

Research Reports of Nagoya  
Municipal Industrial Research Institute

ISSN 0369-3333  
CODEN:NASKAR

# 名古屋市工業研究所 研究報告

No.105

2 0 2 0

名古屋市工業研究所



# 名古屋市工業研究所 研究報告

No. 105(令和2年)

## 目次

### 論文

1. カーボンブラック/シリコーン樹脂多孔質複合材からなる柔軟ひずみセンサ材料の開発  
..... 吉村圭二郎、中野万敬、岡本和明..... 1
2. 動的共有結合としてのトリスルフィドジアミン結合に基づく自己修復材料の開発  
..... 相羽誉礼、山中基資、石垣友三、小田三都郎..... 5
3. 放熱材料の熱的挙動の解明  
..... 梶田欣、近藤光一郎、立松昌、岩間由希、松原和音、高橋文明..... 14
4. めっき排水の無害化と再資源化に関する研究開発  
..... 林朋子、柴田信行、石垣友三、木下武彦、小野さとみ、山口浩一..... 18

### 技術ノート

1. 3Dプリンタにおける異方性に関する調査  
..... 近藤光一郎..... 22
2. 廃材グラスウールを用いたPPの機械的特性強化  
..... 波多野諒、二村道也、中野万敬、松村大植、藤田鉦則、今津洸太..... 25
3. 定常熱伝導率測定手法を応用した電気部品の熱抵抗測定に関する検討  
..... 立松昌、松原和音、梶田欣..... 27
4. X線CTを活用した繊維強化樹脂の配向評価技術に関する研究  
..... 名倉あずさ、近藤光一郎、岡本和明..... 29
5. 廃電子基板分析のための乾式前処理法の検討  
..... 柴田信行、浅野成宏、野々部恵美子、大橋芳明..... 32
6. デジタル画像相関法を用いた熱可塑性樹脂材料の高速引張試験  
..... 村田真伸..... 34
7. ひまし硬化油と脂肪酸混合物を用いた超撥水表面の作製  
..... 中野万敬、山中基資..... 37
8. 化学的手法を用いたウルトラファインバブル水の作製  
..... 小野さとみ、安井望、兼松渉、早川由夫..... 39

## 既発表論文抄録

1. シリコーンゴムの圧縮下の局所ひずみ分布に及ぼす傾斜多孔質構造の影響  
…………… 吉村圭二郎、中野万敬、岩間由希、村田真伸、西脇武志…………… 42
2. キャピラリー電気泳動による界面活性剤共存下でのパラジウム(II)と N,N'-ジメチル-N,N'-ジ-n-ヘキシル-  
チオジグリコールアミドとの相互作用の評価  
…………… 田中七奈、北川慎也、大谷肇、岩間由希、近藤光一郎、石垣友三、  
柴田信行、木下武彦、神本祐樹、市野良一…………… 43
3. ジベンズアゼピン含有ポリマーの合成とプラスチックブレンド検出用蛍光性添加剤としての展開  
…………… 林英樹…………… 44
4. 連続向流泡沫分離法による硫酸溶液からのインジウムの選択回収 II - 分離性能における操作因子の最適化  
…………… 木下武彦、石垣友三、北川慎也、市野良一、神本祐樹…………… 45
5. 連続向流泡沫分離法によるパラジウムの選択分離回収  
…………… 木下武彦…………… 46
6. 連続向流泡沫分離法によるインジウムの選択分離回収  
…………… 木下武彦…………… 47

## 特許抄録

1. 金属イオン回収用給水ゲル  
…………… 柴田信行、中野万敬、木下武彦、石垣友三、山口浩一、秋田重人…………… 48
2. 粉体の分散方法  
…………… 岡真佐人、浅野浩志、伊藤美智子、高島成剛、山口浩一…………… 49
3. エレクトロクロミック化合物、及び有機機能性素子  
…………… 兵藤裕一、犬塚稔、鎌田健一、林英樹、石垣友三…………… 50

Research Reports  
of  
Nagoya Municipal  
Industrial Research Institute

No. 105 (2020)

CONTENTS

Papers

1. Development of Flexible Strain Sensor Materials Based on Carbon Black/Silicone-Rubber Porous Composites  
..... Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO and Kazuaki OKAMOTO..... 1
2. Development of Self-Healing Materials Based on Trisulfidediamine Linkage as a Dynamic Covalent Bond  
..... Motohiro AIBA, Motoshi YAMANAKA, Yuzo ISHIGAKI and Mitsuo ODA..... 5
3. A Study of Thermal Behavior in Thermal Interface Material  
.... Yasushi KAJITA, Kouichiro KONDO, Masashi TATEMATSU, Yuki IWAMA, Kazune MATSUBARA  
and Fumiaki TAKAHASHI ..... 14
4. Research and Development on Detoxification of the Plating Waste Water and the Recycling of the Adsorbent  
.... Tomoko HAYASHI, Nobuyuki SHIBATA, Yuzo ISHIGAKI, Takehiko KINOSHITA, Satomi ONO  
and Koichi YAMAGUCHI ..... 18

Technical Note

1. Research of Anisotropic in Additive Manufacturing  
..... Koichiro KONDO..... 22
2. Mechanical Property of PP Composite Containing Waste Glass Wool  
.... Ryo HATANO, Michinari FUTAMURA, Kazunori NAKANO, Daiki MATSUMURA, Masanori FUJITA  
and Kota IMAZU..... 25
3. A Study on Measurement of Thermal Resistance of Electrical Components using Steady Thermal Conductivity Measurement Method  
..... Masashi TATEMATSU, Kazune MATSUBARA and Yasushi KAJITA..... 27
4. Investigation of X-ray CT Scanning Conditions for Quantitative Measurement of Fiber Orientation in Fiber Reinforced Plastics  
..... Azusa NAGURA, Koichiro KONDO and Kazuaki OKAMOTO..... 29
5. Research on Pretreatment for Chemical Analysis of Waste Circuit Board  
..... Nobuyuki SHIBATA, Narihiro ASANO, Emiko NONOBE and Yoshiaki OHASHI..... 32
6. High-Speed Tensile Test of Thermoplastic Resins using Digital Image Correlation Method  
..... Masanobu MURATA..... 34
7. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces Prepared from Hydrogenated Castor Oil and Fatty Acid Mixtures  
..... Kazunori NAKANO and Motoshi YAMANAKA..... 37
8. Preparation of Ultra Fine Babble Water using Chemical Method  
..... Satomi ONO, Nozomu YASUI, Wataru KANEMATSU and Yoshio HAYAKAWA..... 39

## Abstracts of Papers Published in Other Formals

1. Effects of Graded Porous Structure on Local Strain Distribution under Compression in Silicone Rubber  
Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO, Takeshi NISHIWAKI, Yuki IWAMA and Masanobu MURATA..... 42
2. Evaluation of the Interactions Between Palladium(II) and N,N'-dimethyl-N,N'-di-n-hexyl-thiodiglycolamide  
in the Presence of Surfactants using Capillary Electrophoresis  
Nana TANAKA, Shinya KITAGAWA, Hajime OHTANI, Yuki IWAMA, Koichiro KONDO, Yuzo ISHIGAKI,  
Nobuyuki SHIBATA, Takehiko KINOSHITA, Yuki KAMIMOTO and Ryoichi ICHINO..... 43
3. Preparation of Dibenzazepine-containing Polymers and Use as Fluorescent Functional Additives for  
Estimating Plastic Blend  
..... Hideki HAYASHI..... 44
4. Selective Recovery of Indium via Continuous Counter-Current Foam Separation from Sulfuric Acid  
Solutions II - Optimization of Operational Parameters on Separation Performance  
Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI, Shinya KITAGAWA, Ryouichi ICHINO and Yuki KAMIMOTO..... 45
5. Selective Recovery of Palladium via Continuous Counter-Current Foam Separation  
..... Takehiko KINOSHITA..... 46
6. Selective Recovery of Indium via Continuous Counter-Current Foam Separation  
..... Takehiko KINOSHITA..... 47

## Abstracts of Patents

1. Hydrogels for Metal Ions Recovery  
Nobuyuki SHIBATA, Kazunori NAKANO, Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI, Koichi YAMAGUCHI  
and Shigendo AKITA..... 48
2. Method for Dispersing Powders  
..... Masato OKA, Hiroyuki ASANO, Seigo TAKASHIMA and Koichi YAMAGUCHI..... 49
3. Electrochromic Compound and Organic Functional Element  
..... Yuichi HYODO, Minoru INUZUKA, Kenichi KAMADA, Hideki HAYASHI and Yuzo ISHIGAKI..... 50

# カーボンブラック/シリコーン樹脂多孔質複合材からなる柔軟ひずみセンサ材料の開発

吉村 圭二郎、中野 万敬、岡本 和明

Development of Flexible Strain Sensor Materials Based on Carbon Black/Silicone-Rubber Porous Composites  
Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO and Kazuaki OKAMOTO

**Abstract** : Ketjenblack (carbon black)/silicone-rubber composites with 69-81% porosity were prepared and characterized. The porous composites had 1-5% compressive elastic moduli of non-porous composites having the same integrant. When these porous composites were compressed, the resistivity decreased monotonously in a wide strain range (0-70%), while in a narrow range (0-10%) in the case of the non-porous composites. Moreover, under cyclic compression, resistivity hysteresis of the porous composite was much smaller than that of the non-porous composites. These facts indicate that the porous composites are promising strain sensor materials applicable to delicate or brittle objects.

## 1. 緒言

炭素材料と柔軟性が高い樹脂を適切な比率で複合化した材料は、圧縮された際に内部の炭素材料間の接点が増加し導電パスが形成されることから、電気抵抗率が減少する<sup>1-3)</sup>。これを利用することで、炭素材料/樹脂複合材は応力・ひずみセンサ材料として用いることが可能であり、電子機器の感圧スイッチなどで実用化されている。こうした複合材からなるセンサ材料は、比較的柔軟性が高く曲面などにも容易に設置できることから、ロボット産業など様々な分野での利用が期待されている。しかし、高いひずみ領域において電気抵抗率変化が不安定になりセンシングができなくなること、ヒステリシス特性があり繰り返し変形時のセンシングの再現性が低いことが、用途を拡大していく上での課題になっている<sup>4)</sup>。

こうした課題を解決するため、我々は以前から行っている複合材センサ材料に関する研究<sup>5,6)</sup>を進展させ、空孔を導入した多孔質複合材からなるひずみセンサ材料に着目した。複合材を多孔質化することで軽量化し、柔軟性を向上させることができる。さらに、この複合材では図1のように圧縮変形する際に、空孔の潰れに伴い導電パスが形成され、電気抵抗率が減少することから、広いひずみ範囲でのセンシング特性が期待できる。また、多孔質複合材では圧縮変形時に応力が空孔の周囲に集中することから、炭素材料周囲の樹脂に生じる応力が軽減され、電気抵抗率変化のヒステリシス特性を改善できる可能性もある。

本研究では含有する空孔のサイズが異なる様々な炭素

材料/樹脂多孔質複合材を作製し、構造解析を行い力学的・電気的特性を評価していくことで、これをひずみセンサ材料として用いるための検討を行った。

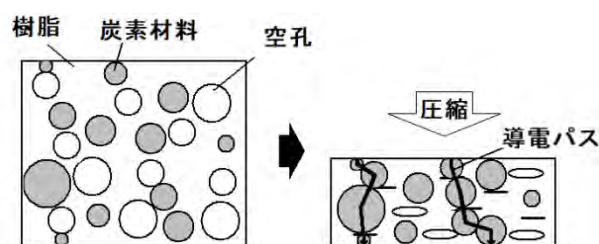


図1 多孔質複合材の圧縮による導電パスの形成

## 2. 実験方法

複合材のマトリックスにはシリコーン樹脂 (KE-200、信越シリコーン) を、フィラーとなる炭素材料にはカーボンブラックの一種であるケッチェンブラック (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ: ECP600JD、以下 KB) をそれぞれ用いた。多孔質化を行うためのスペーサー材料には、平均径が 100  $\mu\text{m}$ 、300  $\mu\text{m}$ 、425  $\mu\text{m}$  の塩化ナトリウム粒子を用いた。また、これらの材料を均一に混合するため、溶媒としてプレポリマーの 150wt% のヘキサンを用いた。

シリコーン樹脂のプレポリマーに表 1 に示す重量比の KB、塩化ナトリウム粒子、およびヘキサンを添加して混合し真空脱泡を行った。この混合液を室温で 14 日間放置して硬化させた後、10 mm 角の立方体形状に加工した。これを水洗し、スペーサーにしていた塩化ナトリウム粒

子を取り除くことで、多孔質複合材を作製した。

得られた多孔質複合材の表面を SEM (FEI Company : Quanta200) で撮影して空孔の形状や分布を確認した。また、乾式自動密度計 (島津製作所 : AccuPyc1330) による測定から導出した真密度、および外形測定から導出した嵩密度の値から、多孔質複合材の空孔率を算出した。力学的特性の評価には万能材料試験機 (INSTRON : 5582)、電気的特性の評価にはマルチメータ (岩崎通信機 : VOAC7523) を用いて、圧縮弾性率や圧縮変形時の電気抵抗率変化を測定し、多孔質複合材のひずみセンサ材料としての適性について評価した。

表 1 複合材作製における添加材の比率

Sample	KB (wt%)	塩化ナトリウム粒子	
		粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	添加率 (wt%)
5a	5	100	400
5b		300	400
5c		425	400
5n <sup>**</sup>		-	-
6a	6	100	400
6b		300	400
6c		425	400
6n <sup>**</sup>		-	-
7a	7	100	400
7b		300	400
7c		425	400
7n <sup>**</sup>		-	-

※5n、6n、7n は比較用の空孔なしの複合材

### 3. 結果と考察

図 2 に多孔質複合材 (5a、5b、5c) の SEM による撮影像を示す。それぞれ、用いた塩化ナトリウム粒子とほぼ同じサイズの空孔が導入されていることがわかる。また、部分的につながっている空孔が多くみられ、連続空孔 (開気孔) になっていることがわかる。

表 2 にこれらの多孔質複合材 (5a、5b、5c)、および空孔なしの複合材 (5n) の嵩密度、真密度、空孔率を示す。導入される空孔のサイズが増加するのに伴い、嵩密度が減少し、真密度はあまり変化せず、空孔率は増加する傾

向にあることがわかる。また、多孔質複合材の真密度を空孔なしの複合材と比較した場合、10%程度大きな値になっていることがわかる。これは多孔質複合材を作製する際に用いた塩化ナトリウム粒子の一部が溶解せずに残ったためと考えられる。作製に用いた材料および表 1 に示した複合材の真密度を基に計算すると、多孔質複合材中には体積比で 9-13% の塩化ナトリウム粒子が残存していると推測される。

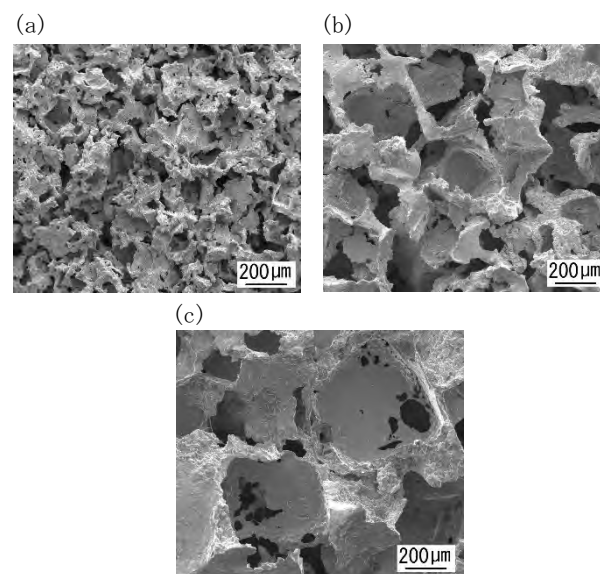


図 2 多孔質複合材の SEM 写真 (a) 5a、(b) 5b、(c) 5c

表 2 多孔質複合材の密度および空孔率

Sample	嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	空孔率 (%)
5a	0.37	1.18	69
5b	0.31	1.15	73
5c	0.22	1.14	81
5n	1.03	1.05	-

図 3 に多孔質複合材 (5a、5b、5c) および空孔なしの複合材 (5n) の圧縮弾性率を示す。多孔質複合材の圧縮弾性率は空孔なしの複合材の 1-5% であり、空孔の導入に伴い高い柔軟性が付与されていることがわかる。また、空孔径が 425  $\mu\text{m}$  の多孔質複合材 (5c) の圧縮弾性率は、空孔径が 100  $\mu\text{m}$ 、300  $\mu\text{m}$  の多孔質複合材 (5a、5b) のそれぞれ 26%、30% であり、導入される空孔のサイズが増加するのに伴い、圧縮弾性率は減少する傾向にあることがわかる。



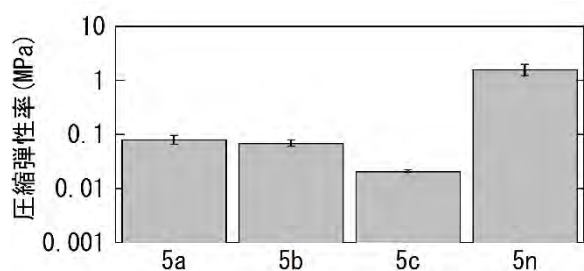


図3 複合材の圧縮弾性率

KB を 5-7wt% 添加した多孔質複合材、空孔なしの複合材に 0-70% の圧縮ひずみを加えた際の電気抵抗率変化を図 4 に示す。空孔なしの複合材の電気抵抗率変化をみると、KB を 5wt% 添加した複合材 (5n) においては圧縮ひずみ 20% 付近で、KB を 6, 7wt% 添加した複合材 (6n, 7n) においては圧縮ひずみ 10% 付近で、それぞれ電気抵抗率が減少から増加に転じている。一方、多孔質複合材では KB の添加率や空孔のサイズに関わらず、圧縮ひずみの増加に伴い電気抵抗率がほぼ単調に減少している。これはこれらの多孔質複合材が、50% を超えるような大変形の領域においても、ひずみセンサ材料として利用できる可能性があることを示している。圧縮ひずみ 0-70% の範囲における電気抵抗率変化の総量を比較した場合、空孔径 100  $\mu\text{m}$  の多孔質複合材 (5a, 6a, 7a) では電気抵抗率が 91-93% 減少しているのに対し、空孔径 425  $\mu\text{m}$  の多孔質複合材 (5c, 6c, 7c) では 63-89% の減少であり、比較的变化量が少ない。これは、空孔径 425  $\mu\text{m}$  の多孔質複合材は空孔率が高いため (表 2 参照)、圧縮ひずみ 70% の状態でもすべての空孔が完全に潰れず、導電パスの形成量が少なかったためではないかと考えられる。

多孔質複合材 (7a)、空孔なしの複合材 (7n) に圧縮ひずみ 0-50% の範囲で、5 回の繰り返し圧縮を行った際の電気抵抗率の変化を図 5 に示す。空孔なしの複合材では圧縮時と除荷時に電気抵抗率に大きな差があり、ヒステリシス特性が現れていることが分かる (図 5(b))。圧縮ひずみ 10% の所で比較すると、除荷時の電気抵抗率は圧縮時の値の約 3 倍になっている。一方、多孔質複合材では 1 回目の圧縮時を除き、圧縮時と除荷時の曲線はほぼ一致しており、ヒステリシス特性が大きく軽減していることがわかる (図 5(a))。これは多孔質化により応力集中の場所が変化し、導電パスを形成する KB 付近の樹脂の応力集中が緩和されたためではないかと考えられる。このことから、多孔質複合材は繰り返しのひずみセンシング

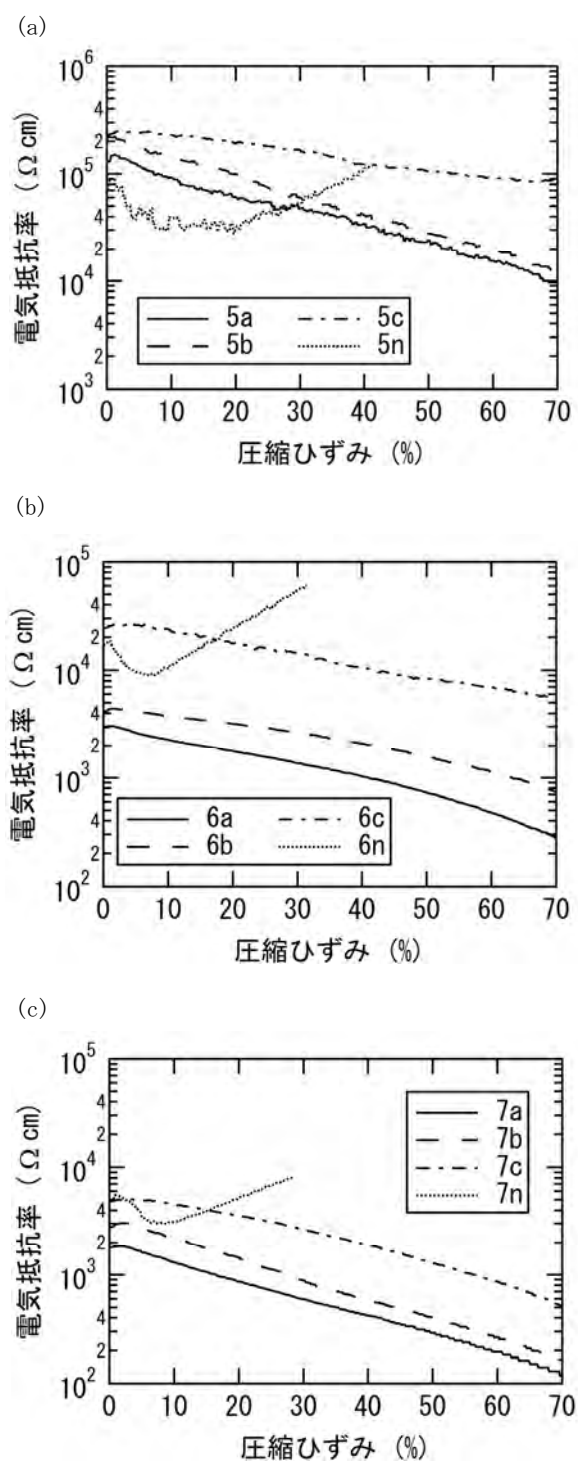


図4 多孔質複合材、空孔なしの複合材の圧縮変形時の電気抵抗率変化 (a)KB 5wt%添加、(b)KB 6wt%添加、(c)KB 7wt%添加

の際にも、従来のセンサ材料 (空孔なしの複合材) よりも、正確なセンシングができる可能性がある。

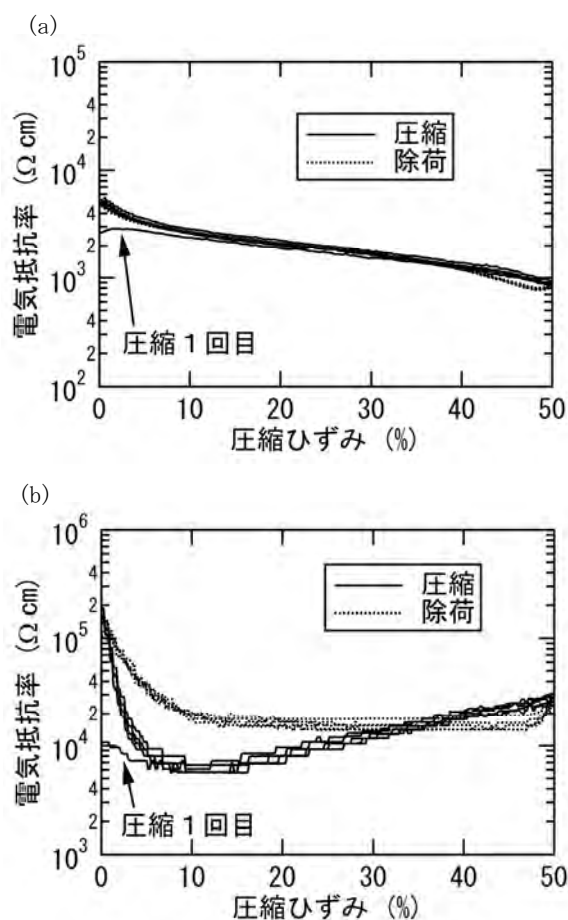


図5 (a)多孔質複合材、(b)空孔なしの複合材の繰り返し圧縮時の電気抵抗率変化

#### 4. まとめ

様々なサイズの空孔を有する KB/シリコーン樹脂多孔質複合材を作製し、構造解析および電氣的・機械的特性の評価を行った。多孔質化により複合材の柔軟性は大きく向上し、圧縮弾性率は空孔なしの複合材の1-5%になった。また、この多孔質複合材に圧縮ひずみを加えた場合、空孔なしの複合材よりもはるかに広いひずみ範囲(0-70%)において、電気抵抗率が単調に減少していた。さらにこの多孔質複合材は繰り返しの圧縮ひずみを受けた場合にも、電気抵抗率変化のヒステリシス特性があまり現われなかった。こうした高い柔軟性、広いセンシング範囲、低ヒステリシス特性を利用することで、この多孔質複合材は、脆い製品や柔らかい製品を対象とするひずみセンサなどに、有効に活用することが期待できる。

#### 参考文献

1) L. Wang, F. Ma, Q. Shi, H. Liu and X. Wang :

*Sensors and Actuators A*, **165**, pp.207-215 (2011)

2) L. Wang, T. Ding and P. Wang : *Composites Science and Technology*, **68**, pp.3448-3450 (2008)

3) N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda and H. Fukunaga : *Acta Materialia*, **56**, pp.2929-2936 (2008)

4) M. Hussain, Y.H. Choa and K. Niihara : *Composites Part A*, **32**, pp.1689-1696 (2001)

5) K. Yoshimura, K. Nakano, T. Miyake, Y. Hishikawa and S. Motojima : *Carbon*, **44**, pp.2833-2838 (2006)

6) K. Yoshimura, K. Nakano, T. Miyake, Y. Hishikawa, C. Kuzuya, T. Katsuno and S.Motojima : *Carbon*, **45**, pp.1997-2003 (2007)

# 動的共有結合としてのトリスルフィドジアミン結合に基づく 自己修復材料の開発

相羽誉礼、山中基資、石垣友三、小田三都郎

Development of Self-Healing Materials Based on Trisulfidediamine Linkage as a Dynamic Covalent Bond

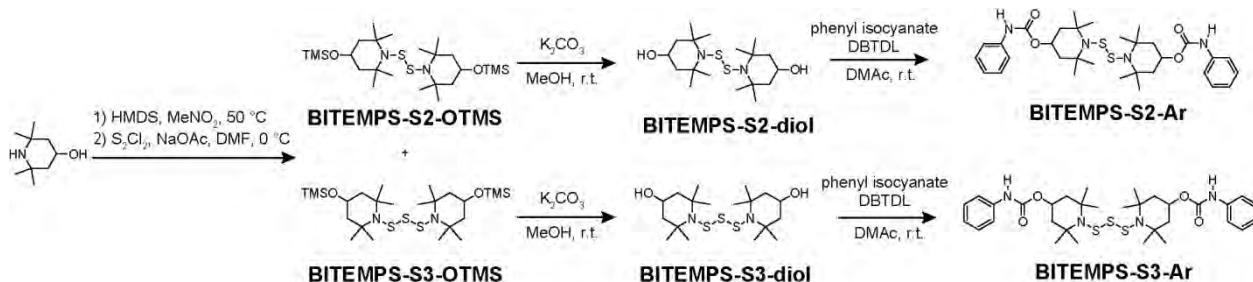
Motohiro AIBA, Motoshi YAMANAKA, Yuzo ISHIGAKI and Mitsuo ODA

Abstract : Dynamic covalent bonds (DCBs), which can undergo reversible cleavage and reformation upon exposure to readily usable stimuli, have attracted dramatic attention, but the library of such bonds still remains to be developed. Herein, we report molecular structures, dynamic behaviors, and healability of bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)trisulfide (BITEMPS-S3) to compare with its disulfide analogue (BITEMPS-S2) exchanged at moderate temperature. Unsymmetrical cleavage of trisulfide linkage induced relatively rapid disproportionation to di- and tetrasulfide derivatives. In the bulk, poly(hexyl methacrylate) networks partially containing BITEMPS-S3 moiety as a crosslinking point afforded nearly quantitative damage healability only by simple hot pressing at 110 °C under mild pressure. Slightly higher healability of BITEMPS-S2 compared to BITEMPS-S3 would be due to the differences in chain-transfer reaction for trisulfide linkage during free-radical polymerization rather than thermal exchangeability of BITEMPS-S3 moiety. Therefore, not only BITEMPS-S2 but also BITEMPS-S3 should be regarded as one of DCBs triggered upon exposure to mild external stimuli.

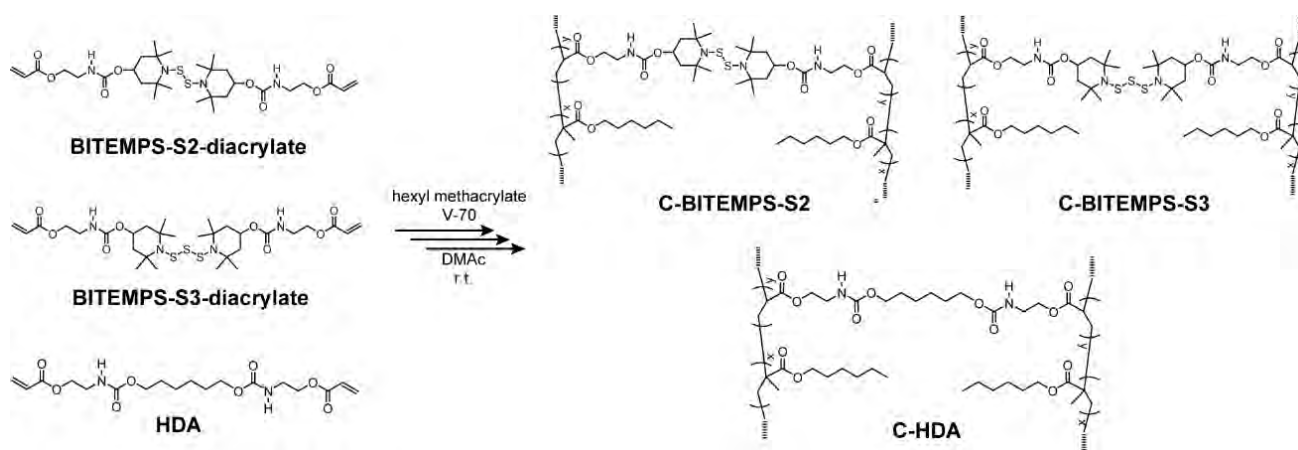
## 1. 緒言

「動的共有結合 (Dynamic Covalent Bonds ; DCBs)」は、「平衡系の共有結合」として捉えられ、一定条件下において選択的且つ可逆的な付加・開裂反応を実現可能とする為、近年注目を集めている<sup>1)-3)</sup>。可逆的な付加・開裂反応を利用することで、分子レベルでの組み替えを実現することが可能となる為、低分子、高分子での構造変換に適用されてきた。特に「組み替え反応」をマクロスケールで適用した場合には、自己修復性、形状記憶性、異種材料融合等の特異的性質を付与することが可能となり<sup>4)-7)</sup>、自動車やスマートフォン等への意匠性保持可能なコーティング材料や、金属・樹脂を接合させる異種材料接合バインダー等の用途が期待できる。このようなマクロスケールでの特性は分子構造レベルのミクロスケールでの性質と直接的に相関している。しかしながら、DCBsとして機能する分子骨格の多くは触媒等の系外物質や高温加熱を平衡条件とし、また煩雑な合成プロセスを必要とすることから実用化の障壁となっている<sup>8)-12)</sup>。従って、簡便な刺激応答性のある動的共有結合化合物の開発が求められているが、その報告例は未だ多くない。1967年、Bennetらは2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-sulfanyl (TEMPS)の二量体であるbis(2,2,6,6-

tetramethylpiperidin-1-yl)disulfide(BITEMPS-S2)がTEMPSラジカルの高い安定性により好気下においても比較的温和な加熱に可逆的なホモリシス開裂反応を実現することを報告した<sup>13)</sup>。Danenらはbis(disubstituted amino)disulfide結合がthiylラジカルの隣接N原子による共鳴安定化効果によりdialkyl disulfide結合と比較して弱いS-S結合であることを証明した<sup>14)</sup>。その後、TakahashiらはBITEMPS-S2部位を架橋点として架橋体に導入した際、自己修復性を付与出来ることを示した<sup>15),16)</sup>。こうした動的特性に基づいて、異種架橋体の接合や特殊構造高分子(環状構造・末端官能基化構造)合成が行われた<sup>4),17),18)</sup>。一方、BITEMPS-S2の類縁体であるbis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)trisulfide(BITEMPS-S3)は、二塩化二硫黄との反応によってBITEMPS-S2を合成する際に副生成物として得られることが知られている<sup>13)</sup>。1個の硫黄原子によってpiperidine部位からの立体障害の効果が減少しなければBITEMPS-S3はBITEMPS-S2と同様のDCBsとして利用できると考えられる。しかし、BITEMPS-S3の性質は明ら



式 1 BITEMPS-S2 と BITEMPS-S3 化合物の合成

式 2 架橋体高分子の合成 ( $x=0.05$ ,  $y=0.95$ )

かになっていない。1 個の S 原子の挿入によって、piperidine 部位における立体障害の効果が減少しなければ、BITEMPS-S3 は BITEMPS-S2 と同様の DCBs として利用できると考えられる。本稿では、DCBs としての BITEMPS-S3 の性質と自己修復性材料への応用について述べる。

## 2. 実験方法

### 2. 1. 低分子化合物の合成

ヒドロキシ基を持つ BITEMPS-S2-diol 及び BITEMPS-S3-diol は式 1 に従って、どちらも 3 段階で合成した。S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> と 4-trimethylsilyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine の反応では反応中 S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> が硫黄元素、塩素、不均一な二塩化硫黄化合物 S<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub> に分解することで、BITEMPS-S2-OTMS と BITEMPS-S3-OTMS を与えるが、汎用的な分離手法によって単離・精製を行った<sup>19)</sup>。これらと diphenyl urethane との反応により、BITEMPS-S2-Ar と BITEMPS-S3-Ar を合成した。BITEMPS-S2 または BITEMPS-S3 骨格を持つ diacrylate 化合物は、2-isocyanatoethyl acrylate と反応させることで合成した。各化学構造は <sup>1</sup>H

及び <sup>13</sup>C NMR、FTIR、元素分析またはマスペクトルによって確認した。

### 2. 2. 架橋体の合成

式 2 に示すように、架橋点に BITEMPS-S2 あるいは BITEMPS-S3 部位を持つ架橋体 (C-BITEMPS-S2 及び C-BITEMPS-S3) は hexyl methacrylate 及び架橋剤として BITEMPS-S2 又は BITEMPS-S3 系 diacrylate 化合物を室温系ラジカル開始剤である V-70 を用いたフリーラジカル重合により室温下、72 時間反応させて合成した。架橋剤の割合は全体の 5 mol%、マトリックス成分の割合は 95 mol%とした。得られた架橋体を chloroform/methanol 混合溶液で洗浄して未反応物を除去し、空気下での乾燥 (6 h) と減圧加熱乾燥 (50 °C, 24h) を経て無色透明なフィルムを得た。同様の操作で DCBs を持たない比較用架橋体 (C-HDA) も合成した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1. 分子構造の比較

まず初めに各分子構造の相違点を評価した。BITEMPS-

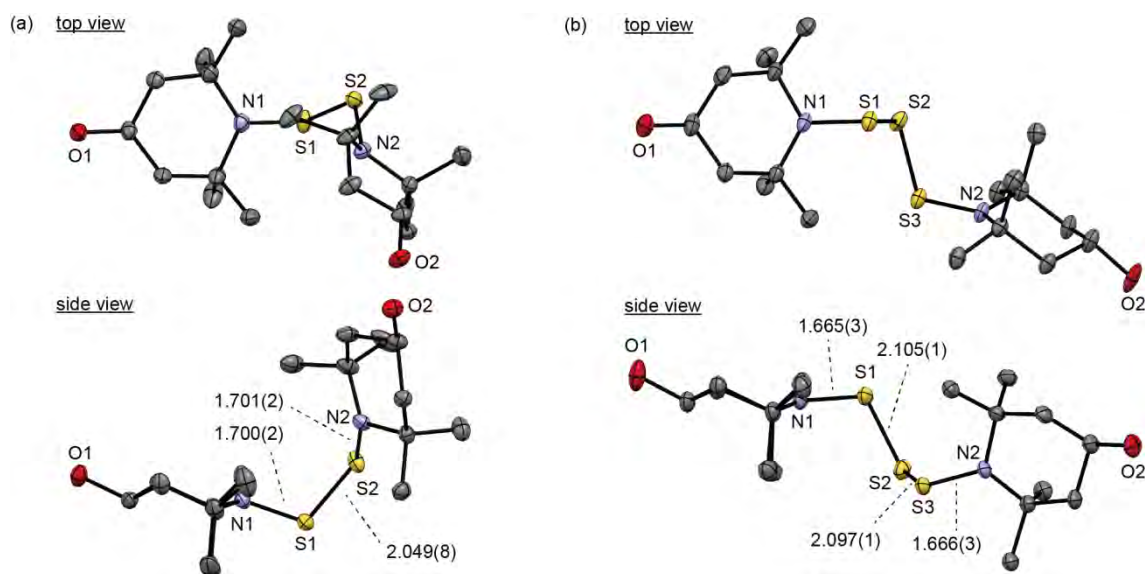


図1 ジオール体の単結晶 X 線構造解析

S2-diol, BITEMPS-S2-Ar, BITEMPS-S3-diol, BITEMPS-S3-Ar の単結晶を再結晶法によって作製し、単結晶 X 線構造解析を行った (図1)。S-S 結合長に関して、BITEMPS-S2-diol (2.049(8) Å) が dimethyl disulfide (2.022(3) Å)<sup>20)</sup> や diphenyl disulfide (2.023(1) Å)<sup>20)</sup> よりも長いことが判った。同様に、BITEMPS-S3-diol は他の dialkyl trisulfide 化合物 (2.012-2.086 Å)<sup>19)</sup> よりも長い S-S 結合長 (S1-S2: 2.105(1) Å and S2-S3: 2.097(1) Å) を示した。これらの長い S-S 結合長は N 原子上のローンペアによる共鳴効果<sup>14)</sup> であると考えられる。Pickering らの報告によると、S-S 結合における結合解離エネルギー (Bond Dissociation Energy ; BDE) は thiyl ラジカルの隣接 S 原子による共鳴安定化効果<sup>23)</sup> の増加により S 原子数の増加に伴い、減少すると考えられる。同様に考えると、BITEMPS-S3 の BDE は BITEMPS-S2 よりも低いと考えられる。一方、N-S 結合長に着目すると、BITEMPS-S2-diol (N1-S1: 1.770(2) Å and N2-S3: 1.701(2) Å) と BITEMPS-S3-diol (N1-S1: 1.665(3) Å and N2-S3: 1.666(3) Å) の差は BITEMPS-S3 部位における N 原子上のローンペアからの高い共鳴効果を示唆しており、S-S 結合は BITEMPS-S3-diol (S1-S2: 2.105(1) Å and S2-S3: 2.097(1) Å) が BITEMPS-S2-diol (S1-S2: 2.049(8) Å) よりも長い値となったと考えられる。

詳細は省くが、BITEMPS-S2-Ar は、2 個の urethane 結合による分子間水素結合によって独立二分子として存在することが明らかとなった。一方で、BITEMPS-S3-Ar は 2

個の urethane 結合はそれぞれ別の分子と水素結合をする為、独立二分子を形成しないことが判った。また、BITEMPS-S3-diol と BITEMPS-S3-Ar は硫黄 3 原子によって構成される平面に対して、trans 型のコンホメーションを形成することも判った。

Snyder らは、dihydrogen 及び dimethyl trisulfides のコンホメーションの解析を行い、trans 型コンホメーションが cis 型コンホメーションよりも 0.3-0.9 kcal mol<sup>-1</sup> 程エネルギー的に安定であり、活性化エネルギーが 7.1-7.4 kcal mol<sup>-1</sup> であることから cis 体と trans 体の混合物として存在することを明らかにしている<sup>21)</sup>。実際、BITEMPS-S3-Ar は <sup>1</sup>H 及び <sup>13</sup>C NMR において、大部分の trans 型に加えて少量の cis 型のコンホメーションを形成していることを確認出来た。そこで、温度対平衡定数の van't Hoff プロットを行うと BITEMPS-S3-Ar のエネルギー差は 6.9 kcal mol<sup>-1</sup> と算出され、2,2,6,6-tetramethylpiperidine 部位からの立体障害は dialkyl trisulfides<sup>21)</sup> よりも高いことが判った。この結果は、単結晶構造解析において trans 型コンホメーションのみ観測された点と相関している。

さらに、trisulfide 結合が urethane 結合の水素結合に及ぼす効果を調査した。図 2 は BITEMPS-S2-Ar 及び BITEMPS-S3-Ar のカルボニル領域の FTIR スペクトルを示す。BITEMPS-S2-Ar のスペクトルにおいて、1696 cm<sup>-1</sup> には規則的な水素結合性の urethane 結合<sup>22)</sup> に由来する明確なピークを観測し、1706 及び 1720 cm<sup>-1</sup> には不規則な

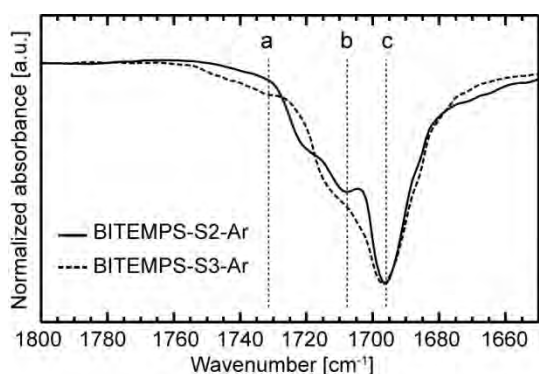
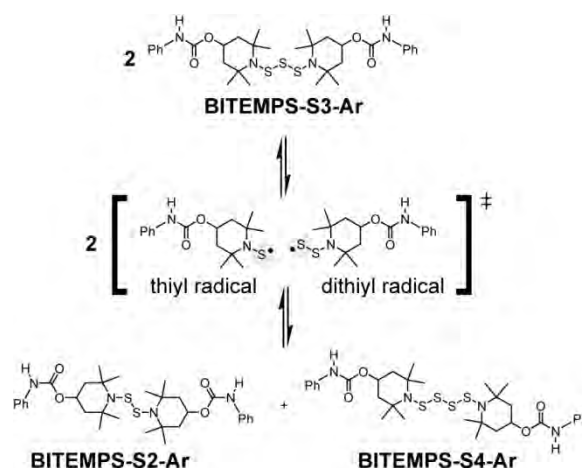


図2 BITEMPS-S2-Ar及びBITEMPS-S3-ArのFTIRスペクトル (a: フリーなカルボニル伸縮振動、b: 不規則な水素結合性カルボニル伸縮振動、c: 規則的な水素結合性カルボニル伸縮振動)

水素結合性の urethane 結合<sup>22)</sup>に由来する2種類のピークを観測した。同様にBITEMPS-S3-Arにおいて、 $1696\text{ cm}^{-1}$ には規則的な水素結合性の urethane 結合に由来する明確なピークを観測し、 $1715\text{ cm}^{-1}$ には不規則な水素結合性の urethane 結合に由来するピーク及び  $1732\text{ cm}^{-1}$ には free 状態 (非水素結合性) の urethane 結合に由来するピークを観測した。この結果は、disulfide 結合に対してS原子を1個導入すると分子全体の自由度が増大し、固体中で部分的に水素結合を開放したことを示唆している。さらに、BITEMPS-S3-Arの低い水素結合能は融点の様な化学的性質にも影響を及ぼすことも確認された ( $153.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  (BITEMPS-S3-Ar) 及び  $199.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  (BITEMPS-S2-Ar))。

### 3. 2. BITEMPS-S3の硫黄数不均化反応

既報によると、BITEMPS-S2誘導体では disulfide 結合のホモリシス開裂反応による thiyl ラジカルの生成に起因した BITEMPS-S2 部位の組み替え反応が起きる<sup>15)</sup>。一方、trisulfide 結合はホモリシス開裂反応により thiyl ラジカル及び dithiyl ラジカルを生成し、対応する disulfide 結合及び tetrasulfide 結合を1:1の割合で生成する「硫黄数不均化反応」が知られている<sup>24) -26)</sup>。そこで、BITEMPS-S3-Arの硫黄数不均化反応(式3)の経時変化を<sup>13</sup>C NMR スペクトルで評価した。反応温度は  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下に設定した。 $59.85\text{ ppm}$ においてBITEMPS-S2-Arに対応するピークの発現を確認し、BITEMPS-S3-Arに対応する  $45.25\text{ ppm}$ のピークは強度が減少した。 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、12時間または  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、16時間の加熱後、BITEMPS-S2-Ar 及



式3 BITEMPS-S3-Arの硫黄数不均化反応

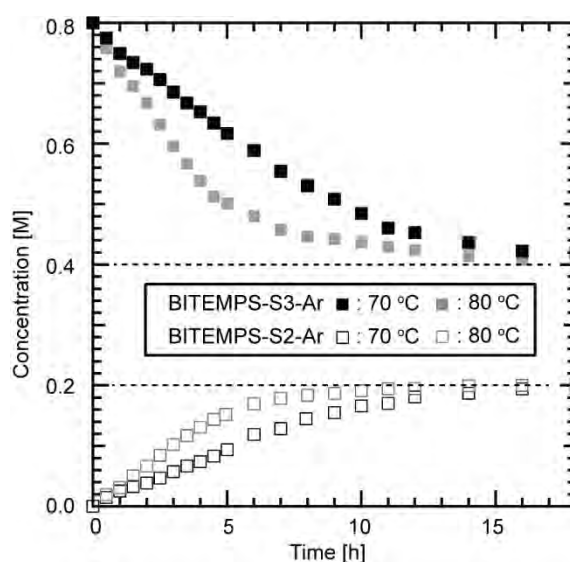


図3 BITEMPS-S3-Arを加熱した際の濃度経時変化

びBITEMPS-S3-Arの濃度は平衡値に漸近したことから、BITEMPS-S3-Arの硫黄数不均化反応は可逆的であることが示唆された(図3)。また、BITEMPS-S2-Ar及びBITEMPS-S3-Arとは異なる新たなピークの発現も観測され、これは tetrasulfide 結合を持つ BITEMPS-S4-Ar であると予想されるが、単離することは困難であった。そこで、反応混合物を直接マスマスペクトルによって解析した。マスマスペクトル測定において、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、16時間加熱後にBITEMPS-S2-Arに加えてBITEMPS-S4-Arの生成を確認した。また、BITEMPS-S3-Arの硫黄数不均化反応は、平衡までに  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、500時間の加熱を要する dimethyl trisulfide<sup>23)</sup>と比較して速く進行することが明らかとなった。この結果は、BITEMPS-S3-Arが長いS-S結合長

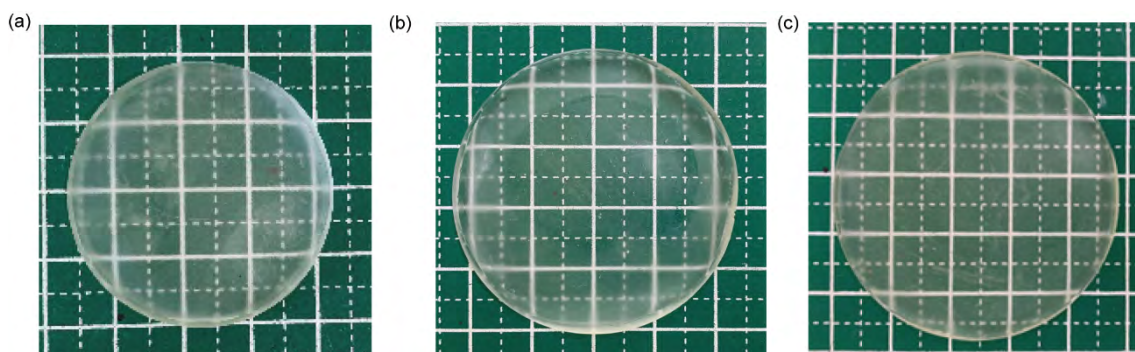


図 4 (a) BITEMPS-S2, (b) BITEMPS-S3, (c)C-HDA

を持つことに一致し、BITEMPS-S3 部位の S-S 結合における BDE が alkyl trisulfide と比較し低いことを示唆している。実際に、Arrhenius 解析を行い反応の活性化エネルギーを見積もったところ  $25.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  となり、この値は BITEMPS-S2 の BDE とほぼ一致する<sup>15)</sup>。硫黄数不均化反応の律速段階を trisulfide 結合のホモリシス開裂反応であると仮定すると、算出した活性化エネルギーは BITEMPS-S3 の BDE とほぼ同値であると考えられる。BITEMPS-S3 における精確な BDE の値を実際に求める必要があるが、硫黄数不均化反応による BITEMPS-S2 及び BITEMPS-S4 の発生によって電子スピン共鳴法の測定値に影響を及ぼす為、これ以上の解析は行えなかった。

### 3. 3. メタクリレート系架橋体における応力緩和性とヒステリシス試験による比較

続いて、式 2 に示すように、hexyl methacrylate をマトリックスとして、架橋点に BITEMPS-S2 あるいは BITEMPS-S3 部位を持つ架橋体 (C-BITEMPS-S2 及び C-BITEMPS-S3) をフリーラジカル重合により合成した。架橋剤が acrylate であるのは methacrylate よりも反応性が高く、効率的にポリマー鎖へ導入できるためである。また、マトリックス骨格が methacrylate であるのは、バックバイティング反応を避けるためである。反応性架橋剤の濃度は 5 mol% とした。反応後、洗浄および乾燥させることで無色透明なフィルムを得ることが出来た (図 4)。また、動的架橋点を持たない比較サンプル (C-HDA) も同様に合成した。C-BITEMPS-S2 及び C-BITEMPS-S3 の 5% 重量減少温度及びガラス転移温度はそれぞれ  $284.5^\circ\text{C}$ 、 $10.5^\circ\text{C}$  及び  $284.1^\circ\text{C}$ 、 $11.7^\circ\text{C}$  であった。従って、BITEMPS-S2 及び BITEMPS-S3 が架橋体の熱物性に与える影響に差異は見られないことが判った。

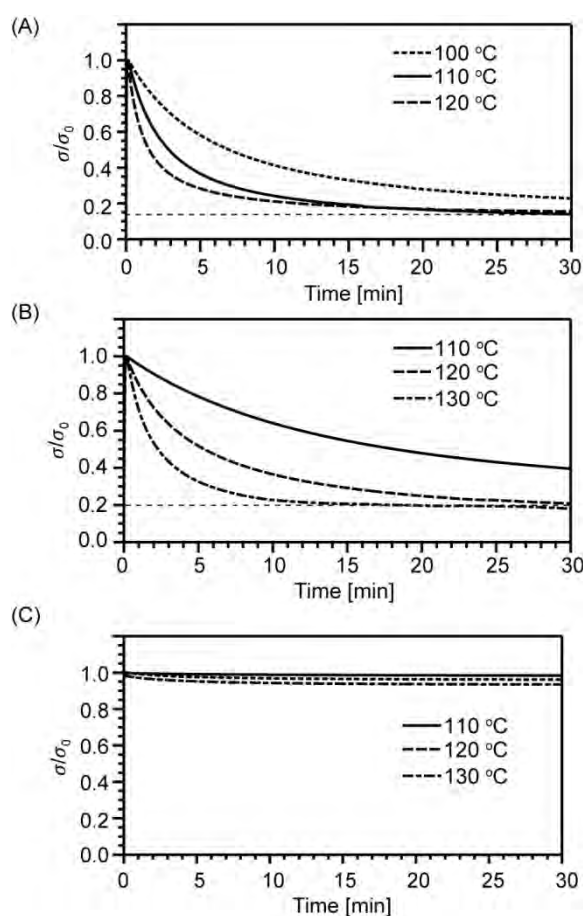


図 5 (A) BITEMPS-S2, (B) BITEMPS-S3, 及び (C)C-HDA の応力緩和曲線

DCBs を有する架橋体は、加熱応答性の結合交換反応によって高次での構造変換が可能となることが知られている為、応力緩和測定を行い disulfide 結合及び trisulfide 結合の熱応答結合交換性の評価を行った。所定の温度の下、3%の歪みを印加した際の応力の経時変化を評価した。図 5 に示すように、DCBs 由来の架橋点を持たない C-HDA は印可応力をほとんど散逸させなかった。

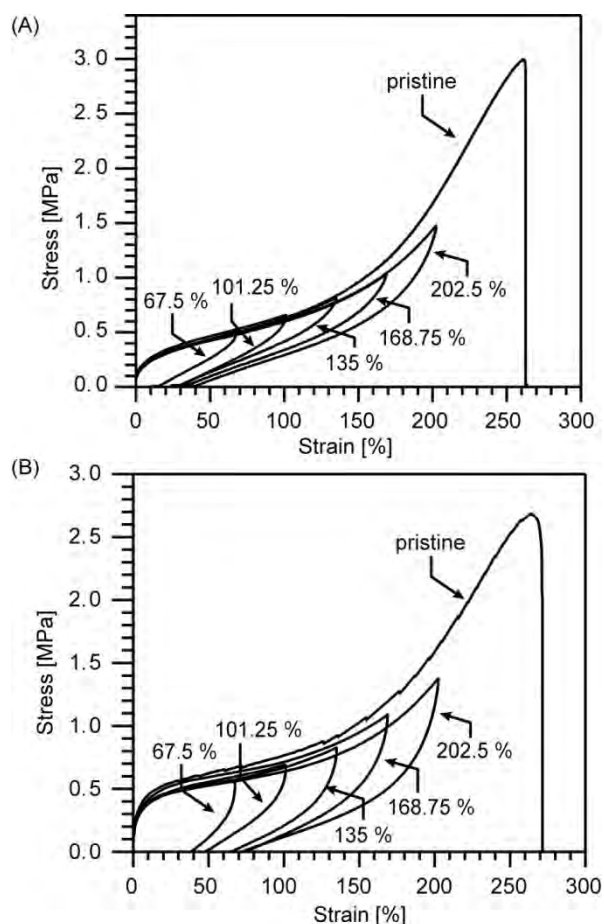


図 6 (A) BITEMPS-S2 及び (B) BITEMPS-S3 のヒステリシス曲線

一方で、C-BITEMPS-S2 及び C-BITEMPS-S3 は印加応力を散逸させた。これより、DCBs は架橋体においても、その結合交換性を有効に作用させていることが示唆された。また、応力緩和における印加応力と測定応力の比 ( $\sigma/\sigma_0$ ) の値は全ての温度において完全に緩和せず、残留応力が見られた。これは、連鎖移動反応によって生成される非動的かつ強固な架橋点に起因すると考えられる。Sugiura らによる報告によると、連鎖移動定数は隣接 S 原子による共鳴安定化効果によって trisulfide 結合の方が disulfide 結合よりも高い値となること<sup>26)</sup>が知られている。そのため、残留応力 (平衡状態の  $\sigma/\sigma_0$ ) の値は C-BITEMPS-S2 は 0.14 であるが C-BITEMPS-S3 は 0.20 を示し、連鎖移動反応が BITEMPS-S3 に対してより多く起きたと考えられる。さらに、応力緩和における活性化エネルギーを算出したところ、C-BITEMPS-S2 は 25.3 kcal mol<sup>-1</sup> であったのに対して C-BITEMPS-S3 は 34.1 kcal mol<sup>-1</sup> であった。特に、C-BITEMPS-S2 の応力緩和の活性化エネルギーは BITEMPS-S2 の BDE (26.2 kcal mol<sup>-1</sup>) とほぼ等しく、

disulfide 結合交換反応が応力緩和現象を支配していることが示唆された<sup>15)</sup>。

続いて、DCBs によって生じるエネルギー散逸性を評価するために様々な印加ひずみに対するサイクル引張試験を行った (図 6)。C-BITEMPS-S2 及び C-BITEMPS-S3 のどちらもヒステリシス性を示し、BITEMPS-S2 及び BITEMPS-S3 部位における効果的なエネルギー散逸が示唆された。しかしながら、C-BITEMPS-S3 は C-BITEMPS-S2 と比較して、明らかに高いヒステリシス性 (つまり、残留ひずみまたはヒステリシス面積) を示した。C-BITEMPS-S3 において、解離した動的な架橋点、及び連鎖移動反応由来の非動的な架橋点が測定時間スケールでは元の状態に回復しないと仮定すると、高いヒステリシス性は dithiyl ラジカルの高い共鳴安定化効果と高い連鎖移動定数に由来すると考えられる。

### 3. 4. メタクリレート系架橋体における修復性の比較

最後に、ダンベル型試験片を用いて自己修復性の化学構造依存性、温度依存性、時間依存性を引張試験によって評価した。自己修復性評価の手順は以下のように行った。

- ①試験片の中央付近をカッターナイフで切断し、切断面同士を正確に接触させた後、ステンレス板で挟む。
- ②挟んだステンレス板をペーパークリップで固定し、恒温加熱炉で所定の温度・時間放置する。
- ③加熱後に注意してステンレス板から剥離した後、引張試験を行う。

まず、化学構造依存性を調査するために 110 °C、24 時間加熱後の自己修復性の評価を行った。図 7 に示すように、110 °C、24 時間加熱処理後の C-HDA の力学特性は元の状態に対して破断応力で 54 %、破断ひずみで 44 %の修復率であった。一方で、C-BITEMPS-S2 及び C-BITEMPS-S3 は同様の処理後に修復前に匹敵する力学特性まで回復した。これより、自己修復性は DCBs である BITEMPS-S2 及び BITEMPS-S3 部位由来であることを確認した。次いで、C-BITEMPS-S2 及び C-BITEMPS-S3 の自己修復性における 24 時間加熱時の温度依存性について評価を行った。図 8 は、C-BITEMPS-S2 及び C-BITEMPS-S3 における、元の状態に対する 24 時間加熱時の力学物性修復率の温度依存性を示す。C-BITEMPS-S3 において、修復処理後の



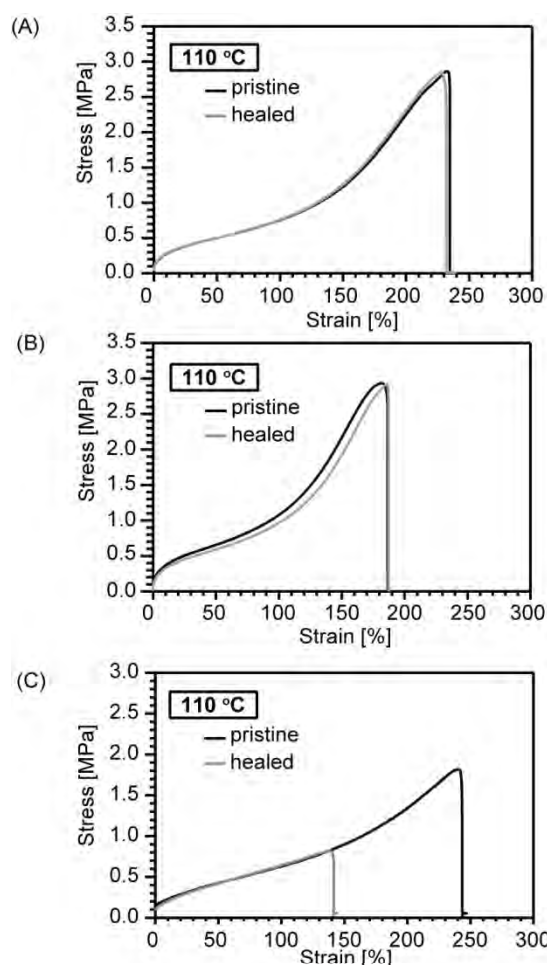


図 7 (A) BITEMPS-S2, (B) BITEMPS-S3, 及び (C) C-HDA の 110 °C、24 時間加熱時の引張試験による修復性比較 (化学構造依存性)

破断ひずみ及び破断応力は 110 °C 以上ではほぼ完全に回復し、BITEMPS-S3 部位間での結合交換反応の進行と高分子鎖の効率的な拡散が起きていることが示唆された。しかしながら、C-BITEMPS-S3 の修復率は 100 °C 以下から低下が見られた。一方、C-BITEMPS-S2 は 100 °C においても良好な修復性を示し、元の状態まで回復した。これらの結果は、引張試験で起きる破断箇所において 100 °C 処理時の C-BITEMPS-S3 は中央の切断面で破断するが C-BITEMPS-S2 は切断面以外で破断したことからも支持できる。図 9 は、110 °C 加熱下の C-BITEMPS-S2 及び C-BITEMPS-S3 の処理時間依存性を示す。C-BITEMPS-S2 において、110 °C 加熱下において破断ひずみは 3 時間後に 90 % まで回復し、9 時間後には約 100 % 回復した。一方で、C-BITEMPS-S3 は 9 時間処理後においても破断ひずみは 80 % 程度しか回復しなかった。また、C-BITEMPS-S2 と C-BITEMPS-S3 のガラス転移温度に差異が見られない

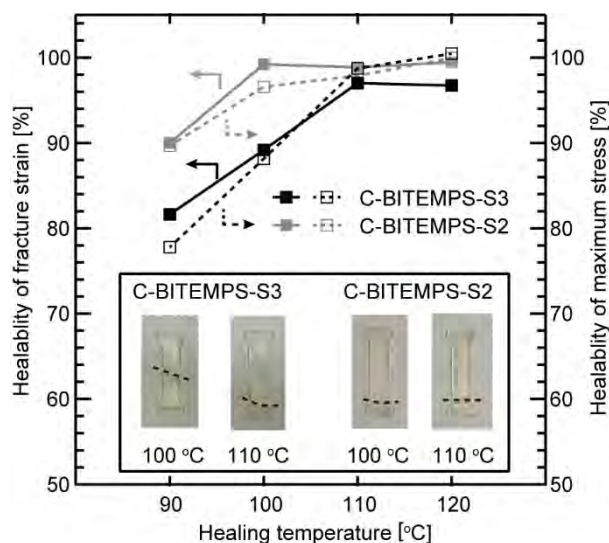


図 8 BITEMPS-S2 及び BITEMPS-S3 の修復率の 24 時間加熱時の温度依存性 (挿入図は引張試験時の破断点を示す)

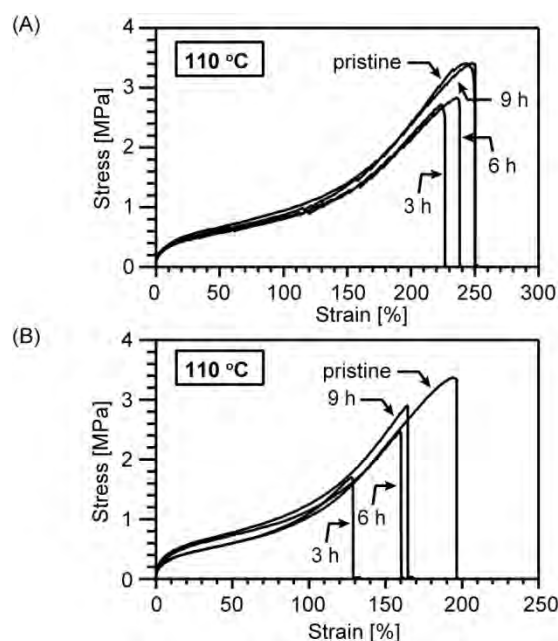


図 9 (A) BITEMPS-S2 及び (B) BITEMPS-S3 の修復率の 110 °C 加熱時の時間依存性

こと及び硫黄数不均化反応の活性化エネルギーが BITEMPS-S2 部位の BDE とほぼ同じ値であることを考慮すると、C-BITEMPS-S3 の自己修復性は BITEMPS-S3 部位への連鎖移動反応に由来する非動的な架橋点の形成に伴う動的な架橋点数の減少に起因する結果と考えられる。これらの結果は、C-BITEMPS-S3 の自己修復性が C-BITEMPS-S2 と比較して若干低下することを示しているが、C-BITEMPS-S3 が温和な加熱条件で自己修復性を発現できる点には留意するべきであることを明らかにした。

#### 4. 結 言

本研究は、大気安定な 2 種類のラジカル (thiyl or dithiyl radical) によって駆動し、硫黄数不均化反応を起こす BITEMPS-S3 の DCB としての性質を明らかにした。単結晶 X 線構造解析によって、BITEMPS-S2 と比較して BITEMPS-S3 では N 原子上のローンペアからの効果的な共鳴効果が見られた。また、trans/cis 体間の異性化反応では比較的高いエネルギー差が見られたことから、piperidine 部位における立体障害を確認した。メタクリレート系架橋体をフリーラジカル重合によって合成する場合において、連鎖移動反応は disulfide 結合よりも trisulfide 結合の方が起こり易いことから、作成される架橋体の結合交換性は BITEMPS-S3 を含む架橋体の方が低いことを応力緩和測定、ヒステリシス試験から確認した。その為、BITEMPS-S3 のメタクリレート系架橋体の自己修復性は温度依存性・時間依存性でも BITEMPS-S2 と比較して僅かに低下するが、BITEMPS-S2 とほとんど変化しない優れた自己修復性を持つことが判った。以上より、BITEMPS-S2 だけでなく BITEMPS-S3 についても温和な条件で駆動する DCB であることを明らかとし、簡易な加熱条件で自己修復性等を発現できる化合物であることが判った。今後、BITEMPS-S3 の性能を十分に引き出すためには、ラジカル連鎖移動反応を避けることの出来る重縮合や重付加反応を適用することが必要であると考えられる。

#### 参考文献

- H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki and A. Takahara: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**[14], pp. 4064-4065 (2003)
- M. Aiba, T. Higashihara, M. Ashizawa, H. Otsuka and H. Matsumoto: *Macromolecules*, **49**[6], pp. 2153-2161 (2016).
- H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki, Y. Amamoto and A. Takahara: *Macromolecules*, **40**[5], pp. 1429-1434 (2007)
- A. Tsuruoka, A. Takahashi, D. Aoki and H. Otsuka: *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **59**[11], pp. 4294-4298 (2020)
- J. A. Yoon, J. Kamada, K. Koynov, J. Mohin, R. Nicolaÿ, Y. Zhang, A. C. Balazs, T. Kowalewski and K. Matyjaszewski: *Macromolecules*, **45**[1], pp. 142-149 (2012)
- J. Canadell, H. Goossens and B. Klumperman: *Macromolecules*, **44**[8], pp. 2536-2541 (2011)
- B. D. Fairbanks, S. P. Singh, C. N. Bowman and K. S. Anseth: *Macromolecules*, **44**[8], pp. 2444-2450 (2011)
- C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Z. P. Zhang and Y. C. Yuan: *Chem. Mater.*, **23**[22], pp. 5076-5081 (2011)
- C. C. Deng, W. L. A. Brooks, K. A. Abboud and B. S. Sumerlin: *ACS Macro Lett.*, **4**[2], pp. 220-224 (2015)
- C. He, S. Shi, D. Wang, B. A. Helms and T. P. Russell: *J. Am. Chem. Soc.*, **141**[35], pp. 13753-13757 (2019)
- D. Y. Wu, S. Meure and D. Solomon: *Prog. Polym. Sci.*, **33**[5], pp. 479-522 (2008)
- E. B. Murphy and F. Wudl: *Prog. Polym. Sci.*, **35**[1-2], pp. 223-251 (2010)
- J. E. Bennet, H. Sieper and P. Tavs: *Tetrahedron*, **23**, pp. 1697-1699 (1966)
- W. C. Danen and D. D. Newkirk: *J. Am. Chem. Soc.*, **516**[4], pp. 516-520 (1976)
- A. Takahashi, R. Goseki and H. Otsuka: *Angew. Chemie Int. Ed.*, **56**[8], pp. 2016-2021 (2017)
- A. Takahashi, R. Goseki, K. Ito and H. Otsuka: *ACS Macro Lett.*, **6**[11], pp. 1280-1284 (2017)
- N. Tsurumi, R. Takashima, D. Aoki, S. Kuwata and H. Otsuka: *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **59**[11], pp. 4269-4273 (2020)
- H. Yokochi, R. Takashima, D. Aoki and H. Otsuka: *Polym. Chem.*, **11**[21], pp. 3557-3563 (2020)
- P. Taylor, E. L. Clennan and K. L. Stensaas: *New J. Org. Synth.*, **30**[5], pp. 551-600 (1998)
- J. S. Rebouças, B. O. Patrick and B. R. James: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**[7], pp. 3555-3570 (2012)
- J. P. Snyder and D. N. Harpp: *Tetrahedron Lett.*, **2**, pp. 197-200 (1978)
- S. Shetranjiwalla, S. Li, L. Bouzidi and S. S. Narine: *J. Renew. Mater.*, **5**[5], pp. 333-344 (2017)
- T. L. Pickering, K. Saunders and A. V. Tobolsky:

*J. Am. Chem. Soc.*, **89**[10], pp.2364-2367(1967)

24) C. D. Trivette, A. Y. Coran, R. Chemicals, O. C. Division, M. Company and W. Virginia: *J. Org. Chem.* **31**, pp.100-104(1966)

25) Y. Bao, X. Mo, X. Xu, Y. He, X. Xu and H. An: *J. Pharm. Biomed. Anal.* **48**[3], pp.664-671(2008)

26) T. Sugimura, Y. Ogata and Y. Minoura: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **4**, 2747-2756(1966)

#### 謝辞

単結晶 X 線解析及びご助言を頂きました東京工業大学准教授の小泉武昭様、また、結果の考察において有意義な議論及びご助言を頂きました東京工業大学教授の大塚英幸様及び神奈川大学助教の高橋明様に感謝申し上げます。

# 放熱材料の熱的挙動の解明

梶田欣、近藤光一郎、立松昌、岩間由希、松原和音、高橋文明

A Study of Thermal Behavior in Thermal Interface Material

Yasushi KAJITA, Kouichiro KONDO, Masashi TATEMATSU,  
Yuki IWAMA, Kazune MATSUBARA and Fumiaki TAKAHASHI

Abstract : Heat dissipation sheets are generally used to cool electronic devices. Although the thermal conduction in the sheets has a significant effect on heat dissipation, the details have not been clarified. In this study, the thermal conduction in the sheets was analyzed using a numerical method. The arrangement of the fillers in the heat dissipation sheet is complicated and cannot be accurately analyzed numerically, so some assumptions have been made and problems remain. The microscopic temperature distribution of the sheets were measured by using a microscopic infrared thermography. It was found that the temperature distribution was different depending on the heating method, and the temperature distribution was not one-dimensional in the case of pulse heating. This could be one of the reasons for the different thermal conductivity values depending on the measurement method.

## 1. 緒言

昨今の自動車のHV化、EV化によって電子部品の使用が増加している。これらの電子部品では、小型化・高速化のために発熱密度の上昇が問題となっており、効率的な冷却を行うために熱設計が必要とされている<sup>1)</sup>。放熱に用いられる代表的な材料として放熱シートがあるが、性能を示す指標である熱伝導率の評価方法がメーカーごとにそれぞれ異なる。その原因として、放熱シート内に配合されているフィラーの熱的挙動が明確になっておらず、複合材の熱物性の測定方法が確立していないことがあげられる。本研究では三次元熱伝導解析によって熱の伝わり方を計算し、加熱方法による温度変化の傾向を調べた。しかし、計算機的能力とメッシュ生成の複雑さから、実際の放熱シートの内部構造をそのまま再現して計算することはできなかった。そのため、顕微鏡の赤外線サーモグラフィを用いて微視的な温度変化を測定し、熱的挙動を把握した。

必ずしも球体とは限らない。これをシミュレーションでそのまま再現することは非常に難しく、たとえ形状を描くことはできてもスケールが大きく異なる上に形状が複雑であるため、メッシュを生成することがほぼ不可能である。そのため、図2に示すように規則的なフィラー配置を仮定して計算を行った。

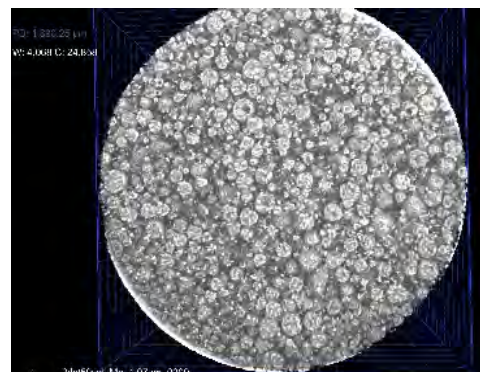


図1 熱伝導シート内のフィラー配置の様子  
(富士高分子工業(株)提供)

## 2. 放熱シート内の熱伝導解析

放熱シートは熱伝導率がそれほど高くない樹脂内に熱伝導率が高いフィラーを充填することで等価熱伝導率を高くして放熱性を高めている。実際の放熱シート内部は図1に示すように、様々な粒径のフィラーが複雑な分布で混ざり合って充填されている。また、製品によっては

計算では1mm四方、厚さ1mmの樹脂内に直径 $100\mu\text{m}$ の球状のアルミナが格子状に並んでいると仮定し、片面( $x=0\text{mm}$ )から $100\text{W}$ で $500\mu\text{s}$ 間加熱し、反対側( $x=1\text{mm}$ )は熱伝達率 $10\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$ 一定の境界条件とした。このときの温度分布の計算結果は図3に示すようにフィラー部分の温度が先に高くなった。このことから、フラッシュ法等

の非定常法による測定で仮定している一次元熱伝導から外れる傾向にあることが確認できた。しかし、定常状態を仮定した計算を行うとフィラー周囲でも一樣な温度になる傾向にあり、一次元熱伝導を仮定しても問題ないと考えられる。また、フィラー間の距離を短くすることで、等価熱伝導率は大きくなるが、一定以上に近づくと熱伝導率の上昇が飽和していく傾向があった。

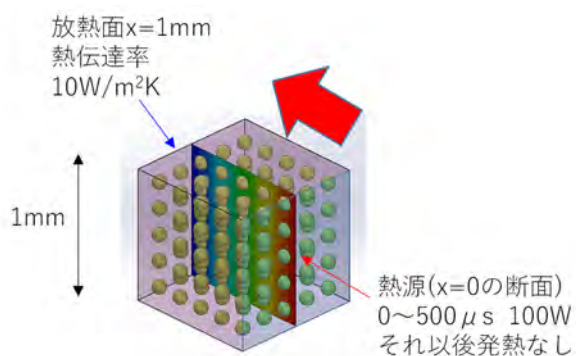


図2 規則的なフィラー配置による熱伝導解析モデル

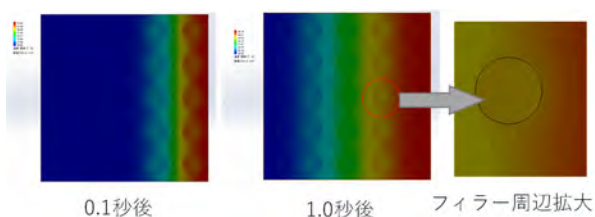


図3 温度分布解析結果

ランダムに配置されたフィラーのモデルを汎用的な三次元熱解析ソフトウェアで作成することは困難であった。そこで、複合材料の解析に特化した Digimat-FE を利用して、実際に近い複雑な充填状態を再現している。ただし、全てのフィラーは完全な球体としており、ソフトウェアの仕様上、出力されるのは定常状態における等価熱伝導率だけである。この計算モデルは図4に示すように異径の球状フィラーが配置されている。計算モデルをつくる時、初めに直径  $35\mu\text{m}$  のフィラーを配置し、干渉して充填ができなくなったときに直径を小さくしたフィラーを配置していく方法で目標とする充填率まで入れていく。目標とする充填率は検証用に製作した体積割合が 33%、50%、60% と同じにした。検証用に製作した放熱シートの熱伝導率は当所で設計した定常法の測定治具<sup>2)</sup>を利用した。樹脂部の熱伝導率を  $0.2\text{ W/mK}$ 、フィラーの熱伝導率

を  $29\text{ W/mK}$  とした。また、このモデルではフィラー間の熱的な接続、すなわち接触熱抵抗を近似するため、球の外側にフィラーと樹脂の中間の熱伝導率をもつ外殻を仮定した。図4の青い部分がそれにあたる。この外殻の厚みと熱伝導率がパラメータとなるが、これらを変化させて計算したところ、33%充填の放熱シートにおいて、厚みが  $1\mu\text{m}$ 、熱伝導率  $1\text{ W/mK}$  の計算値と測定結果がよく一致したため、これを利用することにした。熱伝導率を  $1\text{ W/mK}$  以上にしても放熱シートの等価熱伝導率は大きくは変わらず、これ以下にすると極端に低下する傾向にあった。このことからある程度の接触があればそれ以上接触させても飽和状態になると考えられる。

この値を用いて、50%の充填率、60%の充填率の放熱シートの等価熱伝導率を計算した結果を図5に示す。厚みが  $1\mu\text{m}$ 、熱伝導率  $1\text{ W/mK}$  の外殻を用いて計算した等価熱伝導率はいずれも測定値に近く、充填率が上がると等価熱伝導率がより大きくなるという傾向をうまく再現している。また、外殻のない計算を合わせて行ったところ、充填率が高くなると等価熱伝導率も大きくはなるが、外殻を仮定したときのように大きくならない。これらのことからフィラー間の接触が等価熱伝導率に与える影響は大きいといえる。

なお、70%の充填率の材料の計算を試みたが、シミュレーション上では配置することができなかった。実際にその充填率の材料を製作することは可能であるが、モデルが作成できなかった。その原因としては、実際のフィラー粒径は平均粒径が  $35\mu\text{m}$  のガウス分布になっているが、このモデルでは前述の通りガウス分布とは異なっていることが考えられる。ガウス分布で充填されたモデルを作成することが今後の課題といえる。

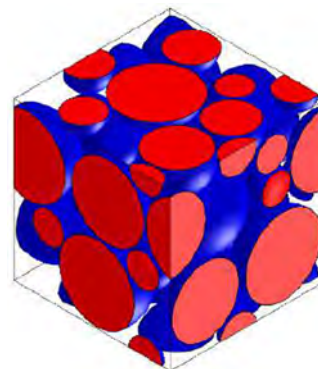


図4 ランダム配置をしたフィラー充填モデル

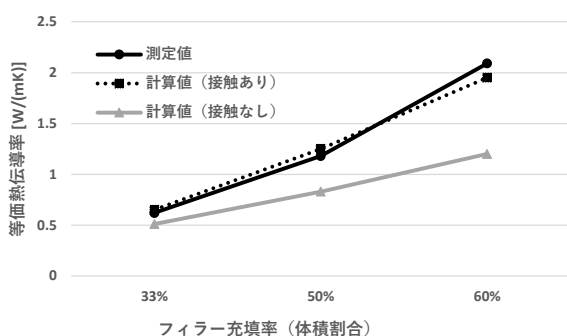


図5 フィラー充填率を変えたときの等価熱伝導率

### 3. 赤外線サーモグラフィによる温度分布測定

放熱シートの内部は非常に複雑な形状になっており、それを精確に測定すること、さらにその状態での温度変化を計算することは非常に困難であり、前節のような仮定が必要となった。そこで、実際の放熱シートを加熱して赤外線サーモグラフィを用いて側面から温度変化を撮影することを試みた。ただし、一般に普及しているボロメータ型の赤外線サーモグラフィでは空間分解能と応答速度が不足して十分な熱画像を撮影することはできない。そこで、本研究では量子型の赤外線サーモグラフィ (FLIR 社製 X6580sc、H30 年度 JKA 補助事業により導入) を使用し、3 倍レンズを取り付けて撮影を行った。これによって 1 画素あたり  $5\mu\text{m}$  の空間分解能となる。前節での計算および測定は  $35\mu\text{m}$  の粒径のフィラーを中心に充填した材料を使用した。これらを撮影するにはまだ空間分解能が不足する。温度画像を撮影するには 5~6 画素程度が必要といわれており<sup>3)</sup>、フィラー内部の温度分布までみることはできないからである。そこで、本測定用に直径  $500\mu\text{m}$  および直径  $350\mu\text{m}$  のフィラーを充填した放熱シートを用意し、それらを撮影した。

測定方法を図 6 に示す。放熱シートの片側を加熱し、反対側を水冷ユニットで冷却する。このときの熱伝導の様子を上から赤外線サーモグラフィを使って連続撮影する。放熱シートを固定しながら加熱と冷却をする上で、赤外線サーモグラフィの焦点 (焦点距離は 30mm 固定) を正確に合わせる必要があるため、図 7 のような専用固定治具を設計、製作した。加熱には放熱シートと同じサイズで、30mm 四方のフィルムヒータを使用した (図 8)。

加熱は定常加熱とパルス加熱の 2 種類を行った。定常加熱ではフィルムヒータに直流電圧をかけ続けて一定温度になるまで待った。このとき、温度上昇する過程も撮

影した。パルス加熱では 1 秒間加熱し、9 秒加熱を止める 10 秒サイクルで ON/OFF を繰り返し、連続して撮影した。

定常加熱の測定結果を図 9 に、パルス加熱の測定結果を図 10 に示す。いずれも温度が上昇する過程でフィラー部分が先に温度が高くなることが確認できた。これは解析で得たのと同じ傾向である。しかし、定常加熱とパルス加熱では断面方向 (図の上下方向) で温度分布の傾向が異なった。定常加熱では比較的断面方向に温度が均一であるが (次節に述べるようにわずかな差が強調されており実際よりも分布が大きくなる)、パルス加熱は断面方向の温度分布が大きかった。また、フィラー部分が先に温度が高くなる傾向が顕著であった。

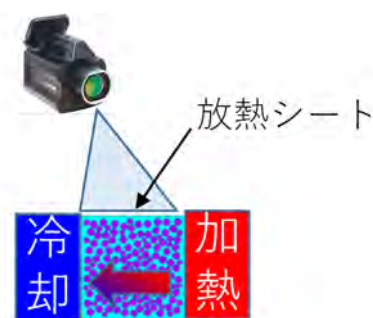


図6 赤外線サーモグラフィによる放熱シートの温度測定方法

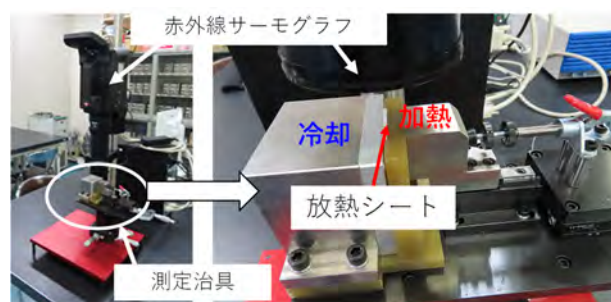


図7 測定用固定治具

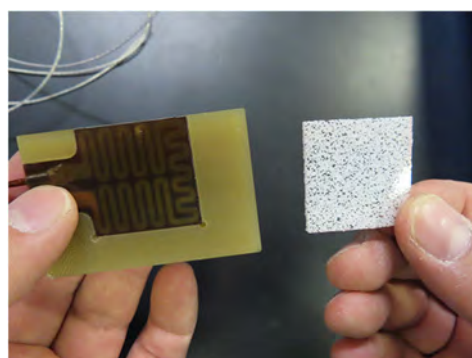


図8 フィルムヒータ (左) と放熱シート (右)

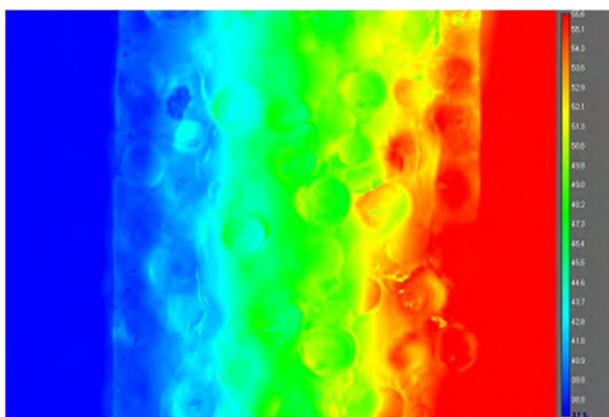


図9 定常加熱時の温度分布

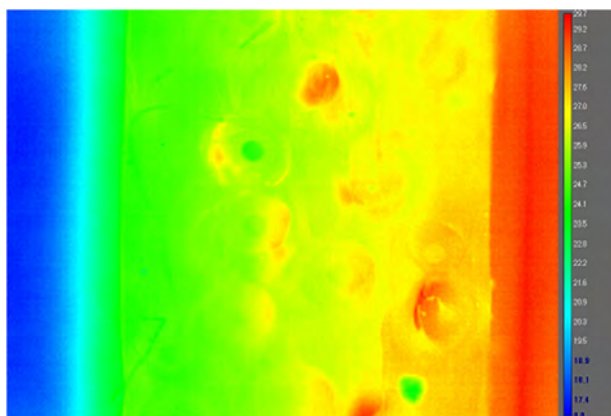


図10 パルス加熱時の温度分布

#### 4. 測定における課題

赤外線サーモグラフィで撮影するときは被写体の表面放射率の影響が重要である。本研究の対象としている放熱シートを構成する樹脂とフィラーはいずれも放射率が高く、通常であればそのまま撮影しても大きな問題にはならない。しかし、空間的にも温度的にも非常に細かく撮影するために両者のわずかな放射率の違いが温度分布の表示に悪影響を及ぼすことがわかった。

表面の放射率を一定にするために校正用スプレーを使うことが一般的である。本研究で使用した赤外線サーモグラフィは近赤外から中赤外の領域で検出するため黒化膜を透過して下地の影響が出やすいことがわかった。厚く塗布することでこの点は改善傾向にあるが、塗膜が厚くなると本来測定したい表面の温度分布が正確にみることができないという問題があった。そのため、表面をフラットにして、何も塗布しない状態のほうが温度変化の傾向は得やすいといえる。しかし、わずかな放射率の違いのために実際の温度分布と異なった値を示す。このこと

は今後の課題といえるが、本研究においては絶対値より温度分布の変化が重要であるため、前節のように測定を行って結果を比較することができた。

#### 5. 考察

計算結果から放熱シートの等価熱伝導率の向上にはフィラー間の熱的な接続が重要であることがわかった。これはフィラー間の接触熱抵抗が相当すると考えられるが、この値はある程度まで小さくなると等価熱伝導率は飽和していく傾向にあるので、極端に接触させる必要はないといえる。しかし、まったく接触しない状態ではフィラーの充填率を上げて、等価熱伝導率の向上はあまり大きくなく、接触が悪い状態で無理に充填率を上げて効果は少ないといえる。

赤外線サーモグラフィによる温度分布と撮影から定常加熱とパルス加熱で温度の上昇の傾向が異なることがわかり、特にパルス加熱は断面方向に温度分布が一樣でない傾向およびフィラーが先に温度上昇する傾向が顕著であった。これらのことが測定方法による熱伝導率の差異を生じさせる1つの原因と考える。

#### 6. 結言

放熱シートにおける熱伝導率計算と温度分布の撮影を行った。それらの結果からフィラー間の熱的な接続が等価熱伝導率の向上に大きく寄与することがわかった。また、加熱方法によって温度上昇の様子が異なり、測定方法による熱伝導率の差異を生じさせる原因と考える。

#### 参考文献

- 1) 中部エレクトロニクス振興会、名古屋市工業研究所：電子機器の熱設計に関する研究～シミュレーションモデルの簡略化に関する検討～、(2008)
- 2) 梶田欣、服部真和、立松昌：E124 熱流センサを用いた定常法による熱伝導率測定、第55回日本伝熱シンポジウム、(2018)
- 3) 平沢浩一、有賀善紀、執行健誠、四谷友騎、富村寿夫：赤外線サーモグラフィによる微小領域の温度計測における空間分解能の評価法について、第29回エレクトロニクス実装学会春季講演大会講演論文集、pp. 274-277 (2015)

# めっき排水の無害化と再資源化に関する研究開発

林朋子、柴田信行、石垣友三、木下武彦、小野さとみ、山口浩一

Research and Development on Detoxification of the Plating Waste Water  
and the Recycling of the Adsorbent

Tomoko HAYASHI, Nobuyuki SHIBATA, Yuzo ISHIGAKI  
Takehiko KINOSHITA, Satomi ONO and Koichi YAMAGUCHI

Abstract : Affordable horticultural perlite was treated with NaOH solution to prepare an adsorbent with an increased specific surface area, and its adsorption capacity for ammoniacal nitrogen was evaluated. The percent adsorption of perlite on market was 29%, whereas the percent adsorption of treated perlite with NaOH was improved to 49–89%, and the perlite treated could be applicable as an adsorbent for ammoniacal nitrogen.

## 1. 緒言

環境省によるめっき排水規制では<sup>1)</sup>、表1に示すように平成28年7月以降に、ホウ素が40から30 mg/Lへ、フッ素が50から40 mg/Lへの暫定基準値の低減、窒素系成分は300から100 mg/Lへの一律排水基準値の低減が設定された。

表1 めっき排水における排水基準の改正

対象物質	改正前 [mg/L]	改正後 [mg/L]
ホウ素	40	30
フッ素	50	40
窒素系成分	300	100

めっき排水中の窒素系成分は数100 mg/L程度と比較的低濃度であるが、処理容量が数10～数100 m<sup>3</sup>/日のため、排水基準値を満たすための安価な処理方法が求められている。

本研究では、安価な園芸用パーライトを水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液で処理し(図1参照)、比表面積を増加させた吸着材を作製し、アンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)に対する吸着能を評価した。

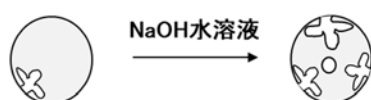


図1 NaOH処理前後のパーライトのイメージ

## 2. 実験方法

### 2.1. 試料作製

吸着材(処理パーライト)の作成方法を図2に示す。園芸用のパーライトを1, 2, 4, 6 M NaOH水溶液(1 Mは1 mol/Lの濃度を示し、以後同様の表記とする)で処理温度を約50℃、処理時間を24, 48もしくは72 hとして作製した。

吸着実験対象の水溶液の各イオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)の調製には、塩化アンモニウム水溶液、硝酸ナトリウム水溶液、ホウ酸水溶液、原子吸光分析用フッ素標準液、塩化ナトリウム水溶液、原子吸光分析用カルシウム標準液を用いた。

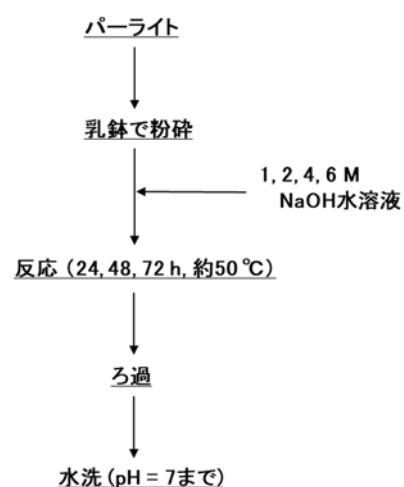


図2 吸着材(処理パーライト)作製方法



## 2.2. 吸着実験

吸着実験の手順を図3に示す<sup>2)3)</sup>。処理パーライト1gを50mlバイアルに投入し、所定の濃度に調製した各イオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)の水溶液を25ml加え、振とう機(UNITHERMO SHAKER NTS-1200, 東京理化学器械(株))により100rpmで振とうさせた。吸着後のアンモニウムイオン濃度はインドフェノール青法、硝酸イオン濃度は還元とナフチルエチレンジアミン法、ホウ酸イオン濃度はアゾメチンH法、フッ素イオン濃度はランタンアリザリンコンプレキソン法により分光光度計(U5100, (株)日立ハイテクサイエンス)を用いて、それぞれ637, 539, 485, 620nmの吸光度を測ってあらかじめ作成した検量線を用いて計算し、吸着率を求めた。また、元素分析は波長分散型蛍光X線分析装置(ZSX Primus IV, リガク(株))、比表面積測定は表面積測定装置(Autosorb-1, ユアサ アイオニクス(株))を用いて行った。

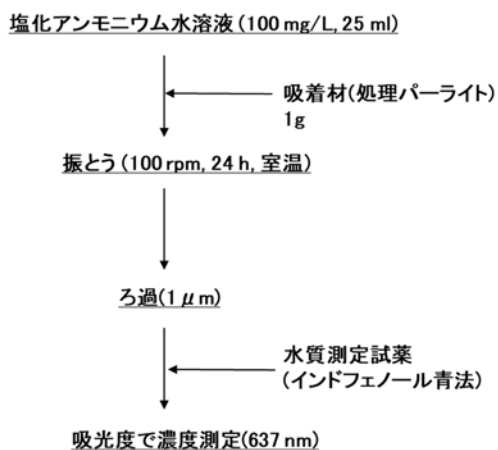


図3 吸着実験方法 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の場合)

## 3. 結果と考察

### 3.1. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着実験

はじめに、市販パーライトの主要元素の分析結果を表2に示す。吸着材として使用した際にK<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>が水溶液中に共存する可能性がある。

表2 パーライトの元素分析結果

酸化物	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
濃度 (mass%)	77	13	5	3	0.9	0.7

振とう時間の吸着率への影響を図4に示す。処理パーライト(処理濃度4M、処理時間24および72h)に加えて、比較として吸着性能の高いゼオライトも実験を行った。初期濃度を100mg/L、振とう時間を0.5, 2, 24, 48hとして吸着実験を行ったところ、24hで平衡に達することが分かった。

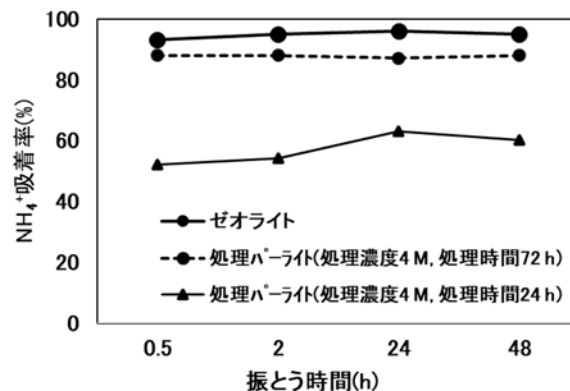


図4 振とう時間とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着率の関係

以後の実験では吸着能評価は初期濃度100mg/L、振とう時間24hで行った。その結果を図5に示す。市販パーライトの吸着率が29%に対して、処理パーライトの吸着率は49~89%まで向上した。

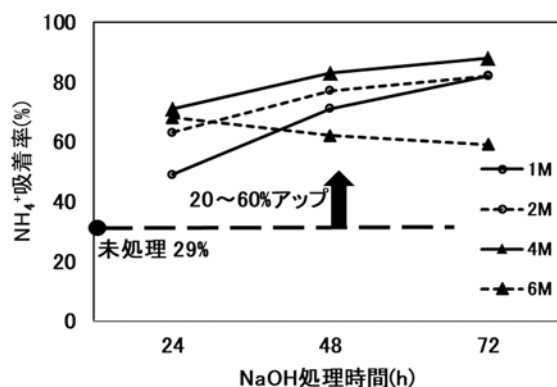


図5 パーライトのNaOH処理時間とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着率の関係

### 3.2. 比表面積測定

比表面積は、市販パーライトが  $8.6 \text{ m}^2/\text{g}$  (文献値)<sup>4)</sup>、24h 処理パーライト(以下すべて処理濃度は 4 M とする)が  $23.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、72h 処理パーライトが  $108.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。図 6 に比表面積と NaOH 処理時間の関係を示す。処理時間を長くすることで比表面積が大きくなり、それに伴い吸着率が向上していることが分かった。

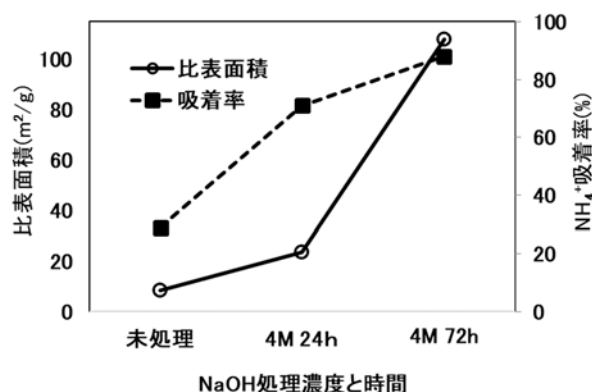


図 6 吸着材と比表面積と  $\text{NH}_4^+$  吸着率の関係

### 3.3. 吸着等温線

図 7 に吸着等温線を示す。吸着等温線が上に凸の場合は、吸着材 1g 当たりの吸着量が多く、吸着材表面と吸着質間に吸着を促進させる引力が働いている。一方、下に凸の場合は、吸着材 1g 当たりの吸着量が小さく、吸着材と吸着質間の引力が非常に弱い<sup>5)</sup>。72h 処理パーライトは、高吸着量を誇るゼオライトには及ばないが、吸着材表面と吸着質間に吸着を促進させる引力が働いていると考えられる。一方、市販パーライトや 24h 処理パーライトは、吸着材と吸着質間の引力が非常に弱いと考えられる。処理時間が長い方が大きな比表面積を形成して、吸着サイトが増加するためであると考えられる。

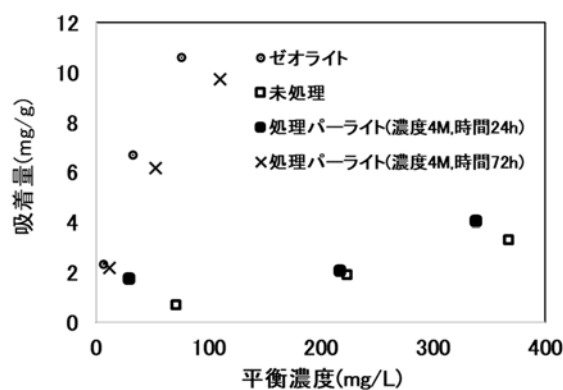


図 7 吸着等温線

### 3.4. 共存陰イオン( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ )の影響

めっき排水モデル溶液として  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{F}^-$  をそれぞれ 100 mg/L ずつ混合した溶液を用いて 2.2 節と同様の吸着実験を 72h 処理パーライトを行った。その結果を表 3 に示す。 $\text{NH}_4^+$  の吸着率は  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{F}^-$  が共存していない場合と同等であり、これらの陰イオンに  $\text{NH}_4^+$  の吸着に影響されることはなかった。また、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{F}^-$  の吸着率もそれぞれ各陰イオンのみで行った吸着実験での吸着率と同等であった。72h 処理パーライトは陽イオン選択性があると考えられる。これは、処理パーライトの末端にある Si-OH 基から水素イオンが脱離することで負電荷が発現するためと考えられる<sup>6)</sup>。

表 3 各イオンの吸着率(%)

条件	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{BO}_3^{3-}$	$\text{F}^-$
各イオンのみ 100 mg/L	87	7	8	2
各イオンが 100 mg/L ずつ 混合	88	3	2	5

### 3.5. 試料作製におけるアルカリ水溶液の検討

吸着材を作製する際に使用する NaOH 水溶液以外のアルカリの検討を行った。図 8 に手順を示す。NaOH 水溶液の代わりに水酸化カリウム (KOH) 水溶液を用いて KOH 処理パーライトを作製し、2.2 節と同様の吸着実験を行った。

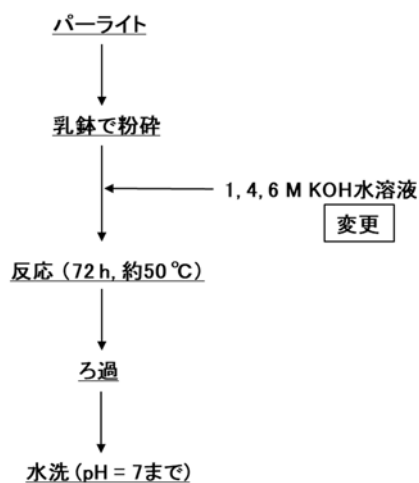


図8 吸着材(処理パーライト)作製方法

その結果を表4に示す。市販パーライトの吸着率29%に対して、KOH処理パーライトの吸着率は43~80%に向上した。NaOH処理の方が低い濃度で高い吸着率となったのは、 $\text{Na}^+$ の方が $\text{K}^+$ よりイオン半径が小さく粒子への侵入が容易なためパーライト中の $\text{SiO}_2$ を溶解させやすいことや、 $\text{Na}^+$ 及び $\text{K}^+$ と酸素との静電的引力を比較すると $\text{Na}^+$ の方が酸素との引力が強く $\text{Si-O}$ 結合の切断効果が大きいことなどが考えられる<sup>7)</sup>。

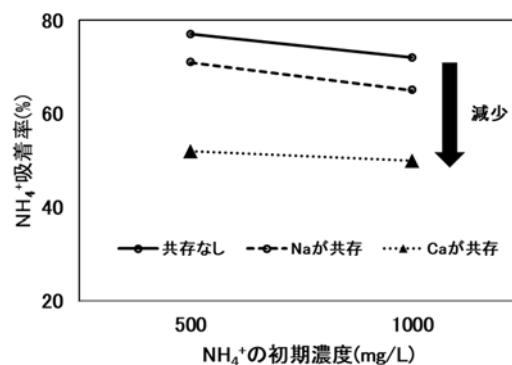
表4 アルカリ変更による $\text{NH}_4^+$ の吸着率への影響

濃度 アルカリ	1M	4M	6M
NaOH	82	87	59
KOH	43	73	80

### 3.6. 共存陽イオンの影響

共存陽イオンの影響を検討するため、水溶液中に $\text{NH}_4^+$ に加えて $\text{Na}^+$ もしくは $\text{Ca}^{2+}$ のいずれか一方が共存した場合の2.2節と同様の吸着実験をNaOHによる72h処理パーライトで行った。その結果を図9に示す。 $\text{NH}_4^+$ の吸着量は共存イオンがない場合に比べて $\text{Na}^+$ が共存する場合に6~7%、 $\text{Ca}^{2+}$ が共存する場合に22~25%減少することから、共存する $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ が $\text{NH}_4^+$ の吸着を妨害することがわかった<sup>2)8)</sup>。妨害の度合いは $\text{Ca}^{2+}$ の方が大きかったが、これは価数の大きい $\text{Ca}^{2+}$ の方が $\text{Na}^+$ より静電気が強く、陽イオ

ン吸着力が大きいためであると考えられる<sup>9)</sup>。

図9  $\text{NH}_4^+$ 吸着率に対する $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ の影響

## 4. 結言

アルカリ処理パーライトを用いて $\text{NH}_4^+$ の吸着実験を行ったところ、市販パーライトの吸着率29%であったのに対して、NaOH処理パーライトの吸着率は49~89%に向上し、 $\text{NH}_4^+$ の吸着材として適用できる可能性があることがわかった。今後は、さらなる共存陽イオンの影響調査や陽イオン交換容量(CEC)の測定などを行う予定である。

### 参考文献

- 1) 環境省：工業分野の暫定排水基準の見直しに係る検討結果， <https://www.env.go.jp/press/files/jp/29579.pdf>
- 2) 廃棄物資源循環学会論文誌， **27**， pp. 23-29 (2016)
- 3) 日本海水学会誌， **62**[3]， pp. 152-156 (2008)
- 4) Journal of MMIJ， **133**[8]， pp. 182-187 (2017)
- 5) オレオサイエンス， **2**[5]， pp. 275-281 (2002)
- 6) 日本土壤肥料学雑誌， **55**[3]， pp. 273-281 (1984)
- 7) 鋳物， **61**[3]， pp. 163-170 (1989)
- 8) Chemosphere， **91**[11]， pp. 1612-1619 (2013)
- 9) 農業土木学会誌， **56**[10]， pp. 1017-1024 (1988)

## 3D プリントにおける異方性に関する調査

近藤 光一郎

Research of Anisotropic in Additive Manufacturing

Koichiro KONDO

## 1. 緒言

積層造形は、“Additive Manufacturing”（以下、AM 技術）または付加製造と呼ばれる材料加工法の一つである。AM 技術は Computer-Aided Design (CAD) 等で作成した 3 次元データを薄くスライスして得られる 2 次元データを用いて、材料を基板や他の材料に一層ずつ積み重ね、任意の形状を製造する方法である。近年、世界的に本技術の研究開発が加速しており、日本でも TRAFAM（技術研究組合次世代 3D 積層造形技術総合開発機構）を始め、産学官連携による研究開発プロジェクト等が推進されている<sup>1)</sup>。現在、AM 技術はレーザー光を利用する方式（粉末床溶融結合、液槽光重合）を含め、表 1 に示す 7 種類に分類されている。これらの手法は使用可能な材料や造形精度等に関して技術的特徴を有しているため、利用目的に応じて造形装置を使い分ける必要がある。しかし、産業用装置は高価なものが多く、全ての方式の装置を保有する

いは使用・比較する機会は限られているのが現状である。また、AM 技術は一層ずつ積み重ね、任意の形状を製造する方法であることから造形物には異方性を有することが一般的に知られている。そこで本稿では東海地域の公設試験研究機関が異なる手法の造形装置を保有していることに着目し、材料噴射、粉末床溶融結合、材料押出が採用されている各装置により造形された試験片を用いて引張試験を実施し、造形方向と機械特性の関係について調査を行った。

## 2. 引張試験

試験片の作製にはあいち産業科学技術総合センター（知の拠点）が保有する材料噴射、粉末床溶融結合の装置と名古屋市工業研究所が保有する材料押出の 3 方式の造形装置を使用した。試験片の作製および引張試験は各機関で実施するため、それぞれの機関の装置環境に合わ

表 1 積層造形プロセス技術の分類<sup>1)</sup>

方式	供給材料	概要	造形手段
液槽光重合	樹脂（光硬化性） セラミックス	容器に溜めた液状の光硬化性樹脂の作製したい構造部分となる位置に選択的に光を照射して硬化させ、造形する方法	レーザー、 ランプ（UV光）
材料押出	樹脂（熱可塑性）	流動性材料（熱等で軟化させる）をノズルから押し出し、筆で描くように材料を堆積させて造形する方法	熱（ヒーター）
材料噴射	樹脂（光硬化性） ワックス等	材料の液滴を噴射し、選択的に堆積して固化させ造形する方法	インクジェット
結合材噴射	樹脂（全般） セラミックス 金属	液状バインダーを粉末に噴射し選択的に固化させて造形、または造形された構造体を熱等で溶融・焼結して一体形状とする方法	インクジェット
粉末床溶融結合	金属 樹脂 セラミックス	粉末を敷いた面に選択的にエネルギービームを照射して溶融結合させる工程を繰り返して積層し造形する方法	レーザー 電子ビーム
指向性エネルギー堆積	金属 樹脂 セラミックス	粉末を敷いた面に選択的にエネルギービームを照射して溶融結合させる工程を繰り返して積層し造形する方法	レーザー 電子ビーム
シート積層	紙 樹脂 金属	シート状の材料を積層接着させて造形する方法	レーザー、 ナイフ

せた試験片形状で造形を行った。また、本活動は造形物の機械特性における異方性を確認することが目的であるため、試験片は引張荷重方向に対して造形する際の積層方向を変化させ作製した。以下にそれぞれの造形装置で作製した試験片の詳細を記載する。

#### a) 材料噴射、b) 粉末床溶融結合

材料噴射の造形装置はOBJET 30 Pro (Stratasys 製) を使用し、材料は Vero White Plus を採用した。粉末床溶融結合の造形装置は sPro60 HD-HS (3D Systems 製) を使用し、材料は DuraForm PA を採用した。試験片の寸法は全長 150mm、厚さ 4mm、平行部長さ 50mm、幅 10mm のダンベル型試験片とした。試験片作製時の積層方向は以下の通りとした。

材料噴射：引張荷重方向に対して積層方向が  $0^\circ$ 、 $90^\circ$  となる 2 パターンを作製

粉末床溶融結合：引張荷重方向に対して積層方向が  $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $90^\circ$  となる 3 パターンを作製

#### c) 材料押出

材料押出の造形装置は、FORTUS 400mc-L (Stratasys 製) を使用し、材料は ABS-M30 を採用した。試験片の寸法は全長 160mm、厚さ 6mm、平行部長さ 80mm、幅 10mm のダンベル型試験片とした。材料押出の場合、造形物の疑似等方性を確保するため、スライス面に充填するワイヤ状の樹脂を、 $45^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $45^\circ$  …と積層を行う。そこで以下 3 種類の充填パターンで造形物を作製した。

- ① 荷重方向に対してワイヤ状の樹脂を  $45^\circ$ 、 $-45^\circ$ 、 $45^\circ$  …と交互に積層 (疑似等方性)
- ② 荷重方向に沿うようにワイヤ状の樹脂を積層
- ③ 荷重方向と直行するようにワイヤ状の樹脂を積層

### 3. 結果及び考察

#### a) 材料噴射

材料噴射により作製した試験片の引張試験の結果を図 1 に示す。材料噴射で作製した試験片は造形時の積層方向が引張強度及び破壊挙動に大きく影響した。引張方向に対して  $0^\circ$  方向に積層した試験片は約 52MPa 程度で降伏を示した後に破断したのに対し、 $90^\circ$  方向での試験片はその約 1/2 の約 26MPa 程度で破断した。 $90^\circ$  方向で作製した試験片は引張方向に小面積で結合した積層面が多数存在する。層内の結合強度と比較して層間の結合強度

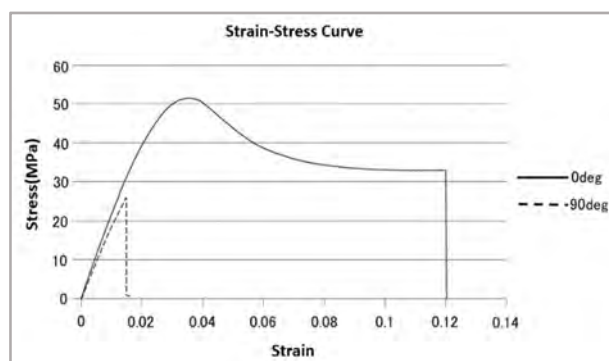


図 1 引張試験結果 (材料噴射)

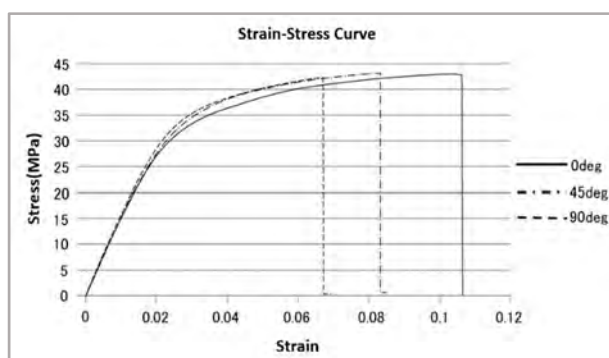


図 2 引張試験結果 (粉末床溶融結合)

が弱いため低い応力で降伏を示すことなく破断したと推定された。従って、負荷のかかる部材を作製する場合、造形時の積層方向となるデータ配置にも十分に注意を払うことが必要と考えられる。

#### b) 粉末床溶融結合

粉末床溶融結合により作製した試験片の引張試験の結果を図 2 に示す。粉末床溶融結合の場合も材料噴射と同様、造形時の積層方向が破壊挙動へ及ぼす影響が見られた。引張方向に対して積層方向  $0^\circ$  で作製した試験片では  $45^\circ$ 、 $90^\circ$  での試験片に比べ試験体の伸びは大きい傾向であった。しかし、破断時の応力はいずれも約 40～45MPa 程度で、材料噴射で生じたような積層方向に起因する大きな差は見られなかった。試験片は粉末の焼結により作製されるため、層間の結合強度に依存する積層方向の影響が比較的小さいため、強度は大きく変わらなかったと考えられる。

#### c) 材料押出

材料押出により作製した試験片の引張試験の結果を図 3 に示す。

それぞれの結果を観察すると①は最大応力に達した後その値を保持しながらひずみが増加しており、最も今回

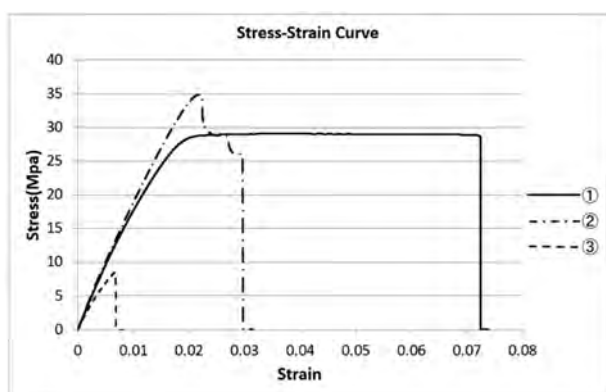


図3 引張試験結果(材料押出)

測定した3種類の中では一般的なABS樹脂の応力ひずみ曲線に近い挙動を示した。①は荷重方向に対してワイヤ状の樹脂を45°、-45°、45°…と交互に積層していくため、引張荷重方向に対して±45°に積層されたワイヤ状の樹脂にせん断が発生することでひずみが増加したと考えられる。②は最大応力を超えたあたりから段階的に応力が低下して破断している。これはワイヤ状の樹脂が荷重方向に沿うように積層されているため、最大応力に達した後はワイヤ状の樹脂が局所的に連続して破断したことが要因と推測できる。③は比較的脆性的な破壊挙動を示している。引張荷重方向に対しては樹脂の接着強度のみで維持されているため、接着強度を超える応力が局所的に発生すると接着層の剥離が生じ、そこを起点にして一気に剥離進展が起こったためと考えられる。材料押出の装置ではヒーターを内蔵した可動ノズルで溶解した熱可塑性樹脂を細長いワイヤ状にして吐出し、対象物の断面形状を充填し積層していく<sup>2)</sup>。そのため、材料押出による造形物の強度はワイヤ状の造形材料自体の機械特性と材料同士の溶着による接着強度が混在する。よって③の試験片の引張強度は樹脂同士の接着強度が支配的となる。このことから材料押出の装置により作製された試験片には図3のように顕著な強度の異方性が発生したと考えられる。

#### 4. 結言

本稿では材料噴射、粉末床溶融結合、材料押出の3方式の造形装置から作製した試験片を用いて引張試験を実施し、造形方向と機械特性の関係について調査を行った。その結果、引張強度は、積層造形の方式や積層方向により異方性が生ずる場合があることが確認された。

材料噴射と材料押出は造形時の積層方向が破断時の荷重及び破壊挙動に大きく影響した。粉末床溶融結合の場合も造形時における積層方向が破壊挙動へ及ぼす影響が確認されたが、破断時の荷重への影響は比較的小さかった。展示会等でさまざまな造形装置によるサンプルを見る機会が多いが、同じデータで作製した造形品を比較することは少ないため、各造形装置の特性を詳細に比較することは困難である。今回、引張試験を通じてそれぞれの装置が有する造形物の異方性について明確に理解できた。従来、AM技術は試作品を製作し、開発工程を短縮するためのツールとして活用されてきたが、近年、AM技術が急速に向上し、造形物が試作品ではなく少ロット品の実装品に採用される事例も散見されるようになってきた。また、昨今ではDfAM<sup>3)</sup>と呼ばれるAM技術専用の設計思想も注目されており、AM技術は今後、異方性を含むその特徴を活かした製品設計を行うことでこれまでとは異なる特性を有する新たな製品を生み出すことも期待できる。今回得られた知見は利用者のニーズに即した提案等に役立てていきたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 金属積層造形プロセス分野の技術戦略策定に向けて, TSC Foresight, vol.32, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 技術戦略研究センター (2019)
- 2) 3Dプリンタ総覧2014, 日経BP社, (2013), 35
- 3) 「DfAM」とは? 学ぶには?, [https://www.marubeni-sys.com/3dprinter/lab/column\\_innovators/201902\\_02](https://www.marubeni-sys.com/3dprinter/lab/column_innovators/201902_02), 丸紅情報システムズ

#### 謝辞

本活動を行うにあたり、ご協力頂いた東海地域の3Dプリンタ担当者による交流会関係者各位に感謝申し上げます。

# 廃材グラスウールを用いた PP の機械的特性強化

波多野諒、二村道也、中野万敬、松村大植、藤田鉦則\*1、今津洸太\*2

Mechanical Property of PP Composite Containing Waste Glass Wool

Ryo HATANO, Michinari FUTAMURA, Kazunori NAKANO,  
Daiki MATSUMURA, Masanori FUJITA and Kota IMAZU

## 1. 緒言

グラスファイバー (GF) は熔融ガラスを高速で引き伸ばしながら紡糸することによって製造される繊維で、主に樹脂補強用繊維として用いられている。一方、グラスウール (GW) は、熔融したガラスを遠心力で吹き飛ばすことによって製造される GF より細い綿状の繊維であり、主に吸音材や断熱材等として利用されている。GW がこれまで補強用材料として使われた報告例がほとんどないのは、製法の違いにより微小な傷などの構造的な欠陥の少ない GF に物性面で劣ることと<sup>1)</sup>、繊維径が細く、綿状の GW を混練時に樹脂に均一分散させることが難しいという成形上の問題からである。しかし、最近、ナノダックス社による繊維の改良やホットフィーダー加熱式二軸押出システムの開発により、熱可塑性樹脂と多量の GW を混練することが可能になった<sup>2)</sup>。そこで、我々はこの成形方法により GW と PP を複合化し、PP の耐衝撃性を低下させることなく引張及び曲げ強度を 2~3 倍程度向上させることに成功した<sup>3)</sup>。しかし、これまでの研究で用いた GW はバージン材か、一度断熱材等として用いられた後に回収した GW を再度熔融して作られたリサイクル材であった。そこで、より環境負荷の低い複合化方法として、断熱材として用いられた廃材 GW をそのまま二軸押出機中で PP と混練し、得られた複合体の機械的特性の評価を行った。

## 2. 実験

蛍光 X 線分析装置を用いて、GW に含まれる無機物の成分と含有量の評価を行った。また、廃材 GW の表面への有

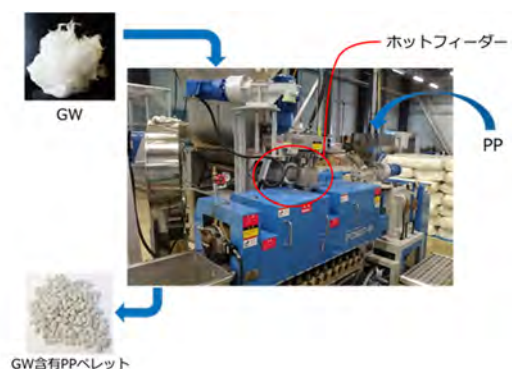


図1 ホットフィーダー加熱式二軸押出機  
(文献3 プラスチック成形加工学会より  
許可を得て転載)

機物の付着状態を調べるため、赤外分光スペクトルを測定した。

次に、GW 及び PP を無水マレイン酸変性 PP 添加剤 5% とともに加熱式フィーダー付き二軸押出機で混練し、ペレット化した (図1)。その後、射出成形機により引張試験用のダンベル、曲げ、衝撃試験用の短冊に成形した。これらの試験片に対し引張、曲げ、シャルピー衝撃強さの各物性試験を行った。

## 3. 結果と考察

建材の断熱材として使用された廃材 GW-B と廃材 GW-C を用意し、蛍光 X 線分析にて我々の過去の報告<sup>3)</sup>において用いられたリサイクル材 GW-A との無機成分比較を行った (図2)。その結果、どの GW も成分は類似しており、カリウムやナトリウム分を含むアルカリガラスの一種であることがわかった。また、GW-B 及び GW-C にはガラス収束剤が付着している可能性が考えられたため、赤外分

\*1 ナノダックス株式会社

\*2 佐橋工業株式会社

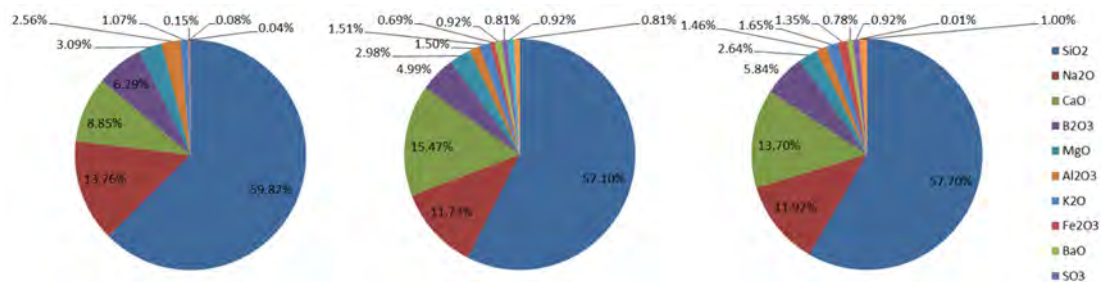


図2 GWの無機成分の比較 (左:GW-A、中:GW-B、右:GW-C)

光スペクトルを測定し、表面状態を分析した(図3)。その結果、GW-BとGW-Cにはガラス由来のピーク以外に複数の有機物由来のピークが確認され、有機物が付着していることが判明した。

次に、GW-A, B, CをPPと複合化し、その機械的特性

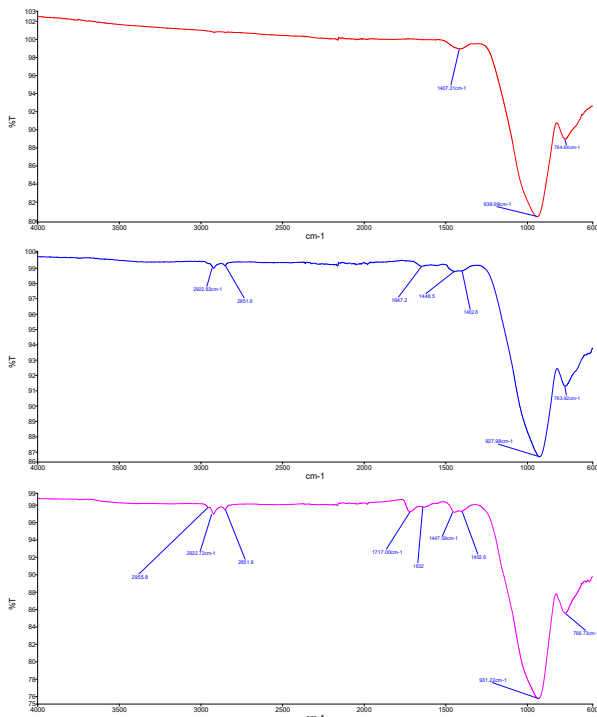


図3 GW表面のIRスペクトル (上:GW-A、中:GW-B、下:GW-C)

表1 GW40wt%含有PP複合材料の機械的特性

GW	引張試験		曲げ試験		ノッチ付きシャルピー衝撃強さ (kJ/m <sup>2</sup> )
	引張強さ (MPa)	弾性率 (GPa)	曲げ強さ (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)	
A	63.8	6.06	91.7	5.35	4.19
B	78.7	8.44	112.9	7.34	6.94
C	62.4	6.43	85.6	5.63	5.09

を評価した(表1)。その結果、GW-CはGW-Aより引張及び曲げ強度がやや劣るものの、GW-BはGW-Aより補強効果が高く、シャルピー衝撃強度はGW-B、GW-CともにGW-Aより高かった。廃材由来のGWがリサイクル材と同等程度以上の高い補強効果を示した理由として、集束剤由来と思われる表面の有機物の存在により、樹脂とGWの界面接着性が高まった可能性が考えられる。

#### 4. 結言

廃材GWをPPと混練した結果、リサイクル材を用いた場合と同等以上の物性が示された。物性向上の要因としてはGW表面へのガラス収束剤の残留によるものと考えられるが、GWの再生工程を経なくても十分な強度を持つGW/PP複合材料が得られることが分かった。これは、低環境負荷なGWの再利用の観点からも有意義である。

GWは単純な繊維強度としてGFに劣るが、リサイクル材や廃材を活用できることから工程上の低環境負荷性に優れるといえる。また、今後は、GWの持つ繊維径の細さや比表面積の大きさなどの特徴を生かし、薄型成形品等の補強やそり、ひけの改善などへの展開を視野に検討を続けていく。

#### 参考文献

- 1) 「プラスチック・機能性高分子材料辞典」編集委員会：プラスチック機能性高分子材料事典，pp.556-559(2004)。
- 2) 藤田鉦則，塚本雅也：複合形成材料、表面処理したガラス短繊維及び複合形成材料の製造方法，特許第5220934号，2013-6-26。
- 3) 波多野諒，藤田鉦則，今津洸太：成形加工，**31**[6]，pp.234-236(2019)。



# 定常熱伝導率測定手法を応用した 電気部品の熱抵抗測定に関する検討

立松昌、松原和音、梶田欣

A Study on Measurement of Thermal Resistance of Electrical Components  
using Steady Thermal Conductivity Measurement Method

Masashi TATEMATSU, Kazune MATSUBARA and Yasushi KAJITA

## 1. 緒言

自動車内部等の厳しい環境下で電子機器を正常に動作させるには熱設計が必須になっている。熱設計では各部品が動作保証温度以下になるように熱抵抗の内訳を分析した上で、対策コスト、製造性や信頼性などの背反を踏まえた熱抵抗低減対策を立てることが必要になる。熱抵抗は熱設計の重要なパラメータだが、電気部品の実装状態の熱抵抗測定に関する報告は多くない。本研究では、放熱シートを使ってコイルなどの発熱量の大きい異形部品から筐体に放熱する実装状態を想定し、定常熱伝導率測定装置を応用してステンレス(SUS)製の円筒から筐体までの熱抵抗測定を試みた。また、測定と数値解析との比較から SUS 円筒と放熱シート間の接触熱抵抗を評価した。

## 2. 丸棒-筐体間の熱抵抗評価手法

### 2.1 丸棒-筐体間の熱抵抗測定

丸棒と放熱シートを組み合わせた系で熱抵抗を測定した。本研究で使用した測定系を図1に示す。4本の支柱で固定したアルミ板の下面に、異形部品を想定した長さ120mm、外径1.5mm、内径1.1mmのSUS円筒(ミスミ製SUS円筒 SPLN)をABS樹脂のジグと綿糸で固定し、電力の入力と測定用の配線を円筒の両端につけた。SUS円筒の下側に厚さ5mmの放熱シート(富士高分子工業製 GR-ae)、筐体を模した銅板、熱流センサ、CPUクーラー、微動ステージを上から順に配置し、SUS円筒が放熱シートへ沈み込む量を微動ステージで調節可能とした。温度測定にはK型クラス1の熱電対を用い、温度測定点数は銅板で3点、SUS円筒で2点とした。SUS円筒の温度測定位置は円筒の中心とし、素線径0.05mmの熱電対の素線部分を接

着剤で固めて絶縁した上で、円筒の両端から挿入した。銅板の温度測定位置は厚み方向の中央である5mmの位置とし、長手方向の中央と両端に直径1mm、深さ20mmの孔にシーstype熱電対を差し込んだ。放熱シート、銅板は40×40mm、熱流センサ(DENSO製 Energy Eye)は41.7×41.7mmとした。CPUクーラーを用いることで、熱流センサ下面からの放熱を促進した。入力電力を1.1W程度とし、沈み込み深さを変えて熱抵抗を測定した。

一般的に熱抵抗 $R$ は通過熱量 $Q$ と高温側の温度 $T_h$ と低温側の温度 $T_l$ を使って次の式で求められる。

$$R = \frac{T_h - T_l}{Q} \quad (1)$$

今回の検討では高温側の温度 $T_h$ をSUS円筒温度、低温側の温度 $T_l$ を銅板温度とし、通過熱量 $Q$ は熱流センサから得る値として、SUS円筒中心から放熱シートを挟んで銅板までの熱抵抗を求めた。

### 2.2 丸棒-筐体間の熱抵抗数値解析

数値解析は図2に示すように解析対象部品をSUS丸棒、放熱シート、銅板、冷却ブロック、周囲空気とし、SUS丸棒全体を1Wの発熱源とし、放熱シート、銅板を介して冷却ブロックへ放熱する解析モデルとした。境界条件は冷却ブロックを20℃一定、接触熱抵抗は $0\text{cm}^2\text{K/W}$ とし、放熱シート形状は丸棒が沈み込んだ分を切り取った形状とした。

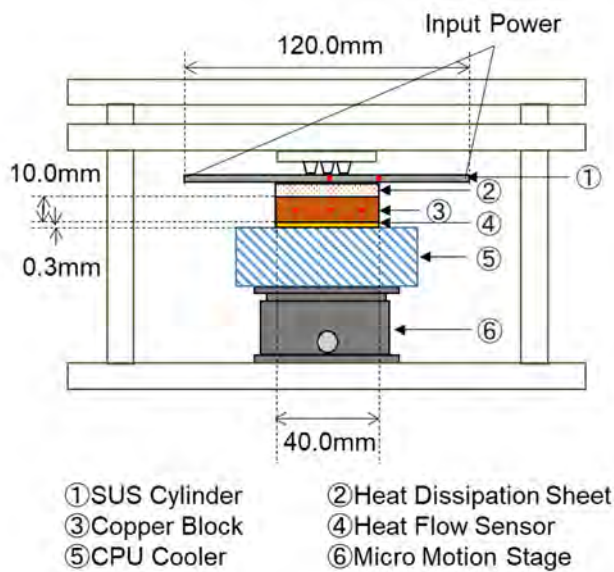


図1 測定系

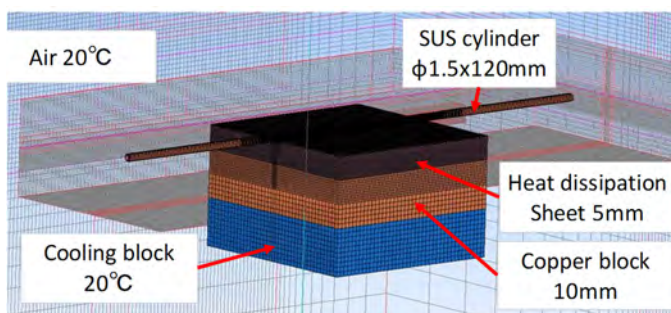


図2 数値解析モデル

### 3. 丸棒-筐体間の熱抵抗評価結果

熱抵抗測定結果と、数値解析により得られた熱抵抗を図3に示す。沈み込み深さが大きくなるほど熱抵抗が小さくなり、実測値と数値解析値が定性的に同じ傾向を示すことがわかった。沈み込み深さが0.5mm以上では実測値と解析値の差異が10%以下となり、接触熱抵抗を無視した解析とよく一致した。沈み込み深さが0.25mmの場合は、実測値と解析値の差異が20%程度と0.5mm以上と比較して大きくなった。この要因として実測では沈み込み深さが小さい場合、SUS円筒を放熱シートへ押し付ける力が弱く、接触熱抵抗が大きくなることによるものと考えられる。この結果から、SUS円筒は放熱シートに一定以上の深さで沈み込ませると、接触熱抵抗が無視できるほど小さくなると考えられる。

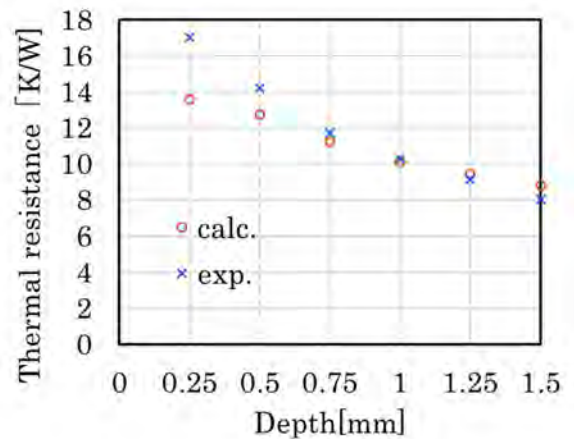


図3 放熱シートを組み合わせた SUS 円筒の熱抵抗評価

## 4. 結言

定常熱伝導率測定用の装置を応用し、SUS円筒と放熱シートを組み合わせた状態で熱抵抗測定とその数値解析を実施した。実測と数値解析の結果から、丸棒は放熱シートに一定以上の深さで沈み込ませると、接触熱抵抗が無視できるほど小さくなることがわかった。本研究により異形部品の熱抵抗を直接測定する手法を確立した。また、発熱部品と放熱シート間の接触熱抵抗は部品をシートへ十分に沈みこませることで無視できる可能性があることがわかった。

### 参考文献

- 1) 立松 他 3 名、日本機械学会熱工学コンファレンス 2019 講演論文集 B132 (2019)
- 2) 梶田 他 3 名、第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 E124 (2018)

# X線CTを活用した繊維強化樹脂の配向評価技術に関する研究

名倉 あずさ、近藤 光一郎、岡本 和明

Investigation of X-ray CT Scanning Conditions for Quantitative Measurement  
of Fiber Orientation in Fiber Reinforced Plastics

Azusa NAGURA, Koichiro KONDO and Kazuaki OKAMOTO

## 1. 緒言

繊維強化プラスチック (FRP) は軽量、高強度、良成形性、耐腐食性などの特長を有し、自動車や航空機をはじめ様々な用途で利用されている。用途拡大に伴い、さらなる強度、剛性、耐衝撃性、耐熱性が求められる中で、成形加工方法と新材料の開発が続けられている。

FRP は含有する繊維の配向により、材料物性に異方性が生じる。たとえば繊維の長手方向は強化効果が高く、非強化の状態と比べて物性が向上することが多いが、長手方向に対し垂直方向では必ずしもそうではない。一方、射出成形、LFT-D プレス成形、スタンピング成形などのハイサイクル成形では繊維配向は樹脂の流動に起因するため制御が難しく、配向を予測することが困難である。このため FRP の異方性を確認する目的で、成形品中の繊維を観察する簡便な方法が求められる。

従来、繊維を観察する手法は成形品断面の顕微鏡観察が一般的で、断面の切り出しと研磨に手間がかかっていた。しかし現在では X 線 CT による FRP 中の繊維の観察が可能になっている<sup>1)</sup>。X 線 CT は非破壊で観察だけでなく、3 次元情報を比較的短時間で取得可能である。このため 3 次元画像上でワーク (被写体) の任意の位置、角度の断面を観察でき、たとえば射出成形品の表層付近と板厚中央付近の繊維配向の違いを確認できる (図 1)。

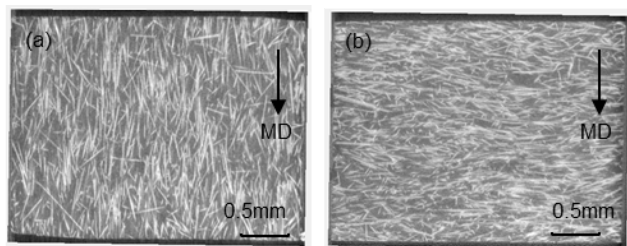


図 1 (a) 表層付近と (b) 板厚中央付近の GFRP (ガラス繊維強化プラスチック) 射出成形品の X 線 CT 画像。矢印は成形時の樹脂流動方向を示す。

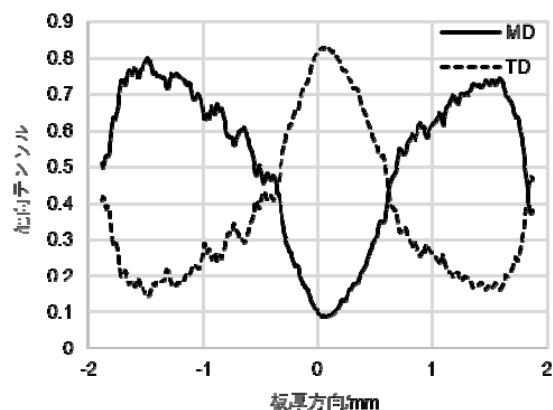


図 2 4 mm 厚の射出成形品中の板厚方向の配向テンソルの変化 実線：MD、破線：TD

また X 線検出器や断層画像再構成手法の改良、コンピュータの処理能力の向上により、空間分解能とコントラスト分解能が大幅に向上した。これにより繊維配向の定性評価にとどまらず、画像解析によって配向テンソルを算出するなど定量的な評価も可能となってきた。図 2 は厚さ 4 mm の射出成形品の樹脂流動方向 (MD) とその直交方向 (TD) の配向テンソルを板厚方向にプロットしたものである。板厚中央 (横軸 0 mm 付近) では TD の配向テンソルが大きく、表層付近 (横軸 ±1.5 mm 付近) では MD の配向テンソルが大きく、これは図 1 の X 線 CT 画像で観察された、板厚中央付近では TD に配向した繊維が多く、表層付近では MD に配向した繊維が多いことと矛盾しない。なお最表層 (横軸 ±1.8 mm 付近) では MD、TD の配向テンソルの値は同程度で、これは繊維がランダムに配向していることを意味する。

このようにして実測で得られた配向テンソルは CAE への活用が期待される。たとえば樹脂流動解析における繊維配向シミュレーションモデルの改善、これに伴う成形収縮やソリ変形の予測精度向上、また構造解析における繊維配向を考慮した製品の剛性の予測精度向上などである。

る。CAE では数理モデルに対し厳密な数値を与える必要があるため、配向テンソルの実測値には高い精度が求められる。しかしこれまでの検討によって、ある方向の配向テンソルだけが実際よりも過大あるいは過小に評価されることが分かってきた。図3にその事例を示す。2回の測定でそれぞれMDの配向テンソルを求めたもので、同一のワーク、走査条件、画像解析条件による。ただし走査時のワークの載置方向のみが $90^\circ$ 異なる。それにもかかわらず、配向テンソルの値が平均で0.13も異なった。”載置方向1”でMDの配向テンソルが過小評価されたか、”載置方向2”で過大評価されたものとみられる。この載置方向による配向テンソルの差は実測データをCAEに用いるには無視できないものである。

しかしこの差は走査条件によって異なると考えられ、適切な設定により低減できると期待される。そこで本研究ではX線CTの走査条件と載置方向による配向テンソルの差異の相関を調べた。差異を低減する条件を見出し、繊維配向評価の精度向上を目指した。

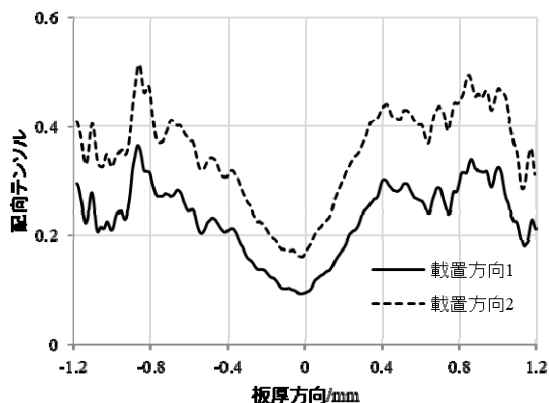


図3 載置方向を変えたときのMDの配向テンソルの差異

## 2. 実験方法

GFRP 射出成形品(PP, 繊維含有率 30wt%)の平板(1.5 mmt)から中央部5 mm角を切り出しワークとした。ワークのMDおよびTDがマイクロフォーカスX線CT装置(最大管電圧225kV, FPD使用)のz軸(天地方向)と平行になるように載置し各々走査した(以下、載置方向1、載置方向2と称する)。なお、幾何学拡大率(SDD/SRD)と断層画像の画素数は一定で、画素サイズはすべて0.007 mmである。X線CT画像をVolume Graphics社製VGStudioMAX 2.2の繊維配向解析モジュール(以下VG)で画像解析し、ワークのMD、TDの配向テンソルを算出した(以下 $A_{MD}$ 、 $A_{TD}$ と称する)。またX線CT画像を板厚方向に10等分し、Synopsys

社製 Simpleware ScanIP-2019.09(以下 Simpleware)で各々の層に含まれる繊維を任意の閾値にて抽出し、そのセンターラインの配向角と長さから配向テンソルを算出した。

## 3. 結果と考察

VGで算出した $A_{MD}$ を板厚方向にプロットした(図4)。載置方向1と載置方向2で傾向は一致するものの、やはり値が大きく異なることがわかった。載置方向2の配向テンソルから載置方向1の配向テンソルを引いた差分は、平均で $A_{MD}$ が+0.11、 $A_{TD}$ が-0.17であった。

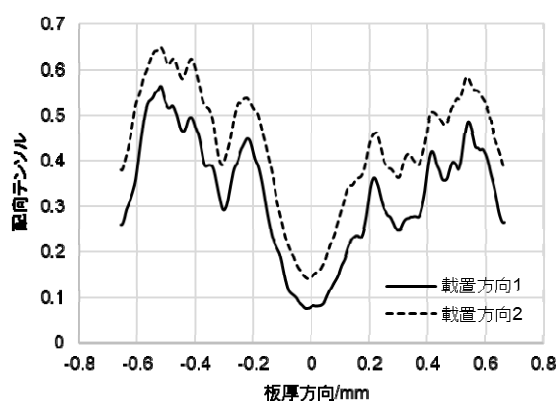


図4 MDの配向テンソルの比較(VGによる解析)

図5にSimplewareによる解析結果を示す。図4と同様の傾向がみられた。載置方向による配向テンソル値の大小関係は両ソフトとも一致することから配向テンソルの差は画像解析ソフトではなくX線CT画像に要因があると考えられる。そこで、種々の条件で走査し、載置方向2から載置方向1の配向テンソルを引いた差分を求めた(表1)。走査条件と配向テンソルの差分について次のことがいえる。1) #1と#2、#3と#4の比較からビュー数が少ないと差分が大きい。2) #4と#5の比較からX線管の

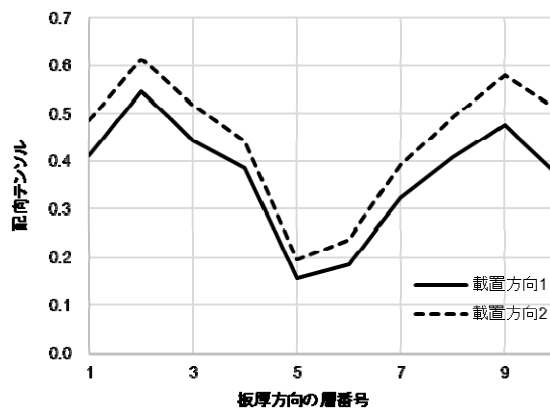


図5 MDの配向テンソルの比較(Simplewareによる解析)

表 1 走査時の設定値と繊維配向テンソル

	View number	Scanning time per a view (s)	Power of X-ray source (W)	Detector resolution <sup>1</sup>	Difference between orientation tensors <sup>2</sup>	
					A <sub>MD</sub>	A <sub>TD</sub>
#1	1800	0.22	8.1	low	+0.09	-0.09
#2	3000	0.22	8.1	low	+0.05	-0.05
#3	2400	0.25	8.1	high	+0.01	+0.03
#4	3000	0.25	8.1	high	-0.01	+0.007
#5	3000	0.25	14.0	high	-0.003	+0.009
#6	1200	1.00	8.1	high	+0.008	-0.008
#7	1200	4.00	8.1	high	+0.01	-0.03

<sup>1</sup> 検出器からの取込画像の解像度 <sup>2</sup> (載置方向 2 の配向テンソル) - (載置方向 1 の配向テンソル)

ワット数(とこれに関わる X 線焦点径)の影響は少ない。  
 3) #2 と #4 の比較から検出器からの取込み画像の解像度が低いと差分が大きい。4) #6, #7 の比較から走査時間が極端に長い(X 線の照射時間が長い場合、差分がやや大きい。

X 線 CT の走査条件は断面画像の画質に影響し、上述の配向テンソルの差分の大小に関わっていると考えられる。図 6 に #1 と #6 の載置方向 1 の断面画像の拡大図を示す。紙面に垂直な方向がワークの MD に相当し、繊維は主に点状に見えている。これらの断面画像は、画素サイズは同じであるが、配向テンソルの差分が大きかった #1 の方が不鮮鋭であった。このことをより客観的に評価するため、断面画像のワークが撮像された 256×256 画素の領域について二次元フーリエ変換をおこない、パワースペクトルの周波数とパワーの平均値の関係をプロットした(図 7)。高周波領域のパワーが相対的に #1 では小さく #6 では大きいことから、#6 の断面画像の方が鮮鋭であるといえる。他の走査条件の断面画像についても同様の操作を行なったところ、配向テンソルの差が小さい #3-#5 も、より鮮鋭な画像であることが確認された。これらの結果から、断層画像の鮮鋭度向上に影響する走査条件が繊維配向評価の精度向上につながると考えられる。

X 線 CT においては一般に走査時間が長いほど S/N 比が

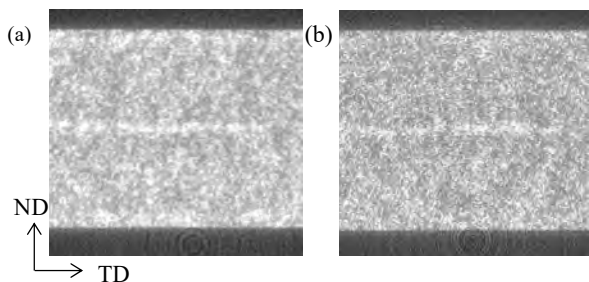


図 6 (a) #1 と (b) #6 の載置方向 1 の断層像(部分)

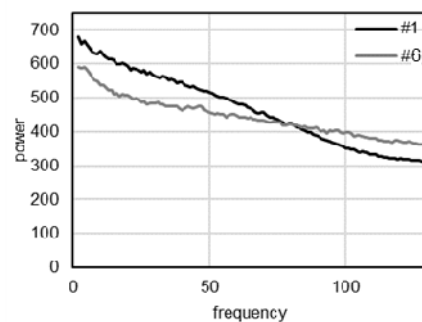


図 7 #1 と #6 の二次元フーリエ変換画像の周波数とパワーの平均値

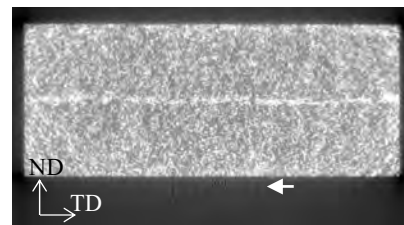


図 8 #7 の載置方向 1 の断層像(部分)

向上し、断面画像の画質が改善するとされる。しかし #7 の配向テンソルの差分は比較的大きかった。図 8 のように #7 の断層画像にはリングアーチファクトと呼ばれる検出器の感度のばらつきによる同心円状の偽画像がとくに強く現れていた。これが画像解析時の繊維の検出に影響し、載置方向 1 では A<sub>TD</sub> が実際よりも高く算出され、結果、配向テンソルの差分が大きくなったと考えられる。

#### 4. 結言

X 線 CT の画像解析による FRP 中の繊維配向評価において、画像の鮮鋭度やアーチファクトが結果に影響するという評価精度向上につながる知見を得ることができた。

#### 参考文献

1) 中野 亮、塩田 忠弘、開本 亮、滝 克彦、高塩 創、千 容星: 成形加工, **20**[4], pp.237-241 (2008)

# 廃電子基板分析のための乾式前処理法の検討

柴田信行、浅野成宏、野々部恵美子、大橋芳明

Research on Pretreatment for Chemical Analysis of Waste Circuit Board

Nobuyuki SHIBATA, Narihiro ASANO, Emiko NONOBE and Yoshiaki OHASHI

## 1. 緒言

廃電子基板は鉱石よりも高含有率で有用元素を含み、有用物として取り立てられている。したがって、その価値を知るための分析技術も求められている。廃電子基板の分析法については、廃電子基板を粉砕し有用元素を酸に溶解させて分析する湿式法と、廃電子基板を粉砕しそれを圧粉体として蛍光 X 線分析する乾式法による報告が見られる。湿式法は原理的に廃電子基板中の有用物である金銀銅を同時定量することは困難である。したがって、廃電子基板中の金銀銅の同時分析には、乾式分析を適用しなければならない。一方で、廃電子基板粉砕物を分析する乾式分析法は、蛍光 X 線分析法をはじめとする乾式の分析法にとっては試料の均一性が不十分であるなどの問題があり、正確なデータを得ることが難しいと考えられる。従って、試料を均一にするための前処理法の検討が必要である。

廃電子基板は銅精錬過程に組み込まれてリサイクルされている。つまり、廃電子基板は銅鉱石のように溶鉱炉にて処理され、金銀等有用物を溶かし込んだ粗銅とスラグに分離され、その粗銅が電解精錬され純銅となり、粗銅に溶け込んでいた貴金属等は陽極泥となり、貴金属精錬されるというプロセスでリサイクルされている。

銅精錬中の粗銅を得るプロセスは、廃電子基板中の有用物を濃縮した均質な分析試料を得られる可能性があるプロセスである。筆者らはこの点に着目して廃電子基板から粗銅を得て乾式分析の前処理法として適用する検討を行った。

## 2. 実験

### 2.1. 廃電子基板の粉砕

廃電子基板は粗粉砕ののち、回転式ミルにて 10 分粉砕処理した。

### 2.2. 粗銅回収前処理の実験

廃電子基板の粉砕物を、アルゴン雰囲気下、管状炉を用いて 750℃ で 3 時間加熱処理した。その後試料をアルミナるつぼに入れ、アルゴン雰囲気下、電気炉にて 1200℃ で 12 時間加熱処理した。

### 2.3. 蛍光 X 線分析

粗銅塊は、直径 10 mm を超えるまでプレスし、研削により断面を作製し測定試料とした。

蛍光 X 線分析は Rigaku 製波長分散型蛍光 X 線分析装置 Primus IV の FP 法による半定量分析を用いた。

比較対象の廃電子基板の粉砕物は 10 t の力を加え、厚み約 3 mm の圧粉体として、測定試料とした。

### 2.4. 廃電子基板の湿式分析

粗粉砕した廃電子基板を 750℃ で焙焼し、硝酸と王水を用いてそれぞれ溶出させた成分を ICP-AES にて定量分析した。銀に関しては焙焼をせず分析した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 粗銅回収前処理法

今回使用した電子基板は、管状炉での加熱処理の結果 15% 程度減量し、ガスの発生が終息した。その後の電気炉での処理で、試料はスラグと粗銅に分離し、蛍光 X 線分析可能な粗銅塊を取り出すことができた。粗銅の回収率は 26% であった。本研究においては、ガスの発生する段階と、粗銅を回収する段階を分けて操作を行っているが、これは炉の性能次第では単一の処理でこれらを済ませることができると考えられる。

### 3.2. 蛍光 X 線分析

廃電子基板粉砕物の圧粉体試料と粗銅試料の分析結果について図 1 に蛍光 X 線スペクトルを示す。

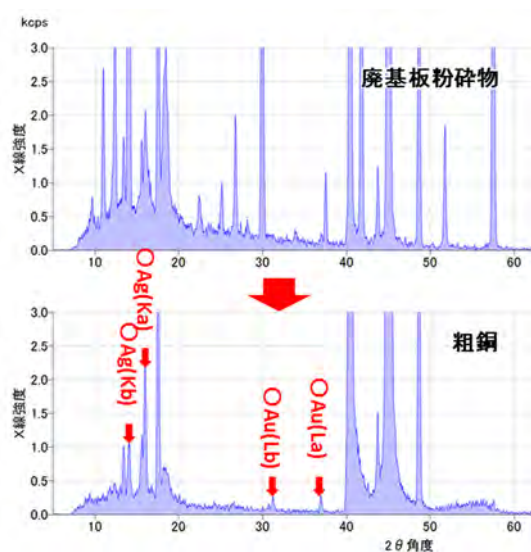


図 1 蛍光 X 線スペクトル  
(上：廃電子基板粉砕物、下：粗銅)

図 1 のスペクトルの比較から、粗銅回収前処理を行うことにより、廃電子基板粉砕物からは検出できない金の L 線を確認できるようになることがわかった。また、銀の K 線も S/B が改善した。これは、金銀が粗銅中に濃化したためと考えられる。一方で、Ba、Sn、Zr、Pb、Sr、Br、Bi、Zn、Fe、Cr、Ti 等の元素は、粗銅回収処理により検出されなくなり、バックグラウンドも大幅に低下した。これらの元素は、スラグへ濃縮、あるいは揮散したものと考えられる。

次に表 1 に廃電子基板粉砕物と粗銅塊を蛍光 X 線分析 (XRF) して得た有価元素の分析値を示す。あわせて信頼性の高いと考えられる湿式分析 (ICP-AES) で得た分析結果を示す。

表 1 金銀銅の分析値

	分析値 (%)		
	金	銀	銅
XRF (廃電子基板粉砕物)	N.D.	0.094	9.4
<b>XRF (粗銅)</b>	<b>0.057</b>	<b>0.126</b>	<b>20.6</b>
ICP-AES	0.060	0.132	29.5

廃電子基板粉砕物から蛍光 X 線分析で得た分析値は湿式分析の値とかなり異なることがわかった。この点は、蛍光 X 線分析が不均質な試料の分析に不適である点からも合理的な結果である。また、先のスペクトルの比較からもわかるとおり、廃電子基板粉砕物から金は検出されなかったため、分析値は得られなかった。一方、粗銅塊から蛍光 X 線分析で得た分析値は、金銀に関しては湿

式分析と同程度の値が得られた。この点は、粗銅塊を得る前処理法により、本研究の狙いである有価元素の濃化と試料の均質化が進んだためと考えられる。一方、銅の分析値が低値になったことは、銅がスラグ中に残留していることが原因と考えられる。実際、スラグ破面を顕微鏡観察すると、その断面からはスラグ中に球状の金属の銅が残留していることが確認できる (図 2)。スラグに残留している銅のほとんどが金属の状態であれば、粗銅回収の処理時間を長くするか、スラグの粘性を低下させることで銅の回収率は改善するものと考えられ、これは今後の課題である。

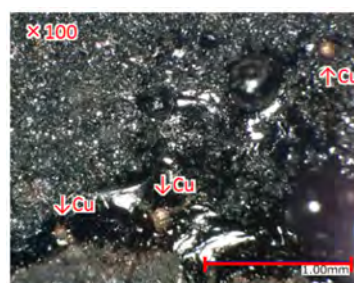


図 2 スラグ破面の光学顕微鏡像 (×100)

今後、廃電子基板中の有価元素を、半定量分析ではなく、標準試料を用いた定量分析をしていくことを考えた場合、廃電子基板粉砕物を分析する方法では、標準添加法を採用せざるを得ないが、分析バックグラウンドの高い蛍光 X 線分析においては、標準添加法は不向きであることに加え、試料が不均一な問題は残り、GD-MS や発光分析等の他の乾式分析の前処理としても不相当である。一方、粗銅を得る前処理法では、金属の標準物質を用意すれば、より妥当性の高い定量分析が可能になることに加え、試料の均質化の点から、他の乾式分析法の前処理としても適当であると考えられる。

#### 4. 結言

廃電子基板の価値を評価する方法として、廃電子基板を不活性ガス中で溶融処理することで粗銅を得て、廃電子基板中の有価物を乾式分析する方法の検討を行った。粗銅を得る前処理方法は金銀の分析値が湿式分析の値と同程度のものとなることがわかり、乾式分析の前処理法としての可能性を示すことができた。一方で、銅の回収率は不十分であり、今後改善が必要である。

# デジタル画像相関法を用いた熱可塑性樹脂材料の高速引張試験

村田 真伸

High-Speed Tensile Test of Thermoplastic Resins using Digital Image Correlation Method

Masanobu MURATA

## 1. 緒言

自動車車体の軽量化のため、さまざまな部品において金属材料から樹脂材料への転換が進められている。近年では衝撃吸収部材など、大変形の強度特性が要求される部品にまでその適用範囲が拡大している。一方、現在の自動車開発においては CAE を活用した車体の衝突安全性の予測が不可欠な技術となっており、自動車衝突解析で利用可能な樹脂材料に関する材料物性データベースの整備が望まれている。

自動車衝突解析用の材料物性データは、一般に高速引張試験により取得される。しかし樹脂材料の多くは、引張試験において顕著なくびれ、およびその伝ばを伴うため、自動車衝突解析で必要とされる高ひずみ速度域での真応力-真ひずみ曲線を取得することは容易ではない。

そこで本研究では、2 種類の熱可塑性樹脂材料を対象に高速引張試験を実施し、くびれ部のひずみ変化を非接触ひずみ計測手法であるデジタル画像相関 (DIC: Digital Image Correlation) 法により計測することで、引張試験速度ごとの真応力-真ひずみ曲線の取得を試みた。また CAE 解析では、本来ひずみ速度一定の応力-ひずみ曲線を入力する必要がある。そこで、得られた曲線に対してくびれの進行に伴うひずみ速度変動を除去する補正を適用し、一定ひずみ速度相当の応力-ひずみ曲線の取得も試みた。

## 2. 実験方法

試験材料は、一般グレードのポリカーボネート (PC; 三菱エンジニアリングプラスチックス製 S-3000R) と、耐衝撃グレードのブロックポリプロピレン (PP; 日本ポリプラ製 BC6DR) の 2 種類とした。両材料のペレットを小型射出成形機 (住友重機械工業製 SE18S) と JIS K 7162 規定の 1BA 小型ダンベル形状金型を用いて射出成形し引張試験片を作成した。試験片表面には、黒色の水性スプレーにてランダムパターンを塗布し DIC での解析ター

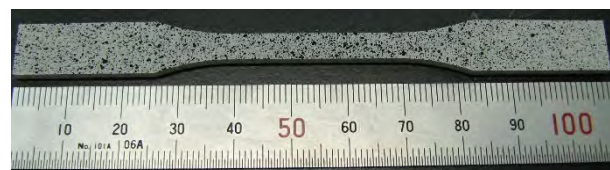


図1 引張試験片 (JIS K 7162 1BA)

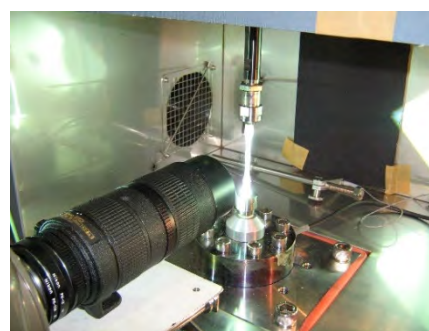


図2 高速引張試験の様子

ゲットとした。試験片外観を図1に示す。

高速引張試験機 (島津製作所製ハイドロショット HITS-T10) を用いて、引張速度 5 水準 (1、10、100、1000 および 5000mm/s) の引張試験を行った。その際、試験片表面のランダムパターンの変形を高速度カメラ (Vision Research 社製 Phantom V310) を用いて撮影し、DIC 解析ソフトウェア (Correlated Solutions 社製 VIC-2D) を用いて、くびれ部のひずみ解析を行った。高速引張試験の様子を図2に示す。

## 3. 実験結果

DIC によるひずみ解析結果例とひずみの評価位置を図3に示す。また、両材料の応力-ひずみ曲線の計測結果を

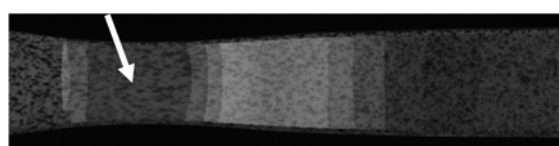


図3 DIC によるひずみ解析結果例とひずみの評価位置



図4と5に示す。ここで、試験片の平行部長さを35mm、ピストン変位を $S$ (mm)とすると公称ひずみは $S/35$ 、真ひずみはDICによるくびれ中央での引張方向対数ひずみ測定値( $exx$ )である。また、試験片の初期断面積を $A_0$ ( $mm^2$ )、

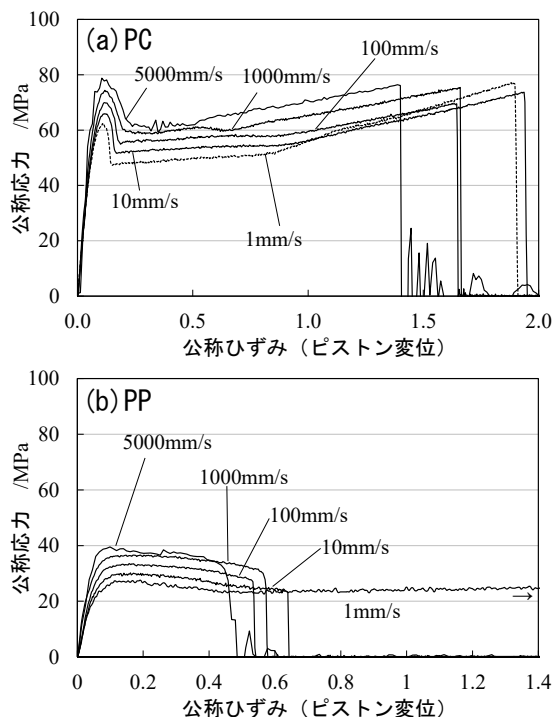


図4 公称応力-公称ひずみ曲線

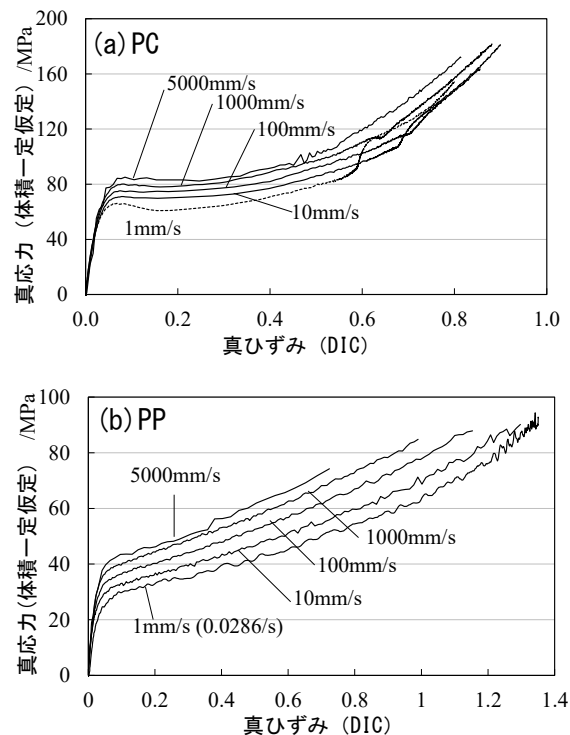


図5 真応力-真ひずみ曲線

試験荷重を $P$ (N)とすると、公称応力は $P/A_0$ 、真応力は体積一定を仮定し $e^{exx} \cdot P/A_0$ である。DICを用いることで、両材料とも破断までの真応力-真ひずみ曲線を得ることができた。また、両材料とも引張速度が速くなるほど応力が高くなるひずみ速度依存性も評価できた。

#### 4. ひずみ速度変動の影響分離

一般に、塑性変形を対象とするCAE解析では、材料パラメータとして単軸相当の応力と相当塑性ひずみの関係(流動応力曲線と呼ばれる)を入力する必要がある。また自動車衝突の様な材料のひずみ速度依存性まで考慮したCAE解析では、ひずみ速度一定で取得した流動応力曲線を、想定するひずみ速度を網羅する範囲で入力する必要がある。その観点では、図5の真応力-真ひずみ曲線には2つの問題点がある。

1つは、試験片に発生する応力が単軸でないことである。くびれが生じると応力三軸度が高くなり単軸応力状態から多軸状態へ近づくため、本来の材料の流動応力よりも高めに計測されてしまう問題がある。この場合は、逆解析等の手法を用いて応力を同定する必要がある。

もう1つは引張試験中のひずみ速度が一定でないことである。たとえ引張速度を一定に保った状態で引張試験を行ったとしても、くびれの進行に伴いくびれの局所的なひずみ速度は大きく変化する。そのため、得られた真応力-真ひずみ曲線は、ひずみ速度の変動の影響が含まれている見かけの曲線となる。

本報では、後者のひずみ速度の変動の影響が大きいと考え、先行研究の手法を用いて、ひずみ速度変動の影響分離を行った。

図6は、DICのひずみ計測結果の時間変化から算出したPC試験片のくびれ部におけるひずみ速度の変化であ

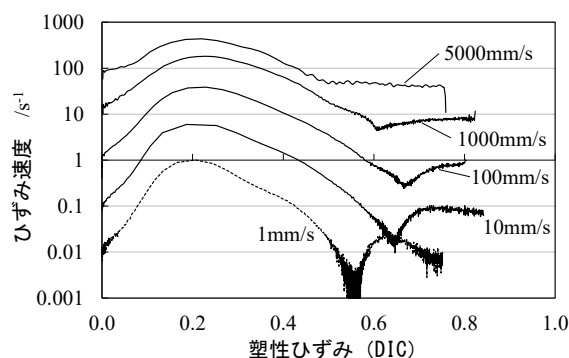


図6 引張試験中のくびれ部のひずみ速度変化

る。くびれが進行するひずみ 0.2 あたりでひずみ速度は急激に上昇し、くびれが周辺に伝播することでひずみ速度は低下する。その間ひずみ速度は 1~2 桁ほども変化する。図 7 は各塑性ひずみに対応する真応力がひずみ速度に応じて増加する量を示したものであるが、塑性ひずみ 0.1~0.4 の範囲においては、ひずみ速度の自然対数が 1 増える毎にほぼ比例的に真応力が 3.1MPa 増加することが分かる。そこで、流動応力曲線のひずみ速度依存性を表現する構成則である谷村-三村モデル式(1)を用いて、ひずみ速度の影響を補正する。

$$\sigma = \sigma_s + C \ln(\dot{\epsilon}_p / \dot{\epsilon}_s) \quad (1)$$

ここでは、例として PC の 100mm/s の引張試験結果をひずみ速度 10/s 一定相当の流動応力曲線に補正する場合を考える。式(1)において、 $\dot{\epsilon}_p$  は基準ひずみ速度であり今回の場合は 10/s、 $C$  は流動応力のひずみ速度感受性パラメータであり 3.1MPa、 $\sigma_s$  と  $\dot{\epsilon}_s$  は 100mm/s の引張試験から得られた真応力とひずみ速度の計測結果の組である。これらを式(1)に入力することで、ひずみ速度が  $\dot{\epsilon}_p$  から乖離した場合、その割合に応じて補正された流動応力  $\sigma$  が求まる。この事例における補正前後の応力-ひずみ曲線を図 8 に示す。図 6 のひずみ速度の変化と合わせてみると、

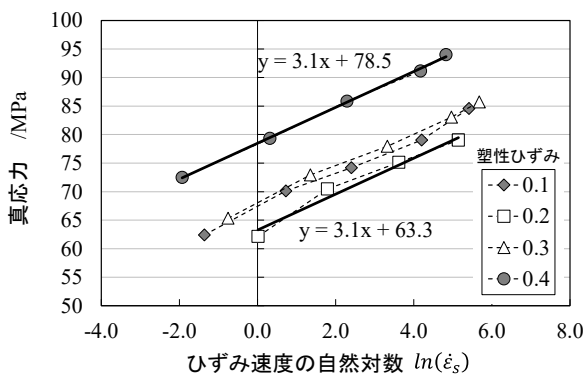


図 7 ひずみ速度に対する真応力の増加量 (PC)

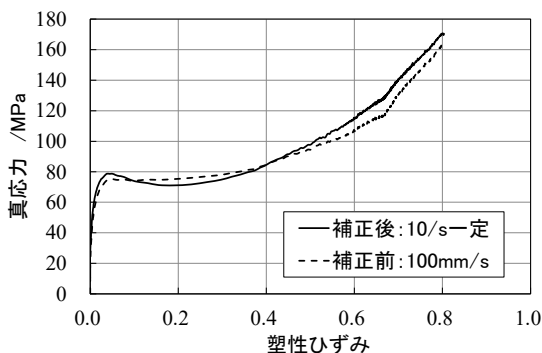


図 8 ひずみ速度補正前後の応力-ひずみ曲線例 (PC)

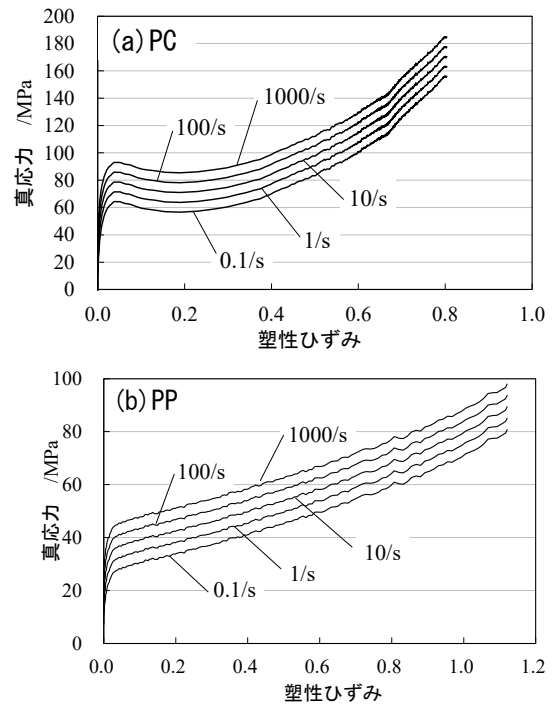


図 9 ひずみ速度一定相当に補正した応力-ひずみ曲線

補正後の曲線は、計測結果が 10/s から乖離した場合に、そのひずみ速度乖離割合に応じて応力が増減されていることが分かる。図 9 には、この手法で作成した PC のひずみ速度一定相当の各ひずみ速度での流動応力曲線に加え、同様の手法で作成した PP の結果も合わせて示す。PP の場合は  $C=1.9\text{MPa}$  であった。

### 5. 結言

2 種類の熱可塑性樹脂材料 (PC、PP) を対象に高速引張試験を実施し、くびれ部のひずみを DIC により計測することで、各引張速度の真応力-真ひずみ曲線を取得することができた。また、ひずみ速度依存性の構成式である谷村-三村モデルを用いて試験中のひずみ速度の変動を補正することで、ひずみ速度一定相当の応力-ひずみ曲線を得ることができた。得られた曲線を自動車衝突解析に利用することで、解析精度の向上が期待できる。

#### 参考文献

- 1) 西脇武志、村田真伸、原田征、友田彰、北村繁明、市丸哲也：成形加工シンポジウム'14 講演予稿集、pp.137-138(2014)
- 2) 谷村眞治、三村耕司、榎田努：材料, 50[3], p.210(2001)

# ひまし硬化油と脂肪酸混合物を用いた超撥水表面の作製

中野万敬、山中基資

Fabrication of Superhydrophobic Surfaces Prepared from Hydrogenated Castor Oil and Fatty Acid Mixtures

Kazunori NAKANO and Motoshi YAMANAKA

## 1. 緒言

超撥水とは、水滴が  $150^\circ$  以上の接触角で固体表面に接する現象のことであり、超撥水表面形成には適切な化学組成と微細な表面粗さとが必要である。人工的な超撥水表面の作製法として、基材にナノ・マイクロメートルスケールの粒子を付着させる方法や基材表面自体に微細な凹凸をつける方法などが提案されている<sup>1-3)</sup>。しかし、どのような手法で作製しても、超撥水に不可欠な微粒子や微細構造は摩耗や劣化などにより基材から剥離し飛散する可能性がある。特に人体で容易に分解しないような微粒子は、その危険性に未知な部分が多く安全性を十分考慮する必要がある。このため、筆者らは人体に安全な植物由来の有機化合物を用い、簡単な方法で基材表面を超撥水化できる手法を開発してきた<sup>4-7)</sup>。

これまでに、植物由来のゲル化剤であるひまし硬化油 (HCO) と疎水性の結晶性化合物である長鎖脂肪酸との組合せから超撥水表面を形成できることを明らかにした<sup>5-7)</sup>。両化合物を加熱溶解した溶液を基材にキャストすると、溶液が冷え始めると同時に HCO は繊維状集合体を形成し、長鎖脂肪酸はこの構造に囲まれた限られた空間内で結晶成長する。このため、溶媒が揮発した後は微結晶が表面に構築し超撥水表面になる。これまで、HCO に混合する長鎖脂肪酸は単一成分を用いて検討を行ってきたが、工業的には偶数の炭素数を有する脂肪酸の混合物が安価で提供されている。そこで、本研究では2種類の脂肪酸の混合物と HCO とから撥水表面を作製し、混合物が撥水性に与える影響について明らかにした。

## 2. 実験方法

HCO (伊藤製油製) は、アセトンで再結晶し精製して用いた。脂肪酸は、ラウリン酸 (C12)、ミリスチン酸 (C14)、

パルミチン酸 (C16)、ステアリン酸 (C18)、アラキジン酸 (C20)、ベヘン酸 (C22) を用いた。脂肪酸の略称の数値は炭素数を示している。撥水表面は、これまでの知見に従い以下のように作製した<sup>5)</sup>。90 mg の HCO と 60 mg の脂肪酸混合物をシクロヘキサン 0.5 mL に加熱溶解し、その溶液をガラス板 (26×38 mm) にキャストした。溶媒を完全に揮発させるため、キャスト後のサンプルを  $30^\circ\text{C}$  のホットプレート上で1時間静置した。得られたサンプルの撥水性を接触角計 (CAM-200) で評価し、表面構造を走査型電子顕微鏡 (Quanta200) で観察した。

## 3. 結果と考察

最初に、炭素数が2つ異なる脂肪酸2種類を1:1の重量比で混合し、この混合物と HCO から撥水表面を作製した。図1に脂肪酸の炭素数と接触角の関係を示す。横軸の炭素数は脂肪酸2種類の平均値とした。炭素数の増加とともに接触角が高くなり、炭素数16以上の脂肪酸混合物を用いれば接触角が  $150^\circ$  以上である超撥水表面が得られることがわかった。しかし、脂肪酸単一成分と HCO から得られる撥水表面<sup>5)</sup>と比較すると、脂肪酸を2成分混合した場合には接触角が小さくなる傾向にある。

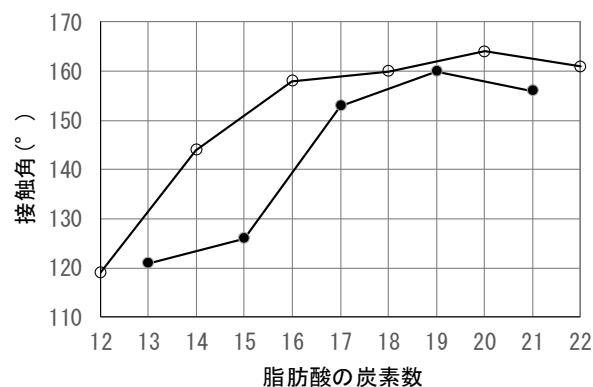


図1 脂肪酸の炭素数と接触角の関係：脂肪酸2成分混合系 (●)、単一成分系 (○)

この原因について詳しく調べるため、C16 と C18 の混合割合を変えて HCO と混合し撥水表面を作製した。図 2 に脂肪酸の重量比 ( $C18/(C16+C18)$ ) と接触角の関係を示す。脂肪酸が C16 単一成分の場合は接触角が  $158^\circ$  であるが、C18 との混合物では、重量比 0.2 の時に接触角は  $141^\circ$  まで低下する。さらに C18 の割合が増えていくと徐々に接触角が大きくなり、C18 単一成分の場合の接触角  $160^\circ$  に近づいていく。このような接触角の低下は、C16 と C18 とで形成する分子間化合物<sup>8)</sup> が大きく関係していると考えられる。分子間化合物は、重量比約 0.25 で形成し、その融点は C16 (m. p.  $63^\circ\text{C}$ ) と C18 (m. p.  $70^\circ\text{C}$ ) より低い約  $56^\circ\text{C}$  である。このため、重量比 0.25 前後の混合物は、撥水表面作製時に十分結晶成長しなかった可能性がある。実際、電子顕微鏡でこの表面を観察すると、表面が微結晶で覆われていない部分がまだらに存在することがわかった (図 3(a))。

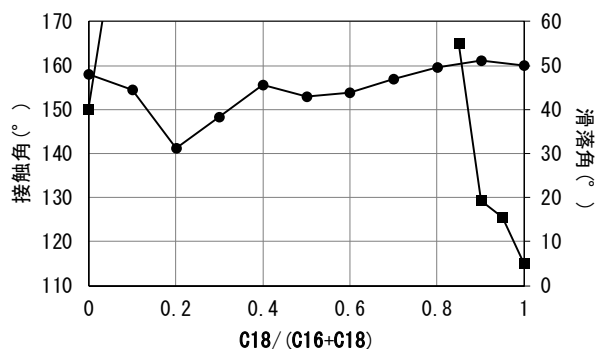


図 2 脂肪酸の重量比と接触角(●)、滑落角(■)の関係

次に、これら撥水表面の滑落角 (水滴  $10\mu\text{L}$ ) を調べた。C16、C18 を用いて作製した撥水表面の滑落角はそれぞれ  $40^\circ$ 、 $5^\circ$  である。別の脂肪酸を少量混合しただけでも水滴が滑落しにくくなり、重量比 0.1~0.8 の脂肪酸混合物から作製した撥水表面は、水滴を  $90^\circ$  傾けても滑落しなかった (図 2)。特に重量比 0.4~0.8 の場合には接触角が  $150^\circ$  を超えており、これらの表面は水滴に対し超撥水/高付着性<sup>3)</sup>を示す。重量比 0.5 の混合物から作製した表面の電子顕微鏡観察を行ったところ、数十  $\mu\text{m}$  のこぶ状の構造体が一面に存在し (図 3(b))、この構造体が主に針状結晶で覆われていることがわかった (図 3(c))。一方、C18 を用いて作製した撥水表面もこぶ状の構造体があるが<sup>5)</sup>、その構造体の表面は繊維状集合体と板状結晶で覆われている (図 3(d))。結果として、この表面構造の違いが滑落角の差として現れたと考えられる。

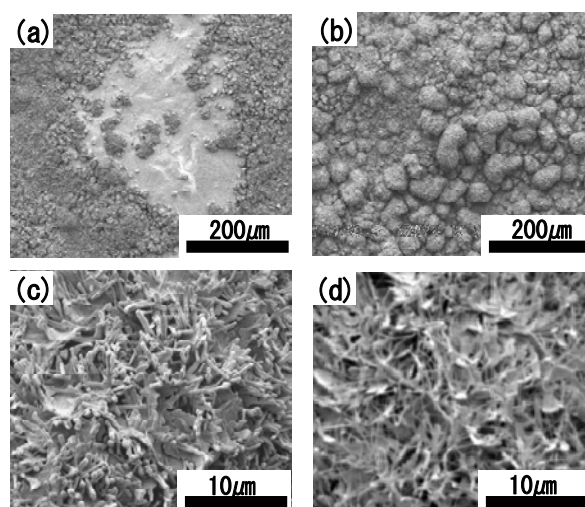


図 3 撥水表面の電子顕微鏡写真：脂肪酸が (a)  $C18/(C16+C18)=0.2$ 、(b)  $C18/(C16+C18)=0.5$ 、(c) (b) の拡大像、(d) C18、の場合

#### 4. まとめ

C16 と C18 を主成分とする脂肪酸混合物は安価で市販されており、両者の特定比率の混合物と HCO とから接触角が  $150^\circ$  以上である超撥水表面が得られることを明らかにした。しかし、C18 単一成分から作製した超撥水表面と比較すると、滑落角が著しく上昇してしまうため、用途により組成を制御する必要があることもわかった。

#### 参考文献

- 1) 超撥水・超撥油・滑液性表面の技術，サイエンス&テクノロジー (2016)。
- 2) 辻井薫，超撥水と超親水，米田出版 (2009)
- 3) P. Ragesh, V. A. Ganesh, S. V. Nair, and A. S. Nair, *J. Mater. Chem. A*, **2**, pp.14773-14797 (2014)
- 4) K. Nakano, S. Akita, and M. Yamanaka, *Colloid Polym. Sci.*, **292**, pp.1475-1478 (2014)
- 5) K. Nakano, T. Ito, Y. Onouchi M. Yamanaka, and S. Akita, *Colloid Polym. Sci.*, **294**, pp.69-75 (2016)
- 6) 中野万敬, 山中基資, 防汚防水防食および撥水親水に関する技術資料集, p. 79, 技術情報協会 (2018)
- 7) 中野万敬, 山中基資, 塗装工学, **54**[12], pp. 457-465 (2019)
- 8) 佐藤清隆, 上野聡, 脂質の機能性と構造・物性, 丸善出版 (2011)

# 化学的手法を用いたウルトラファインバブル水の作製

小野 さとみ、安井 望、兼松 渉\*、早川 由夫\*

Preparation of Ultra Fine Babbble Water using Chemical Method

Satomi ONO, Nozomu YASUI, Wataru KANEMATSU\* and Yoshio HAYAKAWA\*

## 1. 緒言

直径  $100\ \mu\text{m}$  以下の気泡はファインバブル (FB) と呼ばれ洗浄技術、疎水性物質の分離、水中への迅速なガス供給などの産業応用が期待されているが、FB に対する評価方法はその工業標準化が進みつつあるものの<sup>1)</sup>、個別の現象について信頼性の高い評価を行うためには、計測技術の向上・開発が必要と考えられる。

FB の中でも、直径  $1\sim 100\ \mu\text{m}$  のマイクロバブル (MB) が発生した水は白濁して目視可能であるが、直径  $1\ \mu\text{m}$  以下のウルトラファインバブル (UFB) の発生した水は無色透明で目視できない<sup>2)</sup>。

過酸化水素水に白金触媒を添加すると、過酸化水素の分解により酸素が発生するが、その溶液を攪拌すると、MB の発生により白濁が起きる。UFB は MB 内部の気体が水に溶け急速収縮した後、何らかのメカニズムによって平衡状態に達することで水中に残存できると考えられている。このため<sup>1)</sup>、上記の過酸化水素水においても、水が透明に戻った後の水には UFB が残存していることが期待できる (図 1)。そこで、本研究では、過酸化水素水の分解反応を利用した化学的手法により気泡を発生させ、残存する直径  $1\ \mu\text{m}$  以下の物質の径及び個数密度を計測した。なお、本報告ではこれらを UFB と仮定して論を進めるが、厳密には、凍結解凍処理<sup>3)</sup>、超音波照射<sup>4)</sup>等により気泡であることを実験的に検証する必要がある。

## 2. 実験方法

過酸化水素水中に触媒として白金 (Pt) 線を入れると、過酸化水素は分解して酸素を発生する (式 (1))。

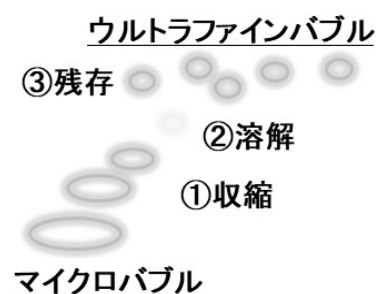
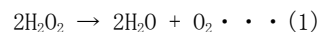


図 1 UFB の発生過程



まず、パイロット試験として、メディウムビンに 30 % 過酸化水素水と、コイル状に巻いた Pt 線とを入れ、溶液が白濁化するように、マグネチックスターラーで攪拌した。Pt 触媒を除去し、静置した後、透明溶液にグリーンレーザーポインター (1 mW, 532 nm) で照射し、その散乱光の強さを目視で確認した。

過酸化水素水では、重量%で 6 %を超える濃度の水溶液などの製剤が毒物及び劇物取締法により劇物に指定されている。そこで、使用する過酸化水素水の初期濃度を劇物にあたらぬ上限の 6 %とした。作製条件を最適化するため、攪拌速度は 300 rpm とし、スターラーバーの大きさ (35.5 mm、40 mm)、Pt 触媒添加量 (2.6~4.2 重量%)、攪拌時間 (9~40 時間) や液温 (常温~58 °C) などの条件を変化させた。作製したサンプル水の pH はユニバーサル試験紙を用いて確認し、水中の UFB の気泡径及び個数密度はナノ粒子解析システム (NanoSight NS500、Malvern Panalytical, UK) を用いて計測した。

## 3. 結果および考察

図 2 に、パイロット試験として 30 %過酸化水素水を用

\*産業技術総合研究所

いてUFB水を作製したときの水溶液の変化の様子を示す。攪拌5分後に最も白濁度が高くなり(図2 a))、攪拌終了5分前には白濁度が低くなった(図2 b))。Pt触媒を除去し、静置後は透明(図2 c))となった。

得られた透明な水にUFBが生成しているかどうか確認するために、レーザ光を照射したところ、図3 b)に示すように、強い散乱光によるチンダル現象が観察できた。一方、コントロールの30%過酸化水素水では、そのような現象は観察されなかった(図3 a))。

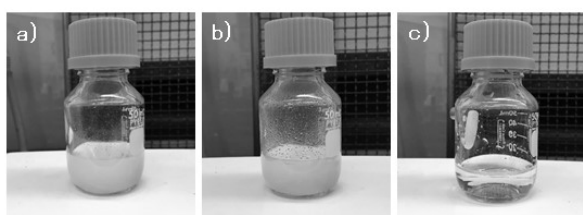


図2 UFB水の作製過程、a)攪拌5分後、b)攪拌終了5分前、c)静置後

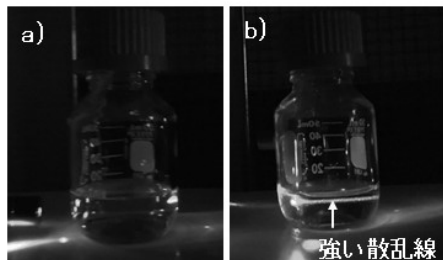


図3 レーザ光によるチンダル現象の確認、a)30%過酸化水素水、b)透明水

6%過酸化水素水を用いて、作製条件の最適化を行ったところ、攪拌時の液温を高くすると、過酸化水素水の白濁度が上がり、白濁度が高くなるほど、静置後の透明水中に存在するUFBの発生数が増える傾向が見られた。後述するナノ粒子解析システムによる計測結果と、チンダル現象における散乱光の強さとの相関を調べたところ、散乱光が強く見えるほど、UFBの個数密度も高い結果が得られ、レーザ光照射による散乱光の観察がUFB存在の簡易な確認方法として有効であることがわかった。また、Pt触媒添加量が少なく過酸化水素水の分解反応が十分に進行しないと、静置後に得られた透明水のpHは6%過

酸化水素水の示す初期pH5からほとんど変化は見られなかった。

Pt触媒の添加量や攪拌時の液温などが、効率的な過酸化水素の分解反応において重要であることがわかったので、コイル状Pt触媒:4.2重量%、スターラーバー:40mm、攪拌速度:300rpm、液温:常温~58℃、攪拌時間:40時間の条件で、白濁度の高い状態を長く維持し、白濁が収束して溶液が透明になるまで攪拌を継続してUFB水を作製した。図4に液温58℃で白濁した状態を示す。



図4 液温58℃での白濁状態

静置後、得られた水にUFBが生成しているかどうかを確認するために、レーザ光を照射したところ、図5 b)に示すような散乱光が観察できた。一方、コントロールの6%過酸化水素水では見られなかった。

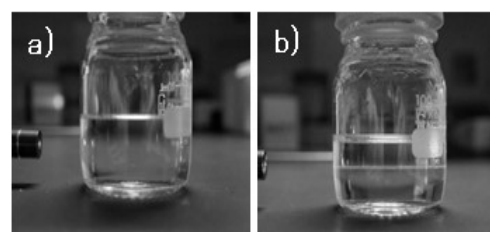


図5 レーザ光による散乱線の確認、a)6%過酸化水素水、b)透明水

ナノ粒子解析システムでは、カメラで撮影した画面に映る散乱光1つ1つの動きを追尾(トラッキング)し、各々の移動速度(拡散係数)から液中における粒子径(流体力学径)を算出している。図6に液中でブラウン運動しているUFBの観察像を示す。

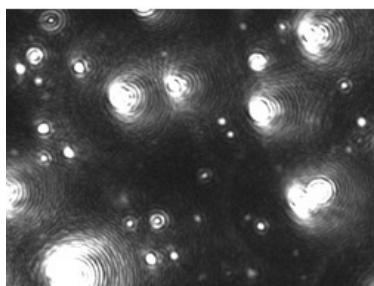


図6 液中でブラウン運動しているUFBの観察像

ナノ粒子解析システムにより計測を行ったところ、平均気泡径：116.7 nm、個数密度： $7.27 \times 10^8$  particles/mLであった（図7）。

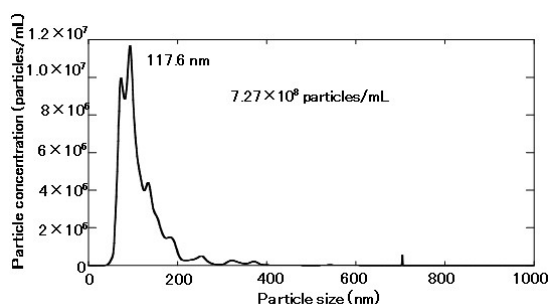


図7 UFB 水中の気泡径と個数密度の分布

作製したUFB水をメディウムビンに入れて室温下で3ヶ月放置した後に、レーザー光を照射したところ散乱光の強さには、目視ではほとんど減衰が見られなかった。そこで、再度、ナノ粒子解析システムで計測したところ、UFBの平均気泡径は84.5 nmと約28%収縮したが、個数密度は $7.40 \times 10^8$  particles/mLでほとんど変化は見られなかった。これらの結果より、一度作製されたUFB水は数ヶ月の範囲内では安定に存在する可能性が示唆された。

#### 4. 結論

過酸化水素水にPt触媒を添加すると、分解反応により酸素を発生し、攪拌すると白濁が起きた。

攪拌時の温度を高くするほど、過酸化水素水の白濁度は高くなり、静置後の透明水中に残存するUFBの数密度が高かった。

一旦作製されたUFB水は数ヶ月の範囲内で安定に存在し得ることが示唆された。

本研究は、産業技術総合研究所とのサイエンスパークにおける共同研究「環境都市構築のための応用技術開発②ファインバブル技術の社会実装に向けた基盤技術開発」（令和元年度）で行った。

#### 参考文献

- 1) ISO/TC 281 Fine bubble technology, <https://www.iso.org/committee/4856666.html>
- 2) ファインバブル学会連合編、寺坂宏一、氷室昭三、安藤景太、秦隆志：ファインバブル入門，pp.17-40（2016）
- 3) N. Nirmalkar, A. W. Pacek, M. Barigou: *Langmuir*, **34**, pp.10964-10973（2018）
- 4) K. Yasuda, H. Matsushima, Y. Asakura: *Chem. Eng. Sci.*, **195**, pp.455-461（2019）

# シリコーンゴムの圧縮下の局所ひずみ分布に及ぼす 傾斜多孔質構造の影響

吉村 圭二郎、中野 万敬、岩間 由希、村田 真伸、西脇 武志\*

近年、材料の内部組成を傾斜化させることにより、優れた特性を付与する傾斜機能材料の開発が注目されている。金属やセラミックを素材とした傾斜機能材料に関する研究が多く行われている一方、樹脂を素材とした研究に関しては先行例が少ない。本研究では、内部で直径の異なる空孔が傾斜して分布したシリコーン樹脂を作製し、この傾斜多孔質樹脂を有効に活用する方法について検討を行った。

図1に $\phi$ (直径) $70\mu\text{m}$ から $\phi 610\mu\text{m}$ までの空孔を含有した傾斜多孔質樹脂と、比較用の $\phi 70\mu\text{m}$ 、 $\phi 610\mu\text{m}$ の空孔をそれぞれ含有した均一多孔質樹脂のX線CTによる撮影像を示す。均一多孔質樹脂(図1b, c)ではサンプル全体にほぼ様なサイズの空孔が付与されていることが分かる。一方、傾斜多孔質樹脂(図1a)ではサンプル上部からの距離が増加するのに伴い空孔径が増加しており、傾斜空孔が付与されていることが確認できる。

これらに対し、圧縮試験を行った結果を図2に示す。傾斜多孔質樹脂の曲線の傾きは、低圧縮率では均一多孔質樹脂( $\phi 610\mu\text{m}$ )に、高圧縮率では均一多孔質樹脂( $\phi 70\mu\text{m}$ )にそれぞれ近い値になっている。これらのことから、傾斜多孔質樹脂は低圧縮率では大径空孔の領域が、高圧縮率では小径空孔の領域がそれぞれ主に變形しているのではないかと推測できる。

図3に圧縮試験時の傾斜多孔質樹脂をDICにより解析した結果を示す。圧縮率20%では傾斜多孔質樹脂はほぼ大径側のみが變形しているが、圧縮率35%では小径空孔側にも變形部分が現れ、圧縮率50%では小径空孔側の變形が大きく増加していることがわかる。これらのことから傾斜多孔質樹脂においては圧縮率の増加に伴い、變形領域が広がっていることが確認できる。

このように傾斜多孔質樹脂は均一材料とは異なる力学的特性を備えており、これを活用することで、衝撃吸収材やクッション材等への応用が期待できる。

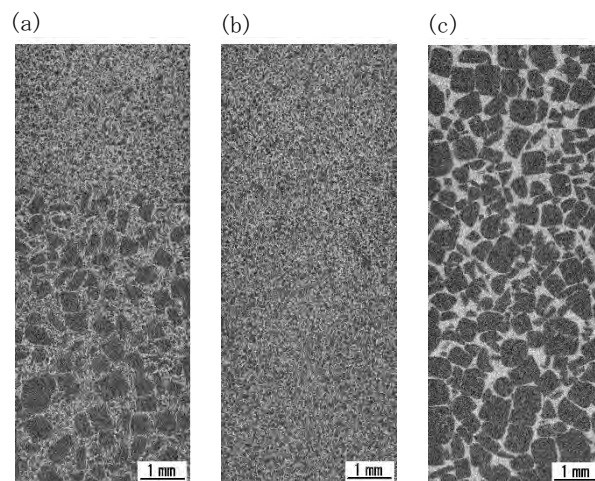


図1 X線CTによる撮影像 (a)傾斜多孔質樹脂、(b)均一多孔質樹脂( $\phi 70\mu\text{m}$ )、(c)均一多孔質樹脂( $\phi 610\mu\text{m}$ )

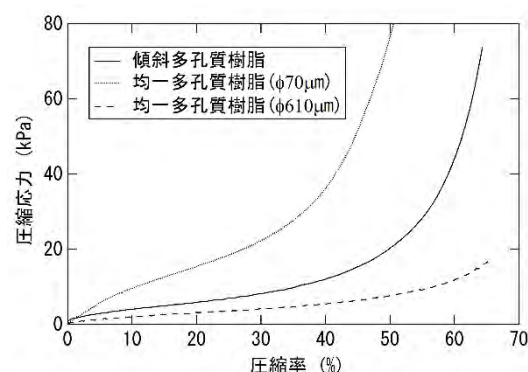


図2 圧縮試験結果

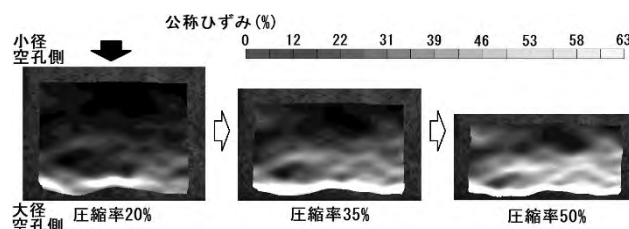


図3 DICによる局所ひずみ解析

掲載誌: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **57**, pp.1033-1042 (2019)  
Effects of Graded Porous Structure on Local Strain Distribution under Compression in Silicone Rubber  
Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO, Takeshi NISHIWAKI, Yuki IWAMA and Masanobu MURATA

\*大同大学



## キャピラリー電気泳動による界面活性剤共存下でのパラジウム(II)と *N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-ヘキシル-チオジグリコールアミドとの相互作用の評価

田中 七奈\*、北川 慎也\*、大谷 肇\*、岩間 由希、近藤 光一郎、石垣 友三、柴田 信行、木下 武彦、神本 祐樹\*\*、市野 良一\*\*

当所と名大で開発された連続向流泡沫分離法においては、泡沫表面上での捕収剤（界面活性剤等）と金属イオン間の相互作用が分離回収挙動の重要な支配因子の一つである。しかしながら、これらの相互作用に関して基礎となるデータや文献は殆ど見られず、試行錯誤のデータ収集を要する。過去にノニオン界面活性剤のオキシエチレン鎖中の酸素の対電子と金属アニオン錯体との相互作用を利用して、本法での選択分離回収を達成したが、この系での回収対象はAu(III)とGa(III)に限られるために本法の汎用化には限界があった。

そこで抽出試薬に着目して捕収剤を探索した結果、産総研で開発されたパラジウム抽出試薬 *N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-ヘキシル-チオジグリコールアミド (MHTDA、商品名 Pd-EX) はノニオン界面活性剤 (POOPE) との併用により、本法への適用が可能である事が判明した。本系ではミセル形成する POOPE との共存により、MHTDA はミセル内に取り込まれた形で極微小油滴として塩酸水溶液中で安定して均一分散している。分離装置内の泡沫表面上に油滴が効果的な分離媒体として機能しており、稀薄溶液からのパラジウムの選択分離回収も確認できた。

本研究では、キャピラリー電気泳動による界面活性剤共存下での貴金属の塩酸錯体と MHTDA との相互作用の観察を行い、その機構解明を検討した。用いた界面活性剤は POOPE の他に、アニオン界面活性剤 (SDS) も用意した。実験では、白金、パラジウムの塩酸錯体の電気泳動の挙動差、界面活性剤共存下での塩酸錯体の挙動差および MHTDA と界面活性剤共存下での塩酸錯体の挙動差をそれぞれ比較した。錯体単体では、パラジウム(II)より白金(IV)の方がより強く電気泳動の影響を受けた。次に POOPE 共存下では両錯体とも POOPE 濃度の影響はあまり無かったが、SDS 共存下では CMC (臨界ミセル濃度)

付近で特異な挙動が見られた。SDS のミセル形成の影響とみられる。最後に MHTDA 共存下では、MHTDA 油滴がミセル中に取り込まれると、POOPE の場合には塩酸錯体と相互作用して無電荷となり、電気泳動の影響を受けなかった。一方、SDS の場合には、複数の重なり合ったピークが見られ、ミセルの静電反発により塩酸錯体は MHTDA と相互作用できず、僅かにミセル外に存在する MHTDA とのみ相互作用しているか、錯体単体で存在していると考えられる。

今後、POOPE 共存下での MHTDA と塩酸錯体の相互作用の観察には、表面改質を施したキャピラリーによる電気泳動による観察が必要と分かった。

謝辞：本研究の一部は、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC、平成 29~30 年度 金属資源の生産技術に関する基礎研究) の支援によって行われた。

### 参考文献

- 1) 木下武彦、石垣友三：“抽出試薬を用いた連続向流泡沫分離法によるパラジウムの選択的分離回収の検討”，日本金属学会誌，**81**[4]，pp. 186-191 (2017)

掲載誌：*Chromatography*, **40**, pp. 59-63 (2019)

Evaluation of the interactions between palladium(II) and *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-di-*n*-hexyl-thiodiglycolamide in the presence of surfactants using capillary electrophoresis

Nana TANAKA, Shinya KITAGAWA, Hajime OHTANI, Yuki IWAMA, Koichiro KONDO, Yuzo ISHIGAKI, Nobuyuki SHIBATA, Takehiko KINOSHITA, Yuki KAMIMOTO and Ryoichi ICHINO

\* 名古屋工業大学

\*\* 名古屋大学

# ジベンズアゼピン含有ポリマーの合成とプラスチックブレンド 検出用蛍光性添加剤としての展開

林 英樹

架橋ジフェニルアミン化合物は、機能性材料として盛んに研究がなされている。本研究においては、エチレン架橋型ジフェニルアミン(ジベンズアゼピン)に着目した。ジベンズアゼピンにおいては、骨格化合物が市販されており、様々な置換基への展開が容易となると考えられる。そこで、図 1 に示したジベンズアゼピンを主鎖にもつ種々のポリマーの合成を行い、プラスチックに蛍光特性を与える添加剤としての検討も行った。

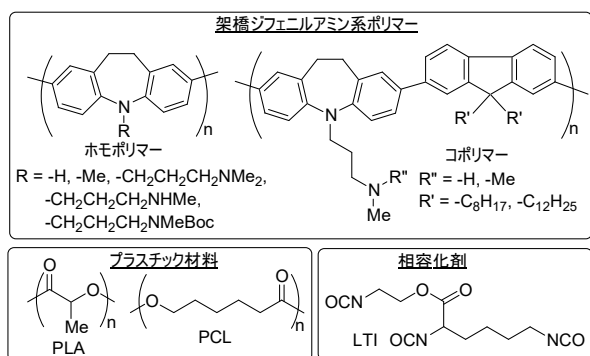


図 1 本研究で用いた化合物

まず、ホモポリマーは、簡便な方法である酸化重合および結合位置が制御できる脱ハロゲン化重合により、図 1 に示したような R に種々の置換基のものを合成した。脱ハロゲン化重合で得られたポリマーの吸収および蛍光極大波長は、置換基 R により変化することが分かった。これらのポリマーをポリ乳酸(PLA、図 1)に添加した成形体を作製したところ、蛍光がなかったプラスチック材料に蛍光特性を付与できることが明らかとなり、また、酸化重合で合成したポリマーを添加した場合よりも脱ハロゲン化重合で合成したポリマーを添加した成形体の方が強い蛍光を示し、効率が重合方法にも依存することがわかった。

コポリマーは、対応する化合物の Suzuki-Miyaura カップリング反応によって合成した。ホモポリマー同様、コポリマーも蛍光性添加剤として有効であった。また、図 2 に示したように、PLA に添加した時とポリ(ε-カプロラク톤)(PCL、図 1)に添加した時の蛍光挙動に違いが見られた。また、コポリマーを PLA/PCL ブレンドに添加したところ、図 3 に示したように相容化剤(LTI、図 1)

の添加による蛍光極大波長の短波長シフトが認められた。

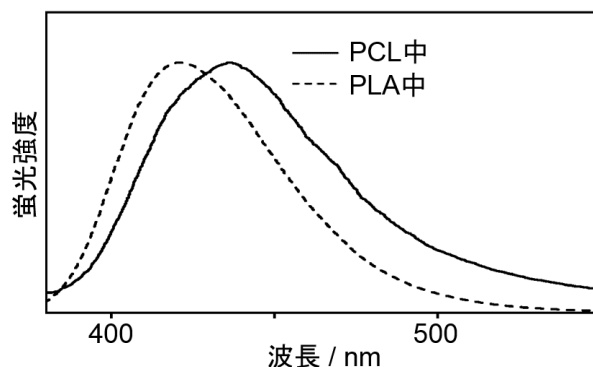


図 2 コポリマーのプラスチック中の蛍光スペクトル

このことは、このコポリマーは、プラスチック成形体のブレンド状態を非破壊で簡便に評価するための添加剤として有効であることを示している。

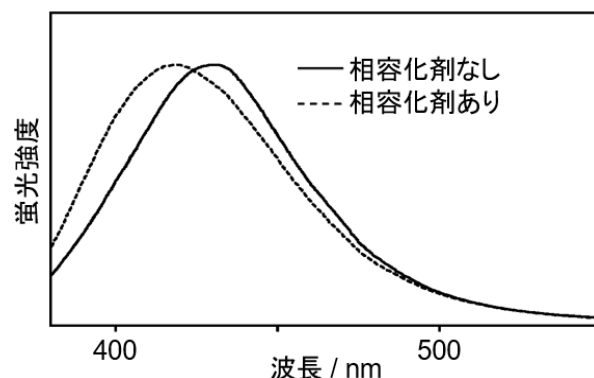


図 3 PLA/PCL/コポリマーブレンドの蛍光スペクトルに対する相容化剤の添加効果

ジベンズアゼピンを主鎖に持つポリマーについては、置換基などの化学構造の検討により、本論文で紹介した添加剤としてだけでなく、さらなる機能材料への展開が期待できる。

掲載誌: *Analytical Sciences*, **36**[1], pp.17-25 (2020)  
Preparation of Dibenzazepine-containing Polymers and Use as Fluorescent Functional Additives for Estimating Plastic Blend  
Hideki HAYASHI

## 連続向流泡沫分離法による硫酸溶液からのインジウムの 選択回収 II - 分離性能における操作因子の最適化

木下 武彦、石垣 友三、北川 慎也\*、市野 良一\*\*、神本 祐樹\*\*

当所と名大で共同開発した連続向流泡沫分離法<sup>1)</sup>は、上昇する泡沫相に金属溶液と界面活性剤溶液とを個別かつ同時に滴下することで、対象イオンの飛躍的な高回収率と高分離度を両立できる手法である。前報<sup>2,3)</sup>では市販のリン酸エステルとノニオン界面活性剤の組合せに於いて、A219B とポリオキシエチレンモノオレイルエーテル (平均オキシエチレン鎖長 20) との組合せがインジウムの選択分離に最適であると判明した。引き続き本報では、この系における各操作因子の分離最適化を図った。

分離実験前に予め金属溶液にアスコルビン酸を添加し、Fe(III)をFe(II)へ還元した。これにより、Feの回収率が抑えられ、それに伴いInの回収率が向上する事が前報で判明している。平均泡径 2.3mm における分離結果ではIn回収率は97%、Fe回収率は1.1%、Cu回収率は0.07%、Zn回収率は0.08%、Inの濃縮比は5.5、In/Fe分離度は93、In/Cu分離度は1300、In/Zn分離度も1300、と良好なインジウムの選択的回収を示した。また実験開始から4時間経過後も安定した分離操作を維持していた。

分離塔上端部では僅かではあるが内壁にスカム付着が見られたが、泡沫表面に回収されたインジウムの一部はこのスカムに付着して回収率が100%に達しなかった、と推測される。スカム生成を回避できる界面活性剤の開発も今後必要となる。

さらに平均泡径を2.3mmから3.0mmへ拡大したところ、In回収率は92%に減少したものの、Fe回収率は0.68%、Cu回収率は0.05%、Zn回収率は0.05%、Inの濃縮比は9.1、In/Fe分離度は140、In/Cu分離度は1700、In/Zn分離度も1700、と分離濃縮の促進が見られた。泡径拡大に伴う泡沫相内の泡沫表面積の減少(In吸着容量の減少)のため、より多くのインジウムが泡沫相からバルク液中へオーバーフローしてIn回収率低下(97 → 92%)が見られた。これは、金属溶液の滴下流量を絞る事で、より高回収率へ改善できると推察される。

本系で使用したリン酸エステル A219B は、溶媒抽出(SX)で代表的なリン酸抽出試薬 D2EHPA と類似構造を有

している。そこで文献値から D2EHPA によるインジウム SX の結果と比較したところ、SX での In 抽出率は同等程度であったが、Fe 抽出率は一桁前後高い値を示しており、本法の選択分離性能の優位を示した。この事は、分離塔内で積層している泡沫を分離媒体として、塔内での下方液流との連続向流多段抽出を実現しているため、と推測される。

謝辞：本研究の一部は、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC、平成 29~30 年度 金属資源の生産技術に関する基礎研究)、東北大学 多元研(東北発素材技術先導プロジェクト 希少元素高効率抽出技術拠点)、名古屋大学 エコトピア科学研究所(現 未来材料・システム研究所)、ならびに内藤科学技術振興財団の支援によって行われた。

### 参考文献

- 1) 木下武彦：泡沫分離法によるレアメタルの回収，水環境学会誌，**37A**[2]，pp.52-55 (2014)
- 2) T. Kinoshita, Y. Ishigaki, N. Shibata: "Selective recovery of indium via continuous counter-current foam separation from sulfuric acid solutions I - Application of anionic organophosphate surfactant as metal collector", *Separation and Purification Technology*, **212**, pp.564-571 (2019)
- 3) 名古屋市工業研究所 研究報告 **104**, p.63 (2019)

掲載誌：*Separation and Purification Technology*, **238**, 116490 (2020).

Selective recovery of indium via continuous counter-current foam separation from sulfuric acid solutions II - Optimization of operational parameters on separation performance.

Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI, Shinya KITAGAWA, Ryouichi ICHINO and Yuki KAMIMOTO.

\* 名古屋工業大学 \*\* 名古屋大学

# 連続向流泡沫分離法によるパラジウムの選択分離回収

木下 武彦

我国では希土類を含めた希少元素をほぼ輸入に依存し、また世界需要に対するその国内需要の比率も極めて高い。しかしながら、その価格と輸入量は生産国の政治・軍事状況等に大きく左右され、長期的な安定供給を望めない。そこで現在、市中の廃棄物や生産端材を希少元素の供給源「都市鉱山」とし、ここからの分離回収技術に基づく社会システム構築を推進している(図1参照)。ところが、リサイクル・精錬拠点への廃棄物等の輸送や貯蔵コスト、また、エネルギー・労働集約型である分離技術の採用に伴う環境対策コストの増加等による低採算性が課題となっており、これら“大規模運用前提の集約型処理に伴う運用障壁”の低減をもたらす新たな仕組みやアイデアが求められている。

一方、常時大量発生する排水・廃液等からの未回収分の総計は、元素によっては国内の静脈マテリアルフローの大半を占めると云われる。これら排水等を「第2都市鉱山」と見なして「採掘」する動きも見られるが、分散排出源における多種・多量な夾雑物中での低濃度・低含有量を前提とした選択的な分離回収となるため、現状での回収技術の確立は充分ではない。高品位固形物に限定した集約処理である都市鉱山を補完する為にも、分散排出源に簡便にオンサイト設置可能な高効率分離法の開発が期待されている。

そこで、当所と名大は低濃度排水等からの分離回収法

として連続向流泡沫分離法(CCFS)を開発し、分散排出源に対応した簡便なオンサイト分離法として提案している。当地域においては自動車産業を中心にめっきなどの表面処理の事業所が数多く存在しており、“最終精錬を鉱山会社に委ねる集約処理”の解消という観点から、後工程として電解析出を含めた電気化学的精錬を想定し、現在、名大を中心に検討を行っている。

以上、排水・廃液を対象とした都市鉱山の補完プロセス案の概観を図1に示す。都市鉱山と各工程を比較した場合、本プロセス案は常温常圧での湿式分離を用いた小規模分散処理および既存施設の利活用を前提としており、先述の運用障壁を下げた構成となっている。

本稿では、産総研で開発のパラジウム抽出試薬のチオジグリコールアミド(Thiodiglycolamide, TDGA)を用いたCCFSにおける多成分溶液からのパラジウムの選択分離回収を実施した。本系では、TDGAが泡沫表面上で極微小油滴の分離媒体として機能しており、溶液組成の分離への影響や長時間運転の分離性能等について報告した。

掲載誌：機能材料，40[1]，pp.5-12 (2020)

Selective recovery of palladium via continuous counter-current foam separation

Takehiko KINOSHITA



図1 都市鉱山とその補完プロセス案の各フロー

# 連続向流泡沫分離法によるインジウムの選択分離回収

木下 武彦

連続向流泡沫分離法 (CCFS) は、上昇する泡沫相に金属溶液 (図 1 中の 3) と界面活性剤溶液 (ベース液、図 1 中の 2) とを個別かつ同時に滴下することで、対象イオンの飛躍的な高回収率と高分離度を両立できる手法である。本法は、浮力と重力による簡便な手法であるが、代表的な湿式分離法である溶媒抽出 (SX) と比較すると (図 1 参照)、泡沫相のバルク液 (図 1 中の 9) 上の界面から金属溶液滴下付近までの区間は SX の正抽出に相当する吸着領域、バルク液界面からベース液滴下付近までの区間は SX のスクラビング (洗浄) に相当する洗浄領域、ベース液滴下付近から相上端までの区間は濃縮領域と看做せる。両溶液滴下による泡沫相内への吸着・洗浄・濃縮の各領域の組み込みにより、多段 SX に匹敵する分離性能を有機溶媒フリーで実現した。本法は泡沫表面を分離媒体とした連続多段向流抽出と看做せるし、泡沫を固定相、下方流を移動相とした固定相の再生不要な疑似移動床型クロマトグラフィー (SMBC) とも看做せる。

本系は沈殿等の固形物を含む浮選ではなく、回収対象を溶質としてそのまま回収する泡沫分別に属する。本法は SMBC とも言えるため、液体クロマトグラフィーと同様に沈殿・固形物の混入を避ける必要がある。CCFS では SX における抽出試薬の様に、各金属イオン間との相互作用の強弱を利用して選択分離を容易にする弱酸型捕収剤を採用した。本法の特徴は以下の様にまとめられる。

- 1) 選択分離回収を目的とした両溶液滴下による泡沫の連続多段向流の促進
- 2) 選択分離し易く沈殿形成を抑える弱酸型の捕収剤の採用
- 3) 下方排水の促進を目的とした大きな泡径 (ミリバブル) の採用

これまでに、ノニオン界面活性剤に属する PONPE (Poly(Oxyethylene) mono-4-Nonylphenyl Ether) 中のオキシエチレン鎖が、高濃度の塩酸溶液中で Au(III)、Fe(III) および Ga(III) と相互作用する特性を利用して、CCFS による多成分溶液や実液からの選択分離回収を実施し、GaAs 基板や亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液から Ga を高純度濃縮液として完全回収した。しかしながら、PONPE の系では回収対象が極めて限定的であるため、他の希少

金属を回収対象にできる新たな捕収剤の探索を急務とした。ここで界面活性剤と抽出試薬は何れも界面で機能する試薬であり、前者は気液界面で、後者は油水界面である。また CCFS (気/液) も SX (液/液) も界面の移動現象を基にした分離法である。過去に実施した PONPE を SX の抽出試薬とした事例とは逆に、界面活性性を有する抽出試薬があれば CCFS にも適用でき得る、と考えた。

本稿では、リン酸抽出試薬 D2EHPA と類似構造を有するリン酸エステルを捕収剤に、泡沫安定剤としてノニオン界面活性剤を併用して、多成分溶液からのインジウムの選択分離回収、および D2EHPA によるインジウムの SX との性能比較について報告した。

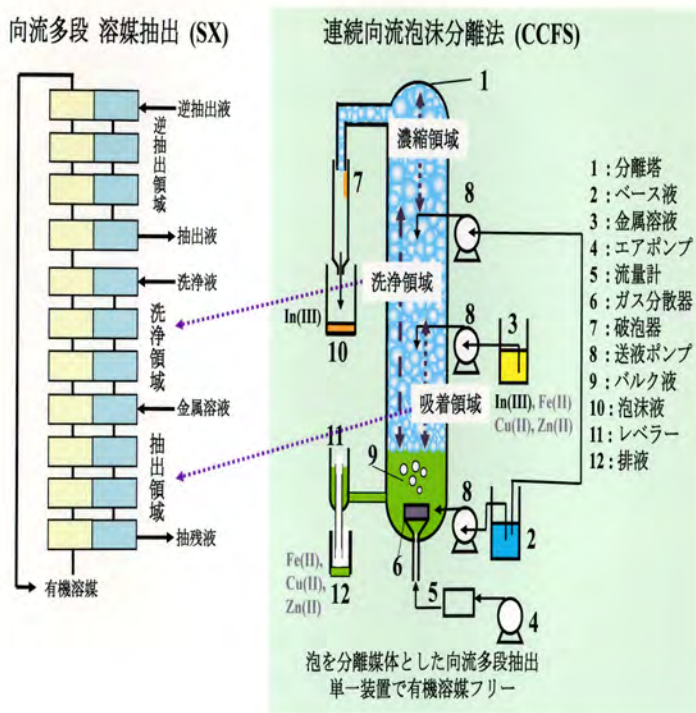


図 1 連続向流泡沫分離法と向流多段溶媒抽出との比較

掲載誌：分離技術, **50**[1], pp. 42-48 (2020)

Selective recovery of indium via continuous counter-current foam separation

Takehiko KINOSHITA

## 金属イオン回収用吸水ゲル

柴田信行、中野万敬、木下武彦、石垣友三、山口浩一、秋田重人

窒素を含有する複素環ビニル化合物は親水性のものが多く、例えば図 1 に示すような化合物を、ジビニル構造を有する架橋剤と適度な割合で共重合すると親水性の吸水ゲルが得られる(図 2)。図 3 のように吸水ゲルを水溶液中の金属イオン吸着媒体として利用すると分子レベルでゲル内部まで官能基を有する吸着剤であるため、表面だけで吸着を行う吸着剤よりも高い吸着容量を示す。また、図 1 に示す、窒素を含有する複素環ビニル化合物の吸水ゲルは、貴金属イオンを選択的に吸着回収することができる。

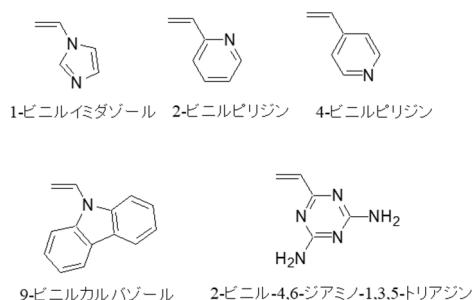


図 1. 本特許における窒素含有の複素環ビニル化合物



図 2. 吸水ゲルの調製

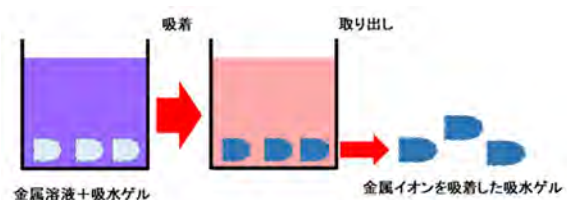


図 3. 吸水ゲルによる吸着

表 1 種々の吸水ゲルによる吸着実験結果

吸水ゲル	吸着率(%)									
	貴金属						卑金属			
	Au	Pt	Pd	Rh	Ru	Os	Ir	Al	Fe	Cu
VI	68	99	100	86	94	98	95	2	11	13
Vi-9VC	85	99	99	80	92	98	89	0	4	12
2VPy	80	96	98	62	69	98	83	18	16	19
4VPy	89	99	99	77	89	99	88	22	27	23
VDT	93	92	98	73	85	93	91	12	11	18

VI: 1-ビニルイミダゾールゲル

Vi-9VC: 1-ビニルイミダゾール+9-ビニルカルバゾールゲル

2VPy: 2-ビニルピリジンゲル

4VPy: 4-ビニルピリジンゲル

VDT: 2-ビニル-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジンゲル

表 1 は調製された吸水ゲルによる、多種のイオンを含む溶液からの吸着例であるが、アルミニウム、鉄、銅などの卑金属イオンの吸着率は悪い一方で、貴金属イオンに対する吸着率はいずれも非常に高い。特に、ロジウムイオンに対する高い吸着性能は着目に値する結果である。ロジウムは自動車排ガス触媒としての高い性能を有するため、貴金属元素の中でも高価なものでありながら、有効な分離技術が少ないためである。

また、金属イオンを吸着した吸水ゲルは、焼却することにより、金属をナノ粒子として回収できることもわかっている(図 4)。

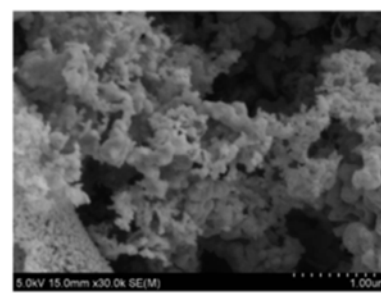


図 4. 回収された金属ナノ粒子

出願番号: 2015-149474 (出願日: 2015年 7月 29日)

特許番号: 6623363 (登録日: 2019年 12月 6日)

出願人: 名古屋市

## 粉体の分散方法

岡 真佐人\*、浅野 浩志\*、伊藤 美智子\*\*、高島 成剛\*\*、山口 浩一

微粒子の分散処理は幅広い産業で重要な技術である。化粧料の分野で紫外線防御剤として使用される微粒子酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )では、さっぱりとした使用感と高い紫外線防御能を有する水系の化粧料の需要から、粉体を水中に良好に分散させる技術の開発が課題となっている。

我々は以前、微粒子を水に懸濁させた溶液に対して図1に例示した装置により液面上にプラズマを発生させることで微粒子の水中分散処理が可能であることを見出している(特許5851755号)。この技術により分散剤や不要成分の混入がない水分散液の調製が可能となった。

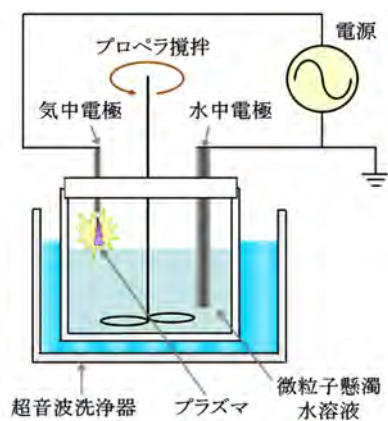


図1 液面プラズマ処理装置の概略図

化粧料用の微粒子 $\text{TiO}_2$ は表面活性の抑制などに加えて分散性の向上を目的としてシリカやアルミナなどで表面処理が施されている。このような表面処理により $\text{TiO}_2$ の水中分散性は未処理の粉体に比較して改善されるものの、既存の技術では化粧料原料として利用に適する良好な水分散体の調製は困難であった。

本特許技術は、図1に例示したプラズマ処理を表面がアルミナで処理されている微粒子に適用したところ、等電点の上昇に加えて、ゼータ電位の顕著な上昇により水中での静電反発力が高まって粉体の良分散体が得られるという発見に起因する。

例として、アルミナによる表面処理が5wt%施されている微粒子 $\text{TiO}_2$ (一次粒子径35nm)を用い、プラズマ処理前(比較例1)と処理後(実施例1)における水分散体のゼータ電位のpH依存性を図2に示す。プラズマ処理前の比較例1では、pHが3~6の間でゼータ電位がほぼ一定の値をとるのに対して、プラズマ処理を行った実施例1では、pH4.8でゼータ電位の極大値が現れることが確認された。それぞれのゼータ電位の最大値で比較すると、プラズマ処理前では42.2 mV、プラズマ処理後では64.8 mVと20 mV以上の大きな差が生じており、微粒子の分散安定性に大きく寄与する粒子間の静電反発力が増大していることがわかる。

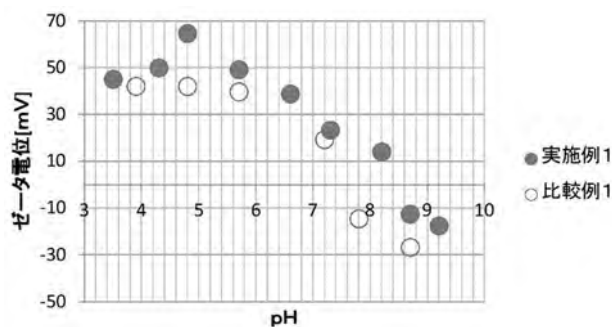


図2 ゼータ電位のpH依存性  
○ プラズマ処理前、● プラズマ処理後

一方、表面処理がなされていない微粒子 $\text{TiO}_2$ (一次粒子径35nm)をプラズマ処理した場合には、等電点の上昇は確認されたものの、ゼータ電位は40 mV程度であり、図2の実施例1で示したようなゼータ電位の極大値は確認されなかった。

本特許技術により、従来よりも分散安定性に優れた微粒子の水分散体の調製が可能となった。これまで困難であった高濃度領域においても、良好な分散状態を維持した水分散体が効率的に調製できるものと期待される。

出願番号：2015-120978 (出願日：2015年6月16日)

特許番号：6510903 (登録日：2019年4月12日)

出願人：日本メナード化粧品株式会社、公益財団法人名古屋産業振興公社、名古屋市

\* 日本メナード化粧品株式会社

\*\* 公益財団法人 名古屋産業振興公社

## エレクトロクロミック化合物、及び有機機能性素子

兵藤裕一\*、犬塚稔\*、鎌田健一\*、林英樹、石垣友三

電圧を印加することにより色調が変化する材料をエレクトロクロミック材料といい、これからなる素子をエレクトロクロミック素子という。従来、一对の電極間に電解質層とエレクトロクロミック層を形成し、電圧を印加することによりエレクトロクロミック化合物が発色するエレクトロクロミック表示素子が知られている。このようなエレクトロクロミック性を有する有機機能性素子は、電圧印加の順電圧/逆電圧により発色/消色が行われるため、電子ペーパーや調光ガラス等に利用される。

このようなエレクトロクロミック性を有する有機機能性素子をカラー表示装置に利用しようとする場合には種々の色が必要となる。また、従来のエレクトロクロミック性を有する有機機能性素子は、電圧の印加を止めてしまうと直ちに消色へ向かってしまうことが多く、発色を維持するためには電圧を印加させ続ける必要があった。このため、カラー表示装置に利用できるような色を発色し、電圧の印加を止めてもある程度の期間、発色が好適に維持されるようなメモリー性を有したエレクトロクロミック材料が求められている。

このような従来技術の問題点を鑑み、エレクトロクロミズム現象を生じる新規なエレクトロクロミック化合物を提供すること、さらには電圧の印加を止めても、ある程度の期間、発色が好適に維持されるようなメモリー性を有したエレクトロクロミック化合物を提供することを技術課題とする。また、このようなエレクトロクロミック化合物を用いて得られる有機機能性素子を提供することを技術課題とする。

作製した有機機能素子の構造を図1に、エレクトロクロミック層に用いた化合物を図2に示す。まず、図1の素子のエレクトロクロミック特性を評価した。図1の有機機能性素子のエレクトロクロミック層側のガラス電極を正極、電解質層側の電極を負極として電圧を可変できる電源装置を繋ぎ、逆電圧をかけたところ、図2の(1)(2)のどちらの化合物を用いた場合においても無色の素子は鮮やかなマゼンタ色に発色した。また、+3.0Vの順電圧をかけたところ、マゼンタ色の素子は直ちに消色した。次に、有機機能性素子のメモリー性の評価を行った。素

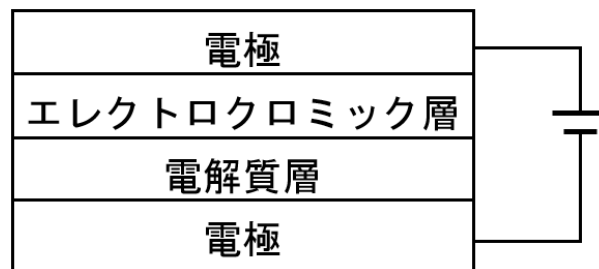


図1 有機機能素子の構造

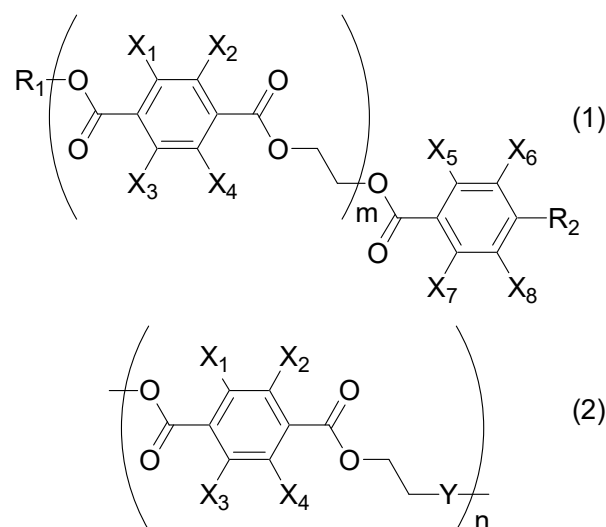


図2 エレクトロクロミック層に用いた化合物

子に電圧をかけ、発色の色相を目視にて確認した後、発色した状態における素子の色濃度を測定した。続いて、電圧の印加を止めることにより、メモリー性を評価したところ、図2の(1)(2)のどちらの化合物を用いた場合においても電圧の印加を止めてもある程度の期間は発色が好適に維持された。

図1の有機機能性素子のエレクトロクロミック層に図2の化合物を用いることによって、マゼンダに発色することが可能なエレクトロクロミック素子を提供することができる。また、この素子を作製することにより、電圧の印加を止めても、ある程度の期間、発色が好適に維持されるようなメモリー性を有したエレクトロクロミック素子を提供することができる。

出願番号：2015-032869（出願日：2015年2月23日）

特許番号：6530927（登録日：2019年5月24日）

出願人：名古屋市、株式会社ニデック

\*株式会社ニデック



名古屋市工業研究所研究報告No.105

令和2年12月発行

発行部数 450部

無料 特定配布

発行 名古屋市工業研究所  
名古屋市熱田区六番三丁目4番41号  
TEL 〈052〉 661-3161 (代表)  
編集担当 名古屋市工業研究所支援総括室