

高分子同士の接着部の劣化診断について

繊維・毛皮革・高分子グループ
山下 浩一

研究の概要

■目的・背景

複数の部材の接合方法として、最近接着が注目されている。接着は溶接等と異なり全く別の物質同士を接合可能であることや、溶接不可能な物質を接合できるといったメリットがある。接着剤の多くは高分子であるが、一般に紫外線や温度、水分等で劣化する欠点があり、接着技術を屋外使用する製品に用いる場合、構成部品とともに接着部の耐候性に関する検証が必要である。そのため、今回、各種接着剤で接着させた試験片を作製し、屋外暴露試験を行って耐候性の評価を行った。

■研究内容

- ①ASA樹脂（白色）およびPC樹脂（透明）を、それぞれ接着した試験片を使用した。
- ②接着強度の高い接着剤と表面処理方法の組み合わせ各3通りを選定した。
- ③屋外暴露試験を行って、1年後および2年後の試験片の接着強度を測定した。



(1) ASA樹脂

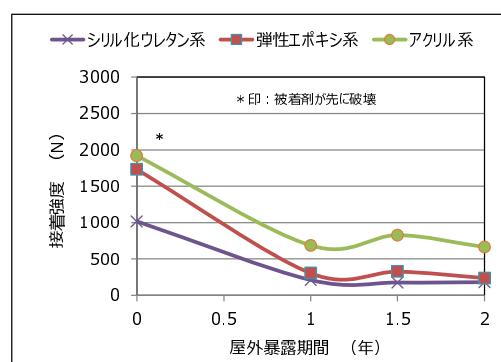
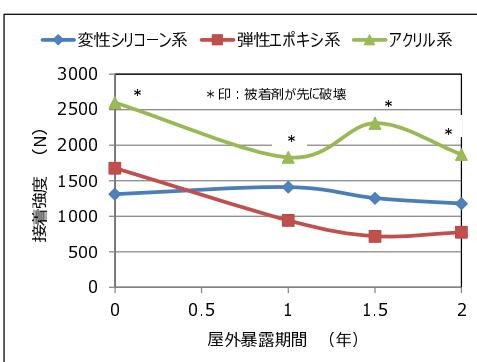
- 変性シリコーン系は接着強度の低下が見られなかった。
- 弹性エポキシ系は接着強度の低下が見られた。
- アクリル系は被着剤が先に破壊した。

(2) PC樹脂

- 3種の接着剤すべて接着強度の低下が見られた。
- 弹性エポキシ系は、ASA樹脂で使用した時よりも接着強度の低下が著しかった。

表. 接着剤と表面処理の組み合わせ

樹脂	接着剤（商品名）	表面処理
ASA	変性シリコーン系（スーパー X）	UV
	弾性エポキシ系（EP001K）	UV
	アクリル系（Y-616）	無し
PC	シリル化ウレタン系（ウルトラ多用途 SU）	火炎
	弾性エポキシ系（EP001K）	火炎
	アクリル系（Y-616）	火炎



アピールポイント

- 強度と耐候性に優れた接着手法の検証
- 屋外使用する製品の耐久性向上

用途・適用分野

- 屋外使用する高分子材料の開発

竹粉末複合化プラスチックの抗菌化に関する研究

繊維・毛皮革・高分子グループ

琴原 優輝

研究の概要

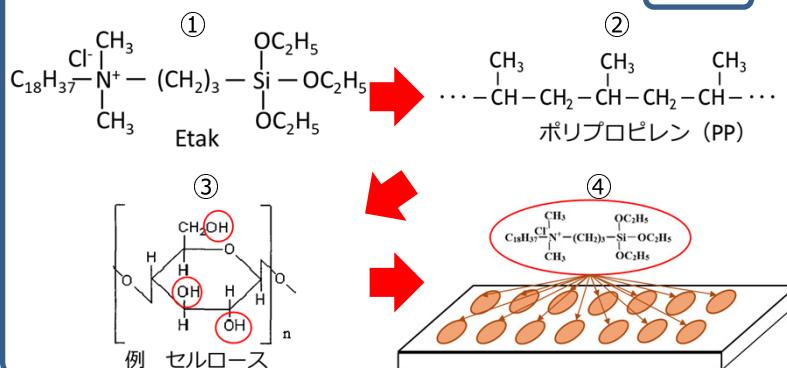
■目的・背景

近年、プラスチックによる環境汚染問題、とりわけ海洋汚染が問題視されてきている。世界中でレジ袋やストローの有料化や販売禁止等の規制が行われている中、我が国においても令和元年5月31日に「プラスチック資源循環戦略」を策定し、これに基づき対策を推進していくとされている。当該戦略では、対策の1つとしてプラスチックの使用を削減することが掲げられており、バイオマス等環境に配慮した材料に置き換えていくことが求められている。一方、令和2年度から新型コロナウイルス感染症によるパンデミックが発生し、今なお社会に混乱をきたしている。マスク着用が日常化するなど感染症予防意識が高まってきており抗菌・抗ウイルスを謳った製品も目立つようになってきた。

そこで本研究では、プラスチックの使用量を減らしながら抗菌機能を持ったプラスチック成形品の開発を目指し第四級アンモニウム塩の抗菌剤であるOctadecyl dimethyl(3-triethoxysilylpropyl) ammonium chloride (Etak)を使用した竹粉末複合化ポリプロピレンの抗菌化について検討を行った。

■研究内容

原理



- ① EtakはOH基を持つ材料に結合し、持続的に抗菌活性を生じさせる抗菌剤
- ②ポリプロピレン等の汎用のオレフィン樹脂はOH基を保有しておらず結合できない
- ③セルロース等の木質材料はOH基を多数保有している
- ④木質材料を複合化することで抗菌剤を結合させることができる

方法



結果例



表面加工後に抗菌化すると洗浄後も抗菌活性を維持

アピールポイント

- 持続的な抗菌活性
- 木質材料の利活用

用途・適用分野

- プラスチック製品

FT-IRを用いた微小異物分析事例

繊維・毛皮革・高分子グループ
菊谷 有希

研究の概要

1 背景・目的

- 当センターには県内企業の製造現場から、不良品発生時における原因究明の手がかりとするため、異物の測定・同定や不良部位と正常部位の差を分析したいとの要望が多く寄せられる。特にフーリエ変換赤外分光光度計（以下、FT-IR）は高分子材料における測定で多用され、その多くは前処理がほぼ不要なATR法や、粉末や油状試料ではKBr法が用いられる。
- 一方で、異物や不良部位が微小で、正常な材料の中に埋没している場合、削り出して異物を露出させることは不可能である。これに対応するため、数十μmの厚みに薄片化して異物を含む断面を出し、顕微FT-IRで分析する手法がある。当センターで発生したプラスチック成形品中の黒点異物を依頼分析の対象と見立て、その実用性を検証した。

2 実験内容

(1) プラスチック表面の異物分析

- 想定状況：正常品表面に微小な異物付着
- サンプル：PTFEシートの表面に粉碎機にて200μm以下に粉碎したポリスチレン（PS）をふりかけた。
- 異物サイズ：約0.2mm×0.2mm
- 分析方法：FT-IR顕微反射法、マッピング解析



図1 左：黒点異物
右：薄片化サンプル

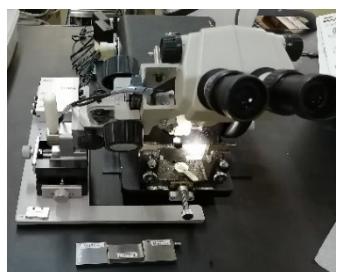


図2 ミクロトーム

(2) プラスチック内部の異物分析

- 想定状況：成形品内部に微小な異物発生
- サンプル：ABS樹脂成形品に発生した黒点異物（図1）
- 異物サイズ：約1mm角×厚み 約0.2mm
- 分析方法：ミクロトーム（図2）により10～25μmに薄片化
FT-IR顕微ATR法で測定
- 備考：樹脂袋の糸が混入して焦げたと予想

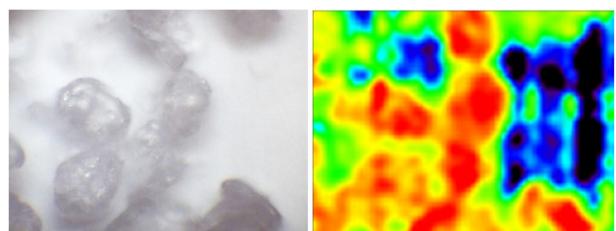


図3 左：観察画像 右：色分け図（赤：PS由来ピーク
大）

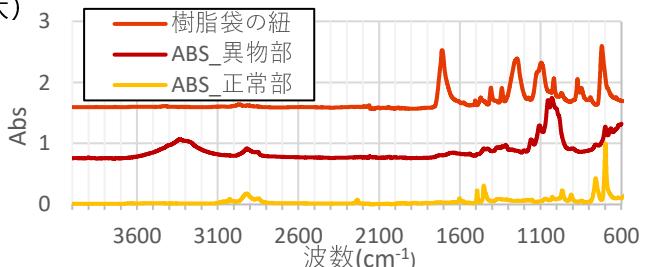


図4 上から樹脂袋の糸（赤）、黒点異物（茶）、
ABS樹脂（黄）の赤外線スペクトル比較



図5
異物部顕微鏡観察画像

アピールポイント

- プラスチック材料のマイクロメートルオーダーの測定
- 微小な異物の分析

用途・適用分野

- プラスチック材料製造分野
- 環境分野（マイクロプラスチック）

有機無機複合材料の添加剤としての実用化検討

繊維・毛皮革・高分子グループ
筒井 文菜

研究の概要

■目的・背景

有機材料と無機材料の性質を併せ持つ複合材料は、その性質から機能性材料として多く研究されてきた。有機無機複合材料は無機特性による安定性と、有機特性による機能性とを合わせ持つ材料である。

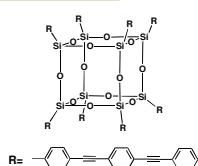
プラスチックの成形加工において、熱可塑性樹脂では熱をかけて成形することから、使用する材料には熱における安定性が求められる。樹脂成形では、成形する樹脂材料に加えて樹脂の機能性向上や成形の条件の安定化のために添加剤が材料として用いられる。添加剤は加えることによって樹脂に機能（熱安定性や機械特性の向上、成形条件の安定化など）を持たせることが求められる。安定性と機能性の両方が求められる添加剤において、有機無機複合材料は有用であると考えられる。

有機無機複合材料であるかご型シルセスキオキサン（POSS）は研究が多くなされている。そのうちの研究で報告されている化合物について、実用化の検討を行っていく。

■研究内容

- ①かご型シルセスキオキサン骨格を持つ目的化合物の合成
- ②ラボスケールで混練を行い、熱特性や機械特性の検討を行う
- ③射出成形等により試験片を作成し、機械的特性や熱的特性、添加量の検討を行う

目的化合物



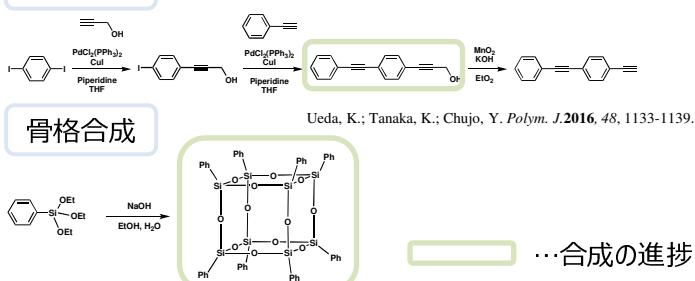
樹脂 + 目的化合物

混練
・二軸押出機
・ラボプラストミル
成形
・射出成形機
・熱プレス etc.

合成検討

基礎骨格部分と置換基部分に分けて合成を進めていった

置換基合成



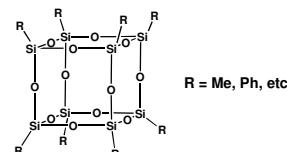
Ueda, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polym. J.* 2016, 48, 1133-1139.

骨格合成



…合成の進捗

かご型シルセスキオキサンの化合物の一例

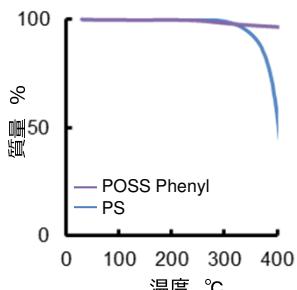


かご型シルセスキオキサンは、SiとOからなる剛直な無機的な基本骨格と有機物の置換基から構成される。

有機的な置換基を変えることにより、機能を変えることが出来る有用性の高い分子である。

測定結果

熱分析装置(STA)
の温度による重量変化の測定結果から、
POSSの熱安定性が確認できた。



今後の検討

- ① 基礎骨格に合成した置換基を付加
- ② ラボスケールでの樹脂との混練検討を行う

アピールポイント

- 論文で報告実績のある化合物の実用化
- 耐熱特性の向上

用途・適用分野

- プラスチック製品

■お問い合わせ先■

奈良県産業振興総合センター 産業技術研究部 研究支援室
〒630-8031 奈良県奈良市柏木町129-1 Tel : 0742-33-0863

プラスチックCAE技術の適用事例

繊維・毛皮革・高分子グループ
三橋 正典

研究の概要

■目的・背景

コンピュータの性能向上と低価格による数値シミュレーションが増加し、プラスチック成形加工においても製品設計、金型設計等にCAE技術は利用されている。プラスチック成形加工を行う場合に成形機内で流動変形する溶融樹脂を粘弾性流体として、その挙動を理解してその現象を解明することにより、最終成形品の善し悪しを決定する成形加工方法が理論的に理解され、無駄なく効率よくプラスチック成形加工を行うことが可能となり、地球環境に優しいプラスチック製造が実現可能となる。

本報ではCAE技術を適用した事例として、プラスチックのプロー成形など溶融樹脂の押出工程において、ウェルドライン領域の分子配向に与える影響因子について解明するために、スパイダーによって生ずるウェルド流れについて粘弾性流動解析を行い、ウェルドライン領域の異方性等について検討したものを紹介する。

■研究内容

- ・ガラーキン有限要素法（速度、応力：2次の補間関数、圧力：1次の補間関数）により離散化
- ・連続の式、運動方程式、および構成方程式（Giesekusモデル）を連立、速度、圧力、応力を同時に解法する混合法を使用
- ・ニュートン流体（ $We = 0$ ）の解を初期値とし、増分法によりWe数を除々に増加、ニュートン・ラプソン法により収束解を決定

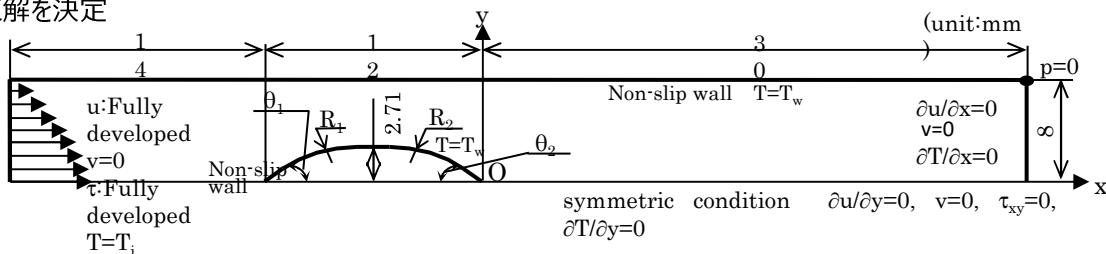


Fig. Schematic diagram of a parallel channel with a spider and the boundary conditions.

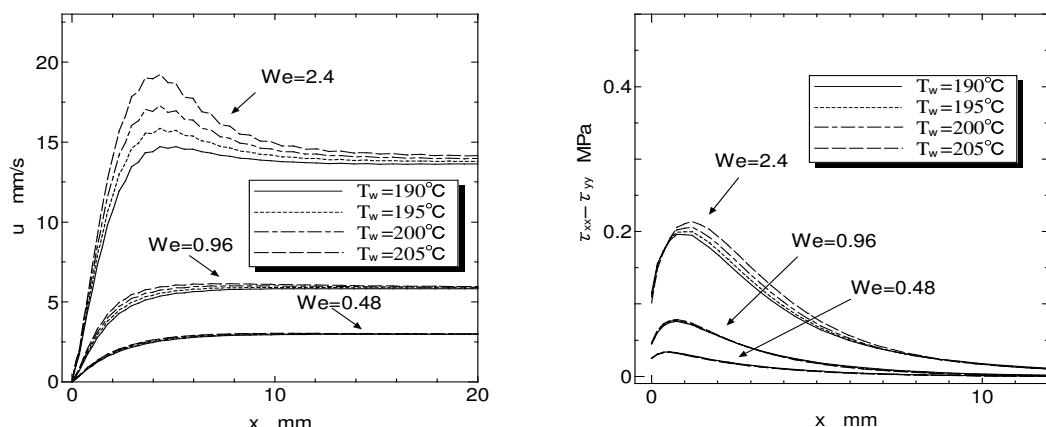


Fig. Velocity u and Distribution of the normal stress difference $\tau_{xx} - \tau_{yy}$ along the centerline downstream of the spider rear end. ($\alpha=0.45$ and $\theta_2=45^\circ$)

アピールポイント

- 樹脂の特性を反映した成形加工CAE技術の適用
- 成形加工メカニズムの解明による成形現場における成形予測

用途・適用分野

- プラスチック成形加工
- プラスチック金型設計・製造

ソックスレッグ部のパイル高さが履き心地に与える影響

繊維・毛皮革・高分子グループ
辻坂 敏之

研究の概要

■目的・背景

高齢者向けのソックスに関しては、口ゴムの跡が残らないようにするために、あるいはかゆみを生じないようにするために、口ゴムがないかまたは口ゴムが緩くてもずり落ちにくいソックスのニーズがある。そして編み組織をパイル編みにするとパイルループが空気層を作り出して保温性が良く、クッション性もあるため、足の冷え対策やケガ防止対策として高齢者用には適している。

本研究では、レッグ部のパイルの高さを2水準に、さらにレッグ部下部の圧迫力も2水準に変化させたソックスが、ずり落ちや履きやすさ、あるいは脱ぎやすさ等に与える影響を検討した。

●実験試料

パイルの高さとレッグ部下部の圧迫力との組み合わせで計4種類のソックスを試作した

●圧縮特性

KES-FB3圧縮試験機（カトーテック（株））を用いて、4パターンの編地について圧縮特性を測定した。

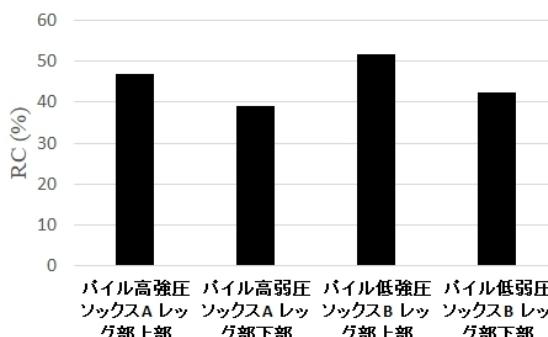
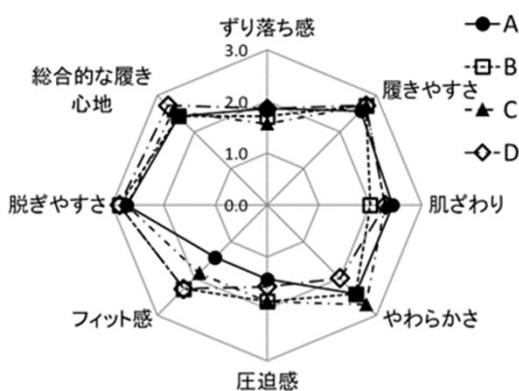
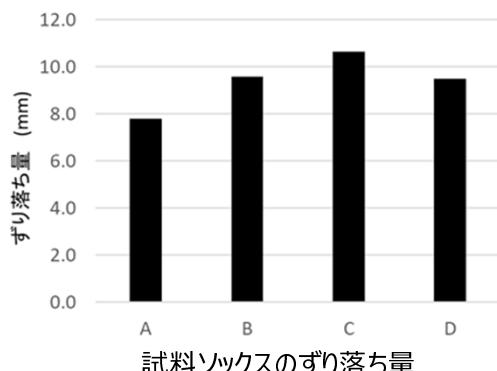
●ずり落ち量の測定

被験者は試料ソックスを履いてソックストップ部の位置を脚にマーキングし、トレッドミル上を3 km/hで2分間歩行した。歩行前後のトップ部の差をずり落ち量とした。

●官能評価実験

それぞれの試料ソックスを着装した歩行後、SD法による官能評価をおこなった。

試料	パイルの高さ	レッグ部下部の圧迫力
A	高	弱圧
B	低	弱圧
C	高	強圧
D	低	強圧



対応のある平均値の差の検定を行ったところ、ずり落ち量の平均値に差はないという結果であった。これはレッグ部上部の圧迫力を4つの試料ソックスとも同じになるよう設計したことによると思われる。すなわち、レッグ部上部の圧迫力がずり落ち量に影響し、レッグ部のパイルの高低はずり落ち量に影響しないことがわかった。

パイルが低く強めの圧迫力の編地は圧縮が柔らかく、圧縮されにくく、圧縮回復性が良いことがわかった。

アピールポイント

■レッグ部のパイルが高いソックスと比較してパイルが低いソックスはズリ落ち感、フィット感、履きやすさ、脱ぎやすさで評価が良い。

用途・適用分野

■繊維製品分野

足部アーチのサポートソックスに関する研究開発

繊維・毛皮革・高分子グループ
仲井 菜都希

研究の概要

◆ 背景・目的

扁平足は、足のアーチ構造にゆがみが生じて土踏まずがなくなった足のことを指す。土踏まずのアーチが下がり、足裏の接地面積が増加することにより、足が疲れやすい、長い時間歩くと足裏が痛いなどの問題がある。それらを改善するためのサポート靴下が一般的に各種販売されているが、実際にその効果を評価した例は少ない。そこで、扁平足を予防するためのテープング編みを編成したソックスが実際の着用で土踏まずのアーチサポートにどの程度の効果があるか確認した。

本研究は西垣靴下(株)との共同研究事業として行った。

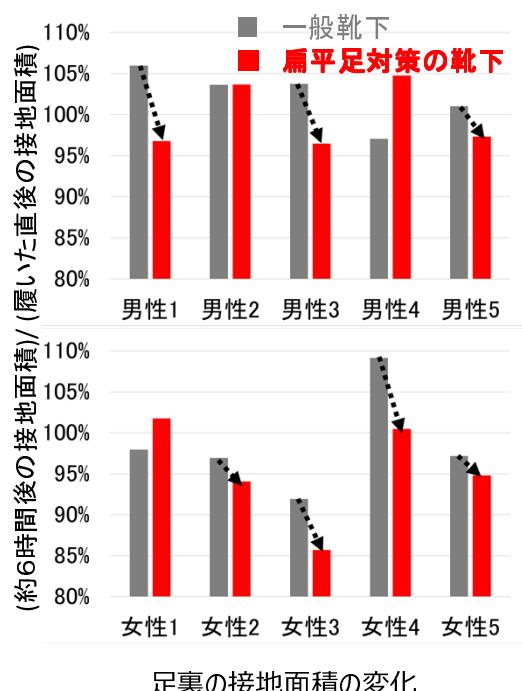
◆ 研究内容

(1) 実験方法

扁平足は土踏まずのアーチが下がり、足裏の接地面積が増加することにより、足が疲れやすくなる。そこで、被験者10名（男性5名、女性5名）が一般的な靴下と「扁平足対策の靴下」を約6時間履いた時の接地面積の変化を比較し、「扁平足対策の靴下」のサポート効果を検証した。

(2) 実験結果

被験者10名中7名（男性3名、女性4名）について、一般靴下を履いた時よりも、扁平足対策の靴下を履いた時の方が接地面積の増加変化率が少なくなることがわかった。



足裏の接地面積の変化

- ◆ 被験者10名中7名について、サポート効果が確認できた。
- ◆ 扁平足をサポートする靴下の評価方法を確立した。

アピールポイント

- ◆ 扁平足への対策に効果的な靴下
- ◆ 機能性を付与した靴下の客観的評価

用途・適用分野

- ◆ 繊維製品分野

キハダの葉のニホンジカ革染色 ～奈良らしいサステナブルな鹿革製品～

繊維・毛皮革・高分子グループ
山崎 陽平

研究の概要

1 背景・目的

(1) ニホンジカ皮製品を検討する背景

- 宇陀市菟田野地域での鹿革の出荷高は全国シェアの95%。（宇陀市HPより）
- 鹿革の原皮は主にニュージーランド、中国等から輸入し、なめしや染色加工をして出荷していた。
- 鹿皮原皮のほとんどを輸入に頼っており、近年、輸入数量制限等で十分な鹿皮原皮の入手が困難。
- 一方、国内ではニホンジカの駆除が推進されているが、皮は廃棄される事が多い。



(2) キハダの葉を利用する背景

- キハダの内皮は奈良では吉野地方発祥の胃腸薬「陀羅尼助丸」に配合されていることで長年親しまれており、奈良にゆかりのある木。
- キハダは薬木として古くから利用されているが、主に利用される部分は内皮のみで、キハダの葉はほとんど廃棄されている。

2 実験内容

(1) キハダの葉の染色液作成

- キハダの葉を細かく碎き、蒸留水で約1時間煮沸抽出した液を染色液とした。
- この染色液はpHをアルカリ性にした場合に黄色に変化する性質を持っていた。

(2) 染色実験

- ニホンジカ皮をなめした「白革」を被染物として用いた。
- 硫酸アルミニウムカリウムの有無（媒染処理の有無）により、白革がどう染色されるかを確認するため、染色実験を行った。

3 まとめ（製品化イメージ・実験結果）

- 媒染処理を行うと、廃棄されるキハダの葉で「キハダ内皮」に近い色に染色することができた。
- 媒染処理無の場合は灰色に近い色になる。
- 黄色の鹿革製品への応用が期待される。



アピールポイント

- SDGsを取り入れた製品開発
- 廃棄物の有効活用
- 奈良県産品を用いた製品開発

用途・適用分野

- 皮革関連分野
- 染色関連分野
- 革小物の製品開発
- 土産物の製品開発