

# 産業技術総合研究所報告

No.4

1991年3月

## 目 次

### 技術論文

- |                                              |                                  |        |
|----------------------------------------------|----------------------------------|--------|
| 1. 廃棄羊毛の再利用化技術に関する研究<br>— 可溶化生成物の色素吸着性について — | 野澤繁夫・上甲恭平・菅井実夫<br>藤原信明・山元和彦・坂井芳男 | 1<br>6 |
| 2. モリブデン粉末によるSUS304ステンレス鋼のレーザ表面合金化           | 野口修一・北原洋爾・佐藤幸弘                   | 6      |
| 3. 各種イオン交換法によるアンモニア態窒素の除去                    | 山崎 清                             | 13     |
| 4. ピロリン酸銅めっきにおける廃浴処理と薬品回収                    | 山崎 清・波多野泰弘・城間成信                  | 18     |
| 5. 羊毛染色布の光退色に及ぼす羊毛の細胞膜錯合体の影響                 | 菅井実夫・上甲恭平・古賀城一                   | 23     |
| 6. 長ガラス繊維強化熱可塑性樹脂のドライブレンド法による繊維含有率の調節        | 吉川忠作・久賀章一                        | 29     |
| 7. 熱可塑性溶融樹脂の粘度特性を数式化するソフトの開発                 | 畑中貞男・北川 博・山根喜実<br>福田 厚           | 33     |
| 8. 両親媒性スクアリリウム色素の合成とそのLB膜の構造                 | 蔵本暢浩・夏川一輝・櫻井芳昭<br>青木 啓・藤島征雄      | 39     |
| 9. 水晶振動子上でのローダミン系LB膜の挙動                      | 夏川一輝・櫻井芳昭・藤島征雄<br>蔵本暢浩           | 46     |
| 10. チタン酸アルミニウムセラミックスの諸特性におよぼす添加剤の影響          | 高橋弓弦・宮本大樹・宮本 敬<br>稲村 偉           | 52     |
| 11. 不均質材料の平面熱応力解析とその熱応力緩和機能                  | 大多尾義弘・谷川義信                       | 58     |

### 技術資料

- |                                                                 |                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----|
| 1. セルロース繊維が起こす繊維事故原因解析法と防止対策<br>その1) 生物、酸化、加水分解、助剤、加工剤が原因する繊維事故 | 寺嶋久史・三嶋洋介                         | 65 |
| 2. バレル研磨排水の処理法                                                  | 波多野泰弘・城間成信・中村 衛<br>山崎 清・石川 剛・呼子嘉博 | 70 |
| 3. 絶縁破壊強さの統計処理手法を用いた評価方法に関する考察                                  | 村上義夫                              | 73 |
| 4. もみ作用応用による乾燥挙動への影響                                            | 中村征二・住 好一・清水堆右<br>吉野正紀            | 79 |
| 5. 毛製品のプラズマ処理と樹脂加工との併用による防縮加工                                   | 田原 充・高塚 正・増岡登志夫                   | 85 |
| 6. 時効硬化型アルミニウム合金(A2024)の冷・温間鍛造と加工熱処理の応用                         | 和田林良一                             | 89 |
| 7. イオン窒化した高速度鋼(SKH51)のグロー放電加熱による拡散処理                            | 曾根 匠・綱沢栄二                         | 93 |
| 8. 急冷凝固装置の試作                                                    | 藤井俊之                              | 99 |

(裏面につづく)

## 大阪府立産業技術総合研究所

大阪市西区江之子島二丁目1番53号

他誌掲載論文概要

- |                                                                                                                                                                            |                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. A Piezoelectric drive Table and its Application to Micro-grinding of Ceramic Materials                                                                                  | 水谷勝己・川野常夫・田中芳雄                                                                               | 103 |
| 2. セラミックスの研削における材料端部の欠け—二次元き裂のJ積分からみた材料端部でのき裂進展挙動—                                                                                                                         | 山口勝己・水谷勝己・田中芳雄                                                                               | 103 |
| 3. 負荷の自動認識に基づいた研削用微小切込みテーブルの高機能化                                                                                                                                           | 川野常夫・水谷勝己・田中芳雄                                                                               | 103 |
| 4. ワイヤ放電加工の電解作用を抑制するトランス結合回路と仕上げ加工への適用                                                                                                                                     | 増井清徳・曾根 匠                                                                                    | 104 |
| 5. 金型鑄造された球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向に及ぼす球状化剤含有マグネシウム量の影響                                                                                                                                 | 橋堂 忠・芦田経一・藤田健治                                                                               | 104 |
| 6. Unsteady Thermal Stress Analysis in Three Dimensional Problems by means of the Thermoelastic Displacement Potential and the Boundary Element Method                     | Yoshihiro Ochiai, Ryohei Ishida, Tsuyoshi Sekiya                                             | 104 |
| 7. 境界要素法による二次元非定常熱応力解析                                                                                                                                                     | 落合芳博・石田良平                                                                                    | 105 |
| 8. Unsteady Thermal Stress Analysis in Three-Dimensional Problems by Means of Boundary Element Method                                                                      | Yoshihiro Ochiai, Ryohei Ishida,                                                             | 105 |
| 9. Steady Thermal Stress Analysis in Two-Dimensional Problems by Thermoelastic Displacement Potential and Boundary Element Method                                          | Yoshihiro Ochiai, Ryohei Ishida, Tsuyoshi Sekiya                                             | 105 |
| 10. 熱弾性変位ポテンシャルを用いた三次元定常熱応力の数値解析法                                                                                                                                          | 落合芳博・石田良平                                                                                    | 106 |
| 11. Transient Thermal Stress and Deformation of a Laminated Composite Beam due to Partially Distributed Heat Supply                                                        | Yoshihiro Ootao, Yoshinobu Tanigawa, Hidenori Murakami                                       | 106 |
| 12. Transient Thermal Stress Analysis and Bending Behavior of an Angle-Ply Laminated Slab                                                                                  | Yoshihiro Ootao, Yoshinobu Tanigawa, Hidenori Murakami                                       | 106 |
| 13. Transient Thermal Stress Analysis of a Multi-Layered Composite Hollow Cylinder due to Asymmetric Heating and Its Application to Nonhomogeneous Materials               | 大多尾義弘・福田俊彦・谷川義信                                                                              | 107 |
| 14. 移動熱源による多層層状複合平板の非定常熱応力とその不均質材料への拡張                                                                                                                                     | 大多尾義弘・谷川義信                                                                                   | 107 |
| 15. Improvement in the Light-Fastness of Dyed and Pigmented Materials. 3-The Effect of Antioxidants on the Photostabilisation of Dyes and Pigments in some Polymeric Media | Nobuhiro Kuramoto                                                                            | 107 |
| 16. The Role of Excited Singlet Molecular Oxygen in the Photodegradation of Functional Squarylium Dyes                                                                     | Nobuhiro Kuramoto                                                                            | 108 |
| 17. Photofading Mechanism and Photostabilisation of Squarylium Dyes                                                                                                        | Nobuhiro Kuramoto                                                                            | 108 |
| 18. The Contact Resistance of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Metal Film System                                                                                               | Yoshihiko Suzuki, Tadaoki Kusaka, Tsutomu Yotsuya, Soichi Ogawa, Akira Aoki, Takahiro Aoyama | 109 |
| 19. Dry Friction of Oxide Ceramics Against Metals—The Effect of Humidity—                                                                                                  | 出水 敬・和田林良一・石垣博行                                                                              | 109 |
| 20. 静的緩衝特性の自動測定と速度特性について                                                                                                                                                   | 寺岸義春・高田利夫・中嶋隆勝<br>野上良亮                                                                       | 110 |
| 21. 外装用段ボール箱の圧縮強度と寿命                                                                                                                                                       | 高田利夫・寺岸義春・野上良亮<br>中嶋隆勝・村上義夫                                                                  | 110 |
| 22. 高出力CO <sub>2</sub> レーザによるセラミックスの切断・溶接(第1報) —厚板セラミックスの施行特性—                                                                                                             | 野口修一・富江通雄・阿部信行                                                                               | 110 |
| 23. 湿潤染色堅牢度に及ぼす染料—加脂剤の“親水性—疎水性”の影響—                                                                                                                                        | 小田辰春・荒田吉明<br>中村 蔚・稲次俊敬                                                                       | 111 |
| 24. なめし革の等電点とゼータ電位                                                                                                                                                         | 中村 蔚・稲次俊敬                                                                                    | 111 |
| 25. XPS Study of Bis (1, 2-diaryl-1, 2-ethylenedithiolato) Nickels                                                                                                         | 汐崎久芳・中澄博行・北尾悌次郎<br>森河 務・佐藤幸弘                                                                 | 111 |
| 26. Die Anilinfärbung von chromleder mit phosphatierten Farben                                                                                                             | Kyoji Sato, Mineo Masuoka                                                                    | 112 |
| 27. Mechanisms and Rate Constants for the Quenching of Singlet Oxygen by Nickel Complexes                                                                                  | Hisayoshi Shiozaki, Hiroyuki Nakazumi, Yoshikazu Takamura, Teijiro Kitao                     | 112 |

## 技術論文

# 廃棄羊毛の再利用化技術に関する研究

## — 可溶化生成物の色素吸着性について —

### *Application of Waste Wool to Biopolymer Material* — *Dye Sorption Behavior of Solubilized Products* —

野澤 繁夫\*      上甲 恭平\*      菅井 実夫\*\*  
*Shigeo Nozawa      Kyohci Joko      Jitsuo Sugai*

藤原 信明\*\*\*      山元 和彦\*\*\*      坂井 芳男\*\*\*\*  
*Nobuaki Fujiwara      Kazuhiko Yamamoto      Yoshio Sakai*

The sorption behavior of an acid dye, C.I. Acid Orange 7, on the wool fibers and the keratine derivatives solubilized from reduced wool has been investigated, in relation to the equilibrium dye uptake and the apparent dyeing affinity.

The equilibrium dye uptake for the supercontracted wool fibers was higher than that for the untreated wool fibers.

The disulfidized keratine (KSSK) had a larger dye uptake than the supercontracted wool fibers.

The S-carboxymethylated keratine (SCMK) showed a low dyeing affinity, probably because of the electrostatic repulsion between acid dyes and carboxyl groups, but gave as much amount of the dye uptake as KSSK. This result suggested that the amount of the dye uptake was markedly increased by the fission of the disulfide bonds of the native wool keratin.

The heat-treated SCMK ( $\beta$ -form) had the same amount of the dye uptake as the untreated SCMK ( $\alpha$ -form).

The S-cyanoethylated keratine (SCEK) showed the maximum dye uptake.

The saturation value of the dye uptake for SCEK was almost double that for the untreated wool fibers.

## 1. はじめに

最近、キチン・キトサンで代表されるように天然高分子の再利用、再資源化が注目されている。泉州地区においては綿、羊毛といった天然繊維が多く使用されており、それにとまなう廃棄繊維も多く排出されている。そこで、廃棄羊毛の高度利用化および再資源化を目的として、羊

毛繊維を構成しているケラチンタンパク質に着目し、抽出ケラチンの機能評価と新素材としての可能性について検討を始めた。今回は、可溶化ケラチンの吸着材としての可能性を探ることを目的として、羊毛繊維を還元抽出することにより可溶化したケラチン誘導体（ケラテイン）に対する酸性色素の吸着性を比較検討した。さらに、得られた結果をケラチン誘導体の分子構造に関連づけて若干の考察を行った。

## 2. 実験方法

### (1) 羊毛試料および色素

メリノ羊毛トップをアセトン、エチルアルコールでそ

\* 泉佐野技術センター 製品開発研究室

\*\* 生産技術部 繊維加工技術研究室

\*\*\* 材料技術部 有機材料研究室

\*\*\*\* 企画調整部 整備計画推進室

それぞれ10時間抽出精製し、試料として用いた。色素はC.I. Acid Orange 7を用い、市販品を蒸留水による再結晶を3回繰り返して精製したものを使用した。その他の試薬は、市販特級品をそのまま使用し、水は脱イオン後蒸留したものを使用した。

## (2) 過収縮羊毛の調製

羊毛を100℃の8 M臭化リチウム水溶液中で30分間浸漬処理し、その後臭化リチウムが残らないように十分に水洗し、乾燥保存した。

## (3) ケラチン誘導体の調製

ケラチン誘導体としては、S-カルボキシメチル化ケラチン (SCMK)、S-シアノエチル化ケラチン (SCEK) およびジスルフィド化ケラチン (KSSK) を用いた。調製は、SCMKについてはO'Donnellらの方法<sup>1)</sup>に、SCEKとKSSKについてはThomasらの方法<sup>2)</sup>に準じて行った。

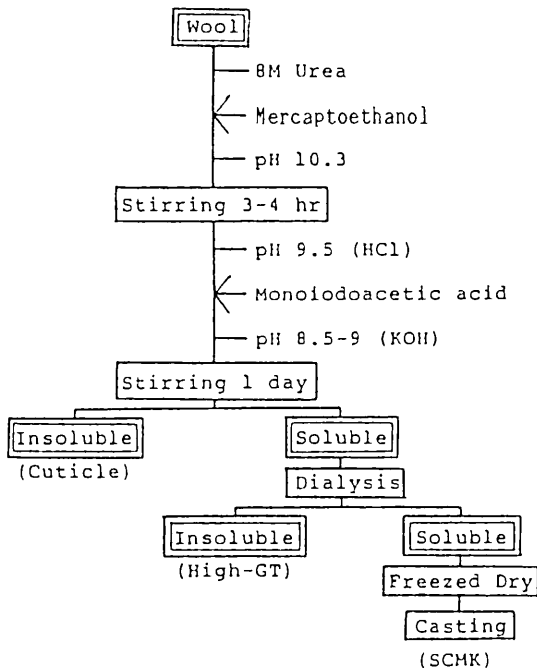


図1 SCMKの調製  
Preparation of SCMK

### (A) SCMKの調製

図1にSCMKの調製手順を示した。すなわち、細かく裁断した羊毛10gを8 M尿素水溶液(0.01Mトリス塩酸, 0.001Mエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) 550mlに入れ、窒素気流中かくはんした。窒素雰囲気下で2-メルカプトエタノール6mlを加えたのち、5 N水酸化カリウムによりpHを10.3に調整した。この状態で3~4時間かくはんしたのち、6 N塩酸でpHを9.5に下げ、ヨード酢酸16.08gを少しずつ加えた。このときpHの低下が起こるため、5 N水酸化カリウムによりpHを8.5~9.0に調整し

た。さらに遮光した状態で24時間かくはんしたのち、不溶物を濾別し、濾液を蒸留水に対して透析した。透析後、その溶液を遠心分離し、水不溶性のHigh-GT成分を取り除いた。得られた透明な溶液を凍結乾燥することにより、SCMKを調製した。さらにこれを製膜することにより、SCMK膜を調製した。

### (B) SCEKの調製

細かく裁断した羊毛10gを8 M尿素水溶液(0.01Mトリス塩酸, 0.001Mエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) 550mlに入れ、窒素気流中かくはんした。窒素雰囲気下で2-メルカプトエタノール6mlを加えたのち、5 N水酸化カリウムによりpHを10.3に調整した。この状態で3時間かくはんしたのち、6 N塩酸でpHを7.8とし、アクリロニトリル5.6mlを加えた。さらに12時間かくはんしたのち、不溶物を濾別し、濾液を蒸留水に対して透析した。透析後、その溶液を凍結乾燥することにより、SCEKを調製した。さらにこれを製膜することにより、SCEK膜を調製した。

### (C) KSSKの調製

細かく裁断した羊毛10gを8 M尿素水溶液(0.01Mトリス塩酸, 0.001Mエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) 550mlに入れ、窒素気流中かくはんした。窒素雰囲気下で亜硫酸ナトリウムを加えて溶液のpHを9.5としたのち、四チオン酸ナトリウム1.5gを加えた。この状態で24時間かくはんしたのち、不溶物を濾別し、濾液を蒸留水に対して透析した。透析後、その溶液を遠心分離し、水不溶性のHigh-GT成分を取り除いた。得られた透明な溶液を凍結乾燥することにより、S-スルホン化ケラチン(KSSO<sub>3</sub>Na)を調製した。

得られたS-スルホン化ケラチン5gを8 M尿素水溶液500mlに溶解し、2-メルカプトエタノール25mlを加えた。その溶液を蒸留水に対して透析したのち、透析膜内に析出した不溶物を濾取した。これを減圧乾燥することによりKSSKを調製した。

### (4) 製膜方法

99%のギ酸にケラチン誘導体を1~2%濃度になるように溶解したのち、その溶液をテフロン板に流延し風乾により製膜した。

### (5) 膜の熱および延伸処理

ケラチン膜を100℃の蒸留水中で30分間熱処理した。熱処理した膜は温水で十分に洗浄したのち、減圧乾燥した。

膜の延伸は、手動延伸機に膜両端を固定し、水蒸気中で15分間放置したのち、ゆっくりと所定の延伸率まで延伸し、延伸機に固定したまま冷風で乾燥した。

### (6) 色素吸着実験

60℃、浴比1:1000の条件下、C.I. Acid Orange 7の緩衝溶液中、平衡に達するまで処理した。羊毛繊維では平

衡に到達するのに24~48時間を必要としたが、可溶性ケラチンにおいては12時間で十分であった。溶液のpHは、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液により4.2に調整した。処理後、吸着試料を十分に水洗し乾燥した。吸着量は、吸着試料から25%ピリジン水溶液を用いて色素を抽出し、吸収スペクトル法で決定した。

### 3. 結果と考察

#### (1) 過収縮羊毛の色素吸着性

羊毛繊維は、色素あるいは重金属の吸着材として古くから応用が考えられ、数多く研究されてきた<sup>3)</sup>。そこでまず、可溶性ケラチンの吸着性能を検討する前に、その比較試料となる羊毛繊維について色素吸着性を検討することにした。

著者が注目したのは、過収縮羊毛であった。過収縮羊毛は、非晶領域においては未処理羊毛と同様にジスルフィド結合(-S-S-)による架橋をもち、結晶領域においては未処理羊毛が配向 $\alpha$ -型であるのに対してランダム $\beta$ -型であることから、全体が非晶化した羊毛と考えられ、高吸着能をもつものと考えられる。そこで、未処理羊毛と過収縮羊毛を用いて吸着実験を行い、両者における吸着挙動を比較した。図2に60℃、pH4.2における未処理および過収縮羊毛に対するC.I.Acid Orange 7の等温吸着曲線を示す。ここで、 $[D]_s$ は平衡時における溶液の色素濃度、 $[D]_f$ は吸着材1g当りの平衡吸着量である。結

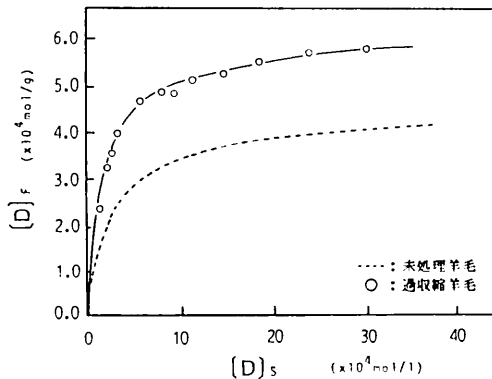


図2 未処理羊毛と過収縮羊毛の色素吸着性

The adsorption isotherms of C.I.Acid Orange 7 on (---) the untreated and [O] the supercontracted wools at pH 4.2, 60°C

果としては、いずれもラングミュア型の等温吸着曲線が得られ、飽和吸着量は未処理羊毛について $4.2 \times 10^{-4}$  mol/g、過収縮羊毛について $5.7 \times 10^{-4}$  mol/gであった。さらに、両者における親和力(- $\Delta\mu^0$ )をAsquithの方法<sup>4)</sup>に準じて次式により求めた。

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) - RT \ln [D] \dots (1)$$

ここで、 $\theta$ は色素の座席占有率を表しており、 $\theta = [D]_f/S$ から求めた。Sは飽和吸着量(等温吸着曲線の逆数プロットにおける切片より求めた値)である。親和力 $\theta$ は、未処理羊毛について5.7kcal/mol、過収縮羊毛について5.8kcal/molであった。以上の結果によれば、過収縮によって飽和吸着量が増大するものの、親和力はほぼ等しく、吸着のしやすさは変わらないことがわかる。したがって、吸着量の増大は、非晶化による吸着領域の増大によるものと考えられ、吸着量を増大させる要因の一つとして、非晶化は効果があるということが認められた。

以下、過収縮羊毛についての結果を基にして、吸着量を増大させることを主な目的とし、同様な条件下でのケラチン誘導体の吸着性能について検討した。

#### (2) KSSKの色素吸着性

ケラチンは、いずれも二次構造として $\alpha$ -ヘリックスをもつものの、配向性はなく形態も異なっており、羊毛繊維との単純な比較は困難であると考えられる。しかしながら、熱処理したKSSKの場合、マトリックスに由来する非晶領域ではジスルフィド結合により架橋され、マイクロフィブリルに由来する結晶領域では主に $\beta$ -ランダム型を形成している。このことから、KSSKは過収縮羊毛の内部構造のモデルとして見なすことができる。そこで、熱処理したKSSKを用い、羊毛繊維と同様の吸着実験を行った。図3に60℃、pH4.2における熱処理したKSSKに対す

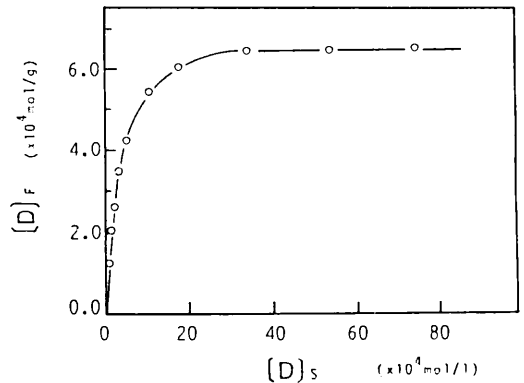


図3 KSSKの色素吸着性

The adsorption isotherm of C.I.Acid Orange 7 on the heat-treated KSSK at pH 4.2, 60°C

る等温吸着曲線を示す。羊毛繊維の場合と同様、ラングミュア型の等温吸着曲線を示しており、同じ吸着機構であることがわかる。また、飽和吸着量は $6.4 \times 10^{-4}$  mol/gであり、親和力としては5.7kcal/molが得られた。この結果を過収縮羊毛の場合と比較すると、飽和吸着量では増大が見られるが、親和力はあまり変わらないことがわかる。すなわち、KSSKの構造は、過収縮羊毛の構造と基本的には異なるものの、吸着座席への色素の吸着のしやす

さは、ほぼ同じと見なされる。したがって、KSSKが吸着能として過収縮羊毛よりも高くなっている原因は、単位重量当りの塩基性アミノ酸残基数が多いことによるものと考えられる。

### (3) ジスルフィド結合(-S-S-)の影響

KSSKにおける-S-S-架橋されている領域は、かな

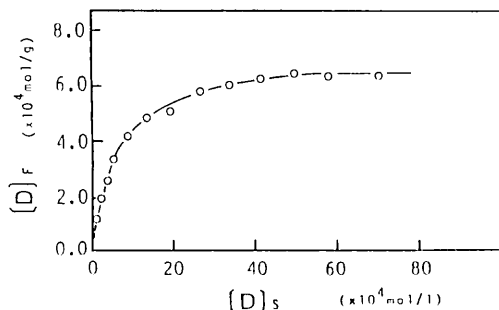


図4 SCMCK膜の色素吸着性

The adsorption isotherm of C.I. Acid Orange 7 on the SCMCK cast films at pH 4.2, 60°C

りリジッドな構造を形成し、色素の拡散および結合を阻害すると推測でき、-S-S-架橋を開裂することは、より高い吸着能を与えるものと考えられる。そこでまず、-S-S-結合を還元開裂して-SHとしたのち、S-カルボキシメチル化により-S-CH<sub>2</sub>COOHとしたSCMKを用い、吸着実験を行った。ここで用いたSCMK膜の構造的特徴は、非晶領域においてはジスルフィド結合が開裂されランダムコイルを形成し、結晶領域はランダムα-型の状態にあることである。図4に60°C、pH4.2におけるSCMK膜に対する等温吸着曲線を示す。結果としては、KSSKの場合と同様にラングミュア型の等温吸着曲線が得られ、飽和吸着量は $6.2 \times 10^{-4}$  mol/g、親和力は4.7 kcal/molであった。この結果をKSSKの場合と比較すると、飽和吸着量はあまり変わらないが、親和力についてはSCMKの方がかなり低くなっていることがわかる。SCMKの場合、カルボキシル基の静電的反発のため、吸着座席に対する酸性色素の吸着のしやすさがかなり低下しているものと考えられる。したがって、親和力の低下にもかかわらず飽和吸着量がKSSKとほぼ同じであるのは、SCMKにおいて有効吸着座席数が増大しているためと考えられる。すなわち、-S-S-結合の開裂は吸着量の増大をもたらすといえる。

### (4) 結晶相の二次構造の影響

KSSKとSCMKとの間における構造上の相違点としては、KSSKでは、熱処理により結晶領域がランダムβ-型であったのに対し、SCMKはランダムα-型であることが挙げられる。そこで、二次構造の相違による色素吸着性を検討した。すなわち、熱処理によってランダムβ-型

となったSCMK膜を用い、吸着実験を行った。また、結晶配向性が吸着挙動に及ぼす影響についてさらに検証するため、延伸処理によって配向β-型としたSCMK膜を用い、同様に実験を行った。図5に60°C、pH4.2における熱処理および200%延伸処理したSCMK膜に対する等温吸着曲線を、図4で示した未処理のSCMK膜についての結

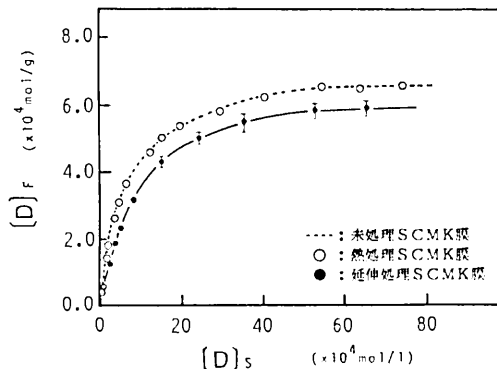


図5 熱処理および延伸処理SCMK膜の色素吸着性

The adsorption isotherms of C.I. Acid Orange 7 on (---) the untreated, [O] the heat-treated and [●] the 200% stretched SCMCK cast films at pH 4.2, 60°C

果とともに示した。図からわかるように、ランダムα-型とランダムβ-型では、吸着量と親和力が一致している。すなわち、吸着量にはα、β-型の二次構造の影響はなく、先に議論したKSSKとSCMKとの吸着量の差に対し、ペプチド鎖の二次構造の影響はないということがわかった。

また、配向β-型では吸着量が減少するという結果が得られている。親和力を比較すると、ランダムな状態では4.7 kcal/molであるのに対し、配向状態では4.6 kcal/molである。このように親和力がほとんど変わらないことから、配向β-型での吸着量の減少は、配向することによる有効吸着座席数の減少によるものと考えられる。

### (5) チオール修飾基の影響

SCMKの吸着性能に関して、チオール修飾基におけるカルボキシル基が、酸性色素にとって不利に働いているということを既に述べた。そこで、チオール修飾基が吸着量に及ぼす影響を調べるため、チオール修飾基を変化させた場合の色素吸着性を検討した。今回は、チオール修飾基の酸性色素に対する静電的反発が比較的弱いと思われるところのSCEKを用い、吸着実験を行った。ここで用いたSCEK膜の構造的特徴は、非晶領域ではジスルフィド結合が開裂されて-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNとなっており、結晶領域はランダムα-型になっていることである。図6に60°C、pH4.2におけるSCEK膜に対する等温吸着曲線を示す。結果としては、ラングミュア型の等温吸着曲線が得られ、飽和吸着量は $7.9 \times 10^{-4}$  mol/g、親和力は6.0 kcal/

molであった。この結果をSCMKの場合と比較すると、飽和吸着量が大幅に増大し、親和力も同様に増大していることがわかる。親和力の結果に関しては、チオール修飾基であるところのシアノエチル基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) の静電的反発が比較的弱いとした予測と一致し、吸着挙動に対するチオール修飾基の影響が顕著に現れたといえる。

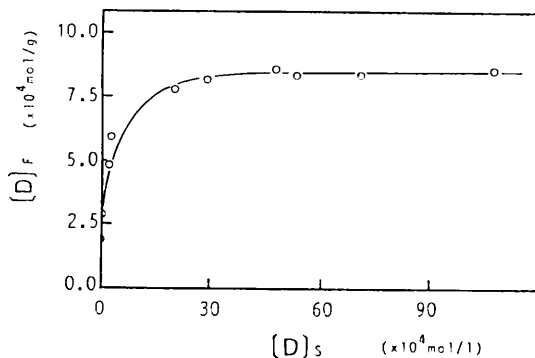


図6 SCEK膜の色素吸着性

The adsorption isotherm of C.I. Acid Orange 7 on the SCEK cast films at pH 4.2, 60°C

なお、飽和吸着量の結果によれば、SCEK膜の吸着能は未処理羊毛の約2倍に到達しており、吸着材としての可能性が十分あるものと考えられる。

以上の結果から、ケラチンの吸着量が羊毛繊維のそれより上回っており、また平衡に達するまでの時間が早く、吸着速度においても羊毛より優れていると考えられることから、抽出ケラチンは吸着材としての可能性が十分にあるものといえる。また、今回のように酸性色素の吸着性を検討する場合、チオール修飾基としてアミノ基 ( $-\text{NH}_2$ ) を導入することで有効吸着座席数を増大させることにより、吸着量が増大するものと思われるが、このことも含めより多くの色素吸着実験および吸着材としての性能評価などを今後の課題として検討すべきであると考えている。

#### 4. まとめ

還元羊毛から得られたケラチン誘導体に対する酸性色素 (C.I. Acid Orange 7) の吸着挙動を、平衡吸着量と見かけの親和力に関し、検討した。

その結果、次のような知見が得られた。

(1) KSSKは、過収縮羊毛と比べ親和力はあまり変わらないものの、より高い吸着量を示した。この吸着量の増大は、単位重量当りの塩基性アミノ酸残基数の増大によるものと考えられた。

(2) SCMKは非常に低い親和力を示した。これは酸性色素とカルボキシル基との静電的反発のためと考えられた。しかしながら、吸着量についてはKSSKと同様な値が得られたことから、ジスルフィド結合の開裂は吸着量を増大させるように働くことが示唆された。

(3) 熱処理したSCMK (ランダムβ-型) に対する吸着量と親和力は、未処理のSCMK (ランダムα-型) と変わらなかった。吸着量に対して二次構造はほとんど影響しないことが明らかになった。

(4) 延伸処理したSCMK (配向β-型) においては吸着量の減少が見られた。この原因としては、配向結晶化することによる有効吸着座席数の減少が考えられた。

(5) SCEKは、最も高い吸着量と親和力を示した。この親和力の増大は、シアノエチル基の酸性色素に対する静電的反発が比較的弱いことによるものと考えられた。

#### 参考文献

- 1) I.J.O'Donnell, E.O.P.Thompson, Aust.J.Biol.Sci., 17, 973 (1964)
- 2) H.Thomas, R.Greven, M.Spei, Mellind Textilberichte, [4], 297 (1983)
- 3) 宮本武明, 天然高分子の最新利用技術, p.82, シーエムシー (1980)
- 4) R.S.Asquith, W.F.Kwok, M.S.Otterburn, Text.Res.J., 50, 333 (1980)

# モリブデン粉末による SUS304ステンレス鋼のレーザ表面合金化

## *Laser Surface Alloying of SUS304 Stainless Steel with Molybdenum*

野口 修一\* 北原 洋爾\*

*Shuichi Noguchi Yoji Kitahara*

佐藤 幸弘\*\*

*Yukihiko Sato*

Laser surface alloying is a process in which the surface of a workpiece is melted to a desired depth using the laser beam with simultaneous addition to powdered alloying element. Depending upon the choice of alloy design, a less expensive base material can be locally modified to increase the resistance of wear, erosion and corrosion. Only those surfaces locally modified will possess the properties of high-performance alloy.

In this paper, laser surface alloying of Mo into SUS304 was studied and the surface properties were investigated. The main results are as follows.

(1) Surface of SUS304 stainless steel by laser was able to contain maximum about 15% Mo.

(2) The increase of Mo content in alloys raised a value of hardness and improved wear resistance.

(3) The pitting potential in 3.5% NaCl for a 2.5% Mo surface alloy by laser was about 650mV and the pitting resistance was improved superior to the bulk of SUS304.

### 1. 緒言

近年、レーザを用いて材料表面のごく限られた領域の機械的、冶金的あるいは化学的性質を改善する技術が注目を集めている。この表面改質は、レーザエネルギー密度を目的に応じて広範かつ自由に選定でき、局部的・選択的に表面改質が可能な低ひずみ熱処理である。また、急熱・急冷過程によって通常の熱平衡過程に近いプロセスでは得られない新しい性質を有するなどの特徴を備えている。そこで、レーザを用いて母材表面に処理層を形成させ、耐摩耗性、耐食性、耐熱性、さらには電気特性などの向上を目的に、材料の付加価値、製品の品質向上のため種々方法が考えられている<sup>1) 3)</sup>。また、施工上では

ビームの強度やサイズの制御が容易なため、改質厚さや幅を正確にコントロールでき、オンライン加工が可能ななどの利点をもっている。

一方、本研究でとりあげたSUS304オーステナイト系ステンレス鋼（以下SUS304という）は耐食性に優れた材料であるが、それ自体で熱処理によって硬化層を形成することができないため、苛酷な環境、すなわち、耐摩耗性が要求されるところには適さない場合が多い。しかし、レーザを用いてモリブデンをSUS304の表面に合金化し、表面改質を行うことによって、耐摩耗性および耐食性の大幅な改善が期待できる<sup>4)</sup>。そこで、本研究ではモリブデン粉末を用い、SUS304のレーザによる表面合金化を行い、レーザ照射条件の影響を調べた。また、得られた合金化層の組織観察、硬さ測定、元素分析などを行い、さらに合金化層の特性として耐摩耗性および耐食性などについても調べた。

\* 異技術センター 材料技術研究室

\*\* 評価技術部 分析技術研究室



## 2. 供試材料および実験方法

基材としては、その化学組成を表1に示す市販のオーステナイト系ステンレス鋼SUS304を用い、合金化粉末としては市販のモリブデン粉末(99%, 325mesh以下)を用いた。前処理としてSUS304の試料表面にエチルアルコールをバインダーとしてモリブデン粉末を厚さ約100~200 $\mu$ m程度に塗布した。その後、試料表面にレーザービームを照射し、試料表面を溶融して表面層の合金化を行った。

表1 供試材の化学組成 (wt%)

Chemical composition of material used (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUS304	0.05	0.61	0.97	0.022	0.008	8.6	18.0	0.16	0.31
SUS316	0.04	0.58	1.29	0.023	0.003	10.5	16.8	2.10	0.08

実験は、最大定格出力250Wおよび15kWの2台の炭酸ガスレーザー装置を用いて行った。

定格出力250Wのレーザー装置は、レーザー照射条件の影響を調べるために主として用いた。このレーザー装置で、アクリル板の表面を焦点位置に合わせ高速でレーザを照射し、除去されたアクリル溝の最大深さの1/eの幅をビーム径とし求めた結果、焦点距離100mmのレンズで得られるスポット径は約0.285mmであった。したがって、レーザー出力が180Wでエネルギー密度(平均パワー密度)は約 $2.8 \times 10^4$ W/mm<sup>2</sup>となる。レーザー照射条件は、レーザー出力( $W_b$ )を180W一定とし、試料の移動速度( $v$ , Y方向)を2.9~50mm/secの範囲で変化させ、試料位置を焦点位置( $D_f$ )から $\pm 10$ mmの範囲( $G_b$ 値0.900~1.100;  $G_b$ 値=対物距離( $D_o$ )/焦点距離( $D_f$ ))で実験を行った。レーザー照射はアルゴンガス雰囲気中(Ar: 15 $\ell$ /min)で行なった。

定格出力15kWのレーザー装置は、得られる合金層の特性を調べるために主として用いた。このレーザー装置で、前述と同様にアクリルを用いてビーム径を求めた結果、焦点距離320mmの凹面鏡で得られるスポット径は約0.4mmであった。したがって、レーザー出力2kWでエネルギー密度(平均パワー密度)は約 $1.5 \times 10^4$ W/mm<sup>2</sup>となる。レーザー照射条件は、レーザー出力( $W_b$ )を2~4kW、移動速度( $v$ , Y方向)を3.3~10mm/secの範囲で、試料位置を焦点位置( $D_f$ )から15および20mm離し( $G_b$ 値1.047および1.063)実験を行った。雰囲気ガスとしてArを用いた。また、レーザービームをX方向に2.5~3mmづつずらし(ビードの重ね幅約2mm)、繰り返し照射して表面合金化層を面状に形成させた。図1にレーザー表面合金化法の模式図を示す。

このようにして得られた、レーザー合金化層のマクロおよびミクロ組織の観察を行い、硬さ試験としてはマイク

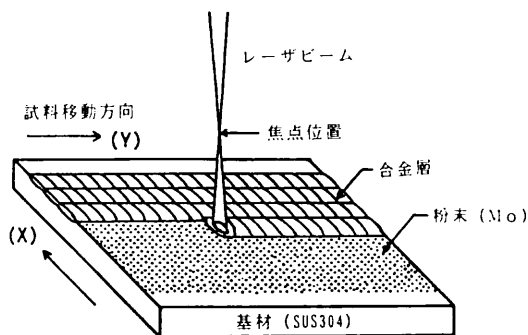


図1 レーザ表面合金化の模式図

Schematic diagram of laser surface alloying

ロビッカース硬さ(荷重200gf)の測定を行った。

次に、レーザー合金化層の耐摩耗性を調べるために、大越式迅速摩耗試験<sup>5)</sup>を行った。試験の条件としては、最終荷重を2.1kgf、摩擦距離を200m一定とし、摩擦速度は0.301~4.36m/secの範囲で乾式で行った。

また、レーザー合金化層の耐食性を調べるために、JISによる孔食試験として、中性3.5%塩化ナトリウム溶液中における動電位法による孔食電位の測定<sup>6)</sup>を行った。

さらに、レーザー合金層の特性と比較検討を行うために、表1に示すSUS316、および高周波真空溶解炉を用いて、基材のSUS304にモリブデン含有量3, 5, 10wt%になるようにモリブデンの量を調整し、3種類の合金を作成し、その特性(硬さ, 耐摩耗性, 耐食性)も調べた。これらの作成した合金試料は、いずれもモリブデンを均一に溶解しており、主要な元素の分析結果を、表2に示す。なお、特性試験を行うにあたってはいずれの試料も固溶化熱処理(1050 $^{\circ}$ Cで10分間保持後水焼き入れ)を行った。

表2 供試合金の化学組成 (wt%)

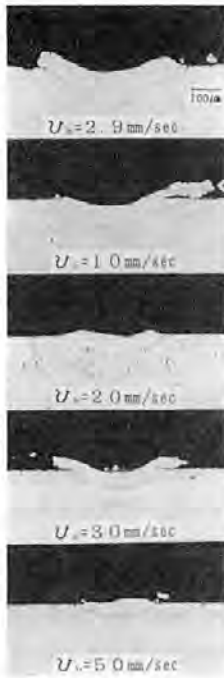
Chemical composition of alloys tested (wt%)

試料名	元素含有量 (wt%)			
	Mo	Ni	Cr	C
10%Mo+SUS304	10.5	7.46	16.0	0.07
5%Mo+SUS304	5.34	7.82	17.2	0.03
3%Mo+SUS304	2.75	8.28	17.4	0.11
SUS316	2.10	10.5	16.8	0.04
SUS304	0.16	8.6	18.0	0.05

## 3. 実験結果および考察

### 3-1. レーザ照射条件の影響

レーザー表面合金化における、レーザー照射条件の影響を調べるために、移動速度と試料位置を変化させて実験を行った。まず最初に、レーザー出力を180W一定にして、試料の表面上にレーザーの焦点位置を合わせ、移動速度を2.9~



$W_s=180\text{W}$ ,  $D_s=D_r(100\text{mm})$ ,  $Ar:15\text{ℓ/min}$ ,  
母材: SUS304, モリブデン粉末

図2 速度による表面合金化の横断面

Cross sections of Mo laser surface alloy on SUS304 under several travelling speeds

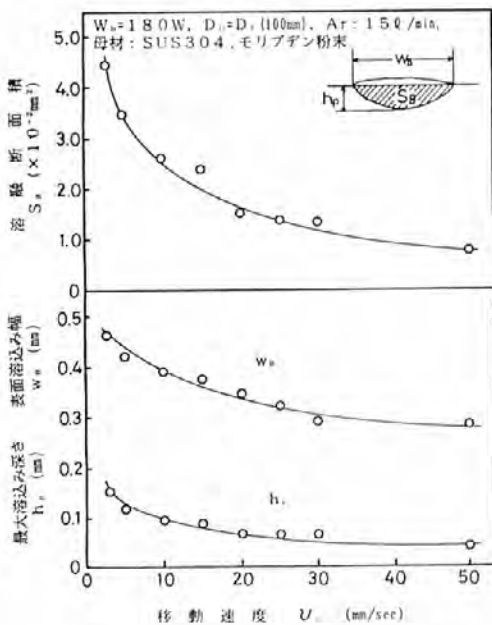


図3 表面合金層の特性に及ぼす速度の影響

Relation between travelling speed and penetration depth, bead width, cross section area

50mm/secの範囲で変化させて、表面合金化を行いその影

響を調べた。図2に各移動速度で得られた合金層の横断面を示す、低速側では溶込みの深い合金層が得られ、高速になるほど溶込みは浅くなり、扁平な合金層が得られた。各移動速度で得られた合金層の最大溶込み深さ、表面溶込み幅および溶融断面積を図3に示す。移動速度が速くなるにつれ、移動方向の単位長当りの入熱が減少するため、溶込み深さ、溶込み幅および溶融断面積はそれぞれ減少している。

次に、各移動速度で得られた合金層の硬さを図4に示

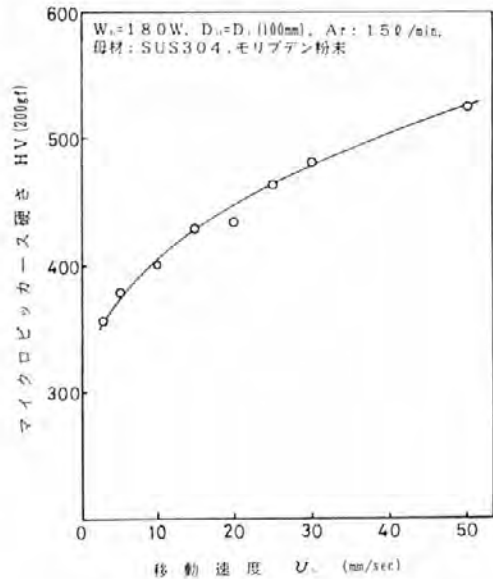
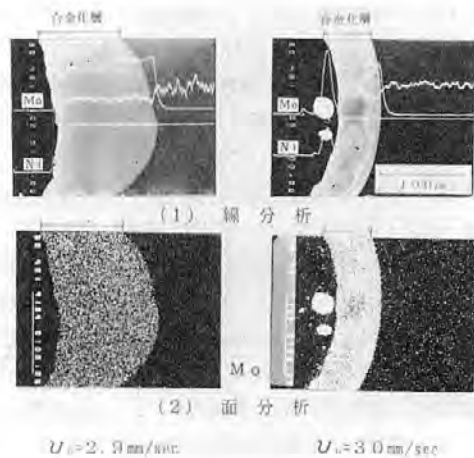


図4 表面合金層の速度と硬さの関係

Relationships travelling speed and hardness



$W_s=180\text{W}$ ,  $D_s=D_r(100\text{mm})$ ,  $Ar:15\text{ℓ/min}$ ,  
母材: SUS304, モリブデン粉末

図5 表面合金層のEPMAによる元素分析  
SEM microphotographs and EPMA area analysis of Mo laser surface alloy

す、基材(母材)のSUS304の硬さはHV200程度であるが、移動速度が速くなるほど硬さは上昇し、50mm/secでは硬さはHV500以上にまで上昇している。

図5はX線マイクロアナライザーによる合金層の元素分析の結果を示す。線分析および面分析の結果から、移動速度が低速の2.9mm/secでは一様な合金層が得られているのがわかる。しかし、30mm/secでは合金層に不均一な部分が生じており、非常にモリブデンの濃度の高い部分がある。これは、移動速度が速いため、溶融した合金層が急冷され、均一に合金化されなかったためと思われる。

図6は、X線マイクロアナライザーによる各移動速度で得られた合金層の元素分析の結果を示す。モリブデン含有量は、移動速度が速くなるにつれ増加する傾向を示しており、30mm/secでは15wt%程度までになっている。

すなわち、移動速度が速くなるほど溶込み深さが浅くなり、モリブデンの希釈が少なくなるため、合金層のモリブデン含有量が増加し、硬さが上昇するものと思われる。

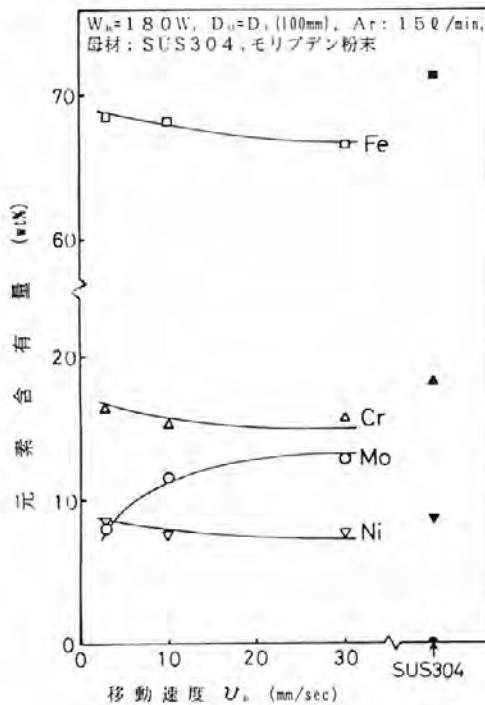


図6 速度による表面合金層の元素含有量  
Relationships travelling speed and averaged composition of laser surface alloy by EPMA

次に、レーザ出力を180W、移動速度を2.9mm/secと一定にして、試料位置を焦点位置から±10mmの範囲に変化させて( $\alpha_0$ 値0.900~1.100)表面合金化を行い、その影響を調べた。図7にそれぞれの試料位置で得られる合金層の横断面を示す。試料表面を焦点位置から上下にず

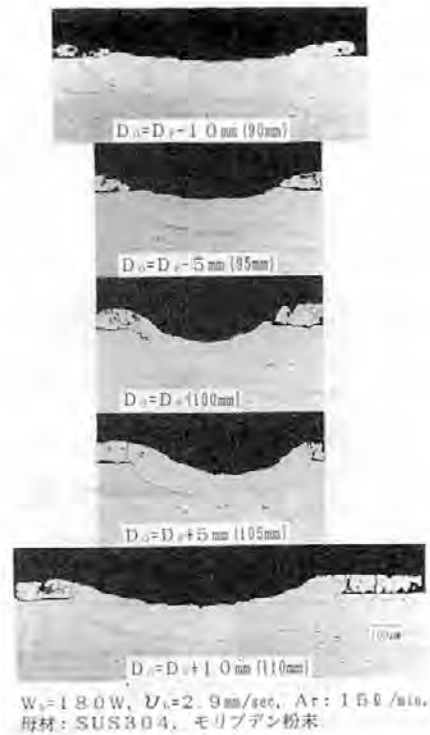


図7 試料位置による表面合金化の横断面  
Cross sections of Mo laser surface alloy on SUS304 under several object distances

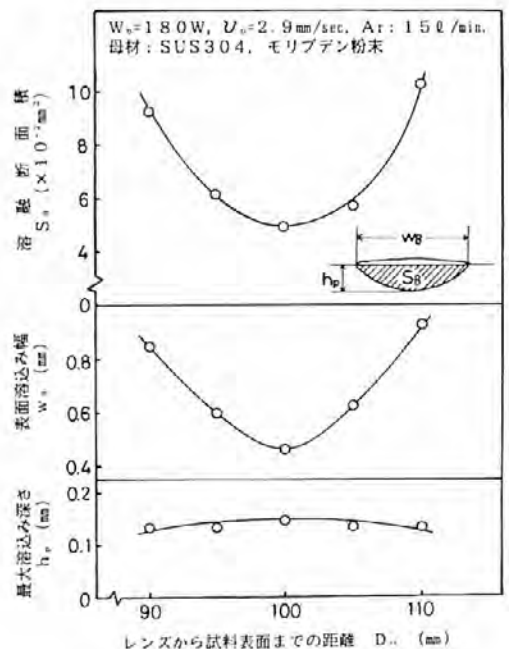


図8 表面合金層の特性に及ぼす試料位置の影響  
Relation between object distance and penetration depth, head width, cross section area

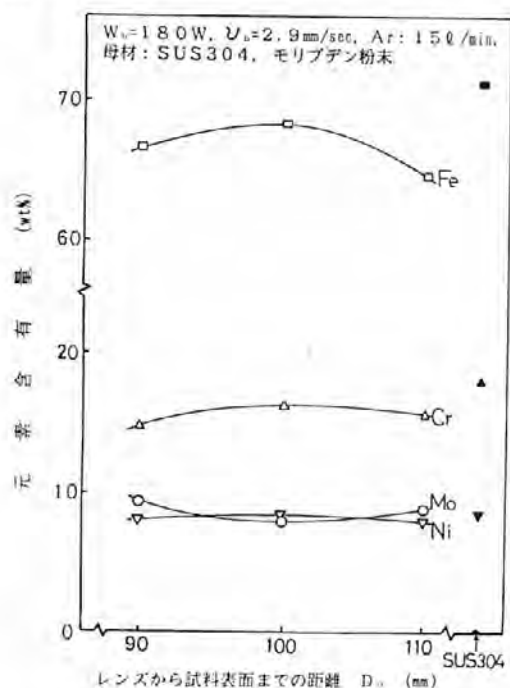


図9 試料位置による表面合金層の元素含有量

Relationships object distance and averaged composition of laser surface alloy by EPMA

らすほど、ビーム径が広がるため幅の広い平坦な合金層が得られている。各試料位置で得られた合金層の最大溶込み深さ、表面溶込み幅および溶融断面積を図8に示す。溶込み深さは、焦点位置で最大になり、焦点位置よりずれるにしたがい少し低下する傾向にある。一方、表面ビード幅および溶融断面積は焦点位置で最小となり、焦点位置よりずれるにしたがい大きく増加する傾向にある。

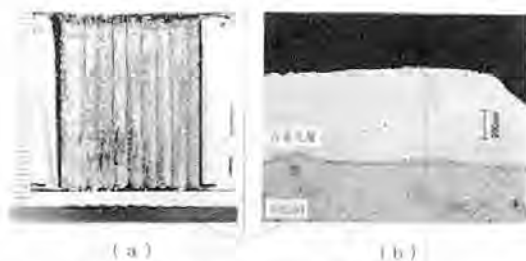


図10 レーザ表面合金化の外観および断面写真  
(a) 表面外観および断面マクロ写真  
(b) 断面ミクロ写真

Bead appearance and cross section of Mo laser surface alloys on SUS304

- (a) Bead appearance and cross section of macro photograph  
(b) Cross section of micro photograph

図9は、X線マイクロアナライザーによる、各試料位置で得られた合金層の元素分析の結果を示す。モリブデンの含有量は、試料位置を焦点からずらす方が少し多くなるが、試料位置による変化はあまりなく10wt%程度であった。

### 3-2. 高出力レーザーによる表面合金化

レーザーによる表面合金化層の諸特性を調べるために、高出力のレーザー装置を用い、合金化ビードの重なり幅が約2mmになるようレーザービームをずらしながら、繰り返し照射して表面合金化層を面状に形成させた。図10(a)は、このようにして得られたレーザー表面合金化層の表面外観および横断面を示す。合金化層の表面は滑らかで、表面欠陥(割れ、穴)のない良好な表面外観の合金化層が得られている。また、図10(b)はレーザー表面合金化層の横断面を拡大したものである。得られた合金化層の深さは500~600 $\mu$ m程度であった。

レーザー照射条件として、レーザー出力を2~4kW、移動速度を3.3~10mm/secの範囲で、試料位置を焦点位置から15および20mm離して( $\alpha_n$ 値1.047および1.063)実験を行った。これらのレーザー照射条件のもとで得られた合金層を、X線マイクロアナライザーにより元素分析を行った結果、モリブデン含有量が1.0~10.5wt%の範囲であった。

#### 3-2-1. マイクロビッカース硬さ

レーザー表面合金化層の試料表面から母材部への硬さ分布を測定すると、合金化層における硬さは母材部の硬さよりも高い値を示す。図11は、合金化層における硬さ分

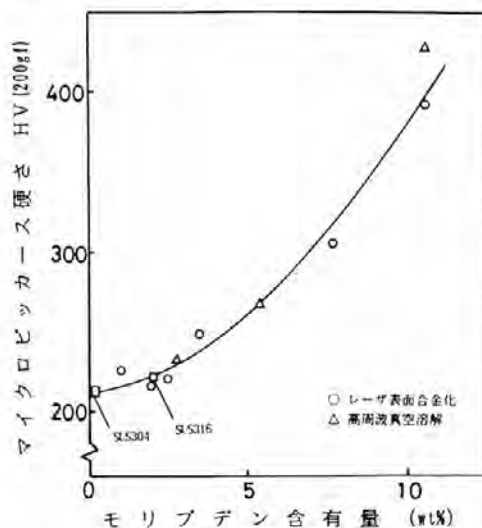


図11 モリブデン含有量と硬さの関係  
Relationships Mo content and hardness

布の平均値と合金化層のモリブデン含有量の関係を示したものであり、モリブデン含有量が2.5wt%以上では硬さ

が著しく高くなっている。なお、高周波真空溶解による試料の硬さも、モリブデン含有量に対して、レーザ表面合金化の試料とほぼ同じ値を示し、モリブデン含有量が多くなるほど上昇している。

3-2-1. 摩耗試験

レーザによる表面合金層の耐摩耗性を評価するために、大越式迅速摩耗試験を行った。まず、はじめにSUS304、SUS316および高周波真空溶解による試料を用い、摩耗速度に対する比摩耗量の変化を調べたところ、比摩耗量は摩擦速度2.86m/secでおおよそ極大値を示し、モリブデン含有量による比摩耗量の差が大きくなる傾向があった。

図12は、摩擦速度2.86m/secにおける、レーザ表面合金化層の各モリブデン含有量に対する摩耗量を示したものであり、モリブデン含有量の増加とともに、摩耗量は減少している。これはモリブデン含有量の増加による硬さの増加が原因と考えられる。なお、SUS304、SUS316および高周波真空溶解による試料の摩耗量も、モリブデン含有量に対して、レーザ表面合金化の試料とほぼ同じ値を示し、モリブデン含有量の増加とともに、摩耗量は減少している。

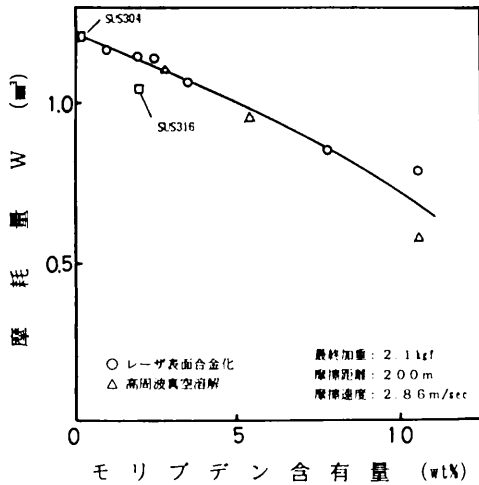


図12 モリブデン含有量と摩耗量の関係  
Relationships Mo content and wear loss

3-2-3. 孔食試験

レーザによる表面合金層の耐食性を評価するために、孔食試験を行った。孔食電位の測定で得られたアノード分極曲線の一例を図13に示す。ここで、電流密度が急激に立ち上がる電位(孔食電位)を比較してみると、レーザ表面合金化による試料では、SUS304およびSUS316に比べて高電位側にずれており、著しく孔食電位が改善されているのがわかる。

図14は、モリブデン含有量と孔食電位の関係を示したものである。孔食電位として、電流密度が10および100

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる電位 ( $\text{Ve}'10$ および $\text{Ve}'100$ ) で表わしたものである。モリブデン含有量の増加とともに孔食電位は

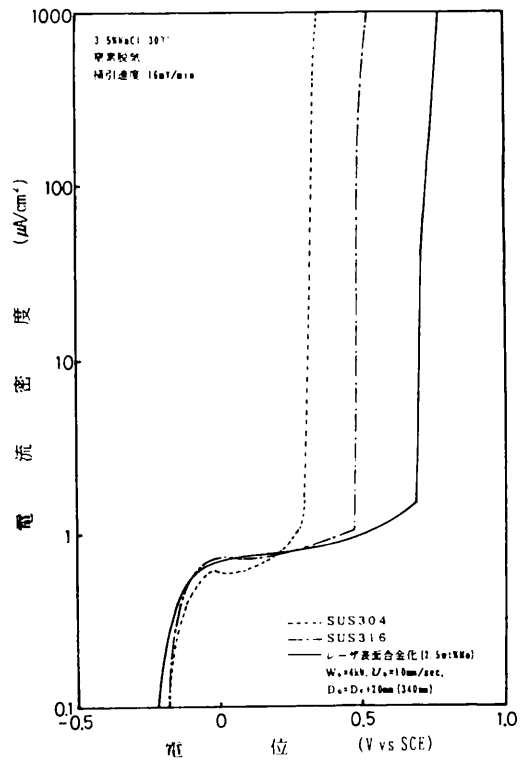


図13 アノード分極曲線  
Anodic polarization curves in 3.5% NaCl

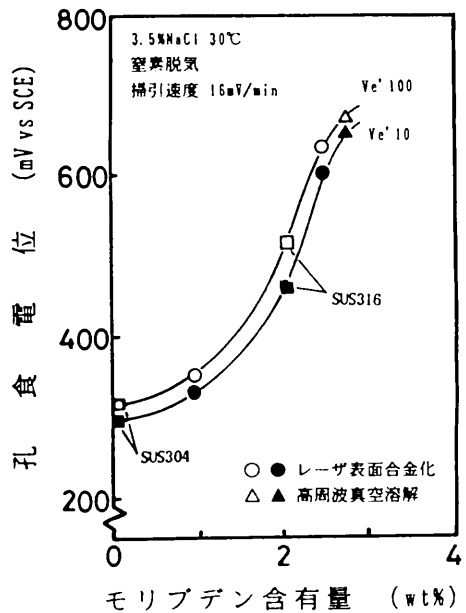


図14 モリブデン含有量と孔食電位の関係  
Relationships Mo content and pitting potential in 3.5% NaCl

急激に高くなっており、レーザー表面合金化で得られたモリブデン含有量2.5wt%の孔食電位は600~650mVである。このときのレーザー照射条件は、レーザー出力は4 kWで、移動速度は10mm/secであった。なお、モリブデンを含有しないSUS304の孔食電位は300mV程度、モリブデン含有量が2.1wt%のSUS316は500mV程度である。また、高周波真空溶解カによる試料の孔食電位もモリブデン含有量に対してレーザー表面合金化の試料とほぼ同じ値を示し、モリブデン含有量が3 wt%程度まではモリブデン含有量の増加とともに孔食電位は上昇している。

#### 4. 結 言

炭酸ガスレーザーによる表面合金化を行い、レーザー照射条件の影響および得られた合金化層の耐摩耗性および耐食性について検討を行った。その結果、次のことがわかった。

- (1) SUS304ステンレス鋼の表面にモリブデン粉末を塗布し、レーザーを照射すると、安定した均一なモリブデン合金層（深さ約50~100 $\mu$ m）が得られた。
- (2) 試料の移動速度が低速で、試料位置を焦点位置からずらした方が、平坦な幅広い合金層が得られた。
- (3) レーザー照射条件を変えることにより、モリブデン含有量が約15wt%程度までの合金層が得られた。
- (4) モリブデン含有量の増加とともに硬さ（マイクロビッカース硬さ）は上昇し、摩耗量は減少する傾向が明らかになり、耐摩耗性の改善が期待できる。

(5) レーザー表面合金化において、モリブデンの含有量の増加とともに孔食電位は急激に上昇し、レーザー出力4 kW、移動速度10mm/secのレーザー照射条件で、モリブデン含有量が2.5wt%で、孔食電位が600~650mVのレーザー合金層が得られ、耐孔食性の大幅な改善が期待できる。

おわりに、高出力のレーザー表面合金化の試料は大阪大学溶接工学研究所超高エネルギー密度熱源センターの15 kW炭酸ガスレーザー装置を用いて行ったもので、こころよく合金化の実験を引き受けてくださった大阪大学溶接工学研究所富江通雄助教授に深く感謝いたします。また、摩耗試験を行っていただいた当所元堺技術センター主任研究員高橋英公氏に深く感謝の意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1) C.W.Draper and J.M.Poate, International Metals Reviews, 30, 2, 85-108, (1985)
- 2) J.Mazumber, C.Cusano, A.Ghosh and C.Eiholzer, Laser Process Mater., 199-210 (1985)
- 3) J.Mazumber, J.Singh, NATO ASI Ser E, 115, 297-307, (1986)
- 4) E. McCafferty and P. G. Moore, Electrochemical Science and Technology, 133, 6, 1090-1096, (1986)
- 5) 大越諄, 佐田登志夫, 水野万亀雄, 日本機械学会論文集, 21, 555 (1955)
- 6) JIS G0577 (1981) ステンレス鋼の孔食電位測定方法

# 各種イオン交換法によるアンモニア態窒素の除去

## *Removal of Ammoniacal Nitrogen by Various Ion Exchange Methods*

山崎 清\*

Kiyoshi Yamasaki

In order to find the ion exchange resin suitable for removing ammoniacal nitrogen contained in various industrial waste water, the adsorption performance of some ion exchangers were examined with batch and column processes. The most effective ion exchange resins to remove ammoniacal nitrogen from  $\text{NH}_3$  aqueous solution, H form or heavy metal (Cu, Ni or Zn) form of strong acid cation type and weak acid cation type. With the resin of heavy metal form, the eluted heavy metal ion was quite little. And the effective ion exchange resin for ammonium salt aqueous solution was H form of weak acid cation type, Na or H form of strong acid cation type, and zeolite. Also it is an effective method with which ammonium salt solution was passed through the strong base anion exchange resin column of OH form in order to convert to  $\text{NH}_3$  before to be treated with the strong acid cation exchange resin of H form or heavy metal form.

### 1. はじめに

淡水・海水の赤潮や水道水のかび臭の原因である水質の富栄養化を低減するために、1985年から窒素とリンに関する廃水規制が実施されている。それは業種毎に廃水実態を考慮に入れ、窒素120ppm、リン16ppmという一般基準より緩い暫定基準を認めるものであった。そして1990年7月、ほとんどの業種に対して一般基準を適用する規制強化が行われた。しかし、多くの業種において満足できる窒素またはリンの廃水処理法が確立されておらず、より効果的な処理法がなお求められているのが現状である<sup>1)</sup>。

窒素化合物のうちアンモニア態窒素（アンモニウムイオンもこれに当たる）は多くの産業廃水や下水に含まれており、その廃水処理法には微生物法、アンモニアストリッピング法、不連続点塩素添加法<sup>2)3)</sup>などがある。しかし微生物法が使えない廃水の場合もあるし、アンモニアストリッピング法には空中へのアンモニアの揮散、塩素処理法には有機塩素化合物の生成の問題がある。そこで、これら以外の方法の一つとして、各種イオン交換体によ

ってアンモニア態窒素を除去する方法も検討されている<sup>4-7)</sup>。

ここでは、強酸性カチオン交換樹脂ならびに弱酸性カチオン交換樹脂のNa型、H型、重金属（Cu, Ni, Zn）型、キレート樹脂の重金属型およびゼオライトを用い、まずバッチ法でアンモニア水またはアンモニウム塩水溶液に含まれるアンモニア態窒素の除去に有効なイオン交換体の種類とイオン型を選定し、それを基にして実用条件に近いカラム法でそれらの吸着性能を調べた。そして、これらの結果に関して単純なイオン交換による吸着、中和による吸着、配位による吸着の観点から考察を加えた。

### 2. 実験方法

#### (1) イオン交換体

強酸性カチオン交換樹脂、弱酸性カチオン交換樹脂、キレート樹脂として、それぞれダイヤイオンSKIB、ダイヤイオンWK20、ダイヤイオンCR10（いずれも三菱化成（株）製）を用い、ゼオライトとしては合成ゼオライトA3（和光純薬（株）製）を用いた。

#### (2) バッチ法による吸着実験

見かけ体積5.0mlの標準イオン型から導いた各イオン交換体を200mlの三角フラスコに入れ、これに50mlの0.2 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ または $\text{NH}_3$ 水溶液を加えて水平振とう器（1秒

\* 評価技術部分析技術研究室

2往復、振幅2cm)で1時間振とうした後、イオン交換体を吸引濾過し、濾液の全窒素濃度、pH(場合によっては重金属濃度)を測定した。

### (3) カラム法による吸着実験

見かけ体積10.0mlの標準イオン型から導いた各イオン交換体を5.7mmφのカラムにつめ、10mMのNH<sub>3</sub>水溶液またはNH<sub>4</sub>Cl水溶液を240ml/hrで通液し、流出液を20mlずつ分取して各フラクションの全窒素濃度を測定した。

### (4) 全窒素濃度、重金属濃度の測定

試料水溶液の全窒素濃度と重金属濃度は、それぞれ微量窒素分析装置(柳本製作所(株)製, TN-7型)および原子吸光分析装置(日本ジャーレルアッシュ(株)製, AA-1型)を用いて測定した。

## 3. 実験結果と考察

### (1) アンモニア水溶液中のアンモニア態窒素の各種イオン交換体への吸着(バッチ法)

0.2M NH<sub>3</sub>水溶液(pH11.4)50mlとイオン交換体5.0ml(標準イオン型換算)を1時間振とうする実験によって、各種イオン交換体がアンモニア水溶液中のアンモニア態窒素をどの程度吸着除去する能力を持つかを調べた。その結果を表1に示す。

表1 アンモニア水溶液中のアンモニア態窒素に対する各種イオン交換体の吸着性能(バッチ法)

Adsorption performances of various ion exchangers for ammoniacal nitrogen in NH<sub>3</sub> aqueous solution (batch process).

イオン交換体	窒素除去率 (%)	重金属溶離 (ppm)	
強酸性カチオン 交換樹脂	Na型* (5.0ml)	0	
	H型 (5.5ml)	98.3	
	Cu型 (5.0ml)	99.7	0.8
	Ni型 (5.1ml)	95.9	0.0
	Zn型 (5.1ml)	97.6	0.2
弱酸性カチオン 交換樹脂	H型* (5.0ml)	99.6	
	Na型 (9.5ml)	3.0	
	Cu型 (6.1ml)	96.0	0.2
	Ni型 (6.2ml)	90.5	0.2
	Zn型 (5.6ml)	92.2	0.2
キレート樹脂	Cu型 (3.4ml)	60.5	1.5
	Ni型 (3.4ml)	62.1	0.0
	Zn型 (3.3ml)	61.1	0.9
ゼオライトA3(粒状) (5.0ml)	44.3		

0.2M NH<sub>3</sub>水溶液(pH11.4, Nとして2800ppm)50mlと1時間振とう

\*標準イオン型

この結果から、①強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のH型と重金属(Cu, NiまたはZn)型は、アンモニア水溶液中のアンモニア態窒素に対して非常に強い吸着能力を持つ。しかも重金属型は、ほとんど重金属イオンを溶離しない。②キレート樹脂の重金属型とゼオライトは、これらよりは弱いが、かなりの吸着能力を持つ。③強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のNa型は、ほとんど吸着能力がない。等のことがわかった。

カチオン交換樹脂のH型がアンモニアに対して強い吸着能力を示すのは、イオン交換反応というよりもR-H' + NH<sub>3</sub> → R-NH<sub>3</sub>' という中和反応によって吸着するためと考えられる。

また、カチオン交換樹脂の重金属型がアンモニアに対して強い吸着能力を示すのは、R-M<sup>2+</sup> + 4NH<sub>3</sub> → R-M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> という配位反応=錯形成反応によってアンモニアが重金属に吸着するため(より正確にはR-M(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> + 4NH<sub>3</sub> → R-M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> + 4H<sub>2</sub>Oという配位子交換反応のため<sup>8)</sup>)と考えられる。このことは、Cu型とNi型の樹脂の場合、その着色が顕著に濃くなったことから支持される。

キレート樹脂の重金属型がカチオン交換樹脂の重金属型に比してアンモニアに対する吸着能力が弱いのは、重金属イオンがキレート樹脂の官能基に配位しており、残った配位座でしかアンモニアを吸着できないためと理解できる。

カチオン交換樹脂のNa型がアンモニア水溶液中のアンモニア態窒素に対してほとんど吸着能力がないのは、アンモニア水溶液中ではアンモニア態窒素の大部分がNH<sub>3</sub>の形で存在し、一部しかイオン化していないためと考えられる。

ゼオライトがアンモニア水溶液中のアンモニア態窒素に対してもアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対しても吸着能力を示すのは、骨格のアルミノケイ酸が固体酸であり、かつ層間イオンがイオン交換性を持つためと考えられる。

これらのことから、アンモニア水溶液状態の廃水の場合にアンモニア態窒素の吸着除去に使えそうなのは、まず強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のH型と重金属型であり、次いでキレート樹脂の重金属型とゼオライトであることがわかった。

### (2) アンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素の各種イオン交換体への吸着(バッチ法)

0.2M NH<sub>4</sub>Cl水溶液(pH4.8)50mlとイオン交換体5.0ml(標準イオン型換算)を1時間振とうする実験によって、各種イオン交換体がアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素をどの程度吸着除去する能力を持つかを調べた。



表2 アンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対する各種イオン交換体の吸着性能

Adsorption performances of various ion exchangers for ammoniacal nitrogen in  $\text{NH}_4$  salt aqueous solution (batch process).

イオン交換体	窒素除去率 (%)	重金属溶離 (ppm)	
強酸性カチオン交換樹脂	Na型* (5.0mℓ)	53.0	
	H型 (5.5mℓ)	54.0	
	Cu型 (5.0mℓ)	29.2	1150
	Ni型 (5.1mℓ)	32.4	139
	Zn型 (5.1mℓ)	35.9	1200
弱酸性カチオン交換樹脂	H型* (5.0mℓ)	6.7	
	Na型 (9.5mℓ)	73.0	
	Cu型 (6.1mℓ)	11.5	427
	Ni型 (6.2mℓ)	18.7	1052
	Zn型 (5.6mℓ)	15.8	908
キレート樹脂	Cu型 (3.4mℓ)	5.3	94
	Ni型 (3.4mℓ)	8.5	196
	Zn型 (3.3mℓ)	10.9	186
ゼオライトA3 (粒状) (5.0mℓ)	51.6		

0.2M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液 (pH4.8, Nとして2800ppm) 50mℓと1時間振とう

\*標準イオン型

結果を表2に示す。

その結果から、①アンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対してかなり強い吸着能力を持つのは、弱酸性カチオン交換樹脂のNa型、強酸性カチオン交換樹脂のNa型とH型およびゼオライトである。②これらに次いで強酸性カチオン交換樹脂の重金属型、弱酸性カチオン交換樹脂の重金属型、キレート樹脂の重金属型および弱酸性カチオン交換樹脂のH型が、この順に若干吸着能力を持つが、それほど強くない。③しかも、いずれの樹脂も重金属型は重金属イオンがかなり溶離してしまう、等のことがわかった。

弱酸性カチオン交換樹脂のNa型、強酸性カチオン交換樹脂のNa型とH型およびゼオライトが示すアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対する吸着能力は、単純なイオン交換反応によるものと考えられる。

重金属型がアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対して余り吸着能力を示さないのは、アンモニウム塩水溶液中ではアンモニア態窒素の大部分が $\text{NH}_4^+$ の形であり、重金属イオンに配位できる $\text{NH}_3$ は一部分であるためと考えられる。また、重金属イオンがかなり溶離するのは、 $\text{NH}_4^+$ が重金属イオンとイオン交換して吸着されるためである。

これらのことから、アンモニウム塩水溶液状態の廃水

の場合にアンモニア態窒素の吸着除去に使えるのは、弱酸性カチオン交換樹脂のNa型、強酸性カチオン交換樹脂のNa型・H型、それにゼオライトであることがわかった。

ここで、(1)の実験結果と比較すると、強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のH型と重金属型がアンモニウム水溶液中のアンモニア態窒素に対して示した吸着能力の方がずっと強いことがわかる。したがって、アンモニウム塩水溶液状態の廃水のより効果的な処理には、これらの樹脂を使い、前処理として $\text{NH}_4^+$ を $\text{NH}_3$ に変換するためにアニオン交換樹脂のOH型のカラムを通す方法が考えられる。

(3) カラム法によるアンモニア態窒素の吸着除去

バッチ法においてアンモニウム水溶液中のアンモニア態窒素の除去に有効であることがわかった強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のH型およびCu型のカラム法におけるアンモニア態窒素除去性能を調べた。

強酸性カチオン交換樹脂の場合の結果を漏出曲線として図1に示す。同じNa型10mℓから導いたH型、Cu型で見ると、貫流点までの10mM  $\text{NH}_3$ 水溶液 (Nとして140ppm)の通液量はCu型が2.4ℓ、H型が1.6ℓでいずれもかなりの処理量であり、バッチ法で見られた両樹脂の有効性がカラム法でも確認された。また、貫流点でpHの急上昇が見られるので、実用面で貫流点の検知が容易であると思われる。

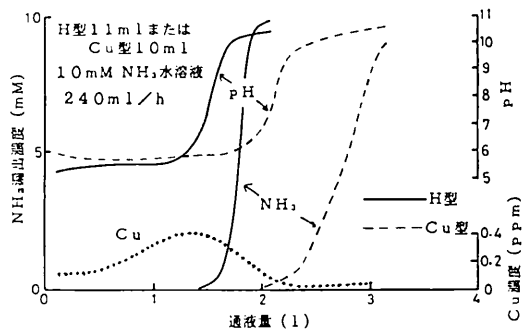


図1 強酸性カチオン交換樹脂 (H型またはCu型) による $\text{NH}_3$ 吸着における漏出曲線

Break-through curve for adsorption of  $\text{NH}_3$  with strong acid cation exchange resin (H or Cu form).

処理量の点でCu型の方がH型より優れていることが上の数字で見られるが、この関係はバッチ法での結果と平行している。Cu型の場合、図1から明らかのように $\text{Cu}^{2+}$ の漏出が若干生じているが、貫流点の手前で見られる最大値で0.4ppm程度であり問題ではないと判断される。

さらに、Cu型を使った場合、通液の進行とともに樹脂

の着色がカラムの上部から順に下へ濃くなって行く様子がはっきり観察され、どの辺まで $\text{NH}_3$ が吸着しているかを把握することができる。

次に弱酸性カチオン交換樹脂の場合の結果を漏出曲線として図2に示す。H型10mlとそれから導いたCu型で見ると、貫流点までの10mM  $\text{NH}_3$ 水溶液の通液量はH型が2.6ℓ、Cu型が1.85ℓでいずれもかなりの処理量であり、両樹脂の有効性がカラム法でも確認された。強酸性カチオン交換樹脂の場合と同様に貫流点の検知をpHによって容易に行うことができることも確かめられた。

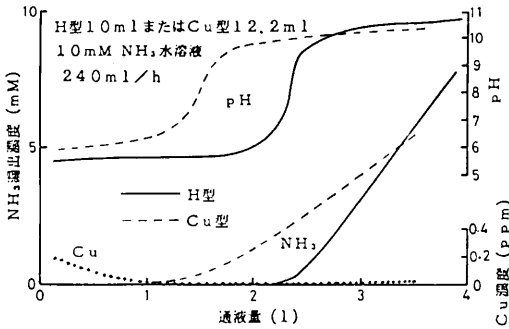


図2 弱酸性カチオン交換樹脂 (H型またはCu型) による $\text{NH}_3$ 吸着における漏出曲線

Break-through curve for adsorption of  $\text{NH}_3$  with weak acid cation exchange resin (H or Cu form).

処理量は上の数字で見たように、H型の方がCu型より優れているが、これもバッチ法での結果と平行している。Cu型の場合、 $\text{Cu}^{2+}$ の漏出が通液初期に若干生じているが、0.2ppm程度であり、これも問題はないと判断される。またアンモニアの吸着の様子が顕著に樹脂の着色の濃色化によって観察できる点はCu型の有利さである。

#### (4) カラム法によるアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素の吸着除去

まず、バッチ法でアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素の除去に有効であったイオン交換体のうち強酸性カチオン交換樹脂のNa型およびH型のカラム法におけるアンモニア態窒素除去性能を調べた。結果を漏出曲線として図3に示す。

Na型10mlとそれから導いたH型で見ると、貫流点までの10mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液の通液量はH型が1.5ℓ、Na型が1.3ℓでいずれもかなりの処理量であり、バッチ法でみられた両樹脂の有効性はカラム法でも確認された。

しかし、(3) でみたアンモニア水溶液中のアンモニア態窒素に対して強酸性カチオン交換樹脂のCu型が示した処理量2.4ℓと比べると、いずれの樹脂の場合も処理量は少し劣る。そこで、強塩基性アニオン交換樹脂のOH型(ダイイオンSA10BのCl型25mlから導いた)をつめたカラ

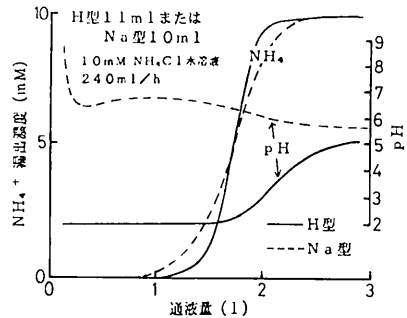


図3 強酸性カチオン交換樹脂 (H型またはNa型) による $\text{NH}_4^+$ 吸着における漏出曲線

Break-through curve for adsorption of  $\text{NH}_4^+$  with strong acid cation exchange resin (H or Na form).

ムにまず通して、 $\text{NH}_4^+$ を $\text{NH}_3$ に変換させ、それを強酸性カチオン交換樹脂のCu型に通液することを試みた。その結果を図4に示す。 $\text{NH}_3$ 水溶液を通液する場合と全く同じ図1のような漏出曲線を予想したが、貫流点までの処理量はほぼ同じ値の2.5ℓとなったものの、 $\text{Cu}^{2+}$ の漏出濃度が10ppm以上にも高まった。幸い $\text{Cu}^{2+}$ の漏出は、アンモニア態窒素の貫流点の後ろへずれているので実用的には問題はないと考えられる。 $\text{NH}_3$ 水溶液を通液する場合とのこの違いの解釈は難しいが、恐らくOH型が完全なOH型でなく、調製時にどうしても一部 $\text{CO}_3$ 型になってしまうことに関係があると思われる。

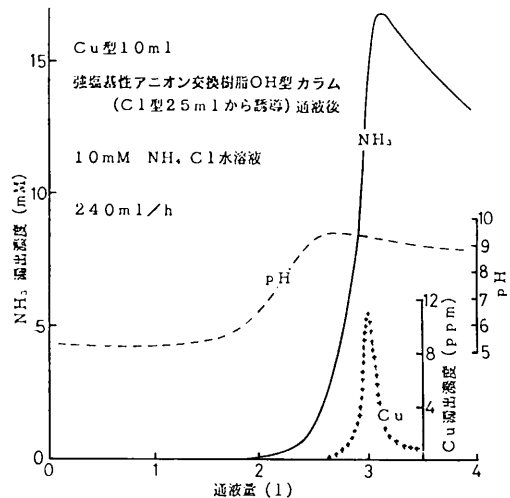


図4 強塩基性アニオン交換樹脂 (OH型) - 強酸性カチオン交換樹脂 (Cu型) 連結による $\text{NH}_3$ 吸着における漏出曲線

Break-through curve for adsorption of  $\text{NH}_3$  with connection of strong base anion exchange resin (OH form) and strong acid cation exchange resin (Cu form).

(3) と (4) の結果を若干の他の実験結果と併せて貫流交換容量の一覧表として表3に示しておく。ここで、強酸性カチオン交換樹脂のH型またはCu型カラムに2mMのNH<sub>3</sub>水溶液を通液した場合と10mMのNH<sub>3</sub>水溶液を通液した場合の貫流交換容量を比較すると、H型では2mMの方が、Cu型では10mMの方が、値の大きいことがわかる。これはH型が中和とイオン交換、Cu型が配位によるというNH<sub>3</sub>吸着の機構の違いを反映しているとして理解できる。

4. まとめ

各種産業廃水中のアンモニア態窒素のイオン交換法による吸着除去の条件を明らかにするために、アンモニア水溶液またはアンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素に対する各種イオン交換体の吸着性能をバッチ法とカラム法で調べ、以下のことがわかった。

(1) アンモニア水溶液中のアンモニア態窒素の除去に最も有効なのは、強酸性カチオン交換樹脂および弱酸性カチオン交換樹脂のH型と重金属(Cu, Ni, Zn)型であり、それぞれ中和と配位による吸着に依っている。次いで有効なのは、キレート樹脂の重金属型とゼオライトである。強酸性カチオン交換樹脂の重金属型を使った場合、重金属の溶離はわずかで、しかもCu型(またはNi型)ではアンモニアの吸着の様子が樹脂の着色の変化として把握できる。

(2) アンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素の除去に有効なのは、弱酸性カチオン交換樹脂のNa型、強酸性カチオン交換樹脂のNa型とH型、およびゼオライトである。重金属型は重金属がかなり溶離するので使えない。

(3) アンモニウム塩水溶液中のアンモニア態窒素を除去する方法として、強塩基性アニオン交換樹脂のOH型のカラムに先に通してアンモニア水溶液に変換し、それを強酸性カチオン交換樹脂の重金属型(またはH型)のカラムに通液することも有効である。

表3 アンモニア態窒素の吸着におけるカチオン交換樹脂の貫流交換容量  
Break through capacities of various ion exchangers  
for adsorption of ammoniacal nitrogen.

カチオン交換樹脂(使用量)	破処理液(濃度)	BTC(meq/ml-R)*
強酸性カチオン交換樹脂 Na型 (10ml)	NH <sub>3</sub> 水溶液 (2mM)	0.15
強酸性カチオン交換樹脂 H型 (11ml)	NH <sub>3</sub> 水溶液 (2mM)	1.80
Cu型 (10ml)		1.97
弱酸性カチオン交換樹脂 Cu型 (12ml)	NH <sub>3</sub> 水溶液 (2mM)	1.42
強酸性カチオン交換樹脂 H型 (11ml)	NH <sub>3</sub> 水溶液 (10mM)	1.65
Cu型 (10ml)		2.40
弱酸性カチオン交換樹脂 H型 (10ml)	NH <sub>3</sub> 水溶液 (10mM)	2.60
Cu型 (12ml)		1.85
強酸性カチオン交換樹脂 Na型 (10ml)	NH <sub>4</sub> Cl水溶液 (10mM)	1.30
H型 (11ml)		1.50
Cu型† (10ml)		2.50
強酸性カチオン交換樹脂 Cu型 (10ml)	NH <sub>4</sub> Cl水溶液 (10mM)	~0.1

流速240ml/h

\*貫流交換容量(BTC)は樹脂容積ml-Rを標準イオン型に換算して求めた。

†強塩基性アニオン交換樹脂OH型カラム(CI型25mlから誘導)の後に連結した。

(参考)総交換容量:強酸性カチオン交換樹脂 1.9meq/ml-R(Na);

弱酸性カチオン交換樹脂 3.5meq/ml-R(H)。

終わりに、全窒素濃度測定装置を使わせていただくなど大変お世話になった大阪府公害監視センター水質検査課の中本雅雄氏、松下千明氏はじめ皆さんに深く感謝致します。

参考文献

- 1) 窒素・燐削減技術マニュアル(官公庁公害専門資料特別増刊号), 公害研究対策センター(1984)
- 2) 江口晴一郎, 森河努, 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.1, 57(1988)
- 3) W. J. Eilbeck, Water Res., 18 [1], 21(1984)
- 4) F. R. Groves, Jr., PB Rep. [PB 83-246553] 43p. (1983)
- 5) 狩野善典, 長野県工業試験場報告, No.4, 21(1984)
- 6) 黒田大介, 福角京子, 河野宏彰, 科学と工業, 61 [9], 378(1987)
- 7) 片岡健, 吉田弘之, 第2回イオン交換研究発表会講演要旨集, p.13(1986)
- 8) F. Helfferich, J. Am. Chem. Soc., 84, 3237(1962)

# ピロリン酸銅めっきにおける廃浴処理と薬品回収

## *Treatment of Spent Copper Pyrophosphate Plating Bath by Recovery of Agent*

山崎 清\* 波多野泰弘\*  
Kiyoshi Yamasaki Yasuhiro Hatano

城間 成信\*\*  
Shigenobu Shiroma

Method of treating spent copper pyrophosphate plating bath was examined with addition of hydrochloric acid or copper sulfate solution. Reduction of pH of the solution to about 1.6 with the addition of hydrochloric acid brought about precipitation of a crystalline mixture of copper pyrophosphate and copper phosphate. Almost all copper and two-thirds of phosphorus in the solution were removed by this treatment. Addition of an optimum amount of copper sulfate to the spent bath resulted similarly in removing high ratio ( $\geq 99.7\%$ ) of copper and 90% of phosphorus as a crystalline precipitate. The precipitate obtained by the treatment was almost pure copper pyrophosphate. Copper pyrophosphate contained in these precipitates may be used for making up new plating bath.

### 1. はじめに

金属表面処理の浴は、一般に、使用しているうちに不純物が蓄積する。この不純物の蓄積の程度と表面処理への妨害作用の強さによって浴の寿命は異なるが、多くのめっき浴は老化廃浴を生じる。廃浴発生の問題に対して、不純物を除去して廃浴を再生する方法や浴の老化を防止する技術<sup>1-7)</sup>、および発生した廃浴を処理する技術が種々開発されている<sup>8-15)</sup>。

プリント基板のスルーホールめっきなどの工業的用途に広く使われているピロリン酸銅めっきは、無機のキレート剤であるピロリン酸の加水分解生成物オルトリン酸の蓄積などのために、しばしば廃浴が発生する。しかも、これらの廃浴は、化学銅めっきの場合と同じように、キレート剤を含んでいるために、銅イオンを通常のアルカリ凝集沈澱法では処理できない。また富栄養化要因のリンを高濃度を含んでいる。そこで銅とリンを有効に除去する廃浴処理技術が求められている。

ピロリン酸銅めっきの洗浄廃水をキレート樹脂またはアニオン交換樹脂によって吸着・溶離している際に、酸性でピロリン酸銅と思われる不溶物が生成するのを観察した<sup>17)</sup>。したがって、酸添加による廃浴処理の可能性が考えられた。

ピロリン酸銅めっきでは、銅イオンをビス(ピロフォスファート)銅(II)錯イオンとして安定に溶存させておくために、銅とピロリン酸の結合比1:2より少し過剰の1:2.4のピロリン酸が溶液に含まれている。したがって、銅とピロリン酸が2:1となるように銅塩水溶液を廃浴に加えれば、難溶性のピロリン酸銅( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )として銅を沈澱除去できる可能性が考えられた。

検討の結果、酒石酸浴の化学銅めっきに対して見出した<sup>13,18)</sup>のと同じように、廃浴に適量の酸または銅塩水溶液を加える簡単な薬注方法によって、ピロリン酸銅めっき廃浴が有効に処理できることを見出した。いずれの方法においても、銅およびピロリン酸の大部分とリン酸の一部が沈澱除去され、しかも、得られる結晶性沈澱は浴の再建に使える組成であることがわかった。汚濁負荷の低減と資源の有効利用につながる結果が得られたので報告する。

\* 評価技術部 分析技術研究室

\*\* 材料技術部 表面機能研究室

## 2. 実験方法

ピロリン酸銅めっきの標準的な浴組成の液を新浴とし、不純物のリン酸水素二カリウムとして100 g/l 加えた液を廃浴とした(表1)。

表1 ピロリン酸銅めっき浴の組成

Composition of copper pyrophosphate plating bath.

成分	濃度(濃度比)
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	94g/l (0.265M)
$\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$	340g/l (1.029M)
$\text{NH}_3$ 水(比重0.9)	3ml/l
pH	8.8
P比( $\text{P}_2\text{O}_7/\text{Cu}$ )	7.0(モル比2.4)

pHを8.8に下げるにはポリリン酸を加えた  
\* $\text{K}_2\text{HPO}_4$ を110g/l 加えたものを廃浴とした

各溶液を一定量採取して試料とし、①所定量の12N塩酸、②所定量の0.5M硫酸銅水溶液、を添加する二つの方法で沈澱を析出させ、一夜放置したのち濾過し、濾液のpH、銅および全リン酸の濃度を測定した。

水溶液中の銅の濃度は、日本ジャーレルアッシュ製原子吸光分析装置AA-1型を用いて測定した。

全リン酸の濃度は、ピロリン酸を硫酸-硝酸で加水分解した後、モリブデン青を生成させ、それを吸光度法で定量するJIS-K0102の方法により測定した。

## 3. 実験結果と考察

### (1) 塩酸添加による処理

ピロリン酸銅めっきの洗浄廃水中の銅をキレート樹脂(H型)で吸着処理する実験、及び銅を $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}$ の形でアニオン交換樹脂によって吸着したのち酸で溶離する実験を行っているときに、カラム中に不溶物が生成するのを観察した<sup>17)</sup>。これをヒントに塩酸添加による本処理法を検討した。

20mlの新浴、廃浴に12N塩酸を加えた場合の塩酸添加量と残存Cu濃度および残存全リン酸濃度の関係を図1に、pHとCu除去率の関係を図2に示す。図1と図2を考えると、塩酸添加によって溶液のpHが約1.6になったとき溶液に含まれていた銅が最も多く沈澱して上澄み液中の残存Cu濃度が最小となるが、廃浴は新浴と比べてリン酸水素二カリウムが余分に含まれており、ルイス塩基のリン酸イオンに水素イオンが食われる分だけ塩酸が多く必要とされるということであろうと考えられる。

達成された残存Cu濃度の最小値が廃浴の方が新浴より大きいことは、リン酸水素二カリウムの分だけ廃浴の方が電解質濃度が高いという異種イオン効果(イオン強度効果)による難溶性塩の溶解度増加のためであると考え

られる。

残存Cu濃度が最小になる塩酸添加量は、新浴で約4.5mlであるのに対して、廃浴の場合が若干多く約5.5mlである。そのときのpHは、いずれも約1.6である。達成された最小の残存Cu濃度は、新浴で約60ppmであるのに対して、廃浴の場合が約70ppmと少し高い。Cuの最大除去率は、99.8~99.7%と非常に高い。

残存全リン酸濃度が最小となる塩酸添加量は、残存Cu

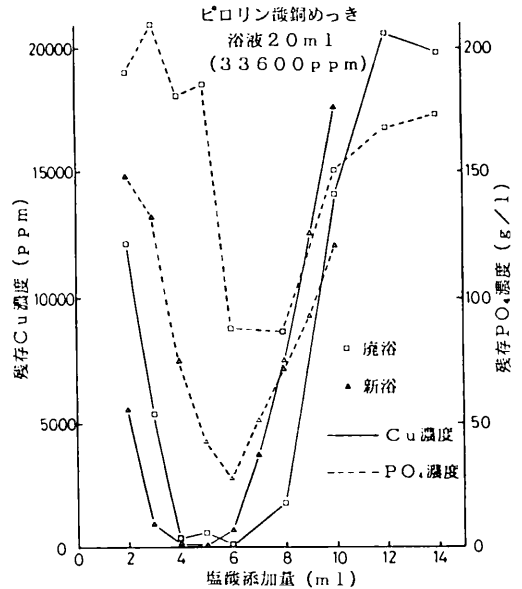


図1 塩酸添加法における残存Cu濃度、残存全リン酸濃度 Residual Cu and residual total phosphate concentrations with addition of hydrochloric acid.

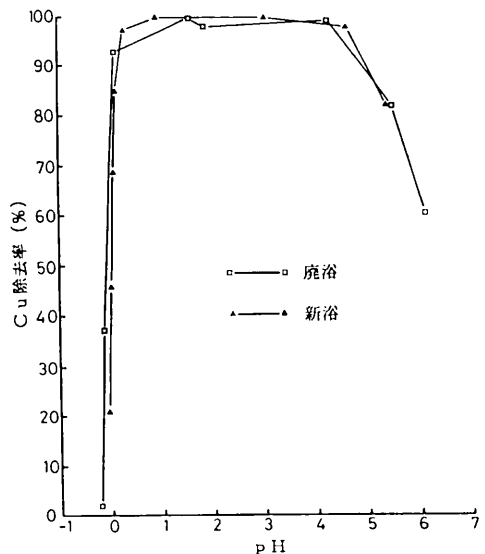


図2 塩酸添加法におけるpHとCu除去率の関係 Dependence of Cu removal ratio on pH with addition of hydrochloric acid.

濃度が最小となる硫酸添加量と一致せず、少し多い。全リン酸の最大除去率は、新浴で84%であるのに対して廃浴の場合が63%と低い。

得られた沈澱は、ピロリン酸銅とリン酸銅の混合物であった。以下の反応式で生成していると考えられる(簡単のため結晶水は省略)。

$$2[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-} \rightarrow \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$$

$$3[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-} + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{H}_2\text{PO}_4^-$$

リン酸の結合が一部切れてピロリン酸銅を生成し、また、ピロリン酸の一部が酸で加水分解してリン酸になってリン酸銅を生成する。

塩酸の代わりに硫酸を使っても同様の結果が得られることを確かめた(図3)。

以上の結果、新浴に比べて銅の除去率は若干小さいが、廃浴に適量の酸を加えることによって銅を難溶性塩の沈澱として高率で除去回収できることが明らかになった。

(2) 硫酸銅水溶液添加による処理

ピロリン酸銅めっきでは、銅イオンをアルカリ性で安定な錯イオンとして溶存させておくために、錯体の銅イオンとピロリン酸イオンの結合比の1:2より少し過剰の1:2.4のピロリン酸イオンが溶液に含まれている。銅イオンとピロリン酸イオンがモル比で2:1となるように銅イオンを廃浴に加えると、難溶性のピロリン酸銅(Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)として銅を沈澱除去できると考え、この方法を検討した。

5mlの新浴、廃浴に0.5M硫酸銅水溶液を10~24ml加え

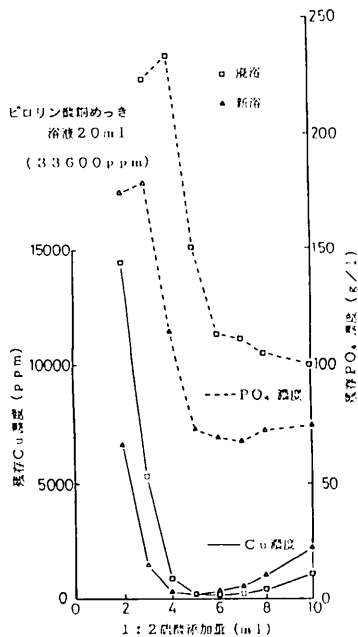


図3 硫酸添加法における残存Cu濃度、残存全リン酸濃度 Residual Cu and residual total phosphate concentrations with addition of sulfuric acid.

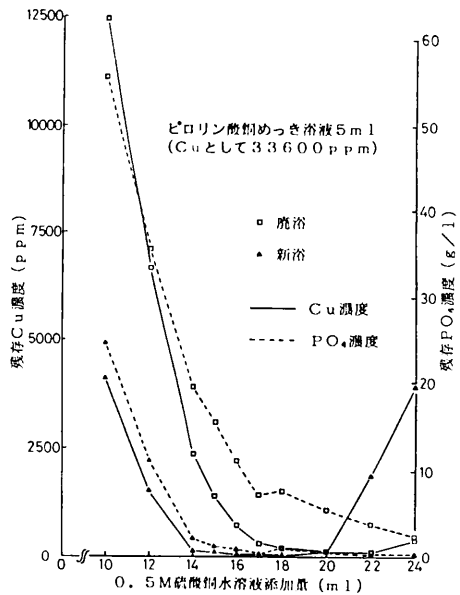


図4 硫酸銅添加法における残存Cu濃度、残存全リン酸濃度 Residual Cu and residual total phosphate concentrations with addition of copper sulfate.

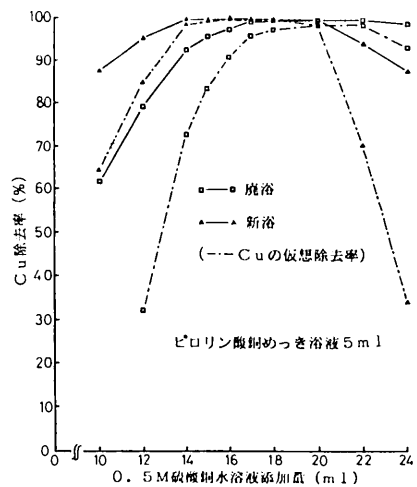


図5 Cu除去率と硫酸銅添加量の関係 Dependence of Cu removal ratio on amount of added copper sulfate.

た場合の硫酸銅水溶液添加量と残存Cu濃度および残存全リン酸濃度の関係を図4に、硫酸銅水溶液添加量とCu除去率の関係を図5に示す。

残存Cu濃度が最小になる0.5M硫酸銅水溶液添加量は、新浴で約17ml、廃浴の場合が若干多く約20mlである。達成された最小の残存Cu濃度は、新浴で約40ppmであるのに対して、廃浴の場合が約100ppmと高い。これはイオン強度効果によって説明できる。

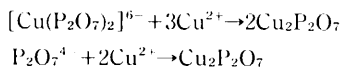
Cuの最大除去率は、99.9~99.7%と非常に高い。この

除去率は、溶液に硫酸銅水溶液を加えたあとの溶液中に含まれる銅全体について計算した値であり、加えた硫酸銅水溶液に含まれていた銅は100%回収されるとした場合を仮想し、浴中に含まれていた銅の除去率も計算した。しかし、この仮想除去率でも99.5~98.1%と非常に高い。

硫酸銅水溶液添加法の場合の残存全リン酸濃度は、新浴・廃浴いずれも、硫酸銅水溶液添加量が多いほど低くなっている。しかし、詳しく見ると、廃浴の場合、0.5M硫酸銅水溶液添加量が約17mlのとき残存全リン酸濃度が極小になっていることが観察される(図4)。全リン酸の極大除去率は、新浴で99%であるのに対して、廃浴の場合が少し低く、約90%である。この違いはイオン強度効果で解釈できる。

廃浴において残存全リン酸濃度の曲線に極小のあることは、0.5M硫酸銅水溶液を17ml加えた時点でピロリン酸イオンの形のリンが沈澱し、それ以上加えると不純物のリン酸イオンの形のリンも沈澱してくるためであろうと考えられる。

硫酸銅水溶液添加法で得られる沈澱は、少しリン酸銅が混じっているが主成分はピロリン酸銅であった。反応式は以下に示すものである(結晶水は省略)。



以上見てきたように、廃浴に適量の銅塩水溶液を加えることによって銅を難溶性塩のピロリン酸銅として高率で沈澱除去できることが明らかになった。

(3) 二つの方法の比較と沈澱の再利用の可能性

塩酸添加法と硫酸銅水溶液添加法によるピロリン酸銅

表2 ピロリン酸銅めっきの廃浴処理の最適条件と結果  
Optimum conditions and results of treatment of waste copper pyrophosphate plating bath.

条件と結果	方法 溶液	塩酸添加物		硫酸銅添加法	
		新浴	廃浴	新浴	廃浴
塩酸添加量 (ml)		4~5	5~6		
pH		1.5	1.7		
0.5M硫酸銅水溶液添加量 (ml)				17.3	20.3
残存Cu濃度 (ppm)		58.1	67.3	38	105
Cu除去率 (%)		99.8	99.7	99.9 99.5*	99.7 98.1*
リン除去率 (%)		83.8	63.3	98.5	91.0
沈澱の主成分		ピロリン酸銅 とリン酸銅		ピロリン酸銅	

使用した溶液量 20ml (塩酸添加法)

" 5ml (硫酸銅添加法)

\*浴中のCuの仮想除去率

めっき廃浴(および比較のための新浴)の処理結果を表2にまとめた。

塩酸添加法はpHが1.6付近になるまで塩酸を加えるという簡単な操作で済むが、得られる沈澱がピロリン酸銅にかなりの量のリン酸銅が混じったものになってしまう。他方の硫酸銅水溶液添加法は、得られる沈澱がほぼピロリン酸銅という単一物質であるが、銅イオンとピロリン酸イオンが丁度2:1になるようにP比(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Cu比)に応じた量の硫酸銅水溶液を加える必要がある。

いずれの方法で得た沈澱も、その中に含まれるピロリン酸銅はピロリン酸カリウム水溶液に溶けることが確認されたので、そこへ不足分の薬品を加えるなど適切に操作して浴を建てるのに再利用できると考えられる。

4. まとめ

ピロリン酸銅めっきの廃浴中の銅およびリンを簡単な薬注操作によって除去する方法として、塩酸添加法(酸添加法)および硫酸銅添加法(銅塩添加法)を検討し、以下のことがわかった。

- (1) pHが1.6付近になるまで廃浴に塩酸を加えることによって、廃浴中の銅を結晶性沈澱として99.7%以上の高率で除去できた。同時にリンの約3分の2も除去できた。
- (2) 廃浴に適量の硫酸銅水溶液を加えることによって、廃浴中の銅を結晶性沈澱として99.7%以上の高率で除去できた。同時にリンを約90%も除去できた。
- (3) 塩酸添加法で得られる沈澱はピロリン酸銅とリン酸銅の混合物、ピロリン酸銅水溶液添加法で得られる沈澱はほぼ単一のピロリン酸銅であった。これらの沈澱は、ピロリン酸カリウム水溶液に溶けるので適当な操作を加えることによって浴を建てることに再利用できる可能性がある。

参 考 文 献

- 1) S.H.Wu, E.Billow, H.R.Garner, Plat., 59, 1033 (1972)
- 2) 長谷川龍司, 実務表面技術, 23, 647 (1976)
- 3) 川崎元雄, 水本省三, 繩舟秀美, 電気鍍金研究会講演資料 (1980.9.19)
- 4) 小坂幸夫, 東京都立工業技術センター研究報告, No.9, 111 (1980)
- 5) R.E.Horn, Plat.Surf.Fin., 68 [10], 50 (1981)
- 6) M.H.Hillis, Trans.Inst.Met.Fin., 62, 21 (1984)
- 7) F.Levy, S.K.Doss, Plat.Surf.Fin., 74[9], 80 (1987)
- 8) 本間英夫, 三井秀雄, 小原秀克, 金属表面技術, 27, 195 (1976)
- 9) 特集・無電解めっき, 実務表面技術, 27, 1, (1980)
- 10) K.G.Kumar, C.Pavithran, P.K.Rotatgi, Plat.

- Surf.Fin., 68 [7] , 70 (1981)
- 11) 川崎元雄, 水本省三, 繩舟秀美, 木下朱美, 電気鍍金研究会講演資料 (1982.9.17)
  - 12) 森河努, 江口晴一郎, 山崎清, 同上 (1983.10.26)
  - 13) 山崎清, 森河努, 江口晴一郎, 大阪府立工業技術研究所報告, No.86, 1 (1985)
  - 14) Wei-chi Ying, R.R.Bonk, Met.Fin., 85 [12] , 23 (1987)
  - 15) 神戸徳蔵, 熊谷八百三, 卜部啓, 杉原秀樹, 杉山彰一, 実務表面技術, 34, 286 (1987)
  - 16) 山崎清, 森河努, 江口晴一郎, 大阪府立工業技術研究所報告, No.87, 26 (1985)
  - 17) 山崎清, 同上, No.90, 41 (1987)
  - 18) 山崎清, 電気鍍金研究会講演資料 (1989.6.23)



## 技術論文

# 羊毛染色布の光退色に及ぼす 羊毛の細胞膜錯合体の影響

## *Influences of the Cell Membrane Complexes(CMC) of Wool on the Photofading of Dyed- Wool*

菅井 実夫\* 上甲 恭平\*\*

Jitsuo Sugai Kyohei Joko

古賀 城一\*\*\*

Joichi Koga

The presence of Cell Membrane Complexes (CMC) of wool fibers may have a large effect on the photostability of dyed-wool. The influences of the Cell Membrane Complexes(CMC) of wool on the photostability of Crystal-violet(CV) on dyed wool and in aqueous solutions have been studied. It was found that 1)the photostability of CV dye on the solvent extracted wool was improved and 2)the photofading of CV in aqueous solutions is accelerated by the presence of soluble CMC components.

### 1. 緒言

羊毛繊維では、精練などの前処理の条件によって染色布の耐光堅牢度が異なることが工場現場で経験されている。例えば、有機溶剤で精練した羊毛の染色布は一般に水系で精練した染色布に比較して、耐光堅牢度が高いと言われている。この堅牢度の相違は羊毛表面に付着している脂質やワックスの洗浄効果による羊毛の黄変に関係したもので、染料自身の退色に直接関係していないと考えられていた。しかしながら、最近、有機溶剤で抽出されやすい繊維の細胞膜錯合体（以下、CMCと略す）が羊毛を構成しているケラチンタンパク質に含まれるシスチンやシステインの酸化または還元作用による染色布の変退色において、メディエーター（媒介物）として重要な役割を果たしていることが見いだされた<sup>1)</sup>。CMCは羊毛繊維内で唯一の連続層を形成し、表皮と皮質細胞ならびに皮質細胞間を接合する役割を持った組織である。この、CMCは非ケラチンタンパク質および脂質によって構成され<sup>2)3)4)5)</sup>ており、ギ酸やn-プロピルアルコール水溶液に

よってコルテックス細胞を損傷させることなく抽出することができること<sup>6)</sup>が知られている。

本研究では、汎用染料ではないが光反応機構がよく調べられているクリスタルバイオレット<sup>7)8)</sup>（以下CVと略す）を用い、このCMCがCV染色羊毛の耐光堅牢度に及ぼす影響について検討し、CMCの機能について知見を得ることを目的とした。

### 2. 実験

#### (1) 光退色試験用羊毛試料の調製

試料としては、堅牢度試験用添付布を用い、これを以下の方法により前処理した。

(a) n-プロパノール処理：40および50℃の50V/V% n-プロパノール水溶液、浴比1：15で所定時間処理した。

(b) iso-プロパノール処理：50V/V% iso-プロパノール水溶液で55℃で15時間、70℃で8時間、ともに浴比1：40で処理した。

(c) ギ酸処理：99%ギ酸を用いて40℃、5時間、浴比1：20で処理した。

いずれの試料も所定の処理の後、蒸留水で充分洗浄し乾燥した。

#### (2) 染色方法

各前処理羊毛試料を濃度 $8.5 \times 10^{-6}$  mol/lのCV水溶液で、

\* 生産技術部繊維加工技術研究室

\*\* 泉佐野技術センター製品開発研究室

\*\*\* 京都女子大学

40℃, 4時間, 浴比1:200で染色した。染色浴はリン酸緩衝液でpH5.93に調整した。染料はクリスタルバイオレット(和光純薬(株))市販特級試薬を暗所で無水エチルアルコールから再結晶して用いた。また, 未処理羊毛と各羊毛試料はあらかじめ室温でリン酸緩衝液中に24時間放置した後, 染色した。

### (3) 光照射

各染色試料をカーボンアーク光源のFA2型スタンダードフェードメータ耐光試験機(スガ試験機(株))で, 40±1℃, RH65%の条件で2.5~50時間照射した。

### (4) 色差の測定

SM4型カラーコンピュータ(スガ試験機(株))を用い, 以下に示すハンターの表色系の色差式によって未照射試料を基準とした色差( $\Delta E$ )を求めた。

$$L = 10Y^{1/2} \quad (0 < Y < 100)$$

$$a = 17.5(1.02X - Y)/Y^{1/2}$$

$$b = 7.0(Y - 0.847Z)/Y^{1/2}$$

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

L: 明度

a, b: 色度

$\Delta L$ ;  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ : 明度差; 色度差

X, Y, Z: 三刺激値

$\Delta E$ : ハンター表色系での色差

### (5) 染料の吸収スペクトルの測定

光照射前後の染色試料布より50V/V%エチルアルコール水溶液を用い, 浴比1:200で染色染料を抽出し, その吸収スペクトルを日立分光光度計U-3200型で測定した。

### (6) 細胞膜錯合体(CMC)共存下でのクリスタルバイオレット(CV)水溶液の光退色実験

#### (6-A) CMCの抽出

羊毛はメリノ種64番手を使用した。羊毛表面の汚れを除去するための前処理として, n-ヘプタンで12時間ソックスレー抽出を行った。

(a) n-プロパノール抽出: 50V/V%n-プロパノール水溶液, 55℃で4時間, 浴比1:15で処理した。

(b) iso-プロパノール抽出: 50V/V%iso-プロパノール水溶液, 55℃で4時間, 浴比1:40で処理した。

(c) 脂肪酸抽出: 99%脂肪酸水溶液, 25℃で7時間, 浴比1:10で処理した。

羊毛を上記の通り処理して得た溶液から, 溶媒を減圧下で留去したのち少量の水を加え凍結乾燥して, 粉末状のCMCを得た。

#### (6-B) 光退色試験用染料水溶液の調整

(6-A)で得られた粉末状のCMCをpH5.93のリン酸緩衝液に溶かして, それぞれの濃度が264nmでの吸光度が一定になるように調整した。その溶液にCVを加えて, 染料濃度が $8.5(\pm 0.2) \times 10^{-6}$ mol/lになるように調整した。

#### (6-C) 光照射実験

光源としてSHL-100UV-100Wランプ(東芝)を用いた。光照射後, 分光光度計により試料溶液の吸光度を測定した。

## 3. 結果と考察

### (1) 羊毛繊維上のCV光退色挙動に及ぼす有機溶剤による抽出処理の影響

ある種の有機溶剤で羊毛を処理すると, 繊維内より非ケラチンタンパク質・脂質が抽出され, それにともないCMCの構造が変化する。緒言で述べたように, 溶剤精練により耐光堅牢度が増進することが知られているが, 耐光堅牢度に対して溶剤により改質されたCMCがなんらかの影響を及ぼすものと考えられる。そこで, CMC抽出溶剤で羊毛を処理することで染色布の耐光堅牢度がどのように影響されるかを検討した。

図1は未処理布およびn-プロピルアルコール水溶液抽出処理布上に染着したCVの退色挙動を布表面の反射率から求めた, ハンター表色系による色差( $\Delta E$ )と光照射時間との関係を示したものである。この図から明らかに, 未処理布にくらべて有機溶剤処理布の照射時間に対する色差変化が小さく, 有機溶剤処理によりCVの光退色が抑制されていることがわかる。

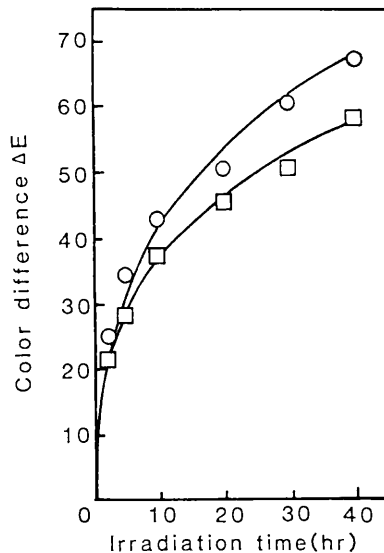


図1 未処理及びn-プロパノール処理した羊毛繊維上の染色CVの光退色挙動—色差( $\Delta E$ )と光照射時間との関係

○ 未処理布

□ n-プロパノール処理布

Effect of n-propanol pretreatment on the color difference of CV dyed wool fiber after irradiation with carbon arc lamp

○ untreated fiber

□ n-propanol pretreated fiber

次に、光照射後の染色布に残留する染料量を測定するためエチルアルコールで染色染料を抽出した。図2に、光未照射及び照射布繊維中より抽出された染料濃度の残存率  $(D_t/D_0) \times 100\%$  と照射時間との関係を示した。ここで、繊維上に残留している染料濃度は、染料抽出溶媒中での吸収スペクトルにおける最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) の吸光度で表し、 $D_0$ は未照射布における染料濃度、 $D_t$ は所定時間光照射後の染色布上の染料濃度である。この図からも、有機溶剤処理布中の染料の退色が未処理布のそれと比較して抑制されていることがわかる。この結果は、色差の変化量で繊維上の染料量を相対的に表現できることを示している。

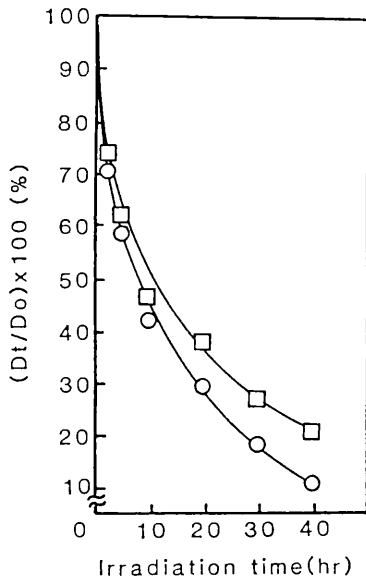


図2 CV染色した未処理及びn-プロパノール処理羊毛繊維上のCVの退色挙動

- 未処理布
- n-プロパノール処理布

Effect of n-propanol pretreatment on the photofading behavior of CV dyed wool fiber

- untreated fiber
- n-propanol pretreated fiber

次に、n-プロピルアルコール処理条件の違いが、光退色抑制効果に影響を及ぼしているかどうかについて、抽出処理時間を変えて検討した。40℃、4時間および16時間のn-プロピルアルコール処理で抽出されたCMC量を200~400nmでの吸光度と比較した。その結果、抽出処理時間が増加すると吸光度も増加することから、CMCの溶出量はn-プロピルアルコール処理時間とともに増大することがわかった。図3には、n-プロピルアルコールで、4時間および16時間抽出処理した布に染色したCV染料濃度の残存率を示したが、長時間処理によって残存率は低

下した。すなわち、有機溶剤によるCMCの抽出量が多くなれば、染色布上での光退色抑制効果が顕著となることから、羊毛染色布における光退色の速度が、羊毛中のCMCの量に依存することがわかった。

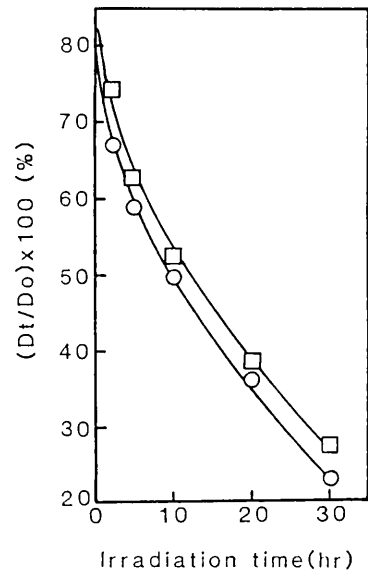


図3 n-プロパノール処理時間の異なる羊毛繊維上のCV退色挙動

- 40℃, 4hr処理布
- 40℃, 16hr処理布

Effect of the pretreatment time with n-propanol on the photofading behavior of CV dyed wool fiber

- 4 hr treatment at 40℃
- 16 hr treatment at 40℃

CMC抽出については、ギ酸、iso-プロピルアルコールによる報告もなされており、n-プロピルアルコールの場合と同様に検討した。図4に抽出処理布と未処理布に染色されたCVの退色挙動を、色差 ( $\Delta E$ ) と照射時間との関係で示した。また、図5には照射後の染色布に残留する染料濃度の残存率を示した。図から明らかのように、いずれの場合にもn-プロピルアルコール処理と同様な退色の抑制効果が見られ、有機溶剤によるCMCの改質が染色布の光退色抑制を促進することがわかった。しかし、有機溶剤の種類および処理条件によって抽出物の内容が異なるものと考えられるにもかかわらず、有機溶剤の違いによる抑制効果の相違は本実験では認められなかった。

すでに述べたが、有機溶剤処理による羊毛繊維が受ける影響については、主に細胞と細胞とを接合する役目をしているCMCの成分であるタンパク質および脂質類の抽出と、それに伴う構造の変化が報告されており、それらが光退色抑制効果をもたらすことは明らかである。

このようにCMC領域の変化が主に退色抑制の原因であ

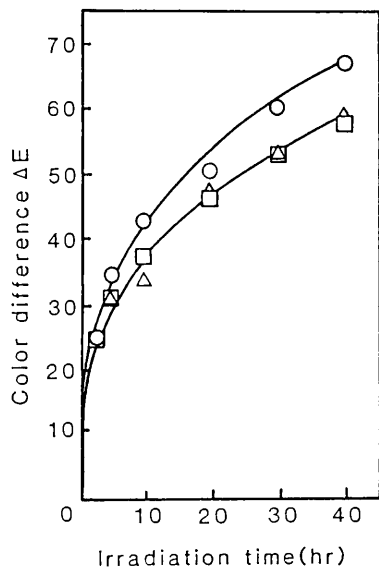


図4 未処理、ギ酸処理及びiso-プロパノール処理した羊毛繊維上の染色CVの光退色挙動—色差(ΔE)と光照射時間との関係

- 未処理布
- ギ酸処理布
- △ iso-プロパノール処理布

Effects of formic acid and iso-propanol pretreatment on the color difference of CV dyed-wool fiber after irradiation with carbon arc lamp

- untreated fiber
- formic acid pretreated fiber
- △ iso-propanol pretreated fiber

ると考えられ、その要因としては

- 1) 抽出処理によるCMC構造の乱れに伴うCVの染色分散状態の変化による退色速度の低下。
- 2) 電子の移動媒体であるCMC内のタンパク質および脂質類が抽出されることによる光酸化還元反応の低下。
- 3) 光増感作用を有する微量成分の抽出による退色速度の低下。

等が考えられるが、これらについては今後検討したい。

#### (2) CV水溶液中における退色反応におよぼす抽出成分の添加の影響

前項まではCVの光退色を繊維に染色させた状態で検討し、CMC抽出により羊毛上のCVの耐光堅牢度を向上させることができることを明らかにした。

次に、抽出成分がCVの光反応にどのように影響するかを検討するため、CV水溶液系にCMCの水溶性成分を共存させた系での退色挙動をその吸収スペクトルの変化から検討した。

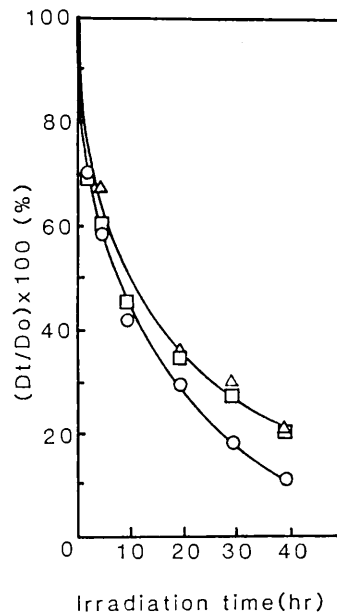


図5 CV染色した未処理、ギ酸処理及びiso-プロパノール処理羊毛繊維上のCV退色挙動

- 未処理布
- ギ酸処理布
- △ iso-プロパノール処理布

Effects of formic acid and iso-propanol pretreatment on the photofading behavior of CV dyed-wool fiber after irradiation with carbon arc lamp

- untreated fiber
- formic acid pretreated fiber
- △ iso-propanol pretreated fiber

#### (3-A) CVの暗反応におよぼす抽出CMC水溶性成分の影響

CVは分子の存在状態や周辺環境に依存する暗反応によっても退色することが知られている。このことから、暗所でのCVの退色挙動と抽出されたCMC成分の影響について検討した。

図6(A)は室温で25時間暗所にCV緩衝溶液(pH5.9)を放置したときのCVの吸収スペクトル変化である。この図から明らかなように、スペクトル変化はわずかであり、この条件下ではCVはほとんど分解しないことがわかる。次に、図6(B)は前図と同条件のCV緩衝溶液にn-プロピルアルコールにより抽出されたCMC水溶性成分を添加し、室温に25時間放置した時の吸収スペクトル変化である。添加直後のスペクトルに変化が見られなかったことから、基底状態での両者の相互作用はないものと考えられる。従って、暗反応下ではCMC水溶性抽出物はCVの退色になんら影響していないことがわかる。また、他の溶媒により抽出されたCMC水溶性成分を添加した場合に

においても同様の結果が得られた。すなわち、抽出CMC水溶性成分の組成にかかわらずCMC水溶性成分そのものにはCVを分解退色させる作用はないと考えることができる。

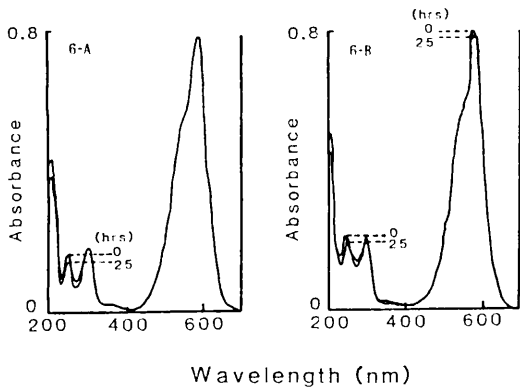


図6 A) 暗反応下でのCV緩衝溶液の吸収スペクトル変化  
 B) 暗反応下で、n-プロパノール抽出した水溶性CMCを添加したCV緩衝溶液の吸収スペクトル変化  
 Absorption spectra of (A) : CV buffered solution kept in the dark and (B) : An aqueous mixture of CV and CMC extracted by n-propanol kept in the dark

(3-B) CVの光退色におよぼす抽出CMC水溶性成分の影響

n-プロピルアルコールにより抽出された抽出CMC水溶性成分の無添加および添加したCV緩衝溶液に室温下で、フィルターなしの200~600nmの波長をもつ光を照射した時のCVの吸収スペクトル変化を図7 (A) および図7 (B) に示した。

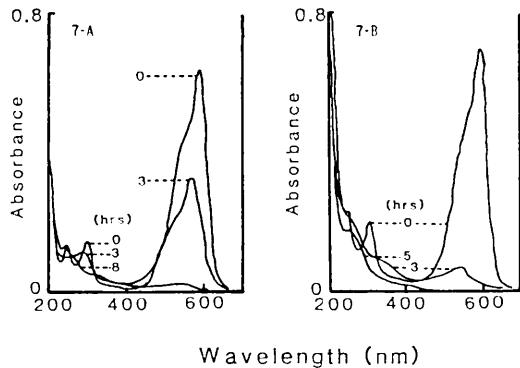


図7 A) CV緩衝溶液の光 (200~600nm) 照射下での吸収スペクトル変化  
 B) n-プロパノール抽出した水溶性CMCを添加したCV緩衝溶液の光 (200~600nm) 照射下での吸収スペクトル変化

Absorption spectra of (A) : CV buffered solution and (B) : An aqueous mixture of CV and CMC extracted by n-propanol after irradiation with carbon arc lamp

図7 (A) において、3時間までの場合、スペクトルの $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ および $\lambda_3$ の吸収は短波長にシフトしながら減少し、300~400nmの吸収が増加した。8時間照射すると、 $\lambda_1$ は25nmブルーシフトして565nmに現れ、 $\lambda_2$ のピークは消滅し、260nm付近に新たな吸収が現れている。CMC水溶性成分添加系のスペクトル変化を図7 (B) に示したが、無添加系と同様のスペクトル変化を示すが変化は急激で、5時間で $\lambda_1$ のピークは完全に消滅している。また、抽出溶媒の異なるCMC水溶性成分を添加した場合も同様に变化した。このことから、溶液系でのCVの光退色反応では、抽出溶媒の種類にかかわらずCMC水溶性成分が、CVの光退色を促進するが、CVの退色機構そのものには影響を与えていないことがわかる

次に、CVの分解について、CVスペクトルの第一吸収帯である $\lambda_1$ での残存率  $((D_t/D_0) \times 100\%)$  で表し、各種溶媒で抽出されたCMC水溶性成分添加による影響を図

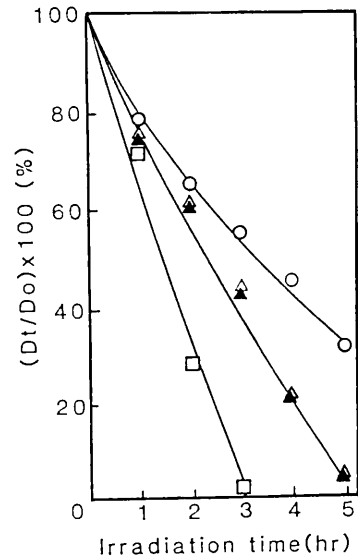


図8 各種有機溶剤により抽出したCMCを添加した緩衝液系でのCV退色挙動

- CV緩衝溶液
- △ iso-プロパノール抽出した水溶性CMC成分を添加したCV緩衝溶液
- ▲ n-プロパノール抽出した水溶性CMC成分を添加したCV緩衝溶液
- ギ酸抽出した水溶性CMC成分を添加したCV緩衝溶液

Photofading behavior of an aqueous mixture of CV and CMC extracted from various solvents irradiated by SHL lamp

- CV buffered solution
- △ CV and CMC extracted by iso-propanol
- ▲ CV and CMC extracted by n-propanol
- CV and CMC extracted by formic acid

8に示した。図から明らかなように、抽出CMC水溶性成分を添加した系ではいずれも、無添加の系での退色速度に比較して、著しく速くなることがわかった。また、抽出溶媒の種類により退色速度が異なるが、これは各溶媒により抽出されるCMCの成分組成の相違、ならびに照射光に対しての波長依存性が異なることに起因するものと考えられるが、詳しいことについては今後明らかにしたい。

#### 4. 結 語

羊毛染色布の場合、その光退色機構は非常に複雑であり、種々の要因の複合作用として発現するものである。そこで本研究では、特に羊毛の細胞膜錯合体 (CMC) に着目し、これが染色布の退色機構にどのように関係しているかを考察することにした。すなわち、実験ではその光退色機構がよく研究されているクリスタルバイオレット (CV) をケーススタディとして選び検討を行った。その結果、次のような知見が得られた。

- 1) CMCを抽出した羊毛に染色されたCVの退色速度は、未処理羊毛上での退色速度と比較すると抑制された。
- 2) CV水溶液に抽出CMC水溶性成分を添加した系での退色速度は、無添加系と比べ非常に促進されることがわかった。

以上により、羊毛繊維中のCMCがもつ酸化・還元におけるメディエーターとしての作用が羊毛染色布の光退色を促進することがわかった。現時点では、この作用がCMC中のどの物質により発現するかについては特定することはできなかったが、CMCの改質が耐光堅牢度向上に役立つ可能性があるものと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) Y.Nakayama, K.Kosaka, M.Toda, K.Hirota and S.Kunugi, Pro.7th Int.Wool Text. Res.Conf. Tokyo, vol.1, 171 (1985)
- 2) D.J.Gale, R.I.Logan and D.E.Rivett, Text.Res.J., 57, 539 (1987)
- 3) P.Erra, L.Coderch, R.Julia.R Infante and J.G. Dominguez, Text.Res.J., 36, 611 (1986)
- 4) M.Bauters, Pro.7th Int.Wool Text.Res.Conf. Tokyo, vol.1, 162 (1985)
- 5) A.Schwan, J.Herring and H.Zahn, Colloid and polymer Sci., 264, 171 (1986)
- 6) J.D.Leeder and R.C.Marshall, Text.Res.J., 52, 245 (1982)
- 7) 中村立子, 飛田満彦, 繊維学会誌, 38, T-183 (1982)
- 8) 中村立子, 飛田満彦, 繊維学会誌, 39, T-125 (1983)

## 技術論文

# 長ガラス繊維強化熱可塑性樹脂の ドライブレンド法による繊維含有率の調節

## *Controlling Fiber Content of Long Glass Fiber Reinforced Thermoplastics by Dry-Blending Method*

吉川 忠作\* 久賀 章市\*\*  
*Chyusaku Yoshikawa Syoichi Kuga*

Long glass fiber reinforced thermoplastics (LGFRTTP) is commercially supplied as only high glass fiber content grade. LGFRTTP with low glass fiber content was prepared by dry-blending commercial LGFRTTP with the matrix resin. It was expectedly found that mechanical properties of the prepared LGFRTTP were superior to those of short glass fiber reinforced thermoplastics, especially in flexural properties and impact strength. The glass fiber dispersion, which determines the degree of weight variation of injection-molded specimens, was found to be dependent on the uniformity of the blended material before supplying to the hopper.

### 1. 緒言

近年上市された射出成形加工が可能な長ガラス繊維強化熱可塑性樹脂（繊維長約13mm，以下LGFRTTP）<sup>1) 4)</sup>は，従来の短ガラス繊維強化熱可塑性樹脂（繊維長3mm以下）に比べ，優れた機械的特性を有している。このLGFRTTPはプルルージョン法により製造されるため，ペレット製造時のガラス繊維の破損がほとんどなく，ガラス繊維含有率の高い材料を比較的容易に作るができる。現在はガラス繊維含有率40wt%以上の高含有率グレードのみが製造販売されている。ガラス繊維含有率の増加は，剛性，強度の増加をもたらすが，ガラス繊維強化樹脂の比重を大きくし，製品の軽量化の妨げとなる。LGFRTTPは優れた材料であるが，軽量化の求められる製品への使用には問題となる場合がある。

本研究は，このLGFRTTPのガラス繊維の低含有率化を試みた。通常の押出機を用いたLGFRTTPとマトリックス樹脂の材料混練によるLGFRTTPの低含有率化は，混練中にガラス繊維の破損を伴い，長繊維強化の特長が損なわれるため，ドライブレンドによるLGFRTTPのガラス繊維含有率の調節について検討した。すなわち，LGFRTTPと

マトリックス樹脂をドライブレンドすることにより低含有率のLGFRTTPを作製し，射出成形による試料作製の後，機械的特性（引張強度，曲げ強度，曲げ弾性率，アイゾット衝撃値）を調べた。また，ドライブレンドによる問題として考えられるガラス繊維の分散性の低下について，射出成形品重量のばらつきによって評価した。

### 2. 実験方法

市販のマトリックス樹脂 [ポリブレン ナイロン66, 1000-2, ポリプラスチック (株)] (以下PA0) とガラス繊維含有率40wt%および60wt%の長ガラス繊維強化ナイロン66 [セルストランプA, G40-4, G60-4, ポリプラスチック (株)] (以下PA40, PA60) を使用材料とし，ドライブレンドにより，長ガラス繊維含有率10, 20, 30 wt%材料 (以下GF10%材料, GF20%材料, GF30%材料) を作製した。材料作製に用いたマトリックス樹脂のペレット長が約3mmに対し，長繊維強化材料のペレット長は約13mmであり，ペレット長の差が大きいため，ドライブレンドによる混合材料ではガラス繊維の分散が不完全になる可能性が考えられる。このガラス繊維分散性を検討するため，表1に示す配合比により，成形機ホッパーへの材料供給方法の異なる材料A (A10, A20, A30)，材料B (B10, B20, B30)，材料C (C10, C20, C30) を作製した。材料AはPA0とPA40をVブレンダーを用いて5kg単位で

\* 材料技術部 プラスチック材料研究室

\*\* 大阪グリップ化工 (株)

ドライブレンドすることにより作製し、射出成形加工の際、射出成形機ホッパに2〜3kgずつ材料供給を行った。材料BはPA0とPA40を1ℓポリエチレン瓶の中で600g単位でドライブレンドすることにより作製し、射出成形機ホッパに瓶単位で材料供給を行った。材料Bは材料Aに比べ、ホッパへの材料供給を少量ずつ行うことにより、ホッパ内の材料分散性を安定させた材料である。材料CはPA0とPA60をVブレンダーを用いて5kg単位でドライブレンドすることにより作製し、射出成形機ホッパに2〜3kgずつ材料供給を行った。材料Cは、材料A、材料Bとは異なるガラス繊維含有率のLGF RTPを使用することにより、表1のように材料配合比が異なり、ホッパに供給する際の長ベレット材料と短ベレット材料の比率を変化させた材料である。

射出成形加工による試料作製は、各材料を70℃で5hr真空乾燥した後、射出成形機（型締力100ton、スクリュウ径φ40mm）を用い、表2に示す成形条件で行った。また、材料A、B、Cによるガラス繊維分散性の比較を行うために、ショットごとの成形品の重量測定を成形直後に行った。

作製試料の、引張試験（JIS K7113、1号試験片、厚さ3mm）、曲げ試験（JIS K7203、厚さ4mm、幅10mm、支点間距離64mm）、アイゾット衝撃試験（JIS K7110、2号A試験片、厚さ3mm）を、インストロン材料試験機および衝撃試験機を用いて、1ヵ月間状態調節（温度23±2℃、湿度50±10%）した後、試験温度23℃、試験湿度50±10%で行った。

### 3. 結果と考察

#### (1) 機械的特性

材料A、B、Cの機械的特性の試験結果はほぼ等しかった。各機械的特性とガラス繊維含有率の関係を、材料Aの値を用いて図1〜図4に示す。ここで、短ガラス繊維強化プラスチック材料の値はカタログ値を用いている。引張強度は、GF10%材料では大きな増加は見られないが、GF10〜40%において直線的に増加している。しかし、短繊維強化材料との差は顕著ではない。曲げ強度、曲げ弾性率は、GF10、20、30%材料における増加が大きく、短繊維強化材料との差が顕著である。アイゾット衝撃値は、GF0〜40%材料の間において直線的に増加しており、短

表1 材料配合比  
Blending ratio of materials.

材 料 名	A 10 B 10	A 20 B 20	A 30 B 30	C 10	C 20	C 30
マトリックス樹脂 (PA0)	75 %	50 %	25 %	83.3 %	66.7 %	50 %
長繊維40wt% (PA40)	25 %	50 %	75 %	—	—	—
長繊維60wt% (PA60)	—	—	—	16.7 %	33.3 %	50 %
ガラス繊維含有率 (wt%)	10	20	30	10	20	30

ただし、B材料は、1ℓポリエチレン瓶に600gずつ配合

表2 成形条件  
Injection molding condition.

ガラス繊維含有率	wt%	0	10	20	30	40
スクリュウ回転数	rpm	100	40	40	40	40
金 型 温 度	℃	80	80	80	80	80
スクリュウ背圧	MPa	3.9	4.9	4.9	4.9	4.9
射 出 圧 力	MPa	59	64	74	88	98
射 出 速 度	目盛	5.0	6.0	6.0	5.3	5.3
保 持 圧 力	MPa	69	69	69	74	74
射 出 時 間	sec	20	20	20	20	20
冷 却 時 間	sec	25	30	30	35	30
シリンダ温度	℃	250〜280	250〜290	250〜290	250〜295	265〜290

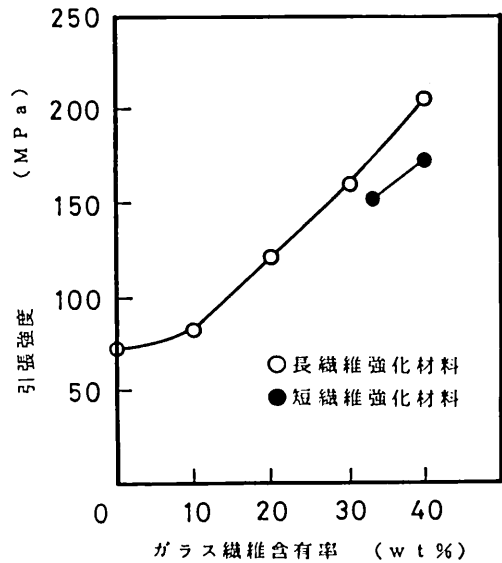


図1 ガラス繊維含有率と引張強度の関係

Relationship between glass fiber content and tensile strength.

繊維強化材料との差が顕著である。

これらの機械的特性の結果から、ドライブレンドにより作製したGF10、20、30%材料は、市販されているGF0、40%材料の中間的な物性値を示しており、長繊維強化の特性を有した材料であるということがわかる。また、長繊維強化材料は短繊維強化材料に比べ、曲げ特性と衝



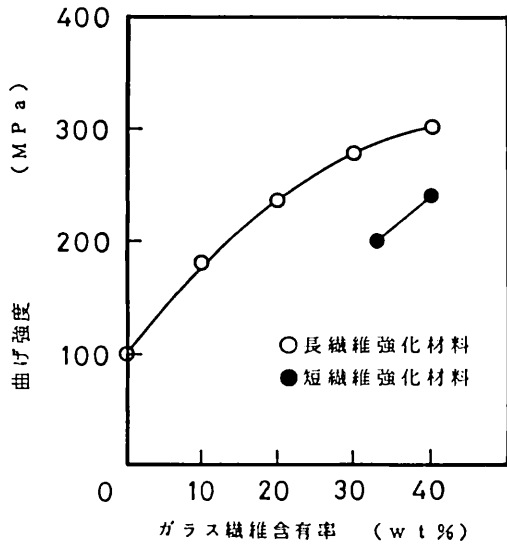


図2 ガラス繊維含有率と曲げ強度の関係

Relationship between glass fiber content and flexural strength.

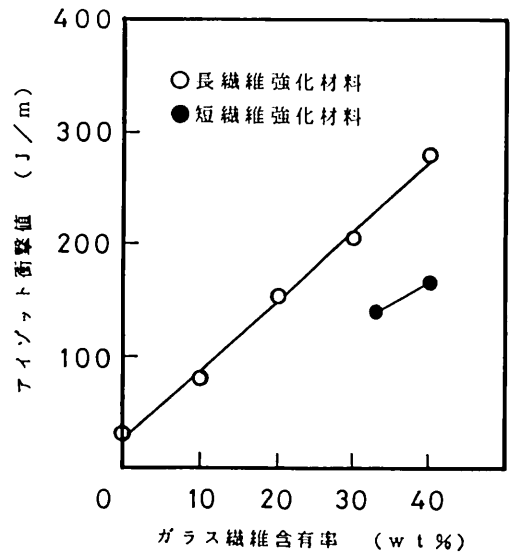


図4 ガラス繊維含有率とアイゾット衝撃強さの関係

Relationship between glass fiber content and Izot impact strength.

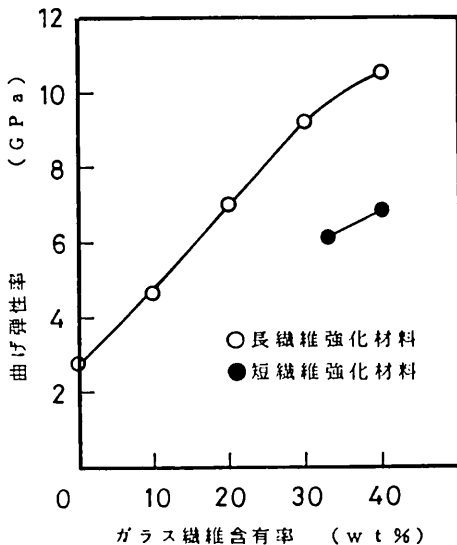


図3 ガラス繊維含有率と曲げ強度の関係

Relationship between glass fiber content and flexural modulus.

撃特性において非常に優れた値を示している。曲げ強度、曲げ弾性率、アイゾット衝撃値については、長繊維強化材料GF20%（比重1.28）と短繊維強化材料GF40%（比重1.47）が、ほぼ等しい値を示しており、材料の比重を10%以上低下できることがわかった。

(2) ガラス繊維の分散性

ドライブレンド材料のガラス繊維分散性を射出成形品の重量を測定することによって検討した。ショットごとの成形品重量の変化を、材料Aの値を例として図5に示す。

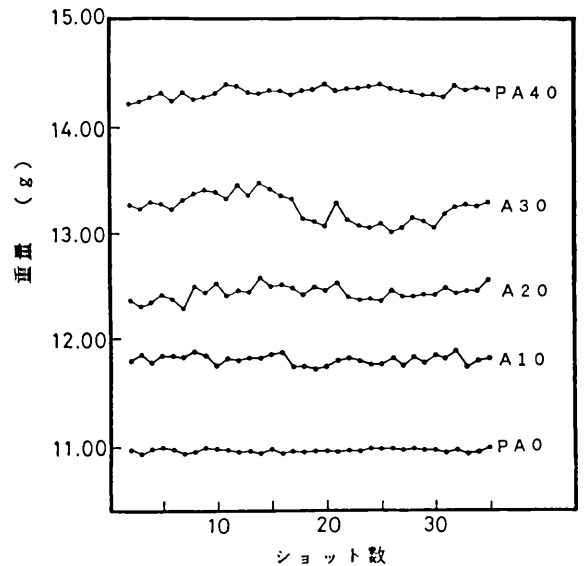


図5 ショットごとの成形品重量の変化(材料A)

Variation of injection molded specimens weight with continuous injection shots (material A).

特にGF30%の重量変化が大きかった。この傾向は、材料B、材料Cにおいても同様であった。GF30%材料における成形品重量分布のようすをヒストグラムとして図6に示す。材料B、材料A、材料Cの順で安定した重量の成形品が得られている。成形品重量のばらつきを定量的に評価するため、正規分布による標準偏差を求めた結果を図7に示す。ここで、各材料のサンプル数は35である。標準偏差値は、GF30%材料では材料Bが極端に良い値を示して

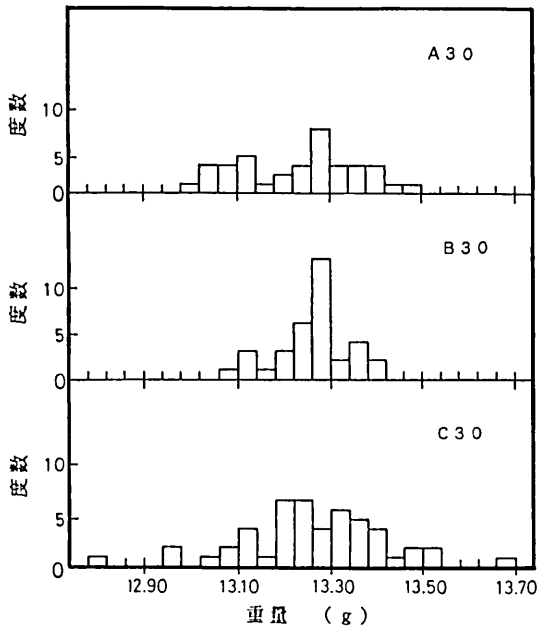


図6 成形品重量のヒストグラム

Histogram of injection-molded specimens weight.

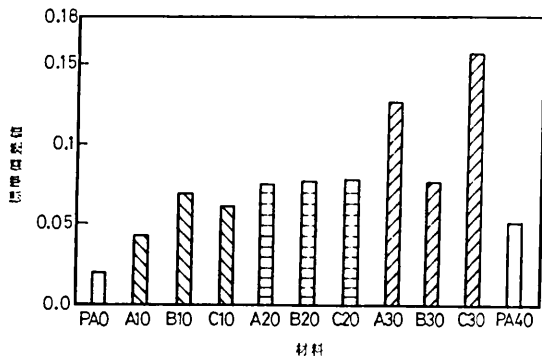


図7 成形品重量の標準偏差

Standard deviation of injection-molded specimens weight.

いるものの、GF20%材料では材料A、B、Cがほぼ同じ値、GF10%材料では材料Aがやや良い値という結果が得られた。また、今回ドライブレンドにより作製したGF10、20、30%材料は、単一材料であるPA40よりも成形品重量ばらつきが大きいことがわかった。

重量変化の大きかったGF30%材料においては、長繊維含有ペレットの比率が高いため、ブレンドを行った後にマトリックス樹脂ペレットが長繊維含有ペレットの間のすきまを通して下方にかたより、射出成形機のホッパーへ供給する際の2種類のペレットの分散が不完全になりやすいものと考えられる。そのため、ホッパー供給時の材料の分散性を安定させたB30材料が最も良い値を示している。

GF20%材料においては、材料A、B、Cがほぼ同じ値になっていることから、ホッパー供給時の材料の分散性はほぼ等しいものと考えられる。GF10%材料においては、材料Aが良い値を示しているが、その原因としてGF30%材料のようなホッパー供給時の材料分散性の違いであるとは考え難い。GF10%材料は、マトリックス樹脂の比率が高いため、射出成形機のシリンダ内における材料混練時にガラス繊維の分散が低下しやすい材料である。従って、成形加工時の材料混練条件のわずかな変化によって差が生じたものと考えられる。

また、ドライブレンドにより作製したGF10%材料、GF20%材料、GF30%材料は、単一材料であるPA40と比較すると成形品重量のばらつきが大きくなっており、ホッパーへの材料供給方法による対応では、ある程度までしかばらつきを低下できないことがわかった。これは、シリンダ内の材料混練においてガラス繊維が充分均一に分散されなかったためと考えられる。シリンダ内の混練効果を高める方法としては、スクリュウ背圧を上げる、スクリュウ回転数を上げる、L/D(スクリュウ長L、スクリュウ直径D)の大きいスクリュウを用いる等が考えられる。これらの方法によるガラス繊維分散性の向上が期待されるが、同時にガラス繊維の破損の増加が予想される。

#### 4. 結論

ガラス繊維含有率の高い長ガラス繊維強化材料とそのマトリックス樹脂をドライブレンドすることにより低含有率の長ガラス繊維強化材料を作製し、従来の短ガラス繊維強化材料と比較検討を行った。その結果、同じガラス繊維含有率で比較すると、前者の方がいずれの機械的特性についても後者よりかなり優れた値を示した。特に、曲げ強度、曲げ弾性率、アイゾット衝撃値では、長繊維強化材料GF20%(比重1.28)と短繊維強化材料GF40%(比重1.47)が、ほぼ等しい値を示し、材料の比重を10%以上低下でき、軽量化が促進できることがわかった。長ペレット材料と短ペレット材料のドライブレンド材料であることによるガラス繊維の分散性低下の問題について、ホッパーへの材料供給方法を変化して成形を行い、ガラス繊維の分散性を成形品重量の変化から検討した結果、ホッパー供給時の材料の分散性を高めることにより、改善が認められた。

#### 参考文献

- 1) M. Zettler, E. Döring, Kunststoffe, 79, [9], 797, (1989)
- 2) 高野菊雄, プラスチックスエージ, 34, [10], 156, (1988)
- 3) 石塚正明ら, プラスチックスエージ, 36, [5], 206, (1990)
- 4) B. Schmid, Kunststoffe, 79, [7], 624, (1989)

# 熱可塑性溶融樹脂の粘度特性を 数式化するソフトの開発

## *Computer Analysis for Fitting Viscosity Data of Molten Thermoplastics by a Polynominal*

畑中 貞男\* 北川 博\*  
Sadao Hatanaka Hiroshi Kitagawa  
山根 喜実\*\* 福田 厚\*\*  
Yoshimi Yamane Atushi Fukuda

The viscosity of molten thermoplastics depends on both shear rate and temperature. Those viscosity data are essential to computer flow analysis which is now a powerful tool for predicting the flow of molten thermoplastics into an injection mold. Then it is desirable to describe the viscosity data with a mathematical model over the wide range of shear rate and temperature.

In the present paper, we develop a computer program, which is capable of allowing us to fit the viscosity data by a polynominal including Bagley and Rabinowitsch corrections of the measured raw data, to show fitted curves obtained at each stage of calculations on a CRT screen and to take copies of those shown figures with a laser printer.

This program was verified, using the measured raw data of PE and PP. The agreement between data points and fitted curves was quite good except that at low shear rates.

### 1. はじめに

熱可塑性溶融樹脂の粘度特性は、射出成形における金型内の樹脂の流れを解析するうえで最も重要な材料特性である。最近ではコンピュータを利用したシミュレーション技術の進歩により、樹脂の流れを解析するソフトを用いて、金型の検討が設計段階から行えるようになっていく。しかし、この種のソフトを用いた解析を行うには、粘度特性や熱的特性など樹脂の材料特性をコンピュータに入力する必要がある。したがって、材料特性は単に測定するだけでなく、さらに、それをコンピュータで利用しやすい形に数式化しておくことが望ましい。

樹脂の粘度特性は、細管式の測定装置を用いて測定できるが、その特性はせん断速度や温度に依存し、また、測定値はそのままで利用できず、圧力の補正など<sup>1),2)</sup>を

行う必要がある。したがって、完全な粘度特性を求めるには、種々のキャピラリを用いた、種々の温度と種々のせん断速度のもとでの測定が要求され、その測定や数式化のために費やす労力や時間は無視できない。

粘度特性を数式化する方法は種々提案されているが<sup>3)</sup>、対数関数の多項式を用いるMünstedtの方法<sup>4)</sup>は低せん断速度域および高せん断速度域においてそれぞれ直線で近似する必要があるものの、そのソフト化は比較的容易に行える。そこで本報ではMünstedtの方法を用いて、粘度特性をコンピュータで利用しやすい形に数式化するソフトの開発を行う。そして、細管式の粘度特性測定装置で測定したポリエチレン、ポリプロピレンの粘度特性データをコンピュータ処理し、開発したソフトの有用性について検討する。

### 2. 記号

本報で用いた記号は次のとおりである。  
a<sub>n</sub>, a<sub>r</sub>: シフトファクタ

\* 材料技術部 プラスチック材料研究室

\*\* 大宮工業(株)

$c_0 \sim c_4, c'_0 \sim c'_4$ : 粘度特性曲線の定数  
 $c_5, c_6, c'_5, c'_6$ : シフトファクタの定数  
 $D$ : キャピラリの直径  
 $L$ : キャピラリの長さ  
 $Pe, Pm$ : 圧力の補正值および測定値  
 $Q$ : キャピラリー中を流れる樹脂の流量  
 $R$ : キャピラリの半径  
 $T, T_0$ : 樹脂の温度および基準温度  
 $\Gamma, \gamma$ : 見掛けおよび真のせん断速度  
 $\eta', \eta$ : 見掛けおよび真の粘度  
 $\tau$ : キャピラリー壁面のせん断応力

### 3. ソフトの開発

Münstedtの方法を用いて、粘度特性曲線をせん断速度と温度の関数として数式化するソフトの開発を行った。

#### 3-1 数式化のための基礎式

半径 $R$ 、長さ $L$ のキャピラリー中を温度 $T$ の樹脂が流量 $Q$ で流れるとき、壁面におけるせん断応力 $\tau$ 、見掛けのせん断速度 $\Gamma$ および見掛けの粘度 $\eta'$ はそれぞれ次式で記述できる<sup>11,21</sup>。

$$\tau = R(Pm - Pe) / 2L \quad (1)$$

$$\Gamma = 4Q / \pi R^2 \quad (2)$$

$$\eta' = \tau / \Gamma \quad (3)$$

ある基準温度 $T_0$ の見掛けの粘度 $\eta'$ の特性曲線が

$$\log \eta'(\Gamma, T_0) = c'_0 + c'_1 \log \Gamma + c'_2 (\log \Gamma)^2 + c'_3 (\log \Gamma)^3 + c'_4 (\log \Gamma)^4 \quad (4)$$

で近似できると、シフトファクタ $a'_\tau$ を用いて、任意の温度 $T$ に対する見掛けの粘度 $\eta'$ の特性曲線を

$$\log \eta'(\Gamma, T) = \log a'_\tau + c'_0 + c'_1 \log(a'_\tau \Gamma) + c'_2 (\log(a'_\tau \Gamma))^2 + c'_3 (\log(a'_\tau \Gamma))^3 + c'_4 (\log(a'_\tau \Gamma))^4 \quad (5)$$

で数式化できる<sup>11</sup>。シフトファクタ $a'_\tau$ については、種々の式が提案されているが<sup>5,6</sup>、ここではアレニウス型のシフトファクタ

$$\log a'_\tau = c_5 + c_6 / T \quad (6)$$

を用いる。また、真のせん断速度 $\gamma$ と真の粘度 $\eta$ はそれぞれ次式で記述できる<sup>11,21</sup>。

$$\gamma = \frac{3}{4} \Gamma + \frac{\tau}{4} \frac{d\Gamma}{d\tau} \quad (7)$$

$$\eta = \tau / \gamma \quad (8)$$

式(7)、(8)は式(3)を用いて変形することにより、それぞれ次式を得る。

$$\gamma = \frac{\Gamma}{4} \left\{ 3 + \frac{1}{\left( \frac{\Gamma}{\eta'} \frac{\partial \eta'}{\partial \Gamma} + 1 \right)} \right\} \quad (9)$$

$$\eta = \eta' \Gamma / \gamma \quad (10)$$

したがって、式(5)が既知であれば、真の粘度 $\eta$ の特

性曲線に対しても、見掛けの粘度特性曲線の場合と同様

$$\log a_\tau = c_5 + c_6 / T \quad (11)$$

$$\log \eta(\gamma, T) = \log a_\tau + c_0 + c_1 \log(a_\tau \gamma) + c_2 (\log(a_\tau \gamma))^2 + c_3 (\log(a_\tau \gamma))^3 + c_4 (\log(a_\tau \gamma))^4 \quad (12)$$

で数式化できる<sup>11</sup>。ただし、いずれの場合も低せん断速度および高せん断速度域においては、それぞれ直線で近似する必要がある。

#### 3-2 ソフトの概要

FORTRAN, CおよびGKS<sup>21</sup>(2次元グラフィックス・ライブラリ)を用いて、エンジニアリングワークステーション上で動くソフトを開発した。本ソフトは、細管式の粘度特性測定装置で測定した見掛けのせん断速度 $\Gamma$ と圧力 $Pm$ を入力することにより、以下に示す各計算が行えると同時に、その結果をワークステーションのディスプレイ上に描画させて確認できる機能がある。

(1)  $L/D$  10, 20, 30, 40の各キャピラリーに対する見掛けのせん断速度 $\Gamma$ と圧力 $Pm$ のデータ点を平滑化する近似曲線をそれぞれ求める。

(2) 平滑化した各近似曲線から、 $\Gamma$ 一定のときの圧力値をそれぞれ求める。その結果を用いて、 $\Gamma$ 一定のときの $L/D$ と圧力のデータ点を近似する直線を求める。さらに、その直線の式から、圧力の補正值 $Pe$  ( $L/D=0$ のときの圧力値)を求める。

(3) 式(1)~(3)から見掛けの粘度 $\eta'$ を計算し、各測定温度 $T$ に対する $\Gamma$ と $\eta'$ のデータ点を近似する曲線(式(4))をそれぞれ求める。

(4) 基準温度 $T_0$ を選択し、その温度 $T_0$ に対する近似曲線を他の温度の近似曲線上に重ね、そのときの移動量 $\log a'_\tau$ を求める。

(5)  $\log a'_\tau$ と $1/\Gamma$ のデータ点を近似する直線を求め、その直線(式(6))の定数 $c_5, c_6$ と基準温度 $T_0$ に対する近似曲線(式(4))の定数 $c'_0 \sim c'_4$ から任意の温度 $T$ に対する近似曲線(式(5))を求める。

(6) 式(9)、(10)を用いて、真の粘度特性曲線に対しても、見掛けの粘度特性曲線の場合と同様の方法で、式(11)、(12)の定数 $c_0 \sim c_6$ を求める。

### 4. 粘度特性の測定

細管式の粘度特性測定装置(キャピログラフ1B形式P-C)と、直径1mm、 $L/D$  10, 20, 30, 40の4種類のキャピラリーを用いて、ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン(PP)の粘度特性を測定した。測定温度は、ポリエチレンの場合150, 170, 190, 210, 230°C、ポリプロピレンの場合180, 200, 210, 220, 240°Cとし、それぞれの温度に対して、見掛けのせん断速度 $6.08 \sim 6.08 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ の範囲で測定した。

5. 結果と考察

ポリエチレンおよびポリプロピレンの見掛けのせん断速度 $\dot{\Gamma}$ と圧力 $P_m$ をエンジニアリングワークステーションに入力して計算させ、ディスプレイ上に描画させた結果を図1~6および表1, 2に示す。図中の記号 $\circ$ ,  $\times$ は測定値あるいは計算後のそれぞれのデータ点を、また、記号 $\cdots$ は近似曲線あるいは直線を示す。

5-1 圧力の補正

図1は、粘度特性測定装置を用いて測定したポリエチレンの見掛けのせん断速度 $\dot{\Gamma}$ と圧力 $P_m$ のデータ点およびその近似曲線を描画させた例である。曲線は $\log \dot{\Gamma}$ の二次の多項式で近似した。この曲線により、データ点の平滑化が行える。

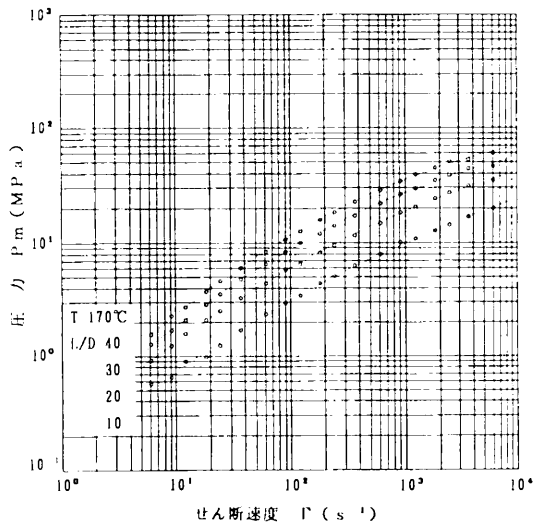


図1 ポリエチレンのせん断速度 $\dot{\Gamma}$ と圧力 $P_m$ のデータ点およびその近似曲線 ( $T=170^\circ\text{C}$ )

Plot of pressure  $P_m$  vs shear rate  $\dot{\Gamma}$  for HDPE at  $170^\circ\text{C}$  ( $\circ$ ) and fitted curves ( $\cdots$ ).

図2は、図1の曲線から $\dot{\Gamma}$ 一定のときの $L/D$ と圧力を求め、そのデータ点とそれを近似した直線とをそれぞれ描画させた例である。図2 (a) および (b) から明らかのように、ポリエチレンの圧力補正值 $Pe (L/D)=0$ のときの圧力値は、見掛けのせん断速度が高いほど、また、温度が低いほど大きくなる。これは流量が増すほど、また、粘度が高いほどキャピラリの入口および出口における圧力損失が大きくなることを示している。なお、ポリプロピレンの圧力補正值についても、ポリエチレンの場合と同様のことがいえる<sup>2)</sup>。

5-2 粘度特性曲線の数式化

図3は、式(1)~(3)から各測定温度の見掛けのせん断速度 $\dot{\Gamma}$ に対応する見掛けの粘度 $\eta'$ をそれぞれ求め、

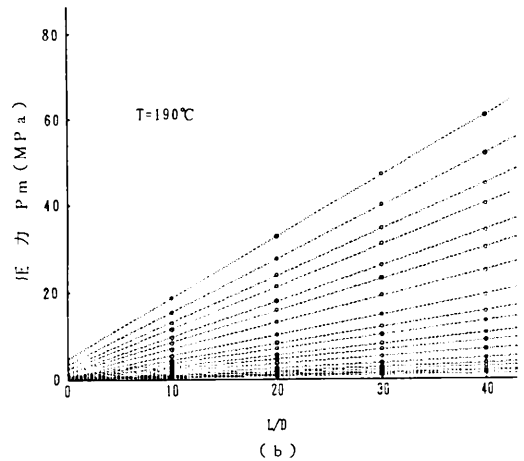
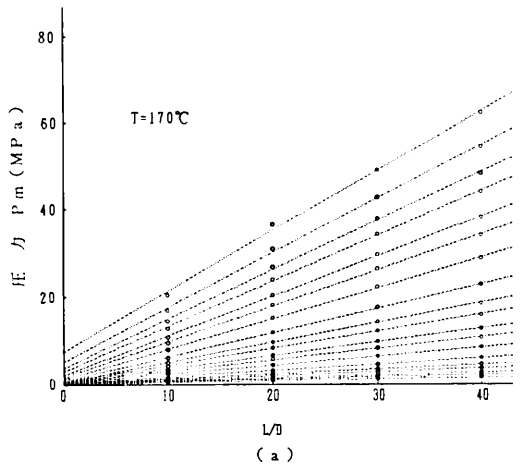


図2 ポリエチレンの $L/D$ と圧力 $P_m$ のデータ点およびその近似直線 ((a) :  $T=170^\circ\text{C}$ , (b) :  $T=190^\circ\text{C}$ )

Plot of pressure  $P_m$  obtained from fitted curves of Fig. 1 vs  $L/D$  for HDPE ( $\circ$ ) and fitted straight lines ( $\cdots$ ), (a) at  $170^\circ\text{C}$ , (b) at  $190^\circ\text{C}$ .

そのデータ点および各測定温度の近似曲線(式(4))を描画させた例である。ポリエチレン(図3 (a)), ポリプロピレン(図3 (b))いずれの場合も、各近似曲線は各測定温度のデータ点を良く近似している。ただし、ポリエチレンの場合の近似曲線は低せん断速度域での形状に差があり、また、ポリプロピレンの場合も温度 $200^\circ\text{C}$ の近似曲線は、温度 $210^\circ\text{C}$ の近似曲線と低せん断速度域で交差しており、他の近似曲線に比べ若干その形状に差がある。これは低せん断速度域におけるデータ点のばらつきが大きいことに起因していると考えられる。粘度特性測定装置の圧力センサは温度の影響を受けやすく、また、低せん断速度域での圧力 $P_m$ は小さい。そのために、高い温度で、かつ、低せん断速度で測定するときは、圧力 $P_m$ への測定誤差の影響が大きくなる。このような条件下での測

定には、測定開始直前に再度ゼロおよびフルスケールの調整をし、センサ周囲の温度変化にともなう測定誤差が小さくなるよう注意すべきである。

図4は、図3 (a) の温度190℃の曲線および図3 (b) の温度210℃の曲線を基準曲線とし、その曲線をそれぞれ図3 (a) および図3 (b) の他の曲線上に移動させて、そのときの移動量 $\log a_T$ と $1/T$ のデータ点およびその近似直線をそれぞれ描画させたものである。直線はいずれの場合もデータ点とよく一致しており、この直線からシフトファクタ (式 (6)) の定数 $c'_5$ 、 $c'_6$ が求まる。

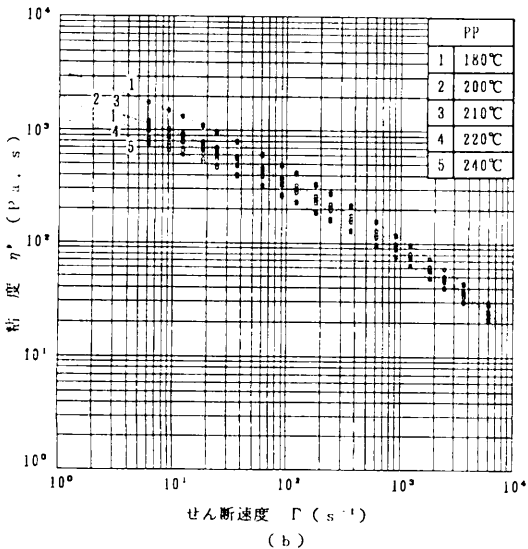
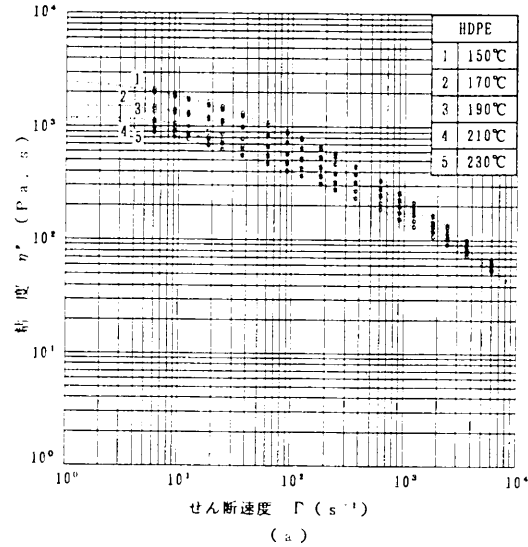


図3 各測定温度のせん断速度 $\Gamma$ と粘度 $\eta^*$ のデータ点および式(4)を用いたそれぞれの近似曲線((a): HDPE, (b): PP)

Plot of viscosity  $\eta^*$  vs shear rate  $\Gamma$  after Bagley correction (O) and fitted curves with Eq.4 (···), (a) for HDPE, (b) for PP.

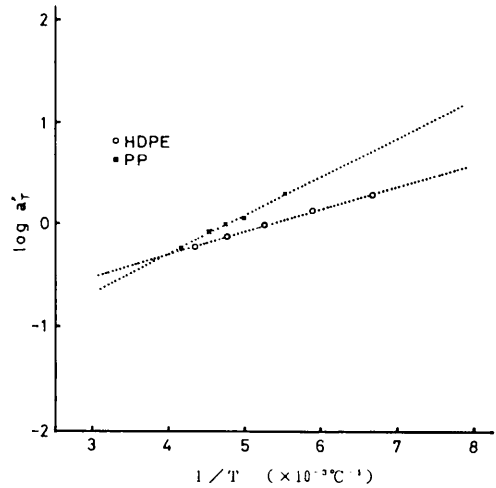


図4 移動量 $\log a_T$ と $1/T$ のデータ点およびその近似直線 (HDPE:  $T_0=190^\circ\text{C}$ , PP:  $T_0=210^\circ\text{C}$ )

Plot of  $\log a_T$  vs  $1/T$  for HDPE (O), PP (×) and fitted straight lines (···).

図3の基準曲線の定数 $c'_0 \sim c'_4$ と図4の直線の定数 $c'_5$ 、 $c'_6$ を利用して、見掛けの粘度特性曲線をせん断速度と温度の関数として数式化(式(5))できる。図5は見掛けのせん断速度 $\Gamma$ と見掛けの粘度 $\eta'$ のデータ点および式(5)を用いた曲線をそれぞれ描画させたものである。図5 (a) および (b) から明らかかなように、式(5)による各データ点のあてはめは、ポリエチレン、ポリプロピレンいずれの場合も一部の低せん断速度域を除いた他の全領域でよく一致している。表1に式(5)、(6)の各定数を示す。

図6は真のせん断速度 $\gamma$ と真の粘度 $\eta$ のデータ点および式(12)を用いた曲線をそれぞれ描画させたものである。図5の場合と同様、式(12)による各データ点のあてはめは、ポリエチレン(図6 (a))、ポリプロピレン(図6 (b)) いずれの場合も一部の低せん断速度域を除いた他の全領域でよく一致している。表2に式(11)、(12)の各定数を示す。

### 6. 結論

粘度特性曲線を数式化するソフトの開発を行った。測定したポリエチレン、ポリプロピレンの粘度特性データをコンピュータに入力して計算させ、その結果をディスプレイ上に描画させて、開発したソフトの有用性について検討した。一部の低せん断速度域でのあてはめは悪かったが、その他の領域では精度よく近似できた。本ソフトを利用すれば、入力データを作成するだけで、粘度特性曲線の数式化が短時間に行え、また、レーザプリンタなどを接続すれば、ディスプレイ上に描画させた結果のハードコピーが得られる。

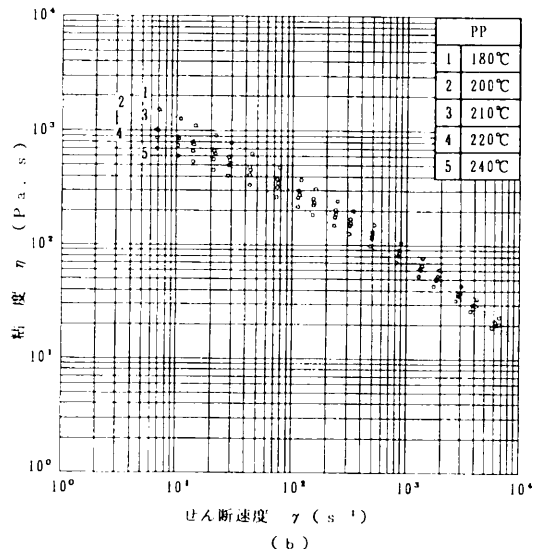
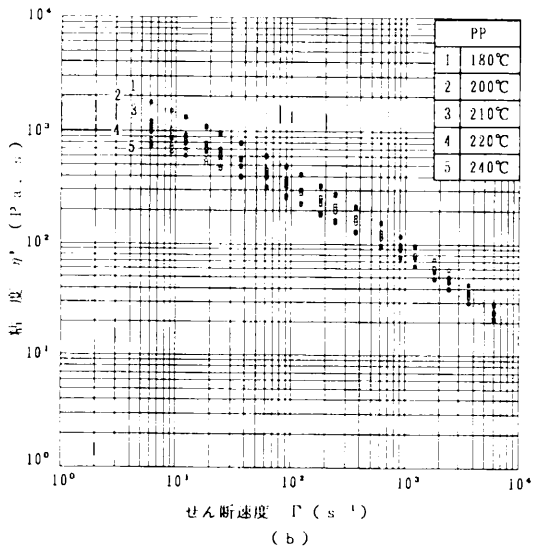
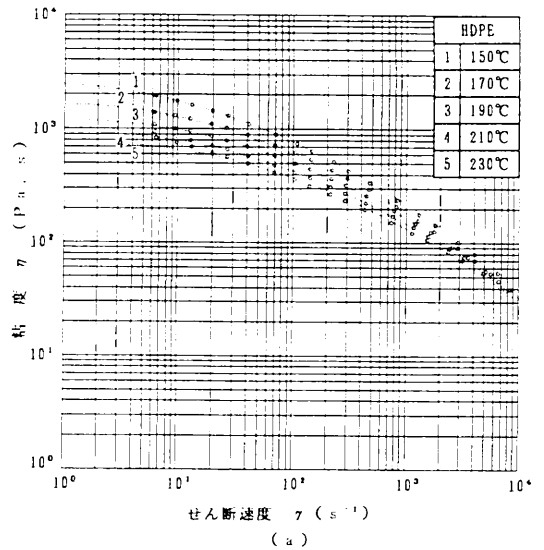
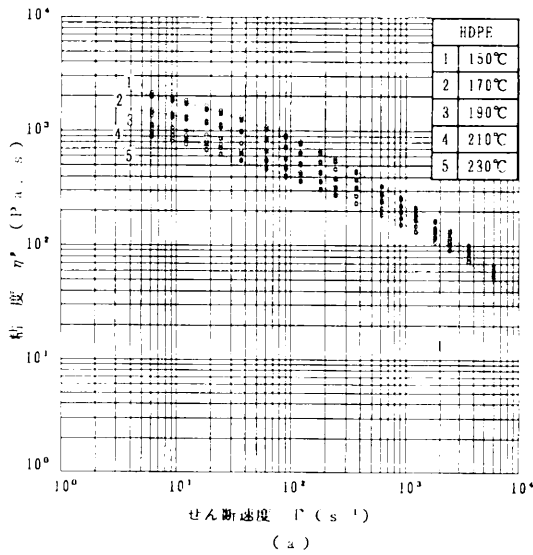


図5 各測定温度のせん断速度 $\Gamma$ と粘度 $\eta'$ のデータ点および式(5)を用いた近似曲線((a):HDPE,(b):PP)  
Plot of viscosity  $\eta'$  vs shear rate  $\Gamma$  after Bagley correction (○) and fitted curves with Eq. 5 (· · ·), (a) for HDPE, (b) for PP.

図6 各測定温度のせん断速度 $\gamma$ と粘度 $\eta$ のデータ点および式(12)を用いた近似曲線((a):HDPE,(b):PP)  
Plot of viscosity  $\eta$  vs shear rate  $\gamma$  after Bagley and Rabinowitsch corrections (○) and fitted curves with Eq. 12 (· · ·), (a) for HDPE, (b) for PP.

表1 式(5),(6)の定数  
Coefficients of Eqs. 5 and 6 for HDPE and PP

定数	HDPE	PP
$c_0$	3.067	3.297
$c_1$	$7.453 \times 10^{-2}$	$-2.537 \times 10^{-1}$
$c_2$	$1.321 \times 10^{-1}$	$-6.482 \times 10^{-2}$
$c_3$	$9.094 \times 10^{-3}$	$5.656 \times 10^{-4}$
$c_4$	$-9.282 \times 10^{-4}$	$4.431 \times 10^{-5}$
$c_5$	1.190	-1.823
$c_6$	$2.247 \times 10^2$	$3.811 \times 10^2$

表2 式(11),(12)の定数  
Coefficients of Eqs. 11 and 12 for HDPE and PP

定数	HDPE	PP
$c_0$	3.073	3.268
$c_1$	$5.036 \times 10^{-2}$	$-2.593 \times 10^{-1}$
$c_2$	$1.301 \times 10^{-1}$	$-6.897 \times 10^{-2}$
$c_3$	$8.650 \times 10^{-3}$	$6.995 \times 10^{-4}$
$c_4$	$8.012 \times 10^{-4}$	$-3.235 \times 10^{-5}$
$c_5$	1.190	1.823
$c_6$	$2.247 \times 10^2$	$3.811 \times 10^2$

## 参 考 文 献

- 1) 伊藤勝彦訳, 高分子加工工学, 丸善(株), (昭和47)
- 2) R.Darby, Viscoelastic Fluid An Introduction to Their Properties and Behavior, Marcel Dekker Inc., (1976)
- 3) 大柳 康, 合成樹脂, 35-7, 2 (1989)
- 4) H.Münstedt, Kunststoffe, 68-2, 92 (1978)
- 5) H.Kühnle, Intern.Polym.Processing, 1-2, 89 (1987)
- 6) P.Tanguy, L.Choplin and P.Hurez, Polym.Eng. Sci., 28-8, 529 (1988)
- 7) OMRONIX-Σグラフィックスシステム解説書, 立石電機(株), (1988)
- 8) 山根喜実, 福田 厚, 大阪府技術バイオニア養成事業ORT研修平成元年度研究成果報告書, 57 (1990)



## 技術論文

# 両親媒性スクアリリウム色素の合成と そのLB膜の構造

## *Synthesis of Amphiphilic Squarylium Dyes and Characterization of Their Langmuir-Blodgett Films*

蔵本 暢浩\* 夏川 一輝\* 桜井 芳昭\*  
Nobuhiro Kuramoto Kazuki Natsukawa Yoshiaki Sakurai

青木 啓\*\* 藤島 征雄\*\*\*  
Akira Aoki Masao Fujishima

N-Octadecylsquarylium dyes [3a-3e] were synthesised by condensation of squaric acid with N-octadecylated 2-methylbenzothiazole, 2-methylbenzoserenaazoles, 2,3,3-trimethyl-3H-indole and 2-methylquinoline and monolayers of these amphiphilic compounds were spread on distilled water. From the measurements of the surface pressure-area isotherms, it was found that they can form the stable condensed monolayer. Using the Langmuir-Blodgett method, the Y-type monolayer assembly can be obtained.

The transmission and reflection-absorption (RA)/FT-IR spectra of LB films with 1~9 layers of [3a] suggested that a long axis of the chromophore is oriented with a certain inclination to the surface and the two long alkyl chains are not perpendicular to the surface, but considerably inclined.

Depth distribution of the higher order structure of LB layers deposited on an Au-plate is examined by means of XPS, and gave about 29Å/monolayer for [3a].

### 1. まえがき

スクアリリウム (SQ) 色素は、分子中央に四員環を有する特異な化学構造の色素として1967年にSprengr<sup>1)</sup>らによって始めて合成されたが、従来の染顔料としては耐光性があまり良くないため殆ど見向きもされず忘れられている存在であった。近年、そのシャープで高い光吸収感度をもつ性質が機能性色素の一つとして注目され、合成法の改良や吸収光の長波長化が進み、近赤外領域に最大吸収波長をもつ安定な色素も合成され<sup>2-4)</sup>、電子写真用感光体の電荷発生剤<sup>2,4)</sup>、レーザー光による光記録媒体<sup>5-7)</sup>、ソーラーセル用受光材料<sup>8)</sup>等への応用が検討されてきている。

これらの機能性色素を感光体や光記録素子へ応用するには、従来から色素粉末をバインダー中に分散させたり、

有機溶剤に溶かした後スピン塗布するなどの方法がとられている。しかし、これらの方法では比較的薄い膜を作ることではできても、色素分子の形態や配向を十分に制御することはできない。

一方、Langmuir-Blodgett (以下LBと略する)法は、水面上に展開した成膜物質の単分子膜を基板上一層づつ移し取り層状分子集合体を作製する方法であり、この方法は成膜分子を分子レベル単位で配列制御した秩序性の高い有機物の超薄膜を容易に得ることができ、従来の材料形態に比べてより高い機能の発現が期待されることから、近年分子エレクトロニクス関連技術分野において特に注目されている。このようなLB法で有機色素の薄膜を得るためには、色素分子が親水性部と疎水性部をもつ両親媒性であることが必要であり、そのために通常色素系に炭素数10~18の長鎖アルキル基を導入したものが用いられる。長鎖アルキル置換SQ系色素について、その合成法<sup>9)</sup>やLB膜の作製<sup>10-13)</sup>等に関する2, 3の研究が最近報告されているが、反応生成物やLB膜中での色素分子の

\* 材料技術部 有機材料研究室

\*\* ㈱イオン工学センター

\*\*\* 材料技術部 電子デバイス研究室

配向状態に関する詳細な報告はあまり見当たらないようである<sup>12)</sup>。

本研究では、オクタデシル基を有する数種のSQ色素を合成し、水面上に形成させた単分子膜の基板への累積ならびにLB膜中で色素分子がどのような配列構造をとっているかを主としてフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) とX線光電子分光法 (XPS) により検討した。

## 2. 実験

### (1) 両親媒性スクアリウム色素の合成

本実験で取り扱ったSQ色素は、図1に示す方法で合成した。原料として用いた2-メチルベンゾチアゾール、2-メチルベンゾセレナゾール、2, 3, 3-トリメチル-3-H-インドールおよび2-メチルキノリンは東京化成(株)製試薬一級品を用いた。スクアリン酸(3, 4-ジヒドロキシ-3-シクロブテン-1, 2-ジオン)は協和発酵工業(株)より提供されたものを使用した。また、オクタデシルアルコールと塩化p-トルエンスルホン酸は和光純薬特級品を用いた。

(A) オクタデシルスルホン酸塩 [1 a], [1 b] の合成  
塩化p-トルエンスルホン酸の10.5g (0.055モル)を、予め10℃以下に冷やしたオクタデシルアルコール13.5g (0.05モル)を含むピリジン溶液70ml中に入れ、5時間攪拌した。一夜放置後、氷水1l中に注ぎ、さらに10mlの塩酸を加えた。析出物を吸引ろ過し、水で数回洗浄した。乾燥後、メタノールから再結晶して白色結晶 [1 a] の15g (収率76%)を得た。m.p.54~55℃。

また、以後の合成中間体として [1 a] の他、オクタデシル-p-クロロベンズスルホン酸塩 [1 b] も用いたが、その合成はつきによった。オクタデシルアルコール (20.3g, 0.075モル)を、トリエチルアミン (12ml) を含むジクロロメタン80ml中に少し加熱して溶かし、これに塩化p-クロロベンズスルホン酸 (21.1g, 0.10モル) をジクロロメタン70mlに溶かした溶液を5℃以下で滴下した。滴下終了後さらに1時間攪拌した。一夜放置後、不溶物をろ過して除き、ろ液を水で2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶剤を除去して粗生成物を得た。これをメタノールから再結晶して白色リン片状結晶 [1 b] (22.4g, 77%)を得た。m.p.62.0~63.0℃ (文献値<sup>14)</sup>63~64℃)。

(B) 中間体 [2 a~2 e] の合成

[1 a] の10g (0.023モル) と2-メチルベンゾチアゾール2.4g (0.018モル) を140℃のオイルバス中で5時間加熱攪拌した。冷却後、ベンゼンから3回再結晶して3-オクタデシル-2-メチルベンゾチアゾリニウム-p-トルエンスルホネート [2 a] の白色結晶4.5g (収率59%)を得た。m.p.138~139℃。

元素分析 (%) : C 69.40, H 9.13, N 2.41

C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての計算値 (%) : C 69.06, H 8.98, N 2.44

同様の方法によって、[1 a] と2, 3, 3-トリメチル-3-H-インドールとから対応するスルホン酸塩 [2 d] を60%収率で得た (m.p.60.1℃)。

また、2-メチルベンゾセレナゾール、2-メチル-5-メトキシベンゾセレナゾールおよび2-メチルキノリンからは [1 b] を用いるSondermann<sup>14)</sup>の方法に従い、それぞれに対応するN-オクタデシル-p-クロロベンズスルホン酸塩 [2 b, 2 c, 2 e] を60~70%収率で得た。

(C) SQ色素の合成

(B) で得た [2 a] 2.8g (0.005モル) とスクアリン酸0.2g (0.0017モル) を直接150℃のオイルバス中で加熱攪拌する方法によって合成した<sup>15)</sup>。また、直接加熱する代わりに1-ブタノール/クロロベンゼン (1 : 1, v/v)40ml中で、生成水を系外に除きながら還流下に24時間加熱し、放冷後析出した結晶をろ過または溶媒を除去する方法によっても合成した。このようにして得た粗生成物を熱水、温メタノールで洗浄後、約20倍の濃硫酸に溶かし、多量の水の中に注ぎ再沈澱させた。得られた沈澱をシリカゲルを充填剤、クロロホルムを溶出剤とするカラムクロマト法を数回繰り返すことによって精製し、青色の色素 [3 a] を得た。同様に、[2 b~2 e] とスクアリン酸からSQ色素 [3 b~3 e] を合成した。カラム精製後の収率はいずれの場合も低く、[3 d] が16%で得られた以外は5%以下であった。得られた色素の化学物性値を表1に示した。

(2) LB膜の作製

表面圧-面積 (Π-A) 曲線の測定および累積実験にはWilhelmyプレートを用意した協和界面科学製LB膜作製装置 (HBM-AP4型) を用いた。水相には、超純水製造装置 (Milli-Q Labo) で精製した超純水 (15MΩ-cm以上) にCdCl<sub>2</sub> (1×10<sup>-4</sup>mol/l) とNaHCO<sub>3</sub> (1.5×10<sup>-5</sup>mol/l) を加えてpH6.3に調整したものを、水温は水槽外部に恒温循環水を流して所定温度にコントロールした。

上で得たSQ色素のクロロホルム溶液 (1mmol/l) 30~100μl を水面上に滴下した。また、必要に応じてアラキシン酸 (AA, C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>COOH) の所定量を含む色素液を用いた。Π-A曲線は、色素液を水面上に滴下してから20分放置後に、バリエー移動速度を30mm/分と定め圧縮して測定した。累積には、基板として石英ガラス (10×40×1mm)、スライドガラス (20×60×1mm)、フッ化カルシウム板 (20×40×1mm) などを用い、クロム硫酸中に24時間以上浸漬後蒸留水、エタノールおよびクロロホルムで洗浄し自然乾燥させたものを使用した。累積は基板の下降速度10mm/分、上昇速度5mm/分、また下降した後5分、上昇した後10分の待ち時間を定め、バリエー移動速度10~20mm/分で、垂直浸漬法により行った。累積比は、水面

表1 両親媒性スクアリリウム色素の物性  
properties of amphiphilic squarylium dyes

化合物 X Y Z	融点 (°C)	λmax (nm) (ε × 10 <sup>5</sup> )	元素分析値 (%)				IR(C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) cm <sup>-1</sup>
			C	H	N	S	
[3a] -S H -	150-151	669 (1.89)	75.31 (76.30)	10.15 (9.62)	2.93 (3.17)		1575
[3b] -Se H -	138-140	683 (2.24)	66.71 (68.97)	8.87 (8.91)	2.55 (2.87)		1570
[3c] -Se OMe -	222-225	697 (3.65)	62.31 (67.28)	8.50 (8.58)	2.20 (2.71)		1575
[3d] -C(Me) <sub>2</sub> H -	117-119	634 (3.10)	82.31 (82.59)	11.06 (10.75)	3.05 (3.11)		1585
[3e] -CH=CH- H ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	126-128	858 (3.13)	74.93 (75.18)	8.97 (9.12)	2.63 (2.51)	2.62 (2.87)	1740, 1555

λmaxはCHCl<sub>3</sub>中で測定、元素分析値欄の( )内は計算値

上の単分子膜の面積減少から算出した。

(3) 累積膜のFT-IRスペクトル

CaF<sub>2</sub>基板上に1~9層積層した色素膜を透過法で、またスライドガラス表面に金を蒸着後2~10層積層した色素膜を反射吸収法(RAS)で測定した。なお、測定には日本電子(株)製FT-IR (JIR 100型)を用いた。

(4) X線光電子分光法(XPS)による累積膜の分析

SQ色素 [3a] のクロロホルム液をCdCl<sub>2</sub>とNaHCO<sub>3</sub>を含む水相(pH6.3)に展開し、表面圧が30mN/mになるまでバリエーを移動後、予めヘキサン、エタノールで洗浄した1枚の金板(30x100x0.1mm、田中貴金属工業(株)上に2、4、6、8層と累積し、各々の層から約5mm角に裁断して試料片を調製した。実験には、島津製作所製ESCA-850 [MgKα, 1253.6eV, 300W (10KV, 300mA), 真空度10<sup>-5</sup>pa]を使用した。

3. 実験結果および考察

(1) 色素合成

安定な単分子膜を形成させるためには長鎖アルキル基が重要な役割を担っているとされており、LB膜材料として検討される色素分子には、先述したように疎水-親水性のバランスをとるために色素系に炭素数18程度の長鎖アルキル基を導入したものが用いられる。

SQ色素 [3] の合成反応は図1に示される。N-置換アルキル基がメチル基やエチル基のような短鎖のアルキル基を有するSQ色素は、ヨウ化アルキルでN-アルキル化された中間体 [2] を用いて合成<sup>1)</sup>することが可能であるのに対し、オクタデシル基のような長鎖アルキルの場合には合成中間体の反応性が低く合成困難である。このようなN-オクタデシル基を有するSQ色素の合成について田中ら<sup>2)</sup>は、Naffion触媒の使用や高圧下で反応させることによりかなり改善できることを報告している。ここでは、LB膜作製の試料を得ることを第一目的としたため、[2]

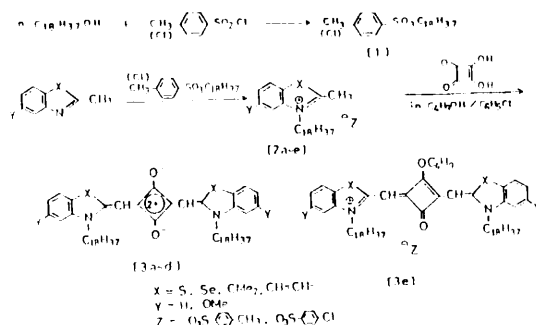


図1 両親媒性スクアリリウム色素の合成

Synthetic process of amphiphilic squarylium dyes

とスクアリン酸を直接130~140℃に加熱するかまたは1ブタノール/クロロベンゼン中で還流下に加熱する方法によって反応を行い、収率向上を目指した検討は特には行っていない。

[2a] ~ [2c] とスクアリン酸の反応では表1に示した683~697nmにλmaxをもつ色素 [3a] ~ [3c] を主として得たが、これら以外に800nm付近にλmaxをもつ色素の生成が反応混合物の可視スペクトルから認められた。このようなより長波長側に吸収を示す深色な色素の生成については著者ら<sup>3)</sup>が先にN-アルキル基が短鎖の場合に認め、溶剤分別法によって単離しESCA分析等の結果から基本骨格は [3e] のような構造であると考えられることを報告している。しかしながら、長鎖アルキル基を有する本実験の場合、深色な方の色素は非常に不安定なようで、反応混合物中から単離することはできなかった。

なお、[2d] を中間体とする色素の合成では634nm (ε = 3.10 × 10<sup>5</sup>) にλmaxをもつ [3d] のみが生成し、それより長波長の方は生成しなかった。一方、2-メチルキノリンを出発原料とする同方法での色素合成では、逆に858nmにλmaxをもつ深色な色素 [3e] のみが得られ、短波長側のものは反応混合物のスペクトルからもそ

の生成は認められなかった。

## (2) II-A曲線および累積

一般に、水面上に滴下された両親媒性分子は、水の表面積が十分大きく両親媒分子間に相互作用がない状態から仕切板を動かして水の表面積を縮めると、しだいに分子間に相互作用が現れ、最後に親水部を水側に疎水部を空気側に向けて規則正しく並んだ配向単分子膜になるが、その過程には気体膜、二次的な液化状態、液体膨脹膜・中間膜・液体凝縮膜に細分される液体膜、そして固体凝縮膜と呼ばれる状態を経て、崩壊に至ると考えられている<sup>15)</sup>。

SQ色素のクロロホルム溶液(2 mmol/l)をCdCl<sub>2</sub>とNaHCO<sub>3</sub>を含む水面上に展開したときのII-A曲線ならびに色素分子とアラキンを混合したときの結果を図2に示した。色素[3a]の場合、色素単独ではII-A曲線の立ち上がりは非常に緩やかで140~175 Å<sup>2</sup>/moleculeの広い占有面積から圧力が出はじめ、70~85 Å<sup>2</sup>/molecule付近から表面圧の上昇速度が速くなり、異なった凝縮相を形成していることがうかがわれる。そして、その極限面積(直線部分を表面圧0にまで外挿した点の面積)は約80 Å<sup>2</sup>であった。一方、単分子膜を形成しやすいアラキンを混合した系では、崩壊圧が高くなる傾向があり、特にDye/AA=1:3以上では安定な凝集膜を与え、その1分子当りの占有面積は38~42 Å<sup>2</sup>であった。占有面積が色素単独の場合とアラキンを混合した場合で大きく異なる事実は、それぞれの凝集相での発色団部の配向や膜を構成している分子の組成比が異なることを示唆している。水面上での機能性部位の配向状態などの詳細については現在検討中である。

つぎに、石英ガラス基板上に表面圧30mN/mで累積したところY膜として累積されたが、[3a]の単独の場合には累積比が0.8~1.0の間で変動し、やや不安定であった。しかし、アラキンを等モル混合した系(30mN/m)では下降時0.85、上昇時0.99の累積比で安定な膜が得られた。

[3b]と[3c]の色素では、色素単独系でもII-A曲線の立ち上がりは急で、1分子当りの占有面積はそれぞれ75 Å<sup>2</sup>、73 Å<sup>2</sup>であり、発色団部は類似の配向をとっているとも考えられる。また、所定表面圧下で石英基板上に数10層累積したときの層数と最大吸収波長での吸収強度との関係(図3-a)は、良好な直線関係を示し、累積比0.85~0.90のY型膜が得られた。図4に、[3b]からの累積膜の可視スペクトルを示した。この累積膜は、7日間室温下暗所に放置しておいても全く変化しないが、50℃で6時間処理すると吸光度の低下がみられた。[3c]からの累積膜は[3b]のものより不安定であった。

一方、色素[3d]のII-A曲線は、上の場合とはやや異なるようであった。色素単独ではII-A曲線に明確な屈曲点が認められた。また、アラキンを混合(モル比1:

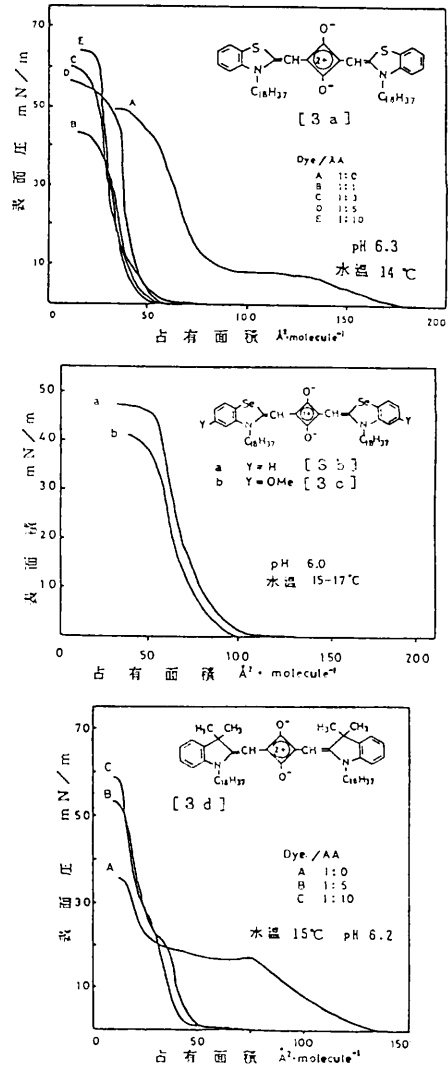


図2 II-A曲線

Surface pressure(II)-area(A) curves of the monolayers of amphiphilic squarylium dyes on water.

AA : C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH

5, 1:10) した場合には22mN/m付近を隔てて二種の固体凝縮相が見られた。混合系でのこのような現象について、低圧膜は色素とアラキンの混合膜であるが、高圧膜はアラキンの単分子膜の下層に色素分子が絞り出された秩序性をもつ構造の単分子膜あるいは多層膜を形成していると考えられることが既に報告されている<sup>11,12)</sup>。表面圧35mN/mで60層累積(Y膜)したときの累積層数と最大吸収波長(680nm)での吸収強度との間にはやはり直線関係が認められたが(図3-b)、この場合の可視スペクトルに寄与する色素分子は上記のような秩序膜の付着に基づくものであろう。しかし、より詳細は水面上の単分子膜の形態を直接観察するなどさらに検討が必要で

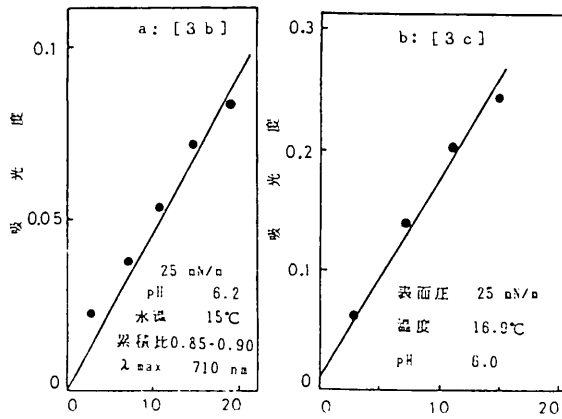


図3 累積数と吸光度との関係

Dependence of absorbance for built-up films of [3b] and [3c] on the number of deposition

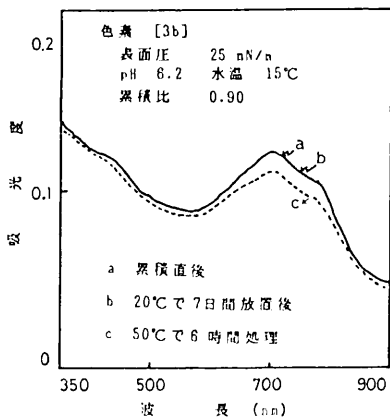


図4 色素 [3b] より得たLB膜の可視スペクトルおよびその経時(熱)変化

Absorption spectra of the pure LB film of [3b], and spectral change as functions of elapsed time and temperature: (a) as deposited; (b) after 7 days; (c) after 6 hrs at 60°C.

ある。なお、色素 [3e] の-A曲線は今回検討していない。

(3) 累積膜の構造

分子集合体の秩序性を調べる方法として各種の分光学的手法が用いられるが、ここではフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) と X線光電子分光法 (XPS) を用いて検討した。

(A) フーリエ変換赤外分光法

赤外分光法の場合、赤外域で透明なCaF<sub>2</sub>基板上に累積した膜を透過法で、また金蒸着ガラス基板上に累積した色素膜をRAS (反射吸収法) で測定した。

図5は、色素 [3a] の無配向結晶状態の顕微スペクトルおよびCaF<sub>2</sub>基板 (20x40x1 mm) 上に1、3、5層累

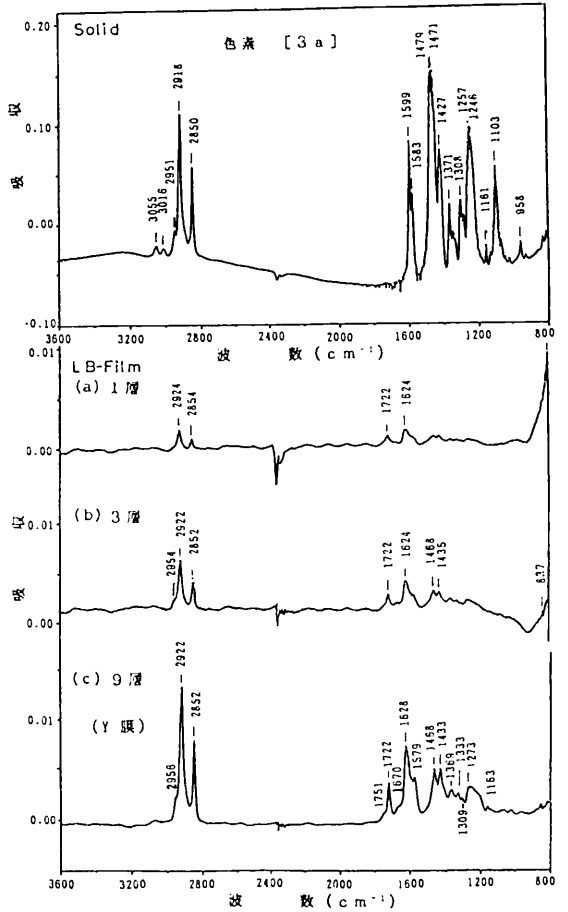


図5 スクアリリウム色素 [3a] LB膜のFT-IRスペクトル  
Infrared transmission spectra of amphiphilic squarylium dye [3a] in a powered microcrystalline state (top), and 1-9 monolayer LB films deposited on both sides of CaF<sub>2</sub> substrates (bottom).

積した色素膜の透過スペクトルを示したものである。主な吸収帯として、2956cm<sup>-1</sup>にCH<sub>2</sub>縮重伸縮、2922cm<sup>-1</sup>にCH<sub>2</sub>逆対称伸縮、2852cm<sup>-1</sup>にCH<sub>2</sub>対称伸縮、1468cm<sup>-1</sup>にCH<sub>2</sub>はさみ振動など長鎖炭化水素鎖に基づく吸収がみられる。また、1628~1579cm<sup>-1</sup>にC=CとC=N伸縮振動、1722cm<sup>-1</sup>にC=O伸縮振動 (LB膜の場合) など発色閉部に基づく吸収がみられる。これらのうち、1層膜のCH<sub>2</sub>対称および逆対称伸縮振動は、無配向結晶のスペクトルに比べて4~6cm<sup>-1</sup>高波数側にシフトしている。炭化水素鎖が平面ジクサク (全トランス) 構造をとるときには、CH<sub>2</sub>逆対称および対称伸縮振動がそれぞれ~2918cm<sup>-1</sup>、~2848cm<sup>-1</sup>付近に観測され、ゴーシェ形が含まれてくるとその数に応じて高波数側にシフトすることが知られている<sup>17,18)</sup>。したがって、9層膜ではシフト幅が小さくなってはいるが、CH<sub>2</sub>基は完全に整ったトランスジクサク構造をして

いるとは考えにくく、ゴーシェ形が多少混ざっているものと考えられる。

LB膜のスペクトルには無配向結晶の場合にみられないC=Oの吸収が認められるが、1,3,9層膜でのその相対強度は層数の増加に比例せず(約1:2:5)、累積数の少ない場合に比較的強い。このことから、C=O吸収の出現はおそらく色素分子と基板との間で予想される相互作用に起因しているであろう。

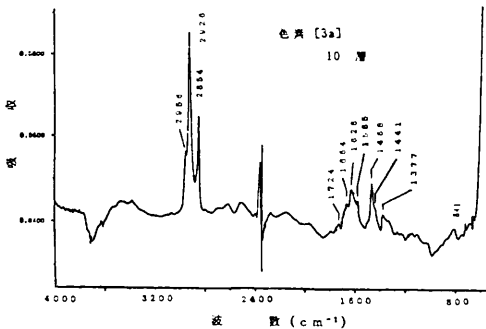


図6 LB膜のRAS/FT-IRスペクトル

Infrared RA spectrum of a 10-monolayer LB film of squarylium dye [3a].

図6は、金蒸着板上に10層累積した色素膜をRAS法で測定したスペクトル図を示す。この場合の2854~2926  $\text{cm}^{-1}$ の長鎖炭化水素鎖に基づくピーク強度は、透過スペクトル(図5, 9層)のそれよりも2倍程度大きい。RAS法では一般に膜面に垂直な遷移モーメントをもつ吸収帯が強く観測される<sup>19)</sup>。もし炭化水素鎖が基板表面に垂直に配置しているのであれば、そのCH<sub>2</sub>逆対称や対称伸縮振動はいずれもその遷移モーメントの向きが基板に平行となるので、RAS法では殆ど検出されないはずである<sup>18),19)</sup>。したがって、これらのバンドが透過スペクトルでよりもRAS法で非常に大きく認められる上の結果は、炭化水素鎖が基板に対して垂直ではなく傾斜していることを示していると言える。また、炭化水素鎖(メチレン鎖)のトランスジグザグ性に関しては前述したように多少の乱れがあるものと推察される。さらに、発色団部に基づく1627  $\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク強度は透過法の場合と同程度あり、840  $\text{cm}^{-1}$ 付近のC-H面外交角振動もさほど強くないことなどから、発色団の長軸も基板に対して平行ではなく傾斜した配向状態をとっているものと考えられる。

(B) X線光電子分光法(XPS)による膜厚の測定

XPSでは高真空中での測定を必要とするが、表面感度が高く、角度変化の測定等から表面に近い層の元素や膜厚・一部配向に関する情報が得られ<sup>20-22)</sup>、観測される光電子強度が膜厚によって一定の割合で減衰することを利用すると基板上の有機層の膜厚測定が可能となる<sup>21,23)</sup>。こ

こでは、1枚の金板(30x100x0.1mm)上に色素[3a]の単分子膜を2, 4, 6, 8層と階段状に積層し、各々の層から約5mm角に裁断して得た色素薄膜を、島津製ESCA(励起源MgK $\alpha$ , 1253.6eV)を用いて測定した。ピークの面積を光電子の強度とし、金のAu<sub>4f</sub>(82.4~93.3eV)ピーク強度の減衰から基板上の色素層の状態を調べた。ESCA測定角度依存性についての模式図を図7に示しているが、脱出角度を90°~15°の範囲で変化させて測定を行い、各々の角度に対する膜厚 $2\ell$ ,  $4\ell$ ,  $6\ell$ ,  $8\ell$

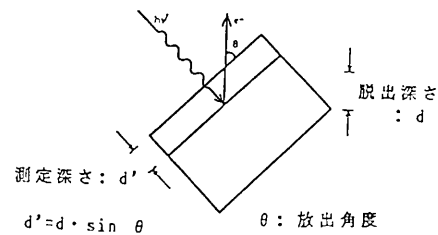


図7 XPS測定における角度依存性の概念図

Angular dependence on XPS (ESCA) measurements.

$\ell$  ( $\ell$ :層間隔)に対するAu<sub>4f</sub>の強度比( $I_a/I_0$ )をプロットした。ここで、 $I_0$ は累積していないときのAu<sub>4f</sub>の強度、 $I_a$  ( $d=2\sim 8\ell$ )は各層累積したときのそれぞれのAu<sub>4f</sub>の強度である。結果を図8に示したが、この図から脱出角度が15°, 30°ではバラツキが生じているが、90°および60°では各点が最小二乗法で処理した直線上にあり、各層がかなり秩序良く累積されているのがわかる。15°や30°でバラツキが大きいのは、表面粗さ、散乱、光電子の屈折、膜厚など角度依存性における要因<sup>20),22)</sup>の影響をより大きく受けるためであろう。

つぎに、Au<sub>4f</sub>の光電子の平均自由行程 $\lambda$ についてステアリン酸カドミウム累積膜で44.7Å (KE=1170eV)<sup>20)</sup>と報告されている値を引用し、図8で最も良好な直線関係を示した脱出角度90°における直線の傾き(-0.664)と次式<sup>20),21)</sup>

$$I_a = I_0 \exp(-n\ell/\lambda \sin 90^\circ)$$

を利用して累積単分子層の厚み $\ell$ を算出したところ、 $\ell=29\text{Å}$ と見積られた。この値は、X線回折によって求められている<sup>24)</sup>アラキシン酸カドミウム(C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>COOCd/2)の26.8Åやステアリン酸カドミウム(C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOCd/2)の24Åよりも2~5Å程度大きい値であった。

上の結果および先の赤外分光法による観察結果から、SQ色素[3a]のLB膜は、1層当りの平均厚みが29Åで、かつ炭化水素鎖部、発色団部とも基板に対して垂直でもなく、また平行でもなく傾斜している構造をとっているかなど詳細については、現在検討中である。

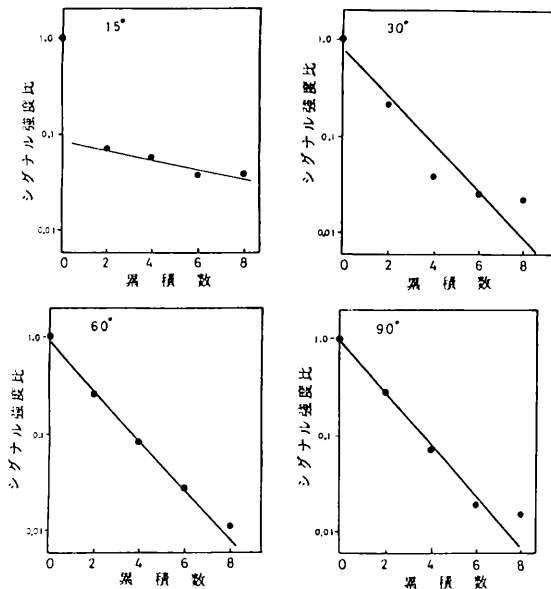


図8 スクアリリウム色素 [3a] LB膜のXPS測定における角度依存性

Dependence of  $[I_a/I_0]$  on angle  $\theta$  for the 2~8 monolayer LB films of [3a] on Au.

#### 4. まとめ

長鎖アルキル基を導入したスクアリリウム系色素を合成し、その水面上に展開した単分子膜を基板上に累積した際の分子配向状態を検討した。

色素合成では、630~670nmに最大吸収波長をもつものと800nm付近の近赤外領域に吸収波長をもつ二種類の色素が生成するが、中間体 [2a] ~ [2c] とスクアリン酸との反応では長波長成分を単離することは難しかった。中間体 [2d] を用いる場合には短波長成分のみが、[2e] からは長波長吸収色素のみが生成した。LB膜実験に用いた [3a~3d] の色素はいずれも水面上で単分子膜を形成し、基板へ累積するとY型の超薄膜を与えた。特に、[3a] からの累積膜の分子配列状態を調べたところ、この両親媒性色素の発色団部と疎水部はともに基板に平行または垂直に配置しているのではなく、それぞれある角度をもって付着しているとの結論を得た。このような分子配向の制御された色素超薄膜は、無配向の材料に見られなかった新規な機能を発現することが期待できるので、今後は他の色素分子の配向状態の解明や色素会合体を含んだ膜の作製を検討するとともに、新しい機能を見出し、分子エレクトロニクス関連機器等への応用を図って行きたいと考えている。

最後に、FT-IRの測定をお願いした関西学院大学尾崎幸洋助教教授に、またLB膜の作製にご協力を頂いた大阪工業大学学生竹岡真一君に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) H.E.Sprenger and W.Ziegenbein, *Angew.Chem.*, **79**, 581 (1967)
- 2) K.Y.Law and F.C.Bailey, *Dyes and Pigments*, **9**, 85 (1988)
- 3) N.Kuramoto, K.Natsukawa and K.Asao, *Dyes and Pigments*, **11**, 21 (1989)
- 4) K.Y.Law, S.Kaplan and R.K.Crandall, *Dyes and Pigments*, **9**, 187 (1988)
- 5) V.P.Jipson and C.R.Jones, *J.Vac.Sci.Technol.*, **18**, 105 (1981)
- 6) 蔵本暢浩, 夏川一輝, 望月秀晃, 磯見 晃, 田村 徹, 日本特許公開, 昭63-37992
- 7) 尾沢鉄夫, 前田修一, 黒瀬 裕, 日本特許公開, 昭62-138459
- 8) V.Y.Merritt and H.J.Hovel, *Appl.Phys.Lett.*, **29**, 414 (1976)
- 9) 田中基雄, 関口辰夫, 川端康治郎, 中村貴義, 萬田 栄一郎, 日化誌, (1987) 714
- 10) Y.Kawabata, T.Sekiguchi et al., *Thin Solid Films*, **133**, 175 (1985)
- 11) M.Tanaka, T.Sekiguchi et al., *Thin Solid Films*, **160**, 299 (1988)
- 12) S.Kim, M.Furuki, T.Pu, H.Nakahara and K.Fukuda., *Thin Solid Films*, **159**, 337 (1988); *J.Chem.Soc.Chem. Commun.*, 1201 (1987)
- 13) 古木 真, 金 石, 犬 龍淳, 中原弘雄, 福田清成, 日化誌, (1990) 1121
- 14) J.Sonderman, *Liebigs Ann.Chem.*, **749**, 183 (1971)
- 15) 例えば, 入山啓治 著, LB膜の分子デザイン, 日本表面科学会編, 共立出版, p.24, (1988)
- 16) 川端康治郎, 日化誌, (1990) 1087
- 17) Y.Koyama, M.Yanagishita, S.Toda and T.Matsuo, *J.Colloid Interface Sci.*, **61**, 438 (1977)
- 18) 尾崎幸洋, 化学工業, **40**, 732 (1989)
- 19) 田隅三生著, FT-IRの基礎と実際, p.92, 東京化学同人 (1986)
- 20) 藤井岳直, 田辺道徳, 島津評論, **47** [No.1], 89 (1990)
- 21) D.T.Clark and Y.C.T.Fok, *J.Electron Spectroscopy Related Phenomena*, **22**, 173 (1981)
- 22) 多留康智, 高岡 京, 小林光一, 高砂子昌久, 色材, **63**, 330 (1990)
- 23) 石谷 炯, 石田英之, 中山陽一, 笹沼裕二, 日化誌, (1990) 1096
- 24) A.Matsuda, M.Sugi, T.Fukui, S.Iijima, M.Miyahara and Y.Otsubo, *J.Appl.Phys.*, **48**, 771 (1977)

# 水晶振動子上でのローダミン系LB膜の挙動

## *Behavior of Piezoelectric Quartz Crystal coated with Rhodamine B Langmuir-Blodgett Films*

夏川 一輝\* 櫻井 芳昭\*

Kazuki Natsukawa Yoshiaki Sakurai

藤島 征雄\*\* 歳本 暢浩\*

Yukio Fujisima Nobuhiro Kuramoto

A quartz oscillator(QO) is usually affected by adsorbed mass(Mef) and electrostatic fields(Eef). The frequency shift of QO coated with Rhodamine B Langmuir-Blodgett(R-LB)films suggested that dehydration from the R-LB films depends on retention time in water and surface characters of outer layer of the films. It was found that the frequency shift is well proportional to the concentration of triethyl amine, but not proportional to that of triethanol amine, when QO is coated with the films,the surface of which is hydrophobic. Since these behaviors agreed with the dependence of specific conductivity on the concentration of the amines in solution, it was recognized that the frequency shift of QO with hydrophobic surface is strongly influenced by Eef(specific conductivity of organic electrolyte) rather than Mef(specific gravity or viscosity).

### 1. 緒言

有機材料の使用形態が近年大きく変化しつつある。従来のバルクの物性に重きが置かれた時代から、材料を構成する分子の配列を制御することによりもたらされる物性、あるいは材料の極表面、界面のみによりもたらされる物性が注目を浴びる時代になって来た。

バルクを構造材として利用し、その表面に極性基を集め親水性を付与し接着性の向上を計る、あるいは疎水性にして親油性の物質のみを透過させる選択的過膜とする、環境変化による表面構造の制御によって薬剤のリリースコントロール(徐放性機能)を行う、光により電子を放出する化合物に方向性を持たせ光電変換膜とするといった表面層、界面あるいは有機極薄膜構造の制御の検討が積極的になされている。

有機薄膜の作成については多くの方法があり、乾式法では真空蒸着法、プラズマ重合法、CVD法等、湿式法で

はキャスト法、電解重合法、LB膜法等がある。このような多くの製膜法と、有機分子の多様性とが相まって種々の機能(センサー、エネルギー変換、メモリー等)が期待でき、一部は実用化されている。

一方、このようにして作成した有機超薄膜の評価あるいは応用として、水晶振動子が検討されている。水晶振動子はその発振周波数の安定性の高さから、パーソナルコンピュータ、無線機、身近なものでは時計の時を刻む素子として利用されている。水晶結晶からの水晶振動子の切り出しかたにはいろいろあるが、環境の温度の影響を受けにくいカット方法として、ATカットがある。今回の実験に用いた水晶振動子もATカットのものである。水晶振動子は環境の変化によりその周波数を変えるが、今回は電極重量変化によりもたらされる周波数変動(QCM法)、あるいは、浮遊静電容量、溶液電気伝導度といった電気的環境変化による周波数変動に注目した。

G.Sauerbreyは電極重量の増加と発振周波数の減少の関係について次式を提案している<sup>1)</sup>。

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 F^2 (\Delta W / S) \quad \dots (1)$$

$\Delta F$  : 周波数減少量 (Hz)

\* 材料技術部 有機材料研究室

\*\* 材料技術部 電子デバイス研究室



F : 基本発振周波数 (MHz)

$\Delta W$  : 重量増加 (ng)

S : 電極面積 (cm<sup>2</sup>)

この式によれば、基本周波数が10MHzの水晶振動子の直径5 mmの電極上に均一に物質が付着したとすると

$$\Delta F = -1.17 \times 10^9 \Delta W \dots\dots\dots (2)$$

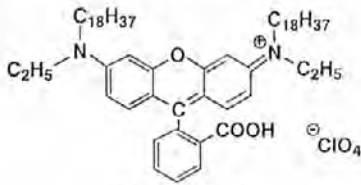
したがって1 ngの物質の付着によって周波数が1.17Hzシフト(低下)することを意味している。

水晶振動子は空気中では(1)式にしたがう安定な発振をするといわれているが、溶液中では異常発振を起こし易く測定が不能となる場合が多い。野村らは、発振回路によっては水中でも発振する回路があることを見出し<sup>2)</sup>、水晶振動子を用いたセンサーの応用範囲を広げた。Mc Caffrey<sup>3)</sup>はステアリン酸カドミウム、岡畑<sup>4)</sup>は二分子膜を水晶振動子に載せ考察を加えており、森泉<sup>5)</sup>は水晶振動子の出力パターン情報をニュートラルネットワークに結合して興味深い結果を得ている。

本研究では、水晶振動子の上にLB膜法により有機薄膜を形成させ、その累積過程における吸着重量と周波数シフトとの関係、ならびに有機薄膜コート水晶振動子の水溶液中での溶質への応答について検討した。

## 2. 測定方法

LB膜の作成は、協和界面化学製(HBM-A4型)LB膜作成装置を用い、図1に示す長鎖を持ったロータミン



Rhodamine B

C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>COOH  
Arachidic Acid

図1 LB膜の基質

Substrates of LB film

B系色素をLB膜基質とし、文献<sup>6)</sup>にしたがって合成した。色素はカラムクロマトグラフィーで2回精製した。マトリックス分子としてのアラキジン酸は市販品特級をそのまま用いた。ロータミンB系色素のLB膜の製膜条件として、pH6.3、温度13±0.5℃、表面圧35mN/m、下降速度1.0 cm/min、上昇速度0.5cm/min、ロータミンB系色素(2 mM) : アラキジン酸(4 mM) = 1 : 2 (150μl)を採用した。水晶振動子の周波数は日置製ユニバーサルカウンター(3601)で計測し、GP-IB経由でパーソナルコンピュータ(PC286LS)にデータを入力して処理をし

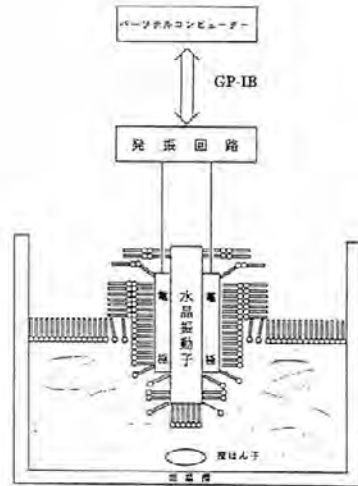


図2 周波数測定の大略図

Frequency measurement system used

た。測定の大略図を図2に示す。水晶振動子の静電容量、抵抗はヒュレットパッカード製(HP4284A) LCRメータを用い、回路をアルミニウムで電磁シールドした中に置いて測定した。溶液の比伝導度の測定には、横河ヒュレットパッカード製(4255A)ユニバーサルブリッジを使用した。実験に用いた水晶発振回路(A~D)は日本電波工業<sup>7)</sup>の資料を参考にして作成した。その回路を図3に示す。この4種類に加えて、12.80000MHzの温度補償型高精度発振器(TCO703A)の発振回路だけを取り出しE回路とした。

## 3. 結果と考察

### (1) 水晶振動子の溶液中での挙動

5種類の発振回路に基本周波数2~15MHzの水晶振動子を取り付け、水、メチルアルコール、n-ヘキサン溶液中で発振挙動を調べ表1~3の結果を得た。いずれの溶液でも発振しなかったE回路を除き、その他の回路は水、メチルアルコール、n-ヘキサンの順に発振可能な周波数範囲が広がることがわかる。なかでも、特にD回路が安定な発振を行うことが認められたため、以後の測定ではすべてD回路を用いてデータを得た。ここで得られた結果は、溶液中の発振挙動が比伝導度、比重の増減に依存して変化したという報告<sup>8)</sup>と、良好な一致を示しており、水晶振動子が特定の回路、特定の基本発振周波数のみならず、より広範囲な回路、基本発振周波数で発振することを示している。基本発振周波数のシフトと溶液との関係を図4に示す。比伝導度、比重の大きな溶液ほどシフト幅が大きいことがわかるが、周波数シフトがあまり大きくなると、発振回路の許容値を越えてしまい、発振が起きなくなったり、異常発振を起こしたりする挙動が認められた。

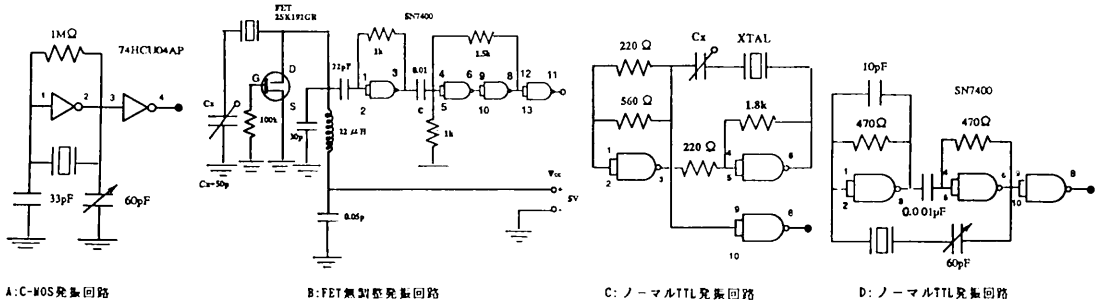


図3 作成した発振回路  
Oscillator circuits assembled

表1 水中での発振周波数 (MHz)  
測定温度25℃  
Frequency in H<sub>2</sub>O  
Temp.25℃

		回 路			
		A	B	C	D
基本 発振 周波 数	2.19	—	—	—	—
	8.00	—	—	—	7.79
	9.05	—	—	—	9.04
	9.50	—	—	—	9.49
	10.24	—	—	—	10.23
	12.80	—	—	12.79	12.78
	14.31	—	—	14.30	14.26
	15.55	—	—	15.53	—

表2 メチルアルコールでの発振周波数 (MHz)  
測定温度25℃  
Frequency in CH<sub>3</sub>OH  
Temp.25℃

		回 路			
		A	B	C	D
基本 発振 周波 数	2.19	—	—	—	—
	8.00	—	—	—	8.00
	9.05	—	—	9.05	9.05
	9.50	—	—	—	9.50
	10.24	—	—	10.23	10.24
	12.80	—	—	12.79	12.79
	14.31	—	—	14.30	14.31
	15.55	—	—	15.53	15.54

表3 n-ヘキサン中での発振周波数 (MHz)  
測定温度25℃  
Frequency in n-Hexane  
Temp.25℃

		回 路			
		A	B	C	D
基本 発振 周波 数	2.19	—	—	—	—
	8.00	8.00	8.00	7.99	7.99
	9.05	—	9.05	9.05	9.05
	9.50	9.50	9.50	9.50	9.49
	10.24	10.24	10.24	10.23	10.23
	12.80	—	—	12.79	12.79
	14.31	14.31	—	14.30	14.30
	15.55	—	—	15.54	—

表4 密度と比電導度

Density and Specific conductivity

	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	n-Hexane
密度 (25℃)	0.9982	0.7928	0.6595
比電導度 (20℃)	5 × 10 <sup>-6</sup>	2 × 10 <sup>-9</sup>	<10 <sup>-12</sup>

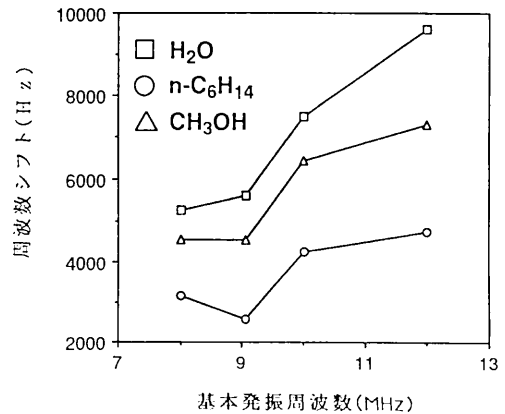


図4 周波数シフトの溶媒依存性  
Dependence of frequency shift on solvents

(2) LB膜作成時の周波数シフト

LB膜の作成においては、ガラス、金属、結晶等を用いその表面に膜を累積するが、これら基板の替わりにそこに水晶振動子をセットし、図2の配置によりリアルタイムに周波数変化を追った。

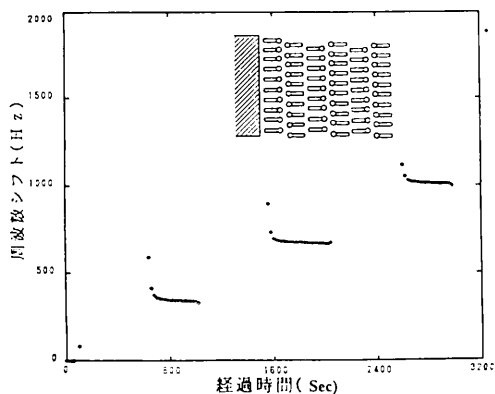


図5 最外層が疎水性となる累積  
Accumulation resulted in hydrophobic films

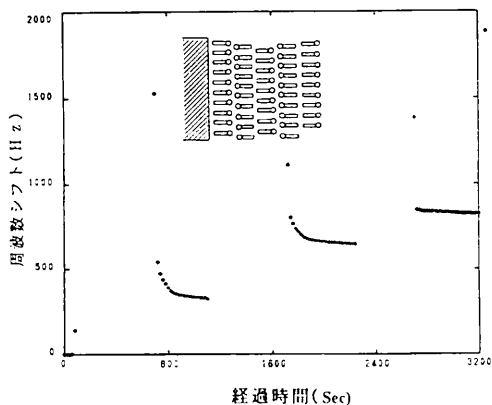


図6 最外層が親水性となる累積  
Accumulation resulted in hydrophilic films

2種類のLB膜作成方法を採用し、その結果を図5、6に示す。まず、図5の膜作成過程における周波数シフトでは、水晶振動子の一回の上下動によって等間隔に周波数減少することがわかる。水晶振動子の表面は疎水性であることを考えると、この挙動は、下降時に展開剤(LB膜の基質)の疎水基が水晶振動子の表面に吸着し、水中では親水基が振動子の表面から離れて存在して一層累積し、振動子の上昇時にもう一層親水基同士が隣接する、いわゆるY膜を形成して累積し、最表面には疎水基が出ている状態が予想される。

この等間隔のシフト幅(168Hz水晶振動子の電極面積(0.16cm<sup>2</sup>),基本振動数(9.826920MHz)を(1)式に代入して計算すると、水晶振動子の片面に58ngが付着していることになる。用いたアラキジン酸の分子断面積を20Å<sup>2</sup>,ローダミンB系色素のそれを40Å<sup>2</sup>あるいは50Å<sup>2</sup>とし、電極面積上に単分子層積ったと仮定した場合、それぞれ54ng, 48ngとなり周波数から計算した値と近い値が得られた。周波数シフトには、このように表面に付着した物質の質量効果(Mef)だけでなく、水晶振動子の浮遊

静電容量の効果(Eef)も寄与すると考えられるが、空气中においてはMefの寄与が大きく効くために、良い一致が見られたものと考えられる。これについては、後で電気測定とのデータと合わせて考察する。

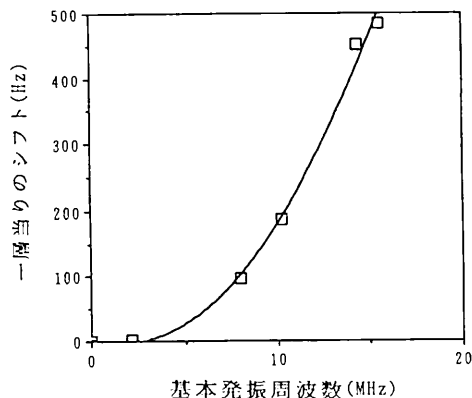


図7 周波数シフト/層の基本発振周波数依存性  
Dependence of frequency shift/layer on parent frequency

また、基本発振周波数の異なる水晶振動子を使って累積した場合の、一層あたりの周波数シフトをプロットしてみると(図7)、基本周波数の増加に対してシフト幅も大きく増加して、(1)式から予想される2次の形をとっている。このことは、安定な高周波の管理が出来るならば基本周波数を300MHzにあげることで、ピコグラムオーダーの重量測定が可能となることを示している。

図5の累積方法では、最外表面は疎水性になるが、これと逆に表面を親水性にするために次のように操作を行い、そのときの周波数シフトを測定した。すなわち下降-上昇を2回繰り返した後、下降させた水晶振動子が展開槽の水面下にある時、水面上のLB膜を除去して表面圧が0mN/mになったことを確かめて引き上げる。この操作で得られたデータを図6に示す。ここでは、3回水晶振動子の上下動を繰り返しており、1回目、2回目の上下動でのシフト幅と3回目のシフト幅が2:1となっている。これは下降時のみ累積し上昇時には累積していないことを示すもので、周波数シフトを観察することで、このように累積比率を重量の観点から解釈できる。累積比率を展開槽の面積の減少から計算する方法と比較して、実際に基板に載っている重量を計るため信頼性が高いといえる。

(3) LB膜作成時の水の脱離

LB膜作成には先に記述した製膜条件以外にも注意を払わなければならない点が多くあり、今回、QCM法によって見出した水の脱離挙動について報告する。その一つは水中での水晶振動子の保持時間に関するもので、水晶振

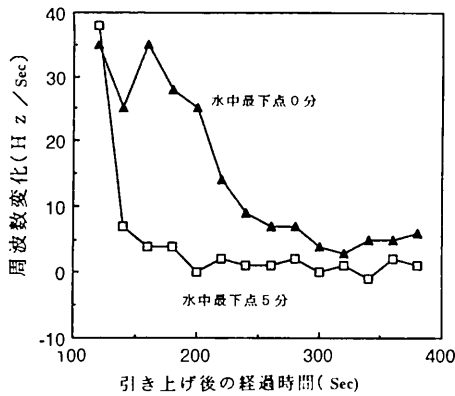


図8 水中保持時間と脱水挙動 (2回目)

Relationship between relation time in water and dehydration from films (second accumulation)

動子を水中で保持している時間によって水の脱離挙動に違いが認められた (図8)。水晶振動子を下降させて電極全体を展開槽に浸けた後すぐ上昇させた場合と、最下点で5分間保持して上昇させた場合を比較すると、水中から引き上げて一定の周波数になるまでの時間は、前者の方が後者よりも長くなる。後者では水中での保持時間の間に、新たに累積されたLB膜構成分子同士の安定な再配置が生じて、その疎水基間に存在していた水分子が累積層からはじき出されるが、前者ではそのような再配置の時間がなく、水面上に出てもそのような再配置が行なわれながら水が脱離していくため、時間が長くなるものと考えられる。この挙動は、安定なLB膜を作成するためには、水中での保持時間と引き上げ時の乾燥時間の関係に注意を払う必要があることを示唆している。

他の一つは、最外層が疎水基、親水基を形成するときの水の脱離の違いであるが、疎水基の場合の方が親水基の時よりも時間がかかるという結果が得られた。これは、内部の極性基間に含まれている水分子、あるいは引き上げ時に取り込まれる疎水鎖間の水分子が脱離するため、親水基が外部の場合は、すでに疎水鎖間の水分子は水中での保持時間の間に排除され、引き上げ時に吸着している水分子は、最表面に位置して脱離が容易なためと考えられる。

この測定で、QCM法は*IN-SITU*な測定法として有効であることがわかり、免疫測定法、薬剤の徐放性等を重量変化の観点から研究できる強力な手段になりうることを示している。

#### (4) 静電容量、抵抗値の周波数シフトへの影響

水晶振動子の等価回路には浮遊静電容量の項があり、これは外部環境の影響を受けて変化する。これが変化すると発振周波数が変わることになる。LB膜層が水晶の静電容量に及ぼす効果を調べるため、膜厚を変えたLB膜を

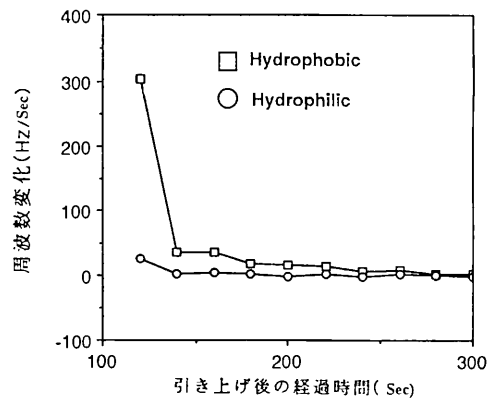


図9 表面状態と脱水挙動

Relationship between surface condition and dehydration from films

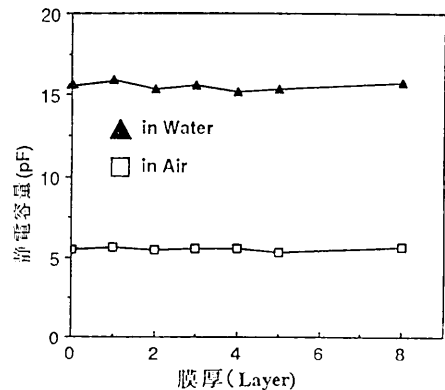


図10 累積膜厚と静電容量

Dependence of capacitance on number of films

作成し、空気中および水中で測定して図10の結果を得た。空気中でのデータはLB膜の有無、膜厚の違いによらず一定であった。この傾向は抵抗値についても同様であった。このような結果は空気中での周波数シフトをMefの観点から考えることが妥当であることを示している。

水中で測定された静電容量は、空気中でのLB膜の載っていない水晶振動子と比較して増加しているが、この場合も膜厚による違いは認められなかった。また、抵抗値の減少 (1/1000) も静電容量の挙動と同様で、これはセンサーとして用いた場合、感度が膜厚に依存しないことを意味している。この静電容量の増加、抵抗値の減少が、水中での大きな周波数シフト (表1, 図4) の理由と考えられる。このことは、溶媒中での周波数シフトについては、Mefに加えてEefの寄与がより大きいことを示している。したがって、多数の溶媒中で水晶振動子の静電容量、抵抗を測定して、その比伝導度、分子量、密度等と周波数シフトとの関係を明らかにすれば、溶液内の

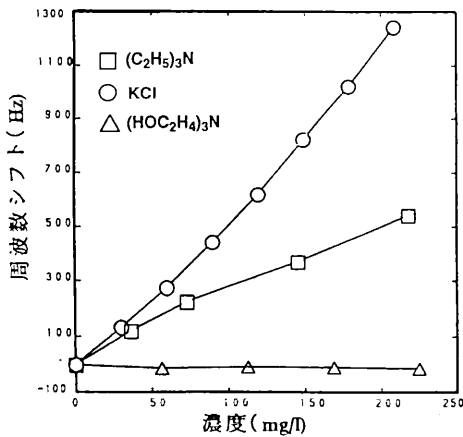


図11 周波数シフトの濃度依存性

Dependence of frequency shift on solute concentration

有機物電解質による解析の困難な周波数シフトの理由が明確になるであろう。

#### (5) 水晶振動子のアミン溶液への応答

ローダミンB系基質を8層累積し、最外層が疎水性のLB膜をコートした水晶振動子のセンサーとしての機能を調べるため、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、塩化カリウムの各溶液中で周波数シフトを測定し図11の結果を得た。トリエチルアミンおよび塩化カリウムでは濃度と周波数シフトに比例関係がみられたものの、トリエタノールアミンについては変化が認められなかった。この測定濃度範囲では密度に大きな違いはなく、塩化カリウムは溶液内で安定に存在し、またこれらのアミン類は構造から考えて、疎水性表面への吸着力に差があるとは考えにくい。そこで、この理由を検討するため溶液の比伝導度を測定したところ図12の結果が得られた。図11および12を比較すると、各溶質の濃度依存性は一致しており、したがって周波数シフトに大きな影響を及ぼすのは、最外層が疎水性で溶質が有機電解質の場合、溶液の比伝導度であることがわかった。また、後日報告するが、LB膜最外層の極性によって溶質に対する応答性が違うことも一部見出ししており、水晶振動子表面の修飾は、センサーとしての感度、選択性に大きく影響をおよぼし重要であるものと考えられる。

#### 4. 結語

ローダミンB-LB膜の作成過程を水晶振動子の周波数シフトから検討し、LB膜からの水分子の脱離は、水中での保持時間あるいは最外表面の状態に大きく影響される

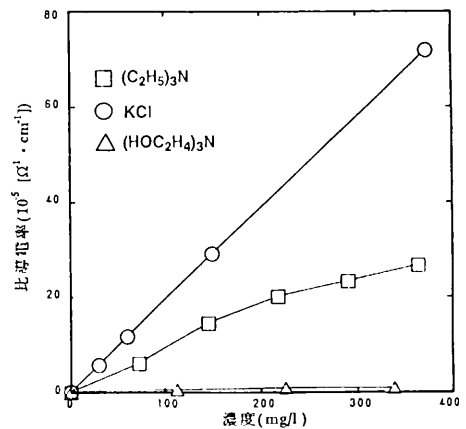


図12 溶液の比伝導度

Specific conductivity of solution

ことがわかった。水分子の脱離挙動はナノグラムオーダーの現象で、空气中でQCM法を用いて検証するのに適した対象であった。また、ローダミンB-LB膜でコートした水晶振動子の周波数シフトは、最外層が疎水性の場合、アミンの種類に依存するが、溶液内のアミン濃度と良好な比例関係を示した。このアミン類の応答性はその溶液の比伝導度と良い一致を示すことがわかった。

今後QCM法は、高周波の安定性、振動子の機械的強度、新しい表面修飾法、あるいは修飾物質等を組み込むことによって、よりマイクロオーダーの物理的現象だけでなく、化学的物質移動現象を取り扱える強力な測定器あるいはセンサーになるものと期待される。

#### 参考文献

- 1) G. Z. Sauerbrey, Z. Phys., 155 (1959) 206
- 2) a : T. Nomura and M. Maruyama, Anal. Chim. Acta, 147 (1983) 365  
b : 野村, ふんせき, (1989) 104
- 3) R.R. McCaffrey, S. Bruckenstein and P.N. Walpita, Langmuir, 2 (1986) 228
- 4) Y. Okahata and K. Arig, Thin Solid Films, 180 (1989) 51
- 5) T. Nakamoto and T. Moriizumi, Proc. Ultrason Symp, 1988 (1) (1988) 613
- 6) 米沢, 大野, 菅, 綿谷, 羽田, 日化誌, (1987) 116
- 7) 中島, 嶋崎, 日本電波工業技報No(6), p77 (1979)
- 8) T. Nomura and T. Nagamune, Anal. Chim. Acta, 155 (1983) 231

# チタン酸アルミニウムセラミックスの 諸特性におよぼす添加剤の影響

## *Effects of Some Additives on Several Properties of Aluminum Titanate Ceramics.*

高橋 弓弦\*      宮本 大樹\*  
Yuzuru Takahashi    Hiroki Miyamoto  
宮本 敬\*      稲村 偉\*  
Kei Miyamoto      Suguru Inamura

Effects of some additives on the mechanical properties of aluminum titanate which has small thermal expansion coefficients were investigated. Various amounts of  $\text{SiO}_2$  from 0 to 40wt% were added to equimolar mixture of alumina and titania. The green body of the mixture was formed by the slip casting method. Five wt% of  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was added to synthesized aluminum titanate powders. The specimens containing 5~10wt%  $\text{SiO}_2$  showed small increase of thermal expansion coefficient and large increase of bending strength. Therefore the addition of  $\text{SiO}_2$  was effective for improvement of mechanical properties of aluminum titanate with small expansion coefficients. The slip cast reaction sintering method was superior to the sintering method of synthesized aluminum titanate pressed powder, because the former gave higher densified and larger bending strength, the bending strength becomes twice as large as than of the latter. The  $\text{Si}_3\text{N}_4$  added specimens obtained by the slip cast reaction sintering method showed the highest bending strength, 250kg f/cm<sup>2</sup> and the low thermal expansion coefficient ( $8.3 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  in the temperature range from 0°C to 1000°C.)

### 1. 緒言

チタン酸アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) は、融点が1850°Cと比較的高く、焼成体の熱膨張係数も著しく小さいことから、低熱膨張材料として注目されている。チタン酸アルミニウムの低熱膨張性は各結晶軸方向の熱膨張係数が著しく異なることに起因して焼成体内に生じる粒界き裂によるものであり<sup>1)</sup>、したがって一般に焼成体の機械的強度が著しく小さい、またチタン酸アルミニウムが約1250°C以下でルチルとコランダムに分解することなどのため<sup>2)</sup>、まだひろく実用化されるには至っていない。しかしこのような問題点があるにもかかわらず、数少ない高融点低熱膨張材料として、有用であるためチタン酸アルミニウ

ム焼成体の性質を改善することが試みられてきた。浜野<sup>3)4)</sup>は種々の添加剤の効果を調べ、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ を添加した場合に機械的強度が増加し、かつ低膨張性を示すことを報告している。また添加剤を加えず合成原料の粒度を変えた試料を作製し、焼結体の微細構造と機械的、熱的性質との関係が検討されている<sup>5)</sup>。本研究では、まず均一混合が図れる泥漿鋳込法<sup>6)</sup>により $\text{SiO}_2$ の添加効果を調べた。 $\text{SiO}_2$ の添加量はチタン酸アルミニウムと複合化合物を作ると考えられる範囲までとした。次にチタン酸アルミニウムを合成し、これに最近構造材料として注目されている $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZrO}_2$ （イットリヤ添加PZT）などの各種添加剤を5wt%添加し、焼結後の焼結性、熱膨張特性、熱安定性、曲げ強度に及ぼす影響を調べたので報告する。

\* 材料技術部 無機新素材研究室

## 2. 実験方法

### (1) 泥漿鑄込成形によるSiO<sub>2</sub>の添加

原料には昭和軽金属製アルミナ (A1-160SG) と和光純薬工業製試薬特級チタニヤ (アナターゼ) 粉末、及び SiO<sub>2</sub> としてシリカ粉末を用いた。分散剤には日本化薬製 C-24 (ポリアクリル系10%溶液)、バインダーには日本石油化学製セラメート614 (10%溶液) を用いた。アルミナとチタニヤを等モル比に混合し、これにシリカ粉末、分散剤、バインダー及び水を加えポリエチレン製ボールミル中で約24時間混合した。分散剤、バインダー共に粉体に対して1wt%を加え、水は泥漿濃度が70%となるように加えた。SiO<sub>2</sub>の添加量は粉体に対して、無添加のものとして1, 3, 5, 10, 20, 30及び40wt%とした。以上のように作製した泥漿に消泡剤 (丸善薬品工業製アンチックス) を数滴加えて真空脱泡し、石膏型を用いて50×70×10mmの板状に成形した。成形体を炭化ケイ素電気炉を用いて300℃/hrで昇温し、空气中で1350℃及び1500℃でいずれも2時間保持した後、室温まで炉内で放冷して焼成体を得た。

### (2) プレス成形法による合成チタン酸アルミニウム粉末に各種添加剤の添加

(1)と同様、鑄込成形法でチタン酸アルミニウム焼成体を作製し、これをらいかい機にて機械的に粉碎し合成粉末とした。この原料粉末にMgO, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiCおよびSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 5wt%添加した。MgO, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は和光純薬工業製 (試薬特級) を、ZrO<sub>2</sub>は第一稀元素工業製(HSY-3)平均粒度1μm, SiCはLonza製 (UF-15) 平均粒度0.5μm, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は宇都興産製 (SN-E-10) 平均粒度0.3μmを使用した。メノウ製らいかい機で1時間混合、金型を用いて棒状 (5×5×50mm) に100MPsで成形、これを電気炉を用いて1500℃で2時間焼成した。

### (3) 諸特性の測定

焼成体の密度、吸水率は常法で測定した。相対密度はかさ比重/見掛比重より算出した。生成相の同定はX線回折装置によって行った。またチタン酸アルミニウムへのSiO<sub>2</sub>の固溶の有無を検討するため、チタン酸アルミニウムの (243) (171) (206) の回折ピークを用い、金属ケイ素の (331) の回折ピークを標準とし、格子定数の値を調べた。鑄込成形した焼成体はダイヤモンドカッターを用いて切断、平面研磨しファインセラミックスのJIS曲げ試験片に準じてテストピースを作製した。曲げ強度の測定はインストロン材料試験機を用い、スパン間20mmクロスヘッドスピード0.5mm/minの3点曲げ試験を行い10個の平均値を求めた。熱膨張測定は、熱分析測定装置 (真空理工製TGD-500S) を用い、10℃/minの速度で室温から1000℃まで昇温し、その間の平均膨張係数を算出した。

焼成体の各試験片を鏡面研磨し、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて表面、破面の組織観察を行った。

## 3. 結果及び考察

### (1) 鑄込成形法によるSiO<sub>2</sub>の添加効果

図-1にチタン酸アルミニウムに対するSiO<sub>2</sub>の添加量と焼成体の吸水率および相対密度の変化を示した。1350℃焼成体の吸水率は10wt%付近から急激に増加し、それに対して相対密度は3wt%で最大値をとり10wt%付近から減少している。一方、1500℃焼成体の吸水率はSiO<sub>2</sub>を添加することにより減少し、10wt%以上の添加で1%になる。また、相対密度は全体に90%以上を示し、焼結性の増すことがわかる。

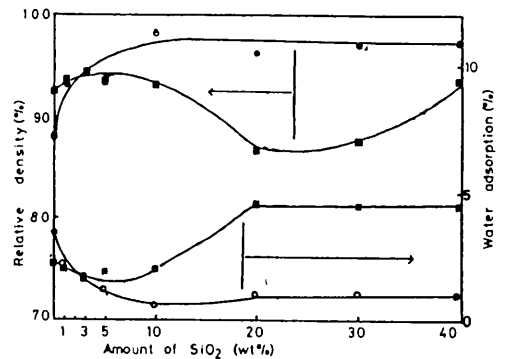


図1 チタン酸アルミニウムに対するSiO<sub>2</sub>の添加量と吸水率および相対密度の関係

Effect of SiO<sub>2</sub> addition to aluminum titanate on relative density and water adsorption of fired at 1350°C (■) and 1500°C (○) for 2h.

表-1 チタン酸アルミニウムに対するSiO<sub>2</sub>の添加量および無添加物の1350℃および1500℃焼成体中の生成相  
Crystalline phases in specimens containing (0~40wt%) SiO<sub>2</sub> and no additives fired at 1350°C and 1500°C for 2h

Sample	1350°C	1500°C
SiO <sub>2</sub> 0 (%)	AT, A, T	AT
1	AT, A, T	AT
3	AT, A, T	—
5	AT, A, T	AT
10	AT, A, T, M, Sc, Sa	—
20	—	—
30	—	AT, Sc
40	AT, A, T, M, Sc, Sa	AT, A, Sc

AT : Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>      A : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 T : TiO<sub>2</sub>(Rutile)      Sc : SiO<sub>2</sub>(Cristobalite)  
 M : 2 SiO<sub>2</sub> · 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Mullite)  
 Sa : SiO<sub>2</sub>(α-Quartz)

焼成体の生成相を調べるためX線回折を行った結果を表-1に示す。1350℃焼成体はチタン酸アルミニウムのほかに未反応のルチル、アルミナ(コランダム)が認められた。SiO<sub>2</sub>の添加量が増加するにつれチタン酸アルミニウムのX線回折強度の低下が認められ、チタン酸アルミニウムの生成量は減少し、代わりにTiO<sub>2</sub>量が増加している。10wt%以上の添加でムライト(2SiO<sub>2</sub>·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、クリストバライト、 $\alpha$ クオーツが認められ、チタン酸アルミニウムの生成に必要なアルミナがムライト生成に使われたためTiO<sub>2</sub>が余った状態となっている。1500℃焼成ではSiO<sub>2</sub>添加量30wt%まではチタン酸アルミニウムのみであるが、それ以上では第二相としてクリストバライトが認められた。次にSiO<sub>2</sub>のチタン酸アルミニウムへの固溶を検討するためSiO<sub>2</sub>添加量による格子定数の変化をしらべたが、SiO<sub>2</sub>のチタン酸アルミニウムへの固溶は明らかにできなかったが、いずれの添加量においてもほぼ一定値を示し(格子定数a=3.59, b=9.43, c=9.64)、この値はほぼ文献値と一致していた<sup>7)</sup>。図-2に3点曲げ法による焼成体の曲げ強度の結果を示す。いずれの焼成温度においてもSiO<sub>2</sub>添加量の増加と共に曲げ強度の顕著な増加が見られる。また1350℃焼成体と1500℃焼成体の強度を比較すると、1350℃焼成体の方が約2倍程度大きくなっている。この理由としては、1350℃焼成では焼成体に生成したチタン酸アルミニウムの存在量が少なく、粒界に存在する $\alpha$ -クオーツ(SiO<sub>2</sub>)、ガラス相などが冷却時に起こるき裂発生を少なくしたものと考えられる。

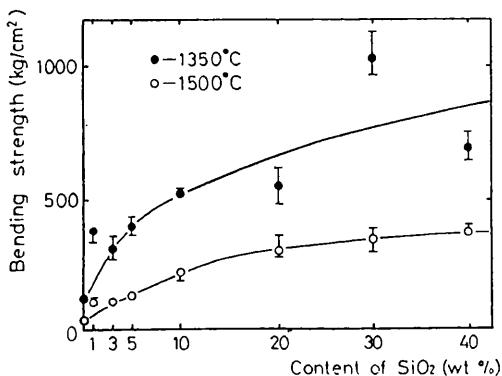


図2 チタン酸アルミニウムに対するSiO<sub>2</sub>の添加量と曲げ強度の関係

Effect of SiO<sub>2</sub> addition to aluminum titanate on bending strengths of fired at 1350°C (●) and 1500°C (○) for 2h.

図-3に室温から1000℃までの平均熱膨張係数( $\alpha$ )の算出した結果を示す。1350℃焼成体と1500℃焼成体の熱膨張係数を比較すると、1500℃焼成体の方が熱膨張係数が大きく、いずれの焼成温度においてもSiO<sub>2</sub>の添加量が増加するにつれて熱膨張係数が増加している。この傾向

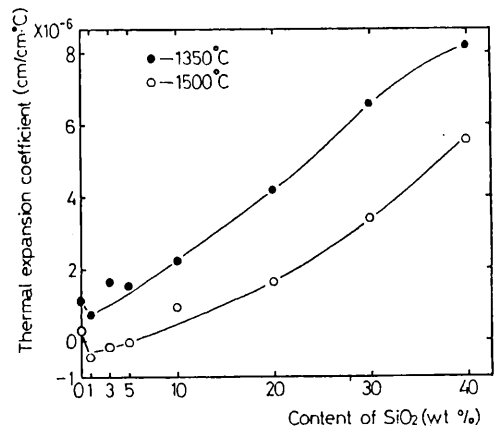


図3 チタン酸アルミニウムに対するSiO<sub>2</sub>の添加量と熱膨張係数の関係

Effect of SiO<sub>2</sub> addition to aluminum titanate on thermal expansion coefficients fired at 1350°C (●) and 1500°C (○) for 2h.

は曲げ強度と密接に関係している。以上のことからSiO<sub>2</sub>添加によって焼成体のき裂発生が少なくなり、曲げ強度は増加するがその反面、低熱膨張性を維持するのに必要な粒界亀裂が少なくなり、平均熱膨張係数も増加するものと解釈できる。また、1350℃焼成体においてSiO<sub>2</sub>添加量10wt%以上のムライト生成は、曲げ強度の向上にはつながるが、熱膨張係数の減少には効果がなかった。

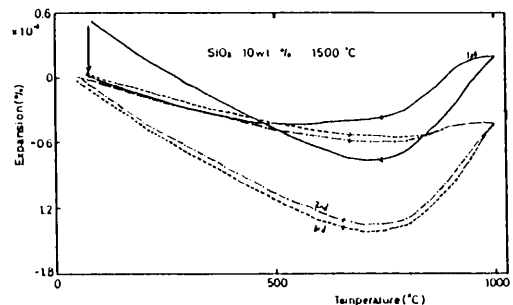


図4 熱膨張収縮のくり返し測定(熱履歴)

Thermal expansion curves of SiO<sub>2</sub> 10wt% containing Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fired at 1500°C for 2h (reheating cycles)

図-4に焼成体のくり返し加熱に対する安定性を検討した。得られた結果の代表例を示す。いずれの試料も1回目と2回目では大きく熱履歴が現れるが2回目から3回目と安定した熱膨張曲線を描いた。強度の低かった1500℃焼成体は、一般に熱履歴が大きく、これはくり返し加熱において粒界、粒内にマイクロクラックが発生したために起こると考えられる。熱膨張の大きな焼成体1350℃焼成、SiO<sub>2</sub>添加量10wt%以上では熱履歴はなくなる。次に光学顕微鏡によって焼成体の研磨面を観察した結果から、



表-2 チタン酸アルミニウムに対する各種添加物 (5 wt%) および  
無添加物の1500℃焼成体の焼結体特性  
Characters of sintered body containing 5 wt%  
MgO, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and no additives  
fired at 1500℃ for 2h.

	かさ比重 (g/cm <sup>3</sup> )	吸水率 (%)	見掛比重 (g/cm <sup>3</sup> )	気孔率 (%)	相対密度 (%)
合成原料使用 (プレス法) Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> (無添加物)	2.83	8.2	3.67	23.1	77
MgO	2.76	9.5	3.73	26.1	74
SiO <sub>2</sub>	2.79	8.3	3.62	23.0	77
ZrO <sub>2</sub>	3.06	6.0	3.74	18.4	82
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.62	11.3	3.71	29.5	71
SiC	3.08	4.5	3.57	13.8	86
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.89	7.0	3.62	20.3	80
鋳込成形法 Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> (無添加物)	3.20	4.5	3.60	13.9	89
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.20	2.3	3.40	7.2	94

いずれの焼成温度においてもSiO<sub>2</sub>添加量が増えるに従って亀裂が少なくなることが分かった。無添加焼成体ではかなり大きな気孔、亀裂が観察された。SiO<sub>2</sub>添加量が増大するにつれて焼成体の粒子径は小さくなる傾向がある。また無添加焼成体では、比較的大きな塊状粒子が認められ、粒界亀裂が顕著であるが、SiO<sub>2</sub>添加量5 wt%ではその数も減少し、10wt%以上の添加では塊状粒子、粒界亀裂はほとんどなくなり、代わってSiO<sub>2</sub>ガラス相が見られるようになる。このガラス相はSiO<sub>2</sub>添加量の増加に伴って増加し、SiO<sub>2</sub>ガラスマトリックス中にチタン酸アルミニウム粒子がまが玉模様に分散した構造をとっていた。

(2) 合成チタン酸アルミニウム焼成体への各種添加剤の効果

プレス成形法によって得られた焼成体のかさ比重、気孔率、吸水率、見掛比重、相対密度を測定した。表-2にその結果を示す。構造材料として注目されているSiC、ZrO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を添加した焼成体は無添加焼成体にくらべてかさ比重が大きく、吸水率、気孔率は小さかった。相対密度も無添加焼成体の77%に比べて添加焼成体は80%程度で特にSiCの添加による緻密化が顕著であった。これは、これら添加剤が他の添加剤に比べて微粒子であったためと考えられる。また、表中には特に添加剤として効果のあったSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の鋳込成形法での結果も示した。図-5に焼成体の曲げ強度の測定結果を示す。なお、図中の矢印は測定値のばらつき範囲を示す。大きな強度を示した焼成体はMgO、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC及びZrO<sub>2</sub>などの添加によるもので、MgOについてはチタン酸アルミニウムに固溶 (格子定数a, 3.59 b, 9.64 c, 9.70) したことで、生成した第二相アルミニウムマグネシウムスピネルとチタン酸アル

Bending Strength

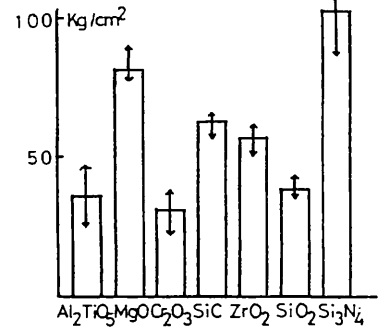


図5 チタン酸アルミニウムに対する各種添加物 (5 wt%) および無添加物と曲げ強度の関係

Bending strength in specimens containing 5wt% MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and no additives Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fired at 1500℃ for 2h.

ミニウム粒子界面の結合が強化されたことなどによって粒界き裂が減少し、曲げ強度が増加したものと考えられる。MgO以外の添加剤の効果については、いずれの焼成体のX線回折からもチタン酸アルミニウム以外の第二相は観察されず添加剤の固溶は判断できなかった。

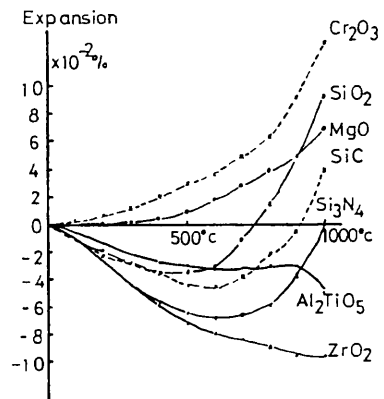


図6 チタン酸アルミニウムに体する無添加物および各種添加物 (5 wt%) と熱膨張収縮の関係

Thermal expansion in specimens containing 5wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ZrO<sub>2</sub>, and no additives Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fired at 1500℃ for 2h.

図-6に、各焼成体について室温から1000℃までの加熱膨張率を測定した結果を示す。無添加焼成体及び、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiCを添加した焼成体は昇温とともに一旦収縮したあと、膨張するが添加剤によって膨張する温度が異なっている。MgO、ZrO<sub>2</sub>などは曲げ強度と熱膨張率が対応しているがCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加では、曲げ強度が減

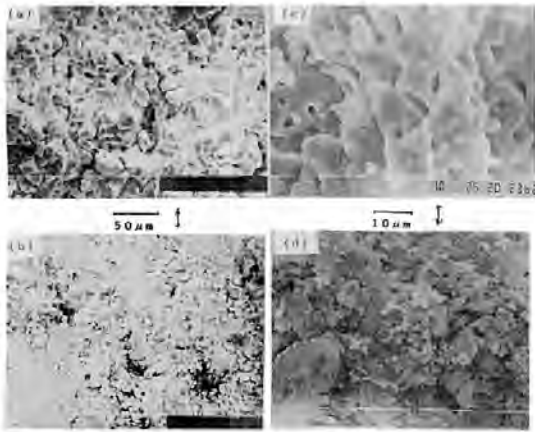


図7 走査型電子顕微鏡による微構造

無添加物 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (a) および 5 wt%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  添加 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (b) 1500°C 焼成物 (合成粉末, プレス法)

無添加物 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (c) 1500°C 焼成物, および 30wt%  $\text{SiO}_2$  添加 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (d) 1350°C 焼成物 (酸化物混合, 鋳込成形法)

Scanning electron micrographs of no additives  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (a) and 5wt%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  containing  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (b) fired at 1500°C (synthesis powder, presses method),

and no additives  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (c) fired at 1500°C, and 30wt%  $\text{SiO}_2$  containing  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (d) fired at 1350°C (slip cast method)

少するのに対して, 熱膨張率は大きく増加し  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  とは対応しない. 以上の結果から  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の添加が曲げ強度の増加と, 熱膨張係数の減少に有効であることがわかる.

図-7 に SEM による焼成体の代表的な微細構造を示す. 図では無添加合成チタン酸アルミニウム焼成体 ( $\times 500$ ) および 5 wt%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  添加チタン酸アルミニウム焼成体 ( $\times 500$ ), 鋳込成形法による無添加チタン酸アルミニウム ( $\times 2000$ ) 及び鋳込成形法による 30wt%  $\text{SiO}_2$  添加焼成体 ( $\times 2000$ ) を示した. 曲げ強度が低く, 熱膨張率が大きかった  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  添加焼成体は 5  $\mu\text{m}$  程度の結晶粒子が独立して存在し, 緻密化しておらず, 結晶粒子は無添加焼成体にくらべて幾分小さく粒成長が抑制されていたことがわかる.

$\text{ZrO}_2$  添加焼成体では, 無添加焼成体 비해結晶粒子も幾分大きく, 粒子成長が促進されており 5000 Å 程度の粒界き裂も見られた.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiC}$  及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の添加は粒子成長を抑制し, 焼成体の結晶粒子は小さく緻密化しており, いずれも無添加合成チタン酸アルミニウム ( $\times 500$ ) の組織に類似していた.

鋳込成形体の無添加焼成体と  $\text{SiO}_2$  添加量 30wt% 焼成体の組織を比較すると,  $\text{SiO}_2$  の添加が組織の微細化と緻密化に効果のあることがわかる. また, 鋳込成形焼成体とプレス成形焼成体を比較するとプレス成形は結晶粒子 (10  $\mu\text{m}$  程度の結晶粒) が独立に存在するが, 鋳込成形焼成体

は大きく連続した結晶粒で空孔が多く見られ, 空孔の周辺から粒界割れを生じていることが分かる.

今回の実験で最も良い結果が得られた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の添加について鋳込成形法による焼成体を作製し熱衝撃試験を行った. その結果を図-8 に示す. 熱衝撃試験は曲げ試験片と同じ形状の試料を各温度で 1 時間熱処理したのちの曲げ試験値で評価した. 無添加チタン酸アルミニウムの 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  に対して  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 5 wt% 添加焼成体は 250  $\text{kg}/\text{cm}^2$  と 2.5 倍の曲げ強度を示し, 1000°C までの熱衝撃に充分耐えることが分かった.

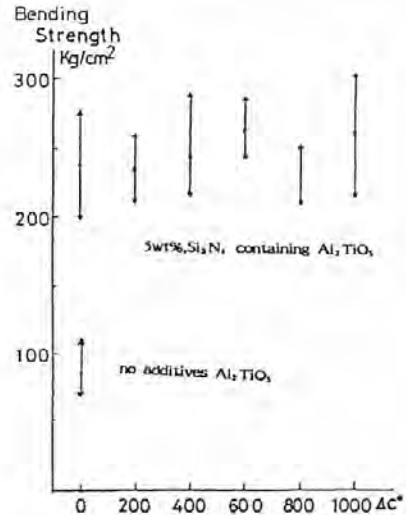


図8 鋳込成形法で作成した  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 5 wt% 添加チタン酸アルミニウム焼成体と無添加チタン酸アルミニウム焼成体の熱衝撃性

Thermal shock durability in specimens containing 5wt%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and no additives  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  fired at 1500°C for 2h.

#### 4. 総括

低膨張性をもつチタン酸アルミニウムセラミックスの機械的性質を改善するため, 二つの方法で添加剤効果を調べた. 鋳込成形法では  $\text{SiO}_2$  の添加量効果が, またプレス法による合成チタン酸アルミニウム粉末に各 6 種の添加剤 5 wt% の影響を検討した. 鋳込成形法による  $\text{SiO}_2$  添加効果については, 1350°C, 2 時間, 焼成体ではチタン酸アルミニウムは合成されるが, 未反応アルミナ, ルチルも存在することから, 反応温度が不足していることがわかった. また 1500°C 焼成体では  $\text{SiO}_2$  添加量は 5~10wt% が曲げ強度を向上し, かつ低熱膨張を保持するのに適当であった. 合成チタン酸アルミニウム粉末に種々の添加剤 5 wt% を配合した場合,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  はチタン酸アルミニウムの粒成長を抑制した. その結果, 結晶粒は幾分小さかったが, 焼結性は悪かった.  $\text{ZrO}_2$  の添加は粒成長を促進し

た。また、焼結体は粒界き裂があり低膨張性を示すが、曲げ強度はあまり向上しなかった。MgO、SiO<sub>2</sub>、SiC及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の添加は粒成長を抑制し緻密化する。また、焼結体の曲げ強度はSiC、MgO及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を添加することで増大した。泥漿鋳込、酸化物混合焼成体は合成チタン酸アルミニウムを使用したプレス焼成体よりも組織が微細で、曲げ強度も大きかった。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を添加することにより微細構造を制御し一応の成果を得た。添加剤の固溶によるチタン酸アルミニウム結晶軸方向の熱膨張係数の変化は測定出来なかったが、低熱膨張性を保持する粒界き裂、粒内破壊、粒子界面の結合エネルギーの増大などが低熱膨張性を保ち曲げ強度の向上に役立つと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) B.Morosin and R.W.Lynch, Acta Cryst., B28, 1040-46 (1972)
- 2) E.Katou and K.Dimon, J.Am.Ceram. Soc. 63,355-356(1980)
- 3) 浜野健也, 中川善兵衛, 沢野清志, 長谷川美憲, 日化, 1647-55(1981)
- 4) 大矢豊, 浜野健也, 中川善兵衛, 窯協, 94,665-670 (1986)
- 5) 大矢豊, 浜野健也, 中川善兵衛, 窯協, 91,289-297 (1983)
- 6) 宮本大樹, 高橋弓弦, 宮本敬, 稲村偉, 本誌, 90,34-40 (1987)
- 7) C.E.Holcombe,JR, J.Am.Ceram. Soc. 56, 220-221 (1973)

1) B.Morosin and R.W.Lynch, Acta Cryst., B28,

# 不均質材料の平面熱応力解析とその熱応力緩和機能

## Plane Thermal Stress Analysis of Nonhomogeneous Material and Its Thermal Stress Relaxation Function

大多尾義弘\* 谷川 義信\*\*  
Yoshihiro Ootao Yoshinobu Tanigawa

This paper is concerned with the theoretical treatment of transient plane thermal stress problems of the body involving nonhomogeneous material properties. As the analytical models, we consider a nonhomogeneous hollow circular cylinder and a nonhomogeneous beam due to local heat supplies. We analyze the thermoelastic problem by means of the theory of multilayered composite material and examine the effect of relaxation of the stress distributions in nonhomogeneous body such as a Functionally Gradient Material.

### 1. 緒言

最近、超高温耐熱材料として、一つの材料に顕著な不均質性を持たせることにより、セラミックス材料等の持つ断熱効果と軽金属材料等の持つ材料強度を合わせ持った傾斜機能材料（熱応力緩和型不均質材料）<sup>1)</sup>の開発が積極的に展開されつつあり、これらの不均質材料の熱応力問題における定性的および定量的評価が必要とされている。しかし、熱応力解析において、熱的および力学的材料特性に不均質性を導入した場合、基礎方程式系が非線形となるため、その解析的取り扱いが極めて困難となり、現在まで不均質材料を対象とした報告例は極めて少ないと言える。たとえば、不均質体の熱応力問題を解析的に扱った最近の10年間程度の著名な報告例としては、円柱座標系での軸対称定常熱応力問題に関してKassirの不均質体を取り扱った畑の研究<sup>2)3)</sup>、不均質平板の二次元問題あるいは不均質円板の平面問題について取り扱った菅野らの研究<sup>4)5)6)7)</sup>が見られるが、これらの報告例では、不均質性の設定に大きな制約が課せられている場合が多い。

そこで、本研究では、熱的および力学的材料特性、すなわち、物性値が厚さ方向に関して任意に変化する不均質材料を想定し、解析モデルの一例として、円柱座標系に関して非軸対称加熱を受ける場合の中空円筒<sup>8)</sup>、直角座

標系に関して局部加熱を受ける場合のビーム<sup>9)</sup>を取り上げた。これら二つの解析モデルは平面問題として取り扱うことができ、これらの非定常平面熱応力問題を多層複合材料の理論を近似的に適用して解析し、さらに、傾斜機能材料を想定し、数値計算によりその熱応力緩和機能について検討を行った。

### 2. 解析

(1) 非軸対称加熱を受ける不均質円筒の非定常熱応力  
熱的および力学的特性、すなわち物性値が、半径方向に関し変化する不均質円筒を考え、この中空円筒を、各層が均質等方性であり、かつ隣り合う各層の物性値がわずかつつ変化する多層層状中空円筒により近似する。図

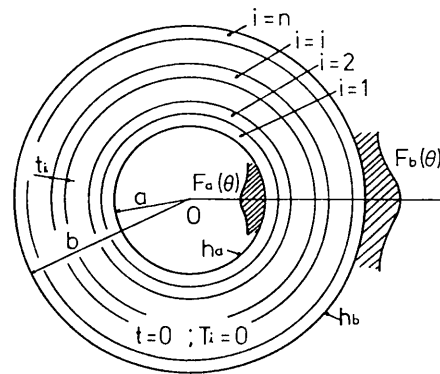


図1 不均質円筒の問題設定

Coordinate system and thermal boundary conditions of nonhomogeneous cylinder

\* システム技術部 情報処理技術研究室

\*\* 大阪府立大学工学部

1に示すように、 $n$ 層からなる内半径 $a$ 、外半径 $b$ の層状複合中空円筒を考える。加熱条件として、初期温度が零度であり、時刻 $t=0$ の瞬間より、内側境界 ( $r=a$ ) および外側境界 ( $r=b$ ) が、それぞれ加熱媒体温度関数 $F_a(\theta)$ 、 $F_b(\theta)$ により、相対熱伝達率 $h_a$ 、 $h_b$ で非常加熱されるものとする。

(A) 温度分布

$n$ 層からなる多層層状中空円筒の各層を内側から順次1, 2, ...,  $n$ と添字を付けて区別する。基礎式、初期条件式、温度境界条件式および界面の熱的連続条件式は、以下のように無次元表示される。

$$\frac{\partial \bar{T}_i}{\partial \tau} = \bar{\kappa}_i \bar{\Delta} \bar{T}_i \quad ; i = 1 \sim n \quad (1)$$

$$\tau = 0 ; \bar{T}_i = 0 \quad ; i = 1 \sim n \quad (2)$$

$$\rho = \bar{a} ; \frac{\partial \bar{T}_1}{\partial \rho} - H_a \bar{T}_1 = -H_a f_a(\theta) \quad (3)$$

$$\rho = R_i ; \bar{T}_i = \bar{T}_{i+1} \quad ; i = 1 \sim (n-1) \quad (4)$$

$$\rho = R_i ; \bar{\lambda}_i \frac{\partial \bar{T}_i}{\partial \rho} = \bar{\lambda}_{i+1} \frac{\partial \bar{T}_{i+1}}{\partial \rho} \quad ; i = 1 \sim (n-1) \quad (5)$$

$$\rho = 1 ; \frac{\partial \bar{T}_n}{\partial \rho} + H_b \bar{T}_n = H_b f_b(\theta) \quad (6)$$

ただし

$$R_i = \bar{a} + \sum_{m=1}^i \bar{t}_m, \quad \bar{\Delta} = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (7)$$

以上の各式において導入した無次元量は、次式で定義される。

$$\begin{aligned} \bar{T}_i &= T_i/T_0, \quad \tau = x_{0t}/b^2, \quad \rho = r/b \\ (\bar{a}, \bar{t}_i) &= (a, t_i)/b, \quad (H_a, H_b) = (h_a, h_b)b \\ \bar{\kappa}_i &= \kappa_i/\kappa_0, \quad \bar{\lambda}_i = \lambda_i/\lambda_0 \\ \{f_a(\theta), f_b(\theta)\} &= \{F_a(\theta), F_b(\theta)\}/T_0 \end{aligned} \quad (8)$$

ただし、 $t$ は時間、 $T_i$ 、 $\kappa_i$ 、 $\lambda_i$ 、 $t_i$ はそれぞれ各層の温度変化、温度伝導率、熱伝導率、厚さであり、 $T_0$ 、 $\kappa_0$ 、 $\lambda_0$ はそれぞれ基準となる温度、温度伝導率、熱伝導率である。まず、媒体温度関数 $f_a(\theta)$ 、 $f_b(\theta)$ は $\theta=0$ に関して対称であると仮定し、次式のように級数展開する。

$$f_a(\theta) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cos m\theta, \quad f_b(\theta) = \sum_{m=0}^{\infty} b_m \cos m\theta \quad (9)$$

$$\begin{cases} a_m \\ b_m \end{cases} = \frac{\varepsilon_m}{\pi} \int_0^\pi \begin{cases} f_a(\theta) \\ f_b(\theta) \end{cases} \cos m\theta d\theta, \quad \varepsilon_m = \begin{cases} 1; m=0 \\ 2; m \geq 1 \end{cases} \quad (10)$$

条件式(2)～(6)を満足する式(1)の解は、ラプラス変換法により、留数定理を用いて求められる。温度解 $\bar{T}_i$ の非常成分 $\bar{T}_{im}$ は次式で表される。

$$\begin{aligned} \bar{T}_{im} &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{2 \exp(-\omega_{mj}^2 \tau)}{\omega_{mj} \Delta_m'(\omega_{mj})} \{ \bar{A}_{im}(\omega_{mj}) J_m(\beta_i \omega_{mj} \rho) \\ &+ \bar{B}_{im}(\omega_{mj}) Y_m(\beta_i \omega_{mj} \rho) \} \cos m\theta \end{aligned} \quad (11)$$

ただし

$$\beta_i = \left[ \frac{1}{\kappa_i} \right]^{1/2}, \quad \Delta_m'(\omega_{mj}) = \left\{ \frac{d \Delta_m}{d \omega} \right\}_{\omega = \omega_{mj}} \quad (12)$$

式(11)において $J_m(x)$ 、 $Y_m(x)$ は $m$ 次の第一種および第二種ベッセル関数である。また、境界条件式(3)～(6)から得られる係数行列および定数ベクトルを $[a^{m_{ki}}]$ 、 $[c^{m_{ki}}]$ とし、 $\Delta_m$ を $2n \times 2n$ 行列 $[a^{m_{ki}}]$ の行列式とすれば、 $\bar{A}_{im}$ 、 $\bar{B}_{im}$ はそれぞれ係数行列 $[a^{m_{ki}}]$ の $2i-1$ 列め、 $2i$ 列めを定数ベクトル $[c^{m_{ki}}]$ で置換した行列の行列式となる。また固有値 $\omega_j$ は次式を満足する $j$ 番目の正根である。

$$\Delta_m(\omega) = 0 \quad (13)$$

なお、 $a^{m_{ki}}$ 、 $c^{m_{ki}}$ の成分は紙面の関係上省略する。

(B) 熱弾性解析

前項で求められた温度分布により生じる非常熱応力および熱変位をAiryの熱応力関数法により求める。Airyの熱応力関数を $\chi_i$ とすれば、非軸対称平面ひずみ問題に対する基礎方程式の無次元表示は次式で示される。

$$\bar{\Delta} \bar{\Delta} \bar{\chi}_i = -\bar{k}_i \bar{\Delta} \bar{T}_i, \quad \bar{k}_i = \frac{\bar{\alpha}_i \bar{E}_i}{1-\nu_i} \quad (14)$$

この時、熱応力成分の無次元表示は

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{rri} &= \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \bar{\chi}_i}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \cdot \frac{\partial^2 \bar{\chi}_i}{\partial \theta^2}, \quad \bar{\sigma}_{\theta\theta i} = \frac{\partial^2 \bar{\chi}_i}{\partial \rho^2} \\ \bar{\sigma}_{r\theta i} &= -\frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \bar{\chi}_i}{\partial \rho} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

また、軸方向のひずみを拘束しない場合、すなわち

$$\varepsilon_{z i} = C_z \neq 0 \quad (16)$$

のとき、軸方向応力は次式で表される。

$$\bar{\sigma}_{z i} = \nu_i (\bar{\sigma}_{rri} + \bar{\sigma}_{\theta\theta i}) - \bar{E}_i \bar{\alpha}_i \bar{T}_i + \bar{E}_i C_z \quad (17)$$

ここで、本問題に適する式(14)の解は

$$\begin{aligned} \bar{\chi}_i &= D_{im} \rho^2 + E_{im} \ln \rho + (C_{i1} \rho + D_{i1} \rho^{-1} + E_{i1} \rho^3) \cos \theta \\ &+ \sum_{m=2}^{\infty} (C_{im} \rho^m + D_{im} \rho^{-m} + E_{im} \rho^{m+2} + F_{im} \rho^{-m+2}) \\ &\times \cos m\theta + V_i \end{aligned} \quad (18)$$

上式において $V_i$ は次式の特解として求められる。

$$\bar{\Delta} V_i = -\bar{k}_i \bar{\Delta} \bar{T}_i \quad (19)$$

したがって、応力成分は式(18)を式(15)に代入することにより容易に定式化される。また、式(17)、(18)中に含まれる $D_{im}$ 、 $E_{i0}$ 、 $C_{i1}$ 、 $D_{i1}$ 、 $E_{i1}$ 、 $C_{im}$ 、 $D_{im}$ 、 $E_{im}$ 、 $F_{im}$ 、 $C_z$ は力学的境界条件式から決定される未定定数である。内外両表面に外力が作用せず、かつ各層の界面が完全に接着されていると考えれば、力学的条件式は次式で示される。

$$\begin{aligned}
\rho &= \bar{a}; \quad \bar{\sigma}_{rri} = 0, \quad \bar{\sigma}_{r\theta i} = 0 \\
\rho &= R_i; \quad \bar{\sigma}_{rri} = \bar{\sigma}_{rri-1}, \quad \bar{\sigma}_{r\theta i} = \bar{\sigma}_{r\theta i-1} \\
\bar{u}_{ri} &= \bar{u}_{ri-1}, \quad \bar{u}_{\theta i} = \bar{u}_{\theta i-1} \\
\rho &= 1; \quad \bar{\sigma}_{rri} = 0, \quad \bar{\sigma}_{r\theta i} = 0 \\
\sum_{i=1}^n \int_0^{2\pi} \int_{R_{i-1}}^{R_i} \bar{\sigma}_{rri} \rho d\rho d\theta &= 0, \quad R_n = \bar{a} \quad (20)
\end{aligned}$$

なお、ここで次式の無次元量を導入した、

$$\begin{aligned}
\bar{\varepsilon}_{kii} &= \varepsilon_{kii}/(\alpha_0 T_0), \quad \bar{\sigma}_{kii} = \sigma_{kii}/(\alpha_0 E_0 T_0) \\
\bar{u}_{ki} &= u_{ki}/(\alpha_0 T_0 b), \quad \bar{\alpha}_i = \alpha_i/\alpha_0, \quad \bar{E}_i = E_i/E_0 \quad (21)
\end{aligned}$$

ただし、 $u_{ki}$  ( $k=r, \theta$ ),  $\alpha_i, \nu_i, E_i$  はそれぞれ各層の変位成分、線膨張係数、ポアソン比、縦弾性係数であり、 $\alpha_0, E_0$  はそれぞれ基準となる線膨張係数、縦弾性係数を意味する。

以上述べた定式化は非軸対称加熱の場合であるが、平面軸対称加熱の場合の温度解は式 (11) において  $m=0$  の場合に相当する。また、熱応力および熱変位は非軸対称の場合と同様に、Airyの熱応力関数法を用いて求められる<sup>10)</sup>。

## (2) 局部加熱を受ける不均質ビームの非定常熱応力

物性値が、厚さ方向に関し変化する有限長の不均質ビームを考え、円筒の場合と同様に、このビームを、各層が均質等方性であり、かつ隣り合う各層の物性値がわずかつつ変化する多層層状ビームにより近似する。図2に示すように、 $n$ 層からなる厚さ  $B$ 、長さ  $2L$  の層状複合ビームを考える。加熱条件として、初期温度が零度であり、時刻  $t=0$  の瞬間より下面および上面が、それぞれ加熱媒体温度関数  $T_{ofa}(x)$ 、 $T_{ofb}(x)$  により、相対熱伝達率  $h_a, h_b$  で加熱し、端面 ( $x=\pm L$ ) からは相対熱伝達率  $h_x$  で熱放散があるものとする。

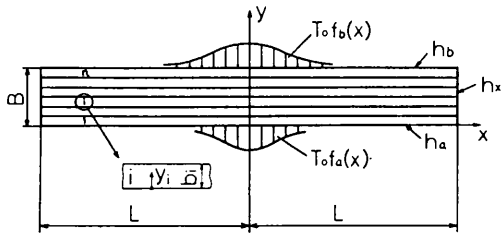


図2 不均質ビームの問題設定

Coordinate system and thermal boundary conditions of nonhomogeneous beam

### (A) 温度分布

$n$ 層からなる多層層状ビームの各層を下面から順次 1, 2, ...,  $n$  と添字を付けて区別し、図2に示す様な局所座標  $y_i$  を用いれば、基礎式、初期条件式、温度境界条件式および界面の熱的連続条件式は、以下のように無次元表示される。

$$\frac{\partial \bar{T}_i}{\partial \tau} = \bar{\kappa}_i \left[ \frac{\partial^2 \bar{T}_i}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \bar{T}_i}{\partial \bar{y}_i^2} \right]; \quad i=1 \sim n \quad (22)$$

$$\tau = 0; \quad \bar{T}_i = 0 \quad ; \quad i=1 \sim n \quad (23)$$

$$\bar{y}_i = 0; \quad \frac{\partial \bar{T}_i}{\partial \bar{y}_i} - H_a \bar{T}_i = -H_a f_i(\bar{x}) \quad (24)$$

$$\bar{y}_i = b_i, \quad \bar{y}_{i+1} = 0; \quad \bar{T}_i = \bar{T}_{i+1} \quad ; \quad i=1 \sim (n-1) \quad (25)$$

$$\bar{\lambda}_i \frac{\partial \bar{T}_i}{\partial \bar{y}_i} = \bar{\lambda}_{i-1} \frac{\partial \bar{T}_{i-1}}{\partial \bar{y}_{i-1}}; \quad i=1 \sim (n-1) \quad (26)$$

$$\bar{y}_n = b_n; \quad \frac{\partial \bar{T}_n}{\partial \bar{y}_n} + H_b \bar{T}_n = H_b f_b(\bar{x}) \quad (27)$$

$$\bar{x} = \pm \bar{L}; \quad \frac{\partial \bar{T}_i}{\partial \bar{x}} \pm H_x \bar{T}_i = 0 \quad ; \quad i=1 \sim n \quad (28)$$

以上の各式において導入した無次元量は、次式で定義される。

$$\begin{aligned}
\bar{T}_i &= T_i/T_0, \quad \tau = \kappa_0 t/B^2, \quad (\bar{x}, \bar{y}_i) = (x, y_i)/B \\
(\bar{b}_i, \bar{L}) &= (b_i, L)/B, \quad (H_a, H_b, H_x) = (h_a, h_b, h_x)B \\
\bar{\kappa}_i &= \kappa_i/\kappa_0, \quad \bar{\lambda}_i = \lambda_i/\lambda_0 \quad (29)
\end{aligned}$$

基礎式 (22) を時刻  $\tau$  に関するラプラス変換および  $\bar{x}$  に関する有限コサイン変換を用いて解く。条件式 (23) ~ (28) を満足する式 (22) の解のうち、非定常成分については

$$\begin{aligned}
\bar{T}_{im} &= 2 \sum_{i=1}^n \frac{q_i^2 + H_x^2}{L(q_i^2 + H_x^2) + H_x} \left[ \sum_{j=1}^m \frac{2 \exp(-\mu_j^2 \tau)}{\mu_j \Delta'(\mu_j)} \right. \\
&\quad \times (\bar{A}_i \cosh \beta_{ii} \bar{y}_i + \bar{B}_i \sinh \beta_{ii} \bar{y}_i) \\
&\quad + \sum_{j=m+1}^{\infty} \frac{2 \exp(-\mu_j^2 \tau)}{\mu_j \Delta'(\mu_j)} (\bar{A}_i \cos \gamma_{ii} \bar{y}_i \\
&\quad \left. + \bar{B}_i \sin \gamma_{ii} \bar{y}_i) \right] \cos q_i \bar{x} \quad (30)
\end{aligned}$$

ここで  $\Delta$  を  $2n \times 2n$  行列  $[a_{ki}]$  の行列式とすれば、 $\bar{A}_i, \bar{B}_i$  はそれぞれ係数行列  $[a_{ki}]$  の  $2i-1$  列め、 $2i$  列めを定数ベクトル  $\{c_k\}$  で置換した行列の行列式である。また、式 (30) 中の  $\beta_i, \gamma_i, \Delta'(\mu_i)$  は

$$\begin{aligned}
\beta_i^2 &= -\left[ \frac{\mu^2}{\kappa_i} - q^2 \right], \quad \gamma_i^2 = \frac{\mu^2}{\kappa_i} - q^2 \\
\Delta'(\mu_i) &= \left\{ \frac{d\Delta}{d\mu} \right\} \Big|_{\mu=\mu_i} \quad (31)
\end{aligned}$$

であり、 $\mu_j, q_j$  はそれぞれ次式を満足する  $j$  番目および  $l$  番目の固有値である。

$$\Delta(\mu) = 0 \quad (32)$$

$$q \tan(qL) = H_x \quad (33)$$

また、 $\mu_j$  は次式の関係を満たす。

$$\mu_1 < \mu_2 < \dots < \mu_m < \bar{\kappa}_1^{-1/2} q < \mu_{m+1} < \dots \quad (34)$$

なお、温度解の定常成分は紙面の関係上省略する。

(B) 熱弾性解析

前節で求められた温度分布により生じる非定常熱応力をビーム理論により求める。ビームの下面 ( $y = 0$ ) でひずみおよび曲率半径をそれぞれ  $\epsilon_0(x)$ 、 $\rho(x)$  で表せば、軸方向応力の無次元表示は次式で示される。

$$\sigma_{xx} = \bar{E}_i \left\{ \bar{\epsilon}_0(\bar{x}) + \bar{\rho}(\bar{x})^{-1} \left[ \bar{y}_i + \sum_{k=1}^{i-1} \bar{b}_k \right] \right\} - \bar{\alpha}_i \bar{E}_i \bar{T}, \quad (35)$$

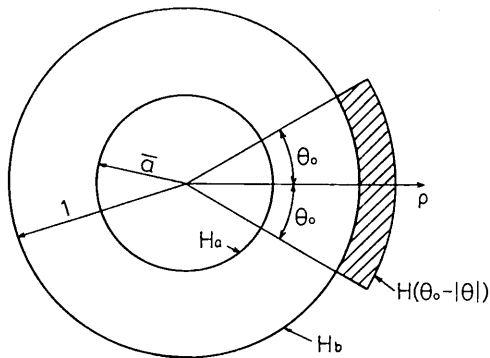
ここで次式の無次元量を導入した。

$$\bar{\epsilon}_0 = \epsilon_0 / (\alpha_0 T_0), \quad \bar{\rho} = \rho \alpha_0 T_0 / B \quad (36)$$

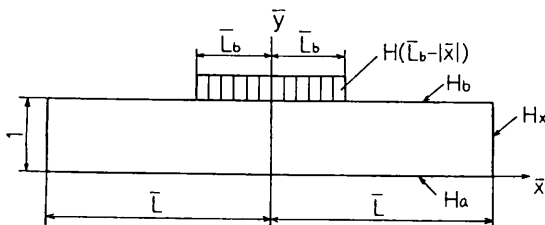
式 (35) に含まれる  $\bar{\epsilon}_0(\bar{x})$ 、 $\bar{\rho}(\bar{x})$  は軸方向に関する合力および板厚にわたる合モーメントの釣合い条件より決定される。

3. 数値計算

前章で求めた理論解に対する数値計算結果を以下に示す。不均質特性として、加熱の作用を受ける境界上でアルミナ、冷却を受ける境界上でアルミ合金の物性値を持つ不均質材料を考えると、物性値が厚さ方向に関し連続的に変化する場合を想定した。本研究では、この連続的な変化の割合は任意に設定することができるが、その一例として厚さ方向に関する直線的な変化の場合を



(a)



(b)

図3 数値計算のための加熱条件  
Heat conditions for numerical examples

取り上げた。

まず、中空円筒の場合の計算例として、図3 (a) に示す様に、外側媒体からの局所的な加熱を受ける場合を取り上げた。すなわち、加熱条件および円筒の形状に関する計算諸元を次式により与え、物性値を表1に示した。

$$H_a = H_b = 10.0, \quad \bar{a} = 0.5$$

$$f_a(\theta) = 0, \quad f_b(\theta) = H(\theta_0 - |\theta|), \quad \theta_0 = 30^\circ$$

ここで、 $H(x)$  はヘビサイド関数である。

表1 アルミナ、アルミ合金の物性値

Material properties of alumina and aluminum alloy		
	アルミナ	アルミ合金
温度伝導率 $\kappa$ , [m <sup>2</sup> /s]	11.9x10 <sup>-6</sup>	90.6x10 <sup>-6</sup>
熱伝導率 $\lambda$ , [W/(mK)]	3.6x10	22.2x10
線膨張係数 $\alpha$ , [1/K]	8.0x10 <sup>-6</sup>	23.6x10 <sup>-6</sup>
縦弾性係数 $E$ , [GPa]	34.3x10	7.0x10
ポアソン比 $\nu$	0.22	0.33

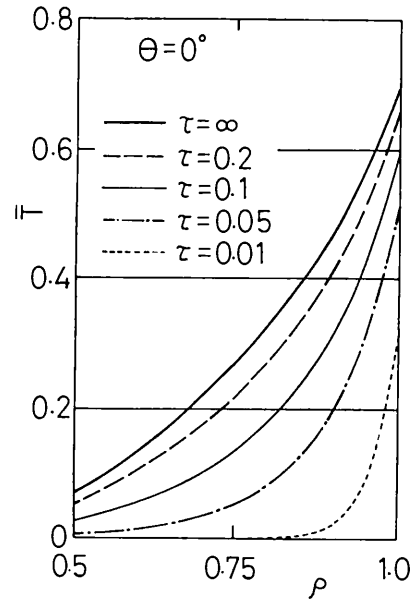


図4 半径方向温度分布 (不均質円筒,  $\theta = 0^\circ$ )

Temperature distribution in the radial direction (nonhomogeneous cylinder,  $\theta = 0^\circ$ )

図4は加熱を受ける中心 ( $\theta = 0^\circ$ ) での半径方向に関する温度分布を示す。さらに、図5には、図4と比較するため、2層複合円筒 (加熱を受ける外側領域がアルミナ、内側領域がアルミ合金からなり、二つの層が等しい厚さの複合円筒) に対する結果を示す。これらの図より、2層複合円筒では物性値の相違により加熱を受ける外側領域で大きな温度勾配を示し、かつ界面で温度勾配の不連続を示すのに対して、不均質円筒では、半径方向に関し滑らかな曲線となるのがわかる。

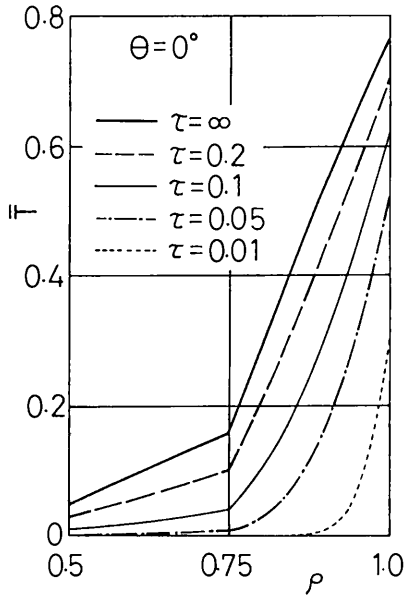


図5 半径方向温度分析 (2層複合円筒,  $\theta = 0^\circ$ )

Temperature distribution in the radial direction (2layered composite cylinder,  $\theta = 0^\circ$ )

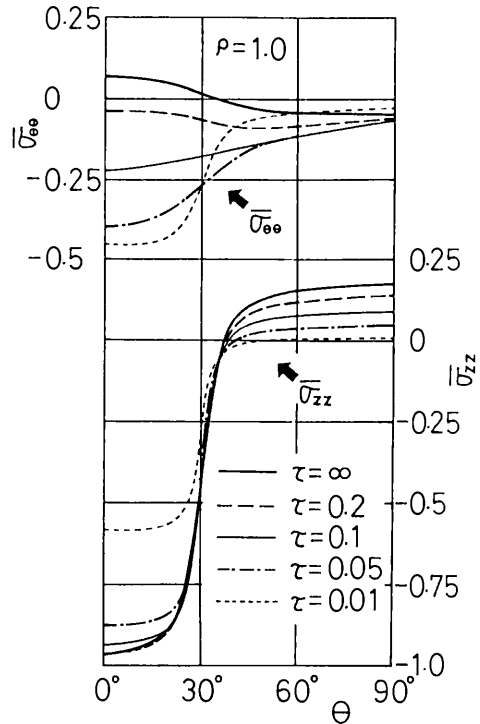


図7 加熱境界上の応力  $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$ ,  $\bar{\sigma}_{zz}$  の分布 (不均質円筒,  $\rho = 1$ )  
Distribution of stress  $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$  and  $\bar{\sigma}_{zz}$  along the outer surface (nonhomogeneous cylinder,  $\rho = 1$ )

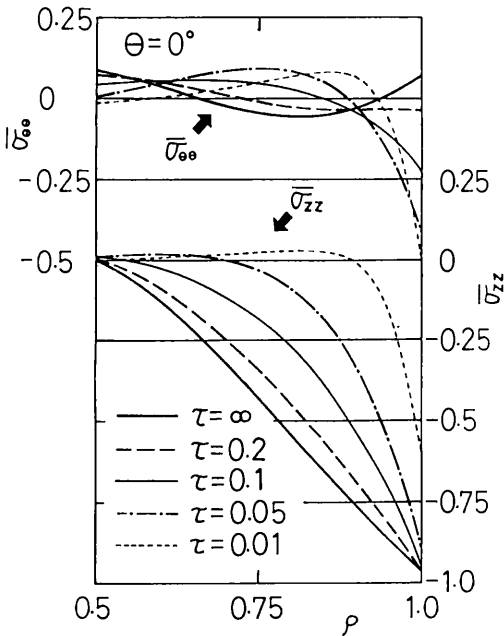


図6 応力  $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$ ,  $\bar{\sigma}_{zz}$  の半径方向分布 (不均質円筒,  $\theta = 0^\circ$ )  
Distribution of stress  $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$  and  $\bar{\sigma}_{zz}$  in the radial direction (nonhomogeneous cylinder,  $\theta = 0^\circ$ )

垂直応力の  $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$ ,  $\bar{\sigma}_{zz}$  の分布を図6～8に示す。図6, 7はそれぞれ加熱を受ける中心 ( $\theta = 0^\circ$ ) での半径方向の分布および加熱境界上 ( $\rho = 1$ ) での周方向の分布を示す。また、図6との比較のため、前述の2層複合円筒にお

る加熱を受ける中心での半径方向の分布を図8に示す。図7より加熱領域端 ( $\theta = 30^\circ$ ) 近傍で応力の分布状態が大きく変動し、特に  $\bar{\sigma}_{zz}$  にその傾向が顕著に見られる。図8より、円周方向応力  $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$  に関し、2層複合円筒では異種材料間の界面に大きな応力の不連続が現れ、かつ、加熱を受けるアルミナ側に強度上問題となる大きな引張応力が現れることがわかる。図6と図8を比較すれば、生じる熱応力の絶対値に関して、2層材の場合よりも不均質材の場合のほうが、かなり小さく、熱応力緩和効果が明確であることがわかる。

次に、ビームの場合の計算例として、図3 (b) に示す様に、上面からの局所的な加熱を受ける場合を取り上げた。すなわち、加熱条件およびビームの形状に関する計算諸元を次式で与えた。

$$H_a = H_b = 10.0, H_x = 1.0, \bar{L} = 3.0$$

$$f_a(\bar{x}) = 0, f_b(\bar{x}) = H(\bar{L}_b - |x|), \bar{L}_b = 1.0$$

図9は加熱を受ける中心 ( $\bar{x} = 0$ ) での厚さ方向に関する温度分布を示す。図10は垂直応力  $\bar{\sigma}_{xx}$  の厚さ方向の分布を示す。また、図10と比較のため2層複合ビーム (加熱を受ける上側領域がアルミナ、下側領域がアルミ合金からなり、二つの層が等しい厚さの複合ビーム) に対する結果を図11に示す。図10, 図11より、不均質材の熱応力



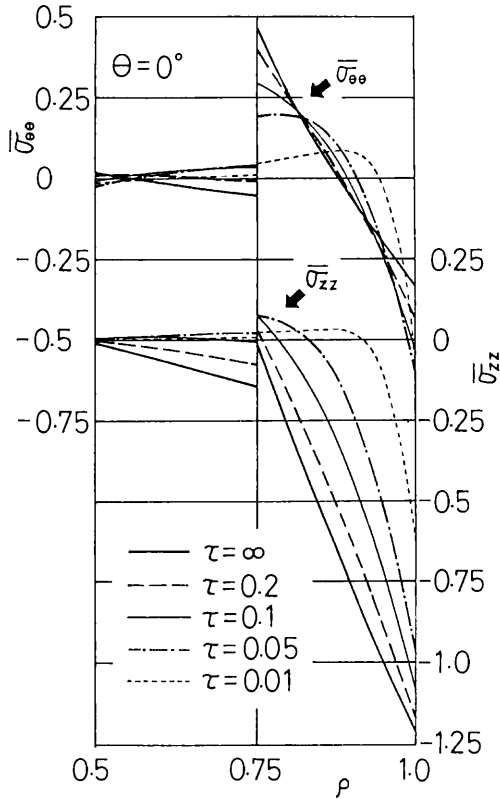


図8 応力  $\sigma_{\theta\theta}$ ,  $\sigma_{zz}$  の半径方向分布 (2層複合円筒,  $\theta = 0^\circ$ )  
Distribution of stress  $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$  and  $\bar{\sigma}_{zz}$  in the radial direction (2layered composite cylinder,  $\theta = 0^\circ$ )

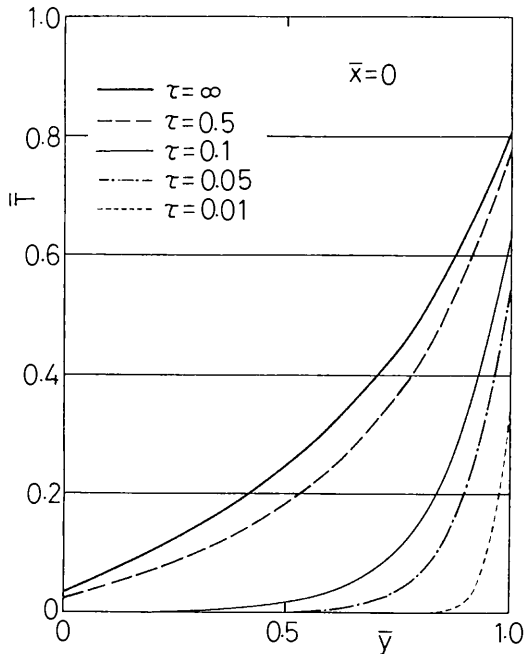


図9 厚さ方向温度分布 (不均質ビーム,  $\bar{x} = 0$ )  
Temperature distribution in the thickness direction (nonhomogeneous beam,  $\bar{x} = 0$ )

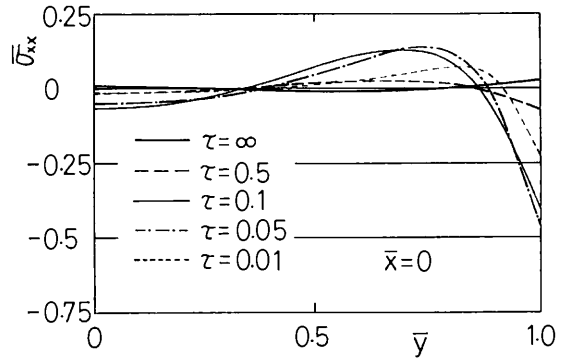


図10 応力  $\bar{\sigma}_{xx}$  の厚さ方向分布 (不均質ビーム,  $\bar{x} = 0$ )  
Distribution of stress  $\bar{\sigma}_{xx}$  in the thickness direction (nonhomogeneous beam,  $\bar{x} = 0$ )

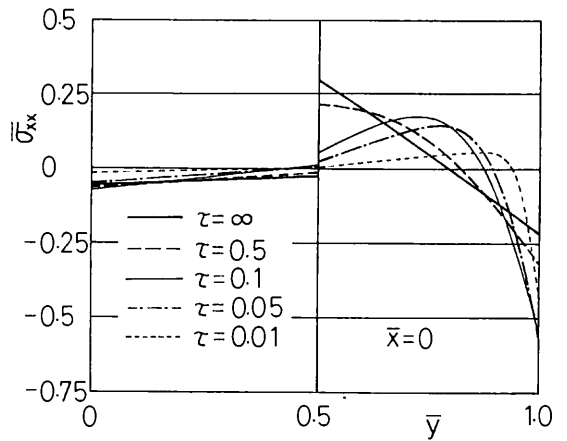


図11 応力  $\sigma_{xx}$  の厚さ方向分布 (2層複合ビーム,  $\bar{x} = 0$ )  
Distribution of stress  $\bar{\sigma}_{xx}$  in the thickness direction (2layered composite beam,  $\bar{x} = 0$ )

緩和効果が明確であることがわかる。

なお、実際の数値計算では、不均質中空円筒および不均質ビームをそれぞれ均等な厚さの20層 ( $n=20$ ), 10層 ( $n=10$ ) に分割し、演算を行った。また、無次元量の基準となる物性値  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$ ,  $\alpha_0$ ,  $E_0$  についてはアルミ合金の物性値を用いた。

#### 4. 結 言

本報では、不均質材料からなる二種類の代表的なモデル (中空円筒, 有限長ビーム) の非定常熱応力を平面問題として理論解析し、局部加熱を受ける場合に対して数値計算結果を示した。異種材料からなる複合材料の場合、その界面近傍に大きな熱応力の発生が予測されるのに対して、不均質材料の特性は、界面をなくすことにより著しい熱応力緩和効果を示しうることであり、本報告の数値計算結果からもこの特性がうかがえる。

なお、本研究で示した解析の手法は、円柱座標系およ

び直角座標系におけるより複雑な加熱条件下での問題、たとえば、三次元問題や移動熱源問題にも容易に拡張しうる手法であり、これらについては続報として報告の予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) たとえば、新野・ほか2名, 日本複合材料学会誌, 13, 257 (1987); Proceedings of The First International Symposium on Functionally Gradient Materials (1990).
- 2) 畑, 日本機械学会論文集, 49-448A, 1515 (1983)
- 3) 畑, 日本機械学会論文集, 51-467A, 1789 (1985)
- 4) Sugano, Y., Theoretical and Applied Mech., 34, 183 (1986)
- 5) Sugano, Y., Ingenieur-Archiv, 57, 147 (1987)
- 6) 菅野, 日本機械学会論文集, 54-501A, 1015 (1988)
- 7) 菅野, 明石, 日本機械学会論文集, 55-509A, 89 (1989)
- 8) Ootao, Y., Fukuda, T. and Tanigawa, Y., Theoretical and Applied Mech., 38, 177 (1989)
- 9) Ootao, Y., Tanigawa, Y. and Murakami, H., J. Thermal Stresses, 13, 193 (1990)
- 10) 谷川, 福田, 大多尾, 谷村, 日本機械学会論文集, 55-513A, 1133 (1989)