

企業と共に歩む技術支援の拠点をめざします。

テクノネットワーク

No.105

2012/冬号



発行

滋賀県工業技術総合センター

<http://www.shiga-irc.go.jp/>

目次

テクノレビュー	1
合成樹脂配合剤（添加剤）について	
機器紹介	4
KEIRIN	
00	
ガス混合機	
機械設計支援高度化システム	
走査型電子顕微鏡	
機器利用ガイド	6
元素同時分析機器紹介	
研究会活動	8
滋賀県酒造研究会	



合成樹脂配合剤（添加剤）について

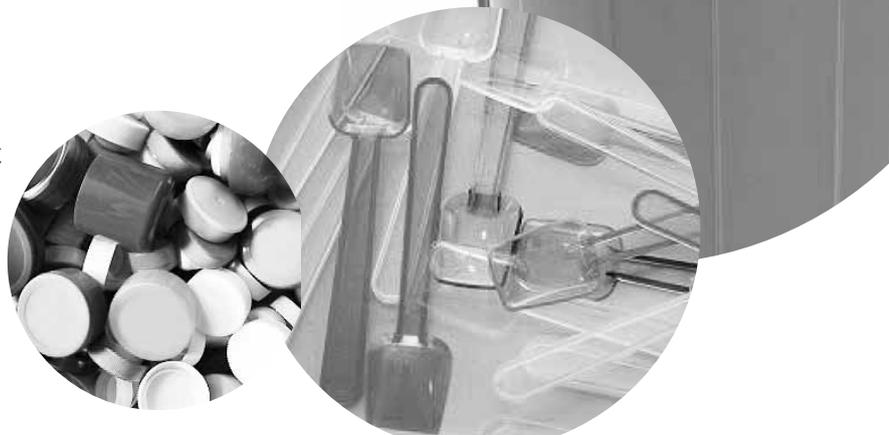
機能材料担当 土田裕也

みなさんの身の回りにも多くのプラスチック（樹脂）製品がありますように、プラスチックは現代社会において欠くことの出来ない材料となっています。しかし、プラスチックは、一般に熱や応力に対して弱いため、それ「単体」で使用しても十分な性能を発揮することができません。あまり意識されていないかもしれませんが、これらの問題を補うためにプラスチック製品には複数の配合剤が添加されています。

その種類としては、製品の性質を安定させる「安定剤」や機能性を付与する「改質剤」などがあり、樹脂の種類や用途に応じて選択されます。より適切な添加剤を選択することで、耐久性の向上や加工性の向上など多様な利点が付与され、高付加価値プラスチック製品を開発できます。つまり、配合剤を最適化することで、製品の価値を最大限に引き出すことが出来ると言っても過言ではありません。

本号では、一部ではありますが、合成樹脂用配合剤の概要を説明いたします。

ボトル等に使用される樹脂製キャップ。このような製品にも様々な化合物が配合されています。



■ 配合剤とは

主材料となるプラスチックに添加して加工性を改良したり、品質を向上させたり、コストを調整するために加えられるもの全般のことをいいます。以下に代表的な配合剤を示します。

1. 可塑剤

柔軟性を与えたり、加工をしやすくするために添加します。主に塩化ビニル樹脂に用いられ、エステル化合物が多く用いられます。増量材としてコストを下げたり、ゲル化速度を制御するために、複数の可塑剤を添加する場合もあります。図1に塩化ビニル樹脂の可塑化イメージを示します。塩化ビニル樹脂は室温付近では硬い樹脂ですが、加熱すると分子同士の距離が広がり、柔らかくなります。そこに可塑剤を混ぜることで、分子同士の距離が保たれ、柔らかい状態をキープできます。

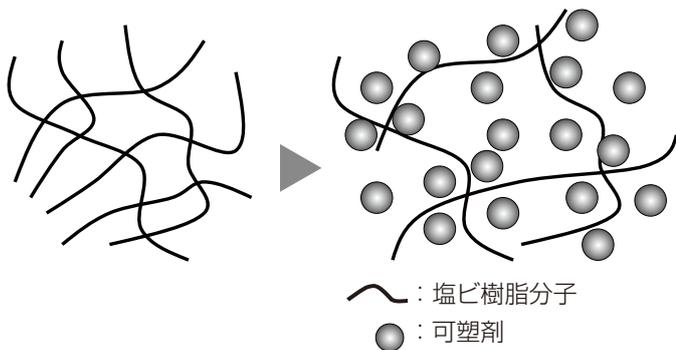


図1 塩化ビニル樹脂の可塑化イメージ

2. 難燃剤

電気絶縁材料や建材、車両用などに使われる樹脂は、難燃性を求められることが多く、そのような製品に添加されます。燃焼現象の要点は以下のとおりです。

1. 燃焼は高温でラジカル的に進行する酸化反応
 2. 樹脂は熱分解で生じた可燃性ガスが燃焼
 3. 有機物は発火温度(500～600℃)以下で燃焼しない
- よって、これらのいずれかに効果を有するものが、難燃剤として利用されます。例えば、リン酸エステルやハロゲン化炭化水素が用いられます。その他にマイカやタルクを使って酸素の供給を遮断したり、シリカやアルミナにラジカル補足を行わせることもあります。

3. 酸化防止剤、紫外線吸収剤

「外に置いていたバケツが脆く、ポロポロになってしまった。」そのような経験がある方も多いのではないのでしょうか。これは樹脂の劣化による現象です。プラスチックは空気中の酸素などに酸化され、強度の低下、割れ、着色等を引き起こします。そこで、酸化防止剤や紫外線吸収剤が劣化防止剤として添加されます。



劣化して割れた三角コーン

■ 酸化防止剤による作用は以下の3種類があります。

1. ラジカル連鎖禁止作用

酸素は熱や光により、プラスチックと過酸化物を作り、これにより高い反応性のラジカルを生成するが、このラジカルを不活性化

2. 過酸化物分解作用

酸化物を安定なものに分解

3. 重金属除去作用

過酸化物の酸化作用を促進する重金属を補足

また、ポリマーに直接作用して劣化を引き起こす紫外線については、紫外線吸収剤を添加して対応します。この種の添加剤は紫外線エネルギーを吸収し、無害な熱として放出(図2)するので、ポリマーに影響を及ぼしません。

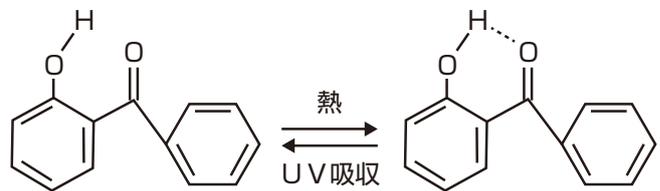


図2 ヒドロキシベンゾフェノンの紫外線吸収

図3からわかるように、プラスチックの劣化はいくつもの連鎖的な化学反応に由来します。よって、各劣化要因の少なくとも1つ、望ましくは複数を軽減ないし抑制する働きを持つことが、劣化防止剤としての条件であると言えます。

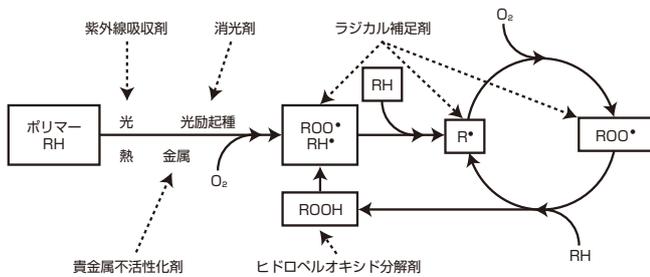


図3 ポリマーの劣化過程と添加剤

4. 核剤

結晶性プラスチックは非結晶性プラスチックに比べて、耐薬品性・摺動性等において優れており、FRP（繊維強化プラスチック）に利用すると機械的強度や耐熱性が向上します。結晶性プラスチック製品は、結晶化を制御することで、安定な性能を発揮することができます。この結晶化は分子構造や分子量、成形条件に大きく影響されます。核剤は熔融ポリマーの分子鎖に作用し、球晶の数を増やして微細化することで、結晶化速度を制御し、結晶性を制御することができます。

■ 球晶サイズが小さいと……

- ・曲げ弾性率 ↑ **up**
- ・引張強さ ↑ **up**
- ・衝撃強さ ↑ **up**
- ・伸び率 ↓ **down**

1 μm以下にすると
透明性が著しく向上！

- | | |
|------------|------|
| <成形性> | <物性> |
| ○成形サイクルの短縮 | ○剛性 |
| ○ヒケ・ソリ等の減少 | ○耐熱性 |
| ○収縮率が增大 | ○透明性 |
| | ○光沢性 |

すべて向上！

■ 核剤を添加した際の特徴

5. 抗菌・防カビ剤

プラスチック用の抗菌・防カビ剤は、当初、軟質塩ビ製品に限られていましたが、現在では、大衆ニーズから多くの製品に配合されるようになりました。有機系と無機系ものがありますが、無機系は水・溶剤等に溶解せず、有機系と比較して安全性が高いとされています。例えば、銀イオン系の添加剤は、酵素活性の阻害や活性酸素により効果が発現していると考えられています。

成形品においては、添加成分が製品表面へブリード（にじみ出る、という意味）することにより、効果が発現します。よって、使用する樹脂と適度な相溶性が必要であり、かつ、その樹脂のTg（ガラス転移温度）が室温以下である必要があります。

規制

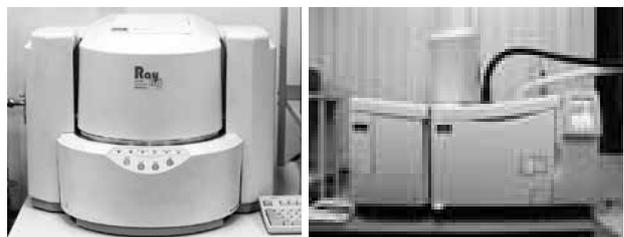
優れた性質を示す配合剤の中には、その安全性等の問題により、使用することが禁止された物質もあります。よって、規制物質については管理する必要があり、プラスチック製品に含まれる配合剤の分析が必要となる場合があります。当センターでにおきましても「製品中に規制物質が含まれているか」というご相談をよく受けます。規制物質は有機物・無機物を問わず様々なものがありますが、例えば、RoHS指令*で規制されている臭素系難燃剤があげられます。

*RoHS指令：電子・電気機器における特定有害物質の使用制限についての欧州連合による指令（2006年施行）。



図4 臭素系難燃剤

当センターでは、例えば図5に示した開放機器を用いて、種々の規制物質を分析することが可能です。ただし、複雑な前処理などが必要であったり、測定できない物質である場合もございますので、まずはご相談ください。



蛍光X線分析装置

ガスクロマトグラフ質量分析装置

図5 当センターが設置している分析関連機器の一例

その他

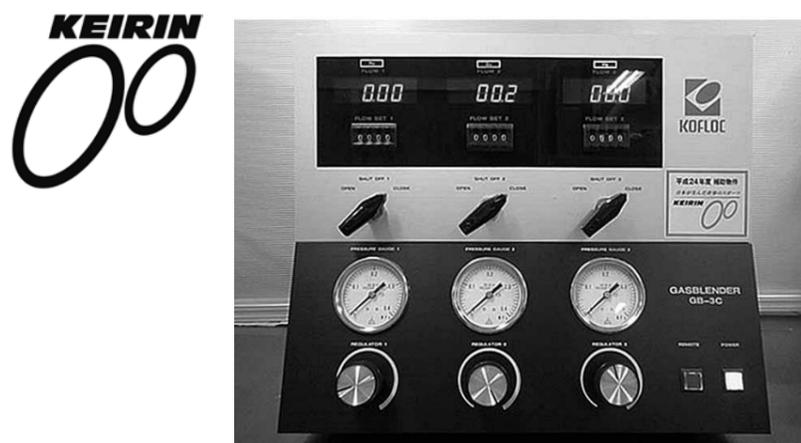
配合剤の添加量は主材料となるプラスチックに対して0.0001%から100%を超える場合がありますが、最適な改質には配合剤の量だけではなく、その種類・配合法などの工夫も必要となります。

<参考文献>

1. 大阪市立工業研究所・プラスチック技術協会編，プラスチック読本，プラスチックス・エージ，2002.
2. 大澤善次郎・成澤郁夫，高分子材料の寿命予測と長寿命化技術，エヌ・ティー・エス，2002.
3. 早川浄，高分子材料の寿命評価・予測法，(株)アイピーシー，1994.

機器紹介

■ ガス混合器



メーカー	コフロック株式会社
型式	GB-3C
	マスフローコントローラー コフロック株式会社製 型式：MODEL 3200
仕様	IN側ガスライン 酸素ガス、水素ガス、不活性ガス（窒素もしくはアルゴン：コンバージョンファクターの切り替えで対応）の3系統 OUT側ガスライン 1系統 ガス制御方式 サーマル式デジタルマスフローメーターによる流量制御 酸素、水素ライン ガス流量 1~50cc/min 不活性ガスライン ガス流量 N2換算で100~5000cc/min

複数のガスを混合して、任意の混合比率・流量で混合ガスを供給するための装置です。導入した装置は、デジタル式のマスフローコントローラーを備えており、高精度で再現性の良いガス混合が行えます。使用できるガスは3ライン（酸素ガス、水素ガス、不活性ガス）であり、微量の酸素（もしくは水素）を含有する不活性ガスを作製することができます。（ただし酸素と水素の混合はできません。）

本装置で作製した混合ガスは、電気炉（酸化還元雰囲気制御炉）やグローブボックス、成膜装置などに導入することができます。利用企業の「高度なものづくり」の一助となればと思います。

（機能材料担当 安達）

■ 機械設計支援高度化システム



メーカー	DS Solidworks, CNC Software
型式	Solidworks Simulation Professional, MasterCAM X6
仕様	(1) CAD パラメトリックフィーチャー機能 アセンブル機能 ドラフティング機能 ファイル入出力 IGES、STEP、DWG、DXF、STL等 (2) CAE 線形静解析 伝熱解析 固有振動解析 機構解析 (3) CAM パラメトリックモデリング モデル修正 NCデータ出力 輪郭、ポケット、穴あけ加工 三軸輪郭加工

機械設計支援高度化システムは3次元での設計、解析、加工を総合的に行うためのシステムです。3次元での部品単体のモデリングはもちろん、組み立て状態での動作および干渉チェックも可能です。また、強度、熱伝導、固有振動などのシミュレーション、加工に必要なNCデータを出力することができます。

今後、皆さんに使っていただけるよう講習会等を実施していきます。

（機械電子担当 藤井）

■ 走査型電子顕微鏡



メーカー	日本電子株式会社
型式	JSM-6010LA
仕様	加速電圧 0.5~20 kV (43段) 分解能 (高真空) 4nm(20kV)、8nm(3kV)、15nm(1kV) 分解能 (低真空) 5nm(20kV) 画像モード 二次電子像、組成像、凹凸像、立体像 最大試料寸法 150mmφ 分析機能 全画面分析、点分析、元素マッピング 測長機能 2点間測長、円測長、角度測定、面積測定等

各種材料および製品の表面観察や微小部分分析をおこなう装置です。従って、表面の状態を確認したり、表面に付着した異物を分析する等により研究開発や品質管理に役立ちます。高真空モードと低真空モードを兼ね備えており、低真空モード（蒸着なし）では数千倍までの観察が可能あり、高真空モード（蒸着あり）では数万倍までの観察が可能です。

（信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当 坂山）

KEIRIN 00 平成24年度競輪補助物件 財団法人JKA
KEIRINマークがついている機器は、競輪の補助金を受けて整備した機器です。

多元素同時分析が可能な機器紹介

当センターで相談の多い元素分析について、走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)、蛍光X線分析 (XRF)、グロー放電発光分析 (GDS)、ICP発光分析をご紹介します。いずれも多元素の同時分析が可能ですが、装置によって特長が異なります。

装置名称	SEM-EDS	XRF
装置写真		
機器番号	(走査型電子顕微鏡) M11 : 2,500円/時間 (SEM用分析装置) M10 : 1,500円/時間	(エネルギー分散型) S41 : 2,000円/時間 (波長分散型) S26 : 2,980円/時間
メーカー	株式会社サイエンスシステムズ(株)堀場製作所	株島津製作所
型式	(走査型電子顕微鏡) SEMEDX3TypeN	(エネルギー分散型) EDX-800 (波長分散型) XRF-1700
測定原理	電子線を試料表面に照射したときに発する二次電子・反射電子により観察します。同時に発するX線により観察領域の含有元素を分析します。	試料にX線を照射したときに発する蛍光X線のエネルギー値(もしくは波長)と強度から、元素の種類とおよその量を分析します。
用途・特長	微小な試料・顕微鏡観察部分の成分分析 (最小分析領域は1μmφ程度です)	非破壊で定性・定量
分析可能元素	B ~ U	エネルギー分散型 : C ~ U 波長分散型 : Be ~ U
検出下限(定量範囲)	約1000ppm(0.1%) ただし条件により分析可能元素でも検出できない場合があります。	約100ppm(0.01%) ただし条件により分析可能元素でも検出できない場合があります。
定量精度	精度はよくありません。検出された元素の合計を100%として含有量を計算します。	精度はよくありません。検出された元素の合計を100%として含有量を計算します。標準試料を用いて検量線を作成すると精度は向上します。
簡便性	前処理が不要な場合は、すぐに観察・分析ができます。異物・付着物など少量・微小な試料の分析に向いています。	前処理が不要な場合は、非破壊で分析可能です。
試料形状	固体、粉体、微小異物	固体、液体、粉体
サンプルサイズ	分析面を上にして高さ10mm以下。	(エネルギー分散型) 300mmφ×150mm以下。分析面は約15mmφ。 (波長分散型) 40mmφ×30mm以下。分析面は4mmφ~30mmφ。
前処理の要否	水や油を含む試料は乾燥や脱脂が必要です。非導電性試料では蒸着(U15:610円/時間)を必要とする場合があります。	一部の粉体試料は前処理(圧縮(U13:400円/時間)、ガラスビード(U14:640円/時間))で高精度な分析が可能です。
注意点	分析を行う場合は、電子顕微鏡とSEM用分析装置の費用の合算となります。	試料によって必要な厚みが異なります(樹脂:数mm、金属:数十μm)。
担当者	山本(和)・佐々木・那須・土田	田中・山本(和)・佐々木
他の設置機関	信楽、長浜、彦根	(波長分散型) 信楽 (エネルギー分散型) 信楽、彦根、長浜

詳細は下記の一覧表を参考に各機器の担当者までご相談ください。

(機能材料担当)

装置名称	GDS	ICP
装置写真		
機器番号	S23 : 1,380円/時間	S25 : 3,870円/時間
メーカー	(株)リガク	(株)島津製作所
型式	GDA750	ICPS-8000
測定原理	試料表面をプラズマで削る際に放出される原子が発する光の波長と強さから、試料中の元素の種類と量を分析します。また深さ方向の分析も可能です。	プラズマ中に試料溶液を噴霧したときに、含有元素が発する光を分光し、光の波長と強度から元素の種類と量を分析します。
用途・特長	深さ方向の分析	高精度で低濃度域の分析
分析可能元素	H～Uの範囲で41元素 (測定元素についてはご相談ください)	約70元素 (測定元素についてはご相談ください)
検出下限 (定量範囲)	約10ppm (0.001%) ただし測定条件により下限は変動します。	約0.1ppm ただし測定条件、元素の種類により下限は大きく変動します。
定量精度	標準試料を用いるので、高精度に分析可能です。	検量線法を用いるので高精度に分析可能です。
簡便性	深さ方向分析が不要の場合は、数秒から数分で測定が可能です。直径15mm以上の平滑面があれば分析可能です。	一部の水溶液を除き、前処理が必要です。
試料形状	固体	溶液 (固体は溶液化が必要)
サンプルサイズ	15mm角以上100mm角以下で厚さ20mm以下。	溶液試料 : 20～30mL 固体試料 : 約5g
前処理の要否	試料の表面研磨 (サンドペーパーで#600以上) が必要です。	原則前処理 (U36 : 500円/時間) が必要です。一部の水溶液のみ前処理無しで測定できます。
注意点	検出下限や分析深さは試料により異なります。	前処理に掛かる時間は、試料によって異なります。
担当者	佐々木・山本 (和)	安達・山本 (和)
他の設置機関	彦根	彦根

滋賀県酒造技術研究会

メンバー酒蔵紹介

美富久酒造株式会社

- 銘柄 ● **黄金 美富久** (みふく)
 住所 ● 滋賀県甲賀市水口町西林口3番2号
 電話 ● 0748-62-1113
 URL ● <http://www.mifuku.co.jp/>

大正6年、自然豊かな水口の地で酒造りを始め、以来90年以上にわたり滋賀の地酒として醸してきました。鈴鹿山系より流れる清らかな水と、近江米で知られる豊かな大地の恵みに育まれ、昔ながらの米の「旨み」を生かした酒造りをしております。山廃仕込（やまはいじこみ）と呼ばれる、昔ながらの醸造法を守り続け、契約栽培による県産の米にこだわった新ブランド「三連星」シリーズを開発しました。また、工業技術総合センターで開発された酵母と、滋賀の酒米「渡船6号」を使用した伝統と風土に根ざした酒造りを目指しています。



富田酒造有限公司

- 銘柄 ● **七本鎗** (しちほんやり)
 住所 ● 滋賀県長浜市木之本町木之本1107
 電話 ● 0749-82-2013
 URL ● <http://www.7yari.co.jp>

琵琶湖の最北端、賤ヶ岳の山麓、北国街道沿いで470余年の歴史を刻む酒蔵です。銘柄は賤ヶ岳の戦いで武功をあげ、秀吉を天下人へ導いた7人の若武者「賤ヶ岳の七本鎗」にちなんでいます。

地酒の「地」の部分大切に地元の米・水・環境で醸す事に重きをおき、米の旨味のしっかりとした食中酒を造っております。酒米は湖北地域の契約農家によるものが大部分を占め、県産米である玉栄を中心に品種間のブレンドはせず、単一品種の個性を生かした酒造りを目指しています。



喜多酒造株式会社

- 銘柄 ● **喜楽長** (きらくちょう)
 住所 ● 滋賀県東近江市池田町1129
 電話 ● 0748-22-2505
 URL ● <http://kirakucho.jp/>

爽り豊かな近江米の収穫できる湖東平野の八日市で、初代の喜多儀左エ門が酒造りを始めたのは、文政3年（1820年）でした。以来、酒造業を代々受け継ぎ190余年。『喜楽長』という銘柄は、お客様に喜び、楽しく、酒を飲みながら長生きをしていただけるようにと念じつつ名づけられました。

米のうまみを十分に引き出し、心地よい甘みと酸味がバランスよく調和し、あとキレの良い「喜楽長」を目指しています。一杯だけではなく、食中酒としてお楽しみいただけるタイプです。一杯のお酒が、飲まれるお客様の気持ちを穏やかに優しくできるような味わいでありたいと願っています。

