

社外取締役

東京大学 加藤隆史

東亜合成グループの皆様こんにちは。本年度より本役職を拝命して活動をいたしております。「地球はつづく、化学でつなぐ！」という言葉が東亜合成のホームページに掲げられています。これは、東亜合成グループが地球企業として、またその社員一人一人が地球市民として、地球と環境・社会の持続性に貢献していくという意思表示と考えます。東亜合成グループの技術力・開発力は高く、ユニークな他では作れない精密な構造や高い純度の製品群を生み出して社会に貢献しています。このユニークな製品や技術の展開を、新規かつ独自の視点から考えて積極的に提案することにより、「地球はつづく」の推進の一つの軸にすることができれば、まさに持続発展社会へのさらなる貢献となります。日本の化学企業はこれまで川下の産業の細かい要求に応えるすり合わせの巧みさを一つの強さとして機能化学製品において今でもトップの分野が多いところです。素晴らしいことです。今後は、素材の本質を知る化学企業しかできない新しい概念や市場の構築・提示を自ら行っていくことも重要ではないでしょうか。そのためには環境・エネルギー・医療・社会・経済なども含めた異分野の情報を理解する力も必要と考えます。「地球はつづく」のために積極的に外へ出て行って情報を集めたり、議論したりして新しい展開を考えることもますます必要になってくるでしょう。地球の問題解決には一国のみ一企業のみだけでは対応できないのは明らかです。とはいえ一つの企業にしかできないユニークな視点・突破口もあると思います。さまざまな国内外の会議や集まりに実際に出て、素材の研究やそれと地球の持続的発展や環境科学・社会との関係がどうなっているか、世界では何が議論されているかを肌で直接感じるのも必要かと思えます。

この分野はこんな感じという先入観は禁物です。私は、現在の半導体製造の世界標準である化学増幅レジストを開発した一人のフレッシュ教授のもとに1988年から1989年まで研究員として留学していました。化学増幅レジストの最初の発表が1982年です。実はちょうど私が学生として研究を始めたころの1982年に光機能性高分子に興味を持っていろいろな専門家の先生に教を請いにいったことがあります。「フォトレジスト開発はもう大体終わったよ、加藤君」と皆さんおっしゃいました。一方、丁度そのころ、異分野の交流による全く新しい視点から化学増幅フォトレジストが開発されて出てきたわけです。従来の延長では終わったと思っても、実は延長が終わっただけで、本質がわかっていたら新しいやり方はいくらでもあるはずですよ。これは現在と未来への素材開発にも当てはまると思えます。

東亜合成グループがその高い技術力と独自の視点をもって、製品やシステム・サービスにより、地球企業の一員として歩を進め、昨今の困難な地球的課題の解決に寄与していくことを益々強力に推進することが重要と考えています。

# ●抗血栓性を有する医療機器用新規アクリル系コーティング材の開発 Development of Novel Blood-Compatible Acrylic Coating Polymers for Medical Devices

谷口 将太  
Shota Taniguchi

Key Word : Blood-compatibility, Medical Device, Coating Agent

## 1 緒言

2020年初頭、COVID-19感染による重症化患者の治療に体外式膜型人工肺 Extracorporeal Membrane Oxygenation (ECMO) が使用され、連日報道された。ECMOは、血液に酸素を供給し循環させて心臓や肺の機能を代替する機能を有し、肺機能が著しく低下した場合や心臓手術時に用いられる医療機器である<sup>1)~3)</sup>。

ECMOのように機器内部に患者の血液が送り込まれる体外循環装置では、血液と人工材料の接触によって血栓が形成され、身体に悪影響を与える問題がある。この問題を解決するために、血液に異物と判断されない材料をコーティングする手法が用いられる<sup>4), 5)</sup>。コーティング材には、血液凝固因子である血小板やフィブリノーゲンに対して抗吸着性をもつ抗血栓性材料が使用されており、これにより血栓形成(異物反応)が抑制される。

このような抗血栓性材料には、一般に動物由来の高分子(ポリマー)であるヘパリンが用いられる。しかし、動物由来であるため、感染のリスクや供給不安などの問題がある。この問題に対して、抗血栓性に優れた合成ポリマーの検討がされている。例えば、双性イオン型の側鎖構造を有するポリ(2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン)(PMPC)(Fig.1)が挙げられる。これは、細胞脂質膜と類似の化学構造のため、極めて抗血栓性が高い。しかし、PMPCは、水溶性であるため、そのままでは血液との接触によって体内に溶出してしまふ。そのため、抗血栓性のないブチルメタクリレートなどの疎水性モノマーとの共重合により非水溶化させたポリマーを使用するが、安定した抗血栓性が得られない問題がある。

一方、非水溶性合成ポリマーであるポリ(2-メトキシエチルアクリレート)(PMEA)(Fig.1)が実用化されている。これは、単純な化学構造にもかかわらず抗血栓性に優れており、また非水溶性のため血液に溶出せず、簡便な物理コーティン

グが可能である。しかし、長時間の使用では血栓が生じるケースがあり、改善が望まれている。

このようなポリマー材料がもつ抗血栓性には、その含水状態における水和水が寄与する。水和水は、その構造や運動性により自由水、中間水、不凍水の3種類に分類され、このうち中間水が抗血栓性に寄与する<sup>6)~8)</sup>。中間水を含むポリマーは、血小板やフィブリノーゲンに対して、材料表面上の中間水が緩衝材として機能し、その斥力により材料との接触および吸着を防ぐ<sup>9)</sup>。

本研究では、側鎖にウレタン結合もしくはウレア結合を有する(メタ)アクリレートに着目し、様々なウレタンアクリレートポリマーおよびウレア(メタ)アクリレートポリマーを合成した。これらポリマーの中間水の定量から、本用途に最適なポリマーの化学構造を探索し、実用性を考慮して非水溶性かつ抗血栓性に優れた新規ポリマーの開発を行った。

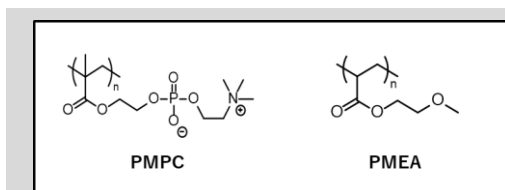


Fig. 1 抗血栓性を有する合成ポリマーの例

## 2 実験

### (1)モノマーの合成

Urethane-1 (Fig.2) モノマーの合成例を示す。

300 mLの3口フラスコにテトラヒドロフラン 50 mL、ジブチルスズジラウレート 0.009 g、メタノール 2.64 gを加えた。次に、滴下漏斗に、2-アクリロイルオキシエチルイソシアナート 10.58 gを加えた。

その後、フラスコ内を窒素に置換し、内温を5°C以下まで冷却した。内温を10°C以下に保ちながら、滴下漏斗から2-アクリロイルオキシエチルイソシアナートを滴下した後、室温で一晩反応させた。

東亜合成株式会社 R&D 総合センター 応用研究所

Applied Research Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

反応は、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液を加えることで終了させた。次に、酢酸エチルと純水を用いて分液操作を行い、有機層を回収した。その後、減圧操作により有機層から溶剤を除去し、無色透明の回収物を得た。回収物を、ヘキサン/酢酸エチルを 1:1 の体積比率で混合した溶剤を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製し、Urethane-1 モノマーを得た。

本稿に記載のウレタンアクリレートポリマーおよびウレア（メタ）アクリレートポリマーのモノマーは、本合成例の手順に従い、合成した。

## (2) ポリマーの合成

本稿に記載のポリマーは、下記 Urethane-1 の例に基づき合成した。また、分子量 5,000 未満の低分子量体および水溶性成分を除去するために再沈殿精製を行った。

2 口試験管に、Urethane-1 モノマー 3 g、2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.272 g、アセトニトリル 12 g を加えた。その後、アルゴンを 100 mL/min で 30 分間試験管内の溶液に吹き込み、脱酸素した。次に、試験管を密閉し、ヒートブロックに試験管を挿入し、内温 60°C で重合を開始した。3 時間経過後、試験管を氷浴で冷却して、重合を停止させた。ヘキサンとアセトンを 3:7 の重量比で混合した溶媒を用いて、反応液の再沈殿精製を 2 回実施した。その後、純水を溶媒として重合体の再沈殿精製を実施し、Urethane-1 を得た。

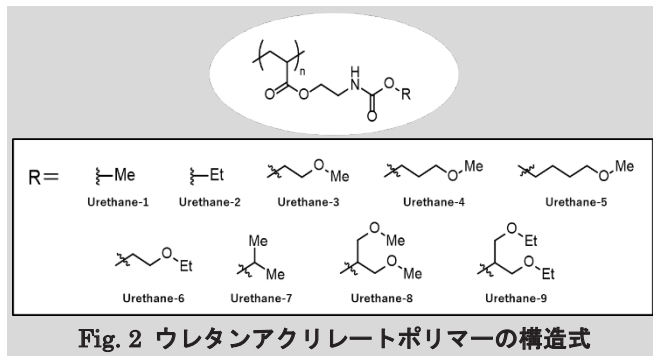


Fig. 2 ウレタンアクリレートポリマーの構造式

## (3) ゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) 測定

合成したポリマーの分子量は、GPC システム (東ソー、HLC-8320GPC) を用いて測定した。測定に用いたカラムは、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体 (東ソー、TSKgel SuperMultipore HZ-H)、標準物質にはポリスチレンを用いた。また、溶離液は THF とし、流速 0.18ml/min、温度 40°C の条件で測定した。

測定により得られたポリマーの溶出時間から、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) を算出した。

## (4) 示差走査熱量 (DSC) 測定

DSC 測定は、DSC 機器 (NETZSCH、DSC214Polyma) を用いて、昇降温速度 5°C/min にて、40°C から -100°C まで冷却し、-100°C で 5 分間保持した後、40°C まで昇温して実施した。また、乾燥したポリマーのガラス転移温度 (乾燥  $T_g$ ) および含水したポリマーのガラス転移温度 (含水  $T_g$ ) は、昇温過程における熱転移の中間点として見積もった。

含水ポリマー中の水和水は、DSC 測定により定量した。まず、乾燥させたポリマーを大過剰の純水中に浸漬し、3 日間浸漬した。含水後のポリマー 0.003~0.005 g 程度をアルミパンにそれぞれ秤量し、封止した。封止したサンプルを DSC 測定し、水の結晶形成時の発熱挙動により、中間水、自由水および不凍水に分類し、それぞれ定量を行った。

Fig.3 に、含水した Urethane-3 の DSC 測定により得られたチャートを示した。DSC の降温 (冷却) 過程において、発熱ピーク温度が、-40°C 付近で観測された水および昇温 (加熱) 過程で発熱ピークが観測された水を共に「中間水」とした。また、純水と類似の結晶形成挙動を示す水を「自由水」とし、測定温度範囲の下限値である -100°C でも低温結晶形成しない水を「不凍水」とした。

測定後のアルミパンの上蓋にピンホールを開け、110°C で真空乾燥させた。乾燥前後の重量変化量を、ポリマーに含まれていた水和水量とした。

上記で分類した水和水の定量は、下記数式 (1) ~ (3) に従った。

$$\text{(中間水量 : g)} = (\text{中間水のエンタルピー総変化量 : J}) \div (\text{水の融解潜熱 : 334 J/g}) \quad \dots (1)$$

$$\text{(自由水量 : g)} = (\text{自由水のエンタルピー総変化量 : J}) \div (\text{水の融解潜熱 : 334 J/g}) \quad \dots (2)$$

$$\text{(不凍水量 : g)} = (\text{ポリマーの水和水量 : g}) - (\text{中間水量 : g}) - (\text{自由水量 : g}) \quad \dots (3)$$

なお、中間水のエンタルピー総変化量は、降温過程において発熱ピーク温度が -40°C 付近で観測されたピークのピーク面積と、昇温過程において観測された発熱ピークのピーク面積との合計量に基づき算出した。

下記数式 (4) および (5) に従い、秤量値に対する中間水量および不凍水量の各比率を算出した。また、昇温速度 5°C/min の条件で、水の結晶が融解する際の吸熱のピークトップが 0°C 付近になったポリマーの含水状態を、飽和含水状態とした。飽和含水状態における重合体の水和水量を「飽和含水量」と定義して、下記数式 (6) により、秤量値に対する飽和含水量の比率を重量パーセント (wt%) で算出した。

$$\text{(中間水量 : wt\%)} = (\text{中間水量 : g}) \div (\text{含水ポリマー量 : g}) \times 100 \quad \dots (4)$$

$$\text{(不凍水量 : wt\%)} = (\text{不凍水量 : g}) \div (\text{含水ポリマー量 : g}) \times 100 \quad \dots (5)$$

$$(\text{飽和含水量 : wt\%}) = (\text{ポリマーの水和水量 : g}) \div (\text{含水ポリマー量 : g}) \times 100 \quad \dots (6)$$

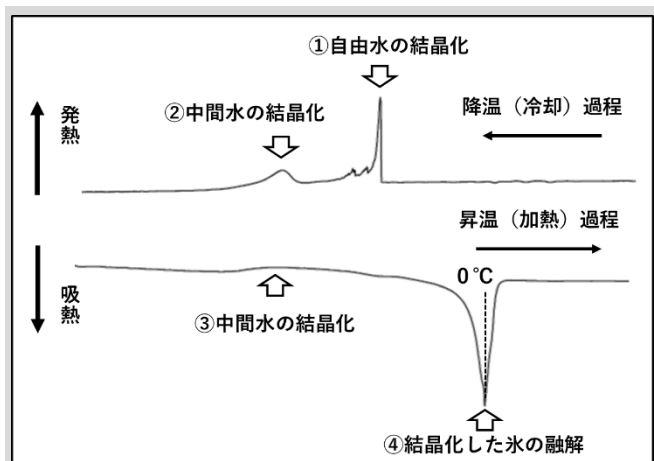


Fig. 3 含水した Urethane-3 の DSC 測定チャート

### (5) フィブリノーゲン吸着試験

各ポリマーの濃度が、0.2 重量体積パーセント (w/v%) になるように溶液を調製した。溶媒はメタノールとし、メタノールに不溶な場合は、酢酸エチルとした。このポリマー溶液 15  $\mu\text{L}$  を、96 ウェルプレート (コーニング、ジェネラルアッセイプレートポリプロピレン製 96 ウェルパーフェクトプレート平底 非滅菌) の各ウェルに滴下し、3 日間静置乾燥した。フィブリノーゲンの濃度が 3 mg/ml になるように PBS (-) (リン酸緩衝生理食塩水 (-)) に溶解させた溶液を 50  $\mu\text{L}$  ずつウェルに加え、その後 37°C で 10 分間静置した。10 分後、内液を除去、PBS (-) を各ウェル 200  $\mu\text{L}$  入れて洗浄し、この洗浄を 7 回繰り返した。乾燥させた後、各ウェルに抽出液 (5% ドデシル硫酸ナトリウム水溶液と 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液を 1 : 1 の体積比率で混合した溶液) を 50  $\mu\text{L}$  加え、37°C で 2 時間静置した。

次に、抽出されたタンパク質を定量するために、抽出液をマイクロ BCA アッセイ (Thermo Scientific、Micro BCA Assay Kit) によって測定した。なお、濃度算出のための標準線は、ウシ血清アルブミン (BSA) を用いて作成した。

なお、本実験は、各ポリマーにつき 5 ウェルで実施し、その吸着量の平均値を算出した。

### (6) 血小板吸着試験

ポリエチレンテレフタレート (PET) シート (サイズ: 5 cm  $\times$  5 cm、厚さ: 125  $\mu\text{m}$ 、三菱ケミカル、DIAFOIL T-100E) をアセトンで十分に洗浄した後、0.2 w/v% のポリマー溶液 650  $\mu\text{L}$  を用いて、PET シート上にスピコートにより塗工した。その後、室温で 3 日間乾燥することで、評価用コーティング基材を得た。なお、各ポリマー溶液につき、基材を 3 枚ずつ作製した。

得られた基材を 8 mm  $\times$  8 mm に切り出し、切り出した基材上に、血小板播種密度を  $4 \times 10^7$  個/cm<sup>2</sup> に調整した血漿液を 200  $\mu\text{L}$  ずつ載せた。37°C で 1 時間静置した後、基材を PBS (-) で 2 回洗浄した。次に、1% グルタルアルデヒドの PBS (-) 溶液に基材を浸漬させ、4°C で一晩静置し、血小板を固定化した。PBS (-) および PBS (-) と水を 1:1 の体積比率で混合した水溶液で洗浄し、最後に純水で洗浄した。なお、各洗浄の前には、対象の洗浄液に基材を 10 分間浸漬させた。

洗浄後の評価用コーティング基材を室温で 3 日間風乾させ、走査型電子顕微鏡 (日本電子、JSM-7900F) を用いて、表面に吸着した血小板数を計測した。計測は、各基材について、5 視野 (倍率 1,500 倍、 $4.8 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>) で行った。1 視野あたりに観測された血小板数を計測し、計測した全 15 視野の平均値を血小板吸着数 (個/視野) とした。

また、吸着した血小板の変性度を観察した。血小板は通常、球形であるが、基材への吸着をきっかけに義足が伸長し、形態が変化する。これは、血液凝固を促進させる働きのため、この変化の度合いから、血栓形成させやすい表面であるかを判断した。本試験では、ネイティブ形態である球形を I 型として、形態の変化度が大きい順に II 型、III 型と分類した<sup>10)</sup>。

## 3 結果と考察

### (1) 合成ポリマーの水和水量の評価

側鎖にウレタン結合を有するウレタンアクリレートポリマーを合成した (Fig.2)。また、これらポリマーの分子量、乾燥  $T_g$ 、含水  $T_g$  および飽和含水時の水和水量を Table 1 に示した。

Table 1 ウレタンアクリレートポリマーのガラス転移温度および水和水量

ポリマー	$M_w$ ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n$	乾燥 $T_g$ [°C]	含水 $T_g$ [°C]	水和水量 [wt%]	自由水量 [wt%]	中間水量 [wt%]	不凍水量 [wt%]
PMEA	84	1.9	-37	-60	8.4	1.3	3.4	3.7
Urethane-1	71	1.8	7	-33	12.0	0.0	4.1	7.9
Urethane-2	100	2.4	2	-20	5.7	0.0	1.1	4.6
Urethane-3	101	2.3	-10	-60	31.5	7.1	12.5	11.9
Urethane-4	276	5.4	-24	-54	17.0	2.0	7.2	7.6
Urethane-5	158	3.7	-29	-54	10.9	0.0	5.2	5.7
Urethane-6	146	3.5	-16	-56	17.8	2.6	6.1	9.1
Urethane-7	93	2.5	18	-8	4.5	0.1	0.9	3.5
Urethane-8	96	2.7	-10	-58	23.4	0.4	14.6	8.4
Urethane-9	105	3.1	-12	-39	6.6	0.4	2.6	4.0

PMEA の側鎖構造と同様のメトキシエチル基を有する Urethane-3 は、PMEA と比較して多くの水和水量を有し、中間水量も多かった。また、メトキシエチル基を 2 つ有する Urethane-8 は、さらに多くの中間水を有していた。

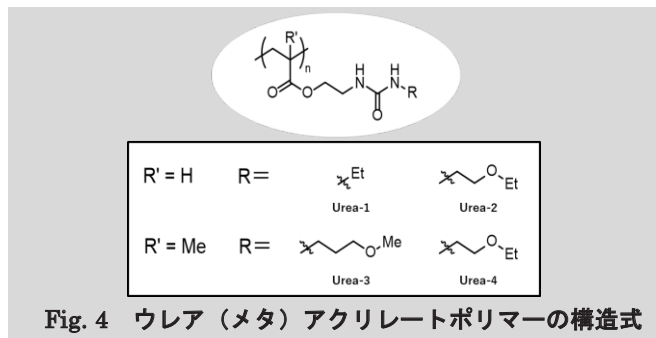
一方、末端がメトキシ基である Urethane-3 および Urethane-8 と比較して、末端がエトキシ基である

Urethane-6 や Urethane-9 は、それぞれ水和水量が少なかった。また、Urethane-3 に対してメトキシ基末端を固定し、鎖中エチレン基を、より炭素数の多いプロピレン、ブチレンとした Urethane-4 と Urethane-5 は、中間水を有するものの、その総量が少なかった。

PMEA と Urethane-3 の水和水量の比較から、ウレタン結合による水和効果の高さが示唆された。ウレタン結合は、カルボニル基を有するため、水分子の水素結合供与をうけることができる。また、NH 結合による水分子へ水素結合の供与も可能である。これにより、ウレタンアクリレートポリマーの水和水量および中間水量が多くなったと推定される。

次に、側鎖にウレア結合を有する(メタ)アクリレートポリマーを合成した(Fig.4)。また、これらポリマーの乾燥  $T_g$ 、含水  $T_g$  および飽和含水時の水和水量を Table 2 に示した。

メトキシ基やエトキシ基を末端に有する Urea-2、Urea-3、Urea-4 は、ウレタン結合をもつ Urethane-3 よりも中間水量が多くなった。これは、ウレア結合が親水性の高い NH 結合を2つ有しているために、ウレタン結合と比べてより強く水分子が水素結合したことによるものと考えられる。



**Table 2 ウレア(メタ)アクリレートポリマーのガラス転移温度および水和水量**

ポリマー	乾燥 $T_g$ [°C]	含水 $T_g$ [°C]	水和水量 [wt%]	自由水量 [wt%]	中間水量 [wt%]	不凍水量 [wt%]
PMEA	-37	-60	8.4	1.3	3.4	3.7
Urea-1	40	N.D.*	26.9	1.2	11.5	14.2
Urea-2	23	N.D.*	34.5	1.2	19.1	14.2
Urea-3	52	N.D.*	38.7	1.0	18.2	19.5
Urea-4	54	N.D.*	38.3	5.4	16.5	16.4

\*N.D.: 明確な  $T_g$  が確認されず

## (2) 抗血栓性評価

抗血栓性は、フィブリノーゲンの吸着量および血小板の粘着数により評価した。なお、フィブリノーゲン吸着試験および血小板粘着試験で得られた未塗工サンプル(PP もしくは PET) と PMEA の結果は、既報の値<sup>10), 11)</sup>と同様の傾向であることを確認した。

### ①フィブリノーゲン吸着量評価

Table 3 に、フィブリノーゲン吸着試験で得られた吸着量と、中間水および不凍水の量を示した。

中間水量が多かったポリマーである Urethane-3、Urethane-8、Urea-2 は、PMEA よりもフィブリノーゲンの吸着量が少なく、その抗吸着性に優れる傾向があった。一方、Urethane-1 は、PMEA より中間水量と飽和含水量ともによく有したが、その吸着量は PMEA より多かった。なお、Urethane-1 は、その中間水/不凍水の比が小さかった。

以上より、不凍水の比率が多くなると、吸着量も多くなる傾向にあることが示唆された。よって、中間水量だけではなく、その全体に対する割合も重要であると推定される。

**Table 3 ポリマーコーティング表面へのフィブリノーゲン吸着量と水和水量**

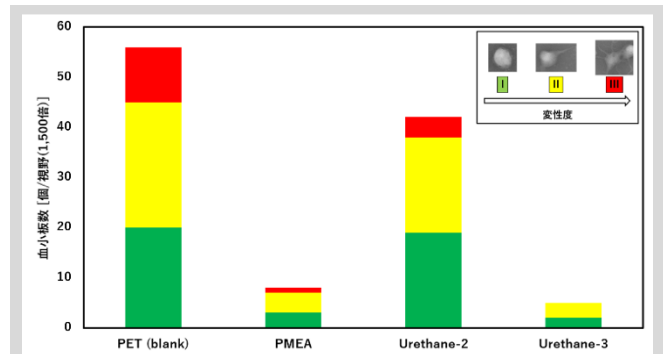
ポリマー	Fib.吸着量 [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	中間水量 [wt%]	不凍水量 [wt%]	中間水量/不凍水量
PP (blank)	10.9	-	-	-
PMEA	5.6	3.4	3.7	0.92
Urethane-1	12.7	4.1	7.9	0.52
Urethane-2	11.6	1.1	4.6	0.24
Urethane-3	3.0	12.5	11.9	1.05
Urethane-6	6.4	6.1	9.1	0.67
Urethane-8	2.2	14.6	8.4	1.74
Urea-1	6.7	11.5	14.2	0.81
Urea-2	0.1	19.1	14.2	1.35

### ②血小板吸着数評価

Fig.5 に、中間水量および中間水量/不凍水量の大きく異なる Urethane-2 および Urethane-3 の血小板粘着試験の結果を示した。

フィブリノーゲンの吸着量が多かった Urethane-2 では、陰性対照の PET と同様に血小板吸着量が多く、血小板の変性も確認された。一方、フィブリノーゲンの吸着量が少なかった Urethane-3 では、血小板吸着量が少なく、血小板の変性もあまり見られなかった。

以上より、Urethane-3 は、フィブリノーゲン吸着量測定の結果と同様にして、PMEA と同等以上の優れた血小板の抗吸着性を示した。



**Fig. 5 各ポリマー表面への血小板吸着数 (右上図: 変性度の小さい順に I 型、II 型、II 型)**

---

---

## 4 結論

本研究では、Urethane-3 および Urethane-8 (ウレタンアクリレートポリマー) と、Urea-2 (ウレアアクリレートポリマー) という、既存のコート剤である PMEA よりも優れた血液成分への抗吸着性を示す非水溶性材料を開発した。

また、中間水を多く有するポリマーが、高い抗吸着性を示すことが、改めて確認された。このような抗吸着性と化学構造の関係性の知見は、今後の優れた抗血栓性を有する材料開発につながることを期待される。

## 5 謝辞

本研究における中間水測定、フィブリノーゲン吸着試験、血小板吸着試験は、九州大学田中賢教授との共同研究として実施した。測定および解析にあたり、多大なるご協力、ご助言を頂きました同教授ならびに研究室の方々に感謝の意を表す。

## 6 引用文献

- 1) 巽英介, 高分子, **56**, 9, 749-753 (2007).
- 2) 川村慎一, 人工臓器, **42**, 3, 188-190 (2013).
- 3) 片桐伸将, 人工臓器, **48**, 3, 163-167 (2019).
- 4) “生体適合性制御と要求特性掌握から実践する高分子バイオマテリアルの設計・開発戦略～モノマー (いち) からデザインするバイオインターフェースと上市までの道筋～”, サイエンス&テクノロジー (2014) p.115-385.
- 5) “医療用バイオマテリアルの研究開発”, シーエムシー出版, (2017) p.89-172.
- 6) M. Tanaka, S. Kobayashi, D. Murakami, F. Aratsu, A. Kashiwazaki, T. Hoshida, K. Fukushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 2043-2057 (2019)
- 7) 田中賢, 高分子, **68**, 6, 311-315 (2019).
- 8) T. Sonoda, S. Kobayashi, K. Herai, M. Tanaka, *Macromolecules*, **53**, 8570-8580 (2020).
- 9) T. Ueda, D. Murakami, M. Tanaka, *Frontiers in Chemistry: Polymer Surface Chemistry: Biomolecular Engineering and Biointerfaces*, **6**, 542 (2018).
- 10) S. Liu, S. Kobayashi, T. Sonoda, M. Tanaka, *Biomacromolecules.*, **22**, 5, 2718 (2021).
- 11) S. Kobayashi, M. Wakui, Y. Iwata, M. Tanaka, *Biomacromolecules*, **18**, 12, 4214-4223 (2017).

# ●ラボ用 X 線回折装置を用いた小角 X 線散乱測定の見直し

## Small-angle X-ray scattering analysis using laboratory equipment for X-ray diffraction

飯田 美樹  
Miki Iida

Key Word : SAXS, scattering, microphase separation

### 1 はじめに

SAXS (Small-angle X-ray scattering, 小角 X 線散乱) は、数 nm ～数百 nm 程度の構造に照射された X 線が小さな角度で散乱する現象を観測する分析手法であり、微粒子分散体や高分子マイクロ相分離などを非破壊で分析できるという特徴をもつ。SAXS の測定には高輝度の X 線源を用いた大型放射光施設を利用することが多いが、大型放射光施設までのアクセスが不便であったり、利用時間に限りがあるために測定数を限定する必要があったりと気軽に測定できるものではない。そこで、ラボ用 X 線回折 (XRD) 装置を用いた SAXS 測定を試み、大型放射光施設で観察される結果や顕微鏡を用いた観察結果と比較して妥当な結果が得られるのかを検証することにした。

サンプル中の電子密度分布に周期的な構造があるとき、X 線の散乱は、X 線の波長を  $\lambda$ 、構造間距離を  $d$ 、散乱角  $2\theta$  とすると、

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

となるときに検出される散乱強度が強くなる (Bragg の条件)。X 線の波長が一定のとき、大きな構造ほど散乱角は小さくなる関係にある。SAXS 測定が対象とする散乱角は一般的に  $2\theta < 5^\circ$  程度であり、構造の大きさとして 1～100nm 程度である。このような微小サイズの構造を分析する他の手法としては、透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査プローブ顕微鏡 (SPM) による観察が挙げられるが、これらはサンプルのごく一部の断面や表面を観察しているに過ぎないのに対し、SAXS ではより広範囲にバルクの平均的な構造を評価できることを特長とする。

### 2 分析の原理

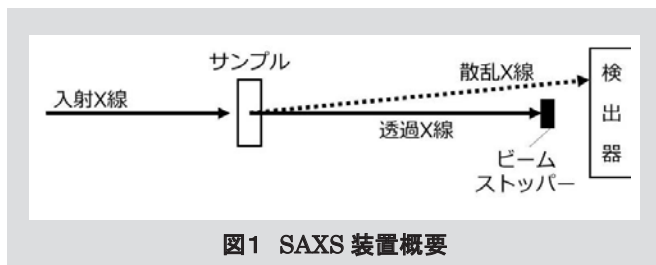


図1 SAXS 装置概要

図 1 に SAXS 測定装置の概要を示す。サンプルに X 線を照射すると、その多くは透過するが、サンプルの電子密度分布を反映した散乱 X 線もわずかに発生する。散乱 X 線のパターンは、サンプル中に存在する構造の形状や大きさ、構造間距離を反映して変化するため、逆に検出された散乱 X 線のパターンを解析することによりサンプルの構造を推定するというのが SAXS 測定の意図するところである。なお透過 X 線は非常にエネルギーが高く検出量が飽和する、あるいは検出器を損傷させるおそれがあるため、ビームストッパーの設置等、検出器に透過 X 線が入射されない工夫を施す。

Bragg の式(1)から、同じサンプルでも X 線の波長が変化すると散乱角は変化する。SAXS 測定結果について縦軸に散乱 X 線強度をプロットするとき、横軸が散乱角では装置の X 線波長が異なる場合の結果を比較することが難しい。そこで SAXS 測定の結果は以下に定義される散乱ベクトル (図 2) の大きさ  $q$  (式 2) を用いて解析することが多い。

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (2)$$

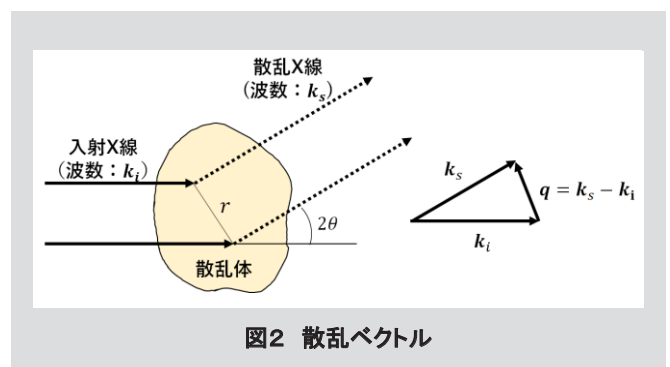


図2 散乱ベクトル




東亜合成株式会社 R & D 総合センター 基盤技術研究所

Base Technology Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

### 3 実験

SAXS 測定の対象となるものの一つとして、高分子のマイクロ相分離構造が挙げられる。異種の高分子鎖が共有結合で連結した一次構造をもつブロック共重合体やグラフト共重合体は、同種高分子鎖同士で凝集相を形成するものの、異種高分子鎖との共有結合の存在により巨視的に相分離することができず、分子鎖の広がり程度のサイズのマイクロドメイン構造を形成する<sup>1)</sup>。マイクロドメインの形態として球、シリンダー、ラメラ等があり、規則正しく配列された構造を SAXS 測定するとピーク位置に特有のパターンを示すことが知られている。表 1 に相分離構造と散乱パターンの一例をまとめる。

表1 ミクロ相分離構造と散乱パターン例

相分離構造	ピーク位置(q)の比
球 	1 : $\sqrt{2}$ : $\sqrt{3}$ : $\sqrt{4}$ ...
シリンダー 	1 : $\sqrt{3}$ : $\sqrt{4}$ : $\sqrt{7}$ ...
ラメラ 	1 : 2 : 3 : 4 ...

ここで、当社現有のラボ用 XRD 装置の光学系を図 3 に示す。X 線発生器と検出器はゴニオメーターで作動し、XRD 測定時にはサンプルをそれらの間に設置して反射法で回折角を測定する。SAXS 測定のためには X 線発生器をサンプルに対し鉛直方向に固定し、サンプル下部に配置した検出器をゴニオメーターで作動させ散乱 X 線をスキャンする。大型放射光施設と比較して X 線源の輝度が低いため、検出感度はより低くなる。しかし、社内所有装置であることによるアクセスの良さ、利用時間の自由度の高さというメリットは大きいため、どの程度の精度で SAXS 測定できるのかを確認することを目的として本研究を実施した。

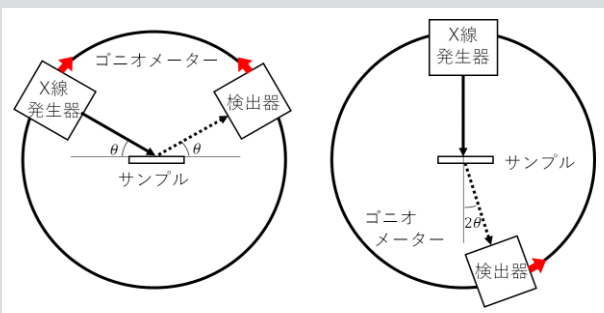


図3 ラボ用 XRD 装置の光学系  
XRD 測定時(左)と SAXS 測定時(右)

#### 3.1 サンプル

測定対象としてマイクロ相分離構造の形成が期待されるブロックポリマーを採用した。セグメントは Hard-Soft-Hard のトリブロックとなっており、表 2 にその概要を示す。ポリマーを溶剤に溶解して平らな容器に入れ、室温で 5 日間キャストした後、加熱真空乾燥 (No. 1、2 は 175°C、No. 3、4、5 は 140°C) し、徐冷することで膜厚 1mm のサンプルを得た。

表2 サンプル

No.	Soft	Hard	Hard / Soft / Hard (重量比)	相対分子量
1	BA	ACMO	10 / 80 / 10	中
2	BA	ACMO	10 / 80 / 10	大
3	BA	MMA	10 / 80 / 10	小
4	BA	MMA	10 / 80 / 10	中
5	BA	MMA	25 / 50 / 25	小

BA : Butyl Acrylate

ACMO : Acryloylmorpholine

MMA : Methyl Methacrylate

#### 3.2 SPM 測定

サンプルをマイクロトームで切削して得られた精密断面を SPM で測定することによりマイクロ相分離構造を観察した。SPM 装置はオックスフォード・インストゥルメンツ製 MFP-3D Infinity を用いてタッピングモードで測定し、位相像を取得した。カンチレバーは AC-160TS-C3 (共振周波数 300-400 kHz, バネ定数 27N/m)、Target point を 1.0V とし、斥力領域 (Phase < 90°) にて測定した。

#### 3.3 ラボ用 XRD 装置による SAXS 測定

ブルカー・ジャパン製 XRD 装置 D8 ADVANCE を用いて SAXS 測定した。X 線源は Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154\text{nm}$ )、40kV、40mA、Göbel mirror を用いた平行光とし、線幅を 0.05mm とした。検出器は LYNXEYE 一次元検出器、カメラ長 0.28m であり、0.05mm スリットを用いた。露光時間は  $0.1 \leq 2\theta \leq 0.4$  では 12s/step、 $0.4 < 2\theta \leq 1.0$  では 128s/step とした。データ間隔は、 $0.1 \leq 2\theta \leq 0.7$  では  $0.01^\circ$ 、 $0.7 < 2\theta \leq 1.0$  では  $0.02^\circ$  とした。

#### 3.4 大型放射光装置による SAXS 測定

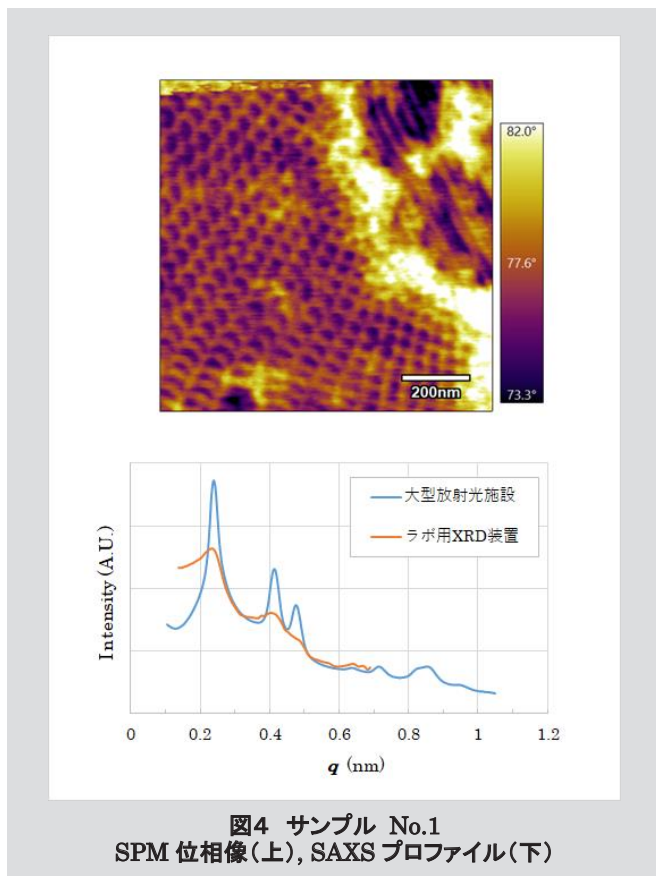
あいちシンクロトロン光センター (AichiSR) の BL8S3 を



用いて SAXS を測定した。X 線源は  $\lambda=0.150\text{nm}$ 、ビームサイズは  $0.32\times 0.57\text{mm}$  であり、露光時間は 120s とした。検出器は R-AXIS 二次元検出器を用い、カメラ長 4m、ピクセルサイズ  $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$  とした。

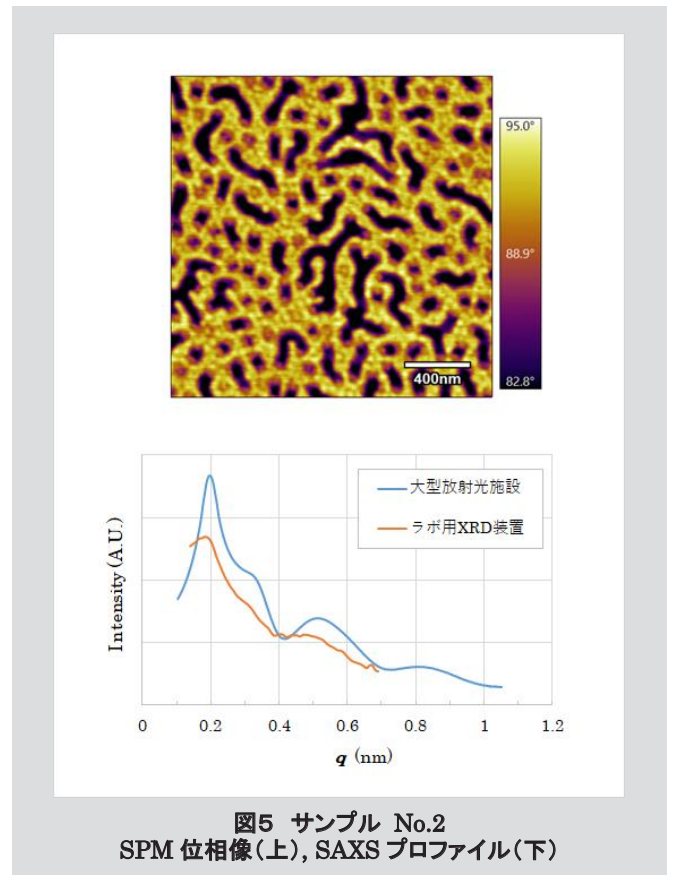
## 4 結果

図 4～8 にサンプルの SPM 位相像と SAXS プロファイルを示す。SPM 位相像とは、探針と試料の相互作用により探針の振動の位相ずれを反映したものであり、サンプルの粘弾性の違いによって位相ずれの大きさは変化する。サンプルが硬い場合は位相ずれが小さく、より軟らかい場合は位相ずれが大きくなる。図に示した SPM 位相像においては、色が明るい部分は位相ずれが大きいことを表すためより軟らかく、暗い部分は位相ずれが小さいことを表すためより硬いということを示唆している。SAXS プロファイルはサンプル測定値からブランク測定値を差し引いたものである。



サンプル No.1 (図 4) は SPM 位相像より直径 30nm 程度のより硬い球状の構造と棒状の構造が見られることから ACMO セグメントがシリンダー構造を形成していると判断した。SAXS プロファイルは、測定装置が違って横軸  $q$  に対

するピーク位置はよく一致しており、ラボ用 XRD 装置による測定でも大型放射光施設による測定と矛盾しないデータが得られた。1<sup>st</sup>・2<sup>nd</sup>・3<sup>rd</sup> ピークまで確認でき、その  $q$  値の比 ( $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4}$ ) からもシリンダー構造の散乱パターンであることが確認できた。



サンプル No.2 (図 5) は No.1 のモノマーの種類と組成比は同じとし、分子量を大きくしたものであるが、SPM 位相像から ACMO セグメントが島、BA セグメントが海となる不均一な形状の海島構造が確認された。シリンダー構造と球状構造の間のような構造とも見える。No.1 と同じモノマー組成比にも関わらずマイクロドメイン形状が違うのは、分子量や分子量分布が違うことが原因である可能性がある。また完全な球状構造ではなく不均一な形状となっていることから、熱アニール時間が不足している等、相分離構造が安定化する前に取り出したサンプルである可能性もある。球状の島の直径は 70nm 程度あり、構造間距離は 100nm 前後であった。SAXS プロファイルにおいては、ラボ用 XRD 装置では 1<sup>st</sup> ピーク位置は大型放射光施設の結果とよく一致しているものの、2<sup>nd</sup> ピーク以降は不明瞭であった。

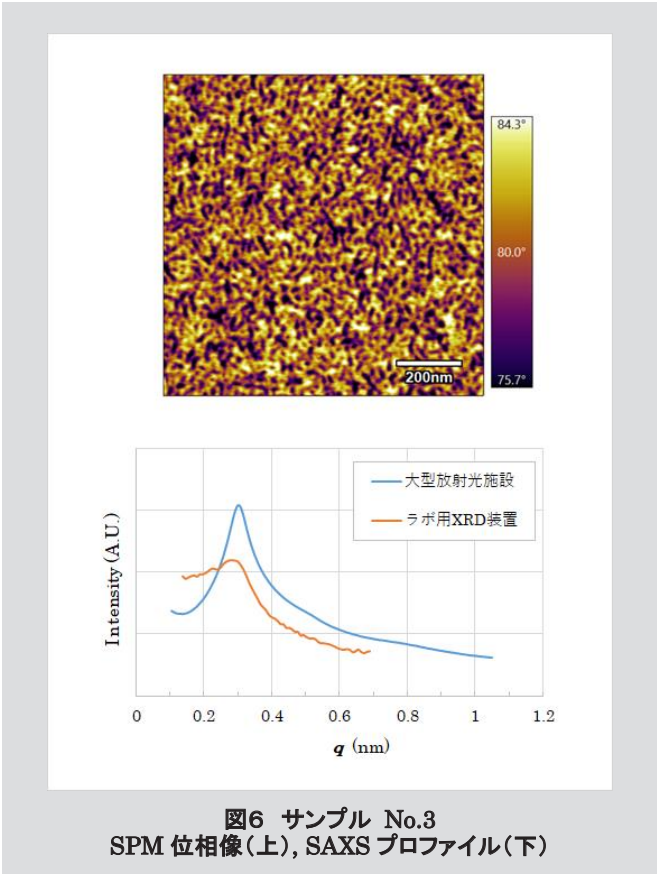


図6 サンプル No.3  
SPM 位相像(上), SAXS プロファイル(下)

サンプル No.3 (図6)、No.4 (図7) は SPM 位相像から MMA セグメントが島となる球状に近い海島構造であることが確認された。球状構造は一部連結しているようにも見える。マイクロドメインサイズは直径 20nm 前後であり、No.3 よりも No.4 の方がやや大きく、ドメイン間隔も大きい。No.4 は No.3 と同じモノマー組成でより分子量が大きいものであり、それにともないマイクロドメインサイズも大きくなっているものと考えられる。SAXS プロファイルは 1<sup>st</sup> ピーク位置は大型放射光施設とラボ用 XRD 装置とでよく一致していた。それより広角側のピークは不明瞭であり、 $q$ 比を用いて相分離構造の形状を推定することはできなかった。

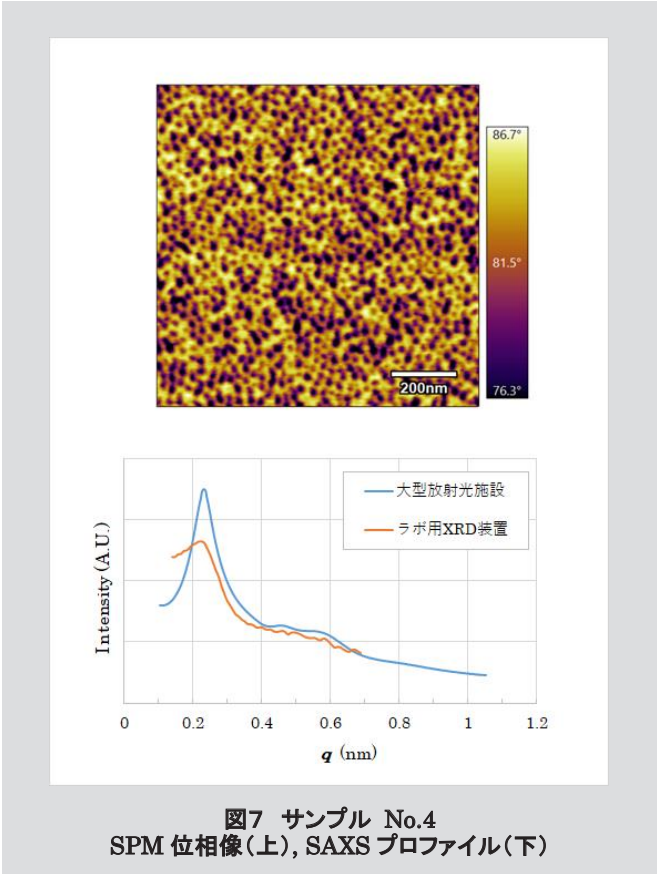


図7 サンプル No.4  
SPM 位相像(上), SAXS プロファイル(下)

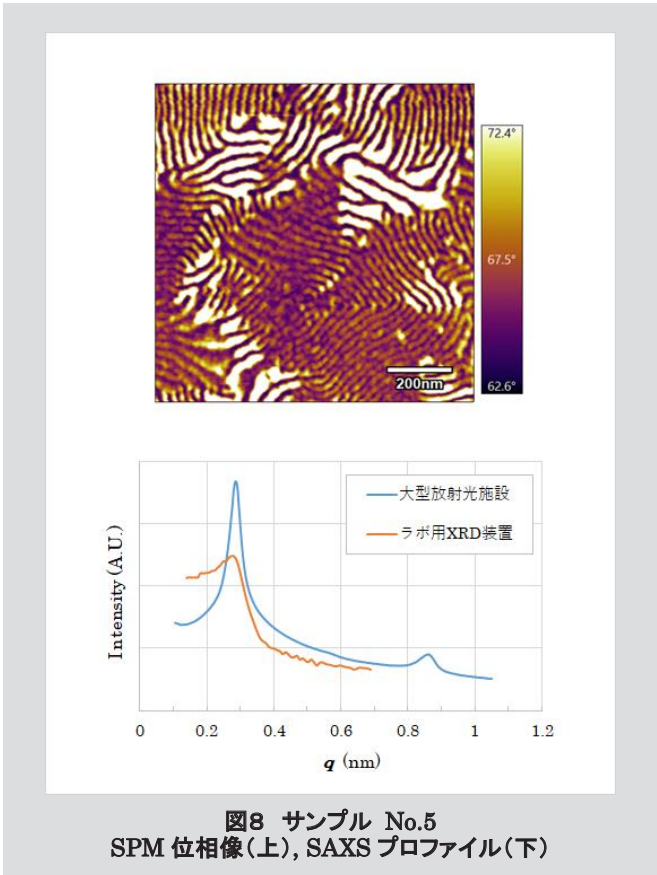


図8 サンプル No.5  
SPM 位相像(上), SAXS プロファイル(下)

サンプル No.5 (図8) は SPM 位相像よりラメラ構造であることが確認された。大型放射光施設での SAXS プロファイルにおいて  $q$ 比が 1 : 3 の位置に明瞭なピークが出現していることからマイクロ相分離構造がラメラ構造であることが示唆された。2<sup>nd</sup> ピークが不明瞭であるが、これは二元系ブロックポリマーにおいて体積分率  $\phi=0.5$  であるため 2<sup>nd</sup> ピークが消滅したものと考えられる<sup>2)</sup>。ラボ用 XRD 装置での SAXS プロファイルは 1<sup>st</sup> ピークのみ出現しそれより広角側には明瞭なピークが現れなかった。

どのサンプルにおいても、ラボ用 XRD 装置での SAXS プロファイルは広角側になるほど、大型放射光施設による測定では見られたピークが見られないという傾向があった。サンプルにもよるが、 $q$  値にして 0.4 以上程度の領域ではピークが不明瞭となる。これはサンプルに照射する X 線の輝度の違いによると考えられる。つまり、ラボ用 XRD 装置では照射 X 線の輝度がより弱いため、その散乱 X 線はさらに弱く、ノイズに対し十分なシグナルが得られなかったと考えられる。広角側のシグナルはラボ用 XRD 装置での露光時間を長時間化しても現れなかったことから、前述の推察を裏付けることができる。広角側のシグナルが得られない場合、1<sup>st</sup> ピークと 2<sup>nd</sup> ピークの出現する  $q$  値の比からマイクロ相分離構造の形状を推察することが困難となる。

構造の大きさを推定する手法として Guinier の法則を利用した解析が知られているが、この手法は構造の回転半径を  $R_g$  としたとき  $q < 1/R_g$  を満たす小角領域で成り立つ<sup>3)</sup>。サンプルの構造が  $R_g = 10$  nm であると仮定した場合、 $q < 0.1$  の領域の散乱 X 線を検出する必要がある。しかしラボ用 XRD 装置での測定の場合、 $q$  が 0.14 程度より小角の領域においては、プロットの形状に測定再現性がないことがわかった (図 9)。これは、 $q < 0.14$  の領域においては透過 X 線が散乱 X 線に対し大過剰に存在するため、検出誤差が大きくなるものと考えられる。マイクロ相分離構造のサイズとして 10 nm 以上のものを扱う場合が多いことを考慮すると、ラボ用 XRD 装置では Guinier の法則による構造の大ききの推定は困難であると判断した。一方、大型放射光施設においては  $q$  が 0.05 程度の小角領域でも測定再現性があるようだった。大型放射光施設ではカメラ長がより長いため、より小角側での測定が可能であるものとする。

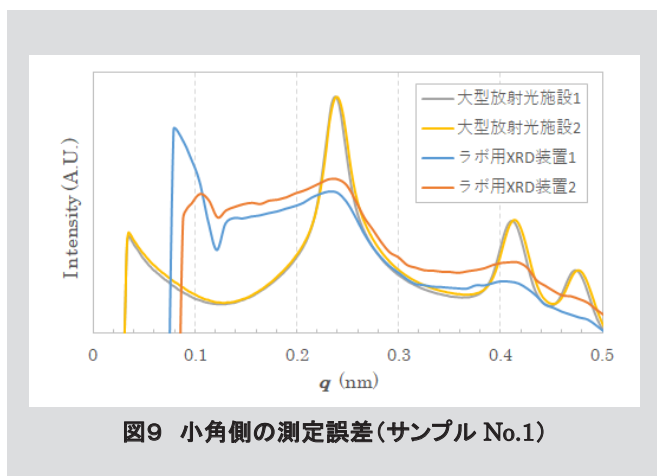


図9 小角側の測定誤差(サンプル No.1)

サンプル No.1~5 について、1<sup>st</sup> ピーク位置  $q_1$  を用いて式

3にてドメイン間隔  $D$  を推定した。また、2<sup>nd</sup> ピーク位置  $q_2$  が  $0.1 < q_2 < 0.4$  の位置に出現した場合はマイクロ相分離構造の形状推定のため  $q_2/q_1$  比を計算した。計算結果を表 3 にまとめる。

$$D = 2\pi / q_1 \quad (3)$$

ドメイン間隔  $D$  についてはラボ用 XRD 装置の測定結果と大型放射光施設の測定結果で同様の値となり、分子量の違いによる  $D$  の大小関係はサンプル No.1 < No.2, No.3 < No.4 と矛盾しない結果となった。 $D$  の絶対値が SPM 観察で得られたドメイン間隔の大きさと一部違うのは SPM 測定がごく局所的な観察であるのに対し、SAXS 測定ではバルク全体の様々な周期構造が重なって検出されるという特性の違いによるものと考えている。

表3 SAXS 解析結果

No.	ラボ用XRD装置		大型放射光施設		相分離構造
	$D$ (nm)	$q_2/q_1$	$D$ (nm)	$q_2/q_1$	
1	26	1.71	26.3	1.73	シリンダー
2	33	1.63	31.7	1.62	-
3	21	-	20.8	1.66	-
4	27	-	27.2	1.97	-
5	22	-	22	2.11	ラメラ

## 5 まとめ

高分子マイクロ相分離構造についてラボ用 XRD 装置による SAXS 測定を行い、その有用性を確認した。大型放射光施設での測定結果と比較し、ピークの感度は劣るものの 1<sup>st</sup> ピーク位置は一致し、ドメイン間隔の大きさを評価できることがわかった。ラボ用 XRD 装置で測定解析できる範囲としては  $0.14 < q < 0.4$  程度であり、構造の大きさにして 15~60nm 程度である。 $q$  が 0.14 以下の場合には透過 X 線の影響が大きく、 $q$  が 0.4 以上の場合にはノイズの影響が大きくサンプルによってはピークが出現しない場合があった。測定可能な範囲は限られているものの、まずラボ用 XRD 装置で測定し、サンプルを選定してから大型放射光施設で測定するという利用も可能である。本検討の測定条件ではラボ用 XRD 装置での測定時間は 1 サンプルあたり 1 時間半程度と大型放射光施設での測定時間よりも長くなったが、オートサンプラーを利用でき、かつ社内で所有している装置へのアクセスの良さを考慮するとラボ用 XRD 装置の利用価値は高い。今回は

---

現有 XRD 装置を利用したが、SAXS 測定専用のラボ型装置もいくつか市販されているため、より詳細な分析を要する場合はそれらの利用も視野に入れたい。

### 引用文献

- 1) 高分子学会, “新高分子実験学 6 高分子の構造(2) 散乱実験と形態観察”, 共立出版 (1997) p.214.
- 2) 橋本竹治, “X 線・光・中性子散乱の原理と応用” 付録, 講談社 (2017) p.411.,  
<https://www.kspub.co.jp/download/4241b0f4b627591a1589f815c46138fc2bbbfd8.pdf>, (参照 2023-09-22)
- 3) 雨宮慶幸, 篠原佑也, “X 線小角散乱の基礎と今後の展開”, Journal of the Japanese Society for Synchrotron Radiation Research (JSSRR), Vol.19, No.6 (2006),  
<http://www.jssrr.jp/journal/pdf/19/p338.pdf>, (参照 2023-09-22)

# ●アロンフィブロ®の増粘剤への展開 Application Development of Aron Fibro® as Thickner

高田 じゅん、関口 珠恵理  
Jun Takada, Jyuri Sekiguchi

Key Word : Aron Fibro®, Cellulose nanofiber, CNF, Thickner

## 1 緒言

セルロースは大気中の二酸化炭素を原料として、植物の光合成によって生産されている高分子有機化合物である。光合成によるセルロース生産量は約2000億トン/年と推定されており、再生産が可能な資源であることから有効利用が望まれている。人類は木材や紙、木綿として古くからセルロースを利用してきたが、近年ではセルロースナノファイバー（Cellulose Nano Fiber, CNF）としての活用が注目されており<sup>2)</sup>、実用例としてはCNFの高アスペクト比を利用した増粘剤がある。

セルロース原料からのCNF調製法としては2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ（TEMPO）ラジカルによるセルロース酸化が一般的であるが<sup>3)</sup>、当社は低コストで特徴あるCNFを作ることができる新規プロセスを開発した<sup>4),5)</sup>。このプロセスでは高濃度次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いてセルロースを酸化している。本プロセスで得られる酸化セルロース（「アロンフィブロ®」として商標登録）は非常にほぐれやすく、簡単にCNFにすることができる。また、アロンフィブロを解繊して得られるCNF（アロンフィブロCNF）はTEMPO法で得られるCNF（TEMPO-CNF）より繊維長が短いという特徴があり、これが使いやすさにつながる例も多い<sup>6)</sup>。しかし、短繊維であるために水分散液はあまり増粘せず、増粘剤としての応用は難しかった。

そこで我々は種々の検討を行い、アロンフィブロCNFに少量の水溶性多糖を添加することで大幅な増粘が起きることを見出した。本稿ではこの検討の一部を紹介し、増粘剤用途への展開の端緒としたい。

## 2 アロンフィブロCNF単体の増粘効果

「1 緒言」でアロンフィブロCNFの形態的特徴と増粘効果について簡単に述べた。この点は増粘剤としての展開を考えるうえで重要なので、ここでは具体的なデータを示して説明する。

図1上段に濃度7.5%のアロンフィブロCNF水分散液と濃度2.5%のTEMPO-CNF水分散液の写真を示した。アロンフィブロCNFは7.5%でも流動するが、TEMPO-CNFは2.5%で流動しないゲルになっている。この違いを定量的に示したのが図1下段の粘度比較である。注目いただきたいのは◆と○の比較である。◆は7.5%アロンフィブロCNF、○は0.5% TEMPO-CNFの粘度である。2つの粘度はほぼ同じ値であり、アロンフィブロCNFの増粘効果はTEMPO-CNFより非常に低いことがわかる。これは図2に示した各CNFの形態的特徴に由来している。TEMPO-CNFは太さ数nm、長さは1000nmのオーダーであるが、アロンフィブロCNFでは太さは同じく数nmで長さは約200nmと短いことがわかっている。この繊維長の違いによってアロンフィブロCNFの「高濃度にしても粘度が上がりにくい」という特性が発現していると推察される。この特性は他の材料との混合やCNFの高濃度化といった場合には長所となるが、増粘剤には向かずアロンフィブロCNF単体では増粘剤用途への展開は難しい。

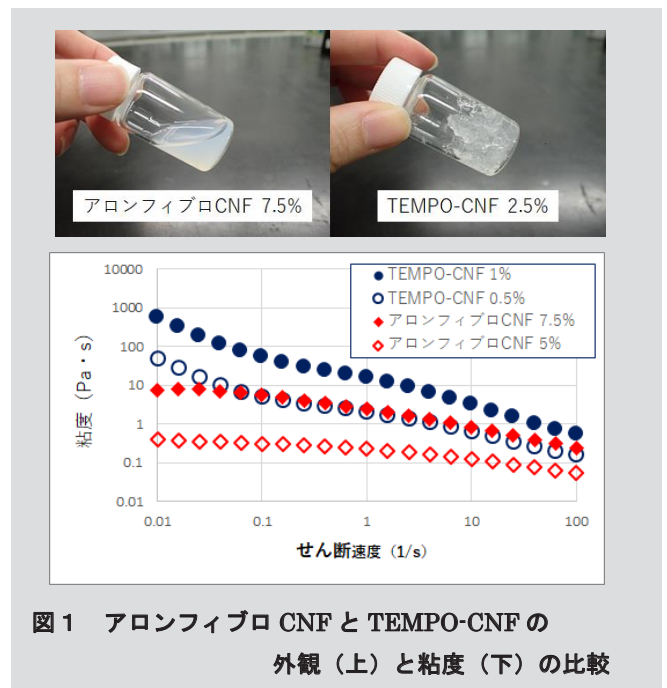


図1 アロンフィブロCNFとTEMPO-CNFの外観（上）と粘度（下）の比較

東亜合成株式会社 R&D総合センター 応用研究所  
Applied Research Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

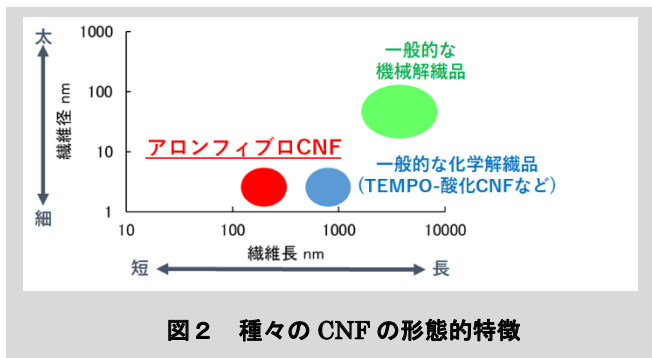


図2 種々のCNFの形態的特徴

### 3 種々のCNFへの水溶性多糖の添加効果

水溶性多糖は増粘剤として食品や化粧品分野でよく使われている<sup>7)</sup>。その際に複数の水溶性多糖を適切に組み合わせると、多糖間の特異的相互作用によって大きな複合体を形成することがある。このような複合体形成をうまくコントロールすることで、1種類の水溶性多糖では実現できない増粘効果やゲル化能を付与できる可能性がある。この考え方を利用して、アロンフィブロCNFに少量の水溶性多糖を添加することで増粘効果を高めるという検討を行った。

添加する水溶性多糖としてはメチルセルロースを選択し、アロンフィブロCNFとTEMPO-CNFの水分散液にメチルセルロース水溶液を添加した。これらのサンプルの粘度測定結果を図3に示した。

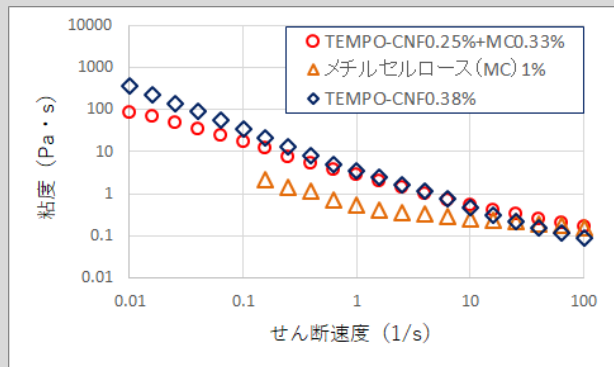
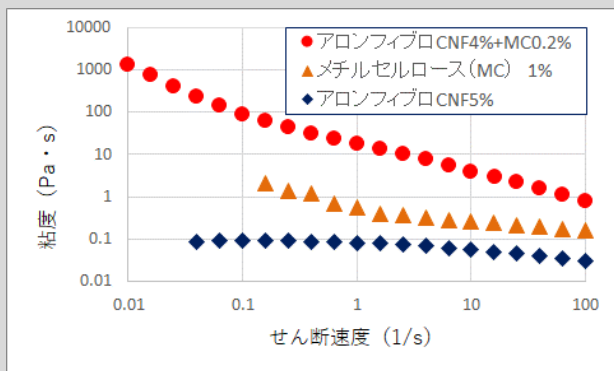


図3 アロンフィブロCNF(上)とTEMPO-CNF(下)へのメチルセルロース添加効果

図3上側がアロンフィブロCNFへのメチルセルロース添加サンプルの粘度である。この結果から両者の混合物の粘度(●)がそれぞれの粘度よりも10~10000倍高くなっていることがわかる。アロンフィブロCNFとメチルセルロース単体の粘度は混合物より低くだけでなく、せん断速度依存性(チキソ性)も小さい。これより、アロンフィブロCNFとメチルセルロースを混合することで両者が大きな複合体を形成し、それが高粘度、高チキソ性を発現させたと考えられる。

図3下側はTEMPO-CNFにメチルセルロースを加えたものの粘度測定結果である。アロンフィブロCNFの結果とは異なり、TEMPO-CNFではメチルセルロースとの混合による増粘効果はほとんど見られない。これらの結果からアロンフィブロCNFは水溶性多糖との複合体形成能が大きく、少量の水溶性多糖を添加することで増粘剤として使用できる可能性があることがわかった。

図3の結果から示された「アロンフィブロCNFは水溶性多糖との複合体形成能が大きい」という可能性は非常に興味深いものである。そこで、一般的に入手可能なTEMPO-CNF、機械解繊CNF、セルロースナノクリスタル(CNC)とアロンフィブロCNFの4つを使ってメチルセルロースの添加による粘度の変化を調べ、結果を図4に示した。特徴的なのは○と●のアロンフィブロCNFの粘度である。図3と同様にメチルセルロースを1/10量添加することで100倍以上の増粘が起きていることがわかる(↑)。しかし、TEMPO-CNF、機械解繊CNF、CNCではほとんど増粘はおきていない。これよりアロンフィブロCNFは水溶性多糖と複合体を形成して増粘するだけでなく、その形成能は他のCNFよりも大きい可能性があることがわかった。

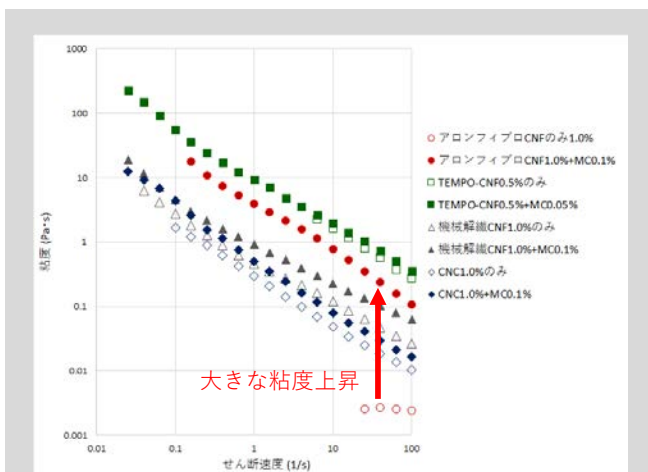
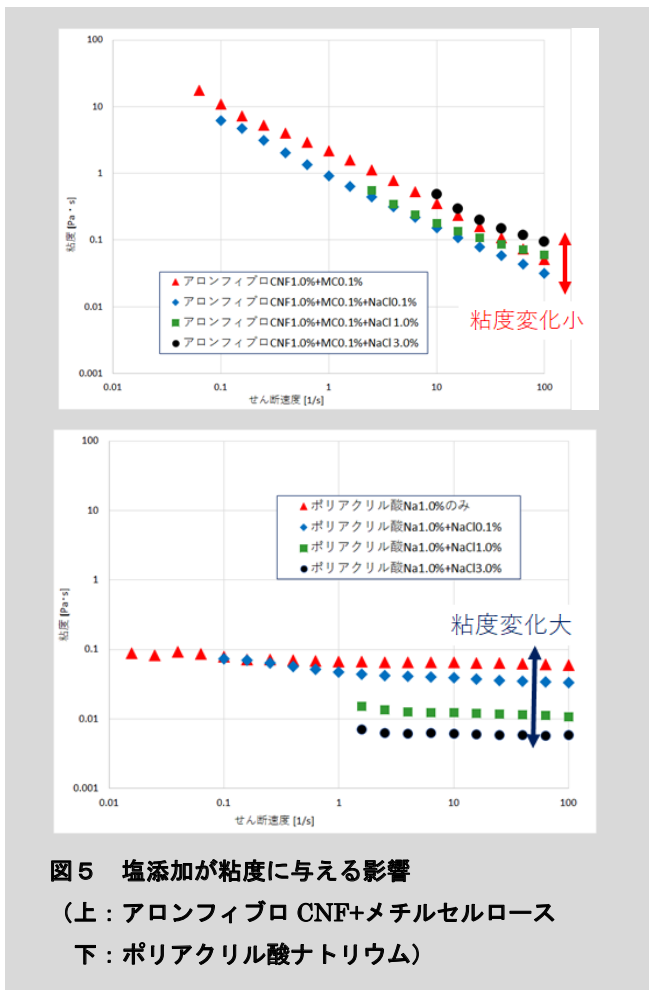


図4 4種のCNFへのメチルセルロース添加効果の比較

## 4 塩の添加が粘度に与える影響

増粘剤は色々な分野で使われており、使用環境も様々である。増粘剤のはたらきに影響を与える環境要素としては塩濃度やpH、温度などが挙げられる。特に塩濃度は広い範囲にわたっており、これによって増粘剤の効果が大きく影響を受ける。そこで、アロンフィブロCNF+メチルセルロースの系とポリアクリル酸ナトリウムの系に塩化ナトリウム (NaCl) を加え、これが粘度に与える影響を比較した。

図5に実験結果を示した。ポリアクリル酸ナトリウムではNaCl濃度3%で粘度が1/10まで下がる。これは「塩添加によって高分子電解質の広がりが小さくなり、粘度も低下する」という高分子電解質で一般的にみられる現象である<sup>8)</sup>。こうした粘度低下がおきることは実用的な観点からは望ましくない。これに対して上段のアロンフィブロCNF+メチルセルロースの結果では、NaCl濃度を3%にしても半分程度の粘度低下にとどまっている。これは電解質であるアロンフィブロCNFと非電解質であるメチルセルロースが複合体を作ることによって、塩濃度の影響を受けにくくなったためだと考えられる。このように、アロンフィブロCNFと水溶性多糖の併用によって増粘した系では、塩濃度の影響を受けにくくなることがわかった。



## 5 まとめ

アロンフィブロから得られるアロンフィブロCNFを増粘剤用途に展開するための検討内容を紹介した。アロンフィブロCNF単体では短繊維であるという特徴から増粘剤としての性能は低いと考えられる。しかし、これに少量の水溶性多糖を加えることで複合体を形成し、大きな増粘効果を発現することがわかった。また、この複合体形成能はアロンフィブロCNFで特に大きいことや、系の塩濃度を上げてても粘度が減少しにくいといった特徴もわかってきている。

今後も本検討を継続し、アロンフィブロの新しい用途を確立できるよう努力していく。

## 引用文献

- 1) セルロース学会編集, “新装版 セルロースの事典”, 朝倉書店 (2008) p.1
- 2) 矢野浩之, 磯貝明, 北川和男, “セルロースナノファイバー 研究と実用化の最前線”, 株式会社エヌ・ティー・エス (2021) .
- 3) T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, *Biomacromolecules*, **7**, 6, 1687-1691(2006)
- 4) S. Matsuki, H. Kayano, J. Takada, H. Kono, S. Fujisawa, T. Saito, A. Isogai, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **48**, 8, 17800-17806(2020).
- 5) 高田じゅん, 東亜合成研究年報TREND, **24**, 13, 13-19 (2021).
- 6) 高田じゅん, 東亜合成研究年報TREND, **26**, 2, 2-6(2023).
- 7) 國崎直道, 佐野征男, “食品多糖類 乳化・増粘・ゲル化の知識”, 幸書房 (2001) .
- 8) 川口正剛. 高分子, **53**, 9, 716-718(2004).

# ●家庭用光硬化瞬間接着剤「アロンアルファ® 光」 Consumer Photo-curable Instant Glue “ARON ALPHA® HIKARI”

吉田 典史  
Norifumi Yoshida

Keywords : Photo-curable Instant Glue, Photo-cure, Cyanoacrylate

## 1 はじめに

家庭用アロンアルファは1971年に販売を開始し、50年を超えて瞬間接着剤の代名詞として親しまれてきた。この間、我々はアロンアルファの接着性能や使いやすさの向上に取り組み続け、製品ラインナップを拡充してきた。幅広い材料へ使用できる「アロンアルファ EXTRA 速効多用途」(2004年)、液が染み込みにくく革や多孔質材料に適する「アロンアルファ EXTRA ゼリー状」(2012年)、耐水性や耐熱性が求められるシーンに適するとともに容器の使いやすさも向上した「アロンアルファ タフパワー」(2021年)など、ホームセンターやコンビニエンスストアといった多くの店舗で販売され、好評を得ている。

アロンアルファの最大の特長は、「瞬間」と呼べる接着の速さにある。接着対象の一方にアロンアルファを滴下し、もう一方を貼り合わせる。するとすぐさま硬化が始まり、短時間で接着できる。簡単に、瞬時に接着でき、利便性がよい。

ところが、この接着方法がうまく適用できない場合もある。貼り合わせた場所から少しあふれた液や、細い隙間を埋めるようにして液を流してくっつけたいときに、なかなか硬化せずに困った経験がないだろうか。これは、アロンアルファの反応の仕組みに起因している。

アロンアルファは、接着対象の表面に存在する水分を開始剤として反応する、湿気硬化型の接着剤である。接着の際、貼り合わせた場所を押さえることで液が薄く広がっていく。これにより水分が接着剤にいきわたり、硬化が促される。しかし、先の例では接着剤が液滴のまま存在し、水分が接着剤に行き渡らず、硬化が始まらない。これは、アロンアルファが長年抱える大きな課題であった。

我々はこの課題を解決する、従来製品とは一線を画する新製品の開発を進めてきた。この度、2つの硬化方法を併せ持った新製品「アロンアルファ 光」(図1)の開発に成功したので、以下に紹介する。



図1 「アロンアルファ 光」製品外観

## 2 「アロンアルファ 光」の特長

「アロンアルファ 光」は、次の特長を有している。

- ①アロンアルファ特有の、高速・強力接着
- ②付属ライトの照射により、硬化時間をさらに短縮
- ③付属ライトの照射により、白化を防止
- ④付属ライトの照射により、充填接着や盛上げ接着も可

①は、「アロンアルファ 光」が瞬間接着剤として従来同様に使用できることを示している。接着剤は、2-シアノアクリレートを主成分としており、水分と反応して重合する性質を有している。この性質から、基材同士を貼り合わせると基材表面の水分と接着剤が反応して重合し、ポリマーとなって硬化する。

東亜合成株式会社 高岡工場 技術開発課

Technology Development Section, Takaoka Plant, TOAGOSEI CO., LTD.



②は、新機能である、光照射によって硬化できることを示している。接着剤に光アニオン重合開始剤を配合しており、光照射によって2-シアノアクリレートの重合反応の開始剤として作用する。さらに、この開始剤は青色波長で反応するため、付属ライトも青色光のLEDライトとした。UVと比べて目に優しい青色光で硬化できる。

この光照射で硬化する機能と①の湿気硬化の機能が組み合わせることが、不透明な基材を接着する際に、特に有効に働く。光硬化型の接着剤として、一般にアクリレート化合物が知られている。この種の接着剤は、光を照射できない場所は硬化しないため、接着対象は透明なものに限られる。「アロンアルファ 光」は、不透明な基材であっても、貼り合わせた場所は湿気硬化によって接着でき、貼り合わせができない場所は光照射によって硬化できる。さらにこの特長を利用して、接着部を補強することもできる。詳細は、3章で紹介する。

このように、2つの反応を併せ持つことで接着対象は大きく広がり、様々なシーンでの使用が可能となる(表1)。

表1 アロンアルファ 光の適用用途

	アロンアルファ 光	従来のアロンアルファ	光硬化型接着剤
硬化方式	湿気硬化+光硬化	湿気硬化	光硬化
透明な基材の接着	○	○	○
不透明な基材の接着	○	○	×
貼り合わせ部分以外の硬化	○	×	○

③は、光硬化によって得られる新たなメリットである。

従来の瞬間接着剤では、液があふれた部分などでは2-シアノアクリレートが未反応のまま、長時間存在していた。未反応の2-シアノアクリレートの分子は室温下でもわずかな揮発性を有しており、揮発分が接着部の周辺に付着してその場所で重合することがある。このとき、発生した2-シアノアクリレートの細かな硬化物によって、周囲が白く汚れたようにみえてしまう。これを「白化」と呼んでおり、接着物の外観を損ねる要因となっている。

「アロンアルファ 光」では、液があふれた部分や貼り合わせをしない部分も光照射によって瞬時に硬化することができる。これにより「白化」を防いで、外観の美しい接着物をつくることができる。

④は、「アロンアルファ 光」による新たな接着シーンの提案である。実際の接着においては、接着対象の形状はさまざま、接着面の一部が貼り合わせできても、周りに隙間があつて浮いてしまうことがある。そのようなときに、浮いた隙間に液を充填し光照射することで、瞬時に硬化できる。さらに応用して、小さなパーツを貼り合わせた後、全体に液を塗布して光照射すれば、隙間を充填しつつパーツ全体を覆う、コーティングを兼ねた接着ができる。この具体例については、4章で紹介する。

### 3 「アロンアルファ 光」を用いた接着部の補強方法

「アロンアルファ 光」を用いた接着提案の1つとして、接着部の補強方法について紹介する。これまで述べてきたように、「アロンアルファ 光」は、貼り合わせていない場所も光照射により硬化することができる。この特長を活かすと、接着部の補強を行うことができる。手順は次の通りである。

- ①接着面に「アロンアルファ 光」を塗布して、貼り合わせて接着する。(従来のアロンアルファと同様)
- ②貼り合わせた場所の側面に、「アロンアルファ 光」を追加で薄く塗布する。
- ③追加で塗布した部分を光照射で硬化する。

この方法で接着面の側面に硬化物を形成すると、側面の硬化物が補強部として働き、より強い接着強さを発現することができる。試験として、ABSないしアルミニウム(AL)の平板(厚さ2mm×幅25mm)をT字状に接着し、先の手順に従って補強部を作成し、接着試験片とした(図2)。



図2 補強するときの接着例  
青枠部分が、接着剤を追加で塗布、硬化した箇所

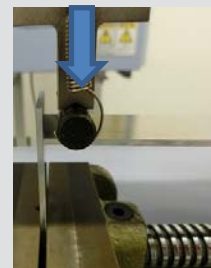


図3 接着強さ試験の様子  
T字状接着試験片に対し、矢印の方向に荷重をかけた

比較のため、通常のアロンアルファ、市販品の光硬化型接着剤を使用した接着試験片も作成した。これら接着試験片を試験機に取り付け、荷重がかかる方向に治具で押し込み、接着強さを評価した(図3)。結果を表2に示す。

表2 T字状接着試験片の荷重方向に対する接着強さ※1

接着剤	アロン アルファ 光	従来の アロン アルファ	光硬化型 接着剤
硬化方式	湿気硬化 +光硬化	湿気硬化 のみ	光硬化 のみ
補強部分	あり	なし (補強部を形 成できない)	あり
ABS / ABS (N/mm <sup>2</sup> )	≥ 3 (基材破壊)	2 (界面破壊)	0.8 (※2)
AL / AL (N/mm <sup>2</sup> )	4 (界面破壊)	0.5 (界面破壊)	0.5 (※2)

※1 接着面積を 2×25=50mm<sup>2</sup> として算出

※2 補強部分は界面破壊、接着面は未硬化

「アロンアルファ 光」の接着強さが最も高く、通常のアロンアルファと比べて ABS 板の接着強さは 1.5 倍以上（基材破壊のため、実際はより強い）、AL 板接着では 8 倍に向上した。補強部分の形成により、接着強さを向上できることが示された。一方、光硬化型接着剤では、十分な接着強さは得られなかった。補強部分が硬化できる一方で、接着面は基材によって光が遮られ、液状のまま硬化しなかったためである。

このように、特に不透明な基材を接着する場合、「アロンアルファ 光」を用いて補強することで、強固に接着できる。

#### 4 「アロンアルファ 光」を用いた接着例

「アロンアルファ 光」を用いた接着例を紹介する。



図4 模型製作の接着例  
図中の矢印が接着箇所

図4は、模型のパーツとして空中線を接着する様子である。空中線の方に接着剤を塗布し、貼り合わせて照射すると、空中線周りの接着剤が硬化しすぐに接着できる。



図5 身近な材料を使った造形物の製作例

図5は、釘や針、ビーズといった身近な材料を接着した造形物の製作例である。曲面のある材料も、曲面部分の隙間まで液を塗布して照射することで、容易に接着できる。



図6 ハンドメイドアクセサリの製作例

図6は、ハンドメイドアクセサリの製作例である。小さなパーツを土台に貼り合わせた後、パーツを液で覆って硬化させた。パーツがもつ凹凸を残したまま全体をコーティングし、耐久性をもたせつつ美しい仕上がりになる。

#### 5 おわりに

「アロンアルファ 光」は、湿気硬化と光硬化、2つの硬化方法を併せ持つ、新しい接着方法を提供する新製品である。本稿ではいくつかの接着例を紹介したが、アイデア次第で全く新しい製作物も期待できる。

ぜひ、「アロンアルファ 光」を手にとって、新感覚の接着を体験いただきたい。

# ●新規樹脂練り込み用抗ウイルス加工剤「ノバロン® IV4000」 Novel antiviral processing agent for resins “NOVARON® IV4000”

熊谷 康平、山田 喜直  
Kohei Kumagai, Yoshinao Yamada

Keywords : Antivirus, Resins, Inactivation, Inorganic material, Antibacterial

## 1 はじめに

新型コロナウイルス感染症である COVID-19 は、人々の健康や経済に対して世界規模で多大なる影響を及ぼしてきた。2023 年に漸く感染症法上の位置付けでは季節性インフルエンザと同類の「5 類」へ移行し、「ウィズコロナ」としての経済活動が本格的に稼働し始めたものの、世界各国で新たな変異株が報告されるなど、今後も一定の流行が続くことが危惧される。これらの背景から、身の回りのプラスチック製品や繊維製品に対して抗ウイルス効果を付与することには一定のニーズが予想される。実際に、公共施設や住宅への抗菌・抗ウイルス加工の施工がここ数年で急速に広まっており、繊維評価技術協議会 (SEK) や抗菌製品技術協議会 (SIAA) の認証マークを受けた抗ウイルス加工製品も急速に増加している。これらの認証マーク制度は、ある一定の抗ウイルス効果を発現し、かつ安全性のある製品に認証を付与するものである。抗ウイルス加工方法としては、「コーティング」と「樹脂練り込み」の 2 種類に大別される。前者は製品の表面に加工ができるため効果を発現しやすい特長があり、後者は安価な成型加工コストや高い耐久性が特長である。また、耐熱性や安全性が高い抗ウイルス加工剤には無機系材料が多く<sup>2,3)</sup>、中でも抗菌剤として広く普及している銀系材料 (銀担持金属酸化物、銀ナノ粒子等) の展開が進んでいる<sup>4)</sup>。

## 2 既存の抗ウイルス加工剤

当社の銀系抗ウイルス加工剤である「ノバロン AG1100」をコーティング加工したフィルム、および、練り込み加工した樹脂の抗ウイルス活性値をそれぞれ表 1、表 2 に示す。抗ウイルス活性値は式 1 によって算出した。

表 1 ノバロン AG1100 加工フィルムの抗ウイルス活性値

添加量 [wt%]	膜厚 [μm]	加工量 [g/m <sup>2</sup> ]	抗ウイルス活性値
2	3	0.05	2.3
	7	0.1	3.8
5	8	0.4	4.1
20	2	0.4	4.0

表 2 ノバロン AG1100 練り込み樹脂の抗ウイルス活性値

樹脂種類	樹脂への無機フィラー添加量		
	2 wt%	3 wt%	4 wt%
PMMA	0.1	1.8	3.9
PP	—	0.4	2.5
ABS	0.2	0.1	0.5

SIAA の認証基準は抗ウイルス活性値が 2.0 以上であり、抗ウイルス加工樹脂はブランク樹脂と比べて、感染力を持つウイルス数 (ウイルス感染価) が 100 分の 1 以下になることである。

抗ウイルス活性値： $R = U_t - A_t \dots (式 1)$

$U_t$  : ブランク (未加工) 樹脂の 24 時間作用後の 3 検体のウイルス感染価の常用対数値の平均値

$A_t$  : 抗ウイルス加工樹脂の 24 時間作用後の 3 検体のウイルス感染価の常用対数値の平均値

表 1 に示すように、「ノバロン AG1100」による表面加工を施したフィルムの抗ウイルス活性値は 2.0 以上であり、「コーティング」用途で高い抗ウイルス効果が確認された。一方、「樹脂練り込み」用途では、表 2 に示すように、抗ウイルス活性値 2.0 以上を発現させるためには、4 wt% 以上の添加量が必要であった。樹脂練り込み加工では低添加量で高い抗ウイルス効果を付与できる剤が市場になく、抗ウイルス加工剤の添加による高コスト化と樹脂の物性低下が懸念される。そこで、当社では樹脂への添加量を最小限に抑え、かつ、高い抗ウイルス効果を付与できる新規樹脂練り込み用抗ウイルス加工剤「ノバロン IV4000」を開発したので紹介する。

## 3 樹脂練り込み用抗ウイルス加工剤「ノバロン IV4000」

「ノバロン IV4000」は無機成分のみから成り耐熱性が高く、各種樹脂に対して 2 wt% の添加で高い抗ウイルス効果を付与できる。また、銀を含有していないため変色しにくく、低コストな特長を持つ新規樹脂練り込み用抗ウイルス加工剤である。

東亜合成株式会社 R&D 総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

### 3.1 「ノバロン IV4000」の物性値

「ノバロン IV4000」は外観が白色であるため、色調外観を損なわずに加工することができる（図1）。また、平均粒径が約 10 μm の微粉末であり、耐熱性が高く、緩め嵩比重が 0.8 g/cm<sup>3</sup> と比較的大きく、粉体として扱いやすい特長を有している（表3）。



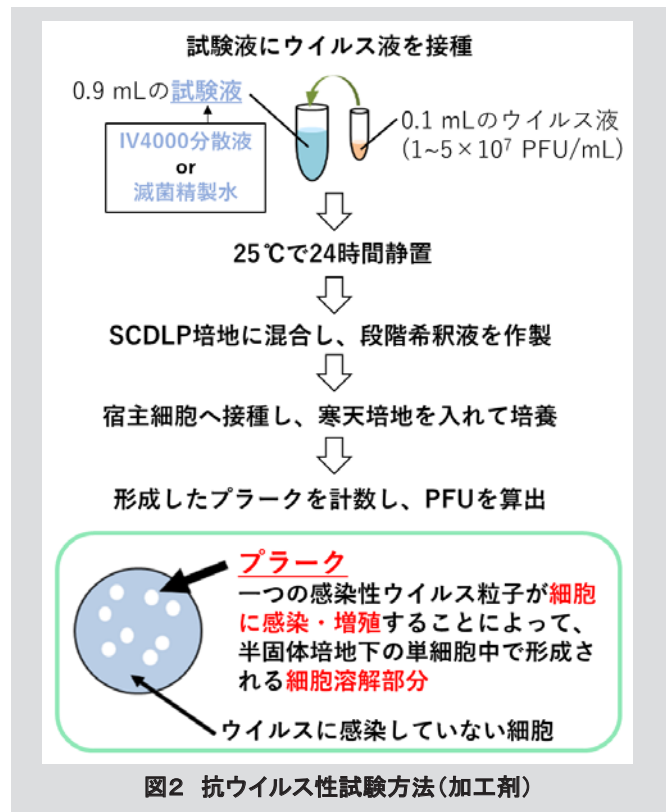
図1 「ノバロン IV4000」

表3 「ノバロン IV4000」の代表物性

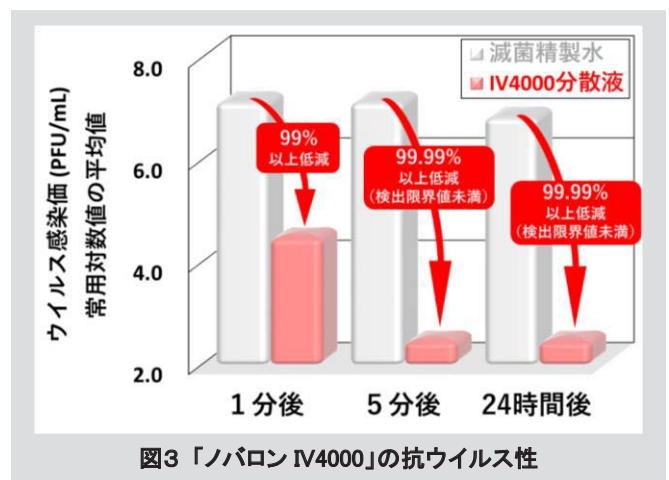
項目	物性
外観	白色
平均粒径	約10 μm
耐熱温度	300℃以上
水分量	< 1 wt%
緩め嵩比重	約0.8 g/cm <sup>3</sup>

### 3.2 「ノバロン IV4000」の抗ウイルス性

まず、「ノバロン IV4000」の水分散液を用いて、A型インフルエンザウイルス（H1N1）に対する抗ウイルス性を評価した。試験はSIAAが定める「抗ウイルス加工剤の抗ウイルス性評価方法」に準拠して実施した（図2）。滅菌精製水で800 μg/mLとなるように調製した「ノバロン IV4000」分散液900 μLにウイルス懸濁液100 μLを混合し、25℃で24時間静置後、プラーク測定法により感染性を持つウイルス数（ウイルス感染価）を測定した。プラーク測定法はウイルスに感染した細胞が変性することを利用したウイルス感染価の測定方法である。単層培養した宿主細胞へ段階希釈したウイルス液を接種し、寒天培地を入れて培養後、形成したプラークを計数し、希釈倍率をかけてプラーク形成単位（PFU：Plaque Formation Unit）を算出するものである<sup>5)</sup>。対照は滅菌精製水を用いた同様の手順で操作した。SIAAでは抗ウイルス加工剤のウイルスへの作用時間は24時間に設定しているが、短時間における抗ウイルス性を評価するため、接触時間を1分、5分とした試験も加えて実施した。

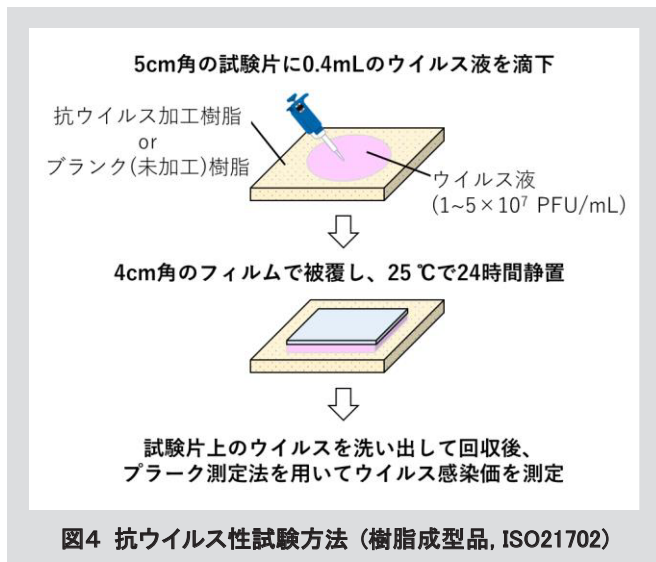


結果を図3に示す。ウイルス液と24時間接触後、「ノバロン IV4000」の0.08 wt%水分分散液は、「ノバロン IV4000」を含まない滅菌精製水のみと比較してウイルス感染価を99.99%以上低減させた。さらに、「ノバロン IV4000」とウイルスが接触して1分後にウイルス感染価は99%以上低減しており、5分後にはウイルス感染価が検出限界値以下になった。この結果から、「ノバロン IV4000」は非常に短時間で抗ウイルス効果を発現すると言える。人が手で触れる製品など即効性が期待される用途にも「ノバロン IV4000」が有効に適用できる可能性を示した。

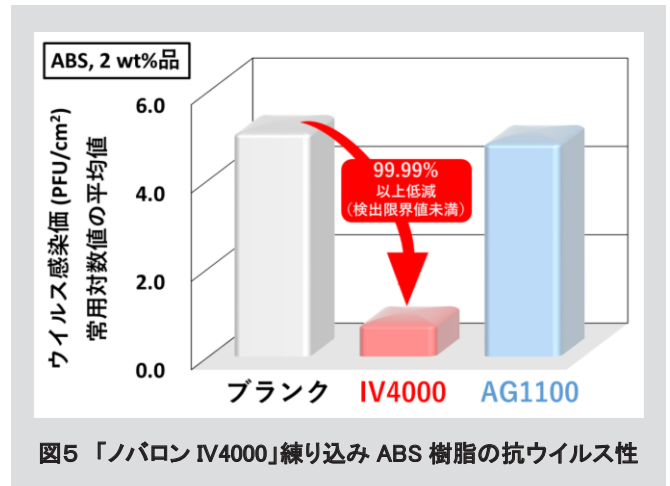


### 3. 3 「ノバロン IV4000」練り込み樹脂の抗ウイルス性

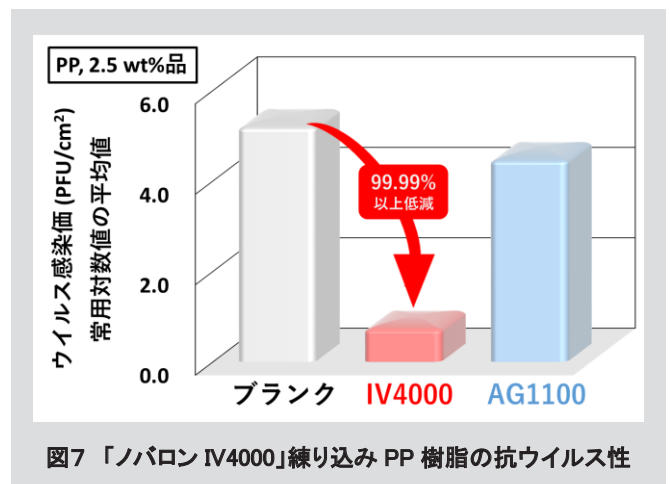
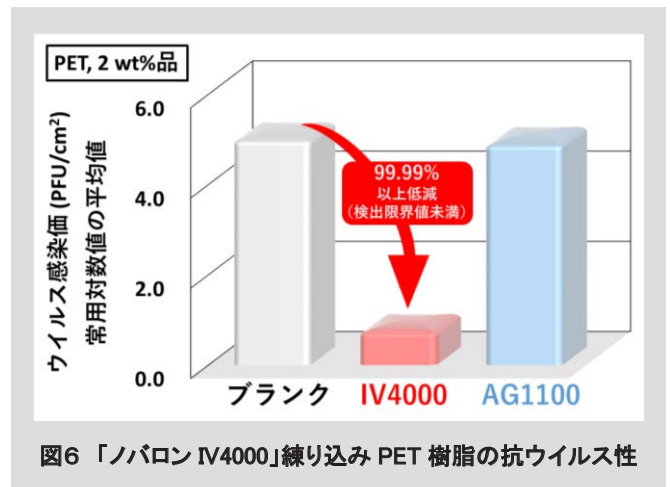
「ノバロン IV4000」を各種樹脂ペレット（ABS、PET、PP）に添加して射出成形することで抗ウイルス加工樹脂プレートを作製した。同時に、「ノバロン IV4000」を加えていないブランク（未加工）樹脂プレートも作製した。これらの樹脂プレートに対して、ISO21702：「プラスチック及びその他の非多孔質表面の抗ウイルス活性の測定」に従って抗ウイルス性試験を実施した。試験方法を図4に示す。5 cm 角にカットした抗ウイルス加工樹脂あるいはブランク樹脂の表面に、 $1\sim 5\times 10^7$  PFU/mL に調製したA型インフルエンザウイルス（H3N2）液を0.4 mL 滴下し、4 cm 角のフィルムで被覆後、25°Cで24時間静置した。その後、樹脂表面に滴下されたウイルス液を洗い出して回収し、この回収液に対してプラーク測定法でウイルス感染価をそれぞれ計測し、式1より抗ウイルス活性値を算出した。SIAA の認証基準は、式1で示す抗ウイルス活性値が2.0 以上であり、ウイルス感染価の低減率は99%以上に相当する。



「ノバロン IV4000」を2 wt%練り込んだABS樹脂の抗ウイルス性試験結果を図5に示す。ウイルス懸濁液との接触24時間後に、ブランクABS樹脂のウイルス感染価は5.1であったのに対し、「ノバロン IV4000」を練り込んだABS樹脂では0.8未満であり、ウイルス感染価は99.99%以上低減し、抗ウイルス活性値は $>4.3$ となった。「ノバロン IV4000」はABS樹脂へ2 wt%練り込むことでインフルエンザウイルスに対して、非常に高い抗ウイルス効果を発揮する。



同様に、「ノバロン IV4000」をPET樹脂に2 wt%、PP樹脂に2.5 wt%練り込んだ試験片の抗ウイルス性試験結果を図6、図7にそれぞれ示す。いずれの場合も、24時間のウイルス感染価はブランク樹脂と比較して99.99%以上低減しており、「ノバロン IV4000」は幅広い種類の樹脂に対して低添加量で高い抗ウイルス効果を付与することができることを示した。



### 3. 4 「ノバロン IV4000」練り込み樹脂の抗菌性

「ノバロン IV4000」は抗ウイルス性能だけでなく、非常に高い抗菌効果も示す。代表的な細菌である大腸菌と黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果を表4に示す。抗ウイルス加工樹脂の場合と同様に、ブランク樹脂と比べて細菌数が100分の1以下になった場合、抗菌活性値は2.0以上となり、SIAAの認証基準を満たすことになる。

「ノバロン IV4000」を2 wt%練り込んだABS樹脂、PET樹脂、およびPP樹脂の24時間後における抗菌活性値はいずれも、大腸菌で6.3以上、黄色ブドウ球菌で4.3以上となり、非常に高い抗菌性を示した。

表4 「ノバロン IV4000」練り込み樹脂の抗菌性

細菌種	特徴	抗菌活性値
大腸菌	食品や飲料水の汚染指標菌	> 6.3
黄色ブドウ球菌	化膿、敗血症、食中毒の原因菌	> 4.3

### 3. 5 「ノバロン IV4000」練り込み樹脂の強度

「ノバロン IV4000」の添加による樹脂強度への影響を確認するため、「ノバロン IV4000」を2 wt%練り込んだABS樹脂、およびブランク（未添加）ABS樹脂の引張試験を実施した。試験はJIS K 7161-2に準拠した方法に従い、厚さが約1 mmの1BA形試験片に対して、試験速度を20 mm/min、チャック間距離を58 mmとし、n=5で樹脂強度を評価した（表5）。両者で、降伏応力、降伏呼びひずみ、破壊応力、破壊呼びひずみはほとんど変わらず、「ノバロン IV4000」の添加による樹脂強度への影響は殆どないことが分かった。

表5 ブランクABS樹脂と「ノバロン IV4000」を2 wt%練り込んだABS樹脂の引張試験結果

試料名	降伏応力 [MPa]	降伏呼びひずみ [%]	破壊応力 [MPa]	破壊呼びひずみ [%]
ブランクABS樹脂	53.2	2.6	40.9	6.8
IV4000練り込み樹脂 (ABS, 2 wt%練り込み)	49.5	2.7	40.4	7.1

### 3. 6 「ノバロン IV4000」練り込み樹脂の耐光性

「ノバロン IV4000」あるいは銀系抗菌剤「ノバロン AG1100」を3 wt%練り込んだ抗ウイルス加工PP樹脂、およびブランク（未添加）PP樹脂の耐光性を評価した。サンシャインウェザーメーターを用いて、各種樹脂に対して80時間（屋外4週間相当）の照射を行い、その前後の樹脂の外観色の変化を観察した。試験前後の各種樹脂の写真を図8に示す。銀系抗菌剤である「ノバロン AG1100」はPP樹脂に対して3 wt%

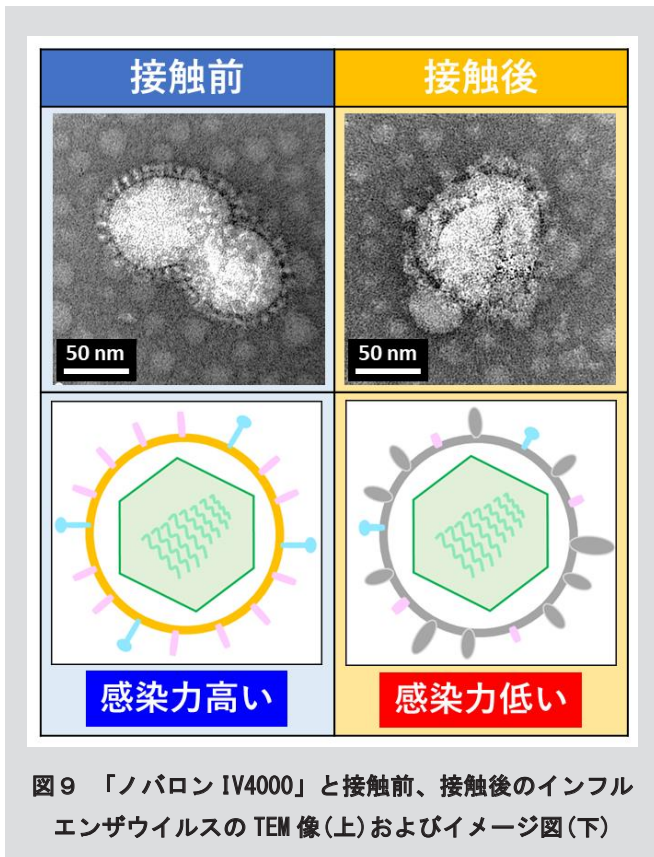
添加すると、照射によって樹脂の黄変が進行する。一方、銀を含まない「ノバロン IV4000」を練り込んだPP樹脂は、ブランクPP樹脂と同様に、照射前後でほとんど外観色の変化がなかった。



図8 ブランクPP樹脂、抗ウイルス加工剤練り込みPP樹脂(3 wt%練り込み)の照射前後の外観写真

### 4 「ノバロン IV4000」接触ウイルスのTEM観察

A型インフルエンザウイルス(H1N1)の「ノバロン IV4000」との接触前後の透過型電子顕微鏡(TEM)写真とそのイメージ図を図9に示す。観察は中部大学大学院生命健康科学研究科生命医科学専攻伊藤研究室で実施した。「ノバロン IV4000」と接触前のインフルエンザウイルスは、球状の表面に突起スパイクが数多く生えているエンベロップ構造をとっていることが確認された。一方、「ノバロン IV4000」と接触してから5分経過後のウイルスは、球状のエンベロップ構造自体は残っているものの、インフルエンザウイルス粒子に特有な表面突起スパイクの形状が変化しており、その量も減少していた。一般に、インフルエンザウイルスのヒト細胞への感染は、ウイルスのスパイクが細胞表面のレセプターであるシアル酸と結合し、ウイルスが細胞内に侵入することで引き起こされる<sup>6)</sup>。このことから、「ノバロン IV4000」の抗インフルエンザウイルス作用メカニズムは、感染に重要な役割を果たすウイルス表面の突起を変性させることにより、細胞へのウイルスの感染を阻害する可能性が高いといえる。



- 6) 株式会社東レリサーチセンター, “抗菌・防カビ・抗ウイルス”, (2015) pp.14~16.

## 5 おわりに

インフルエンザウイルスに対して高い抗ウイルス効果を発現する樹脂練り込み用抗ウイルス加工剤「ノバロン IV4000」を新たに開発した。本材料を各種樹脂に対して 2 wt%練り込むことで非常に高い抗ウイルス効果を付与できる。また、銀を含まないため変色しづらく、従来の抗ウイルス加工剤よりもコストを抑えることができる。「ノバロン IV4000」により、抗ウイルス加工が樹脂練り込み用途へ広く展開されることを期待する。今後、より多くのエンドユーザーに利用して頂き、少しでも多くの人々に快適な生活空間を提供し、ウィズコロナの新たな生活様式を手助けできれば幸いである。

## 引用文献

- 1) 塗料報知新聞社, “塗布と塗膜”, vol.9, No.3 (2020) pp.34~35.
- 2) 山田喜直, 東亜合成研究年報, **22**, 6 (2019).
- 3) 飯田恵、山田喜直, 東亜合成研究年報, **24**, 24-29 (2021).
- 4) 松村吉信, “抗ウイルス・抗菌製品開発”, (2021) pp.225~248.
- 5) Gaush, C. R., Smith, T. F., *Applied Microbiology* **16**, 588-594 (1968).

# ●高いアンモニア消臭性能を付与するポリエステル繊維向けマスターバッチ Masterbatch for polyester fibers that provides high ammonia deodorizing performance

橋本 真由子  
Mayuko Hashimoto

Key Word : Masterbatch, KESMON, Polyester, Deodrant, Fiber

## 1 はじめに

消臭機能を持たせた繊維は、ターゲットとなる悪臭に合わせて様々な商品開発が行われており、インナーウェアやインテリア、寝具、ユニフォーム等に使用されている<sup>1)</sup>。最近ではコロナ禍の運動の実施控えの反動などからスポーツウェアやアクティブウェアの需要が増加しており、汗臭対策へのニーズが高まっている。

## 2 無機系消臭剤 ケスモン NS-10 シリーズ

当社のケスモン NS-10 シリーズはカチオン吸着能のある酸性の微粒子粉体で、汗臭の原因であるアンモニアなどの塩基性ガスを選択的に化学吸着する無機系消臭剤である<sup>2)</sup>。有機系消臭剤や物理吸着タイプの無機系消臭剤と比較すると、耐熱性・耐薬品性・耐水性に優れ、加工時の性能劣化や着色が小さいこと、低濃度ガスでも吸着すること、吸着したガスを再放出しないことが特長である。代表グレードの NS-10 と、NS-10 より小粒径で消臭スピードの速い NS-10 F2 (以下 F2 と表記) の SEM 写真 (走査型電子顕微鏡, SEM : Scanning Electron Microscope) を **図 1** に示す。どちらも平板状の白色粒子で、メジアン径 (D50) は NS-10 が約 1 μm、F2 が約 0.4 μm である。アンモニア消臭容量はともに 185mL/g で等しい。これらは分散液やマスターバッチに加工され、マスクなどの展着加工布<sup>3)</sup> や塗料、繊維製品等に使われている。本稿ではポリエステル (PET) 繊維用に開発したケスモンマスターバッチ BT シリーズについて紹介する。

## 3 ケスモンマスターバッチ BT シリーズ

ポリエステル繊維用ケスモンマスターバッチ BT シリーズはケスモン濃度が 20wt% のポリエステルペレットで、NS-10

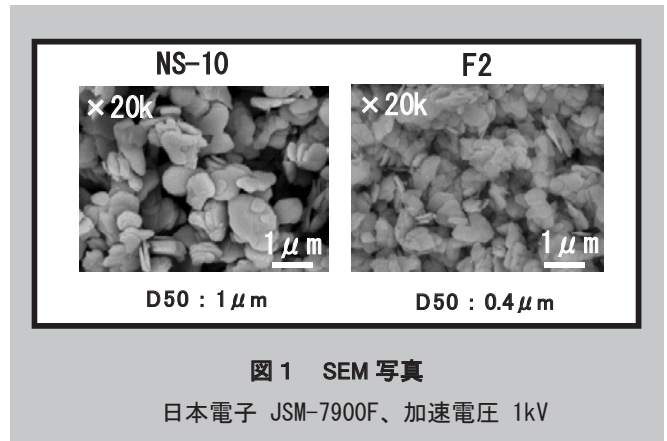


図 1 SEM 写真

日本電子 JSM-7900F、加速電圧 1kV

を含有する BT-1200、BT-1201 を上市している。BT-1200 と BT-1201 は IV 値 (固有粘度) の異なる製品で、紡糸条件に合わせて選択できる。これに加え、消臭スピードの速い F2 を含有した開発品 BT-2201 (**図 2** 写真) をラインナップした。各グレードの物性値を **表 1** に示す。紡糸原料のポリエステルとこれらのマスターバッチを配合し熔融紡糸を行うことで NS-10 や F2 がポリエステル中に高分散した消臭繊維が得られる。

## 4 紡糸評価

### 4-1. ケスモン含有濃度とアンモニア消臭率

BT-1201、2201 を使用して熔融紡糸したケスモン入りポリエステル糸のアンモニア消臭性能を評価した (**図 3**)。紡糸原料のポリエステルはユニチカ MA-2101M (IV 値 0.62) を使用し、ケスモン濃度が 0~4wt% となるよう BT-1201 または BT-2201 を配合して紡糸した。参考として BT-2201 を配合したケスモン 2wt% 含有糸の紡糸条件を **表 2** 示す。消臭評価は SEK マーク認証基準 (一般社団法人繊維評価技術協議会が定

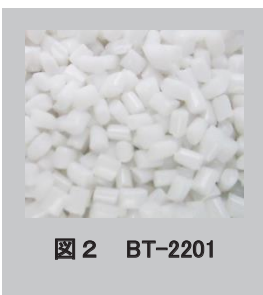


図 2 BT-2201

表 1 ポリエステル繊維用ケスモンマスターバッチ BT シリーズ物性値

グレード	ケスモン	粒径	ケスモン含有率	IV値	ペレットサイズ	外観
BT-1200	NS-10	1 μm	20 wt%	0.53	2.5 mm	白色
BT-1201	NS-10	1 μm	20 wt%	0.64	2.5 mm	白色
BT-2201	NS-10 F2	0.4 μm	20 wt%	0.64	2.5 mm	白色

東亜合成株式会社 R&D総合センター 生産技術研究所

Productive Technology Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.



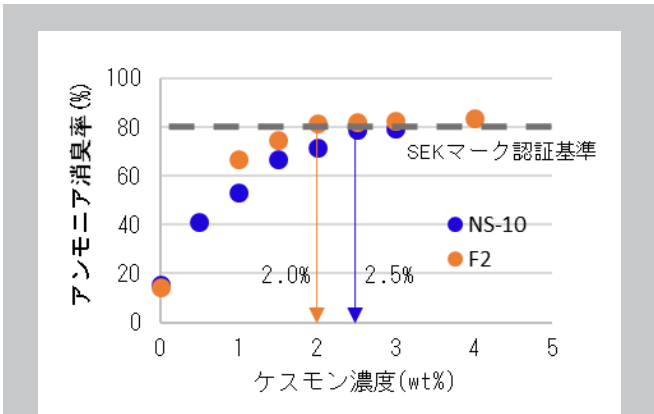


図3 ケスモン入りポリエステル系：  
ケスモン濃度とアンモニア消臭率の関係

繊維度 75D48F、ケスモン入りポリエステル系 1g  
アンモニアガス 100ppm、容量 3L、2 時間消臭率

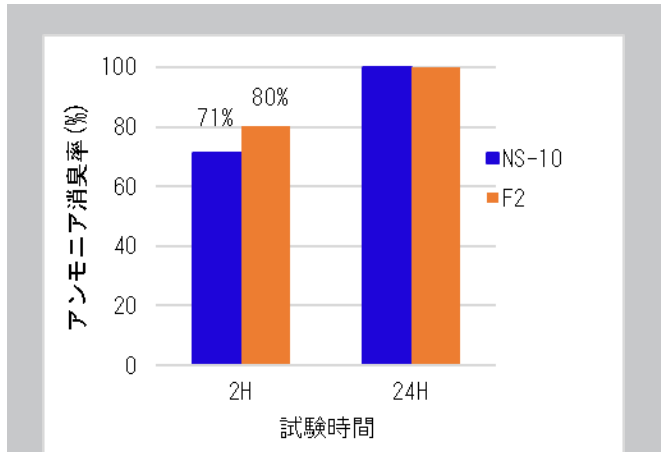


図4 ケスモン入りポリエステル系：  
アンモニア消臭率と試験時間の関係

繊維度 75D48F、ケスモン 2wt%入りポリエステル系 1g  
アンモニアガス 100ppm、容量 3L

める消臭性試験)の検知管法<sup>4)</sup>に準拠した方法で行った。

NS-10、F2の添加量がそれぞれ2.5wt%、2.0wt%のときSEKマーク認証基準である消臭率80%に到達することから、F2はより少ない添加量で基準をクリアできることがわかる。また、糸強度はフィラーなしのPET糸が4.0~4.5gf/D(伸度25%)であるのに対し、ケスモン含有糸はケスモン濃度に関わらず3.5gf/D前後(伸度25%)であった。一般にフィラー添加を行うと糸強度は低下する傾向が見られるが、ケスモン添加による大幅な強度低下はなく、試験した範囲の添加濃度ではポリエステル糸の実用レベルである3gf/Dを満たしていた。

表2 紡糸条件例 ケスモン 2wt%含有糸 (BT-2201)

原料乾燥	150°C真空乾燥、約15時間(水分200ppm)
紡糸方式	直接紡糸延伸法(AIKIリोटック ALM-S3500-T1)
押出温度	280°C
延伸温度	135°C
延伸倍率	3.7倍
巻取速度	3000m/分

#### 4-2. NS-10含有糸とF2含有糸のアンモニア消臭速度

次にNS-10とF2の濃度が2wt%となるようBT-1201とBT-2201を配合して作製したポリエステル糸の、2時間後と24時間後のアンモニアガス消臭率を図4に示す。NS-10とF2の粉体のアンモニア消臭容量は等しく、2wt%含有糸の24時間後のアンモニアガス消臭率は両者とも100%で飽和状態にあるが、2時間後のアンモニアガス消臭率はF2含有糸のほうがNS-10含有糸よりも優れており、消臭スピードが速いことがわかる。

#### 4-3. 洗濯処理とアンモニア消臭率

ケスモン濃度が2wt%となるようBT-1201とBT-2201を配合して作製したポリエステル糸の、洗濯処理前後のアンモニア消臭率を表3に示す。洗濯処理はJEC326「SEKマーク繊維製品の洗濯方法」の標準洗濯法に準拠した方法で行った。NS-10含有糸、F2含有糸ともに10回洗濯後も高いアンモニア消臭率を保持していた。

表3 ケスモン入りポリエステル系：  
洗濯処理前後のアンモニア消臭率

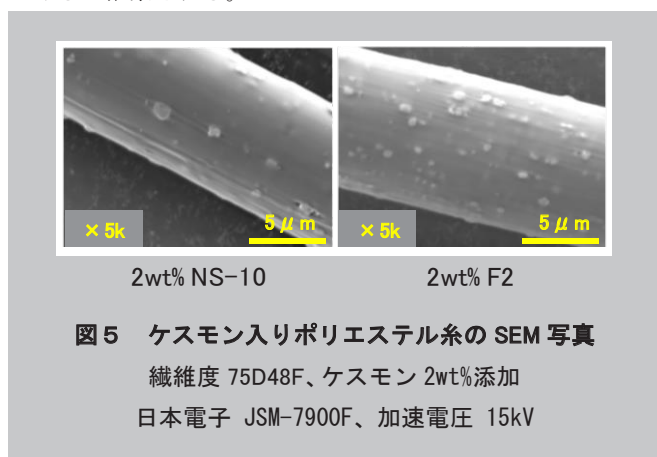
	洗濯前 アンモニア消臭率(%)	10回洗濯後 アンモニア消臭率(%)
PET糸	12	10
2wt% NS-10含有糸	69	58
2wt% F2含有糸	80	80

洗濯水温度 40°C、10 回繰り返し洗濯、乾燥 80°C  
繊維度 75D48F、ケスモン 2wt%入りポリエステル糸 1g  
アンモニアガス 100ppm、容量 3L

#### 4-4. NS-10、F2ケスモン含有糸のSEM像比較

糸表面のSEM像を図5に示す。糸表面に分散している粒子状物質がケスモンで、NS-10、F2の含有率はともに2wt%である。これらSEM像を二値化し糸の面積に対するケスモン粒子の占める面積を算出すると、NS-10粒子は2.4%、F2粒子は4.5%となり、糸表面付近における単位面積あたりのケスモン量(ケスモンに相当する面積)はF2の方が大きく、アンモニアガスとの接触効率が高いと考えられる。F2含有糸

の方が NS-10 含有糸より消臭スピードが速いのはこのためであると推察される。



## 5 まとめ

アンモニア消臭性能を有するケスモンのポリエステル繊維用マスターバッチ BT シリーズを開発した。

なかでも微粒子タイプ (D50 : 0.4 μm) の NS-10 F2 を 20wt%含有する BT-2201 を使い作製したポリエステル糸は、優れたアンモニア消臭性能を示した。

糸表面付近における単位面積あたりのケスモン量アップがアンモニアガス消臭スピードの向上につながることを示唆されたことから、ケスモンの小粒径化、ポリエステル中での高分散化に注目しマスターバッチ製品開発を進めていく。

## 参考文献

- 1) 日本化学繊維協会, “消臭”, (2023)  
[https://www.jcfa.gr.jp/about\\_kasen/katsuyaku/17.html](https://www.jcfa.gr.jp/about_kasen/katsuyaku/17.html)  
(参照 2023-9-22)
- 2) 蛭川 敏郎、東亜合成研究年報, **3**, 52(2000)
- 3) 山田 喜直、東亜グループ研究年報, **17**, 20(2014)
- 4) 繊維評価技術協議会, “JEC301 SEK マーク繊維製品認証基準, 第6章-4” (2023)  
<http://www.sengikyo.or.jp/sek/?eid=00004>, (参照 2023-9-22)

## ●常温・速硬化可能な電磁鋼板用接着剤

Quick-curable adhesive at room temperature for stacking electromagnetic steel plates

荒井 美香子  
Mikako Arai

Key Word : Anaerobic Adhesive, room temperature curing, oil surface adhesion, solvent free

### 1 緒言

近年、CO<sub>2</sub>排出量削減を目的とし、自動車の電動化が加速している。2021年に30%以下であった全世界の電動車の割合は、2035年には60%を超えると予想されている<sup>1)</sup>。

従来のガソリン車と電動車の大きな違いは駆動システムにある。ガソリン車は、エンジンにより駆動するが、電動車はモーターによって駆動するため、高性能かつ高効率なモーターが必要とされている。

モーター(図1)は、ローターとステータからなるモーターコアにより、電気エネルギーを磁気エネルギーに、さらに運動エネルギーに変換している。このローターやステータは、電磁鋼板と呼ばれる表面を絶縁処理した鋼板を積層することにより製造されている。一般的にモーターを高効率化するためには、電気エネルギーが磁気エネルギーに変換される際に発生する「鉄損<sup>2)</sup>」と呼ばれるエネルギーロスを低減することが必要である。鉄損はヒステリシス損と渦電流損からなり、鉄損を低減する策の一つとして電磁鋼板を薄くし、渦電流の発生を抑制することが有効である(式1<sup>3)</sup>)。

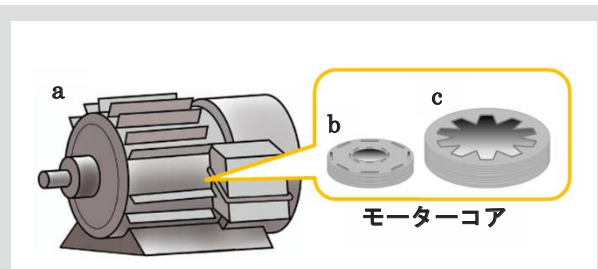


図1. モーターの構成

a : モーター, b : ローター, c : ステータ

$$P_e = k_e \frac{1}{\rho} (t f B_m)^2 \quad \dots (式1)$$

$P_e$  : 渦電流損[W]  
 $k_e$  : 比例係数  
 $\rho$  : 鉄心の抵抗率[Ω・m]  
 $t$  : 板厚[m]  
 $f$  : 周波数[Hz]  
 $B_m$  : 最大磁束密度[T]

鉄損の発生は、電磁鋼板の固定方法によっても影響される。従来、積層された鋼板は、主にカシメやレーザー溶接によって固定されてきた(図2 a, b)。カシメは物理的に凹凸をつけるため、鋼板に歪が発生し<sup>4)</sup>、鉄損が発生する。さらに、鋼板の薄型化により歪の影響が大きくなること、加工が困難になることも大きな課題であった。また、レーザー溶接は絶縁被膜を溶かしてしまい、鋼板同士を導通させてしまうという問題があった<sup>5)</sup>。

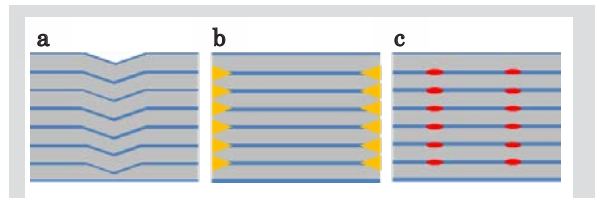


図2. 電磁鋼板の固定方法

a : カシメ, b : レーザー溶接, c : 接着

そこで、積層された電磁鋼板同士を接着剤で固定する接着積層法<sup>6)</sup>が注目されている(図2 c)。接着積層法では、カシメのような鋼板の凹凸が不要であるため歪が発生せず、溶接のように鋼板同士を導通させる懸念もない。鋼板の変形を伴わないことから薄型化された電磁鋼板にも適用可能であり、鉄損の低減に極めて効果的な手法であると言える。こうした背景を踏まえ、電磁鋼板用途向け接着剤の開発に着手した。

### 2 設計方針

想定されるモーターコア製造方法や接着条件、使用条件から、接着剤は下記物性を有することが必須である。

- ・ 種々の絶縁処理がされた電磁鋼板への接着性
- ・ 油面接着性
- ・ 耐熱性
- ・ 常温、速硬化性

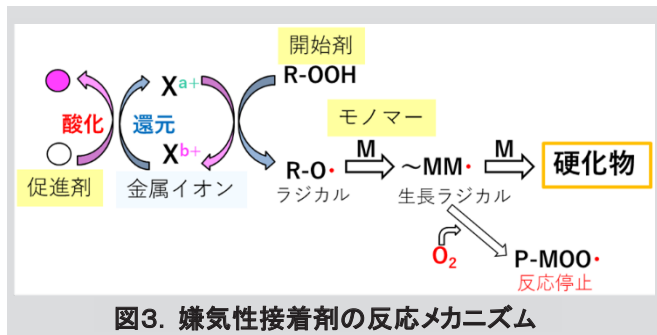
また、接着剤の硬化に UV や加熱を必要とするものは、UV 照射機や加熱炉等の設備導入のコスト、工程時間、CO<sub>2</sub> 排出

東亜合成株式会社 R&D 総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.,

などの観点から望ましくない。そこで、常温速硬化可能であり、さらに耐熱性も期待できる嫌気性接着剤に着目した。

嫌気性接着剤とは、金属イオン存在下で酸素を遮断することでラジカル重合により常温硬化するアクリル系接着剤であり（図3<sup>7)</sup>、従来、ボルト・ナットの固着や嵌合用途で使用されてきた接着剤である。



当社は、1970年頃に上市した「嫌気性接着剤 アロンタイト®シリーズ」を有しているが、上述した必要特性である電磁鋼板への接着性、油面接着性、耐熱性、速硬化性のいずれも不十分であった。そこで、接着積層法によるモーターコア製造用途向けに、新たに「嫌気性接着剤 ATX シリーズ」を開発した。

### 3 開発品の概略

#### 3-1 製品物性

嫌気性接着剤開発品 ATX シリーズを2種開発した。その代表特性値について表1に示す。

評価項目	ATX-HR1	ATX-SS1	備考
外観	淡褐色液体	淡褐色液体	目視
粘度 (mPa・s)	120	920	E型粘度計、25°C
ガラス転移温度 (°C)	103	90	粘弾性スペクトルより tan δ が最大となる点、2°C/min、1Hz
線膨張係数 (ppm/°C)	0~100°C	125	引張モード、5°C/min
	100~200°C	165	
		204	
		208	

いずれも塗布に好適な液状で、使用方法や要求特性に応じて選択可能である。

#### 3-2 プライマー

上述した通り、嫌気性接着剤は金属イオン存在下で酸素を遮断することによってラジカル重合する接着剤であるため、電磁鋼板のような表面が被覆された基材や樹脂基材の接着には、別途金属イオンの供給が必要である。そのため、これらの基材を使用する際には、「AT クイッカ」と呼ばれる当社独自のプライマーを基材に塗布することで常温・速硬化が可能

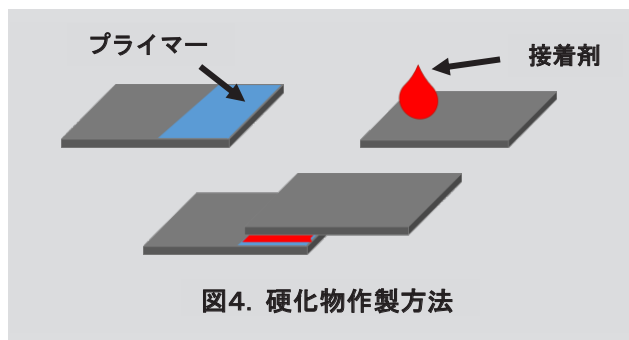
になる。また、金属基材の場合はプライマー無しでも基材から金属イオンが供給されるが、このプライマーを使用することで、より安定して速硬化性を実現できる。

### 3-3 硬化物作製方法

嫌気性接着剤の使用方法を図4に示す。

1. 基材片面にプライマーを塗布
2. 基材もう片面に接着剤を塗布
3. 上記2枚の基材を貼り合わせ、固定する

以上の工程により、固定後数分以内に強度が発現する。



## 4 開発品の特徴

3-3で記載した手法を用いて種々基材を接着し、各種条件においてせん断強度を測定した。

#### 4-1 室温におけるせん断強度

開発品2種のせん断強度を SUS304、SPCC-SD（冷間圧延鋼板）、35H300L（電磁鋼板）の3種の基材を使用して測定した結果を表2に示す。

		ATX-HR1	ATX-SS1
SUS304 / SUS304	室温	7.3	12.2
	150°C × 100 h 後 常温	5.0	3.3
SPCC-SD / SPCC-SD	室温	7.2	12.0
	150°C × 100 h 後 常温	3.6	2.7
35H300L / 35H300L <sup>b)</sup>	室温	7.2	7.5
	150°C × 100 h 後 常温	7.3	6.6

a) 上記3-3の方法にて接着、24h以上静置後に測定  
プライマーとして AT-Quicka VA を使用  
引張速度 10 mm/min

b) 35H300L 使用時のみ工作油 G-6339F 使用

いずれの基材に対しても高いせん断強度を有しており、表面が絶縁処理されている電磁鋼板への油面接着性も有していることが示された。また、150°C × 100 時間加熱したサンプルを常温で測定しても大きな強度低下はみられず、高い耐熱性を有することが明らかになった。

## 4-2 立ち上がり強度

経時でせん断強度を追跡し、強度が発現するタイミングを評価した結果を図5、6に示す。

接着1～3分経過後には強度が発現しており、硬化速度が極めて速いことが分かる。また、プライマーを使用することにより、表面を絶縁処理されている電磁鋼板に対しても同様の硬化速度を実現可能であることが分かった。

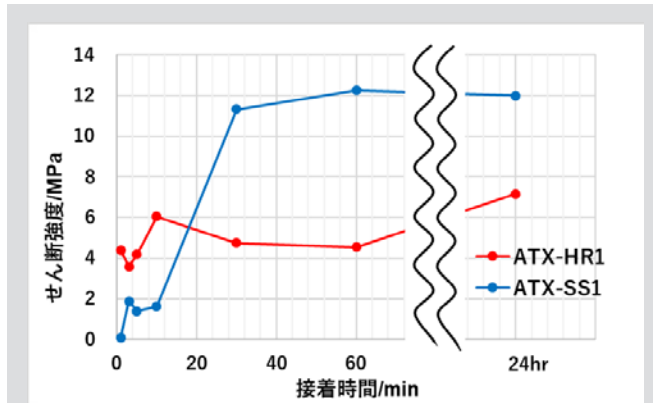


図5. SPCC-SD 立ち上がり強度

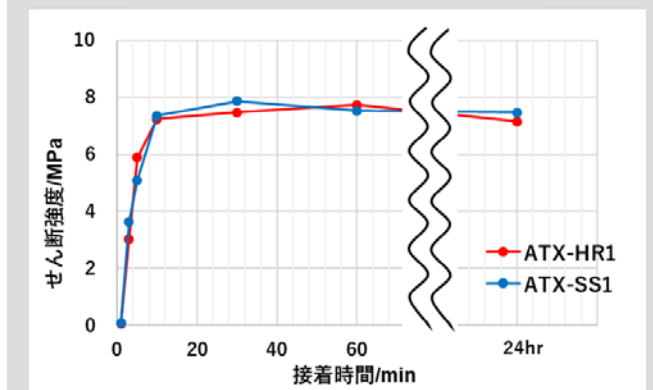


図6. 35H300L 立ち上がり強度

硬化速度は、接着剤の組成改良により顧客要望に応じて制御が可能である。

## 4-3 油面接着性

モーターコア製造工程において、電磁鋼板を打抜く際のかじり焼きを防ぐために、鋼板の表面には加工油が塗布されている。この加工油を拭き取ることなく鋼板を接着積層させるためには、高い油面接着性が必須である。そこで、接着剤塗布前の鋼板に加工油を塗布し、その有無が接着強度に与える影響を調査した結果を図7に示す。

市販品の嫌気性接着剤では、加工油を塗布することにより大幅に強度低下しており、いずれも基材界面で破壊していた。

一方で、開発品 ATX シリーズは加工油に影響されことなく強度や破壊形態に変化はみられなかった。これは、接着剤樹脂が加工油を吸収し、基材表面から除去することで、接

着剤と基材の密着性低下が抑止され、高い油面接着性が発現したと考えられ、当社独自の材料設計に起因するものである。

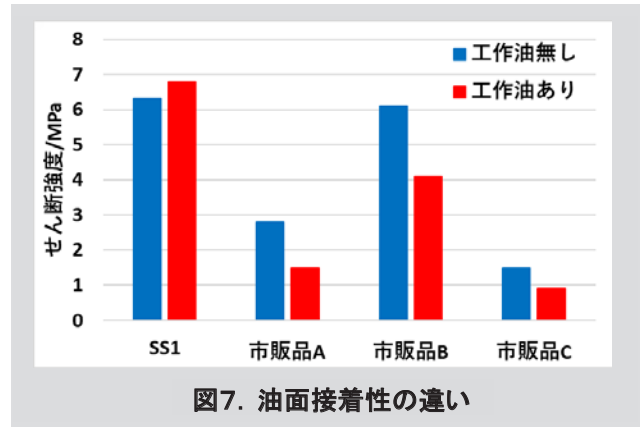


図7. 油面接着性の違い

## 4-4 ATF 耐性試験

モーターは動作中に熱くなるため、冷却のために ATF (Automatic Transmission Fluid) に浸漬される。このオイルはモーターコアに触れるものであり、接着強度の低下や接着剤の剥離による異物発生、接着剤成分の溶出によるオイル劣化の促進、周辺機器へのダメージなどが懸念される。これらの影響の有無を調査するため、接着剤試験片を ATF 有無で150℃に加熱し、強度の推移を比較した(図8)。

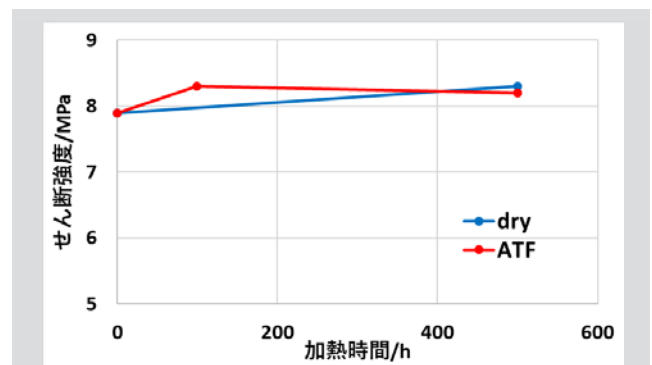


図8. ATF 耐性<sup>c)</sup>

c) 基材：35H300L  
接着剤：ATX-SS1

接着試験片を ATF に浸漬し、500 時間加熱しても強度低下は確認されなかった。また、使用した ATF についても接着剤成分の溶出や劣化の促進が無かったことを各種分析で確認している。以上のことから、当社接着剤はモーターコア使用環境においても安定に使用可能であることが分かった。

## 4-5 その他電磁鋼板への接着性

電磁鋼板の一例として 35H300L を使用し、評価した結果を示してきたが、その他に種々の表面処理がされた電磁鋼板で評価を行っても、いずれも同様に良好な結果が得られている。以上の結果より、嫌気性接着剤 ATX シリーズは、表面処

理の種類に関わらずあらゆる電磁鋼板に接着可能である。

pp.1010-1015 (1999)

- 7) 西川克江, 栢木浩之, 米野正博, 嫌気性接着剤, 接着の技術, **22**, No.4, pp.30-36 (2003).

## 5 まとめ

### 5-1 まとめ

開発した嫌気性接着剤 ATX シリーズは、以下に示す特性を満たすものであり、接着積層法によるモーターコア製造に好適に使用が可能である。

- ・プライマー併用による常温、速硬化性
- ・各種表面処理がされた電磁鋼板への高強度接着性
- ・極めて高い油面接着性
- ・耐熱性
- ・ATF 環境下における安定性

本稿で紹介した2グレード以外にも、粘度や接着特性に特徴を有する複数グレードのラインアップを拡充しており、様々な需要への対応が可能である。

### 5-2 今後の展望

現在まで、モーターコア積層用途向けで開発を進めてきたが、今後は常温、速硬化性や耐熱性を活かしたモーターコア以外の用途への幅広い展開を予定している。また、さらなる低環境負荷に向けた設計の改良も進める。

## 6 引用文献

- 1) X.Mosquet, Boston Consulting Group report (2022).
- 2) 西川幸男, 小島徹, 瀬川彰継, 谷本憲司, 小川登史, 金城賢治, 超低鉄損軟磁性材を用いた高効率モータ, Panasonic Technical Journal, **62**, No.2, pp.115-120 (2016)
- 3) 魚住智彦, “電磁鋼板と鉄損の測定 (第2回)”, TechEyes online (2022-8-17), <https://www.techeyesonline.com/article/tech-column/detail/Reference-ElectricalSteelSheet-02/>, (2023-8-10 参照)
- 4) 佐藤尊, 成瀬俊己, 葵生川幸嗣, 戸高孝, 熱的測定によるカシメ積層ステータコアの鉄損分布評価, 日本 AEM 学会誌, **27**, No.2 (2019).
- 5) 開道力, 茂木 尚, 半澤和文, モーター積層鉄心の性能に及ぼす層間短絡の影響, 電気学会論文誌 A, **123**, pp.857-862 (2003)
- 6) 開道力, 竹田和年, 脇坂岳頭, 溝上雅人, 接着電磁鋼板コアの諸特性について, 電気学会論文誌 D, **119**,

# ● 良触感技術を活用した製品開発 Product development using haptic technology

松本 悠

Masaru Matsumoto

Key Word : Haptic, Thermoplastic elastomer, Surface structure

## 1 はじめに

熱可塑性エラストマー(TPE)は、常温ではゴムのように柔軟に変形できる特徴があり、加熱すると熔融して通常の熱可塑性樹脂と同様の成形加工が可能な材料である。加硫ゴムと比較して、一体成形が可能でアッセンブリが不要な点や加硫工程の簡素化によるトータルコストダウンを目的に用途展開が行われ、ある程度の棲み分けが出来つつある。

上記のような特性を持つため、エラストマーはグリップ用途に用いられることも多く、そこではより良い触感が求められる。また市場で良触感性が求められる用途として自動車内装等があり、それら用途ではスウェード調本革が用いられることが多い。これはスウェード調本革には高級感があり、触感性もしっとりして温かみがある点で利用者から好まれているためである。ただ昨今では環境負荷や動物愛護の観点からレザーフリーの動きもあることから、エラストマーでの置き換えを狙い開発をスタートした。

## 2 触感のメカニズム

ヒトはものを触ったときに伝わる振動を、皮膚内部にある4つの受容体が感知することで触覚を得ている(図1)。また指や手のひらには指紋形状があることで、より皮膚上に振動を発生させやすく、触感の感度を上げる効果がある。

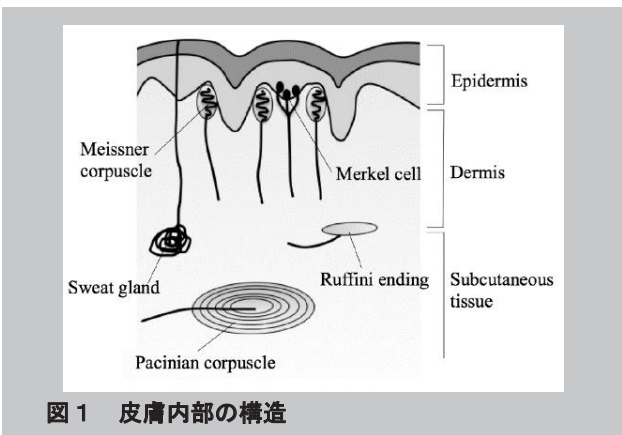


図1 皮膚内部の構造

他にもヒトの皮膚には温かさや痛みを感じる受容体等があり、それら受容体から得られる複合的な情報から「硬軟感」「温冷感」「粗滑感」「摩擦感」「乾湿感」の5つの触感を感じることができるといわれている(図2)。

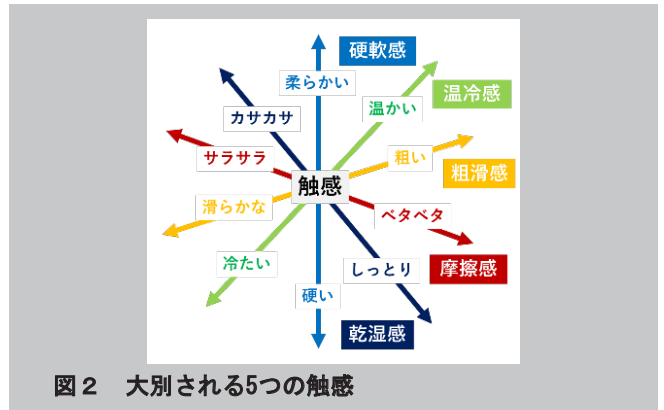


図2 大別される5つの触感

## 3 触感の測定方法の確立

### 3.1 官能評価データの収集

エラストマーや本革、布など様々な素材を準備し、シェッフェの対比較法で官能評価データの収集を行った。また評価では「温度湿度を一定にする」、「視覚情報を遮断する」、「試験前に手を洗浄する」、「触り方を統一する(擦るのか、押すのか等)」、「評価軸をオノマトペ(擬態語)で表現する」などの工夫を行うことでノイズを極力排除し、年齢や性別が異なる様々な被験者から複数のデータを取得した。

### 3.2 評価装置で測定可能な代替パラメーター

次に官能評価で得られたデータを基に、官能評価と相関性が高い代替パラメーターの検討を行った。発現メカニズムを基に測定装置を絞り込み、測定条件の最適化を行った。一例として摩擦感について紹介する。

一般的に摩擦力を定量的に捉えるには摩擦試験機を用いる。摩擦試験機では接触子がサンプル表面をなぞったときの抵抗力を計測し摩擦係数 $\mu$ が算出される。このような一般的な摩擦試験機で評価を行ったところ、官能評価と相関を得ること

アロン化成株式会社 生産技術本部 生産革新部 材料開発グループ

Production Innovation Department, Materials Development Group, ARONKASEI CO., LTD.

ができなかった。原因としてヒトがものに触れる際には接触面に指紋がある点や、またより高い周波数領域の振動を受け取っている点が挙げられる。

そこで指紋形状を模した接触子を有し、0.1~100mm/secの幅広い試験速度で試験可能な多機能型摩擦測定機(写真1)を用いて評価を行ったところ、20mm/sec以上の速い試験速度で官能評価と高い相関性を得られることがわかった(図3)。多機能型摩擦測定機での試験結果と官能評価との相関係数を図4に示す。



写真1 多機能型摩擦測定機と指紋形状の接触子

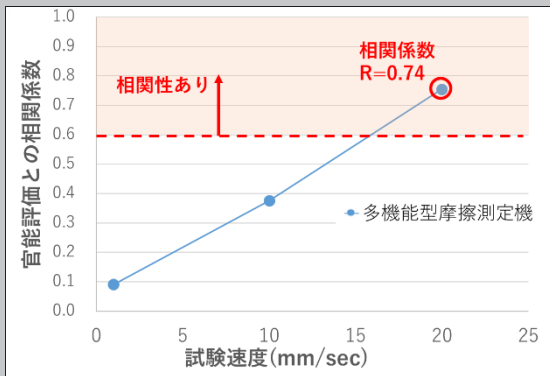


図3 試験速度と官能評価との相関性

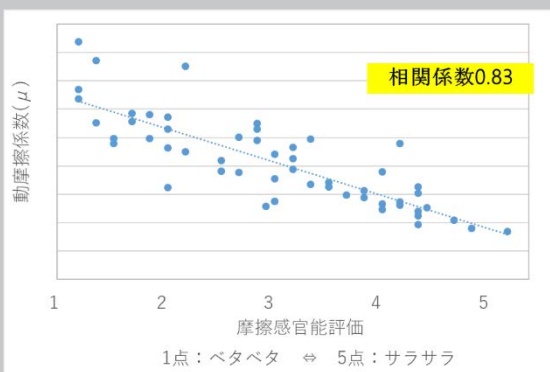


図4 摩擦感の官能評価との相関係数

同様にその他4つの触感についても官能評価と相関がある評価装置を検討し、現在までに表1の相関係数を得ることが出来た。これにより触感性の評価をヒトによる官能評価から評価機器で行えるようになり、サンプル間の細かい差異が分かるようになった。

	測定装置	測定条件の重要点	官能評価との相関係数
硬軟感	圧縮試験機	測定荷重	○ 0.90
温冷感	接触冷感性試験機	JIS準拠	○ 0.87
粗滑感	レーザー顕微鏡	表面パラメーターの選択	○ 0.77
摩擦感	特殊摩擦試験機	測定速度	○ 0.83
乾湿感	特殊摩擦試験機	測定速度依存性	△ 0.56

表1 各触感の評価機器と官能評価との相関係数

#### 4 現状の課題

スウェード調本革やシリコンなどの良触感性の材料と同等の柔らかさをエラストマーで目指すと、ベタツキが発生してしまう。またスウェード調本革と比較すると、エラストマーは触るとヒヤッと冷たく、温かみの点で大きく異なる。

上記2つの課題に対して、材料開発と表面加工の手段を用いて解決を目指した。

#### 5 良触感開発品の説明

##### 5.1 柔軟でサラサラなエラストマー(開発品1)

まず図5で示す領域をターゲットとした柔軟でサラサラなエラストマー(開発品1)を得るため、配合に微粒子となる成分を含有することで表面に微細な凹凸を設け、接触面積を減らしベタツキの低減を図った。

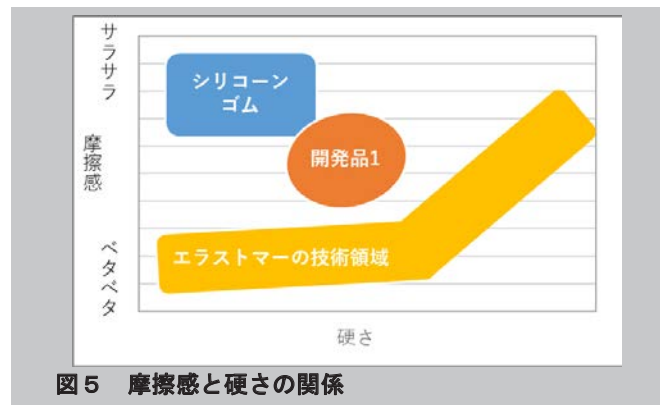


図5 摩擦感と硬さの関係

図6は従来のエラストマーと開発品1の表面性をレーザー顕微鏡で測定した結果である。低い箇所は青く、高い箇所は赤色で表現されており、開発品1では赤い点が細かく全面に見られ、表面に微細な凹凸があるのがわかる。また従来のエラストマーと比較して大幅に摩擦係数が低減していることがわかる。これにより柔軟でサラサラなエラストマーを得ることができた。



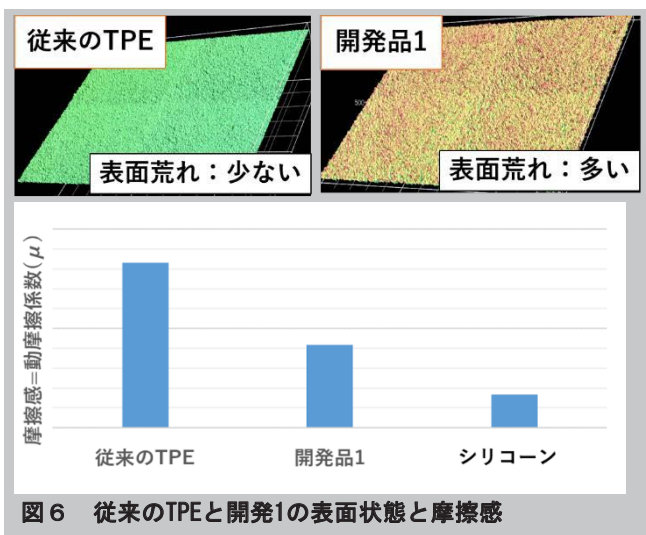


図6 従来のTPEと開発1の表面状態と摩擦感

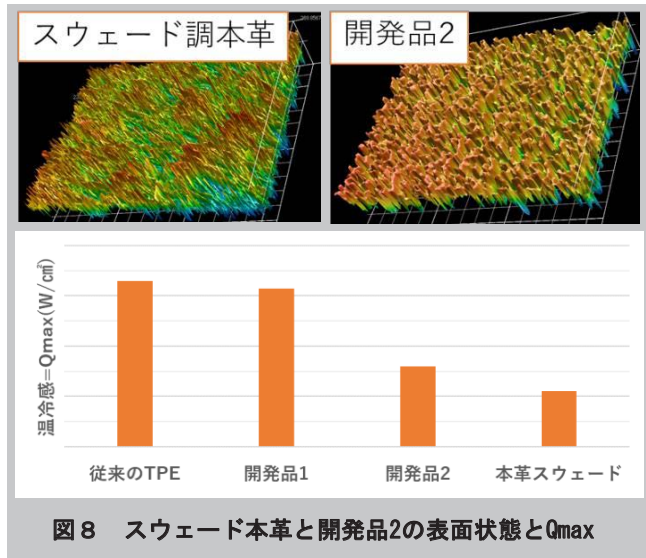


図8 スウェード本革と開発品2の表面状態とQmax

## 5.2 温かみのあるエラストマー(開発品2)

ヒトに温かみを感じさせるためには、ものに触れた時に接触面から奪われる熱量(接触冷感Qmax)を小さくする必要がある。一般的にQmaxを小さくする手段はいくつか考えられるが、エラストマー表面層の空隙に着目した。

表面の空隙容積を表すのに負荷面積率を用いたVvc(表面層の空間の容積)というパラメーターがある(図7)。同一素材で表面に凹凸を与え、Vvcと接触冷感Qmaxの関係を比較した。表面層のVvcが増えるほど、Qmaxが低下していることがわかる。そこで表面層に空隙を設けることでQmaxを小さくするよう検討を行った。

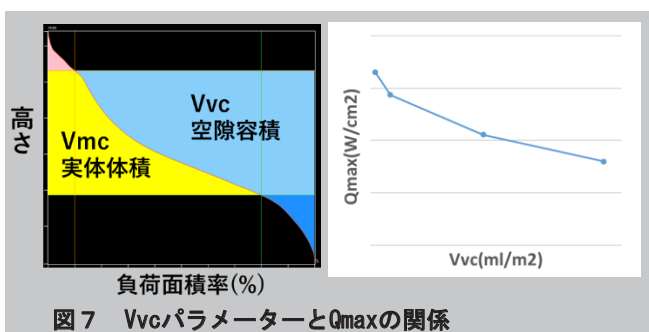


図7 VvcパラメーターとQmaxの関係

温かみのあるスウェード本革の表面をレーザー顕微鏡で測定したところ、毛羽立った構造を持ち、表面に多くの空隙があることがわかった。前述した開発品1においても、表面に微細な凹凸がありVvcを若干の増加できたが、温かみ付与に対する効果は不十分であった。そこで表面に、より深い凹凸がつくような加工を行うことで、Vvcが大幅に増加し温かみのあるエラストマーを開発できた(図8)。

開発品2で行った表面加工では様々なTPE樹脂で温かみを付与することができるため、従来の低硬度でベタツキがあるTPE材を用いると摩擦感が増し、しっとりとした温かみがある触感を得ることができた。(開発品3) それぞれの触感性を図9のレーダーチャートに示す。今回得られた技術を活用することで、材料と表面加工形状の組み合わせによって幅広い触感を発現することができるようになった。

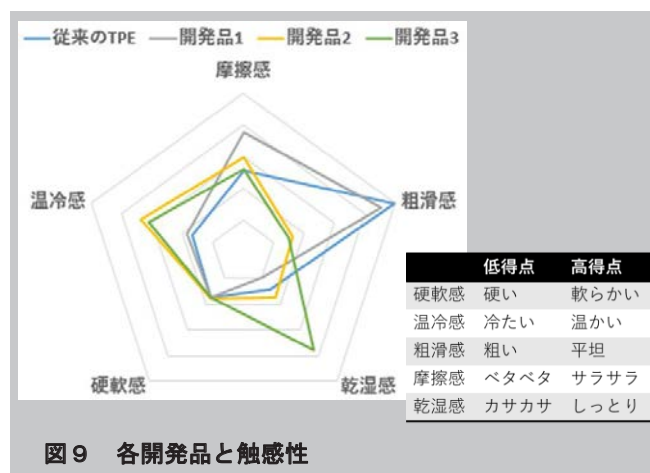


図9 各開発品と触感性

## 6 用途例

自動車の内装部品や各種グリップ部品など人が触れる部分を用途として想定している。昨今のトレンドとして電気自動車の普及や自動運転化により、自動車の車内環境の向上がより求められつつある。また前述した通りレーザーフリーの動きもある為、良触感のエラストマーのニーズはあると考えている。

---

## 7 おわりに

射出成形可能な良触感技術として「やわらかくてサラサラとした触感」と「革のような温かみのある触感」を実現することができた。この技術により顧客製品の高付加価値化に貢献し、市場領域を拡大や新分野への足掛かりになることを期待している。また表面形状による機能発現の技術は良触感性以外にも撥水性、防汚性、吸音性等、他の機能への展開も期待できる為、更なる高付加価値化の検討を行っていく。

## 引用文献

- 1) 田中由浩, 佐野明人, “触知覚メカニズムと指・皮膚構造”, (2014) バイオメカニズム学会誌, Vol. 38, No. 1
- 2) 野々村美宗, “触り心地の制御、評価技術と新材料・新製品開発への応用”, (2017) 株式会社技術情報協会, 1章, 3節

# 技術文書発表一覧表（2022年10月～2023年09月）

題 名	発 表 者	発表書誌、学会など
<b>雑誌・書籍発表</b>		
次世代高速通信用FPC対応低誘電性接着フィルムの開発	平川 真	“接着界面解析と次世代接着接合技術”、株式会社エヌ・ディー・エス（2022）
Bayesian optimization with transfer learning for NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state Li-metal batteries	Hiroko Fukuda, Shunya Kusakawa, Koki Nakano, Naoto Tanibata, Hayami Takeda, Masanobu Nakayama, Masayuki Karasuyama, Ichiro Takeuchi (Nagoya Institute of Technology), Takaaki Natori, Yasuharu Ono (Toagosei)	RSC Adv., 12, 30696-30703 (2022)
低誘電性ボンディングフィルムの開発とその特性・応用	大村 健人	“液晶ポリマーの開発と応用展開～5G用材料としての期待とフィルム化の課題～” (2023)
UV硬化樹脂の高屈折率化技術とレンズ応用への課題	佐内 康之	“プラスチックレンズにおける開発・加工・材料技術の最新動向・応用展開”、AndTech (2023) pp.71-78
Environmentally-friendly UV-curable coatings utilizing bio-based polyester acrylates	磯 貴雅、二宮 健、鏡味 忍、窪田 耕三、佐内 康之	Progress in Organic Coatings, 175, 107356 (2023)
加飾フィルムの貼合に適した高耐熱性粘着剤	橋本 祐介	MATERIAL STAGE, 22(12), 21-25 (2023)
特集：カーボンニュートラル・SDGs（バイオベース材料）植物由来アクリレートの開発動向と今後の課題	佐内 康之	接着の技術, 43(1), 21-26 (2023)
往復振動翼を有する管型反応器を用いた連続重合プロセス強化	大村 直人（神戸大院工）、菰田 悦之、後藤 健太（神戸大院工）、長谷川 剛史、西脇 篤史（東亜合成）	神戸大学 工学研究科 応用化学専攻 修士論文
加飾フィルムの貼合に適した高耐熱性粘着剤	橋本 祐介	WEB journal
高分子溶液の粘度挙動	高田 じゅん	“塗布・乾燥のトラブル対策”、技術情報協会 (2023)
容易にナノ化できる酸化セルロース「アロンフィブロ®」の開発とゴム補強材への応用	高田 じゅん	MATERIAL STAGE, 23(2), 30-36 (2023)
高速伝送基板向け低誘電性接着フィルム	近藤 貴弘	JETI 第71巻第10号 pp.70-74
車載電材絶縁用粉体塗料「アロンパウダー(R)EL シリーズ」	丹羽 真、芹澤 祐真	JETI 第70巻第10号 pp.61-64
赤外線センサーカバー兼フィルター「アロニックス(R)シート NIR シリーズ」	神村 浩之	JETI 第70巻第12号 pp.46-50

題 名	発 表 者	発表書誌、学会など
<b>学会発表・講演会など</b>		
複合ポリマー型地盤改良剤を用いた液状化対策工事	後藤 宇、加藤 満、岡田 和成、大山 将、小山 孝(鴻池組)、後藤 彰宏、岡部 玄(東亜合成)、勝見 武(京大)	第15回 地盤改良シンポジウム
往復振動翼を有する管型反応器を用いた連続重合プロセス強化	大村 直人(神戸大院工)、菰田 悦之、後藤 健太(神戸大院工)、長谷川 剛史、西脇 篤史(東亜合成)	化学工学会 岡山大会2022
ランダム構造を有するネットワークポリマーの緩和挙動	佐々木 裕	2022年度高分子基礎物性研究会 高分子計算科学研究会 高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会
往復振動翼を有する管型反応器を用いた連続重合プロセス強化	大村 直人(神戸大院工)、菰田 悦之、後藤 健太(神戸大院工)、長谷川 剛史、西脇 篤史(東亜合成)	化学工学会 岡山大会2022
繊維素材用粘着剤の開発	安藤 聡子	第21回産官学接着若手フォーラム
高周波基板向け低誘電性接着フィルム	近藤 貴弘	第21回産官学接着若手フォーラム
容易に解繊できるナノセルロース「アロンフィブロ®」の用途開発	齋藤 涼、高田 じゅん、岡部 玄	第73回日本木材学会大会
次亜塩素酸ナトリウム酸化で調製したCNFのカーボンナノチューブ分散剤としての応用	高田 じゅん	第73回日本木材学会大会
2022年 日本のUV/EB硬化樹脂市場概説	大房 一樹	第178回ラドテック研究会講演会
車載主機モーター、バスバー絶縁用粉体塗料の特性と適用	丹羽 真	EV用モーター・周辺機器の絶縁技術 <a href="https://stbook-s.com/seminar/st230208">https://stbook-s.com/seminar/st230208</a>
絶縁材料としての粉体塗料 車載用モーター周辺への応用	丹羽 真	EV用モーターの絶縁技術と関連材料の最新動向 <a href="https://www.jms21.co.jp/publics/index/220/">https://www.jms21.co.jp/publics/index/220/</a>
レオロジーの基礎と測定・評価を進める上でのポイント	高木 晃	株式会社 情報機構
容易にナノ化可能な酸化セルロースの応用展開	高田 じゅん	「第22回 国際ナノテクノロジー総合展」でのナノセルロースジャパン特別講演にて発表
耐原子状酸素コーティングによるポリイミドCFRPからのイジェクタ低減	木村 大地、西田 政弘、Su Ziyi(名古屋工業大学)、古田 尚正、岩瀬 賢明(東亜合成)、東出 真澄、石田 雄一(JAXA)	令和4年度宇宙科学に関する室内実験シンポジウム
植物由来アクリレートの種類、特徴とその応用	佐内 康之	バイオマスアクリレートの構造、硬化特性、応用(技術情報協会)
速習・アクリレート技術入門～アクリレートの特徴・トラブル対応策・バイオマス化の現状と課題～	佐内 康之	AndTech
次亜塩素酸ナトリウム酸化で調製したCNFのゴムへの添加効果	高田 じゅん、宮田 勇悟	日本ゴム協会2023年年次大会
粘弾性測定を用いた材料物性評価	高木 晃	(株)R&D支援センター
施工後30年経過した2成分反応形アクリルゴム系屋根塗膜防水の耐久性評価結果 その1 外観および付着強さ	武田 晋治	2023年度日本建築学会大会学術講演会

題 名	発 表 者	発表書誌、学会など
Effects of electron beam on hypervelocity impact behavior of anti-atomic oxygen coating/polyimide CFRP	Masahiro Nishida, Daichi Kimura, Ziyi Su (Nagoya institute of technology), Naomasa Furuta, Yoshiaki Iwase (Toagosei), Masumi Higashide, yuichi Ishida (JAXA)	34th International Symposium of Space Technology and Science
UV硬化樹脂の基礎とトラブル対策	佐内 康之	(株)R&D支援センター
UV硬化型接着剤・コーティング性能に対する硬化条件の影響とバイオマスアクリレートの開発・硬化特性	佐内 康之	樹脂・接着剤・コーティングなどにおける硬化度・硬化挙動の分析とその応用(技術情報協会)
UV硬化樹脂の硬化度・物性の測定、評価と表面・内部硬化における主要な硬化不良対策	佐内 康之	サイエンス&テクノロジー
生体組織接着性ポリアクリル酸／ポリビニルピロリドン複合体の形成挙動とその臨床応用	伊藤 智子、小山 義之(小原病院研究所)、片平 泰弘、長谷川 英哲、溝口 出、善本 隆之(東京医科大学)、中村 賢一、大内 彩歌(東亜合成)	第45回日本バイオマテリアル学会大会
植物由来原料アクリレートの開発状況とハードコートへの応用	佐内 康之	ハードコートにおける機能性・高硬度・可撓性付与とバイオマス化などの最新動向(AndTech)
タッキファイヤの表面偏析を利用した新規アクリル系粘着剤	橋本 祐介	第32回ポリマー材料フォーラム
Composition and Experimental Process Optimization for NASICON-type Li Ion Conductors By Bayes Optimization	村上 健斗、福田 紘子、谷端 直人、武田 はやみ、中山 将伸(名工大)、大野康晴、齋藤直彦、名取孝章(東亜合成)	第32回MRS年次大会
実験とベイズ最適化を併用したLi過剰NASICON型固体電解質の最適組成探索	福田 紘子、草川 隼也、中野 高毅、谷端 直人、武田 はやみ、中山 将伸、鳥山 昌幸(名工大)、竹内一郎(名工大、名大、理化学研究所)、大野康晴、名取孝章(東亜合成)	第61回セラミックス基礎科学討論会
実験とベイズ最適化を併用したLi過剰NASICON型固体電解質の合成プロセスの探索	武田 はやみ、福田 紘子、中野 高毅、橋村 祥吾、谷端 直人、中山 将伸(名工大)、大野康晴、名取孝章(東亜合成)	日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム
ベイズ最適化によるNASICON型Liイオン伝導体の組成及び実験プロセスの最適化	村上 健斗、福田 紘子、谷端 直人、武田 はやみ、中山 将伸(名工大)、大野康晴、齋藤直彦、名取孝章(東亜合成)	化学電池材料研究会 第50回講演会・夏の学校
抗菌剤・抗ウイルス加工剤の特徴と評価方法	山田喜直	(株)R&D支援センター
抗菌剤・抗ウイルス加工剤の基礎と製品への加工方法・性能評価方法・用途例	山田喜直	サイエンス&テクノロジー(株)
ポリアクリル酸／ポリビニルピロリドンからなる自己調製型生体組織接着性タンパク徐放材の創傷被覆材への応用と治癒促進効果	伊藤 智子、小山 義之(小原病院研究所)、片平 泰弘、長谷川 英哲、溝口 出、善本 隆之(東京医科大学)、中村 賢一、大内 彩歌(東亜合成)	第39回日本DDS学術集会

## 〈編集後記〉

東亜合成グループ研究年報(TREND)第27号をお届けいたします。本年も紙面とWEBで発行いたしました。

2023年は、侍ジャパンのWBC世界一奪還やメジャーリーグでの大谷選手の大活躍など、スポーツ界では明るい話題が多く、大勢の人が勇気づけられました。また、将棋界でも藤井聡太竜王・名人が前人未到の八冠制覇を成し遂げるという偉業を達成し、世間を大いに沸かせてくれました。新型コロナウイルスに関しては、感染症法における分類が5類に変更され、課題は多いながらも様々な分野においてコロナ前と同様の経済活動を取り戻しつつあります。

一方、記録的な猛暑、洪水、森林火災などが世界各地で発生し、地球温暖化による気候変動への懸念が高まりました。さらに、海外ではロシアによるウクライナ侵攻の長期化やイスラエルとパレスチナの紛争など、不安定な世界情勢が続いています。

私たちはどのような状況であっても、企業理念「素材と機能の可能性を追求し、化学の力で新しい幸せをあなたへ届けます」に基づき、研究開発活動に励んでまいります。

東亜合成のホームページに掲載されております過去分の記事も含め、東亜合成グループ研究年報(TREND)の掲載記事に対するご意見、ご質問などございましたら、お気軽にご連絡くださいますようお願い申し上げます。

この東亜合成グループ研究年報“TREND”に関するお問い合わせ、ご感想は東亜合成株式会社R&D総合センター品質保証室あてにご連絡下さい。

### 東亜合成株式会社

R & D総合センター長	河合 道弘
R & D総合センター 基盤技術研究所 所長	
兼生産技術研究所 所長	若山 敏之
R & D総合センター 製品研究所 所長	桐戸 洋一
R & D総合センター 応用研究所 所長	後藤 彰宏
先端科学研究所 所長	吉田 徹彦

### アロン化成株式会社

生産技術本部	本部長 本田 慈朗
--------	-----------

編集委員長  
桐戸 洋一  
編集委員  
丹羽 幹夫  
木全 良典  
後藤 彰宏  
安藤 勝  
大野 康晴  
山田 喜直  
岩瀬 賢明  
堀江 洋慈  
事務局  
渡辺 誠

東亜合成グループ研究年報 TREND 第27号 (2024)

発行 2024年1月1日

発行者 東亜合成株式会社 <http://www.toagosei.co.jp/develop/index.html>  
R & D総合センター  
〒455-0026 名古屋市港区昭和町8番地  
TEL 052-611-9901 FAX 052-611-1693  
先端科学研究所  
〒300-2611 つくば市大久保2番地  
TEL 029-865-2600 FAX 029-865-2610

印刷所 日本ビジネスアート株式会社