

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「植物由来樹脂製ハニカム構造体の超臨界性流体使用による  
低粘度射出成形技術の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 関西ティー・エル・オー株式会社

## 目 次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	3頁
1-2 研究体制	4頁
1-3 成果概要	6頁
1-4 当該研究開発の連絡窓口	7頁
第2章 本論	
2-1 天然巣脾と同等な形状・最適成形条件	
2-1-1 薄肉成形金型と最適成形条件の研究開発	8頁
2-1-2 ハニカム製品金型の研究開発	12頁
2-1-3 ハニカム製品金型流動シミュレーション	18頁
2-1-4 超臨界性流体と流動性の研究開発	23頁
2-1-5 超臨界性流体混合スクリュウの研究開発	27頁
2-2 天然巣脾と同等な成形材料と同等以上の性能を有する巣脾の開発	30頁
最終章 全体総括	35頁

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

本研究開発では、射出成形法により「植物由来樹脂製ミツ蜂巣脾ハニカム構造体の超臨界性流体使用を使用した低粘度射出成形技術」を開発する。使用する樹脂として現在世界で最も広く使われている植物由来の生分解性プラスチックであるポリ乳酸（以下 PLA）を選択した。本研究開発では植物由来の生分解樹脂 PLA を使用し、地球温暖化の原因の1つといわれる二酸化炭素の排出削減に貢献や、一次産業の活性化、さらには薄肉成形技術の進化へ結びつけることを目的とする。

株式会社クニミネでは平成19年度～平成20年度の2年度にわたり近畿経済産業局の支援を得て「生産性に優れた耐熱性生分解性樹脂使用プラスチック製品の製造方法の開発」を行った。この成果の中で得られた「超臨界性不活性ガスを生分解性樹脂に注入し、当該樹脂を低粘度成形する技術」をさらに進化させ、超極薄射出成形により「ハニカム構造体の低粘度射出成形技術」を開発し、環境保全に役立つ植物由来樹脂製のミツ蜂の巣箱を開発する。

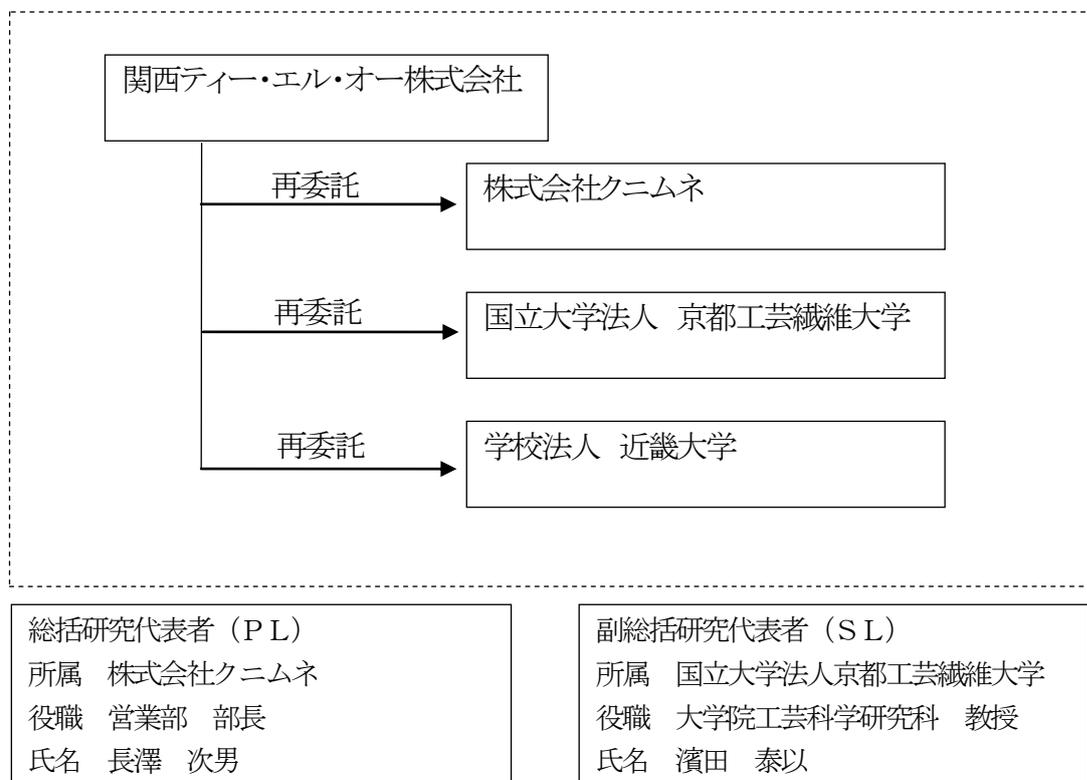
第一のターゲットである PLA を用いた巣脾は次の目標をクリアすることが必要である。

研究開発項目	技術的目標値
①天然巣脾と同等な形状・最適成形条件の研究開発	
①-1 薄肉成形金型と最適成形条件の研究開発	a. 厚み約 0.1mm、長さ約 10mm、正六角の一辺約 6mm、ハニカム個数約 1500 個からなるハニカム形状を安定して取り出す。 b. 形状、強度、歪レス等などバランスある製品成形条件を確立する。
①-2 ハニカム製品金型の研究開発	流動シミュレーションを繰り返し、金型の大幅修正問題発生をなくす。
①-3 ハニカム製品金型流動シミュレーション	①-1 で得られた設計に基づきシミュレーションを行い、①-1、①-2 に掲げる目標を達成する。
①-4 超臨界性流体と流動性の研究開発	流動性とガス種を選択を行う。
①-5 超臨界性流体混合スクリュウの研究開発	ガスの混練のいいスクリュウ形状、設計を研究開発する。
②天然巣脾と同等な成形材料と同等以上の性能を有する巣脾の開発	
巣脾材料の研究開発	ミツ蜂が嫌わない PLA 材料の確認を行う。 流動性改良材料およびミツ蜂誘引材料の研究開発を行う。

## 1-2 研究体制

### 1-2-1 研究組織・管理体制

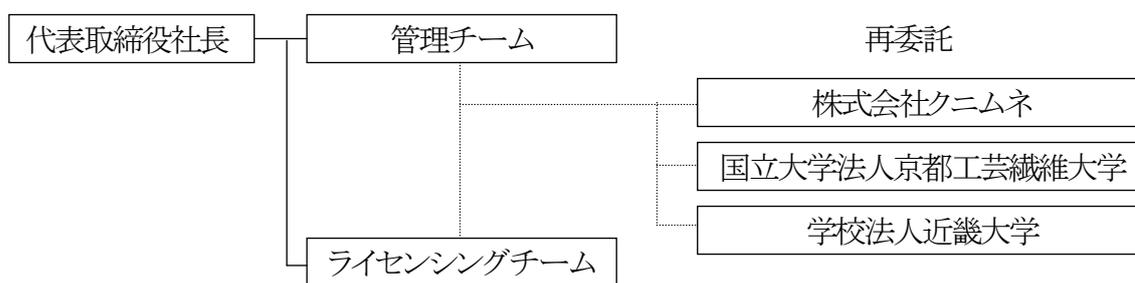
#### (1) 研究組織 (全体)



#### (2) 管理体制

##### ①事業管理者

関西ティー・エル・オー株式会社

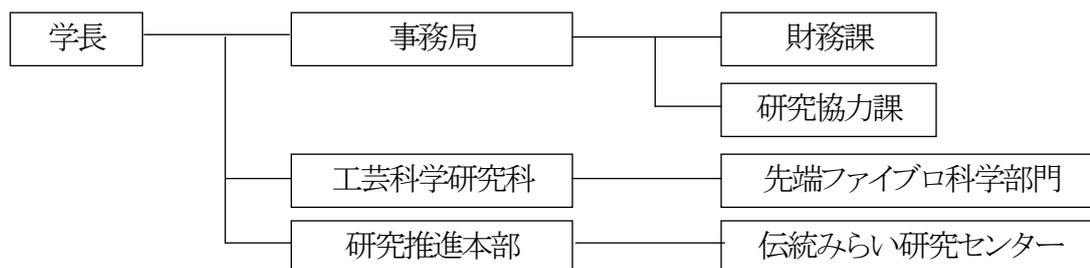


##### ②再委託先

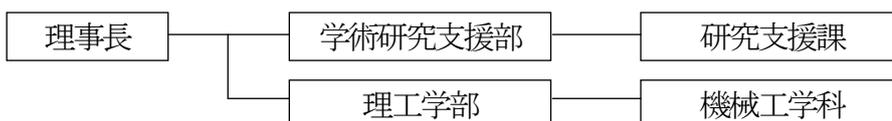
株式会社クニムネ



国立大学法人 京都工芸繊維大学



学校法人 近畿大学



1-2-2 研究者氏名

(1) 事業管理者

関西ティー・エル・オー株式会社

氏名	所属・役職
陰山 賢博	代表取締役常務
坂井 貴行	取締役
岡田 裕子	管理チーム

(2) 研究者

株式会社クニムネ

氏名	所属・役職
長澤 次男	営業部 部長
篠崎 伸次	製造部 製造課長
国宗 敬弘	営業部

国立大学法人 京都工芸繊維大学

氏名	所属・役職
濱田 泰以	大学院工芸科学研究科 教授
仲井 朝美	伝統みらい研究センター 准教授

学校法人 近畿大学

氏名	所属・役職
橋本 知久	理工学部機械工学科 講師

## 1-2-3 協力者

### アドバイザー

株式会社秋田屋本店	岐阜県岐阜市加納城南通1丁目18番地
東洋機械金属株式会社	兵庫県明石市二見町福里523-1

## 1-3 成果概要

研究開発は大きく①と②に分割し、①については以下の5項目に細分化して研究開発を行っている。本研究開発の研究成果として、目標のレベルは85%達成している。残すは射出成形された巣脾を使用してミツバチが営巣活動する確認作業が最大の仕事となる。以下個別目標に対する研究開発成果をまとめる。

### ① 天然巣脾と同等な形状・最適成形条件の研究開発

#### ①-1 薄肉成形金型と最適成形条件の研究開発

今回研究開発の本金型ではハニカムが800個を成形する予定であったが、金型始動時の事故により修正をして本格的成形は出来なかった。やむを得ず試験金型で最適条件を見出した。

以下①-2で研究開発した金型を使用してハニカム製品の最適成形条件を研究開発した。その結果PLAに超臨界性のガスを注入し流動性を良好にして金型に射出することでほぼ目的のハニカム形状を得られることが分かった。

#### ①-2 ハニカム製品金型の研究開発

金型設計のポイントはやはり薄膜のハニカム壁を問題なく成形できる金型を設計するに際し

- ・ ハニカム壁が0.1mmでは金型のかじり等の頻発が懸念されるので0.2mmとした
- ・ ハニカムが4°傾斜しているので通常金型とやや異なる
- ・ ハニカムを形成するピン基部のクリアランスから流動フロントのガス吸引を考慮した構造

これらの結果よりハニカム壁の厚さ0.2mmハニカム800個構成の構造体を片面4個、両面で8個を別途成形したハチ巣枠に組み込んで1枚の巣脾とした。

#### ①-3 ハニカム製品金型流動シミュレーション

最終的にホットランナー2点ゲートで以下のようなハニカム400個構成で流動可能と推定出来た。ゲート1点では流動にやや困難性を認められたのでハニカム400個に対しゲートは2個が妥当であると結論した。この結果を本金型設計に織り込んでハニカム800個にゲート4個の上記金型を作成した。

#### ①-4 超臨界性流体と流動性研究開発

超臨界性流体として現在われわれがよく利用するのは窒素ガス(以下N<sub>2</sub>)、2酸化炭素ガ

ス(CO<sub>2</sub>)がある。このうち CO<sub>2</sub> のほうが N<sub>2</sub> よりもポリマーに対する溶解性が大であることが知られている。また一般にポリマー溶解させた時の溶融体の粘度は通常の液体である溶剤であれば溶解濃度と比例関係にあることが知られているが、超臨界性状態のガスに溶かした場合の関連はあまり研究されていない。本研究の結果多少の差はあるが大差ない、むしろ CO<sub>2</sub> の方がやや流動改良効果が低いことがはっきりした。研究開発では N<sub>2</sub> の 2 倍まで CO<sub>2</sub> を注入して実験した。

#### ① -5 超臨界性流体混合スクリュウの研究開発

混合状態を完全に変化するようなスクリュウを結果として見出すことはできなかった。フルフライトのみ、ダルメージタイプの混合機を有するもの、ダルメージ 2 個としミキシング部をふやした3種を確かめた。これらの評価方法として、成型品の発泡体の気泡径を調べた。その結果、この予定した評価では評価困難であった。結果として3者の中で大きな差はないと判断した。

#### ② 天然巣脾と同等な成形材料と同等以上の性能を有する巣脾の開発

天然巣脾はミツバチが蜜蝋から作成する。今回の人工巣脾はミツバチの巣の形状からほとんど変わらないものを作る。このため、秋田屋本店養蜂部からはこのあたりの情報に関して最適と思われるタンザニア産蜜蝋を使用して PLA に練りこんで現在 10%程度までは PLA に練込可能である。練こまれたチップもあまり着色もなく PLA と蜜蝋は相性のいい組み合わせである。匂いも良好でいわゆる樹脂臭は感じない。比較のため PBS に蜜蝋を練りこんだが蜜蝋はややブリード気味と分かる手触りである。

この PLA/蜜蝋の材料で今回は蜜蝋 1%まで希釈しハチ巣を成形した。ミツバチが好んで営巣活動するかは今季の蜂の活動期に実験してゆく。

また、今回の研究開発品の PLA 巣脾について工業所有権取得できると考え特許申請を予定している。

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

関西ティール・エル・オー株式会社  
取締役 坂井 貴行

〒600-8216 京都市下京区西洞院通塩小路下がる東塩小路町 939 番地  
キャンパスプラザ京都 6F

Tel : 075-353-5890

Fax : 075-353-5891

E-mail : ta-sakai@kansai-tlo.co.jp

## 第2章 本論

### 2-1 天然巣脾と同等な形状・最適成形条件

#### 2-1-1 薄肉成形金型と最適成形条件の研究開発

今回研究開発の本金型ではハニカムが800個を成形する予定であったが、本金型始動時の事故により修理・修正をする必要が生じた(現在修理・修正中)。やむを得ず先に作成した試験金型で最適条件を見出すこととして成形実験を始めた。

①-2で研究開発した試験金型を使用してハニカム製品の最適成形条件を研究開発した。その結果 PLA に超臨界性のガスを注入し流動性を良好して金型に射出することでほぼ目的のハニカム形状を得られることが分かった。

主たる成形条件を表1-1-1に記す。2-4で、ハニカム成形実験以前のダンベル片成形からも同様の結果となっているが、N2 と CO2 のガス注入による樹脂流動性改善効果は期待に反し CO2 の方が悪い。ガス種と射出圧力の結果を表1-1-2に示す。この理由は今後の研究に待ちたいが、樹脂流動性改善では N2 の方が微量で格段に効果があることが明確となった。

表1-1-1 主たる成形条件

成形条件項目	単位	条件
シリンダー温度	°C	220
金型温度	°C	10
超臨界ガス圧力	MPa	20
超臨界ガス注入時間	sec	1~2.3
成形サイクル	sec	80
射出圧力	MPa	別途記載

表1-1-2 ガス種と射出圧力

N2		CO2	
%	MPa	%	Mpa
0.00	100	0.00	100
0.20	83	0.64	90
0.38	87	1.64	86
0.80	88	2.90	83
		4.80	80

成形中いずれも真空引き実施。真空引きの有無で射出圧力は大きく、1MPa 下がる程度。

ここで臨界性ガスの N2 および CO2 の射出圧力低減効果が、ダンベル金型の場合と今回のハニカム金型の成形では、各ガスの添加による射出圧力の低下率がことなる。これは、今回の金型構造では、金型の真空引きにより、成形時樹脂に随伴するガスが樹脂流動を阻害しないように設計した。すなわち、金型パーティング面にはゴムパッキンを設置してパーティング面からの真空漏れを防止している。このため、通常の金型では樹脂に随伴するガスはこの部分から逃げてゆき、樹脂の流動を阻害しない。しかし本金型ではこのパーティング面からのガスの逃げがないため、「熔融樹脂に随伴するガスの逃げることができない。この影響は真空引きで緩和されると期待したが結果的に流動性が良くない。」ガスの逃げを良くするキポイントを把握した対策を実施すれば、この点はダンベル金型レベルの流動改質は可能になると考えられる。

表1-1-3 PBS マスターによる蜜蝋の添加

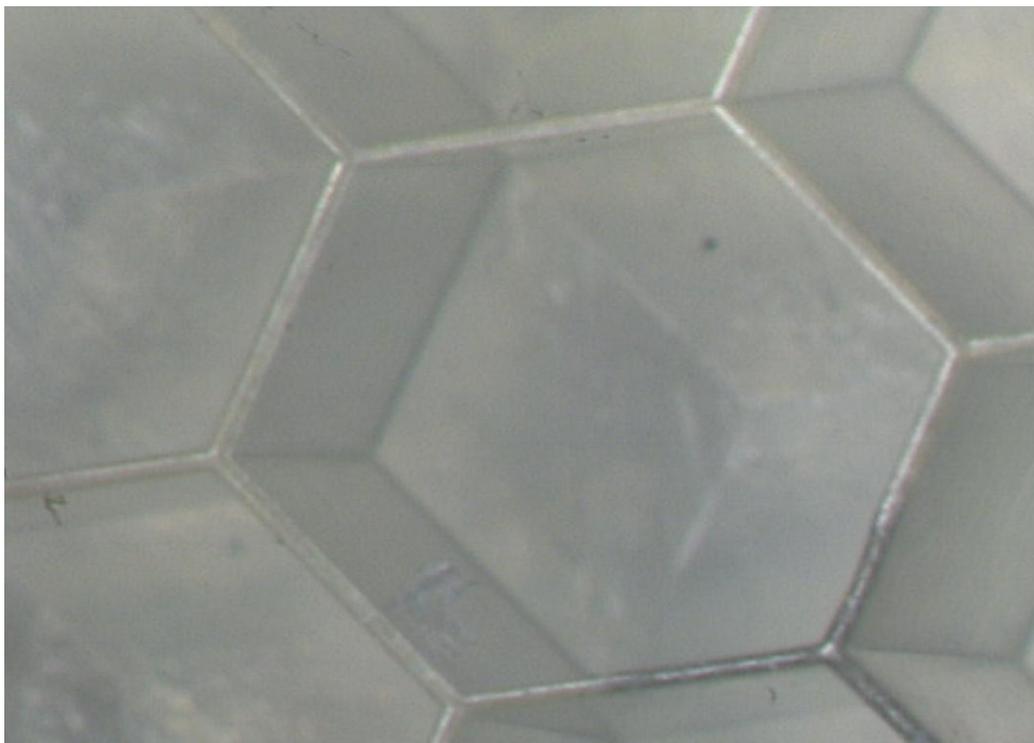
N2	
%	MPa
BeeWax1%byPBS MB	
0.38	68

また、蜜蝋をポリブチレンテレフタレート(以下 PBS)に10%添加したマスターバッチ(以下 MB)を使用して、PLA 樹脂に蜜蝋を1%添加すると表1-1-3に示すように、射出圧力はさらに低い圧力でも成形できることがわかる。図1-1-1には N2 ガス注入、CO2 ガス注入による成形品のハニカム正常部分と非正常部分(流れきっていない)および N2 ガスおよび蜜蝋 PBS MB を併用してほぼ完全に流れきったハニカム拡大写真を示した。また成形品全体として N2 ガスおよび蜜蝋 PBS MB を併用した成形品の全体写真を比較して図1-1-2に示す。

さらに蜜蝋の添加効果として、成形品の離型効果が挙げられる。すなわちこの系で成形する場合、蜜蝋なしなら必ずシリコーン離型剤の助けを借りないと、成形品を取り出し出来ないトラブルが頻発する。すなわち PLA 樹脂に添加してミツバチの誘引効果を狙っているが、その効果以前に離型効果も確認できたことになる。

蜜蝋添加は結果として「流動改質効果」「離型効果」「ミツバチ誘引効果」があるといよ  
う。(このうち誘引効果のみ未確認)

A : 超臨界性 N2 注入正常部分



B : 超臨界性 N2 注入不良部分

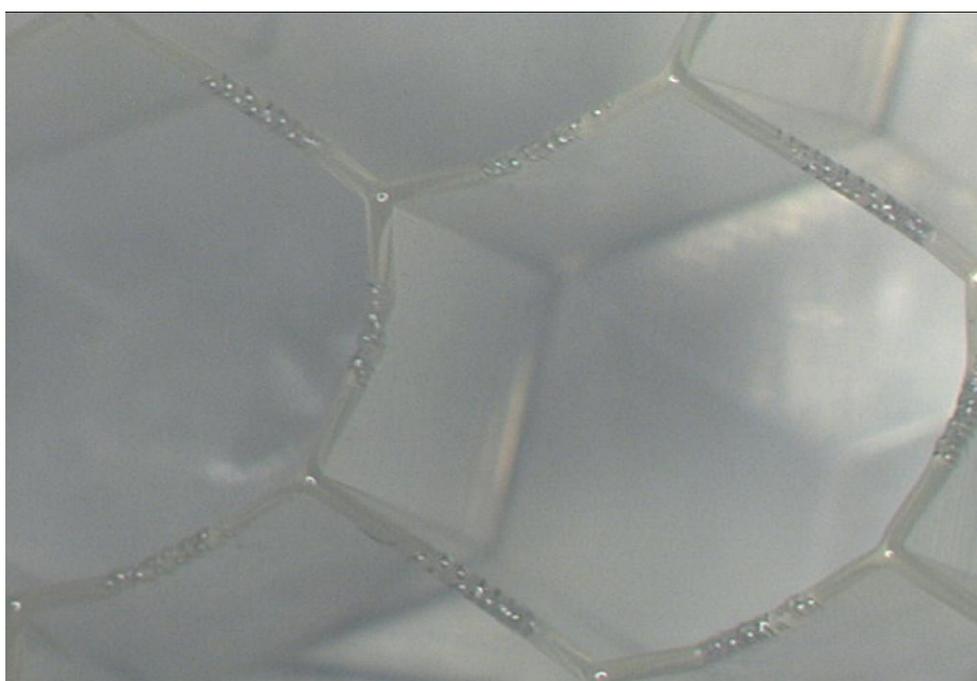
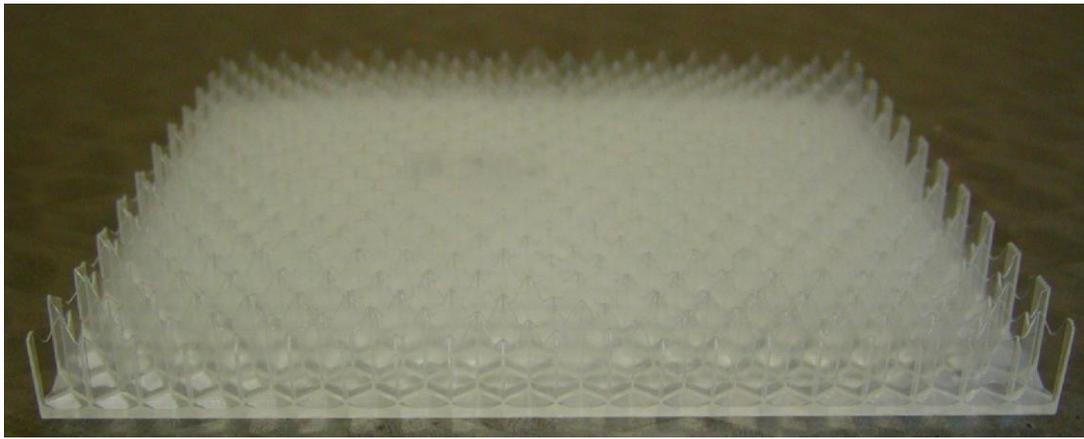
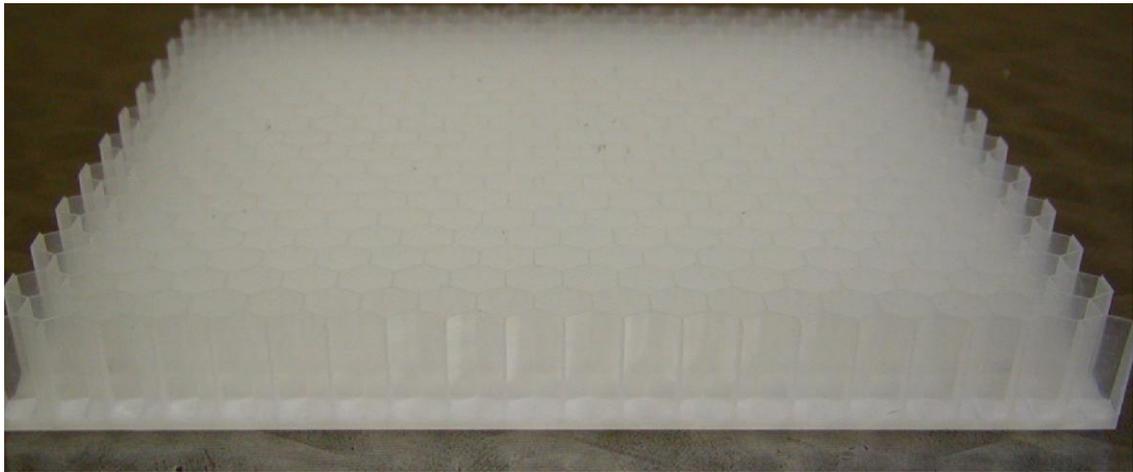


図 1-1-1 ハニカム成形品の正常部分と流動末端の不完全部分  
A : N2 注入正常部分、B : N2 中注入不完全部分、



A : 樹脂のみの成形 流動不完全



B : N<sub>2</sub> 注入+蜜蝋 (PBS MB) 流動ほぼ完全

図1-1-2 ハニカム全体写真の比較

A : 樹脂のみの成形 流動不完全

B : N<sub>2</sub> 注入+蜜蝋 (PBS MB) 流動ほぼ完全

## 2-1-2 ハニカム製品金型の研究開発

まず、ハニカム製品金型の研究開発について述べる。当初のハニカムの隔壁厚さは0.1mmを計画したが、金型使用中の金属接触によるかじり発生の危険性が高く、今回は安全のためハニカム隔壁は0.2mmの厚みに変更した。また巣脾全体を8区画にわけその一区角の巣脾を試験金型とした。

そのハニカム製品の基本形状について、ベースとなる情報を養蜂業者でもある秋田屋本店に確認をして進めた。その結果、結論としての製品形状を図1-2-1のように決定した。

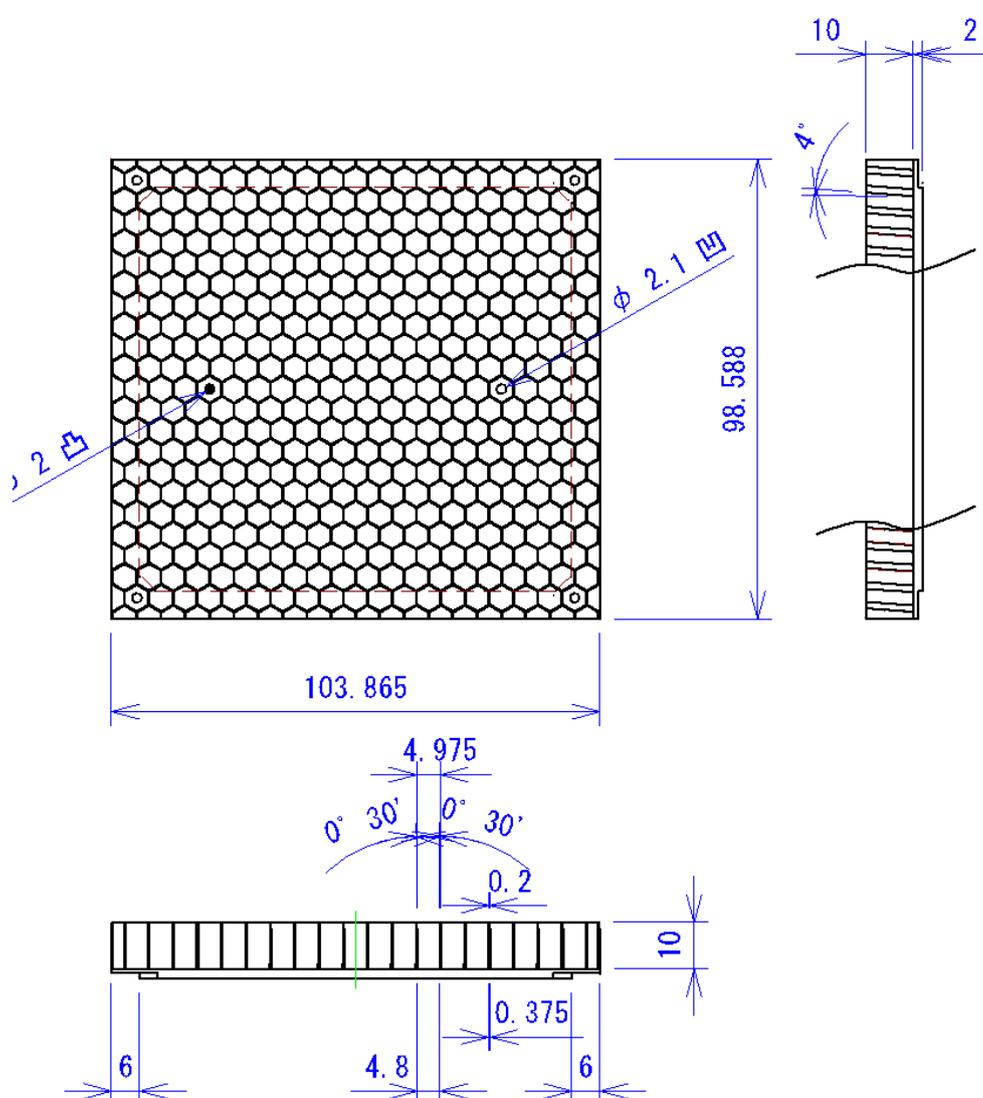


図 1-2-1 ハニカム製品の基本形状

上の図のハニカム基本形状はいうまでもなくセイヨウミツバチの生態 1)として知られている巣の形状である。この基本形状を構成する代表値をミツバチの天然巣の測定値と比較して表1-2-1にまとめる。

1) 吉田忠晴：ニホンミツバチの飼育法と生態,第7刷,玉川大学出版部,(2008)

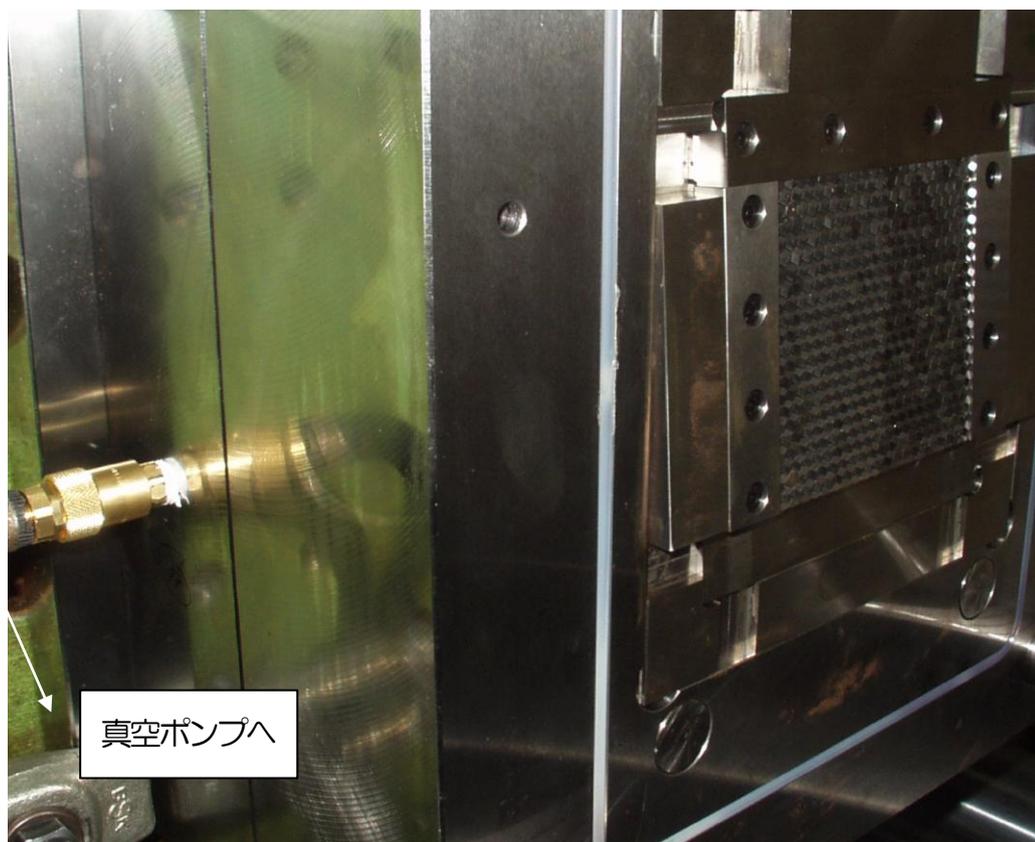
表1-2-1 ハニカム基本形状値と天然ミツバチ(西洋ミツバチ)巣の比較

	金型	天然巣
巣房の深さ	10mm	約10mm
巣房の一辺の長さ(底面)	4.8mm 巣房の直径(底面) 5.54mm	約4.8mm
巣房の傾き(底面)	4度	約4度
壁厚み(表面)	0.2mm	約0.1mm

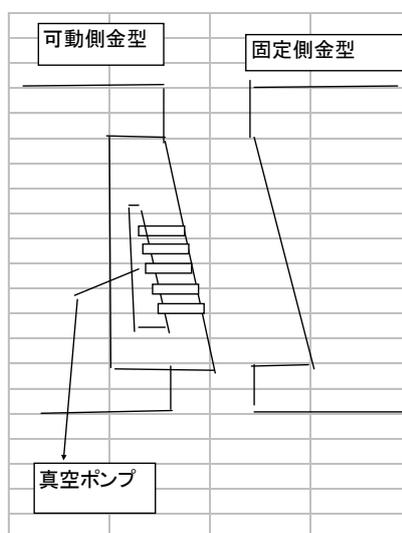


図1-2-2 ハニカム成形試験金型の写真：右は固定側、左は可動側  
パーティング面に対してハニカムが4度傾いていることがわかる

今回は超臨界性ガス注入樹脂を使用するので、樹脂の流動先端部に必ず随伴するガスは、通常の射出成形における溶融樹脂のみの場合より、随伴量は多いと想定される。このためこの流動先端部の余分なガスを金型外に排出する機構を設けた。すなわちハニカムを構成するピンと金型本体の摺動部分でのクリアランスを経て真空ポンプへとつなぎこむシステムとして、金型閉から型内を真空として樹脂射出時この真空を保つ。このことにより流動先端ガスによる流動障害をできるだけ緩和する機構である。写真に金型シールド、金型とポンプをつないだ状態を図1-2-3に示した。



A : 金型の真空吸引システム写真



B : 金型真空吸引システム概略

図1-2-3

次にこれらの値に基づき、ハニカム巣脾製品にする際の全体的組み合わせを以下のごとくにした。図1-2-3 ABC にまとめた。この図はハニカムのサイズを実際の製品の8分の1（片面、両面では16分の1）の確認金型を示した。

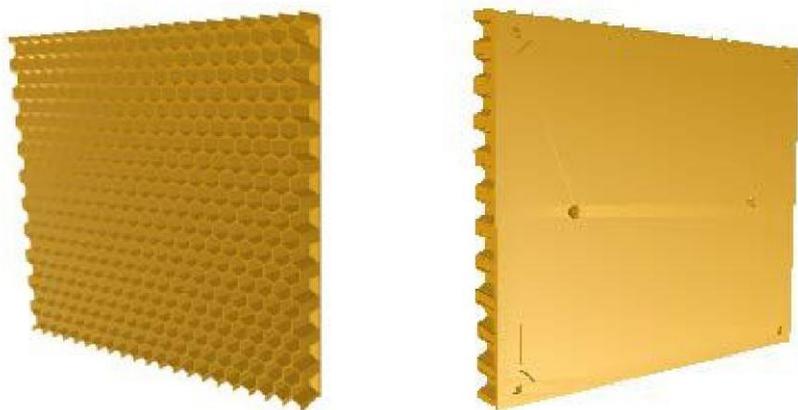


図1-2-4 A:ハニカム1区角

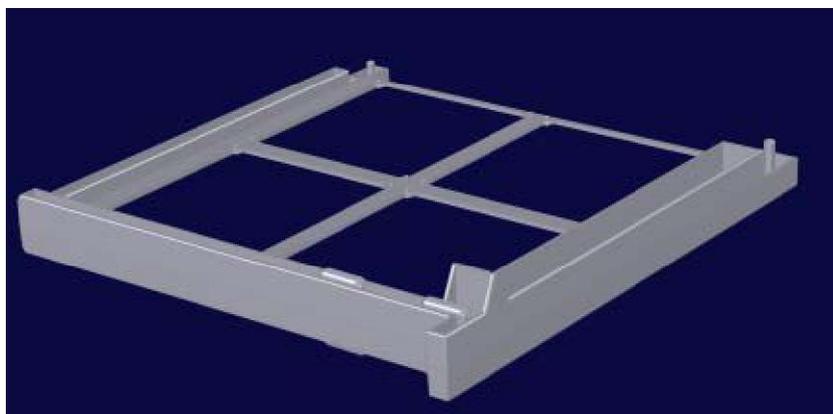


図1-2-4 B:枠

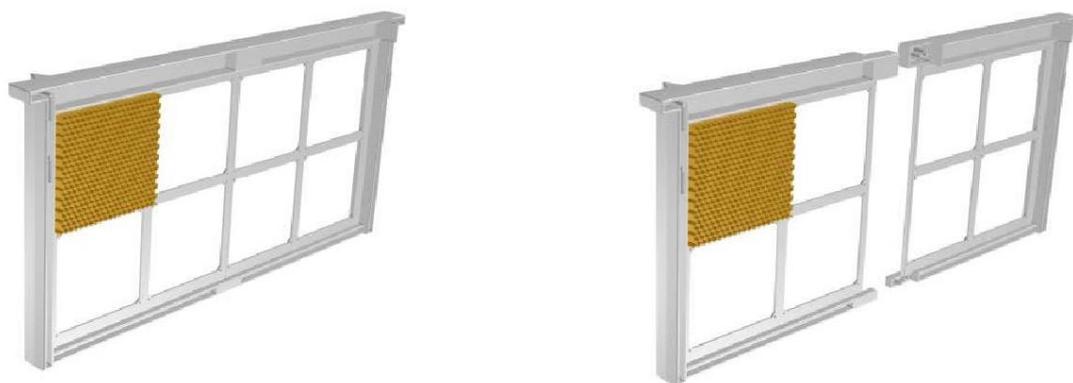


図1-2-4 C:枠にハニカム1区角をはめ込んだ図  
右は枠を繋ぐまえ、左は枠を繋ぎ巣脾1枚にハニカム1区角をセットした

図1-2-4のA、B、Cに示したように今回の巣脾はハニカムを支える枠に、ハニカム製品を両面で16個つなぎ1枚の巣脾を構成させる。また今回の研究開発では最終ハニカム金型を作成し、本番では1/4区画を片面4セット、両面で8セット繋ぎ1枚の巣脾とすることにした。図1-2-5にこれを示す。

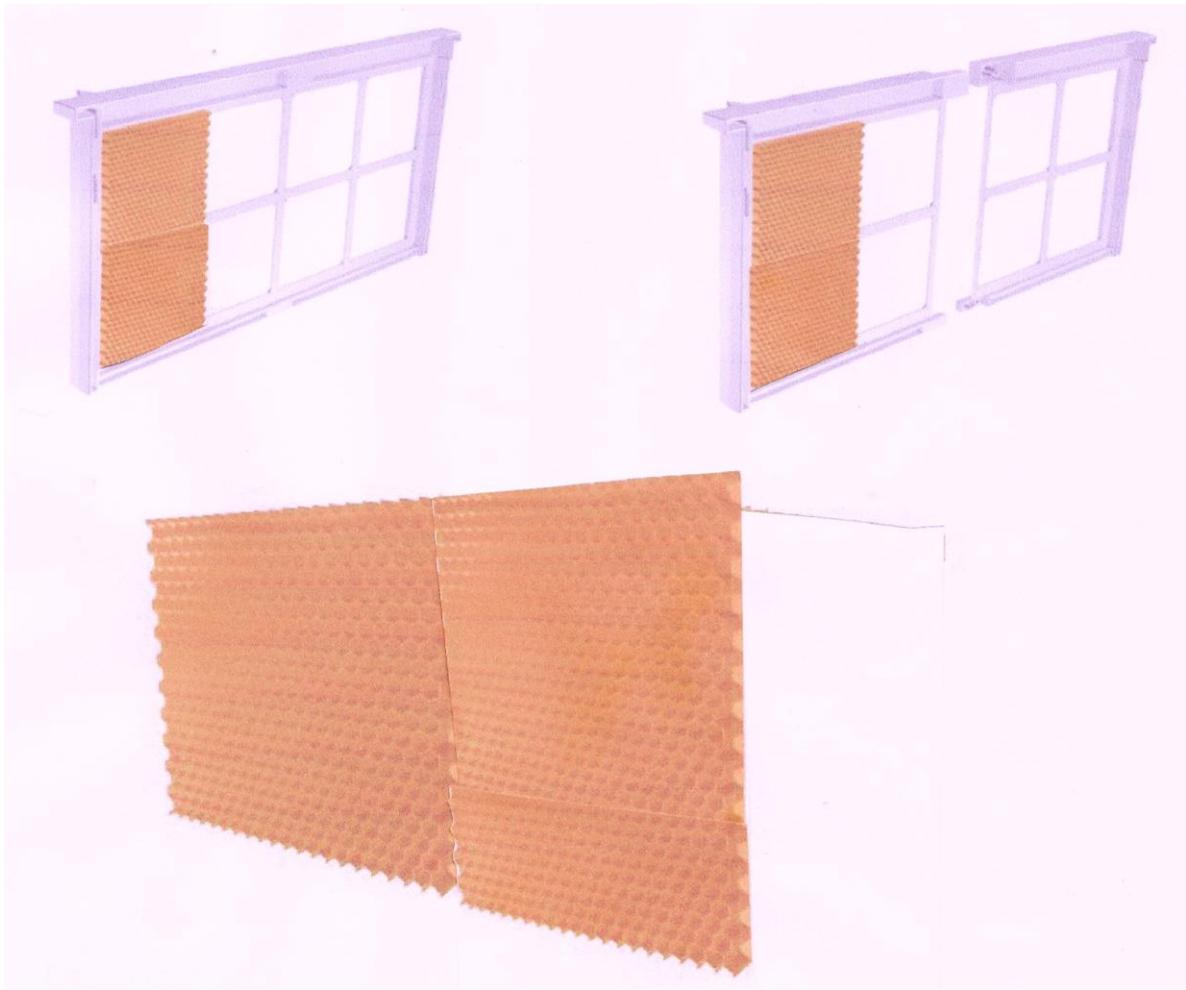


図1-2-5 本番金型の成形品イメージ図

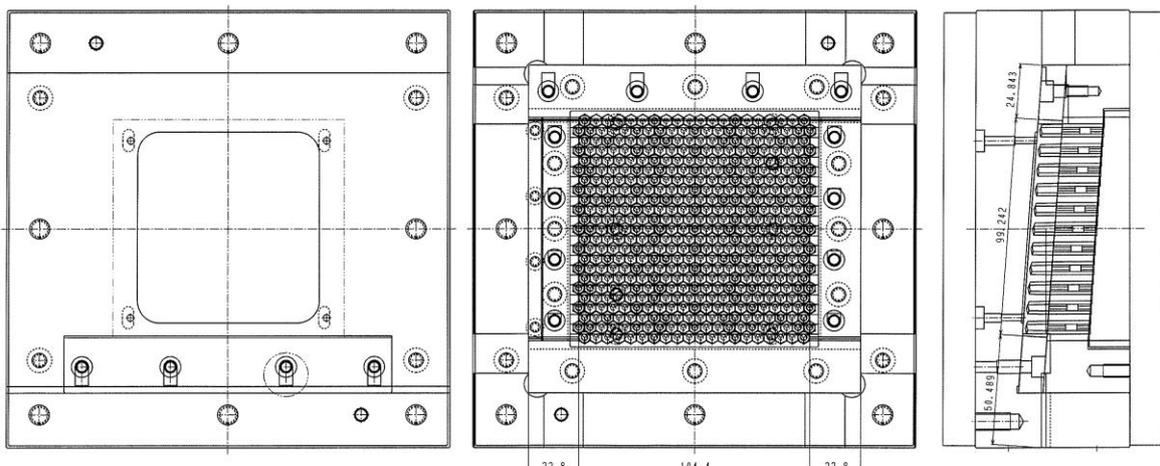


図1-2-6 金型図面 : ハニカム金型詳細

図1-2-6にはハチ巣のハニカムを成形する金型の固定側と可動側のキャビティーの部分(ただしハニカム構造は省かれている)。また巣枠の金型図面の一部を示す。

このようにハチの巣を構成するハニカム部分と枠部を別々に成形して、これを組み立て最終的に巣脾とすることにした。

### 2-1-3 ハニカム製品金型流動シミュレーション

金型は既に2-1-2で前記したように、ハニカム部分を8区角に分けた試験金型の一区角について、まず流動シミュレーションをおこない、ゲート数の適正値を把握する解析を行った。基本的にゲートの個数を決める作業を行っている。これらの解析は京都工芸繊維大学、近畿大学を主に、クニムネが一部を担当して進めた。

まず、図1-3-1に試験金型（最小区画）の中央にゲートを配置した場合のシミュレーション結果、ゲート数を2とした場合、さらに4とした場合を比較して記す。これらに一連の解析結果よりゲート数は、1ないし2が適正であると示唆される結果を得た。図1-3-1よりゲート数の4では充填時間をはじめとするすべての項目で、不良となる結果であった。

次にゲート数1と2の比較では、ゲート1ではウェルド、ガス抜け等樹脂会合にかかわる悪影響は低いレベルであるが、充填そのものに不安の残る解析結果である。これらは、試作金型のハニカム数に対し、ゲート2個を選択することが良いと導かれる結果となった。

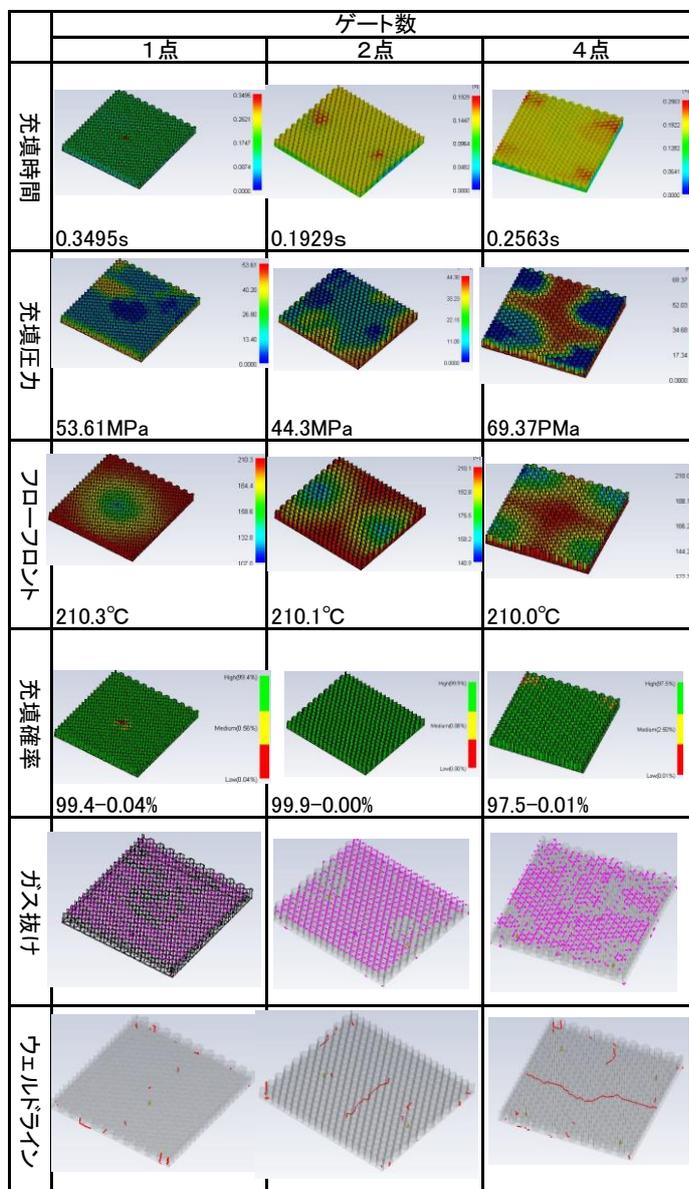


図1-3-1 ゲート数決定に関する解析結果比較

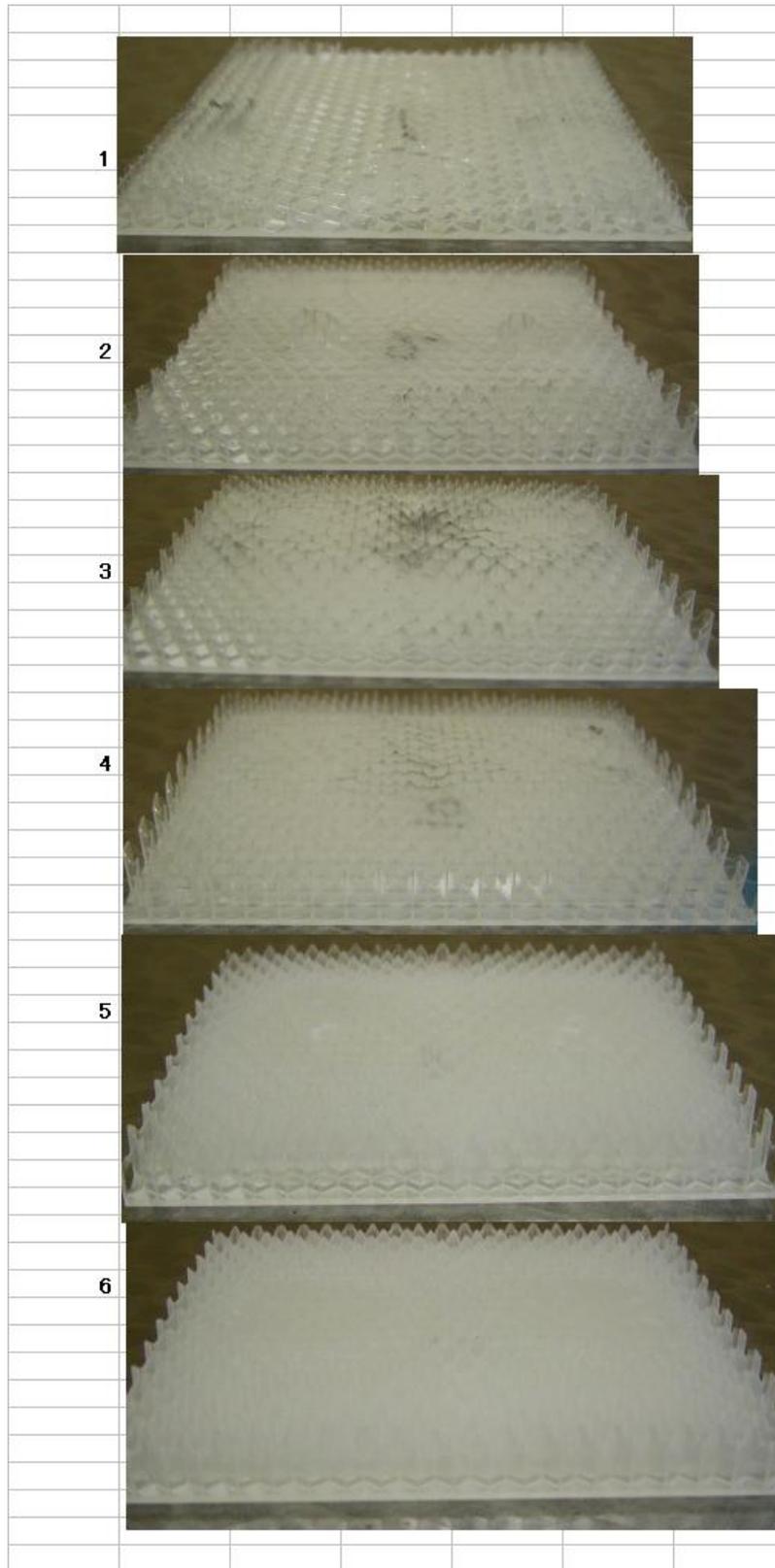


図1-3-2 実験金型による充填状況観察  
充填率を変化させ PLA 樹脂が充填していく模様を観察

実際の試験金型の充填率を変化させてPLA樹脂が充填していく様子を図1-3-2に成形品写真で示した。解析結果のゲート2と良い一致を示す。

今回の試験金型はこのような解析結果より、ゲート数2点で作成した。また試験金型成形開始後樹脂の完全充填が微妙に困難であることが判明してきた。この原因の究明についてさらに詳細なる解析を行っている。その中で、以下のような興味ある結果も得られ、今後のハニカム形状改良の際には考慮していきたい。以下に詳細解析結果をしめす。

すなわち、ハニカム部の厚みが0.2mmと薄いため、金型冷却解析と合わせた流動解析を行い、超臨界性不活性ガス注入による粘度低下の効果を考慮しながら、最適な成形条件について検討している。その結果、底板厚さを薄くすると成形が安定する傾向、および射出速度を低減すると成形が困難になる傾向が見られた。その顕著な例として、射出率20cc/sec、底板厚さ2mmと射出率40cc/sec、底板厚さ1.6mmの場合の、メルトフロントの時間変化をそれぞれ図1-3-3、図1-3-4に示す。これらより底板厚さを薄くし、射出速度を速く樹脂を金型に射出したほうが理想的な流動パターン傾向になっていることがわかる。

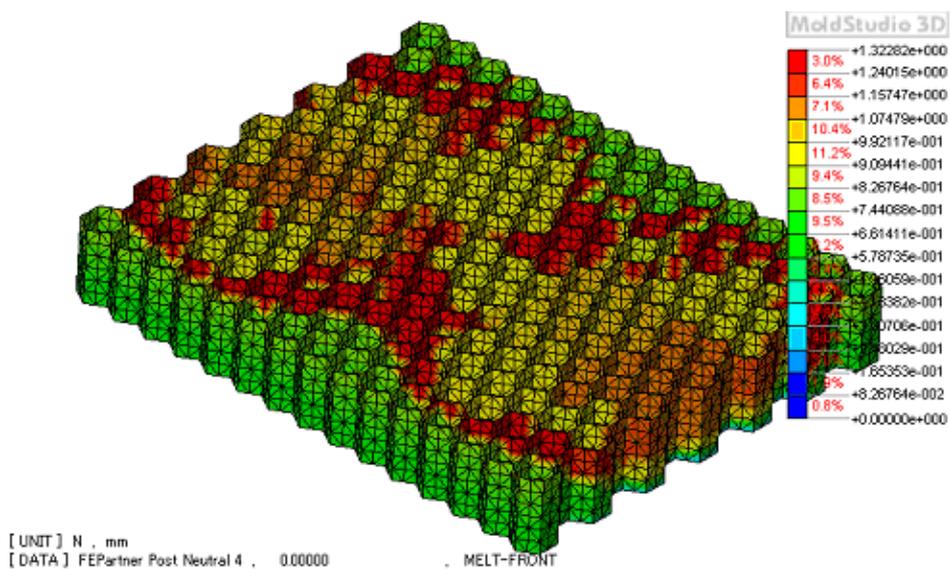
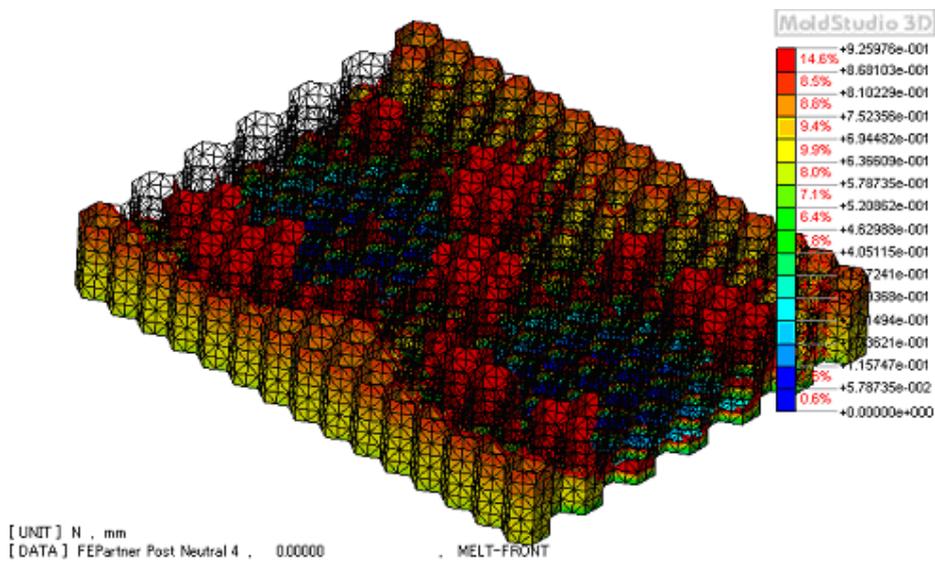
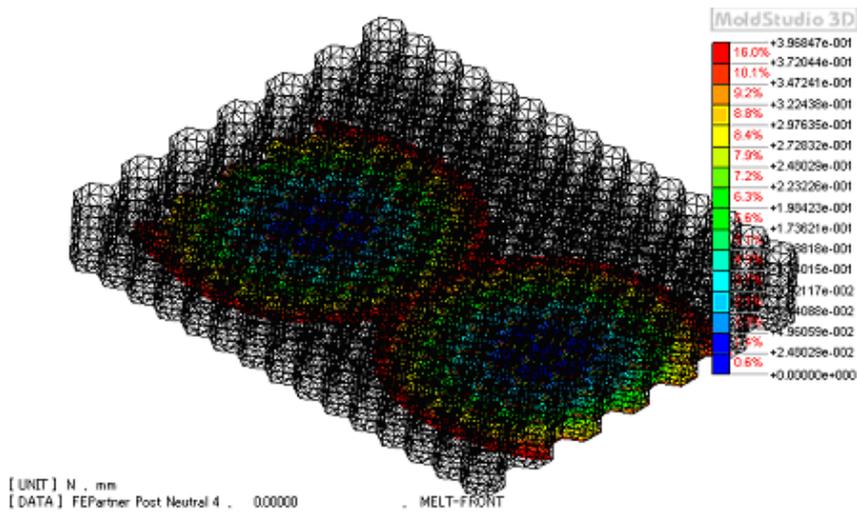


図1-3-3 樹脂流動解析によるメルトフロントの時間変化(射出率20cc/sec, 底板厚さ2mmの場合)上図と中央図:充填途中 下図:充填完了時

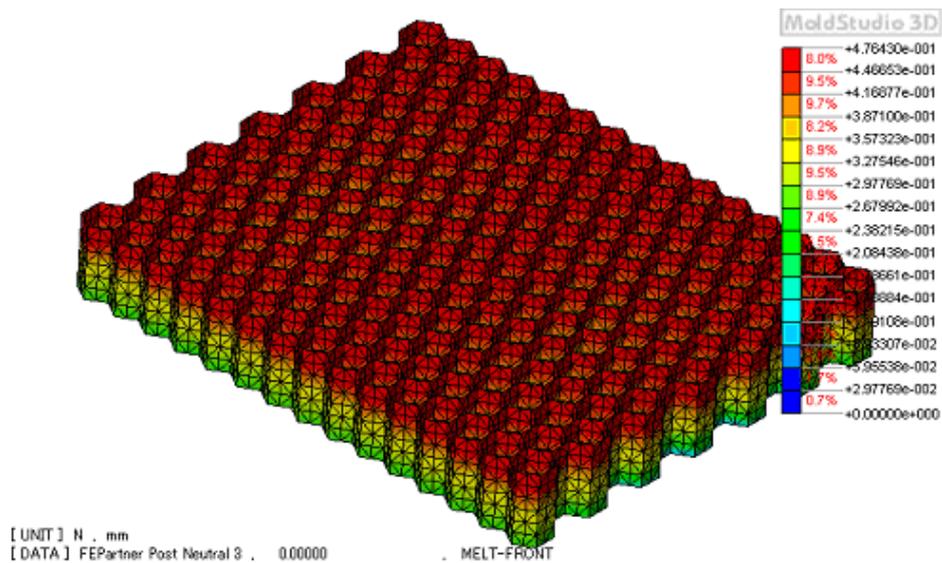
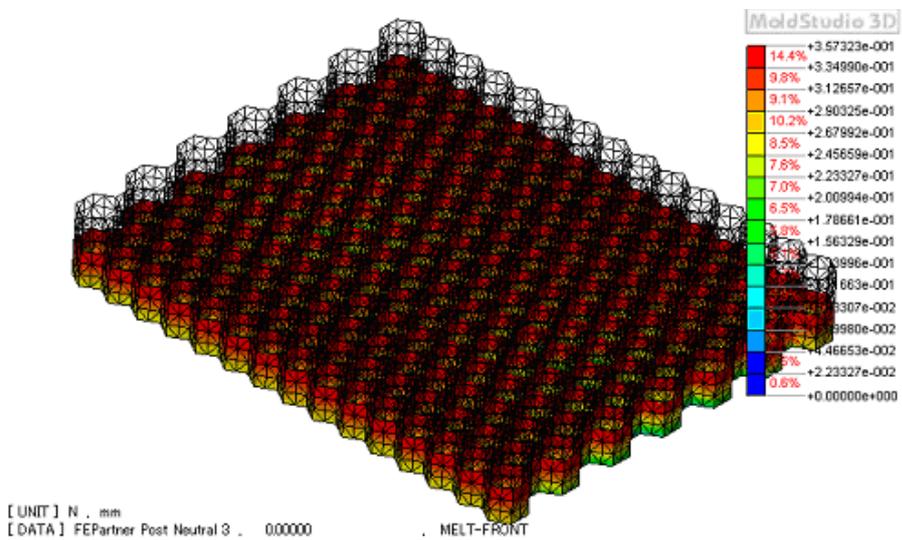
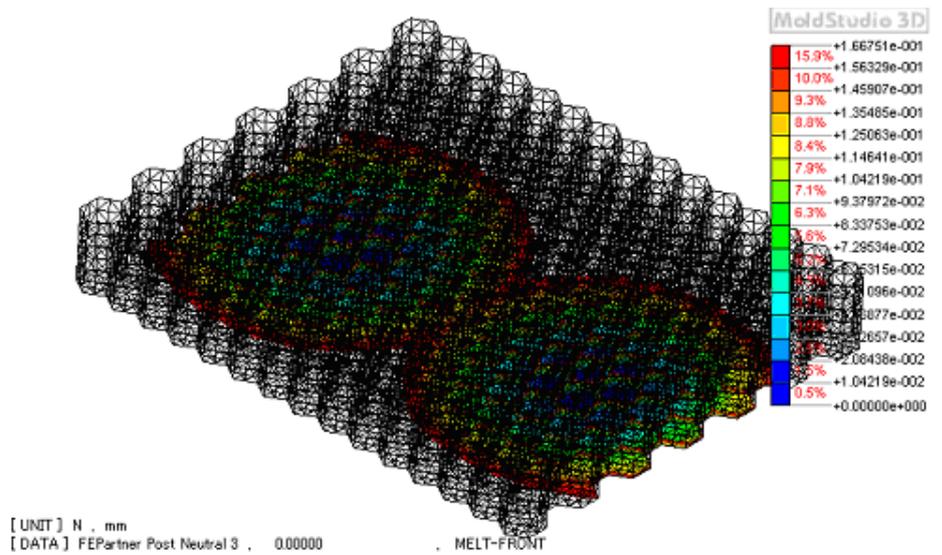
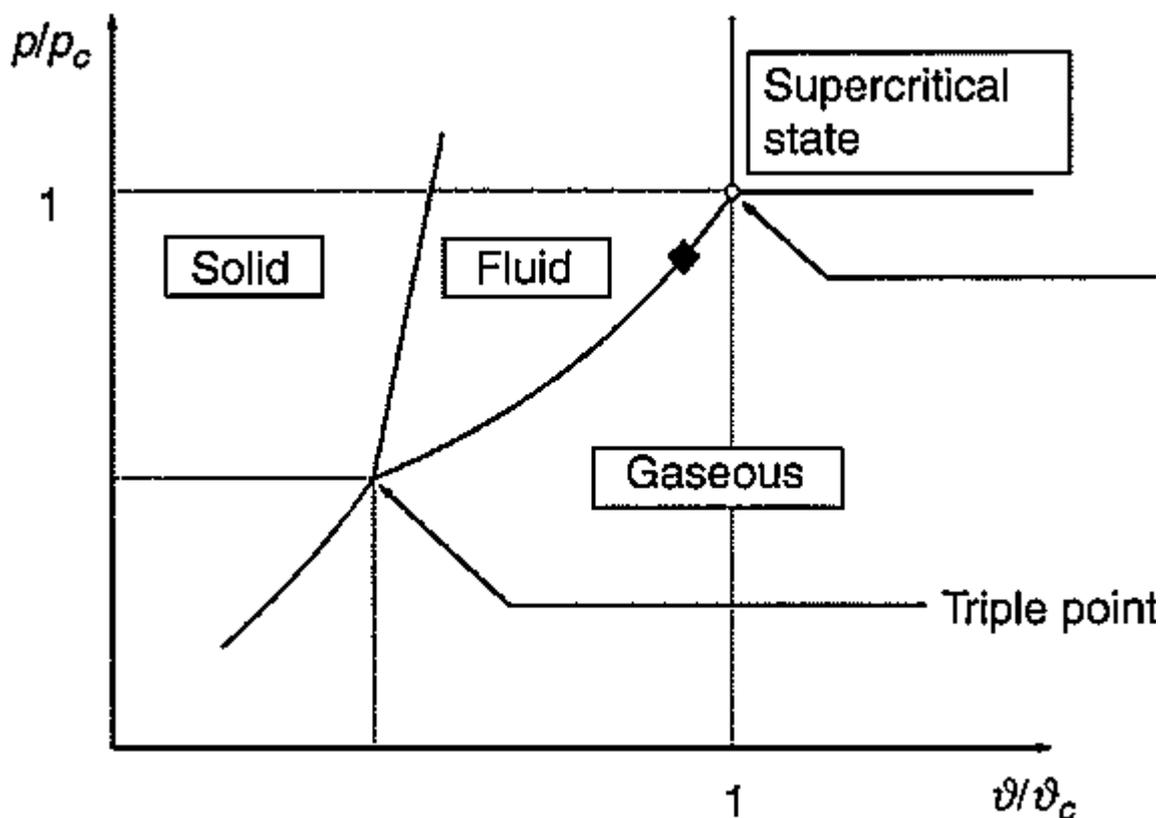


図1-3-4 樹脂流動解析によるメルトフロントの時間変化（射出率 40cc/sec，底板厚さ 1.6mm の場合）上図と中央図：充填途中 下図：充填完了時

## 2-1-4 超臨界性流体と流動性の研究開発

一般的に射出成形に広く使用されている超臨界性流体は窒素(N<sub>2</sub>)および二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)である。これらの超臨界の相図(図1-4-1)と超臨界点(表1-4-1)を1)以下に示す。



2) Shau-Tarng Lee & Dieter Scholz, POLYMERIC FOAM, P107, CRC Press(2009)

図 1-4-1 超臨界点の相図概念

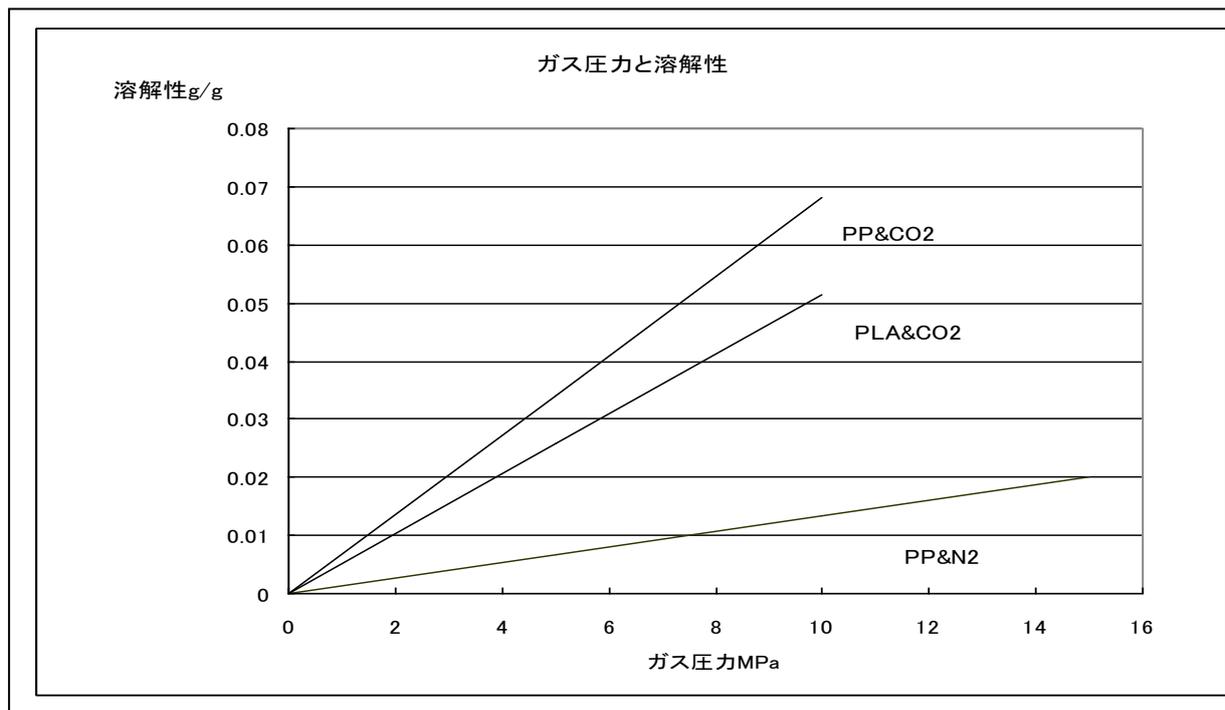
表 1-4-1 N<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> の超臨界点

ガス種類	超臨界温度 °C	超臨界圧力 MPa
N <sub>2</sub>	-146.9	3.4
CO <sub>2</sub>	31.0	7.4

図1-4-1の超臨界点を超えた四角い領域が液体でも気体でもない状態であり超臨界状態と総称されていて、N<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> の場合の温度、圧力の臨界点は表1-4-1に示した。このような超臨界状態の物質を樹脂の溶融体と混ぜると樹脂は通常の溶融状態に比較して流動し易くなる。これは大嶋らにより自由体積理論で説明されている<sup>3)</sup>。これらの超臨界流体とポリマーとの混合体の押出粘度の低下も彼らにより報告されている。本研究開発では、この粘度低下現象を射出成形の射出圧の低下に使用する。すなわち、この超臨界流体を使用する溶融樹脂の低粘度化現象を利用して「PLA 樹脂を使用したハニカムの極薄射出成形」を試みる。

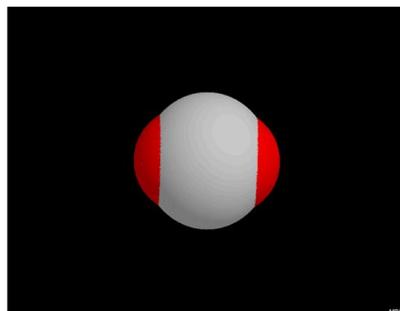
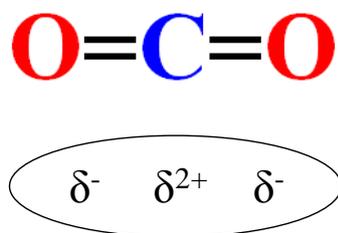
3)大嶋正裕：高分子,第56巻,第2号,(2007),70-74

その準備としてまず、ダンベル試験片の金型を使用して超臨界状態の N2 および CO2 の注入が PLA の流動性に与える影響を調べている。一般に CO2 と N2 ではポリマーに対する溶解性が異なり、その溶解性は CO2 の方が N2 に比べ 5~8 倍程度高いことが知られている。図 1-4-2 に大嶋らにより得られた溶解性のデータ (200°C) を示す 4)。この図はいずれのガス種も圧力とともにそれぞれのガスがヘンリーの法則に従って圧力増加とともにポリマーに溶けていくが CO2 の方が N2 より数倍高い溶解性を有することをしめす。これは CO2 が図 1-4-3 に示すようにルイス酸の化学構造に由来するといわれている。



4)大嶋正裕：成形加工,第20巻,第8号,(2008)

図 1-4-2 PP および PLA への CO2 または N2 の圧力溶解特性 (200°C)



◆ 中心の炭素原子が電子欠乏状態にあり、このためルイス酸性を有する

図 1-4-3 CO2 の化学構造と性質

次にダンベル試験片の金型を使用して、ポリ乳酸樹脂を成形する際の射出圧力を N2 と CO2 とで比較して表 1-4-2 に示す。

表 1-4-2 ダンベル成形時の射出圧力と注入した超臨界性ガス種

注入量 %	N2	CO2
0	200Mpa	
0.3	100MPa	110Mpa
0.5	80MPa	104Mpa
0.7	60MPa	97MPa
1.1	-	90MPa

表 1-4-2 の関係を図 1-4-4 に示す。既に記したように PLA 樹脂に対する溶解性は CO2 が N2 より高いが、表 1-4-2 より流動改良性については N2 のほうが高い結果を得た。このためハニカムの射出成形についても CO2 より N2 を使用して流動改良を行うほうが流動性の改良があることが、このダンベル金型を使用した実験で予測できた。この期待と正反対の現象が何故発生するのか、その原因については解明できていないが、CO2 ガスを多量に樹脂に注入しても、超臨界性ガスと今後された溶融樹脂が、金型内に射出され、いったん閉鎖系から解放された際、ガスが樹脂から分離し、分離したガスはまた圧縮されるまでメルトフロントを樹脂と分離してガスが流れていく。多量のガスが分離する CO2 の場合は N2 よりも樹脂の流れを多く阻害する可能性を示唆するのか、あるいは CO2 と PLA 樹脂とが何らかの相互作用をして CO2 が流動改質につながる影響を与えていないためなのかさまざまの想定ができるが、真の原因は現段階では不明である。

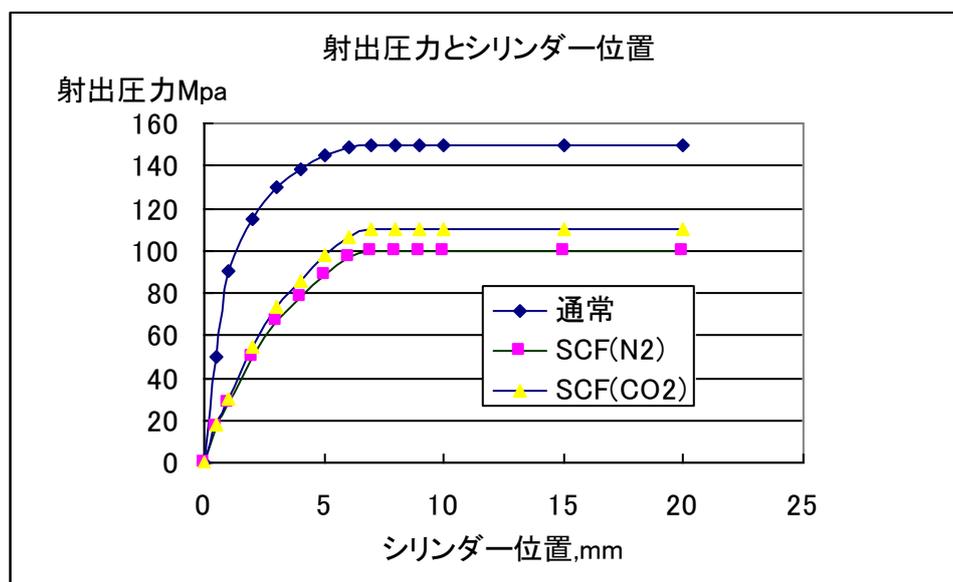


図 1-4-4 注入ガス種類と射出圧力との関係  
 成形金型:ダンベル試験片(厚さ 2mmt)  
 ガス注入量 0.7wt%  
 バレル温度 200℃  
 金型温度 30℃

また超臨界性ガスを注入して成形したダンベル試験片の泡の状況を図1-4-5に、ダンベルの物性測定結果を表1-4-3にまとめた。成形品2mm tの厚みの中央付近に100 $\mu$ 程度の直径の泡が散在する。また成型品の物性は密度や強度がわずかに下がるもののほとんど変化しない。

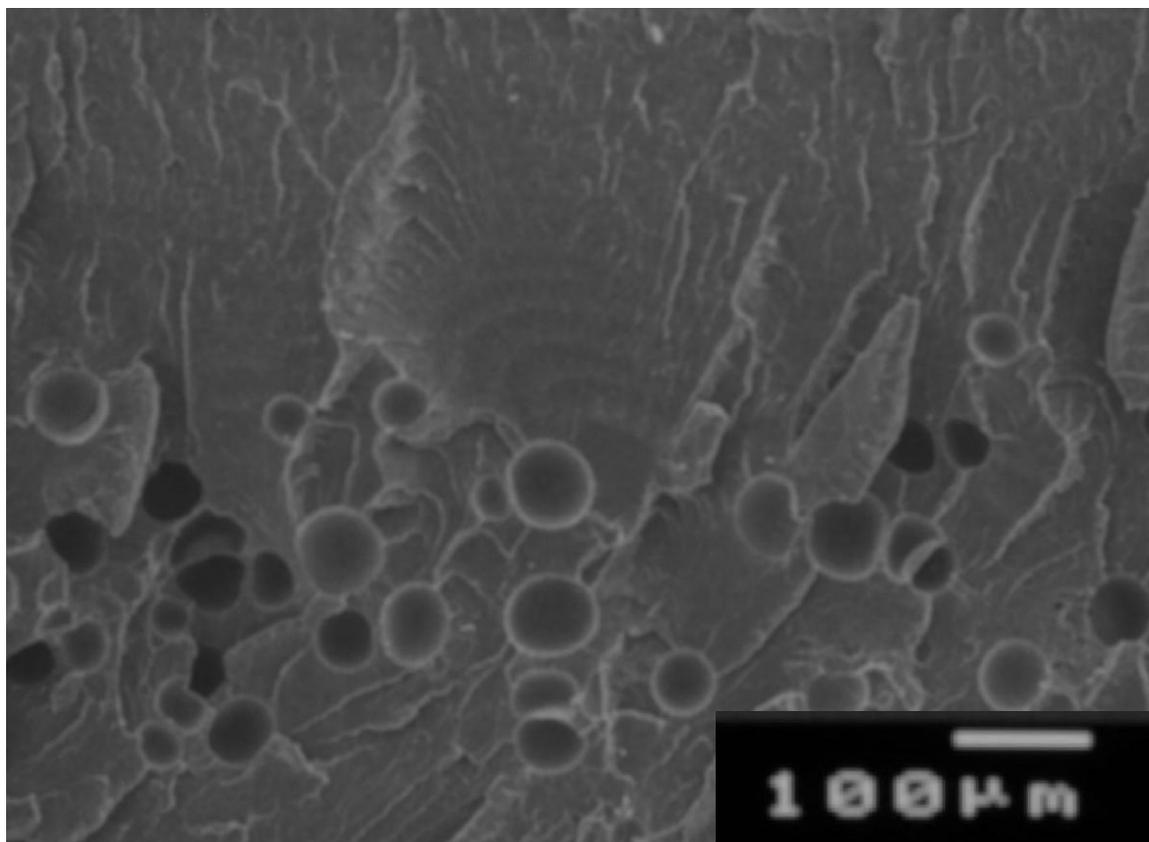


図1-4-5 ダンベル片 (2mmt) 中央部に発生している泡

表1-4-3 N2注入成形品の物性

項目	単位	通常成形	N2注入成形 (0.7%)
密度	g/cc	1.266	1.159
引張弾性率	Gpa	3.03	2.83
引張強さ	MPa	51	46
引張伸度	%	3.71	3.40
アイゾット衝撃強度	KJ/m2	14.1	14.8

## 2-1-5 超臨界性流体混合スクリュウの研究開発

超臨界性ガスを注入する成形機は図1-5-1のようなシステム構成となっている。

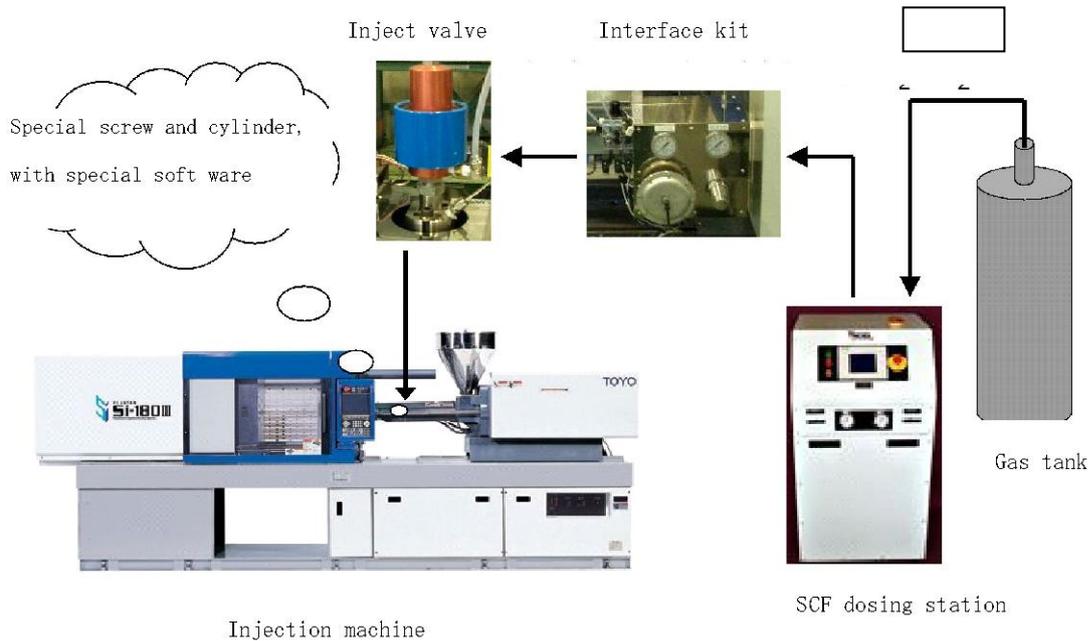
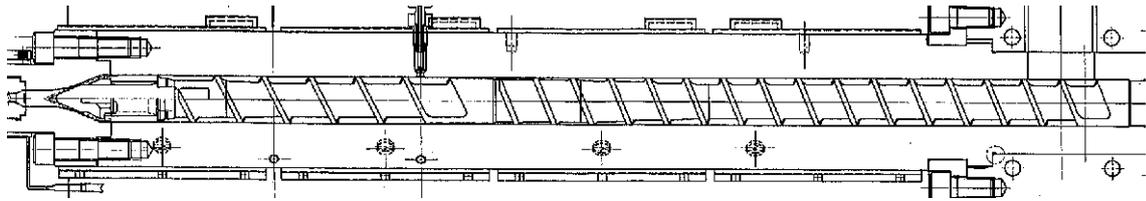


図1-5-1 超臨界性ガス注入装置モデル

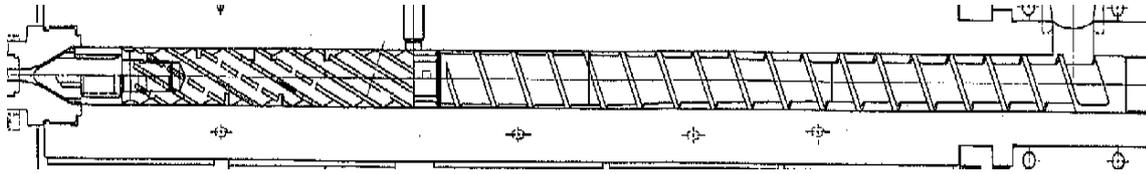
ガスタンクはガス種の異なるポンプ等に繋ぎこむ。超臨界ガス供給機は所定の圧力に昇圧し決められた供給量のガスを成形機に送り込む。このガスをインターフェースキットおよび注入バルブを経て、射出成形機の溶融樹脂に注入する。成形機では樹脂の計量サイクル中の指定したタイミングで注入攪拌混合を行う。今回の研究ではガス種を CO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> のいずれかをポンペを切り替えることにより切り替え使用した。

また注入部のスクリュウは図1-5-2の如くであり、基本的なフルフライトタイプとミキシングのあるタイプでおよびミキシング増強タイプを検討とした。混合効果の比較評価は当初の発泡状態で比較しようとしたが、成形品の部位により発泡状態は大きく変化したため方法では評価困難であった。結局いずれのタイプも成形品としての評価あるいは成形のしやすさの評価で大きな差がないことが分かった。むしろあまりミキシングのため複雑なスクリュウとした場合の材料切り替えの手間が問題となる生産方式の場合は単純な方式のほうが好まれると判断された。

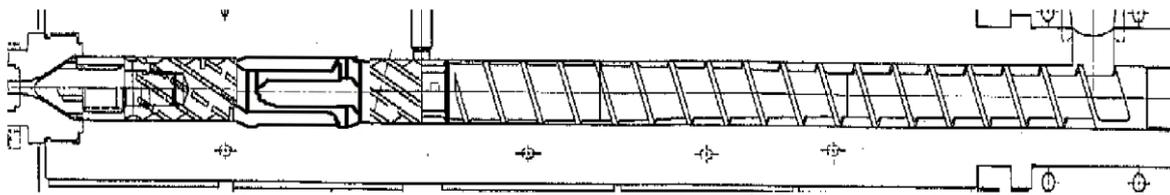
形状の異なる 3 種のスクリュウを使用してダンベル片を成形してその密度と成形品中央部の泡の大きさを観察した。この結果を表1-5-1にまとめた。ほとんどスクリュウタイプによる差はないが、単純スクリュウ (A) は基部側にガス漏れ機構がなく、一定した成形を長時間連続させることが困難であった。また、練ゾーンを付加したスクリュウ (C) は添加物や色ものの変更時樹脂の置き換え、切替えに時間がかかった。この結果よりスクリュウ形状は B を選択した。



A : フルフライトタイプ



B : ミキシングタイプ



C : ミキシング増強タイプ

図1-5-2 検討した成形機スクリュー形状

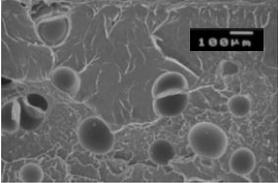
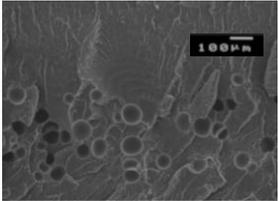
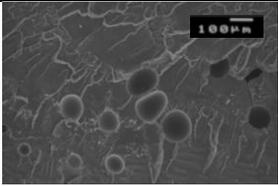
成形金型: ダンベル試験片(厚さ 2mm)

ガス注入量 0.7wt%

バレル温度 200°C

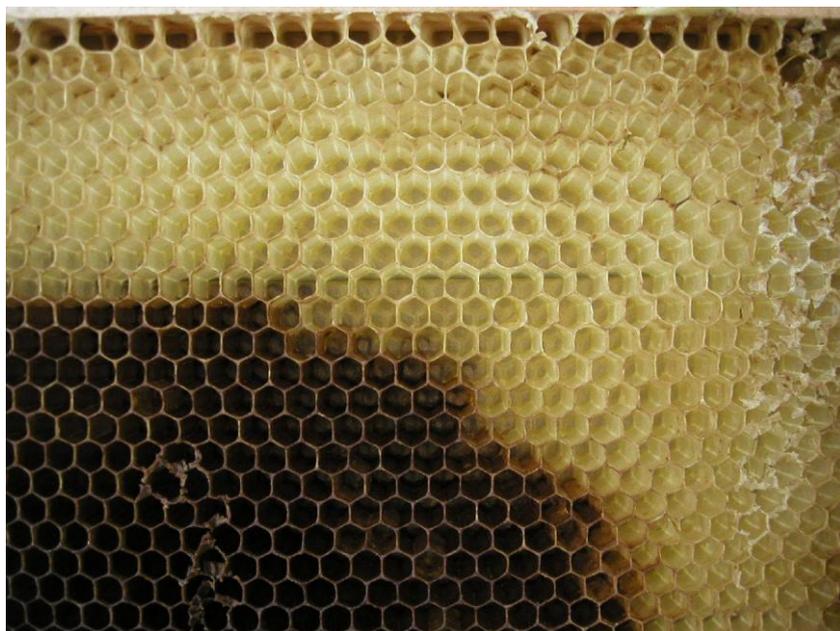
金型温度 30°C

表1-5-1 異なるスクリュウによる発泡状態比較

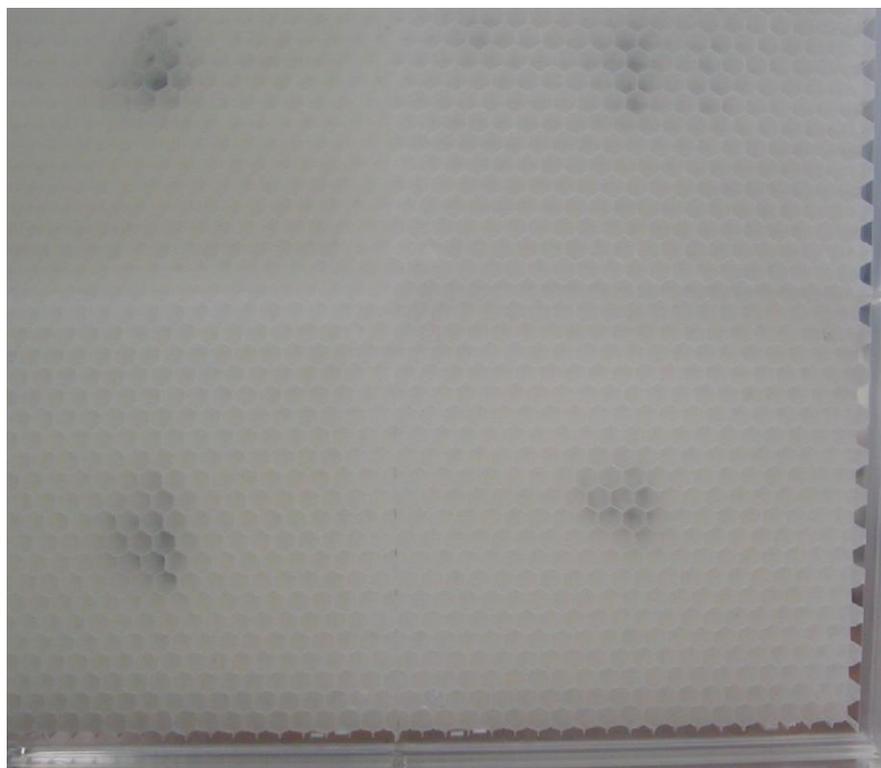
スクリュウ形状	密度	発泡形体
A	1.155	
B	1.159	
C	1.159	

## 2-2 天然巣脾と同等な成形材料と同等以上の性能を有する巣脾の開発

この項目では天然巣脾の場合蜜蝋が基本的な巣の構成材料である。これに対し今回の材料は、ポリ乳酸樹脂が基本の材料である。これにより天然巣脾に比べ格段の強度となるが一方、材料の差によりミツバチが営巣活動をするかの課題がある。これについては蜜蝋とPLAを混合した材料によりミツバチの人工巣脾の営巣活動をさせるベースを作ろうとした。図2-1に今回射出成形で作成した人工巣脾と天然巣脾を比較した



A：天然巣脾      ミツバチが作成した天然の蜂巢



B：射出成形巣脾      射出成形で作成した人工の蜂巢

図2-1 天然巣脾と人工巣脾のハニカム部写真

作成できた人工巣脾と天然巣脾の性能比較を表2-1に示す。この表2-1のごとく、人工巣脾は天然巣脾と同等以上の性能を保持することが分かる。ただし、この前提であるミツバチが営巣活動する確認が今研究科開発期間では未済である。今ミツバチの活動シーズンがこれから開始するが、早急なる確認をおこなう。

表2-1 人工巣脾と天然巣脾の性能比較

	天然	人工
強度	 手で軽く押すだけで上のごとく破壊する	 手で押しても破壊しない 1 mから落下しても OK
重量	350g	870g(1000g を超えないこと)
メリット		繰り返し使用回数の飛躍的増 伝染病防止の消毒が可能 生分解素材である
未確認項目		ハチが営巣活動することの確認未済

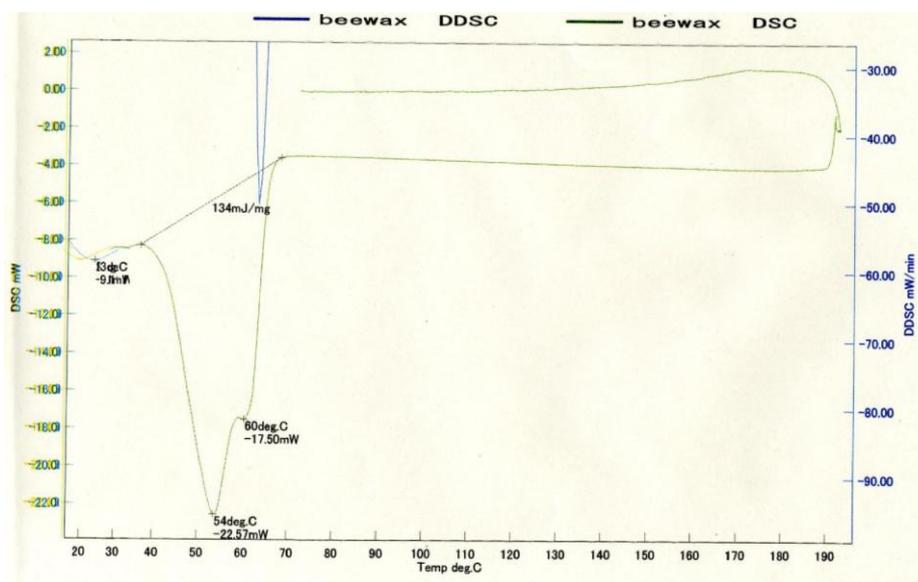
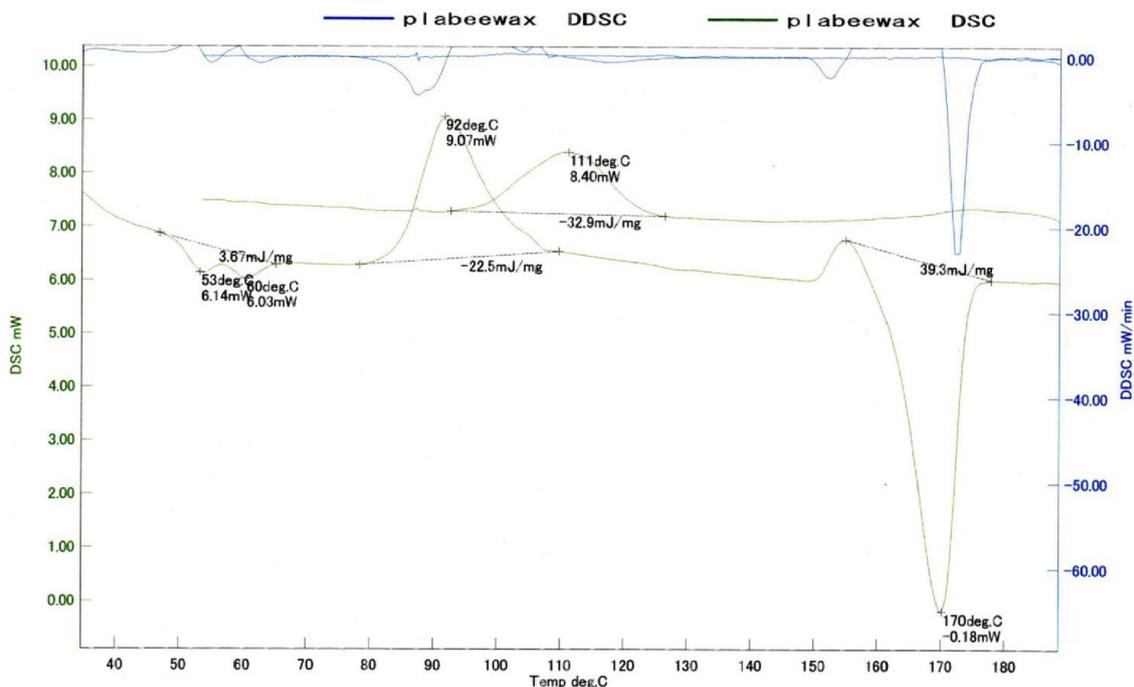


図2-2 蜜蝋のDSC分析結果：蜜蝋のDSCサーモグラム 融点：54℃

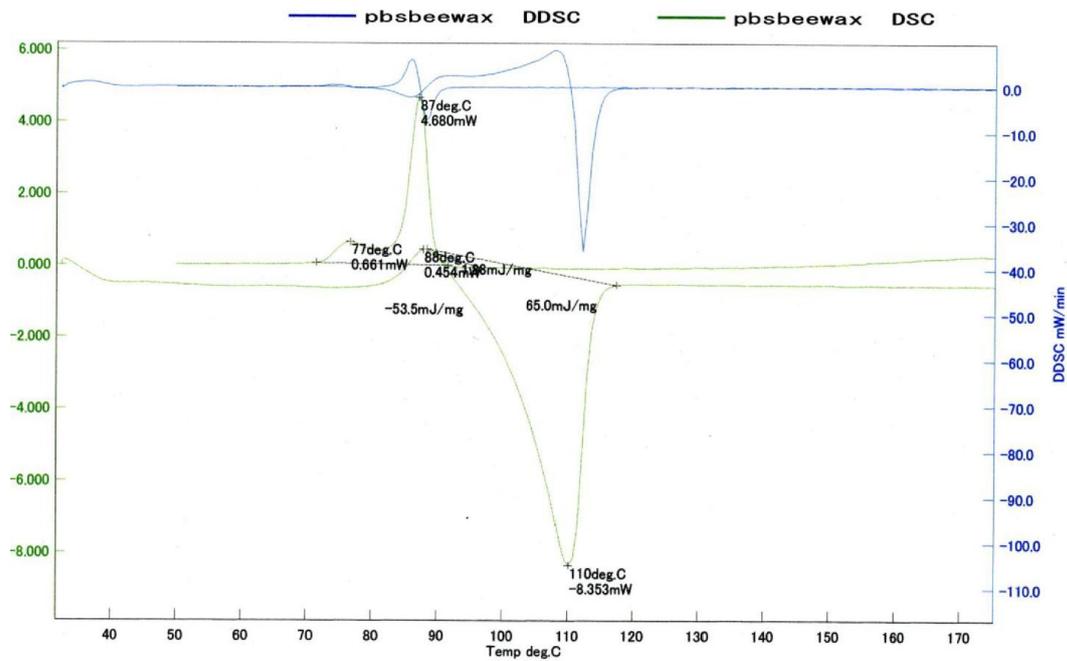
今回研究開発のテーマとして、ミツバチが素直に営巣活動するよう、成形材料 PLA に蜜蝋を添加した。蜜蝋としては図2-2のごとく 54°Cに主たる吸熱ピークを有するタンザニア産蜜蝋を添加改質剤に使用した。

この蜜蝋を PLA (ポリ乳酸) および PBS (ポリブチレンサクシネート) にそれぞれ 10wt%添加した蜜蝋のマスターペレットを別途作成している。この蜜蝋のマスターペレット作成に関しては京都工芸繊維大学の小型2軸押出機で微量作成し、その後、大型機で押出ている。

押出条件はバレル温度 180°C (小型機) ~200°C (大型機) で通常のコンパウンド温度に比べ低い設定で押し出すことが可能であった。このようにして作成した蜜蝋マスターは以下に示す図2-3のような DSC 分析結果であった。



A : PLA/蜜蝋=90/10(wt%)の DSC サーモグラム 蜜蝋の融点と PLA の融点がみられる。

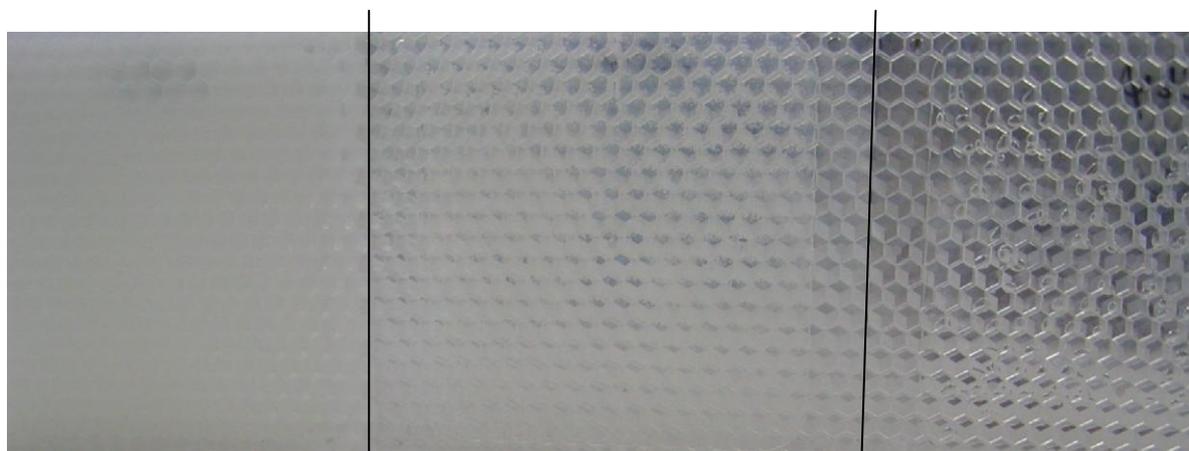


B : PBS/蜜蝋=90/10(wt%)の DSC サーモグラム 蜜蝋の融点ほとんどない PBS の融点のみ観測できている。

図 2-3 蜜蝋マスター2種の熱分析結果

PLA/ 蜜蝋では蜜蝋の融点と PLA の融点が測定されているに対して、PBS/蜜蝋では PBS の融点のみ検出されている。この原因は不明であるが混合状態が PLA、PBS とでは異なることを示唆する。出来上がったチップに手触りは PLA のほうが蝋のすべすべ感はないが、PBS の方は蝋がチップ表面にあるようなすべすべ感がある。ミツバチが巣脾に対して親和感を抱くには蜜蝋が多く含まれる方がいい可能性があるため、蜜蝋3%になるように希釈倍率 3.3 倍で射出成形をトライしたが、いずれも蝋による滑りで材料が成形機シリンダーに食い込まない：所謂食い込み不良が発生し、多量の蜜蝋を樹脂と同時に成形はできないことが分かった。

そこで蜜蝋が 1wt%になるよう 10 倍希釈して PLA に添加成形を行った。図 2-4 に PLA のみ（蜜蝋なし）、PLA マスターによる（蜜蝋入り）、PBS マスターによる（蜜蝋入り）の外観を示す。



PBS マスターによる（蜜蝋入り）

PLA マスターによる（蜜蝋入り）

PLA のみ（蜜蝋なし）

図2-4 蜜蝋添加による外観差

右から PLA のみ（蜜蝋なし）、PLA マスターによる（蜜蝋入り）、PBS マスターに（蜜蝋入り）で、蜜蝋により PLA の透明感は失われていく。すなわち蜜蝋が PLA をポリマー中に油的状に分散していることを窺わせる。また成形品の触感も、PLA のみに比較して PLA マスターによる（蜜蝋入り）、PBS マスターに（蜜蝋入り）の順ですべすべ感が増大する。すなわち蜜蝋質が成形品にブリードして量は PBS マスターの方が大きいと推定できる。

いずれにしても、今季のミツバチの活動期に営巣活動するかどうかの判定を行い、材料の最適化を目指す。

## 最終章

### 全体総括

今回の植物由来樹脂製ハニカム構造体の超臨界性流体使用による低粘度射出成形技術の研究開発」を総括すると、

目標とするミツバチ用の巣脾を、植物由来の樹脂である PLA 樹脂を使用して、超臨界状態流体の N<sub>2</sub> ガスを注入することにより成形することができ、ミツバチが好むであろう材質に仕上げるため、蜜蝋を併用することでより形状のいいハニカム成形品とすることができた。

今後の課題はこの巣脾をミツバチが使用して、営巣活動を行うかどうかを現実に確認することである。さらに必要ならば改良を行うこととなる。

営業販売ミツバチの営巣活動が確認できた段階で、可及的速やかに販売活動に移行していく。

また本成形技術を別のテーマに使用するべく、特に工業用途の市場開発もあわせて実施してゆく。

本研究開発成果について特許申請を行うが現段階では 1 件の予定。

### 参考文献

- 1) 吉田忠晴：ニホンミツバチの飼育法と生態 ,第 7 刷 ,玉川大学出版部 ,(2008)
- 2)Shau-Tarnng Lee & Dieter Sholz, POLYMERIC FOAM,CRC PRESS,(2009),P107
- 3)大嶋正裕：高分子, 第 5 6 巻 ,第 2 号,(2007), P70-74
- 4) 大嶋正裕：成形加工, 第 2 0 巻 ,第 8 号,(2008), P550-554