

- リコーテクノロジーズ（株） 紹介
- グループの取り組み

## ○放射光利用実地研修

- ・課題・目的
- ・実習内容
  - X線CT
  - 小角散乱
- ・まとめと今後について

## 沿革

### 2013年4月

東北リコー株式会社、リコーユニテクノ株式会社、リコーエレクトロニクス株式会社の各社が持つ設計機能 およびリコーの設計機能の一部を新会社へ移管し、リコーテクノロジーズ株式会社として営業を開始しました。

### 事業内容

- ・画像システム製品の設計（モノクロ複合機、広幅複合機）
- ・周辺機器製品の設計

# リコーテクノロジーズ（株） 紹介

## 会社概要・拠点と人員

2020年6月1日現在の就業人員：合計588名



**海老名本社事業所 182名**  
周辺機設計、新規分野  
環境・リサイクル、広幅機設計



**恵那事業所 103名**  
周辺機設計、新規分野



**環境事業開発C勤務(1名)**  
環境・油化



**大森勤務(3名)**  
包装試験



**東北事業所 303名**

画像システム本体設計、  
周辺機設計、新規分野  
経営管理

**リコーインダストリー東北事業所  
1,023名**



# リコーテクノロジーズ（株） 紹介

**RICOH**  
imagine. change.

## 基盤事業領域・開発設計機種

### プロダクションプリンター



RICOH Pro8300S  
設計～生産  
東北事業所対応

### ローエンドA3 MFP



### 胴内フィニッシャー



### 1パス両面スキャンA3 ADF



### 広幅IJプリンタ



### 広幅MFP



### 大判IJプリンタ



### 中綴じフィニッシャー



エアピック式  
A3 LCT

# 開発 3 Gの取り組み

## 取り組み内容

画像機器に搭載されるプラスチック部品の再生材、バイオマス材料開発

## 背景・目的

【石油依存社会の問題点】

資源枯渇



CO<sub>2</sub>増加

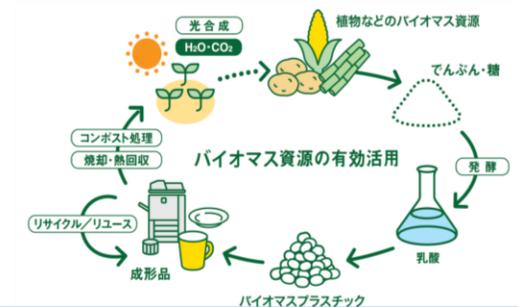


【やらねばならないこと】

脱石油

カーボンニュートラル  
CO<sub>2</sub>を減少させること

有力な  
解決手段  
の一つ



**バイオマスプラスチック**  
**リサイクルプラスチック**

持続可能な社会を目指して、化石資源枯渇に対応でき、温室効果ガスの削減効果が期待できるリサイクルプラスチックやバイオマスプラスチックの開発に取り組んでおります。

## 樹脂開発の課題と分析の背景

### ■ 画像機器用樹脂に求められる特性

機械的強度	衝撃強度
	引張強度
	曲げ強度
耐熱性	
耐久性	
難燃性	

- 難燃性を付与するためには難燃剤の添加が不可欠
  - ・ 難燃剤を添加すると機械的強度を低下させる
  - ・ 分散性が低いと高い添加量を必要とする



- 必要最小量で効果を発揮させるために分散性を向上させる必要がある



樹脂中の難燃剤の分散（存在）状態を把握する必要がある

- ・ 樹脂、難燃剤分散の相関
- ・ 凝集状態、結晶状態など



分析実施

## 実施分析内容

	状態観察	組成分析	目的	結果
SEM	○		分散性確認	樹脂の構造確認
FT-IR		○	難燃剤定性	MeOH溶解させた難燃剤同定 (1種類)
DART/MS		○	難燃剤定性	難燃剤を同定
蛍光X線	○	○	P定量、分散性	Pの定量
X線CT	○		添加剤確認	塊の確認
EDX	○	○	添加剤分散性、定量	難燃剤のPが検出されず
SPM	○		分散性確認	樹脂の存在状態をを確認
Nano-IR	○	○	組成同定	一種類の樹脂を同定

その他：ラマン分光、焦点レーザー蛍光顕微鏡、P-NMR、顕微IR、熱分析、GPC

## 分析結果

- 確認事項：
- おおよその樹脂構造の把握（PC、ABS、PS）
  - 難燃剤の同定
  - 難燃剤の定性、定量（2種類の難燃剤）

未確認事項：**詳細な樹脂内部構造（難燃剤の分散状態）**

## 難燃剤が観察できない要因（仮説）

- 要因 1．量が少なすぎて検出できない
- 要因 2．SEMの検出限界よりも小さいサイズで分散している
- 要因 3．難燃剤が樹脂の分子間に入り込んでいる

## 課題

樹脂の構造は観察できているが、難燃剤は観察できていない

## 目的

樹脂中の難燃剤の存在状態の確認

- ・樹脂の構造と、難燃剤の分布にはどのような相関があるか
- ・難燃剤は樹脂中でどのような構造をとっているか（凝集状態、結晶状態など）

## 実施内容

### ①難燃剤の分散状態・空隙等の実空間観察（X線CT）

- ・SEMで観察できている難燃剤も併せて観察し、実空間での存在状態を把握する

### ②難燃剤の存在状態の把握（X線小角散乱）

- ・平均サイズ、形、結晶状態 等

X線CTについては弊社ラボ機でのデータとの比較も行い、放射光の優位性を体験したい

# 実地研修内容

## 全体スケジュール

実施内容	2020年										2021年	
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	
公募開始、書類審査	↔											
プレゼン資料による審査会		↔		採択決定								
事前打ち合わせ サンプル準備			●	↔								
放射線業務従事者教育訓練 電離放射線健康診断			Web会議にて事前 打ち合わせ実施		↔							
ビームライン利用申し込み				↔		9/30、10/1 の2日間						
実地測定							↔		宮城県産業技術総合センターの伊藤様、内海様のサポートをいただきながら解析			
測定データ解析							↔					
成果報告会											●	

## 試料の詳細

### 難燃剤添加樹脂ペレット

- 母体樹脂： 単相（ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)、ABS、ポリエステル(PES))  
混合物（PS+ABS、PC+ABS）

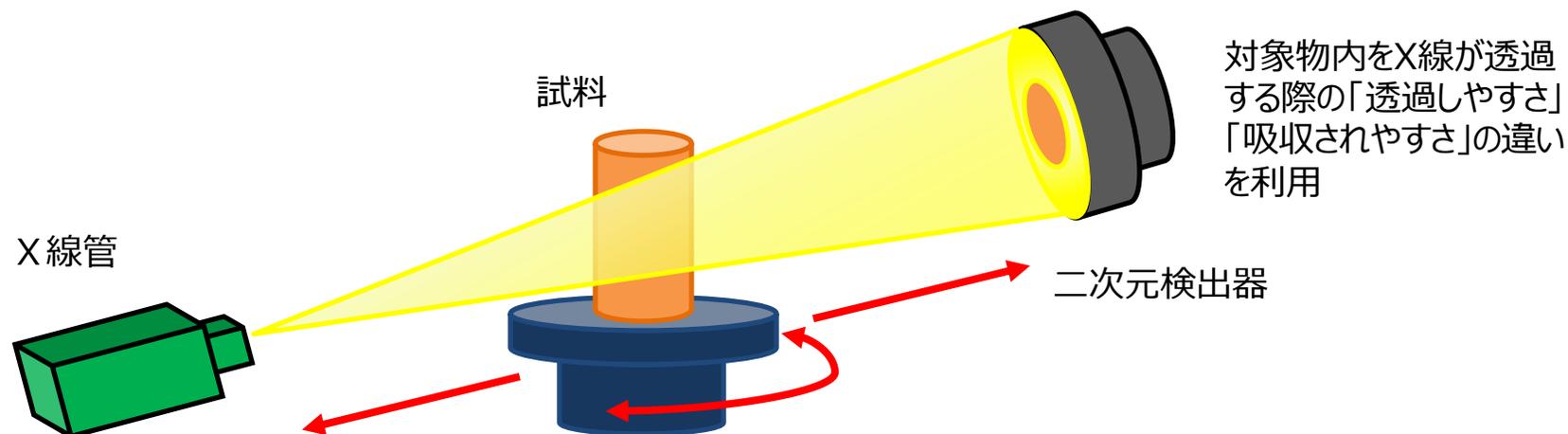
### 測定サンプル(一部)

樹脂		難燃剤		備考
種類	量 (%)	種類	量 (%)	
PC	90	リン酸エステル	10	
↑	90	ホスファゼン	10	難燃剤種変更
↑	↑	リン酸エステル	↑	混練条件変更（温度）
↑	↑	↑	↑	混練条件変更（回転速度）
PES	80	↑	20	樹脂種変更
↑	89	ホスフィン酸金属塩	↑	難燃剤種変更
PC/ABS	67/24	リン酸エステル	9	樹脂混合品 + 難燃剤
ABS/PS	71/20	↑	↑	樹脂混合品 + 難燃剤

## X線CTとは

X線撮影を360度全方向からおこない、物体の内部構造を解析する手法

試料にX線を照射することで、試料内部構造の二次元透過像を取得し、試料を回転させた連続撮影データから、X線CT（Computed Tomography）像を構築する。

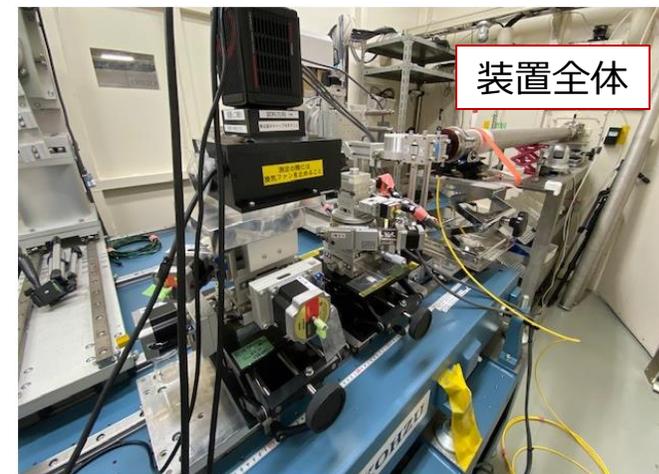


構成される物質の密度が異なる  
→X線の吸収係数に違いが出るため、その差を計測する

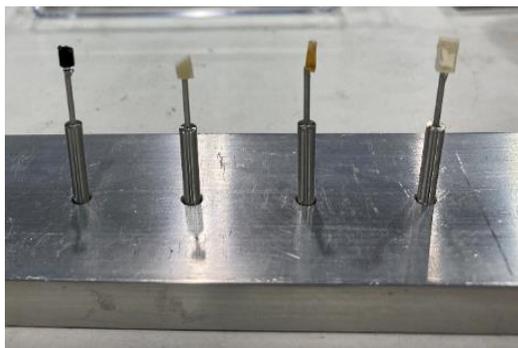
# ■ 実地研修内容：X線CT(BL8S2)

## 測定手順

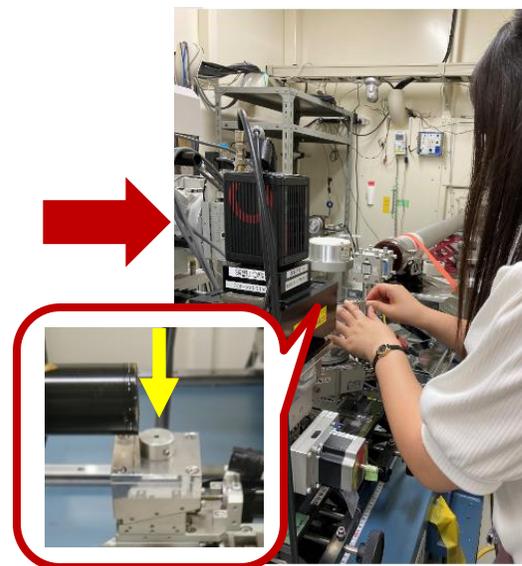
使用ビームライン	BL8S2
測定実施日	2020/10/1 10:00-14:00(1シフト)
サンプル数	6サンプル
測定時間	30min(1サンプル)



### ■ サンプル準備



### ■ サンプルセット



### ■ データ取得、再構築

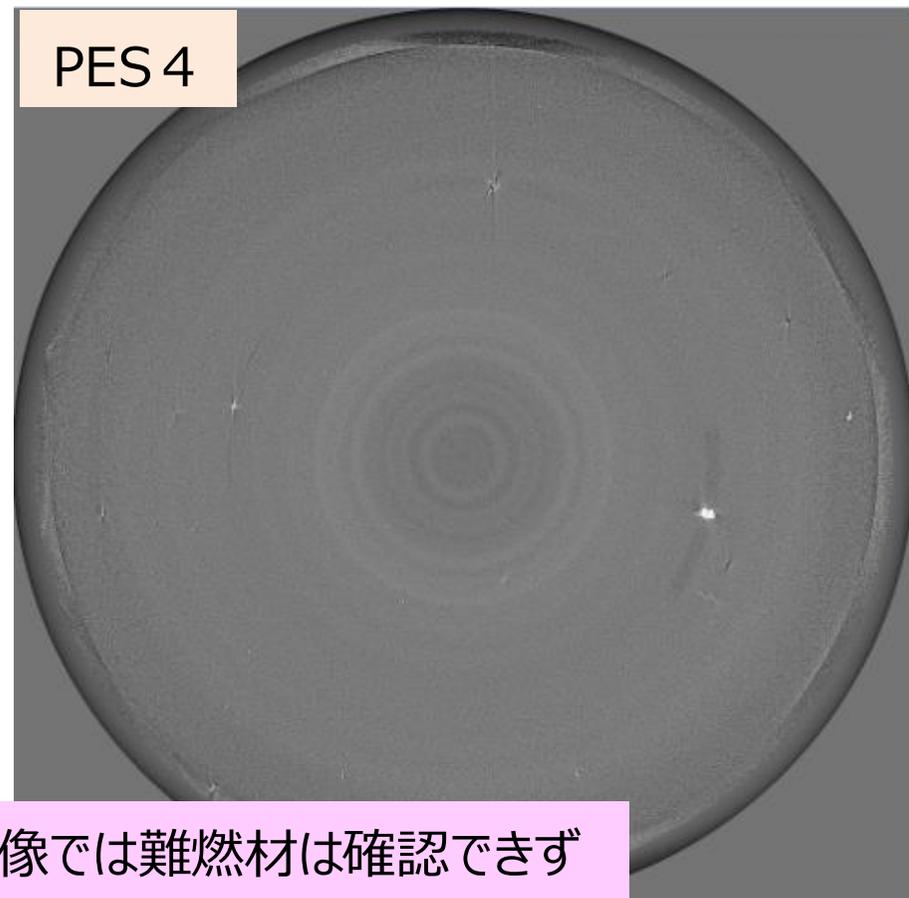
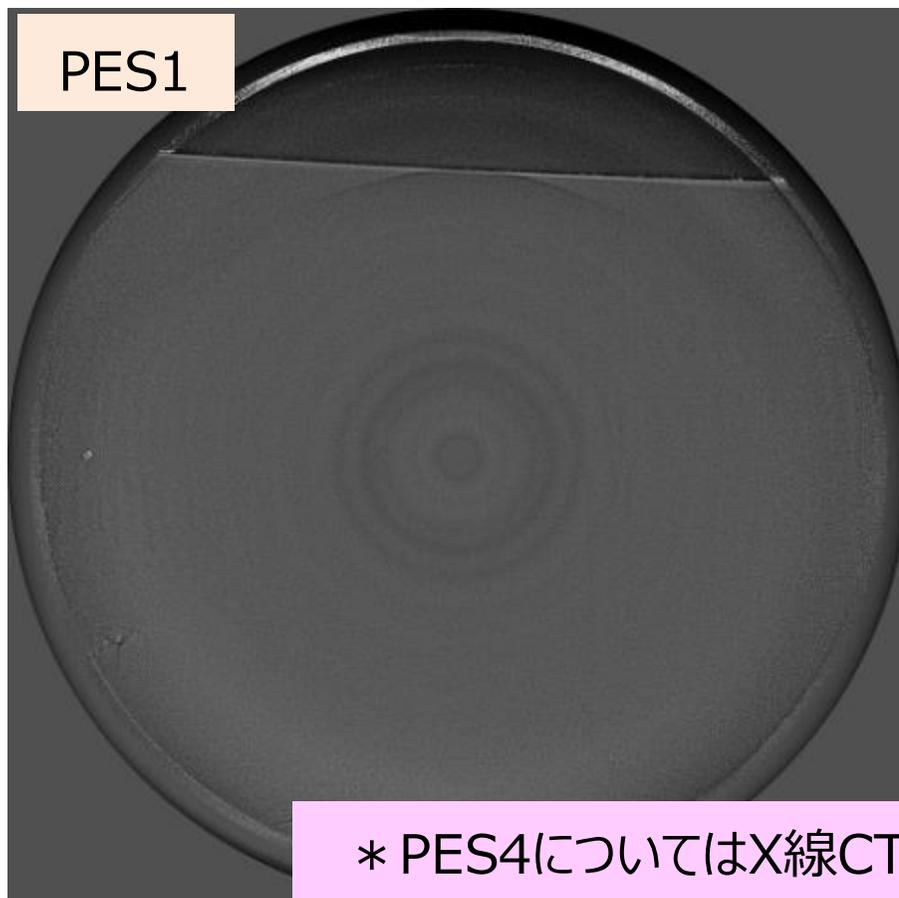


# 実地研修内容：X線CT(BL8S2)

## 結果・考察

BL8S3でのX線CT画像

サンプル	概要
PES 1	PESのみ
PES 4	PES+リン酸エステル
PES 5	PES+ホスフィン酸金属塩



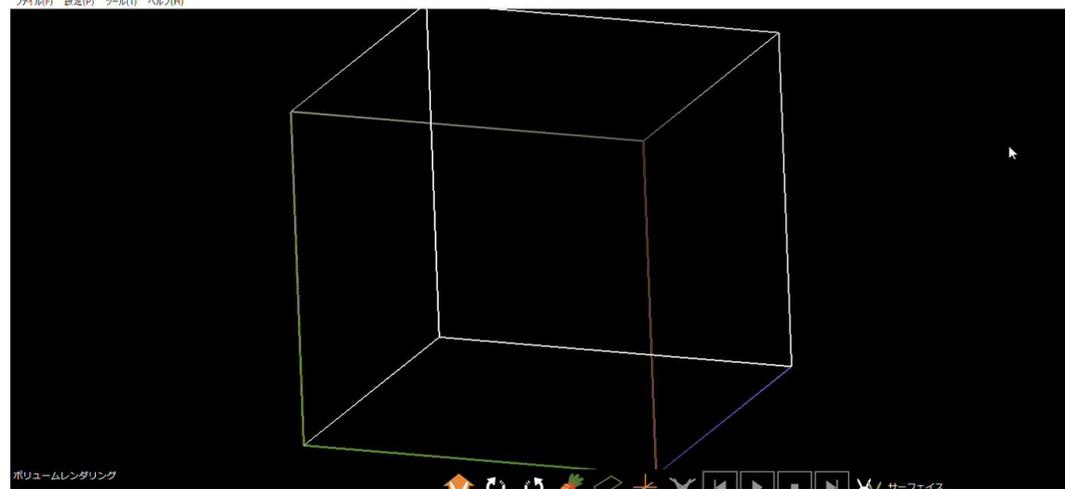
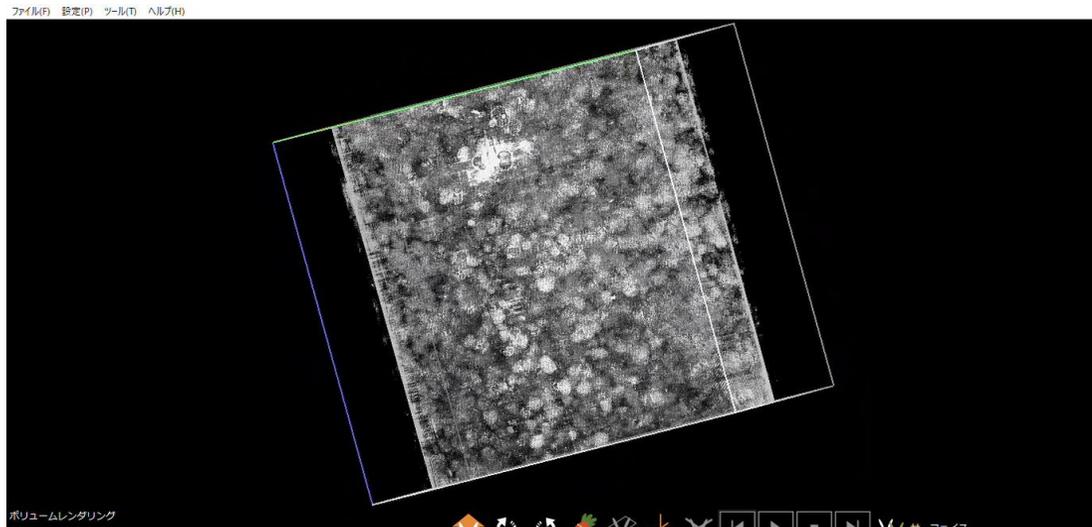
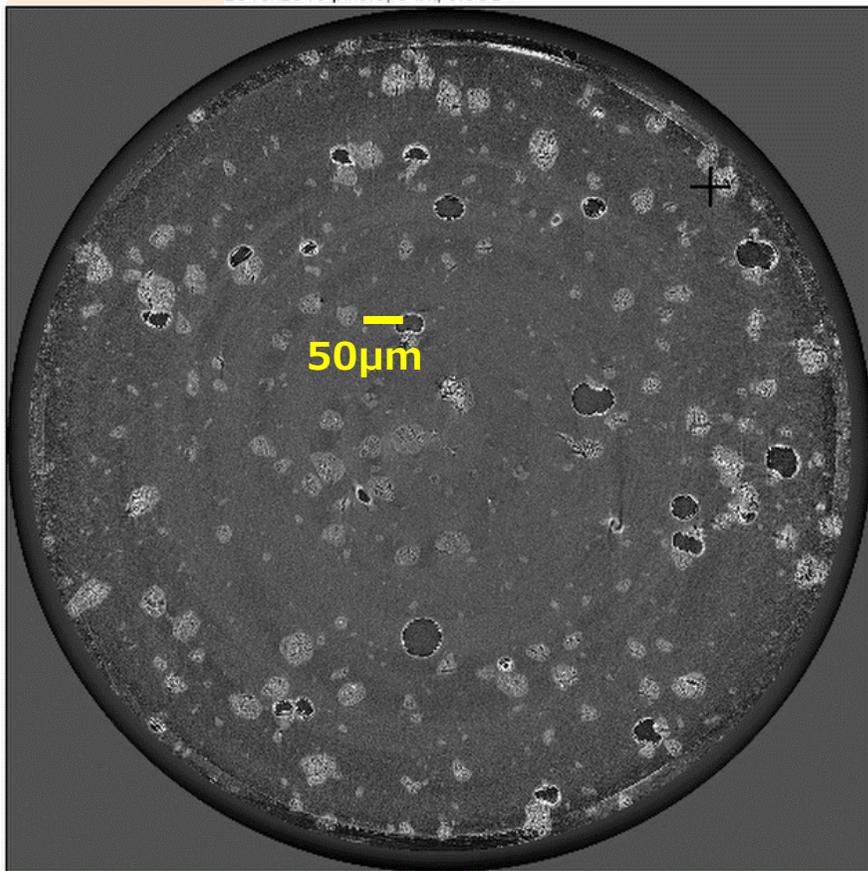
\* PES4についてはX線CT画像では難燃材は確認できず

# 実地研修内容：X線CT(BL8S2)

## 結果・考察

PES 5

2048x2048 pixels; 8-bit; 3.5GB



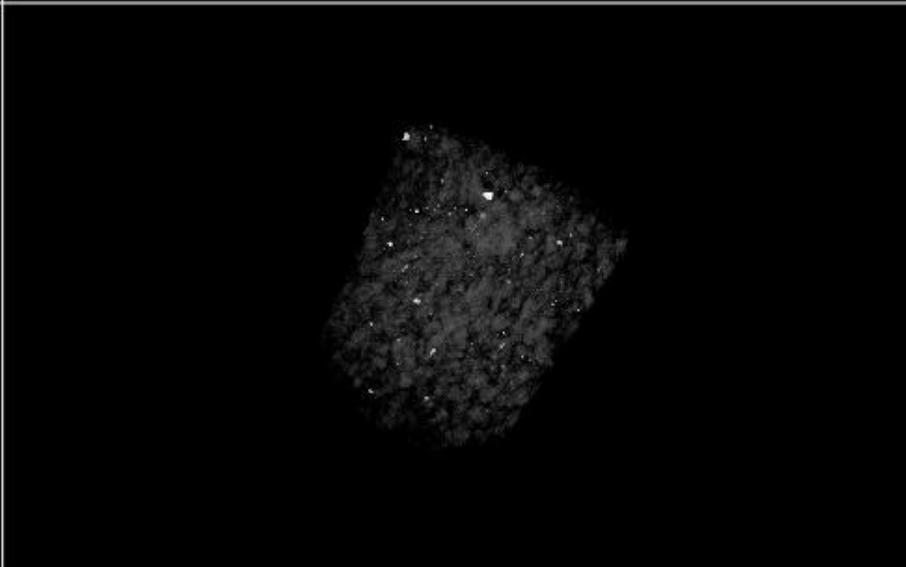
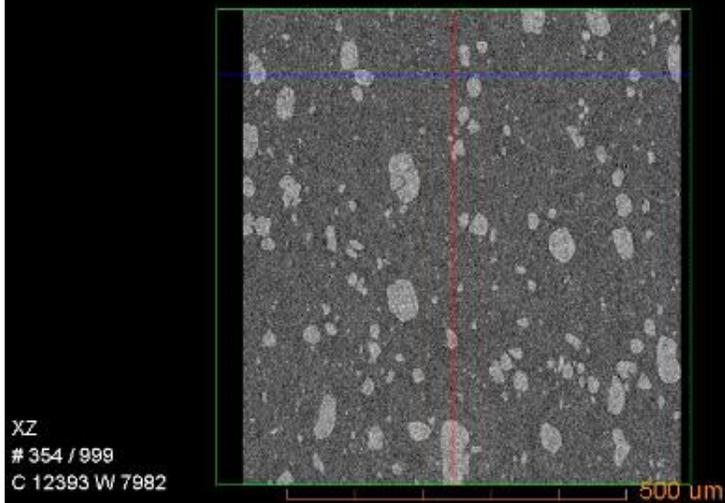
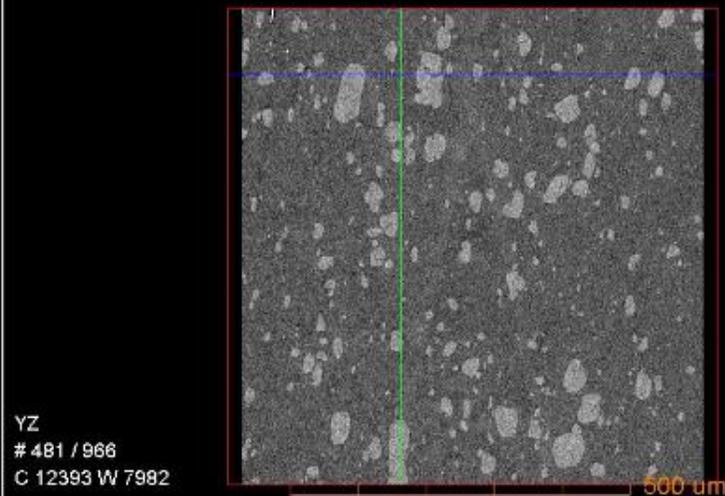
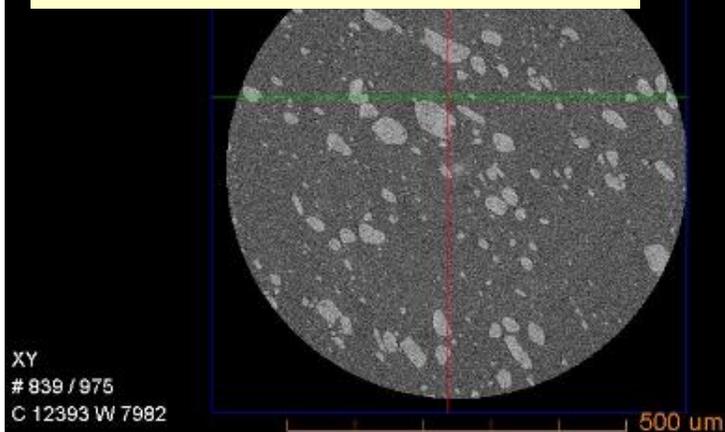
凝集体と空隙を確認することができた

# 実地研修内容 : X線CT(BL8S2)

## 結果・考察

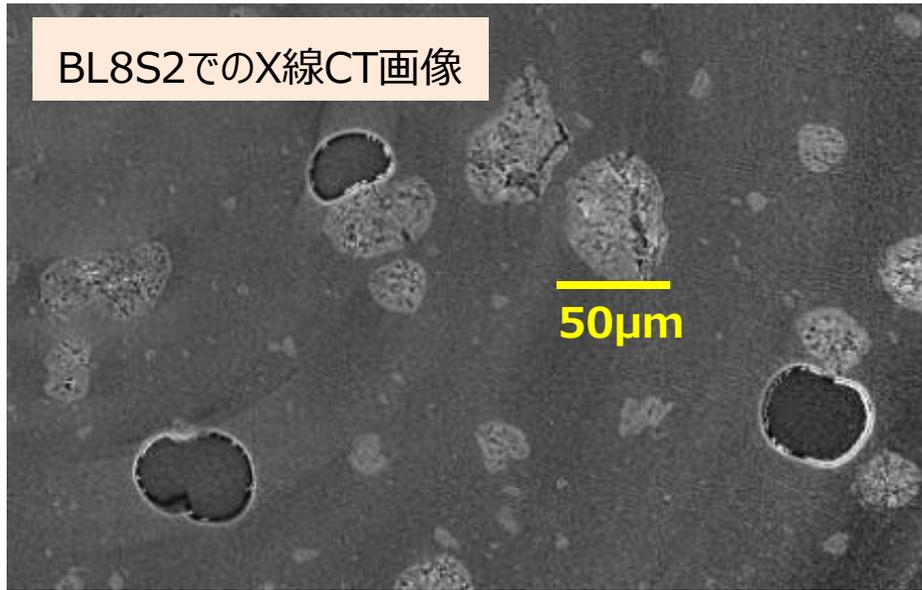
測定時間 3h40min(1サンプル)

ラボ機でのPES5のX線CT画像

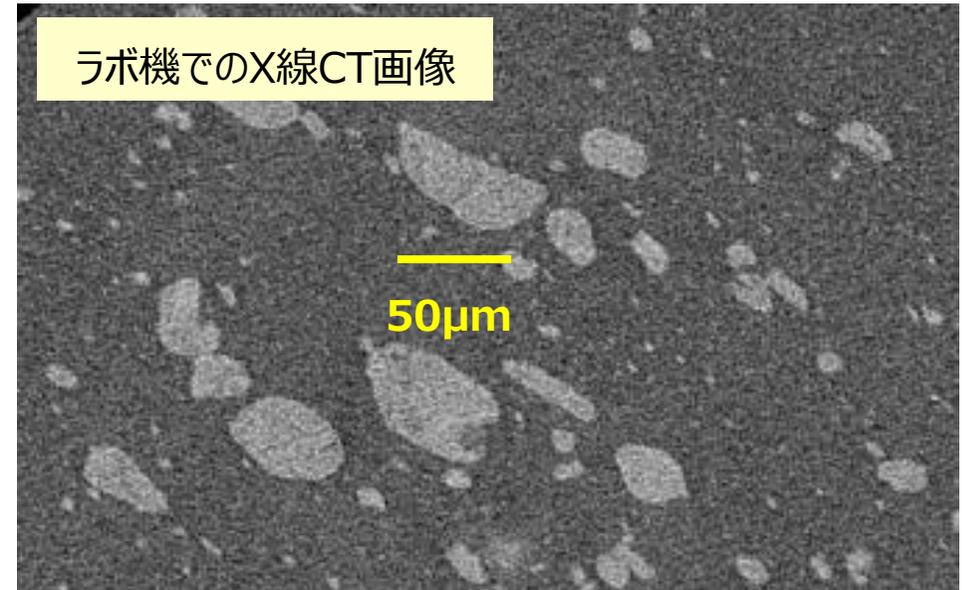


## 結果・考察

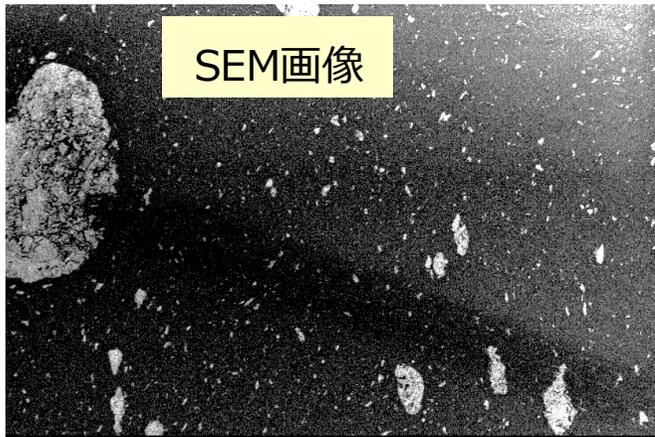
BL8S2でのX線CT画像



ラボ機でのX線CT画像



SEM画像

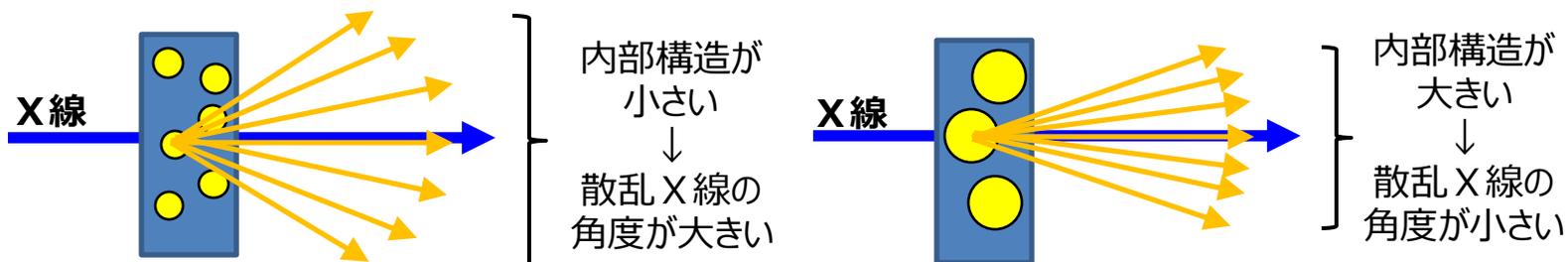


## 放射光を用いることにより

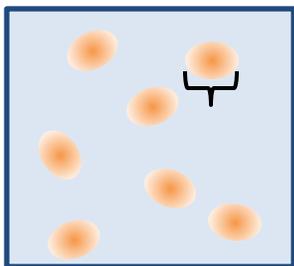
- ・ラボ機での画像ではわからない凝集体を確認することができた。
- ・SEM画像では見えない空隙を確認することができた。
- ・ラボ機より短時間で詳細な画像を得ることができた。

## 小角散乱とは

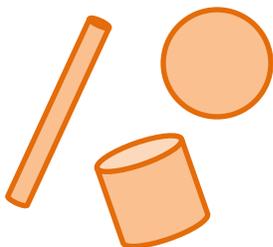
X線を物質に照射して散乱したX線のうち、小角領域の散乱を測定し、物質の構造を評価する分析手法



■ 平均サイズ



■ 形



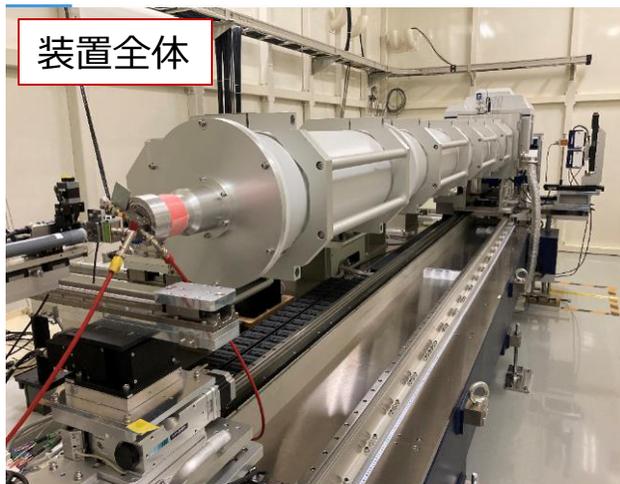
■ 表面形状



物質の構造の大きさにより、散乱X線の広がり角が異なる  
→ **散乱X線の角度から内部構造の情報を得られる**

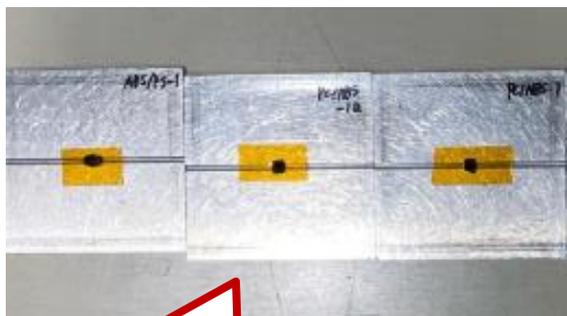
# ■ 実地研修内容：小角散乱(BL8S3) **RICOH** imagine. change.

## 測定手順



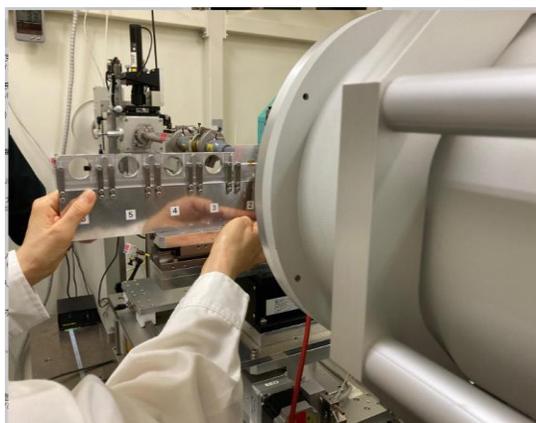
使用ビームライン	BL8S3
測定実施日	2020/9/30 14:30-18:30(1シフト)
サンプル数	28サンプル
測定時間	5min(1サンプル)

### ■ サンプルの固定



事前にペレットを切削し  
100 $\mu$ mの薄片を持参

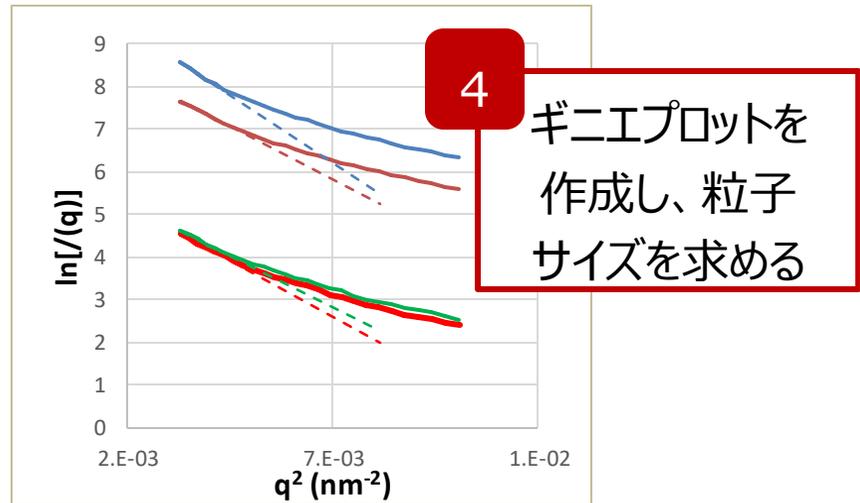
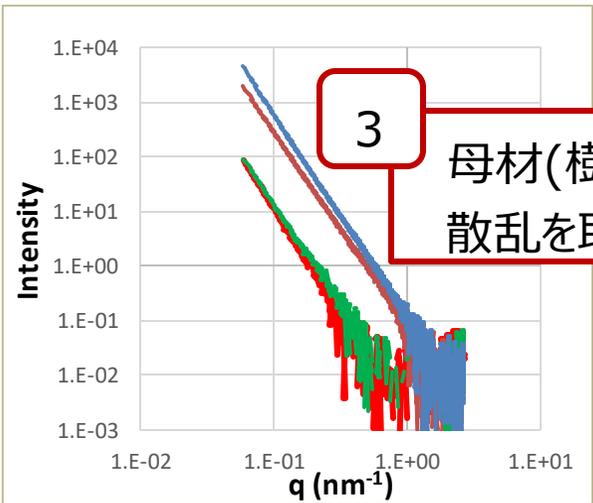
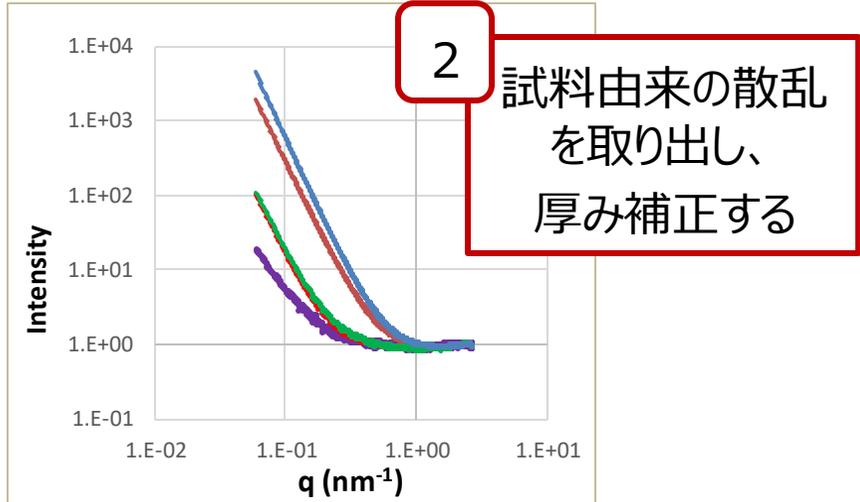
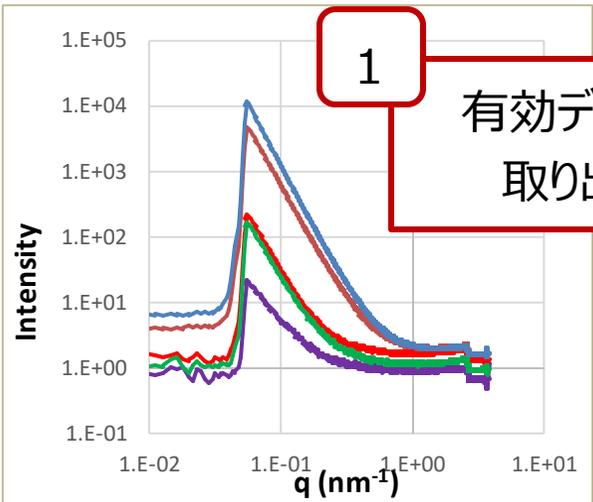
### ■ 装置へセット



### ■ 測定、データ構築

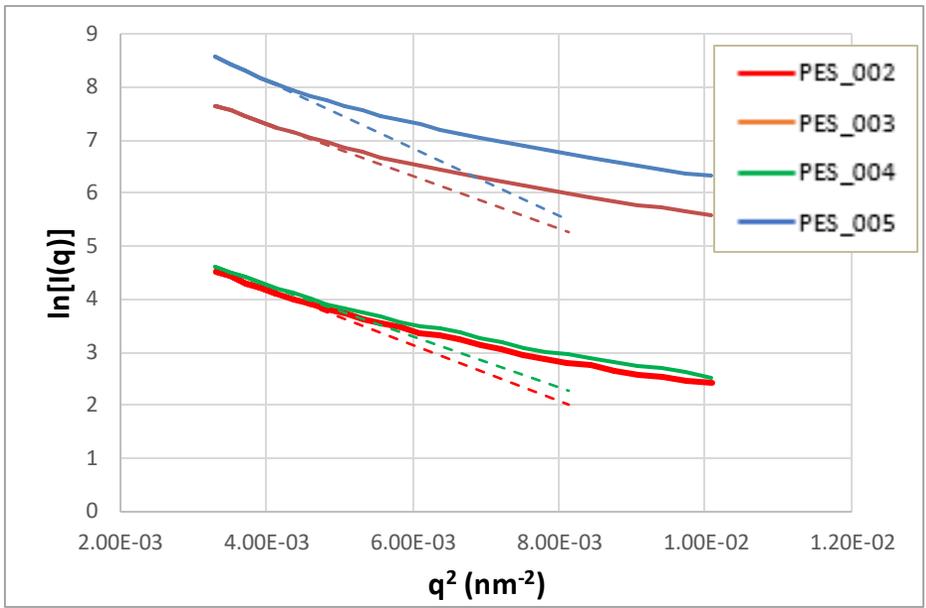


## 解析手順



# 実地研修内容：小角散乱(BL8S3) **RICOH** imagine. change.

## 結果・考察



PES-01の散乱を差し引き、ギニエプロットを作成

サンプル名	樹脂		難燃剤		慣性半径 (nm)
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	
PES-01	PES	100	-	-	-
PES-02	↑	90	リン酸エステル	10	<b>39.72971</b>
PES-03	↑	93	ホスフィン酸金属塩	7	<b>38.66937</b>
PES-04	↑	80	リン酸エステル	20	<b>38.22735</b>
PES-05	↑	↑	ホスフィン酸金属塩	↑	<b>43.51896</b>

すべて約40nmであり、大きな差はなし

## まとめと今後

- X線CT(BL8S2)の測定により、凝集体、空隙を三次元的に確認することができた。
- 小角散乱(BL8S3)の測定により、PESサンプルに大きさが40nm程度の塊(おそらく難燃剤)が存在することが分かった。結晶性の把握はできなかった。
- PES以外の樹脂については、小角散乱の測定波数域が十分でなく、今回のデータのみでは解析は難しいことが判明した。
- PES-02～05は難燃剤種、添加量の異なるサンプルだが、すべて同じように樹脂に溶け込んでいると考えられる。
- ただし、PES-05はX線CTにて確認できた凝集が難燃剤か判断できないため追加解析(XRDによる凝集の同定等)が必要である。
- 今後、より小角の測定 (SPring-8) や広角の測定による結晶性の把握 (XRD) を加えれば、何らかの情報が引き出せる可能性がある。

放射光施設の利用は初めてのため、わからないことも多々ありましたが、宮城県産業技術総合センター、シンクロトロン光センター、の皆様の懇切丁寧なご協力により測定、解析を行うことができました。

本研修にあたり、熱心にご指導を頂いた宮城県産業技術総合センター 伊藤桂介様、内海宏和様に感謝いたします。

また、実習にあたりお世話になりました、

あいちシンクロトロン光センター

産業利用コーディネーター 砥綿真一様、野崎彰子様

8S2担当者 花田賢志様、櫻井郁也様

8S3担当者 山元博子様、神谷和孝様

に厚くお礼を申し上げます。

**RICOH**  
imagine. change.