

学位論文全文に代わる要約 Extended Summary in Lieu of Dissertation

氏名： 有賀 広志
Name

学位論文題目： 光・熱特性を付与した農業用ETFEフィルムの開発
Title of Dissertation

学位論文要約：
Dissertation Summary

1987年頃より、ETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体）を用いたフッ素樹脂フィルムが、長期展張用農業用被覆資材として世界に先駆けて日本で用いられてから既に25年が経過した。ETFEフッ素樹脂フィルムは、農業用被覆資材の必須特性である透明性、高い機械的強度、汚れにくさ、引き裂けにくさ等に優れており、しかもそれらの優れた特性が20年以上も変化しない耐候性に優れた材料である。筆者らは、太陽光から発せられる全波長域（紫外線、可視光線、近赤外線）に対して機能性を有するETFEフッ素樹脂フィルムを開発し、その光学特性や耐久性を評価すると共に、それらフィルムの展張ハウス下における野菜の成長とハウス内環境への影響について調査した。

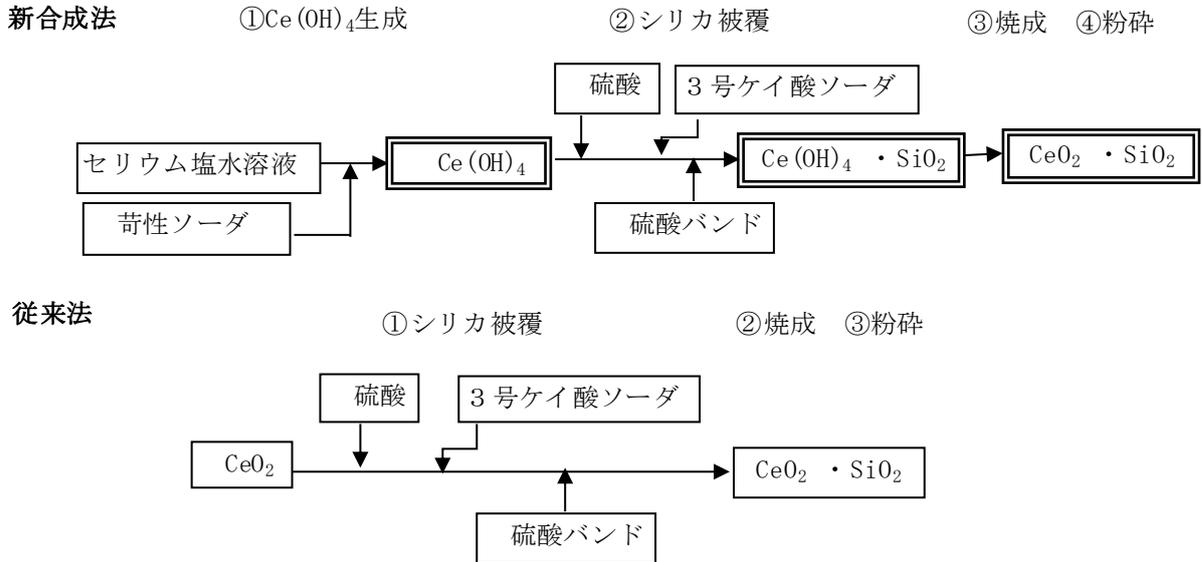
1. 耐候性農業用UVカットフィルムの開発

透明でUVカット率が経年で変化しないフィルムの開発を目標とした。UVカットフィルターとして酸化セリウムを選択した。この理由としては、ETFE樹脂に対する光触媒作用が TiO_2 に比べて小さく、HFと反応して水溶性の無機塩を生成する反応がZnOよりも遅く、さらに、光合成有効放射域の光の吸収が少ないからである。しかし、 CeO_2 単独ではUVカット機能の維持が不十分であるため、シリカ被覆を行ったシリカ被覆酸化セリウムを合成しUVカットフィルターとした。

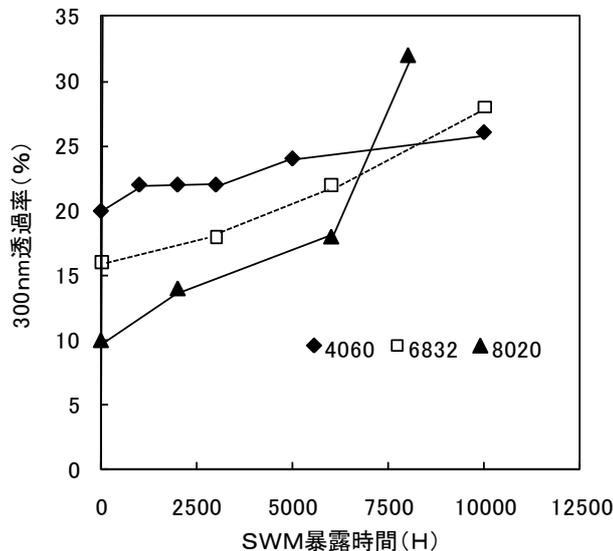
シリカ被覆酸化物は、従来法では、基材の酸化物（例： CeO_2 ）を出発原料とし、この酸化物に対し水ガラスや硫酸を用いてシリカ被覆を行い、その後焼成し、粉碎する方法で得るのが一般的である。しかしこのような従来法では、基材である酸化物のUVカットフィルターが反応液層中で2次粒子や3次粒子を形成するため、その大きな2次粒子や3次粒子の表面をシリカ被覆することになり、所望する $0.2 \mu\text{m}$ 以下の透明性の高いUVカットフィルターは得られにくい。これは、水酸化物よりも酸化物の方が表面エネルギーが高く、凝集し易いためであると考えられる。よって新しい合成方法を考案した（第1図）。この新合成法では、液層中で水酸化セリウムを生成させてそれを出発原料とするが、固体の微粒子酸化セリウムや水酸化セリウムよりも、より小さい粒子径で水溶液中に分散できる。この液層中での $\text{Ce}(\text{OH})_4$ の合成ルートから得たシリカ被覆酸化セリウムの焼成・粉碎後の粒子径は、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度に分布しているが、 CeO_2 自体は $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度の焼成前の $\text{Ce}(\text{OH})_4$ のサイズを維持している。この微粒子であることが、市販の酸化セリウムを使用した場合に比較して 400 nm 付近の透過率が高く、かつ透明性も高い理由と考えられる。 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ は熱を加えることにより酸化物である CeO_2 となるが、 SiO_2 で被覆されているために、隣接する CeO_2 が乾燥・焼成時に凝集して粒子径が大きくなることはない。また、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ を CeO_2 に化学変化させる焼成温度については、 300°C 以上、できれば 400°C 以上で焼成することが重要である。この焼成工程は、 CeO_2 化に加えて、3号ケイ酸ソーダ液（水ガラス）に含まれる吸着水を除去する効果もある。吸着水は、フィルム化工程時にガス化して発泡し、フィルムに穴やスジなどの外観不良をもたらす。得られた $\text{CeO}_2 : \text{SiO}_2 = 40 : 60$ （フィルター4060）、 $68 : 32$ （フィルター6832）、あるいは $80 : 20$ （フィルター8020）の3種類のシリカ被覆酸化セリウムを用い、後述する湿式表面処理法によりメタノール疎水化度を68%まで疎水化した。このフィルターを同濃度で

(様式5) (Style5)

フィルムに配合した場合、 CeO_2 含有量が多いフィラー8020はUVカット率が高いものの、促進耐候性試験期間が進行するに従ってフッ素樹脂中のフッ酸と反応し、 CeO_2 が CeF_4 の形で化学変化してフィルム外に溶出してしまうため、UVカット機能の維持という面では CeO_2 を保護する水ガラスが多いフィラー4060が最も好ましい。よってUVカット率の維持の観点からフィラー4060を最適組成と判断した(第2図)。第2図においてS.W.M.試験はJIS A 1415に準拠した促進耐候性試験を示し、5000時間が5年~10年の屋外暴露に相当する。



第1図 シリカ被覆酸化セリウムフィラーの合成プロセス

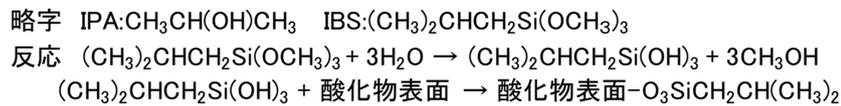
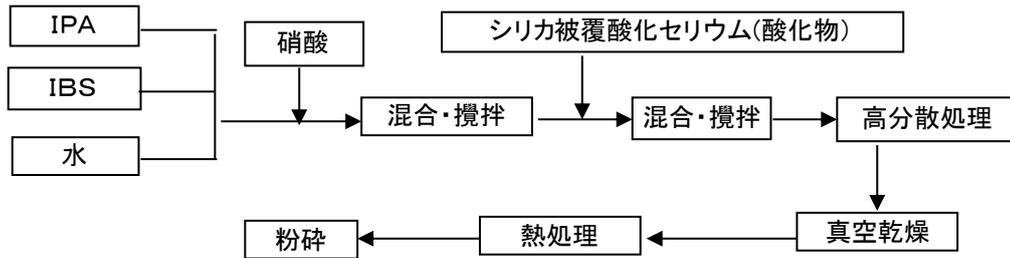


第2図 各シリカ被覆酸化セリウムのSWM試験における300nm透過率変化

UVカットフィルムの開発にあたっては、シリカ被覆酸化セリウム微粒子を、疎水化処理して、ETFE樹脂に均一に微分散させる方法も考案した。これはETFEが疎水性を有する材料であり、酸化物は親水性を有する材料だからである。表面の疎水化処理を行うことにより、押出し成型においては酸化物の凝集体

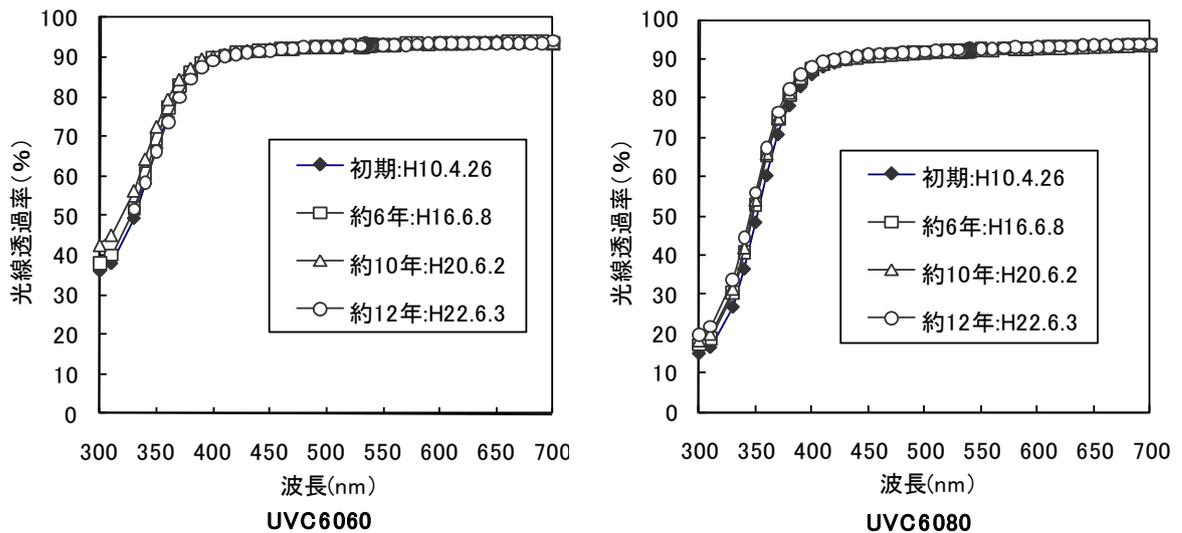
(様式5) (Style5)

を生成せずに微分散するため、フィラーの粒子径を反映した透明なフィルムとなった。加えて、混練による発熱も抑えられることから、樹脂焼け（着色）しない可視光線透過率が高いフィルムが得られた。表面疎水化処理剤に必要な性能は①ETFE樹脂に近い耐熱性を有する、②フィラーを疎水化させる効果が高い、③耐候性がある、の3点である。表面処理方法はインテグラルブレンド法、乾式処理法、湿式処理法の3種類があるが、溶剤に表面疎水化処理剤を分散し、その中に材料を添加しながら攪拌・反応を進める湿式処理法が疎水化度の点で最も良い結果を得た。具体的には末端にCH₃基を持ったアルコキシシランであれば、疎水化度は上がりETFE樹脂に分散するが、中でもIBS(イソブチルトリメトシラン)は、耐熱性や経済性の双方をも満足することから、これを選定した(第3図)。



第3図 表面疎水化処理反応のプロセス

ETFE の場合には、300℃を超える成型温度の高さ、また有機UV吸収剤の相溶性の低さなどから、10年以上にわたりそのUVカット機能を維持するフィルムは開発されずにいた。今回の開発品は、実暴露試験で12年経過後もUVカット率の低下(300nm)は9%以内に、またJIS A 5759に準拠した測定法では4%以内の変化に留まり(第4図)、機械的強度もほとんど変化しなかった(第1表)。



第4図 UVカット ETFE フィルムの実暴露試験(高知大学)における分光透過率変化

第 1 表 促進耐候性試験後および実暴露試験後の UV カット ETFE フィルムの光学特性と機械特性

供試 フィルム	試験： 処理期間	光学特性				機械特性			
		可視光線 透過率(%)	ヘーズ (%)	300nm 透過 率(%)	UV カット 率(%) JIS A 5759	破断強 度 (MPa)	破断 伸度 (%)	引裂 強度 (N)	1 次降伏 強度 (MPa)
UVC	初期	93.2	5.6	36.2	30.4	66.2	412	13.2	13.7
6060	S. W. M. 12000 H	93.0	5.9	42.6	27.3	-	-	-	-
60 μ m	実暴露：12 年	93.0	7.1	45.0	26.4	71.2	421	12.0	14.8
UVC	初期	91.9	8.7	15.0	44.4	66.5	400	13.0	13.9
6080	S. W. M. 12000 H	92.2	8.4	19.7	42.5	-	-	-	-
60 μ m	実暴露：12 年	92.2	10.7	18.9	42.1	68.2	401	12.1	14.3

第2表に他の農業資材との比較を示した。第2表中の作物に対する使用実績は、実際に農家への販売件数を反映した評価であり、作物により外張りフィルムは使い分けが行われている。本開発品の UVC6080(厚み60 μ m, 300 nm カット率約80 %)は、JIS A5759に準拠したUVカット率は44 %であり、目標としていたガラスの値である40 %に近いことから、ガラスと同様に栽培作物の適用範囲は広く、かつガラスよりも可視光線透過率が3 %程度高いなどの特徴を有している。従来のETFEフッ素樹脂フィルムは、UV光をすべて透過する全光線透過型であるため、ハウス内にあるポットやカーテンなどのプラスチック資材が数年で劣化してしまうが、本開発のUVカットフィルムの利用によりその寿命が2倍程度長くなった。またUVカットフィルムの利用により害虫の密度が減少する効果も確認された。

第 2 表 全光線透過型 ETFE フィルム, UV カット ETFE フィルム, 市販 UV カット PET フィルム, 3 mm ガラスの特性, 用途及びアザミウマの密度調査

調査項目	全光線透過型	UVC6060	UVC6080	UVカットPET	板ガラス
資材の厚さ	60 μ m	60 μ m	60 μ m	150 μ m	3mm
UV カット率(%) JIS A 5759	12	30	44	92	40
SWM 暴露によるフィルムの強度半減時間(H)	>12000	>12000	>12000	<5500	>12000
バラの栽培の使用実績 ²	△	○	◎	◎	◎
イチゴの栽培の使用実績	◎	◎	○	△	○
キュウリ・メロン栽培の使用実績	△	○	◎	○	◎
カーテン寿命:軟質塩ビ	2.0 年	2.6 年	3.7 年	6 年以上	不明
カーテン寿命:ポリエステル不織布	3.5 年	4.0 年	6.5 年	11 年以上	不明
害虫密度(頭/m ²) ³	1.85	1.02	0.52	0.18	不明

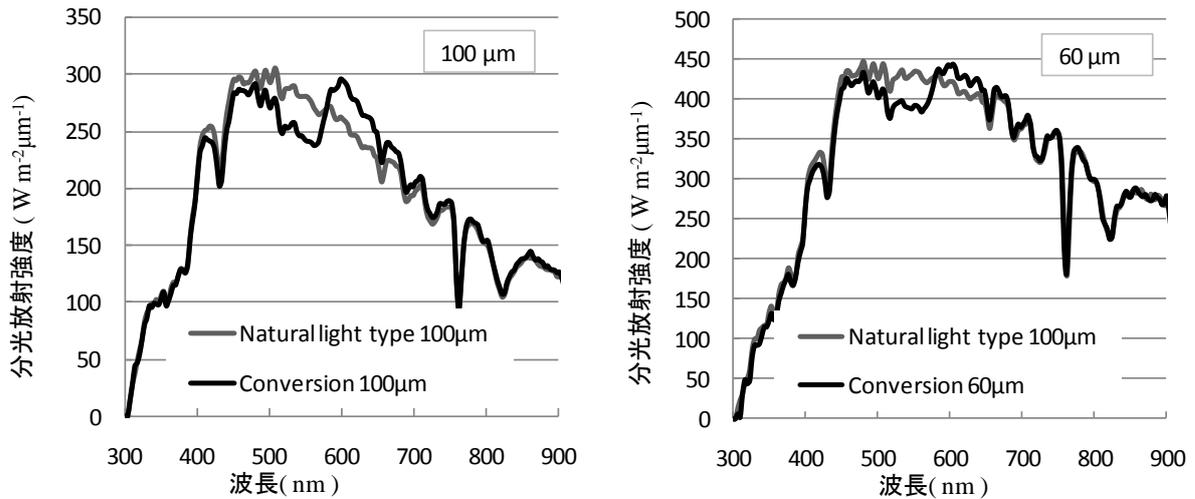
² 広く使用されているもの:◎ 使用されているもの:○ 使用実績が少ないもの:△

³ ナス葉上のミナミキイロアザミウマの幼虫と成虫の合計密度(合計頭数/m²)

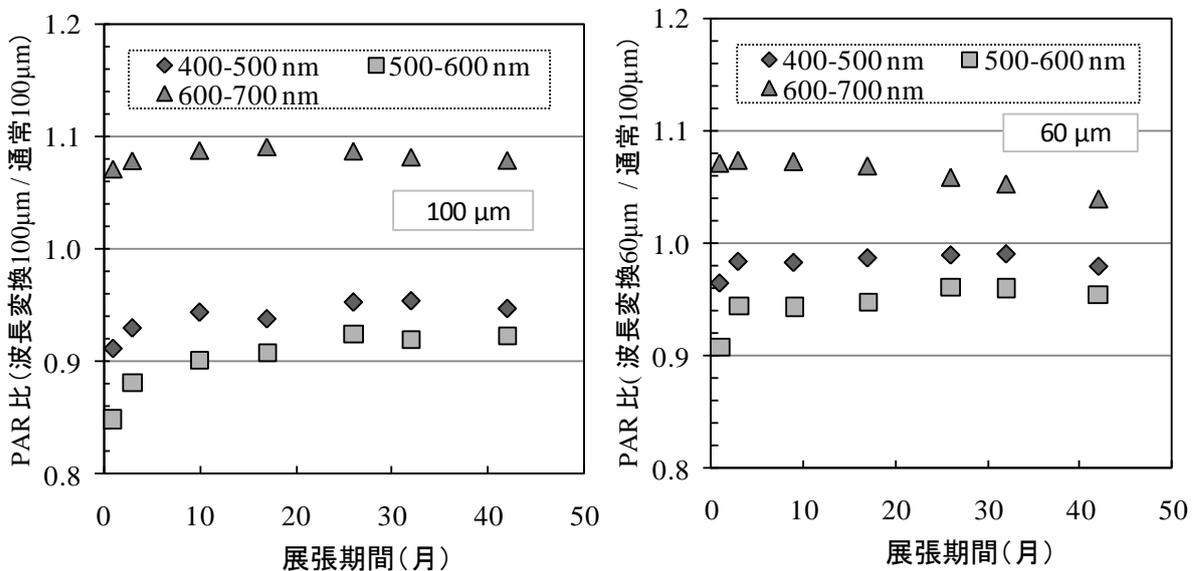
2. 長寿命波長変換フィルムの開発

施設栽培においては、光合成有効波長域の透過率は高い方が好ましい。ETFE フッ素樹脂フィルムは、全光線透過率が極めて高くかつ約 20 年間その透過率が維持される被覆資材であるため、更に透過率を高める改良ではなく、光合成に特に有効とされる 600~700 nm の光量を増加させる波長変換フィルムの開発を試みた。波長変換材料は、560 nm 付近の緑色光を吸収し 620 nm 付近の赤色光を発光し、かつ耐熱性が高いペリレン系有機材料を用い、耐候性向上材料としてシリカ被覆酸化セリウムを用いた。展開初期では、太陽光(露地)の1.10倍程度の高い赤色光透過量が得られ、3か月後には同レベルとなったものの、通常的全光線透過型のETFEフィルムと比較し100 μ m品は42か月後も1.07~1.08倍の赤色光を維持した(第

5 図, 第 6 図).



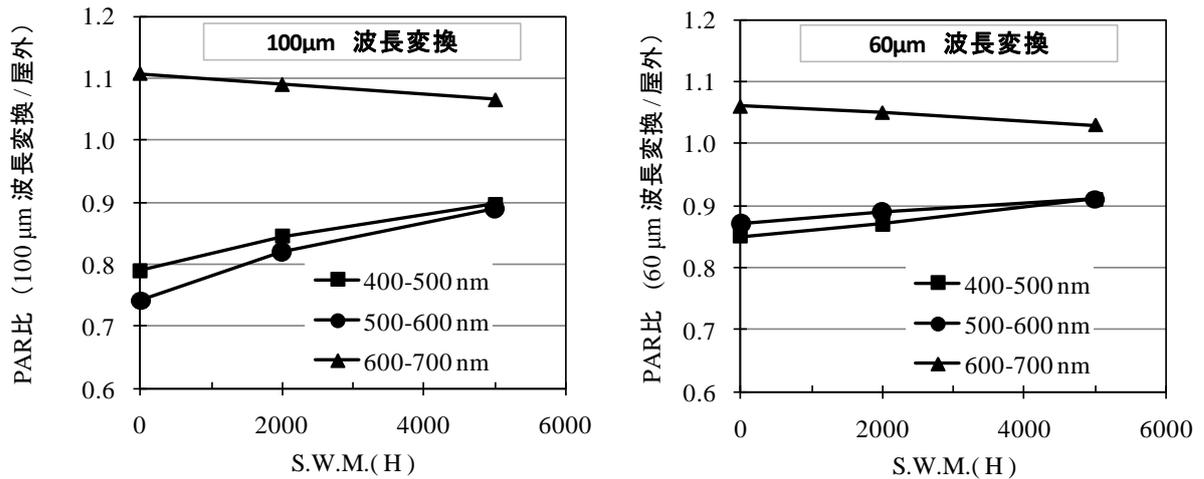
第 5 図 展張後 42 か月後の波長変換フィルムの分光放射分布



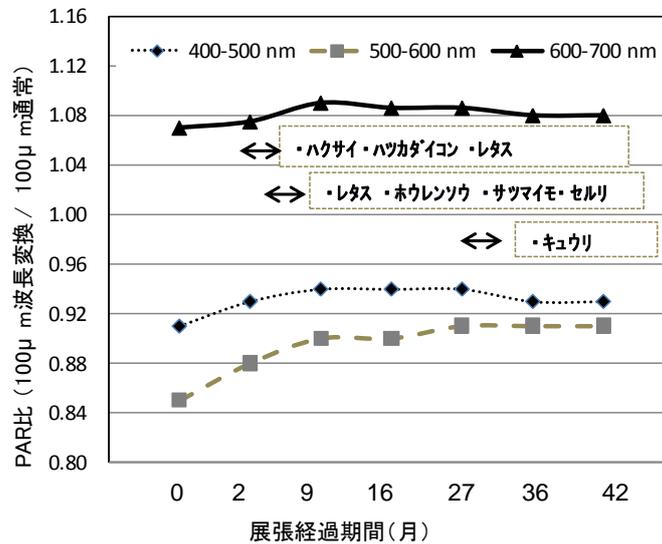
第 6 図 展張後の PAR の経時変化

また耐候性促進試験においても、5000 時間 (実暴露 5 年間程度) 後の赤色光が太陽光 (露地) と同等か、あるいはそれより多いことを確認した (第 7 図)。この結果より、世界に先駆けて長期展張型の波長変換フィルムを開発することができたと考えられる。本開発フィルムを利用した野菜の生育調査について、作物とその調査期間を第 8 図に示した。ハクサイの初期生育では地上部生体重が増加し、ハツカダイコンでは地下部の肥大が促進された (第 3 表)。セルリは地上部の生体重はやや劣る傾向にあった。レタスの初期生育では有意差は認められなかった。サツマイモは波長変換 100 μ 区では塊根の肥大がやや劣っていた。ハウレンソウは、最終調査で SPAD 値、地上部生体重および草丈において差異は認められなかった。キュウリについては、総収量、成長、果実の乾物率が大きくなった (第 4 表)。P 含有率は果実、第 10 葉ともに波長変換区で高くなり、その他の無機成分含有率は、有意差はなかったがやや高くなる傾向にあった。これらのことから、野菜の種類によって波長変換の効果が異なることが明らかとなった。

(様式5) (Style5)



第7図 促進耐候性試験 (S.W.M.) における PAR の経時変化



第8図 ハウスの PAR の経時変化と栽培作物

第3表 波長変換フィルム下で栽培されたハツカダイコンの初期成育へ及ぼす影響

処理区	生体重(g)				地上部		最大葉		
	全体	地上部	地下部	地上/地下	乾物重(g)	乾物率(%)	SPAD	幅(mm)	縦(mm)
全光線 ^z	46.7 a ^w	26.5 a	27.3 a	0.97 b	1.59 a	6.6 a	31.8 a	36.9 ab	38.7 a
変換60μ ^y	49.6 a	21.4 a	28.2 a	0.76 b	1.41 a	6.6 a	32.3 a	36.0 a	39.2 a
変換100μ ^x	53.8 a	21.6 a	31.9 b	0.68 a	1.42 a	6.6 a	33.5 a	39.5 b	41.7 a

^z全光線透過型フッ素樹脂フィルム, ^y厚さ60μmの波長変換フッ素樹脂フィルム

^x厚さ100μmの波長変換フッ素樹脂フィルム, ^w同列の同アルファベットはチューキー検定範囲5%レベルにおいて有意差なし

第4表 波長変換フィルム展張下におけるキュウリ栽培が収量に及ぼす影響(100 μm)

処理区	長さ(cm)	直径(mm)	曲がり ^y	乾物率(%)	1果重(g)	果実数(本/株)	果実重(g/株)
全光線	22.2 a ^z	28 b	0.5 a	4.03	113.2 a	15.0 a	1695.4 a
波長変換	22.2 a	27 a	0.5 a	4.37	109.1 a	21.7 b	2358.6 b

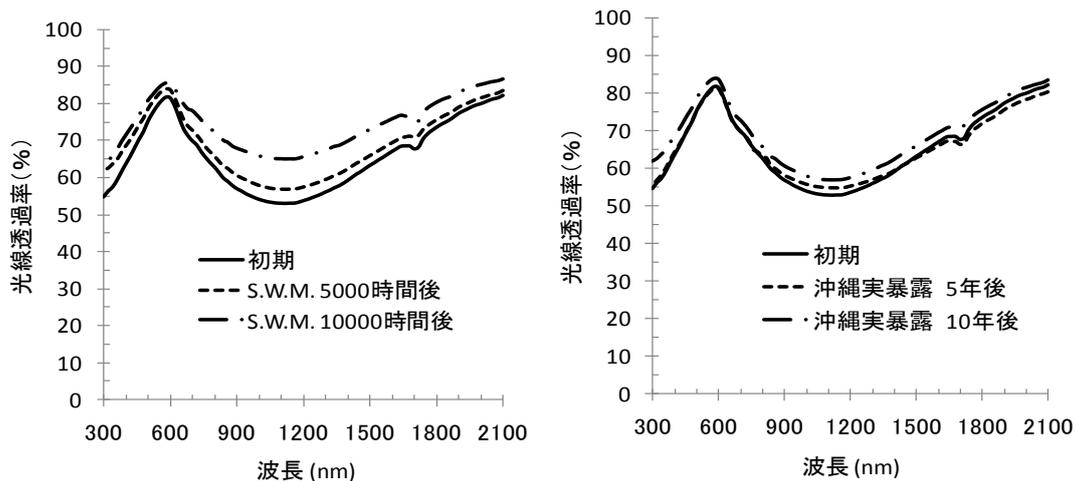
^z同列同アルファベットはチューキー検定 5%レベルで有意差なし

^y0 : 曲がり 0~3cm, 1 : 3~5cm, 2 : 5~7cm, 3 : 7cm 以上

また、波長変換ETFEフィルムの劣化要因は紫外線によるものであること、赤色光 (600~700 nm) のPARが、通常の全光線透過型ETFEフィルムの1.07 ~1.08倍あれば、赤色光増大による波長変換機能の効果が作物に現れることがわかった。紫外線カットフィルムを積層する方法は、波長変換機能の寿命を10年以上に飛躍的に向上させるが、UVカット剤としてシリカ被覆酸化セリウムフィラーを波長変換材料と併用したフィルムも寿命4年程度のものを7年程度まで向上させることが判明した。

3. 農業用近赤外線吸収フィルムの開発とその熱・光特性

近赤外線吸収フィルムは、可視光線透過量を維持し、太陽光から直接到達する近赤外線を吸収することで、高温期におけるハウス内の温度上昇を抑制することを目的として開発した。近赤外線吸収特性を有する六ホウ化ランタン (LaB₆) をシリカで被覆したフィラーを用いたものは10年以上の耐水性及び耐候性があることが分かった (第9図)。ハウス内の環境等については、シリカ被覆LaB₆粒子をETFEフィルムに分散させたIRC79 (可視光線透過率79%) のフィルムを、PET系熱線反射フィルム (X-8: 旭硝子製) 及び農業用UVカットPETフィルム (シクスライトクリーンムテキ; 三菱アグリドリーム製) と同一ハウスに展張し、照度、葉温等について測定した。近赤外線吸収IRCフィルムにおいても地温の上昇抑制が認められ、葉温は低下したが、可視光線域 (光合成領域) の波長も若干吸収され (第5表)、生育への悪影響が懸念されたため、今後さらなる研究開発が必要である。



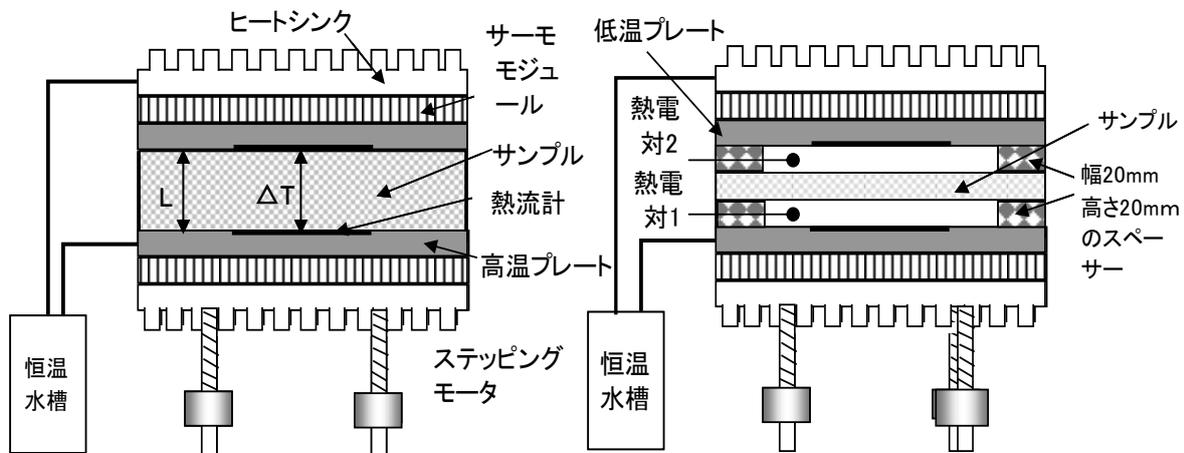
第9図 IRC79フィルムのS.W.M.による耐候性促進試験 (左) と沖縄県における実暴露試験による光学特性の変化

第5表 3種類の被覆資材のフィルムの光・熱特性 及び被覆資材下の環境 (2009年9月10日午前, 高知大学構内ハウス)

	シクスライト	X-8	IRC79	環境条件
可視光線透過率 / 日射透過率	92.3 % / 89.7 %	84.0 % / 63.2 %	78.8 % / 63.2 %	屋外平均気温 28.6℃
日射反射率 / 日射熱取得率	6.0 % / 0.911	23.6 % / 0.676	6.5 % / 0.733	
平均葉温 (℃)	33.4	30.9	30.8	平均ハウス内 気温 33.0℃
平均フィルム温度 (℃)	31.0	34.8	40.5	
照度 (Lx)	77600	77100	70945	
屋外照度を100 とした際の照度比	80	79	73	

4. 熱伝導率測定装置を用いた簡便な農業用被覆資材の断熱性評価方法の検討

農業用被覆資材の簡便な断熱性評価法と保温性について検討した。評価方法として、フィルム上下に断熱性の高い発泡ポリスチレンを主とするスペーサーで空気層を確保し、市販の熱伝導率測定装置を使用して熱貫流率を測定する方法を考案した(第10図)。温室被覆資材は放射透過率の影響が大きいので、屋外と同じような放射冷却の生ずる条件で測定されないと模擬できない。本方法は高温プレートから低温プレートへの熱放射があり、温室ハウスの実態を模擬していると考えられた。本方法は1時間程度で測定が終了し、その値の再現性は高かった。また、既報の熱貫流率の値と高い相関 ($R^2=0.910$) が認められたことから(第11図)、農業資材の相対的断熱性評価の簡便な方法として利用可能であることが確認された。さらに、遠赤外線の透過率はハウスの保温性と深く関係していること(第12図)、空気層を利用した多層化フィルムが保温性向上に有効であること見出した(第6表)。



$$\lambda = (Q_h + Q_c) / 2 \times (L / \Delta T)$$

λ : 熱伝導率 ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) Q_h : 高温側熱流束 ($W \cdot m^{-2}$)

Q_c : 低温側熱流束 ($W \cdot m^{-2}$) L : サンプル厚み (m)

ΔT : サンプルの高温側表面温度と低温側表面温度の差 (K)

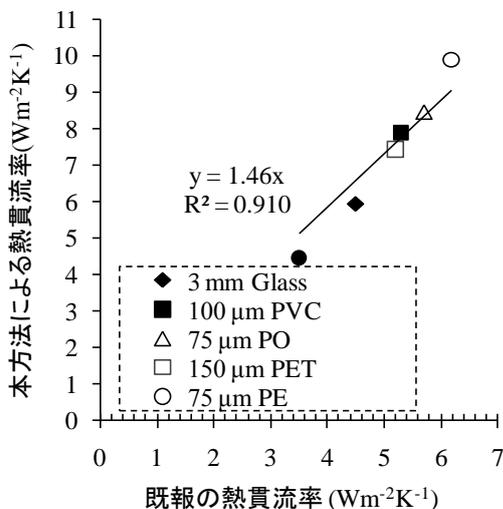
$$K = (Q_h + Q_c) / (2 \times \Delta T)$$

K : 熱貫流率 ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) Q_h : 高温側熱流束 ($W \cdot m^{-2}$)

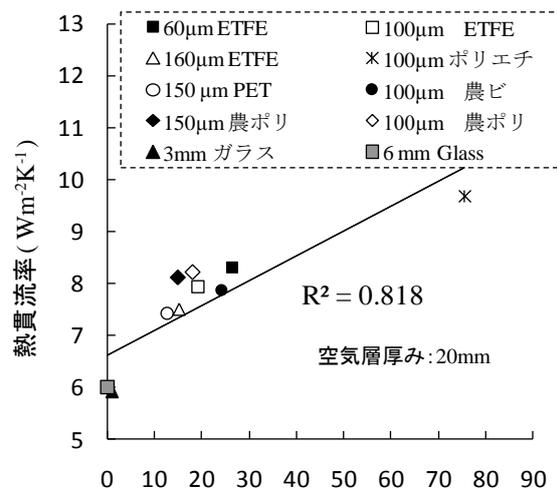
Q_c : 低温側熱流束 ($W \cdot m^{-2}$)

ΔT : 高温側熱電対1と低温側熱電対2の温度差 (K)

第10図 熱伝導率計を使用した従来の熱伝導率測定法(左と)考案した熱貫流率測定法(右)



第11図 既報の熱貫流値と本方法による熱貫流率との相関



第12図 農業資材の10°Cにおける遠赤外線透過率との熱貫流率との相関

第6表 1重, 2重, 3重の熱貫流率と2面間熱流束.

構成	フィルム種類と その厚み	空気層の間隔 (mm)	熱貫流率 ($W m^{-2} K^{-1}$)	2面間熱流束 ($W m^{-2}$)
1重	フッ素 60 μm	20 / - / 20	8.30	81.9
	農PO 75 μm	20 / - / 20	8.40	80.3
	農PO 100 μm	20 / - / 20	8.22	78.2
2重	フッ素 60 μm	20 / 8 / 20	4.31	56.1
	農PO 75 μm	20 / 8 / 20	4.28	57.8
	農PO 100 μm	20 / 8 / 20	4.46	58.8
3重	フッ素 60 μm	16 / 8 / 8 / 16	3.11	44.4