

REPORTS
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

2003 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

目 次

研究報告

- 1) 画像処理検査装置開発支援システムに関する研究(第3報) ----- 1
小川栄司 川崎雅生
- 2) マイクロ波技術の高度利用に関する研究(第2報) ----- 8
－位相制御によるマイクロ波の能動的制御に関する研究－
山本典央
- 3) 信号処理を用いた異常診断技術に関する研究 ----- 12
平野 真
- 4) マイクロシステム技術の応用化に関する研究 ----- 17
－SR光リソグラフィーによる電鍍金型用ナノ精度母型の開発－
今道高志 月瀬寛二 藤井利徳
- 5) マイクロMIM部品用微細粉末の作製 ----- 20
藤井利徳
- 6) 非接触三次元微細形状計測に関する研究(2) ----- 23
－光学ピックアップを用いた低コスト形状測定センサの開発－
深尾典久
- 7) 薄膜技術の電子部材への応用化研究 ----- 30
－有機EL用ハイガスバリア薄膜の開発－
佐々木宗生 坂山邦彦
- 8) 有機無機複合機能性材料の創製に関する研究(第二報) ----- 33
－液相から形成したシラン系有機無機複合薄膜の特性－
中田邦彦
- 9) 超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース ----- 40
－ポリ乳酸の変性によるポリエチレングリコールとのブレンド化について－
山中仁敏
- 10) 有害物質捕集高分子の開発 ----- 44
－リビングカチオン重合を用いた単分散ポリマーの作製－
中島啓嗣
- 11) 相変化を伴う保温剤の新しい作成法 ----- 48
－酵素重合ポリマーのマイクロカプセル壁への応用に関する検討－
平尾浩一
- 12) 地域バイオマス資源の有効利用による地域エネルギーおよび
工業原材料の開発に関する研究(3) ----- 52
－セルロース系バイオマス分解技術および植物有用成分の応用技術の開発－
松本 正 白井伸明 岡田俊樹

13) 白色腐朽菌によるラジカル反応機構の解明とその応用(第2報) -----	58
- 白色腐朽菌によるリグニン分解能力とラジカル制御機構 -	
白井伸明 岡田俊樹 松本 正	
14) 清酒醸造用酵母の開発(第3報) -----	65
- 優良選抜酵母および造成酵母の小仕込み試験醸造 -	
岡田俊樹 白井伸明 松本 正	
15) 環境調和セラミックスの開発研究 -----	72
- セラミックの吸放湿特性について -	
宮代雅夫 中島 孝	
16) 無機系廃棄物の再資源化に関する研究 -----	75
- SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Flux 系の発泡組成と造粒体の作製 -	
横井川正美	
17) 金属陶器の研究(第三報) -----	83
- 多孔質焼結フェライトの開発 -	
川澄一司	
18) 中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究(第四報) -----	88
- 細粒型中空樹脂粉末を添加した炆器素地の試験 -	
川澄一司 川口雄司	

技術開発報告

1) シーケンシャル・ユースの評価手法の開発 -----	95
- 環境分析用産業連関表の応用可能性の検討 -	
前川 昭	
2) 富栄養化防止のためのリンの回収および再資源化システムの開発 -----	98
- 多孔質セラミックスの環境浄化利用への実証化研究 -	
中島 孝 坂山邦彦 前川 昭	
3) RP(ラピッドプロトタイピング)手法の利用技術研究(第2報) -----	101
野上雅彦	
4) シャワーキャリーの製品開発 -----	105
山下誠児	
5) ユニバーサルデザイン対応型機能性セラミック材料技術の開発 -----	108
川口雄司 伊藤公一 西尾隆臣	
高畑宏亮 大谷哲也 南野 馨	

実験レポート

1) MMA粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究 -----	112
- 可燃物質としての利用の可能性を探る試験 -	
川澄一司 高畑宏亮	

研究報告

画像処理検査装置開発支援システムに関する研究（第3報）

小川 栄司*

Eiji Ogawa

川崎 雅生**

Masao Kawasaki

要旨 多種多様な検査対象や検査精度・検査速度向上への要求に対し、市販の汎用画像処理検査装置では十分な対応が困難な場合も多く、個々の検査対象に適合した専用の画像処理検査装置を如何に効率よく開発するかが、中小製造業および画像処理検査装置メーカーの共通課題となっている。そこで本研究では、画像処理検査装置における汎用化と専用化という相矛盾する課題を同時に克服するための新しいシステム技術「画像処理検査装置開発支援システム」を開発・提供することによって、県内製造業における画像処理検査装置の開発効率の向上と製品の高付加価値化を支援する。今年度は、汎用的に利用可能な画像入力ライブラリを開発し、同システムにおけるプログラムソース出力機能として整備を行った。これにより、Windows や組込みLinuxなどの各種プラットフォーム向けにコンパイルすることにより、画像処理プログラムが短期間のうちに開発可能であり、いづれも目的どおりに動作することを確認した。

1 まえがき

携帯電話やデジタルカメラなどに見られるように、電子機器の小型化・高性能化・低価格化が飛躍的に進んでいる。これらは、大手電子機器メーカーが大量生産・大量消費を背景に、莫大な開発費用とマンパワーを投入し製品開発を進めてきた成果である。これに対し、中小企業では多品種少量の製品開発が大部分であり、ユーザの個別ニーズへのきめ細やかな対応が重要な経営戦略の一つともなっているが、たとえ小ロットであっても開発に必要なコストとマンパワーは大量生産の場合と同様であり、開発コストの回収の面からも非常に不利な状況にあると言える。

このような中小企業が、上記のようなハンディキャップを払拭し、自社製品の市場での競争力を強化するためには、

1) ハードウェアやソフトウェアなど開発資産を最大限に再利用することによって、都度開発を必要最小限とし、開発効率の向上とコストの削減を図る。

2) 市場の個別ニーズに合致した仕様の実現と、製品の小型化・高性能化・低価格化により、他社製品との差別化と製品の高付加価値化を図る。

という、「汎用化」と「専用化」という相矛盾する課題を同時に克服することが必要となる。

特に、画像処理検査装置の分野においては、多種多様な検査対象や製品の小型化に伴う検査精度や検査速度の向上への要求に対して、大量生産された市販の汎用画像処理検査装置では十分な対応が困難な場合も多く、個々の検査対象に適合した専用の画像処理検査装

置を如何に効率よく低コストに開発するかが、中小製造業および画像処理検査装置メーカーにおける共通の課題となっている。

画像処理システムの開発を支援する汎用ツールに、HALCON⁽¹⁾がある。HALCONは、ミュンヘン工科大学において蓄積された画像処理技術を市場に提供することを目的として1996年に創業されたベンチャー企業のMVTec社によって製品化されたものであり、1,000を超える画像処理アルゴリズムのライブラリを対話処理形式で組み合わせることで画像処理システムを構築することができる。作成したスクリプト型プログラムは、Visual C++ や Visual Basic 等のコードへの自動変換が可能であり、GUIなどの機能を追加して専用の画像処理システムに組み込むことができる。

しかしながら、汎用的なプラットフォーム(PC/AT互換パーソナルコンピュータおよびMicrosoft Windows)上への画像処理システムの構築を目的とした開発ツールであり、検査対象に最適化された専用のハードウェア上で動作するシステムや、コンカレント・エンジニアリングにより開発効率の向上を目指すシステム開発においては、十分な機能を備えているとは言い難い。

そこで本研究では、画像処理検査装置の分野において、中小企業の抱える上記の課題を克服するために、その基盤となる新しいシステム技術による「画像処理検査装置開発支援システム」を開発・提供することによって、県内中小企業における画像処理検査装置の開発効率の向上と製品の高付加価値化を支援することを目的とする。

2 画像処理検査装置開発支援システム

本研究において開発中の「画像処理検査装置開発支援システム」は、大きく二つの要素から構成される。

* 機械電子担当

** 東北部工業技術センター 機械電子・金属材料担当

一つは、「プログラマブル画像処理検査装置プラットフォーム」であり、画像処理検査装置の基本部分として必要なハードウェアとソフトウェアを汎用的なものとしてあらかじめ備えつつ、必要に応じて機能のカスタマイズを可能とするものである。

もう一つは、「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」であり、汎用的な画像処理関数を任意に組み合わせることで実行できる機能と、ニューラルネットワークによる高度な学習・判別機能を組み合わせることによって、各種画像処理検査に必要となる機能を簡便に開発できる環境を提供するものである。

「画像処理検査装置開発支援システム」は、これら両者を有機的に結びつけることによって、専用の画像処理検査装置を簡便に開発できる環境の実現を目指そうとするものである⁽²⁾。

3 画像入力ライブラリの整備

画像処理検査装置にとって画像入力デバイス（ビデオカメラ）は、検査性能を左右する重要な機能部品である。一般的に、検査対象によって画像処理検査装置に要求される検査性能やコストは千差万別であり、画像処理検査装置メーカーは自社の検査装置に最適なデバイスを選択し利用している。このため、画像入力プログラムについても、その性能を最大限発揮できるような専用ソフトウェアの開発が行われている。

一方、近年のパーソナルコンピュータの普及により、CCDやCMOS撮像素子を搭載した画像入力デバイスが数多く販売されるようになってきている。これらのデバイスは、USB（Universal Serial Bus）やIEEE1394などの汎用インタフェースを備え、特にホビーユースの製品については安価かつ容易に入手が可能である。

検査対象によっては、費用対効果の面から、画像処理検査装置の導入に大きな費用を割くことができないケースもあり、既存のパーソナルコンピュータとUSBカメラのような安価なシステム構成で画像処理検査装置が実現できれば、中小製造業にとって大きなメリットになると思われる。

そこで、「プログラマブル画像処理検査装置プラットフォーム」が備えるべき画像入力デバイスのインタフェースとしてUSBとIEEE1394を定義し、これらを利用した画像入力機能をソフトウェアライブラリとして整備することにした。

USBまたはIEEE1394インタフェースを備える画像入力デバイスには様々な製品が存在するが、大部分の製品についてパーソナルコンピュータ（特にWindows）用デバイスドライバが供給されている。このためデバイスドライバのインストールにより、基本的にはOSの画像入力APIの利用によって様々な画像入力デバイスが利用可能である。そこで、今回は以下のデバイスを利用してソフトウェア開発と動作確認を行った。

- ・USBカメラ（Logicool QV-700N）
- ・IEEE1394 DVカメラ（SONY DCR-TRV20）

3.1 PC/AT + Windows2000 + DirectShow

画像入力ライブラリを整備するターゲットシステムとして、まずパーソナルコンピュータに対応することにした。OSにはWindows2000をターゲットとし、画像入力APIにはDirectShow（DirectX 9.0）を利用した。DirectX 9.0 SDKを利用して開発した画像入力ライブラリの動作検証の様子を図1に示す。

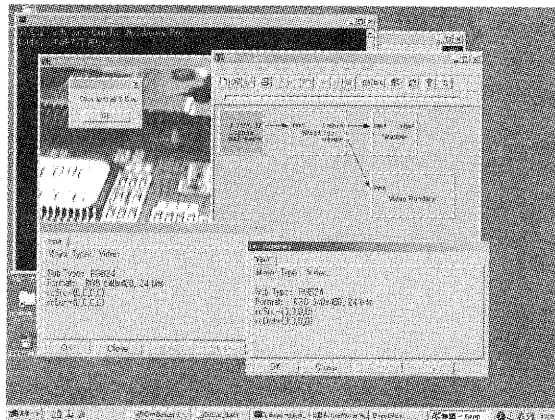


図1 DirectShowによる動作検証

画像入力ライブラリは、「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」を利用して開発したプログラムが本ライブラリを自由に呼び出し可能なよう、「同プログラム」における画像情報構造体のインタフェースに適合させた。

パーソナルコンピュータとUSBカメラによる画像入力の様子を図2に示す。

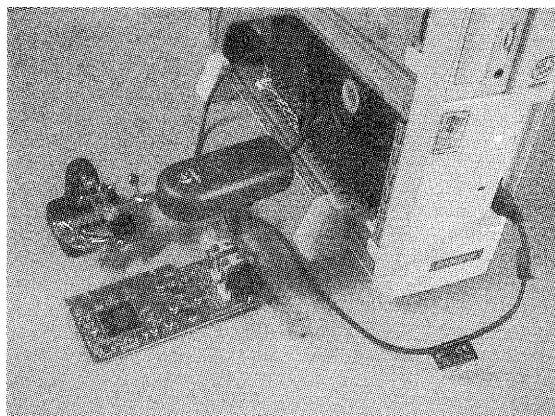


図2 パーソナルコンピュータによる画像入力の様子

3.2 PC/AT + RedHat Linux 9 + Video for Linux

パーソナルコンピュータによる画像処理検査装置として、OSにLinuxが搭載されたシステムにも対応することにした。RedHat Linux 9をターゲットとし、画像入力APIにはVideo for Linuxを利用した。

Video for Linuxにおいても様々な画像入力デバイスへの開発が進められており、従来からのBt848系キャプチャデバイスだけでなく、USBカメラ用のデバイス

ドライバへの対応も進められている。このため、デバイスドライバのインストールによって、基本的には Video for Linux の画像入力 API の利用により、様々な画像入力デバイスが利用可能である。IEEE1394 インタフェースの画像入力デバイスについては、Video for Linux 経由での利用が不可能であるため、今回は、USB デバイスについてのみ動作確認を行った。

3.3 VR4181A + MIPS Linux + Video for Linux

「画像処理検査装置開発支援システム」の主要な開発ターゲットである組込みシステムについては、今回は組込み Linux が稼働するワンボードコンピュータに対し、前出の Video for Linux による画像入力ライブラリの動作確認を行った。ワンボードコンピュータには、MIPS (VR4181) プロセッサが搭載された東亜データケーター株式会社製の TCS-8000 を利用した。

ワンボードコンピュータであるため利用可能な画像入力デバイスに対する制約が大きい。同デバイスが物理的に接続可能であり、デバイスドライバのクロスコンパイルとインストールが可能であれば、共通の Video for Linux の API を通して、様々なデバイスが利用可能である。TCS-8000 は、標準で USB インタフェースを備えており、今回は USB デバイスについて動作確認を行った。

ワンボードコンピュータと USB カメラによる画像入力の様子を図 3 に示す。

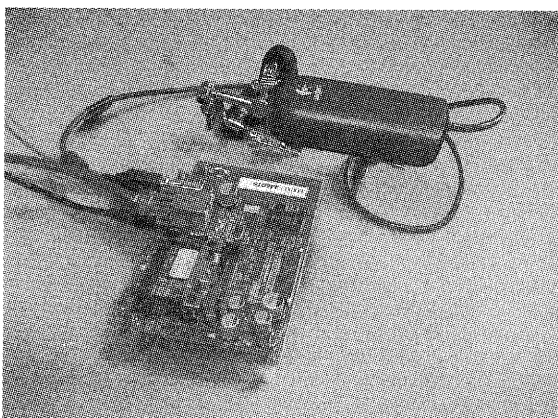


図 3 ワンボードコンピュータによる画像入力の様子

4 プログラムソース出力機能の変更

「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」では、画面上で動作を確認しながら開発した一連の画像処理手順をマクロとして登録し、これをもとに同等の画像処理が実行可能な C 言語のプログラムソースをファイルとして出力することができる⁽³⁾。

今回の整備を行った画像入力ライブラリについても、他の画像処理ライブラリと同様に、C 言語のプログラムソースとして出力されるよう実装した。これにより、

画像入力を含めた一連の処理が、すべてプログラムソースとして出力されるため、コンパイルによって実行ファイルを生成すれば、直ぐに動作を確認することができる。

ワンボードコンピュータを始めとする専用のハードウェアで動作可能なプログラムソースを出力させるため、今回の画像入力ライブラリの整備に合わせ、ターゲットシステムに搭載されたプロセッサのアーキテクチャと OS の種類によって、メモリアクセスのバイトオーダ (ビッグエンディアン/リトルエンディアン) と画像入力ライブラリの API (DirectShow / Video for Linux) を選択できるよう、プログラムソース出力機能を変更した。また、コンパイラを動作させる環境に合わせて、プログラムソースの漢字コードを EUC に変換して出力する機能も備えている。C 言語プログラムソースの出力画面例を図 4 に示す。

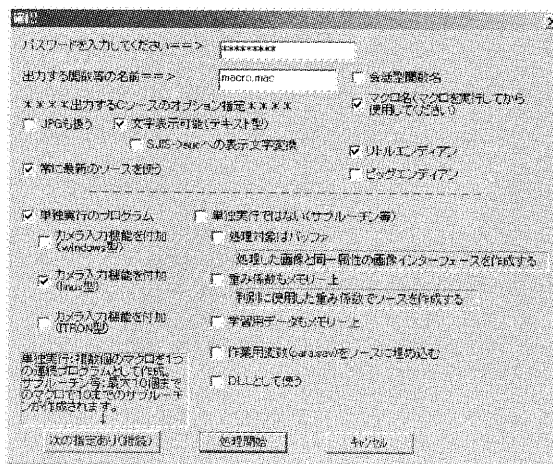


図 4 画像処理手順のマクロへの登録画面例

5 開発手順の実証

「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」により出力される画像入力処理を含む一連の画像処理プログラムソースの有効性を確認するために、テスト用の画像処理プログラムを作成し、PC/AT + Windows2000、PC/AT + RedHat Linux、VR4181 + MIPS Linux それぞれの環境について、開発手順の実証を行った。

5.1 画像処理手順の確認

まず、「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」を利用して、画面上で動作を確認しながら、一連の画像処理手順を開発する。今回は、「撮影画像中にある最も大きな LSI パッケージに刻印された文字を抽出する」という処理を開発し、これをターゲットシステム上で動作確認することにした。画像処理手順の開発画面例を図 5 に、開発時に画面上で確認した一連の画像処理手順の動作例を図 6 に示す。

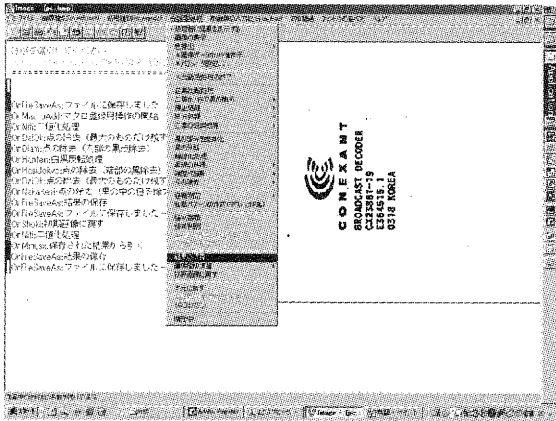


図5 画像処理手順の開発画面例

5.2 画像処理手順のマクロへの登録

次に、開発した一連の画像処理手順をマクロとして登録する。ターゲットシステム上での画像処理結果を確認するために、処理結果を画像ファイルに保存する手順をマクロの最後に登録している。画像処理手順のマクロへの登録画面例を図7に示す。

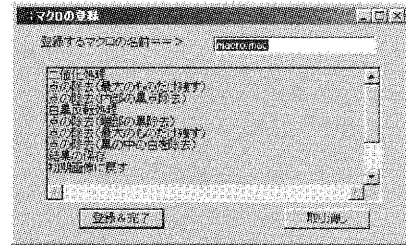


図7 マクロ登録画面例

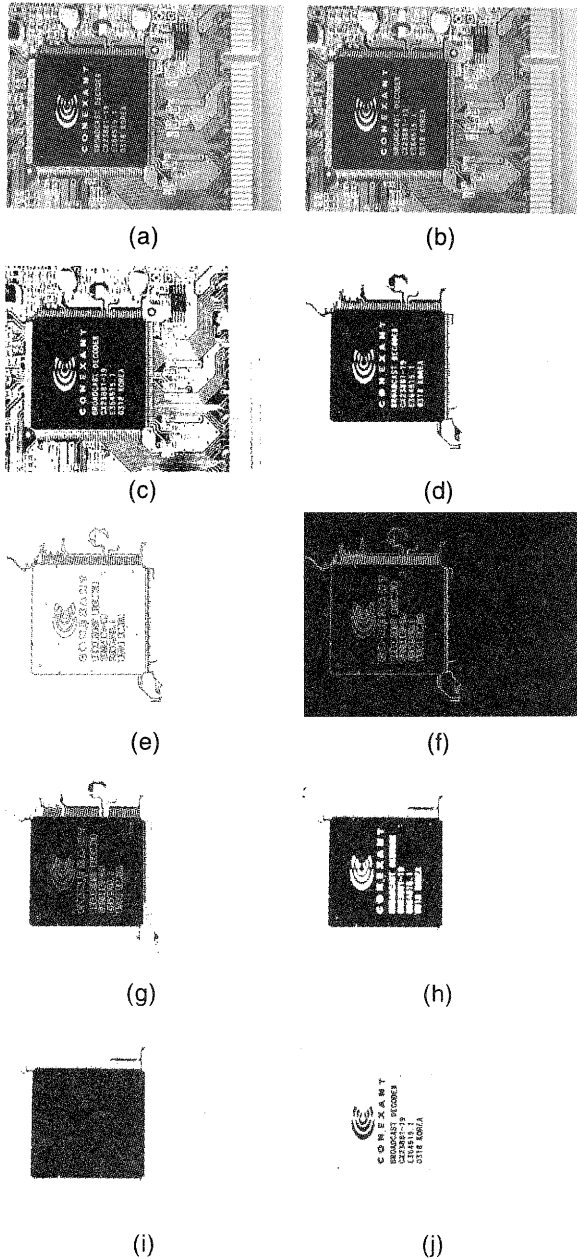


図6 画像処理手順の動作例

今回マクロとして登録を行った一連の画像処理手順は図8に示す通りである。同図中における英数字は、図6に示す動作例に対応している。

二値化処理 --- (c)
 点の除去 (微小黒点除去)
 点の除去 (最大のものだけ残す) --- (d)
 点の除去 (内部の黒点除去) --- (e)
 白黒反転処理 --- (f)
 点の除去 (端部の黒除去) --- (g)
 点の除去 (最大のものだけ残す) --- (h)
 点の除去 (黒の中の白を除去) --- (i)
 結果の保存
 初期画像に戻す
 二値化処理
 点の除去 (微小黒点除去)
 保存された結果から引く
 点の除去 (微小黒点除去) --- (j)
 結果の保存

図8 登録を行ったマクロ

5.3 プログラムソースの出力

次に、登録した一連の画像処理手順のマクロをもとに、同等の画像処理を実行可能なC言語のプログラムソースをファイルに出力する。今回は、動作確認を行う3章に示す3通りのターゲットシステムに対し、プログラムソースを出力した。

本システムにより出力したプログラムソースの一例(PC/AT + Windows2000 + DirectShow用)を図9に示す。同プログラムソースでは、win_image_in(pPa);によって入力された画像に対し、/*macro.mac*/以降に続く一連の画像処理が施されている。


```

int main(int argc, char *argv[])
{
    int i; char c[20];
    P_area *pPa=
        (P_area *)malloc(sizeof(P_area));
    ZeroMemory(pPa, sizeof(P_area));
    doc_init();
    CLoadPara();
    view_init();
    m_bkesi=FALSE;
    m_bnokosi=TRUE;
    m_b13=FALSE;
    m_nP=0; m_nJ=0;
    m_fyame=9.89999E-1;
    m_cans[0]=0;
    m_cans[1]=0;
    m_cans[2]=0;
    QQ m_sans=0;
    QQ m_bN=FALSE;
    if (argc>1)
        strcpy(pdoc->m_cfile, argv[1]);
    else
        strcpy(pdoc->m_cfile, "test.bmp");
    if (argc>2)
        strcpy(pdoc->m_coutgazou, argv[2]);
    if (argc>3) {
        strcpy(c, argv[3]);
        pdoc->m_sans=c[0];
        pdoc->m_sans=(pdoc->m_sans<<8)+c[1];
    }
    win_image_in(pPa);
    /*macro.mac*/
    OnNiti();
    OnKuroHosei();
    OnDaiOk();
    OnDiam();
    OnHanten();
    OnHasiJokyo();
    OnDaiOk();
    OnNakaKesi();
    OnFileSaveAs();
    OnShoki();
    OnNiti();
    OnKuroHosei();
    OnMinusx();
    OnKuroHosei();
    OnFileSaveAs();
    return(0);
}

```

図9 プログラムソースの出力例

5.4 プログラムソースのコンパイル

図9に示す例のように出力されたプログラムソースをコンパイルし実行モジュールを生成する。この作業はターゲットシステム毎に異なる環境（セルフ/クロス）で行うことになる。

今回は、Borland社のC++ Builder Xを共通のIDEフロントエンドとして利用し、バックエンドで動作するコンパイラにはターゲットシステムに合わせて図10に示す3つの環境を切り換えて利用した。

- PC/AT + Windows2000 + DirectShow
Borland C++ 5.6.4, Windows2000
Little Endian, SJIS
- PC/AT + RedHat Linux 9 + Video for Linux
gcc-3.2.2, RedHat Linux 9
Little Endian, EUC
- VR4181A + MIPS Linux + Video for Linux
mipsel-linux-gcc-3.0.1, RedHat Linux 9
Little Endian, EUC

図10 プログラムのコンパイル環境

6 動作確認

ターゲットシステム毎にコンパイルして生成した実行モジュールを利用して、一連の画像処理手順の動作確認を行った。

3.1 PC/AT + Windows2000 + DirectShow

Windowsシステム用にコンパイルしたテスト用の画像処理プログラム（コンソールアプリケーション）の動作確認の様子を図11に示す。

テスト用の画像処理プログラムでは、図11の画面に表示されたUSBカメラが映し出すビデオ映像を任意のタイミングでキャプチャし、画像処理が施されるよう

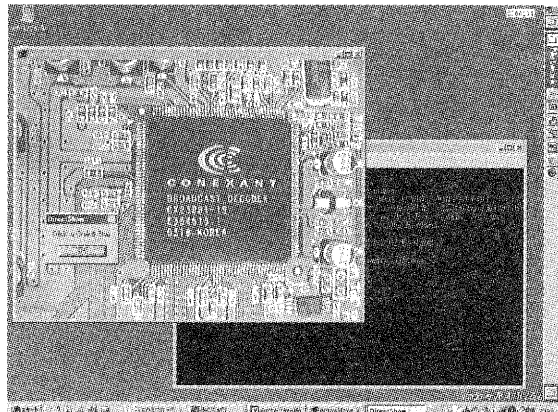


図11 Windowsシステムでの動作確認

になっている。画面に表示されたLSIパッケージの画像(図12)を、図8に示す手順に従って画像処理を施し、その結果として保存された画像を図13に示す。「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」によりプログラム開発中に得られた図6に示す処理結果と同様の画像が得られていることがわかる。

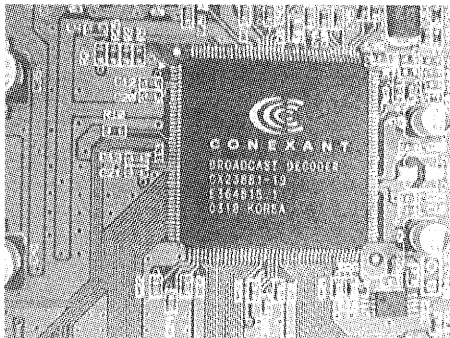


図12 画像処理前



図13 画像処理結果

3.2 PC/AT + RedHat Linux 9 + Video for Linux

Linuxシステム用にコンパイルしたテスト用の画像処理プログラム(コマンドラインアプリケーション)の動作確認の様子を図14に示す。

コマンドラインからテスト用の画像処理プログラムを動作させることで、Linuxシステムに接続されたUSBカメラから入力された画像に対し、画像処理が施され

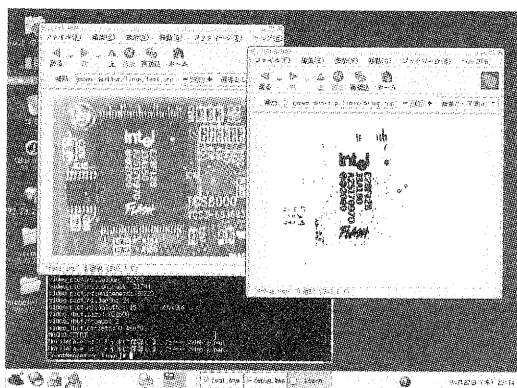


図14 Linuxシステムでの動作確認

るようになっている。図15に示すUSBカメラから入力されたLSIパッケージの画像を、図8に示す手順に従って画像処理を施し、その結果として保存された画像を図16に示す。「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」によりプログラム開発中に得られた図6に示す処理結果と同様の画像が得られていることがわかる。

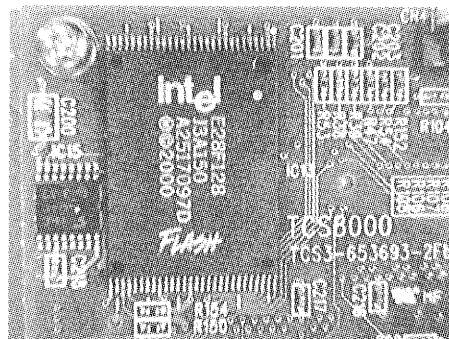


図15 画像処理前

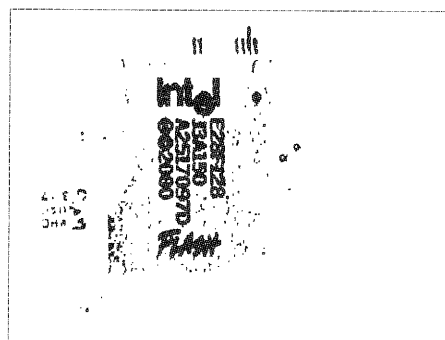


図16 画像処理結果

3.1 VR4181A + MIPS Linux + Video for Linux

MIPS Linuxが稼働するワンボードコンピュータ用にコンパイルしたテスト用の画像処理プログラム(Web CGIアプリケーション)の動作確認の様子を図17示す。

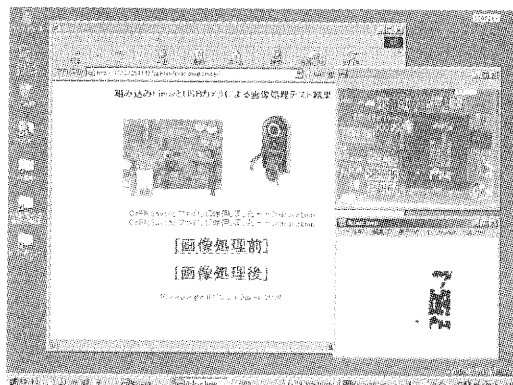


図17 MIPSワンボードコンピュータでの動作確認

Webブラウザから本CGIを呼び出すと、ワンボードコンピュータに接続されたUSBカメラから入力された

画像に対し、画像処理が施されるようになってい
る。図18に示すUSBカメラから入力されたLSIパ
ッケージの画像を、図8に示す手順に従って画像
処理を施し、その結果として保存された画像を
図19に示す。USBドライバの関係で画像サイ
ズ160×120と小さいため文字が潰れてしま
っているが、「対話型画像処理検査装置開発支
援プログラム」によりプログラム開発中に得ら
れた図6に示す処理結果とほぼ同様の画像が
得られていることがわかる。

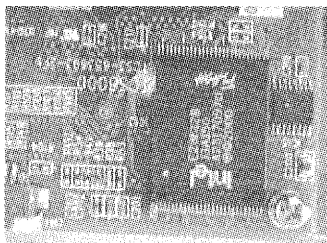


図18 画像処理前

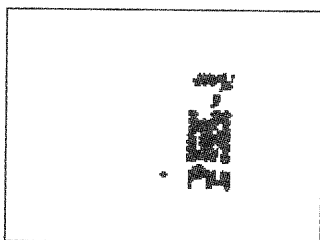


図19 画像処理結果

7 まとめ

画像処理検査装置の開発効率の向上と製品の高付
加価値化を目指した「画像処理検査装置開発支
援システム」の開発を進めている。

前々報では、(株)日立製作所製のRISCマイク
ロプロセッサであるSH7727の搭載された評価
ボードへのビデオ入出力回路やビデオメモリ回
路の拡張と、クロスソフトウェア開発環境の構
築、およびTOPPERSプロジェクトの開発する
 μ ITRON4.0準拠のカーネルであるTOPPERS/
JSPの移植を行い、「プログラマブル画像処理
検査装置プラットフォーム」試作評価システム
が目的通りに動作することを確認した。

また前報では、「対話型画像処理検査装置開発
支援プログラム」が出力するC言語プログラム
ソースを、一昨年度に開発した「プログラマ
ブル画像処理検査装置プラットフォーム」試
作評価システム上で動作させるために必要
な技術的項目の洗い出しと試験的な移植を
行い、簡単な画像処理プログラムが動作す
ることを確認した。

今年度は、入手の容易なUSBおよびIEEE1394
インタフェースの画像入力デバイスを利用し
た画像入力ライブラリを開発し、「対話型画像
処理検査装置開発支援

プログラム」のプログラムソース出力機能とし
て整備を行った。さらに同ライブラリを利用
したテスト用の画像処理プログラムを「対
話型画像処理検査装置開発支援プログラム」
を利用して開発し、PC/AT + Windows2000
+ DirectShow、PC/AT + RedHat Linux 9 +
Video for Linux、VR4181A + MIPS Linux +
Video for Linuxの3つのプラットフォーム
向けにコンパイルを行うことで、一連の画
像処理プログラムが短時間のうちに開発可
能であり、いずれも目的通りに動作するこ
とを確認した。

今後、各種デバイスドライバやミドルウェア
の開発とITRONへの対応とともに、プログラ
ムソースの最適化やハードウェアとの協調
処理のためのライブラリの整備などを行
い、開発環境のさらなる整備を進めてい
く予定である。

参考文献

- 1) <http://www.mvtec.com/halcon/>
- 2) 小川栄司、川崎雅生, "画像処理検査装置開発支援システムの開発(第1報)", 滋賀県工業技術総合センター研究報告(2001)
- 3) 小川栄司、川崎雅生, "画像処理検査装置開発支援システムの開発(第2報)", 滋賀県工業技術総合センター研究報告(2002)
- 4) 川崎雅生, "画像処理を応用した多目的検査システムの開発(第2報)", 滋賀県工業技術総合センター研究報告(2000)

マイクロ波技術の高度利用に関する研究(第2報)

位相制御によるマイクロ波の能動的制御に関する研究

山本 典央*

Norio Yamamoto

要旨 フェイズド・アレイアンテナシステムの簡素化を目的に、移相器の検討を行った。通常、移相器はアレイアンテナ素子数と同数以上必要とする。この移相器の個数を減らすことが出来れば、システムの簡素化が図れる。そこで、本年度は並行に配列した複数のマイクロストリップライン上に配置した誘電体基板の移動によって、複数の伝送ラインの位相を同時に変化させることが可能な移相器を試作し、その評価を行った。その結果、4本の伝送ラインについては、一つの移相器で位相制御出来ることを確認した。これにより、従来伝送ライン(アンテナ)毎に必要な移相器の数を減らすことが可能となり、フェイズド・アレイアンテナの簡素化が期待できる。

1 まえがき

近年、携帯電話や無線 LAN をはじめとするワイヤレス機器の普及によって、電波需要が飛躍的に増大してきており、電波資源の有効利用が一層重要な課題となってきた。また、防犯対策や高齢者の安全対策等、より安全で快適な環境を求める消費者ニーズの高まりから、より高度で簡単に利用できる電波センサが求められている。電波資源の有効活用、および電波センサの高機能・高精度化には、電波の送受信エリアを空間的に分割することが可能なフェイズド・アレイアンテナを用いることが非常に有効な手段となる。

フェイズド・アレイアンテナは、基本的には各アンテナで受信された、または各アンテナから送信する電波の位相を移相器にて調整することで、アレイアンテナの指向性を走査する仕組みになっている。現状では、この移相器は、あらかじめ用意された長さの異なる数種類の伝送線路をスイッチ等で切り替えることによって移相を行うタイプの移相器が利用されている。例えば、1つの移相器あたり4つの線路を切り替えるタイプの移相器は、4ビット移相器となる。しかしながら、このタイプの移相器では、移相量がとびとびの値となるので、アレイアンテナの指向性もとびとびになってしまう。これを解決するために、強誘電体薄膜を用いた移相量を連続的に変化可能な新しいタイプの移相器に関する研究が、米国を中心に盛んに行われている¹⁾²⁾³⁾。なお、フェイズド・アレイアンテナには、多数のアンテナが必要なことは当然のことながら、それら

のアンテナと同数以上に移相器が必要となる。このことが、「フェイズド・アレイアンテナシステム全体の費用の約半分は移相器が占める³⁾」とも言われている。従って、現在このシステムは軍用途等のごく限られた領域でしか使用されていない。

これらの問題を解決する手段として、ひとつの移相器で複数の伝送ライン(つまり複数のアンテナ)の移相を制御できる移相器の試作とその評価を行った。

2 フェイズド・アレイアンテナ

2.1 アレイアンテナと移相器

フェイズド・アレイアンテナの原理図を図1に示す。

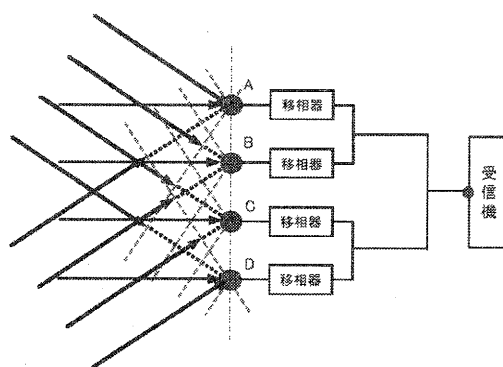


図1 フェイズド・アレイアンテナの原理図

各移相器による移相量が等しい場合は、アレイアンテナの各アンテナ素子(図1のA~D)で同時に受信された電波は、同じタイミングで受信機に伝わり受信可能となる。また、各アンテナで電波が受信される時

* 機械電子担当

間が異なると、受信機で観測される電波のタイミングが異なるので、正しく受信できない。つまり、アレイアンテナに対して正面以外から到来する電波の受信は出来ない（アレイアンテナの指向性が正面に向いている）。アレイアンテナ正面に対して、ある角度で斜めから入射する電波を受信するためには、各アンテナ素子で到来方向に依存して時間ずれを生じて受信される電波を、受信機入力端で時間ずれ（位相ずれ）が起こらないように、各移相器で移相量を調整すれば良い。移相器等で各アンテナからの受信信号の位相を調整して、アレイアンテナの指向性を自由に变化することが出来るものをフェイズド・アレイアンテナと呼ぶ。

3 誘電体基板移動型移相器

3.1 動作原理

試作した移相器の伝送路形態は、マイクロストリップラインである。マイクロストリップラインの構造を図2に示す。

マイクロストリップライン上を伝わる電磁波の波長 λ_g は、真空中の波長よりも短くなり、基板の誘電率によって決まる。

$$\lambda_g = \lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r} \quad (1)$$

ここで、 λ_0 は真空中での波長、 ϵ_r は基板の比誘電率である。

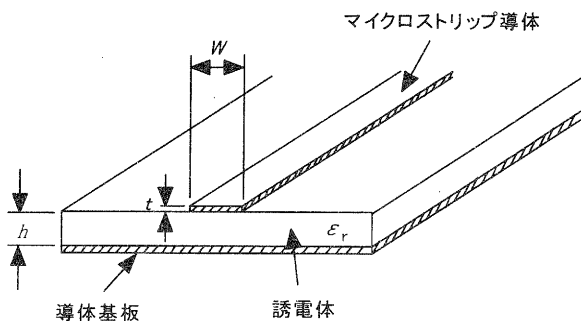


図2 マイクロストリップラインの構造概略図

しかしながら実際には、マイクロストリップ導体の片側にしか誘電体が無いため、誘電率は ϵ_r よりも小さくなり、その値は実効誘電率 ϵ_{eff} とされる⁹⁾。

$$\epsilon_{eff} = q \epsilon_r + (1 - q) \times \epsilon_{rAIR} \quad (2)$$

よって、(1)式の ϵ_r に(2)式の ϵ_{eff} を代入すると、(1)式は、(3)式のようにあわらされる。

$$\lambda_g = \lambda_0 / \sqrt{\{q \epsilon_r + (1 - q) \times \epsilon_{rAIR}\}} \quad (3)$$

ここで、 q は充填率である。また ϵ_{rAIR} は空気の比誘

電率で、この値はほぼ1である。この充填率は、マイクロストリップ導体幅(図2中の W)が基板厚さ(図2中の h)に対して十分に広い場合には1となり、逆に導体幅が極限まで小さい場合には0.5となる。

図3にマイクロストリップラインの電気力線の様子を示す⁶⁾。

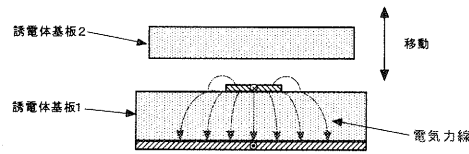


図3 マイクロストリップラインの電気力線の様子

図3から、マイクロストリップ導体から空气中に若干電気力線が漏れているので、導体上に誘電体基板2(図3中)を近づける(あるいは遠ざける)ことにより、充填率 q の変化、つまり実効誘電率 ϵ_{eff} の変化が起こり、その結果として伝送路上の電磁波の波長 λ_g の変化が期待出来る。波長が変化するという事は、伝送ラインの出力端で見れば、位相が変化することと等価である。

3.2 複数伝送ライン位相制御型移相器の試作

通常、一つの移相器は1本の伝送ラインの移相しか行わない。したがって、前述したように、フェイズド・アレイアンテナの場合、最低でもアンテナ1本につき1個の移相器が必要となり、このことがフェイズド・アレイアンテナが大きさとコストを要する理由の一つであった。そこで、この問題を解決する一つの方法として、一つの移相器で複数の伝送ラインの位相を制御できる移相器を試作した。試作した移相器概略図を図4に示す。図4の移相器は、伝送路がマイクロストリップライン構造となっており、その伝送路上で2枚の別々の誘電体基板を上下させる構造になっている。基板の上下には、バイモルフ型ピエゾトランスデューサを用いた。

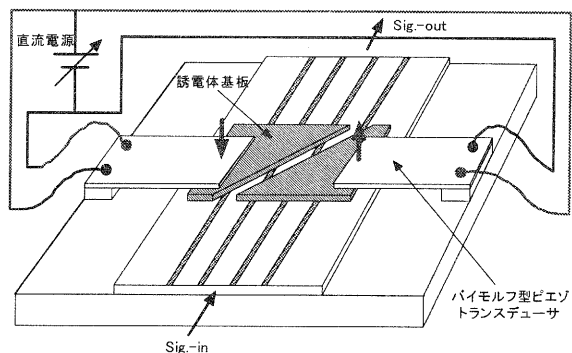


図4 試作した複数伝送ライン制御型移相器

このピエゾトランスデューサは、同一の直流電源に接続されているが、その電圧の極性を逆に接続するこ

とにより、直流電圧を増加させたときには、片方のピエゾトランスデューサ（図4中右側）は上昇し、他方のトランスデューサ（図4中左側）は下降するように構成している。また、上下移動する2枚の誘電体基板を同一形状にすることにより、直流電圧の増減により、各伝送ラインの移相量を、左右対称になるような構成とした。

直流電源を正電圧出力させた場合の2枚の誘電体基板の動きを図5、また負出力させた場合を図6に示す。直流電源を正電圧出力させた場合は、図5中奥側の基板が上昇し、手前側の基板が下降する。負出力させた場合の基板の動きは、その逆となる（図6）。

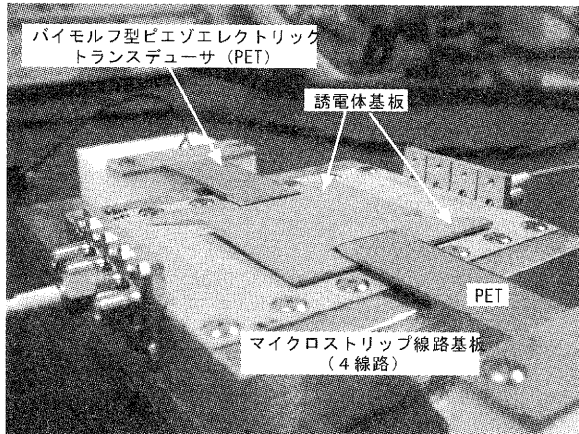


図5 直流電源を正出力させた場合の誘電体基板の動き

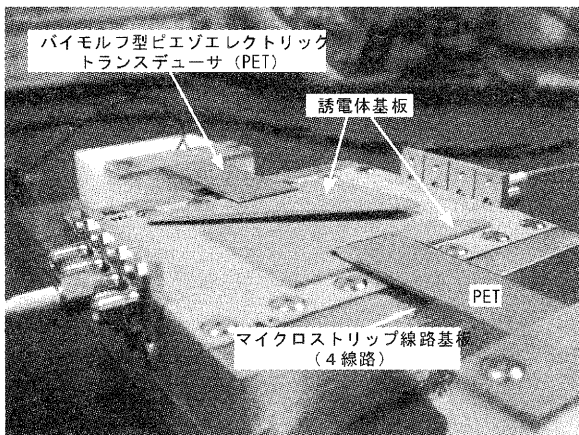


図6 直流電源を負出力させた場合の誘電体基板の動き

4 測定系と結果

4.1 測定系

測定系全体を図7に示す。

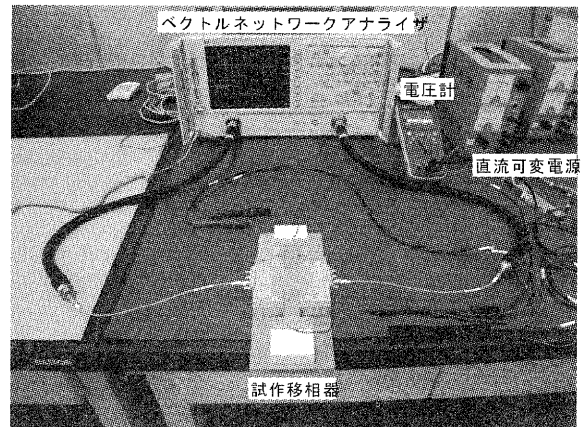


図7 測定系全体

位相制御用バイモルフ型ピエゾトランスデューサは、1台の直流可変電源にて駆動した。また、移相器による伝送損失、および移相量は、ベクトルネットワークアナライザ（8722D：アジレント・テクノロジー社）のS21パラメータにて測定した。

試作移相器の可動誘電体基板と伝送ラインが重なる領域を図8に示す。この伝送ライン上に重なる誘電体基板によって、伝送ライン上を伝搬する電磁波の位相に遅延が生じ、移相が行われる。

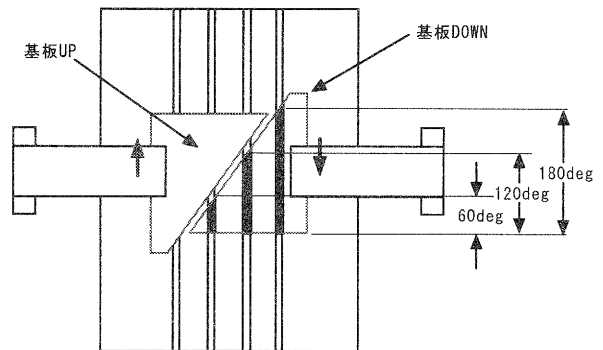


図8 可動誘電体基板と移相量

1枚の可動誘電体基板が重なる3本の伝送ラインの移相量を、Xバンド（10.5GHz）において60度、120度、180度となるように設計した。これは、アレイアンテナの各アンテナ素子間隔を10mmにした場合に、±30度のアンテナ指向性の走査が可能となる移相量である。なお、試作移相器の伝送ライン間隔は、同軸コネクタの寸法的制約から10mmとした。

4.2 複数伝送ライン位相制御型移相器の諸特性

可動誘電体基板が最も伝送ラインと重なる外側2本の伝送ラインのうち一つのラインについて、可動誘電体基板が最も伝送ラインから離れた位置（上端）にある場合と、最も近づいた位置（下端）にある場合との

伝送特性（伝送損失）の違いを図9に示す。図9から、伝送損失の周波数特性は、誘電体基板の位置にほとんど依らず、変化しないことが分かる。

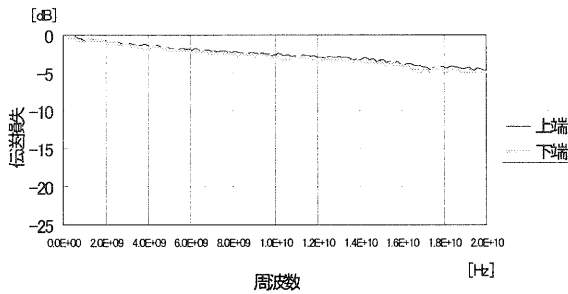


図9 誘電体基板の位置による伝送損失の違い

伝送損失が誘電体基板の位置に依存しないということは、つまり移相量によって伝送される信号の減衰が変化しないということである。移相量によって信号の減衰が大きく変化すると、フェイズド・アレイアンテナの指向性に誤差を生じるので、移相量によらず伝送損失の違いが生じないことは、重要な要素である。

また、各伝送ラインとも誘電体基板が上端にあるときの位相変化量を基準（0度：遅延なし）とし、誘電体基板が下端に移動したときの各伝送ラインの位相変化量（移相量）の周波数特性を図10に示す。

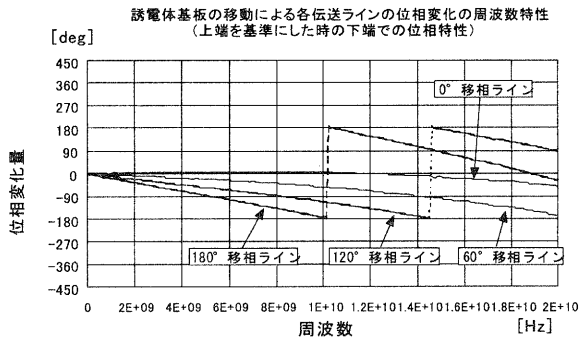


図10 各伝送ラインの移相量の周波数特性

位相変化量の周波数特性は、各ラインともほぼリニアに変化していることがわかる。しかし、0度位相ラインでは、本来位相変化が生じないはずであるが、13GHz以上の周波数域で、位相変化が生じている。これは、おそらく誘電体基板材料の分散特性やマイクロストリップラインのエッジ効果によるものではないかと考えられる。

なお、10.5GHz付近では、4本の伝送ラインの位相変化量が0度、60度、120度、180度となっていることがわかる。

5 まとめと課題

複数伝送ラインの移相が一括制御可能な移相器の試作と評価を行った結果と課題を以下に記す。

(1) 4本の並行配列した伝送ライン上で誘電体基板を移動させることにより、4本の伝送ラインを一括制御できる移相器を実現した。伝送ライン間隔を狭めれば、さらなる移相器の小型化が可能であると思われるが、隣接する伝送ライン間隔が狭すぎる場合には、可動誘電体基板によって相互結合が生じるので、どこまで近接できるかは、今後の課題である。

(2) パイモルフ型ピエゾエレクトリックトランスデューサに印加する電圧極性を逆にして、2枚の誘電体基板を互いに上下異なる方向に移動させることで、移相器の出力端にて10.5GHzにおいて±30度のアンテナ指向性の走査が可能となる移相量を実現した。なお、印加電圧、および可動誘電体基板の位置と、各ラインとの移相量の詳細な関係については、今後の課題である。

今後は、アンテナと移相器を組み合わせ、フェイズド・アレイアンテナの指向特性の測定・評価を実施する。その際、使用するアンテナに対して、移相器の伝送ライン間隔や可動誘電体基板の形状の検討が必要となる。

参考文献

- 1) B. Acikel, Y. Liu, A. S. Nagra, T. R. Taylor, P. J. Hansen, J. S. Speck, and R. A. York, "Phase shifters using BaSrTiO₃ thin films on sapphire and glass substrates," in *IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig.*, 2001, pp. 1191-1194.
- 2) B. Acikel, T. R. Taylor, P. J. Hansen, J. S. Speck, and R. A. York, "A new high performance phase shifter using Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films," *IEEE Microwave and Wireless Components Lett.*, Vol.12, No.7, pp. 237-239, July 2002.
- 3) R.A. York, A.S. Nagra, Y. Liu, E. Erker, T. Taylor, P. Padmini and J.S. Speck, "Thin-film phase shifters for low-cost phased arrays", presented at *URSI Conference* (Salt Lake City, Utah), July, 2000
- 4) Joseph F. White (鴻巣己之介 訳), "マイクロ波半導体応用工学", CQ出版社 (1985)
- 5) 本城和彦, "超高周波エレクトロニクス入門", 日刊工業社 (1999)

信号処理を用いた異常診断技術に関する研究

平野 真*
Makoto Hirano

要旨 異音診断の精度向上を目的に、背景雑音の分離を試みた。様々な音が同時に発生している環境下では、検査対象外の音が混合する。そこで、混合信号分離技術である独立成分分析を利用して、複数の音の中から対象音のみを抽出することで、パターン認識の前処理を行う。今年度は、まず広く研究されている2話者混合音の分離実験を行い、聴覚的に明らかに分離していることを確認した。次に異常音を発生するモータと電源ファンの混合音において分離実験を行った。その結果、混合音から電源ファン音が低減でき、ある程度の分離ができることを聴覚的に確認した。これにより、分離前よりもモータの異常音が聞き取りやすくなることがわかった。

1 まえがき

モータが組み込まれた製品や駆動部分をもつ製品では、ギヤの欠損やベアリングの不良、異物の混入といった機械的な異常が発生した場合、通常の音とは異なる音(異常音)を発生する。このような音を調べることで、製品の良否判定を行う技術を異音診断技術という。従来、このような検査は熟練したベテラン技術者の耳や勘が頼りの官能検査であり、誰でも簡単に調べることができるものではなかった。また検査員の熟練度や体調によりバラツキが出ることもあり、安定した品質の確保は困難であった。この課題を解決するため、様々な分野で、コンピュータを用いた異音検査の自動化が試みられている。

しかし、コンピュータを用いて自動化を試みようとしても、このような製造現場では製品のみ音だけではなく、様々な音が混在しているので、正確に異音検出ができず、また過剰検出してしまうこともあり、容易ではない。

そこで、本研究は、異常音の診断に関する前処理という位置付けで音源の分離を試みた。ここでは音源分離技術として独立成分分析を用いている。独立成分分析は人の音声については一般的に研究が行われているが、機械音の分離ではあまり例がない。そこでまず、人の音声についての分離実験を行い、次に機械音の分離を試みた。

2 混合音の分離

2.1 ブラインド音源分離

音源とマイク間の伝達関数がわかっているならば、逆関数を観測信号に適用することで、源信号が得られる。音源の位置関係を事前に知らなくても、観測された混

合信号のみから複数の音源信号を分離・抽出することができる技術をブラインド音源分離と呼ぶ。本研究では、ブラインド音源分離として独立成分分析(ICA: Independent Component Analysis)の応用を試みる。

2.2 独立成分分析

図1に示すように2つの音源($S = [s_1, s_2]^T$)から同時に音が発生する場合を考える。図に示すように2本のマイク($X = [x_1, x_2]^T$)を用いて集音する。2つの音源の位置関係や伝搬経路の差異といった物理的な特性の違いにより、マイクには2つの音源の混合信号が微妙に異なって観測されることになる。

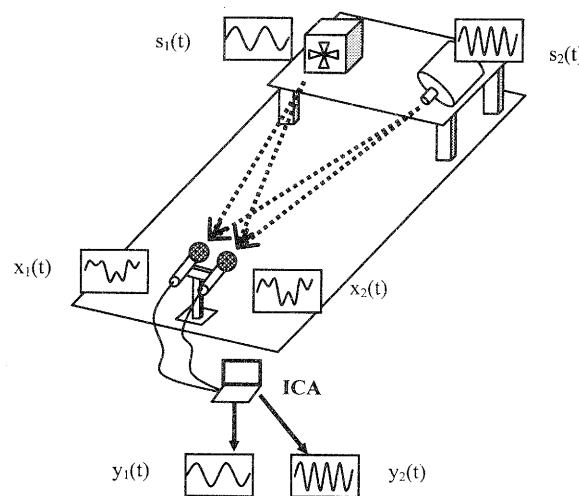


図1 独立成分分析の概略図

2つの音源から2本のマイクにどのように伝達するかを示す混合関数 A がわかれば ($X = AS$)、その逆関数 A^{-1} (つまり分離行列) を求めることで、元の2つの音 ($S = A^{-1}X$) を抽出することができる。しかしながら一般にはこのような混合関数 A は未知であ

* 機械電子担当

り、従って容易に元の音を抽出することはできない。独立成分分析は元の2つの音響信号が互いに独立であるということを仮定することで、混合信号を分離しようとするものである。まず、2本のマイクで集音した音響信号 ($X = [x_1, x_2]^T$) に、ある関数 W_i をかけあわせることで、新たな信号 ($Y = [y_1, y_2]^T$) を作成する ($Y = W_i X$)。この新たな信号がお互いに独立となるように関数 W_i の値を繰返し演算を行うことで更新し、分離関数 W (このとき A^{-1} に等しい) を求めることができる。分離関数が求めれば、混合信号に分離関数をかけあわせる ($Y = WX$) ことで、元の2つの音響信号に分離することができる ($Y = S$)。以上の関係を図2に示す。

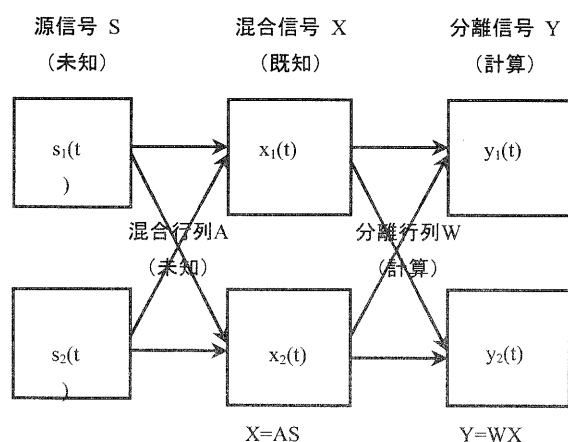


図2 計算式の関係図

このように、独立成分分析を用いれば、音源の位置関係を事前に知らなくても、観測された混合信号のみから元の信号を分離・抽出することができるのである。ただし、一般的に音響信号の混合の場合は、残響による畳み込みを考慮しなければならないため、周波数領域 ICA [1], [2] が用いられる。

3 実験環境の構築

3.1 録音機材

- ・コンデンサマイク (SONY ECM-77B) (図3)
- ・USB オーディオインターフェース (TASCAM US-122) (図4)
- ・ノート PC (Windows98SE)

本報告では、音源が2つある場合を考えているため、マイクも同数の2本使用している。また図3に示すようにアレイ状に配置し、2本のマイク間隔を可変できるようにしている。オーディオインターフェースに関しては、独立成分分析の計算の都合上、同一時刻における観測点データが必要であるため、2ch 同時サンプリング可能である AD コンバータを備えた機器を選択した。

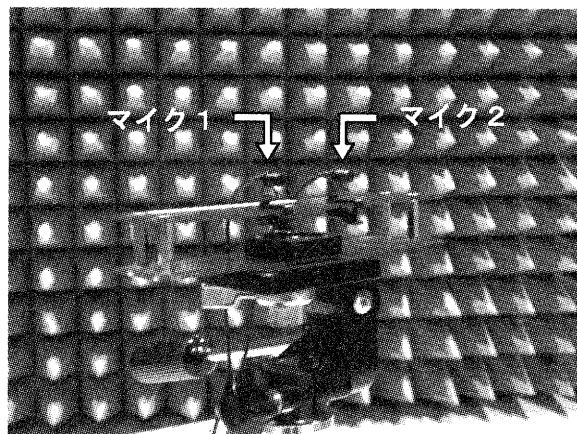


図3 マイク

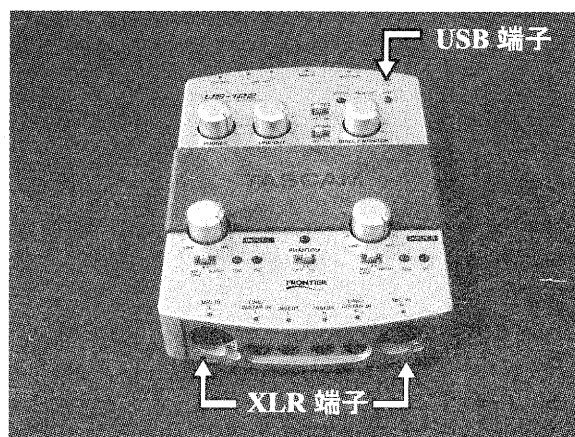


図4 USB オーディオインターフェース

3.2 録音場所

- ・電波暗室 (滋賀県工業技術総合センター)
周囲の雑音が少なく、また残響の少ないと思われる電波暗室において録音を行った。

3.3 ソフトウェア

奈良先端科学技術大学院大学 情報科学研究科 音情報処理学講座により作成された周波数領域独立成分分析 (FDICA) プログラムを使用している。

4 実験

本報告では2通りの実験に関して結果を示す。はじめに人の音声同士の混合音に関して分離実験を行い、次に機械同士の混合音に対して分離実験を行った。

4.1 音声の分離

ICA の実験で一般的に行われている人の音声に関する分離実験を行った。

4.1.1 方法・条件

対象としている音源は下記の通りである。

- ・音源1：話者 A
- ・音源2：話者 B

図5に示すように、2人の同時発話において、16bit、8kHz サンプリング、マイク間隔 4cm で実験を行った。

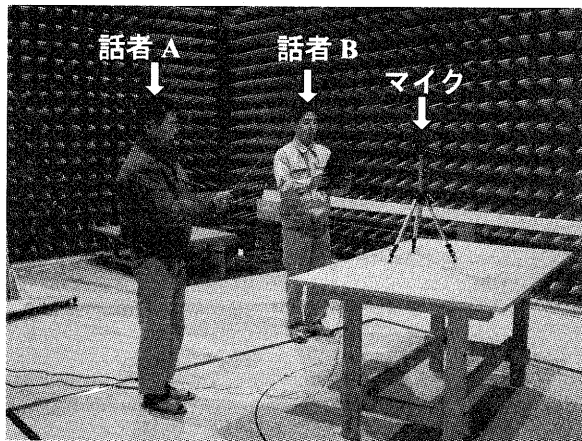


図5 2話者

4.1.2 結果

元の波形を図6および図7に示す。これらは別々の文章を朗読した場合の音声波形である。また図8は話者Aと話者Bが同時に話した際の、混合波形の1つである。

これらの分離実験結果を図9および図10に示す。図9は話者Aに相当する波形が再現されているのがわかる。同様に図10では話者Bに相当する波形が再現されている。実験結果のサンプル音は[3]で聴くことができる。

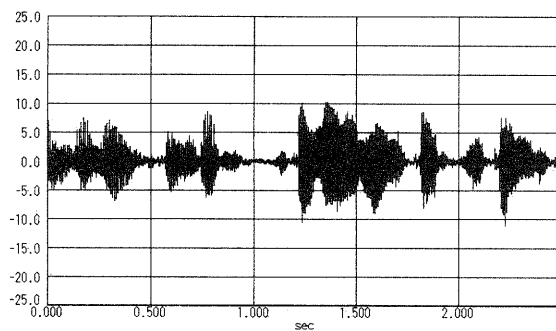


図6 音源1 (話者A)

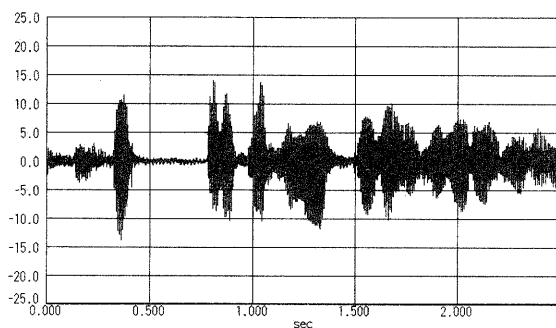


図7 音源2 (話者B)

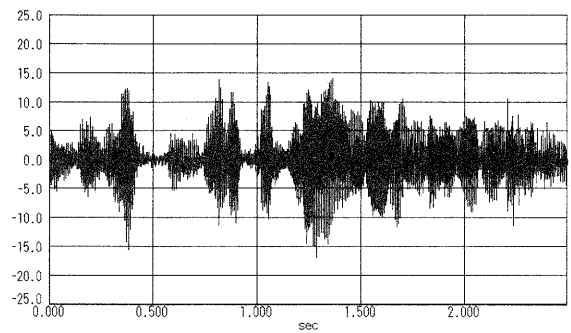


図8 混合音 (話者Aと話者B)

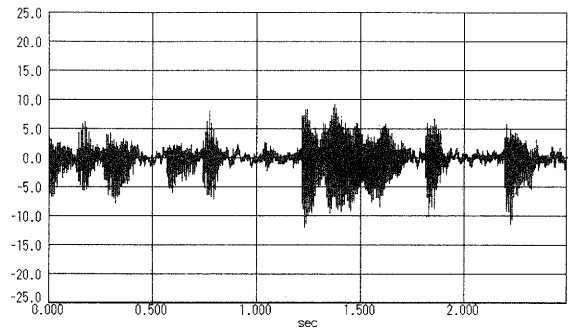


図9 分離音1 (話者A)

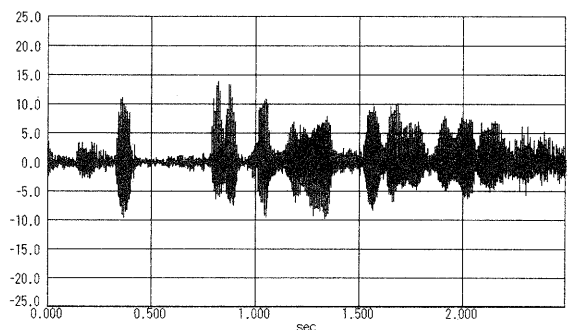


図10 分離音2 (話者B)

4.2 機械音の分離

モータの正常・異常判定を行うための前処理として、ICAの利用を想定している。この場合、雑音源である電源ファンの音をうち消すことが目的である。

4.2.1 方法・条件

対象としている音源は下記の2つである。

- ・音源1 : DC モータ
- ・音源2 : DC 電源

図11に示すように、モータと電源から同時に音を発生させ、16bit、44.1kHz サンプリング、マイク間隔 2cm で実験を行った。

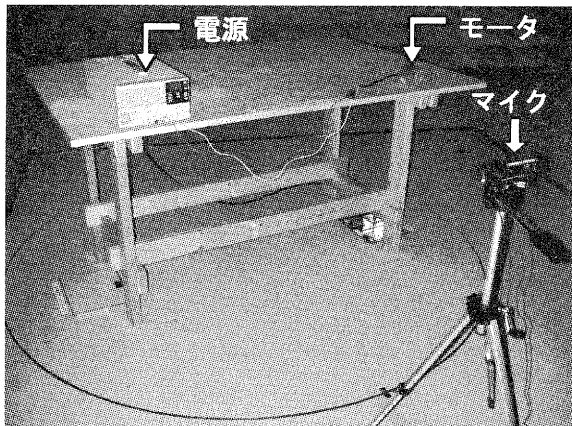


図 1.1 モータと電源

4.2.2 結果

元の波形を図 1.2 および図 1.3 に示す。図 1.2 に示すのはモータ音であり、回転数 (50Hz 付近) を基本とした波形である。ここで時刻 0.010 秒および 0.020 秒付近に見られるような波形が数 kHz 程度の特徴的な音 (異常音) として聞かれる。また、図 1.3 は電源装置内部のファン音の波形である。図 1.4 は、これらの混合波形の 1 つで、電源ファン音に紛れて、モータの異常音が聞き取り難くなる。

これらの分離実験の結果を図 1.5 および図 1.6 に示す。図 1.5 は、モータ音、図 1.6 は電源ファン音に相当する波形である。完全には分離できてはいないが、混合音に比べ、特徴的な波形が再現されており、聞き取りやすくなっている。実験結果のサンプル音は [3] で聴くことができる。

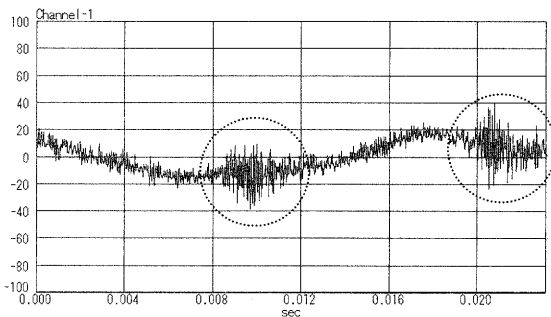


図 1.2 音源 1 (モータ)

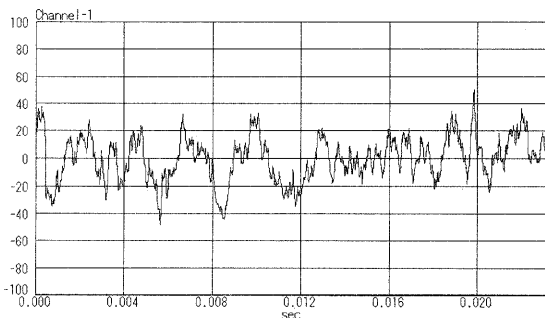


図 1.3 音源 2 (電源)

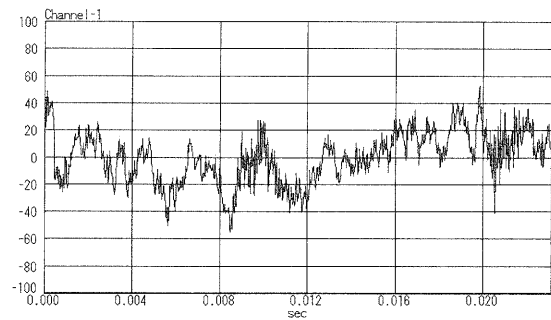


図 1.4 混合音 (モータと電源)

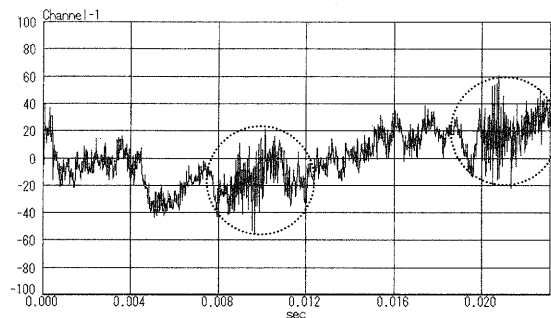


図 1.5 分離音 1 (モータ)

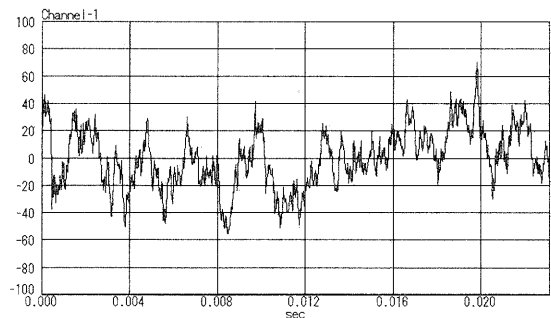


図 1.6 分離音 2 (電源)

5 まとめ

本研究は、異常音の診断に関する前処理として独立成分分析による音源分離の適用を試みるものであり、本報告では、独立成分分析による分離実験を行った際の実験結果を示した。

(1) 独立成分分析の実験で一般的に行われている人の音声についての分離実験を行った。その結果、聴覚的に明らかに分離していることが確認された。

(2) 機械音の分離を試みた。この結果、人の音声程の分離性能は得られなかったが、機械音についてもある程度の分離ができることが確認できた。

(3) 今後は、計算を行う際のパラメータを調整することで、さらに分離性能を向上できる可能性があり、実験を進める必要がある。また独立成分分析による音源分離技術は、異常音のみを抽出するものではなく、対象とする機器の音と対象外の機器の音を分離するものである。そのため今後は、実際に異常音の判定を行う技術と複合して評価を行う必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたり、御指導を賜りました奈良先端科学技術大学院大学 猿渡洋助教授には、厚く感謝の意を表します。また本実験を行うにあたり御協力頂きました博士課程 西川剛樹氏に心から感謝いたします。

参考文献

- [1] 猿渡 洋, “アレー信号処理を用いたブラインド音源分離の基礎,” 電子情報通信学会技術報告, SP2001-7, pp.49-56, 2001-4.
- [2] 猿渡 洋, “音声・音響信号を対象としたブラインド音源分離,” 電子情報通信学会技術報告, DSP2001-194, pp.59-66, 2002-3.
- [3] <http://www2.rit.shiga-irc.go.jp/~hirano/ica>

マイクロシステム技術の応用化に関する研究

SR光リソグラフィーによる電鍍金型用ナノ精度母型の開発

今道 高志*
Takashi Imamichi

月瀬寛二*
Kanji Tsukise

藤井 利徳*
Toshinori Fujii

要旨 本研究はSR光のもつ直進性と透過性により、アスペクト比の大きな超微細形状構造を有するアクリルの超精密金型母型の開発を目的として実施した。今年度は厚みのあるPMMA板を用いたSR光リソグラフィーにより、加工深さ800 μm に対して加工幅80 μm のアスペクト比（加工幅と深さの比）10の柱状構造物の作製を行った。さらに、ピン径100 μm 、ピンピッチ340 μm の15 \times 15の多芯構造物、およびピン径100 μm 、ピンピッチ200 μm の4 \times 4の多芯構造物の作製を行った。

1 はじめに

近年、急速に拡大している情報通信分野に注目し、特に需要が増大している光通信用精密部品を、マイクロ・ナノテク技術の超精密加工方法の一つとして注目されているLIGAプロセス¹⁾により開発を行う。LIGAプロセスは、シンクロトロン放射光（以降、SR光と表記）を利用したリソグラフィー、電鍍（電気メッキ）および金属、セラミックスやプラスチック材料のモールドを組み合わせた技術である。本技術は情報通信分野以外でも医療、自動車分野等の幅広い分野^{2)~5)}においても利用可能である。

本研究ではSR光のもつ直進性と透過性により、アスペクト比の大きな超微細形状構造を有するアクリルの超精密金型母型の開発を目的として実施した。

2 実験方法

2.1 LIGAプロセス

SR光を利用したLIGAプロセスは、図1に示すように第一段階として直進性・解像度・透過性に優れたSR光で、微細なパターンを厚さ数百 μm の感光性樹脂（PMMA）等のレジストに転写し、現像することによりアスペクト比の大きいPMMA母型（微細構造体）を作製する（SR光リソグラフィー）。次いで、PMMA母型を用いて電鍍を行うことにより微細なパターンを有する微細金型コアを製作する。図では示していないがこの微細金型コアを一部機械加工を施し、金型ベースに組み込み、成形用金型を作製する。最後に、金属あるいはセラミックスの微細粉末やプラスチックを射出成形することによって微細部品を製作する技術がLIGAプロセスである。なお、本研究は上述のLIGAプロセスの第一段階について実験を遂行した結果である。

2.2 X線マスクの構造

SR光リソグラフィーに使用するX線マスクの構造はX線吸収膜、メンブレンおよびフレームで構成されている⁶⁾。本研究では所望の微細パターンをCADで設計し、(株)オプトニクス精密にX線マスクの製作を依頼した。

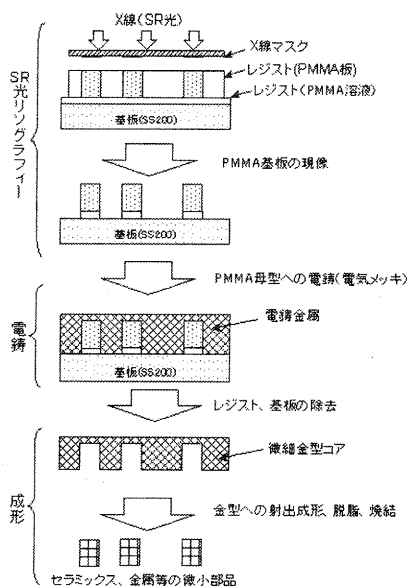


図1. LIGAプロセス

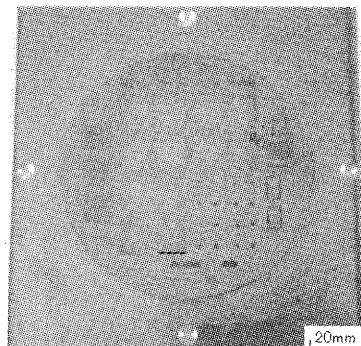


図2. X線マスク

* 機械電子担当

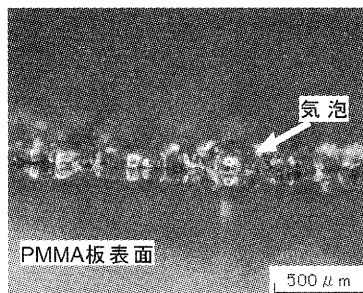
製作したX線マスクを図2に示す。X線マスクは、X線吸収膜にはX線エネルギーの吸収率が高いAu、メンブレンにはポリイミドフィルム、フレームにはアルミニウム合金を用いた構造である。SR光はX線吸収膜Auの無い部分を透過し、PMMA板に照射される。後述の現像により、照射された部分のPMMA板が溶解し、X線吸収膜と同一微細パターン of 立体的構造物が作製できる。

2.3 PMMA (アクリル板) の金属基板への接着

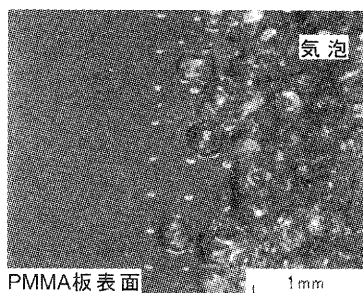
基板 (□60mmのSS200材、表面粗さ $1\mu\text{m}$ 以下) と所定のサイズ (約 $\phi 50\text{mm}$ 、厚さ $200\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ および $1500\mu\text{m}$) に切断したPMMA板の間にPMMA溶液 (メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸メチルポリマー、N,N-ジメチルアニリン、トリエチレングリコールジメタクリレートおよび過酸化ベンゾイルの混合液) をたらし、一定圧力をかけながら重合させ、接着させるボンディング法⁷⁾を用いた。この方法でPMMA板を接着させた基板をPMMA基板と表記する。

2.4 SR光の照射

PMMA基板とX線マスクをSR光照射用治具に所定の隙間 (1mm 以下) を開けて取り付け、露光用チャンバー内に設置し、真空引きを行った後、SR光の減衰を防ぐためにHeガスを充填した。SR光照射サイズが $30\text{mm}\times 5\text{mm}$ であるために、 1mm/s の速度で照射用治具を上下にスキャンさせることにより、広い面積にSR光を照射した。照射Dose量はPMMA板の厚さが $200\mu\text{m}$ の場合 $5\text{A}\cdot\text{min}$ 、 $500\mu\text{m}$ の場合 $10\text{A}\cdot\text{min}$ および $1000\mu\text{m}$ および $1500\mu\text{m}$ の場合 $15\text{A}\cdot\text{min}$ として実施した。



(a) 斜め上方からの観察



(b) 上部からの観察

図3. SR光照射後の表面 (Dose量 $10\text{A}\cdot\text{min}$)

2.5 SR光照射後のPMMA基板の現像

現像液 {2- (2-ブトキシエトキシ) エタノール、モルホリン、2-アミノエタノールおよび純水の混合液} および停止液 {2- (2-ブトキシエトキシ) エタノールおよび純水の混合液} を用いて、SR光照射後のPMMA基板を現像液 (設定 42°C) に 120min 間、停止液 (設定 42°C) に 30min 間および純水洗浄 (設定 42°C) に 10min 間、浸漬することによりPMMA母型を作製した。

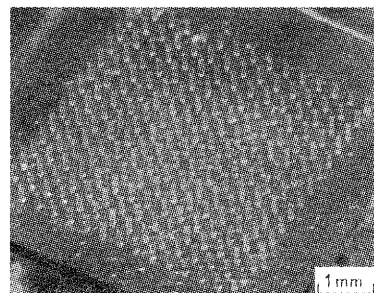
3 実験結果および考察

3.1 SR光の照射後のPMMA基板表面

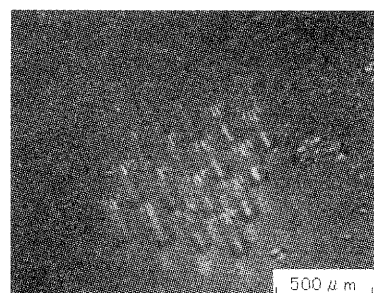
SR光照射後の表面に照射Dose量 (本実験では $10\text{A}\cdot\text{min}$ 以上) が増えることによる気泡⁸⁾が発生することが認められた (図3)。しかし、現像後の母型には明かな形状不良が認められない。この現象は、SR光が長時間照射されることにより表面近傍が熱せられ、PMMA基板表面に沸騰現象が起こっていると考えられ、今後詳細な検討を必要とする。また、母型形状への影響やこの現象の発生を防ぐ方法も検討する必要がある。

3.2 PMMA母型評価

SR光を照射し、現像したPMMA母型を図4に示す。図(a)は2.4項で示した図3のPMMA板であり、ピン径 $100\mu\text{m}$ 、ピンピッチ $340\mu\text{m}$ の 15×15 の多芯構造物である。図(b)はピン径 $100\mu\text{m}$ 、ピンピッチ $200\mu\text{m}$ の 4×4 の多芯構造物である。図(a)よりSR光照射時に発生した気泡によるピン形状への明確な影響は認められない。しかし、底面 (ピンの根本付近) が荒れた様相を示しており、PMMA板表面の気泡が要因であると考えられる。



(a) 15×15 芯母型



(b) 4×4 芯母型

図4. 現像後のPMMA母型例

図(b)には図(a)の様相は認められないが、現像時の洗浄不足による残存物が認められ、洗浄時間、洗浄液等の検討が必要である。

図5は現像後のPMMA板の断面を観察したものである。図(a)、(b)より厚さ1500 μm のPMMA板に対して、800 μm の加工深さが得られていることがわかる。また、PMMA板の現像された部分の下部とSR光が照射されていない部分(図中左側部分)を比べると、黄色く変色しており、PMMA板の現像されていない部分についてもSR光による照射の影響があることがわかる。

図6は図5(a)中の右側の柱状構造物を走査型電子顕微鏡で観察したものである。図より、加工深さ800 μm に対して加工幅80 μm の柱状構造が確認でき、アスペクト比10のPMMA母型が作製できている。また、図中の右側の2本の柱の先端が消失しているのは、右側は中空柱で、左側2本は中実柱であることから、現像液が右側の柱の内面からも溶解していると考えられる。

また、図5および6より、現像後の構造物は1deg程度のテーパ角をもつことが確認された。

以上のように、SR光リソグラフィーによる有効な結果が得られたが、図5および6の結果はSR光照射Dose量を15A \cdot minとした場合で、照射時間は約8~9hrとなり、実験効率が悪い。次年度ではスキャンステージの冷却、スキャン速度の最適化等の効果的な照射方法を検討する必要がある。

4 まとめ

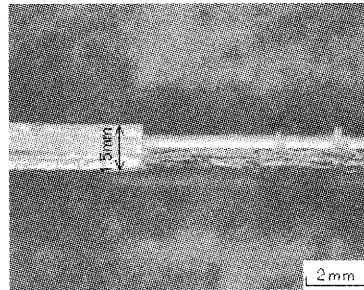
立命館大学に設置されているSR光装置を活用し厚みのあるPMMA板へのSR光リソグラフィーの通用が、十分可能であることを確認した。また、より高アスペクト比の構造物の作製が期待できるが、SR光の照射方法や照射条件および現像方法の最適化が必要である。次年度ではこれら課題を解決し、安定した高アスペクト比PMMA母型を作製する。

本研究は中小企業総合事業団「戦略的基盤技術力強化事業」より委託された、「先端光学デバイス創製用SR光ナノフォーミング金型の開発」(管理法人:(学)立命館、総括研究代表者:立命館大学 杉山進教授)の一部として遂行したことを付記する。

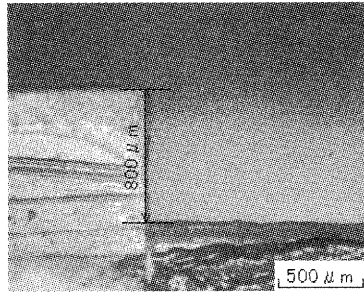
参考文献

- 1) W.Menz, W.Becher, M.Harmening, A.Michel, IEEE Proc., MEMS, 69 (1991).
- 2) 藤田博之、マイクロマシンの世界、工業調査会、(1992).

- 3) 五十嵐伊勢美、江刺正喜、藤田博之編、マイクロオプトメカトロニクスハンドブック、7章、朝倉書店、(1997).
- 4) 川合知二監修、図解ナノテクノロジーのすべて、工業調査会、(2001).
- 5) 川合知二監修、図解ナノテク活用技術のすべて、工業調査会、(2002).
- 6) H. Ueno, M. Hosaka, O. Tabata, K. Konishi and S. Sugiyama, Trans. IEE Japan, 119-E, 229 (1999).
- 7) 保坂 誠、張 延平、上野 洋、井上泰伸、杉山 進、立命館大学理工学研究所紀要、55、155-162 (1996).
- 8) 杉山 進、放射線と産業、81、25-31(1992).



(a) PMMA板断面



(b) (a)の拡大観察

図5. 現像後の板の断面観察

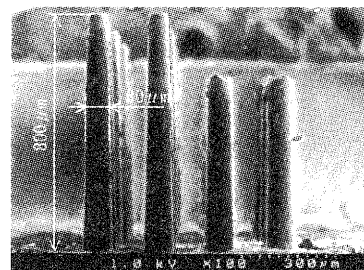


図6. PMMA母型観察(アスペクト比10)

マイクロ MIM 部品用微細粉末の作製

藤井 利徳*

Toshinori Fujii

要旨 小型・精密部品の金属射出成形 (MIM) に用いる金属微細粉末の作製について検討した。作製する金属には、軽量で耐食性や生体適合性にすぐれ、MIM 製品にもよく利用されているチタンを選定した。原料粉末である水素化チタンを粉碎用ポットに充填し、遊星型ボールミルで 360ks のメカニカルミリング処理を施した。その結果、粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 程度の水素化チタン粉末が得られた。さらに、その粉末を熱処理することで、粉末粒径はそのまま、チタン粉末が作製できるのを確認した。

1 はじめに

金属粉末射出成形 (Metal Injection Mold : MIM) は、金属粉末を混合した樹脂を金型に射出成形した後、脱脂・焼結することで金属製品を製造する方法である。複雑形状の製品を大量生産できる利点がある。しかしながら、高い表面精度が必要な部品の場合、切削・研削などの 2 次加工を必要とし、製品コストを押し上げているのが現状である。そこで、2 次加工が不要な高精度の製品を製造する方法が研究されている。MIM 製品の表面精度は、基本的に使用する粉末の粒径に依存することから、微細な粉末を使用すれば製品の表面精度を改善することが可能である⁽¹⁾。実際に、セラミックを原料とした部品の場合、数十 nm の粉末を用いた射出成形が行われ、フェルールなどの高精度な製品が製造されている。一方で、金属粉末をもちいた精密部品の場合、MIM 製品の原料としてよく利用されるステンレスやチタンなどにおいて、サブミクロンサイズの粉末の製造が難しく、入手困難であることから、2 次加工が必要な場合が多い。

本研究では、粉末に強加工を加えることのできるメカニカルミリング処理を用いて、小型・精密 MIM 製品を製造するための原料となるサブミクロンサイズの微細粉末の作製を試みた。なお、作製する粉末の種類としては、チタンを選定した。

2 実験方法

2.1 粉末の作製条件

本研究の出発材料としては、水素化チタン粉末を用いることとした。使用した原料粉末は、住友チタニウ

ム (株) 製の水素化チタン粉末 TSHT-45 である。平均粒径は、 $20 \mu\text{m}$ である。

上記原料粉末 100g を SUS304 ボール (1 個 3.6g) とともに粉碎用ポットに充填し、遊星型ボールミルにて 100 時間のメカニカルミリング (Mechanical Milling : MM) 処理を行った。メカニカルミリング処理は、原料粉末に強加工を加えることにより、粉末粒径、結晶粒を微細化する方法であり、微細金属粉末の製造が可能であると考えられる。ボールと粉末の重量比は 3.6 : 1 とした。また、MM 処理はアルゴンガス雰囲気中で行った。なお、MM 後の粉末 (以後、MM 粉末) は、グローブボックスの予備室内で徐々に酸素に触れさせる徐酸化処理を施した。

2.2 MM 粉末の熱処理条件

原料粉末中に含まれている水素は、MM 処理中に若干ではあるが脱水素される。しかしながら、MM 後の粉末のほとんどは水素化チタンのままであり、チタン粉末を作製するためには、熱処理による脱水素を行う必要がある。脱水素熱処理は、真空熱処理炉を用い、真空中で、毎分 5°C の昇温速度で 400°C まで昇温し、 400°C で 30 分間保持した後、炉内で徐冷した。熱処理後の粉末 (以後、熱処理粉末) にいても、徐酸化処理を施した。

2.3 粉末の評価方法

作製した粉末の形状評価のために、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、および、粒度分布測定を行った。さらに、粉末の構造解析については、X 線回折を用いた。

2.4 簡易成形

原料粉末、MM 粉末、熱処理粉末の成形性および表面形状を評価するために、各粉末の圧粉体を作製し、真空熱処理炉で焼結する簡易成形を行った。圧粉体の作製は、簡易型に各粉末を充填し、圧子により 1000kg

* 機械電子担当

の荷重を加えた。焼結は真空中で行い、1000 °Cおよび 1100 °Cで 2 時間保持した。500 °Cまでは粉末の脱水素のために 5 °C/min の昇温速度で昇温し、その後目標温度までは、10 °C/min の昇温速度で昇温した。

3 結果および考察

3.1 粉末の形状観察結果

図 1 に、SEM 組織写真を示す。(a) は原料粉末、(b) は MM 処理を行った粉末、(c) は MM 処理後脱水素のための熱処理を行った粉末である。(a) に示す原料粉末は、粒径 20 μm 程度の大きさで、鋭く尖った形状を示している。(b) に示す MM 粉末は、300nm 程度の微細粉末が多く観察された。また、原料粉末と比べて角が取れ、丸みをおびた形状となっている。(c) に示す熱処理粉末に関しても、MM 粉末と同様な粒径、形状となっている。

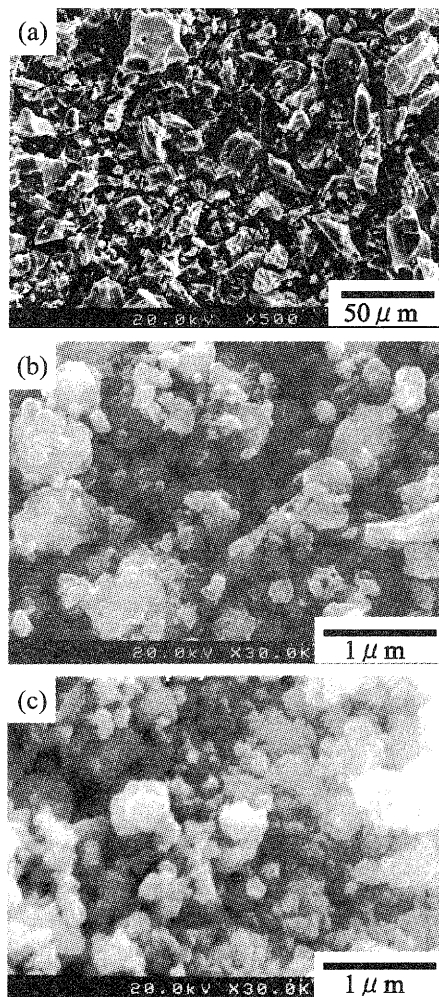


図 1 粉末の SEM 組織写真 (a)原料粉末, (b)MM 粉末, (c)熱処理粉末

3.2 粉末の粒度分布測定結果

図 2(a)~(c)に、原料粉末、MM 粉末ならびに熱処理粉末の粒度分布測定結果を示す。グラフの横軸は粉末粒径を表しており、縦軸はその粒径の粉末の体積率

を示している。(a)の原料粉末については、粒径 20 μm のところにピークがある一次分布の図形となっている。また、サブミクロンサイズの粉末は含まれていなかった。(b)の MM 粉末では、サブミクロンサイズの粉末があることが確認された。このことから、水素化チタン粉末に MM 処理を施すことにより、微粉末化できることが明らかになった。(c)に示す熱処理粉末については、若干サブミクロンサイズの粉末の割合が増加していた。これは、脱水素によって体積の縮小、ならびに、粉末の破碎が起こったためであると考えられる。

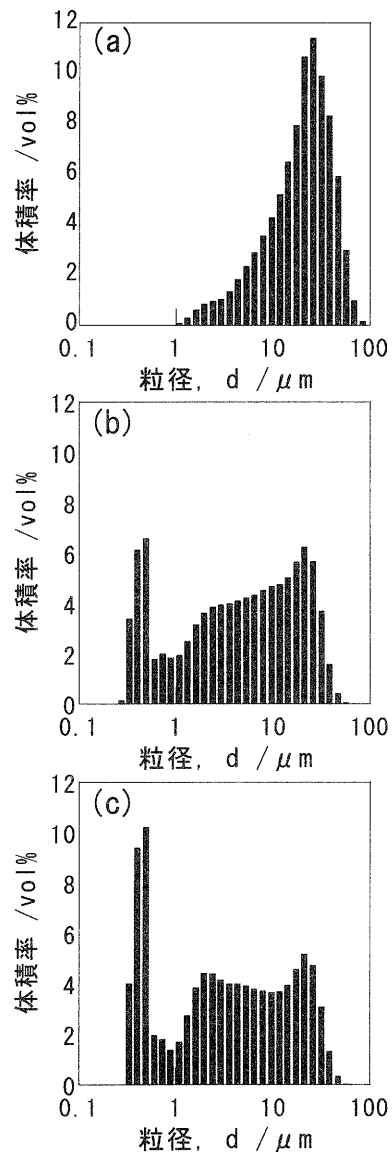


図 1 粉末の粒度分布測定結果 (a)原料粉末, (b)MM 粉末, (c)熱処理粉末

3.3 粉末の X 線回折結果

図 3 に、各粉末の X 線回折結果を示す。原料粉末は、水素化チタンのピークのみで構成されている。MM

粉末の構成相はほとんど原料粉末と変わらず、水素化チタンであるが、若干のチタンを含んでいる。これは、MM 処理中に脱水素し、チタンが生成していることを示唆している。また、全体のピークがなだらかになり、ピーク幅が広がっている。これは、結晶粒が微細化したためであると考えられる。熱処理粉末の X 線回折結果では、水素化チタンのピークが低くなり、明瞭なチタンのピークが観察される。このことから、熱処理中の脱水素によりチタンが生成していることがわかる。

粉末の SEM 写真および X 線回折結果から、水素化チタン粉末の MM 処理と熱処理を行うことで、粒径約 300nm のサブミクロンサイズのチタン粉末が作製できることが明らかになった。

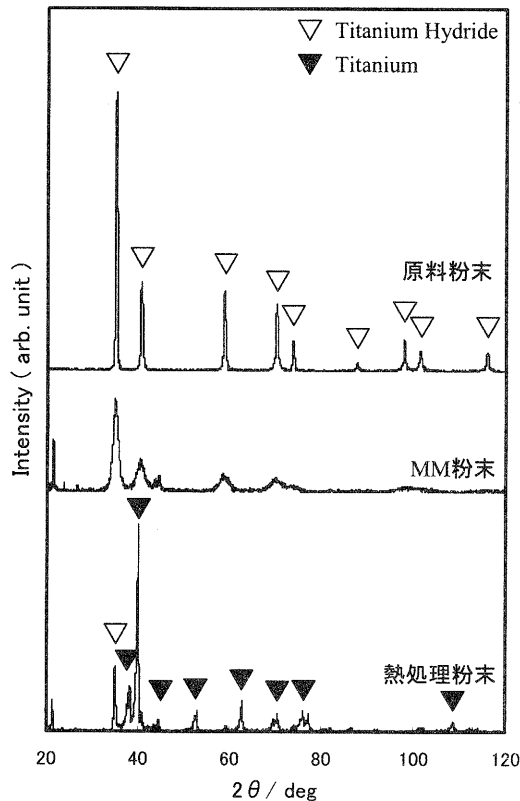


図3 粉末の X 線回折結果

3.4 簡易成形物の形状評価

図4、表1にそれぞれの成形品の表面粗さ測定結果を示す。成形物の表面粗さ測定結果については、MM粉末と熱処理粉末、および、焼結温度の違いによる変化はほとんど認められなかった。ただし、この粗さ値は目標としたサブミクロンの値よりも大きく、さらに成形方法や焼結方法の改善が必要である。また、MIMによる成形についても実験を行う必要がある。

成形体の外観に関しては、原料粉末で作製した成形体は、1000℃、1100℃のどちらの温度においても、焼結中の変形が大きく、いびつな形状になった。これは、粉末粒径が大きく、圧粉時に密度があげられな

ったことが原因であると考えられる。また、焼結時の脱水素がなんらかの影響を及ぼしていると考えられる。

MM粉末を用いたものについては、脱水素による若干の寸法減少が見られたが、良好な形状の成形体を得られた。さらに、酸化による青色化が最も少なかった。このことは、焼結中に脱水素が起こることで、酸化が抑えられることを示唆している。

熱処理粉末の成形体は、寸法変化がもっとも小さかった。しかしながら、角部に若干の酸化が認められた。

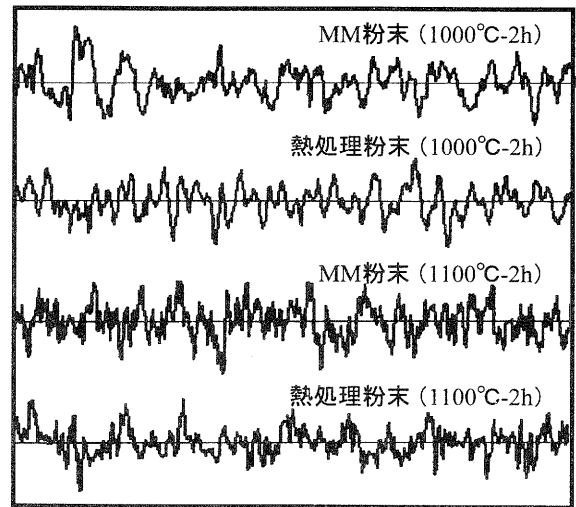


図4 成形物の表面粗さ測定結果

表1 成形物の表面粗さ測定結果 Ra (μm)

1000℃		1100℃	
MM粉末	熱処理粉末	MM粉末	熱処理粉末
1.87	2.13	2.28	2.22

4 おわりに

サブミクロンサイズのチタン粉末の作製を目的に、水素化チタン粉末を原料にして、メカニカルミリング処理を行った結果、以下の結果を得た。

(1) 水素化チタン粉末のメカニカルミリング処理と脱水素のために熱処理を行うことで、サブミクロンサイズのチタン粉末を作製できることがわかった。

(2) 簡易成形を行った結果、期待したほどの表面粗さの改善が認められなかった。成形方法等の改善が必要である。

参考文献

- 1) 三浦 立：「金属粉末射出成形法」工業材料，第 39 巻，第 12 号，18 (1991)

非接触三次元微細形状計測に関する研究（2）

－光学ピックアップを用いた低コスト形状測定センサの開発－

深尾 典久*

Norihisa Fukao

要旨： 光学ピックアップを用いることにより、安価で小型・高精度な形状測定用センサを構成できると考えられる。その観点に立ち、本研究では DVD プレーヤー用の光学ピックアップを応用した表面形状計測システムを作製し、二次元および三次元の形状測定によりその有効性を確認した。また、各種の対象物に対して S 字カーブの計測すなわち合焦検出を行い、紙、セラミック、ガラスなど金属以外の対象物に対しても、本方法が有効であることを確認した。

1 はじめに

光学部品あるいは半導体部品などの製造に当たっては、従来から幅、厚さ、内外径、などの寸法計測が行われているが、それに加えて最近では三次元形状を精密に計測する重要性が増加している。精密部品の形状を計測する場合、計測速度や損傷を回避するなどの観点から非接触で光学的に行うことが望ましい。

上記の目的に対しては共焦点法や光学干渉に基づく形状測定顕微鏡が有効であり多く市販されている [1][2][3]。それらを用いれば、試料台におかれた微細部品の三次元形状や表面粗さなどを非接触で高速に測定することができる。しかし、測定ヘッドが大きく高価であることから測定に適する対象物には限界がある。小型軽量で微細スポットの三次元位置を計測できるセンサーがあれば、それと三次元テーブルなどを組み合わせて広い範囲での形状測定が可能になると考えられる。

以上の観点に立ち本研究では、家庭用の CD プレーヤーや DVD デッキ、あるいはコンピュータの光ディスクドライブなどに組み込まれ光ディスクの読み出しや書き込みに用いられる光学ピックアップに着目した。光学ピックアップは、回転する光ディスクの微細な情報ピットにレーザのスポットを安定して追従させるためのセンシング機構と対物レンズを動かしてレーザスポットの位置を移動させるためのアクチュエータを持ち、それらの機能は形状計測にも応用できると考えられる。光学ピックアップは、レーザ、光センサ、アクチュエータなど多くの機能が高精度・小型にパッケージングされた機能部品であるが、大量に流通しているため非常に安価に入手が可能である。従って、光学ピックアップを形状計測に応用すれば、小型、高精度で安価な形状測定用センサを実現できると期待される。

光学ピックアップを計測に用いる従来の取り組みとし

て、Fan ら [4] は DVD ピックアップをミラー、CD、シリコンなどの計測に利用し、 $200\mu\text{m}$ の測定レンジに対して $0.2\mu\text{m}$ の精度を実現した。Ehrmann ら [5] は、光学ピックアップ回転させながら計測する方法について提案し、レンズ端部の形状計測を行った。また摂南大学では、CD 用の光学ピックアップを用いた形状測定装置の試作を行った [6]。ただし、これらの研究においては、光学ピックアップで計測が可能な対象物の範囲や高速に計測を行う方法など実用化に当たって必要となる問題の克服が十分になされているとは言い難い。

そこで本研究においては、光学ピックアップを用いた場合の実用化に向けての可能性と問題点を把握し、その克服を行い形状測定装置の提案を行う。まず本年度は、DVD 用の光学ピックアップを用いた実験測定装置を作製し、この装置を用いて機械加工面や硬貨の刻印形状の計測を行うことにより、光学ピックアップを用いる計測の有効性を確認した。さらに金属だけでなく、紙やセラミックなどの非金属、あるいは透明物など多くの対象物に対して本方式が適用可能であることを示した。

2 実験

2.1 光学ピックアップ

本実験では光学ピックアップとして、松下電器産業（株）DVD プレーヤー用ピックアップ 7.7XL(RD-DDP019) を用いた。その構成を Fig.1 に、主な仕様を Table 1 に示す。

光学ピックアップは、CD や DVD さらに最近では Blu-ray Disc など光ディスクの再生や記録に用いられる光学部品である。光ディスクの情報を読み出すためには、常にレーザの焦点をディスク上の情報ピットに合わせる必要がある。そのため光学ピックアップは、対物レンズをフォーカシング方向（ピックアップとディスクの距離方向）およびトラッキング方向（ディスクの半径方向）に駆動する 2

* 機械電子担当

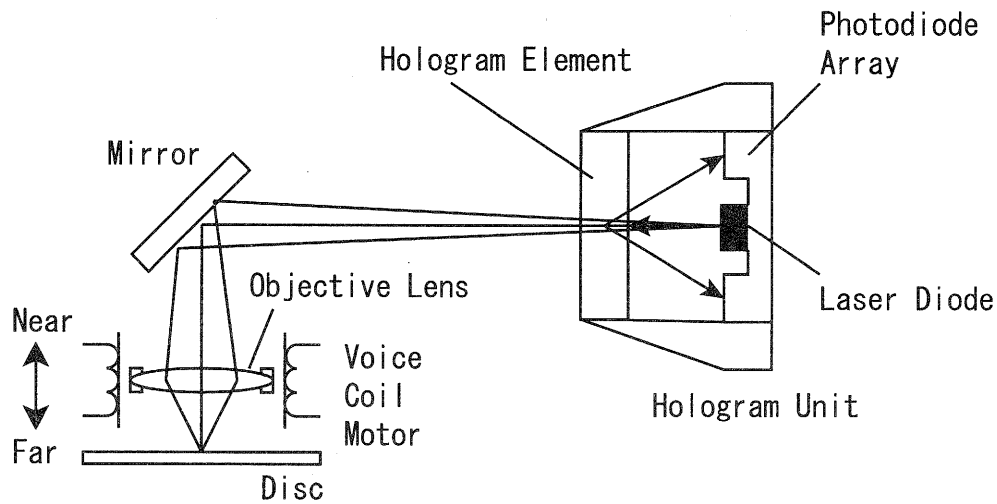


Fig. 1: Schematic of the DVD pickup

Table 1: 光学ピックアップの主な仕様

DVD 作動距離	1.04 mm
フォーカス可動範囲	1.65 mm
DVD フォーカシング	SSD 法 (Spot size detection)
フォーカス直流感度	0.37 ~ 0.69 mm/V (Typ.: 0.53 mm/V)
フォーカス交流感度 (at 500Hz)	6.5 ~ 10.3 m/V (Typ.: 8.4 μm/V)
1次共振周波数	63 ~ 77 Hz (Typ.: 70 Hz)

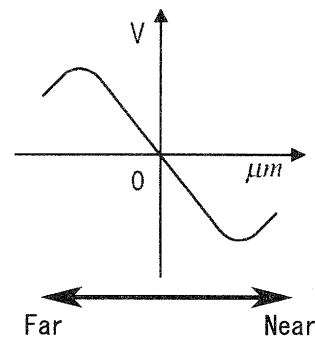


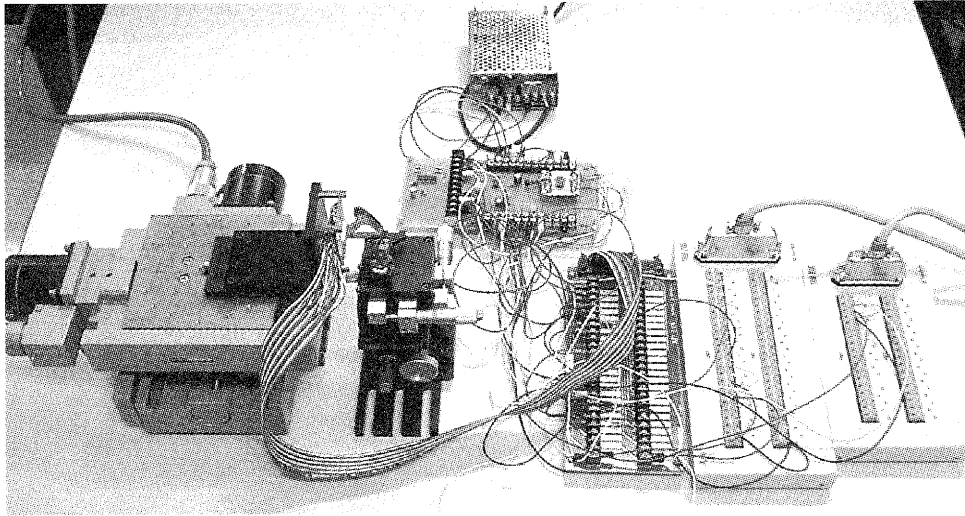
Fig. 2: Shape of the S-curve

自由度のアクチュエータ (VCM:ボイスコイルモータ) を備えている。なお、ピックアップの光学系はかつては、半導体レーザ、光センサ、ビームスプリッタなど複数の部品を用いて構成されていたが、最近では小型化およびコスト削減の観点から本実験で用いたもののようにホログラムユニットなどの部品として集積化が図られている。

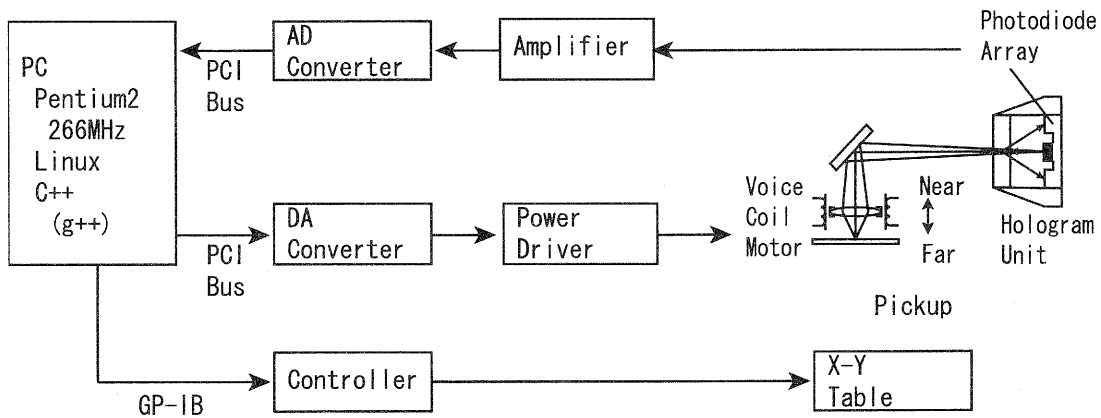
焦点位置を検出するためには、非点収差法や本実験で利用したピックアップに用いられる SSD 法などの方法が用いられる。本実験で用いたピックアップでは、フォトダイオードアレイからの出力を用いて、フォーカス合焦点近傍で Fig.2 に示される S 字カーブ信号が得られ、この信号を用いてディスクが対物レンズに対して遠いか近いかを知ることができる。従って光ディスクを再生する時、フォーカス動作について常に S 字カーブを計測し、対物レンズと

ディスクの距離が一定となるよう VCM を制御することによって、安定してディスクの情報を読み出すことができる。

本研究では、以上で述べた合焦点メカニズムを形状計測に応用する。すなわち、VCM は静定時において指令電圧と位置の間に Table 1 のフォーカス直流感度に示される線形関係があり、その直線性については、0.1% オーダであり十分な精度を有するとの報告がある [4]。従って、S 字カーブから得られる合焦位置での VCM 指令電圧から対象物測定スポットの位置を知ることができる。ただし、光学ピックアップは本来位置計測を行うセンサではなく光ディスクに追従できさえすれば良いため、感度にばらつきがある。そのため、校正については別途考える必要がある。また、VCM の遅れにより高速で計測する場合には精度が低下する可能性があるが、これについては、今後の課題とする。



(a) Photograph



(b) Schematic diagram

Fig. 3: Experimental system

2.2 実験装置

本研究で作製した実験装置の外観写真および構成を Fig.3 に示す。本システムにおいては、DA コンバータ、AD コンバータおよび GP-IB カードを取り付けたパソコンを用いて制御を行う。DA コンバータからの出力を非反転増幅に基づくドライバで増幅し VCM へ入力することで、対物レンズを駆動する。また、増幅後 AD コンバータへ入力される S 字カーブを合焦の判断に用いる。そして、合焦時の対物レンズの位置すなわち VCM 入力電圧を測定値とし、X-Y テーブルを動かしながら計測を行うことにより対象物

の形状を得る。またピックアップの移動には、GP-IB で制御される X-Y テーブルを用いた。なおパソコンの OS には Linux を用い、C++ 言語 (g++) によりソフトウェア開発を行った。

2.3 S 字カーブ

前節で示した実験装置において、形状測定の可否は S 字カーブが計測できるかどうかによって依存する。そこで本節では、VCM への指令電圧を徐々に増加することにより対物レンズを遠距離側から近距離側へ走査し、光センサの出力を記録することで S 字カーブを取得した。なお対象物は、

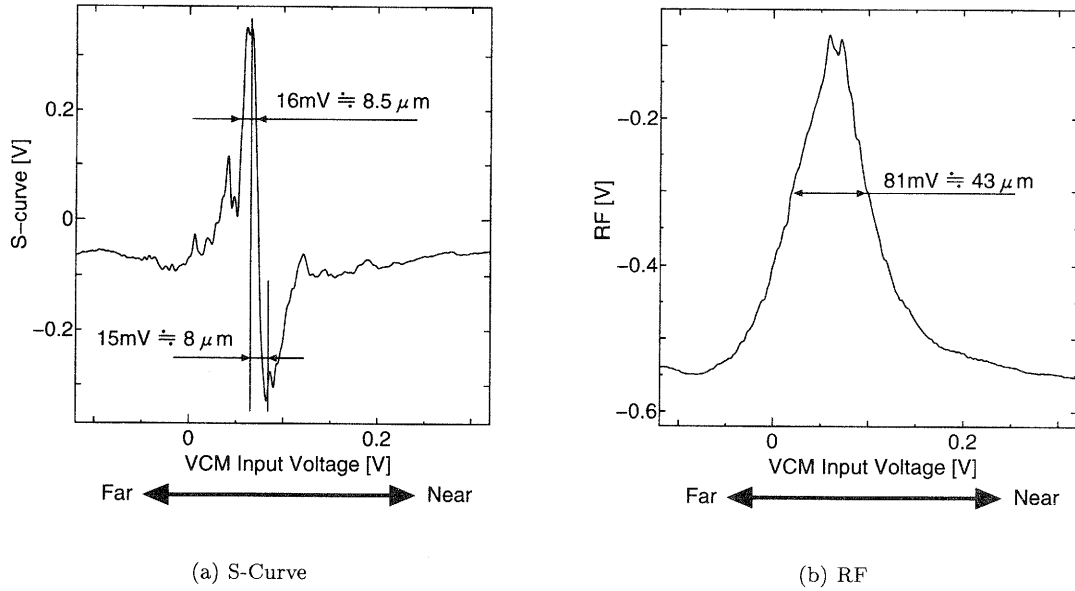


Fig. 4: Measured S-curve and RF value while sweeping of the VCM

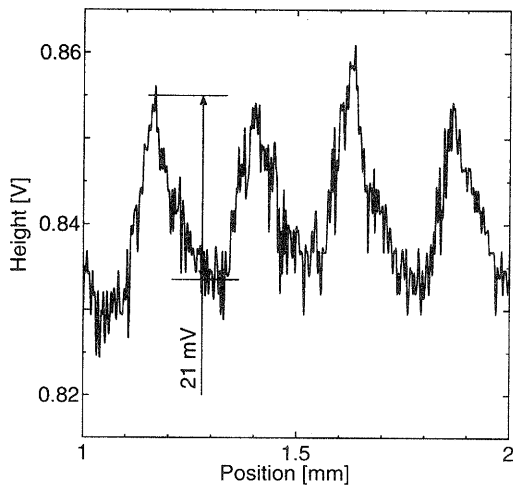


Fig. 5: Measured by the proposed system

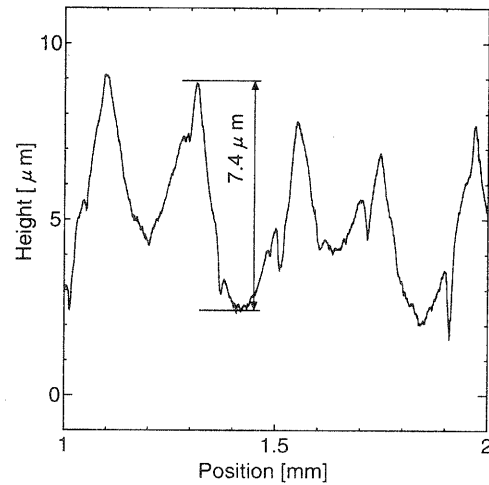


Fig. 6: Measured by Form Talysurf S5C

100 円硬貨（白銅）を用いた。また、VCM 指令電圧は、 $-1.1V$ から $1.1V$ の範囲で 1000 分割して与えた。光センサの出力から得られた S 字カーブおよび RF 値（光量）を Fig.4 に示す。ここで横軸は VCM への入力でありその直流感度は、Table 1 にあるように、代表値 $0.53mm/V$ （ $Min.0.37, Max.0.69mm/V$ ）である。また、縦軸は S 字カーブあるいは RF 値の入力電圧である。

Fig.4 S 字カーブにおける最大値と最小値の間の VCM 入力電圧差は、 $15mV$ であり、直流感度の代表値を用い

ると約 $8\mu m$ に対応する。最大値と最小値間の S 字カーブはほぼ直線傾向となっていることから、その値が最大-最小置換で基準値を横切る時の VCM 入力電圧を計測することによりサブミクロンオーダーの距離計測が可能であると考えられる。なお、S 字カーブが最大値となる周辺の VCM 入力電圧の半値幅は $16mV$ 、RF 値が最大値となる周辺の VCM 入力電圧の半値幅は $81mV$ であった。

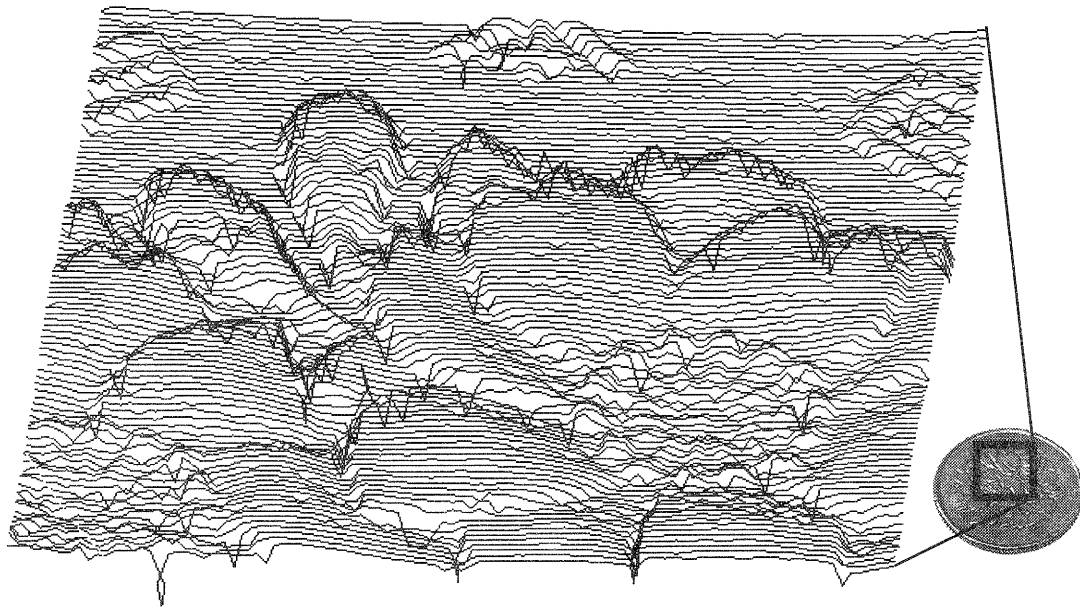


Fig. 7: Surface profile measured by the proposed system

2.4 線測定結果

本節では X-Y テーブルを一自由度 (X 軸) 方向に走査し、金属試料の断面曲線の計測を行った。ここでは対象物として、旋削粗さ基準片 MICROSURF 320 N7 (Rubert and Co.Ltd) を用い、評価長さは 1mm とした。実験結果を Fig.5 に示す。ここでは前節の手順に従い、S 字カーブが最大値と最小値の間で基準値と交差する時の VCM 電圧を高さとした。また、比較のために同じ基準片を表面粗さ測定機 Taylor-Hobson Form Talysurf S5C で計測した結果を、Fig.6 に示す。

計測した厳密な位置が異なるため直接比較はできないが、表面粗さ測定機で計測した結果に比べて光学ピックアップを用いた場合の結果はノイズが多いように思われる。また、光学ピックアップでの山高さは約 21mV であった。これは仕様による VCM 直線感度 0.53mm/V を用いると $10.7\mu\text{m}$ に対応し、表面粗さ測定機における山高さ $7.4\mu\text{m}$ と比較してやや大きく、今後校正法についても検討を行う必要がある。ただし、頂点が鋭利で谷部の粗さが粗いおよびその傾向は測定できており、形状の傾向は現れている。今後の課題ではあるがデータ処理を工夫することにより、光ピックアップを用いて表面粗さ測定機との間でさらにトレーサビリティを確保できるのではないかと考えられる。

2.5 面測定結果

本節では三次元計測の効果を確認するため、X-Y テーブルに取り付けた光学ピックアップを平面走査し面の立体形状を測定した。ここでは 100 円硬貨の桜刻印をサンプルとして用い、 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ を 0.1mm ピッチで 10000 点測定した。測定形状を三次元 CAD に入力し表示した結果を、Fig.7 に示す。これを見ると、概略の形状は計測できており、本計測法の有効性を確認することができた。なお、本計測においては前節までと同様に、測定点各点において S 字カーブを計測し、その合焦位置を高さとした。そのため計測時間は、本測定の 10000 点で約 6 時間であり、測定の高速化が今後の課題として残される。

2.6 各種の対象物における S 字カーブ

光学ピックアップを用いる形状測定の可否は、S 字カーブが計測できるかどうか依存する。そこで本節では、各種の対象物について S 字カーブを計測し、光学ピックアップによる形状計測が多くの対象物に対して適用が可能であることを示すため、8 種類の場合について S 字カーブを計測した。各々の場合における S 字カーブを、Fig.8 に示す。

このうち、(a) および (b) は鏡および反射率が比較的高い金属面である硬貨、(c) および (d) は反射率が比較的低い紙 (再生紙) および黒色の IC のセラミックパッケージ、

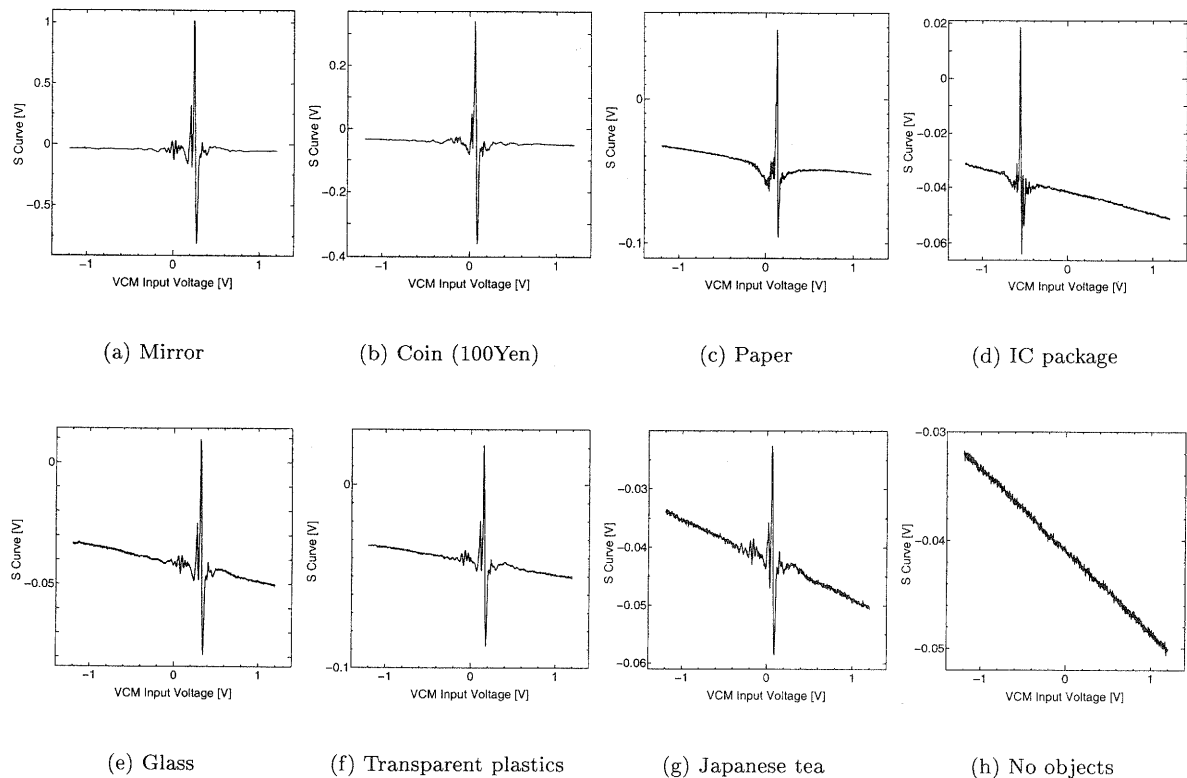


Fig. 8: S-curve

(e) および (f) は透明な対象物であるガラスおよびプラスチック（アクリル板）の上面である。また参考のため、液体である茶と何も無い場合における S 字カーブを (g) および (h) に示す。

何も無い場合以外の (a) から (g) の S 字カーブは、どれも明瞭に計測できている。このことから、鏡や金属といった比較的反射率が高い対象物のみならず、セラミックの様に反射率が低い対象物やガラス、アクリルといった透明な対象物の表面に対しても測定が可能であるといえる。また、参考として示した茶の液面についても S 字カーブを明瞭に計測できた。ただし、Fig.8 において省略したが、透明な水（水道水）の場合には、(h) に示した対象物が無い場合と同様に S 字カーブを計測することはできなかった。

なお、各々のグラフにおける検出値のスケールは最適化しており、実際の S 字カーブの振幅は対象物により大きく異なる。(d)IC パッケージ、(e) ガラス、(f) プラスチックなどにおいて、S 字カーブ以外の非合焦部での検出値が傾斜しているように見えるのは、それらの反射率が低く S 字

カーブの振幅が小さいため縦軸のスケールが拡大され、(h) の対象物が無い場合と同様の傾斜が顕著に表れているためである。

Table 2: S 字カーブの振幅

	対象物	振幅 [V]
(a)	鏡	1.80
(b)	100 円硬貨	0.68
(c)	紙（再生紙）	0.14
(d)	IC パッケージ	0.079
(e)	ガラス	0.088
(f)	透明プラスチック	0.11
(g)	茶（液面）	0.036
(h)	何もし	-

各々の対象物における S 字カーブの振幅（最大値と最小値の差）を Table 2 に示す。これによると最も小さい (g)

茶の場合、Fig. 8でS字カーブは明瞭に現れているものの、その振幅は最も大きい(a)鏡の場合の振幅に対して約1/50であり、鏡の場合のS字周辺のノイズ成分より遙かに小さい。従って、反射率の異なる対象物を安定して計測するためにはS字カーブを検出するアルゴリズムを工夫する必要があると考えられる。

(h)の対象物がない場合には、当然S字カーブをは現れないが、VCMすなわち対物レンズの位置により計測値が直線に変化している。この原因については今後詳しく検証する必要があるが、対物レンズから反射してフォトセンサに検出される光量が対物レンズの位置に応じて変化するためではないかと考えられる。同様の傾斜は(a)から(g)の対象物がある場合の非合焦位置でも検出されるため、この直線的な光量の変化を対物レンズ位置の校正に利用することが可能かもしれないと考えられる。

3 まとめ

本研究では、家庭用のCDプレーヤーやDVDデッキ、あるいはコンピュータの光ディスクドライブなどに組み込まれ光ディスクの再生や記録に用いられる光学ピックアップを用いた形状計測装置を提案した。光学ピックアップは小型の精密光学部品であるが、大量に生産されるため安価に流通している。従って、光学ピックアップの合焦点メカニズムを用いることにより、安価で小型、高精度な非接触形状計測用センサを構成できるのではないかと考えられる。

以上の観点に立ち本研究では、DVD用光学ピックアップを用いた表面形状計測のための実験システムを作製し、計測実験を行った。その結果、機械加工面や硬貨の刻印形状などの計測を通して有効性を確認するとともに、紙、セラミックなどの非金属や透明な対象物に対しても本方法が適用可能であることを示した。

なお今後は、

- 合焦点の判断、以上の有無など測定アルゴリズムの洗練
- 計測値のリニアリティ、ピックアップ間のばらつきなど、測定精度の検証
- リアルタイムOSなどを用い、動的な計測を行うことによる高速化

など残された課題に取り組み、この方式を実用的な測定方法としていく予定である。

謝辞

本研究を進めるに当たって御指導いただきました、大阪大学大学院工学研究科 物質・生命工学専攻 伊東 一良教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] 藤井, 河田他: 新しい光学顕微鏡, 学際企画, 1995.
- [2] 共焦点顕微鏡 たとえば、
<http://www.lasertec.co.jp/products/cslm/>
- [3] 干渉形状測定装置 たとえば、
<http://www.zygo.com/nv5000/nv5000.htm>
- [4] Fan, Chu and Mow : Development of a low-cost autofocusing probe for profile measurement, Meas. Sci. Technol., 12 2037-2146, 2001.
- [5] Ehrmann, Ho and Schindhelm : A 3D optical profilometer using a compact disc reading head, Meas. Sci. Technol., 9 1259-1265, 1998.
- [6] 前川: コンパクトディスク光ピックアップを利用した走査型レーザ顕微鏡の研究, 摂南大学修士論文, 2002.

薄膜技術の電子部材への応用化研究

有機 EL 用ハイガスバリア薄膜の開発

佐々木 宗生*
Muneo Sasaki

坂山 邦彦*
Kunihiko Sakayama

要旨 フレキシブル有機 EL 素子の構成材料の中で重要な役割を果たす、酸素および水蒸気のガスバリア膜に関する研究を行った。有機 EL に必要なガスバリア膜には、非常に高いガスバリア性が求められる。本研究では、ガスバリア薄膜として最もよく用いられている SiO_x 系薄膜と AlO_x 系薄膜を PET フィルム上にマグネトロンスパッタリング法により作製し、その水蒸気バリア性に関する評価を行った。その結果、有機 EL に必要なバリア性を有するガスバリア膜の作製はできなかったが、SiO_x 系と AlO_x 系酸化物薄膜を複合化することにより、バリア性を向上することができた。

1 はじめに

情報端末の普及によりディスプレイの省力化・省スペース化が大きな問題となっており、画面の明るさ、応答速度の速さ、形状の薄さからエレクトロルミネッセンス(EL)素子が注目を集めている。EL 素子の中でも、有機 EL 素子は軽量化、合成の容易さからその実用化が望まれている。現在、実用化に向けて EL そのものの長寿命化、色合いの改善などの研究が盛んに行われている。有機 EL が水分に非常に弱いという特質から、開発技術の重要な技術として水蒸気封止技術があげられる。水蒸気封止技術を開発することにより、有機 EL ディスプレイの実用化が加速され、大きな市場となることが予測されている。特に有機 EL は薄型・小型・フレキシブル性を特徴としており、実用化が進むと携帯電話や情報端末など現在液晶ディスプレイがカバーしている小型ディスプレイのシェアは予測以上に有機 EL ディスプレイに移行するものと考えられる。滋賀県には液晶関連産業、特に小型液晶ディスプレイ関連産業が集積しており、有機 EL 関連技術を開発することは必要となりつつある。

水蒸気封止技術の中で、フレキシブル性に着目したものとして、ガスバリア膜の開発が盛んである。ガスバリア膜の研究として、食品関連では SiO_x や Al₂O₃ 系材料が用いられている¹⁾。有機 EL 用ガスバリア膜で研究が盛んな材料^{2),3)}として SiON 系材料が挙げられるが、いずれの材料も十分なガスバリア性は得られてはいない。

本研究では、スパッタリング法および CVD 法によ

りガスバリア膜と電極材料をフィルム上に成膜することにより、有機 EL に必要なガス封止性と透明性をもったガスバリアフィルムを開発することを目標とする。また有機 EL のフレキシブル性の検討として、有機・無機複合膜が考えられることから、本研究においても、これらの膜のガスバリア性について検討を行う。

今年度は、スパッタリング法による SiO_x 及び AlO_x 系ガスバリア膜の開発を行った。

2 実験

2.1 ガスバリア膜の作製

ガスバリア膜は、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて、作製した。各成膜条件を表 1 にまとめる。表中の x, y は各膜の組成を表すが、詳細な組成比は検討することができなかったため、x, y で表した。基板には厚さ 25 μm の PET フィルムを用い、スパッタリング用ターゲットとして、純度 99.99% の Si 及び Al ターゲットを用いた。

表 1 ガスバリア膜の成膜条件

	電力 (W)	Gas 流量 (sccm)	反応性 O ₂ gas (sccm)	時間 (min)
Al	150	Ar 13	-	30
SiO _x	150	Ar 13	4	60
SiN _x	150	N ₂ 13	-	60
AlO _x	150	Ar 13	4	60
Si _x Al _y O	Si 150 Al 75	Si Ar 13 Al Ar 13	4	60

* 機能材料担当

スパッタリングガスには、純度 99.995%の Ar 及び N₂ ガスを用い、反応性ガスとして、純度 99.995%の O₂ ガスを用いた。スパッタ時の電力は、Si ターゲットには 150W、Al ターゲットには、AlOx 膜作製時 150W、Si と Al の複合膜作製時 75W を印加した。Al 膜は金属薄膜との水蒸気バリア性の比較のために同じマグネトロンスパッタリング法により作製した。基板温度はすべて室温とした。図 1 に高周波マグネトロンスパッタリング装置の概略を示す。図中の(a)は Si ターゲット、Al ターゲットを用いた 2 元同時スパッタ成膜による Si-Al 複合酸化物薄膜の成膜方法の概略を示し、(b)は成膜に用いたスパッタリング装置の概略を示す。本研究には使用していないが、ターゲット直上に高周波コイルを配置することにより、プラズマの密度および指向性をあげることが可能になっている。

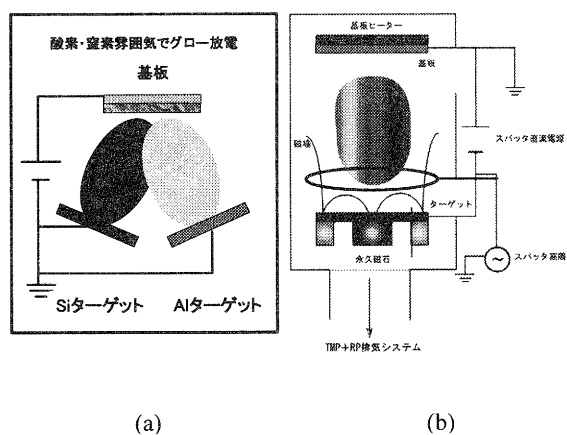


図 1 高周波マグネトロンスパッタリング装置概略図

2.2 ガス透過率の測定

作製したバリア膜のガス透過率を、ガスクロマトグラフ式ガス透過率測定装置で測定した。本ガス透過率測定装置 (GTR テック株式会社製 GTR-100GW) は、差圧式で、試料上面を試験ガスにさらし、下面を真空にすることにより、その透過量を測定する。試験ガスには酸素・窒素・二酸化炭素・水蒸気等を用いることが可能であり、上記ガスの混合ガスの測定も可能である。透過面積は 15.2cm²、試料寸法は 55mmφ が測定可能である。透過度として、0.01~500 g/m²・day が測定可能である。

図 2 にガス透過率測定装置の概観図を示す。水蒸気透過度の測定は、透過セル温度 40℃、湿度 90%で行った。測定は、10min、20min、30min の溜め込み時間に対して行い、それぞれの透過量から透過度を求めた。上記条件は、一般的にフィルムの水蒸気透過度を測定 (JIS K 7129 プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法) する際にも用いられている。本研究では、PET のガラス転移点が 70℃近辺であることから、フィルムへの影響が少ない温度として、40℃に設定した。また湿度に関しては、測定装置は 90%以

上の加湿も可能であるが、制御よく加湿可能な条件として 90%に設定した。透過水蒸気の溜め込み時間は、最も水蒸気透過度が小さい Al/PET フィルムの水蒸気透過度が測定可能となる時間に設定した。

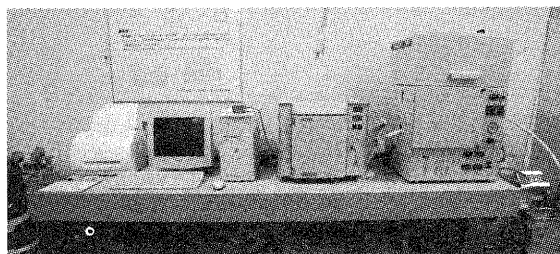


図 2 ガス透過率測定装置概観図

3 結果と考察

表 2 に水蒸気透過度測定の結果と成膜後のフィルムの目視の色・透光性を示す。Al 金属スパッタフィルム、SiN_x スパッタフィルム以外は無色透明であり、また SiN_x 蒸着フィルムには透光性はあるが、薄黄色を示した。比較のため、基板に用いた PET の水蒸気透過度も表中に示す。

表 2 作製フィルムの水蒸気透過度と目視色

	水蒸気透過度 (g/m ² ・day)	目視色	透光性
Al	5.4×10 ⁻²	金属色	無
SiOx	3.0×10 ⁻¹	無色	有
SiN _x	2.1×10 ⁰	薄黄色	有
AlOx	1.6×10	無色	有
Si ₆ Al ₄ O	1.9×10 ⁻¹	無色	有
PET	1.3×10	-	-

酸化アルミニウム以外のフィルムはすべて、基板材料の PET と比較して、バリア性は向上していることがわかる。最も水蒸気バリア性が高くなるとされている SiN_x 膜³⁾は、他の SiOx 膜や Si₆Al₄O 膜と比較して、ハイガスバリア性を示さなかった。この原因として、成膜中に混入した酸素が考えられる。SiN_x 膜を X線光電子分光分析した結果を図 2 に示す。Ar イオンに

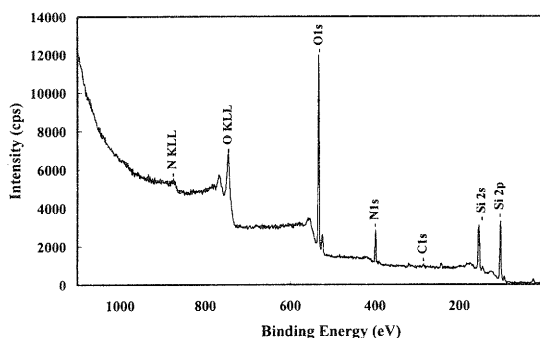


図 2 SiN_x バリア膜の X 線光電子スペクトル

よる表面清浄化後、Si 35.1%、N 12.8%、O 52.1%と非常に多くの酸素が含まれていることが分かった。この酸素の混入により、バリア性に必要な SiNx の構造を有していない膜が形成され SiNx 膜の水蒸気バリア性を低下させていると考えられる。また食品用ガスバリアフィルムとしてハイガスバリア性を示す AlOx フィルムのバリア性は、他の膜と比較して向上せず、基板の PET と同程度となった。その理由としては、フィルムの屈曲によるバリア膜の割れが考えられる。基板に用いた PET フィルムと成膜材料との間には、ヤング率、剛性率や弾性率など機械的物性⁴⁾に大きな差がある。このような物性の差は、成膜後の膜中に応力等、膜の強度や硬度をあげる一方で、膜そのものの割れなどにもつながるエネルギーを蓄積することになる。特に AlOx 膜は、PET と比べてこの物性の差が大きいことから、膜中の応力に耐えることができず、AlOx 膜に割れが発生したものと思われる。その結果、屈曲等により更に割れが進行し、ガスバリア性を示さなかったと考えられる。ヤング率など機械的物性値が小さく PET との差が小さい、SiOx 膜、SixAlyO 膜はガスバリア性が向上し、差の大きい AlOx 膜、SiNx 膜では、ガスバリア性が向上しなかったことから原因として考えられる。本研究では、SiOx と AlOx を複合化することにより、最も良好なガスバリア性を示した。これは、バリア性の高い AlOx 膜とその耐屈曲性を補うための SiOx 膜の複合化がハイガスバリア性を保つ原因と考えられる。有機 EL に必要とされるガスバリア性は達成できなかったが、現在の食品用ガスバリアフィルムで最も低い水蒸気透湿度 $0.2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 程度を得ることができた。ラミネートなど積層化しないで、材料の選択、成膜条件により単層で、ガスバリア性の向上が可能であることがわかった。

5 まとめ

本研究では、現在食品用ガスバリアフィルムで最もバリア性の高いフィルムに匹敵する水蒸気バリア性を有するバリア膜を作製することができた。しかし、有機 EL で求められる水蒸気バリア性は $0.001\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、今回の研究では、必要なガスバリア性を有するバリア膜を作製することはできなかった。Si 系酸化物と Al 系酸化物の複合酸化物では、他の材料と比較して水蒸気バリア性が向上していることから、これらの複合酸化物がバリア性に有効であることがわかった。また、通常ガスバリア性が良好といわれている AlOx 系酸化物や SiNx のバリア性が向上しなかったことから、フレキシブル性を考えた場合、上記酸化物と割れを防ぎ、耐屈曲性を補う有機物の無機有機複合酸化物や膜中の応力等を緩和するための複合化・積層化による水蒸気バリア性の改善が有効であると考えられる。本研究では、材料の一般的な物性値と水蒸気透湿度の変化から、バリア膜の水蒸気バリア性の考察を行

った。より詳細な考察を行うためには、成膜したバリア膜の組成、構造、表面状態を評価し、水蒸気透湿度との関係を示すとともに、試験後の膜の評価も必要である。また、フレキシブル性には、耐屈曲性が求められることから、これらの試験も必要である。現在、有機 EL に必要な水蒸気バリア性の数値的な評価は非常に困難とされている。今後は、このバリア性試験の方法についても検討する必要があると考える。

参考文献

- 1) 21世紀包装研究協会 編：機能性包装入門，日刊工業新聞社（2002）
- 2) 城戸淳二：有機 EL のすべて，日本実業出版社（2003）
- 3) 宮寺敏之，吉田綾子，杉本晃，宮口敏：月刊ディスプレイ 12月増刊 有機 EL ディスプレイ技術，63-67，テクノタイムズ社（2001）
- 4) 応用物理学会 編：応用物理ハンドブック，丸善株式会社（2002）

有機無機複合機能性材料の創製に関する研究(第二報)

液相から形成したシラン系有機無機複合薄膜の特性

中田 邦彦*

Kunihiko Nakata

要旨 液相析出法でシラン系有機無機複合薄膜を作製した。前記の膜はスピナーで 150 °C ~ 200 °C で作製した膜と同等の機械的強度 (硬度、密着性) を有し、かつ 100 °C 以下の低温プロセスで作製出来た。また、金属フルオロ錯体 (ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム) を利用してシラン系有機無機複合薄膜と複合化することにより、亀裂の発生を抑制し、しかも透過率向上にも効果があることを見出した。新規の機能性付与として界面活性剤を利用して液相析出法でメソポーラスシラン系有機無機複合薄膜を作製したところ、毛細管現象により膜表面が親水性に変化する可能性を見出した。

1 緒言

近年、有機無機複合薄膜は、無機材料及び有機材料の両者の特徴的な機能を兼ね備えた材料として注目を集め、様々なアプローチで研究されている。とりわけ有機無機複合薄膜の応用が広く期待されている。

一般的に各種機能が見い出された化合物が材料として用いられるには、その形状が重要であり、研究開発過程において目的形状化が大きな課題である。有機材料は、融点あるいは軟化点が比較的低温であり、溶媒に可溶な場合、薄膜化、繊維化、微粒子化等の形状化が比較的容易である。しかし、無機材料の場合、ガラス材料を除くと通常は結晶質であるため、融点が高く、その可塑性、形状の選択が限られている。そのため、合成段階からの目的に応じた形状化が望まれるが、一般的には粉体焼成、焼結によるセラミックス成形、成形体の切削、研磨などの方法が用いられている。

とりわけ、近年、エレクトロニクスを中心とした微細化の傾向により、機能性材料の形状として強く望まれている膜については、比較的厚い膜としてスピナーコーティングなどによる塗布法も用いられるが、薄い膜の製膜として、CVD法やめっきに見られるような合成過程でマトリクス基板の表面形状に沿って製膜するオン・サーフェイス・プロセス(on surface process)が一般的である。

これら機能性薄膜の製膜法は、蒸着法、スパッターに代表される物理的製膜法とCVD、ゾルーゲル法、電着法に代表される化学的製膜法に大別される。前者の物理的製膜法では、高価で特殊な装置を必要とするため、薄膜形成コストが高くなったり、装置の制約から大面積の薄膜形成が困難だったり、エネルギーの観

点からも好ましくない。後者の製膜法中で溶液を経由する湿式法は大きなエネルギーを必要とせず、環境に対する負荷が小さいことから、「ソフトプロセス」と呼ばれ、環境・エネルギー問題への関心の高まりとともに注目を集めるようになってきた。しかし、ディップやスピナー法を用いた液相法は複雑形状の薄膜作製が困難な上、結晶化のための熱処理過程が不可欠であり、熱膨張による薄膜の変形や亀裂が生じる原因となる。また、ゾルーゲル法は有機物と複合化することも可能であるが、有機物の耐熱性の観点から十分な熱処理をすることが出来ない問題がある。

そこで本研究で着目した液相析出法 (Liquid Phase Deposition - LPD 法)¹⁾⁶⁾は、水溶液内の平衡反応を利用した自己析出・成長型の金属酸化物薄膜形成法であり、水溶液中にマトリクス基板を浸漬させるだけで製膜することができる。

この方法の大きな特徴として、プロセスの低温化、基材への形状追従性、基材との密着性などがある。本方法により、ガラス基材のような耐熱性基材や耐熱性に問題があるプラスチック基材であろうと、亀裂の発生もない機械的強度等の特性を備えた薄膜を 100 °C 以下の低温プロセスで作製することを目的とする。実用用途として、耐熱性が低い基板にも適用可能なハードコートが主なターゲットであり具体的には、携帯電話プラスチック液晶用ハードコート、眼鏡レンズ用ハードコート、ATM等タッチパネル用ハードコート、自動車フロントガラスプラスチック代替化ハードコート等が挙げられる。

又、上記のハードコートに新規な機能を付与する方法として、メソポーラス化に着目した。

最近、界面活性剤のミセルを鋳型にして、構造の制御された無機化合物を合成する研究が、近年、活発に研究されている。⁷⁾⁹⁾この研究はMCM-41やFS

*機能材料担当

M-16に代表されるヘキサゴナル・メソポーラス・シリカを中心に進展し、その後、その他の金属酸化物や複合酸化物、有機無機複合材料等へと発展した。

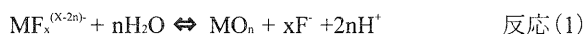
このようにして得られるメソポーラス材料は、2 ~ 20 nmの範囲で制御された均一な細孔構造を有し、比表面積、細孔容量も大きいことから、触媒、吸着材、ホスト材料、バイオリクター等として期待され、数多くの研究がされてきた。

一方、本研究の有機無機複合材料(3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランのみ)を材料として作製したメソポーラス材料の報告は未だない。本研究では、可視光の波長(400nm ~ 800nm)と比較して極めて短いメソ領域(2 ~ 50nm)の細孔であるため、薄膜の透明性を損なわずに新規の機能の発現が期待される。そこで、本研究では、新規のメソポーラス材料の作製に成功し、機能として親水性付与を検討したので、報告する。²⁰⁾

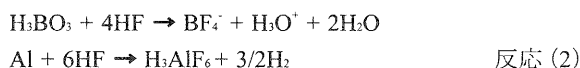
2 液相析出法のメカニズム

液相析出法は、処理溶液中に基板を浸漬させるだけで、水溶液中から酸化物を以下の2種類の水溶液反応を用いて均一の薄膜を成長させる製膜法である。

・金属フルオロ錯体(TiF_6^{2-} , SiF_6^{2-} 等)の加水分解平衡反応:



・より安定な金属フルオロ錯体を形成する第3物質(金属Al,ホウ酸等)添加による平衡反応シフト:



通常、前者反応(1)を析出反応、後者反応(2)を駆動反応と呼ぶ。両反応の組み合わせにより製膜する。水溶液中での短い平均自由行程の中での物質移動であるため、薄膜は、表面積、表面形状に拘わらず溶液と濡れた基板表面に均一に且つ安定に析出する特徴を有する製膜法である。

欠点として、反応が非常に遅い(1時間に薄膜成長速度は室温~40℃で数nm、80℃でも数十nm)。膜厚が厚くなると、亀裂が入りやすいという点が挙げられる。また、最近の環境問題から、金属フルオロ錯体を使用している関係上、フッ素を用いた溶液となるので、使用後の溶液処理等の問題となりやすい。そこで、本研究では、まず、金属フルオロ錯体を使用しない液相析出法の可能性について検討した。その後、従来の液相析出法と金属フルオロ錯体を使用しない液相析出法との融合化による効果を評価した。

3 実験方法

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)0.3mol/l、塩酸1.8mol/lになるように調合した溶液にアルカリ洗剤(第一工業製薬株式会社 スキャット20-X)で洗浄し、超音波処理により表面を清純な状態にしたソーダライムガラス(岩城硝子株式会社)を基材として浸漬し、所定の溶液温度(40℃、60℃)、所定の時間(30分、60分、90分、120分、150分、180分、200分)放置し室温で真空乾燥し薄膜を得た。比較として、前記の溶液を利用して、スピナー法(回転数、回転時間を所定の膜厚になるように調整)により薄膜を作製した。熱処理温度は、60℃~300℃、熱処理時間は1時間で行った。

得られた薄膜の評価として、膜観察を走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所、S-650)で、膜の構造をフーリエ変換赤外分光分析装置(株式会社パーキンエルマー、Spectrum One)、X線回折装置(理学電機株式会社、RINT2500VHF)により、膜厚を曲面微細形状測定システム(テラーホブソン株式会社、ランクテラーホブソン S-5C)、透過率は自記分光光度計(株式会社島津製作所、UV-3100PC)で調べた。硬度はデュロメーター(ZWICK社)、接触角は自動接触角計(協和界面科学株式会社、FACE CA-Z型)、比表面積及び細孔分布は自動比表面積/細孔分布測定装置(日本ベル株式会社、BELSORP-mini)で、密着性はJIS K5400の基盤目テープ法に準拠して行った。膜厚、透過率、硬度、接触角及び基盤目テープ法は5回測定し、その平均値を用いた。

4 結果および考察

4.1 glypSiを利用した液相析出法(液相から作製)

膜厚は、浸漬時間にほとんど依存せず、約10μmであった。比較としてスピナー法により作製した膜の膜厚も約10μmになるようにした。

温度60℃に浸漬した膜及びスピナー法で熱処理を120℃、150℃で行った膜の赤外線吸収スペクトルを図1に示す。主なピークとして1030 cm^{-1} の吸収はSi-O-Siの伸縮振動、1090 cm^{-1} の吸収はSi-O-CのSi-O部位の伸縮振動、1197 cm^{-1} の吸収はSi-O-CのO-C部位の伸縮振動、1254 cm^{-1} の吸収はエポキシ環の伸縮振動、3400 cm^{-1} 付近のブロードな吸収は水酸基の伸縮振動、2970 cm^{-1} 付近の吸収は炭化水素基の伸縮振動である。浸漬時間が長くなるに従い、1090 cm^{-1} 、1197 cm^{-1} 及び1254 cm^{-1} の吸収が減少し、1030 cm^{-1} の吸収が大きくなり、これは3-グリシドキプロピルトリメトキシシラン(glypSi)のメトキシ部が加水分解して、シラノール結合を生成する。その後脱水縮合反応が進行しシロキサン結合を形成し三次元架橋が進行していることを示す。また、エポキシ環が開環していることを表している。一方、スピナー法で作製した薄膜の赤外線吸収スペクトルと比較すると、1030 cm^{-1} のSi-O-Siの伸縮振動の吸収が液相から作製した膜の方がスピナー法

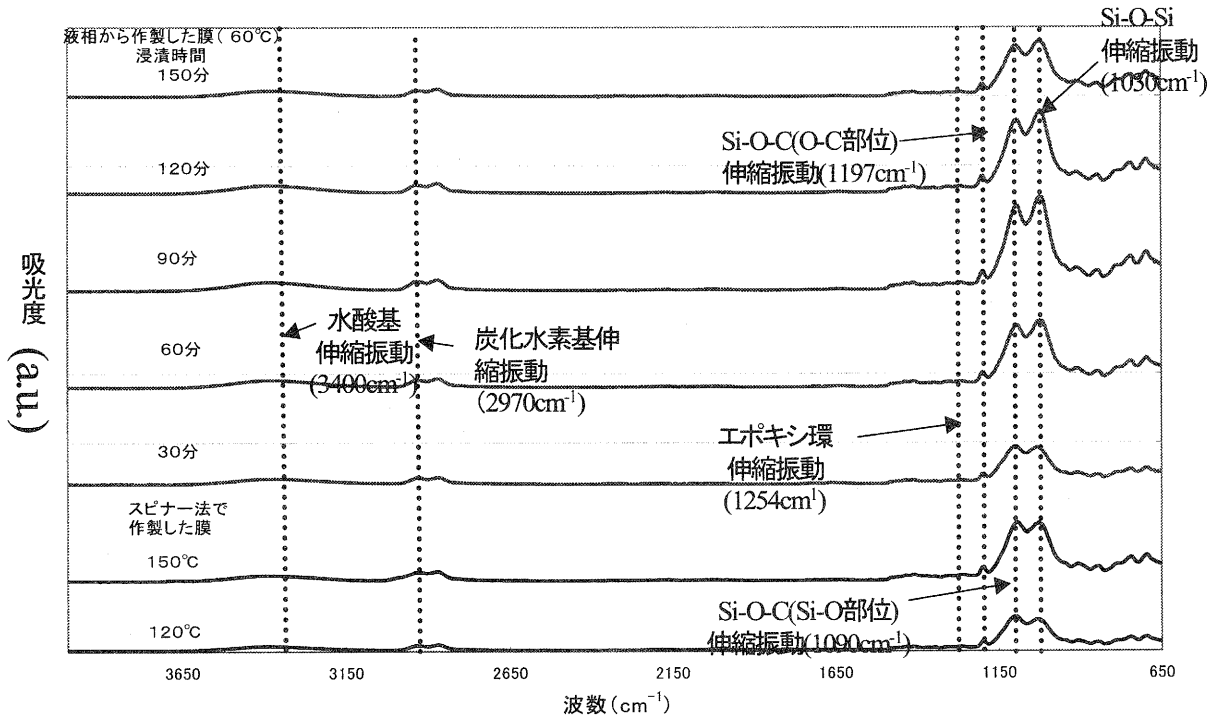


図1. 赤外線吸収スペクトル

で熱処理温度が 120 °C の膜より大きく、熱処理温度が 150 °C でほぼ同じ吸収強度となる。これは、液相から

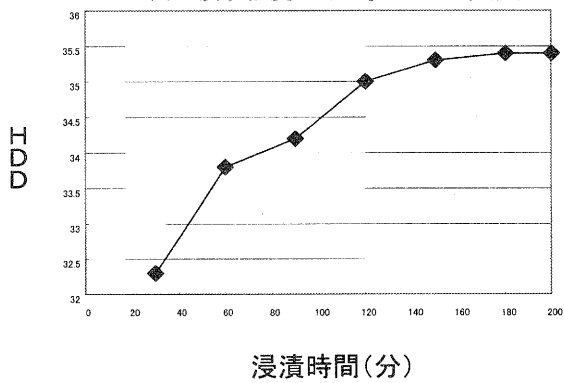


図2 液相から作製した膜(60°C)のデュロメータ硬度(HDD)の浸漬時間依存性

作製した膜はスピナー法で作製した膜より低温で、三次元架橋が進行していることを意味している。

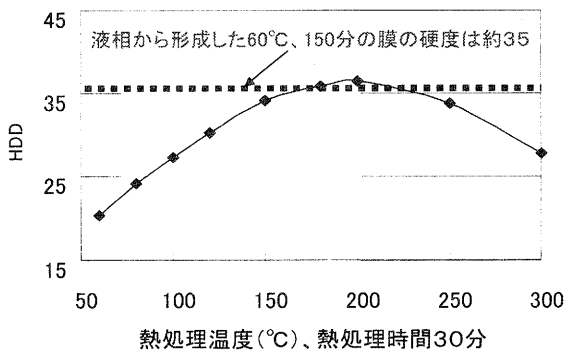


図3. スピナー法により作製した膜のデュロメータ硬度(HDD)の熱処理依存性

液相から作製した 60 °C の膜のデュロメータ硬度(HDD)の浸漬時間依存性を図 2 に示す。浸漬時間が長くなるに従い、デュロメータ硬度(HDD)が大きくなることがわかる。つまり

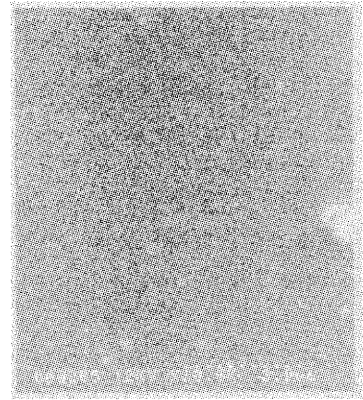


図4.SEM写真(10000倍)

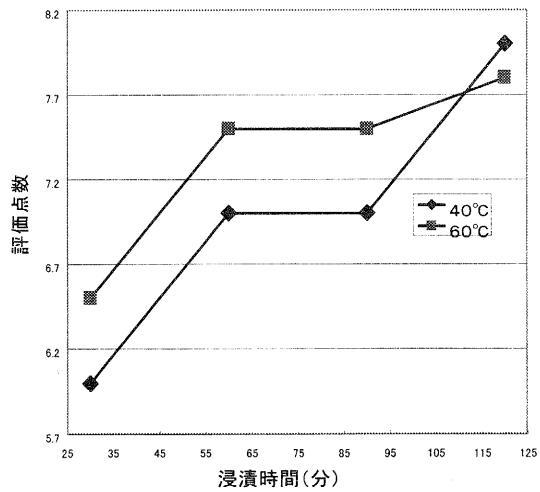


図5. 液相から形成した膜の密着性の浸漬時間依存性

浸漬時間が長くなるに従い、シロキサン結合の三次元架橋反応が進行していることを表している。

図3のスピナー法により作製した膜のデュロメータ硬度(HDD)の熱処理温度依存性からも液相から形成した60℃、150分の膜の硬度とスピナー法で150℃~200℃で作製した膜の硬度がほぼ同等であり赤外線吸収スペクトルの結果と対応している。つまり、液相から形成した60℃の膜とスピナー法で150℃~200℃で熱処理した膜はほぼ同等の機械的特性を示すと考えられる。図4の表面観察(SEM写真)から平滑な表面であることがわかる。基盤目試験の結果を図5に示す。評価点数を0点(ほぼ全面はがれ)~10点(はがれなし)で評価した。浸漬温度が40℃、60℃いずれも浸漬時間が長くなるに従い、評価点数が高くなっていることがわかる。これは、浸漬時間が長くなるに従い、ガラス基板表面のシラノールと glypSi のシラノール間で脱水縮合反応が進行し、シロキサン結合を形成することにより、密着性が向上したと考える。

4.2 反応メカニズムについて

スピナー法により作製した膜は、乾燥中に急速に溶媒が揮散し、加水分解、縮合反応が進みにくいため、シロキサン結合の3次元ネットワークを形成しにくい。液相から形成した膜は、溶液中から溶媒がすぐに揮散せずに膜が析出中には周囲に常時水、酸触媒があるため、図6のメカニズム図の加水分解、脱水縮合反応が絶えず進行し、シロキサン結合のネットワーク形成に寄与すると考えられる。

また、溶液中であるため、分子の移動も容易である

表1. 作製条件

試料	(NH ₄) ₂ TiF ₆ (mol/l)	H ₃ BO ₃ (mol/l)	glypSi (mol/l)	塩酸 (mol/l)	温度 (°C)	浸漬時間 (hr)
1	0.08	0.16	0	0	40	約20
2	0.08	0.16	0.12	1.66	40	約20
3	0.08	0.16	0.09	0.4	40	約20
4	0.2	0.4	0.07	0	40	約20
5	0.2	0.4	0.07	0.97	40	約20
6	0.2	0.4	0.14	0.97	40	約20
7	0.2	0.4	0.18	0.97	40	約20
8	0.2	0.4	0.28	0.97	40	約20

(NH₄)₂TiF₆:ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム

glypSi:3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

ので、上記の反応の進行を促進していると推定される。



図7. 試料1

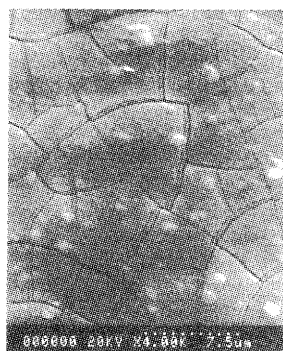


図8. 試料2

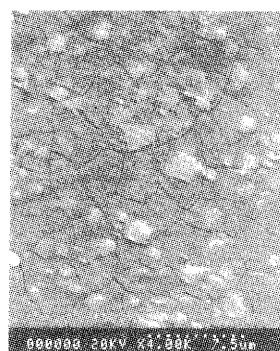


図9. 試料7

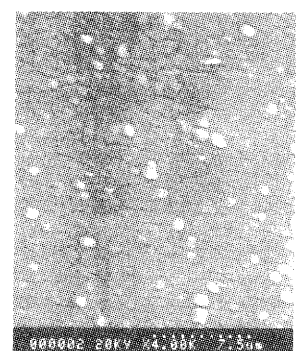


図10. 試料8

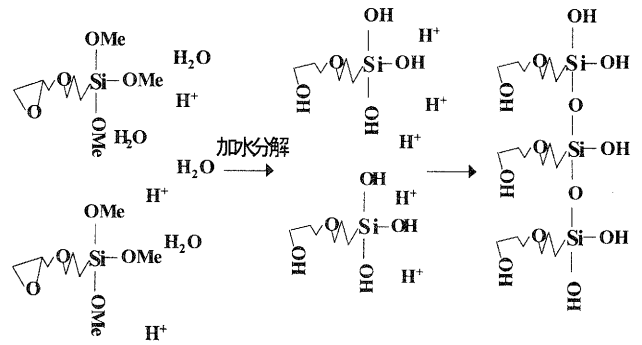


図6 メカニズム図

4.3 金属フルオロ錯体との複合化

これまでの検討から金属のフルオロ錯体を使用しなくても、液相から40℃、60℃の温度で有機無機複合薄膜を作製できることがわかった。ここで、従来の液相析出法と複合化することが可能であるかを検討した。

複合化することにより、膜中の無機成分の比率を少しでも高くし、機械的強度が

表2. 物性値

試料	平均膜厚 (μm)	平均透過率 (600nm%)
1	0.13	48
2	0.52	54
3	0.43	63
4	0.34	67
5	0.61	74
6	0.51	70
7	0.52	74
8	0.57	78

あり亀裂の発生のない膜を作製するのが目的である。表1に組成及び浸漬温度、浸漬時間を示

す。比較のために3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)を添加しない試料1も示す。

蛍光X線分析から、C、O、Tiが、赤外線吸収から glypSi、X線回折から酸化チタンのアナターゼ型の結晶ピークが検出されたことから、酸化チタンと glypSi が膜中で複合化していることがわかる。表面状態の写真を図7(試料1)、図8(試料2)、図9(試料7)、図10(試料8)に示す。試料1と試料2、試料7と試料8を比較すると、glypSiの含有量が多くなると、亀裂が減り、亀裂自身の大きさも小さくなっていることがわかる。表2に透過率(600nm)も示すが、試料1と試料2、試料7と試料8で亀裂が小さくなるにつれて、亀裂による光の散乱による損失が減り、透過率が高くなっていることがわかる。今後さらに完全に亀裂が入らない膜を作製することが出来れば、機械的強度が高く透明性が高い膜を作製できると考える。

4.4 界面活性剤を利用したメソポーラス有機無機複合薄膜

界面活性剤としてC₁₆TMA(臭化n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム)0.03mol/l、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)0.3mol/l、塩酸1.8mol/lとなる水溶液を作製し基材を浸漬し、温度(60℃)、浸漬時間(150分)で同様に薄膜を作製した。その後、エタノール90%、塩酸10%溶液で溶媒抽出を行い、鋳型である界面活性剤を除去した。

吸脱着等温線測定を行い、図11に吸脱着等温線を示す。また、X線回折の結果を図12に示す。吸脱着等温線はメソポーラス材料に特有なIV型に分

類された。X線回折の結果を元に面間隔、吸脱着等温線を元にBET法により比表面積、BJH法により細孔容積、細孔径を求めた。まとめて表3に示す。細孔径3.0nmのメソポアを形成し、比表面積が大きい膜である(活性炭:比表面積1000~2000(m²・g⁻¹))ことが確認できる。これらの結果から、この膜は界面活性剤がヘキサゴナル相ミセルを形成し、その界面活性剤を鋳型として利用して、ポアが3.01nm、ポアの中心間

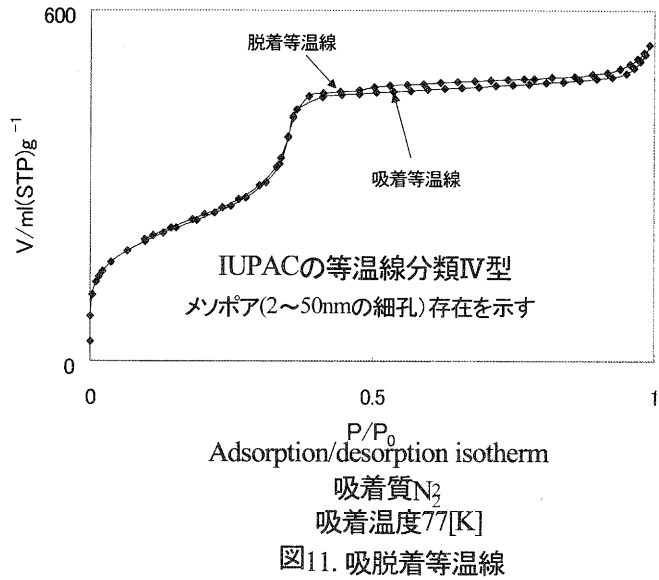


図11. 吸脱着等温線

表3. 物性値

界面活性剤	d(100) (nm)	BET比表面積 (m ² ・g ⁻¹)	細孔容積 (mL・g ⁻¹)	平均細孔径 (nm)
C ₁₆ TMA	3.5	1030	1.28	3.01

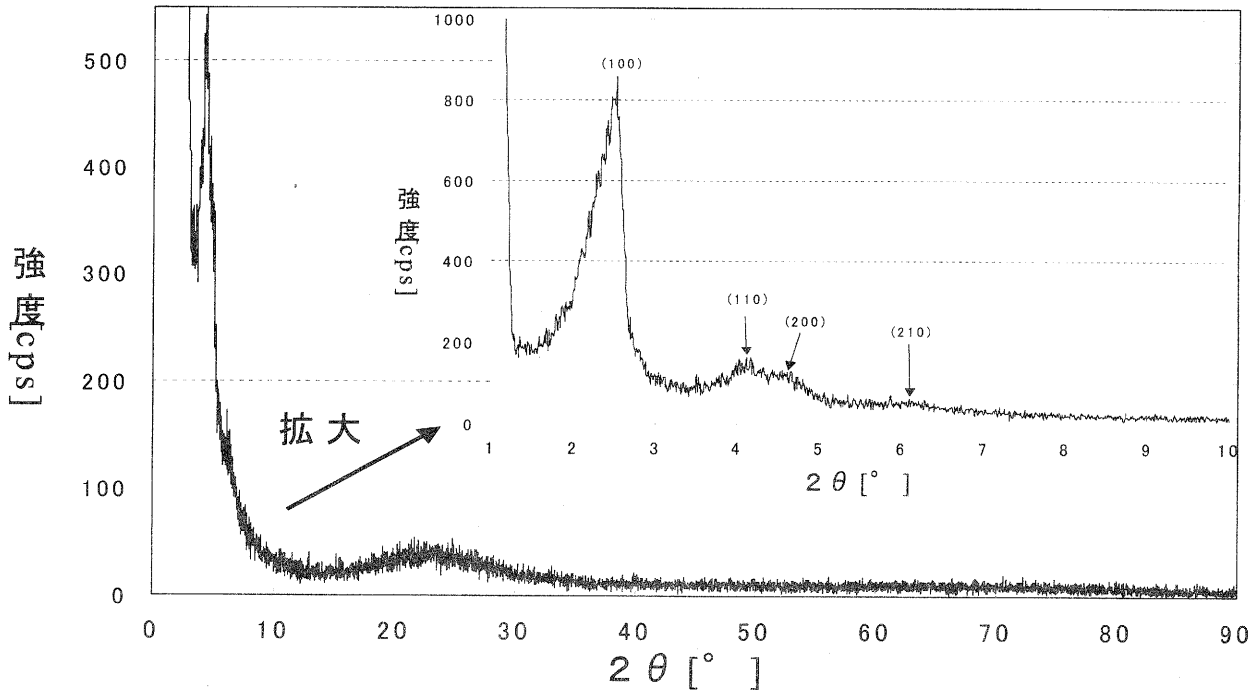


図12. X線回折図

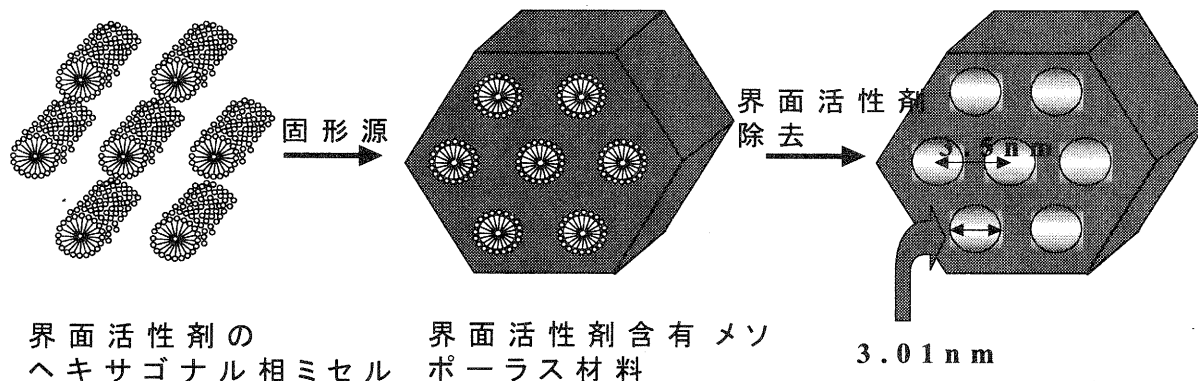


図 13. メソポーラス材料合成の想定メカニズム

間隔が3.5nmに規則正しく配置した構造であることがわかる。図 13 に想定されるメカニズム図を示す。

水による接触角及び透過率(600nm)を測定したところ、通常の方法(界面活性剤を使用しない)で作製した薄膜は接触角 58°、透過率 92.4%(膜厚 10 μ m)に対し、メソポアを有した薄膜は接触角 45°、透過率 91.3%(膜厚、12 μ m)となった。膜の透過率がほとんど変化せずに接触角が減少している。膜の透過率が変化しないのは、膜中のポアがナノメートルサイズであるため、ポアによって可視光が散乱されることがない。膜表面が親水性に変化しているのは、毛細管現象によりメソポアに水が浸透する結果であると考えられる。メソポアがガラス基板に対してランダムに配向しているのか、方向性を有しているのかは定かではないが、(透過型電子顕微鏡等の測定により確認が必要)基板の垂直方向にある程度膜のメソポアが配向していないと毛細管現象により薄膜表面の親水化に顕著に寄与するとは考えにくい。従って、基板に対してメソポアが垂直配向に近い形で存在すると考えられる。従来、界面活性剤を鋳型として作製する方法では、メソポーラスが基板に平行に配向しているのは数多くあり、²¹⁾²⁴⁾垂直配向しているのは薄膜としては報告されておらず、メソポアが基板に対して垂直配向に近い形で存在したら、大変興味深い。

5 まとめ

1. 液相析出法でシラン系有機無機複合薄膜を作製した。前記の膜はスピナーで 150 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ Cで作製した膜と同等の機械的強度(硬度、密着性)を有し、かつ 100 $^{\circ}$ C以下の低温プロセスで作製出来た。
2. 金属フルオロ錯体(ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム)を利用して複合化することにより、亀裂の発生を抑制し、しかも透過率向上にも効果があることを見出した。
3. アルコキシシラン加水分解、縮合反応で硬化が主に進む反応系の場合、周囲に潤沢に水、酸触媒が存在することが反応を進行させる駆動力となっ

ていると推定される。

4. 界面活性剤を利用してメソポーラス有機無機複合薄膜を作製したところ、毛細管現象により膜表面が親水性に変化する可能性を見出した。メソポアの配向性等大変興味深く、さらなる検討をしていく。

6 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご助言を頂きました龍谷大学理工学部 青井芳史講師、独立行政法人産業技術総合研究所関西センター 藤原正浩主任研究員に心から謝意を表します。

参考文献

- 1) Ming-Kwei Lee, Ching-Hsing Lin, Ching-Nan Yang and Chi-Da Yang, Jpn. Appl. Phys. Vol.37(1998), p.L682-p.L683.
- 2) Seiji Nitta and Yuji Kimura, J. Soc. Mat. Sci., Japan, Vol.43, No.494, p1437-p1443, Nov. 1994.
- 3) Akihiro Hishinuma, Takuji GOda, Masaki Kitaoka, Shigeo Hayashi and Hideo Kawahara, Applied Surface Science 48/49(1991) p405-p408.
- 4) C.J. Huang, M.P. Houg, Y.H. Wang and N.F. Wang J.Vac.Sci.Technol.A16(4), Jul/Aug 1998, p2646 - p2652.
- 5) 出来成人、青井芳史、表面技術、第 49 巻 第 1 号 (1998), p30-p34.
- 6) 青井芳史、博士論文(神戸大学)、1997.
- 7) Kresge, T.C., et al.: Nature, 359(1992), 710-712.
- 8) Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K.: J. Chem. Soc., Chem. Comm., No.8(1993), 680.
- 9) K.Moller, T.Bein, Chem. Mater., 10, 2950(1998); A. Stein, Adv. Mater., 15, 763(2003).
- 10) Ying, J.Y., Mehnert, C.P. & Wong, M.S. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. Angew. Chem. Int. Edn Engl. 38, 56-77 (1999).

- 11) Stein, A., Melde, B. J. & Schroden, R.C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-Nanoscale reactors coming of age. *Adv. Mater.* 12, 1403-1419 (2000).
- 12) Davis, M.E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* 417,813-821(2002).
- 13) Maschmeyer, T., Rey, F., Sanker, G.&Thomas, J.M. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. *Nature* 378,159-162(1995).
- 14) Corma,A.From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* 97,2373-2419(1997).
- 15) Nguyen,T.Q., Wu,J.J.,Doan,V.,Schwartz, B.J.&Tolbert, S.H. Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites.*Science* 288,652-656(2000).
- 16) Ganschow,M., Wark, M., Wohrle, D.&Schulz-Ekloff,G. Anchoring of functional dye molecules in MCM-41 by microwave-assisted hydrothermal co-condensation. *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* 39, 161-163(2000).
- 17) Wu, C.G.&Bein, T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host. *Science* 264, 1757-1759(1994).
- 18) Zhou, W.Z. et al. Ordering of ruthenium cluster carbonyls in mesoporous silica. *Science* 280,705-708(1998).
- 19) Kageyama,K., Tamazawa, J. & Aida, T. EXtrusion polymerization:Catalyzed synthesis of crystalline linear polyethylene nanofibers within a mesoporous silica. *Science* 285,2113-2115(1999).
- 20) 中田邦彦、青井芳史、上條栄治、第 22 回無機高分子討論会講演要旨集、61 (2003)。
- 21) 特開 2002-087812, パターニングされたシリカメソ構造体薄膜、メソポーラスシリカ薄膜及びその製造方法。
- 22) 特開 2002-12419, シリカメソ構造体薄膜、メソポーラスシリカ薄膜、シリカメソ構造体薄膜のパターニング方法及びメソポーラスシリカ薄膜のパターニング方法。
- 23) 特開 2002-289681, 半導体装置。
- 24) 特開 2000-233995, シリカメソ構造体薄膜及びメソポーラスシリカ薄膜及びシリカメソ構造体薄膜の作製方法及びメソポーラスシリカ薄膜の作製方法。

超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース

ポリ乳酸の変性によるポリエチレングリコールとのブレンド化について

山中仁敏*

Masatoshi Yamanaka

要旨 生分解性プラスチックにおいて連続気泡で微細発泡体を有する成形体の開発研究を行っている。そのために、ポリ乳酸とポリエチレングリコール (PEG) の親和性を向上することを目的に、ポリ乳酸に PEG を付加する方法および付加したポリ乳酸の混練性について検討した。その結果、付加反応は高温で長時間の反応条件で起こりやすいことや PEG の分子量が小さい方が反応量としては多くなるが PEG の付加量としては分子量の大きなほうが大きく親水性を大きくすることが分かった。また PEG を付加したポリ乳酸は PEG との混練性が向上し付加量により混練状態のちがいが観察できた。

1 まえがき

環境保全と経済発展を両立しうる環境調和型産業システムは産業界だけにおよばず今後の社会の重要な課題である。このためには工場の産業廃棄物や家庭のゴミの対策は重要な課題のひとつであり、特にプラスチック材料のリサイクル技術の確立は急務な課題になっている。

プラスチック材料のリサイクルとしてはリサイクル材をバージン材と混合しているのが現状である。しかしこのリサイクル方法も混入率を高くすると大きな物性低下につながったり、同じ材料を何回も使用することができない。そこで超臨界流体を利用した微細発泡成形方法で新しいリサイクル技術を確認する研究を滋賀県地域結集型共同研究の一環として取り組んでいる。

超臨界流体を利用した微細発泡成形は、熱溶解しているプラスチックに超臨界CO₂を溶解させ、圧力の調整で10 μm前後の小さい泡をプラスチック内に形成させる成形方法である。これにより材料の物性値を変化させずに軽量化が行えたり、熱溶解時のプラスチックの粘度低下による成形温度の低温化が可能であることなどの特徴を有している。^{1), 2)}

しかし、超臨界流体を利用した微細発泡成形では、軽量化はできるが材料自体の機能向上はほとんどなく同じ性能の製品になるが、成形と同時に新しい機能付加ができるとリサイクル製品の利用範囲の拡大や、新製品開発にもつながると考えられる。そこで、成形方法や原料を変化させ、微細発泡成形において連続気泡の成型体をつくる成型方法の開発を行っている。その

ために、異種のプラスチックでブレンドし片方の樹脂を取り除くことで連続気泡体をつくる研究を実施している。³⁾ 樹脂としてポリ乳酸と PEG (ポリエチレングリコール) を使用して連続気泡体のポリ乳酸を作るため目的で、溶解攪拌により混練を行ったが分離したため、ポリ乳酸の末端に PEG を付加し PEG との親和力を向上してから混練を行うことにした。今年度はポリ乳酸に対しての PEG の付加方法について検討した。

2 実験

2.1 試料

使用したポリ乳酸は(株)島津製作所製ラクティール 9400 で約99% L体の樹脂である。PEG としては(株)和光純薬製の PEG600 と 6000 を使用した。平均分子量や融点の違い樹脂との反応性や混練性に及ぼす影響について調べるため2種類使用した。

2.2 ポリ乳酸への PEG の付加方法

ポリ乳酸への PEG の付加は下記の方法により行った。

- ①溶剤 (トルエンまたはベンゼン) にポリ乳酸を加え、2時間還流して溶解する。
- ②同じ溶媒にPEGと触媒 (p-トルエンスルホン酸) を溶解し、還流下のポリ乳酸溶液に滴下する。
- ③還流を8時間から36時間行いエステル化反応を行う。

表1. 付加反応条件

反応条件	PEGの種類	使用溶媒	反応時間
①	PEG600	トルエン	8
②	PEG600	トルエン	16
③	PEG600	ベンゼン	36
④	PEG6000	ベンゼン	36
⑤	PEG6000	トルエン	36

* 機能材料担当

- ④反応物をエバポレーターにより溶剤を取り除く。
 ⑤反応物を少量のクロホルムに溶解し、メタノールで再沈殿を行う。
 ⑥沈殿物をろ過し、真空乾燥機で溶媒を除去する。
 今回の実験では、表1のように溶剤と反応時間を変化させ5条件で付加を行った。
 付加したポリ乳酸について赤外分光分析、DSC、 $^1\text{H-NMR}$ 分析を行った。

2.3 ポリ乳酸のフィルム化

付加したポリ乳酸および未処理のポリ乳酸をホットプレスを使用し175℃で3 min加熱してから加圧しフィルム化した。このフィルムについて蒸留水の接触角の測定を行った。

2.4 PEG 付加ポリ乳酸と PEG との混練および煮沸試験

未処理のポリ乳酸および変性したポリ乳酸5 gとPEG6000 3 gを混合し真空乾燥機を使用して180℃で2時間で溶融させた。冷却後、それを粉碎しメルトインデクサーを使用し190℃で3回混練した。その後2.3の方法でフィルム化した。

フィルム化した試料を1時間蒸留水で煮沸し、混練したPEGを取り除いた。

煮沸試験を行う前の試料を光学顕微鏡観察、煮沸後の試料をSEMで観察した。

3 結果と考察

3.1 ポリ乳酸のPEG付加反応結果

図1に未処理のポリ乳酸、PEG600 および反応条件②と⑤のポリ乳酸の赤外分光分析の結果を示す。反応条件②は少しだけPEGが付加したもの、また反応条件⑤は今回の条件では多くのPEGが付加したものの代表である。PEGを付加したポリ乳酸は、PEG600にある1350 cm^{-1} および1100 cm^{-1} 付近の吸収の影響に

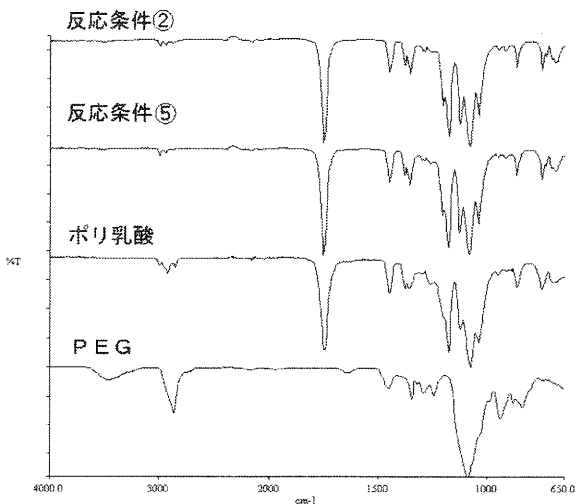


図1 反応条件②と⑤のポリ乳酸および未処理のポリ乳酸、PEG600 およびの赤外分光分析結果

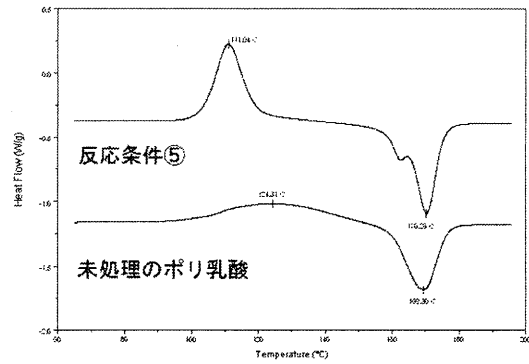


図2 DSCの測定結果

より、ポリ乳酸とピークの強度が違ってきており反応が進行したと考えられる。

また、図2に未処理のポリ乳酸と反応条件⑤のポリ乳酸のDSC測定の結果を示す。PEGを付加したポリ乳酸も融点は171℃前後であり未処理のポリ乳酸とほぼ同じであったが、再結晶温度に関しては、未処理のポリ乳酸が137℃でブロードなピークを示したのに対して付加処理したものが114℃でシャープなピークを示した。先の文献⁴⁾にポリ乳酸の場合、重合度が高くなるにつれて再結晶温度が高温にかつピークがブロードになることが報告されており、今回のPEGの付加によりポリ乳酸の重合度の低下が起こったと考えられる。ポリ乳酸自体モノマーがエステル結合でつながったポリマーであり、今回の付加反応もポリ乳酸末端のカルボン酸にPEGをエステル結合させることを行っている。エステル化反応は可逆的な反応であり反応時にエステルが解離する反応も起こっていると考えられこの解離反応がポリ乳酸の分子量の低下につながったと考えられる。

表2にNMR測定からえたモノマー比によるPEGの付加量と、フィルム化した試料の蒸留水との接触角を示す。今回の付加反応の場合、副反応としてポリ乳酸の解離も同時並行しているため反応効率として付加量を求めることが難しいため、PEGの付加量をポリ乳酸のモノマーとPEGのモノマー比として表した。

溶剤にトルエンを使用したものはベンゼンを使用したものより多くPEGが付加した。また反応時間につ

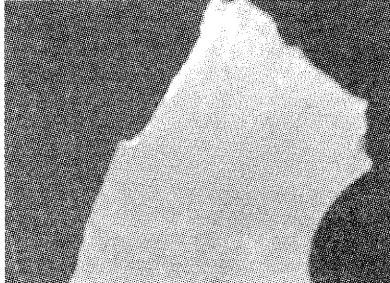
表2 ポリ乳酸へのPEG負荷量と接触角

反応条件	モノマー比によるPEGの付加量(%)	接触角(°)
未処理	0.0	79.2
①	1.6	76.2
②	2.7	77.2
③	3.2	74.7
④	1.6	74.6
⑤	8.4	74.5

未処理のポリ乳酸



反応条件②のポリ乳酸



反応条件⑤のポリ乳酸



図3 PEG6000を混練しフィルム化したポリ乳酸の光学写真

が多くなった結果を得た。これは PEG の分子量が大きくなることで末端基の濃度が低下し反応が起こりづらかったためと考えられる。

また、接触角については、PEG600 の場合は、付加量に増加に伴い接触角が小さくなっているが、PEG6000 の場合は少ない付加量で大きく接触角を低下させ付加量に関係なく同じ値を示した。これについては付加した PEG の分子量が大きいとフィルム化したとき PEG がフィルムの表面に存在しやすいためであると考えられる。

3.2 付加したポリ乳酸と PEG との混練結果

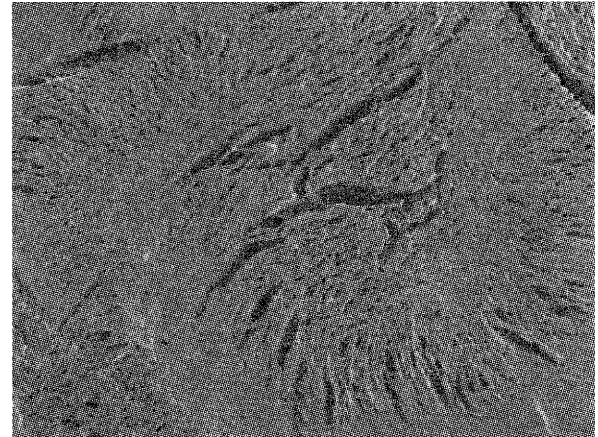
図3に未処理のポリ乳酸、反応条件②および⑤ものと PEG6000 を混練しフィルム化したものの光学写真を示す。写真から分かるように未処理のポリ乳酸は白濁部 (PEG が多く存在している部分) と透明性のある部分 (ポリ乳酸だけが存在している部分) がはっきりとはかれておりポリ乳酸と PEG との混練は起こっていない。反応条件②の少しだけ PEG を付加したものは、全体的に白濁しており少し混ざり合った結果が観

いても長い方が多く付加したことが分かる。溶媒の違いは、溶媒の沸点の違いによる反応温度の違いが原因で付加量の違いにつながったと考えられる。付加した PEG600 と PEG6000 の違いについては、PEG600 より PEG6000 のほうが分子量が約10倍大きいため同じだけの反応起こしても PEG6000 のほうが10倍の付加量になる。しかしほぼ同じ反応条件の場合でも付加量は10倍より小さく、反応としては PEG600 のほうが多く起こるが付加量としては PEG6000 のほうが

未処理のポリ乳酸



反応条件②のポリ乳酸



反応条件⑤のポリ乳酸



図4 煮沸試験を行った後のポリ乳酸のSEM写真

測できた。また PEG を多く付加した反応条件⑤の試料では、全体的に少しだけ白濁してるが全体的に透明感があった。これは、PEG との親和性が向上したため PEG の粒子が小さくなり透明性を持ったためだと考えられる。

また、図4に煮沸試験を行った後のSEM写真を示す。PEG は高温の水に溶解する性質を持っており (ポリ乳酸は溶解しなくまた 100 °C では結晶構造を変化させない) 煮沸試験によりあとで混練した PEG は水に溶解し空洞を形成する。この結果、未処理のポリ乳酸ではほとんど混練が起こっていないためフィルム表面

に空洞はあまり存在していない（多少表面に起伏が見られるのは混練できなくて表面に存在していた PEG が取り除かれた結果起こったと考えられる）。また反応条件が②のポリ乳酸の場合、表面に大きな空洞が多く発生している。付加量が少ないために均一には混練できていないが、PEG が大きな固まりでポリ乳酸に混ざり合っており、起こったと考えられる。反応条件⑤の場合③のものよりも付加量が多く PEG の親和性が高いため、より小さい粒子でポリ乳酸と混ざり合ったため SEM では観察されずが凹凸の少ない表面になったと考えられる。今回の実験によりポリ乳酸に PEG を付加することにより PEG との混練性の向上できたが、ポリ乳酸の分子量低下を引き起こしたり、試料量が少なかったため十分な混練条件を与えられなかったところがあり今後この様な部分を改善し研究を進行していきたい。

4 まとめ

ポリ乳酸に PEG を付加し、混練性を向上させる実験を行い下記のような結果を得た。

- 1) ポリ乳酸の付加条件では反応温度が高く、反応時間が長い条件のほうが PEG の付加量が大きかった。
- 2) PEG600 と PEG6000 では、反応は PEG600 のほうが進行するが、付加量としては PEG6000 のほうが大きく、親水性も大きい。
- 3) 付加反応と同時にポリ乳酸の解離反応も起こり分子量の低下を引き起こした。
- 4) PEG を付加することによりポリ乳酸との混練は向上し付加量の違いにより混練状態の違いが観察できた。

謝辞

本研究を進行するにあたり研究のご指導をいただいた滋賀県地域結集型共同研究研究リーダー京都大学教授大嶋正裕先生に感謝します。

参考文献

- 1) 大嶋正裕：日本エネルギー学会誌，第 79 巻第 10 号、984-991 (2000)
- 2) 大嶋正裕：プラスチック成形加工学科誌、第 65 巻第 6 号、289-292 (2000)
- 3) プラスチック技術協会他：プラスチック読本、p289(1992)
- 4) 土肥義治他：生分解性プラスチックハンドブック，p256 (1995)

有害物質捕集高分子の開発

リビングカチオン重合を用いた単分散ポリマーの作製

中島啓嗣*
Keiji Nakajima

要旨 イソブチルビニルエーテル (IBVE) をモノマーに用いたリビングカチオン重合を行った。IBVE190 量体の Mn および Mw / Mn はそれぞれ 19300、1.07 となり、理論値に近い結果が得られた。IBVE150 量体を arm にした星形ポリマーの、Mn、Mw / Mn はそれぞれ 117000、1.16 であった。この星形ポリマーは系の arm がほとんど完全に反応し、平均 7.6 本の arm を有することが分かった。また、試薬濃度を増加させた場合および反応相の体積を増加させた場合の重合について検討を行った結果、いずれの場合もリビング性を保つことがわかった。

1 目的

20 世紀後半から全世界的に環境保全意識が高まり、現在は国レベルから一般家庭レベルまで幅広く環境に対する取り組みがなされている。しかし、現状の取り組みで十分ということではなく、環境を守り、昔のような状態に戻すためには今後も更なる対応が必要となってくる。

環境対策の一つに廃水処理がある。例えば、各工場では工場廃水をそのまま排出するのではなく、環境に配慮した各地の廃水基準値を満たすように工場内で処理もしくは外部委託による処理を施した後に排出されている。その際には、廃水に含まれる有害物質によって異なるが、凝集剤、キレート樹脂等を用いた処理がされている¹⁾。しかし、この処理により発生したスラッジ等は、再び廃棄物となってしまう、処理システム全体で考えると環境負荷が低減されているとは言いがたい。無機系の凝集剤を使用するのに比べ高分子凝集剤を用いた方がスラッジ量は低減する²⁾が、根本的な解決には至っていない。

また、廃水に含まれる有害物質の中には、生物、環境に対しては有害であるが、その物質自身が高価、貴重な物質もある。それらの物質をうまく水から取り除くことができれば、再利用が可能となる。しかし、廃水に数種類の重金属が含まれる場合、現在多く実施されている処理では重金属の種類を区別なく取り除くことになる。そのため、使用後のキレート樹脂等を焼却した場合に得られる灰分には、複数の重金属が混在しており、純度の高い資源としての再利用は難しい。

リビング重合では、非常に分子量分布が狭く、分子

量がそろった、つまり各分子の分子特性が等しいポリマーの合成が可能である。また、リビング重合の特徴として、反応を停止しない限り反応末端は活性を保つということが挙げられる。そのため、重合の開始点となる開始種の数に対する初期モノマー数を計算した上で反応を開始することにより、最終的に得られるポリマーの分子量を容易にコントロール出来る。さらに、あるモノマーをリビング重合で合成し、系のモノマーが消費された時点で別のモノマーを追加すると、引き続き新たなモノマーについて重合反応が進むため、分子量の揃ったブロックポリマーも容易に合成できる。モノマーの種類を選択し、リビングカチオン重合で得られたブロックポリマーは、温度などの刺激に対し非常に敏感で可逆的な応答を示すことが報告されている³⁾⁴⁾。

このような高い刺激応答性を持ち、かつ、可逆的な挙動を示す材料を廃水処理に用いることができれば、非常にエネルギー損失の少ない有害物質除去システムの構築が可能であると考えられる。そこで本研究ではリビングカチオン重合を用いて合成した高分子による有害物質の選択的な捕集が可能で、かつ、一定の条件により放出可能な材料の開発を目的とする。

2 実験

2.1 試薬及び精製

2.1.1 モノマー

モノマーはイソブチルビニルエーテル (IBVE、東京化成) を用いた。NaOH aq、イオン交換水で洗浄し不純物を除去した後、KOH を加え予備乾燥した。その後、CaH₂ 存在下で 6 時間還流、続いて蒸留を行った。還流、蒸留はそれぞれ二回以上行った。

* 機能材料担当

2.1.2 ルイス塩基

ルイス塩基には酢酸エチル（和光純薬特級）を用いた。モレキュラーシーブス 3A、4A を加え予備乾燥した後、CaH₂ 存在下で6時間還流、続いて蒸留を行った。還流、蒸留はそれぞれ二回以上行った。

2.1.3 溶媒

溶媒には n-ヘキサン（和光純薬特級）を用いた。希 H₂SO₄ aq.、イオン交換水、NaOH aq.、イオン交換水の順で洗浄し、CaCl₂ で乾燥した。その後、CaH₂ 上で6時間還流した後、蒸留した。還流、蒸留はそれぞれ二回以上行った。

2.1.4 開始剤

開始剤は 1M 二塩化エチルアルミニウムヘキサン溶液 (EtAlCl₂ Aldrich) を精製せず、そのまま用いた。

2.1.5 カップリング剤

カップリング剤には 1,4-cyclohexanedimethanol divinyl ether (DV Aldrich) を用いた。減圧蒸留を 2 回以上行い精製した。

2.1.6 開始種の合成

IBVE 87.4 ml (0.75 mol) に酢酸 28.6 ml (0.50 mol) を加え、60 °C で 3 時間反応させ 2-イソブトキシエチルアセテート (IBEA) を合成した。その後、CaH₂ 上で減圧蒸留を行った。これにヘキサンを加え、200 mM に調整して用いた。

2.2 重合

重合は乾燥させた三方コック付きシュレンク管内、乾燥窒素雰囲気下で行った。反応温度は 0 °C 以下（氷冷）とした。重合は冷却した約 0.3wt% アンモニア / メタノール溶液を添加することにより停止した。試薬の取り扱いには注射器を用いた。

2.2.1 IBVE190 量体 (IBVE190) の重合

三方コック付きシュレンク管に IBVE 0.50 ml (3.8 mmol)、酢酸エチル 0.50 ml (5.0 mmol)、ヘキサン 3.0 ml、40 mM IBEA / ヘキサン溶液 0.50 ml (IBEA : 0.020 mmol) を乾燥窒素雰囲気下で注射器を用いて添加し、攪拌後、氷冷した。この溶液に 200 mM EtAlCl₂ / ヘキサン溶液 0.50 ml (EtAlCl₂ : 0.10 mmol) を加え、素早く振り混ぜて重合を開始した。

2.2.2 IBVE150 量体を arm にした星形ポリマー (IBVE150-star) の重合

三方コック付きシュレンク管に IBVE 0.50 ml (3.0 mmol)、酢酸エチル 0.50 ml (2.0 mmol)、ヘキサン 3.0 ml、40mM IBEA / ヘキサン溶液 0.50 ml (IBEA : 0.050 mmol) を乾燥窒素雰囲気下で注射器を用いて添加し、攪拌後、氷冷した。この溶液に 200 mM EtAlCl₂ / ヘキサン溶液 0.50 ml (EtAlCl₂ : 0.10 mmol) を加え、素早く振り混ぜて重合を開始した。反応開始から 4 時間後に 1.0M DV / ヘキサン溶液 0.5 ml (0.50 mmol) を添加した。

2.2.3 試料濃度、および反応相容量を増加させた重合

IBVE190 について、溶媒を除く試薬すべての濃度を増加させた場合について調べた。2.2.1 の系 (IBVE190 c1) に比べ試薬濃度を 2 倍 (IBVE190 c2)、3 倍 (IBVE190 c3) にした系の重合を行った。それぞれの系の全量はヘキサンで調整し、5.0 ml とした。次に、IBVE150-star について反応相の体積を増加させた場合について調べた。2.2.2 の系 (IBVE150-star v1) に比べ反応相の体積を 10 倍にした場合 (IBVE150-star v10) の重合について調べた。各試薬の濃度、および反応相の全量を表 1 に示す。重合条件は 2.2.1、2.2.2 と同じとした。

2.3 装置

分子量分布測定にはゲルパーミネーションクロマトグラフィー (GPC、島津製作所製 LC-VP Series (RI 検出器 : RID-10Avp、UV 検出器 : SPD-10Avp) を用いた。カラムは PL-gel MIXED-C 5 μm (Polymer Laboratories 社製) を使用した。カラム温度、流速はそれぞれ 40°C、1.0 ml / min とした。移動相にはクロロホルムを用いた。また分子量はポリスチレン換算により求めた。

3. 結果及び考察

IBVE190 の反応時間に対する収率を図 1 に示す。反応時間の増加に伴い、収率は単調に増加していることがわかる。また、時間の経過に伴い反応相内のモノマ

表 1. 試薬濃度、反応相の体積を変えた場合の各試薬濃度および全量

サンプル名	[IBVE]	[IBEA]	[酢酸エチル]	[EtAlCl ₂]	[DV]	全量 / ml
IBVE190 c1	0.76 M	4.0 mM	1.0 M	20 mM	-	5.0
IBVE190 c2	1.52 M	8.0 mM	2.0 M	40 mM	-	5.0
IBVE190 c3	2.28 M	12 mM	3.0 M	60 mM	-	5.0
IBVE150-star v1	1.5 M	10 mM	1.0 M	20 mM	100 mM	5.5
IBVE150-star v10	1.5 M	10 mM	1.0 M	20 mM	100 mM	55

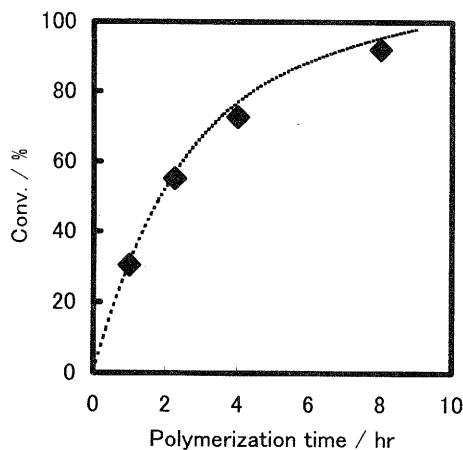


図1 IBVE190の反応時間における収率

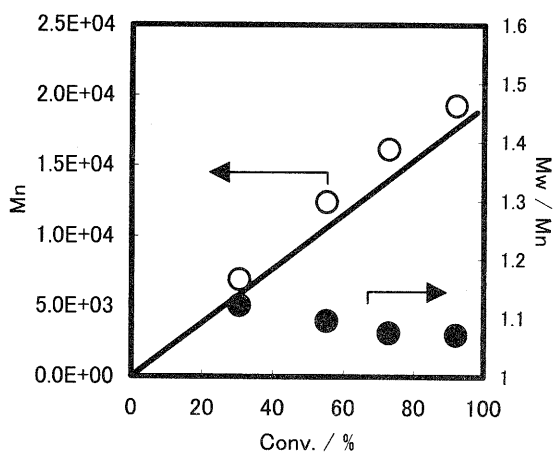


図2 IBVE190の収率に対するMnおよびMw / Mn

○ : Mn、● : Mw / Mn

図中の実線はMnの理論値を示す。

ーが消費され反応速度が低下し、約10時間で反応が終了すると予測された。反応時間8時間における収率は92.1%であった。収率に対する数平均分子量Mnおよび重量平均分子量MwとMnの比、Mw / Mnを図2に示す。図中の実線はMnの理論値である。収率の増加に伴い、Mnは直線的に増加し、Mw / Mnは測定時間においては1.2以下の値を示している。反応時間8時間におけるMnおよびMw / Mnはそれぞれ19300、1.07であった。得られたMnの値はすべての反応時間において理論値よりも大きい値となっているものの、反応停止するまでリビング性を保った反応が進んでいることがわかる。Mnの値が理論値より大きくなっているのは、使用する操作誤差及び注射器等ガラス器具の精度誤差によるものと考えられる。

次にIBVE150量体の収率が90%以上となった反応時間(4時間)に反応を停止したIBVE150-armのGPC結果を図3(a)に示す。また、IBVE150重合開始

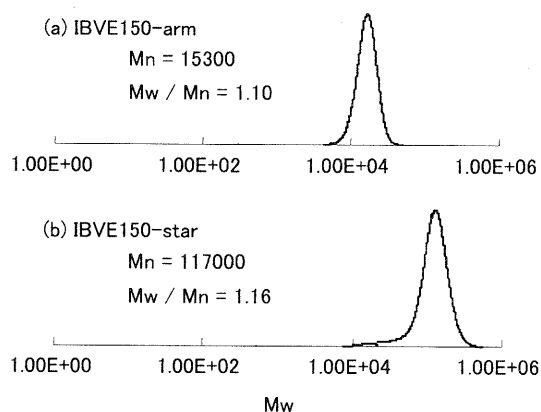


図3 GPC測定結果

(a) IBVE150-arm、(b) IBVE150-star

から4時間経過後にDVを添加した後、7時間反応させたIBVE150-starのGPC結果を図3(b)に示す。IBVE150-armのMnは15300、Mw / Mnは1.10であった。IBVE150-starのMn、Mw / Mnはそれぞれ117000、1.16となった。図3(b)では図3(a)に見られるIBVE150-armのピークがほとんど観察されない。以上のことから、IBVE150-starの系ではarmがほぼ完全に反応し、非常にサイズの揃った星形ポリマーを形成していることが分かる。またarmとstarの分子量の比から星形ポリマーは平均約7.6本の腕を有すると考えられる。

最後にモノマー等の試薬濃度を変えた場合(IBVE190)、および、反応相の体積を変えた場合(IBVE150-star)の重合結果を表2に示す。試薬濃度を増加させた場合については、分子量分布がやや広い結果が得られたものの、リビング性は保っていると考えられる。しかし、試薬濃度を3倍にしたIBVE190 c3は、反応を停止した時点で反応溶液が薄褐色をしており、GPC測定においても他のサンプルに比べUVピークが大きい結果が得られた。結果は示していないが、IBVE190 c1の反応時間4時間における収率は約70%であるのに対し、IBVE190 c2、IBVE190 c3の収率は90%以上となった。試薬濃度が高くなることにより反応速度が増加しているためと考えられる。先にも述べたがリビング重合は反応を停止させるまで反応未

表2 試薬濃度、反応相の体積を変えた場合の重

サンプル名	Mn / 10 ⁴	Mw / Mn	収率 / %
IBVE190 c1	1.93	1.07	92.1
IBVE190 c2	1.73	1.13	94.4
IBVE190 c3	1.87	1.12	99.8
IBVE150-star v1	12.3	1.16	-
IBVE150-star v10	11.7	1.11	-

端は活性を保つ。したがってモノマーが消費された時点でも反応末端は活性である。そのためモノマーが完全になくなった状態で長時間保持した IBVE190 c3 は移動反応が起こることにより二重結合が生じ、変色および UV ピークの増加が観察されたと考えられる。

反応相の体積を 10 倍に増加させた場合についてはほぼ理想的な結果が得られた。

今回の結果から試料濃度を増加させた場合、反応相の体積を大きくした場合についてもリビング重合が可能であることがわかった。今後、捕集能等の評価をしていくにあたり、分子量の揃ったポリマーが多量に必要な。そのためには、濃度を増加させた系については適当な反応停止時間の調査、反応相の体積を大きくした場合は温度が均一になるような工夫をすることが必要であると考えられる。

なお、本研究は滋賀県地域結集型共同研究の一環として取り組んでいる。

4.まとめ

IBVE についてリビングカチオン重合を行い、以下の結果を得た。

1. IBVE190 量体および IBVE150 量体の直鎖状ポリマーを重合した結果、IBVE190 量体の M_n および M_w / M_n はそれぞれ 19300、1.07、IBVE150 量体の M_n および M_w / M_n はそれぞれ 15300、1.10 となった。
2. IBVE150 量体を arm にした星形ポリマーを重合した結果、 M_n 、 M_w / M_n はそれぞれ 117000、1.16 となった。また、この星形ポリマーは平均約 7.6 本の腕を有する。

3. 試薬濃度を 2 倍、3 倍に増加し重合した場合、分子量分布がやや広い結果が得られたものの、リビング性が保たれる。
4. 反応相の体積を 10 倍に増加させた場合、標準の体積と同様、理想的なリビング重合結果が得られる。

謝辞

大阪大学大学院青島貞人先生、金岡鐘局先生のご指導に感謝します。また、的確なご意見をくださった(財)滋賀県産業支援プラザ地域結集型共同研究事業主任研究員上坂貴広さんに感謝します。

参考文献

- 1) 三好康彦：汚水・廃水処理の知識と技術，オーム社出版
- 2) 永澤満ら：水処理の高分子化学と技術<下>高分子水処理剤，地人書館
- 3) S. Aoshima, H. Oda, E. Kobayashi, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem. 30, 2407 (1992)
- 4) S. Aoshima, K. Hashimoto, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 39, 746 (2001)

相変化を伴う保温剤の新しい作成法

酵素重合ポリマーのマイクロカプセル壁への応用に関する検討

平尾 浩一*

Koichi Hirao

要旨 酵素を用いたメタクリル樹脂の重合により相変化物質を内包するマイクロカプセルを作成することについて検討した。その第一ステップとして酵素（ラッカーゼ）を用いてポリマーを効率よく重合する条件について検討を行った。その結果、ポリメタクリル酸メチルの酵素重合をジエチレングリコールジメチルエーテル/水の混合溶媒及び非イオン性界面活性剤である Tween20 水溶液中で行うことによりそれぞれ 84%、98%というこれまでにない高い収率でポリマーが得られた。次に、酵素重合によるマイクロカプセルの作成を考え、乳化安定剤の存在下でメタクリル酸メチルの酵素重合を行った。その結果、ポリビニルアルコールを乳化安定剤として用いたとき 58%という高収率でポリマーを得ることができ、酵素重合法によるマイクロカプセル作成の可能性を見いだした。

1 はじめに

保温性を高めた衣料、省エネハウス、定温輸送などにおいて、相変化を利用した保温剤の利用が検討されている。このような保温剤としてマイクロカプセルの利用が研究されており、そのカプセル壁としてメラミン樹脂を用いたものが報告されている¹。しかし、メラミン樹脂は作成時に過剰のホルマリンを用いるため、製品にホルムアルデヒドが残る。ホルムアルデヒドは、シックハウスの原因物質であることから、特に保温性を高めた衣料や省エネハウスなどの利用を考えたときには望ましくない。

メラミン樹脂以外にはメタクリル樹脂やスチレン樹脂を外壁に用いたマイクロカプセルが検討されている^{2,3}。しかし、これらの樹脂の重合に用いられる開始剤にもアゾ系化合物や過酸化物が用いられており有害なことが多い。そこで、化学試薬に代わって天然由来の触媒である酵素を用いてメタクリル樹脂を外壁とするマイクロカプセル作成について検討を行った。

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の酵素を用いた重合については、これまで酵素としてホースラディッシュペルオキシダーゼ (HRP) やラッカーゼ (Lac) が検討されてきた^{4,5,6}。

HRP を触媒としたメタクリル酸メチル (MMA) の重合では、水と有機溶媒混合系に、HRP、MMA、アセチルアセトン、過酸化水素を用いて行われている^{5,6}。この重合機構は、過酸化水素により酸化された

HRP がジケトンであるアセチルアセトンを酸化してケト-エノキシラジカルをつくり、さらにこのラジカルがモノマーラジカルを発生し、さらにモノマーに作用し続けてポリマーになると推定されている⁶。この反応では、確かに化学試薬の代わりに酵素を用いているが、過酸化水素と共に、この系で重要、不可欠な役割を果たしているアセチルアセトンは、特に水生生物には影響が大きく有毒であると報告されている⁷。そのため、通常の化学試薬を開始剤として用いることに比べても環境負荷は大きく酵素を用いるメリットは少ない。

一方、Lac を用いた MMA の重合については、過酸化水素は用いずに行われており、また、Lac の種類によっては、アセチルアセトンを添加せずに重合が進むと報告されている。前述の通りアセチルアセトンは水生生物に有毒であるため、環境に配慮した酵素重合法としては好ましくない。そこで、アセチルアセトンを用いず重合が進む Lac を用い、応用を目指して検討した。

本研究では、まず始めに、Lac を用いた酵素重合法によって PMMA の高収率化の条件について検討を行った。文献では、テトラヒドロフラン (THF) /水の混合溶媒系で重合条件による収率の変化などが検討されているが、本研究では、溶媒による収率の変化についても検討を行った。また、マイクロカプセルを作成することを考えれば、界面活性剤などの存在下で重合を行う必要が生じる。そこで、界面活性剤など乳化安定剤の重合への影響について調べた。

* 機能材料担当

2 実験

2.1 材料

ラッカーゼ (大和化成)、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン (和光純薬特級)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DGDE) (和光純薬一級)、ポリエチレングリコール 200(PEG) (キシダ化学一級)、硫酸ドデシルナトリウム(SDS)、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム(DBSNa) (アルドリッチ)、コータミン 86W (ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド 28%aq)、アルキル (C12-C16) ベンジルメチルアンモニウムクロライド 50%aq(サニゾール C)、Tween20、ポイオキシアルキルフェニルエーテル・リン酸エステル(プライサーフ A-210G)、ポリビニルアルコール 500 ケン化度 88%(PVA) (キシダ化学)、ポリメタクリル酸 (アルドリッチ) は入手した試薬をそのまま用いた。

メタクリル酸メチル (和光純薬) は、通常の方法により精製を行った。

2.2 重合

バイアルに溶媒 (イオン交換水 : 有機溶媒=3 : 1 または界面活性剤の 1wt%水溶液) 10ml と MMA1ml を入れ、溶存酸素を除くために乾燥窒素により 10 分間バブリングを行った。その後、ラッカーゼの 8%水溶液を 1ml 添加した。反応は、60°Cで 16 時間行い、約 10 倍量のメタノールで停止し、ろ過によりポリマーの回収を行った。ポリマーは 60°Cで 12 時間以上真空乾燥機により乾燥させたのち重量測定を行った。

2.3 GPC 測定

島津製作所社製液体クロマトグラフ LC-VPseries にカラム : Polymer Laboratories 社製 PL-gel MIXED-C 5 μ m カラム \times 2、UV 検出器 : SPD-10Avp、RI 検出器 : RID-10Avp、ポンプ : LC-10ADvp、カラムオープン : CTO-10Avp を用いて、カラム温度 40°C、流速 1ml/min、スチレン換算にて分子量測定を行った。

3 結果と考察

3.1 有機/水混合溶媒中の Lac による MMA の重合

種々の溶媒を用いたときの PMMA の収率とクロロホルムに可溶性部分の分子量について調べ、その結果を表 1 にまとめた。

今回得られた PMMA は、クロロホルムに不溶性分があった。HRP、アセチルアセトン、過酸化水素を用いて重合した PMMA も同様に溶媒に不溶性部分ができると報告されており、架橋構造が形成されていると推定されている⁵。今回得られたサンプルについても、溶媒に不溶性原因としては、架橋構造が存在していると推定される。

また、可溶性部について立体規則性を調べるために NMR 測定を行った。PMMA の ¹H-NMR スペクトルに

表 1 PMMA の種々溶媒中の収率と分子量

反応溶媒 (25%水溶液)	収率/%	分子量 $M_n/10^5$	M_w/M_n
アセトン	0	N.D.	N.D.
THF	35	1.2	3.3
ジオキサン	78	2.7	1.6
PEG	31	3.2	1.6
DGDE	84	2.4	1.7
ブランク(イオン交換水)	20	1.1	9.4

おける α -メチル基のピークは立体構造の違いによりピークがシフトする。今回得られたサンプルは、その立体規則性が通常のラジカル重合で得られたサンプルと同程度であることから、重合はラジカル重合で進んだと推定した。

本研究では、アセチルアセトンを加えないだけでなく、有機溶媒を全く加えない酵素 (ラッカーゼ) /水/モノマーの系でも重合することに成功した。有機溶媒をまったく用いない系において、重合が行われるのは最も望ましいことであり、今回用いた酵素が PMMA の重合に非常に有効であることが分かった。しかし、有機溶媒を用いることにより、モノマーやポリマーを溶媒に溶かすことができるようになるため、収率を上げるためには有機溶媒の添加は必要であると判断して、有機溶媒と水の混合溶媒についても検討した。

アセトンをを用いた系では、ポリマーは得られなかった。MMA の HRP による重合においても、アセトンを溶媒として用いた重合では収率 7%と THF を用いたときの収率 85%などに比べて低いことから、アセトンを酵素重合の溶媒として用いることは適当でないと判断した。酵素の活性だけでなく、アセトンがラジカル重合の溶媒としても適当でないためであると考えられる。

THF やジオキサンの環状のエーテルを用いた系については、それぞれ 35%、78%といずれも高い収率で PMMA が得られた。これまで、HRP を用いた MMA の重合においてもこれらの環状エーテルを用いることは検討されており、THF では 85%、ジオキサンでは 45%といずれの溶媒を用いても高い収率で PMMA を得ることができると報告されている⁵。そのため、環状のエーテルを混合溶媒として用いることは収率を向上させる上で好ましいと考えられる。ただ、本研究の Lac を用いた重合では、THF に比べてジオキサンを用いた方が高い収率で PMMA が得られており、HRP の結果とは逆の傾向を示した。このことについては、まだ明確ではないが、酵素の活性やモノマーやポリマーの溶媒への溶解性などが関係していると考えられる。

今回の実験では、さらに直線状のエーテルである DGDE を用いた系についても実験を行った。DGDE は、THF やジオキサンと同様に水と混和する。実験の結果、84%の収率で PMMA が得られた。この結果は、ジケトンを用いない系としては、これまでに知られているデータとしては最高収率であり、また、環状

エーテルだけでなく、直鎖状のエーテルも MMA の酵素重合の収率を向上させるために有効であることを示す初めての例でもある。

また、直鎖状のエーテルとしてさらに長い分子鎖を持つ PEG200 を用いた系についても実験を行った。その収率は 31% であり満足のいくものではなかったが、ブランクのときと比べて収率は上がっており、酵素重合の収率を向上させるために有効であることが分かった。

3.2 界面活性剤の重合への影響

界面活性剤の存在下でのポリマーの重合は、乳化重合や高分子微粒子などへの応用を考えたときに重要となる。そこで、ラッカーゼによるメタクリル酸メチルの重合を界面活性剤の存在下で行うことを試みた。その結果を表 2 に示した。

アニオン系の界面活性剤である SDS、DBSNa を用いたとき、PMMA は全く得られなかった。これらのアニオン系界面活性剤は極性が強いためにラッカーゼを失活していると考えられる。アニオン系の活性剤を用いる際はこれらより弱いものを使用する必要があると考えられる。

カチオン系界面活性剤であるコータミン 86W、サニゾール C の使用により、少量ではあるが PMMA を得ることができた。しかし、表 1 のブランクと比較しても収率が低いことから、この場合も酵素が失活していると考えられる。

ノニオン系の界面活性剤である Tween20 を使用することにより高い収率で PMMA を得ることができた。この結果は、3.1 で最高収率の DGDE を用いて得られた結果よりさらに高い収率が得られており、ジケトンを用いたときと比べても同等以上に高収率である。また、リン酸エステル系の界面活性剤であるプライサーフ A-210G によっても PMMA の収率を向上させることができた。しかし、これらの界面活性剤を用いても、MMA は安定に乳化させることはできなかった。一般に MMA の乳化重合は、アニオン系、カチオン系の界面活性剤で行われている⁸ ことからノニオン系の界面活性剤では条件の設定が困難であると考えられる。安定な乳化系を作成するために、複数の界面活性剤を添加するなどさらに検討が必要になると考えられる。

また、高分子系の界面活性剤としてポリメタクリル酸と PVA を用いた系についても実験を行った。ポリメタクリル酸はアニオン系の界面活性剤と同様であり、ポリマーは得られなかったが、PVA を用いた系では、低分子の有機溶媒を混合したものと同等に高い収率でポリマーが得られた。

PVA を界面活性剤として用いることにより重合が進んだことは、マイクロカプセルの作成などを考えたときにメリットが大きい。なぜなら、O/W エマルジョンからコア-シェル型のマイクロカプセルを作成するとき、マイクロカプセル壁に用いるポリマーと油

表 2 界面活性剤の添加による MMA のラッカーゼ触媒による重合への影響

界面活性剤(1%aq)	収率/%	分子量 $M_n/10^5$	Mw/Mn
SDS	0	N.D.	N.D.
DBSNa	0	N.D.	N.D.
コータミン86W	5	N.D.	N.D.
サニゾールC	3	N.D.	N.D.
Tween20	98	2.6	1.6
プライサーフA-210G	66	2.9	3.2
ポリビニルアルコール	58	N.D.	N.D.
ポリメタクリル酸	0	N.D.	N.D.

相、水相の界面エネルギー、油相と水相の界面エネルギーによりマイクロカプセルの作成についての可否が決まる。油相にヘキサデカン、水相に PVA 水溶液、カプセル壁に PMMA を用いて、液中乾燥法により油相をコアとするコアシェル型のマイクロカプセルの作成がなされた例が報告されている² ことから、水相に PVA 水溶液を用いてエマルジョンを作成することにより、油溶成分を内包し、PMMA を壁とするマイクロカプセルを酵素重合によっても作成することが可能であると考えられ、応用展開への道が開けたといえる。

4 まとめ

今回の研究により、以下の結果が得られた。

- ・ジエチレングリコールジメチルエーテル/水の混合溶媒や Tween20 の 1% 水溶液中でラッカーゼによるメタクリル酸メチルの重合を行うことにより、ジケトンを用いることなく高収率でポリマーを得ることができたことを示した。
- ・ポリビニルアルコール水溶液中でラッカーゼによりメタクリル酸メチルの重合を高収率で行うことができたことを示した。これにより、酵素重合によるポリ(メタクリル酸メチル)により、マイクロカプセルなどの高機能な材料へ応用開出来る可能性が見いだされた。

謝辞

ラッカーゼは大和化成株式会社からの好意により提供いただきました。また、GPC は財団法人産業支援プラザの上坂貴宏氏に、ご指導いただきました。お礼申し上げます。

参考文献

- 1) 日本特許公報 特開 平5-163486号
- 2) Loxley, A.; Vincent, B.; J. Colloid and Interface Science **208**,49 (1998)
- 3) 日本特許公報 特開 2002-069438
- 4) taujimoto, T.; Uyama, H.; Kobayashi, S.; Macromol. Biosci. **1**(6), 228 (2001)
- 5) Kalra, G.; Gross, R.; Biomacromolecules **1**,501 (2000)

- 6) Singh, A.; Ma, D.; Kapla, D.; *Biomacromolecules* **1**,592 (2000)
- 7) 化学品安全管理データブック増補新版 化学工業
日報社 Vol.2 p2218
- 8) 高分子実験学 2 高分子の合成・反応 (1) 付加
系高分子の合成 高分子学会編 p40

地域バイオマス資源の有効利用による地域エネルギー および工業原材料の開発に関する研究（3）

—セルロース系バイオマス分解技術および植物有用成分の応用技術の開発—

松本 正*
Tadashi Matsumoto

白井 伸明*
Nobuaki Shirai

岡田 俊樹*
Toshiki Okada

要旨：地球レベルの環境問題や石油資源の枯渇問題に対応するため、地域に存在するバイオマスを有効に利用することを目的に2種類の超（亜）臨界流体の応用を検討した。1つは発酵性の糖類を得ることを目的に亜臨界水によるセルロース系バイオマスの分解技術の検討を行い、もう1つは機能性成分等有用成分を得ることを目的に植物や植物系廃棄物の超臨界炭酸ガスによる抽出技術の検討を実施した。その結果、結晶セルロースやろ紙、琵琶湖の水草類、新聞紙や段ボール等の紙系廃棄物の分解条件や分解の難易度等について2, 3の知見を得た。また、植物や植物廃棄物からの有用成分の抽出においては、茶用やバナナ果皮温州ミカン果皮からポリフェノール類や、セロトニン、カロチノイド等の有用成分を抽出する条件について、有益な知見が得られた。

1. はじめに

近年、石油資源の枯渇が問題になるとともに、石油資源の大量消費に起因する地球温暖化現象や酸性雨など地球レベルの環境問題がクローズアップされている。石油資源はエネルギー源とともにプラスチックや合成繊維、塗料、電子部品等各種工業製品の原料であり、人類が豊かな生活を続けるためには、石油のような良質の資源は工業原料として次世代に残すよう、出きる限りセーブする必要がある。また、燃料として使用すると大気中の二酸化炭素を増加させるため、環境保護の立場からも使用を控えることが重要である。このため、自動車やボイラーの燃料等のエネルギー源としては、地域に存在するバイオマス等を利用した環境に優しいリサイクル可能な代替エネルギーを使用することが望ましく、これの開発が緊急の課題となっている。一方、地域に廃棄物として存在する廃食油、廃木材、水草、植物系廃棄物等のバイオマスの有効利用法の開発は環境保全の立場からも必要不可欠であり、本研究は環境保全、資源開発の両面から必要性が高い。

そこで、本研究においては、廃食油、ナタネ、ひまわり、廃木材、間伐材、稲わら、籾殻、水草（マツモ、クロモ等）、果実果皮等滋賀県に大量に存在するバイオマス資源を有効に利用し、これを環境に優しい生化学的な手法や物理化学的な手法により、地域エネルギーや工業原材料、食品素材、医薬品原料等に変換する技術を開発するための基礎として、バイオマスの変換や分解処理について検討を実施している^{1)~2)}。

* 機能材料担当

昨年度までは、酵素法により植物油をバイオディーゼル燃料に変換する技術の開発を実施し実用化に一定の目処をつけるとともに、超臨界反応システムを導入し超（亜）臨界流体を利用したバイオマスの分解およびバイオマスからの有用成分の抽出技術の開発について予備的な検討を実施してきた。

本年度は、臨界流体のバイオマス利用への活用をさらに進めるために、①亜臨界水によるセルロース系バイオマスの分解技術、および②超臨界炭酸ガスによる植物有用成分の抽出技術の2つの研究項目について検討を実施することとし、新聞紙や段ボール等の紙系廃棄物や琵琶湖に繁茂してその処理が問題となっている水草等セルロース系バイオマスを亜臨界水により分解する技術およびお茶や植物果皮等から機能性成分等有用物質を抽出する技術の開発について検討を実施したので報告する。

2. 超臨界流体とは

超臨界状態とは、気体と液体が共存できる限界の温度と圧力（臨界点）を超え、気体と液体の密度が同じになり2相が区別できなくなった状態のことで、超臨界状態で生じる特殊な流体を超臨界流体と言う。この時の温度と圧力をそれぞれ臨界温度、臨界圧力と呼び、水の場合は温度が374℃で、圧力が22.1メガパスカル（約220気圧）、炭酸ガスの場合は温度が約31℃、圧力が約7.4メガパスカル（約74気圧）である。

超臨界流体は、気体の拡散性と液体の物質溶解性を合わせ持っているため、ターゲットとなる物質の内部まで浸透しやすく、何でも良く溶かす性質を持っている。流体が水の場合は、これに加え高温・高圧になるため、

流体分子の持つ運動エネルギーが大きく、分解しにくい物質も良く分解する性質が備わる。すなわち、超臨界水は小さな細孔にも容易に浸透しやすく、大きな運動エネルギーを有しているために、バイオマスやプラスチックの中に侵入してその化学結合を切断し、小さな分子へと分解する作用があり、バイオマスやプラスチックを超臨界水で処理すれば、水以外の触媒や試薬を一切使用せずに分解することができる。ただし、水の場合、超臨界水よりも亜臨界水の方がイオン積が大きくなるため、バイオマスの加水分解など分解位置を特定した比較的マイルドな加水分解を期待する場合には、亜臨界水の方が適していると言える。また、昨年度の予備実験により超臨界の領域まで温度を上昇させると、試料であるバイオマスが焼け焦げてしまうことが判明しているため、本実験では温度 220℃程度の亜臨界水を用いた。

一方、流体が炭酸ガスの場合、物質の溶解力が非常に大きくなるため、未利用バイオマスからビタミン類やポリフェノール類等の有用な成分を抽出することができる。逆に、原料中に含まれる有害な成分の抽出除去も可能であり、コーヒー豆からカフェインを除去するという実用化の事例がある。

いずれも、温度と圧力を下げれば、普通の水や炭酸ガスに戻るため、酸やアルカリ、有機溶媒を用いる方法に比べてはるかに環境に優しく滋賀県に相応しい手法と言える。

3. 実験材料および方法

3.1 実験材料

①亜臨界水によるセルロース系バイオマスの分解

次の試料を実験材料として用いた。

- ・モデル試料：結晶セルロース（ナカライテスク）、ろ紙（東洋ろ紙 No.2）
 - ・水草：センニンモ、マツモ、クロモ（いずれも、滋賀県立衛生環境センターより乾燥品の恵与を受けた。）
 - ・紙系廃棄物：新聞紙、段ボール、ろ紙
- その他試薬類はいずれも市販特級グレードあるいは専用試薬を用いた。

②超臨界炭酸ガスによる植物有用成分の抽出

次の試料を実験材料として用いた。

- ・緑茶（市販品）
 - ・バナナ果皮（市販品果皮を乾燥させて用いた。）
 - ・温州ミカン果皮（市販品果皮を乾燥させて用いた。）
- その他試薬類はいずれも市販特級グレードあるいは専用試薬を用いた。

3.2 実験方法

①亜臨界水によるセルロース系バイオマスの分解

装置は平成 15 年度研究報告書において報告済みの超

臨界反応システムの水反応部を用いた。温度はオープン（日本分光（株）GC390B OVEN）により制御し、212℃近辺を最高到達温度とし、170℃近辺より試料を採取した。亜臨界状態を形成するための水は、液体クロマトグラフ用ポンプ（日本分光（株）PU-2086）により、流速 1ml/min で送液した。圧力は、背圧調整弁（日本分光（株）SCF-Bpg）により 25MPa に設定した。

②超臨界炭酸ガスによる抽出試験

装置は平成 15 年度研究報告書において報告済みの超臨界反応システムの炭酸ガス反応部を用いた。温度はカラムオープン（日本分光（株）Co-2060）により精密に制御した。超臨界状態を形成するための炭酸ガスは、液化炭酸送液ポンプ（日本分光（株）SCF-Get）によりサイホン式炭酸ガスポンベから汲み上げ送液した。有用成分の抽出を行うバイオマス試料は 50ml 容の抽出容器（日本分光（株）EV-3）に入れて、超臨界状態の炭酸ガスを通過させることにより行った。

4. 結果と考察

4.1 亜臨界水によるセルロース系バイオマスの分解

①モデル試料の分解試験

モデル試料である結晶セルロースおよびろ紙を亜臨界水により分解した際の、分解時間とドレインから得られる分解物中に存在する還元糖量の関係を図 1 に示す。還元糖量は、ジニトロサリチル酸法により測定し、グルコースとしての濃度に換算して表示した。その結果、結晶セルロースよりもろ紙の方が生成する還元糖が多く、どちらの試料も時間とともに徐々に濃度が高くなった。

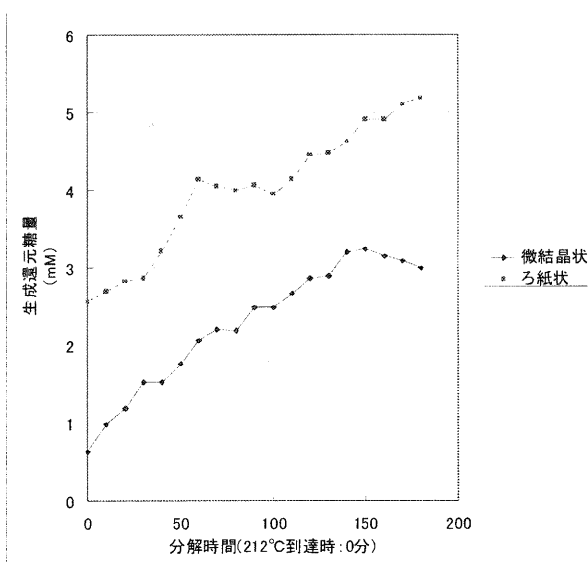


図 1 モデル試料の分解における分解時間と還元糖量

②水草の分解試験

3 種類（センニンモ、マツモ、クロモ）の水草を試料として同様に分解試験を実施した。今回は、170℃に到

達後ドレインから流出液を採取し始め、212℃まで60分間かけて昇温した。その後は、212℃定温で分解を実施した。その結果、図2に示すとおり、センニンモ、クロモ、マツモの順で生成する還元等の量が少なくなった。また、3種類とも、212℃に到達後は時間とともに生成する還元等が減少し、結晶セルロースやろ紙とは違う挙動を示した。

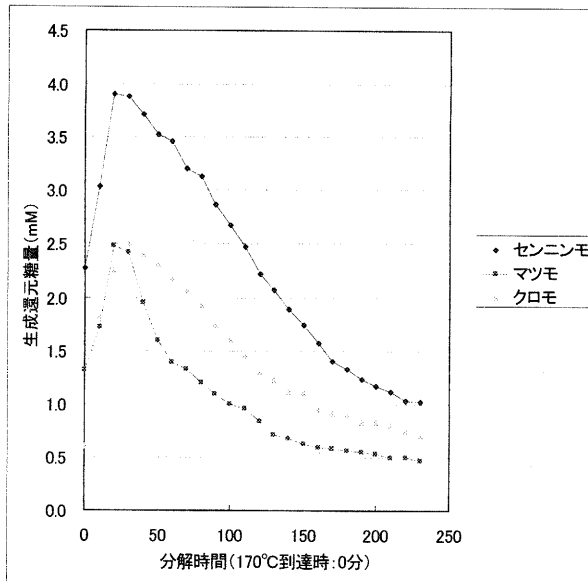


図2 水草の分解における分解時間と還元糖量

③紙系廃棄物の分解試験

試料として紙系廃棄物である新聞紙、段ボール、ろ紙を試料として分解試験を実施した。水草の場合と同様、170℃に到達後ドレインから流出液を採取し始め、212℃まで60分間かけて昇温した。その後は、212℃定温で分解を実施した。その結果、図3に示すとおり、ろ紙、新聞紙、段ボールの順で生成する還元糖が少なくなった。また、新聞紙および段ボールは分解時間の経過とともに、生成還元糖量が減少したが、ろ紙は逆に増加した。水草の場合にも、分解時間の経過とともに生成還元糖が減少することが観察されたが、これは、水草や、新聞紙、段ボールの場合分解試料が固まってしまい表面のみしか分解していないためであると考えられる。これに対して、ろ紙の場合には分解後の試料が容器中に分散していることから、試料全体が分解し、最後まで生成還元糖の減少がないものと考えられる。

④抽出液のグルコース濃度

上記実験においてドレインから流出した分解液について、グルコースの濃度をグルコースオキシダーゼ法により測定した。これは、生成した還元糖の中に発酵性の単糖であるグルコースがどれくらい存在するかを調査するために実施した。その結果、図4に示すとおりろ紙の分解液中のグルコース濃度は高かったが、ろ紙以外の試料

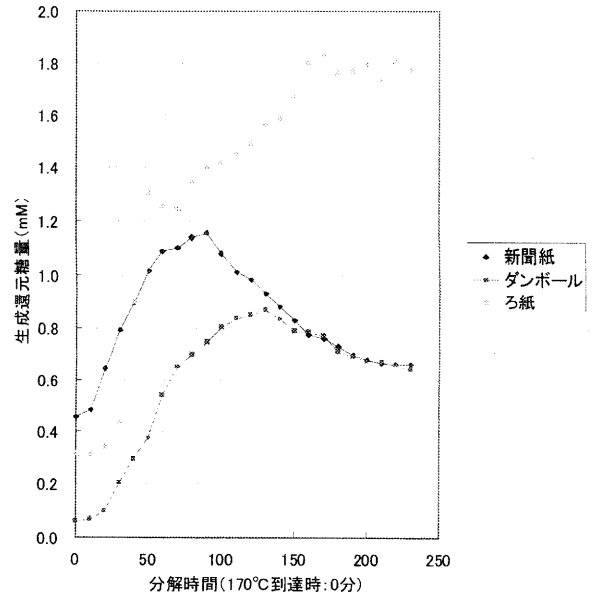


図3 紙系廃棄物の分解における分解時間と還元糖量

ではグルコース濃度が低かった。ろ紙では生成した還元糖の50%以上がグルコースであったが、他の試料では20%以下であった。還元糖に占めるグルコースの割合も、分解しやすさに依存していることが分かる。

⑤還元糖の重合度

次に、各試料のドレイン流出液（分解液）を高速液体クロマトグラフィーにより分析し、還元糖の重合度を調べた。その結果、全ての試料で重合度1のグルコースのみが検出された。今回使用した分離カラムでは、重合度7までのオリゴ糖が分離できることから、重合度2のセロビオースから重合度7のセロヘプタオースはほとんど存在しないものと思われた。前述のとおり、生成還元糖量とグルコース量には差があるため、生成した還元糖の多くは重合度8以上の大きなオリゴ糖であることが考えられる。重合度8以上のオリゴ糖は、そのままでは発酵できないため、燃料に変換するためには酵素処理や微生物処理等の他の処理を併用する必要があることが示唆された。

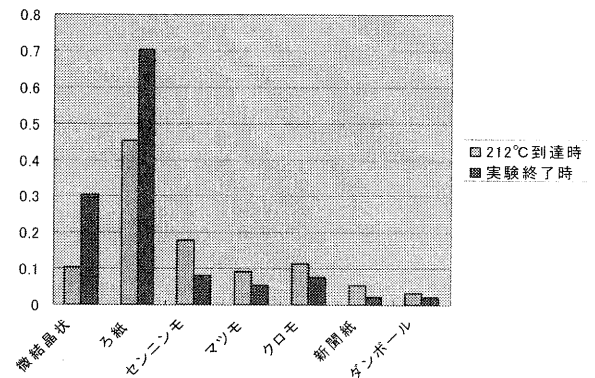


図4 分解処理液（ドレイン流出液）のグルコース濃度

4.2 超臨界炭酸ガスによる植物有用成分の抽出

①抽出効率に及ぼす温度・圧力条件の把握

超臨界炭酸ガスによる植物成分の抽出を実施するための予備的試験として、温度・圧力条件が茶成分の抽出に及ぼす影響について検討を実施した。圧力を 25MPa に固定し温度を変化させるとともに、温度を 35℃ に固定し圧力を変化させて、ポリフェノール抽出量を測定した。その結果、図 5 および図 6 に示すとおり、温度は低い方が、圧力が高い方がより多くのポリフェノールが抽出されることが分かった。感覚的には、温度が高い方がより多くのものが抽出されるように思えるが、この考え方は間違いであることが分かる。以後、実験条件として特に断りのない限り最も抽出効率の高い 35℃、25MPa を採用した。

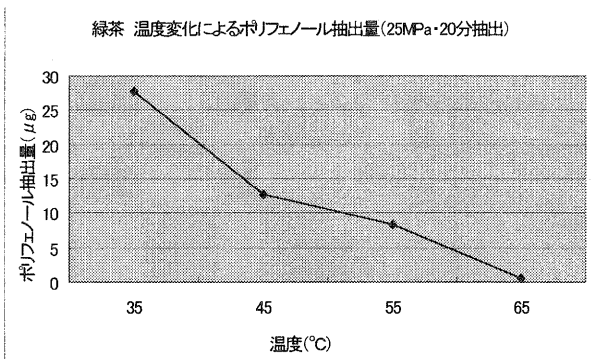
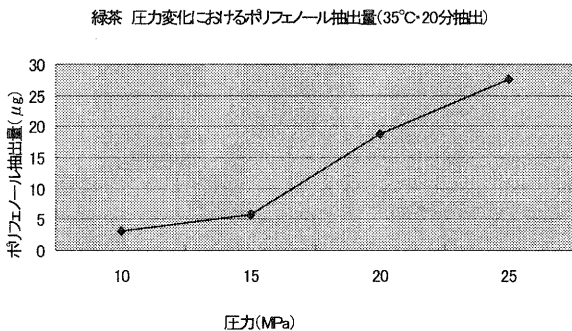


図 5 緑茶ポリフェノールの抽出に及ぼす温度の影響

図 6 緑茶ポリフェノールの抽出に及ぼす圧力の影響



②緑茶ポリフェノールの抽出に及ぼす抽出時間の影響

緑茶からポリフェノールを抽出する際の抽出時間と抽出量の関係を把握した。ドレイン抽出物を 10 分ごとに集めて全抽出物量とポリフェノール量を測定した。その結果、図 7 に示すとおり、全抽出物量は、20～30分にピークを持つが、ポリフェノールは 10～20分にピークを持ち、30分までにほとんどが抽出されてしまいますことが分かる。

③エントレーナ効果

次にエントレーナの効果について調べた。エントレー

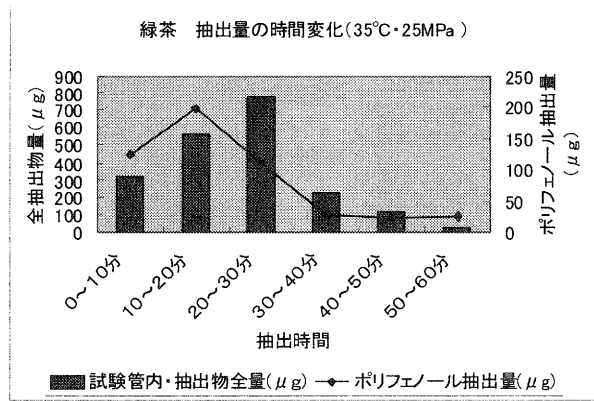


図 7 緑茶からポリフェノールの抽出に及ぼす抽出時間の影響

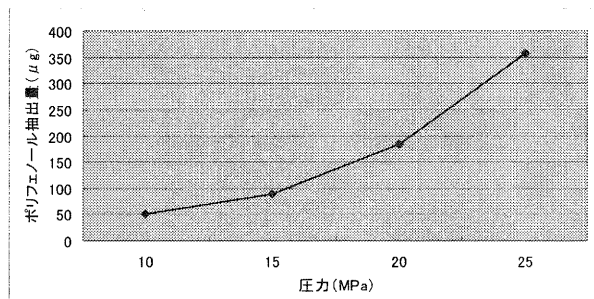


図 8 緑茶ポリフェノールの抽出に及ぼすエントレーナの効果(エントレーナとしてエタノールを 0.1ml/min 添加)

ナとして、エタノールを 0.1ml/min 添加して抽出を実施したところ、図 8 に示すようにエントレーナを使用しない場合(図 6)と比較して抽出量が 10 倍以上増加することが分かった。

④バナナ果皮からのポリフェノールの抽出

次に、植物系廃棄物として弁当業界や給食センターにおいて大量に破棄されているバナナ果皮について、その有効利用を図る目的で、ポリフェノールの抽出の可能性を検討した。その結果、図 9 に示すように緑茶よりも多くのポリフェノールが抽出できることが判明し、バナナ果皮を機能性成分の原料として有効に活用できることが分かった。

⑤バナナ果皮からのセロトニンの抽出

バナナ果皮中にポリフェノール以外の有効な機能性成分がないか調査した結果、セロトニンの存在が明らかになったため、この成分の抽出を試みた。セロトニンは、脳に作用する物質で感情に関係すると言われ、抗うつ剤としての機能が期待されている。その結果、図 10 に示すようにポリフェノールと比較して量は少ないが、セロトニンが抽出できることが分かった。今後の製薬原料としての応用が期待できる。

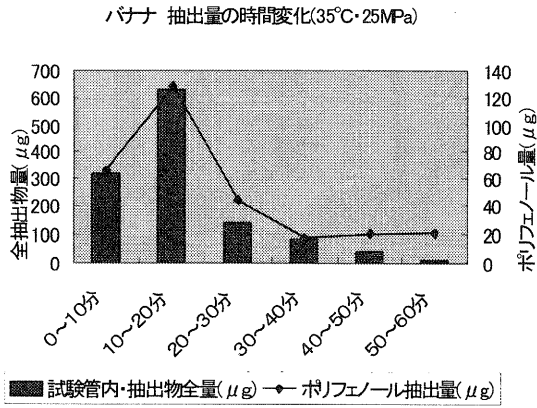


図 9 バナナ果皮からのポリフェノールの抽出に及ぼす抽出時間の影響

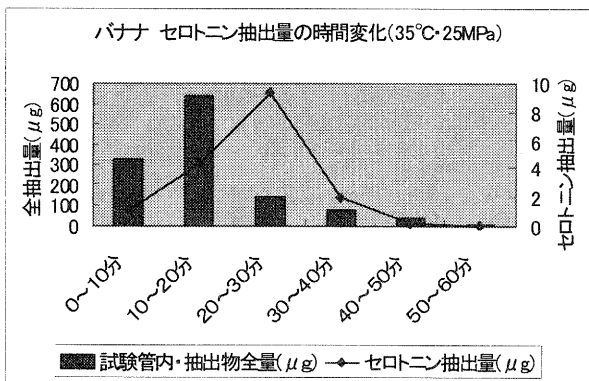


図 10 バナナ果皮からのセロトニンの抽出に及ぼす抽出時間の影響

⑥バナナ果皮抽出物の抗酸化活性

次に、超臨界炭酸ガスによるバナナ果皮抽出物の抗酸化活性を調べた。バナナ果皮より図 11 に示す種々の方法により抽出したところ、超臨界炭酸ガスによる抽出は煮沸による抽出物よりもいずれも抗酸化活性が高くなり、20%エタノールをエントレーナとして使用した場合が1.6倍と最も高くなった。

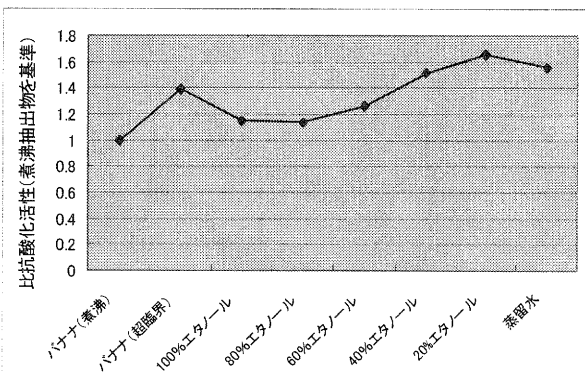


図 11 抽出方法によるバナナ果皮抽出物の抗酸化活性の変化

⑦温州ミカン果皮からの有用成分の抽出

バナナと同じく(あるいはもっと多く) 外食産業や給食センター、缶詰等の加工業者、一般家庭より廃棄されている温州ミカン果皮の利用用途を開発するため、超臨界炭酸ガスによる有用成分の抽出を試みた。温州ミカン果皮からの有用成分として、ポリフェノールとカロチノイドをターゲットにした。図 12 に温州ミカン果皮からのポリフェノールとカロチノイドの抽出に及ぼす圧力の影響を示す。カロチノイドは圧力の上昇とともに、抽出量が二次曲線的に増加していくのに対してポリフェノールでは圧力の増加に対して抽出量がほとんど変化しないことが分かった。次に図 13 に温州ミカン果皮からのポリフェノールとカロチノイドの抽出に及ぼす温度の影響を示す。緑茶の場合とはかなり異なり、両成分とも温度の影響はほとんど受けないことがわかった。

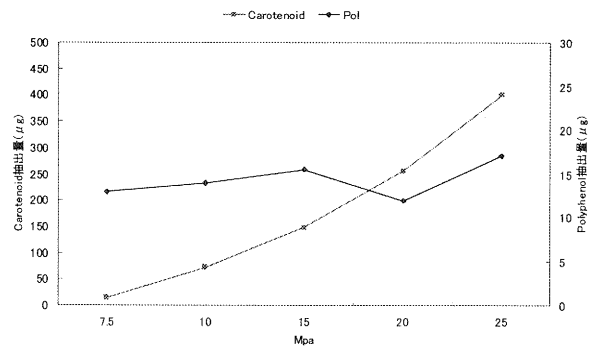


図 12 温州ミカン果皮からのポリフェノールとカロチノイドの抽出に及ぼす圧力の影響

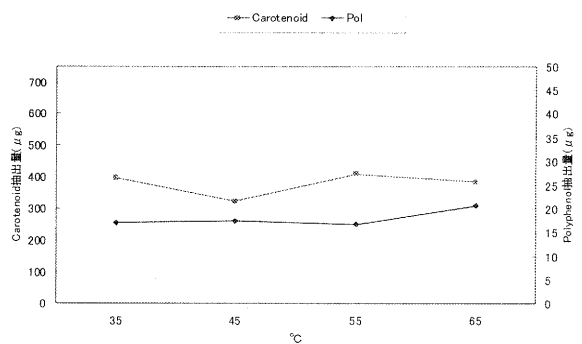


図 13 温州ミカン果皮からのポリフェノールとカロチノイドの抽出に及ぼす温度の影響

図 12 の結果より両成分は圧力(特に低圧領域)によって抽出のされやすさが大きく異なるため、抽出圧力をうまく選択すれば、両成分を選択的に抽出できる可能性がある。そこで、カロチノイドがほとんど抽出されない低圧領域でポリフェノールを抽出しておき、ポリフェノールのほとんどを抽出した後、圧力を上昇させてカロチ

ノイドを抽出する方法を試みた。その結果、図 14 に示すようにポリフェノールとカロチノイドをほぼ選択的に抽出することに成功した。本手法を用いれば、抽出後に再度分離するという手間が省け、効率的な抽出が可能である。

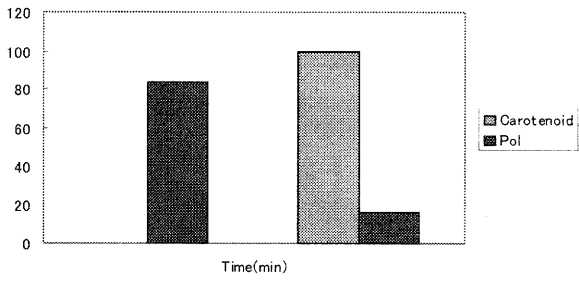


図 14 抽出圧力の段階的な変化による温州ミカン果皮からのポリフェノールとカロチノイドの選択的抽出

5. 結 言

酸性雨や地球温暖化現象など地球レベルでの環境問題や化石燃料の枯渇に対応するため、県内に大量に存在するバイオマス資源を有効に利用する技術について検討を実施している。本年度は、臨界流体のバイオマス利用への活用をさらに進めるために、①亜臨界水によるセルロース系バイオマスの分解技術、および②超臨界炭酸ガスによる植物有用成分の抽出技術の2つの研究項目について検討を実施することとし、新聞紙や段ボール等の紙系廃棄物や琵琶湖に繁茂してその処理が問題となっている水草等セルロース系バイオマスを超臨界水により分解する技術およびお茶や植物果皮等から機能性成分等有用物質を抽出する技術の開発について検討を実施し、有益な結果が出た。

本年度まで3カ年間に渡り、バイオマスの有効利用について研究を実施してきた。最後に3カ年間の研究成果の総括を行うと次のとおりとなる。

- ①酵素法によるバイオディーゼル燃料製造技術の実用化を検討し、ミニプラントの設計制作を行った。また、ミニプラントによる実用化試験を実施し、実用化技術を確立した。
- ②セルロース系バイオマスの分解試験および植物有用成分の抽出に最適な超臨界反応システムの設計を行い、システムの導入を行った。
- ③セルロース系バイオマスの分解技術、植物系バイオマ

スの有用成分抽出技術を検討し、分解・抽出条件等の知見と実用化の可能性を得た。

- ④地域バイオマスについて、油脂系、セルロース系、植物系バイオマス等、総合的にその利用技術を検討し、技術確立を行った。

本研究が実用化されれば、地域に大に存在する廃木材や間伐材、稲ワラ等を発酵が可能な糖類に変換することができる。発酵性の糖類は、酵母や細菌によりエタノールに変換することが可能である。すなわち、地域に存在するバイオマスを自動車の燃料等に変換することが可能である。アメリカでは、既に年間450万キロリットルのエタノールがガソリンに混合（混合物：ガソホール）され、自動車の燃料として用いられている。また、ブラジルでは同様に1200万キロリットルのエタノールが使用されている。現在、日本では燃料としてのエタノールはほとんど利用されていないが、中東情勢など産油地域の不安定要因などもあり、今後ガソリン等燃料の供給不足と価格高騰が懸念されることから、需要は急速に進展するものと考えられる。必要になったときにはすぐにも供給ができるよう、地域としてのエネルギー開発に貢献していきたい。また、バナナ果皮や温州ミカン果皮等の廃棄物からも高付加価値な有用物質が得られることが判明し、従来の廃棄物が重要な資源となる可能性が示唆された。今後は本研究成果が活用され実用化へと結びついていくことを切に願う。

参 考 文 献

- 1) 松本 正, 白井伸明, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, **14**, 116 (2000).
- 2) 松本 正, 白井伸明, 岡田俊樹, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, **15**, 24 (2001).
- 3) 松本 正, 白井伸明, 岡田俊樹, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, **16**, 21 (2002).
- 4) 松本 正, 白井伸明, 岡田俊樹, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, **17**, 42 (2003).
- 5) 荒井康彦他, 化学工学, **52**, 493 (1988)
- 6) 荒井康彦他, 化学と生物, **27**, 176, (1989)
- 7) 坂志郎, 超臨界流体によるバイオマス資源の有用ケミカルス及びエネルギー源への化学変換 (2003)
- 8) 佐古猛, 超臨界流体—環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開, アグネ承風社 (2001)

白色腐朽菌によるラジカル反応機構の解明とその応用(第2報)

白色腐朽菌によるリグニン分解能力とラジカル制御機構

白井 伸明*、岡田 俊樹*、松本 正*

Nobuaki Shirai, Toshiki Okada, Tadashi Matsumoto

要旨 人類が古来より利用してきた木材が再生産可能な資源として再注目されている。しかし、木材重量の 20 ~ 30%をしめるリグニンは比較的利用が進んでおらず、化学的に取り出すには大量の薬剤とエネルギーを投入する必要があるため、微生物により効率的にリグニンを分解することが環境調和型産業にとって重要なグリーンケミストリー技術となると期待されている。本研究ではキノコの一種白色腐朽菌がリグニンを効果的に分解することに着目し、リグニン分解能力の測定とラジカル反応の制御機構について研究を行った。まず、白色腐朽菌の成育中にリグニン分解に関する酵素活性とリグニン分解能力の関係を調べたところ、酵素活性はリグニン分解能力に相関しなかった。次にリグニンを選択的に分解する菌種 *C. subvermispora* の生産する化合物がヒドロキシラジカル発生反応を制御することを明らかにした。

1 まえがき

1.1 再生産可能資源

人類が消費する資源・エネルギーは現在も増加の一途であり、その多くを石油などの再生できない資源に頼っている。今後も継続的発展が可能な産業構造を求めするためには、再生産可能資源であるバイオマスを有効に利用することが必要となる。なかでも、木材は、計画的植林により再生産が可能となるばかりでなく、植物が太陽からの光エネルギーを利用して CO₂ を固定して有機物を合成するため、これまでに石油など化石燃料のように一方的に CO₂ を排出して温暖化を招くようなことがなく、物質の循環が完成することから古くて新しい優良な資源である。

1.2 木材を資源として生産する利点

木材は、その主要な構成成分は細胞壁を作る構成材料としてのセルロース、ヘミセルロースなどの多糖と接着剤としてのリグニンである⁽¹⁾ (Fig. 1)。

セルロースは、グルコースがβ-1,4結合で重合した多糖であり、加水分解酵素であるセルラーゼで分解すると糖となる。これを直接に利用するか、発酵によりアルコール燃料や生分解性プラスチックなどの工業材料の初発物質とすることも出来るとして近い将来に利用されるバイオマスと最重要視されている。

一方、リグニンは細胞壁やその間をつなぐ接着剤としての働きをしており、木材重量の20~30%を占める⁽²⁾。よってリグニンは、バイオマスとしてはセル

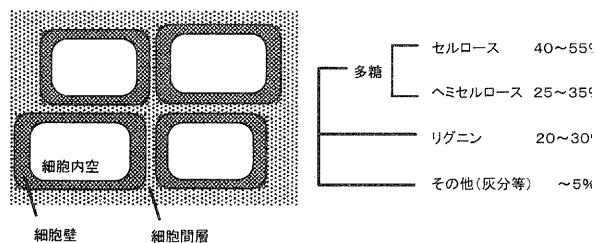


Fig.1 木材の細胞構造と主要な組成

木材の組成は、繊維質を作る多糖(セルロースとヘミセルロース)と細胞壁や細胞間層で接着剤の役割を果たすリグニンが主成分である。

ロースについて安定かつ大量に供給される物質である。しかし、その化学構造は、フェニルプロパン(C6-C3)を基本として、構成成分が様でなく、それらがエーテル結合などの多様な結合様式により結びついた⁽³⁾非常に丈夫な高分子である (Fig. 2)。これまでリグニンはあまり有効に利用されているとは言い難く、製紙のためのパルプ化においては、薬剤やエネルギーを大量に投入して分解・溶解・除去を行っている。クラフト法と呼ばれるパルプ化法では、硫化物を薬剤として投入して160~170℃程度の高温で処理しており、除去リグニンや副産物の処理が問題となることもある。また、リグニンの一部は合板製造やバニラエッセンスの製造原料とする程度の利用はあるが、大半は焼却されている。

1.3 リグニンを分解する必要性

リグニンの構成構造を見ると、適切な分解によってフェノール成分などを化学工業の原料とする事が出来るかと期待される。そこで、この丈夫で複雑な構造を

* 機能材料担当

多量の薬品やエネルギーを使用せずに分解して取り出すことが必要だが、非常に困難であるように思える。しかし、これを見事にやっける生物が森に存在する。それは白色腐朽菌と呼ばれる微生物であり、木々が倒れた後に木材を分解し、土にかえす作用の一端を担っている。

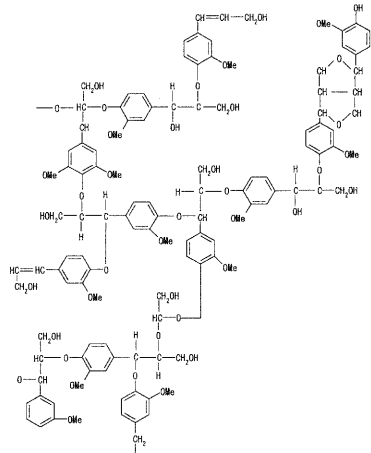


Fig.2 リグニンのモデル構式
リグニンは、ベンゼン環をもつ基本骨格同士が炭素-炭素結合あるいはエーテル結合などにより結びついた高分子である。ここからも難分解性であることがわかり、適切な分解を行えば多様な化合物が得られると予想される。

1.4 白色腐朽菌

白色腐朽菌とは、腐朽後期に木材が白っぽくなることから与えられた微生物の総称であり、分類学的に担子菌類に属するものがほとんどで、キノコ的一种と言えば分かりやすい。例えば、食卓にならぶシイタケやエリンギも白色腐朽菌の一種である。腐朽に伴い木材が白っぽくなるのは、褐色のリグニンが分解されるためである。リグニンをエネルギーと薬剤を投入して高温で処理する化学的な方法に比べて、おだやかな条件で分解してしまう反応機構は非常に興味深く、応用が期待できる魅力的な研究材料である。

1.5 白色腐朽菌によるリグニン分解について

白色腐朽菌が木材を分解することは古くから知られていたが、どの様にしてリグニン分解を行っているかについては、未解明な部分が多い。ラッカーゼなどの酵素が重要な役割を果たしていることが理解され、酵素がつくる非常に反応性の高いラジカル反応の関与が指摘された。遺伝子組換え技術を利用して酵素の活性中心や基質からの電子引き抜き機構を推定するにいたっている。

1.6 リグニン分解についての知見

現在、直接リグニン分解を行う酸化酵素としてはリグニンペルオキシダーゼ (LiP)、マンガニペルオキシダーゼ (MnP)、ラッカーゼ (Lac) が主役とされている^(11, 12)。しかし、菌体から酵素を取り出して木材に作用させてもリグニン分解が起こるとは限らず、ま

たリグニン分解に直接作用しているいわば"はさみ"となる分子についても推定されているが決定されていない。ペルオキシダーゼなどの酸化酵素によりラジカルを発生し、恐らくそれをうまくリグニン分解に向かわせる化合物との共同作業によると推定される^(5, 6)。つまり、基礎および応用のどちらから見ても重要な研究課題が残っている。

1.7 非選択的分解と選択的分解

白色腐朽菌がリグニンを分解する様式には、非選択的分解と選択的分解との2つがある。非選択的分解は、木材の細胞壁を壊して菌体や酵素が侵入する様式でありセルロース繊維の破壊も起こっている⁽⁴⁾ (Fig.3 右)。他方、選択的分解では菌体や酵素から離れた位置で細胞間の接着部位を分解する^(4, 5) (Fig.3 左)。これは、一部の白色腐朽菌による特殊な能力であり、通常は制御が困難なラジカル反応をリグニンにのみ向かわせている"選択性"と、酵素から離れた位置で反応する"運搬性"について非常に興味深い作用である^(7, 9)。つまり、キノコの注目すべき能力とは、化学反応の中でも制御が難しいラジカル反応をコントロールし、リグニンの分解を効率的に行い、セルロースが傷つかないようにする仕掛けであり、この機構は未解明である。

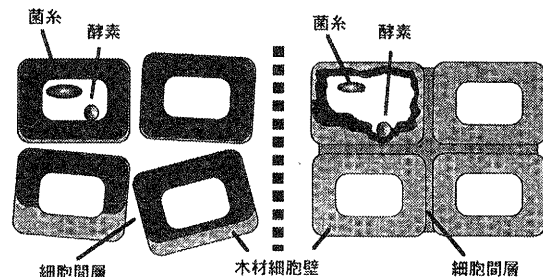


Fig.3 選択的と非選択的リグニン分解

白色腐朽菌にはリグニン分解を選択的に行うことができる菌種(左)と非選択的なもの(右)が存在する。

1.8 リグニン分解機構について研究の重要性

白色腐朽菌のもつリグニン分解能力を産業へ応用すると、省エネルギーや木材からの有用物質生産に役立てることが出来る。そのためには、より早く処理できるように効率を高め、またセルロースやリグニン中の利用しようとする構造にダメージを与えないように分解をコントロールする必要がある。しかし、ラジカルはともすると"放たれた野獣"のように勝手に周辺の分子に噛み付き、調節が困難であるので、そのラジカル反応を巧みに利用している白色腐朽菌の分解機構についての知見が必要となる。

また近年、担子菌類でも遺伝子組換え技術が利用できるようになり、遺伝子を導入・改変してリグニン分解速度を早めるための試みもある。その際、リグニン分解に関連する酵素の活性や生産量を強化することも有効だが、劇的に分解力が高まるとは限らない。そこで、

酵素活性、ラジカル発生、阻害作用、ラジカルの運搬などリグニンを分解するために巧妙に進化したメカニズムを理解することが重要であり、最も効率的な応用法開発を助けることとなる。

1.9 木材から有用物質を得る

有用成分の検索が木材の高度利用についての1つのカギとなる。つまり、低環境負荷技術を開発し、その材料が再生産可能であっても、実際の産業に取り入れられるにはコストが問題となるからである。石油などの化石資源では既に完成されているように各成分を順次無駄なく利用し、採算がとれるようにする必要がある。キノコによる木材の高度利用をはかろうとすると、その天然志向的なイメージから、特に生理活性物質など付加価値の高い成分の取得が望まれる。

1.10 高付加価値物質としての化粧品材料

リグニン分解を微生物の培養により、あるいはその機構をまねた酵素法により行う場合でも、その前後で利用可能な成分が得られると期待される。ここに価値の高い成分があればプロセス全体として利益を上げることとなり、実用化の道が近づく。ところで、いわゆる「美白化粧品成分」として使用されてきたコウジ酸 (Fig. 4a) が発ガン性の疑いから最近使用できなくなり、代替物が望まれている。これまでに「美白化粧品成分」として利用されているその他の化合物は、アルブチンやエラグ酸 (Fig.4) など芳香族化合物が多く、リグニンの構造式と見くらべるとおのずと木材やその微生物培養後の抽出物に活性成分が存在すると期待される。

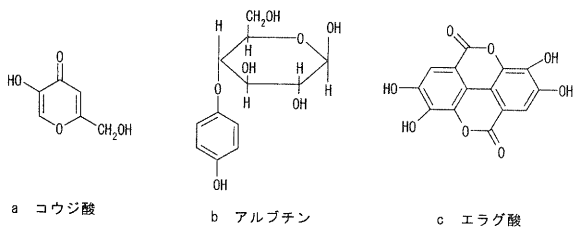


Fig. 4 既存の化粧品用成分の例

コウジ酸などは、いわゆる美白成分として化粧品に利用されていたが「弱い発ガン性の疑いが否定できない」との理由から、実質的に使用できなくなっており、代替品が求められている。

2 実験材料と方法

2.1 培地

白色腐朽菌の培地および、リグニンの分解率を測定する材料には、ブナ木材を使用した。木材には、秤量後にオートクレーブにて滅菌し、1 gにつき3 mlの滅菌蒸留水を添加することを標準条件とした。

2.2 微生物と酵素

白色腐朽菌には、*C. subvermispora* CBS347.63、*C.*

subvermispora FP-90031、*Coriolus hirsutus* K2617、*Dichomitus squalens* CBS432.34、*Phanerochaete chrysosporium* ATCC34541、*Phanerochaete sodida* ATCC90628、*Phlebia radiata* ATCC52891、*Pleurotus ostreatus* ATCC66376、*Pycnoporus cinnabarinus* IFO31165、*Coriolus versicolor* K2615、*Lentinus edodes* IFO6654 を用いた。酵素チロシナーゼは、マッシュルーム由来チロシナーゼ (Sigma 社) を用いた。

2.3 培養

植継ぎ培養にはポテトデキストロース寒天培地 pH6 (PDA、日本製薬製) にて7~10日間の前培養の後、直径 8mm の円形に打ち抜いたものを種菌とした。木材 1 g につき1ヶを植菌した。

2.4 酵素活性測定用・有用物質検索用の抽出

回収した培養後サンプルに木材 1 g につき蒸留水 8 ml を加え攪拌、脱気状態で1時間の抽出後、ろ過後に遠心操作により残渣を除去したものを粗抽出液とした。更に、同量の蒸留水を加え15分間の煮沸処理を行ったものを熱水抽出液とし、エタノールを加えて20分間の脱気処理と15分間の超音波処理を行ったものをエタノール抽出液とした。

2.5 リグニン含量の測定

木材中リグニン量の測定は、セルロースが硫酸により加水分解されて溶解し、リグニンが残ることを利用し測定する。硫酸未溶解部分の重量を正確に求める必要があり、その操作は以下の通りとした⁽¹⁰⁾。

木材を0.35 g程度を正確に秤量し、これに7.2%濃度の硫酸を4.5 ml加え、ガラス棒で十分になじませた後、2.5時間攪拌しながら反応させ、さらに蒸留水17.1 mlを加えて希硫酸中にけん濁状態としてオートクレーブで熱反応 (121 °C, 30 min) を行った。放冷後に、溶液に残る褐色の浮遊物がリグニン (klason リグニンあるいは硫酸リグニン) であり、ガラスフィルター (GA-100, φ 45 mm) 上に吸引ろ過と熱水での洗い込みをおこない回収した。リグニンを含むフィルターを乾燥 (105 °C, 16 hr) 正確な重量を測定した。

2.6 酵素活性の測定

リグニン分解にかかわるとされるペルオキシダーゼおよびラッカーゼ活性は、表1の様に反応液を調製し、基質 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) の酸化を吸光度 (470nm) の増加により測定した。ペルオキシダーゼの中でも、マンガンペルオキシダーゼ (MnP) とマンガン非依存性ペルオキシダーゼ (MiP) 活性は、反応系に 0.5mM の Mn を加えるか、否かによって求めた測定結果により式1にしたがった。一方、ラッカーゼは反応系に Mn、H₂O₂ ともに含まない系から求めた。表1に実際の反応系を示す。なお、活性単位 (U) は、1

分間に 1 μmol の基質を酸化する酵素量とする。ここでは、2,6-DMP の酸化物のモル吸光係数を ε = 10,000 とする。

	Assay 1	Assay 2	Assay 3
4mM 2, 6-DMP		50	
0.1M Na-tartrate (pH4.5)		250	
5mM MnSO4	100	-	-
1mM H2O2	100	100	-
H2O	400	500	600
Sample enzyme	100	100	100
		1000	(μl)

マンガノカタラーゼ (MnP)	= Assay1 - Assay2
マンガノ非依存性カタラーゼ (MiP)	= Assay2 - Assay3
ラッカーゼ (Lac)	= Assay 3

2.7 チロシナーゼ阻害能の測定

チロシナーゼは、別名カテコールオキシダーゼともよばれ、チロシンあるいは DOPA から色素化合物であるメラニンを生成する反応（メラニン生成反応：参照）のカギとなる酵素である。そこで、阻害活性を調べるため L-DOPA を基質として以下の条件により測定をおこなった。

反応の開始は、あらかじめ 30 °C に保った反応液への酵素の添加によりおこない、褐色化の様子を吸光度 (490nm) により測定した。酵素活性は、測定開始から 30 秒までの反応初速により求めた。阻害率は、サンプルに含まれる溶媒（例えば水抽出物なら蒸留水）を添加した場合をコントロールとして、次式により求めた。

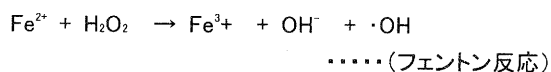
10% (v/v)	Sample or H2O
1mM	L-DOPA
70mM	CH3COO/Na Buff. (pH 6.8)
20U/ml	Tyrosinase at 30 °C

$$\text{阻害率} = \frac{[V_c - V_s]}{V_c} \times 100$$

V_c: コントロール速度、V_s: サンプル添加時の速度

2.8 フェントン反応によるヒドロキシラジカルの発生

ヒドロキシラジカルは、以下の条件 2 に示した鉄イオンと過酸化水素とを反応させるフェントン反応（以下の反応式参照）により発生させた。反応開始は、0.5mM の H₂O₂ を添加することによりおこなった。なお、発生したヒドロキシラジカルは、エタノールとの反応により生じる二次ラジカルを電子スピン共鳴法 (ESR: Electron Spin Resonance) により検出することで測定した。



条件2: 0.1mM FeSO₄, 0.5mM H₂O₂, 100 mM 4-POBN, 3mM ceriporic acid B = 1-nonadecene-2,3-dicarboxylate, itaconic acid (コントロール○、コントロール+ceriporic acid = 1-nonadecene-2,3-dicarboxylate●、コントロール+イタコン酸■)

2.9 ハイドロキノンを含む系でのフェントン反応によるヒドロキシラジカルの発生

フェントン反応では、前出の式にしたがってヒドロキシラジカルを発生する。その材料である過酸化水素は、腐朽菌による糖や脂質の酸化酵素によって供給されるが、鉄 (II) は無限に供給されるわけではなく、酸素を含む環境では容易に酸化されて鉄 (III) として存在する。そこで、スーパーオキシド (O₂⁻) から発生する電子や還元作用を持つ化合物により鉄 (II) に還元されることで初めて、フェントン反応をくり返し起こしている。

そこで、以下の条件 3 に示すように、還元剤としてハイドロキノン (HQ) を含む反応をおこない、条件 1 と同様に、ESR によるヒドロキシラジカルの発生を測定した。

条件3: 0.1mM FeCl₃, 0.5mM H₂O₂, 0.05mM HQ, 100 mM 4-POBN, 3mM 1-nonadecene-2,3-dicarboxylate, (コントロール○、コントロール+ceriporic acid B = 1-nonadecene-2,3-dicarboxylate●、コントロール+イタコン酸■)

2.10 鉄イオンの酸化還元反応

鉄 (III) → 鉄 (II) の反応を生物が一般的に持つ還元作用物質を用いて行い、これを白色腐朽菌代謝化合物が阻害するかを調べた。測定には、鉄 (II) はキレート剤 Disodium bathophenanthroline disulfide (BPS) との反応により赤色となることを利用した。以下の条件 4 に示すように、初め鉄 (III) を十分に酸化条件に置き、キレート剤を加えた後に、さらに還元剤 glutathione を加えることで反応を開始し、吸光度計にて 533nm の吸光度を測定した。

条件4: 1600 μl 0.3mM FeCl₃, 0.3% Tween 20, 1.25mM ceriporic acid B = 1-nonadecene-2,3-dicarboxylate, premixed for 1hr at 20 °C. 200 μl 4mM BPS, 100 μl 40mM glutathione

2.11 電子スピン共鳴法 (ESR) によるヒドロキシラジカルの測定

ESR 測定には 200 μl の反応液を使用し、装置は JEOL FR-30 X-band ESR とし、その測定条件は室温にて modulation amplitude 0.079mT, Time constant 0.1sec, scanning time 2min, microwave power 4mW とした。シグナル強度を求めるための標準試料には DPPH と MnO を使用した。

3 結果と考察

3.1 菌種によるリグニン分解能力と酵素活性

白色腐朽菌は木材中のリグニンを好んで分解することが出来る微生物であり、その多くは担子菌類に属する。その多くは、木材での発生初期からリグニン分解をおこない、同時にセルロースも分解しながら生育を続けるようであるが、パルプ産業などで利用するにはある程度の期間にリグニンを選択的に分解する菌株が好ましい。

ブナ木材を培地として、23.5℃で4週間培養したところ、菌株により様々な生育特徴が見られた。つまり、早期から生育するものや菌糸の生育密度の程度などが大きく異なった。Klason法でリグニン含有率を測定したところ、比較的長期の培養では5~30%の様々な分解率を示した。

このなかで *C. subvermispora* のリグニン分解能力が高いことが確認された。さらに、リグニン分解に関連する酵素活性を調べたところペルオキシダーゼ活性はサンプリング時期により大きく変化することが判明した。また、昨年までの研究により各種菌株の菌糸成長の程度からリグニン分解能力を推定することは出来ないことが分かっている。

そこで、上記のリグニン分解率の測定と同時にまったく同じ条件で植菌・培養をおこなったサンプルを用いてリグニン分解の重要な酵素であるペルオキシダーゼの活性測定を行った。*C. subvermispora* では、2~3週間の成育期間にペルオキシダーゼ活性が最高となることが判明し、他の合計10菌株について同じ培養期間で比較を行ってもペルオキシダーゼ活性とリグニン分解率に関連は見られなかった。

3.2 化粧品成分の検索

コウジ酸は (Fig. 4 a)、皮膚でのメラニン色素生成を抑制することから、いわゆる美白成分として化粧品に利用されていたが、弱い発ガン性の疑いが拭えないことが指摘されていた。ここで、皮膚の着色原理と美白成分を探す試験法について簡単に説明する。日焼けなどでヒトの皮膚が褐色になるのは、メラニン色素による。その生成のカギとなる初発反応は、アミノ酸の一種チロシンから L-DOPA となり、次に L-DOPA の水酸基が酸化され色素前駆物質になるためである (以下の反応式参照)。この反応を支配するのが、チロシナーゼと呼ばれる酸化酵素であり、この酵素はヒトの皮膚だけでなく同じ作用の酵素がキノコからも得られる。そこで、キノコの酵素により皮膚で起こる着色現象をまねた反応を試験管内で行い、これを阻害する成分を検索した。



(⇒の反応をチロシナーゼが行う)

チロシナーゼによる L-DOPA の酸化反応は、酵素添加と共に始まり、時間とともに遅くなった。また、コウジ酸を阻害剤の標品として濃度を変えて阻害効果を調べると、典型的な酵素動力学によって解析できることが確認された。

そこで、木材に白色腐朽菌を14日間培養後に水抽出した試料をサンプルとすると、弱いながらも求めるチロシナーゼ阻害活性が存在するが、エタノール抽出画分には存在しないことがわかった。しかし、これがコウジ酸と同様の阻害作用機構をもつ化合物なのか、またどの程度の量が存在するかなどについて現在検討中である。コウジ酸などの既に利用されている化合物と異なる阻害機構であるか、新規化合物であった場合に応用への展開が期待される。

3.3 *C. subvermispora* のリグニン選択的分解機構について

白色腐朽菌である *C. subvermispora* は、木材で生育させた場合にリグニンを選択的に分解する能力が高く、セルロースの損傷が少ないことが特徴であるが、どのような機構によりこの特性が発揮されるかは未解明であった。そこで、セルロース損傷の原因となるヒドロキシラジカルを鉄イオンと過酸化水素により試験管内で発生させる系 (条件2) に *C. subvermispora* が生産する Ceriporic acid B (Fig.5) を加えたところ、ヒドロキシラジカルの発生が強く抑制されることが発見された。(Fig.6) 次に、どのような機構でヒドロキシラジカル発生が抑えられるかについてさらに検討が必要である。

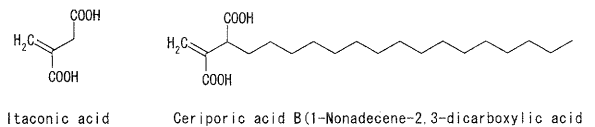


Fig. 5 イタコン酸および白色腐朽菌の生産化合物の構造

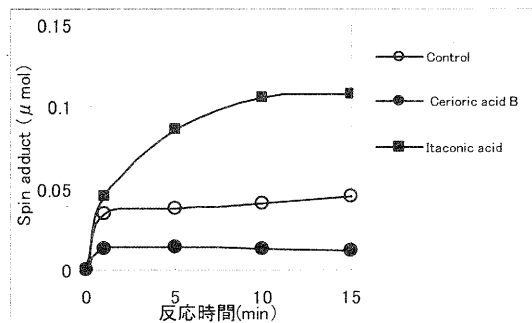


Fig. 6 フェントン反応に与える Ceriporic acid B の影響

条件2のとおりフェントン反応を行い、発生したヒドロキシラジカルは、エタノールとの反応により生じる二次ラジカルを電子スピン共鳴法 (ESR: Electron Spin Resonance) により検出することで測定した。条件2: 0.1mM FeSO₄, 0.5mM H₂O₂, 100 mM 4-POBN, 3mM (コントロール○、コントロール+ceriporic acid = 1-nonadecene-2,3-dicarboxylate、●、コントロール+イタコン酸■)

3.4 ヒドロキシラジカル発生の抑制機構

ヒドロキシラジカルはラジカル種の中でも極めて反応性が高く、他の化合物に容易に反応するためにその寿命は非常に短い。つまり、セルロースの分解が抑制されるにはセルロースよりも早く別の化合物と反応し安定になる場合と、ラジカル発生そのものを抑える場合が考えられる。この点を更に詳しく調べるために、鉄(III)とヒドロキシキノンと過酸化水素を含む系である条件2の反応を行った。これは、鉄(III)→鉄(II)への還元がなければフェントン反応が進行しない系(Fig.7)に与える影響を調べるものであり、結果は、Ceriporic acid Bを添加すると完全にヒドロキシラジカルの発生が阻害された(Fig.7)。

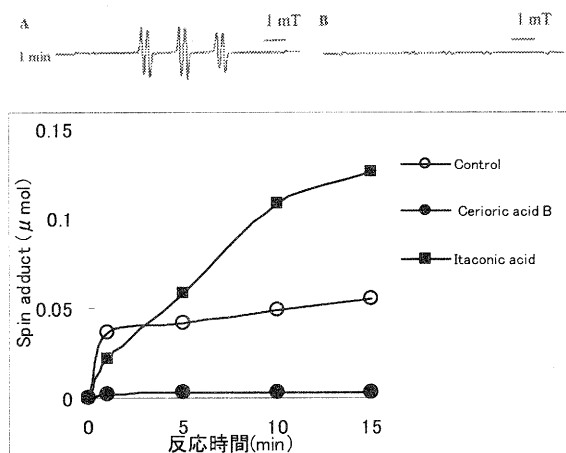


Fig. 7 ハイドロキノンを含む系でのフェントン反応に与えるCeriporic acid Bの影響

条件3のとおり、還元剤としてヒドロキノン(HQ)を含む反応をおこない、Fig.6と同様ESRによるヒドロキシラジカルの発生を検出した。上図 反応開始後1minでのESRシグナル(コントロール:A、コントロール+ceriporic acid:B) 条件3: 0.1mM FeCl₃, 0.5mM H₂O₂, 0.05mM HQ, 100mM 4-POBN, 3mM (コントロール○、コントロール+ceriporic acid B = 1-nonadecene-2,3-dicarboxylate ●、コントロール+itaconic acid ■) B)

3.5 白色腐朽菌の代謝物と鉄の酸化還元リサイクル反応

鉄(III)+ヒドロキノン+過酸化水素により、つまり、Ceriporic acid Bの作用は鉄(III)→(II)への還元を強く阻害していることが強く示唆されたが、これをより直接的に調べるために、鉄(II)にキレートし赤色に発色する試薬BPSを使った試験を行った。生体で最も一般的な還元剤であるグルタチオン(glutathione)によって、鉄(III)→(II)還元反応が進むことが赤色の強度が時間と共に高くなることで測定されたが、Ceriporic acid Bを加えると鉄(II)への変化が強く阻害された。

これまでの結果から、Ceriporic acid Bはフェントン

反応そのものの進行を阻害することで、セルロースを傷つけるヒドロキシラジカルの発生を抑制しており、これは、鉄イオン(特にIII)へ結合することがその理由と結論づけられるだろう。

この分子の構造式を見るとイタコン酸に相当する部分が見られることがわかる(Fig.5)。しかし、イタコン酸で同様の反応を行うとヒドロキシラジカル生成の抑制作用がないどころか、促進することが分かる(Fig.6,7)。つまり、白色腐朽菌の生産するこの化合物Ceriporic acid Bは、構造式上ではイタコン酸に化学反応には不活性なアルキル骨格が延長されたものであるが、フェントン反応阻害作用においては、この構造が重要であることが非常に興味深い。

まとめると、これまで不明であった白色腐朽菌の選択的リグニン分解能力に関して、重要な機構の1つが分子レベルで明らかになったといえる。さらに、新規物質である本化合物が今後、ラジカル反応の調節分子として応用利用されると期待できる。

4 まとめ

木材を培地として白色腐朽菌 *C. subvermispora* などを再現性良く培養する条件を確立し、複数の菌株についてリグニン分解能力を調べた。今回はklason法によりリグニンの重量を測定することで評価したが、操作には熟練を要し、誤差が生じやすい。そこで、リグニン分解率を直接調べずにリグニン分解に関する酵素の活性を測定したが、サンプリング時期により大きく異なり指標とはならないことが分かった。別の成分などで出来る限り簡単な推定が可能な方法を検討中である。

微生物によるリグニン分解を行った場合には、パルプ産業で行われる化学的な分解・溶解成分とは異なる化合物が得られる。そこで、付加価値の高い有用物質を得るために化粧品的美白成分として応用が期待できるチロシナーゼ阻害活性を調べたところ、水抽出画分に活性が存在したので、高活性となる条件や抽出法の検討と作用機構について調査中である。

白色腐朽菌 *C. subvermispora* は、どのような仕掛けでラジカル反応をコントロールし、選択的なリグニン分解を行っているかを理解することで、工業的な利用などでもこれを模倣できる可能性がある。そうすることで、従来の技術よりもずっと高度に反応を制御でき、環境負荷を低減できると期待される。これまで路であった *C. subvermispora* がセルロースをほとんど傷つけずにリグニンを分解する機構について、微生物が生産する脂肪酸の一種(Ceriporic acid B)がセルロース分解の原因となる水酸化ラジカル HO・の発生を押さえていることをESR測定技術により見いだした。さらに、水酸化ラジカルの発生原因であるフェントン反応を試験管内で詳しく調べることで、フェントン反応を起こす鉄イオンの酸化還元リサイクルを阻止していること

を明らかにした。これは、木材腐朽の基本的な分子メカニズムに新しい知見を与えるものであると同時に、繊維産業、合成化学、医薬品開発などでの応用にもつながる発見である。

謝辞

本研究は、京都大学木質科学研究所（現在、生存圏研究所）バイオマス変換研究室 渡邊隆司教授との共同研究をおこなった成果です。ご指導、ご助言をいただきました渡邊隆司教授ならびに同研究室の皆様へ深謝いたします。

なお、本研究は NEDO 「産業技術研究助成事業」よりの研究費をうけて実施したものです。

参考文献

- 1) B. L. Browning, *Chemistry of Wood*, 60 (1963)
- 2) E. Hägglund, *Chemistry of Wood*, 351 (1951)
- 3) 右田伸彦、米沢保正、近藤民雄編、*木材化学共立出版* (1968)
- 4) 木材科学研究所木悠会編、*木材なんでも小事典*、講談社、ブルーバック B-1350 (2001)
- 5) K. Messner, E. Sresotnik, *FEMS Microbiol. Rrview*, 13, 351 (1994)
- 6) Enoki M, Watanabe T, Nakagame S, Koller K, Messner K, Honda Y, Kuwahara M. *FEMS Microbiol Lett.*, 180(2):205- (1999)
- 7) E. Srebotnik, K. Messner, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 1383- (1994)
- 8) 伊藤弘道、桑原正章、白色腐朽菌による環境汚染物質の分解、「*BIO INDUSTRY*」、シーエムシー出版 (1998)
- 9) M, Watanabe T, Nakagame S, Koller K, Messner K, Honda Y, Kuwahara M. *FEMS Microbiol Lett.*, 180 (2):205- (1999)
- 10) TAPPI standrds T222 om-88
- 11) Kirk, T. K. & Farrell, R. L., *Annu. Tev. Microbiol.*, 41,465-505 (1987)
- 12) Orth A. B., Toyse,D.J., Tiem M., *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 4017- (1993)

清酒醸造用酵母の開発（第3報）

優良選抜酵母および造成酵母の小仕込み試験醸造

岡田 俊樹* 白井 伸明* 松本 正*
Toshiki Okada Nobuaki Shirai Tadashi Matsumoto

要旨 県内酒造業界の活性化につなげるため、香りや味に特徴を持たせた清酒造りが可能な酵母の取得を目的に、清酒醸造用酵母の開発を実施した。これまでに、保存菌株から試験管レベルで発酵力、各種香気成分等を調べ、既存の醸造用酵母より高い発酵力や香気生成能を示すものを選抜した。次いで選抜株を用いてアルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母の選抜および優良酵母の造成のための細胞融合用マーカーの取得をおこない各候補菌株を得た。本年度は、これら取得株の評価をおこなうため小仕込み試験醸造を実施したところ、醪発酵期中、発酵が旺盛で醪末期の日本酒度の切れもよく、比較的酸とアミノ酸の生産量が少ないすっきりとした清酒となる酵母を取得した。

1. はじめに

清酒は、古来から日本人にとって親しまれてきたアルコール飲料の一つで、現在も日本全土にわたり製造され販売、消費されている。中でも地酒と言われているものは、その地方で特徴づけられ、話題にのぼることも多い。しかしながら、近年清酒の消費量は、減少傾向にあることから地方の中小地酒メーカーでは少量生産で高品質な清酒製造が望まれる。

清酒は、特に品質を決める要因が多く、原料米の品種や産地、その精米歩合と処理法、麹菌や酵母等の微生物の種類、発酵経過とその管理方法、熟成方法とその条件等多岐にわたる。その中でも、アルコール生産を担う酵母の役割は大きく、香りを特徴付ける各種香気成分の生成や味に関与する有機酸の生成等大きく関わっている。¹⁾

現在の清酒醸造における酵母は、大手酒造会社では自社で育種・開発されたものが用いられているが、中小企業においては、主に日本醸造協会等が分譲している協会酵母や各地方自治体で開発されたものが使用されている。²⁾

清酒酵母の開発法としては、アミノ酸等のアナログ耐性菌^{3),4)}や薬剤耐性菌等^{5),6)}の取得、また、これらを得るための薬剤や紫外線を使用した変異処理、既存菌株の優良性質を交雑により育種する手法⁷⁾等が報告されている。

滋賀県においては、約60社の清酒製造会社がある。現在、差別化、個性化が求められている時代にあって独自の酵母の開発に期待が寄せられているところである。県内酒造業者に期待する酵母開発について調査したところ、①「高い吟醸香があって味切

れするもの」が最も多く、次に②「アルコール生産は高くなくても味がしっかりとした、また酸のきれいなもの」、次いで③「アルコール耐性があり、高生産なもの」、「低温でよく発酵するもの」と続いた。

そこで本開発は、県産酒の活性化を図ることを目的に、香りや味に特徴を持つ清酒造りを可能とする酵母、ならびにアルコール耐性、低温耐性酵母等の取得を実施することとした。これまでに、⁸⁾醪や酒母から酵母菌株の分離をおこない、収集した各株の特性について調べた。⁹⁾次に、これら分離酵母で発酵力、香気生成が高いものから、アルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母の選抜をおこない候補菌株として取得した。⁹⁾一方、実用的な優良清酒酵母の造成をおこなうにあたり、炭素源の資化性の検討や栄養要求性マーカーの付与をおこなった。⁹⁾

今回は、アルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母で選抜された候補菌株の評価および栄養要求性マーカーの付与をおこない取得した菌株の評価をおこなうため、小仕込みの試験醸造をおこなった。

2. 実験材料および方法

2.1 小仕込み試験醸造 1

2.1.1 供試菌株

前報⁹⁾の低温耐性酵母選抜試験で選抜したSY-023LT1を含む10株および低温耐性酵母の選抜試験に用いた元株、アルコール耐性選抜試験で選抜したSYAC-006LT1から取得したAT1K01-1, -2, AT1T06-7, -8, SY-051から取得したAT2K02-3, -4、保存株から取得したAT5T11-9, -10, AT6K04-5, -6の10株およびアルコール耐性選抜試験に用いた元株、比較のため全国的に清酒醸

* 機能材料担当

造に用いられている(財)日本醸造協会酵母のK-7、K-9およびK-14を用いた。

(財)日本醸造協会酵母のK-9およびK-14を用いた。

2.1.2 前培養

オートクレーブ滅菌(121℃、15min.)した10mlのGYP培地(グルコース:2%、酵母エキス:1%、ホリペプトン:1%)に、各供試菌株を植菌し25℃で36時間培養をおこした。培養終了後、遠心分離(3000rpm、15min.)により集菌して、滅菌水で菌体を洗浄後、滅菌水10mlで復元した。

2.2.2 前培養

オートクレーブ滅菌した250mlのGYP培地に、各供試菌株を植菌し25℃で48時間培養をおこした。培養終了後、遠心分離により集菌して、滅菌水で菌体を洗浄後、滅菌水(汲水)275mlで復元した。

2.1.3 小仕込試験

小仕込試験は、総米80g、麴歩合25%、汲水歩合140%の一段仕込でおこなった。麴は、予め精米歩合70%の日本晴で製麴して凍結しておいたものを使用し、掛米は、精米歩合90%の日本晴を常報のとおり蒸米とした。小仕込み容器は、200mlガラス製三角フラスコを使用し、通気性の高いシリコン栓を用いた。乳酸は、45%乳酸溶液を汲水(イオン交換水)に0.03ml添加し、各酵母は、汲水に対して 10^6 cells/mlで添加した。なお、発酵は、10℃で16日間おこなった。

2.2.3 小仕込試験

小仕込試験は、総米1,000g、麴歩合22%、汲水歩合135%で三段仕込でおこなった。(Table 1)麴は、精米歩合70%の山田錦の乾燥麴を使用し、掛米は、精米歩合70%の日本晴の α 化米を用いた。小仕込み容器は、3000mlガラス製三角フラスコを使用した。乳酸は、7.5%乳酸溶液を汲水(イオン交換水)に3ml添加し、各酵母は、汲水に対して 10^6 cells/mlで添加した。なお、各仕込み温度は、初添11℃、中添9℃、留添7℃で、最高品温は13℃で、発酵期間は、21日間前後を予定しておこなった。

2.1.4 成分分析

発酵の度合いは、炭酸ガス発生量を重量減少で測定して目安とした。総酸および日本酒度(比重)の測定は、国税庁所定分析法注解¹⁰⁾にしたがった。また、香气成分の測定は、前報^{8,9)}と同様に酢酸イソアミル、カブロン酸エチル、イソアミルアルコールを分析した。

2.2.4 成分分析

発酵期間中の発酵の度合いは、炭酸ガス発生量を重量減少で測定して目安とした。また、生成酒は、日本酒度(比重)、酸度、アルコール濃度等の一般分析を国税庁所定分析法注解¹⁰⁾にしたがいおこなった。また、香气成分の測定は、前述のとおり分析した。

2.2 小仕込み試験醸造2

2.3 小仕込み試験醸造3

2.2.1 供試菌株

低温耐性酵母選抜試験⁹⁾および本報80g小仕込醸造試験で選抜したSY-023LT2、SY-045LT2、SYAP-037LT2、アルコール耐性選抜試験⁹⁾および80g小仕込醸造試験で選抜した、SYAC-006LT1から取得したAT1K01-1、保存株から取得したAT5T11-10および比較のために

2.3.1 供試菌株

低温耐性酵母選抜試験⁹⁾と前述までの小仕込醸造試験で選抜した、SY-045LT2、SYAP-037LT2の2株、アルコール耐性選抜試験⁹⁾と前述までの小仕込醸造試験で選抜した、SYAC-006LT1から取得したAT1K01-1、保存株から取得したAT5T11-10、の2株および比較のため(財)日本醸造協会酵母のK-9およびK-14を用いた。

Table 1 仕込み配合表

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総米(g)	50	125	325	500	1000
蒸米(g)	0	105	275	370	750
麴米(g)	50	20	50	130	220
汲水(ml)	275	50	375	650	1350

酒母歩合:5.0%、麴歩合:22.0%、汲水歩合:135.0%

Table 2 仕込み配合表

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総米(g)	110	870	1620	2400	5000
蒸米(g)	0	670	1270	1950	3890
麴米(g)	110	200	350	450	1110
汲水(ml)	385	750	1850	3500	6485

酒母歩合:2.2%、麴歩合:22.2%、汲水歩合:130%

2.3.2 前培養

オートクレーブ滅菌した300mlのGYP培地に、各供試菌株を植菌し25℃で72時間培養をおこなった。培養終了後、遠心分離により集菌して、滅菌水385mlと精米歩合55%の吟吹雪の冷凍麴110gを添加して13℃で24時間放置した。

2.3.3 小仕込試験

小仕込試験は、総米5,000g、麴歩合22.2%、汲水歩合130%で三段仕込でおこなった。(Table 2) 麴は、精米歩合55%の吟吹雪の冷凍麴を使用し、掛米は、精米歩合50%の日本晴の α 化米を用いた。小仕込み容器は、1 Lのステンレス製容器を使用した。乳酸は、75%乳酸溶液を汲水(イオン交換水)に15ml添加し、各酵母は、前培養液全てを添加した。なお、各仕込み温度は、初添12℃、中添9℃、留添7℃で、最高品温は13℃で、発酵期間は、25日間程度を目安とした。

2.3.4 成分分析

発酵期間中および終了時に、品温、 ρ_m または日本酒度(比重)、酸度、アルコール濃度、アミノ酸度の一般分析を国税庁所定分析法注解⁹⁾にしたがいおこなった。また、香気成分の測定は、前述のとおり分析した。

2.4 栄養要求性取得株の小仕込み試験醸造

2.4.1 供試菌株

前報⁹⁾で取得した、SYAC-006のリン要求性株M1-2L1, M1-3L25, SYAP-008のリン要求性株M3-2L7, M3-3L28, SYZ-007のリン要求性株M4-2L10, M4-3L29, K-9のリン要求性株M6-2L13, M6-3L33, SY-045のリン要求性株M8-2L21, M8-3L37, SYAC-006のワシル要求性株M1-2U4, M1-2U5, SY-051のワシル要求性株M2-6U104, K-14のワシル要求性株M7-52U972, M7-52U973を用いた。

2.4.2 前培養

前述2.1.2 同様おこなった。

2.4.3 小仕込試験

前述2.1.3 同様おこなった。

2.4.4 成分分析

前述2.1.4 同様おこなった。

3. 実験結果

3.1 小仕込み試験醸造 1

これまでに各性質の耐性強化等造成をおこない選

抜してきた酵母が、酒米を使用し低温で、また、スケールアップをおこなってもアルコール生産をはじめ主要な性質を保持しているのか、小仕込み試験醸造をおこない造成酵母の評価をおこなった。

先ず、総米80g、麴歩合25%、汲水歩合140%の一段仕込で、10℃、16日間の発酵を低温耐性酵母選抜試験およびアルコール耐性選抜試験で選抜した菌株を用いて発酵性や香気生成等について試験した。結果をTable 3, 4 に示した。発酵性の目安としたCO₂の減少量は、菌株間では13.4g~16.6gと3.2gの差があり、低温耐性選抜株では、どの株も造成前の元株より1.0g程度高い値を示した。これは、低温での高い発酵性を示す結果と考えられた。アルコール耐性選抜株は、同程度あるいは、元株より低い値を示したものが数株あった。香気生成は、元株に比べほとんど同等以上で、一部で高い値を示した株もみられた。これらの結果から、CO₂の減少量が既存株より高く、香気成分は、カプロン酸エチルあるいは酢酸イソアミルのどちらか一方か両方が高いものを通過株とし、低温耐性株から3株、アルコール耐性から2株を選抜した。

3.2 小仕込み試験醸造 2

次に、総米1000g、麴歩合22%、汲水歩合135%の三段仕込で、21日間の発酵を先の小仕込み試験醸造1で選抜した菌株を用いて発酵性や香気生成等について試験した。結果をTable 5, 6 に示した。5種類の菌株を供試しておこなったところ、発酵力は、SY-023LT2以外の4株では旺盛であり、また、酸生成は、SY-023LT2の1株は若干高かったものの、他の4菌株は既存菌株よりも低かった。香気生産は、AT5T011-10以外のものは既存株よりも同程度以上を示した。本試験の結果から、SY-023LT2以外の4株は、アルコール生成、醪での日本酒度の切れ、酸や香気生成に特に問題はないものと考えられた。したがって、酸性生が低く、香気成分は、カプロン酸エチルあるいは酢酸イソアミルのどちらか一方か両方が高いものを通過株とし、低温耐性株から2株、アルコール耐性から2株を選抜した。

3.3 小仕込み試験醸造 3

総米5000g、麴歩合22.2%、汲水歩合130%の三段仕込で、25日間の発酵を先の小仕込み試験醸造2で選抜した菌株を用いて発酵性や香気生成等について試験した。結果をTable 7-9 に示した。アルコール生成量は、17.5%~18.5%で、既存株と遜色はなかった。経時変化のデータは特に示していないが、SY-045LT2, AT1K01-1およびAT5T011-10は、醪の後半の日本酒度の切れもよく、6~8℃の低温で引っ張ってもよく

Table 3 小仕込試験醸造1の各種成分分析

供試菌株	CO ₂ の減少量(g)	日本酒度	酸度(ml)
SY-023LT1	15.3	3.0	2.2
SY-023LT2	15.7	3.0	2.0
SY-023	14.5	2.0	2.3
SY-045LT1	16.1	5.0	2.5
SY-045LT2	16.2	5.0	2.1
SY-045	15.0	3.0	2.4
SYAP-037LT1	16.2	7.0	1.6
SYAP-037LT2	16.3	6.0	1.4
SYAP-037	15.4	5.0	1.6
SYAC-006LT1	15.4	6.0	1.6
SYAC-006LT2	15.6	5.0	1.6
SYAC-006	14.4	3.0	1.9
SYAP-059LT1	16.6	5.0	2.0
SYAP-059LT2	16.4	6.0	2.1
SYAP-059	15.8	4.0	2.2
AT1K01-1	16.1	5.0	1.7
AT1K01-2	15.3	4.0	1.8
AT1K06-7	14.6	2.0	1.8
AT1K06-8	15.1	3.0	1.9
SYAC-006LT1	15.4	6.0	1.6
AT2K02-3	14.8	1.0	1.9
AT2K02-4	15.8	6.5	1.8
SY-051	15.3	6.0	1.4
AT5T011-9	14.2	0.0	2.3
AT5T011-10	15.7	0.0	2.3
AT6K04-5	13.8	-2.0	1.9
AT6K04-6	13.4	-5.0	2.1
K-7	15.0	1.0	2.4
K-9	14.9	2.0	2.3
K-14	15.1	2.0	2.3

10°C、16日間発酵

Table 5 小仕込試験醸造2の各種成分分析

供試菌株	CO ₂ の減少量(g)	アルコール濃度(%)	日本酒度	酸度(ml)
SY-023LT2	238	16.0	1.0	2.5
SY-045LT2	284	18.0	3.0	2.0
SYAP-037LT2	245	17.0	6.0	1.9
AT1K01-1	248	17.5	5.0	2.0
AT5T011-10	264	18.0	2.0	2.1
K-9	229	17.0	3.0	2.2
K-14	247	17.5	5.0	2.1

21日間発酵

Table 4 小仕込試験醸造1の香気成分分析

供試菌株	i-AmOAc	CaOEt	i-AmOH	E/A	C/A
SY-023LT1	2.0	1.7	100	2.0	1.7
SY-023LT2	2.1	1.8	96	2.2	1.9
SY-023	1.9	1.7	104	1.8	1.6
SY-045LT1	2.4	1.8	99	2.4	1.8
SY-045LT2	2.5	1.8	105	2.4	1.7
SY-045	2.0	1.6	96	2.0	1.7
SYAP-037LT1	1.7	2.6	123	1.4	2.1
SYAP-037LT2	2.4	2.6	121	2.0	2.2
SYAP-037	1.7	2.3	114	1.4	2.0
SYAC-006LT1	3.1	0.9	127	2.5	0.7
SYAC-006LT2	3.1	1.1	126	2.5	0.9
SYAC-006	3.2	1.0	130	2.5	0.7
SYAP-059LT1	2.3	1.6	114	2.1	1.4
SYAP-059LT2	2.1	1.5	113	1.9	1.3
SYAP-059	2.1	1.4	110	1.9	1.3
AT1K01-1	3.6	0.9	137	2.6	0.7
AT1K01-2	3.2	0.9	134	2.4	0.7
AT1K06-7	2.5	0.9	134	1.8	0.6
AT1K06-8	2.7	0.9	139	2.0	0.6
SYAC-006LT1	3.1	0.9	127	2.5	0.7
AT2K02-3	1.5	1.5	129	1.1	1.1
AT2K02-4	1.6	3.1	131	1.1	2.3
SY-051	1.5	2.8	127	1.2	2.2
AT5T011-9	1.2	0.8	113	1.1	0.7
AT5T011-10	1.6	1.6	114	1.4	1.4
AT6K04-5	0.9	0.8	110	0.8	0.7
AT6K04-6	1.2	0.7	123	1.0	0.5
K-7	1.6	1.0	119	1.3	0.8
K-9	1.5	0.9	101	1.4	0.9
K-14	1.7	1.0	109	1.5	0.9

10°C、16日間発酵

i-AmOAc: isoamyl acetate, CaOEt: ethyl n-caproate, i-AmOH: isoamyl alcohol
 E/A: i-AmOAc/i-AmOH × 100,
 C/A: CaOEt/i-AmOH × 100

Table 6 小仕込試験醸造2の香気成分分析

供試菌株	i-AmOAc	CaOEt	i-AmOH	E/A	C/A
SY23LT2	4.4	1.7	135	3.3	1.3
SY-045LT2	5.5	2.2	129	4.3	1.7
SYAP-037LT2	4.0	3.8	123	3.3	3.1
AT1K01-1	6.4	2.5	139	4.6	1.8
AT5T011-10	3.3	1.7	110	3.0	1.5
K-9	4.0	2.3	106	3.8	2.2
K-14	3.9	3.5	145	2.6	2.4

21日間発酵

i-AmOAc: isoamyl acetate, CaOEt: ethyl n-caproate, i-AmOH: isoamyl alcohol
 E/A: i-AmOAc/i-AmOH × 100, C/A: CaOEt/i-AmOH × 100

Table 7 小仕込試験醸造3の各種成分分析

供試菌株	アルコール濃度(%)	日本酒度	酸度(ml)	アミノ酸度(ml)	pH
SY-045LT2	18.5	9.0	2.3	1.3	4.28
SYAP-037LT2	17.5	1.0	1.7	1.5	4.53
AT1K01-1	18.0	7.0	1.7	1.4	4.52
AT5T011-10	18.0	9.0	1.8	1.2	4.48
K-9	17.5	6.0	2.4	1.4	4.40
K-14	17.0	5.0	2.2	1.6	4.40

Table 8 小仕込試験醸造3の香気成分分析1

供試菌株	i-AmOAc	CaOEt	l-AmOH	E/A	C/A
SY-045LT2	5.8	4.4	196	3.0	2.2
SYAP-037LT2	4.3	5.6	162	2.7	3.5
AT1K01-1	5.5	4.7	187	2.9	2.5
AT5T011-10	4.3	4.0	176	2.4	2.3
K-9	4.3	3.9	161	2.7	2.4
K-14	3.8	3.7	168	2.3	2.2

i-AmOAc: isoamyl acetate, CaOEt: ethyl n-caproate, l-AmOH: isoamyl alcohol
E/A: i-AmOAc/i-AmOH × 100, C/A: CaOEt/i-AmOH × 100

Table 9 小仕込試験醸造3の結果

供試菌株	上槽時の酵母数 (cells/ml)	死滅率 (%)	生成数量 (ml)	粕重量 (g)	粕歩合 (%)
SY-045LT2	3.04×10^8	1.0	4,980	1,920	38
SYAP-037LT2	2.12×10^8	8.9	4,590	2,410	48
AT1K01-1	6.00×10^8	5.4	4,880	2,120	42
AT5T011-10	2.44×10^8	5.0	4,820	2,180	44
K-9	1.69×10^8	9.8	4,550	2,250	45
K-14	1.60×10^8	31.3	4,400	2,600	52

切れていった。酸度は、SY-045LT2が既存株程度だったのに対し、他の3株は、0.5ml程度低かった。アミノ酸度は、1.0~1.5mlの範囲だった。香気生成は、酢酸イソアミルが高いのは、SY-045LT2とATK0101で、カブロン酸エチルが高いのはSYAP-037LT2で、AT5T011-10は、既存株と同程度で特徴ななかった。官能結果のデータは示していないが、香りの種類の強弱は、官能とよく一致していた。上槽時の酵母数と死滅率を測定したところ、SY-045LT2は、1.0%と最も低く、他のAT1K01-1, AT5T011-10は5%程度と低かった。これは、これまでの試験から低温耐性やアルコール耐性が付与されたものと考えられた。

なお、発酵期間中の醪の状ぼうは、SY-045LT2, AT5T011-10は、泡があり、SYAP-037LT2, AT1K01-1は、泡が少なかった。

3.4 栄養要求性取得株の小仕込み試験

前報⁹⁾までに、優良酵母の造成をおこなうにあたり、各酵母にリジンあるいはウラシル要求性の融合用マーカーを付与した。融合用マーカーの付与後、元株(付与前)の性質が保持されているか確認のため、総米80g、麴歩合25%、汲水歩合140%の一段仕込で試験した。結果をTable 10, 11に示した。試験したうち一部には発酵能(CO₂の減少量)や香気成分の

Table 10 栄養要求性取得株の小仕込試験醸造の各種成分分析

供試菌株	CO ₂ の減少量(g)	日本酒度	酸度(ml)
●リン要求性株			
M1-2L1	13.6	-1.5	1.9
M1-3L25	15.1	2.0	2.0
SYAC-006	14.4	3.0	1.9
M3-2L7	12.5	0.0	2.4
M3-3L28	15.6	-1.0	1.9
SYAP-008	14.2	-1.0	1.9
M4-2L10	15.8	5.0	2.2
M4-3L29	15.8	4.5	2.8
SYZ-007	15.8	2.0	3.0
M6-2L13	14.5	0.5	2.5
M6-3L33	14.6	1.0	2.4
K-9	14.9	2.0	2.3
M8-2L21	12.8	-6.0	2.7
M8-3L37	13.4	-1.0	2.9
SY-045	15.0	3.0	2.9
●ケシル要求性株			
M1-2U4	7.0	-3.0	2.2
M1-2U5	15.4	1.0	2.2
SYAC-006	14.4	3.0	1.9
M2-6U104	14.7	3.0	1.9
SY-051	15.3	6.0	1.4
M7-52U972	14.3	1.0	3.1
M7-52U973	12.0	-10.0	3.8
K-14	15.1	2.0	2.3

10°C、16日間発酵

低下が見られたが、同等の性質も多く見られた。したがって、同等以上の数値を示した菌株を融合試験に用いることとした。

4. まとめと課題

これまでに醪等から分離した酵母や保存菌株より比較的高い発酵力や香气生成能を示した分離菌株を用いて、アルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母の強化造成を実施し、その候補となる菌株が得た。また、優良清酒酵母の造成をおこなうため、酵母の細胞融合用マーカーの付与をおこなってきた。今回は、選抜された酵母菌株の評価を行うため段階的にスケールアップしながら小仕込み試験醸造をおこなった。その結果、醪発酵期中、発酵が旺盛で醪末期の日本酒度の切れもよく、酸とアミノ酸の生産量が少ないすっきりとした清酒になる酵母が選抜できた。また、これら選抜酵母の香气生成は、酢酸イ

Table 11 栄養要求性取得株の小仕込試験醸造の香气成分分析

供試菌株	i-AmOAc	CaOEt	i-AmOH	E/A	C/A
●リン要求性株					
M1-2L1	2.1	0.6	161	1.3	0.4
M1-3L25	3.5	1.2	180	1.9	0.7
SYAC-006	3.2	1.0	130	2.5	0.7
M3-2L7	2.4	0.8	173	1.4	0.5
M3-3L28	2.9	0.7	161	1.8	0.5
SYAP-008	2.0	0.7	113	1.8	0.6
M4-2L10	0.9	0.7	152	0.6	0.5
M4-3L29	1.4	0.7	190	0.7	0.4
SYZ-007	0.9	0.7	153	0.6	0.5
M6-2L13	1.7	0.6	143	1.2	0.4
M6-3L33	2.3	0.8	143	1.6	0.6
K-9	1.5	0.9	101	1.4	0.9
M8-2L21	2.0	0.5	129	1.5	0.4
M8-3L37	2.2	1.3	122	1.8	1.1
SY-045	2.0	1.6	96	2.0	1.7
●ケシル要求性株					
M1-2U4	1.1	0.5	151	0.7	0.3
M1-2U5	2.8	0.8	122	2.3	0.7
SYAC-006	3.2	1.0	130	2.5	0.7
M2-6U104	1.6	2.5	128	1.2	2.0
SY-051	1.5	2.8	127	1.2	2.2
M7-52U972	2.8	1.5	150	1.8	1.0
M7-52U973	2.5	1.5	147	1.7	1.0
K-14	1.7	1.0	109	1.5	0.9

10°C、16日間発酵

i-AmOAc: isoamyl acetate, CaOEt: ethyl n-caproate, i-AmOH: isoamyl alcohol
E/A: i-AmOAc/i-AmOH × 100,
C/A: CaOEt/i-AmOH × 100

ソアミルあるいはカプロン酸エチルのどちらかが既存株より2割程度高いものであった。これら、3菌株については、県内酒造の清酒製造企業で総米300kg以上の実地試験醸造を実施している。

また、酵母間の融合をおこなうにあたり作成した栄養要求性の付与株の諸性質は、試験したうちの一部は発酵能（CO₂の減少量）や香气成分の低下が見られたが、同等の性質も多く見られたので、それぞれ交雑をおこない優良清酒酵母の造成を進める予定である。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、原料米を提供いただいた県内清酒製造会社および滋賀県農業総合センターに感謝します。

参 考 文 献

- 1) 財団法人日本醸造協会編：醸造物の成分（1999）

- 2) 清酒酵母研究会編：清酒酵母の研究, p79-138 (1992)
- 3) S. Ashida, E. Ichkawa, K. Suginami and S. Imayasu *Agric. Biol. Chem.*, 51, 2061 (1987)
- 4) 秋田修：醸協, 84, (2), 96-99 (1989)
- 5) 吉田 清、稲橋 正明、中村 欽一、野白 喜久雄：醸協, 88, (8), 645-647 (1993)
- 6) 吉田 清：醸協, 90, (10), 751-758 (1995)
- 7) 原昌道、若井芳則、嶋崎孝行、北野一好：醸協, 78, (6), 449-452 (1983)
- 8) 岡田俊樹、白井伸明、松本正：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 41-44 (2001)
- 9) 岡田俊樹、白井伸明、松本正：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 55-60 (2002)
- 10) 注解編集委員会編：第四回改正国税庁所定分析法注解(1993)

環境調和セラミックスの開発研究

セラミックの吸放湿特性について

宮代 雅夫* 中島 孝*

Masao Miyadai Nakajima Takasi

要旨 様々な吸放湿材料や建材が市販されているが、これらの特性を比較するため簡易な評価装置を組み立てた。この装置を使って原料の特性を測るとともに、吸湿特性の優れた粉末を成形・焼成し、これら試料についても特性比較を行ったので報告する。

1 まえがき

現代の住宅は省エネルギーと快適性を両立させるため高断熱、高气密化が進められている。

しかし、建築材料としては吸放湿性に乏しい人工素材が多く用いられるため発生した蒸気が結露したり、特定の場所に蓄積し、カビやダニの発生によるアレルギー疾患がふえている。これらの対策はエアコンや換気システムなどの設置が主流となっているが、省エネルギーの観点からは最良とは云えない。エネルギーを使わないで調湿の問題を解決するために調湿材料の利用が考えられてきている。

本研究では調湿材料の簡易評価装置を組み立て、それによって幾つかの材料の吸放湿特性を評価したので報告する。

2 調湿材料に求められる性能

調湿材料に求められる性能は次に記すことが基本となっている。

1.吸放湿する容量が大きいこと。

Kelvin の式から求められる相対湿度 90% に対応する毛管の細孔半径 10nm 付近の細孔が多いものが良い。

2.吸放湿速度が速く応答性が速いこと。

速度特性は材料中の水蒸気の拡散速度に関係する 30nm 以上のマクロ孔が支配しており、この付近の細孔が多いこと。

優れた調湿材料を得るには 1.2 を合わせ持った気孔分布にする必要がある。

3.また、生産性を有し、製品として安価で提供可能なこと、輸送や施工、使用状況に耐え得るだけの強さが求められることは言うまでもない。

3 実験方法

3.1 測定装置の概要

調湿材料の評価については多くの報告があり、B 値法¹⁾が一般的である。ここでは多数の試料を同時に比較測定できる、飽和重量法により評価した。

写真(図1)の様にデシケータの下部に飽和溶液槽を設置し、飽和溶液は攪拌子で常時攪拌することによって表面を波立たせ、水蒸気の拡散・吸収を促進させる。

* セラミック材料担当

デシケータ内の温度と湿度は温湿度計でモニターし、測定中のデータはデータロガーに蓄積される。

実験は室温 20℃ に設定した室内で行いデシケータ内の相対湿度は高湿度 (Na₂CO₃:RH80 ~ 100%) と低湿度 (K₂CO₃:RH60 ~ 50%) に設定した。

試料の出し、入れと試料への吸収、また試料からの放湿によってデシケータ内の相対湿度は変動するが、24 時間後の値は略 98% と 52% になっていた。

3.2 粉末試料の測定

表 1. の試料 9 種類をアルミホックに約 2gr づつ秤量し、同時にデシケータ内に入れ、一定時間毎に取り出して重量変化を測定した。一日 (24 時間) 単位で高湿度・低湿度と交互に入れ換えて測定した。

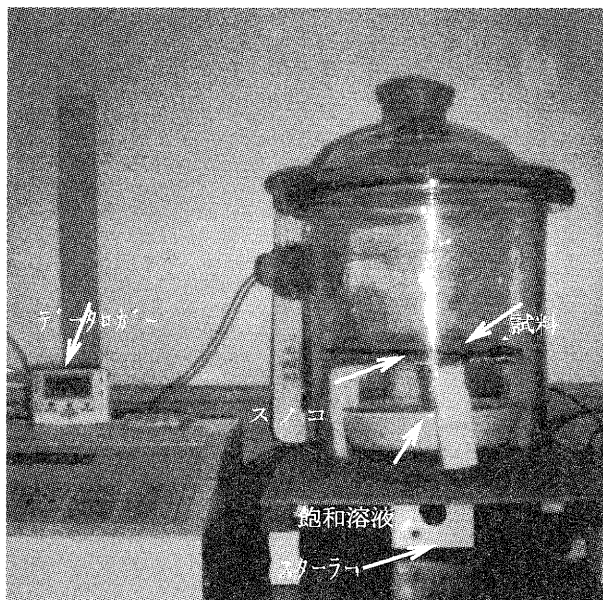


図1. 装置概要

一サイクル 48 時間後の重量を初期重量とし、補正を行って吸放湿曲線を得た。

横軸に時間、縦軸に吸湿水分 (重量%) でプロットした結果を図 2、3 に示す。

4 試験結果

4.1 原料粉末の吸放湿特性

表1. 粉末試料の種類と概要

種類	概要
活性炭	ヤシ殻活性炭<0.5mm 粉砕物
竹炭粉	<0.5mm 粉砕物
八幡瓦竹炭	1075℃焼成>5mm 篩い分け品
ゼオライト粉	人工ゼオライト<0.5mm 粉砕物
ゼオライト粉	OK 社扱い p-150 米国産
珪藻土粉	稚内層珪藻頁岩<0.5mm 篩い分け品
鹿沼土	>5mm 篩い分け品
木節粉	愛知県瀬戸産水簸粉末
スーパーボント [®] 粉	米国産

粉末試料吸放湿パターン(補正前)

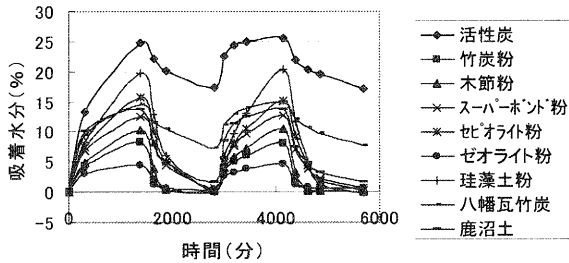


図2 粉末試料の吸放湿パターン(補正前)

粉末試料吸放湿パターン(補正後)

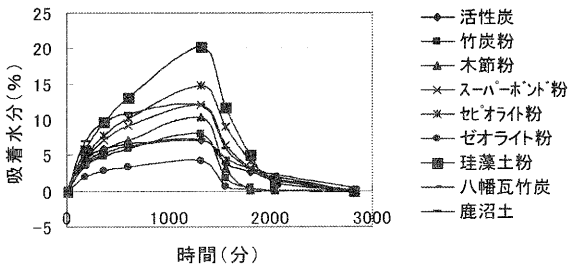


図3 粉末試料の吸放湿パターン(補正後)

24時間(1,440分)高湿度で吸湿させ、その後低湿度で24時間放湿し、これを2度繰り返したものが図2である。48時間(2,880分)後の重量を初期重量とし、その後の高湿度・低湿度48時間のデータをプロットしたものが補正後のパターン(図3)である。

最大吸湿量は珪藻土>ゼオライト>鹿沼土>スーパーボント[®]>木節粘土の順で、次に活性炭、竹炭、一番悪かったものはゼオライトであった。

4.2 成形焼成試料の吸放湿特性

最も吸放湿特性の良かった珪藻土にゼオライト、木節粘土、スーパーボント[®]を添加し、可塑成形可能な水を加えて試験体を作成した。それを600,650,700℃で焼成を行い、

それらの吸放湿特性を測定した。

4.2.1 成形・焼成試料の調合割合と成形能

表2. 調合割合(重量%)

原料名	0	1	2	3
珪藻土(5mm<)	100	60	60	60
木節粘土	-	30	22.5	15
ゼオライト	-	10	15	20
スーパーボント [®]	-	-	2.5	5
成形能	×	△	○	◎

珪藻土単味では成形性が悪いため成形助剤として木節スーパーボント[®]を添加した。

試験体作製方法は表2に示す調合100grを秤取り、水を加えて練り土状にした。これから約15grを分取し、金型に入れ湿式プレス成形を行った。大きさはL:100,D:6,W:15mmである。これらを自然乾燥した後、所定の温度で焼成(焼成条件は最高温度で30分保持)して測定試料とした。

スーパーボント[®]を増やす程、成形能は向上した。

表2に示す4調合、焼成温度は未焼成を含め4水準、合計16種類の試料について、その曲げ強さと吸放湿特性の測定を行った。その結果を以下に示す。

4.2.2 曲げ強さの変化

表3 成形・焼成試料の曲げ強さ(Mpa)

試料番号	未焼成	600℃	650℃	700℃
0	0.8	1.1	1.4	1.5
1	1.3	2.4	2.9	3.4
2	1.7	2.3	2.9	3.5
3	1.7	2.4	3.4	3.7

焼成温度による曲げ強さの変化

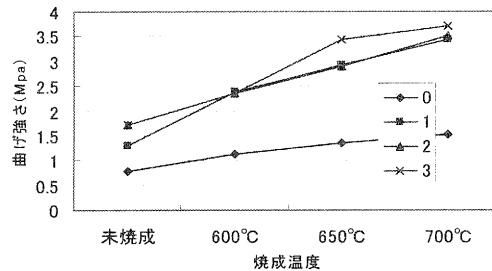


図4 成形・焼成試料の曲げ強さの変化

何れの試料についても焼成温度が高く成る程、曲げ強さは大きくなるが珪藻土単味では弱いものにしかならない。スーパーボント[®]が多い程、焼成温度による変化が大きい。

4.2.3 吸湿量の変化

粉末試料と同様の吸放湿試験を行った。その結果をその結果を図(5,6,7,8)に示す。

未焼成のパターンをみると、最大吸湿量は珪藻土の割合に比例しており、100%珪藻土の試料が最も吸湿量が大きく、その他の試料はその70%程の吸湿量で、割合による違いは殆どない。

成形試料(未焼成)の吸放湿パターン

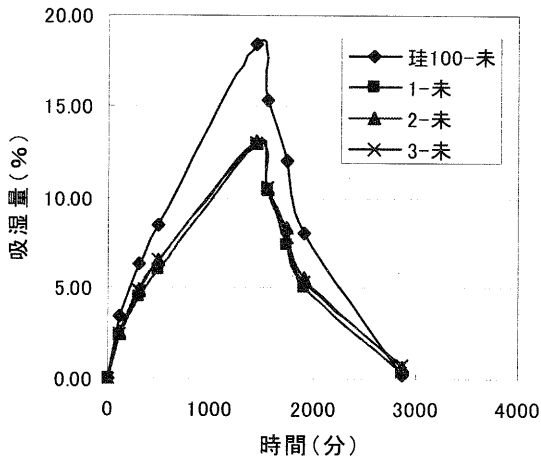


図5 未焼成試料の吸放湿パターン

焼成(650℃)試料の吸放湿パターン

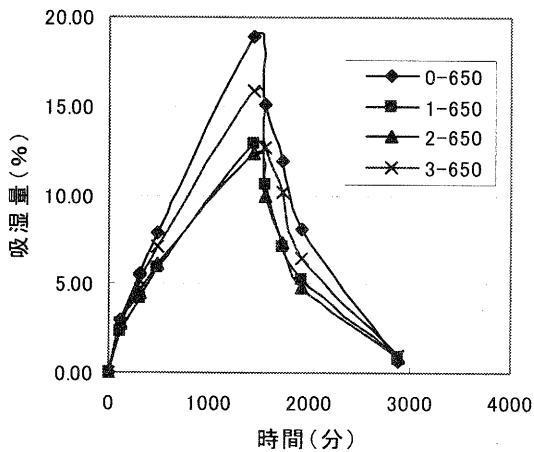


図6 650℃焼成試料の吸放湿パターン

焼成(700℃)試料の吸放湿パターン

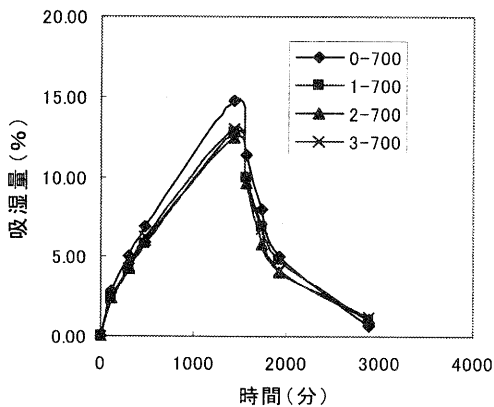


図7. 700℃焼成試料の吸放湿パターン

焼成温度による吸湿量の変化

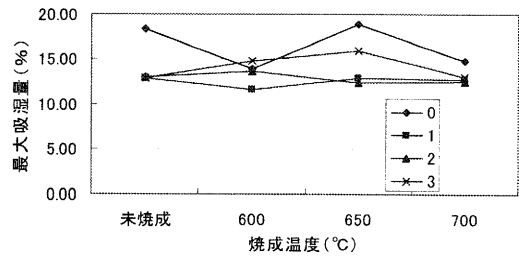


図8. 最大吸湿量の変化

600℃焼成体はすべての試料で吸湿量が減少し、特に珪藻土単味の減少は大きく試料3と同等の値になってしまう。650℃焼成体の吸湿量は単味及び3の試料で増加を示し、さらに温度を上げた700℃焼成体ではすべての試料について減少を示した。

4 まとめ

吸湿性粉末及びそれを成形・焼成した試料についてその特性を測定した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 吸湿量は珪藻土>ゼライト>鹿沼土>スーパーボンド>木節粘土等の天然素材であり、次に活性炭、竹炭、八幡瓦竹炭、一番悪かったものは人工ゼライトであった。
- (2) 珪藻土を成形・焼成した試料については650℃での特性が優れていた。
- (3) 曲げ強さは、焼成温度が高いほど強くなるが、吸放湿特性を合わせて考えると650℃が適切な焼成温度と考える。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、素地焼成研修生鈴木陽子君並びに山本康未君に吸放湿試験データの収集等お手伝い戴きました。ここに記し、感謝の意を表します。

文献

- 1) 鈴木 慎他：セラミック論文誌 108,202-205(2000)
- 2) 古賀 賢一：福岡県工業技術センター平成13年度研究報告 p85-87

無機系廃棄物の再資源化に関する研究

SiO₂-Al₂O₃-Flux 系の発泡組成と造粒体の作製

横井川 正美*

Masami Yokoigawa

要旨 SiO₂-Al₂O₃-Flux 系の発泡組成について、畑長石、NZ カオリン、石灰石、マグネサイトを主原料とし、酸化鉄を発泡材として検討した。焼成温度は 1175~1300℃で 25℃刻みとし、かさ密度、吸水率、曲げ強さなどの物理的特性についてもその傾向を求めた。さらに、これらの実験結果をもとに選択した砕石集塵粉を主原料にした調合物による造粒体の作製を試みた。

1 まえがき

全国の産業廃棄物の総排出量については、約 4 億トンで横這い傾向であるが、依然として再資源化率の低い品目が多い。なかでも、汚泥などの無機系廃棄物はその代表であり、環境負荷低減のために再生利用することが持続可能な社会するうえで重要である。県内でも、砕石、石材加工、鋳造、生コン、珪砂・長石水洗、浄水、下水などの関連業界で有効活用されていない副産物が多数存在する。

従来、これらの利用法として焼成固化によりタイルやブロックする研究が広く行われていたが、当場では昨年頃からこれらを多孔質の軽量材料として再資源化するための組成について検討している。¹⁾

今年度については、その組成の物理的特性のと造粒体の試作を実施したので報告する。

2 実験方法

2.1 使用原料

畑長石は新陶産業製の MK-H (以下 AP で示す)、NZ カオリンは N.Z.CHINA CLAYS LTD.の PREMIUM (以下 NZK)、石灰石は近江鋳業製の LP-300 (以下 LS)、酸化鉄は戸田ピグメント製 120R (以下 FE)、マグネサイトとガラス粉末は市販品を振動ミルで 4h 乾式粉碎したものを使用した。(以下 MG、GL)

表 1 使用原料の化学分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
MK-H	77.1	12.7	0.15	0.07	0.54	0.22	4.74	3.21	0.66
NZK	50.6	34.7	0.23	0.08	0.00	0.02	0.00	0.05	13.7
LP-300	0.53	0.05	0.05	0.01	55.2	0.63	0.00	0.00	43.4
MgCO ₃	1.48	0.06	0.33	0.01	1.18	46.5	0.00	0.01	50.3
GLASS	70.4	1.65	0.24	0.04	7.98	3.90	0.83	13.1	0.22

* セラミック材料 担当

主要原料の化学分析値と粒度分布はそれぞれ表 1 および図 1 に示す。なお、化学分析値は理学電気工業製蛍光 X 線装置 System3270E によるガラスビード検量線法、粒度分布はセイシン企業製レーザー回折式粒度分布装置 PRO-7000S を使用してそれぞれ求めた。

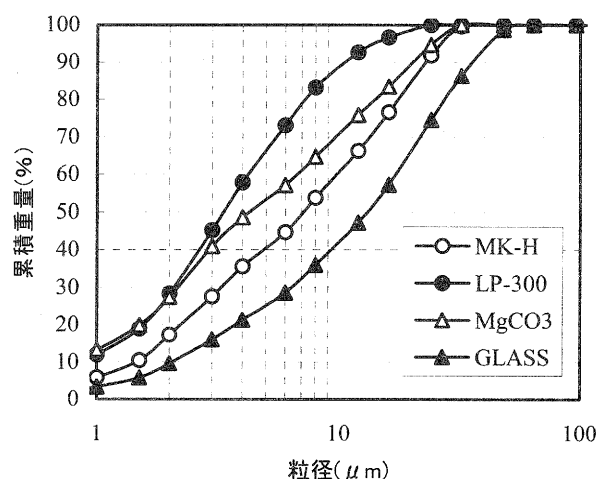


図 1 使用原料の粒度分布

2.2 調合割合

前年度行った結果¹⁾から、10%以上の石灰石はガラス化が進行して発泡しないこと、長石と粘土の置換は 10%程度なら効果的なこと、さらに酸化鉄の添加量も 2%でも十分なことがわかったが、今回はもう少しその調合割合を細かくして傾向を見ることにした。

具体的には、畑長石 90%、NZ カオリン 10%、酸化鉄 4%を中心的な調合とし、以下のように調合を変化させた。畑長石 : NZ カオリンは 5%刻みで 100:0 から 80:20、酸化鉄は 1%刻みで 2~6%添加、石灰石、マグネサイトは畑長石と 1,3,5%の割合で置換、ガラス粉末は同様に 10,20,30%の割合で置換した。(表 2)

表 2 調合割合

No.	AP	NZK	FE	LS	MG	GL
1	90	10	2	-	-	-
2	90	10	3	-	-	-
3	90	10	4	-	-	-
4	90	10	5	-	-	-
5	90	10	6	-	-	-
6	100	0	4	-	-	-
7	95	5	4	-	-	-
8	85	15	4	-	-	-
9	80	20	4	-	-	-
10	89	10	4	1	-	-
11	87	10	4	3	-	-
12	85	10	4	5	-	-
13	89	10	4	-	1	-
14	87	10	4	-	3	-
15	85	10	4	-	5	-
16	80	10	4	-	-	10
17	70	10	4	-	-	20
18	60	10	4	-	-	30

2.3 試験体の作製方法

外割原料(FE)の除いた状態 500g を調合単位とし、図2の石川式ライカイ機で15分間混合した。

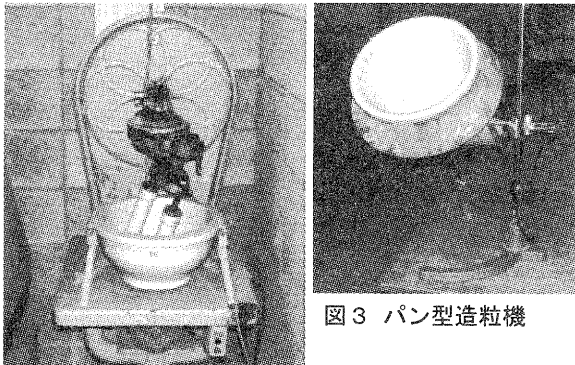
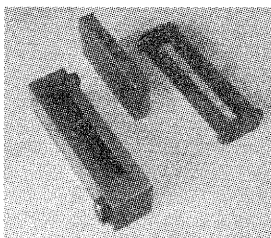


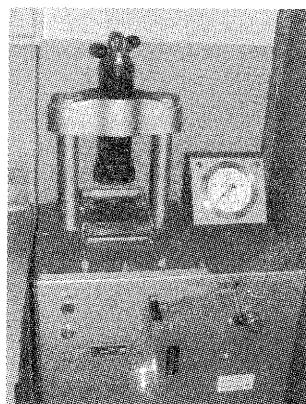
図2 ライカイ機

さらに、図3のパン型造粒機で水分を8~10%程度加えて造粒した。成形体は15×100mmの金型(図4)に造粒粉を入れ、図5のプレス機で30MPa加圧することにより得た。



↑図4. 使用金型

図5. プレス成形機→



2.4 試験体の焼成

モトヤマ製炉底昇降式大型電気炉(図6)を用いて、1175~1300℃の範囲で25℃刻みの6パターンの焼成を行った。焼成カーブは1000℃まで200℃/h、1000℃から最高温度まで100℃/h、最高温度で30分保持したあと炉冷した。

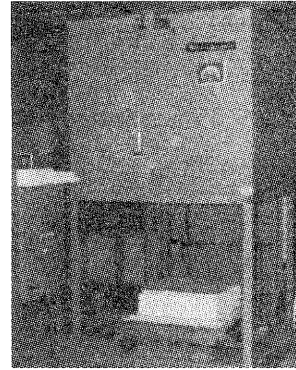


図6 焼成炉

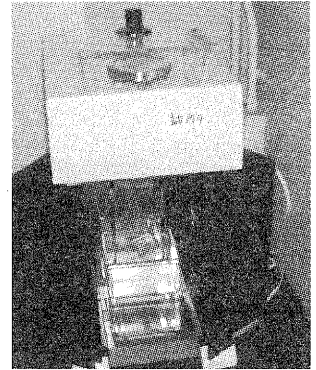


図7 比重測定装置

2.5 物性試験方法

2.5.1 焼成膨張率

焼成後の試験体の外寸を測定し、金型の長さ100mmの差から求めた。

2.5.2 かさ密度、吸水率

かさ密度、吸水率は、いずれもJIS C2141の方法を用いた。かさ密度は水中重量法、吸水率については30分煮沸法である。測定には、図7の島津製作所製比重測定装置SGM-300Pを用いた。なお、水に浮く試験体については、錘のみでゼロ点を取ったあと、試験体にそれを乗せて測定した。

2.5.3 曲げ強さ

島津製作所製オートグラフAG-1型(図8)を用いて測定した。条件は、スパン40mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minである。3本の試験体のそれぞれ2カ所を測定し、6点の平均値(異常値除く)を求めた。

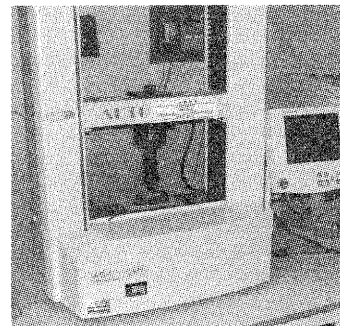


図8 曲げ試験機

3 結果と考察

3.1 調合物の化学組成

表1の調合割合と原料の化学分析値から、試験体の化学分析値を計算した結果を表3に示す。SiO₂-Al₂O₃-

Flux のうち、Flux については CM と KN に分けた値も示す。(ST)、(C1)などは、以下の図のラベルである。

表3 調合物の化学組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CM	KN	Flux
AP100	77.1	12.7	0.76	7.95	8.71
AP95-NZK5	75.8	13.8	0.72	7.56	8.28
AP90-NZK10(ST)	74.5	14.9	0.69	7.16	7.85
AP85-NZK15	73.1	16.0	0.65	6.77	7.41
AP80-NZK20	71.8	17.1	0.61	6.37	6.98
AP89-NZK10-LS1(C1)	73.7	14.8	1.24	7.08	8.32
AP87-NZK10-LS3(C3)	72.2	14.5	2.34	6.92	9.26
AP85-NZK10-LS5(C5)	70.6	14.3	3.44	6.76	10.2
AP89-NZK10-MG1(M1)	73.7	14.8	1.16	7.08	8.24
AP87-NZK10-MG3(M3)	72.2	14.5	2.09	6.92	9.02
AP85-NZK10-MG5(M5)	70.7	14.3	3.03	6.76	9.80
AP80-NZK10-GL10(G1)	73.8	13.8	1.80	7.76	9.56
AP70-NZK10-GL20(G2)	73.1	12.7	2.91	8.36	11.3
AP60-NZK10-GL30(G3)	72.4	11.6	4.02	8.95	13.0

* CM: CaO+MgO, KN: K₂O+Na₂O,

Flux: CaO+MgO+K₂O+Na₂O

3.2 焼成体の外観 (色と形状)

3.2.1 AP90-NZK10 への酸化鉄添加 (2~6%)

1175℃で焼結し、1200℃では発泡し始めている。この温度領域での焼成色はいずれも茶色であり、酸化鉄の量による色の差はない。しかし、1225℃になると2%のもののみ、呈色がやや薄くなる。1250℃から1300℃では、酸化鉄 2%のみが黄色味かき、他は茶色、焦げ茶色、黒色と変化する。なお、1300℃では気孔が大きくなり過ぎてやや変形している。この組成における酸化鉄は 2%程度がガラスに溶解込み、他は 3 価の鉄として遊離するが、徐々に還元されてガスを発生していることになる。発泡率については、酸化鉄 2~6%においては大差がない。

3.2.2 AP への NZ 置換 (酸化鉄添加 4%)

3.2.1 の場合と同様、1175℃では焼結した状態である。1200℃になる発泡し始めるが、カオリン置換量が 15%や 20%のものは発泡度合いが悪い。焼成呈色については、高温になるほど、またカオリン置換率が低いほど濃くなった。発泡率はカオリン置換率が 5~10%のものが良い。畑長石だけのものは、カオリン置換しないものより発泡率は悪いが、気孔が揃っていて表面も平滑である。

3.2.3 LS, MG, GL の置換 (酸化鉄添加 4%)

1175℃では MG5%のもので黒色化、ガラス 20%のものはガラス化、ガラス 30%は溶融が進み、黄緑色を呈し、角が丸くなった。1200℃になると、LS 置換量は 1%なら効果があるが、他では逆に発泡しにくくなる。MG についてこの置換範囲では発泡に寄与する。GL は 10%までが添加限界である。1225℃では同じような外観で発泡が進むが、1250℃以上ではこれらの添

加した調合は気孔がさらに巨大化し、変形も大きく使えない状態となる。

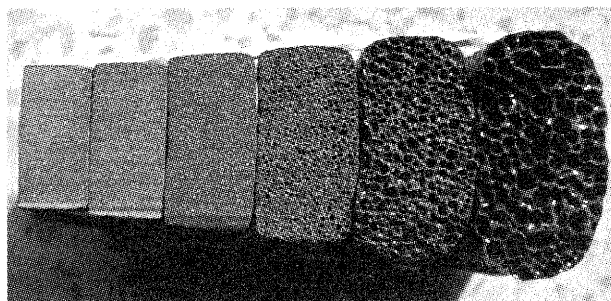


図9 焼成体の断面図

(AP90-NZK10-FE4、1175~1300℃)

3.3 焼成膨張率

3.3.1 AP90-NZK10 への FE 添加 (2~6%)

図 10 に 1175~1300℃の焼成膨張率を示す。FE の添加量による膨張率の差はあまりなく、焼成温度にほとんど依存している。1225℃でほぼ成形寸法同じになる。

3.3.2 AP への NZ 置換 (FE 添加 4%)

1175℃でどの調合も焼結しているが、その後の加熱による特性は大きく異なる。すなわち、発泡しやすい組成が 1200~1250℃では NZ 置換は 10%程度となったが、1275℃以上ではむしろ置換 5%程度のほうが良いことがわかる。

3.3.3 LS, MG, GL の置換 (酸化鉄添加 4%)

LS 置換は 1%なら発泡に寄与し、それより多くなるとむしろ阻害するが、5%までなら発泡しなくなるということはない。MG 置換は 1%、3%、5%いずれも発泡に寄与し、焼成温度を低くすることができる。GL について、20%、30%置換でガラス化進み過ぎて発泡しなくなる。また、10%置換は発泡はするが、置換前の組成より悪い。

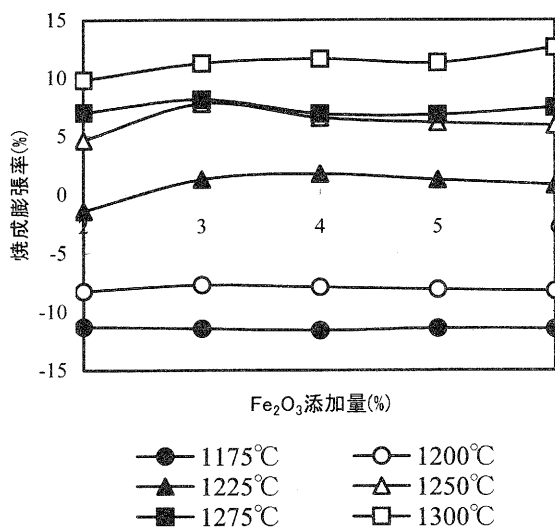


図10 AP90-NZK10 への酸化鉄添加 (2~6%)

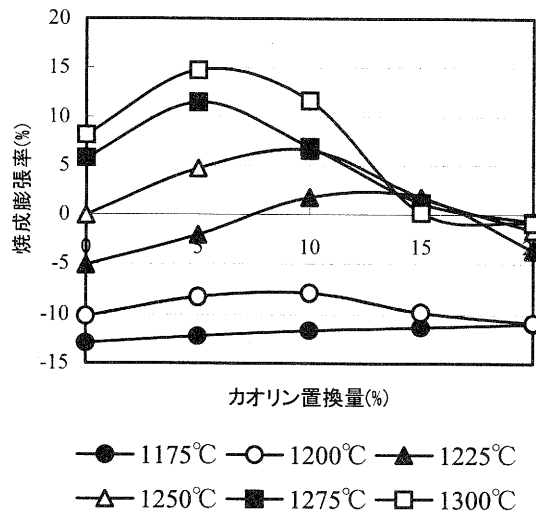


図 11 AP への NZK 置換 (酸化鉄添加 4%)

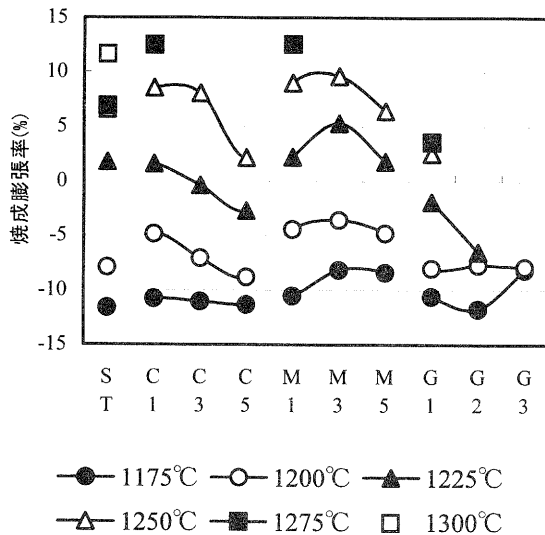


図 12 LS、MG、GL の置換 (酸化鉄添加 4%)

3.4 かさ密度

3.4.1 AP90-NZK10 への FE 添加 (2~6%)

1175°Cでは、いずれの調合もかさ密度はほぼ 2.4g/cm³ なる。これ以上の温度で発泡が進行し、かさ密度が低下する。1200~1225°Cでの低下は急激であり、1.4~1.6 となる。かさ密度が 1 を下回るのは 1300°C になってからであり、水に浮くような発泡軽量素材を得るのは SiC を用いる場合より難しい。

3.4.2 AP への NZK 置換 (FE 添加 4%)

NZK の置換量が 15%以上になると、1300°Cまで温度を上げてても 1.3 以下にするのは困難になる。最もかさ密度を下げる事ができる組成は、NZK5%置換の組成となった。

3.4.3 LS、MG、GL の置換 (FE 添加 4%)

かさ密度を低下させるのには、LS よりむしろ MG のほうが効果的であり、これらを 1~5%程度 AP と置換すると 1250°Cでかさ密度が 1g/cm³ を切る。

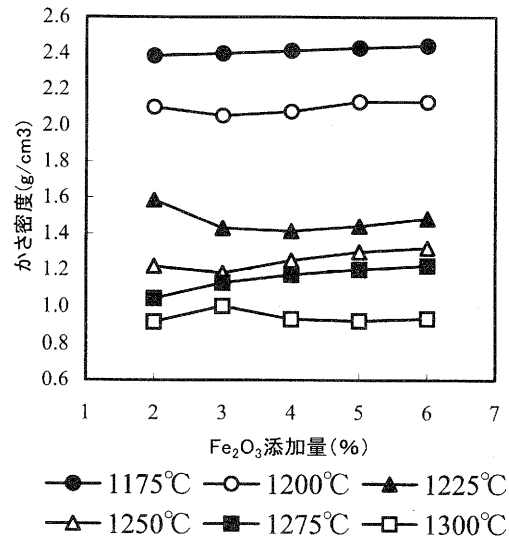


図 13 かさ密度: AP90-NZK10 に FE 添加 (2~6%)

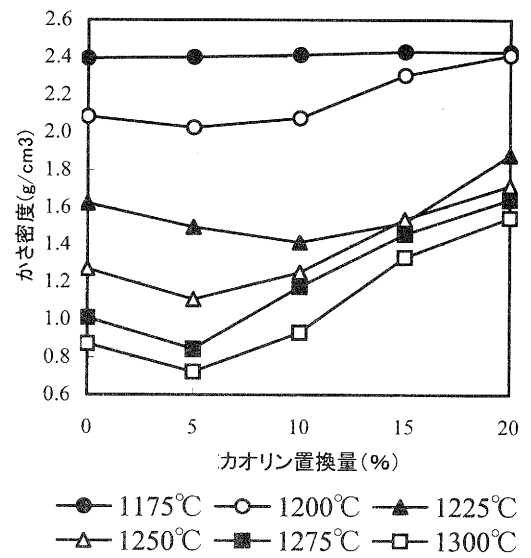


図 14 かさ密度: AP への NZK 置換 (FE 添加 4%)

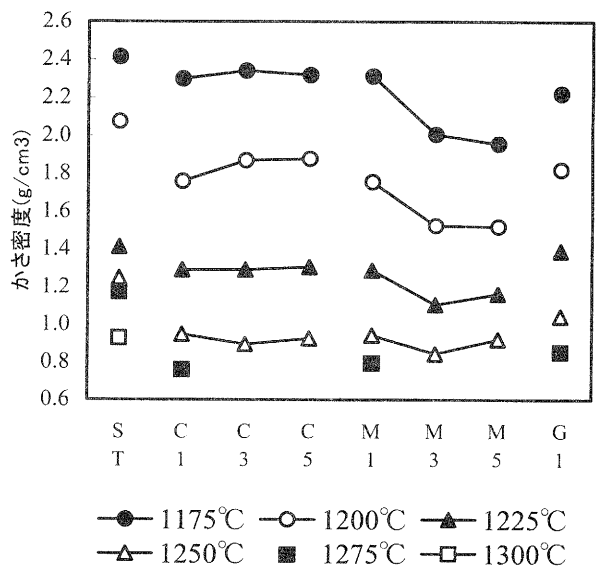


図 15 かさ密度: LS、MG、GL の置換 (FE 添加 4%)

3.5 吸水率

3.4.1 AP90-NZK10 への FE 添加 (2~6%)

1225°Cまでいずれの調合も吸水率はほぼ 0%であるが、FE3%以上のものは 1250°Cになると数%の吸水率を持つようになる。気孔が巨大化し、隣の空間と連続し、一部それが表面に現れたものと考えられる。

3.4.2 AP への NZK 置換 (FE 添加 4%)

カオリン置換量の多いものほど、高温での吸水率が高くなる。また、15%置換のものは 1225°Cで特に吸水が高くなる。SiC での発泡を検討したときにも、カオリンの置換量がやや多い組成で気孔が開放される現象を確認している。

3.4.3 LS、MG、GL の置換 (酸化鉄添加 4%)

どの調合も 1225°Cまで 0%に近い低い吸水率である。1250°Cでは 1~2%程度の吸水する。ただ、LS や MG 置換のものは、無置換のものより吸水が小さい。

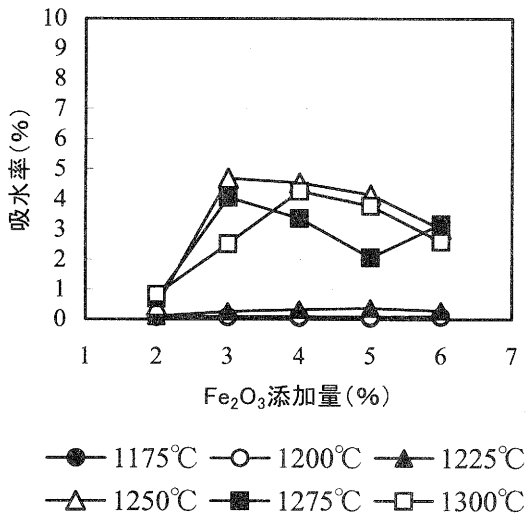


図 16 吸水率: AP90-NZK10 への FE 添加 (2~6%)

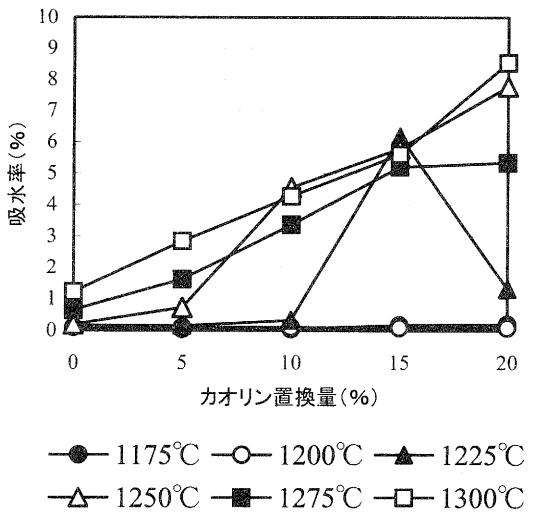


図 17 吸水率: AP への NZK 置換 (FE 添加 4%)

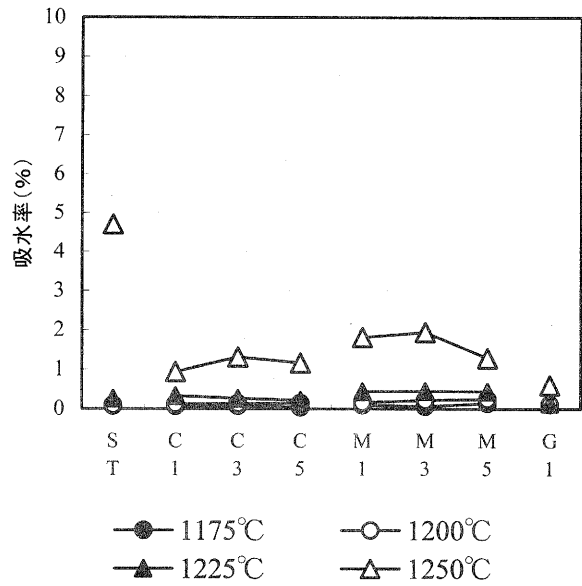


図 18 吸水率: LS、MG、GL の置換 (FE 添加 4%)

3.6 曲げ強さ

3.6.1 AP90-NZK10 への FE 添加 (2~6%)

焼成膨張率、かさ密度とほぼ同じ傾向となった。FE 添加量の影響はほとんどなく、焼成温度に依存している。特に、1200~1225°Cでの強度低下が著しく、1275°C以上では多くのものが 10MPa を下回る。

3.6.2 AP への NZK 置換 (FE 添加 4%)

この系においても、焼成によるかさ密度の低下が、曲げ強さに大きく影響する。発泡率が良かった 1225~1250°Cでの NZK 置換 10%、1275~1300°Cでの 5%付近はいずれも曲げ強さが最小となった。

3.6.3 LS、MG、GL の置換 (酸化鉄添加 4%)

LS より発泡に寄与した MG の強度の落ち込みがやはり大きい。

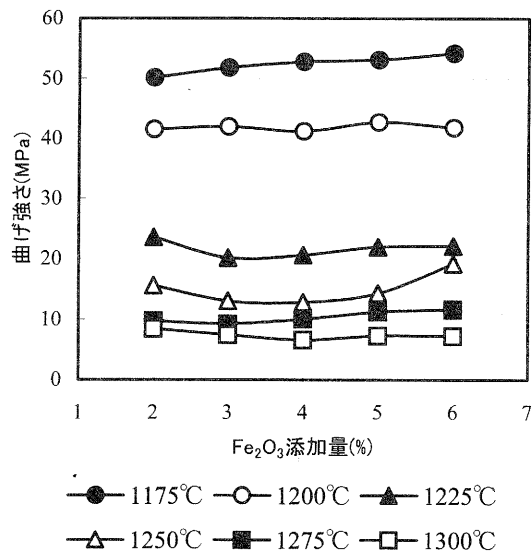


図 19 曲げ強さ: AP90-NZK10 への FE 添加 (2~6%)

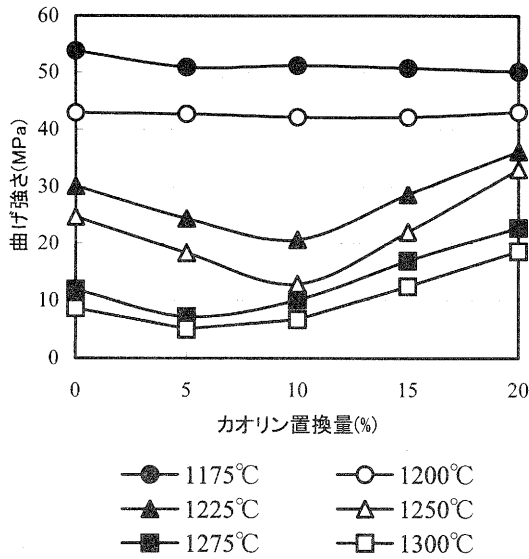


図 20 曲げ強さ:AP への NZK 置換(酸化鉄添加 4%)

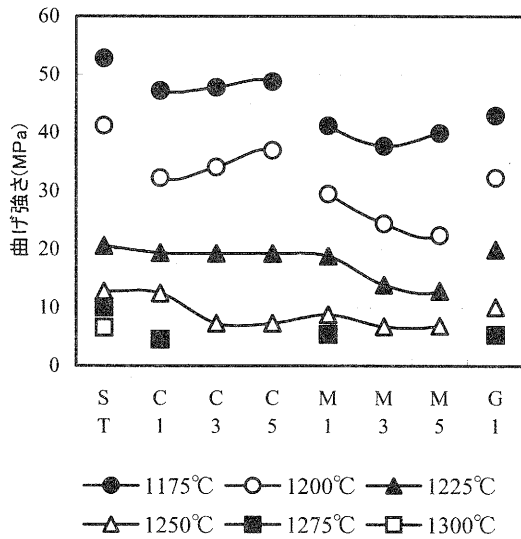


図 21 曲げ強さ:LS、MG、GL の置換 (FE 添加 4%)

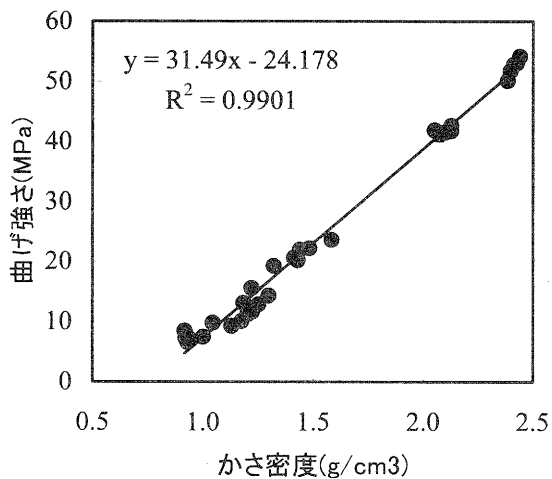


図 22 かさ密度と曲げ強さの関係 (FE 置換系列)

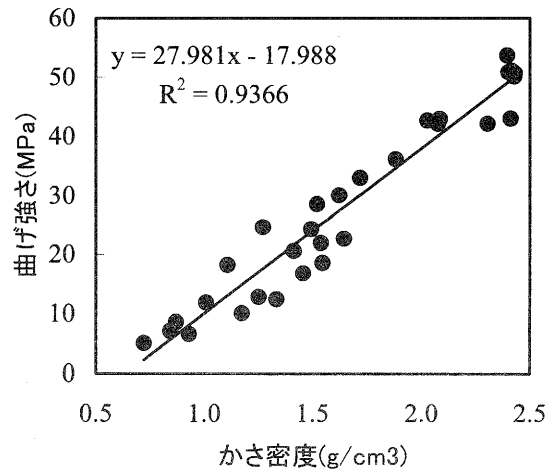


図 23 かさ密度と曲げ強さの関係 (NZK 置換系列)

3.6 かさ密度と曲げ強さの関係

かさ密度と曲げ強さは非常に密接な関係があるので、FE 置換系列と NZK 置換系列に分けて各温度のデータをプロットしてみた。いずれの系列においても強い相関がある。大まかな曲げ強さの目安としては、かさ密度 1 で 10MPa 弱、1.5 で 20MPa、2 で 40MPa、2.4 で 50MPa となっている。

4 まとめ

SiO₂-Al₂O₃-Flux 系において酸化鉄の発泡材とした調合物の 1175～1300℃にて物理的特性を検討した結果、以下のような知見を得た。

- (1)素地の発泡に必要な酸化鉄の量は 2%であり、3～6%の範囲では特性に大きな変化がない
- (2)アプライト-カオリン系において、発泡しやすい組成はカオリンを 5～10%置換した領域であり、Al₂O₃量で換算すると 13～15%である。カオリン置換量 20%(Al₂O₃ 換算 17%)でも発泡するが、かさ密度 1.5g/cm³以下のものは得られなくなる。
- (3)石灰石、マグネサイトの置換は、マグネサイトのほうが発泡に有効に働く。また、マグネサイトは素地をより低温度で黒色化させる。石灰石、マグネサイトの置換量 5%(CaO、MgO 換算で 3%あまり)については、発泡しなくことはないが、ガラス粉末 20,30%置換のように Flux の合計量が 10%以上になると発泡しなくなる。
- (4)アプライト-カオリン系においては、アプライトの多い組成のほうが、気孔が細かく揃い、低吸水率のものができる。
- (5)酸化鉄の還元によるガス発生による発泡体についても、SiC を発泡体とした素材のように Al₂O₃のやや高い領域で吸水率の高くなる焼成温度域がある。
- (6)曲げ強さはかさ密度にほとんど依存しているので、軽量高強度のものの作製は難しい。
- (7)超軽量化については、酸化鉄系より、SiC を発泡材として用いる方が有利である。

5 造粒体の作製

比較的純度の高い原料を用いた調査試験により、発泡しやすい化学組成がおおよそわかったので、実際に企業から出る無機系廃棄物（副産物）を化学分析し、それを用いたもので試作試験（造粒骨材）を行った。（浄水汚泥の分析は他所）

5.1 無機系廃棄物の化学分析

すべてが廃棄物ではなく、むしろ副産物として有償で取り引きされているものも多い。

表 4 無機系廃棄物の化学分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
碎石集塵	61.5	16.6	6.02	0.70	1.44	2.27	3.75	1.68	5.03
碎石ケーキ1	50.8	13.8	5.28	0.69	10.4	2.69	2.35	2.14	10.8
碎石ケーキ2	56.2	25.1	6.21	1.80	1.04	2.82	1.04	0.00	5.35
石材廃泥	65.7	14.4	3.56	0.33	4.16	1.87	4.03	2.93	2.03
長石洗土	60.9	20.5	5.72	0.41	0.72	0.19	3.22	2.48	4.95
浄水汚泥	144.1	24.7	5.0	-	-	-	-	-	20.6
浄水汚泥	226.5	26.6	3.3	-	-	-	-	-	40.6
浄水汚泥	332.6	26.4	4.1	-	-	-	-	-	31.9

碎石ケーキ1、石材廃泥はCaO成分が高く、また碎石ケーキ2、長石洗土、浄水汚泥はAl₂O₃成分でそれらを主体に用いた場合は発泡化は難しくなる。ここでは、碎石集塵を主体に用いて試作することにした。なお、集塵粉の粒度は、50%径で7.2μmであった。

5.2 ベントナイトの化学分析値と焼成

ペレット押し出したあと、球形に整粒するというプロセスの造粒方法を選択したので、素地の可塑性が必要になる。そこで、鋳物の型などでよく使われるベントナイトを可塑性材として用いることにした。表4に豊順洋行製の化学分析値、図24に1250℃での焼成性状を示す。

表 5 ベントナイトの化学分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
SuperBond	68.6	16.3	3.88	0.15	1.49	1.72	0.49	1.80	4.96
穂高	69.3	13.4	2.28	0.16	2.77	2.30	0.73	1.59	6.95
ニュー穂高	60.4	15.0	4.82	0.54	3.18	3.04	0.71	3.26	8.36

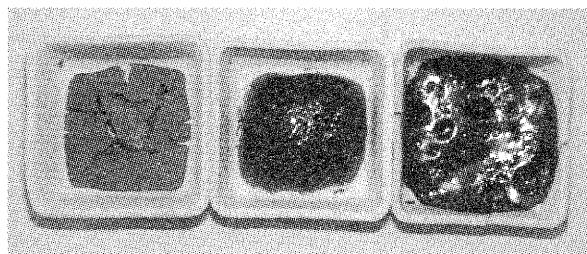


図 24 ベントナイトの焼成性状（1250℃）

左から、SuperBond、穂高、ニュー穂高

本研究では、SuperBond に比べると安価な穂高を用いて以下の試験を行った。

5.3 練り土の作製

碎石集塵 4.5kg%とベントナイト 0.5kg を図 25 の万能混合攪拌機に入れて 30 分間乾式混合したあと、水を 25%入れて 15 分間練った。

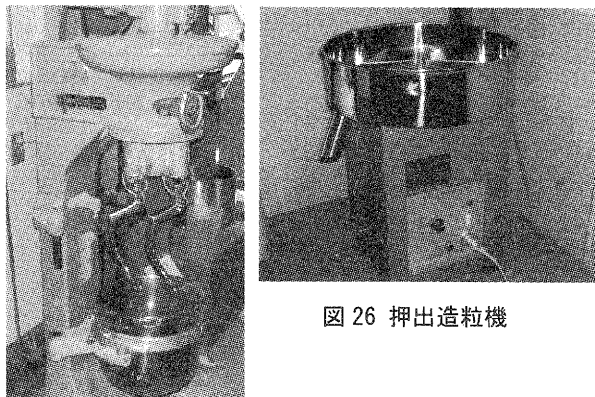


図 25 万能混合攪拌機



図 27 麺状化

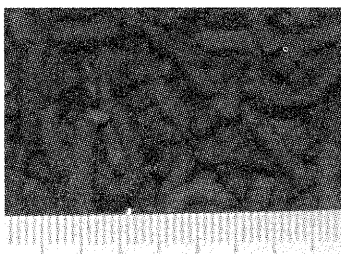


図 28 ペレット化

5.4 造粒プロセス

作製した練り土を図 26 の押出造粒機（筒井理化学器械製卓上顆粒製造機 KAR-130）で麺状で押し出した(図 27)。なお、装置のスクリーンの穴は 3mm とし、押し出し時には麺同士が付着しないようにドライヤーで風を送ることにより、1cm 程度のペレット状に成形した(図 28)。さらに、図 29 の球形整粒機（不二パウダル製マルメライダー-QJ-230）で球状にし、土岐口蛙目粘土をコーティングした。

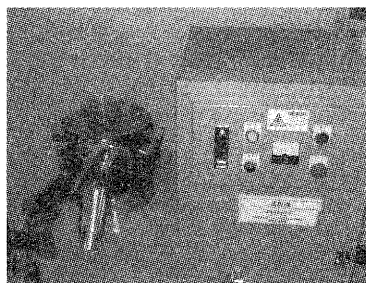


図 29 球形整粒機

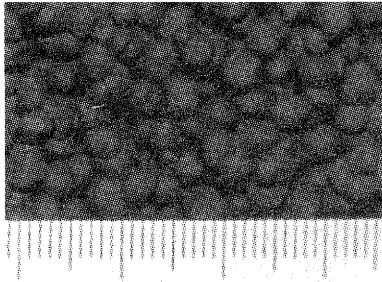


図 30 球状化

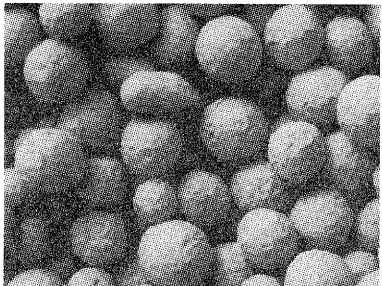


図 31 コーティング

5.5 造粒体の焼成

焼成温度により、3つのタイプのもをを試作した。素焼品(800℃)は、保水性を生かした園芸素材や水質浄化用心材、焼結品(1150℃)は強度、低吸水性を生かした再生骨材、発泡品(1200℃)は軽量、断熱性を生かしたフィラーを用途として考えた。

5.6 素焼品のかさ比重と吸水率

試作したものを、市販の園芸素材である鹿沼土や赤玉土と比較してみた。比較特性としては、一定容積の重さ(かさ比重)と1時間後の自然吸水率である。市販品より、かさ比重が大きく、吸水率が低い、硬いのが特徴である。

表 6 素焼品のかさ比重と吸水率

	かさ比重	吸水率
試作品	1.1	14%
鹿沼土	0.5	27%
赤玉土	0.8	20%

5.7 焼結品の特徴

1150℃で焼成したもの(焼結品)は、コーティングなしのものが小豆状の外観、コーティングしたものは白色化していた。吸水率は0.6%であり、コーティングなしのものも造粒体同士の融着はなかった。

5.8 発泡品の問題点

発泡体では造粒体がガラス化するため、コーティングは不可欠である。最初に試みた土岐口蛙目粘土の状態は図31のように内部の膨張により、亀裂が入り、一部が融着した。



図 32 発泡品

5.8 各種コーティング材

蛙目粘土によるコーティングでは、発泡骨材の同士の融着は避けられなかったため、原料を次に示す耐火度の高い原料に変えてテストすることにした。

- ① アルミナ細粒(昭和電工 A-42-2)
- ② アルミナ粗粒(昭和電工 A-12)
- ③ 水酸化アルミ(昭和電工 H-32)
- ④ 福島珪石(日陶産業)
- ⑤ 三石ロー石粉末(丸二陶料)
- ⑥ 金剛カオリン(日興コンポジット)

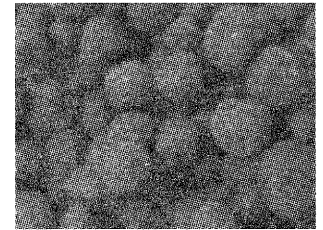
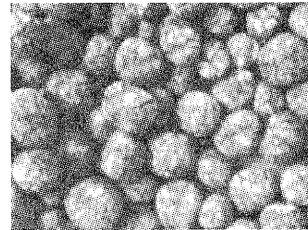


図 34 アルミナ粗

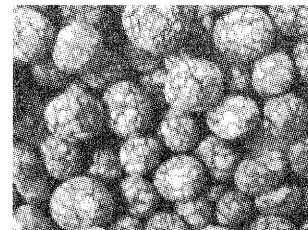


図 35 水酸化アルミ

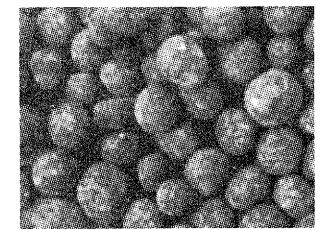


図 36 福島珪石

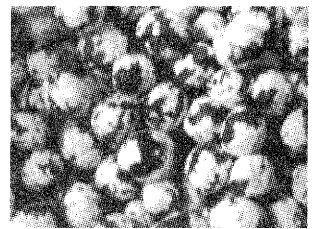
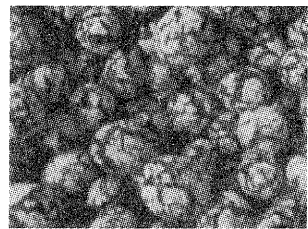


図 33~38 から、粘土質の細かい粒子をコーティングすると、その層の焼結により亀裂が入りやすくなるので、むしろ粗いアルミナや珪石のほうが融着せず、うまく軽量骨材が得られたことがわかった。

6 今後の方針

SiO₂-Al₂O₃-Flux 系の発泡組成の検討、無機系廃棄物を利用した造粒体の作製と2本立てで実験を進めたが、前述したようにFe₂O₃の還元による発泡は限界がある。また、造粒による骨材については採算ベースに乗せるにはまだ課題が多いがわかった。ただ、これらの実験を通して得られた知見は、技術指導には大いに役立つものと確信する。今後は、骨材の多層化、構造化、機能化などについて検討していく予定である。

参考文献

- 1) 横井川正美：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 65-67 (2002)

金属陶器の研究（第三報）

多孔質焼結フェライトの開発

川澄一司*

KAWASUMI Kazushi

要旨 砂鉄などの粗粒な骨材にベントナイトを添加した水系の可塑性材料を成形後焼成し多孔質な素地を得た。同素地の電気抵抗値、細孔径分布、透過率等の基本的な物性を測定した。

1 はじめに

本研究は、電気を通す、磁石に着く、といった金属の特性と、可塑性成形が可能である、窯によって焼成する、といった陶器の特性を併せ持つ「金属陶器」とでも呼べそうな材料の開発を目的として実施した。原料が安価であることと脱脂工程が不要であることも重視した。

過年度においては砂鉄・ベントナイト系材料の可塑性試験、焼成試験、めっき試験を実施したが、本年度は材料を多孔質化する研究に取り組んだ。

2 試料の作成方法

2.1 原料と調合

主原料に基づき大別すると二種類の試料を作成した。一種目は磁石ⁱの粉碎物を利用したものであり、二種目は砂鉄ⁱⁱを用いたものである。磁石を主原料とした試料は水中重量法試験用の小型試験片の作成に用い、砂鉄を主原料とした試料は成形性や焼成性状を知るための大型試験体を作成するのに用いた。

小型試験片用に砂鉄では得ることができない粗粒の骨材を作るため、フェライト磁石の不良品を多量に入手し 800℃で消磁後、鉄鉢により粉碎した。さらに粉碎物を試験ふるいにより分級し三種類の骨材を得た。

Table 1. Screen classification of magnet powders.

試験ふるいによる分級	メ ^o イ ⁿ 径
120メッシュ以下	70 μm
120メッシュ以上60メッシュ以下	234 μm
60メッシュ以上32メッシュ以下	482 μm

大型試験体用の骨材としてフェライトを主成分とするオーストラリア産の砂鉄原鉱を用いた。粒度ⁱⁱⁱはメ^oイⁿ径 219 μm、モード径 205 μm、平均値 224 μm であり比較的シャープな分布となっている。この原鉱を試験ふるいにより分級し三種類の骨材を得た。

砂鉄原鉱の粒度分布

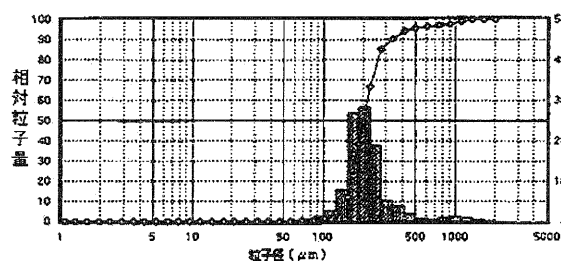


Fig. 1. Particle distribution of iron sands.

Table 2. Screen classification of iron sands.

試験ふるいによる分級	メ ^o イ ⁿ 径
80メッシュ以下	144 μm
80メッシュ以上70メッシュ以下	169 μm
70メッシュ以上	222 μm

可塑性付与材として米国ワイオミング州産のベントナイト^{iv}を使用した。このベントナイトは国産品よりも耐火度が高いが、フェライト骨材が導電性を発現する焼成温度で熔融しバインダーとしても機能する。調合はフェライト骨材 90%に対してベントナイト 10%である。試験ふるいを用い乾燥粉末の状態で混合した後、霧吹きで水を加えながら転動装置を用いて混練し耳たぶよりもやや硬めの可塑性材料とした。

*セラミック材料担当

2.2 試料の成形

小型試験片は 100g の可塑性材料を 100×30mm の金型に詰め込み、手動プレス機^vにより約 500kg をかけ平板状に成形した。金型からの離型材としては短冊形に切った新聞紙を用いた。成形後の試料は自然乾燥させた。

大型試験体は 1kg の可塑性材料を 240×120mm の耐火煉瓦製造用金型に詰め込み、50t プレス機^{vi}により成形した。金型からの離型材には不織布を用いた。成形後の試料は電気炉 500℃で乾燥させた。

2.3 焼成条件

過年度の研究^{vii}において、窯の棚板の上に試験片を直接置いて焼成すると焼成体の表裏の物性が異なることを経験している。そこで本年度は窯の棚板の上にアルミナ製の球形ビーズを一面に敷き詰め、その上に試験片を乗せて焼成した。アルミナ製のビーズがスペーサーとなることにより裏面にも表面同様に雰囲気ガスが行き渡り、また試験片が過焼結により棚板に溶着することを防いでいる。小型試験片の窯詰には直径 1mm のビーズを用い、大型試験体の窯詰には直径 2.5mm のビーズを敷き詰めた。

小型試験片の焼成には、陶芸に用いられる普及型の電気炉^{viii}を使用し 900℃以上の温度においてプロパンガスを不完全燃焼させる CO 還元雰囲気とした。室温から 1000℃までは 5 時間で昇温させ、1000℃から最高温度までは 1 時間当たり 100 度の昇温とした。最高温度として 1200℃ 1250℃ 1300℃の三種類を設定し、最高温度を 30 分間保持後、700℃まで還元雰囲気を保ちながら自然放冷した。

大型試験体の焼成には雰囲気炉^{ix}を用い、N₂97% H₂3%混合ガスによる還元とした。室温から 1000℃までは 5 時間で昇温させ、1000℃から最高温度まで 1 時間当たり 100℃で昇温させた。最高温度としては 1200℃、1250℃の二種類を設定した。最高温度を 30 分間保持後、混合ガス還元雰囲気中で自然放冷した。焼成後の試料は平面研削盤^xにマグネットチャックにより固定し表面を平滑にした。

3 物性試験と考察

3.1 収縮率

小型試験片を用い全収縮率を測定した。グラフの X 軸は骨材粒子のメディアン径であり、凡例の数字は焼成温度を示す。骨材粒子が粗く焼成温度が低いほど全収縮率は低くなる。通常の陶器と全収縮率は同等以下である。骨材粒子が非常に粗い試験片の場合には、逆に膨張する傾向が見られた。

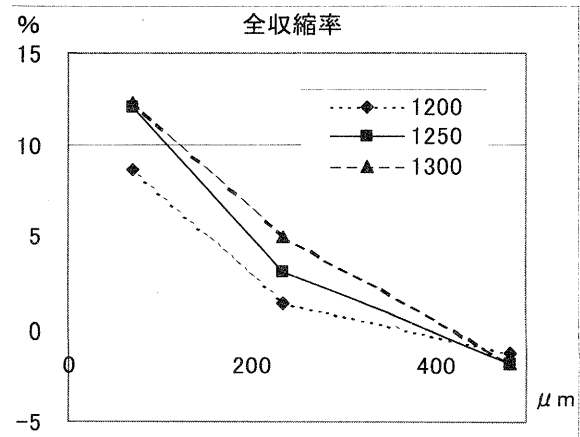


Fig. 2. Total shrinkage.

3.2 吸水率

骨材粒子が粗く、焼成温度が低いほど吸水率は高くなる傾向にある。湿式プレスにより試験片を成形したが、乾式プレスによって成形された透水タイルの吸水率と同じような傾向が見られる。

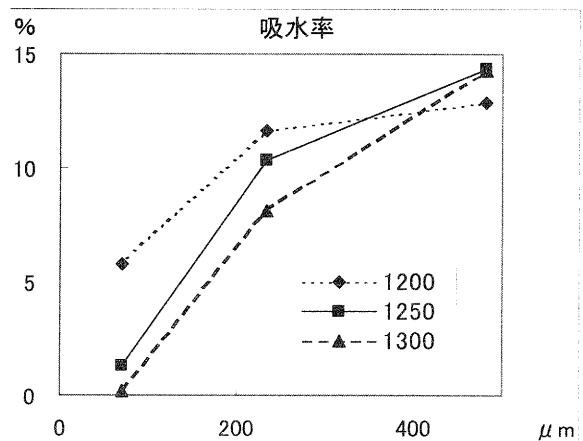


Fig. 3. Water absorption.

3.3 見かけ気孔率

骨材粒子が粗く、焼成温度が低いほど見かけ気孔率は高くなる傾向にある。吸水率とほぼ同じグラフの形となっている。粗い骨材を用いた調合の焼成体は多孔質陶器と呼べる水準の気孔率であると考えられる。

ちなみに市販されている手持ちの金属系多孔質材料^{xi}の気孔率は 19%~30%の範囲であった。多孔質焼結フェライトの気孔率は焼結金属の気孔率に比較的近い。

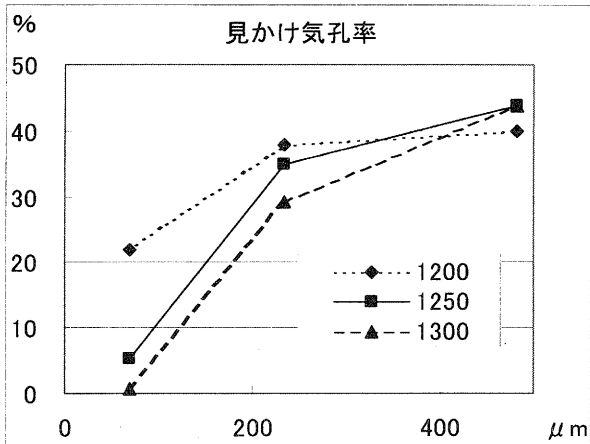


Fig. 4. Apparent porosity.

3.4 かさ比重

骨材粒子が粗く、焼成温度が低いほどかさ比重は低くなる傾向にある。過年度に実施^{xii}した比較的細粒な骨材を用いた金属陶器のかさ比重は 3.0 以上であったが、粗粒な骨材を用いた試料のかさ比重は 3.0 以下となっている。しかし一般陶器と同等のかさ比重となるまでの軽量化は困難であった。

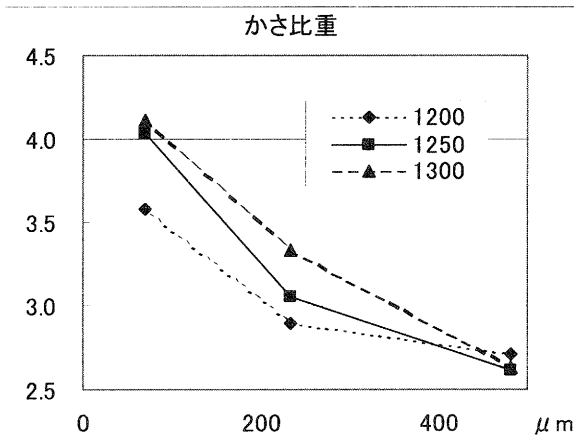


Fig. 5. Bulk specific gravity.

3.5 曲げ強さ

小型試験片と大型試験体から切り出した試料の三点曲げ強さを JIS R1601 に準拠し測定^{xiii}した。骨材の粒径が粗くなり焼成温度が低くなると曲げ強さは低下する。磁石粉末を骨材とする小型試験片よりも、砂鉄を骨材とする大型試験片の曲げ強さが高い原因としては、手動プレスではなく 50t プレスにより成形したことや、雰囲気炉により焼成したことなどが考えられる。曲げ強さが 10MPa 未満の試料については、実用的な強度を下回っているものと考えべきであろう。

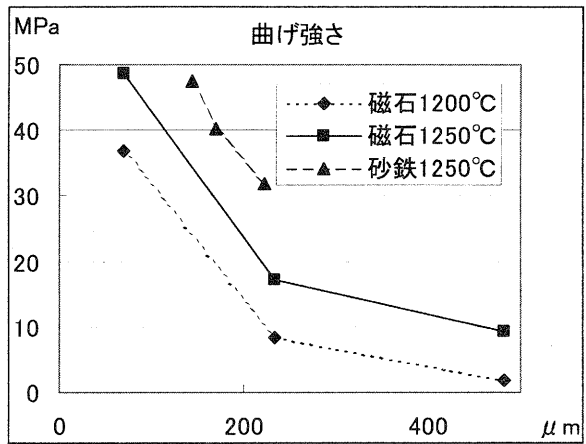


Fig. 6. Bending strength.

3.6 細孔径分布

貫通孔測定装置^{xiv}により最大貫通孔径、細孔径分布のデータを得た。バブルポイント法 (ASTMF316-86, JIS K3832) に基づき試験を実施し、試薬には 20.1 Dynes/cm の SilWick を用いた。骨材のメディアン径が大きく焼成温度が低いほど最大貫通孔が大きい傾向にある。しかしグラフからも読み取れるように、必ずしもその傾向に合致しないデータもある。その理由は、装置により測定する試験片の断面積が 20mm 以下と狭いため、例外的な直径の貫通孔が検出されるためであると推察される。

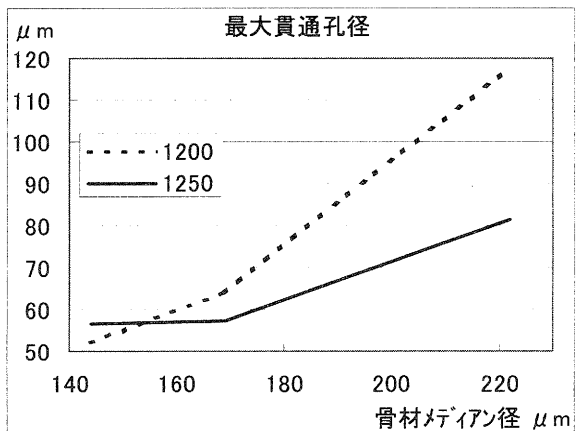


Fig. 7. Bubble point pore diameter.

3.7 気体透過性

貫通孔測定装置により空気圧と試験片 1cm² を透過する空気の流量の相関を試験した。凡例の数字は骨材粒子のメディアン径を示す。骨材粒子が粗く焼成温度が低いほど空気の透過量が多くなる傾向にある。

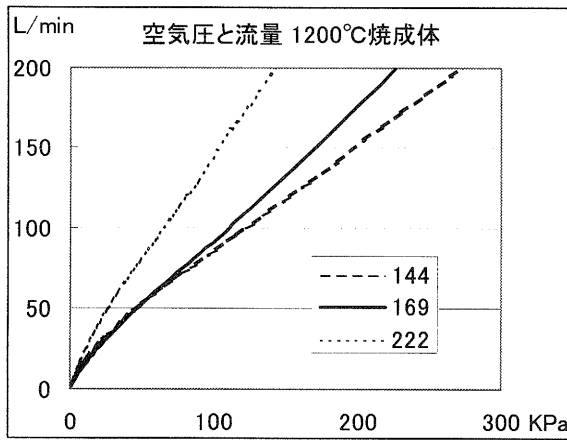


Fig. 9. Dry gas permeability, fired at 1200°C.

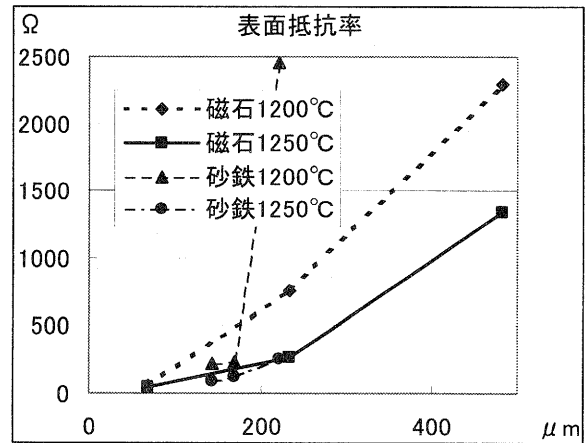


Fig. 11. Surface resistivity.

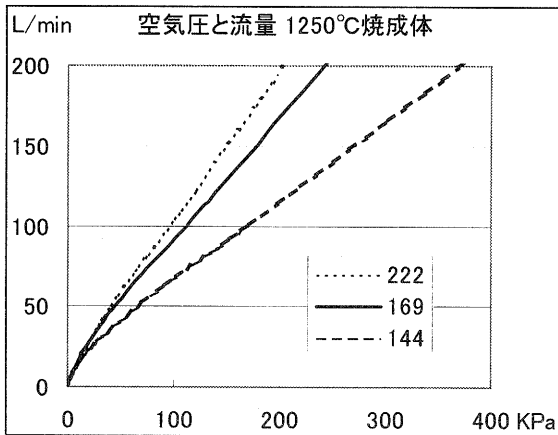


Fig. 10. Dry gas permeability, fired at 1250°C.

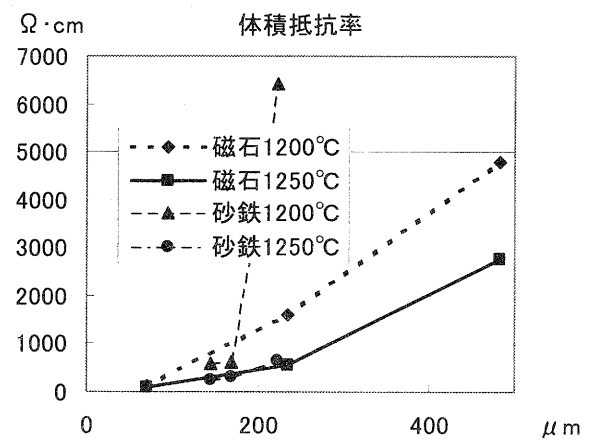


Fig. 12. Volume resistivity.

3.8 電気抵抗率・導電率

四探針式装置^{xv}による5点測定により試料の表面抵抗率、体積抵抗率、導電率を計測した。素地の骨材粒子が粗く焼成温度が低いほど抵抗率が高くなる傾向が見られた。逆にいえば素地の骨材粒子が細かく焼成温度が高いほど導電率が高くなる。また、体積抵抗率は表面低効率のおよそ2倍の値となった。

磁石の粉末を陶芸用の電気炉によりCO雰囲気中で焼成した試料の抵抗率は、砂鉄をH₂ガス3%で焼成した試験体の抵抗率とさほど変わらない数値を示した。簡便な設備によっても導電性多孔質陶器の焼成が可能であることが明らかとなった。

ただしこれらの電気特性は測定装置の探針を試料の表面に当てる位置により大きくばらついた。試料の表面は研削盤により平滑に加工してあるが、試料の内部には相当な密度差が生じているものと推測される。グラフには同一試料を数回測定した結果から、極端に抵抗率が高い数値を除外したデータを示した。

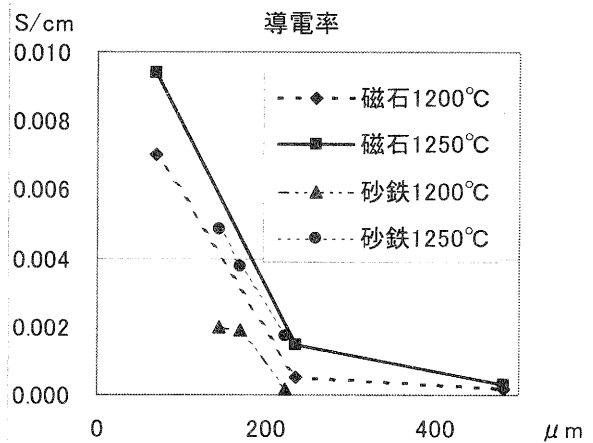


Fig. 13. Electric conductivity.

4 まとめ

可塑成形と窯による焼成が可能であり、電気が流れ磁石に着く多孔質材料の開発という当初の目的を達成することができた。

なお、この材料をマグネットチャックによって平面研削盤に固定した際、試験片の表面が若干磁化され

た。そこで当初は多孔質フェライト磁石の開発を目指したが、高磁力選鉱機^{xvi}のコイルにより 2 万ガウスの磁束密度に晒しても、専門業者に依頼して着磁機を使用しても完全に磁化させることは困難であった。本研究の多孔質焼結フェライトは、磁石には良く着くが、電磁石により磁化させることが難しい材料である。

今後は材料の特性を活かした応用研究を実施する予定である。用途開拓に関するご意見をお聞かせ願いたい。

謝辞

二六製作所ならびにキンセイマテック株式会社から原料を提供していただきました。この場を借りて感謝いたします。

文献

- 1)川澄一司『金属陶器の研究（第一報）』
滋賀県東北部工業技術センター
平成 12 年度研究報告書 2001.
- 2)川澄一司『金属陶器の研究（第二報）』
滋賀県東北部工業技術センター
平成 12 年度研究報告書 2002.

-
- ⁱ 二六製作所提供
 - ⁱⁱ キンセイマテック株式会社提供
 - ⁱⁱⁱ 島津製作所製粒度分析装置 SALD-3000 使用
 - ^{iv} 豊順洋行株式会社 Super Bond
 - ^v 前川試験機製 3t 手動プレス機
 - ^{vi} 田中亀鐵工所製プレス機 TKC-50×5
 - ^{vii} 文献 2)
 - ^{viii} 丸二陶料株式会社製 6kw 電気炉
 - ^{ix} 中外エンジニアリング株式会社製
雰囲気式高速昇温電気炉 ATM46-17B
 - ^x マルトー製 オートロンミニ MG-743
 - ^{xi} KuporeX (SUS630-Class #0015)
 - ^{xii} 文献 2)
 - ^{xiii} 島津製作所製 Autograph AG1 5kN 使用
 - ^{xiv} Porous Materials, Inc 製
Perm Porometer CFP 使用
 - ^{xv} 株式会社ダイアインスツルメンツ製
Loresta-GP MCP-T600 ASP プローブ使用
 - ^{xvi} 日本磁力選鉱株式会社製 2 万ガウス仕様

中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究（第四報）

細粒型中空樹脂粉末を添加した炆器素地の試験

川澄一司* 川口雄司**
KAWASUMI Kazushi KAWAGUCHI Yuji

要旨 本研究は炆器素地原料に細粒型の中空樹脂粉末を添加し、可燃物質焼失法により作成した多孔質軽量陶器素地の試験である。比較的強度が高く、しかも軽量な炆器素地の開発を目的として実施した。

1 はじめに

本研究は滋賀県単年度経常研究として実施された。平成7年度においては滋賀県単年度事業「アプライトの有効利用研究」の一環として、「中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究（第一報）」を發表し、中空樹脂粉末を添加したアプライト・木節粘土系素地および市販坯土の基本的物性を明らかにするとともに「水に浮く陶器」を開発した。平成8年度には経常研究として「中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究（第二報）」を發表し、中空樹脂粉末を添加した易焼結性アルミナ・カードラン系素地の物性を解明することによりファインセラミックの多孔質軽量化を図った。平成9年度には、滋賀県単年度事業「多孔質陶器による水質浄化機能の調査研究」の一環として「中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究（第三報）」を發表し、素地に対し粗粒の中空樹脂粉末と発泡スチロールビーズを併せて添加することにより、気孔径が大きく気孔率の高いバイオリクター担体としての多孔質軽量陶器素地を開発した。本年度においては、炆器素地を調合し、細粒型の中空樹脂粉末を添加することにより軽量炆器用素地の開発を実施した。

2 原料

2.1 無機原料

過去の研究ⁱにおいて中空樹脂粉末を添加した素地には焼成収縮率が高くなる傾向が見られた。とくに透光性の高い磁器素地に中空樹脂粉末を加え過焼結するとガラス化により気孔が塞がるため著しい焼成収縮率となる。そこで長石の一部を耐火物原料である蠟石に置き換え、粘土の量が比較的多い炆器素地の調合とした。粘土の量を増やした理由は素地のガラス化を低減させるだけでなく中空樹脂粉末の添加により損なわれる坯土の可塑性を補う意図もある。

二種類の炆器素地を調合したが、いずれの調合も比較的低温の1200℃酸化焼成で吸水率が0%となるように細かい原料を使用した。調合1の長石ⁱⁱの粒度はメディアン径7.88 μm であり、調合2の長石ⁱⁱⁱの粒度はさらに細かくメディアン径4.53 μm である。蠟石^{iv}もメディアン径4.48 μm のものを使用した。また調合2においては伊賀地方産の水簾蛙目粘土^vと、60メッシュの篩に通して石英粒を取り除いたベントナイト^{vi}を添加することにより可塑性を向上させている。

2.2 有機原料

坯土に可燃物質として添加する中空樹脂粉末には平均粒径が5 μm の湿粉^{vii}を使用した。アクリロニトリルを主成分とし、焼失時にダイオキシンを発生させる虞がある塩化ビニリデンを含まない品目である。乾燥物の真比重は0.1であり、赤外線水分計により200℃で乾燥させた際の水分量は81%である。電子顕微鏡写真でもわかるように細粒型の中空樹脂粉末は生産工程のフィルタープレスによる圧力等により粒子相互が凝集している。無機原料との混練時には二次粒子を分散させる工夫が必要である。

この湿粉は通常の中空樹脂粉末を製造する際に発生する副産物もしくは不良品である。したがって安価ではあるが安定した品質の商品を大量に入手することは困難である。今回の試験には水分量が81%のロットを使用した。ロットにより水分量もばらついているため生産現場において実際に調合をする際には注意が必要である。大量生産地ではなく、多品種の陶土を出荷する中規模な産地向けの材料であると考えられる。

*セラミック材料担当 **陶磁器デザイン担当

Table I. Body1. 調合1

原料名	重量部
畑長石	30
三石蠟石	30
本山水箴木節粘土	40
細粒型中空樹脂粉末	0 10 20 30 40

Table II. Body2. 調合2

原料名	重量部
畑長石	35
三石蠟石	30
本山水箴木節粘土	20
伊賀水箴蛙目粘土	10
ベントナイト	5
細粒型中空樹脂粉末	0 5 10 15

細粒型中空樹脂粉末の電子顕微鏡写真

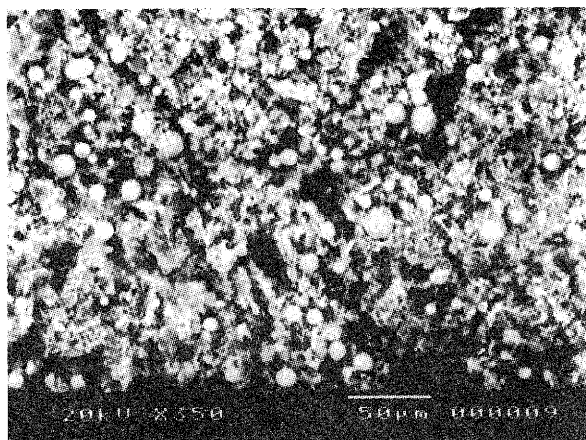


Fig. 1. SEM micrographs of micro spheres.

3 試料の作成方法

3.1 試料の作成条件

試料は原料を重量部によって調合した。すなわち無機原料の乾燥粉末を 100 部とし、表に示した重量部により中空樹脂粉末を添加した。

無機原料を乾燥粉末状態で混合した後、水と混ぜて攪拌し粒子をミルク状に分散させた中空樹脂粉末を添加し、耳たぶ程度の硬さの坏土になるように手で混練した。

不織布を離型材とする 100×30mm の金型に 80g の坏土を指で詰め込み、各調合につき 6 本の試験片を湿式プレス成形した。自然乾燥のち電気炉^Ⅷ酸化雰囲気中で焼成した。最高温度としては 1100℃、1150℃、1200℃を設定し、焼成曲線は 1000℃までが 1 時間に

100℃、1000℃から最高温度までは 1 時間に 50℃である。最高温度を 30 分保持したのち、炉の中で自然放冷した。

3.2 予備試験

予備試験においては無機原料の乾燥粉末ではなく坏土に対して中空樹脂粉末を添加したが、樹脂粉末の含水率が高いため坏土が粥状になった。しかし粘土の乾燥粉末を添加することによりこの問題は解決された。また、中空樹脂粉末を 40 部添加した試験片の中には炉内において昇温時に爆発するものがあった。通常の数十 μm 以上の中空樹脂粉末と比較すると細粒型中空樹脂粉末は単位体積あたりの固形分が多いため大量に添加することは困難である。

4 評価試験

4.1 乾燥収縮率

過去の試験^{ix}においては平均粒径が数十 μm 以上の中空樹脂粉末の添加率を増やすと乾燥収縮率が低くなる傾向が見られた。しかし細粒型中空樹脂粉末の場合には添加率を増やすと乾燥収縮率が高くなる。その原因は細粒型中空樹脂粉末の粒径が無機原料の骨材とほぼ同等であり、しかも粒子に付着している水分の量が多いためであると考えられる。

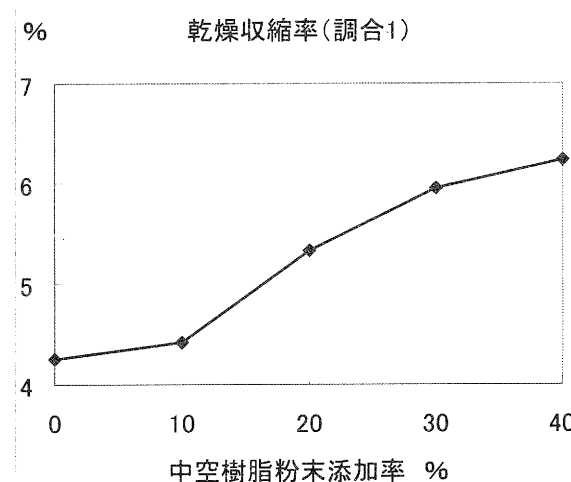


Fig.2. Drying shrinkage of body1.

4.2 焼成収縮率

中空樹脂粉末の添加率を増やすと焼成収縮率が高くなる傾向がある。その原因は樹脂粉末の添加率を増やすほど樹脂粉末の焼失後に残存する無機材料の隔壁が薄くなり容易に焼結するためであると考えられる。焼成時には品物の歪や亀裂に注意をする必要がある。また焼成温度が高いほど焼成収縮率も高い。

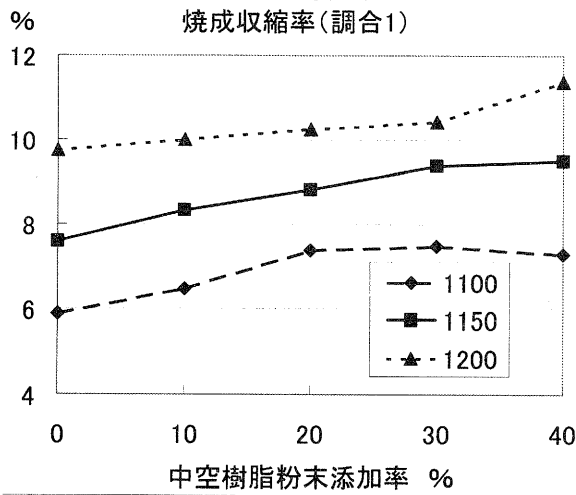


Fig.3. Firing shrinkage of body 1.

4.3 全収縮率

中空樹脂粉末の添加率を増やすと全収縮率も相当高くなる。成形型の設計等には十分な注意が必要である。

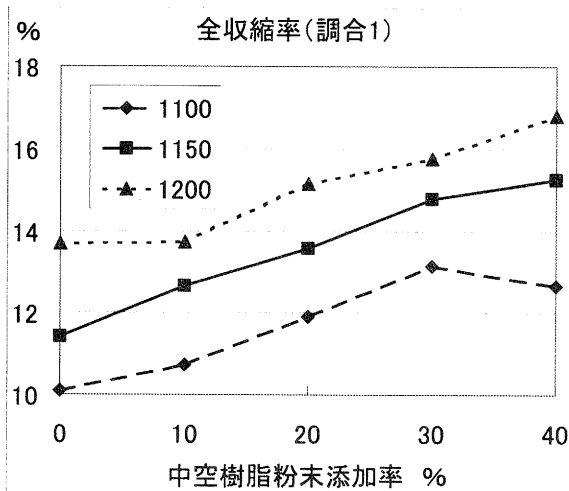


Fig. 4. Total shrinkage of body 1.

4.4 吸水率

中空樹脂粉末の添加率を増やすと吸水率が高くなる。また焼成温度が低いほど吸水率は高い。吸水性は食器用素地の欠点であるため無貫入の釉薬を施す必要がある。調合 1 よりも、粒径が細かい長石を使用し、可塑水量が多い粘土を使用した調合 2 のほうが吸水率が高くなった。なお、調合 2 の 1200°C で焼成した試験片の吸水率は、中空樹脂粉末の添加率が 5% の時にはさほど高くない。樹脂粉末の添加率が少量であり、しかも素地が十分に焼結している時には、連続気孔ではなく独立気孔が多く形成されるものと考えられる。

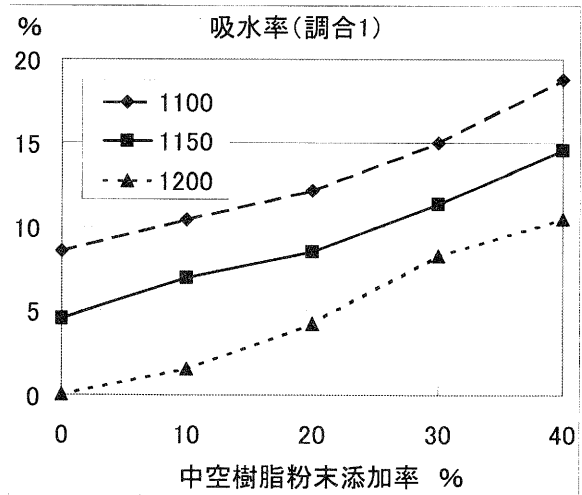


Fig.5. Water absorption of body 1.

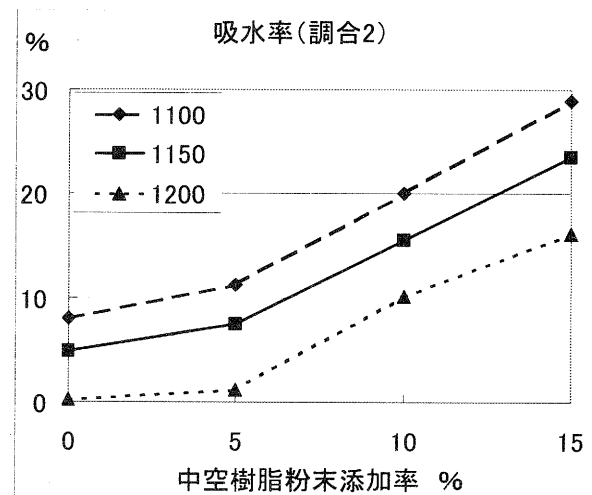


Fig.6. Water absorption of body 2.

4.5 見かけ気孔率

水中重量法により見かけ気孔率を測定した。中空樹脂粉末の添加率を増やすと見かけ気孔率が高くなる。また焼成温度が低いほど見かけ気孔率は高い。調合 2 において、中空樹脂粉末の添加率が低い時に見かけ気孔率がさほど高くないことも、独立気孔が形成されていることの証拠となる。熱伝導率の測定は実施していないが、気孔率が高いほど断熱性も高くなるので、熱湯等を注いで使用する食器の素地としては良好な特性を有するものと思われる。

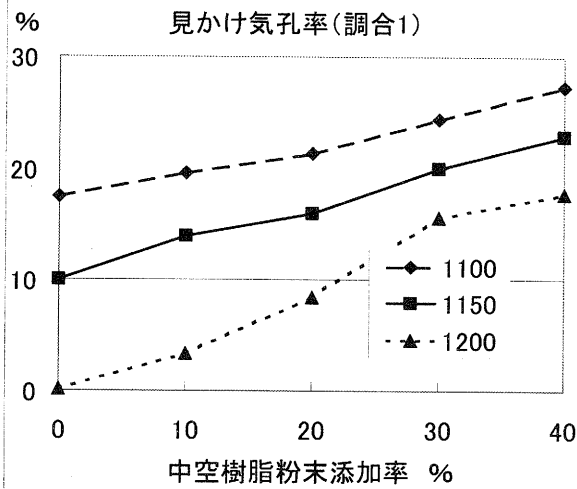


Fig. 7. Apparent porosity of body 1.

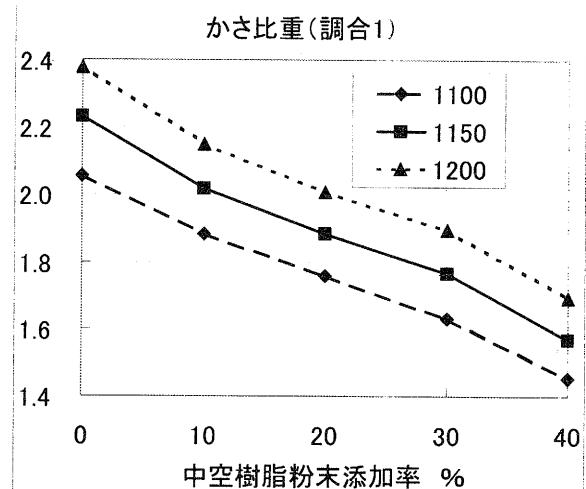


Fig. 9. Bulk specific gravity of body 1.

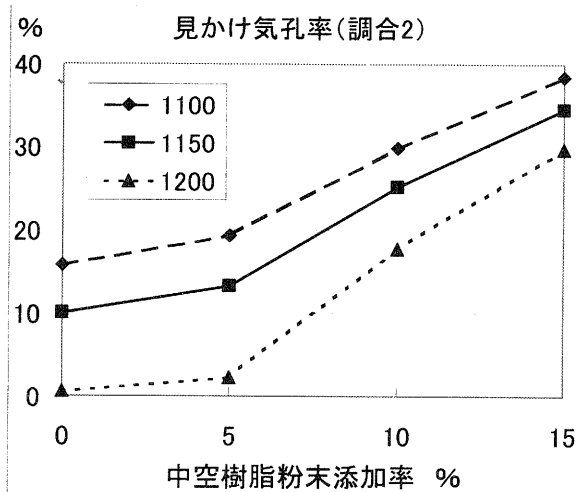


Fig. 8. Apparent porosity of body 2.

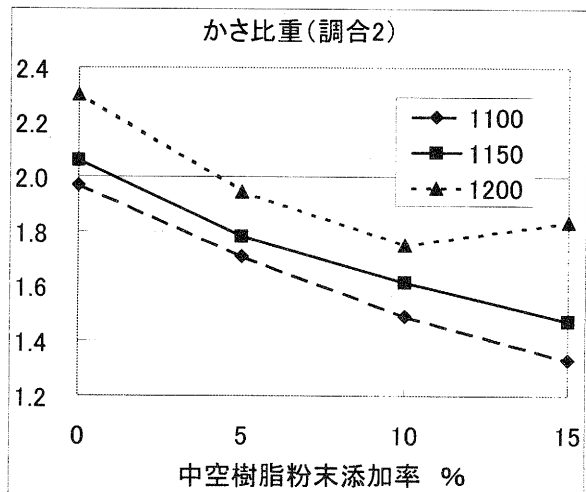


Fig. 10. Bulk specific gravity of body 2.

4.6 かさ比重

中空樹脂粉末の添加率が多いほどかさ比重は低くなる。また焼成温度が低いほどかさ比重は低い。細粒型樹脂粉末の添加率の限界は40%程度であるが、40%添加の素地であってもかさ比重は1未満にならないため、細粒型中空樹脂粉末のみを気孔形成材として使用することにより水に浮く陶器を作成することは困難である。調合2の樹脂粉末を15%添加し1200°Cで焼成した試験片のかさ比重が高くなっているのは過焼結により気孔が塞がり体積が小さくなったためである。焼成収縮率のグラフもそれを証明している。

4.7 曲げ強さ

JIS R 1601 に準拠し試験片の曲げ強さを試験した。中空樹脂粉末の添加率が多いほど曲げ強さは低くなる。また、焼成温度が低いほど曲げ強さは低い。樹脂粉末無添加の炻器素地の曲げ強さ自体が60~70MPa程度であるため、総じて業務用食器として利用できるほどの高強度とはなっていない。しかし信楽では30~40MPa程度の曲げ強さの素地も食器として市販されていることを考えると、細粒型中空樹脂粉末を10%ほど添加した素地の曲げ強さは従来の信楽焼と同等、あるいはそれ以上であると考えられる。

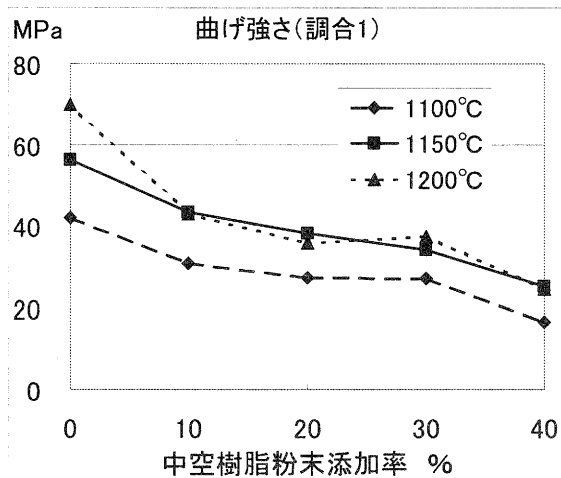


Fig. 11. Bending strength of body 1.

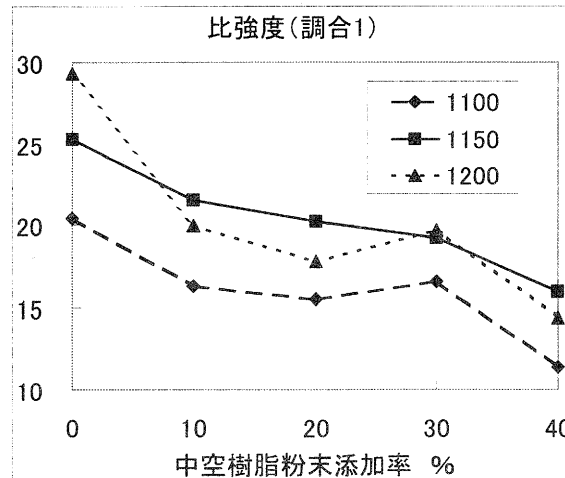


Fig. 12. Specific strength of body 1.

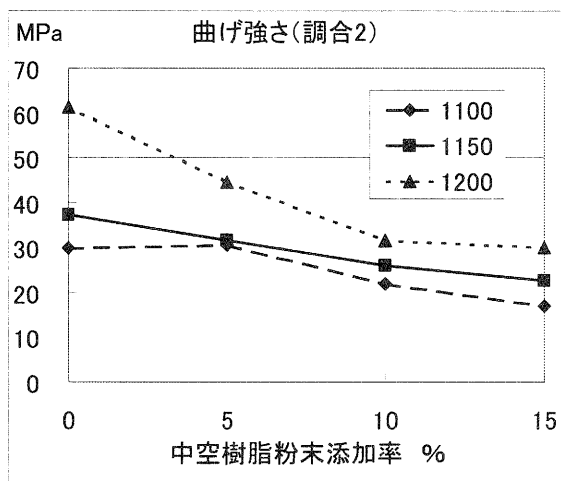


Fig. 11. bending strength of body 2.

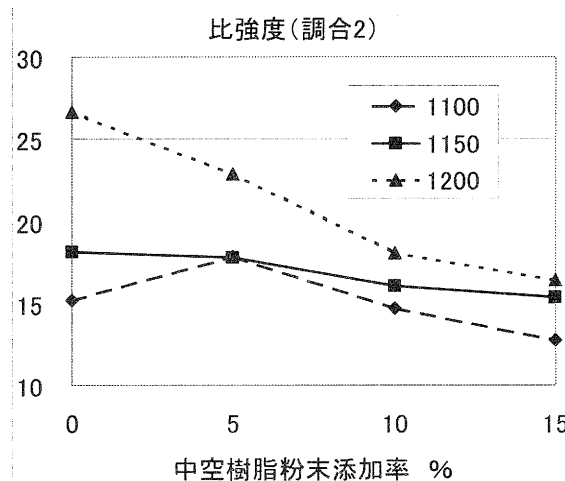


Fig. 13. Specific strength of body 2.

4.8 比強度

曲げ強さの値をかさ比重の値で割り単純な比強度を求めた。樹脂粉末の添加率が高くなるほど比強度は下がる傾向にある。調合 1 において樹脂の添加率が 10~20% の場合には 1200°C で焼成した試験片よりも 1150°C で焼成した若干生焼けの試験片のほうが比強度が高くなっている。

5 従来の多孔質軽量陶器との比較

中空樹脂粉末を利用した従来の多孔質軽量陶器と曲げ強さおよび比強度を比較した。調合 1 と調合 2 は 1200°C で焼成したデータである。グラフ中で「アプライト」と記されている調合はアプライト x75%、本山木節粘土 25% の無機原料 100 部に対し平均粒径 50 μ m の中空樹脂粉末^{xi}を添加し 1200°C で焼成した素地である。「アルミナ」と記されている調合は易焼結性アルミナにカードラン^{xii}を添加することにより可塑性を付与した坯土に平均粒径 30 μ m の中空樹脂粉末^{xiii}を添加した素地を 1550°C で生焼け気味に焼成したものである。本年度の調合の曲げ強さはアルミナには遠く及ばないがアプライトを上回った。細粒型であることも曲げ強さに影響しているものと思われる。

比強度が高比重のアルミナを大きく下回るのは意外であった。今後の研究においてアルミナ強化素地を軽量化する方法も検討する必要がある。

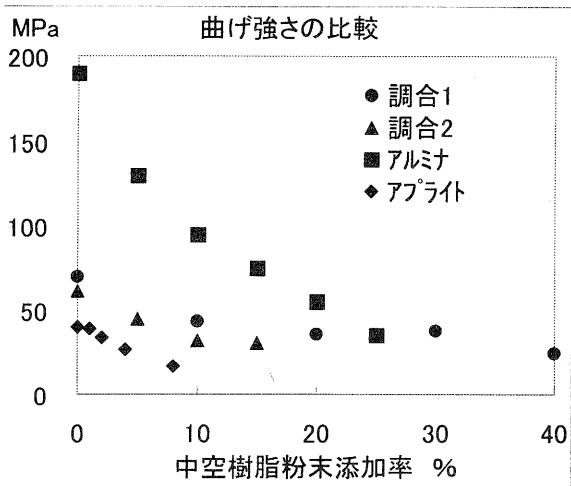


Fig. 14. Comparison of bending strength.

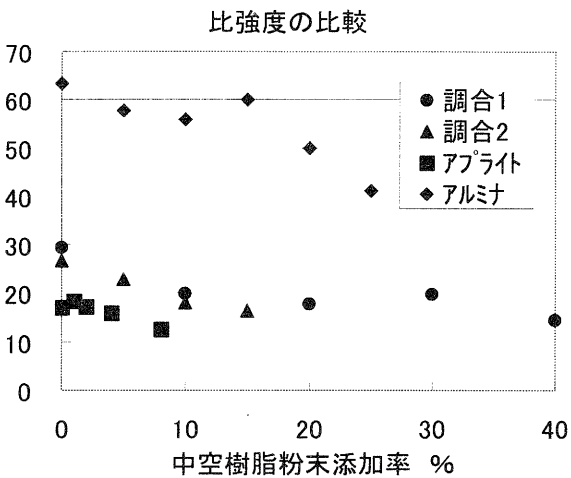


Fig. 15. Comparison of specific strength.

6 電子顕微鏡による観察

調合 2 の珪器素地原料に細粒型中空樹脂粉末を 15% 添加し 1150°C で焼成した素地の破断面を走査型電子顕微鏡に^{xiv}より観察した。Fig.12.の黒い部分が気孔である。連続気孔が多く含まれている。細粒型中空樹脂粉末を添加した素地の気孔径は 5 μm 以下である。従来使用していた粒径数十 μm の中空樹脂粉末を添加して焼成した素地と大きく異なるのは、気孔がさほど球形ではない点である。その原因は中空樹脂粉末の生産工程においてフィルタープレスによる圧力等により潰れた粒子が多く含まれるためであると推測される。また、気孔はさほど均一には分散していない。その理由は無機原料に樹脂粉末を混練した際に二次粒子が十分にほぐれなかったためであると考えられる。

素地破断面の電子顕微鏡写真

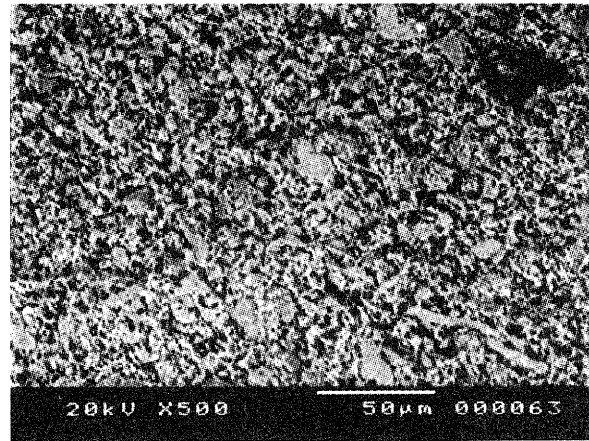


Fig.16. SEM micrographs of fired body.

7 試作

調合 2 の珪器素地原料に細粒型中空樹脂粉末を 15% 添加した坯土により食器セットを試作した。ろくろによる可塑成形は比較的容易であった。乾燥、素焼、施釉、本焼等の工程にも問題はなかった。無貫入釉が施されているため使用時の不具合も生じていない。試作品の写真等の詳細については本誌に掲載されている信楽窯業技術試験場陶磁器デザイン担当の研究報告書を参照されたい。

8 今後の課題

8.1 本年度はごく基本的な物性を試験したが、必要に応じ熱伝導率等も測定すべきである。とくにこの素地には吸水性があり無貫入釉が求められているため、熱膨張係数の測定は欠かせない。

樹脂粉末が二次粒子を形成しているためにさまざまな問題が生じている。混練方法を改善するとともに、樹脂粉末の製造業者に対し製造工程の見直しを求める必要がある。

9 まとめ

本年度の研究によって従来の信楽焼の食器と同等以上の曲げ強さを有する軽量陶器を開発することができた。しかし業務用食器として使用できるほどの高強度とはならなかった。1300°C 程度の焼成温度で、なおかつガラス化がさほど進行しない高強度素地を現在試験中である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、松本油脂製菓株式会社に原料を提供していただきました。また、スリランカの高校生、ティラカラトナ・ケン君に夏休みの研究の一環としてデータの整理を手伝ってもらいました。

この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 川澄一司, ” 中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究” ,
滋賀県立信楽窯業試験場業務報告書 (1996)
- 2) 川澄一司, ” 中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究 第二報”
- 3) 信楽窯業技術試験場研究報告書 (1997)
- 4) 川澄一司, ” 中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究 第三報”
信楽窯業技術試験場研究報告書 (1998)

ⁱ 文献 1) 文献 2)

ⁱⁱ 新陶産業株式会社 MK-H

ⁱⁱⁱ 新陶産業株式会社 S

^{iv} カナヤ興産有限会社 特級クレー

^v 有限会社丸山陶土部 水簾蛙目

^{vi} 豊順洋行株式会社 Super Bond

^{vii} 松本油脂製菓株式会社 含水ケーキ改 (仮称)

^{viii} 丸二陶料株式会社 9kw 電気炉
(排ガス処理装置付き)

^{ix} 文献 1) 文献 2)

^x 新陶産業株式会社 MK-H

^{xi} スウェーデン Expancel 社 551-WE

^{xii} 武田薬品工業株式会社 ビオポリマーP-1

^{xiii} 松本油脂製菓株式会社

マツモトマイクロスフェア F30-E

^{xiv} 日本電子株式会社製 JSM 5300-LV

技術開発報告

シーケンシャル・ユースの評価手法の開発

環境分析用産業連関表の応用可能性の検討

前川 昭*

Maegawa Akira

要旨 本研究では資源の有効活用を図り、廃棄物処理やリサイクル時の環境負荷を最小限化するためのシーケンシャルユースの評価手法として環境分析用産業連関表を開発するための前段階として、実際の廃棄物処理プロセスについてマテリアルフローとライフサイクルアセスメントのインベントリ分析を実施した。その結果、栗東市環境センターについて、廃棄物処理プロセスのマテリアルフローと CO2 排出量および資源リサイクルによる効果を明らかにした。

1 まえがき

資源循環型社会において、産業廃棄物や使用後の製品のリサイクル処理により、有用資源に転換することが行われているが、有用資源に転換する際のエネルギー消費量などの多くの環境負荷を発生している例が多い。また、過度の「ゼロエミッション」を追求するために、転換効率を無視した処理が行われる例など、トータルとしての環境負荷の観点からは、逆効果という可能性もある。このため、リサイクル処理においては、環境負荷やリスクのライフサイクルを通じたトータルミニマイズを図ることが重要である。このためプロセスのライフサイクル全体を見渡すことによって、環境負荷低減のために必要な具体的目標を明確にして、全体としての環境負荷低減を可能とすることが必要である。そこで、本検討は滋賀県地域結集型共同研究事業として地域の産業間の資源のシーケンシャルユースによる地域としての環境負荷量を定量的に把握し、環境施策や産業施策に活用するために開発が進められている環境分析用産業連関表を地域の環境負荷を削減するための廃棄物低減施策に応用するための検討の前段階として、実際の自治体の廃棄物処理場における資源リサイクルの状況やマテリアルフローおよび環境負荷量の把握を目的とした。

2 評価方法

2.1 評価範囲

本検討では、栗東市環境センターの協力を得て、同センターの廃棄物処理プロセスを評価対象とした。同センターは、平成 15 年 3 月に竣工した滋賀県内の新鋭の都市廃棄物処理場であり、廃棄物焼却施設、灰溶融施設、リサイクルプラザ（リサイクル処理施設）より構成されている。焼却施設は全連続燃焼ストーカ炉で、76t/日（38t/日×2炉）の処理能力を有する。また、灰溶融施設は灯油を燃料とする回転式表面溶融炉で、

10t/日の処理能力を有し、リサイクルプラザは 32t/5h の処理能力がある。人口約 59,000 人の栗東市の家庭廃棄物および事業所から発生する廃棄物の処理を行っている。今回検討した同センター廃棄物処理の評価範囲を図 1 に示す。

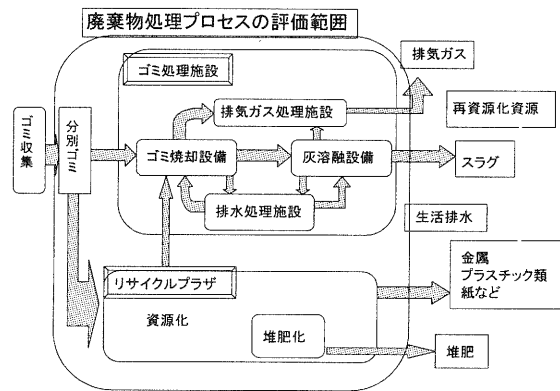


図1 廃棄物処理プロセスの評価範囲

また、評価した期間は平成 15 年 4 月から平成 16 年 3 月の 1 年間とした。今回の検討では、サーマルリサイクルの効果については検討しなかった。

2.2 環境負荷項目と計算方法

2.2.1 マテリアルフロー

今回検討した廃棄物処理プロセスのマテリアルフローは、栗東市環境センターから関連データの提供を受け、集計した。

2.2.2 対象とした環境負荷項目

今回の検討で評価した環境負荷項目は CO2 排出量を対象とした。通常のライフサイクルアセスメントの評価においては、廃棄物の燃焼処理により排出される CO2 排出量は対象外にされているが、今回の検討においては、廃棄物処理プロセスの全体の環境負荷と使用素材等のユーティリティーにかかる環境負荷の双方を明らかにすることを目的としているので、燃焼処理により排出される CO2 排出量を検討した。

環境負荷の算出については、ある製品の原料の採掘から廃棄までのすべてのプロセスでの環境負荷を集計

* 機能材料担当

する、ライフサイクルインベントリの概念を用いて分析を行った。

2.2.3 CO2 排出量について

CO2 排出量は運用時に使用される電力、灯油、消石灰などの素材毎の CO2 排出原単位に、プロセス内での使用量に乗ずることにより算出した。また燃焼処理により排出される CO2 排出量は、排気ガスの濃度と総排気量から推定した。

各インベントリデータは、「LCA 計算ソフト”NIRE-LCA Ver3”を用い、エネルギー、燃料の使用時の CO2 排出量は、「通知（滋賀県大気環境への負荷の低減に関する条例の施行について）」の温暖効果ガスの排出原単位等一覧表（平成 12 年度版）により計算した。なお、インベントリデータが得られていないものについては、代替物質等のデータから推定した。

3 評価結果および考察

3.1 マテリアルフロー

検討した栗東市環境センターの廃棄物処理プロセスのマテリアルフローを図 2 に示す。

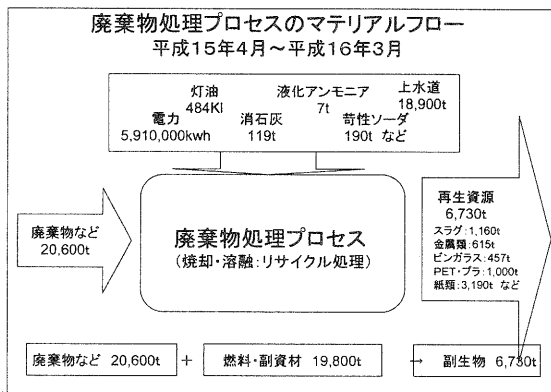


図2. 廃棄物処理のマテリアルフロー

また、同センターの廃棄物処理プロセスの廃棄物 1t あたりの素材使用量を計算した。今回検討した栗東市

表1 廃棄物1tあたりの素材使用量

使用素材	単位		* 東京都清掃局
電力	kWh/t	287.37	171.44-209.54
都市ガス	m ³ /t	0.00	0.06-14.60
灯油	kl/t	32.29	1.34
消石灰	kg/t	5.79	0.92-5.09
アンモニア水	kg/t	1.22	0.86-2.20
苛性ソーダ	kg/t	9.24	2.16-8.39
キレート剤	kg/t	1.65	0.22-3.11
活性炭	kg/t	0.88	

* 田原*1) 焼却ストーカ炉の焼却プロセスの素材使用量

環境センターの廃棄物処理プロセスの素材使用の状況を検討するために、他の同様な廃棄物処理プロセスと

比較した。その結果を表 1 に示した。

比較した廃棄物処理プロセスは、田原 1)により評価された処理能力 600t/日程度の東京都の廃棄物処理プロセスである。この表の素材使用量の違いは燃料の違いや規模の大きさに加えて、リサイクルや堆肥化プロセスの有無の違いなどによるものと考えられるが、栗東市環境センターがやや素材使用量が多い傾向にあると思われる。

3.2 CO2 排出量

CO2 排出量を廃棄物と燃料の燃焼による直接的排出量と燃料以外の使用素材ユーティリティから間接的排出量を計算した結果を表 2 に示した。

表2 廃棄物処理プロセスのCO2排出量

CO2排出量	
平成15年4月～平成16年3月	
直接的排出量	CO2: 13,900t (内 灯油分:1220t)
間接的排出量	CO2: 2,380t 電力:2,270t 苛性ソーダ:9t 消石灰:96t 上水道:3t その他:<1t
総排出量	CO2: 16,300t

この廃棄物処理プロセスからの CO2 排出量は直接的排出量に比較して間接的排出量はその 1/6 程度であり、CO2 排出量の削減には直接的排出量の寄与が大きいことが分かった。廃棄物 1t あたりの CO2 排出量は 0.792t/t で、焼却廃棄物 1t あたりの CO2 排出量は 1.09t/t と見積もられた。

また、使用素材ユーティリティによる CO2 排出量の寄与は物質質量としては上水道が大きいですが、電力と灯油による寄与がほとんど大部分を占めていた。

3.3 資源リサイクルによるCO2排出量の削減効果

今回検討した栗東市環境センターでの廃棄物からの資源リサイクル率は、約 33 %であり、種々の資源が回収されている。

資源リサイクルによる効果は、その資源を焼却することによる直接的な CO2 の発生抑制であり、もう一つは、資源として回収することにより、新たな資源の節約である。前者は、その資源を燃焼したときに発生するであろう CO2 排出量を見積もることによって評価できるし、後者はその資源を新しく製造するために、必要なすべてのプロセスで発生する CO2 排出量を見積もることによって評価できる。

今回は、回収資源のうち、前者の場合はプラスチック類について、その回収による CO2 排出量の削減効果を検討した。地球温暖化のための紙や木材などのバイオマス資源の燃焼による CO2 排出の評価は、IPCC ガイドラインにより排出量に含めないため、これらの燃焼による CO2 排出量は計算しなかった。

同センターにおいてはペットボトルとその他プラスチックが回収されており、それぞれの回収によるCO2排出量の削減はプラスチック類全体で、2,580tと見積もられる。これは今回検討した同センターのCO2排出量の約15%に相当し、間接的排出量に相当する。

また、現在焼却されている廃棄物中のプラスチック類からのCO2排出量は7,490tと見積もられる。これは、石油由来のCO2排出量がこのプロセスのCO2の直接排出量の約46%にもおよぶと考えられる。しかし、このプラスチック類は他の素材との複合品などのため分別不可能であり、これ以上のリサイクルを実施するためには、家庭などの廃棄時のリサイクルの徹底やリサイクルしやすい製品づくりを推進する必要がある。

次に、廃棄物をリサイクルし、再生資源として利用することは、再資源化のためには新たなエネルギー・資源の投入によるCO2排出量が必要となるが、新規の原料の節約や製造プロセスでのCO2排出量の削減につながると考えられる。今回廃棄物から回収された資源（紙、金属類、プラスチック類およびガラス）から、再利用でのCO2排出削減可能量は4,670tと見積もられる。この値から再生資源にするために投入するエネルギー・資源のCO2排出量の分を減じるし必要があるが、この廃棄物処理プロセスにより新たに資源を生み出し、社会全体として、これだけのCO2排出量が削減の可能性があると考えられることができる。

図3にこの廃棄物処理プロセスのCO2排出量とリサイクルにより削減が想定されるCO2排出可能削減量を示した。

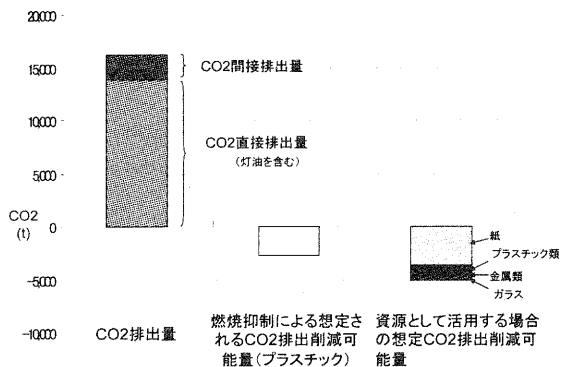


図3. CO2排出量と想定CO2排出削減可能量

今回の検討により、リサイクルの効果を定量的に見積もることができた。また、今回検討していないサーマルリサイクルの効果も考慮すれば、これらの効果はさらに大きくなると考えられる。それ故、廃棄物処理での再資源化の重要性が示された。

4 まとめ

栗東市環境センターの廃棄物処理プロセスについてマリアルフローとライフサイクルアセスメントのイン

ベントリ分析により、CO2排出量を算出した。

今回の検討により、廃棄物の焼却プロセスのCO2排出量を直接排出量と使用素材による間接的排出量を明らかにした。

また、今回の検討により、プラスチック類のリサイクルによるCO2排出量の削減効果は、灯油以外の使用素材の間接的排出量に相当し、排出量の約1/6に相当することが分かった。

さらに、廃棄物処理での資源リサイクルによる想定されるCO2排出の削減量も4,670tと見積もられることから、廃棄物処理での再資源化の重要性が示された。

謝辞

今回データをご提供いただいた栗東市環境センターに謝辞を表します。また、廃棄物処理プロセスの評価方法にアドバイスいただいた独立行政法人産業技術総合研究所ライフサイクルアセスメント研究センターに謝辞を表します。

参考文献

- 1) 田原他：環境科学誌，13,5，594-601（2000）

富栄養化防止のためのリンの回収 および再資源化システムの開発

多孔質セラミックスの環境浄化利用への実証化研究

中島 孝*
Takashi Nakajima

坂山 邦彦**
Kunihiko Sakayama

前川 昭**
Akira Maegawa

要旨 湖沼や河川の富栄養化の原因のひとつであるリンの対策は重要な課題である。また、リン資源についても世界的に枯渇化が進んでおり対策が講じられてきている。

本年度は、昨年度検討したリン吸着ビーズの量産化試作実験と試作開発したリン酸イオン吸脱着装置を使用した現地実験、および、吸着ビーズの高機能化について検討した。

共同研究者関係企業による量産化の可能性について確認できたとともに、滋賀大学教育学部の農業排水池に吸脱着装置を設置し、吸着性能評価を行った結果、実験当初の除去率は約 98.6 %であったが、その後ほとんど吸着能を示さなかった。ビーズの高機能化の検討については、市販の α -FeOOH 粉末を前処理することによって、約 84 %の除去率が得られた。

1 まえがき

琵琶湖を抱える本県のみならず、湖沼や河川の富栄養化は国内外で大きな問題となっている。その主たる原因の中でも、リン・窒素の水域での増加が富栄養化を進行させており、リン・窒素対策は重要な課題である。しかしながら、これら除去するには大がかりなシステムが必要であるため、小規模排水や農業排水等については、ほとんど対策がなされていないのが現状である。また、リン資源については、日本は 100 %輸入しているが、世界的に枯渇化が進んでおり、欧米先進国では、輸出規制や回収・リサイクル等の対策が講じられてきている。

本研究は、これらの課題対策として、昨年度行った地域新生コンソーシアム研究開発事業のフォローアップとして継続し、産官学の共同研究を行った。その参加機関は、滋賀大学教育学部、京阪水工(株)、(株)西日本技術コンサルタント、東洋紡テクノサービス(株)、当センターである。

本年度は、昨年度検討したリン吸着ビーズの量産化試作実験と試作開発したリン酸イオン吸脱着装置を使用した現地実験、および、吸着ビーズの高機能化について検討した。

2 実験

2.1 吸着ビーズの量産化試作

均質な吸着ビーズの量産化に向けた検討の初段階として、昨年度検討した吸着ビーズの作成方法を参考に共同研究者関係企業による比較的容易な方法を検討し

た。

ここでは図 1 の加熱混合機により約 300kg のろ過材用シャモットに水和酸化鉄を析出コーティングし、吸着ビーズとした。

ビーズの作製手順

- ①ろ過材用シャモットを加熱混合機の中に入れる。
- ②苛性ソーダ溶液(20%) (反応割合 98%) を徐々に添加し、均一に混合する。加熱送風により十分に乾燥させる。
- ③硫酸鉄溶液(36%) を徐々に添加し、反応混合する。
- ④適宜、加熱送風し、適当な水分を残しながら酸化・乾燥させる。

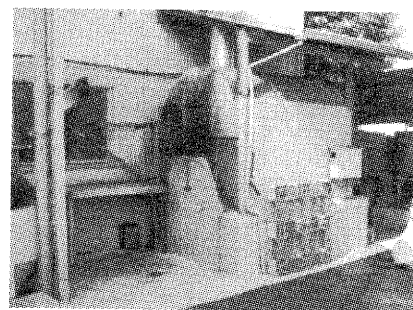


図 1 加熱混合機

2.2 現地実験

試作した吸着ビーズ約 50L を図 2 の昨年度試作開発したリン酸イオン吸着装置にセットし、図 3 の滋賀大学教育学部内の農業排水池を実験場所として、9 月末から約 1 ヶ月間、1 日 1 回、正午前後にサンプリングしてリン酸イオン濃度の測定をおこなった。また、排水の初期流量は約 5L/min (=約 300L/h=約 7200L/day) とし、カラムが詰まらないように前処理に

* セラミック材料担当

** 機能材料担当

砂ろ過と毎日1回の逆洗処理を施した。

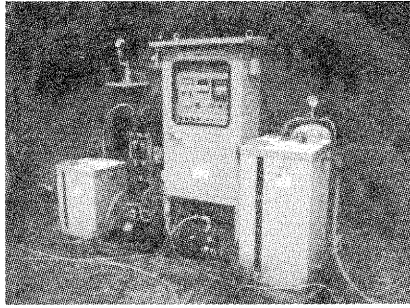


図2 リン酸イオン吸着装置



図3 農業排水池（滋賀大学教育学部内）

2.3 吸着ビーズの高機能化

吸着ビーズの高機能性を目的として、各種鉄酸化物自体のリン酸イオンの吸着性能と各々に対して真空熱処理を施した粉末のリン酸イオン吸着性能を評価した。各種鉄酸化物としては、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 （和光純薬工業㈱製）および $\alpha\text{-FeOOH}$ （株高純度化学研究所製）を用いた。真空熱処理条件としては、温度を220℃、処理時間を5時間、10時間、19時間とした。

リン酸イオンの吸着性能試験には、イオンクロマトグラフ（DX-100：日本ダイオネクス㈱製）で、リン酸イオン濃度を測定することで評価した。

3 結果と考察

3.1 吸着ビーズの量産化試作

試作した吸着ビーズについて、予備評価として昨年度検討した吸着ビーズと同一条件のバッチ式で吸着能評価を行い、その結果を表1に示す。

表1 試作吸着ビーズの吸着能評価 昨年検討した試

試料1.0g(wet)/300mlリン酸溶液(初期リン酸濃度=15mg/L、初期pH=3.0)						
試料名	pH変化		吸着量 (mg/g-R)		吸着率 (%)	
	1h	3h	1h	3h	1h	3h
試作吸着ビーズ	3.1	3.2	0.78	1.21	17	26
(平成14年度結果より)						
細粒ゼオライト	3.3	3.5	0.58	1.26	13	28
FU-2(1.0~2.0)	3.2	3.4	0.84	1.70	18	37
SA-Si③	3.2	3.2		1.63		35

* 西日本技術コンサルタントより

料よりも若干吸着能は劣るものの現地実験に向けた吸着ビーズとしては、使用可能なものとする。

3.2 現地実験

滋賀大学教育学部内の農業排水池でおこなった実験について、サンプリング開始から8日間のpHおよびリン酸濃度の測定結果を表2に示す。

表2 現地実験結果

No.	月/日	原水		ろ過水		処理水		除去率(%) (処理水-ろ過水)
		pH	PO4-P (mg/L)	pH	PO4-P (mg/L)	pH	PO4-P (mg/L)	
1	9/29		3.18		1.96		0.03	98.6
2	9/30	7.6	3.15	7.4	3.03	7.2	2.82	6.9
3	10/1	7.8	2.95	7.7	2.93	7.5	2.83	3.4
4	10/2	7.8	2.92	7.8	2.87	7.6	3.00	-4.7
5	10/3	7.8		7.8		7.6		
6	10/4	7.9	2.68	7.9	2.68	7.7	2.63	1.8
7	10/5							
8	10/6	7.9	2.63	7.9	2.58	7.9	2.52	2.6

* 滋賀大学 川崎宗維教授より

1回目の評価では、98.6%の除去率を示したが、2回目以降は、ほとんど吸着が確認されなかった。

ここで使用した試作吸着ビーズは、予備評価では昨年度良好であったビーズと同等の性能結果を示したにもかかわらず、このような結果であった。要因として次のものが考えられる。

- ・藻類の発生によるpH上昇の影響。
- ・pHの不調整による吸着能の低下。
- ・排水池中の妨害物質（フミン類、塩類など）の影響。
- ・吸着装置設置から実験開始までの予備送水および滞留状態において飽和近くなっていた。
- ・流速が早く滞留時間が短いため。

予備評価より基本的吸着能は確認されていることから吸着ビーズのアルカリ洗浄などの前処理や脱着再生処理とpH調整や流量などの吸着条件について検討が必要であると考えられる。

3.3 吸着ビーズの高機能化

各酸化物粉末と各々を真空熱処理した粉末のリン酸

表3 リン酸イオンの吸着性能評価結果

試料名	リン酸イオン 濃度(ppm)	除去率(%)
未処理	Fe_2O_3	6.99 30.1
	Fe_3O_4	7.23 27.7
	$\alpha\text{-FeOOH}$	5.08 49.2
真空熱処理	Fe_2O_3	7.63 23.7
	Fe_3O_4	7.94 20.6
	$\alpha\text{-FeOOH}$	1.68 83.8

イオン吸着性能結果を表3に示す。ここでは220℃、19時間、真空熱処理した粉末について示す。

評価方法は、10ppmリン酸溶液100mLに粉末試料0.1gを浸漬させ、1時間攪拌した後、約1日静置し、濾過した濾液についてリン酸イオン濃度を測定した。

α -FeOOHについては、真空熱処理の効果が大きかったため、真空熱処理時間を10時間、5時間と短くした場合についても試みた。10時間したものも同様に効果が確認されたが、5時間のものはあまり効果がなかった。処理時間に関しては、処理後の粉末の色から判断して、処理量の問題であると考えられる。

α -FeOOH粉末の真空熱処理は、非常に効果が確認された。しかし、実際のビーズによる効果や処理方法（時間・量）の影響、強度への影響についても検討が必要である。

4 まとめ

吸着材ビーズの量産化実験については、吸着能のバッチ式吸着能評価などからひとつの製造方法として、その可能性を確認できた。

また、現地実験については、実験当初以降で吸着能が低下したが、その原因について、取り扱い方法や前処理方法、吸着条件など検討する必要がある。

さらに高機能化の検討については、真空熱処理によって効果が確認できたので、これを試作ビーズや造粒物、製造方法に適用できるかを検討することが課題である。

RP (ラピッドプロトタイピング)手法の利用技術研究(第2報)

野上雅彦*

Masahiko Nogami

要旨 現在製造業では、新製品の試作開発の手法として、CAD/CAMからラピッドプロトタイピング (RP) に至るまでの、全ての開発プロセスをデジタル化することによる効率化・短期間化が注目されている。本研究ではRP手法の有効活用を図るため、効率的なデータの作成方法や利用方法などを検証するとともに、データおよびツール類を整備、開発することを目的としている。

本研究では、モデルの造形方向決定のための要素を整理するとともに、RP装置で造形したテストピースのモデル強度を調べ、強度と造形方向の関連について検証した。この結果、材料の違いによる強度の傾向と、最も強度の高くなる造形方向を求めることができた。

1 まえがき

現在製造業では、多様に変化する市場ニーズへの迅速かつ柔軟な対応が要求されている。それに対応するひとつの手法として、CAD/CAMからラピッドプロトタイピング (RP) 手法までの開発プロセスを、すべてデジタル化することによる効率化・短期間化が注目されている。

本研究では、RP装置のための効率的なデータの作成方法・利用方法などを検証するとともに、データ・ツール類の整備・開発などを行う。

2 RP装置について

ラピッドプロトタイピングとは、素早く (Rapid) 試作する (Prototyping) という意味であるが、一般的には積層造形技術のことを指す。積層造形技術には、光造形方式、熱溶解積層方式、粉体造形方式、シート積層方式等の様々な方式があるが、当センターのRP装置は米Stratasys社のFDM-TITANで、熱溶解積層方式のものである (図1)。

この方式は光造形方式に比較して

- (1) モデル強度が高い
 - (2) サポートの除去が容易
 - (3) 後処理が不要
- などの特長がある。

3 モデルの造形方向について

RP装置によるモデルの造形では、それに際していくつか設定項目があるが、その中でもモデルの造形方向の決定には特に注意を払う必要がある。造形方向の違いにより、以下に述べるポイントでモデルの完成度に大きな違いが発生するからである。

3.1 サポート

積層造形では、形状によってはサポートと呼ぶ、後で取り外す一時的な支えの部分の造形する必要がある。造形方向によって、このサポートの必要な場所およびサイズが変化するため、サポート材料の消費量 (費用、時間もほぼ比例する) とサポートの取り外しやすさに大きな違いが発生する。

3.2 面の美しさ

積層方向に大して緩やかな傾斜の面を造形すると、等高線状の段差が目立つ場合がある。このため、モデルの中で綺麗に造形したい面がある場合は、その面を段差が発生しにくい方向に (積層方向と法線が近くなる方向に) 設定する (図2)。

形状によっては、XY2軸方向に45度づつ回転させるなどの方法で、すべての面を積層方向に対して斜め方向にすることが出来、すべての面の段差がなくせる場合がある。ただし、サポート量が多くなるとともに、強度も低下する可能性があるため、そういった点を考慮した上で方向を決定する必要がある。



図1 RP装置

* 機械電子担当

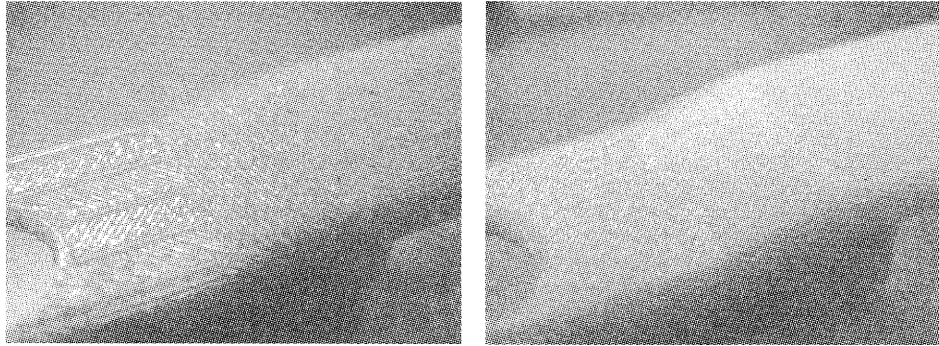


図2 同じ形状で段差が目立つケース(左)と目立たないケース(右)

3.3 強度

熱溶解積層方式では、材料にABSやポリカーボネート（以下PC）などの一般的な熱可塑性樹脂が使用可能であり、光造形方式に比べると強度の高いモデルが作成可能である。それでも材料を積み重ねている方向の接着力は弱く、積層方向に垂直な方向の力に対する強度が特に弱くなる。強度を必要とするモデルの場合は、その部分の積層方向の設定に注意する必要がある。

3.4 造形方向の決定方法

- (1) サポートの量（費用、時間）
- (2) サポートの取り外しやすさ
- (3) 美しくしたい面
- (4) 強度を高くしたい部分

上記4つの要求項目に優先順位をつけることで、モデルの造形方向が決定できる。

4 強度の検証

造形方向によってどれだけ強度に差が出るのか、また強度を高くしたい部分をどの方向に向けるのがベスト

なのかを検証するため、RPモデルによる強度試験を、常温における引張り試験により実施した。

4.1 XYZ3方向の造形

試験用のモデルは、ABSとPCの2種類の材料、XYZ軸の3方向(図3)の積層、計6種のモデルを作成した。

試験結果は図4のとおりであり、積層方向では強度の高い順にBACの順であった。ABSでは、材料自体の強度に比較してRPモデルの強度が平均で46%以下しか出ておらず、特にCの方向のモデルでは22%と極端に低い強度であった。それに対してPCのモデルでは平均で材料強度の73%出ており、ABSの材料以上の強度が確認できた。

4.2 強度を高くするために

AとBを比較してBの強度が高いことから、モデル強度を決定する要素が予想できる。RP装置は一定のピッチで断面形状を積層してモデルを造形するが、その材料を射出する軌跡（以下パス）は、外形に沿って1周なぞった後、その内部を1層ごとに互い違いになるように、斜め方向(X=Yの方向)に走らせている(図5)。

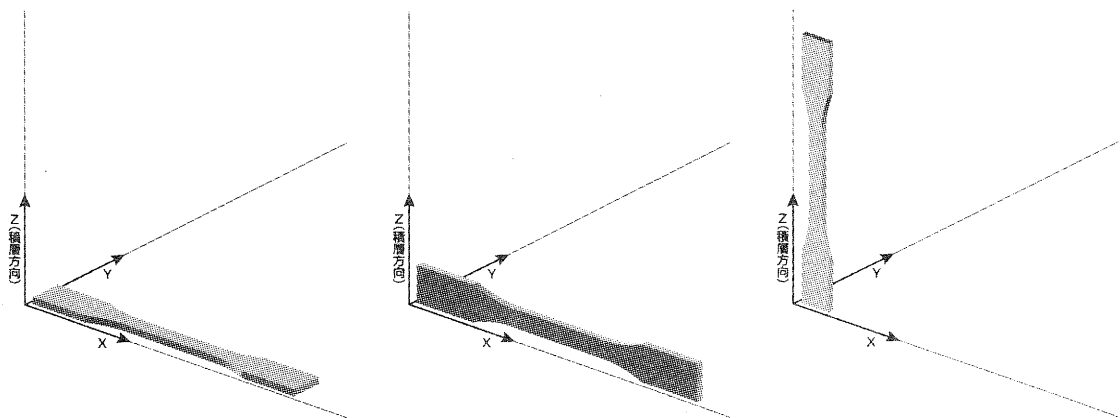


図3 モデルの積層方向、左からABC

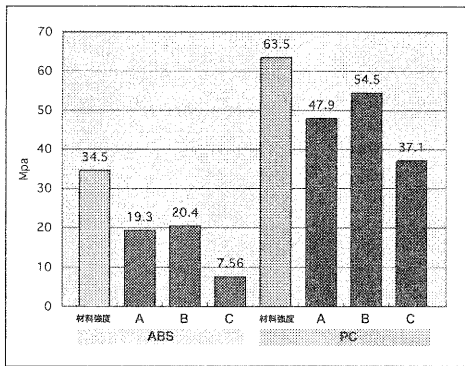


図4 強度試験の結果1

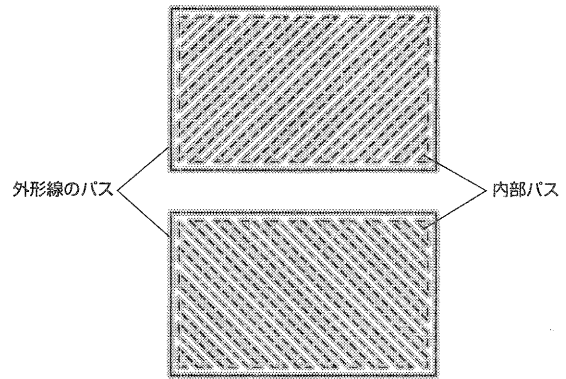


図5 内部パスの例

AとBの違いは、この外周部分の引張り方向と一致するパスの割合であり、この割合が多いBのモデルが一番強度が高くなったと考えられる。

このことを確認するため、新たに2つの方向のPCモデルを造形し、試験を行った(図6)。ひとつはAのモデルをX軸およびY軸に45度ずつ回転し、すべての面に対して積層方向が斜めになるように造形したもので、モデルDとする。この方向はどの面も段差なく綺麗に造形することが出来る方向であるが、引張り方向に一致するパスがなくなるため、Cのモデルに近い、強度の低いモデルになると思われる。2つ目は、Bのモデ

ルをY軸に45度回転させたもので、内部を埋めるパスの方向も45度回転する(図7)。これにより全層の1/2の内部パスの方向が引張り方向と一致するため、強度がより高くなるはずである。

4.3 結果

試験の結果を図8にグラフとしてまとめた。DおよびEのモデル強度が予想通りの結果が得られたことから、引張り強度を高くするためにはパスの方向を力のかかる方向に揃えればよいことがわかった。しかし、現在のRP制御ソフトウェアでは、内部パスの方向の

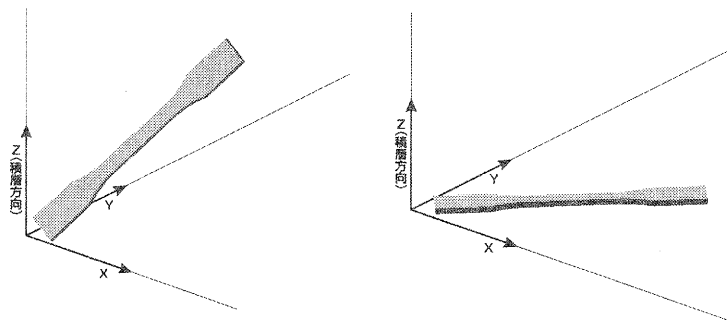


図6 モデルD(左)とE(右)

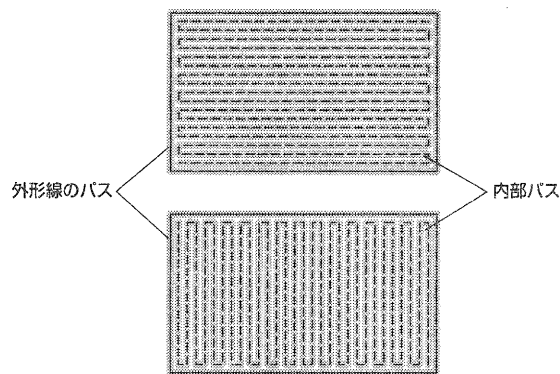


図7 モデルEのパス

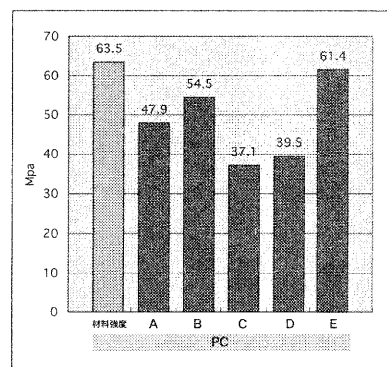


図8 強度試験の結果2

細かな制御は出来ず、モデル全体で共通の設定になってしまう。このため、強度の必要な部分が複数ある場合は、これに優先順位をつけることで、方向を決定する必要がある。

5 VRML->STLファイルコンバータの作成

三次元CAD/CGソフトウェアの多くは、RP装置へのデータの受け渡しに必要なSTLファイルへの書き出し機能を持っている。しかし、特に安価なソフトウェアにおいてはその機能を持っていないものも多く見受けられ、RP装置利用促進の障害になっている。ここでは安価なCAD/CGソフトウェアでも書き出し可能なVRML形式のファイルを、STLファイルへ変換するコンバータの作成を行う。

5.1 開発環境の構築

ファイルコンバータ開発のための環境構築を行った。OSおよび主なソフトウェアは以下のとおりである。

- (1) Windows98SE
- (2) Java2 1.4.2 SDK, Java3D 1.3.1
- (3) eclipse 2.1.3, VisualEditor 0.5.0, emf1.1.1, gef2.1.3, junit3.8.1

開発言語にはJava言語と、オープンソースの統合環境として現在最も注目を集めているEclipseを選択した。GUIエディタにはVisualEditorを、テストツールとしてjunitを、また三次元ライブラリとして、Java3Dを選択した。OS以外はすべて無料で利用可能なツールであるとともに、これらはすべてeclipse上でシームレスに利用することが可能となっている。

本年度では、この開発環境の構築を完了し、次年度中にはファイルコンバータツールを完成する予定である。

6まとめ

- (1) RPモデルの造形方向の決定要因が整理できた
- (2) ポリカーボネートのRPモデルは、ABSの成型品と同等の強度があることがわかった。
- (3) パスと一致する方向の引張り強度が最も高いことがわかった。
- (4) VRML->STLファイルコンバータを作成するための開発環境を構築した。

参考文献

- 1) 野上雅彦：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 76-79(2002)

シャワーキャリーの製品開発

山下 誠児*
Seiji Yamashita

要 旨 入浴用移動椅子であるシャワーキャリーは介助者の視点で作られた製品がほとんどである。2025年には4人に1人が65才以上の超高齢化社会になると予想されており、健康福祉分野のものづくりは、元気な高齢者を対象にしたものづくりが重要になると考えた。これまでの研究では、シャワーキャリーの仕様を決定し2度の試作をおこなった。平成15年度は、製品完成度を高めることを目指し、3DCADデータを入力し、ラピッドプロトタイピング装置による試作によって、部品の収まりや組立手順の確認を行った。これにより、すぐにも製品化できる状態になった。

1 まえがき

シャワーキャリー（入浴用移動椅子、以下SCという）は、障害者を対象とした介護用製品であり、介助者視点の製品がほとんどを占める。今後日本の超高齢化社会を考慮すると、SCをはじめ健康福祉分野のものづくりは、元気な高齢者を対象にしたものづくりが重要になると考えられる。

前報¹⁾では、下肢に障害のある人ではなく、手すりや杖を利用することにより移動できる人をターゲットに、このターゲットが快適に楽しく、入浴やシャワーができる自走式SCの開発を試みた。図1に示す入浴用椅子の分類では、縦軸を自立-介護、横軸を固定-移動とすると自立型で移動型の製品である。

このSCは使用場所とユーザーを限定している。使用場所は水場であるから、材料は錆の心配がない樹脂とした。ユーザーが限定されていることは、とても市場が小さいと考えられ、ユーザーへよりリーズナブルな製品を供給するためには、製造コストを抑えることができるブロー成形が妥当だと判断した。

図2に示したSCが昨年度までに試作したものであるが、今年度はラピッドプロトタイピング（RP）装置による試作から、SCの製品完成度を上げることを目指した。

2 開発方法

2.1 形状提案

平成14年度までに基本的な仕様は既にできあがっており、内容は以下の5点である。

- ①床につくタイヤを触ることになることは不衛生なので操作ハンドルと駆動輪は分離する。
- ②移動距離は、ハンドル操作量の約1.2倍の比率。

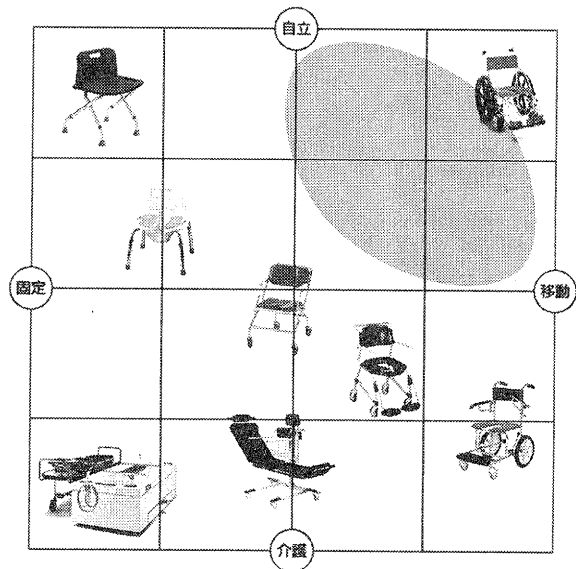


図1 入浴用椅子の分類

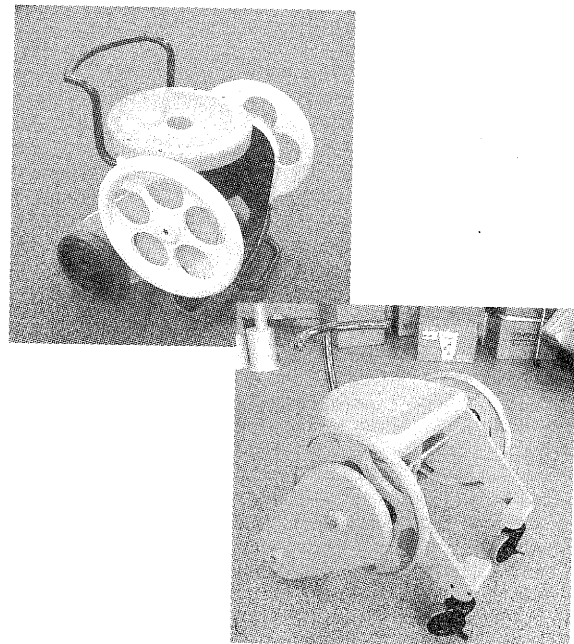


図2 左が1次試作、右が2次試作

* 機械電子担当

- ③操作位置は座面より40mm高く、座面中心より100mm前方。
- ④部品点数の削減。
- ⑤左右共通部品の使用。

樹脂成形企業との打合せの中で、製品をよりリーズナブルにするため、以下の2点を加え形状の提案を行った。

- ⑥簡単な組み立て構造。
- ⑦2つ割りの金型で成形できるような形状。

2.2 各部品の設計

上にあげた①から⑦、特に⑥簡単な組み立て構造と⑦2つ割りの金型で成形できる形状を満たす条件を検討し、3DCADにデータ入力を行った。

2.3 RP装置での出力

3DCADのデータをRP装置で使用するSTL形式のデータに変換し、造形を出力した。装置の造形可能なスペースの都合で2分の1の大きさを出力した。

3 結果

3.1 形状提案

図3は、前記の①から⑦の条件を考慮しながら形状を提案し、3DCADにデータ入力した結果である。全長600mm、全幅545mm、高さ535mm、座面までの高さ445mmになっている。左半分と軸の1本が入力されていないのは、同部品を使っているからである。

3.2 各部品の設計とRP装置での出力

前輪のキャスターは市販品を利用し、それ以外をブロー成形することにして各部品を設計したところ、総部品点数は23点になった。内訳は、単部品である左右のシャシと座面で3点、複数部品である歯車3種類、ハンドル、後輪、歯車カバー、足置き、足置き土台、軸、キャスターの20点である。

図4と図5にRP装置により出力したそれぞれの部品を示す。全ての部品がスライド金型など複雑な構造を使うことなく、2つ割りの金型で成形できるような形状になっている。

図2の試作には3週間に要したが、今回の1モデル出力（RP装置で）は5日で完了することができた。

3.3 各部品の組み立て

出力した部品を図7のように①から⑦の手順で組み立てた。残った側でも同点順を行い、組み上がったモデルを図6に示す。

- ①シャシに2本の軸を差し込む
- ②3つの歯車を取り付ける
- ③歯車カバーをかぶせる
- ④ハンドルと駆動輪を取り付ける
- ⑤足置き土台に足置きとキャスターを取り付ける
- ⑥足置き土台をシャシに取り付ける
- ⑦座面を取り付ける

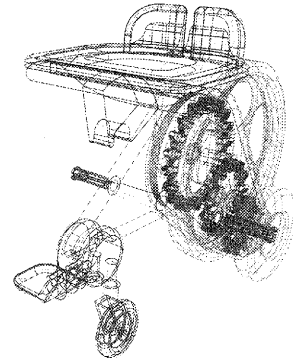


図3 3DCGモデル

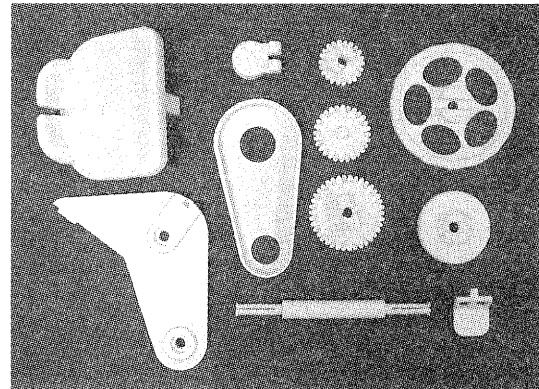


図4 RP装置から出力した部品1

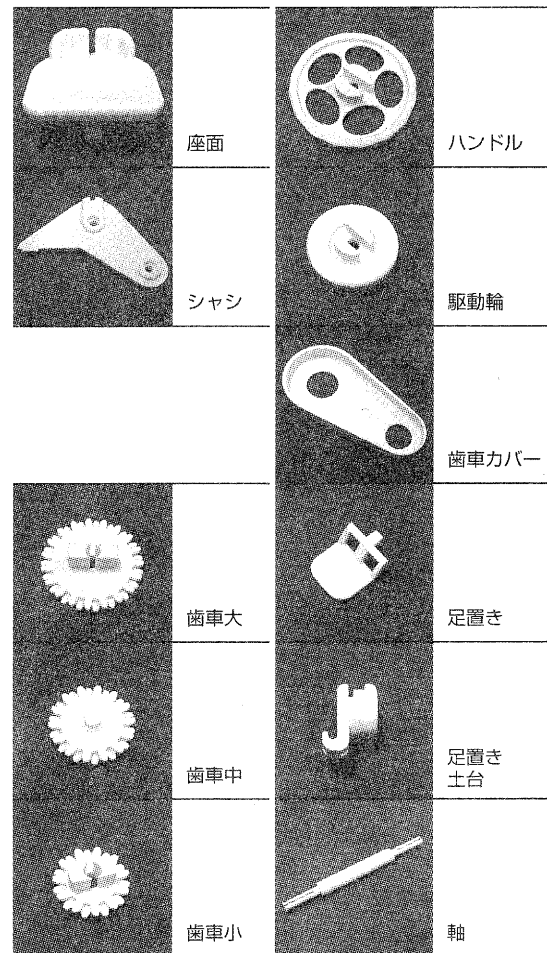


図5 RP装置から出力した部品2

4 まとめ

本研究において、3DCADデータを完成させたことにより、製品化のための金型をすぐにも作れる状態になった。

この成果は、県内企業に技術移転し、製品化する予定である。製品化にあたっては、成形材の肉厚等を検討しながら軽量化を行うこととする。

また、このSCは高齢者だけでなく下肢の不自由な障害者もターゲットになり、タイヤの形状を変えることによりプールサイドや海辺等でも使用が可能であると考えられる。このことから、SCだけでなく、完成した3DCADデータを基にした発展型の製品も視野に入れた製品化を目指すこととする。

謝辞

本研究にご協力いただいた、イツスタジオの平澤逸氏、(株)利川プラスチックの利川輝氏に感謝します。

参考文献

- 1) 山下誠児, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, 80-83 (2002), 73-78 (2001)

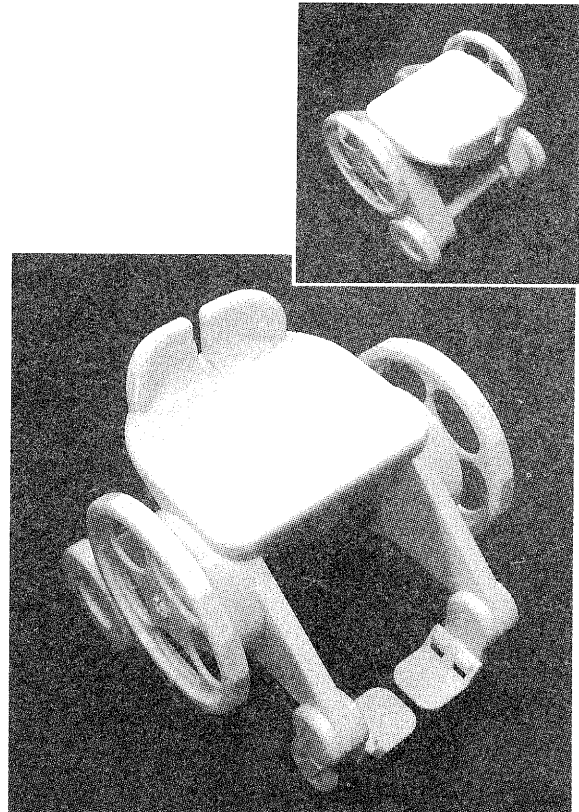


図6 組み立てたモデル

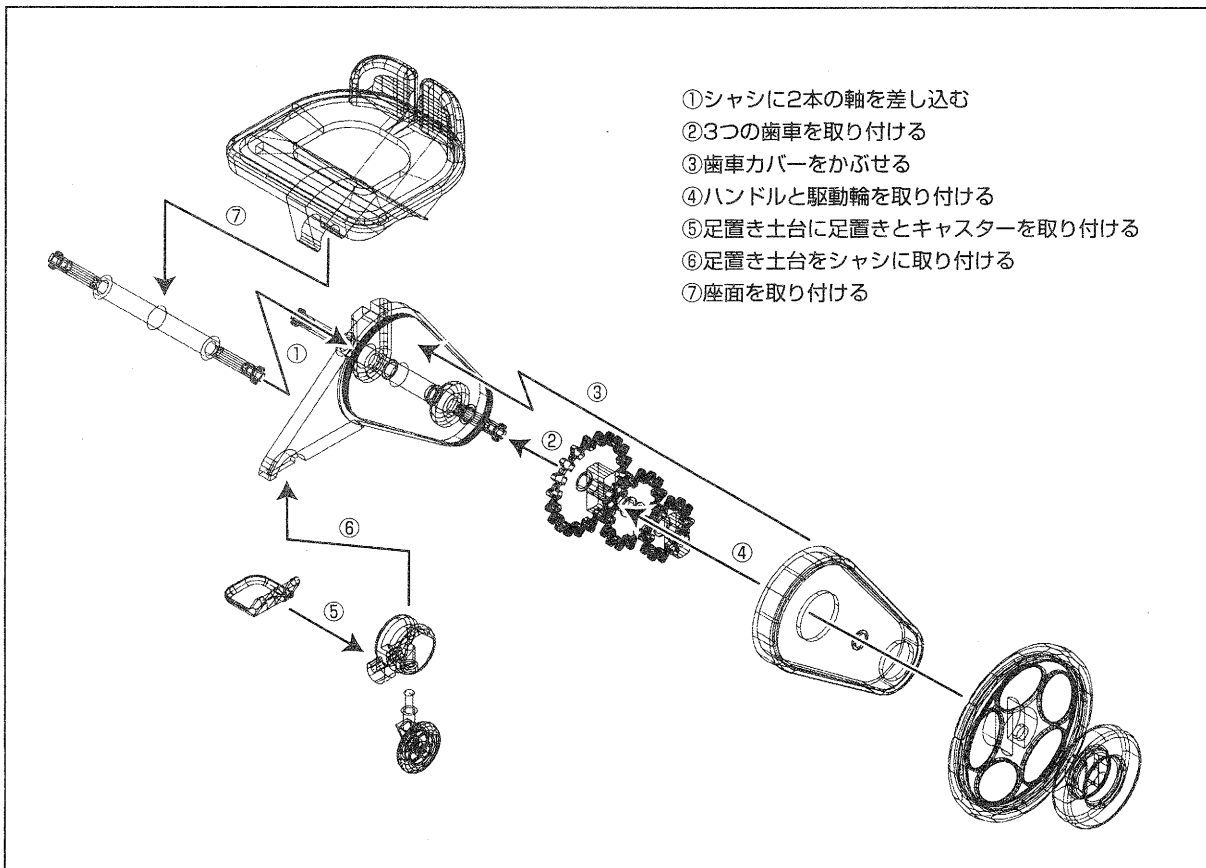


図7 組み立ての手順

ユニバーサルデザイン対応型機能性セラミック材料技術の開発

川口雄司* 伊藤公一* 西尾隆臣* 高畑宏亮* 大谷哲也* 南野馨**
Yuji Kawaguchi Koichi Ito Takatomi Nishio Hiroaki Takahata Tetsuya Otani Kaoru Minamino

要旨 陶磁器製品におけるユニバーサルデザイン(UD)について検討した結果、単に色形を変えるだけでなく、土、釉薬等の素材から設計を見直すことにした。そして、新素材が生み出す新たな機能、特性を生かしたUD製品を研究し試作を行った。

これらの結果を「信楽土まつり」の開催にあわせ、関係業界及び一般に展示発表した。

1 まえがき

ユニバーサルデザイン(以下、UDと略す)とは将来使いたい製品やサービスに対して、多様な使い手の様々な使用場面を想定し、そこで起こるであろう問題や障害を事前に取り去るようにデザインをすすめるようとする考え方である。

高齢化社会が進む中、陶磁器製品についても、UDによる誰にでも優しく使いやすい製品が必要とされることは間違いない。特定の人を対象とした特殊な製品としてではなく、多様な人々に利用されるものとして提案した。

2 素材・技術の開発

本研究は平成15年度より2年計画で進めていく。初年度にあたる本年度は、製品開発に必要な素材・技術の開発(耐熱軽量素材・高強度軽量素材・大型製品用軽量素材・IH調理器土鍋)を中心に研究を進めた。

2.1 耐熱軽量素材

当場が保有する特許技術「中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器(日本国特許登録番号 3273310)」を基本に開発を行った。

従来素地の2/3のかさ比重で、従来素地と同様の耐熱衝撃性を持つことを目標とした。

軽量化の方法は上記特許内容にある中空樹脂粉末を使って多孔質化した。

中空樹脂粉末を利用して軽量化を図る長所は少量の添加で大きな軽量効果が得られることにある。また、短所は連続気孔が形成されるため素地の吸水が増加することである。中空樹脂粉末の添加量によるかさ比重と吸水率の変化を図1に示す。

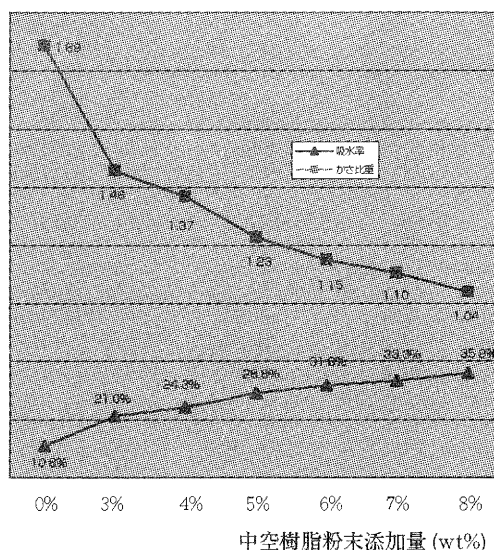


図1 中空樹脂粉末の添加量によるかさ比重と吸水率

また、中空樹脂粉末の添加量が増えると熱膨張率も大きくなることが確認できた。

そこで、線膨張係数が $2.0 \times 10^{-6}/K$ (500℃)程度になるようにペタライトの量を調整し坯土を得た。

吸水率は低い方が好ましいが、従来素地の2/3のかさ比重を得ようとする、約5%の中空樹脂粉末が必要となる。この時、吸水率は約28%である。そこで、素地原料をミルで粉碎し、より緻密になるように調整し、素地の吸水率を低減させた。

2.2 IH調理器対応土鍋

銀にフリットを混ぜ、本焼き焼成後に底部に銀薄膜を転写し、750℃前後で焼きつける手法はIH調理器用土鍋において一般的である。

このようにして得られたIH調理器用土鍋は発熱部の異常加熱によって土鍋本体が割れる、融点まで達し発熱体が熔断してしまう等の問題がある。

これらの問題を解決するために、熱膨張率が従来土鍋用素地より低い素地を開発した。また、銀発熱体に

* 陶磁器デザイン担当

** デザイン嘱託

低膨張無機カバークートを施すことで銀発熱体が熔断しにくい構造を得た。

2.3 高強度軽量素地の開発

多孔質化によって陶器素地を軽量化することは、その構造上、必然的に強度が低下し吸水率が増す。

そこで、軽量材及び素地原料を微細化することで強度を保ち吸水率が増さないようにした。

軽量材は中空樹脂粉末を使用した。従来の軽量化に使用した中空樹脂粉末は 50 μ m 程度であるが、ここでは平均粒径が 5 μ m の樹脂粉末を使用した。

2.4 大型軽量素地の開発

大型製品は重く、製造及び流通、ユーザーの使用時においてその重量が欠点になっている。また、乾燥や焼成に伴う収縮による亀裂が大きな課題である。そこで、従来素地に比べ 2/3 の重量で、収縮の小さな素地の開発を行った。

素地に炭酸カルシウムを混ぜることにより多孔体を作り軽量化している。また、乾燥時の収縮を抑えるためにコークス粒を混入している。コークス粒は成形時は骨材として働き焼成時に消失するため軽量材としても働く。

ある一定量の石灰を混入した石灰質陶器や白雲陶器は比較的低温で焼結し、収縮もほとんどないことが報告されている。そこでこれらの素地について検討した。その結果を表 1 に示す。

表 1. 大型軽量素地と市販素地の比較

	市販土	大型軽量素地
焼成条件 (°C)	1250	1000
乾燥収縮率 (%)	6.7	5.0
焼成収縮率 (%)	6.8	-0.2
全収縮率 (%)	13.6	4.8
まげ強度 (MPa)	11.0	13.0
かさ比重	1.9	1.3
吸水率 (%)	10.7	24.0

2.5 断熱性製品の開発

当場では平成 9 年にアプライトを主体にした加熱発泡セラミクスに関する研究を行い一定の成果を得た。

この成果の応用として、陶器製品の外側もしくは内側に、発泡性の釉薬を施すことによってうつわ表面に熱が伝わりにくい構造を持たせた。(特許出願中)

発泡は炭化珪素の熱分解時に発生する炭酸ガスによるものである。表 2 に発泡釉薬及び比較試料の熱伝導率を示す。表 2 から分かるように発泡釉薬の熱伝導率は従来陶器に比べ低い値になっている。

発泡釉薬を施した容器と従来容器を、サーモグラフを用いて表面温度の測定を行った。各容器には 90°C

の湯を同時に入れ 1 分後の表面温度を測定し比較した。(図 2)

表面温度は従来容器が 71.16°C、断熱容器が 63.26°C であったが、手に取った時に感じる実感温度は測定値以上に差を感じる。

これは釉表面の細かな凹凸による指への接地面積の低減によるものである。

表 2 熱伝導率と表面温度

	熱伝導率 (W/mk)	測定温度 (°C)
従来陶器釉面	0.8787	27
従来陶器稀地面	0.9010	30
発泡釉薬	0.1718	27
発泡ポリエチレン	0.0348	27
石英ガラス	1.4090	29



図 2 発泡釉の有無による表面温度の違い

3. 試作品の開発

以上の研究成果及び既存の研究成果や技術を活用し、ユニバーサルデザインの視点から陶磁器製品の試作を行った。

また、これらの試作品を利用して製品の機能を評価した。

3.1 『軽量土鍋』

どの家庭にも一つくらいはある土鍋であるが、持ち運んだり、収納する時に非常に重く感じるものである。そこで試験場の軽量化技術を利用して軽い耐熱素地を開発し、土鍋やキャセロールを試作した。

同じ大きさの製品で比較すると従来の約 2/3 の重さになる。これは 4kg の土鍋が 2.67kg になるという計算になる。

軽量化に伴う多孔化が引き起こす吸水率 (約 20%) の増加を素地の微細化と低吸水性の形成によって防いだ。

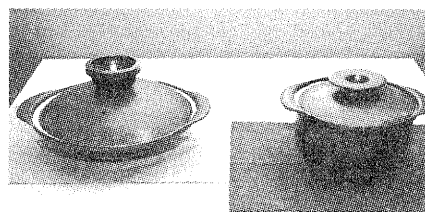


図 3 軽量土鍋

3.2 『IH 調理器対応土鍋』

都市部のマンションを中心に普及しつつある IH（電磁）調理器（200V）で使用できる陶製調理器具の開発研究を行った。

IH 調理器は炎が出ないため引火事故の危険が少なく、不完全燃焼事故の心配もないので高齢者や子どもでも安心して使用することができる。

直火で使用しても発熱体が損傷しない様に発熱体の上に保護層を設けた。

取っ手と本体を一体化することで、持ち易く安心感のある形とした。

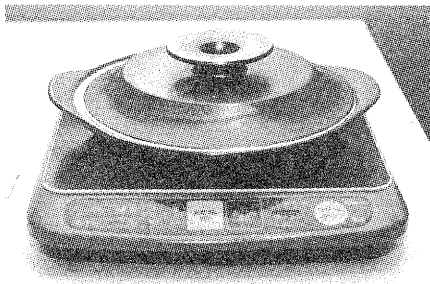


図4 IH 調理器対応土鍋

3.3 『業務用軽量食器』

高齢者の施設や保育園等で使用される業務用食器を想定し開発を行った。

陶器の風合いを生かし、軽量でしかも一般的な信楽焼製品を上回る強度を持たせることを目標にした。軽量化に伴う素地の多孔質化のため必然的に強度が下がるが、多孔質材料に5 μ mの中空樹脂(従来は50 μ m)を使用し強度の低下を防いだ。

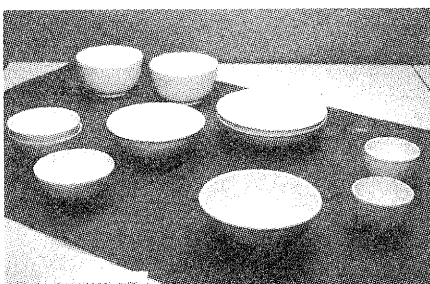


図5 業務用軽量食器

3.4 『香炉』

ストレスの多い現代の「いやし」の道具として人気のあるお香だが、火を使うことや、こぼれる灰の処理等、室内での使用に不安や使いにくさを感じることもある。

この香炉は台の素材に多孔質陶器を使用することで接触面積を少なくし、燃焼温度を低下させないため、お香を横に転がして置いても消えることなく燃え続ける。子供や高齢者でも簡単に安全にお香が楽しめる。

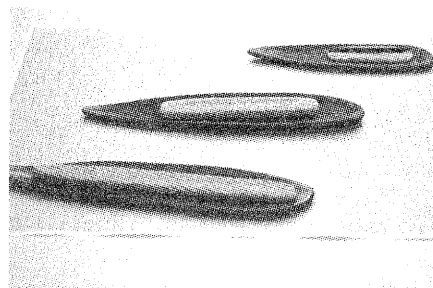


図6 香炉

3.5 『ピザカッティングプレート』

誰でも簡単に正確切りわけが行えるよう、皿の表面にピザカッターやナイフ等を使用するための溝状ガイドを設けた。

試作品は12インチ用と10インチ用で、それぞれ、10分割と8分割、8分割と10分割の2種類のガイドが1枚の皿に設けられている。

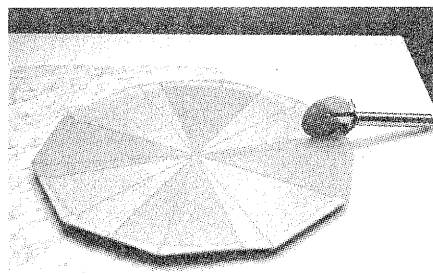


図7 ピザカッティングプレート

3.6 『UD 対応大型軽量プランター』

大型陶器製品は信楽焼の特徴の一つで、多くの種類の製品が生産されている。しかしそれらは重いため、取扱いが大変不便である。そこで、大型陶器製品用の軽量素地の開発を行った。この素地は従来より低い温度で焼成でき、焼成時の収縮がほとんどない。また、従来の素地に比べると約32%の軽量化となる。この素地の成形性や亀裂の検証を行うためUD対応の大型プランターを試作した。

近年、植物を通して心身のリフレッシュをはかる園芸療法が世界中に広がりを見せている。このプランターを使えば、複数の人が会話しながら植えつけの作業ができる。高さがあるので、立ったままあるいは、椅子や車椅子に座ったまま作業ができる。

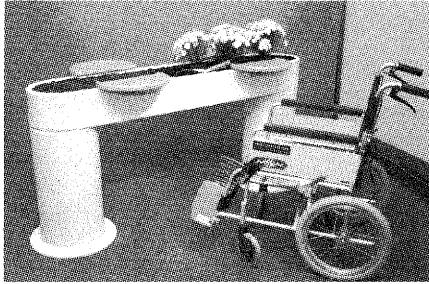


図8 UD 対応大型軽量プランター

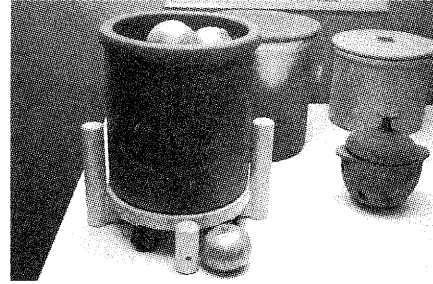


図10 根菜ポット

3.7 『断熱性陶製品』

湯呑みや徳利に熱い湯や酒を入れたり、レンジで茶わんごとご飯をあたためたりした時に容器の表面が熱くなって持てない。それは加熱された食品や液体の熱が伝わってくるからである。そこで、熱いものが中に入っている器の表面が熱くならない器の開発研究を行った。

この機能は、発泡する釉薬を施して焼成し、うつわ表面に熱を伝えにくい層を形成することによって実現している。

素地そのものを発泡させることもできるが、その場合、膨張するので器の形状を保つことが難しくなる。

(特許出願中)

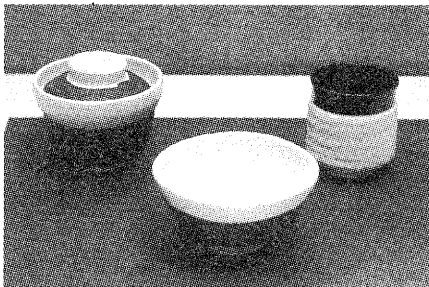


図9 断熱性陶製品

3.8 『根菜ポット』

忙しくて買い物に行く時間のない人や、頻繁に買い物に行けないお年寄りにとって食品を上手に長もちさせることはとても大切なことである。通常、野菜は冷蔵庫で保存されるが、タマネギやじゃがいも等の根菜には素焼きした陶器の入れ物で保存する方法がある。素焼きの陶器の表面には小さな穴が沢山あり、野菜自身が吐き出すガスや水分を吸収する。今回はこの機能に加え、ガス吸着や脱臭性の面で注目されている竹炭を練り込んでその炭を焼失させない方法で焼成した。

タマネギや、にんにくの保存には通気孔が必要なのでそれを装飾に生かした。

4. 展示発表

研究成果を業界及び一般に対して、展示形式で発表を行い、アンケートを実施することで見学者に意見を求めた。

「ユニバーサルデザイン対応型陶器製品の開発」展
 会期：平成15年10月11日（土）～11月9日（日）
 会場：（財）滋賀県立陶芸の森 信楽産業展示館
 主催：滋賀県工業技術総合センター
 信楽窯業技術試験場

5 まとめ

本年度は、素材や技術の開発を中心に取り組んだ。初年度のため、素材開発が開発途上であるものも多い。試作品を作ることによって要素技術の製品化における問題点や課題が明らかになった。

16年度は要素技術を深め、さらに完成度の高い製品として提案を行う予定である。

実験レポート

MMA 粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究

可燃物質としての利用の可能性を探る試験

川澄一司*

高畑宏亮**

KAWASUMI Kazushi

TAKAHATA Hiroaki

要旨 本研究は半磁器土坯土にメタクリル酸メチル粉末を添加し、可燃物質焼失法により作成した多孔質軽量陶器素地の試験である。メタクリル酸メチル粉末が焼失法において添加する可燃物質として利用可能であるか否かを知るために実施した。

1 原料と調合

無機原料としては半磁器土ⁱの坯土を使用した。含水率は 27% 程度である。可燃物質として添加する有機原料にはメタクリル酸メチルⁱⁱの粉末（以下 MMA と略す）を用いた。この粉末は平均粒径 5 μ m の真球状のビーズにより形成されている。粒径が細かいため比強度が高い多孔質軽量陶器を作成する際の添加物として有望であると考え試験を実施した。

坯土の重量部 100 に対して MMA を 0 部、10 部、20 部、40 部の割合で添加し、不足した水分を補い多孔質軽量陶器の坯土を得た。MMA は比重が軽いいため調合時に粉塵が発生する。混練作業は比較的容易であった。しかし坯土を放置すると凝集する傾向が強い。

2 試料の作成方法

100×30mm の金型に 50g の坯土を指で詰め込み、各調合につき 6 本の試験片を湿式プレス成形した。MMA はさほど弾性が高くないので圧縮後のリバウンド現象は生じなかった。自然乾燥ののち電気炉ⁱⁱⁱ酸化雰囲気中で焼成した。最高温度としては 1150 $^{\circ}$ C、1200 $^{\circ}$ C、1250 $^{\circ}$ C を設定し、焼成曲線は 1000 $^{\circ}$ C までが 1 時間に 100 $^{\circ}$ C、1000 $^{\circ}$ C から最高温度までは 1 時間に 50 $^{\circ}$ C である。最高温度を 30 分保持したのち、炉の中で自然放冷した。

3 評価試験

3.1 収縮率

MMA の添加率を増やすと坯土の乾燥収縮率は低くなる。これは坯土中の粘土の割合が減り、吸水性や膨潤性が無い粒子が増えたためであると考えられる。

MMA の添加率を増やすと焼成収縮率と全収縮率は高くなる。その原因は MMA の添加率を増やすほど MMA の焼失後に残存する無機材料の隔壁が薄くなり

容易に焼結するためであると推測される。30 部の MMA を添加し 1250 $^{\circ}$ C で焼成した試験片の焼成収縮率が急激に高くなっているが、過焼結のためであろう。

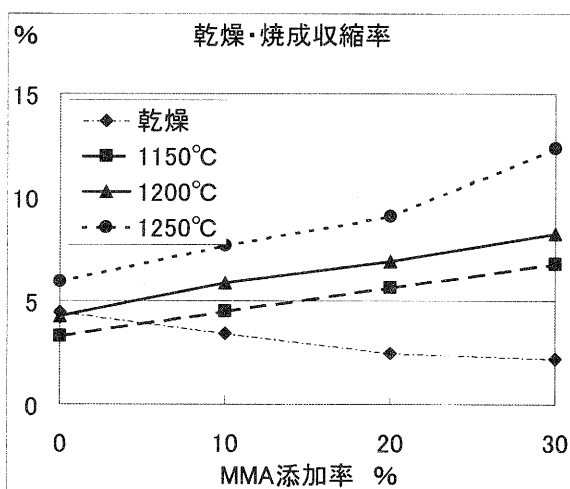


Fig.1. Drying & firing shrinkage.

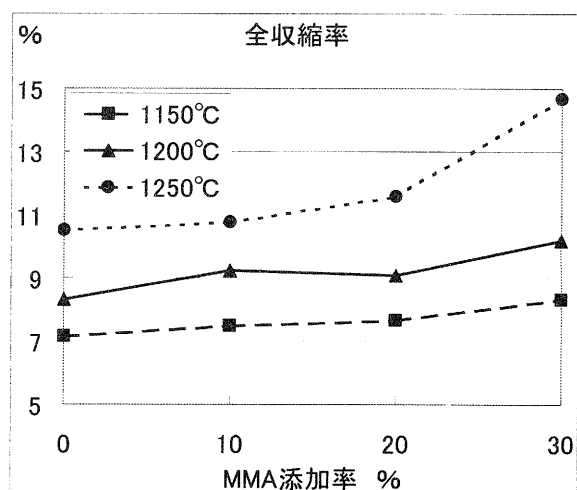


Fig.2. Total shrinkage.

* セラミック材料担当 **陶磁器デザイン担当

3.2 吸水率

MMA の添加率を増やすと吸水率が高くなる。また焼成温度が低いほど吸水率は高い。食器用素地として用いる場合には吸水性が欠点となるため無貫入の釉薬を全面に施す必要がある。

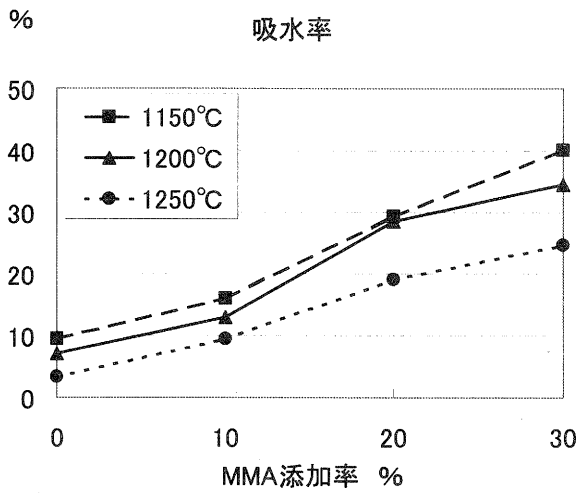


Fig.3. Water absorption.

3.3 気孔率

水中重量法により真気孔率を測定した。MMA の添加率を増やすと気孔率が高くなる。また焼成温度が高いほど気孔率は低い。

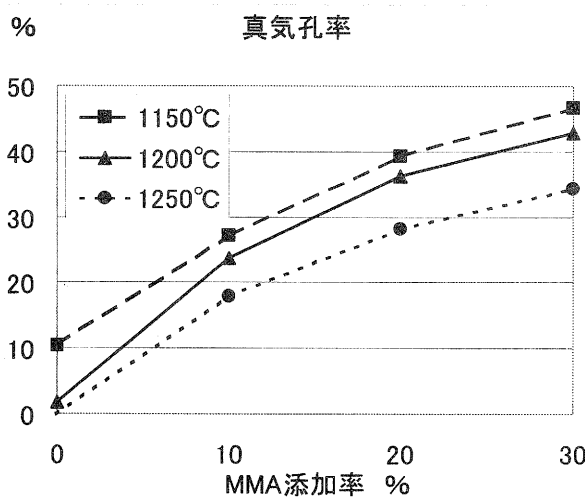


Fig.4. True porosity.

3.4 かさ比重

MMA の添加率が多いほどかさ比重は低くなる。また焼成温度が低いほどかさ比重は低い。予備試験において MMA を 40% 添加した素地を焼成したところ窯の中で爆裂したが、30% 添加の素地では問題が生じなかった。かさ比重が 1.5 程度の軽量素地を作成するのに適した原料であると思われる。

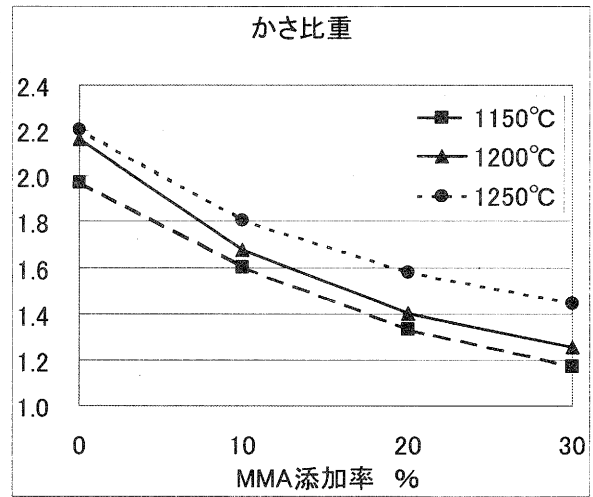


Fig.5. Bulk specific gravity.

3.5 曲げ強さ

ろくろにより直径 20mm ほどの丸棒を作成し曲げ強さを試験した。MMA の添加率が多いほど曲げ強さは低くなる。また、焼成温度が高いほど曲げ強さは高い。信楽で市販されている食器には 30~40MPa 程度の曲げ強さの素地もあるということを考えると MMA を 10% ほど添加した半磁器素地の曲げ強さは従来の信楽焼と同等であると考えられる。

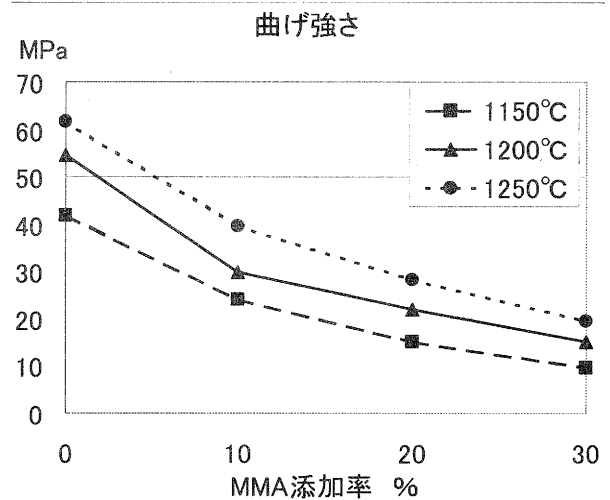


Fig.6. bending strength.

3.6 比強度

中空樹脂粉末^vを利用した多孔質軽量陶器と比強度を比較した。樹脂粉末の平均粒径は 50 μ m である。無機原料は同じ半磁器坯土を用い、同一条件の 1200 $^{\circ}$ C で焼成した。MMA と中空樹脂粉末のかさ比重は大きく異なるが、同じ重量部を添加した場合には中空樹脂粉末の比強度がやや高いように見受けられる。

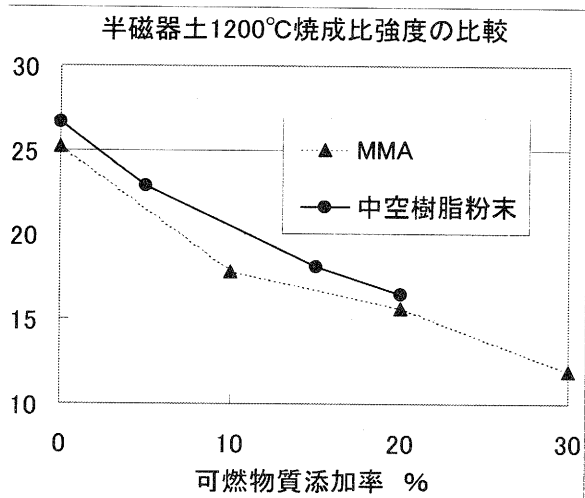


Fig.6. Comparison of specific strength.

4 試作

MMA を 15% 添加した坯土により湯呑みを試作した。MMA の粒子が球形であるため、ろくろによる可塑成形は容易であった。しかし排ガス処理装置の付いていない窯炉^{vi}を使用した際には昇温時に著しい悪臭が発生した。湯呑みを半年以上ほぼ毎日使用しているが無貫入釉が施されているため水漏れ等の不具合は生じていない。また、熱湯を注いでも手に熱さが伝わりにくい。

試作品の軽量陶器の湯呑み

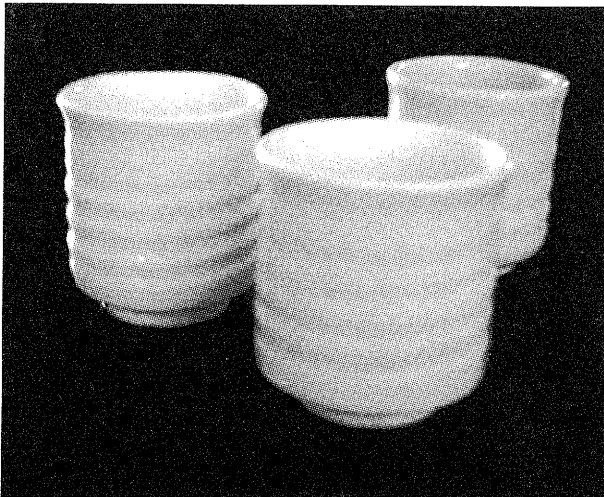


Fig.7. Light weight teacups.

5 まとめ

本研究によって従来の信楽焼の食器と同等の曲げ強さを有する軽量陶器を開発することができた。ただし MMA には混練時の粉塵、坯土の凝集、焼成時の悪臭などの問題がある。しかし混練方法の改善や排ガス処理装置付き窯炉の使用等の条件が満たされれば利用することが可能な原料であると思われる。

謝 辞

本研究の遂行にあたりドミニカ共和国からの研修生、フェリックス・バジェホ氏に坯土の調合と物性試験を手伝ってもらいました。この場を借りて感謝いたします。

- i 浅岡窯業原料株式会社 特白土
- ii $H_2C : C(CH_3)COOCH_3$
- iii 丸二陶料株式会社製 9kw 電気炉 (排ガス処理装置付き)
- iv 島津製作所製 Autograph AG1 5kN 使用
- v 松本油脂製薬株式会社 F-50E
- vi 丸二陶料株式会社製 6kw 電気炉

工業技術総合センター研究報告

第 18 号

平成16年 7 月 印刷発行

発 行 滋賀県工業技術総合センター
〒520-3004 滋賀県栗東市上砥山232
TEL 077-558-1500
FAX 077-558-1373
インターネットホームページアドレス
<http://www.shiga-irc.go.jp/>
電子メールアドレス
info@rit.shiga-irc.go.jp

印 刷 (株)スマイ印刷工業