

平成 2 2 年度

研究報告書



2011年
100th
センター創立100周年

滋賀県東北部工業技術センター

目 次

<技術開発研究>

リアクティブプロセッシングによる機能性ポリマーの開発（第3報）	1
ーポリカーボネート系3成分ブレンドによる機能性ポリ乳酸の開発ー	
樹脂成型品の表面物性向上に関する研究	1 1
茶葉を用いた高付加価値高分子材料の開発	1 5
天然繊維のフィブリル化を利用したソフト加工技術に関する研究	2 1
ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価 ーヨシ入り着物と帯地の試作ー	2 4
鉛フリー銅合金鋳物「ビワライト」の実用化と普及支援（第3報）	2 9
ー基礎物性値の測定結果ー	
アクリル樹脂板の高品位切削加工技術の確立（第2報）	3 1
片手用車椅子の試作開発	3 6
ホウ化物を分散した硬質・耐摩耗・耐熱材料の開発	4 0
キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発（第2報）	4 4
ヨシを用いたナノセルロース充填樹脂材料の開発	4 6
活性炭化による機能性新規吸着材の開発	4 9
ーナノファイバーからの活性炭の製造ー	
消化酵素阻害剤の開発に向けた未利用バイオマス資源からの原料物質の検索	5 4
セラミックスー金属傾斜機能材料の研究開発	6 1

＜技術開発研究＞

リアクティブプロセッシングによる機能性ポリマーの開発（第3報） —ポリカーボネート系3成分ブレンドによる機能性ポリ乳酸の開発—

環境調和技術担当 神澤 岳史

アジピン酸共重合 PBT (PBAT) を相容化剤とした PLA/PC 系 3 成分ブレンドの機械的特性は、ラジカル発生剤（過酸化ジクミル：DCP）共存下でのリアクティブプロセッシングによって著しく向上する。本報告では、本系の最適化を目的に、(1)PLA/PBAT ブレンドと DCP との反応メカニズム、(2)ブレンド組成、(3)サンプル調製条件と機械的特性との相関について検討した。

1. はじめに

ポリ乳酸（PLA）は、生分解性を有するだけでなくバイオマス由来原料（非石油原料）を用い、剛性・透明性に優れた材料の一つであることが知られている。一方、既存材料と比べて、耐熱性・耐衝撃性に劣るなどの物性面¹⁾、あるいは汎用材料に比べ割高であるという価格面の問題から需要拡大が十分に進んでいない。

ポリカーボネート（PC）は、耐熱性、耐衝撃性に優れるだけでなくポリブチレンテレフタレート（PBT）との混和性に優れたエンジニアリングプラスチックである。PLA の耐熱性、耐衝撃性を向上するため、PC をブレンドすることが試みられており、いずれも PC 成分を多量添加（45wt%以上）することで物性が向上すると報告されている²⁾⁻⁵⁾。しかしながら、当該手法は機能性成分である PC を多量添加することにより PC 成分がマトリクスになるよう単に相反転させた結果に過ぎない。マトリクスが PLA である PLA/PC 系ブレンドにおいては、PLA 成分の寄与が大きくなることから、その物性改善報告例が極めて少ない。

また、ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）は、分子内に PBT 成分を有する生分解性樹脂である。PLA との混和性は優れないものの、PLA の脆さや結晶特性を改善する効果を有すること⁶⁾⁻⁸⁾、PC と分子レベルで相溶すること^{9), 10)}が知られている。

このように、PC と PBAT はいずれも PLA の物性改善効果を有することが期待されるとともに、これらを用いた PLA 系 3 成分ブレンドは、生分解性樹脂含有量の高い新たな機能性材料

となりうるものである。

一方、リアクティブプロセッシング（RP：反応押出）技術は、押出機内で化学反応を行い、樹脂に機能性を付加することのできる、高い生産性・低コスト性の両立が可能な技術である¹¹⁾。RP 技術の適応例として、PLA/脂肪族ポリエステルブレンドにラジカル発生剤である過酸化物（PO）を直接導入する試み（動的架橋）が近年になって活発に行われている。これらは、PO により分子内に発生したラジカルによって異分子間あるいは同分子間のラジカルカップリング反応を誘起させ、異分子間界面の親和性向上だけでなく、熔融張力や押出安定性の確立を狙ったものである¹²⁾。PLA の物性改善の観点から、脂肪族系柔軟ポリエステルとのブレンドが盛んに行われており、ポリカプロラクトン（PCL）¹²⁾⁻¹⁵⁾、ポリブチレンサクシネート（PBS）および PBAT とのブレンド^{13), 15)}への PO 添加による動的架橋を試みた結果、柔軟性、熔融張力や耐衝撃性の向上が見られることが報告されている。特に、Semba らは PO の量¹²⁾や混合方法¹⁴⁾を最適化し、PLA の脆性を大きく改善するとともにそのモルフォロジーを詳細に検討している。また、PLA と EPDM¹⁶⁾、ポリウレタン¹⁶⁾、反応性アルキレンオキシド¹⁷⁾への PO 添加、さらには、PLA、PBAT およびポリ（メタ）アクリル酸エステルの複数のポリマーブレンドへの PO 添加¹⁸⁾により同様の効果が得られるとされるなど、実用化を前提とした物性面中心の定性的な報告は相当数存在する。しかしながら、RP の進行には一般的に重合因子などが複雑に絡み合う¹¹⁾ことから、基礎的な反応解析例

は極めて少ない。

当センターではこれまで、PBAT を相容化剤とした PLA/PC 系 3 成分ブレンドの熱的、機械的特性（引張破断伸度、耐衝撃性）が、PO を加えた動的架橋 RP により著しく向上することを報告してきた^{9), 10)}。これは、RP により PLA/PBAT 界面の親和性が向上し、PLA マトリクス内の PBAT および PC ドメインの分散性が向上（10 μ m $\rightarrow$ 0.5 μ m）した結果であると考察している。しかしながら、本系の引張破断伸度はバラつきが大きいとためさらなる改善が必要であるだけでなく、PO 共存下での動的架橋 RP で作製した PLA/PBAT の基礎特性が不明であった。

本年度は、動的架橋 RP により作製した上記 3 成分ブレンドの最適化を行うことを目的に、(1) PO を添加した PLA/PBAT ブレンドの基礎的性質を明らかにするとともに、(2) 成分の混合量、および (3) 試料調製条件（混練条件）が各種物性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

2. 1 使用材料

用いた試料は以下の通りである。

- ①ポリ乳酸 (PLA) : $M_w=15.5\times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.92$ （いずれもポリスチレン換算）、 $MFR=12.3$ (g/10min at 200°C 2.16 kg)、 $T_m=177^\circ\text{C}$ 。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。なお、 MFR は熱可塑性樹脂の熔融流動性を表す数値であり、規定口径のダイスから 10 分間あたりに押し出される樹脂の重量 (g/10min) である。
- ②ポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT) : “ECOFLEX” (BASF Japan (株)製)、 $M_w=15.3\times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.34$ （いずれもポリスチレン換算）、 $MFR=2.9$ (g/10min at 200°C 2.16 kg)。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。
- ③ポリカーボネート (PC) : “CALIBRE 301-30” (住友ダウ(株)製)、 $M_w=42.2\times 10^3$ 、 $M_w/M_n=2.14$ （いずれもポリスチレン換算）、 $MFR=0.3$

(g/10min at 200°C 2.16 kg)、 $MVR=30$ (cm³/10min at 300°C 1.2kg)。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。なお、 MVR も MFR と同様、熱可塑性樹脂の熔融流動性を表す数値であり、規定口径のダイスから 10 分間あたりに押し出される樹脂の容量 (cm³/10min) である。

④ジクミルパーオキシド (DCP) : “パークミル D” (日油(株)製、1 分間半減期温度 : 175.2°C、1 時間半減期温度 : 135.7°C、10 時間半減期温度 : 116.4°C) をそのまま使用した。

2. 2 リアクティブプロセッシング条件

熔融ブレンドとリアクティブプロセッシングは、メインフィーダーおよびサイドフィーダーを備えた二軸押出機 (KZW15-45HG、(株)テクノベル製) を用い、以下のような構成条件で行った。スクリュウ回転数を 250~700rpm で変化させ、ダイスからの融出ポリマーを水槽中で冷却後、ペレット化した。

2. 2. 1 構成 1 : L/D=45

6 つのシリンダー部 (C1~C6) とダイスから構成されている。L/D=45 であり、その温度設定は、C1 部は 100°C で一定とし、C2~C5 部は 180°C、C6 およびダイス部は 200°C とした。またスクリュウは、フルフライント型からなる構成内に、4 箇所のニーディングゾーン (C1~C2 間、C2~C3 間、C4~C5 間、C5~C6 間) を有し、更に 2 箇所の逆送りセグメント (C2~C3 間、C4~C5 間のニーディングゾーン直後) を有するものを用いた。

2. 2. 2 構成 2 : L/D=75

構成 1 に延長バレル (L/D=30) を接続した L/D=75 構成であり、10 箇のシリンダー部 (C1~C10) とダイスから構成されている。温度設定は、C6 部までは構成 1 と同様であり、C7~C10 およびダイス部を 230°C とした。また C1~C6 までのスクリュウ構成は構成 1 と同様であり、C6 以降は、フルフライント型からなる構成内に、3 箇所のニーディングゾーン (C8~C9 間、C9~C10 間および C10) を有し、更に 2 箇所の逆送りセグメント (C8~C9 間、C9~C10 部のニーディングゾーン直後) を有するものを用いた。

さらに、PLA/PBAT/PC 系 3 成分ブレンドは以下の“サイドフィード法”を用いて作製した。

2. 2. 3 サイドフィード法

(1)所定の割合でドライブレンドした PLA/PBAT および DCP をトップフィーダーから投入し、100°C に設定された C1 部および 180°C に設定された C2~C5 部で熔融ブレンド

(2)トップフィーダーとの投入重量比を所定割合に制御したサイドフィーダーにて PC を C5 部より途中添加後、C6 およびダイス部（構成 1）あるいは C6~10 およびダイス部（構成 2）で熔融ブレンド

例えば、(1) PLA/PBAT (70/30) (wt/wt) および DCP (0.50phr) をトップフィーダーより投入し、(2)トップフィーダーとの投入重量比を 60/40 (wt/wt) に制御したサイドフィーダーより PC を途中添加して得られたサンプルの最終組成は、PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) および DCP (0.30phr) となる。

2. 3 シート作製条件

80°C に設定した熱風オーブンにて 5 時間乾燥したペレットサンプルを 210°C に設定した卓上プレス機（小型プレス G-12 型：テクノサプライ(株)製）にて 2 分間予熱後、60MPa で 1 分間熔融プレスを行った。熔融サンプルを速やかに水冷版に挟み込み冷却した。シート厚は概ね 300 μ m であった。

2. 4 射出成形条件

80°C に設定した熱風オーブンにて 5 時間乾燥したペレットサンプルを 210°C に設定した射出成形機（ES1000 型：日精樹脂工業(株)製）に供し JIS K 7111 型 ダンベル試験（80mm×4mm×10mm、ノッチ付）を作製した。なお、射出速度を 10mm/s、保圧を 60MPa で 30s 間、金型温度を 30°C に設定した。

2. 5 測定

2. 5. 1 分子量分布測定（SEC 測定）

濃度が 10mg/ml となるようクロロホルムに溶解させたサンプルをメンブレンフィルター（0.45 μ m: DISMIC-25HP）にてろ過し測定に供

した。液体クロマトグラフ測定装置（LaChrom D-7000: 日製ハイテクノロジー(株)製）、カラムに昭和電工(株)製 GPC K-805L を用い、クロロホルムを移動相、溶出量を 1.0ml/min、温度を 40°C で測定した。また、クロマトグラムは標準ポリスチレンで校正した。

2. 5. 2 メルトフローレート（MFR）測定

80°C に設定した熱風オーブンにて 5 時間乾燥したサンプルを、200°C に設定したメルトインデクサー（F-F01: (株)東洋精機製作所製）を用い、荷重 2.16kg、予熱 5 分で測定した。

2. 5. 3 定速引張試験

2.3 法にて作製したシートを短冊状に切り出し、万能抗張力試験機（5569 型：インストロンジャパン(株)製）にて 25°C で行った。引張速度: 10mm/min、チャック間距離: 20mm とした。

2. 5. 4 耐衝撃試験（シャルピー）

2.4 法にて作製した試験片を用い、JIS K7111 に従い恒温槽付き耐衝撃試験機（(株)安田精機製作所製 No.258-L-PC：財団法人 JKA 平成 19 年度補助物件）にて 20°C で行った。ハンマー荷重は 2.0J を用いた。

2. 5. 5 電子顕微鏡観察（SEM 観察）

加速電圧を 10kV に設定した X 線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡（(株)日立製作所製 S-3000N:財団法人 JKA 平成 11 年度補助物件）を用いて耐衝撃性試験後の各破断面を高真空モードで観察した。なお、各サンプルはイオンスプッター装置（E1010 形日立イオンスプッター: (株)日立サイエンスシステムズ製）を用い、金蒸着処理した。各サンプルは、2.5.4 にて得られたノッチ付サンプルの衝撃破断面から下記により PC、PBAT 両成分を溶出させた後、観察に供した。

(1) 120°C に設定した熱風オーブンに 1 時間放置し PLA 相を結晶化

(2) クロロホルム/アセトン（75/25）（v/v）にて 1 時間処理し PBAT 成分を溶出

(3) THF/アセトン（95/5）（v/v）にて 1 時間処理し PC 成分を溶出

2. 5. 6 キャピラリーレオメータ測定

ツインキャピラリーレオメータ（R6000: IMATEK 製）を用いて各温度でのせん断粘度(η)

および伸張粘度 (η_e) を測定した。キャピラリー径: $\phi 1$ 、 $L/D=0.25$ (short) および 16 (long)、測定範囲: $30\text{--}10^4\text{s}^{-1}$ 、予熱時間: 9 分とした。 η_e は Cogswell¹⁹⁾によって提唱されている以下の式 (1) を用いて算出した (Cogswell 法)。

$$\eta_e = \frac{9(n+1)^2 \Delta P_0^2}{32\eta \dot{\gamma}^2} \quad (1)$$

ここで、 n はパワーロー指数、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 ΔP_0 はキャピラリー長 0 のダイで生じる圧力損失であり、Bagley 補正²⁰⁾により求めることができる。なお Kwag²¹⁾らは、有限要素法により求めた η_e と Cogswell 法にて算出した η_e は、高せん断領域 (10s^{-1} 以上) で概ね一致すると報告している。

3. 結果および考察

3. 1 PLA/PBAT ブレンド系の溶融特性

キャピラリーレオメータを用いて 200°C で測定した PLA/PBAT (70/30) (wt/wt) ブレンド (DCP 0.00 および 0.50phr) のせん断速度に対するせん断粘度および伸張粘度溶融粘度曲線を図 1 に示す。DCP を添加することでせん断および伸張粘度がいずれも大きくなる結果となり、DCP の添加は動的な粘度挙動にも大きな影響を与える

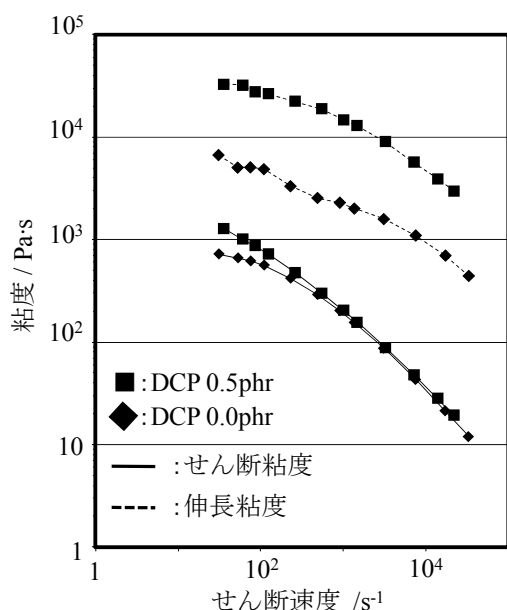


図 1 PLA/PBAT (70/30) (wt/wt) ブレンド系のキャピラリーレオメータ測定結果

ことがわかった。次に、伸張粘度のひずみ硬化性の程度を示すパラメータ (非線形性パラメータ: λ_n) の値を算出した。 λ_n は以下の式 (2) によって求められ、一般に系内に分岐構造が多いほどその値が大きくなることが知られている²³⁾。

$$\lambda_n = \frac{\lambda_{\text{exp}}}{3\eta_0} \quad (2)$$

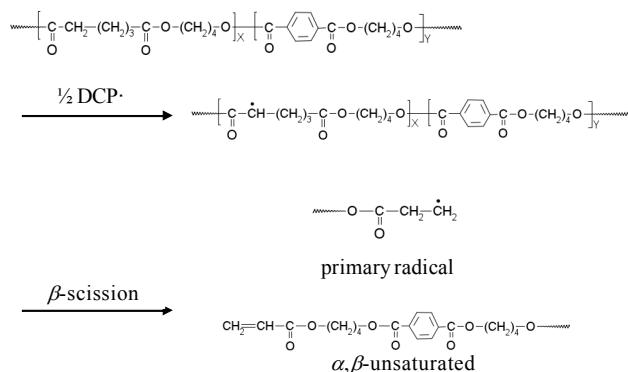
ここで λ_{exp} は伸張粘度の実測値、 η_0 はニュートン粘度である。まず、図 1 のせん断粘度曲線を外挿しおおよそ η_0 および $3\eta_0$ を見積もった (表 1)。続いて、せん断速度を押し出領域で一般的とされる 150s^{-1} と仮定し、その領域での伸張粘度の実測値 (λ_{exp}) から λ_n を算出したところ、DCP を添加した PLA/PBAT リアクティブブレンドの λ_n 値は 2.8 と、DCP 無添加の場合 (1.6) と比べ大きな値を示した (表 1)。これは、リアクティブブレンド系の分岐構造含有量が大きいことを示すものであり、ラジカル反応による分子内および分子間ラジカルカップリング反応の進行を支持する結果である。

表 1 PLA/PBAT (70/30) (wt/wt) ブレンド系の非線形性パラメータ (λ_n) 算出結果

DCP / phr	η_0 / Pa·s	$3\eta_0$ / Pa·s	λ_{exp} / Pa·s	λ_n
0.0	900	2700	4300	1.6
0.5	3000	9000	25000	2.8

有機過酸化物と PBAT の反応は式 1 に従い進行すると報告されている²⁴⁾。すなわち、有機過酸化物の開裂により生じたラジカルによって、PBAT はカルボニルに隣接する 2 級炭素の α -水素が容易に引き抜かれることでラジカル化し、2 級ラジカルが生成する。その後、ラジカル化 PBAT には β -開裂がさらに進行する場合もあり、結果として 1 級ラジカルと α 、 β -不飽和化合物が生成する。また、PLA も同じく α -水素の引き抜きによりラジカル化することが報告さ

れている²⁵⁾。さらに、PLA はエステル構造を有することから、そのラジカルは共鳴構造をとるとともに、3 級炭素の存在により熔融状態においても比較的安定に存在し、その結果 PLA 分子間でのラジカルカップリング反応が生じると



式 1 PBAT ラジカルの推定反応

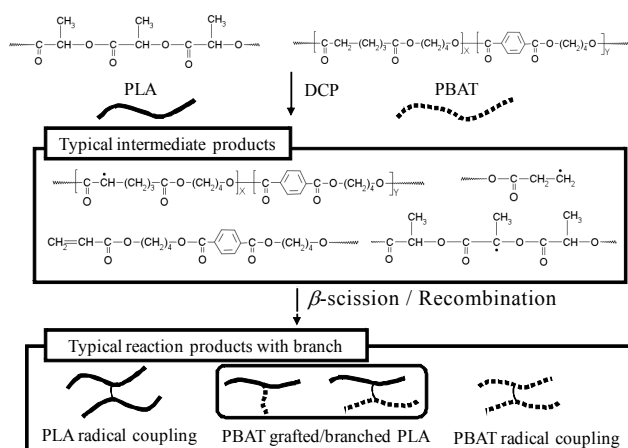


図 2 ラジカル反応系 PLA/PBAT ブレンドの枝分かれ構造

されている²⁶⁾。そのため、PLA ラジカルにはβ-開裂が生じる可能性が低いと考えられる。以上のことから、DCP を添加した PLA/PBAT ブレンドのラジカル反応の結果生じる構造は次の (1) ~ (4) および図 2 のようになると考えられる。

- (1) PLA3 級ラジカル間の同種分子間ラジカルカップリング反応による PLA 分岐構造
- (2) PBAT1 級ラジカルと PLA3 級ラジカル間の異種分子間ラジカルカップリング反応による PBAT グラフト化 PLA 構造 (PLA-g-PBAT)
- (3) PBAT2 級ラジカルと PLA3 級ラジカル間の異種分子間ラジカルカップリング反応による PLA-PBAT 分岐構造

(4) PBAT の 1 級あるいは 2 級ラジカル間、あるいは当該ラジカルと PBAT 由来α、β-不飽和化合物間の同種分子間反応による PBAT 分岐構造

DCP を加えた PLA/PBAT ブレンドのモルフォロジー観察より両者界面の親和性が大きく向上した^{9), 10)}、同サンプルのレオロジー特性 (図 1、表 1) より系内には分岐構造の含有率が高いことを考慮すると、提唱した構造の中で重要性が高いものは、(2) PBAT グラフト化 PLA 構造 (PLA-g-PBAT) および (3) PLA-PBAT 分岐構造であり、これらの構造が生じた結果 PBAT が PLA 相に微分散したものと考えられる。

3.2 PLA/PBAT/PC 系 3 成分ブレンドの DCP 添加量最適化

これまで、サイドフィード法にて作製した PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) の引張破断伸度および耐衝撃性は、DCP の存在下 (DCP 0.30phr) で 100%以上となり、PLA 単体 (<5%) と比べて大きく向上することを見出したものの、そのバラつきが大きく (標準偏差 (σ) =31) 改善が必要であった^{9), 10)}。そこで、引張破断伸度のバラつき改善を目指し、DCP 添加量の最適化を行った。

トップフィーダーから PLA/PBAT (70/30) (wt/wt) と DCP (0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50 および 0.70phr) を、トップフィーダーとの投入重量比を 60/40 (wt/wt) に制御したサイドフィーダーから PC をそれぞれ投入するサイドフィード法で作製した PLA/PBAT/PC 系 3 成分ブレンド (PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt)、DCP (0.00, 0.06, 0.12, 0.18, 0.30 および 0.42phr) の引張りひずみ-応力曲線 (図 3) と引張機械特性 (表 2) をそれぞれ示す。

引張弾性率および引張強度は DCP 量に関わらずほぼ一定値を示した。また、引張破断伸度は DCP 添加量に従って増加し、0.18phr (PLA/PBAT ブレンドに対し 0.30phr) で最大値 (約 160%) を示すと同時に、バラつきも大きく改善した (σ=14)。一方、0.18phr を超えて添加した際の引張破断伸度は低下する傾向が認められた。さらに、DCP 添加量の増大に従っ

てクロロホルムに不溶であるゲル状化合物が増加する傾向となったことから、上記の現象は過剰な DCP 添加が系内の架橋反応を過度に進行させ、ゲル状化合物が生成することによって、引張試験時に当該化合物への引張応力集中が発生した結果であると考えられる。以上の結果は、DCP の添加量に最適値があることを示唆しており、PLA/PCL ブレンド系に DCP を添加した Semba らの報告と一致する¹²⁾。

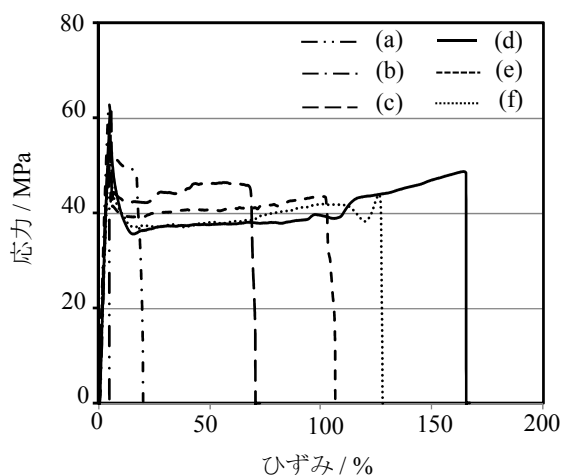


図3 PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) ブレンド系のひずみ-応力曲線
DCP 添加量：(a) 0.00, (b) 0.06, (c) 0.12, (d) 0.18, (e) 0.30 and (f) 0.42phr

表2 PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) ブレンド系の定速引張試験結果

DCP /phr	引張弾性率 /MPa	σ^a	引張強度 /MPa	σ^a	引張破断伸度 /%	σ^a
0.00	1660	51	59	3	5	2
0.06	1660	67	63	2	21	10
0.12	1620	94	60	4	31	52
0.18	1570	113	58	3	159	14
0.30	1630	71	59	3	110	31
0.42	1530	131	56	4	129	30

a) 標準偏差

3. 3 PLA/PBAT/PC 系 3 成分ブレンドの成分量が物性に及ぼす影響

PLA/PBAT/PC 系 3 成分ブレンドの成分量が機械特性に与える影響を明らかにするため、3 成

分のブレンド比率を変えてサンプルを調製した。なお、サンプル調製にあたっては、これまで検討した PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) 内の相溶成分である PBAT と PC の割合を固定 (PBAT/PC=18/40=31/69 (wt/wt)) し、PLA 成分のみを変化させた。また DCP 添加量は、トップフィーダーから投入する PLA/PBAT 成分に対し前項でバラつきが最少となった 0.30phr になるよう調製した。得られた種々サンプルの機械特性を PLA 比率に対してプロットした結果を図 4 に示す。

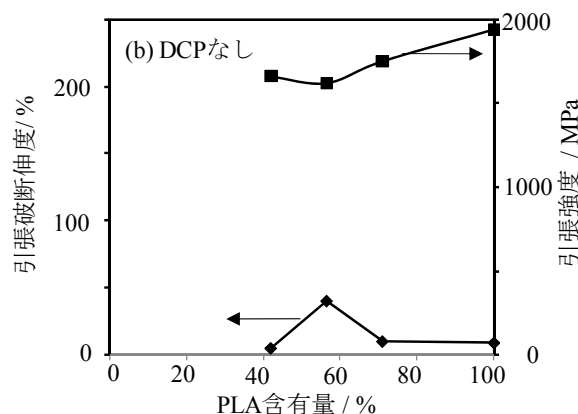
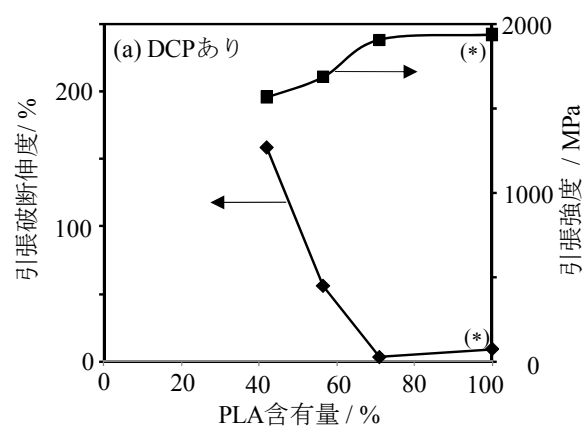


図4 PLA 含有量が PLA/PBAT/PC ブレンドの機械特性に与える影響
PLA/PBAT を 100 とした際の DCP 添加量：(a) 0.30, (b) 0.00phr, (*) DCP 無添加

調製した 3 成分系ブレンドのマトリクス成分はいずれも PLA であった。DCP 無添加サンプル (図 4b) においては、PLA 含有量の増加に従って引張弾性率が大きくなる傾向となった。ま

た、引張破断伸度は PLA 含有量によらずいずれも低いままであった。一方、DCP 添加サンプル（図 4a）においては、PLA 含有量の増加に従って引張弾性率が連続的に大きくなり、その傾向は DCP 無添加の場合よりも顕著に発現した。さらに、PLA 含有量の増加に従って引張破断伸度が連続的に低下する傾向が認められた。これらは、DCP を添加することで PLA 成分と PBAT および PC 成分との界面親和性が向上したことを示唆する結果であるとともに、PLA の機械的特性、特に引張破断伸度の改善には、ある程度の PBAT および PC 成分の添加が必要であることを示すものである。

3. 4 高せん断ブレンドが機械特性に及ぼす影響

Wu は、ブレンド試料の分散粒子径は押出中のポリマーの溶融粘度、せん断速度、界面張力などの影響を受けること、二相系ポリマーブレンド中での平均分散粒子径 d_n は以下の式 (3) によって求められることを報告している²²⁾。

$$d_n = \frac{4r}{\dot{\gamma}\eta_m} \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{\pm 0.84} \quad (3)$$

ここで r は界面張力、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 η_m はマトリクスの溶融粘度、 η_d は分散相の溶融粘度である。べき乗数 (± 0.84) の符号は $\eta_d/\eta_m \geq 1$ のとき正、 $\eta_d/\eta_m < 1$ のとき負となる。式 (3) は界面張力が小さいほど、マトリクスと分散相の溶融粘度の差が小さいほど、せん断速度が大きいほど、分散粒子径は小さくなることを示している。

本 3 成分系ポリマーブレンド系は、二軸押出機内で調製された PLA/PBAT ブレンド系内へサイドフィーダーにて PC を途中添加して作製することから、マトリクス成分: PLA/PBAT 相、ドメイン成分: PC 相と仮定することができる。PLA/PBAT の PC に対する界面張力 (r) は、DCP を添加する場合と無添加の場合で異なることが考えられるものの、それらの値が作製条件によらずそれぞれ一定値を保持すると仮定する

と、式 (3) より、高せん断下でのブレンドにより分散粒子径が微小化することが期待される。そこで、L/D=75 構成での高せん断ブレンドが機械特性およびモルフォロジーに与える影響を検討した。

L/D=75 構成を用いて 250rpm で作製した PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt) ブレンドのシャルピー試験破断面の SEM 写真を L/D=45 構成で作製したサンプルと併せて図 5 に示す。なお本サンプル破断面の PBAT および PC 相はいずれも溶媒エッチングよりあらかじめ除去している。DCP 無添加サンプルの粒子径（図 5a および 5c）は、L/D の構成によらずいずれもおおよそ $10\mu\text{m}$ と大きな分散径を有するのに対し、DCP を添加することでモルフォロジーが大きく改善した（図 5b および 5d）。

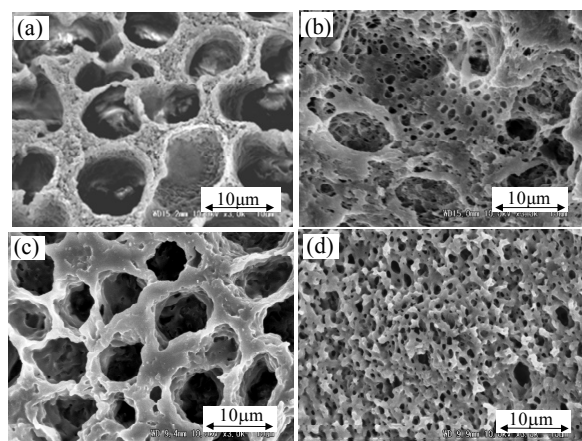


図 5 L/D が PLA/PBAT/PC ブレンドのモルフォロジーに与える影響

(a) L/D=45、DCP なし、(b) L/D=45、DCP あり、
(c) L/D=75、DCP なし、(d) L/D=45、DCP なし

L/D がモルフォロジーに与える影響を明確化するため、図 5b および 5d の粒径分布を求めた（図 6）ところ、平均粒子径は $0.45\sim 0.46\mu\text{m}$ といずれも同等の値を示したものの、L/D が 75 のサンプルは標準偏差 (σ) が小さくなることがわかった（図 5b）。これは、高せん断ブレンドにより系の緻密化が促進されたことを示唆する結果である。

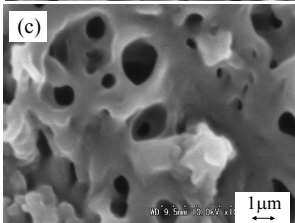
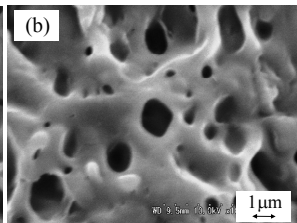
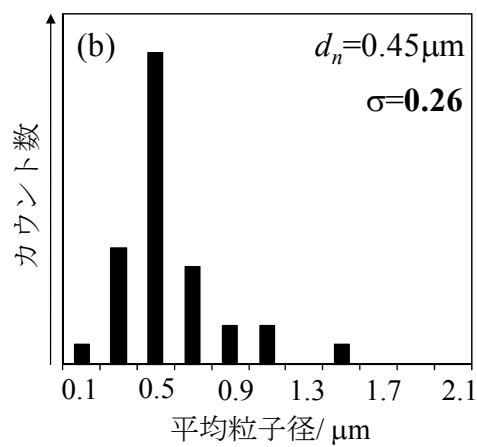
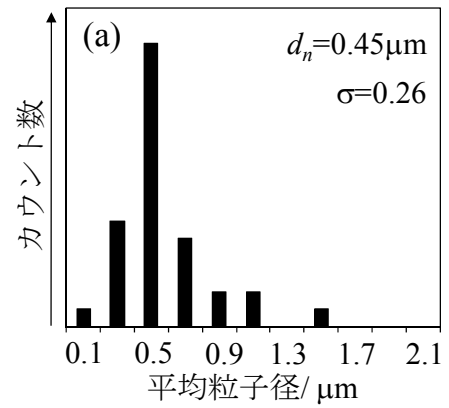
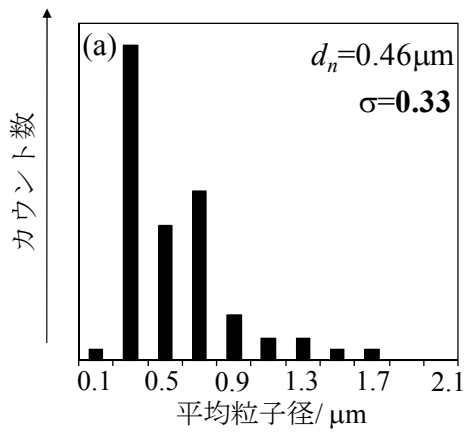


図7 スクリュー回転数がPLA/PBAT/PCブレンドのモルフォロジーに与える影響
スクリュー回転数：(a) 250rpm、(b) 500rpm、(c) 700rpm

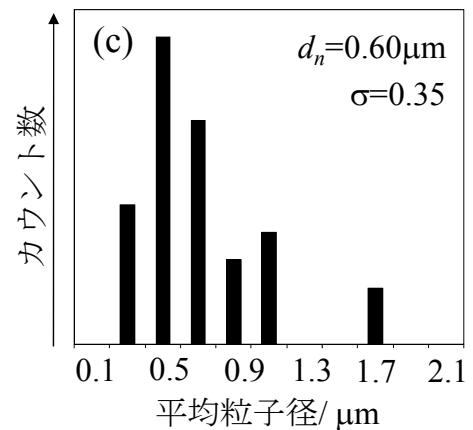
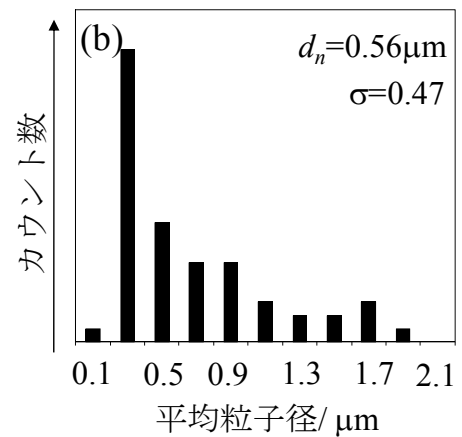


図8 スクリュー回転数が反応系 PLA/PBAT/PC ブレンドの平均分散粒子径 (d_n) に与える影響
(a) 250rpm、(b) 500rpm、(c) 700rpm

次に、L/D=75 構成でスクリュー回転数を変化（250、500、700rpm）させて作製した PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt) 反応系リアクティブブレンドのシャルピー試験破断面の SEM 写真（図 7）および粒径分布（図 8）をそれぞれ示す。スクリュー回転数の増大に従い、平均粒径および σ 値がいずれも増大する傾向が認められた。これは、ブレンドへのせん断力が

増加したにも関わらず分散粒子径が大きくなったことを示しており、当初の予想に相反する結果となった。

続いて、上記サンプルの耐衝撃性を評価するため、シャルピー衝撃試験を行った結果を表 3 に示す。DCP 無添加 (0.0phr) の耐衝撃性は L/D 比にかかわらず低い値であったが、0.18phr の DCP (PLA/PBAT に対し 0.30phr) を添加した試料では顕著に増加する傾向を示した。一方、耐衝撃性はスクリー回転数の増加に伴い低下する傾向を示した。また、耐衝撃性の値と図 7 より求めた平均粒径をプロットしたところ (図 9)、分散径の増大とともに耐衝撃性が低下する傾向となったことから、耐衝撃性と分散粒子径は相関を有することが明らかとなった。

高せん断下でのブレンドにも関わらず、分散

表 3 PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) 反応系ブレンドのノッチ付シャルピー耐衝撃性

DCP /phr	スクリー回転数/rpm	衝撃強度 /kJ/m ²	σ^a
0.00	250	1.6	0.04
	250	3.0	0.1
0.18	500	2.8	0.5
	700	2.6	0.5

a) 標準偏差

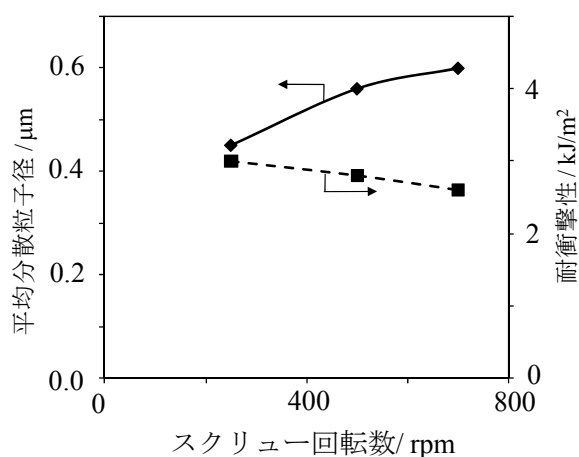


図 9 PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) 反応系ブレンドの耐衝撃性と平均分散粒子径の関係

粒子径が増大するとともに機械特性が低下した要因を明らかにするため、各サンプルの MFR

測定を行った。結果を表 4 に示す。DCP を添加することで MFR が減少した。これは、DCP から発生したラジカルによって PLA-PBAT の同分子間あるいは異分子間ラジカルカップリング反応が進行した結果、分子量が増大したことを支持するものであった。しかしながら、スクリー回転数の増加によりその値は再び増大した。一方、3 成分ブレンド作製時と同条件に温度設定した L/D=75 構成の C5 シリンダー部から、サイドフィーダーにより PC のみを途中添加したところ、その MFR 値はスクリー回転数によらずほぼ一定値を示した (表 4)。このことから、同条件下での押出は PC 成分の MFR 値には大きな影響を与えないことが明らかとなった。これら結果は、3 成分ブレンドにおける MFR 値の増大は PLA/PBAT ブレンド成分のみに起因することを示唆するものである。MFR の値は分子量および熔融粘度と相関を有することを考慮すると、スクリー高回転域では PLA/PBAT ブレンド成分の分子切断が支配的となり、MFR が増大するとともに熔融粘度が低下したものと考えられる。

表 4 PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) 反応系ブレンドのスクリー回転数と MFR の関係

ポリマー	DCP /phr	スクリー回転数/rpm	MFR /g/10min
PLA/PBAT/PC ^{a)}	0.00	250	8.0
		250	3.6
	0.18	500	4.6
		700	6.5
		250	3.2
PC ^{b)}	0.00	500	3.3
		700	3.9
		700	3.9

a)測定温度:210℃,b)サイドフィーダーからの投入、測定温度:230℃

ところで、Wu の式 (式(3)) によると、界面張力 (r) が小さいほど、マトリクスと分散相の熔融粘度の差 (η_d/η_m) が小さいほど、せん断速度 ($\dot{\gamma}$) が大きいほど、分散粒子径 (d_n) は小さくなることが示されている。本系では r と PC 成分の熔融粘度 (η_d) が一定であると仮定する

と、 $\dot{\gamma}$ の増大にも関わらず d_n が増大した要因は、マトリクスと分散相の熔融粘度差の増大、すなわちマトリクス成分である PLA/PBAT 粘度 (η_m)の低下が $\dot{\gamma}$ の増大よりも顕著に進行したためであり、その結果、分散粒子径が増大し耐衝撃性が低下したものと考えられる。

4. まとめ

- (1) PLA/PBAT ブレンドのレオロジー特性から、PO を添加したリアクティブブレンド系は無添加と比べ分岐構造の含有率が高いことを明らかにするとともに、その反応メカニズムを提唱した。
- (2) PLA/PBAT/PC 系 3 成分ブレンドへの PO および成分量を検討し、機械特性とバラつきを両立する構成を見出した。
- (3) 高せん断下で作製した PLA/PBAT/PC 系 3 成分ブレンドの耐衝撃性は、分散粒子径の増大とともに低下した。分散粒子径の増大は、スクルー高回転域で PLA/PBAT ブレンド成分の分子切断が生じた結果、同成分の熔融粘度が過度に低下したことが要因であることを見出した。

謝辞

本研究についてご指導いただいた滋賀県立大学工学部材料科学科徳満勝久准教授に深謝します。

また、本研究の耐衝撃性評価には財団法人 JKA 平成 19 年度補助物件である恒温槽付き耐衝撃性試験機を、モルフォロジー観察には同平成 11 年度補助物件である X 線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡を活用して実施しました。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 辻秀人：ポリ乳酸-植物由来プラスチックの基礎と応用-, 144 (2008), 米田出版
- 2) 木戸敬恭, 吉村正司, 依田馨：公開特許公報, 特開平 7-109413 (1995)

- 3) 北村篤士, 徳満勝久, 田中皓：高分子学会予稿集, 56, 3897 (2007)
- 4) 原田征, 飯田浩史, 足立廣正, 林英樹, 岡本和明：成形加工シンポジウム'08 予稿集, 349 (2008)
- 5) 武川直祐, 野寺明夫, 堀内伸：高分子学会予稿集, 57, 5215 (2008)
- 6) Jiang, L., Wolcott, M. P. and Zhang, J. : *Biomacromol*, 7, 199 (2006)
- 7) Gu, S. Y., Ren, J., Zhang, K. and Zhan, H. : *Carbohydr. Polym.*, 74, 79 (2008)
- 8) Xiao, H., Lu, W. and Yeh, J. T. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 3754 (2009)
- 9) 神澤岳史, 徳満勝久：成形加工シンポジウム'09 予稿集, 193 (2009)
- 10) Kanzawa, T. and Tokumitsu, K. : *Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting*, R03-175 (2010)
- 11) ポリマーアロイ 基礎と応用 第 2 版(高分子学会編), 25-28, 333-334, (1993) 東京化学同人
- 12) Semba, T., Kitagawa, K., Ishiaku, U. and Hamada, H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 1816 (2006)
- 13) 吉田育紀, 大淵省二, 北原泰広, 渡辺孝行, 相原久, 中田智之：公開特許公報, 特開 2001-26658 (2001)
- 14) Semba, T., Kitagawa, K., Ishiaku, U., Kotaki, M. and Hamada, H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 1066 (2007)
- 15) 堀部泰正, 金森健志：公開特許公報, 特開 2001-64379 (2001)
- 16) 金森健志：公開特許公報, 特開 2001-37987 (2002)
- 17) 金森健志, 堀部泰正：公開特許公報, 特開 2002-37995 (2002)
- 18) 堀部泰正：公開特許公報, 特開 2002-69192 (2002)
- 19) Cogswell, F. N. : *Polym. Eng. Sci.*, 12, 64 (1972)
- 20) Bagley, E. B. : *J. Appl. Phys.*, 28, 624 (1957)
- 21) Kwag, C. and Vlachopoulos, J. : *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1015 (1991)
- 22) Wu, S. : *Polym. Eng. Sci.*, 27, 335 (1987)
- 23) 講座レオロジー(日本レオロジー学会編), 221 (1992) 高分子刊行会
- 24) Mani, R., Bhattacharya, M. and Tang, J. : *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, 37, 1693 (1999)
- 25) Carlson, D., Nie, L., Narayan, R. and Dubois, P. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 477 (1999)
- 26) 神澤岳史, 徳満勝久：材料, 58, 16 (2009)

樹脂成型品の表面物性向上に関する研究

環境調和技術担当 中島 啓嗣

超臨界二酸化炭素 (SC-CO₂) を用いたポリエチレン表面でのメタクリル酸メチルおよびスチレンの含浸重合を試みた。その結果、含浸量は母材の結晶化度に依存することを確認した。また、低密度ポリエチレン (LDPE) は重合圧力に伴い含浸量が増加し、一方、高密度ポリエチレン (HDPE) は重合圧力にあまり依存せず 10wt% の増加量であった。樹脂内部での重合物は数平均分子量 M_n が 10 万以上であり、樹脂中で重合反応が十分進行していることを確認した。HDPE 中の含浸重合物は LDPE 中のものと比べて高分子量であり、また、樹脂中の含浸重合物の分子量は容器内残渣分に比べて約 10 倍の分子量をもつことがわかった。熱機械分析による軟化温度測定により、含浸深さの評価が可能であり、含浸重合条件により深さ制御が可能であることが示唆された。

1. はじめに

比較的マイルドな条件で超臨界状態に達する超臨界二酸化炭素 (SC-CO₂) は様々な物質に対して溶解力を有する特徴を活かし、コーヒー豆の脱カフェイン、ビールのホップエキスの抽出等で工業的に用いられている⁽¹⁾。一方、高分子への SC-CO₂ の含浸性を利用した染色技術等、樹脂分野への応用も多く検討されている⁽²⁾。

本研究では、超臨界染色技術を応用し、反応性物質を樹脂中に含浸・反応させる樹脂表面の新規改質技術の開発を目的としている。今年度は母材としてポリエチレン (PE) を用い、SC-CO₂ によるモノマー含浸およびラジカル開始剤による樹脂内部での重合を実施し、含浸および重合状態の確認、物性試験による含浸深さの評価を実施した。

2. 実験

2. 1 試薬

PE は、高密度 PE (HDPE) サンテック-HD J345 (旭化成ケミカルズ M_w : 1.99×10^5)、低密度 PE (LDPE) はサンテック-LD F1920.7 (旭化成ケミカルズ M_w : 2.13×10^5) の 2 種類を用いた。

モノマーはメタクリル酸メチル (MMA) およびスチレン、開始剤はアゾイソブチロニトリル (AIBN)

を用いた。スチレンは同量の 0.5wt% NaOH aq. で 5 回洗浄した後、同量の蒸留水で洗液が中性になるまで洗浄した。その後、硫酸マグネシウム、モレキュラーシーブス 4A で脱水したものを用いた。試薬は和光純薬(株)特級を用い、スチレン以外の試薬はすべて精製せずそのまま用いた。

2. 2 PE サンプル作製

ペレットを PET フィルムに挟み、200℃で 2 分間余熱後、40MPa で 2 分間プレスし (卓上型ホットプレス G-12 (テクノサプライ(株)))、厚み 0.7mm の板状試料を作製した。板状試料成形後、すぐに冷却したアルミ板に挟んだ急冷サンプルとプレス機に挟んだまま徐冷した徐冷サンプルを作製した。これを切り出し、20mm×6mm の短冊状のものをサンプルとして用いた。

2. 3 超臨界処理

SUS316 製 50ml の耐圧容器にサンプルと試薬を入れ、炭酸ガス相溶化装置 (日本分光(株)) を用いて超臨界処理を行った。サンプルは、網状治具を用いモノマー等に直接接触しないよう耐圧容器内に設置した。サンプルは HDPE、LDPE の急冷および徐冷サンプルを各 5 サンプル、計 20 サンプル/1

バッチで行った。

MMA の含浸重合条件は、80℃、反応時間 24hr とした。スチレンについては 65℃反応時間 48hr とした。

SC-CO₂ 処理後のサンプルは、MMA 含浸重合についてはアセトン、スチレン含浸重合についてはクロロホルムに浸漬し、超音波洗浄機を用いて表面に付着した未反応モノマーおよび未含浸重合物を取り除いた。この洗浄操作を 2～3 回実施した。

3. 結果及び考察

3. 1 含浸の確認

含浸重合処理後 HDPE サンプルの IR 測定 (ATR 法) 結果を Fig.1 に示す。MMA 含浸では 1750cm⁻¹ 付近にエステルのカルボニル基伸縮振動に由来する吸収が (Fig.1(a))、またスチレン含浸では 700cm⁻¹ 付近にベンゼン環の C-H 面外変角振動に由来する吸収が見られた (Fig. (b))。

また、含浸重合処理後のサンプルの重量変化の一例 (MMA 含浸、重合圧力 17.2MPa) を Fig.2 に示す。含浸重合処理前後のサンプル重量をそれぞれ W_0 、 W_1 とした。LDPE の方が HDPE に比べ、また徐冷に比べ急冷の方が重量変化は大きくなり、その他の重合圧力においても同様の傾向がみられた。SC-CO₂ は樹脂の非晶領域へ溶解込む⁽³⁾ ことから、SC-CO₂ に溶解したモノマーも同様の挙動を示すと推察される。そのため、Fig.2 にみられる傾向は

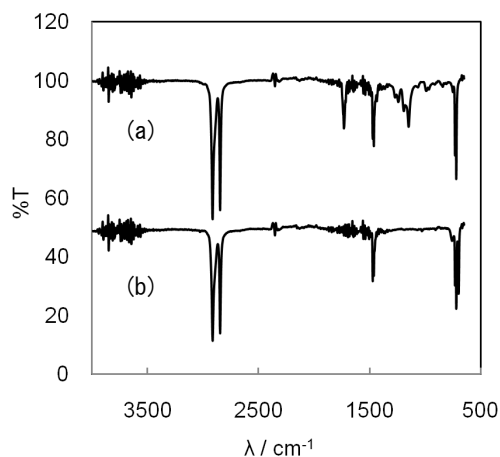


Fig.1 含浸重合サンプル表面の IR スペクトル ((a) : MMA、(b) : スチレン)

サンプルの結晶化度の影響が現れており、結晶化度の低いサンプルほど含浸量が多くなったと考えられる。

各重合圧力における重量変化を Fig.3 に示す。LDPE は重合圧力に伴い含浸量が増加し、重合圧力を選択することにより、含浸量を制御できる可能性が示唆された。一方、HDPE は重合圧力にあまり依存せず、10wt%の増加量であることがわかった。

3. 2 重合の確認

上記実験により、樹脂への含浸が確認できたが、重合反応が予定通り進んでいるかを確認するために、GPC による評価を行った。

含浸重合後のサンプルを約 3mm 角に切断し、5 ml 程度のクロロホルムに一昼夜浸漬後、切断面からの溶出物を GPC (島津製作所 LC-VP シリーズ) により測定した。また、容器内底部の残渣分についても同様の測定を行った。GPC 測定結果を Fig.4 に、分子量及び分散度を Table に示す。HDPE への

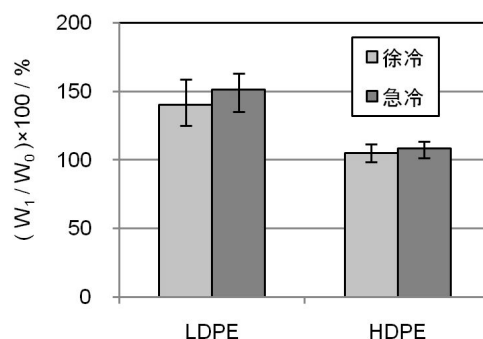


Fig.2 MMA 含浸重合による重量変化率

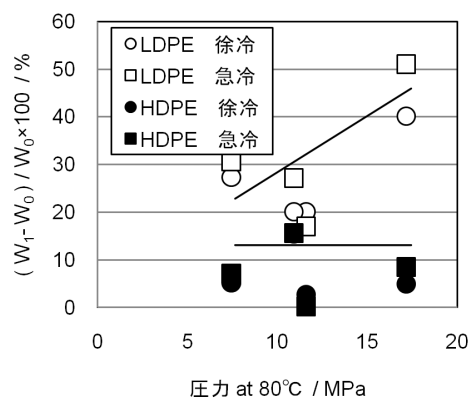


Fig.3 MMA 含浸重合による重量変化率へ及ぼす圧力の影響

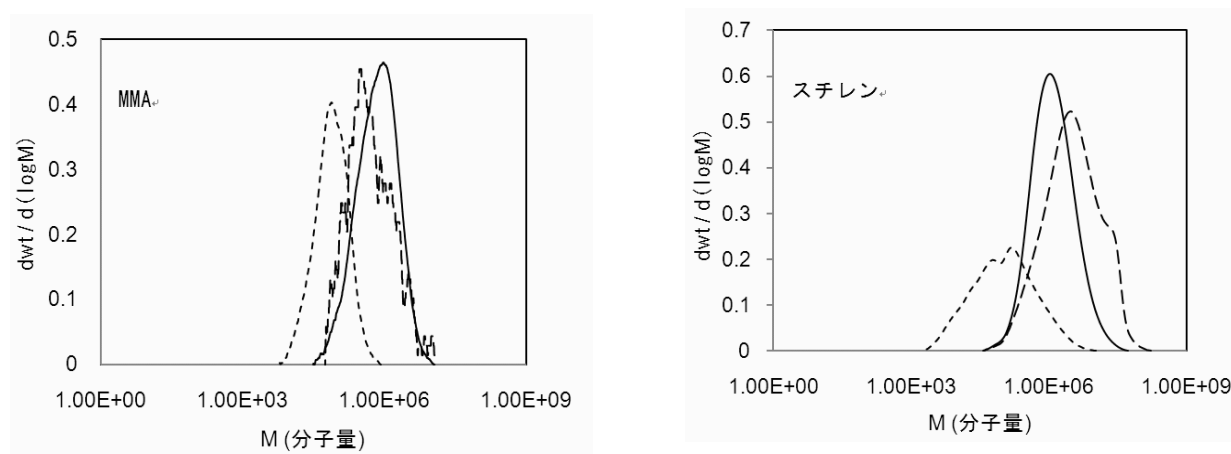


Fig.4 含浸重合抽出物の GPC 測定結果 LDPE(solid)、HDPE(long dash)、容器内残渣(short dash)

Table 含浸重合抽出物の分子量計算結果

	MMA			スチレン		
	Mn	Mw	Mw/Mn	Mn	Mw	Mw/Mn
LDPE	3.53×10^5	8.70×10^5	2.46	5.81×10^5	1.94×10^6	3.34
HDPE	4.18×10^5	1.07×10^6	2.55	1.41×10^6	7.32×10^6	5.20
容器内残渣	4.75×10^4	9.03×10^4	1.90	2.53×10^4	1.88×10^4	7.42

MMA 含浸重合サンプルについては含浸量が少なく、溶出量が十分でなかったためにノイズが大きい結果となったが、MMA、スチレンのどちらの含浸重合においても溶出分は数平均分子量 Mn が 10 万以上であり、樹脂中で重合反応が進行していることが確認できた。

HDPE 中での重合物は LDPE 中のものと比べて若干高分子量であり、また、樹脂中の重合物の分子量は容器内残渣分に比べて 10 倍の分子量であった。これら重合度の違いは、樹脂中の反応においては逐次モノマーが含浸されて供給されることにより、副反応および停止反応が起こりにくいのではないかと推測している。

3. 3 表面の熱物性評価

熱機械分析装置 (TMA) により、含浸重合による深さ方向の熱物性評価を行った。装置は㈱リガク製 TMA8310 を使い、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$. で圧縮試験を実施し、軟化温度の評価を行った。圧子は 0.70mm 、加重は 10mN とした。MMA 含浸重合 HDPE の測定結果を Fig.5 に示す。温度上昇に伴い、熱

膨張を示した後、母材の軟化温度である 140°C 付近で軟化を示した。その後、徐々に低下し、約 200°C 付近で一定値を示した。 140°C 付近での急激な変化はサンプル中心部の未含浸 HDPE 層の軟化、 140°C 以上における挙動は HDPE へ MMA が含浸重合された表層の軟化挙動を示していると考えられる。

スチレンの含浸重合サンプルについても MMA 含浸重合サンプルと同様に中心部の HDPE 層、表層部の含浸重合層の軟化挙動が観察された。また、スチレン含浸重合サンプルは MMA 含浸重合サンプル

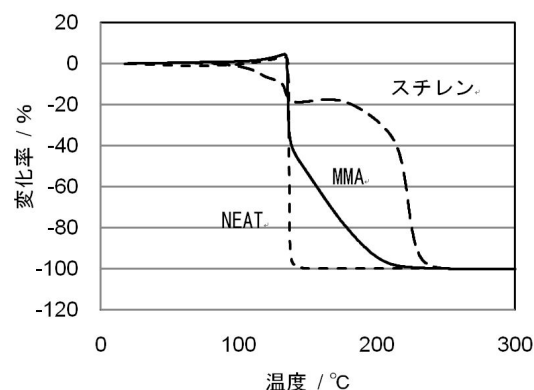


Fig.5 HDPE の TMA 曲線 (MMA 含浸(solid)、スチレン含浸(long dash)、NEAT(short dash))

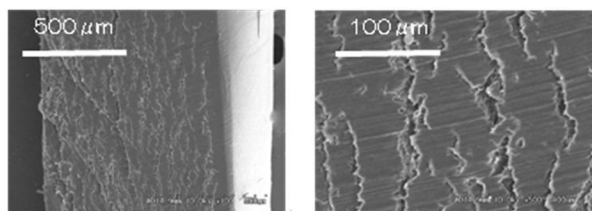


Fig.6 スチレン含浸 HDPE サンプル断面の SEM 画像
(右：500 倍、左：100 倍)

と異なり、100℃付近に別の軟化挙動が観察された。スチレン含浸重合サンプルの表面および断面を SEM によって観察したところ、表面および内部全体にクラックが観察された (Fig. 6)。クラックの発生原因については考察できていないが、スチレン含浸重合サンプル特有の 100℃付近の軟化挙動はこのクラックが影響していると推察される。

4. まとめ

SC-CO₂を用いて PE への MMA およびスチレンの含浸重合を試みた。その結果、含浸量は母材の結晶化度に依存することを確認した。また、LDPE は重合圧力に伴い含浸量が増加した。一方、HDPE は重合圧力にあまり依存せず、10wt%の増加量であった。樹脂内部での重合物は数平均分子量 M_n が

10 万以上であり、樹脂中で重合反応が十分進行していることを確認した。HDPE 中での重合物は LDPE 中のものと比べて高分子量であり、また、樹脂中の重合物の分子量は容器内残渣分に比べて約 10 倍であった。TMA による軟化温度測定により、含浸深さの評価が可能であり、含浸重合条件により深さ制御が可能であることが示唆された。

謝辞

本研究の含浸重合サンプルの表面・断面観察には財団法人 JKA 平成 11 年度競輪補助物件であるエネルギー分散分析装置付走査電子顕微鏡を、熱物性評価には同平成 14 年補助物件であるダイナミック熱分析システムを活用して実施しました。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 新井邦夫ら、超臨界流体の環境利用技術、(株)エヌ・ティー・エス (1999)
- 2) 新井邦夫ら、超臨界流体の最新応用技術、環境保全・高分子加工・各種合成反応、(株)エヌ・ティー・エス (2004)
- 3) 斎藤 拓、繊維学会誌、Vol. 65、No. 9 (2009)

茶葉を用いた高付加価値高分子材料の開発

環境調和技術担当 土田 裕也

微粉碎した茶葉を含むスラリーにおいて、その溶液中に溶解するカテキン類を酵素重合により重合・高分子量化することで、茶葉粉末を内包するポリマーを得られる可能性を検討した。その結果、茶葉に含まれるアミノ酸の影響により高分子量化が阻害されることがわかった。また、茶葉粉末を汎用樹脂に添加することで、紫外線による劣化抑制効果が期待できることを確認した。

1. はじめに

本県甲賀地域でも生産されている「茶葉」は、家庭用茶としての需要低下と、原油・肥料代の高騰によるコスト高のため、厳しい状況が続いており、他用途への応用が模索されている。一方で、いわゆる「ポリフェノール」として抗酸化作用、抗菌、抗う蝕、抗アレルギー作用など優れた性質を有する¹⁾カテキン類(主にエピカテキン(EC)、エピガロカテキン(EGC)、エピカテキンガレート(ECg)、エピガロカテキンガレート(EGCg)の4種類。本研究ではこの4種類を「カテキン類」と総称する)を多く含むことで知られており、ますますその利用が注目されている。また、茶葉中に含まれるカテキン類は、茶タンニンの成分の一つであり、フェノール性水酸基を多く含む複雑な芳香族化合物である。一般にフェノール性水酸基をもつ化合物は、ペルオキシダーゼ(酵素)により酸化重合し、高分子量化する可能性を有することが知られている。本重合による反応は複雑な行程や有機溶媒を必要とせず、容易に進行することが知られ、近年グリーンケミストリーとして注目されており²⁾、高分子タンニンのゲル化³⁾やアレルギー抑制化合物合成に応用されている⁴⁾。

現在、カテキン類を高分子量化して得られるゲルは、健康食品や化粧品原料、医薬品等への応用が期待されるが、茶葉から純粋なカテキン類を得る工程は化学的な濃縮・精製等を伴うためコストが高く、それらを重合して得られるポリマーを汎用品として利用することは難しい。また、カテキン類を抽出したあとの絞り滓は廃棄されるため、

廃棄物低減の面からも問題である。

そこで本研究では、茶葉全部を原料とし、酵素重合法により、茶葉由来のポリマーを得られる可能性を検討した。高価であるためにその用途が限られていたカテキン類由来ポリマーに比べ、安価であり、且つ、カテキン類由来の高機能性を有すると想定される。茶葉を「高付加価値製品原料」として、新たな用途に利用できると期待できる。さらに、茶葉に限らず多くのカテキンが残留している「茶がら」についても、原料として利用できる技術を確認できれば、大量廃棄されている天然資源の活用の面からも有用である。

また、茶葉の他の利用用途として、樹脂への添加剤としての可能性を検討した。カテキン類を多量に有することにより、紫外線吸収性と抗アレルギー活性を付与できる可能性が期待できる。

2. 実験

2. 1 試料

茶葉は市販の煎茶(無添加)を用いた。

2. 2 試薬

緑茶由来カテキン混合物(和光純薬工業(株)製)、タンニン酸(和光純薬工業(株)製)、西洋わさび由来ペルオキシダーゼ(HRP)(和光純薬工業(株)製)、0.1mol/Lリン酸緩衝液(ナカライテスク(株)製)、30%過酸化水素水(ナカライテスク(株)製)はそれぞれ市販品をそのまま用いた。その他の試薬につ

いても市販品をそのまま用いた。

2. 3 試料の調整

茶葉は熱風乾燥機（60℃）で恒量になるまで乾燥し、家庭用電動粉碎ミルにて粉末化し、試験用ふるい（ふるい目：300 μ m）に通したものをを用いた。

圧力式ホモジナイザーLAB1000（（株）エスエムテレー製）による微粉碎においては、上記処理した粉末茶葉を純水中に 1wt% となるように分散させたものをを用いた。処理圧力を 1,000kg/cm² とし、処理温度は非制御で行った。

カテキン類の抽出は、茶葉粉末 0.4g を緩衝液等 8mL に加え、スターラーで攪拌して行った。24 時間後、遠心分離により上澄み液を回収してサンプル液とした。

茶葉粉末入りポリプロピレン（PP）については、プラスチック混練機 100MR3（（株）東洋精機製作所製）により、ノバテック PP BC03HR（日本ポリケム（株）製）に茶葉を任意量添加して作成した。混練の条件は以下の通り。

温度：200℃

回転数：20 rpm

混練時間：3 分

作成した樹脂塊を粉碎機 UG-280KGS（（株）ホーライ製）にて粉碎後、卓上プレス機 G-12 型（テクノサプライ（株）製）にて 200℃で 1 分間プレスし（10MPa）、急冷することで厚み 800 μ m のシート状に加工した。その後、スーパーキセノンウェザーメーターSX75（スガ試験機（株））により紫外線を照射した。照射条件は以下の通り。

照射光波長：300～400 nm

インナー石英／アウトター #275

照射強度：180 W/m²

B P 温度：63℃

相対湿度：50%

水噴霧：なし

照射エネルギー：88, 166 MJ/m²

2. 4 重合反応

茶葉ペースト中での重合・・・茶葉粉末 0.4 g をリン酸緩衝液 8mL に加え、スターラーで攪拌することでペースト液を調整したあと、HRP(1.0mg, 100unit)を加え、30%過酸化水素水を 50uL 添加することにより反応を開始した。過酸化水素は 10 分ごとに合計 5 回添加した。

カテキン類の重合・・・緑茶由来カテキン混合物 (0.3mmol) をリン酸緩衝液 2mL に加え、スターラーで攪拌し、HRP(1.0mg, 100unit)を加え、30%過酸化水素水を 50uL 添加することにより反応を開始した。過酸化水素は 10 分ごとに合計 5 回添加した。

タンニン酸と共重合（重合性の検討）・・・緑茶由来カテキン混合物 (0.15mmol) とタンニン酸 (0.15mmol) をリン酸緩衝液 2mL に加え、スターラーで攪拌することでペースト液を調整したあと、HRP(1.0mg, 100unit)を加え、30%過酸化水素水を 500uL 添加とカテキン類抽出試験に用いたサンプル液を任意量添加し、重合性を検討した。

2. 5 アレルゲンの不活性化特性評価

各サンプル 100mg をダニアレルゲンのリン酸緩衝生理食塩水 10mL（タンパク質濃度 0.8 μ g/mL）に加え、37℃で 2 時間振とう後、マイティチェッカー（（住化エンビロサイエンス株）製）にて評価した。カテキン混合物については、0.5mg をリン酸緩衝食塩水に直接添加して評価した。

2. 6 測定

＜液中のカテキン類の定量＞

液体クロマトグラフシステム L-7000 ((株)日立ハイテクノロジーズ製) を用いた。分析条件は以下の通り。

カラム：(株)ジーエルサイエンス製 Inertsil
ODS-3 4 μ m

カラムオープン温度：40℃

検出器：UV 280nm

注入量：10 μ L

溶離液：A)CH₃OH B)10mM NaH₂PO₄

(A/B) = (10/90)-30min-(50/50), v/v

流速：1.0mL/min

サンプル液は 0.45 μ m のメンブランフィルタでろ過後、任意に希釈したものを用いた。

<走査型電子顕微鏡観察、SEM>

Au ターゲットによりスパッタリングを行った後、S3000N (株日立ハイテクノロジーズ製) により、加速電圧 20 k V にて観察した。

<分子量測定、GPC>

高温 GPC システム GPCV2000 (日本ウォーターズ (株)) を用いた。溶離液にオルトジクロロベンゼンを用い、流速 0.3 ml/min、温度 140 $^{\circ}$ C で測定した。検出は示差屈折計にて行った。カラムは Styragel HT6E,4,3 (waters 社製) を 3 連にして用い、校正曲線の標準物質にはポリスチレンを用いた。

<紫外可視吸収スペクトル測定>

紫外可視分光光度計 V-550 (日本分光(株)製) を用い、測定範囲 500-190nm、データ取込間隔 5nm、走査速度 1000nm/min にて行った。

<色差測定>

分光測色計 CM-3500D (コカミルタ (株) 製) を用い、SCI 方式により、測定径 ϕ 8mm で測定した。

3. 結果および考察

3. 1 茶葉中カテキンの高分子量化検討

3. 1. 1 カテキン類溶出条件検討

茶葉に含まれるカテキン類は一般に、エピカテキン (EC)、エピガロカテキン (EGC)、エピカテキンガレート (ECg)、エピガロカテキンガレート (EGCg) の 4 種類を主成分としており (図 1)、これらは全て、酵素重合におけるモノマーとなり得る。茶葉について、種々の条件による抽出液中のカテキン類の定量を行った。

これまでの研究により、茶葉からカテキン類を抽出する際、その抽出量は温度や抽出時間には大きく影響されないことを確認している⁵⁾。そこで、圧力式ホモジナイザーを用いて茶葉をより微

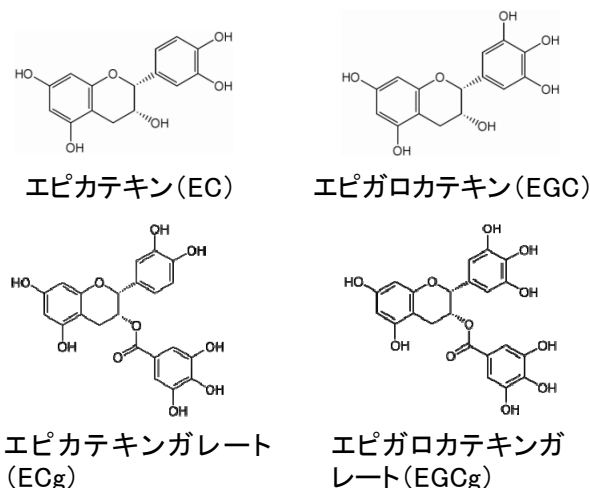


図 1 茶葉中の主なカテキン類

細に粉碎することにより、カテキン類の溶出量増加を試みた。その結果を図 2, 3 に示す。処理回数を重ねるに従い、茶葉粉末が嵩高くなる様子がわかる。しかし、これらの上澄み液中のカテキン類量を測定したところ、

処理回数によるカテキン類濃度の差はあまり見られなかった。以上より、カテキン類の溶出性について、粉碎方法にも大きく影響を受け

ないことがわかった。一方、本装置で粉碎した茶葉は、家庭用ミルで粉碎したものと比較し、粒子が小さく、サブミクロンオーダーにまでなることが確認できた (図 4)。



左：1 回処理 右：2 回処理
図 2 処理後の様子

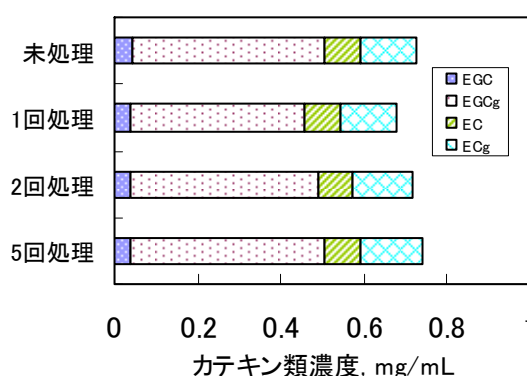


図 3 処理回数によるカテキン類溶出量比較

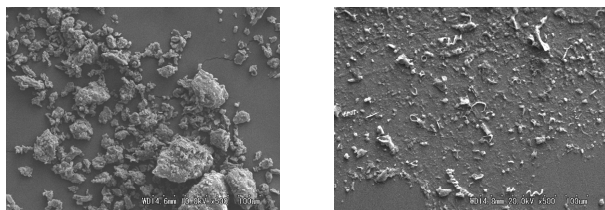


図4 家庭用ミルで粉碎した茶葉（左）と圧力式ホモジナイザーで粉碎した茶葉（右）の電子顕微鏡写真

また、分散させる溶媒にアセトンやエタノール、および、これらと水との混合溶媒を用いることで、1.3～1.6mg/mL のカテキン類を溶出させることが確認できた。

しかし、いずれにしても重合モノマーとしてカテキン類を用いるには十分な濃度ではない。溶液中により多くの茶葉粉末を分散させることも困難であるため、他のモノマー成分（例えば、柿渋等の天然由来タンニン）を添加し、液中のモノマー濃度を上げる必要があると思われる。

3. 1. 2 酵素重合の反応阻害について

これまでの研究により、酵素重合によるカテキン類の重合反応において、茶葉から溶出する他の成分が本反応を阻害することが確認されている⁵⁾。具体的にはアミノ酸による阻害が確認されており、より詳細な検討を行った。

試薬のカテキン混合物とタンニン酸を含む系は、HRP により容易に重合することが知られている⁵⁾。本系に、カテキン類の溶出試験で用いた上澄み液を任意量添加し、重合性について検討を行った結果を表1に示す。

表1 添加する上澄み液量と重合性の関係

添加液量 ,%	10	1	0.1
重合性	×	×	○

※重合液をろ過・乾燥後、固形状・水飴状のものが確認できれば○

この結果より、非常に少量の上澄み液を加えただけで、重合が阻害されることが確認できた。酵素重合はラジカルカップリング反応であり、溶解

しているアミノ酸等のラジカル捕捉効果により、重合が阻害されたと考察される。ラジカル捕捉効果を抑制すれば重合が進行すると推測され、種々の添加剤による検討を行ったが、十分な結果を得るには至らなかった。

3. 2 汎用樹脂への添加剤としての利用検討

カテキン類は分子内に複数の芳香環を有しており、紫外領域の光吸収特性が認められる（図5）。また、複数のフェノール性水酸基を有することから、抗アレルギー活性を有することが知られている。本研究では、「添加剤」として茶葉粉末を汎用樹脂に添加し、紫外線による劣化抑制機能と抗アレルギー活性機能の検討を行った。

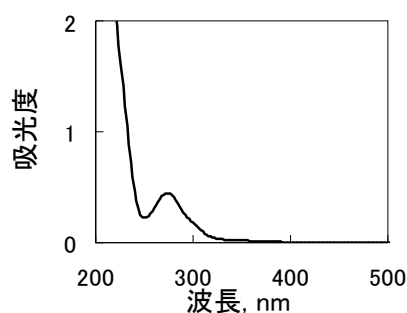


図5 カテキン類の UV-VIS 吸収スペクトル

3. 2. 1 試料作成（PPへの添加）

プラスチック混練機により、樹脂中にそれぞれ 0.5, 1.0, 3.0wt% の茶葉粉末を含むようにサンプルを作成した。粉碎後のペレット状サンプルは色ムラが少なく（図6）、それらからシール状サンプルを作成する際の加工性も大きく異ならなかった。

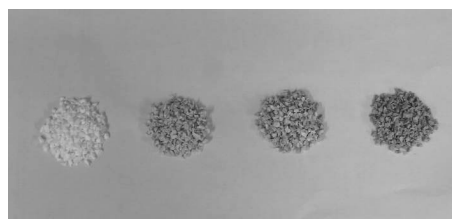


図6 作成した混練 PP ペレット
左から 0, 0.5, 1.0, 3.0wt% の茶葉含有

3. 2. 2 耐候性試験

スーパーキセノンウェザーメーターを用い、茶

葉粉末を含む試料に、任意の照射量を与えた際の色差変化を図7に示す。基本的には照射量の増加に従い、色差の変化は大きくなったが、本試験においては、1.0wt%の茶葉を含む試料で色差が最も大きくなった。なお、茶葉を含まない試料は乳白色であり、その色差は小さくなったと思われる。

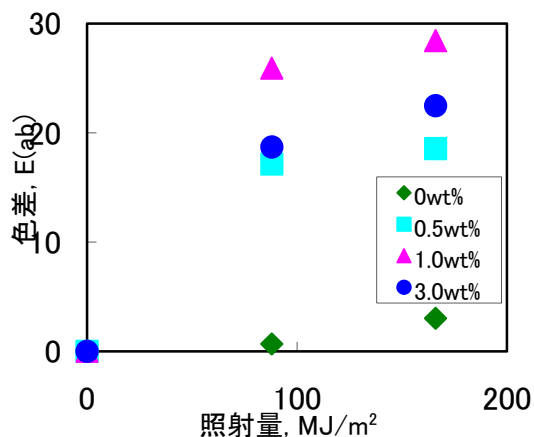


図7 茶葉含有 PP における耐候試験後の色差

次に各サンプルについて、GPC による分子量測定を行った結果を図8に示す。こちらも基本的には照射量の増加に従って、分子量 (M_w) 低下が顕著になることが確認された。また、茶葉の含有量が多いほど分子量減少は抑制され、茶葉による劣化抑制効果が示された。次に、図9に照射エネルギー量 166MJ/m^2 時の各サンプルにおける GPC 曲線を示す。この結果から、茶葉含有量が少ないサンプルほど、ピークが低分子量側にシフトし、高分子量側のピークの肩が減少していることがわかる。この肩はサンプル作成前の材料 PP では見られるものであり、紫外線劣化により高分子量のもが減少していると考えられる。

一般的に、樹脂にカーボンブラックを混練し、紫外線を遮蔽することで耐候性を向上させるが、今回の結果より、茶葉を混練することにより一定の劣化抑制（耐候性向上）効果が得られることが確認できた。本効果がカテキン類によるものか、セルロースを主成分とする粉碎茶葉によるものか、または葉緑素など他の成分によるものかは未確認であり、今後の検討課題である。

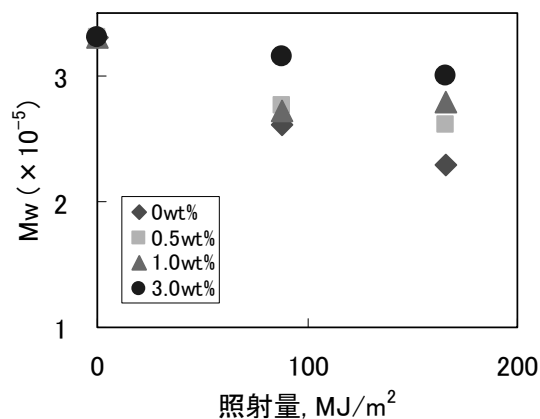


図8 茶葉含有 PP における被照射エネルギー量と分子量 (M_w) の関係

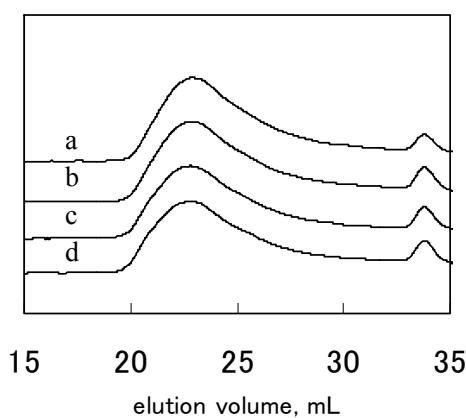


図9 照射エネルギー量 166MJ/m^2 時の各サンプルにおける GPC 曲線 (含有茶葉量 a:0wt%, b:0.5 wt%, c:1.0 wt%, d:3.0 wt%)

3. 2. 3 抗アレルギー活性試験

表2に抗アレルギー活性試験結果を示す。茶葉を含むサンプルにおいては、効果は小さいもののアレルギー不活性効果が見られた。PP は疎水性が強く、吸水性も低いので、樹脂内部のカテキン類はアレルギーの不活性化にほとんど寄与していないと思われるが、表面に露出するカテキン類により、このような効果を発現すると思われる。表面積を増やしたり（不織布等）、親水性樹脂を用いることで、茶葉粉末による効果はより顕著になると思われる。

表2 ダニアレルゲン不活性化評価

茶葉含有量, wt%	0	3.0	(カテキン) ^a
マーカー表示	+	±	—

※ アレルゲン活性 —：不活性、±：やや活性、+：活性
 ※ a：キトサン混合物を0.5mg 添加

4. まとめ

本研究では茶葉の新規用途探索を行った。1つ目は、酵素重合による、茶葉を主成分とした「オール天然物由来」の高分子構造体の作成検討であり、2つ目は、樹脂への添加剤として利用検討である。その結果をまとめると、以下の通りであった。

（1）溶出するカテキン類の量は、茶葉の粉碎形態に大きく影響受けない。

（2）スラリー中に溶出するカテキン量に制限があり、モノマーとして十分な濃度にすることが困難であるため、茶葉単独で構造物を得るのに十分なポリマーを得ることは難しい。

（3）茶葉中に含まれる微量のアミノ酸により、ポリマー化が阻害される。

（4）微粉碎した茶葉を樹脂に混練することによ

り、耐候性の向上が期待される。

（5）効果が限定されるものの、抗アレルゲン活性を付与できる。

謝辞

本研究の耐候性試験には財団法人 JKA 平成 12 年度競輪補助物件であるキセノンウェザーメータ、粉碎茶葉観察には同平成 11 年度競輪補助物件である走査型電子顕微鏡、樹脂の分子量測定には同平成 13 年度競輪補助物件である高温 GPC システム、紫外線照射サンプルの色差測定には同平成 14 年度競輪補助物件である分光測色計をそれぞれ活用して実施しました。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 島村忠勝：奇跡のカテキン、PHP 研究所（2000）
- 2) 小林四郎：「酵素触媒重合—新しい高分子合成手法」万有シンポジウム（2004）
- 3) 特開 2008-285458
- 4) 特開 2006-304708
- 5) 土田裕也、滋賀県東北部工業センター 研究報告書（平成 21 年）44-48

天然繊維のフィブリル化を利用したソフト加工技術に関する研究

繊維・高分子担当 谷村 泰宏

近年の繊維製品は、感性価値を用いた商品開発が重要視されている。従来、新製品開発はデザイン的なものが主流であったが、五感に訴える商品開発が国の施策や動向等で注目されている。本研究開発では、五感のなかで皮膚感覚に訴える素材開発を行った。その結果新しい感覚の加工方法についての可能性を見いだした。

1. はじめに

近年の繊維製品は、感性価値を用いた商品開発が重要視されている。従来、新製品開発はデザイン的なものが主流であったが、五感に訴える商品開発が国の施策や動向等で注目されている。

商品の見た目はもちろんであるが、肌に接触することが多い繊維製品は、五感のなかで皮膚感覚に訴える素材開発が重要である。本研究では、日本ならではの感性と天然素材の特徴、産地技術を融合させた新触感素材を創造し、繊維産業への提案を目的とする。

本年度は、天然素材の特性(配向性)を利用し、既存の天然繊維をフィブリル化(細繊維化)させることで、新感覚の風合いを追求し、今までにない肌触りの新触感素材開発を行った。特に絹繊維を用い開発を行った。

2. 実験

繊維のフィブリル化を発生させるため、物理的效果と化学的な効果について検討した。まず、これまでに知られている麻などの繊維を木槌などで打つことで柔らかくする、きぬた加工という加工を応用した加工による物理的效果を検討したが、部分的な破壊が起こるため断念した。

続いて他の加工方法（藁を柔らかくするためのローラー(藁打ち機)によるプレス加工）を応用した加工について検討し、当センターにある

カレンダー加工機を用い圧縮加工を行った。



図 1. 藁打ち機 図 2. カレンダー加工機

検討項目として、プレス圧力、プレス回数について検討を行った。

また、化学的な効果として、絹精練等に用いる炭酸ナトリウムの濃度差の違いによる効果、塩縮加工に用いる塩化カルシウムの濃度の違いによる効果について検討を行った。

2. 1 試料

基本的条件としては、以下の通りである。

試料素材：絹織物(白山)

試料形状：5cm×40cm

2. 2 前処理

化学処理

薬剤：炭酸ナトリウム溶液

(濃度 0、5、10、20g/ℓ)

塩化カルシウム溶液

(濃度 0、10、20、40g/ℓ)

処理温度：80℃
処理時間：10 分

2. 3 プレス加工

加工装置：カレンダー加工機
(辻井染機工業社製)

ロール温度：80℃
ロール速度：235cm/分
ロール圧力：5kg/cm²

2. 4 評価方法

柔らかさに大きな影響をおよぼす曲げ特性、
およびフィブリル化について、拡大観察により
形状を評価した。

＜評価測定機器＞

曲げ特性：KES-FB2（カトーテック社製）

評価項目：B(曲げ剛性)

：2HB(曲げヒステリシス)

拡大観察：S-3000N（日立製作所製）

3. 結果および考察

3. 1 プレス圧力による効果

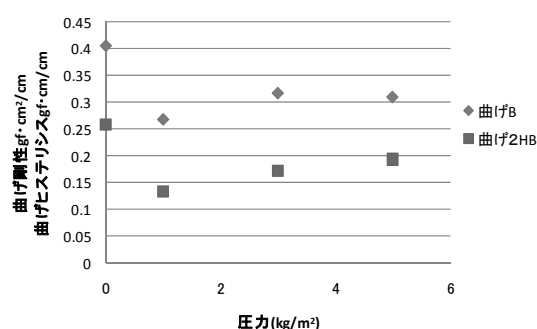


図 3. プレス圧力により曲げ特性

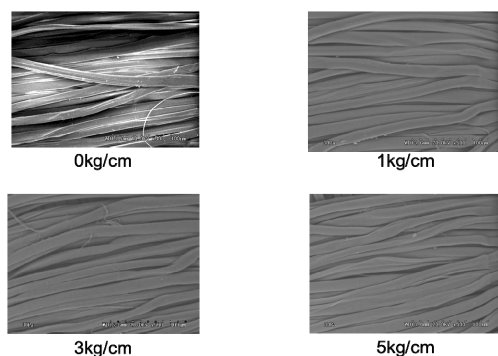


図 4. プレス圧力による形状変化

圧力を加えることにより曲げ特性 B および
2HB についてどちらも、ブランク生地に比べ数
値が低い値を示しているが、プレス回数が増え
るとどちらの数値も増加の傾向が見られた。

B は硬くなれば数値が増大し、2HB は回復性
(反発性)が低いほど数値が大きくなった。

拡大観察についてはプレス圧力を大きくすれ
ばフィブリルが多く発生するが、繊維形状が扁
平になり、繊維間が密着した。

このことから、プレス圧力を小さくすること
で柔らかさを大きくできる傾向にあることがわ
かった。

3. 2 プレス回数による効果

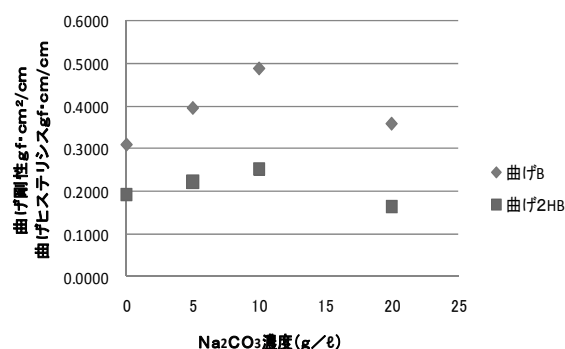
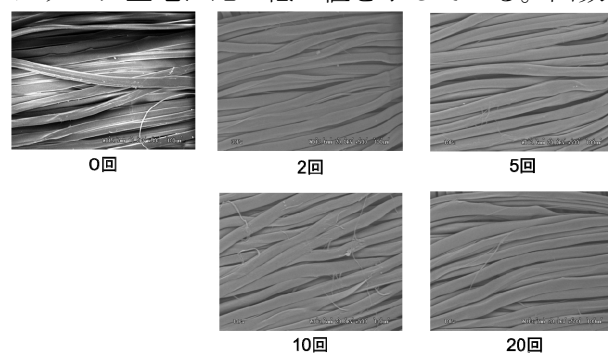


図 5. プレス回数による曲げ特性

図 6. プレス回数による形状変化

プレスを行うことで曲げ特性Bおよび2HBは、
ブランク生地に比べ低い値を示している。回数



を増やすと B および 2HB の数値が小さくなる傾
向になった。フィブリル化についてもプレスの
回数を増やすことで多く発生する傾向になっ
た。

3. 3 炭酸ナトリウムによる効果

炭酸ナトリウムによる処理を行うことで、B および 2HB とともに増加した。濃度が高くなればより高くなる傾向が認められるが、濃度が高すぎると低くなった。これは絹繊維自体がアルカリにより溶解し細くなり、繊維が柔軟になり値が小さくなったものと考えられる(写真)。

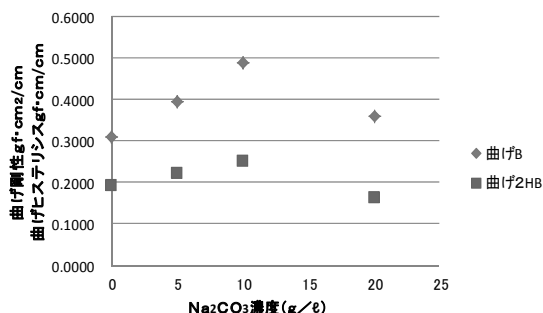


図 7. Na_2CO_3 濃度による曲げ特性

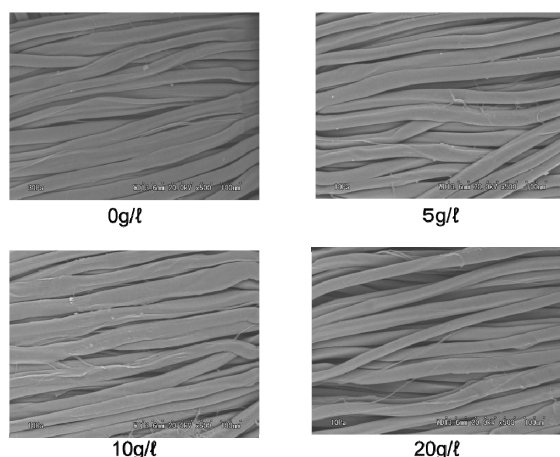


図 8. Na_2CO_3 濃度による形状変化

3. 4 塩化カルシウムによる効果

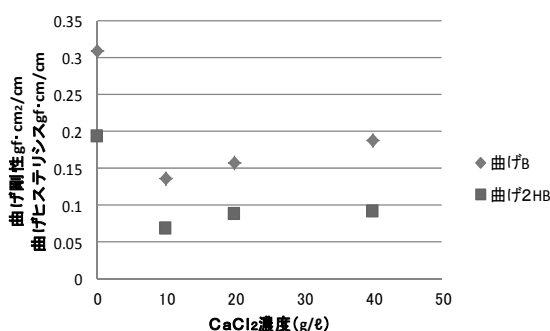


図 9. CaCl_2 濃度による曲げ特性

塩化カルシウム処理により、B および 2HB が

小さくなった。しかし濃度が上がるに従い大きくなる傾向が認められた。これは塩縮効果と同じように高濃度塩により繊維が縮むことで硬くなったものと考えられる。フィブリル化については、あまり影響を及ぼさないように見受けられる。

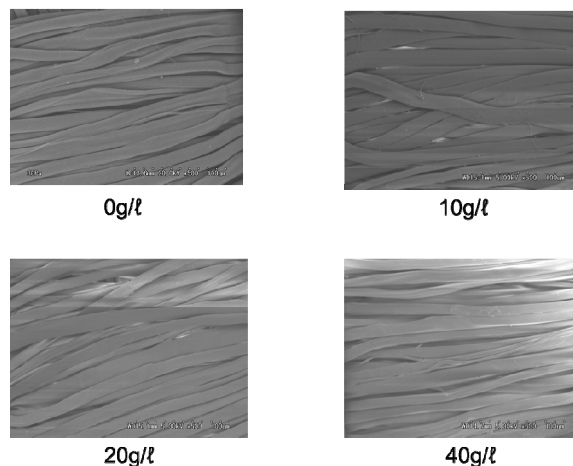


図 10. CaCl_2 濃度による形状変化

4. まとめ

絹織物をソフトにするには、

- ・プレス圧力を低くする
- ・プレス回数を 2 回程度に抑える。
- ・炭酸ナトリウムを使用しない。
- ・低濃度の塩化カルシウムで処理を行う。

等の条件でプレス加工を行うことで、さらにソフト化することができる。

今後、さらに多くの検討を加え、この技術の対応が可能な企業に対し技術普及に取り組んでいきたい。

謝辞

本研究の拡大観察評価には、財団法人 JKA 平成 11 年度競輪補助物件であるエネルギー分散分析装置付走査電子顕微鏡を活用して実施しました。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 川口浩、絹の知識百科 - やさしい科学

ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価

ーヨシ入り着物と帯地の試作ー

繊維・高分子担当 山田 恵

琵琶湖畔に生えるヨシを原料としたヨシ糸を、高級和服地として知られている浜ちりめんと組み合わせることで、滋賀県ならではのエコ素材であるヨシ入り着尺地と帯地を試作した。試作した生地の物性評価の結果、ヨシ糸を使用することにより、防しわ性が低くなることや、こしやしやり、はり感が高くなる特徴が明らかとなった。本素材には、しわを利用することや、夏向きの生地としての利用が考えられる。

1. はじめに

ヨシは琵琶湖岸一帯に生育し、琵琶湖の水質保全や小魚の生息地、二酸化炭素の吸収など、環境面で大きな役割を担っているが、冬に枯れたヨシをそのままにしておくと、ヨシが腐り、湖を汚す原因となるため、新たな利用方法が模索されている。近年、刈り取ったヨシを糸にしたヨシ糸が開発され、絹ちりめんの長浜、麻織物の湖東、綿クレープ・帆布の高島の各産地でも、それぞれ、ヨシ糸を使った物作りに取り組んでいる。天然素材、エコに関心が高まっている昨今、地域資源を活かし、県内各産地の織物に関する伝統技術と滋賀県ならではの素材を組み合わせ、エコな製品としてストーリー性のある物作りを行うことは意義あることと考える。

当センターでも、ヨシ糸と滋賀県の地場産業である織物技術を用いて、滋賀県ならではの物作り、エコ素材の開発を行ってきた¹⁾。しかし、ヨシ糸を使った製品に関する性能評価は不十分であり、ヨシの特徴を訴えられていない現状がある。

本研究は、ヨシ糸を使った素材作りに加え、ヨシの機能性を評価し、特徴を明確にすることで、素材や製品のPRにつなげていくことを目的とする。

2. 試作概要

ヨシは、繊維長が短く、単独で糸にすることが難しいため、ヨシ繊維(20%)と麻繊維(マニラ麻 80%)を混合して製紙後、細くカットし、撚りをかけて糸にしたもの(ペーパーヤーン:紙糸)がヨシ糸として市販されている。

エコや冷涼感のイメージのあるヨシ糸を、高級和服地として知られている浜ちりめんと組み合わせ、浜ちりめんのカジュアル化や夏向きの新規用途に、より効果的に活かすために、夏向きのヨシ入り浜ちりめん着尺地と帯地を試作した。設計の概要を以下に示す。

【ヨシ入り着尺地】

原料 たて糸: ①生糸 27d//2 ②ヨシ糸 1/33.3

よこ糸: ちりめん変わり糸

密度 たて: 43.4 本/cm よこ: 23.0 本/cm

箆・引込 19.8 羽/cm (①2 本入②1 本入)

目付 129g/m²

組織 平織

染色 かご染め

特徴 ヨシ入りの夏向きの着尺地。琵琶湖畔に生えるヨシは水質浄化作用を持つ。その役目を終え、枯れたヨシを原料と

した糸をたて糸として使用し、滋賀県の伝統的な織物・浜ちりめんのよこ糸と合わせ、滋賀県

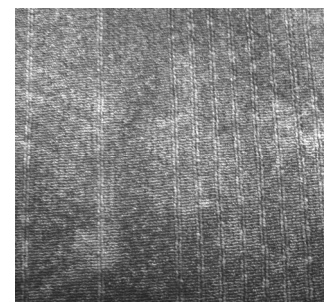


図1 ヨシ入り着尺地

ならではのエコ素材を提案する。ヨシ糸を用いたストライプの幅を左右で変え、顔料のムラ染めを行うことで、粋な遊び心を狙った。

【ヨシ入り帯地】

原料 たて糸：①生糸 42d//4 ②ヨシ糸 1/16.7

よこ糸：①生糸 1/33.3 ②ヨシ糸 3/16.7

密度 たて：14.8 本/cm よこ：17.7 本/cm

箆・引込 6.6 羽/cm (①4 本入②2 本入)

目付 208g/m²

組織 平織

染色 浸染

特徴 ヨシ入りの夏向きの帯地。ひきそろえたヨシ糸をアクセントに入れたボーダーの幅を帯の半分

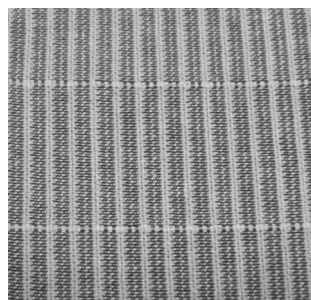


図2 ヨシ入り帯地

で変え、2通りの縞模様を楽しめるようにした。生糸とヨシ糸の染色性の違いにより、一色の浸染で縞柄を浮き立たせた。

3. 物性評価の方法

3. 1 試料

試作した着尺地について、物性を調べた。ヨシ糸の使用割合による物性変化を比較するために、よこ糸にヨシ糸の使用割合を変えたサンプルを試作した。また、比較参考布として、代表

的な浜ちりめん（絹布）として変わり一越ちりめん、強撚糸ではない絹布として羽二重、ヨシ糸の素材が麻繊維とセルロース繊維であることから綿麻布、一般的な白布である綿布の4種類を試料とした。表1に、試料の詳細を示す。

3. 2 熱物性の測定

熱物性迅速測定装置サーモラボⅡ型（カトーテック株式会社）を用いて、熱伝導率と接触冷温感（q_{max} 値）を測定した。

3. 3 防しわ性の測定

KS 式クリーズテスター（興亜商会）を用いた、水平折り畳みじわの回復性の測定〔JIS L 1059-1 針金法（準拠）〕とリンクルテスター（大栄科学精機製作所）を用いたしわ付け後の外観評価〔JIS L 1059-2（リンクル法）〕を行った。

3. 4 風合いの測定

KES-FB システム（カトーテック株式会社）を用いて、引張り（WT、LT、RT）、せん断（G、2HG、2HG5）、曲げ（B、2HB）、圧縮（WC、LC、RC）の基本力学特性と表面特性（MIU、MMD、SMD）を測定した。表2に、測定に用いた基本力学特性値と表面特性値を示す。この16種の測定パラメータを用いて、紳士春夏用スーツ地

表1 試料概要

試料	No.	原料	組織	厚さ (mm)	密度(本/cm)		重さ (g/m ²)
					たて	よこ	
ヨシ糸入り布 (ストライプ幅10mm)	1-1	たて糸 ①生糸27d//2 ②ヨシ糸1/33.3	平	0.35	42.3	22.5	107.8
ヨシ糸入り布 (ストライプ幅3mm)	1-2	よこ糸 ①生糸(ちりめん変わり糸)320d	平	0.37	37.5	22.2	119.0
ヨシ糸入り布 (ストライプ幅10mm)	2-1	たて糸 ①生糸27d//2 ②ヨシ糸1/33.3	平	0.32	41.2	22.7	105.6
ヨシ糸入り布 (ストライプ幅3mm)	2-2	よこ糸 ①生糸(ちりめん変わり糸)320d ②ヨシ糸1/33.3	平	0.36	37.0	23.0	119.8
ヨシ糸入り布 (ストライプ幅10mm)	3-1	たて糸 ①生糸27d//2 ②ヨシ糸1/33.3	平	0.29	39.2	22.2	101.6
ヨシ糸入り布 (ストライプ幅3mm)	3-2	よこ糸 ②ヨシ糸1/33.3	平	0.34	35.9	22.5	113.8
絹布 (変わり一越ちりめん)	絹布 (変り一越)	たて糸 生糸 27d//4 よこ糸 生糸(ちりめん変わり糸) 339d	平	0.32	58.2	23.3	153.5
絹布 (羽二重 14目付相当)	絹布 (羽二重)	たて糸 生糸 31d よこ糸 生糸 21d	平	0.12	53.4	37.6	58.0
綿麻布	綿麻布	たて糸 綿糸 30s よこ糸 麻糸 50番手(麻番手)	平	0.30	26.5	17.5	143.9
綿布 (かなきん3号)	綿布	たて糸 綿糸 30s よこ糸 綿糸 36s	平	0.27	32.2	25.9	106.6

表 2 布の基本的な力学的性質および表面特性値

特性	記号	特性値	単位
1 引張り	LT	引張り荷重－伸びひずみ曲線の直線性	—
	WT	引張り仕事量	gf・cm/cm ²
	RT	引張りレジリエンス	%
2 曲げ	B	曲げ剛性	gf・cm ² /cm
	2HB	ヒステリシス幅	gf・cm/cm
3 せん断	G	せん断剛性	gf/cm・degree
	2HG	φ=0.5° におけるヒステリシス幅	gf/cm
	2HG5	φ=5° におけるヒステリシス幅	gf/cm
4 圧縮	LC	圧縮荷重－圧縮ひずみ曲線の直線性	—
	WC	圧縮仕事量	gf・cm/cm ²
	RC	圧縮レジリエンス	%
5 表面	MIU	平均摩擦係数	—
	MMD	摩擦係数の平均偏差	—
	SMD	表面粗さ	μm
6 厚さ 重さ	T	圧力0.5gf/cm ² における厚さ	mm
	W	単位面積あたりの重量	mg/cm ²

(KN-101-SUMMER)の変換式により基本風合い値 (KOSHI、SHARI、FUKURAMI、HARI) と総合風合い値 (THV) を求めた。

4. 結果および考察

4. 1 熱物性の測定結果

図 3 に熱伝導率、図 4 に接触冷温感の結果を示す。測定サンプル中で、熱伝導率と $q_{\max}$ 値がともに最も大きかったのは変わり一越ちりめんである。ヨシ糸は熱伝導率が高い麻繊維が使われているため、絹 100%の浜ちりめん生地よりも熱伝導率が高くなることが予想されたが、ヨシ糸を使用することによる冷涼感への明確な効果

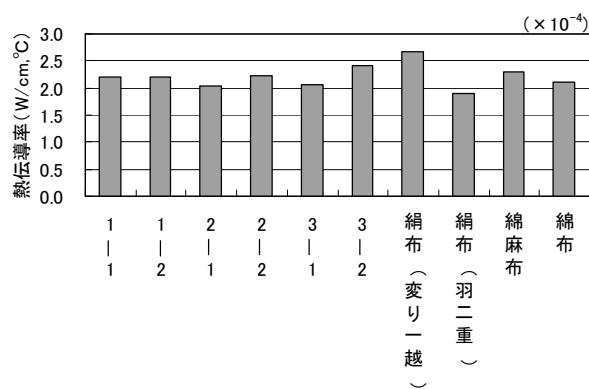


図 3 熱伝導率比較

はみられなかった。また、接触冷温感は、布表面と熱板の密着状態がよいほど $q_{\max}$ が大きくなるといわれている²⁾。今回の試織布は、ヨシ糸は生糸よりも太いため、ストライプ部分は厚みがある。この厚さが均一ではなかったことが影響していると思われる。

4. 2 防しわ性の測定結果

図 5 に水平折り畳みじわの回復性の測定、図 6 にしわ付け後の外観評価 (リンクル法) の結果を示す。水平折り畳みじわの回復性の測定の結果、よこ糸方向に直角の防しわ率は、1-1 が 81.4%、2-1 が 57.3%、3-1 が 30.1%、しわつけ後

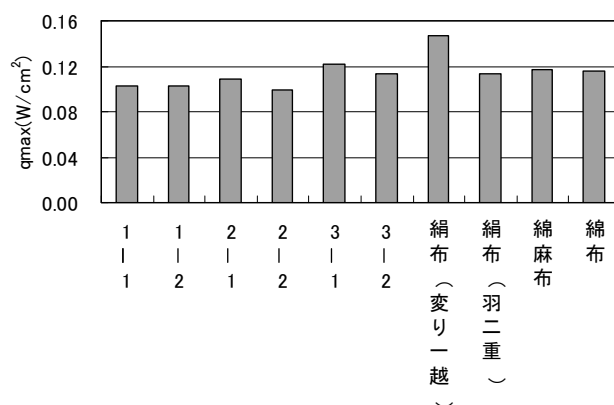


図 4 接触冷温感比較

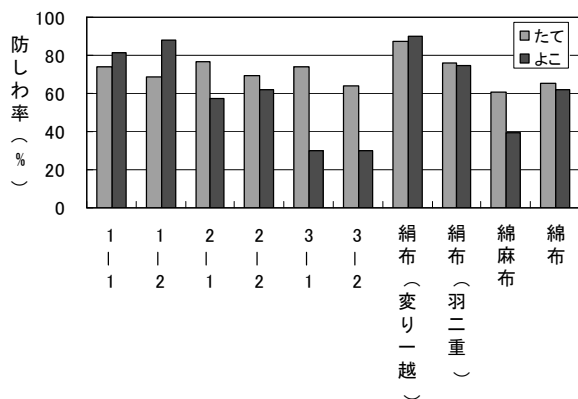


図5 水平折り畳みじわの回復性比較

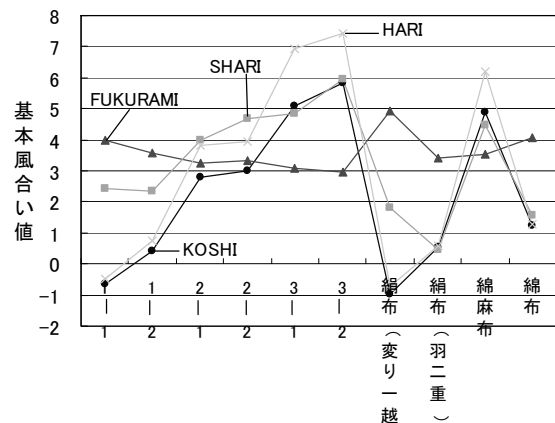


図8 基本風合い値比較 (KN-101-S)

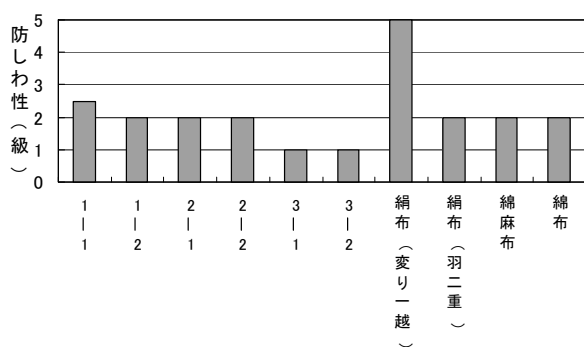


図6 しわ付け後の外観評価比較

の外観評価（リンクル法）では、1-1が2.5級、2-1は2級、3-1は1級であり、2つの試験結果とも、よこ糸のヨシ糸使用量が増えるに従って、防しわ性は低下した。このヨシ糸は紙糸であり、

紙糸は繊維がシート状になっていて繊維が自由に動くことができないため、しわが付きやすく残りやすいと推察される。

4. 3 風合いの測定結果

図7に、布特性表示チャートを示す。紳士春夏用スーツ地の平均値と標準偏差³⁾を用いて規格化し、チャートを作成した。1-1~3-2のヨシ糸を使用した織物は実線、その他の比較布は点線で示している。ヨシ糸の使用量によって、特にB（布1cm幅あたりの曲げ剛性）と2HB（布1cm幅あたりのヒステリシス幅）の変化が大きく、曲げ特性がヨシ糸の影響が出やすい項目である。

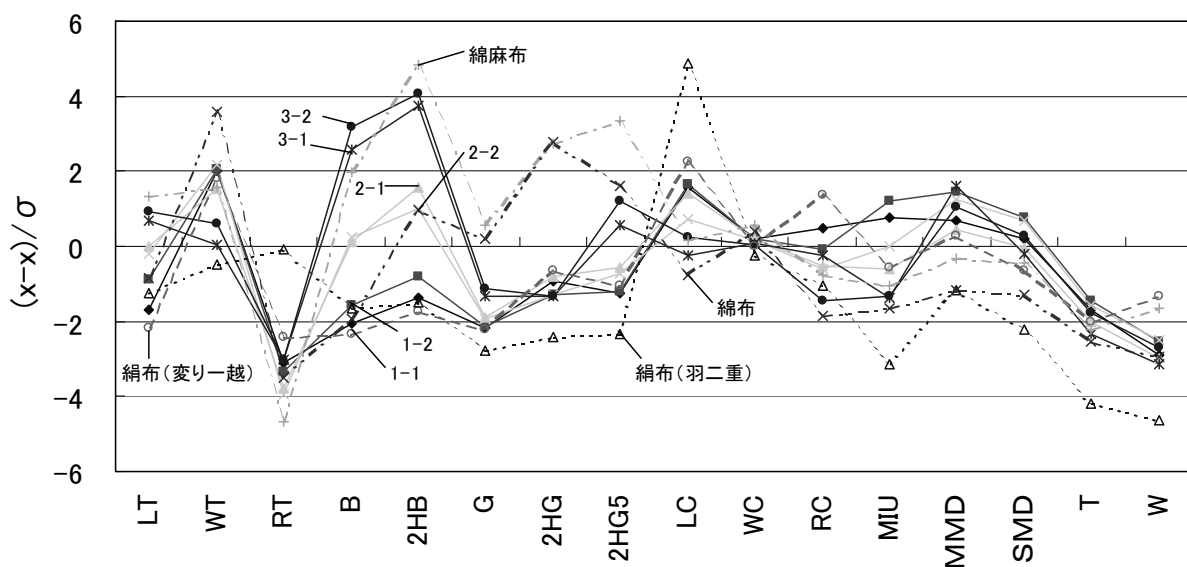


図7 布特性表示チャート

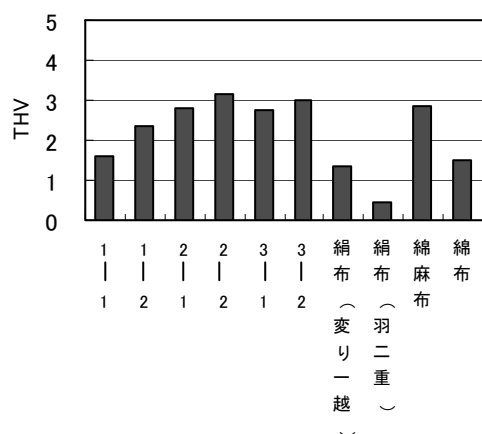


図9 総合風合い値比較 (KN-101-S)

また、紳士春夏用スーツ地 (KN-101-SUMMER) の変換式を用いて基本風合い値と総合風合い値を求めた。その結果を、図8と図9に示す。ヨシ糸の使用量が増えるに従って、KOSHI、SHARI、HARI が大きくなる傾向がみられ、総合風合い値も上昇した。これは、KOSHI、SHARI、HARI は曲げ特性の寄与率が高いことが影響していると考えられる。

5. まとめ

ヨシ糸を使用することにより、しわを利用することやこしやしゃり感等の風合いを活かした夏向きの生地としての利用が適していると考え

られる。その生地を使用して男物の着物と帯を試作した (図10)。

今後、日常品として使用していく上では、洗濯による風合い変化などをさらに評価していく必要がある。

試作生地及び試作品は、2010 浜ちりめん白生地求評会 22. 9. 16～17 (京都市)、びわ湖環境ビジネスメッセ 22. 10. 20～22 (長浜市)、全国繊維技術交流プラザ 22. 10. 29～30 (大阪府泉大津市)、知財ビジネスマッチングフェア 22. 12. 7 (大阪市) に展示した。



図10 製品試作例

参考文献

- 1) 石坂 恵：ヨシ糸を使った製品開発 滋賀県東北部工業技術センター テクノニュース Vol. 37 (2009)
- 2) 社団法人繊維学会編：第2版繊維便覧 (1994)
- 3) 川端季雄：風合い評価の標準化と解析 (第2版) (1980)

鉛フリー銅合金鋳物「ビワライト」の実用化と普及支援（第3報）

－ 基礎物性値の測定結果 －

機械・金属材料担当 所 敏夫、斧 督人

環境調和技術担当 阿部 弘幸

滋賀バルブ協同組合

(株)ビワライト

関西大学 小林 武、丸山 徹

平成 21 年 10 月に硫化物分散型鉛フリー青銅（ビワライト）が「JIS411」として認証されたが、密度や電導率などの基礎物性値が十分整理されていないため、改めて測定を行った。その結果、密度＝8.69 (g/cm³)、電導率＝16.6 (%IACS)、熱伝導率＝81.2 (W/(m・K))、比熱＝0.39 (J/(g・℃))、熱膨張係数＝1.8×10⁻⁵ (1/℃)、ヤング率＝105 (GPa) などの基礎物性値を得た。

1. はじめに

硫化物分散型鉛フリー青銅（ビワライト、以下「CAC411」）は、開発されて日が浅いため、基礎物性値が十分整っておらず、ユーザーからの問い合わせに対応できないこともあるため、改めて測定を行ったので報告する。

2. 基礎物性値の測定と結果

2. 1 密度の測定結果

密度は切粉状の金属試料を密度計アキュピック 1330 型（(株)島津製作所）で He 置換法により測定した。

表 1 青銅の密度 (g/cm³)

金属種	分 類	製 造	密度
CAC411	鉛フリー青銅	砂型鋳造	8.69
CAC411	鉛フリー青銅	連続鋳造	8.75
CAC901	Bi 系鉛フリー青銅	砂型鋳造	8.72
CAC406	含鉛青銅	砂型鋳造	8.86
純銅	(純銅は文献値)		8.92

CAC411 は、純銅や CAC406 (含鉛青銅) に比べ、やや低い密度を示し、砂型鋳造で 8.69 (g/cm³)、連続鋳造では砂型鋳造より鋳造圧力が掛かるため僅かに大きく 8.75 (g/cm³) であった。

2. 2 導電率の測定結果

導電率はブロック状の試料をデジタル導電率計 AutoSigma3000 (GE インスペクション・テクノロジー・ジャパン(株)) で渦電流法により測定した。

表 2 青銅の導電率 (%IACS)

金属種	分 類	製 造	導電率
CAC411	鉛フリー青銅	砂型鋳造	16.5
CAC406	含鉛青銅	砂型鋳造	16.6
純銅	(純銅を 100 と定義)		100

導電率は CAC411 も CAC406 もほとんど同じような値であった。尚、測定値及び単位 (%IACS) は、純銅の導電率を 100 とした時の相対値を表したものである。

2. 3 熱伝導率及び比熱の測定結果

熱伝導率は写真のようなコイン状 (φ10×T1) の試料を、レーザーフラッシュ法にて測定した。

純銅の 1/5 程度の値であった。

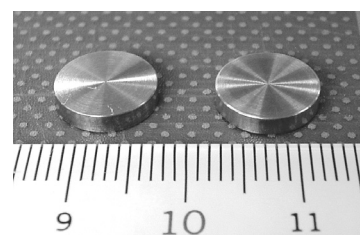


写真 1 熱伝導率測定試料
(左 : CAC406 右 : CAC411)

表3 青銅の熱伝導率 (W/(m・K))
と比熱 (J/(kg・K))

金属種	製 造	熱伝導率	比 熱
CAC411	砂型鑄造	81.2	393
CAC406	砂型鑄造	74.5	373
純銅	(純銅は文献値)	401	380

2. 4 熱膨張係数の測定結果

熱膨張係数は写真のような柱状 (φ3×L15) の試料を、TMA 法にて測定した。-30～100℃の範囲では、殆ど変化のない値であった。

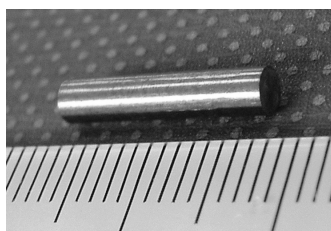


写真2 熱膨張率測定試料

表4 CAC411 の熱膨張率 (1/℃)

金属種	製 造	熱膨張率
CAC411	砂型鑄造	1.80×10^{-5}
純銅	(純銅は文献値)	1.68×10^{-5}

2. 5 ヤング率の測定結果

ヤング率は写真のような板状 (L60×D10×T1) の試料を、共振法にて測定した。

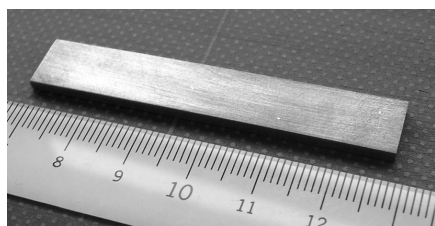


写真3 ヤング率測定試料

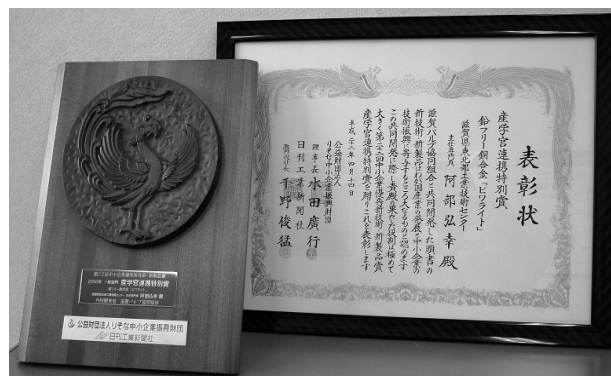
表5 CAC411 のヤング率 (GPa)

金属種	製 造	ヤング率
CAC411	砂型鑄造	105
純銅	(文献値)	120 前後

3. まとめ

CAC411 の基礎物性値を測定し、各表の通り提示した。一般の青銅鑄物とほぼ同じような値であった。

尚、本研究は、りそな中小企業振興財団／日刊工業新聞社主催の「第22回中小企業優秀技術・新製品賞」において、滋賀バルブ協同組合と共に、下記の3賞を受賞した。



- 優秀賞
- 産学官連携賞
- 環境貢献特別賞

第22回中小企業優秀技術・新製品賞

参考文献

- 1) 「平成20年度 研究報告書」
平成21年7月、滋賀県東北部工業技術センター
- 2) 「平成21年度 研究報告書」
平成22年7月、滋賀県東北部工業技術センター
- 3) 「テクノニュース Vol.39」
平成22年2月、滋賀県東北部工業技術センター
- 4) 「鑄造技術の進歩 銅合金鑄物」、岡根利光、平成22年12月、鑄造工学第82巻

アクリル樹脂板の高品位切削加工技術の確立（第2報）

機械・金属材料担当 今田 琢巳

切削面品位の低下原因である刃先の溶着物や工具への切り屑の堆積・再巻き込みに着目し、切削加工時に発生する加工熱の低減や切り屑処理性を向上させるため、エアブロー方法の適正化検討および水ミスト噴霧による高品位切削について検討を実施した。その結果、DLC コーティング工具を用い、極微量の水ミストを工具刃先へ噴霧することで、①切削抵抗の低減効果②気化熱による冷却効果③静電気抑制効果などにより、耐溶着性の改善や切り屑の再付着・再巻き込みを抑制でき、切削面品位の向上が見られた。

1. はじめに

環境配慮・製品安全の観点から安全で軽量の樹脂材料の採用が拡大しており、特にアクリル樹脂板などは、優れた透明性と耐衝撃性を持ち合わせ、各種導光板など光学部品などに広く利用されている。近年、精密光学部品など採用用途の拡大に伴い、加工製品の高品位化（切削面の透明感・光沢感）、高精度化、高クリーン性への要求が高まり、従来にない複雑形状品など、樹脂板の切削加工技術の高度化が求められている。加工面の高品位化には単結晶ダイヤモンドが有効であるが、工具コストが莫大で工具形状に自由度がないため保護フィルムをうまく切削できない問題がある。

2. 樹脂加工時の切削面品位の低下要因について

アクリル樹脂板の切削面品位が低下する要因として、過去の検討結果から①刃先（すくい面・逃げ面）に付着した溶着物によるもの②静電気付着や工具に堆積した切り屑の再巻き込みによるもの③チッピングによる刃先稜線の不均一性によるもの④工具摩耗の進行によるもの、などが考えられる。加工時に発生する熱源としては、被削材の塑性変形域で発生する剪断熱や、工具すくい面・逃げ面と被削材との接触で発生する摩擦熱が挙げられ、工具刃先への樹脂溶着の一因となる。また、溶着や静電気付着などで工具に付着した切り屑が新たに切削した切り屑の排出を妨げ、切り屑の再

巻き込みなどにより加工面の品位低下を招く。従って、工具刃先の冷却による耐溶着性の改善や切り屑の工具への再付着を抑制することが、高品位切削を実現するには有効と考えられる。

昨年度は樹脂切削におけるコーティング膜の効果を検証し、DLC コーティング工具が耐溶着性の点で最も良好であることを確認したが、切り屑の静電気付着の問題や刃先の微少チッピングの問題など、高品位な切削加工を実現できなかった。本年度は切削面の更なる透明性の向上及び安定的な加工を実現させるべく、エアブロー条件の最適化検討や、加工点の冷却や溶着物の低減及び切り屑の再巻き込みの抑制を狙いに、超微粒の水ミスト噴霧による樹脂切削への効果を検証したので報告する。

3. 実験方法

3. 1 実験方法

加工実験では安田工業(株)製立形マシニングセンタ YMC325 を用いた。厚み 3mm のアクリル樹脂板を真空チャックで固定し、直刃の超硬エンドミル工具（φ2、1 枚刃）を用いてダウンカット方向に側面切削を実施した。実験装置の概要を表 1 に、実験装置の外観を図 1 に示す。切削加工点の冷却方法については、切り屑排出性の向上及び耐溶着性を改善させるため、通常のエアブロー方式と水ミスト噴霧方式について検討を実施した。

表 1 実験装置の概要

加工機	メーカ	安田工業 (株) 製 マシニングセンタ YMC325
	主軸最高回転数	30,000 min^{-1}
	駆動方式 (全軸)	全軸リニア駆動
	ホルダ方式	#30、2面拘束
工具	超硬エンドミル工具 (直刃、1枚刃、 $\phi 2$) ①ノンコート工具 ②DLCコーティング工具	
被削材	アクリル樹脂板 (100×200×3mm)	
潤滑・冷却	エアブロー方式 (2次側供給圧: 0.1~0.7MPa) 水ミスト噴霧方式 (バルブ開度 $0^\circ \sim 270^\circ$)	
固定方法	セイワ (株) 製 真空チャック S-1 型	

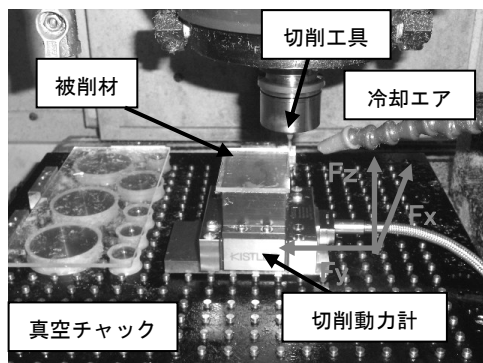


図 1 実験装置の外観写真

3. 2 エアブロー方法の最適化検討

3. 2. 1 エアブロー方法

切り屑の付着・再巻き込み等を効果的に抑制させるため、各種エアブロー条件について検討を実施した。エアノズルにはエアの推力調整が可能であるサンワ・エンタープライズ(株)製の可変式高推力ブロージェットノズルを使用した。エアブローの出口側圧力を 0.1MPa~0.7MPa とした。また、エアブロー方向は、図 2 に示す通り、切削送り方向とエアブロー方向とのなす角をノズル角度 θ とし、ノズル角度 θ を 45° 毎 (範囲: 全周 $0 \sim 360^\circ$) に調整し切削実験を実施した。尚、ノズルと工具加工点との距離は 50mm 程度になるように調整した。

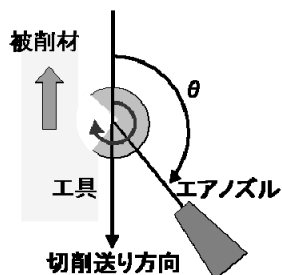


図 2 エアブロー方向の定義

3. 2. 2 切削加工条件

切削加工条件は表 2 の通りとした。主軸回転数を $10,000\text{min}^{-1}$ 、1 刃当たりの送り速度を 0.01mm/刃 に固定し、切り込み量を 0.005mm に設定した。エアブロー方向及びエアブロー圧による切り屑処理性の違いについて検討を実施した。

表 2 切削加工条件 (エアブロー最適化検討)

項目	設定条件
主軸回転数 (min^{-1})	10,000
1 刃当たり送り速度 (mm/刃)	0.01
切り込み量 (mm) (半径方向)	0.1
切削方向	ダウンカット
冷却方法	エアブロー
工具突き出し量 (mm)	20

3. 3 水ミスト噴霧による効果検証

3. 3. 1 水ミスト噴霧方法

水ミスト発生装置には、水ミストの粒径が数ミクロン程度と超微粒の水ミストを噴霧可能な(有)ガリュウ製水ミスト発生装置を用いた。水ミスト発生量の調整は、水調整バルブ (開度 $0^\circ \sim 270^\circ$) で実施した。水ミストのブロー方向は工具進行方向に対し 270° とし、2次側供給圧力を 0.5MPa に設定した。水ミストに使用した水は、マシニングセンタの錆発生や製品への影響を考慮し、添加剤を含まない高橋金属(株)製アルカリイオン電解水 (PH11) を使用した。尚、錆発生の簡易テストでは、水道水に比べアルカリイオン電解水は錆発生の抑制効果を確認できている。

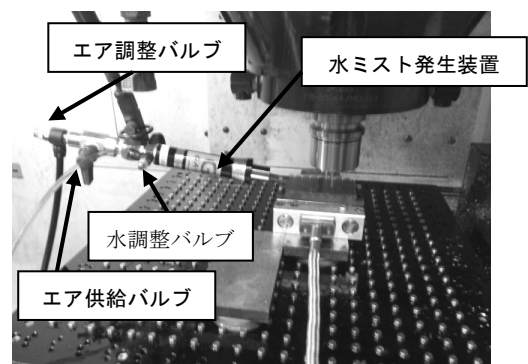


図 3 水ミスト発生装置

3. 3. 2 切削加工条件

切削加工条件は表 3 の通りとした。主軸回転数を $5000 \sim 20,000\text{min}^{-1}$ 、1 刃当たりの送り速度を

0.1mm/刃に固定し、切り込み量を 0.005mm および 0.1mm に設定した。該水ミスト発生装置で水ミストを工具および被削材に噴霧しながら切削試験を実施し、切削面への影響について検討を実施した。

表 3 切削加工条件（水ミスト検討）

項目	設定条件
主軸回転数(min^{-1}) N	5,000~20,000
送り速度($\text{mm}/\text{刃}$) f	0.1 固定
切り込み量 (mm) (半径方向) d	0.005、0.1
切削方向	ダウンカット
冷却方法	水ミスト噴霧 工具進行方向に対し 270°
工具突き出し量(mm)	20

3. 4 評価方法

アクリル樹脂板の切削面品位を評価するため、表面粗さ Ra_{JIS2001} 及び最大高さ Rz_{JIS2001} の測定には、(株)ミットヨ製表面粗さ測定機 SV3100C を用い、切削送り方向の加工面を測定した。また、水ミストによる切削挙動への影響を評価するため、キスラー(株)製三成分切削動力計 9256C を用いて各種切削条件における切削抵抗を測定した。切削抵抗の測定は、図 1 のように、アクリル樹脂板を接着剤で固定した固定治具を動力計に固定し、送り分力 F_x 及び主分力 F_y 、軸方向分力 F_z を測定した。尚、軸方向分力 F_z は、切削条件を変更しても大きな変動は見られなかったため、送り分力 F_x 及び主分力 F_y の切削抵抗の最大値で比較検討した。切り屑及び工具表面観察には日本電子(株)製走査型電子顕微鏡及びソニック(株)製光学顕微鏡システムを使用した。また、日本電子(株)製赤外線放射温度計 JTG5700 を用いて水ミスト噴霧時における加工温度の測定を実施した。表 4 に実験に用いた評価装置を示す。

表 4 評価装置

項目	装置名
表面粗さ測定機	(株)ミットヨ SV3100C
走査型電子顕微鏡	日本電子(株)製 JSM-6380LV
三成分切削動力計	(株)キスラー製 9256C
光学顕微鏡システム	ソニック(株)製 BS-8000 II
赤外線放射温度計	日本電子(株) JTG5700

4. 結果及び考察

4. 1 エアブロー方法の最適化検討

エアブロー圧力（2次側）を 0.2MPa、0.4MPa、

0.6MPa に設定し、エアブロー方向を 45 度毎に変化させた時の加工面における表面粗さ Ra の測定結果を図 4 に示す。図 4 より 2 次側供給圧力が 0.2MPa の場合、エアブローによるエア推力が 1.7N 程度と小さく、切り屑処理が不安定で全方位に渡り表面粗さ Ra が悪い。一方、0.4MPa および 0.6MPa の場合、圧力による大きな差は見られないが、切削送り方向に対し $180^\circ \sim 270^\circ$ の範囲の表面粗さが良好となる傾向が見られた。工具刃先先端からすくい面の方向あるいは逃げ面方向にエアブローされるため、すくい面側では切り屑の排出が良好となり、また、逃げ面側では切り屑の再巻き込みを防ぐ方向にエアブローされたことにより、加工面品位が他の位置に比べ良好であったと考えられる。一方、工具すくい面側からエアが進入すると切り屑の排出を妨害し、また、逃げ面側から切り屑を巻き込む可能性が高く、表面粗さの低下の一因になったと考えられる。

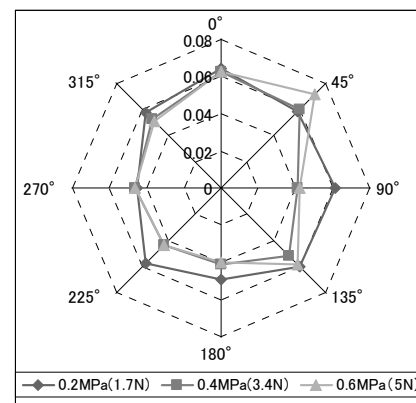


図 4 エアブロー条件の違いによる表面粗さ Ra への影響 ($N=10,000\text{min}^{-1}$ 、 $f=0.01\text{mm}/\text{刃}$ 、 $d=0.005\text{mm}$)

4. 2 水ミストによる高品位切削検討

4. 2. 1 水ミスト発生量

使用した水ミスト発生装置の水調整バルブの開度に対する水ミスト発生量を図 5 示す。例えば、水調整バルブの開度が 90° の場合、水ミスト量は $0.12\text{cc}/\text{min}$ と極めて少量の噴霧量であった。バルブ開度が $0 \sim 90^\circ$ の場合、噴霧後瞬時に水が蒸発するため目視レベルでは製品に濡れは見られなかった。また、S55C 板材を用いて錆発生簡易テスト

を実施した結果、鉄の酸化速度に比べ水の蒸発速度が格段に速いため錆の発生は見られなかった。従って、微量の水ミスト噴霧であれば、ドライ加工に特化した加工機や製品への悪影響は非常に軽微であると考えられる。

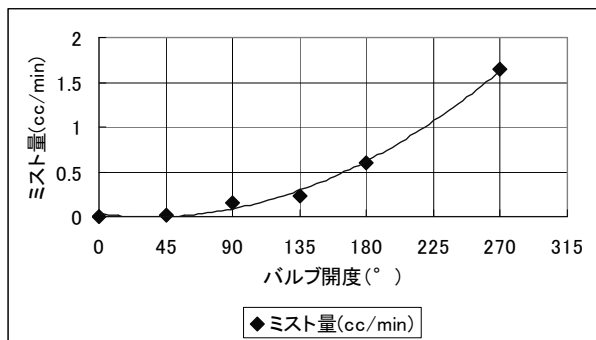


図5 ミスト発生装置のミスト発生量

4. 2. 2 水ミストによる表面粗さへの影響

表2に示す切削加工条件にて水調整バルブを0°、45°、180°に設定し、水ミストを噴霧しながら切削試験を実施し、切り込み量が0.1mmの場合の加工面における表面粗さRaを図6に、切り込み量が0.005mmの場合を図7に示す。図6より切り込み量が0.1mmの場合、水ミストの有無にかかわらず、表面粗さに違いは見られなかった。一方、仕上げ切削条件を想定した切り込み量0.005mmの場合、表面粗さRaは、通常のエアブロー対比、良好な切削面品位が得られた。特にDLCコーティング工具はノンコート工具に比べ、大幅に表面粗さの向上が見られた。

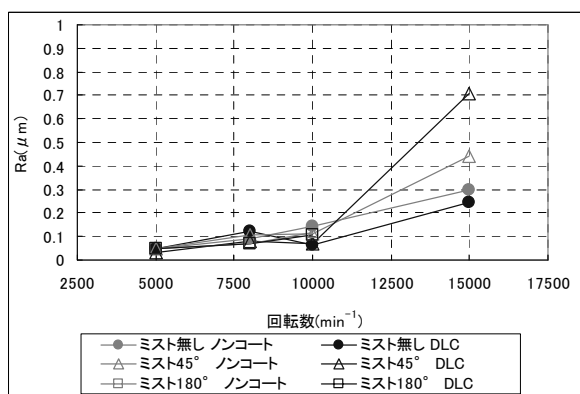


図6 水ミスト切削時の表面粗さ Ra
(d=0.1mm)

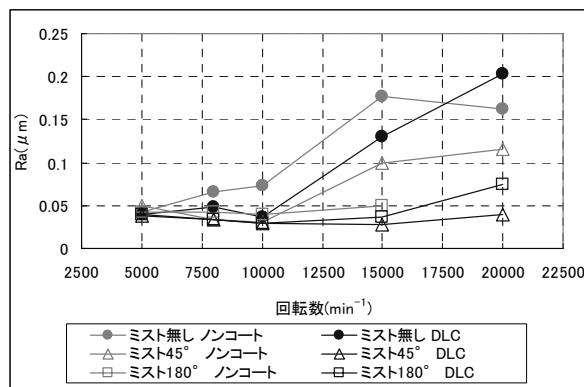


図7 水ミスト切削時の表面粗さ Ra
(d : 0.005mm)

4. 2. 3 水ミストと切削抵抗の関係

図8に水ミスト量と切削抵抗(送り分力 F_x 、主分力 F_y) との関係を示す。通常のエアブローのみの場合、主分力方向の切削抵抗 F_y は7.9N程度であるのに対し、水ミスト切削を実施するとおよそ半分以下まで切削抵抗の低減効果が確認できた。また、水ミスト量は0.1~0.2cc/min程度の極少量噴霧条件の範囲で切削抵抗の低減効果は高く、水ミスト量0.18cc/minの場合、切削抵抗 F_y が2.5Nと最も低い結果となった。超微粒の水ミストが工具や被削材に噴霧された後、瞬時に蒸発することで、気化熱による冷却効果が得られ、溶着物の付着等も抑制したことや水ミストの潤滑効果により切削抵抗の低減効果が得られた可能性がある。

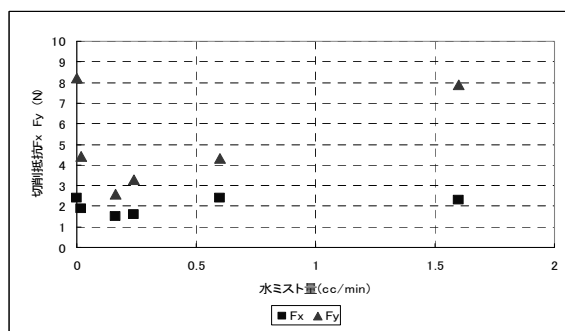


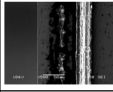
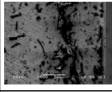
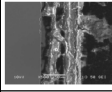
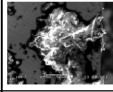
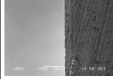
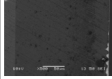
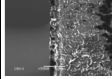
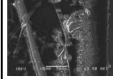
図8 水ミスト量と切削抵抗の関係
(N=10,000min⁻¹、f=100mm/min、d=0.005mm)

4. 2. 4 溶着物・切り屑の付着抑制効果

表5に水ミスト切削およびエアブロー切削後における工具表面のSEM写真を示す。ノンコート工具及びDLCコーティング工具ともに、水ミストに

よる溶着物の付着が低減できていることが分かる。また、特に DLC 工具はエアブローのみでは工具への切り屑の再付着が確認できるが、水ミスト切削の場合、切り屑の再付着が見られない。水ミストによる静電気抑制効果により切り屑の工具への付着を抑制できたと推察される。

表5 水ミスト及びエアブロー切削後の工具 SEM 観察結果 (N=20,000min⁻¹、f=0.01mm/刃、d=0.005mm)

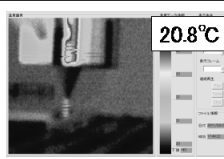
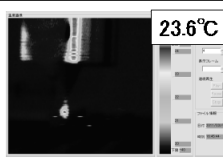
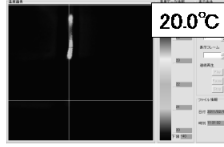
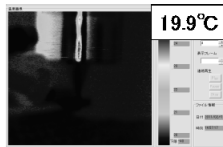
	水ミスト		エアブロー	
	すくい面	逃げ面	すくい面	逃げ面
ハンコート				
DLC				

4. 2. 5 水ミスト切削時における切削熱観察

水ミスト切削時における冷却効果を検証するため、切削加工時に赤外線放射温度計を用いて工具表面の加工点近傍の温度について評価した結果を表6に示す。ノンコート工具の場合、エアブローのみに比べ水ミスト切削により約 2.8℃程度、冷却効果が見られた。

表6 赤外線放射温度測定結果

(N : 15,000min⁻¹、F : 0.01mm/刃、d : 0.005mm)

	水ミスト	通常エア
ハンコート		
DLC		

5. まとめ

アクリル樹脂の高品位切削加工技術を確立させ

るため、エアブロー方法の最適化検討及び水ミスト切削による効果の検証を実施した。

(1) 工具の切り込み方向及び切り屑の排出方向を考慮し、エアブロー方向を設定することで、切り屑排出性及び切り屑の再巻き込みを抑制し、高品位切削への有効性を示した。

(2) 水ミスト切削は、切削抵抗の低減効果や気化熱による冷却効果や静電気抑制効果が見られ、超微量 (0.2cc/min 程度) の水ミスト切削により、仕上げ切削条件において加工面の品位向上効果が得られた。

(3) 特に DLC コーティング工具での切削時に水ミスト噴霧すると切り屑の静電気付着が抑制でき、切り屑の再巻き込みを抑制できた。

(4) また、水ミスト切削は気化熱により工具及び被削材の温度を低減させるため、溶着物の抑制効果が見られた。

謝辞

本研究の表面観察および元素分析には財団法人 JKA 平成 17 年度競輪補助物件である走査型電子顕微鏡を活用して実施しました。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) エンドミルのすべて 大河出版(1988)
- 2) 樹脂材料の適性な切削条件に関する研究 岐阜県情報技術研究所研究報告第9号(2007)
- 3) プラスチック材料の超精密切削メカニズムに関する研究 堀尾健一郎, 総合研究機構研究プロジェクト研究成果報告書 Vol. 第5号(18年度), (2007), p. 575- 576
- 4) 今田琢巳: 滋賀県東北部工業技術センター平成 21 年度研究報告書(2010)P37-41

片手用車椅子の試作開発

機械・金属材料担当 酒井 一昭

滋賀県立大学 安田 寿彦

歩行が困難な方への有効な移動手段の一つとして、病院や施設などで利用されている車椅子がある。特に、片麻痺障害などにより片手でしか操作できない人のために片手用車椅子が実用化されている。しかし、屋外では坂道など走行環境が厳しく、片手用車椅子を利用する人の操作力のみでは走行が困難である。ここで、不足する操作力を支援するパワーアシストが有効と考えられる。本研究は、試作アシストユニットを独特な操作機構を有する片手用車椅子に装着し、平地での走行実験によってアシスト効果を調べたので報告する。

1. はじめに

障害や高齢が原因で、歩行が困難な方は、車椅子を利用することによって、自由に移動できる喜びを得て、豊かな生活を送ることができる。片麻痺障害などにより片手でしか車椅子の操作が行えない方のために、レバー式など各種自走式の片手用車椅子が実用化されている。このような市販の片手用車椅子は、屋内など走行抵抗の少ない平地において短距離を移動する場合に極めて有用な機器であり、各種施設や自宅内で活用されている。しかしながら、屋外では坂道などが存在するために身体的負荷が増大する。したがって、片手用車椅子にこそ屋外での使用を考えたパワーアシスト・坂道走行支援機能などのアシスト機能が必須である。

本研究では、試作アシストユニットを装着した片手用車椅子を使った平地での走行実験によって、パワーアシストの効果を調べたので報告する。

2. 操作トルク伝達機構

我々の研究グループで開発した3本ハンドリム式片手用車椅子の外観を図1に示した。この操作機構は、右手だけのハンドリム操作によって、直接的かつ容易に、「右に曲がりなさい」、「左に曲がりなさい」、また「まっすぐに行きなさい」などのすべての操作を実現できる。この車椅子の



図1 片手用車椅子

特徴は、3本のハンドリムが全て車椅子の右側に設置されることである。図2の操作概要より、右折用ハンドリムを回転すると、軸で連結された左車輪が回転して車椅子は右に曲がる(図2(a)参照)。また、左折用ハンドリムを回転させれば、右車輪が回転し、車椅子は左に曲がる(図2(b)参照)。さらに、中間ハンドリムを回転させれば、メカニカルクラッチが働き、左右輪は連結されて、操作トルクが同時に両方の車輪に伝達された結果、車椅子は直進する(図2(c)参照)。ここで、中間ハンドリムの操作力が解放された時、ばねの復元力によって、メカニカルクラッチは自動的に元の状態へと戻り、左右両輪は分離する。このように、左折・右折・直進といった全てがハンドリム操作で可能である^{1) 2)}。

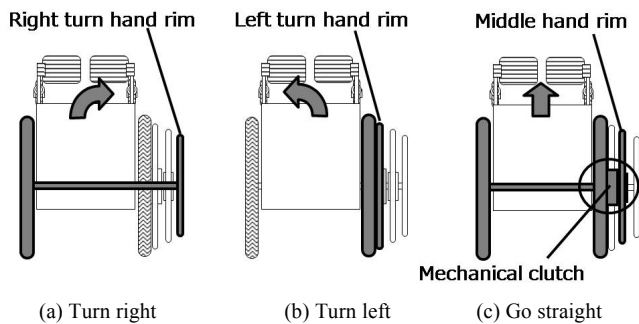


図2 片手用車椅子の操作概要

3. 操作トルク検出機構とアシスト制御

操作者の意図、すなわち、「右に曲がりなさい」、「左に曲がりなさい」、および「まっすぐに行きなさい」を、操作力が不十分な方に対して実現させるには、ハンドリム操作時の操作力を検出し、不足分の力をアシストしなければならない。このためには、3本のハンドリムから操作トルクを検出できるようにする必要がある。

上記のように、片手のみの操作だけで優れた操作性を得るため、車椅子は複雑な機構となっている。それは、両側の車輪が各ハンドリムと結合し、操作トルク情報をコントローラに送って、3本のハンドリムから操作力を検出するための機構があることによる。しかし、3本ハンドリムによって片手用車椅子の特徴を得るために、これら複雑な構造は不可欠である。したがって、全てのハンドリムに、操作トルクを検出する部分がある。

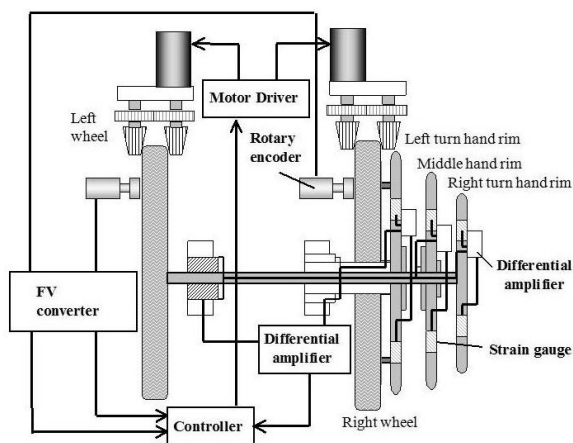


図3 3本ハンドリム式片手用車椅子の構造

図3はアシストシステムの構造である。ハンドリム操作では、ハンドリムに貼り付けられたひずみゲージからその操作時の操作トルクが取得できる。操作トルクの検出は、 $-60\text{N}\cdot\text{m}$ (後方向) $\sim +60\text{N}\cdot\text{m}$ (前方向) の範囲である。この操作トルクはひずみゲージのブリッジ回路によって 0V ($-60\text{N}\cdot\text{m}$ の後逆方向) $\sim 5\text{V}$ ($60\text{N}\cdot\text{m}$ の前方向) の出力電圧に変換される。また、左右車輪に取り付けたロータリー・エンコーダによって各車輪の回転速度が得られる。この出力はFVコンバータに入力される。前進速度が 0 [m/s] の場合、FVコンバータの出力は 0 [V] であり、前進速度が 2.78 [m/s] の場合には出力が 5 [V] となる。後方の速度についても、FVコンバータを使用することによって後方速度が同様に得られる。左右両輪ともにFVコンバータが独立して備えている。これら左右両輪の操作トルクと回転速度に基づき、搭載したマイクロコンピュータ (H8/3048) によって、各種アシストコマンドがコントローラから自動的に生成される。マイクロコンピュータは、モータ、アシストユニットのON-OFF機構と電磁ブレーキのON-OFF機構とによって発生させるアシストトルクを制御する。操作トルクと回転速度を与える信号はアナログ電圧のため、これら観測データはマイクロコンピュータのA/D変換器を介して取得する。モータドライバ、アシストユニットのON-OFF機構、電磁ブレーキのON-OFF機構はD/AコンバータとデジタルI/Oポートから出力されるコマンドによって制御するシステム構成である。

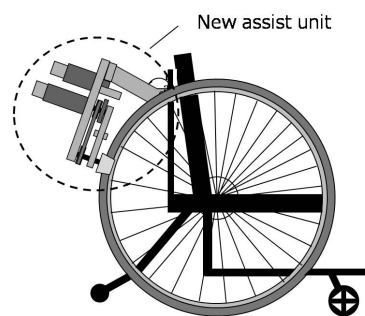
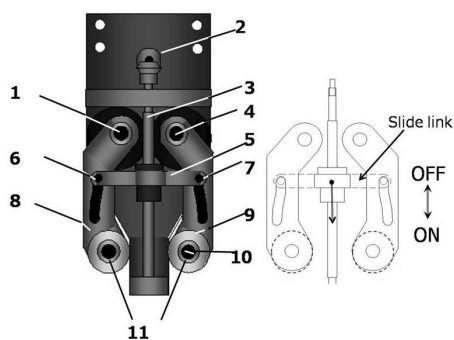


図4 アシストユニットの装着位置



1: Drive shaft, 2: Bevel gear, 3: Ball screw, 4: Drive follow shaft, 5: Slide link, 6: Slide shaft, 7: Link, 8: Rubber roller shaft, 9: Link, 10: Rubber roller shaft, 11: Rubber roller

図5 アシストユニットの構成

4. アシストユニット

図4に、片手用車椅子へのアシストユニットの装着位置を示した。このユニットは左右両方の車輪に独立して装備している。また、図5はアシストユニットの構成である。アシストユニットは、ゴム・ローラーによってモータが発生するアシストトルクを車輪のタイヤ部に伝達する。このゴム・ローラーは非アシスト時に走行抵抗とならないように、アシストトルクを伝達する時のみタイヤを挟む構造である。確実なアシストを実現するために、アシスト中はタイヤに接しているゴム・ローラーの間隔が広がらない機構にしている。2つのゴム・ローラー間の距離を変化させてタイヤからゴム・ローラーを着脱し、アシストの ON/OFF を実現できる機構である。この機構の特徴は2つの従動リンクとスライドリンクである。すなわち、2つの固定軸1と4の周りを2つの従動リンク8と9が回転できる。従動リンクにはスリットが設置され、スリット内を移動するバーを備えたスライドリンクによって、従動リンクの姿勢が決まる。この結果、スライドリンクの位置決めが可能となりアシスト ON/OFF が実現できる。

5. アシストユニットによる走行実験

5. 1 実験方法

試作アシストユニットの効果を検証するため、

このユニットを搭載した片手用車椅子により走行実験を行った³⁾。被験者は真直ぐ進むために操作トルクをハンドリムに加えて平地 25[m]を直進走行する。まず「パワーアシスト：無」次に「パワーアシスト：有」の設定で走行する。この時、各走行時間を測定した。なお、アシストトルクは次式により決定した。

$$\text{トルク} = 0.5 \times \text{操作トルク} \quad (1)$$

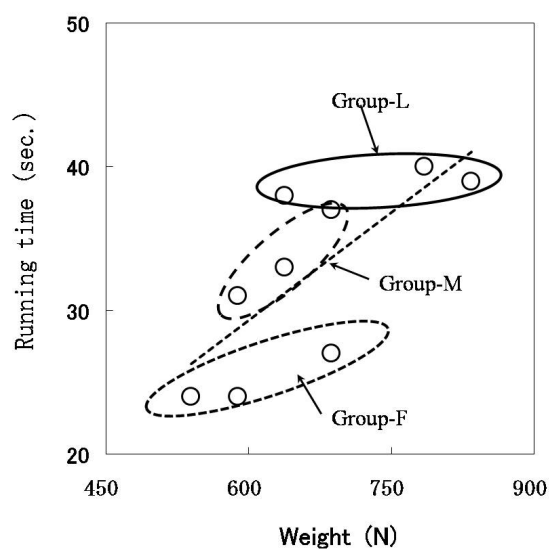


図6 既存走行能力のグループ分け

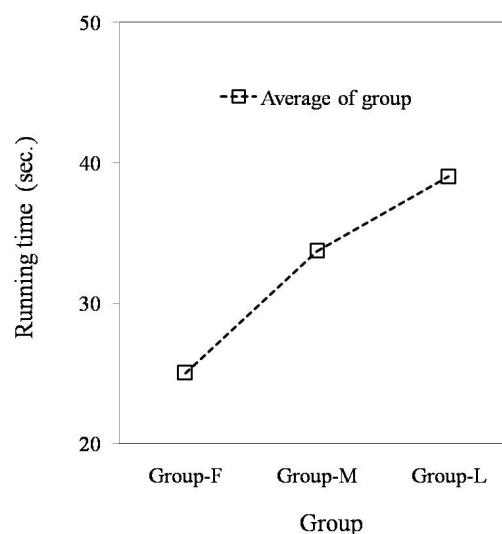


図7 グループの平均走行速度

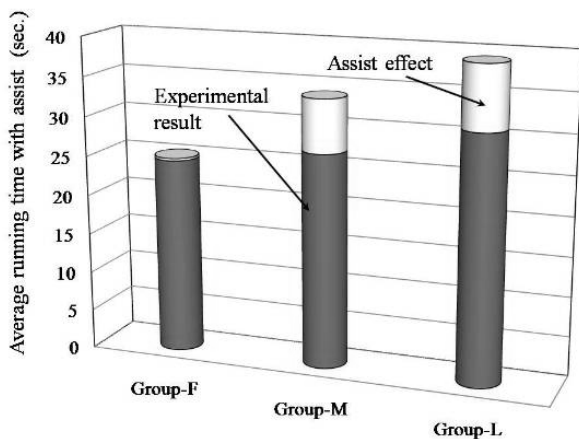


図8 アシスト効果

式(1)のように、アシストトルクは操作トルクに比例している「パワーアシスト：無」の走行実験において、被験者の重量と操作能力に相関性が認められたため、図6のように走行能力が異なるグループF、グループM、およびグループLの3つグループ分けした。各グループは3人の被験者で構成される。Fは重量が軽く、操作能力が充分にある被験者、Mは重量および走行能力とも中間の被験者、そしてLは重量が重く、操作能力の少ない被験者で構成される。なお、図7に各グループの平均走行速度を示した。

5. 2 アシスト効果

図8は、各グループの平均的な走行時間を示している。アシスト効果はグループの平均走行時間によって比較した。この図から、操作能力とパワーアシスト効果の関係が分かる。ポール全体は「パワーアシスト：無」の平均的な走行時間であり、白いポールはアシストの効果である。すなわち、次の関係がある。

白いポールの時間 = 「パワーアシスト：無」の平

均走行時間 - 「パワーアシスト：有」の平均走行時間
(2)

図から、パワーアシストは操作能力の小さい被験者で効果的であることが分かる。また、走行距離25[m]に対して、アシスト時の走行時間は全グループを含めて25~31[m/s]であったことから、約1[m/s]の平均的な歩行速度に近づいていることが分かった。これらの結果は、パワーアシストの有効性を示すものである。

6. まとめ

確実なアシストトルクの伝達が可能なアシストユニットを搭載した片手用車椅子による平地での走行実験を行ったところ、車椅子の操作能力に応じたアシスト効果が確認できた。すなわち、十分な操作能力を持つ被験者に対してはパワーアシスト効果が小さく、操作能力が不十分な被験者については明らかに大きなパワーアシスト効果が観察された。今後は、負荷の大きな平地以外での走行条件でアシスト効果を実証する。また、アシスト時の制御性を向上させるため、精度の高い操作トルク検出機構を開発していく予定である。

参考文献

- 1) 振角大祐 他：3本ハンドリム式片手用車椅子の操作機構の改良とその応用，日本機械学会年次大会講演論文集，巻2005号:Vol.6 pp.53-54 (2005)
- 2) T.Yasuda et al.: One hand drive wheelchair with new manipulation mechanism and assist functions, Proc. of the 2006 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS 2006), pp.2833-2838, 2006
- 3) K.Sakai, et al.: Power Assist Effects of a New Type Assist Unit in a One Hand Drive Wheelchair with a Triple Ring, Proc. of the 2010 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS 2010), pp.6040-6045, 2010

ホウ化物を分散した硬質・耐摩耗・耐熱材料の開発

機械・金属材料担当 所 敏夫 斧 督人

様々な過酷な条件下で使用可能な耐摩耗性材料が求められるホウ化物系サーメットは硬度と靱性を兼ね備えた材料と考えられ、焼結法を活用しコバルト基ホウ化物サーメットを開発する。

本報では B と Co との乳鉢混合粉末を用いホウ化物を生成する温度条件および普通焼結法と on-off パルス通電焼結法との比較について検討した。その結果 1000℃以上の温度で全体がホウ化物となった。on-off パルス通電焼結法は普通焼結に比べ同一温度条件で緻密化・高硬度化できた。

1. はじめに

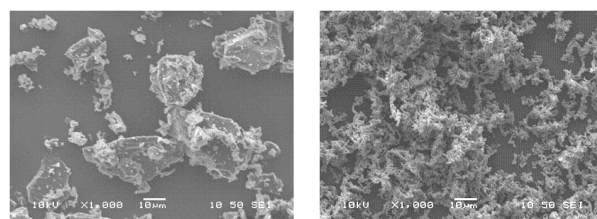
機械設備等の寿命の大半は摩耗に起因すると言われ、様々な過酷な条件下で使用可能な耐摩耗材料が求められる。代表的な硬質材料として酸化物、炭化物、窒化物およびホウ化物などのセラミックスがあるが、金属に比べ靱性や加工性が劣る。セラミックスと金属を複合させ、硬さと靱性の両方の特性を有する材料であるサーメットが求められる。

サーメットには酸化物、炭化物、窒化物およびホウ化物などがあるが、ホウ化物は高硬度・高融点・化学的安定性など優れた性能があるものの、難焼結性であったり結合金属との濡れ性が悪いなど実用化は一部にとどまっている¹⁾。実用化されているホウ化物サーメットとして代表的なものは、基地を Fe としたものである。しかし、基地が Fe であるため耐熱性が劣ると考えられる。そのため金属の中で高い耐熱性を有する Co²⁾ に注目し、Co 基のホウ化物サーメットについて粉末焼結法を用い検討した。

本報では B と Co との乳鉢混合粉末を用いホウ化物を生成する温度条件および普通焼結法と on-off パルス通電焼結法³⁾ との比較について検討した。

2. 実験方法

供試粉末は図 1 に示す三津和化学薬品(株)製のホウ素粉末(純度 98%粒径-38 μm) および(株)高純度化学研究所製のコバルト粉末(純度 99%up 粒径 5 μm)である。これらの粉末を Co₂B 組成(Co-8.4wt%B)になるように乳鉢混合した。



(a)ホウ素粉末

(b)コバルト粉末

図 1 供試粉末

混合粉末から Co₂B が生成する温度条件を検討するため、混合粉末をあらかじめ 300MPa で $\phi 20\text{-t}5\text{mm}$ に成形した圧粉体を真空炉(10⁰Pa オーダ)で 800~1200℃の各温度で 2 時間保持し熱処理した。熱処理した試料について X 線回折による生成物変化および SEM-EDX による偏析状況を評価した。

Co₂B 生成条件における焼結性を検討するため、上述の普通焼結と内径 $\phi 20\text{mm}$ の黒鉛型を用い 30MPa で 800~1100℃の各温度で図 2 に示す on-off パルス通電焼結を行い、両焼結法の特性(密度・硬度)を比較した。

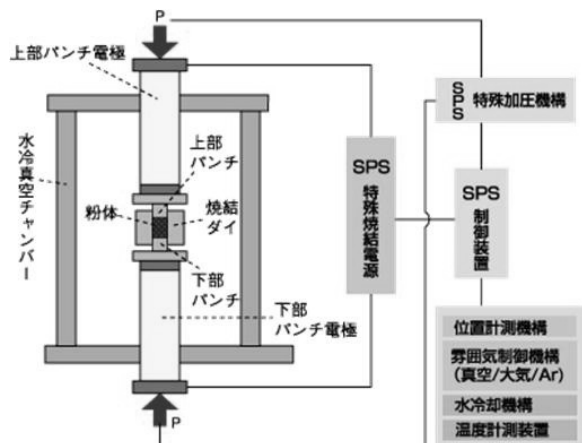


図2 on-off パルス通電焼結法の概要

3. 結果および考察

3. 1 ホウ化反応の生成温度条件

圧粉体を 10^0 オーダの真空中において各温度で 2 時間保持し、X 線回折で反応物を調査した結果を図 3 に示す。加熱前は Co のピークであったが、 800°C 以上の加熱によりピーク位置はすべて同一で Co_2B が生成されていることが分かった。また各温度で加熱した試料を SEM-EDX で観察した結果、 1000°C までは図 4 に示すように Co はなく B が検出されている部分が観察され、未反応の B であると推定される。

したがって、ホウ化反応の温度条件として、 800°C 以上では Co と B とが反応して大部分が Co_2B となるが、未反応の B がなくなるのは 1000°C 以上である。

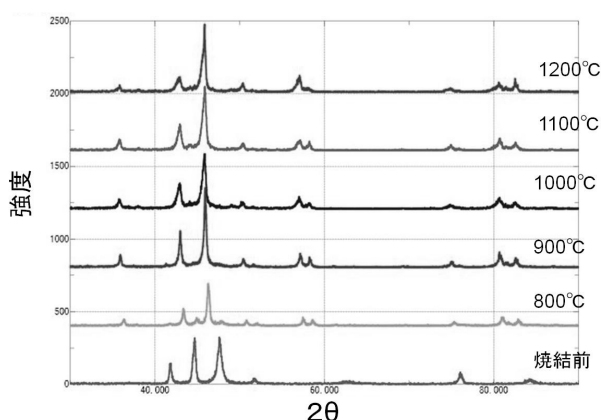
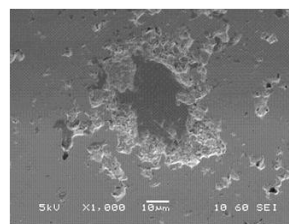
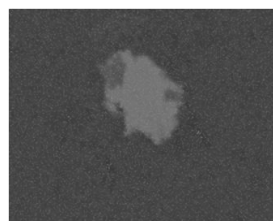


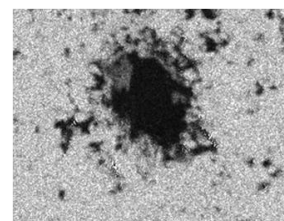
図3 X 線回折による Co_2B の生成温度条件



(a)SEM



(b)B



(c)Co

図4 処理温度 1000°C 試料の未反応ホウ素

3. 2 焼結方法の比較

普通焼結においては各温度で 2 時間保持、on-off パルス通電焼結においては各温度で 10min 保持し焼結した場合の密度を図 5 に示す。図 5 より on-off パルス通電焼結においては 1000°C までは密度が上昇しているが 1000°C 以上で密度が約 $7.6\text{g}/\text{cm}^3$ でほぼ一定である。一方、普通焼結は 800°C から 1200°C まで連続して密度が増加し、 1200°C で密度が約 $7.6\text{g}/\text{cm}^3$ となり on-off パルス通電焼結の 1000°C 以上と同等となった。したがって、両焼結法とも高温焼結ほど密度が高くなるが、普通焼結より on-off パルス通電焼結の方が同一温度条件で高密度となり低温ほど on-off パルス通電焼結の優位性が高かった。

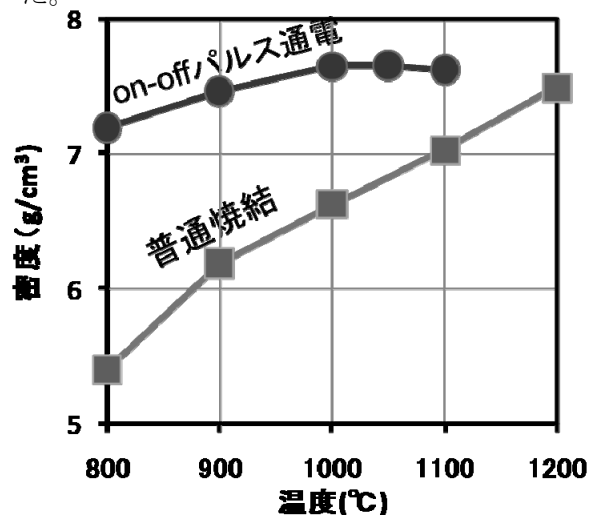


図5 焼結法の違いによる密度への影響

また、図6、7に焼結体の光学顕微鏡によるマイクロ組織を示す。密度結果と同様に両焼結法とも高温ほどポロシティが少なく、普通焼結に比べ on-off パルス通電焼結はポロシティが少なく緻密化しており、低温ほど差が大きかった。しかし、1100℃の on-off パルス通電焼結法においても若干のポロシティがあり、更なる緻密化が期待される。

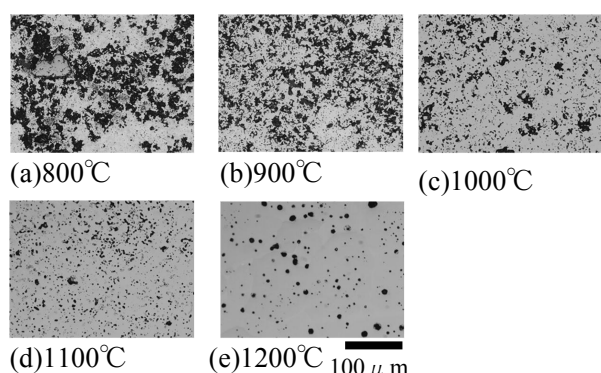


図6 普通焼結による各温度の組織

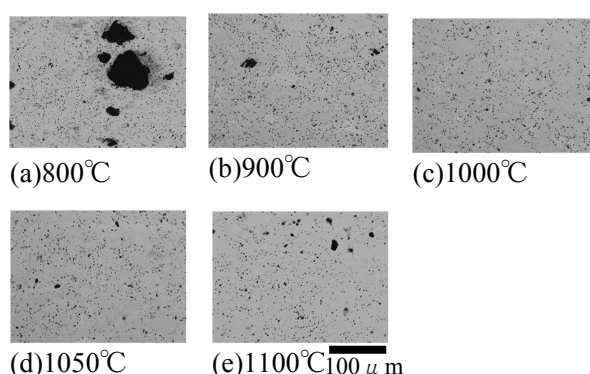


図7 on-off パルス通電焼結による各温度の組織

図8に普通焼結法と on-off パルス通電焼結法とを比較したビッカース硬さ (HV) を示す。硬さについても密度と同様な傾向で、on-off パルス通電焼結において1000℃まではHVが上昇しているが1000℃以上でHVが約900でほぼ一定となる。一方、普通焼結は800℃から1200℃まで連続してHVが増加し、1200℃でHVが約900となり on-off パルス通電焼結の1000℃以上と同等となった。したがってHVにおいても普通焼結に比べ on-off パルス通電焼結の方が同一温度条件で高硬度となった。

本実験条件はすべて 800℃以上であり、図2より Co_2B へのホウ化反応は生じ、大部分は Co_2B であると考えられる。そのため、硬さ変化は緻密化による影響であると推定される。

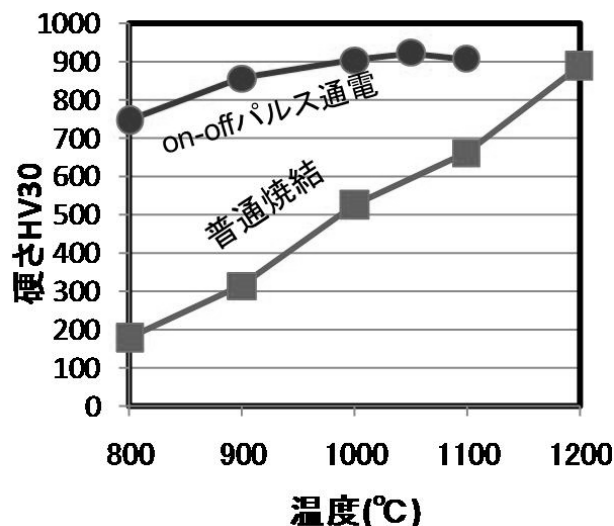


図8 焼結法の違いによる硬度への影響

3. 3 on-off パルス通電焼結の焼結特性

on-off パルス通電焼結において、焼結中に黒鉛型を挟んだパンチ間の変位量が計測され、プラス方向が収縮方向となり焼結が進行することがわかる。

本焼結はCoとB粉末が Co_2B となるホウ化反応と緻密化反応が起こると考えられる。それぞれの反応が焼結にどのように関係しているか調べるため、Co粉末のみと Co_2B 組成のCo+B粉末を同一条件で焼結して変位量の違いを比較した。

10分間で1000℃まで昇温し焼結した場合の変位量の変化を図9に示す。

Co粉末のみの場合は200℃から800℃まで変位量が連続して増加した。一方、 Co_2B 組成のCo+B混合粉末の場合は200℃から500℃まで変位量が増加し、一旦変位量の増加が停滞し600℃で変曲点が表れ、800℃まで増加した。Co粉末の場合は1段階で焼結が進行し、Co+B混合粉末の場合は2段階で焼結が進行していた。両者を比較して、混合粉末において200℃から始

まる変位量の増加は主にCoの緻密化に起因し、600℃から800℃までの変位量の増加はCo₂Bへの反応と緻密化が合わさったものと推定される。

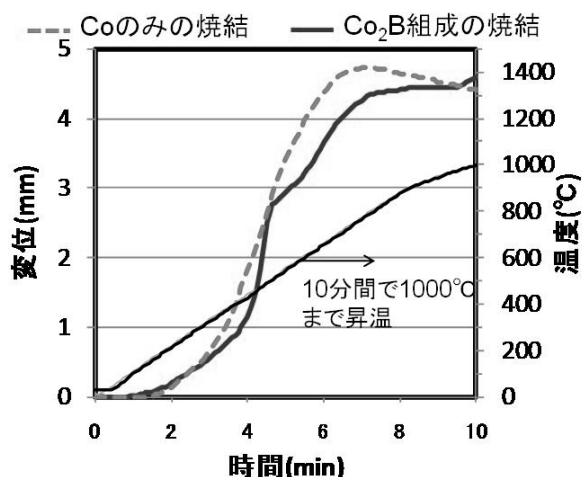


図9 on-offパルス通電焼結法による変位

4. まとめ

Co₂B組成のCoとBとの混合粉末を用いてホウ化反応性および焼結特性について調査した。

(1) Co₂B組成の圧粉体を真空中で800～1200℃の各温度で2時間焼結したところ、800℃でホウ化反応が生じていた。但し、未反応部もあるため全体を均一に反応させるには1000℃以上

必要であった。

(2) Co₂B組成の焼結について、普通焼結とon-offパルス通電焼結とを比較したところ、両焼結法とも高温になるほど密度および硬度が高くなったが、on-offパルス通電焼結材は普通焼結材に比べ密度が高く、硬度も高かった。

(3) on-offパルス通電焼結においてCo₂B組成の焼結は、2段階の変位で焼結が進行した。

謝辞

本研究の表面観察および元素分析には財団法人JKA平成17年度競輪補助物件である分析機能付電子顕微鏡、組織観察のための前処理として同平成22年度競輪補助物件である熱間試料埋込機をそれぞれ活用して実施しました。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 高木研一:鉄と鋼,78(1992)1422
- 2) 講座 現代の金属学 材料編 4 鉄鋼材料 (1985)202
日本金属学会
- 3) 鵜田正雄:粉体工学会紙,30(1993)26

キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発（第2報）

機械・金属材料担当 酒井 一昭
同 佐藤 眞知夫
株式会社清水鐵工所 増田 秀夫

バルブの流量制御では、キャビテーション現象が配管系に潰食を起こすなど軽視できない問題があり、バルブ企業の関心は高い。従来の研究は、モデル実験や騒音・振動のシミュレーションなど基礎研究が中心的事であったことから、現場の評価法としては効率的とは言えない。そこで、キャビテーションの検知について、バルブ固有の特性を統一的、定量的に示す簡易的測定法の開発研究を行った。本年度は、バルブ近傍の振動変化からキャビテーションが生じる初期状態である初生キャビテーション係数の簡易推定法を検討したので報告する。

1. はじめに

流体の流量制御では、バルブなど流体機器が使用されるが、配管ラインのキャビテーション現象が配管系に潰食を招くなど軽視できない問題がある。バルブ開発上、キャビテーションの発達段階を定量的に把握する必要があるため、従来から種々の研究開発が行われてきた。しかし、これらはモデル実験や騒音・振動のシミュレーション解析が中心的事であり、現場の評価法として効率的とは言えない。透明配管にする方法は現象を確認しやすいが、通常の金属配管でキャビテーションが簡易的に把握できれば、製品開発の短縮や使用上の管理・診断面においても役立つと考えられる。

そこで、金属配管でのバルブ近傍部の振動加速度を測定し、その振動データを利用することによってバルブの初生キャビテーション係数の簡易的推定法を検討したので報告する。

2. 実験方法

軸貫通同心型弁体のバタフライ弁（今回の対象口径：50mm と 150mm）をバルブ性能試験装置に取り付け、通水時のバルブ下流側配管部の振動を測定した。まず、弁下流側をアクリル樹脂製の透明配管にした場合について、バルブの開度を段階的に変化させ、聴覚と目視にてキャビテーション

を観察するとともに、流量特性および振動を測定した。キャビテーションの程度は、概ね、「無→発生直前→発生初期→中間→発生大」の5段階とした。流速は開度 20° と開度 50° おいて、それぞれ概ね 0.25~1m/s と 1~4m/s の領域とした。さらに、金属配管についても同様な実験を行った。（写真1 参照）なお、使用した振動計と加速度ピックアップは次のとおりである。

- ・振動計：リオン(株)製 VM-80 型
- ・加速度ピックアップ：リオン(株)製、超小型せん断型圧電式加速度ピックアップ PV-90 型

ここで、加速度ピックアップは写真1のように弁下流側の鋼製帯状固定用サポータ上部に固定した。

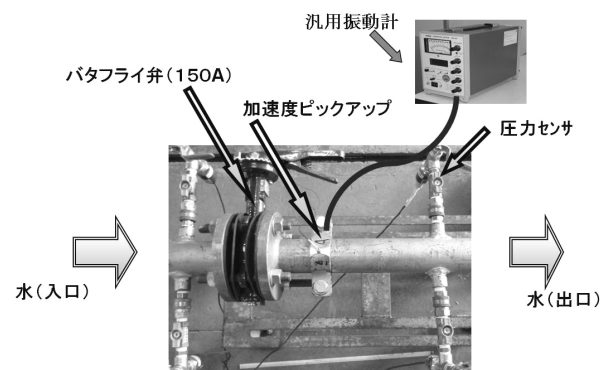


写真1 金属配管部の振動測定

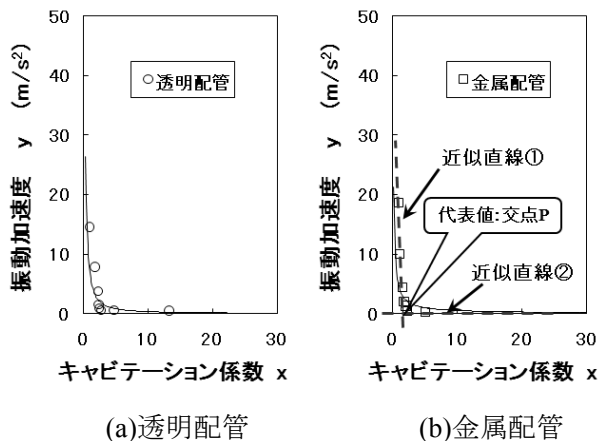


図1 キャビテーション係数と振動加速度の関係
(口径：150mm、開度 20° の場合)

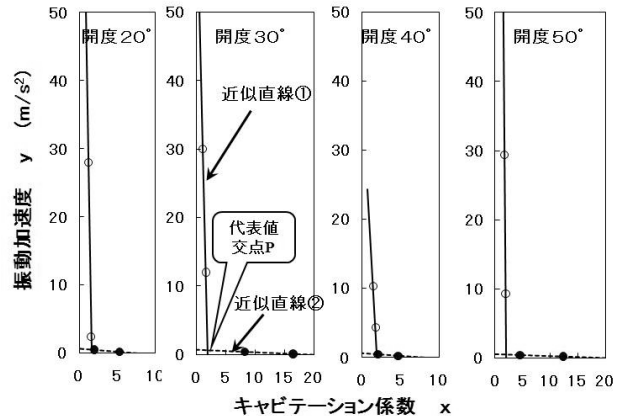
3. 実験結果

図1に、透明配管と金属配管におけるキャビテーション係数と振動加速度の実験結果の一例を示した。図1.(b)も図1.(a)の場合と同様に、キャビテーション係数5以下の領域で振動加速度の顕著な変化を確認した。この傾向は、口径50mmの場合においても同様であり、聴覚と目視による観察結果とも整合性があった。このことは、透明配管で観察しなくてもキャビテーション現象を簡易的に把握でき、振動加速度によってキャビテーション現象の特徴が定量化できることを示している。

4. 初生キャビテーション係数の簡易推定法

金属配管での振動加速度から初生キャビテーション係数の簡易的推定法を提案する。振動測定時の付随的情報として、弁特性 (C_v 値)・弁開度・流量・圧力などがあり、キャビテーション係数はこのようなデータから計算できるが、初生キャビテーション係数は不明である。そこで、振動加速度の傾向からこの係数を推定する。

図1.(b)中に、振動加速度の曲線において近似直線①、②を選択し、この2直線の交点Pにより初生キャビテーション係数の代表値を示した。図2は、口径100mmの初生キャビテーション係数の



(*各開度の初生キャビテーション係数の推定値(交点P値) :
開度 20° → 推定値 1.6、30° → 1.9、40° → 2.0、50° → 2.0)
図2 初生キャビテーション係数の簡易推定
(口径：100mm、開度 20° ～50°)

代表値による推定結果ある。図2では直線①だけで推定しても大差のない結果であった。

この方法にて、口径50mmと150mmの振動加速度から開度20°および50°の初生キャビテーション係数を推定した結果、口径50mmは各1.6と3.0、口径150mmでは各2.2と3.0であった。

5. まとめ

今回、振動加速度から初生キャビテーション係数の簡易的推定法を提案した。この方法は、測定した振動加速度時のキャビテーション係数を弁特性や圧力などより別途算出しておく必要はあるが、効果的な推定法と考えられる。

謝辞

本研究の実施に際して、ご指導いただきました大阪産業大学の小川和彦教授に感謝申し上げます。

なお、本研究のバルブ性能試験には財団法人JKA平成14年度競輪補助物件のバルブ性能試験データ処理システムと平成19年度競輪補助物件のバルブ性能試験装置用差圧・流量計測システムを活用して実施しました。この場を借りてお礼を申し上げます。

ヨシを用いたナノセルロース充填樹脂材料の開発

環境調和技術担当 大山 雅寿

セルロース繊維をマイクロフィブリル状まで解きほぐす（解繊する）ことで得られるナノセルロースは、バイオマス資源でありながら優れた機械特性を持つことから、環境調和型の新規材料として期待が高まっている。本研究では、滋賀県の地域資源である琵琶湖のヨシからナノセルロースを作製し、これを補強剤とした複合材料の開発を目的とした。昨年度の調査研究の結果、セルロースを容易に解繊する有機溶剤を見だし、簡便にナノセルロースを作製する方法を開発した。本年度は、生産性の高いナノセルロース作製方法の確立を目指し、昨年度開発した溶剤と二軸押出機を用いた製造方法の検討を行った。その結果、セルロースの結晶構造を変化させることなく、10 分程度でナノセルロースまで解繊できる手法を見出した。

1. はじめに

植物の主骨格を形成するセルロースは、埋蔵量が一兆トン以上あり、また二酸化炭素を吸収することで年間一千億トン以上が生成されている¹⁾。このほぼ無尽蔵に存在するセルロースの利用範囲を今まで以上に広げることが、循環社会型のシステム構築における一つの解になると考えられており、現在、様々な方面への展開が試みられている。

その中でも、近年、一本のセルロース繊維をナノサイズまで解きほぐす（以下、解繊と称す）ことで得られるナノセルロースに注目が集まっている。ナノセルロースは、①金属に匹敵する弾性率、②ガラス以下の熱膨張率、③大きな比表面積、などの工業材料として優れた性質を持っている²⁾が、最大の特徴は、このような優れた物性を持つ材料がセルロースを含む材料から作製できるという点である。つまり、間伐材や廃棄木材などの大きな用途がなく廃棄されている材料を、付加価値の高い材料に変換できるという点である。

一方、滋賀県内においては地域資源である琵琶湖のヨシの用途拡大が課題となっており、様々な商品への展開が試みられている。しかし、廃棄されるヨシはその需要量を上回っており、さらなる

有効利用が求められているのが現状である。

そこで、廃棄されるヨシの用途を拡大することを目的に、琵琶湖のヨシを用いたナノセルロースの作製およびこれを用いた複合材料の創製について研究を行った。

昨年度の調査研究の結果、セルロースの凝集を部分的に緩和する溶液を開発し、この溶液を用いたナノセルロースの作製に成功した。この手法は、セルロースの前処理が不要、製造時間が5分程度と短い、という特徴がある。しかし、この手法では、溶液中のセルロース濃度を3%以上にすると解繊効率が低下することが判明しており、工業生産性が悪いという問題があった。

そこで本年度の研究では、二軸押出機と開発した溶液を組み合わせることで生産性の高いナノセルロース作製方法の検討を行った。なお、ヨシを用いる予備検討として試薬グレードのセルロースを用いて実験を行った。

2. 実験

2. 1 材料

本実験で用いた材料は次の通りである。

- ①セルロース：ナカライテスク社製 化学分析用
- ②純水：Elix 純水装置システム（日本ミリポア(株)）

社製)を用いて作製。

③開発溶液:試薬濃度が 23 wt%となるように有機溶媒に溶解させた。

2. 2 溶液調整

水および開発溶液中のセルロース濃度がそれぞれ 30 wt%となるように溶液を調整した。

2. 3 解繊処理

解繊は、二軸押出機 ((株)テクノベル社製 KZW15-45HG: $\phi 15$, L/D=45)を用いて行った。スクリー回転数は 400 rpm とした。シリンダー温度は 30~80℃の間で調整し、すべてのセクションで一律に変化させた。また、処理時間は、二軸押出機内におけるセルロース溶液の滞留時間の中央値とした。

2. 4 評価

2. 4. 1 プレスシート作製

二軸押出機処理後のサンプルをエタノール(和光純薬工業(株)社製 特級)にて回収後、ブフナー漏斗を用いて吸引濾過を行った。得られたシートを 100℃に設定した卓上プレス機(テクノサプライ(株)社製 小型プレス G-12 型)を用いて加熱プレスを行い、シートとした。

2. 4. 2 電子顕微鏡観察

2. 4. 1 で作製したシートについて、スパッタ装置((株)日立ハイテクノロジーズ社製 日立イオンスパッタ E-1010)を用い、電流値 15 mA、時間 1 min の条件で金をコーティングした。その後、X 線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジーズ社製 S-3000N: 財団法人 JKA 平成 11 年度補助物件)を用い、高真空モードで撮影を行った。

2. 4. 3 X線回折測定

2. 4. 1 で作製したシートについて、X 線回折装置((株)リガク社製 RINT2200V/PC: 財団法人 JKA 平成 12 年度補助物件)を用いて測定を行った。条件は、加速電圧 40 kV、電流 40 mA、走査速度 2°/min とした。また、試料の結晶化度は

Segal 法に準じて算出した。

3. 結果および考察

3. 1 表面形態観察結果

純水を用いて解繊を行ったセルロース(以下、水溶液系と称す)および開発した溶液を用いて解繊を行ったセルロース(以下、開発溶液系と称す)について、処理時間を変化させた時の電子顕微鏡像を図 1 に示す。水溶液系の処理温度は 25℃、開発溶液系の処理温度は 80℃とした。水溶液系では、処理時間が 2 分ではセルロースが塊のままであり、ナノサイズまでの解繊に 60 分の時間が必要であった。一方で、開発溶液系については、2 分で解繊が進み、10 分でほぼ完全に解繊し、ナノセルロ

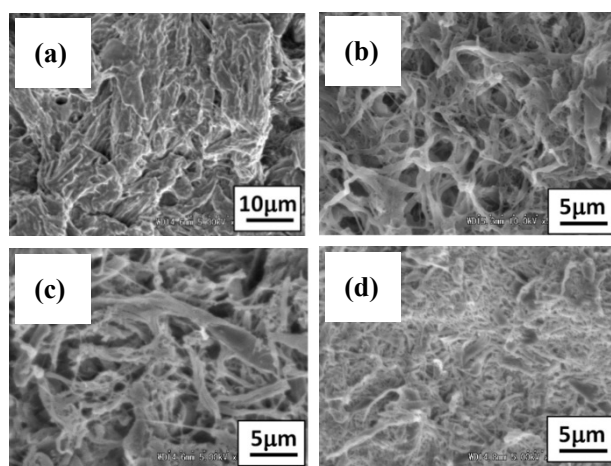


図 1 処理時間を変化させたセルロースの電子顕微鏡像 (a)水溶液系 2 min (b) 水溶液系 60 min (c)開発溶液系 2 min (d)開発溶液系 10 min

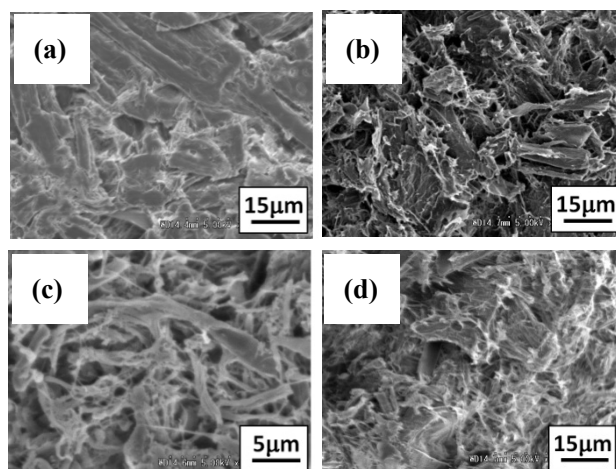


図 2 開発溶液系で処理温度を変化させたセルロースの電子顕微鏡像 (a)30℃2 min (b)60℃2 min (c)80℃2 min (d)60℃10 min

ースが生成していることがわかった。

次に、開発溶液系について、処理温度を変化させた時の電子顕微鏡像を図2に示す。各温度の処理時間は2分とした。観察の結果、30℃、60℃では解繊が進んでおらず、60℃では処理時間を10分としても解繊が進まず、セルロースの大きな塊が残ったままであった。これより、開発した溶剤を用いた場合、解繊に必要な温度のしきい値が存在し、少なくとも60℃よりも高い温度での処理が必要であることがわかった。

3. 2 X線回折結果

作製したシート（処理時間2分）のX線回折スペクトルを図3に、また各サンプルの結晶化度を表1に示す。解繊処理前のセルロースと比較し、水溶液系、開発溶液系で処理したものはともにスペクトル形状に変化・強度減少などはなく、また処理前後での結晶化度に大きな差はなかった。このことから、二軸押出機処理を行うことで、セルロース結晶の破壊や構造変化を起こすことなく解繊ができていることがわかった。

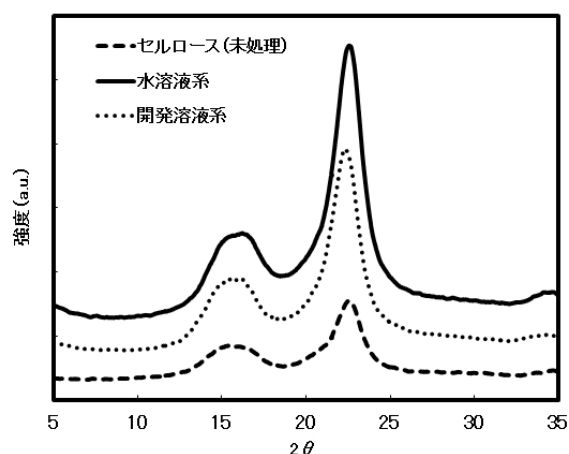


図3 セルロースおよびセルロース解繊後のX線回折スペクトル

表1 セルロースの結晶化度

サンプル名	セルロース	水溶液系	開発溶液系
結晶化度 (%)	75	78	75

4. まとめ

開発した溶媒を用いて二軸押出機で処理を行った結果、10分程度で解繊できることを見出した。また、X線回折測定の結果、この手法で解繊したナノセルロースは結晶構造に影響を与えることなく解繊できていることがわかった。この結果をもとに、ヨシを用いたナノセルロースの作製と樹脂材料への複合化を試みていく。

謝辞

本研究の電子顕微鏡観察には財団法人 JKA 平成11年度補助物件であるX線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡を、またX線回折測定には同平成12年度補助物件であるX線回折装置を活用して実施しました。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) セルロースの化学（朝倉書店）
- 2) セルロース利用技術の最先端（シーエムシー出版）

活性炭化による機能性新規吸着材の開発 ーナノファイバーからの活性炭の製造ー

繊維・高分子担当 脇坂 博之

本研究では、社会的基礎資材としての利用が増大する活性炭について、ナノファイバーの特長を活かし、高比表面積や特定物質の特異的吸着性を発現しうるナノファイバー活性炭の開発を行うことを目的とした。ナノファイバーの原料に、炭素繊維の原料として一般的なポリアクリロニトリル（PAN）を用い、ナノファイバー化条件と炭素化および活性炭化条件の検討を行った。その結果、繊維形状の保持に炭素化処理における耐炭化処理が関係することを見出した。これにより、炭素化時間を 1/3 に短縮できた。また、PAN ナノファイバーの賦活処理により、比表面積 849 m^2/g の活性炭を得ることができた。

1. はじめに

活性炭は nm サイズの微細孔を有し、その比表面積は $500 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える炭素材料である。この微細孔は炭素内部に網目状に形成され、その細孔内に様々な物質を吸着固定する。工業的な利用としては、その吸着能を活かした化成品の脱色や精製に利用され、近年ではダイオキシンなどの環境ホルモンやシックハウスの原因物質といわれる揮発性有機化合物（VOC）の吸着除去や上水、排水処理、製造工程時の溶剤回収など、工業用吸着剤としての利用から、環境負荷低減を目的とした需要が生まれ、近年では、キャパシタなどの電池材料としての利用などその利用用途は増加している。

活性炭の出発原料は大きく分けてヤシ殻などの植物（バイオマス）系と石炭やタール、ピッチなど化石資源を由来とした石炭系に分かれる。特にヤシ殻は最も需要の高い活性炭原料であるが、社会的基礎資材としての活性炭の利用分野の多様化が進む中、比表面積の向上や特定物質の特異的吸着など新たな機能性を有する活性炭原料が求められている。

ところで、ナノファイバーは直径が数百 nm 程度の繊維で、その高高さや表面積、スリッフロー効果の特性はフィルター材料をはじめ、

環境、医療分野におけるキーテクノロジーとして注目されている。

そこで、本研究ではナノファイバーの特長を活かし、高比表面積や特定物質の特異的吸着性を発現しうるナノファイバー活性炭の開発を行うことを目的とする。ナノファイバーの原料としては、炭素繊維の原料として一般的なポリアクリロニトリル（PAN）を用い、そのナノファイバー化の条件と炭素化および活性炭化条件の検討を行った。

2. 実験

2. 1 ナノファイバー化

ナノファイバーに用いる PAN は、アルドリッチ製ポリアクリロニトリル（平均分子量 $\text{Mw}:150,000$ ）を用いた（図 1）。

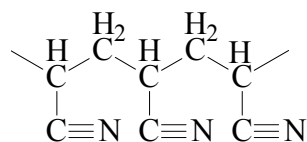


図 1 ポリアクリロニトリル

ナノファイバー化は、エレクトロスピンニング（ES）法により行った。ES 法は、繊維化を行う高分子を溶剤にとかし、高電位を印加したキ

ャピラリー中を移動させ、電圧印加させることにより微小サイズの繊維を作製する技術である。PAN をジメチルホルムアミド (DMF) に溶かし、印加電圧は 10～20kV、溶液濃度 5～14vol%で吐出した。ES 装置は、カトーテック(株)製エレクトロスピンニング装置を用いた(図2)。

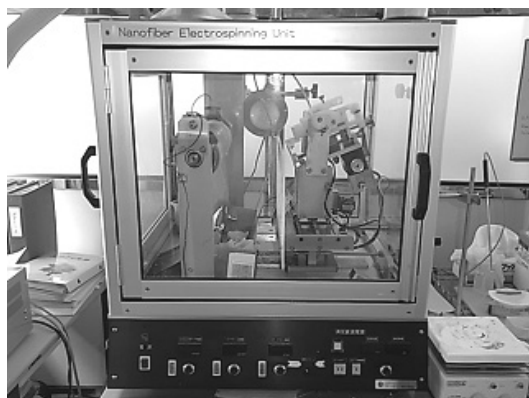


図2 エレクトロスピンニング装置

2. 2 表面形態観察

ナノファイバーおよびナノファイバー炭化物の表面形態観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM、(株)日立サイエンスシステムズ製 S-3000N) を用いた。繊維径は観察画像上で測長し、平均値を求めた。

2. 3 熱分析測定

ナノファイバーの炭素化挙動を熱重量/示差熱 (TG/DTA) 分析装置 ((株)リガク製、TG8120) を用いて、耐炎化処理中は空気中で、その後の炭素化処理は窒素雰囲気中で測定した。測定条件は、耐炎化処理による繊維形状への影響について調べるため次の4条件で行った。

条件1 (全工程 450 分)

○耐炎化処理 (Air)

R.T. → (1.1°C/min) → 230°C (120min)

○炭素化処理 (N₂)

230°C → (1°C/min) → 300°C → (5°C/min)

→ 600°C → (10°C/min) → 800°C

条件2 (全工程 394 分)

○耐炎化処理

R.T. → (10°C/min) → 100°C → (1.1°C/min)
→ 230°C (120min)

○炭素化処理

条件1に同じ

条件3 (全工程 290 分)

○耐炎化処理

R.T. → (10°C/min) → 230°C (120min)

○炭素化処理

条件1に同じ

条件4 (全工程 190 分)

○耐炎化処理

R.T. → (10°C/min) → 230°C (20min)

○炭素化処理

条件1に同じ

2. 4 炭素化処理

ナノファイバーの炭素化は、条件3で行った。ES 装置によりシート化したナノファイバーを 1cm×5cm の短冊状に裁断し、ロータリーキルンに入れ炭素化処理を行った。炭素化物の収率は次式から求めた。

$$Y_c = (M/M_0) \times 100$$

ここで Y_c は、ナノファイバー炭素化物の収率 (%)、 M_0 はナノファイバーの乾燥重量、 M は炭素化物の乾燥重量である。乾燥重量は、試料を 105°C で 1 時間乾燥させた後、測定した。

2. 5 賦活処理

得られた炭素化物を磁製皿に載せ、管状電気炉に入れ、窒素雰囲気下 (1 L/min)、昇温速度 10°C/min で 900°C まで昇温し、その後、二酸化炭素に切り替え (0.2L/min)、処理時間 0～25 分で賦活処理を行った。賦活収率は次式から求めた。

$$Y_a = W/W_0 \times 100$$

ここで、 Y_a は賦活収率（%）、 W_0 は炭素化物の乾燥重量、 W は活性炭の乾燥重量である。

2. 6 活性炭の物性評価

液体窒素温度における窒素ガスの吸着等温線は、自動比表面積測定装置（(株)島津製作所製、Tristar3000）を用いて測定した。比表面積は、直線性が成立する 0.01～0.1 の相対圧範囲における BET プロットから求めた。全細孔容積は相対圧 0.98 における窒素吸着量から算出した。平均細孔直径 $D(\text{nm})$ は細孔構造が円筒型であると仮定して、比表面積 $S (\text{m}^2/\text{g})$ と全細孔容積 $V(\text{mL/g})$ から次式により算出した。

$$D = 4000V/S$$

3. 結果および考察

3. 1 ナノファイバー化

図 3 に ES による印加電圧と濃度による繊維径について示す。繊維径は印加電圧よりも濃度に大きく影響を受け、10%までは 200nm 程度であるが、14%になると 400nm と急激に繊維径が大きくなることからわかる。

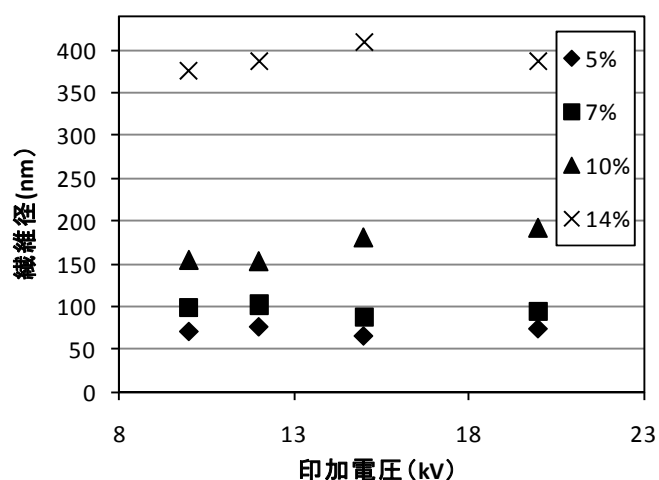


図 3 ES による印加電圧と濃度の繊維径の関係

図 4 に 5～14%における PAN ナノファイバーの SEM 写真を示す。5%では繊維形成が確認できるものの、繊維化が不十分であることを伺わせるビーズ状の形成物が見て取れる。7%以上では、ビーズ状形成物もほとんど無く、繊維化が充分である事がわかる。ES 条件の選定に際し、繊維径とナノファイバー試料調製時の効率的作製の観点を勘案し、印加電圧 12kV、溶液濃度 10%にて行うこととした。

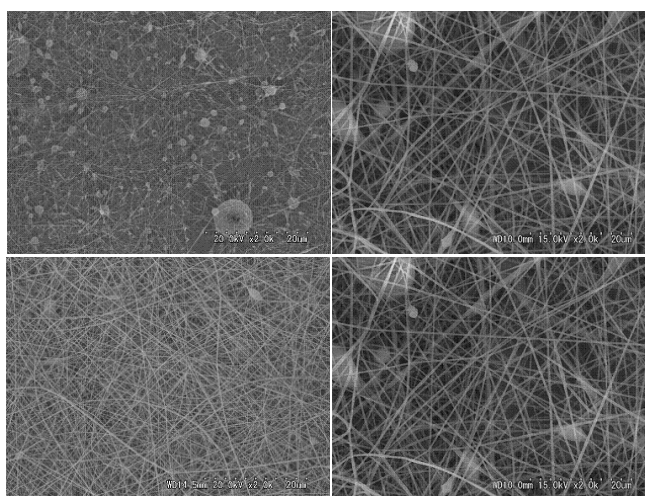


図 4 各濃度の SEM 写真（印加電圧：12kV）
（左上：5%、右上：7%、左下：10%、右下：14%）

3. 2 炭素化挙動

PAN ナノファイバーの炭素化における繊維形状の保持性と炭素化条件について、条件 1～4 の昇温条件により行った。図 5～8 に条件 1～4 による炭素化の昇温図と DTA 曲線を示す。条件 1 は PAN の炭素繊維を作る場合の昇温モデルであり¹⁾、条件 2 は 100℃までの昇温速度を、また条件 3 は 230℃までの昇温速度を早めたものである。図 5 中の 350 分付近、図 6 の 260 分付近、図 7 の 150 分付近での DTA 曲線の鋭敏な変化は、耐炭化時の空気と炭素化時の窒素ガスを切り替えた事によるものである。

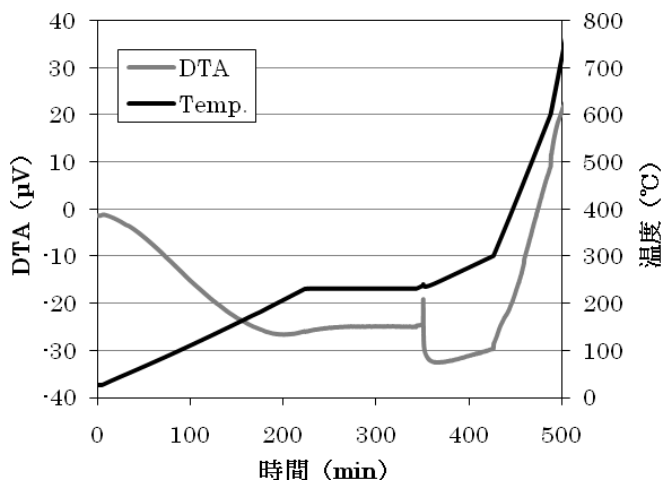


図5 炭素化条件1による昇温およびDTA曲線

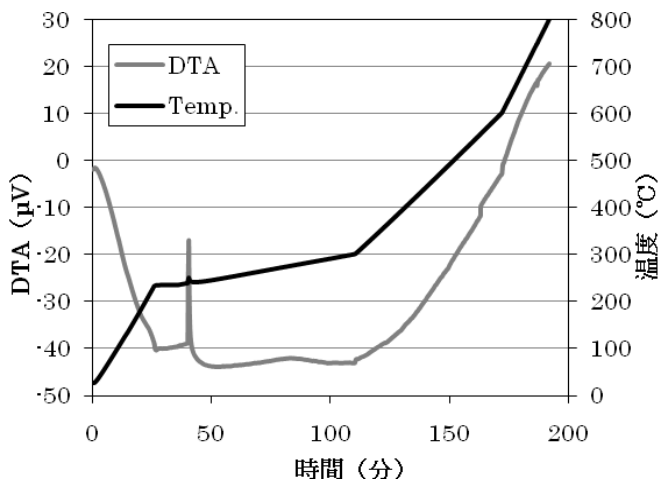


図8 炭素化条件4による昇温およびDTA曲線

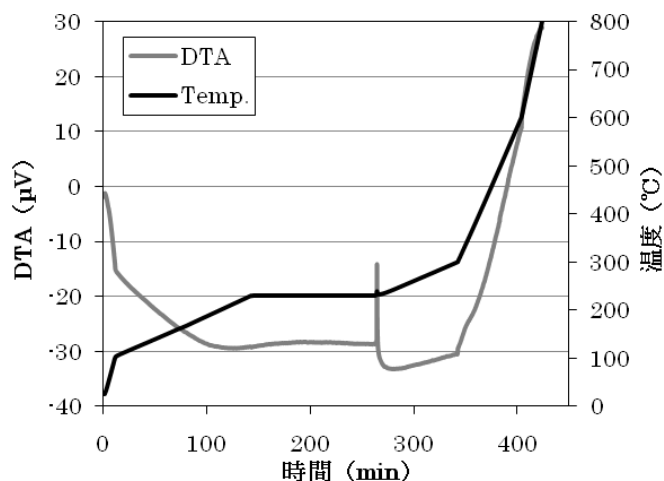


図6 炭素化条件2による昇温およびDTA曲線

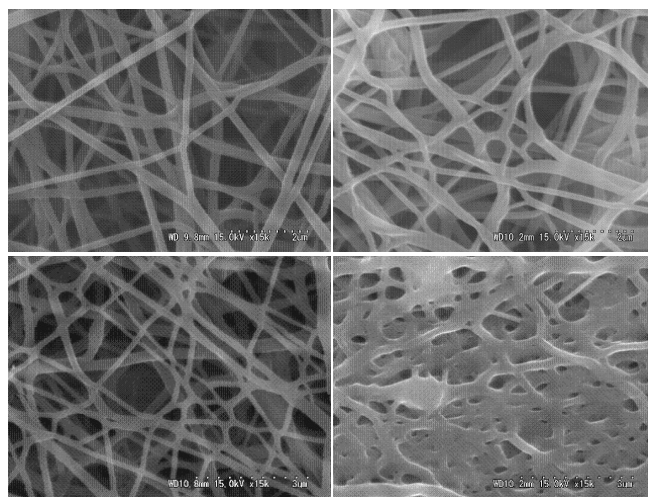


図9 条件1～4による炭素化物のSEM写真
(左上：条件1、右上：条件2、
左下：条件3、右下：条件4)

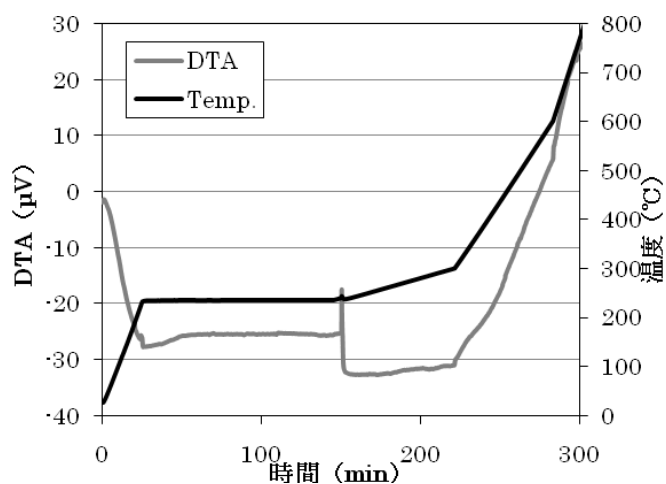


図7 炭素化条件3による昇温およびDTA曲線

また図9に各炭素化条件におけるSEM写真を示す。条件1～3では、炭素化後も繊維形状は保持されている事がわかる。しかし、条件4では繊維径は大きくなり融着しているように見える。条件1～3のDTA曲線は、耐炭化処理温度が230℃に到達してしばらく後に、平衡に至る。しかし、条件4では平衡化を待たずに次の炭素化処理に移行していることから、炭素化後の繊維形状の保持には、耐炭化処理時間が要因であることがわかった。今回の条件において、条件1における炭素化時間450分は条件3の290分にまで短縮化できる知見を得た。

3. 3 賦活処理

条件3での炭素化処理後、900℃にて賦活処理を行った。表1に各賦活時間によるPAN ナノファイバー活性炭の諸物性を示す。BET 比表面積は賦活時間に伴い大きくなり、25分において、収率11.0%、比表面積849 m²/gの炭素化物を得た。従って、PAN ナノファイバーは活性炭としての可能性を有する材料であることがわかった。

表1 PAN ナノファイバーの賦活による諸物性

Activation time(min)	Yield(%)	BET area (m ² /g)	Pore volume (mL/g)	Mean pore diameter(nm)
0	-	6	0.01	11.33
3	72.3	261	0.10	1.50
5	62.5	273	0.08	1.20
15	57.7	561	0.19	1.34
20	39.6	519	0.27	2.11
25	11.0	849	0.49	2.31

4. まとめ

本研究では、社会的基礎資材としての利用が増大する活性炭について、ナノファイバーの特長を活かし、高比表面積や特定物質の特異的吸着性を発現しうるナノファイバー活性炭の開発を行うことを目的とした。ナノファイバーの原料に、炭素繊維の原料として一般的なポリアク

リロニトリル (PAN) を用い、そのナノファイバー化の条件と炭素化および活性炭化条件の検討を行った。

その結果、繊維形状の保持に炭素化処理における耐炭化処理が関係することを見出した。これにより、炭素化時間を1/3に短縮できた。また、PAN ナノファイバーの賦活処理により、比表面積849 m²/gの活性炭を得ることができた。PAN ナノファイバーから活性炭作製の可能性を見出すことができた。今後、炭素化および賦活条件の精査を行い、比表面積の向上を図ると共に、吸着性能について追究していく予定である。

謝辞

本研究の表面形態観察には財団法人 JKA 平成11年度競輪補助物件であるX線マイクロアナライザー付き走査型電子顕微鏡を活用して実施しました。

参考文献

- 1) T. Hossein, R. Jalili and M. Morshed, *Surf. Interface Anal.*, **41**(2009)814-819.
- 2) Y. Yamashita, N. Aoki, F. Ko and H. Miyake, *INDIAN J. FIBER TEXT. RES.*(2008)345-353.

消化酵素阻害剤の開発に向けた 未利用バイオマス資源からの原料物質の検索

繊維・高分子担当 松本 正

特定保健用食品素材や医薬品素材等高価で付加価値の高い物質の開発を目的に、本県に存在する未利用バイオマスから糖質分解酵素およびタンパク質分解酵素阻害剤の原料候補となる資源の探索を試みた。50種類のバイオマス（植物）から熱水抽出法および摩砕抽出法により調製した73の試料について、ブタ膵臓 α -アミラーゼ、ヒト唾液 α -アミラーゼ、ラット小腸 α -グルコシダーゼおよびウシ膵臓トリプシンに対する阻害効果を検討した。その結果、4種の酵素それぞれに対して、数種類～十数種類の試料に顕著な阻害効果が認められた。未利用バイオマス資源より消化酵素阻害剤が開発できる可能性が見出されるとともに、原料候補バイオマスを選定することができた。

1 はじめに

近年、我が国では、食事摂取量の増加、栄養過多等の原因により糖尿病、肥満症、動脈硬化症等種々の生活習慣病が増加している。生活習慣病を予防するためには食事制限をすることが肝要であるが、病名のとおり長年の「生活習慣」故に実施し難いという問題がある。もしも、普通どおりに食事をして、食事を制限した場合と同様の効果があるような機能性を持つ物質があれば、生活習慣病を少しでも緩和できるものと期待できる。すなわち、食物中の糖質は α -アミラーゼや α -グルコシダーゼ等糖質分解酵素により分解され、タンパク質はトリプシン等のタンパク質分解酵素により分解されて体内に吸収されるため、これらの消化酵素を阻害する物質を食事とともに摂取すれば、ブドウ糖やアミノ酸の吸収を阻害・緩和したり、遅らせたりすることが可能である。その結果、血糖値の急激な上昇を抑制することができる等生活習慣病の予防に何らかの効果があるものと期待できる。ここで、酵素阻害とは、酵素の活性部位やその他の重要な部位に酵素阻害物質が結合して酵素反応の邪魔をすることにより、反応速度が低下する現象である。上記のような酵素阻害剤

は種々の植物に含まれており、滋賀県で廃棄や放置されている未利用バイオマス資源にも含まれている可能性が高い。

本研究は、主に県内に存在する未利用バイオマス資源を原料に、消化酵素阻害物質を発掘・開発し、生活習慣病を予防する特定保健用食品素材や医薬品素材等高価で付加価値の高い物質（酵素阻害剤）を開発しようとするものである。生活習慣病の予防の面からは県民の県民福祉・生活向上に貢献するとともに、新規食品素材、医薬品原料開発の面では、県内のバイオ・食品系企業、医薬品企業の技術基盤の向上と振興に役立つことが期待できる。

2 実験材料および実験方法

2. 1 実験材料

①消化酵素

研究の対象となる消化酵素は、ヒト由来のものあるいはヒト由来のものと似た挙動を示す哺乳動物由来のものを使用した。すなわち、膵臓系アミラーゼとしてはブタ膵臓 α -アミラーゼ（PPA）を、唾液系アミラーゼとしてはヒト唾液 α -アミラーゼ（HSA）を、 α -グル

コシダーゼとしてはラット小腸 α -グルコシダーゼ(RIG)を、トリプシンとしてはウシ膵臓トリプシン(BTP)を使用した。

PPA はシグマーアルドリッチ社(米国ミズーリ州)製タイプ I-A DFP 処理品を購入し、そのまま緩衝溶液(pH6.9)で適当な濃度に希釈して使用した。HSA はシグマーアルドリッチ社製タイプ VIII-A 凍結乾燥品を購入し、そのまま緩衝溶液(pH6.9)に溶解し適当な濃度に希釈して使用した。RIG は、シグマーアルドリッチ社製ラット小腸アセトンパウダーを購入し、これより調製した。すなわち、ラット小腸アセトンパウダーを緩衝溶液(pH6.9)に懸濁し、マグネチックスターラで30分間攪拌後に遠心分離し、上澄み液を精製せずに粗酵素として、適当な濃度に希釈して使用した。BTP は和光純薬工業(株)(大阪市中央区)製の生化学用乾燥品を購入し、そのまま緩衝溶液に溶解し適当な濃度に希釈して使用した。

②基質

α -アミラーゼの基質としては、東洋紡(株)(大阪市北区)製 2-クロロ-4-ニトロフェニル-4-ガラクトピラノシルマルトシド(Gal-G2- α -CNP)を購入し、適当な濃度となるよう水に溶解して使用した。 α -グルコシダーゼの基質としては、和光純薬工業(株)製p-ニトロフェニル α -D-グルコピラノシド(G-pNP)を購入し、所定濃度になるよう水に溶解して用いた。トリプシンの基質としては、和光純薬工業(株)製ベンゾイル-L-アルギニン-p-ニトロアニリド塩酸塩(Bz-Arg-pNA)を購入し、少量のジメチルスルフォキシドに溶解し、水で適当な濃度に希釈して使用した。

③試料植物

長浜市内の道端、畑、堤防等より50種類の植物試料を採取した。なお、採取した具体的な植物名については、結果の項の表に示す。

④緩衝溶液

一連の実験においてはすべてN-トリス(ヒドロ

キシメチル)メチル-2-アミノエタンスルホン酸(TES)緩衝溶液を用いた。TESは同仁医薬化工(株)(東京都中野区)製を購入してそのまま使用した。

a. α -アミラーゼ活性測定用、酵素調製用

0.04Mの塩化カルシウムを含む0.1M TES緩衝溶液pH6.9を用いた。

b. α -グルコシダーゼ、トリプシン活性測定用

0.1M TES緩衝溶液pH7.5を用いた。

⑤その他試薬

水酸化ナトリウムおよび塩化カルシウムは特級品を、海砂は化学用を使用した。

2. 2 実験方法

①試料植物から実験用試料の調製

採取した試料植物を次の方法で処理し、実験用試料溶液を調製した。

a. 熱水抽出法

試料植物5gを50mlの水に懸濁し80℃で30分間攪拌後、5A口紙でろ過し、ろ液を試料溶液とした。

b. 摩砕抽出法

試料植物5gを乳鉢に入れ、5mlの水と1gの海砂を加えて摩砕後、45mlの水を加えて5A口紙でろ過し、ろ液を試料溶液とした。

②酵素反応速度測定用反応混合液

基質溶液0.2ml、酵素溶液0.1ml、阻害剤溶液0.1ml、緩衝溶液1.0ml、蒸留水0.6mlの合計2.0mlを反応混合液とし、阻害剤溶液を添加しない場合はその分蒸留水を増やした。

③酵素反応速度の測定

酵素溶液のみ未添加の反応混合液を37℃で5分間ブレインキュベートし、酵素溶液を添加して測定用セルに移し、セルホルダを37℃に保った分光光度計にセットし、400nm(トリプシンは430nm)の吸光度の時間的な増加を900秒間測定した。反応速度は時間に対して吸光度をプロットしたグラフを最小二乗法により1次式にフィッティングし、その傾きから求めた。

なお、分光光度計は日本分光(株)(東京都八王

子市)製V-550型紫外可視分光光度計(温度制御式セルホルダ付き)を用いた。

④阻害率の算出

それぞれの酵素に対するそれぞれの試料について、阻害剤を添加しないときの酵素反応速度を v 、阻害剤を添加したときの反応速度を v_i とし、 $((v - v_i)/v) \times 100$ を阻害率とした。

⑤酵素阻害様式の検討

基質濃度を0.01M~4Mまで変化させて反応速度を測定し、ラインウエバーパークプロットによりミハエリス定数と最大速度を見積もり、阻害剤を添加しない場合の値と比較して、阻害様式を推定した。

3 結果と考察

3. 1 各試料の酵素阻害率

50種の植物試料より調製した73種類の試料溶液のブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)、ヒト唾液 α -アミラーゼ(HSA)、ラット小腸 α -グルコシダーゼ(RIG)およびウシ膵臓由来トリプシン(BTP)に対する阻害率を表-1および表-2に示す。このなかで各酵素に対して阻害率が50%以上の試料数および80%以上の試料数を表-3に示す。阻害率が80%以上を示すバイオマスはサプリメントや医薬品原料の候補となるものであり、阻害様式等も重要であるが取り敢えずは次の試験段階に進めることとする。阻害率50%以上のものも候補となる可能性があり、その由来や性質等を考慮のうえ次の段階に進めたい。なお、阻害率が負の値を示すものは、試料溶液を添加した際の見かけの反応速度 v_i が、添加しない場合の反応速度 v より大きくなったものであり、その原因は後ほど議論するとともに、原因によっては活性剤等画期的な用途開発も期待できる。

表-1、2および3に示すように、 α -アミラーゼであるPPAおよびHSAに対する各試料の阻害挙動を見ると、各試料の阻害効果の有無はほぼ共通していることが分かる。すなわち、

唾液と膵臓の違いはあるが、阻害剤に対する挙動はよく似ており、今後の探索実験ではどちらか一方について実験を行ってスクリーニングを行えばあとは活性のあった試料についての確認で済むと考えられる。これに対して、 α -グルコシダーゼの阻害活性は全く違う挙動を示し、50%以上、80%以上の阻害活性を示した試料の数もPPA、HSAに比較して少なかった。これは、1つの理由としては α -アミラーゼと α -グルコシダーゼの活性部位の構造が違うため、活性部位に嵌りこんで阻害効果をもたらす物質が根本的に異なるためと言うことができる。しかしながら、2、3の試料について阻害様式を検討したところ(3.2に記述)いずれも非拮抗的阻害様式となり、活性部位への結合ではない可能性が高く、活性部位の構造の違いでは説明ができ難い。

今回、 α -グルコシダーゼはラット小腸アセトンパウダーの懸濁液より調製した粗酵素を使用したため、他の酵素や酵素活性のないタンパク質等が混在している。このため、非拮抗的阻害を示すような物質は目的酵素以外の大量に存在する峽雑タンパク質と結合し、目的酵素を阻害し難くなっていることが考えられる。これに対して、PPAおよびHSAの α -アミラーゼは、精製タンパク質であり峽雑タンパク質がほとんど無いため、阻害効果がダイレクトに現れたものと考えられる。このため、今回の測定方法で α -グルコシダーゼに対して阻害効果があった試料は、 α -グルコシダーゼを選択的に阻害する非常に効果が高いものであることが推測できる。

次に、阻害率が負の値を示した現象について、その要因を考える。これは、前述のとおり試料溶液を添加した際の見かけの反応速度 v_i が、添加しない場合の反応速度 v より大きくなったものであり、一つとしては実際に酵素反応が速くなっていることが考えられる。この原因としては、活性部位以外の箇所にあ

表－１ バイオマス試料より調製した各種試料溶液の消化酵素阻害活性（１）

番号	試料名	阻害率（％） 熱水抽出				阻害率（％） 摩砕抽出			
		PPA	HSA	RIG	BPT	PPA	HSA	RIG	BPT
A-1	ローズマリー	75	48	7	81	16	3	-2	93
A-2	フキ	87	66	-3	86	58	97	-5	93
A-3	ツツブキ	14	57	-5	89	83	100	-18	87
A-4	ドクダミ	12	7	-7	37	4	3	-53	39
A-5	クスノキ	43	18	2	-2	16	9	2	11
A-6	セリ	9	4	4	48	-7	0	1	-3
A-7	ルッコラ	4	3	10	-33	-5	-5	2	-38
A-8	ナルコユリ	12	0	8	-18	7	-2	3	-25
A-9	カキ	71	52	9	37	67	71	-44	21
A-10	ビワ	31	7	3	42	-3	3	-4	84
A-11	ナンテン	39	23	5	-14	31	17	11	6
A-12	ウド	53	38	2	21	10	17	-3	79
A-13	アジサイ	13	2	-12	31	-3	2	-1	18
A-14	イチジク	12	9	-12	36	-7	1	-3	90
A-15	スベリヒユ	34	11	-9	63	-6	-8	-2	50
A-16	シュンギク	20	14	-6	59	-2	2	0	37
A-17	エゴマ	1	-1	-4	36	0	-2	3	41
A-18	エンドウ(豆)	0	7	5	23	-10	-4	-9	-53
A-19	エンドウ(鞘)	0	-1	4	-26	-8	-5	4	-17
A-20	カブ(葉)	-1	-1	7	-13	-3	-14	3	1
A-21	カブ(根)	-5	-5	-3	8	4	-10	15	-13
A-22	マツ	40	47	-3	21	—	—	—	—
A-23	モミジ	51	50	0	21	—	—	—	—
A-24	サクラ	35	32	3	50	—	—	—	—
A-25	タケノコ（中）	100	75	-179	1	—	—	—	—
A-26	タケノコ（皮）	-11	0	-1	-22	—	—	—	—
A-27	モミジ(濃縮)	75	76	7	45	—	—	—	—
A-28	ソラマメ（豆）	24	31	-4	25	—	—	—	—
A-29	ソラマメ（鞘）	-12	3	-13	16	—	—	—	—
A-30	クワ（葉）	17	10	68	35	-6	52	76	35
A-31	クワ（皮）	0	-1	74	4	-13	-16	76	45
A-32	クワ（茎）	-3	0	85	18	—	—	—	—

酵素略記

PPA：ブタ膵臓 α -アミラーゼ

HSA：ヒト唾液 α -アミラーゼ

RIG：ラット小腸 α -グルコシダーゼ

BPT：ウシ膵臓トリプシン

表－２ バイオマス試料より調製した各種試料溶液の消化酵素阻害活性（２）

番号	試料名	阻害率（％） 熱水抽出			
		PPA	HSA	RIG	BPT
N-1	ツユクサ	5	2	68	-2
N-2	キバナコスモス	71	57	17	22
N-3	マツバギク	6	11	-65	-2
N-4	カタバミ	16	6	-88	19
N-5	ハナズオウ	95	93	32	67
N-6	インパチェンス	6	2	8	-19
N-7	ベゴニア	11	-4	-74	32
N-8	サフィニア	18	12	6	43
N-9	カボック	1	5	0	16
N-10	クワ	18	8	70	35
N-11	テリミノイヌホウズキ	7	3	6	14
N-12	未詳・調査中	36	14	4	14
N-13	セイタカアワダチソウ	70	68	9	77
N-14	カヤツリグサ	24	24	4	32
N-15	アカメガシワ	100	82	-2	63
N-16	シャリンバエ	8	4	12	63
N-17	ヨモギ	72	72	1	83
N-18	クズ	19	10	7	49

酵素略記

PPA：ブタ膵臓 α -アミラーゼ

HSA：ヒト唾液 α -アミラーゼ

RIG：ラット小腸 α -グルコシダーゼ

BPT：ウシ膵臓トリプシン

表－３ 顕著な阻害効果を示した試料数

酵 素	阻 害 率	
	50%以上	80%以上
PPA	15	5
HSA	14	4
RIG	7	1
BPT	18	9

(50%以上には 80%以上の試料数を含む)

る物質が結合し、酵素の活性部位の構造に変化を来し、その結果、酵素基質複合体から生成物が生じる切断段階の速度が増加し、全体の反応速度が増加したことが考えられる。また、ある物質が活性部位の切断部位以外の特定の位置に結合し、立体的に基質が取り込み易くなった結果（ K_m 値が減少し）、全体の速度が増加したことも考えられる。以上2つの内のどちらかが原因であれば、実際に酵素反応の速度が増加することになり、対象とする酵素を使用した物質生産等の迅速化に使用することができる。

一方、本研究における反応速度は生成物に由来する吸光度の増加で測定しているが、何らかの原因で酵素反応とは無関係に吸光度が増加した場合も、見かけの反応速度は増加することとなる。このような現象の大きな原因の一つとしては、酵素タンパク質の変性等に由来する沈殿の生成が考えられる。すなわち、何らかの沈殿が生成した結果、吸光度が増加し、反応速度が大きく見積もられたものである。本実験では吸光度の時間変化を反応開始から15分間モニターしており、吸光度増加の直線性を確認している。通常の沈殿の生成は極短時間で生じるものと考えられ、15分間も直線的に吸光度が増加するのは沈殿の生成ではない可能性が高い。そのほかの原因としては、植物色素等に由来する酵素反応とは全く違う化学反応が起こり時間と比例して吸光度が増加したことも考えられる。本件の解明は、今後実施する予定である。

3. 2 阻害様式の検討（予備試験）

酵素阻害剤をサプリメントや医薬品原料として用いる場合、阻害剤は目的とする酵素のみを選択的に阻害する方が都合がよい。生体内では消化酵素とともに多数の酵素が種々の生化学反応の触媒をしており、種々の酵素の活性を阻害

するような阻害剤を用いれば、生体の機能維持に重要な酵素の活性まで阻害してしまう恐れがあるからである。すなわち、阻害剤の阻害様式が重要な意味を持つと考えられる。非拮抗的阻害を示すような阻害剤は、阻害の対象となる酵素の範囲が広いと考えられ、多くの酵素を阻害することになる。これに対し、拮抗的阻害は基質と良く似た物質が、活性部位に取り込まれる際に基質と阻害剤で拮抗（競争）が起こり、阻害するものであるため阻害対象の範囲が極めて限定的である。このように、なるべくなら拮抗的阻害様式を示す阻害剤の方が都合が良いことになる。阻害様式については、平成23年度に検討を行うことと計画しているが、その方法を確認するため阻害効果が認められた試料の一部を使用し、ブタ膵臓 α -アミラーゼ（PPA）を対象酵素として予備試験的に阻害様式の検討を行った。この試験では、2. 2の②に示す反応溶液組成のうち、基質溶液および蒸留水の量を合計0.8mLの範囲内で変化させ最終基質濃度を0.01mM~4mMに調整し、各濃度における反応速度を測定した。その結果、阻害剤がない場合、最大速度（ V_{max} ）は 34×10^{-5} Abs/s、ミハエリス定数（ K_m ）は1.7mMと見積もられた。次に同測定条件で阻害剤N-5を0.1mL添加した場合、最大速度は 28×10^{-5} Abs/s、ミハエリス定数は1.7mMと見積もられ、最大速度が低下するがミハエリス定数は変化しなかった。N-15の場合は最大速度は 25×10^{-5} Abs/s、ミハエリス定数は1.5~2.2mMと見積もられ、最大速度は低下し、ミハエリス定数はほとんど変化しなかった。このため、N-5、N-15ともPPAに対する阻害様式は非拮抗型であると推定された。

今回、行った予備試験では両試料とも期待していた拮抗型阻害様式ではなかったが、次年度に詳しく検討を行う予定である。

4. 今後の展開

身近にある未利用バイオマス資源から消化酵素

阻害剤の探索を実施したところ数種類から十数種類の試料に阻害効果が確認され、阻害剤開発における候補バイオマスになることがわかった。

今後は、顕著な効果を持つ試料について酵素阻害様式の検討を行い、目的とする酵素を選択的に阻害できる拮抗的阻害様式を呈する試料を探索していく予定である。そのうえで、実用化に供するため最終的に絞った候補バイオマスから成分を大量に抽出し、阻害活性のある物質を単離・精製するとともに、有効成分の構造解析や同定、性質の解析等を行う予定である。

参考文献

- 1) Yoshitaka Morishita, et. al, *Clinical Chemistry* 46:7, 928 (2000)
- 2) Masaki Yamaguchi, et. al, *Clinical Biochemistry*, 41, 325 (2008)
- 3) 東洋紡ニューズレター、2005年冬号（第2号）
- 4) 柴昭博、関崎悦子、桐生短期大学紀要、第18号（2007）
- 5) 小垂真、吉川秀樹、日本家政学会誌, 42, 817 (1991)
- 5) Makoto, kotaru, et. al, *J. Home Econ. Jpn*, 45, 227 (1994)
- 6) Hideki Yoshikawa, et. al, *J. Home Econ. Jpn*, 47, 1187 (1996)
- 7) Hideki Yoshikawa, et. al, *J. Home Econ. Jpn*, 50, 243 (1999)
- 8) Hideki Yoshikawa, et. al, *J. Home Econ. Jpn*, 51, 209 (2000)
- 9) 澤田小百合他、日本食品化学工学会誌, 53, 534 (2006)

セラミックス—金属傾斜機能材料の研究開発

機械・金属材料担当 斧 督人

材料に新たな機能を付加させる手法として、複合材料やコーティング・接合などが挙げられる。しかし、これら材料は、レアマテリアルの効率的使用や膜剥離などの観点から様々な問題を抱えている。そこで、一つの材料の中で組成や機能が連続的または段階的に変化しているセラミックス—金属傾斜機能材料を放電プラズマ焼結装置を用いて開発し、焼結時の課題を検討した。

1. はじめに

新たな機能を付加した材料として、例えば粒子などを分散させた複合材料や表面に新たなコーティング膜を塗布したコーティング材などが挙げられる。しかしながら、これらの材料は、近年広く一般的に知られるところとなった希少資源（レアマテリアル）の効率的使用、膜剥離の可能性、コーティング別工程による高コスト化などの問題を抱えている¹⁾。

一方、同様に新機能を付加させた材料の一つに、傾斜機能材料が挙げられる。この傾斜機能材料は、「一つの材料の中で、組成や機能が連続的または段階的に変化している材料」として定義されている。傾斜機能材料は、コーティング材や接合材料が抱えている剥離や、複合材料などで課題となる希少資源の効率的使用などの問題を解決する可能性を秘めている。

そこで、本研究では、傾斜機能材料焼結に適した放電プラズマ焼結装置（SPS）を用いてセラミックス（ジルコニア+3mol% Y₂O₃: 以下 ZrO₂(3Y))—金属（SUS304L）傾斜機能材料を焼結し、焼結時の課題を検討した。

2. 実験方法

2. 1 使用粉末

傾斜機能材料の焼結に使用した粉末は、株式会社高純度化学研究所製 SUS304L（金属：ステンレ

ス）および株式会社東ソー製 ZrO₂(3Y)である。これらの原料は焼結温度が異なるため、それぞれ個別単体試料として、寸胴型黒鉛型を用いて焼結可能条件の検討を行った。

2. 2 粉末混合および粉末充填方法

SUS304L と ZrO₂(3Y)の複合材料である傾斜機能材料の中間層を作製するための粉末混合には乳鉢および乳棒を用いた。この混合原材料粉末を、試料充填用の黒鉛パンチを用いて、各層をプレスしながら傾斜機能材料焼結用黒鉛型に充填した。

2. 3 焼結方法

図 1 に示す放電プラズマ焼結装置（住友石炭鉱業製 Dr.SINTER SPS-1030）を用いて、傾斜機能材料の焼結を行った。

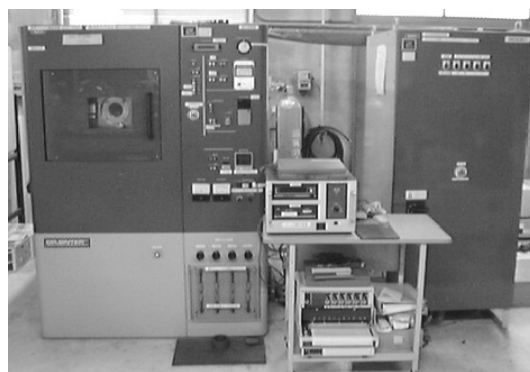


図 1 放電プラズマ焼結装置

今回検討する SUS304L および $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ の焼結温度は大きく異なるため、傾斜機能材料焼結用黒鉛型を用いた。図 2(a) に本研究で使した黒鉛型を示す。黒鉛型上部に焼結に高い温度を必要とする粉末 ($\text{ZrO}_2(3\text{Y})$)、下部に低温焼結可能な粉末 (SUS304L)、それらの中間に混合粉末を積層充填し、焼結を行った。焼結温度は、黒鉛型下部の穴の温度を放射温度計で測定および制御し、焼結を行った。

得られた焼結体の表面を研磨し、電子比重計を用いたアルキメデス法により、密度を測定した。その後、密度と複合則より求めた焼結体の理論密度より相対密度を求め、評価を行った。

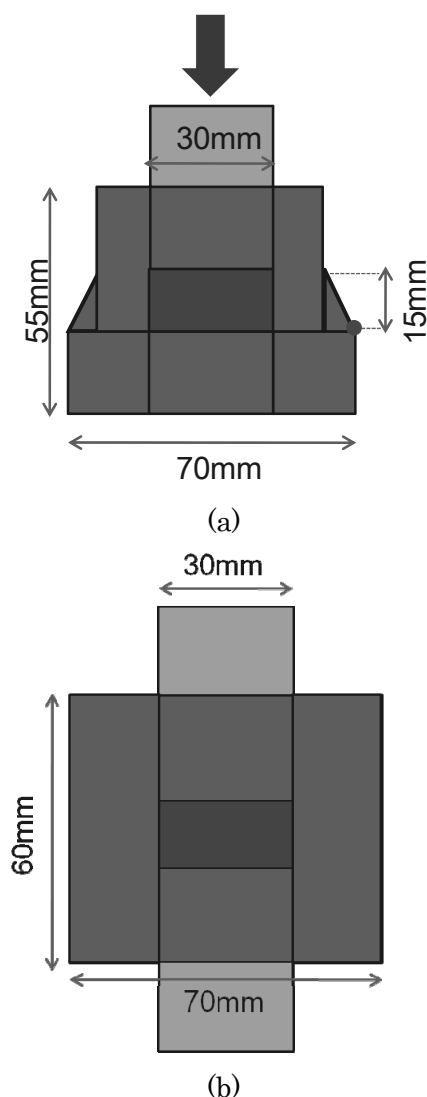


図 2 放電プラズマ焼結用黒鉛型

3. 結果

3. 1 焼結条件の検討

焼結条件は、SUS304L および $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ をそれぞれ図 2(b) に示す寸胴型黒鉛型で焼結した結果を用いて検討した。寸胴型黒鉛型の温度制御は、熱電対を用いて行った。

表 1 に SUS304L 単体の焼結体相対密度に及ぼす焼結温度および焼結圧力の影響を示す。焼結温度が上昇するに従い、焼結体も緻密化されるが、圧力 30MPa では不十分であることが分かる。そこで、SUS304L の緻密な焼結体を得るために、傾斜機能材料の焼結温度低温度側 (黒鉛型下部) の制御温度を 1000℃ とし、圧力は 40MPa とした。

一方の $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ に関しても同様に単体試料の焼結温度を確認した結果、圧力 40MPa の場合、焼結温度 1200℃ で相対密度約 100% の緻密な焼結体が得られた。

図 2(a) に示した傾斜機能材料焼結用黒鉛型の場合、温度傾斜上部と下部では約 200℃ の温度差が得られる。そこで、傾斜機能材料を低温側 1000℃ (高温側 1100℃ ~ 1200℃)、圧力 40MPa の条件で放電プラズマ焼結を行った。

表 1 SUS304L の相対密度に及ぼす焼結温度の影響

焼結温度	800℃	900℃	950℃	1000℃
相対密度 (圧力30MPa)	74%	92%	93%	96%
相対密度 (圧力40MPa)	—	96%	97%	98%

3. 2 傾斜機能材料中間層数

図 2(a) に示した傾斜機能材料焼結用黒鉛型の場合、温度傾斜可能な厚みが 15mm である。そこで、図 3 に示すように、SUS304L- $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ 傾斜機能材料を総 5 層 (各層厚さ 3mm) となるよう、各中間層の混合粉末を調合および充填した。

中間層の焼結度合いを確認するために、第 3 層目である混合粉末 (SUS304L : 50Vol.% + $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$: 50Vol.%) を温度傾斜の中間である

1100℃で単独焼結を行ったところ、相対密度約97%の緻密な焼結体が得られた。

3. 3 傾斜機能材料焼結体の密度

図4に得られた焼結体の外観写真を示す。本研究で検討したとおり、計5層のSUS304L-ZrO₂(3Y)傾斜機能材料焼結体が得られた。黒鉛型からの取り出し時や焼結体研磨時などでき裂が発生することも無かった。

今回得られた傾斜機能材料焼結体の密度を電子比重計で測定したところ、約5.5g/cm³であった。複合則より求めた本傾斜機能材料の理論密度は約7.0g/cm³であるため、相対密度は約79%であった。傾斜機能材料の理論密度は、SUS304Lの密度を7.93g/cm³、ZrO₂(3Y)の密度を6.05g/cm³として、複合則より求めた。

3.1節で調査したとおり、SUS304LおよびZrO₂(3Y)は、それぞれ1000℃および1200℃で緻密な焼結体が得られた。一方、同一の温度条件（傾斜機能材料下部SUS304L側1000℃、上部ZrO₂(3Y)側1200℃）で焼結した傾斜機能材料の相対密度が約79%と低い値を示した理由の一つとして、放射温度計による温度制御の不確かさが考えられる。

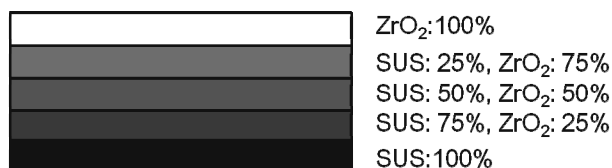


図3 傾斜機能材料中間層の粉末配合比率（単位：Vol.%）

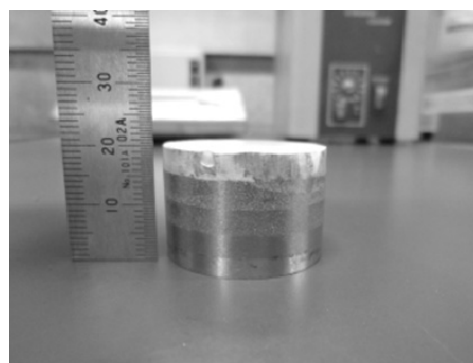


図4 ZrO₂(3Y)-SUS304L 傾斜機能材料（5層）

4. まとめ

セラミックス-金属傾斜機能材料として、総5層（中間3層）のZrO₂(3Y)-SUS304L傾斜機能材料を、放電プラズマ焼結装置を用いて焼結した。傾斜機能材料は、SUS304LおよびZrO₂(3Y)単体で緻密な焼結体が得られたそれぞれの焼結温度（低温側1000℃、高温側1200℃）をもとに、約200℃の温度傾斜をつけた条件で焼結を行った。その結果、相対密度約79%の傾斜機能材料焼結体が得られた。

き裂や層の剥離などは生じなかったが、相対密度は低い値となり緻密化には至らなかった。今後、課題の一つとして、放射温度計による温度制御の不確かさなどを検討する必要がある。

参考文献

- 1) 上村誠一他，傾斜機能材料の技術展開，シーエムシー出版（2009）

平成 2 2 年度 研究報告書

発 行 日：平成 2 3 年(2 0 1 1 年) 7 月
編集兼発行：滋賀県東北部工業技術センター

■環境調和技術担当

■繊維・高分子担当

〒526-0024 長浜市三ツ矢元町27-39
TEL 0749-62-1492, FAX 0749-62-1450

■機械・金属材料担当

〒522-0037 彦根市岡町52
TEL 0749-22-2325, FAX 0749-26-1779