

ISSN 1884-1813

平成 2 1 年度

# 研究報告書



滋賀県東北部工業技術センター

# 目 次

## (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 (2) .....	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	
エレクトロスピンニング加工機を用いたナノファイバー製品の開発.....	5
琵琶湖の水草を原料とするバイオのエタノールの開発(第2報) .....	9
ー水草の糖化工程における前処理法の開発ー	
ブラックフォーマル用浜ちりめんの素材開発 (2) .....	21
ーポリエステル之交差による寸法安定性を高めた素材の開発ー	
浜ちりめんの洋装化に関する研究 (5)	
ブラックフォーマルウェアとしての適応性 (4)	
鉛フリー銅合金鋳物「ピワライト」の実用化と普及支援.....	27
～ 硫黄成分に着目した含鉛青銅の機械的特性 ～	
樹脂成型品の表面物性向上に関する研究 (第1報) .....	29
ドライ加工用cBNコーティング工具の開発.....	33
ーBN層内の剥離対策および評価方法の検討ー	
アクリル樹脂板の高品位切削加工技術の確立.....	37
ー各種コーティング工具によるアクリル樹脂板の切削特性評価ー	
キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発.....	42
茶がらを用いた新規高分子材料に関する調査研究.....	44

## (2) 共同研究

プラスチック系一般廃棄物からの商業用の園芸プラスチック.....	49
製品の商品化と販売に関する研究	

## ( 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（２） 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

環境調和技術担当 神澤 岳史

H20 年度に見出した、ポリカーボネート（PC）系 3 成分リアクティブ（反応）ブレンド法を用いた機能性ポリ乳酸（PLA）の最適化およびモルフォロジー観察を行った。電子顕微鏡（SEM）観察の結果、リアクティブブレンドにて調整したサンプルの分散粒子径は、単純ブレンドに比べ著しく微小化し特異なモルフォロジーを形成していることが分かった。

## 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（非石化原料）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、既存材料比、耐熱性・耐衝撃性に劣るなどの物性面<sup>1)</sup>、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充分に進んでいないのが現状である。

ポリカーボネート（PC）は、耐熱性、耐衝撃性に優れたエンジニアリングプラスチックであるのみならず、ポリブチレンテレフタレート（PBT）との親和性に優れていることが知られている。PLA を改良する観点から、PC をブレンドすることが試みられており、いずれも PC 成分を多量添加することで物性が向上すると報告されている<sup>2)~6)</sup>。

一方、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 ユニットの有する生分解性柔軟ポリマーである。

当センターでは、①PC は PBAT と完全に相溶すること、②PBAT を相容化剤とした PLA/PC 系 3 成分ブレンドの熱的・機械的性質は、ラジカル発生剤を添加した際に著しく向上することをすでに報告している<sup>7)</sup>。

本年度は、上記系の最適化およびモルフォロジー観察を行った。

## 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）： $M_w = 15.5 \times 10^4$ （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。

②ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）：“ECOFLEX”（BASF ジャパン(株)製）。 $M_w = 15.3 \times 10^4$ （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）：“カリバー” 301-30（住友ダウ(株)製）。 $M_w = 4.2 \times 10^4$ （ポリスチレン換算）、 $MFR = 0.3$  (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。

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）

### 2. 2 ポリマーブレンド

ポリマーブレンドは、二軸押出機（(株)テクノベル製 KZW15-45HG：φ15、L/D = 45）を用いて行った。スクリュウ回転数は 250rpm とした。本機は 6 つのシリンダー部（C1～C6）とダイスから構成されており、その温度設定を、C1：100°C で一定保持、C2～C6 およびダイス：180～200°C の間で一律に変化、とした。融出ポリマーを水浴中で冷却後、ペレット化した。

### 2. 3 評価

#### 2. 3. 1 プレスシート作製

得られたサンプルを 80℃の熱風乾燥機で5時間以上乾燥後、210℃に設定した卓上プレス機（テクノサプライ(株)製小型プレス G-12 型）にて熔融プレス後、水冷版に挟み込み冷却した。シート厚は概ね 300 $\mu$ m であった。

### 2. 3. 2 衝撃試験片作製

得られたサンプルを 80℃の熱風乾燥機で5時間以上乾燥後、JIS K 7111 に準拠した試験片を射出成型機（日精樹脂(株)製 ES-1000）により作製した。成形条件は以下のとおりである。シリンダーおよびノズル温度：210℃、射出速度：10mm/min、保圧：60MPa×30秒、金型温度：30℃。

### 2. 3. 3 引張試験

2.3.1 法にて作製したシートを短冊状に切り出し、万能抗張力試験器（インストロンジャパン(株)製 5569 型）にて 20℃で行った。引張速度：10mm/min、初期長：20mm とした。

### 2. 3. 4 衝撃試験（シャルピー）

2.3.2 法にて作製した試験片を用いて、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℃で行った。

### 2. 3. 5 電子顕微鏡観察（SEM 観察）

2.3.4 にて得られたサンプル破断面から溶媒エッチングにより PC、PBAT 両成分を溶出させた後、X 線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡（(株)日立製作所製 S-3000N：財団法人 JKA 平成 11 年度補助物件）を用いて撮影した。なお、サンプルはイオンスパッター装置（E1010 形日立イオンスパッター：(株)日立サイエンスシステムズ製）を用い、金蒸着処理した。

## 3. 結果考察

### 3. 1 樹脂添加順序について

PLA、PBAT、PC および DCP を全て二軸押出機 C1 シリンダー上方の原料投入口（トップフィーダー）から投入（以下“トップフィーダ法”と記載）して得られたサンプルの引張試験結果を表 1 に示す。ラジカル発生剤である DCP を加えた系（0.3phr）は無添加（0.0phr）に比べ、破断伸度に若干の改善が見られたものの、その効果は非常に小さかった。さらに、標準偏差（ $\sigma$ ）

よりバラつきが極めて大きいことが判明し、トップフィーダ法は本ポリマーブレンド系の物性向上には不十分であることがわかった。

表 1 PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) ブレンド系（トップフィーダ法）の引張試験

DCP /phr	弾性率 /MPa	破断伸度/%	標準偏差 ( $\sigma$ )
0.0	1790	5	1
0.3	1770	21	45

続いて PLA/PBAT/PC 系 3 成分ブレンドの物性に及ぼす樹脂添加方法の影響を検討するため、以下の“2 段階法”を検討した。

2 段階法：

- ①PLA/PBAT (70/30) (wt/wt) +DCP (0.0 および 0.5phr) 2 成分ブレンド（以下“プレブレンド体”と記載）を 180℃にてあらかじめ作製。
- ②プレブレンド体 60g と PC40g との 200℃での混合による、3 成分ブレンドの作製。

①および②により得られる 3 成分ブレンドの最終組成は、トップフィーダ法と同様の PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) である。2 段階法にて得られたサンプルの引張試験結果を表 2 に示す。DCP を加えた系（0.3phr）の破断伸度はトップフィーダ法に比べ著しく向上し、バラつきも改善した。なお、DCP 無添加（0.0phr）のそれは依然低いままであった。これらは、DCP を添加し PLA と PBAT 間にあらかじめ化学結合を生成させることが物性向上に有効であることを示す結果である。

表 2 PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) ブレンド系（2 段階法）の引張試験測定結果

DCP /phr	弾性率 /MPa	破断伸度/%	標準偏差 ( $\sigma$ )
0.0	1610	5	0.7
0.3	1650	121	34

上記 2 段階法には生産性が低下する懸念があることから、“サイドフィーダ法”を新たに検討した。本方法は、トップフィーダーに加え、二軸押出機 C5 シリンダー横に設置された原料投入口（サイドフィーダー）を用いて原料を投入する方法であり、具体的には以下のとおりで

ある。

サイドフィード法：

① トップフィーダーから PLA、PBAT および DCP を投入し、C1~C4 シリンダー内でプレブレンド体をあらかじめ作製。

② サイドフィーダーを用いて C5 シリンダーから PC を投入し、C5~C6 およびダイ内で 3 成分ブレンドを作製。

①および②により得られる 3 成分ブレンドの最終組成は、トップフィード法、2 段階法と同様の PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) となるよう調整した。

サイドフィード法にて得られたサンプルの引張試験結果を表 3 に示す。DCP を加えた系 (0.3phr) の破断伸度は 2 段階法同様に向上した。なお、PLA/PC 系 2 成分ブレンドあるいは DCP 無添加 (0.0phr) のそれは依然低いままであった。これらは、DCP の添加による PLA/PBAT 間にあらかじめ化学結合を生成させる手法がサイドフィード法においても有効であることを示唆する結果である。

サイドフィード法にて得られたサンプルのシャルピー衝撃試験 (ノッチなし) 結果を表 4 に示す。PLA 単体、PLA/PC 系 2 成分ブレンドおよび DCP 無添加 (0.0phr) は低い衝撃値を示し

表 3 PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) ブレンド系 (サイドフィード法) の引張試験測定結果

ブレンド	DCP /phr	弾性率 /MPa	破断伸度 /%	標準偏差 ( $\sigma$ )
PLA/PC	0.0	1830	3	0.3
PLA/PBAT/PC	0.0	1660	4	0.5
	0.3	1490	101	31

表 4 PLA/PBAT/PC (42/18/40) (wt/wt/wt) ブレンド系 (サイドフィード法) の耐衝撃性試験結果

サンプル	DCP /phr	衝撃値 /kJ/m <sup>2</sup>
PLA	0.0	18
PLA/PC	0.3	56
	0.0	41
PLA/PBAT/PC	0.3	NB <sup>a)</sup>

a)破断せず

たのに対し、DCP を添加したもの (0.3phr) のそれは極めて向上し、破断しない (NB) 結果となり、DCP 添加が耐衝撃性向上にも極めて有効であることがわかった。

以上の結果より、サイドフィード法を活用することで、本ブレンド系の物性および生産性向上の両立することができた。

### 3. 2. 3 成分ブレンド系のモルフォロジー観察

上記ブレンド系の相容性を明らかにするため、SEM 観察を行った。なお、観察面はシャルピー試験 (ノッチあり) 後の破断面から PBAT、PC 両成分を溶媒抽出により除去したものを用いた (図)。

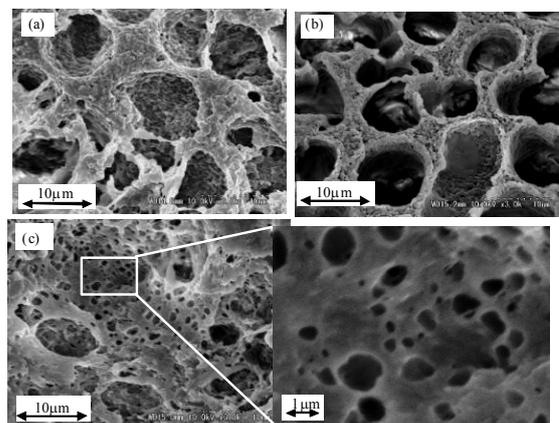


図 PLA/PC および PLA/PBAT/PC シャルピー衝撃サンプル破断面の SEM 観察結果; (a) PLA/PC, (b) PLA/PBAT/PC DCP 無添加および(c) PLA/PBAT/PC DCP 添加

PLA/PC (図(a)) には、PC に由来すると考えられる直径 10 $\mu$ m 程度の粗大な粒子の分散が見られた。これは両者界面が脆弱であることを示しており、引張試験および衝撃試験における脆性な挙動を支持する結果であった。

DCP 無添加サンプル (図(b)) においても、PBAT および PC に由来すると考えられる粗大粒子の分散が見られた。その粒径は約 10 $\mu$ m 程度と PLA / PC 系のそれと同様であったことから、両者界面が脆弱であることを示しており、引張試験および衝撃試験における脆性な挙動を同じく支持する結果であった。

一方、DCP 添加サンプル (図(c)) においては、

微小径を有する粒子の分散が多数観察された。場所によるバラつきはあるものの、粒子径は概ね 0.05–1 $\mu$ m であった (図(c)囲み内)。上記構造の変化が引張試験あるいは衝撃試験における特異的な挙動に寄与したものと考えられる。

#### 4. まとめ

(1) PLA / PC 系ブレンドへの第三成分 (PBAT) 添加法を検討した。ブレンド体の物性向上には“トップフィールド法”は不十分であり、PLA/PBAT をあらかじめリアクティブブレンドする“2段階法”あるいは“サイドフィールド法”が有効であることがわかった。

(2) SEM によるモルフォロジー観察結果から、リアクティブブレンドして作製したサンプルのそれは他と異なり、粒子径が 0.05–1 $\mu$ m と極めて微小化していることがわかった。

#### 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) 松尾充記：成形加工, **17**, 670 (2005)
- 2) 富士ゼロックス テクニカルレポート, No.17, 38 (2007)
- 3) 松下電工技報, Vol.54, No.1, 15 (2006)
- 4) 北村ら：第 56 回高分子討論会予稿集, **56**, 3897 (2007)
- 5) 原田ら：成形加工シンポジウム'08, 349 (2008)
- 6) 武川ら：第 57 回高分子討論会予稿集, **57**, 5215 (2008)
- 7) 神澤岳史：滋賀県東北部工業技術センター研究報告, **1**(2009)

# エレクトロスピング加工機を用いたナノファイバー製品の開発

繊維高分子担当 三宅 肇  
滋賀県立大学 山下 義裕

繊維加工に適したエレクトロスピング装置の開発を目的に、マルチノズルの試作、流体シミュレーション、紡糸時の吐出状態や静電反発の観察などを行い、樹脂製マルチノズルの試作を行った。PP 製樹脂ノズルによるエレクトロスピング加工を行った結果、良好な紡糸状態が確認できた。連続生産方式に対応するために、溶液供給装置や生地供給装置の試作を同時に行い、連続的にエレクトロスピング加工が可能な装置を試作した。

ナノファイバーの用途展開についてアラミドのナノファイバー化を行い、繊維径 200 nm 程度のパラ系アラミドナノファイバーを得た。得られたアラミドナノファイバーシートはアラミドの基本的な物性を維持すると共に 400°C 程度までの耐熱性が確認された。安全性については、ナノファイバーのコーティングにより、風合いを損なうことなく刃物貫通力を 30% 程度向上することができた。

## 1. はじめに

ナノファイバー技術は、国の重点技術分野の一つであるとともに、滋賀県が戦略的に取り組んでいる新技術分野の一つでもある。

ナノファイバー製造技術の一つであるエレクトロスピング（以下、ES）は、電気的原理を利用してマイクロ～ナノサイズの繊維を生産・加工する技術であり、従来の紡糸技術では繊維化できない原料の繊維化や、薄膜・チップの製造にまで応用可能な広範な技術である。

このように ES は、国内外で注目度の高い技術であり発展性は期待できるが、生産設備の開発が遅れていることや用途が不明確であり、未だ検討段階にあるといえる。

我々は、これまでにナノファイバーの用途に関する調査を行い、地域企業に対するナノファイバー技術のアプローチ法として、企業が持つ既存技術にナノファイバーの特性を付加させることが有効であり、また、既存技術（製品）に対してナノファイバーを利用する効果やメリットを明確かつ即効的に付与させることが必要であると考えてい

る。

そこで、県内地域産業の高度化や活性化が期待できる機能性繊維分野への利用を目指し、着心地などの消費性能と耐熱性や耐切創性などの安全性を兼ね備えた繊維製品と、これを生産する加工機の開発に取り組んだ。

## 2. 試作

### 2. 1 ES 装置の試作

最近の ES 装置の開発動向をみると、ノズル方式（大量のノズルを用いて紡糸する生産法）とドラム方式（ノズルを使用せず金属ドラムにより紡糸する生産法）に大別される<sup>(1-3)</sup>。

ES 法の場合、ノズルの有無にかかわらず 1 本のスプレー部（スピナレット）に相当するところからの吐出量はせいぜい 0.02 ml/min であることから、ポリマー濃度が 10 wt% では 1 本のスプレー部から吐出されるポリマー量はせいぜい 0.002 g/min である。そのため、ノズル方式の場合、工業化に向けて生産性を向上させるためには、材質や形状などを含めた効率的なノズル設計が不可欠である。

生産量や生産速度を高めるためには、ノズル本数を増やす必要があるが、ノズルを無造作に増やすことは装置の大規模化や操作、メンテナンスの複雑化につながるため、生産目的に応じた装置設計が必要になる。

繊維加工に必要な生産巾や生産速度などを想定した場合、数百から数千本以上のノズルが必要になるため、複数本のノズルを1つのユニットで管理するマルチノズルが有効である。マルチノズルは、形状やノズルの本数、配置、径、材質などが生産性に大きく影響することから、装置設計を行う上で最も重要な要因である。そこで、各種形状のマルチノズルについて流体状態をシミュレーションした結果、図1(c)に示す分岐型形状が最も均一な流体の流れが得られている<sup>(4,5)</sup>。しかし、分岐型ノズルは形状が複雑になり、マルチノズルの製作やノズル洗浄が困難であることから、我々は溶液が溜まる台座部分から複数のノズルに流液する図1(a)タイプのマルチノズルを採用した。

個々のノズル間隔は、静電反発の影響を考慮すると、10 mm 以上必要であるが、実際の生産時には数百から数千本のノズルを用いることから、ロット切り替え時のノズル交換やノズル清掃を想定すると、高価な金属製マルチノズルを大量に設置することはコスト的にも効率的にも悪い。

以上の課題をふまえて、我々は樹脂製ノズルの検討を行った。使い捨てを前提とする樹脂製ノズルの場合、効率的なノズル交換が可能であり、ノズル自身の電圧印可による吐出への影響も低減できる。しかし、溶媒に対する耐性や廃棄物対策なども必要であることから、比較的耐薬品性に優れリサイクル(再成形)しやすいポリプロピレン(PP)製の樹脂ノズルを、射出成形にて作成するために金型を製作した。

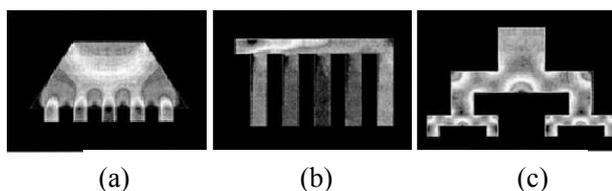


図1 各種形状のマルチノズルによる流体実験の様子



図2 樹脂製マルチノズル(材質; PP)

射出成形により得られた樹脂製ノズルを、図2に示す。ノズル全長約100 mm、ノズル間隔は10 mm である。ノズル内部にテーパ状の傾斜をつけると共に、中心部と端部の穴径に僅かに差をつけ、各ノズルへの流量が均一になるように配慮した。

図3は、樹脂ノズル個数(10Nozzle/個)と一定時間あたりの生産量(吐出量)の関係を示したものである。点線は、樹脂ノズル1個時(N=1)の吐出量を基準とした時の、樹脂ノズル8個時(N=8)の理論量(樹脂ノズル1個の吐出量×個数)を示している。これは、ノズルの効率が最大の状態であり、ノズル個数を増やした場合には本線に近づけることが必要である。これに対して、ノズル個数を増やした場合の実際吐出量は理論量に対して約60%であり、40%程度の効率ロスが見られる。また、図4はマルチノズルの配置間隔を変えたときの吐出量への影響を示している。マルチノズル8個(N80; Nozzle80本)および設置間隔が異なる12個(N120a, N120b; Nozzle120本)の場合の一定時間あたりの吐出量をみると、連続し

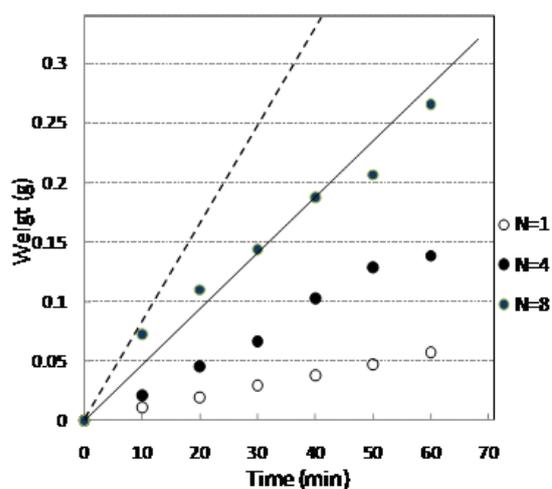


図3 樹脂ノズル個数と目付の関係(点線 理論値)

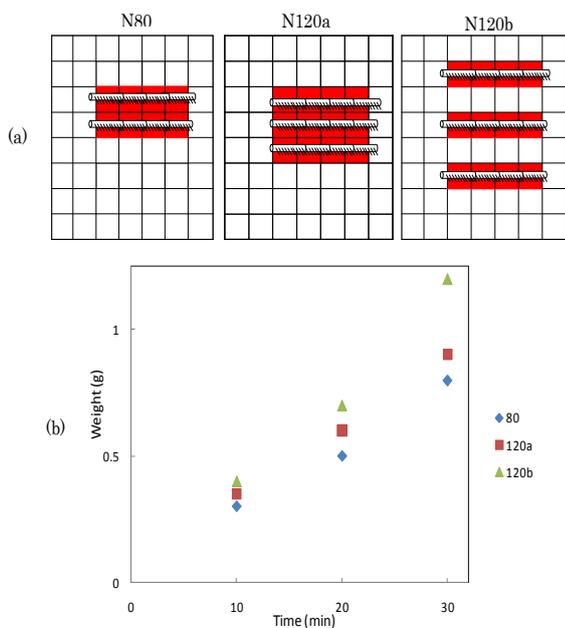


図4 ノズル配置による生産量への影響

た3段配置(N120a)の場合では2段配置(N80)の場合と生産効率に大きな差は無かったが、一段空けて設置した場合(N120b)は、生産効率が15%程度増加している。これはノズル間隔が近い場合、電荷を帯びた溶液同士が静電反発を起こし、コレクター（ナノファイバー回収部）に付着せずに装置自体や装置外に付着することによる損失が発生したためと考えられる。ノズル間隔を広げることにより静電反発の影響が小さく、効率は向上できると考えられる。しかし、ノズル間隔を広げるとは装置規模の増大につながることから、生産量や生産速度などに応じて適切なノズル配置を考える必要がある。

図5に、本研究により試作したES装置の概略図を示す。基本構成は、ノズル部、ローラー部（タ

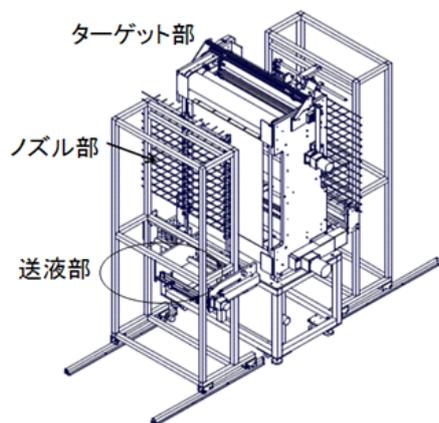


図5 本研究開発で試作したES装置

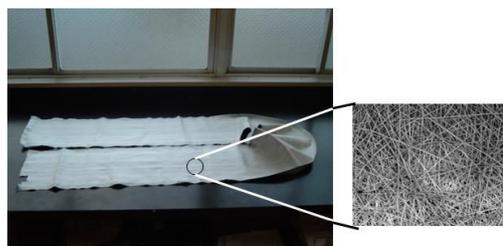


図6 ナノファイバーシート(PET)

ーゲット部)に加えて、原料送液部、装置制御部からなる。最大で巾0.6 m×長さ3 mのナノファイバーシートが生産可能である。また、装置下部に基材の供給および巻き取りローラーを設置しており、連続加工に対応できる。

本ES装置により作成したナノファイバー加工シートを、図6に示す。

## 2. 2 安全繊維製品の試作

ナノファイバーを基材表面に接着加工することにより、基材の物性を生かしつつ機能を付与することができる。例えば、繊維表面に高弾性あるいは耐熱性を有するナノファイバーを加工することにより、通気性や風合いなどの消費性能を損なわずに、耐熱性や耐切創性を付与することができる。この特徴を利用して安全性能をもつ肌着や作業服、制服などの繊維製品の開発を目指した。

耐熱性や耐切創性を持つ一般的な原料はアラミド系ポリマーである。そのナノファイバー化のためには、アラミドの種類（メタ、パラ構造など）、溶媒選択、溶液作成条件（濃度や温度など）、ES加工条件（ノズル径、電圧、ターゲット間距離、温度など）などの生産条件の確立が課題となる。

そこで、我々はメタ系アラミド原料を用いて、ラボ用ESによるナノファイバー化の検討を行った。

### 2. 2. 1 試料と溶液作成

アラミド原料は、メタ系アラミドであるノーメックス（東レ(株)社製）を用いた。アラミド原料を細かく裁断後、N,N-ジメチルアセトアミド（以下、DMAc）に室温下でゆっくりと溶解させて原料溶液を得た。

## 2. 2. 2 アラミドのナノファイバー化

作成したアラミド溶液のナノファイバー化は、ラボ用 ES 装置（カトーテック(株)社製）を用い検討した。

得られたアラミド/DMAc 溶液を、印可電圧 20 kV、ターゲット距離 13 cm でエレクトロスピンニングした結果を図 7 に示す。溶液濃度が高くなるに従い、繊維化が進んでいることがわかる。13 wt%程度から顕著に繊維が確認でき、16 wt%ではほぼ安定した繊維化が可能である。17 wt%になると大きな液塊が見られた。これは、高濃度になるに従い溶液粘度が増大し、ノズル先端から液状態でターゲットに飛び出すためと思われる。

以上の結果から、アラミドのナノファイバー化は、メタ系アラミド（ノーメックス）/DMAc 溶液について濃度 16 wt%、印可電圧 20kV、ターゲット距離を 13 cm の条件下において繊維径 200 nm 程度のナノファイバーを生産できることがわかった。

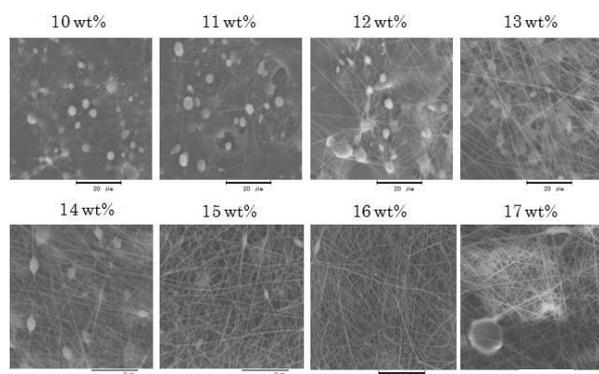


図 7 溶液濃度の違いによるナノファイバー化への影響

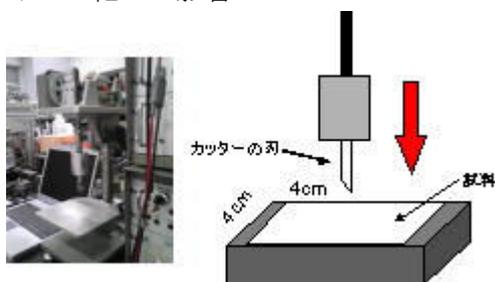


図 8 貫通力試験機

## 2. 2. 3 貫通試験

貫通試験については、一般的な試験方法が定められていないことから、図 8 に示すように、カーターナイフの刃を試料に垂直に貫通させたときの荷重から貫通性を評価する独自の試験装置を試作した。

接着剤を塗布した綿生地に、15 分間アラミド溶液をエレクトロスピンニング後、130℃で 3 分間 3MPa プレスした加工布を作成して、貫通試験を行った。なお、ES 条件は印加電圧 20kV、距離 10cm、アラミド濃度 18wt%である。

結果は図 9 に示すように、アラミドナノファイバーを付着させることで、約 150g(約 35%)程度、貫通荷重の増加が見られたことから、ES 加工による対切創性の付与が確認された。

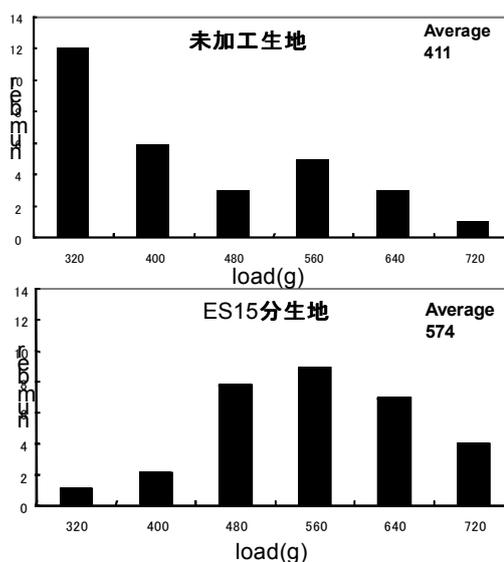


図 9 ES 加工による貫通力の変化

## 参考文献

- 1) L. Yarin, E. Zussman; *Polymer*, **45**, 2977-2980 (2004)
- 2) <http://www.espintechnologies.com/>
- 3) <http://www.vilene.co.jp/index.htm>
- 4) J. Kim, K. Kim; Proceedings of International Fiber Conference 2006, pp. 271-272 (2006)
- 5) 山下義裕, エレクトロスピンニング最前線, pp. 92 (2007)

# 琵琶湖の水草を原料とするバイオのエタノールの開発(第2報)

## －水草の糖化工程における前処理法の開発－

繊維・高分子担当 松本 正

地域未利用バイオマス資源としてその有効活用が囑望されている琵琶湖の水草に着目し、これを原料としてバイオエタノールを製造する技術開発を実施している。水草は、バイオマスの中でも比較的分解しやすいソフト系セルロースに分類されるが、バイオエタノールの生産性を高めるためには少しでも効率の良い分解手法を開発し、次の発酵段階へより多くの発酵性糖類を供給する必要がある。そこで、効率的な水草の糖化方法を開発するため、実験室規模における水草の酵素糖化方法について、その前処理法を中心に検討するとともに、得られた糖化液のエタノール発酵について検討するとともに、2年間の研究結果をまとめた。

### 1 はじめに

近年、地球温暖化現象など地球レベルでの環境問題がクローズアップされるとともに、化石燃料の枯渇や価格の急激な高騰が問題になっている。石油資源はエネルギーとともにプラスチック等各種化学製品の原料となっているため、人類が豊かな生活を続けるためには石油資源は出きる限りセーブしていく必要があり、環境に優しく地域の特性を活かしたりサイクル可能な代替エネルギーの開発が急務になっている。このため、世界的にバイオエタノールが注目を集めており、これを生産するためにトウモロコシ等の穀物が大量に消費され、穀物の価格が高騰している。食品原料の多くを輸入に頼る我が国においては、食品の原料である穀物を用いて燃料を製造することは、食品の安定供給の面からも避けるべき事項であり、バイオエタノールの原料として新たな未利用バイオマス資源を探索する必要がある。一方、本県県土の六分の一を占める琵琶湖では、近年、オオカナダモやコカナダモ等の水草が繁茂し、景観の悪化を招くとともに船の運航や漁業の妨げになっており、定期的な除去が必要になっている。別の見方をすれば琵琶湖の水草は、窒素やリン等の元素を含む栄養塩類を吸収して水質の浄化に貢献していると

も考えられ、この場合も吸収した栄養塩類が再び溶出しないよう定期的に取り除くことが必要である。このため琵琶湖では定期的に水草の刈り取り事業が行われているが、刈り取られた水草の大半は廃棄物となっておりその利用途の開発が望まれている。そこで、本開発においては地域未利用バイオマス資源としてその活用が囑望されている琵琶湖の水草に着目し、これを原料としてバイオエタノールを製造する技術の開発を目的とした。水草は、バイオマスの中でも比較的分解しやすいソフト系セルロースに分類され、多大な熱や圧力のエネルギーをかけなくても分解ができるため、製造段階での二酸化炭素の排出抑制も期待できるものである。

平成20年度の研究において、オオカナダモをセルラーゼで糖化し、酵母で発酵したところグルコース濃度6~9g/L、エタノール濃度約0.35%という結果が得られたが、実用化に至るには低い値であり、一層の高濃度化が必要である。

そして、バイオエタノールの濃度を高めるためには酵母の基質となるグルコース濃度を高めることが肝要であり、糖化段階において少しでも効率の良い分解手法を開発し、次の発酵段階へより多

くの発酵性糖類を供給する必要がある。そこで、効率的な水草の糖化方法を開発するため水草の酵素糖化方法について、その前処理法を中心に検討するとともに、得られた糖化液のエタノール発酵について検討した。なお、2年間の開発研究を終えるにあたり、研究結果のまとめとして実施した研究開発のストーリーが把握できるよう、1年目の主要な結果と併せて記載した。

## 2 実験材料および実験方法

### 2.1 実験材料

#### ①水草

水草はオオカナダモ(*Egeria densa*)を長浜市港町地先の琵琶湖(長浜港付近)より採取した。オオカナダモはトチカガミ科に属する多年草である<sup>1)</sup>。採取したオオカナダモは水道水で数回洗浄し、付着している泥や貝等を洗い流し、乾燥機を用いて70℃で約5時間乾燥させた。採取直後のオオカナダモの水分含量は約96%であり、乾燥後は約5%になった。なお、オオカナダモの水分含有量は採取後の静置や運搬等により徐々に低くなるため、生のオオカナダモの水分量は一定ではなく、試料によりまちまちであるが、乾燥すればほぼ一定値に収束する。乾燥したオオカナダモは、ミキサーと小型粉碎器を用いて微粉末に粉碎して実験に使用した。

#### ②酵素

工業用セルラーゼ製剤エンチロンMCH(*Trichoderma sp.*由来)<sup>2)</sup>は洛東化成工業株式会社(滋賀県大津市)より購入しそのまま用いた。また、前処理用の酵素として用いたペクチナーゼ(3種類)、プロテアーゼ(2種類)、マンナーゼ(1種類)は洛東化成工業株式会社より恵与を受け、そのまま用いた。

#### ③酵母

清酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)を用いた。

### 2.2 実験方法

#### ①水草の酵素分解

セルラーゼの至適pHであるpH4.5に調製した0.05M酢酸緩衝溶液に酵素を溶解(酵素溶液とする)した後、所定量の水草粉碎試料を懸濁し、所定の温度で反応を行い、所定の時間毎に反応溶液の一部を採取し分析に供した<sup>3)</sup>。

#### ②還元糖の定量

還元糖はグルコースを標準試料としてジニトロサリチル酸法にて定量した<sup>3)</sup>。

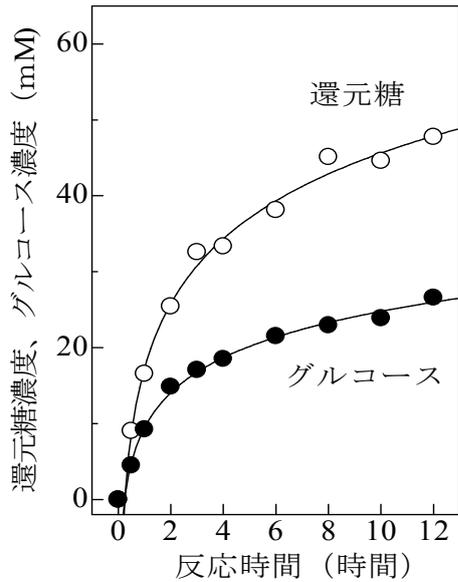
#### ③グルコースの定量

グルコースはグルコースオキシダーゼ法(和光純薬工業株式会社製グルコーステストワーカーIIを使用)にて定量した<sup>3)</sup>。

## 3 結果と考察

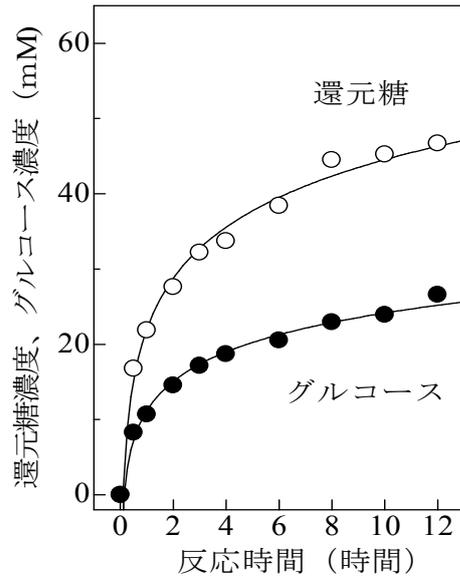
### 3.1 粉碎程度が酵素糖化に及ぼす影響

水草の酵素による糖化の有効な前処理法を開発するにあたり、最初に水草の粉碎程度が糖化に及ぼす影響を検討した。オオカナダモの乾燥物を小型粉碎器で微粉碎した微粉碎物および乾燥物を手で潰した程度の粗粉碎物それぞれ2gをそのまま100mlの酢酸緩衝溶液pH4.5に懸濁し、セルラーゼ製剤を0.2g添加して50℃で加水分解を実施した。その結果、図-1の分解タイムコースに示すとおり、微粉碎物は反応開始後おおよそ3時間までは急速にグルコースを含む還元糖を遊離し、以後は糖類の遊離は緩やかになった。反応開始12時間後には還元糖が46.7mM、グルコースが26.6mM遊離した。一方、粗粉碎物では、図-2に示すとおり反応開始後おおよそ4~6時間までは急速にグルコースを含む還元糖を遊離し、以後は糖類の遊離は緩やかになった。反応開始12時間後には還元糖が47.7mM、グルコースが26.6mM遊離した。図-1に示す微粉碎物と比べると立ち上がりの反応速度はやや遅いが、還元糖、グルコースともに最終的には微粉碎物と同等の濃度で遊離し、試料の粉碎程度は糖化に大きくは影響しないことがわかった。すなわち、小型粉碎器による粉碎程度では糖化を促進できない



試料：オオカナダモ（乾燥粗粉碎品） 2.0g  
 酵素：エンチロン MCH 0.2g  
 緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液、pH4.5 100ml

図-1 オオカナダモ微粉碎物のセルラーゼによる糖化のタイムコース



試料：オオカナダモ（乾燥微粉碎品） 2.0g  
 酵素：エンチロン MCH 0.2g  
 緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液、pH4.5 100ml

図-2 オオカナダモ粗粉碎物のセルラーゼによる糖化のタイムコース

ことがわかった。試料の前処理による糖化の促進を期待するには、ボールミルやディスクミル等さらに微粉碎が可能な専用の粉碎機による粉碎を検討する必要がある。

### 3. 2 有効な前処理方法の検討

水草は植物体であるため、セルロース以外の物質を含み、セルロースの加水分解を阻害している可能性があるとともに、天然のセルロースは植物の体を作る構造体のため加水分解を受けにくい構造になっている。このため、遊離するグルコースあるいは還元糖の濃度を効果的に増加させるためには、糖化を行う前に前処理を施す必要がある。実用化の際のコストを考えれば前処理法としてはできる限り簡便でローコストが望まれるため、手間とコストがかからない前処理法を検討することとした。

#### ① オゾン処理法の検討

オゾン処理法はオゾンガスを通気するのみでガスの通気前後の操作や調製が不要で非常に簡便な手法であり、オゾンの酸化作用により水草中のセルロース夾雑物が分解除去される可能性がある。

(株) IBS トレーディング製オゾン処理システム ET-08を用い、空気に放電して発生させたオゾンガスを用いて水草を処理した。オゾン濃度 $6.3\text{g}/\text{m}^3$ の空気を毎分約10Lで8時間通気して処理したものを試料として、図-1の実験と同条件でエンチロンMCHにより加水分解を行った。その結果、図-3に示すように前処理の効果は確認できず、反応開始12時間後の還元糖濃度は $42.2\text{mM}$ 、グルコース濃度は $24.4\text{mM}$ と無処理の場合に比べて遊離する糖がむしろ低下した。低下した原因は不明であるが、オゾン処理法は有効な前処理法とはならないことがわかった。

#### ② 各種酵素処理法の検討

手間がかからない前処理法を見出すためペクチナーゼ等の酵素による処理を検討した。植物の細胞壁の主要な構成成分としてはセルロースの他にペクチンやタンパク質が存在し、これらはセルロース等他の成分と結合して、植物細胞をつなぎ合わせる「セメント」の働きをしている。そこで、「セメント」の役目をするペクチンやタンパク質を分解すれば、セルロースがほぐれて分解・糖化が有

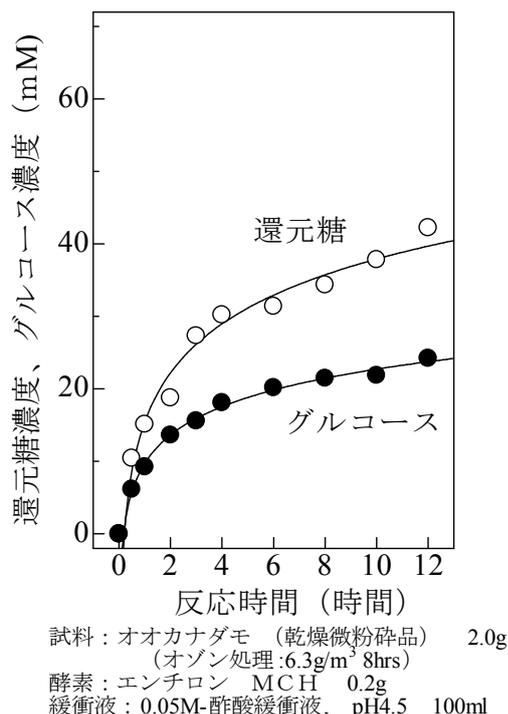
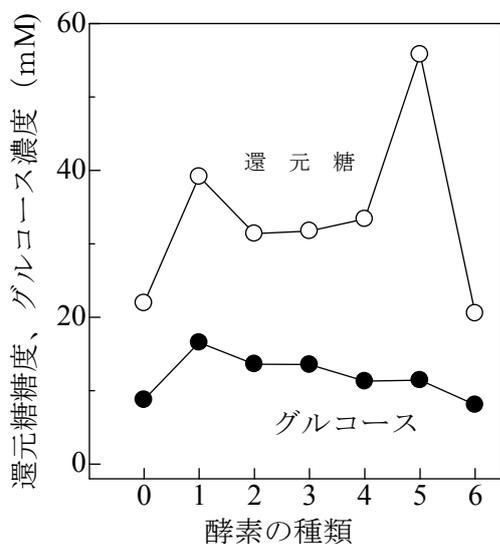


図-3 オゾン処理を施したオオカナダモ微粉砕物のセルラーゼによる糖化のタイムコース

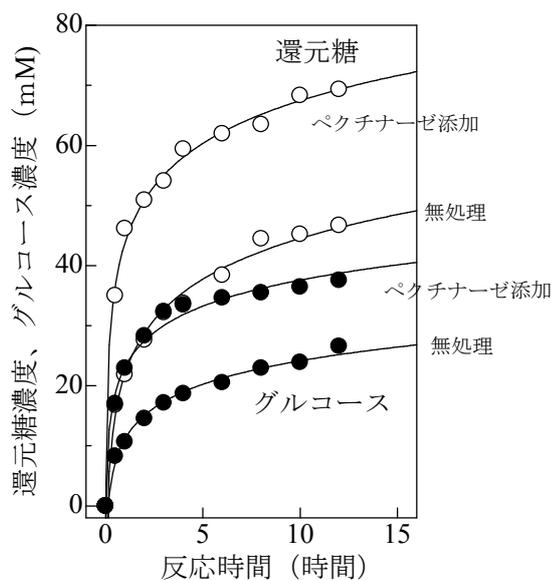
効に進展するものと考え、ペクチン分解酵素であるペクチナーゼやタンパク質分解酵素であるプロテアーゼ等による処理を試みた。洛東化成工業(株)より恵与された6種類の酵素(ペクチナーゼ3種類、プロテアーゼ2種類、マンナーゼ1種類)の中から最も効果的な酵素を見出すため、オオカナダモの乾燥微粉砕物1gをそのまま50mlの0.05M-酢酸緩

衝溶液pH4.5に懸濁し、セルラーゼ製剤0.1gとともに6種の酵素製剤それぞれ0.1g(あるいは0.1ml)を添加して50℃で6時間振とうしながら処理を実施した。すなわち、酵素処理は前処理というよりはセルラーゼ処理と同時に行う形で実施した。6時間の処理後、それぞれの反応液を遠心分離して残渣を取り除き、還元糖およびグルコースの濃度を測定した。その結果、図-4に示すようにマンナーゼには添加の効果が見られなかったが、ペクチナーゼとプロテアーゼを添加した場合は、いずれも還元糖、グルコースともに無添加に比べて生成濃度が増加した。効果があった5種の酵素の中でペクチナーゼ(1)は、グルコース濃度が他と比べて著しく高くなり、還元糖濃度もグルコース濃度の増加に見合う分高くなった。還元糖濃度で見るとプロテアーゼ(2)に著しい効果があるように見えるが、これは本酵素製剤に乳糖が添加してあるためであることが判明し、ペクチナーゼ(1)に比べて効果が小さいと考えられる。そこで、ペクチナーゼ添加の効果を詳しく検討するため、オオカナダモの乾燥微粉砕物2gをそのまま100mlの酢酸緩衝溶液pH4.5に懸濁し、ペクチナーゼ(1)0.2mlおよびセルラーゼ製剤0.2gを添加して50℃で加水分解を実施した。すなわち、ペクチナーゼ(1)を添加する以外は図-1の実験と同様にした。



試料：オオカナダモ (乾燥粉末) 1g  
酵素：エンチロン MCH 0.1g  
緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液、pH4.5 50ml  
反応時間：6時間  
添加酵素名  
0：無添加  
1：ペクチナーゼ (1)  
2：ペクチナーゼ (2)  
3：ペクチナーゼ (3)  
4：プロテアーゼ (1)  
5：プロテアーゼ (2)  
6：マンナーゼ (1)

図-4 オオカナダモ微粉砕物のセルラーゼによる糖化に及ぼす各種酵素の添加効果



試料：オオカナダモ（乾燥粉末） 2g  
 酵素：エンチロン MCH 0.2g  
 ペクチナーゼ(1) 0.2ml  
 緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液、pH4.5 100ml

図-5 オオカナダモ微粉砕物のペクチナーゼおよびセルラーゼによる糖化のタイムコース

その結果、図-5に示すようにペクチナーゼを添加した効果は大きく現れた。すなわち、ペクチナーゼを添加しなかった場合、反応開始12時間後の還元糖濃度は46.7mM、グルコース濃度は26.6mMであったが、ペクチナーゼを添加すると反応開始おおよそ4時間くらいまで急激にグルコースを含む還元糖を遊離し、反応開始12時間後の還元糖濃度は69.3mM、グルコース濃度は37.6mMと遊離する糖類の濃度が著しく増加することが判明した。ペクチナーゼ処理ではセルラーゼによる分解の際に同時に添加するだけでほとんど手間がかからないため、ペクチナーゼのコストを除けば非常に有効な前処理法となることが判明すると同時に、水草の糖化においてはペクチンが物理的にセルラーゼの作用を阻害していることが推定された。

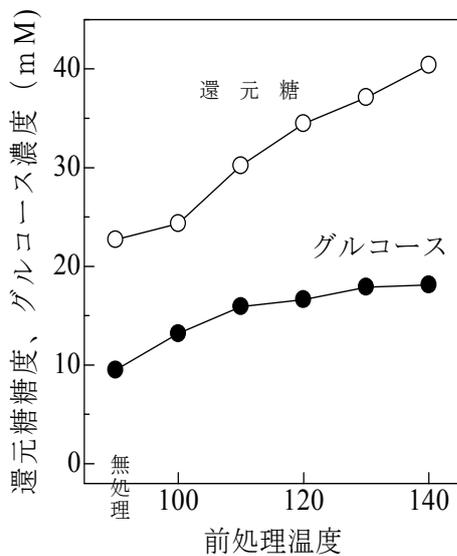
### ③ 高温度処理法の検討

②におけるペクチナーゼの添加効果より、水草の糖化においてはペクチンが物理的にセルラーゼの

作用を阻害していることが推定された。ペクチンは高い温度で分解されるため、ペクチナーゼを添加する代わりに水草を高温処理すればペクチンが分解除去されることによってセルラーゼでの分解が容易になると推定された。そこで、オオカナダモの乾燥微粉砕物1gを50mlの

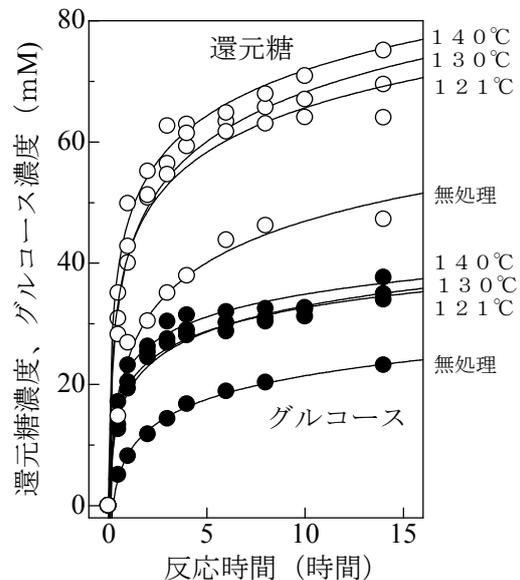
0.05M-酢酸緩衝溶液pH4.5に懸濁し、100℃～140℃で20分間高温処理を施し、冷却後セルラーゼ製剤0.1gを添加して50℃で6時間振とうしながら分解・糖化反応を実施し、無処理の場合と比較した。その結果、図-6に示すように前処理温度が高くなればなるほど、還元糖、グルコースともに生成濃度が増加した。高温度による前処理温は有効であり、傾向から推定して、180℃等高い温度で処理すればより有効であろうことが推測できる。

そこで、前処理としての高温処理の効果を詳しく検討するため、オオカナダモの乾燥微粉砕物2gを100mlの酢酸緩衝溶液pH4.5に懸濁し、121℃、130℃、140℃で20分間処理したものにセルラーゼ製剤0.2gを添加して50℃で加水分解を実施し、そのタイムコースを無処理のものと比較した。すなわち、高温処理を施す以外は無処理のものと同様にした。その結果、図-7に示すように120℃以上で高温処理を施せば、無処理のものと比較して還元糖、グルコースとも著しく増加した。温度が高いほど遊離する糖の濃度は増加したが、121℃、130℃、140℃の間では、大きな差は見られなかった。特にグルコースではほとんど差がなく、実用的には121℃の前処理でも良いと考えられた。また、ペクチナーゼを加えた場合とほぼ同等の効果があり、高価な酵素の代わりに熱処理で対応できることがわかった。熱処理はコストはかからないが、処理や冷却に手間と時間を要するため、実用化においてはペクチナーゼ添加と高温処理は手間とコストによって有利な方を選択する必要がある。



試料：オオカナダモ（乾燥粉末） 1g  
 酵素：エンチロン MCH 0.1g  
 緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液，pH4.5 50ml  
 反応時間：6時間

図-6 オオカナダモ微粉碎物のセルラーゼによる糖化に及ぼす高温処理の効果



試料：オオカナダモ（乾燥粉末） 2g  
 酵素：エンチロン MCH 0.2g  
 緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液，pH4.5 100ml

図-7 高温処理を施したオオカナダモ微粉碎物のセルラーゼによる糖化のタイムコース

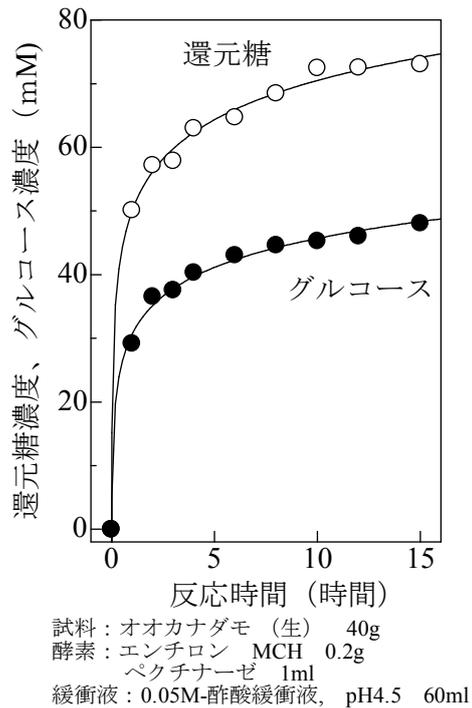
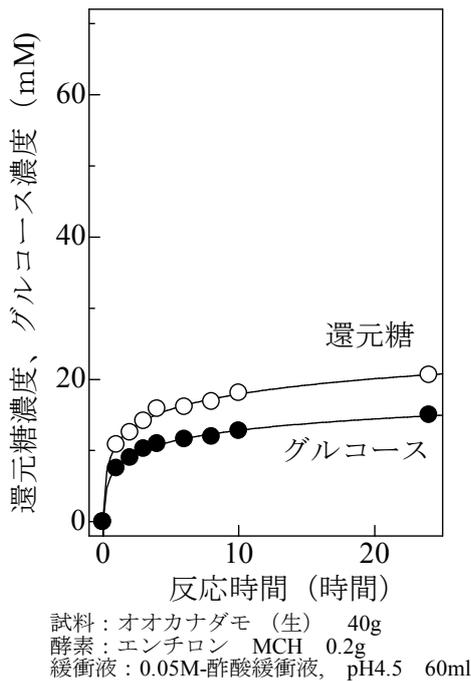
### 3. 3 生の水草の糖化

今まではすべて乾燥させた水草を試料として検討を行った結果であるが、実用化にあたっては水草を乾燥させるためには手間とコスト、エネルギーが必要であるため、刈り取られた生の水草をそのまま用いる方が合理的である。そこで、生の水草を乾燥させずに糖化する手法の検討を行った。

オオカナダモの生の植物体を乾燥重量相当で2gになるよう家庭用のミキサーで汁状に粉碎し、緩衝溶液で100ml容に調整して、0.2%のセルラーゼを添加して加水分解したところ、図-8に示すとおり乾燥した水草を試料とした場合と比べ明らかに分解しにくく、反応開始24時間後の還元糖濃度は20.6mM、グルコース濃度は15.0mMであった。生の植物体はそのままでは加水分解が難しいことがわかった。これは、生のままでは水が多量に残っておりセルロースとペクチンの結合がより強いためであると考えられた。このため、ペクチンさえ分解できれば、乾燥した水草と同様の濃度の還元糖やグ

ルコースが遊離することが期待できる。

そこで、図-8と同様の手法で加水分解を行う際に、図-5に示す実験と同様に0.2%のペクチナーゼ製剤を添加した。その結果、図-9に示すように水草生植物体の場合においてもペクチナーゼ処理の効果は大きく現れ、高濃度でグルコースを含む還元糖を遊離し、反応開始15時間後の還元糖濃度は73.1mM、グルコース濃度は48.1mMと極めて大きく増加した。ペクチナーゼ処理は生の水草の糖化においても有効な前処理（同時処理）法になることが判明し、むしろ生の水草に対する効果の方が絶大であった。すなわち、ペクチナーゼをセルラーゼと同時に添加することによって、生の水草も乾燥した水草と同様の効率で加水分解・糖化ができることが判明し、実用化に一步接近した。



### 3. 4 スケールアップの検討

今までの糖化試験はすべて全容量100mlというラボレベル、ビーカーレベルでの実験結果である。この全量を例えば100 l 規模にスケールアップした際には水草試料の濃度分布が発生したり、温度分布が発生するなど条件が変わってくるため、同じ配合比率で糖化を実施しても同じ結果が得られるとは限らない。そこで、実用化を目指し、スケールアップによって糖の遊離具合に変化があるかどうか調べた。

その結果、図-10の分解タイムコースに示すとおり、100m l 規模の実験とほとんど同様の経過を示し、反応開始15時間後の還元糖濃度は74.4mM、グルコース濃度は35.9mMとなった。すなわち、10 l 規模のスケールアップ実験においては、実験室における100ml規模で見出した反応条件と同様の挙動を振る舞うことが判明した。

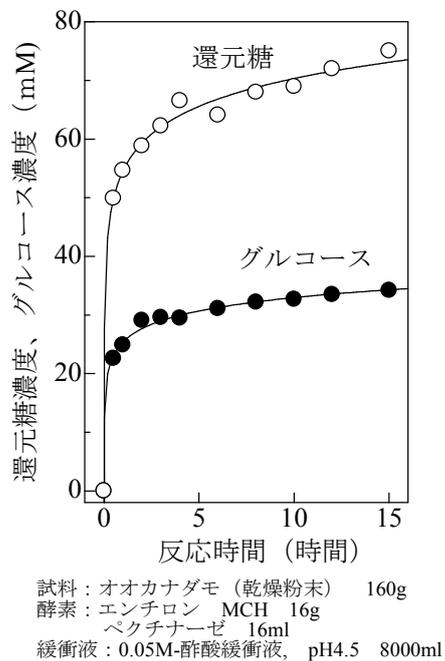


図-10 オオカナダモ微粉碎物のスケールアップ糖化実験のタイムコース

### 3. 5 高濃度水草懸濁液の糖化の検討

今までの糖化試験では水草の懸濁濃度をすべて2%という非常に希薄な濃度で実験を行ってきた。

これは、水草を水に懸濁すると、水草が水を吸収して膨潤し団子状の固まりになり、攪拌できないくらい硬くなり糖化分解反応が進まなくなるため

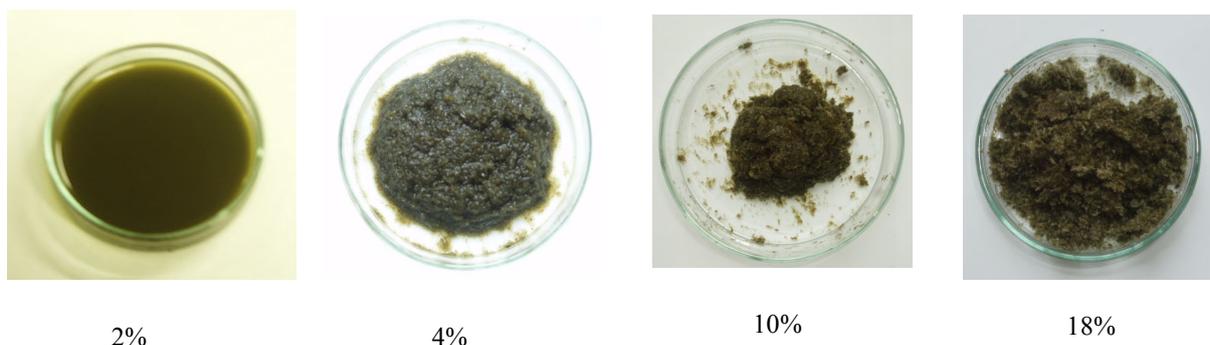


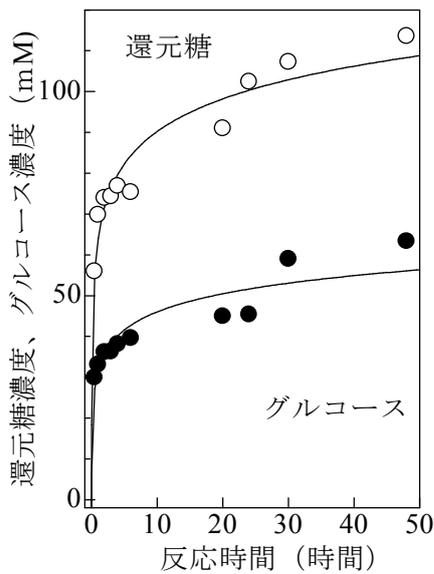
図-11 オオカナダモ微粉砕物を水に懸濁した際の濃度による懸濁液の性状の違い  
(濃度の単位は w/v%)

である。水草の濃度と性状の関係（懸濁液の様子）を図-11に示す。水草濃度が2%の場合は液体状であり、均一な攪拌が可能であり酵素反応は何の障害もなく行うことができる。4%になると半練り状のドロドロ状態になり、マグネチックスターラーでの攪拌は無理である。プロペラ式の高粘度用攪拌機を用いれば攪拌はできるが均一に混じるかどうかはわからない状態になる。10%になると団子状になり水気はほとんど感じない。プロペラ式の攪拌機で攪拌してもプロペラだけが空回りになり攪拌混合はできない。水草濃度が18%になるともはや粉状でパサパサの状態になる。水気は感じなく10%同様攪拌できない。このように、スムーズな攪拌、糖化反応から考えると水草濃度2%の場合が都合がよいが、2%だと水草がすべてブドウ糖からできていて収率100%で完全に分解できたとしても、得られるブドウ糖溶液の濃度は2%であり、これを発酵してもエタノール濃度が最大でも1%程度のものしか得られない。燃料として利用するためには、蒸留や膜による濃縮を行い100%に近いエタノールまで濃縮する必要があるが、効率的なエタノール生産を行うためには、もう少し高濃度の(3%~5%)エタノールを発酵段階で生産する必要がある。

そこで、高濃度の水草懸濁液の糖化について検討した。今回から、本プロジェクト事業により導入した(株)高杉製作所製の小型発酵装置を用いて液体量500~750mlで実験を行った。本装置は1 l程度の容量のガラス槽を有するジャーフェーマンターであり、温度は60℃まで攪拌は800rpmまで制御できる。

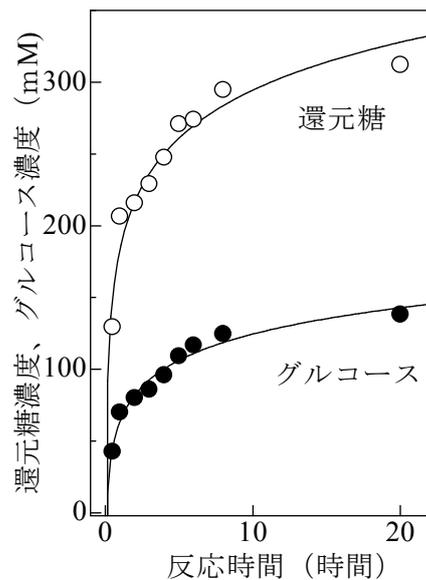
まず、オオカナダモの微粉砕物30gを750mlの酢酸緩衝溶液pH4.5に懸濁し(水草4%)、121℃60分間加熱処理した後、小型発酵装置に移しセルラーゼ製剤を7.5g添加して50℃, 400rpmで加水分解を実施した。糖化分解反応が悪かったため、27時間後にペクチナーゼ7.5mlを添加した。その結果、図-12に示すとおり反応開始24時間後の還元糖濃度は102.4mM、グルコース濃度は45.4mMとなりほぼ漸近状態にあったが、ペクチナーゼ添加後は増加傾向が見られ、反応開始484時間後の還元糖濃度は113.6mM、グルコース濃度は63.4mMとなった。

次にオオカナダモの微粉砕物100gを750mlの酢酸緩衝溶液pH4.5に懸濁し(水草13.3%)、121℃で60分間加熱処理した後、全量を小型発酵装置に移しペクチナーゼ7.5mlとセルラーゼを7.5g添加して50℃, 400rpmで加水分解を実施した。最初はパサパサの状態で粘度が高く攪拌が困難であったが、エアを挿入し強制的に攪拌しているうちに徐々に粘度が低下した。このような実験経過の結果、図-13に示すとおり反応開始20時間後の還元糖濃度は312.1mM、グルコース濃度は138.2mMと大幅に増加した。しかしながら、酵素分解を施しても大量の残渣が残り、取り扱いが困難な性状で、これを直接発酵するには無理があった。これらの結果から、高濃度のグルコース溶液を得るためには、高濃度の水草懸濁液を糖化・分解する必要があることがわかった。ただし、懸濁液の濃度を高くしても、それに見合う倍率でグルコース濃度が高くなるわけではなく、懸濁液の濃度が高くなればなるほど分解効率(グルコースの回収効率)は著しく低下



試料：オオカナダモ（乾燥粉末） 30g  
 酵素：エンチロン MCH 7.5g  
 緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液，pH4.5 750ml

図-12 オオカナダモ微粉砕物(4%懸濁液)のセルラーゼによる糖化のタイムコース  
 (27 時間後にペクチナーゼ 7.5ml を添加)



試料：オオカナダモ（乾燥粉末） 100g  
 酵素：エンチロン MCH 7.5g  
 ペクチナーゼ 7.5ml  
 緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液，pH4.5 750ml

図-13 オオカナダモ微粉砕物(13.3%懸濁液)のペクチナーゼおよびセルラーゼによる糖化のタイムコース

する。また、大量の残渣により取り扱いが困難になった。すなわち、資源となる水草の利用効率が低いまま廃棄することとなるため、懸濁液の濃度は上げつつ分解率や取り扱いやすさを向上する手法を開発する必要がある。

### 3. 6 エタノール発酵試験

3. 4におけるスケールアップ実験で得られた糖化液を2倍程度に濃縮し、これの300mlに清酒酵母を接種し25°Cで6日間培養し、生成するエタノールをガスクロマトグラフ(株式会社島津製作所製GC-2010型)で定量した。その結果、約0.72%のエタノールを生成することが確認できた。また、3. 5の高濃度水草懸濁液の糖化液(上澄み)にそのまま酵母を接種して25°Cで5日間培養すると4%の懸濁液の糖化液からは0.89%、13.3%の懸濁液の糖化液(上澄み)からは1.77%のエタノールが検出できた。やはり、グルコース濃度が高いほど生成するエタノール濃度は高くなり、高濃度エタノールを得るためには、如何にして高濃度のグルコース溶液を得るかがポイントとなることが改めて確認できた。90%以上のエタノールを蒸留により得るため

には、効率性から考えて発酵液に3%以上のエタノールが含まれていることが望まれることから、糖化においてももう少し高濃度のグルコースが得られる手法を考案する必要がある。

### 3. 7 高濃度水草糖化の前処理方法としてのアルカリ処理の検討

前述のとおり3%以上のエタノールを得るためには、より高濃度のグルコースを得る必要があることが判明したため、高濃度のグルコースを得るための水草の処理法の検討を行った。アルカリは酸と同様にリグニンやペクチンを分解するため、水草の分解もスムーズに進むと考え水酸化ナトリウムによるアルカリ処理法を試みた。

まず、水草微粉砕物10gを1N-水酸化ナトリウム水溶液250mlに懸濁し、121°Cで60分間高温処理を施した。冷却後、1.33Mの酢酸水溶液250mlを加えて中和を行ったところ、セルラーゼの至適pHに近いpH5.0になった。これに、ペクチナーゼ1mlとセルラーゼ1gを添加して、50°C、400rpmで加水分解を実施した。その結果、分解開始20時間後の遊離グルコース濃度は、42.6mMとなり、水草懸濁

液2%としては非常に高い値となった。また、分解液の残渣はほとんど無く、色は濃い均一な溶液状となり、水草のほとんどが溶解されていることが分かった。すなわち、前処理法としてのアルカリ処理は、懸濁液の低粘度化、遊離グルコースの高濃度化、分解残渣の削減に有効であり、水草の糖化の有力な前処理法になることが期待できた。そこで、さらに高濃度のグルコース溶液が得られるかどうかを検討するため、水草の量を溶媒に対して10%に増加させて分解実験を行った。

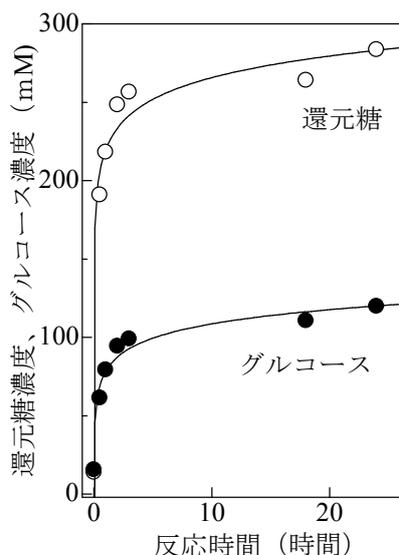
オオカナダモの微粉碎物50gを1Lの三角フラスコに取り1N-水酸化ナトリウム水溶液250mlを加えて懸濁し、121°Cで60分間高温処理を施した。冷却後、1.33Mの酢酸水溶液250mlを加えて中和を行ったところ、pHは4.8になった。最初は団子状で粘度が高く攪拌が困難であったが、ペクチナーゼ5mlとセルラーゼ5g（両酵素とも濃度1%）を添加し、50°Cの温水浴に浸しつつ三角フラスコのまま暫く振り混ぜながら攪拌すると、すぐに粘度は低下した。そこで全量を小型発酵装置に移し50°C、400rpmで加水分解を引き続き実施した。なお、2種の酵素を加えた時点を加水分解開始点とした。その結果、遊離する還元糖とグルコースのタイムコースは図-14のとおりとなり、最終的に還元糖濃度283.6mM、グルコース濃度119.9mMの糖液が得られた。これは、懸濁液濃度から考えると図-13の実験結果よりも15%程度グルコースの遊離効率が良くなっていると考えられる。また、分解液は濃い緑色のスープ状となり残渣もほとんど無く、アルカリ処理を施さない場合（図-12, 13の実験等）と比較すると明らかに性状が違った。残渣がほとんど生じないため、分解過程や次の発酵過程での取り扱いが容易である点に大きなメリットがある。

前処理としてのアルカリ処理法には特に分解液の性状や残渣が著しく少なくなる点で優位性があることが判明したので、次に製造コストを考慮した実用化レベルの酵素濃度での検討を実施した。オオカナダモの微粉碎物50gを図-14の実験

と全く同様にアルカリ処理を施し、今度はペクチナーゼ1mlとセルラーゼ1g（両酵素とも濃度0.2%）を添加し図-14と同様の手法で加水分解を実施した。その結果、遊離する還元糖とグルコースのタイムコースは図-15のとおりとなり、反応開始14時間後の還元糖濃度は196.9mM、グルコース濃度は92.6mMと酵素濃度1%の場合（図-14）と比較して遊離する還元糖、グルコースともに濃度が低下したが、エタノール生産と直接関係のあるグルコース濃度は20%程度の減少に止まった。0.2%の実用化レベルの酵素濃度でも、十分な濃度のグルコースが遊離されることが分かった。前処理として1N-程度のアルカリで処理を施せば、水草が高濃度であっても懸濁液の粘度を低下させることができ、容易に糖化分解や発酵の過程に進むことができる。また、水酸化ナトリウムで処理後、一定濃度の酢酸を計算量加えるだけであるので、ハンドリングは容易であり、発酵過程に影響がなければ有用な前処理法となることが示唆された。

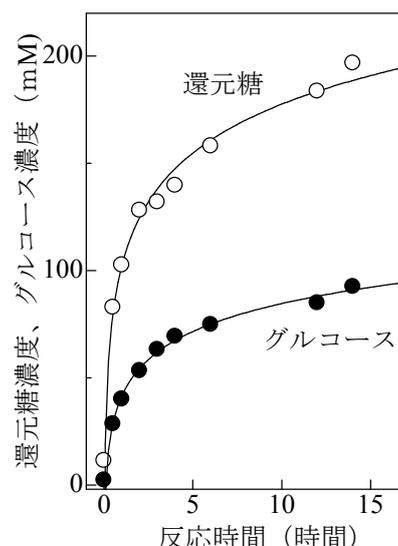
### 3.8 アルカリ処理を施した水草糖化液のエタノール発酵試験

3.7におけるアルカリ処理を施した水草糖化液（上澄み）2種にそのまま酵母を接種して25°Cで5日間培養し、生成するエタノールをガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所製GC-2010型）で定量した。その結果、2つの試料ともエタノールはほとんど検出することができず、酵母の添加・培養によってエタノールは生成しなかった。3.7において、グルコース濃度はエタノールが2~3%程度生成するには十分な量あることが確認されているため、アルカリ処理がエタノール発酵に影響を及ぼしたものと考えられる。3.5における実験においてpHには問題がないことが明らかになっているため、アルカリ処理により生成した何かの化学物質が酵母の生育あるいはエタノール生成を阻害するためと推測される。アルカリ処理は、糖の生成や懸濁液の粘度低下、残渣の減少に有効であるが



試料：オオカナダモ（乾燥粉末） 50g  
 酵素：エンチロン MCH 5g  
 ペクチナーゼ 5ml  
 緩衝液：0.5N-酢酸緩衝液、pH4.8 500ml

図-14 アルカリ処理を施したオオカナダモ微粉砕物のペクチナーゼおよびセルラーゼによる糖化のタイムコース（酵素濃度：1%）



試料：オオカナダモ（乾燥粉末） 50g  
 酵素：エンチロン MCH 1g  
 ペクチナーゼ 1ml  
 緩衝液：0.5N-酢酸緩衝液、pH4.8 500ml

図-15 アルカリ処理を施したオオカナダモ微粉砕物のペクチナーゼおよびセルラーゼによる糖化のタイムコース（酵素濃度：0.2%）

最も肝心なエタノール生成に悪影響を与えるため、このままでは使用できないことが分かった。アルカリ処理法を採択していくためには阻害物質を特定のうち、この物質を除去する手法を考案する必要がある。

#### 4. まとめと今後の展開

琵琶湖の水草を原料としてバイオエタノールを生産する場合、その第1段階として水草を糖化して発酵性の糖類を得る必要がある。この糖化段階では硫酸等の酸を触媒として使用する場合が多いが、本研究開発においては硫酸等の酸を使用せずに酵素（セルラーゼ）を使用する非硫酸法での検討を行った。これは、硫酸を使用すればその廃液が環境に負荷を及ぼしたり、中和処理等を要するからである。検討の結果、前処理等を施さずにセルラーゼ単独での糖化の場合は、還元糖が45mM強、グルコースが25mM強に止まったが、セルラーゼと同時にペクチナーゼを添加したり、120℃～140℃の高温で前処理を施せば、還元糖濃度が70mM程度、グルコース濃度が35mM程度まで増加した。すなわ

ち、酵素による糖化法は前処理次第で十分に実用化に供する可能性があることが判明した。このペクチナーゼを添加する手法は、生の水草植物体にも有効であることが判明し、乾燥させることなく刈り取った水草を糖化できる目処が付き、より実用化に近づいたと考えられる。また、糖化液の糖濃度を増加させるため、水草懸濁液の濃度を13.3%まで上げて酵素糖化を行ったところ、還元糖濃度は300mM以上、グルコース濃度は140mM弱と大幅に増加させることに成功した。この糖化液に酵母を添加して、エタノール発酵を行ったところ1.77%のエタノールを得ることができたが、燃料として使用できる99%以上のエタノール<sup>4)</sup>を得るためには、最低3%程度のエタノール濃度がほしいところである。この糖化液について還元糖として検出されているものの中には、酵母では発酵できない糖類が含まれると考えられることから、本プロジェクト事業で京都大学によって開発された遺伝子組み換え酵母を使用すれば、エタノール濃度はもっと増加するものと期待できることから、実用化においてはこれらの技術を組み合わせたシステム化

が必要である。

2年間の研究により公設試としての研究部分は終了した。今後の展開としては、実用化企業を中心に実証化プラントを駆使した実用化研究を技術的に支援していく予定である。そして、本研究で開発したペクチナーゼ処理とセルラーゼ糖化を同時に行う手法を技術移転するとともに、京都大学で開発された遺伝子組み換え酵母によるエタノール発酵を行い、早期の実用化を目指す予定である。

## 参考文献

- 1) 琵琶湖博物館電子図鑑(外来生物) <http://www.lbm.go.jp/emuseum/zukan/gairai/>
- 2) 洛東化成工業株式会社ホームページ <http://www.rakuto-kasei.net/>
- 3) 松本 正, 平成19年度滋賀県東北部工業技術センター  
研究報告書, **10, 31 (2008)**
- 4) 中日新聞サンデー 版(2007年11月4日) :  
「バイオ燃料」

## ブラックフォーマル用浜ちりめんの素材開発（２）

### —ポリエステルとの交擦による寸法安定性を高めた素材の開発—

浜ちりめんの洋装化に関する研究（５）（共同研究）  
ブラックフォーマルウェアとしての適応性（４）

繊維・高分子担当 石坂 恵

滋賀県立大学人間文化学部 森下あおい

長浜の地場産業である浜ちりめんについて、ちりめんの素材特性を活かした和装素材の新たな活路を見出すため、ブラックフォーマルウェアとしての適応性の検証を目的に感性面、物性面から客観的に検討を行い、課題を解決するような素材開発に取り組んでいる。ちりめんの消費性能に関する欠点である寸法安定性を改善するため、絹とポリエステルを交擦し、ポリエステルのヒートセット効果により、寸法安定性の高い素材を作ることを目指し、混合方法や割合による寸法変化や絹（ちりめん）の風合い変化の関係を検討することを目的とした。その結果、よこ糸にポリエステルを交擦させることにより、よこ方向の寸法安定性効果が得られた。

#### 1. はじめに

長浜の地場産業である浜ちりめんは、高級な和服地として用いられてきた。しかし、洋服が生活の中心である今日では、その素材の美しさに触れる機会は減少している。そこで、洋服の一素材としての浜ちりめんの適応性について、感性面、物性面から客観的に検証する必要があると考えられる。

ちりめん地に対する消費者の意識調査<sup>1)</sup>の結果から、“よいものを長く着る”ブラックフォーマルウェアの生地により適しているのではないかと考え、ブラックフォーマルウェア素材としての浜ちりめんの可能性について検討を行ってきた。

SD法による素材のイメージ・テクスチャの評価実験と物性値の評価との関連を検討した結果、ブラックフォーマル素材として、より適したちりめんの開発の方向性は、なめらかなしぼ、適度な重み、色味のよさの3つの要素を高める必要があることを導いた<sup>2)</sup>。昨年度は、この課題を解決するような素材を開発した<sup>3)</sup>。今年度は、さら

に消費性能に関する欠点である寸法安定性を改善する素材を開発することを目指した。絹とポリエステルを交擦し、ポリエステルのヒートセットにより、寸法安定性効果が得られるのではないかと考え、混合方法や割合による寸法変化や絹（ちりめん）の風合い変化の関係を検討することを目的とした。

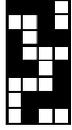
#### 2. 方法

##### 2. 1 試織

よこ糸に絹とポリエステルを交擦させることによって設計要因が寸法安定性に与える効果を検討した。

よこ糸への交擦を検討した理由は、よこ糸に強撚糸を用いることで、縮緬の特徴であるしぼが作られることから、よこ糸が素材の形態を決める要因となっており、縮みへの影響も大きいのではないかと考えた。また、ちりめん地の表面はよこ糸よりもたて糸が多く表れることから、たて糸は絹を用いた方が手触りの変化が少ないのではないかと

表1 設計概要

原料		蔑と本数 (羽/3.78cm)	打込 (本/3.78cm)	組織図
たて糸	よこ糸			
生糸 27中//3本	生糸 ①585T/m・S ↘ 2330T/m・Z 900T/m・Z ↘ 1870T/m・S ②①の逆 配列①①②②	27中×5本(因子3) 27中×3本(因子2) 27中×1本(因子1)	100 4本入	161
				

と考えたからである。

表2 検討因子と水準

効果的な条件設定の検討手段として、実験計画法を用い、L18混合系直交法<sup>4)</sup>を用いて、18点の試作を行った。表1に設計概要、

	水準1	水準2	水準3
因子1 芯糸	S1本	P1本	—
因子2 乾式(イタリー)撚糸	S3本, P0本	S2本, P1本	S0本, P3本
因子3 湿式(水撚り)撚糸	S5本, P0本	S4本, P1本	S2本, P3本
因子4 仕上げテンション	弱	中	強
因子5 ヒートセット温度	180℃	160℃	140℃

S:Silk, P:PET

表2に条件設定を行った因子と水準、表3に試作を行った18点の条件一覧を示す。ただし、表1の糸構成は、今回試作を行った18点の基本となるサンプルNo.1を示している。

糸や織組織については、昨年度の研究結果から最も課題を解決したサンプルであるNo.5の設計を用いた。表面がなめらかであり、重さも目標値にするために、一般的なちりめん用いられるよりも、たてよこに細い糸を用い、よこ二重織にしたものである。

ポリエステル糸については、27Dの生糸の織度に近く、黒原着糸として市販されている36Dの糸を用いた。通常、ポリエステルは、高圧染色(高温)でなければ染められないが、あらかじめ染色されているポリエステルを用いることで、絹のみを後染することで、染色特性の異なる絹とポリエステルを交撚することによる染色の問題に対応することにした。

設定した因子は、因子1:芯糸、因子2:乾式撚糸、因子3:湿式撚糸、因子4:仕上げテンション、

表3 試作条件一覧

	因子1 芯糸	因子2 乾式撚糸(イタリー撚糸)	因子3 湿式撚糸(水撚り)	因子4 仕上げテンション	因子5 ヒートセット温度
1	生糸27D×1本	生糸27D×3本	生糸27D×5本	弱	180℃
2	生糸27D×1本	生糸27D×3本	生糸27D×4本 PET×1本	中	160℃
3	生糸27D×1本	生糸27D×3本	生糸27D×2本 PET×3本	強	140℃
4	生糸27D×1本	生糸27D×2本 PET×1本	生糸27D×5本	弱	160℃
5	生糸27D×1本	生糸27D×2本 PET×1本	生糸27D×4本 PET×1本	中	140℃
6	生糸27D×1本	生糸27D×2本 PET×1本	生糸27D×2本 PET×3本	強	180℃
7	生糸27D×1本	PET×3本	生糸27D×5本	中	180℃
8	生糸27D×1本	PET×3本	生糸27D×4本 PET×1本	強	160℃
9	生糸27D×1本	PET×3本	生糸27D×2本 PET×3本	弱	140℃
10	PET×1本	生糸27D×3本	生糸27D×5本	強	140℃
11	PET×1本	生糸27D×3本	生糸27D×4本 PET×1本	弱	180℃
12	PET×1本	生糸27D×3本	生糸27D×2本 PET×3本	中	160℃
13	PET×1本	生糸27D×2本 PET×1本	生糸27D×5本	中	140℃
14	PET×1本	生糸27D×2本 PET×1本	生糸27D×4本 PET×1本	強	180℃
15	PET×1本	生糸27D×2本 PET×1本	生糸27D×2本 PET×3本	弱	160℃
16	PET×1本	PET×3本	生糸27D×5本	強	160℃
17	PET×1本	PET×3本	生糸27D×4本 PET×1本	弱	140℃
18	PET×1本	PET×3本	生糸27D×2本 PET×3本	中	180℃

因子5：ヒートセット温度である。因子1～3は、よこ糸の構成要素であり、混合方法と本数（割合）を検討した。因子4は、たて方向の寸法変化に影響があると考えた要素である。因子5は、通常のポリエステル織物では、180℃10秒でヒートセットが行われているが、絹と混合させるために、より低い温度でセット効果を得たいと考え、検討条件に加えた。ヒートセット（因子5）は、精練、仕上げ加工（クリップテンターによる巾出し（仕上げテンション（因子4）））後に、ピンテンターを用いて、30秒間熱を加えた。

## 2. 2 寸法変化の測定

JISL1096 8.64 織物の寸法変化の測定方法により、浸透浸せき法(C法)を行った。

## 2. 3 物性値の測定

試作したサンプルの物性値の測定として、ブラックフォーマルウェア素材としての浜ちりめんの改良点である、①なめらかなしぼ【SMD（表面粗さ）：3μm程度】、②適度な重み【重さ：200～230g/m<sup>2</sup>（900～1,000g/反（12m））】、③色味がよいもの（より黒いもの）【明度L\*：11以下】の目標値との比較検討を行った。

なめらかさの指標として、KES-FB4 表面試験機（カトーテック（株）製）を用いて表面粗さ（SMD）を測定した。また、色味（黒さ）の指標として、色差計 CM-3500d（ミノルタ（株）製）を用いて明度L\*を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 寸法変化の検討

表4に、試作した18点の寸法変化率を示す。よこ方向は、絹100%であるNo.1を除くと、寸法変化率は0～-1.34%で、すべて一般衣料品としての基準値である-3%以下であったが、たて方向は、-6.60～-12.22%で寸法改善への効果は低く、目標とした-3%以下の織物を作ることはできなかった。

表4 C法による寸法変化

No.	寸法変化率(%)	
	たて	よこ
1	-9.35	-1.86
2	-10.85	-1.11
3	-11.67	-0.11
4	-8.97	-1.34
5	-9.11	-0.72
6	-10.69	-0.37
7	-9.91	-0.55
8	-10.22	-0.33
9	-7.35	0.00
10	-12.22	-1.17
11	-8.46	-0.86
12	-8.43	-0.19
13	-9.72	-0.87
14	-9.76	-0.52
15	-6.60	-0.15
16	-10.15	-0.43
17	-7.10	-0.15
18	-6.73	-0.02

よこ糸にポリエステルを交捻した方法では、よこ方向への寸法安定性効果は得られたが、たて方向への寸法安定性効果は不十分であり、よこ糸だけでなく、たて方向の設計を検討すべきであることが分かった。

図1-1、図1-2に、因子と水準ごとに平均値を求めた要因効果グラフを示す。図1-1はたて方向、図1-2はよこ方向である。たてよこ共に、ポリエステルが増えるほど、寸法安定性の効果が大きくなる傾向がみられた。

実験計画法を利用し、分散分析を行った結果、たて方向については、仕上げテンション(p=0.003≤0.01)が寸法安定性に有意な効果があることが分かった。よこ方向については、乾式撚糸(p=0.089≤0.15)、湿式撚糸(p=0.003≤0.01)に有意な効果があり、その影響度は湿式撚糸、乾式撚糸の順に大きいことが分かった。また、たてよこ共に、140～180℃では、ヒートセット温度が寸法安定性に及ぼす有意な差はみられなかった。よこ方向に湿式撚糸の影響が大きい原因として、強撚をかける工程である湿式撚糸は、ちりめん独特の織物の形態を決める影響が大きいと推察した。また、強い

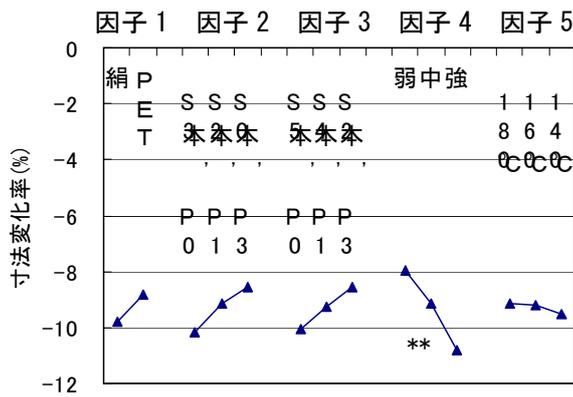


図 1-1 要因効果グラフ (たて)

撚りが加かることにより、糸の使用量が増えることから、ポリエステルが効果を得られやすいのではないと思われる。

### 3. 2 表面特性の検討

図 2 に、試作した 18 点の表面粗さを示す。もとにした設計は、昨年の結果から表面粗さ  $3.69 \mu\text{m}$  の予定であったが、絹 100% の No.1 を含めて、どれも SMD の値が平均値で  $5.02 \sim 8.10 \mu\text{m}$  と大きく、予定していたなめらかさを得ることができなかった。

今回の試作と昨年との違いとして、織設計はほぼ同じであったが、精練での縮みを把握するため

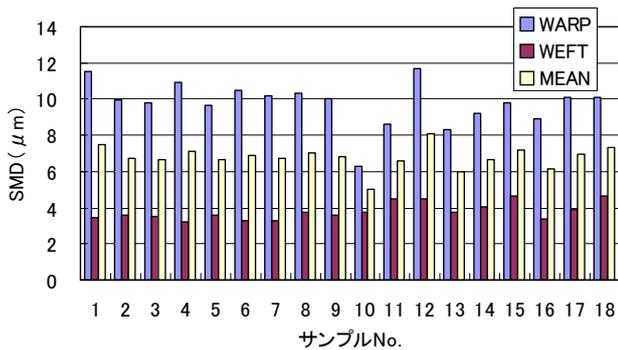


図 2 表面粗さ

表 5 表面粗さの仕上げ条件比較

乾燥方法	仕上げテンション	SMD ( $\mu\text{m}$ )		
		WARP	WEFT	MEAN
自然乾燥	なし	9.67	5.67	7.67
自然乾燥	弱	10.06	5.00	7.53
自然乾燥	中	14.18	5.24	9.71
自然乾燥	強	14.99	5.23	10.11
シリンダー乾燥	なし	12.37	6.11	9.24
シリンダー乾燥	中	9.02	5.16	7.09

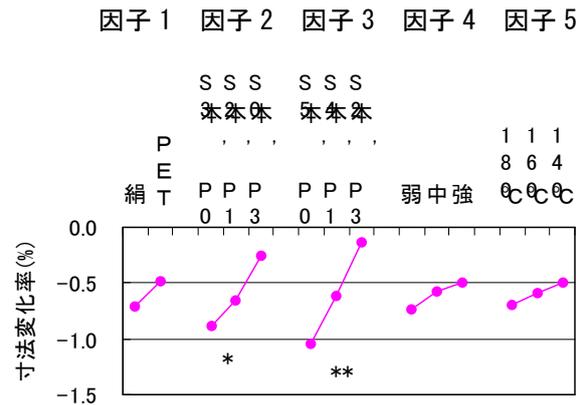


図 1-2 要因効果グラフ (よこ)

に通常ちりめんの仕上げ工程で用いているシリンダー乾燥を行わずに、自然乾燥を行った。また、たて方向の縮みの影響をみるために、仕上げテンションの強さを変えていた。

そこで、表面粗さが大きくなった要因として、精練後の乾燥方法（自然乾燥・シリンダー乾燥）と仕上げテンションの強さ（弱・中・強）についての仕上げ条件を検討することにした。その結果を、表 5 に示す（変りちりめんを使用）。よこ方向の表面粗さは変化が少ないが、たて方向は、乾燥とテンションの条件により、 $9.02 \sim 14.99 \mu\text{m}$  の違いがみられた。仕上げテンションが大きいほど、たて方向の表面粗さが大きく、仕上げテンションをかけた場合、自然乾燥よりもシリンダー乾燥の方が表面粗さが小さくなった。たて方向の仕上げテンションが大きいほど、よこ方向へ縮む力が大きくかかり、よこ糸に沿ってたて糸の凹凸が大きくなり、たて方向の表面粗さが大きくなることが推察された。また、仕上げテンションの条件にもよるが、シリンダー乾燥ではシリンダーで布を圧縮することにより、しぼがなめらかになったといえる。乾燥方法や幅出し条件等仕上げ加工の違いにより、表面粗さに関する風合いが異なることが分かった。

### 3. 3 重さの検討

図 3 に、試作した 18 点の重さを示す。No.1,2,4,10

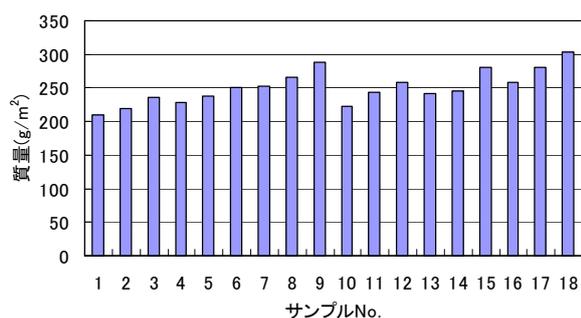


図3 重さ

は、200~230g/m<sup>2</sup> 目標値に入った。これらは、よこ糸9本のうち、ポリエステルが0~1本のサンプルである。ポリエステルの織度が、生糸よりも大きかったため、ポリエステルを多く含むほど、重さが増す結果になった。ポリエステルの使用量に合わせて、織度を調整する必要がある。

### 3. 4 色味の検討

図4に、試作した18点の明度を示す。絹100%のNo.1の表側は、11.1でわずかに11を超えたものの、他のサンプルはすべて11以下となり、目標値とする黒さを得ることができた。ポリエステル糸は黒原着糸を使用し、濃染加工をすることで、染色特性の異なる2種類の素材を交差させた場合でも、目標とした黒さに均一に染めることができ、課題を解決することができた。

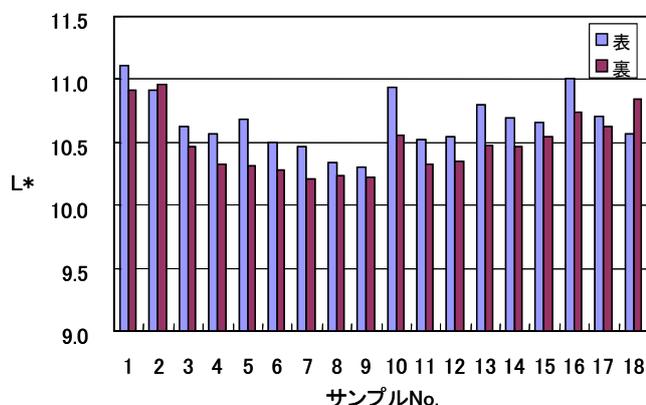


図4 色味 (明度)

## 4. まとめ

寸法安定性を高めるため、よこ糸にポリエステルを交差させた18点の試織を行った。その結果、よこ方向への寸法安定性効果が得られた。

以下、好まれるブラックフォーマル用の素材としての浜ちりめんの開発の方向性についてまとめる。

①なめらかなしぼ【SMD (表面粗さ) : 3μm 程度】

糸は、たて、よこともに一般的なちりめんに使われる糸よりも細くする。乾燥方法、仕上げ条件等による表面粗さへの影響を把握する必要がある。

②適度な重み【重さ : 200~230g/m<sup>2</sup> (900~1,000g/反(12m))】

糸を細くした分の重さを増やす方法として、よこ二重織にすることが効果的である。ポリエステルの使用量を考慮した織度設定を行う。

③色味のよさ【明度L\* : 11以下】

ポリエステルは黒原着糸 (先染糸) を用い、濃染加工を行う。

④寸法安定性【一般衣料品として寸法変化率(C法) : ±3%】

よこ糸にポリエステルを交差させることにより、よこ方向の寸法安定性効果が得られる。たて方向への効果は少なく、たて方向の設計検討 (仕上げテンション、たて糸へのポリエステル使用等) が必要。寸法安定性に与える要因として、たて方向は仕上げテンションの影響が大きく、よこ方向は、湿式撚糸、乾式撚糸の順に影響が大きい。

今後の取組および課題として、よこ糸にポリエステルを使用する方法ではたて方向への寸法安定性効果が少なかったため、たて方向の縮みを改善するような方法の検討が必要であると考え。たて糸にポリエステル糸を使った場合について、検討したいと思う。

謝辞

この研究は、平成21年度大学派遣研修制度により、滋賀県立大学工学部材料科学科山下義裕講師

のご指導ご助言をいただいた。山下義裕講師に感謝します。

#### 文献

1) 塩山章子：服飾デザインにおける浜ちりめんの適応性  
滋賀県立大学人間文化学部生活文化学科生活デザイン専攻卒業論文（2004）

2) 石坂 恵, 森下あおい：浜ちりめんの洋装化に関する研究(3)（共同研究）－ブラックフォーマルウェアとしての

適応性(2)－ 滋賀県東北部工業技術センター 平成 19 年度 研究報告書（2008）

3) 石坂 恵, 森下あおい：ブラックフォーマル用浜ちりめんの素材開発（浜ちりめんの洋装化に関する研究(4)（共同研究）ブラックフォーマルウェアとしての適応性(3)）  
滋賀県東北部工業技術センター 平成 20 年度 研究報告書（2009）

4) 上田太一郎：Excel で学ぶ営業・企画・マーケティングのための実験計画法（株）オーム社（2006）

# 鉛フリー銅合金鋳物「ビワライト」の実用化と普及支援 ～ 硫黄成分に着目した含鉛青銅の機械的特性 ～

機械・金属材料担当 阿部 弘幸、斧 督人  
滋賀バルブ協同組合

関西大学化学生命工学部 教授 小林 武 准教授 丸山 徹

市中で多用される含鉛青銅CAC406の硫黄含有量を1年半に亘り調査した結果、硫黄は確かに含有され、その量が比較的低いグループと比較的高いグループに分類されることがわかった。含有硫黄の高低による、機械的物性（引張強さと伸び）調べた結果、両者にほとんど差が無いことがわかった。

## 1. はじめに

RoHS指令や水道法の改正で、水道水中へのPbの溶出規制など有害元素の規制は世界的な潮流となっている。鉛フリー半田に始まり、現在では多くの鉛フリー銅合金が開発されてきている。そのほとんどがPbの代わりにBiやSeを添加したものであり、これらは特に砂型鋳造では鋳造欠陥が起りやすいことが問題となっている。著者らは産学官連携で全く新しいタイプの球状硫化物分散型鉛フリー銅合金「ビワライト」を開発し、平成21年10月にはCAC411としてJIS認証化（JIS-H-5120「銅及び銅合金鋳物」など）された。しかしながら、歴史の浅い材料であるだけに、ユーザーから含有硫黄の影響や特殊な環境下での耐久特性など各種の性能評価に関する要望が出てきているのも事実である。本報



写真1 ビワライトで鋳造した玉型弁の弁体

では、特に硫黄成分に着目して、市中の含鉛青銅CAC406中の硫黄含有量を調査した上で、これが機械的特性に及ぼす影響について評価試験を行ったので報告する。

## 1. 市中CAC406の硫黄含有量

国内銅合金鋳造企業4社で扱う含鉛青銅CAC406の硫黄含有量を約1年半に亘り分析調査した。硫黄の分析は、炭素硫黄同時分析装置（LECO社製CS-444型）を使い、積分燃焼法にて行った。

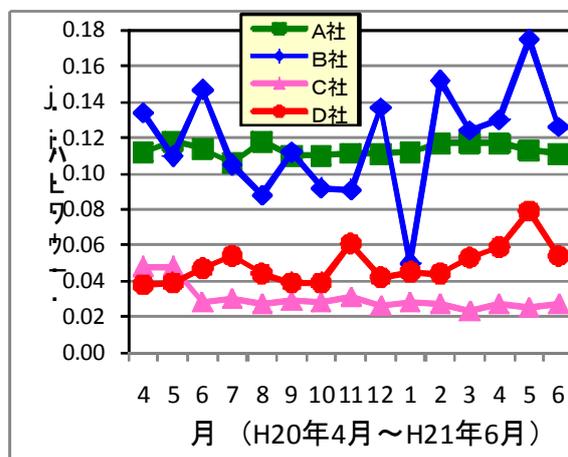


図1 市中CAC406の硫黄含有量の経月変化

この結果、比較的硫黄の高いグループ（S=0.12%前後：A・B社）と比較的硫黄の低いグループ（S=0.04%前後：C・D社）に分類できることがわかった。また、2種類（X、Y社）のCAC406地金の硫黄を分析したところ、それぞれ0.11%および0.04%であった。従って、CAC406

の硫黄の高低は、鑄造工程ではなく地金由来と推定される。尚、ASTM（米国材料試験協会）では銅合金地金（C83600）中の硫黄は0.08%以下となっているが、日本では規定されていないのが現状である。

### 3. 硫黄含有量の違う市中CAC406の機械的特性

上記で述べた硫黄含有量の違うA、B、D社のCAC406砂型鑄造品について、機械的特性（引張強さ、伸び）を測定し、引張強さと伸びについてプロットした（図2）。比較的硫黄の高いグループ（S=0.12%前後：A・B社）と比較的硫黄の低いグループ（S=0.04%前後：D社）にほとんど差が無く、この硫黄含有量範囲では、機械的性質に及ぼす影響は無いものと思われる。尚、CAC406及び411のJIS規格値は、引張強さ195（N/mm<sup>2</sup>）以上、伸び15（%）以上である。

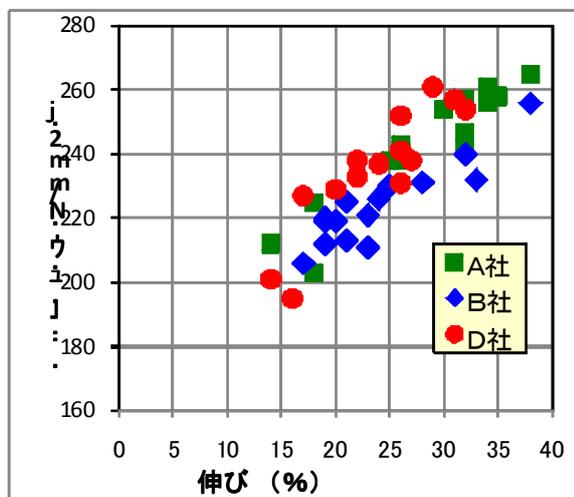


図2 市中CAC406の引張強さ及び伸びの経月変化

### 4. まとめ

市中のCAC406の硫黄眼流量を継続的に調査することにより以下の知見を得た。

- (1) 比較的硫黄の高いグループ（S=0.12%前後：A・B社）と比較的硫黄の低いグループ（S=0.04%前後：C・D社）に分類される。
- (2) 上記両グループ間の機械的性質（引張強さ

と伸び）の差は認められない。

### 文献

- 1) 「平成13年度 鉛レス銅合金鑄物の開発報告書」  
平成14年2月、(社)日本非鉄金属鑄物協会、  
(財)素形材センター
- 2) 「平成14年度 鉛レス銅合金鑄物実用上の問題点解明研究」  
平成15年2月、(社)日本非鉄金属鑄物協会、  
(財)素形材センター
- 3) 「青銅鑄物を使用した水道用バルブ・コック等の鉛浸出対策と現状」  
平成14年11月、(財)素形材センター
- 4) 「第47回銅及び銅合金技術研究会講演大会講演概要集」、  
平成19年11月、(社)日本伸銅協会
- 5) 「第151回全国講演大会講演概要集」  
平成19年10月、(社)日本鑄造工学会
- 6) 「第153回全国講演大会講演概要集」  
平成20年10月、(社)日本鑄造工学会
- 7) 「第155回全国講演大会講演概要集」  
平成21年10月、(社)日本鑄造工学会
- 8) 小林武、丸山徹る：鑄造ジャーナル、Vol.5、No.7 (2009)
- 9) 阿部弘幸、丸山徹、野洲拓也、松林良蔵、小林武：鑄造工学 81 (2009)、661
- 10) 銅合金鑄物の溶解方法編集委員会編：現場技術シリーズ No.129「銅合金鑄物の溶解法」、中小企業団体中央会、(1969)
- 11) 「耐圧性に優れた鑄物用無鉛銅合金」  
特許第3957308号、平成19年5月18日、滋賀バルブ協同組合、滋賀県

# 樹脂成型品の表面物性向上に関する研究（第1報）

環境調和技術担当 中島 啓嗣、宮川 栄一

超臨界二酸化炭素（SC-CO<sub>2</sub>）を用いて超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）フィルムへのエポキシプレポリマーおよびアミン系硬化剤の含浸を試みた。その結果、エポキシプレポリマーについては超臨界条件の中でも温度の影響が大きいことがわかった。また、アミン系硬化剤については、CO<sub>2</sub>との反応が起こるためにSC-CO<sub>2</sub>による含浸は困難であることがわかった。また、アミン系硬化剤 DC11 を添加したUHMWPE 試料について SC-CO<sub>2</sub> 処理を行ったところ、硬化剤単体で起こったアミン系硬化剤と CO<sub>2</sub> との反応がブレンド試料内部でも起こっていることが IR 測定により確認できた。SC-CO<sub>2</sub> 処理前後の UHMWPE/DC11 ブレンドフィルムの表面硬度をマイクロゴム硬度計により評価したところ、この処理により表面硬度が増加することがわかった。

## 1. はじめに

超臨界流体は液体と同程度の密度を持つため、様々な物質に対して溶解力を有する。その特性を活かし、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-CO<sub>2</sub>）は有機溶媒を使用しないグリーンケミストリーの観点、不純物混合を防ぐ観点等から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、農薬の抽出等で実用化されている<sup>(1)</sup>。

一方、可塑化効果を利用した成形技術や含浸させたCO<sub>2</sub>による発泡成形技術、高分子へのSC-CO<sub>2</sub>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<sup>(2)</sup>。

本研究では、超臨界染色技術の応用として、反応性物質を樹脂中に含浸・反応させることにより樹脂表面の効果的な改質技術の開発を目的とし、今年度は物質含浸に及ぼす超臨界パラメータの影響およびアミノ化合物と二酸化炭素の反応を用いた樹脂の表面硬化について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）は作新工業（株）提供の M340 を用いた。エポキシプレポリマーは

828、硬化剤はアミン系の DC11（共にジャパンエポキシレジン（株））を用いた。その他の試薬は特級の市販品をそのまま使用した。

### 2.2.1 エポキシプレポリマーの含浸

試料は、粉末状 UHMWPE 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）製））、厚み 0.3mm のフィルムを作製した。フィルム成形後、すぐに冷却したアルミ板に挟んで急冷したものを切り出し試料片とした。SUS216 製 50ml の耐圧容器に試薬と試料片を入れ、炭酸ガス相溶化装置（日本分光（株）製）を用いて超臨界処理を行った。液体状の試薬と試験片が直接接触しないように、試験片はガラスウールで挟んで設置した。処理前後の試料片の重量から含浸量を算出した。

### 2.2.2 アミン系化合物を用いた表面処理

粉末の UHMWPE に DC11 を添加し、常温で2時間攪拌後、先と同じ条件でプレスして試料片を作製した。UHMWPE と DC11 のブレンド比は 100/6.3、100/20 とした。表面をエタノールで洗浄後、上記耐圧容器および装置を用いて超臨界処理を行った。

### 2. 3 評価

電子天秤は MC 5 (ザルトリウス・メカトロニクス・ジャパン(株)製) を用いた。IR 測定には FTIR=8300 および AIM-8000R (株島津製作所製)、SEM 観察には S-3000N (株日立製作所製) を使用した。表面硬度はマイクロゴム硬度計 MD-1 capa (高分子計器(株)製) を用いて評価した。

### 3. 結果及び考察

エポキシプレポリマー828 の超臨界含浸処理を試薬量 (エポキシプレポリマー量)、圧力、時間、温度のパラメータを変えて実施した。試薬量は 0.5~2.0ml、圧力は 10~20MPa、時間は 1~3hr、温度は 50~100°Cとした。試薬量、圧力、時間の各パラメータは含浸量にあまり影響を与えない結果が得られた。一方、温度は、この4種類のパラメータの中では最も大きい影響があり、温度の上昇に伴い含浸量が増加する傾向が得られた (Fig. 1)。比較的低压力で超臨界流体の温度を上昇させた場合、温度上昇による溶解性の向上よりも、超臨界流体の密度減少の影響が大きく、溶解度は低下する<sup>(3)</sup>。今回の結果も同様に、SC-CO<sub>2</sub> に溶解したエポキシプレポリマーが、温度を上昇する過程で SC-CO<sub>2</sub> に対する溶解度が低下することにより、樹脂側へ拡散 (含浸) が促進されたと考えている。

アミン系硬化剤 DC11 についても同様の処理を行ったところ、常温で液体状態である DC11 が固化

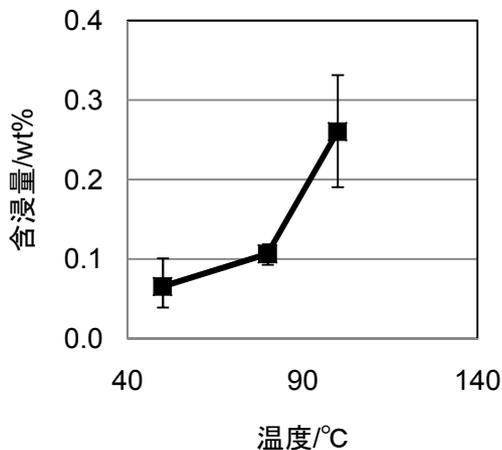


Fig. 1 Effect of temperature on impregnation of epoxy prepolymer into UHMWPE film.

し、常温、常圧においてもその状態を保った (Fig. 2)。処理前後の DC11 の IR 測定 (ATR 法) 結果を Fig. 3 に示す。SC-CO<sub>2</sub> 処理後の IR スペクトルは、アミノ基の伸縮振動に由来する 3300cm<sup>-1</sup> 付近の吸収が処理前のそれに比べて低波数側にシフトした。これは、アミノ基と CO<sub>2</sub> の水素結合によるものと考えられる。また、処理後の IR スペクトルのみ 1660cm<sup>-1</sup> と 1300cm<sup>-1</sup> 付近に吸収が観察された。これは、それぞれ第 1 級アミン塩の -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> の逆対称変角振動、対称変角振動に対応する吸収であると考えている。つまり、DC11 中のアミノ基が系内の CO<sub>2</sub> と反応し、アミン塩に類似した状態を形成しているために、固体状に形態が変化したと考察している。以上のことから、超臨界二酸化炭素を用いたアミン系硬化剤 DC11 の含浸は困難であることがわかった。

DC11 を添加した UHMWPE 試料を SC-CO<sub>2</sub> 処理 (40°C、10MPa、1hr) を行った。SC-CO<sub>2</sub> 処理後の試料の SEM 観察結果を Fig. 4 に示す。どちらの試料に

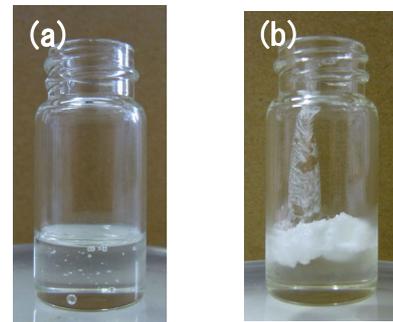


Fig. 2 Appearance of DC11 (a) before (b) after SC-CO<sub>2</sub> treatment.

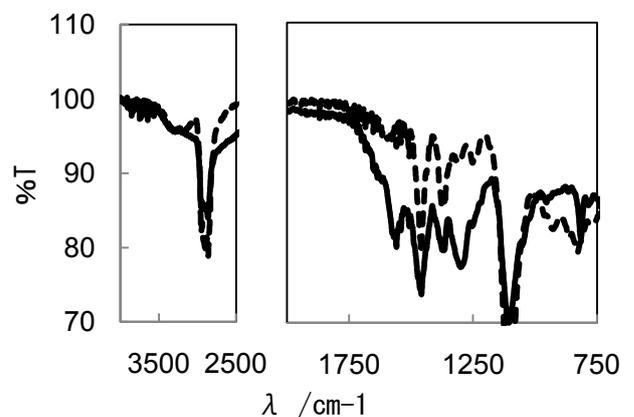


Fig. 3 IR spectrum of DC11 before (dash) and after (solid) SC-CO<sub>2</sub> treatment.

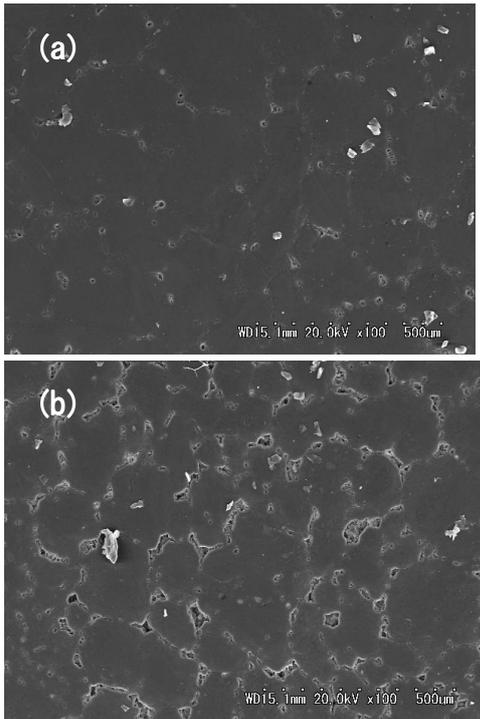


Fig.4 SEM image of UHMWPE / DC11 blend after SC-CO<sub>2</sub> treatment ; UHMWPE / DC11 blend ratio (a) 100 / 6.3, (b) 100/20

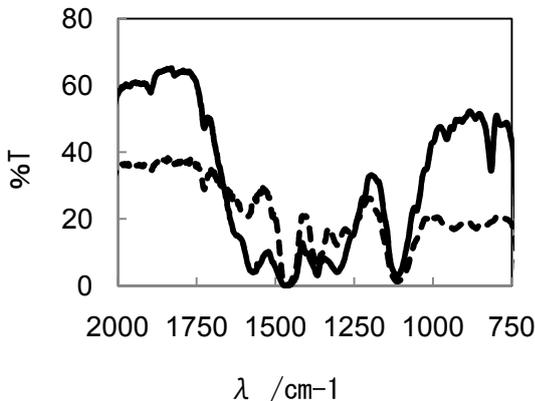


Fig.5 IR spectrum of UHMWPE / DC11 (100 / 20) blend before (dash) and after (solid) SC-CO<sub>2</sub> treatment.

についても材料表面に 10~30 μm 程度の細孔がみられ、DC11 の添加量が多いほど細孔の数が多いことがわかる。ここには示さないが処理前の試料についても同様の細孔が観察されたことから、この細孔は添加した DC11 が表面をエタノールで洗浄・除去することにより生じたものであると考えられる。

処理前後の試料を切断し、試料内部について IR 測定 (透過法) を行った。UHMWPE / DC11 ブレンド比が 100/20 の試料に関する IR 結果を Fig. 6 に

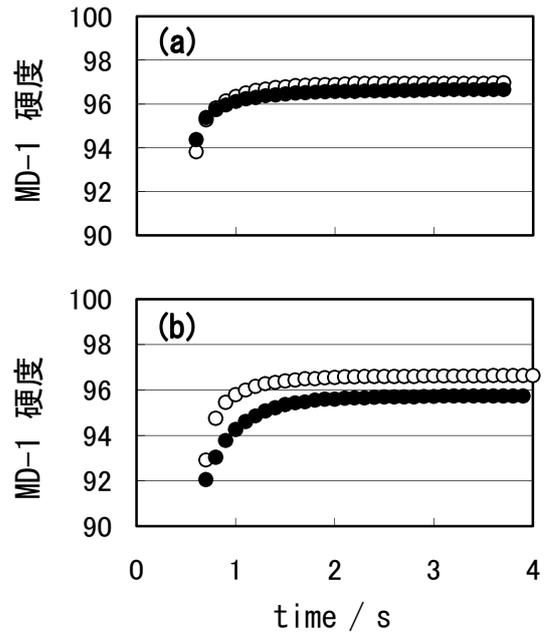


Fig.6 Rubber hardness of UHMWPE / DC11 blend before (●) and after (○) SC-CO<sub>2</sub> treatment. ; UHMWPE / DC11 blend ratio (a) 100 / 6.3, (b) 100/20

示す。先ほどの DC11 単体の IR チャート同様に処理後の試料については 1600cm<sup>-1</sup>、1300cm<sup>-1</sup> 付近の吸収が見られ、フィルム内部においても DC11 単体同様の反応が起こっていると推察できる。その他の試料についても同様のピークが検出できた。

超臨界処理前後の試料の表面硬度をマイクロゴム硬度計で測定し、5 回測定した平均値を Fig.6 に示す。処理前後の試料は、ともに時間経過に伴い硬度は増加し、約 2 秒で平衡に達した。平衡値の値は、ブレンド比が 100/6.3、100/20 のどちらの場合も SC-CO<sub>2</sub> 処理により増加した。

以上のことから、DC11 を添加した試料に超臨界二酸化炭素処理を施すことにより、試料内部においても DC11 と二酸化炭素の反応が起こり、UHMWPE の表面硬度が増加したと考えられる。

#### 4. まとめ

SC-CO<sub>2</sub> を用いて UHMWPE フィルムへのエポキシプレポリマーおよびアミン系硬化剤の含浸を試みた。その結果、エポキシプレポリマーについては超臨界条件の中でも温度の影響が大きいことがわかった。また、アミン系硬化剤については、CO<sub>2</sub> との反応が起こるために SC-CO<sub>2</sub> による含浸は困

難であることがわかった。

また、アミン系硬化剤 DC11 を添加した UHMWPE 試料について SC-CO<sub>2</sub> 処理を行ったところ、硬化剤単体で起こったアミン系硬化剤と CO<sub>2</sub> との反応がブレンド試料内部でも起こっていることが IR 測定により確認できた。SC-CO<sub>2</sub> 処理前後の UHMWPE/DC11 ブレンドフィルムの表面硬度をマイクロゴム硬度計により評価したところ、この処理により表面硬度が増加することがわかった。

#### 謝辞

本研究の SC-CO<sub>2</sub> 処理、表面 SEM 観察、表面物

性測定には、財団法人 JKA 競輪補助物件である炭酸ガス相容化装置（平成 18 年度）、X線マイクロアナライザ付走査型電子顕微鏡（平成 11 年度）および全自動マイクロゴム硬度計（平成 16 年度）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)3) 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)

# ドライ加工用 cBN コーティング工具の開発 —BN 層内の剥離対策および評価方法の検討—

機械・金属材料担当 所 敏夫、今田 琢巳  
神港精機（株） 野間 正男  
滋賀県立大学 小川 圭二、中川 平三郎

機械加工における環境負荷低減などのためにはドライ切削加工が望まれ、磁界励起イオンプレーティング法(MEP-IP 法)による cBN コーティング工具の開発を目指し、種々の膜質の改善を実施してきた。しかし切削加工を行うと BN 膜内で剥離が発生している場合もあり、成膜中の基板電圧の印可方法を検討した。その結果、従来は基板電圧を 0V から徐々に印可してきたが、途中の電圧を省略(-50~-70V または-40~-70V を省略)することにより従来に比べ密着性が向上した。

## 1. はじめに

cBN は、高硬度・耐酸化性など機械的・化学的に優れた特性を有し、切削や研削用工具として活用が進められている。切削工具としては cBN 焼結体で実用化されているが高価であり、チップングしやすいために、その用途範囲は拡大していない。そこで cBN 特性を生かしながら工具コスト低減と複雑形状工具への適用を目指して、cBN 成膜工具の開発に取り組んでいる。

著者らはこれまでに、磁界励起イオンプレーティング法(MEP-IP 法)における cBN 成膜工具への適用のため種々の検討<sup>1)-5)</sup>を実施した。しかし、切削試験等を行うと BN 層内で剥離している場合があり、BN 層内の成膜条件を検討し、BN 層内の密着性を向上できたので報告する。

## 2. BN 層内の剥離状況

超硬工具上に TiN 膜を成膜しさらにその上に BN 膜を成膜したコーティング工具の切削時の逃げ面の状況を図 1 に示す。元素分析結果から、摩耗していない本来の BN 面と工具刃先の母材が露出している間に B と N が検出され、BN 層内の剥離が生じていることがわかる。また、図 2 に示すように、超硬基板上に同様に TiN/BN を成膜した

膜断面観察試料において、ごく一部であるが研磨により部分的に BN 層内で膜が剥離していた場合も観察された。

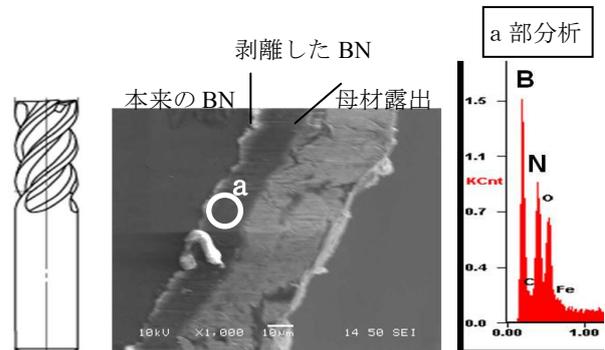


図 1 切削後の工具逃げ面の BN 層内剥離

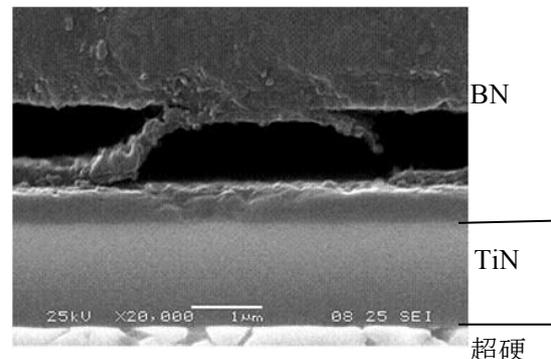


図 2 膜断面における BN 層の剥離

### 3. BN 層内の剥離抑制の考え方

本成膜は磁界励起イオンプレーティング法 (MEP-IP)<sup>6)</sup>で行われ BN に Ar<sup>+</sup>イオンの衝撃力を与えることにより相変態を起こし cBN を生成するものと考え、Ar<sup>+</sup>イオンの衝撃力に関係すると思われる基板電圧を 0V から徐々に印可していた。

BN 膜の断面を TEM 観察した結果、下層部から順に aBN, tBN, wBN, cBN と変化していることが推察されている。tBN は六方晶系の構造であり剥離に対しては弱い層であることがうかがえる。そのため、tBN 層の生成を抑える成膜条件を見出すことが必要と考えた。

そこで、図 3 の概念図に示すように tBN が生成される可能性がある基板電圧を省略して成膜する手法を検討した。

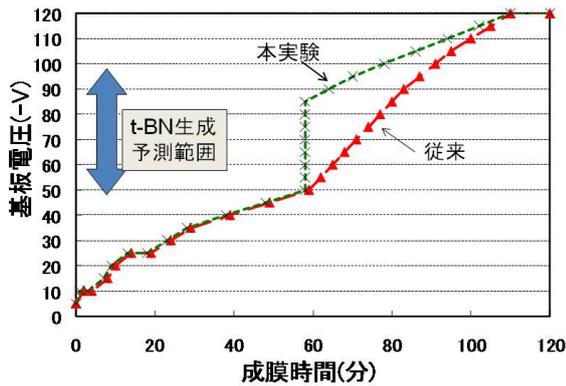


図 3 基板電圧の印可パターンの変更

### 4. 実験方法

BN 膜の成膜基板は、鏡面仕上げした抗折力が異なる 2 種類の超硬を用いた。基板への BN 成膜は MEP-IP 法にて TiN コーティング (1.4 μm) を行い、さらに BN (1 μm) をコーティングした。

成膜条件は、表 1 に示すように基板電圧の最大値を -120V 一定とし基板電圧を省略した条件で行い、その他の条件は一定とした。BN 層内の密着性の評価は表 2 に示すように硬さ試験機 (ロックウェル、ビッカース) による膜の剥離状況から調査した。

表 1 成膜条件

基板電圧 (V)	MAX	-120V
	省略	-20~-90 で 7 段階 (1)-50~-60, (2)-50~-70 (3)-50~-80, (4)-40~-90 (5)-40~-70, (6)-30~-70 (7)-20~-70, (8)省略なし
アノード		50V30A
Ar:N <sub>2</sub> (ml/min)		60:55
EB (mA)		500→450
超硬基板		A: 抗折力 2.2GPa B: 抗折力 2.1GPa

表 2 密着性評価の圧痕試験

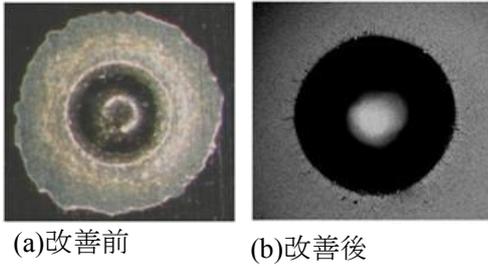
		試験力	圧子
ロックウェル	HRC	1471N	円錐ダイヤモンド(円錐角度 120°, 先端の曲率半径 0.2mm)
	HRD	980.7N	
	HRC	588.4N	
ビッカース	HV30	294.2N	正四角錐ダイヤモンド(対面 136°)
	HV2	19.61N	

## 5. 結果および考察

### 5. 1 超硬基板による違い

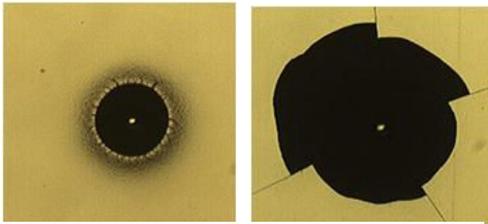
以前から膜の密着性評価<sup>7)</sup>として超硬基板 A 上に成膜して HRC による圧痕剥離試験を実施してきた。以前は基板電圧を 0V から徐々に印可し基板電圧を省略しない条件で種々の改善を行ってきた。図 4 に以前の膜の圧痕剥離試験結果を基板電圧の省略をしない条件における改善前と改善後を示す。改善後は膜剥離もなく密着性が良好であり、超硬基板 A を用いた HRC 圧痕試験ではこれ以上の密着性が向上したとしても評価できない。そのため、基板電圧の省略による膜の圧痕試験評価は、基板の靱性が低い超硬基板 B を用いることにした。図 5 に成膜前の超硬基板のみの HRC 圧痕状況を示すが、超硬基板 B は基板がチップングを起こ

し靱性が超硬基板 A に比べ低いことがわかる。



(a)改善前 (b)改善後

図 4 基板電圧を省略しない成膜条件における HRC 圧痕による膜の密着性評価

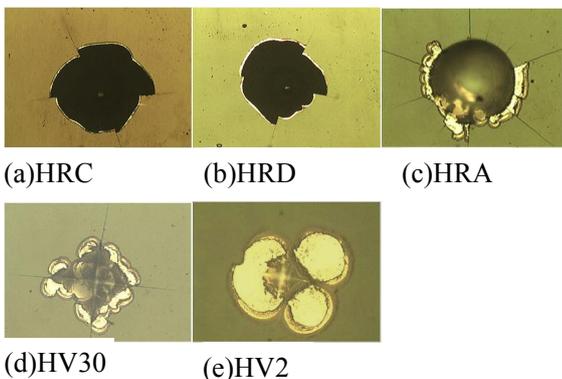


(a)超硬基板 A (抗折力:2.2GPa) (b)超硬基板 B (抗折力:2.1GPa)

図 5 超硬基板のみの HRC 圧痕(膜なし)

## 5. 2 基板電圧省略による膜密着性評価

図 6 に膜の密着性の評価として、超硬基板 B 上に基板電圧の省略をしない条件で成膜した試料について表 2 に示す各種の圧痕試験結果を示す。図 6 より HRC, HRD の圧痕においては基板からチッピングが起こり、基板が破壊されているため膜の密着性評価に適さない。HRA, HV30, HV2 の圧痕は基板のチッピングがなく膜が剥離している。したがって、超硬基板 B 上に基板電圧を省略した BN 成膜試料を HRA, HV30, HV2 にて圧痕試験することにより膜の密着性評価できる。



(a)HRC (b)HRD (c)HRA  
(d)HV30 (e)HV2

図 6 基板電圧を省略しない成膜条件における各種の圧痕状況

図 7~9 に基板電圧を省略した BN 成膜試料と省略しない試料との HRA, HV30, HV2 による圧痕状況をそれぞれ示す。

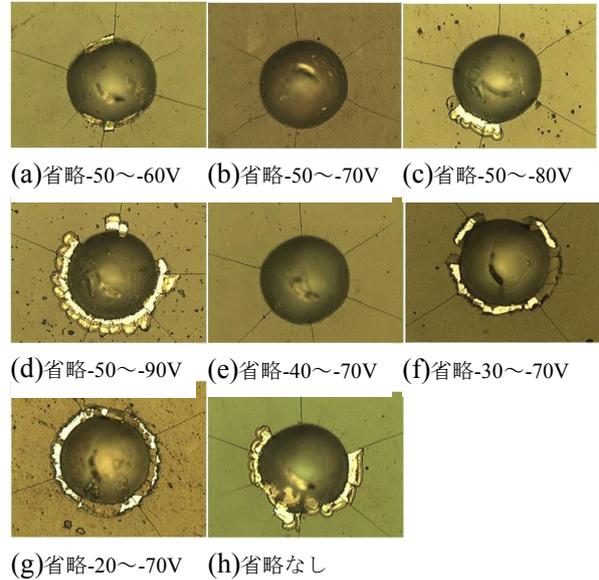


図 7 HRA 圧痕による膜の密着性評価

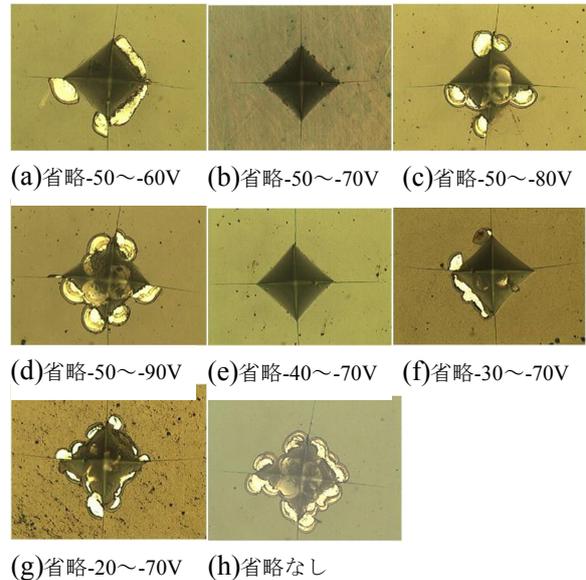


図 8 HV30 圧痕による膜の密着性評価

図 7, 8 の HRA, HV30 においては基板電圧省略なしに比べ、-50~-70V および-40~-70V を省略すると膜の剥離がなく密着性が向上していた。図 9 の HV2 においては基板電圧省略なしに比べ、-50~-60V, -50~-70V, -50~-80V および-40~-70V を省略すると膜の剥離がなく密着性が向上していた。圧痕の膜剥離試験結果から、密着性が良好な基板

電圧範囲は HRA, HV30 に比べ HV2 が広いいため、HV2 圧痕試験では最適な電圧省略範囲が評価しにくいと考えられる。

したがって、HRA, HV30 の圧痕試験により膜の密着性評価ができ、基板電圧の省略範囲も絞り込み、-50~-70V および-40~-70V の基板電圧を省略することにより密着性が向上した。

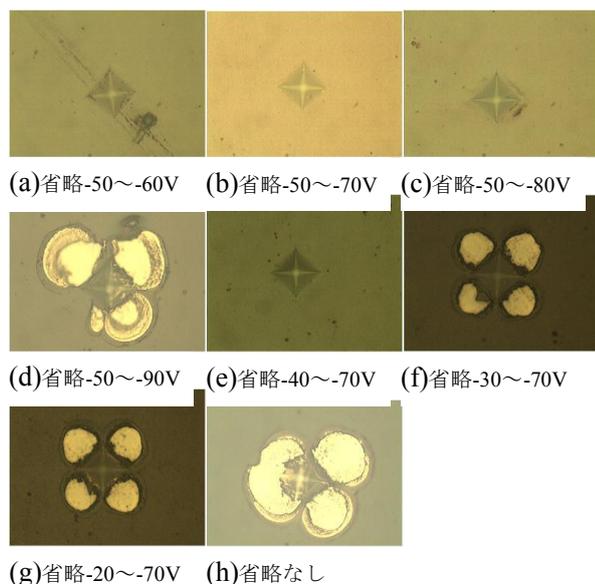


図9 HV2 圧痕による膜の密着性評価

## 6. まとめ

磁界励起イオンプレーティング法(MEP-IP 法)において、BN 膜内の剥離を抑制するため、従来は基板電圧を 0V から徐々に印可していたが、途中の印可電圧を省略して BN 成膜して、硬さ試験機の圧痕試験を行い BN 膜の密着性を評価した。

(1)従来は靱性の高い超硬基板 A 上に BN 成膜した試料を用い HRC 圧痕試験で膜の密着性を評価してきたが、種々の検討により膜剥離がなく密着性が向上してきており、さらなる密着性の向上評価には適さない。

(2)新たな密着性評価方法として、靱性の低い超硬基板 B を用い HRA または HV30 の圧痕試験により、本成膜条件(基板電圧の省略)の密着性を評価できた。

(3)従来の基板電圧を省略しない条件に比べ、-50~-70V および-40~-70V を省略すると膜の剥離が

なく密着性が向上していた。

## 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。

## 文献

- 1) 松芳隆之, 中川平三郎, 大塚英夫, 小松原大雅, 野間正男:2004 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2004) 135
- 2) 所敏夫, 大西宏明, 野間正男, 小川圭二, 中川平三郎:2006 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2006) 271
- 3) 所敏夫, 大西宏明, 野間正男, 小川圭二, 中川平三郎:2007 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2007) 161
- 4) 佐藤真知夫, 所敏夫, 大西宏明, 野間正男, 小川圭二, 中川平三郎:平成 19 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告(2008) 1
- 5) 所敏夫, 今田琢巳, 野間正男, 小川圭二, 中川平三郎:平成 20 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告(2009) 13
- 6) 野間正男, 玉岡克康, 小松永治:真空, 6(2004) 488
- 7) 所敏夫, 佐藤真知夫, 大西宏明, 野間正男, 小川圭二, 中川平三郎:平成 17 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告(2006) 45

# アクリル樹脂板の高品位切削加工技術の確立

## ー各種コーティング工具によるアクリル樹脂板の切削特性評価ー

機械・金属材料担当 今田 琢巳

保護フィルム付き樹脂板の高品位切削加工技術の確立を目指し、高硬度、低摩擦性に優れた各種コーティング（DLC、TiAlN、c-BN）工具を試作し、アクリル樹脂板の切削特性を評価した。耐溶着性についてはDLCコーティング工具が最も良好で、表面粗さ及び切削抵抗も最も低い結果となった。しかし、工具がコーティング膜により高硬度化したことで靱性不足に伴う刃先の微小チップングが発生した。

### 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、特にアクリルやポリカーボネート樹脂板は、優れた透明性と耐衝撃性を持ち合わせ、各種導光板、カメラレンズ、表示パネル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。特に切削面の透明性が求められる加工用途では単結晶ダイヤモンドによる鏡面加工が行われているが、工具コストが莫大で、また、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。昨年度の研究では、左右ねじれ刃複合超硬工具を用いることで、アクリル樹脂板の上下面に貼られた保護フィルムを捲れ・破れを発生させずに切削できる可能性が得られたが、切削面の透明性に課題が残った。本年度は切削面の透明性向上を狙いに、耐溶着性、低摩擦性、高硬度に特徴がある各種コーティング膜（DLC、TiAlN、c-BN）を超硬工具へ施しアクリル樹脂板の切削評価を実施した。

### 2. 実験内容

#### 2.1 実験方法

実験に使用した装置、切削方法、被削材を表1及び図1に示す。実験では安田工業製立型マシ

ングセンタ YMC325 を用いてアクリル樹脂を切削加工し、各種コーティング工具の切削性を比較評価した。実験では被削材を真空チャックで固定し、エアブローにより切り屑除去しながら、樹脂板の側面をダウンカット方向に切削加工した。切削評価は初期切削（切削距離 1m）及び工具摩耗評価時（切削距離 100m）において実施した。尚、被削材は、初期切削評価にはアクリル樹脂板（100×200×3mm）を用い、摩耗評価時にはアクリルブロック材（100×200×50mm）を用いた。

表1 実験方法

加工機	メーカー	安田工業(株)製 マシニングセンタ YMC325
	主軸最高回転数	30000 min <sup>-1</sup>
	X、Y、Z軸駆動方式	全軸リニア駆動
	ホルダ方式	#30、2面拘束
被削材	初期切削用：アクリル樹脂板（100×200×3mm） 摩耗評価用：アクリルブロック（100×200×50mm）	
潤滑・冷却	エアブロー方式	
固定方法	セイワ(株)製 真空チャック S-1型	

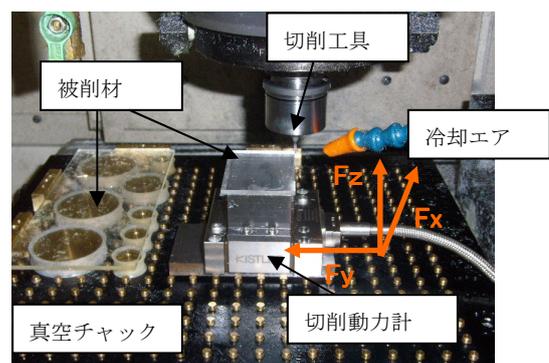


図1 実験風景

## 2. 2 各種コーティング工具

コーティング膜の選定には、①樹脂との耐溶着性の改善 ②スムーズな切り屑除去 ③加工面の表面粗さの改善 ④工具寿命の向上を考慮し、表2の通り3種類のコーティング膜(DLC、TiAlN、c-BN)を選定した。

今回の実験に採用したDLC膜は水素フリーDLC膜で、水素含有DLC膜に比べ耐剥離性が良好で高硬度でありながら低摩擦性に優れたコーティング膜である。また、TiAlN膜は高速切削性が特徴であるコーティング膜で、主要なコーティング膜の一つである。c-BN膜は、現在、神港精機(株)と実用化に向け共同開発中であるが、膜の特徴として高硬度、低摩擦性、化学的安定性、表面の平滑性が挙げられ、①～④の課題に対する有効性を検証するため選定した。

コーティングに用いる超硬工具母材は、日進工具(株)製ノンコート超硬工具(φ6、2枚刃、ねじれ角15°)とし、各種コーティング膜を施し試験工具を作成した。尚、c-BNコーティング工具については、過去の検討経緯より、ねじれ角30°、逃げ角20°の超硬工具(φ6、2枚刃)を用いた。

表2 各種コーティング超硬工具

	工具	特徴	硬度(Hv)*3	摩擦係数*3
①	ノンコート*1	超微粒子超硬	1500~1800	-
②	DLC*1	高硬度、平滑性、水素フリー	7000	0.1
③	TiAlN*1	高速切削、耐熱性	2400~2600	0.55
④	c-BN*2 (開発中)	低摩擦性、高硬度、化学安定性	4000~5000	~0.1

\*1 ねじれ角15° \*2 ねじれ角30° \*3 メーカーカタログ値

## 2. 3 切削加工条件

各種コーティング工具の亚克力樹脂に対する耐溶着性を比較評価するため、切削加工条件は表3の通りとした。1刃当たりの送り速度を0.1mm/刃に固定し、切削速度を4000min<sup>-1</sup>、8000min<sup>-1</sup>、20000min<sup>-1</sup>に設定し比較評価を行った。尚、静的な工具刃先のブレ量は3μm以下となるように調整した。初期切削評価時は、亚克力樹脂板(100

×200×3mm)の底から1mm刃先を出した状態に工具をセットし、切削距離が1mとなった時点で切削を終了した。また、工具摩耗評価時は、亚克力ブロック上面から4mm切り込んだ状態で100m切削した時点で切削を終了した。

表3 切削加工条件

項目	設定条件	
主軸回転数(min <sup>-1</sup> )	4000、8000、20000	
1刃当たり送り速度(mm/刃)	0.1固定	
切り込み量(mm)	半径方向	0.1
	軸方向	4.0
切削方法及び方向	ダウンカット、側面切削	
冷却方法	エアブロー	
工具突き出し量(mm)	25	

## 2. 4 評価方法

切削評価には初期切削時及び摩耗評価時のそれぞれにおいて切削抵抗を測定した。切削抵抗の測定は、図1のように、亚克力樹脂板を接着剤で固定した固定治具を動力計に固定し、キスラー(株)三成分切削動力計9256Cを使用した。尚、切削抵抗は送り分力、主分力、軸方向分力を測定したが、送り分力と軸方向分力は、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、主分力方向の切削抵抗の最大振幅で比較検討した。また、加工面の表面粗さの測定は、小坂研究所製表面粗さ測定機を使用し、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光学顕微鏡システムを使用した。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	(株)小坂研究所製SE500
走査型電子顕微鏡	日本電子(株)製JSM-6380LV
切削抵抗測定	(株)キスラー製9256C
光学顕微鏡システム	ソニック(株)BS-8000II

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 切削評価結果

#### 3. 1. 1 表面粗さ評価結果(初期切削時)

初期切削時(切削距離1m)の亚克力樹脂板の加工面における表面粗さRy(JIS1994)を図2に示す。初期切削時の表面粗さRyは、いずれの回転数においてもDLCコーティング工具が良好で、20000min<sup>-1</sup>の場合Ry0.37μmと最も良好であった。

切削速度の上昇 ( $8000\text{min}^{-1} \rightarrow 20000\text{min}^{-1}$ ) に伴い、ノンコート工具及び TiAlN コーティング工具、c-BN コーティング工具は、表面粗さが悪化する傾向が見られたが、DLC コーティング工具は、切削速度の上昇しても表面粗さの悪化は見られなかった。一方、c-BN は、初期切削時の表面粗さが  $Ry$  約  $2.7\mu\text{m}$  と最も悪く、高速回転域になるに従って切削性の悪化が顕著に見られた。

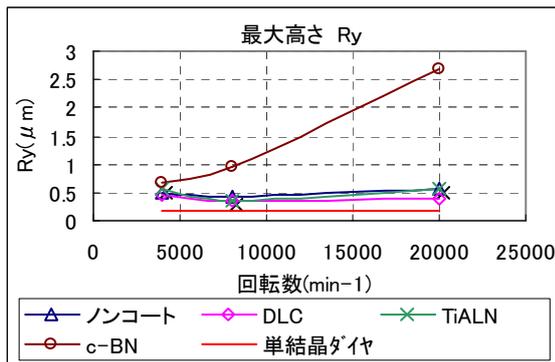


図2 初期切削時における表面粗さ結果

### 3. 1. 2 表面粗さ評価結果 (摩耗評価時)

アクリル樹脂ブロックを 100m 切削し工具摩耗を進行させた後、その工具を使用してアクリル樹脂板を切削した。その切削面における表面粗さ  $Ry$  を図3に示す。図3よりノンコート工具及び DLC コーティング工具は、初期切削時に比べ 100m 切削後の表面粗さは大幅に悪化し、DLC コーティング工具の表面粗さ  $Ry$  は  $6.1\mu\text{m}$  であった。一方、TiAlN コーティング工具は表面粗さに大きな変化は見られなかった。

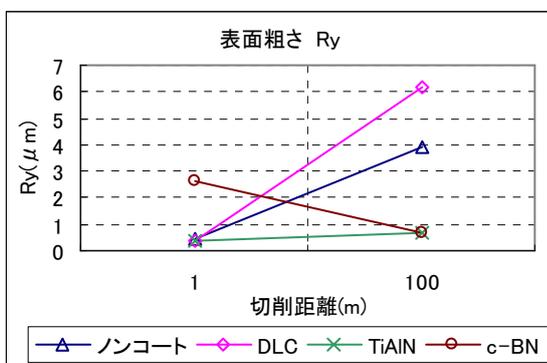


図3 100m 切削後の表面粗さ結果  $Ry$  ( $20000\text{min}^{-1}$ )

### 3. 1. 3 切削抵抗

初期切削時における主分力方向の切削抵抗を図4に示す。主分力方向の切削抵抗は、全回転域において DLC コーティング工具が最も低い結果で、ノンコート工具に対し約  $1/2$  程度であった。また、切削抵抗と表面粗さ結果とは相関関係が見られた。コーティング膜の摩擦係数が低い工具ほど切削抵抗が低い傾向が見られ、工具と被削材及び工具と切り屑との摩擦抵抗が抑制されたと考えられる。一方、c-BN コーティング工具は、ノンコート工具対比 1.2 倍程度と切削抵抗が高くなる結果となった。

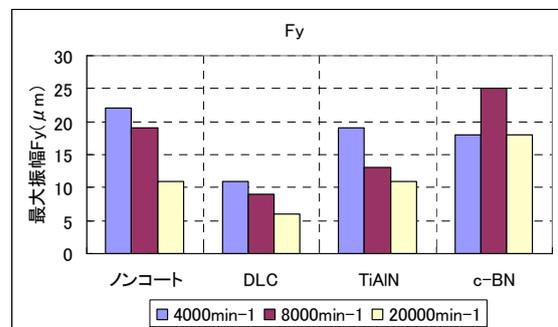


図4 初期切削時の切削抵抗  $F_y$  (最大振幅)

### 3. 1. 4 工具刃先及び切り屑観察

初期切削後 ( $8000\text{min}^{-1}$ ) における工具刃先写真及び切り屑観察結果を図5に示す。DLC コーティング工具は他のコーティング工具に比べ、切削抵抗が低く切り屑排出性も良好であったため刃先への樹脂の付着が少なく、また、切り屑形状も剪断型の切り屑で、工具と被削材との接触による摩擦熱の上昇に伴う切り屑の融解は見られなかった。一方、ノンコート工具及び c-BN コーティング工具は工具刃先への溶着は少ないものの、逃げ面側に一部溶着した切り屑が付着し、また、切り屑においても、工具摩擦熱により融解を引き起こした縮れ状の切り屑が見られた。

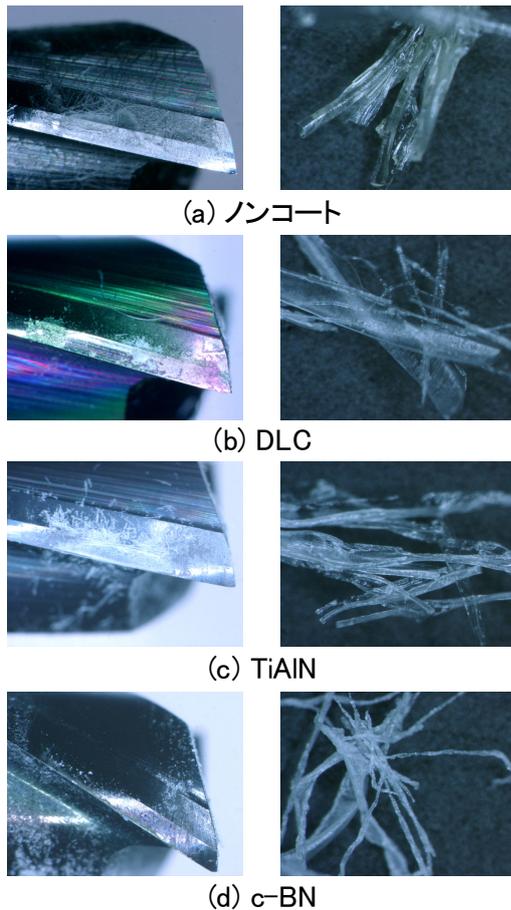


図5 工具刃先写真及び切り屑写真(8000mi<sup>-1</sup>)

### 3. 2 各種コーティング工具の切削特性

#### 3. 2. 1 DLC コーティング工具の切削特性

DLC コーティング工具は他の工具に比べ、初期切削時における表面粗さが最も良好であったが、これは、DLC 膜の摩擦係数が 0.1 と非常に低いため、工具と被削材間、工具と切り屑間との接触による摩擦熱を抑制できたことで、切り屑の巻き込みや被削材の軟化による仕上面の悪化を抑制できたと考えられる。また、高速切削域になっても、表面粗さ及び切り屑形態からも良好な切削状態を保っており、アクリル樹脂に対する DLC コーティング膜の有効性を検証できた。しかしながら、100m 切削後においては大幅な表面粗さの悪化が見られた。切削加工前及び 100m 切削後における DLC コーティング工具の刃先 SEM 写真を、それぞれ図 6 (a) (b) に示す。DLC 膜は膜厚が 0.5 μm 程度と非常に薄く、コーティング後における刃先のシャープ性が維持出来ていることを確認できる。一方、100m

切削後においては、膜の剥離は見られないものの、刃先に摩滅状の微小チップングが確認された。これは、コーティング膜の硬さが 7000HV と非常に高硬度であり、膜の靱性不足により微小チップングが進行し、切削面の悪化を招いたと考えられる。

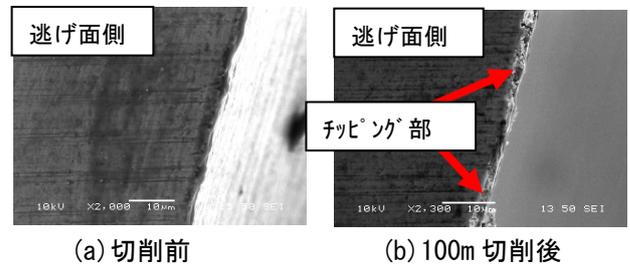


図6 DLC コーティング工具 SEM 写真(2000 倍)

#### 3. 2. 2 TiAlN コーティング工具の切削特性

TiAlN コーティング工具は、100m 切削後においても初期切削時に比べ大幅な表面粗さの悪化は見られなかったものの、切削方向に筋状の欠点が見られた。工具刃先を SEM 観察した結果(図 7)、刃先のすくい面側の一部に切り屑が溶着しており、溶着物が加工の進行に伴い逃げ面側に溶着物が流れ込んだと考えられ、この溶着物により過切削となり、切削面を悪化させていた可能性が高い。また、溶着した部分には膜剥離も見られている。従って、TiAlN コーティング工具は、他のコーティング工具に見られなかったすくい面上の溶着が見られ、樹脂加工には適さないと考えられる。

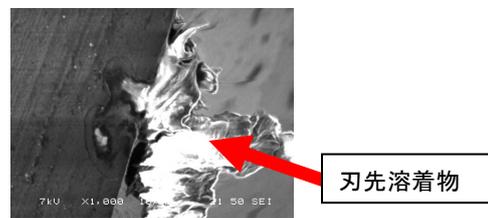
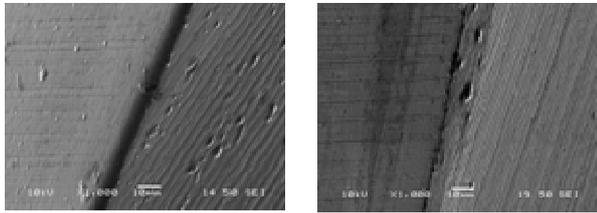


図7 溶着物による刃先チップング部

#### 3. 2. 3 c-BN コーティング工具の切削特性

c-BN コーティング工具は初期切削時から表面粗さが最も悪い結果となったが、刃先を SEM 観察した所、他コーティング膜に比べ、刃先が丸みを帯びており、加工面に刃先が食い付かないため、びりり振動が発生し切削面が悪化したと考えられ

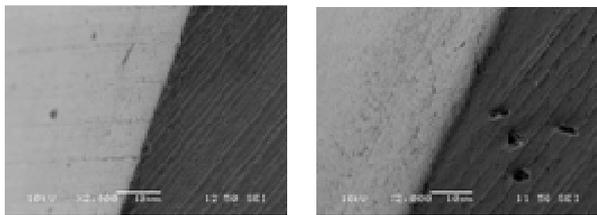
る。刃先のシャープ性が欠ける原因として、コーティング前処理方法の影響であることが判明した。刃先のシャープ性を保った c-BN コーティング工具による再評価が必要である。



(a) c-BN

(b) DLC

図8 c-BNとDLCコーティング工具刃先(加工前)



(a) 前処理無し

(b) 前処理有り

図9 ラップ処理前後の刃先 SEM 写真

#### 4. まとめ

アクリル樹脂板の高品位切削を目指し、各種コーティング工具(DLC、TiAlN、c-BN)を試作し、アクリル樹脂に対する切削特性を評価した。

その結果、DLC コーティング工具は膜剥離もなく、耐溶着性が最も良好で、切削初期の表面粗さが  $Ry0.37\mu m$  とアクリル樹脂加工の適性が見られた。しかし、摩耗評価時には、靱性不足による刃

先のチッピングが見られ、耐チッピング性に課題が見られた。また、TiAlN コーティング工具は、すくい面上に溶着物が見られ、耐溶着性が悪く、アクリル樹脂の切削には向かなかった。一方、c-BN コーティング工具は、工具刃先がコーティング前処理時の影響により丸みを帯びていたため、刃の食いつきが悪く初期切削時から表面粗さが悪い結果となった。

<今後の課題>

(1) c-BN 膜の刃先改善工具による切削評価

(2) 高硬質膜の切削条件の検討(耐チッピング性の改善)

#### 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) 切削工具のための超硬質炭素膜の開発 安井治之、石川県工業試験場 平成20年研究発表会要旨(2009)
- 4) 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
- 5) 所敏夫、滋賀県東北部工業技術センター 研究報告書(2009)
- 6) 野間正男、所敏夫、今田琢巳、中川平三郎、小川圭二、2009年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(2009)

# キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発

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であったことから、現場の評価法としては手間が大きく適用しがたい。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、定量的に示すための簡易的測定法の開発研究を行った。本年度は、バルブ近傍のキャビテーション発生時の振動変化について、透明配管と金属配管を比較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であり、現場の評価法として効率的であるとは言えない。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、キャビテーションの簡易的な検知手法を検討するため、バルブ近傍の配管部におけるキャビテーション発生時の振動測定を透明配管と金属配管の両方について行い、比較検討したので報告する。

## 2. 実験方法

口径 100mm のバタフライ弁をバルブ性能試験装置に取り付け、通水時におけるバルブ下流側配管部の振動を測定した。まず、バルブ下流側の流れを観察し易くするため、弁下流側をアクリル樹

脂製の透明配管にした。バルブの開度を  $20^\circ$  と  $50^\circ$  とした場合について、聴覚と目視との併用によってキャビテーションを観察した。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、流速は開度  $20^\circ$  および開度  $50^\circ$  おいて、それぞれ概ね  $0.25\sim 1\text{m/s}$  と  $1\sim 4\text{m/s}$  の領域を目安にした。この時の流体特性と振動を測定した。また、金属配管の場合についても同様な試験を行った。（写真1参照）

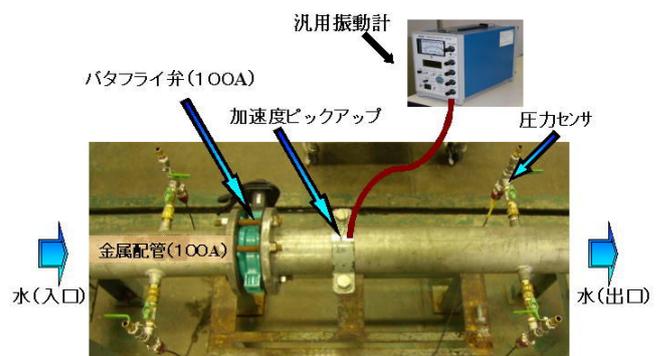


写真1 金属配管部の振動測定

なお、使用した振動センサは、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、振動数範囲：1～25000 Hz) であり、汎用振動計についてはリオン(株)製 VM-80 型を使用した。なお、加速度ピックアップは、写真 1 に示すように弁下流側の鋼製帯状固定用サポータ上部へ瞬間接着剤にて固定した。

### 3. 実験結果

#### 3. 1 振動加速度の測定 (透明配管の場合)

透明配管におけるキャビテーション係数と振動加速度の測定結果を図 1 に示した。振動加速度のデータは、バタフライ弁の開度 20° と 50° の場合において、共にキャビテーション係数が 5 以下の領域で顕著な変化が認められた。この結果は、聴覚と目視による観察結果と整合性があった。

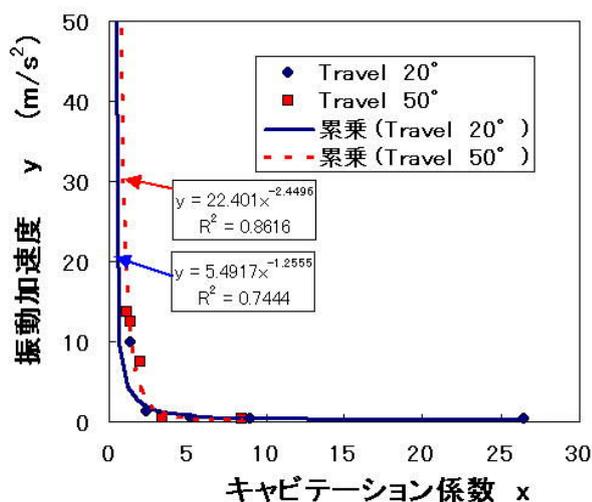


図 1 キャビテーション係数と振動加速度の関係 (透明配管の場合)

#### 3. 2 振動加速度の測定 (金属配管の場合)

上記 1) と同様な実験によって得られた結果を図 2 に示した。この図から、金属配管の場合であっても透明配管の場合と同様に、キャビテーション係数 5 以下の領域で振動加速度に顕著な変化が確認できた。

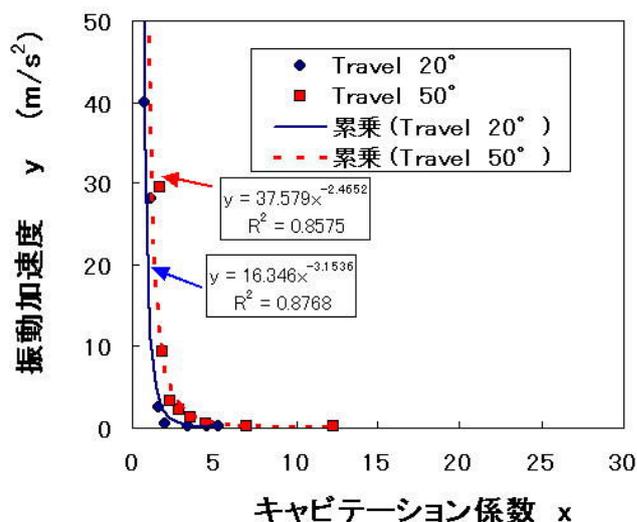


図 2 キャビテーション係数と振動加速度の関係 (金属配管の場合)

### 4. まとめ

バタフライ弁 (口径：100mm) のキャビテーション現象を透明配管で観察し、この時の振動および流体特性を調べた。さらに、同様な実験を金属配管についても実施した結果、透明配管の場合と同様にキャビテーション発生時の振動加速度が著しく変化することが確認できた。今後、振動を流体特性と関連付けた総合的な検討を行うことによって、キャビテーションの簡易的な検知と定量化の方法が提案できるものと期待している。

### 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 年度および 19 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。

### 文献

- 1) 山本和義、バルブとキャビテーション、バルブ技報、第 19 巻第 2 号 (通巻 53 号)、(2004)

# 茶がらを用いた新規高分子材料に関する調査研究

環境調和技術担当 土田 裕也

天然廃棄物である「茶がら」について、高分子材料の原料として利用できる可能性調査を行った。酵素重合により、茶葉などに含まれるカテキン類をモノマーとして重合・ポリマー化できることを利用し、微粉碎した茶葉を水中に分散させたペースト状でカテキン類の重合を試みた。同じ天然廃棄物であるタンニン酸との共重合により、100%天然廃棄物由来の複合材料を得られる可能性が示唆された。

## 1. はじめに

大量に排出される天然廃棄物の中には、処理量削減が求められる一方、人工物にはない特性を有するという点から、その再利用が注目されているものも多い。その1つである「茶がら」は飲料工場等から大量に排出される天然廃棄物であり（年間3万トン）<sup>1)</sup>、茶カテキン成分による消臭効果を持つ茶配合ボード・パネル等のリサイクル商品として実用化がなされたり<sup>1)</sup>、石炭コークス代替燃料としての研究がなされたり<sup>2)</sup>しているものの、これらによって消費される茶がらは一部であり、いわゆる「ポリフェノール」として抗酸化作用、抗癌、抗菌、抗う蝕、抗アレルギー作用など優れた性質を有する<sup>3)</sup>カテキン類を多く含む茶がらの更なる利用形態が求められている。

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ており、近年グリーンケミストリーとして注目されており<sup>4)</sup>、高分子タンニンのゲル化<sup>5)</sup>やアレルギー抑制化合物合成に応用されている<sup>6)</sup>。

カテキン類は茶葉中の水分を除いた総重量中の15~30%程度含まれており、茶がら中にも多く

残存している。本研究では、水と粉碎茶葉によるペースト液をそのまま利用し、水中に溶解したカテキン類を in-situ 重合することにより、カテキン類を主成分とするポリマーと粉碎茶葉から成る複合高分子材料として得られる可能性を検討した。このような高分子は、抗酸化作用や抗菌、抗アレルギー作用を活かした食品素材や湿布剤などへの応用が期待でき、水溶液状のゲルを得ることにより、天然素材由来の壁紙接着剤等への応用が期待できる。また、茶がら自体を利用することにより、カテキン類による効果のみならず、他の含有成分（例えば、ビタミン）による副次的効果、相乗効果が期待できる。

このように、茶がらを利用して100%天然成分由来の高付加価値高分子材料を開発することは、廃棄物の低減にも繋がる。

## 2. 実験

### 2.1 試料

茶葉は市販の煎茶（非アミノ酸添加）を用いた。また、この茶葉に沸騰した純水を加え、5分静置後、ろ過して回収したものを茶がらとして用いた。さらに、滋賀県長浜市で採取（12月）された茶葉を生茶葉として用いた。

### 2.2 試薬

緑茶由来カテキン混合物（和光純薬工業株式会社製）、タンニン酸（和光純薬工業株式会社製）、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

茶葉類は熱風乾燥機 (60°C) で恒量になるまで乾燥し、料理用電動粉砕ミルにて粉末化して用いた。

カテキン類の抽出は、茶葉に緩衝液等を加え、任意の条件で攪拌して行った。なお、特に条件変更がない限り、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。

### 2. 4 重合反応

茶葉ペースト中での重合・・・茶粉末(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・・・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 100uL 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。

### 2. 5 測定

#### 液体クロマトグラフィ

(株)日立ハイテクノロジーズ製 L-7000 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 4um

カラムオープン温度：40°C

検出器：UV 280nm

注入量：10um

溶離液：A)CH<sub>3</sub>OH B)10mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

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

流速：1.0mL/min

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

#### 分子量測定、GPC

液体クロマトグラフシステム L-7000 (日立ハイテクノロジーズ製) を用いた。溶離液に 0.1 M LiCl 含有 DMF を用い、流速 1.0 ml/min、温度 60 °C で測定した。検出は RI にて行った。カラムは TSKgel  $\alpha$ -3000 (東ソー製)、PLgel 5  $\mu$ m MIXED-C (ポリマーラボラトリーズ製) を用いた。校正曲線の標準物質にはポリスチレンを用いた。

#### 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 kV にて観察した。

#### 赤外分光光度測定、IR

FTIR-8300 (島津製作所(株)製) を用い、ダイヤモンドセル付き ATR 法 (1 回反射、分解能 4cm<sup>-1</sup>、積分回数 10 回) により行った。

## 3. 結果および考察

### 3. 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 (EC g)、エピガロカテキンガレート (EGC g) 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。本研究ではこの 4 種類を「カテキン

類」と総称する。茶葉と茶がら、生茶葉について、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結果を図1～4に示す。

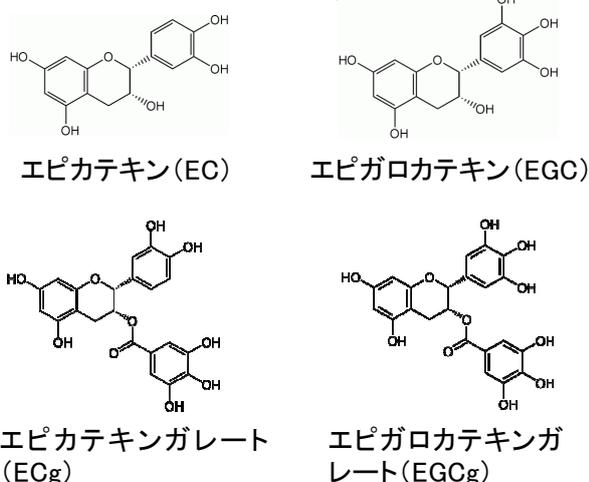


図1 茶葉中の主なカテキン類

今回用いた茶葉、茶がら、生茶葉について、種々の条件でのカテキン類抽出量の比較を行った。茶がらには約2%のカテキン類が含有していたが、茶葉と比較すると1/4程度であり、熱水による前抽出で、多くが失われていることがわかる。また、生茶葉においては、茶がらと同程度しか含有していなかった。茶葉中のカテキン類量は採取した時期や産地、生育状況などによって大きく影響を受けるため、この値は参考程度であるが、本来、生茶葉も製品になった茶葉もカテキン類の含有量は大きく変わらないと思われる(図2)。

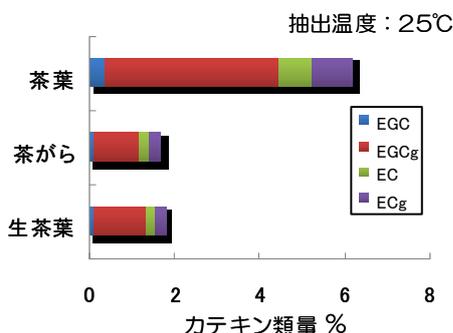


図2 茶葉と茶がら、生茶葉のカテキン類量の比較

次に、抽出時間の影響を検討した。なお、サンプルには市販の茶葉を用いた。30分を超えると、ほぼ飽和値に達することがわかった。また、10分で飽和値の8割程度が抽出されることがわかる

(図3)。また、抽出温度の影響を検討したところ、より低温で多くのカテキン類が抽出されるものの、その差は小さく、温度が与える影響は大きくないことがわかった(図4)。

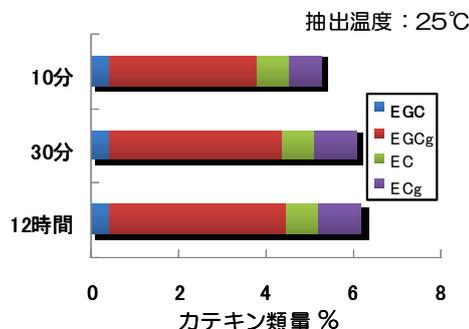


図3 抽出時間とカテキン類量の関係

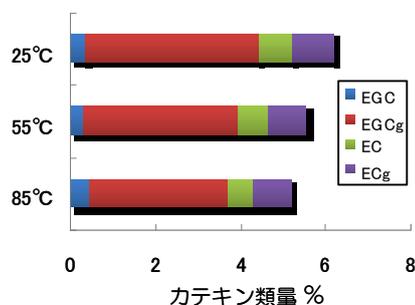


図4 抽出温度とカテキン類量の比較

また、抽出溶媒の違いによる影響を検討したところ、メタノール単体やエタノール/水混合溶媒を用いることで、水だけの場合と比較し、3倍程度のカテキン類を溶出できることがわかった(図5)。

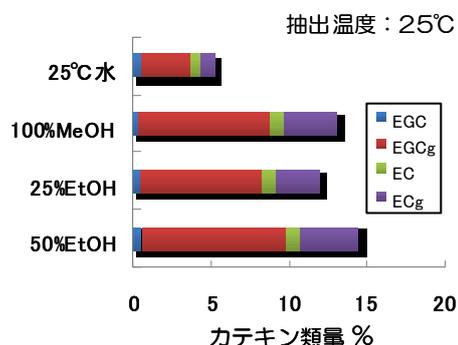


図5 抽出溶媒とカテキン類量の関係

### 3.2 重合検討

本研究において、「茶葉」から「ポリマー」を1バッチで合成するにあたり、茶葉ペースト中に含まれるアミノ酸やカフェインなどの夾雑物が重

合に影響を与えることが予想されるが、始めに、純粋なカテキン類が HRP により酵素重合する確認を行った。

酸化剤である過酸化水素を加えると、系内の色が薄緑色から茶褐色に変化し、重合がスムーズに進行した (図 6)。本重合反応のスキームを図 7, 8 に示す。

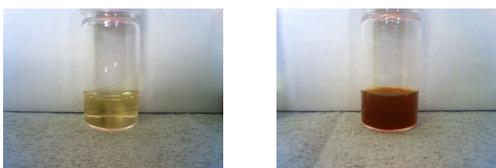


図 6 重合前 (左) と重合中 (右) の水溶液系内の様子

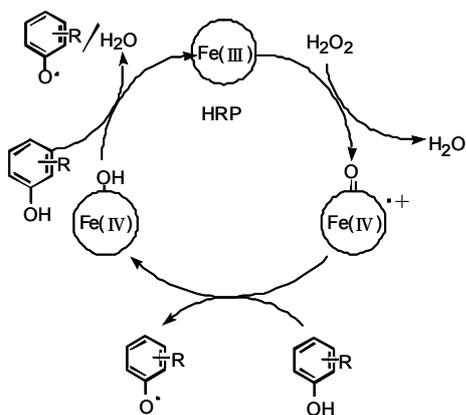


図 7 フェノール類酸化におけるペルオキシダーゼ酵素サイクル

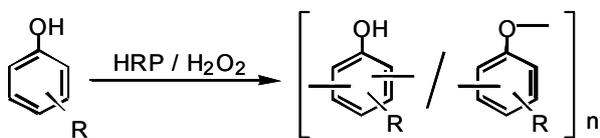


図 8 フェノール類の酵素重合スキーム

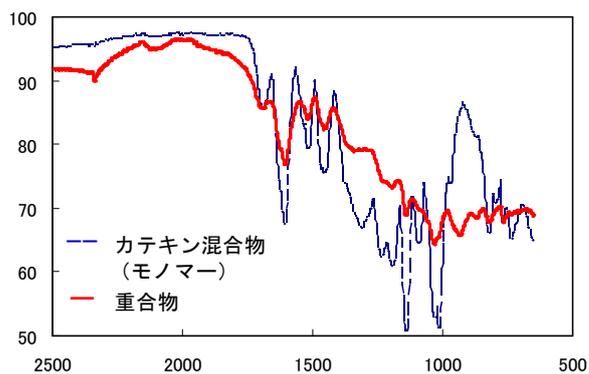


図 9 重合物の赤外吸収スペクトル

得られた重合物は IR 測定により、 $2350\text{cm}^{-1}$  付近のフェニレン結合に由来する吸収と  $900\text{cm}^{-1}$  付近のオキシフェニレン結合に由来する吸収が確認でき、酵素重合により生成したポリマーであることが示唆された。また、GPC 測定からも重合体であることが確認できた ( $M_w = 1.5 \times 10^4$  (PSt))。本重合体は、数  $\mu\text{m}$  程度の粒子形をしていた (SEM)。

次に、粉碎茶葉を分散させたペーストにおいて、同様の反応検討を行った。反応系は不透明の深緑色であり、液色の変化はみられなかった。酵素を添加する前後で、液体クロマトグラフにより液中のカテキン類量の変化を測定したところ、大きな変化が見られず、カテキン類がモノマーとしてほとんど消費されていないことがわかった (図 10)。

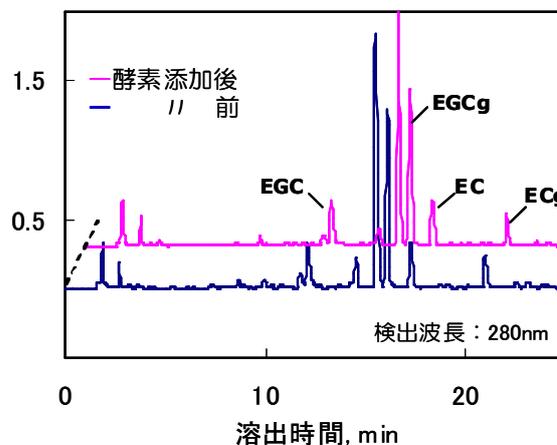


図 10 酵素添加前後のカテキン類量分析

ペースト中においては、カテキン類以外の抽出物が反応を阻害していると考えられ、その原因物質の検討を行った。茶葉抽出液中にはカテキン類の他にカフェインやテアニンを主成分とするアミノ酸が多く含まれる(図11)。また、不要物としてセルロースやリグニン、タンパク質も分散している。精製カテキン混合物のみを含む系に、これらをそれぞれ添加し、重合の進行を観察したところ、アミノ酸を添加した場合に反応が進行しないことがわかった。つまり、本酵素重合においては、アミノ酸が阻害物質になっている可能性が高いことがわかる。

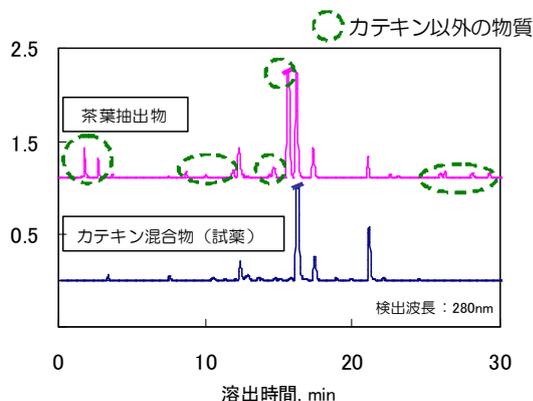
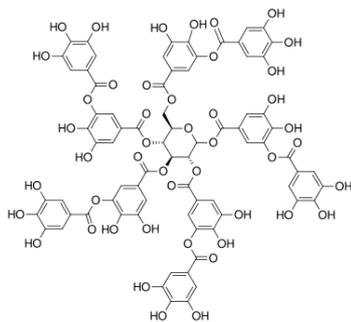


図11 茶葉抽出物とカテキン類試薬の成分分析

このように、共存する阻害物質のために重合が進行しないことが確認できた。また、系内のカテキン類の濃度が低く(約0.5wt%)、阻害物の影響を受けやすいことも重合が進行しにくい原因であると考えられる。よって、茶葉と同じ廃棄天然資源として問題となっているタンニン酸をフェノール性水酸基をもつモノマーとして添加し、重合を進行させる検討を行った。



タンニン酸

タンニン酸との共重合の検討を行うために、精製カテキン混合物とタンニン酸を含む系において、その反応前後で液中のカテキン類量の変化を測定したところ、完全ではないものの、カテキン類、タンニン酸ともに消費され、反応が進行することが示唆された。(図12)

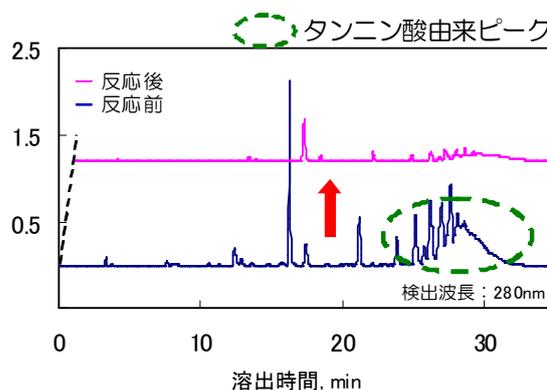


図12 タンニン酸との共重合における液中のモノマー量分析

#### 4 まとめ

(1) 茶がらには多くのカテキン類が残存しているものの、茶葉と比較すると低濃度である。本研究のような目的で用いるには、より多くのカテキン類を含む茶葉を用いるほうがよい。

(2) 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ず、アルコールを併用することで効率的に抽出を行うことが出来る。

(3) 茶葉ペースト中で直接行う重合において、共存物質であるアミノ酸が阻害物質となる。

(4) HRPを用いた酵素重合により、カテキン類とタンニン酸は共重合が可能であるため、茶葉とタンニン酸を用いて本研究の目的となる複合高分子を得られる可能性がある。

#### 文献

- 1) Nikkei BP net (2007年4月6日版)
- 2) 近畿大学リエゾンセンター KLC NEWS (2008年夏)
- 3) 島村忠勝: 奇跡のカテキン、PHP 研究所 (2000)
- 4) 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)
- 5) 特開 2008-285458
- 6) 特開 2006-304708

## ( 2 ) 共同研究

# プラスチック系一般廃棄物からの商業用の園芸プラスチック

## 製品の商品化と販売に関する研究（共同研究）

環境調和技術担当	宮川 栄一
同	神澤 岳史
滋賀県立大学	徳満 勝久
上西産業株式会社	梶 正嗣

一般プラスチック廃棄物を利用し、プランターなどの園芸用プラスチック製品として商品化するとともに、販売商品の回収システムを確立して循環型システムを構築することにより安定的な販売を目的として共同研究を実施した。

### 1. はじめに

本研究は、一般廃棄物の分別により発生するプラスチック廃棄物を利用し、プランターなどの園芸用プラスチック製品として商品化することと、販売商品の回収システムを確立して循環型システムを構築することによる安定的な販売を目的としている。

### 2. 内容および実施結果

#### 2. 1 プラスチック系一般廃棄物の県内循環システム（“地産地消システム”）の安定継続検討 （1）県内自治体へのアプローチ

県内自治体（彦根市清掃センター）協力により昨年度確立した、県内循環システム（“地産地消システム”）を安定的に継続させるため県内他自治体へのアプローチを進めた。しかしながら、設備面・コスト面・分別の煩雑さなどの障害により、現在横展開は実現していない。

環境負荷低減の観点から、今後も継続してアプローチを進めていく予定である。

#### （2）廃プランター回収の実験的取り組み

限りある石油資源を有効活用する取り組みの一つとして、使用済みプランターを再資源化するた



図1 リサイクルシステムフロー図



図2 使用済みプランター店頭回収イベント

め県内ホームセンター（6 店舗）にて継続的に回収イベントを実施した（図 2）。平成 21 年 10 月～平成 22 年 3 月までに総計 400 個（160kg）を回収でき、プランターに再利用することができた。循環型社会構築を滋賀県から全国へ広めるため、今後も積極的に活動を継続する予定である。

## 2. 2 市場・メディアへの積極的 PR

一般消費者の環境意識向上を図る取組みとして、昨年度に引き続き下記のとおり市場への積極的なアピールを行った。

- H21. 6. ビジネスマッチングフェア（滋賀銀行主催 大津プリンスホテル）
  - H21. 7. 園芸関係展示会（京都市）
  - H21. 9. 草津緑化フェア（草津市）
  - H21.10 琵琶湖環境ビジネスメッセ（長浜ドーム）
  - H21.11 国際ガーデン&エクステリア EXPO GARDEN2009（千葉市）
  - H21.11 滋賀 GPN 10 周年記念シンポジウム（彦根市）
  - H22. 3 日本フラワー&ガーデンショウ（千葉市）
- 他 全国各展示会への出展など

## 2. 3 寄付金事業

本取組を滋賀県に還元することを目的に、「マザーレイク滋賀応援寄附金」（※）へ賛同し、本製品売上の一部を県に寄付することとなった。本寄付金を通じ、びわ湖の環境保全など環境負荷低減につながる活動を今後も継続する予定である。



図 3 「マザーレイク滋賀応援寄附金」用商品貼付シール

（※）びわ湖の自然と滋賀の豊かな歴史的資産を次の世代に引き継ぐため寄附金を募る滋賀県の事業

## 3. 来年度の展開

本製品は、本年度までは県内ホームセンターでの販売が主であったが、来年度以降は従来タイプに加え、新タイプ・新色を追加し全国のホームセンターへの展開を予定中である。



図 4 来年度の商品ラインナップ（一部抜粋）

## 4. まとめ

（1）使用済みプランターの店頭回収イベントにより、県内廃棄物の“地産地消”を促進した。

（2）市場への積極的なアピールを行い、活動を全国に発信した。