

平成20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 (1)	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	
有用物質の濃縮回収に関する研究 (1)	7
鉛フリー銅合金鋳物「ピワライト」の実用化と普及支援	11
ーピワライトのリサイクル性の一考察ー	
ドライ加工用 c BNコーティング工具の開発	13
琵琶湖の水草を原料とするバイオエタノールの開発	16
繊維鑑定法の確立に関する研究開発	23
ー植物繊維鑑定技術の調査開発研究ー	
製造現場で利用できる変性反応等を考慮した酵素反応速度式の導出に	27
に関する研究 (2)	
ー酵素基質複合体を複数生成する酵素反応ー	
キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発	32

(2) 共同研究

ブラックフォーマル用浜ちりめんの素材開発	34
浜ちりめんの洋装化に関する研究 (4)	
ーブラックフォーマルウェアとしての適応性 (3) ー	
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	38
製品の商品化と販売に関する研究	

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（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

環境調和技術担当 神澤 岳史

リアクティブプロセッシング（RP）を用いたポリ乳酸（PLA）／ポリカーボネート（PC）系 3 成分ブレンドを行い、物性およびモルフォロジーを評価した。PLA／脂肪族芳香族ポリエステル／過酸化物（DCP）にて調整した PLA2 成分系ポリマーを PC にさらにブレンドしたところ、引張特性および熱機械特性に優れた材料が得られることを見出した。

1. はじめに

近年、石油枯渇問題に注目が集まる中、「脱石油」への取組の必要性がますます増大している。上記の解決手段として、脱石油原料を用いた材料の開発・リサイクル原料の効果的な利用等の方法が挙げられ、低い環境負荷性と性能および高い生産性を併せもつ新材料の創出が重要となってきている。

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充分に進んでいないのが現状である。

PLA の耐熱性・耐衝撃性を向上するため、ポリカーボネート（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^{2)~6)}。

また、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⁷⁾。

PLA 系ポリマーブレンドの、ラジカル発生剤（PO）を用いた RP 技術が各種報告されている。本技術は、熔融混練時に PO から発生したラジカルによってポリマー間架橋を生じさせ、柔軟性、熔融張力や耐衝撃性の向上を狙ったものである。PLA と生分解性柔軟ポリマーとの組み合わせでは、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリ

ブチレンサクシネート（PBS）およびポリブチレンサクシネートアジペート（PBSA）とのブレンドが報告されている^{8)~10)}。さらに、PLA と PC 系ブレンドに PO を添加する試みもなされている^{11), 12)}。

当センターではこれまでに、PLA と PEG とのブレンドおよび無水マレイン酸／PO を用いた RP によって PLA-g-PEG が *in situ* 生成することを報告している^{13)~16)}。

本研究では、中小の成形加工メーカーが自ら材料開発可能な技術・手法を開発することを目的とし、当センターがこれまで検討した RP 技術を深めるため、PLA／PC 系 3 成分ブレンド＋PO 添加による PLA の改質を試みた。

なおこの研究は、平成20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徳満勝久准教授の指導のもとに実施したものである。

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）， $MFR = 9.5$ (g / 10min at 190°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）。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）：“ガリバー” 301-30

(住友ダウ(株)製)．MVR = 30 (cm³ / 10min at 300℃ 1.2kg) (カタログ値)．80℃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℃, 1 時間半減期温度: 135.7℃, 10 時間半減期温度: 116.4℃)

2. 2 ポリマーブレンド

ポリマーブレンドは、二軸押出機 (KZW15-45HG : φ15, L/D = 45, (株)テクノベル製) を用いて行った．スクリー回転数は 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℃で一定保持、C2~C6 およびダイス : 180~230℃の間で一律に変化、とした．融出ポリマーをそのまま空冷し、サンプルとした．

2. 3 構造解析

2. 3. 1 シート成形

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 (小型プレス G-12 型 : テクノサプライ(株)製) 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 300μm であった．

2. 3. 2 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定装置 (DMA2980 : TA インストルメンツ社製) を用い、2・3・1 法にて作製したシートの動的粘弾性測定を引張モードにて行った．周波数 : 1Hz, 昇温速度 : 2℃ / min とした．

2. 3. 3 電子顕微鏡観察

2・3・1 法にて作製したシートを液体窒素中で破断させた後、その各サンプル破断面を、走査型電子顕微鏡 (S-3000N : (株)日立製作所製) 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、金蒸着前処理した．

2. 3. 4 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 (5569 型 : インストロンジャパン(株)社製) にて 25℃で行った．引

張速度 : 10mm / min, 初期長 : 20mm とした．

2. 3. 5 熱機械特性

ダイナミック熱分析システム (TMA8310 : (株)リガク製) を用い、2・3・1 法にて作製したシートの熱機械特性測定 (TMA ペネトレーション法) を行った．ロードピン系 : φ1mm, 荷重: 490mN, 昇温速度は 5℃ / min とした (図 1) ．

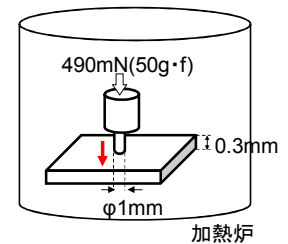


図 1 TMA ペネトレーション測定概要図

3. 結果考察

3. 1 PLA / PC ブレンドの基礎特性

PLA / PC 系ブレンドの基礎特性を把握するため、PC 添加量と物性の関係を検討した．押出条件は、温度 : 230℃, PC 添加量 : 0, 40, 50, 100wt%, 吐出量 : 10 g / min とした．得られたサンプルのシート成形後の動的粘弾性測定結果 (tan δ) を図 2 に示す．PC ブレンド量にかかわらず、いずれも PLA (70℃付近) および PC (168℃付近) 由来のピークが独立して見られた．これは、両者が非相溶系であることを示唆する結果であると考えられる．

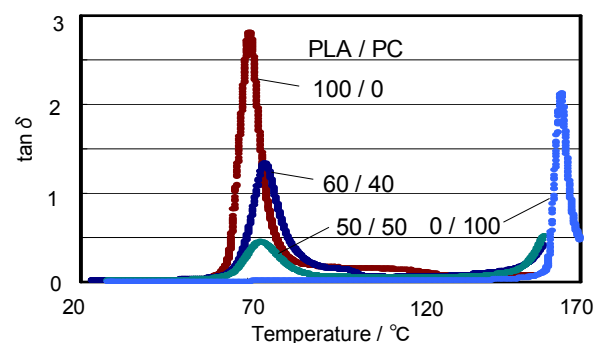


図 2 PLA / PC ブレンド系の動的粘弾性 (tan δ) 測定結果

3. 2 PLA / PC ブレンドの親和性向上に関するアプローチ

3.1 で PLA と PC が非相溶であることが明らかとなったため、両者に親和性を持たせるためのアプローチを検討した．非相溶であるポリマーブレンドに親和性を持たせる方法として一般的に、①相溶化剤を添加する、②両者に化学結合を形成させる、ことなどが挙げられる．こ

れらの中で①に関しては各種検討がされているため、本研究では PO を用いた RP によって②に関する検討を選択した。

PO を用いた RP によって②を達成するには、PO によって PLA および PC 両者にラジカルを発生させた後、両者間のラジカル架橋反応が進行する必要がある（図 3）。PO によって PLA はラジカル化することが一般的に知られているが、PC は構造上ラジカル形成が困難であり、PLA / PC 間に直接化学結合を形成させることが難しいと考えられることから、PLA / PC 系ブレンドへの第三成分を添加し、その第三成分と PLA, PC 各成分との親和性を高める検討を進めることとした。

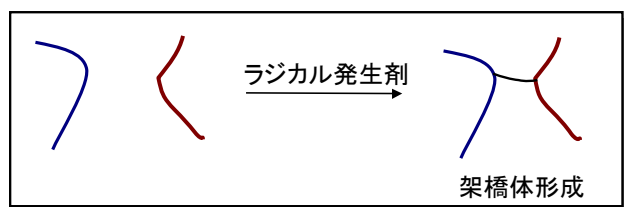


図 3 ラジカルによる化学結合形成イメージ

3. 3 PLA / PBAT ブレンドのリアクティブプロセッシング

PLA と生分解性系柔軟ポリマーとのブレンドへの、PO による RP 技術により両者に化学結合を形成させる報告が各種なされていると先に述べた^{8)~10)}。PLA / PC 系ブレンドに添加する第三成分として、同様に生分解性柔軟ポリマーに PBAT を選択し、まずは PO を用いた PLA / PBAT 間の化学結合形成について検討することとした。PBAT は、ポリエステル系エンジニアリング樹脂である PBT のテレフタル酸成分の一部にアジピン酸を用いた脂肪族芳香族系ポリエステルである。

サンプル作製条件は、温度：180℃、PBAT 添加量：30wt%，DCP 添加量：0～1.0phr とした。得られたサンプルをシート成形した後、液体窒素中で凍結破断した断面の SEM 写真（一部）

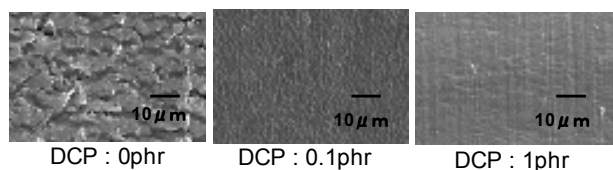


図 4 PLA / PBAT シート破断面の SEM 写真

を図 4 に示す。DCP 無添加では破断表面に粗大な構造が見られたのに対し、0.1phr 添加するだけで均質構造に変化することが確認された。これは、DCP の添加により PLA / PBAT 間に化学結合が形成され、その結果両者の親和性が向上したことを示唆している。

3. 4 PC / PBAT ブレンドの基礎特性

一般に PC は、芳香族ポリエステル系汎用エンジニアリング樹脂である PBT と親和性が高いことが知られているため、分子鎖中に一部 PBT 成分を有する PBAT と PC との親和性について検討した。押出条件は、温度：230℃、PBAT 添加量：0、10、30、50wt%，吐出量：10 g / min とした。得られたサンプルのシート成形後の動的粘弾性測定結果（ $\tan \delta$ ）を図 5 に示す。PBAT のブレンド量に従い PC（168℃付近）由来のピークが均一に移動することがわかった。これは、両者が分子レベルで親和性が高い完全相溶系であることを示唆する結果であると考えられる。

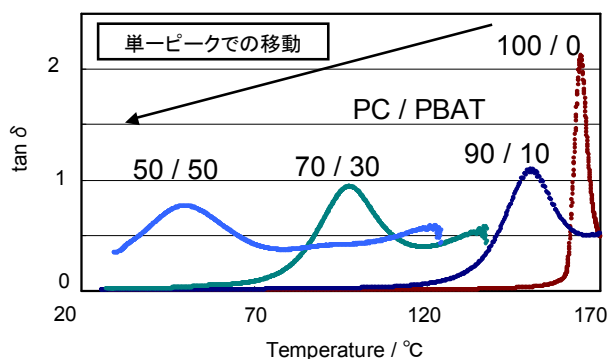


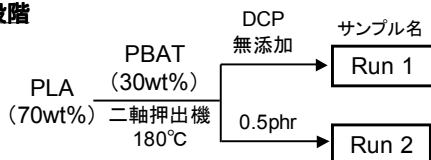
図 5 PC / PBAT ブレンド系の動的粘弾性（ $\tan \delta$ ）測定結果

3. 5 PLA / PC 系 3 成分ブレンドの特性

3. 3 および 3. 4 の結果から PBAT は PLA と PC 両者に親和性が高い材料であることがわかったため、PBAT を第三成分とした PLA / PC の系 3 成分ブレンドを行った。サンプル作製は以下の 2 段階にて行った。

第 1 段階（PLA / PBAT ブレンドサンプル作製）；PLA / PBAT ブレンド量：70 / 30 (wt / wt)，押出温度：180℃、DCP 添加量：0 (Run 1) および 0.5 (Run2) phr、吐出量：10g / min とした（図 6 上）。

第1段階



第2段階

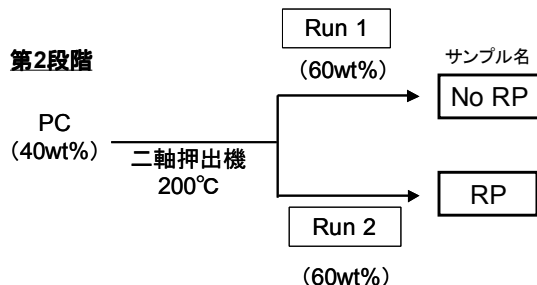


図 6 サンプル作製条件

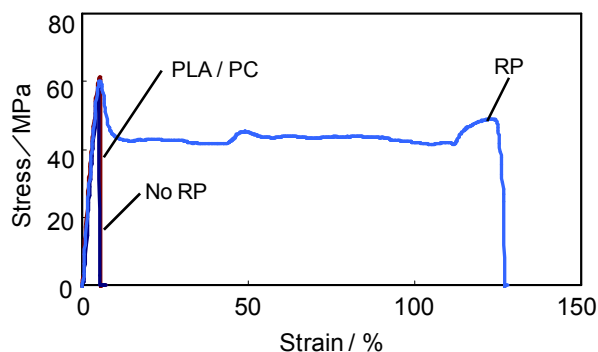


図 7 引張試験結果

第 2 段階 (PC ブレンドサンプル作製) ; Run n / PC ブレンド量 ($n = 1, 2$) : 60 / 40 (wt / wt) , 押出温度 : 200℃, 吐出量 : 10g / min とした (図 6 下) . Run 1 および Run 2 を用いて作製した PC ブレンドサンプルをそれぞれ No RP, RP と表記することとし, 比較サンプルとして PLA / PC (60 / 40) (wt / wt) 単純ブレンドを同様に作製した. 得られたサンプルの引張試験測定結果を図 7 に示す. PLA / PC および No RP はいずれも数%で破断したのに対し, RP のそれは 100%を超え, 著しく脆性が改善されていることがわかった.

続いて作製サンプルの耐熱性を評価するため, 熱機械特性 (TMA ペネトレーション) を評価した (図 8) . PLA 単体あるいは RP では, PLA のガラス転移温度 (約 60℃) を超えると大きな変形が見られたのに対し, RP のそれは PLA / PC 同等大幅に抑制されていることがわかった.

これらは, 3 成分ブレンドおよび RP によって

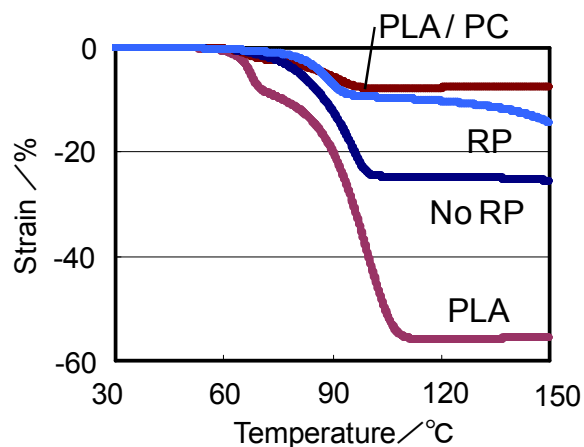


図 8 熱機械特性測定結果

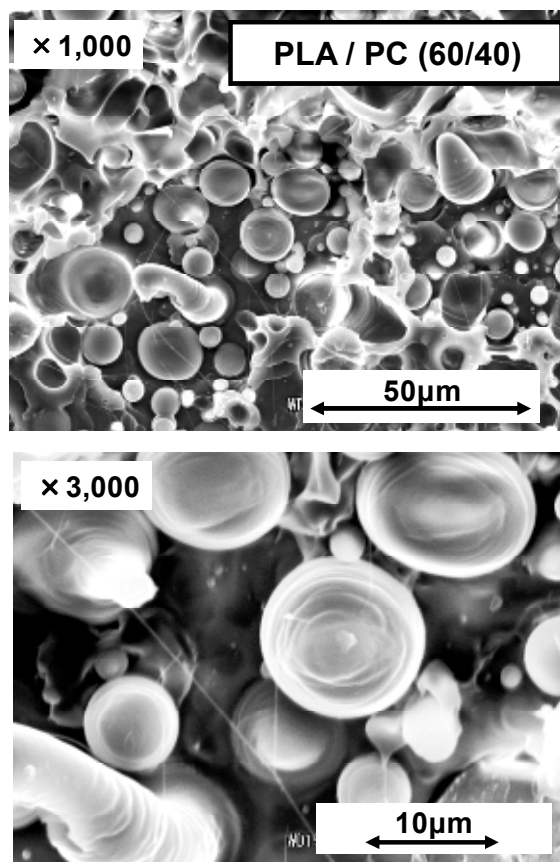


図 9 PLA / PC シートサンプルの SEM 写真

PLA の脆性および耐熱性が改良されたことを示す結果である.

3. 6 PLA / PC 系 3 成分ブレンドのモルフォロジー

3 成分ブレンドおよび RP によって特異的に発現した 3.5 の現象を考察するため, 各サンプルのモルフォロジー観察を行った. 得られたサンプルをシート成形した後, 液体窒素中で凍結破断した断面の SEM 写真を図 9 (PLA / PC) , 図 10 (No RP) および図 11 (RP) に示す.

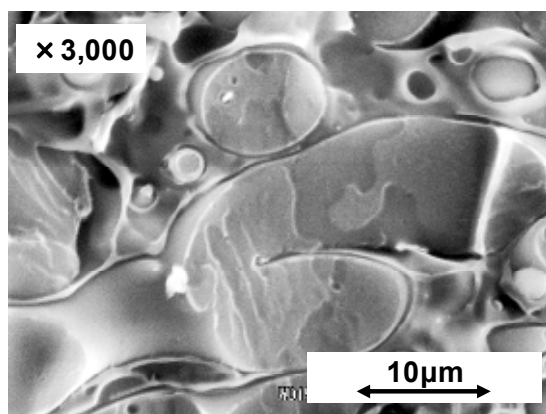
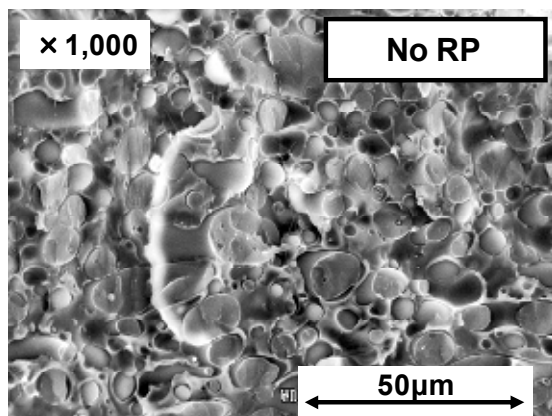


図 10 No RP シートサンプルの SEM 写真

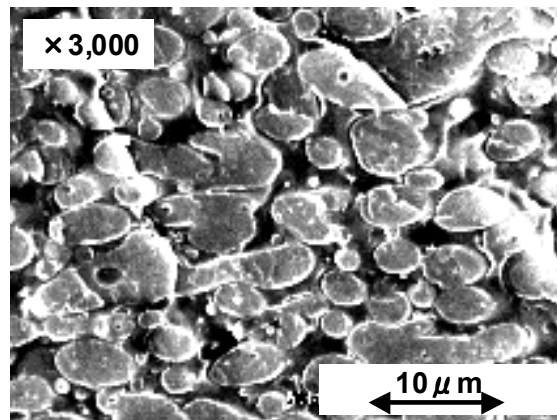
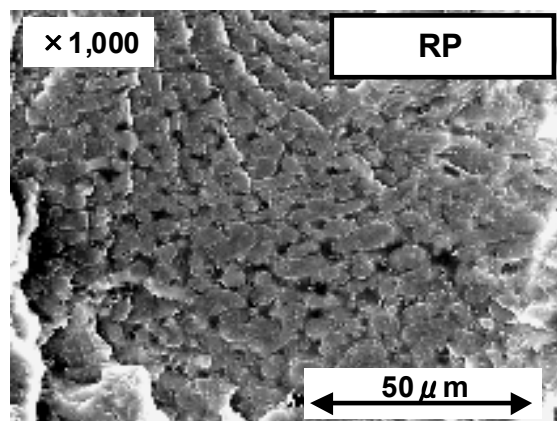


図 11 RP シートサンプルの SEM 写真

PLA / PC (図 9) には, PC に由来すると考えられる直径 $10 \mu\text{m}$ 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, 引張試験における脆性的な挙動を支持する結果であった.

No RP (図 10) においても, 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 $5 \mu\text{m}$ 程度と PLA / PC 系のそれに比べ若干低下したものの, いずれも両者界面が脆弱であることを示しており, 引張試験における脆性的な挙動を同じく支持する結果であった.

RP (図 11) においては, 比較的径が揃った (約 $5 \mu\text{m}$ 程度) ドメインが観察された. またその形状も上記 2 者に見られた球状とは異なるものであった. 図 11 におけるドメインおよびマトリクス成分の同定が今後必要となるが, 上記構造の変化が引張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)

添加による PLA 物性の向上を検討したところ, RP 併用系において引張特性および熱機械特性が特異的に向上する材料が得られることを見出した.

(2) SEM によるモルフォロジー観察結果から, RP 併用系のそれは他と異なることがわかった.

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.

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) 高分子学会編 : ポリマーアロイ 第 2 版, pp.25-28, pp.333-334 (1993), 東京化学同人

- 8) 特開 2001-26658
- 9) 特開 2001-64379
- 10) T. Semba *et al*, Journal of Applied Polymer Science,
Vol.101, pp.1816 (2006)
- 11) 特開 2002-371172
- 12) 特開 2008-255269
- 13) 特開 2007-25714
- 14) 神澤岳史：第 56 回高分子討論会予稿集, **56**, 5634
(2007)
- 15) 神澤岳史, 徳満勝久：成形加工シンポジア'08, 131
(2008)
- 16) 神澤岳史, 徳満勝久：材料, **58**, 16(2009)

有用物質の濃縮回収に関する研究（１）

環境調和技術担当 中島 啓嗣
同 土田 裕也

ポリビニルアルコール（PVA）と各種カチオン性ポリマーとのブレンド試料を作製し、水中の Au および Pt 錯イオンの吸着性能について調べた。その結果、2 種の錯イオンにより吸着傾向が異なり、Au についてはカチオン性ポリマーのアミノ基の級数が大きくなるのに伴って吸着量が増加することがわかった。一方、Pt については、第 2 級アミノ基を有するポリマーを用いた試料が良い吸着性能を示した。また、各ブレンド試料について Au 錯イオンの吸着等温線を作成し、Langmuir 式および Freundlich 式を用いた解析を行った。その結果、金属濃度が高い領域において相関性の良い直線が得られ、吸着平衡定数 K、最大吸着量 b を算出した。

1. はじめに

廃棄された携帯電話から金が回収できることから知られているとおり、電子機器等には数多くの有価金属が含まれている。一方、産業基材として重要であるが埋蔵量等の理由で流通量が少ないレアメタルは、様々な回収技術の開発が盛んに行われている。そこで、本研究は、昨年度まで実施した「有害物質捕集高分子の開発」で開発した再利用可能な金属吸着材を、廃液等に含まれる有価金属および有用物質の吸着・回収へ応用することを目的としている。

昨年度までは、「有害物質捕集高分子の開発」として、親水性ポリマーであるポリビニルアルコール（PVA）と第 1 級アミノ基を繰り返し単位中に有するカチオン性ポリマーであるポリアリルアミンのブレンド試料を用いて、亜硫酸系金メッキ液中の金錯イオンを対象としていた^{(1) (2)}。

本年度は、構造の異なるアミノ基を有するカチオン性ポリマーを用いたブレンド試料を作製し、金属吸着試験を実施した。

2. 実験

2. 1 試薬

PVA は重合度 2000、けん化度 98mol%以上の試薬（和光純薬工業㈱）を用いた。各種カチオン性

ポリマー（日東紡績㈱）は Table 1 に記載のものを用いた。各カチオン性ポリマーの構造式を Fig. 1 に示す。金属溶液は原子吸光分析用標準液（1000ppm、和光純薬工業㈱）を pH 調整せずに蒸留水で適宜希釈し、模擬廃液として用いた。その

Table1 Molecular weight of cationic polymer

Sample	カチオン性ポリマー (製品名)	M _w	濃度 (wt%)
S-1	PAA-HCL-3L	15,000	50
S-2	PAS-21CL	110,000	25
S-3	PAS-M-1	20,000	50
S-4	PAS-H-5L	40,000	28

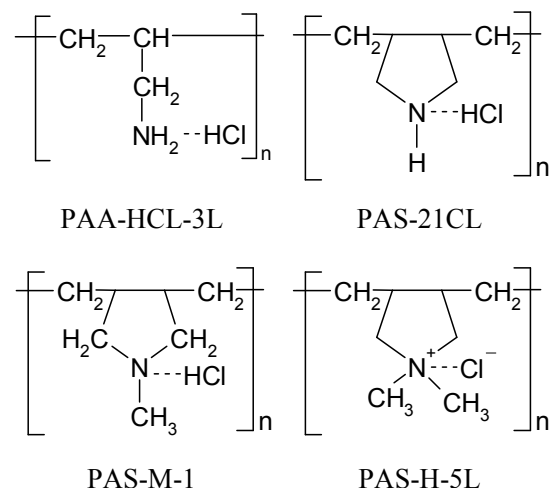


Fig.1 Monomer unit of cationic polymer

他の試薬は特級の市販品をそのまま使用した。

2. 2 試料作製

DMSO/水 (= 8/2 vol/vol) 混合溶媒に PVA を加え、90℃で加熱・攪拌することにより PVA 溶液 ($c_{\text{PVA}} = 10\text{wt}\%$) を得た。これに 10wt%に蒸留水で希釈したカチオン性ポリマー水溶液を添加し、ブレンド水溶液を作製した。この水溶液を-20℃に冷却した十分量のエタノール中に押し出し、一昼夜-20℃で保持することによって凝固・脱溶媒して繊維状のブレンド試料を得た。この試料を 60℃で予備乾燥後、150℃の真空乾燥機中で 2 時間熱処理したものを測定試料として用いた。ブレンド試料中のカチオン性ポリマー重量分率は 9.1wt%とした。

2. 3 吸着・放出試験

吸着試験は、ブレンド試料を任意の濃度に調整した金属溶液 (試料に対し重量比で 1000 倍量) に浸漬し、20℃で 10 時間以上経過後に試料を取り出して浸漬前後の溶液を高周波プラズマ発光分析 (ICP、ULTIMA2 (株)堀場製作所) で測定した。

3. 結果及び考察

試料単位重量あたりの金属吸着量 q (mmol/g) は次の (1) 式より求めた。

$$q = 10^{-3}(c_0 - c)V / W \quad (1)$$

ここで、 c_0 は初期金属濃度 (mM^{-1})、 c は飽和吸着操作後の金属濃度 (mM^{-1})、 V は金属溶液量 (ml)、 W はブレンド試料の乾燥重量 (g) を示す。金属溶液の密度は 1 (g/ml) として計算した。

各種カチオン性ポリマーを用いた場合の Au および Pt の吸着試験結果を Fig. 2 に示す。Au の吸着量に関しては S-4 が最も大きい値を示した (S-4 > S-3 > S-2 > S-1)。この結果をアミノ基の級数という視点からみると、Au はアミノ基の級数が大きいほど吸着量が増加している。一般的に、アミノ基は級数が増加すると、窒素に結合したアルキル基等が電子供与性をもつために塩基性が強くなる。そのため、Au の吸着はカチオン性ポリマーの

アミノ基の塩基強度に依存して吸着量も多くなったと考えられる。

一方、Pt の吸着については S-2 の吸着量が最も多くなり (S-2 > S-1 > S-3 > S-4)、Au 吸着の場合と異なる傾向を示した。実験に用いた原子吸光分析用標準液中の Au および Pt は、 Cl^- を配位子とした錯イオン AuCl_4^- 、 PtCl_6^{2-} の状態で水中に存在する。前者は 4 配位四面体構造、後者は 6 配位八面体構造をとり、Pt 錯イオンの方がイオンサイズが大きい。Pt の吸着に関しても Au 同様にアミノ基の塩基強度の影響はあると考えられるが、イオンサイズの大きい Pt 錯イオンは、アミノ基に結合しているメチル基の立体障害の影響をより受けやすいために Au 吸着と異なる傾向を示したと考えられる。

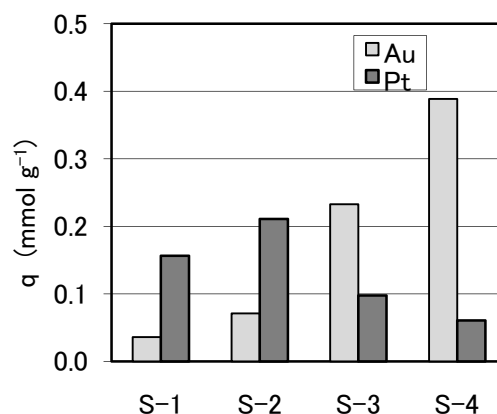


Fig.2 Au and Pt complex ion adsorption on various type of amino polymer / PVA blend.

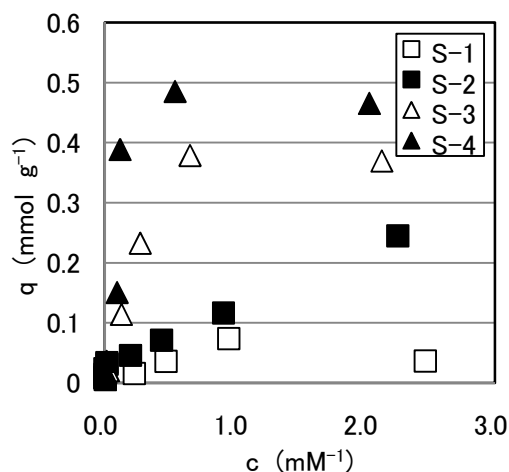


Fig.3 Adsorption isotherm curve of Au complex ion at 20°C

これらの結果より、同じ負の電荷を有する錯イオンであってもアミノ基の種類を選択することにより、分離回収できる可能性が示唆されたと考えられる。

次に、各 Au 濃度 ($c_0 = 0.01 \sim 2.54 \text{ mM}$ (2～500ppm)) における飽和吸着試験を実施し、吸着における吸着等温線を各試料について作成した (Fig. 3)。その結果、すべての金属濃度において吸着量は $S-4 > S-3 > S-2 > S-1$ の順となった。また、 c_0 が 0.05 mM (10ppm) 以下の溶液では S-4 以外の試料は試料自身が赤色に呈色した。これは試料内部に表面プラズモン吸収を示す還元された Au 微粒子が存在することを示唆している。 c_0 が 0.25 mM (50ppm) 以上の溶液では、試料は金錯イオンの吸着を示す黄色を呈した。 AuCl_4^- は約 pH4 以上で不安定になり、錯イオンの中心金属である Au は還元される。本研究で用いた金属溶液の pH は吸着操作前後も変化せず pH3 以下であるが、強酸である金属標準液試薬 (0.1 N HCl 溶液) を pH 調整せずに蒸留水で希釈したものであるため金属濃度が高いものほど pH の値は低い。そのため、低濃度の金属溶液では試料中の塩基性であるアミノ基の影響が大きく、 AuCl_4^- が試料内部で還元されたと考えられる。

一般的に液中での吸着測定結果は Langmuir 式あるいは Freundlich 式を用いて解析されることが多い。Langmuir 式は、吸着サイトと吸着質が 1 対 1 で単分子吸着する際に用いられる理論式で、(2) 式のように表される。また、Freundlich 式は実験式であり、(3) 式のように表される。

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKc} \quad (2)$$

$$q = kc^{1/n} \quad (3)$$

ここで、 K (mM) は吸着平衡定数、 b (mmol g^{-1}) は最大吸着量、 k は吸着平衡定数、 n は任意のパラメータである。

$1/q$ を $1/c$ に対してプロットしたところ、全飽和吸着濃度範囲においての直線性は得られなかった (Fig. 4)。また、(3) 式にしたがって q およ

び c を両対数プロットした場合は、低濃度側 ($c_0 \leq 0.05 \text{ mM}$) と高濃度側 ($c_0 \geq 0.25 \text{ mM}$) でそれぞれ

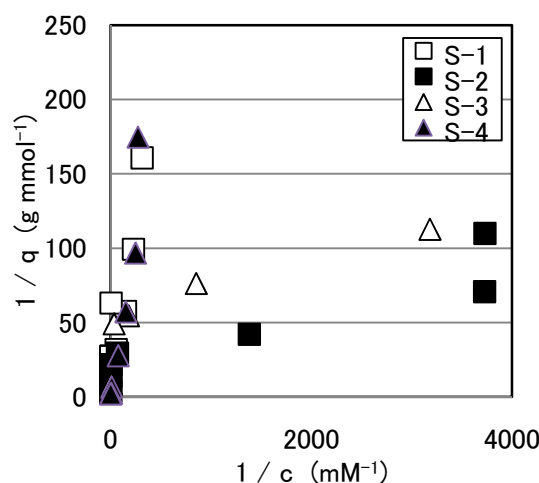


Fig.4 Langmuir plot for Au complex ion adsorption on various type of cationic polymer / PVA blend.

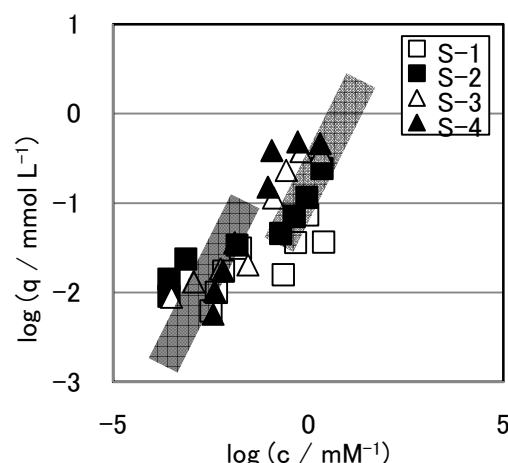


Fig.5 Freundlich plot for Au adsorption on various type of cationic polymer / PVA blend.

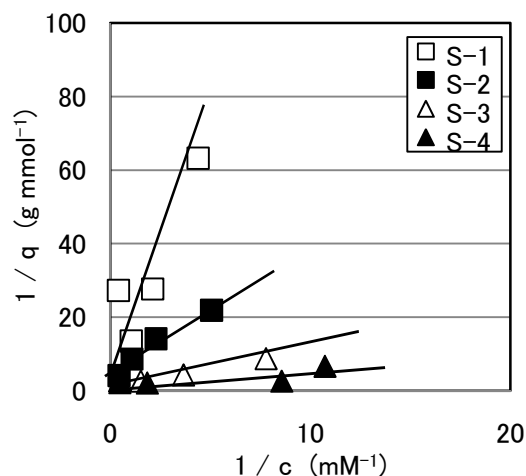


Fig.6 Langmuir plot for Au complex ion adsorption at high concentration ($c_0 \geq 0.25 \text{ mM}$) of Au on various type of amino polymer / PVA blend.

Table 2 K and b calculated from Langmuir plot.

Sample	K / mM	b / mmol g ⁻¹
S-1	1.06	0.09
S-2	1.08	0.25
S-3	1.92	0.60
S-4	4.40	0.67

別の直線性を示した (Fig. 5)。金属濃度が低濃度側では Au の還元による吸着が、また、高濃度側では Au 錯イオンのイオン吸着が起こっており、金属濃度によって二種類の別のメカニズムによる吸着が起こっているために全濃度範囲における直線性がみられなかったと考えられる。

c_0 が 50ppm 以上の結果について $1/q$ vs. $1/c$ プロットしたところ相関性の良い直線が得られ、モデルに良く適合した (Fig. 6)。(2) 式より、この直線の切片、傾きから K および b を算出した (Table 2)。

4. まとめ

ポリビニルアルコールと各種カチオン性ポリマーとのブレンド試料を作製し、水中の Au および Pt 錯イオンの吸着性能について調べた。その結果、2 種の錯イオンにより吸着傾向が異なり、Au についてはカチオン性ポリマーのアミノ基の級数が大きくなるのに伴って吸着量が増加することがわかった。一方、Pt については、第 2 級アミノ基を有するポリマーを用いた試料が良い吸着性能を示した。

また、各ブレンド試料について Au 錯イオンの吸着等温線を作成し、Langmuir 式および Freundlich 式を用いた解析を行った。その結果、金属濃度が高い領域において相関性の良い直線が得られ、吸着平衡定数 K 、最大吸着量 b を算出した。

参考文献

- (1) 中島啓嗣、滋賀県東北部工業センター 研究報告書 (平成 18 年)
- (2) 中島啓嗣、土田裕也、滋賀県東北部工業センター 研究報告書 (平成 19 年)

鉛フリー銅合金鋳物「ビワライト」の実用化と普及支援

ー ビワライトのリサイクル性の一考察 ー

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

近年R o H S / E L V指令や水道法の改正による工業材料中の有害金属の含有や溶出が規制され、銅合金においても鉛フリー化材が種々開発されている。当所では、産学官の連携により、球状硫化物分散型の鉛フリー銅合金「ビワライト」を開発しその普及支援を行っている。本報では、リサイクル上で、問題となる他種銅合金へのビワライトの混入による品質の低下が生じる恐れがないかの確認を試験行い少なくとも、腐食性・機械的物性については、その低下は認められなかった。

1. はじめに

環境や健康に配慮した材料が要求される中、C A C 4 0 6を代表とする青銅鋳物も、その例外ではなく、彦根バルブ産地でも、鉛フリー化材料の開発・採用が熱望されていた。滋賀バルブ協同組合が事業主体となり、関西大学と当所の産学官で開発を進めてきた鉛フリー銅合金「ビワライト」は、平成19年5月に特許認定され、その普及のためJ I S化が急務となっている。本報告では、J I S化過程でも問題とされるリサイクルの一試験を報告する。



写真1. ビワライトで鋳造した玉型弁

2. 実験

ビワライトは銅合金中への硫黄化合物の球状分散させたタイプの新しい鉛フリー銅合金であり、

硫黄含有量は約0.5%となっている。しかし、現行の青銅鋳物のJ I S規格では、硫黄の成分規定が無く、従来のC A C 4 0 6材にビワライトが混入した場合の影響について研究した例はない。そのため、この影響を確認するため、C A C 4 0 6とそれに硫黄を0.16%添加した材料について、腐食性、機械的物性を測定した。

3. 結果および考察

3. 1 塩水噴霧試験結果

市販のC A C 4 0 6材とそれに硫黄を0.16%相当添加した2種類の供試材について、塩水噴霧試験を行った。試験後の状態が写真1で、両試料とも腐食程度に差は見られなかった。

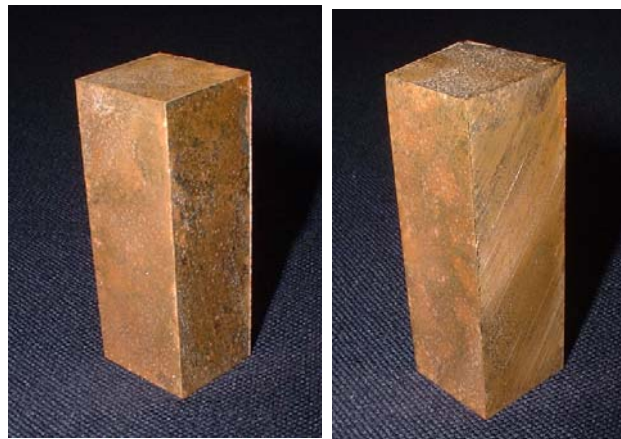


写真2. 塩水噴霧試験結果

(左: CAC406 右: CAC406 + 0.16% S)

3. 2 引張試験結果

上記の硫黄0.16% CAC406について、引張試験を行い、引張強さと伸びの関係を図1に示した。試験数8個で、何れもCAC406のJIS規格である引張強さ195N/mm²以上、伸び15%以上の値を示し、硫黄の微量混入により、機械的物性が低下することは認められなかった。

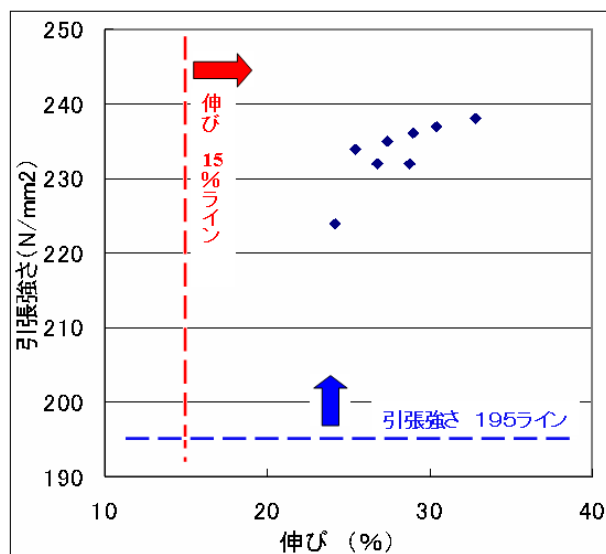


図1. CAC406+0.16% S材の引張試験結果

4. まとめ

CAC406材へのビワライトの多少の混入では、腐食性・機械的物性の低下は認められなかった。今後は、リサイクルに関する別の評価試験も検討していきたい。

文献

- 1) 「平成13年度 鉛レス銅合金鋳物の開発報告書」
平成14年2月、(社)日本非鉄金属鋳物協会、
(財)素形材センター
- 2) 「平成14年度 鉛レス銅合金鋳物実用上の問題点解明研究」
平成15年2月、(社)日本非鉄金属鋳物協会、
(財)素形材センター
- 3) 「青銅鋳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)日本鋳造工学会

- 6) 「第153回全国講演大会講演概要集」

平成20年10月、(社)日本鋳造工学会

- 7) 「耐圧性に優れた鋳物用無鉛銅合金」

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

ドライ加工用cBNコーティング工具の開発

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

本研究は、磁界励起イオンプレーティング法(MEP-IP 法)による BN コーティング工具の開発を目指している。前年までの研究により、BN 膜の密着性向上のため中間層が必要であることを明らかにした。本報では成膜条件が膜の特性におよぼす影響について調査した。その結果、膜の組成比(N/B)は挿入する N₂ ガス流量および B の蒸発を制御する EB 電流に依存し、アノード電流効果は少なかった。また、WDS-EPMA による相の化学結合状態結果から cBN-rich と推定される成膜条件を明らかにした。

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^{1)~3)}を実施した。しかし、最適な成膜条件については検討する余地があり、昨年度に引き続き⁴⁾、成膜パラメータが膜質におよぼす影響を検討したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 成膜方法

BN 膜の成膜基板は、鏡面仕上げした超硬を用いた。基板への BN 成膜は、図 1 に示す磁界励起イオンプレーティング法⁵⁾にてバイポーラパルスバイアスを印加しながら、ボンバードにより表面を洗浄し、Ti コーティング(20nm)、必要に応じ 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。

成膜条件として、表 1 に示すようにエレクトロビーム電流(EB)、アノード電流および N₂ ガス流量を変化させ、それ以外の条件は同一とした。

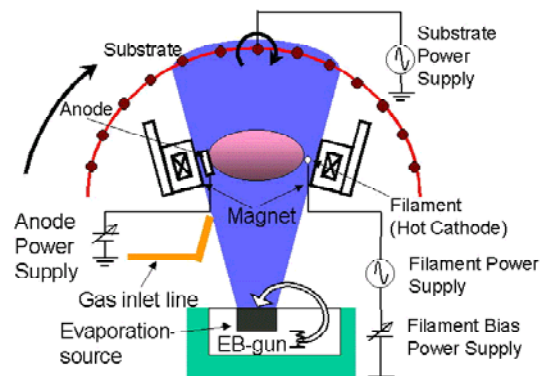


図 1 磁界励起イオンプレーティング法

表 1 BN成膜条件

エレクトロビーム(EB)	400, 450mA
フィラメントバイアス	24V18A
基板電源周波数	100kHz
基板電源周波数	-80V
アノード	50V, 30~70A
挿入ガス	Ar:60ml/min N ₂ :30~120ml/min

2. 2 BNの膜質評価方法

膜評価として組成比 N/B は、波長分散型 EPMA を用いて検量線法で未知試料の組成比 N/B を求めた。⁶⁾

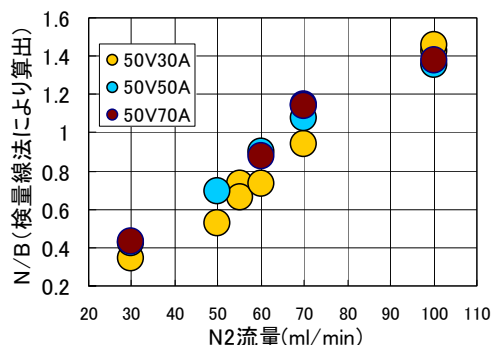
各成膜条件における B と N の結合変化を推定するために、波長分散型 EPMA において化学状態分析を行った。状態分析は結合が異なると B の特性 X 線波形形状が変化することを利用したものである。先に報告したように⁴⁾標準試料の B, hBN, cBN の変化から、成膜試料を B-rich, cBN-rich, hBN-rich に大別した。

3. 結果および考察

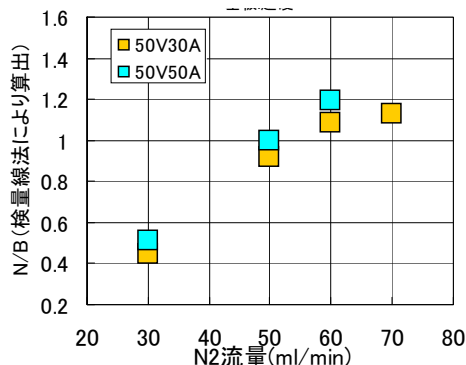
3. 1 成膜条件による組成比 (N/B)

アノード電流、N₂ 流量を変化させたときの組成比 N/B を EB 電流ごとに図 2 に示す。

先に報告した EB500mA⁴⁾も含め、いずれのアノード電流においても N₂ 挿入ガス流量が増加すれば組成比 (N/B) が増加することがわかった。また、アノード電流による組成比 (N/B) の違いは明確ではなかったため、組成比 (N/B) へおよぼすアノード電流の影響は小さいと考えられる。



(a) EB450mA

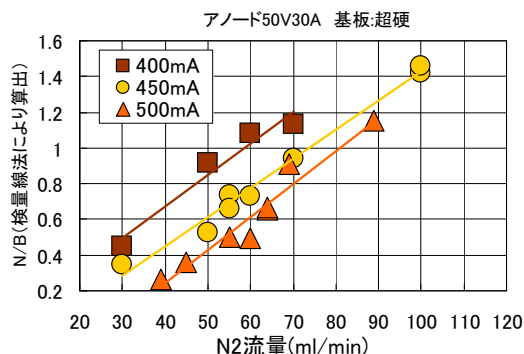


(b) EB400mA

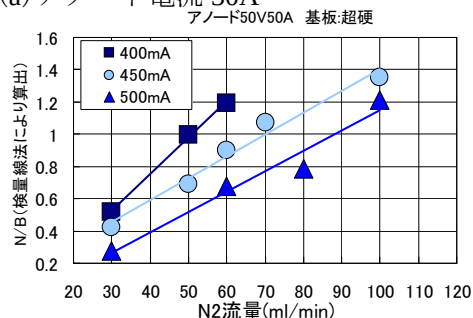
図 2 N₂ ガス流量がおよぼす組成比への影響

EB 電流による組成比 N/B の変化を図 3 に示す。いずれのアノード電流においても B の蒸発量を制御する EB 電流が低いほど組成比 N/B は増加した。

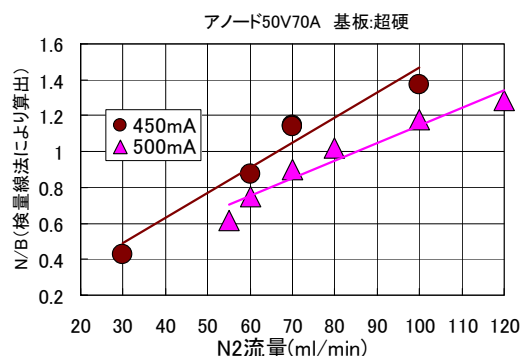
したがって組成比 N/B は導入される N₂ ガス流量および EB 電流によりほぼ決まり、アノード電流の効果は少ない。



(a) アノード電流 30A



(b) アノード電流 50A



(c) アノード電流 70A

図 3 EB 電流がおよぼす組成比への影響

3. 2 成膜条件による化学状態分析

アノード電流 30A、EB 電流 450mA とし、N₂ 挿入ガス流量を変化させたときの状態分析結果を図 4 に示す。N₂ 流量が少ない 30ml/min の場合は、メインピークが 67.6 Åであり、N₂ 流量が増加するにしたがいメインピークは高波長側にシフトし、N₂ 流量が 55,60ml/min の場合、メインピークが 68.0 Å、さらに N₂ 流量が増加すると、メインピークが 68.4 Åまでシフトし、新たなサテライトピーク 65.1 Åが出現した。したがって、N₂ 流量の変化に伴う状態分析の結果から、N₂ ガス流

量が少ない場合は B-rich、流量が多くなるにしたがい cBN-rich さらに hBN-rich になっているものと推定される。また、図 4 に示す N₂ 流量増加に伴う状態分析の変化は、アノード電流を変化させた (30 ~ 70A) 場合、EB 電流を変化させた (400 ~ 500mA) 場合も傾向は同じであった。

状態分析による波形の変化から成膜条件による

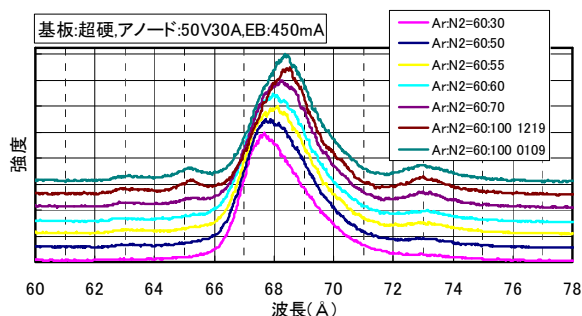
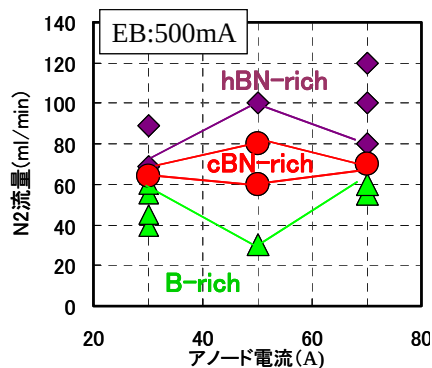
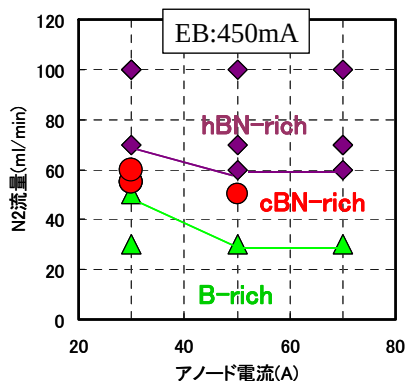


図 4 N₂ 流量による状態分析の変化

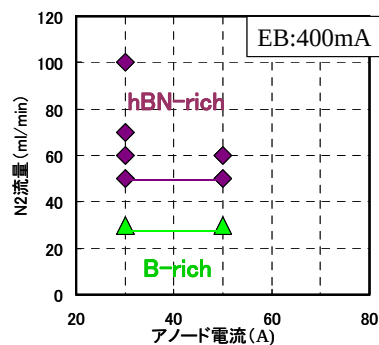
同定結果の推定を EB 電流ごとに図 5 に示す。図 5 より、cBN-rich と推定される領域は N₂ ガス流量の最適領域があり、EB 電流が減少すると cBN-rich 推定領域が低 N₂ ガス流量側に移行することがわかった。



(a) EB500 m A



(b) EB450 m A



(c) EB400 m A

図 5 状態分析による結合状態の推定

4. まとめ

磁界励起イオンプレーティング法において、アノード電流、N₂ ガス流量および EB 電流を変化させた成膜条件において、BN 膜の特性について調査した。

- (1) いずれの成膜条件においても、N₂ ガス流量の増加、EB 電流の減少により組成比 (N/B) が増加した。
- (2) いずれの成膜条件においても、アノード電流による組成比 (N/B) への影響は少なかった。
- (3) 化学状態分析の結果から、成膜条件による cBN-rich 推定領域が明らかとなった。

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) 野間正男, 玉岡克康, 小松永治:真空, 6 (2004) 488
- 6) 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 18 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告 (2007) 42

琵琶湖の水草を原料とするバイオのエタノールの開発

繊維・高分子担当 松 本 正

琵琶湖に繁茂する水草を原料としてバイオエタノールを製造することを目的に、実用化酵素濃度における最適な糖化条件や前処理方法を検討するとともに、生のおおかなだも（乾燥物、生植物体）に種々の条件で工業用セルラーゼを反応させ、遊離する還元糖量およびグルコース量を測定した。また、総量 8 リットル規模へのスケールアップ実験を実施した。その結果、酵素濃度 0.2 % においても 12 時間の反応で、還元糖約 48mM、グルコース約 27mM が遊離した。また、0.2 % のペクチナーゼを添加することにより、還元糖約 70mM、グルコース約 38mM に増加し、ペクチナーゼの添加は有効な前処理法になることが示唆された。この前処理法は、生のおおかなだもに対しても非常に有効に作用した。10 リットル規模へのスケールアップにおいても、還元糖約 74mM、グルコース約 36mM が遊離し、スケールアップによる障害は観察されなかった。この糖化液を 2 倍程度に濃縮し、清酒酵母を接種して 6 日間培養したところ、約 0.72% のエタノールが生成した。

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リ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、おおかなだもやこかなだも等の水草が繁茂

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。

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。採取した水草は水道水で数回洗浄し、附着している泥等を洗い流し、乾燥機を用いて70℃で約5時間乾燥させた。採取直後の水草の水分含量は約97%であった。乾燥した水草は、調理用の小型粉碎器で微粉末に粉碎して実験に使用した。

②酵素

洛東化成工業株式会社(滋賀県大津市)製の工業用セルラーゼ製剤エンチロン MCH (*Trichoderma* sp.由来)および工業用ペクチナーゼ製剤(*Aspergillus niger* 由来)を用いた。

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、水草粉碎試料を酵素溶液の2%量懸濁し、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。

②還元糖およびグルコースの定量

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。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コーIIを使用)にて定量した。

3. 結果と考察

3. 1 実用化酵素濃度における糖化試験

平成19年度の可能性研究においては、水草をセルラーゼにより分解・糖化して、発酵性の糖類であるグルコースを得られることがわかった。し

かし、可能性の有無を見極めるため主に酵素濃度は1%という比較的高い濃度で実験を行い、実用化についての議論は次年度以降に行うこととしていた。実際、実用化を考えた場合、コストから勘案すれば一般的に酵素濃度は最大でも0.2%程度が限界であると考えられる。そこで、今回は実用化を視野に酵素濃度は0.2%を基本とした。

オオカナダモの乾燥微粉碎物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0.2%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、反応開始後およそ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。セルラーゼの濃度が0.2%であっても、水草の糖化は十分に進行することがわかった。

次に、水草の粉碎程度が糖化に及ぼす影響を検討した。図-1の実験では水草乾燥物を家庭用の小型粉碎器で微粉碎したものをを用いたが、乾燥品を手で潰した程度の粗粉碎物をそのまま用いた場合の影響について検討を行った。オオカナダモの

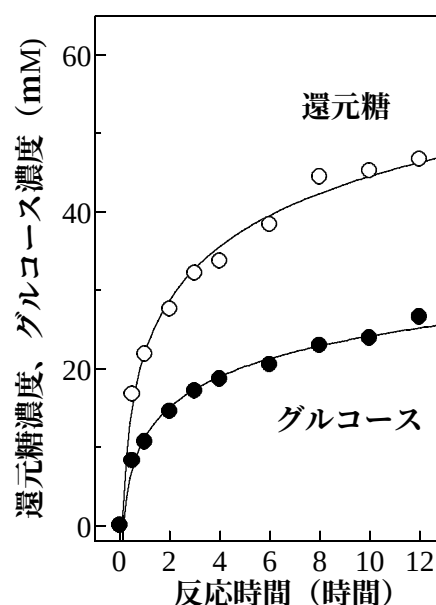


図-1 オオカナダモ微粉碎物のセルラーゼによる加水分解タイムコース

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
反応温度: 50℃

乾燥粗粉碎物 2g を試料として前記手法と同様に加水分解を実施した。その結果、図-2 に示すとおり、反応開始後およそ 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 と比べると立ち上がりの反応速度はやや遅い（曲線の時間 0 における接線の傾きがやや小さい）、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、家庭用の小型粉碎器による粉碎程度では糖化を促進できないことがわかった。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。

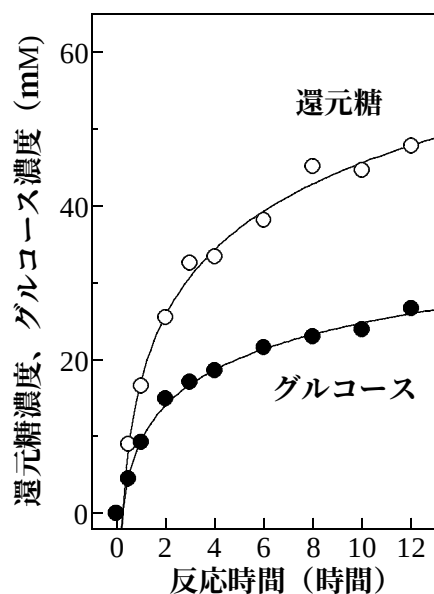


図-2 オオカナダモ微粉碎物のセルラーゼによる加水分解タイムコース
試料：オオカナダモ（乾燥粗粉碎品） 2.0g
酵素：エンチロン MCH 0.2g
緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 100ml
反応温度：50℃

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加水分解を受けにくい構造になっていることも考えられる。このため、効果的に遊離するグルコース濃

度あるいは還元糖濃度を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な手法が都合が良い。平成 19 年度の研究においては、オゾンガスを通気するオゾン処理法で若干の効果を確認するとともに、希硫酸処理法に大きな効果があることを確認した。しかし、希硫酸処理法は乾燥した試料に再度水分を加えることになるうえに、中和操作が必要になるため煩雑で多大な手間とコストがかかるため、実用化レベルで採用するには困難な面がある。そこで、できる限り手間とコストがかからない前処理手法を改めて検討することとした。

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、平成 19 年度の研究により効果が確認できたため、改めてオゾン処理法を検討した。平成 19 年度の研究ではオゾンガスの濃度を 42g/m^3 ので処理を行ったが、この濃度のオゾンが発生させるためには酸素ガスに放電する必要があるため多大なコストがかかる。そこで、今回は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。空気に放電した場合に発生するオ

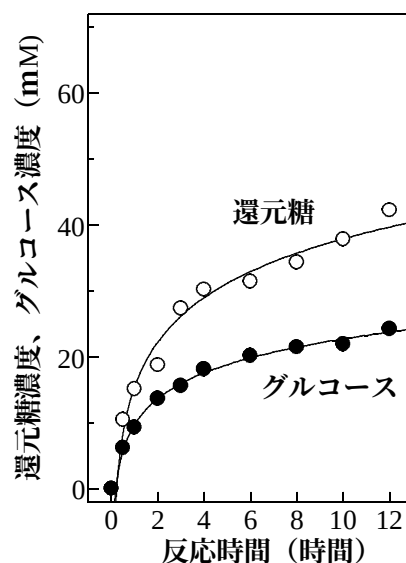


図-3 オオカナダモオゾン処理物のセルラーゼによる加水分解タイムコース
試料：オオカナダモ（乾燥微粉碎品） 2.0g
（オゾン処理: 6.3g/m^3 8hrs）
酵素：エンチロン MCH 0.2g
緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 100ml
反応温度：50℃

ゾン濃度は 6.3g/m^3 と薄いため、8 時間通気して処理したものを試料として、図-1 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 42.2mM 、グルコース濃度は 24.4mM と無処理の場合に比べてむしろ低下した。低下した原因は不明であるが、オゾン濃度が 6.3g/m^3 では効果が期待できないことが判明し、オゾン処理法は有効な前処理法とはならないと考えられた。

次に、希硫酸処理法と同等の効果があ、手間がかからない処理法を見出すためペクチナーゼ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が存在し、ペクチン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を分解すれば、セルロースがほぐれ分解・糖化が有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による処理を試みた。オオカナダモの乾燥微粉碎物 2g をそのまま 100ml の酢酸緩衝溶液 $\text{pH}4.5$ に懸濁し、セルラーゼ製剤 0.2

%とともにペクチナーゼ製剤 0.2% を添加して 50°C で加水分解を実施した。すなわち、ペクチナーゼ処理は前処理というよりはセルラーゼ処理と同時に処理を行う形で実施した。その結果、図-3 に示すようにペクチナーゼ処理の効果は大きく現れ、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 と希硫酸処理と同等の濃度で糖類が遊離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。

3.3 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-5 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。

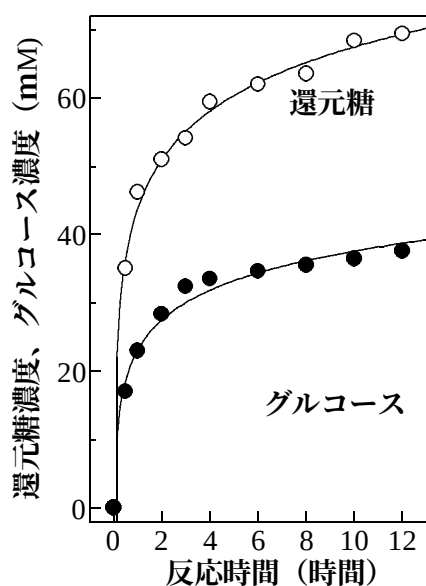


図-4 オオカナダモ微粉碎物のペクチナーゼおよびセルラーゼ同時処理による加水分解タイムコース

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
 ペクチナーゼ 0.2ml
 緩衝液： 0.05M -酢酸緩衝液, $\text{pH}4.5$ 100ml
 反応温度： 50°C

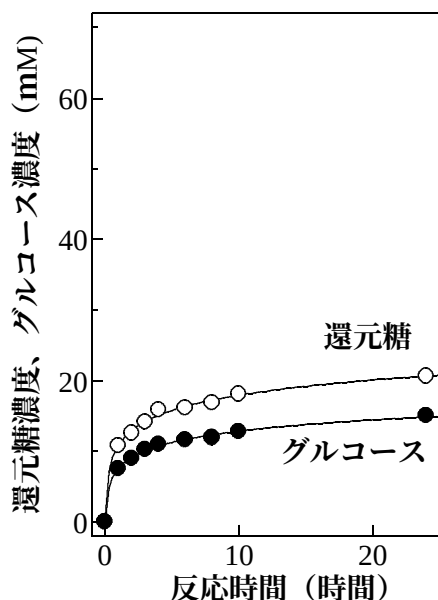


図-5 オオカナダモ生植物体のセルラーゼによる加水分解タイムコース

試料：オオカナダモ（生植物体） 40g
 酵素：エンチロン MCH 0.2g
 緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 60ml
 反応温度：50℃

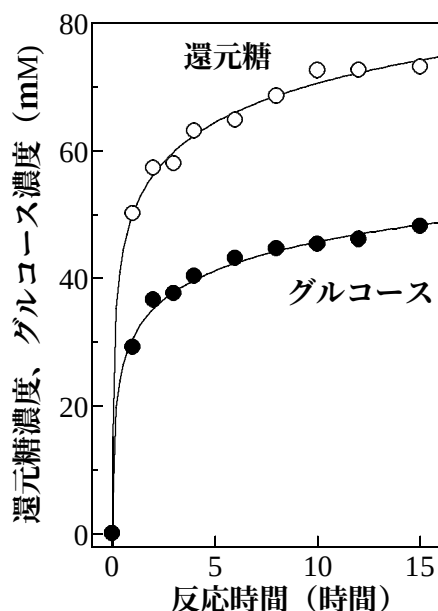


図-6 オオカナダモ生植物体のペクチナーゼおよびセルラーゼ同時処理による加水分解タイムコース

試料：オオカナダモ（生） 40g
 酵素：エンチロン MCH 0.2g
 ペクチナーゼ 1ml
 緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 60ml
 反応温度：50℃

そこで、図-5 と同様の手法で加水分解を行う際に、図-4 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-6 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法が絶大であった。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 スケールアップ実験

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る糖化の確認を行うこととしたが、100 l 規模の装置は当センターにないためまずは 10 l 規模の実験を実施することにした。

ステンレスタンク、スクリュウ式攪拌機、恒温水槽を組み合わせた 10 l 規模の反応装置を構築し、全量 8 l で実験を行った。オオカナダモの乾燥粉末 160g をそのまま 8000ml の酢酸緩衝溶液 pH4.5 に懸濁し、ペクチナーゼ製剤 0.2 %とセルラーゼ製剤 0.2 %を同時に添加して 50 ℃で加水分解を実施した。その結果、図-7 の分解タイムコースに示すとおり、図-4 のタイムコースに示す 100 ml 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。

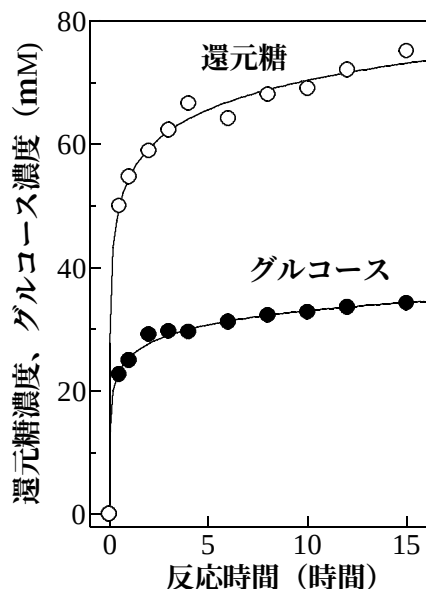


図-7 オオカナダモ微粉砕物のペクチナーゼおよびセルラーゼ同時処理による加水分解タイムコース (8リットル スケールアップ実験)

試料：オオカナダモ (乾燥粉末) 160g
 酵素：エンチロン MCH 16g
 ペクチナーゼ 50ml
 緩衝液：0.05M-酢酸緩衝液, pH4.5 8000ml

3. 5 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質量分析装置 (株式会社島津製作所製 GCMS-QP5050A) 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。

4. まとめ

- (1) オオカナダモ微粉砕物 2g をそのまま 100ml の緩衝溶液に懸濁し、0.2% という実用濃度のセルラーゼで加水分解したところ、還元糖が 46.7mM、グルコースが 26.6mM 遊離した。
- (2) (1) の糖化試験において、試料を粗粉砕物にした場合、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砕物と同等の濃度で遊離した。
- (3) オオカナダモ微粉砕物を 6.3ppm のオゾンで 8 時間処理した後、(1) と同様に加水分解したところ還元糖が 42.2mM、グルコースが 24.2mM

遊離した。オゾン処理は有効な前処理法とはなりにくいと考えられる。

- (4) (1) の糖化試験においてセルラーゼとともに 0.2% のペクチナーゼを添加したところ、還元糖が 69.3mM、グルコースが 37.6mM と大きく増加した。ペクチナーゼ処理は有効な前処理 (同時処理) 法になると考えられる。
- (5) オオカナダモの生の植物体を乾燥重量相当で 2g になるよう粉砕し、緩衝溶液で 100ml に調整して、0.2% のセルラーゼで加水分解したところ、還元糖が 20.6mM、グルコースが 15.0mM 遊離した。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。
- (6) (5) の糖化試験において、セルラーゼとともに 0.2% のペクチナーゼを添加したところ、還元糖が 73.1mM、グルコースが 48.1mM と著しく増加した。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法になり得ることがわかった。
- (7) (4) の糖化試験において、全体の容量を 8 リットルにスケールアップして実施したところ、還元糖が 74.4mM、グルコースが 35.9mM 遊離した。この規模にスケールアップを行っても、糖化にはほとんど影響がないことが判明した。
- (8) (7) の水草分解液を 2 倍程度に濃縮し、清酒酵母を接種し 25 °C で 6 日間培養したところ、0.72% のエタノールを生成することが確認できた。

5. 今後の展開

本年度の研究により、琵琶湖の水草を原料としたバイオエタノールの開発は、十分に可能性があることが判明した。また、ペクチナーゼを添加することにより簡便に遊離糖を著しく増加できることが判明した。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ついた。しかし、本研究においては糖化における水草濃度が 2% と低いため、例え高い糖化

率を達成しても遊離する糖濃度は低い。すなわち、水草がグルコースのみから構成され、100%糖化したとしても、グルコース濃度は2%程度であり、そのまま発酵を行った場合エタノールは最大でも1%程度しか期待できない。このため、高濃度のエタノールを得るためには、高い濃度で懸濁したスラリー状の水草試料を有効に糖化し、高い濃度の糖化液を得る必要がある。このためには、ディスクミルやカッターミルによる水草試料の超微粉碎化等の前処理方法を開発し、ペクチナーゼ処理等と併用していく必要がある。また、早期に実用化を達成するためには、50 ～ 100 リットル規模のベンチプラントによる実証試験を行う必要がある。これらは、平成21年度に経済産業省の外部

資金プロジェクト事業により、大学や関連企業と連携して実施する予定である。

参考文献

- (1)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)
- (2)琵琶湖博物館電子図鑑 (外来生物)
<http://www.lbm.go.jp/emuseum/zukan/gairai/>
- (3)中日新聞サンデー版 (2007 年 11 月 4 日):「バイオ
燃料」
- (4)洛東化成工業株式会社ホームページ
<http://www.rakuto-kasei.net/>

繊維鑑定法の確立に関する研究開発

－ 植物繊維鑑定技術の調査開発研究 －

繊維・高分子担当 谷村 泰宏

天然セルロース繊維の中で、麻（亜麻、苧麻、大麻、ジュート、ケナフ等）や、竹、芭蕉、藤等の繊維の鑑定が出来ることを目標に、鑑定方法を検討した結果、一部の繊維について、レーザーラマン分光分析で鑑別の可能性を見出した。

1. はじめに

近年繊維製品は、新しい素材を使用することで付加価値を上げる傾向にあり、多くの新しい素材の導入が検討されている。しかしながら、その素材が繊維製品品質表示法の指定した繊維には分類されないものがあり、特にセルロース系繊維は多岐にわたっている。これらの繊維について鑑別することは付加価値が高い商品作りに結びつき、繊維企業からも要望されている。

2. 内容

現在繊維鑑別は、JIS L 1030-1 で実施される。これによる鑑別では形状の違いを除けば、天然セルロース繊維は殆ど同じ情報で、これといった明確な違いはない。この中では唯一赤外分光分析における、亜麻繊維のピークが違うと記載されているが、実際には差がでないこともある。このことから、JIS L 1030-1 では、形状観察以外だけの鑑別は難しいと考える。しかし、ここに記載されていない繊維素材については、分からない。まずは赤外分光分析を実施した。

2. 1 赤外分光分析

赤外分光分析装置 FTIR8300（島津製作所製）を用い以下の素材について分析を行った。

綿、亜麻（リネン）、苧麻（ラミー）、大麻（ヘンプ）、黄麻（ジュート）、竹（バンブー）、葛、藤、蓮、バナナ

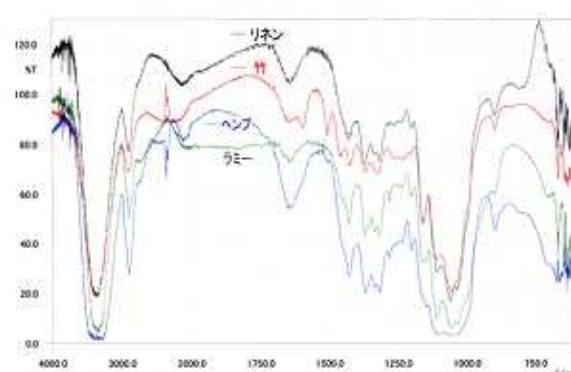


Fig.1 赤外チャート 1

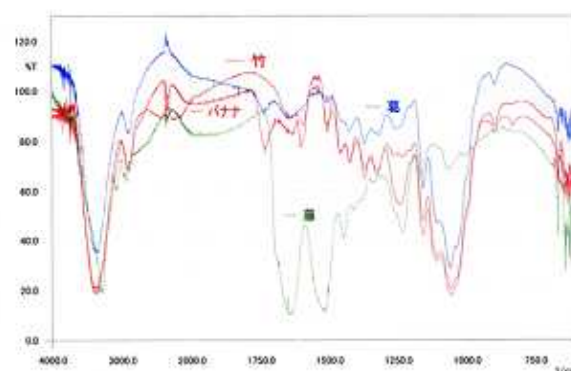


Fig.2 赤外チャート 2

結果としては、葛、蓮、ジュートは、 1750cm^{-1} 1650cm^{-1} 1600cm^{-1} 1500cm^{-1} 1240cm^{-1} 付近にピークがある良く似たチャートを示し、明らかに綿や亜麻、苧麻とは違ったチャートを示した。また、竹繊維についても 1600cm^{-1} 1500cm^{-1} 1450cm^{-1} 付近に有効な違いが認められた。藤繊維については 1650cm^{-1} 1500cm^{-1} の大きなピークがあり、 $1000 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ のピークがない特異なチャートを示した。

2.2 ラマン分光分析

レーザー波長 (532nm、632.8nm)

LabRAM ARAMIS (HORIBA) 使用

(堀場製作所京都本社にて測定)

当初 532nm のレーザーを用い測定を行ったが、綿については測定できたが、竹については蛍光を強く発するため、測定が困難であり、632.8nm の波長を用い再度計測を行った。

結果としては蛍光が少なくラマン散乱光の測定は可能であった。

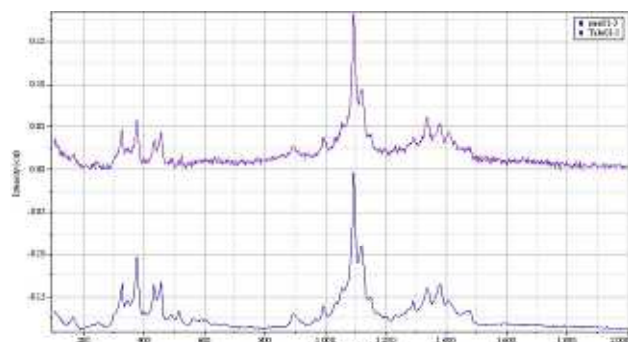


Fig.3 ラマン分析 綿(上)、竹(下)

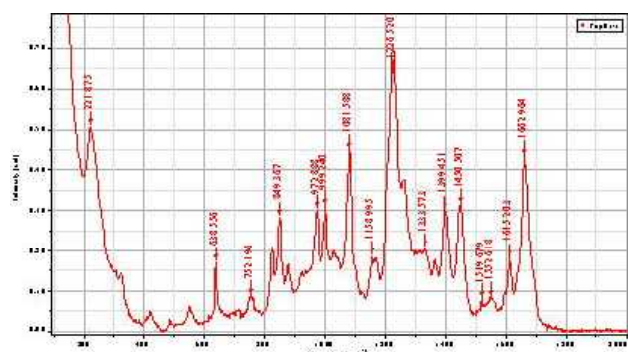


Fig.4 ラマン分析 藤

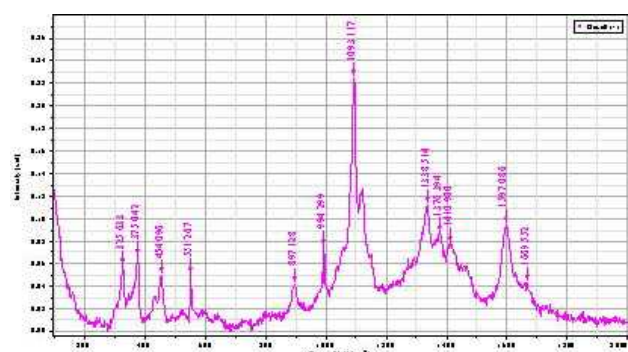


Fig.5 ラマン分析 蓮

結果は、綿、亜麻（リネン）、苧麻（ラミー）、大麻（ヘンプ）、黄麻（ジュート）、竹（バンブ

ー）、葛においては、ピークの強度に違いはあるが、ほぼ同じ位置に現れていた。しかし、藤、ハスについては、違う位置にピークがあり、鑑別の、大きな手がかりになると考える。

2.3 外観観察

やはり繊維鑑別の基本は、顕微鏡での外観観察であり、天然繊維は形状で殆ど鑑定できるが、麻系統の亜麻、苧麻、大麻は難しい。



Fig.6 亜麻側面



Fig.7 苧麻側面



Fig.8 大麻側面



Fig.9 亜麻断面



Fig.10 苧麻断面



Fig.11 大麻断面

亜麻側面には、しっかりとした竹の節状の線が見受けられ、断面は円に近い多角形状である。

苧麻側面は、やや不明瞭な竹の節状の線が見受けられ、断面は扁平な多角形状である。

大麻側面は、亜麻と苧麻の中間的な形状で、断面も亜麻と苧麻の中間的な形状である。

竹については、側面形状で繊維端が針のように尖っていることが特徴で、断面が亜麻と同じく円形に近い多角形である。ただし全体が黄味を帯びている。



Fig.12 竹側面

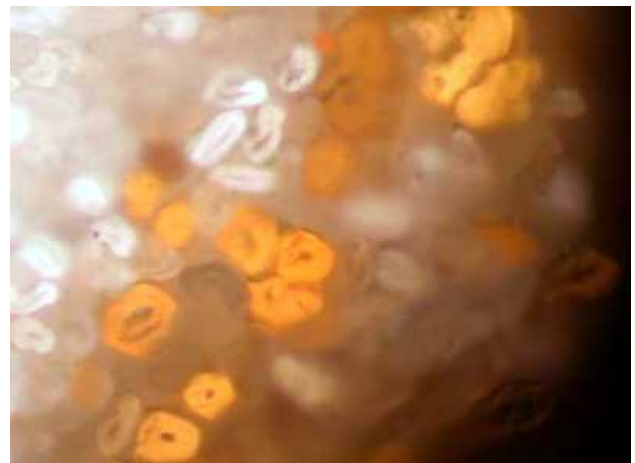


Fig.13 竹断面



Fig.14 黄麻側面

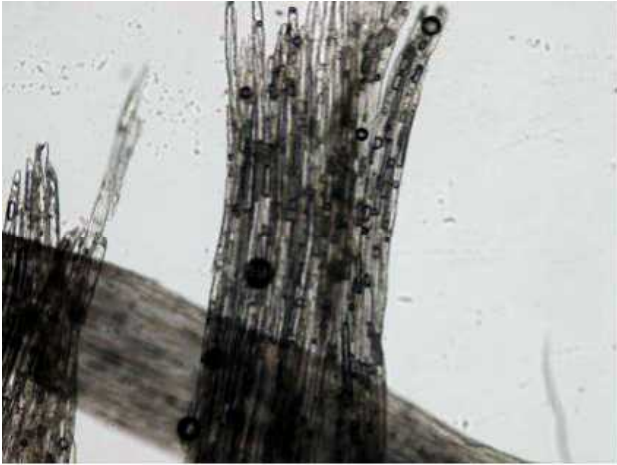


Fig.15 葛側面



Fig.16 藤側面

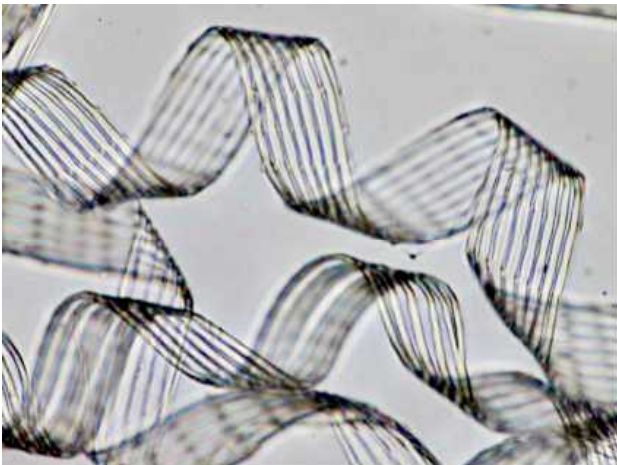


Fig.17 蓮側面

3. 結果

JIS の鑑別で用いる、外観と赤外分光分析でおおよそ鑑別できるが、麻系統の鑑別は難しい。

JIS 以外の方法で、レーザーラマン分析を行ったが、一部の繊維については有効であるが、麻系統の鑑別は、決め手となるものではなかった。しかし、他のレーザー波長について検討する余地があるのではないかと考えている。

4. まとめ

レーザーラマン分析で、一部の繊維鑑定に用いる可能性が出てきた。出来れば他の波長についても、検討していきたい。

製造現場で利用できる変性反応等を考慮した 酵素反応速度式の導出に関する研究（２）

繊維・高分子担当 松 本 正

近年のバイオテクノロジーのめざましい発展により酵素が安価に入手できるようになり、種々の製造現場において従来の化学反応に代わり酵素反応が使われるようになってきた。酵素反応は鍵と鍵穴モデルによりうまく説明できるため、酵素と基質の結合した酵素基質複合体は、ある酵素と基質について１種類のみしか存在しないと思われる場合が多い。しかし、膵臓アミラーゼによるマルトヘキサオースの加水分解反応など、１種の酵素基質複合体からでは生じ得ない生成物が生じることから、結合様式の異なる複数の酵素基質複合体が生成していることは明らかである。そこで、本研究では酵素基質複合体が複数個生成するような酵素反応について、反応速度式の導出を行ったので報告する。

１．はじめに

遺伝子組み換え技術等、近年のバイオテクノロジーのめざましい発展により酵素が安価に入手できるようになり、種々の製造現場において従来の化学反応に代わり酵素反応が使われるようになってきた。酵素反応は、①基質特異性が高い、②触媒能力が高い、③温和な温度・圧力条件でも反応が進行する、④低環境負荷である等優れた性質を持つ反面、酵素の本質はタンパク質であり温度や圧力、pH等の反応条件により変性が起こり活性な酵素量が減少するという性質もある。酵素反応を検証・考察するための反応速度式は古くから考案されているが、変性反応や酵素基質複合体（ES複合体）を複数生成するようなケースを盛り込んだ酵素反応速度式はほとんど提出されていないのが現状である。

しかしながら、実際の製造現場においては反応途中に変性反応が起きたり、ES複合体が複数個

生成していると考えられる場合等特殊なケースが多々あり、一般的な反応速度式では解析が困難になることも多々ある。

そこで、本研究においては変性反応やES複合体を複数個生成する場合等特殊なケースを盛り込んだ製造現場で利用できる酵素反応速度式の導出を目標として、反応速度式の考案を行っている。平成19年度においては、反応途中に変性反応が起きるケースについて検討を行い、一定の成果を得たので、本年度はES複合体を複数個生成する場合について検討をうこととした。

なお、本研究における酵素反応は基質結合過程一段階、加水分解過程一段階のミハエリス－メンテン型で進行するものとし、変性反応が生じる場合は二状態転移によるものと仮定して速度式の導出を行った。また、反応中は $[E]_0 \ll [S]$ の条件が成立しているものとし、表記には原則的に表１に示す記号を使用した。

表１ 本研究で原則的に用いた表記

$[E]_0$: 全酵素濃度（酵素初濃度）、 $[E_N]$: 未変性酵素濃度、 $[E_D]$: 変性酵素濃度	
$[S]$: 基質濃度、 $[ES]$: 酵素基質複合体の濃度	
K_x : ES_x が生成する反応の結合定数（ k_{+x} 、 k_{-x} はそれぞれ正反応と逆反応の速度定数）	
k_{catx} : ES複合体よりグルコシド結合が加水分解される真の速度定数	
k_D : 変性反応の速度定数	k_N : 再生反応の速度定数

*基本的に $_N$ がつけば未変性、 $_D$ がつけば変性状態を表す

2. 2種の酵素基質複合体を生成する場合

まずは、酵素基質複合体が複数個存在するケースを考え、これをモデルに速度式を導出することとする。図-1にブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)とマルトペンタオース (G5)が結合している模式図を示す。PPAの活性部位はそれぞれがグルコース残基を結合する5つのサブサイトより構成され、グルコシド結合は基質の還元末端側から数えてサブサイト2と3の間で加水分解されることが知られている。ここで、G5とPPAとの結合様式は種々考えられる(グルコース残基とサブサイトが1つでも結合していれば酵素基質複合体と見なされる。)が、グルコース残基5つのG5とサブサイトが5つのPPAの結合様式の中では図-1のパターンである5個のグルコース残基が5個のサブサイトをすべて覆ってしまう形がもっとも安定であることは言うまでもない。事実、G5をPPAで加水分解すれば、図-1から予想されるとおりマルトース (G2)とマルトトリオース(G3)のみが生成する。これは、酵素基質複合体が主に1種類のみ生成する酵素反応のモデルとなる。

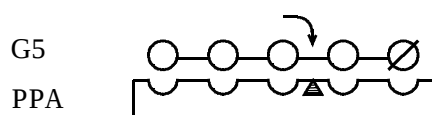


図-1 ブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)とマルトペンタオース (G5)の結合模式図

次に、基質がマルトヘキサオース(G6)になった場合を考える。マルトヘキサオースはグルコース残基を6個保有するため、PPAのサブサイトをすべて覆ってしまっても1個余る。このため、安定な酵素基質複合体の形としては非還元末端側のグルコース残基が活性部位からはみ出すパターン(図-2におけるES1)と還元末端側のグルコース残基が活性部位からはみ出すパターン(図-2におけるES2)が考えられる。ES1からはG2とG4が生成し、ES2からはG3が生成する。この2つのES複合体は、余った1個のグルコースとPPA(あるいは周囲の水)との相互作用(水素結合等)以外は、同等であり安定性に極端な差異はないと考えられ、両

者は混在すると考えられる。事実、G6をPPAで加水分解すれば、G2,G3,G4が生成することから、ES複合体は複数個存在し、化学平衡状態にあるものと推測できる。

ES複合体が複数個生成する酵素反応のもっともシンプルなのはES複合体が2個形成されるケースであり、図-2に示すG6のPPAによる加水分解反応をモデルとして、速度式の導出を行った。

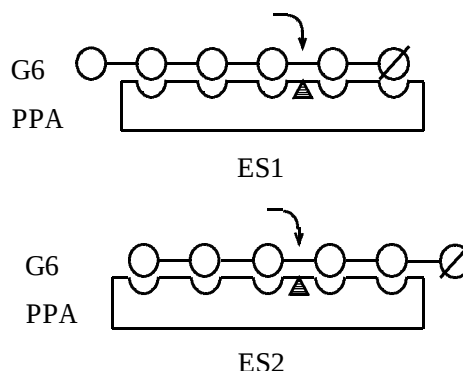


図-2 ブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)とマルトヘキサオース (G6)の結合模式図

図-2のようにES複合体が2個形成される酵素反応を反応式で表現すると図-3のようになり、ここから生成物P1、P2の生成速度 v_1, v_2 を次のとおり導出した。

まずは、酵素種の保存則より、

$$[E]_0 = [E] + [ES_1] + [ES_2] \quad (2.1)$$

を得る。次に、反応の初期におけるES₁、ES₂の定常状態近似より

$$d[ES_1]/dt = k_{+1}[E][S] - (k_{-1} + k_{cat1})[ES_1] = 0 \quad (2.2)$$

$$d[ES_2]/dt = k_{+2}[E][S] - (k_{-2} + k_{cat2})[ES_2] = 0 \quad (2.3)$$

を得る。(2.2)、(2.3)式は整理すると、

$$[E][S]/[ES_1] = (k_{-1} + k_{cat1})/k_{+1} = K_{m1} \quad (2.4)$$

$$[E][S]/[ES_2] = (k_{-2} + k_{cat2})/k_{+2} = K_{m2} \quad (2.5)$$

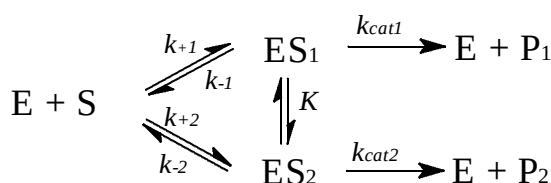


図-3 ES複合体を2個生成する酵素反応式

となり、(2.4)、(2.5)式より[E]および[ES₂]は、

$$[E] = K_{m1}[ES_1]/[S] = K_{m2}[ES_2]/[S] \quad (2.6)$$

$$[ES_2] = K_{m1}[ES_1]/K_{m2} \quad (2.7)$$

となる。(2.1)式に(2.6)、(2.7)式を代入し整理すると、

$$[ES_1] = \{K_{m2}[S][E]_0/(K_{m1} + K_{m2})\}/\{K_{m1}K_{m2}/(K_{m1} + K_{m2}) + [S]\} \quad (2.8)$$

が得られ、全く同様に

$$[ES_2] = \{K_{m1}[S][E]_0/(K_{m1} + K_{m2})\}/\{K_{m1}K_{m2}/(K_{m1} + K_{m2}) + [S]\} \quad (2.9)$$

を得る。

反応速度*v*は、対象となる生成物を生成するES複合体の濃度[ES]に反応速度定数*k_{cat}*を乗じて得られるから、

$$v_1 = \{k_{cat1}K_{m2}[S][E]_0/(K_{m1} + K_{m2})\}/\{K_{m1}K_{m2}/(K_{m1} + K_{m2}) + [S]\} \quad (2.10)$$

$$v_2 = \{k_{cat2}K_{m1}[S][E]_0/(K_{m1} + K_{m2})\}/\{K_{m1}K_{m2}/(K_{m1} + K_{m2}) + [S]\} \quad (2.11)$$

となる。

3. n種のES複合体を生成する場合

2. においては、シンプルなスタイルとして目的とする2種のES複合体のみに着目して式を誘導した。ここでは、考えられる全てのES複合体にまで拡張して式を誘導する。

k_{cat i} ≠ 0なら生産的結合様式 *k_{cat i}* = 0なら非生産的結合様式となる。なお、広海らのサブサイト理論によれば、触媒部位を跨いでしまえば、切断される真の速度定数は結合様式に依存しないので生産的結合様式では*k_{cat i}* = constとなる。ES複合体が*n*個形成される酵素反応を反応式で表現すると図-5のようになり、ここから生成物*P_i*の生成速度*v_i*を導出したところ、(3.1)式のとおりとなった。

なお、導出の過程は複雑すぎて掲載できないため、概略を記すに止めたが、基本的には2. で行った手法と同じである。

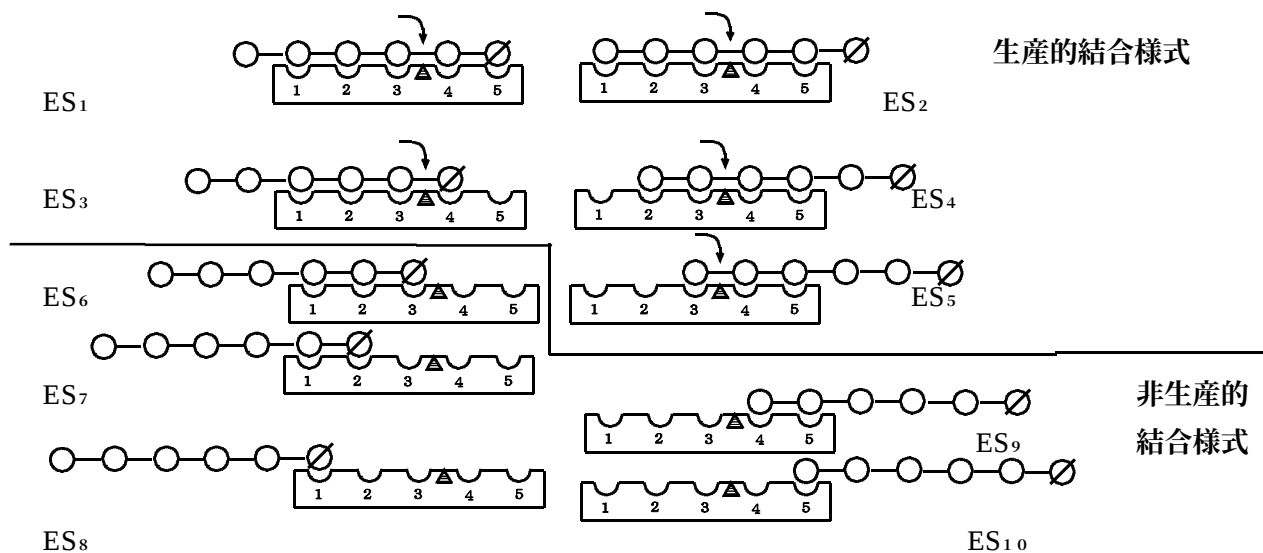


図-4 PPAとG6と反応で想定される10種類のES複合体

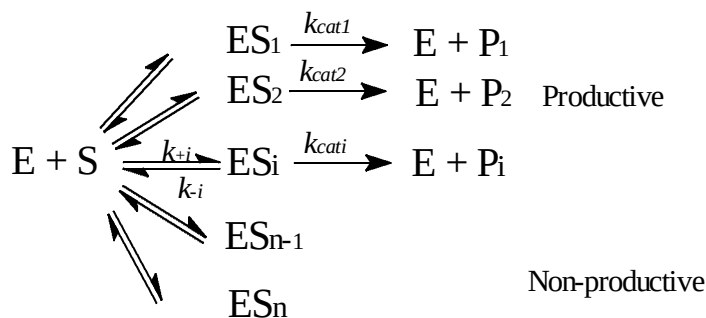


図-5 ES複合体をn種生成する酵素反応式

$$[E]_0 = [E] + [ES_1] + [ES_2] + \dots + [ES_n] \quad (3.1)$$

$$d[ES_i]/dt = k_{+i}[E][S] - (k_{-i} + k_{cat})[ES_i] = 0 \quad (3.2)$$

$$[E][S] = K_{m1}[ES_1] = K_{m2}[ES_2] = \dots = K_{mi}[ES_i] = \dots = K_{mn}[ES_n] \quad (3.3)$$

$$v_i = k_{cat}[ES_i] = \frac{\frac{k_{cat} \prod_{k=1}^n K_{mk} / K_{mi}}{\sum_{l=1}^n \left[\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{ml} \right]} [E]_0 [S]}{\frac{\prod_{k=1}^n K_{mk} / K_{mi}}{\sum_{l=1}^n \left[\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{ml} \right]} + [S]} = \frac{k_{cat} \frac{\prod_{k=1}^n K_{mk} / K_{mi}}{\sum_{l=1}^n \left[\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{ml} \right]} [E]_0 [S]}{K_{mi} \frac{\prod_{k=1}^n K_{mk} / K_{mi}}{\sum_{l=1}^n \left[\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{ml} \right]} + [S]} \quad (3.4)$$

ここで、

$$\frac{\prod_{k=1}^n K_{mk}}{\sum_{l=1}^n \left[\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{ml} \right]} \leq \min_{j=1}^n K_{mj} \quad (3.5)$$

であるから、 $[S] \gg \min K_{mj}$ の場合

$$v_i = \frac{k_{cat} \prod_{k=1}^n K_{mk} / K_{mi}}{\sum_{l=1}^n \left[\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{ml} \right]} [E]_0 \quad (3.6)$$

になる。また $[S] \ll \min K_{mj}$ の場合は

$$v_i = \frac{k_{cat}}{K_{mi}} [E]_0 [S] \quad (3.7)$$

になり、他のES複合体の影響は受けなくなる。

4. 考察

ES複合体を複数個生成する酵素反応速度式以上の誘導式より次のことが言える。

- ①最大速度（分子活性）、みかけの K_m とも単独のES複合体のみを想定した場合（他の K_m を無限大に想定）の

$$\frac{k_{cat} \prod_{k=1}^n K_{mk} / K_{mi}}{\sum_{l=1}^n \left[\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{ml} \right]} \quad \text{倍となる。}$$

- ②任意の生産的ES複合体について見ると、

反応条件の変化により目的としている生成物を生成するES複合体が生成されやすくなる、すなわち K_m が小さくなればその反応速度は速くなる。また、生成されにくくなる、すなわち K_m が大きくなればその反応速度は遅くなる。これは、ES複合体が1種類のみしかできない場合も同じであるが、次のような相対的な効果も考えられる。

- ③ $[S] \gg \min K_{mj}$ の反応条件においては、他の任意のES複合体（非生産的も含む）が生成されやすく（ K_m が小さく）なれば目的としている生成物の反応速度は遅くなるし、他のES複合体が生成されにくくなれば目的としている生成物の反応速度は速くなる。

- ④ $[S] \ll \min K_{mj}$ の反応条件においては、他のES複合体の解離定数の変化は目的としている生成物の反応速度に影響を及ぼさない。

- ⑤任意の2つの生産的な経路の速度比は(3.8)式となり、切断過程の速度は酵素基質複合体の結合状態に依存しない（サブサイト理論）とすると(3.9)式が得られる。

$$\frac{v_b}{v_a} = \frac{k_{catb} K_{ma}}{k_{cata} K_{mb}} \quad (3.8)$$

$$\frac{v_b}{v_a} = \frac{K_{ma}}{K_{mb}} \quad (3.9)$$

すなわち、2つの生成物の速度比はそのES複合体の解離定数の逆数（結合定数）に比例する。つまり、結合定数の大きいES複合体すなわち生成されやすいES複合体から生成する生成物の速度が速くなるという当然の結果を速度式で示せたことになる。

5. 今後の課題と展開

- 1) 本研究は現段階では机上の計算であるため、実際の酵素反応と如何に結びつけて実用化していくかについて検討する必要がある。
- 2) 県内の酵素製造メーカーや酵素を使用する企業等への普及、技術移転を検討する。

- 3) まずは、自分の実施している研究の中で本研究成果を使用し、実用的に使えることを示していく。

参考文献

- (1) 廣海啓太郎：酵素反応、岩波書店(1991)
- (2) Laidler, K.J.: The Chemical Kinetics of Enzyme Action, Oxford Univ. Press (1973)
- (3) 巻本彰一, 和田彩, 谷口吉弘：ズブチリシン BPN[®]の熱および圧力変性機構, 材料, **45**, 274 (1996)
- (4) 大西正健：酵素の科学、学会出版センター (1997)
- (5) 大西正健：酵素反応速度論実験入門（上野川修一、駒野徹、志村憲助、中村研三、山崎信行編集 生物化学実験法 2 1）学会出版センター(1997)

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難い。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、定量的に示すことができる簡易的測定法の調査研究を実施した。

1. はじめに

流体の流量制御では、バルブなどの流体機器が使用されるが、配管ラインにおいて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ことから、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適用が難しい。つまり、現象を確認しやすい透明配管にする方法と通常の金属配管による実験を同時的に行うことが不可能であり、また両方を行うことは実験手間が多めで効率的と言えない。

そこで、キャビテーションの発達過程とその検知方法について、バルブ固有のキャビテーション特性を統一的、定量的な提示によって、現場に適用し易い評価技術を確立する。今回、当センターのバルブ性能試験装置によりキャビテーション発生

の検知に有効とされる振動計測を実施したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 供試弁

実験に使用した供試弁は、写真1に示す口径200mmのバタフライ弁である。この弁体を流れが観察し易くなるよう透明アクリル樹脂製のボディへ取り付け



写真1 供試弁 写真2 透明アクリル配管

2. 2 キャビテーションの観察

過去の研究報告書に記載のある可視化模型による実験方法を参考にして、バルブの各開度で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。ここでは、実験下流側を200A透明配管（写真2）とし、バタフライ弁の開度は50%に維持した状態で流量を増加させたところ、表1の様なキャビテーション現象が認められた。

表1 キャビテーションの発生状況

上流圧:60 kPa			
No.	流速 m/s	流量 m ³ /min	キャビテーション現象
1	1.00	1.90	無
2	1.50	2.67	無
3	2.00	3.70	ビッチ
4	2.10	4.00	ヒツッ、ヒツッ、ヒツッ
5	2.30	4.25	かなり連続音に近く、微細気泡。
6	2.50	4.60	オリフィス側気泡盛ん、ノズル側少
7	2.70	5.00	ノズル側も盛ん

2. 3 振動の測定方法

振動周波数、測定対象、環境などを考慮して、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) を、また汎用振動計はリオン(株)製 VM-80 型を用いた。なお、加速度ピックアップは弁の下流側にある透明アクリル管の鋼製帯状固定用サポータ上部へ瞬間接着剤で固定した。写真 3 に、その取り付け状態を示した。



写真 3 振動センサの取り付け状態

キャビテーション発生時の振動は、汎用振動計 (1) と F F T アナライザー (2) の 2 種類の方法にて測定した。なお (2) の場合、加速度ピックアップに N E C 三栄(株)製のチャージアンプ (型式: AG2101) を接続し、この出力を A / D 変換ユニットを介してパソコンへデータを取り込んで周波数分析した。

3. 実験結果

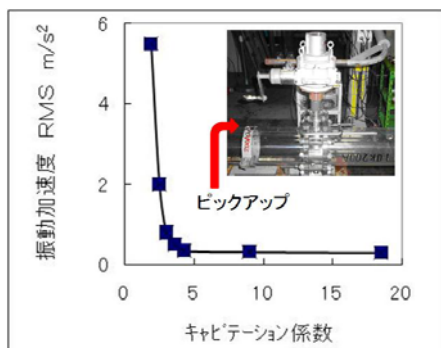


図 1 キャビテーション係数と振動加速度的関係

図 1 はバタフライ弁 (開度: 50%) の流体試験時に振動を測定した結果である。図から、キャビテ

ーション係数の小さい 5 以下の領域で振動加速度に顕著な変化が認められた。この結果は透明管による聴覚と目視による観察結果と整合性があった。

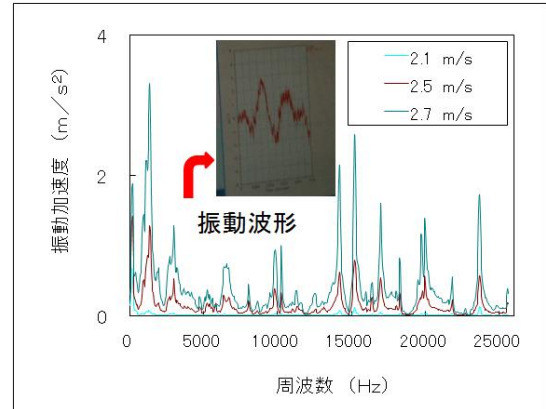


図 2 周波数と振動加速度的関係

また図 2 は、F F T アナライザーにより周波数分析した結果である。この図から、広範囲な周波数帯域でキャビテーションの強さが相対的に振動加速度へ影響していることが分かった。

4. まとめ

バタフライ弁のキャビテーション現象を観察し、この時の振動を測定した。この結果、キャビテーション発生時に振動加速度が著しく変化することが分かった。振動加速度の周波数解析では、広範囲な周波数帯域でキャビテーション強さが相対的に振動加速度へ影響していることが分かった。さらに実験を進めることによって、統一的、定量的な評価ができるものと期待している。

謝辞

F F T アナライザーによる実験では、(株)エー・アンド・デイ大阪営業所の田中氏及び松本氏にお世話になりました。ここに厚く謝意を表します。

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)

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）

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感性面、物性面から客観的に検討している。昨年までの取り組みにより、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。本年度は、その課題を解決するような素材を開発することを目的とした試織を行い、作成したサンプルの表面特性の物性評価を行った。糸や織物組織を検討した結果、たて糸・よこ糸ともに従来よりも細くし、よこ二重織にしたものが目標値に近いサンプルとなった。その他、消費性能に関する評価として、寸法変化の測定を行った。

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¹⁾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、一昨年から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いる。

S D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²⁾。本年度は、この課題を解決するような素材を開発することを目的とした。

２．方法

２．１ 試織

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）：3 μ程度】、②適度な重み【重さ：200 ～ 230g/m²（900 ～ 1,000g/反(12m)）】、③色味がよいもの（より黒いもの）【明度 L*：10 以上】を目標値とし、糸や織物組織の検討を行った。

表１に設計の概要を示す。浜ちりめんのテクスチャ評価で、もっとも好ましさの評価が高かった変わり一越の設計条件をもとに 12 種類のサンプルを作成した。

①なめらかなしぼにする方法として、（１）たて糸とよこ糸を細くし、よこ糸の撚り数を減らすこと、及び（２）打ち込み数の検討を行った。No.1 ～ 8 は（１）の検討としてたて糸とよこ糸を通常の変わり一越よりも細くした。No.9 ～ 12 は、よこ糸の太さは通常の変わり一越と同じで、（２）の打ち込みの検討を行った。

②適度な重みについては、なめらかなしぼにするために糸を細くした分、軽くなるのを補い、さ

表1 設計概要

No.	原料		密度(本/3.78cm)		箆	打込	組織
	たて系	よこ系	たて	よこ	(羽/3.78cm)	(本/3.78cm)	
1	生糸 84D 駒系	生糸 変わり糸243D (上撚り585T/m)	424	174	100 4本入	168	二重織
2		生糸 変わり糸243D (上撚り504T/m)	424	174		168	二重織
3		生糸 変わり糸243D (上撚り395T/m)	424	174		168	二重織
4		生糸 変わり糸243D	416	180		164	よこ二重織
5	生糸 81D	生糸 変わり糸243D	408	176	100 4本入	164	よこ二重織
6		生糸 変わり糸243D	404	186		164	二重織
7		生糸 変わり糸243D 84D 駒系	408	178		164	二重織
8		生糸 変わり糸243D	402	176		164	よこ二重織
9	生糸 162D	生糸 変わり糸312D	216	87	100 2本入	80	平織
10		生糸 変わり糸312D	220	64		118	平織
11		生糸 変わり糸312D	232	140		132	よこ二重織
12		生糸 変わり糸312D	232	140		132	よこ二重織
変わり 一越	生糸 108D	生糸 変わり糸312D	220	87	100 2本入	82	平織

らに重さを増す方法として、二重織、よこ二重織、打ち込みを増やすことを検討した。

③色味については、濃染加工により解決できることを調査済みである。

2. 2 物性値の測定

試作したサンプルの物性値の測定として、表面特性の測定を行った。表面特性は、KES-SE 摩擦感テスター（カトーテック（株）製）を用いて粗さ（SMD）を測定した。

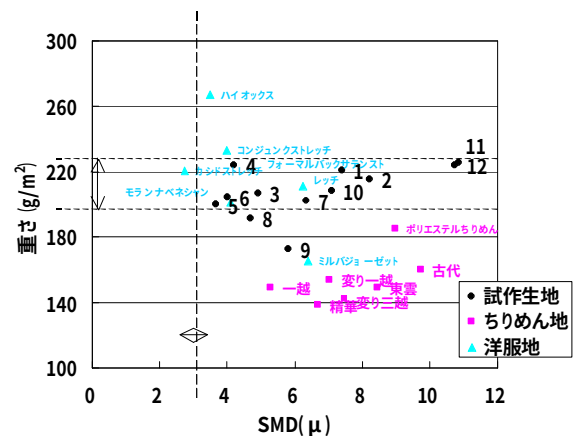


図1 SMDと重さの関係

2. 3 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、ドライクリーニング法（J-2 法）を行った。また、No.5 については、浸透浸せき法（C-2 法）も行った。

3. 結果および考察

3. 1 なめらかさと重さの検討

図1に表面粗さ（SMD）と重さの関係、図2にSMD値のサンプル比較を示す。重さについては、No.8、9を除く大部分の試料が200～230g/m²の目標範囲に入った。ちりめん地を、好ましさの評価が高かった洋服地に近づく方向にシフトさせることができた。

ちりめんのしぼは、よこ糸の強撚部分である水撚りでしぼ形が決まる。まず、なめらかにするた

めによこ糸を細くする方法として、水撚り 27 中 × 7 本を 27 中 × 5 本にした（No.1～8）。

最初に、撚り数の検討として、上撚り数の検討を行った（No.1～3）。上撚り数が多いほど、水撚り部分の撚りが戻され、しぼが小さくなると想定した。しかし、上撚り数が多い順に No.1（585T/m）、No.2（504T/m）、No.3（395T/m）であったが、なめらかさは No.3（4.91）、No.1（7.42）、No.2

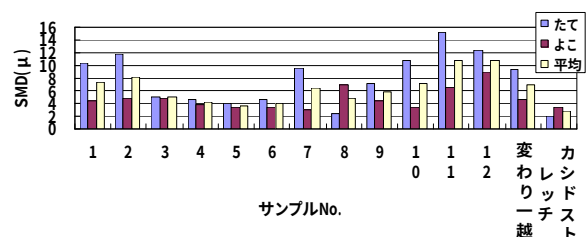


図2 SMD比較

(8.24)の順となり、上撚り数の多さとは一致しなかった。上撚り数の影響がどの程度あるのか、今後の課題である。

たて糸は、通常のちりめん地の場合、生糸をひきそろえて用いる。No.1 ～ 4 では、二重織にしてたて糸の本数が増えた分(本数 2 倍、重さ 1.5 倍)、整経が難しく、整経時のテンションがそろいにくかったため、製織性を考え、撚りが入った駒糸を用いたところ、これらは、なめらかさが得られなかった。たて糸に生糸を使ったサンプル(No.5 ～ 8)の方が、駒糸よりもなめらかなサンプルになることが分かった。〔駒糸→生糸 二重織 No.1(7.42)→ No.6(3.45)、よこ二重織 No.4(3.78)→ No.5(3.40)〕なめらかにするには、より平面状に均一に表面を覆うことが必要であると考えられた。

また、組織の検討として、二重織とよこ二重織を検討した。二重織では、表面と裏面をつなぐ接結点が必要であるが、接結部分のよこ筋が発生した。SMD は、4.91 ～ 8.24 μ で、なめらかなサンプルを作ることができなかった(No.1 ～ 3)。接結点が必要とならない、よこ二重織にすることで、ほぼ目標値のなめらかさが得られた。〔二重織→よこ二重織 たて駒糸 No.1(7.42)→ No.6(4.03)、たて生糸 27 中//3 本 No.4(4.20)→ No.5(3.69)〕。また、二重織の接結方法の検討として、No.7 では結節が目立たないよう接結糸に細い糸を用いたが効果は少なかった(No.7 (6.34))。

なめらかさを得るための別の方法として、No.9、10 では、打ち込みの検討を行った。通常の変わり一越ちりめんと同じよこ糸として、打ち込みを増すことで、しぼを小さくし、なめらかにしようと考えた。打ち込み分だけでは重さが不足するため、たて糸は 1.5 倍の太さになるようにした。No.10 の打ち込み 118 本/3.78cm は、打ち込みのほぼ限界である。打ち込みを増した No.10 の方が粗いという結果になり、予想と逆の結果になった。打ち込みが増すことで、立体的につぶれた状態になり、凹凸ができてしまったことが考えられるが、さらに条件を変えて検討してみることが必要であ

ると思う。

打ち込みを増すだけでは、重さが不足したため、たて生糸 27 中//6 本でもよこ二重織を検討した。6 枚綜紉の関係から、2 本同じ動きをするたて糸があるもの(No.11)、表よこ糸と裏よこ糸を接結する役割のたて糸があるもの(No.12)を試作してみたが、たて糸の太さが変わる(たて糸 2 本分が引きそろえる場合)と、なめらかさが損なわれることが分かった。

以上のことから、最も表面がなめらかであり、重さも目標値のサンプルは No.5(3.69)となり、なめらかなしぼにするには、たてよこに細い糸を用い、よこ二重織にすることが効果的であることが分かった。

3.2 寸法変化の検討

消費性能で問題となる洗濯による寸法変化を確認するため、ドライクリーニング法での寸法変化を測定した。なめらかさと重さについて目標値に最も近いサンプルとなった No.5 については、浸透浸せき法についても調べた。その結果を表 2 に示す。JISL4107 一般衣料品の外衣類及び中衣類用表地の寸法変化率は± 3%とされている。ドラ

表 2 寸法変化の結果

ドライクリーニング法 (J-2法)		
No.	寸法変化 (%)	
	たて	よこ
1	-1.9	-1.0
2	-1.6	-1.3
3	-1.9	-1.5
4	-2.6	-1.3
5	-1.1	-1.4
6	-1.5	-1.1
7	-1.2	-1.2
8	-1.5	-0.8
9	-1.7	-0.8
10	-1.6	-0.8
11	-1.5	-1.6
12	-1.0	-1.4
変わり一越	-0.5	-0.5

浸透浸せき法 (C法)		
No.	寸法変化 (%)	
	たて	よこ
5	-9.0	-1.3
変わり一越	-10.8	-1.6

イクリーニングによる寸法変化は、基準値以内であることを確認し、ドライクリーニングで対応すればよいことが分かった。ただし、ちりめんは、水による縮みが大きいので、日常の中で問題が起きないよう、縮みを抑えるよう改良する必要があると思われる。

4. まとめ

イメージ・テクスチャの評価実験から得られた課題を解決するため 12 点の試織を行った。その結果、なめらかなしぼ、適度な重みの素材を得るには、たてよこに細い糸を用い、よこ二重織にすることが効果的であることが分かり、課題をほぼ解決するサンプルを試作することができた。また、ドライクリーニングによる寸法変化は、基準値（一般衣料品：±3%）以内であることを確認した。

今後の取組および課題として、ちりめんの水に対する縮みについて改善していく必要があると思われる。寸法安定性を高めるためにポリエステルなど異素材を併用し、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していく予定である。

（この研究は、JST 平成 20 年度シーズ発掘試験の助成を受けた。）

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）

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。



図1 リサイクルシステムフロー図

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”）の構築

原料であるプラスチック系一般廃棄物の安定供給およびその品質安定性の観点から、昨年度までは県外清掃センターにて回収されたものを用いていた。しかしながら、コスト（運送費など）、県外廃棄物の県内流入抑制の面から県内廃棄物利用への転換を図ることが望ましいため、県内自治体、県内廃棄物業者へのアプローチを行ったところ、彦根市清掃センターのプラスチック系一般廃棄物の使用を承諾するに至った。

さらに、生産安定性を図ることを目的に、成形時流れ性の改良を検討し、適切な原料配合量を見出した。

上記検討により、廃棄物の県内利用への転換および安定生産可能な技術を見出し、県内廃棄物の“地産地消システム”を確立した。

2. 2. 各種エコマークの申請・取得

“環境に優しい”当製品の第三者機関による公的認定を受けるため、各種エコマークの申請を行ったところ、エコマーク（2008.8.26 認定）およびビワクルエコマーク（滋賀県の認定制度：2008.12.9 認定）（図2）2種類のエコマーク取得するに至った。

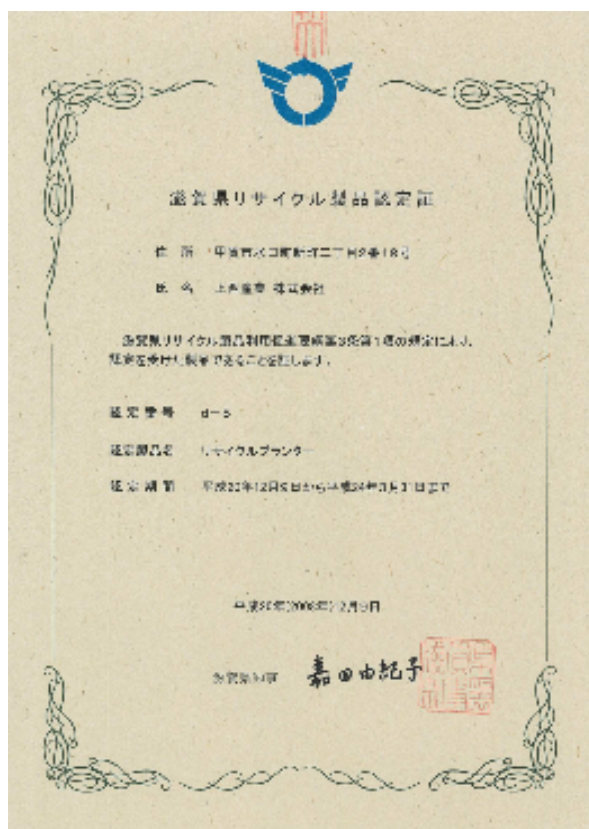


図2 ビワクルエコマーク認定証

(3) 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、市場への積極的なアピールを行い、各種メディアに多数掲載・放映された(図3)。

3. まとめ

(1) 廃棄物の県内利用への転換および安定生産可能な技術を見出し、県内廃棄物の“地産地消システム”を確立した。

(2) 各種エコマークの申請を行い、2種類のエコマークを取得した。

(3) 市場への積極的なアピールを行い、各種メディアに多数掲載・放映された。

- ・廃プラでプリンター開発(中日新聞, H20.10.31)
- ・廃プラ“地産地消”園芸用プリンターに再生(京都新聞, H20.11.5)
- ・リサイクル県内で完結 ごみ再生プリンター販売(読売新聞, H20.11.6)
- ・市内の廃プラ回収「廃棄物も地産地消」プリンター開発(毎日新聞, H20.11.18)
- ・しが県民情報 キラキラすぽっと「新製品開発へ技術支援」(読売新聞, H20.12.2)
- ・ニュースDE散歩「リサイクルプリンターの開発について」(ZTV, H20.12.30)
- ・おうみ発610「リサイクルプリンターの開発について」(NHK, H21.2.9)
- ・エコガーデンの実演「おもいっきりイイTV」(読売TV, H21.3.16)



読売新聞 H20.12.2



京都新聞 H20.11.5

図3 各種メディアでの掲載・放映内容