

繊維に加工したコラーゲンの定量分析

堂ノ脇 靖巳*1

Investigation of Quantifying Collagen Processed into Fibers

Kiyoshi Donowaki

繊維の機能加工は、製品の差別化や消費者の快適性向上において重要であるが、その機能材料の固着量、固着保持率も重要な訴求点になると考えられる。本稿ではコラーゲン加工した繊維においてコラーゲンに特異的な簡易定量方法の検討を行うとともに、この方法を用いたコラーゲン加工の挙動、既存繊維製品の洗濯耐久性について調査を行ったので報告する。

1 はじめに

世界の繊維構成比は化学繊維が72 %を占め¹⁾、今後も増加すると予想されている。一方、化学繊維は皮膚に対する悪影響が懸念されており²⁾、快適性向上のために極端なpH変化を阻害し、保湿性などの機能も有する蛋白質の加工が行われており、今後も重要な繊維加工技術であると言える。例えば、ハンドケア繊維製品としてコラーゲン加工したナイロン糸で製編した手袋などがある。しかしながら、これらの製品の多くはコラーゲン加工量が明確ではない、洗濯などの耐久性が分からないなどの課題がある。

蛋白質の定量分析は、食品やバイオ分野で活発に検討がなされ、現在では蛋白質を分解したアミノ酸に色素や蛍光剤を結合させ、液体クロマトグラフィーにて定量を行うアミノ酸分析方法がある³⁾。しかしながら、この手法は機器が高額であること、蛋白質の分解に強酸（塩酸）を使用するため耐酸性がないナイロンなどではアミノ酸量が相対的に大きく減少するため、検出しにくくなる欠点がある。

本報告では繊維に加工したコラーゲンの定量方法について、染色加工工場で実施可能で、かつコラーゲンに特異的な呈色による簡易定量方法の検討を行った。一つ目の方法はコラーゲン特有のアミノ酸であるヒドロキシプロリンをクロラミンT と反応させることでピロールに変換させ、さらにエールリッヒ試薬と反応させて呈色させた。二つ目は水溶性シリウスレッド（ダイレクトレッド80）がコラーゲンと錯体結合して水不溶性になることを利用し、繊維をシリウスレッドで染

色してコラーゲンの定量ができるか検討を行った。

また検討した定量方法を用いて、ナイロンのコラーゲン加工量の分析、および既存のコラーゲン加工繊維製品の洗濯耐久性を評価した。

2 実験方法

2-1 ヒドロキシプロリン呈色

コラーゲンはフィッシュコラーゲンペプチド SVF（旭陽化学工業（株））を用いた。加工する繊維の絶乾重量は（株）エー・アンド・ディ製水分計MS-70で測定し、既報⁴⁾に従って実験を行った。コラーゲン固着量は560 nmの吸光度を日本分光（株）製紫外可視分光光度計V-650で測定して予め作成した検量線を用いて $\mu\text{g/g-fiber}$ として求めた。

2-2 シリウスレッド染色

浴中のコラーゲン定量を行った。コラーゲンとシリウスレッドの水不溶物を遠心分離で沈殿させ、上澄み液を除去した後、0.1 %ギ酸水溶液を加えて超音波処理および遠心分離を行って洗浄した。2回洗浄を行った後、0.1 N水酸化カリウム水溶液で再溶解させて540 nmを測定した。また、繊維の染色は浴比1 : 10の0.1 %ギ酸を含む0.1 %シリウスレッド水溶液中、60℃、60分間振盪させて行った。水洗、乾燥後に日本電色工業（株）製色差計NF-333を用いて未処理の繊維との色差 ΔE^* を求めた。

2-3 コラーゲンの加工

各濃度のコラーゲン水溶液、および5 %水系ブロックドイソシアネート架橋剤TZ-1372（北広ケミカル（株））を使ってナイロン手袋にコラーゲンを加工した。

2-4 コラーゲン加工繊維製品の耐洗濯性試験

試験用サンプルとしてコラーゲン加工糸で編んだ保

*1 化学繊維研究所

湿手袋「モイスト・コート®ライト」((株)ワールドグローブ)を用いた。洗濯方法は、JIS L 0844 洗濯に対する染色堅ろう度試験方法を用いて、A-2法(石けん5 g/L, 浴比1:20, 50 °C, 30分), およびA-7法(石けん5 g/L, 炭酸ナトリウム2 g/L, 浴比1:20, 95 °C, 240分)で行った。

3 結果と考察

3-1 ヒドロキシプロリン呈色

濃度が異なるコラーゲンをを用いてヒドロキシプロリン呈色反応を行い、図1のように560 nm付近の吸収変化が観測できた。各測定サンプルに含まれるコラーゲン濃度と吸光度(Abs)のプロットから検量線を求めた(図2)。この相関係数は0.998以上となり、コラーゲン定量に有用であることが示された。

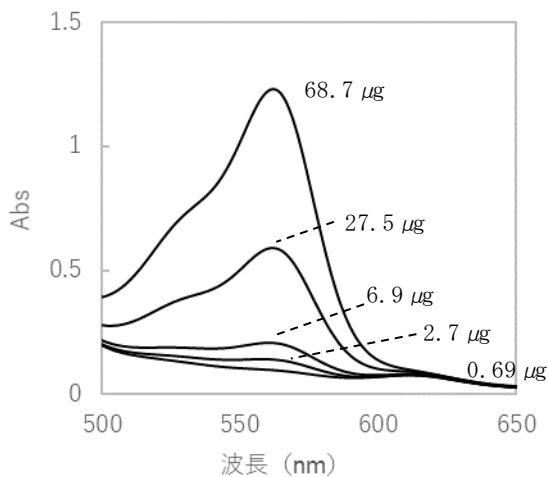


図1 コラーゲン量によるヒドロキシプロリン呈色挙動 (UVスペクトル)

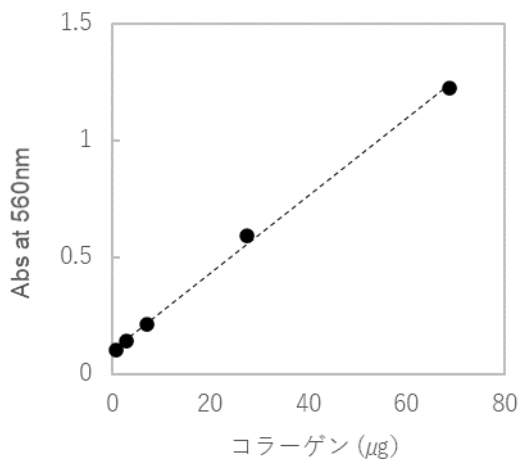


図2 コラーゲン定量のための検量線

3-2 シリウスレッド染色

同じように各濃度のコラーゲンとシリウスレッドの錯体形成を行い、洗浄後、アルカリで再溶解させたところ540 nm付近の吸収が観測された。各コラーゲン濃度に対する吸光度をプロットすると図3のようになった。コラーゲンが28.6, 71.4 μgでは吸光度が大きくなったため10倍希釈して測定し、図3では補正を行ってプロットしたが、特に高濃度側での相関性が低かった。これは、錯体形成量が多くなると洗浄工程で誤って上澄み液と同時に除去する可能性があり、操作によっては誤った分析結果になると考えられる。

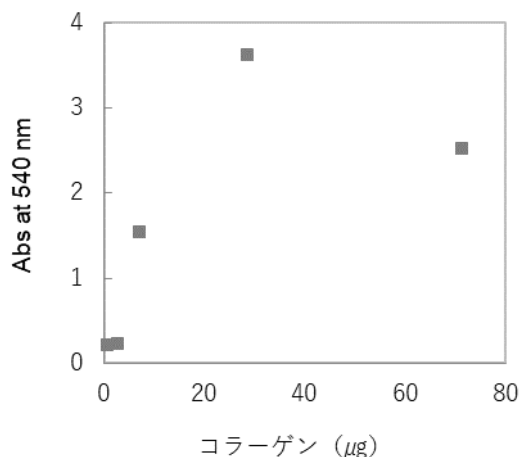


図3 コラーゲン-シリウスレッド溶液(0.1 N KOH水溶液)の検量線

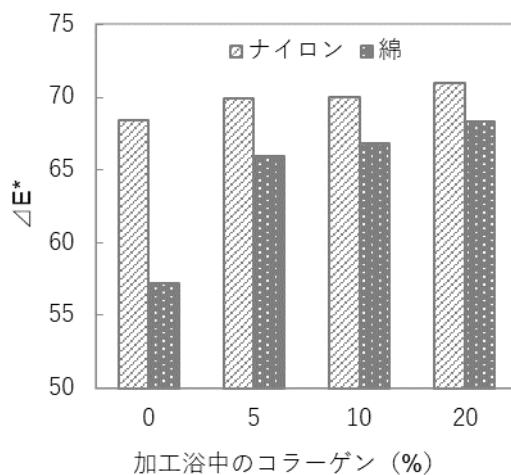


図4 シリウスレッドによるコラーゲン加工繊維の染色性

また、シリウスレッドは直接染料であり、繊維を染色できる。さらにコラーゲン加工された繊維では錯体形成も加わるために濃色に染色できる可能性がある。

そこで、繊維の染色によるコラーゲン定量を検討した。図4にコラーゲン加工したナイロンの結果を示す。ナイロンの ΔE^* は未処理との差が最大2.5であり、定性的な判断も困難であると考えられる。また、比較としてコラーゲン加工した綿の染色結果も図4にあわせて示す。未処理と5 %コラーゲン水溶液で加工した綿では ΔE^* が8.7向上し、コラーゲン加工の効果が示唆され、定性的な判断は可能であった。しかし、加工浴中のコラーゲン濃度に対してはナイロンと同じく ΔE^* の変化量は少なく、定量的な判断は困難であった(図4)。

以上の結果から、シリウスレッドを用いたコラーゲンの定量は困難であると考えられた。また、これらの小さい変化量からコラーゲンは繊維に固着し難いことが示唆された。

3-3 コラーゲン加工した繊維のコラーゲン定量分析

上述した定量方法の検討結果からヒドロキシプロリン呈色を採用してコラーゲン加工繊維のコラーゲン定量分析を行った。ナイロン手袋での加水分解ではナイロン自体も溶解するが、この方法では560 nm付近のピークが観測でき、図5のように固着量を算出できた。しかし、加工浴中のコラーゲン濃度の依存性は小さく、仕込み量に対する固着率も0.1 %未満とほとんど固着できていないことが明らかとなった。

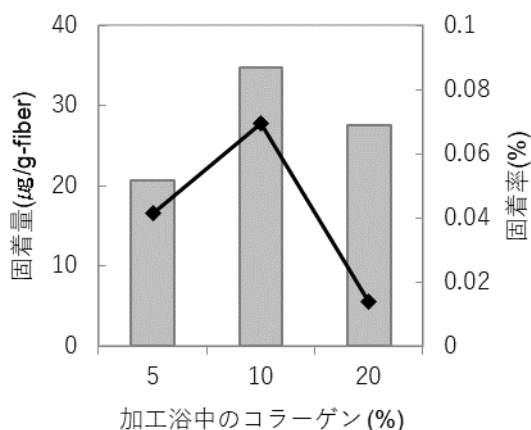


図5 コラーゲン濃度に対する固着量

3-4 コラーゲン加工繊維の洗濯耐久性

機能性繊維を用いた雑貨やアパレル製品は頻りに洗濯を繰り返すため、その機能性保持が問われる。コラーゲン加工した繊維製品も洗濯に対するコラーゲン保持率評価についての要求が多い。そこで、ヒドロキシプロリン呈色による洗濯前後のコラーゲン保持率を求めた。図6に結果を示すが、未処理を保持率100 %とす

るとJIS L 0844 A-2, A-7の順に保持率が低下した。A-7法は温度、時間、アルカリ条件とも厳しい条件であるが、70 %近い保持率が示された。

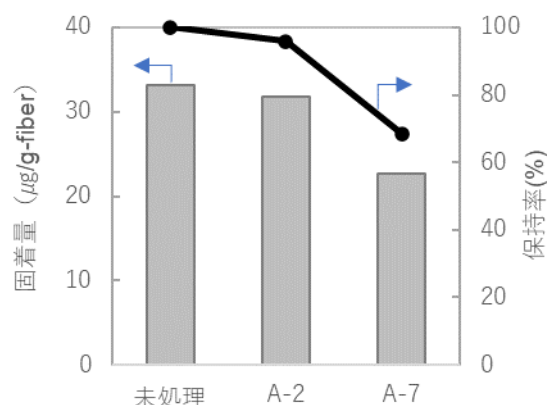


図6 各種洗濯条件におけるナイロン手袋製品のコラーゲン保持率

4 まとめ

繊維に加工したコラーゲンの定量分析の検討について報告した。これらの結果から、ヒドロキシプロリン呈色によるコラーゲンの定量が最も相関性が良く、加工量や保持率を評価できた。今回はナイロン、綿へのコラーゲン加工結果を報告したが、コラーゲン加工量は数十 μg/g-fiberと少なく、その固着率は0.1 %に満たない結果であった。今後はコラーゲン加工における固着率向上が課題であると考えられる。

5 謝辞

最後に、本研究を遂行するにあたり、各種サンプルを提供いただいた各機関に感謝申し上げます。また本研究は科研費(19K02388)の助成を受けたものである。

6 参考文献

- 1) 日本化学繊維協会「内外の化学繊維生産動向2018年」<https://www.jcfa.gr.jp/mg/wp-content/uploads/2018/06/ed0d7cac100ad6f59f4297632c0a77c8.pdf>
- 2) 水谷千代美ら, 染色化学討論会発表要旨集, 22-23(2017)
- 3) 例えば, <https://onl.tw/HEjWPFm>
- 4) 永谷康典ら, 薬学雑誌, 106 (1), 41-46 (1986)

福岡県家具ブランド力向上支援事業 製品企画力高度化支援事業における製品開発事例 -悩み解決型福祉家具の開発-

石川 弘之*1 隈本 あゆみ*1 友延 憲幸*1 青木 幹太*2 貞苺 拓也*3 佐藤 圭多*4

The Project with which it's Supported to Improve the Furniture Branding The Example Product Development by The Project with which its Supported to Advance The Product Planning Capability

-The Product Development of Welfare Furniture of The Solved Type of Worries-

Hiroyuki Ishikawa, Ayumi Kumamoto, Noriyuki Tomonobu, Kanta Aoki, Takuya Sadakari and Keita Sato

有限会社貞苺椅子製作所（以下、貞苺椅子）は、ダイニングチェアやダイニングテーブル等の脚物家具を主力製品としている。今後、在宅で生活する高齢者が増えていくことが予測される中、貞苺椅子は高齢者が抱える身体的な悩みを解決できる機能を持つ椅子を新たに開発し、高齢者向け製品のラインナップを拡充させる事が必要と考えた。そこで、貞苺椅子は外部からの意見を取り入れてコンセプトを構築し、ターゲットを明確にした製品開発が期待できる「福岡県家具ブランド力向上支援事業 製品企画力高度化支援事業」に参加し、製品開発に取り組んだ。貞苺椅子は、高齢者用椅子に必要な要素を絞り込む事でコンセプトを構築し、佐藤立体設計室にデザインを任せ、高齢者の身体的な特徴に合わせてカスタマイズ可能な椅子「OBI」を開発し製品化した。

1 はじめに

本報では、「福岡県家具ブランド力向上支援事業 製品企画力高度化支援事業」（以下、本事業）における有限会社貞苺椅子製作所（以下、貞苺椅子）の製品開発の取り組みを報告する。本事業は、県内家具製造業者のブランドの基幹となる製品の創出や、製品企画を行う力を強化させることで、戦略的な製品開発ができる活力ある企業の育成を図ることを目的として、県内家具製造業者や外部有識者からなる製品開発グループで製品コンセプトを構築し、公募で選定されたデザイン事業者にデザインの具現化を担わせて、試作を重ね製品化を行うものである¹⁾。本事業において貞苺椅子の製品開発に関わった製品開発グループおよびデザイン事業者のメンバーについて表1に示す。

表1 製品開発グループとデザイン事業者

製品開発グループ	デザイン事業者
・九州産業大学 芸術学部 青木幹太教授 ・有限会社貞苺椅子製作所 ・インテリア研究所	・佐藤立体設計室

2 事業の取り組み内容

2-1 製品開発の目的

貞苺椅子は、国内と海外（タイ王国）に自社工場を持ち、海外工場では曲げプレス機による積層合板の曲げ加工や NC 加工機による切削加工等を活用して、ダイニングチェアやダイニングテーブル等の脚物家具を主力とする製品を製造販売している（図 1）。価格は、ダイニングチェアが 2～3 万円程度、ダイニングテーブルが 7 万円程度と、脚物家具市場においては比較的リーズナブルな価格で製品を展開しており、販路は主に全国の家具小売店や自社運営のオンラインサイトである。製品ラインナップは、ピューマ（図 1 左）等のホームユース向けの製品や、和座チェア（図 1 中央）等の飲食店向けの製品を取り揃えており、これらは健常者をターゲットにしている。現在、健常者向けの脚物家具の市場は製品が溢れ飽和状態にあり、競争も激しい。そこで貞苺椅子は、超高齢化社会への突入により今後需要の拡大が見込まれる高齢者市場に向けた製品開発に着手し、AC-101（図 1 右）を主力とする介護福祉施設向けの高齢者をターゲットとした椅子の製造販売を始めている。貞苺椅子は、さら

*1 インテリア研究所

*2 九州産業大学 芸術学部

*3 有限会社貞苺椅子製作所

*4 佐藤立体設計室

に高齢者用椅子のラインナップを拡充させて収益を確保すべく、新製品の開発が必要であると考えていたが、貞苺椅子は新製品をどのようなコンセプトにすればよいか分からない状況であった。そこで、外部有識者からの意見を取り入れる等して製品コンセプトを構築できる本事業に参加した。



図1 (有) 貞苺椅子製作所の主力製品

2-2 製品コンセプトの構築とデザイン事業者の選定

はじめに、製品開発グループでは、貞苺椅子が現在製造販売している高齢者用椅子や、市場にある高齢者用椅子の特徴を確認し整理することから始めた。AC-101等の貞苺椅子が製造販売している高齢者用椅子は、介護福祉施設において高齢者の日常生活の介助を行う介助者側の使用性に特に配慮されており、積み重ねてコンパクトに収納できるスタッキング可能な構造や、持ち運びし易いように軽量である点が特徴であることを確認した。

平成24年度より厚生労働省は、高齢化が進む中で、地域で医療・介護体制を整備することで高齢者が住み慣れた地域で生活できるような社会の構築を目的とした「在宅医療・介護推進プロジェクト」²⁾を推進している。このような社会的情勢もあり、将来的に在宅で生活する高齢者の人口が増えていくことが予測される。現在、市場にある在宅向けの高齢者をターゲットとした椅子は、腰痛や、筋力の低下による立ち座りの困難さ、着座中の姿勢が保持できない等といった高齢者が抱える様々な身体的な悩みを解決するために必要な機能を備えている。価格については、介護保険適用対象となる高齢者用椅子は20万円程度、介護保険適用対象外の高齢者用椅子でも7万円以上の価格帯が中心であり、これらの機能を取り入れる事で高額となる傾向にある(図2)。



図2 市場にある高齢者用椅子とその特徴

一方、貞苺椅子が現在、製造販売している高齢者用椅子は、椅子への立ち座りを補助する機能を持つが、高齢者が抱える様々な身体的な悩みに対して座位時において対応できる機能を持つ製品はない。そこで、製品開発グループは、高齢者が抱える身体的な悩みを解決できる機能を有した在宅向けの高齢者用椅子を開発し、市場にある競合製品よりもリーズナブルな価格で製造販売できれば、今後市場の拡大が見込まれる在宅の高齢者向けの市場に参入することができると考えた(表2)。

表2 既に市場にある高齢者用椅子と本事業で貞苺椅子が開発をめざす椅子の特徴

	既に市場にある競合製品	貞苺椅子の製品(AC-101など)	本事業で新たに開発を目指す椅子
ターゲット	在宅の高齢者	介護福祉施設に入居する高齢者	在宅の高齢者
価格	高い(7万円以上)	安い(2万円台)	競合製品より安価
機能性	身体的な悩みを解決する機能	介助者側の使用性に配慮した機能	身体的な悩みを解決する機能

続いて、AC-101を検討材料として用いて、椅子のコンセプトにつながる要素を数多く抽出できるアイデアシートを活用し、在宅の高齢者用椅子に必要な要素を挙げた(図3)。数多く挙げた要素の中で、在宅の高齢者にとって必要性の高い要素として「姿勢保持機能」や「腰痛緩和機能」等を抽出した。そして、製品開発グループで、これらの機能の中で、使用者の身体的な悩みに応じて、使用者が機能を選択して装備できるというアイデアを立案し、コンセプト構築に繋がる①の要素を得た。

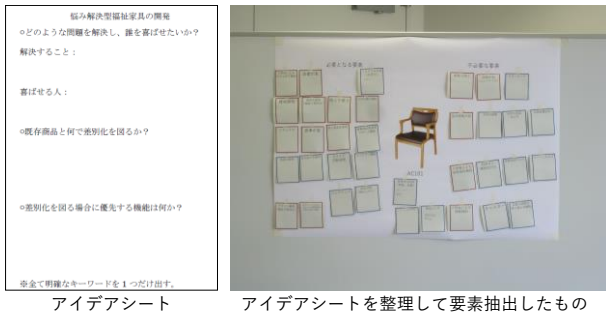


図3 アイデアシートと抽出した要素

- ① AC-101等の既存の自社製品の機能や意匠、価格をベースとして、使用者が自身の身体的な特徴に合わせて機能を選択して装備できる仕様とすること、また製品開発グループは、在宅の高齢者用椅子のコンセプト構築にあたって、高齢者の身体的特性や生活実態に関する情報が必要であると考えた。そこで、日常的に施設や在宅で高齢者の生活のサポートを行っている、医療法人原三信病院 香椎原病院（福岡市）に所属する理学療法士や作業療法士の方々に、AC-101に対するの評価や、高齢者の身体的特性および、生活実態等についての情報を提供していただいた(図 4)。その情報から、コンセプト構築に繋がる②の要素を得た。
- ② 高齢者は徐々に身体能力が低下していくため、椅子の機能も低下した身体能力に対応していくことができる仕様とすること



図4 外部有識者からの情報提供の様子

製品開発グループは、①②の要素を取り入れた在宅の高齢者用椅子に必要な機能や意匠等について検討を重ねていき、以下の基本的なコンセプトと、コンセプトを具体的な仕様に落とし込んだデザイン仕様書を作成し、これに基づきデザインするデザイン事業者を公募した。

表3 基本的なコンセプトとデザイン仕様書の主な仕様

基本的なコンセプト
座面クッションと背もたれクッションを、高齢者の身体的な悩みに合わせて交換してカスタマイズ可能な椅子のフレーム
デザイン仕様書の主な仕様
(椅子のフレームの仕様) <ul style="list-style-type: none"> 座面クッションと背もたれクッションを取り付けることができ、カスタマイズ可能な形状・構造を持つ木製のもの 各クッションの取り付け方法の提案まで含む

公募の結果、複数のデザイン提案の中から、曲げ積層合板を用いた丸みを帯びた意匠美と、使用者の身体的な悩みに応じて、形状等の異なる座面と背もたれのクッションを使用者自身が選択して簡単に交換できる高齢者用椅子「OBI（オビ）」の提案内容や、これまで手掛けたプロダクトデザインの実績が評価された佐藤立体設計室（東京都）を選定した。

2-3 デザイン事業者によるデザインと製品

製品開発グループと佐藤立体設計室は、佐藤立体設計室の提案内容に基づいて高齢者用椅子の意匠について検討を重ね、デザインのブラッシュアップ作業を進めた。そして、「OBI」の座面クッションと背もたれクッションが取り付けられる椅子のフレームは、座面クッションが取り付けられるパーツAと背もたれクッションが取り付けられるパーツBおよび、パーツAと接合する、座枠と4本の脚部で構成されるパーツCで構成する事とした。パーツAとパーツBは、積層合板を2次元形状に曲げ加工して成形し、パーツCの脚部は切削加工で成形する事とした(図 1)。



図5 「OBI」のフレームの構成

そして、椅子のフレームを構成する各パーツの細部の意匠をブラッシュアップさせていき、貞莉椅子は、以下の特徴を持つ在宅の高齢者用椅子「OBI」を製品化した(図 6)。

- ・使用者を包み込むような意匠美を持つ、曲げた積層合板による椅子のフレーム

- ・座面クッションと背もたれクッションは、椅子のフレームにビスで締結する構造となっており、高齢者自身が簡単に交換してカスタマイズできる点。



図6 在宅の高齢者用椅子「OBI」

また、「OBI」の意匠の権利を保護することを目的として、椅子のフレームの部分を保護対象とした部分意匠の出願を行った。(意願2020-28760)

3 まとめ

貞苺椅子は、本事業に参加し製品開発グループや外部有識者の協力を得て、他社の高齢者用椅子の特徴および、高齢者の身体的特徴等を把握して製品コンセプトを構築し、佐藤立体設計室にデザインを担わせることで、使用者自身が座面と背もたれのクッションを交換してカスタマイズできる在宅向けの高齢者用椅子「OBI」を製品化した。貞苺椅子は「OBI」を製品化した事で、高齢者用椅子のラインナップを拡充させる事ができた。「OBI」は大川市で開催される家具展示会等への出展を行い、5万380円(税込)という在宅向けの高齢者用椅子としては比較的安価な価格で、身体的な悩みを解決できる椅子を必要とする在宅の高齢者に対して販売していく予定である。「OBI」を通じて貞苺椅子の製品の魅力が認知されていくことで、貞苺椅子のブランド力が向上していくことを期待したい。

4 謝辞

高齢者の身体的特性や生活実態等に関する情報については、医療法人原三信病院 香椎原病院(福岡市)に所属する理学療法士や作業療法士の方々より提供していただきました。誠にありがとうございました。

5 参考文献

- 1)石川弘之, 隈本あゆみ, 西村博之, 青木幹太, 酒見史裕, 酒見典広, 田中敏憲: 福岡県工業技術センター研究報告, No. 30, pp. 21-24 (2020)
- 2)厚生労働省ホームページ
<https://www.mhlw.go.jp/topics/2012/01/d1/tp0118-1-67.pdf>

—木材の曲げ加工に適した前処理方法の開発—

羽野 泰史*1 竹内 和敏*1 岡村 博幸*1

Development of Wood Bending Technique

- Development of Pretreatment Method Suitable for Bending and Curved Surface Processing of Wood -

Yasushi Hano, Kazutoshi Takeuchi and Hiroyuki Okamura

大川地域の家具製造業では、従来の主力製品である箱物家具に加え、イス、テーブル等の「脚物家具」への展開が求められている。しかし、「脚物家具」に多く使用されている曲げ加工では、加工時に割れ、シワなどの不良が発生することが問題となっている。そこで、木材の曲げ加工性を向上させるための前処理方法として加水分解処理、漂白処理そしてアルカリ処理について検討を行った。その結果、所定条件の加水分解処理を施すことにより、無処理材と比較して軟化し、曲げ加工性の向上が認められた。

1 はじめに

大川地域の家具製造業は、従来箆笥等の「箱物家具」製造が主であったが、ライフスタイルの変化や安価な大手家具メーカー、海外製品との競争等で出荷額が減少している。今後は箱物家具に加え、意匠性が高く競争力の強いイス、テーブル等の「脚物家具」への展開が急務であり、「脚物家具」に多く使用されている曲げ加工技術の向上が求められている。

無垢の一枚板を曲げる曲げ木は、古くから木製品の製造に用いられてきた手法であり、現在の脚物家具製造においても欠かせない技術となっている。曲げ木は、蒸煮処理などを施して軟化処理を行った木材を帯鉄と共に曲げるトーネット法による加工が現在でも主として行われている。

曲げ木で行われている蒸煮処理は木材を高温度かつ高含水率にすることで木材の主成分の内、ヘミセルロースとリグニンを軟化させ¹⁾、曲げ加工を容易に行うことができる状態にする。

一方、家具材として樹種が多様化してきており、これまで曲げ木にあまり使われてこなかった樹種が使用されている。樹種によって曲げ易さが異なるため、従来曲げ木に用いられなかった樹種が使用されることで割れ、シワなどの不良が発生することが問題となっている。加工条件の検討などが行われているが²⁻⁵⁾、完全に不良をなくすに至ってはいない。

そこで本研究では、木材の軟化に関係が深いヘミセルロースとリグニンに着目し、表1に示すとおり両成分と選択的に反応する前処理法により木材を処理することで曲げ加工性の向上が可能かどうか検討を行った。

表1 前処理方法と反応する木材の主な成分

前処理方法	反応する主な成分
加水分解処理	ヘミセルロース
漂白処理	リグニン
アルカリ処理	ヘミセルロース・リグニン

2 実験方法

2-1 供試材料

主要な家具用材であるウォルナットを使用した。試験片の寸法は、厚さ20 mm×幅 30 mm×長さ210 mmとし、試験片は1条件につき3個ずつ作製した。

2-2 加水分解処理

オートクレーブ(三洋電機メディカル(株)製、MLS-3020)を用いて、温度条件は121℃で、処理時間を2.4時間、5.8時間、13.9時間の3条件で処理を行った。処理条件については、 P ファクター = $\int \exp(40.48 - 15106/T) dt$ (T : 絶対温度) で算出する加水分解時の温度と時間の積を指標に設定を行い、それぞれ130℃、140℃、150℃で1時間処理した場合の P ファクターと同程度になるようにした。

2-3 漂白処理

試験片を80℃の湯浴上で0.67%亜塩素酸ナトリウム、0.13%酢酸溶液に浸漬させ、1時間、5時間の2条件で処理を行った。また、処理時間が5時間の条件では2時間毎に薬品を追加した。処理後の試験片は、蒸

*1 インテリア研究所

留水で洗浄を行った。

2-4 アルカリ処理

水酸化ナトリウム水溶液の濃度を10 %および15 %の2条件調製し、調製した水溶液中に試験片を浸漬後、室温で-90 kPaで1時間減圧処理を行い、続いて700 kPaで1時間加圧処理を行った。加圧処理後、浸漬したまま常圧で18時間静置し、10 %酢酸溶液で中和後、蒸留水で洗浄を行った。

2-5 曲げ加工性評価

前処理を実施した試験片は、曲げ加工性の影響を調べるために、図1に示す曲げ半径150 mm曲げ型を用いて評価を実施した。



図1 曲げ半径150 mmの曲げ型および評価の様子

試験片は材温と含水率を調製するために沸騰水の蒸気で3時間の蒸煮処理を行った。続いて0.5 mm厚さのステンレス製帯鉄に蒸煮処理した試験片を固定し、万能試験機（(株)島津製作所製 オートグラフ AG-X）で荷重速度40 mm/minの条件にて曲げ加工試験を行った。試験から得られた「荷重-たわみ曲線」から軟化の度合いを評価し、さらに目視で木材の割れやシワの有無を評価した。

2-6 曲げ試験および色差測定

前処理による強度や色味への影響を確認するために曲げ試験と前処理前後の材色の変化を測定した。

曲げ試験の試験片は幅30 mmとし、試験のスパンは厚さの14倍、荷重速度は5 mm/minとし、5試験体で曲げ試験を行った。曲げ強さは、JIS Z 2101-2009「木材の試験方法 15 曲げ試験」を参考に算出した。

材色の変化は、色彩色差計（MINOLTA（株）製 CR-100）を用いて反射色の測定を行った。測定の光源はD65を用い、スポット径は8 mmとし、1試験体あたり5点測定を行った。前処理を行った試験片について無処理の木材の測定値を基準として前処理後の色差を算出

した。

3 結果と考察

3-1 各処理による曲げ加工性評価

各種前処理を行った試験片の曲げ加工性評価での荷重-たわみ曲線を図2~4に示す。

いずれの前処理においても無処理と比較して同一荷重でのたわみ量が増加し、軟化する傾向が認められた。加水分解処理や漂白処理では、処理時間が長いほど軟化する傾向が確認されたが、アルカリ処理では今回実施した10 %と15 %濃度間での顕著な差は確認されなかった。また、今回実施した条件では、121 °C、13.9時間の加水分解処理と10 %と15 %濃度のアルカリ処理が大きく軟化した。

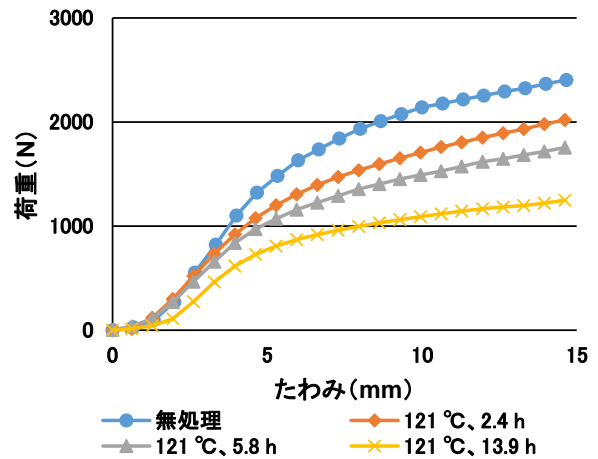


図2 加水分解処理試験片の荷重-たわみ曲線

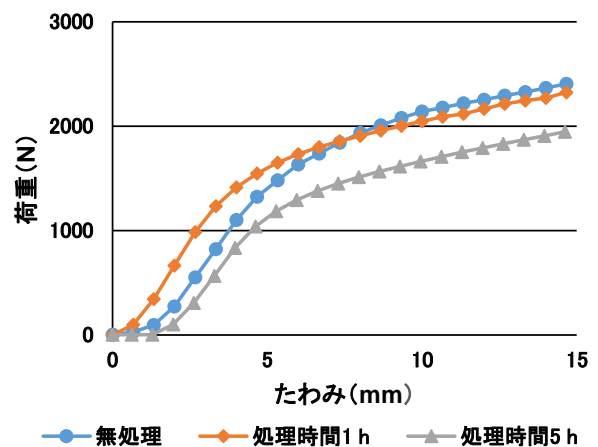


図3 漂白処理試験片の荷重-たわみ曲線

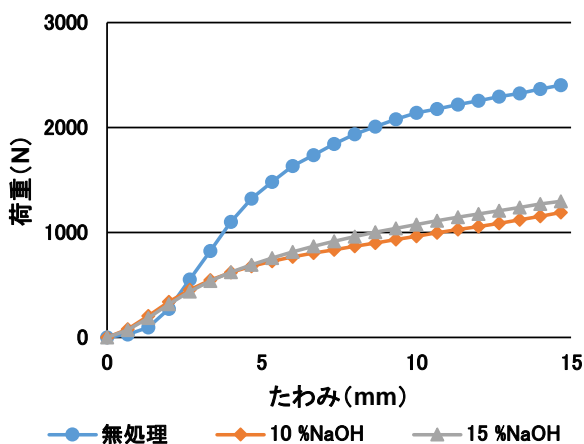


図4 アルカリ処理試験片の荷重-たわみ曲線

続いて曲げ加工性評価を実施した。評価後試験片の割れやシワなどの不良が発生せずに曲げ加工ができた確率を成功率として評価した結果を表2に示す。

表2 前処理条件毎の成功率と評価後試験片の様子

前処理方法	成功率	評価後試験片
無処理	0 %	
加水分解処理 121 °C、2.4 h	100 %	
加水分解処理 121 °C、5.8 h	33 %	
加水分解処理 121 °C、13.9 h	0 %	
漂白処理 処理時間1 h	0 %	
漂白処理 処理時間5 h	0 %	
アルカリ処理 10 %NaOH	0 %	
アルカリ処理 15 %NaOH	0 %	

評価後試験片を側面から撮影

曲げ半径150 mmの条件において、通常の曲げ木加工で実施されている無処理材では、曲面の外側に割れによる不良が発生した。前処理を施した試験片のうち、漂白処理、アルカリ処理でも同様に全ての試験片で引張り側に割れによる不良が発生し、曲げ加工性の向上

効果は確認できなかった。また、加水分解処理を行った試験片では121 °C、2.4時間の条件では全ての試験片で割れ、シワなどの不良が発生しなかったが、処理時間が長くなるにつれて成功率が低くなった。

加水分解処理での結果から、前処理による軟化処理が過剰な場合、強度が不足し割れが発生してしまうと考えられる。アルカリ処理についても同様に軟化処理が過剰であったと考えられる。

一方、漂白処理に関しては、評価後の試験体サンプルの断面を観察したところ、図5に示すとおり表面のごくわずかな部分しか漂白されておらず、処理が不均一であったと考えられる。薬剤を木材内部まで浸透させるためには、アルカリ処理で行った減圧加圧処理が有効であるが、漂白処理で発生する二酸化塩素に対応する必要があるため、処理を行うのが困難であった。今後、均一に処理可能な方法を検討し評価を行いたい。

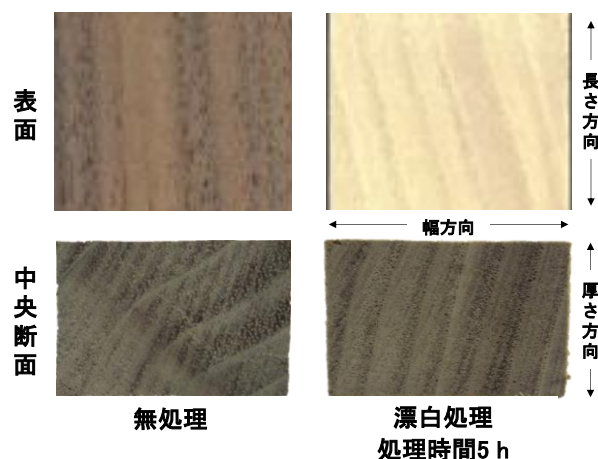


図5 無処理と漂白処理の表面および中央断面の様子

3-2 曲げ試験および色差測定

最も曲げ加工性が優れていた121 °C、2.4時間での加水分解処理について、強度および色味への影響を確認するために曲げ試験および色差測定を行った。曲げ試験の結果を図6に示す。無処理材と比較して121 °C、2.4時間の条件で加水分解処理を行った試験片では曲げ強さが16%程度低下することが明らかとなった。

これは加水分解によってヘミセルロースや酸可溶性リグニンの分解もしくは低分子化が進行しているためと考えられる。

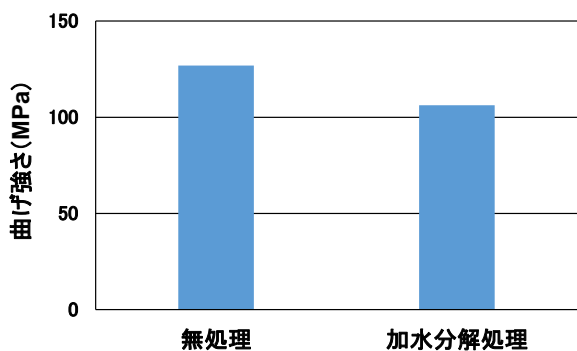


図6 加水分解処理による曲げ強さへの影響

続いて、前処理前後の色の变化について表3に示す。

表3 加水分解処理による色への影響

	処理前	処理後	△	色差△E* _{ab}
L*	52.4	48.0	-4.4	
a*	6.5	5.8	-0.8	4.9
b*	11.8	13.6	1.8	

加水分解処理によって、明るさの度合いを示すL*値が減少、すなわち暗色化する傾向が認められた。色相と彩度を示すa*とb*についてはほとんど変化せず、b*が僅かに増加、すなわち若干黄色味が増すことが示された。また、式1により算出される色差(△E*_{ab})については4.9と比較的小さい値となった。これはウォルナット材が暗色の材であるためと考えられる。

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \dots \text{式1}$$

4 まとめ

ウォルナット材に対し、木材の曲げ・曲面加工性の向上を図るための前処理方法として加水分解処理と化学処理について検討を行った結果、以下の知見を得た。

加水分解処理や化学処理を実施することで無処理材と比較して軟化することが認められた。

今回検討した条件の中では121℃、2.4時間の加水分解処理で最も曲げ加工性が向上した。

一方、加水分解処理を行うことによって、強度の低下や暗色化といった影響があるため、製品化の際には考慮する必要がある。

今後、ウォルナット材以外の材にも今回開発した前処理を適用し、影響について調査を実施したい。

5 参考文献

- 1) 高村憲男：木材学会誌 第14巻 第2号, pp.75-79 (1968)
- 2) 石原智佳, 長谷川良一：岐阜県生活技術研究所研究報告, No.14, pp.15-19 (2011)
- 3) 石原智佳, 三井勝也, 伊藤国億, 長谷川良一：岐阜県生活技術研究所研究報告, No.17, pp.36-42 (2015)
- 4) 石原智佳, 今井隆矢, 三井勝也, 伊藤国億, 長谷川良一：岐阜県生活技術研究所研究報告, No.18, pp.30-33 (2016)
- 5) 石井信義, 大内成司, 北嶋俊朗：大分県産業科学技術センター研究報告, pp.135-142 (1993)

家具用積層曲げ加工部材の物性評価

竹内 和敏*¹ 岡村 博幸*¹ 羽野 泰史*¹

Evaluation of the Physical Properties of Laminated Bentwood Parts for Furniture

Kazutoshi Takeuchi, Hiroyuki Okamura and Yasushi Hano

福岡県では、H30年度より実施している「家具ブランド力向上支援事業」において、付加価値の高い脚物家具の試作・評価を支援するため、新たに整備した「家具試作・評価支援ラボ」を活用し、木材の曲げ加工技術の確立および技術移転を実施している。大川地域では積層曲げ加工した部材の寸法安定性や強度性能などの物性について、データの蓄積が乏しく、積層曲げ部材を用いた付加価値の高い家具を設計・試作する際の課題となっている。そこで本研究では、ホワイトオーク、ウォルナット、チェリー、センダンの4樹種について、積層曲げ加工によって得られた家具部材について寸法安定性、強度性能、接着性能を評価した。その結果、それぞれの積層曲げ部材の物性を把握した。

1 はじめに

福岡県の家具製造業は大川地区を中心に、たんすなどの箱物家具を主力製品として成長してきたが、住宅、生活スタイルの変化や、海外製品との価格競争の激化により、事業所数、従業者数、製造品出荷額等は10年前に比べて減少している。一方、消費者ニーズの変化を捉えて、椅子やテーブルなどの脚物家具へ移行し、売り上げを伸ばしている企業も存在する。

インテリア研究所では、付加価値の高い家具（主に脚物家具）の試作・評価の支援を求められており、H30年度には「家具試作・評価支援ラボ」を整備、板材を薄板に加工するフレームソーや曲げプレス装置などの新規設備を導入し（図1）、木材の曲げ加工技術の確立および技術移転を行うために開発を実施している。

木材の曲げ加工には無垢板を軟化させて曲げる曲げ木、曲げる材の内側に挽き目を入れて曲げるひき曲げ、接着剤を付けた薄い単板を積み重ねて曲面型に挟

んで曲げる積層曲げなどがあり、古くから家具、スポーツ用品、楽器などの曲面を必要とする部材の加工に用いられてきた^{1),2),3)}。積層曲げ加工は、薄板を積層して曲げることで無垢板を曲げたような意匠性の高い曲げ部材を容易に得ることができ、椅子の背板などによく用いられている。しかしながら、積層曲げ部材の物性についてはデータの蓄積が乏しく、積層曲げ部材を用いた付加価値の高い家具を設計・試作する際の課題となっている。そこで本研究では、積層曲げ部材の寸法安定性や強度性能、接着性能などの物性を評価した。これにより、積層曲げ部材を用いた付加価値の高い家具を効率的に設計・試作することが可能となり、他産地にはない積層曲げ部材を用いた家具を製造する企業の競争力強化につながると考えられる。

2 実験方法

2-1 供試材料

試験体には、気乾状態のホワイトオーク、ウォルナット、チェリー、センダンの4樹種を用いた。フレームソーおよびパネルソーを用いて厚さ2~7 mm、幅35 mm、長さ550 mmの単板を作製し、それぞれ寸法安定性、強度性能、接着性能の評価に用いた。接着剤には酢酸ビニル系接着剤、変性酢酸ビニル系接着剤および水性高分子イソシアネート系接着剤の3種を用いた。フレームソーで切断した面に仕上げ加工などは行わず、接着剤をそれぞれ規定の塗布量で塗布し、全ての単板の繊維方向を揃えて積層し、曲げ半径400 mmのプレスを



図1 フレームソー（左）と曲げプレス（右）

*1 インテリア研究所

用いて圧縮した。常温で接着剤を硬化させたのち、解圧して試験体を取り出し、それぞれの試験に供した。

2-2 寸法安定性

寸法安定性の評価には、厚さ4 mmの単板を5層積層接着した試験体を用いた。恒温恒湿器を用いて、吸湿条件として温度40 °C、相対湿度95 %、放湿条件として50 °Cで試験体を静置し、吸湿過程および放湿過程における試験体の弦長と矢高の長さを測定し、試験体の曲げ半径を算出した。

2-3 強度性能

強度性能の評価には、変性酢酸ビニル樹脂系接着剤を用いて、接着後の試験体の厚さが20 mmに近くなるように、厚さ2~7 mmの単板をそれぞれ10~3層接着し、試験体を作製した。単板の厚さと積層数を表1に示す。

表1 単板の厚さと積層数

単板厚さ (mm)	積層数
2	10
3	7
4	5
5	4
6	3
7	3

材料試験機を用い、両支点間の中央に曲げ荷重を生じさせる、中央集中荷重方式で曲げ試験を行った。支点間距離は、350 mmとし、荷重方向は背もたれなど実際の使用状況を考慮して図2に示すように試験体の円弧の内側からとした。荷重速度10 mm/minで曲げ荷重を負荷し、最大荷重を測定した。試験体数は1条件当たり3個とした。



図2 曲げ試験の様子

2-3 接着性能

接着性能の評価は単板積層材の日本農林規格 温水浸せき剥離試験を参考に実施した。各種層曲げ試験体の中央位置と端部から25 mm およびその中間位置の3ヵ所から長さ75 mm、幅35 mmの長方形の試験片を切り出し(図3)、試験片を70±3 °Cの温水中に2時間浸せきした後、60±3 °Cの恒温乾燥器に入れ、器中に湿気がこもらないようにして質量が試験前の質量の100~110 %の範囲となるように乾燥した。試験片の4側面におけるはく離の長さを測定し、同一接着層におけるはく離の長さの合計を算出し、はく離率を次式によって算出した。

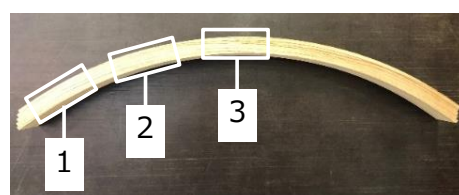


図3 温水浸せき剥離試験試験体

$$\text{はく離率(\%)} = \frac{\text{4側面のはく離長さの合計(mm)}}{\text{4側面の接着層の長さの合計(mm)}} \times 100$$

3 結果及び考察

3-1 寸法安定性

図4に各接着剤を用いて作製した試験体の吸湿過程および放湿過程における曲げ半径の変化を示す。曲げ半径の変化は、吸湿過程における初期の半径からの変化で示す。いずれの接着剤においても、試験体は吸湿過程で曲げ半径が増大し、放湿過程で曲げ半径は減少した。吸湿過程においては吸湿の初期に大きく半径が増大し、その後、半径の変化量は小さくなった。放湿過程においては、放湿の初期に大きく半径が減少し、その後、半径の変化量は小さくなった。吸湿過程、放湿過程ともに、概ね3日で寸法変化の平衡に達した。また、吸放湿試験後の試験体の寸法は、酢酸ビニル系接着剤を用いた試験体では、ホワイトオークとウォルナットで、変性酢酸ビニル系接着剤と水性高分子イソシアネート系接着剤を用いた試験体ではホワイトオークで初期の半径よりも大きくなった。積層曲げ加工では、接着剤の硬化によって曲がった形状を保持している。そのため、試験体の内部には弾性力による残留応力が生じており、吸放湿に伴う水分の変化により、接

着力と残留応力に変化が生じた結果、曲げ半径が変化

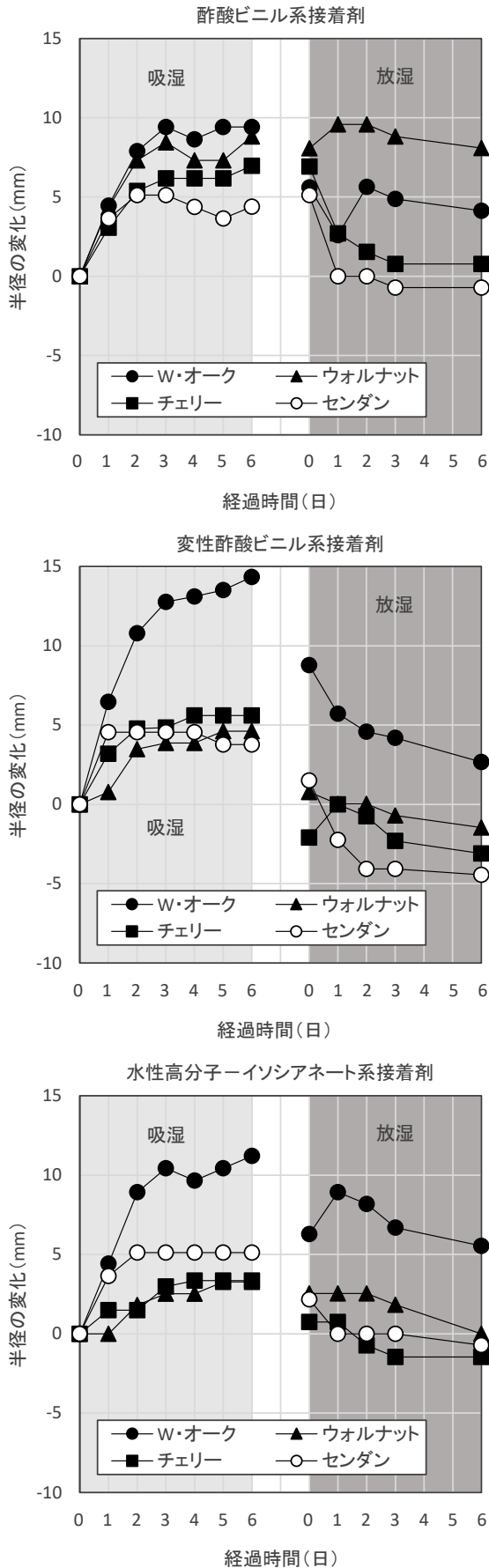


図4 吸放湿に伴う曲げ半径の変化

したと考えられる。吸放湿試験後にどの程度曲げ半径が変化するかについては、樹種、接着剤の種類、積層する単板の厚さや曲げ半径によって大きく異なると考えられるため、今後、単板の厚さと曲げ半径を変えて試験体を作製し、寸法安定性のデータを蓄積していく予定である。さらに、吸放湿の繰り返しの伴う曲げ半径の変化については、曲げ部材を利用する上で重要であるため、今後、サイクル試験を実施して変化を把握する予定である。また吸放湿試験後、すべての試験体において、試験体の割れや接着層のはく離などの異状は認められなかった。

3-2 強度性能

図5に各樹種の曲げ強さを示す。単板厚さと曲げ強さの関係は樹種により異なる傾向を示した。ホワイトオーク、ウォルナットでは、単板の厚さが2~6 mmでは、単板の厚い試験体ほど曲げ強さは大きくなる傾向を示したが、単板の厚さが7 mmになると曲げ強さは低下した。チェリーでは、単板の厚い試験体では曲げ強さが低下し、単板厚さ7 mmでは単板が破壊し、試験体を作製できなかった。センダンでは、2~6 mmの単板厚さの試験体では曲げ強さに大きな差は見られなかったが、単板の厚さが7 mmになると曲げ強さは低下した。積層曲げ加工の工程で、単板には内側に圧縮応力、外側に引張応力の残留応力が生じた状態で接着剤により変形を固定されている。そのため、単板が厚い試験体ほど大きな残留応力が生じている。曲げ試験によっても試験体の外側に引張応力が発生するが、単板に生じていた残留応力と曲げ試験によって生じた引張応力の和が材料の強度に達したときに試験体が破壊すると考えられる。単板の厚さと接着層数も曲げ強さに影響すると考えられ、これらが樹種ごとに曲げ強さの関係が異なる結果になったと考えられる。

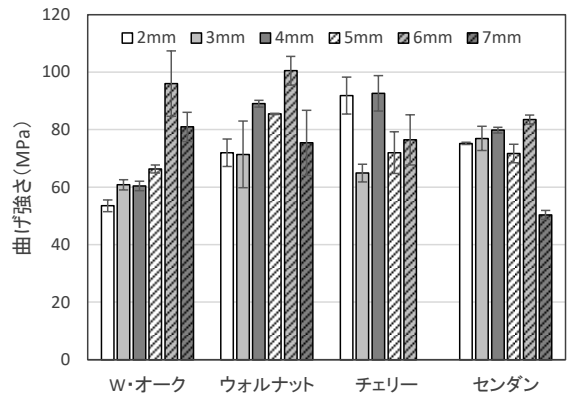


図5 各樹種の曲げ強さ

単板の厚さと接着層数が曲げ強さに及ぼす影響については今後検討していく予定である。また、曲げ半径を変えた試験体を作製し、曲げ半径と曲げ強さの関係についてもデータを蓄積していく予定である。

表 2 各接着剤の剥離率

	酢酸ビニル系			変性酢酸ビニル系			水性高分子-イソシアネート系		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
W・オーク	26	20	11	40	36	15	5	-	10
ウォルナット	42	14	-	57	36	-	10	7	-
チェリー	-	-	-	-	-	-	5	-	-
センダン	4	-	-	-	-	-	-	-	-

3-3 接着性能

表2に各接着剤の剥離率を示す。酢酸ビニル系接着剤および変性酢酸ビニル系接着剤では、ホワイトオークとウォルナットで剥離が生じたが、チェリーとセンダンでは、ほとんど剥離は生じなかった。水性高分子-イソシアネート系接着剤では、4樹種すべてで剥離率は10%以下となった。酢酸ビニル系接着剤は耐水性に劣る接着剤であるが、チェリー、センダンでは剥離を生じることにはなかった。変性酢酸ビニル系接着剤は酢酸ビニル系接着剤の耐水性等を改良した接着剤であるが、今回は酢酸ビニル系接着剤と耐水性は変わらない結果であった。水性高分子-イソシアネート系接着剤は耐水性の高い接着剤であり、用いた3種の接着剤のうち最も高い耐水性を示した。

剥離が生じた酢酸ビニル系接着剤と変性酢酸ビニル系接着剤の2樹種の試験体では、試験体の中央位置から採取した試験片よりも端部から採取した試験片の方が剥離率は高い傾向を示した。試験体の単板厚さや曲げ半径を変えた試験体を作製し、さらに検討を進める予定である。

4 まとめ

本研究では、ホワイトオーク、ウォルナット、チェリー、センダンの4樹種について、積層曲げ加工によって得られた家具部材について寸法安定性、強度性能、接着性能を評価した。その結果、寸法安定性については、3種の接着剤について吸・放湿過程における曲げ半径の変化について把握した。強度性能については、単板の厚さを変えて作製した試験体で曲げ試験を行い、単板厚さと曲げ強さの関係は樹種により異なる傾向を

示すことが明らかとなった。接着性能については、チェリー、センダンでは剥離率が低く、3種の接着剤のうち、水性高分子-イソシアネート系接着剤が最も高い耐水性を示した。

5 参考文献

- 1) 浅野猪久夫編：木材の事典，pp. 275-277，朝倉書店(1982)
- 2) 森林総合研究所監修：木材工業ハンドブック 改定4版，pp. 354-357，丸善(2004)
- 3) 岡野健，祖父江信夫編集：木材科学ハンドブック，pp. 265-269，朝倉書店(2006)

カーボン分散ニッケルめっきの被膜構造と電気特性の関係

吉田 智博*1, 中野 賢三*1, 古賀 弘毅*1

Relationship Between Film Structure and Electric Resistivity of Carbon Composite Nickel Plating

Tomohiro Yoshida, Kenzo Nakano and Hiroki Koga

電気接点の需要は再生エネルギーや、IoTの拡大に伴い増加すると予測される。従来の電気接点には、金（以下、Auという）めっき、ニッケル（以下、Niという）めっきやスズ（以下、Snという）めっきが用いられているが、価格や酸化による抵抗値増加が課題であり化学的に安定で安価な電気接点が求められている。本研究では、めっき液中に化学的に安定なカーボン分散させ、めっき被膜成長と同時にカーボンを取り込む溶液分散系において、めっき被膜構造と電気抵抗の関係について評価を行った。高温高湿環境での抵抗値増加の抑制には、粒径の小さなカーボンを緻密に取り込んだ構造が有効であった。

1 はじめに

近年、水素エネルギーや太陽光発電などの再生エネルギー、地熱や工場排熱などの未利用エネルギーの有効活用が進められている。これらエネルギー源を組み合わせ、自立型分散エネルギーシステムを構築し、ネットワークと組み合わせて統合的に制御するスマートエネルギーネットワークが進められており¹⁾、電力・通信での電気接点は増大が見込まれている。例えば、二次電池や燃料電池での外部への接続端子、コネクタなどの電気接点、産業用の受配電盤や制御盤内部で高電圧大電流の通電に用いる導体棒のブスバーに対して、材料置換によるコスト低減が求められている。

従来、図1に示すように小型の電気接点はAu/Niめっき/Cu母材が用いられていたがAuは高価である。大型の電気接点にはCu母材に対してNiめっきや、Snめっきが用いられていたが、耐食性が低いためNi、Sn共に表面に高抵抗の酸化膜が形成されて抵抗値が上昇するという欠点があった²⁾。本研究ではAuめっきからのコスト低減、Ni、Snめっきからの耐食性向上を目的に、Niめっき中にカーボン粒子を分散させ

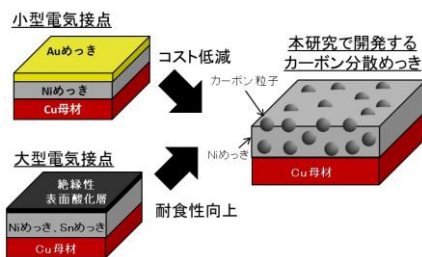


図1 カarbon分散Niめっき模式図

た構造（図1右）を有する分散めっき被膜の開発を試みた。

2 実験方法

本研究では、めっき液中にカーボン分散させ、めっき被膜成長と同時にカーボンをめっき被膜中に取り込む溶液分散系で被膜形成を行った。表1に代表条件を示す。めっき手法としては、電気めっきと無電解めっきで検討を行った。無電解めっきの分散剤は、ポリエチレンイミン（PEI）、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を分散剤に用いた。カーボン粒子（50 nm, 3 μm, 5 μm）は3種類の粒径について検討を行った。めっきサンプルの評価には、SEMを用いた表面、断面観察、抵抗値の評価には2探針法（定電流法）を用いた。高温高湿試験は温度 60 °C、湿度 90 %RH の条件で120時間保持を行った。

表1 カarbon分散Niめっきの条件

項目	めっき条件・浴組成	
試験片・前処理	銅板 (20 mm × 60 mm) 【前処理】 ・#1000相当工業用パッドで研磨 ・(1+1)塩酸浸漬、常温、1min ・鉄接触法によりめっき開始（無電解めっきの場合）	
	めっき液	ワット浴
電気めっき	カーボン	カーボンブラック (CB) 1次粒径 50nm
	分散剤	ポリエチレンイミン (PEI)
	浴温	60 °C
	陰極	銅板 (20 mm × 50 mm)
	電荷量	240 C (電流密度 2A/dm ²)
陰極	ニッケル板 20 × 50 mm	
無電解めっき	めっき液	無電解Ni-Pめっき液
	カーボン	カーボンブラック (CB) 1次粒径 50nm カーボン粒子 3μm, 5μm
	分散剤	ポリエチレンイミン (PEI)、 ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)
	浴温	88 °C
	攪拌	バブリング

*1 機械電子研究所

3 結果と考察

3-1 めっき手法による構造, 電気特性の比較

図2にPEI(分子量1200)を1 g/L, CB(粒径50nm) 1 g/L の条件でめっき液中に分散させためっき被膜の外観を示す。電気めっきの方が黒く、無電解めっきは端部で銅板の色がみられており、めっきの成長が阻害された可能性がある。



図2 電気, 無電解めっき被膜の外観
(PEI(分子量1200)1 g/L, CB(粒径50 nm) 1 g/L, めっき時間2h)

図3に電気めっき, 無電解めっき被膜の表面および断面SEM像を示す。電気めっきの表面は、微細な粒子が集合した形状が見られており、表面にカーボン粒子の露出が見られなかった。断面SEM像では、めっき被膜内部にカーボンが取り込まれていた。無電解めっきでは表面にも、カーボンの黒点が見られた。断面SEM像では、約150 nmの薄いNiめっき層がみられた。電気めっきでは、電流を流すことでNiを還元して被膜を形成するためカーボンを取り込んだ部分が突起となり、電流集中が生じたことにより葡萄状に成長したと考えられる。無電解めっきでは還元剤から電子が供給されるため、局所的なめっき被膜の成長が起こらず平坦な形状になったと考えられる。

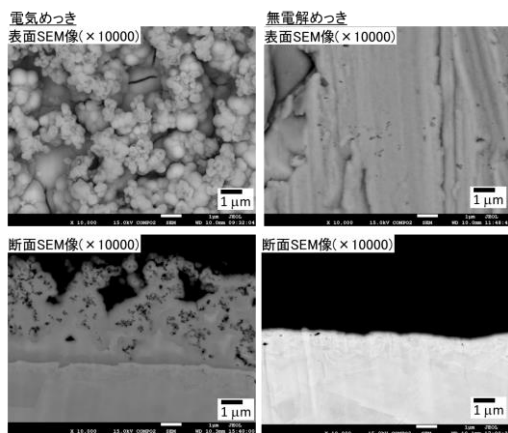


図3 電気, 無電解めっき被膜の表面, 断面 SEM 像
(PEI(分子量1200)1 g/L, CB(粒径50 nm) 1 g/L, 無電解めっき時間2h)

図4に電気, 無電解めっきの電気抵抗値を示す。無電解めっきと比較して、電気めっきは低い抵抗値を示した。材料固有の導電率を比較すると、Cu 5.81×10^7 S/m (293K), Ni 1.45×10^7 S/m (293 K)でCuの抵抗値が低い³⁾。一方, Niめっき被膜の文献値の抵抗値比較では電気Niめっき $8.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 無電解Ni-Pめっき $30 \sim 200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ で, 電気Niめっきの抵抗値が低い⁴⁾。無電解Ni-Pめっきのようにめっきが薄い場合でも, 固有抵抗の低いCu板より抵抗値の高い無電解Ni-Pめっき被膜自身による抵抗への寄与が大きいと考えられる。

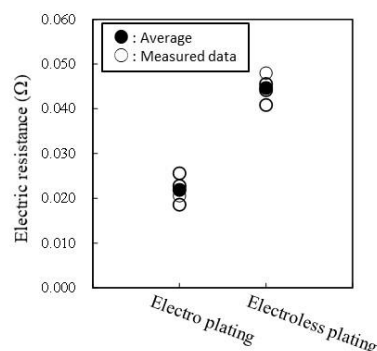


図4 電気・無電解めっき被膜の抵抗値
(PEI(分子量1200)1 g/L, CB(粒径50 nm) 1 g/L)

3-2 PEIの分子量と構造, 電気特性の比較

図5に, PEIの分子量を10000, 1200, 600, 300 (濃度50 mg/L), CB 1 g/Lの条件で作製したカーボン分散無電解Ni-Pめっきの表面SEM像を示す。分子量の大きいサンプル(10000, 1200, 600)では, 前処理の研磨跡がみられておりNi-Pめっきの成長が阻害された。分子量300では研磨痕は不明瞭となり, カーボンが分散された被膜が形成された。

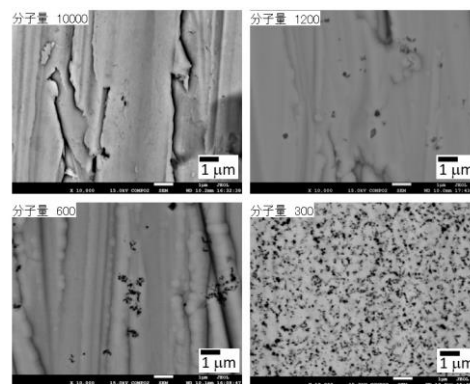


図5 PEIの分子量の異なる無電解Ni-Pめっきサンプルの表面SEM像
(PEI(分子量300~1200)50 mg/L, CB(粒径50 nm) 1 g/L, めっき時間2h)

図6に分子量300のPEIの無電解Ni-Pめっきの断面SEM像を示す。膜厚は約1.3 μm で図3の分子量1200の膜厚(約150 nm)よりも増加しており、分散剤濃度および分子量の低減により、分散剤によるめっき成長阻害を抑制できた。図7に分子量300~10000の無電解Ni-Pめっきの抵抗値を示す。抵抗の平均値は0.035~0.045 Ω で、分子量による差は見られなかった。

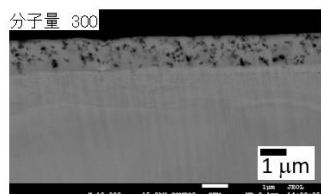


図6 PEI (分子量 300)無電解 Ni-P めっきの断面 SEM 像
(PEI (分子量 300) 50 mg/L, CB (粒径 50 nm) 1 g/L, めっき時間 2h)

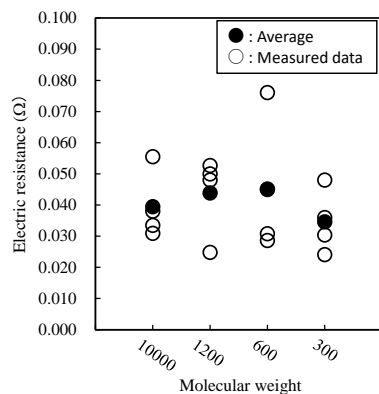


図7 PEI (分子量 300~1200) での無電解 Ni-P めっきの電気抵抗値
(PEI (分子量 300~1000) 50 mg/L, CB (粒径 50 nm) 1 g/L, めっき時間 2h)

3-3 カーボン分散状態と電気特性の比較

図8にカーボンの分散状態の異なる無電解Ni-Pめっきの高温高湿試験前後の表面SEM像を示す。各条件は分散状態の安定化のため、PEI 50 mg/LにSDSを追加し、SDSの濃度を10~35 mg/Lとした。試験後、カーボンの取込量が少ない、SDS 10 mg/Lおよび50 mg/LではNi粒界、半球状のノジュール周辺が黒く変色した。カーボンが比較的均一に分散されたSDS 25 mg/Lのサンプルは、高温高湿試験後のサンプル表面に変色はなかった。

図9にカーボンの分散状態の異なる無電解Ni-Pめっき (SDS 10~50 mg/L) の電気抵抗値を示す。高温高湿試験前の抵抗の平均値は約0.04~0.08 Ω であったが、高温高湿試験後では0.06~0.2 Ω に増加している。増加の大きいSDS 10 mg/Lでは2.7倍、増加の小さいSDS 25 mg/Lでは1.26倍であり、カーボン粒子の取込

が多いことにより、高温高湿環境下でNiめっき表面に抵抗値が高い酸化層が形成されても、化学的に安定なカーボンが通電経路になることで、低い抵抗値を維持したと考えられる。

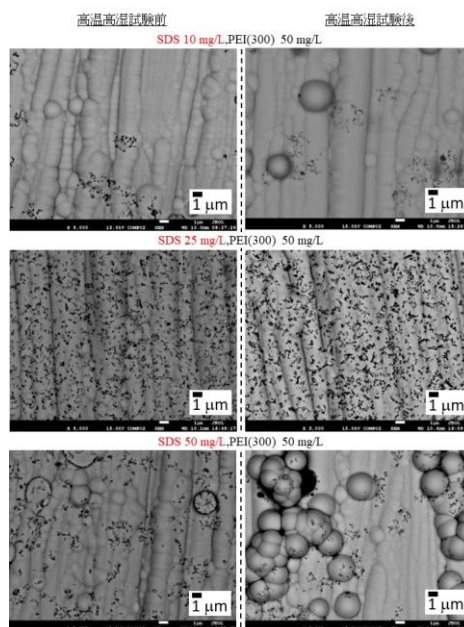


図8 SDS (10~50 mg/L) の無電解 Ni-P めっきの表面 SEM 像
(PEI (分子量 300) 50 mg/L, CB (粒径 50 nm) 1 g/L, めっき時間 2h)

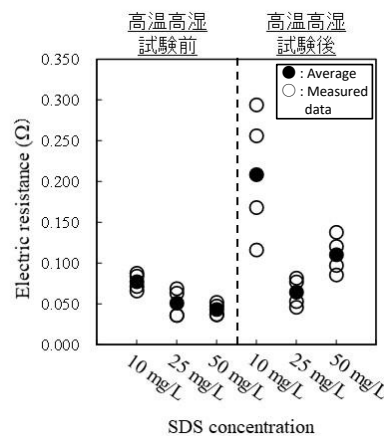


図9 PEI (分子量 300~1200) での無電解 Ni-P めっきの電気抵抗値
(PEI (分子量 300) 50 mg/L, CB (粒径 50 nm) 1 g/L, めっき時間 2h)

3-4 カーボン粒径と電気特性の比較

図10にカーボン粒径50 nm, 3 μm , 5 μm のカーボン分散無電解Ni-Pめっきの表面SEM像を示す。分散剤にはPEI (分子量300) を用い、カーボン50 nmの最適条件をベースに各粒径の表面積で規格化した濃度で実施した。粒径50 nmのカーボンでは緻密に取り込めているが、3 μm , 5 μm では分布にバラつきがあった。SEM像を二値化し黒色部分をカーボンとして計算したカー

ボン比率では、カーボン粒径5 μmが最も高く、50 nm、3 μmの順で減少した。

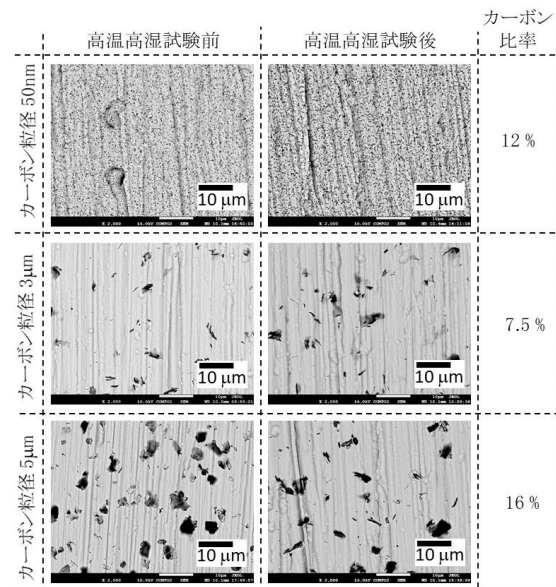


図10 カーボン粒径50 nm～5 μmの無電解Ni-Pめっきの表面SEM像

(カーボン粒径 50 nm 1 g/L, PEI (分子量 300) 50 mg/L, カーボン粒径 3 μm 1 g/L, PEI (分子量 300) 41.5 mg/L, カーボン粒径 5 μm 1 g/L, PEI (分子量 300) 25 mg/L, めっき時間 2h)

図11に粒径50 nm、3 μm、5 μmのカーボン分散無電解Ni-Pめっきの高温高湿試験前後の抵抗値を示す。試験後では抵抗値の上昇がみられるが、粒径50 nm、5 μm、3 μmの順で抵抗上昇が抑制された。前掲図10で示したSEM像から求めた各粒径でのカーボン比率と抵抗値上昇に単純な相関はみられなかった。図12にカーボン分散めっきが高温高湿試験後に酸化被膜を形成したときの電気抵抗のイメージを示す。めっき上面では、酸化層とカーボンの並列抵抗を形成すると仮定すれば、酸化層よりもカーボンの抵抗値が低いため、カーボン量が多い方が全体の合成抵抗は低くなると考えられる。

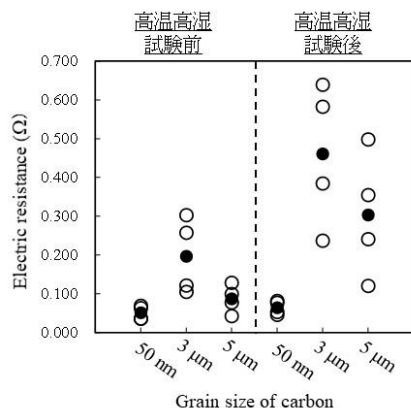


図11 カーボン粒径50 nm～5 μmの無電解Ni-Pめっきの電気抵抗値

(カーボン粒径 50 nm PEI (分子量 300) 50 mg/L, カーボン粒径 3 μm PEI (分子量 300) 41.5 mg/L, カーボン粒径 5 μm PEI (分子量 300) 25 mg/L, めっき時間 2h)

一方で、図13に示すカーボン粒径と電気抵抗のイメージのように、カーボン粒子が大きい場合、相手電極との接点が減少し全体のカーボン粒子でみたときの電流が流れる面積が減少すると考えられる (図13左図)。粒子が小さい場合には、接点が増加し、カーボン粒子全体での抵抗値が減少したと推定される (図13右図)。従って、高温高湿環境下で酸化Ni層が形成した状態では、カーボン比率と接地面積の2つの要素で抵抗値の上昇が低減されていると考えらる。今回検討した粒径とカーボン分布では、50 nmのサンプルで抑制効果があったと考えられる。

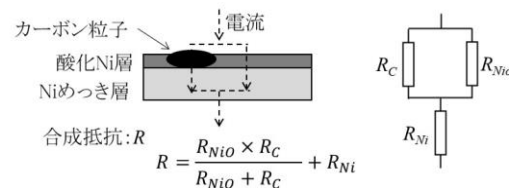


図12 高温高湿試験後のカーボン分散めっきの電気抵抗イメージ

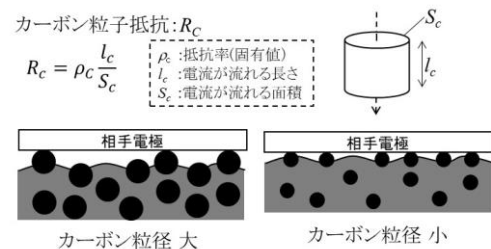


図13 カーボン粒径の違いによるカーボン分散めっきの電気抵抗イメージ

4 まとめ

めっき液中にカーボン粒子を分散させ、被膜形成と同時に取り込む溶液分散系でのカーボン分散めっきについて、めっき手法、分散剤の分子量、カーボンの取込量、カーボン粒径において、めっき被膜構造と電気抵抗の関係を評価した。電気めっきではカーボン粒子の表面への露出がみられず、カーボンを接点とする場合は無電解めっきが適していた。カーボンのめっき液中での分散性向上を目的に添加した分散剤は分子量、添加量の増加に伴い、めっき成長を阻害する可能性が示唆された。高温高湿環境で、めっき被膜の電気抵抗上昇の抑制には、粒径が小さく、緻密に取り込んだめっき被膜が有効であった。

5 参考文献

- 1) 工月亮太: 日本不動産学会誌, 第26巻, 第1号, p104 (2012)
- 2) 榎本英彦: 金属表面技術, Vol. 33, No. 7, p341 (1982).
- 3) 日本金属学会編: 金属便覧, 改定6版, p633, 丸善 (2000)
- 4) 黒坂成吾, 佐藤誠, 表面技術, Vol 65, No. 3, p118 (2014)

Ni-SiC複合めっきにおける粒子含有率および硬さへのSiC粒径の影響 —粒子分散浴および沈降堆積浴からの複合めっき—

中野 賢三*1 吉田 智博*1 古賀 弘毅*1

Effect of SiC Particle Size to Content Rate and Hardness on Ni-SiC Composite Plating - Composite Plating from Particles Dispersion Bath and Sedimentation Bath -

Kenzo Nakano, Tomohiro Yoshida and Hiroki Koga

耐摩耗性被膜として知られるSiC複合めっきにおいて、粒子分散浴および沈降堆積浴からの2種類の複合めっき方法を用いて、粒径 $3.0\ \mu\text{m}$ 、 $1.2\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ のSiC粒子による複合Niめっきを行い、めっき膜中のSiC含有率および硬さへの影響を調査した。粒子分散浴からの複合めっきでは、SiC濃度 $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ までの低濃度SiC浴において、SiC粒径が大きくなるに伴いSiC含有率は高くなった。沈降堆積浴では、 $3.0\ \mu\text{m}$ -SiCにおいて低濃度SiC浴から高いSiC含有率の複合めっき膜が得られた。めっき膜の硬さは、いずれの粒径においてもSiC含有率の増加に伴い増加した。また、SiC粒径が小さくなるに伴い、低含有率で硬さが大きく増加した。

1 はじめに

SiC やダイヤモンドなどの硬質粒子をめっき金属膜に取り込む複合めっき¹⁾⁻⁴⁾は、めっき膜の硬度や耐摩耗性などの特性を改良できることから、エンジンシリンダなどの耐摩耗部材^{2), 3)}や切削工具⁴⁾などで利用されている。複合めっきでは、粒子を含むめっき浴を用いることでめっき金属膜成長時に金属膜に接触している粒子が取り込まれることから、粒子をめっき浴中に分散させた状態でめっき¹⁾、あるいは、粒子を基材表面に充填した状態でめっき^{4), 5)}する方法などがとられている。本研究では、複合めっきにおける硬質粒子の粒径の影響を調査するため、粒子分散浴からの複合めっき、沈降堆積浴からの複合めっきの2種類の方法を用いて、粒径の異なるSiC粒子による複合Niめっきを行い、めっき膜のSiC粒子含有率および硬さを評価したので報告する。

2 実験方法

2-1 めっき浴および分散粒子

Niめっきの基本浴には $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($240\ \text{g}/\text{dm}^3$)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($45\ \text{g}/\text{dm}^3$)、 H_3BO_3 ($35\ \text{g}/\text{dm}^3$)、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ ($0.2\ \text{g}/\text{dm}^3$) からなるワット浴 (pH4.0、浴温 $50\ ^\circ\text{C}$) を用いた。分散粒子には、それぞれ累積高さ50%の粒径 (D_{50}) が $3.0\ \mu\text{m}$ ((株) マルトー製, GC#4000)、 $1.2\ \mu\text{m}$ ((株) マルトー製, GC#8000)、

$0.5\ \mu\text{m}$ ((株) フジミインコーポレーテッド製, GC#20000) の α -SiC粒子を用いた (以降、それぞれ $3.0\ \mu\text{m}$ -SiC、 $1.2\ \mu\text{m}$ -SiC、 $0.5\ \mu\text{m}$ -SiCと略記)。陽極及び陰極には、それぞれ面積 $30\ \text{mm} \times 40\ \text{mm}$ のNi板、Niめっき付きCu板を用いた。

2-2 粒子分散浴からの複合めっき

SiC粒子を所定濃度 ($10, 50, 100, 200\ \text{g}/\text{dm}^3$) となるように基本浴に添加し、スターラーで60分間強撹拌して複合めっき浴を調製した。なお、粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ については、粒子分散性向上のためスターラー撹拌しながら超音波照射を行った。陰極は容量 $0.3\ \text{dm}^3$ のビーカー中央部に底面と垂直になるように配置し、陽極との距離を $20\ \text{mm}$ とした。めっき浴は正逆反転スターラーを用いて回転速度 $200\ \text{rpm}$ で撹拌を行い、陰極電流密度 $5\ \text{A}/\text{dm}^2$ 、90分間の定電流電解により複合めっき膜を得た。

2-3 沈降堆積浴からの複合めっき

前述と同様にしてSiC粒子濃度 $10\ \text{g}/\text{dm}^3$ を分散させた複合めっき浴において、スターラー撹拌を停止後すぐに $0.3\ \text{dm}^3$ ビーカーの底面に陰極を上向きに配置した。30分間静置して陰極表面にSiC粒子を沈降堆積させた後、電極間距離 $20\ \text{mm}$ となるように陽極を配置した。陰極表面の粒子堆積層が移動しないようにめっき浴上方からAirバブリングしながら、陰極電流密度 $5\ \text{A}/\text{dm}^2$ で90分間の定電流電解により複合めっき膜を得た。

*1 機械電子研究所

2-4 複合めっきの評価

めっき膜の断面観察および元素分析にはFE-SEM（日本電子（株）製，JSM-7001F）-EDS（アメテック（株）製，Pegasus）を用いた。めっき膜中のSiC含有率は，めっき膜断面の $30\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ のエリアを3回EDS測定し，ZAF法によるNi，Siの組成比から算出した。めっき膜の硬さはマイクロビッカース硬さ試験機（（株）松沢精機製，MHT-1）を用い，めっき膜断面の中央付近を荷重 $0.98\ \text{N}$ で15秒間加圧して5回測定し，その平均値を求めた。

3 結果と考察

SiC粒径および添加濃度の異なる粒子分散浴から得られた複合めっき膜の断面SEM像を図1に示す。いずれのSiC粒径でも均一な複合めっきが得られた。図1 (a)，(b)，(c)より， $3.0\ \mu\text{m}$ -SiCではNiめっき

膜中に分散して取り込まれたSiC粒子が黒点として観察され，めっき浴へのSiC粒子添加濃度の増加に伴い，Niめっき膜に取り込まれるSiC粒子数が増加した。また， $1.2\ \mu\text{m}$ -SiCにおいても同様の傾向を示したが（図1 (d)，(e)，(f)）， $0.5\ \mu\text{m}$ -SiCの場合， $200\ \text{g}/\text{dm}^3$ の高濃度SiC浴では，SiC微粒子が一部凝集してめっき膜に取り込まれた（図1 (i)）。粒子分散浴から得られた複合めっき膜におけるめっき浴へのSiC添加濃度とSiC含有率の関係を図2に示す。SiC $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ までの低濃度浴において，SiC粒径が大きくなるに伴い，めっき膜中のSiC含有率が高くなる傾向があった。また，SiC $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ より高濃度側において， $3.0\ \mu\text{m}$ -SiCおよび $1.2\ \mu\text{m}$ -SiCではめっき膜中のSiC含有率増加は小さかった。一方， $0.5\ \mu\text{m}$ -SiCの場合，高濃度SiC浴においてもSiCが凝集状態で取り込まれたことから，めっき膜中のSiC含有率は増加し続けた。

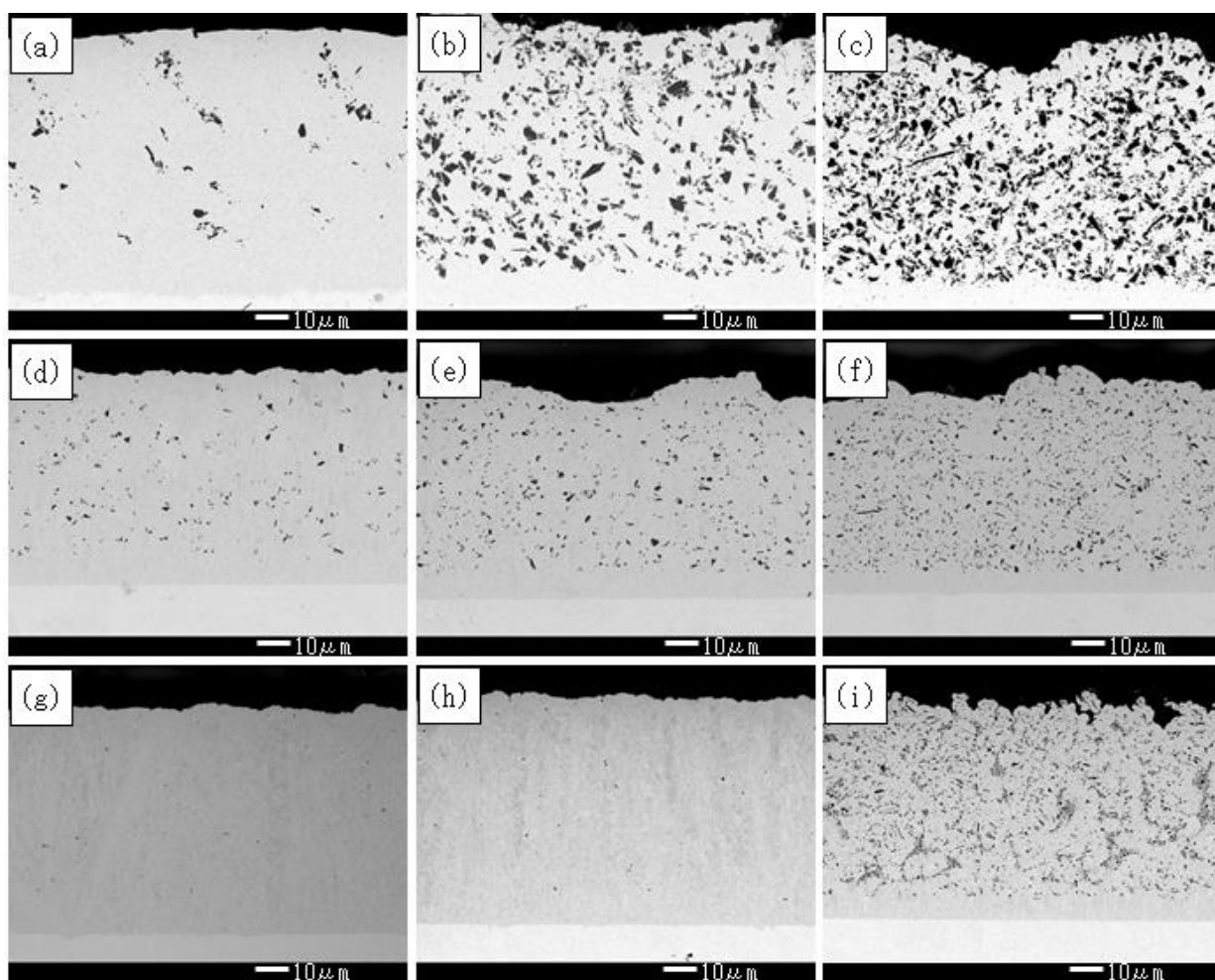


図1 粒子分散浴から得られた複合めっき膜の断面SEM像：(a) $3.0\ \mu\text{m}$ -SiC $10\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(b) $3.0\ \mu\text{m}$ -SiC $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(c) $3.0\ \mu\text{m}$ -SiC $200\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(d) $1.2\ \mu\text{m}$ -SiC $10\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(e) $1.2\ \mu\text{m}$ -SiC $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(f) $1.2\ \mu\text{m}$ -SiC $200\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(g) $0.5\ \mu\text{m}$ -SiC $10\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(h) $0.5\ \mu\text{m}$ -SiC $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(i) $0.5\ \mu\text{m}$ -SiC $200\ \text{g}/\text{dm}^3$ 。

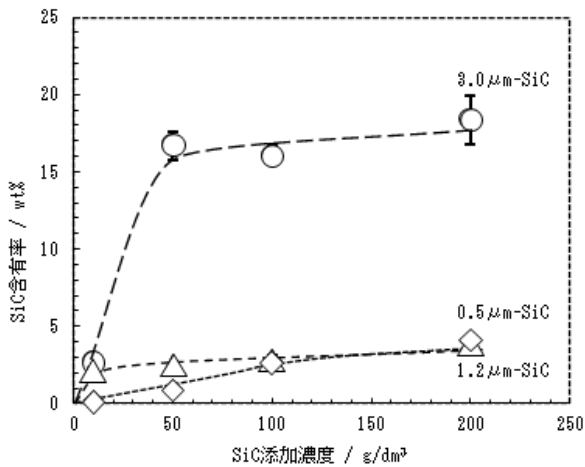


図 2 粒子分散浴から得られた複合めっき膜における SiC 含有率とめっき浴中の SiC 添加濃度の関係 : (○) 3.0 μm-SiC 10 g/dm³, (△) 1.2 μm-SiC 10 g/dm³, (◇) 0.5 μm-SiC 10 g/dm³.

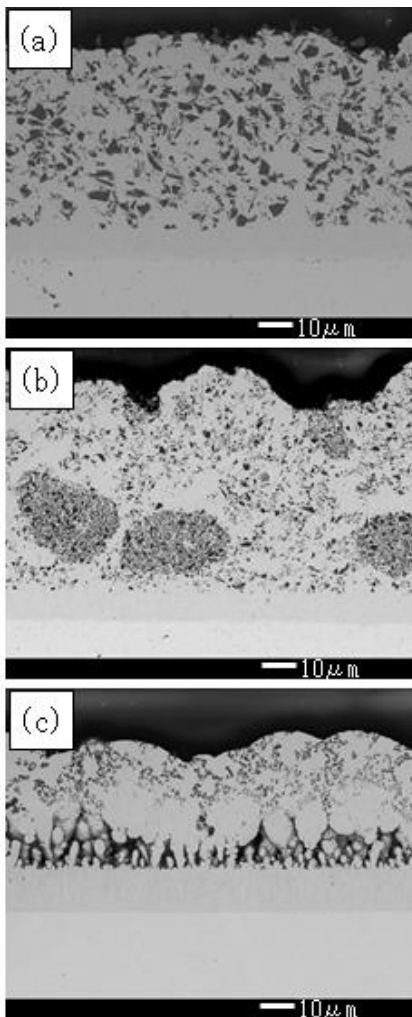


図 3 沈降堆積浴から得られた複合めっき膜の断面 SEM 像 : (a) 3.0 μm-SiC 10 g/dm³, (b) 1.2 μm-SiC 10 g/dm³, (c) 0.5 μm-SiC 10 g/dm³.

沈降堆積浴から得られた複合めっき膜の断面SEM像を図3に示す。3.0 μm-SiCでは粒子が分散して取り込まれ、SiC添加濃度10 g/dm³の低濃度浴にも関わらず、22.6 wt%の高い含有率となった(図3(a))。一方、1.2 μm-SiCではSiC粒子凝集体が一部観察され、不均一であった(図3(b))。浴調製時のスターラー攪拌のみでは凝集粒子の解砕が十分でなく、残っていたSiC凝集体が沈降してめっき膜中に取り込まれた可能性がある。また、0.5 μm-SiCでは基材-めっき界面に無めっきの箇所が観察された(図3(c))。SiC沈降堆積層の微小な粒子間隙を通してめっき液が陰極表面まで供給されにくいため、無めっきの原因になったと推察される。

複合めっき膜のSiC含有率と硬さの関係を図4に示す。いずれのSiC粒径においても純Niよりも硬く、SiC含有率増加に伴い硬さは増加した。また、0.5 μm-SiCおよび1.2 μm-SiCでは、3.0 μm-SiCに比べてめっき膜中のSiC含有率が低いにもかかわらず硬さが増加した。Garciaらは、サブミクロンサイズのNi-SiC複合めっきにおける硬さ増加を粒子分散強化によるものと説明している¹⁾。本研究において粒子間距離は評価していないものの、少量の分散微粒子でも転位の移動を抑制することで硬さに影響したものと推察される。

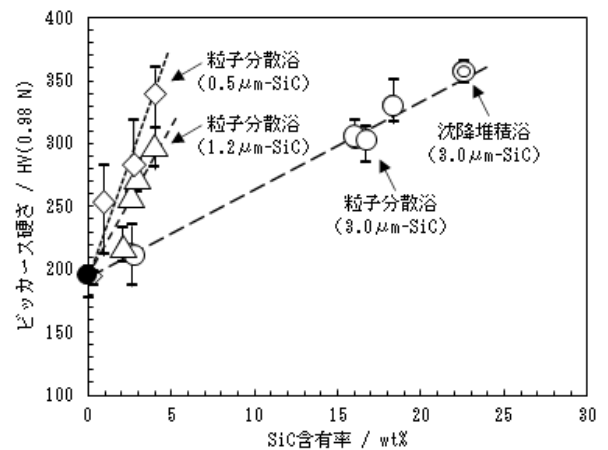


図 4 複合めっき膜の SiC 含有率と硬さの関係 : (○) 3.0 μm-SiC 粒子分散浴, (◎) 3.0 μm-SiC 沈降堆積浴, (△) 1.2 μm-SiC 粒子分散浴, (◇) 0.5 μm-SiC 粒子分散浴, (●) 無添加浴.

4 まとめ

本研究では、Ni-SiC複合めっきにおいて、粒子分散浴および沈降堆積浴からの2種類の複合めっき方法を用いてSiC粒径の及ぼす影響について調査し、以下の結果を得た。

- (1) 粒子分散浴からの複合めっきの場合、いずれのSiC粒径でも均一な複合めっきが得られた。また、SiC濃度50 g/dm³までの低濃度SiC浴において、SiC粒径が大きくなるに伴い、めっき膜中のSiC含有率は高くなる傾向があった。
- (2) 沈降堆積浴からの複合めっきの場合、3.0 μm-SiCではSiC濃度10 g/dm³の低濃度SiC浴にも関わらず、めっき膜中のSiC含有率は高い値を示した。一方、1.2 μm-SiC、0.5 μm-SiCでは粒子凝集、無めっきなどめっき不良となった。
- (3) めっき膜中のSiC含有率の増加に伴い、複合めっき膜の硬さは増加した。また、SiC粒径が小さい方が低含有率で硬さの増加が顕著であった。

5 参考文献

- 1) I. Garcia, J. Fransaer, J.-P. Celis : Surface and Coatings Technology, vol.148, pp. 171-178(2001)
- 2) 石森茂, 清水充, 本田信一, 大塚信治郎, 豊田正義 : 金属表面技術, 28巻, 10号, pp. 508-512(1977)
- 3) 林忠夫 : 金属表面技術, 28巻, 10号, pp. 490-497(1977)
- 4) 西羅正芳, 山岸憲史 : 表面技術, 51巻, 4号, pp. 354-358(2000)
- 5) 新井進 : 表面技術, 66巻, 6号, pp. 252-255(2015)

微細樹脂製品のためのアルミ転写金型製造技術の開発 — マイクロニードル用金型への適用 —

谷川義博*1 芳賀善九*2 佐藤潤哉*3 松波恒佑*4
北風拓都*5 青柳誠司*5 松本真一*6 鈴木康一郎*7

Development of Mold Manufacturing Method of Transcribing Master on Aluminum alloy for Fine Plastic Product — Application to Mold for Microneedle —

Yoshihiro Tanigawa, Zenku Haga, Junya Sato, Kosuke Matunami, Takuto Kitakaze
Seiji Aoyagi, Shinichi Matumoto and Koichiro Suzuki

マイクロ射出成形により微細なプラスチック製品を製造する技術が注目されており、蚊の針を模倣した低侵襲性プラスチックマイクロニードルは、マイクロ射出成形による製品の一例である。金型に直径 100 μm 以下の微細な針形状を加工するためには、マイクロツールを用いた微細加工が必要となるため、金型のコストが高くなる。機械電子研究所では、高精度に加工したセラミックスマスターと金型材に押し付けて形状を転写し金型を作成する転写金型製造技術を開発している。しかしセラミックスは脆性材料であり微細形状の加工が困難であるとともに形状転写の際破損することが予測された。このため本研究では、マスター型材に金属材料、金型素材にアルミ合金を用いることで、この問題を解決し、微細形状金型作成に対応した新規な転写金型製造技術を開発したので報告する。

1 はじめに

近年生物を模倣するバイオミメティクスが注目されている。バイオミメティクス技術は、多数の微細構造が組織的に集合して成立している生体構造を模倣することが多く、それらは数十 nm ～数百 μm オーダーの微細形状を付加した製品となる。バイオミメティクス構造を有する微細形状製品の作製にはフォトリソグラフィ技術等が用いられることが多く、コストが高くなると共に、材質や形状が限定される。実用化が望まれるバイオミメティクス製品の一つに、穿刺の際の患者への負担を減らす、蚊の針を模倣した低侵襲性のマイクロニードルがある。青柳らは、3D 光造形法を用いて作製したマイクロニードルをマスターとし、これにメッキして離型して得られる電鍍金型を使用し、樹脂製のマイクロニードルを試作してきた。しかしながら、量産化を考えると、電鍍金型の製造コストと量産性や、薄く脆い型の取り扱いが課題となる。

一方、谷川らは、高い精度が必要な LED 用レンズ金型の作製において、従来の切削加工に比べて、短期、低コストで作製できる金型製造技術の開発に取り組んだ。その結果、耐熱性を有するセラミックスで高

い精度に加工された LED レンズ形状のマスター型を軟化温度 (1000 $^{\circ}\text{C}$) まで加熱した金型材に押圧することで、高い精度でマスター型形状を転写し、高精度な金型を磨きレスで量産可能な転写金型製造技術 (MMT: Mold Manufacturing technology using Transcription method) を開発してきた。

しかし、今回転写を行う形状は、直径 100 μm 以下のマイクロニードル形状であるため、高脆材料であるセラミックの加工は困難であると共に、押圧時の荷重により折損する可能性がある。

そこで、マスター型材に、セラミックスより加工が容易で、靱性を有する金型金属材料を用い、金型素材にアルミ合金 (A7075) 使用することで、マイクロニードルをはじめとした微細製品用金型へ適用可能な転写金型製造技術を開発したので、本論文で報告する。

2 微細形状転写金型製造技術(素材とマスター形状)

マスター型材として従来のセラミックスに代わり、SUS440C 系金型材 ELMAX を使用し、金型素材にはアルミ合金 (A7075) を採用した。マイクロニードル針部断面の曲率半径 $R1=50 \mu\text{m}$ 、針部長さ $L=1.2 \text{mm}$ のマスターと、曲率半径 $R1=30 \mu\text{m}$ 、針部長さ $L=1.66 \text{mm}$ のマスターの 2 種類を作製した。

*1 機械電子研究所
*2 ㈱メイホー
*3 村田機械㈱
*4 大阪市水道局

*5 関西大学
*6 三栄精機㈱
*7 ㈱武蔵野化学研究所

3 微細形状転写

曲率半径50 μm のマイクロニードル転写結果SEM画像を図1に示す。曲率半径50 μm , 30 μm のマイクロニードル共に今回の実験で5回の転写を行った結果、マスター形状に対する転写金型の転写誤差は、曲率半径50 μm で3.2 μm 以下、曲率半径30 μm で4.4 μm 以下であった。

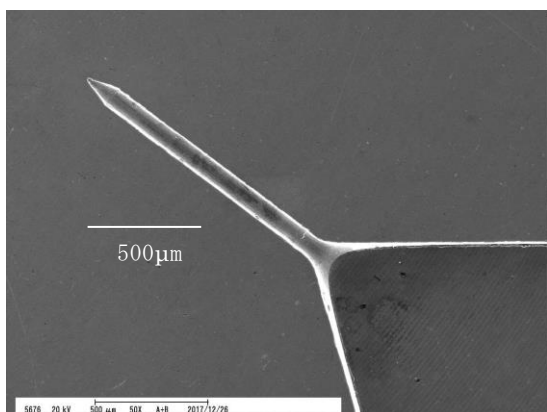


図1 マイクロニードル転写結果 SEM 画像

4 転写金型を用いた針成形実験

作製した曲率半径50 μm のマイクロニードル転写金型を使い、マイクロニードルの射出成形実験を行った。

マイクロニードル用の樹脂には生分解性であり、生態適合性が要求される医療器具の材料として使用されるポリ乳酸を使用し、ヒートアンドクール法で成形を行った。

成形したマイクロニードルのSEM画像を図2に示す。

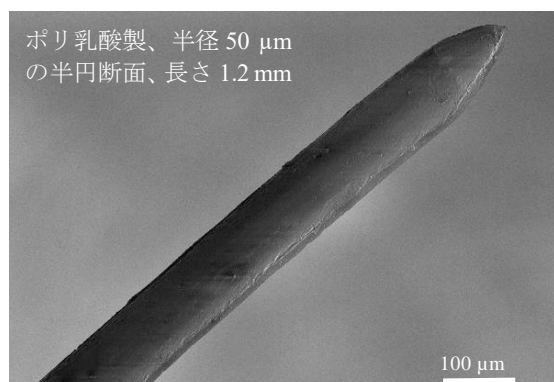


図2 成形したマイクロニードル SEM 画像

図2に示すように、今回開発した転写金型製造技術で作製した金型を用いることで、曲率半径50 μm のマイクロニードルがバリなく成形可能であることが確認できた。

5 まとめ

転写金型製造技術において、マスター型材に SUS440C 系金型材、転写金型素材にアルミ合金 A7075 を用いてマイクロニードル用金型作製を行い、以下の結果を得た。

- (1) マスター型材に ELMAX を使い、転写金型素材に A7075 を使用することで、曲率半径 50 μm 、長さ 1.2 mm、および同 30 μm 、1.7 mm のマイクロニードル用転写金型の作製が可能であることが確認できた。
- (2) 今回実験に使用したマイクロニードル形状に関し、A7075 を 573 K 以上に加熱した状態で押圧すると、一度最大転写荷重 4.1 kN に到達した後、荷重が低下し再度押込みが進行する。この工程を連続して繰り返すことにより形状を高精度に転写できることが分かった。
- (3) 加熱温度が高いほど成形サイクルタイムが短くなり、短時間で形状転写が可能であることが確認できた。
- (4) 曲率半径 50 μm 、針長さ 1.2 mm の形状では、誤差 3.2 μm 以下、同 30 μm 、1.7 mm の形状では誤差 4.4 μm の誤差で転写可能であることが分かった。
- (5) 本研究で得られたアルミ転写金型を用いて、PLA 樹脂の射出成形を行った。ヒートクール法を用いることで曲率半径 50 μm 、長さ 1.2 mm の半円断面形状のマイクロニードルの成形に成功した。

6 謝辞

本研究は公益財団法人飯塚研究開発機構研究開発支援事業費実用化開発補助金により実施した研究の成果である。また文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業より研究課題「3次元ナノ・マイクロ構造の創成とバイオメテックス・医療への応用」(平成27年～平成31年)、科研費18H01415、2018年度積水化学自然に学ぶものづくり研究助成の支援を受けた。

7 掲載論文

精密工学会誌, 86巻, 5号, pp. 360-366 (2020)

96ピンマイクロプレートを用いた迅速かつ簡便なバイオフィルム形成阻害活性測定法

塚谷 忠之*1 坂田 文彦*1 黒田 理恵子*1

A Rapid and Simple Measurement Method for Biofilm Formation Inhibitory Activity Using 96-Pin Microtiter Plate Lids

Tadayuki Tsukatani, Fumihiko Sakata and Rieko Kuroda

バイオフィルムは慢性的な感染症の大きな要因となっているため、バイオフィルムの形成を未然に防ぐことは疾病予防の観点から重要視されている。このため、バイオフィルム形成阻害活性を有する素材の探索が進められているが、実用的なスクリーニング法がないことが探索の障壁となっている。本研究では、96ピンマイクロプレート（フタ）へのバイオフィルム形成法及びクリスタルバイオレット染色法を組み合わせたバイオフィルム形成阻害活性測定法を開発した。本法は、従来法と比較して操作性、迅速性、再現性が格段に優れており、バイオフィルム形成阻害活性を有する素材のスクリーニング法として有用であることが示された。また、本法を用いることでバイオフィルム形成阻害活性を有する食材（水抽出液）を5種類見出すことができた。

1 はじめに

微生物により産生されるバイオフィルムは、慢性的な感染症の大きな要因となっている。このため、バイオフィルムの形成を未然に防ぐ観点から、特に安全性の高い食材を中心にバイオフィルムの形成阻害作用を有する素材を探索する動きが活発化している。しかし、従来のスクリーニング法では、一度に多検体の試料を測定することができないため、有望な素材を探索する障壁となっている。従来法では、96ウェルマイクロプレートのウェルの底にバイオフィルムを形成させ、その形成量を評価する手法が用いられている。このため、ピペットで上清培地や洗浄液、染色液を除去・分注する操作が必要であり、操作が非常に煩雑で長時間を要する。また、ピペッティングによる操作で形成したバイオフィルムを破壊してしまう可能性が非常に高く、再現性に乏しいことも大きな問題点である。

そこで、本研究では96ピンマイクロプレート（フタ）へバイオフィルムを形成する手法を確立し、多検体試料の一斉測定が可能なバイオフィルム形成阻害活性測定法の開発を行った。さらに、各種食品添加物や食材の水抽出液へ本法を適用し、バイオフィルム形成阻害活性を有する素材の探索を行った。

2 研究, 実験方法

2-1 バイオフィルム形成及び形成量の測定

図1に示すように、96ウェルマイクロプレートへ微生物懸濁培地190 μ l及び試料（食材水抽出液）10 μ lを分注し、これに96ピンマイクロプレート（フタ）を被せて37 $^{\circ}$ Cで一定時間インキュベーションした。培養後、滅菌生理食塩水を分注したマイクロプレートへ96ピンマイクロプレート（フタ）を被せることにより洗浄した。次に、0.1%クリスタルバイオレット水溶液（200 μ l）を分注したマイクロプレートへ96ピンマイクロプレート（フタ）を被せ、1時間染色した。さらに、ピンを十分洗浄後、99.5%エタノール（200 μ l）を分注したマイクロプレートへ被せ、ピン上に染色された色素を抽出した。受けプレートの吸光度（595 nm）を測定し、バイオフィルムの形成量とした。

3 結果と考察

3-1 バイオフィルム形成条件の検討

バイオフィルム形成条件として、培地組成、菌体密度、培養時間、培地交換、培養温度、ピン素材の検討を行い、微生物（13種類）の96ピンマイクロプレート（フタ）への最適なバイオフィルム形成条件を確立した。

*1 生物食品研究所

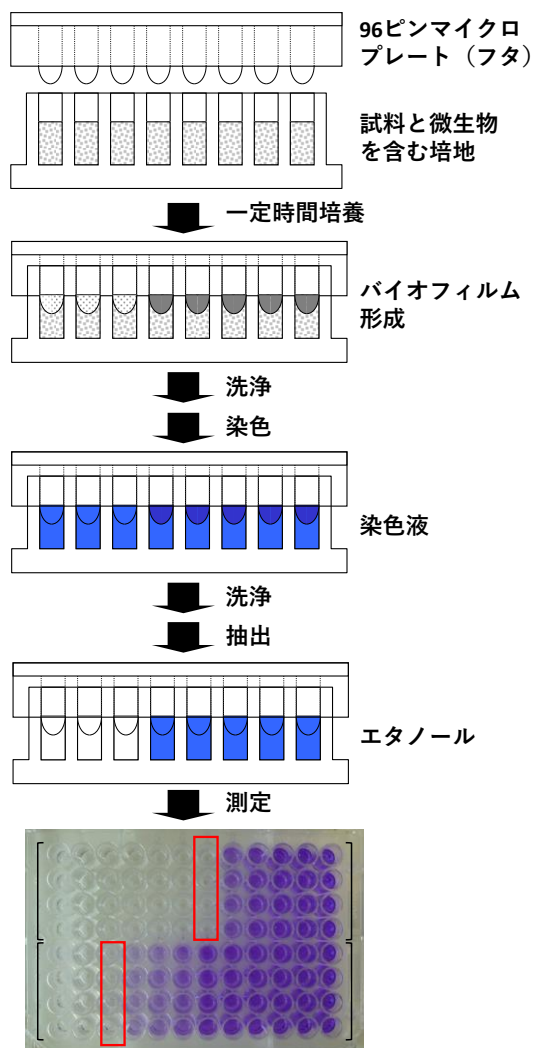


図1 バイオフィーム形成阻害活性測定法

3-2 バイオフィーム形成阻害活性測定法の確立

バイオフィーム産生菌として、黄色ブドウ球菌、大腸菌、う蝕菌、歯周病菌等を用いてバイオフィーム形成阻害活性測定法の確立を行った。

まず、ピン存在下における試料とバイオフィーム産生菌の接触・培養法について検討した。試料とバイオフィーム産生菌を24時間接触させた後、再び試料を含む新鮮培地と共に72時間培養する手法を採用することで、再現性の高い結果が得られた。変動係数 (n=32) はいずれの菌株についても10%以下であった。一方、従来法では変動係数が10%を超える菌株もあり、再現性の良い結果が得られなかった。

次に、ピンに形成されたバイオフィーム量を定量するために、クリスタルバイオレット染色法及び溶出法の最適化を行った。クリスタルバイオレット濃度は0.1%、染色時間は1時間が最適であった。また、種々の抽出溶媒を検討しところ、99.5%エタノールが幅広

い菌種のバイオフィームに対する色素の溶出に適していることが分かった。

図1に示すように、本法では受けの96ウェルマイクロプレート交換するだけで96ピンへ形成したバイオフィームの洗浄や染色が可能になるため、操作が飛躍的に簡便かつ迅速になり、多検体の一斉測定が可能となった。これにより、操作時間を従来法（ウェルの底にバイオフィームを形成させる手法）と比べて1/10以下に短縮することができた。また、本法では操作ミスによるバイオフィームの破壊の可能性も格段に低くなると考えられた。本研究により、従来法と比較して、操作性、迅速性、再現性が格段に優れたバイオフィーム形成阻害活性測定法を確立することができた。

3-3 バイオフィーム形成阻害活性を有する素材の探索

498種類の食材（水抽出液）をう蝕菌に対するバイオフィーム形成阻害スクリーニング試験に供した。その結果、バナバ、甜茶、グアバ、プアール茶、黄柏末の水抽出液が90%以上のバイオフィーム形成阻害活性を示した（図2）。

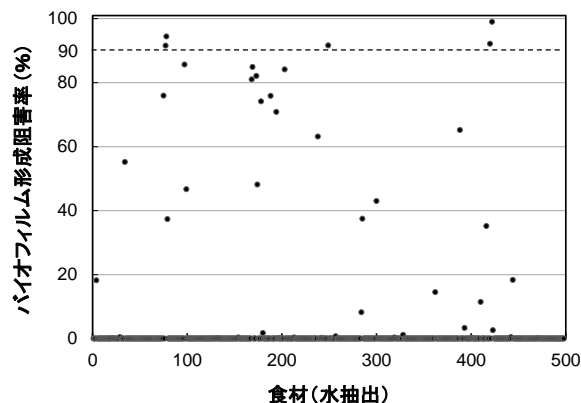


図2 バイオフィーム形成阻害活性のスクリーニング

4 まとめ

本法は、従来法と比較して操作性、迅速性、再現性が格段に優れており、バイオフィーム形成阻害活性を有する素材のスクリーニング法として有用であることが示された。

5 掲載論文

World Journal of Microbiology and Biotechnology, Vol. 36, No. 12, pp. 1-9 (2020)

口腔内及び食品関連有害細菌に対するハーブ・スパイス抽出物の バイオフィルム殺菌活性

塚谷 忠之*¹ 坂田 文彦*¹ 黒田 理恵子*¹ 赤尾 哲之*²

Biofilm Eradication Activity of Herb and Spice Extracts Alone and in Combination Against Oral and Food-Borne Pathogenic Bacteria

Tadayuki Tsukatani, Fumihiko Sakata, Rieko Kuroda, Tetsuyuki Akao

微生物が産生するバイオフィルムは、う蝕や歯周病などの感染症、食品変敗、食中毒の大きな要因となっている。そこで、本研究では新たに開発したバイオフィルム殺菌活性スクリーニング法を用いて、104種類のハーブ及びスパイスのエタノール抽出液から口腔細菌（う蝕菌，歯周病菌）及び食中毒菌（大腸菌，黄色ブドウ球菌）が産生するバイオフィルムに対して殺菌活性を有する素材の選抜を試みた。その結果，クローブとユーカリ，あるいはクローブとローズマリーのエタノール抽出液を併用することで，相加的あるいは相乗的殺菌効果により口腔細菌及び食中毒菌産生バイオフィルムの制御が可能であることが明らかとなった。クローブ，ユーカリ，ローズマリーの主要活性成分はそれぞれオイゲノール，マクロカルパール類，カルノシン酸と推定された。

1 はじめに

バイオフィルムとは，微生物が菌体外に多糖類を中心とする成分を産生することで固体表面に付着して堆積し，除去しにくい固まりの状態になった微生物の集合体のことである。バイオフィルムは，虫歯や歯周病などの口腔内疾病の大きな要因となっている。また，食品業界でも食品の変敗や食中毒を防止するためにバイオフィルムの制御は大きな課題となっている。このため，特に安全性の高い食材から抗バイオフィルム素材を探索する研究が活発化している。

そこで，本研究では96ピンマイクロプレート（フタ）へのバイオフィルム形成法と水溶性テトラゾリウム塩WSTを用いた微生物検出法を組み合わせたバイオフィルム殺菌活性スクリーニング法を使用して，ハーブ及びスパイスのエタノール抽出液からバイオフィルム殺菌活性を有する素材の探索を行った。

2 研究，実験方法

2-1 バイオフィルムの形成

96ウェルマイクロプレートへバイオフィルム形成用培地で調製した微生物懸濁液を分注し，これに96ピンマイクロプレート（フタ）を被せて37℃で一定時間

インキュベーションし，96ピンへバイオフィルムを形成させた。バイオフィルム産生菌として，大腸菌 *Escherichia coli* NBRC15034，歯周病菌 *Porphyromonas gingivalis* JCM12257，黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* NBRC13276，う蝕菌 *Streptococcus mutans* NBRC13955を用いた。

2-2 バイオフィルム殺菌活性の測定

ミュラーヒントンブロス (MHB) 190 µl及びエタノール抽出液10 µlを分注した96ウェルマイクロプレートへ，バイオフィルムを形成させた96ピンマイクロプレート（フタ）を被せ，20時間インキュベーションした。さらに，96ピンに形成させたバイオフィルムを滅菌生理食塩水で3回洗浄後，WST検出試薬含有MHBへ移し，一定時間反応させた。2～5時間反応後，マイクロプレートリーダーを用いて受けプレートの吸光度測定 (460 nm)を行った。阻害率はコントロールの吸光度に対するサンプルの吸光度の比から求めた。阻害率99%以上をバイオフィルム殺菌活性ありと判定した。また，阻害率99%以上を示す被検試料の最小濃度を最小バイオフィルム殺菌濃度 (MBEC) とした。

2-3 併用効果

併用効果は Fractional Inhibition Concentration (FIC) index を用いて算出した。FIC は，相乗： ≤ 0.5 ，相加： > 0.5 ，1.0<，不関： ≥ 1.0 ，4.0<，拮抗： ≥ 4.0 と定義した。

*1 生物食品研究所

*2 株式会社久留米リサーチ・パーク

3 結果と考察

3-1 バイオフィルム殺菌活性を有するハーブ及びスパイスの探索

ハーブ及びスパイスのエタノール抽出液104種類を本スクリーニング法へ適用し、大腸菌、歯周病菌、黄色ブドウ球菌、う蝕菌産生バイオフィルムに対する殺菌活性を測定した。4菌株のうち1菌株以上に対して殺菌活性（99 %以上）を示したハーブ・スパイスは18種類であった。このなかで、クローブは大腸菌、歯周病菌、う蝕菌のバイオフィルムに対して、ユーカリは歯周病菌、黄色ブドウ球菌、う蝕菌のバイオフィルムに対して、ローズマリーは歯周病菌及びう蝕菌のバイオフィルムに対して99 %以上の殺菌活性を示した。しかし、4菌株すべてのバイオフィルムに殺菌活性を有するハーブ・スパイスは得られなかった。

3-2 ハーブ・スパイスの併用によるバイオフィルム制御

そこで、大腸菌、歯周病菌、黄色ブドウ球菌、う蝕菌の産生バイオフィルムに対して、クローブとユーカリ、あるいはクローブとローズマリーのエタノール抽出液の併用効果を検討した。表1に示すように、クローブとユーカリの併用では、歯周病菌のFIC=0.38、う蝕菌のFIC=0.50であり、相乗効果を示した。大腸菌及び黄色ブドウ球菌に対するFICは0.5~1.0であり、相加効果を示した。

表1 クローブとユーカリ抽出液の併用効果

バイオフィルム 産生菌	クローブ	ユーカリ	クローブとユーカリの併用		
	MBEC ($\mu\text{g/ml}$)	MBEC ($\mu\text{g/ml}$)	MBEC ($\mu\text{g/ml}$)	FIC	併用効果
大腸菌	871	>1572	435.5 / 786	>0.5 and <1.0	相加
歯周病菌	435.5	49.1	54.4 / 12.3	0.38	相乗
黄色ブドウ球菌	>1742	393	108.9 / 196.5	>0.5 and <1.0	相加
う蝕菌	871	393	217.8 / 98.3	0.50	相乗

一方、クローブとローズマリーの併用では、いずれも菌株に対しても FIC は 0.5~1.0 であり、相加効果を示した（表2）。

表2 クローブとローズマリー抽出液の併用効果

バイオフィルム 産生菌	クローブ	ローズマリー	クローブとローズマリーの併用		
	MBEC ($\mu\text{g/ml}$)	MBEC ($\mu\text{g/ml}$)	MBEC ($\mu\text{g/ml}$)	FIC	併用効果
大腸菌	871	>1564	435.5 / 782	>0.5 and <1.0	相加
歯周病菌	435.5	195.5	217.8 / 6.1	>0.5 and <1.0	相加
黄色ブドウ球菌	>1742	1564	871 / 782	>0.5 and <1.0	相加
う蝕菌	871	97.8	435.5 / 1.5	0.52	相加

3-3 ハーブ及びスパイス成分の最小バイオフィルム殺菌濃度

クローブ、ユーカリ、ローズマリーの代表的なエタノール可溶性抗菌成分であるオイゲノール、マクロカルパール類、カルノシン酸の最小バイオフィルム殺菌濃度 (MBEC) を表3に示す。オイゲノールは大腸菌及び歯周病菌へ活性を示した。マクロカルパール類及びカルノシン酸は、歯周病菌、黄色ブドウ球菌、う蝕菌へ活性を示した。

表3 ハーブ及びスパイス成分の最小バイオフィルム殺菌濃度

活性成分	大腸菌	歯周病菌	黄色ブドウ球菌	う蝕菌
クローブ				
オイゲノール	800	800	>800	>800
ユーカリ				
マクロカルパールA	>800	6.25	50	25
マクロカルパールB	>800	3.125	50	50
マクロカルパールC	>800	12.5	50	400
ローズマリー				
カルノシン酸	>800	25	200	12.5

($\mu\text{g/ml}$)

さらに、4菌株に対するオイゲノールとマクロカルパール類、あるいはオイゲノールとカルノシン酸の併用効果を調べた（データ未掲載）。オイゲノールとマクロカルパール類の併用では、歯周病菌及びう蝕菌に相乗効果、大腸菌及び黄色ブドウ球菌に相加効果を示した。一方、オイゲノールとカルノシン酸の併用では、いずれの菌株についても相加効果を示した。この結果は、表1及び2のエタノール抽出液の結果と一致しており、クローブ、ユーカリ、ローズマリーの主要活性成分はそれぞれオイゲノール、マクロカルパール類、カルノシン酸と推定された。

4 まとめ

クローブ（オイゲノール）とユーカリ（マクロカルパール類）、あるいはローズマリー（カルノシン酸）の併用は、幅広い菌種のバイオフィルム制御に有効であることが明らかとなった。

5 掲載論文

Current Microbiology, Vol. 77, No. 9, pp. 2486-2495 (2020)