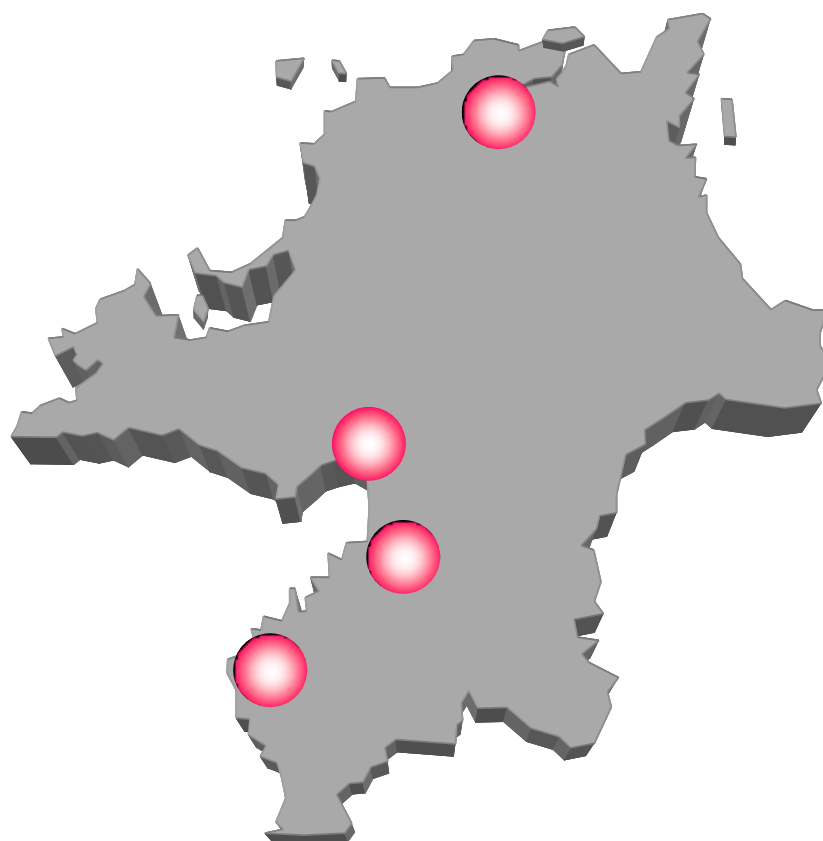


No.22 (2012)

研究報告



福岡県工業技術センター

◆◆研究報告◆◆

絹セリシンパイル織シーツの機能評価(第2報).....	1
田村 貞明, 藤田 祐史, 泊 有佐, 大崎 徹郎, 森下 浩光	
Mg-Ni系合金を利用した高機能水素吸蔵材料の開発.....	5
木村 太郎, 内山 直行, 齋田 真吾, 野上 裕司, 金井 友美, 内山 直樹	
高濃度ゾルゲル法を用いたNbドープTiO ₂ ナノ粒子の合成と分散液の調製.....	9
藤吉 国孝, 中田 邦彦	
CO ₂ 由来新規ポリウレタン材料の開発 —CO ₂ 由来新規ポリウレタンによる塗料に関する研究—.....	13
内山 直行, 木村 太郎, 井手 誠二	
ジアゾール骨格を有する蛍光試薬の水溶液中における光物性評価.....	17
齋田 真吾, 井手 誠二, 木村 太郎, 内山 直行, 磯部 信一郎	
博多人形の新規彩色技術の開発 —表面処理剤の塗布による彩色表面への防汚性付与—.....	20
有村 雅司	
ダイズ遺伝子の特異的抽出におけるハイブリダイズ増強ブロックの効果.....	24
奥村 史朗, 執行 修司, 富岡 寛治	
家具・建材等から発生する代替VOC評価技術の開発.....	28
古賀 賢一	
坐り心地の良い木製椅子の製作.....	32
友延 憲幸, 楠本 幸裕, 刈谷 臣吾, 河原 雅典, 中山 貴裕	
人工空目模様による木材の高付加価値化(第3報) —スギ板材表層圧縮部分の固定化について—.....	35
朝倉 良平, 刈谷 臣吾, 竹内 和敏, 楠本 幸裕	
吸着性能及び光触媒能を有するMPZのガス清浄化性能評価.....	38
岡村 博幸, 朝倉 良平, 竹内 和敏, 諫山 宗敏, 北條 純一	
木材の表層圧密加工技術の開発.....	42
竹内 和敏, 刈谷 臣吾	
固相窒素吸収法による炭素含有Ni-free高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の創製と衝撃破壊(第2報).....	46
小野本 達郎	
高窒素ステンレス鋼のスポット溶接部の継手性能評価.....	49
島田 雅博, 中野 光一	

県内表面処理中小企業への自動車産業参入に向けた技術支援について.....	53
	古賀 義人, 中野 賢三, 古賀 弘毅
LED用マイクロフレネルレンズ金型製造技術の開発.....	57
	谷川 義博, 安部 年史
下肢麻痺者のための歩行補助装具システムの開発.....	61
	渡邊 恭弘, 奥村 克博, 石田 康弘, 立石 憲治, 蜂須賀 研二, 和田 太, 中西 貴江, 荒井 光男
 ◆◆学協会誌掲載論文の概要◆◆	
錯体粉末の熱分解による酸化タングステンナノ粒子の作製.....	63
	山下 洋子, 原田 智洋, 牧野 晃久
酸応答性カーボンナノチューブ分散剤のデザイン・合成とその特性.....	65
	内山 直行, 中嶋 直敏
水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法と選択培地を併用したグラム陽性菌とグラム陰性菌の判別.....	67
	塚谷 忠之, 末永 光, 樋口 智子, 志賀 匡宣, 野口 克也, 松本 清

研究報告

絹セリシンプイル織シートの機能評価(第2報)

田村 貞明*1 藤田 祐史*1 泊 有佐*1 大崎 徹郎*1 森下 浩光*2

Functional Evaluation of Sericin Attached Pile-woven Silk Sheets (2nd report)

Sadaaki Tamura, Yuji Fujita, Arisa Tomari, Tetsuro Osaki and Hiromitsu Morishita

森博多織(株)は平成22年度新事業活動促進支援補助金(地域資源活用売れる商品づくり支援事業)において『生糸の特徴を活かした絹セリシンプイル織の開発,商品化と拡販事業』が採択された。本事業では,地域産業資源である博多織の先染めの絹糸を扱う技術を活かして,絹糸によるパイル製品(シート)を森博多織の保有する独自の技術で開発する。生糸は,フィブロインとセリシンという2種のタンパク質からなっており,フィブロイン繊維表面をセリシンが覆うような構造をしているが,通常セリシンは精練によって除去され,フィブロイン繊維のみが絹糸として使用されている。しかし近年セリシンが保温性や保湿性といったさまざまな機能性を有することが明らかとなっている。そこで工業技術センターは森博多織(株)からの受託研究として,開発品の機能評価を行った。

1 はじめに

森博多織株式会社は平成22年度新事業活動促進支援補助金(地域資源活用売れる商品づくり支援事業)において『生糸の特徴を活かした絹セリシンプイル織の開発,商品化と拡販事業』が採択された。本事業では,地域産業資源である博多織の先染めの絹糸を扱う技術を活かして,従来は廃棄していた絹たんぱく質成分であるセリシンを残留させた絹糸によるパイル製品(シート)を森博多織株式会社独自の技術で開発することを目的としている。

工業技術センターでは,技術的な支援として,開発品(シート)の機能評価試験を行い,他製品との差別化について検討した。

2 材料

評価材料として,森博多織(株)で試作した絹セリシンプイル織シート(以下,絹パイルと略),市販綿パイル織布(以下,綿パイル),比較用サンプルとして絹平織布(染色堅ろう度試験用添付白布2-2号)及び綿平織布(染色堅ろう度試験用添付白布3-1号)を用いた。また,消臭試験には,セリシンが残留した絹糸(以下,絹半練糸)とセリシンを除去した絹糸(以下,絹精練糸)も用いた。

それぞれの目付および厚さを表1に,絹セリシンプイル織シートの外観を図1に示す。

表1 評価材料の目付と厚さ

	絹パイル	綿パイル	綿平織布	絹平織布
目付(g/m ²)	244	186	92	59
厚さ(mm)	5.16	2.66	0.24	0.13



外観

断面

図1 試作絹セリシンプイル織シート

3 実験

アンモニア消臭性,風合い試験(圧縮性)及び接触冷温感について検討した。

消臭試験は,繊維評価技術協議会・消臭加工マーク委員会の試験法に準じて行った。

試験条件及び方法を以下に示す。

○臭気成分:アンモニア

○初発濃度:100ppm

○試料量:10×10cm(織布),1g(糸)

*1 化学繊維研究所

*2 森博多織(株)

- 試験容器：(株) ガステック社製 テドラーバッグ
- 検知管：(株) ガステック社製 気体検知管
- 測定（放置）時間：2時間

- ①標準ガスを調整する。テドラーバッグ（50）にアンモニア（10%水溶液）を所定量加えた後、恒温恒湿の空気（20±2℃，65±5%）を注入しアンモニアをガス化させ、標準アンモニアガスを調整する。
- ②テドラーバッグにサンプルを入れた後、ヒートシールし密封する。これとは別に、サンプルを入れないバッグも用意する（ブランク）。
- ③上記バッグにアンモニア標準ガスを所定量（30）入れ、その後2時間放置する。
- ④ガス検知管にてガス濃度を測定する。
- ⑤以下の式により消臭率を算出する。

$$\text{消臭率 (\%)} = \{ (A - B) / A \} \times 100$$

A：ブランクの濃度（ppm）
B：試験布有りの場合の濃度（ppm）

風合い試験の圧縮性は、カトーテック株式会社製、圧縮試験装置 KES-FB3 により測定した。

接触冷温感は、カトーテック株式会社製、精密迅速熱物性測定装置 KES-F7（サーモラボ II 型）を用いた。測定は熱板面積 9cm²，温度差 10℃で実験を行った。

4 結果と考察

4-1 アンモニア消臭試験

アンモニア消臭試験の結果を表 2 および図 2 に示す。絹パイル織シートは、消臭率が消臭加工マーク委員会の規定する合格基準である 70%を超えており、非常に高いアンモニア消臭性を示した。

また、セリンが残留している糸（絹半練糸）と除去した糸（絹精練糸）とで消臭性を比較したところ、セリンが残留している方が高いアンモニア消臭性を示した。これは、セリンとフィブロインの amino 酸組成の違いによるものと考えられる（図 3¹⁾）。セリンは、フィブロインと比較すると、側鎖に水酸基をもつセリンやカルボキシル基をもつアスパラギン酸などの酸性 amino 酸の割合が多い（図 3）。これら酸性 amino 酸はアンモニアと相互作用するため、セリンが残留している方が消臭率が高くなったと考えられる²⁾。

表 2 アンモニア消臭試験結果

	絹パイル	綿パイル	絹精練糸	絹半練糸
消臭率 (%)	99.0	74.8	85.4	96.9

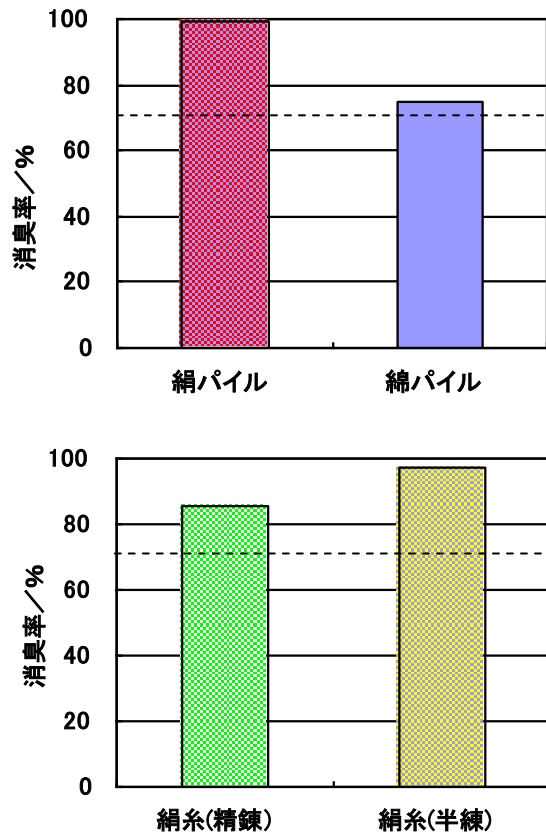


図 2 アンモニア消臭試験結果

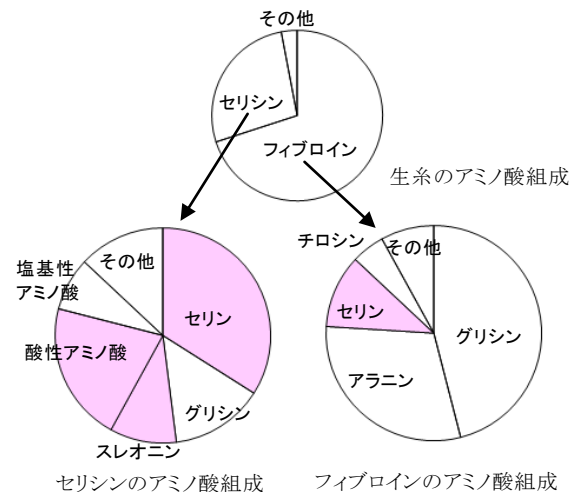


図 3 生糸の amino 酸組成

4-2 風合い試験（圧縮性）

風合い試験機を図 4 に、試験の概略を図 5 に示す。加圧板は初期設定位置から下降し、サンプルを圧縮し（①加圧工程）、設定圧力に到達すると反転し初期

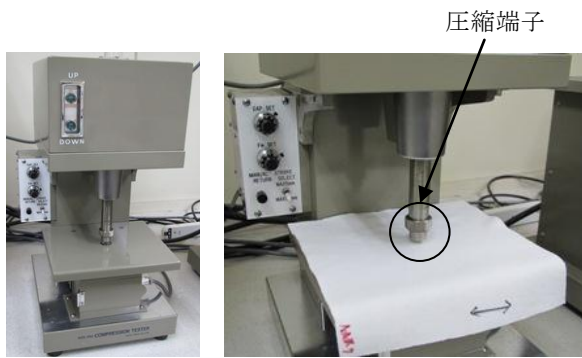


図4 風合い試験機

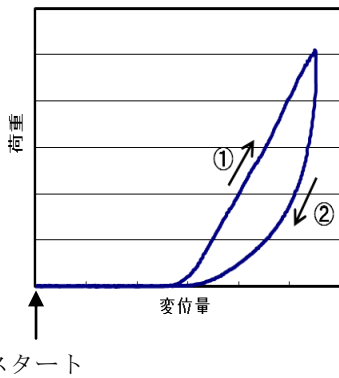
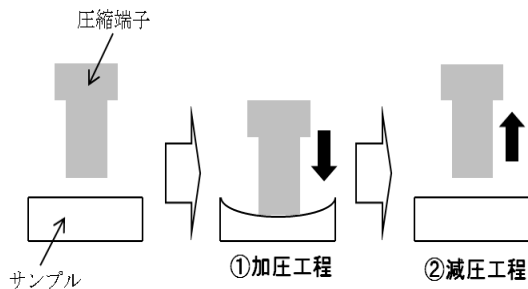


図5 風合い試験（圧縮性）の概略

設定位置まで上昇する（②減圧工程）。この間の荷重を測定し、それより圧縮特性を評価する。

この測定から得られる特性値を以下に示す。

- 圧縮仕事量：値が大きいほど圧縮されやすく弾力がある
- 圧縮回復性：値が大きいほど反発性があり回復性が良い

風合い試験（圧縮性）の結果を図6及び表3に示す。

表3 風合い試験（圧縮性）結果

	絹パイル	綿パイル
圧縮仕事量 (gf・cm/cm ²)	0.86	0.15
圧縮回復性 (%)	36.1	44.3

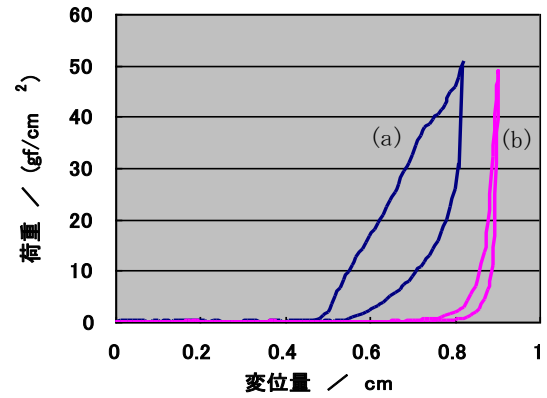


図6 風合い試験（圧縮性）結果

(a) 絹パイル (b) 綿パイル

これより、絹パイルは綿パイルと比較して圧縮されやすく弾力があるが、圧縮回復性は低く一度圧縮されると回復しにくいことが示唆された。

4-3 接触冷温感

接触冷温感試験機を図7に示す。

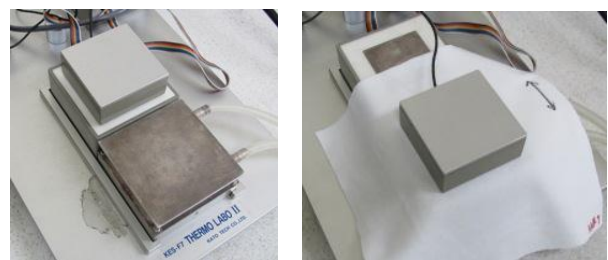
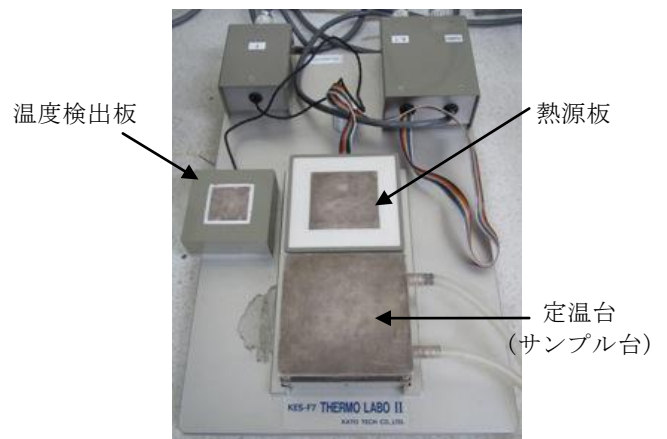


図7 接触冷温感試験機

(上:試験機全体図, 左下:温度検出板予熱, 右下:測定時)

接触冷温感値測定は、所定温度（30℃）に予熱した温度検出板を、20℃に保った定温台上にのせた試験布に接触させ、その際に試験布に移動した熱量を測定するものである。

接触冷温感値測定の結果を表4に示す。接触冷温感

は人間が物に触れた瞬間に感じる温かさ、冷たさを数値によって表し、大きいほど冷たく、小さいほど温かく感じることを示す。

測定の結果から、パイル織にすることにより、綿と絹ともに接触冷温感値は小さくなり、温感性が強くなることが分かった。また、絹パイル試作品の方が綿パイル品より接触冷温感値は小さくなり、今回試験した中では最も低くなった。これより、絹パイル試作品が最も温感性に優れることが確認できた。

表4 接触冷温感試験結果

	絹		綿	
	パイル織	平織	パイル織	平織
接触冷温感 (J/cm ² ・sec)	0.028	0.235	0.049	0.135

5 まとめ

昨年度、セリシン絹パイル織の布地をシーツとしての機能を評価するに当たり、熱特性について検討し、絹パイル織布は断熱性、保温性が高いことを確認している³⁾。

今年度は、アンモニア消臭性、風合い（圧縮性）及び接触冷温感について客観的評価を行った。これより、絹パイル織布は他素材や他の織り方に比べ、アンモニア消臭性、圧縮性に優れることを確認した。また、接触時は温感性が強いことも確認できた。

これらの結果より、絹パイル織布は他製品と機能の面で差別化が可能であることが示唆された。

6 参考文献

- 1) シルクサイエンス研究会編：シルクの科学，pp. 85-89，朝倉書店（1994）
- 2) 杉浦愛子，高柳紅美，浅海真弓，森 俊夫，日下部信幸：繊維製品消費科学会誌，Vol. 49，pp. 349-354（2008）
- 3) 田村貞明 他4名：福岡県工業技術センター研究報告，No. 21，pp. 1-4（2011）

Mg-Ni系合金を利用した高機能水素吸蔵材料の開発

木村 太郎*1 内山 直行*1 齋田 真吾*1 野上 裕司*2 金井 友美*3 内山 直樹*3

Development of the Efficient Hydrogen Storage Material Using a Complex of Mg-Ni Alloy and Nanofiber

Taro Kimura, Naoyuki Uchiyama, Shingo Saita, Yuji Nogami, Tomomi Kanai and Naoki Uchiyama

燃料電池の実用化・普及に伴い、水素の安全で効率的な貯蔵技術の確立が求められている。本研究では取扱いが容易で高効率な水素吸蔵材料の開発を目指し、Mg-Ni系合金をナノファイバー表面に担持した水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体の作製を行った。素材、繊維径の異なるナノファイバーを作成し、ポリエチレンオキサイド (PEO) (繊維径 480nm) ナノファイバーが水素吸蔵合金の支持体として適していることを見出した。また、作成した水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体の水素吸蔵挙動について検討したところ、水素吸蔵量、吸蔵速度共に良好な結果が得られ、合金/支持体複合体としての水素吸蔵量は単位重量当たり従来比の約 270 倍に向上することが明らかとなった。

1 はじめに

近年、水素を電気エネルギーに変換する燃料電池の実用化が進んでいる。家庭用燃料電池 (エネファーム) は 2009 年より市販が始まり、燃料電池自動車は 2015 年に一般市場投入されることが国内外の主要自動車メーカーから発表されている。また、パソコンや携帯電話の動力源としての小型燃料電池の開発も着実に進行している。このような燃料電池の普及に従い、水素を安全に貯蔵する技術の重要性が増している。現在の技術では高压タンクに気体のまま充填するか、液体水素として極低温保管する方法があるが、より安全で効率的な方法が求められている。そこで、水素吸蔵合金を利用した水素貯蔵技術に関心を集めている¹⁾。これは、特定の金属に水素が固溶や化学結合を介して吸蔵される性質を利用するものである。現時点では、水素吸蔵量の向上、水素吸収/放出制御、コストなど解決すべき課題はあるが、コンパクトで安全な水素の輸送・貯蔵を実現する次世代の技術として期待されている。

一方、(株)アツミテックはある特定の Mg-Ni 系合金を水素吸蔵合金として実用化することを目指している。本合金は 200~500nm 程度の薄膜や粒子にすることで、①水素を吸蔵すると透明になる、②常温・常圧で水素を吸蔵する、③水素吸蔵量が多い、という特性

を発揮する。現在は、樹脂フィルム表面に薄膜状に担持して使用しているが、水素吸蔵合金重量に比較して支持体重量がかさみ、全体としての水素吸蔵効率は合金単独よりも大幅に低下する。そこで、本研究ではより軽量で比表面積の大きな支持体との複合化を目指しナノファイバーとの複合化を試みた。具体的には、エレクトロスピンニング法により、素材や繊維径の異なるナノファイバーを作製し、水素吸蔵合金の支持体としての最適化検証を行った。また、作成した水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体について水素吸蔵能を評価した。

2 研究, 実験方法

2-1 ナノファイバーの作製

ナノファイバーの作製は電界紡糸装置 NANON-01A (メック) により行った。紡糸試料はポリエチレンオキサイド (PEO) (アルドリッチ Mw 900000) 2~5% 水溶液、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) (アルドリッチ Mw 350000) 10~20% N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液を用いた。

2-2 水素吸蔵合金のスパッタリング

スパッタリング装置 (芝浦メカトロニクス) にナノファイバーシートをセットし Mg-Ni を蒸着させた。蒸着量は 100~1000nm 当量 (1nm 当量は、平滑な面に 1nm の厚みの金属層を蒸着させるスパッタ量と規定) とした。その後、Pd を 4nm 当量蒸着し表面を被覆した。

*1 化学繊維研究所

*2 株式会社メック

*3 株式会社アツミテック

2-3 水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体の評価

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察はS-4800 FE-SEM (日立ハイテクフィールドイニング), 元素マッピングはエネルギー分散型X線分析装置Genesis APEX2 (EDAX) により行った。水素吸蔵挙動はアツミテック自社製作簡易測定装置により評価した。

3 結果と考察

3-1 素材, 繊維径の異なるナノファイバーの作製

エレクトロスピンニング法によりナノファイバーシートの作製を行った。PEO, PMMAを用いて, 素材, 繊維径の異なるナノファイバーを作成した (表1)。PEOの場合は試料溶液を2, 3, 5%とすることでそれぞれ直径約100, 350, 480nmの繊維が作製された。また, PMMAでは試料溶液10, 20%で直径630, 1830nmの繊維が作製された。図1 (a) ~ (d) にPEO (繊維径100nm), PMMA (繊維径630nm) ナノファイバーのSEM画像を示す。今回用いたPMMAはPEOよりも分子量が低いため, 繊維化

表1 ナノファイバーシートの作成条件

繊維材料	濃度	溶媒	平均繊維径
PEO (M. W. 90 万)	2%	水	100nm
	3%		350nm
	5%		480nm
PMMA (M. W. 35 万)	10%	DMF	630nm
	20%		1830nm

濃度が高く比較的太いファイバーが形成されたと考えられる。また, PMMAで作製したシートは強度が低く, 薄いシートの作製には適していないことが明らかとなった。

3-2 大面積極薄ナノファイバーシートの作製

ナノファイバーシートが厚いと表層にしか水素吸蔵合金が蒸着しない。従って, ナノファイバーを水素吸蔵合金の支持体とするには, 薄くて面積の広いシートを作製することが必要である。しかしながら, 一般に薄いナノファイバーシートはハンドリングが悪く作製過程で収縮や破損が起きやすいため, 単に紡糸時間を短くするだけでは作製出来ない。そこで今回は, シート作成時の形状保持を目的とした補助枠を作製し, 枠内で紡糸とシート化を行うことにより大面積で極薄ナ



図2 作成した大面積極薄ナノファイバーシート (PEO, 繊維径480nm)

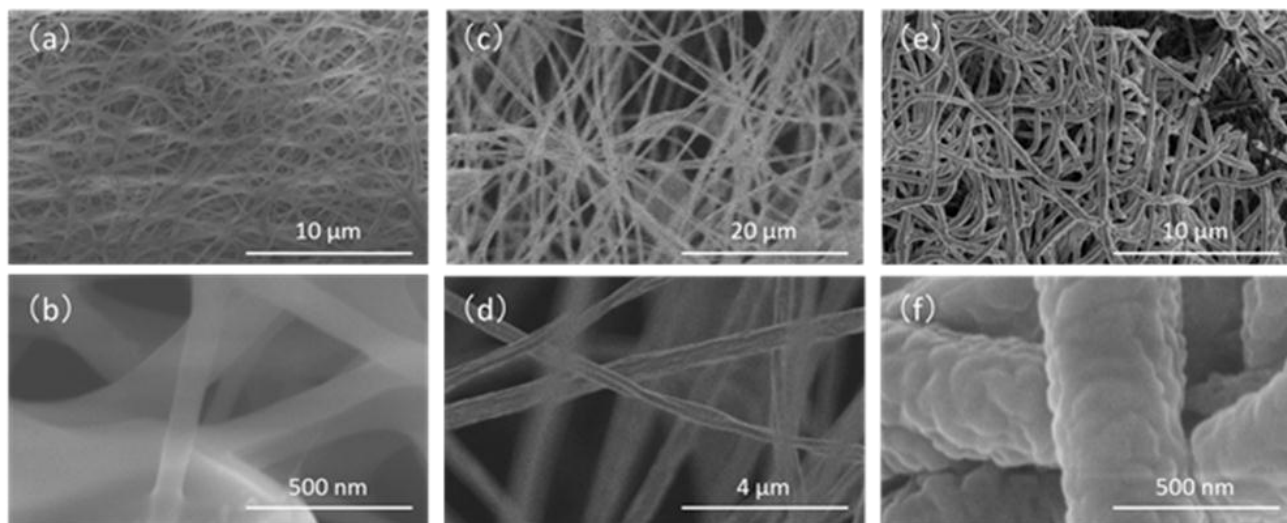


図1 作成したナノファイバーのSEM画像

PEO (繊維径 100nm) (a) (b), PMMA (繊維径 630nm) (c) (d), 及び PEO (繊維径 100nm) ナノファイバーに Mg-Ni, Pd を蒸着 (250nm 当量) した水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体 (e) (f)

ノファイバーシートの作製を行った。その結果、比較的シート強度の高いPEO（繊維径480nm）のノファイバーでA4サイズの極薄シートを作成することが出来た（図2）。なお、補助枠はシート作成後に外すことが可能である。このシートの重量は、A4サイズで1枚約8mgであった。これは一般的なA4コピー用紙（4g程度）の1/500程度の重量であり、このことから本シートが非常に薄くて軽いことが分かる。

3-3 ナノファイバーシートへの水素吸蔵合金の複合化

ノファイバーシートにスパッタリングでMg-Ni, Pdを蒸着させ、水素吸蔵合金/ノファイバー複合体を作製した。図1 (e) (f) に複合体のSEM画像を示す。

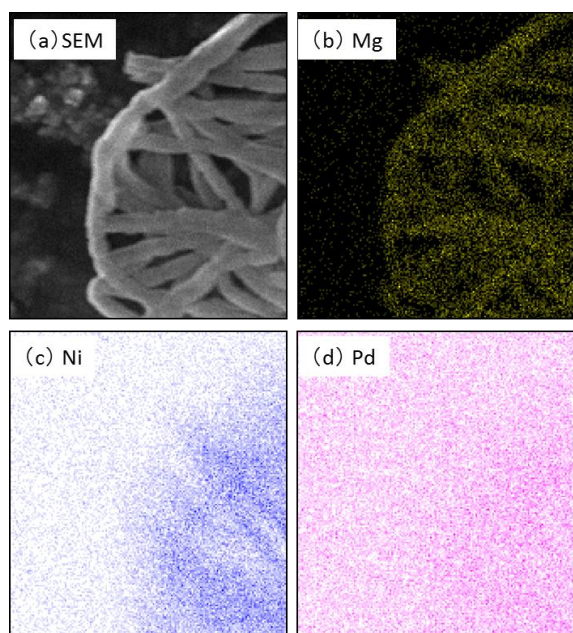


図3 ナノファイバー/合金複合体の元素マッピング
 ナノファイバー：PEO（繊維径100nm），金属蒸着量：250nm当量，SEM画像（a），Mg分布（b），Ni分布（c），Pd分布（d）

これによると、水素吸蔵合金の蒸着前（図1 (a) (b)）と比較して繊維径が100nmから約400nmに太くなり、膜厚としては150nm程度の水素吸蔵合金層が形成されていることが示唆された。次に、図3に水素吸蔵合金/ノファイバー複合体の元素マッピングの結果を示す。これによるとMgはノファイバーに沿って検出されることが明確に示された。また、Ni, Pdについても存在量が少ないため感度は高くないがノファイバー上で検出された。これらの結果よりMg, Ni, Pdはノファイバー上に複合化されていることが示された。

3-4 水素吸蔵合金蒸着量の検討

繊維径の異なるPEOノファイバーシートに100～1000nm当量の範囲でMg-Ni, Pdをスパッタリングし、水素吸蔵合金のノファイバーへの担持状況についてSEM観察を行った。その結果、繊維径100nmのノファイバーシートを支持体とした場合、250nm当量の合金蒸着ではノファイバー表面に水素吸蔵合金層が被覆した複合体が観察された（図1 (e) (f)）。しかし、500nm当量蒸着すると繊維間の網目構造を金属が埋め尽くし、シート表層で目詰まりを起こした状態となっていた。これに対し、繊維径480nmのノファイバーシートを支持体とすると100～1000nm当量の範囲で、目詰まりすることなく繊維状の水素吸蔵合金/ノファイバー複合体が形成されていた（図4）。これは、繊維径100nmのノファイバーシートは網目構造が密であるため水素吸蔵合金を担持させる空隙が少ないのに対し、繊維径480nmのノファイバーシートは比較的網目構造が疎であるため、大量の水素吸蔵合金を担持させる空間が確保されているためと考えられる。

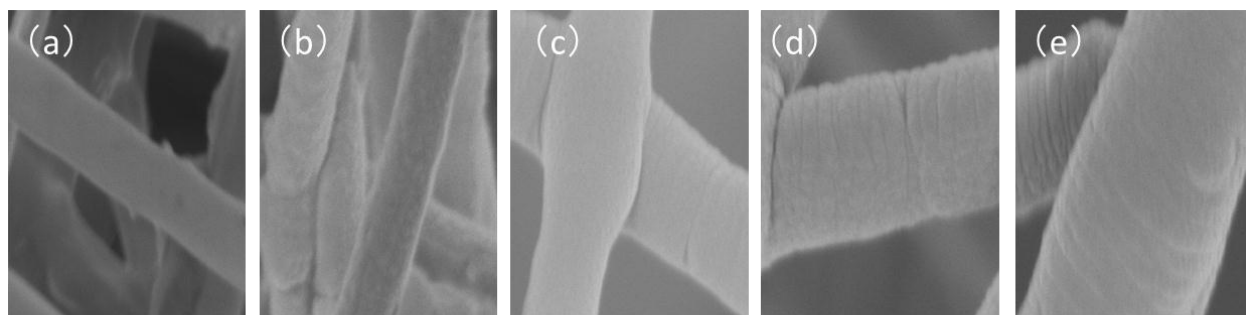


図4 ナノファイバー/合金複合体のSEM画像

ナノファイバー：PEO（繊維径480nm），水素吸蔵合金蒸着量：100nm当量（a），250nm当量（b），500nm当量（c），750nm当量（d），1000nm当量（e）

1 μm

3-5 水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体の水素吸蔵能評価

PEO（繊維径480nm）ナノファイバーシートに水素吸蔵合金をそれぞれ100, 250, 500, 750, 1000nm当量蒸着させた水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体について水素吸蔵挙動の評価を行った。図5 (a) に水素吸蔵開始直後（0~20s）の挙動を示す。それによると、蒸着量が少なく合金膜厚が薄い複合体ほど立ち上がりの水素吸蔵速度が速いことが明らかとなった。特に100nm当量の複合体は吸蔵水素量こそ少ないものの約10sで飽和に達した。これに対し、250, 500, 750nm当量の複合体では1000s以上水素吸蔵が続き、最終的には100nm当量の複合体の6倍以上の吸蔵を示した（図5 (b)）。全体的な傾向として、合金膜厚が厚いものほど水素吸蔵量は多いが、飽和に達する時間は長くなることが示された。なお、スパッタ1000nm当量の複合体は膜厚が厚すぎるためか、今回の測定時間内ではほとんど水素吸蔵は観察されなかった。

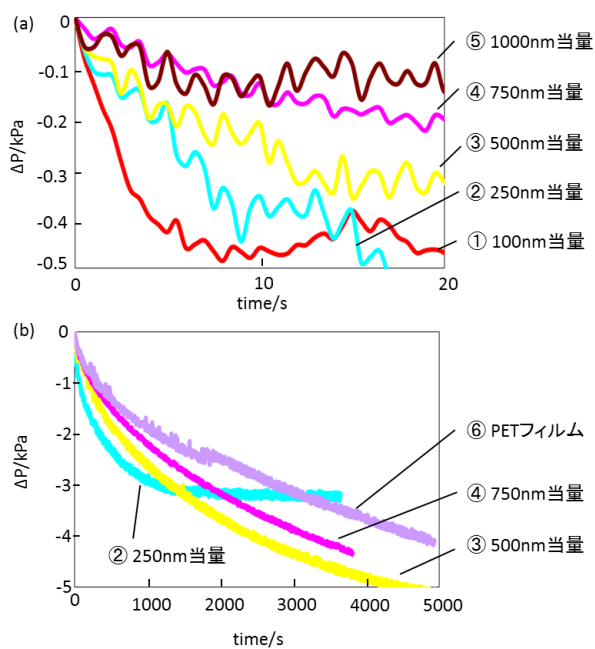


図5 水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体の水素吸蔵挙動

吸蔵開始後0~20s: (a), 0~5000s: (b), PEO（繊維径480nm）ナノファイバー/水素吸蔵合金複合体（3mg），蒸着量：①100nm当量，②250nm当量，③500nm当量，④750nm当量，⑤1000nm当量，⑥PETフィルムに水素吸蔵合金を蒸着（250nm）した従来品（800mg）

また、従来より用いているPETフィルム上に水素吸蔵合金を蒸着させた水素吸蔵合金/フィルム複合体（スパッタ量250nm，サイズ50mm×62.5mm，重量800mg）との比較を行った（図5 (b)）。これによると、250, 500, 750nm当量の水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体（3mg）は800mgの水素吸蔵合金/フィルム複合体と比較して吸蔵量，吸蔵速度の点で同等以上の水素吸蔵特性を示すことが明らかとなった。支持体と合金を合わせた重量で比較すると，今回開発したナノファイバー複合体は，従来のフィルム複合体の約270倍の水素を吸蔵することになる。

4 まとめ

エレクトロスピニング法で作製したナノファイバーシートにMg-Ni系合金をスパッタリングすることにより，水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体を作成することが出来た。繊維の素材，繊維径を検討したところ，シート強度，空隙サイズ等の点でPEO（繊維径480nm）のシートが水素吸蔵合金の支持体として適していることが明らかとなった。また，水素吸蔵合金/ナノファイバー複合体の水素吸蔵挙動について検討したところ，単位重量（合金+支持体）当たりの水素吸蔵量は従来比の約270倍に向上し，水素吸蔵速度も同等以上であることが明らかとなった。

本研究では表面積の広いナノファイバー上に水素吸蔵合金を数100nmの薄層として担持することで，高性能水素吸蔵材料を創出し得ることを示した。今後は本手法をより実用に近づけることを目指し，水素吸蔵合金/支持体の効率的な製造方法の確立等に取り組む。

謝辞

本研究の一部は福岡ナノテク推進会議平成23年度ナノテク実用化展開事業（FS枠）による助成を受け実施されました。

5 参考文献

- 1) 秋葉悦男：日本エネルギー学会誌，85巻(7号)，pp. 510-516(2006)

高濃度ゾルゲル法を用いたNbドーブTiO₂ナノ粒子の合成と分散液の調製

藤吉 国孝*¹ 中田 邦彦*²

Synthesis of Nb-doped TiO₂ Nanoparticles Using High Concentration Sol-gel Method and Fabrication of Dispersed Suspension

Kunitaka Fujiyoshi and Kunihiko Nakata

近年、光触媒や透明導電性材料として検討されているニオブ (Nb) ドープ酸化チタン (TiO₂) のナノ粒子合成について検討した。高濃度ゾルゲル法を用いることで、TiO₂ ナノ粒子および Nb ドープ TiO₂ ナノ粒子が合成できた。更に、合成時のエージング条件によって、ナノ粒子の結晶性を制御でき、不定形状のアモルファス粒子や粒状のアナターゼ粒子の作り分けが可能であった。更に、本手法で合成したナノ粒子は高分子分散剤を用いることなく有機溶媒中に分散可能であり、本分散液を基板上に塗布することで、クラックの無い均質な薄膜が得られた。

1 はじめに

酸化チタン (TiO₂) は顔料・着色料や日焼け止めとして広く用いられている材料であるが、紫外光が照射されると酸化還元能を示す光触媒としても有名な材料である。この光触媒機能を利用して、抗菌、防汚、浄水、脱臭、大気浄化等への利用が検討されているが、窒素やニオブ (Nb) ドープにより可視光領域における光触媒活性が向上することが知られている¹⁾。

またTiO₂は近年、透明導電膜としても検討されており、Nbドーブは導電性膜の比抵抗を下げるうえでも有効であることが知られている。例えば古林らは、パルスレーザーデポジション法やスパッタ法を用い、成膜後還元アニーリングしてアナターゼ型のNbドーブTiO₂ (Ti_{1-x}Nb_xO₂) エピタキシャル薄膜を作製しており、この薄膜が低い抵抗率と高い可視光透過性を有しており、ITOに匹敵する透明導電体であることを報告している²⁾。

このように光触媒や透明導電膜としてTiO₂を用いる場合、基材等に薄くコーティングして固定化してから用いられることが多い。光触媒用途では塗布法、透明導電膜用途では、パルスレーザーデポジション法やスパッタ法等の真空プロセスで成膜されることが多いが、設備や作業性の面からは、塗布による成膜の方が好ましい。しかし、TiO₂は等電点が約6であることから、一般的には酸性液中で分散させた液を調製・塗布により成膜されており、作業環境の悪化や装置が腐食しや

すいという問題があった。

一方、我々はこれまで、高濃度ゾルゲル法と呼ばれる方法を用いてチタン酸バリウムナノ結晶粒子を合成し、高分子分散剤を用いることなく有機溶媒中に良分散させた塗布液を調製してきた³⁾。この塗布液は酸を含まないことから、作業環境の悪化や装置の腐食という問題は無い。また、塗膜中に高分子分散剤等が残存しないため、塗膜の特性向上が期待できる。

そこで本研究では、光触媒材料や透明導電材料として応用可能な塗布液を提供することを目的に、高濃度ゾルゲル法を用いてTiO₂ナノ粒子およびNbドーブTiO₂ナノ粒子を合成し、高分子分散剤を用いることなく有機溶媒中に分散させた分散液の調製について検討した。

2 実験方法

2-1 TiO₂ナノ粒子、NbドーブTiO₂ナノ粒子の合成

図1にTiO₂ナノ粒子およびNbドーブTiO₂ナノ粒子の合成フローチャートを示す。乾燥窒素雰囲気中において、2-メトキシエタノールにテトラ-*i*-プロポキシチタン (高純度化学研究所製) とペンタエトキシニオブ (高純度化学研究所製) を溶解させ、前駆体溶液とした。TiとNbのモル比は、100:0, 94:6, 90:10, 80:20とした。前駆体溶液を-30℃に冷却して保持し、攪拌しながら水/2-メトキシエタノール (体積比1:1) を滴下した。水/2-メトキシエタノールの添加量は水の添加量が前駆体溶液中のTiに対して8倍モルとなるようにした。水/2-メトキシエタノール添加後、-30℃の液を80℃まで昇温するが、この昇温過程でゾルゲル法に特徴的な加水分解・重縮合反応が進行し、液は流

*1 化学繊維研究所

*2 住友化学(株)

動性を失いゲル化した。このゲルを密閉容器中に保持し、80°Cで所定時間のエージング処理を行うことで、TiO₂ナノ粒子またはNbドープTiO₂ナノ粒子を合成した。

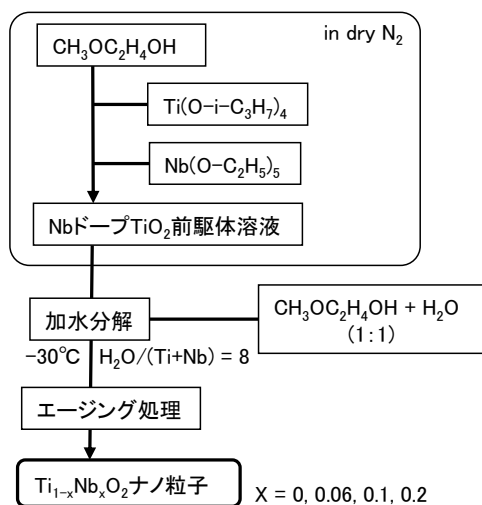


図1 Ti_{1-x}Nb_xO₂ナノ粒子合成フローチャート

2-2 ナノ粒子分散液の調製

得られたナノ粒子を約2wt%となるように2-メトキシエタノール中に投入し、超音波を3時間照射することで、分散液を調製した。概略図を図2に示す。超音波発生装置には、投込型の発振子を有する超音波発生器（カイジョー製、TA-4021）を使用し、超音波の発振周波数は50kHzとした。超音波照射時の水槽の温度は約25°Cで一定となるように恒温水循環装置によって調整した。

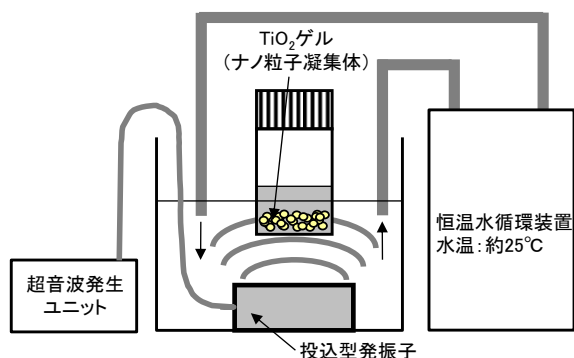


図2 超音波照射の概略図

2-3 薄膜形成

ガラス基板の上にナノ粒子分散液をスピコート（回転数3000rpm，回転時間30秒間）することで、ナノ粒子が堆積した薄膜を作製した。

2-4 分析・評価

合成したナノ粒子を乾燥させ、リガク製波長分散型蛍光X線分析装置System3270を用い、元素分析を行った。また、銅ターゲット、45kV、40mAの条件でX線回折（XRD；パナリティカル製X'Pert PRO）測定を行った。得られたXRDパターンの(101)ピークの半値幅からシェラーの式（式(1)）を用いて結晶子径を算出した。

$$D (\text{Å}) = 1.39 / (\beta \cos \theta) \quad \dots (1)$$

D (Å) : 結晶子径

β : (101) ピークの半値幅

θ : (101) ピークの回折角

調製した分散液をマイクログリッド（150-B メッシュ、応研商事製）上に滴下、乾燥後、加速電圧 100～300kV でナノ粒子の透過型電子顕微鏡（TEM；日本電子製 JEM-3200FSK）観察を行った。分散液の粒度分布および分散粒子径は動的光散乱法（DLS；マルバーン製 Zetasizer Nano-ZS）により測定した。DLS はブラウン運動する粒子にレーザー光を当て、散乱光強度の時間的変動から粒径と分布を求める方法であり、粒子が分散液中で凝集していると凝集粒径が測定される。

また、ナノ粒子を塗布して作製した薄膜について、走査型電子顕微鏡（SEM；日立製 S-4800）を用いて薄膜表面の形態を観察した。

3 結果と考察

3-1 エージングによるTiO₂ナノ粒子の結晶性の変化

テトラ-*i*-プロポキシチタンを溶解させた2-メトキシエタノール溶液に水/2-メトキシエタノールを添加・昇温して得られたナノ粒子を含むゲルを、80°Cに2日、3日、4日保持したもの（エージング2日、3日、4日）のTEM像を図3に、XRDパターンを図4に示す。エージング2日までは回折ピークは見られずアモルファスであり、TEM像から不定形粒子であった。エージング3日後からアナターゼ型TiO₂由来の回折ピークが現れはじめ、更にエージングするとこれらのピークが増大し、4日以上エージングすると粒状となった。エージング7日後の粒子のTEM像を図5に示す。粒子内部には空隙等の欠陥は特に見られず、アナターゼの結晶構造に由来すると考えられる格子縞が見られた。以上から、本手法においてエージング時間を制御することで、TiO₂の結晶性が制御可能であり、十分エージングすると結晶性に優れたTiO₂が合成可能なことが明らかとなった。

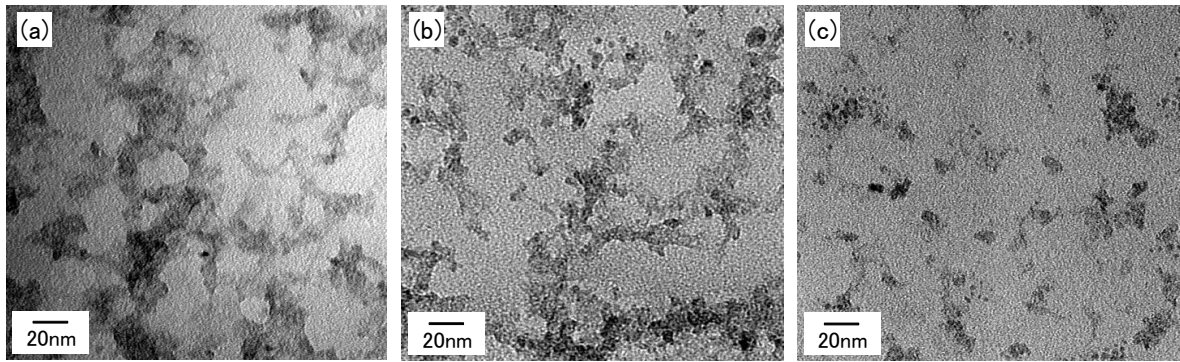


図3 合成したTiO₂ナノ粒子のTEM像 ((a)エージング2日, (b)エージング3日, (c)エージング4日)

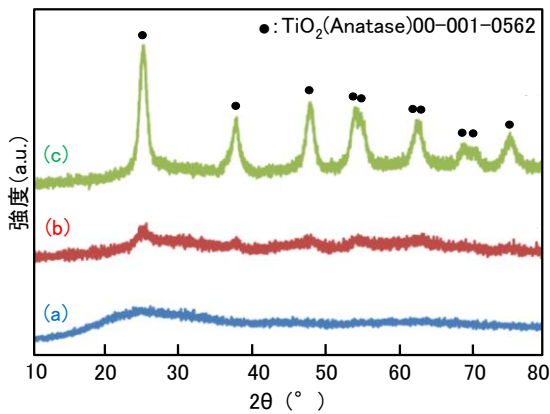


図4 合成したTiO₂ナノ粒子のXRDパターン (a)エージング2日, (b)エージング3日, (c)エージング4日

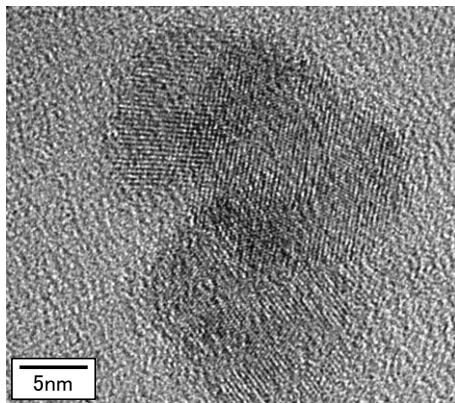


図5 TiO₂ナノ粒子 (エージング7日) のTEM像

3-2 TiO₂ナノ粒子へのNbのドーブ

TiO₂ナノ粒子を合成する際には、前駆体溶液としてテトラ-*i*-プロポキシチタンの単独溶液を用いた。ここで、テトラ-*i*-プロポキシチタンとペンタエトキシニオブの混合溶液を前駆体溶液として用いると、同様にアモルファス粒子、アナターゼ型粒子を合成可能であった。但し、ノンドープTiO₂の場合よりもNbを添加した方がアナターゼ型へと結晶化するまでに要するエージング時間が長くなった。合成したアナターゼ型NbドーブTiO₂ (Nbドーブ量: 6, 10, 20atom%) ナノ粒子のTEM像を図6に示す。いずれも粒状であり形状に大きな違いは見られない。粒径はいずれも10nm前後であり、Nbドーブ量が増えるほど粒径がやや大きくなった。

合成した粒子について、蛍光X線による元素分析を実施したところ、TiおよびNbの存在が確認された。

ここで、AとBから成る固溶体において、それぞれのモル分率を N_A , N_B とし、格子定数を a_A , a_B とすると、固溶体の格子定数 a は式(2)で表される(ベガード則)。

$$a = N_A a_A + N_B a_B \quad \dots (2)$$

合成した粒子について、XRD測定から得られた(101)ピークでの面間隔をNb仕込み量に対してプロットした(図7)。若干のばらつきはあるが、Nb仕込み量に伴い

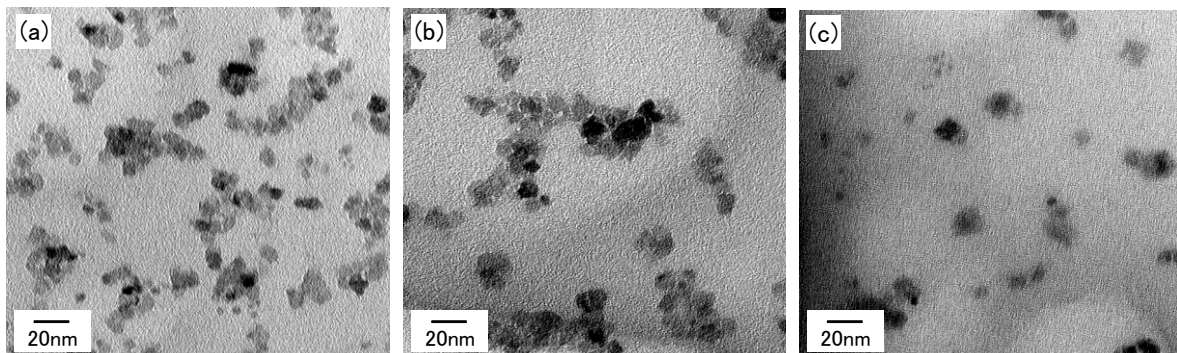


図6 合成したNbドーブTiO₂ナノ粒子のTEM像 ((a)Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂, (b)Ti_{0.9}Nb_{0.1}O₂, (c)Ti_{0.8}Nb_{0.2}O₂)

面間隔が線形にシフトしている。よって、ベガード則から、合成した粒子において、NbがTiサイトに置換固溶していると考えられる。

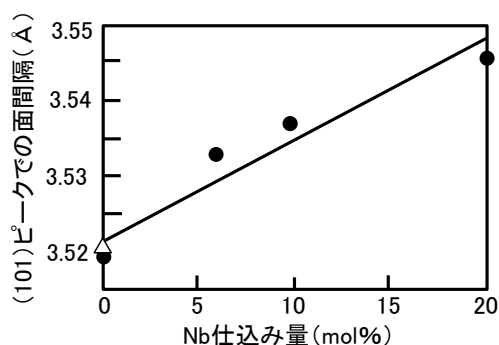


図7 Nb仕込み量による(101)ピークでの面間隔の変化
△：市販TiO₂粒子，●：高濃度ゾルゲル合成粒子

3-3 分散液中のナノ粒子の分散性

合成したNbドーブTiO₂ (Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂) ナノ粒子を含むゲルを2-メトキシエタノール中に投入し、超音波照射すると、超音波照射開始直後は目視で濁っていた液が次第に透光性を有するようになっていった。調製した分散液について、動的光散乱法で求めた分散粒子径と、XRD (シェラーの式) で求めた結晶子径を表1に示す。アナターゼ型では結晶子径よりも分散粒子径が大きいことから、数個の凝集粒子として分散していると考えられる。49日後に再度分散粒子径を測定したが、アモルファス型が23nm、アナターゼ型が19nmであり、分散安定性も良好であった。

表1 NbドーブTiO₂ (Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂) 粒子分散液の濃度、結晶子径と分散粒子径

結晶性	アモルファス	アナターゼ
濃度(重量%)	2.0	1.7
結晶子径(nm)	—	8
分散粒子径(nm)	23	18

3-4 ナノ粒子分散液塗布薄膜の平滑性

調製したアナターゼ型NbドーブTiO₂ナノ粒子分散液をスピコートしてガラス上に薄膜を形成したところ、目視では均一であり、SEM観察では粒子が堆積した表面形態が見られた(図8(a))。一方、アモルファス型ナノ粒子塗布膜では、目視では均一であり、SEM観察ではナノレベルで平滑な表面形態であった(図8(b))。

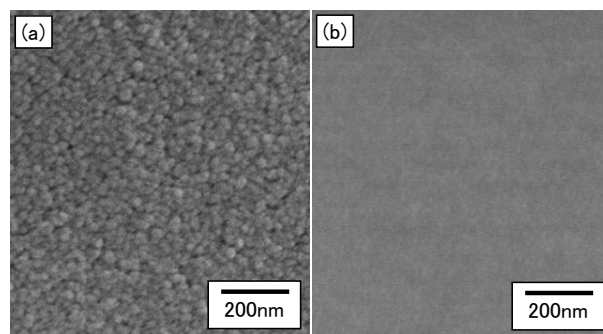


図8 NbドーブTiO₂ (Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂) 薄膜の表面SEM像
(a)アナターゼ型Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂ナノ粒子堆積膜、
(b)アモルファス型Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂ナノ粒子堆積膜

4 まとめ

高濃度ゾルゲル法を用いることで、TiO₂ナノ粒子およびニオブドーブTiO₂ナノ粒子が合成できた。更に、合成時のエージング条件によって、ナノ粒子の結晶性を制御でき、不定形状のアモルファス粒子や粒状のアナターゼ粒子の作り分けが可能であった。更に、本手法で合成したナノ粒子は高分子分散剤を用いることなく有機溶媒中に分散可能であり、本分散液を基板上に塗布することで、クラックの無い均質な薄膜が得られた。今後、光触媒や透明導電膜への展開が期待できるだろう。

謝辞

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は、九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク超顕微解析事業により実施しました。

5 参考文献

- 1) H. Znad, M. H. Ang, M. O. Tade : International Journal of Photoenergy, Vol. 2012, pp. 1-9 (2012)
- 2) 古林寛, 一杉太郎 : 日本物理学会誌, 61巻, pp. 589-593 (2006)
- 3) 桑原誠, 倉田奈津子, 緒方道子, 山下洋子, 有村雅司 : セラミックス, Vol. 36, No. 6, pp. 415-416 (2001)

CO₂由来新規ポリウレタン材料の開発

—CO₂由来新規ポリウレタンによる塗料に関する研究—

内山 直行*1 木村 太郎*1 井手 誠二*1

Development of New Polyurethane Made from CO₂

- Development of New Polyurethane Made from CO₂ for Coating Materials -

Naoyuki Uchiyama, Taro Kimura and Seiji Ide

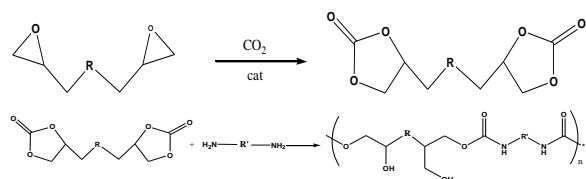
ジエポキシドとCO₂から合成されるジカーボナートを用い、ジアミンとジカーボナートによるポリヒドロキシウレタンを合成した。その原料合成・重合条件の検討を行い、最適条件を見出した。またポリヒドロキシウレタンが持つ水酸基の機能・特性を明らかにした。ポリ（ヒドロキシ）ウレタンの水酸基の有無による比較から、ポリヒドロキシウレタンは相対的により高温にガラス転移点を示し、水酸基の効果により、金属との密着性に優れることが実証できた。本報で示したポリヒドロキシウレタンは、目的に合わせ種々にデザインが可能であり、汎用工業原料を利用できることから種々の応用展開が期待できる。

1 はじめに

CO₂は地球温暖化の原因物質の1つとされ、地球規模で削減が求められているものである。地中や海中に埋没させようという試みも検討されているが、有用物として再利用も検討されており、超臨界の媒体などへの利用も検討されている。またCO₂を炭素源として捉え、有用物へ変換する試みも種々行われているが、CO₂が本来持つ化学的安定性のため、反応性に乏しい、または合成されたモノの物性が不十分などの理由で本格的な実用化には至っていない状況である¹⁾。

エポキシドとCO₂から生成するジカーボナートはアミンとは速やかに反応するが、アルコールや水とは反応しにくいいため、通常のポリウレタン合成におけるイソシアネートへの水の混入による不具合などは避ける事が可能であり、水中においてもウレタン化反応は可能である。

本研究は、遠藤らが見出したエポキシドへのCO₂挿入反応および生成するジカーボナートとジアミンによる重合反応²⁻⁷⁾を基に検討した(スキーム1)。



スキーム1 CO₂挿入反応とPHU重合反応

この一連の反応を工業原料であるエポキシドを用いコントロールし、得られるポリヒドロキシウレタン(PHU)の物性を明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

2-1 ビスフェノール A ジシクロカーボネートエーテル (BisA-DCCE) 合成

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (BisA-DGE) (三菱化学株製 jER828) 34g, NaBr 0.52g, NMP 20mL を加え攪拌し、CO₂をバルーンに充填し、系内をCO₂で置換した。CO₂雰囲気下にて、16時間、100℃にて反応させた。反応後、大過剰の水へ反応液を滴下し攪拌することで白色固体を析出させた。得られた固体をろ別し、70℃にて真空乾燥することで BisA-DCCE を定量的に得た。

2-2 ポリヒドロキシウレタン(PHU)の合成

BisA-DCCE, ジアミン (イソホロンジアミンまたは1,6-ヘキサメチレンジアミン) を所定の当量比(0.5~1.1当量)にて加え、溶媒としてDMSOを用い、種々の濃度(1~4M), 温度(70または100℃)にて重合を行った。反応後は放冷し大過剰の水へ反応液を滴下し攪拌することで固体を析出させた。得られた固体をろ別し、70℃にて真空乾燥し、PHUを得た。当量比は原料であるジグリシジルエーテルのエポキシ当量(JIS K 7236 指示薬法にて算出)に基づき、ジグリシジルエーテルの平均分子量を算出し、CO₂ 2分子(44×2)を加算したものをジカーボナート平均分子量とした上で、

*1 化学繊維研究所

検討した。

2-3 ポリウレタン(PU)の合成(比較例)

4,4'-イソプロピリデンビス(2-フェノキシエタノール) (BisA-DEtOH) 3.16g, ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム) 3.3mL をフラスコに加え, 窒素雰囲気下, 155°Cに保ち, ヘキサメチレンジイソシナネート 1当量をジグリム 1.7mL に溶かした溶液を滴下し, 4時間, 155°Cにて攪拌した。その後室温付近まで放冷後, 大過剰の水に滴下し, ポリマーを析出させ, 別途 70°Cにて一晩真空乾燥した。

合成したポリマーの分子量は, GPC① (カラム: Styrogel HR 4E, HR2 and 100A, 展開溶媒: THF, 流量: 1.0mL/min, カラム温度: 40°C) 又は GPC② (カラム: TSKgel MultiporeHXL-M を 2本直列, 展開溶媒: DMF (LiBr:10mmol/L), 流量: 1.0mL/min, カラム温度: 40°C) にてポリスチレン換算にて求めた。

3 結果と考察

3-1 CO₂ 挿入反応

遠藤らの既報に基づき, ビスフェノール A ジグリンジルエーテルへの CO₂ 挿入反応を検討した結果, 反応はスムーズに進行するが, 用いた原料が工業原料である jER828 であるため, 単離が困難であった。種々検討を行ったところ, NMP を溶媒として用い 5M 程度に反応条件を高濃度化することで定量的に BisA-DCCE を得ることに成功した (実験項記載)。単離困難の原因は図 1 に示すように, 工業原料はエポキシのオリゴマー混合物であるためと考えられる。エポキシ当量は 194.5 であった。また本反応は同様の条件下, 溶媒なしのニート条件や溶媒としてジグリムを使用した際は反応完結まで 3 日以上を要したことから, 触媒の溶解度及び CO₂ の溶解度が大きく寄与しているものと推察された。

3-2 PHU 合成

3-2-1 溶液重合時の濃度

PHU 溶液重合時の濃度影響を調べた。BisA-DCCE にイソホロンジアミンを当量加え, 24 時間, 70°Cにて DMSO 溶媒を用い濃度 1~4M にて合成検討した。結果は図 2 に示すように 2~3M で高分子量化した。高分子量化しなかったのは 1M では低濃度, 4M では攪拌不良によるモノマーの衝突頻度低下によるものと考えられる。

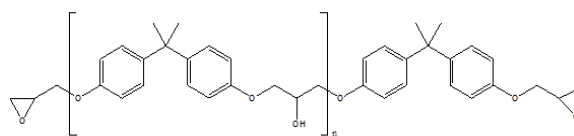


図 1 工業用 BisA-DGE 一般式

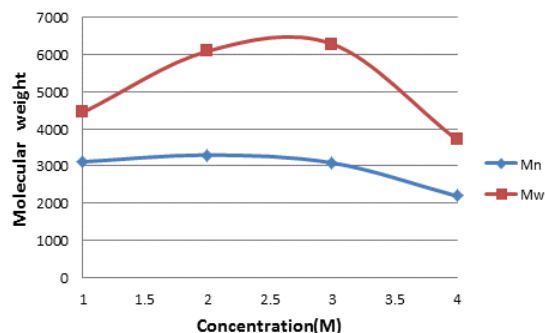


図 2 PHU 重合濃度と分子量(GPC①にて測定)

3-2-2 溶液重合時間

PHU 溶液重合時間の影響を調べた。BisA-DCCE にイソホロンジアミンを当量加え, DMSO 溶媒(濃度: 2M)にて重合を行い, GPC にて分子量の経時変化を追跡した。結果は図 3 に示すように 24 時間, 70°Cまでは分子量の増大が見られたが, それ以降反応時間を延ばしても分子量増大は見られなかった。

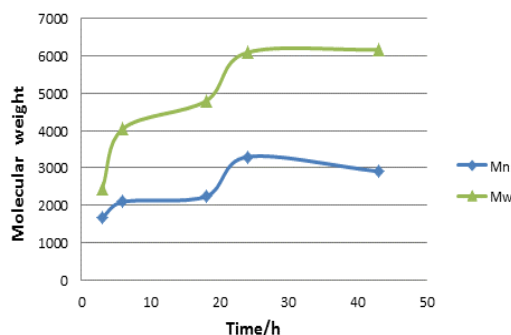


図 3 PHU 重合時間と分子量(GPC①にて測定)

3-2-3 モノマー当量比

PHU 溶液重合のモノマー当量比の影響について調べた。BisA-DCCE, イソホロンジアミンを DMSO 溶媒中(濃度: 2M), 24 時間, 70°Cの条件下イソホロンジアミン添加量を変化させ重合を行った。結果は図 4 に示すように当量比 1:1 で最大高分子量となり通常の重付加反応であった。当量比 1:1 を境にジアミンの過剰当量時の方が不足時より高いのはイソホロンジアミンが高高く, やや反応しづらいためと考えられる。

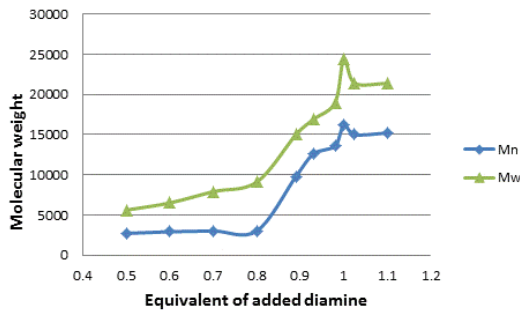


図4 PHU重合時のモノマー当量比と分子量 (GPC②にて測定)

3-3 PHU物性評価

合成した PHU の物性評価を水酸基のない同等構造の PU と比較することにより行った。表 1 に示すように、PHU は PU と比較し数平均分子量は同等、重量平均分子量は半分程度のもので比較した。ガラス転移点は PHU の方が高く、水酸基の影響と考えられた。また密着性に関し、スライドガラス上にそれぞれポリマーの THF 溶液を塗布・乾燥後、基盤目試験を行ったがいずれも 25/25 で剥がれがなく差は見られなかった。

そこで引張り剪断試験にて密着性評価を試みた。JIS K 6850 準拠の方法にて 20mm×50mm のブリキ板に 20mm×10mm を塗布面積として、0.1g/mL の THF 溶液を 10 μL づつ両面に塗布し、オープンタイム 30 秒後、張り合わせ・クリップで塗布面を押さえたまま、1 時間、120℃で乾燥・放冷にてサンプルを調製した。試験速度を 3mm/min にて引張り試験を行い、試験片数 4 (n=4) にて試験を行った。結果は表 1 に示すように PHU の剪断強さは PU に比べ約 1.8 倍であり、破壊の様子も PHU は凝集破壊に対して、PU は界面破壊であった。この様に PHU は水酸基の効果により、金属へ高密着性を示すことが実証出来た。

また、PHU のガラス転移点の高さの要因を確認するために FT-IR (ダイヤモンドレンズでの ATR) 測定を行った。結果は図 5 に示す様に PHU ではウレタン結合

由来のカルボニルピークが 1692cm⁻¹ に、PU では 1697cm⁻¹ に現れ、PHU では約 5cm⁻¹ 低波数シフトしていることが確認出来た。この違いが水酸基との相互作用であることを確認するために PU サンプルをメタノールに浸し同様に測定したところ、PHU に近い 1693cm⁻¹ に低波数シフトし、その後同サンプルを再乾燥させ測定することで、元のピーク位置に戻ることが確認できた。このことから PHU のガラス転移点の高さは水酸基とウレタン結合との相互作用に依ることが実証できた。

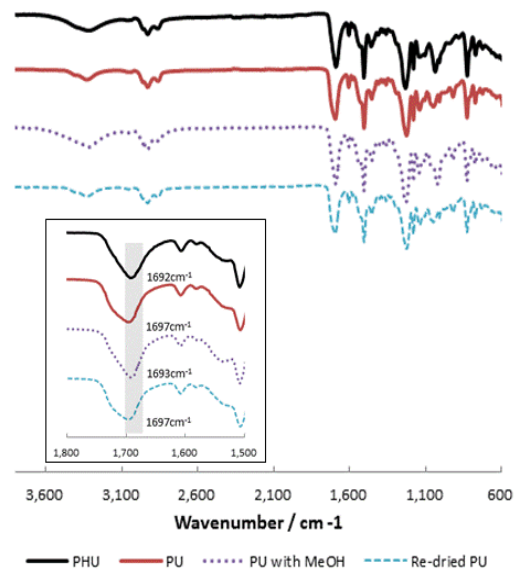


図5 FT-IR 測定結果

4 まとめ

新規ポリウレタンとして、ポリヒドロキシウレタンと捉え、原料合成、重合反応、物性評価を行った。原料となるジカーボネートについては、ジエポキシドへの CO₂ 挿入反応を最適化することで汎用工業原料であるジエポキシドから高収率で単離することに成功した。また、ポリヒドロキシウレタンの重合反応は、重合濃度、重合時間、モノマー当量比でコントロール可能であった。

表 1 PHU と PU の物性比較

	<chem>*OCC(O)C(R)C(O)COCC(=O)N(R')NC(=O)*</chem> R: Bisphenol A, R': n-Hexyl	<chem>*OCC(R)C(O)COCC(=O)N(R')NC(=O)*</chem> R: Bisphenol A, R': n-Hexyl
分子量 (GPC②測定・ポリスチレン換算)	Mn: 35000, Mw: 68000, Mw/Mn: 1.9	Mn: 36000, Mw: 122000, Mw/Mn: 3.4
ガラス転移点 (°C) (DSC測定)	60.2	45.0
密着性	基盤目試験: 1mmカント 引張り剪断強さ (MPa): 7.13 (凝集破壊)	25/25 剥がれなし 3.91 (界面破壊)

更に、ポリヒドロキシウレタンの物性評価では金属への高密着性を実証することに成功した。加えてポリヒドロキシウレタンは同等ポリウレタンに比べ、ガラス転移点が高いことが確認でき、その要因は水酸基とウレタン結合の相互作用に依るものと実証できた。

今後は、3次元化し熱硬化性ポリヒドロキシウレタンとして塗料や接着剤用途、また熱可塑性ポリヒドロキシウレタンとしての諸物性を更に明らかにし、特徴を活かした商品開発へ展開を図る予定である。

謝辞

本研究は近畿大学 遠藤教授、和光純薬工業（株）の協力の元に行われたものであり、関係各位に感謝いたします。

5 参考文献

- 1) 杉本祐：成形加工，23(9)，532-536(2011)
- 2) Ochiai B et al：J Polym Sci Part A：Polym Chem，45，3408-3414(2007)
- 3) Ochiai B et al：J Polym Sci Part A：Polym Chem，43，6282-6286(2005)
- 4) Ochiai B, Endo T：Prog Polym Sci，30，185-215(2005)
- 5) Kihara N et al：J Polym Sci Part A：Polym Chem，34，2173-2179(1996)
- 6) Kihara N et al：J Org Chem，58，6198-6202(1993)
- 7) Kihara N, Endo T：J Polym Sci Part A：Polym Chem，31，2765-2773(1993)

ジアゾール骨格を有する蛍光試薬の水溶液中における光物性評価

齋田 真吾*1 井手 誠二*1 木村 太郎*1 内山 直行*1 磯部 信一郎*2

Optical Properties of Fluorescence Dye with Diazole Unit in Water

Shingo Saita, Seiji Ide, Taro Kimura, Naoyuki Uchiyama and Shin-ichiro Isobe

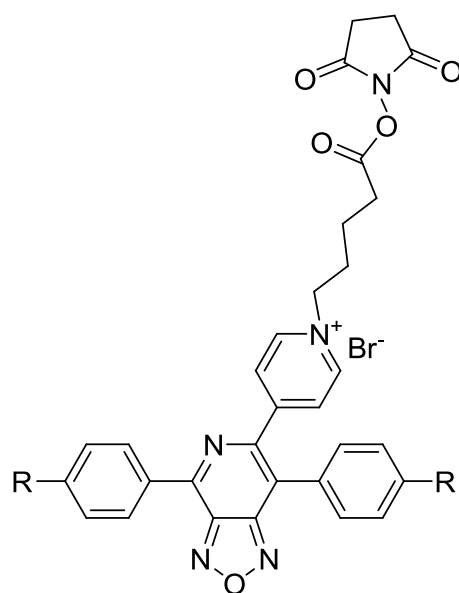
ジアゾール骨格を有する蛍光色素は、従来より蛍光標識試薬として使用されているCy色素やFITC色素などに比べ、温度、光およびpH安定性が非常に高く、乾燥条件下でも強く蛍光を示す。本研究では、分子構造の両末端にそれぞれ異なる置換基を有するジアゾール誘導体を用いて、水溶液中における光学的物性について評価を行った。電子供与性の置換基の導入により、吸収波長および蛍光波長がともに長波長化した。また、水に対する溶解性についても挙動が異なることが明らかとなった。

1 はじめに

バイオイメージングは、分子レベルの生命現象を可視化することで、生命科学の研究に大きな影響を与えている。細胞内の特定のタンパク質を抗体にて蛍光標識し、励起光を照射することで特定のタンパク質部位のみを光らせることができる。これを蛍光顕微鏡などで観察することにより、特定のタンパク質の局所的な移動や局在化についての情報を得ることができる。これまでに標識には、Cy3やCy5などと呼ばれる蛍光標識試薬が使用されている。しかし、光による退色が起こるなど安定性の面での課題もあり、測定における作業性に問題がある。

最近、オキサジアゾール骨格を有する蛍光標識試薬Fluolidを用いた研究が注目されている¹⁾。ベンゾオキサジアゾール骨格やベンゾチアジアゾール骨格は強い電子不足系芳香族分子であり、様々な置換基の導入や共重合などにより、有機発光材料や有機太陽電池などの分子材料への応用が試みられている²⁾。また、オキサジアゾールを基本骨格とし、スクシンイミジルエステルユニットを導入した蛍光試薬Fluolidが温度や光などに対して高い安定性を持っており、多くの基盤技術への応用も期待されている³⁾。例えば、電子線に対して高い耐久性を有することから、蛍光電子顕微鏡(FE-SEM)による組織観察などへの応用について検討されている⁴⁻⁵⁾。

本研究では、オキサジアゾール骨格に4級ピ



1: R = H
2: R = Me
3: R = OMe

図1 蛍光試薬

リジニウム塩構造を導入した水溶性のFluolidの水溶液中における物性について評価を行い、さらなる分子設計の最適化に必要な知見を得ることを目的とした。

2 研究, 実験方法

2-1 装置等

吸光スペクトルの測定には、日立製作所(株)製U-3500を使用し、蛍光スペクトルの測定にはパーキンエルマー製LS50Bを用いた。

*1 化学繊維研究所

*2 九州産業大学

2-2 試薬

図1に示す蛍光標識試薬1~3の試薬を用いた。

2-3 吸収スペクトルの測定

$5 \times 10^{-5} \text{M}$ の濃度の各蛍光色素を含む水溶液について、光路長1cmの石英セルを用いることで測定を行った。

2-4 蛍光スペクトルの測定

$1 \times 10^{-6} \text{M}$ の濃度の各蛍光色素を含む水溶液について、光路長1cmの石英セルを用いることで測定を行った。

各励起波長は、化合物1については391nm, 化合物2については409nm, 化合物3については436nmとして測定を行った。

2-5 溶解性の評価

試料が溶液の場合は吸収の強さ(吸光度)は溶液の濃度に比例する。強さ I_0 の単色光が濃度 C , 長さ L の液相を通過すると、光が吸収されて強さが減少する。その減少後の光の強さを I とすると、 I/I_0 を透過率(%T), $\log(I_0/I)$ を吸光度(Abs)と呼ぶ。試料を入れたセルを光が通過する長さ(L)及び、試料の濃度(C), 吸光係数(ϵ)との間に次の関係が成立つ。

$$\text{Abs} = \log(I_0/I) = \epsilon CL$$

この式の直線関係が成り立つと仮定して、各種蛍光色素を含む飽和水溶液の吸光度を測定し、計算式に従って飽和水溶液の濃度を算出し、評価を行った。

3 結果と考察

3-1 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

各種蛍光色素の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを図2, 3に示す。各種蛍光試薬を含む水溶液に紫外

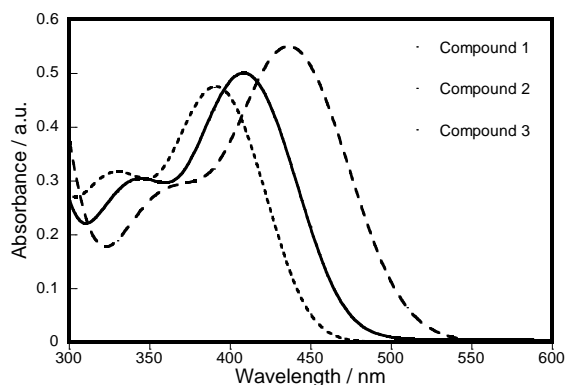


図2 吸収スペクトル (水中)

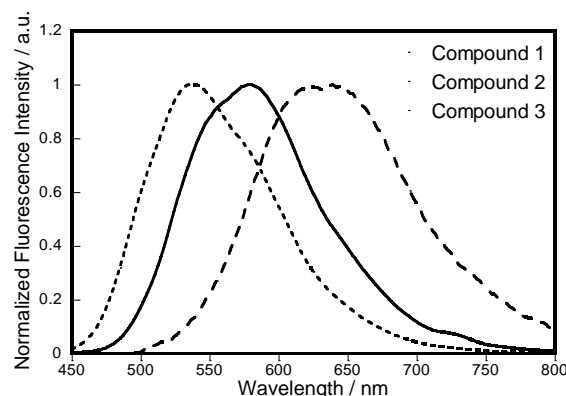


図3 蛍光スペクトル (水中)

光や可視光を照射することで蛍光を発することが確認できた。また、吸収極大波長および蛍光極大波長を表1に示す。

両末端のフェニル基にメチル基やメトキシ基を導入することで吸収極大波長の長波長化が確認された。また、蛍光極大波長も同様に長波長化することが明らかとなった。オキサジアゾール環は強い電子吸引性(アクセプター)のユニットであり、両末端に電子供与性(ドナー)の置換基を導入することで、ドナー・アクセプター型の極性構造をとることから、吸収極大波長、蛍光極大波長の長波長化が起こったと考えられる。

表1 光学的物性値 (水中)

	吸収極大波長 (nm)	モル吸光係数 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	蛍光極大波長 (nm)
化合物 1	391	9500	538
化合物 2	409	10000	579
化合物 3	436	11000	634

3-2 水中への溶解性

飽和水溶液の吸光度を元に算出した濃度を表2に示す。化合物1に比べて化合物2は水に対して溶解性が小さい。これは、疎水性の官能基であるメチル基が両末端のフェニル基に導入されているためと考えられる。また、同様に疎水性の官能基であると考えられるメトキシ基を有する化合物3は化合物1に比べて溶解性は小さいと予測される。しかし、表2に示されるように化合物1と化合物3は同程度の溶解性を有するという結果が得られた。そこで、化合物3の吸収スペクトルを測

定したところ、吸収極大波長が低濃度溶液のものに比べて高濃度溶液のものでは13nm長波長側にシフトしていることが明らかとなった。これらのことから、化合物3は水に溶解する際には、図4に示されるような疎水部を中心とした会合体を形成しながら溶解しているのではないかと推測される。つまり、疎水性相互作用による会合により、吸収スペクトルは長波長側にシフトしたものと考えらえる。以上のことから、これらの蛍光色素の親水基と疎水基のバランスによって、水への溶解挙動は変わるものと推測される。

表2 飽和水溶液の吸光度より算出された濃度

	化合物 1	化合物 2	化合物 3
濃度 (mM)	1	0.1	1

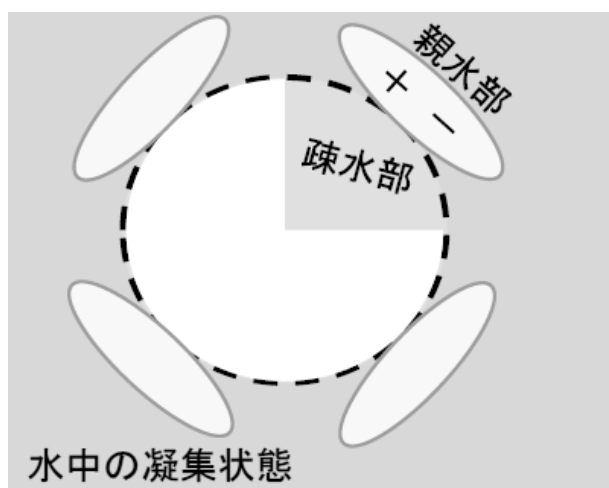


図4 水溶液中での会合状態

4 まとめ

オキサジアゾロピリジン骨格を有する蛍光標識試薬 Fluolidは、光を照射することにより蛍光を示した。両末端に導入する置換基の種類により蛍光波長が異なり、導入した置換基の疎水性によって水への溶解挙動が異なることが示された。メトキシ基を導入した化合物では、会合体形成を伴いながら水に溶解していると考えられる。しかし、蛍光試薬を用いる用途によっては単分散状態による強い発光が必要となる場合がある。今後は、さらに強い蛍光を示す水溶性の高い蛍光色素の開発を検討していく必要があると考えられる。

謝辞

本研究は文部科学省によるイノベーションシステム整備事業地域イノベーション戦略支援プログラム(グローバル型) による助成を受け実施しています。

5 参考文献

- 1) Kiyama R, et al. : Biotechnol. Lett., Vol.33, pp. 1759-1766 (2011)
- 2) Bazan G C, et al. : J. Am. Chem. Soc., Vol.133, pp. 4632-4644 (2011)
- 3) 特開2010-8406
- 4) Kanemaru T, et al. : Ultramicroscopy, Vol.109, pp. 344-349 (2009)
- 5) Kanemaru T, et al. : Materials Today, Vol.12, pp. 41-48 (2010).

博多人形の新規彩色技術の開発

－表面処理剤の塗布による彩色表面への防汚性付与－

有村 雅司*1

Development of New Coloring Technology of the Hakata Doll - Addition of Antifouling Effect to the Surface of Hakata Doll by Antifouling Painting - Masashi Arimura

博多人形は、素焼きの粘土人形へ絵具等を塗布することで彩色が行われ、釉薬を利用する陶器人形とは異なり、落ち着いた独特の雰囲気有する。その反面、汚れが吸着しやすい欠点があり、素手で触ることが出来ない等、取扱いが著しく限定され博多人形の販路拡大の妨げとなっている。本研究では、市販ベースの表面処理剤の塗布という簡便な処理により、博多人形へ防汚性を付与することを検討した。表面処理剤として撥水撥油機能を有するカップリング剤が基材表面へ結合するタイプの保護剤を用いることで、博多人形の質感を大きく損なわずに防汚性を高めることが可能であった。また、シリカナノ粒子を表面処理剤の下地として塗布することで、汚れの吸着の原因となる細孔がナノ粒子により隠ぺいされ、より高い防汚性を得ることが可能であった。

1 はじめに

博多人形は1600年（慶長4年）に誕生して以来、伝統的な技術・技法を活かしながら、常に時代を取り入れた作品作り等、暮らしの変化に対応して質の高い人形づくりが行われており、日本国内のみならず国際的にも高い評価を得ている。博多人形の特徴は、800～900℃の比較的低温で焼成した素焼きの人形に彩色を施した落ち着いた感覚であり、釉薬により着色し1000℃以上の高温で焼成を行う陶器人形では得ることができない独特の風合いがある。

従来、博多人形は室内用の小型装飾品として重宝されていたが、現代人の居住環境や生活様式の変化に伴い需要が減少している。博多人形商工業協同組合を中心とした博多人形の業界では、新しい博多人形の楽しみ方として、床の間などの人の手に触れにくいクローズな場所における従来の展示形式からリビングルーム等の比較的オープンな場所への展示の提案、およびこれに対応する新しい作品づくりなど、新たな博多人形の形を模索している。

博多人形がオープンな場所へ展示されることに伴い、博多人形が人の手と接触する機会、あるいは不測の事態により汚れる可能性が増大すると予想される。博多人形は前述のとおり、素焼き粘土へ絵具を塗布したままであり、一度汚れが付着するとこれを除去すること

が困難である。よって、オープンな場所へ安心して博多人形を展示するためには、博多人形へ防汚性を付与する必要がある。加えて、その方法は、人形師が実践しやすく、かつ、博多人形の風合いを損ねない手法でなければならない。

本研究では、比較的入手しやすい市販ベースの撥水撥油剤等の表面処理剤の塗布および乾燥という簡便な方法により、博多人形へ防汚性を付与することを目的とし、各種表面処理剤の塗布による博多人形の色味の変化ならびに撥水撥油効果について検討を行った。

2 実験方法

2-1 彩色試験片の作製

彩色を行う素焼き粘土は、博多人形用の粘土を平板短冊状へ成型し、900℃で3時間焼成を行い作製した。彩色のための塗料は、近年、博多人形の絵具として主流となりつつあるアクリルガッシュ（サクラクレパス製）とした。素焼き粘土へアクリルガッシュで彩色を施し、室温で約1日乾燥させた。

2-2 彩色試験片への表面処理

表1に、本研究で検討を行った表面処理剤を示す。防水スプレー、フィキサチフおよびドーサ水は、従来から限定的ではあるが博多人形の表面処理剤として利用されているものである。フィキサチフとは、デッサン画やパステル画で、絵具等がとれないように表面へスプレーする処理剤であり、アクリル樹脂を溶質とす

*1 化学繊維研究所

るアルコール系溶液である。ドーサ水とは、膠を溶いた水溶液であり、日本画の基底材である和紙や絹等へ塗布して、絵具の定着性の向上および滲みを予防するのに通常用いられている。石材用表面保護剤は、比較的多孔質な大理石や陶器タイルなどに用いられる処理剤であり、フッ素系およびシリコン系樹脂により、水や油等の汚れの付着を防ぐ。博多人形が多孔質の陶器であることから適用可能性があると考えて選定した。この保護剤には、基材表面へ撥水撥油性の機能を有するカップリング剤が結合するタイプ（薄膜型）と、表面に樹脂被膜を形成するタイプ（厚膜型）があり、両タイプを実験に用いた。電子機器用保護剤は、スマートフォン等に用いられる表面処理剤であり、フッ素系樹脂により汚れや指紋の付着を防ぐ。処理による基材の質感の変化がないことを特徴とするため、博多人形の質感を維持した状態で、防汚性が付与できると考えて選定した。石材用と同様に薄膜型と厚膜型を実験に用いた。

これら表 1 記載の表面処理剤を彩色試験片に塗布・乾燥することで表面処理を行った。塗布の方法は、スプレー缶で提供される防水スプレーとフィキサチフは噴霧にて行い、液体処理剤として提供されるドーサ水、石材用および電子機器用保護剤は刷毛塗りにて行った。所定の表面処理剤を彩色試験片に塗布し、室温で約 1 時間の乾燥を行い、その後、再度処理剤を塗布し、室温で約 24 時間の養生を行った。

表面処理剤名	メーカー
防水スプレー	住友 3M
フィキサチフ	ホルベイン工業
ドーサ水	妻屋膠研究所
石材用表面保護剤-薄膜型	ミヤキ
石材用表面保護剤-厚膜型	ミヤキ
電子機器用保護剤-薄膜型	フロロテクノロジー
電子機器用保護剤-厚膜型	フロロテクノロジー

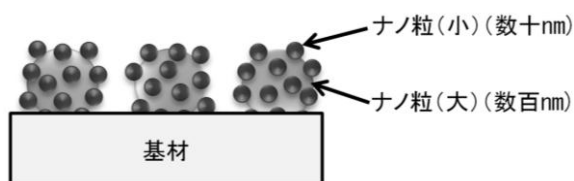


図 1 超撥水撥油構造の模式図

2-3 シリカナノ粒子を用いた表面処理

基材の表面へ図1に示すような微細な凹凸構造を形成し、これの表面にフッ素樹脂を付加することで、超撥水撥油状態が得られることが知られている¹⁾。そこで本研究でも同様の効果を得るために、シリカナノ粒子を利用して彩色試験片の表面へ微細凹凸構造の構築を検討した。100nmおよび10nmのシリカゾル液（日産化学工業製）を彩色試験片へ刷毛塗りして乾燥させ、彩色表面へシリカナノ粒子を付着させた。この表面を2-2に記載した方法と同様に、電子機器用保護剤の薄膜型で処理した。

2-4 表面処理による色変化の評価

各種表面処理による彩色試験片の色味の変化は、色差計（SE-2000，日本電色工業）を用いて、CIE Lab規格²⁾により処理前後の色差 ΔE を評価した。

2-5 表面形態の観察

各種表面処理による表面形態の変化を評価するために、表面処理を施した彩色試験片の表面をFE-SEM（S-4800，日立）によって観察した。

2-6 防汚性試験

表面処理による水および油に対する防汚効果を評価するために、各種表面処理を施した彩色試験片へ水およびサラダ油を滴下し、液滴の接触角を測定した。水および油との接触によるシミの発生状態を評価するため、水およびサラダ油の滴下後これらを拭き取り、滴下前後の色差を評価した。

3 結果

3-1 各種表面処理剤の塗布による色味の変化

表 1 記載の表面処理剤の塗布前後の色差 ΔE を図 2 に示す。防水スプレー、石材および電子機器用保護剤の薄膜型による処理は色差が小さく、色の変化がほとんどないことを意味している。一方、フィキサチフ、ドーサ水、石材および電子機器用保護剤の厚膜型による処理では色差が大きく、目視による評価でも色味の大きな変化が認められた。具体的には、色味が濃くなり濡れ感が強く現れた。表面処理を行った彩色試験片のSEM像の例を図 3 に示すが、色差が大きい処理剤の場合、表面が処理剤に含まれる樹脂で厚く覆われた形態となっており、これにより絵具の発色が変化したと考えられる。塗布量などの調整により表面の樹脂被膜の厚みを減少させて発色の変化を抑制できる可能性も

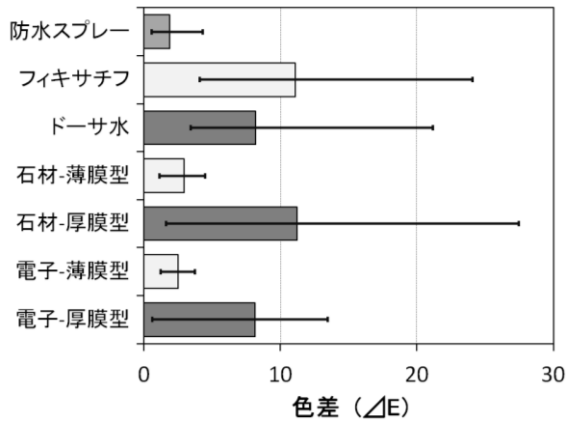
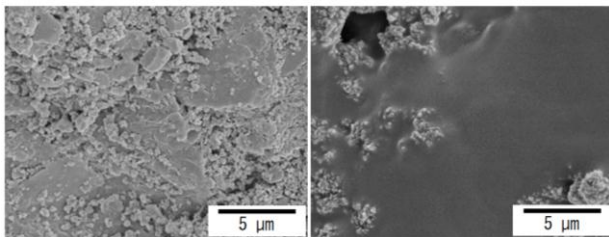


図2 表面処理前後の色差



a) 石材用-薄膜型 b) 石材用-厚膜型

図3 石材用表面保護剤を塗布したサンプルのSEM像

あるが、博多人形制作の現場で実施可能な処理剤の塗布方法が、刷毛塗りあるいはそれに準ずるような塗布量の制御性に乏しい方法であるため、安定的に実施することは困難であると思われる。よって、博多人形の表面処理剤としては、表面に樹脂被膜を形成しないタイプが適していると考えられる。

3-2 表面処理剤の塗布による防汚効果

表面処理による色差が小さな処理剤（防水スプレー、石材用および電子機器用保護剤の薄膜型）で処理したサンプルと表面処理を行っていないサンプルについて、水および油の接触角を表2に示す。表面処理なしの場合、水および油の接触角が小さく親水および親油性が高い状態であったが、石材用および電子機器用保護剤での処理により液滴の接触角が増大し、撥水撥油効果が得られた。よって、これら保護剤で処理を行った彩色表面は、水および油に対する防汚効果が高まっていると考えられる。一方、防水スプレーでの処理では、撥水効果は得られているが親油性は高く、油系の汚れに対しては効果がないことが判明した。また、図4に、水の滴下と拭き取りの繰り返し回数による水滴の接触角の変化を示すが、防水スプレーでの処理は拭き取りの操作により接触角が急激に減少し、処理の効果が維

表2 水および油の接触角

表面処理剤	接触角(°)	
	水	油
防水スプレー	98	3
石材用表面保護剤-薄膜型	102	68
電子機器用保護剤-薄膜型	91	82
表面処理なし	3	2

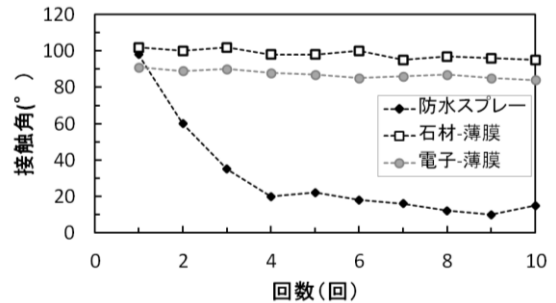


図4 水滴下と拭き取りの繰り返し操作による水滴の接触角の変化

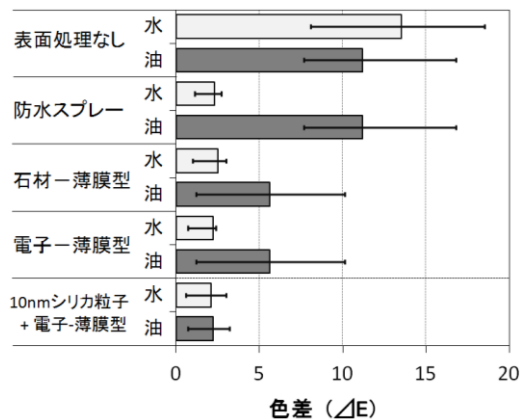


図5 水・油滴下前後による色差

持できていないが、石材用および電子機器用保護剤は、拭き取りを繰り返しても撥水効果が維持されていた。これらの保護剤はカップリング剤により基材表面に撥水撥油物質が化学的に結合するために耐摩耗性が高く、処理の効果が長期間維持できると考えられる。

図5は水および油の染み込みによるシミの発生を色差で表したものであり、表2記載のサンプルについて、水および油の滴下前を基準として液滴の拭き取りを行った後の色差 ΔE を表している。表面処理なしの場合、彩色表面の親水、親油性が高いため水・油ともにシミが発生し、大きな色差となった。これに対し表面処理を施したサンプルは、水滴跡の色差が小さく目視でもシミは認められなかったが、油滴跡は色差が大きく明確なシミが発生した。但し、石材用および電子機器用

保護剤で処理を行った場合、その撥油効果によりシミの発生領域は他と比較して小さくなる傾向があった。

以上のことから、石材用および電子機器用保護剤で処理を行うことで、水系の汚れに対しては高い効果を得られると考えられるが、油系の汚れについては、その汚れに接触した際の被害を最小限に留める限定的な効果になると考えられる。

3-3 シリカナノ粒子を併用した表面処理の効果

100nm のシリカナノ粒子を用いて表面処理を施した場合、サンプル表面が白濁し処理前と色味が大きく変化したが ($\Delta E > 6$)、10nm のシリカ粒子のみの処理では、処理前後の色差が 1.5~3 であり色味の変化が少なかった。100nm の様な比較的大きなシリカ粒子は、そのサイズが光の波長と近いために光の散乱が起こり、白濁化したと推測され、博多人形の表面処理には不向きであると考えられる³⁾。

10nm シリカナノ粒子の塗布および電子機器用保護剤の薄膜型を塗布する複合処理により、電子機器用保護剤の欠点であった油の染み込みによるシミの発生が改善された。図 5 に示すように、10nm シリカナノ粒子を併用することで、油滴下前後の色差は約 3 となり、目視でもシミの発生が認められなかった。図 6 に 10nm シリカ粒子を塗布したサンプルの SEM 像を示すが、彩色表面がシリカナノ粒子で覆われた形態となっていた。未処理の彩色表面には、サブミクロン~数ミクロンの細孔が存在しているが、これをシリカナノ粒子が隠ぺいすることで、油の染み込みが予防できたと推測している。彩色表面が覆われることで、樹脂被膜を形成する表面処理剤と同様に表面処理前後の色味の変化が懸念されるが、図 7 の SEM 像から分かるように、シリカナノ粒子の堆積層はナノ粒子間に空隙を含んだ堆積構造となっているため、実質的な光の屈折率は空気との差が小さいと推測され、これにより色味の変化が抑制されていると考えられる。

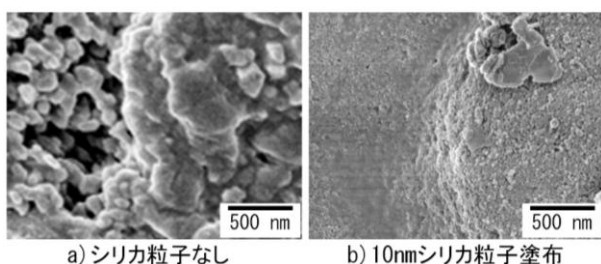


図 6 10nm シリカ粒子の塗布による表面形態の変化

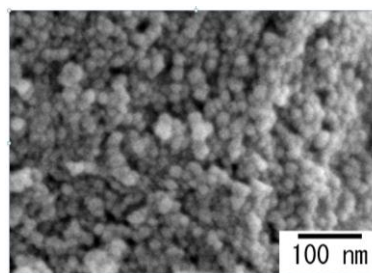


図 7 10nm シリカ粒子堆積層表面の SEM 像

4 まとめ

本研究では、比較的入手しやすい市販ベースの表面処理剤の塗布および乾燥という簡便な方法により、博多人形へ防汚性を付与することを検討した。表面処理剤として撥水撥油機能を有するカップリング剤が基材表面へ結合するタイプの保護剤を用いることで、色味の変化を抑制しつつ、水系汚れに対する防汚性を高めることが可能であった。これに光の波長より遥かに小さいシリカナノ粒子を併用することで、彩色の色味の変化を抑制しつつ油系汚れに対する防汚性の向上も可能となった。

謝辞

本研究で使用した石材用および電子機器用保護剤は、株式会社ミヤキおよび株式会社フロロテクノロジーから提供されたものです。シリカナノ粒子は、日産化学工業株式会社から提供されたものです。

5 参考文献

- 1) 白鳥世明：高分子，Vol. 60(12)，pp. 862-864(2011)
- 2) JIS Z 8729 (2004)
- 3) 宮内克己ら：オプトセラミックス，pp. 48-55，技報堂出版(1984)

ダイズ遺伝子の特異的抽出におけるハイブリダイズ増強ブロッカーの効果

奥村 史朗*1 執行 修司*2 富岡 寛治*2

Effect of the Hybridization Enhancement Blockers on Extraction of Soybean Gene

Shiro Okumura, Shuji Shigyo and Kanji Tomioka

現在日本においては10種類の遺伝子組換えダイズが認可されている。遺伝子組換えに対する消費者の関心は高く、多くの遺伝子組換え判定の需要がある。認可されている遺伝子組換え食品については既定法が存在しているが、納豆においてはこの既定法で判定できない場合が多く報告されている。そこで納豆における遺伝子組換えダイズの高感度判定キットの開発を最終的な目的とし、ダイズ遺伝子と相補的なDNAをプローブとして付加したマイクロビーズによる特異的抽出法の検討を行った。その結果、遺伝子組換えダイズの組換え部分についてはビーズによる特異的抽出が可能で、ハイブリダイズ増強ブロッカーにより抽出効率が高くなることが判明した。一方で、ダイズ内在性であるレクチン遺伝子についてはビーズによる特異的抽出ができなかった。

1 はじめに

2012年時点で日本においては、ジャガイモ、ダイズ、てんさい、トウモロコシ、なたね、わた、アルファルファ、パパイヤ、食品添加物について合計185種類の遺伝子組換え作物および食品が認可されている¹⁾。これら遺伝子組換え作物については、国内では生産されておらず、輸入されたもののみが市場に流通し消費されている。このうちダイズについては、国内消費量の大半(96%)が輸入されており、輸入先はアメリカ合衆国、ブラジル、カナダの3カ国で98%を占めている。特にアメリカからの輸入は70%と多いが、アメリカにおいて生産されているダイズの大半が遺伝子組換えダイズとなっており、2005年には生産量の93%が遺伝子組換え作物であった。輸入された遺伝子組換えダイズの大半は搾油用途で、みそ、醤油、豆腐、納豆などの形で消費されるものについては非組換えのダイズが主体と考えられているが、組換えダイズを使用している場合も法的には表示義務はない。このため、遺伝子組換えダイズが加工食品に使われている可能性が指摘されており、これらのダイズ加工食品に対する遺伝子組換え判定について多くの需要がある。遺伝子組換え作物の組換え判定についてはPCR法による既定法²⁾がすでに存在しているが、納豆については遺伝子判定が困難なことが知られており³⁾、遺伝子組換え判定を行った場合20~40%で判定できないと言われている。そこ

で、納豆における原料ダイズの遺伝子組換えの高感度判定キットを開発することを目的として研究を行った。

前報⁴⁾では、納豆において既定法による遺伝子組換え判定が困難な理由について検討を行い、納豆菌由来のDNAがダイズの遺伝子組換え判定を阻害していることを示した。本報では市販マイクロビーズ担体を用いたハイブリダイゼーションによるダイズ遺伝子の特異的抽出を検討し、マイクロビーズに修飾するプローブの密度について検討を行ったほか、抽出の際のハイブリダイズ増強ブロッカー⁵⁾の効果について調べた。抽出方法の概要について図1に示す。

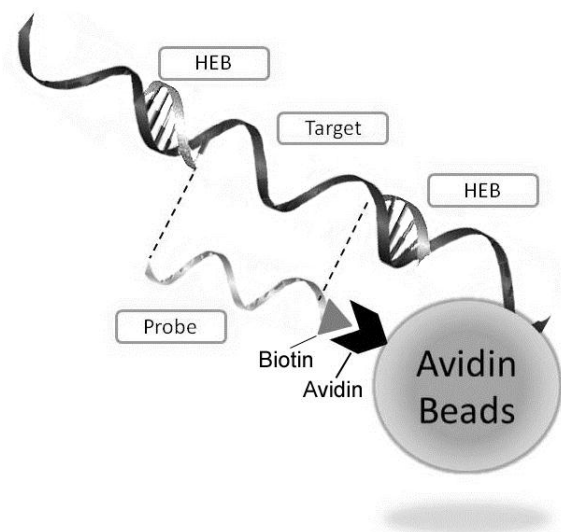


図1 ハイブリダイズ増強ブロッカーとマイクロビーズによるターゲット遺伝子の抽出

*1 生物食品研究所

*2 久留米工業高等専門学校

2 研究, 実験方法

2-1 材料・機器

ダイズ遺伝子の特異的抽出に用いるマイクロビーズについてはライフテクノロジーズ社が提供するアビジン修飾ビーズであるM270を用いて検討した。マイクロビーズに修飾するプローブについては、ダイズ内在性遺伝子であるダイズレクチンに対するものと、遺伝子組換え部のNOSターミネーターに対するものの2種を用意した(表1)。マイクロビーズによるダイズ遺伝子の特異的抽出の際に抽出効率を高めるために添加するハイブリダイズ増強ブロッカーについてはダイズ内在性遺伝子抽出用と遺伝子組換え部抽出用を用意した(表2)。抽出効率を検討する際に用いる標準サンプルには前報⁴⁾でポジティブコントロールとして用いた大豆内在性遺伝子(レクチン)とNOSターミネーターの両方の配列を含む528残基の遺伝子をFITC修飾したものを(蛍光ターゲット)を用いた。解析はベックマンコールター社のフローサイトメトリーEPICS XL System IIを使用した。

2-2 マイクロビーズに修飾するプローブ密度

表面にアビジン修飾した市販マイクロビーズに5'末端にビオチン修飾したプローブをアビジン-ビオチン結合で固定化し、ダイズ遺伝子の特異的に抽出する目的で使用の際の適切なプローブ密度について検討を行った。10mg/mLのM270マイクロビーズ20 μ Lを遠心して上清を廃棄し、これに表1に示したプローブを終濃度で0.1, 0.5, 1, 2, 4 μ M含む10mM HEPES, 150mM NaCl, pH 7.4の溶液(HBS)100 μ Lを加え、ゆっくり回転攪拌しながら室温で1時間インキュベートした。遠心して上清を廃棄し、HBSで2回洗浄後、1nMの蛍光ターゲットを含む10mM HEPES, 1000mM NaCl, pH7.4の溶液(HBS1000)を加え、室温で1時間インキュベートしたあと、HBS1000で1回洗浄してからフローサイトメトリーによる解析を行った。

表1 使用したプローブ

ダイズ内在性遺伝子(ダイズレクチン)用 Biotin-AAAAAGCGTTGCCAGCTTCGCCGCTTCCTC-3' ^{a)}
遺伝子組換え体 NOS ターミネーター用 Biotin-AAAAAGTAATGCATGACGTTATTTATGAGATGGGTTTT-3' ^{a)}

a) プローブの太字はスペーサー用配列を示す。

2-3 ハイブリダイズ増強ブロッカーの効果

M270マイクロビーズに1 μ Mの濃度でプローブを修飾し、蛍光ターゲットに同量の相補鎖を添加し2本鎖状態としたターゲットを対象にして、マイクロビーズによるダイズ遺伝子の特異的抽出を検討した。その際に表2に示したハイブリダイズ増強ブロッカーをターゲットの1/10濃度, 等濃度, 10倍濃度加えて, その効果を検討した。1 μ Mの濃度でプローブを修飾したM270マイクロビーズ20 μ Lに100 μ Lの1nMの蛍光ターゲットおよび同濃度の相補鎖を含むHBS1000溶液を加え, さらにハイブリダイズ増強ブロッカーを終濃度で100nM, 1 μ M, 10 μ M加えて, 室温で1時間インキュベートした後, HBS1000で1回洗浄してからフローサイトメトリーによる解析を行った。

表2 使用したハイブリダイズ増強ブロッカー

ダイズ内在性遺伝子(ダイズレクチン)用 左側 5'-ACTTCACCTTCTATGCCCCCTGACAC-3'
ダイズ内在性遺伝子(ダイズレクチン)用 右側 5'-TCCACATTTGGGACAAAGAAACCGG-3'
遺伝子組換え体 NOS ターミネーター用 左側 5'-ATGATTAGAGTCCCGCAATTATACATTTAAT-3'
遺伝子組換え体 NOS ターミネーター用 右側 5'-TTGAATTACGTTAAGGATGTAATAATTAACA-3'

3 結果と考察

3-1 マイクロビーズに修飾するプローブ密度

ライフテクノロジーズ社のM270アビジン修飾マイクロビーズと表1に示したプローブを含む溶液を混合し、アビジン-ビオチン結合を介してビーズ表面にプローブを修飾した。これに蛍光ターゲットを加えて結合させ、フローサイトメトリーにより解析した。

ダイズ内在性遺伝子用プローブについては4 μ Mでプローブを修飾した際に(図2)、遺伝子組み換え体NOSターミネーター用プローブについては、2 μ Mでプローブを修飾した際に(図3)、最大の蛍光強度のシフトが見られた。マイクロビーズを介してダイズ遺伝子を抽出する際には、なるべく多く回収出来るように、最も大きな蛍光強度のシフトが得られる条件を用いるべきであるが、どちらについても1 μ Mの濃度で検討には十分なシフトが得られているので、今後の検討にあたっては、1 μ Mでプローブを修飾することとした。

3-2 ハイブリダイズ増強ブロッカーの効果

ダイズ遺伝子と相補的な配列を持つプローブを修飾したマイクロビーズを用いて、蛍光ターゲットに相補的なDNA鎖を付加し2本鎖としたターゲットとの結合についてフローサイトメトリーにより解析を行った。その際にターゲット溶液に、ターゲットとプローブとの結合を増強する効果を持つハイブリダイズ増強ブロッカーを添加して、ブロッカーの効果について検討した。ハイブリダイズ増強ブロッカーは、ターゲットがプローブと結合する領域の両側にターゲットに結合するように設計したターゲットと相補的な1組のDNA鎖であり、ターゲットとプローブの結合を補佐・増強する役割を担う。

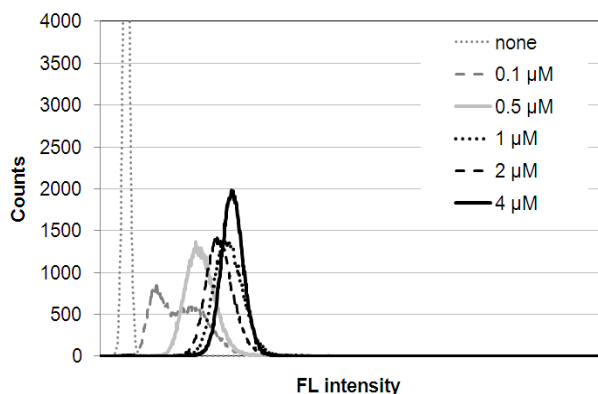


図2 異なる濃度でプローブを固定化したマイクロビーズのフローサイトメトリーによる解析 (ダイズ内在性遺伝子用プローブ)

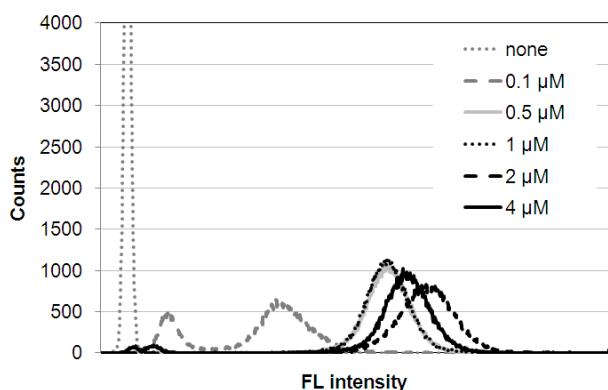


図3 異なる濃度でプローブを固定化したマイクロビーズのフローサイトメトリーによる解析 (遺伝子組み換え体NOSターミネーター用プローブ)

ダイズ内在性遺伝子については、ブロッカーの有無にかかわらず、ほとんど蛍光強度のシフトが見られず、

プローブを付加したマイクロビーズによるダイズ内在性遺伝子の抽出ができていないことが示された (図4)。

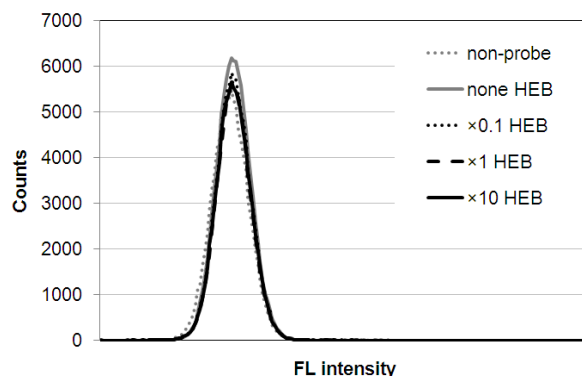


図4 ハイブリダイズ増強ブロッカーの効果 (ダイズ内在性遺伝子)

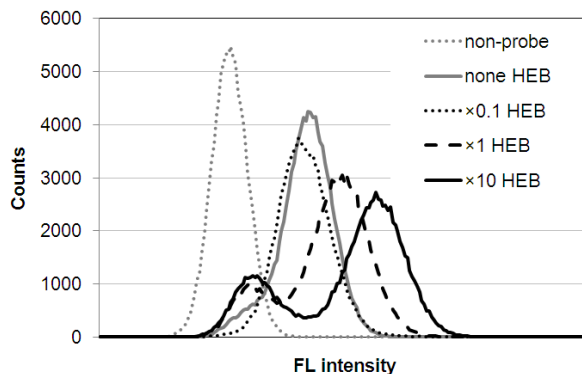


図5 ハイブリダイズ増強ブロッカーの効果 (遺伝子組み換え体NOSターミネーター)

遺伝子組み換え体NOSターミネーター部分については、ブロッカーが無くても蛍光シフトが認められた。また、ブロッカー濃度が高くなるほどシフト量が大きくなることが示され (図5)、このマイクロビーズによるNOSターミネーター部遺伝子の抽出・回収が原理的に可能なこと、ブロッカーによりその効果が増強されることが確認された。

4 まとめ

前報で納豆の遺伝子組換え判定について、納豆菌のDNAがダイズの遺伝子組換え判定を阻害していることを示し、本報ではマイクロビーズによるダイズ遺伝子の特異的抽出と、抽出の際におけるハイブリダイズ増強ブロッカーの効果について調べた。その結果遺伝子組み換え体NOSターミネーター部分の遺伝子について

は、ハイブリダイズ増強ブロッカーを用いることによりマイクロビーズを用いてハイブリダイゼーション抽出が可能なが示された。今後はダイズ内在性遺伝子部分について方法の改善を目指し、納豆における遺伝子組換え判定の改善に取り組んでいく。

5 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部：安全性審査の手続を経た遺伝子組換え食品及び添加物一覧（2012）
- 2) 独立行政法人農林水産消費技術センター：JAS分析試験ハンドブック遺伝子組換え食品検査・分析マニュアル改訂第2版（2002）
- 3) 松岡猛，日野明寛：食糧－その科学と技術－，42，pp. 55-71（2004）
- 4) 奥村史朗，執行修司，富岡寛治：福岡県工業技術センター研究報告，21，pp. 27-30（2011）
- 5) 奥村史朗他：核酸のハイブリダイゼーション方法，一塩基多型の判定方法，一塩基多型判定用反応器及び判定装置，特開2010-200701（2010）

家具・建材等から発生する代替VOC評価技術の開発

古賀 賢一^{*1}

Research for the Evaluation of the Substitution VOCs which Diffuse from Furnitures, Building Materials, etc

Ken'ichi Koga

家具・建材等から発生するトルエン・キシレン等の典型的VOC（揮発性有機化合物）は規制が進み減少しているが、新たな異臭・健康被害の原因として代替VOC成分が問題視されつつある。代替VOCの実態を把握し評価する為、家具・建材等に使用されている塗装に着目し塗料・塗装工程の調査とVOC測定を行った。その結果、天然オイル塗装からは各種アルデヒド、溶剤系塗装からはメトキシアセテート、低溶剤のUV塗装からはベンズアルデヒドやその他芳香族等が発生することを確認し、これらの評価体制を整備した。

1 はじめに

当センターでは、これまで家具・建材のVOC評価に関する研究¹⁾を精力的に進め、地元企業に対し製品安全性を確保する為の試験業務や技術普及を行ってきた。

VOCに関する意識は産業界も高く、今回着目した塗料業界では（社）日本塗料工業会が2006年に低VOC塗料自主表示ガイドライン²⁾を定め、VOCの大気排出抑制とシックハウス症候群等の解消を目指している。

特に家具・建材に係る内装向け塗料については、シックハウス症候群の原因物質と考えられるホルムアルデヒド・トルエン・キシレン等、室内濃度指針値³⁾が定められている物質の削減が進んでおり、ホルムアルデヒド放散等級F☆☆☆☆⁴⁾やノントル・キシ型等の表記がされているものが大半を占めるようになった。

これにより、上記の問題は解決するかに思われたが、近年、規制外VOCによる健康被害が社会問題化してきた。2010年新築の参議院議員会館でシックハウス症候群が発生し⁵⁾、それに対する勉強会が国会議員を中心に発足された事は最も顕著な例である。また2011年にNHKの番組内でシックハウス症候群の特集が組まれ⁶⁾、これらの原因が、多様化した規制外のVOC成分であると紹介されたのも記憶に新しい。

この状況に対応すべく、本研究では、これまで規制対象外で、且つ当所において評価未対応のVOC(代替VOC)の実態調査を目的とした。研究対象は製品の表面にあり、VOC放散への寄与が大である塗装とし、地場企業製品で用いられる塗装の代替VOCの評価と塗料・

塗装工程の調査を行った。これによって代替VOCの評価体制を確立する事と、企業への技術指導等に活用する為の代替VOCに関する知見を獲得することを図る。

2 研究, 実験方法

研究に使用した試験体は、地場企業に協力を依頼し、ガラスか金属に塗装したものである。塗装・養生等の条件は実製品の塗装の場合と出来るだけ同様とした。

VOC評価はJIS A1901:2009 小形チャンバー法(図1) JIS A1902-3:2006 塗料の試験条件に準じて実施した。試験条件は試料負荷率 $2.2\text{ m}^2/\text{m}^3$ で養生開始から7日後(試験体設置から6日後)までを測定期間とし、アルデヒド・ケトン類をDNPH捕集管に10 ℓ 、その他VOC類はTenax-TA捕集管に3.2 ℓ を捕集した。アルデヒド・ケトン類は逆相HPLC(SHIMADZU LC-10A)の360nm吸光度測定により、Wako製16Aldehydes-DNPH Mixture Standard Solutionを用い定性定量し、VOC類は加熱脱着GC-MS(PerkinElmer TurboMatrix TD・SHIMADZU GC-2010/GCMS-QP2010)のSCANmode測定により、関東化学製 室内環境測定用 VOCs混合標準溶液(45種混合)を用い定性定量し、未知成分はMass pattern Matchingの後、標準物質による精密な定性定量を行った。



図1 小形チャンバー法による測定

*1 インテリア研究所

3 結果と考察

3-1 焼付塗装

机・椅子等の金属足部に使用されている焼付塗装2種は、以下の工程で塗装されている（図2）。

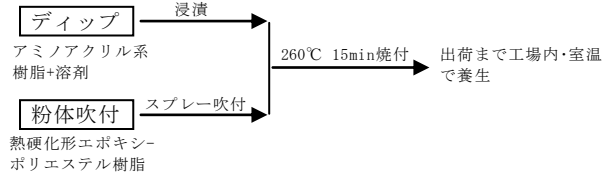


図2 焼付塗装の工程

表1に焼付塗装の試験体塗膜重量とメーカー開示の塗料成分を示す。有害・規制物質有無の表示はあるが、各成分の物質名は不明である。

表1 焼付塗装の試験体塗膜重量と塗料成分

試験体名	ディップ	粉体吹付
塗膜重量	19g/m ²	111g/m ²
成分 (%)	着色顔料 33 アミノアクリル系樹脂 52 添加剤 1 溶剤 14	熱硬化形エポキシ-ポリエステル樹脂

図3に試験体設置6日後での焼付塗装のGC-MSクロマトグラムを示す。

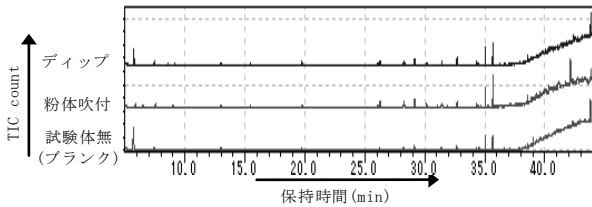


図3 焼付塗装のGC-MSクロマトグラム

図3からはブランクとの比較で、ディップ・粉体吹付共に有意なVOC成分を見出すことはできなかった。HPLC測定も同様で、今回の焼付塗装からVOCは検出されないと結論された。これは260°C 15minの焼付工程で、VOCが完全に揮発しているためと考えられる。

3-2 オイル塗装

無垢材に使用されるオイル塗装の工程は、図4の通りである。

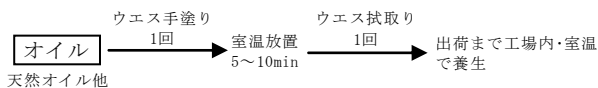


図4 オイル塗装の工程

表2にオイル塗装の試験体塗膜重量とメーカー開示の塗料成分・性状を示す。オイル塗料は天然由来のイメージがあり、全原料を開示し安全性を謳っているものが多い。

表2 オイル塗装の試験体塗膜重量と塗料性状・成分

試験体名	①	②
塗膜重量	30g/m ²	4g/m ²
性状	粘性高	粘性低 固体沈着有
成分 (%)	アルキッド・天然樹脂 27.7 植物油 10.3 石油類・有機溶剤 61.3 添加剤 0.7	大豆・ひまわり油 45 水素化ナフサ 45 鉱物質顔料 5 有機性粘土 5 オクチル酸金属 <1
試験体名	③	④
塗膜重量	2g/m ²	10g/m ²
性状	半固形	粘性低 固体沈着有
成分	キャンデリラ蠟・イボタ蠟・蜜蝋・サフラワー油・亜麻仁油・オクチル酸コバルト・イソパラフィン・リモネン油・ガムテルペン油・エタノール・酸化チタン	オレンジオイル・亜麻仁油・亜麻仁油スタンド油・キリ油スタンド油・ダマール樹脂・ヒマシ油スタンド油・亜鉛チョーク・無機顔料・コロホニウムグリセリンエステル・酸化チタン・珪酸・珪土・植物アルコール・カルシウム・コバルト・ジルコニウム
試験体名	⑤	⑥
塗膜重量	10g/m ²	1g/m ²
性状	粘性低 固体沈着有	粘性低
成分	アマニスタンドオイル天然樹脂・アマニオイル・土壌鉱物系顔料・アマニスタンドオイル・アマニウッドスタンドオイル・オレンジピールオイル・マイクログラックス・イソアリファーテ・アルミナ・無鉛乾燥剤	オレンジオイル・亜麻仁油・亜麻仁油スタンド油・ヒマシ油スタンド油・キリ油スタンド油・ダマール樹脂・蜜ロウ・カルナバ蠟・亜鉛チョーク・珪土・植物アルコール・コロホニウムグリセリンエステル・カルシウム・コバルト・ジルコニウム

図5にオイル塗装の試験体設置6日後のHPLC・GC-MSクロマトグラムを示す。

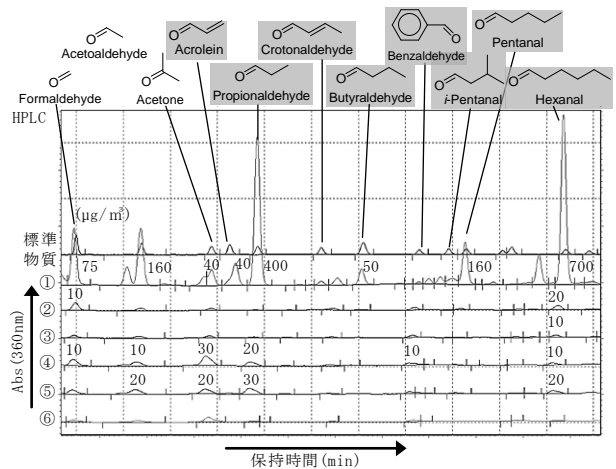


図5-1 オイル塗装のHPLCクロマトグラム

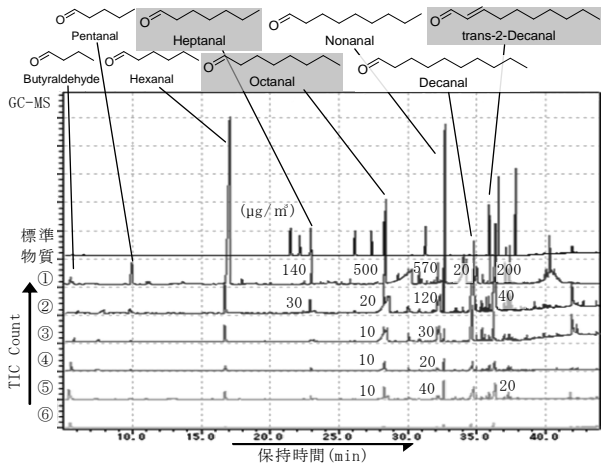


図5-2 オイル塗装のGC-MSクロマトグラム

図5ではこれまで未対応のVOC成分を■で示し、各VOCのチャンバー内濃度を表記した。図5の特徴は、多種のアルデヒドが比較的高濃度で放散される点である。これは図6の様に、成分中の ω -3脂肪酸等が空気酸化し、種々のアルデヒドが生成する為と説明できる。

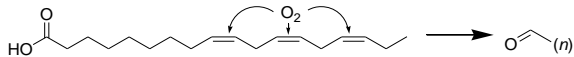


図6 オイル成分からのアルデヒド生成機構

各塗装を比較すると、塗膜重量が大きい①がVOC放散も多く、塗膜重量が小さい⑥がVOC放散も少ない。これは図6の反応系である脂肪酸量が多いほど、生成系の各種アルデヒド濃度も高くなる為である。塗装の塗膜重量の差は、塗料の性状に因る所が大きい。オイル塗装は塗布後の拭取りが特徴であり、この時オイルの浸透性・粘性等で塗膜重量が大きく変動する。今回のガラス板基材の場合には、高粘性の塗料程拭取り残が多くなったと考えられる。④⑤等は塗膜重量が大であるが、その内の無機添加物の分量が多い為、アルデヒドの放散は少ないようである。

3-3 ウレタン・UV塗装

ウレタン塗装は2液混合で溶剤蒸発により成膜するタイプで、一方UV塗装は低分子主剤を用い省溶剤又は無溶剤で、塗布後のUV光照射により瞬時に成膜するタイプである。

図7に木製の家具・建材で多用されるウレタン・UV塗装のスプレー・ロールコーター2種の工程を示す。

試験体は協力企業の意向で、スプレー塗装は中塗りと上塗りを別々にしたもの、ロールコーター塗装は下塗り・上塗りを塗装し2層にしたものとした。

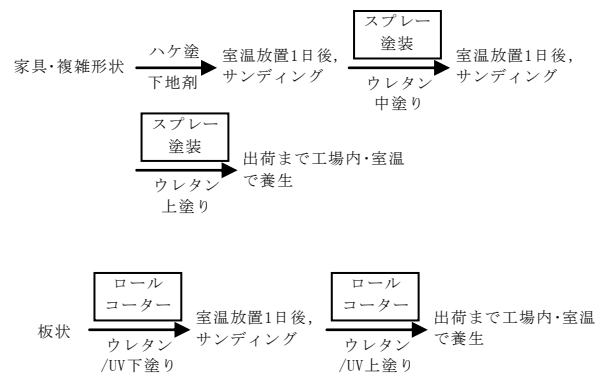


図7 ウレタン・UV塗装の工程

表3はウレタン・UV塗装の試験体塗膜重量とメーカー開示の塗料成分である。

表3 ウレタン・UV塗装の試験体塗膜重量と塗料成分

スプレー塗装					
試験体名	㊸ウレタン		㊹ウレタン		
塗膜重量	22g/m ²		4g/m ²		
スプレー用塗料					
㊸ウレタン		㊹ウレタン			
成分	A液%	B液%	成分	A液% B液%	
合成樹脂	47	40	合成樹脂	18 28	
酢酸エステル	33	60	ニトロセルロース	8	
顔料	18		添加剤	7 1	
添加剤	2		酢酸エチル	18 52	
			酢酸ブチル	45 19	
			トキシアセート	4	
ロールコーター塗装					
試験体名	㊺ウレタン-㊻ウレタン		㊼ウレタン-㊽UV		
塗膜重量	32g/m ²		20g/m ²		
試験体名	㊾水性UV-㊿UV		㊽水性UV-㊾水性UV		
塗膜重量	47g/m ²		22g/m ²		
試験体名	㊿無溶剤UV-㊽UV		㊽無溶剤UV-㊾水性UV		
塗膜重量	22g/m ²		26g/m ²		
ロールコーター用塗料					
㊺ウレタン		㊻ウレタン			
成分	A液%	B液%	成分	A液% B液%	
メチルイソブチルケトン	5-10	0	酢酸ブチル	20-30 30-40	
酢酸ブチル	50-55	10-15	酢酸エチル	10-20 10-20	
酢酸エチル	0	55-60	14物質配合無		
トキシアセート	10-15	0			
イソプロパノール	1-5	0			
硝化綿	1-5	0			
㊾水性UV		㊿水性UV			
成分	%		成分	%	
アクリル系樹脂	75-95		アクリル系樹脂	84.6	
艶消剤	0-20		研磨剤	10	
有機系触媒	4		タレ止め剤	1.7	
水	1		有機系触媒	2.6	
14物質配合無			水	1	
			シリコン系消泡材	0.1	
			14物質配合無		
㊽無溶剤UV		㊾UV			
成分	%		A液成分	B液成分	%
シクロヘキサノン	0.1-1		詳細不明	酢酸ブチル	30-35
結晶性シリカ	1-5			酢酸エチル	65-70

ウレタン・UV塗料においても、成分物質名の開示は完全ではなく、指定物質のみの場合が多い。

図8にウレタン・UV塗装の試験体設置6日後のGC-MSクロマトグラムを示す。表記は図5と同様である。HPLCは、一部でアセトン微量検出したのみであったため割愛した。

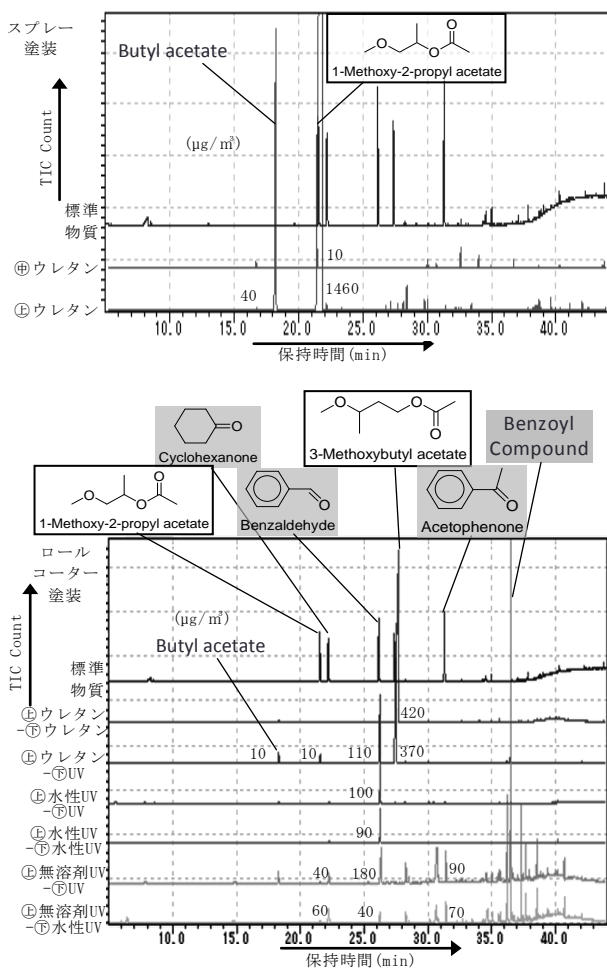


図8 ウレタン・UV塗装のGC-MSクロマトグラム

図8のウレタン塗装に関しては、スプレーとロールコーター共に溶剤系成分が検出された。(図で□枠)今回新規に対応したのはメトキシアセテート2種であるが、既存の溶剤の酢酸ブチルより高濃度な点が注目される。これはメトキシアセテートの沸点が酢酸ブチルよりも20～50℃ほど高い為、揮発が長期にわたることが原因と考えられる。

UV塗装に関しては、光重合に関する成分(光重合開始剤・感光剤)が検出された。(図で■色)完全に同定されたのはシクロヘキサノン・ベンズアルデヒド・アセトフェノンであり、ベンゾイル化合物は特定には至らなかった。この中でもベンズアルデヒドは全てのUV

塗装で検出されており、UV塗装の指標となる可能性がある。濃度としては溶剤系よりも低いですが、芳香族化合物は有害性が高いものが多いので、健康への影響を検討する上で注意が必要である。

4 まとめ

本研究では、近隣企業で用いられている焼付塗装・オイル塗装・ウレタン塗装・UV塗装のVOCを調査した。

焼付塗装からはVOCの検出は無く、焼付でのVOCの完全な揮発が確認できた。

オイル塗装では、各種アルデヒドが生成し、要因として原料脂肪酸の空気酸化が推察された。

ウレタン塗装では、メトキシアセテート2種を確認し、長期揮発の可能性が示唆された。

UV塗装からは光重合に関する成分として、シクロヘキサノン・ベンズアルデヒド・アセトフェノン・ベンゾイル化合物を検出した。

上記において、新たに評価可能となった代替VOCは16成分である。今後は更に多様な塗装・塗料について研究を深め、塗装・塗料と代替VOCの関連のデータベース化・代替VOCの健康影響の可能性について検討していく予定である。

5 参考文献

- 古賀賢一:福岡県工業技術センター研究報告, No. 15, pp. 71-74(2005), No. 16, pp. 43-46(2006), No. 17, pp. 46-49(2007)
- (社)日本塗料工業会HP:プレスリリース 低VOC塗料の自主表示について 2006.11.28
<http://www.toryo.or.jp/jp/anzen/VOC/index.html>
- 厚生労働省 医薬食品局化学物質安全対策室HP
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html>
- (社)日本塗料工業会HP:建築基準法改正とホルムアルデヒド自主管理について
<http://www.toryo.or.jp/jp/anzen/formaldehyde/f-info/about.html>
- J-CASTニュース
<http://www.j-cast.com/2010/08/05072855.html>
- NHKあさイチHP
<http://www.nhk.or.jp/asaichi/2011/05/25/01.htm>

坐り心地の良い木製椅子の製作

友延 憲幸*1 楠本 幸裕*1 刈谷 臣吾*1 河原 雅典*2 中山 貴裕*3

Production of a Comfortable Wooden Dining Chair

Noriyuki Tomonobu, Yukihiro Kusumoto, Shingo Kariya, Masanori Kawahara and Takahiro Nakayama

全ての部材を木製とした椅子は耐久性があり長年にわたり使い続けることができるが、背もたれや座面が木製の場合、その材質の硬さにより痛みや坐りづらさを与えやすい。我々は人間工学の観点から椅坐位姿勢の負担軽減を考慮し、椅坐位時に上半身が安定するような座面と背もたれの形状を検討することで、傷みや坐りづらさを解消する坐り心地の良い木製椅子の製作を行った。

1 はじめに

木材のみで作られた無垢の家具は、耐久性があり、使い続けることでその表情を変えながら味わい深いものになる。この特徴を好んで無垢の家具を購入する人々も多い。ただし、椅子は座面や背もたれに木材を用いると、その材質の硬さによって坐ってから短時間で痛みや坐りづらさを与えやすい。木材の座面を臀部の形に彫り込む座割り（ザグリ）といった加工はあるが、痛みや坐りづらさの解消には経験的に不十分であることが分かる。椅子を長く愛用してもらうためには耐久性だけでなく、坐り心地の良さが絶対不可欠である。木製の椅子の坐り心地の良さは、坐位時の上半身を安定させることで改善されると考え、上半身の安定のため主に背もたれと座面の形状について検討し、木製椅子の製作を行った。

2 木製椅子の設計・製作

2-1 背もたれ・座面の形状について

坐位時に上半身を支える土台となるのは骨盤である。上半身の安定を求めるには骨盤の支持が重要であることを考慮し、背もたれと座面の形状を検討した。

上半身が安定した姿勢と不安定な姿勢を、図1に示す¹⁾。上半身が安定した姿勢は、背骨がS字カーブを描き頭部を支えるクッションとなり、頭部の重みが真っ直ぐ臍あたりに落ちる。一方、不安定な姿勢は背骨が後方へ彎曲し、頭部の重みは前方へ落ちる。この不安定な姿勢は、局所的に頸部や腰部に大きな負荷を与

え、さらには横隔膜が圧迫されて呼吸が浅くなるといった悪影響も与える²⁾。ここで、上半身の土台となる骨盤に着目すると上半身が不安定な姿勢は骨盤が後ろに傾いているのに対して、安定した姿勢は骨盤が起き上がっていることが図から分かる。骨盤を起こすように支持することによって上半身の姿勢が安定すると考えられる。

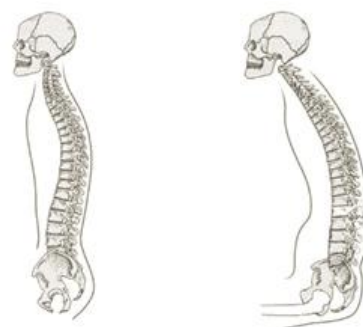


図1 上半身が安定した姿勢（左）と不安定な姿勢（右）¹⁾

以上の視点から、坐位時において骨盤を起こすことができる背もたれと座面の形状を検討した。我々は骨盤を起こして支えるために、骨盤の中でも手で触れることができる仙骨と坐骨の支持に着目した。骨盤が下方に落ちないように仙骨周りを凸状にした背もたれと、さらに骨盤が前方へすべらないように坐骨部が最も凹になるように座面を設計し、これを骨盤の支持方法とした（図2）。

*1 インテリア研究所

*2 富山大学芸術文化学部

*3 ナカヤマ木工

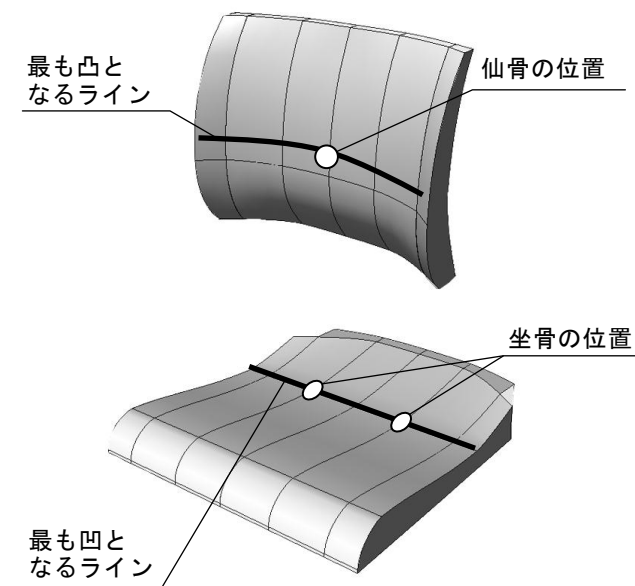


図 2 仙骨周りを凸状にした背もたれ（上）と坐骨部が最も凹になるようにした座面の形状（下）

2-2 椅子の製作

椅子の製作は、身長150cm～175cm程度の成人男性、成人女性が安定して坐ることができる背もたれと座面を考慮し、幅や奥行き、高さの微調整を繰り返しながら行った。完成した木製椅子を写真1に示す。



写真1 製作した木製椅子

3 製作した椅子の評価

3-1 坐位時の上半身の安定性評価

上半身の安定性については、上半身が動かないように意識して10分間坐った際の座面上の重心移動距離（図3）を求め、評価した。ザグリのある木製椅子を比較対象としたが、製作した木製椅子はこれに比べ重

心移動距離が少なかった。これは製作した木製椅子に坐ったときの上半身の揺れが少ないことを意味し、上半身が安定していることを示す（図4）。

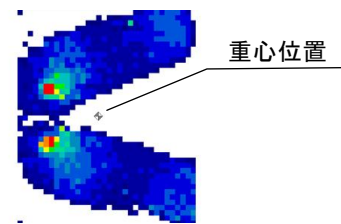


図3 座面上の重心計測

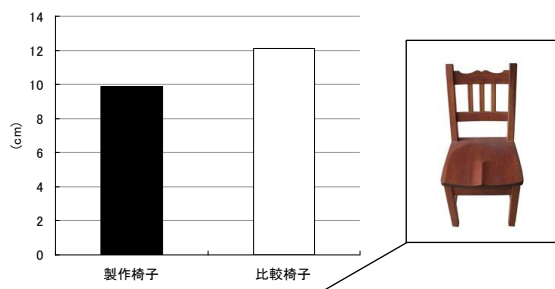


図4 座面上の重心移動距離

3-2 強度試験評価

木製椅子の製作後、強度試験を実施した。試験内容は座面と背もたれ各部の強度を確認するためのJIS S1200:1998 7.1（座面の静的強度試験；区分3）、7.2（背もたれの静的強度試験；区分3）である。さらに椅子全体の強度を確認するため、座面に60kgのおもりを載荷した状態で後方から椅子を引っ張り、前脚を30mm上げて落下させる衝撃試験を4,000回繰り返した（写真2）。



写真2 衝撃試験の様子

結果、全ての試験において製作した木製椅子に異状は認められなかった。

4 まとめ

今回の木製椅子の製作は、図面の作成から木材の加工、組み立てまで一貫してインテリア研究所で行った。特に部材の木取りや加工はシンプルな手順を考え製作を行ったことにより、その情報を企業側に提供することで順調にその後の製品化が可能となった。

5 参考文献

- 1) Mary Gale : An Opinion on the theory of ERGONOMIC SEATING versus the facts , pp.6 (2003)
- 2) 財団法人姿勢研究所 : POSTURE, vol. 26, pp. 8-30 (2005)

人工杻目模様による木材の高付加価値化(第3報)

—スギ板材表層圧縮部分の固定化について—

朝倉 良平*1 刈谷 臣吾*1 竹内 和敏*1 楠本 幸裕*2

Heightening the Added Value of Wood by the Artificial Figured Grain

- Fixation of Selective Pressurized Surface of Sugi Board -

Ryohei Asakura, Shingo Kariya, Kazutoshi Takeuchi and Yukihiro Kusumoto

本研究では、板目、柾目などの一般的な板材に対し、希少価値の高い天然の杻目のような模様を人工的に付与することで木材の高付加価値化を目指した。平成22年度は、人工杻目模様を施した表層部分を選択的に圧縮し、平滑にする手法を確立した。そこで平成23年度は、選択的に圧縮して平滑にした表層部分の形状の固定化が、圧縮時の平板プレスの温度を変えることや様々な塗料による塗装で可能かどうか検討した。その結果、プレス温度を変えても、オイルフィニッシュ塗装をしても、水や高湿度の空気との接触により圧縮部分の“もどり”がみられたが、ウレタン樹脂塗装を施すと水との接触による“もどり”はみられず、高湿度の空気との接触でも未塗装材に比べ“もどり”を抑制することができた。

1 はじめに

限られた樹種の丸太を製材すると板材の表面に杻目という独特な模様が現れるものがある。杻目を有する木材は、希少性と意匠性の高さから、高級材料として大変珍重されている¹⁻²⁾。本研究は、板目、柾目などの一般的な板材に対し、希少価値の高い天然の杻目のような模様を人工的に付与することで木材の付加価値を高めることを目的に平成22年度から実施している。

平成22年度は、人工杻目模様を施した表層部分だけを選択的に圧縮し平滑にする手法を確立したが³⁻⁴⁾、平滑にした表層圧縮部分の形状の固定という課題が残された。人工杻目模様の作製は、圧縮時の平板ホットプレスの温度を120℃で行っており、この温度では表面圧縮した部分はドラインセットの状態であるため、実用では、水や高湿度の空気との接触で圧縮した表層部分に“もどり”が発生する可能性がある。表層圧縮部分を固定する方法としては、180℃以上の温度で20時間熱処理することで木材の構成成分であるセルロースの結晶性を高め親水性のヘミセルロースを疎水性へ変質させ固定する方法⁵⁾、あるいは塗装により塗膜を形成し水や高湿度の空気との接触を防ぐ方法⁶⁾が考えられる。本年度は、プレス温度を変えることに加え塗装処理による表層圧縮部分の形状の固定化の可能性を

検証した。

2 実験方法及び結果

2-1 人工杻目板材の製造工程

本研究で行った人工杻目材の製造工程を図1に示す。人工乾燥させた後、気乾状態で保管した板目材(a)の木表側を切削した(b)。

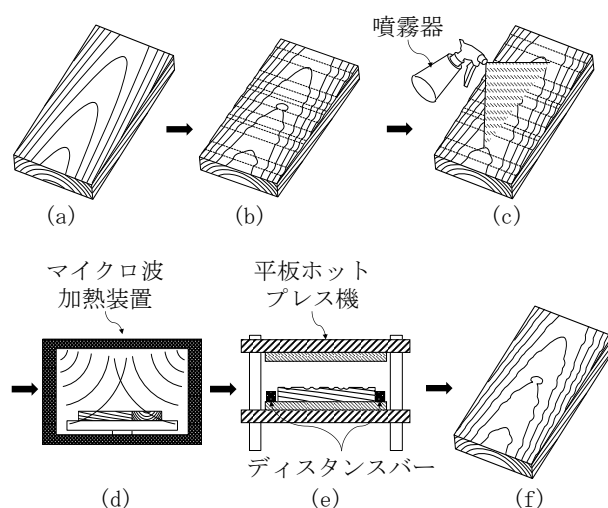


図1 人工杻目板材の製造工程

次に、噴霧器を用いて切削した側の表面に水を噴霧、5分間放置した後、表面の水分を拭き取り(c)、マイクロ波を照射して加熱した(d)。平板ホットプレスを

*1 インテリア研究所

*2 企画管理部

用いて圧縮し、切削による凹凸を平滑化した(e)。この時、板材を挟む両定盤とも加熱し、ディスタンスバーを同時に挟み、圧縮後の板材の厚さが 20mm になるように調整した。これらの工程を経て得られた板材を人工柵目材(f)とした。

2-2 平板ホットプレス温度の違いによる固定化の検証

2-2-1 試験片の作製

幅 105mm×長 200mm×厚 24mm のスギ板目材の木表側に図 2 に示す切削パターンを施し、試験片を作製した。

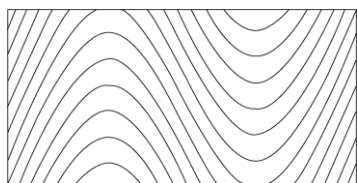


図 2 試験片の作製に用いた切削パターン

表 1 に、マイクロ波照射による加熱、平板ホットプレスによる圧縮条件を示す。圧縮の際、所定厚さに圧縮して 10 分後に定盤の加熱を止め、定盤温度が 60℃ 以下になるまで 3~4 時間、圧縮した状態で保持した。取り出した試験片は長さ方向中央部で切断した後、サンドペーパー(#180~#400)で段階的に表面を研磨し、検証用試験片とした。

表 1 加熱、圧縮条件

マイクロ波照射	1.5kW, 180 秒
平板ホットプレス 定盤温度	120, 140, 160, 180℃
加熱時間	10 分間
圧縮保持時間	3~4 時間

2-2-2 圧縮した表層部分の固定化の検証方法

人工柵目板材を家具材などで使用した場合、水や高湿度の空気との接触で“もどり”が生じる可能性があるため、次の 2 つの方法で検証した。

水との接触による圧縮部分の“もどり”の検証手順は、水を浸みこませた直径 32mm のろ紙を試験片の表面に載せ、その上に直径 46mm の時計皿を被せ、6 時間静置した後、表面の水分を拭き取り、“もどり”を目視で確認した。

高湿度の空気との接触による“もどり”の検証手順

は、23℃、相対湿度 50%で 2 時間養生させた試験片を、40℃、相対湿度 98%で 16 時間、23℃、相対湿度 50%で 8 時間保持する 1 サイクルを 2 回繰り返し、“もどり”を目視で確認した。

2-2-3 固定化の検証結果

表 2 に、表層圧縮時の平板ホットプレスの定盤温度を変えて作製した試験片の水、高湿度空気との接触に対する表層圧縮部分の“もどり”の結果を示す。

表 2 圧縮時の定盤温度と表層圧縮部分の“もどり”の関係

定盤温度 (℃)	水	高湿度空気
120	×	×
140	×	×
160	×	×
180	×	×

○:もどりなし, ×:もどりあり

120~180℃のどの定盤温度においても、水、高湿度の空気に対して、表層圧縮部分の“もどり”がみられた。このことから、今回の温度条件、加熱、圧縮時間においては、固定化は困難であることがわかった。

2-3 塗装処理による固定化の検証

2-3-1 試験片の作製

試験片には、2-2-1 と同じ切削パターンで切削し、定盤温度 120℃で圧縮したものをを用いた。試験片の塗装は、家具に使用されているオイルフィニッシュ塗装、ウレタン樹脂塗装を行った。

オイルフィニッシュ塗装は、下塗り用オイル処理、仕上げ用オイル処理の 2 回塗装で構成され、その工程は、各々オイルを刷毛塗りした後、ウエスで刷り込みながら拭き取った。ウレタン樹脂塗装は、下塗り(目止め剤)、中塗り(サンディングシーラー)、上塗り(仕上げ剤)の 3 回塗装で構成され、下塗りは刷毛塗りした後にウエスで拭き取り、中塗りはスプレーガン塗装及び、刷毛塗りした後、#400 のサンドペーパーで研磨を行った。最後の上塗りはスプレーガン塗装で行った。

2-3-2 圧縮した表層部分の固定化の検証

固定化の検証は、2-2-2 と同じ方法で行った。

2-3-3 固定化の検証結果

表3に、オイルフィニッシュ塗装、ウレタン樹脂塗装した試験片の水、高湿度の空気との接触に対する表層圧縮部分の“もどり”の結果を示す。

オイルフィニッシュ塗装した試験片は、水、高湿度の空気との接触に対して、“もどり”がみられた。一方、ウレタン樹脂塗装した試験片は、水との接触では“もどり”がみられなかったが、高湿度の空気との接触では“もどり”がみられた。

表3 塗装処理と表層圧縮部分の“もどり”の関係

塗装の種類	水	高湿度空気
オイルフィニッシュ	×	×
ウレタン樹脂	○	×

○:もどりなし, ×:もどりあり

3 考察

3-1 平板ホットプレス時の温度と表層圧縮部分の固定について

木材の圧縮した形状を熱処理のみで固定するには、180℃では20時間必要であるという報告⁵⁾がある。しかし、人工柾目板材の実用化を実現するためには、各工程において、可能な限り短時間で処理を終える必要があることから、今回は、木質材料への化粧紙などを接着する時間を参考にして、平板ホットプレスの加熱時間を10分間と設定し試行したが、短時間の平板ホットプレスの加熱は、表層圧縮部分の形状固定の方法として、適用は難しいことが明らかとなった。

3-2 塗装処理による表層圧縮部分の固定について

オイルフィニッシュ塗装は、塗装手法の中でオイル自体が木材に浸透しオイルの主成分である乾性油が架橋して塗膜になる。オイルフィニッシュ塗装は、疎水性のオイルを用いるため、木材表面を疎水化し、水や高湿度の空気と接触しても“もどり”を生じさせないと考えられるが、今回用いたオイル塗装では表層圧縮部分の形状を固定するまでには至らなかった。しかしながら、オイルフィニッシュ用塗料には様々な種類のものがあるため、それらを検討する必要がある。

ウレタン樹脂塗装は、下塗り、中塗り、上塗りの各段階において、ウレタン樹脂が木材中に浸透し高分子

化して、強固な塗膜を形成する。形成された塗膜は木材と水との接触を防ぎ、ウレタン樹脂の高分子化によって表層圧縮部分を固定しているため、“もどり”を抑えることができたと考えられる。また、ウレタン塗装した試験片では、塗装工程の見直しや塗布量を増量することで高湿度の空気との接触に対する“もどり”の発生についても改善することが分かってきた。このことについては、さらに検討する必要がある。

4 まとめ

人工柾目板材の表層圧縮部分の固定方法を検討するため、圧縮時の平板プレス温度及び、オイルフィニッシュ用塗料、ウレタン樹脂塗料など塗装処理条件を変えて、水や高湿度の空気との接触に対する表層圧縮部分の“もどり”の有無を調べた。その結果、ウレタン樹脂塗装が水に対して、表層圧縮部分のもどりを防ぐことが分かった。また、高湿度の空気との接触に対して“もどり”を抑制するためには、ウレタン塗装の工程や塗布量を見直す必要がある。

5 参考文献

- 1) 足立匡広 他：木のデザイン図鑑，エクスナレッジムック(2001)
- 2) 日本木材学会：木質の物理，文永堂出版(2007)
- 3) 楠本幸裕 他：福岡県工業技術センター研究報告 第21号，pp. 46-48(2011)
- 4) 楠本幸裕 他：福岡県工業技術センター研究報告 第21号，pp. 49-50(2011)
- 5) 井上雅文：木材研究・資料，第27号，pp. 31-40(1991)
- 6) 木材塗装研究会：木材の塗装，海青社(2005)

吸着性能及び光触媒能を有するMPZのガス清浄化性能評価

岡村 博幸*1 朝倉 良平*1 竹内 和敏*1 諫山 宗敏*1 北條 純一*2

The Evaluation for Air Purification Performance of MPZ

Hiroyuki Okamura, Ryohei Asakura, Kazutoshi Takeuchi, Munetoshi Isayama and Junichi Hojo

都市エリア型研究開発事業において、高吸着能及び光触媒能を有するメソポーラスゼオライト (MPZ) を活用し、自己再生型光触媒複合フィルタの開発を目指した。当研究所では研究協力機関によって試作されたフィルタのガス清浄化性能を流通式方法で評価した。光触媒の JIS 法では MPZ の高吸着能は評価できない為、本方法に改良を加えた方法を検討した。MPZ に光触媒活性が確認できるものの、相対湿度 50%条件下では反応ガスのアセトアルデヒドの顕著な濃度減少は確認できなかった。低湿度条件での循環式評価では閉鎖空間の反応ガスを効率良く清浄化することができたが、開発する空気清浄器の設計には相対湿度の影響を考慮する必要がある。

1 はじめに

自動車内において、樹脂材料、接着剤等から発生する揮発性有機物 (VOC) ¹⁾、タバコ・排ガスなどの微粒子、アンモニア系の悪臭成分及び花粉などのアレルギー物質が問題となっており、これらの有害物質を効率的に除去するフィルタが広く求められている。現行の自動車内環境清浄フィルタには吸着材として活性炭が用いられることが多く、活性炭フィルタは吸着した有害物質を除去して再生することが不可能な為、吸着が飽和に達した時点で廃棄を余儀なくされている。

そこで、都市エリア型研究開発事業において、産学官の研究体制により、高吸着能及び光触媒能を有するメソポーラスゼオライト (MPZ) を用いた自己再生型光触媒複合フィルタの開発を実施した。その取り組みにおいて、当研究所は研究協力機関によって製作された試作フィルタについて流通式の評価法を用いた評価を担当した。光触媒材料を流通式で評価する方法として、JISに規定される方法がある²⁾。ところが、JISは、紫外線照射前に、サンプルを装着した試験チャンバーに反応ガスを通過させ、排気ガス濃度が供給ガス濃度と一致した後に測定を開始する為、評価開始時には、サンプルは反応ガスを十分に吸着した状態となっている。その為、JIS法ではMPZの特徴である高吸着能を評価できず、そのまま利用することができないと考えられた。そこで、本研究ではJIS法を基にMPZのガス清浄化性能を測定できるように適切な方法を検討した。さ

らに本評価方法を応用し、循環式での評価を試みた。

2 実験方法

2-1 材料

2-1-1 MPZ, P25

九州大学が作製したMPZ粉体 (ASTCO. 1-10wt%25, 比表面積: 約980m²/g) を使用した³⁾。対照として市販の光触媒 P25 (TiO₂ P25, 日本エアロジル (株)) を使用した。

2-1-2 試験片

ガラスフィルタ (粒子番号 No. 2 細孔径 40-50 μm) を 100×50×10 mm にカットしたものを基板とし、その上に MPZ 及び P25 0.4 g を上面全体に被覆させて、MPZ ガラスフィルタサンプル及び P25 ガラスフィルタサンプルを作製した。JIS 法の試験チャンバーは、アダプターを使用することによって、フィルタ状及び平面状試験片のどちらも測定することができる。一般に粉体の評価を行う場合、少量の蒸留水に分散させ、ガラス基板上に塗布し乾燥させた平面状試験片を作製し、評価する。しかし、粉体と反応ガスの接触量が低下することから、フィルタ状試験片と同様にガスが透過でき、反応ガスとの接触量をこれと同等にさせる為、このようなガラスフィルタサンプルを作製した。

2-2 評価方法の検討

まず JIS R1701 に規定される方法を参考に光触媒の性能を評価した。次に本方法に改良を加え、吸着及び分解を同時に行う物質のガス清浄化性能を評価する方法について検討した。

*1 インテリア研究所

*2 九州大学

2-2-1 JIS法を参考にした評価方法

図1に評価装置の概略を示す。試験チャンバーは、JIS法に規定されている装置を用いた。試験片の長さは 99.5 ± 0.5 mm、幅 49.5 ± 0.5 mm、光源は紫外線蛍光ランプ（波長 352nm）で、試験片面での放射照度 10 W/m^2 となるように準備し、 25°C の環境下、低濃度反応ガスの変化量を測定する。反応ガスはアセトアルデヒドとし、濃度は 10ppm とした。希薄濃度のアセトアルデヒドガスをパーミエータなどのガス発生装置で、連続して安定的に供給することは困難であることから⁴⁾、容量 200L のテドラーバッグ内に所定濃度のアセトアルデヒドガスを拡散させ、平衡状態となるまで放置し、希薄濃度で長時間維持供給できるように改良を加えた。なお、テドラーバッグについては、あらかじめテドラーバッグ内壁へのアセトアルデヒドの吸着を考慮して、この操作を複数回繰り返す、バック内への吸着が平衡状態になるようにした。このようにして作製したガスをエアポンプを用いて供給した。このガスに別に作製した湿潤空気を混合し、試験チャンバーに一過性で流速 1L/分で供給した。供給されたアセトアルデヒド濃度が 10ppm、相対湿度 50%となり、安定していることを確認後、紫外線を所定時間照射した。湿潤空気はエアポンプから供給される空気の一部をバブリングさせて湿度を制御することにより作製した。ガスの捕集については、供給圧力を減ずることなく一定量のガスをサンプリングする為に、ガス採取用のガラス容器を用いた。また、試験装置への供給圧力に影響が出ないように、サンプリングの際はガラス容器の直前のコックでガラス容器と評価装置を切り離した。アセトアルデヒドの濃度は、ガラス容器で採取したガスをサンプリングポンプを用いて DNPH に捕集し、HPLC で定量した。

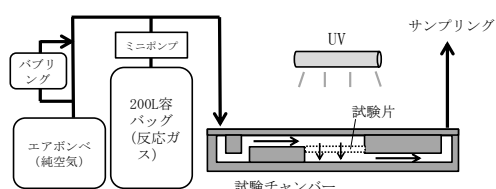


図1 JIS法参考の評価方法

2-2-2 JIS法を改良した評価方法

吸着性能と光分解性能を合わせたガス浄化性能を評価することができるように、次のように改良した。

サンプルに何も物質が吸着していない状態から測定を開始するため、評価開始前にサンプルを装着した試験チャンバーを準備し、十分に紫外線を照射して、サンプルに吸着された物質を分解した後、評価開始時に反応ガスを通させた。紫外線照射の有無と二酸化炭素発生との関係を確認できるようにする為、紫外線は 60 分間照射し、照射停止後暗所条件で 30 分間維持させた。評価開始前後で、試験チャンバーを除く流路に反応ガスを流し、ガス濃度を測定し反応ガス濃度が安定していることを確認した。さらに、吸着性能を評価する為、一連の操作について紫外線を照射しない暗所系についても評価した。二酸化炭素の濃度は、試験開始時の濃度をベース濃度として差し引いて算出した。

2-2-3 低湿度条件での評価

前項2-2-2の結果、後述のように高吸着性能を確認できなかった。しかし、九州大学におけるバッチ式での評価では、暗所条件において十分な吸着性能が確認されている³⁾。これは相対湿度条件の違いが原因と考えられた。そこで、低湿度条件での浄化性能を見る為、2-2-2の評価法から湿潤空気を作製する為のバブリング流路を削除し、評価を実施した。評価開始時における反応ガスの相対湿度は、13-16%であった。

2-3 循環式の評価

開発フィルタは、閉鎖された自動車内で使用されるので、一定容量の空気を循環させながら浄化することになる。そこで、2-2-3 の評価方法を応用し、循環式の評価を実施した（図2）。テドラーバッグを交換し容量 30L とし、試験チャンバーから排気されたガスがテドラーバッグに戻るよう循環させた。流速 1L/分であるので、30 分間でテドラーバッグのガスが一巡する設定とした。反応ガスの相対湿度については、バブリングにより反応ガスのアセトアルデヒドが水に溶け込んでしまう理由から、バブリング流路を削除し、低湿度条件での評価とした。反応ガスの相対湿度は、MPZ 評価時で 20%、P25 評価時で 19%であった。試験開

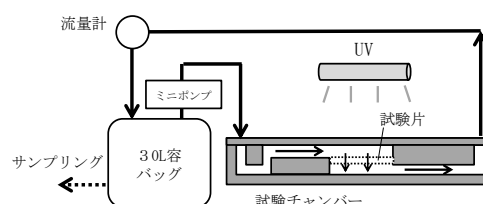


図2 循環式評価方法

始前、反応ガスの濃度が流路全体で均一になることを狙い、試験チャンバーを除く流路に反応ガスを十分に循環させた。評価開始直前に反応ガスをサンプリングし、初期濃度とした。評価開始時に、コックで流路を切り替え、試験チャンバーの流路に反応ガスを流した。サンプリングはテドラーバッグに取り付けたコックよりガスを採取した。

3 結果及び考察

3-1 吸着性能と光触媒による分解を考慮した評価

MPZ では、紫外線を照射しなかった系（暗所系）の評価において、顕著なアセトアルデヒド減少は見られず、吸着性能だけを観察することはできなかった。紫外線を照射した系（照射系）においても（図 3）、顕著なアセトアルデヒド濃度減少は見られなかった。両系ともに、評価開始後の最初の測定は安定的なサンプリングの為に 20 分と設定しているため、20 分時点ですでに吸着量が限界であるため、吸着性能が観察できなかった可能性も考えられた。ところが、九州大学のバッチ式評価において、暗所系条件及び低湿度条件でアセトアルデヒドの顕著な減少が観察されており³⁾、本結果で吸着量が限界に達しているとは考えにくい。この他に吸着性能が見られない理由として、湿度条件が考えられる。バッチ式評価法では低湿度条件であったが、流通式評価法は相対湿度 50%に設定している。この違いが、吸着量に影響している可能性がある。そこで次の評価では低湿度条件で行うこととした。一方、照射系の紫外線照射時において、光触媒によるアセトアルデヒドの分解物である二酸化炭素が発生し、光触媒活性が確認できた。

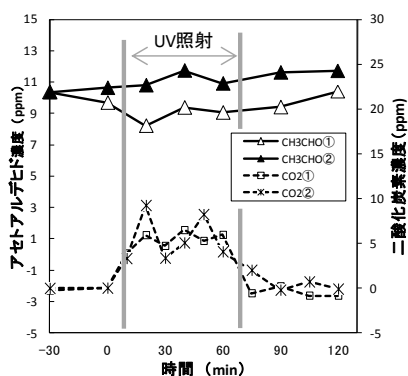


図 3 改良評価方法におけるアセトアルデヒドと二酸化炭素濃度の経時変化 (MPZ, 紫外線照射)

同様に、P25 では、暗所系において、MPZ のアセトアルデヒド減少が見られず、吸着性能を観察することはできなかった。照射系の結果では（図 4）、アセトアルデヒド濃度は MPZ と比較して顕著な減少が見られた。暗所系で吸着による顕著な減少が見られないので、この減少は光触媒による分解が原因である。分解生成物である二酸化炭素の発生が MPZ と比較して顕著に見られ、MPZ より大きな光触媒活性が確認できた。

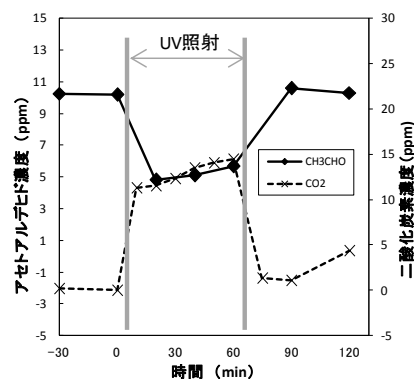


図 4 改良評価方法におけるアセトアルデヒドと二酸化炭素濃度の経時変化 (P25, 紫外線照射)

3-2 低湿度条件での評価

MPZ では、アセトアルデヒドの減少量は、評価開始後の最初の測定点である 20 分で最も大きくなり、その後、低下する傾向であった（図 5）。これは相対湿度 50%条件（図 3）の時と異なり、MPZ は低湿度条件の方が高い吸着性能を示すと推察された。その後、アセトアルデヒド濃度が時間とともに増加した理由として、MPZ にアセトアルデヒド及び低濃度で含有する水蒸気が時間経過とともに吸着されることにより、次第

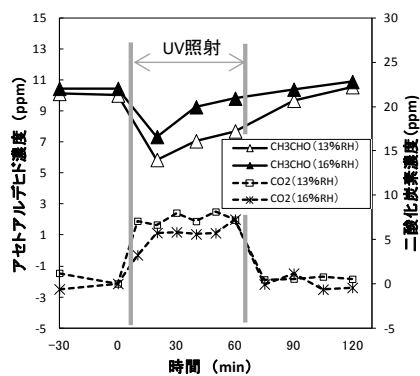


図 5 低湿度条件下のアセトアルデヒドと二酸化炭素濃度の経時変化 (MPZ)

に吸着量が限界に達していると推察された。この間の二酸化炭素の発生量は相対湿度 50%条件と同様であり低湿度条件の影響が小さいことがわかった。

P25 では、相対湿度 50%条件 (図 4) と同様の傾向を示した (図 6)。ただし、二酸化炭素の発生量が相対湿度 50%条件では 10-15ppm であったが、相対湿度 13%条件では 20-25ppm に増加したことから、相対湿度の影響があることがわかった。このような湿度の影響については、JIS R1701-2 の解説項にも記載があるように²⁾、相対湿度が低下するとともに、光分解性能が増加することが知られている。しかし、今回アセトアルデヒドの減少量は変化していない。この理由については更なる検討が必要である。

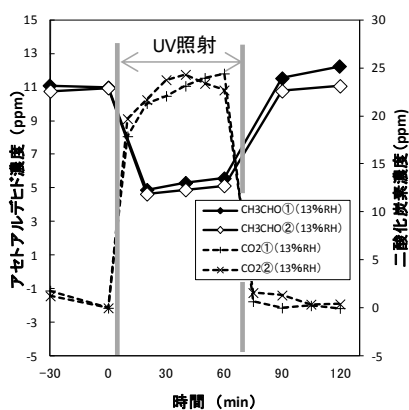


図 6 低湿度条件下のアセトアルデヒドと二酸化炭素濃度の経時変化 (P25)

3-3 循環式評価方法

MPZ 及び P25 の結果を図 7 に示す。初期濃度は約 30ppm とした。流速が 1L/分であるので、30L テドラーバッグのガスが一巡したと想定される 30 分後には、MPZ, P25 とともにアセトアルデヒド濃度が 60%程度に減少した。これは低湿度条件での一過性の流通系評価の結果と同じ傾向であった (図 5, 6)。その後、経時的にアセトアルデヒド濃度の減少と二酸化炭素の増加が見られ、光触媒性能が確認できた。この一連の傾向から、MPZ 粉体によって、閉鎖空間のアセトアルデヒドガスを効率良く清浄化されることが分かった。

4 まとめ

高吸着能及び光触媒能を有するMPZを用いた自己再生型光触媒複合フィルタの開発の為、MPZのガス清浄化性能を測定できるように適切な方法を検討した。

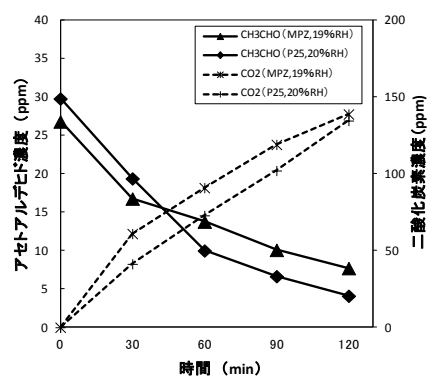


図7 循環式評価方法でのMPZ及びP25の比較

JIS法を基にした改良評価法によって、MPZの光触媒活性が確認された。自動車内のような閉鎖された空間を想定した循環式評価において、アセトアルデヒドガスを効率良く清浄化することが分かった。しかし、本材料は相対湿度の影響を受けることが確認され、相対湿度が高い実環境においては、清浄化性能が低下すると考えられる。今後、開発する空気清浄器の設計には相対湿度の影響を考慮する必要がある。

謝辞

本研究は2009-2011年度文部科学省地域イノベーション戦略支援プログラム 都市エリア型 (一般) の助成により実施したものです。ここに謝意を表します。

5 参考文献

- 1) 一般社団法人日本自動車工業会, JAMAレポート No. 98 車室内VOC (揮発性有機化合物) 低減に対する自主取り組み
- 2) JIS R1701-2 2008 ファインセラミックス-光触媒材料の空気浄化性能試験方法-第2部: アセトアルデヒドの除去性能
- 3) 文部科学省地域イノベーション戦略支援プログラム 都市エリア型 (一般) 「ふくおか筑紫エリア」成果発表会資料(2012)
- 4) 笈川大介, 竹内弥, 関根嘉香: 平成22年度 室内環境学会学術大会講演要旨集, pp. 124-125 (2010)

木材の表層圧密加工技術の開発

竹内 和敏*¹ 刈谷 臣吾*¹

Development of Compression Technique for Wood Surface

Kazutoshi Takeuchi and Shingo Kariya

本研究では、軟質な木材の表面物性を改善することを目的として、木材表面に回転工具を押し付けることで木材の表層部分を選択的に圧密加工する技術の開発を試みた。その結果、圧下量、工具回転速度や工具送り速度を適切に選択することで、スギ、スプルース、パイン材のいずれの樹種においても表層部分の選択的な圧密加工が可能であることが確認された。また、3次元CAD/CAMシステムとNC工作機械を用いることで曲面を持つ部材への表層圧密加工も可能であった。

1 はじめに

軟質の針葉樹材を家具の材料として用いる場合、表面の擦り傷やへこみが問題となる。このような問題を解決するために、木材を圧縮し、強度、耐摩耗性、硬度などを向上させる圧密加工技術に関する研究が行われている¹⁻⁶⁾。しかしながら従来の圧密加工ではホットプレスやロールプレスを用いて加工を行うため、材料が板状の形状に限られ、曲面をもった部材を加工するためには高価な金型が必要であるなどの課題があった。家具の部材には、意匠性のために曲面が用いられることが多い。これらの曲面部材の多くはNC工作機械を用いて切削加工によって製造される。そこでNC工作機械に回転工具を取り付け、切削加工後に木材表面に押し当てることで、木材の圧密加工が可能ではないかと考えた。この加工法はNC工作機械があれば新たな設備投資の必要がなく、金型等が不要で任意形状の材料に対して適用可能な圧密加工法として、軟質の針葉樹

材の家具材への利用に貢献できると期待される。そこで本研究では、回転工具を用いて木材表面を選択的に圧密加工する技術の開発を試みた。

2 加工, 実験方法

図1に加工の模式図を示す。回転する工具を材料表面と接触させ、所定の圧縮量となる位置まで工具を降下させる。この状態で工具または材料を移動させることで、材料は工具下面を通過時に圧縮変形を受ける。今回はNC工作機械 (Roland DG製, MDX-540A) を用い、直径10mm, ショルダー部に半径2mmの丸みをつけたステンレス製の回転工具を取り付け、工具を回転させながら試料表面に押し当てて加工を行った。加工条件は工具回転速度を200~12000rpm, 送り速度を200と3000mm/minで変化させ、圧下量は0.5~1.5mmとした。これらの条件で作製された試料について、まず加工後の組織の観察ならびに加工後の材料表面の評価を行った。次に、加工条件が寸法精度に与える影響について検討を行った。続いて、表層圧密加工した材の耐摩耗性、寸法安定性について評価した。最後に、曲面を持った部材へ表層圧密加工を試みた。なお、試料にはスギ、スプルース、パインの気乾材 (含水率約14%) を用いた。

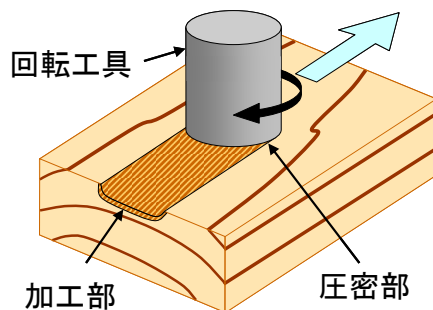


図1 加工の模式図

3 結果と考察

3-1 組織観察

図2に1.4mm圧下したスギの木口断面を示す。図から工具が通過した表面近傍の細胞のみが圧縮変形を受けており、表層部分が選択的に圧密されていることが確



図2 加工部の木口断面

認められた。また、変形を受けた細胞は、割れなどの巨視的な破壊を伴うことなく細胞壁がしゅう曲していた。

3-2 加工後の表面の評価

スギ、スプルース、パインのそれぞれについて、工具送り速度、圧下量、および工具回転速度を変化させて表層圧密加工を行い、目視により加工後の表面の評価を行った。加工が良好に行われたものを○、軽微な皺や変色が認められたものを△、割れや炭化を生じたものを×とした。結果を表1から3に示す。スギでは圧下量が0.5mmの場合、全ての加工条件で良好な表面が得られたが、圧下量が1.5mmとなると、全ての加工条件で割れ、あるいは炭化が生じた。1.0mmの圧下量では送り速度3000mm/min、工具回転数400rpmの条件で良好な表面が得られたが、その他の条件では軽微な皺あるいは変色が認められた。

スプルースでは送り速度200mm/min、工具回転数12000rpmの条件で全ての試験体が炭化し、圧下量1.5mm、工具回転数8000rpmの条件でも炭化が生じた。

表1 加工後の表面の評価（スギ）

送り速度 (mm/min)	圧下量 (mm)	工具回転速度(rpm)			
		400	4000	8000	12000
200	0.5	○	○	○	○
	1.0	△	△	△	△
	1.5	×	×	×	×
3000	0.5	○	○	○	○
	1.0	○	△	△	△
	1.5	×	×	×	×

○:良好 △:微細な皺, 軽微な変色 ×:割れ, 炭化

表2 加工後の表面の評価（スプルース）

送り速度 (mm/min)	圧下量 (mm)	工具回転速度(rpm)			
		400	4000	8000	12000
200	0.5	○	○	○	×
	1.0	○	○	△	×
	1.5	×	○	×	×
3000	0.5	○	○	○	○
	1.0	○	○	○	○
	1.5	×	×	×	×

○:良好 △:微細な皺, 軽微な変色 ×:割れ, 炭化

表3 加工後の表面の評価（パイン）

送り速度 (mm/min)	圧下量 (mm)	工具回転速度(rpm)			
		400	4000	8000	12000
200	0.5	○	○	○	○
	1.0	○	○	○	○
	1.5	△	○	○	△
3000	0.5	○	○	○	○
	1.0	○	○	○	○
	1.5	△	○	○	△

○:良好 △:微細な皺, 軽微な変色 ×:割れ, 炭化

送り速度200mm、圧下量1.5mm、工具回転数400rpmの条件と送り速度3000mm/min、圧下量1.5mmの全ての回転速度で割れが生じた。また、送り速度200mm/min、圧下量1.0mm、工具回転速度8000rpmの条件では変色が認められた。その他の条件では良好な加工が可能であった。

パインでは他の2樹種に比べて良好な加工性が認められ、送り速度200mm/min、圧下量1.5mm、工具回転速度12000rpmの条件で軽微な変色が認められたものの、炭化したものはなかった。また、圧下量1.5mmで、送り速度200mm/min、工具回転速度400rpmの条件と送り速度3000mm/min、工具回転速度400rpm、12000rpmの条件で微細な皺が認められたが、割れを生じた試験体はなかった。

3-3 加工条件とスプリングバックの関係

回転工具を用いた表層圧密加工を行うと、工具が通過した後に、寸法がいくらか回復する。加工の精度を向上させるためには、この変形回復の程度を把握して

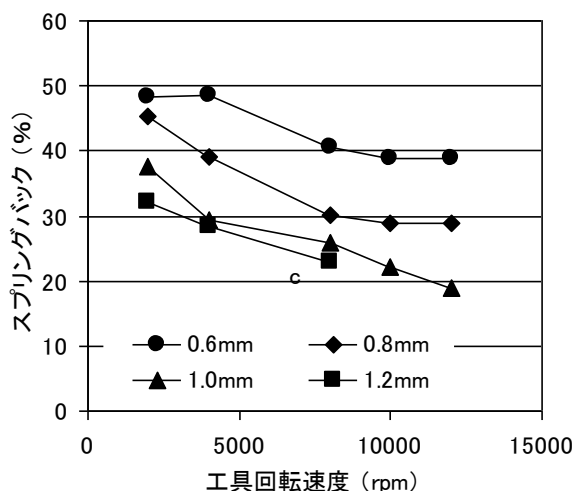


図3 加工条件とスプリングバックの関係

おく必要がある。そこで、圧縮した量に対する回復量をスプリングバックとして次式の通り定義し、工具回転速度と圧下量を変化させて表層圧密加工を行い、そのときのスプリングバックについて検討を行った。

$$\text{スプリングバック(\%)} = \frac{\text{回復量(mm)}}{\text{圧縮量(mm)}} \times 100$$

図3に結果を示す。いずれの圧下量においても工具回転速度が大きくなるにつれてスプリングバックが小さくなる傾向を示した。また、同一の工具回転速度で比較すると、圧下量が大きくなるほどスプリングバックは小さくなった。ただし、圧下量1.0mmや1.2mmの条件では皺、割れや炭化といった表面の劣化が認められるため、実用上は0.8mm程度の圧下量で加工する必要があると思われる。

3-4 耐摩耗性

試験体の耐摩耗性を評価するために、試験体の表層を工具回転速度8000rpm、送り速度200mm/minで0.5mm圧縮した試験片を作製し、テーバー型摩耗試験機を用いて100回転毎の重量変化と厚さの変化を測定した。スギの結果を図4および図5に示す。この図から、重量変化、厚さ変化ともに、圧密材の方が無処理材と比較して変化が小さく、耐摩耗性が向上していることが確認された。これらの傾向はスプルース、パインにおいても同様に認められた。また、圧密材では重量変化に対する厚さ変化が無処理材と比較して小さいが、これは圧密によって表面が高密度化しているためであると考えられる。

3-5 寸法安定性

圧密材では使用時の寸法安定性が問題となる。本研

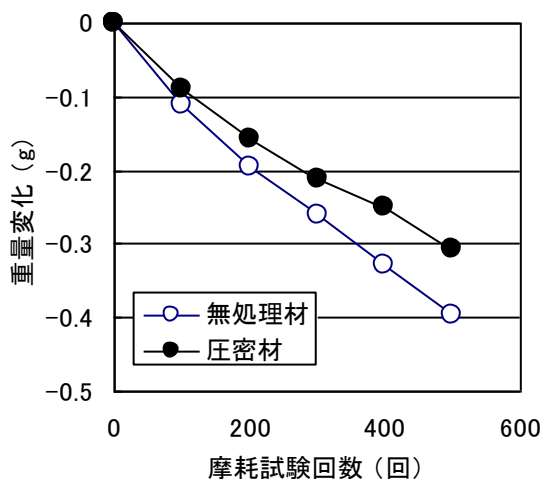


図4 摩耗試験による重量変化

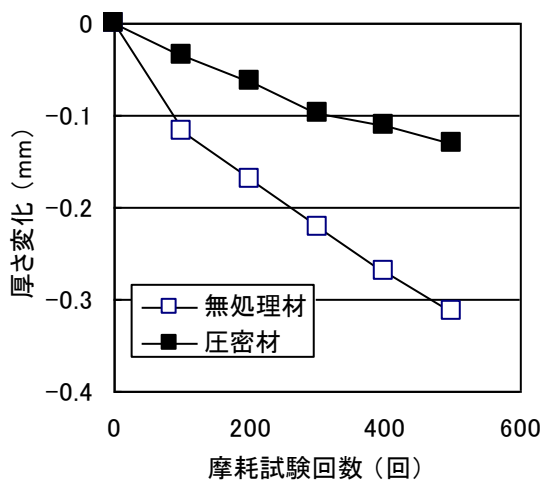


図5 摩耗試験による厚さ変化

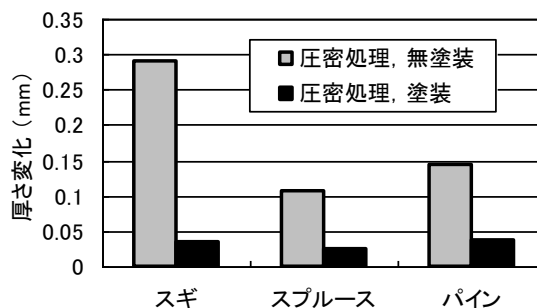


図6 耐湿試験後の厚さ変化

究では造膜型の塗装による寸法安定性の付与を試みた。工具回転速度8000rpm、送り速度200mm/min、圧下量0.5mmの条件で作製した試験体に、2液型ウレタンクリアー塗料を用いて塗装し、耐湿試験を行った。耐湿試験には恒温恒湿器を用い、温度23℃、相対湿度50%で2時間調湿した後、温度40℃、相対湿度95%で16時間、続いて温度23℃、相対湿度50%で8時間調湿させた後

の厚さ変化を測定して評価した。結果を図6に示す。いずれの樹種においても、塗装によって無塗装の試験体に比べて寸法の変化を抑えることが可能であった。

3-6 曲面への適用

3次元CAD/CAMシステムおよびNC工作機械を用いて、表層圧密加工の曲面への適用を試みた。加工は、CADソフト(Rhinoceros4.0)を用いて曲面形状を持ったモデルを作製し、これをCAMシステムで切削および圧縮データを作成した。ここで、圧縮データは切削パスから圧縮させたい量をオフセットさせて作成した。これらのデータを使い、NC工作機械を用いて切削および表層圧密加工を連続して行った。図7に工具回転速度8000rpm、送り速度200mm/min、圧下量0.6mmの条件で加工した部材を示す。このように凸形状、凹形状を有する試験体に対しても、加工条件を適切に選定することで3次元形状への表層圧密加工が可能であることが確認された。



図7 曲面へ表層圧密加工した試作品

4 まとめ

軟質な針葉樹材を家具部材として用いるために、スギ、スプルース、パインの3樹種について回転工具を用いた木材への表層圧密加工を試み、次の1)-5)の結論を得た。

- 1) 加工条件を適切に制御することで、木材表面を選択的に圧密加工することが可能であった。ただし、工具などの加工条件によっては皺や変色、あるいは割れや炭化といった欠陥が生じることがある。
- 2) 工具回転速度が大きくなるほど、また圧下量が大きくなるほどスプリングバックは小さくなり、加工直後の寸法精度が高くなる傾向が認められた。
- 3) 表層圧密加工した材では耐摩耗性が向上した。
- 4) 塗装によって変形の回復を抑え、寸法安定性を付

与することができた。

- 5) 3次元CAD/CAMシステムとNC工作機械を組み合わせることで、曲面を持った部材への表層圧密加工も可能であった。

5 参考文献

- 1)井上雅文, 則元京, 大塚康史, 山田正: 木材学会誌, 36巻11号, pp969-975(1990)
- 2)伊藤貴文, 石原茂久: 木材学会誌, 43巻1号, pp52-60(1997)
- 3)棚橋光彦: 木材工業, 53巻12号, pp589-594(1998)
- 4)宇高英二, 古野毅: 木材工業, 58巻4号, pp171-176(2003)
- 5)井上雅文, 足立幸司, 大前宏輔, 小原光博, 金山公三: 木材学会誌, 51巻2号, pp104-109(2005)
- 6)長谷川良一, 児玉順一: 岐阜県生活技術研究所研究報告, No. 9, pp50-57(2006)

固相窒素吸収法による炭素含有 Ni-free高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の創製と衝撃破壊 (第2報)

小野本 達郎*1

Creation and Impact Fracture of Carbon Added Ni-free High Nitrogen Austenitic Stainless Steel by Solution Nitriding (2nd report)

Tatsuro Onomoto

高窒素オーステナイト系ステンレス鋼 (以下, 高窒素 γ 鋼) は, 面心立方金属 (以下, fcc金属) であるにもかかわらず, 低温になると脆性的な破壊を示す。この特異な現象は, 窒素濃度の増加に伴い顕著になる。前報では, 窒素を炭素にて一部置換することで γ 安定化を図った炭素含有Ni-free高窒素 γ 鋼を, 固相窒素吸収法により創製した。本研究では, Fe-25Cr-1.1(N+C)組成の炭素含有Ni-free高窒素 γ 鋼の延性-脆性遷移挙動を調査し, 本鋼種における低温脆性の改善には窒素濃度の低減が有効であることを確認した。

1 はじめに

炭素 (C) や窒素 (N) を含まないオーステナイト系ステンレス鋼 (以下, γ 鋼) は, 低温でも塑性変形が容易であるため液体窒素温度でも低温脆性を示さない。それに対して, 高窒素 γ 鋼はfcc金属であるにもかかわらず, ある臨界の温度以下になると脆性破壊を示し, その遷移温度は窒素濃度の増加に伴い上昇する傾向にある¹⁾。低温脆性の改善には窒素濃度の低減が有効であると考えられるが, 安易な窒素濃度の低減は熱力学的に γ 不安定化を招くだけでなく, 窒素の固溶強化などの魅力を著しく損なってしまふ。この解決策として窒素と同様に強力な γ 安定化元素でかつ固溶強化能が大きい炭素を窒素と複合添加すれば, あまり強度を低下させずに熱力学的 γ 安定化に必要な窒素濃度の低減が期待できる。最近の研究でGavriljukら²⁾は, γ 鋼に窒素と炭素を複合添加すると, 各自を単独添加する場合に比べて自由電子濃度が増大し, 原子間結合がより金属的になるため, 優れた加工性や靱性を維持したまま高強度化できると報告している。以上を踏まえて, 前報³⁾では, 著者らが従来から研究しているFe-25Cr-1.1N組成のNi-free高窒素 γ 鋼^{4,5)}をベース材とし, 熱力学計算ソフト (Thermo-Calc) を用いて窒素と炭素の総量が約1.1%でかつ γ 単相組織を得るための合金設計ならびに固相窒素吸収処理条件を詳細に検討し, 窒素濃度の低減を図ったFe-25Cr-1.1(N+C)組成の炭素含有Ni-free高窒素 γ 鋼の創製について報告した。

本研究では, 高窒素 γ 鋼の低温脆性改善に向けた基礎的な試みとして, Fe-25Cr-1.1(N+C)組成の炭素含有Ni-free高窒素 γ 鋼における延性-脆性遷移 (以下, DBT) 挙動について調査した。

2 実験方法

供試材は, 炭素無添加の Fe-25Cr-1.1N(γ)合金, 炭素と窒素を複合添加した Fe-25Cr-0.3C-0.8N(γ)合金および Fe-25Cr-0.6C-0.5N(γ)合金の3鋼種とした。各試料は, Cr量が25%で一定であり, (N+C)の総量が約1.1%に制御された γ 単相組織³⁾である。各試料を以下では, それぞれ1.1N合金, 0.3C-0.8N合金および0.6C-0.5N合金と呼ぶ。

衝撃試験は, 図1に示すJIS⁶⁾に準拠したVノッチ

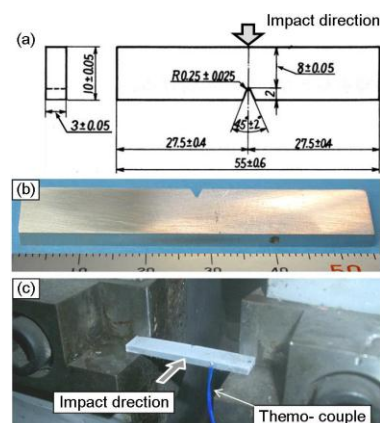


図1 衝撃試験片

(試験片形状 (a), 据え付け状況 (c))

*1 機械電子研究所

試験片（試験片幅：3mm）を用いて、シャルピー衝撃試験機（梶島津製作所：シャルピー300J）にて実施した。試験片は、シリコンオイル中にて加熱あるいは液体窒素中にて冷却し、試験温度は熱電対を試験片に設けた小穴に挿入して実測した。試験後の試験片は、外観や破断面を肉眼あるいは走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。靱性評価は、試験片の破壊に要したエネルギーを試験片の初期断面積で割った値（衝撃値）を用いた。

3 結果および考察

3-1 延性-脆性遷移挙動

図2は各試料のシャルピー衝撃値と試験温度の関係を示す。図中には同一形状の試験片で実施したSUS304の結果も併記している。一般に、SUS304のようなfcc金属はDBTを示さない。それとは対照的に同じfcc金属であるにもかかわらず、高濃度の窒素を含有する1.1N合金、0.3C-0.8N合金および0.6C-0.5N合金は、体心立方金属（bcc金属）にみられるような明瞭なDBTを示している。しかし、(N+C)複合添加した2種類の合金のDBT温度（以下、DBTT）は何れも著しく低温側にシフトしており、その温度は1.1N合金に比べて70~80Kも低い。高窒素 γ 鋼に関する討論会⁷⁾において、高窒素 γ 鋼にみられる低温脆性の発現は窒素濃度の増加に伴い転位の交差すべりが抑制されて、転位組織の形成が曲線的な転位からプラナーな転位に変化することに起因した現象であると説明されている。

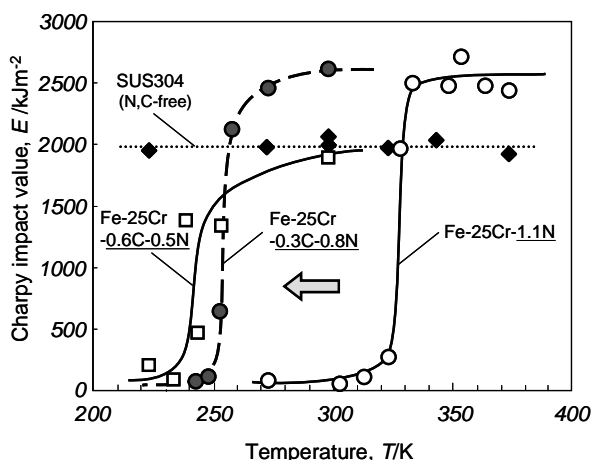


図2 シャルピー衝撃値と試験温度の関係

これを踏まえて、本研究では各試料の転位組織観察は実施していないが、窒素濃度の低減に伴う交差すべ

り頻度の上昇がプラナーな転位の形成を抑制し、それによりDBTTが著しく低下したものと考えられる。

3-2 試験片の外観および破断面

図3は試験後の試験片の例として、0.6C-0.5N合金の試験片外観を示す。298K（室温）~238Kの温度域では、試験片に大きな塑性変形が認められ、靱性に優れた破壊を生じているが、233K以下の温度域では、塑性変形が殆ど認められず試験片が完全に分離した脆性的な破壊を生じている。試験片外観から認められる変形・破壊形態は、前掲図2で示した温度と衝撃値の関係と良好に対応している。図4は0.6C-0.5N合金におけるDBTT付近（223K, 238K）の破断面を示す。脆性温度域である223K（a-1, a-2）まで温度が低下すると塑性変形を殆ど伴わずに脆性的な破壊を生じているが、延性温度域である238K（b-1, b-2）では、大きな塑性変形を伴い延性的に破壊しており、その破断面はディンプルを呈するまで脆性破壊が改善されている。

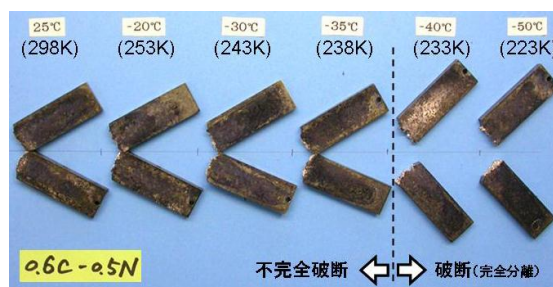


図3 衝撃試験後の試験片（0.6C-0.5N合金）

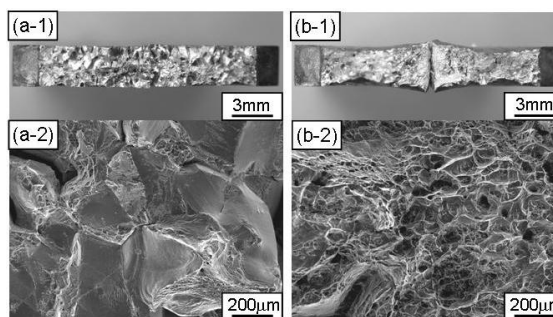


図4 DBTT付近での衝撃破断面（0.6C-0.5N合金）
（223K（a-1, 2）、238K（b-1, 2））

4 まとめ

Fe-25Cr-1.1(N+C)組成の炭素含有Ni-free高窒素 γ 鋼の延性-脆性遷移挙動について調査したところ、窒素単独添加と比べて窒素を炭素で置換して窒素濃度の低減を図ることで低温脆性が著しく改善された。今後

は、低温脆性改善のメカニズムについて詳しく検討し、さらに引張特性や成形性（例えば、伸線加工や曲げ加工）など工業的に重要な力学特性への影響も系統的に調査する予定である。また、実用化に向けては、著者が過去の報告⁸⁾で紹介している高窒素鋼線材の連続製造装置を用いて炭素含有Ni-free高窒素 γ 鋼線の製造を試みたい。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人池谷科学技術振興財団の研究助成（平成22年4月～平成23年12月）により実施したものであり、ここに謝意を表す。

5 参考文献

- 1) Y. Tomota, J. Nakano, Y. Xia and K. Inoue : *Acta Mater.*, 46, pp. 3099-3018 (1998)
- 2) V. G. Gavriljuk, B. D. Shanina and H. Berns : *Mater. Sci. Eng. A*, 481-482, pp. 707-711 (2008)
- 3) 小野本達郎, 阿部幸祐 : 福岡県工業技術センター 研究報告, No. 21, pp. 55-58 (2011)
- 4) T. Onomoto, Y. Terazawa, T. Tsuchiyama and S. Takaki : *ISIJ Int.*, 49, pp. 1246-1252 (2009)
- 5) 小野本達郎, 土山聡宏, 高木節雄, 阿部幸佑, 荒木信仁, 山口淳二 : 熱処理, 49, pp. 1-2 (2009)
- 6) JISハンドブック 鉄鋼I, 日本規格協会編, 東京, p. 131 (2000)
- 7) 土山聡宏 : *CAMP-ISIJ.*, 22, pp. 1148-1151 (2009)
- 8) 山口淳二, 荒木信仁, 小野本達郎, 土山聡宏, 高木節雄 : *CAMP-ISIJ.*, 22, pp. 1127-1129 (2009)

高窒素ステンレス鋼のスポット溶接部の継手性能評価

島田 雅博*1 中野 光一*2

Performance Evaluation of Spot Welded Joint in High Nitrogen Stainless Steel

Masahiro Shimada and Kouichi Nakano

オーステナイト系ステンレス鋼はレアメタルに指定されているニッケルを8%以上含んでおり、省資源化を図るためニッケルに代わる安価な元素の検討が急務とされている。近年、ニッケルの代替元素として窒素が注目され、窒素を固溶させた高窒素ステンレス鋼の開発が行われている。高窒素ステンレス鋼を用いた様々な溶接の研究が行われているが、スポット溶接に関する報告は少ない。本研究では、スポット溶接機を用いて高窒素ステンレス鋼の溶接を行い、得られた継手性能を従来のオーステナイト系ステンレス鋼と比較した結果、従来のステンレス鋼と同等以上の性能を確認した。

1 はじめに

家庭用品、自動車部品、化学プラント設備と幅広く用いられるオーステナイト系ステンレス鋼はニッケルを8%以上含んでいる。ニッケルは高価なレアメタルとして指定されていること、また一方で、ニッケルアレルギーのように人体に悪影響を及ぼすため、ニッケルの使用が社会問題となっている。ニッケルに代わる安価な元素の検討が行われ、オーステナイト安定化元素の窒素に着目して、窒素を鋼に固溶させる研究が行われている。近年、窒素ガス加圧式エレクトロスラグ再溶融法や固相吸収法などによる、高窒素ステンレス鋼が国内外で開発されている。高窒素ステンレス鋼の活用のため、様々な溶接の研究が行われているが¹⁻⁵⁾、短時間で溶接可能なスポット溶接に関する報告は少ない。そこで、本研究では、スポット溶接機を用いて高窒素ステンレス鋼の薄板試料を溶接し、その継手性能を従来のオーステナイト系ステンレス鋼と比較しながら検討評価した。

2 供試材料と実験方法

2-1 供試材料

本研究で用いた高窒素ステンレス鋼用の供試母材は、日本工業規格JISG4304(2005)「熱間圧延ステンレス鋼板及び鋼帯」に規定されているSUS304N2-X(LotNo. 5T8521)を用いた。供試母材の化学成分を表1に示す⁶⁾。窒素含有率の規格値は0.15~0.30wt%であり、供試母

材の窒素含有率は0.20wt%である。高窒素ステンレス鋼と比較評価するために用いた従来のオーステナイト系ステンレス鋼は、日本工業規格JIS G4304(2005)「熱間圧延ステンレス鋼板及び鋼帯」に規定されているSUS304とした。供試母材の化学成分を表2に示す。

2-2 実験方法

2-2-1 試験片

高窒素ステンレス鋼の供試母材は板厚が9mmであるため、これを機械加工により1mmに仕上げ、試験片として用いた。高窒素ステンレス鋼、従来のステンレス鋼の試験片の寸法は厚さ1.0mm、幅25mmの一定で、長さは115~150mmとした。

2-2-2 スポット溶接装置・溶接条件

実験に用いた汎用型スポット溶接機は、日立製作所製の単相交流式定置型スポット溶接機(型式:SP-AH, F115269604)で、電極材は、パナソニック溶接システム製(型式:チップホルダ REU01603, R型電極チップ RET01601)を使用した。

スポット溶接条件は、加圧力を3920N、溶接時間を0.83s(50サイクル)と一定とし、溶接電流Iを7000, 8000及び9000Aと3段階に変化させて溶接を行った。

2-2-3 引張せん断試験方法

実験に用いた引張試験機は、島津製作所製の精密万能試験機オートグラフ(型式:AG-100kNX)で、クロスヘッドスピードを1.0mm/minとして、最大荷重を試験体の溶接部強度とした。

*1 機械電子研究所

*2 九州工業大学

表1 高窒素ステンレス鋼 SUS304N2-X の化学成分

		Chemical Composition (wt%)								
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Nb
規格値	Max.	0.08	1.00	2.50	0.045	0.030	10.50	20.00	0.30	0.15
	Min.						7.50	18.00	0.15	
測定値		0.06	0.77	1.91	0.028	0.000	7.80	18.49	0.20	0.10

表2 オーステナイト系ステンレス鋼の化学成分

		Chemical Composition (wt%)								
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Nb
規格値	Max.	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	10.50	20.00		
	Min.						8.00	18.00		
測定値		0.07	0.46	0.84	0.028	0.007	8.04	18.06		

2-2-4 スポット溶接部のマクロ・マイクロ試験方法

溶接した試験片の断面を#2000までSiC耐水研磨紙で研磨した後、1~0.06μmのアルミナ粉末を用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた。エッチングは塩酸と硝酸を3:1に混合した溶液を用いて行った。マクロ観察は実体顕微鏡を用いて行い、倍率は25倍とした。またマイクロ観察は光学顕微鏡を用いて行い、倍率は100倍とした。

2-2-5 EPMAによる面分析・線分析方法

溶接した試験片の断面に対して、日本電子製EPMA（型式：JXA-8200）による分析を行った。調査する成分元素は窒素、クロム、炭素、ニッケルとした。窒素濃度はSUS304に窒素を0.060wt%、0.172wt%、0.285wt%、及び0.387wt%吸収させた試料を用いて検量線を作成し、得られた検量線を用いて測定を行った。

3 実験結果と考察

3-1 断面マクロ・マイクロ観察結果

断面マクロ試験は、ASME (Sec IX QW-196.1) ⁷⁾ に従って評価した。溶接後の断面マクロ組織を図1に示

す。図1から得られた3条件のナゲット径、溶込み深さを表3に示す。

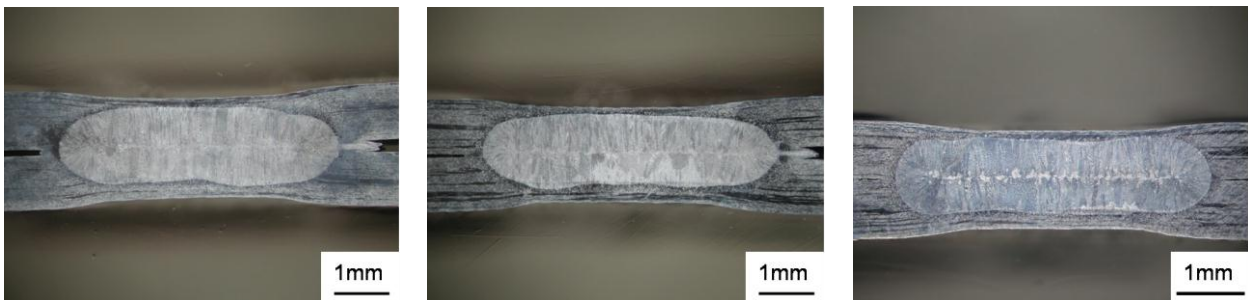
表3 溶接後のナゲット径と溶込み深さ

溶接条件	7000A	8000A	9000A
ナゲット径 (mm)	5.1	5.4	5.8
溶込み深さ (mm)	1.4	1.3	1.3

母材厚さ1mmの最小ナゲット径は3mm以上、また溶込み深さは0.4~1.6mmの範囲という規格値に対し、本実験結果はこの値をすべて満足するものであった。また、ナゲット中心部における断面マイクロ組織観察の結果、接合界面を中心に通電方向に伸びている樹枝状晶が確認され、中心部から加熱されていることを示唆している。

3-2 EPMA(面分析)結果

溶接電流9000Aで接合を行った試験片の断面における面分析の結果を図2に示す。窒素、クロムの濃度分

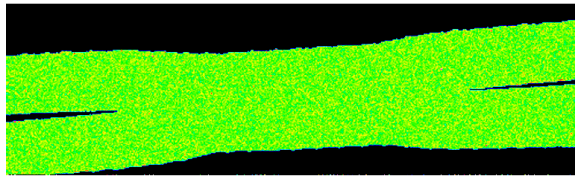


(a) $I = 7000 \text{ A}$

(b) $I = 8000 \text{ A}$

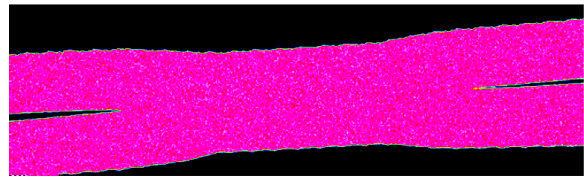
(c) $I = 9000 \text{ A}$

図1 溶接後の断面マクロ組織



1 mm

(a) 窒素



1 mm

(b) クロム

図2 接合試験片の断面における EPMA 面分析結果 (I = 9000 A)

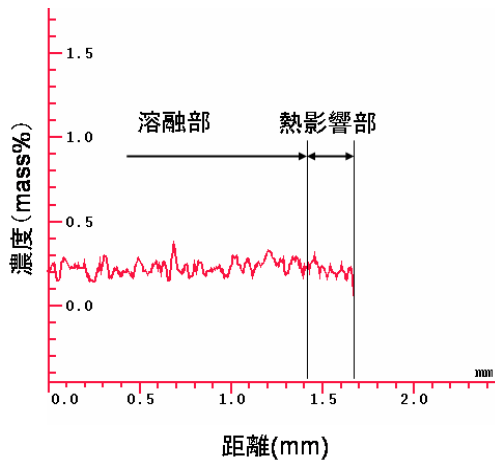


図3 窒素の定量分析結果 (I = 9000 A)

布は溶融部と母材部で大きな違いは確認されず、化学組成の変化は認められなかった。溶接電流9000Aで接合を行った試験片のナゲット外周部において、検量線を用いた窒素濃度の測定を行った結果を図3に示す。図から接合後も窒素濃度は多少増減しながらも母材と同等の0.2wt%を維持しており、溶接による窒素の減少は確認されなかった。接合時間が1秒以下と短時間であ

るため、窒素の減少を抑制できたと考えられる。

3-3 溶接電流とナゲット径の関係

高窒素ステンレス鋼のスポット溶接における溶接電流とナゲット径の関係を図4に示す。ナゲット部の溶融は接合部での電気抵抗に依存するジュール発熱によるため、電流が増加するにつれてナゲット径が増加したと考えられる。

3-4 溶接電流と継手強度の関係

高窒素ステンレス鋼のスポット溶接における溶接電流とせん断荷重の関係は、電流とナゲット径の関係のように電流に比例せず、8000Aの試験条件で最小を示した。強度を荷重ではなく応力で比較するため、ナゲットを円と仮定して強度を応力で整理した結果を図5に示す。7000Aの接合条件にてせん断応力は最大を示し、8000A、9000Aの条件では、応力はほぼ一定であった。引張破面の比較を行ったところ、7000Aの試験片からはちりは確認されず、8000A、9000Aの試験片からはちりが確認された。ちりの発生が確認された2条件でせん断応力が低下したことから、ちり発生時にマイクロポロシティの発生や、微量の酸素などが溶融金属

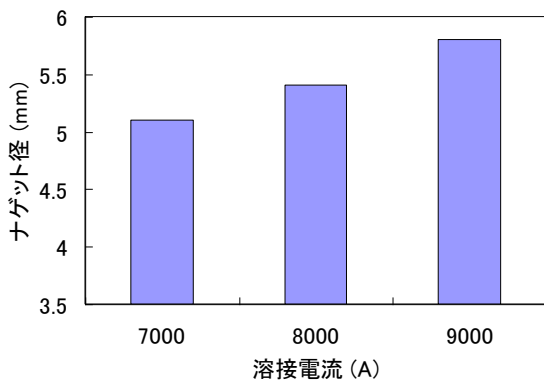


図4 溶接電流とナゲット径の関係

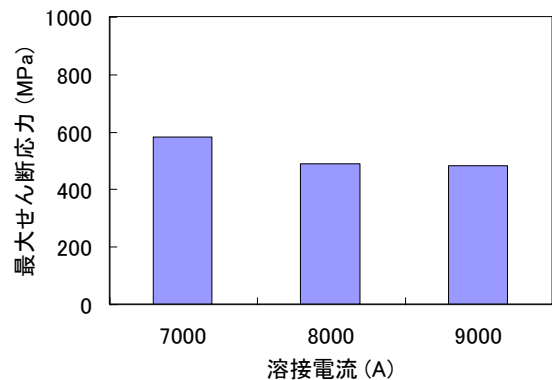


図5 溶接電流とせん断応力の関係

に混入して化合物の生成が起きていることも考えられる。

3-5 従来のステンレス鋼(SUS304)との比較評価

高窒素ステンレス鋼のスポット溶接部の引張せん断試験では全ての条件でプラグ破断したのに対し、SUS304の溶接部の場合にはシャー破断を示した。また従来材のSUS304のせん断強度は高窒素ステンレス鋼と比べて約1割低い値を示していた。高窒素ステンレス鋼は窒素の影響で母材強度が上昇するため、せん断強度でも比較的高い値を示したと考えられる。引張せん断試験における高窒素ステンレス鋼 (SUS304N2-X) と従来のオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) の強度比較を図6に示す。

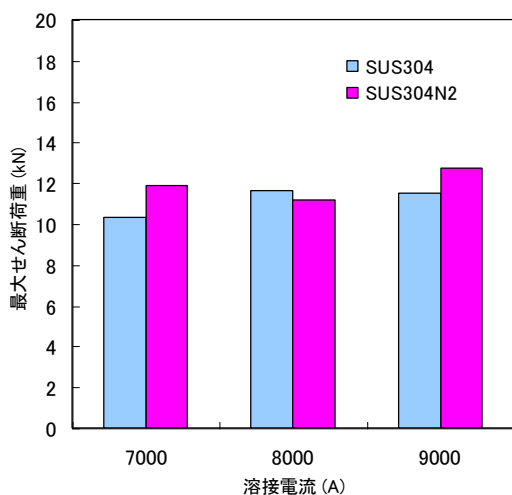


図6 引張せん断試験における高窒素ステンレス鋼と従来のステンレス鋼の強度比較

ASMEでは、厚さ1mmのスポット溶接の場合、幅25mm、長さ100mm以上の試験片で引張せん断試験を行い、594kgf (5.82kN) 以上あることが規定 (QW-462.9⁷⁾、QW-462.10⁷⁾) されている。今回評価した高窒素ステンレス鋼の場合、3条件とも9kN以上の強度を示し、継手強度として十分なことが示された。

4 まとめ

スポット溶接機を用いて高窒素ステンレス鋼の薄板試料を溶接し、その継手性能を従来のオーステナイト系ステンレス鋼と比較しながら検討評価した結果、以下のことがわかった。

1) 溶融部断面で窒素、クロムの濃度変化は確認され

なかった。

2) 3条件をせん断応力で整理したところ、ちりの発生が確認された8000A、9000Aの試験片は、ちりが発生しなかった7000Aの試験片より強度の低下が確認された。

3) 溶接部の引張せん断試験の結果、高窒素ステンレス鋼の場合はプラグ破断したが、SUS304の溶接部の場合はシャー破断した。また、SUS304のせん断強度は、高窒素ステンレス鋼と比べ、約1割低い値を示した。

4) 溶接電流7000A、8000A、9000Aの全ての条件でASMEのマクロ組織、せん断強度の規格を満たしていた。

5 参考文献

- 1) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破祐: 溶鉄の窒素溶解度及び窒素溶解度に及ぼすVia族元素の影響, 鉄と鋼, 第68巻, 第8号, pp. 946-955, (1982)
- 2) 小川真, 平岡和雄, 片田康行, 相良雅之, 志賀千晃: 溶接学会論文集, 第20巻, 第1号, pp. 96-105, (2001)
- 3) 小川真, 平岡和雄, 片田康行, 相良雅之, 塚本進, 志賀千晃: 溶接学会論文集, 第20巻, 第1号, pp. 106-113, (2001)
- 4) 中野光一, 安西敏雄, 西尾一政, 梶原健一: 西日本腐蝕防蝕研究会 ((社)表面技術協会九州支部, (社)腐食防食協会九州支部), Vol. 49, No. 3, pp. 18-19, (2009)
- 5) 中野光一, 安西敏雄, 山口富子, 西尾一政: 溶接学会九州支部講演論文集, 第7号, pp. 41-44, (2010)
- 6) 中野光一, 島田雅博: 高田技報, Vol. 22, pp. 4-9 (2012)
- 7) The American Society of Mechanical Engineers: An International Code 2010 ASME Boiler & Pressure Vessel Code, 2010 Edition, (2010)

県内表面処理中小企業への自動車産業参入に向けた技術支援について

古賀 義人*¹ 中野 賢三*¹ 古賀 弘毅*¹

Technical Supports to Join the Automotive Industry to Surface Processing Enterprises in Fukuoka

Yoshito Koga, Kenzo Nakano and Hiroki Koga

福岡県への自動車メーカー、関連企業の進出により、県内での自動車部品の生産は増加している。県内自動車メーカーは地元調達率の向上を推進しており、県内企業の自動車産業への参入は更に進むと考えられる。機械電子研究所材料技術課では、企業ニーズに適合する保有技術の提供により、県内表面処理企業の自動車産業への参入拡大の支援を実施している。本報告では、次世代自動車に必要となる表面処理技術について調査を行い、県内表面処理企業の取り組める課題を整理し、材料技術課が保有する技術シーズの活用の可能性について検討した。

1 はじめに

自動車産業においては、次世代自動車であるハイブリッド車・電気自動車の普及により車体各部に要求される材料特性は今後大きく変化すると予想される。この中でも軽量化は強く求められており、電装系、バッテリー、パワートレインなどで表面処理技術を活用した軽量化・小型化の技術開発が積極的に試みられている¹⁻³⁾。

著者らは、従来から県内中小企業との共同で、めっき、化成処理、溶射などの表面処理およびその周辺技術に関する研究開発を実施している⁴⁾。このため、自動車メーカーのニーズや県内表面処理企業の固有技術に関するより詳細な情報と著者らの保有技術を組み合わせることで、より効果的な技術支援ができると期待している。

本研究では、まず県内表面処理企業を訪問し、工場見学や聞き取り等を行い、表面処理企業の動向を調査するとともに、自動車メーカーの技術者による講演会を開催するなど川下企業のニーズの把握を行った。これらの結果を踏まえ、著者らの保有技術と表面処理中小企業の固有技術を組み合わせた研究開発の提案を3件（うち2件は助成事業）行った。

2 技術動向の調査方法および調査結果

県内外の表面処理企業28社（めっき企業および溶射企業）を訪問し、聞き取り調査を行った。聞き取り項目は、主たる川下企業、研究開発意欲、オリジナル

技術の開発状況、研究提携先の有無の4項目とした。

また、次世代自動車向けの表面技術に関するニーズ調査の一環として、「次世代自動車向け表面処理技術の最前線」と題し、トヨタ自動車（株）の技術者を招聘して講演会を開催するとともに、情報の収集を図った。

さらに、前述の講演会では参加者へのアンケートにより、関心の高い分野、自動車分野への参入などについて調査を行った。

2-1 表面処理企業への調査結果

県内めっき企業14社についての聞き取り調査結果を、図1に示す。図1 A)に示す様にめっき企業の主たる川下企業は、自動車関連が27%、電子機器関連が40%となっている。電子機器関連の中には車載部品が含まれているので、県内のめっき企業の多くは既に自動車関連の発注を受けていることが推測される。一方、2009年福岡県製造品出荷額の業種別額では⁵⁾、輸送用機械2兆1,300億円に対して、電子・デバイス2,595億円、電気機械器具製造業2,169億円となっている。図1 A)の結果と工業製品出荷額の数字は全く性質の異なる数字であるため直接的な比較はできないが、自動車メーカー各社の九州での調達率向上の呼びかけも考え合わせれば、めっき企業の自動車関連企業との取引は大きく拡大できる可能性が期待される。研究開発状況については、研究開発型企業は36%（図1 B)）、川下企業への技術提案に積極的な企業の比率は21%（図1 C)）、大学等と研究連携を行っている比率は14%（図1 D)）と著者らの予想よりも低い割合となっている。

*1 機械電子研究所

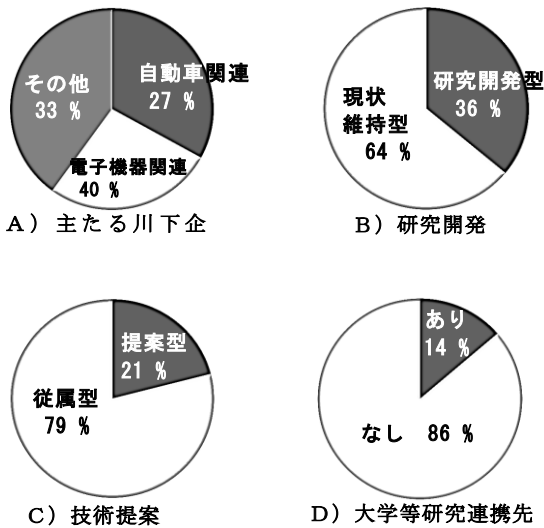


図1 県内めっき企業への聞き取り調査結果

めっき企業が高付加価値なめっきの開発を試みるには、大学・試験研究機関との連携を持つことが望ましいので、著者らとの連携を強化していくことを検討している。

また、県内溶射企業について聞き取り調査を行い、自動車メーカーとの取引のためには、問題点として以下の2点があげられるとの意見を得た。

- ①自動車分野に進出するためには、技術的対応のためにも、会社に一定の規模が必要と考えられる。
- ②既に自動車部品メーカーおよび自動車メーカーが溶射施工を内製化している。

県内溶射企業の自動車産業に対する参入意欲は10年前と比較して高くなっており、参入を目指して開発を行っている県内企業はあるものの、本格的な参入には至っていない。しかしながら、溶射は比較的新しい技術分野であるために、溶射企業の開発指向は高く、技術提案、研究開発は一般的に行われている。また、日本溶射工業会と日本溶射学会の結びつきも強く、産学の連携は比較的密であることから、溶射業界は自動車メーカーの技術要求に対する対応力・提案力は潜在的には高いと思われる。

めっき企業、溶射企業に共通して言えることは、施工した製品が海外まで流通している企業は比較的受注量が多い。表面処理企業の今後の展開の方向性のひとつを示唆していると考えられる。

2-2 自動車メーカーニーズの調査

福岡県に自動車工場が立地している自動車メーカー各社は部材の地元調達率の向上を目標に掲げ、調達率

向上促進を図っている。しかし技術的に地元表面処理業者から調達困難な重要部品については、依然として名古屋地区などから調達しており、この結果、地元調達率は60%程度となっている⁶⁾。このため、福岡県も地元調達率70%を目標として掲げて、参入企業の支援を図っている。

九州地域の自動車部品に関する輸入量の比較を表1に示す⁷⁻⁸⁾。近年、グローバルでの価格競争が激しくなっており、中国などからの輸入が大幅に増えている。今後地元調達率の向上のためには、よりニーズに基づいた技術レベルの底上げが必要な状況にあると考えられる。

表1 九州地域における自動車部品の輸出入額⁷⁻⁸⁾

	2002年	2010年
輸入額	325	372 (+14.5%)

(単位：億円)

そこで本調査で実施した講演会では、講師に自動車メーカーの技術ニーズについて講演いただくように依頼した。この結果、将来のめっき技術へのニーズとしてABS樹脂以外の樹脂への高密着性めっき技術やナノ抑制可能なめっき技術の開発があげられるとともに、次世代自動車に必要な二酸化炭素削減、燃費向上などの環境課題に対する表面処理技術適用事例、直噴エンジン用ポンプへのPTFE(テフロン)分散無電解ニッケルめっき適用での摺動特性改善による燃費向上事例、ドアミラー等の樹脂上装飾めっきへのダイレクトめっき技術適用での工程短縮による環境負荷物質低減事例、などのニーズに基づいて実施された開発が紹介された。

また、講演に加えて、別途実施したニーズ調査結果を合わせて考察することで、著者らが取り組める可能性の高い表面処理分野での自動車メーカーのニーズとして、マグネシウム合金の表面処理、溶射による高強度の皮膜の形成、電池材料、パワーコントロールユニットのヒートシンクなどがあることが判明した。

2-3 講演会出席企業へのアンケート

また、企業状況の調査のため前述の講演会にてアンケート調査を実施したので、この結果を図2に示す。アンケートの回答数は36、回答率66.7%で、回答者の専門分野は、表面処理23名、電気2名、加工・製造5名、機械1名、その他5名であり、表面処理企業の

担当者が多く出席している講演会であった。

図 2 A)に関心の高い表面処理技術分野を示す。自動車向け表面処理技術の分野のうち、最も関心が集まっていた分野は、「防錆」を目的とした表面処理分野であった。

B)に自動車産業への参入状況を示す。既に参入している企業は 64%、今後参入を目指している企業は 8%であった。講演内容については、89%の参加者が参考になったと回答しており、参入の有無に係わらず自動車産業への関心は強く、表面技術企業が自動車産業に大きな影響を受けていることが示されている。

C)に研究開発に必要としているものについての質問に対するの回答を示す。「技術者のスキルアップ」が 35%、「人材」27%となっており、優秀な人材も求めていることが判る。著者らは、九州めっき工業組合主催の「電気めっき技能検定学科講習会」への講師派遣および公益財団法人 飯塚研究開発機構の実施する「めっき処理技術者人材育成事業」への協力を努めているが、今後も協力関係の維持・発展が必要であることが明らかとなった。

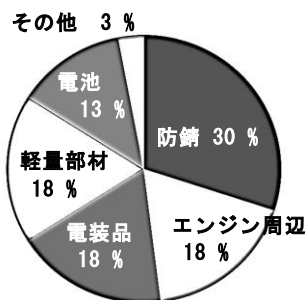
3 保有技術の検討

著者らは、従来から表面処理技術に関する研究開発を実施している。今回自動車分野でのニーズ調査に基づき、自動車分野に適応可能性が高いと思われる技術について検討を行った。

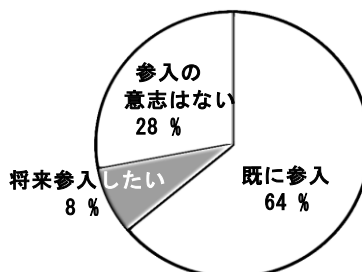
3-1 軽量部材への表面処理技術

燃費向上の観点から軽量部材の活用は重要であり、マグネシウム合金もその候補のひとつである。マグネシウム合金は耐食性に劣るが、ハイブリッドカーなどの次世代自動車では軽量化のため、さらに軽量部材の活用が多くなると考えられる。

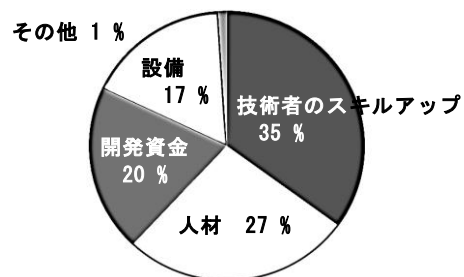
マグネシウム合金の耐食性を改善する技術として化成処理がある⁹⁻¹⁰⁾。しかし、化成処理は耐食性に劣るため耐食性が求められる環境では使用できず、マグネシウム合金の普及が進まない要因のひとつであった。著者らは、マグネシウム合金の耐食性向上を目的として県内表面処理企業と共同で新規化成処理技術の開発を行った。本処理により得られる皮膜の耐食性を塩水噴霧試験により評価した。その結果、図3に示すように塩水噴霧試験96時間後の白さび発生は認められなかった。



A) 関心の高い分野

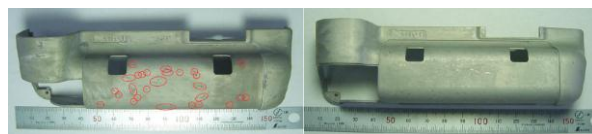


B) 自動車産業への参入について



C) 技術開発に必要なもの (複数回答)

図2 講演会でのアンケート結果



A) 他社製品 (白さび発生) B) 本処理品 (白さびなし)

図3 塩水噴霧試験96時間後の外観

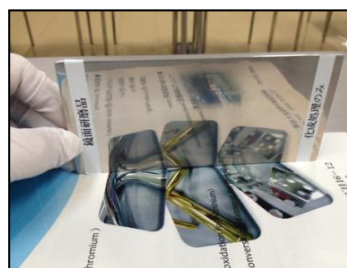


図4 鏡面加工したマグネシウム合金への本処理品外観

これは、クロメート処理された亜鉛めっきと同等の耐食性を有するものである¹¹⁻¹²⁾。また、図4に鏡面研磨したマグネシウム合金に対して本処理を行った結果を示す。外観は鏡面光沢を維持し、変色は認められな

かった。このことは、本処理がマグネシウム合金に対して鏡面研磨やヘアライン加工などの金属下地の意匠性を損なうことなく耐食性皮膜を被覆できることを示している。この技術を活用し、今後の自動車部材への応用やマグネシウム合金の金属質感を生かした新たな製品開発について外部事業を利用し検討中である。

3-2 パワートレインへの表面処理技術

自動車関連企業等へのニーズ調査によりパワートレインで必要とされる材料特性が明かとなったことから、著者らの有するシーズを活用し、パワートレインに溶射を適用する際の最適の材料の検討を行った。その結果、 Cr_3C_2 、VC、TiCなど、炭化物系の材料が適合する可能性が高いことが判明した。さらにこれらの材料について、環境基準、施工実績、材料入手の容易さ等を検討し、県内容射企業に研究開発の提案を行った。今後は助成事業の提案に向けた溶射皮膜の特性調査を実施する。

3-3 電極材料への表面技術

著者らの保有する技術シーズに、ニッケルナノ粒子合成に関する技術がある¹³⁾。そこで、ナノ粒子の電極分野での適用を検討し、積層セラミックコンデンサの内部電極材料に適用できる可能性が高いことが判明した。より詳細な研究開発を実施するため、(財)福岡県産業・科学技術振興財団「IST研究FS事業」に事業提案を行い、採択された。今後、実用化に向けて県内企業との連携を図る。

3-4 電装品へのめっき技術

バンプめっきは半導体製造装置に組み込まれて使用されるため、半導体の小型化に伴うバンプめっきの活用について調査を行ったが、バンプめっきは高額な設備投資が必要であることが分かった。このため、著者らは中小企業が取り組む課題としては困難性が高いと判断し、バンプめっき以外の車載を目的とした電装品で必要とされるめっき技術について調査を行った。この結果、ハイブリッドカー等で使用されるパワーコントロールユニットのヒートシンクがより高性能な表面処理技術を必要としていることが分かった。これらのことから、著者らは熱伝導率性の良い金属めっき膜について検討を行っている。

4 まとめ

福岡県内の表面処理企業および表面処理技術につい

て調査を行い、次世代自動車向けの部品への要求に合致する研究開発等について検討し、以下の結果を得た。

- ①県内めっき企業は既に大きな比率で自動車産業に参入している。
- ②県内表面処理企業の自動車産業への関心は高く、今後の参入の潜在的可能性は高い。
- ③表面処理企業では技術の高度化、人材育成が必要とされている。
- ④表面プロセスチームから2件の助成事業の提案と1件の研究開発の提案を行った。

5 参考文献

- 1) 平井更之右, 井上祐一:自動車技術, Vol. 63, No. 8年鑑, p. 139 (2009)
- 2) 松村隆:自動車技術, Vol. 64, No. 01, pp. 90-95 (2010)
- 3) 島崎勇一, 前田義男:自動車技術, Vol. 66, No. 4, pp. 18-27 (2012)
- 4) 古賀弘毅 他2名:福岡県工業技術センター研究報告, No. 19, pp. 95-98 (2009)
- 5) 平成23年 福岡県経済データファイル, pp. 15-18.
- 6) 九州経済産業局:平成23年度「九州次世代自動車産業研究会」報告書九州次世代自動車産業戦略, p. 29
- 7) 中国経済産業局:平成20年地域活性化調査研究中国地域・九州地域における自動車関連産業の広域連携戦略策定調査 報告書, p. 40 (2009)
- 8) 九州経済産業局:九州経済国際化データブック 2011, p. 70
- 9) 日本規格協会発行:日本工業規格 H8651 (2011)
- 10) 日本マグネシウム協会編:現場で生かす金属材料シリーズ マグネシウム, p. 245 (工業調査会, 2009)
- 11) 日本規格協会発行:日本工業規格 0201-1995「自動車部品-電気めっき通則」, p. 8 (1995)
- 12) 独立行政法人中小企業基盤整備機構編:平成20年度戦略的基盤技術高度化支援事業 研究成果報告書「次世代防錆めっきシステムの開発」Vol. 18-13_5 (2009)
- 13) 中野賢三:福岡県工業技術センター研究報告, No. 21, pp. 59-61 (2009)

LED用マイクロフレネルレンズ金型製造技術の開発

谷川 義博*¹ 安部 年史*¹

Development of the Micro Fresnel Lens Mold Production Technology for LED

Yoshihiro Tanigawa and Toshifumi Abe

LEDは、高輝度LED等の開発により、情報家電や自動車等多くの製品で利用が進み、用途の拡大が期待されている。近年使用されているLEDは、光学特性を考慮したレンズ付きLEDが多いが、小型化を考えるとレンズ部の大きさが課題となっている。メーカーでは対策として、マイクロフレネルレンズを使用した表面実装用LEDを検討している。本研究では、LED用マイクロフレネルレンズ金型の作製に転写金型製造技術を用いることで、LED用マイクロフレネルレンズ金型の短納期、低コスト金型製造技術の開発を試みた。その結果、本開発技術で高さ $40\mu\text{m}$ 、直径 2.04mm のマイクロフレネルレンズ形状を形状転写誤差 $\pm 5\mu\text{m}$ の高精度転写が可能であることが確認できた。

1 はじめに

LEDはその用途の拡大に伴い、集光や拡散など様々な光学特性が要求され、先端部に高精度なレンズを装着し販売されるようになってきた。一方、LEDが取り付けられる製品も小型化、薄型化が進んでおり、LEDの小型化、薄型化への要求も高まってきている。

LEDを小型化する場合、LEDチップ上面に突き出した凸形状のレンズの大きさが課題である。この対策の一つとして考えられているのが、レンズ部のフレネルレンズ化である。フレネルレンズとは、図1に示すように、レンズを同心円状の領域に分割することで、 t_1 の半球形状レンズの厚みを t_2 に減らしたレンズである。厚さを薄くすることで、材料を減らし軽量化も図れる。

LEDに使用されるレンズは、直径 $1\sim 4\text{mm}$ 程度の製品が多く、LEDレンズをフレネル化する場合、鋸の刃状の山高さも数十 μm と小さなものになる。

通常、このようなマイクロフレネルレンズ用の金型は、高価な超精密加工機と、ダイヤモンド工具を使

用した超精密旋削加工や、コマ状の軸付き砥石を使った研削加工¹⁾で行われる。

しかし、これらの方法では工具干渉の関係から製作可能なマイクロフレネルレンズ形状の寸法に制限が生じると共に、高価な超精密加工機を使用した長時間加工となるため、非常に高価な金型となり、低価格化が望まれるLED用金型として使用するには課題が残る。

本研究では、転写金型製造技術を用いることで、この課題を解決した、新規なLED用マイクロフレネルレンズ金型製造技術の開発を目指す。

本実験で作製するマイクロフレネル形状は従来LEDよりレンズ部厚さを40%低減した曲率半径 2mm 、山高さ $40\mu\text{m}$ で、外形 2.04mm とした。形状目標値は鋸の刃形状谷部の先端R寸法が $20\mu\text{m}$ 以下、面粗度は一般のLEDレンズ金型同様 $Rz1.0\mu\text{m}$ 以下とした。

2 研究、実験方法

2-1 マイクロフレネルレンズマスター加工実験方法

本研究で開発するマイクロフレネルレンズ金型製造技術は、大別して、マイクロフレネルレンズ形状を加工するマスター型加工工程と、作製したマスター型形状を金型材に写し取る転写工程から成る。

マスター型には耐熱性を有するセラミックスを使用しているため、加工工具にはろう材砥石を使用するが、これまでのマスター型加工方法で使用した、半球形状工具によるスラント加工とは異なり、総型工具によるZ軸方向のステップ送り加工とした。図2にマスター加工工程と転写工程の概要を示す。

図2に示すマイクロフレネルレンズマスター加工工

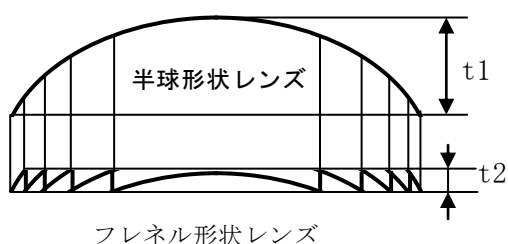


図1 半球形状レンズとフレネル形状レンズ断面比較

*1 機械電子研究所

程を説明する。初めに工具端面を微細放電ツルーイングにより半球形状に成形する。次に成形した工具を使い一番外周部のフレネル形状（1段目）の加工を行う。

1段目加工後、砥石外周を2段目の直径に微細放電で成形する。このZ軸方向の加工とツルーイングを行うことでマイクロフレネルレンズマスターを加工する。

この加工方法では、総形工具を使いZ軸方向のみでの加工を行うため、加工されるフレネル形状の真円度は工作機械主軸の回転精度となるため高精度加工が可能となる。工具は当所で開発した粒度3000、番集中度200のろう材砥石を使用した。微細放電で端面を曲率半径2mmの半球形状に成形したろう材砥石のSEM画像を図3に示す。

用いれば、形状転写誤差は $\pm 5 \mu\text{m}$ 以下、面粗度はマスターと同程度の値が得られることが確認できているため²⁾、先に述べた形状目標値と同じとした。マイクロフレネルレンズマスター加工条件を表1に示す。

表1 マイクロフレネルレンズマスター加工条件

	No. 1	No. 2	No. 3
切削速度(m/min)	40	30	20
送り量($\mu\text{m}/\text{rev}$)	0.0015		
ステップ送り量(μm)	0.5		
ジャンプ量(mm)	0.5		

2-2 マイクロフレネルレンズ形状転写実験方法

本技術で作製したマイクロフレネルレンズマスターを使い表2に示す条件で形状転写実験を行った。

表2 転写条件

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
転写荷重(N)	294			
押し込み速度(mm/sec)	0.05		0.01→0.05	
加熱温度($^{\circ}\text{C}$)	900		1000	
高温キープ時間(sec)	40	30	35	40
離型温度($^{\circ}\text{C}$)	435		450	452
押し込み深さ(mm)	0.038	0.115	0.137	0.166

金型材の加熱は高周波誘導加熱で行い、加熱終了後アルゴンガスで冷却することで、焼き入れ効果も同時に得られるようにした。転写条件を表2に示す。表2に於ける高温キープ時間とは、加熱温度が 1000°C に加熱された後、高周波加熱装置の電源をOFFにするまでの時間である。

3 結果と考察

3-1 マイクロフレネルレンズマスター加工結果

表1の条件で行ったマイクロフレネルレンズマスター形状及び中心部を基準とした時の、山部の高さや谷部の高さの設定値に対する誤差を図4に示す。形状測定は三鷹光機（株）社製NH-3SPを使用した。図4に示すように、No. 1の加工条件で加工した場合工具の破損が大きく、外周から4段目の山形状の加工が終了した時点で、加工不能となった。

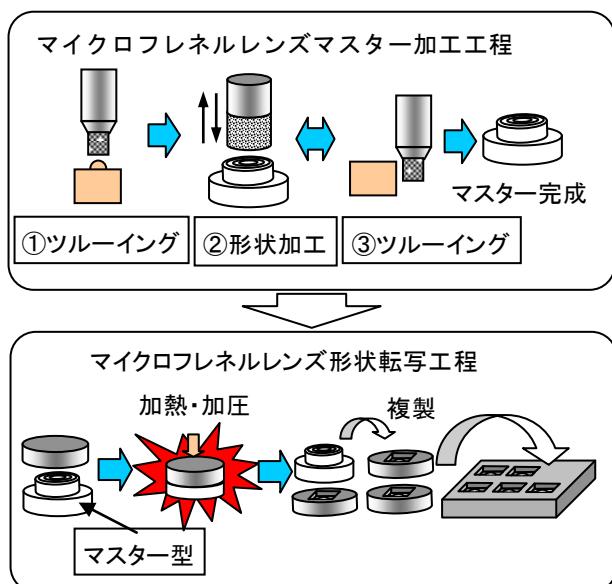


図2 マイクロフレネルレンズ転写金型製造工程概要

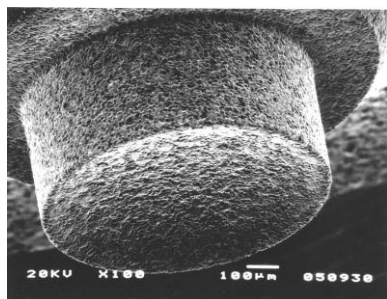


図3 半球形状に成形したろう材砥石 SEM 像

図2に示す手順で曲率半径2mm、高さ $40 \mu\text{m}$ 、マイクロフレネルレンズマスター加工実験を行った。加工機は、安田工業（株）社製YMC325を使用した。マスター加工の目標値は、過去の研究で、転写金型製造技術を

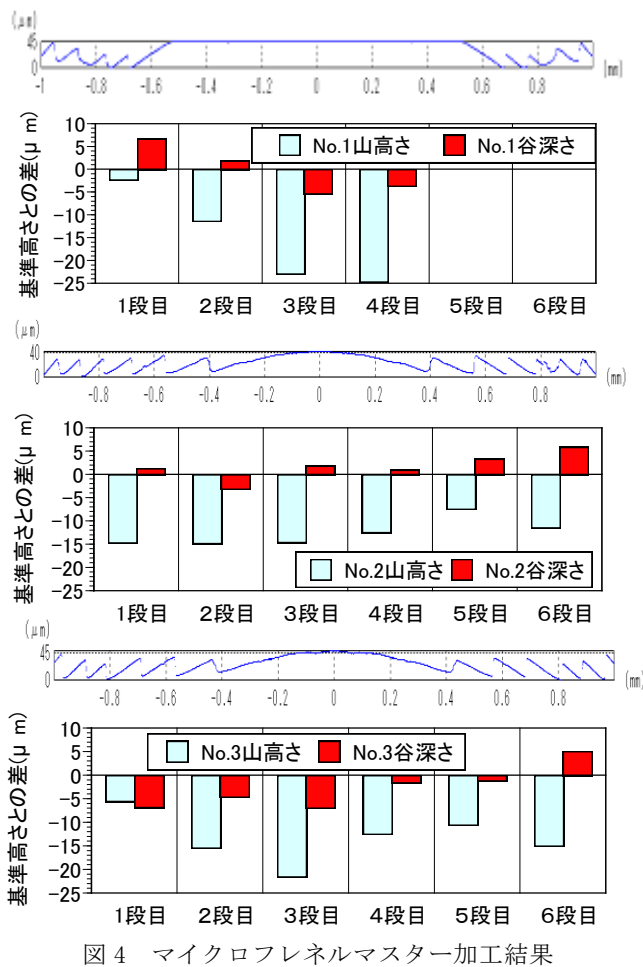


図4 マイクロフレネルマスター加工結果

加工条件No. 2とNo. 3では、中心部加工まで大きな工具損傷はなく加工は終了した。この時、鋸の刃形状谷部のR寸法は6~13 μmと目標値を達成することが出来た。しかし、面粗度に関しては、No. 2の条件でRz=2.5 μm、No. 3の条件でRz=3.4 μmと目標値を達成することが出来なかった。また、図4を見ると、フレネル形状の山の高さが中心部に比べ、低くなっているのが分かる。

これは、各山形状を加工する際、鋸の刃状の、山形状の設計値と同じ外形に成形した工具で加工するため、設定深さまで、Z軸方向に加工した時点で、山エッジ部が加工抵抗に耐えられず折損したためだと思われる。この折損を防ぐために、工具径をフレネル形状の各山加工時の設計値より5 μm程度小さく成形し、No. 3の条件で加工を行った。また、加工時の切り屑排出性を良くし、面粗度の向上を狙いステップ送りのジャンプ量を0.5mmから1.0mmとした。

加工したマイクロフレネルレンズマスター (No. 4) の写真、このマスター断面形状及び基準高さ

に対する山高さ、谷深さ誤差を図5に示す。

図5に示すように、各山加工時の工具径を5 μm小さくして加工条件No. 3の条件でマイクロフレネルレンズマスター加工を行った結果、コーナーRは目標値以下の6.47 μm、山高さ・谷深さ誤差±5 μm以下と高い精度で加工することが出来た。但し、面粗度に関してはRz=1.4 μmと目標値を達成することが出来なかった。

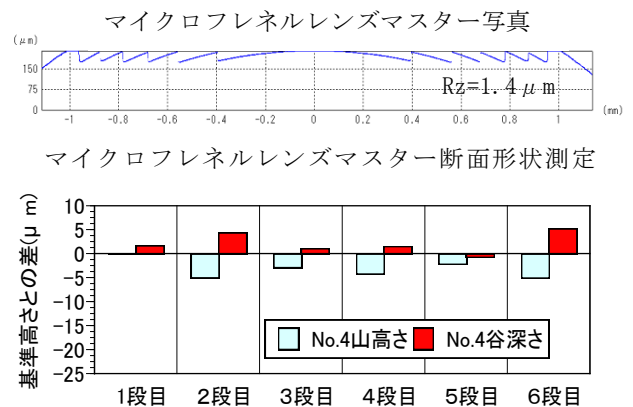


図5 マイクロフレネルレンズマスター加工結果

3-2 マイクロフレネルレンズ形状転写実験結果

図6に転写荷重、高温キープ時間一定で転写を行ったNo. 1及びNo. 4の転写形状比較を、図7に転写荷重及び転写温度 (1000℃) 一定で、高温キープ時間を30秒、35秒、40秒と変化させた時の押し込み深さへの影響を示す。

図6から転写荷重及び高温キープ時間一定の状態では、加熱温度を900℃と1000℃に変え転写を行った結果、マスター型の押し込み深さは900℃の場合0.038mmと1000℃の場合0.166mmと4.4倍程度差が生じた。これは、100℃の温度差でも金型強度大きく変化したためだと思われる。またNo. 1の条件では、フレネル形状の谷部まで十分に金型材が進入していないことが確認できる。押し込み深さに対する高温キープ時間の影響は、図7に示すように、転写荷重が同じでも、高温キープ時間が長ければ、マスター型の押し込み深さは深くなって

いることがわかる。これは、金型材が軟化する高温下で、一定加重でマスターが押し付けられるために生じるクリープ現象による影響だと思われる。

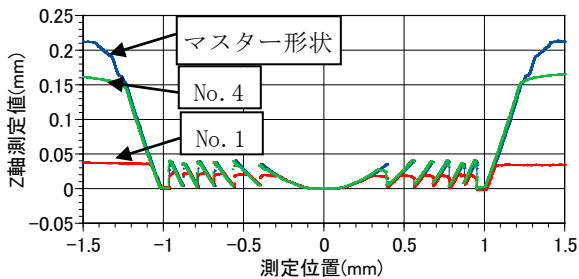


図6 押し込み深さへの加熱温度の影響

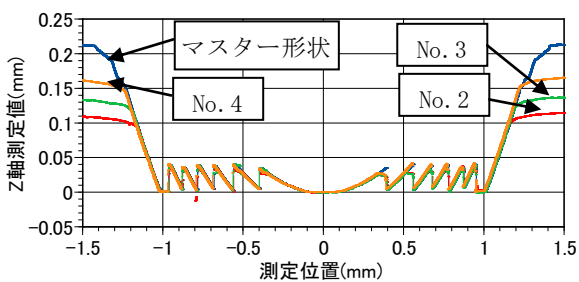
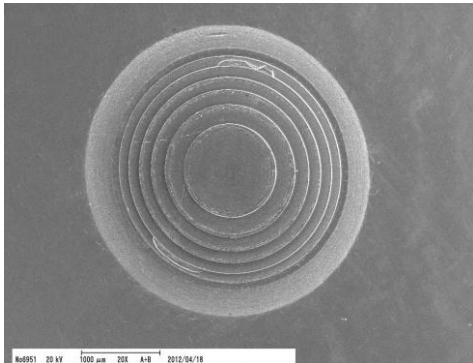


図7 押し込み深さへの高温キープ時間の影響



マイクロフレネルレンズ転写型 SEM 像

形状転写誤差＝

マスター型 Z 軸測定値－転写型 Z 軸測定値

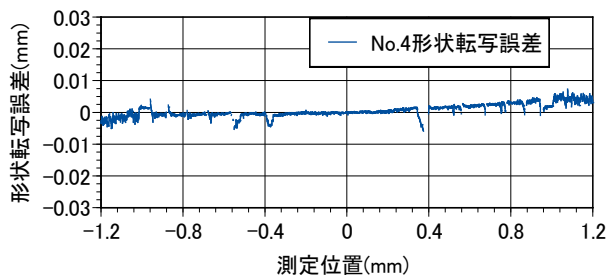


図8 条件 No. 4 でのマイクロフレネルレンズ転写結果

図8に今回の転写実験で最も深く押し込めたNo. 4の条件での転写結果SEM像とマスター型形状に対する形状転写誤差を示す。

図8に示すように、実験条件No. 4でマイクロフレネルレンズマスター形状の転写を行った結果、形状転写誤差 $\pm 5 \mu\text{m}$ 程度での転写が可能であることが確認できる。また、転写面粗度は、マスター面粗度 $Rz=1.4 \mu\text{m}$ に対し、 $Rz=1.7 \mu\text{m}$ と同程度であったが目標値の $Rz=1.0 \mu\text{m}$ を達成することは出来なかった。

4 まとめ

今回の研究で以下の結論を得た。

①直径2mm、高さ $40 \mu\text{m}$ マイクロフレネルマスターの加工において、総型工具を用いることで、先端 $R20 \mu\text{m}$ 以下、山部及び谷部の誤差 $\pm 5 \mu\text{m}$ の加工が可能であることが確認できた。但し、面粗度は $Rz=1.4 \mu\text{m}$ で、目標値の $Rz=1.0 \mu\text{m}$ を達成することが出来なかった。

②マイクロフレネルマスターを金型材POLMAXに転写した結果、従来LEDレンズより厚さを40%薄くしたマイクロフレネルレンズ形状を形状転写誤差 $\pm 5 \mu\text{m}$ で転写可能であることが確認できた。転写面粗度はマスター面粗度 $Rz=1.4 \mu\text{m}$ に対し $Rz=1.7 \mu\text{m}$ であった。

今回の研究で、転写金型製造技術を使いLED用マイクロフレネルレンズ金型の作製を行った結果、形状精度に関しては目標値を達成することが出来た。しかし面粗度に関しては目標値を達成することが出来なかった。この原因は総型工具を使ったマイクロフレネルレンズマスター加工に於いて、面粗度が $Rz=1.4 \mu\text{m}$ と目標値の $Rz=1.0 \mu\text{m}$ を達成できなかったためである。このため、総型工具を使った加工で面粗度を向上するための対策を検討する必要がある。また、今回の転写において金型材に対し、高さ $40 \mu\text{m}$ の微細形状の転写が $\pm 5 \mu\text{m}$ の精度で形状転写が可能であることが確認できたため、本技術の他の微細形状金型への展開を図る。

5 参考文献

- 1) 鈴木浩文ほか：精密工学会誌，vol.65，No.8，pp.1163-1168（1999）
- 2) 谷川義博ほか：型技術，第24巻（8号），pp.140-141（2009）

下肢麻痺者のための歩行補助装具システムの開発

渡邊 恭弘*1 奥村 克博*1 石田 康弘*1

立石 憲治*2 蜂須賀 研二*3 和田 太*3 中西 貴江*3 荒井 光男*4

Development of the Stance-Control System for Lower Extremity Dysfunction

Yasuhiro Watanabe, Katsuhiko Okumura, Yasuhiro Ishida,

Kenji Tateishi, Kenji Hachisuka, Futoshi Wada, Yoshie Nakanishi and Mitsuo Arai

下肢麻痺者は膝折れを生じるため歩行が困難である。歩行障害の対策として、膝関節を伸展位に固定する長下肢装具を使用する。長下肢装具により膝折れは防止できるが、足の振り出し時に膝の屈曲がないため歩行が困難である。そのため患者から、立脚期に膝を伸展位に固定し、遊脚期に自由に屈曲できる膝継手の要望が強い。本開発では、装具の足圧パターンから下肢運動を推定し、歩行タイミングに合わせて膝ロック状態を制御する歩行補助装具システムの開発を行った。

1 はじめに

下肢麻痺者は膝折れを生じるため歩行が困難である。歩行障害の対策として、図1のような長下肢装具を使用する。膝継手によって膝関節を伸展位に固定するために、リング状になった金具で固定する輪止め式や、膝を完全伸展させると自動的に固定になり、継手後方のレバーを引き上げることで固定を解除するスイスロック式等を使用する。これら膝継手を使用することで膝折れは防止できるが、足の振り出し時に膝の屈曲がないため歩行が困難である。

そのため患者から、立脚期に膝を伸展位に固定し、遊脚期に自由に屈曲できる膝継手の要望が強い。本開発では、装具の足圧パターンから下肢運動を推定し、歩行タイミングに合わせて膝ロック状態を制御する歩行補助装具システムの開発を行った。

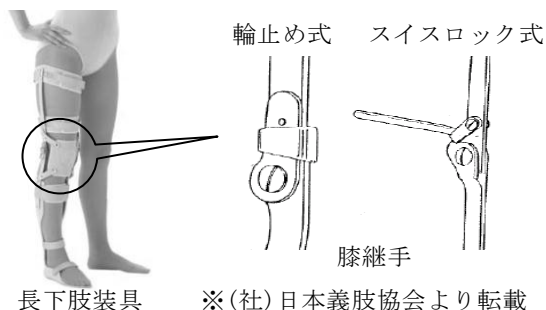


図1 長下肢装具，膝継手について

2 開発方法

長下肢装具を使用する下肢麻痺者の要望に対し、表1(2)の振り子式膝継手¹⁾があり、振り出すタイミングに合わせて膝ロックを解除するが、予期せぬ解除が起こるため日本では普及していないのが現状である。また、表1(3)のパワーアシストスーツ²⁾は安定動作が可能だが、駆動時間と価格の問題があり、日常使用で普及するにはまだ時間がかかる。そこで、表1(1)のように、誤作動に対処するために電子式とし、低価格で既存の長下肢装具に容易に後付装着できるシステムを目標とする。

表1 従来製品との比較

	(1)開発手法	(2)振り子式	(3)パワーアシストスーツ
①方式	歩行に合わせて膝ロックを制御	振り子の動きで膝ロックを解除	歩行に合わせて下肢全体を駆動
②取付方法	長下肢装具に後付	膝継手と交換	長下肢装具と代替使用
③駆動時間	4日以上	制限無し	60~90分
④重量	800g (膝継手含む)	1kg	12kg (バッテリー除く)
⑤価格	25万円 (膝継手含む)	10万円	200万円

本開発では、長下肢装具で一般的に使用されるスイスロック膝継手(図1参照)を利用する。スイスロック膝継手は常にバネ力で膝をロックする力が働いており、このロックを解除する機構だけにすることで、非

*1 機械電子研究所

*2 アイクオーク株式会社

*3 産業医科大学 医学部

*4 有限会社荒井義肢製作所

常にシンプルな設計が可能である。よって、ロック解除用サーボモータ、下肢運動を推定するための足裏センサ、および歩行制御用マイコンのみで構成し、図2のように既存の長下肢装具に後付装着する。

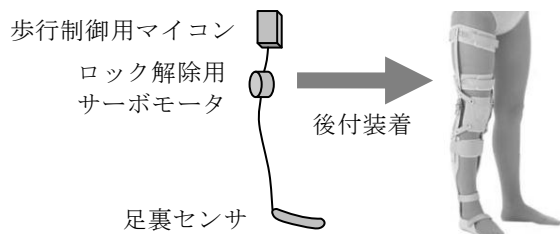


図2 歩行補助装具システムの構成

スイスロック膝継手は、図3①のようにバネ力でロックされており、装具の足圧パターンから下肢運動を推定し、足の振り出し時に図3②のようにモータでロックを解除することで、図3③のように膝の屈曲が起き、スムーズな足の振り出しが可能となる。その後は、図3④のようにバネ力によって再度ロックがかかる。

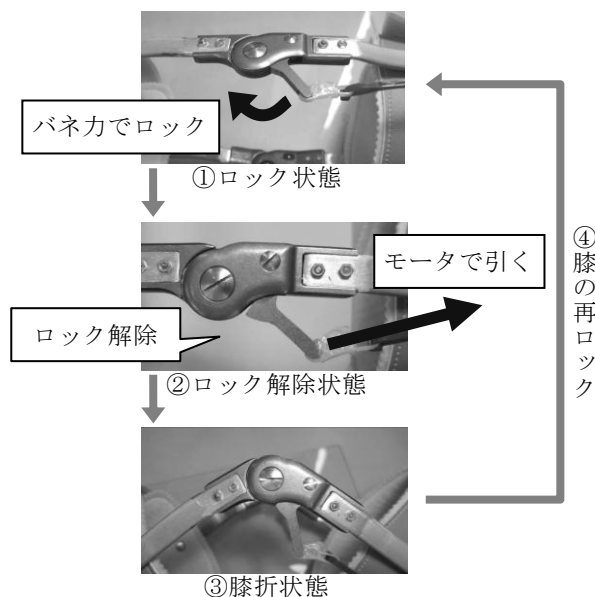


図3 ロック解除のメカニズム

3 結果と考察

本開発で試作した歩行補助装具システムを既存の長下肢装具に後付装着したものを図4に示す。装着者の負担を減らすために、重量物は腰以上の位置に配置するのが望ましいので、歩行制御用マイコンやサーボモータ、電源等をまとめてコントローラとし、ワイヤー方式で分離した。この方式により、長下肢装具自体に

はワイヤーやロックジョイント金具、足裏センサのみ装着するのみであり、重量増加は100g未満に抑えた。



図4 歩行補助装具システムを装着した長下肢装具

健常者2名、およびポリオ患者2名で、平地歩行にて正常に作動することを確認した。また、目的とした動作以外の動作「平地歩行、横歩き、後ろ歩き、台の上の物を拾う、その場で回転する、急に立ち止まる」で膝継手が誤作動（ロック解除）しないことを確認した。

今後の課題としては、長時間駆動の検証や、足裏センサの耐久性の検証、サーボモータの静音化である。また、症例により足圧変化と荷重タイミングの調整や基準化を検討する必要がある。

4 まとめ

本開発では、装具の足圧パターンから下肢運動を推定し、歩行タイミングに合わせて膝ロック状態を制御する歩行補助装具システムの開発を行った。既存の長下肢装具のスイスロック膝継手を利用することで、非常にシンプルで効果的なシステムを可能とした。ポリオ患者による検証実験にて有用性を実証した。

謝辞

本開発は、独立行政法人科学技術振興機構（JST）、およびロボット産業振興会議の助成を受けて行った。深く感謝いたします。

5 参考文献

- 1) BASKO HEALTHCARE : SPL 2 Hinge system,
<http://www.basko.info/>
- 2) CYBERDYNE株式会社 : ロボットスーツHAL®,
<http://www.cyberdyne.jp/>

学協会誌
掲載論文の概要

錯体粉末の熱分解による酸化タングステンナノ粒子の作製

山下 洋子*1 原田 智洋*1 牧野 晃久*1

Fabrication of Tungsten Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition of Complex Powder

Yoko Yamashita, Tomohiro Harada and Teruhisa Makino.

近年、酸化タングステン (WO_3) は可視光応答型光触媒として注目されている。触媒性能を向上させ、塗装後の基材の透明性を確保するためには、 WO_3 粒子の粒径は 100nm 以下であることが好ましい。本研究では、安価なタングステン (W) 原料であるパラタングステン酸アンモニウム (APT) とクエン酸およびアンモニア水を混合攪拌することで W 錯体溶液を調製し、乾燥させた後に酸素雰囲気中で熱分解する簡素なプロセスで 20~80nm の比較的粒径の揃った WO_3 ナノ粒子が得られた。本報告では、 WO_3 ナノ粒子が得られる錯体組成条件について検討した結果と、代表的な W 原料である APT やタングステン酸を用いて熱分解した場合との違いについて報告する。

1 はじめに

酸化タングステン (WO_3) は、可視光応答型の光触媒材料として注目されている。光触媒の性能向上には、担持体である WO_3 粒子を微粒化することにより比表面積を増加させて接触効率を上げることと、白金や CuO 等の助触媒を添加することにより触媒活性を上げることが求められている。光触媒は基材に塗布して使われることが多いが、 WO_3 粒子は黄色から黄緑色であるためサブミクロンサイズの粒子を塗布すると塗膜は WO_3 粒子の色をそのまま反映する。意匠性を考慮して塗膜の透明性を保つには微粒子の粒径が可視光波長よりも十分に小さい 100nm 以下であることが好ましい。

WO_3 粉末は工業的には、安価なパラタングステン酸アンモニウム (APT, $(5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O)$) を熱分解することにより生産されているが、100nm 以下のナノ粒子だけを得ることは困難である。本研究では、単純に APT を熱分解するのではなく、APT とクエン酸およびアンモニア水を混合攪拌することで W 錯体溶液を調製し、乾燥させることで得られた W 前駆体を熱分解することで、20~80nm の比較的粒径の揃った WO_3 ナノ粒子を調製することに成功した。本報告では、 WO_3 ナノ粒子が得られる W 錯体組成条件について検討した結果と、代表的な W 原料である APT やタングステン酸 (H_2WO_4) を用いて熱分解した場合との違いについて調査した結果を報告する。

2 実験方法

2-1 WO_3 粒子作製方法

ナスフラスコに蒸留水と攪拌子を投入しマグネチックスターラーで攪拌させながら、クエン酸一水和物を添加し、クエン酸が溶解した後に APT を添加し攪拌を続けた後、28%アンモニア水を添加する方法で W 錯体溶液を作製した。W 錯体溶液をエバポレーターで濃縮し、濃縮液を平皿に流し 413K に設定した乾燥機内で乾燥させることで固体の W 錯体 (前駆体) を得た。W 前駆体を乳鉢で粉砕し、磁製のつぼに入れて、100mL/min で酸素を流しながら、793K で 1 時間の熱処理を行った。

2-2 評価方法

熱処理粉末は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: 日立ハイテクノロジーズ製 S-4800) により形態観察を行った。

3 結果と考察

調製した W 前駆体の試料名および原料、配合比率を表 1 に示す。W 原料粉末に APT およびタングステン酸を、有機化合物にクエン酸とグリコールを用いた。W 原料と有機化合物の配合比率を有機化合物/W 原料 = 0.25, 0.5, 1.0 (モル比) となるように調製した。APT, タングステン酸および AC-0.5 前駆体を酸素気流中において 793K で 1 時間熱処理した粉末の SEM 写真を図 1 (a) ~ (f) に示す。APT (図 1 (a), (b)) を熱分解した場合、低倍では数~十数 μm の APT 粒子形状がそのまま残っており、高倍では数十 nm の微細粒子も含まれるが大部分

*1 化学繊維研究所

は粒子同士が焼結して数 μm の2次粒子を形成するなど、観察場所により粒子形態は様々で一様な粒子形成はできていなかった。タングステン酸 (図1(c), (d)) では50~500nmの板状の粒子が生成していた。一方、AC-0.5前駆体 (図1(e), (f)) では、20~80nmの比較的粒径の揃った粒子が得られた。凝集粒径はサブミクロンから10 μm 程度であり、いずれの凝集粒子も比較的粒径の揃った20~80nmの1次粒子のみから構成されていた。代表的なW原料であるAPTやタングステン酸を熱分解した場合は、種々の大きさの粒子ができたため100nm以下のナノ粒子だけの状態を得られなかったのに対し、AC-0.5前駆体を用いた場合は明確な微粒化効果が明らかとなった。

W前駆体の組成の影響をさらに調べるために、アンモニウムイオンを持たないタングステン酸とクエン酸を用いてTC-1.0前駆体を調製した。TC-1.0 (図2(a)) は、タングステン酸 (図1(c), (d)) に比べると若干微粒化し100nm以下の粒子も含まれているものの、大部分は100~300nmの板状で、AC-0.5前駆体に比べると粗大であった。アンモニア化合物を含むAPT及びクエン酸を含むTC-1.0において、顕著な微粒化が起きていなかったため、APT-0.5の微粒化効果にはクエン酸とアンモニア化合物の両方の配位子が必要であると考えられる。クエン酸は三座配位であるため、Wまたはタングステン酸イオン ($W_xO_y^{z-}$) を全て配位するためには、少なくとも1/3モル倍以上のクエン酸が必要である。クエン酸に配位されないWまたは $W_xO_y^{z-}$ が存在する配合比率で調製したAC-0.25前駆体を熱分解した場合 (図2(b)), 100nm以下の微粒子とともに、粒子同士が焼結して粗大化した状態になっており、配位数から算出される必要量以上の錯化剤を配合することが WO_3 ナノ粒子だけを得るためには重要であった。この微粒化効果

表1 前駆体の原料と配合組成

前駆体の名称	W原料	有機化合物	有機化合物/W原料(モル比)
APT	APT	なし	0
タングステン酸	タングステン酸	なし	0
AC-0.25	APT	クエン酸	0.25
AC-0.5	APT	クエン酸	0.5
TC-1.0	タングステン酸	クエン酸	1
AG-1.0	APT	グリコール	1

が有機物添加によるものではないことを確認するために、錯化剤ではないグリコールを用いて調製したAG-1.0前駆体 (図2(a), (b)) では、数十nmの微細粒子も含まれるが大部分は粒子同士が焼結して数 μm の2次粒子を形成しており、APT (図1(a), (b)) と類似した結果となった。クエン酸以外での錯化剤としてシュウ酸やコハク酸等の多価カルボン酸を用いて、APTおよびアンモニア水を使って調製したW前駆体を熱分解しても、ナノ粒径の WO_3 粉末が得られた。このことから、キレート能力の高い有機酸が全てのW原料を配位することのできる配合割合かつアンモニア化合物を含むタングステン錯体を調製することが WO_3 ナノ粒子作製に重要であることが示された。

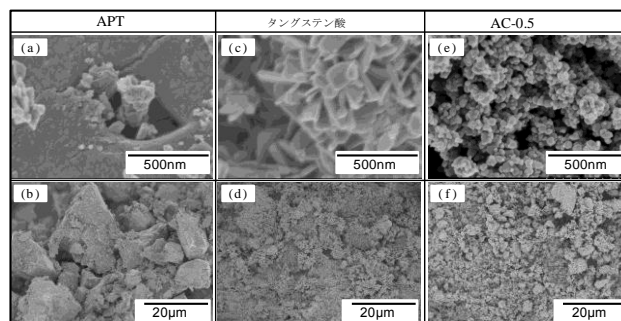


図1 前駆体を793Kで1時間熱処理して得られた粉末のSEM写真 (a) (b) APT, (c) (d) タングステン酸, (e) (f) AC-0.5.

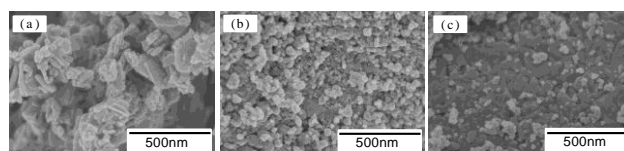


図2 前駆体を793Kで1時間熱処理して得られた粉末のSEM写真 (a) TC-1.0, (b) AC-0.25, (c) AG-1.0.

4 まとめ

パラタングステン酸アンモニウムとクエン酸とアンモニア水を用いて、錯体溶液を調製し、乾燥させ、酸素気流中にて793Kで1時間の熱分解を行うことで20~80nmの比較的粒径の揃った WO_3 ナノ粒子が得られた。ナノ粒子の合成には、クエン酸が全てのW原料を配位することのできる割合で含まれることが重要であった。

5 掲載論文

粉体および粉末冶金, 59, No.6, p.333 (2012)

酸応答性カーボンナノチューブ分散剤のデザイン・合成とその特性

内山 直行^{*1,*2} 中嶋 直敏^{*2,*3,*4}

Design, Synthesis and Characterization of an Acid-Responsive Dispersant for Carbon Nanotubes

Naoyuki Uchiyama and Naotoshi Nakashima

ヘミアセタール部位は酸に対して敏感な官能基であるため、それをポリマー中へ導入することにより、酸というトリガーを用いて簡単にポリマー構造を変化させ、その特性を大幅に変換させることが可能である。本研究では、カーボンナノチューブ (CNT) と相互作用の強いピレン及び酸応答性部位としてヘミアセタールを導入したポリマーを分子設計、合成し、これがCNTの分散剤として機能することを示した。このヘミアセタール導入ポリマーにより作製されたCNT分散液は、「酸」を用いて分散状態から凝集状態へと変換させることが可能であった。ここではその応答特性を明らかにした。本報で示したポリマーは、目的に合わせ種々にデザインが可能であるため応用性に富み、CNT機能化の観点からも展開が期待できる。

1 はじめに

CNT は 1991 年の発見以来、それが持つ種々の際立った特性のために、基礎および応用研究分野において興味を集めているナノ材料である。CNT は、ユニークな電気特性を有することから、透明導電材料である酸化インジウムスズの代替やデバイスにおける配線材料、半導体素子等への応用が期待されているが、ナノ材料特有の凝集性という問題も併せ持つ材料である。CNT 応用における、センサー、ドラッグデリバリー、フォトログラフィーによる回路配線などの分野においては、刺激による応答にてその特性変化が求められる分野も数多くあり、CNT 分散液や CNT コンポジット固体を、刺激により変化させることが可能であれば、その応用範囲は更に広がる。

本研究では、CNT に対し非共有結合性親和性部位であるピレンと、脱離可能な立体反発部位としてヘミアセタールにより主鎖と連結したオクタデシルオキシエチルエステル部位を併せもつ共重合ポリマーを合成したので、その諸特性および CNT 分散剤としての機能を報告する。この分散剤は酸をトリガーとして、任意のタイミングにて分散状態から凝集状態へと変化させることが可能である。この変化はヘミアセタール部位が酸に応答することを利用したものである (図 1)。

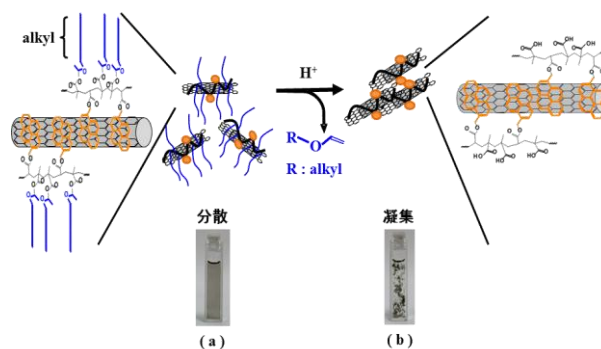


図1 CNT分散・凝集概念図と写真

2 実験方法

2-1 ポリマー1 (Poly(OEM-co-PyMP)) 合成

1-オクタデシルオキシエチルメタクリレート (OEM) (3.44g, 9mmol), (1-ピレン) メチル 2-プロペノエート (PyMP) (0.286g, 1mmol) および開始剤としての AIBN (59.4mg) をトルエン 2mL に溶かした。窒素雰囲気下にて、20 時間、65℃にて反応させた。反応後の共重合物を少量の THF にて溶かし粘性液体とした後、大過剰のメタノールへ投入することで共重合物を析出させた。得られた共重合物を 50℃にて真空乾燥することでポリマー1 を収率 89% で得た。

2-2 単相カーボンナノチューブ (SWNT) 分散液調製

1.0mg の SWNT を 2.2mL THF 中にて 30 分間 20℃にて温度調整されたバス型超音波装置にて超音波照射を行い粗分散を行った。その粗分散液中に、0.8mL のポリマー1/THF 溶液 (10mg/mL) を加え、90 分間 20℃にて温度調整

*1 化学繊維研究所

*2 九州大学

*3 科学技術振興機構

*4 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

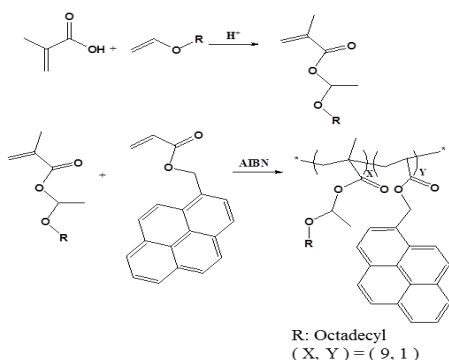
されたバス型超音波装置にて超音波照射を行った。得られた分散液は 10 分間 10,000G にて遠心分離した後、上澄み液を回収した。また、過剰なポリマー1 を除くために、遠心分離後に得られた分散液を THF にて 10 倍希釈し、0.1 μm 細孔の膜にてろ過を行った。膜上に残った SWNT / 1 コンポジットは再度 30mL の THF 中に加え、7 分間、バス型超音波装置にて超音波照射を行い再分散させ、上記同様にろ別した。再分散・ろ別の洗浄工程は 3 回繰り返した後、室温下、1 晩真空乾燥を行い、SWNT / 1 コンポジットを得た。得られた SWNT / 1 コンポジットを THF 中に再分散させることで SWNT 分散液を調製した。

3 結果と考察

酸応答性 CNT 分散剤の設計指針としては、CNT 親和性を持つユニット（ピレン）、および CNT をホールドした分散剤同士が凝集せず、孤立を保つために各々反発するためのユニット（長鎖アルキル基）を併せ持つポリマー合成を検討した。また、この反発部位をポリマー主鎖と結ぶリンカーとして、ヘミアセタールを利用した。

このヘミアセタールリンカーの導入により、任意のタイミングにて所望の部位を脱離させることが可能となるが、今回は立体反発部位を脱離させるリンカーとして用いることにより、液中での CNT 安定分散と反発部位放出による CNT 凝集をコントロール可能な新規分散剤を設計した。

酸応答性 CNT 分散剤合成はスキーム 1 に示すように、原料モノマーを共重合させることによりポリマー1 を合成した。以下にその諸特性を示す。



スキーム 1 ポリマー1 合成経路

合成したポリマー1 の良溶媒は、トルエン、酢酸ブチル、クロロホルム、THF 等であった。また、貧溶媒は、メタノール、エタノール、DMF 等の極性溶媒であった。

ポリマー1 は、SWNT を分散可能であり、トリガーとなる少量の酸を添加することで、分散状態から凝集状態へと変化させることが可能であった（図 1）。分散状態の溶液では可視-近赤外吸収（VIS-NIR）測定により SWNT の吸収が確認できた。また酸を添加することで凝集させた後、軽度な遠心分離操作（10 分間 / 2000G）により凝集物を沈降させた上澄み液には、VIS-NIR スペクトルによる SWNT の吸収は確認されず、SWNT は完全に凝集・回収可能であることが分かった（図 2）。

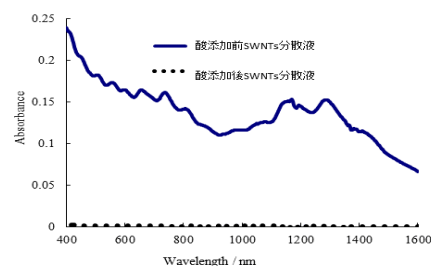


図 2 SWNT 分散液の酸添加前後の VIS-NIR

4 まとめ

CNT 親和性部位（ピレン）、立体反発部位（アルキル基）、リンカー部位（ヘミアセタール）からなる CNT 新規分散剤（ポリマー1）を分子設計、合成した。可溶化溶液中で、酸に応答し、SWNT の凝集を誘起した。これはヘミアセタールの脱保護による立体反発部位の脱離によるものである。

この分散剤合成手法は、今回報告した「CNT 親和性部位を保持し、立体反発部位を放出するポリマー」以外にも多様な展開が望め、デザイン自由度が高い。また光酸発生剤を分散液中加入することで、光による CNT の分散・凝集制御や、それから作成されるフィルムにおいてフォトリソグラフィへの利用など CNT 応用展開を広げる上で多くの可能性を提供するものである。

5 掲載論文

高分子論文集, 68(9), pp.656-663 (2011)

水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法と選択培地を併用した グラム陽性菌とグラム陰性菌の判別

塚谷 忠之*¹ 末永 光*¹ 樋口 智子*¹ 志賀 匡宣*² 野口 克也*² 松本 清*³

Distinction of Gram-positive and -negative Bacteria Using a Colorimetric Microbial Viability Assay Based on the Reduction of Water-soluble Tetrazolium Salts with a Selection Medium

Tadayuki Tsukatani, Hikaru Suenaga, Tomoko Higuchi, Masanobu Shiga, Katsuya Noguchi and
Kiyoshi Matsumoto

グラム染色法は細菌をグラム陽性菌とグラム陰性菌に分類する基本的な手法であるが、被検菌の培養条件や実験者の操作技術によって容易に誤判定が生じる不安定な試験であることが知られている。そこで、本研究では水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法と選択培地を組み合わせることにより、簡便かつ精度の高いグラム染色性判定法の開発を試みた。0.5 μ g/ml クリスタルバイオレット, 5.0 μ g/ml ダプトマイシン, 5.0 μ g/ml バンコマイシンを添加した選択剤含有培地で被検菌を培養し、発色が得られた菌株をグラム陰性, 発色が得られなかった菌株をグラム陽性と判定した。本法を食品や環境試料中から分離した細菌へ適用したところ、従来法では誤判定される可能性のある細菌に関しても正確なグラム染色性判定が可能であることが示唆された。

1 はじめに

グラム染色は、細菌をある種の塩基性色素で染めた際に細胞壁構造の違いを反映して有機溶媒で脱色されるか否かでグラム陽性菌とグラム陰性菌に識別する手法である。グラム染色法は基本的な細菌分類学上の指標の1つとなっているが、被検菌の培養条件や実験者の操作技術によって容易に判定が逆転する非常に不安定な試験であることが知られている。そこで、本研究では水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法と選択培地を組み合わせることにより、簡便かつ精度の高いグラム染色性判定法を開発し、その有用性を検証した。

2 実験方法

2-1 微生物検出試薬

電子メディエータ 2-methyl-1,4-naphthoquinone 及び水溶性テトラゾリウム塩 WST-8 を、10% DMSO 水溶液に溶解し、検出試薬とした。

2-2 グラム染色性判定

検出培地として①選択剤不含培地（酵母エキス、ヘミン、NAD 及び馬溶血液を添加したミューラヒントン

ブロス）及び②選択剤含有培地（抗生物質及び抗菌剤を①へ添加した培地）をそれぞれ調製した。グラム染色性判定は、96 ウェルマイクロプレートに①選択剤不含培地及び②選択剤含有培地を 180 μ l 分注し、それぞれに被検菌培養液 10 μ l と検出試薬 10 μ l を添加して 35°C で 20~24 時間静置培養した後、目視評価あるいは吸光度測定 (460nm) することで行った。

2-3 従来法

グラム染色法は Hucker 変法に従って行った。第 1 液にはクリスタルバイオレット液、第 2 液にはルゴール液を用いた。KOH 法は劉氏の方法に従って行った。

3 結果と考察

3-1 グラム染色性判定法の確立

選択剤含有培地の最適化を行うために、選択剤として各種の界面活性剤、抗生物質、抗菌剤等の添加効果を検討した。代表的なグラム陽性菌 53 種類、グラム陰性菌 58 種類を用いて検討を行ったところ、0.5 μ g/ml クリスタルバイオレット, 5.0 μ g/ml ダプトマイシン, 5.0 μ g/ml バンコマイシンを添加した培地において、すべてのグラム陽性菌の発色が抑制され、一方、すべてのグラム陰性菌において発色が確認された。同時に選択剤不含培地と比較することで、両者に発色が認められる細菌をグラム陰性菌、選択剤不含培地のみに発

*1 生物食品研究所

*2 (株)同仁化学研究所

*3 崇城大学

色がみられる細菌をグラム陽性菌と判定することができた。

3-2 従来法との比較

前培養時間によりグラム染色の判定結果が変化することが知られている *Bacillus* 属（すべてグラム陽性菌）を対象として、本法（WST-8法）と従来法（グラム染色法，KOH法）を適用し，得られた結果を比較した（表1）。前培養時間が6時間の新鮮な状態であっても従来法では *Paenibacillus macerans* 及び *Paenibacillus polymyxa* はグラム不定を示した。また，従来のグラム染色法では *Bacillus circulans*，*P. macerans*，*P. polymyxa* において前培養時間が長くなるにつれてグラム陰性と判定される傾向を示した。KOH法でも前培養時間が長いと *P. macerans* がグラム陰性と判定された。一方，本法では前培養時間に関係なくすべてグラム陽性の判定が得られた。この結果から，本法では細菌の前培養時間に関係なく，正確なグラム染色性判定が可能であることが明らかとなった。

3-3 食品及び環境試料から分離した細菌への適用

次に，本法の実試料への適用性を検証するために，食品及び環境試料から分離した127株の細菌を対象として本法（WST-8法）と従来法（グラム染色法）を適用し，判定結果を比較した（表2）。細菌の前培養時間は24時間とした。従来法によりグラム陽性球菌，グラム陽性桿菌，グラム陰性桿菌と判定された菌株については本法との結果が良好に一致した。しかし，従来法によりグラム不定桿菌と判定された7株については本法ではすべてグラム陽性と判定された。そこで，この7株について詳細な性状試験による同定を試みたところ，すべてグラム陽性桿菌である *Bacillus* 属と推定された。以上の結果から，従来法では誤判定される可能性のある細菌に関しても本法を用いることで正確な判

定結果を得ることができると考えられた。

従来のグラム染色法では精度を高めるために前培養を5～6時間にすることが推奨されている。しかし，実際に5～6時間でコロニー形成が見られる菌種は希であり，グラム染色試験を行うことはできない。このため，通常は一昼夜培養をした後にグラム染色を行っている。一方，本法は前培養時間による影響はないため，十分な前培養を行った後に試験することが可能である。また，実験者の操作技術に左右されることもほとんどないため，従来のグラム染色法の代替法として有望であると考えられる。

表2 食品及び環境試料から分離した細菌への適用性

Conventional staining method			WST-8 method
Gram stain	Shape	Number	
+	Coccus	30	30+
+	Rod	41	41+
-	Rod	49	49-
+/-	Rod	7	7+
Total			127

+, gram-positive; -, gram-negative; +/-, gram-variable.

4 まとめ

本法は簡便かつ精度の高いグラム染色性判定を可能としたものであり，細菌同定の有益な手法の一つとして利用できると思われる。

5 掲載文献

Journal of General and Applied Microbiology, Vol. 57, 331-339 (2011).

表1 本法及び従来法の判定結果に与える前培養時間の影響

Bacteria	6 h		24 h			72 h		
	Conventional staining method	WST-8 method	Conventional staining method	WST-8 method	KOH string test	Conventional staining method	WST-8 method	KOH string test
<i>Bacillus cereus</i>	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Bacillus circulans</i>	+	+	+/-	+	+	-	+	+
<i>Bacillus subtilis</i>	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Lisibacillus sphaericus</i>	+	+	+	+	+	+/-	+	+
<i>Paenibacillus macerans</i>	+/-	+	-	+	-	-	+	-
<i>Paenibacillus polymyxa</i>	+/-	+	-	+	+	-	+	+

+, gram-positive; -, gram-negative; +/-, gram-variable.

連絡先

福岡県工業技術センター	
企画管理部 (情報交流課)	〒818-8540 筑紫野市上古賀 3-2-1 TEL:092-925-5977 FAX:092-925-7724
化学繊維研究所 (技術総合支援室)	〒818-8540 筑紫野市上古賀 3-2-1 TEL:092-925-7402 FAX:092-925-7724
生物食品研究所 (技術総合支援室)	〒839-0861 久留米市合川町 1465-5 TEL:0942-30-6644 FAX:0942-30-7244
インテリア研究所 (技術総合支援室)	〒831-0031 大川市上巻 405-3 TEL:0944-86-3259 FAX:0944-86-4744
機械電子研究所 (技術総合支援室)	〒807-0831 北九州市八幡西区則松 3-6-1 TEL:093-691-0231 FAX:093-691-0252

研究報告の内容については、各研究所（技術総合支援室）までお問い合わせください。

Fukuoka
Industrial
Technology
Center
<http://www.fitc.pref.fukuoka.jp/>
ISSN 0916-8230

福岡県工業技術センター研究報告
No.22 (2012)

平成 24 年 9 月発行

発行：福岡県工業技術センター
〒818-8540 福岡県筑紫野市上古賀 3-2-1
TEL 092-925-5977 FAX 092-925-7724

印刷：株式会社 福田印刷

無断複写・転載を禁じます。

R100
古紙・パルプ配合率100%再生紙を使用