

ISSN 1340-5799

平成 22 年度

研究報告

REPORTS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF
WAKAYAMA PREFECTURE



WINTEC

和歌山県工業技術センター

目次

ページ番号

<生活・環境産業部>

県内産パイル織物を用いた災害時・緊急時対策用マットの開発・・・・・・・・・・	1
-軽量充填型構造材料の開発-	
角谷秀昭、解野誠司、中村 允、山口和三、鳥飼 仁、宮本昌幸	

ソフトセグメントにポリエチレングリコールを有するポリウレタンの酸性染料に対する 染色性・・	2
解野 誠司、榎本 雅穂	

マイクロ波による印捺布帛の加熱・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
解野 誠司、宮本 昌幸、大萩 成男、近田 司、宮本 充	

昆虫抗微生物タンパク質改変ペプチドを用いた抗菌繊維の開発・・・・・・・・	7
中村 允、解野誠司、石橋 純	

画像解析手法を用いたマーセル化綿の評価・・・・・・・・・・・・・・・・	11
宮本昌幸、解野誠司	

アクリル系コーティング剤への導電性ペーストの印刷性・・・・・・・・	14
山下宗哲、宮崎崇、前田拓也、伊藤修、高田浩平、森隆志、的場哲也、栢木實	

<機械金属産業部>

自動車エンジン用ピストンの生産効率の向上に資するダイカスト鑄造技術の開発	15
-X線CT画像の3次元化による内部欠陥解析-	
古田 茂、坂下勝則	

高密度半炭化物の採算性の検討・・・・・・・・・・・・・・・・	17
今西敏人、梶本武志	

「MADE IN WAKAYAMA の山椒の商品化」・・・・・・・・	19
山本芳也	

「味みその商品化」・・・・・・・・	20
山本芳也	

安心・安全設計スプレー噴霧機構の開発	21
古田茂、坂下勝則、山本芳也、由井 徹、旅田健史、村木周作、角本次郎、羽根崇浩、山岡俊樹	
フルカラー 3D プリント造形物の後処理方法の検討	23
-強度および外観に関する比較-	
由井徹、旅田健史、時枝健太郎	
カーボンコーティングによる農薬散布ノズルの改良	26
重本明彦	
< 化学産業部 >	
イオン液体を利用した規制対象有機物質に関する分析法の開発	28
大崎秀介、森めぐみ、松本明弘	
< 電子産業部 >	
MEMS 技術を応用した静電気非接触可視化システムの実用化	30
伊東隆喜、上野吉史、前田裕司、中家利幸、栗山敏秀	
新規有機エレクトロニクス材料の開発および物性評価	33
-HOMO レベルの評価-	
竿本仁志、森岳志、上野吉史	
新規有機エレクトロニクス材料の開発および物性評価	34
-非共役系高分子を主骨格とした有機 EL 材料の合成と発光特性-	
竿本仁志、森岳志、上野吉史	
農業用アシストスーツの開発 -安全性評価に関する研究	36
前田裕司、上野吉史、古田 茂、花坂寿章、徳本真一	
電池関連産業の県内萌芽・育成に関する調査	37
上野 吉史、前田 裕司、伊東 隆喜、竿本 仁志、森 岳志	

< 薬事産業部 >

テンダイウヤクの幹・葉を用いた入浴剤開発のための基礎研究・・・・・・・・・・38

石原理恵、高松 朗、則藤真理子、山下善樹

サンショウを虫よけ剤として利用するための成分研究・・・・・・・・・・40

則藤真理子、高松 朗、石原理恵、山下善樹

県内産パイル織物を用いた災害時・緊急時対策用マットの開発 -軽量充填型構造材料の開発-

(生活・環境産業部) 角谷秀昭、解野誠司、中村 允、山口和三
(企画総務部) 鳥飼 仁、宮本昌幸

1. 緒言

高野口地方のパイル織物は、上下二層の基布織物がパイル糸によって連結された三次元構造を持っている。通常はパイル糸を切断することで2枚のパイル織物を製造するが、本研究は、三次元構造を利用して、軽量で高剛性な構造材料を開発することである。パイル織物の組織、樹脂注入条件と構造材料の特性の関係を検討した。平成20年度和歌山県戦略的研究開発プランに採択された研究課題である。

2. 実験方法

2.1 パイル織物

通常のパイル織物は厚さが2cm程度であるが、構造材料は厚さ5~6cm程度が求められるため、厚さ5cmのパイル織物の製織方法を検討した。ヴァンデヴィーレ社製パイル織機 VM22 に4色カラーセレクタを取り付け、可溶性糸を織り込めるように改良し、パイル織物を試作した。パイル織物の製織条件を表1に示す。

表1. 製織条件

Sample code	経糸□ (dTex)	緯糸□ (dTex)	緯糸密度□ (本/inch)	パイル糸□ (dTex)
1	333	333	52	220
2	333	333	56	220
3	333	333	60	220
4	333	333	52	280
5	333	333	56	280
6	333	333	60	280
7	333	666	52	220
8	333	666	56	220
9	333	666	60	220
10	333	666	52	280
11	333	666	56	280
12	333	666	60	280
13	333	999	51	220
14	333	999	52	220
15	333	999	51	280
16	333	999	52	280

製織したパイル織物を約60℃の温湯に浸し、水溶性ビニロン糸を溶解させてパイル厚さが5cmのパイル織物を作製した。

2.2 成形方法

樹脂の注入は図1に示すように、シールドエアー社製 InstaPak900 システムを用いて、上部からパイル織物内にポリウレタン樹脂を注入し、発泡させて、構造材料を試作した。樹脂温度は62℃、吐出速度は40g/secである。樹脂注入開始から発泡終了までをビデオカメラで撮影し、パイル織物からの樹脂漏れ現象

観察した。試作した構造材料を図2に示す。



図1. 樹脂注入方法

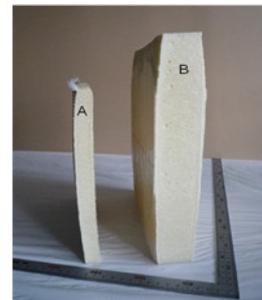


図2. 試作品

2.3 曲げ試験方法

試作した構造材料から5cm×5cm×25cmの試験片を切り取り、支点間距離180mm、曲げ速度20mm/minで3点曲げ試験を行った。

3. 結果と考察

目視で観察した結果、緯糸が太くて密度が大きい方が樹脂漏れは少なかった。パイル糸280dTexで作製した構造材料8種類の荷重-変位曲線を図3に示す。

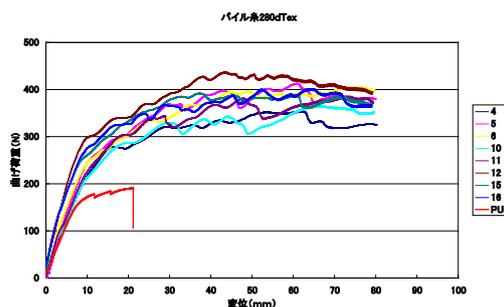


図3. 構造材のまげ曲線

図中の数値は Samplecode を表し、比較のためにウレタン発泡体 (PUF) の荷重-変位曲線も付加した。この図から、構造材料は PUF と比較して、曲げ荷重は高い値を示した。さらに、PUF が変位約20mmで破断するのに対して曲げ治具の最大変位80mmでも破断しなかった。パイル糸220dTexで作製した構造材料もこの図と同様の荷重-変位曲線を示し、破断しなかった。

4. まとめ

平成23年1月31日に特許出願(特願2011-018297号)した。

ソフトセグメントにポリエチレングリコールを有するポリウレタンの酸性染料に対する染色性

(生活・環境産業部)
(名古屋女子大学短期大学部)

解野 誠司
榎本 雅穂

1. 緒言

セグメントポリウレタンは、力学特性を活かし、弾性繊維あるいは合成・人工皮革材料に使用されている。

セグメントポリウレタンの染色は、材料自体が一般的には疎水性であるために、分散染料を用いて行われてきた。一方で、堅ろう性、発色性を改善する目的から、ソフトセグメントへのポリエチレングリコール(PEG)の共重合^{1,2)}、あるいは、3級アミノ基含有ポリオール、3級窒素を含有した鎖延長剤としての低分子化合物の共重合による染着座席の導入³⁾が行われ、主に、合成・人工皮革分野において、酸性染料による染色も工業的に行われてきた。

第3級窒素化合物を染着座席として、共重合あるいはこれを含むポリマーをブレンドし、セグメントポリウレタンに導入した場合の染色性についての報告⁴⁾はあるが、PEGを共重合することで親水化したセグメントポリウレタンの酸性染料による染色のメカニズムは十分明らかになっていない。

本研究では、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)とPEGの組成比を変化させたソフトセグメントからなるセグメントポリウレタンフィルムを用いて酸性染料による染色性の評価と考察を行った。

2. 実験方法

2.1 PEGをソフトセグメントに含有するセグメントポリウレタンフィルムの調整

ソフトセグメントには、分子量2000のPTMGおよびPEGを用いた。これらPTMGとPEGの配合比を変化させたものに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを加え、ジメチルホルムアミド(DMF)中で反応し、さらに鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを加え反応させた。得られたポリマー溶液からキャスト法により厚さ50 μ mのフィルムを調整した。

2.2 PEG/PTMG比率を変えたセグメントポリウレタンの染色性

染料には、CI Acid Red 114、およびCI Acid Red 37の2種類を用いた。染色は、染料2%owf、ギ酸濃度0.3%、浴比200:1に調整した染色液に、キャストフィルムを浸漬し、90にて1時間浸漬することで行った。なお、染色浴のpHは、CI Acid Red 114を用いた浴がpH4.5、CI Acid Red 37を用いた浴がpH4.0であった。染色後のフィルムは、30のマルセル石けん5%水溶液

への5分間浸漬と、水洗を行い、その後乾燥した。各染色フィルムの収着量は、以下に示すピリジン水溶液抽出法により決定した。

赤外線電子水分計を用いて染色フィルムの絶乾質量を測定した後、試験管に染色フィルムと25%ピリジン水溶液を入れ、一回15分間の抽出操作を行った。CI Acid Red 37染色フィルムの場合、25で4回抽出を行い、最後に染色フィルムと試験管を洗いこみながら抽出液を所定量にメスアップした。また、CI Acid Red 114染色フィルムの場合、25で2回抽出を行った後に80の水浴中で試験管を加熱しながら抽出操作をさらに2回を行い、最後に染色フィルムと試験管を洗いこみながら抽出液を所定量に調製した。この後、各25%ピリジン水溶液抽出液の吸光度測定による比色定量法によって収着染料濃度を算出した。

2.3 PEG/PTMG比率を変えたセグメントポリウレタンへのCI Acid Red 114の染色速度曲線および収着等温線

PTMGとPEGをmol%で40:60に共重合したもの(A)と、PEG単独からなるもの(B)の2種のセグメントポリウレタンを試料として用いた。キャストフィルムは水膨潤性を有しているため、染色前に沸騰水で10分間浸漬したものを使用した。染色速度曲線は、染料にCI Acid Red 114を用い、染色温度90、浴比200:1、染料濃度0.1g/L、ギ酸濃度を0と0.3%(対染浴比)の2種に調製した染色液に、キャストフィルムを1から120分間の範囲で染色した際の収着染料濃度から求めた。収着染料濃度は、染色フィルムを電子水分計による絶乾質量測定後、DMFに溶解し、所定量に容量を調整したものをを用いて比色定量法により算出した。さらに、染色時間80分間、ギ酸濃度0.3%(対染浴比)の条件下で、染料濃度を変更して染色し、それぞれの収着染料濃度と残浴染料濃度とから収着等温線を求めた。

3. 結果と考察

3.1 PEG/PTMG比率を変えたセグメントポリウレタンの染色性

PEG/PTMG比率を変えたセグメントポリウレタンに対するCI Acid Red 114、およびCI Acid Red 37の染色性を図1に示す。両染料ともPEG比率の増大に伴い収着染料濃度が増大している事が確認できる。また、CI Acid Red 114の収着量は、CI Acid Red 37の収着

量よりも明らかに多い結果を示した。ミーリング型酸性染料に分類される CI Acid Red 114 が、均染型である CI Acid Red 37 に比べ、より大きい染料分子であることから、PEG を親水基に有するセグメントポリウレタンに対する酸性染料の染着においては、静電的相互作用よりもファン・デル・ワールス力による寄与が重要であることが示唆される。

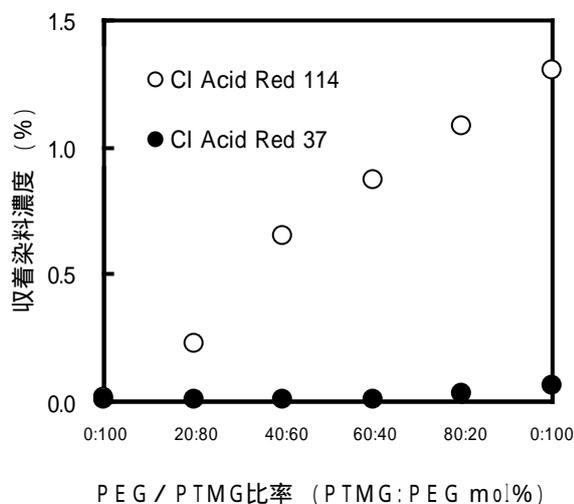


図1 . PEG/PTMG 比率を変えたセグメントウレタンの染色性

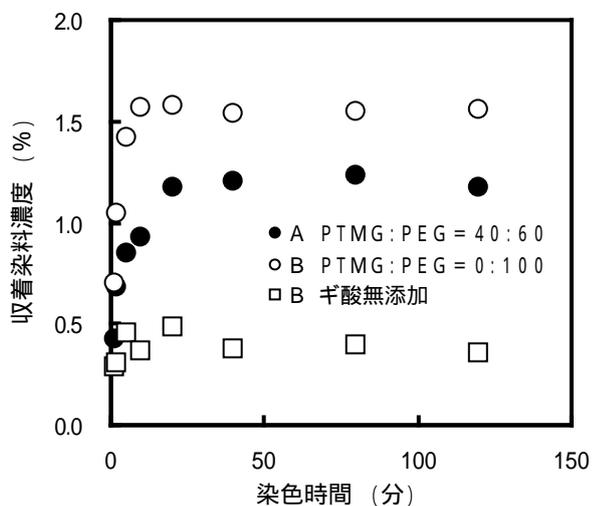


図2 . PEG/PTMG 比率を変えたセグメントポリウレタンの染色速度曲線(CI Acid Red 114)

3. 2 PEG/PTMG 比率を変えたセグメントポリウレタンの染色速度曲線および吸着等温線

図2には、CI Acid Red 114 による染色速度曲線を示した。染色浴へのギ酸添加を行わない場合は染色時間が経過しても吸着量はほとんど変化しないが、ギ酸添加により、吸着量は時間とともに増大し、およそ 10 分程度で見かけ上平衡に達することが認められる。これは、染浴中に添加したギ酸による pH の低下に伴い CI Acid Red 114 の水溶性が低下し、疎水性相互作用

によるポリウレタンに対する染着が促進されるためと考えられる。

図3には、CI Acid Red 114 による各フィルムの吸着等温線を示した。両フィルムとも本系においては明確な飽和吸着量が認められず、上に凸の曲線を描くプロファイルを示している。また、本吸着等温線の両対数プロットは、ほぼ直線に載ることを確認した。さらに、吸着等温線の逆対数プロットの直線性が低いことおよび1クラスのLangmuir/Henryの2元吸着モデルでの解析では実験で得た吸着等温線にフィッティング困難であることを確認した。以上から、CI Acid Red 114 のソフトセグメントに PEG を有するポリウレタンへの吸着挙動は、Freundlich 型を示していると判断した。

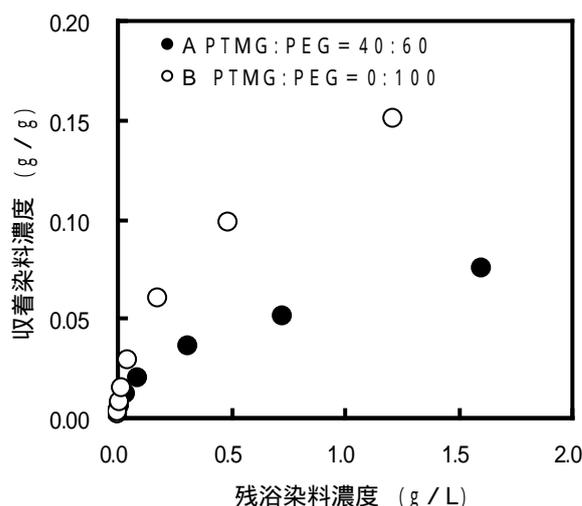


図3 . PEG/PTMG 比率を変えたセグメントポリウレタンの吸着等温線(CI Acid Red 114)

また、別途ミーリング型酸性染料と類似の比較的大きな分子構造を有するアニオン性染料である直接染料についても検討を行った。塩化ナトリウムを添加した中性浴からの CI Direct Red 28 による染色実験において、CI Acid Red 114 と同様の染色挙動が確認された。

4. 結論

ソフトセグメントに PEG を有するポリウレタンの染色には、ミーリング型酸性染料および直接染料が適しており、その染着においては、染料とポリウレタン分子間の疎水性相互作用が重要であることが示唆された。

参考文献

- 1) Kuraray Co., Ltd., Japanese patent 153234.
- 2) Kuraray Co., Ltd., Japanese patent 153235.
- 3) Kuraray Co., Ltd., Japanese patent 3128373.
- 4) Yoshihara, Nori; Ishihara, Hideaki; Journal of Textile Engineering, 2002, 48(1), pp.27-33.

マイクロ波による印捺布帛の加熱

(生活・環境産業部) 解野 誠司、宮本 昌幸
(企画総務部) 大萩 成男
(日本化学機械製造) 近田 司
(和歌山染工) 宮本 充

1. 緒言

マイクロ波を用いる捺染布帛の乾燥・発色について、タオルプリントを対象として実用レベルの発色性を得る技術開発¹⁾や反応染料によるインクジェットプリントの固着工程を対象とした研究²⁾などが行われている。前者は、遠赤外線とマイクロ波照射の複数の熱源を併用した連続加工が可能な試験機の開発に関するものである。一方、後者では、乾燥を行った印捺布を様々な布帛水分率に調整後、ポリフッ化ビニル製バックで密封し、マイクロ加熱を行い反応染料の固着率を調査している。両者で使用した機器類は異なるが、拡布状では印捺布帛の昇温が十分に行われない点は共通認識と考えられ、その解決法の要点は、前者は、遠赤外線の併用であり、後者は、フィルム材料による水分の蒸散の抑制であることが出来る。

本報告では、拡布状の印捺布帛に対するマイクロ波利用の加熱技術として、上記の方法とは異なった新規な手法を検討した。マイクロ波照射環境下にマイクロ波による発熱する媒体(サセプタ)を共存させることで、マイクロ波による直接加熱とサセプタによる間接加熱を併用した拡布状の印捺布帛の加熱を試みた。その加熱による効果として、乾燥性や染色性について評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

布帛試料には、綿 JIS 添付白布を用いた。印捺する糊剤の増粘剤として、アルギン酸ナトリウム水溶液を用い、炭酸ナトリウム、尿素、反応染料(高温反応型 Kayacion)を所定量添加し、色糊を調整した。布帛への色糊の印捺は、ポリエステルフィルムのステンシルと、シリコーンゴムスキージによって行った。印捺した布帛は直ちに図1のような試料に調整し、マイクロ波加熱実験に用いた。

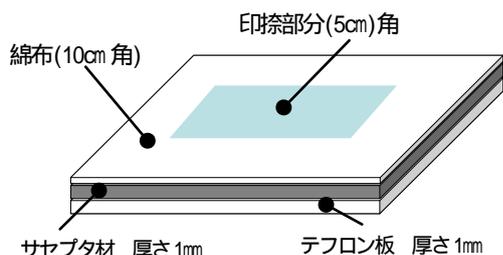


図1. 実験試料の概念図

サセプタ材には、導電性シリコーンエラストマ板およびフッ素系エラストマ板(バイトン)を用い、対照材としてシリコーンエラストマ板を用いた。

マイクロ波の加熱実験には図2の四国計測工業製マイクロ波照射装置μリアクターを用いた。

実験試料は、マイクロ波照射装置の表面温度計計測範囲と糊印捺部位の位置関係を調整し、設置した。

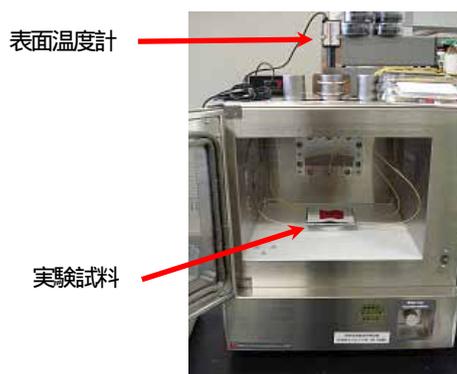


図2. マイクロ波加熱実験装置

3. 結果と考察

図3には、2%アルギン酸ナトリウム水溶液を印捺した布帛の印捺部位のマイクロ波加熱による表面温度変化を示した。サセプタとしてシリコーンエラストマ板を用いた場合、マイクロ波照射により10秒後には、表面温度が約10度上昇するが、照射時間が経過してもほとんど昇温せず一定の値をとる傾向が認められる。60秒照射後も布帛の印捺部位は湿潤状態のままである。バイトンの場合、およそ20秒で60以上に到達している。一旦昇温がとまりほぼ一定の表面温度をとった後、再昇温し、およそ40秒後には100を超過する。布帛の状態の観察から、再昇温が始まる時点でほぼ布帛の乾燥が終了していることが明らかである。昇温後、温度が一定値を取るのには、アルギン酸ナトリウム糊中の水は、マイクロ波によって加熱されるが、加熱された水は、蒸散し、その際の気化熱により、湿潤布帛は冷却され、熱的な平衡状態となっているためであると推定される。再昇温が生じる時が、蒸散する水が布帛上に存在しなくなった、すなわち、乾燥したタイミングと一致する現象は、熱的平衡状態が保てなくなったためと説明できる。

シリコンエラストマはマイクロ波をほとんど吸収しないので、湿潤布帛へはマイクロ波の直接加熱が生じていると考えられる。捺染布のような湿潤布帛の乾燥においてマイクロ波の直接加熱のみでは、乾燥が効率的に行われないことが確認される。一方、バイトンはマイクロ波を吸収し、発熱するために、拡布状の湿潤布帛を間接的に加熱する。そのために直接加熱のみでは不可能な短時間での乾燥が可能であると考えられる。

導電性シリコンエラストマの場合、マイクロ波を吸収し、発熱するが、周辺部のみが加熱し、中央部が加熱されていない現象が確認され、印捺部分の昇温速度が遅く、昇温後の一定値もシリコンエラストマに比べ低い傾向である。

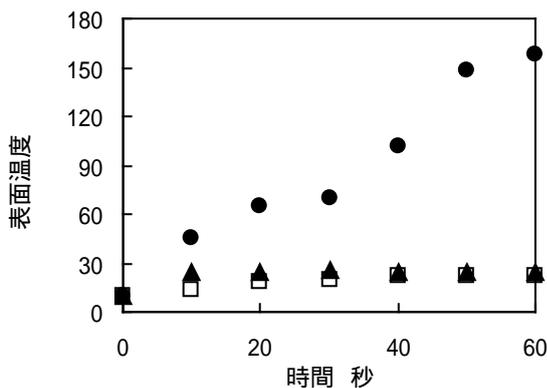


図3. アルギン酸ナトリウム水溶液を印捺した綿布帛のサセプタ併用によるマイクロ波加熱特性 (出力 137W) バイトン、シリコン、導電性シリコン

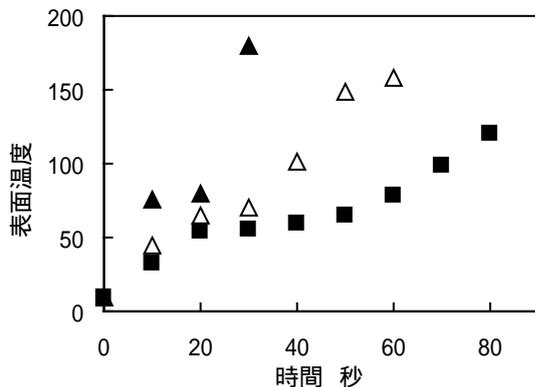


図4. アルギン酸ナトリウム水溶液を印捺した綿布帛のバイトンを用いたマイクロ波加熱特性の出力依存性 274W、137W、69W

図4にはサセプタにバイトンを用い、2%アルギン酸ナトリウム水溶液を印捺した布帛に対して、マイクロ波の出力を変えて処理を行った場合の印捺部位の表面温度変化を示した。図4よりマイクロ波の出力を変化させることで昇温速度を制御できることは明らかで

ある。また、いずれの条件においても、熱的平衡状態と乾燥の終点を示すと考えられる昇温プロファイルが確認できる。

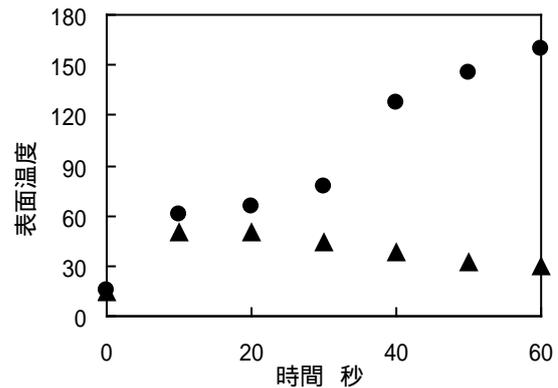


図5. 炭酸ナトリウムを含むアルギン酸ナトリウム水溶液を印捺した綿布帛のサセプタ併用によるマイクロ波加熱特性 (出力 137W) バイトン、シリコン

実際用いられている捺染糊にはアルカリ剤などの電解質が含まれるため、誘電率が変化することで加熱特性に影響を与えられと考えられる。図5には、5%の炭酸ナトリウムを含むアルギン酸ナトリウム水溶液を印捺した綿布帛のサセプタ併用によるマイクロ波加熱による昇温プロファイルを示した。シリコンエラストマを用いた場合、前述の炭酸ナトリウムを含まないアルギン酸ナトリウム水溶液印捺布帛と比べ、明らかに昇温速度が速く、到達する最高温度も高いことが認められる。電解質が含まれることによりマイクロ波の吸収率が向上したためと考えられるがおよそ50%の最高温度をとったのち、表面温度が低下する挙動が観察される。60秒後の印捺部分は湿潤状態であり、電解質の添加によるマイクロ波の吸収率向上のみでは、乾燥性の向上に十分寄与しないものと考えられる。バイトンを用いた場合も、前述の炭酸ナトリウムを含まないアルギン酸ナトリウム水溶液印捺布帛と比べ、昇温速度が速いことが確認できる。本系においても熱的平衡状態と乾燥の終点を示すと考えられる昇温プロファイルが確認できる。

以上より、バイトンをサセプタとして利用することで拡布状の印捺布帛に対して、100°Cを超過する加熱が可能になったことが明らかとなった。乾燥と同時に染色現象(拡散および反応)を進行させるために十分な環境が形成されていると考えられる。

そこで、3原色に相当する反応染料についてアルギン酸ナトリウム糊に添加する染料濃度を変えて色糊を調整し以下の検討を行った。マイクロ波加熱は図1の条件と同様に行い、表面温度が120°Cとなる点を終了

と設定し40秒間の処理を行った。また、マイクロ波加熱の対照として、常法である熱風乾燥後過熱蒸気処理を行う発色法を行った。熱風乾燥は100で行い、時間は、印捺した色糊が乾燥するまでの所要時間を元にして5分間行った。過熱蒸気処理は、乾球温度100、湿球温度100の条件で10分間行った。各処理後の試

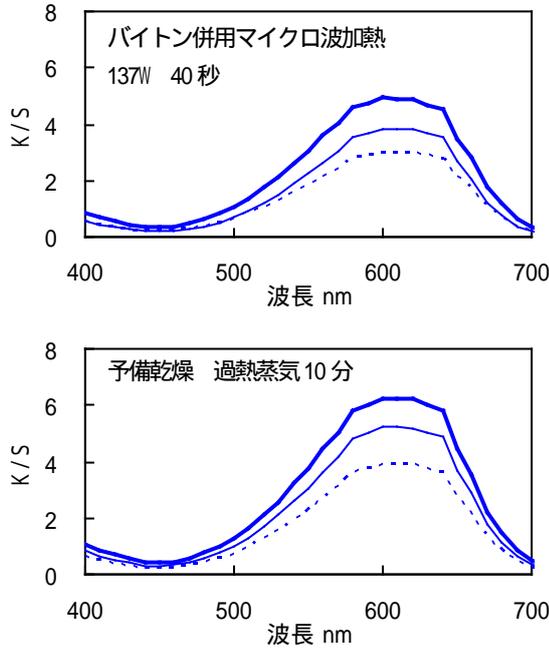


図6 . バイトンを併用したマイクロ波加熱の反応染料捺染における発色性 (Kayacian Blue P-3R)
 — 4%owp、 — 2%owp、 - - - 1%owp

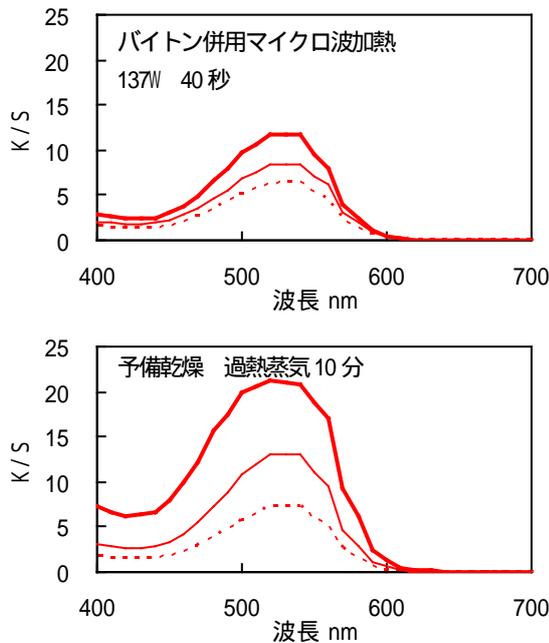


図7 . バイトンを併用したマイクロ波加熱の反応染料捺染における発色性 (Kayacian Red P-2B)
 — 4%owp、 — 2%owp、 - - - 1%owp

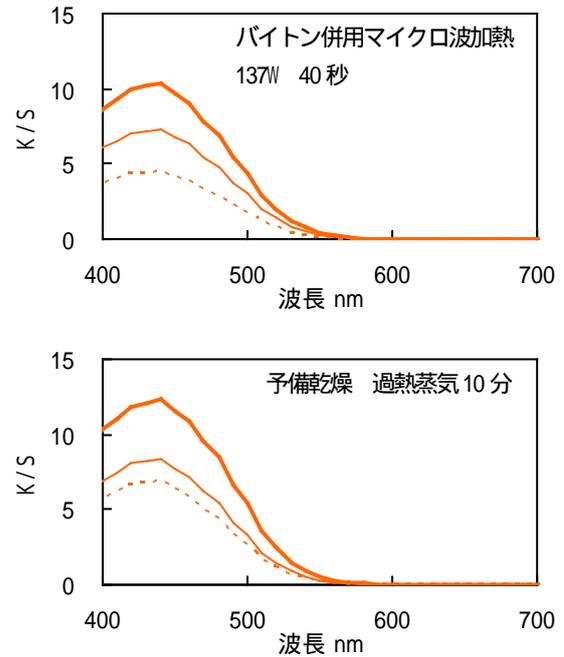


図8 . バイトンを併用したマイクロ波加熱の反応染料捺染における発色性 (Kayacian Yellow P-N3R)
 — 4%owp、 — 2%owp、 - - - 1%owp

料は、各処理後の試料は、湯洗いおよび水洗いによって、色糊の除去を行った。

以上の処理を行った各試料に対して発色性を評価した。発色性は、分光測色計により、可視光線の分光反射率を測定し、クベルカム関数より、表面色濃度であるK/S値を計算し、評価した(図6-8)。

バイトンを併用したマイクロ波加熱により、いずれの染料も有意な発色を呈し、添加濃度に応じた濃度差が得られている。しかしながら、過熱蒸気処理と比較すると、低いものでは表面色濃度はおよそ半分にとどまっている。

4.まとめ

バイトン併用のマイクロ波加熱によって、反応染料捺染において、乾燥および発色を、極めて短時間で、かつ、1段階のプロセスで行える可能性が示された。

発色性に関しては、常法の熱風乾燥後の過熱蒸気処理に比べ劣るため、条件や助剤の最適化による色濃度向上が課題であることが示された。

本研究は、平成20-21年度JST重点地域研究開発推進プログラム(地域ニーズ即応型)において実施した。

参考文献

- 1) 三好ら, 「繊維加工」増刊 捺染手帖, 1992, 30, Vol.44,95.
- 2) 安川ら Fiber Preprint, Japan, No.1(Annual Meeting), 2006 Vol.61, 367.

昆虫抗微生物タンパク質改変ペプチドを用いた抗菌繊維の開発

(生活・環境産業部) 中村 允、解野誠司
(農業生物資源研究所) 石橋 純

1. 緒言

我々は、これまでに新規な抗菌剤としてカプトムシディフェンシン由来の改変ペプチドを用いた抗菌加工繊維の開発を行ってきた。この改変ペプチドは、本研究の共同研究機関である農業生物資源研究所が、1996年のCOEプロジェクト「昆虫機能利用研究」において見出した新規物質であり、タイワンカプトムシやカプトムシの幼虫(図1)が持っている抗微生物タンパク質をモデルとして人工合成した9残基ペプチドである(表1)¹⁾⁻³⁾。



図1. カプトムシの幼虫

表1. 改変ペプチドのアミノ酸配列

	アミノ酸配列
ペプチドA	Arg-Leu-Tyr-Leu-Arg-Ile-Gly-Arg-Arg-NH ₂
ペプチドB	Arg-Leu-Arg-Leu-Arg-Ile-Gly-Arg-Arg-NH ₂
ペプチドC	Ala-Leu-Tyr-Leu-Ala-Ile-Arg-Arg-Arg-NH ₂
ペプチドD	Arg-Leu-Leu-Leu-Arg-Ile-Gly-Arg-Arg-NH ₂

本ペプチドは、MRSAのような薬剤耐性菌に抗菌活性を持つこと、耐性菌が出現しにくいこと、正常細胞には全く作用しないことが明らかになっている。農業生物資源研究所では、以前に本ペプチドを抗菌剤とした抗菌シルクを作製しており、MRSAによるハロー試験では、その抗菌性が認められている⁴⁾。しかしながら、この抗菌シルクは、改変ペプチドをフィブロインフィルムに含浸したのみであり、徐放性が必要な用途には応用が可能であるが、長期間または繰り返し使用する用途には適応困難であることが課題であった。

そこで、本研究では、ペプチドを綿白布に化学結合し、耐久性に優れた抗菌加工布の開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 綿白布の表面処理

綿白布(12cm×12cm)にエピプロモヒドリン3 mLを加え、60%過塩素酸300 μLをジオキササン2 mLに溶解した

溶液を加え、3時間室温で放置した。反応終了後、メタノール、DMFで洗浄し、プロモ化綿布を得た。

2.2 末端にアミノ基を有する分子鎖(スペーサー)の導入

スペーサーには、鎖長の短いジアミノプロパンと鎖長の長いジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテルを用いた。それぞれの5mLをプロモ化綿白布に加え、80℃で一晩反応させ、メタノールナトリウムメトキシド、DMF、メタノールで洗浄し、アミノ化綿布を得た。

2.3 アミノ末端スペーサーの導入率

アミノ末端スペーサーの導入率は、オレンジの呈色試験により算出した⁵⁾。加工布を2.5cm×2.5cmに切り取り、オレンジを0.1g、酢酸2.0gを水200mLに溶かした溶液を50mL加え、50度で30分間振とうした。その後、サンプルを取り出し、水に浸漬して吸着している染料を除去した。乾燥機で乾燥した後、25%のピリジン水溶液50mL中で攪拌し、染料が脱離していることを確認した。得られた溶液を200mLにメスアップし、紫外可視分光光度計にて溶液の吸光度を測定した。オレンジの25%ピリジン水溶液中のモル吸光係数(1.937×10⁴ max=485nm)から、アミノ末端スペーサーの導入率を算出した。

2.4 ペプチド固定化綿白布の作製とペプチド固定化率の算出

アミノ末端スペーサーを導入した加工布を5.0cm×5.0cmに切り取り、出発原料とした。Fmoc-保護アミノ酸を29.7mg(100 μmol)、0-ベンゾトリアゾリル-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート(HBTU)34.1mg(90 μmol)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBT)13.5mg(100 μmol)、ジイソプロピルエチルアミン(DIEA)25.8mg(200 μmol)をDMF3 mLに溶解させ、加工布に加えた。反応の進行は、ニンヒドリン溶液を用いて確認し、反応が終了した時点で、DMFでよく洗浄した。残留しているアミノ基をアセチル化するためにHOBT20mg、無水酢酸475 μL、DIEA225 μLをDMF10mLに溶解させた溶液を加えた。反応終了後、ニンヒドリン溶液を用いてアミノ基が完全にアセチル化されていることを確認しDMFで洗浄した。乾燥後、25%ピペリジンのDMF溶液10mLを加え、Fmoc基を脱保護した。脱離したN-(9-フルオレニルメチル)ピペリジンの吸光度からそれぞれのアミノ酸の反応収率を算出した。全てのアミノ酸を反応させた後、TFAでアルギニンのアミノ基を保護している

Pbf 基、チロシンの水酸基を保護している tBu 基を脱保護した。また、参照実験で用いた保護ペプチド固定化綿布は、TFA による脱保護をおこなわずに、そのまま用いた。

2.5 走査型電子顕微鏡測定

加工布の表面観察は、走査型電子顕微鏡 (JSM-6480LV JEOL) を用いておこなった。

2.6 抗菌試験

メチシリン耐性 *Staphylococcus aureus* (MRSA KO-4) を、37 °C で 24 時間インキュベーションして培養した後、ニュートリエント培地に懸濁させ、これを滅菌水で希釈し、菌濃度が 1.0×10^7 個/mL の菌液を調整した。得られた菌液の 100 μ L を 15mm 角の正方形にした加工綿布に添加した。37 °C で 18 時間インキュベーションした後、生理食塩水を 20mL 加え、手振り振とうし、得られた溶液の生菌数は混釈平板培養法により計測した。試験終了後の加工布は、超純水で洗浄し、オートクレーブ処理を行った後に再び同じ抗菌試験を行った。この操作を繰り返し行い、抗菌性能の耐久性を調べた。

3. 結果と考察

3.1 改変ペプチド固定化繊維の作製

ペプチドの繊維への固定化は、ペプチドアレイの作製技術を応用した。ペプチドアレイは、ガラスやシリコン製の支持体上にペプチドを固定化し、固定化したペプチドと特異的に反応する生理活性物質を検出する分析技術である。ペプチドアレイの作製には、二つの方法が主に用いられる。一つ目は、予め表面処理を施した支持体に目的ペプチドを反応させる方法である^{6),7)}。二つ目の方法は、固相合成法のようにアミノ酸を支持体上で逐次的に反応させていく方法である^{8),9)}。ペプチドアレイでは、分子量の大きなペプチドを使用する機会が多いため、前者の方法が用いられることが多いが、後者も SPOT 法として、その技術が確立している。改変ペプチドが 9 残基という非常に小さな分子であること、SPOT 合成法がセルロースを支持体として用いた研究例があることから、本研究では後者の方法を採用した。

上述したように、ペプチドアレイに関しては、様々な研究事例が報告されている。しかしながら、実際は DNA アレイと比べると開発は遅れており、実用化された例は非常に少ない。ペプチドはタンパク質と同様、複雑な高次構造をとることでターゲット分子と特異的に反応することが知られている。ところが、ペプチドを固定化した際に高次構造が変化してしまうと本来の機能は発現できなくなるため、活性を保持できる固定化技術が必要とされる。ペプチドの種類によってその手法は異なるが、1) ペプチドの自由度を確保するための分子鎖の導入、2) ペプチドの結合位置の制御、

3) タンパク質非特異吸着を防ぐための生体適合性物質の利用、などが一般に試みられている。

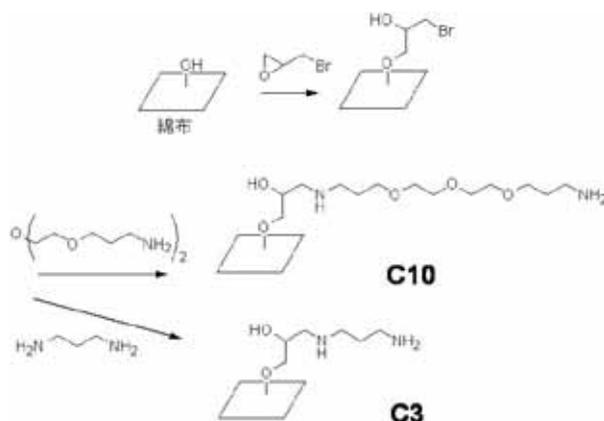
本研究では、鎖長の異なる二種類のスペーサーを用い、それらの構造が活性に及ぼす影響を調べた。また、ペプチドの結合位置については、C 末端のみを反応起点とすることとした。

スペーサーの導入は、Scheme 1 に従って行った。ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテルを用いて作製したアミノ化綿布を C10、ジアミノプロパンを用いて作製した綿布を C3 とした。それぞれのジアミンスペーサーの導入率は、実験項で記載したようにオレンジの染色試験によりおこなった。その結果、スペーサーの導入量は、それぞれ約 $1.15 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ であった。スペーサーの導入量は、ジアミン化合物との反応時間や温度を調整することで制御できることが分かった。

得られた加工布は、ペプチド固相合成法によりアミノ酸を結合させた。最初の縮合反応は、アミノ基の物質量に対して約 10 倍量のアミノ酸を用いて反応させ、それ以降は 3 倍のアミノ酸を反応させた。アミノ酸縮合反応の後、TFA 処理により、保護基を全て除去し、ペプチド A を結合させた C3-A と C10-A、ペプチド D を結合させた C10-D を得た (図 2)。

反応終了後、加工布の形状および形態変化を観察するために SEM 測定をおこなった。図 3 に示したように、加工後においても「より」や螺旋状の二次壁が観察されていることから、形状、形態ともに未処理の状態を保持していることが分かった。

ペプチドの固定化量は、脱離した Fmoc 基の吸収スペクトルから算出した。図 4 に示すように、C 末端アルギニンと N 末端アルギニンはほぼ同量であることから、縮合反応はほぼ定量的に進行していたことが分かった。C3-A および C10-A のペプチド固定化量はそれぞれ 0.32 、 $0.27 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ であり、以前に作製した含浸タイプの加工布⁴⁾とほぼ同程度であった。



Scheme 1

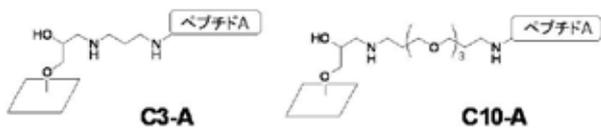


図2 . 改変ペプチド固定化繊維の構造

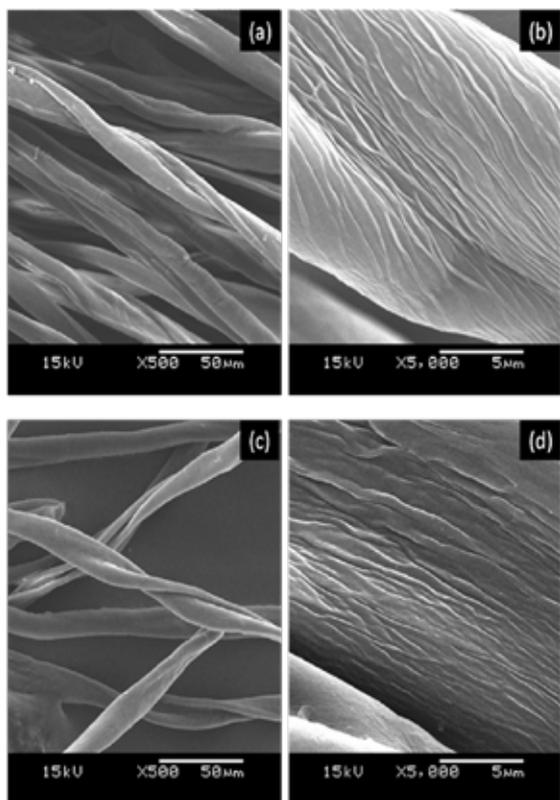


図3 . 未処理綿布(a), (b)と加工後の綿布(c), (d)のSEM像

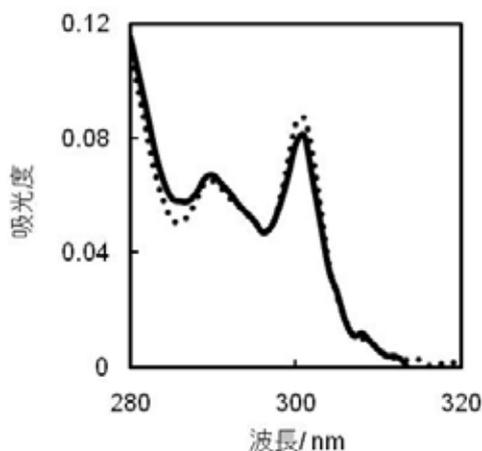


図4 . 脱離したN-(9-フルオレニルメチル)ピペリジンの吸収スペクトル(実線はN末端アルギニン、波線はC末端アルギニンから脱離したもの)

3.2 抗菌活性試験

表2に抗菌活性の結果を示した。C3-pA および C10-pA は保護ペプチドを固定化した繊維を示している。ペプチドAを固定化したC3-AとC10-Aでは、接種菌数が1時間後で0.1%、18時間後で0.05%にまで減少していることが分かった。一方、アミノ基のみのC3、C10、保護ペプチド固定化綿布のC3-pA、C10-pAは18時間後には全て菌数が増加した。

9残基改変ペプチドは、細菌の細胞膜に進入して膜破壊を誘導することが活性機構と考えられている。今回の試験では、ペプチドを固定化した繊維のみに強い抗菌活性が認められたことから、スペーサーを介し、化学的に固定化させてもその活性を保持できることが明らかになった。しかしながら、スペーサーの鎖長が異なるC3-AとC10-Aでは、明確な活性の差は認められなかった。一方、綿の替わりに金蒸着した固体基板にペプチドを結合した場合、C10と同程度の長さのスペーサーを用いても抗菌活性が消失するという結果が得られた。これらのことから、綿を構成しているセルロースがスペーサーの役割を担っていることが推測される。綿の表面加工では、結晶領域ではなく、比較的高いモビリティが高い非晶領域の分子が反応することが分かっており、スペーサー分子もこの非晶領域のセルロースと結合していることが予想できる。従って、モビリティが高いセルロース分子がスペーサーとして働きペプチドの自由度を確保しているため、短いスペーサーでも本来の機能を発現できたと考えている。これらについては、金蒸着した固体基板にさらに長鎖のスペーサーを用いて固定化させることができれば、実証できる可能性があるため、現在検討中である。

表2 . 加工布の抗菌活性試験

	1時間後(CFU/ml)	18時間後(CFU/ml)
C3	1.22×10^6	4.94×10^6
C3-A	3.20×10^3	5.00×10^2
C3-pA	1.04×10^6	4.46×10^6
C10	1.17×10^6	2.89×10^6
C10-A	1.59×10^3	4.00×10^2
C10-pA	1.39×10^6	3.81×10^6

(接種したMRSAの菌数: 1.47×10^6 CFU/ml)

3.3 繰り返し耐久性試験

抗菌活性の耐久性を調べるため、同じ試験片を繰り返し使用して同様の抗菌試験をおこなった。試験終了後は、蒸留水での洗浄とオートクレーブによる滅菌処理をおこなった。図5にその結果を示した。C3-AとC10-Aのどちらの加工布も活性に変化はほとんどなく、少なくとも3回は繰り返し使用できることが分かった。

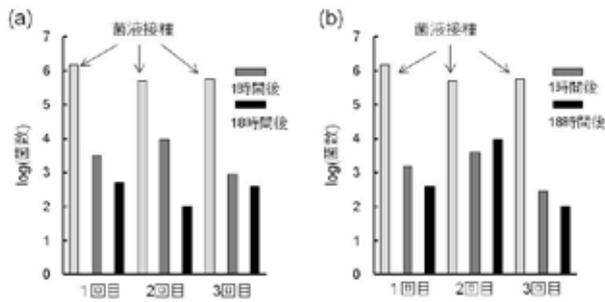


図5 . 抗菌活性の繰り返し試験(a)はC3-A、(b)はC10-A

4 まとめ

改変ペプチドを綿布に化学結合させた抗菌加工布を合成した。得られた加工布は、MRSA による抗菌試験で活性が認められたことから、繊維に固定化された改変ペプチドが遊離の状態の抗菌機能を保持できることが実証できた。また、繰り返し試験では、蒸留水による洗浄とオートクレーブによる滅菌処理では活性は低下しないことが明らかになった。これらの実験結果は、改変ペプチド固定化繊維が感染症予防のための有用なツールになり得る可能性を示唆しており、その成果を

特許出願した。(特開2010 - 184022)

参考文献

- 1) Saido-Sakanaka, Hisako et al., *Biochem. J.*, 1999, 338, p.29-33.
- 2) Saido-Sakanaka, Hisako et al., *Dev. Comp. Immunol.*, 2005, 29, p.469-477.
- 3) Iwasaki, Takashi et al., *J. Insect Biotechnol. Sericol.*, 2007, 76, p.25-29.
- 4) Saido-Sakanaka, Hisako et al., *J. Insect Biotechnol. Sericol.* 2005, 74, p.15-20.
- 5) Wakida, Tomiji et al., *Textile Res. J.*, 1993, 63(8), p.438-442.
- 6) MacBeath, Gavin et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, p.7967-7968.
- 7) Lesaicherre, Marie-Laure et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2002, 12, p.2085-2083.
- 8) Frank, Ronald, *Tetrahedron*, 1992, 48, p.9217-9232.
- 9) Dostmann, Wolfgang R. G., et al., *J. Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2000, 97, 14772-14777.

画像解析手法を用いたマーセル化綿の評価

(生活・環境産業部) 宮本昌幸、解野誠司

1. 緒言

綿のマーセル化は、綿布帛や綿糸を緊張化で濃厚な水酸化ナトリウム水溶液により処理する加工であり、綿製品に対して光沢や染色性の向上の効果を得ることができる重要な染色加工の工程のひとつである¹⁾。マーセル化によって綿繊維の結晶構造や形状をはじめとする諸性質が大きく変化するために、その評価法の確立は品質管理技術として大きな意義を有している。

本報では、繊維側面の顕微鏡像に対する画像解析によって客観的に繊維幅を測定する技術²⁾を応用したマーセル化綿の処理効果の評価法について報告する。

2. 実験方法

2.1 綿繊維の水酸化ナトリウム水溶液処理

綿繊維試料として、JIS 綿添付白布を用いた。

水酸化ナトリウム水溶液処理中に試料を緊張下で保持するために、図1の金属製ピンフレームを用い、四辺を固定した。

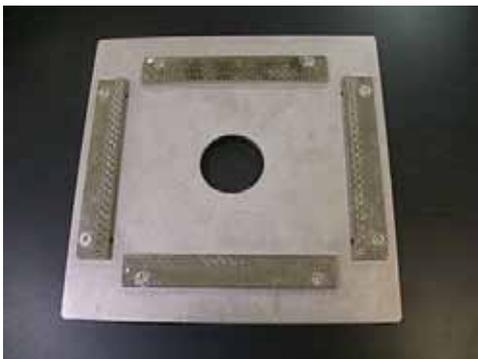


図1. 金属製ピンフレーム

水酸化ナトリウム水溶液処理は、表1に示す濃度と温度に調整した処理液により行った。処理時間は30分間とし、処理後室温の流水により洗浄した。乾燥は自然乾燥により行った。

表1. 処理条件

処理条件	処理温度 (°C)	NaOH 濃度 (%)
A	20	10
B	20	20
C	20	30
D	0	20
E	60	20

各試料のキャラクタライズとしてX線回折測定およびバリウム活性数の測定を行った。

図1には、理学電機製 RINT1400 を用いてX線回折測定を行った結果を示した。綿繊維のセルロースの結晶構造は、マーセル化によってセルロース型からセルロース型に変化することが知られている³⁾。処理条件Aでは、X線回折パターンはほとんど未処理のものと同様なセルロース型の特徴を示している。処理条件B、C、DおよびEでは、いずれもセルロース型とセルロース型の混合したX線回折パターンが観察される。

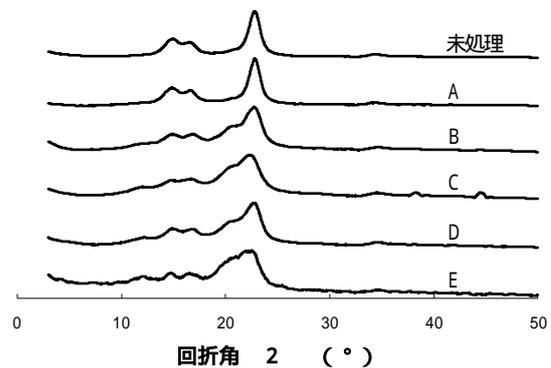


図2. X線回折結果

表2には、JIS L1096 に規定されたバリウム活性数試験方法による測定結果を示した。

バリウム活性数は、綿繊維の水酸化バリウム吸収量を示し、マーセル化の効果である染料の吸着性などと良好な相関関係があることが知られている。工業プロセスでのマーセル化綿のバリウム活性数は115~180程度⁴⁾である。

上述のX線回折パターンとバリウム活性数の値から、条件Aではマーセル化の処理効果が得られていないと考えられる。処理条件B、C、DおよびEでは、処理効果が得られており、特に処理条件Cが最も処理効果が高いと推定される。

表2. 処理綿繊維のバリウム活性数

	処理条件				
	A	B	C	D	E
バリウム活性数	77	190	204	184	137

2.2 顕微鏡画像の撮影

繊維鑑別に用いる光学顕微鏡（ニコン オプチフォト 2）に CMOS カメラ（Media Cybernetics 社製 Evolution LC）を接続し、繊維拡大画像を汎用パーソナルコンピュータに取り込むシステムを構築した。画像処理および解析には Image-Pro PLUS Ver.6.3（Media Cybernetics 社製）、統計解析には Microsoft Excel 2007 を用いた。

2.1 で処理した生地および未処理の生地の糸を解じし、採取した繊維を用いて、撮影用プレパラートを作製した。

透過光源を使用し、20 倍の対物レンズによる顕微鏡条件にて、繊維側面の拡大画像を撮影した。画像撮影時の画像サイズは、1000×1000 ピクセルであり、1 ピクセルが 0.3 μm に相当する。

2.3 画像解析法による繊維幅の計測

前報の画像解析法²⁾により、図3に示すように顕微鏡画像から計測用画像を作成し、繊維幅計測を行った。

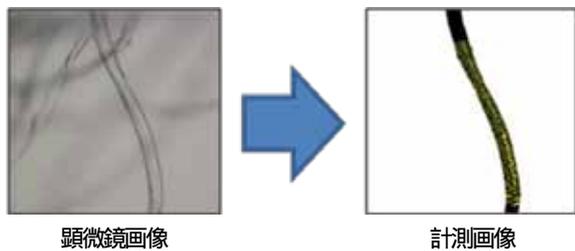


図3．画像解析方法

3. 結果と考察

処理条件AおよびCの綿繊維の顕微鏡像と繊維幅の算出結果を図4に示した。未処理と同様の形状の処理条件Aの綿繊維では、繊維幅の分布の範囲が広く正規分布をとらないのに対して、形状変化が明らかな処理条件Cの綿繊維では繊維幅の分布の範囲が狭く、正規分布に近いことが確認できる。

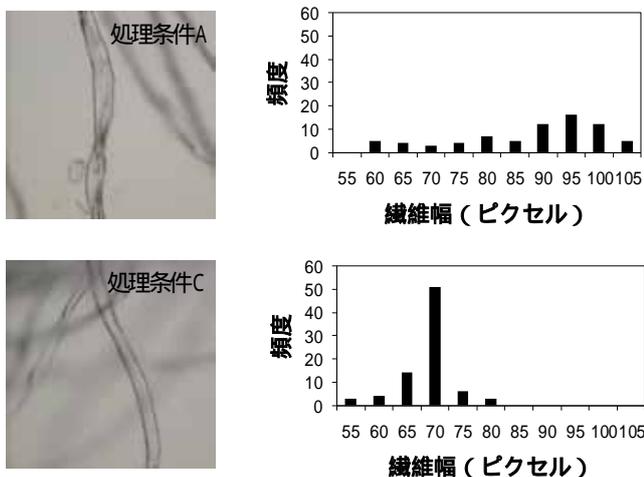


図4．処理した綿繊維の拡大像と繊維幅の算出結果

データの分布が、正規分布をとらない場合、中央値が統計量の代表値としてよく用いられていることに着目し、平均値と中央値の解離を示す値として、パラメータ（式1）を算出した。正規分布をとる場合は、 $= 0$ となる。

$$= \sqrt{\frac{(\text{中央値} - \text{平均値})^2}{\dots}} \quad (1)$$

図4の処理条件Aの綿繊維が $= 3.6$ 、処理条件Cの綿繊維が $= 1.1$ であった。この結果から、 σ をマーセル化による側面形状変化の判定値として利用可能であると考えられる。

マーセル化により形状変化した綿繊維の割合を調べるために、それぞれの処理条件での綿繊維について50枚の顕微鏡画像からの算出を行った結果を図5に示す。

図5より、未処理および処理条件Aでは、 σ が3以上の画像が多く含まれており、処理条件CおよびDでは、 $\sigma = 0.5$ 付近の画像が多く含まれている傾向が認められる。

さらに、それぞれの処理条件について得られた50個の σ に対して、基本統計量の解析を行った。その結果を表3に示す。

表3．画像解析法による σ の統計解析結果

処理条件	未処理	A	B	C	D	E
標準偏差	1.84	1.80	0.82	1.17	1.27	0.99
尖度	6.40	5.39	4.10	2.60	2.48	5.38

表中の標準偏差が大きければ σ の分布の広がりが大きくなることを示し、尖度が小さくなれば σ が0.5付近へ集中して裾が小さい分布となることを示している。

処理条件Aは、標準偏差が他の条件よりも大きな値を示しており、未処理のものと同様値である。このことは、本条件ではマーセル化に伴う繊維の形状変化が生じていない事に対応している。

処理条件CおよびDでは、尖度は未処理や他の条件で処理したものよりも小さい値を示している。 σ の値が0.5付近に集中していることを示唆しており、マーセル化により形状変化した綿繊維が多いことに対応している。

以上より、 σ に関する統計解析から得られた標準偏差からは、マーセル化による繊維の形状変化の有無を判断することができ、尖度からはマーセル化により形状変化が生じた繊維の割合を判断することができることがわかった。

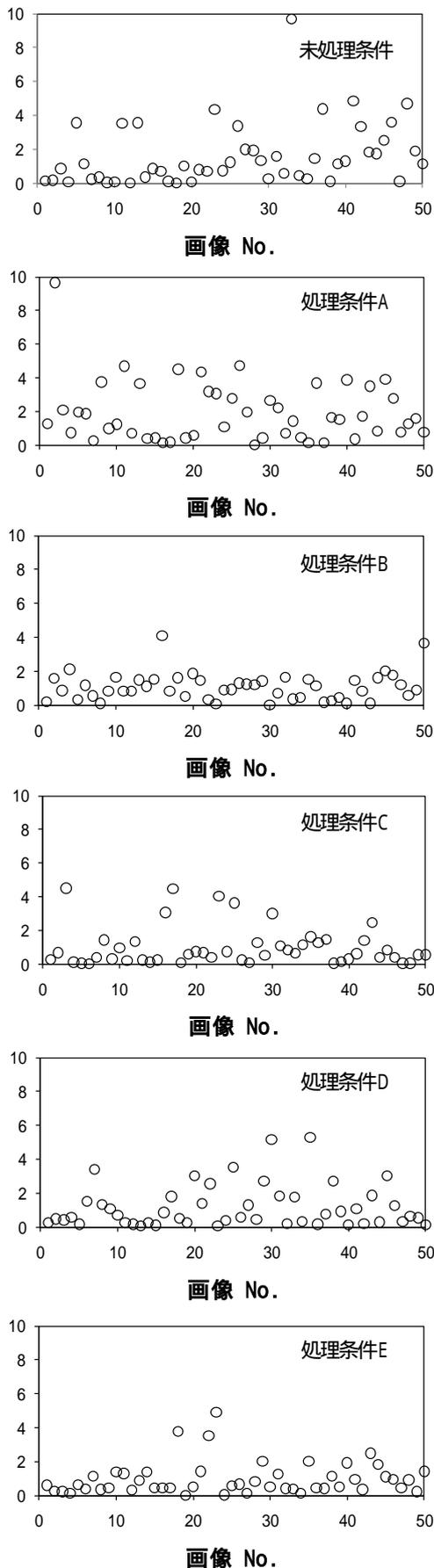


図5. 処理した綿繊維の の算出結果

4. まとめ

マーセル化綿の処理効果を評価するために、画像解析によって客観的に繊維幅を測定する技術の応用を検討した。綿繊維側面画像の繊維幅分布に対し、特徴を示すパラメータとして、平均値と中央値の解離を示す値を適応した。さらに、の統計解析から得られる標準偏差および尖度が、マーセル化による綿繊維の形状変化の度合いを評価するための指標として有用であることを明らかにした。

本研究は(独)科学技術振興機構の地域イノベーション創出総合支援事業シーズ発掘試験「発掘型」にて実施したものである。

参考文献

- 1) 日本学術振興会 繊維・高分子機能加工第120委員会編 学振版染色機能加工要論 2003, p.255-259.
- 2) 宮本昌幸ほか 平成20年度和歌山県工業技術センター研究報告 2009, p.22.
- 3) 磯谷 明 セルロースの材料科学 2001, p.5-11.
- 4) 日本学術振興会 染色加工第120委員会編 新染色加工講座 第11巻 仕上加工 1972, p.53-56.

アクリル系コーティング剤への導電性ペーストの印刷性

(材料技術部)
(新中村化学工業株式会社)

山下宗哲、宮崎崇、前田拓也、伊藤修
高田浩平、森隆志、的場哲也、栢木寛

1. 緒言

近年、印刷法による電子デバイス製造技術、いわゆるプリントド・エレクトロニクス (PE) 技術が盛んになってきている。PE 技術は汎用の印刷技術が基礎となっているため、少ない設備投資で大面積・大量生産の電子デバイスの製造が容易である。将来的には大型ディスプレイ・太陽電池・電子ペーパー等への用途が非常に期待されている。

PE において、重要な点の一つとして印刷時の解像性がある。例えば紙への汎用の印刷において、印刷性はインクと印刷機と紙の性質に依存している。特に高解像印刷用の紙には最適化されたインク受容層がコーティングされている。しかしながら、紙用の受容層は水系ポリマーが多く水に弱い傾向にあり、PE 用としては水や溶剤への耐性が不十分である。

本研究で対象としているスクリーン印刷法は、印刷版のメッシュのため鮮明な細線パターンの描画が難しいと思われているが、インクの適応範囲が広く、設備投資が容易である。

本研究の目的は、溶剤系の各種アクリル系ポリマーを受容層とし、スクリーン印刷における印刷性の相違を調べることを目的とした。

2. 実験方法

受容層用アクリル系ポリマーを表 1 に示す。各アクリル系ポリマーを溶媒で 2 倍に希釈して No.3 のパーコーターを用いて塗布した。導電性ペーストとして、大研化学工業株式会社製の CA-2503-4 を使用した。基板として PET フィルム HL92W (100 μm 厚、帝人デュボンフィルム株式会社製) を用いた。

アクリル系ポリマーをコーティングした PET フィルムへ導電性ペーストを、スクリーン印刷版を用い、印刷した。印刷後の導電性ペーストをマイクロスコープ

表 1. 受容層用アクリル系ポリマーの概要

型番	固形分 (wt%)	イオン性	備考
WIT-1500	34	カチオン	カチオン当量:858、水酸基当量:1290、分子量:5500
WIT-1501	36	カチオン	カチオン当量:430、水酸基当量:1290
WIT-1502	34	ノニオン	水酸基当量:3200、分子量:179000、Tg:39
WIT-1503	49	ノニオン	水酸基当量:3200、分子量:40000、WIT-1502 と同組成、Tg:39
WIT-1505	9	ノニオン	水酸基当量:3200、分子量:1360000、WIT-1502 と同組成、Tg:39

備考の各当量について、固形分を元に計算

で観察し、線幅の細い部分と太い部分をそれぞれ 5 点以上計測し印刷性評価を行った。印刷性評価項目の一つである直進性の評価基準として、線幅の最大最小差および平均値で判断した。

3. 結果

図 1 に各アクリル系ポリマーをコーティングしたフィルムに対して、配線幅 44.7 μm のスクリーン印刷版で導電性ペーストを印刷した結果を示す。また、表 2 に観察結果より計測した線幅の平均値、最大最小差を示す。カチオン系の WIT-1500 やノニオン系では最も高分子量である WIT-1505 の最大最小差が小さく直進性が良好である。WIT-1505 は最大最小差と平均線幅共に小さいが、最小線幅が版の線幅以下であり、断線が懸念される。一方で、WIT-1500 は平均線幅が大きいにも関わらず、最大最小差が小さい。また、WIT-1505 と WIT-1500 を混合することにより最大最小差を小さくすることができた。

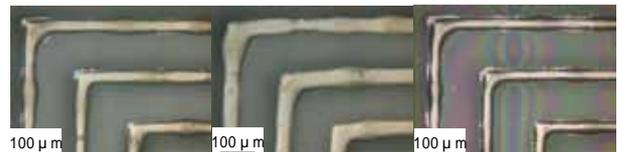


図 1. 導電性ペースト印刷結果の一例 (版の配線幅 44.7 μm)

表 2. 線幅測定結果 (版の配線幅: 44.7 μm)

	平均(μm)	最大最小差(μm)
WIT-1505/WIT-1500=8/2	53.6	10.2
WIT-1505	41.0	10.9
WIT-1500	57.9	11.3
WIT-1505/WIT-1500=9/1	51.5	11.7
WIT-1505/WIT-1500=5/5	59.3	17.6
WIT-1502	43.4	22.5
WIT-1501	59.5	28.9
受容層なし (HL92W)	66.5	30.1
WIT-1503	47.4	31.1

4. まとめ

- ・カチオン系ポリマーにより印刷後の最大最小差を小さくできた。
- ・ノニオン系ポリマーにおいて、分子量が大きいほど線幅の平均線幅と最大最小線幅差を小さくできた。
- ・ノニオン系ポリマーとカチオン系ポリマーを混合することで両者の長所を持つ印刷性を得た。

自動車エンジン用ピストンの生産効率の向上に資する ダイカスト鋳造技術の開発 -X線CT画像の3次元化による内部欠陥解析-

(機械金属産業部) 古田 茂、坂下勝則

1. 緒言

アクロナイネン株式会社の戦略的基盤技術高度化支援事業において、産業用CTスキャナを用いて試鑄品の内部欠陥解析を行いデータを提供することで、ダイカスト鋳造方案の最適化と製品品質の信頼性確保を目的とする。

本年度は、目標とする自動車エンジン用ピストンの市販品を被試験体として、CTスキャン条件と画質の劣化による誤検出について実験を行い、次年度からのダイカスト試鑄品に適用するスキャン条件と解析条件を確立した。

2. 実験方法

2. 1 X線CTと解析システム

X線CTは図1の産業用CTスキャナ(TOSCANER-24200AV 東芝ITC)、解析システムはVG Studio MAX1.2 (Volume Graphics co. 2005)を用いた。



図1. 産業用CTスキャナ

2. 2 試料および実験条件

本実験では、市販車用のピストン(外径 ϕ 72.5mm、高さ47.2mm)、を用いた。試料の全域の断面画像を取得する必要があるため、発泡スチロールを用いて固定した。図2はピストンを立てた状態で、径方向の断面をスキャンする場合の配置である。共通のスキャン条件は、試料の材質(X線透過性)から、X線管電圧400kV、再構成フィルタ関数FC2とした。また、スライス厚は最小の1.0mmとした。CT画像の最大解像度時の画素サイズは約0.073mm(150/2048)であるが、積層時の解像度異方性を緩和するためCT画像の画素サイズが約0.293mm(600/2048であるが以下0.293mm

と表示)となるよう、スキャンエリアに応じて再構成マトリクスを決定した。スキャン条件は、同時にスキャンする試料の個数、断面向き、スキャンモード、スライスピッチを変えて9水準を設定した。

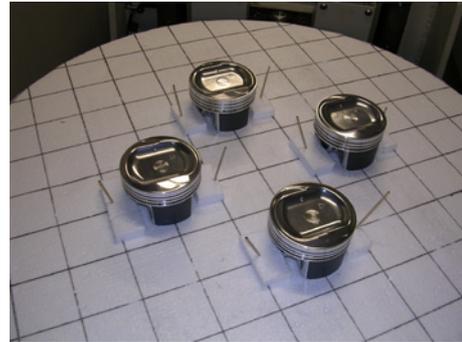


図2. 試料台上に配置したピストン

解析条件は、当センターでのアルミダイカスト部品の解析実績をもとに設定した。

- ・検出アルゴリズム
3D - Default (VGStudio オリジナル)
- ・最小欠陥サイズ
0.201mm³ (8ボクセルに相当)
- ・近隣ボクセルチェック
check neighborhood
- ・低画質領域シフト
use quality map

3. 結果と考察

解析結果の例を図3、図4に示す。画像は試料ピストンの表面部分を表示する半透明表現を用いている。赤色で表示されているのが検出された欠陥である。

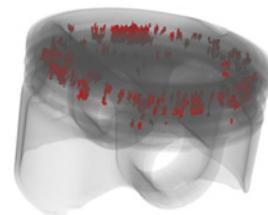


図3. 4個スキャンの解析結果例

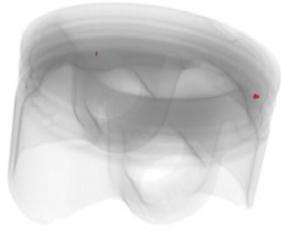


図4. 1個スキャンの解析結果例

図3と図4は同じ試料を同じ条件で解析した結果である。図3は4個を一括してスキャンした画像による解析結果であり、X線の透過量不足に起因する断面画像の画質劣化に起因する明らかな誤検出が多くなっている。図4は1個だけをスキャンした画像から解析した結果で、誤検出が少ない。

実際の欠陥解析においては、X線CTの性能に依存する断面画像の画質に応じて解析する必要があり、検出漏れと誤検出を最小にするため、使用した解析システムでは断面画像のグレイ値のバラツキや勾配によりQuality値が付与されている。Quality値が小さい欠陥は誤検出の可能性が高く、Quality値が大きい欠陥は欠陥の可能性が高い。“Quality limit”は検出する欠陥の最小Quality値を設定することで誤検出と検出漏れを防いでいる。

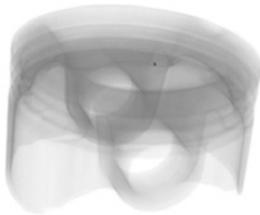


図5. 姿勢改善4個スキャン解析結果例

図5は同じ試料を姿勢を変えて4個配置してスキャンした画像を用いた解析結果である。姿勢を変えることによりCTスキャン時のX線透過量が多くなり画質が改善したことで、誤検出が非常に少なくなっている。

実験結果として、高精度を求める場合は1個ずつスキャンし、解析する必要がある。複数個を同時にスキャンする場合は、スキャン時間による画質改善よりもX線の透過量が確保できる試料姿勢でスキャンすることの効果大きいことがわかった。

4. まとめ

ダイカストなどの鋳造品では表面から凝固し、収縮するため内部に引け巣とよばれる空洞が生じる。高い信頼性を要求される自動車用ピストンの鋳造においても、凝固シミュレーションにより計算された内部欠陥と実際の欠陥解析結果を照合し、鋳造方案を完成させることが重要であり、量産時の品質保証体制につなげることができる。本実験による知見は、次年度以降の試鋳品の内部欠陥解析に活用する。

本研究は戦略的基盤技術高度化支援事業「自動車エンジン用ピストンの生産効率の向上に資するダイカスト鋳造技術の開発」において実施したものである。

高密度半炭化物の採算性の検討

(機械金属産業部) 今西敏人
(生活環境産業部) 梶本武志

1. 緒言

平成 21 年度に実施した「低炭素社会に向けた技術発掘・社会システム実証モデル事業」(以下、平成 21 年度の低炭素事業と記す)において半炭化高密度成形体の製造に取り組んだ結果、発熱量や成分など品質面では石炭混焼用バイオマス燃料として対応可能¹⁾と思われるものであった。しかし、コストは 25,616 円 / t (目標 15,700 円 / t) で、木質バイオマスの利用促進には製造コストが課題となった。

本研究では、低コスト化を狙って高密度半炭化物の製造方法を検討した。手法は、輸送コストの低減を狙い間伐現場に近い段階で木チップの圧密化を行った後、半炭化することを検討した。

2. 実験方法

2.1 木質ペレットの半炭化実験

市販の木質ペレット(スギ材、かさ密度 1.21)を用いて平成 21 年度の低炭素事業にて導入したスクリー式半炭化炉(連続式半炭化炉、写真 1)で半炭化実験を行った。条件は、下表 1 の 3 つの条件で実施した。得られた半炭化物について、半炭化による重量収率、かさ密度、発熱量を測定した。



写真 1. スクリー式半炭化炉

表 1. 熱処理条件

	温度設定	スクリー回転
条件1	520-470-400	10Hz
条件2	470-420-400	10Hz
条件3	420-400-350	10Hz

2.2 移動式(車載式)ペレタイザーの調査

輸送コストの低減を狙い間伐現場に近い段階で木チップの圧密化を行う手段として移動式(車載型)ペレタイザーの調査を行った。条件としては、平成 21 年度の低炭素事業において 1ヶ所の間伐地で想定できる規模に該当する 300~500kg/h 級(10t / 日)の車載タイプのペレタイザーの調査を行った。

現状で、間伐地 中継地点(2t から 12t ダンプヘチップの積み替え) 半炭化・ブリケット工場 港となっているシナリオに対し中継地点でペレット化することで間伐地 中継地点(ペレット化し 12t ダンプヘチップの積み替え) 半炭化・ブリケット工場(港設置)とするシナリオで輸送コストの低減や半炭化工場のコスト低減を狙った。

3. 結果と考察

3.1 木質ペレットの半炭化実験

得られた半炭化物の収率と物性を表 2 に示す。かさ密度は半炭化ペレット個々の(重量) / (測寸による体積)により算出し、充填かさ密度は 500ml カップへの充填重量により算出した。

表 2. 半炭化物の収率と物性

	重量収率 (%)	かさ密度 (g/ml) 目標 0.9	発熱量 (MJ/kg) 目標 23	充填かさ密度 (g/ml) 目標 0.6
条件1	62	0.81	23.5	0.46
条件2	68	0.79	24.0	0.49
条件3	83	0.96	21.4	0.54

各条件で目標値を全て達成出来るものは無かったが発熱量 23MJ/kg 以上の高密度半炭化物を製造する工程として条件 1 および条件 2 の熱処理条件を用いて木チップ ペレット化 半炭化の工程が有効であると思われる。また、今回の実験では使用できなかったがかさ密度 1.4 の市販ペレットも流通しており、計算では半炭化後のかさ密度は 0.95g/ml となり目標とする高密度半炭化物の製造は可能と思われる。

3.2 移動式(車載式)ペレタイザーの調査

移動式のペレタイザーとしては、50kg/h 以下の小型のものは 100 万円程度で市販されている。しかし、ここでは 1ヶ所の間伐地で 10t / 日が予想され、これを処理するためには 1~2 機の 300~500kg/h 級のペレタイザーが必要になる。調査の結果この規模の移動式(車載型)ペレタイザーは市販されておらず、ペレタイザーメーカーに実現の可能性を探った。しかし、300~500kg の大型のものを車載型とした場合、設備稼働時の振動や揺れに対する架台の安定性や固定などの安全面の問題および移動時の振動による装置への影響など解決すべき課題が大きく技術的に実現不可能という結

果に至った。これにより、輸送コストの低減を狙った中継地点でペレット化を行い間伐地 中継地点（ペレット化し 12t ダンプヘッチップの積み替え）半炭化・ブリケット工場（港設置）の工程でのコスト試算は実施できず、採算性については未検討となった。

4．まとめ

木質バイオマスの燃料利用のため、高密度半炭化物の製造工程について間伐現場に近い段階で木チップのペレット化を行い、輸送コストを低減する方法を検討した。半炭化前に圧密化を行っても比重 0.79~0.96 発熱量 24.0~21.4MJ/kg の半炭化物が得られた。コストについては、平成 21 年度の低炭素事業で問題視した輸送コストの低減について模索したが 500kg/h 級の移動式ペレタイザーは実現困難であったため、想定した工程での試算に至らなかった。

5．参考文献

1) 平成 21 年度低炭素社会に向けた技術発掘・社会システム実証モデル事業「バイオマス活用に向けた高発熱量ブリケット製造技術と低コスト木チップ化実証試験」事業報告書

「MADE IN WAKAYAMA の山椒の商品化」

- 平成 22 年度マーケット・イン商品化支援事業 -

(機械金属産業部) 山本芳也

支援構成

事業者名 : (有)橋本漆芸 橋本洋二
開発テーマ : MADE IN WAKAYAMA の山椒
指導員 : 久保寛蕉 (グラフィック他全般)
: 藤戸佐千世 (パッケージ)
担当者 : 山本芳也

容器についても指導員からのデザイン提案を元に試行錯誤を行った。その提案例の一部を図1に示す。



図 1 デザイン提案例

1. 事業着手に至る経緯

和歌山県の地場産業である紀州漆器を製造する(有)橋本漆芸より、日本一の生産高を誇る和歌山県のぶどう山椒の新規商品をJAながみねとともに共同開発したいとの申し出があった。山椒入りケース等のパッケージに関しては(有)橋本漆芸が担当し、販売に関してはJAながみねが全国販売を目指すといった内容であった。海南市の漆器業界の支援とともに和歌山県産の山椒の販売増加につながれば当地域の活性化になると考え、この度本事業でのデザイン支援を行った。

2. 実施内容

スーパーマーケット等で販売されている山椒の容器は通常ガラス瓶に入っており、ラベルが帯状に巻かれた形体である。観光地などで販売されているいくつかの山椒は缶入りやひょうたん入りなどがあり、ラベルにも工夫を凝らした商品が見受けられる。(写真1)



写真1 工夫を凝らしたパッケージ

今回のテーマに沿ったデザイン支援を行うべく WAKAYAMA あるいは JAPAN を前面に押し出し、国内の購買者のみならず海外からの観光客にも十分通用するパッケージを目指して事業を進めた。

肝心の内容物であるぶどう山椒粉についても数回の試食を重ね、最終的には3種類のシリーズ化を図った。すなわち「山椒粉」、「ゆず山椒」ならびに「唐辛子山椒」である。内容量の検討も重ねた結果、6~8gが適量であるのがわかった。(内容物が粉であるので、6gでもかなりの高になる)

3. 最終結果

参加者の意見統一を図り、図1の案を元に具体的なパッケージへと進めた。粉であるが故にこぼれないように、また蓋部分付近に粉が付着しないように工夫を凝らして最終形体とした。漆器容器であるので、当然“和”の雰囲気を持った形状、デザインに仕上げた。最終売価や販売方法などは事業者が今後細部を詰め、近々に販売の予定である。最終デザインは写真2、3に示すとおり。



写真2 各種パッケージ



写真3 商品展示POP例

「味みその商品化」 - 平成 22 年度マーケット・イン商品化支援事業 -

(機械金属産業部) 山本芳也

支援構成

事業者名 : (有)水木商店 水木道臣
開発テーマ : 味みその商品化
指導員 : 島崎智子(パッケージ、グラフィック)
: 藤田敬了(コンセプト、ディスプレイ)
担当者 : 山本芳也

1. 事業着手に至る経緯

事業者は七代目の味噌屋店主で、味噌などの一般販売を行っており、高野山内寺院や社会福祉法人等にも納めている。平成27年に高野山開創1200年記念大法会(50日間で100万人の予想)と紀の国わかやま国体が予定されている。これを販路と売り上げ拡大の機会ととらえ、新製品の創作が急務と考えていた。既存の金山寺味噌や味噌汁用味噌に加え、新たな商品として紀州あるいは山里のイメージをもった、梅、木の実(くるみなど)の素材を生かした加工味噌の製造販売に対する強い意向もあり、今回デザイン支援を行った。

2. 実施内容

前年度にデザイン相談事業で梅味噌のパッケージデザイン支援を行った経緯があった。今回のマーケット・イン商品化支援事業ではこの梅味噌を含む味みそのセット商品、それに関連するパッケージ、袋、ラベル、POP などの新規デザイン支援を行った(写真1、2)。



写真1 味みそパッケージ



写真2 セット商品例

味噌商品のデザインのみならず、商品群の並べ替えなど、お客様にとって何がどこにあるかがわかりやすい店舗のレイアウト変更も行った。また立ち上げたままの状態では長年放置されていたホームページのリニューアルも行った(写真3にその一部を紹介)。

新たな味噌商品としては、ランチタイムに提供する“味噌屋の中華そば”にトッピングする味噌の試作やネーミングも行った。この中華そばは、観光客のみならず高野山内の人たちにも好評であると聞いている。



写真3 リニューアル後のHP

3. 最終結果

当初は数十年前のいわゆる地方の雑貨店の様相をもった店舗であり、私自身も一見して味噌屋かどうかわからない店構えであった。しかし、本事業終了時には少額の投資で見違える程の店舗に変えることができた。事業開始当初の当店は暗いイメージがあった(写真4)ので、明るい店にし、高野山のランドマークにしたかったので、えんじ色の布幕を店舗の外に張り、通行者や車を運転する人たちのアイキャッチにつながるような戦略を立てた(写真5)。その案が功を奏し、「通行人の7-8割が店の中に入ってくれるようになった。」と店主から聞いている。来客数が増加すれば販売も必然的に増加しているのは言うまでもない。今後更なる発展を期待する。



写真4 当初の店舗外観



写真5 事業終了時の店舗外観

安心・安全設計スプレー噴霧機構の開発

(機械金属産業部) 古田茂、坂下勝則、山本芳也、由井 徹、旅田健史
 (日進化学株式会社) 村木周作、角本次郎、羽根崇浩
 (和歌山大学) 山岡俊樹

1. 緒言

日進化学株では、消臭芳香スプレーの製造を行っているが、大手販売メーカー間の競争のため、10年ほど前から内容量の増量化が起こっており、従来 180ml 入りであったものが現在 450ml が主流となっている。

容量が大きいためお得感があるが、使用者の多くが使いにくいと感じている。特に高齢者や幼児などにとって扱いづらい。また、最近ではセンサーを使った自動噴霧機構の製品も出ているが、誤使用により顔等に噴射して吸引したといった事故等も起きている。このため今回、産学官の連携により誰もが使いやすく、安全な新規消臭芳香スプレーの製品開発を行った。

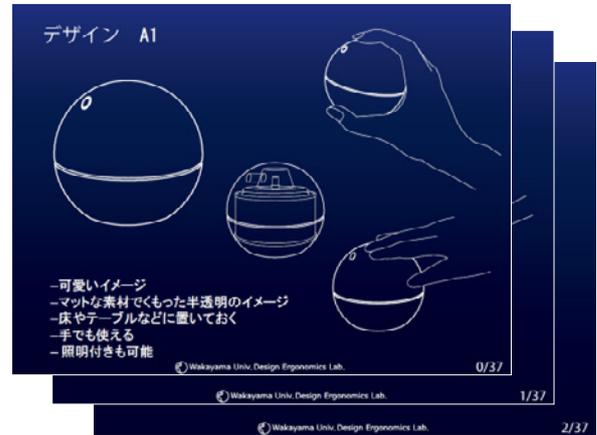


図2. デザイン案 (抜粋)

2. 実験方法

2.1 研究の流れ

本テーマの研究の流れは次の通りである。

1. HDT (ヒューマンデザインテクノロジー) 手法による調査と、構造化コンセプト及びデザイン作成。
2. デザイン案に基づく、具体設計と試作。
3. HDT 手法によるモデルの評価。
4. 評価結果に基づく設計改良。

2.2 HDT による調査とデザイン

HDT 手法に基づき、芳香消臭剤に関する要望調査、市販品の評価、スプレー機構の調査等を行い、この結果を体系化し、構造化コンセプト (図 1) をまとめ、デザイン案 (図 2) を作成した。

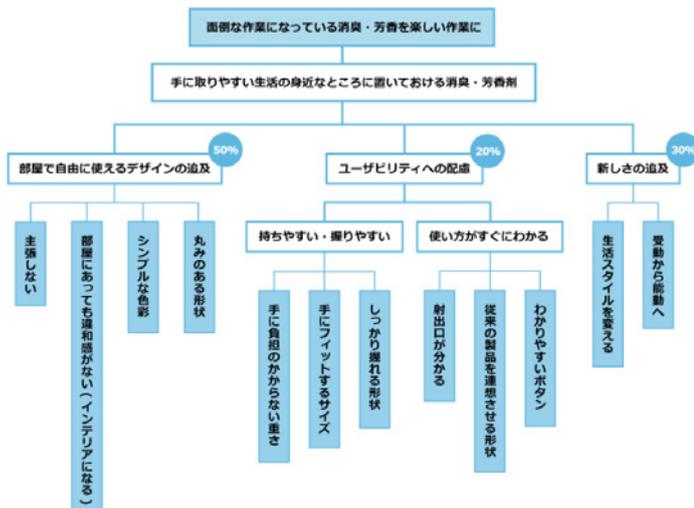


図1. 構造化コンセプト

2.3 デザイン案に基づく設計と試作

(1) 製品案の設計

和歌山大学より提案のデザイン案のうち、球形のデザインを採用することとし、プロトタイプ的设计 (図 3) を行った。サイズは把持しやすくするため直径 100mm 高さ 92.5mm とし、上半球を押さえることで噴霧できる構造とした。

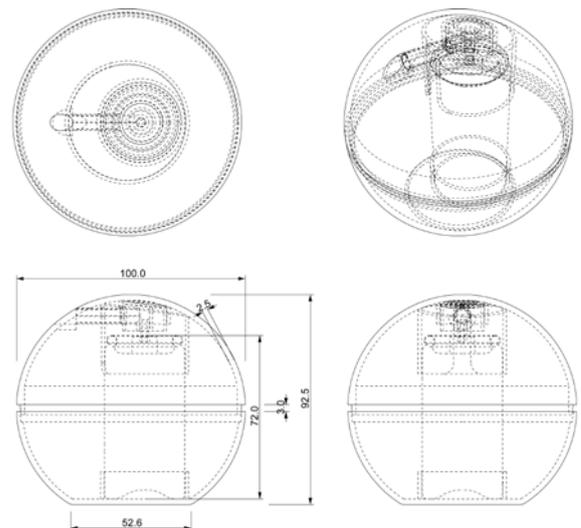


図3. プロトタイプ図面

(2) 試作

設計に基づき、フルカラー3D プリンタ : Z450 (Z コーポレーション製) にて、プロトタイプを試作 (図 4) を行い形状や機構を検証した。部分的な形状修正の上、モニター評価のための樹脂切削モデル (図 5)

を外部試作企業に委託し作成した。



図4. プロトタイプ試作モデル



図5. モニター評価用樹脂モデル

2.4 HDT手法によるモデルの評価

市販されている形状の異なるトイレ用消臭スプレー4種類と樹脂モデル(図5)を用いてモニター評価を行った。モニター10名にそれぞれのスプレーを自由に使用してもらい、評価項目9項目に対し順位付けを依頼した。結果(表1)、今回作成したプロトタイプは今までにない形状から、新しさや魅力を感じさせることができたが、使い方が判らず、ユーザビリティという面で他の製品に比べて、劣っていることが判った。

表1. モニター評価結果

評価項目	プロトタイプの順位
使いやすい	5位
使用方法がすぐに理解できる	5位
便利	3位
今後、使用しそう	2位
よく目立つ	3位
新しさがある	1位
品質感がある	1位
魅力がある	1位
購入してみたい	1位

この結果から、構造化コンセプトでウエイトを低く設定したユーザビリティ項目の重要性が総合評価に大きく関わってくるということが判った。この結果を考慮し、噴

射時の安全性を確保するため吐出口を格子状にして不織布を当てる構造とし、設計改良した。またツートンカラーにすることで押す箇所を見分けられるデザイン(図6)を考案した。

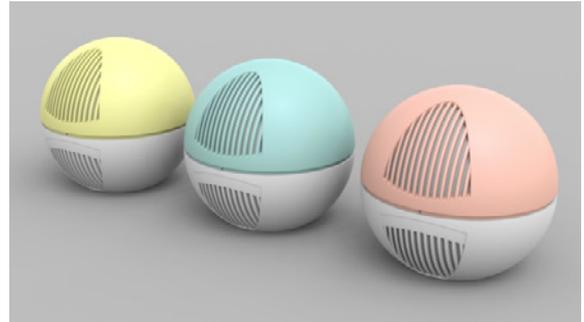


図6. 改良設計後のCG画像

形状及び機構を検証の上、樹脂切削モデル(図7)を作成し最終試作とした。



図7. 最終試作モデル

3. 結果と考察

本研究では、エアゾールタイプの消臭・芳香剤を対象にヒューマンデザインテクノロジーを用いて容器のデザインとその評価を行い、ユーザー要求事項の抽出を行った。その結果、「デザイン」と「ユーザビリティ」の2項目が抽出された。また、手に収まり、しっかり把持できるサイズが好まれることが判った。

要求事項から構造化コンセプトをまとめ、設計・試作を行い、モニター評価を行った。さらに課題抽出、設計改良することでデザイン性に優れ、安心・安全な消臭芳香剤製品が開発できた。

4. まとめ

本事業で得られた製品案については、現在特許出願中であり、今後大手企業に提案を行い製品化に向けて進めていく予定である。

フルカラー 3Dプリンタ造形物の後処理方法の検討 -強度および外観に関する比較-

(機械金属産業部) 由井徹、旅田健史、時枝健太郎

1. 緒言

当センターが導入したフルカラー 3Dプリンタ Z CORPORATION ZPrinter 450 (以下 3D プリンタ) による造形物は、造形後にワックスや接着剤等で処理することにより造形物の強度を増し、外観の発色を改善することができる。

後処理に用いる接着剤等の種類や処理の方法などによって造形物の強度や外観が異なり、それに要する材料費にも差がある。

これらを把握することは、この装置を有効に活用して県内企業等の製品開発やプレゼンテーションなどに役立ててもらおううえで大変重要である。

2. 実験方法

2.1 強度試験

後処理による造形物の強度の違いを把握するため、引張、曲げ、衝撃の各試験を行った。サンプルは比較のため未処理のもの及び当センターの「光造形装置」による造形物を含め、表 1 に示す 25 種類を用意した。

表 1. 後処理の種類

記号	後処理名
ア	未処理
イ	ワックス
ウ	CA-A1 (滴下)
エ	CA-A1 (漬-20秒)
エ+	CA-A1 (漬-120秒)
オ	CA-A1-劣化 (漬-20秒)
カ	CA-C1 (滴下)
キ	CA-C1 (漬20秒) + 二液エポキシ
ク	溶射封孔剤 (漬-20秒)
ク+	溶射封孔剤 (漬-120秒)
ケ	コンクリート面強化剤 (漬-20秒)
コ	壁表面強化剤 (漬-20秒)
サ	CA-B (滴下)
シ	一液エポキシ (刷毛)
ス	二液エポキシ (刷毛)
セ	エプソム塩 (漬-20秒)
ソ	CA-C1 (漬-20秒) + 一液エポキシ
タ	CA-C1 (漬-20秒)
タ+	CA-C1 (漬-120秒)
チ	塩ビ用接着剤 (刷毛)
ツ	CA-B (漬-20秒)
ツ+	CA-B (漬-120秒)
テ	CA-A2 (漬-20秒)
テ+	CA-A2 (漬-120秒)
光	光造形

なお、後処理名の説明を表 2 に示す。

各強度試験では 5 点の試験片を用い、それぞれ 1 点の予備を加え各 6 点の試験片を準備した。

表 2. 後処理の説明

処理名	説明
未処理	造形後の後処理をしないもの
ワックス	オートワксаーでワックス(蠟)を含まず
CA-A1	シアノアクリレート系接着剤、A社の製品その1
CA-A2	シアノアクリレート系接着剤、A社の製品その2
CA-A1-劣化	シアノアクリレート系接着剤、A社の製品その1 ただし開封しディッピング処理に使用後、約1ヶ月経過させ液の粘性が上がって蜂蜜状になったものを用いる
CA-B	シアノアクリレート系接着剤、B社の製品
CA-C1	シアノアクリレート系接着剤、C社の製品(その1...ただし他の種類は今回実験せず)
溶射封孔剤	第2石油類(非水溶性)
コンクリート面強化剤	車庫床等の強化用、水溶性ケイ酸塩
壁表面強化剤	室内の砂壁、繊維壁用、アクリルシリコン共重合樹脂
一液エポキシ	一液性エポキシ系樹脂(熱硬化型)
二液エポキシ	二液性エポキシ系樹脂(硬化剤を添加するタイプ)
塩ビ用接着剤	塩ビパイプ接着剤
光造形	当センターの光造形装置で試料を作成、エポキシ系光硬化樹脂
(滴下)	手作業により接着剤容器から対象物に液を直接たらして含浸させる
(漬-20秒)	接着剤の液の中に対象物を20秒間漬けて含浸させる
(漬-120秒)	接着剤の液の中に対象物を120秒間漬けて含浸させる
(刷毛)	対象物に接着剤を刷毛塗りして含浸させる

* オートワксаーの設定値(Preheat 5min, Dip speed LOW, Soak time 20min, Postheat 10min)
** 一液性エポキシは100℃で3時間加熱

引張試験は、未処理のもの等ははさむだけで壊れる恐れがあるため、通常のはさみ具の代わりにセラミックの引張試験で用いる特殊な保持装置を用いることとし、その保持装置に対応するため図 1 の試験片を用いた。

試験は表 3 の試験条件により行った。

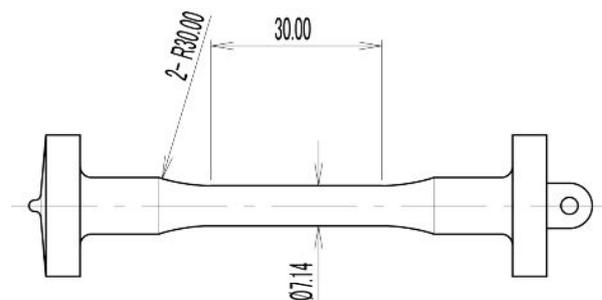


図 1. 引張試験の試験片 (単位 mm)

表 3. 引張試験の試験条件

試験機	島津オートグラフ AG-100KND (W)
ロードセル	5 kN
試験片の数	5 個
試験速度	5 mm / min
測定値	最大試験力(荷重) N

曲げ試験は、図2の試験片を用いて表4の条件で行った。

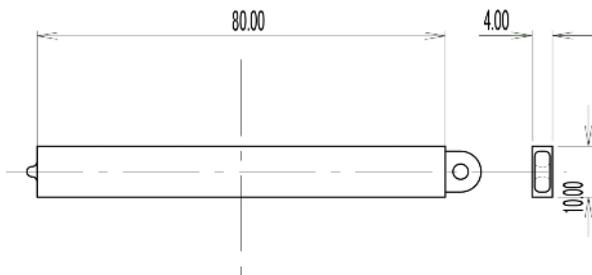


図2．曲げ試験の試験片（単位 mm）

表4．曲げ試験の試験条件

試験機	インストロン5569
ロードセル	5 kN
試験片の数	5 個
支点間距離	64 mm
試験速度	5 mm / min
測定値	最大試験力(荷重) N

衝撃試験は、図3の試験片を用いて、表5の条件で行った。

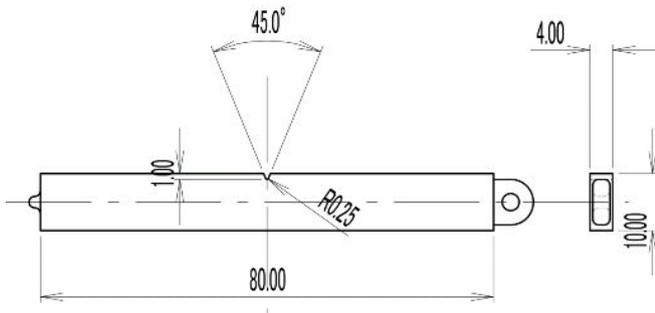


図3．衝撃試験の試験片（単位 mm）

表5．衝撃試験の試験条件

試験機	東洋精機シャルビー衝撃試験機
ひょう量	0.5 J
試験片の数	5 個
測定値	試料破断に要した吸収エネルギー J

2.2 測色

造形物の未着色の素地色の明度を求めるため、曲げ試験用に作成した試験片の予備1本を使い、分光測色計（コニカミノルタセンシング株式会社 CM-3700d）で測色した。

2.3 外観の主観評価

強度試験の結果等を考慮して一部不要と思われる後処理を除き、図4に示す画像を印刷した板状の造形物（W=98mm, H=115.7mm, T=3mm）に所定の後処理を施し、男女11名による外観の主観評価を行った。



図4．外観の主観評価に用いた画像

3. 結果と考察

結果の一覧を表6に示す。記号ソ「CA-C1（漬-20秒）+一液エポキシ」および記号タ「CA-C1（漬-120秒）」はチャック切れのため正常に試験できた数が5に満たなかったため、値はチャック切れしたものを含む参考値である。

引張試験では未処理のものに比べて最大で13.6倍、曲げ試験では同7.3倍、衝撃試験では同1.7倍の強度が得られた。

外観面では、後処理の接着剤等を含浸させることにより、未着色部分の白地が沈んだようにグレーがかかる傾向がある。フルカラー3Dプリンタの特徴であるカラー着色済みモデルでも白地部分が沈んだグレーになることにより、再現される印刷イメージが劣化する。一方、白地が元の石膏パウダーの白に近い後処理では、カラー着色した部分も全体に白っぽく粉を吹いたような、あるいは褪色したような浅い色の印象を受ける。

外観の主観評価を行った16点について、白地部分の測色結果との散布図に表した図7を見ると、白地部分の明度が高い方が外観の主観評価が低く、逆に白地部分の明度が低くよりグレーに近い方が、外観の主観評価が高い傾向が見られる。

このことは、造形物の目的や用途によって(A)「白さ」に重点を置くものと(B)「発色の鮮やかさ、濃さ、深さ」に重点を置くものとで後処理方法を選択する必要があり、さらにそれだけではなく、造形物の着色を計画する際に(A)か(B)のどちらかに絞って表現意図を明確にする必要がある事を示唆するように思われる。

表6 . 結果一覧

記号	処理	引っ張り試験		曲げ試験		衝撃試験		測色	外観
		最大試験力(N)	標準偏差	最大試験力(N)	標準偏差	吸収エネルギー(J)	標準偏差	明度 L*(D65)	主観評価 (0-5)
ア	未処理	40.85	6.38	6.20	0.79	0.0210	0.0008	91.80	1.36
イ	ワックス	114.58	6.04	14.89	1.35	0.0242	0.0011	80.74	3.73
ウ	CA-A1(滴下)	127.86	12.64	19.40	2.74	0.0282	0.0025	87.05	2.82
エ	CA-A1(漬-20秒)	154.03	13.46	21.53	0.51	0.0447	0.0040	87.84	2.55
エ+	CA-A1(漬-120秒)	346.60	32.09	34.13	1.41	0.0465	0.0063	80.09	-
オ	CA-A1-劣化(漬-20秒)	108.24	3.04	19.58	0.73	0.0387	0.0020	89.62	-
カ	CA-C1(滴下)	176.70	14.13	21.69	2.66	0.0291	0.0032	87.38	2.91
キ	CA-C1(漬20秒) + 二液エポキシ	245.08	15.36	29.72	1.79	0.0498	0.0070	86.05	3.27
ク	溶射封孔剤(漬-20秒)	121.53	4.19	19.19	1.55	0.0255	0.0007	87.58	2.36
ク+	溶射封孔剤(漬-120秒)	262.60	29.11	26.29	1.48	0.0283	0.0015	82.38	-
ケ	コンクリート面強化剤(漬-20秒)	70.41	3.37	9.65	0.65	0.0209	0.0008	92.74	0.18
コ	壁表面強化剤(漬-20秒)	62.88	1.87	9.65	0.67	0.0217	0.0006	93.04	-
サ	CA-B(滴下)	111.74	6.79	15.68	1.02	0.0276	0.0021	86.46	2.36
シ	一液エポキシ(刷毛)	172.83	17.24	22.04	0.69	0.0233	0.0007	85.96	1.18
ス	二液エポキシ(刷毛)	136.59	12.10	20.85	2.22	0.0292	0.0030	85.88	1.91
セ	エプソム塩(漬-20秒)	59.78	7.69	9.37	1.34	0.0206	0.0006	91.95	0.45
ソ	CA-C1(漬-20秒) + 一液エポキシ*	160.66	19.03	28.54	1.94	0.0357	0.0018	88.30	1.45
タ	CA-C1(漬-20秒)	260.02	7.86	29.94	1.93	0.0436	0.0073	85.52	4.00
タ+	CA-C1(漬-120秒)**	454.66	29.89	45.44	2.22	0.0337	0.0037	78.67	-
チ	塩ビ用接着剤(刷毛)	55.35	6.60	9.32	0.71	0.0233	0.0012	90.71	-
ツ	CA-B(漬-20秒)	163.73	10.63	20.78	0.32	0.0267	0.0010	84.92	4.00
ツ+	CA-B(漬-120秒)	499.27	28.13	36.30	0.71	0.0270	0.0025	76.92	-
テ	CA-A2(漬-20秒)	503.75	42.14	39.91	1.44	0.0255	0.0006	78.02	4.36
テ+	CA-A2(漬-120秒)	554.25	55.63	39.39	1.86	0.0268	0.0029	76.93	-
光	光造形	3,104.02	26.91	235.99	5.23	0.0288	0.0010	-	-

* 引張試験で、試験片全6点チャック切れ。値は最初の5点を用いた。
 ** 引張試験で、試験片全6点中4点(1・2・4・5)チャック切れ。値は最初の5点を用いた。

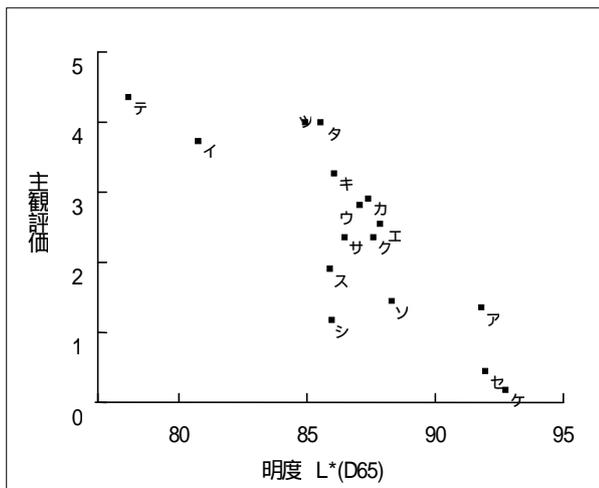


図7 . 造形物の白地部分の明度と主観評価との相関

択する判断基準となるだけでなく、この装置で造形物を作成する場合に、どのような着色表現を目標とすべきかという点についても有意義な情報が得られた。

4 . まとめ

この検討を行ったことにより、この装置による造形物と接着剤等による後処理に関する多くの情報が得られた。当センターが保有する光造形装置による造形物と比べ、この装置による造形物は強度が低いことが経験的にわかっていたが、後処理の方法ごとに具体的な数値で把握できたことにより、目的と用途による適用の可否をより具体的に判断することが可能となった。

また、外観面においても後処理の方法による違いが明らかになったことで、目的と用途に適した方法を選

カーボンコーティングによる農薬散布ノズルの改良

(企画総務部) 重本明彦

1. 緒言

近年、農薬の飛散が環境問題となっており、平成 18 年 5 月にポジティブリスト制が導入された。その制度では 799 種の農薬等については「残留基準」を超えて残留する食品の流通を禁止、更に残留基準の定めのない場合については一律に 0.01ppm を超えて残留する食品の流通が禁止されている¹⁾。これを受けて対策済みの農薬噴霧ノズルが各社より発売されているが、設計された噴霧性能を維持するためには噴霧口の磨耗を抑えることが望ましい。そこで、耐磨耗性を付与するダイヤモンドライクカーボンコーティングによってノズル噴霧口の耐久性向上を試みた。

2. 実験方法

2.1 ダイヤモンドライクカーボンについて

ダイヤモンドライクカーボン (diamond like carbon: DLC) はダイヤモンド成分とグラファイト (黒鉛) 成分から成るアモルファス構造の炭素膜である²⁾。成膜方法にもよるが表面の硬度はピッカース硬度で Hv 1000 ~ 3000 程度を示す³⁾。主な用途としては刃物へのコーティングが挙げられるが、表面硬度などの物性についてはダイヤモンド、グラファイト成分に加え膜中の水素成分によって様々な値をとる。

2.2 コーティング方法について

DLC コーティングは真空チャンバー内で処理を行う、ドライコーティング方式である。真空チャンバー内で炭素プラズマを作成し、被コーティング材であるワークにバイアスをかけてコーティングを行う。本研究ではプラズマイオン注入法 (Plasma Based Ion Implantation: PBII) を用いた⁴⁾。

DLC コーティング方法には大きく分けて、物理気相成長法 (Physical Vapor Deposition : PVD) と化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) があり、PVD では、固体の炭素ターゲットに対して高電圧によるアーク放電やアルゴンガスによるスパッタリングによって真空チャンバー内に炭素プラズマを生成させる。一方、CVD では、メタンガスやアセチレンガスといった炭化水素ガスを真空チャンバー内に導入し、高周波電源等を用いてプラズマ化させる。PBII 法は CVD コーティングの一種であるが、ワークに対して RF 電源と負の高圧パルスを重畳させることにより、試料と DLC 膜を密着させ、凹凸の深いところまでコーティングが可能

である。

2.3 ノズルの耐磨耗性試験について

コーティング対象のノズルを図 1 に示す。材質はステンレス鋼 SUS304 であり、プレス加工により成形されている。



図 1. コーティングノズルの形状

また、DLC 処理を行ったノズルと未処理ノズルに対して、図 2 に示す循環噴霧システムで噴霧量増加率を測定し、耐磨耗性を評価した。

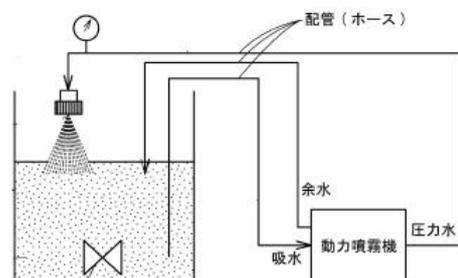


図 2. 噴霧テストの概要

測定システムでは、2 MPa まで加圧した 80 倍希釈の炭酸カルシウム試験液を噴霧し、循環させている。動力噴霧機直前に設置してあるリザーバタンクの容量変化を読み取ることによって 1 分間あたりの噴霧量を測定できる仕組みとなっており、最初の噴霧量から、X 分後 (X = 10、50、100、200) の噴霧量増加率を測定した。

3. 結果と考察

得られた結果を図3に示す。DLC 処理品は未処理品に比べて噴霧量増加率が抑えられている。特に加速試験として 100 時間経過後に農薬濃度を 2 倍（希釈倍率 40 倍）にして噴霧試験を行ったところ、未処理品は噴霧量が大幅に増加するのに比べ、DLC 処理品は噴霧増加率が 1%に抑えられ、耐磨耗性の向上が見られた。

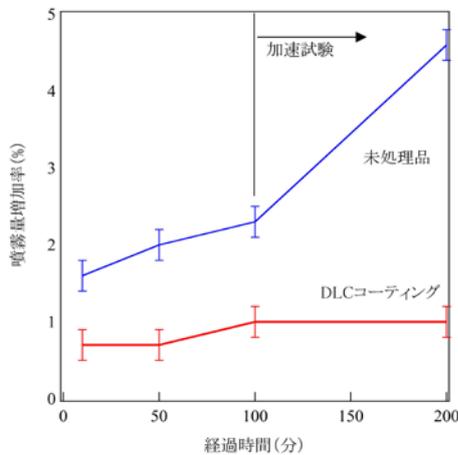


図3. 噴霧量増加率の測定結果

更に、試験後のノズルにおける噴霧口断面を電子顕微鏡を用いて倍率 2500 倍で観察したところ、未処理品では明らかな噴霧による磨耗がみられた。一方、DLC 処理品では噴霧試験によって膜の形状が平坦になっているものの、DLC 膜自体は十分残っていることが確

認された。

4. まとめ

ステンレス鋼製の農薬噴霧ノズルに対してプラズマイオン注入法を用いて DLC コーティングを行い、噴霧テストによって未処理品との比較を行ったところ、耐磨耗性の向上がみられた。その後、この DLC コーティングノズルはヤマホ工業株より製品化された。

今後、この長期間に渡って噴霧性能を維持できる性能を生かして屋内、屋外での農業温室における温湿度を調整する環境制御への応用などが期待できる。

なお、この成果はヤマホ工業株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所との共同研究によるものです。

-
- 1) 安藤由紀子 植物防疫 2006-02, 60(2), 93-95
 - 2) Aisenberg, *et al.*, J. Appl. Phys. 1971, 42 p.2953 - 2958
 - 3) 佐々木 信也 DLC 膜ハンドブック (株)エヌティーエス 2006, p. 17 - 36
 - 4) 高機能化のための DLC 成膜技術 日刊工業新聞社 2007 p.149 - p.160
 - 5) Y. Mokuno, *et al.*, Surf. Coat. Technol., 2008, 156, p.328 - p.331

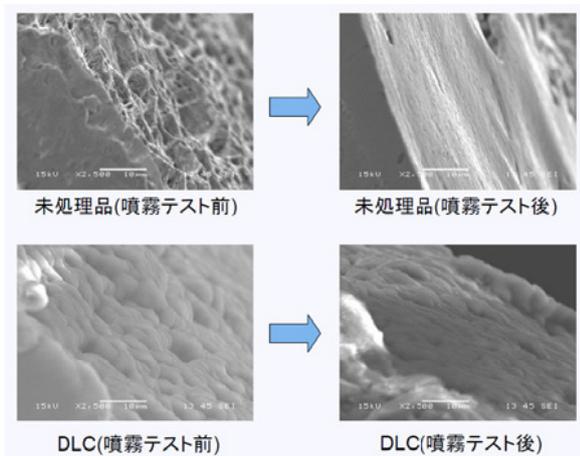


図4. 噴霧口の電子顕微鏡写真

イオン液体を利用した規制対象有機物質に関する分析法の開発

(化学産業部) 大崎秀介、森めぐみ、松本明弘

1. はじめに

近年、環境への配慮のために工業製品およびその中間体・原料に含まれる化学物質に対する法規制が、国内外において強化されつつある。また、それら規制対象物質が河川などの環境中に流出した場合、極微量で生態系に深刻な影響を及ぼすものも報告されている¹⁾。そのため、製品から環境中への対象物質の流出を厳密に管理する必要があり、より簡便で高感度な微量分析法の確立が望まれている。

塩でありながら室温で液体状態であるイオン液体は、水とも有機溶媒とも異なるユニークな物性を有することから、近年、様々な分野での応用が検討されている²⁾。我々は、親水性イオン液体と脂溶性アニオンが水中でイオン交換することで疎水性イオン液体となり、水から相分離する現象に着目した。この疎水性イオン液体の生成過程に生じる相分離現象を抽出法に利用することで、従来の二相系液-液抽出法よりも高効率な抽出・分離が可能であると考えられる³⁾。

本研究では、疎水性イオン液体の相分離現象を利用し、水中の規制対象物質を抽出分離した後に、逆抽出等の煩雑な操作を行うことなくそれらを検出するための一連の分析法(図1)を検討したので報告する。



図1. 本研究における分析スキーム

2. 実験

2.1 化合物(分析対象および抽出相)

分析対象となる規制対象物質にはフタル酸エステルを選定した。用いたフタル酸エステルの構造を図2に示す。また、抽出相となる水溶性イオン液体には、1

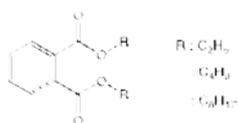


図2. フタル酸エステル

1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムクロライド(化合物1)を、脂溶性アニオンとしてはトリフルオロメタンスルホンイミドリチウム(化合物2)を使用した。これら化合物1, 2は、水中でイオン交換反応を経て疎水性イオン液体となり、水から相分離することが確認されている(図3)。

2.2 抽出実験

フタル酸エステル1.0, 5.0, 10 mg L⁻¹水溶液 10 mL

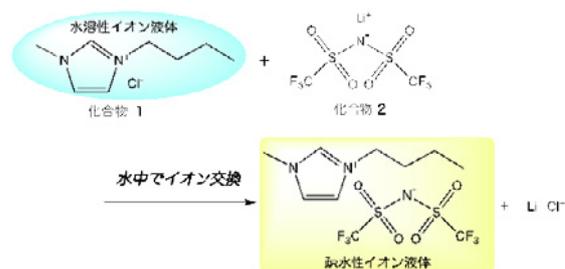


図3. 疎水性イオン液体の生成反応

に、親水性イオン液体である化合物1(180 mg)を加えた。完全に溶解し均一溶液であることを確認した後、脂溶性塩である化合物2(285 mg)を加えた。それぞれの添加量は、各化合物が水溶液にて0.1 mol L⁻¹となる量とした。その後、疎水性イオン液体の生成に伴う溶液の白濁が確認され、この不均一溶液を約3時間静置することで、疎水性イオン液体相を相分離させた。

フタル酸エステルのイオン液体相への抽出挙動を確認するため、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)測定を行った。抽出実験を行う前後の水相を測定し、フタル酸エステル由来のピーク面積の減少率から抽出率を算出した。測定条件を以下に示す。

HPLC 測定条件

HPLC 装置: Agilent 製 1100 SERIES、移動相: メタノール / 水=70/30、流速: 1.2 mL min⁻¹、検出: 254 nm、カラム: ODS 250 × 4.6 mm, 40

2.3 フタル酸エステルの検出

イオン液体相に抽出されたフタル酸エステルを検出する手法として、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析(Py/GC-MS)を用いた。抽出後の疎水性イオン液体1 μLを、マイクロシリンジを用いてパイロホイルに添加し、下記の条件で対象物質の検出を試みた。

Py/GC-MS 測定条件

GC-MS 装置: GC (HP 製 5890 SERIES), MS (JEOL 製 GC mate)、熱分解装置: 日本分析工業製 JHP-3 型、熱分解温度: 333 (パイロホイル f 333 使用)、走査質量範囲: 10 - 1000、イオン化方法: 電子衝撃イオン化法、カラム: DB-1MS 30 m 0.25 mm 0.25 μm、温度: 150 (20 /min.) 300 (7.5 min.)

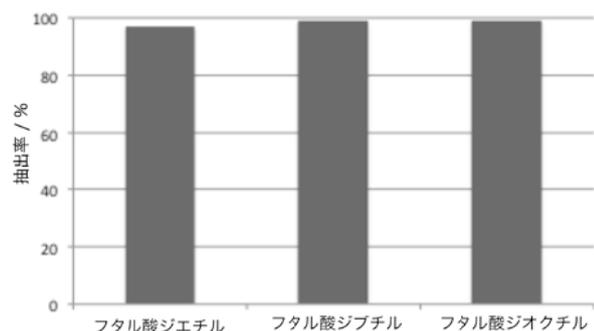
3. 結果

3.1 抽出実験

抽出後の水相を分取し、HPLC 測定を行った。その結果、抽出前には確認されたフタル酸エステルに由来

するピークが、抽出後にはほぼ消失していた。また、得られたクロマトグラムの各成分に由来するピーク面積の減少率から抽出率を算出した結果、フタル酸エステル類は鎖長の長さに関わらずほぼ 100 %に近い割合でイオン液体相に抽出されることが確認された(図4)。

図4. フタル酸エステル (1 mg L⁻¹ 水溶液) のイオン液体相へ



の抽出率

3.2 フタル酸エステルの検出

イオン液体相に抽出された成分を、逆抽出等の操作を行わずに直接分析するために、Py/GC-MS を用いて測定した。熱分解温度が高温 (590) になると、抽出相であるイオン液体が熱分解するため、目的物質の検出を妨害してしまう。そのため、今回用いたイオン液体の分解温度 (約 400) より低温の 333 に、熱分解温度を設定した。その結果、抽出相であるイオン液体の分解を抑えると共にフタル酸エステルを効果的に装置へ導入でき、各成分を良好に検出することができた。さらに、1.0, 5.0, 10 mg L⁻¹ に調製したフタル酸エステル水溶液を用いて抽出を行い、Py/GC-MS 測定を行った結果、どの溶液を用いた場合もフタル酸エステルに由来するピークが確認された。さらに、得られたピーク面積をフタル酸エステル濃度に対してプロットした結果、それぞれの化合物において優れた直線性が得られた (図5)。

これらの結果から、Py/GC-MS を用いることで、イオン液体相に抽出された有機物質を定量的に検出することが確認された。

4. まとめ

疎水性イオン液体の相分離現象を利用することで、規制対象物質であるフタル酸エステルを効率的に抽出分離し、Py/GC-MS にて測定する一連の分析法を検討した。HPLC 測定から算出された抽出率の結果、フタル酸エステルは鎖長の長さに関わらず、イオン液体相へ効率的に抽出されることが確認された。また、イオン液体相に抽出されたフタル酸エステルを Py/GC-MS にて測定した結果、逆抽出等の煩雑な操作を行うこと

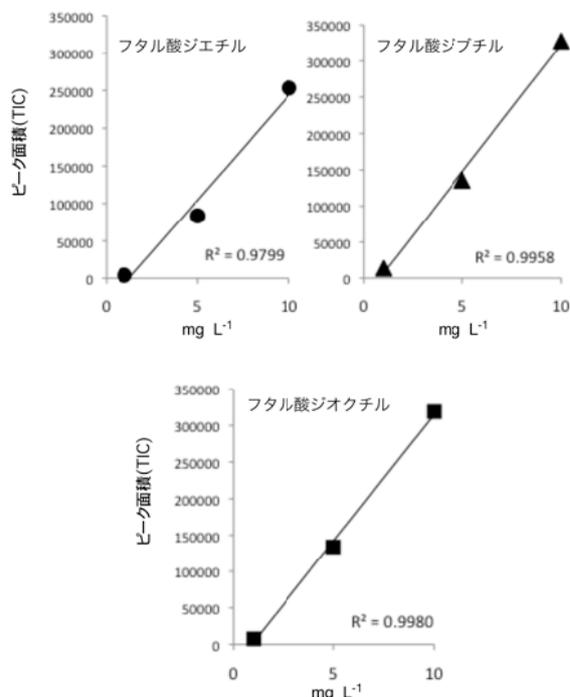


図5. フタル酸エステル濃度に対する Py/GC-MS クロマト (TIC) のピーク面積

なく、定量的に検出することができた。

以上の結果から、本研究で検討されたイオン液体を利用した分析法は、水中の規制対象物質を検出するための効果的な手法であると考えられる。また、本法は規制対象物質のみならず、揮発性有機物質 (VOC) など他の有機物質に対しても応用が可能であるため、今後、様々な展開が期待できる。

参考文献

- (a) 環境省水質保全局水質管理課：外因性内分泌攪乱物質調査暫定マニュアル, (1998). (b) 工業用水・工場排水中のフタル酸エステル類試験方法, JIS K 0450-30-10 (2006).
- (a) Welton, Thomas, Chem. Rev., 1999, 99(8), p.2071-2084. (b) Baker, Gary A; Baker, Sheila N; Pandey, Siddharth; Bright, Frank V, Analyst, 2005, 130, p.800-808. (c) Boulaire, Virgie Le; Grée, René, Chem. commun., 2000, p.2195-2196. (d) Handy, Scott T.; Zhang, Xiaolei, Org. Lett., 2001, 3(2), p.233-236.
- (a) 山口 仁志, 伊藤 真二, 五十嵐 淑郎, 小林 剛 分析化学, 2005, 54(3), p.227-230. (b) Noriko, Hata; Shiho, Hieda; Mika, Tamada; Hideki, Kuramitz; Shigeru, Taguchi, Analytical Science, 2008, 24, p.925-928.

MEMS 技術を応用した静電気非接触可視化システムの実用化

(電子産業部) 伊東隆喜、上野吉史、前田裕司
(阪和電子工業株式会社) 中家利幸
(学校法人近畿大学) 栗山敏秀

1. 緒言

我々はこれまでに製造現場向けの静電気帯電量の2次元可視化システムの研究を行ってきた。前報において、静電気センサ素子としてステンレスワイヤとシリコンチップで製作した2次元トーション・ミラーが静電気による捩じれ角度から静電気センサとして機能することを確認した。さらに、ソフトウェア処理により、トーション・ミラーの捩じれ角度を静電気分布として置き換えて2次分布表示処理を行うことで、2次元トーション・ミラーが、静電気帯電分布を非接触可視化システムへ応用可能であることを実証した。本研究では実用化を目指してシリコンにより作製した2次元トーション・ミラーのピコ秒レーザーによるトリミング加工と、静電気帯電分布と検査面の動画との映像合成技術の研究を行った¹⁾。

2. トーション・ミラーの製造プロセス

図1に静電気分布測定に使用されるトーション・ミラーの製造プロセスを示す。

SOI (Silicon on Insulator) 基板(1~10 cm)を用い、表面に形成されていたシリコン酸化膜(SiO_2)をパターンエッチングし、表面シリコンを露出する(図1a)。ドライエッチングによりトーション・ミラーが形成される上部のシリコン層をエッチングし、トーション・ミラー(図中では、トーションバーの部分は表示されていない)の形状に形成する(図1b)。その後、裏面のシリコン酸化膜をパターンエッチングし、トーション・ミラーの下部の基板シリコンを露出し(図1c)、下部のシリコン基板を埋め込み酸化膜層が露出するまでドライエッチングする(図1d)。その後、ウェハ全体をフッ酸溶液に浸し、上下のシリコン酸化膜を除去し製作される(図1e)。上記半導体プロセス中、MEMS センサ破損防止のため補強をつけているため、半導体プロセスを終了してデバイスへの保護機構を付与した後補強部分を切り落とす。

3. ピコ秒レーザー加工

3.1 ピコ秒レーザー加工システム

フェムト秒レーザーは熱変性域が皆無なレーザーアブレーションが可能のため、精密加工の研究が盛んになされてきたが、レーザー出力の不安定性から工業生産には用いられていない。

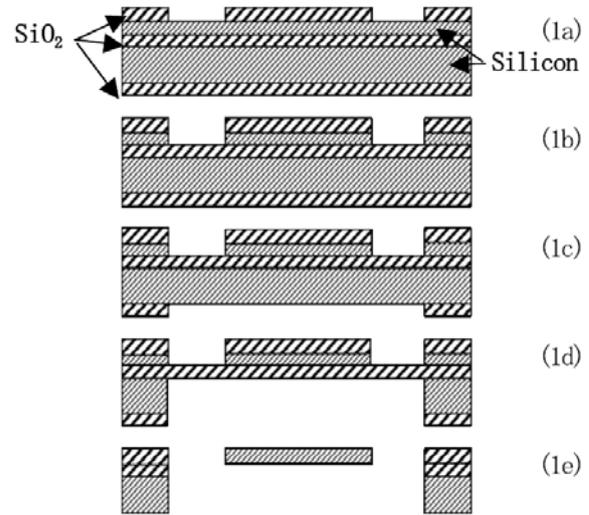


図1. トーション・ミラーの製造プロセス

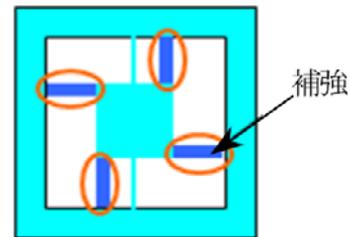


図2. トーション・ミラーの補強

一方、ピコ秒レーザーはフェムト秒レーザーに比べ出力が安定しているためレーザー加工への産業応用が盛んに行われている。しかし、極薄シリコンとそれを用いたMEMS デバイスの加工に関する報告は我々の知る限りない。今回、レーザーの安定性と加工の質の良さの双方を実現させるため、ピコ秒レーザーによる極薄シリコンへの加工を試みた。

図3はレーザー加工システムの概略図を示す。表1はレーザー加工システムの特徴である。レーザー加工システムには、低出力微細加工用ピコ秒レーザー (Time-Bandwidth 社製、Duettino-SHG) と高精度 XY ステージ (Aerotech 社製、ANT130-160) を用いた。

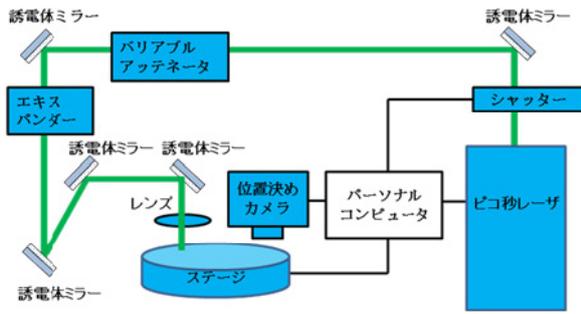


図3. レーザ加工システムの概略図

表1 レーザ加工システムの特徴

レーザー出力波長	1064nm と 532nm
パルス幅	9.5ps
出力エネルギー	Max. 200 μ J@1064nm Max. 100 μ J@532nm
パルス繰り返し周波数	Single ~ 8.2MHz@1064nm 1.26 ~ 8.2MHz@532nm
パルスエネルギー安定性	0.5%rms 以下
ビーム拡がりの安定性	40 μ rad/ 以下
M ²	1.3 未満 (発振周波数に関わらず)
パルストレイン内パルスの任意制御	可能
高精度XYステージの特性	
ストローク	160mm
位置決め分解能	3nm
繰り返し位置決め精度	50nm
真直度	水平 250nm 垂直方向 500nm
サンプル保持	真空ステージ
駆動制御	パーソナルコンピュータによるプログラム制御

光学系の設計はレーザー加工面においてビーム直径、 $27\mu\text{m}$ ($1/e^2$)、レイリー長は $\pm 236\mu\text{m}$ となるように行った。尚、低出力微細加工用ピコ秒レーザーはパルストレイン内のパルスを任意制御できる。

レーザー加工は最初にサンプルを位置決めカメラの視野内の所定位置に置き、加工位置を設定した。次にレーザー出力、パルス繰り返し周波数、パルストレインを設定した。レーザー加工は高精度 XY ステージの制御画面よりステージ移動速度、加工形状、シャッターユニットの開閉位置をプログラミングして行った。その際、レーザー強度は可変アッテネータで調整した。焦点距離は加工サンプルの溝が最も小さくなるように調

整した。また、切断の位置決め精度は $\pm 0.05\mu\text{m}$ で定めることができた。

3.2 保護用補強機構の切断

トーション・ミラーに付いている保護用補強機構の切断を行った。最初にパルス繰り返し周波数 10kHz (96 μ J) で保護用補強を切断した。さらに、切断後の仕上げはパルス繰り返し周波数 1.26kHz (158 μ J) で行った。ステージ移動速度は 0.05mm/sec であった。図4は保護用補強機構の切断前後の比較を示す。用いたサンプルは厚さ 15 μm 、トーションバー幅 5 μm のトーション・ミラーであった。試作した他のトーション・ミラーにおいても保護用補強の切断はトーション・ミラーの厚さ、トーションバー幅、素子形状、補強形状に関係なく完全に切断できた。

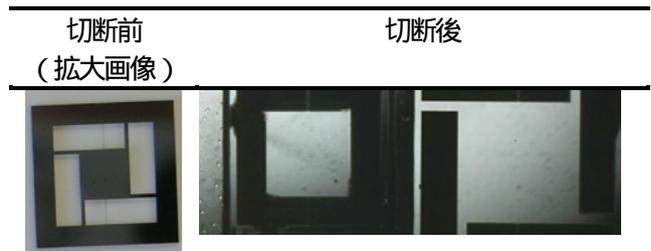


図4. 保護用補強機構の切断前後の比較

4 映像合成技術

4.1 映像合成システム

本測定器の表示機能として、CCD カメラから得られた実画像と、測定した静電気分布画像との重ね合わせ画像表示機能を組み込む。平成 22 年度はそのための映像合成技術の実証を行った。実証に用いた機材は、25 万画素ボードカメラ (MTV-54KON)、映像合成カード (株) インターフェイス社製、CPZ-550111) である。本映像合成カードは、カラーカメラからの映像入力信号と、内蔵メモリ内の 640 \times 480 画像との合成 (加算) した映像信号を出力する。また、合成画像は DMA 転送により、パソコン内のモニタ画面にも表示できる。実証試験システムの構成図を図5に示す。

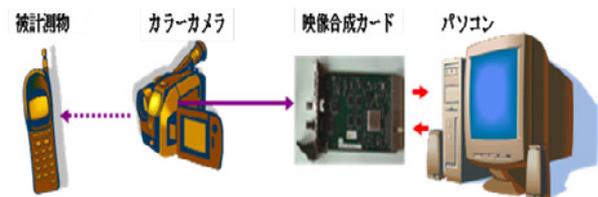


図5. 実証試験システムの構成図

4.2 映像合成技術の実証

今回の実証では、携帯電話のプリント配線板を対

象に、静電気分布計測装置からその静電気分布画像が得られたと仮定して、カラーカメラからの実時間映像信号との映像合成技術を実証した。対象としたプリント配線板の画像と、静電気分布を測定する正方形ウィンドウを黄色の枠で描き、図6に示す。

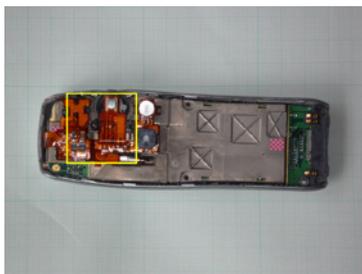
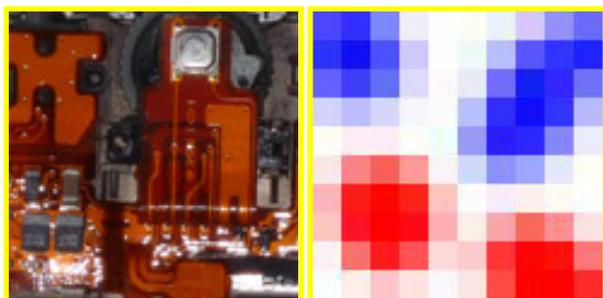


図6. プリント配線板の映像と電位分布測定する正方形ウィンドウ

ここで、静電気分布センサアレーは縦に10個、横に10個の合計100個で正方形状に構成され、各センサの校正や補正がされているとする。また、1個のセンサの計測領域はカラーカメラの12画素×12画素の正方形領域とする。よって静電気分布センサアレーの計測領域全体は、カラーカメラでは120画素×120画素の正方形領域に対応する。ここで、黄色の枠内での静電気分布の一例として図7の様に仮定する(赤は+電位、青は-電位)。



(a)計測領域 (b)静電気分布の仮の一例
図7. 静電気分布

よって、映像合成カードのフレームメモリに640×480画素の静電気分布画像を設定し、カラーカメラからの映像信号との映像合成を行った。

映像合成カードでは、24ビットカラー画像において、それぞれの画素のR(赤)、G(緑)、B(青)の加算値(255で飽和)によって合成するため、合成

した部分は白っぽくなってしまふ。また、重み付き加算ができない。そこで、映像合成カード(ハードウェア処理)と違い、ソフトウェアによる重み付き加算を行った。静電気分布画像が寄与する度合いを40%、50%、60%、70%の場合を検証した。それぞれの結果画像を図8～図11に示す。結果的には50%程度が良いと思われる。

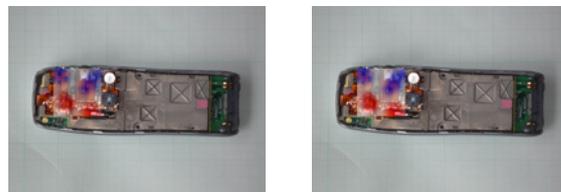


図8.40%の重み付き加算 図9.50%の重み付き加算

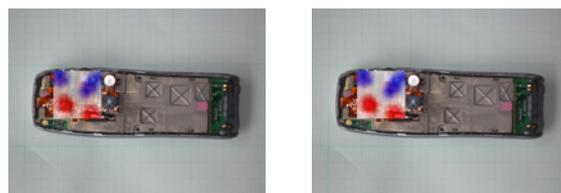


図10.60%の重み付き加算 図11.70%の重み付き加算

5.まとめ

MEMS加工の歩留まり低下や組み立て途中の破壊を防止するために付与した保護機構について、ピコ秒レーザー加工システムを用いて完全に切り落とす加工技術確立した。これらの実現のために必要な極薄シリコンにおける加工位置精度 $\pm 0.05 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 幅以下の精密切断加工を概ね初期目標の通り達成できた。

本実証試験では、カラーカメラの映像信号と対応した静電気分布画像との映像合成技術の検証ができた。今後は、阪和電子工業株式会社において先行開発している従来型静電気センサを用いた静電気可視化装置への本成果の組み込み実証を行う予定である。

本研究は戦略的基盤技術高度化支援事業「MEMS技術を応用した静電気非接触可視化システムの実用化」において実施したものである。

参考文献

- 1) 栗山敏秀、青井利一、前田裕司、伊東隆喜、上野吉史、中家利幸、松井信近、奥村浩行 電気学会論文誌E 2010, 130(2), p. 575-579.

新規有機エレクトロニクス材料の開発および物性評価 -HOMO レベルの評価-

(電子産業部) 竿本仁志、森岳志、上野吉史

1. 緒言

有機材料のHOMOレベルは有機エレクトロニクスにおいて最も重要なパラメータである。HOMOレベルの評価には紫外線光電子分光法(UPS)が正確に測定できるとされているが、測定雰囲気を真空にする必要があるため、近年は大気中で測定が可能な大気中光電子分光法(PESA法)が標準とされるようになってきた¹⁾。しかし、UPS法、PESA法ともに測定には有機薄膜を必要とするため、更に簡易的に測定できるC-V法(サイクリックボルタンメトリー法)、実験を一切必要としない分子軌道計算法を用いる研究者も多い。本研究では、有機EL材料のHOMOレベルをC-V法、分子軌道計算法で評価し、PESA法で測定された文献データと比較を行った¹⁾。

2. 実験方法

2.1 実験方法

HOMOレベルの評価には有機ELに使用されている -NPD、Alq₃、Flrpic、CBP、BCPの5種類を用いた。

2.2 C-V測定

C-Vの測定は、電解液に0.1 M Tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAP)ジクロロメタン溶液、参照電極にSaturated Calomel Electrode(SCE)、作用電極にPt、対電極にPtとし、走査速度は50 mV/sとした。基準物質にはHOMOレベルが4.8eVのフェロセンを用い、本実験系で得られたフェロセンの酸化電位0.45V(図1)より、酸化電位とHOMOレベルの換算は以下の式を用いた。

$$\text{HOMO[eV]} = -(\text{酸化電位} + 4.35)$$

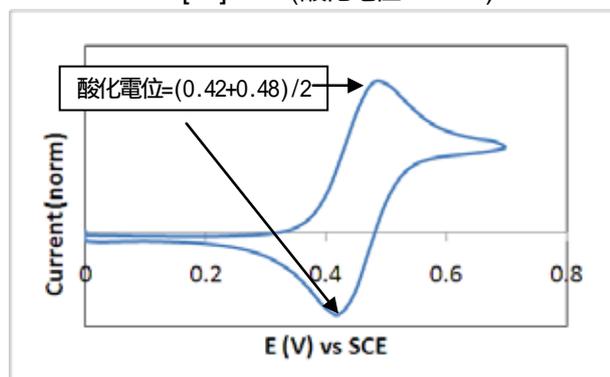


図1. フェロセンの酸化電位測定

2.3 分子軌道計算

分子軌道計算ソフトにはFirefly(Ver.7.1.G)²⁾およびGAMESS(October 1, 2010)³⁾を用いた。分子軌道計算は、分子構造の最適化をB3LYP/6-31G(d)、エネルギー

計算をB3LYP/6-31+G(d)で行った。但し、Ir原子のみLANL2DZのECP(Effective Core Potentials)を用いた。

3. 結果と考察

表1に有機EL材料のHOMOレベルの比較を示す。但し、BCPは酸化電位が溶媒のジクロロメタンより大きかったため、ジクロロメタンの酸化電位を記載した。

表1. 有機EL材料のHOMOレベル比較

材料	HOMOレベル(eV)		
	C-V法	B3LYP法	PESA法 ¹⁾
-NPD	-5.10	-4.99	-5.5
Alq ₃	-5.49	-5.29	-5.6
Flrpic	-5.61	-5.93	-5.8
CBP	-5.56	-5.59	-6.0
BCP	<-6.4	-6.05	-7.0

C-V測定および分子軌道計算ともにPESA法に比べHOMOレベルが若干浅く見積られる結果が得られた。これは、PESA法が有機薄膜を用いた測定であるのに対し、C-V法が溶媒中、分子軌道計算が単分子の評価であるため、分子間相互作用を考慮していないことが原因の一つと考えられる。しかし、HOMOレベルの傾向はPESA法と一致しており、C-V法、分子軌道計算法ともに有機材料のHOMOレベルの1次評価としては十分な結果が得られることが分かった。特に分子軌道計算でも傾向が一致したことは、まったくの未知材料でも材料合成を行わずにHOMOレベルの大凡の評価が可能であることを示している。

4. まとめ

本研究では有機EL材料のHOMOレベルをC-V法および分子軌道計算により評価した。リファレンスであるPESA法に比べ若干ずれはあるものの、新規材料開発に活用できる結果が得られた。

参考文献

- 1) 安達千波矢、小山田崇人、中島嘉納 有機薄膜仕事関数データ集 シーエムシー出版 2004
- 2) Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
- 3) M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery J.Comput. Chem. 1993, 14, p.1347-1363

新規有機エレクトロニクス材料の開発および物性評価 -非共役系高分子を主骨格とした有機 EL 材料の合成と発光特性-

(電子産業部) 竿本仁志、森岳志、上野吉史

1. 緒言

4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン (1) (図1) は米糠抽出物を変換して得られる天然物由来のスチレン誘導体であり、ポリマー化によりバイオプラスチックとして様々な材料への応用が期待されている¹⁾。本研究では、発光性およびホール輸送性を有する分子をスチレン骨格に導入し、ポリスチレン骨格を主鎖とした発光性ポリマーの合成し、その EL 発光特性を調べた。

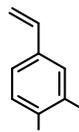


図1. 4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン

2. 実験方法

2.1 合成

図2に合成したポリマーを示す。合成は各モノマーの仕込み比を変えて、AIBN を用いたランダム共重合を行った。合成したポリマーは UV-vis、PL、GPC、CV 測定により諸物性を調べた。

2.2 EL 素子作製

素子構造はデバイス A: ITO / PEDOT:PSS / polymer / LiF / Al、デバイス B: ITO / PEDOT:PSS / polymer / BCP / LiF / Al、デバイス C: ITO / PEDOT:PSS / polymer / BCP / Alq₃ / LiF / Al とした。作製は UV 洗浄した ITO 上に PEDOT:PSS、ポリマーをそれぞれスピンコートで成膜し、ホールブロック層、電子注入・輸送層、陰極は蒸着により成膜した。

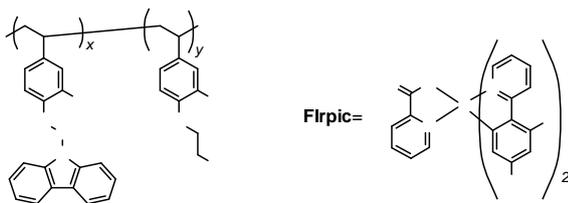


図2. 合成したポリマーの構造

3. 結果と考察

表1に示すように合成したポリマーは P5 以外分子量 $M_n = 20,000$ 以上となり重合がスムーズに進行した。一

方 P5 は他のポリマーよりも分子量が小さくなった。原因の一つとして、立体的に高い Flrpic 側鎖が重合を阻害したと考えられる。

表1. 重合結果

polymer	R	feed ratio		molecular weight		
		y/x (mol %)	M_n	M_w	PDI	
P1	C ₆ H ₁₂	0.4	21600	41800	1.94	
P2	C ₆ H ₁₂	4	31700	58300	1.84	
P3	C ₄ H ₈	0.4	65100	140500	2.16	
P4	C ₄ H ₈	4	24500	44300	1.81	
P5	C ₄ H ₈	12	5700	10300	1.81	

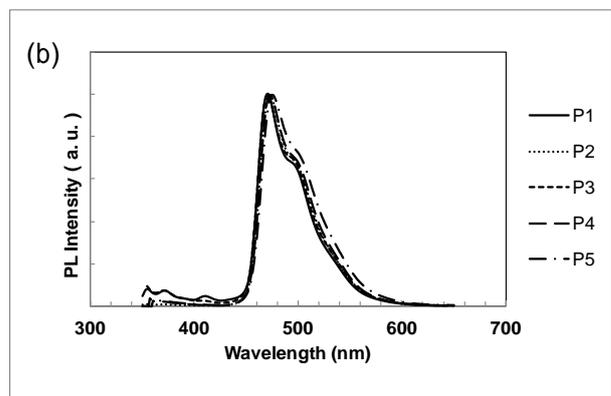
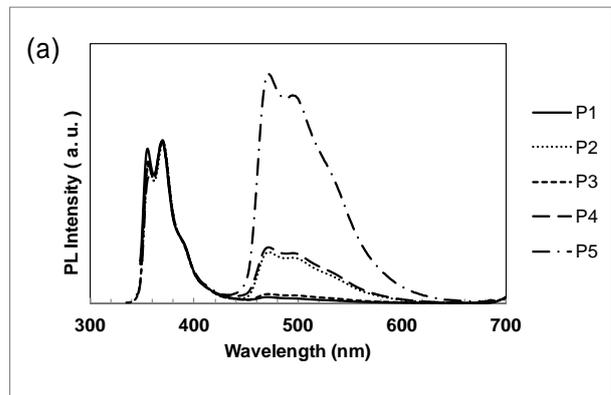


図3. (a)溶液中の蛍光スペクトル、(b) film 状態の蛍光スペクトル

図3に各ポリマーの溶液中(クロロホルム中)および film 状態での蛍光スペクトルを示す。励起波長は 330 ~ 350nm である。いずれのポリマーも溶液中、film 状態ともに蛍光発光性を示した。しかし、図3(a)に示す

ように溶液中ではカルバゾール由来の蛍光が 350-360 nm 辺りに見られるが、図3 (b)の film 状態ではそこからの蛍光はほとんど見られず、約 470 nm の Flrpic 由来の蛍光が主で見られた。この結果から、film 状態ではカルバゾールからの蛍光エネルギーが効率よく Flrpic 部位へ移動していることが示唆される。希薄溶液ではエネルギー移動が効率よく起こっていないことから、このエネルギー移動は高分子鎖内ではなく高分子鎖間で起こっていると考えられる。

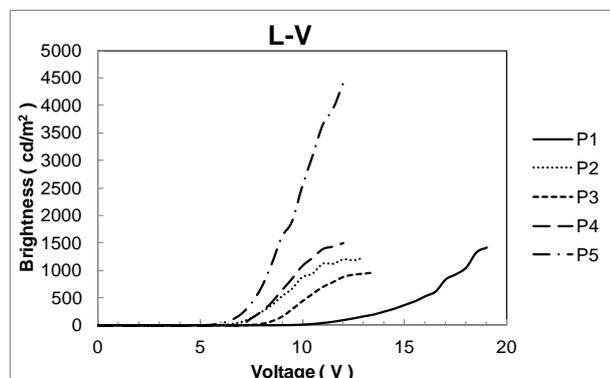


図4 . デバイスBの輝度 電圧特性

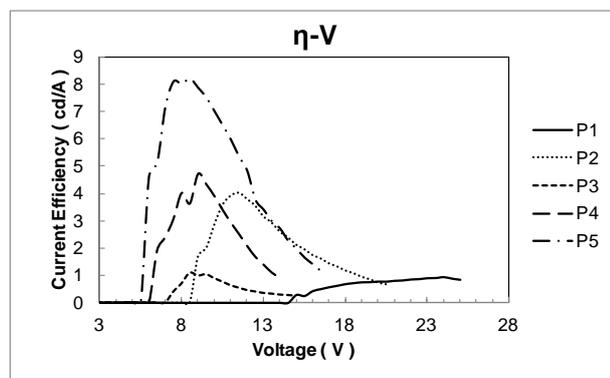


図5 . デバイスCの効率 電圧特性

合成したポリマーを用いた EL 素子はいずれも EL 発光を示し、その発光スペクトルは film 状態の蛍光スペクトルと一致していることから、Flrpic 部位からの EL 発光が起こっていると考えられる。これら素子の EL 特性を調べると、ホールブロック層無しのデバイス A では電流密度が大きくなり、輝度も非常に小さい値であった。一方でホールブロック層の BCP や電子輸送層の Alq₃ を導入すると輝度、効率は格段に向上した。また Flrpic の仕込み比が 12 mol% の P5 で EL 発光特性が優れていた。その最大輝度はデバイス B で 4410 cd/m² (図4)、最大電流効率はデバイス C で 8.2 cd/A であった (図5)。この結果から、デバイス A ではカルバゾール部位のホール輸送性が非常に高く、注入されたホー

ルが電子と再結合されることなく陰極へ抜けており、発光層への電荷の注入バランスが悪いことが考えられる。そのため、デバイス B、C のようにホールブロック層を設けることでホールが陰極へ抜けることなく発光層内で電子との再結合を起こし、輝度および効率の向上につながったと考えられる。また、これらの結果は他の主鎖非共役系高分子を利用した青色系 EL 発光材料の研究と比較しても十分な特性である²⁾。

4 . まとめ

本研究で、天然物由来のスチレンモノマーを用いて新規な発光性高分子材料の合成に成功した。さらにその EL 発光特性も他の非共役系高分子を用いた発光材料と同等以上の性能を示し、天然物由来というメリットもあることから、本スチレン骨格の発光材料や電子材料への利用が高まることが期待できる。

参考文献

- 1) 特開 2009-057294.
- 2) Youngmin You.; Se Hun Kim.; Ho Kuk Jung.; Soo Young Park Macromolecules 2006, 39, p.349-356.

「農業用アシストスーツの開発」分担課題安全性評価に関する研究

(電子産業部) 前田裕司、上野吉史
(機械金属産業部) 古田茂、花坂寿章、徳本真一

1. 緒言

本研究は、「農業用アシストスーツの開発」の分担課題「安全性評価に関する研究」である。最終目標は、開発する農業用アシストスーツの安全性評価に関する調査を行い、安全性の基準を作成し、実証試験で安全性を検証することにより、安全な農業用アシストスーツを開発することである。

本年度においては、(1)安全性の国際規格に関する調査、(2)パワーアシスト上肢モデルにおける最大負荷時の衝撃力の計測を行った。

2. 安全性に関する国際規格

国際安全規格に関しては、図1に示すように、規格が体系化されている。まず1999年に安全規格のガイドラインであるISO/IEC Guide 51が発行されており、この中で「安全とは何か」、「安全の作り方はどうすべきか」等の基礎的部分が記述されており、各カテゴリーがピラミッド型に体系化されている。A規格は安全な機械を設計するために従うべき原則が書かれている基本的な規格である。A規格の中で、ISO12100-2 にリスク低減のための方法論が述べられている。その方法論とは、

- [1] 本質安全設計方針
- [2] 安全防護策及び付加の防護
- [3] 使用上の情報

の順序でリスク低減をすることである。リスク低減の具体的手法として、リスクアセスメントがISO14121に規定されている。

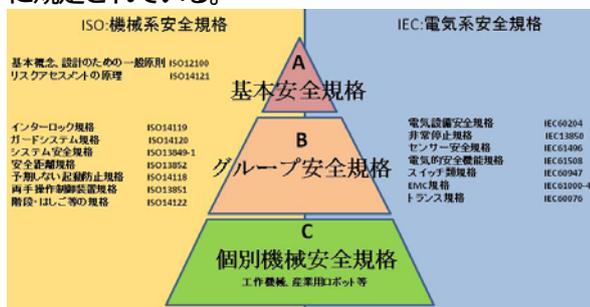


図1. 国際安全規格

リスクアセスメントとは「機械類に付随する危険源の審査を系統的な手法で、実施可能にするための一連の論理的手順」であり、すなわち、機械類の制限(使用上の条件や予見可能な誤使用)を前提として、機械類の耐用期間中の全段階を通じて存在する危険源や危険状態を特定(同定)し、その危険源から予見されるリ

スクを見積もり、評価し、許容可能なリスクが達成されたか否かを判断する一連のプロセスである。本研究においても、安全性の評価にはリスクアセスメントを実行する必要がある。現在、サービスロボットに関する安全性の評価基準はまだISOで規格化されておらず、2012年にISO13482として発行予定である。

3. パワーアシスト上肢モデルの衝撃試験

本研究ではアクチュエータの誤動作により、自身もしくは周囲の人に衝突する場合を想定し、パワーアシスト上肢モデルを用いて、衝撃荷重や加速度を測定する物理試験を行った。装置および計測器の構成は図2に示す。人間の腕のモデルは、各腕の長さから重量を推定する重回帰式により割り出されたパラメータを用いて、作成した¹⁾。3軸の加速度センサーと、3個のロードセルを用いた荷重測定器、さらに高速度カメラを用いて全体の最大駆動時におけるモデルの動きを計測するシステムを製作した。

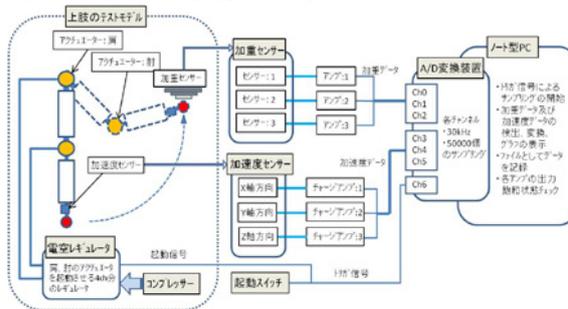


図2. 計測システム構成

4. まとめ

本研究では安全性の調査と、パワーアシスト上肢モデルにおける最大負荷時の衝撃力の計測を行った。今後は製作されたパワーアシストを実際に装着し具体的なタスクを想定し、リスクアセスメントを実行することで、より安全なパワーアシストの製作を目指す。なお本研究は、農林水産省委託プロジェクト研究「農作業の軽労化に向けた農業自動化・アシストシステムの開発」(農業用アシストスーツの開発)にて実施しています。

参考文献

- 1) C.E.Clauser, "Weight, volume and center of mass of segments of the human body", AMRL technical report TR-69-70, 1969

電池関連産業の県内萌芽・育成に関する調査

(電子産業部) 上野 吉史、前田 裕司、伊東 隆喜、竿本 仁志、森 岳志

1. 背景

太陽電池、二次電池、燃料電池などに代表される電池関連産業は、今日の環境問題やエネルギー問題への対応策の一つとして大きな役割を担っており、現在市場が急速に拡大・発展している。このような大きな発展が見込まれる電池関連産業に対して、工業技術センターも県内中小企業の事業発展を見据えた支援策を考える必要がある。しかし、工業技術センター内における電池関連技術のシーズが少ないこと、県内中小企業における電池関連産業への取り組み状況の情報が少ないことから企業支援の方向性の立案や支援策の必要性を判断することが難しい状況にある。

本事業では、工業技術センターにおける支援の方向性や内容の策定など、今後の活動に結び付けていくことを目的として、県内中小企業の状況と関連業界や技術の動向調査、及び講演会による県内企業への情報発信を行った。

2. 技術調査

電池関連産業に関わる製品開発、材料開発や評価装置の開発への取組について、将来的な計画などの情報を収集した。

2.1 リチウムイオン電池産業関連企業

リチウムイオン電池に関しては、県内に大企業の生産拠点が有り、それに関わる部品等の生産を行う県内企業が数社見られる。

P社：リチウムイオン電池の製造。

I社：リチウムイオン電池用のケース（樹脂）の成型。

K社：電池構成部品の製造。

2.2 太陽電池産業関連企業

太陽電池に関わる有機エレクトロニクス材料の開発に取り組んでいる企業、太陽電池の故障診断技術の開発に取り組んでいる企業など既に電池関連分野に関わっている企業があるが、他にも太陽電池関連への取り組みが多く見られる。特に化学系企業による有機エレクトロニクス関連の材料開発による太陽電池用材料開発への取り組みが多く見られた。

A社：太陽電池用アルミフレームの販売。

C社：太陽電池用バックシートの製造。

D社：太陽電池パネルの故障診断装置開発。

E社：多結晶太陽電池用のウエハを製造。

F社：有機 EL 材料開発の実施。色素増感太陽電池に関する材料開発。

G社：太陽電池、色素増感剤や有機薄膜の技術開発に

興味あり。

H社：有機エレクトロニクス材料開発に興味あり。

J社：有機 EL の青色燐光用ホスト材の開発。

2.3 燃料電池産業関連企業

燃料電池関係への取り組みは少なく、調査結果でも興味があるに止まっており、調査した範囲内においては現在取り組んでいる状況は見られなかった。

B社：燃料電池用のセパレータに興味あり。

3. 電池関連技術講演会の開催

電池関連分野の研究者による講演会を開催した。最先端技術や将来展望、技術的課題、国や大企業での取り組み状況などの講演を行った。

第1回

開催日：平成 22 年 4 月 21 日

テーマ：「低炭素社会に貢献する蓄電池技術の開発動向と課題」

第2回

開催日：平成 22 年 6 月 22 日

テーマ：「太陽光発電システム技術の現状と市場動向及び将来展望」

4. まとめ

企業への調査により、化学系企業においては有機エレクトロニクス関連の材料開発による太陽電池用材料開発への取り組みが多いことが分かった。また、講演会出席者への「興味のある電池関連技術について」のアンケート結果では、

バッテリー充電、インバーター

色素増感型太陽電池

有機系、化学系の太陽電池について

太陽電池セル製造装置

リチウムイオン二次電池

燃料電池関連

二次電池、リチウム電池

太陽光発電システム

太陽電池の検査

などの回答があり、電池関連技術への関心が高いことが分かった。

今後、詳細な調査による企業ニーズの収集を行い、県内企業支援の方策を提案する計画である。

テンダイウヤクの幹・葉を用いた入浴剤開発のための基礎研究

(薬事産業部) 石原理恵、高松 朗、則藤真理子、山下善樹

1. 緒言

和歌山県新宮市高田地区では、徐福伝説に基づき、昭和61年から天台烏薬を利用した和漢薬産業創作事業に取り組み、現在、18haで約20万本の天台烏薬が栽培されている。天台烏薬の根は、医薬品成分に該当し、強壮、芳香性健胃薬として用いられており、我々はこれまでに品質評価や成分分析を行ってきた。一方、根以外の部分について、葉は食品などに利用されているが、幹や枝については全く利用されていない。そこで今回、根以外の部分に着目し、研究を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 天台烏薬

和歌山県新宮市高田地区で栽培されている天台烏薬を採取して水洗いし、乾燥したものをを用いた。

2.2 成分パターン分析

幹、葉及び根をそれぞれ粉碎し、80%メタノールで抽出後、高速液体クロマトグラフィー（以下、HPLC）で成分パターン分析を行った。

2.3 Laurolitsine、Boldineの分析

幹（皮、皮去り）、葉及び根をそれぞれ粉碎し、抽出溶媒で抽出後、HPLCでLaurolitsine、Boldineの定量を行った。さらに、幹について、径の太さ、根からの距離の違いによる含量比較を行った。

2.4 化粧品原料としての規格設定

化粧品原料として必要となる規格及び試験方法の設定を検討した。

3. 結果と考察

3.1 成分パターン分析

測定波長を254nmとして解析を行った結果を図1に示した。幹と根の成分パターンは異なり、幹で検出されたピークの高さは、根に比べて低かった。また、葉については、保持時間の比較的遅い時間に検出される成分が検出された。

3.2 Laurolitsine、Boldineの分析

Laurolitsineは、根の指標成分とされているアポルフィン型アルカロイドであり、Boldineも根に含まれるアポルフィン型アルカロイドである。これら2成分の分析を行った結果、葉からは、検出されなかったが、幹（皮）及び幹（皮去り）からは、根と比較して含量は低いものの、保持時間8分付近にLaurolitsine、10分付近にBoldineのピークが検出された。また、幹からは、皮、皮去りともに、保持時間の比較的遅い時間

（約14分と約16分）に、根には検出されないピークが確認された（図2）。

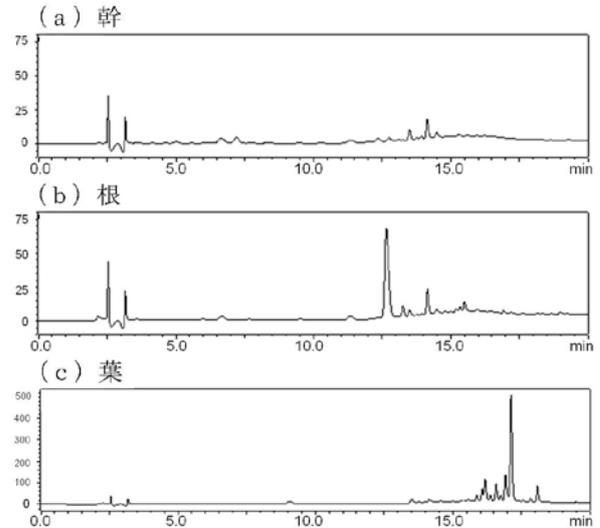


図1 . HPLCによる成分パターン分析

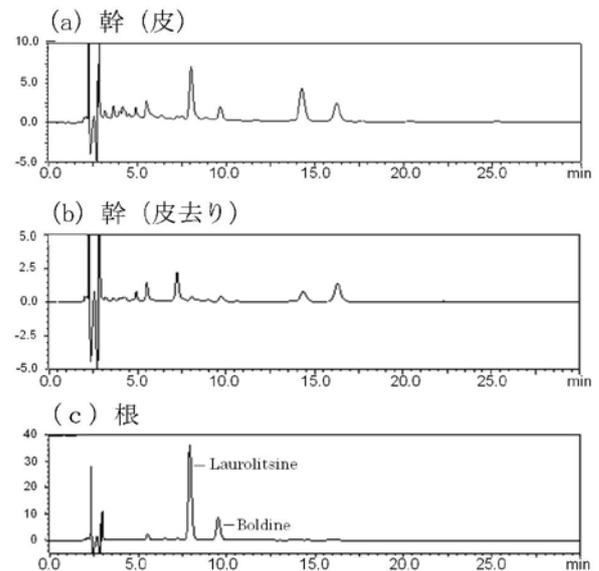


図2 . Laurolitsine、Boldineの分析

幹の太さの違いによる成分の含量比較を行った結果を図3に示した。幹の太さと成分含量との間に相関は認められなかった。

図4に示すように、根からの距離によって幹を切断し、含量比較を行ったところ、根に最も近い幹の部分の皮で、Laurolitsine 0.77~1.76%、Boldine 0.10~0.60%と含量が高かった（図5）。さらに、0-10cm、

10-20cm、20-30cmの部分で、含量比較を行ったところ、幹（皮去り）では、根からの距離による含量の差は認められなかったが、幹（皮）で、径の太さによらず、0-10cmの部分で、他の部位に比べて、Laurolicsine、Boldineともに含量が高かった（図6）。

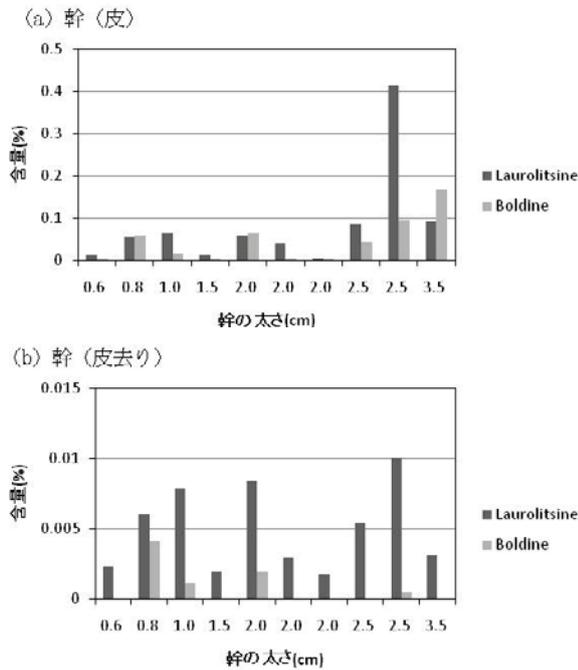


図3．幹の太さの違いによる成分の含量比較

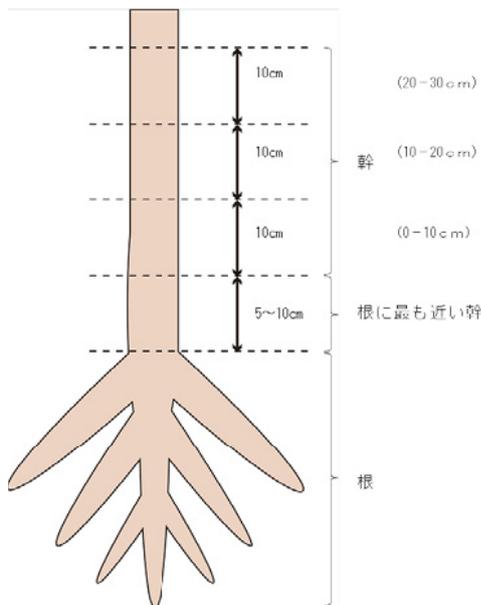


図4．ウヤクの根と幹の模式図

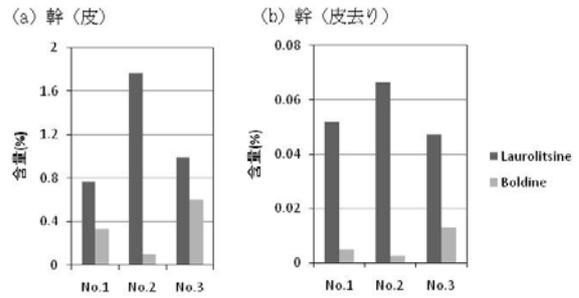


図5．根に近い部位の幹中の成分含量

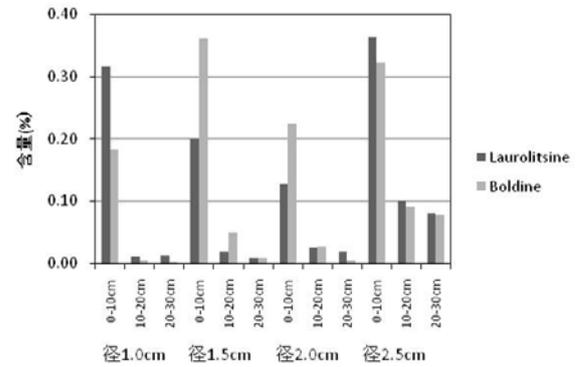


図6．幹（皮）における根からの距離による含量比較

3.3 化粧品原料としての規格設定

幹や葉を化粧品原料として使用するためには、常に一定の品質が必要となる。そこで、根に最も近い部分の幹（以下、幹A）とそれ以外の部分の幹（以下、幹B）及び葉について、化粧品原料として必要となる品質試験項目を設定し、その試験方法を検討し、3ロット1回の試験を行った。その結果を表1に示した。設定項目については、幹Aと幹Bで大きな差は認められなかった。

	重金属(第3法)	ヒ素(第4法)	乾燥減量	灰分	酸不溶性灰分	水性エキス含量	希チオールエステル含量	確認試験
幹A	20ppm以下	2ppm以下	6.7%	0.85%	0.10%以下	5.2%	9.0%	0.6付近 青白色の蛍光
幹B	20ppm以下	2ppm以下	7.7%	0.85%	0.10%以下	5.0%	7.4%	0.6付近 青白色の蛍光
葉	20ppm以下	2ppm以下	7.3%	3.07%	0.10%以下	18.1%	25.4%	0.4付近 黄褐色

表1．品質試験項目の検討結果

4.まとめ

根に含まれているアルカロイド Laurolicsine、Boldine は、幹の根からの距離が近い部分にも含まれていることが分かった。今後は Laurolicsine、Boldine の薬効について研究を進める予定である。

また、化粧品原料として使用するためには、その品質について、規格設定が重要となる。さらに、3ロット3回の試験を実施し、規格幅を決定し、入浴剤としての開発に取り組む予定である。

サンショウを虫よけ剤として利用するための成分研究

(薬事産業部) 則藤真理子、高松 朗、石原理恵、山下善樹

1. 緒言

県内殺虫剤メーカーにおいては、現在、レモンユーカリ油、シトロネラ油などを有効成分として忌避剤を製造している。レモンユーカリ油、シトロネラ油の香りは、和歌山県特産のサンショウの香りと類似している。サンショウの果皮は、薬用や食用として利用されているが、種は廃棄されており、その有効利用が望まれている。そこで、県内産のサンショウから、忌避効果が期待できる成分を探索し、抽出することができれば、サンショウの新たな利用法と殺虫剤メーカーの新商品開発が期待でき、県内産業の活性化が見込まれる。本研究では、サンショウの種と果皮の成分分析を行い、レモンユーカリ油やシトロネラ油の忌避成分であるシトロネラルやその類縁物質などが含まれているかを確認するために、効率的な抽出方法を検討した。また、その抽出方法を用いて含有量の測定を行った。

2. 実験方法

2.1 成分抽出方法の検討

(1) 水蒸気蒸留法を用いた抽出

粉碎した種、果皮それぞれ50gに水500mLを加え、水蒸気蒸留を行った。蒸留液が約400mL得られた時点で、上層の精油を採取した。

(2) ソックスレー抽出

粉碎した種、果皮それぞれ10gを円筒ろ紙に入れ、アセトン100mLを溶媒として、ソックスレー抽出器で4時間抽出を行った。抽出液を濃縮し、アセトンを加え30mLとした。また、同様にエタノールを溶媒として抽出を行った。

(3) 日本薬局方(以下、日局)・精油定量装置を用いた抽出

粉碎した種、果皮それぞれ30gに水300mLを加え、日局・精油定量装置を用いて、130の油浴中で、5時間沸騰を続けた。加熱をやめしばらく放置した後、定量器中の精油を採取した。

2.2 忌避効果が期待できる成分の含有量の確認

各抽出方法により得られた試料について、以下の条件でガスクロマトグラフィー(以下、GC)により分析し、シトロネラル量を比較した。さらに、日局・精油定量装置を用いた抽出により得られた試料について、忌避効果が期待できる5成分(シトロネラル、シトロネロール、ゲラニオール、酢酸ゲラニル、リモネン)の含有量を測定した。

GC条件:装置;アジレントテクノロジー6890、検出器;FID、カラム;DB-1(0.25mm ID×30m

膜厚0.25 μ m(J&W製))、スプリットレス法で測定、注入口温度;200、カラム温度;50(3分間保持)10/min280(5分間保持)、検出器温度;300、キャリアーガス流量;He54.2mL/min、メイクアップガス;N₂25mL/min、注入量1.0 μ L

3. 結果と考察

3.1 成分抽出方法の検討

各抽出方法により得られた試料について、種、果皮それぞれ1g当たりから得られたシトロネラルの量を比較検討した結果を図1に示した。種からの抽出効率が良かった日局・精油定量装置を用いた抽出による方法が最も適当と判断した。

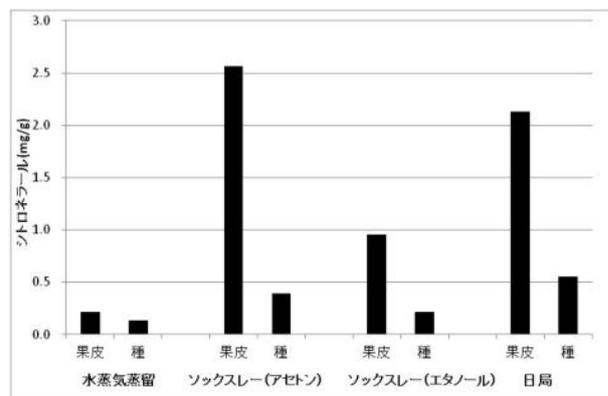


図1. サンショウ1gから得られたシトロネラル量

3.2 忌避効果が期待できる5成分の含有量の確認

最も適当な抽出法である日局・精油定量装置を用いた抽出により得られた試料について、5成分の含有量を測定した結果を図2に示した。レモンユーカリ油、シトロネラ油の主成分であるシトロネラルは、種、果皮どちらも約2%と、レモンユーカリ油(約70%)、シトロネラ油(約40%)に比べて低いものであった。

一方、リモネン、酢酸ゲラニルの含有量はレモンユーカリ油でそれぞれ3.7%、3.3%、シトロネラ油ではいずれも30%以下であり、リモネンの含有量は果皮において、酢酸ゲラニルの含有量は種及び果皮においてレモンユーカリ油やシトロネラ油よりも高いものとなった。

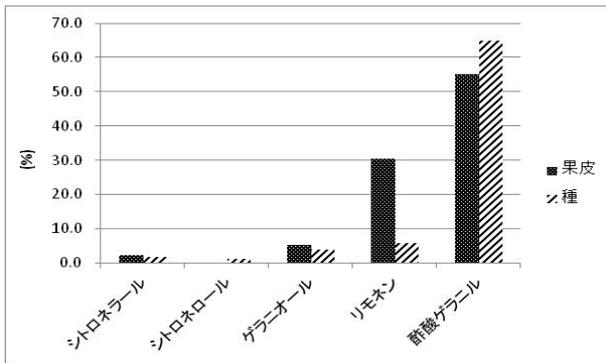


図2．精油中の忌避成分の含有量

4．まとめ

サンショウの果皮のみならず、種にもシトロネラール等の忌避効果の期待できる成分が含まれていることが確認できた。これらは、日周・精油定量装置を用いた抽出法により、効率的に抽出できることが判明した。しかし、サンショウから抽出された精油は、現在使用されているレモンユーカリ油、シトロネラ油に比べて、シトロネラールの含有量が少なく、忌避効果が不明である。今後は、忌避効果及び安全性の確認を行い、更に効率的な抽出方法を検討する予定である。

和歌山県工業技術センター研究報告（平成 22 年度）
平成 23 年 12 月

編集・発行和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉 60

TEL (073) 477-1271

FAX (073) 477-2880



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター