

ISSN 1340-5799

平成25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

研究報告発刊にあたって

「平成25年度研究報告」の冊子を発刊いたしました。

本冊子では、和歌山県工業技術センターが平成24年度から平成25年度の間実施した研究の内、平成26年度中に公表可能となった研究成果を掲載しております。

当センターでは、実施した研究事業全ての課題名と概要を「業務年報」上で公表しております。各事業で得られた研究成果については、共同研究先の意向や特許出願などの状況により、公表可能になったものから順次「研究報告（本冊子）」に掲載しております。

平成25年度に実施した研究事業は、所内選定による地域産業活性化促進事業15件、県内選定による未来企業育成事業5件や農林水産競争力アップ技術開発事業1件、国等の委託・補助事業では戦略的基盤技術高度化支援事業4件、農林水産技術会議委託プロジェクト研究（再委託）1件、農林水産業・食品産業科学技術研究推進事業実用技術開発ステージ1件、（一財）内藤泰春科学技術振興財団調査・研究開発助成事業1件、研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）フィージビリティスタディステージ探索タイプ4件でした。これ以外にも県内企業からの依頼による受託研究37件を実施しました。これらの概要については、平成26年9月に発刊した「和歌山県工業技術センター 平成25年度業務年報」をご参照下さい。

本冊子「平成25年度研究報告」には、平成25年度に実施した研究から13報、過年度実施分から1報の計14報の報告書を収録しました。少しでも皆様のお役に立つ事ができれば幸いです。

当報告書について、ご意見やご質問などございましたらお気軽にご連絡下さい。

連絡先 和歌山県工業技術センター 企画総務部 技術企画課
〒649-6261 和歌山市小倉60番地
TEL : (073) 477-1271
FAX : (073) 477-2880
E-mail : wintec@wakayama-kg.jp
HP : <http://www.wakayama-kg.jp/>

（HPにおいて、過去数年分の課題一覧やカラーでご覧頂ける「研究報告」、「業務年報」などのセンター刊行物を公開しております。）

目次

1	県産果実の冷凍技術に関する調査研究	根来圭一、古田貴裕	1
2	廃棄梅果肉からのセラミド脂質成分の高濃度抽出	高垣昌史、細田朝夫、阪井幸宏、野中亜優美	5
3	柿果実を用いた発酵飲料の開発	阪井幸宏、高垣昌史、野中亜優美	7
4	あんぽ柿の原料果実における除菌処理の検討	野中亜優美、高垣昌史、阪井幸宏	9
5	酵素を用いた有機合成反応に関する調査研究	吉村侑子、大崎秀介、三宅靖仁、森 一	11
6	クエン酸塩中の迅速な鉛の分析	木村美和子、松本明弘、多中良栄、森めぐみ、大崎秀介	13
7	バイオベースモノマーを用いたマイクロビーズの調製とその機能化	大崎秀介、木村美和子、森めぐみ、三宅靖仁、森 一	15
8	高付加価値ビフェノール誘導体の開発	森めぐみ、三宅靖仁、大崎秀介、木村美和子、松本明弘	17
9	バイオベース紫外線吸収剤の開発	森めぐみ、三宅靖仁、大崎秀介、木村美和子	19
10	渦電流を利用した非磁性材料判別に関する検討	上森大誠、鳥飼仁、徳本真一、前田裕司	21
11	電気化学測定によるステンレス鋼の耐食性評価	森 智博、重本明彦、時枝健太郎	25
12	非対称シリコン・マイクロミラーの開発	伊東隆喜、中家利幸、松井 順、宮本佳明、栗山敏秀	27
13	パルスアーク放電によるイオン液体中への鉄ナノ粒子合成	重本明彦、多中良栄、大崎秀介	30
14	ミニチュアバスタブ金型へのフッ素ドーパードLCの応用	重本明彦、森 智博、時枝健太郎、保田将亨、田辺芳和、小藪 健	33

県産果実の冷凍技術に関する調査研究

(食品産業部) 根来圭一、古田貴裕

要 旨

果実類の冷凍技術については、これまでも研究が進められてはきているが、報告は少ない。そこで、県の特産果実であるモモを材料に、果実熟度、冷凍および解凍方法と品質変化との関係について調査するとともに、解凍時の褐変防止技術について検討を行った。

その結果、モモの冷凍保存には適熟期以前に収穫された果実を用いる方がよく、解凍には氷水浸漬法が適することが示唆された。また、冷凍前に1%アスコルビン酸+1%塩化ナトリウム水溶液への浸漬処理と50℃または60℃の熱処理を併用して行うことで、解凍後の褐変を抑制できる可能性が示された。

今回得られた知見は、モモを用いた氷菓やジュースなどの褐変防止技術としての応用が期待される。

1. 緒言

近年、急速冷凍や超低温保存などの技術の進歩により、マグロなど動物性食品の冷凍保存法が確立され¹⁾、冷凍前(生)に近い状態で冷凍保存できるようになってきている。しかしながら、果実や野菜など植物性食品については、そこまで至っていないのが現状である。食品の冷凍保存の問題点は、解凍後のドリップの発生、色や食感の変化などで、これらは氷結晶の生成および成長による組織の破壊が主な原因となって起こる^{2, 3)}。

果実類の冷凍技術については、これまでも研究が進められてきているが、これに関する報告は少ない。また、本県において特産果実の冷凍に関する研究はほとんど行われてこなかったことから、当センターにおいても基礎的な知見が蓄積されていなかった。

そこで本研究では、本県特産果実の冷凍保存に対する可能性の探索および基礎的データの蓄積を図るため、冷凍や冷蔵等にニーズのあるモモを用い、凍結時の降温速度が解凍後の品質に及ぼす影響について調査した。

一方、モモは剥皮後、酸化酵素による果肉褐変が生じ⁴⁾、冷凍保存においても解凍後の褐変が問題であることから、その抑制方法の開発が重要である。

ここで、生果実では食塩やアスコルビン酸がリンゴやモモの褐変現象を抑制することが報告されている^{4, 5)}。さらに、バナナは50℃の温水にさらすことで褐変が抑制されると言われている。そこで、冷解凍時の褐変防止技術についての知見を得るため、冷凍前の薬剤処理や熱処理が解凍後の色調変化に及ぼす影響についても調査を行った。

2. 実験方法

2. 1 材料および方法

2013年に果樹試験場かき・もも研究所から提供を受けた「白鳳」または「清水白桃」を供試した。

食品の冷凍技術において、凍結、貯蔵、解凍のプロセスは解凍後の品質を決定する大きな要素となっており、品質低下をできる限り小さくするには、これら全てのプロセスで品質低下の要因を最小限にする必要がある。そこで、まず解凍方法が解凍後の品質に及ぼす影響について検討し、品質低下の小さい解凍方法を見いだした後、この解凍方法を用いて凍結条件と解凍後の品質についての検討を行った。

2. 2 解凍条件の検討

解凍には急速解凍や緩慢解凍などがあり、食品によって適する方法が異なるため、昇温速度の異なる条件で解凍し、モモに適した条件について検討した。

「清水白桃」を供試し、コルクボーラーを用いて直径15mm、高さ10mmの円柱状の果肉を採取した。これをチャック付ポリエチレン袋(ユニパック)に入れ、-70℃のエタノールに3分間浸漬して凍結させた後、-70℃のフリーザーで4ヶ月間保存した。なお、凍結処理時には袋の中にエタノールが入らないようにして浸漬した。その後、フリーザーから取り出し、温水(50℃)、水(25℃)、室温(25℃)、氷水(0℃)および冷蔵庫(5℃、対照)において解凍させた。データロガー温度計(おんどとり Jr.)を用いて中心温度を測定し、-5~1℃(最大氷結晶生成帯)の通過時間を解凍速度の指標とした。また、解凍後の品質については、果肉硬度に着目し、硬度の保持を指標に評価を行った。果肉硬度についてはレオメーターを用い、直径5mmの円柱型プランジャーを60mm/minの速度で2mm侵入させたときの最大荷重を測定した。

2. 3 冷凍条件の検討

降温速度の異なる条件で凍結させ、処理法および果実熟度が解凍後の品質に及ぼす影響について検討した。

適熟より2~3日程度熟度の若い未熟果、適熟果、過熟果を12日間15°C下に置いた過熟果の3段階の熟度の「清水白桃」を供試した。なお、熟度の指標となる果実硬度（レオメーター値、果皮の上から直径5mm円柱型プランジャーを60mm/minの速度で1.5mm侵入させたときの最大荷重）については、未熟果では7.3~11.4N、適熟果では3.0~4.6N、過熟果では1.3~1.8Nの果実を用いた。これらを2.2と同様に円柱状の果肉を採取してユニパックに入れ、以下の4つの処理方法により凍結させた。これを、-70°Cのフリーザーで4ヶ月間保存した後、取り出して氷水（0°C）により解凍した。凍結処理方法は、液体窒素、-70°Cエタノールおよび-25°Cエタノールへの浸漬、フリーザー（-25°C、対照）とした。凍結処理時に、2.2と同様に最大氷結晶生成帯の通過時間を測定し、降温速度の指標とした。また、解凍後、果肉硬度およびドリップ量を測定した。ドリップ量については、サンプル重量とドリップ重量からドリップ流出率（ドリップ重量/サンプル重量×100）を算出して比較を行った。

2. 4 褐変防止技術の検討

2. 4. 1 添加物処理とカット果実の色調変化

冷解凍時の褐変防止についての試験を行うにあたり、まず、効果の期待できる添加物を選抜するため、カット果実（冷蔵）を用いて添加物（酵素的褐変阻害剤⁶⁾）処理と褐変について検討を行った。

「白鳳」果実を縦方向に8等分した後、赤道部で2等分し、1果あたり16片に切り分けた果肉を供試した。処理区は、塩化ナトリウム（キレート剤；以下、NaCl）、アスコルビン酸（還元剤；AA）、クロロゲン酸（基質アナログ；CA）、フィチン酸（基質アナログ；PA）およびアスコルビン酸+塩化ナトリウム（AA+NaCl）とし、各添加物を1%含む水溶液に10分間浸漬した。その後冷蔵庫（4°C）内で保存し、3日後まで毎日、果肉色（L*値：明るさの指標）を測定した。色の測定は、分光色差計 CM-600d（コニカミノルタ社製）を用いた。

2. 4. 2 冷凍前処理と解凍後の色調変化

冷凍前の添加物や熱処理が解凍後の色調変化に及ぼす影響について検討した。

「清水白桃」果実を縦方向に16等分した果肉を供試した。処理添加物はAA+NaClとし、両添加物を1%含む水溶液に5分間浸漬した。添加物処理後、果肉表面の水溶液を拭き取ってユニパックに入れ、恒温槽の温

水中で熱処理し、放冷後、-70°Cのフリーザーで4ヶ月間保存した。その後、取り出して氷水（0°C）により解凍し、解凍直後および解凍12時間後に果肉色を測定した。

3. 結果と考察

3. 1 解凍条件の検討

解凍時の最大氷結晶生成帯の通過時間は、温水区<水区<室温区<氷水区<対照区の順に短かった（表1）。解凍後の果肉硬度は氷水区で室温区に比べて高く、これ以外には差は認められなかった（図1）。

これらのことから、解凍速度は温水>水>室温>氷水>冷蔵庫の順に速く、今回試験した方法の中では、比較的解凍速度の遅い氷水解凍がモモ果肉の解凍に適すると思われた。

表1 解凍条件と最大氷結晶生成帯の通過に要した時間²

解凍条件		通過時間 (秒)
温水	50°C	25
水	25°C	79
室温	25°C	610
氷水	0°C	1468
対照 ³	5°C	7502

² φ15mm×H10mm円柱状のモモ果肉の中心温度が-1~-5°Cであった時間

³ 冷蔵庫内

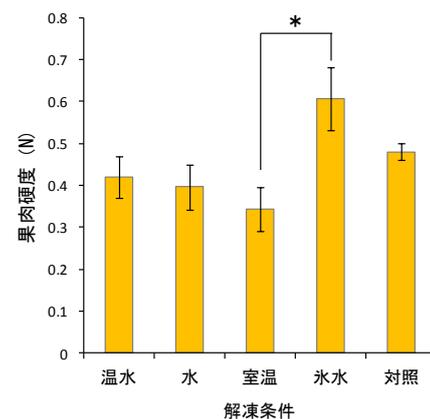


図1 解凍条件の違いが解凍後の果肉硬度に及ぼす影響

図中のバーは標準誤差 (n=3)

*を付した処理区間には5%水準で有意差があることを示す (Tukeyの多重比較)

3. 2 冷凍条件の検討

冷凍時の最大氷結晶生成帯の通過時間は、液体窒素区<-70°Cエタノール区<-25°Cエタノール区<対照区の順に短かった（表2）。

表2 冷凍条件と最大氷結晶生成帯の通過に要した時間^z

冷凍条件	通過時間(秒)
液体窒素	25
-70℃エタノール	50
-25℃エタノール	188
対照 ^y (-25℃)	1193

^z φ 15mm × H10mm円柱状のモモ果肉の中心温度が-1~-5℃であった時間

^y フリーザー

解凍後の果肉硬度は未熟果では液体窒素区がそれ以外の処理区に比べて高かったが、適熟果および過熟果では処理区間で差は認められなかった(図2)。また、いずれの熟度においても冷凍前に比べて冷凍処理を行うことで低下したが、過熟果では冷凍前でも未熟果および適熟果に比べて著しく低く、冷凍処理後はいずれの処理区でも未熟果に比べて低くなった。ドリップ流出率については、適熟果では対照区でその他処理区に比べて高く、過熟果では液体窒素区でその他処理区に比べて高くなった(図3)。また、過熟果では全ての処理区で未熟果および適熟果に比べて高くなった。

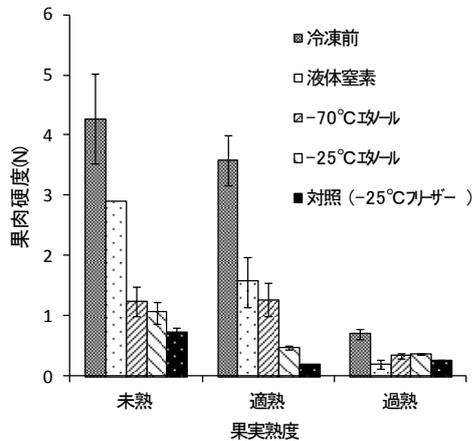


図2 凍結条件および果実熟度の違いが解凍後の果肉硬度に及ぼす影響

* 図中のバーは標準誤差 (n=3)

さらに、熟度および処理にかかわらず、解凍後すぐに変色(褐変)が認められた。また、液体窒素区では果肉の破碎が認められた(図4)

これらのことから、モモ果肉の冷凍保存においては、最大氷結晶生成帯の通過時間に関わらず、品質の低下が起こることが明らかになった。また、過熟果については、未熟果および適熟果より品質低下が大きいことが明らかになったことから、適熟期以前に収穫された果実を用いる方が冷凍による品質低下を抑えられる可能性が示唆された。

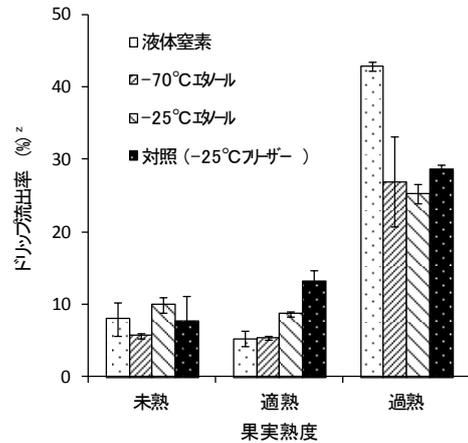


図3 凍結条件および果実熟度の違いが解凍後のドリップ流出率に及ぼす影響

^z ドリップ重量/サンプル重量×100
図中のバーは標準誤差 (n=3)



図4 解凍後の破碎
左: 対照, 右: 液体窒素
*未熟果

3. 3 褐変防止技術の検討

3. 3. 1 添加物処理とカット果実の色調変化

果肉のL*値は、AA+NaCl区では保存期間中、処理前と同程度で推移したが、NaCl、AA、CA、PAの各処理区および無処理区では低下する傾向で、3日後ではAA+NaCl区で無処理区に比べて高くなった(表3)。

このことから、モモの冷蔵保存においてはAA+NaCl処理が褐変防止に有効であると思われる。

表3 添加物処理と冷蔵保存中の果肉色の推移^z

処理区 ^y	果肉色(L*)			
	処理前	1日後	2日後	3日後
AA+NaCl	73.5 a ^x	727 a ^x	750 a ^x	
NaCl	70.1 ab	70.2 ab	70.3 ab	
AA	70.5 ab	66.4 b	69.6 ab	
CA	67.9 b	68.2 ab	68.2 ab	
PA	70.6 ab	70.3 ab	68.5 ab	
無処理	74.4	68.6 b	67.1 ab	67.1 b

^z 各処理液に10分間浸漬後、4℃の冷蔵庫内で保存

^y 各添加物を1%含む水溶液、AA:アスコルビン酸、CA:クロロゲン酸、PA:フィチン酸

^x 同一列の異符号間に有意水準5%で有意差あり(Tukeyの多重比較、n=5)

3. 3. 2 冷凍前処理と解凍後の色調変化

果肉のL*値は、解凍直後ではAA+NaCl処理と50℃または60℃処理の併用区でAA+NaCl処理無しの全区

に比べて高く、解凍後 12 時間では AA+NaCl 処理と 40℃、50℃または 60℃処理の併用区で AA+NaCl 処理無しとの全区に比べて高かった（表 4）。また、見た目にも AA+NaCl と熱処理の併用区で色調が保持されていた（図 5）。

表 4 冷凍前の熱・添加物処理と解凍後の果肉色

温度 ^z	処理 AA+NaCl ^y	果肉色 (L*)	
		解凍直後	解凍後12時間
60℃	有	70.1 a ^x	66.2 a ^x
50℃	"	71.4 a	66.0 a
40℃	"	70.6 ab	64.5 a
無	"	74.0 ab	59.6 ab
60℃	無	61.7 b	47.3 c
50℃	"	59.8 b	47.7 c
40℃	"	61.2 b	45.8 c
無	"	61.5 c	50.4 bc

^z各温度の温水中で5分間処理

^y1%アスコルビン酸+1%塩化ナトリウム水溶液に10分間浸漬処理

^x同一列の異符号間に有意水準1%で有意差あり(Tukeyの多重比較、n=3)



図 5 冷凍前の熱・添加物処理と解凍後の変色程度
左：AA+NaCl+熱処理、右：無処理
*適熟果

これらのことから、解凍後の褐変抑制については今回用いた温度帯の熱処理だけでは効果が得られず、冷凍前のモモ果肉に AA+NaCl 処理と熱処理とを併用して行うことで、褐変を抑制できる可能性が示唆された。

4. まとめ

今回の研究により、モモの冷凍において、最大氷結晶生成帯の通過時間（降温速度）と品質低下についての基礎データが得られた。また、冷凍保存に用いる果実は適熟期以前に収穫されたものの方がよいことが示唆された。解凍については、比較的解凍速度の遅い氷水解凍法を用いることで、解凍時の品質低下が小さくなることが示唆された。さらに、適熟果において冷凍前に1%アスコルビン酸+1%塩化ナトリウム水溶液への浸漬処理と 50℃または 60℃の熱処理を併用して行うことで、解凍後の褐変化を防ぐ効果が認められ、これは熱処理が塩化ナトリウムのキレート剤としての効果を補強するのではないかと推察された。

今回得られたこれらの知見は、モモのシャーベットやアイスクリーム、スムージーなどの氷菓、ジュースなどの褐変防止に応用できる可能性がある。

5. 謝辞

本研究の実施にあたり、試験材料をご提供いただきました、果樹試験場かき・もも研究所の皆様に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 安藤寛子 冷食技研 2011, 93, p. 2
- 2) 宮脇長人 低生工 1998, 44, p. 43-50.
- 3) 安藤寛子、渡辺学、木下誠一、鈴木徹 日食保科 2008, 34(5), p. 261-266.
- 4) 中林敏郎、鶴飼暢雄 日食工 1963, 10(6), p. 211-216.
- 5) 関村照吉、遠山良、関沢憲夫 岩手県醸造食品試験場報告 1990, 24, p. 7-20.
- 6) 村田容常、本間清一 日食工 1998, 45(3), p. 177-185.

3. 結果

超臨界二酸化炭素抽出方法では、グリセロ脂質や脂肪酸は抽出されたが、糖脂質セラミドは抽出されなかった。

廃棄梅からのエタノールによるセラミドの塩析抽出法では、セラミドはエタノール層に抽出できた。また、水溶性の糖成分や塩分を取り除くことができた。原料の廃棄梅は、水分や保存期間の違いにより、セラミドの含有量が異なっていたが、セラミド濃度は、1%～8%の範囲で得られた。平均すると約5%の濃度となった。

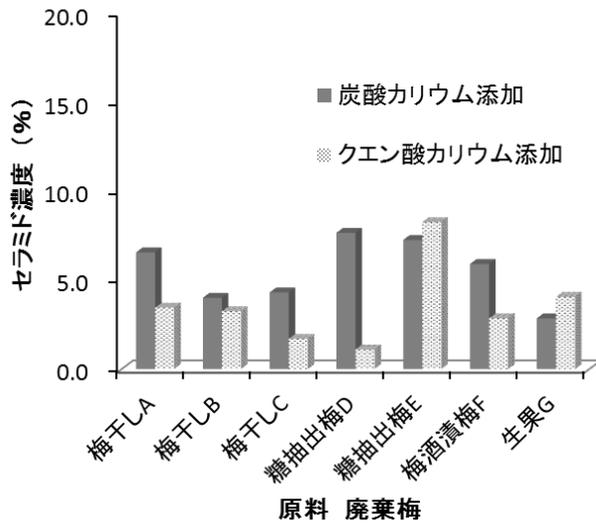


図4. 廃棄梅からの抽出物中のセラミド濃度
(% ELSD測定)

また、炭酸カリウムとクエン酸カリウムの添加効果の差は、液液平衡状態に影響するpHや水への溶解度(炭酸カリウム：pH 11 溶解度 112g/100mL、クエン酸カリウム：pH 7.8～8.6 溶解度 167g/100mL)などの違いによるものと考えられる。

4. まとめ

塩析抽出を行うことで、塩分や糖成分など水溶性成分は除去され、梅セラミド成分を3%以上含む高濃度抽出成分を得ることができた。また、セラミド濃度は原料の違いによりバラツキがみられた。

参考文献

- 1) 和歌山県工業技術センター研究報告(平成24年度)
- 2) THE FUNAKOSHI INDEX 3rd EDITION 2012-2014 p. 322

柿果実を用いた発酵飲料の開発

(食品産業部) 阪井幸宏、高垣昌史、野中亜優美

要 旨

乳酸菌 (*Lactobacillus brevis* (ラブレ菌)) を用いた柿飲料の開発を試みた。乳酸菌 (乳酸発酵食品) には健康促進効果 (プロバイオティクス効果¹⁾) があることは一般的に周知されており、消費者のニーズとマッチし市場は拡大している。また、乳酸を含む飲料にはまろやかな酸味が有り、乳酸発酵の柿飲料も飲みやすい飲料として広く認知されることが期待できる。

柿清澄果汁で馴養培養を繰り返し、比較的生育が良好な菌株を5株選別した。柿清澄果汁での発酵試験では、前培養および本培養の条件検討を行い、菌体増殖や発酵を速くすることができた。試作した柿乳酸発酵飲料の官能評価を行ったところ、1~1.3%程度の酸度まで発酵させたものが高評価を得た。

1. 緒言

本県の柿果実生産量は日本一である。しかしながら、柿果実には柑橘のような酸味や香りが無いため、その加工品の生産量、種類ともに少なく、柿産地からは規格外果実の有効活用としても、あんぼ柿以外の加工品開発の要望が強い。また平成27年の高野山開創1200年祭に関連して、柿を利用した土産用食品の総合的開発が望まれている。

乳酸菌 (乳酸発酵食品) には健康促進効果 (プロバイオティクス効果¹⁾) があることは一般的に周知されており、消費者のニーズとマッチし市場は拡大している。また、乳酸を含む飲料にはまろやかな酸味が有り、乳酸発酵の柿飲料も飲みやすい飲料として広く認知されることが期待できる。そこで、乳酸菌による柿果実を用いた発酵飲料の開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 使用菌株

使用菌株は *Lactobacillus brevis* (ラブレ菌) を用いた。この菌種は果物や野菜の発酵によく利用される植物性乳酸菌の一種で、国内食品メーカーが植物性乳酸菌飲料を売り出したのをきっかけに、現在では多くの植物性乳酸菌入り食品に利用されている。またラブレ菌は腸内生存率が高いことが報告されており、高いプロバイオティクス効果が期待できる。使用した菌株を表1に示す。

表1. 使用菌株

株 名
<i>Lactobacillus brevis</i> NBRC3345
<i>Lactobacillus brevis</i> NBRC3960
<i>Lactobacillus brevis</i> NBRC12005
<i>Lactobacillus brevis</i> NBRC12520
<i>Lactobacillus brevis</i> NBRC13109
<i>Lactobacillus brevis</i> NBRC13110
<i>Lactobacillus brevis</i> NBRC107147

2.2 原材料

上記菌株による柿果実の発酵能を評価するため、柿果実の清澄果汁を以下の方法で調整した。脱渋した和歌山県産冷凍平核無柿を自然解凍し、ヘタ部分を除去し、ホモジナイザーを用いてピューレ状にした。このピューレを酵素(ペクチナーゼ)処理した後、熱処理・遠心分離しフィルター濾過を行った。発酵試験用容器に分注した後、殺菌処理を行い発酵原料とした。

2.3 馴養培養

本試験(発酵試験)の前に、表1のラブレ菌の柿清澄果汁での生育(増殖)をよくするため馴養培養を行った。馴養培養用の培地として柿清澄果汁や柿清澄果汁に牛乳を添加したものをを用いた。

2.4 発酵試験

2.1の使用菌株の内、馴養培養で柿清澄果汁での増殖の良い菌株を選別し、それぞれの菌株について前培養を行い、前培養液全量をそれぞれ本培養液へ添加し発酵試験を行った。乳酸と酢酸濃度の測定および官能試験を行い評価した。官能評価は、食品産業部員(男性7名、女性3名)に聞き取り方式で行った。

3. 結果と考察

馴養培養を繰り返し行った結果、柿清澄果汁で生育が比較的良好な菌株は *L. brevis* NBRC3345、NBRC12005、NBRC12520、NBRC13109、NBRC13110 の5株であった。これら5株の乳酸菌を用いて柿清澄果汁での発酵試験を行った。

発酵試験では、試験当初は前培養からの添加量も少なく、また菌体の増殖が遅かったため、乳酸がなかなか増えなかったが、前培養および本培養の条件検討を行い、前培養からの添加量を増やすことにより、菌体増殖や発酵速度を速くすることができた。約2日培養したときの発酵試験の乳酸および酢酸の測定結果を表2に、その写真を図1に示す。また、この発酵試験でできた飲料の官能試験をしたところ、NBRC13109株やNBRC13110株を用いたものは評価が良かった(表2)。ラブレ菌を用いて柿清澄果汁の発酵を行った場合、酸度は1%以上必要で、1.1~1.3%が望ましいという評価を得た。

表2. 発酵試験結果

使用菌株	乳酸 (%)	酢酸 (%)	官能評価 (順位)
NBRC3345	0.49	0.19	5
NBRC12005	0.66	0.25	4
NBRC12520	0.69	0.25	3
NBRC13109	0.84	0.32	1
NBRC13110	0.93	0.33	2



図1. 柿清澄果汁を用いた乳酸発酵飲料

4. まとめ

乳酸菌(ラブレ菌)を用いて柿乳酸発酵飲料の試作開発を行った。ラブレ菌はヘテロ発酵を行う乳酸菌であり、乳酸を生産すると同時に酢酸も生産する。従って、乳酸の濃度を上げると酢酸の濃度も高くなり、酢酸の酸味が強くなりすぎてしまう。このことから、今回用いたラブレ菌による柿乳酸発酵飲料においては、酸度としては1~1.3%程度まで発酵させることが望

ましいという結果となった。

本事業では、ラブレ菌による柿果汁の発酵の可能性を検証できた。しかし乳酸菌の発酵馴化の作業上の手間などを含め、菌体増殖や発酵効率などの検討すべき課題は残っている。これらについては今後引き続き研究を行う予定である。

参考文献

- 1) 辨野義己 モダンメディア 2011, 57(10), p.277-28

あんぽ柿の原料果実における除菌処理の検討

(食品産業部) 野中亜優美、高垣昌史、阪井幸宏

要 旨

あんぽ柿の原料果実の表面に付着している酵母等の菌を効果的に除菌するため、除菌処理試験及びあんぽ柿製造後の外観評価を行った。60%エタノール処理はカイガラムシ被害果の除菌を有効に行うことができた。また、60%エタノール処理の方法について、ヘタ部スライス後に浸漬処理を行うことで外観を損なうことなく除菌効果が確認された。

1. 緒言

あんぽ柿は、和歌山県内で年間 280 t 程度の生産量がある加工品である¹⁾。

あんぽ柿の原料となる果実には、果皮表面に酵母等の菌が付着していることや、ヘタ周辺にカイガラムシ被害による汚染が集中し黒色ずず状のかびが発生することがある。カキ果実はヘタと果実の間に隙間があり除菌が難しく、特に注意が必要であるが、これまでに病害虫被害果実の除菌処理の検討は行われていない。

あんぽ柿の乾燥工程には自然乾燥と機械乾燥があるが、和歌山県では機械乾燥がほとんどである。あんぽ柿の製造工程を図1に示す。

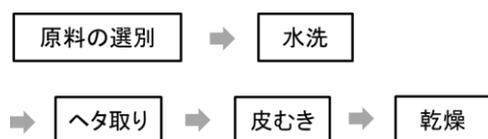


図1 あんぽ柿の一般的な製造工程

原料果実の除菌方法には、ヘタ取り前の除菌薬剤の使用や、皮むき後乾燥前での硫黄燻蒸があげられる。これまでに有田²⁾は、あんぽ柿の原料果実の除菌について検討を行い、ヘタ取り前に湯浴で 80℃3分以上の加熱処理、ヘタ取り前にエタノールの浸漬処理、および皮むき後乾燥前での硫黄燻蒸処理が効果的であることを報告している。しかしながら、湯浴は温度と時間を制御できる設備の導入にコストがかかり、機械乾燥工程への硫黄燻蒸の導入は機械に錆が発生する問題があることから、比較的低コストで手軽に行うことができる除菌としてエタノールが有効であると考えられる。あんぽ柿のヘタ取りは商品の見栄えを良くするために図2のように行われている。今回



図2 ヘタ取り後の果実

はヘタ取り後に除菌処理を行う方法を検討した。

2. 実験方法

2. 1 カイガラムシ被害有無別の菌数の調査及び除菌処理の検討

和歌山県かき・もも研究所提供のカキ（‘刀根早生’）を供試した。図3にカイガラムシ被害果と無被害果を示す。皮むき前の生果のヘタ側を浸漬処理（深さ1 cm、10秒間）して除菌した。処理区としてカイガラムシ被害果の①無処理、②30%エタノール、③60%エタノール、無被害果の①無処理、②30%エタノール、③60%エタノールの計6処理区を設けた。除菌後の生果のヘタを除去し、ヘタ周辺の果肉を切り取り菌数を測定した。なお、エタノールによる除菌の効果を検証するために、水洗工程は省略した。



図3 左：カイガラムシ被害果 右：無被害果

2. 2 除菌方法の違いが菌数及びあんぽ柿の色に及ぼす影響

水洗していないカキ生果のヘタ側を 60%エタノールで除菌し、生果のヘタ周辺部の菌数およびあんぽ柿製造後の色度（果頂部およびヘタ部）を測定した。処理区として、①無処理②そのまま浸漬（深さ1 cm、10秒間）③ヘタ部をスライス後浸漬（深さ1 cm、10秒間）④ヘタ部をスライス後にスプレー（2プッシュ）の計4処理区を設けた。除菌後の生果のヘタを除去し、ヘタ周辺の果肉を切り取り菌数を測定した。カキの乾燥は通風式乾燥機を用いて乾球40℃湿球36℃の条件で行った。色度の測定は、コニカミノルタ(株)社製の分光色差計 (CM-600d) で測定した。

3. 結果と考察

3. 1 カイガラムシ被害有無別の菌数の調査及び除菌処理の検討

生果の菌数について、カイガラムシ被害果は無被害果と比較してヘタ周辺の菌数が多い傾向が見られた(表1)。この結果は、カイガラムシが果実のヘタ周辺を加害した際の分泌物に菌が繁殖するという報告とも一致していた³⁾。

カイガラムシ被害果・無被害果ともに 30%エタノールより 60%エタノール処理区で菌数が低下しており、図3程度の被害であれば 60%エタノールによる除菌処理は効果的であると考えられた。

表1. カイガラムシ被害有無別の除菌処理後の生果のヘタ周辺の菌数

処理区		一般生菌(CFU/g)	真菌(CFU/g)	
カイガラムシ被害果	無処理	1	180	150
		2	5	130
		3	485	5.5×10^3
	30%エタノール	1	40	20
		2	1.8×10^5	5.8×10^3
		3	30	490
	60%エタノール	1	0	0
		2	5	0
		3	0	0
無被害果	無処理	1	100	120
		2	100	135
		3	5	75
	30%エタノール	1	0	25
		2	200	20
		3	5	15
	60%エタノール	1	5	5
		2	5	5
		3	0	10

3. 2 除菌方法の違いが菌数及びあんぼ柿の色に及ぼす影響の調査

60%エタノール処理は、いずれの処理方法においても無処理と比較して菌数が低下する傾向が見られた(図4)。

あんぼ柿の品質低下の要因となりうるカビや酵母等は真菌に含まれるため、原料果実の除菌において真菌数を低下させることは特に重要である。真菌数は、ヘタ部スライス後の浸漬処理で最も低く抑えられた。

ヘタ部スライス後のスプレーによる除菌では、効果が不十分となる場合も見られた。残ったヘタ片の一部やヘタ座と果実の接合部付近に間隙があるため、スプレーによる除菌ではこの間隙へ処理液が十分に浸透しなかった可能性が考えられた。

各処理方法で除菌した果実より作成したあんぼ柿の色度を測定したところ、除菌処理はあんぼ柿の明度(L*値)および彩度(C*値)に影響を及ぼさないことが分かった(図5)。このことから、ヘタ部スライス後の 60%エタノール浸漬処理は外観を損なうことなく除菌効果が期待できる。

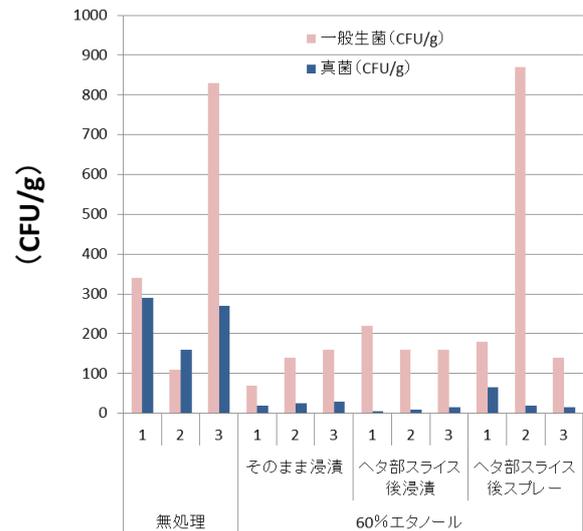


図4. 処理方法別の除菌処理後の生果のヘタ周辺の菌数

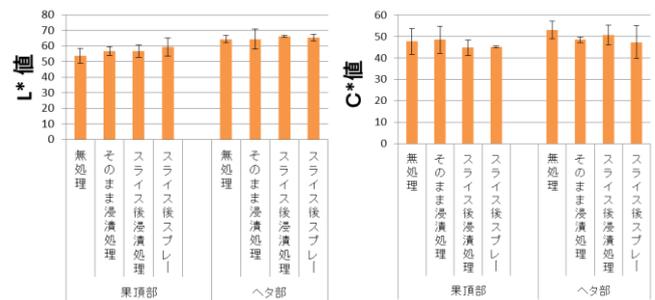


図5. 除菌処理後のあんぼ柿の明度 (L*値) 及び彩度 (C*値)

4. まとめ

あんぼ柿の原料果実の除菌方法について、ヘタ部スライス後に 60%エタノールを浸漬処理することで、外観を損なうことなく除菌することができ、原料柿の除菌方法として有効であると考えられた。

参考文献

- 1) 平成23年産特産果樹生産動態等調査 農林水産省
- 2) 有田慎 ワンデイ・WINTECin 橋本 (2013年1月22日) 発表資料
- 3) 加藤公道ほか 原色果樹病害虫百科 4ナシ・西洋ナシ・カキ 1987

酵素を用いた有機合成反応に関する調査研究

(化学産業部) 吉村侑子、大崎秀介、三宅靖仁、森 一

要 旨

酵素は生体内で起こる化学反応に対して触媒として機能する分子であり、温和な条件下で選択性の高い反応を行うことができる。そのため酵素を用いた合成反応プロセスを実現することができれば、環境調和型の物質生産プロセスを構築できる。

本研究では酵素を有機合成に利用する知見を蓄積することを目的として、リパーゼを用いたエステル合成手法の習得に取り組んだ。また習得した手法をもとに、市販リパーゼ 8 種類を用い「ラウリン酸と単糖とのエステル合成反応」をモデル反応として各酵素の性質を調査した。検討の結果、有機溶媒中でモデル反応を行うためには「固定化酵素」「非プロトン性極性溶媒」が有効であることを示唆する結果が得られた。

1. 緒言

酵素とは生体内で起こる化学反応に対して触媒として機能する分子であり、常温・常圧・中性の水溶液中で、選択性の高い反応を行うことができるという利点がある。そのため酵素を用いた「環境調和型の物質生産プロセス」の構築が期待されている。しかし、酵素は本来水溶液中で機能するものであり、化成品の製造プロセスに多い有機溶媒中では容易に変性してしまうという欠点がある。

リパーゼは生体内で脂質の加水分解を行う酵素であり、難水溶性・高脂溶性の化合物を基質とするため、活性中心近傍には疎水性残基が多く、各種酵素の中には有機溶媒耐性が高いことが知られている。また非水環境下では逆反応のエステル合成反応に平衡が傾くことから、有機溶媒中でエステル合成触媒として作用することが知られている。エステル化は化成品の製造に欠かせない有機合成反応の一つであるが、従来のプロセスでは副反応や着色、反応後の酸の処理などが問題となることもあり、酵素を用いたエステル合成反応は環境調和型のプロセスとして注目されている。

本事業では酵素反応を有機合成に利用する知見を蓄積することを目的として、リパーゼを用いたエステル合成手法の習得に取り組んだ。また習得した手法をもとに、市販されているリパーゼ 8 種類を用い「ラウリン酸と単糖とのエステル合成 (配糖化) 反応」をモデル反応として各酵素の性質を調査した。

2. 実験方法

起源の異なる市販リパーゼ 8 種 (Novozym 435、Lipozyme TLIM、Lipozyme RMIM、Lipase PS Amano、Lipase AS Amano、Lipase AK Amano、Lipase OF、ブタすい臓リパーゼ) を用いた。バイアル瓶に、酵素 100

mg、ラウリン酸 200 mg、グルコース 60 mg、モレキュラーシーブ 3A 200 mg、有機溶媒 2 ml、また内部標準としてトリメチルピリジン 10 mg を入れ、恒温振とう水槽にて攪拌しながら反応を行った¹⁾。反応液を一定時間ごとにサンプリングし、薄層クロマトグラフィ (TLC) にて反応生成物を確認した。反応収率は LC-MS および ¹H-NMR を用いて分析した。LC-MS を用いる場合は、ラウリン酸およびトリメチルピリジンの標準液を調製して検量線を引き、ラウリン酸の減少量を測定した。¹H-NMR は DMSO-*d*₆ を溶媒として用いて測定し、カルボニル基の隣のメチレンのシグナルがシフトすることでエステル生成を確認した。

3. 結果と考察

モデル反応が進行するリパーゼと有機溶媒の組み合わせのスクリーニングを行った。反応生成物を TLC にて確認したところ、3 種の固定化リパーゼ (Novozym 435、Lipozyme TLIM、Lipozyme RMIM) を用いた場合に反応生成物が確認できた。一般的に酵素を固定化するとその安定性が増すことが知られており、今回、固定化酵素が有機溶媒中での反応にも有効であることが示唆された。

次に、反応が進んだ 3 種の酵素について用いる有機溶媒、反応温度、反応時間について最適条件を検討した。なお反応溶媒については、スクリーニングの段階で収率の高かったアセトニトリル、アセトン、*t*-ブチルアルコールについて検討を行った。どの酵素を用いた場合でも、溶媒は *t*-ブチルアルコールよりもアセトニトリルやアセトンを用いた方が高い収率で目的物が得られた。したがって、非プロトン性極性溶媒が適していると考えられる。また、温度に関してはどの酵素とも概ね 40°C が最適であった。各酵素の傾向を見

ていくと、Lipozyme RMIM より Novozym 435、Lipozyme TLIM の方が高い収率で目的物が得られた。Novozym 435、Lipozyme TLIM は特に構造の安定性が高いことが知られるため、このような高い収率で目的物が得られたと考えられる。モデル反応における各酵素の最適反応条件を表1に示す。

表1 各酵素の最適反応条件

	Novozym 435	Lipozyme TLIM	Lipozyme RMIM
有機溶媒	アセトン	アセトニトリル	アセトン
温度(°C)	40	40	40
時間(時間)	72	48	72
収率(%)	79	81	65

4. まとめ

リパーゼを用いたエステル合成の手法を習得し、市販されているリパーゼ8種を用いてモデル反応の検討を行った。検討の結果、有機溶媒中で酵素反応を行うためには「固定化酵素」「非プロトン性極性溶媒」が有効であることが示唆された。

謝辞

本事業を進めるにあたり、大阪府立大学 荻野博康教授、京都大学 小林敬 助教にご教授いただきました。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) J. A. Arcos et al., *Biotechnol. Bioeng.*, 1998, 57(5), p.505-509

クエン酸塩中の迅速な鉛の分析

(化学産業部) 木村美和子、松本明弘、多中良栄、森めぐみ、大崎秀介

要 旨

半導体の洗浄液として使用されるクエン酸やRoHS指令に関わる化成品原料などは、リスク対応や品質管理の面から低濃度での鉛の分析が求められている。しかし、クエン酸塩の炭化および溶液化処理は容易でないため、迅速な鉛の分析は困難である。そこで、原子吸光分析法(AAS)によるクエン酸、クエン酸三ナトリウム、クエン酸第一鉄ナトリウム中の鉛の分析において、最適で迅速な前処理方法と定量方法の確立を目的とし、それぞれの組み合わせにおける利点と欠点を比較した。その結果、AASにおいて、最適かつ迅速な鉛の定量法の組み合わせを確立した。

1. 緒言

近年、世界的に重金属類のリスクが個別に評価され、規制が強化されている。県内においても、半導体の洗浄液として使用されるクエン酸やRoHS指令に関わる化成品原料などは、リスク対応や品質管理の面から低濃度の分析が求められている。

そこで、原子吸光分析法(AAS)によるクエン酸、クエン酸三ナトリウム、クエン酸第一鉄ナトリウム中の鉛の分析において、最適で迅速な前処理方法と定量方法の確立を目的とし、それぞれの組み合わせにおける利点と欠点を比較した。

2. 実験

2. 1 AASの原子化法の違いによる定量性の比較

AASによる鉛の定量には、フレイム原子吸光法、ファーンズ原子吸光法、水素化物発生原子吸光法の三通りの原子化法が考えられる。それぞれに対する共存する酸(0.05M~2.5M:硫酸、0.1M~5M:硝酸、0.1M~1M:塩酸)の濃度による影響を検討した。使用装置は、原子吸光分析装置 SOLAAR M 6 (サーモフィッシャーサイエンティフィック製)を用いた。

2. 2 鉛の分析における最適な前処理方法の確立

試料として、クエン酸(純度98.0%:和光純薬工業製特級)、クエン酸三ナトリウム(和光純薬工業製特級)、クエン酸第一鉄ナトリウム(小松屋株式会社製日本薬局方外医薬品規格)を用い、一定量の鉛標準液(和光純薬工業製原子吸光分析用)を試料中に鉛1mg/kgとなるよう添加し、前処理方法(乾式、湿式、マイクロウェーブ分解)の検討を行った。

① 乾式分解

手法Aとして、試料2.0gを炭化し、600°C、3時

間で灰化後、1M硝酸で加熱溶解した。また、手法Bとして、「日本薬局方一般試験法重金属試験法第2法¹⁾」に準拠し、試料の乾式分解を行った。分解方法をフローシートとして図1に示す。

② 湿式分解

試料2.0gを硝酸及び硫酸を加えて加熱し、分解した。

クエン酸やクエン酸三ナトリウムの湿式分解では、硝酸だけでは分解が難しく、硫酸を加え

た混酸を用いる必要がある。しかし、硫酸を用いると硫酸鉛の沈殿を生じる恐れがあるため、硫酸鉛が生じる条件、及び酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウムおよびEDTAアンモニウム塩を用いた硫酸鉛の溶解方法^{2) 3)}のフローシートを図2に示す。

③ マイクロウェーブ分解

試料約0.2gに硝酸8mLを加え、マイクロウェー

試料(2g 磁性るつぼ)
↓
炭化
↓ 放冷
↓ ← 硝酸 2mL、硫酸 5滴添加
加熱(白煙が生じなくなるまで)
↓ 放冷
灰化
↓ 放冷
↓ ← 塩酸 2mL添加
乾固(水浴上)
↓ ← 塩酸 3滴、熱湯 10mL添加
↓ 加温
定容(10mL)

図1. 「日本薬局方一般試験法重金属試験法第2法」準拠の分解方法

硫酸鉛懸濁液
(硫酸鉛 1000mg/L)
↓ ← 酢酸アンモニウム溶液
↓ 又はクエン酸アンモニウム溶液
↓ 又はEDTAアンモニウム溶液
煮沸 15分
↓ 放冷
定容(1000mL)
フレイム法(検量線法)により定量

図2. 硫酸鉛の溶解方法

ブ試料前処理装置 ETHOS 1 (マイルストーンゼネラル製) により、25 分間で 220°Cまで昇温、15 分間保持の条件で分解した。

上記の分解により、得られた溶液について、検量線法を用い、フレイム法、ファーンネス法、水素化物発生法により、鉛の定量試験を行った。

3. 結果と考察

3. 1 硫酸鉛の溶解方法についての検討

0.5M 硫酸中、鉛を 0.1mg/L から 100mg/L の濃度で含有するよう調製したところ、図 3 に示すように、10mg/L 以上鉛が存在する場合、時間とともに硫酸鉛の沈殿が生じ、鉛の回収率は低下した。そこで、硫酸鉛を溶解させる最適手法の検討のため、硫酸鉛 1000mg/L に対して、酢酸アンモニウム溶液及びクエン酸アンモニウム溶液 0~25%、EDTA アンモニウム塩溶液 0~5%における、鉛の回収率を評価した。その結果、10%以上の酢酸アンモニウム溶液及び 5%以上の EDTA アンモニウム塩溶液において、90%以上の回収率が得られたが、クエン酸アンモニウム溶液については 80%程度の回収率であった。

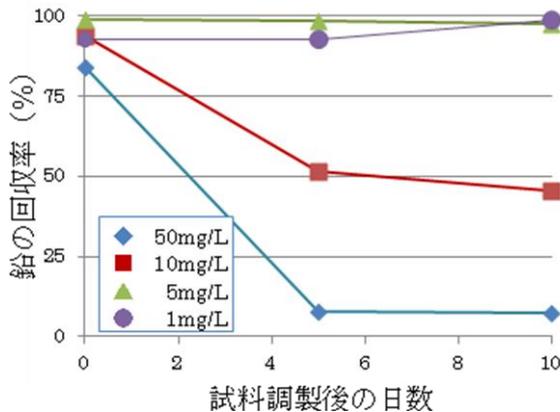


図3. 硫酸溶液中の鉛濃度経時変化

3. 2 AAS の原子化法の違いによる定量性の比較

測定試料に共存する酸に対する回収試験の結果、フレイム法はいずれの濃度においても比較的安定した定量結果を示した。水素化物発生法は、0.5M 以上の酸が存在すると検出できなかった。ファーンネス法は共存する酸濃度に影響を受けやすいため、標準添加法による定量がマトリックスの調製を行う必要があった。

3. 3 鉛の分析における前処理方法の検討

それぞれの試料に対する前処理方法を検討した結果を表 1 に示す。

乾式分解において、クエン酸は手法 A, B ともに分解が可能であったが、クエン酸三ナトリウムは手

法 A では分解できず、手法 B において分解が可能であった。また、クエン酸第一鉄ナトリウムはマイクロウェーブ分解でのみ、分解が可能であった。

次に、上記で得られた分解溶液について、検量線法を用い、フレイム法、ファーンネス法による定量を行った。水素化物発生法については、今回得られた分解溶液の酸濃度が 0.5M 以上となるため、評価を行わなかった。各試料の分解溶液について、鉛定量における分解方法と原子化法の組み合わせを表 2 に示す。

表1. 試料の分解方法

	乾式分解		湿式分解	MW分解
	A	B		
クエン酸	○	○	○	○
クエン酸三ナトリウム	×	○	○	○
クエン酸第一鉄ナトリウム	×	×	×	○

表2. 鉛定量における分解方法と原子化法の組み合わせ

	クエン酸	クエン酸三ナトリウム	クエン酸第一鉄ナトリウム
フレイム法	湿式分解		
	乾式分解	×	×
ファーンネス法	湿式分解	湿式分解	マイクロウェーブ分解
	乾式分解	乾式分解	
	マイクロウェーブ分解	マイクロウェーブ分解	
水素化物	×	×	×

クエン酸の乾式分解による分解溶液中の鉛の定量値にばらつきが生じたが、「日本薬局方一般試験法重金属試験法第 2 法」に準拠し、灰化後、塩酸処理を行い、分解溶液中の鉛の回収試験を行った結果、良好な定量値が得られた。

また、クエン酸三ナトリウムの乾式分解および湿式分解ではマトリックスの影響が大きく、フレイム法で定量が困難であった。しかし、希釈しマトリックスの影響を小さくすることでファーンネス法での定量が可能であった。

マイクロウェーブによる分解は分解できる試料量が少なく、試料調製後、分解溶液中の鉛濃度が低くなってしまったため、フレイム法で定量することはできなかったが、ファーンネス法において定量が可能であった。

4. まとめ

AAS において、クエン酸、クエン酸三ナトリウム、クエン酸第一鉄ナトリウム中の鉛の分析における前処理方法と定量方法について、保有機器の範囲での最適かつ迅速な鉛の定量法の組み合わせを確立した。

参考文献

- 1) 厚生労働省 第十六改正日本薬局方 2011, p. 27.
- 2) 南秀明ほか 分析化学 2005, 54(11), p. 1107-1111.
- 3) 曾根崎浩幸ほか 産業技術連携推進会議 第 36 回分析技術討論会 総合資料 2004, p. 236-238.

バイオベースモノマーを用いたマイクロビーズの調製とその機能化

(化学産業部) 大崎秀介、木村美和子、森めぐみ、三宅靖仁、森 一

要 旨

米糠を由来とするフェルラ酸から誘導されたバイオベースモノマーであるスチレン誘導体を用いたマイクロビーズの調製と、得られるビーズ表面への置換基の導入についての検討を行った。モノマー及び開始剤で微粒子の作製可能なソープフリー乳化重合法にてマイクロビーズの調製を試み、平均粒子径が約 0.7 μm のビーズが得られた。また、ビーズ表面のアセチル基を脱保護し、ハロゲン化合物を作用させることで、様々な置換基が導入可能であることが示唆された。

1. 緒言

米糠を由来とするフェルラ酸から開発されたスチレン誘導体 (1) ¹⁾ は、脱アセチル化することでフェノール性の水酸基が得られるため、置換基の導入が可能であると考えられる。そのため、その化学構造を利用し機能性部位を付与することで、様々な機能材料への展開が期待できる。また、植物由来芳香族系モノマー (ポリマー) として、環境への配慮が重視される用途での展開が期待されている²⁾。

一方、高分子微粒子 (マイクロビーズ) は光拡散剤、艶消し剤、スパーサーや化粧品添加剤等の多分野で用いられている材料であり、近年、このような工業材料においても環境負荷軽減への対応が望まれている³⁾。

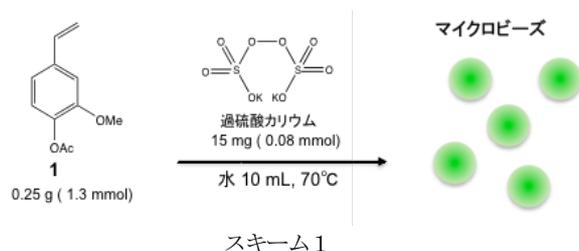
本研究では、バイオベースモノマーであるスチレン誘導体 (1) を用いたマイクロビーズの調製と、機能的な付加価値を付与するためのビーズ表面への置換基の導入法について検討を行なった。

2. 実験

2. 1 マイクロビーズの調製

マイクロビーズの調製は、添加剤を使用しないモノマー及び開始剤のみのシンプルな系で調製可能な、ソープフリー乳化重合法⁴⁾を試みた。

反応容器に蒸留水およびスチレン誘導体 (1) を加



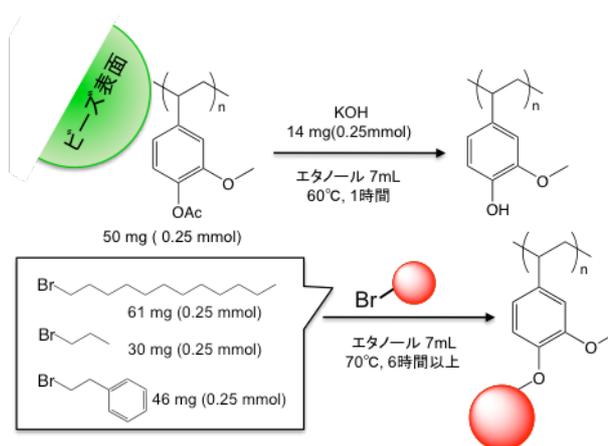
え、攪拌状態にて70°Cに昇温し、重合開始剤である過硫酸カリウム水溶液を加え20時間反応させた (スキーム1)。

2. 2 マイクロビーズの粒径評価

反応溶液をガラス基板の上に塗布し乾燥させた後に、金を蒸着し、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JEOL, JSM-6480LV) にて得られたマイクロビーズの形状を観察した。また、反応溶液を0.1%中性界面活性剤水溶液に分散させ、レーザー回折粒度分布測定装置 (SHIMADZU, SALD3100) にて粒度分布を測定した。

2. 2 置換基の導入

得られたマイクロビーズ表面に異なる3種の置換基の導入を試みた (スキーム2)。



エタノールにマイクロビーズを分散させ、水酸化カリウムを加えて60°Cで1時間攪拌することで、ビーズ表面での脱アセチル化を行なった。その後、1-ブロモドデカン、1-ブロモプロパン、(2-ブロモエチル)ベンゼンを加え70°Cで6時間攪拌し、ビーズ表面にエーテル結合を介して置換基を導入した。

別紙2

置換基の導入は、FT-IR (SHIMADZU, IR Prestige-21) のATR法での測定にて確認した。

3. 結果と考察

3. 1 マイクロビーズの調製

重合反応開始前は透明であった反応溶液が、反応開始後数分で懸濁し、20時間後には白濁した状態となった(図1)。この白濁はスチレン誘導体の重合反応の進行に伴い生成した微粒子に起因する現象と考えられる。よって、得られた反応生成物が目的とする微粒子であることを確認するために、形状観察および粒径分布測定を行った。

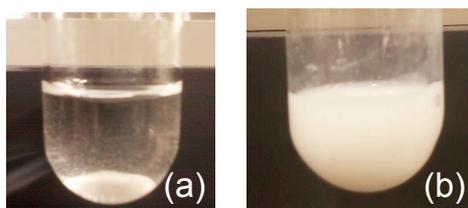


図1. 反応溶液 (a) 反応前、(b) 反応後

3. 2 マイクロビーズの粒径評価

SEMによる観察(図2)から、得られた反応生成物が球状の微粒子であることが確認できた。また、その微粒子は若干のバラツキはあるものの、比較的サイズの揃ったものが得られていることが分かった。さらに、粒度分布測定の結果(図3)から、得られた微粒子は平均粒径が約0.7 μm であり、そのサイズに大きなバラツキがないことが確認された。

これらの結果から、スチレンモノマーを用いてソー

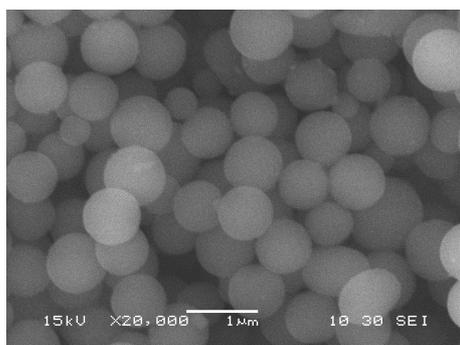


図2. マイクロビーズのSEM像

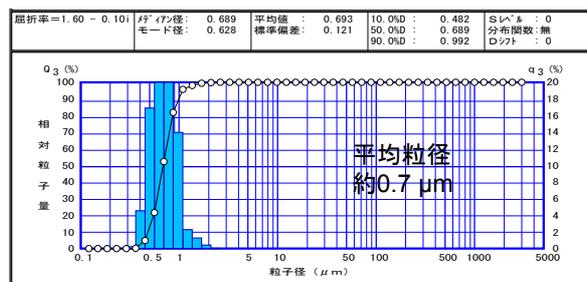


図3. マイクロビーズの粒度分布

プフリー乳化重合により得られるマイクロビーズ^{4) 5)}と同等の粒子径のものが、バイオベースモノマーであるスチレン誘導体を用いても調製可能であることが確認された。

3. 3 置換基の導入

表面修飾後のマイクロビーズをFT-IRで測定した結果(図4)、ドデシル基、プロピル基、フェニルエチル基に由来する吸収ピークが2900 cm^{-1} 付近に確認され、マイクロビーズにそれぞれの置換基が導入されたことが示唆された。

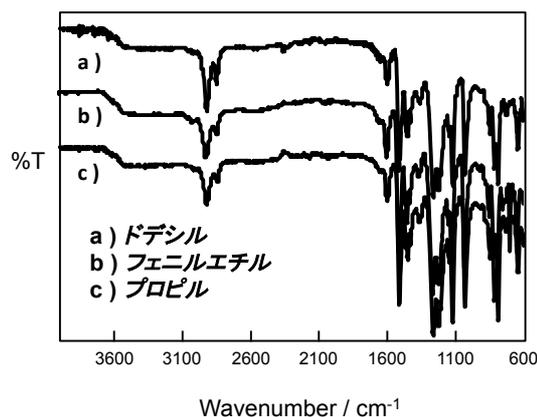


図4. 表面修飾後のマイクロビーズのFT-IR スペクトル

4. まとめ

米糠由来のフェルラ酸から得られるバイオベースモノマーであるスチレン誘導体(1)を用いてマイクロビーズを調製した。得られたマイクロビーズは既存のスチレンモノマーを用いた場合と同等の粒子径と粒径分布を示した。また、その表面のアセチル基を脱保護し、フェノール性水酸基にハロゲン化物を作用させることで、様々な置換基が導入可能であることが示唆された。

今後、本研究にて得られた知見を基に機能性置換基の導入を検討し、バイオベースモノマーを原料とした機能性マイクロビーズへの応用を目指す。

参考文献

- 1) 細田 朝夫; 森 一; 三宅 靖人; 谷口 久次; 築野卓夫 他 特開 2009-057294
- 2) TECHNORIGE, 2010, 287, p. 10
- 3) Susumu Kawase, J. Soc. Powder Technol., Japan, 2003, 40, p. 99
- 4) 今野 幹男、日本ゴム協会誌 2006, 79(2), p. 6
- 5) 笠井 澄、繊維と工業 2004, 60(7), p. 367

バイオベース紫外線吸収剤の開発

(化学産業部) 森めぐみ、三宅靖仁、大崎秀介、木村美和子

要 旨

従来の紫外線吸収剤は枯渇資源である原油などを原料とするものが多く、天然由来物質を利用したものはほとんどなかった。これまでに我々は米ぬか由来物質であるフェルラ酸に着目し、フェルラ酸誘導体とナフトレンジオール類との酸性条件下でのカップリング反応後、酸化反応により、経時安定性に優れた紫外線吸収性を有するクマリン誘導体の合成に成功した。しかしナフトレンジオール類は石油由来の化合物であることから、さらにバイオマス度の高い紫外線吸収剤の開発を行うこととした。本研究では、原料に桂皮酸誘導体と大豆に含まれる機能性成分であるイソフラボン類を用いた紫外線吸収剤の合成ならびに紫外線吸収および蛍光特性の評価を行った。

1. 緒言

限りある資源を有効活用する循環型社会への移行が求められる中、持続的に再生可能な資源であるバイオマスを利用した技術開発が注目されている。これらを利用したバイオマス由来プラスチックに対するニーズは、今後ますます高まることが予想される。これに伴い、プラスチックに添加する紫外線吸収剤などについても原料のバイオベース化が注目されつつある¹⁾。

一方、これまでに我々はバイオマスである米ぬかから得られる「フェルラ酸」²⁾を原料に用いた「フェルラ酸多量体」を合成し、紫外線吸収剤や有機 EL 用発光材料など光機能性材料への展開に成功した³⁾。フェルラ酸は、高い紫外線吸収能を有する化合物である。しかし、その紫外線吸収スペクトルは分子内に存在する二重結合のシストランス異性化により変化するため、紫外線吸収性の経時安定性(光安定性)を阻害する可能性がある。上記で開発したフェルラ酸多量体についても、この結合による光安定性が十分に得られない可能性があった。そこで我々は、この光異性化が起きやすい二重結合を環構造に組み込むことにより異性化しないクマリン誘導体の合成方法を見出した⁴⁾。本研究では、上記で開発した合成方法により桂皮酸誘導体と大豆に含まれるイソフラボン類を原料に用いたバイオマス度の高い紫外線吸収剤の合成を行い、紫外線吸収特性ならびに蛍光挙動などについて検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

桂皮酸誘導体と大豆イソフラボン類のアグリコンであるダイゼイン、ゲニステイン、グリシテインを TFA/CH₂Cl₂ = 5/1 混合溶媒中で反応させることにより、ジヒドロクマリン誘導体を合成し⁽⁴⁾、さらにこれを 1,4-ジオキサン中で DDQ 酸化することにより目的生成

物であるクマリン誘導体を合成した。

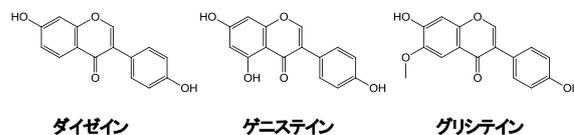


図1. 大豆イソフラボン類

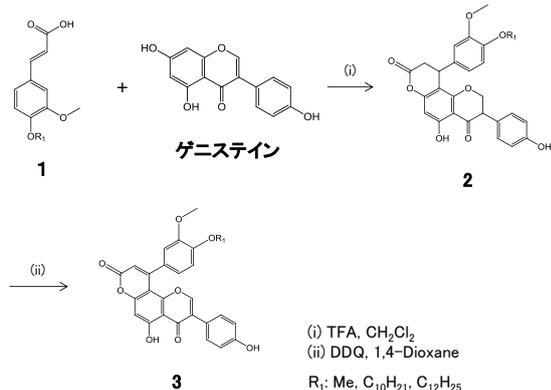
3. 結果と考察

ゲニステインと桂皮酸誘導体 **1** ($R_1 = \text{Me}$) とのカップリング反応の結果、1種類のジヒドロクマリン誘導体 **2** が選択的に得られることが分かった(スキーム1)。さらに、この誘導体を DDQ 酸化させることにより、容易に目的とするクマリン誘導体に変換できることも確認できた(収率 **2** : 71 %, **3** : 9 %)。そこで、得られた誘導体の構造を明らかにするため、NMR を用いて詳細に検討を行った。

まず ¹H-NMR スペクトルより、ゲニステインの3つのヒドロキシル基のうち1つのヒドロキシル基と桂皮酸誘導体がカップリングした構造であることがわかった。また 13.55 ppm にシグナルが確認できたことから、分子内水素結合の存在が示唆され、さらに2次元 NMR 測定 (HSQC, HMBC) を行った結果、HMBC スペクトルにおいてヒドロキシル基 (C) と炭素 (A)、炭素 (A) 位のプロトンと炭素 (B) との間に相関がみられたことから、得られた化合物はクマリン誘導体 **3** であることを明らかにした(図2)。

一方、ダイゼイン、グリシテインについてはこれらの反応が進行しないことがわかり、基質によって反応性が異なる結果が得られた。これは、ゲニステインがダイゼイン、グリシテインより電子供与性置換基であるヒドロキシル基を1つ多く有することに加え、共鳴

効果により反応点での電子密度が高まったことが優位な影響を与えたと考えられる。



スキーム1 ゲニステインと桂皮酸誘導体との反応

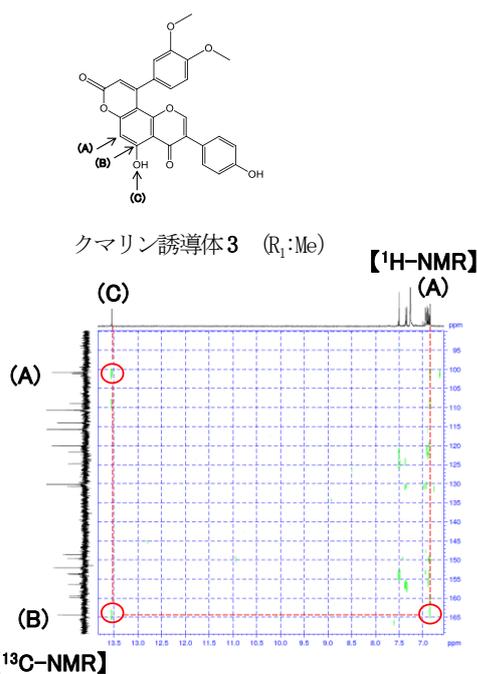


図2. クマリン誘導体3のHMBCスペクトル

得られたクマリン誘導体 3 の紫外線吸収特性、蛍光特性を図3、図4に示す。クマリン誘導体 3 の紫外線吸収スペクトルでは 390 nm 付近に吸収端を有することがわかった (図3)。従来、紫外線吸収剤はベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体などが利用されてきたが、枯渇資源である原油などを原料とするものが多く、天然由来物質を利用したものはほとんどなかった。図3よりクマリン誘導体 3 は従来の紫外線吸収剤であるベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体の中間の特性を示していることが明らかとなった。これはクマリン誘導体 3 のπ共役系の広がりを反映していると考えられる。またクマリン誘導体 3 は、蛍光性を有することも確認できた (図4)。

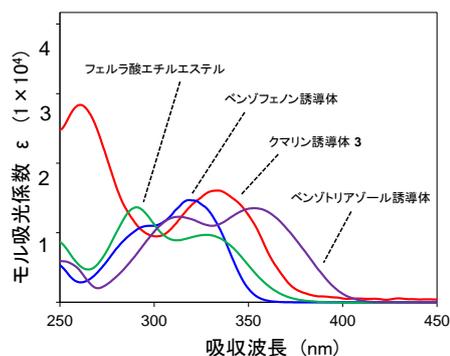


図3. クマリン誘導体3の紫外線吸収特性 (in CHCl₃)

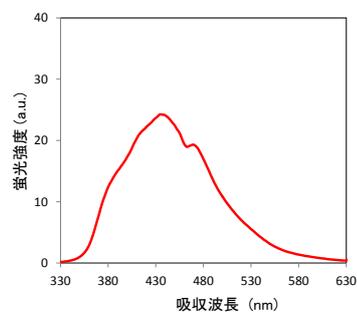


図4. クマリン誘導体3の蛍光特性 (in CHCl₃)

4. まとめ

天然由来物質である桂皮酸誘導体とゲニステイン (大豆イソフラボン類) を用いて、高バイオマス度紫外線吸収剤の合成に成功した。これらの反応において反応基質に制限があったことから、今後さらに反応条件などの検討を行う予定である。

参考文献

- (a) 農林水産省「バイオマス事業化戦略」, 2009. (b) Roadmap for Bioenergy and Biobased Products in the United States, 2007.
- (a) H. Taniguchi, A. Hosoda, T. Tsuno, Y. Maruta, and E. Nomura, *Anticancer Res.* **19**, 3757 (1999). (b) 谷口久次、野村英作、細田朝夫、*有合化*, **61**, 310 (2003).
- 「有機蛍光材料及び着色料」, 特開 2010-229215, 出願日 2009/3/26, 公開日 2010/10/14.
- (a) 「芳香族化合物、その用途およびその製造方法」, 特開 2013-28549, 出願日 2011/7/27, 公開日 2013/2/7. (b) Kelin Li, Lindsay N. Foresee, Jon A. Tunge, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70* (7), 2881- 2883.

高付加価値ビフェノール誘導体の開発

(化学産業部) 森めぐみ、三宅靖仁、大崎秀介、木村美和子、松本明弘

要 旨

プラスチックなどの長期耐光性、安定性を向上させることを目的とした紫外線吸収剤の需要は高く、これまでもベンゾフェノン系、桂皮酸系、ベンゾトリアゾール系など、多くの紫外線吸収剤が開発されてきた。一方、これまでに我々はバイオベース紫外線吸収剤の開発を行っており、桂皮酸誘導体とフェノール性水酸基を有するナフトール誘導体とのカップリング反応により優れた特徴を有するクマリン誘導体の開発に成功している。本研究ではこれまでの開発において見出した合成技術をビフェノールへ応用し、得られたクマリン骨格を有する新規ビフェノール誘導体の紫外線吸収能力の評価を行った。

1. 緒言

ビフェノールは電子部品や接着剤、塗料などをはじめ、液晶ポリマーやエポキシ樹脂の素材として広く使用される重要な材料である。近年、多環式芳香族系化合物をターゲットにした有機エレクトロニクス関連技術開発の活発化に伴い、ビフェノール類の機能性材料としての新たな用途開発も期待されている¹⁾。

一方、これまでに我々はバイオベース紫外線吸収剤の開発を行っており、桂皮酸誘導体とフェノール性水酸基を有するナフトール誘導体とのカップリング反応により優れた特徴を有するクマリン誘導体の開発に成功した²⁾。本研究ではビフェノールの用途展開へ繋げることを目的とし、紫外線吸収剤の開発において見出した合成技術をビフェニル誘導体へ応用し、得られたクマリン誘導体の評価を行った。

2. 実験方法

2. 1 4,4'-ビフェノールのアルコキシ化

4,4'-ビフェノールと 1-ブロモオクタンを水酸化ナトリウム水溶液中、

80°Cで 20 時間反応させた。

2. 2 クマリン誘導体の合成

桂皮酸誘導体とフェノール性水酸基を有する 4-フェニルフェノールを TFA/CH₂Cl₂ = 5/1 の混合溶媒中で反応させることによりジヒドロクマリン誘導体を合成し¹⁾、さらにこれを 1,4-ジオキサン中、DDQ 酸化することにより目的生成物であるクマリン誘導体(1)を得た。

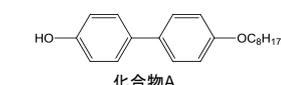
3. 結果と考察

4,4'-ビフェノールと桂皮酸誘導体をカップリング反応させたところ、中間体であるジヒドロクマリン誘導体を得ることができなかった。この原因として、4,4'-

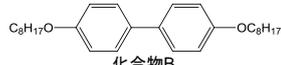
ビフェノールの反応溶媒に対する溶解性の低さが考えられる。そこで溶解性の向上を目的として 4,4'-ビフェノールのアルコキシ化を検討した(図1)。実験方法(1)等のエーテル化反応の条件では、2つの水酸基がともにアルコキシ化された化合物 B のみが得られ、目的とする化合物 A は得られないことが分かった。

一方、水酸基の保護が溶解性の向上に有効であることが確認できたため、水酸基が 1つ少ない 4-フェニルフェノールに着目し、その合成について検討を行った(スキーム1)。その結果、4-フェニルフェノールは反応溶媒に容易に溶解し、目的物であるクマリン誘導体(1)が得られることが確認できた。なお、構造は ¹H-NMR により同定した(図2)。

同様の方法で、フェノール性水酸基を有するフェノールや 1-ナフトールからクマリン誘導体(2)、(3)を合成し、それらの紫外線吸収スペクトルの比較を行った(図3)。クマリン誘導体(1)は 390 nm 付近に吸収

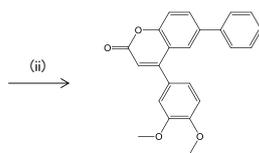
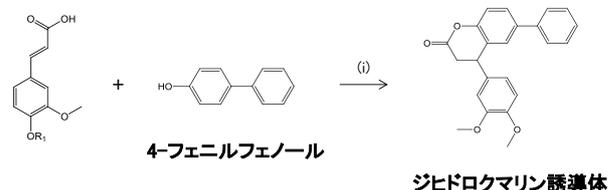


化合物A



化合物B

図1. 4,4'-ビフェノールのアルコキシ化反応



クマリン誘導体(1)

(i) TFA, CH₂Cl₂
(ii) DDQ, 1,4-Dioxane
R₁: Me, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅

スキーム1. クマリン誘導体(1)の合成

端を有しており、クマリン誘導体(2)および(3)の中間の特性を示していることが明らかとなった。これは、

ビフェノールの π 共役系の広がりやが反映した結果であると考えられる。

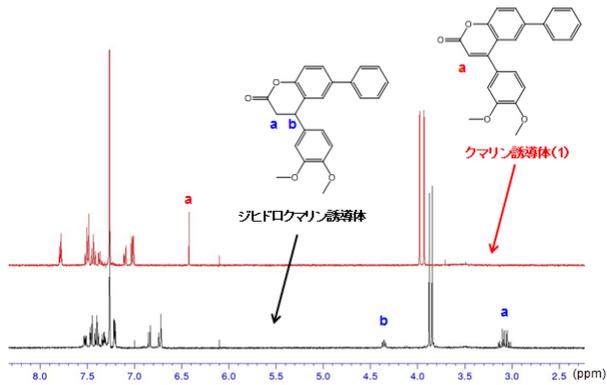


図2. クマリン誘導体 (1) の¹H-NMR

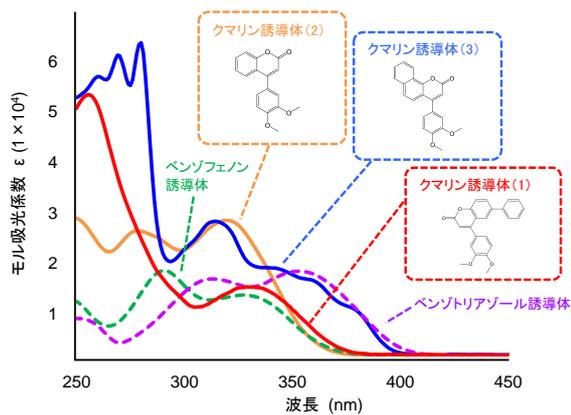


図3. クマリン誘導体の紫外線吸収スペクトル

4. まとめ

桂皮酸誘導体とビフェニル基を有する 4-フェニルフェノールからクマリン誘導体(1)を合成することができ、単純なフェノールから得られるクマリン誘導体(2)よりも広範囲の紫外線を吸収することが分かった。一方、4,4'-ビフェノールの反応においては有機溶媒への溶解性のコントロールが必要であり、今後、さらに反応基質、反応条件などの検討を行っていく予定である。

<謝辞>

4-フェニルフェノールおよび4,4'-ビフェノールをご提供頂きました本州化学工業株式会社に感謝申し上げます。

参考文献

1) (a) Rienk Eelkema and Ben L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, *127* (39), 13480-13481 (b) Marcin Jasiński, Damian Pocięcha, Hirosato Monobe, Jacek Szczytko, Piotr Kaszyński *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, *136* (42), 14658-14661

2) (a) 「芳香族化合物、その用途およびその製造方法」, 特開 2013-28549, 出願日 2011/7/27, 公開日 2013/2/7. (b) Kelin Li, Lindsay N. Foresee, Jon A. Tunge, *J. Org. Chem.*, 2005, *70* (7), 2881- 2883.

渦電流を利用した非磁性材料判別に関する検討

(機械金属産業部) 上森大誠、鳥飼仁、徳本真一
(電子産業部) 前田裕司

要 旨

本研究では、産業廃棄物処理場等における非鉄金属判別装置の開発を目的として、渦電流を利用することにより、4種類（ステンレス（SUS304）、アルミニウム、真鍮、銅）の非磁性材料が判別可能かどうかの検討を行った。具体的には、渦電流が試験周波数、材質等の因子によって変化することに着目し、各因子が渦電流に与える影響、及びその度合いを実験により検討し、材料判別が可能となる条件の検討を行った。この結果、SUS304は、材料判別ができる可能性があるが、アルミニウム、真鍮は判別できないことが分かった。また、銅は、検討した条件だけで材料判別をすることが難しいが、判別の際に厚さが明確であれば判別できる可能性があることが分かった。

1. 緒言

我が国は天然資源の多くを海外に依存しているため、国内で発生した金属スクラップは貴重な国内資源であるが、資源需給の逼迫により、非鉄金属の海外への流出が発生している。銅を例にとれば、スクラップを原料として製錬所に直接投入するには銅品位が低いために、品位を上げる分離・選別が必要となり、中国等で人手により分離・選別されそのまま現地で使用されてしまうという状況が続いている。以上の背景より、製錬所等で直接使用できる品質の確保と海外の低い作業コストを凌駕できるコストとが両立する分離・選別技術の開発が望まれている¹⁾。

そこで、本研究では、電磁気特性（渦電流）を利用した選別技術に焦点をあて、これにより4種類（ステンレス（SUS304）、アルミニウム、真鍮、銅）の非磁性材料が判別可能かどうかの検討を行った。

2. 実験方法

本研究では、以下の項目に関する検討を行った。

- (1) 渦電流が影響を受ける因子、及びその影響度合いの検討
- (2) 4種類の非磁性材料の判別が可能となる条件の検討

一般的に、渦電流は、試験周波数、コイルと試験体間の距離、材質、形状寸法といった因子によって変化する²⁾。そこで、本研究では、これらの因子を実験パラメータに設定し、パラメータを組み合わせた実験を行うことによって、それぞれの因子が渦電流に与える影響、及びその度合いを検討した。

実験は、以下の手順で行った。

- ① 渦電流が影響を受ける因子を実験パラメータに設定し、パラメータを組み合わせることで実験条件を構成する。実験パラメータを表1に示す。
- ② 実験条件を満足するように、図1に示した実験装置を調整する。実験装置は、励磁コイルと検出コイルを一對に配置し、その間に試験体固定板を配置した。なお、試験体は固定板に両面テープで貼り付けた。また、検出コイルと試験体固定板は可変式にし、コイル間距離、コイルと試験体間距離を調整できる機構にした。
- ③ 励磁コイル側に5Vの交流電圧を印加した時の検出コイル側の電圧値を計測する。

以上の手順を各実験条件で行い、そこで計測された電圧値を比較することによって、渦電流が影響を受ける因子、及びその影響度合いの検討を行った。

表1. 実験パラメータ

試験周波数	100Hz~1000Hz(100Hz間隔で可変)
コイルと試験体間の距離	60mm(固定)
励磁コイル/検出コイル間距離	10mm~50mm(10mm間隔で可変)
励磁コイル/試験体間距離	SUS304、アルミニウム、真鍮、銅
試験体の形状寸法	縦100mm×横100mm×厚さ1.2,3mm(厚さのみ1mm間隔で可変)

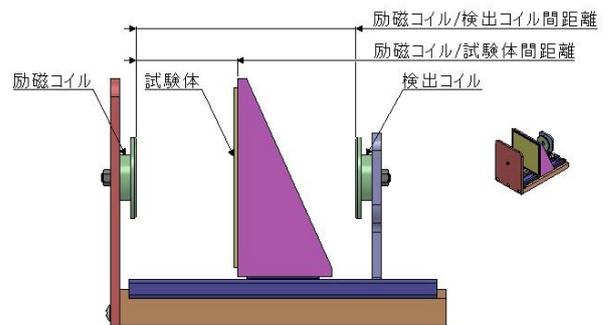


図1. 実験装置

3. 結果

3.1 渦電流が影響を受ける因子、及びその影響度合いの検討

図2に試験周波数と試験体の材質が渦電流に及ぼす影響を示す。図2に示したのは、励磁コイルと試験体間の距離を10mm、試験体の厚さを1mmとしたときの実験結果である。100Hzにおいては、材質ごとの電圧比に差はみられないが、周波数を高くしていくことによってその差が大きくなっていることが分かる。これより、周波数と電圧比の関係に着目すれば、材料判別が可能になるという仮説が成立する。そこで、以下、この仮説の検討を行う。

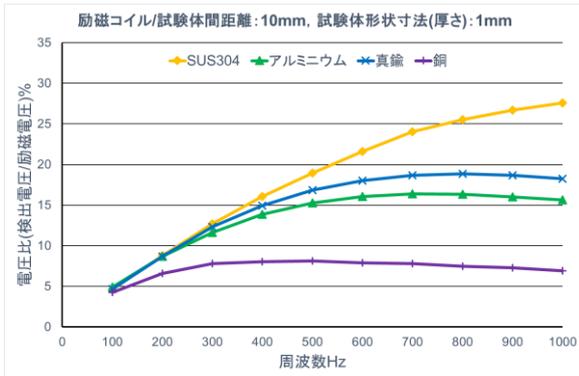
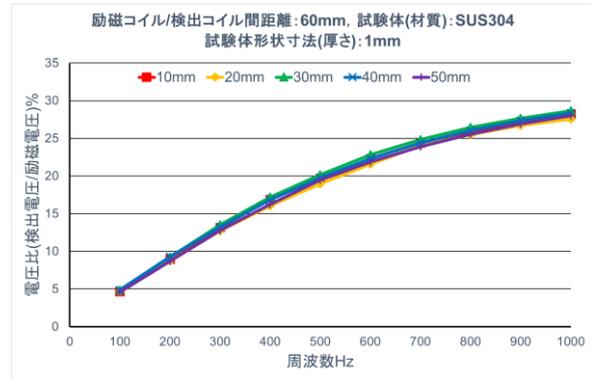


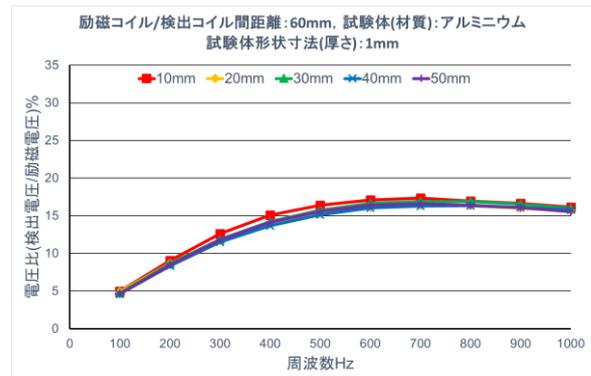
図2. 試験周波数、試験体材質が渦電流（電圧比）に及ぼす影響
 コイルと試験体間の距離が渦電流に及ぼす影響を図3に示す。図3に示したのは、厚さ1mmのSUS304、アルミニウム、真鍮、銅の実験結果である。これより、4種類の材質ともに、コイルと試験体間の距離を変化させても電圧比に明瞭な変化が見られないため、コイル間距離を一定に保てば、コイルと試験体間の距離は渦電流に影響を及ぼさないということがいえる。また、厚さ2mm、3mmの実験結果についても同様のことがいえているために、コイルと試験体間の距離は渦電流に影響を及ぼす因子から排除できることが分かった。

試験体の厚さの影響が渦電流に及ぼす影響を図4に示す。SUS304は、図4(a)より厚さによる変化が見られないため、試験周波数100Hz~1000Hzの範囲では、厚さの影響は無視できるということが分かった。アルミニウムと真鍮は、図4(b)、(c)より、SUS304とは異なり、厚さによって電圧比に差が生じている。表2に示したように、1000Hzの電圧比を比較すれば、厚さが等しい場合、両者には1%の差しかないことが分かる。したがって、アルミニウム、真鍮は、本研究で検討した実験条件のみでは材料判別が難しいことが分かった。銅は、図4(d)より、アルミニウム、真鍮と同様、厚さによって電圧比に差がある。しかし、表3に示したように、アルミニウム、真鍮との比較のため、1000Hzの電圧比を見れば、厚さが等しい場合、4%~11%の差が生じていることがわかる。ゆえに、銅に関しては、アルミニウム、真鍮と同様、厚さによ

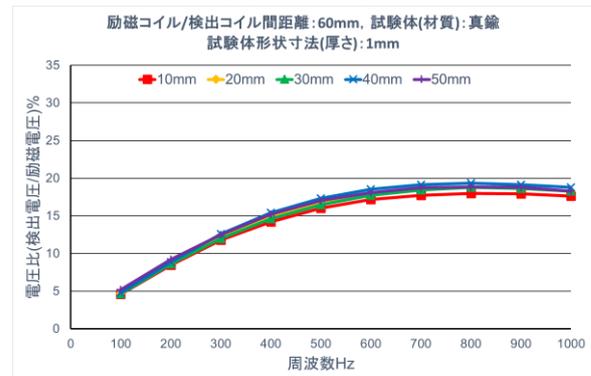
て電圧比は異なるが、その値には差が生じていることが分かった。



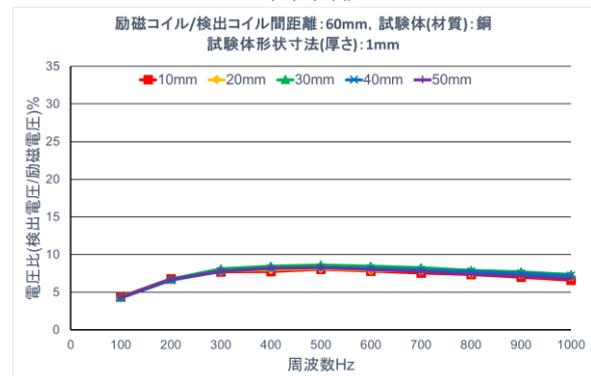
(a) SUS304



(b) アルミニウム

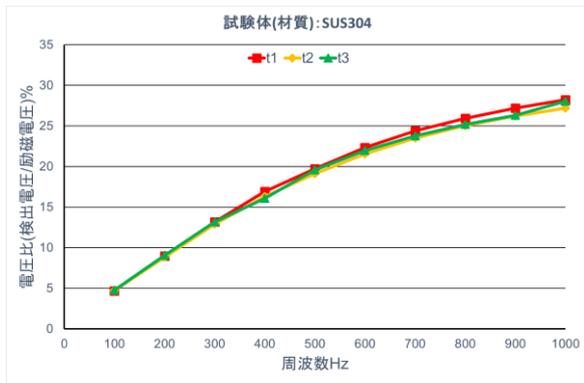


(c) 真鍮

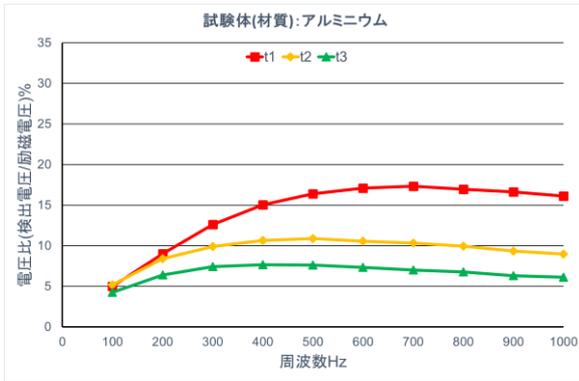


(d) 銅

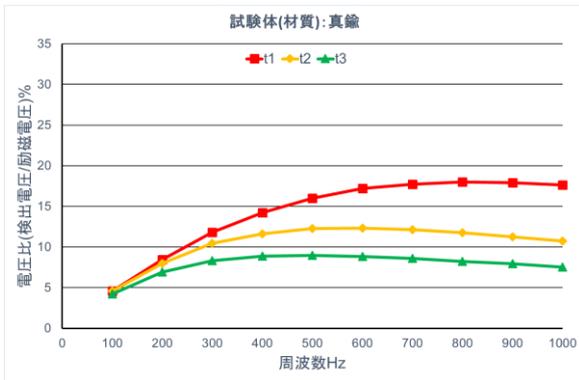
図3. コイルと試験体間の距離が渦電流（電圧比）に及ぼす影響



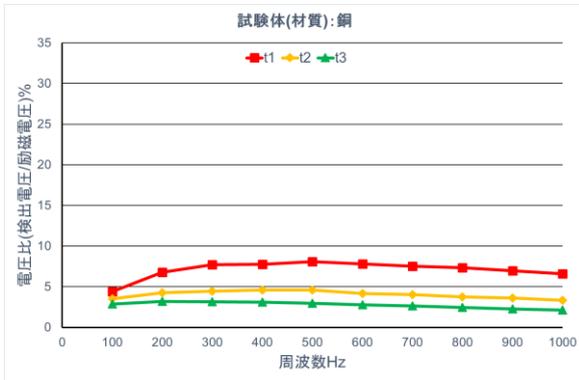
(a) SUS304



(b) アルミニウム



(c) 真鍮



(d) 銅

図4. 試験体の厚さの影響が渦電流（電圧比）に及ぼす影響

表2. アルミニウムと真鍮の電圧比の比較（1000Hz）

厚さ	アルミニウム	真鍮	アルミニウム-真鍮
1mm	16%	17%	-1%
2mm	9%	10%	-1%
3mm	6%	7%	-1%

表3. アルミニウム、真鍮、銅の電圧比の比較（1000Hz）

(a) アルミニウムと銅の電圧比の比較

厚さ	アルミニウム	銅	アルミニウム-銅
1mm	16%	6%	10%
2mm	9%	3%	6%
3mm	6%	2%	4%

(b) 真鍮と銅の電圧比の比較

厚さ	真鍮	銅	真鍮-銅
1mm	17%	6%	11%
2mm	10%	3%	7%
3mm	7%	2%	5%

3. 2 4種類の非磁性材料の判別が可能となる条件の検討

図5は、SUS304、アルミニウム、真鍮、銅の厚さ1mm、3mm (t1、t3)の実験結果を示したものである。励磁コイルに1000Hzの周波数を入力したときの材料判別条件を1000Hzの電圧比±5%と設定すれば、それぞれの材料における判別領域は図5に示した領域となる。この判別領域を数値化したものを表4に示す。表4より、SUS304は、アルミニウム、真鍮、銅の領域と異なっているため、本研究で検討した実験条件で判別できるということになる。一方、アルミニウム、真鍮は、それぞれの領域が共通しているため、判別できないことがわかる。また、銅は、アルミニウム、真鍮と共通した領域が存在するが、表3に示した通り、両者の厚さが等しい場合には4%~11%の差がある。よって、材料判別の際に厚さが分かれば、この差に基づいた判別ができることになる。したがって、銅に関しては、判別前の段階で、厚さの情報を取得するシステム、あるいは厚さを均一に制御するシステムを構築できれば、判別できる可能性があるといえる。

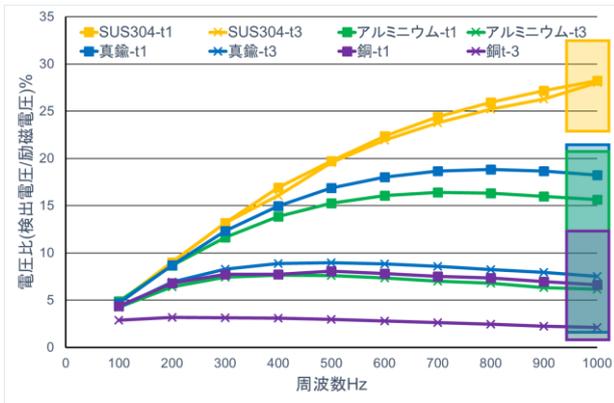


図5. 非磁性材料平板の材料判別が可能となる条件の検討
表4. 判別領域 (1000Hz の電圧比±5%)

試験体の材質	判別領域 (1000Hzの電圧比±5%)	判別可能性
SUS304	23%~33%	○
アルミニウム	1%~21%	×
真鍮	2%~22%	×
銅	1%~12%	△

4. まとめ

本研究では、4種類（SUS304、アルミニウム、真鍮、銅）の非磁性材料平板に対して、渦電流を利用した材料判別の可能性の検討を行った。この結果、以下のことが分かった。

- (1) SUS304 は、本研究で検討した実験条件で材料判別ができる可能性があることが分かった。
- (2) アルミニウム、真鍮は、本研究で検討した実験条件では材料判別ができないことが分かった。
- (3) 銅は、本研究で検討した実験条件だけで材料判別をすることが難しいことが分かった。ただし、銅の場合、渦電流判別をするためには、厚さがキーポイントとなることが分かり、判別前の段階で厚さの情報を取得するシステム、あるいは厚さを均一に制御するシステムを構築できれば、判別できる可能性があるということが分かった。

参考文献

- 1) 財団法人機械システム振興協会 銅系非鉄金属スクラップの高度分離・選別技術に関する調査研究 2009.
- 2) 谷村寛太 絵とき「非破壊検査」基礎のきそ 日刊工業新聞社 2011, p. 85-105.

電気化学測定によるステンレス鋼の耐食性評価

(機械金属産業部) 森 智博、重本明彦
(企画総務部) 時枝健太郎

要 旨

金属製品の耐食性評価に関して、短期間で結果が得られる、あるいは腐食度等の定量的な評価が可能な評価手法が求められている。このような場合、一般的に電気化学的手法が応用されており、和歌山県工業技術センターもその基礎的な知見の蓄積を進めている。そこで、利用頻度が高いステンレス鋼に対して、中性塩化物溶液中における孔食電位測定を実施し、試験電極の適切な作製方法について検討した。数種類の試験電極を試した結果、エポキシ樹脂製埋込式電極において、測定を阻害するすきま腐食の発生頻度が最も少なくなり、文献等と比較して妥当な孔食電位が得られた。

1. 緒言

金属が酸素・酸・水分等を含む環境にさらされるとき、化学反応により腐食損傷する場合がある。腐食による経済的損失は年間数兆円に達するといわれており、耐食性を持った金属材料の開発など、材料や環境を考慮した最適な防食設計が重要である¹⁾。

一方、耐食性の評価といえば、複合サイクル試験、塩水噴霧試験などが一般的であるが、官能評価に加え試験時間が数百時間に及ぶこともあり、試験時間の短縮が望まれている。そのような背景の中、腐食調査の有力な解析方法のひとつとして、電気化学測定が注目されている。一例として、ステンレス鋼などの不動態皮膜を形成する金属表面で発生頻度が高い孔食の評価があり、不動態皮膜が破壊に至ったときの電位を求めることにより、比較的短時間かつ定量的な耐食性の評価が可能となる²⁾。

本報告では、中性塩化物溶液中において、ステンレス鋼の中で利用頻度が高いSUS430、SUS304、SUS316の3鋼種に対して、電気化学測定を用いた耐食性評価(孔食電位測定)を実施し、その有用性を確認することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 電気化学測定の構成

電気化学測定は、ポテンシostatを使った三電極系の測定が一般的である³⁾。三電極系をとることで、腐食反応を見たい試験電極のみの酸化反応を評価できる。本実験では、図1のように基準電極にはAg/AgCl(飽和KCl)、補助電極にはPtを用いた。中性塩化物溶液はNaCl水溶液3 wt%25°Cとした。また、ポテンシostatには北斗電工(株)製HZ7000を使用した。

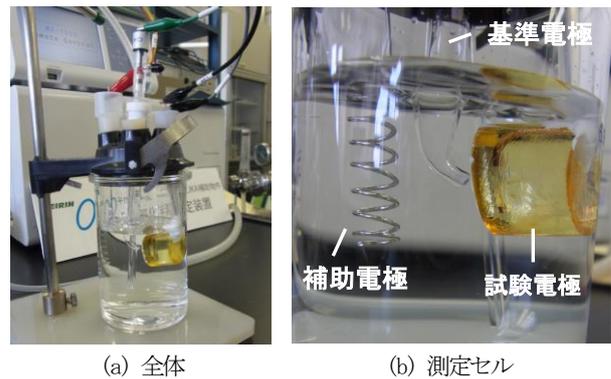


図1. 電気化学測定装置

2.2 試験電極の作製方法

試験電極の作製方法には、いくつか手法があり、いずれも試験領域を1 cm²とし、孔食よりも卑な電位で発生するすきま腐食が起こらないように、絶縁体で試験領域以外をシールする。今回はRTVシリコンゴム、各種シールテープ、エポキシ樹脂製ホルダ、エポキシ樹脂製埋込式電極などを試し、その中ですき間腐食の頻度が一番少なかったエポキシ樹脂製埋込式電極を本実験の測定では採用した。エポキシ樹脂製埋込式電極は、下記に示す順序で作製し、図2のような外観の試験片となる。エポキシ樹脂には丸本ストルアス(株)製スペシフィックス20(冷間埋込式)を使用した。

エポキシ樹脂製埋込式電極の作製手順

- ①ファインカットで試験片を切断
- ②銅線と試験片を接続
- ③樹脂埋め(エポキシ樹脂)
- ④湿式研磨(#180→#500→#800)
- ⑤不動態化処理(50°C20wt%硝酸水溶液に1時間浸漬)
- ⑥RTVシリコンゴムで、試験領域以外を被覆
- ⑦試験前乾式研磨(#1000)



図2. エポキシ樹脂製埋込式電極の外観

2. 3 孔食電位測定

測定は JIS G 0577 に準じ、試験片に使用したステンレス鋼は、(株)ニラコ製 SUS304、SUS316、SUS430 の3種類とした。試験電極を Ar ガスで十分に脱気した NaCl 水溶液中に完全に浸漬し、10 分放置後自然電位から電位を貴側に 20mV/min で掃引し、アノード電流密度 1000 μ A/cm² に達するまで測定した。

3. 結果と考察

孔食電位測定で得られたアノード分極曲線を図3に示す。アノード電流密度 100 μ A/cm² に対応する最も貴な電位を孔食電位と呼び、 V'_{c100} と表記する。孔食電位 V'_{c100} が、貴な電位になるほど、耐食性は良好といえる。図3から読み取った各鋼種の V'_{c100} を表1に示す。SUS316、SUS304、SUS430 の順に耐食性が良いことを示す結果となった。

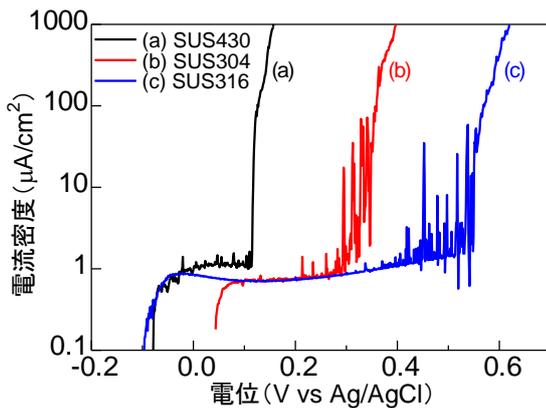


図3. 5 wt%NaCl 水溶液中におけるステンレス鋼のアノード分極曲線

表1. ステンレス鋼の孔食電位測定結果

ステンレス鋼種	孔食電位 V'_{c100} (V)
SUS430	0.13
SUS304	0.36
SUS316	0.57

一般的に腐食を抑制する合金元素として、Cr, Mo, Ni 等が知られている⁴⁾。本実験から得られた結果もこれら合金元素の割合が多い順に孔食電位も並んでいることが確認でき、耐食性について定量的に比較することができた。

試験前後の孔食を電子顕微鏡 (SEM) で観察した像を図4に示す。形状は円形状になるものが多く、サイズは30~70 μ m のものが多く発生していた。

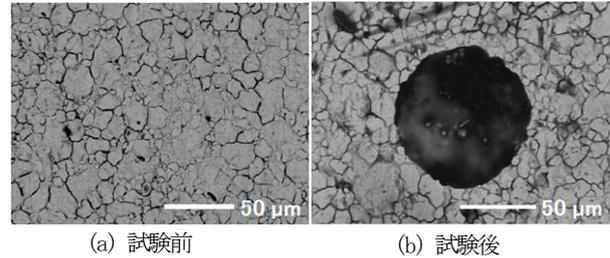


図4. 孔食電位測定前後の試験片表面のSEM像

4. まとめ

中性塩化物溶液中において、ステンレス鋼の中で利用頻度が高い3鋼種に対して電気化学測定を用いた孔食電位測定を行った。腐食を抑制する合金元素の割合が多い順 (SUS316、SUS304、SUS430) に耐食性が良いことが分かった。長時間かかる耐食性試験に比べ、比較的短時間で結果が得られる電気化学測定の有用性を確認することができた。

今後、一般産業用設備、食品加工設備や化学設備などで用いられるステンレス材の腐食原因の解析や材料選択において、電気化学測定による耐食性評価を活用する。特に、有機酸、食塩やアルコール等の複雑な腐食因子が存在する食品中における金属材料の電気化学的な挙動について知見の蓄積をはかる。

参考文献

- 1) 腐食コスト調査委員会, Zairyo-to-Kankyo, 2001, 50, p. 490-512
- 2) Haruhiko, Kajimura, Journal of the Society of Material Science Japan, 2011, 60(9), p. 862-867
- 3) 電気化学会 電気化学測定マニュアル基礎編 丸善出版 2002, p. 13-36
- 4) Tomashov, N. D., MIR Publishers, 1969, 1, p. 37-42

非対称シリコン・マイクロミラーの開発

(電子産業部) 伊東隆喜
(阪和電子工業株式会社) 中家利幸、松井 順、宮本佳明
(学校法人近畿大学) 栗山敏秀

要 旨

我々は外部圧電素子を使った2次元非対称シリコン・マイクロミラーの開発を行った。設計値は低速型(共振周波数が低速軸30 Hzと高速軸600 Hz)、中高速型(共振周波数が低速軸60 Hzと高速軸1000 Hz)の2種類であった。2次元非対称シリコン・マイクロミラーはSOI-MEMSプロセスにより作製し、実装・パッケージングを行った。歩留りほぼ100%であった。低速型の特性は低速軸23.3 Hz、高速軸556.8 Hzであった。リサーチ図形は低速軸と高速軸の励振の干渉による振幅の減衰を防ぐために低速軸と高速軸の位相は90°ずらして投影した。

1. 諸言

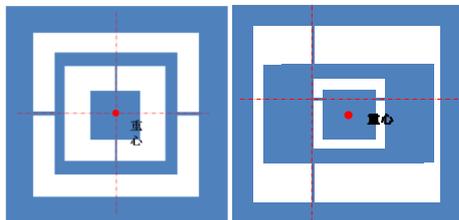
2軸光MEMSスキャナはレーザープロジェクタ、3D計測、バーコードレーザースキャナなどへの応用を目指した開発が盛んになされている。従来の静電2軸光MEMSスキャナは高速共振と大振幅を両立できず、特に低速共振が難しいといった課題があった。

我々は光スキャナの質量分布を非対称にすることで、回転振動系の共振周波数と等しい並進運動を加えるとわずかな駆動力で非常に大きな回転角度を得ることができる非対称シリコン・マイクロミラーの研究を行ってきた¹⁻¹⁴⁾。

本報告では、従来は難しいとされてきた低速共振・大振幅のMEMSスキャナの試作・実装・パッケージングを行ったので報告する。

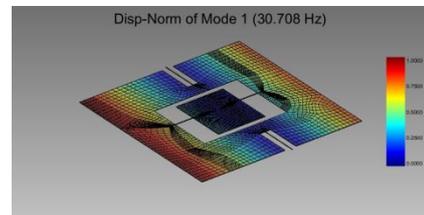
2. 設計

非対称光スキャナの特徴は従来型の2軸光スキャナ(図1(a))に対し、両持ち支持をした質量分布が非対称(図1(b))になっていることである。

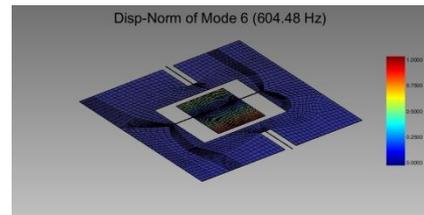


(a) 2軸光スキャナ (b) 2次元非対称光スキャナ
図1 光スキャナの従来型と開発型の比較

2次元非対称シリコン・マイクロミラーの設計仕様は、共振周波数を低周波数走査用では水平方向30 Hzと垂直方向600 Hz、高周波数走査用では水平方向60 Hzと垂直方向1000 Hz、光スキャン角度は $\pm 30^\circ$ になるよ

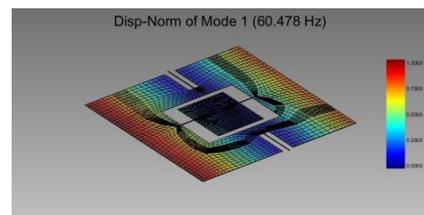


水平方向 (30 Hz)

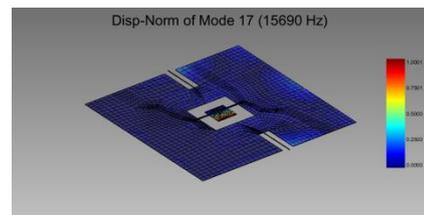


垂直方向 (600 Hz)

(a) 低周波数走査用



水平方向 (60 Hz)



垂直方向 (1000 Hz)

(b) 高周波数走査用

図2 設計した2次元非対称シリコン・マイクロミラーのモーダル解析結果

うにした。設計には Intellisuite(IntelliSense, ver8.7)を使った。図2は設計した2次元非対称シリコン・マイクロミラーのモーダル解析の結果を示す。このシミュレーションは共振周波数に関するモーダル解析であり、結果から固有振動数と振動の様子を確認できる。また、振動の様子は変形の相対位置を示す値で得られる。

3. 結果

設計した2次元非対称シリコン・マイクロミラーはレーザ加工で試作し、様々な励振機構を試しながら、特性を調べた。このようにして得られた結果から2次元非対称シリコン・マイクロミラーの形状を決め、マスクを設計した後にSOI(Silicon on Insulator)プロセスで試作した。図3は試作ウェハを示す。歩留りはほぼ100%であった。ここで試作した2次元非対称シリコン・マイクロミラーの形状は7mm×7mmであった。

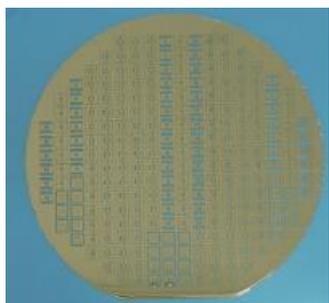


図3 試作ウェハ

2次元非対称シリコン・マイクロミラーは試作ウェハから分離してセラミックパッケージ(京セラ社製)に実装した。図4は実装パッケージの概略図を示す。シリコン・マイクロミラーは圧電素子に固定された後にセラミックパッケージ内に実装され、真空中でシーム溶接により封止を行った。図5は実装画像を示す。図5(a)は2次元非対称シリコン・マイクロミラーをセラミックパッケージに実装した画像、図5(b)はリッド(蓋)を示す。セラミックパッケージのサイズは幅27mm×長さ12.7mm×高さ7.7mmであった。

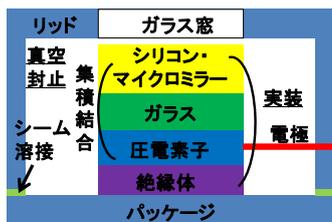
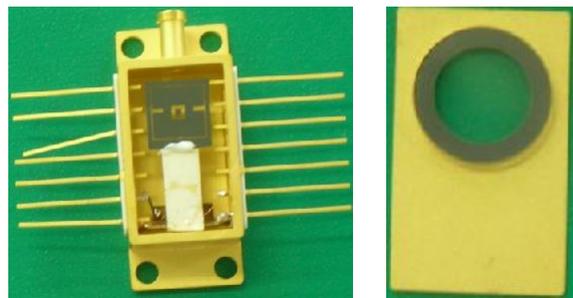


図4 実装パッケージの概略図



(a) 実装画像 (b) リッド

図5 真空封止前の画像

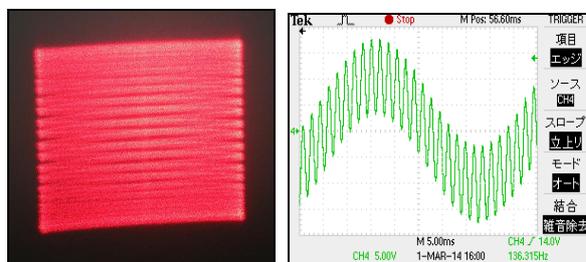
図6は真空封止実装パッケージの走査実験画像を示す。実験に用いた2次元非対称シリコン・マイクロミラーは設計周波数が水平方向30Hzと垂直方向600Hzの低周波数走査用であった。光源には半導体レーザを用いた。実装パッケージからの半導体レーザの走査軌跡を300mm離れたスクリーンに投影した。



(a) 光走査実験 (b) 真空封止実装パッケージ

図6 真空封止実装パッケージの走査実験装置

図7に走査実験画像を示す。駆動条件は垂直方向(23.2Hz, AC21V_{p-p})と水平方向(556.8Hz, AC15V_{p-p})であった。低周波数と高周波数の駆動信号の位相差90°としたところ、垂直方向の走査軌跡が22本になることが確認できた。光スキャン角度は±3.8°であった。光スキャン角度が小さくなったのは今回実装した圧電素子の振幅幅が小さかったためだと考えられる。共振周波数は図2に示したモーダル解析の結果とほぼ一致していた。



(a) リサーチ図形 (b) 駆動波形

図7 走査実験画像(低周波数23.3Hz、高周波数556.8Hz)

5. まとめ

非対称シリコン・マイクロミラーの実用化のために、SOI-MEMS を試作し、実装パッケージングを行い、非対称シリコン・マイクロミラーの設計と製作プロセスを確立した。

参考文献

- 1) T. Itoh et al. 2D Asymmetric Silicon Micro-Mirror Fabricated with Anodic Bonding between an Ultra-Silicon Film by laser Micro-Processing and a Glass Substrate. IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines. 2014:134:8:247-252.
- 2) T. Itoh et al. 2D Asymmetric Silicon Micro Mirrors Fabricated by Anodic Bonding of a Laser Micro Processing Ultrathin Silicon Film on a Glass Substrate. The 30th SENSOR SYMPOSIUM. 2013:5PM3-PSS-027.
- 3) T. Kuriyama et al. Electrostatic Field Distribution Measurement Using MEMS Micro-mirror array. Technical Digest of the 30th Sensor Symposium. 2013:5PM3-PSS-061.
- 4) K. Yamada et al. A Glass-Like Retinal Display Asymmetric Silicon Micro-Mirror. IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines. 2009:129:2:35-40.
- 5) T. Kuriyama et al. Electrostatic Field Distribution Measurement Using MEMS Micro-mirror array. Technical Digest of the 30th Sensor Symposium. 2013:5PM3-PSS-061.
- 6) T. Kuriyama et al. Electrostatic Field Distribution Measurement Using MEMS Micro-mirror array. IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines. 2014:134:12:378-384.
- 7) K. Yamada et al. A novel asymmetric silicon micro-mirror for optical beam scanning display. Proc. MEMS 98, IEEE. 1998:110-115.
- 8) 山田等. 非対称シリコン・マイクロミラーを用いためがね型網膜ディスプレイ. 電学論C. 2003;123:1-6.
- 9) Light beam scanner using large electrostatic force. United State Patent. 5959760.
- 10) W. O. Davis et al. MEMS-based pico projector display. IEEE/LEOS International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics. 2008:31-32.
- 11) E. Kawasaki et al. Application of the Optical MEMS scanner "ECOSCAN" for Pico Projector. The 16th International Display Workshops. 2009.
- 12) A. Ishizuka et al. Development for 2-axis electromagnetic driving MEMS mirror. IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines. 2010:130:4:113-117.
- 13) A. Ishizuka et al. Development for 2-axis electromagnetic driving MEMS mirror. Electronics and Communications in Japan. 2011:94:11:18-23.
- 14) H. Ra et al. Two-Dimensional MEMS Scanner for Dual-Axes Confocal Microscopy. J. Microelectromech. Syst. 2007:16:4:969-976.

パルスアーク放電によるイオン液体中への鉄ナノ粒子合成

(機械金属産業部) 重本明彦
(化学産業部) 多中良栄、大崎秀介

要 旨

カチオンとアニオンから成る有機化合物塩であるイオン液体は真空環境下においても、揮発しないなどその性質が注目されている。そこで、真空中に保持したイオン液体に対して、真空蒸着法の一つであるパルスアーク蒸着法によって鉄原子を打ち込み、鉄ナノ粒子を合成した。用いたイオン液体には市販されている BmImBF_4 を使い、鉄ターゲットを1回/秒の割合で8000回放電させて、試料を作成した。次に得られた試料を大阪大学に持ち込み、透過型電子顕微鏡観察と元素分析により、直径数 nm の鉄ナノ粒子を確認することができた。

1. はじめに

カチオンとアニオンから成る有機化合物塩であるイオン液体はその性質が注目されている。例えば、イオン伝導性や、室温において液体である低融点があげられるが、なかでも蒸気圧はほとんど無視できる程、小さく、ターボ分子ポンプで減圧を保った真空環境下においてさえ液体を示す^{1),2)}。

これらイオン液体中において様々な化学反応を用いて金属ナノ粒子の合成が行われている³⁾。その一方で、化学反応時に起こる副生成物によって、ナノ粒子表面の酸化や粒子間での凝集を起こすため、これらを防ぐための物質(reducing agent)が必要となる。例えば、イオン液体 BmImBF_4 の中で反応前駆体として、 AgX ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{OTf}$)、酸化銀 AgO を用いてナノ粒子合成反応を起こすことができるが、この場合、副生成物として水が発生するため、水の影響を減らすために水を導入する必要がある⁴⁾。

そこで、大阪大学の桑畑と鳥本らは、イオン液体が真空環境下でも液体のままである特徴を生かして、真空チャンバー内でイオン液体に対してスパッタリング蒸着を行った。その結果、reducing agent を用いることなしにイオン液体中において金属ナノ粒子が安定に存在することを示した^{5),6)}。

本研究では、真空蒸着を用いてのナノ粒子合成に BmImBF_4 同様によく用いられるイオン液体 BmImPF_6 に対し、同軸型パルスアーク放電蒸着装置を作製し、鉄イオンを注入した。こうして得られた試料に対して、透過型電子顕微鏡(TEM)による撮影や、X線光電子分光測定による表面の元素分析を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験

図1にパルスアーク蒸着装置の概要を示す。70V

のバイアス電圧をかけた円筒状アノードに対して、中心軸上に金属カソードを設置する。更にカソード近辺にトリガ電極を導入し、5kV のパルストリガをかけると、それが引き金となってアノード-カソード間で放電が起こる⁷⁾。実際には両電極間はコンデンサバンクで繋がっているので、放電はコンデンサバンクの電荷が放出される一瞬だけ起こる。このパルスアーク放電を用いた理由はアーク放電においてはスパッタリング法と比較して金属プラズマの運動エネルギーを大きくすることができ、更にアルゴンなどの雰囲気ガスを必要としないことから、より高真空環境下、つまり清浄な環境下での金属ナノ粒子合成が期待できるからである。加えてアーク放電をパルス化することで、パルス回数によって金属イオン濃度を制御できるといった利点も併せ持っている。

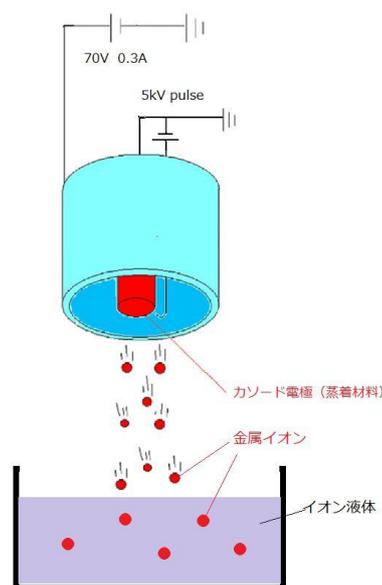


図1 パルスアーク蒸着装置の配置図

次に試料作製条件であるが、10Pa の真空環境下で、鉄カソード電極を 8000 回パルス放電させてサンプルを作成した。この時の放電電圧は 70V、サンプルへのイオン電流は 1 パルスあたり最大 0.15 μ A であった。

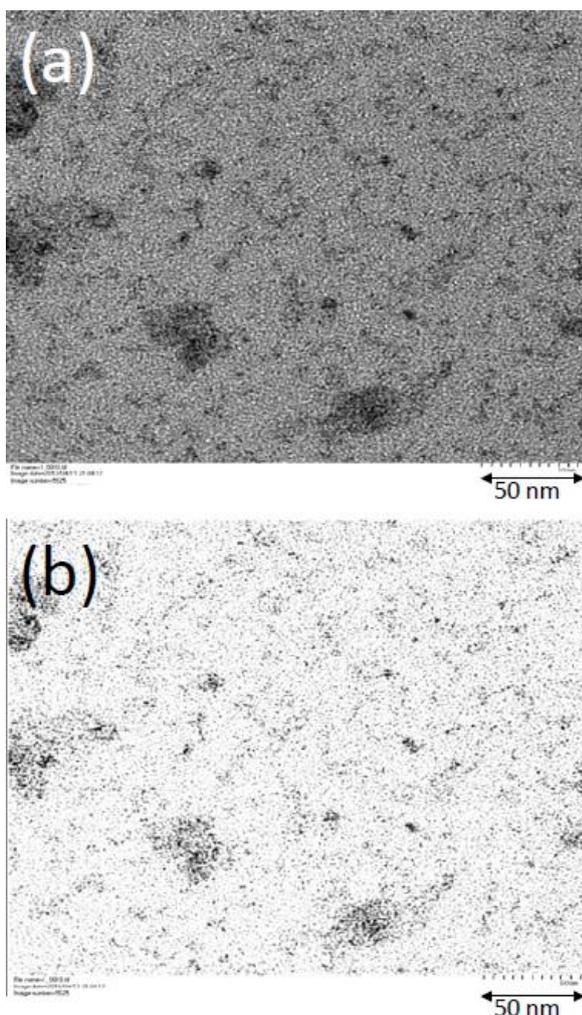


図2 イオン液体中の鉄ナノ粒子TEM像
(a: TEM 画像 b: 2値化処理画像)

3. 結果と考察

得られた試料を大阪大学の桑畑研究室に持ち込み、グリッドに試料を塗布して、TEM イメージを撮影した。同時に付属しているエネルギー分散X線分析 (EDX) で元素分析を行ったところ、グリッド等の電極材料であるアルミ、銅、更に表面吸着している酸素に加えて、イオン液体の構成元素である炭素、窒素、リン、フッ素とイオン注入した鉄のみが観測された。

また、得られた透過型電子顕微鏡画像を図 2 (a) に示す。

このグレースケールで得られたイメージに対して、コンピュータソフト (Igor Pro) を用いて粒子径測定マクロ処理、つまり 2 値化を行い、粒子と判別された領域の面積測定を行った。2 値化を行ったイメージを図 2

(b) に示す。この一連の処理によって得られた粒子を円形とみなし、粒度分布を計算したものが表 1 である。製造条件が異なるために一概に比較できないが、参考文献³⁾によるとアルゴンスパッタによる金属ナノ粒子 (Au, Ag, Pt) の粒子径が 3 ~ 10 nm 程度である。一方、表 1 より今回得られたナノ粒子のうち、粒子の 90% 以上が、粒子径 1 ~ 3 nm の間にいることが分かる。

表 1. 2 値化した TEM 像から得られた粒度分布

直径 (nm)	粒子数 (個)
1 以上 3 未満	4493
3 以上 9 未満	453
9 以上 18 未満	33
18 以上	5

次に光電子分光測定を用いて、試料表面の元素分析を行った。励起光源は Al K α 線 ($h\nu = 1486.6$ eV)、スペクトル分解能は 1 eV である。また、測定直前に試料表面に吸着したガス原子を取り除くためにアルゴンスパッタを 5 秒ほど行った。

得られた光電子スペクトル (図 3) によるとイオン液体 BmImPF₆ の成分である炭素、リン、窒素、フッ素に加えて鉄の 2p ピークが結合エネルギー 710 eV から 720 eV にかけて観測されており、試料中に鉄を含んでいることが分かる。

今後、放電条件による粒子径の制御と、その時の金属元素の電子状態の観測を中心に研究を進めていく。

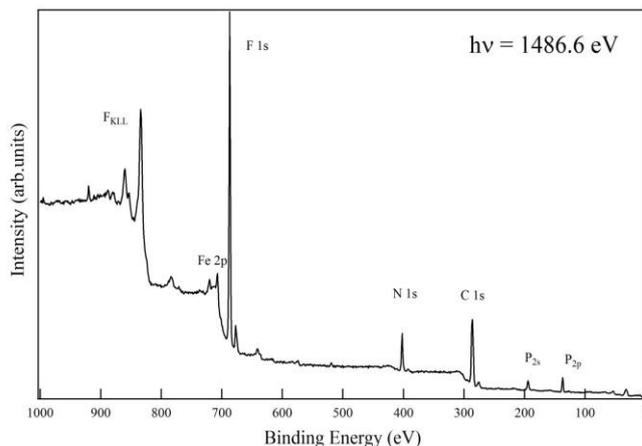


図 3 光電子分光スペクトル

謝辞

大阪大学の吉井一記氏と桑畑進教授には透過型電子顕微鏡撮影とイオン液体中のナノ粒子全般に関する御指導を頂いた。また、(独) 産業技術総合研究所 関

西センターの茶谷原昭義上級主任研究員にはパルス
アーク放電装置についてご指導いただいた。この場を
借りて御礼申し上げる。

参考文献

- 1) イオン液体の科学 丸善 2012
- 2) J. S. Welkes and Michael J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1992, 965
- 3) J. Dupont and J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 1780-1804.
- 4) E. Redel, R. Thomann and C. Jaiak, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 14-16.
- 5) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 243117.
- 6) K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata and T. Torimoto, *Chem. Commun.*, 2008, 691-693.
- 7) C. Heck, A. Chayahara, Y. Horino, R. M. N. MIRANDA, M. M. MIRANDA and M. N. BAIBICH, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 42, 2003, pp. 4457-4458

ミニチュアバスタブ金型へのフッ素ドーピングDLCの応用

(機械金属産業部) 重本明彦、森 智博
(企画総務部) 時枝健太郎、
(株式会社保田鉄工所) 保田将亨、田辺芳和、小藪 健

要 旨

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)コーティングは、表面の摩擦を低減し、耐摩耗性を付与するために表面コーティングとして用いられている。このコーティングをミニチュアバスタブにおけるめっき処理の代替利用を試みたが、材料であるFRP樹脂と金型表面間において凝着が発生し、離型性に課題があることが分かった。そこで、DLC成膜工程にフッ素ドーピングを追加し、表面における離型性の向上を試みた。得られた試料に対し、光電子分光測定によって炭素とフッ素原子の比を、離型性の尺度として表面における水の接触角を測定した。最終目標とするプレス回数には届かなかったものの、一定の離型性の向上は確認できた。

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)コーティングは表面の摩擦を低減し、耐摩耗性を付与するために自動車のエンジン部品やアルミ用の切削工具など、多くの機械部品の表面処理として用いられている¹⁾。更に、近年においては真空チャンバー内でコーティングを行い、かつ主成分が炭素であることから、そのクリーンさにも注目が集まっている。しかしながら、樹脂成型金型へ適用した場合、樹脂とDLC間に凝着が発生し、問題となるケースがあることが分かっている。今回、FRP樹脂製バスタブ成形用金型へ応用するために、離型性向上のためのフッ素ドーピングDLCコーティング^{2),3)}を金型に施し、FRP成形実験によって離型性向上について評価を行った。



図1 ミニチュアバスタブ金型

2. 実験と結果

今回、試験金型として300mm×400mm×250mm程の大きさのミニチュアバスタブ金型(SKD11)を用意した(図1)。この金型をコーティングするために、プラズマベースイオン注入法(Plasma Based Ion Implantation)によるDLCコーティング装置を導入した(図2)⁴⁾。この装置の特長は、金型のような重量物をコーティングするために台車ごと真空チャンバー内に設置可能な構造となっており、さらに電極は下から電磁チャックで押し上げるように設計されている点である。一般的に大型の金型をコーティングする場合は、上から電線を接地することが多い。この方式に対し、今回使用した装置は、下から電極を当てることから、金型上面における電位勾配を減らし、表面により均一なコーティング膜が形成されることが期待される。

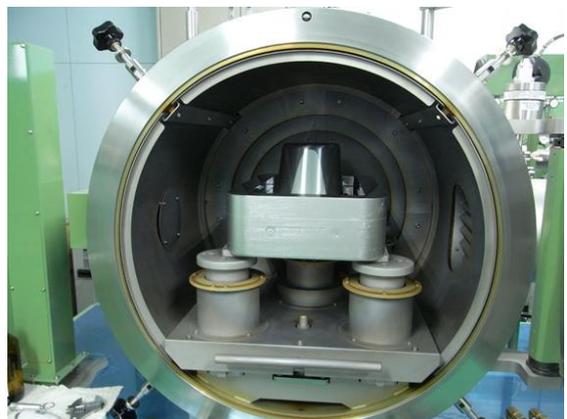


図2 金型を真空チャンバーに設置した状態

一方、小型の食器金型を用いて予備試験を行ったところ、DLCコーティングの剥離が生じ、成形そのものを行うことができないことがわかった（図3）。



図3 DLCの剥離（丸で囲った部分）

そこで、DLC表面の離型性を上げるためにフッ素ドーピングを行った²⁾。このDLCに対するフッ素ドーピングは CF_4 、 C_4F_8 等の炭化水素系ガスを用い、その最適なドーピング量を調べるためにフッ素ドーピング量をX線光電子分光測定における「炭素1sピーク面積」に対する「フッ素1sピーク面積」で評価し、一方、離型性についてはDLC表面に対する水の接触角で評価した。

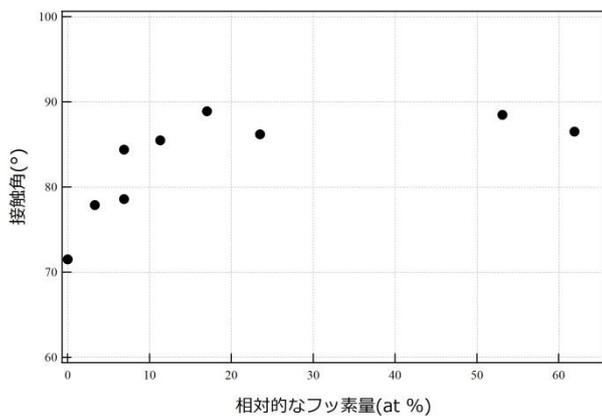


図4 フッ素量と接触角の関係

また、薄膜の密着性は一般的にナノインデントによるスクラッチ試験などによって評価されるが、その試験力オーダーが実際にかかる負荷より著しく小さく測定自体が難しい。そこで、ロックウェル硬度試験によって簡便に密着性を評価した（図5）。これは、ロックウェル硬度試験（Cスケール）圧痕の剥離状態によってDLCと金型基材との間の密着性を評価するものである。この評価方法は定性的ではあるものの、現場でも測定を簡単に行うことができるため、公設試が中心となって勉強会を行っている⁵⁾。

この密着性評価はドイツ技術者協会(VDI)や国際標準

化機構(ISO)でも採用されており、圧痕における膜の亀裂状態やその剥離部分の面積でおおまかなグレードが決められている^{6),7)}。

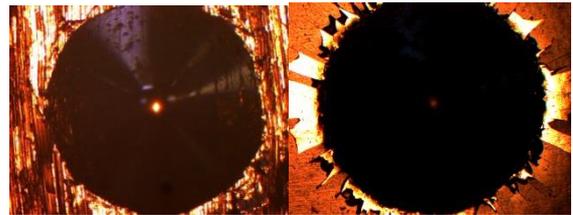


図5 フッ素ドーピングDLCの圧痕（左）と剥離した例（右）

こうして、フッ素ドーピングDLC膜において、基材とDLC膜間の密着性とDLC膜の最表面における離型性の向上を検討し、実際に500トンプレス機を用いて成形実験を行ったところ、DLCの剥離なく成形できた（図6,7）。



図6 プレス成型の様子

しかしながら、問題なく成形ができるのは最大10個程度であり、その後、DLC膜のバスタブ成形物への凝着が見られた。理由として、成形時は150℃まで温度を上昇させるので、DLC表面のフッ素が脱離する可能性が考えられる。

そこで、成形物に凝着している面を両面テープに張り付けて成形品より剥ぎ取り、その成形物と接していた面をX線光電子分光(XPS)⁸⁾により、表面分析を行った。



図7 試作したバスタブ成形品

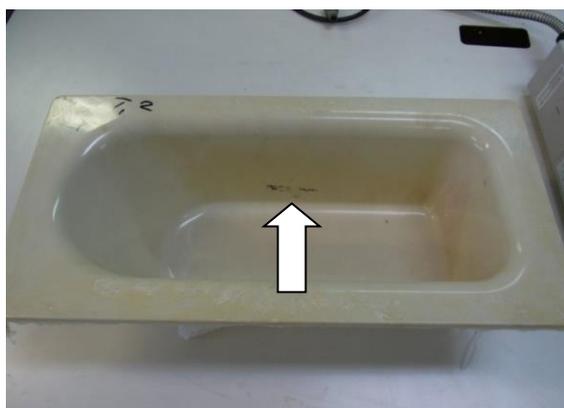


図8 凝着したDLC片 (矢印の先)

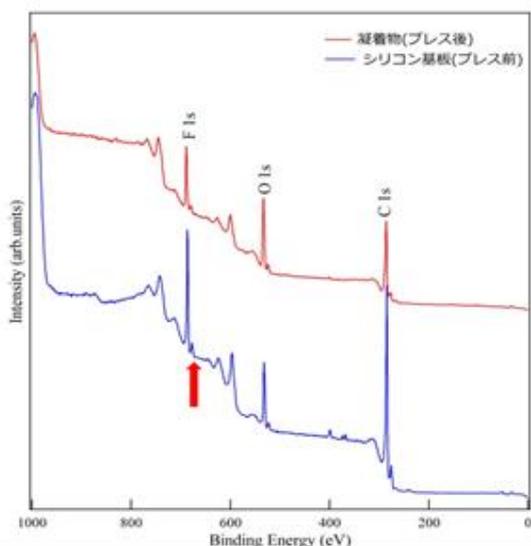


図9 凝着物のXPS分析

図9にその表面分析の結果を示す。上のスペクトルが今回得られた凝着物の測定データである。その下には、フッ素ドーブDLC蒸着時にチャンバー内にいれておいたシリコン基板の上に蒸着された比較サンプルを

測定したものである。これら2本のスペクトルを比較すると、比較サンプルと同様に、凝着物を測定したスペクトルにおいても結合エネルギー700eV付近にあるフッ素1sピークがはっきりと確認され、プレス実験を行ってもDLC表面にフッ素が残っていることが確認された。

3. まとめ

FRPプレス加工用のミニチュアバスタブ金型に対して、フッ素ドーブDLCコーティングを施し、成形実験を行った。その結果、プレス成形は可能になった。製品としての耐久性を改良するために今後も研究開発を行っていく。

尚、一連の研究は経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業「FRP樹脂成形金型用DLC膜とその大型化技術の開発」(H23年度～H25年度)によって行われた。

参考文献

- 1) 高機能化のためのDLC成膜技術 2007 日刊工業新聞社
- 2) 黒河内昭夫、和田健太朗、森田寛之、西口晃、埼玉県産業技術総合センター研究報告 第5巻 2007 No. 13
- 3) Y. Haruyama, Y. Kang, M. Okada, S. Matsui, J. ele. spec. relat. phenom. 2011, 184 276-279.
- 4) Y. Nishimura, A. Chayahara, Y. Horino, Y. Yatsuzuka, Surf. Coat. Tech. 2002 156, 50-53.
- 5) 三浦健一、國次真輔、メカニカルサーフェステック 2014 8月号 (in press)
- 6) VDI 3198, September 2003.
- 7) ISO 26443(2008) 「Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -Rockwell indentation test for evaluation of adhesion of ceramic coatings」
- 8) K. Kanda, N. Yamada, K. Yokota, M. Tagawa, M. Niibe, M. Okada, Y. Haruyama, S. Matsui, Diam. Relat. Mater., 2011 20 703-706

和歌山県工業技術センター研究報告（平成 25 年度）

平成 27 年 3 月

編集・発行 和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉 60 番地

TEL (073) 477-1271

FAX (073) 477-2880

印刷所 株式会社 協和

TEL (073) 483-5211

FAX (073) 482-9844



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター