

# 非クロム革の染色に関する研究

田口義章\*， 元吉治雄\*

## 要 旨

環境問題から非クロム革が普及し始めているが、染色性や染色堅ろう性にまだ問題があり改善が望まれている。そこで、染料添加方法及びカチオン剤処理の効果について検討した。染料の分注添加及びカチオン処理により濃色となるが、クロム革に比較してかなり淡色であった。また、湿潤下での染色堅ろう性が低く、今後さらに検討する必要がある。

## 1. 緒言

クロム鞣しは高品質の革が得られるが、排水や廃棄物が環境問題の一因となる。非クロム鞣し技術の開発も進められているが、濃色及び染色堅ろう性が得られない欠点がある。本研究では、濃色で染色堅ろう性である非クロム革の開発が目的に、今日広く行われている酸性染料染色法の改良試験を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料革

非クロム床革及び対照のクロム床革（両者とも厚さ：2.5mm）を18cm×25cm片に裁断し、2枚1組を1実験に供した。

### 2.2 染色方法

酸性染料としてDerma Black, Derma Red BG50, Derma Blue BJM (Clariant社製)を用い、供試革と所定の液を試験太鼓に入れて回転速度16rpm/min, 水温35で処理した。

染色条件は、染料添加法：1回で全量、2/3と1/3に分注、3/4と1/4に分注、カチオン剤：加脂剤（カタリックスGS）、固着剤（デルマフィックスS）、カチオン剤量：無添加、0.5%、1.0%とし、表1の組み合わせで行った。

染色処方は以下のごとくである。

水戻し：1000%水で10分間回転。

下染め染色：500%水にX%の染料を添加して60分間回転。

定着処理：染色浴に10%ギ酸溶液を2%を添加して20分間回転。

水洗：1000%水で10分間回転。

カチオン処理：500%水にZ%の加脂剤又は固着剤を加えて20分間回転。

水洗：1000%水で10分間回転。

表1 染色条件

試験	染料添加法		加わ剤の種類	加わ剤の使用量 (%)
	下染め	上染め		
1	1	0	—	—
2	2/3	1/3	—	—
3	2/3	1/3	カタリックスGS	0.5
4	2/3	1/3	カタリックスGS	1.0
5	2/3	1/3	デルマフィックスS	0.5
6	2/3	1/3	デルマフィックスS	1.0
7	3/4	1/4	—	—
8	3/4	1/4	カタリックスGS	0.5
9	3/4	1/4	カタリックスGS	1.0
10	3/4	1/4	デルマフィックスS	0.5
11	3/4	1/4	デルマフィックスS	1.0

上染め染色：500%水にY%の染料を添加して60分間回転。

定着処理：染色浴に10%ギ酸溶液を0.5%を添加して20分間回転。

水洗：1000%水で10分間を2回。

乾燥：つり干し。

### 2.3 染色性の評価

革の色濃度：分光即色計により黒色は600nm, 赤色は550nm, 青色は600nmにおける分光反射率(R%)から  $K/S = \{ (100 - R)^2 / 2R \} / 100$  を算出し、色濃度の指標とした。

### 2.4 染色堅ろう性の評価

摩擦堅ろう度試験：JIS K6547による乾燥, 湿潤, 酸性汗・アルカリ性汗, 汗試験：JIS L0848による酸性汗・アルカリ性汗, 洗濯試験：JIS K6552によりドライクリーニング・ウェットクリーニングを行った。革と

\* 皮革分場

白布の試験前後の色差からJIS L0804, L0805より変退色と汚染の等級を求めて評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 染色性

染色革の色濃度 (K/S) を図1に示す。各色とも下染めで全量を添加し、その後のカチオン処理を行わない No. 1に比べ、分注しただけでも濃色となり、(No. 2, 7), カチオン処理により更に濃色となる傾向が認められる。しかし、分注方法及びカチオン剤の種類と量の効果は明確でなかった。また、非クロム革はクロム革よりもかなり淡色であった。

#### 3.2 染色堅ろう性

当然のことながら、淡色の方が染色堅ろう性が良好となり、本報では非クロム革とクロム革の比較検討は行わなかった。

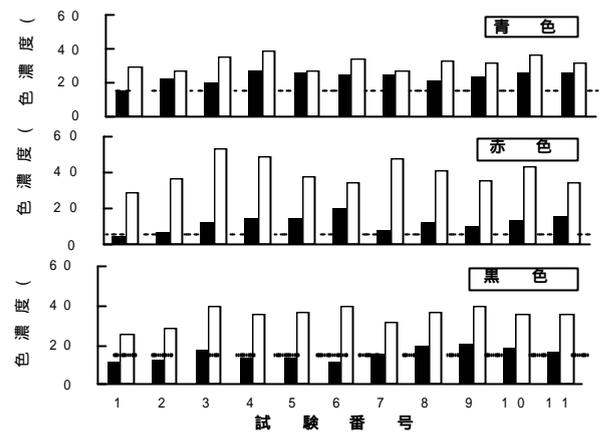


図1 色濃度

(□ : 非クロム革, ■ : クロム革)

摩擦堅ろう度を図2 (乾燥), 図3 (湿潤), 図4 (酸性汗) 及び図5 (アルカリ性汗) に示す。

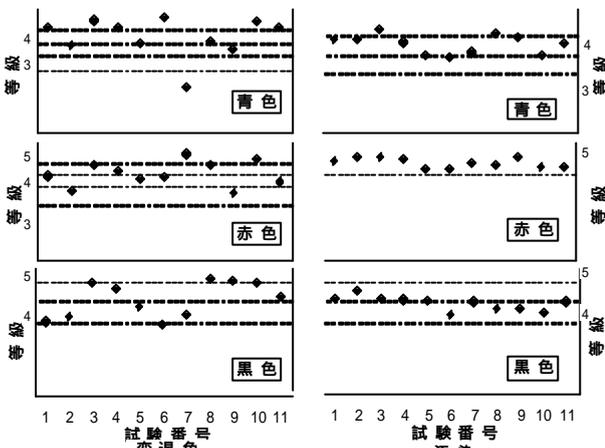


図2 乾燥摩擦堅ろう度

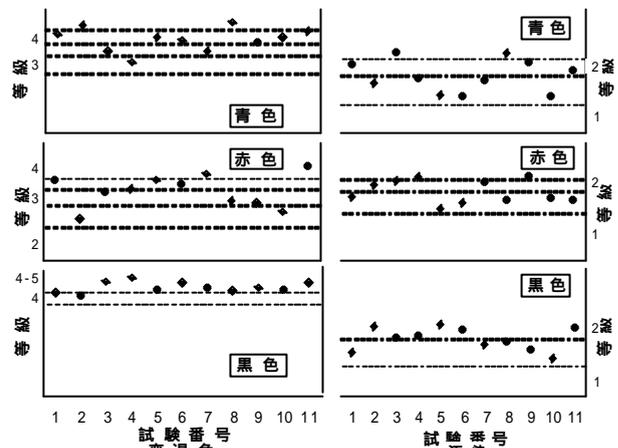


図3 湿潤摩擦堅ろう度

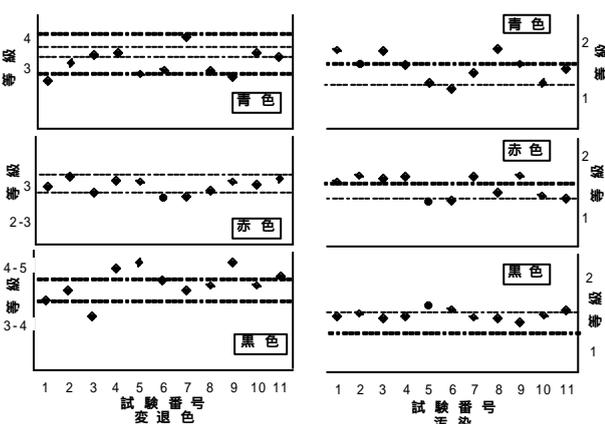


図4 酸性汗摩擦堅ろう度

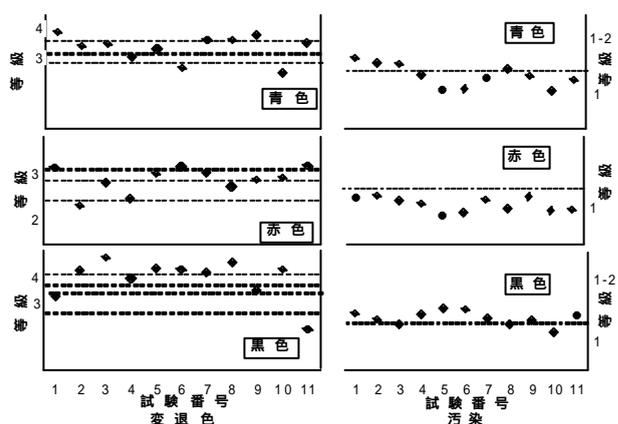


図5 アルカリ性汗摩擦堅ろう度

乾燥摩擦：青色のNo. 7の変退色以外は全てが3-4級以上と堅ろう性が大きで、条件間の差異は少なかった。湿潤・酸性汗・アルカリ性汗摩擦：各項目

とも変退色が高い等級を示す条件は染料間で異なり、染料添加方法及びカチオン処理の効果は明確でなかった。また、いずれも汚染が2級あるいはそ

れ以下で、実用上問題があり更に検討が必要である。

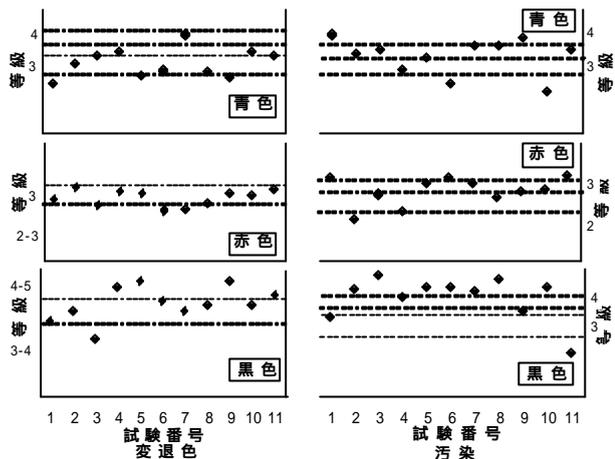


図6 酸性汗試験

汗試験の結果を図6（酸性汗）及び図7（アルカリ性汗）に示す。

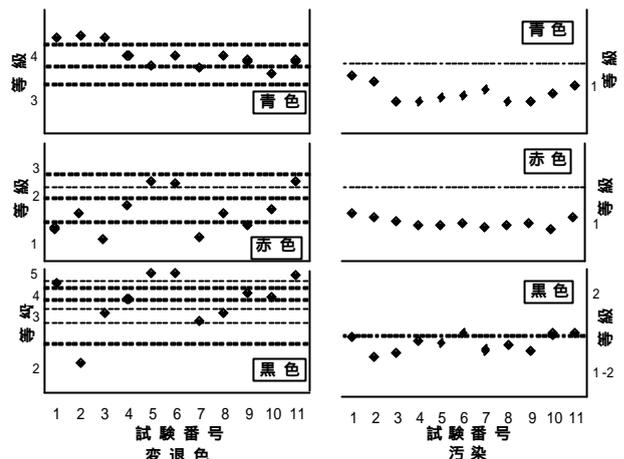


図7 アルカリ性汗試験

酸性汗：黒色は変退色・汚染とも3 - 4級が得られたが、赤色は3級以下の条件がほとんどであった。  
アルカリ性汗：各色とも全ての試験で汚染が1 - 2級以下でJIS規格を満たすことができず、処方改良

の効果が認められなかった。

洗濯試験の結果を図8（ドライ）、図9（ウェット）に示す。

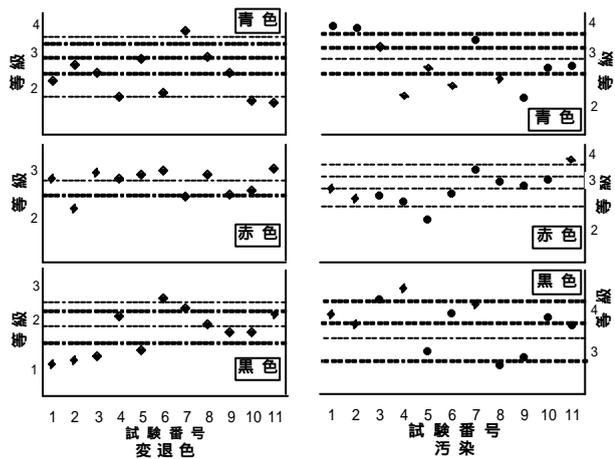


図8 ドライクリーニング

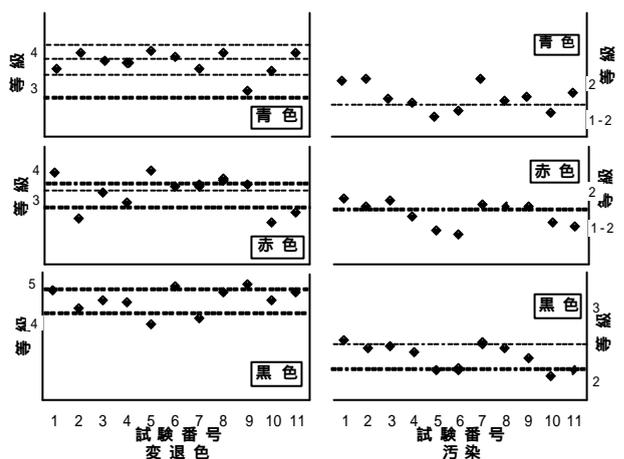


図9 ウェットクリーニング

両者共に色によって傾向が異なるだけでなく、等級の範囲が広くて要因効果に一致した傾向を見いだすことが出来なかった。ドライクリーニングでは変退色、ウェットクリーニングでは汚染の等級が低く、改良が必要である。

#### 4. まとめ

濃色で染色堅ろう性のある非クロム革の開発を目的に、酸性染料による染色について、染料の添加方法及びカチオン剤（加脂剤，固着剤）処理の効果について検討した。

1) 染料を一度に添加するよりも、分注すること

の方が濃色が得られる。

2) これにカチオン剤処理を行うとより濃色になる。

3) 染色堅ろう性に関しては、色（染料）によって差異があり、添加方法及びカチオン剤処理の効果を明確に出来なかった。

4) 水（湿潤）系での染色堅ろう性が満足できるものでなく、更に改良が必要である。

#### 5. 参考文献

田口義章, 元吉治雄 和歌山県工業技術センター, 平成12年度研究報告書, p6 (2001)

# インクジェットプリントの皮革への応用

由良 好史\*<sup>1</sup> 解野 誠司\*<sup>2</sup>

## 要旨

インクジェットプリントは紙、布帛等に用いられている。この技術を皮革素材に導入するための基礎知識を得るため、4種類の仕上げ革を用い、印捺性を改良する一方法としてコロナ放電処理を検討した。その結果、コロナ処理回数20回で浸透性は30日持続する。未目止め革は前処理10回、目止め革で30回以上で浸透性が高く、ブリードの発生も抑制できた。シアン、マゼンタ及びブラックの発色性は処理30回以上で高くなり前処理に有効であると確認できた。

### 1 はじめに

インクジェットプリントは多品種小ロット、クイックレスポンス、省力化に対応が可能な色柄形成の技術であり、紙、フィルム及び布帛等を対象として用いられている<sup>1)</sup>。近年、皮革素材を対象とした特許等も出始めているが、その殆どは素材に受液層を形成し、その上に印捺する方法である。本報告では、皮革素材の印捺性を改良する一方法として、コロナ放電処理<sup>2)</sup>を検討した。キップクロム革の仕上げ工程の乾燥以後の4種類の仕上げ革を用い、放電処理により浸透性を向上させ、水性ピグメントレジン系インクで印捺し、印捺結果等から基礎的知見を得た。

### 2 実験方法

#### 2-1 試料作成

供試革はキップ半裁革を用いて、仕上げ工程の乾燥後の目止め剤の塗布前の未目止め革、目止め剤塗布後の目止め革、水性仕上げ剤を塗布した水性仕上げ革及びラッカー仕上げしたラッカー仕上げ革の4種類を作成した。

#### 2-1 前処理方法

前処理法としてコロナ放電装置で放電領域を被処理物を通過させる。今回用いたコロナ放電処理装置の電極の形態は線対円筒型コロナ放電で、実験条件は電極間隙3mm、放電出力1KW、処理速度1m/minである。

#### 2-3 試験用インクジェットプリンタ

機器、システム：エクスセルジャパン製「画匠」

吐出ヘッド：DOD方式

ペイント速度：500mm/秒

ペイントサイズ：64.5×100cm

解像度：120dpi

#### 2-4 放電処理効果の経時変化

供試革は目止め革、水性仕上げ革及びラッカー仕上げ革の一定部位を用い、前処理回数を2回及び20回行った。各供試革の処理前、処理直後、7日後及び30日後の接触角および浸透時間を接触角計（協和界面科学製）で測定した。なお、接触角等測定には蒸留水を用いた。

\*<sup>1</sup>皮革分場、\*<sup>2</sup>生活産業部

### 2-5 皮革の部位間における浸透性

供試革は目止め革を用いて、ショルダー、背、尻及びベリ一部の4部位を採取した。これらの前処理回数1回及び20回処理し、接触角及び浸透時間を測定した。なお、各供試革部位の隣接部から対象試料を採取した。

### 2-6 印捺性と放電処理効果

供試革は未目止め革、目止め革及び水性仕上げ革の3種類を用いた。前処理回数を0、1、3、5、8、10、15、20、30及び50回の10段階に変化させ、処理後、接触角及び浸透時間を測定後、水性ピグメントレジン系インクを用いてインクジェットプリンタで印捺後乾燥して試料とした。印捺性に関する評価は発色性の指数として分光反射率からK/S値、ブリードは目視による判定及び染色堅ろう度はJIS K-6547によりクロックメータを用いて乾燥法で行った。

### 3 結果及び考察

#### 3-1 放電処理効果の経時変化

3種類の供試革のコロナ処理経時変化について図1、図2に示した。接触角はいずれの供試革も未処理革より処理革が低下する。

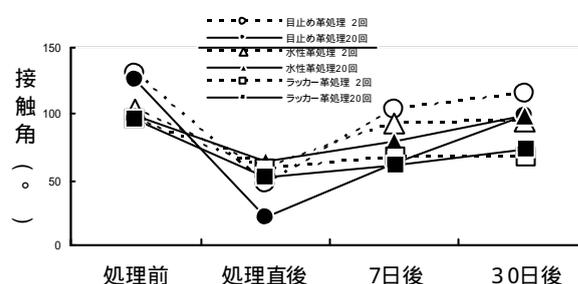


図1 仕上げ革のコロナ処理後の接触角変化

特に目止め革の場合未処理革より処理直後は処理回数2回の場合131度から47度、20回の場合126度から21度低下した。水性仕上げ革及びラッカー仕上げ革いずれも未処理革の場合96度から104度の範囲から処理直後は5

2度から6.5度の範囲に低下した。浸透時間はいずれの供試革も未処理革より処理革は浸透時間が低下する。特に目止め革の場合未処理革より2回処理直後は7.1秒から1.8秒に低下し、7日後2.8秒、30日後3.8秒であった。2.0回処理直後は7.4秒から8秒に低下し、7日後1.0秒、30日後は1.4秒で処理直後とほとんど差異を認めなかった。水性仕上げ革の未処理の場合8.8秒と6.9秒であった。処理直後は6.3秒と5.3秒で30日後は1.15秒と5.4秒であった。ラッカー仕上げ革の未処理革の場合4.72秒と5.69秒であった。処理直後は1.36秒と1.39秒で7日後2.60秒と1.72秒、30日後は2.50秒と1.42秒となり浸透時間が増加している。

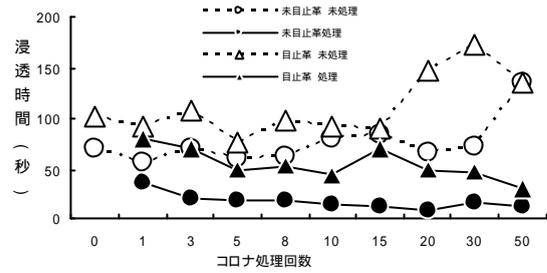


図4 各種仕上げ革のコロナ処理回数と浸透性

各種仕上げ革の処理回数とK/S値を図5、図6、図7に示した。

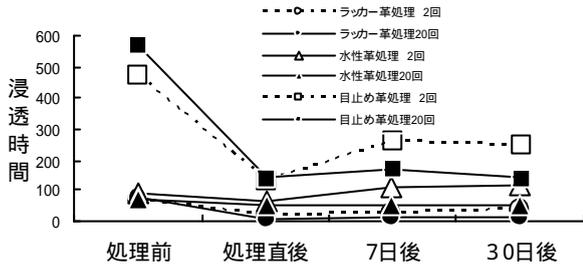


図2 仕上げ革のコロナ処理後の浸透時間変化

3-2 皮革の部位間における浸透性及びコロナ処理効果  
目止め革を用いて部位間における浸透性及びコロナ照射効果について図3に示した。未処理革のショルダーと尻部の浸透時間は他と比較して長く、背部は短く、部位により浸透性に差異が認められた。また、前処理1回では部位間大きな差認められた。しかし前処理を2.0回で部位間の浸透時間が小さくなる傾向が認められた。

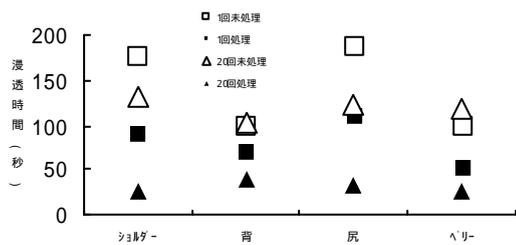


図3 目止め革の部位間における浸透性とコロナ処理効果

3-3 各種仕上げ革のコロナ処理における印捺性  
各種仕上げ革のコロナ処理回数と浸透時間を図4に示した。

未目止め革の浸透時間は処理3回で極端に低下しが始まり、特に10回以降は1.5秒から7秒と低い値を示した。目止め革の浸透時間はコロナ処理30回以上で4.7秒から2.9秒であった。

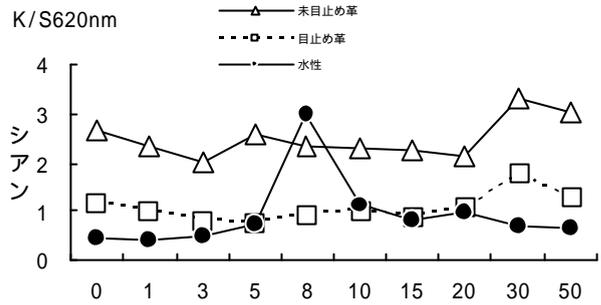


図5 仕上げ革のコロナ処理回数とK/S値

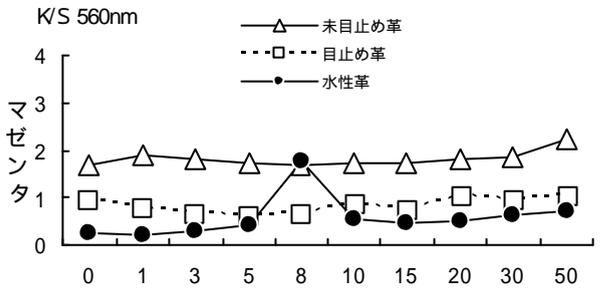


図6 仕上げ革のコロナ処理回数とK/S値

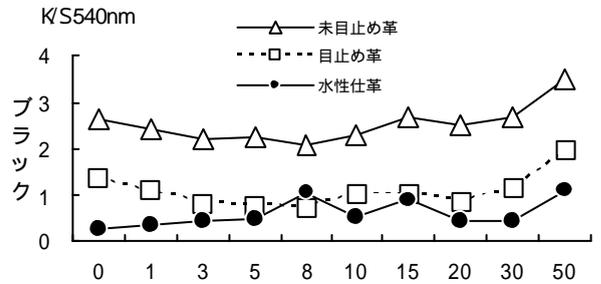


図7 仕上げ革のコロナ処理回数とK/S値

印捺の発色性はシアン、マゼンタ及びブラックいずれもコロナ処理30回以上でK/S値が高くなる傾向を示した。また、いずれの色も水性仕上げ革、目止め革及び未目止め革の順にK/S値が高くなる傾向が認められた。

各種仕上げ革の処理回数と印捺革の発色性、ブリードの発生状態は図8の写真、その拡大写真を図9示した。

未目止め革のブリードは処理10回、目止め革の場合処理30回以上で抑制できた。

### 3-4 染色堅ろう度試験結果

各種仕上げ革の印捺後の染色摩擦堅ろう度結果を表1に示した。

処理1回及び50回処理後印捺した3種類の印捺革はいずれの色も汚染及び変退色も3-4級以上であった。

表1 染色摩擦堅ろう度試験結果

供試革名	コロナ回数	シアン		マゼンタ		イエロ		ブラック	
		汚染	変退色	汚染	変退色	汚染	変退色	汚染	変退色
未目止め革	1	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	50	4	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4	4
目止め革	1	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	50	4	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5	4	4
水性仕上げ革	1	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	50	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

## 4 まとめ

4種類の仕上げ革に水性ピグメントレジン系インクで印捺を行うための前処理の一方法としてコロナ放電処理を検討した結果以下のとおりであった。

1 目止め革、水性仕上げ革及びラッカー仕上げ革は処理20回で処理直後と30日後の浸透時間がほとんど差が認められない。即ち放電処理効果が維持することが認められた。

2 目止め革を用いて、部位間の浸透性はいずれの部位も放電処理により浸透性向上の方向で部位間の差異を小さくすることが可能である。

3 未目止め革は目止め革より発色性が高い

4 未目止め革、目止め革はいずれもコロナ処理30回以上で発色性が高い。

5 ブリードは未目止め革でコロナ処理10回、目止め革で30回以上で発生を抑制できた。

6 いずれの供試革も染色堅ろう度試験結果は3-4級以上であった。

今後、皮革表面への放電処理により浸透性を向上し、インクジェットプリン前処理法等に波及及び新製品の開発に活用したいと考えています。

最後に、本研究にご助言、ご指導を頂いた谷正博氏(前生活産業部長)に深く感謝します。

## 未目止め革



## 目止め革



図8 各種仕上げ革の印捺及びブリード

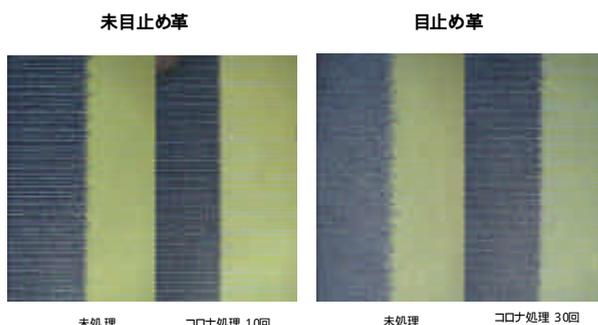


図9 拡大写真

## 参考文献

- 1) 谷正博, 大萩成男, 山本芳也, 高垣昌史 和歌山県工業技術センター平成7年度研究報告, p30(1996)
- 2) 解野瑞成司, 大萩成男, 由良好史, 石徹白博司, 山東幸司, 上田充夫, 和歌山県工業技術センター研究報告(平成11年度), p1(2000).

# 根来塗漆器の商品開発

## (4) トレーの商品開発

沖見 龍二\*1 酒井 宏直\*1 岩橋 巧\*1 旅田 健史\*2 角田 幸子\*3

### 要 旨

根来塗に新しい技法を取り入れるため、トレーの商品開発を試みた。変わり塗りの一つである刷毛目塗りの技法を応用し、黒色を大胆に表現する方法を開発した。この方法により、従来に無い根来塗による新しい食卓用品の商品開発の可能性が見いだされた。この技法を活用することにより、紀州漆器産地の主力商品の一つである盆の塗装方法として活用することにより、漆器業界の商品開発に役立ち、伝統的技術を生かすことが出来た。

#### 1. はじめに

和歌山県海南市の漆器産地（紀州漆器）で渋地椀と共に折敷（おしき）の製作が始まったのは享保（1716年～1735年）といわれている。当時の折敷には春慶塗が施されていた。<sup>1)</sup>

折敷とは本来、檜の片木などで作った敷台のことで、食物を盛った器物を置用するのが建前であって、現在の盆に相当する。根来塗としての折敷は社寺の什器として大量に作られ、使われていて朱漆塗の遺品が圧倒的に多い。形としては方形、角丸、角切、入角の4種が主流で、縁に丈の低い立ち上がりをつけるのが普通である。底裏の四隅に目立たない程度の蟻脚をとりつけたものや、時には二つ割りの胡桃をとりつけたものもある。<sup>2)</sup>

当研究室は平成10年度から根来塗による商品開発の研究を行っている。根来寺遺跡の発掘調査の出土木の形状復元を行い、これに基づいて椀、酒器等の商品開発を行ってきた。<sup>3)4)</sup>

今回は、新しい根来塗技法を開発するため、従来から行われている変わり塗りの技法の一つである刷毛目塗りを応用した刷毛目根来の商品開発を行った。

形状は椀物以外で日常的に使うための食卓用品の商品開発を行うため、紀州漆器の産地に伝わる湯曲げによる成形方法を活用して折敷を作り、根来塗によるトレーの商品開発を行った。

#### 2. 試作

今回の試作は紀州漆器産地で行われているの成形技法である湯曲げ方法によって縁の成形を行い、底板をはめ込み素地を作成した。形状はトレーの商品に多く見られる丸、四角の形にはせず、全体を楕円形とし、縁の立ち上がりを低い物を作製した。

た。和と洋が混在している現代生活のなかでも違和感なく使用出来るように形状、塗装方法、艶等を考えて試作を行った。

#### 2. 1 素地

紀州漆器産地で行われている湯曲げ法とは、縁に使用する檜の板目を厚さ5ミリに加工し、沸騰している湯の中に20分浸漬した後、直ちにベルトローラーにてある程度の反りを檜材に付ける。

その後、まちばさみと言われる器具を使用して楕円形の型どおりに留め、2日～4日間程度自然乾燥させる。乾燥後まちばさみを取り外し、端と端とを接着し楕円形の底板をいれて素地を作成した。素地の寸法は図1に示す。また湯曲げ方法については写真1、写真2、写真3に示す。

#### 2. 2 下地

最初、素地にテレピン油で希釈した漆を塗布し木地固めを行い、次に、縁と底板部分の接着箇所に糊漆を充填して補強を行った。

布着せは麻布を使用し、表面と裏面に糊漆で貼り、縁の接合部についても糊漆で補強した。下地材として砥の粉を使用し錆下地を3回へら付けして下地とした。

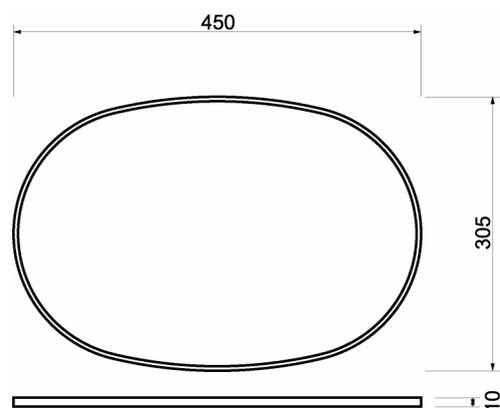


図1 トレーの形状

\*1 漆器研究開発室 \*2 デザインセンター \*

<sup>3</sup> 角田漆工芸

塗装方法は従来からの根来塗とは異なる仕上げとし



写真1 檜材を沸騰した湯に20分浸漬



写真2 ローラーで檜材に反りを付ける



写真3 まちばさみを使って檜材を型どおりに留める

## 2. 3 塗装

基本的に根来塗とは中塗りに黒漆を1回から2回塗布した後、朱漆を上塗りして仕上げている。

今回は、中塗りの黒漆に卵白を加えて漆の粘度を上げた絞漆を使い、通常の漆刷毛を使用せずシュロの繊維で作成した刷毛で大胆な線状の模様を描き中塗りとした。写真4に中塗りを示す。

上塗りは透の素黒目漆に水銀朱の赤口を漆に対して80%の割合で混合して、中塗りの黒の線模様を明確に表現するため朱漆の塗布膜厚は極力薄く塗布した。上塗り方法としては立て塗りとした。写真5に上塗りを示す。

また、裏面の塗装方法については摩耗と使用時の滑り止めの効果を考えて乾漆粉を使用した。

黒の中塗りを2回塗布した後、研磨を行い、中塗り漆を薄く塗布後、直ちに80メッシュの乾漆粉を詰め蒔きした。乾燥後、2回黒呂色漆を塗布し仕上げとした。写真6に裏面上塗りを示す。



写真4 中塗り



写真5 上塗り



写真6 裏面

## 3. 結果及び考察

試作したトレーを根来僧兵トレーと名付け、下記の作品展や展示会に出展した。

展示会では素地の製作工程，根来塗を基本とした新しい感覚の塗装方法などについて説明を行い，実際に使用する消費者の意見として形，大きさ，重さ，使い勝手，塗装方法から受ける印象，収納に関すること等についての情報収集を行った。

また，実際に食卓用品としての使い勝手を把握するため，寿司店等で使用し，器や直接食べ物を載せたときの色彩感，大きさ，重さ等を検討した。

また，食卓用品以外の使用方法についても検討した。

「平成12年度全国伝統的工芸品公募作品展」

（開催期間：平成14年12月18日～28日

場所：全国伝統的工芸品センター・東京都豊島区西池袋1-11-1）

「紀州漆器・根来塗展」（開催期間：平成14年1月24日～2月5日 場所：全国伝統的工芸品センター・東京都豊島区西池袋1-11-1）

「漆器研究開発室試作展」（開催期間：平成14年3月12日～15日 場所：和歌山県工業技術センター・和歌山市小倉60）

### 3. 1 形状

本来の折敷の使い方は椀などの容器をのせ食事などの時に使用するものであり，脚を付けた形状のものがほとんどであった。

今回，試作したトレーは重ねて収納するとき，高張らないように縁の立ち上がりを低くし，収納場所に困らないような形状デザインとした。しかし，脚を付けていないのと立ち上がりが低いと，トレーを持ち上げるときに底に指が挿入出来ないため不便さを感じるという意見もあった。

今後，取手部分のカットなど使い易さや収納性を考慮した形状のデザインを考えなければいけない。

楕円形の形状のトレーを試作したので，木地の作製の時間と費用が円形より若干ようしたが，どこで場所で使用してもよく収まり，縁の立ち上がりを低くしたので直接食べ物を置いても違和感がなかった。また，大きさの異なるトレーを提供すれば用途も広がると思われる。

### 3. 2 下地

食卓用品は毎日使用し，水洗いし，乾燥するものである。そのためには，耐水性，耐久性及び耐熱性を持つ堅牢性の高い下地の処理を行っておく必要がある。

今回，試作したトレーについても椀と同じように耐水性等を高める下地処理や布着せが必要である。また，付接着部の強度を高めるため，糊漆の充填方法についても検討を行う必要がある。

### 3. 3 塗装

トレーの塗装方法については，従来から行われている刷毛目塗りをアレンジして波状の黒漆を引き立たせ

る方法を用いたことにより今後，根来塗の新技法としての活用が見込まれる。また，他の変わり塗り技法の応用についても根来塗に応用出来るのか等の検討し，試作を行い，商品化に結びつけていく必要がある。

裏面の塗装方法については今回，乾漆粉を使用したことにより，堅く，耐摩耗性に優れていることが確認出来た。また，持ち運び時においても滑りにくく手にフィットし，漆器製品の用途によっては一部の箇所に機能性を持たせる方法として有効であることが分かった。

### 4. おわりに

今回，トレーを盆としてだけ使うのではなく皿，器，などとして多目的に使用できる食器として試作を行った。盆を食物を入れた食器等を運ぶだけのものではなく形状，下地方法，塗装方法などを工夫することにより機能性高め，道具から食器類商品としての幅を持たせることによつて漆器需要の拡大が見込まれる。

今後，根来塗の技法，塗装色等の検討を行いながら伝統的な優れた部分だけを抽出し，現代生活のニーズに即した漆器の商品開発を行っていきたい。



写真7 器としての使用例

### 参考文献

- 1) 和歌山県漆器商工業協同組合編集 紀州漆器のあゆみ」(昭和61年)
- 2) 河田 貞 「根来」紫紅社 (昭和60年)
- 3) 酒井宏直，岩橋巧，沖見龍二，旅田健史，池際博行，吉川孝貴，石原茂久 平成10年度和歌山県工業技術センター研究報告，p27(1999)
- 4) 沖見龍二，酒井宏直，岩橋巧，旅田健史，角田幸子 平成12年度和歌山県工業技術センター研究報告，p39(2001)

# 椀の形状開発(4)

- 時代別変遷による復元 -

岩橋 巧<sup>\*1</sup>, 旅田健史<sup>\*2</sup>, 沖見龍二<sup>\*1</sup>, 酒井宏直<sup>\*1</sup>

## 要 旨

伝統の良さを受け継ぎながら、新しい物づくりへ発展させるために、椀形状の歴史の探究を試みた。椀の原点である祖型を知り、今日までに食生活とどう関わって変遷してきたかについて試作研究を行った。前年度は、縄文時代から室町時代までの椀の形状について調査した。今年度は明治以前から現代までの椀の復元を行った。また、歴史的伝統を持つ会津椀についても試作研究を行った。その結果、江戸時代には比較的大きい椀も作られ、いろいろな用途に使われていたと考えられる。明治・大正時代は比較的浅い椀で平たい形の傾向がよく見られ、昭和から現代までは形が画一化され小ぶりで同じような椀が多いことがわかった。会津椀では四つの揃いとなった形式の平椀、壺椀の多種多様な椀の特色を知ることができた。

### 1. はじめに

椀は、古代から生活に欠かせない器物として用いられ、現在まで消えることなく続いてきた代表的な食器である。

食器の中でも椀は日常的に一番よく使用されている。特に木製の椀は、手ざわり、口に触れる感触、適度な重量感、保温性等の面で他の材質の椀より優れている。<sup>1)</sup> そこで、実際にろくろで椀を加工し、椀の歴史的形状変化を把握して現在の食生活にマッチする新しい椀の開発を行うため試作研究を行った。

前回、歴史椀(縄文、弥生、古墳、奈良、平安、鎌倉、室町時代)の椀のデータベース化を行い、それを基に椀の形状試作を行った。<sup>2)</sup>

その結果、ろくろの使用されていない初期の頃は厚みもあり皿状のものが多く、高台もなく底がとがっていて、不安定なもので椀として使用するには不便な形をしている。

また、奈良時代にはろくろによる挽物加工が始まったと考えられ、高台もでき椀として実用できる丸い形のものになってきた。

更に、室町時代にはろくろの挽物加工の技術も定着したと考えられ、現代の椀の原形となったと考えられる。<sup>3)</sup>

今回は、明治以前から現代までの様々な椀の復元試作を行った。また、ろくろ技術の向上につい

て知るために伝統椀として代表的な会津椀についても試作を行った。

会津椀は藩主、蒲生氏郷が藩の産業振興を図るため木地師発祥の地、近江から木地師を多数移住させ漆器発展の契機を作ったと考えられる。その後、木地の加工技術に改良を加えることで生産率が高まり、会津産椀として独自の椀が市場に回るようになり、会津椀として現代に至るまで歴史的に名が残ったものと考えられる。

### 2. 資料

前回、データベース化された「時代変遷に伴う椀形状変化」の画像データ及びデータ入力の基の資料を使用した。

「漆器の再発見」の中から産地別時代変遷の椀を系統的にまとめられている資料<sup>4)</sup>中の明治以前から現代までの椀の形状を示す図を使用した。

試作した時代別椀の形状を図1に示す。図中の1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21は明治以前、図中の22, 29, 31, 33は明治時代、図中の2, 23, 32, 34, 36は大正時代、図中の3, 4, 5, 30, 35, 38, は昭和時代、図中の6~13, 24~28, 37, 39~46は現代の形状である。

また、会津椀の形状を示す図2は、日本漆工協会出版による「会津漆器」<sup>5)</sup>より使用した。

### 3. 試作

古い椀の木地には桧が使われていた。桧は堅いところと柔らかいところとの差があって刃物がよく切れないと挽きにくい。節のない桧の価格が高いということもあって現代では使われなくなったが椀としては保温性が良いので多く作られていた時代があった。<sup>1)</sup>

漆器研究開発室<sup>\*1</sup>, デザインセンター<sup>\*2</sup>

明治以前～現代までの椀の断面図

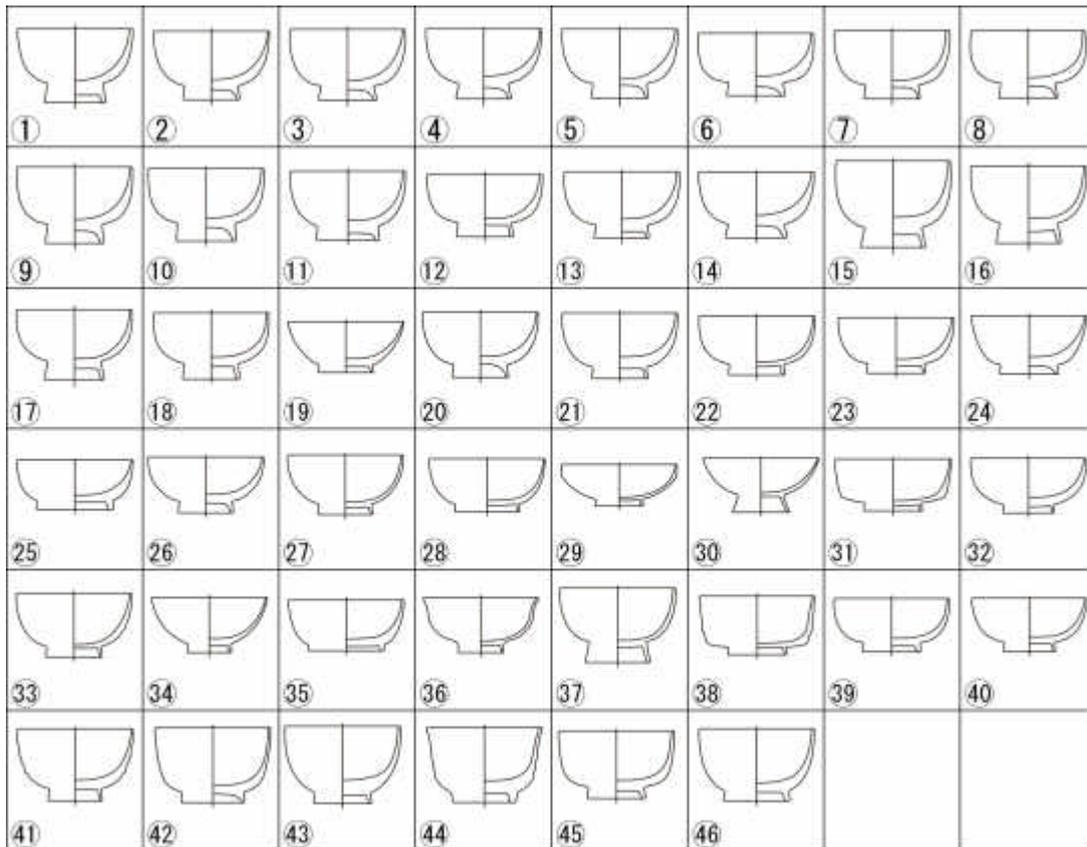


図1．産地別時代変遷に伴う椀形状

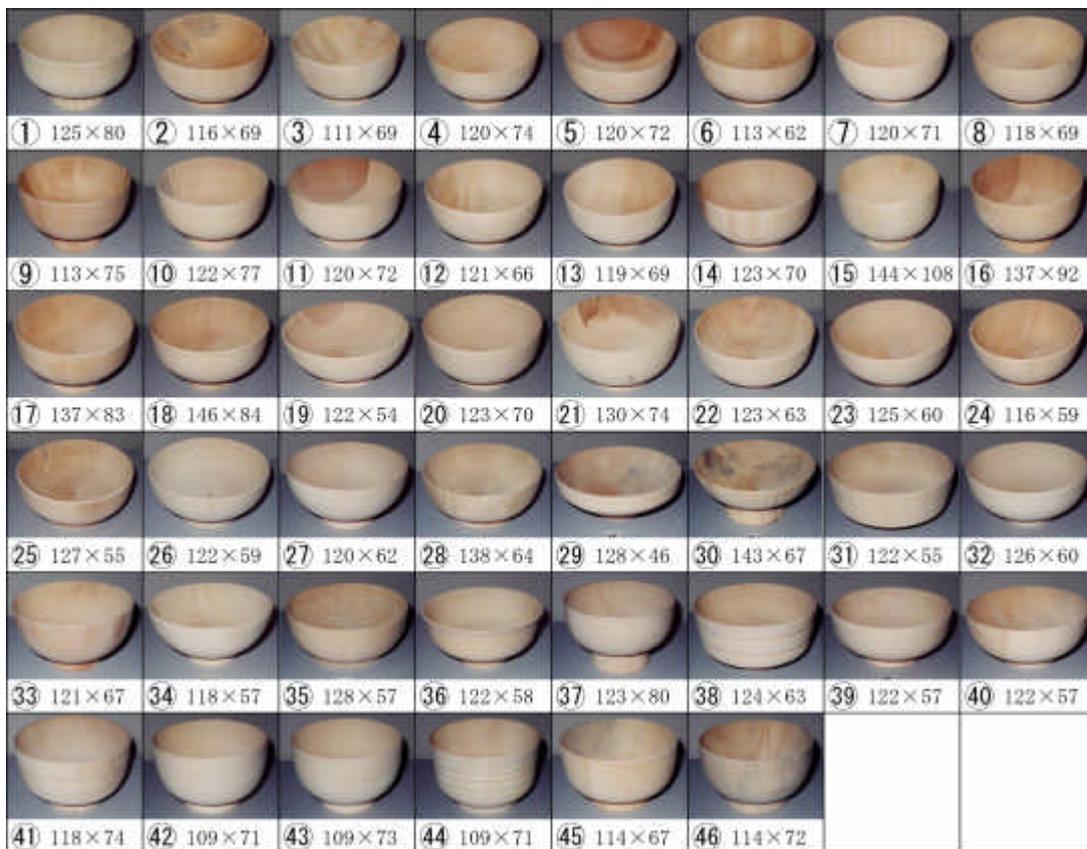


写真1．産地別時代変遷に伴う試作品

単位：mm

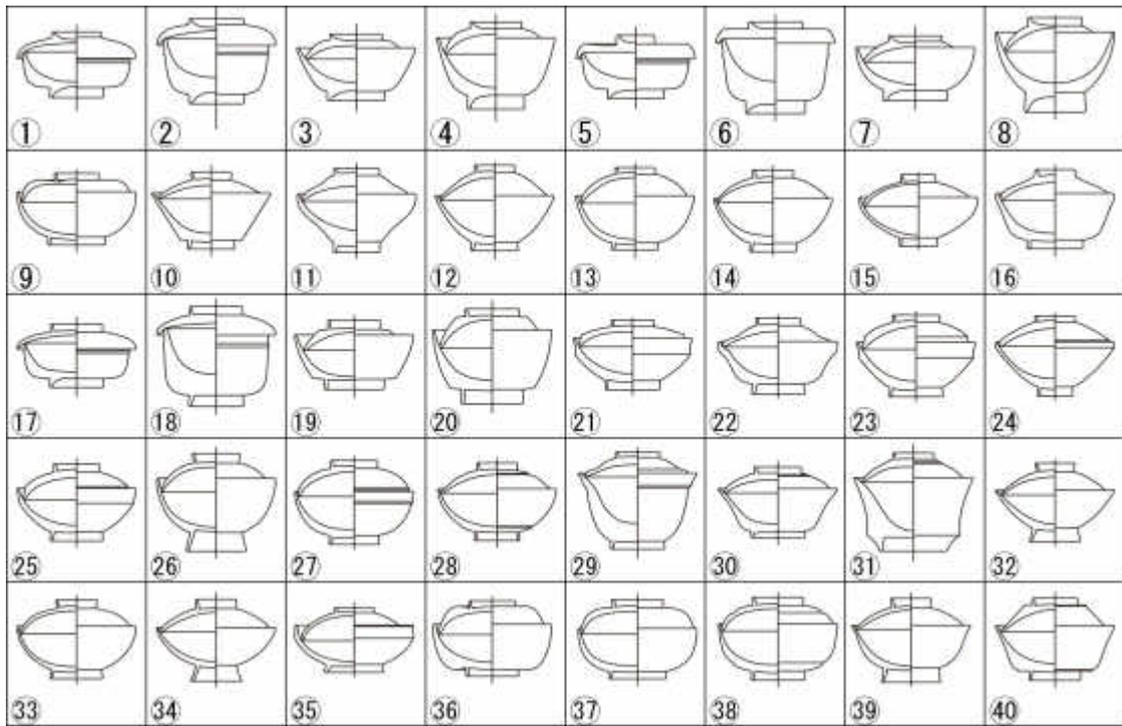


図 2 . 会津伝統碗形状

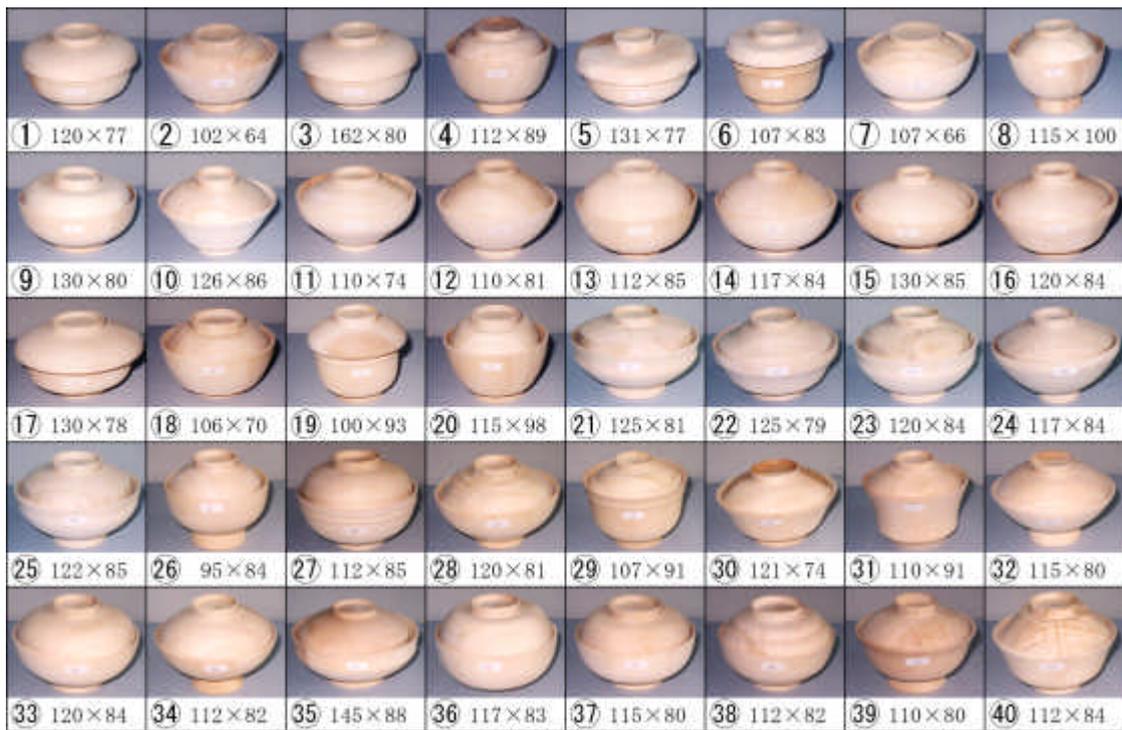


写真 2 . 会津伝統碗の試作品

単位：mm

現代では櫟が良材で多くは、朴、栃、ブナ、ミズメ、桂などが用いられている。今回、椀の素地は栃を使用し、木工ろくろで加工した。

試作加工は、時代別に年代の古い順に行った。年代別では明治以前9点、明治時代4点、大正時代5点、昭和時代（昭和20年以前）6点、現代は22点、合計46点の椀の復元試作を行った。また、会津椀については40点復元試作を行った。

#### 4. 結果及び考察

##### 4.1 時代椀

試作した時代椀の形状を写真1に示す。

明治以前は、組椀を構成し通常一の椀は飯椀として用いられる。二の椀は汁椀、三の椀は惣菜である。また口径と高さの比は1.5～2.3倍程度である。底部の厚みは比較的厚めのものである。つまり組椀が多く製作されその椀は大ぶりで器形が一定であった。

次に明治時代から戦前までの椀は、全容積は明治以前のものに比べて小さくなっていることがわかった。また「口径と高さの比」は1.6～2.8倍程度になっている。底部の厚みは薄めになっている。つまり、全容積の比較的小さな椀が製作されその器形も多様になった。

戦後の椀は、底部がやや厚めで全容積がさらに小さくなり器形が一定化の傾向を示している。一人前の容器としてその使用が限定されてからは、それに見合う器に変化していったと考えられる。口径と高さの比も一定になってきている。

現代の椀の形状は口径、底部の厚み、全容量、体積などの大きさに関する項目において差異が見られなくなり椀の器形も画一化してきている。

##### 4.2 会津椀

試作した伝統的な会津椀の形状を写真2に示す。

会津椀は四椀形式の平椀、壺椀がある。蓋付きの吸い物椀で高台の開きが少ない壺椀は、小降りの椀で胴部は垂直に近く底部は平たく厚手の造りである。

平椀、壺椀は胴部に帯状の「かつら」と称される加飾挽きが施され、ろくろ加工で技術的にも手間のかかる高度な形である。蓋付き椀では落ち込み蓋と被せ蓋と二通りがあり、形状も多種多様で用途に応じて使い分けされていたと考えられる。

代表的な椀として富士形、独楽形、扇形、盃形など見ためにもすぐ分かる形状が特徴的である。特に下刳形といって椀の腰の部分が抉れた独自の形をしているのでろくろ加工が難しく高度な技術を要するので熟練した木地師による製作であると考えられる。

##### 5. おわりに

今回の明治以前から現代までの時代別の形状復元を通して、その時代の食文化を知る手がかりになった。また、会津の伝統椀復元により挽物加工の技術の進歩についても知ることが出来た。

今後は、歴史的椀形状復元から得た技術の応用として椀のデータベースを基に優れた新しい形状椀の開発を行い産地の資産である素材や技術を発展させたオリジナル性を有する商品開発を行っていきたい。

##### 参考文献

- 1) 荒川浩和 漆椀百選 光琳出版社(1975)
- 2) 岩橋, 旅田, 沖見, 酒井 和歌山県工業技術センター 平成12年度研究報告 p45(2001)
- 3) 成田 壽一郎 木工挽物 理工学社(1996)
- 4) 宮崎清, 青木弘行編集: 漆器の再発見 伝統的工芸品振興協会(1989)
- 5) 丸山高志: 日本漆工 会津漆器 社団法人 日本漆工協会(1984)

# 回転工具系からの工具情報検出装置の研究開発

上野吉史<sup>\*1</sup>, 前田裕司<sup>\*2</sup>, 花坂寿章<sup>\*3</sup>

## 要 旨

回転工具用の振動, 荷重検出用のセンサーを内蔵したホルダと, ホルダからの情報を送受信する装置を開発した. 工具により近い位置にセンサーを配置することにより, 情報検出感度を向上させ, 剛性の小さい小径の工具にも対応できる異常診断, 寿命予知を行い, 工具管理の効率化を図ることを目的としている. 工具に掛かるトルクの変動を検出するセンサー内蔵のホルダを試作し, 回転する工具から無線にて情報を発信, 外部の受信機にてトルク変動の情報を抽出することができた.

### 1. はじめに

現在, 加工機, 切削工具の異常診断技術の研究開発を進めており, 研究会活動等を通じてその成果普及に勤めている. その中での要求には, 診断の対象としてドリルやエンドミル等の工具が回転することによって切削加工を行うものに対する寿命予測, 異常検出の要求が多くみられた. 小径ドリルに関する折損予知法としては, 折損発生時に発生するAE (アコースティックエミッション) を検出する方法<sup>(1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)</sup>, 主軸を駆動する電動機の負荷電流の変動を検出する方法<sup>(9)</sup>, 切削トルク, 被削材にかかるスラスト力の変化を監視する方法<sup>(10)</sup>, 機械の発する音響信号から稼働状態を監視する方法<sup>(11)(12)(13)(14)</sup>, などが報告されている. これらの手法には通常, 加速度センサーやマイクロフォンによるワークや加工機の振動や音のデータの検出, AEセンサーによるアコースティック・エミッションの検出, 切削力等が情報源として使用される. しかし, 図-1に示す様に各種センサーの設置の関係上これらの情報は, 工具からワークや空間を介した間接的な情報となっており, 特に小径工具で加工を行う場合は剛性等の問題から情報が得られ難く, 診断が困難となってきた.

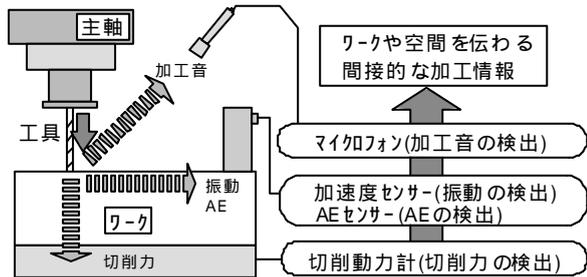


図-1 代表的な切削加工情報収集手段

そこで図-2の様に, 工具からの情報をより工具に近い

いところで検出できる装置を開発することにより, 小径工具からも情報を感度良く得られ, その情報を利用することにより工具管理がより高精度に行えると思われる. 本報告では, 図-2に示す回転工具用の振動, 荷重検出用のセンサーを内蔵した情報検出用ホルダと, ホルダからの情報を送受信する装置を開発, 試作したのでその概要を報告する.

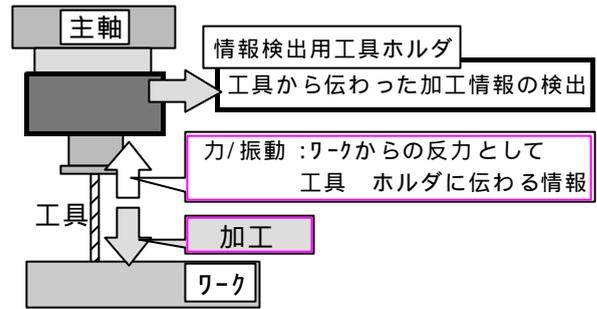


図-2 工具ホルダによる情報の検出

### 2. 検出装置の機構

加工機の主軸と工具間にセンサーを内蔵した工具ホルダを取り付けることにより, 切削中に工具に掛かる多くの情報を工具により近いところで検出する, このような検出装置は多数考えられており既に市販もされているが, センサーへの電源供給や情報検出の必要性から有線の装置となっている. このため検出装置の一部を加工機本体に固定する必要がある. これでは自動工具交換装置等を

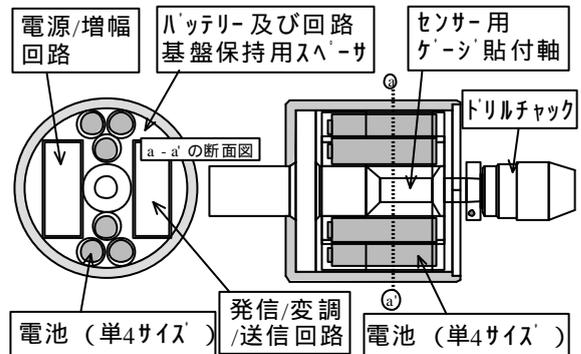


図-3 ホルダの構造案

システム技術部 電子システム担当<sup>\*1\*2</sup>,  
システム技術部 機械システム担当<sup>\*3</sup>

持った自動機等への設置は困難となり、汎用性に欠ける。既存の大多数の加工機に対応するには、検出した情報を無線にてホルダ外部に伝達する必要がある。そこで本検出装置は、情報を微弱な電波に乗せ、無線で外部に伝達する機構とした。

図-3は情報検出用ホルダの構造案であり、図-4は検出装置を構成するための各回路のブロック図である。

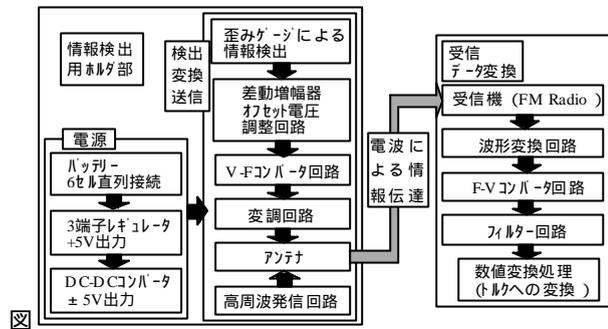


図-4 回路構成のブロック図

### 3. 回路各部の動作

#### 3-1. 電源部

単4の充電式バッテリー6本、+5V出力の3端子レギュレータ、±5V出力のDC-DCコンバータにより構成されている。検出回路に電源を直接供給する最終段のDC-DCコンバータに安定した出力をさせることが目的である。そのために、出力の変動するバッテリーの電圧を直接入力せず、先ず3端子レギュレータで電圧を安定させている。しかし、これにより電源効率の低下が大きくなりバッテリー寿命が短くなっている。実験では、単3タイプで約8時間の連続駆動が可能であったが、試作品では、構造上の制約から単4タイプを使用したため駆動時間約4時間となった。また、高速回転する主軸に設置されるため電池自身に大きな遠心力が長時間掛かり、その性能に影響を与える可能性がある。電池メーカーに問い合わせたが、このような条件での試験は行っておらず、どうなるか解らないとのことである。そこで、回路で消費される電流を流す負荷を付け、ホルダに電池を装着した場合と同様の状態で約3300rpmで回転させて8時間放置、再充電後同条件で放置という実験を3サイクル行った。電池自体に液漏れ、変形、異常な発熱、性能の劣化等が見られなかったためこの電池を使用することとした。しかし、より高い回転数に対応するには大きな課題となっている。

#### 3-2. 検出/変換/送信部

加工情報は、ドリルチャックに連結された情報検出用軸に発生するねじれを歪みゲージにより検出している。ゲージは2枚使用しており、軸の反りをキャンセルし、ねじれ(トルク)のみを検出するようにしている。ゲージにより検出された情報は、差動増幅回路により増幅され、後段のV-Fコンバータ回路が変換し易い状態の波形に調整される。V-Fコンバータは図-5に示すような電圧-周波数の変換を行う。ゲージが検出した電圧の大小によって表される力(トルク)の情報を周波数の高低によって表される情報に変換する。

この変換された周波数情報にFM変調をかけることにより、電波に力(トルク)の変動情報を乗せてホルダ外に伝達する。発信周波数は、約80MHzである。

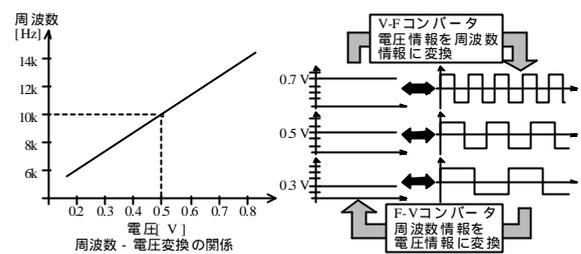


図-5 V-F/F-V変換回路の動作

#### 3-3. 受信/データ変換部

FM波に乗せてホルダ外に伝達された力情報の受信は、今回FMラジオにより行った。受信機の音声出力に出力される信号をF-Vコンバータが変換し易い方形波に変換する。F-Vコンバータは図-5のとおり、V-Fコンバータの逆の働きをしており、周波数の高低によって表される情報を電圧の大小によって表される情報に変換するものである。これにより、ホルダ内のゲージにより検出された力(トルク)の情報がホルダ外にて再現される。

#### 4. ホルダの試作

図-6は、図-3のホルダの構造案を基にして作製した試作品用の筐体であり、図-7は図-4に示すブロック図における情報検出用ホルダ部の回路である。図-8は、試作した情報検出用ホルダを実験のためにNC加工機に取り付けた状態である。



図-6 試作品の筐体

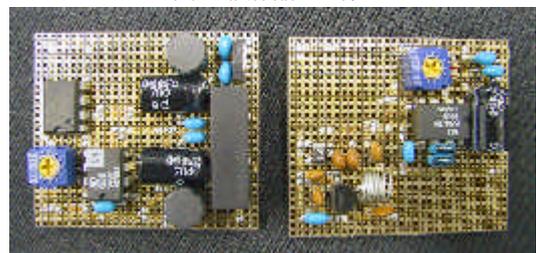


図-7 検出, 変換, 送信回路

#### 5. 動作実験

試作した情報検出用ホルダをNC加工機に取り付けて実際に加工を行い、情報の検出が行えるかを確認した。加工条件は表-1に示す通りである。主軸回転数は、試作品ということもあり低くしている。

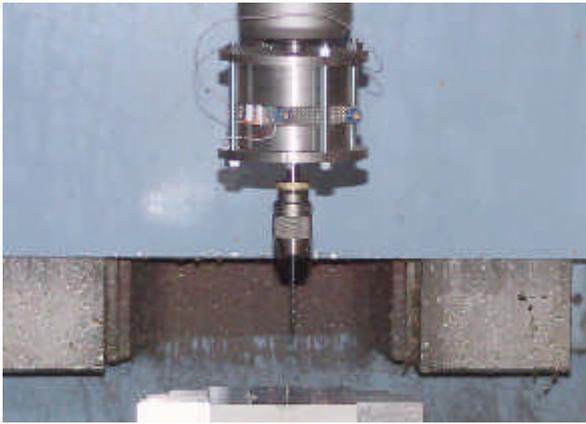


図-8 NC加工機に取付た試作品のホルダ

NC加工機	立形マシンングセンタ VM5II :OKK製
ワーク材質	AL
工具材質	HSS
主軸回転数	200rpm
送り量	毎分10mm
クーラント	無し
工具径	0.5mm, 1.0mm, 2.0mm の3種

表-1 加工条件

図-9, 図-10, 図-11は, それぞれ 0.5mm, 1.0mm, 2.0mm のドリルを使用し上記条件による加工を行い, 試作した情報検出用ホルダにより検出されたトルク変動の情報である. 横軸は加工経過時間であり, 縦軸はトルクの強度である. 試作したホルダが, それぞれの加工時におけるトルクの変動傾向を検出していることが判る.

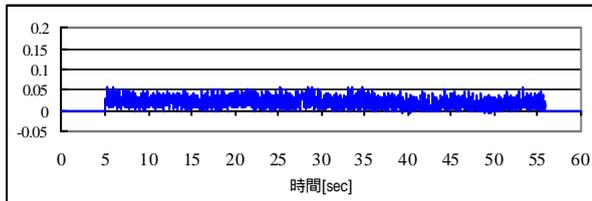


図-9 0.5mmのドリルを使用した場合の情報

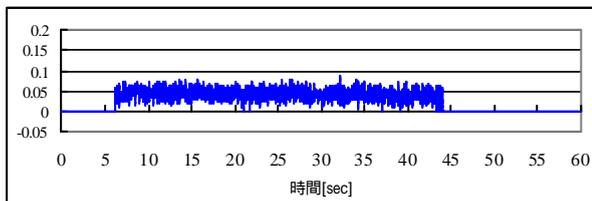


図-10 1.0mmのドリルを使用した場合の情報

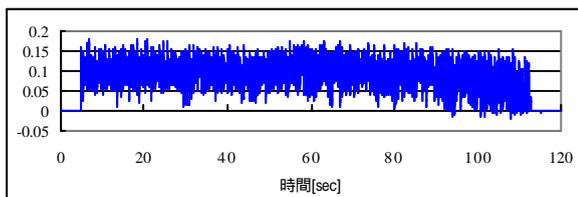


図-11 2.0mmのドリルを使用した場合の情報

#### 4. まとめ

回転工具から振動, 荷重などの工具情報を検出するセンサーを内蔵したホルダ装置の試作品を作成し, 試作品が加工中のドリルの工具情報を検出できることを確認した. 今回の試作品では, 工具に掛かるトルクの変動を検出する装置となっている. 回転する工具から無線にて情報を発信し, 外部の受信機にてその情報を検出, 変換して抽出することができた.

しかし, 図-9, 図-10 における加工では, 加工中に工具の折損が発生している. 原因は, 加工精度があまり良好ではなかったことによる加工軸の僅かな狂いによるものであると考えられる. 検出された情報においてもトルクの強度が大きく変動しており, 加工軸のズレの傾向が表れている. ホルダ機構材の加工精度向上が, センサーとして安定した情報を検出するための必須条件である. また, 前述しているが, 検出回路の消費電流減少による稼働可能時間の延長(長寿命化)や, 電源としてのバッテリーの選択(電源供給方法)が大きな課題として残っている.

情報検出, データ転送, 電源等, 今回試作器を作成するのに使用した手法以外にも幾つかの手法について検討することを予定していたが, 取り組めなかった. また, 装置が検出した力と外部で再現された値との相関を取る等, 解決しなければならない課題は多い.

#### 5. 参考文献

- (1)大宮, 稲崎, 青山, 境, 萩尾, "アコースティックエミッションによるドリル折損のインク色検出", 日本機械学会論文集(C編)51巻472号, pp.3322-3329, 昭60
- (2)森脇俊道, "AEによる切削状態認識の現状と将来", 日本機械学会誌, 89巻807号(1986-2-145)
- (3)森脇, 樋野, "AEを用いたコーティング工具の寿命検出に関する研究", 精密工学会誌, 57巻07号(1991-07-1259)
- (4)小島, 稲崎, 三宅, "アコースティックエミッションを利用した旋削ドリルの監視", 日本機械学会論文集(C編), 52巻474号(昭61-2)
- (5)稲崎一郎, "アコースティックエミッションによる切削ドリルの監視", 日本機械学会論文集(C編), 51巻466号(昭60-6)
- (6)森脇俊道, "AEによる切削状態認識の現状と将来", 日本機械学会誌, 第89巻 第807号(昭61-2)
- (7)萱場, 稲崎, "アコースティックエミッションセンサを用いた回転工具損傷の検知", 日本機械学会論文集(C編), 60巻580号1994-12-4374)
- (8)高津戸光雄, 高田昇, "AEを用いた旋削工具の寿命予知に関する研究", 精密工学会誌, 56巻10号(1990-10-1900)
- (9)山羽, 小石川, "小径ドリルの折損検出法", 日本機械学会論文集(C編)54巻503号, pp.1543-1551, 昭63
- (10)大幸, 寺林, 枘田, "プリント基板の小径ドリル加工", 精密工学会誌, vol.60, No.12, pp.1796-1800, 1994
- (11)鈴木英男, "音による機械診断", 情報処理, vol.36, No.3(1995), pp231-236
- (12)木戸健一, "音響と情報", 情報処理, vol.36, No.3(1995), pp213-216
- (13)岡田 健, "機械系の音響診断", 日本音響学会誌, 43巻6号(1987), pp402-407
- (14)渡辺, 豊田, "異常音による機械の診断", 計測自動制御学会論文集, vol.29, No.1(1993), pp94-101

# フェルラ酸および関連化合物のインスリン分泌促進作用

野村英作\*<sup>1</sup>, 細田朝夫\*<sup>1</sup>, 柏田歩\*<sup>2</sup>, 築野卓夫\*<sup>3</sup>, 森下比出子\*<sup>4</sup>, 谷口久次\*<sup>1</sup>

## 要 旨

フェルラ酸及びその関連化合物に対して、血糖値降下作用メカニズムを明らかにする目的で、ラット膵細胞を用いたインスリン分泌促進作用について検討を行った。その結果、フェルラ酸およびクロロゲン酸、フェルロイルイノシトール類についてはコントロールに対して有意差が認められ、インスリン分泌促進効果を示した。

### 1. 緒言

これまでの研究により、米糠に含まれるポリフェノールであるフェルラ酸 1 が1型および2型糖尿病マウスに対して血糖値を低下させることが示唆された<sup>(1)</sup>。本研究はこの血糖値降下作用についてその作用メカニズムを明らかにする目的で行った。

糖尿病は、主にインスリンというホルモンの欠乏、または作用の不足によって、糖質（ブドウ糖）の代謝に異常が起こり、慢性的に高血糖状態が続く病気である。インスリンは、膵臓のランゲルハンス島から分泌されるホルモンでその生理作用は血糖を下げることにある。

フェルラ酸は抗酸化物質として知られ、酸化ストレスによる糖尿病によって引き起こされる種々の合併症を抑制する作用を有することが考えられるが、本研究においては、フェルラ酸について膵臓からインスリン分泌を促進する作用を検討するために、ラット膵細胞を用いて検討した。併せて、フェルラ酸関連化合物についても同様の検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 1) 試料

フェルラ酸 1, フェルラ酸エステル 2, 3 は築野食品工業株式会社に製造したものを使用した。コーヒー酸 4, クロロゲン酸 5 は市販品をそのまま使用した。フェルラ酸誘導体 6<sup>(2)</sup>, 7<sup>(3)</sup>, 8<sup>(3)</sup>, 9<sup>(4)</sup> は文献記載の方法により合成した。

#### 2) ラット膵細胞 RIN5F の培養

ラット膵細胞 RIN5F (ATCC 株 CRL-2058) は RPMI 1640 培地に炭酸水素ナトリウム 2 g/L, 非働化したウシ胎児血清 (GIBCO BRL, Grand Island, N.Y.) 10%, ストレプトマイシン 100 µg/ml, ペニシリン 100 units/ml を

添加した培養用培地中で 37 °C, 5%CO<sub>2</sub> の雰囲気にて維持した。そして 24 穴組織培養用プレート上に 1 穴あたり 2.0×10<sup>5</sup> 個の細胞を播種し、72 時間培養した。その後古い培地を捨て、各穴あたり 1 ml の新しい培養用培地を加え、さらに 24 時間培養した。

#### 3) インスリン分泌活性の測定

24 穴組織培養用プレートの各穴の培地を捨て、非働化したウシ胎児血清 1%濃度にした培養用培地で洗浄した。その後、非働化ウシ胎児血清 1%濃度の培養用培地 360 µl を各穴に添加し、40 µl の被検物質を加え、37 °C, 5%CO<sub>2</sub> の雰囲気下 3 時間静置した。上清を回収して遠心にて混入した細胞を除去した。上清中のインスリン濃度はラットインスリン EIA システム (amersham pharmacia biotech) を用いた酵素免疫測定法により測定した。各被検物質の添加濃度は 10 µM および 100 µM であり、各系におけるインスリン濃度は 3 つのウエルの値の平均として算出した。上記の測定は少なくとも 3 回行い、被検物質を添加しない系におけるインスリン濃度 (cont) とともにグラフに示した。なお、測定結果を示すグラフには測定値の標準偏差をエラーバーで表示した。

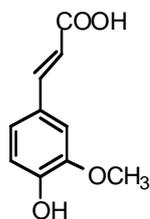
### 3. 結果と考察

#### 1) フェルラ酸誘導体の合成及び試料

ラット膵細胞を用いたインスリン分泌促進活性の測定に用いた化合物は 1-9 である (図 1)。これらの化合物の中で、フェルラ酸 1 を含め天然に存在するものがいくつか含まれる。化合物 4 はコーヒー酸でコーヒー豆等中に存在する。化合物 5 はクロロゲン酸で同じくコーヒー豆等に存在するコーヒー酸とキナ酸のエステルである。

#### 2) フェルラ酸およびフェルラ関連化合物によるインスリン分泌促進効果

フェルラ酸及び関連化合物についてラット膵細胞を用いてインスリン分泌促進活性の測定を行った。化合物 1-9 について、インスリン分泌促進活性の測定を行った結果を図 1 に示した。投与濃度 100 µM および



1

工業技術センター化学技術部\*<sup>1</sup>, 科学技術特別研究員\*<sup>2</sup>, 築野食品工業(株)\*<sup>3</sup>, 和歌山大学\*<sup>4</sup>

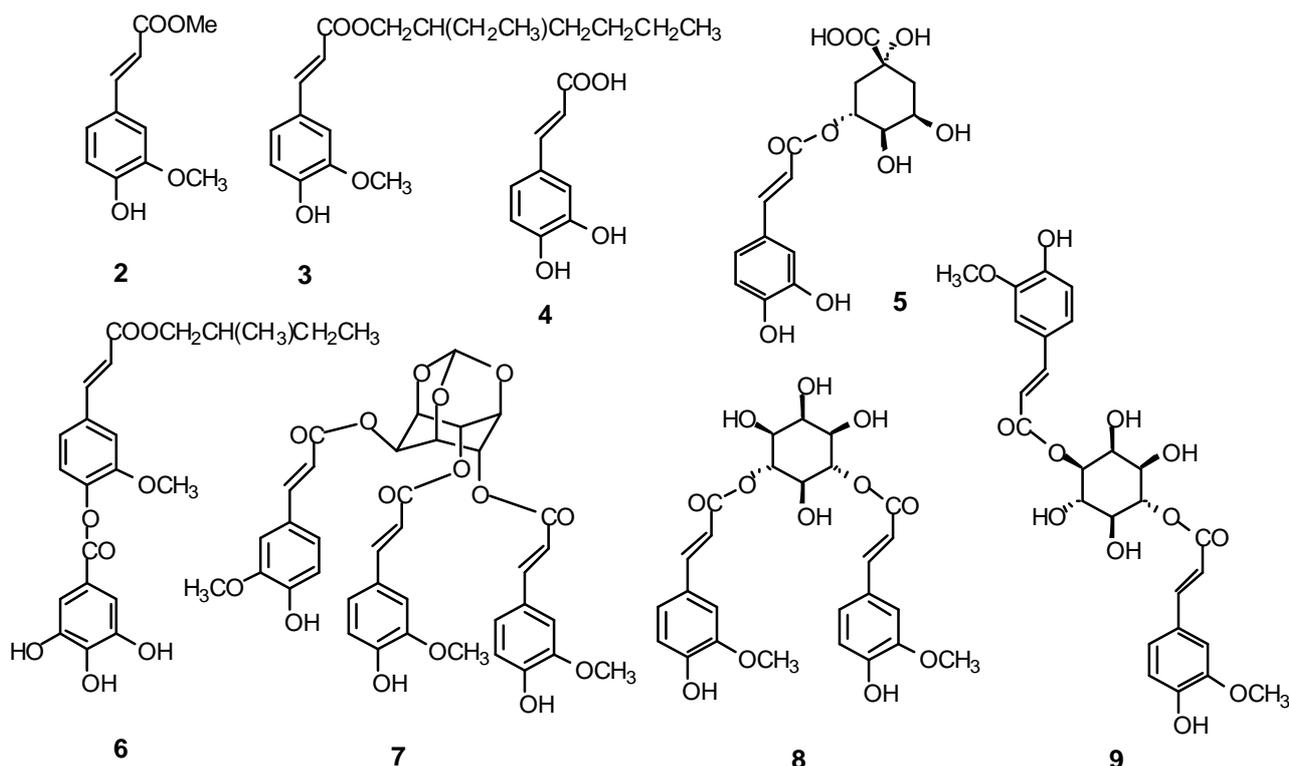


図 1

10  $\mu\text{M}$  においてインスリン分泌促進効果を検討した結果をそれぞれ図 2 A ( 100  $\mu\text{M}$  ) および図 2 B ( 10  $\mu\text{M}$  ) にそれぞれ示した。フェルラ酸 1 を投与した際には化合物無添加時(cont)に比べ、インスリン分泌促進効果が認められた。この効果はフェルラ酸のカルボキシル基をエステル化することによって減少した(化合物 2 および 3)。また、自然界に存在するコーヒー酸 4 およびクロロゲン酸 5 についても分泌促進効果を検討した。その結果、5 についてはフェルラ酸よりもやや劣るがコントロールとの有意差を示し、また、4 についてはその効果が認められなかった。以前の研究において、*in vitro* における発がん予防効果を示したフェルラ酸アルキルエステルと没食子酸のエステルである 6 についてはその効果は認められなかった。以上の結果はフェルラ酸が血糖値の上昇を抑制することを示した動物実験の結果を支持するものであり、そのメカニズムの中に隣細胞におけるインスリン分泌促進効果があることが示唆された。

さらに、種々の生理活性が期待されているフェルロイル-myo-イノシトール類 7, 8, 9 においても同様に検討した。その結果、化合物 7, 8 についてはフェルラ酸と同等の効果が得られることが明らかとなった。

### 3. まとめ

以上の結果から、フェルラ酸およびその誘導体にインスリン分泌促進活性を見いだすことができた。これ

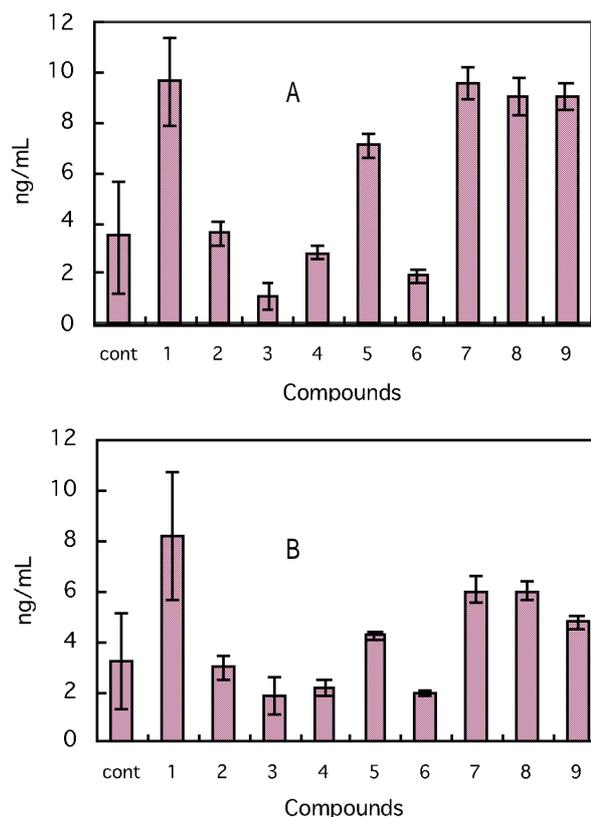


図 2 フェルラ酸およびフェルラ関連化合物によるインスリン分泌促進効果  
投与濃度 100  $\mu\text{M}$  ( A ) および 10  $\mu\text{M}$  ( B )

らの化合物は天然物あるいは天然から得られる原料を基に合成されることからより副作用の少ない、安全な健康食品や医薬品として用いることが期待される。一方、インスリン分泌を促進する働きを有する2型糖尿病の治療に用いられているスルホニル尿素(SU)薬においては、SUと膵細胞に存在するSU受容体との相互作用がインスリンの分泌の促進に寄与していることが知られている。しかし、これらは副作用が強く、末期的な糖尿病患者に対してのみ用いられるなど問題点が指摘されている。今後、さらに安全性およびインスリン分泌促進効果の高いフェルラ酸誘導体の分子デザインをすることによりSU薬に代替できる優れた糖尿病治療薬や食品として用いられる可能性があるものと考えられる。

本研究は食品産業センター平成12年度補正予算地域新生食品産業活性化技術支援事業の中で実施したものである。

#### 参考文献

- 1) 平成10-12年度科学技術総合研究委託費(文部科学省)地域先導研究「こめぬかを原料とする環境に適合した有機合成化学に関する基礎研究」研究成果報告書。
- 2) E. Nomura, A. Hosoda, H. Morishita, A. Murakami, K. Koshimizu, H. Ohigashi and H. Taniguchi, *Bioorg.Med.Chem.*, **10**, 1069-1075(2002).
- 3) A.Hosoda, Y. Ozaki, A. Kashiwada, M. Mutoh, K. Wakabayashi, K.Mizuno, E.Nomura H.Taniguchi, *Bioorg.Med.Chem.*, **10**, 1189-1196(2002).
- 4) A.Hosoda, E.Nomura, A.Murakami, K.Koshimizu, H. Ohigashi, K.Mizuno, H.Taniguchi, *Bioorg.Med.Chem.Lett.*, **19**, 1439-1442(2000).

# myo-イノシトールオルトフォメートにアザクラウンエーテルを結合させた化合物の合成と性質

細田朝夫<sup>\*1</sup>, 小林俊一<sup>\*2</sup>, 野村英作<sup>\*1</sup>, 三宅靖仁<sup>\*1</sup>,  
名坂紀充<sup>\*2</sup>, 幸崎義一<sup>\*2</sup>, 谷口久次<sup>\*1</sup>

## 要 旨

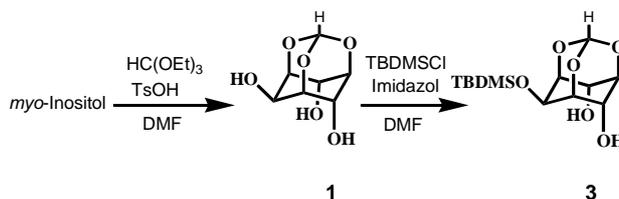
myo-イノシトール-1,3,5-オルトフェメート(1)の4位および6位のヒドロキシル基にスペーサーを介してアザクラウンエーテルを結合させた新規化合物5を合成した。化合物5とアルカリ金属イオンとの錯体形成についてNMR, ESI-MSを用いて検討した。その結果, 化合物5は, リチウムイオンと1:1のモル比で錯体を形成することが明らかとなった。

## 1. はじめに

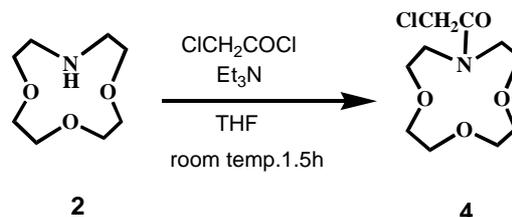
myo-イノシトール-1,3,5-オルトフォメート(1)は3つのヒドロキシル基を持ち, そのうちの4位および6位のヒドロキシル基は axial 配置で同じ方向にある。従来この化合物は, イノシトールリン酸誘導体の合成中間体としてのみ利用されてきたが, 近年, この分子構造を新規なホスト分子の設計に利用する検討も報告されつつある。<sup>1)</sup>

一方, アザクラウンエーテルは, 特定のアルカリ金属イオンとの強い錯形成を期待できる化合物であり, 例えば, リチウムイオンに対しては1-アザ-12-クラウン-4(2)が優れた錯形成能を有することが知られている。<sup>2)</sup>

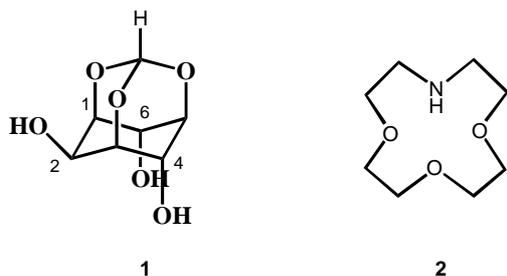
そこで, 本研究では化合物1と2を組み合わせるとこで, リチウムイオンを選択的に認識する新規な機能性分子を開発することを目的に検討を行った。



Scheme 1



Scheme 2

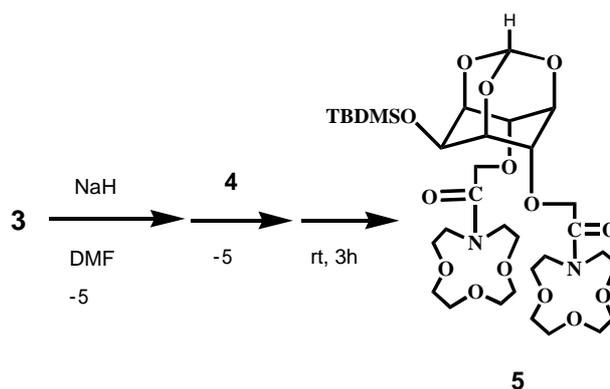


## 2. 実験

### 2-1. myo-イノシトールオルトフォメートと1-アザ-12-クラウン-4を組み合わせた化合物の合成

文献<sup>3)</sup>に従い myo-イノシトールを原料として化合物3を合成した (Scheme 1)。

アザクラウンエーテルは塩化クロロアセチルとの反応により化合物4に変換した (Scheme 2)。



Scheme 3

そして, 化合物3と化合物4を反応させることで, 分子内にアザクラウンエーテル2個を対面する形で有する目的の化合物5を得た (Scheme 3)。

\*1 化学技術部, \*2 南海化学工業株式会社

## 2-2. アルカリ金属イオとの錯体形成能の評価

### 2-2-1. NMR による評価

化合物5を重クロロホルムに溶解し、各種アルカリ金属のピクリン酸塩(リチウム, ナトリウム, カリウム, ルビジウム, セシウム)を添加し室温でNMRスペクトルを測定した。

### 2-2-2. 1H NMR による評価

化合物5および5種類のアルカリ金属のピクリン酸塩(リチウム, ナトリウム, カリウム, ルビジウム, セシウム)をアセトンに溶解し、直接導入法により測定を行った。

## 3. 結果および考察

化合物5を含有するクロロホルム溶液に、各種アルカリ金属のピクリン酸塩(リチウム, ナトリウム, カリウム, ルビジウム, セシウム)を加えたところ、ピクリン酸カリウム, ピクリン酸ルビジウム, ピクリン酸セシウムは、全く溶解しないことが判明した。従って、化合物5はこれらのアルカリ金属イオとの錯体形成が困難であることが示唆された。

一方、ピクリン酸リチウムおよびピクリン酸ナトリウムは、化合物5を含有するクロロホルム溶液に溶解した。そこで、化合物5を重クロロホルムに溶解し、ピクリン酸リチウムおよびピクリン酸ナトリウムをそれぞれ添加しNMRスペクトルを測定した。その結果、図1に示した通り、それぞれにケミカルシフトの変化がみられたことから、錯体の形成が示唆された。そこで、化合物5とこれら2種類のアルカリ金属イオンについて、モル比に対するケミカルシフトの変化を調査した。

まず、ピクリン酸リチウムを添加した場合、図2に示した通り、アザクラウン部分のシグナルについては、高磁場シフトするシグナルと低磁場にシフトするシグナルが混在していることがわかり、そして、最も低磁場に現れているメチレンプロトン由来のシグナルが、「さらに低磁場にシフトしたシグナル」と「ほぼそのままの位置のシグナル」の二つに分かれることが明らかとなった。一方、イノシトール骨格部分のプロトンシグナルの変化においても、2位のプロトンシグナルが高磁場シフトするのに対し、それ以外はすべて低磁場へ移動することがわかった。さらに、スペーサー部のメチレンプロトンは大きく低磁場へ移動することも明らかとなった。そして、ピクリン酸リチウムと化合物5のモル比1:1で不溶となり測定不能となった。

これらのことから、化合物5は、リチウムイオンと1:1のモル比で錯体を形成し、その際に構造が大きく

変化している可能性があること、そして、エーテル環のメチレンプロトンの挙動から、二つのアザクラウンエーテルのどちらか一方がリチウムイオンを捕捉していることが示唆された。

一方、ナトリウムを加えた場合も、図3に示したとおり、ケミカルシフトの変化が観測されたが、その変化量はリチウムイオンを加えた場合と比べ小さいことが明らかとなった。また、ナトリウムイオンの場合は、モル比が1:0.7でピクリン酸ナトリウムが溶けなくなることが明らかとなった。

以上の結果から、化合物5はナトリウムイオンよりもリチウムイオンと錯体を形成しやすいことが示唆された。

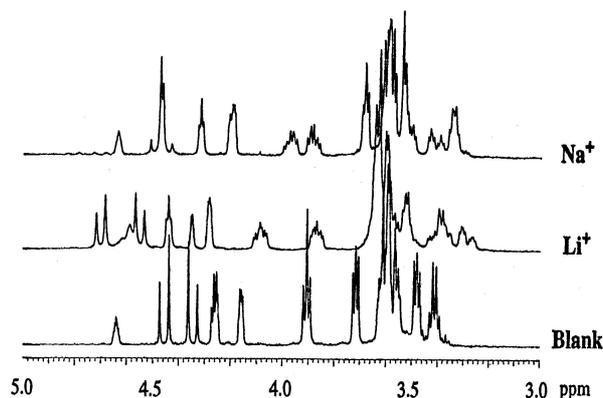


図1. ピクリン酸リチウム(ピクリン酸ナトリウム)を添加した際の化合物5の<sup>1</sup>H NMRスペクトル(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

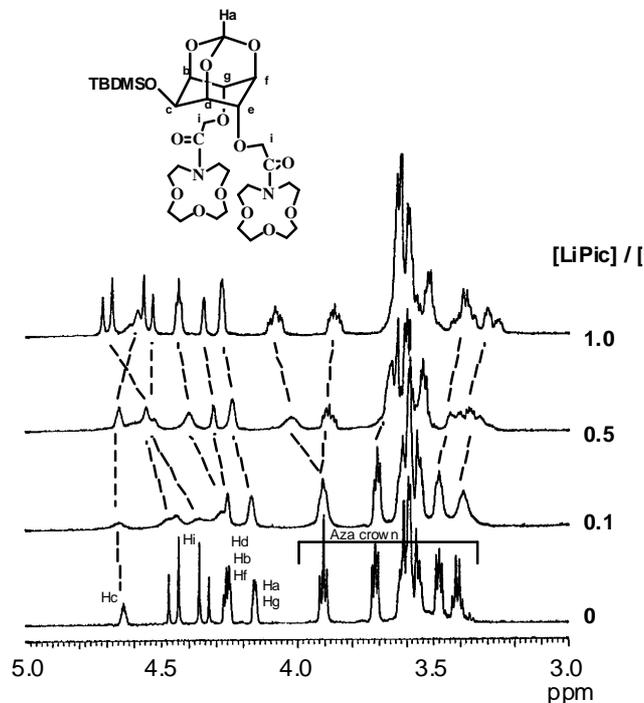


図2. ピクリン酸リチウム添加による化合物5の<sup>1</sup>H NMRスペクトルの変化(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

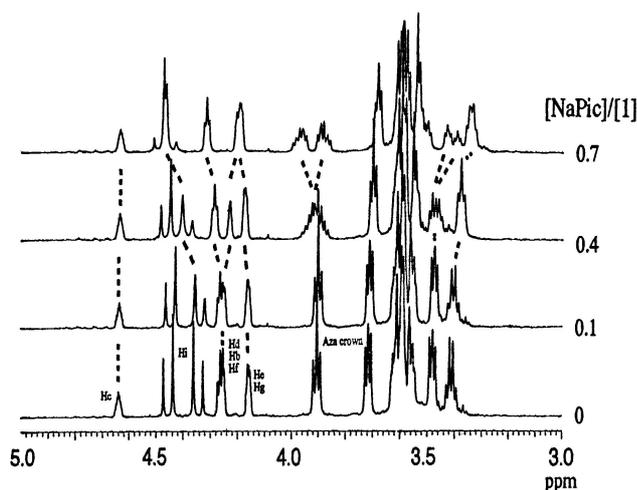


図3. ピクリン酸ナトリウム添加による化合物5の<sup>1</sup>H NMR スペクトルの変化 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

エレクトロスプレーイオン化-質量分析 (electrospray ionization mass spectrometry; ESI-MS)は、ソフトなイオン化を特徴とする質量分析法の一種であり、金属錯体や分子会合体などの分析にも用いることができる有用な方法である。

そこで、この方法を用い、化合物5と各種アルカリ金属イオンとの錯体形成について検討を行った。

測定は、化合物5および5種類のアリカリ金属のピクリン酸塩 (リチウム, ナトリウム, カリウム, ルビジウム, セシウム) をアセトンに溶解し、直接導入法により行った。その結果を図4に示した。図4に示した通り、それぞれのイオンとの1:1錯体のピークのみが観測された ( $M+H^+=735.5$ ,  $M+Na^+=741.5$ ,  $M+K^+=774.4$ ,  $M+Rb^+=819.3$ ,  $M+Cs^+=867.4$ )。そして、リチウムとの錯体のピークが最も強く観測され、カリウム, セシウム, ルビジウムとのピークはわずかに観測される程度であることが明らかとなった。

以上の結果から、化合物5は、アリカリ金属イオンの中ではリチウムイオンと選択的に1:1のモル比で錯体を形成しやすいことが強く示唆された。

#### 4. まとめ

分子認識能を有する化合物の合成に関する研究として、myo-イノシトールオルトフォメートにアザクラウンエーテルを2分子を対面する形で結合させた化合物を設計・合成した。得られた目的の化合物5について、アリカリ金属イオンに対する錯体形成能をNMR, ESI-MSにより検討した。

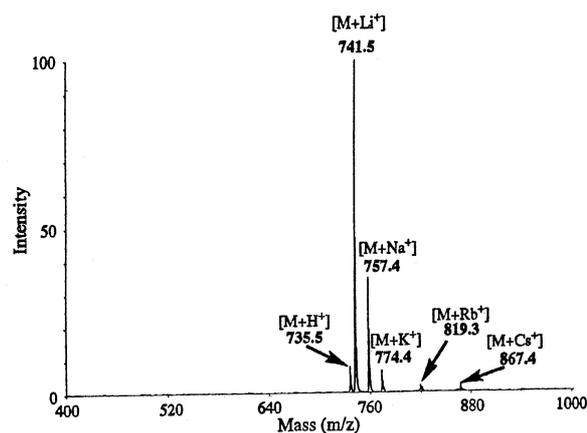


図4. 化合物5およびアリカリ金属イオン (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) を含有するアセトン溶液のESI-MS スペクトル; 濃度  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .

その結果、化合物5は、アリカリ金属イオンのうち、リチウムイオン, ナトリウムイオンと錯体を形成することが確認され、さらに、ナトリウムイオンよりもリチウムイオンに対する選択性が高いことが示された。

また、化合物5はリチウムイオンと1:1のモル比で錯体を形成することが明らかとなり、その錯体の構造は、アザクラウンエーテル2個でリチウムイオンを挟み込む形で捕捉しているのではなく、どちらか1つのアザクラウンエーテルによって捕捉されていることがNMRスペクトルの変化から示唆された。

#### 5. 参考文献

- (a) 小林俊一, 細田朝夫, 野村英作, 三宅靖仁, 名坂紀充, 幸崎義一, 谷口久次, 日本化学会第79春季年会講演予稿集 3B107 (2001); (b) L. A. Paquette, J. Tae, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4974-4984; (c) K. M. Sureshan, M. S. Shashidhar, A. J. Varma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 2298-2302.
- K. Kimura, M. Kaneshita, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1251-1256.
- (a) S. H. W. Lee, Y. Kishi, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 4402-4404; (b) Ozaki, Y. Koga, L. Ling, Y. Watanabe, Y. Kimura, M. Hirata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 1058-1064.

# 汚泥付着固定化材を装着した曝気槽中での窒素除去

高辻 渉<sup>\*1</sup>, 阪井幸宏<sup>\*1</sup>, 中岡元信<sup>\*2</sup>

## 要 旨

汚泥付着固定化材の内部に排水を投入することにより、固定化材内部が還元雰囲気となり、曝気槽中で有機物と窒素除去が同時に行え、余剰汚泥の発生も低く抑えることができる。この方式を用いた場合の硝化・脱窒に及ぼす因子について検討した結果、曝気槽中の溶存酸素および固定化材内部への排水供給が窒素除去に影響を及ぼすことが判明した。特に排水中の有機物量とアルカリ度を調整することにより、75%の高い脱窒率が確認できた。

## 1. 緒 言

1995年の瀬戸内海環境保全特別措置法に基づく第4次総量削減基本方針により、御坊市日ノ御崎以北の紀伊水道に排出される工場排水に対して窒素・リン規制が実施された。これにより尿素を多量に使用している染色業では、排水の色規制に加え窒素除去も大きな課題となった。生物処理法による窒素除去では、好気と嫌気を組み合わせた方式で行うのが一般的である。硝化菌は増殖速度が遅いため曝気槽中での汚泥滞留時間を長く取らなくては硝化を実現することができない。汚泥の保持と高濃度化のため、固定化法<sup>1)・2)</sup>、膜分離法<sup>3)</sup>などが研究されている。また硝化菌と脱窒菌を同時に固定化することにより、好気下で硝化脱窒を同時に行う研究も行われている<sup>4)</sup>。我々は現有排水処理施設を有効に活用し、最小の投資で窒素規制に対処できる処理技術の開発を行った結果、活性汚泥付着固定化材を利用することにより、好気下で合成下水からの効率的な硝化・脱窒を実現した<sup>5)</sup>。今回、この方式に影響を及ぼす因子(有機物濃度、溶存酸素、排水供給法)について検討した。

## 2. 実験材料並びに方法

### 2.1 供試汚泥および供試排水

化学工場排水が流入する和歌山市終末処理場の活性汚泥を使用した。前報<sup>5)</sup>と同じ合成培地を適宜希釈し合成下水として使用した。

### 2.2 固定化材(SSC)

前報<sup>5)</sup>で紹介した固定化材に日本バイリーン(株)製の不織布MB-T9-P(ポリエステル繊維を4ビニルピリジンスチレンコポリマー4級化塩に含浸、厚み9mm)を取り付けた。

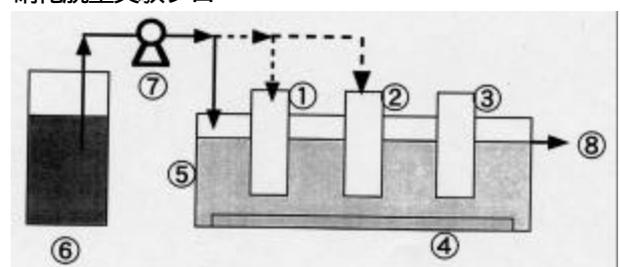
### 2.3 硝化・脱窒実験

図1に示すように曝気槽に3.8Lの排水、固定化材および汚泥を投入(初期MLSS=150mg/L)し、1日間空気が曝気(7 L/min)することで汚泥を不織布に付着固定化した。その後空気が曝気(7 L/min)を行いながら

化学技術部<sup>\*1</sup>, 企画調整部<sup>\*2</sup>

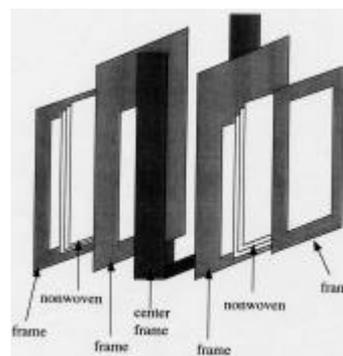
滞留時間1日で排水を供給した。

## 硝化脱窒実験フロー



;1段目の固定化材, ;2段目の固定化材, ;3段目の固定化材, ;散気管, ;曝気槽, ;排水, ;ポンプ, 処理水

## 固定化材SSC詳細図



不織布の厚み;9mm×3枚, 不織布の大きさ;10cm×5cm  
両面に取り付けた不織布と不織布の間隔;3.3cm

図1 実験フローと固定化材(SSC)

## 3. 結果と考察

### 3.1 溶存酸素(DO)およびSSC内部へのステップフィードの硝化・脱窒に及ぼす影響

表1に曝気槽内DO濃度と排水を供給するSSC内部の数を変化させた場合の硝化・脱窒への影響を示した。運転48日目まで固定化材の内部にのみ排水を供給

した．この間 DO 濃度を 8.6 mg/L ~ 5.5 mg/L に変化させた．処理水の T-N 濃度は DO の低下に伴い低下した．しかし DO が 6.7 mg/L と 5.5 mg/L では処理水 T-N 濃度の差は小さかった．運転 48 日目以降固定化材 と の内部に同量の排水を供給した．排水供給部分を 2 箇所にステップフィードすることにより，T-N 濃度は 25 mg/L (DO = 6.7 mg/L) から 21 mg/L (DO = 6.9 mg/L) に下がり，T-N の除去率が 34% から 45% に向上した．固定化材内部の酸化還元電位 ORP は，排水を供給した場合 -200mV と還元雰囲気となった．しかし排水を供給しなければ曝気槽と同程度の値を示した．このことより固定化材内部に水素供与体となる有機物 (排水) を直接供給することが，窒素除去にとって重要であることが判明した (図 2) ．

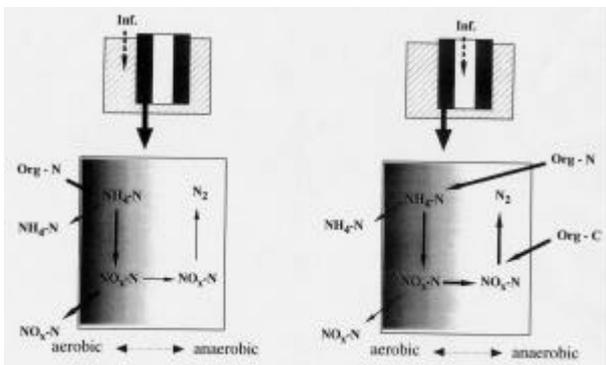


図 2 排水の流入方法による不織布内での窒素の変換機構

Table 4 Influence of DO and influent feed method on nitrogen conversion using the SSC process (type B).

Aeration tank				Effluent			
DO (mg/L)	feed point	OPP outer (mV)	inner (mV)	temp. (°C)	T-N (mg/L)	NO <sub>x</sub> -N (mg/L)	TOC (mg/L)
8.6	①	185		21	33	9.4	20
7.5	①	155	-188 <sup>1)</sup>	23	30	13	17
6.7	①	100	-230 <sup>1)</sup> 110 <sup>2)</sup> 100 <sup>3)</sup>	24	25	16	12
5.5	①	160	-120 <sup>1)</sup>	25	27	12	13
6.9	①+②	110	-220 <sup>1)</sup> -200 <sup>2)</sup>	26	21	11	10

1) ORP in the inner of SSC-1. 2) ORP in the inner of SSC-2. 3) ORP in the inner of SSC-3. T-N, NO<sub>x</sub>-N and TOC in influent are 38 mg/L, 0.3 mg/L and 100 mg/L, respectively.

表 1 硝化 脱窒における曝気槽中の溶存酸素濃度と排水供給方法の影響

### 3.2 有機物濃度が硝化脱窒に及ぼす影響

図 3 に流入水濃度が硝化 - 脱窒に及ぼす影響を示した．排水を SSC と の内部 2 箇所にステップフィードし，流入水の TOC 濃度を 56 mg/L から 400 mg/L まで段階的に高めた．流入水の TOC 濃度 56 mg/L (IC = 55 mg/L, T-N = 39 mg/L) の場合，処理水の T-N 濃度は 20 mg/L で 49% の T-N 除去率が得られた．また未脱窒の NO<sub>x</sub>-N はほとんど残存しなかった．流入水の TOC 濃度を 120 mg/L (IC = 87 mg/L, T-N = 72 mg/L) と高めた場合では，T-N 除去率は 44% であった．そして 25 mg/L の NO<sub>x</sub>-N が残存した．流入水の TOC 濃度を 400 mg/L (IC = 141 mg/L, T-N = 167 mg/L) に高めた実験では，75% の高い T-N 除去率が得られた．処理水中には未脱窒の NO<sub>x</sub>-N が 10~20 mg/L 残存することから判断して，このような高負荷域でも硝化が進行していることが分かった．このような高負荷を与えた場合，排水中のアルカリ度が十分であるため硝化菌を含めた活性汚泥微生物の増殖も活発となり，図 2 に示す窒素除去に適した環境が創出され，高い窒素除去率が得られたものと考えられる．図 3-b に示したように，TOC 濃度を 56 mg/L から 400 mg/L に変化させても，流出水の TOC 濃度は 20 mg/L 以下を保持し，BOD 酸化も安定に進行した．ただ，流入水の TOC 濃度が 400 mg/L にまで高まると遊離の汚泥が旺盛に生育するので沈殿池を設けていない本処理システムでは処理水 SS 濃度が高まった．

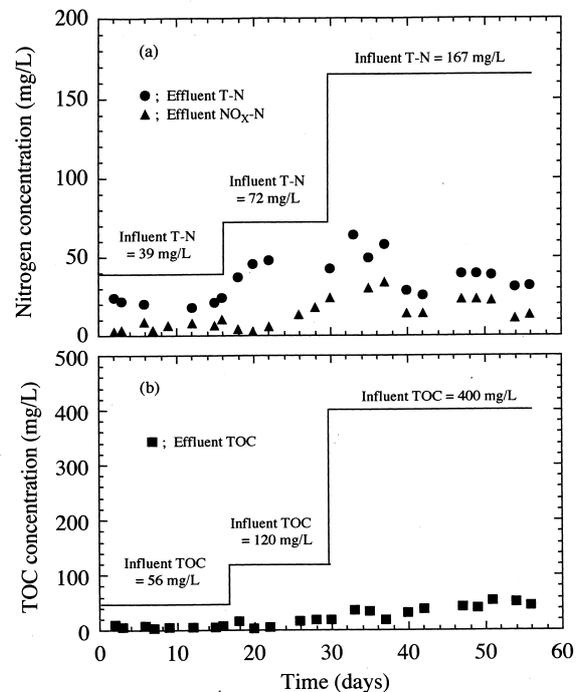


図 3 固定化材を使用した場合の流入排水中の TOC 濃度およびアルカリ度が硝化 脱窒に及ぼす影響

#### 4. まとめ

汚泥付着固定化材を利用した硝化 - 脱窒に及ぼす因子について検討した結果、曝気槽中の溶存酸素および固定化材内部への排水供給が窒素除去に影響を及ぼすことが判明した。T-N 濃度は DO 濃度の低下に伴い低下した。しかし DO 濃度が 6.7 mg/L と 5.5 mg/L では処理水 T-N 濃度にほとんど差がなかった。固定化材内部への排水供給を 1 箇所から 2 箇所にするにより、脱窒効率は 34% から 45% に向上した。硝化 - 脱窒は BOD 酸化と併行して進むため、排水中の有機物量とアルカリ度を調整することにより、75% の高い脱窒率が確認できた。

#### 参考文献

- 1) K. Furukawa, A. Ike, S. Ryu and M. Fujita : Nitrification of  $\text{NH}_4\text{-N}$  Polluted Sea Water by Immobilized Marine Nitrifying Sludge (AMNS). J. Ferment Bioeng., 76, 6, 515-520 (1993)
- 2) T. Yu-Li : Inhibitor Evaluation with Immobilized Nitrobacter agilis Cells. Appl. Environ. Microbiol., 52, 1, 231 (1986)
- 3) T. Tashiro, Y. Suwa and T. Yamagishi : Ammonium oxidation by an activated sludge process with cross-flow filtration. Hakkokogaku, 68, 31-34 (1990)
- 4) E. Kokufuta, M. Yukishige and I. Nakamura : Coimmobilization of Nitrosomonas Nitrosomonas europaea and Paracoccus denitrificans Cells Using Polyelectrolyte Complex-Stabilized Calcium Alginate Gel. J. Ferment. Technol., 65, 6, 659-664 (1987)
- 5) 高辻涉, 阪井幸宏, 中岡元信 : 和歌山県工業技術センター平成 12 年度研究報告, p 23

# 酵素を用いた繊維漂白および染料の脱色に関する研究

阪井幸宏\* 高辻渉\*

## 要 旨

ペルオキシダーゼが染料の脱色に有意な活性を持っていることは明らかにした。そこで、遺伝子組換え技術を用い大腸菌内で酵素を大量発現させ、機能解析を行い酵素の大量生産の可能性を検討した。

ペルオキシダーゼを pET システムによる大腸菌大量発現系で発現させ、その脱色活性を測定したところ、アントラキノン系の染料には弱く、アゾ系の染料に対し強い脱色活性を示した。これは市販の酵素とは異なるもので、興味を引くものであった。

### 1. はじめに

ペルオキシダーゼは生物界に広く存在し、フェノール化合物の除去やパルプ廃液の脱色などで有用性が報告されている酵素である。また、生体内での活性酸素の分解や、植物細胞内でリグニンの合成・分解に関与していることから注目されている。近年、生分解性プラスチックの分解やフェルラ酸のエステル化に関与しているとの報告がされるなど、生物学的にも工業的にも関心の高い酵素の1つである。

これまでの研究において、ペルオキシダーゼが染料の脱色において強い活性を持ち合わせていることを明らかにした。ペルオキシダーゼはその触媒能の高さから様々な研究がなされているものの市販されているものは西洋わさび由来のものが多く、高価なものである。そこで、本研究ではペルオキシダーゼを安価に大量生産することを目的に遺伝子組換え技術を用い、ペルオキシダーゼの大量発現を試みた。

### 2. 実験

#### 2.1 使用菌株およびプラスミド

菌株は、クローニング用として *Escherichia coli* MV1184 を、タンパク質大量発現用として

*Escherichia coli* BL21(DE3)を用いた。プラスミドベクターは、クローニング用に pUC119 を、大量発現用に pET11a, pET15b また融合タンパク質発現用として pGEX-4T-2 を用いた。培養には全て 2 × YT 培地を使用した。

#### 2.2 実験方法

PCR により合成したペルオキシダーゼ遺伝子を pUC119 でクローニングを行った。DNA の塩基配列は Genetic Analyzer ABI PRISM 310 (Applied Biosystems 社製) で決定した。

取得したペルオキシダーゼ遺伝子を発現用ベクターに再クローニングし、*Escherichia coli* BL21(DE3) に組み込んだ。前培養は 37℃, 130rpm で 16 時間行い、本培養培地に 10% になるよう添加した。本培養も 37℃, 130rpm で行った。タンパク質発現の誘導は終濃度 1mM になるように IPTG (イソプロピル-β-D-チオガラクトピラノシド) を添加した。

タンパク質の発現は分光光度計による菌体増殖および SDS-PAGE で行った。

染料の脱色試験は反応染料 3 種 (赤: アゾ, 黒: ジアゾ, 青: アントラキノン) を用いて行った。

\*化学技術部

### 3. 結果

PCRによりペルオキシダーゼをコードする遺伝子を2種類取得した(*prx2*, *prx2b*). この2つの遺伝子の相同性はDNAレベルで95.3%アミノ酸レベルで94.9%と非常に高いものであった. また,塩基配列からコードしているタンパク質の分子量はそれぞれ37,248と37,514である. 図1に*prx2*の塩基配列およびアミノ酸配列を示す.

*prx2*を組み込んだ大腸菌の培養結果を図2に示す. タンパク質発現の誘導をかけたもの(IPTG添加)は,タンパク質合成にエネルギーを消費するため,増殖が抑えられる. *pET11a*にクローニングしたものはタンパク質発現を誘導したものはしていないものの4割ほどまでに増殖が抑えられた. 培養2,4,6時間目の菌体から抽出したタンパク質のSDS-PAGEの結果を図3に示す.

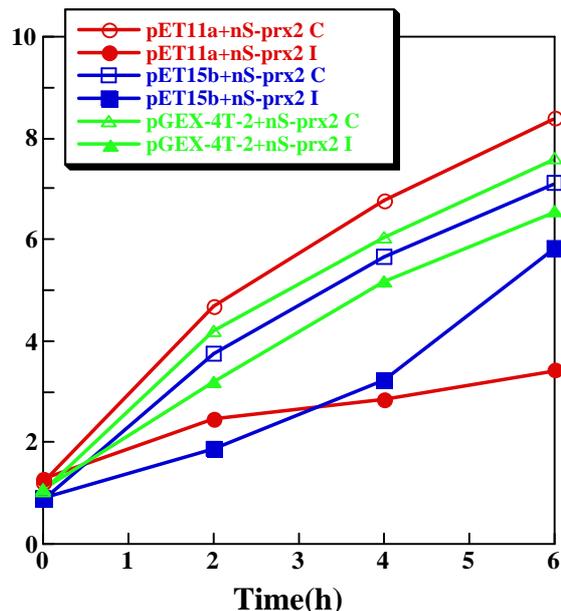


図2. 培養結果

C: コントロール, I: IPTG 添加 (発現誘導)

縦軸 = OD600 吸光度

#### A

```

ATGGCTCCCA AGGGTTTAAT CTTTTTGGCT GTGTTATGCT TCTCAGCACT GTCAC TGAGT CGTGTGCTTG CGGAGGATAA TGGACTTGIT
ATGAACTTCT ACAAGGAATC ATGCCCTCAG GCTGAAGACA TCATCAAAGA ACAAGTCAA CGTCTCTACA AGCGCCACAA GAACACTGCT
TTCTCCTGGC TCAGAAACAT CTTCCATGAC TGTGCTCTGC AGAGTTGTGA TGCTTCACTG TTGCTGGACT CCACAAGAAG GAGCTTGTCT
GAGAAGGAAA CAGATAGAAG CTTTGGGTTG AGAAATTTCA GGTACAITGA GACCATCAA GAAGCTTTGG AAAGGGAATG CCCAGGAGTT
GTTTCTCTGTG CTGATATCCT CGTTCCTCTCT GCCAGAGATG GCATGCTTTC GCTAGGAGGT CCCCATATCC CTCTTAAGAC TGGAGAAGG
GATGGTAGAA GGAGCAGAGC TGATGTGGTT GAGCAGTTC TCCCAGACCA CAATGAGTCC ATTTCTGCAG TTCTTGACAA GFTTGGTGCC
ATGGGAATTG ACACCCCTGG CGTCGTTGCA CTGCTTGGAG CTCACAGTGT TGGTCGAACC CAITGTGTGA AGTTGGTGCA CCGTTTGTAC
CCAGAGATTG ATCCAGCTCT GAACCCCTGAC CACGTCCTC ACATTCGTAA GAAGTGCCTT GATGCCATTC CAGACCCTAA GGCCGTGCAG
TACGTGAGAA ACGACCGTGG CACCCCATG ATTCTAGACA ACAATTACTA CAGAAATATA TTGGACAACA AGGCTTGTIT GATAGTGGAT
CACCAACTAG CCAATGACAA GAGGACCAAG CTTATGTGA AGAAAATGGC CAAGAGCCAG GACTATTCTT TCAAGGAGIT TTCTAGAGCC
ATTACTTTGC TCTCTGAGAA CAACCCCTC ACTGGCACAA AGGGTGAGAT CAGAAAGCAG TGCAATGCTG CCAACAAGCA CCATGAGGAG
CCTTAA
    
```

#### B

```

MAPKGLIFLAVLCF SALSLSRCLAEDNGLVMNFYKESCPQAEDI IKEQVKLLYKRHKNTAF SWLRNIFHD CALQSCDASLLLDSTRSLSEKETDRSF
GLRNFRIYETIKEALERECPGVVSCADILVLSARDGMLSLGGPHIPLKTGRRDGRSRADVVEQFLPDHNE SISAVLDFKFGAMGIDTPGVVALLGAHS
VGRTHCVKLVHRLYPEIDPALNPDHVP HILKKCPDAIPDPKAVQYVRNDRGTPMILDNYYRNILDNKGLLIVDHQLANDKRTPYVKMAKSQDYFF
KEFSRAITLLSENNPLTGTGKEIRKQCNAANKHHEEP*
    
```

図1. Prx2 の塩基配列(A)とアミノ酸配列(B)

pET11a, pET15b にクローニングしたものは 37k ? 38k のところに, pGEX-4T-2 にクローニングしたものは 60k のところに濃いバンドが検出した. これらは大きさから Prx2 タンパク質であると推測される.

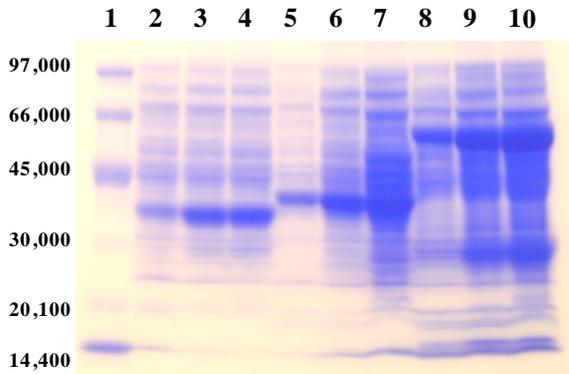


図3. SDS-PAGE

レーン 1 : 分子量マーカー, レーン 2? 4 : pET11a, レーン 5? 7 : pET15b, レーン 8? 10 : pGEX-4T-2 にクローニングした prx2 を組み込んだものを 2, 4, 6 時間培養したもの

図 4 に, 発現したタンパク質を用いた脱色試験の結果を示す. Pod2, Pod2b とともに赤, 黒 (アゾ系染料) に対し強い脱色性を示したものの, 青 (アントラキノン系) にはそれほど強くなかった. これは市販の酵素がアントラキノン系染料に対しては強い脱色性を有している (反応開始した瞬間に脱色される) ことから, この酵素の脱色活性は異質であり, おもしろい結果であった.

#### 4. まとめ

本研究において 2 つのペルオキシダーゼを大腸菌において発現させることに成功した. これらは約 95% の相同性があり, ほぼ同じ酵素であると思われる. それは, その脱色活性からも推察される.

本研究に用いた発現系においては, これら酵素の大量発現には至らなかった. 全タンパク質中には大量に発現が見受けられるものの, 可溶性画分には期待できるほどの発現量を得ることができなかった. 培養法, 発現法, 抽出法と検討したもののそれは改善できなかった.

ペルオキシダーゼは前述した通り, 非常に有用な酵

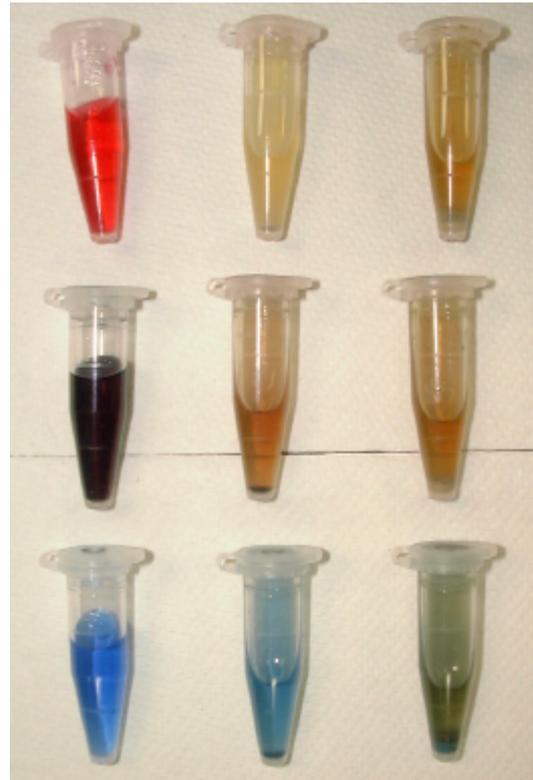


図4. 脱色試験結果

染料 (上から, 赤 = アゾ, 黒 = ジアゾ, 青 = アントラキノン系反応染料) 250ppm, 左からコントロール, Pod2, Pod2b

素であるので, 発現量さえ改善されれば脱色以外にも使い道はあると思われるので, 今後, 今までの知見を生かしさらなる研究を進めていきたいと考えている.

#### 5. 参考文献

- 1) 阪井幸宏, 中岡元信, 高辻渉: 和歌山県工業技術センター平成 10 年度研究報告
- 2) 阪井幸宏, 中岡元信, 高辻渉: 和歌山県工業技術センター平成 11 年度研究報告
- 3) 阪井幸宏, 中岡元信, 高辻渉: 和歌山県工業技術センター平成 12 年度研究報告



表1. グリコール分解生成物及び合成マクロモノマーデータ

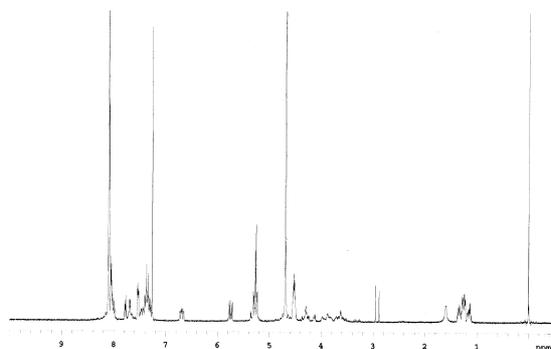
グリコール	グリコール分解物				合成マクロモノマー			
	酸価 <sup>a</sup>	OH価 <sup>a</sup>	Mn <sup>b</sup>	Mw <sup>b</sup>	酸価 <sup>a</sup>	Mn <sup>b</sup>	Mw <sup>b</sup>	Yield/% <sup>c</sup>
プロピレングリコール	18.8	460	363	489	11.2	530	667	47
ジプロピレングリコール	9.2	370	539	744	50.5	799	978	63
トリプロピレングリコール	7.8	320	698	898	78.5	900	1188	51

<sup>a</sup> mgKOH/g <sup>b</sup> by GPC(THF 1ml/min, 40°C, ポリスチレン標準) <sup>c</sup> 合成マクロモノマー(g)/フタル酸無水物との反応生成物(g) × 100

行った。得られた結果を表1に示す。いずれのグリコールを用いた場合にも数平均分子量が700以下であることから、2量体、3量体が主な成分であることがわかる。続いて得られたオリゴマーをPyridine中無水フタル酸と反応させ、カルボン酸末端へと変換した。

反応性末端基の導入については溶媒、反応試薬等を種々検討した結果、DMF中、50%水酸化ナトリウムで処理した後、クロロメチルスチレンを反応させることで<sup>2)</sup>、ビニルベンジル基末端を有するポリエステルマクロモノマーが得られた。合成したマクロモノマーのうち、ジプロピレングリコール分解物(メタノール洗浄により精製したもの)から合成したマクロモノマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを図1に示す。図1で4.7 ppm及び8.0 ppm付近にPET由来のシグナルが、また1.0-1.4 ppm及び3.5-4.5 ppmにジプロピレングリコール由来のシグナルが存在する。さらに5.3 ppm付近にベンジル位プロトンに由来するシグナルが、また5.7 ppm, 6.7 ppm付近にビニルプロトンに由来するシグナルが存在することから、ビニルベンジル基末端が導入されていることが解る。合成したマクロモノマーの酸価及び分子量分布の測定結果を表1に示す。

図1 合成マクロモノマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトル



いずれのグリコールを用いた場合にも酸価は若干大きいものの、数平均分子量が1000以下のポリエステルマクロモノマーが得られた。

### 3. 両末端を用いた不飽和ポリエステルの硬化

続いて合成したマクロモノマーの有効利用法として、マクロモノマーを利用した不飽和ポリエステルの硬化を検討した<sup>3)</sup>。マクロモノマーはジプロピレングリコールにより分解したオリゴマーから合成したものをを用いた。硬化挙動の測定はレオロジ社製ソリキッドメーターMR300を用いて、貯蔵弾性率G'の変化を追跡することにより行った。80一定での時間分散の測定(0-4000sec)、25-125(2/min)の温度分散の測定において貯蔵弾性率G'(Pa)の値が10<sup>4</sup>オーダーになる手前のプロットを硬化開始時間、温度とし、10<sup>8</sup>オーダーとなるプロットを硬化終了時間、温度とした。樹脂組成は以下の3通りについて検討した。

不飽和ポリエステル(大日本インキ化学工業(株)製MR8141) 30g + スチレン 20g

BPO (Benzoyl peroxide) 0.5g, t-BPB (tButylperbenzoate) 0.5g

不飽和ポリエステル 35g + スチレン 20.8g, マクロモノマー両末端(AV=0.4mol/kg) 20g

BPO 1.0g, t-BPB 1.0g

不飽和ポリエステル 35g + スチレン 20.8g, マクロモノマー片末端(AV=1.4mol/kg) 20g

BPO 1.0g, t-BPB 1.0g

両末端(酸価0.4mol/kg)、片末端(酸価1.4mol/kg)いずれのマクロモノマーを用いた場合に

表2 硬化挙動及び硬化樹脂の物性データ 1

硬化温度幅/	硬化時間/sec	Tg/	Mc' (g/mol) <sup>a</sup> 橋かけ点間 平均分子量	衝撃強度 (KJ/m <sup>2</sup> )
13.9	500	138	193	0.9
26.2	1020	120	245	1.5
18.0	740	95	351	1.3

<sup>a</sup>ゴムの弾性理論式  $E' = 3 \rho RT / Mc'$  を用いて求めた。E' : 貯蔵弾性率,  $\rho$  : フロント係数, d: 密度, R: 気体定数, T: 絶対温度

表3 硬化挙動及び硬化樹脂の物性データ 2

曲げ強さ		引張強さ		ロックウェル硬さ (HRL)
応力 (MPa)	変位 (mm)	応力 (MPa)	変位 (mm)	
151.6	2.0	55.0	5.0	112
130.6	4.0	39.6	1.7	120
121.8	4.8	35.0	3.0	106

も通常のスチレン単独による硬化 と比べて硬化温度幅が長くなり、また硬化時間が長くなった(表2)。又両末端 と片末端 とを比べると、両末端の方が硬化温度幅が大きくまた硬化時間が長くなっており、これらの性質をうまく利用することにより硬化挙動をコントロールできることが明らかとなった。

注形成形(70℃, 2hrs, 120℃, 2hrs)した硬化樹脂の動的粘弾性の測定はセイコー電子製SDM5600を用いて昇温速度2℃/minで行った。損失正接tan $\delta$ より求めたガラス転位点はスチレン単独硬化、両末端、片末端マクロモノマーの順に低下し、Tg(ガラス転位点)+40℃の貯蔵弾性率G'よりゴムの弾性理論式を用いて計算した橋かけ平均分子量Mc'は上記の順で大きくなった。またシャルピー衝撃強度はマクロモノマーの添加により増大した(表2)。以上の結果から、マクロモノマーの添加により通常と比べて硬化樹脂中の架橋間距離が長くなり、結果として硬化樹脂の衝撃強度が大きくなることが明らかとなった(表2)。

硬化樹脂の曲げ強さ、引張強さ及びロックウェル硬さの測定結果を表3に示す。曲げ強さ、引張強さに関してはスチレン硬化 と比べるとマクロモノマーの添加により若干強度が低下したが、一方、変位に関して

はスチレン硬化に比べて曲げでは増大し、引張では逆に減少した。またロックウェル硬さはスチレン硬化と同程度の値を示した。

#### 参考文献

- 1) For review see: D. Paszun and T. Szychaj *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1373 (1997).
- 2) M. Akashi, I. Kirikihira, and N. Miyauchi, *Angew. Makromol. Chem.*, **132**, 81(1985).
- 3) 久保田静男, 前田拓也. 不飽和ポリエステル樹脂のマクロモノマーによる硬化及び押出成形, 平成11年度和歌山県工業技術センター研究報告, p.4(2000)

本研究成果は第50回高分子学会年次大会予稿集, 50(5), p.927(2001.5) 第47回高分子研究発表会(神戸)講演要旨集, p.50(2001.7); プラスチック化学リサイクル研究会(FSRJ)第4回討論会, p.45(2001.11)において発表した。

# 新規複合材料の創製

伊藤 修\*<sup>1</sup>, 前田拓也\*<sup>1</sup>, 久保田静男\*<sup>2</sup>

## 要 旨

高強度かつ高靱性な新素材を開発するために、反応性のある官能基を導入したガラス繊維と液晶ポリマ-からなる複合材料を創製した。初めに、ガラス繊維とカップリング剤としてトルエンジイソシアネ-ト(TDI)をn-ヘキサンに24時間浸漬した後、80℃で8時間熱処理した。そして、IR分析から、ガラス繊維にTDIが付加していることを確認した。さらにスケ-ルアップ化を試み、50kg/week処理できた。このガラス繊維と液晶ポリマ-を混練・成形して得られた新規複合材料の衝撃強度は従来のものより約1.3倍向上した。また引張強度は約1.1倍になった。

### 1. 緒言

ガラス繊維強化熱可塑性樹脂(GFRTP)は、熱可塑性樹脂にガラス繊維を複合させて強化したプラスチック複合材料である。この材料は軽量で高強度な特徴を持ち、射出成形が可能である。そのため、自動車・航空機の構造材料からパソコン・プリンタ・携帯電話等の筐体に幅広く使用されている。近年、このような製品にはコスト低減のため、薄肉化が要求されるようになってきた。そのような要求を達成するため、高剛性かつ高靱性な特性を持つプラスチック複合材料の開発が急務な課題となっている。一般に、熱可塑性樹脂をガラス繊維で強化すると、剛性は2~5倍に上がるが、靱性は逆に低下する<sup>1)</sup>。特に液晶ポリマ-では約半分の値になる。これは熱可塑性樹脂とガラス繊維の界面における接着強度が弱いことに起因すると考えられている。従来より、この界面の接着強度を高めるために、ガラス繊維の表面にアミノ基等を導入したカップリング処理がなされてきた。この手法は、樹脂との相溶性を高めて靱性の向上を図るものであるが、現在のところ十分な結果を得るにいたっていない。このような観点から、我々はガラス繊維を新規なカップリング剤でカップリング処理させて、ガラス繊維と液晶ポリマ-の界面を化学結合した複合材料について検討してきた<sup>2)</sup>。今回、このカップリング処理と得られた複合材料の性質について報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 材料

ガラス繊維は日本電気硝子(株)製チョップドストランド(ECS-03T123)を使用し、3-アミノプロピルトリエトキシランで表面処理されているものを、液

---

材料技術部高分子担当\*<sup>1</sup>, 次長\*<sup>2</sup>.

晶ポリマ-はユニチカ製ロッドラン LCP5000 を用いた。トルエンジイソシアネ-ト(TDI)及び反応溶媒は試薬特級をそのまま用いた。

#### 2.2 ガラス繊維へのカップリング剤の付加

TDI 3cc を溶解した各種溶媒 100cc にガラス繊維 100g を浸漬した。24 時間後、この溶液をデカンテーションし、減圧乾燥により溶媒を除去し、ガラス繊維にTDIを付着させた。次にこのガラス繊維を、80℃、4時間減圧下で熱処理を行った。このように処理して得られたガラス繊維を酢酸エチルで数回洗浄し、赤外分光分析を行った。

#### 2.3. GFRTPの作成

ガラス繊維 30g と液晶ポリマ- 70g をラボプラストミルで所定の条件で混練した。得られた混練物を微量射出成形機で、成型温度 320℃、金型温度 220℃ の条件で成型した。衝撃試験は厚さ 2mm、長さ 80mm、幅 10mm の試験片中央に 2mm のノッチを付け、シャルピ-衝撃試験機で測定した。引張試験は厚さ 2mm、長さ 90mm、幅 10mm、中央部 5mm のダンベル型試験片を引張速度 50mm/分で測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 カップリング反応

TDI処理したガラス繊維のIRスペクトルから、 $2274\text{cm}^{-2}$  にイソシアネ-ト基を示すピークが存在した。このピークはガラス繊維を酢酸エチルで数回洗浄しても、無くならなかった。ガラス繊維は樹脂との相溶性を高めるため、様々なカップリング処理が行われている。今回、使用したガラス繊維は末端にアミノ基の処理がなされている。従って、ガラス繊維の末端アミノ基とTDIのイソシアネ-ト基が付加反応を起こした結果、TDIの未反応イソシアネ-ト基がガラス繊維上に化学結合していると思われる。これに基づいて、

ガラス繊維中のイソシアネ-ト基の定量を試みた。まず既知のTDIを含むガラス繊維のIRスペクトルを測定し、吸光度比 A2274/A1016 から検量線を作成した。その検量線を図1に示す。図より、吸光度比はイソシ

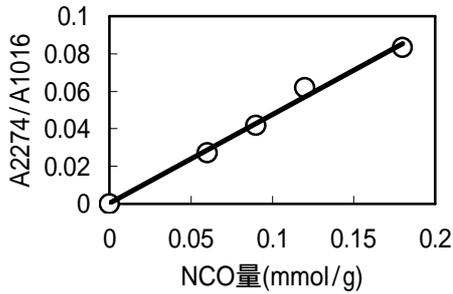


図1 検量線

アネ-ト含有量に対して直線的に増加しておりイソシアネ-ト基の定量が可能であることがわかった。

次に、種々溶媒でカップリング反応を行った結果を表に示す。表より、溶媒に酢酸エチル・アセトン・クロロホルムを使うと、イソシアネ-ト基の付加は低かった。また、トルエン・n-ヘキサン等の炭化水素系溶媒を使うとイソシアネ-ト基の付加は良好であった。そして芳香族炭化水素のトルエンより脂肪族炭化水素のn-ヘキサンの方が付加率は高く、反応溶媒として最適であると思われる。さらにn-ヘキサンは沸点が低いため、溶媒をデカンテーションするより、減圧下で除去するほうが少ないTDI量でカップリング処理できるためこの方法を試み、次のように行った。TDI 1ccを溶解したn-ヘキサン 100ccにガラス繊維 100gを浸漬した。24時間後、減圧下で溶媒を除去してから、80℃、4時間熱処理した。この結果、付加率は0.065mmol/gとデカンテーション法と変わらない値を得た。これより少ないTDI量でカップリング処理できることがわかった。

この結果に基づいて、スケールアップ化を試み、TDI処理したガラス繊維が50kg/weekできた。

表 ガラス繊維へのカップリング反応

ガラス繊維 (g)	溶媒	TDI (wt%)	付加率 (mmol/g)
100	トルエン	3.4	0.046
100	n-ヘキサン	3.4	0.066
100	酢酸エチル	3.4	0.020
100	アセトン	3.4	0.029
100	クロロホルム	3.4	0.030

### 3.2 新規複合材料の性質

末端にイソシアネ-ト基を付けたガラス繊維（処理あり）及び従来のガラス繊維（処理なし）と液晶ポリ

マ-を種々の混練温度で混練し、それを成形して得られた試験片の衝撃強度を図2に引張強度を図3に示す。図2より衝撃強度は混練温度が高くなると大きくなった。そして、混練温度300 または310 の場合、カップリング処理して得られた複合材料の衝撃強度は処理なしから得られたものより約1.3倍高い値となった。引張強度は、図3に示すようにカップリング処理する場合としない場合の強度の比は約1.1倍であるが、全体的に大きな差は見られなかった。これらの結果から、ガラス繊維にイソシアネ-ト基を付加すると、衝撃強度において効果が認められることがわかった。

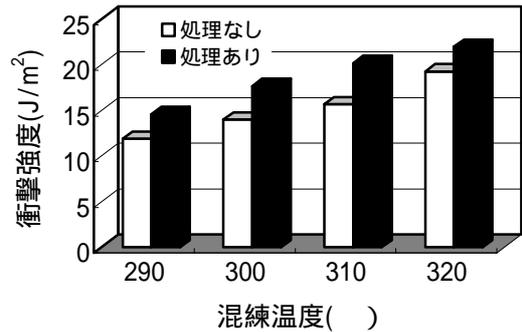


図2 複合材料のシャルビ-衝撃強度

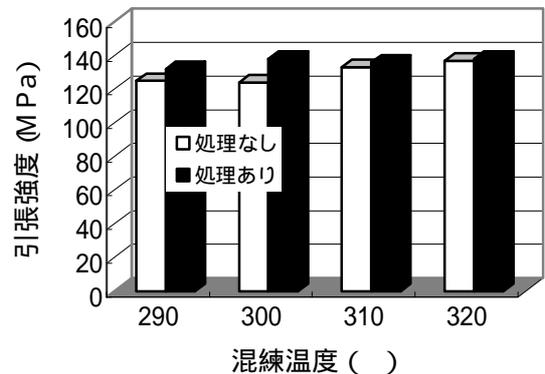


図3 複合材料の引張強度

### 4. まとめ

カップリング処理を施した新規ガラス繊維と液晶ポリマ-からなる複合材料を創製した。ガラス繊維へのカップリング反応は、50kg/week 処理できるようになった。このガラス繊維と液晶ポリマ-を混練・成型して得られた複合材料の衝撃強度は従来のものより約1.3倍向上した。

### 5. 参考文献

- 1) 井出文雄：「界面制御と複合材料の設計」, p67-91, シグマ出版(1995)
- 2) 伊藤修ら：願 2001-167671

# 廃鋳物砂の再利用に関する研究

永坂博文，新山茂利，今西敏人

## 要 旨

バグフィルターを通過し比較的粒度の揃った細かい鋳物廃砂の再利用について検討した。褐色試薬瓶を粉砕しガラス割合30～50wt%の条件で鋳物廃砂と共に混合して焼結温度700～900℃，5×5×1cmの焼結体を試作した。ガラスの混合割合や焼結温度を調整することにより発泡体を得られることがわかった。温度条件で発泡体の開気孔と閉気孔の割合の調整が可能であることがわかった。また，粒状の発泡焼結体の試作も行った。粒状のものは大きいものに比べて同じ条件で焼結しても発泡率が小さく，開気孔と閉気孔の調整が困難であった。

### 1. はじめに

本県には鋳物製品を製造する企業が7社あり，その企業活動に伴い鋳物廃砂が廃棄物として発生する。

この鋳物廃砂には産業廃棄物の法規制が適用されるため廃棄には高額な処理費が必要とされている。

この廃棄鋳物砂について，新たな価値創生のため，バグフィルターを通過した比較的粒度の揃った細かい廃砂を廃棄ガラス（褐色試薬瓶）と共に焼結して発泡体の調整について検討した。

### 2. 鋳物廃砂と廃棄ガラス

実験に使用したバグフィルターを通過の鋳物廃砂について成分分析を行った。主な成分を表1に示す。また，ガラスとしては褐色試薬瓶を500μm以下に粉砕して使用した。

表1. 鋳物廃砂の成分表

SiO <sub>2</sub>	64wt%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
C	11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4
MgO	2.1
Na <sub>2</sub> O	1.9
CaO	1.1

鋳物廃砂及びガラスの熱分析の結果，鋳物廃砂中のカーボンは450～600℃で燃焼し，CO<sub>2</sub>ガスを発生する。また，ガラスは約700℃で溶融することが分かった。ガラスを鋳物廃砂の結合材に使用し，ガラスの溶融温度以上なるような温度で焼成することで，ここにCO<sub>2</sub>ガスを取り込ませることを期待し，発泡させる条件を検討した。

### 3. 実験

#### 3-1. 発泡条件の検討

##### 3-1-1. 成型

鋳物廃砂とガラスを5:5，6:4，7:3の割合に配合し，水ガラス（1%）を鋳物廃砂と廃棄ガラス混合物に対して10outwt%の割合で添加した。つぎに，10MPaで3分間プレスし5×5×1cmのプレート状に成型しその後105℃で乾燥した。

##### 3-1-2. 焼成

3-1-1で得られた成型体について表2の条件で焼成し，発泡条件を検討した。

表2. 発泡体焼成条件

使用炉	ケラマックス電気炉
焼成温度	700，800，900
保持時間	60分
昇温速度	毎分1℃，6℃
雰囲気	大気中
冷却	炉内放冷

但し，発泡体を得られたガラス配合比率が50%，焼成温度が800℃及び900℃のものについては保持時間0分及び180分の条件も検討した。

#### 3-2. 粒状品の試作

##### 3-2-1. 成形

3-1の結果をふまえ，粒状品の試作を行った。鋳物廃砂とガラスが5:5の割合で水ガラス（1wt%水溶液）10outwt%，PVA（分子量500）10wt%水溶液を30outwt%添加乳鉢でスラリー状になるまで混練した。次ぎに穴のあいたナイロン袋に詰めて先端から押し出して滴下し約1～2mmの粒状に成形しその後105℃で乾燥した。

### 3 - 2 - 2 . 焼成

3 - 2 - 1 で得られた成型体について表3の条件で焼成し、発泡条件を検討した。

表3 . 粒状発泡体の焼成条件

使用炉	ケラマックス電気炉
焼成温度	800, 900
保持時間	60分
昇温速度	毎分6
雰囲気	大気中
冷却	炉内放冷

## 4 . 結果及び考察

### 4 - 1 . 発泡条件の検討

得られた焼成体についてアルキメデス法により気孔率（開気孔率），かさ密度を測定した．焼成体を粉碎し島津製マルチボリューム密時計（フローソ - プ2300）で真密度を測定した．開気孔率，かさ密度及び真密度から相対密度及び閉気孔率を計算した．焼成条件及びガラス配合比率と相対密度の関係を図. 1 に示す．

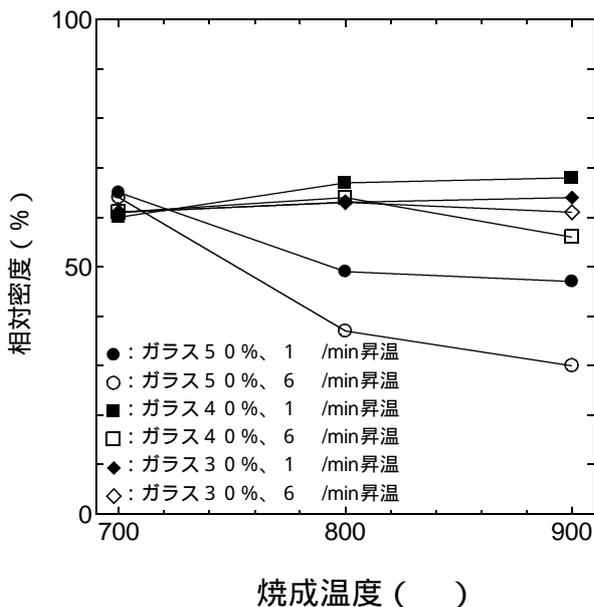


図1 . 焼成条件及びガラス配合比率と相対密度の関係

図より，明らかなように焼成温度を800~900と高くし，ガラス比率を50%と多くすることで発泡体が得られる．また，昇温速度は早いほうがよく発泡し相対密度は小さくなる．

これは，鋳物廃砂に含まれるカーボンが450 から燃焼するのにに対してガラスは約700 で溶融するため昇温速度を遅くするとガラスが溶融するまえにカーボンが燃焼してしまい，この間のガスの発生は発泡

に寄与できないことが考えられる．昇温速度を早くすることで発生ガスのロスが少なくなるものと思われる．ガラスの混合比が少ないと結合部のガラス層が薄くなりここにガスを取り込む余裕がなくなり発泡しなくなるとと思われる．

焼成温度が700 と低くなるとガラスの粘度がまだ下がっておらず発生したガスの取り込みにが始まっていない状態と思われる．つまり，まだ発泡が開始されていないものと思われる．

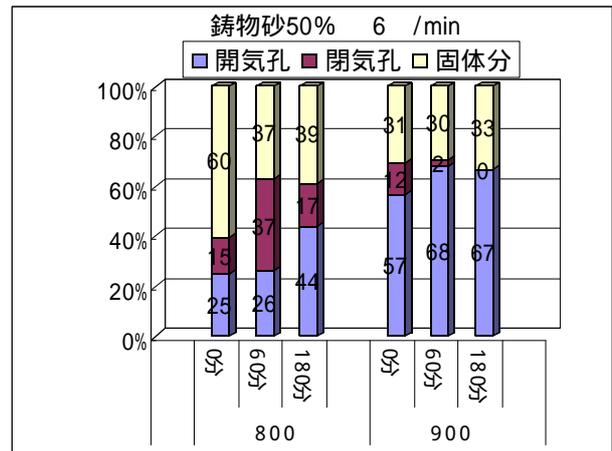


図2 . 焼成条件（保持時間）と気孔率の関係

次に，図2の保持時間と気孔率の関係をみると，800 の温度で発泡が始まり，保持時間を長くすることで閉気孔が開気孔に代わっていくことが分かる．また，温度の上昇によっても閉気孔が開気孔に代わっていくことが分かる．

ガラスの配合比率50%，昇温速度6 /分，焼成温度800~900 の条件で，温度と保持時間を操作することで閉気孔と開気孔の割合をコントロールして相対密度が40%以下の発泡体を得ることができた．

### 4 - 2 . 粒状品の試作

発泡体を得られる条件のガラス割合50%，焼成温度800, 900，60分保持，昇温速度6 /分で粒状品を試作した．得られた発泡体の物性を表4に示す．

表4 . 粒状品物性

焼成温度	相対密度 vol%	開気孔 vol%	閉気孔 vol%
800	6.2	3.5	3
900	5.1	4.2	7

4 - 1の結果では相対密度は30~40%であったのに比較し50~60%と大きく発泡が少なくなっている．また，閉気孔率は焼成温度が800 のもので40%から3%へと大幅に減少し9

00 で焼成したものととの差がなくなった。これは、形状が小さくなることで外部までの距離が短くなり、焼成時に成型体内部で発生したガスがガラス層にとらえられずに抜けやすくなったためと思われる。このためガスの通った穴が開気孔となり閉気孔も形成されにくくなったものと思われる。

形状の小さいものについては発泡体は得られるが、殆どが開気孔になるため意図的に閉気孔を作ることは困難であった。

## 5. まとめ

バグフィルターを通過し比較的粒度の揃った細かい鋳物廃砂と褐色試薬瓶を粉碎しガラスの配合比率50%、昇温速度6 /分、焼成温度800~900 の条件で発泡体を得られることがわかった。5×5×1cm程度のものであれば800~900 の条件で、温度と保持時間を操作することで発泡体の開気孔と閉気孔の割合についても調整が可能であることがわかった。

また 1~2mmの粒状のものは大きいものに比べて同じ条件で焼結しても発泡率が小さくなるが、相対密度が50~60%の発泡体を得られた。しかし開気孔と閉気孔の調節については、その殆どが開気孔になるため意図的に閉気孔を作ることは困難であった。

# 木質材料を利用した固定砥粒研磨用材料に関する研究

播摩重俊<sup>\*1</sup>，梶本武志<sup>\*1</sup>，赤井龍次郎<sup>2</sup>，池際博行<sup>2</sup>

## 要 旨

木質系残廃材を液化して得られる木材液化物の研究は応用利用のステップにあり，更に，これら木質材料の熱処理による改質技術の研究が和歌山県工業技術センターにおいて進められ，応用利用の段階にある．これら木質材料の応用利用の一環として木材液化物を接着剤，熱処理木粉を改質材として用い，砥粒からなる砥石について検討を開始し，砥石としての利用可能性を掴んでいる．

そこで，木質資源の先端的利用に関する開発として，環境に優しい木質系材料を利用した木質研磨砥石を新たに開発した．その構成原材料となる木粉の調整について，実験的に検討した結果，粒度を調整することが可能となった．

### 1．はじめに

研削用砥石は，研削砥粒ならびに結合剤および気孔から構成されており，使用目的によって，剛性が低めで研磨能力は低いが逆に弾性に富んだ砥石，剛性が高く研磨能力が高いが砥粒の大きさによって研削面に深い傷跡を残す恐れのある砥石がある．

カレンダーロールなど表面が鏡面仕上げを必要とし，しかも，仕上げにいたるまでの工程を出来るだけ少なくするために研削とラッピングが同時に行えるよう工夫された砥石はない．そこで本研究では，一般企業ならびに関西大学工学部，和歌山県工業技術センターとの共同研究として，研削砥粒中に熱処理木粉を混入し緩衝材とすることで，研削面がある程度の弾性と柔軟性を持った砥石の開発を目的に，混入する木粉の熱処理による粒度分布特性を調べ，添加すべき木粉の最適な粒度を得るための基礎資料とした．

### 2．実験

#### 2 - 1 試料

試料には，あらかじめ粉砕機により100メッシュサイズに調整されたベイツガおよびベイマツの木粉を使用した．

#### 2 - 2 熱処理調整

これらの試料は，無作為に採取した24 gの山を4分割したものの一山を選び，1ロットとし，この

操作で採取した木粉各6 gずつを磁器製のつばに取り分け，温度制御の可能な電気炉において加熱温度および加熱時間を制御することで異なる熱処理を施した試料木粉とした．

加熱温度は200，300，400，600，800の5水準，また加熱時間については，200において2時間，4時間，6時間および8時間の4水準とした．

#### 2 - 3 粒度分布測定

木粉は，ふるい振とう法により粒度分別を行った．使用したふるいは6段階でそれぞれの目開きは500 μm，250 μm，160 μm，100 μm，63 μmおよび38 μmのものである．

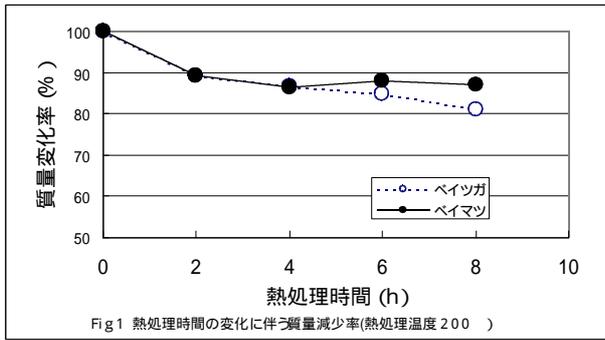
ふるい上に分別した試料質量は，精密天秤により測定した．

### 3．結果と考察

#### 3 - 1 熱処理時間と質量変化

Fig.1にベイツガおよびベイマツの熱処理時間の変化に伴う質量減少を熱処理前の質量を100%として示した．いずれも熱処理によって4時間までにおよそ15%の質量減少がある．これらは主に木粉中に含まれる水分の蒸発に起因するものと考えられる．その後，ベイマツは質量減少が止まるが，ベイツガではさらに5%程度減少した．これは，初期含水率の違いによるものか，あるいはわずかながら熱分解が始まったことによるのかは明らかではないが，設定温度を考えるならば，おそらく前者に起因するものと思われる．

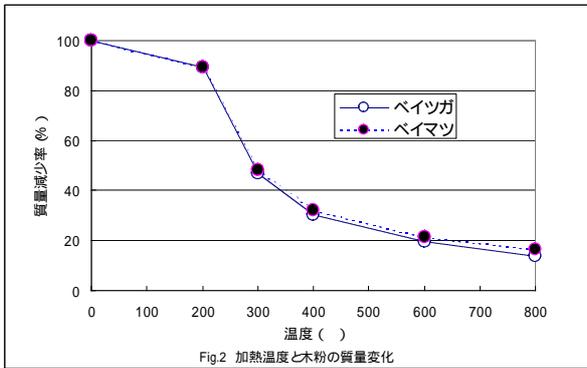
材料技術部<sup>\*1</sup>，和歌山大学教育学部<sup>\*2</sup>



### 3 - 2 熱処理温度と質量減少

Fig.2は同じく熱処理による木粉の質量減少割合を、熱処理温度を変えてその影響をみたものである。熱処理時間は2時間である。熱処理温度200ではほとんど質量の変化がみられないことがわかる。熱処理温度が300 から400 で急激な質量減少がみられている。

木材は化学組成として針葉樹では40 - 45%のセルロース、25 - 28%のヘミセルロース、27 - 33%の芳香族化合物であるリグニンの3主要成分と微量の必須成分とからなっている。これらの成分が、400 付近まででそのおよそ70%が熱分解し、その後は緩やかながら、なお分解を続けていることがわかる。石原<sup>1)</sup>は不活性雰囲気中でおこなったスギの昇温加熱実験で約400において重量比でほぼ30%の木炭生成量であり、この温度域でほぼ木炭生成量が平衡に達することを示しているが、本実験の結果はそれと符合する。



### 3 - 3 熱処理に伴う木粉の粒度分布変化

#### 3 - 3 - 1 熱処理時間と粒度分布

実験では、熱処理温度200 で熱処理時間を2時間から8時間まで2時間刻みで変化させたときに生成される熱処理木粉の粒度分布を測定し、熱処理時間が及ぼす粒度分布への影響を調べた。なお、200 は熱処理温度としては熱減成温度域にあたり、主に水分の蒸発による乾燥や寸法安定化が木材に

付与される温度範囲にあたる。また、この温度域では、処理木粉の表面はやや褐色を帯びた状態であった。

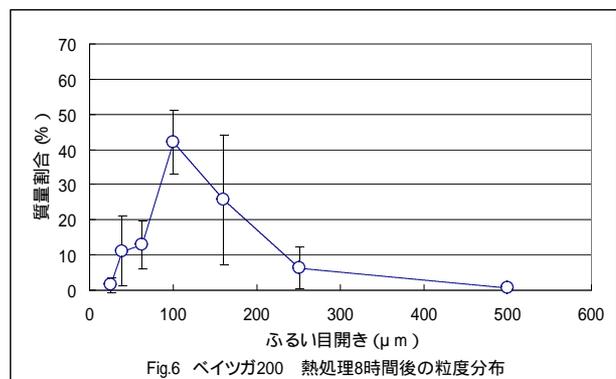
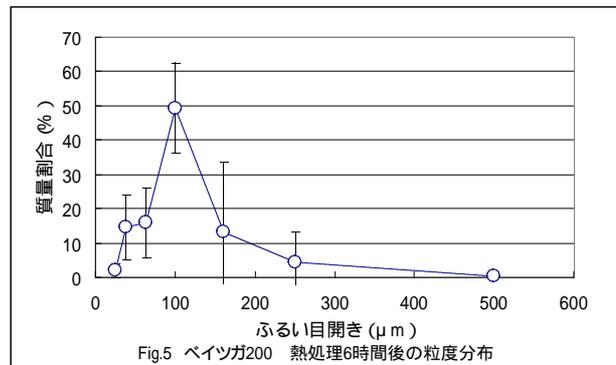
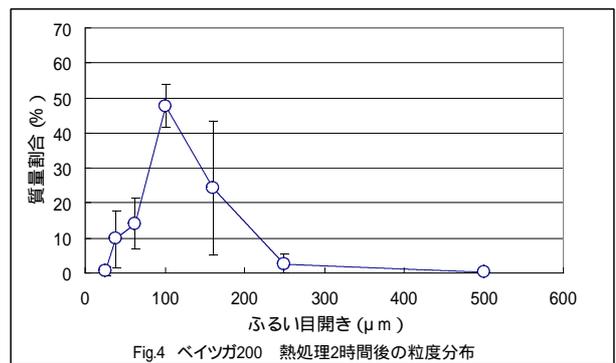
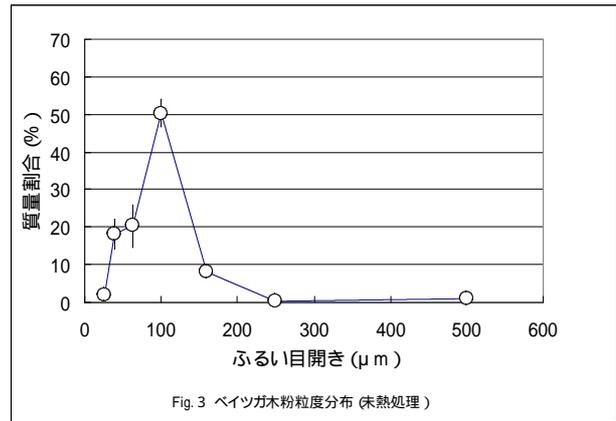


Fig.3はベイツガ熱処理前の粒度分布を示している。ふるいの目開き100 μmのふるい上に堆積した木粉の量にピークを有する分布形態である。な

お、以下実験結果を示す図中の値はすべて5回の計測を繰り返して得たデータの平均値であり、上下に伸びる縦棒は95%の信頼区間を示している。

つぎに、Fig.4-7にベイツガの熱処理時間の経過に伴うそれぞれの粒度分布を示した。

これらの結果からわかるように、時間の経過によって粒度分布はほとんど変化を受けていない。ただ、95%の信頼区間を示す縦棒に注目するならば、加熱処理前に比べ、各ふるい上に堆積する粒子の質量のばらつきがやや大きくなることがわかる。これは、おそらく熱処理によって木タール等の液状成分が抽出され、これが、粒子同士を固着したりすることによる影響ではないかと考えられる。

### 3 - 3 - 2 熱処理温度と粒度分布

Fig.7-10にベイツガ木粉について熱処理温度2時間経過後の粒度分布を300、400、600 および800のものについて示した。

これらの結果から、熱処理温度300以上において200とは粒度の分布が変化をする事がわかる。ベイツガの場合、300で100 $\mu$ mの目開きふるい上に堆積する木粉の質量割合が減少し、160 $\mu$ m以上の目開きふるい上に堆積するものの割合がやや増加する。これは先に述べたように、木タール等溶液状抽出成分が盛んに溶出することにより、木粉どうしを付着させ、振とうによって分離されにくい粒子を形成したものと考えているが、顕微鏡等による確認を必要とする。

400以上になると、粒子は、今度は100 $\mu$ mより小さな目開きふるい上に堆積するものの質量割合が増加し、そのピークは63-38 $\mu$ mにシフトしている。明らかに、熱処理によって木粉は粒子が壊れやすくなって細粒化されている。

## 4. 結論

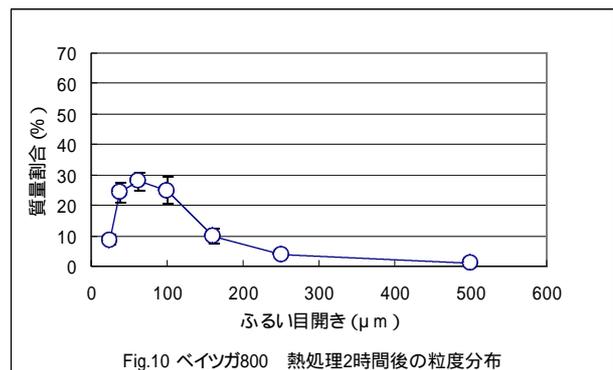
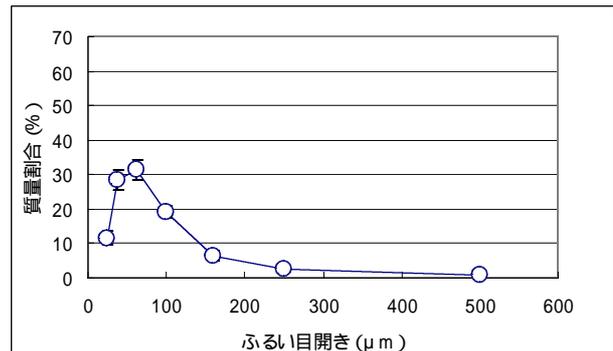
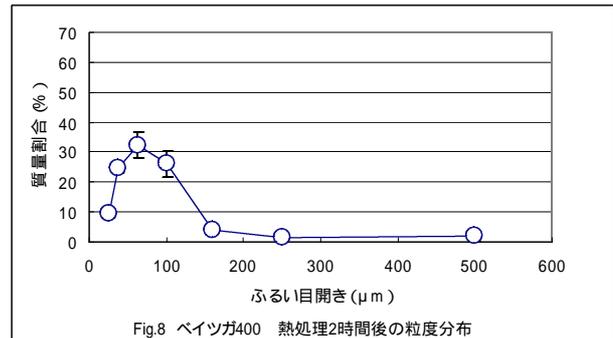
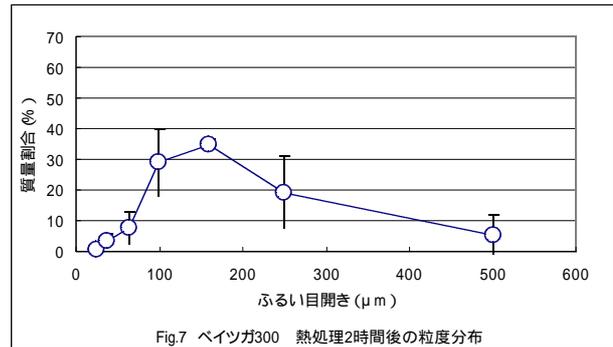
本研究ではベイツガという針葉樹材木粉を用い、熱処理時間および熱処理温度が粒度分布に及ぼす影響について検討したが、これにより以下のような結論が得られた。

200の熱処理温度では2時間以上の熱処理によって木粉の質量減少割合は大きく増加しない。

200以上の加熱温度では質量減少は大きく、特に400付近で急激な質量減少が起きる。

木粉粒子の粒度分布は熱処理時間の影響をほとんど受けない。

木粉粒子の粒度分布は熱処理温度に依存し、加熱温度が高まると粒子は細粒化される傾向にある。



## 参考文献

- 1)石原茂久 木材工業,56(9),406-410(2001)

# コロナ放電処理を併用した綿のパディング法による染色前処理

大萩成男\*<sup>1</sup>, 解野誠司\*<sup>1</sup>, 岡本精治\*<sup>2</sup>, 秋丸光嗣\*<sup>3</sup>, 澤田和也\*<sup>4</sup>, 上田充夫\*<sup>4</sup>

## 要旨

コロナ放電により親水化処理を行った綿生機布帛に対して、パディング法による染色前処理を行った。放電処理はパッド工程においては絞り率の増大効果が認められた。また、浸透助剤無添加の過酸化水素水系処理薬剤を用いた処理によって、ネップの除去および白さにおいて実用性のある捺染用白生地を得ることが出来た。

## 1.はじめに

一般的な綿織物の染色準備工程は、糊抜から漂白までは、高速な連続処理である。放電処理の処理速度は、既報<sup>1),2)</sup>の通り、毎分1mから5mであり、これら大ロット向きの本工程とは速度差が大きすぎると考えられる。また、主に塩素系漂白で行われるので、より環境負荷の小さい酸素系漂白工程と組み合わせるほうが、ノンケミカルプロセスの放電処理の特徴を生かすことができると考えられる。よって、小ロット向け、酸素系漂白であり、また、処方変更の対応も可能なコールドバッチアップ法との併用試験が適当であると考えられる。

一般的なコールドバッチアップ法による準備工程は生機に、糊抜剤、精練剤、漂白剤を含む処理液をマンダラで付与し、巻き上げて室温で一昼夜以上放置する。その後洗浄、セット、シルケット等が必要に応じて行われる。室温で反応が行われるために時間は要するが、加熱源が不要である点が特徴的である。

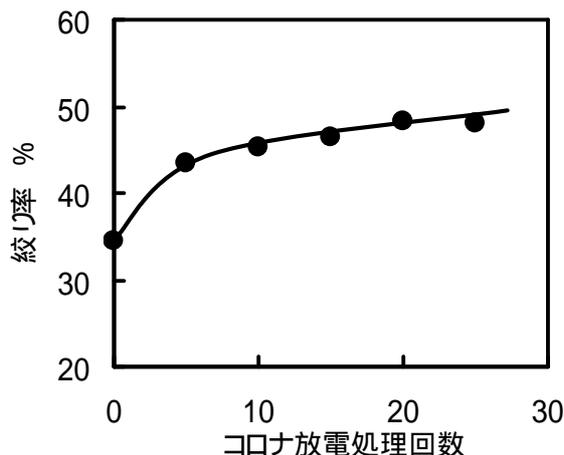


図1 コロナ放電処理した綿生機の水の絞り率  
放電出力 1kW 処理速度 1m/分



図2 実証スケールで連続処理中のコロナ放電処理装置

この処理液には、水酸化ナトリウム、過酸化水素、浸透剤が含まれている。放電処理は既報<sup>2)</sup>で述べた通り、反応主剤の削減効果は少ないものの、浸透助剤削減効果が大きい。また、図1に示すように、パッド工程においては絞り率の増大効果も認められる。そこで、浸透剤を削減した酸素系漂白剤を用いたコールドバッチアップ法と大気圧放電処理併用の可能性について検討した。

## 2.実験

捺染用布帛に必要とされる性能として、ネップ数、白度、吸水性に関して評価した。漂白剤として過酸化水素を検討し、添加する過酸化水素、水酸化ナトリウム、ケイ酸ナトリウム等の濃度を変えて実験を行った。

綿生機は、図2に示すように生地幅のまま、出力1kWの両面12回の条件で連続処理することで親水化した。親水化した綿布はおよそA4サイズに裁断し、以下の試験に用いた。処理液はマンダラで絞った。処理液を付与した布帛は乾燥しないようにチャック付のポリエチレン袋に入れて、30℃で24時間放置した。そののち水洗、乾燥した。

\*<sup>1</sup>生活産業部 \*<sup>2</sup>山東鐵工所 \*<sup>3</sup>和歌山染工  
\*<sup>4</sup>京都工芸繊維大学

### 3.結果

表 1に示すように,未処理をコールドパッドバッチアップ法で処理しただけでは,吸水性はほとんど得られなかった.放電処理を併用することでいずれも吸水性が向上した.既報<sup>2)</sup>の浸漬系の結果と同様に放電処理併用は吸水性向上に有効である.

ネップ数について表 2に示した.放電処理を行わない場合,過酸化水素や水酸化ナトリウムの薬剤濃度を高くしても,ネップの残留が顕著であった.放電処理を併用することで,過酸化水素 40g/L,水酸化ナトリウム 40g/L,ケイ酸ナトリウム 10g/Lでは,試験片上において顕著なネップは確認されなかった.過炭酸ナトリウムの場合,放電処理を併用しない場合よりもネップ数が少ないものの,放電処理併用でもネップの残留が認められた.

白度および黄色度について表 3および 4に示した.同一のコールドパッドバッチアップ処方において放電処理併用系の方が白度は高く,ネップの認められなかった条件,放電処理併用,過酸化水素 40g/L,水酸化ナトリウム 40g/L,ケイ酸ナトリウム 10g/L,では酸素系漂白の白さとしては十分と考えられるレベルの白度が得られた.

### 5.まとめ

以上より,大気圧放電処理併用コールドパッドバッチアップ法による捺染用綿布帛の1段糊抜・精練・漂白工程の実用可能性に関する知見が得られた.本検討で得られた処方等は,実用規模での捺染布調整およびそれを用いた各種捺染において良好な結果を得た.

既報<sup>2)</sup>において,放電処理とペクチナーゼ酵素処理との併用によって,浸漬系の酵素処理処方から界面活性剤の削減が可能であることも報告した.パディング法による酵素処理によっても同様の効果が期待できるので検討を行いたいと考えている.

表 1 大気圧放電処理併用コールドパッドバッチアップ法により処理した綿布帛の吸水性

水酸化Na g/L	未処理				放電処理			
	ケイ酸ナトリウム				ケイ酸ナトリウム			
	100 g/L				100 g/L			
	過酸化水素 g/L				過酸化水素 g/L			
	0	10	20	40	0	10	20	40
0	-				++			
10	-	-	-		+	+		
20	-	-	-		+	+		
40	-	-	-		+	+		

- 浸透しない, + 1分以内, ++ 瞬間浸透

表 2 大気圧放電処理併用コールドパッドバッチアップ法により処理した綿布帛のネップ数

水酸化Na g/L	未処理				放電処理			
	ケイ酸ナトリウム				ケイ酸ナトリウム			
	100 g/L				100 g/L			
	過酸化水素 g/L				過酸化水素 g/L			
	0	10	20	40	0	10	20	40
0	147				132			
10		110		70		11		9
20			55	62			11	3
40			39	31			14	0

試料サイズ 30x 20 cm

表 3 大気圧放電処理併用コールドパッドバッチアップ法により処理した綿布帛の白度

水酸化Na g/L	未処理				放電処理			
	ケイ酸ナトリウム				ケイ酸ナトリウム			
	100 g/L				100 g/L			
	過酸化水素 g/L				過酸化水素 g/L			
	0	10	20	40	0	10	20	40
0	10				13			
10		25				45		
20			39				55	
40				50				65

CE Ganz 82

表 4 大気圧放電処理併用コールドパッドバッチアップ法により処理した綿布帛の黄色度

水酸化Na g/L	未処理				放電処理			
	ケイ酸ナトリウム				ケイ酸ナトリウム			
	100 g/L				100 g/L			
	過酸化水素 g/L				過酸化水素 g/L			
	0	10	20	40	0	10	20	40
0	20				20			
10		17				12		
20			14				10	
40				11				7

ASTM E313

### 文献

- 1 解野誠司,大萩成男,由良好史,石徹白博司,山東幸司,上田充夫,和歌山県工業技術センター研究報告(平成11年度),p1(2000).
- 2 大萩成男,解野誠司,由良好史,石徹白博司,秋丸光嗣,澤田和也,上田充夫,和歌山県工業技術センター研究報告(平成12年度),p4(2001).

# ESI-TOF/MS によるペプチドを結合させたカリックスアレーンの金属錯体形成の検討

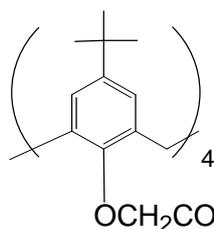
高垣昌史\*・野村英作\*・小畑俊嗣\*・三宅靖仁\*・谷口久次\*

## 1. はじめに

カリックス [4]アレーンのエステルおよびアミド誘導体は、 $\text{Na}^+$ を高選択的に取り込むことが知られている。これまで、我々は、カリックス [4]アレーンのフェノール性ヒドロキシル基に導入したカルボキシメチル基にベンジル基で保護した各種アミノ酸を結合させた誘導体を合成し、金属イオンの取り込み<sup>1)</sup>および熱的性質(多形転移<sup>2)</sup>)について報告した。

今回は、ベンジル基で保護したジペプチドを結合させた誘導体 1 を合成し、この誘導体について、溶媒中での金属イオンの取り込みを、ESI-TOF/MS により検討した。

エレクトロスプレーイオン化 (ESI) は、ソフトなイオン化を行うため錯体の分子量を求める手段としての研究が盛んに行われている<sup>3)</sup>。



## 2. 実験

誘導体 1 の合成方法は、カリックス [4]アレーンのフェノール性ヒドロキシル基に導入したクロロホルモメチル基にベンジル基で保護したグリシルグリシンを結合させ 65% 収率で得た。

測定試料の調製は、誘導体 1 のアセトン溶液  $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$  にアルカリ金属塩を 1:2 のモル比になるよう添加した。2価の  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  イオンについても同様に調製した。

この溶液中のカリックスアレーンと金属による錯体形成を、ESI-TOF/MS で検討した。

## 3. 結果と考察

得られた誘導体は、NM R から con 型である。

図 1 の ESI-TOF/MS スペクトルからアルカリ金属 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) の共存下における錯体形成は、 $\text{Na}^+$  が 1 個付加した 1719.8 と  $\text{Na}^+$  が 2 個付加した 871.4 のピークが強く観測されたことからナトリウムイオンと強く錯体形成さ

れることがわかった。ナトリウムイオンが大過剰に存在する場合には、2 個の  $\text{Na}^+$  が付加した 2 価のピークがさらに強く観測される。

次に、 $\text{Na}^+$  と 2 価の  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  が共存している場合の ESI-TOF/MS (図 2) から、 $\text{Na}^+$  ピークはほとんど観測されず、 $\text{Ca}^{2+}$  が付加した 2 価のピークが強く観測された。

このことから、この誘導体は、ナトリウムより先カルシウムイオンと強い錯体を形成することがわかった。

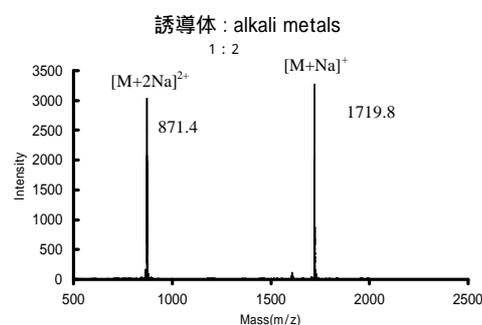


図 1 誘導体 1 と  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  共存下で形成される錯体 ESI - TOF/MS スペクトル

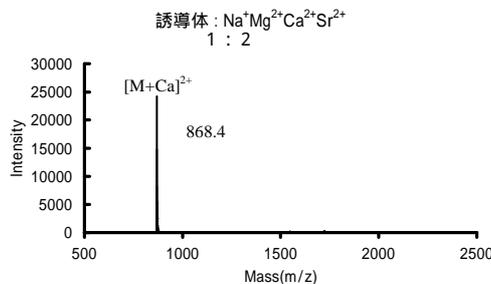


図 2 誘導体 1 と  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  共存下で形成される錯体 ESI - TOF/MS スペクトル

## 参考文献

- 1) Nomura, E.; Takagaki, M.; Nakaoka, C.; Uchida, M.; Taniguchi, H. *J. Org. Chem.* 64, 3151, (1999).
- 2) Nomura, E.; Takagaki, M.; Nakaoka, C.; Taniguchi, H. *J. Org. Chem.* 65, 5932, (2000).
- 3) Kimura, K.; Mizutani, R.; Yokoyama, M.; Arakawa, R. *Analytical Chemistry*, Vol. 71, 14, (1999).

\*化学技術部

# ナノ複合体材料開発の試み

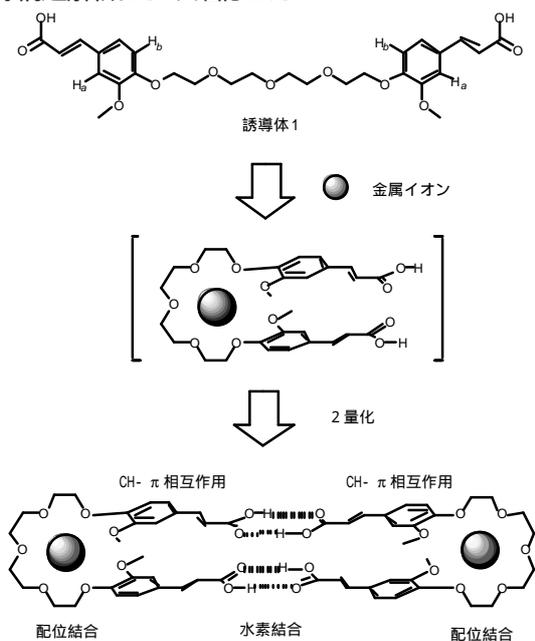
三宅靖仁\*, 高垣昌史\*, 細田朝夫\*, 野村英作\*, 小畑俊嗣\*, 谷口久次\*

## 1. はじめに

酵素などの生体高分子は、水素結合や配位結合そして疎水相互作用などの非共有結合を組み合わせることによって高次構造を構築し、その機能を発現させている。近年このような自己集積システムを人工的に設計しようとする試みが、ナノテクノロジーの発展とともに盛んになってきている。本研究では、水素結合と配位結合そして - 相互作用や CH- 相互作用などのような疎水相互作用の組み合わせによる、超分子複合体の構築を目的とした。具体的には天然ポリフェノールの1つであるフェルラ酸をポリエーテルで繋いだ誘導体1を設計した。誘導体1は、その構造から擬クラウンエーテルとアルカリ金属イオンとの配位結合、カルボン酸どうしの相補的な水素結合、さらには芳香環間に働く疎水相互作用という、3種類の非共有結合からなる超分子複合体の構築が期待される。

## 2. 実験

ジエチルアゾカルボン酸エステルとトリフェニルホスフィンによる脱水縮合反応を利用して、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールそしてペンタエチレングリコールの両末端にそれぞれフェルラ酸を結合させた各誘導体を合成した。また得られた各誘導体は、その構造からアルカリ金属イオンと錯体形成しやすいと考えられるため、その錯形成能を<sup>1</sup>H-NMR, ESI-TOF/MSにより評価を行った。さらに超分子複合体の構築を、単結晶のX線構造解析により確認した。



化学技術部\*

## 3. 結果と考察

各誘導体の中でも下に示す誘導体1は、<sup>1</sup>H-NMRの結果より、アルカリ金属のうちカリウムイオンと最も安定した錯体を形成することを明らかにした。またルビジウム、セシウムイオンにおいてもカリウムイオンの場合と同様のケミカルシフトが得られたことから、誘導体1はこれらの金属イオンとも安定な錯体を形成することがわかった。

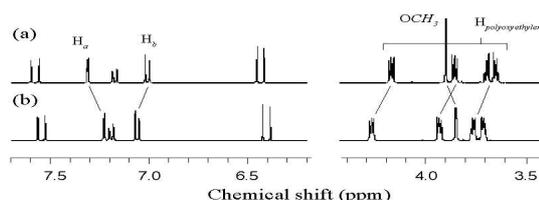


図1. <sup>1</sup>H-NMRによる誘導体1とカリウムイオンとの錯体形成の評価  
(a)誘導体1のみ (b)誘導体1とカリウムイオン1:1

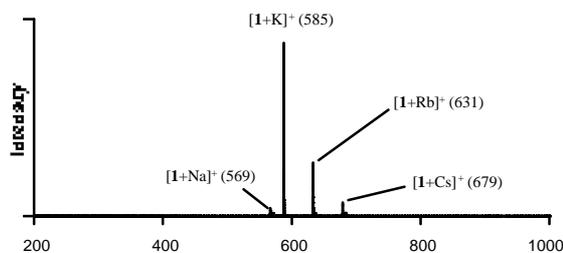


図2. <sup>1</sup>HESI-TOF/MSによる誘導体1と各アルカリ金属イオンとの錯体形成の評価

これらの結果はESI-TOF/MSの結果からも支持されている。以上の結果は、18-クラウン-6と各アルカリ金属イオンとの錯体形成能と同様の挙動を示すため、誘導体1は金属イオンを取り込む際には、クラウンエーテル状の構造を構築すると考えられる。

また、単結晶のX線構造解析より誘導体1·(K Picrate), 誘導体1·(Rb Picrate), および誘導体1·(Cs Picrate)の結晶構造を明らかとした。その結果誘導体1はテトラエチレングリコール部位で各金属イオンを捕捉することにより、折れ曲がった構造を形成していることが明らかになった(左図)。またこのとき芳香環どうしはスタックしている(-相互作用)と同時にメトキシ基の水素とCH-の相互作用を形成している。さらに折れ曲がることにより同じ方向を向いたカルボン酸どうしが、互いに水素結合を形成することによって、左図のような3種類の非共有結合からなる超分子複合体が構築されていた。

## 参考文献

Y. Miyake, A. Hosoda, M. Takagaki, E. Nomura and H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 132, 2002.