ISSN 1340－5799

平成9年度

研究報告

REPORTS OF THE INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF WAKAYAMA PREFECTURE

WINTEC

和歌山県工業技術センター

目　　次

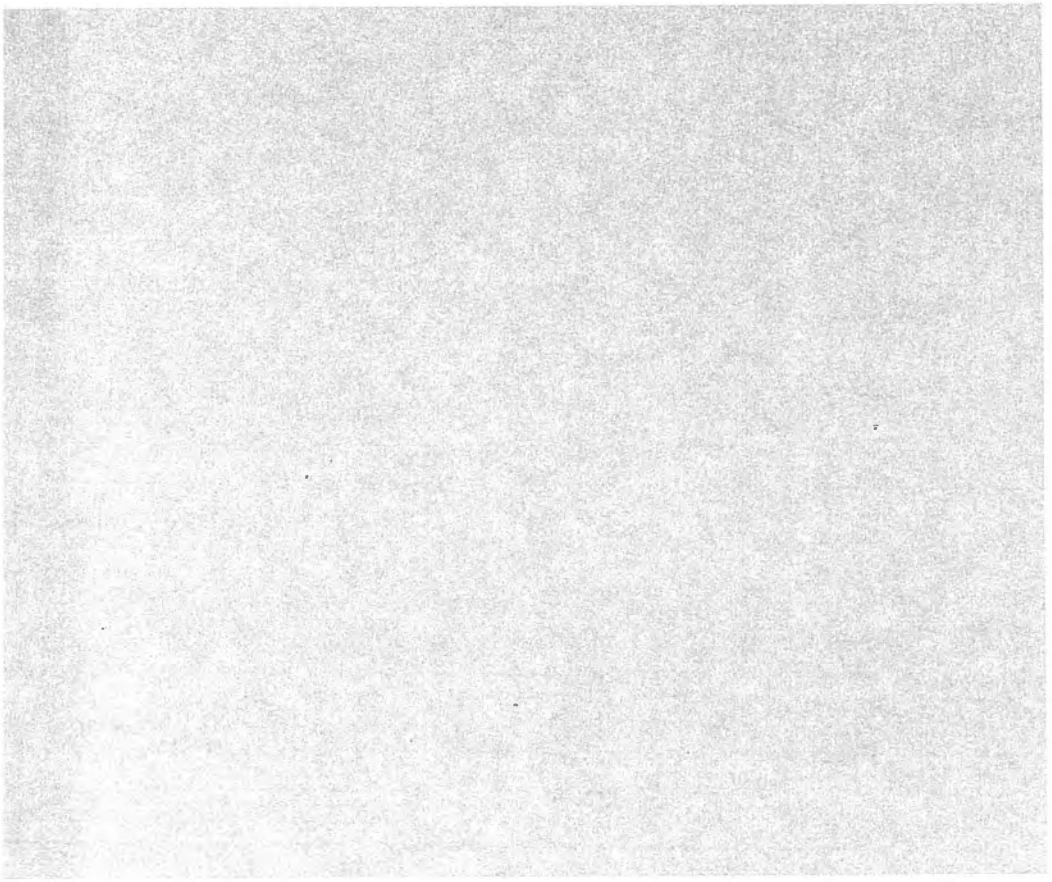
１.報　文

マグロエキス調味料の開発に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
中内道世　尾﨑嘉彦　山西妃早子　大井一郎　外村辨一郎
不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のケミカルリサイクル・・・・・・・・・・・・・・・・・・4
久保田静男　伊藤修
鎖延長コポリ（無水コハク酸／エチレンオキシド）の生分解性・・・・・・・・・・・・・・7
前田育克　中山敦好　川崎典起　林和子　相羽誠一　山本襄
普通鋳物の硬度及び組織の改善・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０
永坂博文　田口義章
熱処理法を用いた木質機能性材料の開発（砂浴法を応用した木材乾燥）・・・・・・・１３
播摩重俊　梶本武志　岡本真二　池際博行
抵抗膜の電位分布解析と位置決め技術への応用研究・・・・・・・・・・・・・・・・・１６
前田裕司
木材（スギ）への漆の含浸処理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１９
酒井宏直　岩橋巧　沖見龍二　池際博行　山中雅絵　石原茂久
天然高分子複合型尿素樹脂に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２２
－ゼラチンとの複合体の合成と性質（Ⅰ）－
伊藤修　元吉治雄
非水溶性可塑剤添加ゼラチン乾燥膜の特性－２・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２５
－ポリエチレングリコール／メタノール／水混合液によるゼラチンの溶解－
前田拓也　元吉治雄

2.ノート

アミノカリックスアレーンと有機酸の相互作用・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２９
野村英作　内田昌宏　谷口久次
キナ酸誘導体の合成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３０
細田朝夫　野村英作　谷口久次
アミノ酸を結合させたカリックスアレーンによるイオンの取り込み・・・・・・・・・３１
高垣昌史　野村英作　中岡忠治　内田昌宏　谷口久次
タコ型カリックス［4］アレーンとアルキルアミンのピクリン酸塩の相互作用・・・３２
松本明弘　野村英作　中岡忠治　内田昌宏　谷口久次
尿素の微生物分解とＭＡＰ処理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３３
中岡元信　高辻渉　阪井幸宏
ＰＵＦ流動床法および不織布接触ろ材を用いた活性汚泥法による硝化、脱窒特性・・３４
中岡元信　高辻渉　阪井幸宏
木材接合部の剛性評価方法に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３５
坂下勝則
機動型技術相談支援システムの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３６
井口信和
小径ドリルの折損予測手法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３７
上野吉史　前田裕司　中村嵩

３．外部発表リスト・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３９



報　文

マグロエキス調味料の開発に関する研究

中内道世*　尾﨑嘉彦*　山西妃早子*　大井一郎**　外村辨一郎***

マグロ片肉を原料に、酵素剤によるタンパク質の分解と発酵を組み合わせて原料の風味を生かした特徴ある新規調味料素材を開発した。単位価格あたりのタンパク分解率を指標として選抜した3種の酵素剤のうちPP、PA-5(エンド型)は肉片の液化を促進し、その後SLP-20(エキソ型)の添加で遊離アミノ酸が著しく増加した。特にGlu、Leu、Argの生成が顕著であった。この分解過程での分解液への窒素回収率は約83%であった。ACE阻害活性は、タンパク分解が進むにつれて高くなったが、その後の発酵過程では変化は見られなかった。

1．緒言

本県の那智勝浦地方は生鮮マグロの水揚げ量が年間約1.5万トンで全国の総水揚げ量の約30%を占め、その関連業界は地域産業のなかで大きなウエイトを占めている。マグロは刺身など生肉としての利用が大部分であり、加工品としては缶詰や生節などごく一部に留まっており、その加工度は低い。また、マグロの1次加工で副生する頭部、骨部などの不可食部や刺身用短冊肉の製造過程で生成する片肉など、残滓の処理についても積年の課題となっている。

魚肉類を原料とした調味料の研究はグチ、アジを原料とした魚類加工残滓の可溶化[1]や一般の魚肉エキスの抽出法[2]、カツオ等魚類エキスの製造法[3]等古くから多くの研究が行われているが、マグロを原料とした報告は少ない。そこで、今回マグロの有効・高度利用を図るため、マグロ片肉残滓を原料として、タンパク分解酵素等を用いた調味料の開発に向けて研究を行った。ここでは、タンパク分解について最適酵素の選択とその過程におけるアミノ酸等の生成及びアンジオテンシンⅠ変換酵素(ACE)阻害活性の挙動について報告する。

2．実験

2.1.実験材料

キハダマグロの1次加工で副生した片肉残滓を、2倍量の水を加えてホモジナイズ（日本精機製ホモジナイザー　DX-9型，　18,000rpm，　3分間）し、試料1とした。試料1を10,000rpmで遠心分離し、試料2とした。原料組成分析は衛生試験法[4]等により行った。

2.2.酵素剤の選定

タンパク分解酵素の選定にあたり、本研究では魚肉のタンパク分解に適当と考えられる市販の酵素剤8種を選び実験に供した。

酵素の適正使用のため、一定条件下における各酵素の力価を2%カゼイン溶液を基質として赤堀ら[5]、及びLowryら[6]のFolin呈色法に準じて測定した。また試料2を基質(基質タンパク濃度：1.7%)として一定の力価に調製した供試8種の酵素剤について上記と同様の方法で分解力を測定した。最適酵素の選定条件は安価で分解力が高い事、分解液の呈味・色調が良好な事とした。

2.3.酵素分解

2.3.1.試料の分解率に及ぼす加熱処理の影響

試料1を未加熱（生）と加熱処理（90℃，　15分）したものに肉重量あたり0.2%の酵素(PP)を加えて至適温度で反応させ、ろ液中のアミノ態窒素をホルモール法、Brix値を屈折計により測定した。

2.3.2.酵素処理及び発酵処理

試料1を150g採りPPを0.1%添加したものを2組調製し50℃で5時間振とう後　一方にSLP-20を0.3%添加して全体で24時間酵素分解を行った。この操作をPA-5を0.3%添加したものについて同様に行った。分解反応液は95℃で15分加熱して酵素を失活させた後、遠心分離し上澄液を得た。ついでPA-5を0.3%、SLP-20を0.3%添加する方法で得られた上澄液にNaCl3%、果糖10%を添加し清酒酵母（協会9号)、乾燥酵母を用いてアルコール発酵を行った。分解液、発酵液の、全窒素をケルダール法、アミノ態窒素をホルモール法、遊離アミノ酸はアミノ酸分析計(島津製作所㈱製　LC-6A型)で測定した。なお発酵終了はアルコール生成量(アルコール分析器理研計器㈱製　AL-2型)を測定して確認した。

2.4.ACE阻害活性の測定

和光純薬工業㈱製　ACE（ウサギ肺由来）10mU、Bachen製合成基質Hippuryl-L-Histidyl-L-Leucine8.33mMを用いてCushman and Cheung[7]の測定法を改良したOkamoto[8]らの方法に準じて測定した。試料は20倍に希釈し、その50μlを用いた。反応により遊離する馬尿酸を228nmの吸光度で測定した。ACE阻害活性は次式で表した。

* 生活産業部　** (有)大井水産　*** 近畿大学生物理工

表 2　酵素剤の比活性

酵素剤	起源	至適温度 ℃	至適 pH	比活性 (ｶｾﾞｲﾝ基質)	比活性 (ﾏｸﾞﾛ基質)	比活性／価格
PP　(A 社)	Papaya	55	7	1	1	1
APP-5 (S 社)	*B.subtilis*	55	6	0.11	0.61	0.23
PA-5 (S 社)	*B.subtilis*	55	10	0.18	1.26	0.75
AAP-10 (Y 社)	*B.subtilis*	50	7.5	0.55	0.26	0.30
P A　(A 社)	*Asp.oryzae*	50	7	0.26	2.17	0.58
DAP　(N 社)	*Asp.oryzae*	50	7	0.26	2.13	0.59
SLP-20 (S 社)	*Asp.oryzae*	50	7	0.12	2.57	0.88
PNP-20 (Y 社)	*Asp.oryzae*	50	7	0.10	2.39	0.52

比活性(マグロ基質):単位カゼイン基質活性あたりのマグロ基質での活性比

ACE阻害活性(%)＝ $\{1-(As-Ab_2/(Ac-Ab_1)\}\times 100$
ここでAsは試料での吸光度の値、Acは試料の代わりに水を用いた時の値、Ab_1はACEを失活させて水を用いた時の値、Ab_2はACEを失活させて試料を用いた時の値である。なお試料間のACE阻害活性の比較は反応液中の試料の容量濃度としてIC_{50}で表した。

3．結果及び考察

3.1.原料組成

供試肉の組成分析の結果を表1に示す。タンパク質は24.7%（乾燥重量比率95%）である。淡口醤油相当の全窒素約1%を目標とした場合、分解液は肉重量に対し2倍量の水を加えて酵素分解し、タンパク質の約75%が分解する事により得られる。分解率については3-4に述べる。

表 1　原料組成

(%)

水分	蛋白質	脂質	炭水化物	灰分
73.9	24.7	0.1	0.1	1.2

3.2.たんぱく分解酵素剤の選定

表2に示すように、カゼイン基質では植物由来のPPの活性が最も高く、ついで*Bacillus*系のAAP-10、*Aspergillus*系のPA DAPが高い、*Bacillus*系酸性プロテアーゼのAPP-5は低い。マグロ肉抽出液基質では単位力価あたりの分解力は全般に*Aspergillus*系の中性プロテアーゼの分解力が高い。植物系や　*Bacillus*系は比較的低く、特にカゼイン基質で高い分解力を示したAAP-10Pは最も低い。今回は実用面から単位価格あたりの分解力の高いPP、PA-5、SLP-20を選択した。

3.3.試料の未加熱、加熱処理による分解率の比較

表3に示すように、未加熱の方が加熱した場合より高い値を示した。つまり肉を加熱処理するより生肉のほうが良く分解する。これは生肉中の自己消化酵素の働き及びタンパク質の熱変性の影響と考えられ、アジ等について試験した三宅[1]の結果とも一致する。

表 3　試料のタンパク分解率に及ぼす加熱処理の影響

		0	2	22 (hr)
Brix	加熱	2.4	6.1	7.6
	未加熱	5.0	8.0	9.3
A.N.	加熱	0.03	0.07	0.12
	未加熱	0.05	0.10	0.19

A.N.:アミノ態窒素（g/100g）

3.4.酵素分解と発酵処理

酵素分解及び発酵処理における遊離アミノ酸の呈味別生成量と生成パターンを図1及び表4に示す。PP、PA-5の添加は肉片の液化を促進し数時間でほぼ一定となる。一方SLP-20の添加により遊離アミノ酸は著しく増加し、その内、酸味・甘味系アミノ酸ではGlu、Asp、苦味系アミノ酸ではLeu、Argの生成が顕著であった。またHisは分解前から比較的多量含有されているが、酵素分解では増加は見られなかった。

発酵試験に用いた酵素は苦み系アミノ酸の生成が比較的少なかったPA-5を用いた。発酵過程では清酒酵母、乾燥酵母共にアミノ酸量及びそのパターンにも変化はなかった。また官能的には魚臭が大幅に低減され、まろやかな風味の調味料素材を得た。なお全窒素、アミノ態窒素は共に増加し酵素分解終了時での原料からの全窒素回収率は83.1%であり目標以上の収率であった。

3.5.ACE阻害活性

魚肉タンパク質の抽出物や加水分解物中に含まれる血圧上昇抑制に関係するといわれているACE阻害活性ペプチドに関する多くの報告がされている[8～10]。ここでは、マグロ肉の酵素分解液、発酵液及び市販醤油等のACE阻害活性の測定値を表5に示す。ACE阻害活性は酵素分解と共に増加するがその後の発酵過程では変化せず活性は維持された。活性は分解液、発酵液

表 4　酵素分解及び醗酵による
遊離アミノ酸の消長

		0	2	5	24	24* (hr)	前	後
A	PP	23	51	86	236	384		
	PA-5	23	57	102	246	375	337	339
B	PP	363	348	392	456	756		
	PA-5	363	361	403	463	727	695	692
C	PP	8	21	35	80	204		
	PA-5	8	18	29	68	211	175	178
T.N	PP	0.32	0.97	1.05	1.06	1.16		
	PA-5	0.32	0.82	0.94	1.06	1.16	1.00	1.05
A.N	PP	0.04	0.12	0.13	0.16	0.22		
	PA-5	0.04	0.10	0.12	0.16	0.23	0.21	0.19

(A,B,C：mg/100g　T.N，A.N:g/100g)

A：酸味、甘味系アミノ酸
Asp,Thr,Ser,Glu,Pro,Gly,Ala
B：苦味系アミノ酸
Val,Met,ILe,Leu,Phe,His,Arg
C：その他
Cys,Tyr,Lys
T.N：全窒素　A.N：アミノ態窒素
前：醗酵前　後：醗酵後
24*：5 hr 分解後 SLP-20 添加

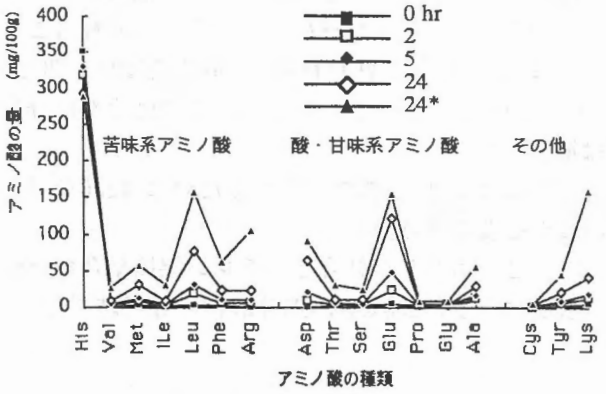


図1　PP分解でのアミノ酸パターン

共に醤油と比較してやや高い。また濃口醤油は淡口醤油より高い傾向にあるが製品よるばらつきが見られる。なお醤油のACE阻害物質は非タンパク質構成アミノ酸のニコチアナミンで強いACE阻害活性を示すという報告[11]がある。

4．まとめ

マグロの有効・高度利用を図るため現在廃棄されているマグロ片肉を原料として、タンパク分解酵素等を用いた調味料の開発に向けての研究を行った。

魚肉のタンパク質分解に適当と考えられる8種の市販酵素を選びマグロ片肉に対する蛋白分解効率等を検討した結果、単位価格あたり分解率の高い3種の酵素を見いだした。選定された酵素PP、PA-5(エンド型)の添加は肉片の液化を促進し数時間でほぼ一定となる。一方、SLP-20(エキソ型酵素)の添加により遊離アミノ酸が著しく増加した。その内、酸味・甘味系アミノ酸ではGlu、Asp、苦味系アミノ酸ではLeu、Argの生成が顕著であった。またHisは分解前から比較的多量含有されているが、酵素分解では増加は見られない。なお分解による窒素回収率は約83%であり高い収率を得た。発酵過程ではアミノ酸量及びそのパターンにも変化はなかった。酵素分解液及び発酵液についてACE阻害活性を測定した結果、酵素分解が進むにつれてACE阻害活性は高くなったがその後の発酵過程では変化は見られず活性は維持された。発酵液を熟成したところ魚臭が大幅に低減され、まろやかな風味の調味料素材を得た。

表 5　酵素分解液、醗酵液及び市販
醤油等のＡＣＥ阻害活性

	PP		PA－5	
	T.N	IC_{50}	T.N	IC_{50}
0 hr	0.32	7.0	0.32	7.0
2	0.97	4.6	0.82	4.8
5	1.05	3.6	0.94	3.7
24	1.06	3.3	1.06	3.3
24*	1.16	3.0	1.16	3.0
醗酵前			1.00	3.3
醗酵後			1.05	3.3
濃口醤油（本醸造Ａ社）			1.37	3.9
濃口醤油（本醸造Ｂ社）			1.39	5.2
淡口醤油（本醸造Ｃ社）			1.00	7.8
淡口醤油（本醸造Ｂ社）			0.91	9.0
かつお節調味液(D社)			0.56	10<

T.N：全窒素(g/100g)
IC_{50}：反応液 1ml 中の試料容量(μl)
24*：5 hr 分解後 SLP-20 添加

5．参考文献

1）三宅義章;日本食品工業学会誌, **29**(2)117,1982
2）池田泉、高崎孝;特許公告昭53-7508
3）太田静行;New Food Ind.,**33**(5),17,1991
4）日本薬学会編;衛生試験法注解(金原出版)東京, 255～323(1990)
5）赤堀四郎編;酵素研究法, 2(朝倉書店)東京, 237～251(1958)
6）O.H.Lowry *et al.;J.Biol.Chem.*, **193**,265,(1951)
7）D.W.Cushman and H.S.Cheung;*Biochem. Pharmacol.*, **20**,1637,(1971)
8）A. Okamoto *et al.;Food Sci. Technol.,Int.*, **1** (2)101,(1995)
9）松田秀喜ら;日本食品工業学会誌, **3**(8),678(1992)
10）Y.Kohama *et al.;Biochem. Biophys. Res. Comm-un.*, **155**(1),(1988)
11)木下恵美子ら;日本醸造協会誌, **89**,(2),126,(1994)

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のケミカルリサイクル

久保田静男*　伊藤修* *

要　旨

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のケミカルリサイクルについて研究した。グリコール分解し、分解物を精製せずにそのままグリコール原料として用い、二塩基酸（無水マレイン酸、無水フタル酸）と反応させて、不飽和ポリエステルを再合成するケミカルリサイクルについて検討した。分解温度200℃ではエステスル部分の分解が起こり 230℃以上ではエステル部分のみならずスチレン架橋部分も分解した。230～290℃での分解の活性化エネルギーは176kJ/モルであった。得られた再合成不飽和ポリエステルにスチレンを加え注型成形により再生樹脂を得た。この方法により市販樹脂と同等の曲げ強度の再生樹脂が得られた。

1．緒　言

前報[1]においてボタン用不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用、すなわち廃棄樹脂を粉砕しフィラーとして新しい樹脂に混入するマテリアルリサイクルおよびこの廃棄樹脂は種々触媒を用いてグリコール中で分解できることを報告した。本報では水酸化ナトリウム触媒を用いたグリコール中での不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解に及ぼす温度の効果を詳細に検討した 分解生成物の成分、分子量の温度依存性を調べた。興味深い結果が得られたので詳細に報告する[2-6]。

2．実　験

前報[1]と同様に行った。

3．結果と考察

3．1　分解に及ぼす温度の効果

水酸化ナトリウム触媒、グリコール中での不飽和ポリエステル樹脂の分解に及ぼす温度の効果を表１、図１（廃棄樹脂2g、NaOH0.2g、エチレングリコール20g）に示す。

表１より、200℃でのNo.1の処理により、51.9%分解した。その残存樹脂を更に200℃で処理しても、4.3%しか分解しなかった。しかしNo.2の残存樹脂を245℃で処理すると98.2%分解し、トータル分解率は99.2%になった。

図１より、200℃、7時間処理で56.8%、14時間で56.9%、45時間で57.0%分解し、200℃では分解はこれ以上進まないように思われる。230℃では23時間で67.0%、67時間で78.3%分解し、230℃では徐々に分解率は増加した。

このことより、全部を分解するためには230℃以上の温度が必要である。

3．2　エステル結合とスチレン架橋結合の分解

表２に表１の200℃(No.1)分解物の分析結果を示す。

表１　不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のグリコリシス

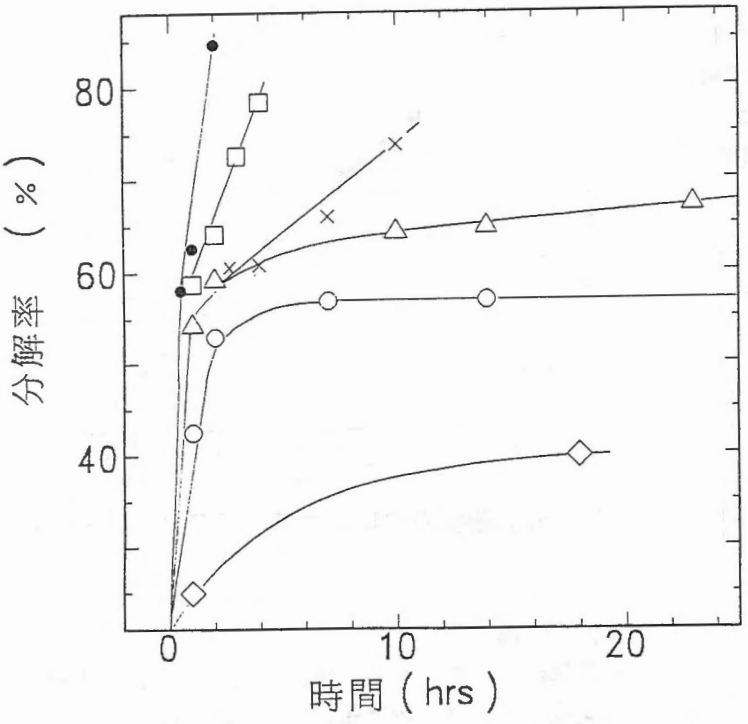
No	樹脂 (g)	触媒 (g)	グリコール (g)	処理温度 (℃)	処理時間 (hrs)	分解率 (%)	トータル分解率 (%)	$\bar{M}n$	$\bar{M}w/\bar{M}n$
1	廃棄樹脂 100	NaOH 1	ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ 120	200	24	51.9	51.9	467 250	1.04 1.01
								292	1.11
2	51.9%分解残存樹脂 50	NaOH 0.5	ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ 80	200	27	4.3	54.0		
3	54.0%分解残存樹脂 40	NaOH 2 EtONa 2	ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ 250	245	8.5	98.2	99.2	147	1.02

* 材料技術部高分子材料担当　* * 皮革分場

表２より、200℃での分解生成物の主成分はビスヒドロキシエチルフタレートであり、その２量体が少量生成した。従って残存樹脂はスチレン架橋部分、すなわちスチレンーフマレート共重合体であると思われる。

200℃、45時間処理残渣のＩＲスペクトルは 硬化不飽和ポリエステル樹脂のスペクトルと比較して、1735 cm^{-1}のエステル基を基準にして、3030cm^{-1}付近、1600、1490、1450cm^{-1}、700cm^{-1}のフェニル基の吸収が大きく、この残渣はスチレンーフマレート共重合体である。また290℃、2時間処理残渣のスペクトルは更にフェニル基の吸収が大きい。このことより、この残渣はスチレン単位の多いスチレンーフマレート共重合体と思われる。これらの残渣はＴＨＦ、アセトン等の溶媒に不溶なことから架橋していると思われる。

スチレン架橋部分のモデル化合物であるスチレンー無水マレイン酸（75／25）共重合体のグリコール中での分解を表３に示す。



△ 230℃、67時間 分解率78.3%

○ 200℃、45時間 分解率57.0%

図１　エチレングリコール中での不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の分解

• 290℃ □270℃ ×250℃
△ 230℃ ○200℃ ◇150℃

表３より、スチレンー無水マレイン酸共重合体は、グリコール中、NaOH触媒により245℃で分解した。従って200℃での処理ではエステル結合が分解し、フタル酸グリコールエステルが生成し、スチレンーフマレート共重合体が残存する。そしてこのスチレン架橋結合も230℃以上の温度では分解する なお硬化不飽和ポリエステル樹脂を完全に加水分解すると分子量10,000～ 15,000、フマレート成分が約30モル%のスチレンーフマレート共重合体が得られることが報告されている[7]。

表２　200℃（No．1）の分解物分析結果

EG	45.2	wt%
DEG	0.9	
PG	3.1	
DPG	4.9	
EG（PA−EG）n	45.9[a]	

a) EG−PA−EG　Mw=254
EG−PA−EG−PA−EG　Mw=446

表３　スチレン／無水マレイン酸（７５／２５）共重合体の分解

共重合体	NaOH	ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	処理温度	処理時間	処理前			処理後		
(g)	(g)	(g)	(℃)	(hrs)	$\bar{M}n$	$\bar{M}w$	$\bar{M}w/\bar{M}n$	$\bar{M}n$	$\bar{M}w$	$\bar{M}w/\bar{M}n$
10	1	40	245	5	5,975	10,781	1.80	774	2,385	3.08

3．3　分解物の分子量

図2に290℃、エチレングリコール中で分解した分解物のＧＰＣ結果を示す。

図2より、290℃、0.5時間処理の分解物の分子量は390、260、200付近にピークが存在する。そして290℃、1時間および2時間では390付近のピークは無くなり、260付近のピークも小さくなった。

図3にエチレングリコール中、150℃～290℃で分解した時の処理時間に対する分解物の重量平均分子量（$\overline{M}w$）を示す。

図3より、処理温度が高くなるにつれ、処理時間が長くなるにつれて、$\overline{M}w$は小さくなった。

3．4　分解の活性化エネルギー

図1における 分解率60%以上での分解速度のアレニウス　プロットから 230～290℃での架橋部分の分解の活性化エネルギーは176kJ/モルであった（図4）。ＦＲＰの窒素中での熱分解（320～370℃）の活性化エネルギーは179kJ/モルと報告されている[8]。

分解物を精製せずにグリコール成分として無水マレイン酸、無水フタル酸と反応させ、$\overline{M}n$＝1,508(市販品$\overline{M}n$＝1,646）の再生不飽和ポリエステルを得た これにスチレン40%を加え注型成形により曲げ強度132.2MPa（市販品92.1MPa）の再生樹脂を得た。

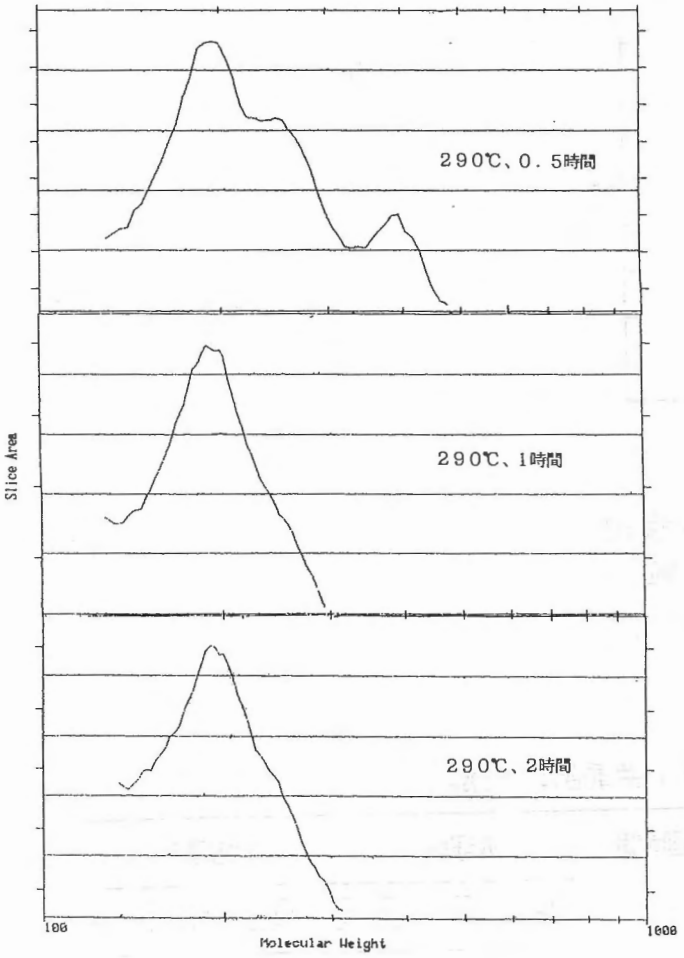


図２　　分解物の分子量分布

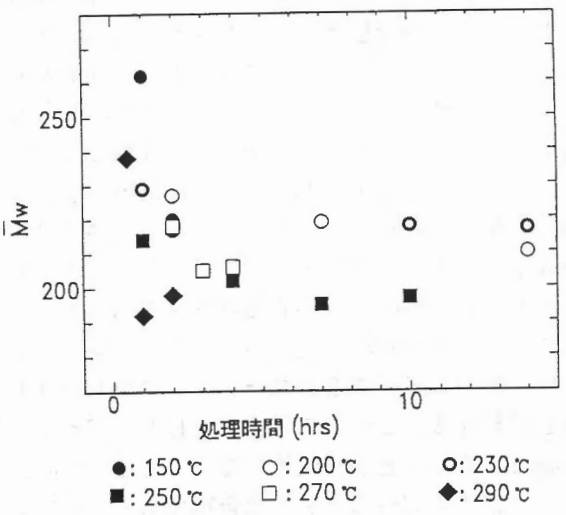


図３　分解物分子量に及ぼす処理温度、処理時間の効果

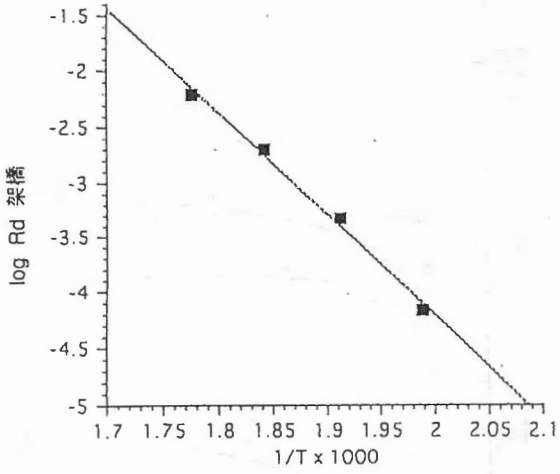


図4　分解速度のアレニウス　プロット（架橋）

4．文　献

1）久保田　静男、伊藤　修、平成８年度和歌山県工業技術センター研究報告、p.7（1997）
2）久保田　静男、水、**38**（9）、72（1996）
3）久保田　静男、工業材料、**44**（10）、118(1996)
4）久保田　静男、ＦＲＰ漁船、No.196、p.1(1996)
5）久保田　静男、「エコマテリアル事典」、p.517、（1996）サイエンスフォーラム
6）久保田　静男、合成樹脂、**43**（1）、70(1997)
7）滝山榮一著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、p.156（1988）日刊工業新聞社
8）J.M.Bouvier,S.Esperou Du Tremblay,M.Gelus, Resources and Conservation,**15**,299(1987)

付　記：本研究は国庫補助事業広域共同研究（平成６年度～８年度）および宮惣ケミカル（株）との一般共同研究事業（県単独）において行った。

鎖延長コポリ（無水コハク酸／エチレンオキシド）の生分解性

前田育克*　中山敦好**　川崎典起**　林　和子**　相羽誠一**　山本　襄**

要　旨

無水コハク酸(SA)とエチレンオキシド(EO)との開環共重合で合成したコポリ(SA/EO)の鎖延長反応を行い、分子量(M_n)2500から50000のポリエステルまたはコポリエステルエーテルを得た。これらのポリマーの熱特性として、融点と結晶の融解熱を測定した。生分解性は、酵素加水分解試験と活性汚泥による微生物分解で評価した。生分解性と融点は、SA含率の増大と共に著しく低下した。

1．緒言

生分解性ポリマーは、地球環境保全の観点から盛んに研究されている。代表的な生分解性ポリマーである脂肪族ポリエステルは、環状エステルの開環重合またはα、ω－ジカルボン酸とα、ω－ジオールとの重縮合から合成される。それらの主なものとして、前者はポリ乳酸、ポリカプロラクトン、後者はポリブチレンスクシネートである。これらのポリマーには、生分解性速度が遅いものや重合条件が厳しいものなど問題が多い。

我々は以前から、無水コハク酸とエチレンオキシドとの開環共重合により、分子量(M_n)および組成の異なるポリマーを合成し、それらの酵素加水分解性について報告してきた[1,2]。その中でSA含率が42モル％のコポリエステルエーテルが最も酵素加水分解性が大きいことを見いだした。しかし、M_nはフィルム作成が不可能な15000以下であった。そこで、M_nの増大を図るため、それらのポリマーの鎖延長反応を行った。得られたポリマーは酵素加水分解試験及び活性汚泥による微生物分解でその生分解性を評価し、生分解性とそれらの熱特性との関係について検討した。

2．実験

SAはクロロホルムで再結晶したものを用いた。EOは水素化カルシウム存在下、室温で蒸留した。(Al,Zn)μ-オキソブトキシド(AZ)は文献記載[2]の方法により合成し、トルエン溶液で用いた。他の開環重合触媒とチタンイソプロポキシド(TIP)は市販特級（和光純薬製）をそのまま用いた。トルエンは、水素化カルシウム存在下で蒸留した。クモノスカビリパーゼ(*Rhizopus arrhizus*)はベーリンガーマンハイム社製を、また、リパーゼ(*Rhizopus delemar*、*Candida cylindracea*)は生化学工業（株）製のものをそのまま用いた。

SAとEOの開環共重合はすべてガラス製アンプル中で行った。SA(0.025モル)をアンプルに入れ、続いて触媒を両モノマーに対し、0.05-0.5モル％を入れた。さらにEO（0.025モル）をTrap-to-Trap法でアンプル中に入れ、最後にトルエン(2ml)を加え、減圧下で封管した。重合は60から100℃で2から20h行った。重合終了後、重合物をクロロホルムに溶解させ、続いてろ過し、ろ液を濃縮し、石油エーテルで沈澱精製した。減圧乾燥後重量測定した。

鎖延長反応は、先に合成したポリマー（1～2ｇ）を100mlのフラスコに入れ、140℃にてポリマーを溶融させた後、TIP(0.025g)を導入し、減圧下、温度を170℃まで上昇させ、2～7h反応を行った。反応終了後、開環共重合と同じ調製法にてポリマー精製を行った。

ポリマーのキャラクタリゼーションは、^{1}H-NMR（JEOL、JNM-500）で組成分析(SA/EO)、DSC（SEIKO DENSHI、DSC120）で熱特性（融点、融解熱）GPC（TOSHO、HLC-8020）でM_nと分子量分布(M_w/M_n)を測定した。酵素加水分解試験は、ポリマーをホットプレスで厚さ0.05から0.1mmのフィルムとし、このフィルム25mgを試験管に入れ、2mlのリン酸緩衝液（KH_2PO_4/Na_2HPO_4；pH7.0）を加え、37℃で一昼夜放置したのち、酵素250Uを添加し24h静置した。分解終了後、0.2μmのフィルターでろ過した後、ろ液中の有機化合物の全有機炭素量をTOC測定装置（島津製作所TOC500）で測定した。また、酵素を添加しないものと酵素のみのもののブランク試験を行い、そのTOC値を差し引いた。

活性汚泥による分解試験は、図１に示す装置を用いて分解により発生するCO_2量を測定し、^{1}H-NMRより

* 材料技術部　** 大阪工業技術研究所

求めたポリマーの組成より計算した炭素量と比べることで生分解性を求めた。試験に用いたポリマー試料の重量は0.2gで活性汚泥は、MLSS30mgである標準活性汚泥の上澄み液30mlを試料と培地からなる分解槽（500ml）中に添加した。試験は30℃で所定日数行った。

3．結果と考察

SAとEOの仕込比や重合触媒の種類を変えることで両モノマーの組成及びM_nの異なるコポリ(SA/EO)を合成し、鎖延長反応の原料ポリマーとした。また、それらの鎖延長反応は、単独または組成の異なる二種類のポリマー間で行い、それぞれの結果をTable 1、Table 2 に示す。鎖延長反応の収率は、80%以上であったが、原料ポリマー中のEO含率が大きいものを用いた場合に収率が低下した。反応後のポリマーの分子量は、原料ポリマーの分子量に関係なく25000から50000までのものが得られた。触媒を用いない場合にも若干のM_nの増大がみられた(Run4、Table 1)。分子量分布(M_w/M_n)は、原料ポリマーのM_w/M_nに比べ僅かに増大する傾向であったが、原料ポリマー中のEO含率が大きいものでは得られたポリマーのM_w/M_nが3以上になった(Run6、Table 1)。これは、原料ポリマー中の末端に反応性の高い水酸基が存在する確率が大きくなるため、鎖延長反応が進行しやすく、一部分岐ポリマーが生成している可能性があると考えている。このことが収率低下を招く原因であると思われる。組成の異なるポリマー間での鎖延長反応で得られたポリマーの組成は、原料ポリマーの組成と配合モル比からの計算された組成とよく一致し、M_w/M_nもあまり大きくならないことより、鎖延長反応中に原料ポリマーの分解またはそれに続く再結合などが生じていないことが考えられる。

鎖延長で得られたポリマーの融点(T_m)、融解熱(△H)、ガラス転移点(T_g)は、原料ポリマーのそれらの値を保持した。異なる組成ポリマー間での鎖延長より得たポリマーでは、それぞれの組成と配合モル比からの理論値に近いものが合成された。

酵素加水分解試験は、三種類のリパーゼを用いて行い、その結果をTable 3 に示す。各リパーゼによる加水分解でその分解性が大きく異なるのは、組成がSA/EO＝43/57の原料ポリマーで*Rhizopus arrhizus*を用いた場合のみでこれ以外はほとんど同じ程度であった。これより、M_nが小さい場合には、分解性が酵素の種類により影響されることが分かった。また、分解性はEO含率の増大に伴い増大した。

フィルム及びフレークまたは粉状と形状の異なるポリマーの分解性は、フィルム状になるとその他の形状に比べ低下することが分かった。これは、酵素加水分解がフィルム表面より進行するため、表面積の小さくなるフィルム形状が分解速度で最も不利であることが原因と考えられる。

活性汚泥による微生物分解試験で、鎖延長されたポリマーが分解されることが確認された(図2)。しかし、分解速度は、原料ポリマーのものと比較すると小さくなり、しかも、EO含率の低下とともに分解性が減少した。組成による分解性は、酵素加水分解試験結果とよく一致し、両者の分解挙動が同じことを示唆した。

4．まとめ

ポリマー間の鎖延長反応は、種々のポリエステル等の分子量増大化に有効で、熱特性を保持したまま生分解性ポリマーの合成を可能にした。

5．文献

1)前田ら、高分子論文集、**50**、723(1993)

2)Y.Maeda et al.,*J.Environ. Polym. Degrad.*,**4**,225(1996)

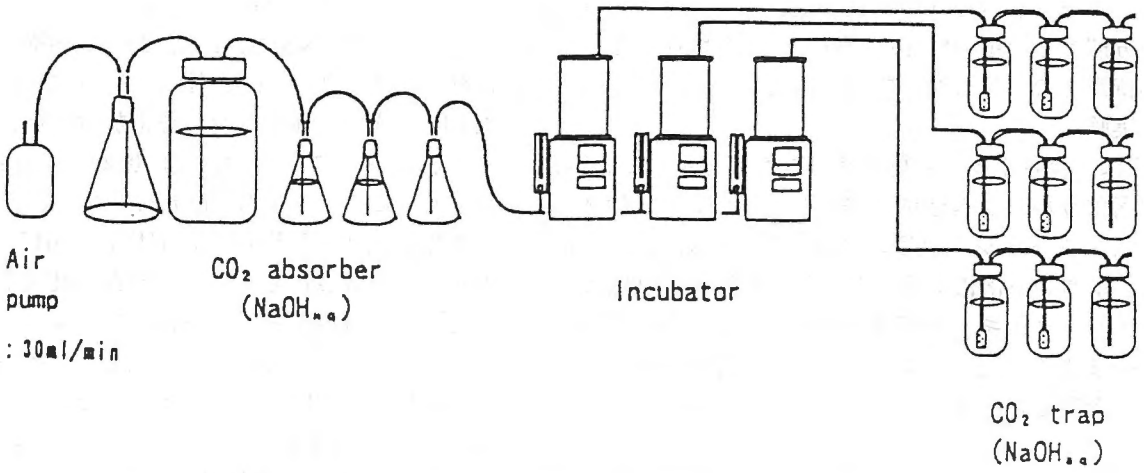


図1　活性汚泥による好気性分解装置の模式図

Table 1 TIP触媒によるコポリ（無水コハク酸/エチレンオキシド）の鎖延長反応

Run	Prepolymer SA/EO	Prepolymer $M_n/10^4$	Prepolymer M_w/M_n	Time (h)	Yield (%)	Polym. comp. (SA/EO)	GPC $M_n/10^4$	GPC M_w/M_n	DSC T_m (°C)	DSC ΔH (J/g)	DSC T_g (°C)
1	50/50	0.16	2.0	12	84	48/52	2.71	2.0	94	46	ND[a]
2	49/51	0.44	1.9	6	89	49/51	4.41	1.6	97	56	−17
3	49/51	0.91	2.2	24	84	48/52	2.94	1.6	97	54	−12
4[b]	49/51	0.91	2.2	12	99	49/51	1.60	1.7	99	54	ND
5	47/53	1.99	2.3	12	72	47/53	3.10	2.3	90	53	−19
6	43/57	0.79	1.7	9	61	42/58	2.62	3.9	75	27	−22

[a] Not detected.
[b] Without catalyst.

Table 2 異なるコポリ（無水コハク酸/エチレンオキシド）間の鎖延長反応

Run	Prepolymer-1 SA/EO	Prepolymer-1 $M_n/10^4$	Prepolymer-2 SA/EO	Prepolymer-2 $M_n/10^4$	Feed ratio 1/2	Yield (%)	Polym. comp.	GPC $M_n/10^4$	GPC M_w/M_n	DSC T_m (°C)	DSC ΔH (J/g)	DSC T_g (°C)
1	49/51	0.91	47/53	1.66	50/50	79	48/52	4.39	1.7	95	41	−16
2	49/51	0.91	43/57	0.79	25/75	78	44/56	3.27	2.7	82	29	−16
3	49/51	0.91	43/57	0.79	50/50	55	45/55	2.75	2.1	89	32	−16
4	49/51	0.91	43/57	0.79	75/25	81	47/53	2.87	1.7	96	47	ND[a]

[a] Not detected.

Table 3 鎖延長コポリ（無水コハク酸/エチレンオキシド）の酵素加水分解

Run	Copoly(SA/EO) Polym. comp., SA/EO (mol%)	Copoly(SA/EO) $M_n/10^4$	Copoly(SA/EO) Form	TOC (ppm) *Rhizopus arrhizus*	TOC (ppm) *Rhizopus delemar*	TOC (ppm) *Candida cylindracea*
1[a]	43/57	0.79	Powder	2000	470	350
2	45/55	2.75	Flake	330	230	260
3	44/56	3.72	Film	280	190	100
4[a]	49/51	1.02	Powder	50	150	130
5	49/51	3.82	Film	30	150	60

[a] Prepolymer.

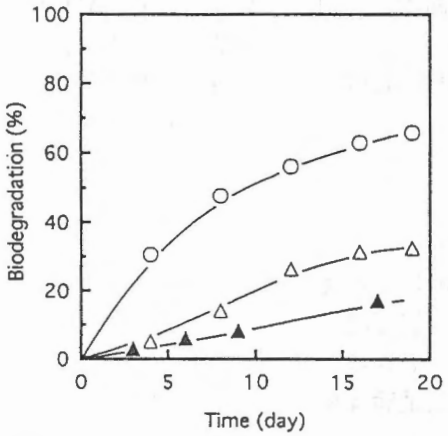


図2 鎖延長コポリ（無水コハク酸/エチレンオキシド）の活性汚泥による生分解
（○）：SA/EO=42/58, Mn=7,000,
（△）：SA/EO=43/57, Mn=48,900
（▲）：SA/EO=47/53, Mn=36,300

普通鋳物の硬度及び組織の改善

永坂博文*　　田口義章*

要　　旨

鋳鉄鋳物の硬度及び組織を均一にし、硬度の向上を図るために、Ｃｕの添加を検討した。

種々のＣｕ添加量で試験溶解し機械的性質の測定、組織の観察等を行ったところＣｕの添加量0.67wt％で硬度、組織ともに良好な結果が得られた。

１．緒言

普通鋳鉄は、成分中の炭素，珪素量が組織に大きな影響を与え、その量成分によって黒鉛の大きさ，形状，生地の状態が変化し、また肉厚及び冷却速度によっても組織が変化する[1,2]。

鋳鉄においては溶湯の冷却速度が変化し材料の鋳物製品の肉厚（薄肉，厚肉）により硬度差が著しく生じる。したがって、普通鋳鉄鋳物（肉厚７～２５mm）の肉厚差部の硬度及び組織を均一にし、硬度の向上を図るため、Cuを添加して溶解試験を実施し、機械的性質（引張，硬度等）、組織などの検討を行った。

２．実験方法

２．１溶解鋳造

高周波誘導電気炉を用い、ＦＣ２５０程度の目標に従って溶解し、取鍋にて合金接種剤（スーパーシード７５）を0.25wt％，銅を0.1～1.0wt％の範囲内で炉前接種を行った。

鋳型はシェル型を使用し、厚肉部２５mm、薄肉部、７mmの製品を鋳造した。

２．２評価試験

２．２．１抗折試験及び引張試験

抗折試験片及び引張試験片は、JIS-G-5501による鋳放しの丸棒（ϕ30×500Lmm）を鋳造し、金属万能材料試験機（㈱東京衡機製造所製：ＲＵＥⅢ－５０ＧＡ型）を使用して抗折試験を行い、また引張試験は8号試験片に加工して行った。

２．２．２硬度試験

ブリネル硬度はブリネル硬度試験機（ＪＴトーシ（株）製：ＢＨ－３ＣＦ型）を使用して、製品の薄肉部，厚肉部及び硬度試験片（ϕ26×20ｔmm）を測定した。

測定条件；

測定荷重：14.71kN
保持時間：15Sec
圧　　子：ϕ10mm、鋼球

２．２．３元素分析

元素分析は炭素・硫黄分析に炭素・硫黄同時分析装置（ＬＥＣＯ社製：ＣＳ－２４４Ｗ型）を使用し、他元素は蛍光Ｘ線分析装置（理学電機（株）製：システム３３７０Ｓ）を使用して分析を行った。

２．２．４組織試験

組織は金属顕微鏡（(株)オリンパス光学工業：ＢＨＳＭ－５６３ＭＵ）を使用して、製品の薄肉部及び厚肉部の黒鉛組織(倍率：×100)及び基地組織(倍率：×200）の観察を行った。

---

* 材料技術部

Table. 1 機械的性質及び分析値

番号	機械的性質						分析値（wt%）					
	引張強度 (N/mm^2)	抗折荷重 (kN)	たわみ (mm)	硬度 (HB)	製品硬度(HB)		Cu	C	Si	Mn	P	S
					薄肉部	厚肉部						
1	247	11.77	8.3	184	151	169	0.01	3.34	1.84	0.84	0.053	0.039
2	259	13.89	11.3	182	153	171	0.09	3.30	1.93	0.85	0.056	0.038
3	257	12.16	9.1	184	171	180	0.19	3.36	1.88	0.78	0.059	0.037
4	249	12.21	10.0	184	186	180	0.28	3.33	1.97	0.66	0.049	0.038
5	241	12.45	11.0	186	188	200	0.39	3.36	1.93	0.90	0.052	0.047
6	263	12.72	10.7	196	204	191	0.47	3.29	1.82	0.77	0.056	0.038
7	257	12.45	9.7	196	205	189	0.59	3.35	1.90	0.82	0.047	0.057
8	248	12.11	9.7	194	194	189	0.67	3.68	1.90	0.76	0.055	0.052
9	254	12.72	9.8	194	201	192	0.77	3.31	1.86	0.84	0.059	0.044
10	256	13.06	9.7	194	208	205	0.88	3.38	1.86	0.65	0.061	0.053
11	276	13.43	8.8	203	208	204	0.97	3.32	1.90	0.77	0.046	0.067

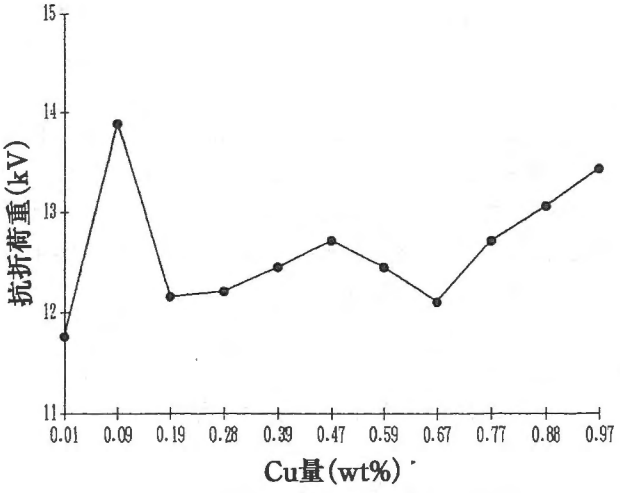


Fig. 1　銅添加量と抗折荷重の関係

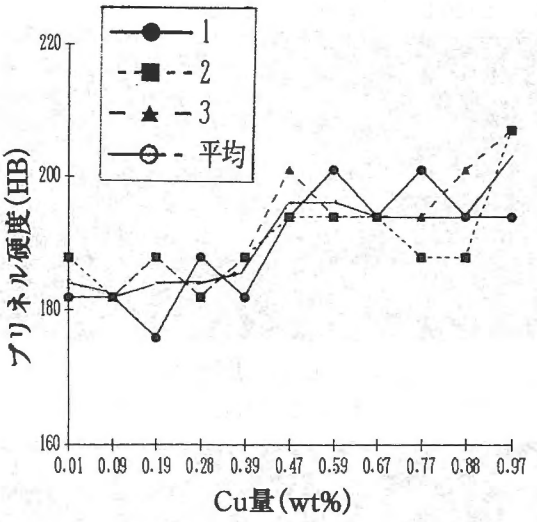


Fig. 3　銅添加量と硬度の関係

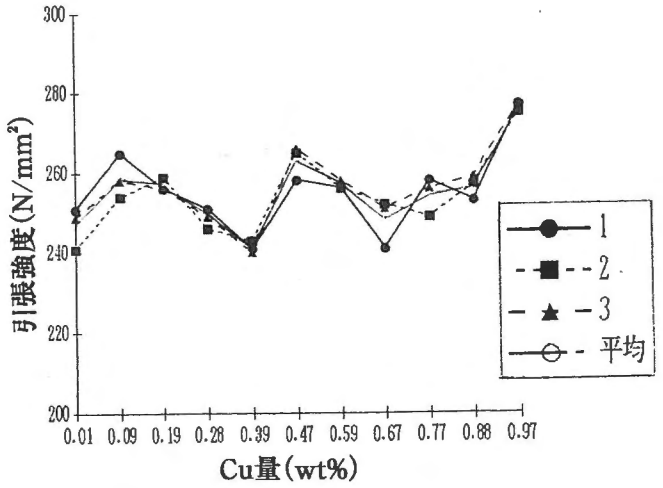


Fig. 2　銅添加量と引張強度の関係

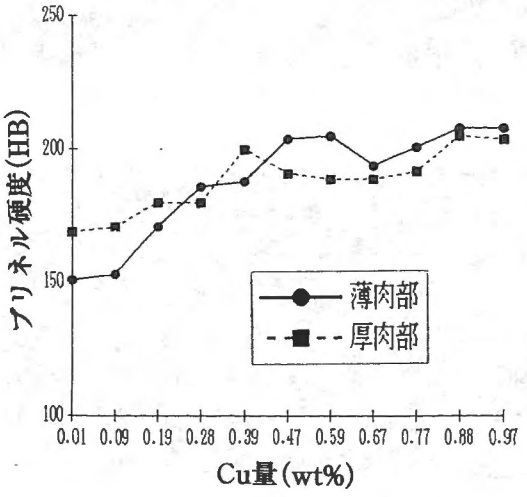


Fig. 4　銅添加量と製品硬度の関係

3．結果と考察

3．1機械的性質

機械的性質及び分析値の結果をTable.1に示し、銅と抗折荷重の関係をFig.2に、銅と引張強さの関係をFig.3に示し、銅と硬さの関係をFig.4に、銅と製品硬度の関係をFig.5に表した。

抗折荷重は、銅添加量が増加するに従って高くなっているが、銅添加量：0.09wt%の抗折荷重13.89kNが最高値を示した。

引張強度は、銅添加量の増加に従って上昇し、銅添加量：0.97wt%の引張強度276N/mm²が最高値を示した。

硬度は、銅添加量が増加するに従って高くなっており、銅添加量：0.97wt%硬度203が最高値を示した。製品硬度の薄肉部と厚肉部の硬度差は、銅添加量0.59wt%まで明らかに認められたが、銅添加量0.67wt%以上になると硬度差が減少してきた。

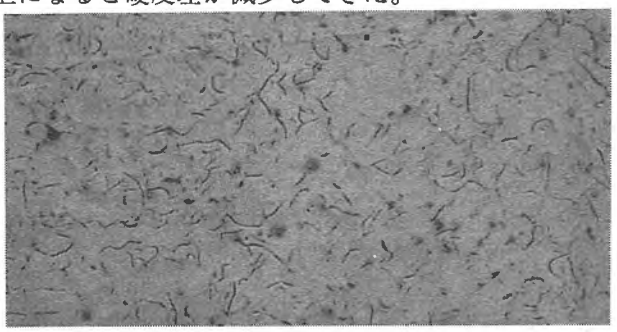


Fig.5　元湯の黒鉛組織
倍率：×100

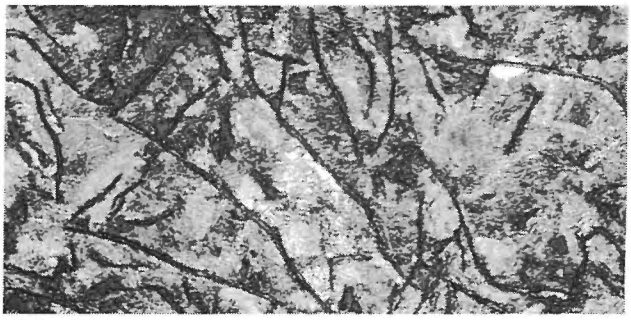


Fig.6　Cu0.67wt%添加の黒鉛組織
倍率：×100

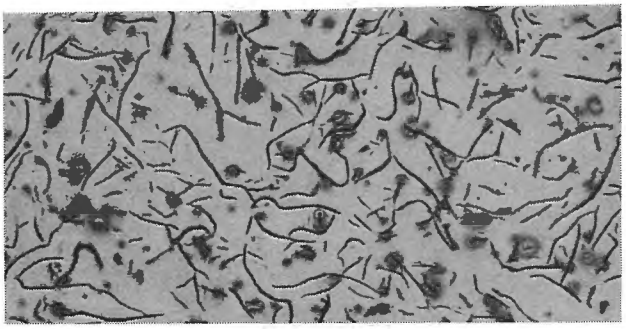


Fig.7　元湯の基地組織
倍率：×200腐食液：5%ピクラル

Fig.8　Cu0.67wt%添加の基地組織
倍率：×200腐食液：5%ピクラル

3．2組織

黒鉛組織は、元湯の薄肉部の組織をFig.6に、Cu0.67wt%添加の薄肉部の組織をFig.7に示し、基地組織は、元湯の薄肉部の組織をFig.8に，0.67wt%添加の薄肉部の組織をFig.9に表した。

黒鉛組織は、銅添加量が0.47wt%までがE型黒鉛であり、銅添加量0.59wt%，0.67wt%になると標準的なA型黒鉛になるが、銅添加量0.77wt%以上になるとE型黒鉛になっていた。基地組織は、銅添加量に関係なくパーライト組織である。

4．まとめ

1）引張強度，抗折荷重，硬度は、銅添加量の増加に伴って上昇している。

2）製品の薄肉部及び厚肉部の硬度差は、銅添加量0.67wt%以上になると銅の効果が現れて硬度差が減少してきたと考えられる。

3）薄肉部の組織は、冷却速度が速いため、元湯がE型黒鉛になっていたが、銅添加量0.59wt%，0.67wt%になると標準的な黒鉛組織であるA型黒鉛になっていた。

以上、銅を0.1~1.0%の範囲内で添加を行って試験した結果、銅添加量0.67wt%が良好と考えられる。

5．文献

1）千々岩健児；鋳物の現場技術，日刊工業新聞社
2）中江秀雄；鋳造工学，産業図書

熱処理法を用いた木質機能性材料の開発（砂浴法を用いた木材乾燥）

（未利用資源活用事業）

播摩重俊*　梶本武志*　岡本真二* *　池際博行* *

砂を用いた木材の熱処理法について実験を行っている。今回は木材の乾燥を主目的とし、設定温度及び砂中の水分量の処理条件を変化させて測定を行った。設定温度　150℃における含水率変化結果をもとに本方式における熱処理スケジュールの制御を検討した。

1．はじめに

木材乾燥は木材を有効に利用するために必要不可欠な操作であり、蒸気式乾燥・低温除湿乾燥などさまざまな乾燥方法が用いられている。近年、木材を乾燥する際に採用されている温度は、通例使用されている温度域よりも高い温度で行われる傾向にある。現在実用に供されている乾燥方法には長所・短所があり、改良される点も多く存在する。

本研究では和歌山大学および和歌山県工業技術センターの共同研究を進めている「砂浴式木材熱処理法」（以下「砂浴法」と呼ぶ）に関する研究[1)]を応用し、この方法を用いて木材乾燥を試みた。本装置は比較的設置が容易で、操作は簡単である。温度上昇が比較的ゆるやかなため熱による木材へのダメージが和らぐと考えられる。

本実験でいう「砂浴法」とは、耐熱性無機質微粒子（砂）による伝熱媒体を詰めた容器中に木材を投入し、この容器を定値温度制御可能な電気炉により加熱する方法をいう。実験では「砂浴法」による木材乾燥の有効性について、媒体条件及び加熱温度を変化させて、乾燥時の含水率、材色、形状変化を気中における乾燥と比較しながら検討した。

2，実験

2－1，予備実験

本実験で用いた砂は紀ノ川河川敷より採取したもので、粒子の大きさをϕ0.8～1.6mmに調整し、数回洗浄した後、乾燥して実験に使用した。容器は直径125mm、高さ200mmの容量2000ccのビーカーを用いた。実験では、2500g・1700ccの砂を用い、加熱は送風定温乾燥(ADVANTEC　FC-610)により行った。実験に用いた砂は乾燥状態のもの、湿らせたものの２タイプとして、砂の湿らせ方は 砂の重量の5%,10%,15%,20%にあたる水をそれぞれ乾燥砂中に含ませたものである。乾燥器の設定温度は150℃、200℃とし、図１に示す温度測定位置で各測定条件にて温度の経時的変化を測定した。その設定温度150℃の結果は図２に示す。

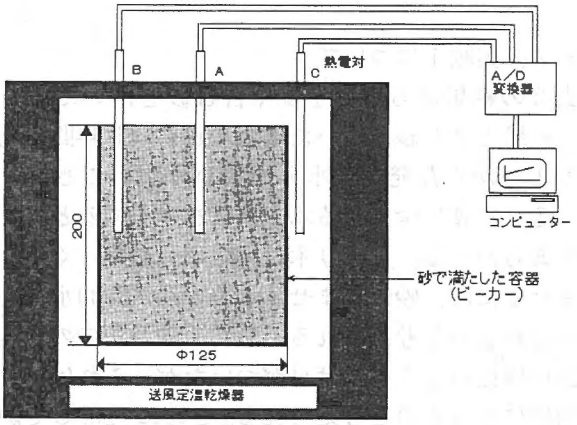


図１：砂浴法加熱時の温度測定概略図

2－2，実験１

「砂浴法」による木材乾燥（湿らせた砂と乾燥状態の砂の２タイプ）と通常の空気中での木材乾燥との比較実験を含水率、材色、形状変化等を計測した。

加熱器：送風定温乾燥器(ADVANTEC　FC610)
試験片樹種：カナダ産未乾燥無防腐処理
　ホワイトファー材(全乾比重　0.33～0.43)
　飽水材（水中保存木）
　試験片形状：４７×４７×９５mm
設定温度：150℃、200℃
砂の状態：乾燥、水分５％、水分２０％(重量%)
加熱時間：予備実験結果より各設定温度における砂に含まれる水分の蒸発に要する時間、150℃で水分５％300分・水分２０％510分、200℃で水分５％180分・２０％255分間加熱
試験片の設置位置：容器中砂のほぼ中央

2－3，実験２

「砂浴法」による木材乾燥（乾燥状態の砂）と通常の空気中での木材乾燥において、設定温度150℃の処理時間５，６，７，８時間の実験条件で行い、その加熱

* 材料技術部、* * 和歌山大学教育学部

時間と木材含水率との関係について測定した。処理設定温度200℃については、実験１で試験片の材質変化(木口割れ及び含水率)が木材として使用範囲を越えており実験２には加えなかった。

３，結果及び考察

３－１，砂の温度上昇について

図２から分かるように、100℃までは水分のある方が温度の上昇が早い。水分の存在によりある時間帯の間105℃付近で一定になるが、それは水分の蒸発潜熱の消費によると考えられる。図３に示すように、砂中に含まれる水分を増すことでその時間帯は長くなった。また、設定温度150℃と200℃とを比較すると水分が増すにつれて150℃の方が長くなり、200℃との差が大きくなった。

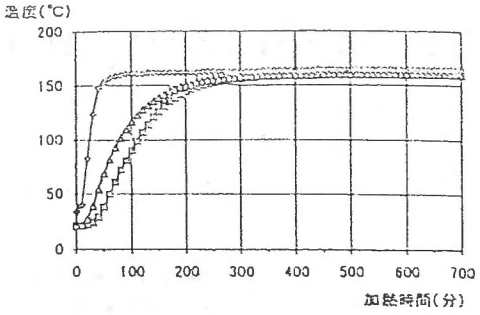
３－２，実験１について

表３の結果から水分を多く含む砂を用いた場合には、乾燥させた砂を用いた場合に比べ同じ時間の乾燥でも木材から蒸発する水分の量が少ないことが分かる。それは砂に含ませる水分の量を多くするとより顕著にあらわれる。つまり木材中の水分をゆっくりと放出させるには、砂に含ませる水分の量（外的水分）が多い方がよいと考えられる。また、砂浴法での乾燥では黒い斑点のような焦げ目がついたが、これは熱せられた砂によるものと考えられる。さらに、200℃で炉内に放置した場合で材表面に変色が見られた。

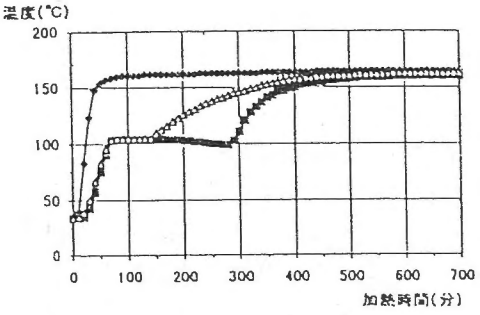
３－３，実験２について

図４は砂浴法及び気中での処理時間と最終含水率の関係を示すものである。気中では乾燥初期の段階で急激に水分を放出するため、５時間経過した木材の含水率はすでに５％を下まわる値となった。これに対し、砂浴法では５～８時間に含水率２０～５％までゆるやかに減少した。この図より処理時間による単位時間当たりの水分減少量を単位木材重量当たりで表す、ここで乾燥係数と図５の結果が得られた。本来、この値は時間に依らず一定値をとるものと考えられるが、木材乾燥にみられる表層と内層との水分傾斜を考慮すると図中に示す結果は当然と考えられる。これより最終含水率は乾燥時間をあらかじめ決めることで、式１から計算できる。ただし、式１は投入エネルギー量を考慮していないため、実際には単位時間当たりの投入エネルギー量　Q(t)を付加すべきである。

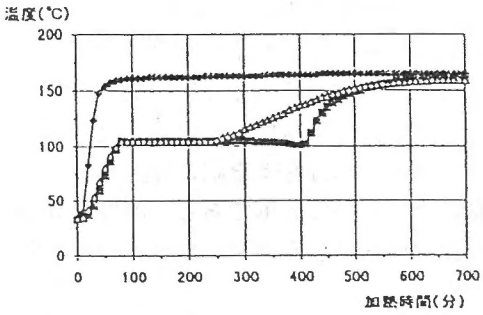
$$\text{乾燥係数} = \frac{\text{蒸発した水分量(g)}}{\text{木材の全乾重量(g)} \times \text{処理時間(h)}} \quad \cdots\text{式１}$$



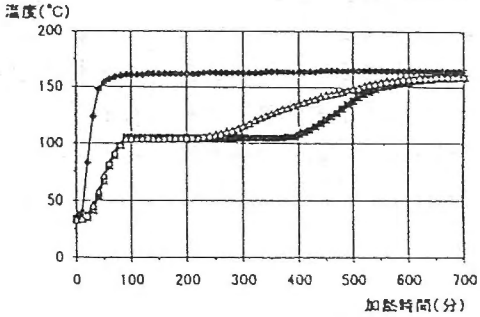
設定温度：150℃，砂の状態：乾燥



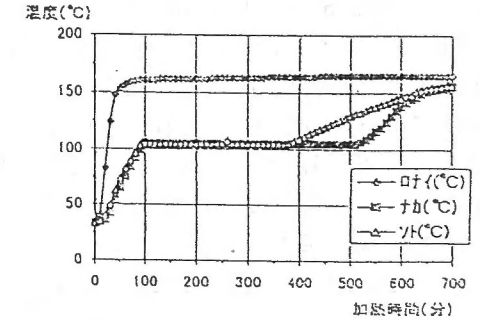
設定温度：150℃，砂の状態：水分５％



設定温度：150℃，砂の状態：水分１０％



設定温度：150℃，砂の状態：水分１５％



設定温度：150℃，砂の状態：水分２０％

図２：予備実験における温度変化（at.１５０℃）

4、おわりに

①砂浴法による木材乾燥は可能であり、最終含水率を数%台（一桁台）にまですることができた。

②「湿式」砂浴法（湿らせた砂を用いた砂浴法）は乾燥速度をおくらせる効果があった。

③本方式による乾燥状態を想定できる係数が求められたことから、乾燥スケジュールを決めることができる。

④乾燥後期にみられる中心付近の内部割れが実験全般を通してほぼすべての試料の木口面に見られた。これは木材内部からの水分移動が容易でない針葉樹における乾燥スケジュールを考慮した加熱方法を検討することの必要性を示す。今後、他の材や試材の大きさについても考慮した実験を試みることが必要である。

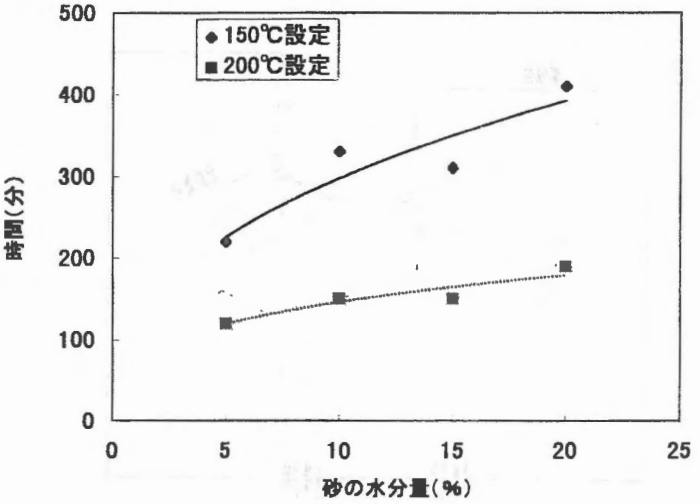


図3　温度が一定している時間と水分量の関係

文　献

1）　池際、平田、岡、梶本：木材学会誌、41,516(1995)

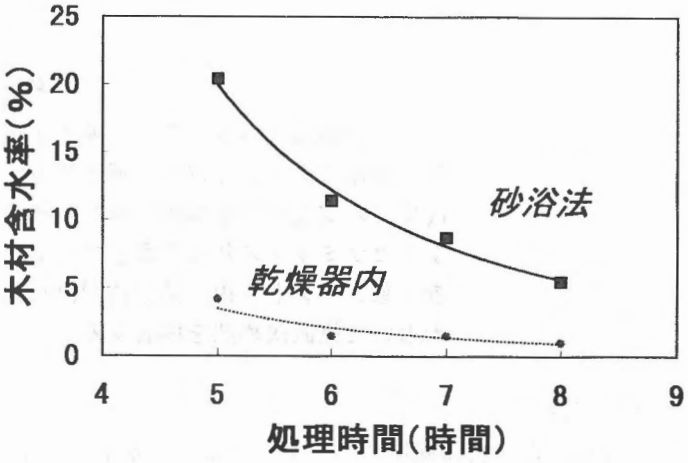


図4　砂浴法及び定温乾燥器内乾燥操作による木材含水率と処理時間の関係（設定温度１５０℃）

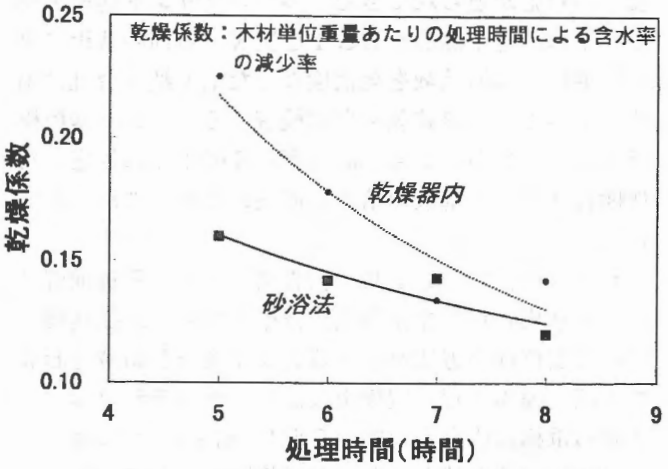


図5　砂浴法及び定温乾燥器内乾燥操作による乾燥係数と処理時間の関係（設定温度１５０℃）

表2　　実験１の実験条件及び含水率・蒸発水分量

試料名	砂の状態	設定温度(℃)	加熱時間(分)	初期含水率(%)	乾燥後含水率(%)	蒸発水分量(g)
A	水分５%	１５０	３００	８６．５	１７．６	４８．０
B	乾燥	１５０	３００	８２．１	６．０	５５．５
C	炉内に放置	１５０	３００	１０２．７	１．８	
D	水分２０%	１５０	５１０	９４．９	１８．５	５３．７
E	乾燥	１５０	５１０	９１．８	１．２	６５．１
F	炉内に放置	１５０	５１０	９１．９	０．０	
G	水分５%	２００	１８０	８１．３	１０．６	５０．１
H	乾燥	２００	１８０	８３．９	４．９	５６．４
I	炉内に放置	２００	１８０	１２０．１	０．０	
J	水分２０%	２００	２５５	９３．８	１４．７	５３．４
K	乾燥	２００	２５５	８０．３	１．１	６９．３
L	炉内に放置	２００	２５５	９３．２	０．０	

抵抗膜の電位分布解析と位置決め技術への応用研究

前田　裕司*

要　　旨

正方形領域を形成する抵抗膜の4辺等に電極を設置し、それぞれ対向する2対の電極に直交系2電源を縦と横方向に給電した場合、各種電極長に対する抵抗膜上の電位分布を数値解析し、その等電位線の非線形特性を明らかにする。またセラミックス基板等微小プリント基板の絶縁・導通検査装置における、検査対象プリント基板の精密位置決め技術への応用について検討し、線形化補正表用いた位置決め法を検討する。

1．緒言

近年、電子情報機器やハンディタイプの家電品は高機能化と同時に軽薄・短小化が進み、それらに使用される電子回路用プリント基板は、日進月歩で高密度実装への対応が迫られてきた。多くのプリント基板メーカーでは、電子部品やＬＳＩを実装する前の基板に対し、絶縁・導通試験を全数検査した上で納入会社に出荷している。当該試験を自動検査するプリント基板検査装置[1),2)]においても、高密度化や微小化に対応した被検査プリント基板の精密位置決め技術が求められている。

本報告は、プリント基板検査装置における被検査プリント基板の新たな位置決め技術を目的に、抵抗膜を用いた変位検出方法を述べる。まず正方形領域を形成する抵抗膜の4辺に電極を設置し、それぞれ対向する2対の電極に直交系の電源2個(位相を90°ずらせた三角波や時間差を持たせた方形波等）を縦と横方向に給電する。ここで、各種電極長に対する抵抗膜上の電位分布を数値解析し、その等電位線の非線形特性を数値化しておく。次に将来のセラミックス基板等微小プリント基板の絶縁・導通検査装置における、被検査プリント基板の精密位置決め技術への応用について検討し、線形化補正表用いた位置決め法を考案した。

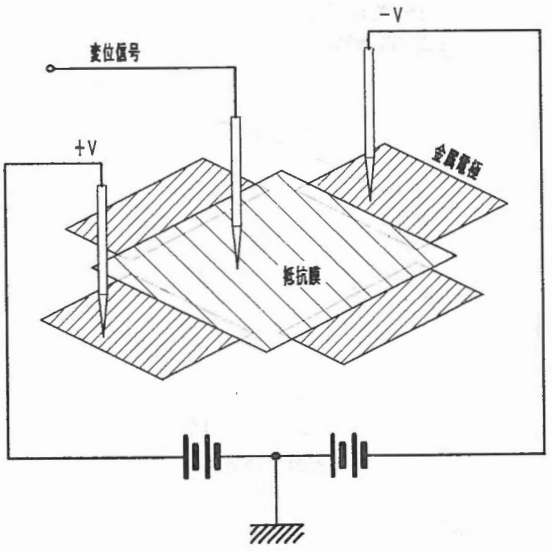


Fig.1　抵抗膜を用いた変位検出

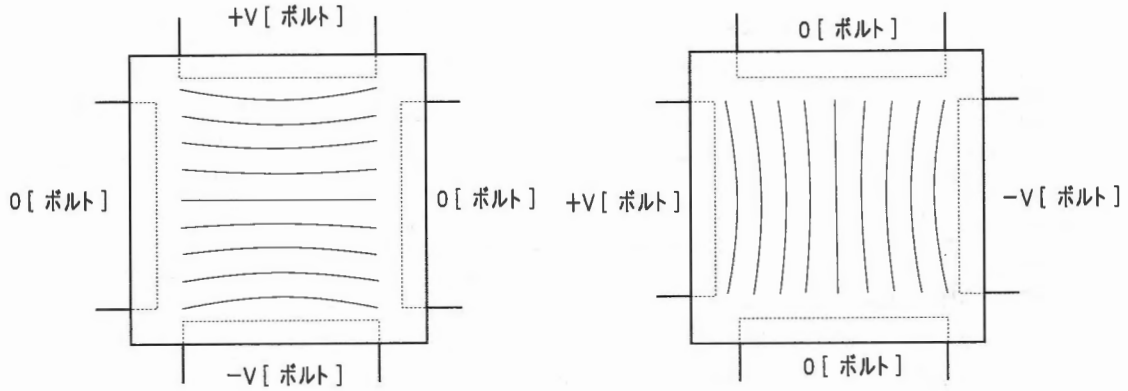


Fig.2　縦方向及び横方向の電位分布

* システム技術部　　電子システム担当

2．問題の記述

抵抗膜を用いた変位検出の概念図をFig. 1 に示す。抵抗膜は非導電性基板上に正方形領域となるよう形成され、辺の長さに比して十分小さい厚み（薄膜）で均一に分布している。4 辺には互いに接触しない金属電極を線対象的に設置する。対向する 2 対の電極に直交系 2 電源を給電した場合の縦方向及び横方向の変位検出に関わる電位分布の概念図をFig. 2 に示す。

図中の等電位線の平行性を電極構造の工夫で改善した報告[3]はコンピュータのポインティングデバイス等日常サイズで使用されているが、微小プリント基板の位置決めには適用できない。そこで各種電極長に対する抵抗膜上の電位分布を数値解析で求め、その等電位線の非線形特性を明らかにし、新たな位置決め法を検討する。

一般に均一抵抗膜に対して定常状態での電位分布は、2 次元抵抗膜面上の点$p(x,y)$における電位を$V(x,y)$とすれば、(1)式のLaplace の方程式で記述できる。

$$\left(\frac{\partial 2}{\partial x2} + \frac{\partial 2}{\partial y2} \right) V(x,y) = 0 \qquad (1)$$

境界条件として金属電極の部分は固定端、その他の境界は自由端としてこの分布定数系をDirichlet 問題として解けばよい。各種の解析法があるが、本報告ではディジタルコンピュータによる数値解析[4]を行った。

3．数値解析

ディジタルコンピュータによる求解となるため、空間標本化モデルFig. 3 より、Laplace の方程式(1)を空間標本化（離散化、メッシュ化）する。境界を省いた内部ではメッシュ個数分の線形連立方程式(2)が得られる。

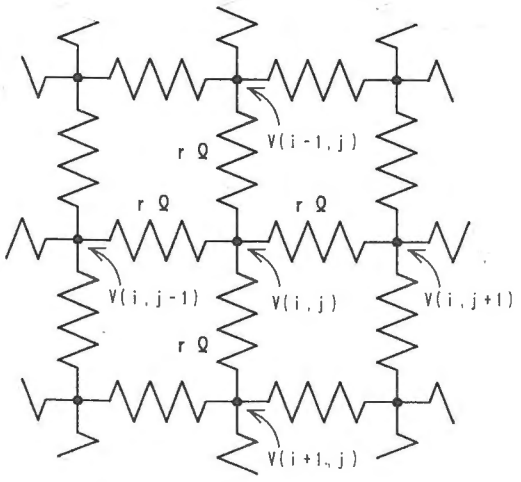


Fig. 3　空間標本化モデル

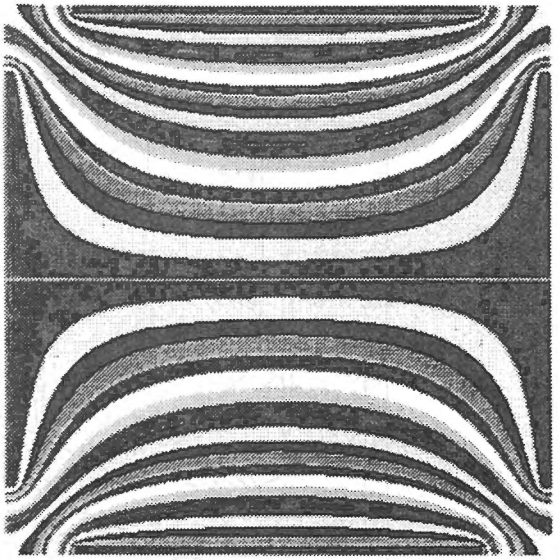


Fig. 4　解析結果の一例

$$V_{i-1\,j} + V_{i\,j-1} - 4V_{i\,j} + V_{i\,j+1} + V_{i+1\,j} = 0$$

i,j ： 縦・横メッシュ番号　　(2)

境界条件も同様に空間標本化し、固定端、自由端を反映した線形連立方程式を加える。数値解析においても各種の求解法があるが、今回は逐次近似法で(2)式の解を求めた。結果の一例をFig. 4 に示す。

4．位置決めへの応用

プリント基板検査装置に対する、抵抗膜の電位分布を利用した新たな位置決め法をFig. 5 に示す。まず被検査プリント基板等の隅に、Fig. 1 の矩形抵抗膜と金属電極を設置する。電極の大きさは通常の最大位置ズレをカバーできるような大きさとする。他方、プリント基板検査装置側のパターン検査用コンタクトプロー

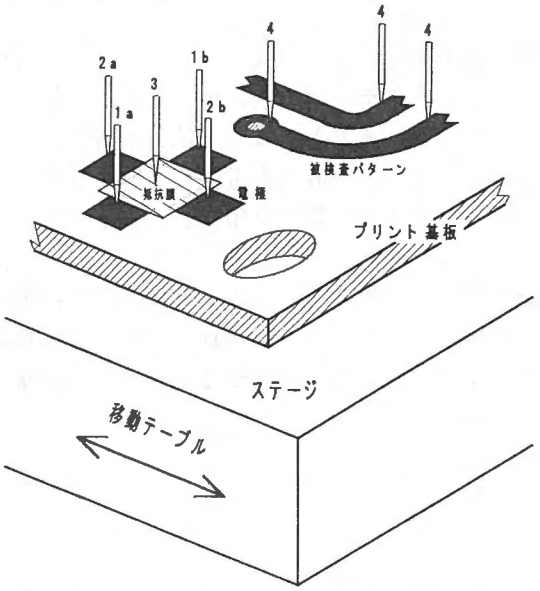


Fig. 5　プリント基板検査装置に対する応用

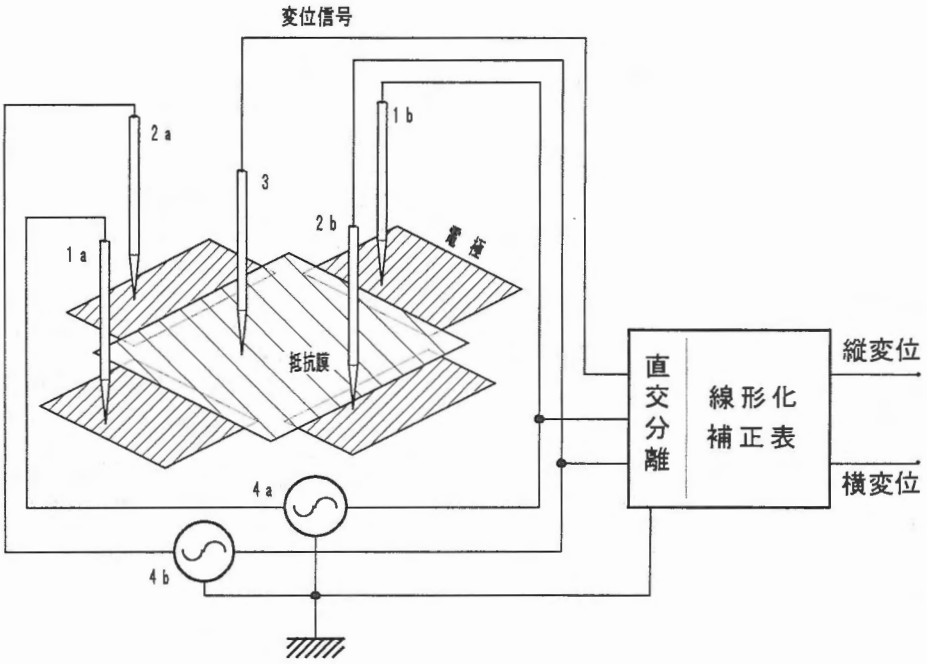


Fig. 6　給電と信号処理ブロック図

ブ治具には、上記4電極に接触するための給電用コンタクトプローブ4本と、抵抗膜に接触するための位置検出用コンタクトプローブ1本を所定の位置に取り付ける。

次に縦位置検出用と横位置検出用の直交系の2電源を、Fig. 6の給電と信号処理ブロック図のよう設置する。更に位置検出用コンタクトプローブから得られる電位を位置情報に変換するための直交分離機能と、上記数値解析等によって得られた線形化補正表を準備する。

なお、被検査プリント基板の回転ズレを検出するには、他方の対角隅にも上記と同様な電極と抵抗膜を設置しておけばよい。

位置決めの操作は以下のように行う。まず、被検査プリント基板をステージに設置後、パターン検査のため検査装置のコンタクトプローブ治具が降り、電極及び抵抗膜に接触する。直交系電源により生じる抵抗膜の電位分布により、位置検出用コンタクトプローブから得られる電位を計り、直交分離を施して後、位置ズレの縦情報と横情報が得られる。電極及び抵抗膜は微小なため平行な等電位線が得られないが、線形化補正表を参照することによって必要な精度の位置情報を得ることができる。

5．結論

4辺に金属電極を配置した抵抗膜の電位分布を数値解析し、その等電位線の非線形特性から元の位置情報に逆変換する線形化補正表を用いた位置決め技術について述べた。具体例としてセラミックス基板等、微小プリント基板の絶縁・導通検査装置における、被検査プリント基板の新たな位置決め技術への応用を提案した。

6．参考文献

1）橋爪，細江；特願平３－２３１１９　７号公報.
2）関沢，林，榎本；ＮＴＮ TECHNICAL REVEW，No.64(1995),PP.65～73.
3）森，渡辺；特開昭６０－１１７３２　１号公報.
4）赤坂；数値計算，コロナ社，(1970).

木材（スギ）への漆の含浸処理

酒井宏直* 岩橋　巧* * 沖見龍二* * 池際博行* * * 山中雅絵* * * 石原茂久* * * *

要　旨

スギ材の漆器素地としての利用と漆器製造における下地工程の合理化を目的として漆の減圧注入によるスギ材への含浸処理を行った。3種類の溶媒で希釈した漆液と生漆の温度を変えて注入した。処理後、試験片を常温乾燥及び高温乾燥後、重量変化、硬さ、浸透面積を測定した。その結果、漆の注入温度、希釈溶媒の種類、乾燥方法によって差が認められたが、スギ材の漆器への利用について可能性が見いだされた。

1　はじめに

漆は、高い耐久性と美しい塗膜を形成することから、縄文の時代より用いられてきた天然の被覆材料である。漆器は、その代表的なもので、我が国には各地に伝統的な生産地が存在している。

和歌山県においても紀州漆器黒江塗として技術が引き継がれている。また、那賀郡岩出町の根来寺に伝わる根来塗は現在は失われた漆工技術で、黒漆に朱を重ね塗りしたもので、長年使用しているうちに下塗りの黒が所々、表面にあらわれた独特の美しさを見せている。

漆を塗料として素地に塗ることをきゅう漆といい、下地、中塗り、上塗りの工程を経て作られるが、ほとんど手作業で行われるため、時間と手間がかかる。一連の工程は約6ヶ月かかり、素地の工程を含めると製品になるまで1年以上かかる。

そこで、スギ材に対してへの漆の含浸処理を行い、下地工程の合理化による時間の短縮を図ると共に、現在ほとんど使用されていないスギ材の漆器の素地としての可能性を検討した。

2　実験方法

2．1　試験片及び含浸用漆

試験片は比重（0.45）のそろった和歌山県内産のスギの辺材を用いた。寸法は20×20×120㎜³の直方体とした。含浸に使用した漆は中国産の生漆を用いた。

2．2　予備実験

予備浸透試験として、生漆をテレピン油、白灯油、アルコール(エチルアルコール)の3種類の溶媒で1：1に希釈し、つけ込みによる浸透試験を行った。

試験片の木口面を除く4面をエポキシ樹脂でコーティングし、一方の木口面を希釈した漆液につけ、1週間放置後乾燥させ重量を測定した。各液に19試験片を浸漬した。浸透量は、つけ込み前後の重量変化で求めた。硬度はコーティグ面を削り取り、漆浸透部6ヶ所と浸透していない素地部3ヶ所をデジタル式ゴム・プラスチック硬度計により測定した。

2．4　減圧注入法による試験

真空加圧含浸装置ＵＬＳ－１０型（日本真空技術(株)製）を使用し、図1に示すように真空減圧(1kgf/㎠）による注入方法で試験片が完全に漆液に浸かる状態で、全面から浸透させた。試験片は各条件で5本ずつとした。

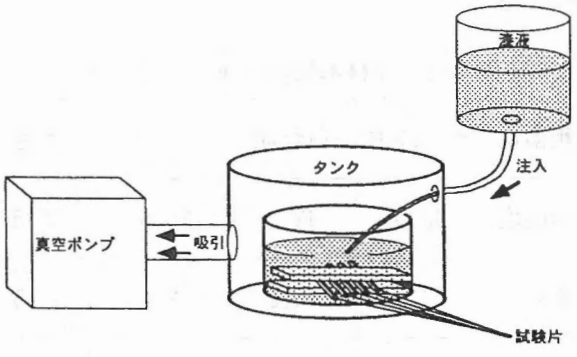


図1　減圧注入

予備実験で使用した希釈液で薄めたものと漆を10、30、50℃に温度を変えたものについて試験を行った。注入後、表面を拭き取り、漆の基本的な乾燥方法である常法乾燥（25℃、湿度90％）で24時間及び110℃、12

* （財）和歌山テクノ振興財団　* * 漆器研究開発室
* * * 和歌山大学教育学部
* * * * 京都大学木質科学研究所

時間の２つの方法で乾燥し、５日後全試験片を再度110℃、6時間乾燥し、重量、硬さ、浸透面積を測定した。重量は予備実験と同じ方法で測定した。硬さはＪＩＳＺ２１１７法に準じて各試験片の木口の２ヶ所を測定した。浸透の程度を判定するために試験片を縦方向半分に割り、断面の浸透部をＣＣＤカメラで撮影し、これを画像処理してその面積を求めた。

3　結果及び考察

3．1　予備実験

表１は試験片１９本の漬け込み前からの平均重量変化率を示しているが、アルコールを溶媒としたものがわずかながら浸透量が多い。表２に漆含浸部１１４点、素地部５７点の平均値を示す。素地と比較していずれも硬さは増しているが、白灯油、テレピン油、アルコールの順で硬くなっている。

重量増加率及び硬さ測定の結果より、漬け込みの方法でもある程度漆をスギ材に浸透できる可能性が見いだされので、次に減圧注入による方法で漆の含浸処理を行った。なお、硬さの測定はばらつきが大きいのでＪＩＳ法のマルテンス・ハイン法での測定方法に変更した。

表１　漆液の漬け込みによる木材重量変化率

希釈溶剤	テレピン油	白灯油	アルコール
重量増加率(%)	7.8	8.4	10.0
標準偏差	0.19	0.44	0.55

表２　漆含浸材木端面の硬さ（ＨｓＡ）

希釈溶剤	テレピン油	白灯油	アルコール	素地
平均硬度	38.5	42.7	29.5	28.5
標準偏差	3.5	2.8	2.4	3.5

3．2　減圧注入法による試験

予備実験により漆の含浸処理の知見が得られたので、真空加圧含浸装置を使用して浸透試験を行った。

3．2．1　重量変化

図１は溶媒希釈による方法、図２は温度変化による方法で注入した各試験片の重量変化率を試験片各５個の平均値で示しているが、図２より白灯油を使用した場合りの増加率が大で、予備実験と逆の結果になっている。

図３にみられるように液温による浸透量の差は少ない。乾燥方法の違いによる重量変化に差が認めららるのは試験片の内部は完全に硬化しておらず、漆は液状で残存しているためと考えられる。

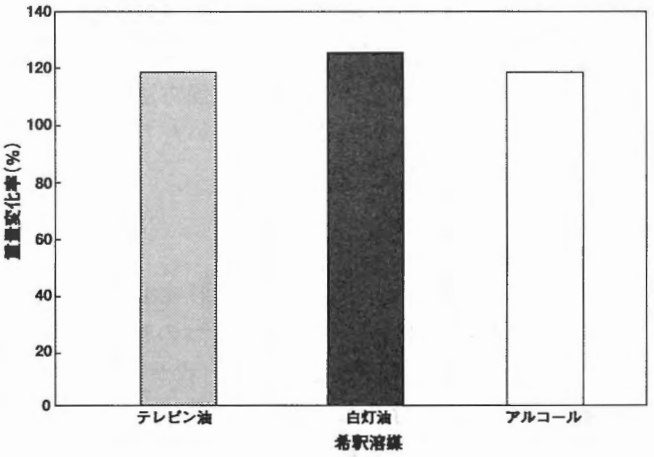


図２　溶媒希釈による重量変化

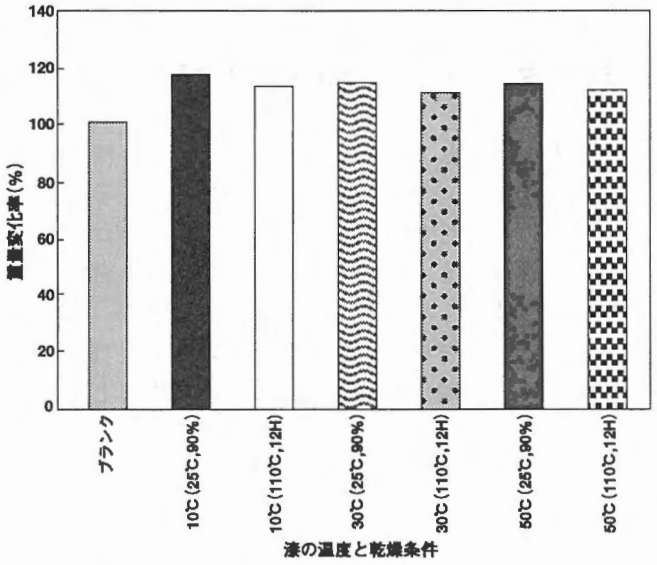


図３　漆の温度変化による重量変化

3．2．2　硬さ変化

図４には希釈溶媒による方法、図５には温度変化による方法で注入した試験片の硬さを試験片５個の木口面の２ヶ所を測定した１０点の平均とブランクの硬さで示している。

図４より希釈にテレピン油を使用した場合に硬度は高くなることがわかる。

図５より漆の液温による硬さの差は少なく、乾燥方法による差が大きいことがわかる。これは、常法による乾燥方法では漆に含まれているラッカーゼ酵素の働きにより、徐々にウルシオールを架橋させ、その後の

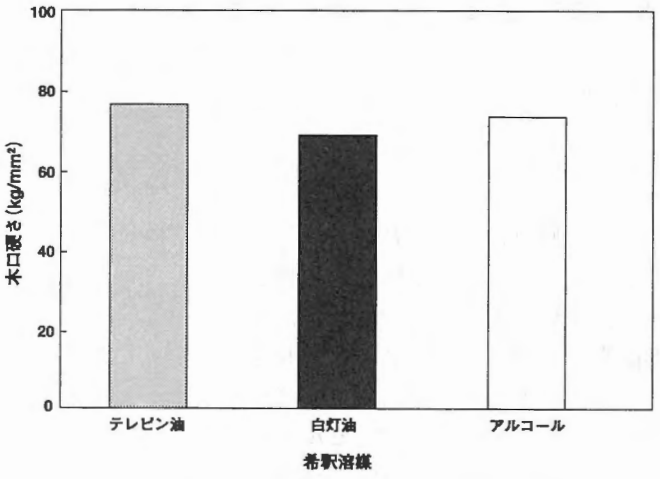


図４　希釈溶媒による木口の硬さ

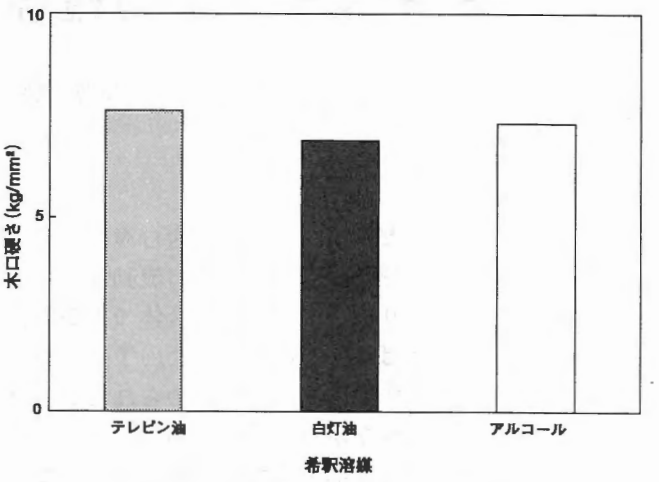


図６　希釈溶媒による浸透面積

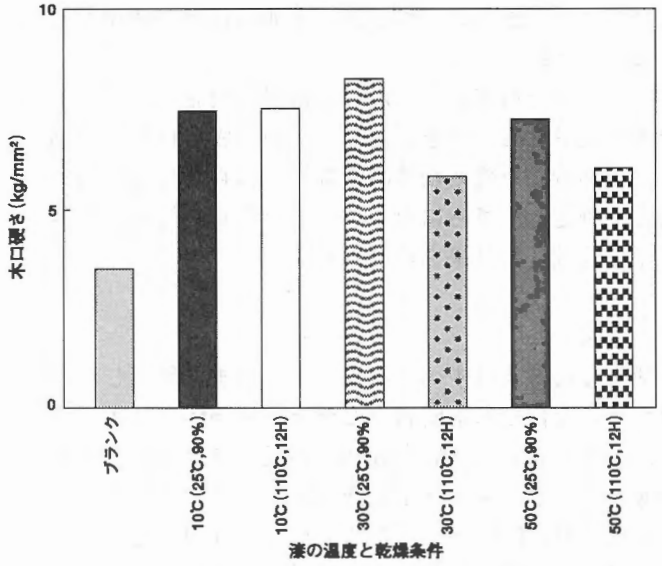


図５　漆の温度による木口硬さ

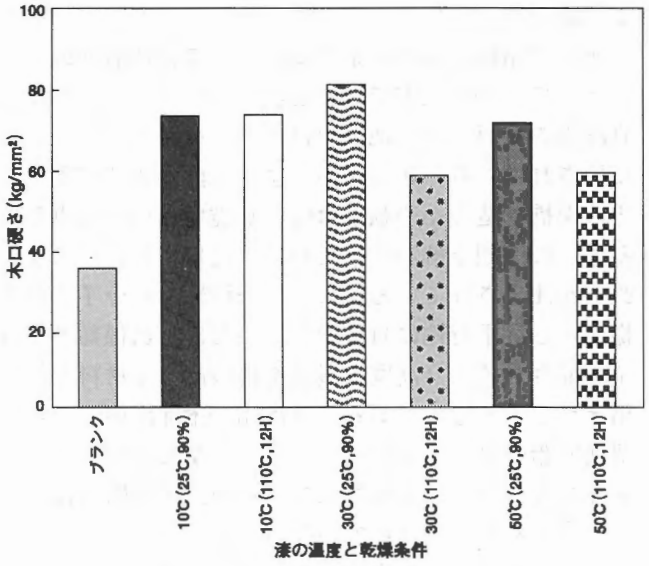


図７　漆の温度による浸透面積

高温反応により強固に硬化させたためと考えられる。

３．２．３　浸透面積

図６には希釈溶媒による方法、図７には温度変化による方法で注入した試験片側面の浸透面積を５個の試験片の平均で示した。

図６よりテレピン油を使用した場合、浸透面積が大である。漆器の製造にはテレピン油を漆と混ぜ生地に塗布して生地を強固にする生地固めの工程があり、テレピン油の使用は合理的であることがわかった。図７より漆の温度が高いほど浸透面積が大であることがわかる。これは温度が上昇するに伴い粘度が低下して浸透しやすくなっているためと考えられる。

４．おわりに

スギ材の漆含浸処理について、予備実験及び減圧注入法による試験の結果から次のことが明らかになった。

1）漆の温度が高いほどよく浸透する。
2）溶媒で希釈することによっても浸透量は多くなるが、溶媒による差がある。
3）硬さは漆の乾燥方法に差がみられ、常法の乾燥を行い、その後高温乾燥を続けることによりさらに硬くなる。
4）溶媒で希釈した漆と生漆を比較すると、処理後の硬さに大きな差は認められない。

以上の結果より、スギ材に漆を含浸して、下地工程の合理化、スギ材の漆器への利用についての可能性が認められた。今後は注入処理と加圧処理を併用することで含浸量を増加させ、漆器製造の合理化等の可能性を検討する予定である。

天然高分子複合型尿素樹脂に関する研究
－ゼラチンとの複合体の合成と性質（Ⅰ）－

伊藤　修*　元吉　治雄*

要　旨

ゼラチン３０部を含む複合体および尿素樹脂の成形材料を８０℃で予熱し、予熱時間を変えた時の流動性と硬化物の物性を測定した。その結果、予熱時間１００分以下では複合体の方が流動性が低いが、それ以上の時間では尿素樹脂とほぼ同じ値であった。予熱時間の短い尿素樹脂硬化物を１１０℃で２時間加熱すると、白濁が認められたが、ゼラチン複合体からの硬化物では変化が認められなかった。硬化物の曲げ強度はゼラチン複合体の方が大であった。セルロース３０部を含む複合体と比較したところ、ゼラチン複合体は十分な強度を持ち、かつ透明性や光沢性等の光学的性質が優れていることがわかった。

１．緒言

尿素樹脂は、和歌山県の海南地方では漆器素地の原料として、御坊地方では漆器素地・マージャンパイ・真珠玉の原料、田辺地方ではボタン材料の原料として使用されている。尿素樹脂のような熱硬化性樹脂は，その架橋構造のため強度は強いが脆いという欠点がある。この問題を解決するために、近年、複合化による改質が注目されている。これは一種類の高分子では多様化する要求特性に対応できないため、数種類の高分子を混合してより高度な機能を持つ高分子材料を作り出そうとするものである[1]。熱硬化性樹脂の場合、熱可塑性樹脂やエラストマーのブレンドまたはゴムによる変性などが盛んに研究されているが、尿素樹脂についてはほとんど報告されていない。

一方、皮革産業副産物から得られるゼラチンは強い接着性能を持つ天然高分子である。ゼラチンは古くから、食用をはじめ医用・写真フィルムなどに利用されているが、単独では機能が限定されることから、用途によっては架橋などによる改質[2]、さらに異素材、たとえばキトサンやカゼインのような天然高分子との複合化およびＰＶＣ[3]やMMA[4]のような熱可塑性樹脂との複合化など多くの研究例がある。しかしながら、熱硬化性樹脂との複合化の例はなく、わずかにフェノール樹脂との複合化があるが[5]、タンパク質吸着剤として報告されているにすぎない。

尿素樹脂は低分子量の初期縮合物（オリゴマー）を加熱することにより、３次元硬化する熱硬化性樹脂である。このオリゴマーは、ホルマリン水溶液であり、ゼラチン水溶液とは容易に混ざり合う。したがって、尿素樹脂オリゴマーとゼラチン混合溶液から得られた複合体は、天然物のもつ風合いを兼ね備えた新規な材料になると期待される。

このような観点からわれわれは尿素樹脂にゼラチンを複合化させることを試みた。今回、成形材料を予熱し、予熱時間を変えた時の流動性と得られた硬化物の物性を測定し、さらにセルロースを含んだ従来の尿素樹脂と比較した結果を報告する。

２．実験

使用した試薬はすべて市販品をそのまま使用した。ゼラチンを含む尿素樹脂（ゼラチン複合体）は次のようにして合成した。まず、500mlの三口フラスコに尿素120g，37％ホルマリン水溶液225ccとアンモニア水6ccを入れ，pH7.5から8.5にして50℃で１時間反応した。反応終了後，減圧化で濃縮して得た尿素樹脂初期縮合物の樹脂液に、硬化剤としてイミドジスルフォン酸アンモニウムを加えた。この樹脂液にゼラチン36gを含む水溶液180cc（ゼラチンは尿素に対して30部）加え、撹拌混合して均一な溶液を得た。この溶液をトレーに注ぎ20℃で一晩、さらに10℃で４時間放置してゲル化物を得た。得られたゲルを真空乾燥し、300μm以下に粉砕して粉末状の成形材料を調製した。尿素樹脂成形材料は樹脂液を真空乾燥した後、粉砕して得た。

これらの成形材料の成形条件を決めるため、140℃及び150℃で10分間、圧縮成形（成形圧力:150kgf/㎠）し、硬化物を得た。成形温度が150℃で得られた硬化物は割れやふくれを生じたが、140℃で成形した硬化物には、外観上異常が認められなかったので、成形条件は140℃で１０分間とした。セルロースを含む尿素樹脂（セルロース複合体）は樹脂液とセルロースを混合した後、真空乾燥し、粉砕して成形材料を得た。各成形材料は80℃で予熱を行った。流動性は円板流れ試験（試料量

* 皮革分場

5g、試験温度140℃、全圧10トン）による円板延びから評価した。硬化物の曲げ試験はＪＩＳＫ６９１１に、光沢度はＪＩＳＺ８７４１に、全光線透過率はＪＩＳＫ６７１４に従って測定した。

3．結果及び考察

初めに、成形材料を80℃で予熱した時の流動性と硬化物の外観変化や物性の違いを調べた。図１には流動性を予熱時間に対して示した。予熱時間が長くなると、両成形材料とも流動性は低下することが認められた。これは尿素樹脂成形材料中のメチロール基が予熱によって縮合反応をおこし、より高分子量体となるためと考えられる。尿素樹脂とゼラチン複合体の成形材料を比べると、複合体の方が流動性は低く、予熱しない時には約40％も値が小さい。しかし、予熱時間が長くなるにつれてその差は縮まり、100分では両成形材料とも約80mmの流動性を示した。

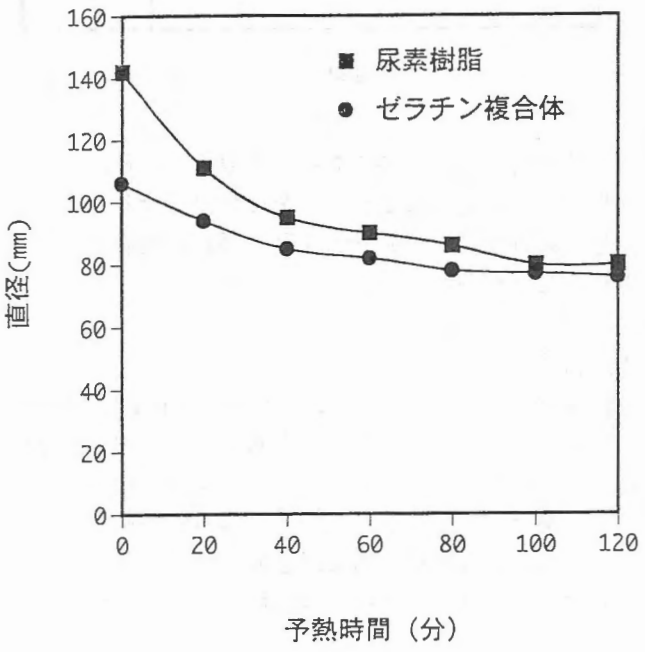


図１　成形材料の流動性と予熱時間の関係
予熱温度：８０℃

成形材料を80℃で種々の時間予熱した後、成形して得られた硬化物を110℃で２時間熱処理した時の重量減少率を図２に示す。予熱時間20分以下の場合、得られた尿素樹脂硬化物を110℃で２時間熱処理すると白濁が生じた。しかし、ゼラチン複合体から得られた硬化物では110℃で２時間熱処理しても白濁は認められなかった。予熱時間が短い尿素樹脂成形材料から得られた硬化物中には、未反応のメチロール基が多数残っているため、110℃の熱処理で内部から反応による縮合水が放出されて白濁したものと思われる。

ゼラチン複合体と尿素樹脂を比べると、ゼラチン複合体から得られた硬化物の方が重量減少率が40％以上も小さい。つまり尿素樹脂から得られた硬化物のほうがゼラチン複合体に比べて反応基が多いため重量減少率は大きいことが予想されるが、ゼラチン複合体の重量減少率は予想される値より小さい（30部の場合、複合体はゼラチンを約17％含む）ことがわかる。このことから、ゼラチン複合体の成形材料は成形工程中に十分硬化反応が進行し、反応ガスが抜け出しやすいものと思われる。

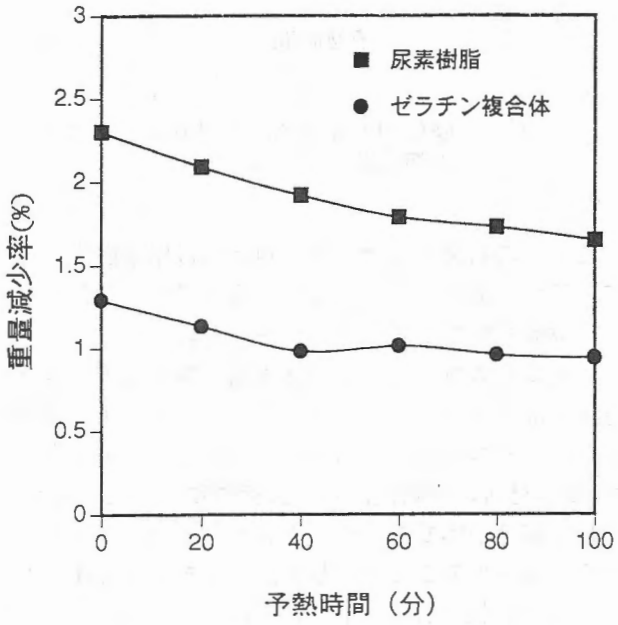


図２　硬化物を熱処理した時の重量減少率と予熱時間の関係
予熱温度：８０℃
熱処理条件：１１０℃、２時間

図３に硬化物の曲げ強度と予熱時間の関係を示す。尿素樹脂硬化物の曲げ強度は予熱時間とともに減少するが、ゼラチン複合体では予熱時間にかかわらずほぼ同じ値をしている。これは尿素樹脂成形材料では予熱時間が長くなると、メチロール基の減少によって流動性が低下し、結果的に成形過程での尿素樹脂分子間の反応が抑制されるためと考えられる。これに対しゼラチン複合体は、予熱時間にかかわらず流動性は大きく低下しないため、成形過程で十分に硬化が進行し、強度が保持されたと考えられる。

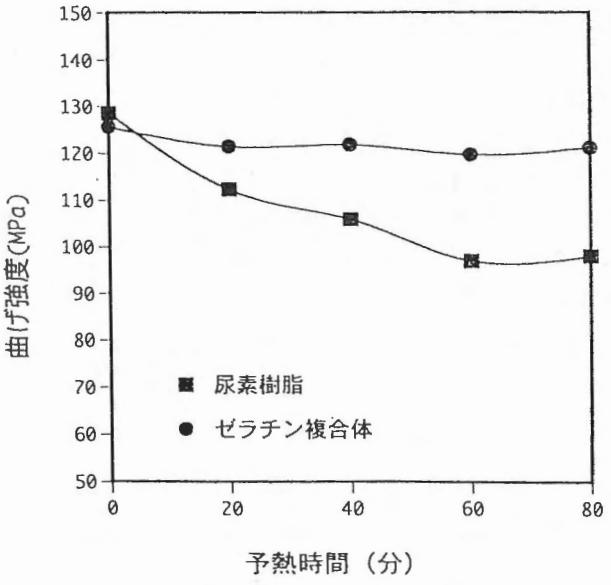


図３　硬化物の曲げ強度と予熱時間の関係
予熱温度：８０℃

表　尿素樹脂複合体の性質

	尿素樹脂	ゼラチン複合体 (ゼラチン30部)	セルロース複合体 (セルロース30部)
流動性(mm)	１４２	１０６	７９
比重	１．４６	１．４４	１．４８
重量減少率(%)※	１．９	１．０	１．３
光沢度 Gs(60)(%)	９１	８８	７９
全光線透過量(%)	７０	７０	５５
曲げ強度(MPa)	１０４．６	１２１．６	１０９．２

＊１１０℃、２時間加熱

これらの結果からゼラチン複合体は尿素樹脂に比べて、予熱時間が短くても成形工程中で十分硬化が進行する成形材料であることがわかった。

一般に市販されている尿素樹脂の製品はセルロースを３０部程度含ませてある。そこで、ゼラチン複合体とセルロース複合体の諸性質を比較した結果を表に示す。成形材料の流動性は尿素樹脂単独体が最も大きく、これに高分子体であるゼラチンやセルロースを複合させると低下すること、そして、ゼラチン複合体の方がセルロース複合体より流動性はよいことが認められる。硬化物の比重は尿素樹脂にセルロースを複合させると大きくなるが、逆にゼラチンを複合させると小さくなる。さらに光学的性質である光沢度及び全光線透過率はともに、ゼラチン複合体の方がセルロース複合体より向上している。この理由として、ゼラチン複合体を合成する時、尿素樹脂初期縮合物樹脂液とゼラチン水溶液は均一に混合できるため、硬化物中においてもお互いの相溶性がよいためと考えられる。これに対しセルロースは繊維状の固体であり、しかも樹脂とセルロースの屈折率が異なるため、硬化物の光学的性質が低下するものと思われる。曲げ強度はゼラチン複合体の方がセルロース複合体より大きい。ゼラチンは低温でゲル化してから乾燥すると、分子鎖がヘリックス構造を形成して結晶性のゼラチンとなり強度が増大するという報告がある[3]。この複合体の場合もゼラチンが同様なヘリックス構造をとり、尿素樹脂鎖とからみあって強度が増したのであろうと考えられる。以上の結果から尿素樹脂にゼラチンを複合化させると、十分な強度を持ち、かつ光学的性質の優れた成形材料が得られることがわかった。

４．結論

従来から市販されているセルロース複合体のセルロース代替として、ゼラチンを尿素樹脂に複合化させた。その結果、ゼラチンを低温でゲル化させることにより、複合体の強度が向上し、尿素樹脂初期縮合物樹脂液と均一にゼラチン水溶液を混合することにより光学的性質の優れた硬化物が得られることがわかった。

５．文献

１）秋山三郎：ポリマーブレンド、シーエムシー(1979)
２）前田拓也、元吉治雄：高分子論文集、**53**(2),155(1996)
３）安井三雄：高分子加工、**37**(6),31(1988)
４）G.Xuand E.Ruckenstein:J.Appl.Polym.Sci. **46**,683(1992)
５）中本義章：熱硬化性樹脂、**8**(1),1(1987)

非水溶性可塑剤添加ゼラチン乾燥膜の特性－2

ポリエチレングリコール／メタノール／水混合液によるゼラチンの溶解

前田　拓也*　元吉　治雄**

要　旨

再乾燥しても靱性を失わない非水溶性可塑剤添加ゼラチン（GE）乾燥膜の調製を目的に、非水溶性のポリプロピレングリコール（PPG）とGE水溶液の両者に親和性を持つメタノール（Me）を相溶化剤としてPPGを添加し、ホルマリンで架橋したGE乾燥膜の特性を調べた。Meは、水と双極子－双極子相互作用により溶解し混和するのでGEの溶解においてMe比率1:1まで、PPGは、20%まで添加可能であった。PPG添加膜は、無添加の膜と比較して化学的、物理的特性および溶解性が異なった。この膜は、水に浸漬して再乾燥しても柔軟性を失わず特性が安定していた。

1．はじめに

ゼラチン（GE）単独の乾燥膜は、硬くて脆いため[1]、柔軟性の付与を目的に水溶性の可塑剤（グリセリン（GL）[2]、ポリエチレングリコール[3]など）が添加されている。この膜を水に浸漬すると水溶性の可塑剤が流失するため再乾燥した膜は脆くなる。先に、再乾燥しても柔軟性を失わない乾燥膜（DGF）の開発を目的に、非水溶性可塑剤を溶解し、かつGE水溶液と親和性を持つメタノール（Me）を水に添加して得られた膜をホルムアルデヒド（FA）蒸気で架橋し、Meと水の比率および架橋時間がDGFの特性におよぼす影響を調べた。Meと水の比率が1:1まで添加可能であり、Me比率1:2で耐水性、引張強さ、引裂強さが向上した。

本研究では、Meを相溶化剤として非水溶性のポリプロピレングリコール（PPG）をGE膜に添加し、得られた膜をFA蒸気で架橋し、PPG添加量、Me比率および架橋時間が再乾燥前後のDGFの特性におよぼす影響を調べた。

2．実験

GE重量に対して0、10、20、30%のPPG（分子量1000）を少量のMeに溶解した後、Me：水（全量120g）を1:5、1:2、1:1の3種類に調整した。これに市販のGE（ニッピゼラチン工業製；粘度49mps，pH6.0、ゼリー強度209g）を20g加えて20℃で膨潤後、60℃に加温溶解してガラス板にキャストし、10℃でゲル化後、真空乾燥を行った。

得られた乾燥膜を10℃のFA飽和蒸気と0、1、5時間反応させ、Me比率、PPG添加量および架橋度の異なるDGFを調製した。なお、今後PPGおよびMe無添加の乾燥膜をControlと示す。化学特性は、XPS測定をX線光電子分光装置（ESCA850、島津製作所製）で行った。物理特性は、引張強さ、引裂強さ、伸びを材料試験機（インストロン社製）により測定した。

各種特性に対する湿度の影響は、23℃／50%RH（低湿；LH）および30℃／80%RH（高湿；HH）の条件下に72時間以上調整した試験片により調べた。再乾燥後の引張強さは、試料を蒸留水に1時間浸漬させた後、LHおよびHH条件下で72時間以上調整した試験片について調べた。吸湿度は、（吸湿重量－乾燥重量）×100／乾燥重量として計算した。耐水性は、GE膜約50mgと蒸留水150mlを振とうフラスコに入れて120rpm／30℃で振とうし、所定時間後に溶出した全有機炭素量を全有機炭素量測定装置（TOCN-500、島津製作所製）により測定し、試験片の全有機炭素量を基に残存率を算出し評価した。

溶出液の分子量分布は、高速液体クロマトグラフィー（（株）日本分光工業製）により、Asahipach GS520、GS620、GS710のいずれも内径7.6mm、長さ250mmのカラムを直列に連結して、0.1Mトリス－塩酸緩衝液／0.2M塩化ナトリウム／1M塩酸、pH7.0、温度30℃、流量0.7ml／minで展開し、溶出液を230nmでモニターして測定した。

3．結果と考察

得られたDGFは、いずれも厚さ約0.15mmで、Me比率によらずPPG添加量が増加すると乳白色で不透明になった。PPG添加量30%では、ゲル化の際に相分離し正常な膜を調製することが出来なかった。

DGFのXPS測定結果をFig.1に示す。Me比率によら

* 材料技術部　** 皮革分場

ずControlと同一位置にピークを示したが、強度が異なり、(2) -C-Oと (3)＞C=Oに起因する両基の強度が相対的に増加していた。PPGを添加した膜は、(2)-C-Oが大、(1) C-H、(3)＞C=Oが小となり、(4) -CO(O)Hが消失した。

一般的に、MeをGE溶液に直接加えるとGEとMe間で脱水反応が起こり、GEが変質する。しかし、Me･水混合液では、水とMeの双極子－双極子相互作用によりMeが水に溶解し混和するため[4]、GEを溶解、ゲル化し膜の調製が可能となった。このMe･水の混和により(2)-C-Oと (3)＞C=Oの両基に影響が生じたと推測される。また、PPGをGE溶液に添加すると、PPGの疎水性により、PPGとGE溶液は分離する。しかし、PPGのMe溶液では、双極子－双極子相互作用によりMeが水に溶解混和できるため、MeがPPGおよびGE溶液の相溶化剤となりPPGの添加が可能となった。溶解しきれないPPGが析出し、(2)-C-Oが大となり、GE由来の親水性の(4)-CO(O)Hが消失したと考えられる。また、Me･水混合溶液のMe比率およびPPG添加量が大となると、溶媒の水素結合供与能が大となりGE分子の二次結合部位をMeが飽和的に覆いゲル化を阻害したものと推測される[5]。

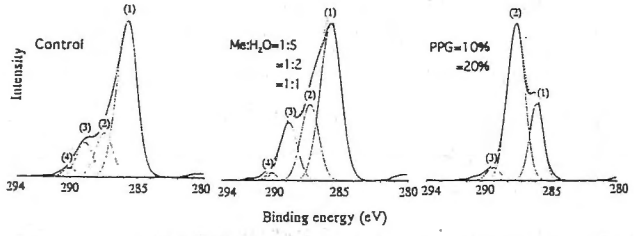


図1.DGFのXPSスペクトル.
;(1):C-H,(2):C-O,(3):>C=O,(4):−CO(O)H.

DGFの引張強さをFig.2に示す。引張強さは、架橋度の影響は小さいが、LH条件でGEの網目構造が強固なためFAによる架橋形成の影響は小さく、HH条件で水分子がGE分子間に入り込んで網目構造を弛めるため強度が小となった[1]。また、Me比率の影響は小さいが、PPG添加により、PPGがGE分子間に入り込み、GEの網目構造が弛められて強度が低下する。

引裂強さをFig.3に示す。引裂強さは、架橋度の影響は小さいが、PPG添加により、複雑な変化を示した。架橋結合形成による未架橋部分の減少に伴う応力緩和力の減少、PPGおよびMeのGE網目構造への入り込み、水素結合供与能の増加およびGE分子の二次結合部位への影響による網目構造の変化が互いに影響し複雑な変化を示したと推測される。また、HH条件では、水分子による網目構造の弛緩が大きく、LH条件と比較して引裂強さの変化は小さくなる。

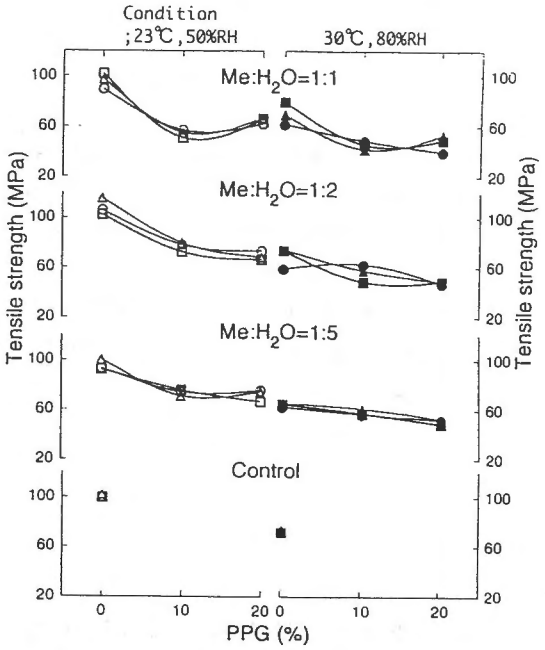


図2.DGFの引張強さにおよぼすMe比率、PPG添加量および反応時間の影響.
反応時間；□,■:1時間、○,●:3時間、△,▲:5時間

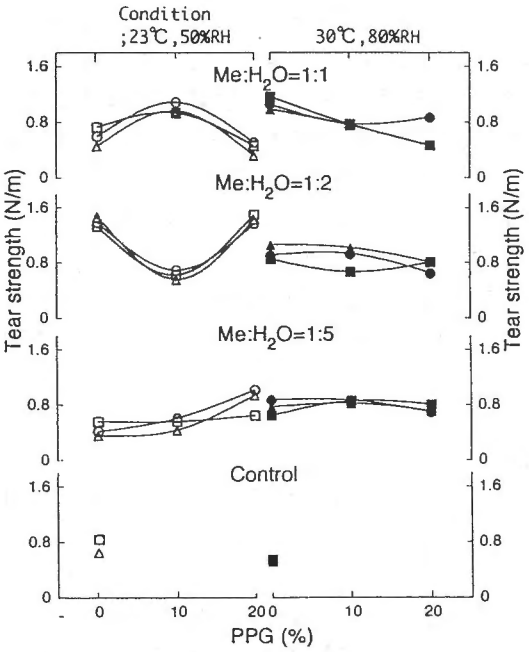


図3.DGFの引裂強さにおよぼすMe比率、PPG添加量および反応時間の影響.
反応時間；□,■:1時間、○,●:3時間、△,▲:5時間

試料の伸びの測定結果をFig.4に示す。伸びは、Me比率1:2以下では、架橋度、湿度条件にほとんど依存せず、PPG添加量の増加により僅かな増加を示す。Me比率1:

1では、PPG添加量および架橋度により変化した。

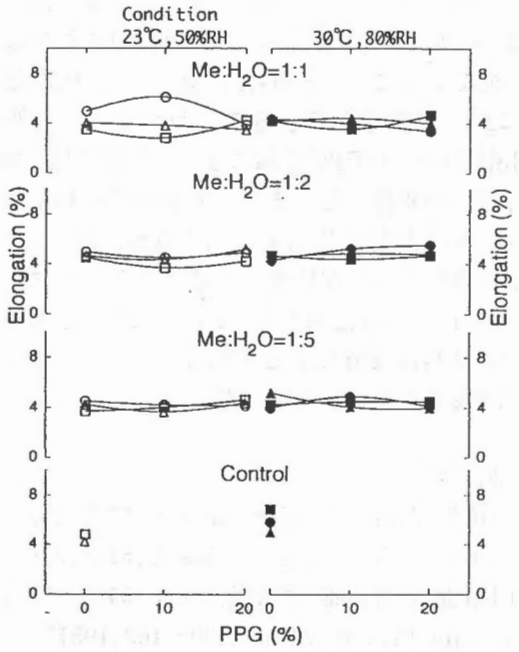


図4.DGFの伸びにおよぼすMe比率、PPG添加量および反応時間の影響.
反応時間；□,■:1時間、○,●:3時間、△,▲:5時間

LHおよびHH条件における最大吸湿度をFig.5に示す。吸湿度は、PPG添加量の増加により僅かに小となるが、架橋結合、Me添加の有無、多少によらず一定で各条件下の飽和値を示した。FA架橋、Me添加の吸湿度への影響がGEの吸湿性と比べて非常に小さく、GEの有する吸湿性能はFA架橋、Me添加によって損なわれないこと、PPGの疎水性性質が影響していることを示唆している。

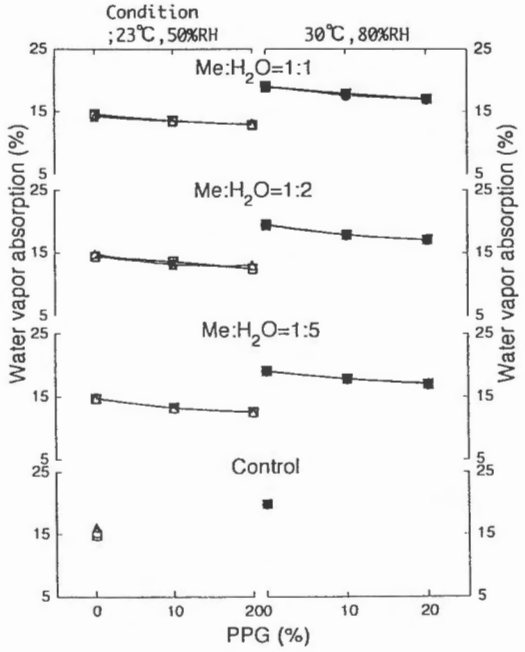


図5.DGFの吸湿度におよぼすMe比率、PPG添加量および反応時間の影響.
反応時間；□,■:1時間、○,●:3時間、△,▲:5時間

再乾燥前後の引張測定時のS-S曲線をGLを添加した膜と比較しFig.6に示す。GL添加膜は、GLの溶出により再乾燥後応力が著しく増加し脆くなることが認められる。GE単独の膜は、応力の変化は小さいが、切断時までの伸びが大きくなる。PPGを添加した膜は、引張強さおよび切断時までの伸びの変化が小さい。これは、PPGが水に接触しても溶出しないこと、PPGが網目中に存在し、浸漬時の水の侵入を阻害したことを示唆している。

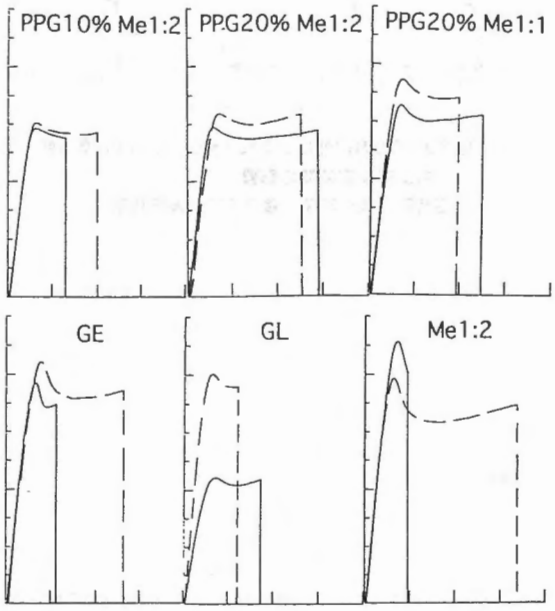


図6.DGFの応力-ひずみ曲線.
再乾燥前：——— 再乾燥後：— — — —

DGFの溶解性をFig.7に示す。架橋0時間では、Me比率に依存せず、すべて数時間で溶解した。その他の膜は、架橋時間、Me比率およびPPG添加量により異なる溶解性を示した。Me比率による溶解性の変化は、水素結合供与能の増加、MeのGE分子二次結合部位の阻害が相互にGE網目構造に影響したと推測される。PPG添加量による差異は、PPGによるGE網目構造の弛緩と析出による弛緩の緩和が影響していると考えられる。

DGFの溶出液の分子量をFig.8に示す。PPG添加量による分子量分布の差異は小さかったのでPPG10%でMe添加量、架橋1、5時間の結果のみを示した。Me添加、比率による影響は小さくControlと同じ位置にピークを示し、各振とう時間の溶出量に比例してピー

クがシャープになった。GE分子量は、Me添加、架橋時間およびPPG添加量による影響を受けないことを示唆している。

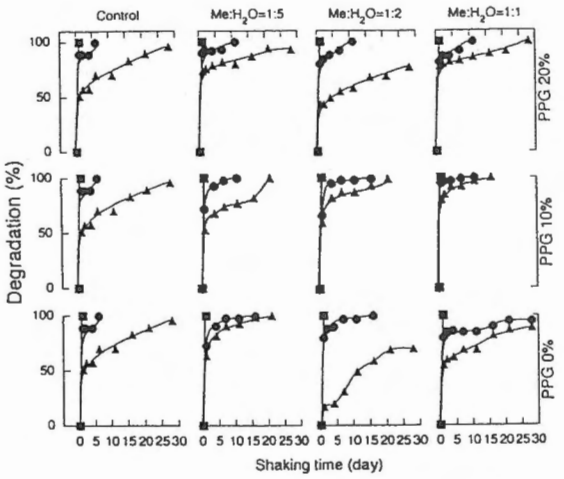


図7.DGFの溶解性におよぼすMe比率、PPG添加量および反応時間の影響.
反応時間；■:1時間、●:3時間、▲:5時間

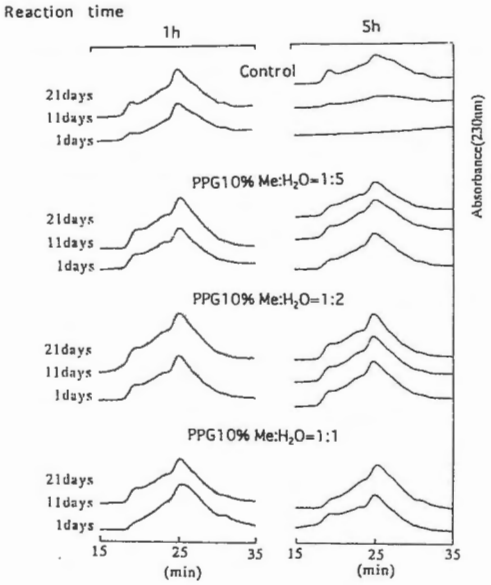


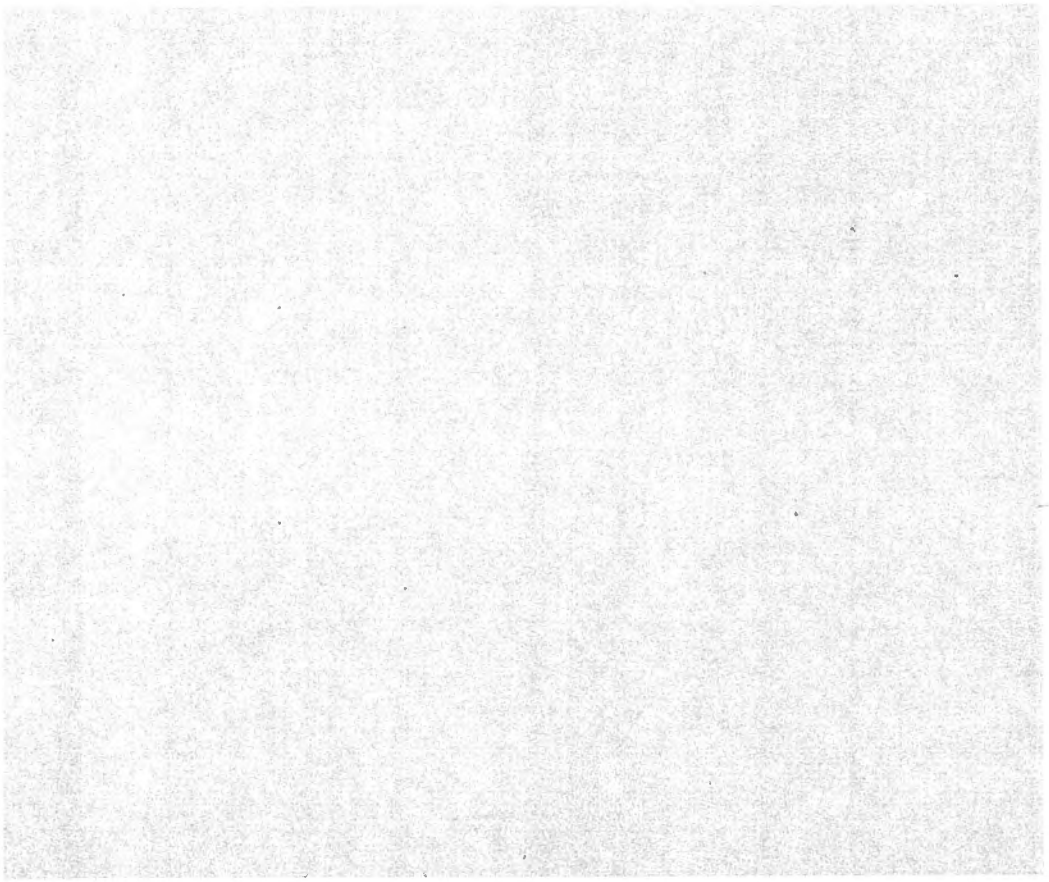
図8.溶解性試験における溶出液のゲルクロマトグラム.
ゲルクロマトグラム;asahipak GS520,GS620およびGS710シリーズ、カラムサイズ;7.6×250nm.
溶液;0.1塩酸緩衝液(pH7.0)/0.2M塩化ナトリウム/1M尿素. 流量;0.7ml/min. 温度30℃ 検出吸収波数;230nm.

4．まとめ

Meは、水と双極子－双極子相互作用により溶解し混和するのでGEの溶解においてMe比率1:1までは水に添加可能であること、PPGは、Meを相溶化剤としてDGFに20%まで導入できることがわかった。架橋時間、Me添加およびPPG添加により、化学特性、物理特性、溶解性が変化した。また、伸びおよび吸湿度は架橋結合、Me添加およびPPG添加の有無、多少によらず一定で各条件下の飽和値を示すことを明らかにした。さらに、Meを相溶化剤としてDGFにPPGを添加することにより水に浸漬しても柔軟性を損なわないGE乾燥膜が調製できることを示した。

6．文献

(1)前田拓也 元吉治雄 高分子論文集、**53**、2、155(1996)
(2)前田拓也 元吉治雄 高分子論文集、**53**、8、506(1996)
(3)前田拓也 元吉治雄 高分子論文集、**54**、3、138(1997)
(4)J.A.Pople,Proc.Roy.Soc.,A205,163(1951)
(5)J.Q.Umberger,Phot.Sci.Eng.,**11**,385、(1967)



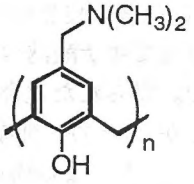
ノート

アミノカリックスアレーンと有機酸の相互作用

野村英作*　内田昌宏*　谷口久次*

1．諸言

カリックスアレーンは分子やイオンのレセプターの原料として多くの注目を集めてきた[1]。我々もこれまで、カリックスアレーンの各種誘導体がイオンレセプターおよび有機反応における触媒として作用することを明らかにしてきた。アミノ酸、糖などに関するレセプターとしての性質が最近相次いで報告されているが、アニオン、特に有機酸に対するレセプターとしての性質に対する報告はほとんど見られない。自然界には数多くの有機酸が存在するが、カリックスアレーンにより、ある種の有機酸を選択的に捕まえることが可能となれば、分析化学に利用することができ、さらには工業的にも有用であると考えられる。本研究では、カリックスアレーンにアミノ基を導入したカリックスアレーン1について、各種有機酸との相互作用をNMRによって検討し、基礎的な知見を得た。



1

2．実験

カリックス[6]アレーン1は文献記載の方法によって合成した[2]。^{1}H　NMRの測定はバリアン社製UNITY-400(400MHz)型装置を用いて行った。

3．結果と考案

カリックスアレーン1による有機酸[CH_3COOH(C2)]、CH_3CH_2COOH(C3)、$CH_3(CH_2)_2COOH$(C4)、$CH_3(CH_2)_3COOH$(C5)、$CH_3(CH_2)_5COOH$(C7)、キナ酸(QA)]に対する相互作用はNMRから評価した。重クロロホルム中で各種有機酸の存在下の1の化学シフトの変化を図1に示した。有機酸のアルキル鎖の短い方が化学シフトの変化が大きくなることが明らかとなった。なお、キナ酸は重クロロホルムには溶解しないため、測定できなかった。一方、図2にジメチルスルホキシド-d6 (DMSO-d6)中で同様の実験を行った結果を示した。DMSO-d6中では炭素数2から7の有機酸が存在しても1の化学シフトはほとんど変化しない。しかし、キナ酸が存在すると他の有機酸に比べて、カリックスアレーンに基づくシグナルに大きな移動が認められた。以上のことは、DMSO中で1はキナ酸と特異的に相互作用を行っていることを示している。

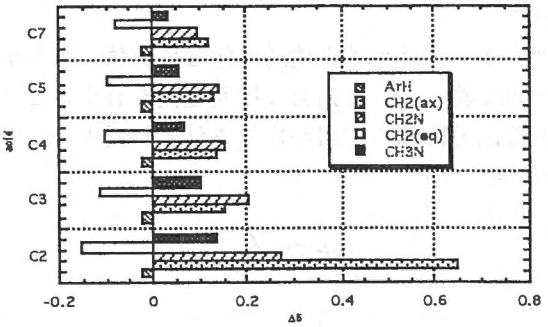


図1　重クロロホルム中における各種有機酸の存在下の1の化学シフト変化

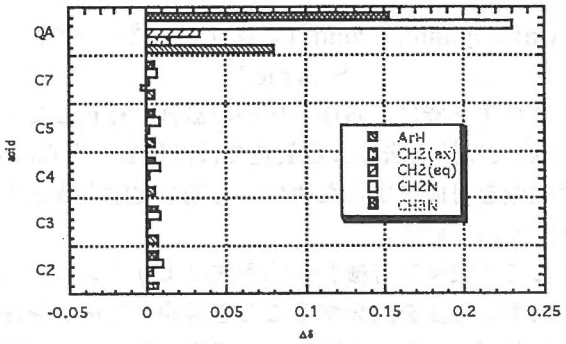


図2　DMSO-d_6中における各種有機酸の存在下の1の化学シフト変化

しかし、モノマータイプを用いて重クロロホルム中で酢酸を添加して測定した結果、N(CH_2)のプロトンが3.26から3.65ppmに低磁場シフトした。さらに、トリフルオロ酢酸を用いるとDMSO-d6中でも大きなケミカルシフト移動が起こることが明らかとなった。

以上の結果からカリックスアレーン1と有機酸の結合はカリックスアレーンのアミノ基へ有機酸が結合することにより起こると考えられる。この場合、結合の強さは有機酸のpK値に依存するものと考えられる。すなわち、キナ酸は他の脂肪族有機酸に比べてpK値が低く強い酸として働きカリックスアレーンのアミノ基と強い結合をするものと考えられた。

4．文献

1）C.D.Gutsche, *Calixarenes,* Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1989.
2）C.D.Gutsche,K.C.Nam, *J.Am.Chem.Soc.*,**110**, 6153(1988).

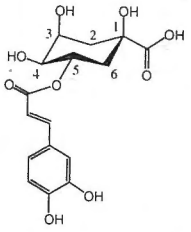
* 化学技術部

キナ酸誘導体の合成

細田朝夫*　野村英作*　谷口久次*

1．緒言

クロロゲン酸はケイ皮酸誘導体とキナ酸のエステル化合物の総称であり、強力な抗酸化性を有することから、医薬品分野での応用が期待される物質の一つである（Scheme 1）。

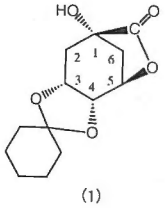


Caffeoylquinic acid（クロロゲン酸の一種）

Scheme 1

クロロゲン酸はあらゆる植物の器官に存在しているが、一般的な抽出法による製造では微量しか得られず、大量生産を可能にするためには有効な化学合成法の開発が望まれている。

そこで、我々は有機合成的手法によりクロロゲン酸を合成する方法を開発することを目的とし検討を開始した。今回は、合成中間体として鍵となるキナ酸誘導体(1)の合成とその構造をNMRにより解析した結果について報告する。



(1)

2．実験

試薬は市販品をそのまま使用し、溶媒類は常法により精製した物を使用した。融点測定の柳本（株）製Micro-Melting Point apparatusを用い、旋光度は堀場製作所(株)製高速自動旋光計SEPA-200を用い測定した。^{1}H-NMR測定はバリアン社製unity-plus400(400 MHz)により行った。

3,4-0-cyclohexylidenequinic acid 1,5-lactone(1)の合成[1]：

Dean-Starkトラップを付けた四つ口フラスコの中に、(-)-キナ酸10.0ｇおよびシクロヘキサノン27ml、ベンゼン100mlを入れて懸濁させた後、パラトルエンスルホン酸100mgを添加し、100-105℃で約６時間撹拌し生成水を分離除去した。

放冷のあと０～５℃に冷却した飽和$NaHCO_3$水溶液25mlに反応液を注ぎCH_2Cl_2（40ml×３）で抽出した。有機層を合わせ、水で２回、飽和食塩水で１回洗浄したのち無水Na_2SO_4で乾燥した。溶媒をロータリーエバポレーターで留去した後、残渣をヘキサン／アセトンで再結晶したところ無色針状結晶が9.8ｇ（収率74%）得られた。

mp 141～143℃（文献値[1] 142～143℃）。

旋光度；$[\alpha]^{25}_D$ -31.04 (c, 4.22, MeOH)、(文献値[1]；$[\alpha]^{25}_D$ -30.9 (c, 4.22, MeOH))。

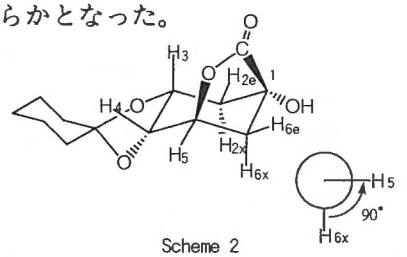
3．結果および考察

(-)-キナ酸を触媒存在下でシクロヘキサノンを反応させてキナ酸誘導体(1)が得られた。収率は74%であった。得られた化合物の合成方法はすでに報告されているが[1]、その詳細な構造は報告されていなかった。そこでNMRによる構造決定を行った。

^{1}H-NMR測定の結果（１次元、２次元)から、各ピークを以下の通りに帰属した。

Cyclohexyl　σ1.4 - 1.7 (10H,m)
OH　σ3.10 (1H,S)
H2x　σ2.19 (1H,dd,J2x,2e=14.65Hz,J2x,3=2.93Hz)
H2e　σ2.37 (1H,ddd,J2e,2x=14.65Hz,J2e,3=7.69Hz, J2e,6e=2.2Hz)
H3　σ4.48 (1H,dt,J3,4=6.4Hz,J2x,3=2.93Hz, J2e,3=7.69Hz)
H4　σ4.30 (1H,ddd,J3,4=6.4Hz,J4,5=2.0Hz, J4e,6e=1.28Hz)
H5　σ4.74 (1H,dd,J5,6e=6.0Hz,J4,5=2.0Hz,)
H6e　σ2.31 (1H,dddd,J6e,6x=11.7Hz,J4e,6e=1.28Hz, J2e,6e=2.2Hz,J,5,6e=6.0Hz)
H6x　σ2.66 (1H,d,J6x,6e=11.7Hz)

これらの結果により、キナ酸誘導体(1)はScheme 2に示したようにH５とH6xが直交した構造になっていることが明らかとなった。



Scheme 2

4．文献

1) G.Ulibarri et al, *J.Org.Chem* 1995, **60**, 2753－2761.

* 化学技術部

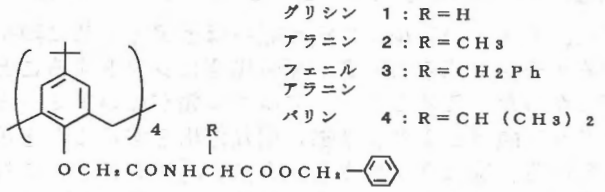
アミノ酸を結合させたカリックスアレーンによるイオンの取り込み

高垣昌史* 野村英作* 中岡忠治* 内田昌宏* 谷口久次*

1 諸言

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Na^+に対して高い選択的な取り込みをすることが知られている[1]。

今回、我々はカリックス[4]アレーンのフェノール性水酸基に導入したクロロホルミルメチル基にベンジル基で保護した各種L－アミノ酸を結合させ1～4の誘導体を合成した。アミノ酸は、タンパク質、ペプチドの構成単位であり二次構造および三次構造の形成にその水素結合が大きく関与している。このような水素結合の形成に寄与するアミノ酸がカリックスアレーンに導入することにより、どのような性質が付与できるのか興味がもたれる。特に今回は、金属イオンに対する取り込みについて置換基および溶媒効果について検討した。



2 実験

2.1 カリックス[4]アレーンへのアミノ酸の導入

p-ter-butylcalix[4]areneにブロモ酢酸エチルを反応させエステル誘導体5,11,17,23,-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetra(ethoxycarbonylmethoxy)-calix[4]areneを得さらに加水分解し、カルボン酸5,11,17,23,-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetracarboxymethoxycalix[4]arene[2]を得た。さらに、このカルボン酸に塩化チオニルを反応させ酸塩化物5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(chloroformylmethoxy)calix[4]areneを得た。この酸塩化物0.9g(1m mol)を0℃でジクロロメタン10mlに溶かし、0℃でジクロロメタン10ml中に、アラニンベンジルエステル・トルエンスルホン酸塩2.8g(8m mol)とピリジン1.27g(16m mol)を溶かした溶液中に攪拌しながら滴下した。1時間0℃で攪拌した後、室温で30時間攪拌した。反応物をろ過し、固体残留物を数回ジクロロメタンで洗浄し、ろ液を10%クエン酸水溶液で3回、水で3回洗浄した。硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮後、固体残留物を小量のジクロロメタンに溶かし、エーテル－石油エーテル1:1を加えて固体を得た。再結晶は、ジクロロメタン－エーテルで行った。他のアミノ酸についても同様の方法で行った。得られたすべての化合物については、NMR、IR、元素分析により同定した。そして、いずれも施光度からラセミ化は起こっていないことを確認した。そして、得られた4種類の誘導体のNMRは、cone型であることを示した。

2.2 溶媒抽出実験

得られたカリックスアレーンアミノ酸誘導体4種類のアルカリ金属イオンに対する抽出実験を文献記載の方法に従って行った[3]。

3 結果と考察

アルカリ金属イオンに対する溶媒抽出実験の結果を表1に示した。塩化メチレン中への1～4の抽出能は、Na＋に選択性を示すとともに、かさ高い置換基を有するほど高い抽出能を示した(1＜2＜3＜4)。溶媒に酢酸エチルを用いるとNa＋に対する抽出能が向上した。このアミノ酸を有するカリックスアレーンの著しい置換基効果および溶媒効果は、カリックスアレーンのアミノ酸部位のコンホメーションと大きな関連があり、アミド結合部位間での分子内水素結合が大きく関与しているものと考えられる。

表1 金属ピクレートの抽出能(%)

	Li^+		Na^+		K^+	
iono-phore	CH_2Cl_2	EtOAc	CH_2Cl_2	EtOAc	CH_2Cl_2	EtOAc
1	0	1	3	9	0	0
2	0	1	37	64	2	5
3	3	2	56	80	9	7
4	6	1	73	84	16	20

抽出条件：有機相；1.0×10^{-3}molカリックスアレーン/dm^3　水相；1.0×10^{-2}molMNO_3/dm^3および1.8×10^{-4}molピクリン酸/dm^3　各々5mlを混合し、振とうした後1時間、20℃で静置。抽出能は、水相のピクレートの吸収を測定することにより求めた。

参考文献

1) C.D.Gutsche, *Calixarenes,* ed by J.F.Stoddart, Royal Society of Chem, London(1989).
2) F.Arnaud-Neu, et al., *J.Chem. Soc.,* Perkin *Trans.* **2**,1122,(1992).
3) Eisaku Nomura, Thesis, *Synthesis and Properties of Calixarene Derivatives*(1994).

* 化学技術部

タコ型カリックス［4］アレーンとアルキルアミンのピクリン酸塩の相互作用

松本明弘*　野村英作*　中岡忠治*　内田昌宏*　谷口久次*

1．緒言

カリックスアレーンのような大環状構造をもつ化合物は、ある特定の基質が取り込まれる適当な大きさと形の空孔があるため、酵素類似体として分子認識及び触媒作用の発現を人工的に作り出せる興味深い化合物である[1]。そのなかでも、化学的・生物学的に重要な働きをすることが知られているアミンを特異的に認識できるホストの開発は非常に重要となる。

今回は、コンフォメーション変化の小さいタコ型カリックス［4］アレーン1を合成し、1によるアルキルアミンのピクリン酸塩の取り込みについて検討した。

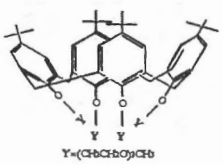
2．実験

2.1　タコ型カリックス［4］アレーン1の合成

DMF(20ml)にp-t-ブチルカリックス［4］アレーン（1g,1.65mmol)、NaH(2.46g 62.1%in oil)、さらに3,6,9-トリオキサデシル-p-トルエンスルホン酸エステル（4.19g,13.2mmol）を加え、70℃で24時間攪拌した後、水(200ml)を少しずつ加え、次に10%HClを加え中和した。沈殿物を濾過、水洗した後CH_2Cl_2(50ml)に溶かし、$MgSO_4$で乾燥した。乾燥後、濃縮し、生成物をカラムクロマトグラフィー（溶媒；クロロホルム：アセトン（4：1)、固定相；ワコーゲルC-200）によって分離した。無色で、半透明な粘性のある固体0.1g（収率5%）が得られた。

2.2　^{1}HNMR測定

タコ型カリックス［4］アレーン1(4.6mg,3.7×10^{-3}mmol)を$CDCl_3$に溶解させ、そこに$CDCl_3$に不溶なブチルアミンのピクリン酸塩(1.1mg,3.7×10^{-3}mmol)を加え、超音波によりアミンのピクリン酸塩の結晶を細かく粉砕し溶解させ、^{1}HNMRを測定した。同様の測定をペンチルアミンのピクリン酸塩(1.1mg,3.7×10^{-3}mmol)、$CDCl_3$に可溶なヘキシルアミンのピクリン酸塩(2.4mg,7.4×10^{-3}mmol)とオクチルアミンのピクリン酸塩(2.6mg,7.4×10^{-3}mmol)についてもそれぞれ行った。



1

3．結果と考察

3.1　タコ型カリックス［4］アレーン1の構造

タコ型カリックス［4］アレーン1の^{1}HNMRスペクトルにおいて、架橋メチレンプロトンのシグナルが3.081および4.413ppmに2組のダブレットとして出現することから1のコンホメーションはコーン型であると考えられる。

3.2　カリックス［4］アレーン1とアミンのピクリン酸塩との相互作用

タコ型カリックス［4］アレーン1に4種のアミン（ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン）のピクリン酸塩を$CDCl_3$に溶解させ、^{1}HNMRを測定した。その結果、1のメチレン基のピークと、アミンのピクリン酸塩のアミン基に隣接するメチレン基のピークが高磁場側に約0.2ppmシフトした（表1）。

表1　1の存在下における各種アミンのピクリン酸塩のアミノ基に隣接するメチレン基のケミカルシフト

gest	δ-CH_2-N	Δδ(ppm)
Butylammonium picrate	2.865	-0.264
Pentylammonium picrate	2.906	-0.221
Hexylammonium picrate	2.915	-0.198
Octylammonium picrate	2.953	-0.153

また、アミンのアルキル鎖が短いほどアミン基に隣接するメチレン基のピークが高磁場側にシフトすることがわかった。このことは、アルキル鎖が短いアミンのピクリン酸ほど1とより強い相互作用をすることを示している。次にタコ型カリックス［4］アレーン1に対するブチルアミンのピクリン酸塩のモル比(8：1,8：2,8：3,8：4,8：5,8：6）を変えて、$CDCl_3$に溶解させ^{1}HNMRによりアミン基に隣接するメチレン基のケミカルシフトδ値を測定した(Figure1)。その結果、タコ型カリックス［4］アレーン1が多いほどアミノ基に隣接するメチレン基のピークが高磁場側にシフトすることがわかった。

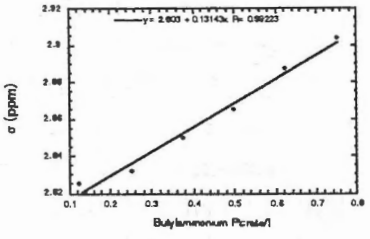


図1　メチレン基のケミカルシフト変化

4．まとめ

カリックスアレーン1はクロロホルムに不溶なブチルアミンやペンチルアミンのピクリン酸塩をクロロホルム中に可溶化させる能力を有することが明らかとなった。またNMR測定からアルキル鎖の短いアミンに対して1は強い相互作用をすることが明らかになった。

5．文献

1）C.D.Gutsche, Calixarenes, Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1989.

* 化学技術部

尿素の微生物分解とMAP処理

中岡　元信*　高辻　渉*　阪井　幸宏*

1．はじめに

染色排水や化学排水に適用されている窒素、リンの規制が平成10年10月には全国一律基準に移行する。これによって対策を迫られているのが捺染排水の窒素除去と一部の化学排水の窒素、リン除去である。これまでに、捺染排水の形態別窒素の挙動と生物学的硝化特性について検討を行ってきたが、一律基準への移行を間近に迎えることを念頭において、ここでは、捺染糊に含まれる尿素のアンモニアへの分解と、分解液のMAP処理について検討を行ったので報告する。

2．実験

2．1．実験材料

和歌川終末処理場(和歌山市)より採取した返送汚泥を0.1Mリン酸緩衝液で洗浄し、微生物源とした。捺染糊は染色工場で調合したものを適宜希釈して使用した。無機塩培地はスタンレイク培地を使用し、MAP処理でのリン酸、硫酸マグネシウムは試薬特級を使用した。

2．2．実験方法

2．2．1．尿素の分解およびMAP処理

スタンレイクの培地のNH 4 NO3に代えて尿素を500mg/l濃度で加えた培地、さらにその培地にグルコースを500mg/l濃度で共存させた培地および200倍希釈した捺染糊を対象として、好気条件下ならびに嫌気条件下での尿素の微生物分解を検討した。嫌気条件下で30時間の処理によって得られた分解液について、生成アンモニアと等モルのリン酸を加え、pHを10.0に調整した後、等モルの硫酸マグネシウムを加えMAP処理を行った。

2．2．2．測定

処理水の評価は、一定期間毎に処理液を採取して遠心分離（10,000rpm, 10min.）し、0.2μのメンブランフィルターでろ過した後、ろ液のpH, TOC, 全窒素、アンモニア性窒素を測定することにより行った。pHはpHメーター(堀場、F-22)にて測定し、TOC、全窒素はTN-TOC測定装置（住化分析センター、GCT-12N）を使用して測定した。アンモニア性窒素はJISK-0102(1993)に従って測定した。

3．結果と考察

MAP処理に先立つ尿素の分解について捺染糊を対象とした嫌気条件下での分解を図１に示した。TOCの減少、ICの増加およびアンモニアの増加を分解の指標としたが、いずれの指標でも8時間の処理で60%の尿素がアンモニアに変換されることが明らかになった。好気処理によっても同様の結果が得られることを認めている。

30時間処理液のpHを10に調整してMAP処理行うことで、第１表に示すように、80%のアンモニアが除去された。さらに、嫌気条件下では窒素の分解と併行して、共存する染料による着色が75%以上除去され、MAP処理で残存着色度の30%が除去された。MAP処理では、リンとマグネシウムの添加によるコスト、生成するスラッジ処理など問題点も多いが、嫌気条件下では着色度の同時除去も可能であることが明らかとなり、当面の対策として期待される。

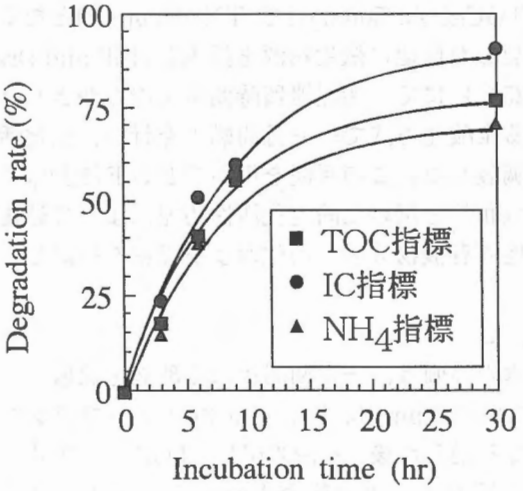


図1 嫌気処理での捺染糊中の尿素の分解率

表1　嫌気条件下での尿素の分解とMAP処理による着色度およびNH_4-Nの変化

	処理前	嫌気処理30時間後	MAP処理
有機態窒素 (mgN/ℓ)	472	139	131
NH_4-N (mgN/ℓ)	28	362	75
OD_{518}	9.8	2.5	1.7

* 化学技術部

PUF流動床法および不織布接触ろ材を用いた活性汚泥法による硝化、脱窒特性

中岡　元信*　高辻　渉*　阪井　幸宏*

1．はじめに

これまで、捺染排水からの効率的な生物学的窒素除去のためには、尿素のアンモニアへの変換とアンモニアの硝化反応を促進させる必要のあることを示した[1]。ここでは、それらの生物反応での処理設備の縮小化や省エネルギーを図るため、同一の曝気槽における硝化と脱窒の可能性ついて検討を行ったので報告する。

2．実験

2．1．実験材料

和歌川終末処理場(和歌山市)より採取した返送汚泥を0.1Mリン酸緩衝液で洗浄し、微生物源とした。微生物の固定化材料としてＰＵＦ(ポリウレタンフォーム)と不織布を使用した。硝化菌馴養および硝化、脱窒実験での基質はFurukawaらの培地[2]に準じて調製した。

2．2．実験方法

2．2．1．硝化菌馴養および硝化、脱窒素実験

初期TOC濃度が500mg/lで、TNが100mg/lとなるように調製した培地に微生物源を投入し、Fill and Draw方式（25℃）にて、汚泥滞留時間を可能なかぎり高く維持する全酸化方式で一ヶ月間馴養を行い、硝化活性汚泥を調製した。この汚泥を用いてＰＵＦ流動床[3]および不織布[4]を用いた固定化活性汚泥によって硝化菌馴養培地の有機物分解、硝化および脱窒を検討した。

2．2．2．測定

処理水の評価は、一定期間毎に処理液を採取して遠心分離(10,000rpm,10min.)し、0.2μのメンブランフィルターでろ過した後、ろ液のpH, TOC, 全窒素、アンモニア性窒素、酸化態窒素を測定することにより行った。pHはpHメーター（堀場、F-22）にて測定し、TOC、全窒素はTN-TOC測定装置（住化分析センター、GCT-12N)を使用して測定した。アンモニア性窒素、酸化態窒素はJISK-0102(1993)に従って測定した。

3．結果と考察

硝化汚泥の馴養では、TOC除去と並行して硝化反応を行う能力を有する微生物群が調製できた。ただ、pHの制御が困難な方式での馴養のため、得られた硝化能力は48時間の処理で50%程度であった。より優れた硝化能力を持つ汚泥群を得るためには、培地に強い緩衝能力を持たせる必要がある。第１図と第２図に硝化活性汚泥群によるPUFと不織布でのTOC除去、硝化および脱窒の挙動を示した。PUFを用いた場合、TOC除去率は90%以上が得られたが、処理液中には酸化態窒素は殆ど検出されなかった。しかし、処理液の窒素濃度は、原水の80%まで低下した。このことは、菌体の増殖による窒素消費を考慮しても、10%程度の窒素が脱窒までの変換を受けたことを示している。

一方、不織布では70%の硝化率が得られた。しかし、脱窒までの反応は進まず、処理液中に酸化態窒素が高濃度で蓄積した。このような、PUFと不織布の硝化および脱窒特性の差は、固定化された微生物への酸素供給の容易さにあると推察される。流動床法と固定床法のさらなる検討を進め、効率的な生物学的窒素除去方法の確立を目指したい。

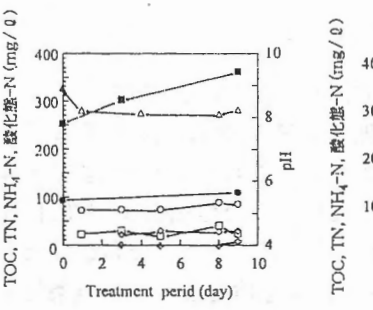


図1　PUF運転結果

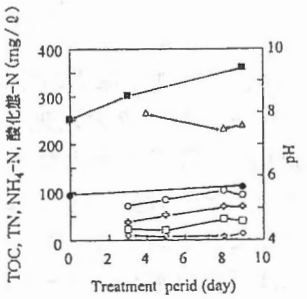
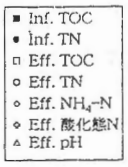


図2　不織布運転結果



参考文献

(1)和歌山県工業技術センター平成８年度研究報告 p.25

(2)K. Furukawa, S. L. Ryu, M.Fujita, and I. Fukunaga; J. Ferment. Bioeng., **77**,413(1994)

(3)A.Toyoda, and T.Kanki ; J.Chem. Eng. Japan, **38**,790(1995)

(4)木橋敬之助、山内　隆、南　彰則；水処理技術 **37**, 137 (1996)

* 化学技術部

木材接合部の剛性評価方法に関する研究

坂下勝則*

要　　旨

木造軸組み構造の接合部の剛性を振動伝達関数の測定から固有振動数を求めて評価した。羽子板ボルトで接合した片持ちばり形状のモデルをランダム加振し、加振部の振動と片持ちばりの振動からFFTで振動伝達関数を求めた。ボルトの締め付けによって固有振動数が上がり接合部の曲げ剛性が高くなることを確認した。

1．はじめに

従来、建築設計では耐力壁による計算が主に行われており、静荷重を加えた場合のひずみで評価されている。また、接合部は回転自由な点支持で、木材には引張り、圧縮のみが作用すると見なされている。

ここでは、木材接合部の曲げ剛性について、永久変形を伴うような静荷重試験ではなく、ほとんど変位を生じない振動解析を用いることで長期にわたる剛性評価を可能とする方法について述べる。

2．試験方法の原理

試験体をランダム加振し、加振部と片持ちばりに取り付けた検出器で振動を検出し、ＦＦＴアナライザを用いて伝達関数を測定する。(図１)

試験体形状等を単純化して、加振部と片持ちばり部の振動検出器間を最も単純な振動モデルであるばね－質量系の自由振動に置き換え、等価なばね定数をｋ、等価な質量をｍとするときの固有角振動数ωは

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

で与えられる。従って、接合部の剛性をばね定数で評価する場合、$k = m\omega^2$から剛性の比較評価ができる。今回の評価実験では振動方向と試験体配置の関係から接合部の曲げ剛性が評価対象であり、ひずみが微小な荷重のかかりはじめの剛性（初期剛性）の評価となる。

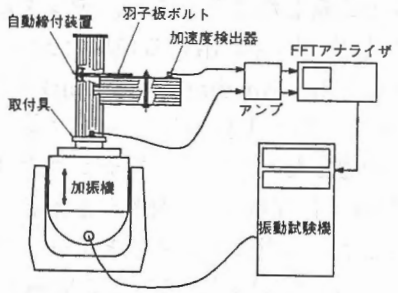


図１　試験装置

3．検証と自動締め込み装置の評価試験

図２はナットの締め付けトルクと固有振動数を示しており、高トルクで締め付けることで固有振動数が高くなるが、木材の許容めりこみ応力以上となるトルクで締め付けても固有振動数の変化は少なく、木材の弾性限を超えていると推定できる。

図３はこの試験方法を用いて、羽子板ボルト自動締め付け装置の長期効果を評価した結果である。ナットを締め付けた時の固有振動数から求めたばね定数に対する同一試験体のばね定数の経時変化を変化率として示した。ナット締めだけの場合は木材の乾燥収縮によってナットに隙間が生じ剛性が低下しているのに対し、ナットを自動締め付けした場合は、剛性の低下が少ない。

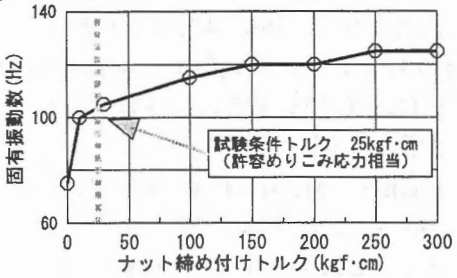


図２　ナット締め付けトルクと固有振動数

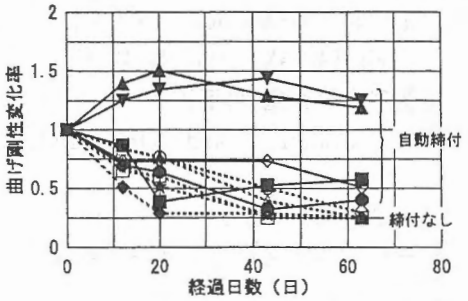


図３　初期曲げ剛性の経時変化

4．まとめ

本試験方法は曲げ剛性の評価であるが、今後は、実際に建築設計で用いられる引張・圧縮剛性の評価試験を行う。また、接合部形状は個々の試験体のアリ掛けによる剛性への影響が無視できないため、プレカットで用いられるホゾ接合による試験体について評価する。本研究は（株）谷村設計より委託された受託研究として行った。

* システム技術部

機動型技術相談支援システムの開発

井口信和*

1　はじめに

デジタル携帯電話などのモバイル通信を含む狭帯域回線上での動画像通信を用いて、機動型技術相談支援システム(以下、本システム)を構築した。本システムは画像送信側システムと画像受信側システムから構成され、通信回線にはアナログ電話回線(33.6kbps)およびデジタル携帯電話(9.6kbps)を利用する。画像送信側システムは、技術相談の現場へ持ち込むため携帯性を考慮して、ノート型パーソナルコンピュータを利用する。OSにはLinuxを用いる。動画像転送のためのソフトウェア(ビデオツール)は、基本技術研究開発事業において研究を進めている狭帯域回線用ビデオツールの機能の中から、1) 注目領域選択機能、および2) QoS(Quality of Services)コントロール機能を用いて開発した。

2　システム構成

本システムは画像送信側システムと画像受信側システムから構成される。通信回線にはアナログ電話回線(33.6kbps)およびデジタル携帯電話(9.6kbps)を利用する。Fig.1に送信側システムの外観を示す。

2．1　画像送信側システム

計算機：Mebius　MN-7760（シャープ）
OS：Linux　2.0.27
ビデオカメラ：CCD-VX1（ソニー）
ビデオカード：Smart　Caputer　Card　II（IBM）
通信環境：①デジタル携帯電話（NTTドコモ）
　　+DATA/FAX　CARD　9600MarkII（NTTドコモ）
　②アナログ電話回線
　　+Modem　Card　DF3314EX（TDK）

2．2　画像受信側システム

計算機：グラフィックスワークステーションO2(SGI)
OS：IRIX6.3

2．3　ビデオツール

本システムで利用するビデオツールは、1）注目領域選択機能、および2）QoSコントロール機能を実装している。注目領域選択機能は、ユーザが必要とする画像だけを切り出して転送することで狭帯域回線上での動画像転送を可能とする機能である。QoSコントロール機能は、受信側(専門家側)から、画像の画質、色数、注目領域の選択範囲などのQoSを自由にコントロールできる機能である。これらの機能をインターネットで広く使われている映像転送ツールであるvicに実装した。

2．4　PPPサーバ

アナログ電話回線およびデジタル携帯電話からの接続を受けるために、本センター内にPPPサーバを用意した。これは、PC/AT互換機（P5-150×2、TYAN TomcatII　S1562D、Linux2.0.27）を用いて構築し、画像受信側システムとEthernetで接続した。

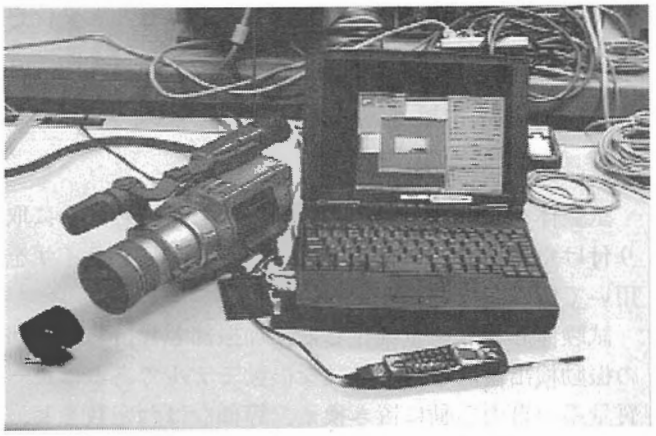


Fig.1　送信側システムの外観

3　まとめ

開発したビデオツールを実装したシステムを構築し、アナログ電話回線およびデジタル携帯電話を通信回線とする画像転送実験を実施した。実験から、9.6kbpsという極低速の回線での画像転送に適した画像のQoSを求め、ビデオツールを改良した。実験結果をもとにビデオツールを改良したことにより、デジタル携帯電話(9.6kbps) を通信回線に用いる環境においても、1/6 CIF(Common　Intermediate　Format)サイズ、量子化係数=１５の画像を１秒間に１～２フレーム転送できることを確認した。さらに、アナログ電話回線上では、1/6CIF、量子化係数=10の画像を１秒間に８フレーム程度転送でき、実用域にあることを確認した。

本システムは、UNIXをOSとして構築したため、UNIXに不慣れな一般ユーザが利用する場合には、多少のトレーニングが必要となる。一般のユーザにも利用しやすいシステムにするためには、MS-Windows等への移植が必要である。(本研究は特定先進技術実証化事業として実施した。)

* システム技術部

小径ドリルの折損予測手法

上野　吉史*　　前田　裕司*　　中村　嵩*

1．はじめに

ウェーブレット変換と線形判別法を応用することにより小径ドリルの折損予知を試みた。高速演算が可能な離散ウェーブレット変換を用いて、加工時のスラスト力の時間－周波数分析を行い、力の変化の特徴を抽出し、インデックス関数を用いて、スラスト力の変化の特徴を簡略化する。得られたインデックス関数値に線形判別分析を適用することにより折損前兆状態と正常状態との判別を行う。

2．スラスト力の変化

直径2mmのドリルを用いて折損を生じるまで穴開け加工を行い、被削材にかかるスラスト力信号のデータの収集を行った。信号の種類としては、正常加工の状態と、折損発生前に発生する急峻な変化を特徴とする波形(鋸波状パターン)及び、高周波成分を多く含んだ波形(スクリーチングパターン)の３種類が確認された。フーリエ解析においては、スクリーチングパターンの識別は容易であるが、鋸波状パターンの特徴である急峻な変化が解析結果の周波数軸上に現れず、正常状態との識別が困難となる。そこで、鋸波状パターンの特徴である急峻な変化を識別できる機能を持った信号処理方法としてウェーブレット変換(1)(2)を適用した。

3．離散ウェーブレット変換による解析

３種類のスラスト力パターンに対して離散ウェーブレット変換を行った結果、ウェーブレット係数の分布パターンより①正常加工時の特徴は、低周波領域にのみ分布した係数、②鋸波状パターンは、低周波領域と高周波領域に分布した係数、③スクリーチングパターンは高周波領域のみに分布する係数によって特徴付けられることが判った。

4．インデックス関数による特徴抽出

３種類のパターンのウェーブレット係数分布状態の特徴を簡潔に効率よく抽出するために式-(1)(2)(3)の３種類のインデックス関数を定義する。

・Iergy；エネルギーインデックス関数：
スクリーチングパターンの特徴抽出。

$$Iergy = \sum_{j=1}^{256} (X^1(j)+X^2(j)+X^3(j))/256 \qquad (1)$$

・Iwave；うねりインデックス関数：
正常時における低周波振動の検出。

$$Iwave = \sum_{j=4}^{6} (Max(X^i(j)))/3 \qquad (2)$$

・Iirr；不規則性インデックス関数：
鋸波状パターンの急峻な振動の検出。

$$Iirr = \sum_{i=1}^{2} (X^i_1+X^i_2+X^i_3)/6 \qquad (3)$$

・$X^i(j)$は時刻j、解像度iにおけるウェーブレット係数の絶対値
・X^i_1, X^i_2, X^i_3は、解像度iにおけるウェーブレット係数の絶対値を大きい方から３番目まで

得られたインデックス関数値に対して多変量解析手法の一つである線形判別分析法を適用し、正常加工と、折損の前兆である鋸波状パターン、スクリーチングパターンの２つの状態の識別を試みた。

5．線形判別分析

正常状態と異常発生前兆のように２つの集団に分類する場合は、式-(4)の様な線形判別関数を適用することによって状態を判別することが出来る。

$$Z = \{ X - (\overline{X}^{(1)} + \overline{X}^{(2)})/2 \}' \; S^{-1}(\overline{X}^{(1)} - \overline{X}^{(2)}) \qquad (4)$$

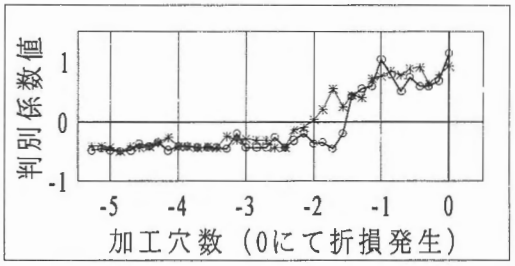
ここに、X=(Iergy, Iwave, Iirr)'、であり$\overline{X}^{(1)}$, $\overline{X}^{(2)}$はそれぞれ折損前兆、正常時の標本平均ベクトルであり、Sは両母集団の郡内分散共分散行列である。正常時、折損発生前兆時の(Iergy, Iwave, Iirr)を標本データとして抽出し、式-(4)による計算を行い、式-(5)の線形判別関数を得た。

$$Z=5.96203XIergy-0.80779XIwave-0.44382XIirr-1.59961 \qquad (5)$$

式-(5)を用い、Z=0をしきい値として正常時(Z<0)と折損前兆時(Z≧0)を判別することが可能であるかの検証を行った。

6．識別評価実験

ドリルによる切削実験を行い求めたスラスト力信号にに対して、得られた識別関数を適用し、開発した手法の評価実験を行った。図-(1)は判別関数による計算値の変化を表したものである。このグラフより、折損発生に近くなるにしたがって計数値が上昇しており、折損発生の予測が可能であることが判る。しかし、この判別関数に対して特性を詳細に検討すると、鋸波状パターン発生による異常判定の感度が悪い、明らかに異常と見られるパターンに対して、異常前兆であると判断しない場合がある、等の欠点が見られた。



図－１　関数値の推移

7．考察

この手法では、判別式を算出する際に使用する折損前兆のサンプルデータ内に含まれる鋸波状パターン、スクリーチングパターンの情報の割合が、識別関数の感度に影響を与え、誤判別が発生する場合がある。サンプルデータの中に鋸波状パターンのデータが多く含まれた場合、鋸波状パターン検出感度は非常に良くなり、スクリーチングパターン検出の感度が低くなる。逆に、サンプルデータ中のスクリーチングパターンのデータが多くなると、スクリーチングパターン検出の感度は非常に良くなり、鋸波状パターン検出感度が低くなる。

システムの動作時間については、1KHzサンプリングによる256データ検出による予知システムとした場合、パソコン上に構築したシステムでは、サンプリングに約260msec、離散ウェーブレット変換による解析と判別に約40msecであり、検出から判別までが約300msecとなり、実際の折損予知法としてインプロセスシステムへの適用が十分可能である。

8．参考文献

(1) Daubechies I," Othonormal Bases of Compactly Supported Wavelets",
CommunivationsOn Pure and Applied Mathematics, **41**, pp.909-996, (1988)
(2) Shensa, M.J.," Thediscrete Wavelet transform: Wedding the A Trous and Mallat Algorithmes", IEEE trans.Signal Processing,. **40**, No.10, pp.2464-2482, (1992)

* システム技術部

外部発表リスト

2．1．3　試験研究成果

1）誌上発表

題　目	発表者	掲載誌名
Treatment of Carboxymethyl cellulose using a Combined Process of Ozonation and Biodegradation	武尾正弘、中岡元信、畑　敬二、高田秀資、前田嘉道	繊維学会誌 Vol. 53, No. 4, pp. 125-130 (1997)
Assembly and disassembly of Langmure-Blodgett Film on Poly[1(trimethylsilyl)-1-propyne]:The Uniqueness of Calix[6]arene Multilayers as Permeatiom-Selective Menbranes	R. A. Hendel, 野村英作、V. Janout, S. L. Regen	Journal of American Chemical Society Vol. 119, No29, pp. 6909-6918 (1997)
Adsorption of Organic Acid on Weakly Basic Ion Exchanger: Equilibria	高辻　渉、吉田弘之	Journal of Chemical Engineering of Japan Vol. 30, No3, pp. 396-405 (1997)
Aminophosphazenes Cured Epoxy Resins-Carbon Filber Composites	Sizuo Kubota, Osamu Ito	"Adhesion Science and Technology" Proceedings of the International Adhesion Symposium, Japan'94 p. 577, Gordon and Breach Science Puiblsher, 1997
フラット型スクリーン捺染における色糊使用量の推定　1	由井　徹	捺染手帖 No. 35, pp. 45-55 (1997)
遠隔技術相談システムに適した画像制御機能	井口信和、内尾文隆	情報処理学会論文誌 Vol. 38, No10, pp. 1937-1944 (1997)
アゾ系反応染料の微生物分解性	中岡元信、内田昌宏	繊維学会誌 Vol. 53, 601 (1997)
無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体および無水コハク酸／エチレンオキシド／無水フタル酸三元共重合体の酵素加水分解	前田育克、中山敦好、川崎典紀、林　和子、山本　襄、相羽誠一	高分子論文集 54巻 pp. 796-804 (1997)
着色物体の「深み感」と色彩の関係	大萩成男、西村　武、狭間好彦	照明学会誌 Vol. 81, No. 11, pp. 947-957 (1997)
イントラネットとエクストラネット	井口信和	日本食品科学工学会誌 Vol. 45, No1, pp. 83 (1997)
遠隔技術相談システムに適した動的QoS制御	井口信和、内尾文隆	情報処理学会論文誌 Vol. 39, No2, pp. 321-327 (1997)

題　目	発表者	掲載誌名
平成９年度調査研究の総括	田端英世	石油代替電源用新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究報告書　pp. 663-676
無水コハク酸／エチレンオキシド共重合体の土中・海水中における分解性	前田育克、中山敦好、竹内照文、小川満也、川崎典起、林　和子、山本　襄、相羽誠一	高分子論文集　55巻 pp. 145-151 (1997)
カルコパイライト型薄膜太陽電池の試作	山口利幸、竹内伸次、岡本光司、太田　肇、新山茂利、小畑俊嗣、中村　嵩	和歌山工業高等専門学校研究紀要論文誌 第32号
高周波マグネトロンスパッタ法によるZnO薄膜の作成と評価	山口利幸、古居永己、阿部幸正、新山茂利、小畑俊嗣、中村　嵩	和歌山工業高等専門学校研究紀要論文誌 第32号
Ring-Opening Copolymerization of Succinic Anhydride with Ethylene Oxide Initiated by Magnesium Diethoxide	Y. Maeda, A. Nakayama, N. Kawasaki, K. Hayashi, S. Aiba, N. Yamamoto	Polymer, No38, pp. 4717-4725 (1997)
The Morpophology and Enzymatic Degradation of Chain-Extended Copoly (Succinic Anhydride/ Ethylene Oxide) Films	Y. Maeda, A. Nakayama N. Kawasaki, K. Hayashi S. Aiba, N. Yamamoto	Polymer Journal, No. 29, pp. 836-842 (1997)

２）口頭発表　（４８題）

題　目	発表者	発表会名	年月日
分光分析による窒素リン系薬剤の難燃化機構の検討	梶本武志、畑　俊充、石原茂久、スビヤクト	第47回日本木材学会	9.4.3
フェルラ酸およびフェルラ酸誘導体による木材の処理(Ⅰ) 木質材料とフェルラ酸の親和性	谷口久次、播磨重俊、梶本武志、築野卓夫、南　晴康、石原茂久	第47回日本木材学会	9.4.3
フェルラ酸及びフェルラ酸誘導体による木材の処理（Ⅱ）－木質材料への金属イオンの導入－	谷口久次、播摩重俊、梶本武志、石原茂久	第47回日本木材学会	9.4.3
A Case of Recycling for Plastic Waste in Wakayama Prefecture, Japan	Sizuo Kubota	'97 Modernization Forum National Conference	9.4.23
高密度・高弾性パイル編み物の用途開発	山本芳也、谷　正博	物質工学連合部会 地域連携研究発表会	9.6.26

題　目	発表者	発表会名	年月日
グリコール中での硬化不飽和ポリエステル樹脂の分解	久保田静男、伊藤　修	物質工学連合部会 地域連携研究発表会	9.6.27
未利用天然資源の有効利用	谷口久次	物質工学連合部会 地域連携研究発表会	9.6.27
薬剤塗布と圧漬による木質材料の難燃化	梶本武志、北口　功、 伊藤　修、播摩重俊	物質工学連合部会 地域連携研究発表会	9.6.27
不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のケミカルリサイクル	久保田静男	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
コポリ(無水コハク酸/エチレンオキシド)を含む生分解性ブロックポリマーの合成	前田育克	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
ホルムアルデヒド架橋ゼラチン/キトサン複合膜の特性	前田拓也	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
機能性超薄膜による気体分離	野村英作	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
捺染廃水の形態別窒素の挙動と生物学的硝化特性	中岡元信	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
居所癌患部の組織内加温治療システムの研究開発	中本知伸	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
尿素樹脂廃棄物の再利用	伊藤　修	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
動的QoS機能を実装したビデオツールの開発	井口信和	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
反番記入装置の開発	坂下勝則	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
複合共振器型QスイッチEr,Yb:ガラスレーザの高出力化	伊東隆喜	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
粘性可変流体を用いた位置制御性能の改善に関する研究	古田　茂	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
低明度色領域における「深み感」予測式	大萩成男	和歌山テクノフェスティバル'97	9.7.10
高分子系産業廃棄物の高度利用技術に関する研究(Ⅵ)尿素樹脂系廃棄物の再利用に関する研究(Ⅲ)	伊藤　修、久保田静男	高分子学会 第43回高分子研究発表会	9.7.11
高分子系産業廃棄物の高度利用技術に関する研究(v)グリコール中での不飽和ポリエステル樹脂の分解	久保田静男、伊藤 修、 松本　昭	第43回高分子研究発表会	9.7.11

題　目	発表者	発表会名	年月日
Chemical Recycling of Cured Unsaturated Polyesters Waste	Sizuo Kubota, Osamu Ito	The Third International conference on Ecomaterials	9.9.11
Application of Gelatin as Biodegradable Plastic Materials	元吉治雄、前田拓也	IULTCS CENTENARYCONGRESS (London)	9.9.12
電気透析法および吸着法による梅調味廃液の脱酸処理	高辻　渉、中岡元信、中内道世、富上和成、吉田弘之	日本生物工学会 平成9年度年会	9.9.17
不飽和ポリエステル樹脂のケミカルリサイクル	久保田静男	第1回省力・資源研究部会 研究会	9.9.18
コポリ（無水コハク酸／エチレンオキシド）を含むブロックコポリエステルエーテルの合成と生分解性	前田育克、中山敦好	高分子学会 第46回高分子討論会	9.10.2
ゼラチン乾燥膜への紫外線照射による変化	前田拓也、元吉治雄	高分子学会 第46回高分子討論会	9.10.2
グリコール中での硬化不飽和ポリエステル樹脂の分解	久保田静男、伊藤 修、松本　昭	高分子学会 第46回高分子討論会	9.10.3
溶液成長法による太陽電池用（Cd, Zn）S薄膜の作成と評価	山口利幸、中村　嵩、新山茂利、小畑利嗣、吉田　明	第58回応用物理学会 学術講演会	9.10.4
梅調味廃液の再利用	高辻　渉	ﾃｸﾉﾘｻｰﾁｺﾝﾌｧﾚﾝｽ97 （兵庫県立工業技術ｾﾝﾀｰ）	9.10.30
未利用天然資源の有効利用	谷口久次	物質工学連合部会 近畿地方部会 科学専門部会	9.11.6
セレン化法による$Cu(In,Ga)Se_2$薄膜への基板および裏面電極形成条件の影響	岡本光司、竹内伸次、太田　肇、山口利幸、小畑俊嗣、新山茂利、中村　嵩、吉田　明	平成9年電気関係学会 関西支部連合会	9.11.24
セレン化法による$Cu(In,Ga)Se_2$薄膜の結晶化過程	太田　肇、岡本光司、竹内伸次、山口利幸、小畑俊嗣、新山茂利、中村　嵩、吉田　明	平成9年電気関係学会 関西支部連合会	9.11.24
セレン化法による$Cu(In,Ga)Se_2$薄膜への窓層形成前処理の効果	竹内伸次、岡本光司、太田　肇、山口利幸、小畑俊嗣、新山茂利、中村　嵩、吉田　明	平成9年電気関係学会 関西支部連合会	9.11.24

題　目	発表者	発表会名	年月日
高周波マグネトロンスパッタ法による太陽電池用ZnO薄膜の作成と評価	古居永己、阿部幸正、山口利幸、小畑俊嗣、新山茂利、中村　嵩、吉田　明	平成9年電気関係学会関西支部連合会	9.11.24
尿素樹脂廃棄物の再利用	伊藤　修、久保田静男	高分子学会第6回ＰＭＦ	9.11.27
生分解性コポリエステルエーテルの合成とそれらの特性	前田育克、中山敦好	高分子学会第6回ＰＭＦ	9.11.28
生分解性コポリエステルの合成とその特性	前田育克	関西バイオポリマー研究会 合同発表会	9.12.19
Dynamic QoS Control of Video Communication for Remote Technical Consultation System	井口信和、内尾文隆	The 12th International Conference on Information Networking (Tokyo)	10.1.21
Remoto Examination System for Plant Diseases using Video Communication	井口信和、内尾文隆、亀岡孝治	First Asian Conference for Information Technology	10.1.25
末端アルキンへのフェノール類の位置選択的付加によるビニールエーテルの生成	谷口久次、音成　拓、野村英作、細田朝夫、下林則夫、土居　篤、渡辺昭弘	日本化学会第74回春季年会	10.3.27
カリックスアレーンを含むLB膜による選択的ガス分離	野村英作	日本化学会第74回春季年会	10.3.27
アミノ酸を結合させたカリックスアレーンによるイオンの取り込み	高垣昌史、野村英作、谷口久次、中岡忠治、内田昌宏	日本化学会第74回春季年会	10.3.27
フェルラ酸とmyo-イノシトールとの位置選択的エステル化反応と得られたエステル化合物の特性	谷口久次、音成　拓、野村英作、細田朝夫、下林則夫、土居　篤、渡辺明弘	日本化学会第74回春季年会	10.3.27
フェルラ酸とmyo-イノシトールとの位置選択的エステル化反応と得られたエステル化合物の特性	谷口久次、音成　拓、野村英作、細田朝夫、下林則夫、土居　篤、渡辺明弘	日本化学会第74回春季年会	10.3.27
シリガゲル担持二酸化チタン光触媒による染色排水処理	今西敏人、小畑俊嗣、中岡元信、垰田博史、野浪　亨、深谷光春	第81会触媒討論会	10.3.31

平成10年７月31日印刷　　平成10年８月３日発行

和歌山県工業技術センター研究報告（平成９年度）

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（0734）77－1271
FAX（0734）77－2880
皮革分場
和歌山市雄松町３丁目45番地
TEL（0734）23－8520
FAX（0734）26－2074
デザインセンター
海南市南赤坂11　和歌山リサーチラボ２階
TEL（0734）83－4590
FAX（0734）83－4591
印　刷　所　**西岡総合印刷株式会社**
TEL（0734）25－1341

WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター