



和歌山県工業技術センター

<http://www.wakayama-kg.go.jp/>

ポリN-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA)

- ゲルの物性に関する研究 1、2
- 皮革製造におけるクリーン技術への取組 3
- 「ものづくり試作開発支援センター整備事業」
整備機器による試作開発支援について 4
- 光造形技術とものづくり試作開発支援 5、6
- 和歌山県海外技術研修員と語る 7、8

ポリN-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) ゲルの物性に関する研究

材料技術部 金属無機械科担当 副主査研究員 中本 知伸

はじめに

今年度の能力向上研修として、1999年11月1日から2000年1月31日までの3ヶ月間、京都工芸繊維大学繊維学部柴山充弘教授の研究室にて、ポリN-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) ゲルの物性に関する研究として、3ヶ月間研修を受けた。ゲルの物性に関する新しい知見を得たので、アウトラインを紹介する。

ゲルについて

ゲルは「不溶な溶媒中で3次元網目構造をもつ高分子」で平たく言えば「ゼリーみたいなプルプルした物体」の総称であり、架橋が入っているため多くの溶媒を保持したまま形状を保つことができる。食品等では昔から応用されていたが工業用資材としてはあまり注目されてこなかった。

しかし、体積相転移が発見されて以来俄然注目を浴びる物質となったが、未だ手つかずの分野が多く得体の知れぬ物質である。近年になって吸湿性や刺激応答性を利用した使い捨てサニタリー用品、写真フィルム、芳香剤、塗料、分離機能膜、ケモメカニカル・エネルギー変換、土木・建築工業用SAP、コンタクトレンズ、医療用資材、ドラックデリバリーシステム (DDS)、農業・緑化用資材等に应用されている。

研究室について

私がお世話になった柴山研究室には15人の学生が在籍していました。内訳として、4回生が5人、修士課程が8人、博士課程が2人である。また、ロシアから理論物理専門のProf. Sergei Panyukovが客員研究員として招かれていた。研究室では、ゼラチン

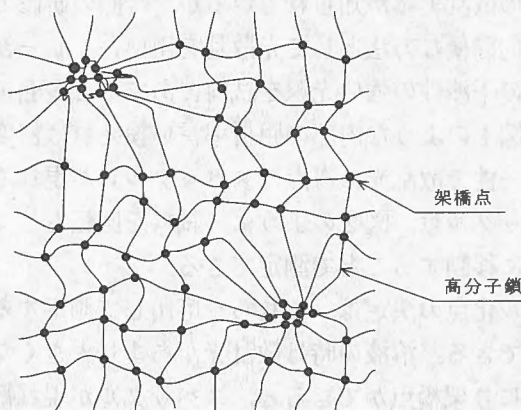


図1 高分子ゲルの高分子鎖の模式図。
網目構造は調製時に記憶される。

のゲル化、PNIPAゲルのゲル化点、蛋白質のゲル化機構の解析、放射線架橋ゲル、無機・有機ハイブリッドゲル等のテーマについて動的・静的光散乱の手法を用いるグループと、調製時の温度、架橋密度、荷電濃度を变化させたゲルについての動力的な性質を研究するグループに分かれて研究が行われている。研究テーマからもわかるよう静的・動的光散乱を用いた研究が主流になっている。光散乱を用いて工業的にゲルの生産が行われる際の重要な要素を決定でき、様々な条件下でゲル化が測定できる。

ゲルの物性

ゲルは固体と液体の両方の物性 (性質) をもちあわせていて、架橋により局所的な網目鎖や架橋点密度の偏りが現れ、固体的性質である不均一構造ができる (図1参照)。その不均一な構造は溶液状態では現れず、ゲルの特徴でもあり、その構造は調製時の環境のまま恒久的に凍結される。形状記憶ゲルなどの報告あり。ゲルの構造・特性は調製時の環境に

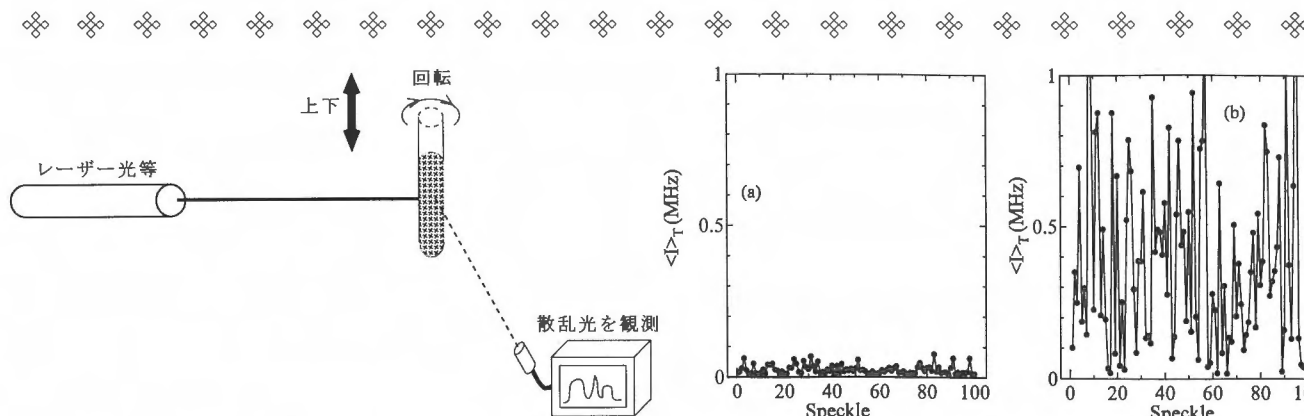


図2 光散乱の測定。
ゲルの静的な不均一構造が測定できる。

図3 PNIPAのスペックル散乱強度分布。(a)は
0.1MPa(常圧)、(b)は150MPaの調製圧力。

大きく左右され、逆に調製時の環境を変化させることでゲルの構造が制御出来ることを示唆している。

これらの構造を測定する方法として、X線や中性子線の散乱実験が知られているが、今回の研修では比較的簡便な方法として光散乱を用いた。レーザー光等の干渉性の強い光源を試料にあてると表面の凹凸や図1のような内部の屈折率言い換えれば密度の不均一性で散乱光に斑点(スペックル)が現れる。スペックルは、図2のように、試料を回転もしくは上下に移動することで測定できる。

ゲル化点の決定は、これらを応用して測定することができる。溶液の時は散乱光があまり大きくなくゲルになり架橋点ができると、スペックルが現れ散乱光は大きくなる。時系列的にこの過程を追っていけばゲル化が決定できる。従来のゲル化の決定には倒立法や粘弾性測定を用いていたが、試料が透明であれば光散乱を用いることで非接触でゲル化を決定できる利点がある。

今回の研修では、高静水圧力下で調製されたゲルについて調べるようになった。NIPA(ACROS製)と架橋剤N,N'メチレンビスアクリルアミド(BIS, 和光純薬製)を700mM, 8.63mMの濃度になるよう純水に溶かし、反応開始剤、反応促進剤として過硫酸アンモニウム、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンをそれぞれ50mg, 100 μ lを加えた。光散乱用の試料は、直径10mmの試験管をこの溶液で満たしシリコン栓で蓋をした。これらの試験管をDr.CIP(神戸製鉄所(株)製)によって所定の調製圧力まで加圧し24時間放置した。最高300MPa(約3000atm)の圧力下でゲルを合成した。ここで試験管が割れないのでは?と思われるかも知れないが、試験管の中には溶液やゲルで満たされているので、試験管の側面には内外から等方的な力が加わり力学的には釣合が

とれ試験管には力が加わらない。よって、300MPaの静水圧下での合成が可能となる。図3に0.1(常圧)、150MPaの調製圧力で合成されたゲルの異なる100点でのスペックル散乱強度を示す。調製圧力が増加すると、散乱光強度が増しPNIPAゲルの構造不均一性が増加することがわかった。PNIPAゲルは蒲鉾など疎水結合で凝固する蛋白質のモデルとして取り扱うことができ、高圧下での加工・殺菌におけるモデル実験となると考えられる。また、高圧下で合成されたPNIPAゲルの膨潤・収縮の挙動も新規な結果が得られた。詳しくは、現在まとめているので別の機会に発表できていると思っている。

最後に

3ヶ月の長い間大学の中で仕事をする事で久しぶりに学生時代に逆戻りした気分を味わった。その中で、1つのテーマに集中して研究を行う機会を与えていただいたことに感謝する。また、今まで工業的な材料としてあまり取り扱われていない「ゲル」という資材に注目すれば新規な商品開発等に役立つと考えている。

柴山研究室では、ホームページを公開しているので興味のある方は参考にしてください。

<http://www.poly.kit.ac.jp/pcp/index.html>

参考文献

- 柴山充弘：ネットワークポリマー，22,pp113-120,1999
- 柴山充弘：機能材料，19,7-15,1999
- 一階文良，柴山充弘：高分子論文集，55,pp632-636,1998
- 一階文良，柴山充弘：高分子加工，48,pp154-161,1999
- 長田義仁：現代化学，pp54-60,3月,1996
- 長田義仁，王林監修：“機能性高分子ゲルの開発技術”，シーエムシー，1995
- 荻野一善，長田義仁，伏見隆夫，山内愛造，“ゲルソフトマテリアルの基礎と応用”，産業図書，1991

皮革製造におけるクリーン技術への取組

皮革分場 主任研究員 元吉 治雄

皮革製造における排水の汚濁負荷（固形物、BOD、COD、硫化物など）の大部分は準備作業（原料皮→水漬け→脱毛・石灰漬け→脱灰・ベーチング）が占めており、排水処理に多大の費用と設備を必要とする原因となっている。社会的にも公害・環境問題から、硫黄、塩素、窒素などのイオンに対する規制も年々強化されつつあり、現在行われている準備作業を改善することが望まれている。そこで先ず、原料皮及び水漬けに関して、汚濁負荷を軽減するために提唱あるいは実験されている方法を紹介する。

原料皮：今日の原料皮の多くは塩化ナトリウム（食塩）により保存処理されているが、この食塩は水漬けにより溶出し排水の塩濃度を高める。この塩公害を無くすため、塩蔵に替わる保存方法として、剥いだ生皮を4℃以下で冷蔵するか、氷を利用する氷冷が考えられているが、これだけでは保存期間は数週間程度で、現在の船による長距離輸送には適さない。そこで、環境に害を与えない防腐剤を併用することにより貯蔵可能時間を延長する研究が行われている。今後、流通及び冷蔵設備の充実により実現する可能性がある。コストも表に示すように塩蔵と同等か、防腐剤Bのように安価なものが実用試験で効果が確認されればかなり低くできると試算されてる。

氷冷保存と塩蔵とのコスト比較

原 料	単 価 (/kg)	中小皮コスト (使用量/枚)	大判皮コスト (使用量/枚)
食 塩	9.6円	14.4円 (1.5kg)	96円 (10kg)
水	0.8円	1.2円 (1.5kg)	8円 (10kg)
防腐剤 A	1600円	12.0円 (7.5 g)	80円 (50 g)
防腐剤 B	280円	2.2円 (8 g)	13.6円 (49 g)

水漬け：水漬け後に行うフレッシュングで発生する屑を蛋白質や脂肪の原料として有効利用するためには、屑を有害な薬品で汚染しないようにすることが重要である。特に問題となるのは水漬け処理中、微生物による皮の損傷を防ぐために用いられる防腐剤である。現在、人体に無害の効果的な防腐剤がなく、その開発が望まれている。水漬け浴での微生物との接触時間を短くしたり、栄養源となる汚物の蓄積を少なくすることは防腐剤の使用を削減するのに有効である。この観点から、現在試みられている方法として、ドラムやパドルなどの容器を用いて多数の原皮をまとめて処理するバッチ式でなく、原皮一枚ごとに付着している微生物、糞尿などの汚物、血液などをスプレーで洗い落とし、微生物が蓄積しないようにしてから水槽を通過させて吸水軟化させる連続式がある。この方式だと防腐剤が不要となる。

「ものづくり試作開発支援センター整備事業」 整備機器による試作開発支援について

生活産業部 繊維染色担当 副主査研究員 解野 誠司

1. はじめに

和歌山県では、中小企業事業団が実施する「ものづくり試作開発支援センター整備事業」の一プロジェクト「大気圧放電処理を用いた繊維業界の加工技術開発プロジェクト」を、同事業団からの委託を受け実施しています。同事業の概要については、テクノリッジ232号で紹介しましたので、本稿では特に事業主旨の一つとして掲げている「プレゼンテーションに耐え得る高付加価値を有した製品開発・試作支援」について紹介します。

2. 整備機器と加工可能な素材について

プレゼンテーションに耐え得る高付加価値を有した製品開発・試作の支援のために、着尺分を実生産と同様の条件で試作することが出来る加工試験機を整備しました。加工において主要な役割を果たす機器は、高温高压ウインス型液流染色機および大気圧放電処理装置のピンテンター部です。これら機器によって加工可能な素材は、反応染料で染色可能な綿、レーヨンなどのセルロース系繊維、酸性染料で染色可能なナイロン、羊毛などのポリアミド繊維および分散染料で染色可能なポリエステル繊維です。混用品の場合は、反応染料、分散染料および酸性染料の二段染色で染色可能な混用品が染色可能です（図1）。加工布のサイズとしては、目付は400g/mまで、セット幅は95～170cmとなります。

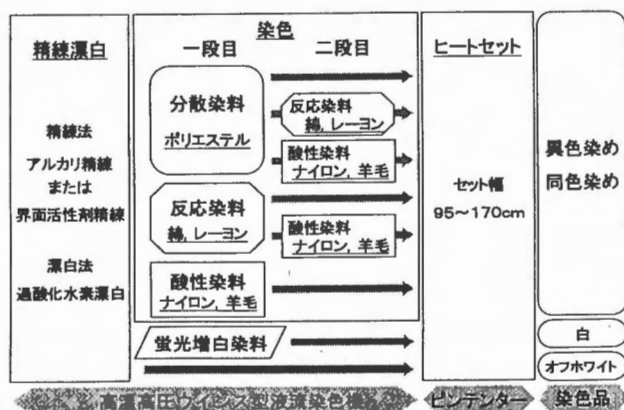


図1 整備機器と加工可能な素材

色合わせは、処方既知の色見本を作成してあり、そこから任意の色を選択することが出来ます。また、必要に応じてコンピューターカラーマッチングと回転ポット染色試験機での試染によって任意の色の染色処方を得ることも可能です。

加工の難しい物として、アクリル混用品および蛋白質系繊維の混用品があります。アクリルは分散染料で淡色染めが可能です。混用品の場合、他の染料による汚染が問題となります。また漂白を過酸化水素漂白で行いますので、羊毛や絹の混用品に対して高い白度を得ることは出来ません。

3. プレゼンテーション事例

－ JAPAN CREATION 2000

平成11年12月8日から10日の期間、東京国際展示場においてJAPAN CREATION 2000が開催されました。JAPAN CREATIONは、全国の織編産地の、原糸メーカー、織編物製造業、加工業などの多段階の業種が集う国内最大規模の総合テキスタイル見本市です。和歌山県からは、15企業の出展があり、和歌山ニット工業組合青年部会の出展ブースでは、当事業整備機器で加工された素材も多数展示されていました（図2）。



図2 和歌山ニット工業組合青年部会のブース
(JAPAN CREATION 2000)

4. さいごに

整備機器利用による加工方法等に関したご不明な点は、生活産業部繊維染色担当までご相談下さい。

E-MAIL tokino1@wakayama-kg.go.jp

光造形技術とものづくり試作開発支援

システム技術部 機械システム担当 主査研究員 坂下勝則

1. はじめに

和歌山県工業技術センターでは平成8年1月に光造形装置(SOUP 250 DH)を導入し、以後研究開発用機構部品等の製作を通じて、モデリングと光造形技術を確立するとともに、県内中小企業の試作開発を支援してきた。平成10年度には、「ものづくり試作開発支援センター整備事業」“デジタルエンジニアリングによる各種部品的高速試作開発プロジェクト”整備機器として高性能な光造形装置(SOUP 600 GS)を導入することができ、数多くの試作モデルを造形し、1年が経過した。

ここでは、光造形技術と試作開発支援の現況等について紹介する。

2. 光造形法とは

光造形法は、一定の厚さを持った断面を積層することで立体を造る積層造形法の代表的造形法である。当センターに導入したSOUPシステムの例を図1に示す。

光硬化性樹脂(液体)の液面にレーザー光を照射すると、液面の樹脂が硬化する。ガルバノメータミラーによってレーザー光が液面上を走査すると線状に硬化し、塗りつぶし走査すると面状に硬化した1断面を造形することができる。

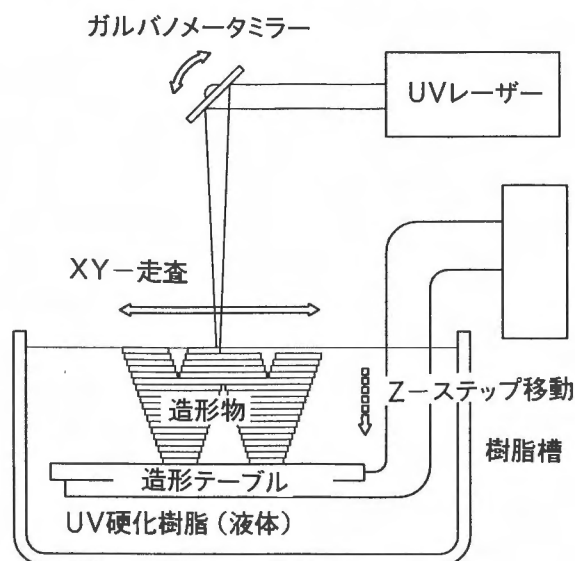


図1 光造形法

造形テーブル上に一定厚さの液面を形成しレーザー光を走査することで硬化物は固定される。造

形テーブルを積層ピッチ分沈め、レーザー光を走査することを繰り返して、立体物となる。

レーザー光の走査経路はCADによる3次元モデルを積層ピッチ毎にスライスし、データ化している。

実際の造形では、テーブルからの取り外しのためのベースや支柱としてのサポートも一緒にデータ化して造形し、後で除去する。

3. 光造形モデル

SOUPシステムでは光源にUVレーザーを用い、UV硬化樹脂としてカチオン重合反応のエポキシ樹脂が使われている。特徴として硬化収縮が少なくモデルの精度が高い反面、伸びが少ないので割れやすいという欠点がある。また、汎用プラスチックに比べて重い。

表1 硬化物特性 (HS-680)

引張り 強 度 (MPa)	80
弾性率 (MPa)	2,380
伸 び (%)	6.7
曲 げ 強 度 (MPa)	100
弾性率 (MPa)	3,200
衝撃強度(kJ/m ²) Izodノッチ有	2.9
熱変形温度(°C) A法(1.82MPa)	56

モデルの形状精度は、曲面の多面体化時の誤差と造形条件(積層ピッチ、硬化径、造形姿勢、他)により決まる。

CADモデルの大きな曲率部分では多面体化(距離)誤差が影響し、小さな曲率部分では法線角度誤差によって多面体化モデルが決まる。

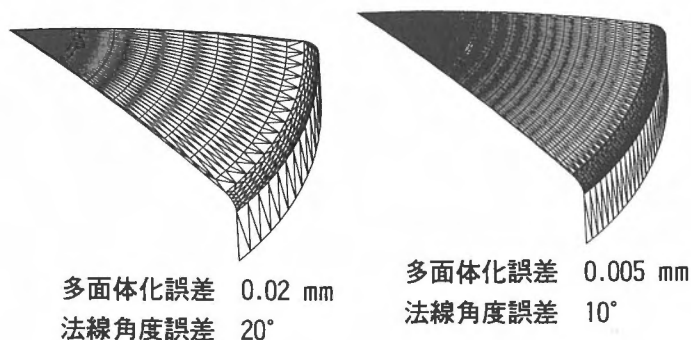


図2 曲面の多面体化

4. 試作開発支援の現況

3次元CADをワイヤーフレームモデルからソリッドモデルにしたことで、2次元図面からのモデリング時間が1/3程度に短縮され、また、光造形装置を大型高出力にすることで、複数個の同時高速造形が可能となり、造形時間も1/3程度に短縮している。

また、特許や実用新案のためのモデル造形も多く、図面では表現にくい立体形状を造形物として提供することでイメージを共有し、開発の効率化を支援している。

図4 光造形モデルの例

設計された形状は寸法を基準にモデリングできるが、天然物や手作りの工芸品等の場合は立体形状を座標データとして測定し、コンピュータ上でこれら大量の点群に面を貼ることでモデリングし、造形することが可能である。

6. ご利用にあたって

問い合わせ先

e-mail saka@wakayama-kg.go.jp

和歌山県海外技術研修員と語る

当工業技術センターに、県国際交流課より依頼を受けて、平成11年7月5日より中国の李志安さん、11月1日よりブラジルの清水恵美子さんが、平成12年2月28日まで研修に来ていました。工業技術センターでの研修内容や和歌山県の印象などについて、お聞きしました。聞き手は、上川編集委員長です。

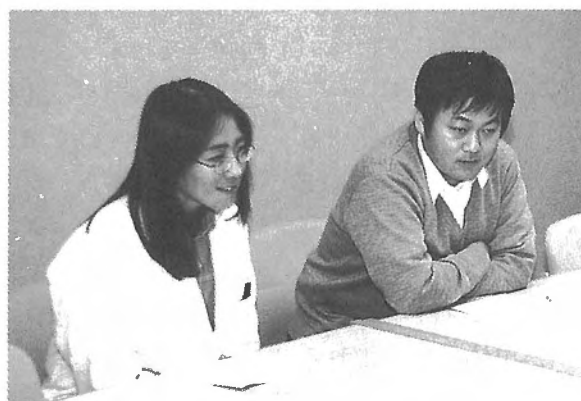
——まず、始めに簡単な自己紹介をお願いします。

李：中国山東省から参りました。中国山東省信息中心（情報センター）総合部で、経済関係のデータの収集、統計等を扱っておりました。私の専門は情報処理のコンピュータソフト開発で、今回、データベースとインターネット技術を修得するために日本へ参りました。

清水：私は、清水恵美子アレサンドラと申します。ブラジルのサンパウロ市から参りました。1997年サンパウロ大学化学学部を卒業しました。大学では、いろいろなことを学びましたが、特に分析化学に興味を持ちました。また、2年間環境化学実験室で、分析法と分析機器について学びました。環境について勉強しているうちに、食品分析についての技術にも興味を持つようになり、今回日本へ参りました。

——日本へ来る前と実際に日本へ来てからと印象はどうか。

李：中国で、日本に関する本を読んでいましたが、実際来日してびっくりしました。特に県工業センターはきれいで、きちんと整理整頓されているし、研究員は、自分の研究課題を持ち、一生懸命研究しているのに感心しました。また、中国の会社と違うのは、残業をする人が多いことです。中国では、ほとんど残業をしませんし、するとしてもほんの一部の人です。センターでは終業時間が来ても、帰る人が少ないのにびっくりしました。他に、交通網の整備について、感心しました。電車でどこへでも行けることに驚きました。また、街は清潔で、ゴミがないことにも感心しています。



清水恵美子さん 李 志安さん

清水：皆さんが親切なのは、予想していた通りでした。街は安全ですし、きれいです。しかし、乗り物に乗っても、買い物をするときも、無言で挨拶をしません。また、友達関係も、非常にあっさりしていて、温かみが少ないように思います。ブラジルでは、家庭パーティをよくしていましたが、日本では、あまりしないようですね。

——和歌山県についてお聞きします。印象は。

李：美しいです。海もあり山もあり、空気が美味しいです。公共の施設が素晴らしいと思います。特に、システム技術部の中村部長さんや前田さんに新宮方面につれて行ってもらった時、和歌山県の道路の立派なのに感心しました。山やトンネルが多いけれど、どこへでも行けると感じました。

清水：和歌山は、サンパウロと全然違います。安全で静かで景色もきれいです。

——日本語は上手ですが、どのようにして勉強したのですか。

李：以前、約4ヶ月間、東京にいたことがあります。また、その後、教育ソフトやマニュアルなど日本語の教材を買って勉強しました。

清水：ブラジルで4年間学校で勉強しました。



——工業技術センターでは、どのような研修をしているのですか。

李：システム技術部で、7月5日からコンピュータソフトの研修を受けています。データベースシステムとして、Lotusのアプローチ、Office2000のアクセス、Linuxに基づいたPostgreSQLについて研修しています。これらのソフトウェアの理論面、取扱い方、構築の仕方について勉強しています。

清水：生活産業部食品工学担当で食品分析、生物化学に関する研修を受けています。平成11年11月から12月までは、リモノイドに関する研究実験を行っていました。リモノイドは、柑橘類に含まれる植物成分です。私はリモノイドの抽出と分析を行い、和歌山の柑橘類に含まれるリモノイドの生体機能に及ぼす効果に関する研究のお手伝いをしました。また、1月からは、酵母の増殖速度を測定することによる抗菌性評価試験を行っています。また、醤油と梅酒の成分分析も行っています。

——研修内容について感じていることなどありますか。

李：新しいシステムの管理技術を教えて頂いて、効率よく研究開発を進めています。しかし、機械やソフトの日本語の取扱い説明書は非常に難しいです。

清水：微生物の試験は、始めてなのでややこしいけれど、おもしろいです。現在行っている試験は、今まで習った研修がすべて役に立っています。例えば、試料の扱い、抽出、定性分析、定量分析等すべて関連があり、どれ一つ欠けても実験が成功しないことがわかり、最初から最後まで手が抜けなことがわかりました。

——設備機器などセンターの環境はいかがですか。

李：いろいろな設備がそろっていて、環境はと

てもいいです。

清水：皆さんが、いろいろな仕事をしているのにびっくりしました。センターはすばらしい研究所であると思います。

——研修期間中、特に楽しかったことは何ですか。

李：楽しかったことは、たくさんあります。例えば、親睦会、忘年会に参加したり、新宮や高野山へ行ったことは忘れられません。

清水：私も、たくさんあります。みかん狩、漆器の研修、クリスマス会等があります。実験室で「おかゆさん」を初めて食べさせて頂きました。また、毎日、「今日の一言」と言って、辞書にない言葉や和歌山弁を教えてもらいました。

——最後に、3月の始めに帰国されるわけですが、帰国後今回の研修をどう活用する予定ですか。

李：いろいろ新しい内容を、親切に、一生懸命研修して頂きありがとうございました。帰国後、経済データだけであった中国情報センターのデータベースを図形・文字等を入れたマルチメディアシステムに作りかえて、市民が活用できるデータベースを作りたいと思っています。

中国でも、メールは、職場にも家庭にも普及してきています。今回、修得した技術を活かしたいと思っています。皆さん、中国の山東省には、孔子廟や泰山の遺跡がありますので観光にお越し下さい。

清水：ブラジルに帰ったら、環境関係機関で、分析化学の仕事に就きたいと思っています。研究機関で働きたいのですが、見つけれなかったら企業の検査部門を捜す予定です。4ヶ月の研修は、いい思い出になりました。今でも昔の日本文化が多く残っているブラジルへ是非お越し下さい。本当にありがとうございました。

平成12年3月21日印刷 平成12年3月23日発行

TECHNORIDGE 第240号

編集・発行／和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉60番地

TEL (073) 477-1271

FAX (073) 477-2880

皮革分場

和歌山市雄松町3丁目45番地

TEL (073) 423-8520 FAX (073) 426-2074

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 (073) 483-4590 FAX (073) 483-4591

印刷所／有限会社 土屋総合印刷

TEL (073) 422-1830(代)

FAX (073) 432-0095