

目 次

共同研究（実施：27テーマ）

- 炭素繊維強化プラスチックの穴あけ加工・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
- 基板界面における機能性ナノ構造体形成のための自己組織化技術の開発（第3報）・・・・ 6
- スギ樹皮を原料とするバイオエタノール製造に関する研究（第2報）・・・・・・ 9
- マイクロ波照射を利用したゼオライト連続合成方法と反応装置の開発（第2報）・・・・ 14
- コンクリートアルカリ骨材反応抑制材としての新規リチウム型ゼオライトの開発・・・・ 17
- 漬物のテクスチャーコントロール因子に関する検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21
- 薄板金属切削におけるひずみ抑制技術（第1報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25
- T型スロット加工工具による側面溝加工（第1報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 30
- 無線センサーネットワークによる家庭内イベントモニタシステムの開発・・・・・・ 36
- 高温及び蒸気式乾燥の併用によるスギ心持ち材の内部割れ抑制効果・・・・・・ 40
- 二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発・・・・・・ 43
- 醗酵種（ホシノ天然酵母パン種）で作られたパンの味と香りの比較研究・・・・・・ 46
- 条件等色を応用した染色処方の研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48
- 炭素繊維製水処理用接触材の編成技術の開発（第1報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 53
- ナノ粒子分散機能性コンポジットの液相合成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 56
- トーションレース機による4軸織物組織の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 59
- 伝統的技法を活用した紬織物染色法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 63

非公開：10テーマ

受託研究（実施：8テーマ）

非公開：8テーマ

重点研究（実施：4テーマ）

- 新規な清酒劣化防止技術の開発（第2報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 67
- 木材のレーザ切断における最適加工条件の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 70
- 県産農産物の成分把握と加熱等各種処理条件における挙動・・・・・・・・・・・・・・ 75

非公開：1テーマ

経常研究（実施：14テーマ）

- 微細電極による曲面加工技術（第2報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 81
- 外装用木質建材の耐久性に関する調査（第2報）・・・・・・・・・・・・ 85
- 新規酒造好適米の開発に関する研究（第2報）・・・・・・・・・・・・・・ 89
- 高分子材料の劣化解析（第1報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 91
- 高分子材料の劣化解析（第2報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 95
- 新規地域から採掘された粘土の性状と各種製品への適用（第2報）・・・・ 99
- 三次元断層画像処理ソフトウェアの開発（第1報）・・・・・・・・・・・・・・ 103
- 脂肪交雑推定システムの性能向上と診断データのデータベース構築・・・・ 106
- リチウムセンサのための単一分子リチウム捕捉分子素子の開発（第1報）・・・・ 110
- 芽胞の比率を高めた納豆の発酵制御技術の開発・・・・・・・・・・・・・・ 113
- 乳酸菌を利用した発酵食品の高付加価値化に関する研究・・・・・・・・・・・・ 115
- 蓄光蛍光顔料を用いた繊維製品の加工技術の開発（第1報）・・・・・・・・・・・・ 118
- ニット製品の高品質化技術・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 122
- 小径工具による超硬合金の高付加価値加工・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 127
- 結城紬製織技術のビジュアル化したマニュアルの作製・・・・・・・・・・・・・・ 130

本研究報告における研究区分については、次により分類したものとなっております。

共同研究：企業、大学などと課題を分担して行うもの。

受託研究：企業や団体などからの委託を受けて行うもの。

重点研究：県内産業の振興のため県が単独で特に重点的に行うもの。

経常研究：上記以外にて実施したもの。

Contents

Cooperative Research

- Drilling in carbon-fiber-reinforced plastics -A Study of the burr reduction-
- Development of Self-Assembly Systems to construct Functional-Nanostructures on Surface (3rd Report)
- Study on Production of Bioethanol from Bark of Cedar (2nd Report)
- Development of Continuous Synthesis Method and Reactor of Zeolite using Microwave Irradiation (2nd Report)
- Preparation of Novel Lithium type Zeolites as a Suppressor for Alkali Silica Reaction - Ion-exchange Property of Lithium-type EDI Zeolite -
- Study of the Texture Control Factor of Pickles
- Technology of Thinly Milling to Suppress Metal Plates Strain (1st Report)
- Grooving on the mold material surface by side milling with T-slot cutter (1st Report)
- Development of Home Event Monitor System By RF Sensor Network
- Restraint of Cracks in Sugi Dried Boxed-heart Timber by a Combination of High Temperature Drying and Conventional Drying
- Development of Utilization and Anti-Metabolic Syndrome Foodstuffs from Two-rowed Barley
- Flavor Characterization of Leaven(Hosino Natural Leaven)
- Study on Dyeing Recipe Using Metameric Match
- Development of Fabrication Technique of Contact Materials for Water Treatment with Carbon Fibers (1st Report)
- Preparation of Nanoparticles Dispersed Functional Composites by Liquid-Phase Reaction Method
- The Development of Four axis textile by The Torchonlace Machine
- Dyeing of the Yuki-Tsumugi utilized traditional technique

Contract Research

Selected Research

- Development of New Preserve Technique of Sake from Deterioration (2nd Report)
- Study of the best processing condition in laser cutting of wood
- Effective Compounds of Farm Products in Tochigi Prefecture and Behavior of these in the Heating etc. -Polyphenol Composition and Heating Behavior in Strawberries.-

General Research

- Curved surface processing technology with minute electrode (2nd Report)
- Evaluation of Exterior Paint film by the Weathering Tests in Utsunomiya(2nd Report)

- Development of New Sake Rice of Tochigi(2nd Report)
- Degradation Analysis of Plastics(1st Report)
- Degradation Analysis of Plastics(2nd Report)
- Characterization and forming performance of unused clay in Mashiko (2nd Report)
- Development of 3D Tomographic Image Processing Software (1st Report)
- The performance improvement of estimating marbling score system And constructing of database on diagnosis data
- Development of Lithium Selective Single Molecule Device (1st Report)
- Development of Natto Fermentation Method increases ratio of Spore to Vegetative Cells - Stability of Natto Quality contains High ratio of Spore to Vegetative Cells -
- Improvement of Fermented Foods using Lactic acid Bacteria
- Development of textile processing technology using phosphorescent-fluorescent pigments (1st Report)
- Analysis of changes in the shape of twisted yarn and knitting
- High Value Added Milling on Cemented Carbide Using Small Tool
- The Manual of the Weaving Process of Yuki-Tsumugi with a Video

炭素繊維強化プラスチックの穴あけ加工

—バリ抑制に関する一考察—

田村 昌一* 松村 隆**

Drilling in carbon-fiber-reinforced plastics

—A study of the burr reduction—

Shoichi TAMURA, Takashi MATSUMURA

積層構造の炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料はドリル加工すると出入口にバリが生じやすい。そこで本研究ではバリを抑制するために、バリの大きさを工具ねじれ角と工具送り速度を変えて評価した。その結果バリは工具リップ部における単位長さ当たりのスラストと関係があることが分かった。ねじれ角の異なる工具に対しそれぞれ最適な送り速度の設定を行うとバリを抑制することができることがわかった。

Key words: 切削, ドリル, 炭素繊維, 熱可塑性

1 はじめに

近年、航空機分野や自動車分野では、二酸化炭素排出量の削減や原油価格の高騰に対応するため、燃費の向上が重要な要素となっている。燃費の向上には、機体や車体の軽量化が必須事項であり、軽量かつ高強度な炭素繊維と樹脂の複合材料である炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastics 以下 CFRP）に注目が集まっている⁽¹⁾。CFRP は比重が小さいながらも、高強度かつ高剛性であるため、アルミやチタン、ハイテン材等の代替品として研究開発が進められている。しかしながら、航空機分野での需要は伸びているが自動車分野はまだ低い。その理由は材料置換による性能向上に係る材料や加工のコストとの費用対効果にある。その一例として、CFRP 部品は成形後にボルト締結部の穴加工を行う。特に自動車分野で量産車両への CFRP 適用を進めるためには、多数の穴加工を短時間、低コストで加工することが必須となる。しかし CFRP 穴加工は加工面に層間剥離やバリが生じやすく、高速、低コスト加工が現状では困難である。特に CFRP の中でも今後リサイクル性の良さや保存環境に制限が少ない熱可塑性樹脂と炭素繊維の複合材料（Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics 以下 CFRTP）の注目は高まっている。昨年度、CFRTP の基本的なドリル切削特性調査し、図 1 に示すように熱硬化性複合材料の CFRP と同様にバリの発生が起きることが分かった。しかし未だ穴あけ加工事例が少なく最適な加工方法の確立に至っていない。

以上の背景を踏まえ、本研究では CFRTP のドリル穴あけを対象に、工具形状と切削条件の側面から切削特性を実験的手法により調べ、バリを抑制する方法について検討したので報告する。

2 研究の方法

図 1 に示す CFRTP を被削材とし、穴あけ加工を行った。工具形状が切削特性に及ぼす影響を調べるために、図 2 に示す 3 種類のねじれ角の異なる超硬ドリルにより切削加工を行った。また工具送り速度が切削特性に及ぼす影響を調べるために、切削条件は切削速度 50m/min, 送り速度を工具一回転あたり 0.05mm から 0.3mm の間で切削加工を行った。切削現状を把握するため、圧電式切削動力計 (9123C KISTLER) を用いてスラストを測定した。



図 1 CFRTP

Fiber volume rate, 54%; Resin, Polyamide6;
Thickness, 4.3mm(96layers).

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

** 東京電機大学 工学部

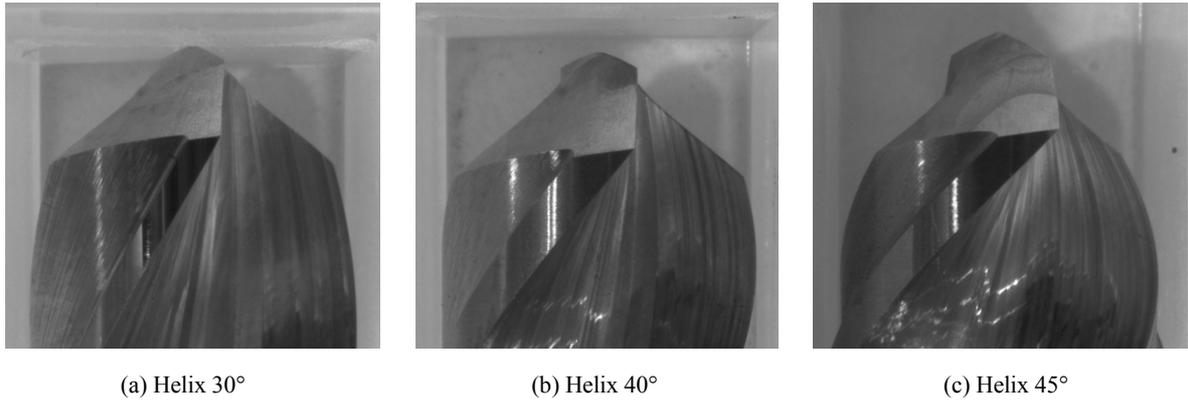
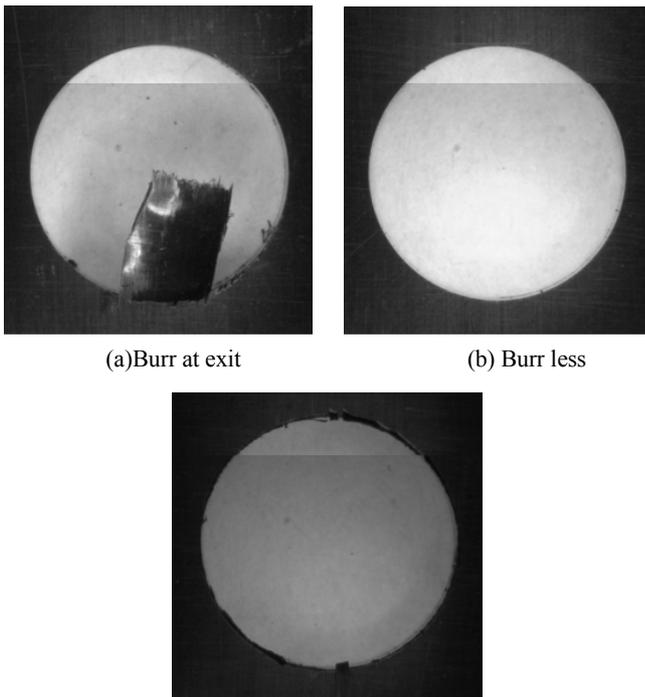


図2 実験仕様ドリル

Shape: diameter, 10mm; wedge angle, 118deg; material, carbide

また穴の品質の評価は図3に示すとおり、デジタルマイクロスコープ (VHX-100 KEYENCE) にてバリを観察し、アンカットファイバを含むバリの大きさを測定した。同図(a)はドリルの出口側にバリが発生した穴、(b)はバリなく良好に加工できた穴、(c)はドリル入口側にバリが発生した場合の一例である。



(a) Burr at exit

(b) Burr less

(c) Burr at penetration

図3 加工穴観察例

3 結果及び考察

3.1 CFRTPの切削特性

3.1.1 ねじれ角が切削力特性に及ぼす影響

図4に切削速度 50m/min, 送り速度 0.1mm/rev のときのねじれ角 30°, 40°, 45° の工具によるスラストの変動を示す。CFRTP の切削は工具一回転あたりの切削力変動

が大きく切削力変動を比較する場合、見難いため切削力を平均化処理を行っている。最大のスラストがねじれ角 30° のとき大きいことがわかる。スラストの増大は被削材の変形を誘発するため、ねじれ角は大きいほうがよいと考えられる。

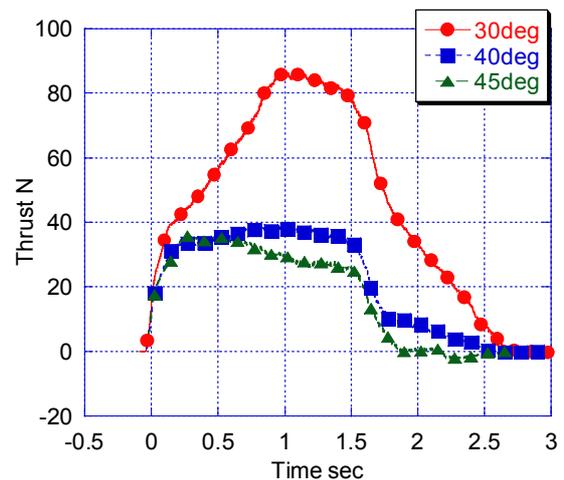


図4 ねじれ角がスラストに及ぼす影響

3.1.2 送り速度が切削力特性に及ぼす影響

図5は同一ドリルにおける送り速度がスラストに与える影響について示したものである。一回転あたりの送り速度が小さい 0.05mm/rev のスラストは徐々にスラストが大きくなり工具先端が被削材を貫通する直前に切削力が最大となり、徐々にスラストが小さくなる。一方、工具一回転あたりの送りが大きい 0.2mm/rev や 0.3mm/rev のスラストは加工直後最大値を示し、そこからシンニングが貫通までの過程でスラストが減少し続け、スラストが負になる。すなわち被削材を持ち上げようとする力が働いている。大きい送り速度は負のスラストが生じ、被削材のクランプが弱くと被削材が暴れる可能性があるため危険である。

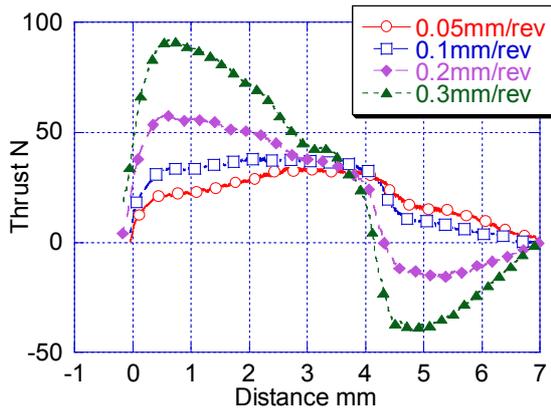
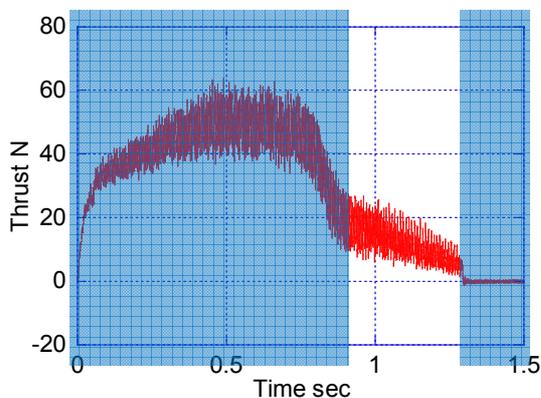


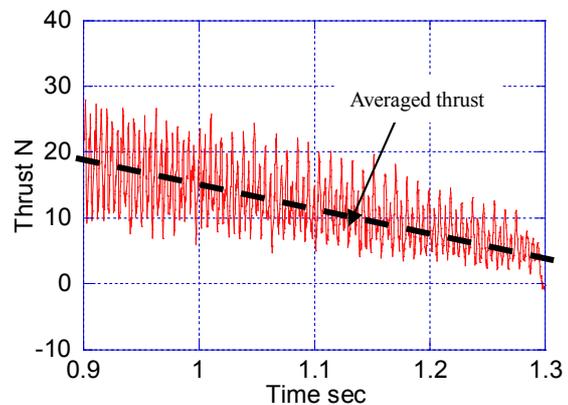
図5 送り速度がスラストに及ぼす影響

表1 切削条件におけるバリ評価結果

Penetration side		Feed rate mm/rev	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3
Helix angle deg							
30			○	○	○	○	△
40			○	○	○	△	×
45			○	○	△	△	×
Exit side		Feed rate mm/rev	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3
Helix angle deg							
30			×	×	×	×	○
40			△	○	○	○	○
45			×	○	○	○	○
Total		Feed rate mm/rev	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3
Helix angle deg							
30			×	×	×	×	△
40			△	○	○	△	×
45			×	○	△	△	×



(a)overall



(b)rip

図6 CFRTP のドリル穴あけ過程のスラスト推移

3. 1. 3 バリ評価

バリの評価について SEM や超音波等を用いて多くの文献で検討されている^(2,3,4)。しかし今回は簡易的に、図3に示した、穴入口と出口のバリを観察し、バリが生じなかった条件を○, 1mm 以下のバリがあった条件を△, 1mm 以上のバリを生じた条件を×として評価した。また各条件における入口と出口のバリ評価で悪い結果を総合評価とした。結果を表1に示す。入口側は送り速度が小さく、すくい角が小さいほうがバリ抑制に効果がある。出口側はねじれ角が大きく、送り速度が大きのほうがバリ抑制に効果がある。またねじれ角が 40° と 45° でバリなく加工できる条件が存在する。

3. 2 ドリルリップ部の径方向切れ刃単位長さあたりのスラスト

図6は一般的な CFRTP の穿孔加工におけるスラスト変動である。同図の 0.9 秒から 1.3 秒を拡大表示した同図(b)ではドリルのチゼルとシンニングが被削材を貫通し、ドリルのリップ部のみで切削加工している過程である。この過程は穴出口の形状生成に影響を及ぼす過程と考えられる。CFRTP の切削力は、一回転あたりの切削力変動が存在するが、切削速度の影響が小さいため、リップ部の平均的な切削力変化は比例的である。そこで同図(b)の単位時間におけるスラスト変動を式(3.1), 単位時間当たりの径方向切れ刃長さを式(2)とする。

$$dT/dt = const \quad (3.1)$$

$$dL/dt = const \quad (3.2)$$

次に、式(3.1), (3.2)から径方向切れ刃単位長さあたりのスラスト F_{rip} を式(3.3)により求めることとする。 E はドリル刃の数であり、本実験では 2 である。

$$F_{rip} = (dT/dt) / (dL/dt) / E \quad (3.3)$$

図7にねじれ角の違いによる、 F_{rip} と送り速度の関係を示す。送り速度を大きくすると F_{rip} は小さくなる傾向がある。

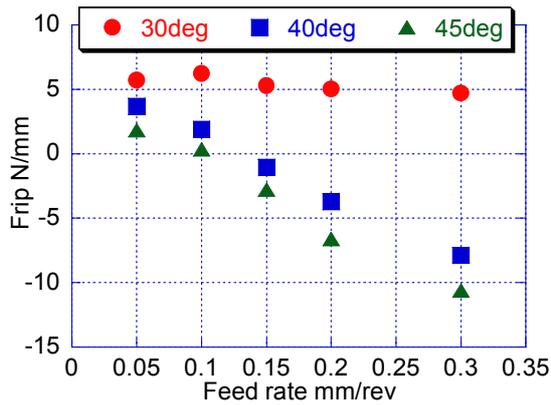


図7 ねじれ角と送り速度の組合せと F_{rip} の関係

図8にドリル切れ刃と切屑の2次元切削断面を示す。これは、送り速度を大きくすると、切り屑と接触しているすくい面のすくい面上垂直分力 F_{nf} から生じる工具送り方向分力 F_{nfV} と、すくい面上水平分力 F_f から生じる工具送り方向分力 F_{nf} が、送り速度の増加すなわち、切削厚さ t_1 の増加に伴って、 F_{nfV} の割合が大きくなることを示している。また、ねじれ角 α を大きくすると、送り速度の増大に伴う F_{nfV} 割合の増加は顕著になるといえる。

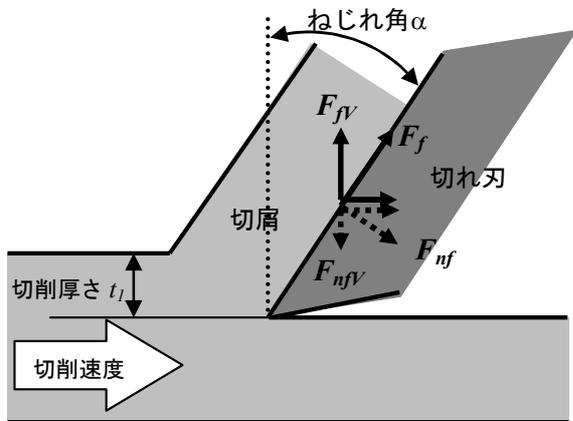


図8 切屑から切れ刃が受ける力

図7では、3種類のねじれ角それぞれにおいて、送り速度が増加に対して、ほぼ比例して F_{rip} が変化している。そこで、 F_{rip} を送り速度 f の一次関数に近似し、その各係数をねじれ角によって決まる関数と考えると次式となり

$$F_{rip} = A(\alpha)f + B(\alpha) \quad (3.4)$$

実験値から、 $A(\alpha)$ と $B(\alpha)$ を同定し、式(3.5)を得た。

$$F_{rip} = \left(\frac{4446.4}{\alpha} - 154.52 \right) f + \left(\frac{97.226}{\alpha} \right) + 3.1447 \quad (3.5)$$

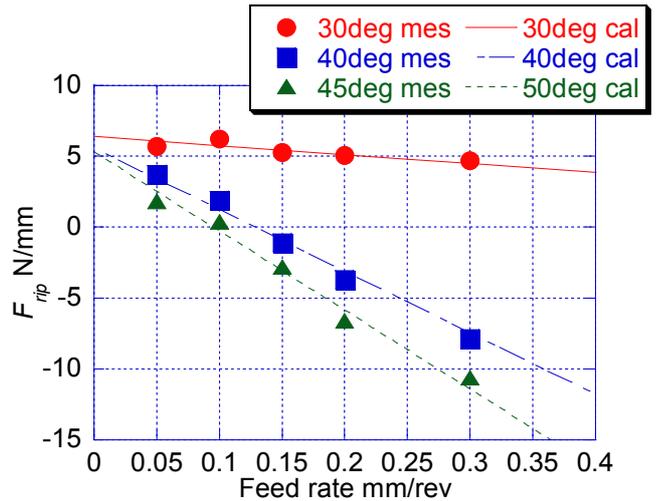


図9 F_{rip} 実測値と F_{rip} 計算式の関係

式(3.5)より求めた直線と測定結果を重ね合わせた結果を図9に示す。おおむね計算結果と実測値が一致していることがわかる。図10に式(3.5)より求めたねじれ角による F_{rip} と送り速度の関係を示す。ねじれ角が 20° の場合、送り速度を大きくすると F_{rip} は増加する。また送り速度 f は一切れ刃あたりの切削厚さ t_1 と切れ刃の数 E の積で表すことができるので、式(3.6)となる。

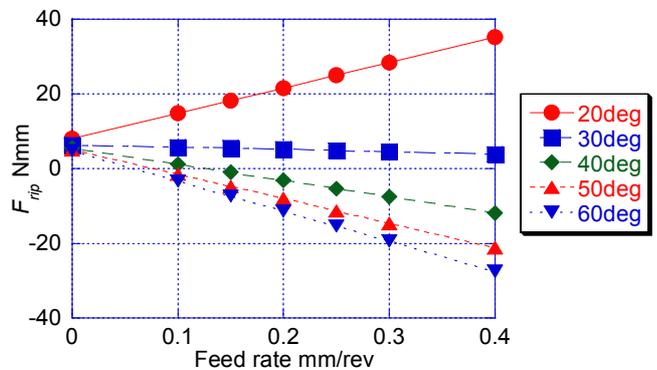


図10 実験式による F_{rip} と送り速度の関係

$$F_{rip} = \left(\frac{4446.4}{\alpha} - 154.52 \right) E t_1 + \left(\frac{97.226}{\alpha} \right) + 3.1447 \quad (3.6)$$

3.3 ねじれ角とバリ抑制送り速度の関係

図11に F_{rip} と送り速度の関係を示す。また前項のバリの総合評価結果から、バリのなかったものとバリの存在したものに分けた。同図から、 F_{rip} が 0N/mm 付近がバリを抑制できる可能性があることがわかる。

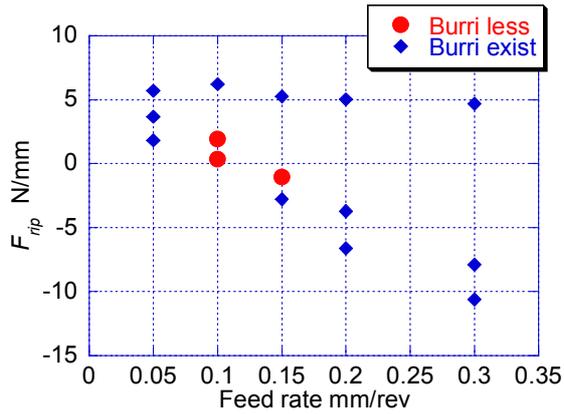


図 1.1 F_{rip} 実験値とバリ評価の関係

そこで、本研究では F_{rip} が 0N/mm のときバリ抑制最適条件と仮定した。式(3.6)の F_{rip} に 0N/mm, E に 2 枚刃を代入すると式(3.7)に変形できる。また、図 1.2 にねじれ角と切り込み深さの関係を示す。

$$t_1 = \frac{-\frac{97.226}{\alpha} - 3.1447}{\left(\frac{4446.4}{\alpha} - 154.52\right)E} \quad (3.7)$$

4 おわりに

CFRTP のドリル加工を行い、以下の結論を得た。

・工具のねじれ角とリップ部のスラストの関係式から、バ리를抑制するためにリップ部スラストがゼロになる次式を得た。

$$t_1 = \frac{-\frac{97.226}{\alpha} - 3.1447}{\left(\frac{4446.4}{\alpha} - 154.52\right)E}$$

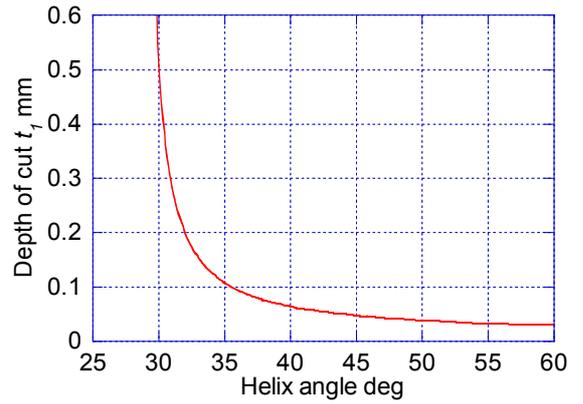


図 1.2 $F_{rip} = 0$ における一切れ刃あたりの切込深さ

参考文献

- 1) (社)日本機械工業連合会, 平成 20 年度熱可塑性複合材料の航空機分野への適用に関する調査報告書(2009)
- 2) A. Faraz et al: International Journal of Machine Tools & Manufacture 49 (2009) 1185-1196
- 3) C.C.Tsao, H.Hocheng: International Journal of Machine Tools & Manufacture 45 (2005) 1282-1287
- 4) L.S. Shyha et al: International Journal of Machine Tools & Manufacture 49 (2009) 1008-1014

KEIRIN



この事業は、競輪の補助金を受けて実施したものです。

基板界面における機能性ナノ構造体形成のための 自己組織化技術の開発（第3報）

大森 和宏* 徳久 英雄** 金里 雅敏**

Development of Self-Assembly Systems to construct Functional- Nanostructures on Surface (3rd Report)

Kazuhiro OMORI, Hideo TOKUHISA, and Masatoshi KANESATO

ニトロベンゼン部位を持つデンドロン被覆ビスピリジン分子と金属を用いて分子ワイヤを作製した。この分子ワイヤを基板上へ塗布し、UV 照射することによりデンドロン除去を行った。溶液中でUV 照射を行うことにより、基板上でのデンドロン除去に成功した。

Key Words: 自己組織化, 配位高分子, 分子ワイヤ, AFM

1 はじめに

トップダウンによる微細加工の限界に伴い、分子の自己組織化によるボトムアップ型ナノテクノロジーの研究に注目が集められている。単一分子の機能を応用した分子素子の研究は盛んに行われており、これまでにスイッチ、センサ、メモリ等の機能を持つ分子が開発されてきた^{1, 2)}。それらを用いた集積回路の構築には、基板上に固定化されたナノオーダーの分子素子間を自己組織化により配線する技術が必要となる。著者らはこれまでに、デンドロンを被覆したビスピリジン分子とパラジウムからなる分子ワイヤの開発を行ってきた^{3, 4)}。この分子ワイヤは嵩高いデンドロンを持つため溶媒中で安定に存在し、基板上に吸着させたPAMAM 間を自己組織化により配線することが可能である。また π 共役系と金属からなる分子ワイヤであるため、導電性がある。以上より、分子からなるナノデバイスの導電性ナノワイヤとして応用が期待される。

機能性分子の集積化は、分子デバイスを実現化する上での一つの課題となると考えられ、機能性分子の二次元構造の研究が盛んに行われている。分子間相互作用及び分子-基板相互作用のコントロールにより、自己組織化により分子を精密に配列させることが可能である⁵⁾。一方、我々の開発した分子ワイヤは嵩高いデンドロンを被覆してあるため、基板上で集積化させることに課題が残る。そこで、基板上に分子ワイヤを配置させた後でデンドロンを除去するシステムの開発が

必要であると考えられる。

本研究では、ニトロベンゼンを導入したデンドロン-ニトロベンゼン-ビスピリジン分子（以下、LBPY7Ar-NO2）とパラジウムによる分子ワイヤを作製した。この分子ワイヤを基板上に塗布し、その後紫外線（以下、UV）照射によるデンドロン部位の除去を試みた。UV 照射によるデンドロン除去の評価は原子間力顕微鏡（以下、AFM）により行った。

2 研究の方法

2. 1 試料調整

2. 1. 1 基板のシランカップリング処理

シランカップリング剤は、 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （以下、 $\text{NH}_2\text{-Si}$ ）を使用した。純水中に、酢酸 0.05ml 及び $\text{NH}_2\text{-Si}$ を加えて、スターラーで 1 時間攪拌を行った。シランカップリング剤の濃度は 1% になるように調製した。劈開したマイカを攪拌後の溶液に 30 分間浸し、取り出し後、純水でリンスし、窒素ガスにより乾燥させ、110 °C で 5 分間加熱した。

2. 1. 2 試料の調整

LBPY7Ar-NO2 をジクロロエタンに溶解させ、Dichlorobis(aceto-nitrile)palladium（以下、Pd）を添加することにより分子ワイヤの作製を行った。1:1 のモル比で混合し、最終濃度 10^{-6}M とした。

2. 2 分子ワイヤの塗布

$\text{NH}_2\text{-Si}$ 処理したマイカ上に、作製した分子ワイヤの

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 産業技術総合研究所 光技術研究部門 分子スケールデバイスグループ

ジクロロエタン溶液を数滴滴下し、直ちに窒素ガスにより溶媒を除去した。

2. 3 UV 照射

分子ワイヤを塗布した基板をジクロロエタン溶液に浸し、UV 照射を行った。波長 360nm, 光量 3mW/cm² で行った。

2. 4 評価

AFM は、エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製、SPI-3800 を使用した。

3 結果及び考察

Fig.1 に NH₂-Si 処理したマイカ基板上の LBPpy7Ar-NO₂-Pd 分子ワイヤの AFM 像を示す。基板上に単一分子として吸着した分子ワイヤが観察された。これまでの報告においても、ビスピリジン-Pd 分子ワイヤはアミノ基が存在する基板上で、凝集することなく単一分子ワイヤとして存在することが確認されてきた。これは、基板上に存在するアミノ基と Pd が配位することにより、基板上に分子ワイヤが固定され、凝集を防いでいると考えられる⁴⁾。LBPpy7Ar-NO₂-Pd 分子ワイヤにおいても同様の原因により、分散状態で基板上に吸着したと考えられる。

LBPpy7Ar-NO₂-Pd 分子ワイヤを塗布した基板をジクロロエタン中に浸し、UV 照射を行った結果を Fig.2 及び Fig.3 に示す。分離した dendron がビスピリジン部位と再結合することを防ぐため、溶媒中で UV 照射を行った。

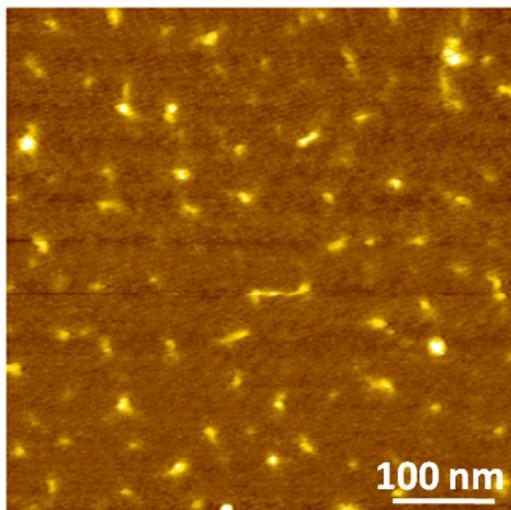


Fig.1 An AFM image of LBPpy7Ar-NO₂-Pd on NH₂-Si treated mica surface.

3 分間 UV 照射を行った結果を Fig.2 に示す。矢印で示した箇所において、UV 照射なしの状態より高さの低い分子ワイヤが観察されている。このことは、UV 照射により dendron とビスピリジン部位が分離したことを示唆する。しかし、分子ワイヤ上に部分的に高さの高い部分が観察された。これにより、3 分間の UV 照射では不十分であることが考えられる。

一方、5 分間 UV 照射を行った結果を Fig.3 に示す。部分的に小さな塊が観察されており、一次元構造体は観察されなかった。このことは、長時間 UV 照射したことにより、LBPpy7Ar-NO₂-Pd 分子ワイヤ自体が分解したことを示唆する。

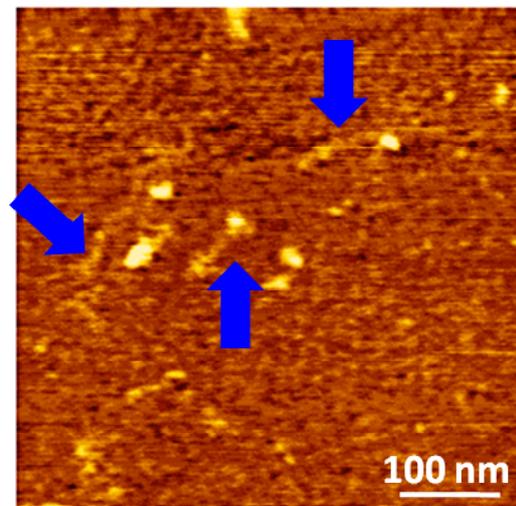


Fig.2 An AFM image of LBPpy7Ar-NO₂-Pd after 3 minutes exposed UV radiation on NH₂-Si treated mica surface. Arrows indicate the dendron removed molecular wires.

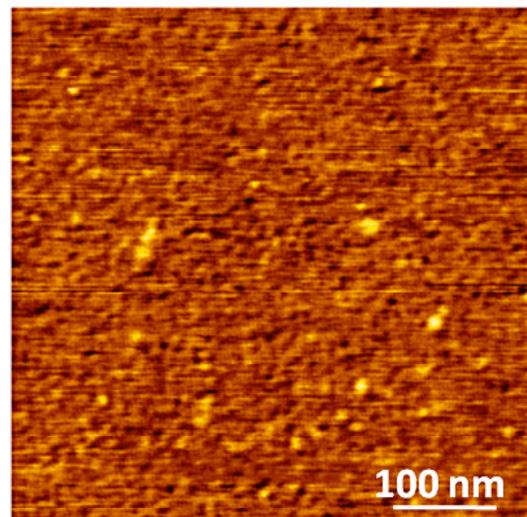


Fig.3 An AFM image of LBPpy7Ar-NO₂-Pd after 5 minutes exposed UV radiation on NH₂-Si treated mica surface.

以上により, LBPy7Ar-NO₂-Pd 分子ワイヤを基板上に塗布し, デンドロンを除去することに成功した。今後, UV 照射時間の詳細な検討が必要であると考えられる。

4 おわりに

金属錯体形成による分子ワイヤを作製し, 基板上で UV 照射によるデンドロン除去を行った。

1) NH₂-Si 処理したマイカ基板上で, LBPy7Ar-NO₂-Pd 分子ワイヤは凝集せず, 単一分子として吸着する。

2) 基板をジクロロエタンに浸漬し, UV 照射を 3 分間行くと, デンドロンが除去された LBPy7Ar-NO₂-Pd 分子ワイヤが AFM により観察された。しかし, デンドロンの除去は完全ではなく, 部分的にデンドロンが残っていると思われる高い箇所が AFM により観察された。

3) 基板をジクロロエタンに浸漬し, UV 照射を 5 分間行くと, 小さな塊状のものが AFM により観察された。長時間の UV 照射のため, デンドリマー分子ワイヤが分解したと考えられる。

謝 辞

本研究を実施するにあたって, 宇都宮大学工学部平谷教授には多大なる支援を受けたので, ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) "ナノ領域の自己組織化技術", 東レリサーチセンター, 179-193(2005)
- 2) H.Tokuhisa, L.Liu, K.Omori, M.Kanesato K.Hiratani, L.A.Baker: *Langmuir*, **25**, 1633-1637, (2009)
- 3) H.Tokuhisa, and M.Kanesato: *Langmuir*, **21**, 9728-9732, (2005)
- 4) 栃木県産業技術センター報告書, **5**, 46-50, (2008)
- 5) K.Omori, Y.Kikkawa, H.Tokuhisa, M.Kanesato and K.Hiratani: *Colloid Surf A*, **356**, 58-62, (2010)

スギ樹皮を原料とするバイオエタノール製造に関する研究（第2報）

金井 悠輔* 伊藤 繁則* 佐々木 隆浩** 池田 努*** 真柄 謙吾*** 野尻 昌信*** 大原 誠資***

Study on Production of Bioethanol from Bark of Cedar (2nd Report)

Yusuke KANAI, Shigenori ITO, Takahiro SASAKI, Tsutomu IKEDA,

Kengo MAGARA, Masanobu NOJIRI and Seiji OHARA

スギの樹皮を原料としたバイオエタノール製造の有効性の検討を行った。スギ樹皮の成分構成を分析した結果、ヘキソース量が45wt%、リグニン量が44wt%であることが確認された。スギ樹皮を異なる処理時間のアルカリ蒸解によりパルプ化を行った結果、処理時間を長くするにつれて得られるパルプ中のリグニン量が減少したが、パルプ収率も大きく減少した。その後、酵素糖化・酵母発酵プロセスを通してエネルギー収量を試算した。

Key Words : バイオエタノール, エネルギー, アルカリ蒸解, パルプ

1 はじめに

二酸化炭素排出削減が国際的に大きくクローズアップされる中、化石燃料代替としてバイオエタノールが注目されている。現在、バイオエタノールは、サトウキビ、トウモロコシなどの糖質・デンプン質を原料としての生産が南米を中心に商業ベースで行われている。しかし、これらの生産は、食物需給と競合するため、世界的な穀物価格の高騰を招き、将来の食糧危機が懸念されている。

一方、食糧自給率が低い日本においては、食糧需給との競合を避けるため、セルロース系のバイオマス为原料としたバイオエタノール生産技術の開発が重点的に行われている。

そうした中、栃木県では、豊かな森林資源を背景に、スギやヒノキ等の針葉樹を材料とした製材工業、家具製造業等の産業が盛んで、年間出荷額は1200億円となっている²⁾。しかし、加工により生じる未利用部分は25万m³と推計されており、このうち、オガ粉や背板等は、一部がパルプ原料や堆肥、畜産用敷材として利用されているものの、樹皮については殆どが焼却処分（廃熱を乾燥等の熱源として一部利用）されているのが現状である。

そこで本研究では、未利用資源の有効活用を図るため、スギ樹皮のバイオエタノール原料としての有効性を検討することを目的とした。木質系バイオマスから

のエタノール生産のためには、原料中に含まれるセルロースを糖化する工程が必要である。これまで、主に硫酸による糖化法が用いられてきたが、使用済み硫酸の処理が問題となっている。このため、今回はアルカリ蒸解処理によるパルプ化を行った後、酵素により糖化する方法を採用した。この方法は使用する水酸化ナトリウムが繰り返し利用可能であることから、硫酸加水分解法と比べて廃液処理及びコストの両面で優位と考えられる。

2 研究の方法

2. 1 スギ樹皮の成分組成および構成糖分析

2. 1. 1 原料

原料のスギ樹皮は、粉碎した後に孔径355 μ mのふるいにかけて、通過画分を分析に供した。アルカリ蒸解により得られたパルプについては、乾燥後に軽く粉碎したものを用いた。

2. 1. 2 ホロセルロース量

ホロセルロース量は亜塩素酸塩法により求めた。原料のスギ樹皮2.5gに蒸留水150ml、次いで亜塩素酸ナトリウム1g及び氷酢酸0.2mlを加え、70~80 $^{\circ}$ Cの湯浴中で1時間加温した。さらに亜塩素酸ナトリウム1g及び氷酢酸0.2mlを加え、計4回の反復処理を行った。反応後の残渣をガラスフィルターで吸引ろ過・洗浄し、105 $^{\circ}$ Cにて乾燥させた後重量を秤量し、ホロセルロース量とした。

2. 1. 3 抽出成分量

原料のスギ樹皮4.2gに対して、エタノール：ベンゼン=1:2の混合溶媒200mlを用いて6時間のソックス

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 栃木県産業技術センター 食品技術部

*** 森林総合研究所

レー抽出を行った。抽出溶液を減圧濃縮し、残留物を105℃にて乾燥させた後その重量を測定し、抽出成分量とした。

2. 1. 4 灰分

スギ樹皮の灰分は、JIS P 8251「紙、板紙及びパルプー灰分試験方法ー525℃燃焼法」に準じて行った。

2. 1. 5 リグニンおよび構成糖分析

原料のスギ樹皮およびパルプ 1.0g に 72%硫酸を 15ml 加え、室温にて 4 時間攪拌した。その後、水を 560g 加え、硫酸濃度を 3%に調整してオートクレーブにて 120℃、1 時間の加水分解処理を行った。放冷後、ガラスフィルターにてろ過し、残渣を乾燥させた後その重量を測定し、リグニン量とした。

構成糖分析は、ろ過後のろ液を用いて、アルジトール・アセテート法により行った。ろ液に内部標準として 30g/l イノシトール水溶液 3ml を加え、全容量の 1/4 をビーカーに移し、水酸化バリウムを用いて pH5.5 ~ 6.0 に調整した。遠心分離した後に上澄み液をナスフラスコに移して減圧濃縮し、1N 水酸化ナトリウム水溶液 3ml、水素化ホウ素ナトリウム 100mg を加えて室温にて 2 時間攪拌した。減圧乾固した後、ピリジン 2ml、無水酢酸 5ml を加え、オイルバスにて 120℃、3 時間反応させた。減圧乾固後、メタノール 10ml に溶解させたものをガスクロマトグラフィーにて分析した。

2. 2 アルカリ蒸解

2. 2. 1 アルカリ蒸解条件

アルカリ蒸解では、2cm 程度に切断した樹皮を用いた。スギ樹皮 200g (絶乾重量) に NaOH 水溶液 1,200ml (NaOH 添加量 20% on wood, 液比 1:6) およびアントラキノン系蒸解助剤を添加 (0.1wt% on wood) し、90 分間で室温から 170℃にまで昇温した後、170℃での保持時間を 1.5 時間、2.0 時間、3.0 時間として行った。



図1 アルカリ蒸解装置

2. 2. 2 粕率

アルカリ蒸解後のパルプをフラットスクリーン (スリット幅 0.125mm) にかけた後、スクリーンを通過しなかった部分の絶乾重量を求め、原料のスギ樹皮に対する重量比を粕率とした。

2. 2. 3 黒液の発熱量

アルカリ蒸解後に得られた黒液は、透析膜によりアルカリを除去後、減圧乾固させた。発熱量の測定は、JIS M 8814「石炭類及びコークス類ーボンブ熱量計による総発熱量の測定方法及び真発熱量の計算方法」に準じて行った。

2. 3 酵素糖化

アルカリ蒸解後に得られたパルプ (含水率約 70%) 0.2g (絶乾重量) に、pH4.8 の酢酸バッファー 10ml とセルラーゼ {ジェネンコア協和(株) GC220(6200IU/g, 1.10 ~ 1.20g/ml)} 0.05 ~ 0.3ml を加え、40℃にて反応時間を変えて行った。反応後、酵素糖化液を 75℃まで加熱してセルラーゼを失活させた後ろ過し、残渣を乾燥させ重量を測定した。酵素により可溶化された部分の重量は、パルプの絶乾重量からろ過後の残渣の重量を差し引いた値とし、パルプ重量に対する可溶化分の重量比を可溶化率とした。また液中のグルコース量をイオンクロマトグラフにて定量し、パルプ重量に対する液中グルコース重量比を糖化率とした。

2. 4 酵母発酵

酵素処理後に得られた糖化液に、酵母「きょうかい 7号」を添加して 20℃及び 30℃にてエタノール発酵を行った。液中のグルコース濃度、エタノール濃度を、それぞれイオンクロマトグラフ、ガスクロマトグラフにて分析した。

3 結果及び考察

3. 1 スギ樹皮の成分組成及び構成糖分析

スギ樹皮の成分組成分析の結果を図2に、また構成糖分析結果を表1に示す。スギ樹皮におけるホロセルロース量は 45wt%であり、またスギ樹皮に含まれる糖の組成は材部と比べて大きな差はなく、うち通常の酵母がエタノールに変換することができるヘキソース (マンノース、ガラクトース、グルコース) の占める割合は 92%であり、この結果、乾燥重量あたりのヘキソース含有率は 41%であることが確認された。一方、スギ樹皮中のリグニン量は 44wt%であり、スギ材部での 31.5wt%¹⁾に比べて 12wt%程度高いことが確認された。リグニンは、木材の骨格となるセルロースを補強し、また微生物による分解を阻害して木材に耐腐朽性を持たせる機能があるため、材部よりも樹皮部に多く

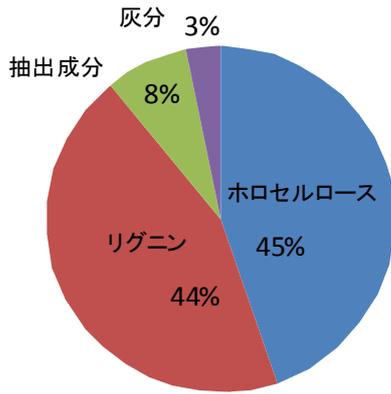


図2 スギ樹皮の成分組成

表1 構成糖分析結果

	糖組成 (w t %) ※				
	ペントース		ヘキソース		
	Ara	Xyl	Man	Gal	Glu
スギ材 ²⁾	3.3	8.2	11.5	2.3	74.7
スギ樹皮	1.1	7.2	8.0	2.2	81.5

※ スギ樹皮に含まれる糖類に対して

存在するものと考えられた。

3.2 アルカリ蒸解

3.2.1 アルカリ蒸解条件の検討

木質バイオマスからエタノールを生産するためには、木材に含まれる多糖類を酵素により単糖化しなければならないが、酵素的処理により単糖化する場合、共存するリグニンが酵素糖化を阻害するため前処理として脱リグニン工程が必要になる。効率的な酵素糖化のためには十分にリグニンを取り除かなければならないが、この工程が最もエネルギーを消費する工程と考えられるため、よりエネルギー消費を抑えた上で十分にリグニンを除去する必要がある。

異なる処理時間のアルカリ蒸解におけるパルプの収率、パルプ中のリグニン量および粕率を求めた結果を表2に示す。170℃での保持時間をより長くした場合、それだけリグニン量が少ないパルプを得ることができた。さらに、未蒸解部分の比率を表す粕率についても保持時間がより長い条件において減少した。一方、パルプ収率は保持時間が長くなるにつれ減少することが

表2 アルカリ蒸解処理時間ごとの評価

蒸解時間 ¹⁾ (h)	パルプ収率 ²⁾ (%)	リグニン量 ³⁾ (%)	粕率 ²⁾ (%)
1.5	30.2	20	2.33
2.0	27.7	12.1	0.15
3.0	25.4	5.9	0.02

¹⁾ 170℃での保持時間

²⁾ 樹皮に対して

³⁾ パルプに対して

確認された。保持時間を3.0時間とした場合のパルプ収率は25.4%であり、スギ樹皮中のホロセルロース量45%を大きく下回る結果となった。ホロセルロースのうち、ヘミセルロースは比較的温和な条件でも分解されることが知られているが、スギ樹皮の場合、蒸解中にセルロースも分解されている可能性が考えられた。

3.2.2 回収黒液からの発熱量

アルカリ蒸解により発生する黒液は回収した後、エネルギーとして利用することが可能である。スギ樹皮由来の黒液の発熱量を分析した結果、22.4MJ/kgであった。黒液標準発熱量は13.2MJ/kgと見積もられており³⁾、これと比べると高い値となった。スギ樹皮には材部と比べて発熱量の大きい抽出成分が多く含まれており、それが黒液中に混入したことで高い発熱量になったと考えられた。

3.3 酵素処理

各保持時間のアルカリ蒸解処理により得られたパルプについて酵素糖化を行った結果、0.1mlのセルラーゼを用いた場合どのパルプについても可溶化率・糖化率ともに最大となり、長時間の蒸解を行ったパルプの方が高い値を示した(図3)。いずれの場合においても糖化率が可溶化率より10%程度下回ることが確認された。酵素糖化によりパルプから液中に溶け出した部分のうち、一部はグルコースまで分解されずにオリゴ糖として残存している可能性が示唆された。

3.4 酵母発酵

エタノール発酵実験の結果を図4に示す。発酵時間が経つにつれてグルコース濃度が減少し、一方エタノール濃度が増加した。エタノールの生成は20℃より30℃の方が速く、温度が発酵速度に大きく影響することが示唆された。30℃での発酵実験におけるエタノールへの最大変換率は96%であり、ほぼ完全に発酵が進行したことが確認された。

3.5 エネルギー収量

アルカリ蒸解時間ごとのエネルギー収量を試算した

パルプのアルカリ蒸解処理時間

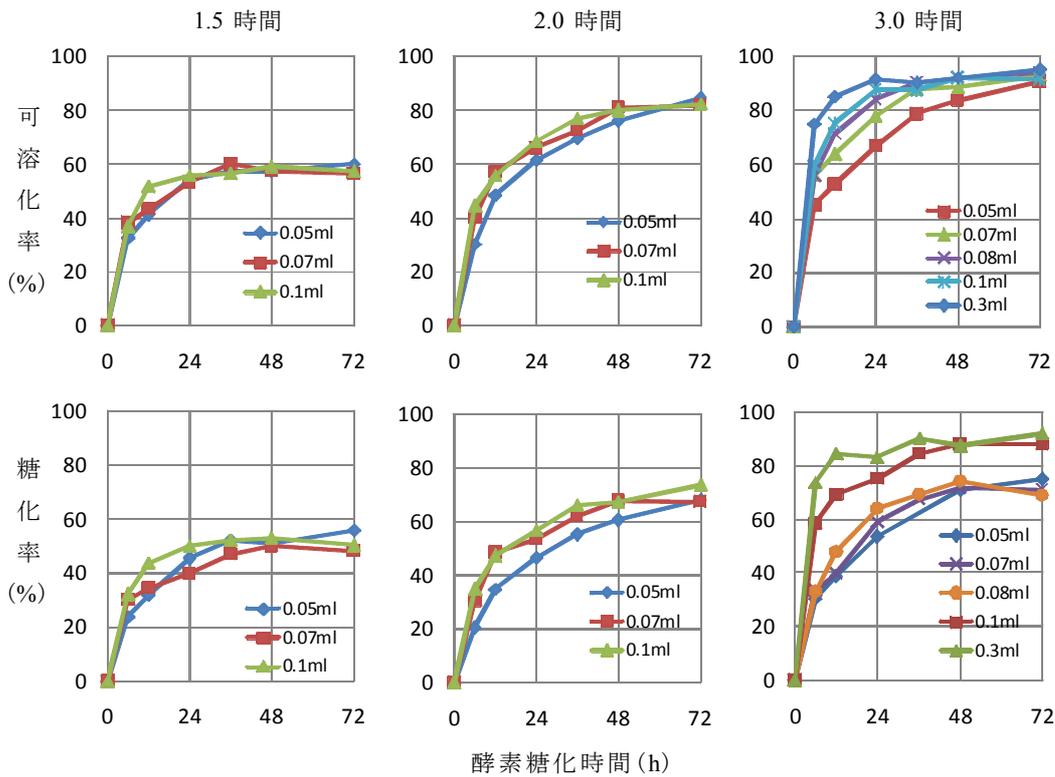


図3 各パルプの酵素による可溶化率・糖化率

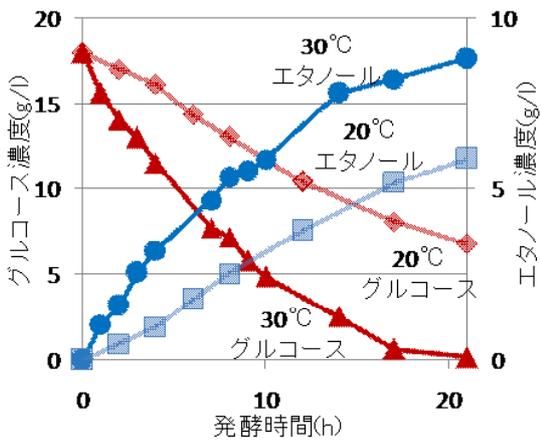


図4 エタノール発酵実験経過

結果を表3に示す。蒸解時間をより長くした場合、エタノールおよび黒液の収量がともに増加し、それぞれの燃焼熱が大きくなる傾向が確認された。しかし、目的物であるエタノールの燃焼熱は、エネルギー収入合計の中で20～26%程度と低い割合であった。これは、アルカリ蒸解処理中のパルプ収率の低下が最も大きな原因であると考えられ、糖分の損失がより少ない新たな前処理法を適応する必要があると考えられた。

4 おわりに

製材工業において発生する未利用資源の有効活用を図る目的で、スギ樹皮のバイオエタノール原料としての有効性を検討すべく、各プロセスを通してエネルギー収量の試算を行った。

スギ樹皮には、通常の酵母でエタノールに変換が可能であるヘキソースが乾燥重量あたり41wt%含まれていた。また、糖組成はスギ材部と比べ大きな差は見られなかった。しかし樹皮におけるリグニン量は44wt%であり、材部より約12wt%高いことが確認された。

スギ樹皮のアルカリ蒸解を行った結果、処理時間を長くすることでリグニン量がより少ないパルプを得ることができたが、パルプ収率が低下し、樹皮中のホロセルロース量を大きく下回った。

アルカリ蒸解後のパルプを酵素処理した結果、蒸解時間と可溶化率・糖化率との間に相関関係が見られ、より長時間の蒸解を行ったパルプにおいて可溶化率・糖化率ともに高い値となった。いずれの条件においても糖化率が可溶化率を下回る傾向があり、液中のオリゴ糖の残存が示唆された。

酵素処理により得られた糖化液の酵母発酵を行った

表3 アルカリ蒸解時間ごとのエネルギー収量の試算

アルカリ蒸解時間	エタノール 燃焼熱	リグニン 燃焼熱	合計
1.5h	2,202kJ	8,503kJ	10,704kJ
2.0h	2,827kJ	9,105kJ	11,933kJ
3.0h	3,333kJ	9,520kJ	12,854kJ

結果、20℃より30℃の方がエタノールの生成が速い結果となり、発酵速度の温度依存性が確認された。

アルカリ蒸解・酵素糖化・酵母発酵を通して、エタノールと回収黒液の燃焼によるエネルギー収量を試算した結果、より長時間の蒸解を行う条件において総エネルギー収量が高くなることが確認されたが、そのうち目的物であるエタノールの燃焼熱の割合は低かった。これは、アルカリ蒸解後のパルプ収率の低下が主な原因と考えられ、スギ樹皮に適した新たな処理条件の模索が必要である。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、スギの樹皮をご提供いただきました栃木県林業センターに対し、厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 池田 努ら: 紙パ技協誌, 61(9), 62-67, (2007)
- 2) 栃木県:平成18年工業統計調査結果報告書(2008)
- 3) 経済産業省:総合エネルギー統計

マイクロ波照射を利用した ゼオライト連続合成方法と反応装置の開発（第2報）

金田健* 松本泰治** 向山茂樹*** 岡本 正*** 安田昌弘*** 津布久卓美*** 坂本匡士***

Development of Continuous Synthesis Method and Reactor of Zeolite using Microwave Irradiation (2nd Report)

Takeshi KANEDA, Taiji MATSUMOTO, Shigeki MUKAIYAMA, Tadashi OKAMOTO,
Masahiro YASUDA, Takumi TSUBUKU and Tadashi SAKAMOTO

マイクロ波は被照射物を内部から直接加熱できることから温度上昇が極めて速く、また選択的な加熱が可能のため、従来のプロセスでは実現できなかった新素材開発、高効率生産への応用が期待されている。そこで本研究では、マイクロ波加熱の特性を生かし $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系 EDI 型ゼオライト¹⁾(Li-EDI)の連続合成方法と反応装置の開発を行った。試作した装置を用い Li-EDI の合成に成功するとともに、連続合成系でのゼオライトの沈降、原料ゲルの加熱不足の問題点の改善のため、送液条件の検討を行った。

Key Words : ゼオライト, マイクロ波, 連続合成

1 はじめに

近年、マイクロ波を用いた有機合成反応についての報告が急増している。マイクロ波を照射した環境での反応は、電磁波による分子レベルの迅速な昇温だけでなく、極性分子の分子間相互作用を増感させる触媒的效果が明らかになり、従来のプロセスでは実現できなかった新素材開発、高効率生産への応用が期待されている。

ゼオライトはイオン交換、吸着等の機能を有することから、広く工業的に利用されており、その合成は主にバッチ法で行われている。バッチ法は、一回の反応容量が大きいほど、反応時間が長くなる、不純物が生成しやすくなる等の欠点があり、ゼオライトの種類によっては、大容量の合成が困難という課題がある。コンクリートアルカリシリカ反応抑制効果が高いことが報告されている¹⁾ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系 EDI 型ゼオライト²⁾(Li-EDI)は、このようなゼオライトの一つであり、合成条件は同様でもスケールアップすると、全く Li-EDI が生成しないという問題がある。この課題は、ゼオライトの連続合成が可能となれば解決されるが、これまでにゼオライトの連続合成方法は実用化されていない。そこで本研究ではマイ

クロ波照射による Li-EDI の連続合成方法と反応装置の開発を行い、既報³⁾においては、マイクロ波加熱によって Li-EDI が生成することを確認し、試作した合成装置により連続的に Li-EDI を得ることに成功した。しかし、生成したゼオライトが反応管内に沈降していく点、原料ゲルの加熱不足の改善のため、送液条件の検討をさらに行うことにした。

2 研究の方法

2.1 試料

Li-EDI の出発物質であるアルミナ-シリカ混合ゾルは、アルミナゾル(日産化学(株), アルミナゾル 200)とシリカゾル(日産化学(株), スノーテックス-0)を所定量混合し、この混合ゾルに水酸化リチウム水溶液を攪拌しながら徐々に加え、反応ゲルを調製した。反応ゲルのモル比は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2.5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=275$ とし、反応温度は 90°C とした。加熱反応後の試料はメンブランフィルターを用いてろ過、洗浄を行い、 45°C に保持した乾燥機により乾燥させた。

2.2 試料の評価

試料の結晶構造は粉末 X 線回折法(XRD) (理学電機(株)製, RINT-2550H)により調べた。また、形態観察は電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM) (JEOL 製, JSM-7400F)により行った。試料は導電性を付与するため

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

** 栃木県産業技術センター 材料技術部

*** 株式会社 IDX

Pt コーティングし、加速電圧 5kV にて観察した。

2. 3 マイクロ波による Li-EDI 連続合成

連続合成装置は、マイクロ波化学反応装置「グリーン・モチーフ Ib」(株)IDX 製の導波管を連続的に反応ゲルが流通できるように変更することで試作した(図 1)。グリーン・モチーフ Ib は均一なマイクロ波場を与えるようシングルモード導波路管を採用し、マイクロ波出力は反応温度測定用熱電対により設定温度を保つよう制御されており、試作した装置でも同様である。

反応ゲルは送液ポンプによりタイゴンチューブ(Φ4mm)を通り、導波管内部の反応管(PTFE 製:内径 14mm)に下部より導入される。反応管中で反応ゲルはマイクロ波照射され、生成物は反応管上部より PFA チューブ(Φ10mm)を経て、大過剰の水へと投入し反応を停止させた(既報³⁾の条件、送液条件 A)。また、反応管を横向きにした条件(送液条件 B)、水を満たした反応管にさらに細い PFA チューブ(Φ4mm)を通し、そのチューブに反応ゲルを流す方法(送液条件 C)を検討した。

3 結果及び考察

試作したゼオライト連続合成装置に反応ゲルを流通させ、送液条件 B によって連続合成を行った。出口側の流出量から求めた平均滞留時間は 10min であった。

得られた生成物の XRD パターンを図 2、SEM 画像を図 3 に示す。XRD パターン、SEM 画像ともに Li-EDI の生成を示しており、一時間以上安定的に連続合成を続けることが可能であった。また、これまでの研究結果から Li-EDI は反応ゲル組成・反応温度に依らず、1 μm に満たない程度のほぼ同じ大きさの結晶のみが生成していた。一方、この送液条件 B により得られた Li-EDI では 1 μm を超す結晶や双晶化した結晶を見ることができる。反応管を横向きにすることで、加熱により発生した気泡が反応管内を攪拌し、生成したゼオライトに反応ゲルが適度に供給されることで、滞留時間が長かった結晶が特に成長したものと考えられる。しかしながら、ゲルのままの状態の生成物も観察され、滞留時間が短い原料は加熱不足のまま反応管を通過したとみられる。送液条件 A と比べ、生成したゼオライトの沈降も少なく、安定的に連続合成が進むものの加熱不足という問題が残った。

反応ゲルを送液チューブと同じ径のまま押し出し流れて合成を試みたのが送液条件 C である。単純にチューブを反応管に通すだけでは、加熱時間が短いため反応管内に PFA チューブをコイル状に組み込んだ。これにより平均滞留時間は 3min にまでに伸ばすことができたが、それでも加熱不足であり、Li-EDI は生成せず、非晶質のみが得られた。



図 1 試作したゼオライト連続合成装置

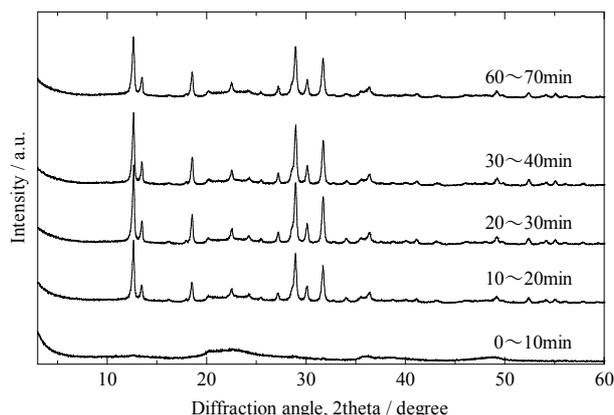


図 2 マイクロ波加熱で得られた生成物の XRD (送液条件 B)

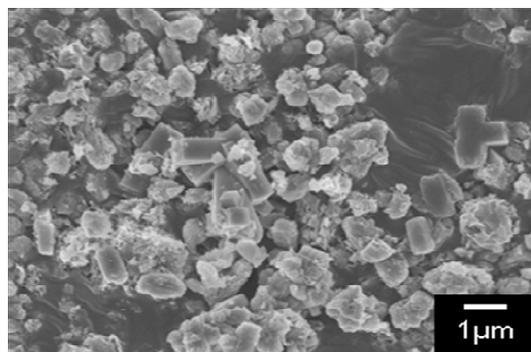


図 3 マイクロ波加熱で得られた生成物の SEM 画像 (送液条件 B)

4 おわりに

マイクロ波の迅速加熱を利用したゼオライト連続合成装置を試作と連続合成方法の検討を行った。これまで従来の加熱方法ではスケールアップが困難であった Li-EDI の連続合成に成功し、他のゼオライト種の大量合成への適用も期待できると考えられる。また、送液条件を見直すことでより安定的な連続合成を試み、Li-EDI の結晶化に及ぼす影響を調べた。今後、反応ゲル組成や送液形態、マイクロ波の加熱条件等のさらなる検討による最適化が必要である。

謝 辞

本研究を実施するにあたり多大なるご指導とご助言をいただきました（独）産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 杉山 順一 氏, 龍谷大学 後藤 義昭名誉教授に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 上原, 水野, 松本, 後藤, 無機マテリアル学会第 117 回学術講演会講演要旨集 p128 (2008)
- 2) T. Matsumoto, T. Miyazaki and Y. Goto, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 455 (2006)
- 3) 金田, 飯塚, 松本, 佐藤, 安田, 坂本, 小田島, 栃木県産業技術センター研究報告, No.6, 11 (2009)

コンクリートアルカリ骨材反応抑制材としての 新規リチウム型ゼオライトの開発 ～リチウム型 EDI ゼオライトのイオン交換特性～

松本 泰治* 湯澤 修孝* 上原 元樹** 水野 清**

Preparation of Novel Lithium type Zeolites as a Suppressor for Alkali Silica Reaction
- Ion-exchange Property of Lithium-type EDI Zeolite -
Taiji MATSUMOTO*, Nobutaka YUZAWA*, Motoki UEHARA** and Kiyoshi MIZYNO**

Li 型ゼオライトのコンクリートアルカリ骨材反応 (ASR) 抑制機構を明らかにするため、Li 型 EDI ゼオライトの Na, K, Ca イオンに対するイオン交換性を等温線から調べた。その結果、イオン交換選択性は、Li のイオン交換率が 0.2 以下の場合、Ca>K>Li \geq Na, Li のイオン交換率が 0.2 以上の場合、K>Li \geq Na>Ca であった。この結果は、Ca イオンが多量に存在するセメント中においても Li 型 EDI ゼオライトは Na イオン及び K イオンをイオン交換反応により捕集できる可能性を示した。

Key Words: リチウム型ゼオライト, アルカリ骨材反応, イオン交換, 等温線

1 はじめに

コンクリートの早期劣化現象の原因の一つとしてアルカリ骨材反応 (ASR) がある。コンクリート中の硫酸カリウムや海砂などから供給される塩化ナトリウムによって、コンクリート中の空隙内の水溶液が、セメントの硬化過程で水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどの高アルカリ性の水溶液に変化する。この高アルカリ水溶液が、骨材中の一部のシリカ鉱物と反応して、骨材の周囲に膨潤性のゲルを生成し、コンクリートに膨張及びひび割れを発生させる現象が ASR である。そのため、橋梁・トンネル等のコンクリート構造物の崩壊をもたらすことから社会的な問題となっている。

ASR 抑制材としては、Ca イオン交換ゼオライト A が実用化されているが、数年から 10 年で再劣化する事例が多く報告されてきたことから、現在、より ASR 抑制効果の大きな材料が求められている。近年、Li イオンの ASR 抑制効果が高いことが分かってきており、Li を陽イオンとして含む Li 型ゼオライトの合成が可能となれば、低コストの ASR 抑制材に成ると期待できる。

前報¹⁾において、Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 系からのゼオライト合成を行い、100°C以下の温和な条件下で、EDI 型ゼオライトと ABW 型ゼオライトの合成に成功した。得られた Li 型ゼオライトの ASR 抑制効果を調べた結果、実用化されている Ca 型ゼ

オライト A よりも約 2 倍の抑制効果を示すことを明らかにした。

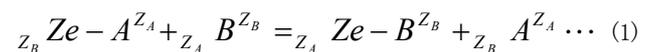
Li 型ゼオライトの ASR 抑制機構は、Li の溶出による骨材の不膨潤化と、ゼオライトのイオン交換特性による Na, K 等のアルカリ金属イオンの捕集によると考えられている。本研究では、リチウム型ゼオライトによるアルカリ金属イオンの捕集特性の基礎的知見を得るため、そのイオン交換特性を等温線から評価した。

2 研究の方法

2. 1 理論

2. 1. 1 イオン交換平衡²⁾

イオン交換は固相と液相の間で起こる可逆的なイオンの交換現象である。ゼオライトは陽イオン交換体であり、ゼオライト中の Z_A 価の陽イオン A と液相中の Z_B 価の陽イオン B との間のイオン交換反応は、次のように表される。



ここで、Ze はゼオライトである。

質量作用の法則から、(1) 式のイオン交換反応の平衡定数 K は、次のように定義される。

$$K = K_A^B \left(\frac{Q}{Z_B C_0} \right)^{Z_A - Z_B} = \frac{(1 - x_B)^{Z_B} y_B^{Z_A}}{x^{Z_A} (1 - y_B)^{Z_B}} \dots (2)$$

*産業技術センター 材料技術部

** (財) 鉄道総合技術研究所

ここで、 K_A^B は A イオンの B イオンに対する選択係数、 q はゼオライトのイオン交換容量、 C_0 は、溶液初濃度、 x は溶液中のモル分率、 y はゼオライト中のモル分率である。

溶液およびゼオライト中の水の活量変化を無視すると、熱力学的平衡定数 K は Gains-Thomas 式で次のように表される。

$$\ln K = (Z_A - Z_B) + \int_0^1 \ln K_A^B dy_B \dots (3)$$

y_B に対する $\log K_A^B$ のプロットは Kielland プロットとよばれる。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 試料

既報³⁾の合成方法にしたがい、次のとおり Li 型 EDI ゼオライトを合成した。出発物質であるアルミナーシリカ混合ゾルは酸性安定化シリカゾル (SiO₂: 20%, 日産化学工業; スノーテックス-0) に酸性安定化アルミナゾル (Al₂O₃: 10%, 日産化学工業; アルミナゾル 200) を混合し調製した。得られた混合ゾルに LiOH 水溶液を攪拌しながら加え、5Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂·275H₂O の水和ゲルを調製した。反応容器として密閉性テフロン容器を用い、得られた水和ゲルを恒温槽中で 90°C, 24h, 水熱処理を行った後、水洗、乾燥した。生成物の同定は X 線回折法 (XRD) (RIGAKU; RINT2510H) で行い、Li 型 EDI ゼオライトの単相が得られたことを確認した。以下、この試料を Li-EDI と表す。

化学分析は、Si, Al に対しては重量法、Li に対しては蛍光光度法を用いた。また、H₂O の含有量は 1000°C, 1h の強熱減量とした。化学分析値を Table 1 に示す。

2. 2. 2 イオン交換等温線

イオン交換反応は塩化リチウム (LiCl), 塩化ナトリウム (NaCl), 塩化カリウム (KCl), 塩化カルシウム (CaCl₂) を用い、イオン強度 0.1 eq./l の LiCl-MCl (M=Na, K, Ca/2) 混合水溶液を調製した。この混合溶液に Li-EDI を固液比 0.25g/50ml で加え、25°C, 24h の条件でイオン交換を行った。交換後の溶液及びゼオライト中の Li 及び Na, K あるいは Ca を定量し、イオン交換等温線を作成した。Li, Na, K, Ca の分析には蛍光光度法あるいはプラズマ発光分光分析法を用いた。また、イオン交換後のゼオライトの構造は XRD で調べた。Na, K, Ca → Li の逆反応は、Li-EDI を可能な限り、これらのイオンで交換した試料を調製し、上記と同じ方法で等温線を作成した。

3 結果及び考察

3. 1 Li ↔ Na イオン交換

Fig. 1 に Li ↔ Na のイオン交換等温線図を示す。等温線は基本的には直線関係にあるが、溶液中の等量分率 (S_{Na}) が 0.4~0.6 付近に大きなギャップが認められ、かつそのギャップにおいて

Table 1 Chemical composition of Li-type EDI zeolite.

SiO ₂	36.79	Li ₂ O	9.00
Al ₂ O ₃	31.18	H ₂ O	23.47
Total			100.44
mass %			

Li → Na の正反応と Na → Li の逆反応の間にヒステリシスが現れた。このヒステリシスを示すイオン交換は、Li-EDI と同じ EDI 構造を有するリンデ F ゼオライト (K₂₀(Al₂₀Si₂₀O₈₀)·25H₂O) における K ↔ Na のイオン交換においても報告されており⁴⁾、EDI 型に特徴的なイオン交換等温線と言えらる。無機結晶質のイオン交換体において、イオン交換等温線にヒステリシス曲線が現れる場合、相変化を伴っている場合が多い。そこで、イオン交換後 Li-EDI の結晶構造を XRD で調べた。その結果を Fig. 2 に示す。ヒステリシス曲線部分の Z_{Na} = 0.59 の試料は、明らかに 2 つの相が存在している。1 つの相は Na の等量分率が小さい試料の回折パターンと同じ、すなわち Li-EDI の結晶相 (以下、 α 相) であり、もう一つは Na の等量分率が大きな試料に現れる相 (以下、 β 相) である。 α 相に相当する Li 型リンデ F ゼオライト⁵⁾ と β 相に相当する Na 交換試料の結晶構造⁶⁾ は、ともに空間群 $P42_1m$ と報告されている。本研究における Li ↔ Na イオン交換結果から、LiAlSiO₄-NaAlSiO₄ 系における EDI 型ゼオライトは同じ空間群でありながら、連続固溶体を形成しないことが明らかとなった。この固溶体の不連続性を調べるために、イオン交換試料の α 相と β 相の格子定数を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。 α 相は a 軸、c 軸ともに、Na 等量分率の増大とともにわずかに増大

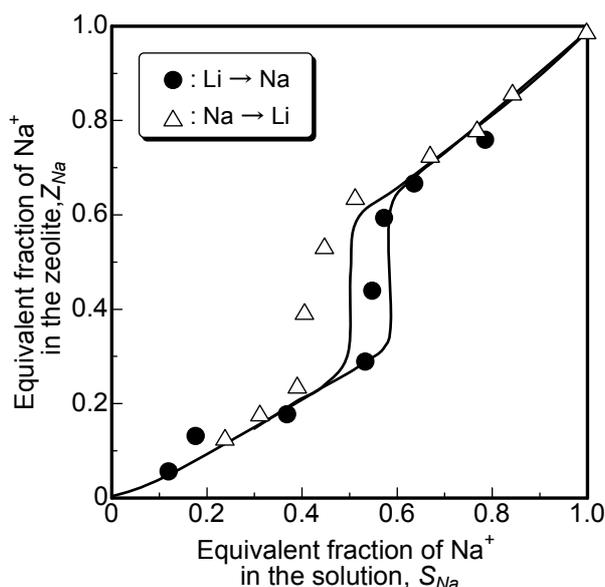


Fig.1 Cation exchanged isotherm for Li⁺ ↔ Na⁺ in Li-EDI zeolite.

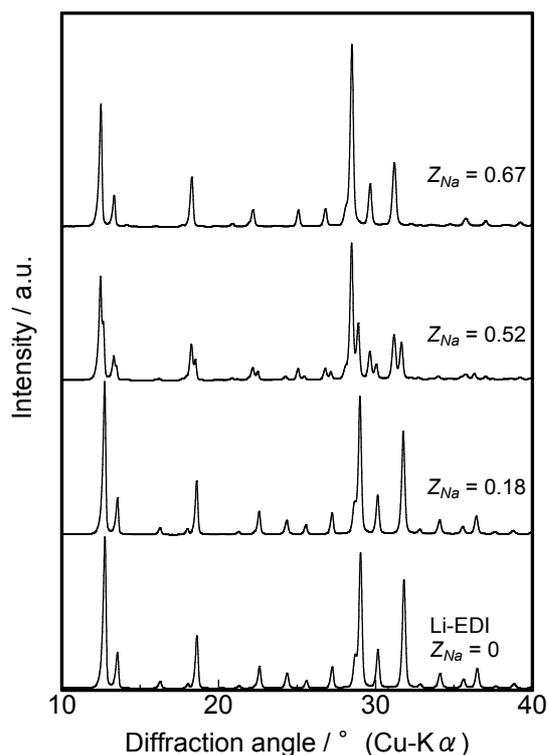


Fig.2 X-ray diffraction patterns of Na exchanged Li-EDI zeolite.

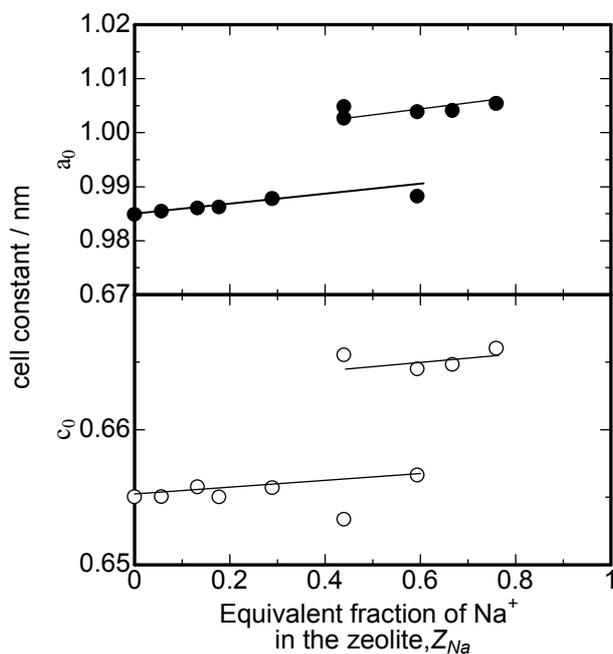


Fig.3 Cell constants of Na exchanged Li-EDI zeolite.

している。また、Li 型リンデ F ゼオライトにおいて報告されている格子定数、 $a=0.9911\text{nm}$ 、 $c=0.656\text{nm}$ と⁵⁾、 α 相の格子定数は、ほぼ一致している。 β 相は a 軸、 b 軸ともに、 $\text{Li} : \text{Na}$ 比によらずほぼ一定の値を示しており、その値は、 Na 型リンデ F ゼオライトの $a=1.0056\text{nm}$ 、 $c=0.668\text{nm}$ ⁶⁾ に、ほぼ一致している。Li 型リンデ F ゼオライトの Li イオンサイトは Table 2 に示す 3 種類あ

Table 2 The site of Li in EDI zeolite.⁵⁾

Li site	The number of atoms in the unit cell	occupancy
I	3.2	0.800
II	0.8	0.200
III	1.0	0.125

り⁵⁾、 α 相の Li イオンサイトも同様と考えられる。占有率の小さなサイトのイオンが最も不安定であり、容易に交換されるため α 相の Li イオンはサイト III—サイト II—サイト I の順に交換されると考えられる。 Na の限界イオン交換量、すなわち固溶限界は $Z_{Na}=0.4$ でありことから、サイト III とサイト II の Li イオンが Na に交換されても α 相の構造が保たれることが分かる。さらに、サイト I の Li イオンも交換されることによって、 α 相から β 相へ変換すると推察される。

3. 2 Li \leftrightarrow K イオン交換

Li-EDI の Li \leftrightarrow K のイオン交換等温線図を Fig. 4 に示す。等温線はゼオライトに多く認められるシグモイド形を示した。この結果から、Li-EDI の Li イオンと K イオンの間のイオン交換選択性は溶液中の K 等量分率 (S_K) が 0.6 以下の場合、K イオンに対して高く、 $S_K > 0.6$ の場合、Li イオンに対して高いことがわかった。イオン交換試料の結晶構造は、ここには示さないが変化がなかった。このことは、EDI 型ゼオライトは、 $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 系において連続固溶体を形成することを示している。

3. 3 Li \leftrightarrow Ca イオン交換

Li-EDI の Li \leftrightarrow Ca のイオン交換等温線図を Fig. 5 に示す。Ca イオン交換率 (Z_{Ca}) が約 0.2 までは Ca イオンに対して高い交換選択性を示す。しかしながら、溶液中の Ca 等量分率 (S_{Ca}) が増

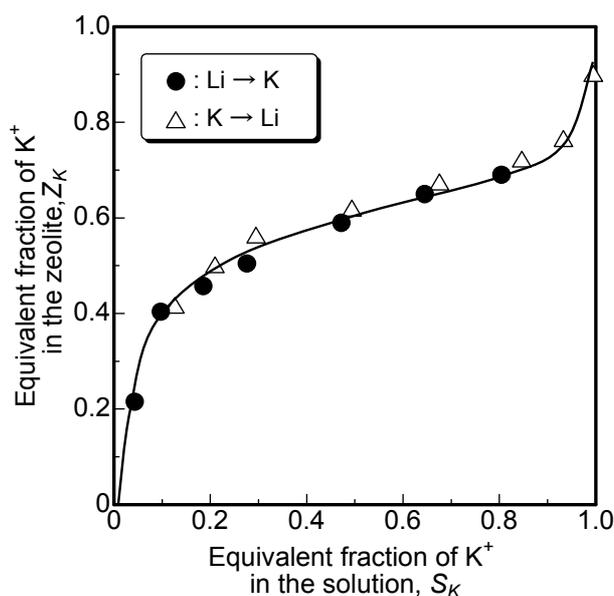


Fig.4 Cation exchanged isotherm for $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ in Li-EDI zeolite.

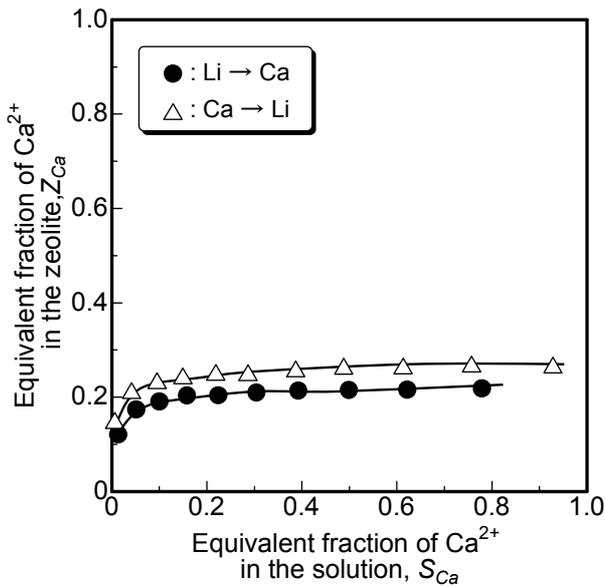


Fig.5 Cation exchanged isotherm for $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ in Li-EDI zeolite.

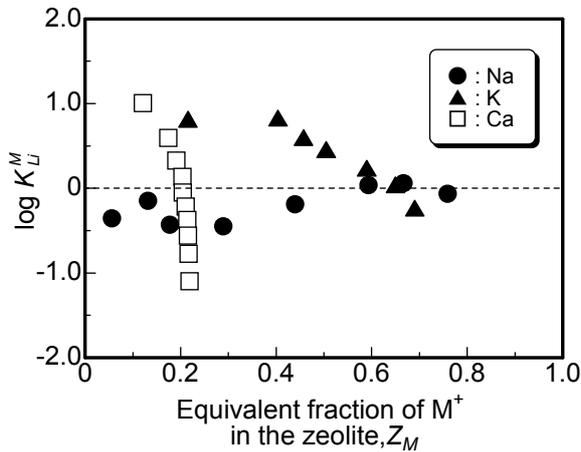


Fig.6 Kielland plots for Li - (Na, K, Ca) ion-exchanges in Li-EDI zeolite.

大しても、イオン交換率 Z_{Ca} は 0.2 と一定であり増大しなかった。ここには示さないが、Ca イオン交換による結晶構造の変化がないことから、サイトⅢの Li イオンのみが Ca イオンに交換されることを示唆している。

3. 4 イオン交換選択性

Li-EDI の Li の Na, K, Ca イオン交換における Kielland プロットを Fig. 6 に示す。Ca イオンが高い選択性を示すイオン交換率 (Z_M) が 0.2 までは、イオン交換選択性は $\text{Ca} > \text{K} > \text{Li} \geq \text{Na}$ で

ある。一方、 Z_M が 0.2 以上のイオン交換選択性は $\text{K} > \text{Li} \geq \text{Na} > \text{Ca}$ となることが分かる。

4 おわりに

Li-EDI の Na, K, Ca イオンに対するイオン交換性を等温線から調べた。その結果、イオン交換選択性は次のとおりであった。

Li のイオン交換率が 0.2 以下の場合

$\text{Ca} > \text{K} > \text{Li} \geq \text{Na}$

Li のイオン交換率が 0.2 以上の場合

$\text{K} > \text{Li} \geq \text{Na} > \text{Ca}$

この結果は、Ca イオンが多量に存在するセメント中においても Li-EDI は Na イオンと K イオンをイオン交換反応により捕集する可能性を示している。しかしながら、本研究のイオン交換は、中性付近の水溶液中における反応であり、強アルカリ環境下であるセメント中におけるイオン交換についても検討する必要がある。

また、現在 ASR 抑制材として実用化されていく Ca 交換ゼオライト A はセメント中で分解することが知られている⁷⁾。したがって、ゼオライトの ASR 抑制機構は、イオン交換によるアルカリ金属の捕集効果のみならず、Li 型ゼオライトのセメント中における分解とそれに伴う Li の放出についても今後検討する必要がある。

参考文献

- 1) 松本泰治, 金田健, 加藤栄, 佐伯和彦, 星佳宏, 上原元樹, 水野清, 後藤義昭, 未発表 (2009)
- 2) “イオン交換” 妹尾学, 阿部光雄, 鈴木喬編, 講談社 (1991)
- 3) T. MATSUMOTO, T. MIYAZAKI and Y. GOTO : *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 455 - 458 (2006)
- 4) R. M. Barrer and B. M. Munday : *J. Chem. Soc.*, **1971**, 2914 - 2921 (1971)
- 5) Ю Ф ШЕПЕЛЕВ, И К БУТИКОВА, Ю И СМОЛИН : *Kristallografiya*, **34**, 1302-1304 (1989)
- 6) Ch. Baerlocher and R. M. Barrer : *Z. Krist.*, **140**, 10 - 26 (1974)
- 7) M. Uehara and T. Sasaki : *Chem. Lett.*, **2001**, 1040 - 1041 (2001)

漬物のテクスチャーコントロール因子に関する検討（第2報）

大山 高裕* 阿久津 智美* 伊藤 和子* 渡邊 恒夫* 釜井 康夫**

Study of the Texture Control Factor of Pickles

Takahiro OOOYAMA, Satomi AKUTSU, Kazuko ITO, Tsuneo WATANABE, Yasuo KAMAI

産地の異なる4種のらっきょう甘酢漬の一噛み目のかたさ、一噛み目の歯切れについて、官能評価と機器測定により検討を行った。官能評価結果からは、国産で一噛み目の歯切れがよいと評価される傾向が見られた。機器測定では、破断応力、破断歪み、力積、もろさの4値を収集した。得られた機器測定4値の結果を用いて、PLS回帰分析により両官能評価値を推定したところ、潜在変数2つにより良好な推定値を得ることが可能であった。

Key Words : らっきょう, テクスチャー, 官能評価, 機器測定

1 はじめに

近年、モノの価値が多様化し、価値の様々な評価軸が生まれている。そのような多種多様な価値を他者に伝えるにあたり、客観的指標や科学的根拠が求められる場合が多い。食品ではそれがヒトの感覚の客観化と結びつく場合が多く、特においしさの客観化は非常に多くの取り組みがなされている¹⁻³⁾。このような場合、機器分析や官能評価により検討が行われるが、ヒトの感覚は様々な要素を複合的に判断した結果であるため、その解釈に非常に困難が伴う。

漬物のような固形食品のおいしさの主要因はテクスチャー⁴⁻⁶⁾とされ、漬物では特に「歯切れ」が商品価値を決める重要な項目とされる。「歯切れ」もその構成要素は複数から成ると考えられる。一部、機器測定で得られた物性値がかたさや歯切れに及ぼす影響に関する検討は行われている⁷⁾ものの、どのような要素で構成されるのかについてはほとんど知見が得られていない。既報⁸⁾では、産地の異なるらっきょう4種類の「歯切れ」の違いについて、機器測定、咀嚼筋筋電位計測、官能評価により検討を行い、ヒトが官能的に感じる「歯切れ」は、機器測定値と強い相関をもつことを報告した。

本研究では、それらの知見をもとに、複数の機器測定値がヒトの感じる「一噛み目のかたさ」、「一噛み目の歯切れ」にどのような影響を及ぼすか、推定する方法について検討した。

2 研究の方法

2.1 試料

らっきょう試料には既報⁸⁾同様、産地の異なる4種のらっきょう(国産、江西、湘陰、津市)を用いた。

2.2 官能評価

官能評価は、特別な訓練を受けていないが、本評価に興味をもつ岩下食品株式会社の社内パネル15名により行った。評価は昼食後、しばらくの間隔をあけて行った。4種のらっきょうを各々3桁のランダムコードを付した皿にのせ、一度にパネルに提示した。順序効果、位置効果を考慮し、評価順序、試料配置位置がパネルリストごとにランダムとなるようにした⁹⁾。評価項目は、機器分析値との対応を考え、「一噛み目のかたさ」、「一噛み目の歯切れ」とし、左端に「感じない」、右端に「非常に強く感じる」を配した線尺度で評価させた。評価の際には、パネルに市販らっきょうのテクスチャーを想定するよう指示をした。パネルに4種類のらっきょう各々を2回以上評価させ、得られた官能評価値について産地ごとに平均値を求めた。

2.3 機器測定

機器測定には、テクスチャーアナライザ(Stable Micro Systems社製 TA.XT.plus)を用いた。らっきょう摂食時の咀嚼方法について予備試験により検討を行ったところ、多くの被験者でらっきょう一粒を一口で食べ、前歯を使わずに奥歯で咀嚼する様子が観察された。そこで、奥歯での咀嚼を想定し、6mmの円筒状プローブを用いて圧縮比を変えた2バイトの圧縮破断試

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

** 岩下食品株式会社

験を行った。測定に当たって、重量による試料のばらつきを考え、試料重量 4.5 ± 0.2 (g)の範囲の試料を測定で用いることとした。2.5(mm/s)でらっきょうを等速圧縮し、1回目の圧縮は、らっきょうの固定を目的とし、2mm圧縮した後、荷重が0となる接触寸前の点まで引き上げた。2回目の圧縮で初期構造の80%圧縮し、種々の物理特性値を取得した。予備試験により、物理特性値間の相関について検討し、特に相関の高かった数項目を統合して最終的に破断応力、破断歪み、力積、もろさの4値を収集することとした。測定は各々20点以上行った。得られたデータに対して、1回目の圧縮時の最大応力値 F と等しい2回目の圧縮時の応力値 F' を定め、それらの点とプローブ押下開始直前の点を結んだ傾きの比 $m (= m_2/m_1)$ が $0.95 \leq m \leq 1.05$ を満たす測定回を選抜し、その平均値を各産地の物理特性値とした。機器測定波形例と各種力学特性値を図1に示す。

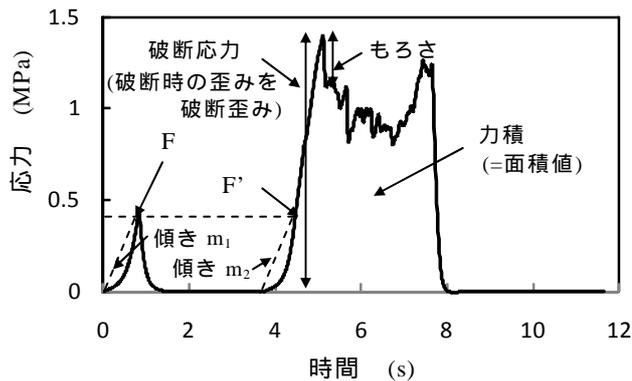


図1 機器測定波形例と各種力学特性値

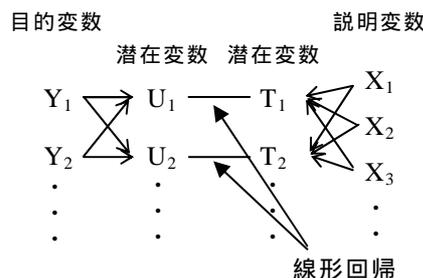


図2 PLS 回帰分析の概念図

2.4 統計処理

かたさや歯切れ等、ヒトが判断して用いる一部の言語表現は各々独立しているのではなく、相互に影響を及ぼし合っていると考えられる。また、機器分析で収集する各値も、破断、歪みのように独立した変数だけではなく、応力値と破壊エネルギーのように相互に関連した情報が意味を持つ場合も多い。一般に、ある変数から目的値を推定する手法として回帰分析が知られており、中でも複数の目的変数をもつ場合には重回帰分析が用いられる¹⁰⁻¹²⁾。重回帰分析では、説明変数と目的変数に線形関係を考慮して、説明変数から目的変数を推定する。しかし、試料数が説明変数の数よりも多ければならず、また、説明変数に類似した情報が多い場合には多重共線性の問題も発生する。本研究では、官能評価値における「一噛み目のかたさ」と「一噛み目の歯切れ」、機器測定で収集した各値は、必ずしも独立ではなく、また、類似した情報を含むことも否定できないことから、潜在的な中間パラメータを考慮するほうがより適切な推定モデルが実現されると考えられた。そこで、説明、目的両変数間に潜在変数を仮定し、その潜在変数間の回帰を行うことで、より高い精度の回帰を実現する PLS 回帰分析を選択した¹¹⁻¹²⁾。PLS 回帰分析の概念図を図2に示す。機器測定で得られた4値を説明変数に、官能評価で得られた2値を目的変数とし、交差検証法の結果より潜在変数の数は2値とした。統計解析のソフトウェアには、JMP8.0J (SAS Institute JAPAN 社製)を用いた。

表1 産地ごとの官能評価結果

水準	一噛み目のかたさ	一噛み目の歯切れ
国産	3.4 ± 1.8	4.3 ± 1.8
江西	3.9 ± 1.6	3.7 ± 1.8
湘陰	3.2 ± 1.5	3.8 ± 1.9
津市	3.8 ± 1.7	3.7 ± 1.9

表2 産地ごとの機器測定値

水準	破断応力 (MPa)	水準	破断歪み (%)
国産	1.34 ± 0.12	国産	36.2 ± 5.4
江西	1.32 ± 0.19	江西	35.9 ± 7.4
湘陰	1.45 ± 0.25	湘陰	33.8 ± 4.7
津市	1.35 ± 0.20	津市	42.3 ± 9.7

水準	力積 (N·s)	水準	もろさ (MPa)
国産	91.2 ± 11.0	国産	0.40 ± 0.11
江西	94.2 ± 14.7	江西	0.31 ± 0.18
湘陰	98.9 ± 11.2	湘陰	0.38 ± 0.28
津市	99.4 ± 10.3	津市	0.35 ± 0.19

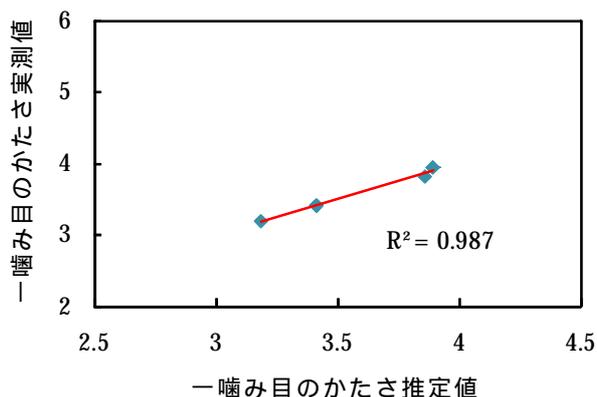


図4 一噛み目のかたさの実測値と推定値の関係

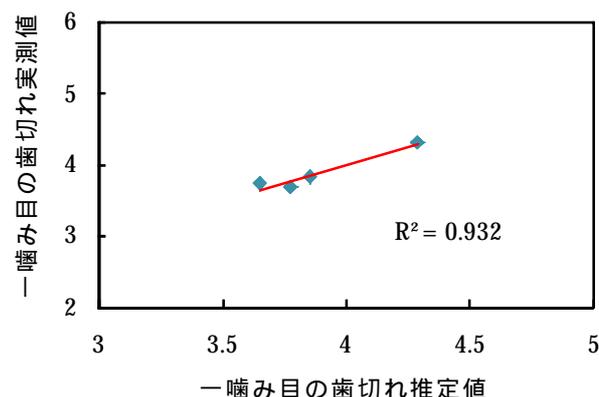


図5 一噛み目の歯切れの実測値と推定値の関係

3 結果及び考察

官能評価の結果について、表1に示す。一噛み目のかたさについては、江西、津市で高く、湘陰や国産で低かった。一噛み目の歯切れについては、国産で最も高く、それ以外の産地は同程度に評価された。続いて、産地、個人差を要因とした二元配置の分散分析を行ったところ、本結果ではいずれの産地間にも有意な差は認められなかった。これはパネルが特別な訓練を受けていなかったため個人差が大きかったこと、同じ産地内でも個体差が見られたことが影響を与えたと考えられた。事実、一噛み目のかたさでは、個人差を要因として有意な差が認められた($p < 0.05$)。

機器測定の結果について、表2に示す。破断応力の値は、湘陰で最も大きく、江西で最も低い値を示した。破断歪みについては、湘陰と津市の間で有意な差が認められた($p < 0.05$)。力積については、津市で最も大きく、国産で最も低い値を示した。もろさについては、国産で最も高く、江西で最も低い値を示した。破断歪み以外の項目では、産地を要因とした有意な差は確認されなかった。これは、同一産地内で測定値のばらつきが大きかったことに加え、測定結果の選抜を行ったため、測定点数が不足したことも一因と考えられる。測定点数を増やして検討を行うことは今後の課題である。

次に、官能評価で得られた「一噛み目のかたさ」、「一噛み目の歯切れ」を目的変数に、機器測定で得られた4値を説明変数とし、潜在変数2値によりPLS回帰分析を行った。図3に一噛み目のかたさの推定値と実測値との関係を、図4に一噛み目の歯切れの推定値と実測値の関係を示す。図3より、一噛み目のかたさは推定値と実測値の間の決定係数が0.987となり、潜在変数2値で高い精度の推定が可能であった。また、図4の一噛み目の歯切れについても、

推定値と実測値の間の決定係数が0.932となり、高い精度での推定が可能であった。本結果により、複数の機器測定値を用いたPLS回帰分析により、一噛み目のかたさや一噛み目の歯切れ等の官能評価値が推定できる可能性が示唆された。

今回用いた試料は4種であり、サンプルデータ数としては十分といえない。また、官能評価値の範囲としても低いものから高いものまで幅広く試料を集めたわけではないため、様々なテクスチャーをもつらっきょうの測定を通じて、本手法の検証を行っていくことが必要と考える。

4 おわりに

ヒトの官能値のような、複合的な要素で構成される値の分析には、PLS回帰分析に代表される各種ケモメトリックス手法の利用が非常に有用とされる¹²⁻¹³)。他方、食品の特徴を把握するためには、ヒトがどのように感じたか、官能評価でのアプローチを切り離して考えることはできない。官能評価は知りたい情報の質により、選択すべき手法が異なる。特に、機器分析のような分析値との関係を検討する場合、分析型パネルによる定量的記述的分析法が多く用いられる¹⁴⁻¹⁵)。定量的記述的分析法等により得られた官能評価データと機器分析値の間の関係をケモメトリックス手法により検討していくことで、より詳細な食物の特徴の客観化が可能になると考えられる。

参考文献

- 1) 都甲潔: テクノイノベーション, 31-36, (2008)
- 2) 神山かおる: 化学と生物, 42, 133-137, (2009)
- 3) 吉田順子, 添田博, 菊池英夫, 神山かおる, 早川文代: 日本食品科学工学会誌, 56, 85-94, (2009)
- 4) 松本伸子, 松元文子, 調理科学, 10, 97-101, (1977)

- 5)西成勝好,大越ひろ,神山かおる,山本隆編:"食感創造ハンドブック",サイエンスフォーラム,25-30,(2005)
- 6)川端晶子編:"食品とテクスチャー"光琳,149-184,(2003)
- 7)松本通夫:鳥取県産業技術センター研究報告,9,47-48,(2007)
- 8)大山高裕,阿久津智美,伊藤和子,渡邊恒夫:栃木県産業技術センター研究報告,(2009)
- 9)日本官能評価学会編:「官能評価士テキスト」,建帛社,49-83,(2009)
- 10)廣野元久,林俊克:「JMPによる多変量データ活用術」,海文堂,247-296,(2004)
- 11)尾崎幸洋,宇田明史,赤井俊雄:「化学者のための多変量解析」,講談社,42-79,(2002)
- 12)相島鐵郎:"ケモメトリックス-新しい分析化学-",丸善,103-118,(1992)
- 13)西成勝好,大越ひろ,神山かおる,山本隆編:"食感創造ハンドブック",サイエンスフォーラム,217-225,(2005)
- 14)飯塚佳子,森田香絵,相島鐵郎:日本官能評価学会誌,6,138-145,(2002)
- 15)飯塚佳子,高崎禎子,鈴木亜由美,森田香絵,相島鐵郎:日本食品科学工学会誌,53,23-30,(2006)

薄板金属切削におけるひずみ抑制技術（第1報）

赤羽 輝夫* 大橋 利仙* 関山 隆雄** 塩谷 達朗**

Technology of Thinly Milling to Suppress Metal Plates Strain (1st Report)

Teruo AKABA, Toshinori OHASHI, Takao SEKIYAMA and Tatsuo SHIOYA

航空機材料として利用されているアルミ合金やチタン合金を薄板状に切削加工を行うとひずみによる変形が発生しやすい。これらの原因としては、切削加工による材料内部に潜んでいた内部応力が解放されること、切削点に発生する切削熱や加わる切削力により塑性変形を起こすことが考えられる。今回、重要な航空機部品製造を手掛け、切削技術開発等で実績のある出雲産業(株)との共同研究を実施することで、ひずみ・切削熱・切削力の関係を把握し、さらにひずみを抑制できる最適切削条件を定めることとした。

Key Words : アルミ合金, ひずみ, 切削熱, 切削力, 最適切削条件

1 はじめに

アルミ合金やチタン合金は軽量でありながら高強度等の性質を持つ金属であるので航空機材料として頻繁に使用されている。しかし、これらを切削加工する際には、加工により材料内部に潜んでいた内部応力が解放されることや、加工時に発生する切削熱や切削力により製品にひずみが発生することが生産現場で問題になっている。

県内の航空機部品製造業の出雲産業(株)においても航空機部品の切削加工に伴うひずみにより変形した製品を矯正するために多大な時間と労力を費やしていることから、ひずみを抑制できる切削方法を獲得することが課題となっている。このため、工具コストを抑えつつ切削効率及び生産リードタイムの向上に繋がる切削方法について共同研究を実施し、課題解決を目指すことにした。

本年度の研究では、材料をアルミ合金（A2224及びA7150）を薄く切削加工した場合に発生するひずみと切削熱及び切削力の関係を切削条件等を変えて試験し、その結果に基づいて最適切削条件を定める。

2 研究の方法

2.1 試験設備

切削加工機として、栃木県産業技術センター分担の基礎試験では横型マシニングセンタ（(株)牧野フライス

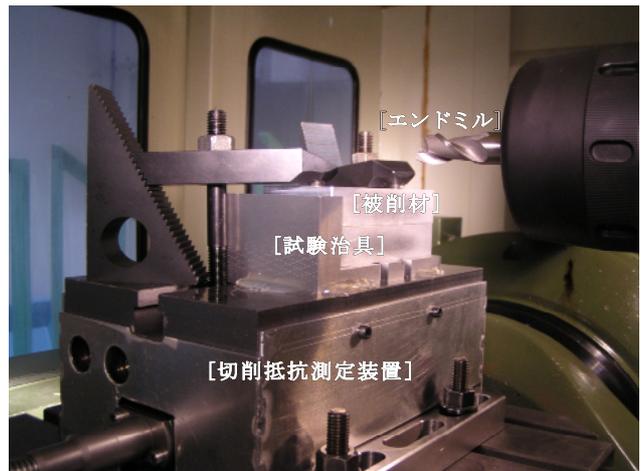


図1 基礎試験方法（産業技術センター）

製作所MC56-5XA）を、出雲産業分担の検証試験では立型マシニングセンタ（東芝機械(株)VMC-65）を使用した。図1に産業技術センターでの基礎試験方法の写真を示す。

測定設備として、エンドミルによる切削力を切削抵抗測定装置（日本キスラー(株)9265B型）を使用し、切削点に発生する切削熱を切削熱測定装置で直接測定した。熱電対は八光製HTK3001（Kタイプ、常用限度200、0.2mm単線）を使用した。

産業技術センターと出雲産業(株)で同一設備で切削及び測定を実施した。切削試験に際して位置決め及び熱電対支持の試験治具を製作し、被削材を交換することで安定と効率よい試験を可能にした。

2.2 測定・評価

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

** 出雲産業株式会社

2.2.1 切削熱及び切削力の測定

図2は切削力及び切削熱を同時に測定する方法を示したものである。この時のサンプリング周期を100

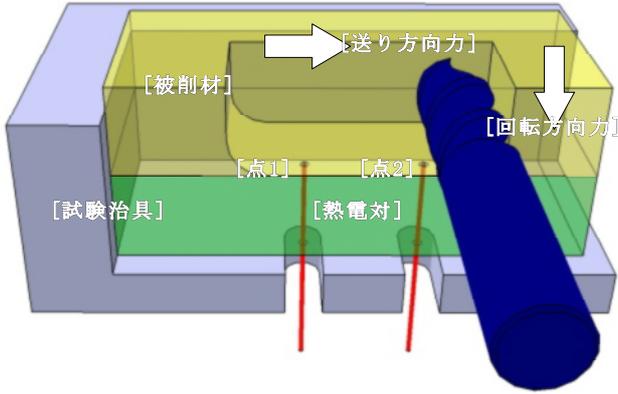


図2 切削熱・切削力の測定方法

μsec (10kHz) とした。エンドミルによる切削力は回転方向及び送り方向の切削抵抗を測定した。切削熱を図3の2箇所を測定し、評価には点2のデータを使用した。

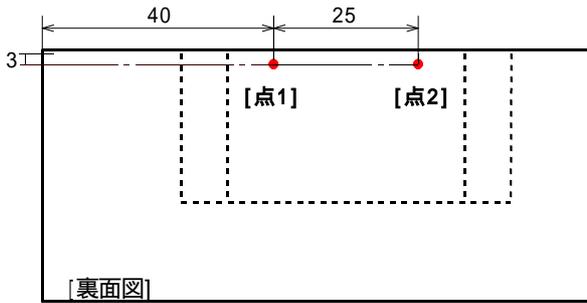


図3 切削熱測定点

2.2.2 ひずみ発現性の測定

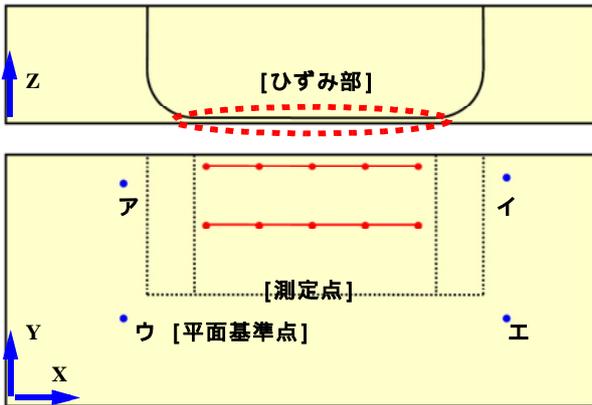


図4 ひずみ発現性測定

アルミ合金の切削による薄板のひずみの評価のために、切削条件の差によるひずみ発現性を求めた。図4に測定箇所を示す。測定を画像計測三次元測定機で行った。基準点ア～エのZ座標から基準平面を作成し、～の測定点のZ座標の変位を測定した。～は薄板部の端から1mmの所で、～は切込Adの中間と

した。X方向には各点を9mm間隔で等分した。ひずみ発現性を、H1～H10の基準平面からのひずみ変位の絶対値を平均した値で評価した。

2.3 切削試験

2.3.1 切削試験一覧

表1に切削試験の区分を示す。No1～No24が、産業技術センターの基礎試験で、No25～No30が基礎試験を元に導いた条件で実施した出雲産業(株)の検証試験である。区分の詳細を以下に示す。

表1 切削試験一覧

No	測定対象	形状	被削材	使用工具	切削条件
1	T1	S1	A1	E1	C1
2	T1	S1	A2	E1	C1
3	T1	S2	A1	E1	C2
4	T1	S2	A2	E1	C2
5	T1	S2	A1	E1	C3
6	T1	S2	A2	E1	C3
7	T1	S3	A1	E2	C4
8	T1	S3	A2	E2	C4
9	T1	S4	A1	E2	C5
10	T1	S4	A2	E2	C5
11	T1	S4	A1	E2	C6
12	T1	S4	A2	E2	C6
13	T2	S1	A1	E1	C1
14	T2	S1	A2	E1	C1
15	T2	S2	A1	E1	C2
16	T2	S2	A2	E1	C2
17	T2	S2	A1	E1	C3
18	T2	S2	A2	E1	C3
19	T2	S3	A1	E2	C4
20	T2	S3	A2	E2	C4
21	T2	S4	A1	E2	C5
22	T2	S4	A2	E2	C5
23	T2	S4	A1	E2	C6
24	T2	S4	A2	E2	C6
25	T3	S4	A2	E2	C6
26	T3	S4	A2	E2	C7
27	T3	S4	A2	E2	C8
28	T1	S4	A2	E2	C6
29	T1	S4	A2	E2	C7
30	T3	S4	A2	E2	C9

2.3.2 測定対象

表2 測定対象

表1のT1～T3と

記号	測定対象
T1	切削力・切削熱
T2	ひずみ発現性
T3	切削力・ひずみ発現性

測定対象(切削力, 切削熱, 及びひずみ発現性)の関係を表2に示す。

2.3.3 被削材形状

表3にS1～S4と被削材形状の関係を示す。S1, S2は切削力及び切削熱を測定するための形状で、除去高さを19.9mmとし、熱電対を保護するために板厚を0.1mm残すことにした。S3, S4はひずみ発現性を測

定するための形状で、除去高さを19.8mmとすることで板厚を0.2mmとし、ひずみ発現性が顕著となる設定にした。

表3 被削材形状

記号	外形寸法(W×D×Hmm)	除去寸法(W×D×Hmm)
S1	100×43×20	57×16×19.9
S2	"	57×30.49×19.9
S3	"	57×24×19.8
S4	"	57×30.49×19.8

2.3.4 被削材材質

表4にアルミニウム合金A1, A2の区分を示す。

表4 被削材材質

記号	合金材質-調質	特徴
A1	A2224-T3511	JIS規格外, 高強度
A2	A7150-T7751	JIS規格外, 高靱性, 高強度

2.3.5 使用工具

表5に使用したエンドミルの区分を示す。

表5 使用工具

記号	メーカー型式	特徴
E1 ~	三菱マテリアルツールズ SEG2SA/2160SA	16mm, 2枚刃 不等リフト(38°, 41°)
E2 ~	三菱マテリアルツールズ SEG4SA/4160SA	16mm, 4枚刃 不等リフト(38°, 41°)

2.3.6 切削条件

表6 切削条件

記号	切込Ad mm	切込Rd mm	切削速 度m/min	回転数 min ⁻¹	送り速度 mm/min	1刃送 りmm/t
C1	16.00	16.00	150.8	3000	540	0.09
C2	30.49	16.00	150.8	3000	540	0.09
C3	30.49	6.30	201.1	4000	720	0.09
C4	24.00	1.60	181	3600	2000	0.139
C5	30.49	1.60	181	3600	2000	0.139
C6	30.49	1.60	201	4000	2224	0.139
C7	30.49	1.60	201	4000	800	0.05
C8	30.49	1.60	50.3	1000	1200	0.3

表6に使用した切削条件を示す。各条件の特徴は次のとおり。

- C1: 工具メーカーが溝切削に推奨する条件
- C2: 切込Adをボーダライン切込法¹⁾のねじれの1.5ピッチとし、切削速度及び1刃送り速度はC1に合わせた。
- C3: C2をベースに高速切削型の条件に変え、単位時間の切屑排出量をC2に合わせた。
- C4: 工具メーカーが側面切削に推奨する条件
- C5: 切込Adをボーダライン切込法のねじれの2ピッチとし、切削速度及び1刃送り速度をC4に合わせた。

C6: C5をベースに高速切削型の条件に変え、1刃送り速度をC5に合わせた。

C7: C6をベースに1刃送り速度を出雲産業㈱の標準条件に合わせた。

C8: ソロモン理論に合わせて、切削熱を低減する切削速度とした。単位時間の切屑排出量の低下を補うため1刃送り速度を増加した。

ここで、C1~C6は産業技術センターでの基礎試験で、C7~C8は出雲産業㈱での検証試験である。

ソロモン理論: ソロモン博士が発明した理論で、各種の金属材料を切削する場合に切削速度が切削熱に与える影響をグラフで示した。アルミ合金においては、切削速度60~300m/minを切削温度高温領域としている。

3 結果及び考察

3.1 切削条件と切削力・切削熱・ひずみの関係

3.1.1 試験と結果一覧

表7 試験と結果一覧

試験No ¹	切削条件	被削材材質	切削熱	回転方向力kN	送り方向力kN	ひずみ発現性
1・13	C1	A2224	60	-	-	135
2・14	C1	A7150	77	-	-	123
3・15	C2	A2224	65	-	-	399
4・16	C2	A7150	59	-	-	168
5・17	C3	A2224	69	0.17	0.35	334
6・18	C3	A7150	77	0.18	0.40	183
7・19	C4	A2224	34	0.46	0.44	103
8・20	C4	A7150	46	0.53	0.49	19
9・21	C5	A2224	46	0.57	0.59	257
10・22	C5	A7150	48	0.63	0.63	48
11・23	C6	A2224	47	0.57	0.51	25
12・24	C6	A7150	48	0.62	0.56	21
25・28	C6	A7150	52	0.54	0.44	17
26・27 ²⁾ ・29	C7	A7150	65	0.27	0.27	107
30	C8	A7150	-	(1.09)	(0.95)	273

1 同一条件の試験Noは同じ枠内に記載。

2 面精度を改善を狙って、切込Rd分の切削送り速度を遅くした。

全30試験の切削条件と切削力・切削熱・ひずみの関係を表7に、切削力と切削熱のグラフを図5に、ひずみ発現性のグラフを図6に示す。試験No1~4については、びびり振動が発生したために、正しい切削力を求めることができなかった。また、試験No30の切削力はひずみ発現性の試験時に測定したデータである。なお、切削熱の測定は行わなかった。

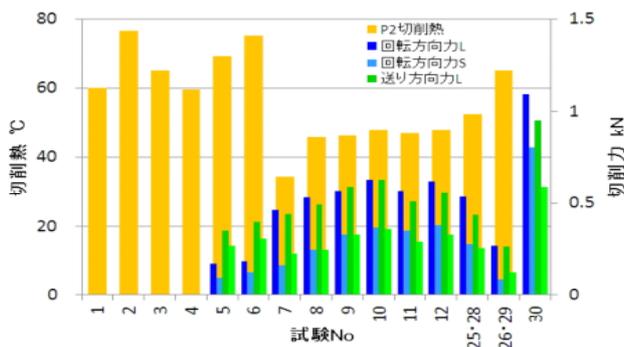


図5 切削力と切削熱グラフ

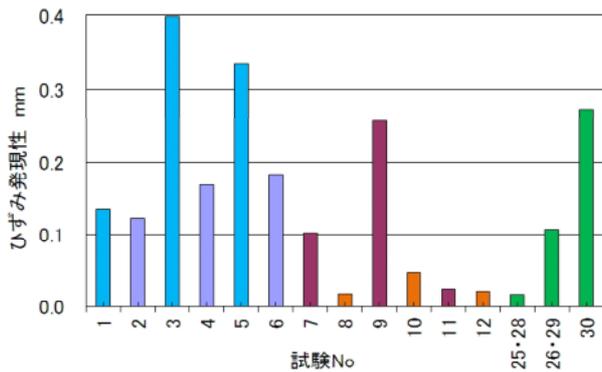


図6 ひずみ発現性グラフ

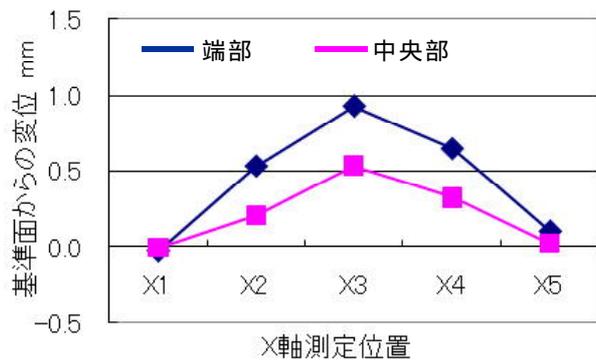


図7 ひずみ発現性 (試験No 5)

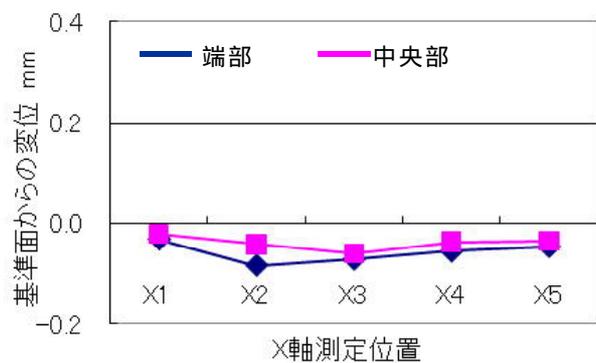


図8 ひずみ発現性 (試験No 10)

切削熱については、切削点と熱電対との距離が0.1mmであること、大量のクーラントで切削点付近を冷却していること、及び熱電対の応答性の問題がある²⁾ため正確な温度を示していない。アルミ合金の切削熱は実測値は最高温度が77℃で最低温度が34℃となり、

試験条件による発熱の傾向が明確であった。

切削力の実測値は、最高が0.63kN、最低が0.17kNとなり、試験条件との関係を表すデータを得た。

ひずみ発現性を求めた結果、最高が399、最低が17となり、試験条件との関係を明確に表すデータを得た。試験No 5の各測定点の結果をグラフを図7に、試験No 10を図8に示す。ひずみ量と相対的な関係をグラフ形状に表すことができた。

3.1.2 材質との関係性

材質による切削熱を比較すると、明らかにA7150がA2224よりも高い傾向が現れた。これは合金組織の違いが切削部の摩擦仕事と切屑のせん断変形仕事により発生する熱が、熱伝導特性に影響したためと考える。³⁾また、切削力についてもA7150がA2224より若干高いことが分かった。これについても金属組織の違いが切削部の摩擦仕事と切屑のせん断変形仕事に影響したためと考える。材質の違いによる試験結果から、切削における仕事が多い状況では、切削熱及び切削力も高くなる関係が認められた。

ひずみ発現性についてはA2224がA7150よりも高く、切削熱及び切削力と反する結果となり、3者の相関が認められなかった。これは、合金組織や熱伝導度の他にもせん断変形時に熱膨張、材料強度、靱性等の材料特性が複雑に影響を及ぼしているためと考える。

3.1.3 工具及び切削条件との関係性

全試験とも2枚刃による切削が4枚刃よりも切削熱が高くなった。これは2枚刃の切削条件の方が切込Rdが大きく切屑除去率が高いので、切削点でのせん断変形仕事が大きくなり熱を多く発生したためと考えられる。

この時の切削力で、4枚刃が高い結果になっているのは、切削送り速度が大きいため抵抗を大きく受け、切込Rdが小さいにもかかわらず強い影響を与えたためと考える。メーカー標準の切削速度及び送り速度を高速切削条件型とし、合わせて切込Rd量をボーダーライン切込法とした切削条件では、4枚刃切削のひずみ発現性が明らかに低かった。これは、摩擦仕事とせん断変形仕事で生じた切削熱及び切削力が材料に伝わりやすく、切屑と共に排出され、安定した切削が行われるためと考えられる。なお、工具及び切削条件からも、ひずみ発現性には切削熱及び切削力との明確な相関が現れなかった。

鋼の熱伝導度は約50(25℃)W/(m・℃)で、アルミ合金は約150(25℃)W/(m・℃)であり熱伝導性が高い材料であるが、線膨張率はアルミ合金が約 $23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、鋼が約 $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と高いことから、仕事が多い切

削の場合にはひずみが発生しやすいと考えられる。また、薄肉切削の場合は熱が蓄積されやすいため、特にひずみやすいと考えられる。

3.1.4 最適切削条件

メーカー標準の切削速度及び送り速度の試験No 1 (図9に切削力と切削熱のグラフを示す)では、工具のびり振動が発生しやすく、またボーダーライン切込法を合わせても溝切削ではびり振動が発生した。ただし、切込Rd値を工具半径程度とし、高速型の切削条件とした場合には図10のように安定した。この時の切込Ad値はメーカー推奨値に対し1.9倍であり、高速切削型の条件のボーダーライン切込法では切削効率が高だけでなく、ひずみを抑制できることが確かめられた。

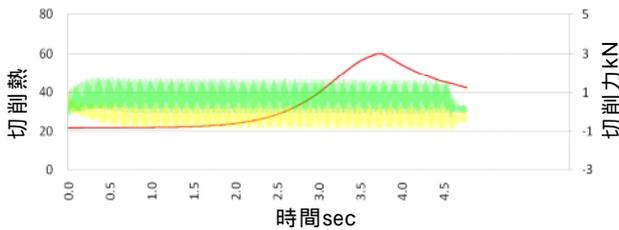


図9 切削力と切削熱 (試験No 1)

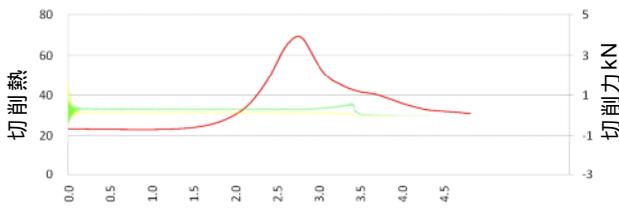


図10 切削力と切削熱 (試験No 5)

今回の試験では、マシニングセンタの性能上の回転数が 4000min^{-1} 以下、切削送り速度が 4000mm/min 以下の範囲で検討した。2枚刃切削にC3、4枚刃切削にC6が良い条件となったが、真の最適切削条件はC3、C6よりも高速切削の方向に存在する可能性が高い。より高速切削型のボーダーライン切込法により、さらに高効率切削が期待できる。特に、薄肉切削時のひずみ対策としては、粗切削に2枚刃を使用し、仕上げしるを厚めに残して4枚刃に切り替えることが有効と考えられる。A7150のように比較的ひずみが少ない場合には、2枚刃による粗切削条件で仕上げしるを薄めにするのが可能である。

3.1.5 出雲産業における検証試験

産業技術センターの基礎試験で求めた最適条件、出雲産業の標準条件、及びソロモン理論に基づく条件の検討を行った。

出雲産業の環境において、最適条件での切削は切削熱、切削力、及びひずみ発現性が同等の値となり、最も優位な結果であった。最適条件は相対的に切削送り

速度が早いため、摩擦回数が少なく、熱が蓄積されにくいためと考えられる。ソロモン理論条件は最もひずみが大きかった。これは、切削速度が遅く切削送り速度が速いことにより切削抵抗が過大になり、材料に大きなストレスを与えたためと考えられる。ソロモン理論に関しては、切削速度が大きい範囲の条件を採用すると、ひずみ抑制に対して有効な可能性がある。

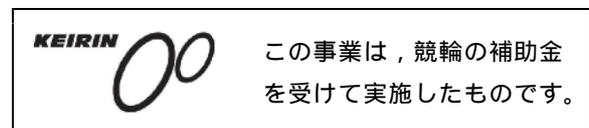
4 おわりに

航空機材料のアルミ合金を薄く切削加工した場合のひずみ抑制と最適切削条件についての検討から次の結果を得た。

- 1 工具、材質、切削条件を変えて切削力、切削熱、及びひずみ発現性を試験し、有効なデータを蓄積した。
- 2 切削力、切削熱、及びひずみ発現性相互の関係について明確な規則性は見いだせなかったが、切削条件と個別の関係について確認することができた。
- 3 高速切削技術、ボーダーライン切込法(当センター成果)、及び不等リード工具(出雲産業開発)を組み合わせることで、ひずみを抑制可能で、高効率切削な切削条件を求めることができた。
 - 2枚刃不等リードエンドミル 16mm
 - ・切込Ad : 30.49mm
 - ・切込Rd : 6.3mm付近
 - ・切削速度: 200m/min以上
 - ・送り速度: 720mm/min付近
 - 4枚刃不等リードエンドミル 16mm
 - ・切込Ad : 30.49mm
 - ・切込Rd : 1.6mm付近
 - ・切削速度: 200m/min付近
 - ・送り速度: 2224mm/min付近

参考文献

- 1) 赤羽輝夫他: "難削材切削技術の高度化" 栃木県産業技術センター研究報告, 128-132, (2008)
- 2) 赤羽輝夫他: "難削材切削技術の高度化" 栃木県産業技術センター研究報告, 68-73, (2009)
- 3) 竹内芳美他: "機械加工ハンドブック" 朝倉書店, P97, (2006)



T型スロット加工工具による側面溝加工（第1報）

江面 篤志^{*} 田村 昌一^{*} 石川 信幸^{**} 関口 康弘^{**}
瀬川 軍市^{***} 沢田 悟^{***} 大塚 昇^{***}

Grooving on the mold material surface by side milling with T-slot cutter

Atsushi EZURA, Shoichi TAMURA, Nobuyuki ISHIKAWA, Yasuhiro SEKIGUCHI,
Gunichi SEGAWA, Satoshi SAWADA, Noboru OTSUKA

従来、工具径方向の剛性が低いためTスロット加工のみに利用されるT型スロット加工工具を用いてプリハードン鋼の側面に対し高効率、高精度加工な溝加工を試みた。首径、すくい角、刃数、ねじれ角について検討した。首径の変化と加工精度の関係を明らかにし、すくい角、ねじれ角を変えると切削抵抗を低減できた。また刃数の増加は、加工速度増と低切削抵抗変動が可能であることが分かった。

Key words : T型スロット加工工具, 切削加工, 加工精度, 切削抵抗

1 はじめに

一般的に、金型の加工はマシニングセンタ（以下M.C.）を用いて切削加工を行っている。その製造過程で金型の側面に溝を加工する場合がある。その際、エンドミルを用いることが多く、5軸M.C.を利用し加工するか、3軸M.C.を利用する場合は段取り替えが必要となる。しかし5軸M.C.は高額であり、段取り替えは加工精度低下と工数の増加が問題である。そこで工作機械や測定機等の作業テーブルに付随しているワーククランプ用T型スロットを加工する図1のような工具を側面溝加工に適用すれば、3軸M.C.でも段取り替えすることなく側面溝加工が可能になる。しかし、T型スロット加工工具は側面溝加工の推奨加工条件がメーカーより示されていないため、工具剛性不足による工具破損が懸念され、使用されていない。そのため、従来通りのエンドミルを用いた加工を選択しているのが現状である。本研究ではプリハードン鋼（40HRC程度）に対し、超硬ソリッドのT型スロット加工工具による側面溝加工を対象とし、実験的手法により最適加工条件を検討する。さらに、エンドミルによる溝加工条件と同等以上の高速・高

精度な加工のできる工具形状について検討する。

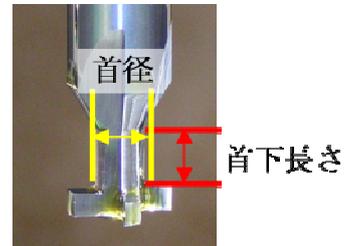


図1:T型スロット加工工具の外観

2 研究の方法

2.1 NCジグ中ぐり盤の仕様

本研究で切削実験を行うために使用した加工機は図2で示している(株)三井精機工業(株)製NCジグ中ぐり盤を用いた。仕様を表1に示す。

表1:NCジグ中ぐり盤仕様

メーカー	三井精機工業(株)
型式	4CN
加工範囲 (mm)	X610 Y410 Z460
位置決め精度	±0.0025mm



図2:加工機

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部
** 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター
*** 株式会社 ツール工房

2.2 工具形状パラメータ

本研究では、最適工具形状を求めるために、工具の首径、すくい角、刃数、ねじれ角の4個のパラメータを考えた。

基準工具の緒言を表2に示す。また工具の4つの形状パラメータを変更して、各々のパラメータが切削特性に及ぼす影響を調べた。変更パラメータを表3に示す。実験系を図3に示す。使用した切削動力計はキスラー社製9265Bであり、工具切り込み方向をx方向、工具送り方向をy方向となるよう設置した。

切削条件を表4に示す。切削方向は切削抵抗が大きくなるダウンカットを選択した。

表2:基準工具緒言

工具直径	10mm
刃数	4
首直径	4mm
首下長	20mm
すくい角	0°
ねじれ角	0°
材質	超硬

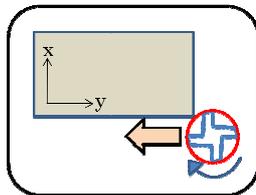


図3 実験系

表3:工具形状変更パラメータ

首直径	3mm, 4mm
すくい角	+5°, 0°, +5°
ねじれ角	0°, 15°
刃数	4, 10

表4:切削条件

切削速度	50m/min
一切れ刃当たりの送り量	0.01mm/t
半径方向切り込み量	1.25mm
切削方向	ダウンカット
クーラント	ドライ

まず、首径と加工誤差の関係と切り込み限界を明らかにすることによって、T型スロット加工工具を用いて側面溝加工する際に一番の不安要素となる首下剛性の低さが加工特性に及ぼす影響を調べた。

次にすくい角が切削特性に及ぼす影響を調べた。一般的にエンドミルを用いた溝加工では、正のすくい角は切削抵抗を減少させ、加工精度の向上が見込まれる¹⁾。一方で、負のすくい角は切削抵抗を増大させ、加工精度の低下を招くとされている。

次に刃数を変えた場合に、切削特性にどのような影響が見られるか調べた。現在ツール工房で販売している標準工具は4枚刃である。4枚刃を用いて側面溝加工を行うと、必ず断続切削となる。しかし、多刃化により連続切削になるので、切削抵抗の変動が安定化すると見込まれる。

最後にねじれ角が切削特性に及ぼす影響を調べた。エンドミルを用いた溝加工では、エンドミルにねじ

れ角を付けると、切れ味がよくなり、切削抵抗の減少が期待できる。さらに切り屑がねじれを付けた切れ刃に沿って上へ流れるため、切り屑排出性の向上も見込まれる²⁾。

3 測定及び考察

3.1 首径が切削特性に及ぼす影響

基本工具の首径は4mmであるが、首径が3mmの工具を作製し、基本工具との比較実験を行った。

まず、基本工具を用いた切削加工時の切削抵抗の変動を測定した結果を図4に、首径が3mmの工具を用いた時の切削抵抗の変動を図5に示す。ここで縦軸は切削抵抗の大きさであり、横軸は時間である。工具が90°回転する時間が9.4msecであるため、一切れ刃あたりの切削力変動を示している。

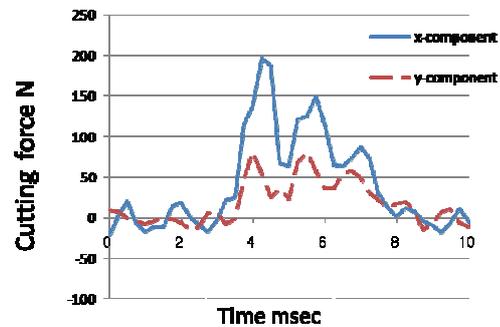


図4:基本工具を用いた加工時の切削抵抗

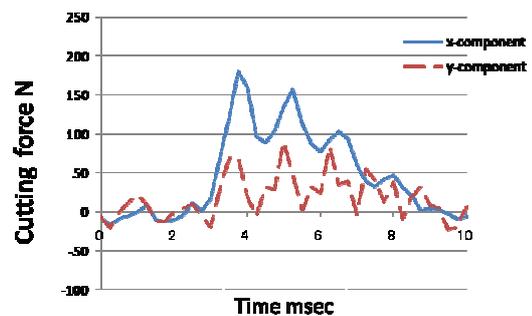


図5:首径3mmの工具を用いた加工時の切削抵抗

図4と図5を比較すると、首径が3mmの工具で切削した時の方がX方向の最大切削抵抗が小さいことが分かる。

次に加工溝深さを、三次元座標測定機(株)ミットヨ製H503)を用いて測定し、加工誤差について調べた。その結果を表4に示す。ここでの加工誤差はNCで指示した切り込み深さから測定した溝深さを引いた値である。

表4:首径の違いと加工誤差の関係

工具	加工溝深さ	加工誤差
基本工具	1.224mm	0.026mm
首径3mm	1.155mm	0.095mm

首径が3mmの工具では、基本工具に比べて加工精度が著しく悪くなっていることがわかった。切削抵抗の減少と併せて考慮すると、首径が細く首下が低剛性であるため、工具のたわみが大きくなってしまっていることが考えられる。その結果、刃先が被削材から逃げる格好となり切り込み不足を起こし、加工誤差の増大につながった。

さらに首径3mmの工具を用いた切削では、加工溝出口付近の加工時に工具の折損が起き、最後まで加工することができなかった。折損したときの様子を図6に示す。



図6:首径3mm工具折損

3.2 すくい角が切削特性に及ぼす影響

+5°のすくい角と-5°のすくい角を持つ工具をそれぞれ作製し、すくい角が切削特性に及ぼす影響を調べた。基本工具の画像を図6に示し、正のすくい角を持つ工具を図7に、負のすくい角を持つ工具を図8にそれぞれ示す。

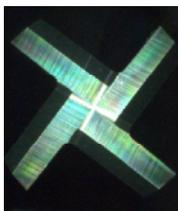


図7:基本工具

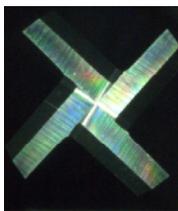


図8:すくい角
+5°の工具

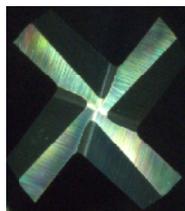


図9:すくい角
-5°の工具

これらの工具を用いて、切削実験を行い、切削抵抗の測定を行った。すくい角が+5°の工具で実験を行った時の切削抵抗を図10に、すくい角が-5°の工具で実験を行ったときのものを図11にそれぞれ示す。

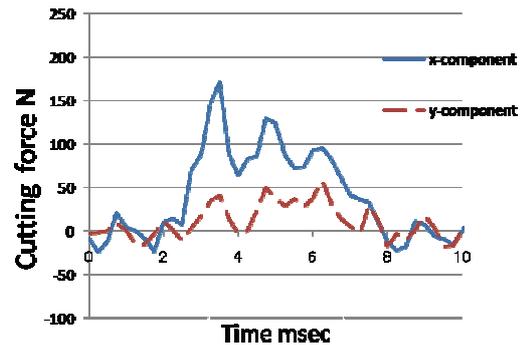


図10: すくい角+5°の工具を用いた加工時の切削抵抗

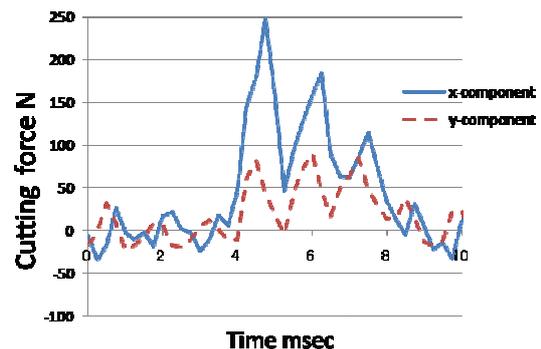


図11: すくい角-5°の工具を用いた加工時の切削抵抗

先に示した図4と比較すると、図10では最大切削力が減少し、図11では最大切削力が増大している。これは、2.2項で述べたように、エンドミルを用いた切削においては想定される結果である。

次に、加工誤差について調べた。基本工具、+5°のすくい角を付けた工具-5°のすくい角を付けた工具を用いた切削における加工誤差を表5に示す。

表5:すくい角の違いと加工誤差の関係

工具	加工溝深さ	加工誤差
基本工具	1.224mm	0.026mm
ねじれ角+5°	1.212mm	0.038mm
ねじれ角-5°	1.210mm	0.040mm

表5より、基本工具と比較すると、正と負のいずれのすくい角を付けた場合も加工精度が悪くなる結果となった。負のすくい角に関しては、基本工具と首径が同じであり、切削抵抗が増大しているため工具のたわみ量が増大し、加工誤差も増大しているためと考えられる。一方、正のすくい角を持つ工具を用いた切削では、切削抵抗が減少しているにも関わらず、加工誤差が増大している。この原因として考えられるのが、刃先の剛性の違いである。図6と図7を比べたとき、正のすくい角を付けた工具は基本工具よりも刃の厚さが薄いことが分かる。この刃先厚さの違いが、刃先の剛性の低下を招き、加工誤差の増大につながっていると推測できる。

3.3 刃数が切削特性に及ぼす影響

刃径が10mmで切り込み量が1.25mmであるとき、被削材に常に2枚の刃が接しているためには、9枚以上の刃数が必要である。しかし、製作コストを考えた場合、工具製作時に使用する砥石関係で刃数は偶数の方が都合が良い。そのため、今回図12のような10枚刃の工具を作製し、切削実験を行った。その時の切削抵抗の変動を図13に示す。ただし、横軸を工具が一回転する時間に相当する0msから40msまでの時間軸とした。また、比較のため、横軸が40msまでを表した、基本工具を用いた切削時の切削抵抗の変動を図14に示す。

図13と図14を比較すると、10枚刃で切削を行った図13のほうが最大切削抵抗が小さいことが分かる。また、図14では、4枚刃であるため、被削材に接していない時間があり、切削抵抗もゼロ付近まで落ち込んでいる時間が存在している。一方で図13では常に被削材に接しているため切削抵抗がゼロになる時間が存在しない。このため、全体の切削抵抗の変動が抑えられ、安定した加工が行えていることが分かる。

次に、加工溝深さを測定した。その結果を表6に示す。表6から分かるように、10枚刃工具を用いた切削では、最大切削抵抗が減少しているにも関わらず、加工誤差が増大している。この原因を調べるため、表面粗さ測定機(テラーホブソン社製 フォームタリサーフS6)を用いて加工溝底面の算術平均粗さRaと最大高さ粗さRzを測定した。測定した結果を表7に示す。

このように、10枚刃工具を用いた切削では、表面性状が悪くなることが分かる。図15に10枚刃工具を用いた切削の終了直後の加工溝を写した画像を示す。図15の切り屑が詰まっている溝が10枚刃工具で加工したものである。ここから分かるように、10枚刃工具を用いた切削では切り屑が溜まってしまい、加工誤差や、加工面性状に影響を及ぼしているものと考えられる。その原因として、工具のチップポケットの小ささが挙げられる。図12を見ても分かるように、10枚刃工具は刃同士の間隔が短いため、チップポケットが小さく、切り屑詰りにより、加工誤差を生じさせ、また加工溝底面に大きな傷をつけ、表面性状を悪化させたと考えられるため、エアブロー等による強制排出を検討する必要がある。



図12:10枚刃工具

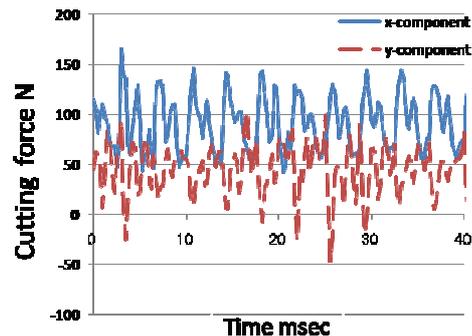


図13:10枚刃工具を用いた加工時の切削抵抗

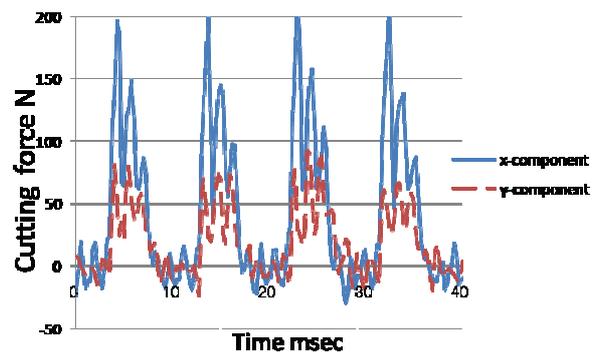


図14:40ms間の基本工具を用いた加工時の切削抵抗

表6:刃数と加工誤差の関係

工具	加工溝深さ	加工誤差
基本工具	1.224mm	0.026mm
10枚刃工具	1.205mm	0.045mm

表7:刃数と加工溝底面性状の関係

工具	Ra	Rz
基本工具	0.673 μm	1.861 μm
10枚刃工具	1.324 μm	9.691 μm



図15:10枚刃工具を用いた加工溝

3.4 ねじれ角が切削特性に及ぼす影響

図16と図17にねじれ角15°を付けた工具の外観を示す。

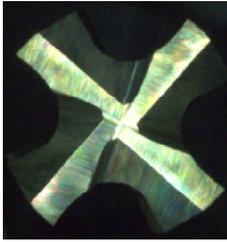


図16:ねじれ角を付けた工具(下側)

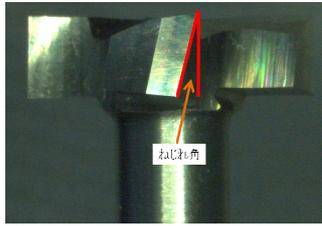


図17:ねじれ角を付けた工具(横側)

ねじれ角を用いて切削実験を行った際の切削抵抗の変動を図18に示す。図4と図18とを比較すると、まず、図18では図4よりも最大切削抵抗が減少していることが分かる。さらに、ねじれ角を付けたことで、直刃である基本工具とは違い、徐々に切り取量が上昇していくため、切削抵抗の上昇も緩やかになっており、工具にかかる負荷も分散されているものと考えられる。

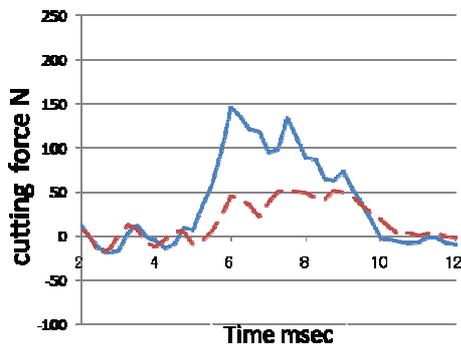


図18:ねじれ角の付いた工具を用いたときの切削抵抗

次に、加工溝底面について溝深さと表面粗さを測定した。加工溝深さと加工誤差を表8に、溝底面の面粗度を表9に示す。

表8:ねじれ角と加工誤差の関係

工具	加工溝深さ	加工誤差
基本工具	1.224mm	0.026mm
ねじれ角を付けた工具	1.233mm	0.017mm

表9:ねじれ角と加工溝底面性状の関係

工具	Ra	Rz
基本工具	0.673 μm	1.861 μm
ねじれ角を付けた工具	0.531 μm	1.600 μm

表8と表9から分かるように、ねじれ角を付けた工具を用いた加工では、加工精度、と表面粗さともに良好な結果が得られた。図19に、基本工具を用いて加工した溝底面の画像を、図20にねじれ角を付けた工具を用いて加工した溝底面の画像を示す。

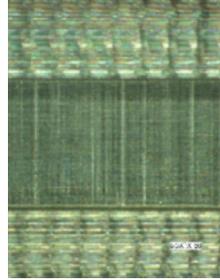


図19:基本工具で切削した溝底面

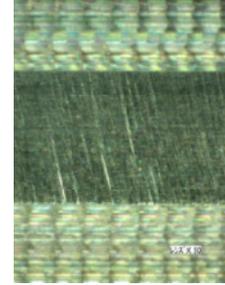


図20:ねじれ角を付けた工具で切削した溝底面

図19を見ると、溝底面に溝幅一杯の長さの筋が入っていることが分かる。これは、切り屑が溝底面と工具切れ刃の間に挟まれて切削面に傷を付けられたものと推測できる。一方、図20を見ると、ねじれ角と同じ傾きの深い傷が局部的に付いていることが分かる。これも、基本工具での切削時と同様に切り屑の噛み込みによるものであると推測されるが、図19のものと形状や深さが異なっている。エンドミルの切削においては、ねじれ角を付けることでねじれ角に沿って切り屑が主軸方向に流れるため、切り屑排出性を向上させるが、T型スロット加工工具を用いた側面溝加工の場合には、ねじれ角に沿って主軸方向に切り屑が流れると、加工溝側面で悶えてしまい、切り屑が溜まってしまう。そのことが切り屑を大型化させ、切削面に大きな傷を残す結果となっていると思われる。

4 おわりに

T型スロット加工工具の首径・すくい角・刃数・ねじれ角の4個のパラメータが切削特性に及ぼす影響を切削実験を行い、以下の結論を得た。

- 1) 正のすくい角は切削抵抗を低減させるが、加工誤差の増大を、負のすくい角は切削抵抗と加工誤差の増大を招くことが分かった。
- 2) 刃数を4枚刃から10枚刃に増やしたところ、切削抵抗の軽減が見られたが、加工誤差が増大し、加工面粗さが悪化した。
- 3) ねじれ角を付けた工具は、切削抵抗を低減させ、加工精度・加工面粗さの向上が見られた。

4) 10枚刃工具を用いたときの加工精度の低下や、ねじれ角を付けた工具を用いたときの加工溝底面の大きな傷は、切り屑の排出がうまくできていないことから引き起こされていることがわかった。

これらの結果、今後、10枚刃工具とねじれ角を付けた工具の切り屑排出性を向上させるような工具形状を考案し、その有用性を証明する必要がある、今後の

研究課題として取り組みたい。

参考文献

- 1) 海野邦昭：切削加工基礎のきそ
- 2) オーエスジー株式会社：TECHNIKAL DATA エンドミル加工



この事業は、競輪の補助金を受けて実施したものです。

無線センサーネットワークによる家庭内イベントモニタシステムの開発

岡 英雄* 松本 公巳子* 斉藤 和男** 日里 勝利** 市原 隆行*** 石井 章太郎***

Development of Home Event Monitor System By RF Sensor Network.

Hideo OKA, Kumiko MATSUMOTO, Kazuo SAITOU, Takayuki ICHIHARA and Syoutarou ISHII

近年、介護施設では、適切な老人介護サービスの提供についての効率化が課題となっている。この課題を解決すべく、平成17、18年度の地域新生コンソーシアム事業において「人体の体位・体温などの生体情報を感知するセンサーを内蔵したRFID」の開発を行った。その結果、現在までに基幹部分の開発を終了し、フィールド試験として老人介護施設において試験運転を実施し、生体情報の収集に成功した。しかし、これまで開発してきたパソコンやPDAによるシステムは、導入コストが高く、手軽に利用することが難しいものであった。

そこで、無線規格に低コスト・低消費電力なIEEE802.15.4/ZigBeeを使用したモニタ端末とセンサー端末を新たに開発し、導入コストの低い、安価に使用できる端末ベースの無線センサーネットワークシステムを構築し、ネットワーキング及び電磁環境の検証を行ったので報告する。

Key Words : IEEE802.15.4, ZigBee, RFID, 無線センサーネットワーク

1 はじめに

共同研究者においては、高齢化ならびに人口減少の進展に伴い、適切な老人介護サービスを如何にして提供していくかという課題を解決すべく、人体の体位、体温、脈拍などの生体情報を感知できるセンサー内蔵型RFIDを開発し、効率的かつ適切なサービスに必要な情報を提供するシステムの開発を行った¹⁾。このシステムでは、センサータグを装着することでリアルタイムの生体情報収集が可能になり、非拘束センサーや夜間モニタにより、就寝時の呼吸拍、脈拍、体動を検出することが可能となっている²⁾。現在のシステム構成図を図1に示す。



図1 システム構成図

本システムは、パソコンやPDAを基盤とする構成であったため、導入コストが高く、手軽に利用するのが難しいものであった。

そこで本研究では、無線の通信規格に低コスト・低消費電力なIEEE802.15.4/ZigBee³⁾を採用したセンサー・ルータ・モニタ端末を新たに開発し、端末ベースの無線センサーネットワークを構築し、導入コストを下げ、安価に利用できるシステムの開発を目指す。

2 研究の方法

2.1 監視システムの構築

本システムは、IEEE802.15.4/ZigBeeによるセンサーネットワークの構築を目標とし、共同研究者**において技術基準適合証明を取得したモジュールを開発し、そのモジュールを搭載できる端末を開発する。今回、開発したモニタ端末を図2に、センサー・ルータ端末を図3に示す。

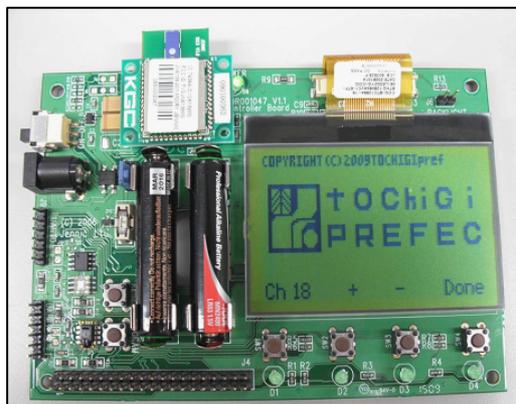


図2 モニタ端末

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

** 株式会社計測技研

*** 有限会社ダダグラフィックス

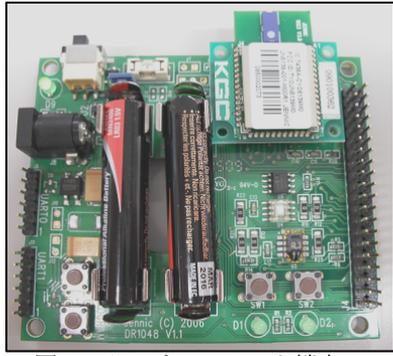


図3 センサー・ルータ端末

これらの端末を使用して、モニタ端末1つセンサー端末3つの無線センサーネットワークシステムを構築し、モニタとセンサー間におけるデータ送受信とネットワークングについて確認する。

さらに、図4のようにデータ中継の働きをするルータ端末の必要性についても検討する。

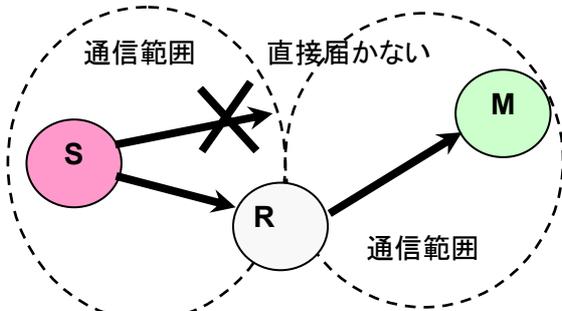


図4 ルータ端末：Rの機能
(センサー端末：S, モニタ端末：M)

2.2 端末間の近接判定

従来のシステムでは、センサーで異常を検知した場合には、サーバからの指令により、システム全体に警報を鳴らす手法を採用していた。しかし、PDAを持つ介護者などが近くにいる場合には、その警報の必要は無いと考えられる。そこで、図5に示すように、介護者が持つモニタ端末と要介護者が持つセンサー端末が近傍にある場合には、その端末からのデータによる警報を発しない機能の検討を行った。

この機能を実装するためには、端末同士がどのような距離関係にあるのか把握する必要がある。そこで、端末間では頻繁にパケットの送受信が行われていること、モニタ端末は各センサー端末にデータ要求のパケットを必ず送信することから、このデータ要求パケットの受信電界強度値による近接判定方法を採用する。まず、端末の電波の放射パターンを測定し、端末の設置方向の基準を設定し、次に、実環境における曲がり角の影響を測定し、最後に、見通し距離でのパケット受信電界強度値を測定することにより、近接を判定する閾値を決定する。

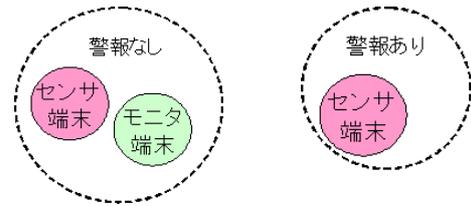


図5 モニタとセンサー間の距離と警報

3 結果及び考察

3.1 監視システムの構築

本研究では、共同研究者**の開発したIEEE802.15.4/ZigBee端末上で動作する監視システムを開発した。まず、モニタ端末1つセンサー端末3つ用いて、各センサーからの温度・湿度・照度のデータを監視するシステムを開発し、実際の環境において試験した。モニタ端末の画面を図6に、各部屋の端末の配置を図7に示す。



図6 監視モニタ画面

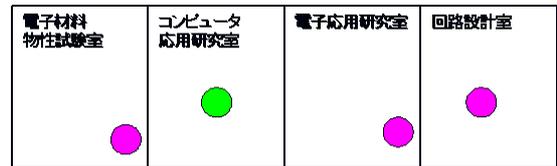


図7 各部屋の端末の配置

図6より、各部屋に設置した端末からのデータ送受信とネットワークングに問題が無いことを確認した。

さらに、センサー端末を1つ増やし、最大4つ接続して動作確認を行い、問題が無いことを確認した。

また、図4に示すルーティングの必要性について、モニタ端末1つルータ端末1つ、センサー端末3つを用いて検証した。その結果、後述する実環境など曲がり角や各部屋の監視においては、見通しの環境ほどの電界強度が得られないため、ルータ端末の必要性があることを確認した。

3.2 端末間の近接判定

IEEE802.15.4/ZigBeeモジュールは、技術基準適合証明(電波法32条2など)を取得しているが、端末としてベースボードに装着して使用するため、そのボードが、電波の放射パターンに影響する可能性がある。そこで、栃木県産業

技術センターの小型電波暗室において、端末の放射パターンを測定した。測定結果を正規化して表したグラフを図8に示す⁴⁾。

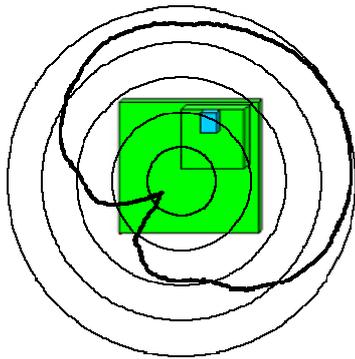


図8 測定結果

図8より、端末における電波の強い方向が確認できたので、これを端末設置の基準とする。

次に、モニタ端末とセンサー端末の曲がり角の影響についてパケット受信電界強度の検討を行った。曲がり角においては、図9(a)に示すように直接波だけでなく、反射波や回折波が存在するマルチパス環境となる。この環境においては、見通し距離よりも減衰が大きくなるため、その影響を測定した。図9(b)のようにセンサー端末を置き、通路から50cmずつ離れていき、モニタ端末との通信可能範囲を測定した。測定結果を図10に示す。

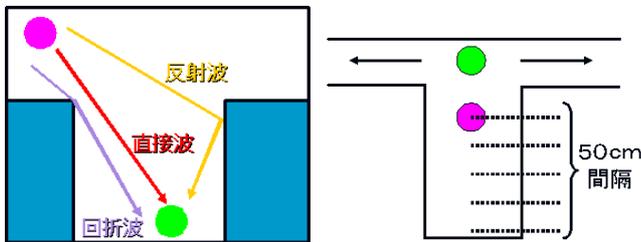


図9 (a)マルチパス環境(左)
(b)通信可能距離の測定方法(右)

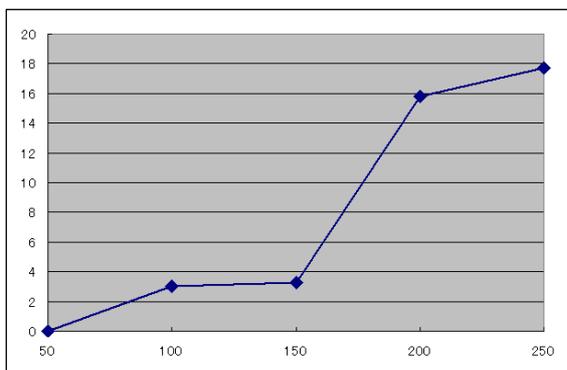


図10 通信可能範囲の減少率[%]

図10より、150cmまでは、通路にいる状態とほぼ同

じ通信範囲減少率3%以下の通信範囲が確保でき、通路から150~200cm離れると、通信可能範囲が10%以上減少していることが確認できる。これにより、曲がり角においては、150cmまでならば、見通し距離と同じ減衰で考えられることを確認した。さらに、それ以上離れて端末を設置する場合には、通路から150cmの範囲内にルータ端末を設置し、センサー端末からのデータをルーティングすることで、見通し距離同様の通信が可能となり、ルーティングの効果があることを確認した。

さらに、実環境の廊下と理想環境である電波暗室で測定し、見通し距離でのパケット受信電界強度と端末間の距離の関係を求めた。栃木県産業技術センターの大型電波暗室での測定環境を図11に、測定結果を図12に示す、縦軸は受信電界強度値、横軸は端末間距離[cm]である。

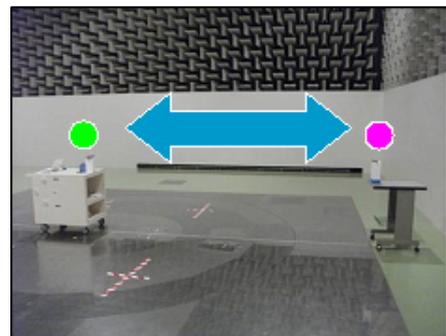


図11 測定環境

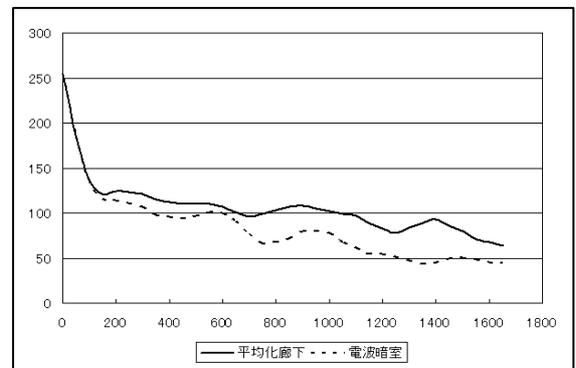


図12 測定結果

図12より、実環境の測定である廊下(実線)の方が電界強度の値が大きく、距離による減衰が小さいことがわかる。これは、マルチパス環境により壁や床(大地面)からの反射が大きいためである。次に、距離100cm以下では、直接波が支配的であるため、廊下・電波暗室とも同じ減衰を示している。さらに、400cm以上の距離を端末が離れると、マルチパスフェージングの効果により受信電界強度値の変動が確認できた⁵⁾。このフェージングの影響が出る前が比較的安定していると考え、端末間の近接の判定に、パケットの受信電界強度の閾値を120近辺に設定できると考えた。

最後に、実環境において、図7の様に各部屋にセンサー端末を設置し、モニタ端末を持った人が、各部屋を出入りする状態の電界強度値を測定した。人が移動する状態を表1にまとめ、各状態での電界強度の値を時系列にグラフにまとめ図13に示す。

表1 モニタ端末の移動状態

状態1	コンピュータ応用研究室を移動
状態2	電子応用研究室に入る
状態3	回路設計室のセンサー端末に近づく
状態4	電子材料物性試験室に入る

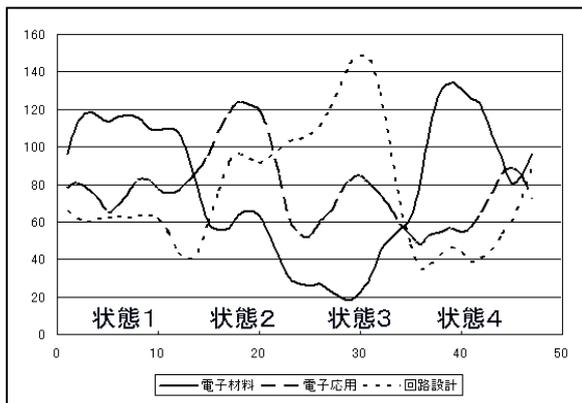


図13 部屋移動測定結果

図13より、どの状態においても、各部屋に入った場合においてのみ、パケット受信電界強度の値が120を超えており、端末同士の近接の判定になると確認できた。したがって、図5に示すセンサー端末とモニタ端末の警報ありとなしを切り分ける閾値に、受信電界強度値120を設定することにより、不要な警報を出さない事が可能になる。

以上の結果より、安価に利用できる端末ベースの監視システムを開発し、モニタ端末とセンサー端末を最大4つ接続したシステムを構築、動作確認を実環境で行った。さらに、介護者（モニタ）が要介護者（センサー）の近傍にいる場合には警報が不要であるため、その不要な警報を減らすため、端末間同士の近接を判定する条件として、パケット受信電界強度の閾値120を設定することで判定可能となった。しかし、本研究では、端末の数が5つしか確保できず、実装は65, 536の端末を接続可能であり、多数接続におけるルーティング、ネットワーキングの検証、人体近傍で利用するため、人体の影響などの検証が必要であると考える。

4 おわりに

本研究では、これまで開発してきたパソコンやPDAをベースとする老人用危機管理システムを、導入コストを下げた、端末ベースの安価に利用できる監視システムを構築し、端末間のデータ送受信・ネットワーキングの検証を行った。

- 1) 低コスト・低消費電力なIEEE802.15.4/ZigBeeを利用した端末を開発し、モニタ端末1つとセンサー端末4つにおいて監視システムを構築し、実環境で試験した。実環境において、各部屋の温度・湿度・照度を監視し、基礎となるネットワークの構築に問題が無いことを確認した。
- 2) センサー端末が発する警報の機能について、モニタ端末が近傍にいる場合の警報を減らす機能を新たに付加した。端末間のパケット受信電界強度の閾値を120に設定することで端末の近接を判定できることを確認した。

今後、ますます少子高齢化が進み、老老介護の必要性が出てくる社会では、適切な老人介護サービスを提供することが難しくなると考えられる。そのような時代に、安価に利用できる介護支援ツールは、必須アイテムとなる可能性が高く、このようなツールがあることで介護者の体力的負担だけでなく、心的負担を軽減できると考える。

参考文献

- 1) “成果報告書『体位等感知省エネ型ICタグと老人用危機管理システムの実用化開発』” 関東経済産業局
- 2) 清水ら：“平成20年度栃木県産業技術センター研究報告『無線ネットワークによる就寝時異常検知システムの開発』” No6, P1-2, (2009)
- 3) 鄭立：“ZigBee開発ハンドブック” リックテレコム(2006)
- 4) 電子情報通信学会編：“アンテナ工学ハンドブック（第1版12刷）” オーム社(1980)
- 5) トランスス技術増刊：“RFワールドNo.9” CQ出版(2010)

高温及び蒸気式乾燥の併用によるスギ心持ち材の内部割れ抑制効果

常盤 茂* 大塚 定**

Restraint of Cracks in Sugi Dried Boxed-heart Timber by a Combination of High Temperature Drying and Conventional Drying

Shigeru TOKIWA* Sadamu OTSUKA**

高速処理に有利な高温乾燥と損傷の少ない蒸気式中温乾燥を取り入れた乾燥方法を試みた。乾燥経過のモニタリングを行い、乾燥スケジュールの設定にフィードバックして、損傷の少ない乾燥材生産を検討した。蒸煮工程、高温セット工程の昇温時、中温乾燥工程の初期に表面割れの発生が多く見られたため、これらのタイムスケジュールを調整し、内部割れの発生を拡大させずに、表面割れを低減することができた。高温処理による強度低下が懸念されるため、心材部の曲げ、圧縮について強度試験を行った。ヤング係数で低下が見られるが、曲げ強さ、圧縮強さは同等の値を示した。

Key Words モニタリング、乾燥割れ、スギ心持ち材、蒸気式乾燥、高温乾燥

1 はじめに

建築用材として使用されるスギの柱材や梁桁材は、乾燥設備で水分を除去・調整されて供給される。在来工法住宅向けの柱材等は、木口断面に樹心部を含む心持ち材で、乾燥に長時間を要する。乾燥時間の短縮を図るため、100 以上の熱処理を行う高温乾燥が普及している^{1) 2) 3)}。この方法は、木材内部の樹心周辺に大きな割れを生じやすい。樹心周辺は、梁桁の接合部として加工されるため、建築の強度低下を招く可能性がある⁴⁾。150 程度の高温に対応する乾燥機の導入が進む中で、損傷の少ない方法を見出す取り組みは行われているものの、解決には至っていない。

そこで、従来の蒸気式乾燥と高温乾燥による高速処理を取り入れた乾燥方法を試みた。乾燥経過に伴う乾燥機内のモニタリングを行い、乾燥スケジュールの設定にフィードバックすることにより、損傷を抑制した乾燥材の生産を検討した。

2 研究の方法

2.1 供試材

栃木県産スギ (*Cryptomeria japonica*) の無背割り心持ち材を用いた。試験材寸法は断面寸法13.2cm×13.2cm、長さ300cmである。含水率は60～85%のもの

を用いた。

2.2 乾燥機及び乾燥スケジュール

乾燥機は高温対応の木材乾燥機(株)新柴設備製SK-IF25HPT型)を用いた。図1に外観を示す。最大収容量7m³、間口幅2300mm、間口高3300mm、奥行4500mmの乾燥室を有する。



図1 乾燥機の外観

乾燥は、表1のスケジュールを基本として運転し、適正なタイムスケジュールの改良を進めた。蒸煮による軟化処理の後に高温セット処理を行い、蒸気式

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 有限会社 大塚林業

中温での乾燥工程を組み入れ、損傷の抑制に有効なタイムスケジュールの調整を行った。

表 1 実験開始時の乾燥スケジュール

ステップ	工程	時間(h)	乾球温度(°C)	湿球温度(°C)
1	蒸煮工程	0.5	96	96
2		2.0	96	96
3		10.0	96	96
4	高温セット工程	24.0	120	93
5		2.0	110	83
6		4.0	100	73
7	乾燥工程	90.0	90	63
8		90.0	90	60
9		48.0	90	60
10	降温工程	18.0	-	-
11		END		

2.3 乾燥経過のモニタリング

乾燥中の乾球及び湿球温度は、乾燥機内の制御に用いる温度計の値を記録した。同時にK熱電対を炉内に設置してモニタを行った。含水率の経過は、乾燥機で提供するモニタ用計装から得た。導電ピンを上段、中段、下段の3カ所に50mm程度の深さに打ち込み、電気抵抗式含水率測定器の出力を記録した。

材温の測定を行うため、K熱電対をサンプルの表面から30mmの深さに挿入してモニタした。乾燥に伴う収縮を観測するため、サンプルの1辺に静電容量型の変位センサを取り付け、変化を測定した。

3 結果及び考察

3.1 乾燥スケジュールの改良

高温下の材内温度を熱電対を用いてモニタするとともに、柱材断面の寸法変化を高温対応型変位計を用いてモニタし、乾燥スケジュールの作成に活用した。

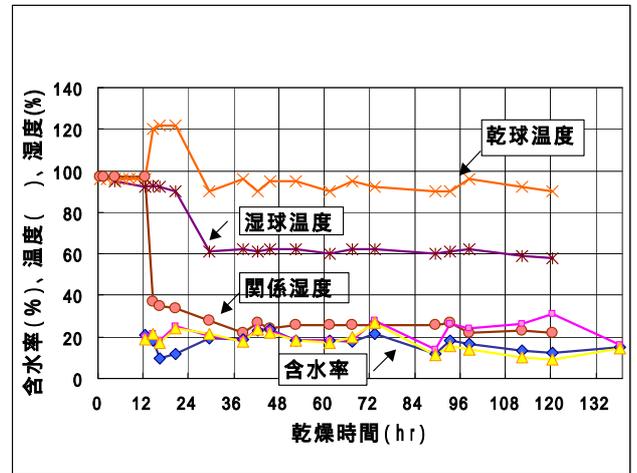
実験の経過を表2に示す。内部割れを押さえることを主眼にしたスケジュールで乾燥を行ったが、表面割れの発生が多発した。

表 2 実験の経過

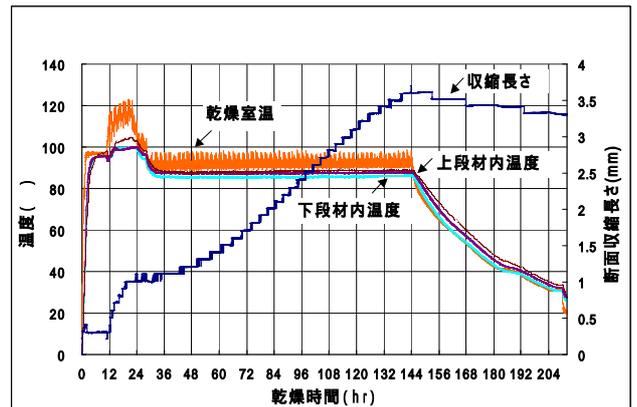
時期 月 旬	ステップ	変更した時間など	結果
5月初旬	5, 6, 7, 8, 9	ステップの時間を半分に短縮	表面割れが多発
"	全ステップ	ステップの時間を半分に短縮	表面割れは少、乾燥が不十分
8月初旬	1, 2, 3	ステップ1 30分延長、ステップ2 2時間延長、ステップ3 2時間延長	表面割れが多発
11月中旬	1, 2, 3	ステップ1 1時間延長、ステップ2 4時間延長、ステップ3 4時間延長	表面割れが多発
12月初旬	1, 2, 3	ステップ1 30分延長、ステップ2 3時間延長、ステップ3 2時間延長	表面割れが多発
12月下旬	1, 2, 3, 4, 7	ステップ1 1時間、ステップ2 2時間、ステップ3 4時間に設定。8.5時間で終了。	表面割れ減少、乾燥が不十分

蒸煮工程が短時間の場合、高温セット工程の昇温が遅い場合、温度を下げた乾燥工程の初期の段階などに表面割れの発生が見られた。このため、蒸煮工程を延長して表層の軟化を高めた。蒸煮後に室内の床に水が溜まり昇温を妨げるため、蒸煮工程終了時に排水を行い、昇温の迅速化を図った。高温工程から乾燥工程への移行が短時間の場合に内部割れが見られるため、段階を追って乾燥工程に移行させた。

木材中心部の温度が乾燥室の乾球温度に達する経過を観察した。10時間程度の到達時間を要するため、蒸煮時間を長めに設定している。断面寸法の急激な変化は内部割れの発生を招くため、収縮の経過を観察して乾燥工程のタイムスケジュールを設定している。図2に乾燥室内と木材内部の乾燥経過を示す。



含水率、槽内温度・湿度の経過



材内温度、寸法変化の経過

図 2 乾燥経過のモニタリング

モニタリングを基に、ステップごとの乾燥時間を調整した結果、表3に示すスケジュール表が得られた。乾球温度は加熱温度に、湿球温度は排気温度と蒸煮温度の設定に組み込んでいる。割れの程度を比較した様子を図3に示す。

表3 改良後のスケジュール表

樹種 スギ
材辺長 120~135mm
初期含水率 生材 (60~85%)
仕上含水率 15%

ステップ	工程	時間	加熱温度	排気温度	蒸射温度	主ファン速度
		HH.MM				
1	蒸煮工程	1.00	(0)	(120)	96	3
2		2.00	(0)	(120)	96	2
3		14.00	(0)	(120)	96	1
4	高温セット工程	14.00	120	93	88	1
5		2.00	110	83	77	1
6		4.00	100	73	66	1
7	乾燥工程	90.00	90	60	50	1
8	調湿工程	8.00	95	95	90	4
9		END				



内部割れの例



表面割れの例



改良後の木口断面

図3 乾燥経過とともになう割れの様子

3.2 乾燥材の強度評価

構造用材への利用では、高温処理による強度低下が懸念されるため、心材部の曲げ、圧縮について強度試験を行った。

高温乾燥によるものと従来の蒸気式中温乾燥で得られた試験材を比較した。結果を図4に示す。

ヤング係数で低下が見られるが、曲げ強さ、圧縮強さは同等の値を示した。

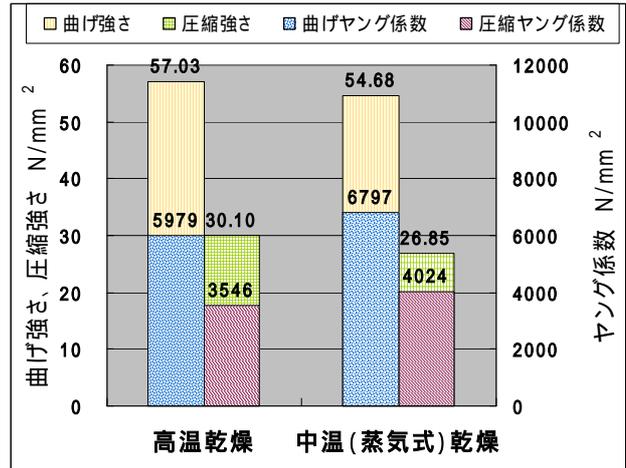


図4 曲げ、圧縮強度の比較

4 おわりに

乾燥経過のモニタリングによる数値化、グラフ化はスケジュールの改善に有効で、スケジュールの改良により割れの少ない乾燥材を出荷できるようになった。

高温にさらされた木材は、内部割れの影響と熱劣化による強度低下の可能性がある。強度試験を行い確認したところ、使用に支障をきたすほどの強度低下は認められなかった。

高温乾燥と中温乾燥の特徴がスケジュールに反映されれば、歩留まりの高い乾燥材の供給が期待できる。

参考文献

- 1) 黒田尚宏：木材学会誌，53(5)，243-253(2007)
- 2) 吉田，橋爪，藤本：木材工業，55(8)，357-362(2000)
- 3) 黒田尚宏：木材学会誌，51(1)，10-12(2005)
- 4) 池田，吉田，黒田，信田，飯島：木材工業，64(7)，308-313(2009)

共同研究

二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発

渡邊 恒夫^{*} 筒井 達也^{*} 大山 高裕^{*} 加藤 幸恵^{***} 上武 裕^{**}
前原 亨次^{***} 浅沼 誠司^{**} 山崎 公位^{*}

Development of Utilization and Anti-Metabolic Syndrome Foodstuffs from Two-rowed Barley.

Tsuneo WATANABE, Tatsuya TSUTSUI, Takahiro OHYAMA, Sachie KATO, Yutaka UETAKE,

Kyoji MAEHARA, Seiji ASANUMA and Kimii YAMAZAKI

地域資源活用型研究開発事業（平成 19・20 年度 経済産業省委託）において二条大麦の浸漬条件による GABA（ γ -アミノ酪酸）20 倍富化、GABA 減少を抑制した乾燥条件の検討を行った。また、同事業参画企業において、製粉方法等の検討、スケールアップ・レシピ開発を行い、大麦 GABA クッキーの商品開発に至っている。しかし、浸漬条件が 15～24 時間と長く、グルタミン酸ナトリウム(MSG)残量が多いことから、浸漬時間の短縮・MSG 残存量の低減（効率化）を目的として、静水圧等を利用した浸漬条件の検討を実施し、浸漬時間短縮・MSG 残量低減が可能であることが示唆された。

Key Words : 二条大麦, γ -アミノ酪酸, GABA, ギャバ, 静水圧, 浸漬条件

1 はじめに

内臓脂肪型肥満に高血糖、高血圧等が合併したメタボリックシンドロームの該当者は、平成 18 年に発表された厚生労働省「平成 16 年国民健康栄養調査」によると、「40～74 歳において約 940 万人、予備群者数は約 1,020 万人、併せて約 1,960 万人と推定される。」と言われている。

二条大麦は、水溶性及び不溶性食物繊維をバランスよく含み、含有量は少ないが血圧上昇抑制作用をもつ GABA（ γ -アミノ酪酸）も 100g あたり 10～15mg 含んでいる。これらには、血糖値やコレステロールを下げる働きがあり、メタボリックシンドローム抑止に有効と考えられることから、消費者や研究者から抗メタボリック食品素材としての開発が期待されている。

平成 19・20 年度の研究により、原料二条大麦の精麦歩合、浸漬液グルタミン酸ナトリウム(MSG)濃度・液量、浸漬温度・時間等の浸漬条件を明らかにし、従来 2 倍程度であった GABA 富化を 20 倍 200～300 mg/100g) 以上にした。また、生成した GABA の損失を最小限に抑える乾燥条件を検討し、一定の成果を得た。

しかし、MSG から GABA への変換効率が低く MSG 残量が多い、浸漬時間が長い等の問題も残された。

本年度は、静水圧等利用等による浸漬条件の検討を行い、MSG 残存量の低減（GABA 変換効率の向上）、浸漬時間の短縮を研究した。

2 研究の方法

2.1 原料

二条大麦は、平成 21 年栃木県足利産スカイゴールデンを 85%精麦したものを供試した。



図 1 供試二条大麦

左から原料、30 8 時間浸漬、30 100MPa8 時間浸漬

2.2 高圧処理等浸漬条件

浸漬液として、1.2%MSG 水溶液（pH5.0）を用い、二条大麦：浸漬液（重量比）を 1：0.7 とし、15, 30, 35, 及び 50 で適宜 24 時間まで浸漬した。

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

** 株式会社大麦工房コア

*** 笠原産業株式会社

簡易高圧処理装置（株式会社サコ製水圧チャンバー、容量 500ml・最高水圧、50MPa、図 2）を使用し、30℃ 及び 100MPa で 1～24 時間浸漬した。

2.3 分析方法

各処理区の試料について、一般生菌数、GABA 及び Glu（グルタミン酸）含量を測定した。一般生菌数は、浸漬大麦粒を 10 倍希釈し標準寒天培地を用い平板塗抹法で測定した。GABA 及び Glu はアミノ酸分析計（L-8500, 日立製）で測定した。また、必要に応じ、浸漬大麦を凍結乾燥し、走査型電子顕微鏡で断面を観察した。



図 2 簡易高圧処理装置

3 結果及び考察

3.1 加圧圧力の一般生菌数への影響

30℃ で 50 及び 100MPa で圧力を維持し、24 時間浸漬した場合の一般生菌数変化を図 3 に示した。

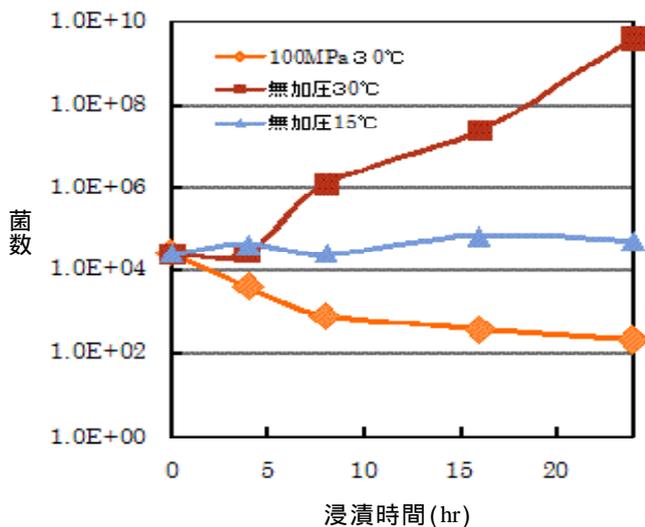


図 3 各浸漬条件による一般生菌数変化

菌数：CFU/g

従来の浸漬条件 15℃ 24 時間では、平成 19・20 の結果¹⁾²⁾同様、菌数変化は認められなかったが、今回は浸漬大麦粒を試料としたため、初発菌数が多かった。

また、30℃ で浸漬すると、8 時間で菌数増加が認められ 10⁵ オーダーを超えることが分かった。一方、30℃ で 100MPa の水圧を保持した場合は、菌数の減少がみられ、24 時間後は 10² オーダーとなった。また、30℃ 50MPa の場合は、15～24 時間浸漬と同様な傾向を示し、静菌作用があるものと推察された（データは示していない）。この現象は、圧力酵素分解法³⁾でも認められている。

3.2 加圧圧力の GABA 生成への影響

30℃ で 50 及び 100MPa で圧力を維持し、24 時間浸漬した場合の GABA 含量変化を図 4 に示した。

従来条件の無加圧 15℃ の場合、24 時間後に約 380mg/100g の含量を示し、20 倍以上の富化がみられ、平成 20 年度の結果²⁾を裏付けるものであった。無加圧 30℃ の場合は、約 8 時間で約 340mg/100g でほぼ平衡に達し、それ以降はあまり変わらないことが分かった。

一方、100MPa を加圧保持した場合は 100mg/100g 程度にとどまり、従来法の 1/3 にとどまること分かった。また、データは示していないが、圧力を 50MPa とすると、250mg/100g となり、GABA 生成は加圧圧力に反比例することが示唆された。GABA 生成量の減少にともない、残存 Glu 量も多くなった。GABA の生成は、炭酸ガスを発生する反応系であり、体積増加を伴い、静水圧をかけることにより体積減少に働き抑制がかかったものと推察された。

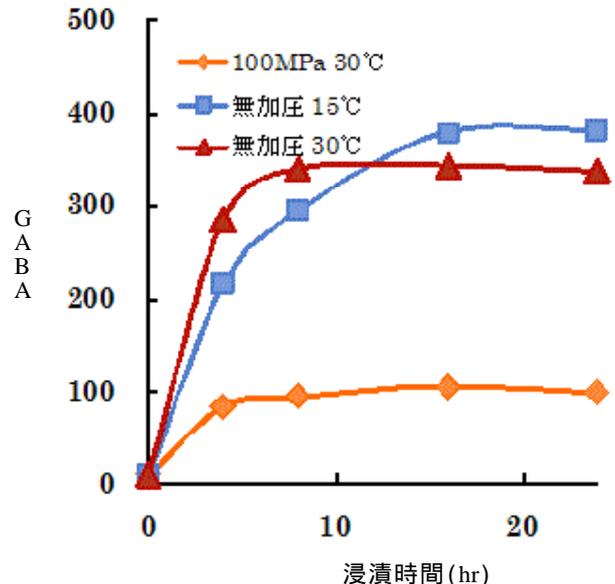


図 4 各浸漬条件による GABA 生成量変化

GABA：mg/100g dry

今回の研究では、静水圧加圧は GABA 富化によってマイナスとなってしまったが、体積変化を伴わない反応においては、反応温度を上げて微生物生育を抑

えることができ、有効であると思われた。

以上のことから、浸漬温度を 30 以上にし、約 7 時間程度の浸漬時間とすることにより、従来法に比してやや GABA 生成量は落ちるものの、浸漬時間を 1/3 以下にすることが可能であることが示唆された。

また、浸漬液 MSG 濃度を 1.2 % から 1.0 % にすることにより、GABA 生成量に影響なく残存 MSG 濃度を下げられることが分かった。0.8%では、明らかなGABA生成量の低下がみられた。

3.3 各浸漬条件における二条大麦性状への影響

図 1 に 15 24 時間、30 8 時間、30 100MPa8 時間浸漬試料の写真を示したが、外観的には加圧試料は無加圧に比べ体積が小さく、粒表面の色調も違っていた。また、浸漬試料を浸漬後直ちに凍結乾燥し、粒断面を観察した(図5)。

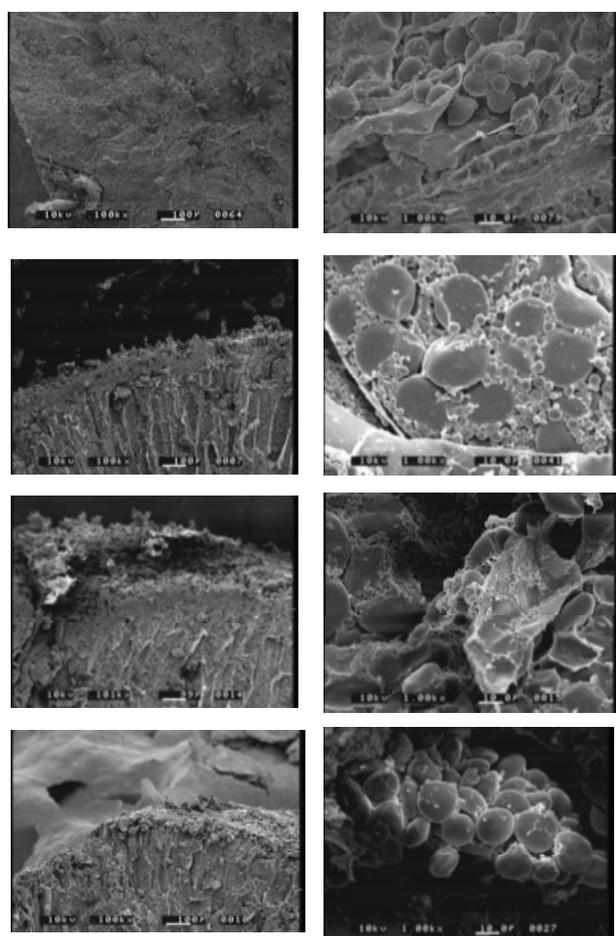


図 5 各浸漬条件における二条大麦断面

上から原料、15 24 時間、30 8 時間、30 100MPa 8 時間、左×100、右×1000

いずれの浸漬条件においても、断面の柵状構造は保たれ、デンプン粒の変化はみられなかった。

また、テストミル粉碎物のアミログラフによる最高

粘度は、加圧試料(100MPa30 8 時間)で若干低かったが、30 8 時間浸漬試料は従来法(15 24 時間)と大差なく、適用可能であることが示唆された(表 1)。

表 1 二条大麦浸漬試料の特性

試料	水分(%)	タンパク質(%)	最高粘度(BU)
原料 (85%精麦)	12.7	8.3	1,090
15 24hr	5.3	9.6	1,410
30 8hr	8.0	9.4	1,350
100MPa 30 8hr	5.6	9.4	990

BU:ブラベンダーユニット

4 おわりに

静水圧利用等による二条大麦への GABA 富化浸漬条件の再検討をした。その結果、下記のことことが分かった。本結果を参考に、次年度でスケールアップ、さらに新製品開発等を進める。

- (1) 50MPa では静菌作用、100MPa 生菌数の減少が認められたが、GABA 富化量は少なく、静水圧を保持する条件では適用不可と思われた。
- (2) 30 以上 7 時間程度の浸漬条件では、GABA 含量は従来法に比べ若干低下するが、約 1/3 以下に時間短縮できることが分かった。また、浸漬 MSG 濃度を 1.0% にすることに残存 MSG 濃度を低下可能であることが示唆された。

参考文献

- 1) (財)栃木県産業振興センター：「二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発」：平成 19 年度地域資源活用型研究開発事業成果報告書
- 2) (財)栃木県産業振興センター：「二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発」：平成 20 年度地域資源活用型研究開発事業成果報告書
- 3) 岡崎 尚：調味料の製造方法(特許第3475328号)，特許公報(平成15年12月8日)

なお、本研究は経済産業省の平成 19・20 年度地域資源活用型研究開発事業による『二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発』の継続として行われた研究である。

醗酵種(ホシノ天然酵母パン種)で作られた パンの味と香りの比較研究

古口 久美子* 阿久津 智美* 富田 菜津子** 土田 耕正**

Flavor Characterization of Leaven(Hosino Natural Leaven)

Kumiko KOGUCHI, Satomi AKUTSU, Natsuko TOMITA, Takamasa TSUCHIDA

醗酵種で製造したパンの特徴について、統計的手法を用いて表現することを試みた。その結果、成分分析値を主成分分析で集約したスコアプロットにより、パンの種類及び醗酵種の特徴について、2次元の図で表すことができた。

Key Words : 醗酵種,パン,主成分分析,アミノ酸,有機酸,香気成分

1 はじめに

近年、食品のおいしさや商品の特性を消費者にわかりやすく提示する手法として、多変量解析等の統計的手法が多く用いられるようになってきている^{1), 2), 3)}。

本研究では、酵母の種類が異なる2種類の醗酵種について、パンにした時の特徴を把握すること、また、その特徴を視覚化することによって、消費者にわかりやすく提供することを目的として研究を行った。

2 研究の方法

パンの製造には、醗酵種 H、醗酵種 T の2種類の醗酵種を用いた。

2.1 生種の調製方法

醗酵種をパンの発酵に用いられる状態まで活性化させたものを生種という。調製方法を下記に示す。

1L ビーカーに醗酵種の元種 300g に量り取る。30 に調整した温水 600ml を加え、水分が全体に行き渡るよう攪拌する。ビーカーの口をラップで覆い、清潔な爪楊枝でラップに数カ所穴を開け、28 で 24 時間発酵させた。発酵終了後、4 に 18 時間静置し生種の状態を安定させ、その後のパン製造に使用した。

2.2 試験用パンの調製方法

2.2.1 角食パン

小麦粉 100 に対し 7 の比率で生種を添加して、定法により角食パンを製造した。原材料は小麦粉、食塩、上白糖、無塩バターを用いた一般的な食パンの配合とした。焼成後、1.5 時間室温で放冷し後、ポリ袋に入

れて室温で一晩保存したものを分析の試料とした。

2.2.2 山型パン

小麦粉 100 に対し 7 の比率で生種を添加して発酵させた。原材料は、小麦粉、食塩のみとし、定法により山型パンを製造した。焼成後、1.5 時間室温で放冷した後、ポリ袋に入れて室温で一晩保存したものを分析の試料とした。

2.2.3 分析用試料の調製

パンは、15mm の厚みにスライスし、外周から 15mm ずつ切り落としたパンの中心部分、内相(クラム)を分析試料とした。

2.3 成分分析

パンの香気成分、アミノ酸、有機酸について測定を行った。香気成分は、ガスクロマトグラフ質量分析計(日本電子(株)製、GC-mate BU20 型)を用い、表 1 により、香気成分の抽出及び分析を行い、トータルイオンクロマト(TIC)の値で成分量の比較を行った。

アミノ酸及び有機酸は、水抽出、除たんぱく後、アミノ酸は全自動アミノ酸分析計(日立工機(株)製、L-8500)で、有機酸はカルボン酸分析計(東京理化学器械(株)製、S-3000)でそれぞれ測定した。

表 1 生種及びパンの香気成分の分析条件

サンプル	パン内相 1g+蒸留水 5ml / 20ml容バイアル
抽出条件	SPME(DVB/Car/PDMS, 2cm) 37 ,10min保温後、37 ,20min 抽出
GC-MS条件	
装置	JOEL GC-mate BU20
カラム	HP-INNOWax 0.25 μm×60m×0.5mm
GC条件	
加熱脱着	250 ,10min、スプリットレス
	初発 40 ,1min, 8 /min, 200 ,20min
MS条件	Scan 17~500mz

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

** 有限会社ホシノ天然酵母パン種

3 結果及び考察

3.1 パンの成分分析値の比較

角食パン及び山型パンの内相(クラム)について、成分分析値の主成分分析を行った。累積寄与率は第2主成分までで86.18%となっていた。第1主成分をX軸、第2主成分をY軸とした主成分スコアプロット図1に示す。

X軸である第1主成分はプラス側にいくほどアミノ酸全般が多いという特徴を表し、マイナス側は、コハク酸、フェニルエチルアルコールが多いという特徴を表していた。Y軸である第2主成分は、プラス側が吟醸香の一種であるカプロン酸エチルやカプリン酸エチルなどのエステル類、酢酸が多く、エステル類の元となるアルコール類(イソアミルアルコール、エタノール)も多い傾向があった。また、バター臭のジアセチル、ヨーグルト臭のアセトインが多いという特徴があることを表している。

発酵種Hは、角食、山型パン共に、X軸のプラス側に位置しており、パンのアミノ酸が多くなるという特徴がみられた。発酵種Tは、Y軸のプラス側に位置しており、エステル類が多い傾向が見られた。パンの種類では、角食パンの方がエステル臭等、香り成分全

般が高く、山型パンでは、リンゴ酸、乳酸等が多いという特徴がみられた。

発酵力の高い発酵種Tでは、分子量の比較的低いアルコール類や酢酸が多く出ること、エステル系の香りの高いパンとなっているものと思われる。

一方、発酵種Hでは、アルコール発酵が遅い分、プロテアーゼ系の酵素反応がアルコールで阻害を受けて停止するまでの時間が長くなると考えられる。そのため、酵素の働きでアミノ酸が増加するものと考えられた。

4 おわりに

酵母の異なる発酵種の特徴を明らかにするために、発酵種で製造したパンの成分分析及び統計解析を行った。その結果を主成分分析でデータを集約することにより、発酵種で製造したパンの特徴について、図により視覚的に表現することができた。

参考文献

- 1) 山野：食品工業, Vol.51 No.2 p34(2008)
- 2) 相島：化学と生物, vol.46, 11, p791(2008)
- 3) 岩倉：食品工業, Vol.48 No.2 p28(2005)

第2主成分のプラス側

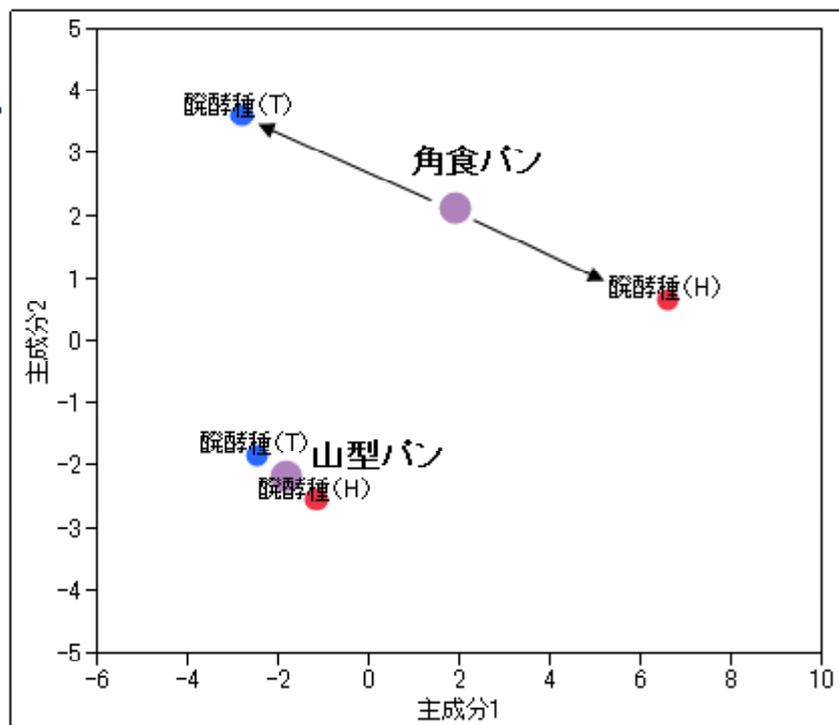
【数値の高い項目】

- ▶カプロン酸エチル(吟醸香)
- ▶カプリン酸エチル
- ▶ジアセチル(バター臭)
- ▶アセトイン(ヨーグルト臭)
- ▶酢酸

第2主成分のマイナス側

【数値の高い項目】

- ▶リンゴ酸
- ▶乳酸



第1主成分のマイナス側

【数値の高い項目】

- ▶コハク酸
- ▶フェニルエチルアルコール

第1主成分のプラス側

【数値の高い項目】

- ▶アミノ酸全般(14種類)

図1 パン(角食・山型)の成分分析値の主成分スコアプロット

条件等色を応用した染色処方の研究

長 英昭* 吉葉 光雄* 金井 敏夫** 井上 実**

Study on Dyeing Recipe Using Metameric Match
Hideaki CHOU, Mitsuo YOSHIBA, Toshio KANAI and Minoru INOUE

条件等色とは、分光分布の異なる2つの生地が、ある照明光源で等色であるが、別の光源下では等色でなくなる現象である。現在の染色工場における色合わせはCCM(コンピュータ・カラーマッチング)システムを用いて行われている。CCMシステムを用いて計算された条件等色の結果を、CIELAB色空間グラフの ΔE^*_{ab} (CIELAB)の色差の他に、 ΔE^*_{00} (CIEDE2000)、 $\Delta E^*_{CMC}(1:c)$ などのデータを表示するシミュレーションプログラムを開発した。また、各種照明の違いによる色彩のデモンストレーションを実施した。

Key Words : 染色, 色合わせ, CCM システム, 条件等色, 色差

1 はじめに

アパレル商品において重要な要素の一つである色彩について、色合わせ用の CCM システムを用いて条件等色の染色処方を見だし、照明光源により見え方(色彩)が異なる染色製品を積極的に生産しようとするものである。

CCM システムを応用し、照明光源の違いにより見え方が異なるような染色処方の条件(染料の種類や濃度)を見出すプログラムを開発した。

また、試作サンプルを作成し、照明の異なる条件において色彩の見え方を示すデモンストレーションを実施した。

2 研究の方法

2.1 プログラムの開発について

Java プログラム言語を用いて測色機(コニカミノルタ 分光光度計 CM-3700d)を制御し、色合わせ計算等を行う以下の3つのプログラム開発を行った¹⁾²⁾。

(1) 基本データ入力プログラム

・・・ 測色及び染料・素材データ入力

(2) CCM 計算プログラム

・・・ 3 染料指定・染料自動組み合わせ計算

(3) 色彩評価プログラム

・・・ 色差計算, 2次元・3次元グラフ表示

コンピュータ及びプログラムの主な仕様を表1に、開発に用いたコンピュータ及び測色機システムを図1に示した。

2.2 条件等色の計算について

標準染色濃度表³⁾ 1号及び3号の各色票を色見本とし、

反応染料について染料自動組み合わせ計算を行った。最初の光源はF6(蛍光灯:普通形)、視野は 10° としてCCM計算し、光源がD65(太陽光)に変更になったときの $L^*a^*b^*$ 値⁴⁾を求めた。

2.3 試染布について

染色サンプル生地として、イエロー(1A, 1C)、オレンジ(2A, 2C)、ブラウン(3A, 3C)の3組、計6枚の試染布を作成し、色彩評価プログラムで比較するとともに、蛍光灯と太陽光の下で観察した。

2.4 展示会への試作製品の出品について

展示会へ試作製品を出品し、複数の照明光源(白色蛍光灯、太陽光近似の照明、紫外線照射灯/ブラックライト)を順次当てるデモンストレーションを行った。

表1 コンピュータ及びプログラムの主な仕様

・コンピュータ	NEC VersaProR + RAM drive
・CPU	Intel Celeron 1.8GHz
・OS	Microsoft Windows 2000
・プログラム開発環境	Java 6(JDK 1.6.0_11)
・シリアルポート制御	Java Communications API
・プログラムの形式	Java アプリケーション



図1 開発に用いたコンピュータ及び測色機

* 栃木県産業技術センター繊維技術支援センター

** 金井染工株式会社

3 結果及び考察

3.1 プログラムの開発について

基本データ入力プログラムの実行画面を図2に示した。色見本、染料基礎データ、繊維素材、試染の4種類のデータの入力及び測色が可能となっている。

図3及び図4は3染料を指定してCCM計算を行った場合、図5及び図6は反応染料を指定して染料自動組み合わせ計算を行った時のプログラム実行画面と計算データの例である。



図2 基本データ入力プログラムの実行画面

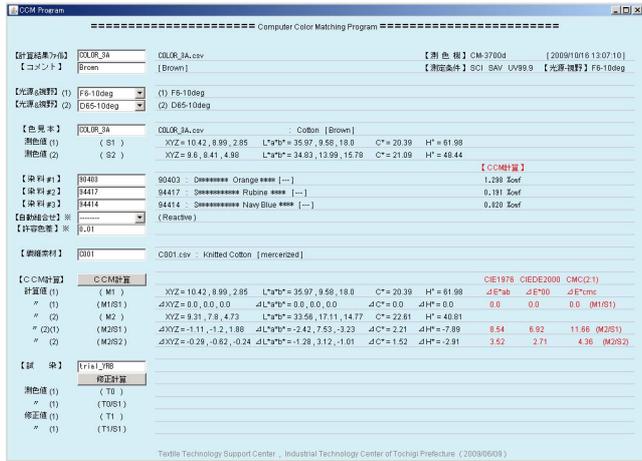


図3 CCM計算プログラム(3染料指定)

[ファイル名]	COLOR_3A
[光源&視野]	F6-10° D65-10°
[色見本サンプル]	COLOR_3A Cotton
XYZ	10.42 8.99, 2.85
L*a*b* C* H°	35.97, 9.58, 18.00, 20.39, 61.98
[素材データ]	C001 Knitted Cotton
[CCM計算]	(% w. f.)
90403	C*** F Orange ** 1.298
94417	S*** Rubine *** 0.191
94414	S*** Navy Blue *** 0.820

図4 CCM計算結果(3染料指定, 抜粋)

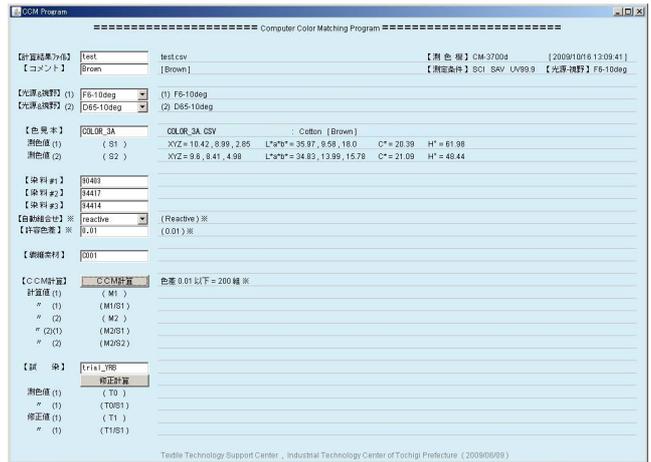


図5 CCM計算プログラム(染料自動組み合わせ)

[組み合わせ] 染料#1, 染料#2, 染料#3, #1, #2, #3
No.0115 94401, 94410, 94417, 7.281, 1.064, 1.453
No.0117 94401, 94410, 94419, 6.645, 1.535, 0.259
No.0089 94401, 94408, 94410, 6.408, 1.762, 1.268
No.0078 94401, 94407, 94410, 6.510, 1.573, 1.488
No.0145 94401, 94415, 94417, 7.002, 0.385, 1.209
No.0141 94401, 94414, 94417, 6.977, 0.464, 1.204
No.0251 94402, 94410, 94417, 0.121, 1.280, 1.207
.....
色差 0.01 以下 = 200 組
計算時間 12 sec.

図6 CCM計算結果(染料自動組み合わせ, 抜粋)

3.2 条件等色の計算について

標準染色濃度表1号及び3号の各色票を色見本とし、反応染料について染料自動組み合わせ計算を行い、光源がD65に変更になったときのL*a*b*値を求め、図7及び8にプロットした。なお、このときのディスプレイ画面上の色彩表示は、小林⁵⁾の色再現の方法によった。

赤みの黄色(オレンジ系)や茶(ブラウン系)の色が、また、濃い色彩の方(1号)が淡い色(3号)の方より比較的広い範囲のプロットを示しており、これらの色彩の方が照明光源の違いによる効果が大きいと思われる。

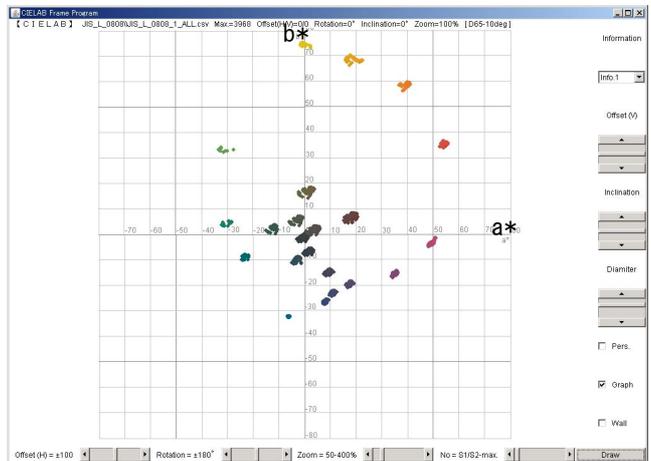


図7 条件等色の計算結果(標準染色濃度表1号, a*b*面)

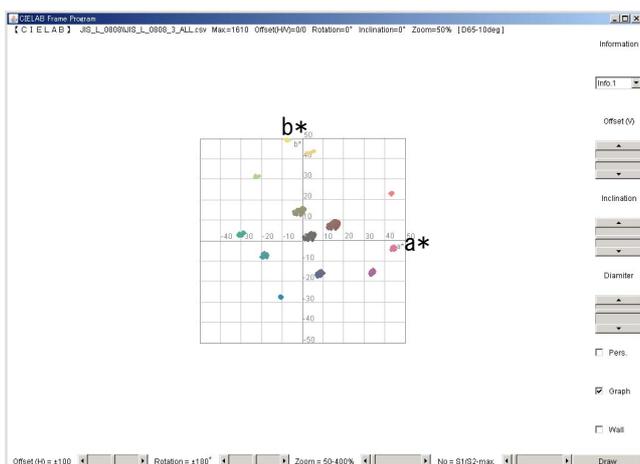


図8 条件等色の計算結果(標準染色濃度表 3号, a*b*面)

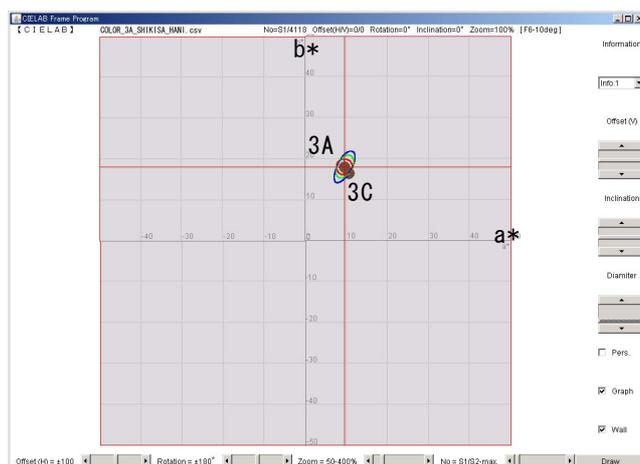


図9 色彩評価プログラム(2次元グラフ, a*b*面, F6-10°)

3.3 試染布について

イエロー(1A), オレンジ(2A), ブラウン(3A)の3つの試染布について計測したマンセル表色系⁶⁾の値(色相:Hue, 明度:Value, 彩度:Chroma)及び系統色名⁷⁾を表2に示した。また, それらの試染布とF6-10°で色合わせし, 異なる染料の組み合わせで染色した生地(1C, 2C, 3C)についても併せて表2に示した。

さらに, これらの試染布のF6-10°及びD65-10°によるL*a*b*, ΔC^*ab , ΔH^*ab , ΔE^*ab (CIELAB)⁸⁾などの値を表3, 4に示した。色の違いを数値の大ききさで示す色差の計算式は ΔE^*ab が基本であるが, 最近では人間の視感に近づけるために改良された新しい色差式である $\Delta E00$ (CIEDE2000)⁸⁾, $\Delta E^*cmc(1:1)$ ⁸⁾などが提案されている。これらも併せて示した。

表2 試染布のマンセル表色値と系統色名

試染布	色相	明度	彩度	系統色名
1A	9.99 YR	7.24	13.23	あざやかな赤みの黄
1C	0.74 Y	7.26	13.56	あざやかな赤みの黄
2A	5.43 YR	6.26	13.77	あざやかな黄赤
2C	6.18 YR	6.37	14.06	あざやかな黄赤
3A	7.66 YR	3.65	5.63	暗い赤みの黄
3C	6.91 YR	3.62	5.73	暗い黄赤

ブラウンの生地(3A, 3C)の色彩について, 2次元及び3次元のグラフを図9~13に示した。十字カーソルの中心が生地3Aであり, もう片方が生地3Cの位置である。図9(D65-10°)の色差(図中の2点間の距離)と図10(F6-10°)のそれを比較すると, 図10(F6-10°)の方が大きくなっているのが分かる。

ここで円または楕円で示したのは, ΔE^*ab , $\Delta E00$, $\Delta E^*cmc(1:1)$ のそれぞれの色差式の等しい範囲であり, 赤, 緑, 青で色分けした。3次元グラフは, 任意の倍率(~400%)で任意の方向からプロットした座標を見ることが出来るものとなっている。

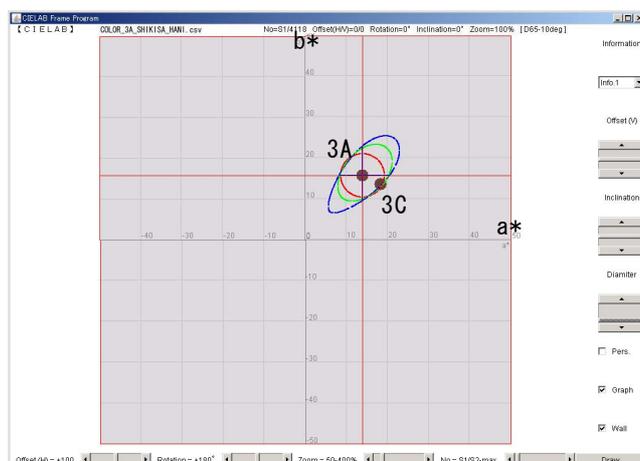


図10 色彩評価プログラム(2次元グラフ, a*b*面, D65-10°)

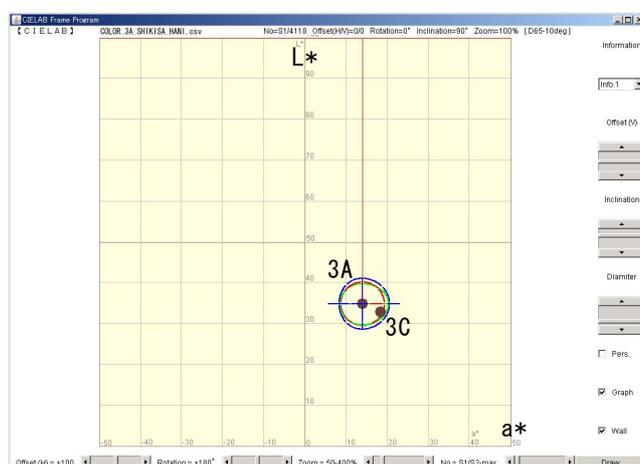


図11 色彩評価プログラム(2次元グラフ, L*a*面, D65-10°)

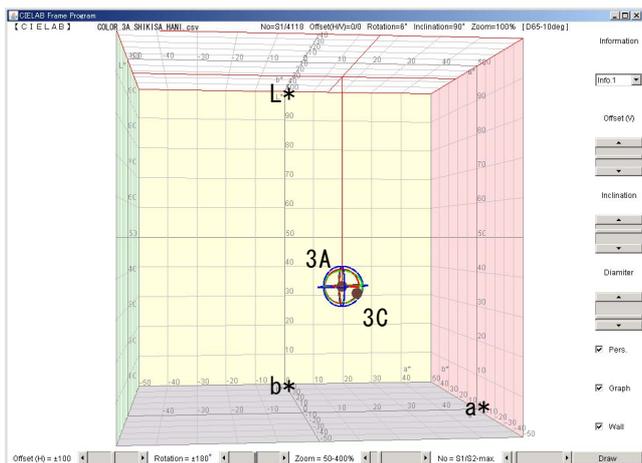


図 12 色彩評価プログラム (3次元グラフ, D65-10°)

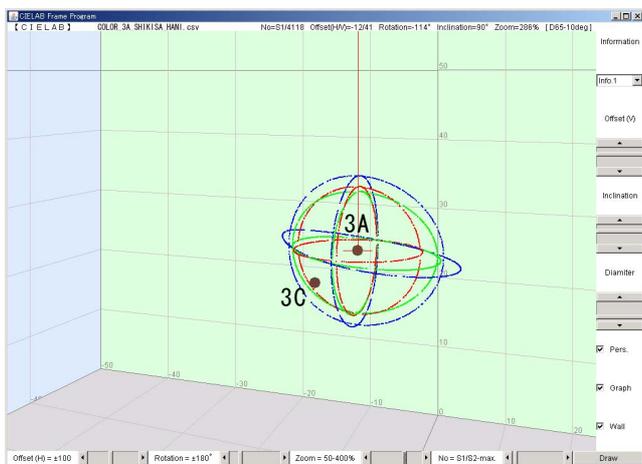


図 13 色彩評価プログラム (3次元グラフ, 拡大, D65-10°)

イエロー、オレンジ、ブラウンの3組の試染布を作成し、蛍光灯では同じ色彩に見えるが、太陽光では異なる色彩に見えることを確認した。

デジタルカメラを用いて撮影した写真を図 14 に示した。

3. 4 展示会への試作製品の出品について

東京ビッグサイトで開催された繊維総合見本市 ジャパン・クリエーション 2010 A/Wにおいて、「色変わり染色」の説明パネルと併せて試作製品を出品し、複数の照明光源(白色蛍光灯, 太陽光近似の照明, 紫外線照射灯/ブラックライト)を順次当てるデモンストレーションを行った。図 15, 16 参照。

言葉や図解だけでは難しい条件等色の効果が、一般消費者にも理解しやすいものとなっていた。



図 14 試染布(上: 蛍光灯, 下: 太陽光)



図 15 試作製品 (白色蛍光灯)



図 16 試作製品 (太陽光近似の照明)

4 おわりに

Javaプログラム言語でCCMプログラムを開発し、条件等色に関する実験を行い、以下の結果を得た。

- ΔE^*ab の色差の他に、 $\Delta E00$ 、 $\Delta E^*CMC(1:1)$ などの色差情報を表示するシミュレーションプログラムを開発した。
- 試染布の比較を色彩評価プログラムや実際の照明光源の下で実施し、条件等色の現象を確認した。
- 試作した繊維製品を展示会に出品し、各種照明の違いによる色彩のデモンストレーションを実施した。

参考文献

- 1) 山本芳人, Java による図形処理入門, 工学図書 (1998)
- 2) 村田幸男, 色彩技術ハンドブック, 総合技術センター (1990)
- 3) JIS L 0808 標準染色濃度表
- 4) JIS Z 8729 色の表示方法— $L^*a^*b^*$ 表色系及び $L^*u^*v^*$ 表色系
- 5) 小林光夫, 表色系 第5回 ”色再現・色管理・色の見え”, 日本色彩学会誌, Vol.26, No.1, P.18-29 (2002)
- 6) JIS Z 8721 色の表示方法—三属性による表示
- 7) JIS Z 8102 物体色の色名
- 8) JIS Z 8730 色の表示方法—物体色の色差

表 3 試染布の測色値 (F6-10°)

試染布	L*	a*	b*	ΔC^*ab	ΔH^*ab	ΔE^*ab	$\Delta E00$	$\Delta E^*CMC(1:1)$
1A	73.54	9.90	67.60	—	—	—	—	—
1C	72.91	7.72	71.69	3.78	2.68	4.68	1.95	2.18
2A	63.30	25.89	60.10	—	—	—	—	—
2C	64.55	24.13	65.89	4.73	3.77	6.18	2.83	3.54
3A	35.97	9.58	18.00	—	—	—	—	—
3C	35.08	10.61	16.60	-0.70	-1.60	1.96	1.58	2.57

表 4 試染布の測色値 (D65-10°)

試染布	L*	a*	b*	ΔC^*ab	ΔH^*ab	ΔE^*ab	$\Delta E00$	$\Delta E^*CMC(1:1)$
1A	68.99	18.92	59.76	—	—	—	—	—
1C	71.63	9.47	66.07	4.06	10.62	11.67	7.18	8.21
2A	59.39	38.42	53.28	—	—	—	—	—
2C	63.47	31.28	61.05	2.91	10.14	11.31	7.21	10.24
3A	34.83	13.98	15.78	—	—	—	—	—
3C	32.78	18.40	13.66	1.83	-4.55	5.32	4.16	7.06

炭素繊維製水処理用接触材の編成技術の開発(第1報)

諏訪浩史* 佐瀬文彦* 櫻井永一郎**

Development of Fabrication Technipue of Contact Materiales for Water Treatment with Carbon Fibers (1st Report)

Hiroshi SUWA, Fumihiko SASE and Eiichiro SAKURAI

水溶性サイジング剤付き炭素繊維の耐摩耗性を張力摩擦試験で評価した。その結果、炭素繊維の耐摩耗性は摩擦速度による影響は小さいが、繊維張力に大きく影響され張力の増加に伴い低下する負の相関を示した。さらに炭素繊維の耐摩耗性に及ぼす水分の影響について検討したところ、繊維束への含水により耐摩耗性が向上することが明らかとなった。

Key Words : 水処理, 炭素繊維, 摩耗, 摩擦, 編織

1 はじめに

炭素繊維を用いた水処理技術が大谷, 小島ら¹⁻⁵⁾により開発され, 現在実用を目途としたフィールド実験が様々な場所で実施されている^{6,7)}。そのなかで, 水処理に使用される接触材は, 化学繊維の芯材に炭素繊維を房状に配置した芯房構造が有効であることが明らかにされている。現在, この形態の接触材は, 組紐機等により作製されているが, その生産性は高くない。今後, 炭素繊維を用いた水処理技術の実用化促進のためには, 接触材の生産性向上が急務となっている。ただし, 炭素繊維は編織性の指標である耐摩耗性が低いうえに, 接触材が特殊な構造であるために, 生産性に優れる織機や編機を用いての作製では, 多くの困難を伴う場合が多い。

一方, 炭素繊維には, フィラメントを集束するためのサイジング剤が使われており, その性能が編織性を左右する。水処理用の炭素繊維は, 一般的な炭素繊維とは異なり水溶性サイジング剤が使われているが, その編織性は明らかにされていない。また近年では, 水中での分織性の向上や環境負荷低減のため, サイジング剤の使用量を少なくする傾向にあり, これにより編織性も低下する傾向にある。

本研究では, 水溶性サイジング剤を使用した炭素繊維の編織条件を明らかにするため, その耐摩耗性を張力摩擦試験により評価し, 摩擦速度, 繊維張力および

繊維束への含水が耐摩耗性に及ぼす影響について検討した。

2 研究の方法

2.1 試料

試料には東邦テナックス(株)製の水処理用に調製された炭素繊維 Tenax-J HTS40 を用いた。表1に試料の特性を示す。この試料は直径 $7\ \mu\text{m}$ のフィラメント 12,000 本が水溶性サイジング剤により集束されたものである。サイジング剤の付着量は 0.8wt% だった。

表1 試料特性

炭素繊維 (東邦テナックス Tenax-J HTS40)
引張強度 (MPa) : 4,200
引張弾性率 (GPa) : 240
フィラメント数 (本) : 12,000
フィラメント直径 (μm) : 7.0
密度 : 1.76

2.2 摩擦試験

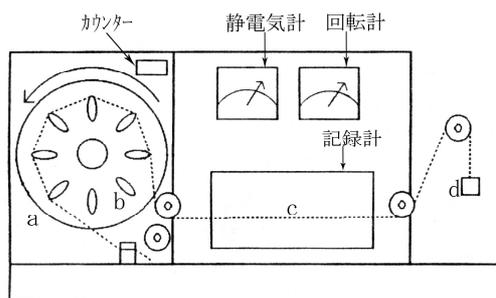
摩擦試験には蛭田理研(株)のたて糸抱合力試験機を用いた。図1に本試験機の概観図を示す。耐摩耗性は回転する円盤(a)に取り付けられたアルミナ製摩擦端子(b)により試料(c)を荷重(d, 張力)下で摩耗損傷によって, 試料が切断するまでに円盤の回転した数(破断摩擦回数), 又は特定回数摩擦した後の試料の重量変化(摩耗量)をもって評価した。なお摩擦端子を固定した円盤の回転速度(摩擦速度)および試料に与える

* 栃木県産業技術センター 繊維技術支援センター

** (有)櫻井医科器研究所

荷重は任意に設定できる。今回、摩擦速度 58cm/sec (円盤の回転速度 60rpm), 張力 1.98N を基本条件とし測定した。なお、破断摩擦回数の摩擦速度依存性, 張力依存性の測定では摩擦速度, 張力を変化させ測定した。

摩耗量は摩擦試験後の試料をイオン交換水に約 1 分間浸漬し, 損傷した繊維を除去した後に, 105 °C で 2 時間乾燥し, ついで 20 °C ・ 65 % で 24 時間調整後の重量と, 同様の操作をした摩擦試験前の試料との重量比から求めた。



a: 回転円盤 b: アルミ製摩擦端子 c: 試料 d: 荷重

図 1 摩擦試験機の概観

3 結果及び考察

3. 1 摩擦速度と張力

試料の耐摩耗性に及ぼす摩擦速度および張力の影響を検討するため, 試料の破断摩擦回数を測定した。図 2 に破断摩擦回数と摩擦速度の関係を示す。破断摩擦回数は, 摩擦速度が早くなると低下の傾向を示すものの, その幅は小さく, 破断摩擦回数の摩擦速度依存性が低いことが明らかとなった。

図 3 に破断摩擦回数と張力の関係を示す。破断摩擦回数は張力と高い相関を示し, 張力の増加により急激に低下することが明らかとなった。これは, 実際の編織においても繊維に掛かる張力をできるだけ小さく保持することが好ましいことを示している。

炭素繊維は生産速度が早くなると, 編織がより困難になることが知られている。これは生産速度の向上により衝撃的な過大張力が繊維に掛かるためであり, 摩擦速度上昇の影響は少ないと考えられる。

3. 2 水分の影響

試料の耐摩耗性に及ぼす水分の影響を検討するため, 含水試料を調製し, 未処理試料と比較した。含水試料は, 摩擦試験の直前に試料をイオン交換水に数秒間浸漬することで, サイジング剤を水に置換し調製した。なお含水率は繊維重量に対し約 40wt % だった。

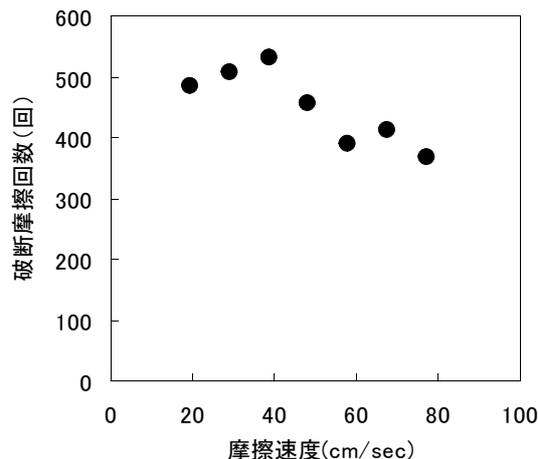


図 2 破断摩擦回数と摩擦速度の関係 (張力 1.98N)

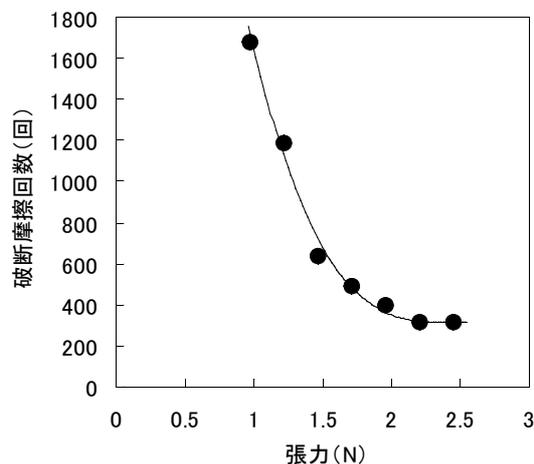


図 3 破断摩擦回数と張力の関係 (摩擦速度 58cm/sec)

図 4 に含水試料および未処理試料の破断摩擦回数と張力の関係を示す。含水試料の破断摩擦回数は, 高張力下では未処理試料に比べ高い値を示すが, 1.5N 未満でその関係は逆転する。これは時間経過による含水量の変化による影響と考えられる。すなわち, 高張力下では摩擦回数の少ない段階つまり短時間で破断に至るため, 破断時でもある程度含水しているのに対し, 低張力下では摩擦回数が多く試験時間も長くなり, 蒸発や物理的に含水量が減少するためにこのような結果となったと考えられる。なお含水処理後の試料はサイジング剤が水に置換されているために, サイジング剤の摩耗防止効果は作用しない。また, 図 5 に含水試料および未処理試料の破断摩擦回数と摩擦速度の関係を示す。含水試料の破断摩擦回数は, 摩擦速度 50cm/sec

以上ではほぼ一定を示すのに対し、40cm/sec 以下では減少傾向を示す。これは摩擦速度の低速化で摩擦時間が長くなるために、前述した蒸発等により含水量が減少したためと考えられる。含水試料の破断摩擦回数の摩擦速度依存性は、未処理試料と同様に低いと言える。

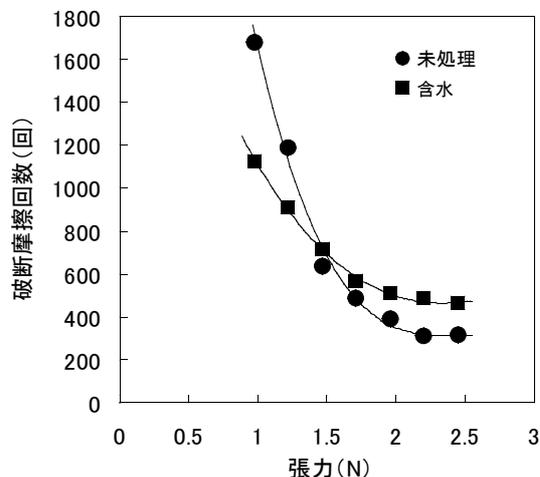


図4 含水試料および未処理試料の破断摩擦回数と張力の関係（摩擦速度 58cm/sec）

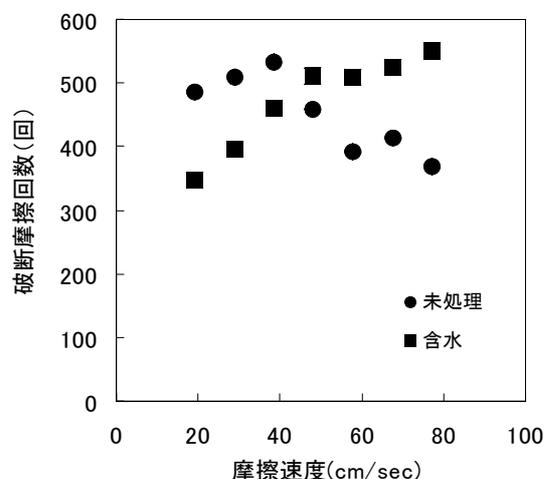


図5 含水試料および未処理試料の破断摩擦回数と摩擦速度の関係（張力 1.98N）

含水が十分な状態の試料の耐摩耗性を評価するため、摩擦回数 200 回までの試料の摩耗量変化を測定した。図6に含水試料および未処理試料の摩擦回数と摩耗量の関係を示す。含水試料が未処理試料に比較し優れた耐摩耗性を示した。これらの結果は、含水により試料の摩擦係数が低下したことや、集束性を保持した状態でフィラメントの移動が可能になり、繊維束の柔軟性が向上した影響と考えられる。

炭素繊維のサイジング剤を水で置換することで、その耐摩耗性が向上することが明らかとなった。実際の編織では数%の摩耗が問題となるため、含水によりこれが解決できれば編織性の向上に有効と考えられる。

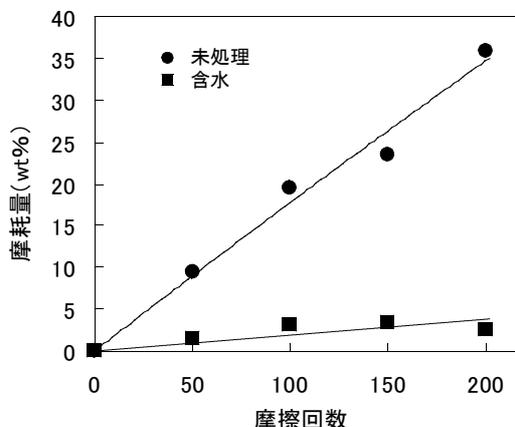


図6 含水試料および未処理試料の摩擦回数と摩耗量の関係（摩擦速度 58cm/sec, 張力 1.98N）

4 おわりに

水溶性サイジング剤付き炭素繊維の耐摩耗性を張力摩擦試験で評価した。

その結果、炭素繊維の耐摩耗性は摩擦速度による影響は小さいが、繊維張力に大きく影響され張力の増加に伴い低下する傾向を示した。さらに炭素繊維の耐摩耗性に及ぼす水分の影響について検討したところ、繊維束への含水により耐摩耗性が向上することが明らかとなった。

謝辞

本研究の遂行にあたり御指導・御助言を頂いた群馬工業高等専門学校小島昭特命教授に感謝致します。

参考文献

- 1) 大谷杉郎：繊維学会，Vol.57，No.6(2001)，168-172
- 2) 大谷杉郎：繊維学会予稿集，Vol.55，No.3(2000)，5-8
- 3) 小島昭，佐藤誠，山田徹郎：炭素，No.187，(1999)，101-108
- 4) 小島昭，松本寿美，大谷杉郎，上石洋一：繊維学会予稿集，Vol.55，No.3(2000)，69-70
- 5) 小島昭，佐藤誠：材料，Vol.35，No.6(1998)，25-32
- 6) 小島昭：化学，Vol.64，No.1(2009)，17-20
- 7) 小島昭，福岡裕典：繊維機械学会誌，Vol.62，No.12(2009)，715-719

ナノ粒子分散機能性コンポジットの液相合成

佐伯 和彦* 小沢 清**

Preparation of Nanoparticles Dispersed Functional Composites by Liquid-Phase Reaction Method

Kazuhiko SAEKI and Kiyoshi OZAWA

層状複水酸化物(LDH)をホストにして、その層間に水溶性チタン錯体のインターカレーションを試みた。Zn型LDH(Zn-Al LDH)及びMn型LDH(Mn-Al LDH)において、層間へのインターカレーションが確認できた。次に、これらの複合体の焼成による水溶性チタン錯体の酸化分解から酸化チタンの生成を行った。これらの複合体を水溶液中でLDHへの再構築を行った結果、Zn-Al LDHにおいて再構築が可能となった。この再構築したLDHについて光吸収特性及び光触媒能の評価を行った。

Key Words: 層状複水酸化物, 水溶性チタン錯体, インターカレーション, 光触媒

1 はじめに

粒子の合成は気相または液相中で行われるが、液相中における合成は、粒子同士の凝集を回避でき、粒子サイズのコントロールが比較的容易であり、さらに合成方法が簡易であるため大量生産に適した手法等の様々な利点をもつ。また、機能性を有した材料のナノコンポジットは、基礎研究のみならず触媒、電池といった応用の分野でも重要な研究対象である。

本研究においてもこの液相反応の利点を利用したナノコンポジットの開発を行う。本研究では、酸化チタンナノコンポジットを得るために液相合成を試みた。

酸化チタンは光触媒機能を有するため¹⁾、この特性を利用した環境浄化材料に利用されている²⁾。光触媒の高効率化のために、可視光の有効利用³⁾、及び微粒子化による表面積の増大等の検討が行われている。

本研究では酸化チタンの前駆体として、水溶液中で安定な水溶性チタン錯体を用いることにより特別な環境を必要としない水溶液中での合成を行った。

コンポジットのためのホスト材料として、層状複水酸化物⁴⁾を用いた。層状複水酸化物は層間にイオン交換可能な陰イオンを有しており、有害イオンの除去、及び機能性物質の担体とした検討が行われている。本研究では、層状複水化合物の層間に水溶性チタン錯体のインターカレーションを行った。この複合体の焼成による酸化により酸化チタンの生成を試み、光吸収特性及び光触媒能の評価を行った。

2 研究の方法

2.1 水溶性チタン錯体/層状複水酸化物複合体(TC/LDH)の調製

LDHの合成は、2価の金属であるZn、Mn及びNiの硝酸塩を用いた。3価の金属にはAlの硝酸塩を用いた。この2価の硝酸塩1MとAlの硝酸塩0.33Mの混合水溶液を水溶性チタン錯体(TC)の水溶液中に滴下することによってLDHの層間に水溶性チタン錯体を取込んだ。この混合水溶液中の2価の金属と3価の金属の比は、3:1とした。水溶性チタン錯体には、ペルオキソクエン酸チタン錯体を用いた。合成中の溶液のpHはアンモニア水を用いて8に調製した。また溶液温度は40℃とした。生成物を吸引ろ過より分離し、純水で洗浄した後、60℃で24時間乾燥して生成物を得た。

2.2 酸化チタンコンポジットの作製及び光触媒能

TCを取込んだLDHを電気炉で所定の温度で焼成し、TCの酸化分解によって酸化チタンの生成を行った。

この焼成複合体からLDHへの再構築は、焼成複合体を純水中に24時間、常温で静置後、ろ過して生成物を得た。

生成物の評価は、X線回折測定、熱分析及び透過型電子顕微鏡により行った。

再構築したLDHの光触媒能の評価は、メチレンブルー(MB)水溶液に試料を投入し、紫外線を照射して、MBの分解を調べることによって行った。0.1mMのMB水溶液中に試料を0.5g投入し、攪拌しながら、所定時間紫外線ランプを用いて紫外線を照射した。所定の時間ごとに採取したMB水溶液の吸光度を紫外可視分光光度計を用いて測定した。測定波長はMBの最大吸収波長の665nmの吸光度を測定した。

3 結果及び考察

3.1 LDHのキャラクタリゼーション

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

** (独)物質・材料研究機構

Zn 型, Mn 及び Ni 型の LDH 及び TC との複合体の XRD 図をそれぞれ, 図 1, 図 2 及び図 3 に示した。比較として, TC を取込まないで合成した LDH も示した。この場合は層間に硝酸イオン (NO_3^-) が存在する。

比較用として示した層間イオンが硝酸イオンの LDH は, Zn, Ni, Mn とともに LDH が生成した。TC との複合体では, Mn 型は LDH が生成せず, Zn 型及び Ni 型において LDH が生成した。XRD 図よ

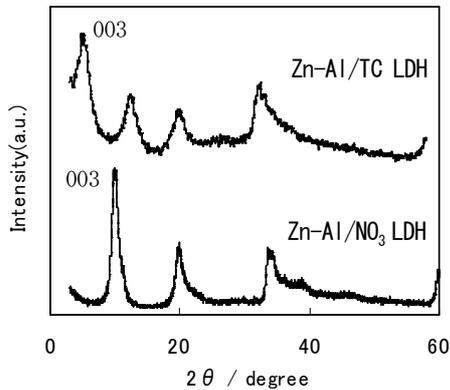


図 1 Zn 型 LDH の XRD 図

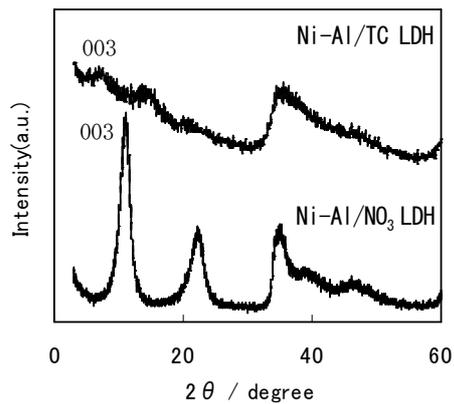


図 2 Ni 型 LDH の XRD 図

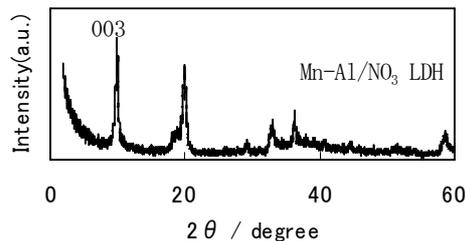


図 3 Mn 型 LDH の XRD 図

表 1 LDH の底面間隔

	Zn-Al LDH		Ni-Al LDH		Mn-Al LDH	
層間イオン	NO_3^-	TC	NO_3^-	TC	NO_3^-	— ^a
底面間隔 (nm)	0.77	1.15	0.80	1.16	0.89	— ^a

^a: TC との複合体は生成せず。

り TC を層間に取込んだことにより, 003 面の底面反射が低角度側に移動しているのが確認できる。また, 表 1 に 003 面の底面間隔の値を示したように層間隔が大きくなった。

TC を層間に取込んだ LDH の熱特性を調べるために, Zn-Al/TC LDH の熱分析を行った結果を図 4 に示した。380°C 付近に発熱ピークと重量減少がみられ, 層間に取り込んだ TC の酸化分解によると考えられる。また, Mn-Al/TC LDH についても同様な熱的挙動を示した。

図 5 に Zn-Al/TC LDH を 500°C で焼成した焼成体の TEM 観察の結果を示した。矢印で示したように酸化チタンの結晶と考えられる約 5nm の粒子が観察される。

この熱分析をもとに, TC を取り込んだ複合体の焼成温度は, 500°C として酸化チタンの生成を行った。この焼成により担体である LDH は, 図には示さなかったが, XRD 測定の結果アモルファ

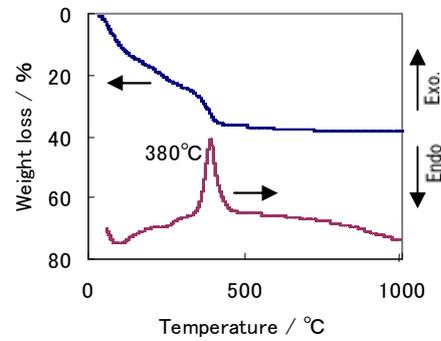


図 4 Zn-Al/TC LDH の熱分析

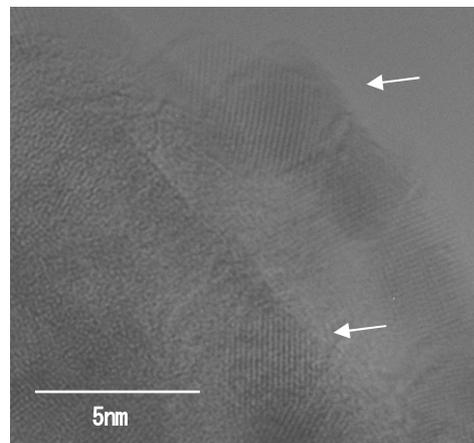


図 5 Zn-Al/TC LDH 焼成体の TEM 観察結果

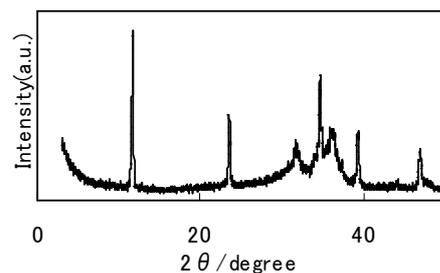


図 6 再構築 Zn 型 LDH の XRD 図

スであった。しかし、触媒等の利用をする場合は安定な担体望ましい。LDHは焼成後のアモルファスな状態から、水溶液中で放置すると、再度、LDHが構築される特性がある。この特性を利用して、アモルファスな単体からより安定なLDHの担体とすることを試みた。

その結果、Zn型のみがLDHを再構築し、図6のとおりLDHの回折パターンを示した。しかし、Ni型で再構築されなかった要因については、今後検討が必要と考えられる。

Zn型の再構築されたLDH(Zn-Al/Ti LDH)の紫外可視分光光度計による測定結果を図7に示した。比較のためにTCを取り込んでいないZn-Al-NO₃ LDHも示した。Zn-Al-NO₃ LDHでは紫外部も含めて全波長領域で吸収はみられない。一方、Zn-Al/Ti LDHの方は、紫外部の吸収が見られることから、酸化チタンの吸収によるものと考えられる。

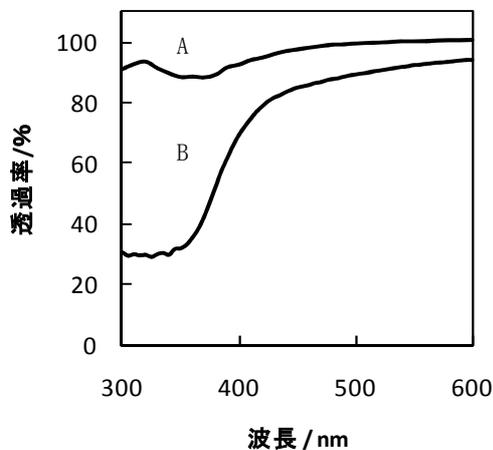


図7 光吸収測定
A: Zn-Al/NO₃ LDH, B: Zn-Al/Ti LDH

3.2 光触媒能評価

再構築により得られたZn-Al/Ti LDHの光触媒試験の結果を図8に示した。また、比較用に市販されているアナターゼ型の酸化チタンの結果も示した。Zn-Al/Ti LDHはMBを分解する光触媒能を有するものの、市販の酸化チタンに比べ、その能力が低いことが分かった。光触媒能の向上が今後の課題であり、担持酸化チタンの結晶性の向上等の検討が必要と考えられる。

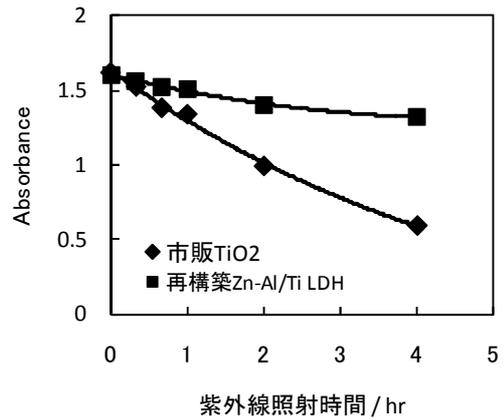


図8 光触媒評価試験結果

4 おわりに

液相反応を利用した機能性ナノコンポジットの作製において、酸化チタンの前駆体の水溶性チタン錯体をLDHの層間へ取り込みを試みた。Zn型及びNi型LDHにおいて取り込みがされた。この複合体を焼成し、水溶液中でLDHへの再構築を試みた結果、Zn型で再構築が可能となった。この再構築LDH複合体は光触媒能を有していることが分かった。

参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honnda, *Science*. 238, 37 (1972)
- 2) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, H. Honda, *Nature*. 277, 633 (1979)
- 3) S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* 123, 126 (1986)
- 4) S. Tomita, *Gypsum and Lime*, 187, 47 (1983)

トーシヨンレース機による4軸織物組織の開発

堀江 昭次* 二渡 一徳**

The Development of Four axis textile by The Torchonlace Machine
Shouji HORIE and Kazunori FUTAWATARI

トーシヨンレースの柄組織(3軸織物組織に相当)を基に4軸織物組織を設計して組織図を作成した。トーシヨンレース機の96スピンドルの内1本をよこ糸専用として4軸織物組織を構成した。この組織図を基に編成データに変換してトーシヨンレース機で4軸織物組織を筒状レースと平面レースの2種類編成をした。その結果、筒状のレースでは組織の斜行が起り、両方のレースともに編成時間が長くなってしまった。これらの問題を解決するためによこ糸専用スピンドルを2本使用した組織を作成し、それを基編成データ変換して、レース編成を行った。その結果、組織の斜行は解決され、編成時間も短縮された。また、画像と材料試験機を使って4軸織物組織の評価を行った。

Key Words: トーシヨンレース機, 4軸織物組織

1 はじめに

現在、トーシヨンレース機では柄組織¹⁾として3軸織物組織に相当する組織の編成を行っているが、4軸織物組織に相当する組織の編成は行われていない。4軸織物は専用の大型織機を使用しての生産は行われている。本研究では、柄組織によこ糸を1本加える組織を作成することにより通常のトーシヨンレース機で編成可能な4軸織物組織の作成をその評価方法の確立を目的に研究を行った。

2 研究の方法

2-1 4軸織物組織図の作成

トーシヨンレースの3軸組織(柄組織 たて糸と斜め2方向の糸で構成)を基に、それに1本よこ糸を挿入して4軸とする原理で、4軸織物組織図の作成を行う。

2-2 レースの編成

作成した4軸織物組織図を編成データに変換してトーシヨンレース機で編成を行う。編成されたレースの問題点を抽出して、適宜修正を加えて新たな組織図作成とレースの編成を行う。

2-3 レースの評価

編成したレースを評価する方法の確立を行う。特に従来の織物組織に対する優位性を示すことの出来る試

験方法の確立を図る。

3 結果及び考察

3-1 4軸組織図の作成

トーシヨンレースで4軸組織を編成する場合、1本のスピンドルをよこ糸専用とする必要がある。そのため組織としては、従来トーシヨンレースで柄組織とされていた3軸組織を基本として、それによこ糸専用のスピンドルの動きを組み合わせることで組織を作成する。そのための組織図を作成した。2軸から4軸までの組織の考え方を図1~3に示す。

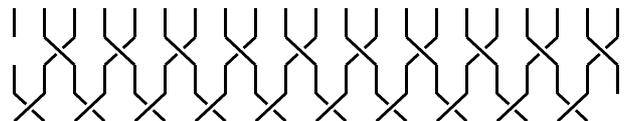


図1 2軸組織



図2 3軸組織

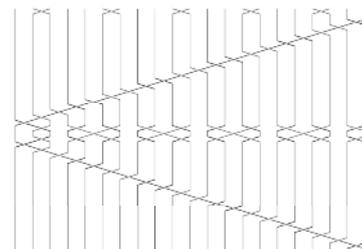


図3 4軸組織

* 栃木県産業技術センター繊維技術支援センター

** 二渡レース株式会社

作成した4軸組織図は、21スピンドル用、96スピンドル用の平面レース及び96スピンドル用の筒状レースの3種類で、完全組織になるには平面レースでは21スピンドル用が23枚、96スピンドル用が97枚となり、筒状レースでは4848枚が必要となった。筒状4軸の編成には、ダミー（実際には糸を仕掛けないスプリング）が3本必要となるため、これが最初のセット位置に戻るまで（完全組織となるため）の必要枚数として4848枚を要する組織となった。

3-2 レースの編成（1回目）

作成した組織図を編成データに変換してトーションレース機によるレース編成を表1の条件で行った。

表1 編成条件

使用機械：トーションレース機（SKM-96/45-NC）
使用糸：筒状 綿糸 20 / 3
平面 PE #50（4本引き揃え）
糸張力：100g
巻取速度：0.12mm / rev（最低速）

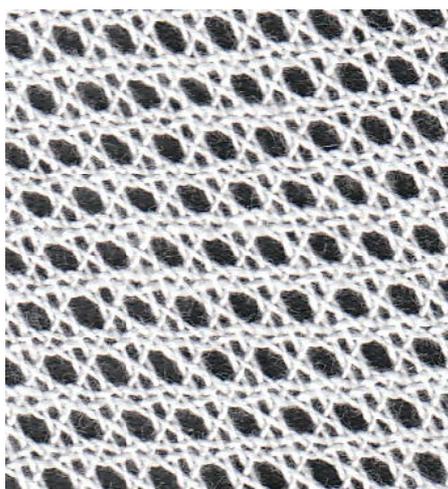


図4 筒状レース

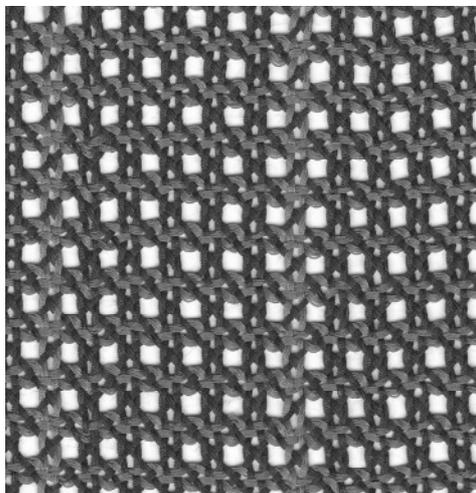


図5 平面レース

平面レースでは21スピンドル、96スピンドルともに組織的には問題なく編成することができた。筒状レースでは組織全体が斜行するレースとなってしまった（図4）。また、平面レース・筒状レースともに編成時間が長くかかってしまい、効率的なレース編成が難しいことがわかった。これらの問題の解決が必要であり、そのために新たな方法による組織図を作成することにした。

3-3 よこ糸専用スピンドルを2本とする方法

3-2で明らかになった問題点の解決方法としてよこ糸専用スピンドルを2本使用して組織図を作成することにした。その結果、組織の完全枚数として平面レース・筒状レースともに51枚となった。

3-4 レースの編成（2回目）

本編成に入る前に予備試験を行い、斜め糸角度ができるだけ45°に近づくように巻取速度を変化させて角度調整を行った。その結果、0.30mm / rev付近の巻取速度で約45°の角度となり、巻取速度を設定した。それ以外の条件は表1と同じとした。

糸はポリエステルを使用して筒状及び平面レースの2種類を編成した。よこ糸に2本のスピンドルを使用することによりレースの編成速度は速くなり、より効率的なレース編成が可能となった。筒状レースで見られた組織の斜行も無くなった。問題点としてはよこ糸が交錯する箇所では他の箇所とは違う組織になってしまうことが上げられる。図6に平面レースの編成状態を示す。

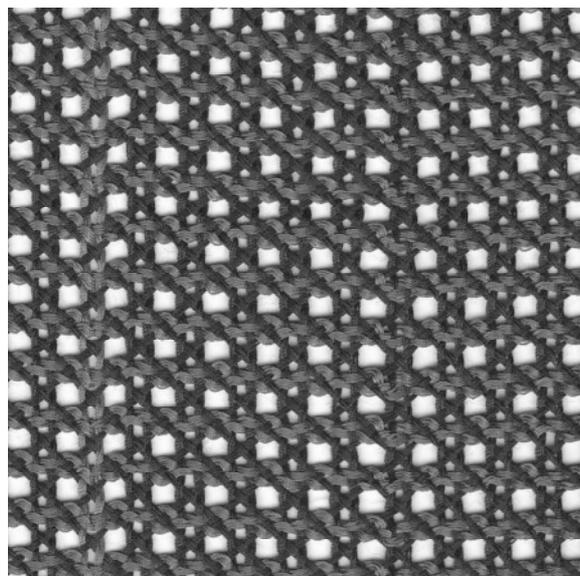


図6 よこ糸2本使用

編成速度が速くなることにより、編成時間も短縮されたが、よこ糸を2本使用したときの編成速度毎のレースの編成時間と編成量の関係は表2に示すとおりである。

表2 巻取速度と編成量（よこ糸2本）

巻取速度 (mm/rev)	編成量 (mm/min)
0.20	17.9
0.25	22.0
0.30	26.3

3-5 レースの評価

3-5-1 画像による評価

編成した4軸レースを拡大した写真画像により評価を行った。

よこ糸が1本のレースでは、よこ糸の角度が理想的である45°よりも大きな角度になっている。トーションレース機の最低速の巻取速度での編成なので今回編成したレース巾（約11cm）の場合、この角度が限界であると考えられる。

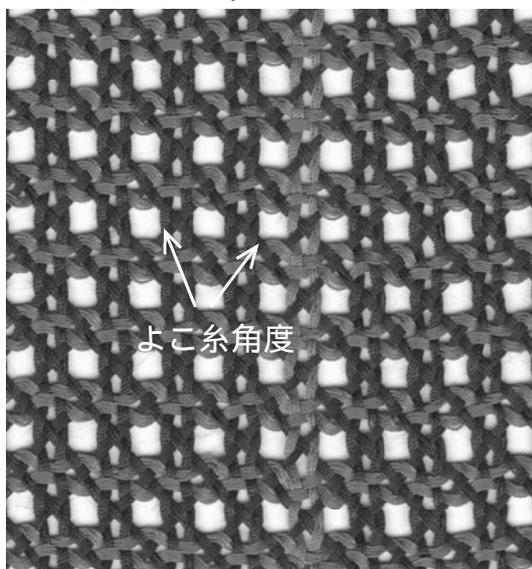


図7 よこ糸1本の斜め糸角度

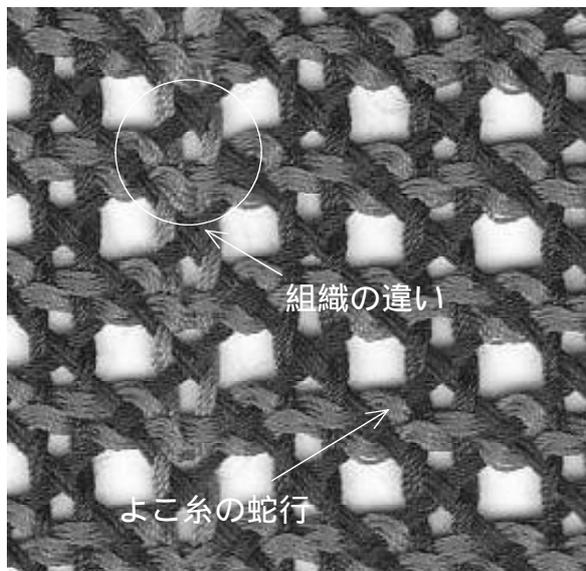


図8 組織に違いと糸の蛇行（よこ糸2本）

よこ糸を2本使用したレースでは、よこ糸同士が交錯する箇所では他の箇所との組織の違いと弛みが見られる。

また、どちらのレースにもよこ糸が蛇行していることが確認できる。これらのことがレースの物性に問題となることが考えられる。特に糸の蛇行は、よこ方向の伸びを大きくしてしまうと考えられる。

3-5-2 材料試験機による評価

材料試験機を使用して今回編成したレースの物性について試験を行った。

試験条件は表3のとおりである。よこ糸を1本使用したレースと2本使用したレース、さらに2軸組織との比較も行うため、トーションレース機で編成した2軸組織についても試験を行った。

表3 試験条件

材料試験機：インストロン
 ロードセル：5KN
 つかみ間隔：5cm
 引張速度：10mm/min

各試験片は、引張方向の糸が10本になるように調整し、それぞれ5回試験を行った。4軸組織の特徴としては従来の2軸組織と比較して、たて・よこ・斜め方向のすべてで均等な物性を示すことが期待される。この優位性を確認することのできる評価方法として材料試験機による引張強さ及び伸び率試験を行い、単位加重（N）あたりの伸び量（mm）を測定した。図9に試験片形状を、図10に材料試験機に試験片を装着した状態をそれぞれ示す。

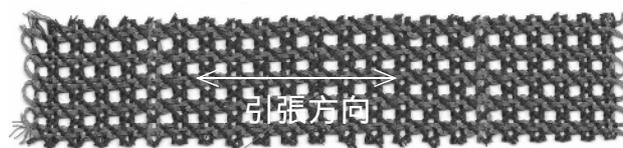


図9 試験片形状

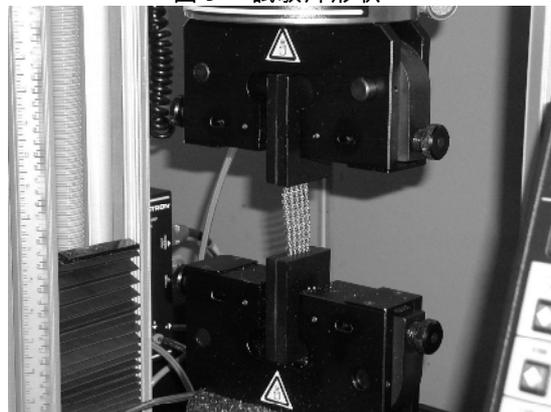


図10 試験片の装着状態

試験結果を表 4 に示す。

表 4 物性試験結果

レース種	方向	たて	よこ	斜め1	斜め2
2軸		0.053	0.053	測定不能	測定不能
4軸(1本)		0.063	0.093	0.075	0.065
4軸(2本)		0.067	0.117	0.074	0.064

単位:mm/N

よこ糸方向の伸び量が大きくなっているが、よこ糸の蛇行が影響を与えていると考えられる。また、よこ糸 2 本のレースではそれに加えて交錯箇所の弛みが伸び率に影響を与えていると考えられる。たて方向と斜め方向では大きな差はなく、よこ方向の改善が今後の課題となる。

4 おわりに

今年度は 4 軸織物組織の組織図作成とそれによる編成、評価方法の確立といった目標は、ほぼ達成できたと考えている。4 軸織物組織を編成する上で改善しなければならないことが今年度の研究で明らかになった。特によこ糸の蛇行やよこ糸を 2 本にしたときの、よこ糸交錯箇所の組織の違いによるよこ糸の弛みは必ず解決しなければいけない課題であると考えている。糸張力や巻取速度といった編成条件の改善や組織を改良することにより、2 軸織物に対してより優位性を示すことのできる 4 軸織物組織を編成していきたいと考えている。さらに、4 軸織物組織の用途を検討していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 松島四郎：トーションレース工業 (1982)

伝統的技法を活用した紬織物染色法

金子 優* 嶋田 和正* 永田 順子* 佐々木和也** 清水 裕子**

Dyeing of the Yuki-Tsumugi utilized traditional technique
Masaru KANEKO, Kazumasa SHIMADA, Junko NAGATA, Kazuya SASAKI
and Hiroko SHIMIZU

明治・大正以前の結城紬の良さを掘り起こすため、化学染料が導入される以前の結城紬染色の伝統的技法について調査したところ、やまもも等の伝統的な天然染料が用いられていたことがわかった。その後、明治時代から化学染料が導入されて、藍染めをはじめとする天然染料と併用されるようになり化学染料に置き換わっていった。

やまもも等の伝統的染料のほか代表的な天然染料についても染色実験の対象とし、染料の抽出条件や、新旧の媒染剤を用いたときのそれぞれの色彩を検討した。その結果、これらの天然染料の最高抽出濃度は100-200%o. w. f. であることがわかった。媒染については、チタン媒染剤がいずれの染料においても、橙色系統の色合いを示した。

Key Words : 結城紬, 天然染料, 草木染, 染色, 媒染剤

1 はじめに

近年、着物離れが進んでいると言われている一方で、着物のリサイクル市場が300億円を超える成長を示している¹⁾。特に明治から昭和初期頃作られたいわゆるアンティーク着物がお洒落な色柄を中心に20~40代の女性に人気を集めている。結城紬の色彩に関する研究から、大学生と着物愛好家は、ピンクやベージュ等の現代的な色彩かつ柄の見易い色彩を好む傾向があり、その一方で普段から着物を着こなしている着物愛好家は、結城紬の伝統性を重んじる傾向が強いことがわかって^{2), 3), 4), 5)}。

このように、消費者ニーズは多様化しており、結城紬の需要拡大を図るためには、着物愛好家や若年層のこうした潜在的ニーズに対応した新たな製品の開発が必要である。

また、置賜紬、黄八丈、久米島紬等の和装産地で取り組んでいる天然染料を用いた伝統的な染色技法に注目が集まっており、結城紬産地でも藍染めや草木染についての技術相談が多くなり天然染料に対する関心が高まっている。しかし、産地では明治時代に化学染料が導入されてからは、藍染め以外の伝統的な染色法はほとんど失われて残っていない⁶⁾。

そこで、明治・大正以前の伝統染色技術を調査し、古来の結城紬の良さを掘り起こすとともに、若い世代が好む現代な色合いを有するなど消費者の感性を反映した結城紬の開発を目指すこととした。

2 研究の方法

2.1 結城紬産地古来の伝統的技法の調査

結城紬産地の天然染料を用いた古来の染色法を中心として、伝統的技法を用いた結城紬の染色技術について調査研究するため、結城市立図書館、栃木県立図書館等で結城紬に関する染織技術や民俗史等の文献を調査した。さらに、県立博物館や産地の染色業者、問屋、織元等から、昭和・大正以前の染色事情について聴き取り調査を行った。

2.2 伝統的技法を活用した染色法

表1に示す結城紬古来の天然染料に対し、4種類の媒染剤(表2)を適用して、色彩や染色条件等の検討を行った。天然染料の抽出濃度は北澤の比色検定法⁷⁾を基に次の方法で検討した。

○染色実験方法・・・比色検定法

天然染料を鉄媒染し、無彩色のグレーに染めて、染料の抽出濃度と明度の関連から、適切な抽出濃度(煮出し濃度)を求める手法(北澤氏の処方の一部改変)

- ・染料 10g
- ・水 300mlで4回煮出し、液を合わせて1ℓ
- ・抽出液を希釈し、0-500%o. w. f. とし、手紡糸を次の条件で染色・媒染した。

- ①60℃の湯浴中で20分間染色→放冷
- ②鉄媒染液(鉄媒剤1g/水800cc)中で15分間媒染
- ③加温した染浴に戻し20分間染色→放冷
- ④水洗、ソーピング後、乾燥
- ⑤測色計で、鉄媒染した0~500%o. w. f. のサンプル糸のマンセル表色系による明度を測色計(コカミノ株式会社製CM-1000)で測定し、グラフから適切な抽出濃度を決定した。

*栃木県産業技術センター 紬織物技術支援センター

**宇都宮大学 教育学部

表1 実験に用いた伝統的な天然染料

伝統的な天然染料	部位
やまもも (揚梅)	樹皮粉
カリヤス (刈安)	茎
すおう (蘇芳)	芯材(チップ)
えんじゅ	花蕾

表2 4種類の媒染剤

媒染剤
鉄系媒染剤
アルミ系媒染剤
チタン系媒染剤
椿灰汁 (アルカリ+アルミ)系媒染剤

また、天然染料に対する4種類の媒染剤を適用した色素傾向を確認するために北澤が提案する次の染色実験⁸⁾を行った(一部改変)。

○色素傾向の推定方法

- ・ 被染物：各媒染剤5%o. w. fで媒染した手紡糸
- ・ 濃度：染色材料5g/200cc又は10g/200ccに調整
- ・ 抽出：300ccの水で30分1回のみ加熱抽出して放冷後、水を加えて200ccになるように調整
- ・ 液量：各50cc(染液のみ)

①染料10gを抽出

②沸騰した染色液中で各媒染剤を入れて5分間染色

③水洗後乾燥して、色彩を測定した。

3 結果及び考察

3.1 結城紬産地古来の伝統的技法

文献調査及び聞き取りなどにより、結城紬古来の染色技法等を調査した結果、明治以前は、藍染を中心として、「やまもも」や「すおう」等の天然染料を使用していたことがわかった。そして、天明・寛政期(1781~1801)には、工夫を凝らした3種類の縞柄の結城紬(蘇芳三筋立、浅葱縞、紺微塵)が生産されていた^{9),10)}。その後、明治の早い時期から化学染料が導入されて藍染めや草木染と併用されていたこともわかった。

また、結城紬産地で用いられていた天然染料及び媒染剤は、表3と表4に示すように、やまもも、すおう、おはぐろなどであった^{9),10),11)}。

これらの天然染料が化学染料に置き換わっていった経緯は概ね次のとおりである。まず、結城紬産地で明

治に入り正藍染めによる緋染色が始まったが、目色の染色堅ろう度があまり良好でなかったことから、地色は藍染めのまま、明治時代頃から目色を化学染料(当時は硫化染料で今日は酸性染料)で染めるようになった。藍染めの緋柄は、トンボや十の字といった簡易な柄から始まり、明治後期から大正にかけてよこ総緋が盛んになっていった。目色染色は硫化染料で、織り組織は縮織りであった。その後、大正・昭和初期頃から亀甲緋が広まって緋柄が複雑になってくるにつれて、藍染めを除いて全面的に化学染料に切り替わっていった。

天然染料の主流は藍染めであったが、藍以外の天然染料についても、明治になり化学染料が入ってくると明治の早い時期に染色堅ろう度の良い化学染料と併用するようになり、次第に化学染料に置き換わっていき、大正末期から昭和初期には、天然染料はすでにすたれていた^{11),12)}。

表3 結城紬産地古来の天然染料

染色材料	部位
藍	すくも
やまもも(揚梅)	樹皮
すおう(蘇芳)	芯材(チップ)
茜	根
くちなし	実
どんぐり	新芽
玉ねぎ	皮

表4 産地古来の媒染剤

媒染剤	種類
おはぐろ(鉄漿)	鉄系媒染剤
みょうばん(明礬)	アルミ系媒染剤
石灰水	アルカリ系媒染剤
椿灰汁	(アルカリ+アルミ)系媒染剤

3.2 結城紬の天然染料とその色彩

結城紬古来の天然染料及び産地で用いられていたと伝えられている天然染料に対し、表2の4種類の媒染剤を適用して、色彩や染色条件等の検討を行った。その結果、染料の最高抽出濃度は表5に示すように100%~200%o. w. fであった。また、4種類の媒染剤と染料の組合せ及び色彩は表6のとおりである。現代的な媒染剤であるチタン媒染剤は、いずれの染料についても概ね橙色系統の色合いを示した。

表5 結城紬に関わる天然染料の抽出濃度

染料名	部位	最適抽出濃度
やまもも	樹皮粉	100%
カリヤス	茎	200%
すおう	芯材(チブ)	100%
こがねびな	実	100%
えんじゅ	花蕾	200%

表6 天然染料と媒染剤の組合せとその色彩

染色材料	媒染剤	色目	測色値(L*a*b*)
やまもも	鉄媒染剤	グレー(緑系統)	5.7 Y 4.8 / 1.4
	アルミ	黄緑(やや黄色)	5.7 Y 7.4 / 5.3
	チタン	薄黄色	1.4 Y 7.6 / 3.9
カリヤス	樺灰汁	薄ベージュ色	3.5 Y 7.9 / 3.3
	鉄	グレー(黄系統)	5.0 Y 5.0 / 2.4
	アルミ	黄色	7.2 Y 8.1 / 5.5
えんじゅ	チタン	橙黄色	2.7 Y 8.0 / 4.9
	樺灰汁	薄黄色	6.2 Y 8.7 / 3.0
	アルミ	薄黄色	6.6 Y 8.7 / 3.5
すおう	チタン	薄橙色	2.9 Y 8.3 / 4.8
	樺灰汁	薄黄色	6.7 Y 8.7 / 3.5
	鉄	紫色	4.6 RP 3.5 / 2.4
こがねびな	アルミ	紅色	2.5 R 5.2 / 9.1
	チタン	オレンジ系色	5.8 YR 6.3 / 5.8
	樺灰汁	桃色	1.9 R 7.8 / 3.5

4 おわりに

化学染料が導入されて100年以上が経過し、資料の収集に困難があったが、県立博物館の企画展の資料等や様々な産地関係者への聞き取り調査、明治・大正期以前の染色見本帳の貸与を受けるなどして、江戸時代から明治・大正期の結城紬古来の染色材料を見出した。また、緋染色においては、明治期の早い段階から藍染めと化学染料が併用されていたことがわかった。

さらに、藍染めと天然染料を併用した伝統的染色技法について色彩等を検討し、比較的新しい媒染剤であるチタン媒染剤では橙色系統の色合いであるなど色彩

や染色条件を把握した。そして、結城紬の歴史について文献調査を進め、民俗学的観点から染織技術の変遷を体系的にまとめた¹³⁾。

来年度は、伝統的な天然染料による染色データを蓄積するとともに、藍染めによるよこ緋と現代的な色合いを取り入れた草木染縞柄を組み合わせて結城紬を試作する定である。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、文献調査等で御協力いただいた宇都宮大学教育学部清水研究室の日高里奈さんと、伝統的な草木染の観点から御助言いただいた東北芸術工科大学の山崎和樹准教授に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) (財)財団法人伝統的工芸品産業振興協会編：平成20年度伝統的工芸品産地調査・診断事業報告書-結城紬一、(2009)
- 2) 別府慶子，金子優，清水裕子，佐々木和也：結城紬における文様の感性分析（その2）”2007年日本感性工学会年次大会予稿集，(2007)
- 3) 金子優，別府慶子，清水裕子，佐々木和也：“結城紬における文様の感性分析（その3）”，日本感性工学会第4回春季大会予稿集，(2008)
- 4) 金子優，小嶋一夫，永田順子：栃木県産業技術センター研究報告，5，116-120(2008)
- 5) 別府慶子：平成20年度宇都宮大学大学院教育学研究科教科教育専攻家政教育専修修士論文，36-57(2009)
- 6) 中江克己編：シリーズ風土記「結城紬」，秦流社，105-108，(1982)
- 7) 北澤勇二：染太郎の口伝帳 天然染料の巻，クラフトふう，258-259，(2003)
- 8) 北澤勇二：染太郎の口伝帳 天然染料の巻 免許階伝事，クラフトふう，220-224，(2009)
- 9) 秦秀雄：結城紬 郷土研究社，(1931)
- 10) 加藤秀俊ほか編：人づくり風土記 8 全国の伝承 江戸時代 ふるさとの人と知恵 茨城，農山漁村文化協会，117-125，(1989)
- 11) 宮本八重子：南河内町史編さん委員会編，南河内町史 民俗編第6巻，南河内町（下野市），338-421，(1995)
- 12) 重要無形文化財結城紬技術保存会編：結城紬，(財)重要無形文化財結城紬技術保存会，(1963)
- 13) 日高里奈：平成21年度宇都宮大学教育学部卒業

論文, (2010)

- 14) 栃木県立博物館編：結城紬～紬織りの技と美～，
栃木県立博物館, (2004)
- 15) 峯岡敬吉：結城織物志, 峯岡敬吉, (1902)
- 16) 山崎青樹：草木染染色歳時記, 美術出版社, (1998)
- 17) 山崎和樹：草木染 四季の自然を染める, 山と
溪谷社, (1997)

新規な清酒劣化防止技術の開発（第2報）

岡本 竹己* 佐々木 隆浩*

Development of New Preserve Technique of Sake from Deterioration (2nd Report)

Takemi OKAMOTO and Takahiro SASAKI

NaClO 発光による劣化度評価法を用い、生酏系酒母による清酒の保存前後の発光量増加が速醸酒母によるものと比較し低く抑えられる傾向があることを確認し、酸化による劣化が生じ難いことが示唆された。また、乳酸菌添加高温糖化酒母と常法による速醸酒母による清酒の比較保存試験を実施し、前者の方が発光量増加が少なく乳酸菌の関与が影響しているものと考えられた。

Key Words : 化学発光, 保存, 劣化, 乳酸菌

1 はじめに

清酒業界においては新規な酒米や微生物の育種、全国新酒鑑評会を頂点とした酒造技術研鑽を目的とした鑑評会の開催などにより、吟醸酒を中心に品質向上が著しく、市販酒においても優れた品質を有する製品が増加している。しかし、一方では過熟、劣化が生じてしまったと感じられる製品も散見されている。

本研究では、高級酒を中心とした品質低下（劣化、過熟）の要因を探ると共に、これらの劣化が生じにくい新たな清酒製造技術の開発を模索することを目的として実施した。

前年度の検討の結果、保存中に吟醸香の主成分であるカブロン酸エチルは減少し易い結果が示された。しかしカブロン酸エチルの前駆体であり、セルレニン耐性高香気生成酵母により酒中に著量生成されるカブロン酸は減少が少ないという結果であった。カブロン酸は脂肪酸の一種であり油臭、汗臭いなどと表現される好ましくない香りの特徴を持つ成分でもあり、一部の市販品において見られる品質低下は香気バランスが崩れることによりこのオフフレーバーが強く感じられることによる可能性が考えられ、これが高香気清酒独特の品質低下に関係があることが予想された。また、化学発光法を用いた酸化劣化評価により、これらの清酒は酸化が生じやすい可能性も併せて示され、セルレニン耐性酵母を含む高香気生産性酵母による清酒の品質管理の重要性が確認された⁽¹⁾。

近年、製品の特徴付けや付加価値向上のため生酏系酒母や山麩酒母など、昔ながらの醸造法により硝酸還元菌や乳酸菌などの自然界の微生物を巧みに誘導、利

用する酒造りを行う蔵が増加してきている。生酏系酒母による清酒は、味の幅や押しを特徴としており、複雑な香味は乳酸菌などの生酏に関わる独特の微生物が造り出すと考えられる。また、貯蔵により劣化よりも熟成方向へ酒質が変化すると指摘する製造、販売関係者も多く、生酏系酒母において重要な役割を担う乳酸菌には強い還元力があることも知られていることから、本機能が貯蔵中の酒質変化に影響を与えているものと考えられる。

今回は、清酒保存中の過酸化生成を捕らえると考えられる劣化度評価法としての化学発光法の感度向上、速醸酒母と生酏系酒母の劣化度の違い、醸造用乳酸菌に変えて乳酸菌およびその培養液を添加した酒母を用いた清酒の保存前後の化学発光量変化について知見を得たので報告する。

2 研究の方法

2.1 化学発光による劣化度評価

X 発光は前法⁽²⁾により、NaClO 発光は山口らの方法⁽³⁾を用いた。

2.2 酒母製造法の異なる清酒の比較保存試験

平成 20 酒造年度に栃木県内で製造された純米酒 9 点を保存試験に供した。内訳は生酏 4 点、山麩 3 点、速醸 2 点であり全て上槽後びん火入れをしたものを 50 ml 容量のガラスサンプル瓶に満量入れ保存試験に供した。保存は 30 ℃ の恒温器内で行い、一ヶ月（30 日）保存前後の化学発光測定値の増加量を算出した。

2.3 乳酸菌添加酒母による清酒の保存試験

高温糖化後、乳酸菌(Lactobacillus sakei)の麹エキス培養液を添加し 30 ℃ ~ 25 ℃ で 1 昼夜培養した後酵母添加

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

を行った高温糖化酒母により醸造を行った清酒を保存試験に供した。比較には常法どおり乳酸添加を行った速醸酒母による清酒を用いた。供試酒の一般成分は乳酸菌添加酒がアルコール分 17.8%、日本酒度 + 2、酸度 1.9、アミノ酸度 1.4、比較酒がアルコール分 18.1%、日本酒度 + 3、酸度 1.9、アミノ酸度 1.5 であった。試料は上槽、漉引き後 300ml 瓶に満量詰め、70 達温により瓶火入れを行い恒温器内で 30 で保存した。保存期間は 2 週間（14 日間）、4 週間（28 日間）、6 週間（42 日間）とし、試料は保存後凍結しまとめて分析に供した。今回行った「乳酸菌添加高温糖化酒母」（仮称）のフローを図 1 に示した。

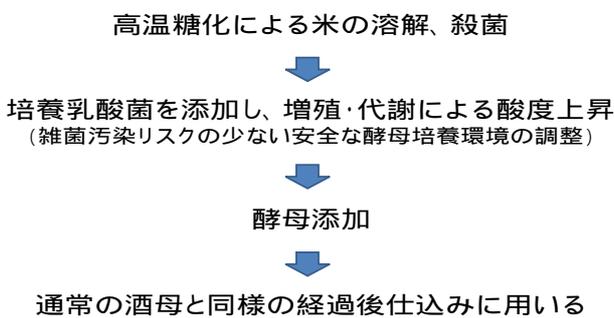


図 1 乳酸菌添加高温糖化酒母の製造法

3 結果及び考察

前報において劣化度の評価法として用いてきた X 発光と感度向上が期待できる NaClO 発光による清酒の発光量の比較結果を図 2 に示す。

今回の結果より NaClO 発光は X 発光と比較し感度が高くかつ迅速に結果が得られることが再確認された。

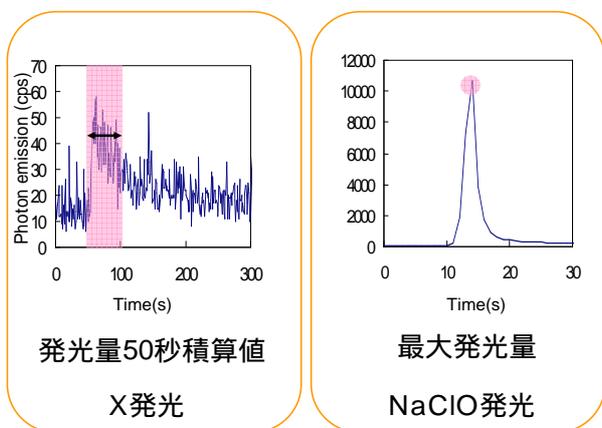


図 2 発光法の比較試験結果

NaClO 発光の原理は、次亜塩素酸ナトリウム溶液を試料に添加することによって、油脂の第 1 次酸化生成物であるヒドロペルオキシド(hydroperoxide)を分解し、一重

項酸素(1O_2)を主体とする活性酸素種や、ペルオキシドラジカルの 2 分子停止反応によって生ずる励起カルボニルなどの励起物質を発生させ、この励起物質が基底状態に戻る際に放つ微弱な光を微弱発光検出器で計測することで、酸化生成物であるヒドロペルオキシドを測定する⁷⁾ものであり清酒中の X 発光と同様の物質を捕捉しているものと予想される。本結果より今後の化学発光による劣化度評価には NaClO 発光を用いることとした。

酒母育成法の異なる清酒（生酏 4 点、山廃 3 点、速醸 2 点）の 30 1ヶ月保存前後の NaClO 発光増加量を図 3 に示す。

速醸のものに比較し生酏、山廃のものは発光増加量が小さく、保存中の酸化生成物が少ないことが示唆された。生酏系酒母は、その育成初期に乳酸菌をはじめとする様々な微生物が関与しており、これらの微生物代謝産物あるいは酸度の上昇により低 pH 環境になる前に酵素分解により生成される物質が本結果に影響を与えているものと推察された。また、データは示さなかったが保存前の試料が示す NaClO 発光値はばらつきが大きく、また酒母育成法による傾向は認められなかった。

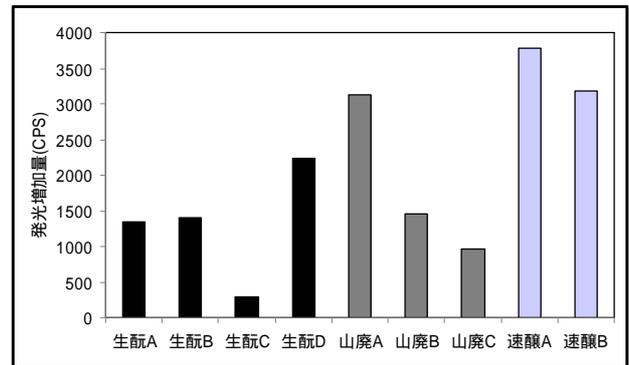


図 3 酒母の異なる清酒の比較保存結果

そこで本傾向への乳酸菌の影響を見るため、乳酸菌添加高温糖化酒母と、常法どおりの乳酸添加による速醸酒母による清酒を調整し、同様の保存試験を実施した。結果を図 4 に示す。

ばらつきはあるものの保存期間中の発光量増加に差が認められ、培養乳酸菌添加による清酒の発光量増加が抑制される傾向が示された。

しかし、2 酒間の酒質に差があり、劣化度の違いをきき酒により明確に確認することは困難であり、製造法の異なるこれらの清酒間の酒質の差をなくすことが今後の大きな検討課題として残された。

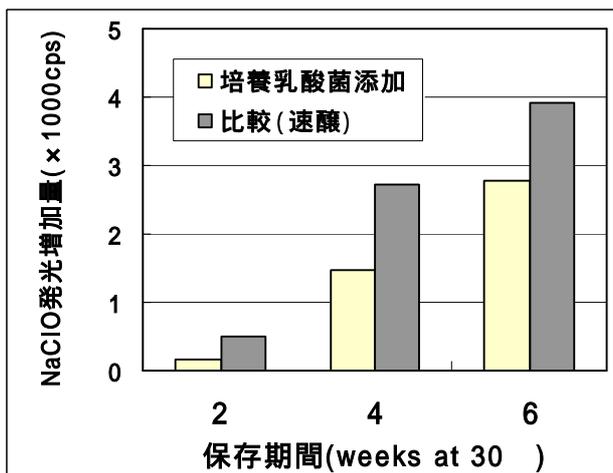


図4 比較保存試験結果

本研究により生酏系清酒の過氧化物生成し難さが化学発光により確認され、酒母育成時に培養した乳酸菌を添加することにより本特性が上槽酒に付与できる可能性が示された。

最後に、乳酸菌高温糖化酒母清酒の製造にご協力いただいた渡邊酒造(株)に深謝いたします。

参考文献

- 1) 岡本ら：栃木県産業技術センター研究報告 No.6, 56-58 (2009)
- 2) 齋藤ら：栃木県産業技術センター研究報告 No.4, 58-59 (2007)
- 3) 山口ら：醸協, 104, (4), 303-311(2009)

木材のレーザ切断における最適加工条件の検討

柳田 治美* 阿部 雅* 五月女 英平*

Study of the best processing condition in laser cutting of wood

Hiroimi YANAGITA, Masashi ABE and Hidehira SOUTOME

最大出力 4kW の炭酸ガスレーザを用いて木材の切断を行い、複雑な形状の木製品の試作に適用していくことを目的に、まずは木材の最適加工条件を検討することから取り組んだ。スギ・ヒノキ・スプルスをを用いて、レーザ出力・アシストガスの種類と圧力・焦点位置などの切断条件の違いによる切断速度と切断深さ・炭化層の厚さ・寸法精度の関係について検討した。

その結果、レーザ出力を上げたり切断速度を遅くしたりすると切断深さが大きくなることが確認できた。また、レーザの焦点位置を上げることにより、焦点位置を上げないときよりも切断深さは小さくなるが、同時に、切断面に生じる焦げの内側の木材の変質部の厚さも小さくでき、しかも、切断面が板表面とより直角に近い状態で切断できることも確認できた。なお、切断面に生じる焦げの厚さは切断条件を調整しても制御不可能であった。

Key Words : 木材, レーザ切断, 炭化, 加工条件, 切断深さ, 寸法精度

1 はじめに

レーザによる木材の切断は、切断時に煙が発生したり、切断面が炭化して黒くなるなどしたりするため金属に比べるとあまり普及していない。また、木材の加工条件もあまり公開されていない。

しかし、レーザ切断は、工具が回転して切削する方式（NC ルータ等）の切断方法と比較すると、回転する切削工具の工具径に比べ、レーザビーム径が非常に小さいので、直線や円弧からなる複雑な形状の切断加工（特に鋭角な形状の穴加工）に適している。

以上の点から、レーザによる木材の切断は、複雑な形状のものを試作する場合に有効であるといえる。

しかも、切りくずに相当する量も非常に少ないことから環境にやさしい一面もある。

そこで、今年度はスギ・ヒノキ・スプルスについて、切断条件〔レーザ出力・切断速度・アシストガス（＝レーザを照射し加熱された場所に吹き付けるガスのこと、加熱部を粉じんとして吹き飛ばすなどの目的がある）の種類と圧力、焦点位置（レーザ光が集光する位置）など〕を変えたときに、切断面がどの程度炭化するか、また、どの程度の板厚まで切断可能であるかなどについて調べたので、その結果を報告する。

2 研究の方法

2.1 切断条件の違いによる切断速度と切断深さの関係についての実験

出力 4kW の炭酸ガスレーザ加工機を用いて、厚さ 40mm の木材〔材質はスギ（密度：約 0.38g/cm³）・ヒノキ（密度：約 0.46g/cm³）・スプルス（密度：約 0.39g/cm³）の 3 種類で、市販の乾燥木材を使用〕に、切断条件と切断速度を変えたときに、どの程度の深さまで切断できるかを調べたもので、その概略を図 1 に示す。

また、切断部（溝加工）近傍の概略を図 2 に示す。

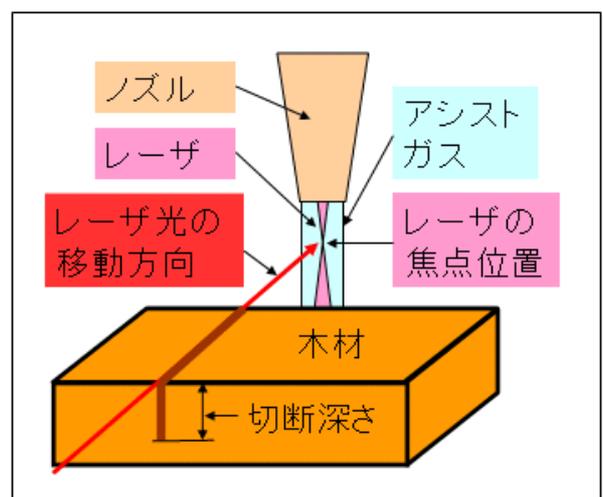


図 1 レーザ切断実験の概略

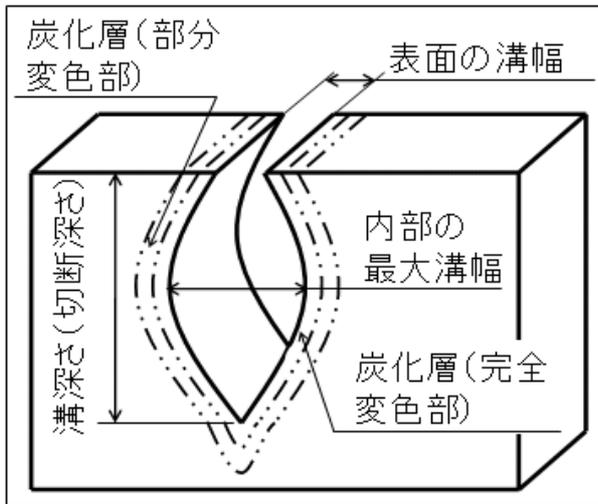


図2 切断部（溝加工）近傍の概略

なお、レーザー出力は1, 2, 3, 4kWの4種類、切断速度は3, 5, 7, 10, 20m/minの5種類、アシストガスは圧縮空気と窒素の2種類、アシストガスの圧力は0.9MPaと0.3MPaの2種類、焦点位置は0mm（板の表面）と+6mm（板表面から上に6mmの位置）の2種類とした。

2.2 炭化層の厚さを調べる方法

レーザーで切断深さを調べた試験片の断面を顕微鏡で観察し、切断条件の違いによる炭化層の厚さを観察した。なお、炭化層の場所は図2のとおりである。切断面の美観や切断後の後処理（紙やすりがけなど）を考えると、実際の切断では炭化層の厚さが薄いほど望ましく、その切断条件について検討した。

2.3 切断面の寸法精度の確認方法

レーザーで切断深さを調べた試験片の断面を顕微鏡で観察し、表面の溝幅や内部の最大溝幅を測定することにより寸法精度を確認した。表面と内部の溝幅が同じであれば深さ方向にまっすぐ切断できているといえるが、溝幅が異なれば深さ方向に勾配がついて切断されているといえる。切断後の組み立て精度を考えると、実際の切断ではなるべくまっすぐに切断できることが望ましいので、その切断条件について検討した。

3 結果及び考察

3.1 切断条件の違いによる切断速度と切断深さの関係

3.1.1 レーザ出力の違いによる切断速度と切断深さの関係

図3にレーザー出力の違いによる切断速度と切断深さの関係を示す。表1にはそのときの切断条件を示す。

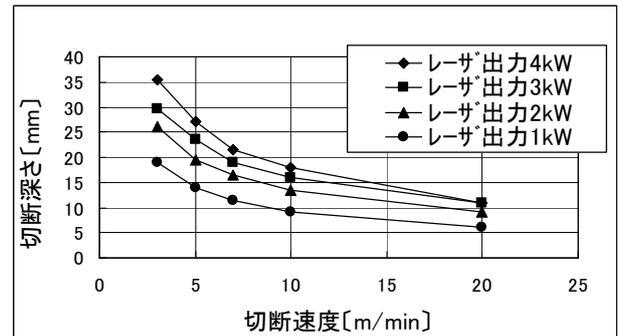


図3 レーザ出力の違いによる切断速度と切断深さの関係

表1 図3における切断条件

項目	条件
レーザー出力	1, 2, 3, 4kW
アシストガス	圧縮空気 0.9MPa
ノズル径	3mm
レーザー発振方法	連続発振
焦点位置	0mm（板表面）
ノズルギャップ（板表面とノズル先端の距離）	2mm
供試木材	スプルス

図3より、レーザー出力を大きくすればするほど切断深さが大きくなった。また、切断速度を遅くすればするほど、切断深さは大きくなるが、2m/min以下にすると発火の危険性が生じた。逆に、切断速度を速くすればするほど切断深さは小さくなった。しかも、20m/minの切断速度でも切断は安定していた。

3.1.2 材質の違いによる切断速度と切断深さの関係

図4に材質の違いによる切断速度と切断深さの関係を示す。表2にはそのときの切断条件を示す。

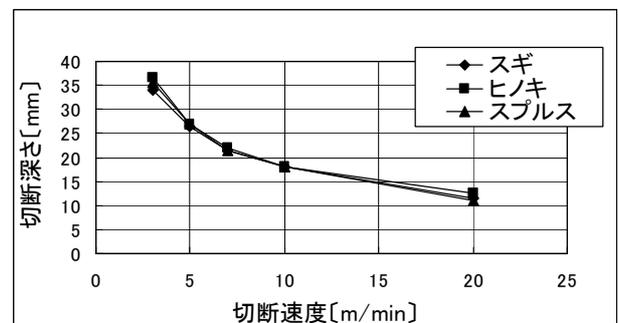


図4 材質の違いによる切断速度と切断深さの関係

図4より、材質の違いに関係なく同様な結果となった。当初は、密度の違いによって切断深さにも違いが生じることを予想したが、本実験で使用したレーザーは

比較的高出力のため、スギ・ヒノキ・スプルス程度の密度の違いは、燃えやすさの違いに全く影響がなかったと思われるためである。

表 2 図 4 における切断条件

項目	条件
レーザー出力	4kW
アシストガス	圧縮空気 0.9MPa
ノズル径	3mm
レーザー発振方法	連続発振
焦点位置	0mm (板表面)
ノズルギャップ	2mm
供試木材	・スギ ・ヒノキ ・スプルス

3. 1. 3 アシストガスの種類と切断深さの関係

図 5 にアシストガスの種類の違いによる切断速度と切断深さの関係を示す。表 3 にはそのときの切断条件を示す。

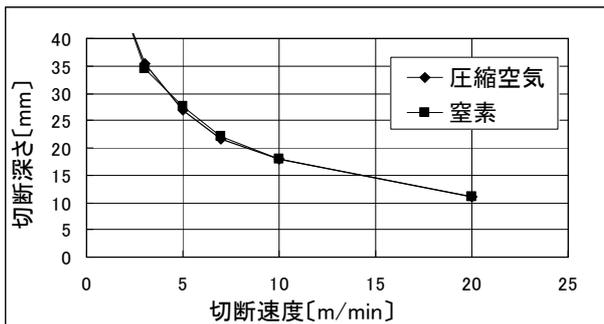


図 5 アシストガスの違いによる切断速度と切断深さの関係

表 3 図 5 における切断条件

項目	条件
レーザー出力	4kW
アシストガス	・圧縮空気 0.9MPa ・窒素 0.9MPa
ノズル径	3mm
レーザー発振方法	連続発振
焦点位置	0mm (板表面)
ノズルギャップ	2mm
供試木材	スプルス

図 5 より、アシストガスの違いに関係なく同様な結果となった。また、より燃焼を促進させ深い切断深さを得ることを目的にアシストガスに酸素も用いたが、

切断速度 20m/min でも発火したので、実験を中止した。

以上の結果より、木材の切断ではコストの面からアシストガスに圧縮空気を使うのが良いと判断できる。ただし、切断速度を遅くすると(例: 2m/min 以下)圧縮空気では発火の危険性があるので、その場合は窒素を使うのが有効と判断できる。

3. 1. 4 アシストガスの圧力と切断深さの関係

図 6 にアシストガスの圧力の違いによる切断速度と切断深さの関係を示す。表 4 にはそのときの切断条件を示す。

図 6 より、アシストガスの圧力の違いに関係なく同様な結果となった。ただし、0.3MPa では一部発火するので、0.9MPa の方が良いと判断できる。なお、アシストガスは加熱部を粉じんとして吹き飛ばす役割のほか、加熱部の冷却効果もあるので圧力が低いと発火する。

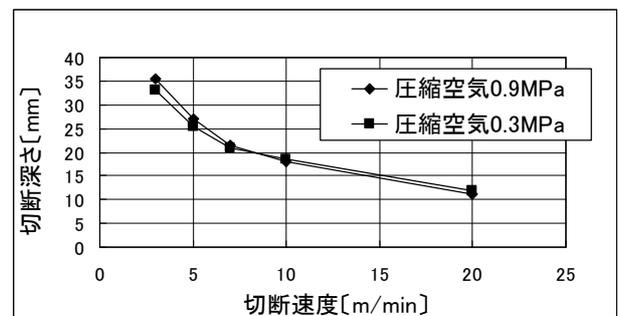


図 6 アシストガスの圧力の違いによる切断速度と切断深さの関係

表 4 図 6 における切断条件

項目	条件
レーザー出力	4kW
アシストガス	圧縮空気 (0.9MPa と 0.3MPa の 2 種類)
ノズル径	3mm
レーザー発振方法	連続発振
焦点位置	0mm (板表面)
ノズルギャップ	2mm
供試木材	スプルス

3. 1. 5 焦点位置の違いによる切断速度と切断深さの関係

図 7 に焦点位置の違いによる切断速度と切断深さの関係を示す。表 5 にはそのときの切断条件を示す。

図 7 より、焦点位置を上げると切断深さは小さくなる傾向がある。これは、焦点位置が上昇するとビーム径が大きくなり、ビーム密度が低くなるため、単位面

積あたりのパワーも低くなり、切断深さが小さくなるものと思われる。

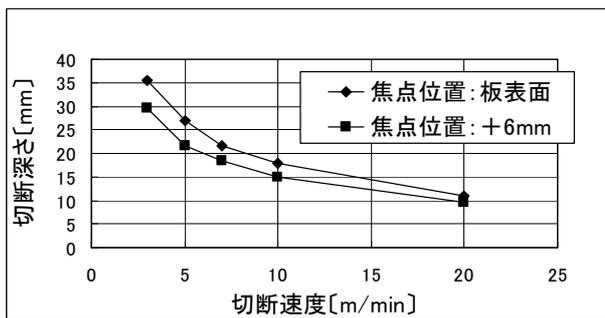


図 7 焦点位置の違いによる切断速度と切断深さの関係

表 5 図 7 における切断条件

項目	条件
レーザー出力	4kW
アシストガス	圧縮空気 0.9MPa
ノズル径	3mm
レーザー発振方法	連続発振
焦点位置	・ 0mm (板表面) ・ +6mm (板表面から上に 6mm の位置)
ノズルギャップ	2mm
供試木材	スプルス

3.2 切断条件の違いによる切断速度と炭化層の厚さの関係

切断面をその断面方向から顕微鏡で観察すると、炭化層の厚さを確認できるが、炭化層は、木材が完全に变色してしまっている層（以下、完全変色部と称す）と、その内部に木材が部分的に変色している層（以下、部分変色部と称す）からなるのが確認できたので、以上の 2 つに分けてデータを示す。なお、炭化層の場所は図 2 のとおりである。

図 8 に切断速度と炭化層（完全変色部）厚さの関係、図 9 に切断速度と炭化層（完全変色部）厚さの関係を示す。表 6 には図 8 よび図 9 おける切断条件を示す。

図 8 より、炭化層（完全変色部）の厚さは、焦点位置やアシストガスの種類に関係なく少なくとも 0.03mm は発生する。つまり、炭化層（完全変色部）の制御は不可能であるといえる。木材のレーザー切断は、木材をレーザーで焦がして切断する性質上、このことはある程度やむを得ないことと思われる。

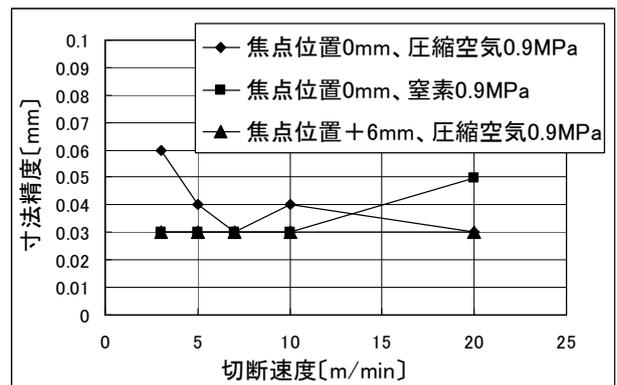


図 8 速度と炭化層（完全変色部）厚さの関係

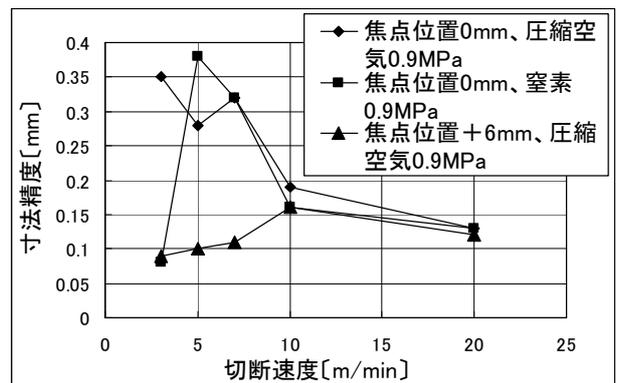


図 9 切断速度と炭化層（完全変色部）厚さの関係

表 6 図 8, 図 9 における切断条件

項目	条件
レーザー出力	4kW
ノズル径	3mm
レーザー発振方法	連続発振
ノズルギャップ	2mm
焦点位置とアシストガスの組み合わせ	①焦点位置 0mm と圧縮空気 0.9MPa ②焦点位置 0mm と窒素 0.9MPa ③焦点位置 +6mm と圧縮空気 0.9MPa
供試木材	スプルス

また、図 9 より、炭化層（部分変色部）の厚さは、焦点位置や切断速度を上げるにより、ある程度少なくできることが分かった。炭化層（部分変色部）は、熱の影響で、焦げた層の内側の木材の組織が部分的に変質した層であるので、切断面の入熱を少なくすることにより、厚さの制御はある程度可能であると思われる。

3.3 切断条件の違いによる切断速度と寸法精度の関係

図 10 に示すとおり、レーザー切断の溝は内部で膨らむ形状を呈している。これはレーザー光線を集光させて切断するため、焦点位置の下ではビームが広がるためである。ただし、焦点位置や切断速度を制御することにより溝の形状を、よりまっすぐにできないかについて検討した。

図 11 に切断速度と寸法精度の関係を示す。図 11 の縦軸に示す「寸法精度」とは、図 2 に示す「内部の最大溝幅」から「表面の溝幅」を引いて 2 で割った値である。「寸法精度」の値が 0 に近いほど表面から内部まで同じ溝幅で加工できていることを示す。

表 7 には図 11 における切断条件を示す。なお、レーザー出力を 3kW にしたのは、4kW で 3m/min の切断速度で試験したときに、厚さ 40mm の試験片を貫通する直前の深さまで溝が入り、試験片が容易に分割しやすい状態になり、正確な溝幅が測定できなかったことによる。

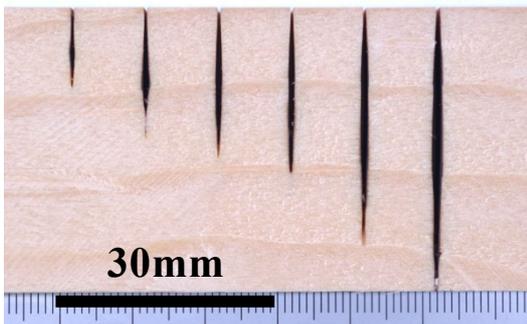


図 10 レーザ切断による溝の断面

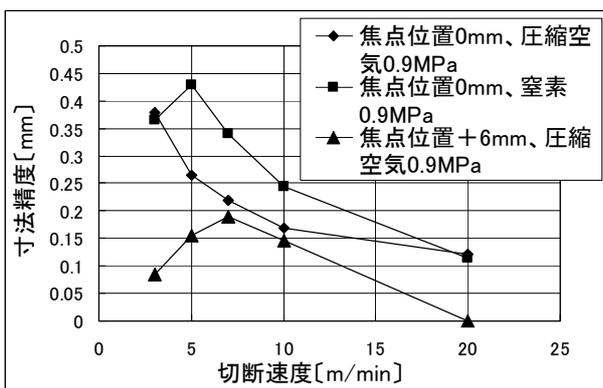


図 11 切断速度と寸法精度の関係

図 11 より、焦点位置や切断速度を上げることにより寸法精度が向上するといえる。なお、切断速度の低い側でも寸法精度が良くなっているものもあるが、これは、切断速度を遅くすることにより、溝内部の幅はあまり広がらないが板表面の溝幅が多少大きくなること

により、表面と内部との寸法差が小さくなるためである。

表 7 図 11 における切断条件

項目	条件
レーザー出力	3kW
ノズル径	3mm
レーザー発振方法	連続発振
ノズルギャップ	2mm
焦点位置とアシストガスの組み合わせ	①焦点位置 0mm と圧縮空気 0.9MPa ②焦点位置 0mm と窒素 0.9MPa ③焦点位置 +6mm と圧縮空気 0.9MPa
供試木材	スプルス

4 おわりに

スギ・ヒノキ・スプルスを用いて、木材のレーザー切断における切断条件の違いによる切断速度と切断深さの関係、切断速度と炭化層厚さの関係、切断速度と寸法精度の関係について検討した。

得られた結果は次のとおりである。

- (1) レーザ出力を上げたり切断速度を遅くしたりすることにより、切断深さは大きくなることがわかった。また、焦点位置を上げることにより、切断深さは小さくなることもわかった。
- (2) 本研究の切断条件では、切断深さは材質やアシストガスの違いによる影響を受けないことがわかった。また、切断深さはアシストガスの圧力にも影響を受けないが、発火を防ぐ意味で圧力は高めに設定した方がよいこともわかった。
- (3) 本研究の切断条件では、炭化層（完全変色部）は少なくとも 0.03mm の厚さで発生し、制御は不可能であった。なお、炭化層（部分変色層）は、少なくとも 0.1mm の厚さで発生し、焦点位置や切断速度を上げることにより部分変色層の厚さは抑制できることがわかった。
- (4) 本研究の切断条件では、焦点位置や切断速度を上げることにより切断深さは減少するが、寸法精度が向上することがわかった。



この事業は、競輪の補助金を受けて実施したものです。

県産農産物の成分把握と加熱等各種処理条件における挙動 —イチゴのポリフェノール成分と加熱挙動—

阿久津 智美^{*} 筒井 達也^{*} 大山 高裕^{*} 伊藤 和子^{*}

Effective Compounds of Farm Products in Tochigi Prefecture and Behavior of these
in the Heating etc.
-Polyphenol Composition and Heating Behavior in Strawberries.-

Satomi AKUTSU, Tatsuya TSUTSUI, Takahiro OYAMA and Kazuko ITO

規格外品・規格品や熟度の異なるイチゴについて、ポリフェノール等の成分分析を行い、規格外品や未熟果にエラグ酸等ポリフェノールが多いこと等の特徴を把握することができた。また、加熱加工において、低温・短時間の処理が総ポリフェノールの減少を抑えることや、抗酸化機能への寄与率が高いとされるエラグ酸の損失がほとんどないこと等がわかった。

Key Words :イチゴ,とちおとめ,ポリフェノール,アントシアニン,エラグ酸,規格外

1 はじめに

イチゴは栃木県の主要農産物で、平成19年の生産量は30,900tと全国1位である。そのほとんどは生食用として消費され、加工への利用はわずかである。その理由としては、産地であり生食がおいしいこと（生食用品種）、加工用に用いられる規格外品や終期イチゴの選果・集荷が進まないこと（価格や時期等で）等いくつかの理由が考えられる。しかしその地域性・特徴等を利用した加工特産品等へのさらなる展開が期待される農産物である。そこで、イチゴの利用拡大や未利用資源の有効利用、高付加価値化等に寄与するため、機能性成分であるポリフェノール成分に注目しその含量把握及び加熱での挙動を追うこととした。

イチゴの機能性に寄与する主要ポリフェノール成分としては、エラジタンニン、エラグ酸やアントシアニン等がある。これらは、抗酸化効果や抗がん作用等様々な機能性が知られている¹⁾。今回栃木県の代表的品種とちおとめについて、これら各ポリフェノール成分の把握等を行った。

なお、イチゴ中のエラグ酸は、遊離とエラジタンニン（加水分解性タンニン）の形で存在している。エラジタンニンは様々な構造も持つ物質であり、それぞれを定性、定量するのは難しい。そこで、酸加水分解によりエラグ酸を生成させ、総エラグ酸（結合、遊離含む）として測定した。加水分解の方法は塩酸やトリフ

ルオロ酢酸等様々な方法が試みられ、その分析値も異なる²⁾ことが知られているが、回収率や操作性等を考慮しHakkinenら³⁾の方法を用い試験を実施した。同時に遊離エラグ酸についても分析を行ったので併せて報告する。加水分解した総エラグ酸又はエラジタンニンや遊離エラグ酸等は抗酸化への寄与率が高いことが知られている¹⁾⁴⁾⁵⁾。

2 研究の方法

2.1 試料

イチゴ（品種：とちおとめ）の規格品(A品)・規格外品を平成21年5月13日、JA宇都宮選果場から入手し試料とした。損傷果等を除いた後、そのまま粉砕し屈折糖度等の測定に、凍結乾燥又は冷凍保存（-20℃）後粉砕し、その他試験に供した。なお、いずれもヘタは除き用いた。

イチゴ未熟果・完熟果は、規格外冷凍保存品から各処理区に等しい個体重量のイチゴが含まれるようそれぞれ選択し試料とした。完熟果は100%表面が赤いもの、未熟果は目視で約75%程度赤いイチゴを使用した。

2.2 加熱処理

凍結保存後フードプロセッサーで粉砕した試料4～5gをネジ蓋付遠沈管に採取し、室温放置後湯浴中（60℃、80℃、100℃）で一定時間（30分、60分、120分）保持した。

2.3 分析方法

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

2.3.1 屈折糖度, pH, 滴定酸度

屈折糖度 (Brix%) は, 屈折糖度計 (ATAGO製DBX-55), pH は pHメーター (TOA製) を用い測定した。滴定酸度は試料を希釈る過後, pHメーターを用い 0.1mol/l 水酸化ナトリウムで pH 8.0まで滴定し, クエン酸相当量として求めた。

2.3.2 総ポリフェノール量

凍結乾燥試料 0.4 g (又は凍結粉碎試料 4 g) に 70% アセトン (0.5% 酢酸含) 溶液 20ml を加え, ポリトロンホモジナイザーを用い磨砕後, 遠心分離 (3000rpm, 20分) し上清を採取した。さらに, 残渣に溶媒を加え 10分間超音波抽出後遠心分離し上清を得る操作を2回繰り返した後, 上清を合わせ 100ml に定容した。この抽出液をろ紙でろ過後, フォーリン-チオカルト法⁶⁾により総ポリフェノールを測定し, 没食子酸相当量として求めた。

2.3.3 アントシアニン

凍結乾燥試料 0.4 g を 50% 酢酸 20ml で 24時間室温 (暗所) 抽出し, 遠心分離 (3000rpm, 20分) 後上清を採取した。残渣に溶媒を加え超音波抽出・遠心分離を2回繰り返した後, 上清を合わせ 50ml に定容した。凍結粉碎試料の抽出は, ホモジナイザーを用いて同様に行った。この抽出液をさらに遠心分離 (12,000rpm, 15分) し, 上澄み液を適宜希釈後, 510nm における吸光度を分光光度計 (島津製作所製 UV - 2450) により測定した。結果は Pelargonidin 3-glucoside chloride (EXTRASYNTHES社製) を標準物質とし, アントシアニン総量を Pelargonidin 3-glucoside 相当量として求めた。

さらに, 主要アントシアニン (4成分) 濃度及び組成分析を行うため, 上記抽出液を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過後, 高速液体クロマトグラフ (日本分光製 LC2000 series) (HPLC) により測定した。HPLC 条件は吉田ら⁷⁾の方法を参考にし, カラム: Develosil ODS-UG-5 250mmL. × 4.6mmI. D. (野村化学製), 移動相: (A) アセトニトリル:酢酸:りん酸:水 = 7.5:6:1.5:85, (B) アセトニトリル:酢酸:りん酸:水 = 22.5:18:1.5:58, B液 0% (0分) 100% (25分) グラジェント, 流速: 1.0ml/min, カラム温度: 40, 注入量: 10 μl, 検出器: フォトダイオードアレイ検出器, 検出波長: 510nm とした。標準試薬は Pelargonidin 3-glucoside chloride (EXTRASYNTHES社製), Cyanidin 3-glucoside chloride (常磐植物化学研究所製) を用いた。Pelargonidin 3-rutinoside と Pelargonidin 3-malonyl-glucoside の定性は Aaby らの文献^{8) 9)}を参照し, 定

量は Pelargonidin 3-glucoside 相当量として求めた。

2.3.4 遊離エラグ酸, (+)-カテキン

凍結乾燥試料 0.5 g (又は凍結試料 5 g) に 80% メタノール溶液 10ml を加え, ポリトロンホモジナイザーで磨砕後, 20分間超音波抽出, 遠心分離 (3000rpm, 20分) し上清を得た。この抽出は計3回繰り返した。上清はろ過し, ロータリーエバポレーターで留去後, メタノールで 5 ml に定容した。これを 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過後, HPLC に供した。HPLC 測定条件は Simirgiotis ら¹⁰⁾の方法に準じ, カラム: Crest pak C18T-5 250mmL. × 4.6mmI. D. (日本分光製), 移動相: (A) 1% ぎ酸, (B) アセトニトリル, B液 10% (0分) 25% (35分) 60% (45分), 流速: 1.0ml/min, カラム温度: 25, 注入量: 20 μl, 検出器: フォトダイオードアレイ検出器, 検出波長: エラグ酸 360nm, カテキン 280nm とした。標準試薬はエラグ酸 2水和物 (和光純薬製生化学用), (+)-カテキン (栗田工業製) を用いた。

2.3.5 総エラグ酸 (加水分解エラグ酸)

Hakkinen ら³⁾の方法に準じ, 凍結乾燥試料 0.5g (又は凍結粉碎試料 5 g) に蒸留水 15ml (凍結試料は 10ml), メタノール 25ml, 6 mol/l 塩酸 10ml (終濃度 1.2mol/l) を加え, 85 ± 5 で 20時間還流抽出した。抽出物は冷却後ろ過し, ろ液を減圧濃縮乾固後メタノールに溶解, メンブレンフィルターでろ過し HPLC 試料とした。HPLC 条件は, 前述遊離エラグ酸と同様の条件とした。

3 結果及び考察

3.1 原料イチゴの違いと成分

3.1.1 規格品と規格外品

イチゴ (とちおとめ) 規格品と規格外品の個体重量, 屈折糖度等を表 1 に示す。供試した規格品の平均個体重量は規格外品の 3.7倍と重く, また, 規格外品は個体重量にばらつきがあり, 粒の大きさが様々であった。滴定酸度は規格外品がやや高かった。

この規格品・規格外品について, 各種ポリフェノー

表 1 イチゴ (とちおとめ) 規格・規格外品の個体重量, 屈折糖度等 (Fresh weight)

種類	個体重量 (g)	屈折糖度 (Brix%)	pH	滴定酸度 (クエン酸換算 g/100g)
規格	23.8±3.3	8.0±0.3	3.62±0.01	0.71±0.03
規格外	6.4±4.2	8.0±0.4	3.55±0.02	0.84±0.04

表2 規格・規格外品のポリフェノール成分 (mg/100g Fresh weight) (N=3, 試料:凍結乾燥品)

種類	総ポリフェノール量 (没食子酸相当量)	総アントシアニン量		(+)-カテキン	遊離エラグ酸	総エラグ酸
		吸光度法 (Pelargonidin 3-glucoside 相当量)	HPLC法 (主要4成分計)			
規格	195 ± 2	14.6 ± 0.8	14.5 ± 0.3	3.3 ± 0.4	0.49 ± 0.04	30.4 ± 3.6
規格外	227 ± 5	16.5 ± 0.7	16.3 ± 0.3	3.8 ± 0.2	0.61 ± 0.04	38.1 ± 2.2

表3 完熟果・未熟果のポリフェノール成分 (mg/100g Fresh weight) (N=3)

種類	個体重量 (g)	総ポリフェノール量 (没食子酸相当量)	総アントシアニン量		(+)-カテキン	遊離エラグ酸	総エラグ酸
			吸光度法 (Pelargonidin 3-glucoside 相当量)	HPLC法 (主要4成分計)			
完熟果	7.08 ± 2.55	234 ± 4	17.5 ± 0.1	17.1 ± 0.7	3.6 ± 0.4	0.85 ± 0.11	34.4 ± 1.9
未熟果	7.02 ± 2.48	272 ± 9	9.1 ± 0.2	8.8 ± 0.6	4.7 ± 0.5	1.09 ± 0.13	46.4 ± 1.0

ル成分の測定結果を表2に示す。規格外品は規格品と比べ、総ポリフェノール量、総アントシアニン量、遊離・総エラグ酸のいずれも高かった。規格品は熟度が揃っており、規格外品は過熟から未熟果まで含まれていた。しかし、規格外品は個体が小さいため、果実表面の占める割合が高く、結果として総アントシアニン量が高かったと考えられた。総アントシアニン量は吸光度法とHPLC法ではほぼ同等の値であり、HPLC法では未同定ピークを含めると4成分で全体の約97%を占めた。

Aabyら⁴⁾の報告によると、エラグ酸やカテキン、総ポリフェノールはそう果(種)中で濃度が高く、イチゴ新鮮重に占めるそう果の重量は1%とわずかであるが、そう果はイチゴにおける約11%の総ポリフェノール類及び約14%の抗酸化性に寄与したという。規格外品は個体が小さいため、果実全体に占めるそう果の割合が高くなっていると考えられる。よって、これが要因のひとつとしてエラグ酸等の含有量が規格外で高いと考えられた。

以上より、規格外品は規格品と比べ、粒ぞろいは悪いが、アントシアニン量が高く赤色が強く、また、エラグ酸等のポリフェノール成分が多く、より抗酸化性等の機能性が期待されると考えられた。

3.1.2 完熟果と未熟果

前述のように、規格外品は未熟果から完熟果まで熟度にばらつきがあった。よって、未熟果(約75%表面が赤)と完熟果(100%表面が赤)で、ポリフェノール成分等にどのような違いがあるかを測定した。表3にその結果を示す。なお、個体重量により成分等に違い

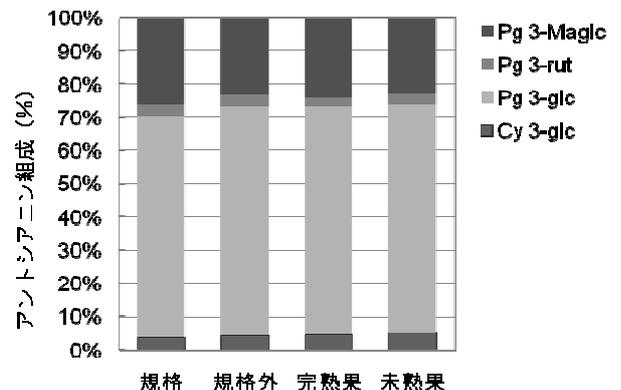


図1 原料イチゴとアントシアニン組成

が生じると考えられたため、各処理区の個体重量を揃えた。未熟果の総アントシアニン量は、完熟果の約半分であった。外観では未熟果の赤の度合いは約75%であったが、イチゴの果実着色後期には果肉内部にもアントシアニンが蓄積する⁷⁾と考えられ、完熟果は外観より多くのアントシアニンを含んでいた。

これら完熟・未熟果のアントシアニン組成を図1に示す。規格・規格外品の組成も同時に示した。その組成は、完熟果、未熟果、規格、規格外とでほとんど変化がなかった。品種により組成の違いがみられるという報告⁷⁾はある。同じ品種であれば、個体の大きさや熟度等はアントシアニン組成にあまり影響がないものと考えられた。

アントシアニン以外の遊離・総エラグ酸・カテキン量は未熟果で高く、総ポリフェノール量としても高かった。未熟果は赤みが低いですが、ポリフェノール成分は高く、より機能性が高いものと考えられた。また、さ

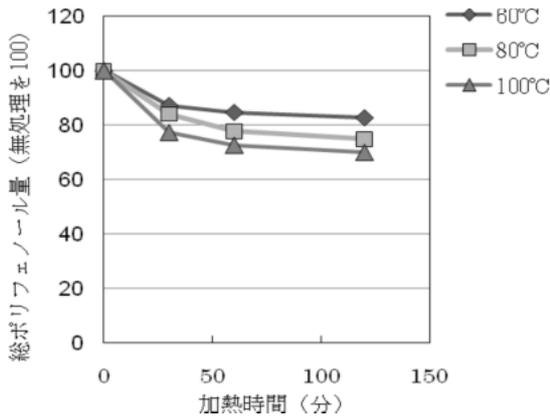


図2 イチゴ加熱処理による総ポリフェノール量の変化

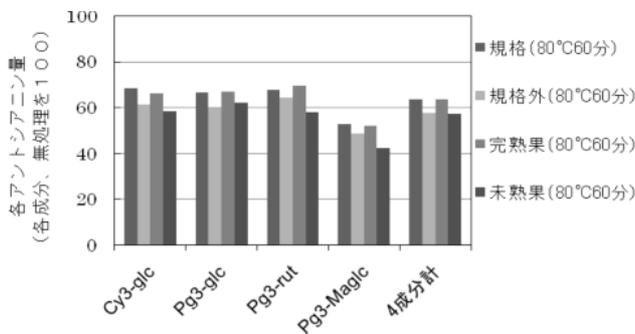


図4-2 加熱処理(80 60分)による各アントシアニンの残存率 (HPLC法)

らに未熟な果実はこれら成分がより含まれているのではないかと考えられた。

3.2 イチゴ加熱処理によりポリフェノール成分の変化

図2に規格外イチゴの加熱処理による総ポリフェノール量の変化を示す。加熱温度が低く、時間が短いほうが、総ポリフェノール量の減少率が低かった。その減少は、80 60分の加熱で約22%であった。規格・規格外・完熟果・未熟果の80 60分加熱処理による総ポリフェノール量の変化を図3に示す。減少率は各試料間で違いがみられなかった。

80 60分加熱処理後の各ポリフェノール成分の変化も調べた。図4-1に総アントシアニン量、図4-2に各アントシアニン成分、図5に(+)-カテキン、図6に遊離エラグ酸、図7に総エラグ酸を示す。総アントシアニン量は吸光度法で約30%の減少、HPLC法で約40%の減少と他の成分と比較し減少率が高かった。また、アントシアニンの中でも、Pelargonidin-3-malonyl-glucosideの減少率が高く、今回の試料は、アントシアニン組成がほぼ同様であったが、イチゴのアントシアニン組成により安定性にやや違いが生じるも

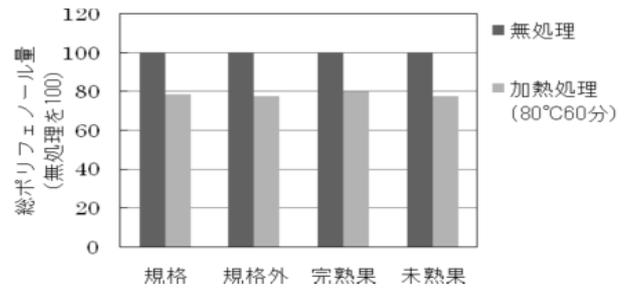


図3 加熱処理(80 60分)による総ポリフェノール量の変化

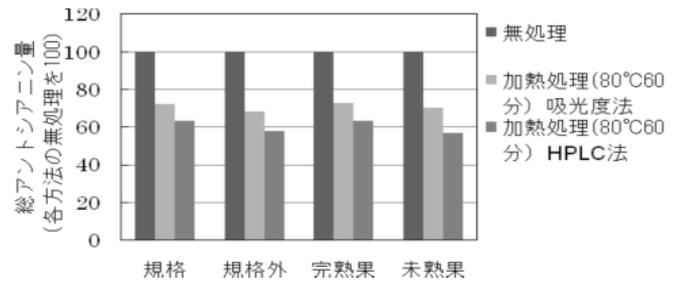


図4-1 加熱処理(80 60分)による総アントシアニン量の変化

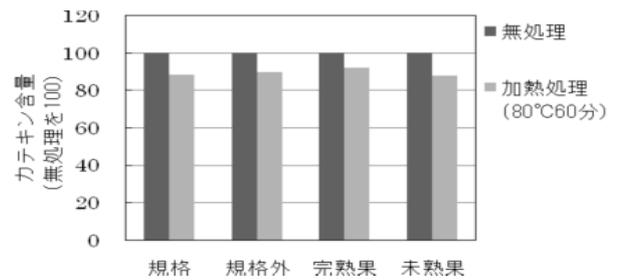


図5 加熱処理(80 60分)による(+)-カテキンの変化

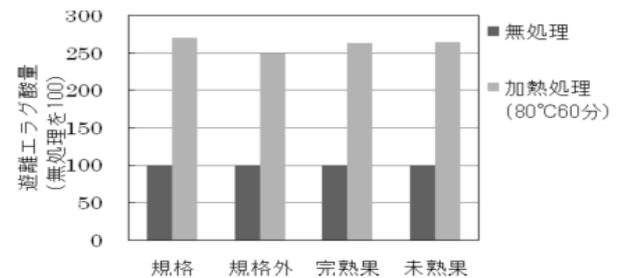


図6 加熱処理(80 60分)による遊離エラグ酸の変化

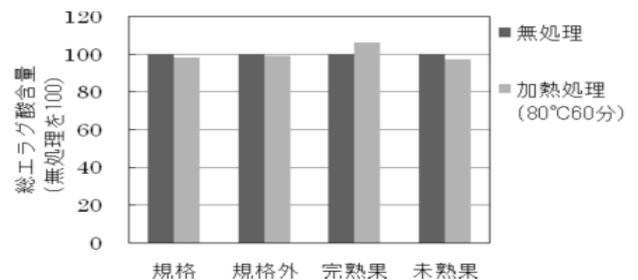


図7 加熱処理(80 60分)による総エラグ酸の変化

のと考えられた。なお、吸光度法とHPLC法で減少率の値が異なった理由としては、加熱処理により生じた褐変物質がアントシアニンの吸光度測定にプラスされて評価されたため、吸光度法の減少率がHPLC法と比べやや低かったのではないかと考えられた。

(+)-カテキンについては、減少率が約10%であった。茶類飲料では加熱により(+)-カテキンが増加し、その原因は(-)-エピカテキンの異性化と推定され、酸性条件下で加熱処理することにより (+)-カテキンの生成が抑制されたとの報告がある¹¹⁾。この時、(+)-カテキンから加熱後(-)-エピカテキンが、(-)-エピカテキンからは(+)-カテキンが生成した。イチゴは、酸性であることと、イチゴ中に(-)-エピカテキンはほとんど検出されない¹²⁾と考えられるため、(+)-カテキンの加熱異性化により、減少しているものと思われた。

図6より、遊離エラグ酸は、80-60分加熱により処理前の約2.6倍となっていた。これは、加熱によりエラジタンニンの加水分解が進み、遊離エラグ酸が生成したためと考えられた。エラグ酸は総量としてはほとんど変化がなく安定であった。総量は遊離エラグ酸及びエラジタンニン加水分解から生じるエラグ酸すべてを含んだ含量として測定されていると考えられる。また、エラジタンニンも遊離エラグ酸もそれぞれに抗酸化・発ガン予防等機能性に関する様々な報告がある。

以上より、加熱温度が低く時間が短いほうが総ポリフェノールの減少は少なく、有用成分はより保持されることがわかった。その時の各ポリフェノール成分の挙動は違いがみられ、遊離エラグ酸は増加、総エラグ酸はほぼ変化なく、(+)-カテキンやアントシアニンは減少することがわかった。

4 おわりに

イチゴ(とちおとめ)について、原料の違いによる

ポリフェノール成分の特徴及び加熱によるポリフェノール成分の挙動が把握できた。

今後、ポリフェノール成分を高めた加工品の試作検討及び加工・保存での成分変化等を検討したいと考えている。

参考文献

- 1) Hannum S.M. : Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 44, 1-17 (2004)
- 2) Da Silva Pinto M. et al. : Food Chem. , 107 (4) , 1629-1635 (2008)
- 3) Hakkinen S.H. et al. : Eur Food Res Technol , 212 (1) , 75-80 (2000)
- 4) Aaby K. et al. : J .Agric. Food Chem., 53 (10) , 4032-4040 (2005)
- 5) 豊福博記ら：九州農業研究, 67, 153(2005)
- 6) 食品機能性評価支援センター 技術普及資料等検討委員会編: "食品機能性評価マニュアル集 第集", (社)日本食品科学工学会, 1-7, (2009)
- 7) Yoshida Y. et al. : J. Japan. Soc. Hort.Sci. , 71(3) , 355-361, (2002)
- 8) Aaby K. et al. : J .Agric. Food Chem., 55 (11) , 4395-4406 (2007)
- 9) Aaby K. et al. : J .Agric. Food Chem., 55 (13) , 5156-5166 (2007)
- 10) Simirgiotis Mario J. et al : Food Chem. , 113(2), 377-385 (2009)
- 11) 末松伸一ら：日本食品工業学会誌, 39(2),178-182, (1992)
- 12) Maatta-Riihinen K. R. et al : J .Agric. Food Chem., 52 (20) , 6178-6187 (2004)

微細電極による曲面加工技術（第2報）

柏崎親彦*

Curved surface processing technology with minute electrode (2nd Report)

Chikahiko KASHIWAZAKI

近年、機械や電子・電気産業を中心に自動車部品、電子部品等の高機能化・高精度化が進み、微細穴や微細形状部品の加工技術の要求が増大している。また、放電加工機の放電発生に使用される電源装置の技術開発により、放電パルス幅がマイクロ秒以下で制御できるようになり、放電加工機による微細加工が可能となっている。本研究では、総型電極の代わりに小径のパイプ電極を使用し、そのパイプ電極と工作物間にマイクロ放電を発生させ、微細な曲面加工に必要な加工方法等の検討を行ったので、この結果を報告する。

Key words : 放電加工, 微細加工, 曲面加工

1 はじめに

近年、機械や電子・電気産業を中心に自動車部品、電子部品等の高機能化・高精度化が進み、微細穴や微細形状部品の加工技術の要求が増大している。また、放電加工機の放電発生に使用される電源装置の技術開発により、放電パルス幅がマイクロ秒以下で制御できるようになり、放電加工機による微細加工が可能となっている。

放電加工は、電極と工作物間の放電現象を利用して素材の除去加工を行うことから、切削加工では難しい工具鋼や超鋼合金等の高硬度材の加工に使用され、金型の加工には必要不可欠な加工方法である。

従来から行われている型彫放電加工は、最終製品形状を反転した形状の総型電極をマシニングセンタ等で加工し、その形状を工作物に転写する加工方法として利用されている。

本研究では、総型電極の代わりに小径のパイプ電極を使用し、そのパイプ電極と工作物間にマイクロ放電を発生させ、微細な曲面加工に必要な加工方法等の検討を行う。

2 研究の方法

2.1 放電加工機

この研究で使用する放電加工機は、金型加工用の型彫放電加工機（リック社：AQ55L）である。図1に概要を

示している。この加工機の特徴は、X、Y、Zの各軸にリニアモータを装備し、高速ジャンプ・高精度位置決めが可能である。仕様を表1に示している。



図1 型彫放電加工機概要

表1 型彫放電加工機仕様

テーブル寸法	750 × 550mm
各軸ストローク	550 × 400 × 350mm
最大加工物重量	1000kg
最大懸垂重量	50kg
総電気容量	8kV-A

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

2.2 細穴加工機

この型彫放電加工機には、付属装置である細穴加工機（ヤマック社：SHAD2000L）を主軸に取付け、微小径のパイプ電極を用いた微細加工をすることが可能である。図2に概要を示している。パイプ電極を回転させる専用モーターと加工液を高圧でパイプ電極に供給し、噴流を発生させるポンプユニットを装備し、この回転・噴流に加えて、振れ防止のため、パイプ電極の中間部を支持するガイドにより、パイプ電極の位置決めを安定させ、高精度の細穴微細加工が可能である。仕様を表2に示している。

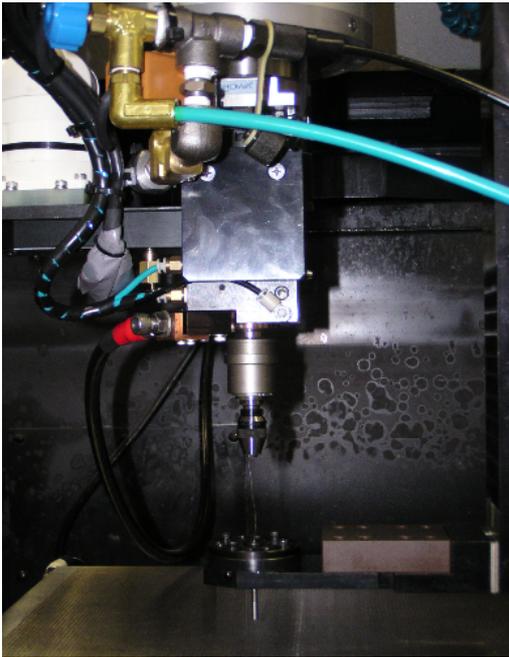


図2 細穴加工機概要

表2 細穴加工機仕様

高圧ポンプ最大油圧	8MPa
電極径	0.1~2.3mm
回転数	100~3000rpm

ドリルチャックに取り付けた単穴パイプ電極の外観を図3に、その仕様詳細を表3に示している。



図3 パイプ電極

表3 電極詳細

外径	0.20mm
内径	0.10mm
長さ	200mm
パイプ形状	単丸穴
材質	Cu

3 結果及び考察

3.1 0.2mmパイプ電極による直線加工

直線の加工長0.5mm、深さ0.05mmを1サイクルとして、10サイクルの加工を行った。図4に加工パターンを図5に加工後のサンプルを示している。また、図6には加工条件を示している。

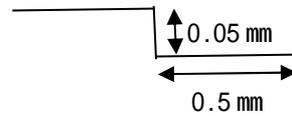


図4 直線加工パターン



図5 加工後のサンプル

電極極性：-
 パルスON時間：2 μ S
 パルスOFF時間：12 μ S
 電源電圧：120V
 放電電流ピーク値：4.0A
 電極回転数：1200rpm
 センター液圧：5.5MPa

図6 加工条件

図7に加工後サンプルの断面曲線を示している。0.5mmの加工後に、電極が0.05mm消耗し、加工長に対して、電極消耗率が10%であることがわかる。

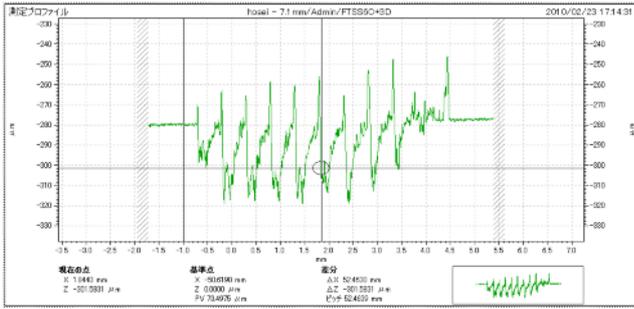


図7 プロファイル

電極消耗率を10%とし、直線加工長5.0mm、深さ0.05mmを1サイクルで加工を行った。Z軸押込み量は、0.55mmとした。(0.55mm = 0.05mm + 5.0mm × 10%) 図8に加工パターンを図9に加工後のサンプルを示している。

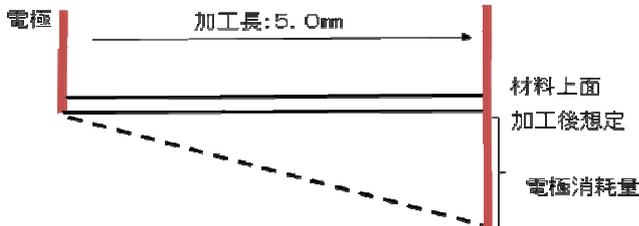


図8 直線加工パターン

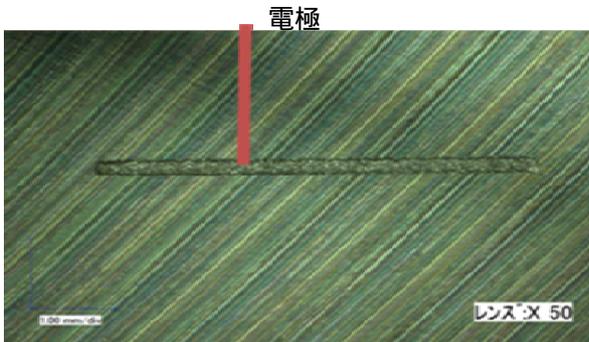


図9 加工後のサンプル

図10に加工後サンプルの断面曲線を示している。加工の初期段階で電極が大きく消耗し、溝の深さは、想定時の0.05mmに対し0.015mmとなった。

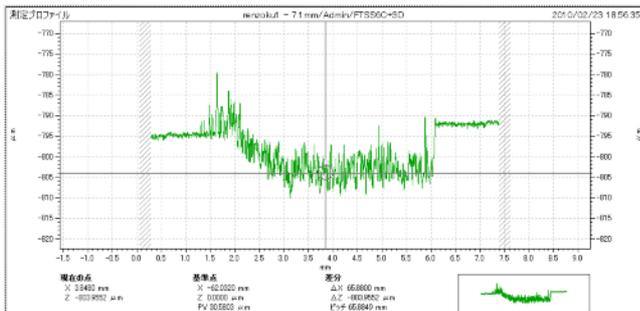


図10 プロファイル

3.2 0.2mmパイプ電極による面加工

直線加工と同様に電極消耗率を10%とし、2.0mm、深さ1.0mmの四角錐形状の加工を行った。深さ方向の切込みピッチは0.05mm、Z軸の押込み量は、電極消耗率10%分を随時補正して加工を行った。図11に加工パターンを図12に加工後のサンプルを示している。加工条件は図6に示す直線加工と同条件である。

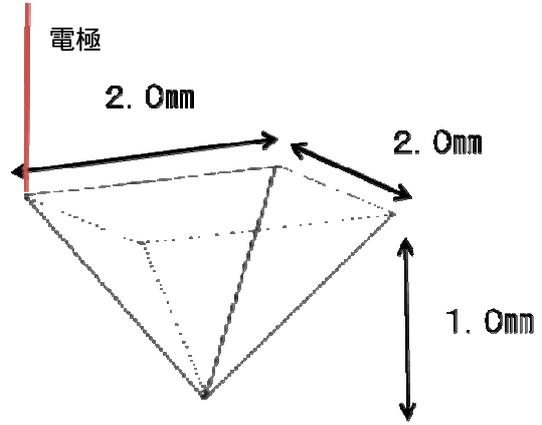


図11 直線加工パターン

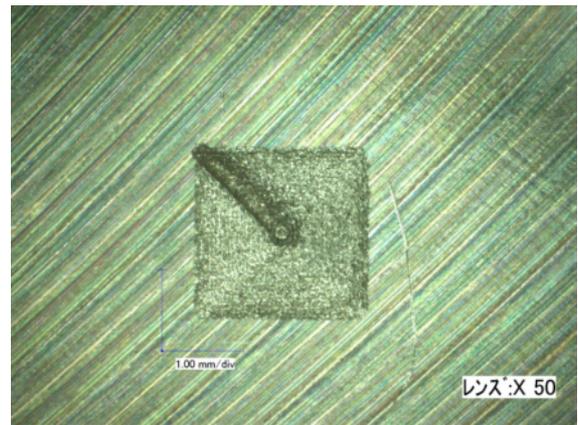


図12 加工後のサンプル

図13に加工後サンプルの断面曲線を示している。電極が消耗し、加工深さは、想定時の1.0mmに対し0.065mmとなり、形状が大きく崩れている。

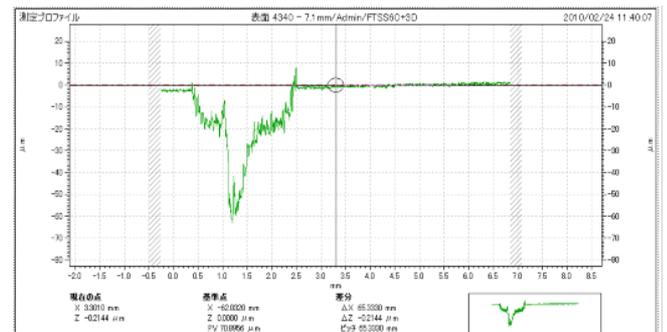


図13 プロファイル

3.3 電極長補正機能

電極長補正機能について検討した。そのイメージを図14に示している。指定距離の加工後に、基準面を使用して消耗量を測定し、その消耗量分のみの電極長を補正する。作成したNCプログラムの処理イメージを図15に示している。

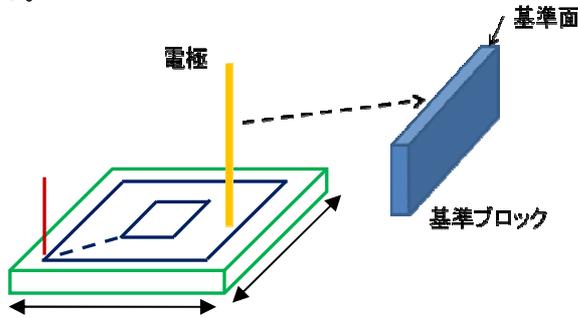


図14 電極長補正



図15 電極長補正プログラム

3.4 電極長補正機能による面加工

1.1mm、深さ0.5mmの四角錐形状の加工を行った。荒加工は、仕上げ代として $50\mu\text{m}$ を残し、深さ方向の切込みピッチは 0.15mm 、加工のリピート数は13回とした。仕上げ加工は、深さ方向の切込みピッチ 0.05mm 、加工のリピート数は3回とした。図16に加工後のサンプルを示している。加工条件は図6に示す直線加工と同条件である。

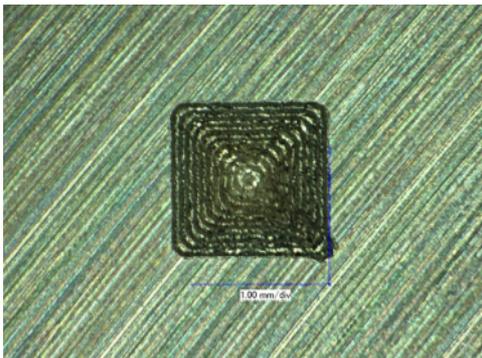


図16 加工後のサンプル

図17に加工後サンプルの断面曲線を示している。加工形状の1.1mm、深さ0.5mmに対し、最終寸法は、1辺1.149mm、深さ0.509mmとなった。

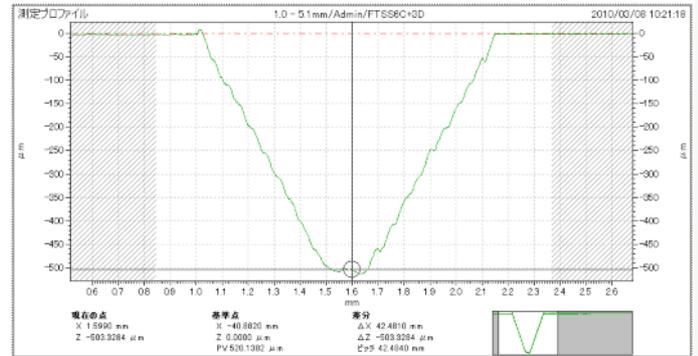


図17 プロファイル

4 おわりに

0.2mmの単穴パイプ電極を用いて、ステンレス(SUS304)に直線加工、円錐加工を行い、以下の点が明らかとなった。

- (1) 微細電極を使用した曲面加工には、電極消耗を考慮した加工が必要であることがわかった。
- (2) 基準面を利用した電極補正の有効性が確認できた。
- (3) 電極補正を利用し、曲面加工をできることがわかった。

参考文献

- 1) 柏崎親彦：放電加工を利用した微細加工技術 栃木県産業技術センター（2007）



この事業は、競争の補助金を受けて実施したものです。

外装用木質建材の耐久性に関する調査（第2報）

常盤 茂* 伊澤光晴*

Evaluation of Exterior Paint film by the Weathering Tests in Utsunomiya(2nd)

Shigeru TOKIWA* Mitsuharu IZAWA*

外装で使用される木材保護着色塗料は環境配慮型への転換が進みつつある。県内の気象環境での塗装表面の性能を評価するため、屋外暴露試験と促進耐候試験を行い、変退色や耐水性、割れやはがれの程度などを観察した。1) 色差の変化では、屋外暴露12ヶ月の劣化がキセノンランプ法による促進試験の1600～2000時間に相当する値を示した、2) ヒノキの無塗装表面は、屋外暴露によりグレーに暗色化し、キセノンランプ法を用いた促進試験で顕著な白色化を示した、3) はっ水度による評価では、屋外暴露12ヶ月の劣化は促進試験の1600時間程度と見られた、4) 塗装面の劣化は塗料タイプで異なり、半造膜、含浸タイプは塗料の種類によるバラツキが見られ、造膜タイプは高い持続効果を維持した。

Key Words 木材保護着色塗料, 環境配慮型, 屋外暴露耐候性, 促進耐候性

1 はじめに

屋外で使用される木材用の保護塗料は、施工後の健康被害に配慮した低VOC化が進められる中で、効果の持続低下が懸念されている^{1) 2)}。また、施工される地域や気象により劣化の程度が異なる³⁾ことも、利用者にとって実態が把握しにくい一因となっている。

環境保全に貢献できるエコマーク商品や自然塗料の普及は好ましいが、各社が提供する耐候性能、防腐性能、はっ水性能などは、塗料そのものの性能であって、実際に施工された時の塗装表面の耐候性を表示していないことが多い。

本調査では、実環境下での耐久性能を評価するため、市販の木材保護着色塗料を木質基材に塗装し、屋外暴露試験と促進耐候試験による耐候試験を行った。塗装表面の性能を評価するとともに、耐久性能の対応関係を検証することにより、適正な利用の推進を図ることとした。

2 研究の方法

2.1 供試材料

試験片は、ヒノキ (*chamaecyparis obtusa* ENDL.) 柁目材を基材とし、前報で示した8種類の木材保護着色塗料を用いて作成した。造膜型1種類、半造膜型5種類、含浸型2種類を用いた。試験片は前報

告のものを継続して測定するとともに、暴露試験用に傾斜角45°のホルダを増設した。

各塗料につき5試験片を塗装して試料とした。

2.2 劣化試験

JIS K 5600 屋外暴露耐候性、促進耐候性（キセノンランプ法）の試験方法にもとづき前報に引き続き測定を行った。

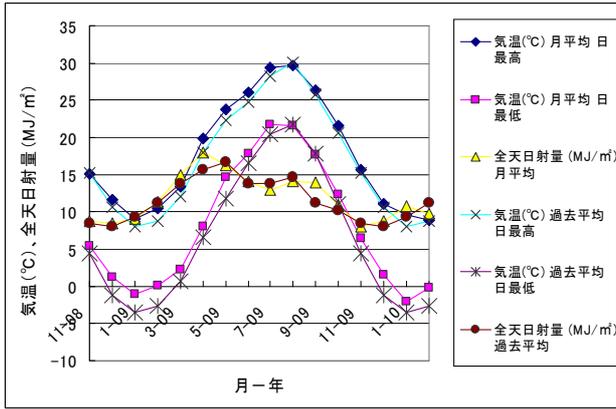
暴露試験は北緯36度34分、東経139度59分に位置する産業技術センター屋上に暴露台を設置し、南面30°傾斜角で2008年11月より、南面45°傾斜角で2009年11月より暴露している。その様子を図1に示す。



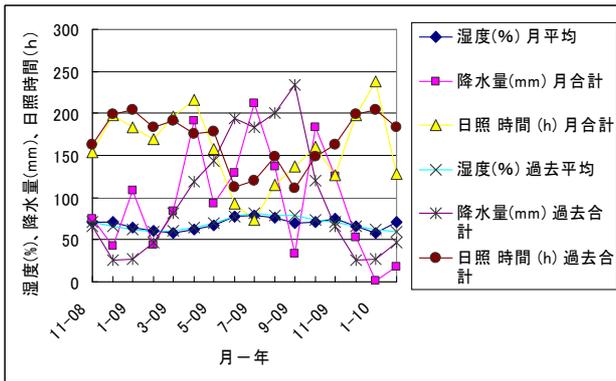
図1 暴露架台

この間の気象観測値（宇都宮地方气象台）を図2に示す。

* 栃木県産業技術センター 材料技術部



気温（最高，最低），日射量



湿度，降水量，日照時間

図2 気象観測値

促進耐候試験に用いた試験機は前報同様で，照射時間は2800時間まで行った。試験条件を表1に示す。

表1 促進試験条件

キセノンランプ	水冷式7.5kW, インナーフィルタ石英, アウターフィルタ#275
放射照度	0.50W/m ² (at340nm)
積算照度	1.8kJ/m ² ・時間
ブラックパネル温度	65℃
湿潤サイクル試験	連続運転 120分サイクル
	湿潤時間 18分 (イオン交換水スプレー)
	乾燥時間 102分
	相対湿度 65%
	試料回転 1rpm
規格	JIS K 5600-7-7 塗料一般試験方法(キセノンランプ法)

2.3 劣化評価

色差，はっ水度による測定及び写真撮影による観察を行った。色差，はっ水度とも前回の報告と同様に測定を行った。色差測定条件を表2に示す。

表2 色差測定条件

項目	条件
機器名	分光測色計SZ-シグマ90
メーカー	日本電色工業(株)
測色方式	分光測色タイプ
光源	D65/F10
表色系	L*a*b*(JIS Z 8729)

3 結果及び考察

3.1 色差変化

図4に屋外暴露試験における色差変化を示す。塗膜を形成する造膜タイプ，含浸して塗膜を作らない含浸タイプ，含浸して表面に薄い塗膜を形成する半造膜タイプに分けると，半造膜と含浸タイプは類似した色差で推移し，暴露12ヶ月後には20~25の値を示す。造膜タイプは5~10の値で，変化は少ない。

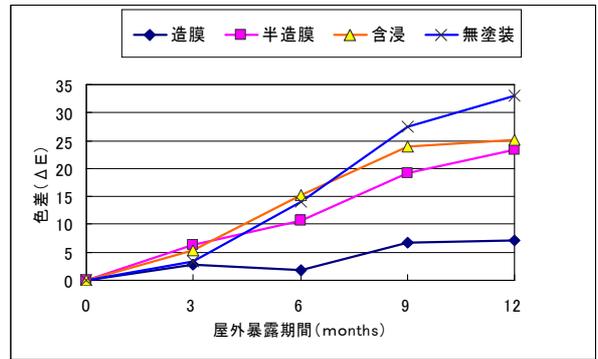


図4 屋外暴露試験の色差変化

半造膜タイプの色差変化は，図5に示すように塗料の種類によって差が現れた。11月から暴露を開始しているが，夏季に大きく変化する傾向を示した。

無塗装は30を超える値で，さらに増加傾向を示している。変色は，カビやチリなど付着物による暗色化の傾向が強い。

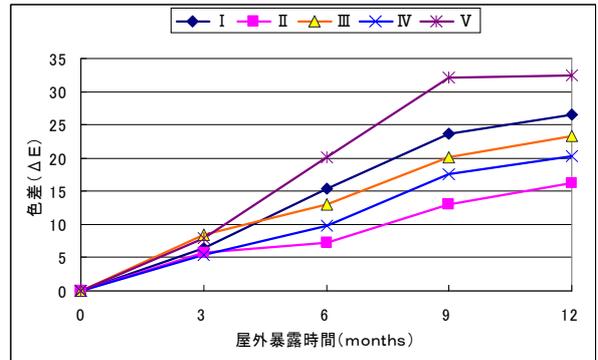


図5 半造膜タイプの色差変化

図6に促進耐候試験による塗料のタイプ別色差変化を示す。屋外暴露と同様に，半造膜と含浸タイプは類似した色差で推移し，造膜タイプは色差の変化が少ない。両者を比較すると，屋外暴露の1年間の劣化は促進耐候試験の1600~2000時間に相当する値を示している。無塗装の表面は，紫外線によりリグニンが分解して溶脱するとともに，セルロースが表面に現れるため，白色化が著しい。1200時間あたりまでは白色化が進行し，以降は微増となる。

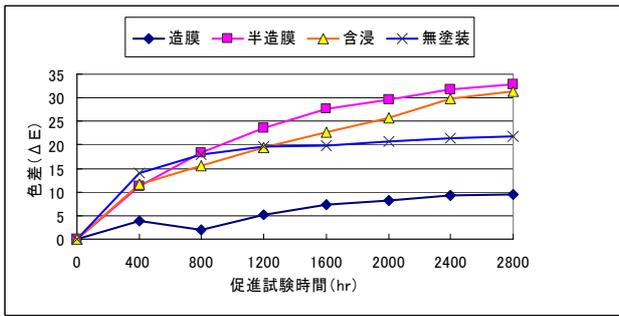


図6 促進耐候試験による色差変化

3.2 はっ水度

図7に屋外暴露, 図8に促進耐候試験によるはっ水度の変化を示す。

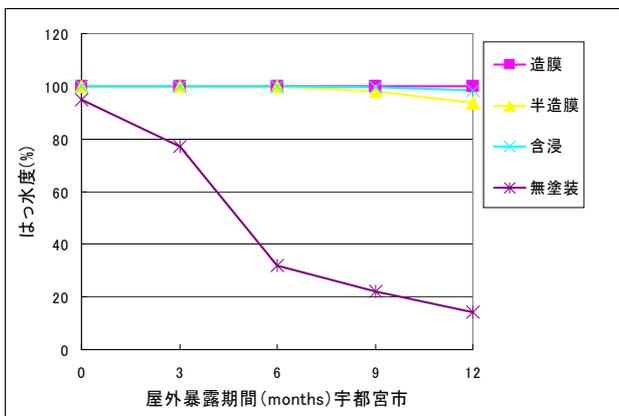


図7 屋外暴露試験によるはっ水度変化

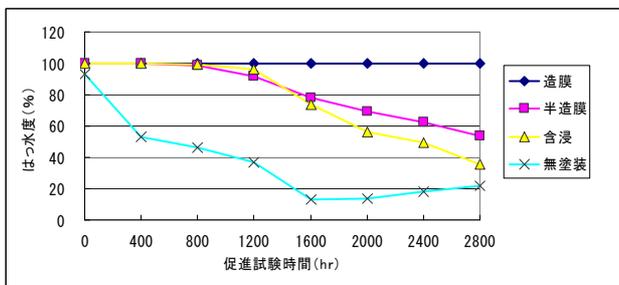


図8 促進耐候試験によるはっ水度変化

塗料のタイプ別に見ると, 暴露12ヶ月では含浸, 半造膜でやや劣化の傾向が現れるが, 低下の傾向は示さず, はっ水効果は持続している。無塗装試験片は, 最初からわずかに吸水し, 暴露12ヶ月後では20%以下となった。

促進耐候試験では, 1200時間までは屋外暴露と類似した傾向を示す。造膜タイプは以降もはっ水効果を持続するが, 半造膜, 含浸タイプは徐々に低下し, 2800時間では50%を下回るまでに推移した。両者を比較すると, 屋外暴露の1年間の劣化は促進耐候試験の1600時間程度に相当する値を示している。

無塗装試験片は, 1600時間までは低下するが, その

後は横ばい状態となった。

3.3 外観の変化

図9に無塗装試料の暴露していない試料(左)と暴露後の試料(右)の外観を示す。



2800hr. 促進試料 (右)



1年間屋外暴露試料 (右)

図9 無塗装試料の外観



2800hr. 促進試料 (右)



1年間屋外暴露試料 (右)

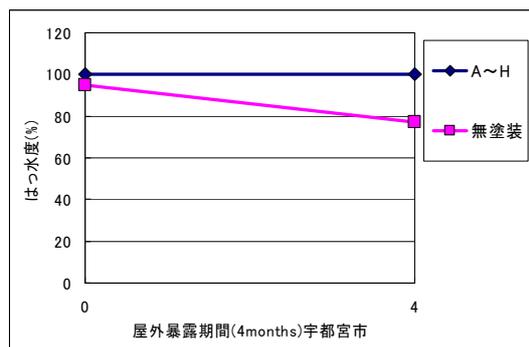
図10 造膜タイプ試料の外観

屋外暴露の表面はグレーに暗色化しているのに対し、促進耐候試験による表面は白色化が著しい。

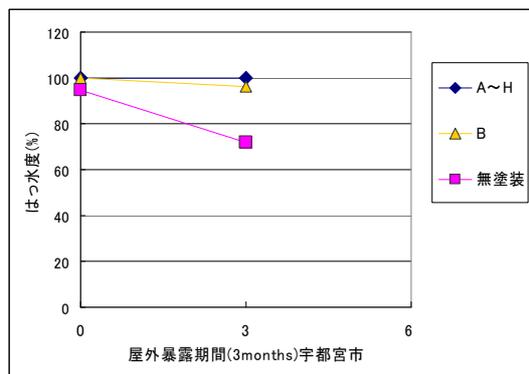
図10に造膜タイプ試料の暴露していない試料（左）と暴露後の試料（右）の外観を示す。表面の劣化は少なく、色彩にも大きな差は見られない。

3. 4 暴露傾斜の違いによる比較

図11に従来の30°傾斜と45°傾斜によるはっ水度の変化を示す。冬季の四半期経過による変化であるため、大きな違いは見られない。色差についても同様で、暗色化等の劣化の進行は緩慢である。



30°傾斜での経過



45°傾斜での経過

図11 暴露傾斜の違いによるはっ水度

4 おわりに

外装用塗料においても低VOC化の傾向が定着し、新しい商品への転換が図られつつある。歓迎すべき傾向ではあるが、選択の目安が適正に示されているとは言えない。昨年度に続き、JISに基づく耐候試験を実施し、塗装面の性能評価を行った。

木材保護着色塗料を用いた塗装面の劣化は、塗料タイプにより異なり、造膜タイプは持続効果が高く、半造膜、含浸タイプは塗料の種類によってバラツキが生じた。

色差の変化では、屋外暴露12ヶ月の劣化がキセノンランプ法による促進試験の1600~2000時間に相当する値を示した。はっ水度による評価では、屋外暴露12ヶ月の劣化は促進試験の1600時間程度と見られた。

適正な塗料選択の上からも、また環境負荷の低減を目指す上からも、地域の気象に根ざしたデータの蓄積が必要となる。

参考文献

- 1) 木口：第1回木材高度加工技術交流会資料（木材の機能性向上のための耐久性付与技術），栃木県産業技術センター，2005.7.28
- 2) 木口，鈴木，木下，川村：木材保護着色塗料の新しい塗り替え基準による耐候性評価．木材工業，Vol.52，No.12，1997
- 3) 屋我嗣良他編：木材科学講座12 保存・耐久性，海青社(1997)



この事業は、競輪の補助金を受けて実施したものです。

新規酒造好適米の開発に関する研究（第2報）

佐々木 隆浩* 岡本 竹己*

Development of New Sake Rice of Tochigi(2nd Report)

Takahiro SASAKI, Takemi OKAMOTO

農業試験場で育成試験中の6品種の試料提供を受け、みかけ精米歩合50%まで精米し高精白に適した3品種を選抜した。また、T酒26, 28, 29について製麹試験を行い品種間の製麹特性を把握した。

Key Words : 新規酒造好適米, 精米試験, 製麹試験

1 はじめに

近年地産地消の流れから県産米を用いた酒造りが増加しており、栃木県オリジナル酒造好適米に対する酒造企業の期待も年々高まっている。その中、新酒造好適米「とちぎ酒14」が栃木県の産地品種銘柄に指定され、県内各地で栽培されるようになった。しかしとちぎ酒14は主に高精白が求められない純米酒や本醸造酒、レギュラー酒にも使用されるような手頃な酒米として育種・選抜されたため、県内の大吟醸酒の原料米は主に県外産品種に依存している。そこで本研究では酒造メーカーが待ち望んでいる高精白が可能な新規酒造好適米の開発を目的に、次候補酒米の精米適正評価を行い品種の選抜を行った。また、昨年精米試験により選抜した¹⁾T酒26, 28, 29において製麹試験を行ったので合わせて報告する。

2 研究の方法

2.1 次候補酒米

試料として農業試験場の圃場で栽培された平成20年産の新品種酒造好適米候補6品種を使用した。また、対照試験として同圃場の五百万石、とちぎ酒14、山田錦を用いた。

2.2 精米条件

精米機はSATAKE製のテストミル(TM05C)を使用し玄米試料50gを精米試験に供した。精米条件を表1に示す。

表1 精米条件

メーカー	SATAKE
型番	TM05C
ロール	#60
電圧	50V

2.3 次候補酒米の評価方法

精米試験後のみかけ精米歩合²⁾、真精米歩合、無効精米歩合は表2のとおり算出した。また、本研究ではみかけ精米歩合50%程度における、精米試験後の白米の無効精米歩合5%未満を、5%以上10%未満のものは、10%以上を×と評価し、評価がとのものについては次年度試験に進めることとした。

表2 各歩合の算出方法

みかけ精米歩合(%) = 白米重量(g) / 玄米重量(g) × 100
真精米歩合(%) = 白米千粒重(g) / 玄米千粒重(g) × 100
無効精米歩合(%) = 真精米歩合(%) - みかけ精米歩合(%)

2.4 製麹試験

製麹試験は当センターの麹室で蓋麹法により行った。原料米は精米歩合50%のT酒26, 28, 29を使用し対照として美山錦を用いた。種麹はヒグチの「ひかみ」を用い白米100kg当たり50g相当を使用した。吸水率は33%を目標とし盛りは31~32、仲仕事は36~37、仕舞仕事は38~39、最高温度は42~44とし最高温度を10時間以上保持後出麹した。麹の品質評価は堀江らの方法³⁾により行った。

3 結果及び考察

3.1 次候補酒米の評価と選抜

表3に精米試験の結果を示した。6品種の次候補酒米試料のうち、精米適性の良好なとの評価を受けた試料から、3品種の試料を選抜し次年度試験に進めることとした。

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

表3 次候補酒米の精米試験結果

評価	試料名	みかけ 精米歩 合(%)	真精 米歩 合(%)	無効 精米 歩合 (%)
	220 T酒31	47.0	49.7	2.7
	214 よ08-65	49.8	53.2	3.4
	209 山田錦	49.7	53.5	3.8
	223 T酒30	51.0	55.5	4.6
	203 T酒22	50.8	55.8	5.0
	212 よ08-63	49.5	55.2	5.7
	202 五百万石	47.9	54.7	6.8
	201 とちぎ酒 14	47.7	54.6	6.9
	225 T酒29	50.9	58.2	7.3
	224 山田錦	49.9	58.2	8.3
	222 とちぎ酒 14	50.0	59.3	9.3
	215 よ08-64	46.7	56.6	9.8
×	213 よ08-66	48.3	60.6	12.3
×	217 T酒28	46.0	61.0	15.0
×	221 T酒22	50.0	65.5	15.5
×	211 よ08-62	49.9	65.5	15.6
×	216 とちぎ酒 14	50.0	66.6	16.6
×	205 T酒28	50.8	68.7	17.9
×	218 五百万石	43.7	63.2	19.5
×	210 よ08-61	46.0	66.0	20.0
×	208 T酒31	37.2	63.1	25.9
×	207 T酒30	40.4	69.9	29.5
×	219 T酒26	33.9	65.4	31.5
×	206 T酒29	26.0	63.7	37.7
×	204 T酒26	48.0	-	-

精米試験で粉々に碎け測定不能な試料は - で示した

3.2 製麹試験

図1に製麹試験により得た麹の品質評価結果を示す。T酒26, 28, 29は対照米の美山錦に比べ全ての項目も上回っており、もろみ中での溶解が良好で味巾が豊かな酒米であることが示唆された。また、製麹試験の感想としてT酒29については麹のさばけや味乗りに関して良好に感じられ、3品種中では最も優れていることを確認した。

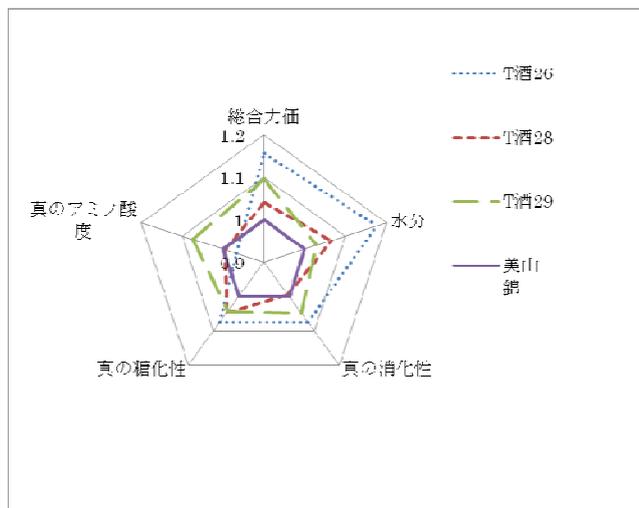


図1 麹の品質評価

4 おわりに

今後も、高精白に適した栃木県オリジナル新規酒造好適米の選抜を継続して行っていく予定である。なおT酒30, T酒31については来年度玄米で30kg以上の収穫が見込めることから製麹試験を行う予定である。

参考文献

- 1) 佐々木ら：平成20年度栃木県産業技術センター研究報告, 6, 99-100(2009)
- 2) 注解編集委員会編：“第四回改正国税庁所定分析法注解”財団法人 日本醸造協会(1993)
- 3) 堀江ら：日本醸造学会誌 87, 1, 57-61(1992)

高分子材料の劣化解析(第1報)

佐伯 和彦* 金田 健* 小野 章夫* 星 佳宏**

Degradation Analysis of Plastics(1st Report)

Kazuhiko SAEKI, Takeshi KANEDA, Akio ONO and Yoshihiro HOSHI

高密度ポリエチレン (HDPE), 耐候性的高密度ポリエチレン (HDPE-W), ポリプロピレン (PP), ABS, ポリ乳酸 (PLA) の5種類の射出成形試験片の屋外暴露試験を行った。また、屋外暴露による劣化の定量評価を、カルボニルインデックス測定により行った。屋外暴露試験は、県南技術支援センター (栃木県佐野市) の敷地内で暴露方向南向き、水平角から仰角 26 度の条件で、24 ヶ月間行った。

曲げ強さ、曲げ弾性率、色差等の評価試験を行った結果、樹脂の種類により異なった経年劣化を示した。カルボニルインデックスは気温との相関が非常に強かった。

Key Words: プラスチック, 耐久性, 劣化, 屋外暴露, 耐候性

1 はじめに

高分子材料は大気中の酸素・水分・熱・紫外線などの環境要因によって劣化し、製品の耐久性を損ねる原因となっている。

特に高分子材料は屋外環境におかれることにより、温度・紫外線等の作用により劣化を起こす。一般に高分子材料の劣化は、紫外線の照射される表面より開始して次第に材料内部までに及び、力学的な性質、特に破壊現象に大きく影響を与える。

高分子材料劣化の評価のためには耐候性試験が行われる。耐候性試験には、実際に製品を屋外環境下において行う屋外暴露試験と人工的な環境下において行う促進暴露試験がある。劣化を加速して行う促進暴露試験は試験時間が少なくすむが、屋外で行われる暴露試験との相関が明確ではない。

このように高分子の経年劣化は現実的に大きな問題となっているにも関わらず、高分子の経年劣化に関する研究は少ない。

そうした状況の中、いくつかの高分子材料において様々な使用環境を想定し使用環境における劣化を解析し、高分子の劣化予測を開発することは、製品の信頼性設計をする上で重要でありプラスチックを使った新製品開発や用途開発の促進に必要である。

そこで、ポリプロピレン (PP), ABS, 高密度ポリエチレン (HDPE), 耐候性的高密度ポリエチレン (HDPE-W), ポリ乳酸 (PLA) の5種類の射出成形試験片について屋外暴露試験を行い、3 ヶ月から 24 ヶ月経過した試験片についてその評価を実施した。また、今回は屋外暴露時の紫外線と気温による高分子劣化の定量的評価のため、ポリエチレンフィルムを用いたカルボニルインデックス測定も屋外暴露試験と同時に行った。なお、この屋外暴露試験は、産業技術連携推進会議 ナノテクノロジー・

材料部会 高分子分科会の「高分子の劣化予測に関する共同研究」の実施計画に基づき、栃木県産業技術センターが分担する内容を経常研究として行うものである。

2 研究の方法

2.1 測定試料

表1に示したように、試験片には高密度ポリエチレン (HDPE), 耐候性的高密度ポリエチレン樹脂 (HDPE-W), ポリプロピレン (PP), ABS, ポリ乳酸 (PLA) の5種類の射出成形試験片¹⁾を用いた。

試験片形状は曲げ標準試験片 (80mm×10mm×4mm) である (図1)。カルボニルインデックス測定には日本ウェザリングセンター製のポリエチレンフィルム²⁾を使用した。

表1 試験片

樹脂	メーカー	グレード
HDPE (高密度ポリエチレン)	日本ポリエチレン	ハバテックHDH-J560
HDPE-W (耐候性高密度ポリエチレン)	日本ポリエチレン	ハバテックHDH-J560 耐候性グレード
PP (ポリプロピレン)	住友化学	ノブレンAX574
ABS	日本A&L	クラシックGA-501
PLA (ポリ乳酸)	三井化学	レイシ H-400

*栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

**栃木県産業技術センター 食品技術部



図1 試験片形状
(短冊型:80mm×10mm×4mm)

2. 2 実験方法

屋外暴露試験は、図2に示すように県南技術支援センター(栃木県佐野市)の敷地内において、暴露方向南向き、水平角からの仰角26度(試験場所の緯度マイナス10度)の暴露条件(JIS K7219に準拠)で実施した。暴露期間は、平成19年6月から平成21年6月までの最長2年間である。

カルボニルインデックス測定についても試験片と同様の条件で暴露を行っている。試験片は3, 6, 12, 24ヶ月経過したものについて評価した。



図2 暴露試験の様子

2. 3 評価方法

外観観察はデジタルカメラ撮影により行った。

試験片の曲げ強さ・曲げ弾性率測定は島津製作所製オートグラフAG-MIにより試験片の暴露面を下にして、支点間距離64mm、試験速度2mm/minで測定を行った³⁾。

試験片の色調は、その表面色を日本電色工業製SZ-Σ90型を用いて測定した。測定項目は、「JIS Z 8730⁻¹⁹⁹⁵ 色の表示方法-物体色の色差」で規定されている色差 ΔE^*_{ab} である。また、ポリ乳酸に関しては、日立製作所製U-3500により340nmから850nmまでの光線透過率を測定した。

カルボニルインデックス測定は、1ヶ月ごとにポリエチレンフィルムを取り替え1ヶ月ごとに値を算出した。フーリエ変換赤外分光光度計(日本分光製FT/IR-350)を用い、透過法で測定を行った³⁾。

3 結果及び考察

3. 1 外観観察

屋外暴露試験後の試験片の外観の結果を表2に示した。樹脂の種類ごとに異なった外観の変化が観察された。HDPEは12ヶ月後までは、外観に変化がなかったが、24ヶ月後では、暴露面側に短い幅の方向に平行にひび割れが観察された。耐候性グ

表2 暴露試験後の外観

—:特に変化なし

	3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月	24ヶ月
HDPE	-	-	-	暴露面側に短い幅の方向に平行にひび割れが観察される
HDPE-W	-	-	-	-
PP	表面にやや褐色が見られる	表面にやや褐色が見られる	表面にやや褐色が見られる	表面にやや褐色が見られる
ABS	暴露面に褐変が見られる	暴露面に褐変が見られる	暴露面に褐変が見られる	暴露面に褐変が見られる
PLA	試験開始前やや褐色があった透明な樹脂が3ヶ月後無色透明になった	3ヶ月後と比べ特に目立った変化はない	白濁がみられる	白濁がみられる

レードのHDPE-Wは、24ヶ月後でも外観の変化はない。PP及びABSは、暴露開始3ヶ月後から暴露面が褐変した。PLAについては、図3に外観観察の結果にも示したとおり、暴露期間3ヶ月で無色透明となり、暴露期間6ヶ月で試験片全体に加水分解によると思われる白濁がみられた。

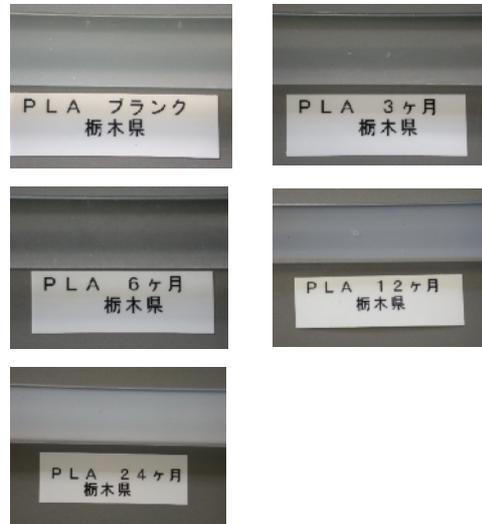


図3 PLA試験片の外観観察結果

3. 2 色差と光線透過率

屋外暴露時間と色差の試験結果を図4に示した。HDPE-W以外のすべての樹脂において、暴露時間とともに変色が認められた。特にPLAは、屋外暴露開始直後は色差が増加したが、その後低下し、再び増加する特異な変化を示した。この変化は、外観観察において、白濁から透明化し、再度白濁する変化と対応している。

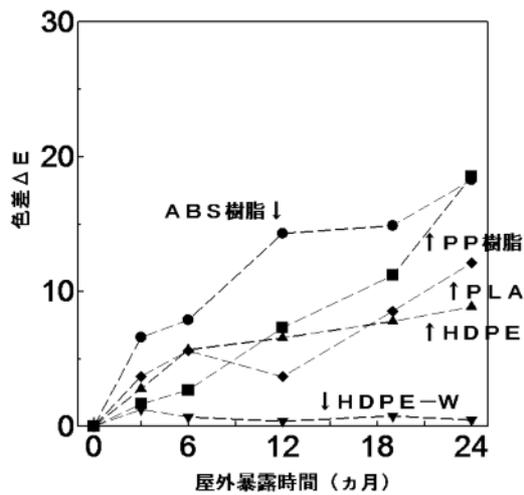


図4 色差測定結果

また、ポリ乳酸の屋外暴露時間と光線透過率の関係を図5に示した。ポリ乳酸は暴露前では褐色がかった透明の樹脂である。それが、暴露時間とともに無色透明になり、次に白濁し半透明になる様子が図からも分かる。

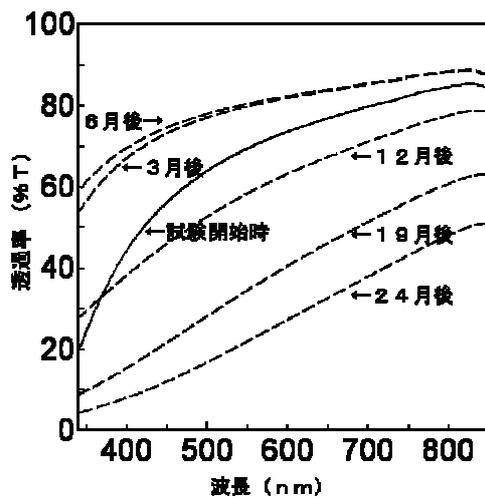


図5 PLAの透過率測定結果

3.3 カルボニルインデックス測定

カルボニルインデックスは図6のように酸化劣化によって生じる1715 cm⁻¹付近の吸光度を2030 cm⁻¹付近の吸光度で除して算出した値である³⁾。

つまり、カルボニルインデックスは暴露した場所におけるプラスチックの劣化に関する紫外線と温度の相乗効果を定量的に評価する指標になる。図7にカルボニルインデックスは12月から1月暴露したものが最小であり、7月から8月に暴露したものが最大となっている。このように気温とカルボニルインデックスには相関が見られた。

また、図7に月平均気温、図8に月積算日照時間、図9に月積算降水量とカルボニルインデックスの関係をそれぞれ示した。

図よりカルボニルインデックスと月平均気温との相関が非常に強いことが分かった。なお、気象情報は気象庁の栃木県佐野市の地点の気象統計情報より入手した。

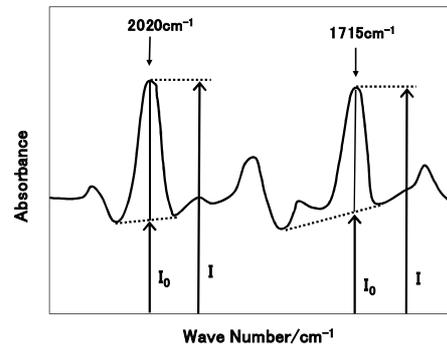


図6 カルボニルインデックス算出方法

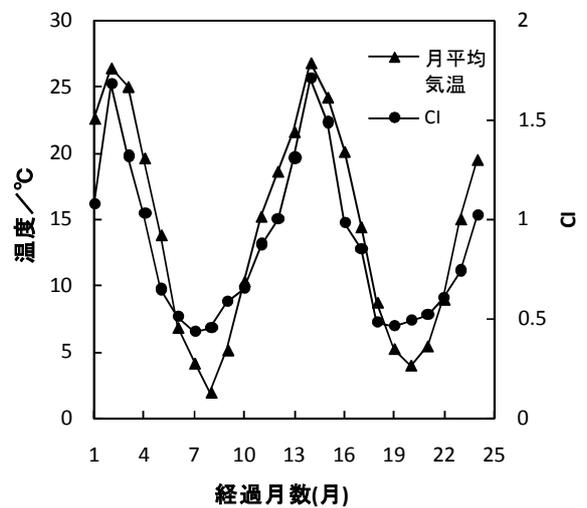


図7 経過月数と気温との関係

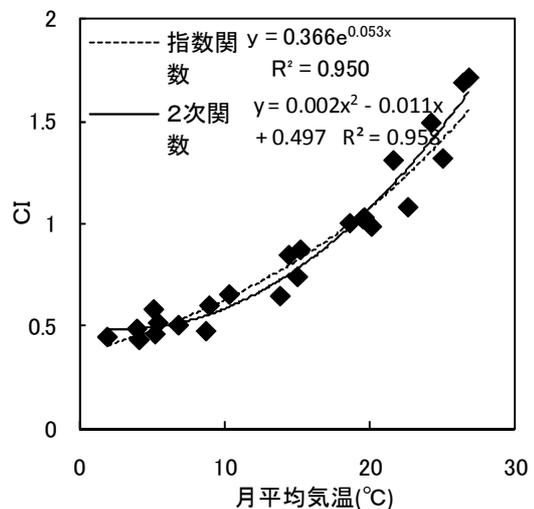


図8 月平均気温とCIとの関係

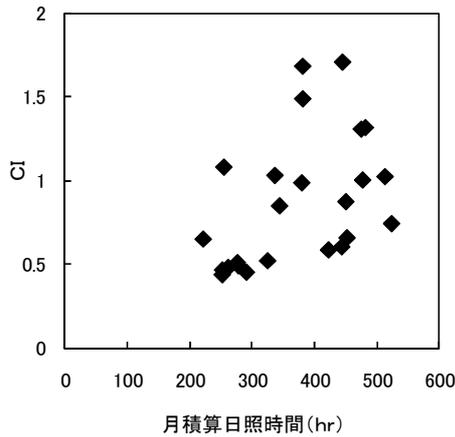


図9 月積算日照時間とC I との関係

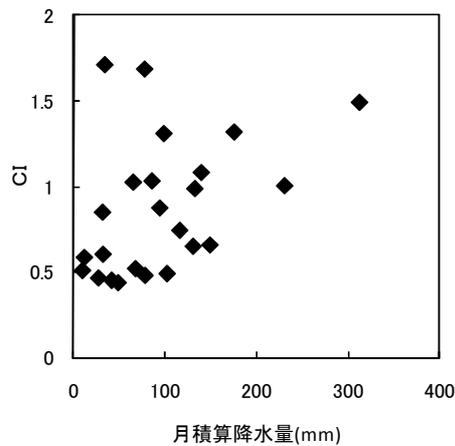


図10 月積算降水量とC I との関係

3. 4 曲げ試験

屋外暴露時間と曲げ強さ、曲げ弾性率の試験結果を図11、図12に示す。測定は、降伏点を示すか、もしくは破壊するまで行った。曲げ強さにおいて、PPは屋外暴露試験開始後から低下した。HDPEは、12ヶ月まではほとんど変化なかったが、24ヶ月後に急激な低下がみられた。HDPE-W、ABS及びPLAではほとんど変化しなかった。

曲げ弾性率は、HDPE及びABSでわずかに上昇した。HDPE-W及びPLAはほとんど変化しなかった。PPは6ヶ月後にわずかに上昇したが、それ以降は低下した。

4 おわりに

今回は高密度ポリエチレン (HDPE)、耐候性の高密度ポリエチレン (HDPE-W)、ポリプロピレン (PP)、ABS、ポリ乳酸 (PLA) の5種類の射出成形試験片を用いて屋外暴露試験を行い評価した結果以下のことが明らかとなった。

1) 外観に関しては、樹脂ごとに異なった変化を示した。特に、PLAは、屋外暴露後に透明化し、その後白濁する特異な傾向を示した。また、色差及び透過率においてもこの特徴が確認できた。

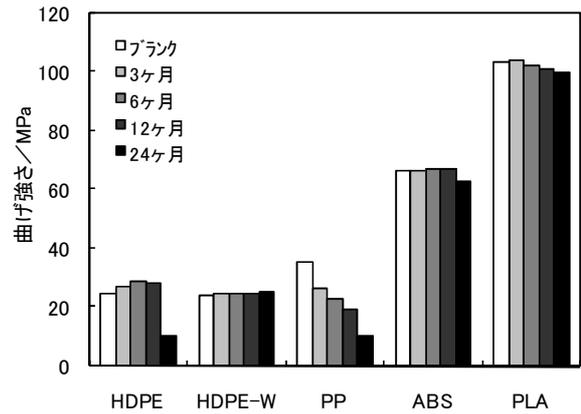


図11 曲げ強さ試験結果

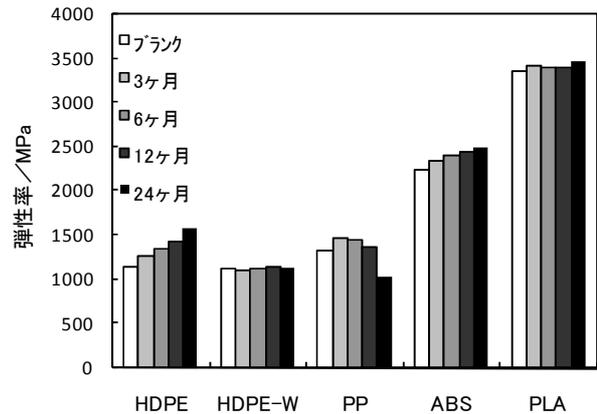


図12 曲げ弾性率測定結果

- 2) カルボニルインデックスは気温と強い相関がみられた。
- 3) 曲げ強さに関しては、ポリプロピレンは暴露開始直後から持続的に低下した。HDPEでは24ヶ月後に低下した。ABS及びPLAはほとんど変化しなかった。
- 4) 曲げ弾性率は、HDPE及びABSでわずかに上昇した。HDPE-W及びPLAはほとんど変化しなかった。PPは6ヶ月後にわずかに上昇したが、それ以降は低下した。
- 5) HDPE-Wは、外観、色差、曲げ強さ、弾性率ともにほとんど変化がなく、屋外耐候性が高いことが分った。

本研究は、産業技術連携推進会議 ナノテクノロジー・材料部会高分子分科会「高分子の劣化予測に関する共同研究」の実施計画に基づき、栃木県産業技術センター県南技術支援センターが担当する内容を経常研究として行ったものである。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS K 7152-1:1999 プラスチック—熱可塑性プラスチック材料の射出成形試験片—第1部：通則並びに多目的試験片及び短冊形試験片の成形
- 2) 日本工業規格 JIS K 7200:1986 プラスチック—耐光 (候) 試験機の照射エネルギー校正用標準試験片
- 3) 日本工業規格 JIS K 7171:2008 プラスチック—曲げ特性の求め方

高分子材料の劣化解析(第2報)

佐伯 和彦* 金田 健* 小野 章夫* 星 佳宏**

Degradation Analysis of Plastics(2nd Report)

Kazuhiko SAEKI, Takeshi KANEDA, Akio ONO and Yoshihiro HOSHI

ポリ乳酸樹脂はカーボン・ニュートラルで有望なバイオマスプラスチックである。しかし、化石燃料由来プラスチックに比べると、耐熱性・耐衝撃性は劣る。ポリ乳酸樹脂の耐熱性向上には様々な試みがなされているが、屋外耐久性について調べた研究は少ない。本研究では、アニール処理により耐熱性を付与したポリ乳酸の屋外暴露試験を実施し、その耐候性について評価を行った。その結果、アニール処理により付与した耐熱性は24ヶ月の屋外暴露後においても維持されていることが分かった。

また、ABSについても、ダンベル型試験片を射出成形し、屋外暴露試験を実施した。

Key Words: ポリ乳酸, 耐久性, 耐熱性, 屋外暴露, 耐候性

1 はじめに

ポリ乳酸は化石燃料枯渇後のプラスチックに替わる材料として、また、石油を原料とする現在のプラスチックよりは、地球温暖化の原因となる炭酸ガス排出量の少ない材料であることから、カーボン・ニュートラルで有望なバイオマスプラスチックとして注目されている。¹⁾

そのため、生分解性プラスチックは、その生分解性から農業用フィルムなど比較的寿命の短い製品を中心に今までは用途開発が進められてきたが、最近では製品寿命の長い製品でも研究開発が行われており、電子機器の一部では筐体²⁾として実際に採用され、自動車部品としても検討¹⁾³⁾が行われている。

しかし、化石燃料由来プラスチックに比べると、耐熱性・耐衝撃性は劣る。ポリ乳酸樹脂の耐熱性向上には様々な試みがなされているが、屋外耐久性について調べた研究は少ない。

本研究では、アニール処理により耐熱性を付与したポリ乳酸の屋外暴露試験を実施し、その耐候性について評価を行った。また併せて、引張試験及び曲げ試験等の評価も行った。

さらに、ABSを射出成形した試験片についても、同時に屋外暴露試験を実施した。

2 研究の方法

2.1 原材料

生分解性プラスチックは、市販されている樹脂の中から、ポリ乳酸系はラクティ(島津製作所製 9010)、ABS樹脂はトヨラック(東レ製 100)を選んで試験に用いた。

2.2 試験片の作成方法

試験片は、ISO金型タイプA⁴⁾を使用して、射出成形機フアナック製ROBOSHOT α -100iA(型締力1,000kN)を用いて、ポリ乳酸(ラクティ)は成形温度185°C、金型温度30°Cの成形条件で、ABS樹脂は成形温度240°C、金型温度60°Cの成形条件で、それぞれ多目的試験片⁵⁾(ダンベル試験片)を作成した。

2.3 試験片のアニール処理

ラクティのアニール処理は、多目的試験片(ダンベル試験片)を圧縮成形機(東洋精機製ファイルラボプレス)で低圧(0.05MPa)を加えながら、所定の温度と時間で処理することにより行った。

2.4 屋外暴露試験

屋外暴露試験は、図1に示すように県南技術支援センター(栃木県佐野市)の敷地内において、暴露方向南向き、水平角からの仰角26度(試験場所の緯度マイナス10度)の暴露条件(JIS K7219に準拠)で実施した。暴露期間は、平成19年7月から平成21年7月までの最長2年間である。

屋外暴露試験後の評価は、3, 6, 12, 24ヶ月間経過したものについて行った。



図1 暴露試験の様子

*栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

**栃木県産業技術センター 食品技術部

2. 5 評価方法

耐熱性の評価は、試験片の荷重たわみ温度測定により行い、東洋製作所製 熱変形温度試験機 S3-MH (一部改造) により、曲げ応力 0.45MPa ないし 1.80MPa で測定した。

試験片の引張試験や曲げ試験は、島津製作所製オートグラフ AG-M1 により、引張試験の場合はつかみ具間距離 110mm、試験速度 50mm/min で、曲げ試験の場合は試験片の暴露面を下にして支点間距離 64mm、試験速度 2mm/min で測定を行った。

試験片の色調は、その表面色を日本電色工業製 S Z - Σ 90 型を用いて測定した。測定項目は、「J I S Z 8730⁻¹⁹⁹⁵ 色の表示方法—物体色の色差」で規定されている色差 ΔE^*_{ab} である。また、ラクティに関しては、日立製作所製 U-3500 により 340nm から 850nm までの光線透過率を測定した。

3 結果及び考察

3. 1 アニール処理条件

アニール処理温度と荷重たわみ温度の関係を図 2 に示した。荷重たわみ温度試験の試験条件である曲げ応力を 1.8MPa とした高荷重の条件においては、アニール温度に関わらず、アニール処理による効果はみられない。しかし、曲げ応力を 0.45MPa とする低荷重条件下での評価では、アニール処理温度を 120°C まで上げることによって荷重たわみ温度が 129°C まで上昇し、アニール処理によって耐熱性が付与されることがわかった。

次に、アニール処理温度 120°C において、処理時間と荷重たわみ温度との関係を図 3 に示した。曲げ応力 1.8MPa ではほとんど無処理に比べ変化しないが、曲げ応力 0.45MPa では、アニール処理時間 30 分で荷重たわみ温度は 126°C になり、60 分以上でほぼ 130°C を以上の耐熱性を示した。以上のことから、屋外暴露試験に用いる試験片のアニール処理条件は、処理温度 120°C、処理時間 60 分とした。

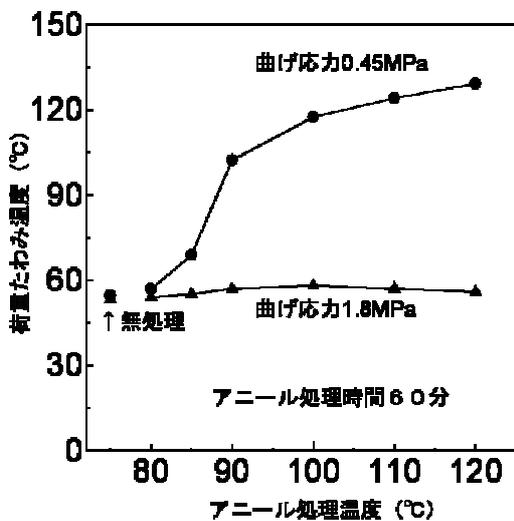


図 2 アニール処理温度と荷重たわみ温度の関係

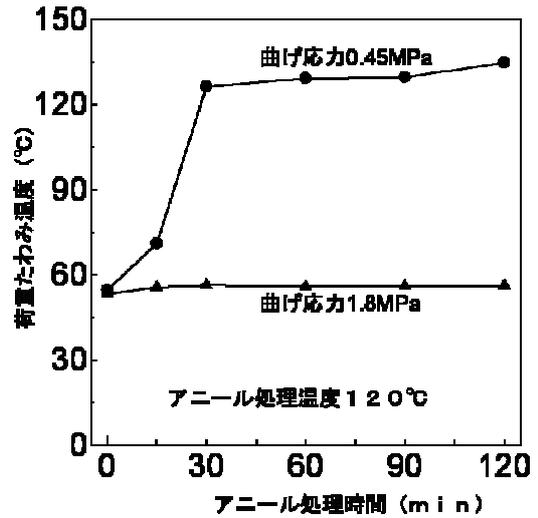


図 3 アニール処理時間と荷重たわみ温度の関係

3. 2 耐熱性の耐候性評価

アニール処理したラクティ試験片とアニール処理しないラクティ試験片の荷重たわみ温度試験の結果を図 4 に示した。

その結果、曲げ応力 0.45MPa において、アニール処理により付与された耐熱性は 24 ヶ月の屋外暴露後においても維持されていることが分かった。

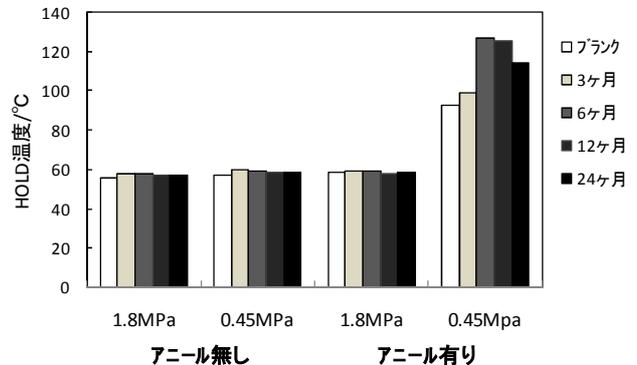


図 4 荷重たわみ試験結果

3. 3 色差と光透過率

屋外暴露時間と色差の試験結果を図 5 に示した。アニール処理したラクティ及び ABS は屋外暴露時間とともに変色が認められた。アニール処理をしなかった無処理のラクティでは、6 ヶ月において色差が低下し、その後増加した。このことは、次に述べる透過率の一時的な低下とも対応している。

図 6 にアニール処理をしなかった無処理のラクティの屋外暴露時間と透過率の関係を示した。試験開始時より 3 ヶ月及び 6 ヶ月後の透過率が大きくなった。その後、加水分解による白濁によって、透過率が低下した。

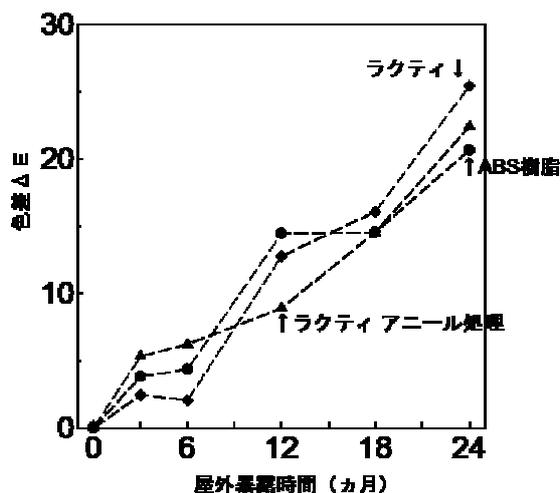


図5 色差の測定結果

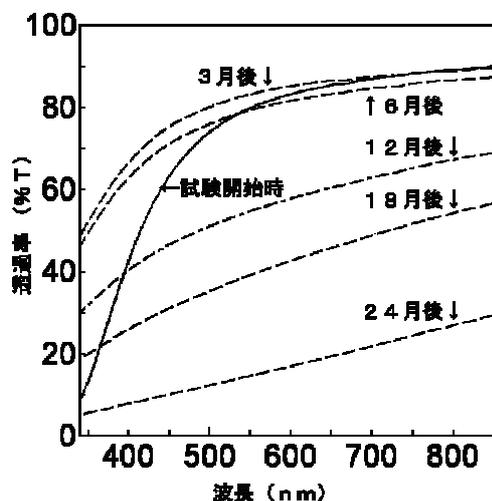


図6 透過率試験結果

3. 4 曲げ試験と引張試験

屋外暴露時間と曲げ強さ、曲げ弾性率の試験結果を図7、図8示す。測定は、降伏点を示すか、もしくは破壊するまで行った。

また、引張試験の結果を図9に示す。

曲げ強さについて、ABSは24ヶ月で低下がみられた。ラクティは、アニール処理の有無に関わらず、暴露開始後から徐々に低下し、24ヶ月で大きく低下した。曲げ弾性率については、いずれの樹脂においても経過とともに増加する傾向が見られた。

引張試験において、ABSは暴露前と比較して、暴露開始後3ヶ月で引張強さが大きく低下した。その後3ヶ月から24ヶ月後までほぼ一定の値となった。ラクティは、アニール処理の有無に関わらず、暴露開始後から徐々に低下し、24ヶ月で大きく低下した。

なお、アニール処理したラクティ試験片は無処理の試験片に比べて、曲げ強さ、引張強さともに低い結果となった。強度も付与するためには、アニール処理時の金型の使用、圧力の負荷

等処理条件の検討が必要である。

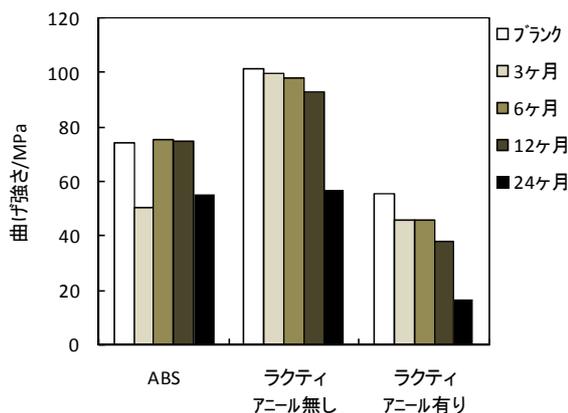


図7 曲げ強さ測定結果

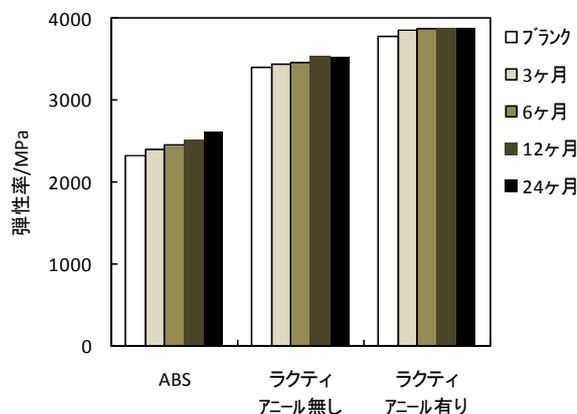


図8 曲げ弾性率測定結果

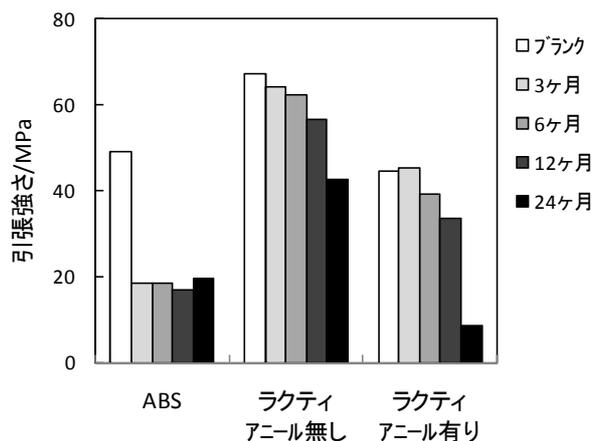


図9 引張試験測定結果

4 おわりに

ポリ乳酸は、カーボン・ニュートラルな材料として有望なバイオマスプラスチックとして、近年注目されている。しかし、屋外耐久性については、あまり調べられていない。本研究では、アニ

ール処理により付与した耐熱性について、24ヶ月の屋外暴露試験を実施した。その結果、ポリ乳酸の耐熱性は24ヶ月の屋外暴露後においても維持されていることが明らかとなった。

参考文献

- 1) プラスチックエージ, vol. 52 Jan, 75-101, (2006)
- 2) 工業材料, 51, 3, 66-69, (2003)
- 3) D&M日経メカニカル, 575, 65-70, (2002)
- 4) 日本工業規格 JIS K 7152-1:1999 プラスチック-熱可塑性プラスチック材料の射出成形試験片-第1部: 通則並びに多目的試験片及び短冊形試験片の成形
- 5) 日本工業規格 JIS K 7139:1996 プラスチック-多目的試験片

新規地域から採掘された粘土の性状と各種製品への適用（第2報）

仁平 淳史* 小口 武雄* 村沢 清* 塚本 準一*

Characterization and forming performance of unused clay in Mashiko (2nd Report)

Atsushi NIHEI, Takeo KOGUCHI, Kiyoshi MURASAWA and Junichi TSUKAMOTO

益子町北郷谷地区から採掘された原土に、木節粘土と長石を添加することにより調整した坏土を用いて、機械ロクロ成形性と鑄込み成形性ならびに益子焼伝統釉の素地への適合性を評価した。その結果、機械ロクロ成形性は良好であり、また良好な鑄込み成形性を示す泥漿調整条件も分かった。さらにロクロ・機械ロクロ・鑄込み成形により得られた素地の益子焼伝統釉の呈色も良好であった。

Key Words: 益子焼, 粘土, 機械ロクロ, 鑄込み成形

1 はじめに

近年益子焼に使用される良質な原土の確保が難しくなっている。住宅地や道路の整備等に伴い、良質な原土の採取が見込まれるエリアが採掘困難となっており、低品質の原土の使用を余儀なくされている。そのため品質を安定化させるために、坏土原料の配合調整に苦慮している現状である。その一方で流通の利便性が向上し全国各地の粘土が入手可能となっている今日、業界内外においても益子焼を模した製品が見られるようになり、消費者からの困惑する声も聞こえてきている。こうした動向を受け、益子焼協同組合や販売店組合が中心となり、特色ある益子粘土づくりや益子焼製品本来の位置づけを目的とした「益子焼ブランド化事業」を推進しているところである。前報¹⁾で調整したロクロ成形用坏土は、従来品よりも益子原土の配合割合を高めているため、砂粒を多く含む特徴を有する坏土となっている。

そこで本研究では、前報のロクロ成形用坏土の成形応用範囲を広げ業界への普及を図る為に、機械ロクロ成形性と鑄込み成形性ならびに調整した素地の益子焼伝統釉との適合性について評価検討を行った。

2 研究の方法

2.1 使用坏土と化学組成

坏土には前報で調整したロクロ成形性と物性値に優れる3KG75/K25/F7（以下Nと表記）を用い、評価対照には従来坏土である益子水簸土（以下MSと表記）を用

いた。NとMSの化学組成は次のとおりである。

表1 使用坏土の化学組成 (mass%)

	N	MS
SiO ₂	68.94	70.32
Al ₂ O ₃	17.78	16.34
TiO ₂	0.79	0.76
Fe ₂ O ₃	1.62	1.81
CaO	0.41	0.37
MgO	0.61	0.57
K ₂ O	2.94	2.22
Na ₂ O	0.49	0.46
Other	1.03	1.03
LOI	5.43	6.12
Total	100.04	100.00

2.2 機械ロクロ成形



写真1 機械ロクロ

*栃木県産業技術センター 窯業技術支援センター

成形に用いた機械ロクロを写真1に示す。成形型は内径28cmのものを用い、坏土の成形性や離型性を評価した。

2. 3 鑄込泥漿の調整

泥漿量が5Kg合わせとなるように、乾燥坏土と水・水ガラス(WG)を所定量添加し攪拌した。水ガラスの添加量は乾燥坏土重量に対し、0.3%,0.5%の2条件で行った。泥漿を十分に攪拌した後、30目の篩に通し1日静置して鑄込み成形に用いた。

2. 4 鑄込み成形

鑄込み成形の評価として、写真2のような鑄込み型を用いた。離型寸法は高さ18cm,底部内径7.5cm,首3cmである。この鑄込み型を用いて、調整した泥漿の排泥性・着肉厚・離型性を評価した。なお鑄込み型は混水量や凝結時間等を同条件にて作製したものを10個用意し、鑄込み試験1回終了毎に40℃の送風式乾燥器中にて24時間乾燥し、再度試験に用いた。また鑄込み時間を15分に統一し、その時の着肉厚を測定した。



写真2 使用した鑄込み型

2. 5 調整素地の物性評価

調整した鑄込み素地の物性値を評価するために、各種評価試験を行った。素地の焼成呈色は各種焼成炉(酸化焼成：㈱モトヤマ製,SH-2035D,還元焼成：中濃窯業㈱製ガス炉)を用いて、800~1320℃の範囲内で調べた。焼成収縮率試験は60×30×7mmの金型を用いて試料を作製し、試料5個の平均値として調べた。吸水率試験はJIS A1509に準拠し、試料5個の平均値として調べた。曲げ強度試験はJIS A5209に準拠し、3点式曲げ試験機(㈱前川試験機製作所製,MAG-1-PB)を用いて、試料5個の平均値として調べた。

2. 6 釉薬の適合性評価

釉薬の素地との適合性評価は60×30×7mmの金型を用いて、調整素地のテストピースを作製し、800℃で素焼き後、益子焼伝統釉6種を施釉した。その後

2. 5で使用した酸化焼成炉及び還元焼成炉を用いて1280℃で焼成し、釉の呈色及びピンホールの有無等を目視により評価した。比較対照にはMSを用いた。

3 結果及び考察

3. 1 機械ロクロ成形性

坏土N及びMSの機械ロクロ成形性の比較を表2に示す。坏土Nの成形性と離型性は良好であり、MSと比較しても遜色のない結果であった。成形後の離型時間も30分程度であり、MSとほとんど差が見られない結果となった。これらのことから、ロクロ成形用坏土Nは素地の配合を再調整することなく、機械ロクロ成形に適用できることが分かった。

表2 機械ロクロ成形性の比較

	成形性	離型性	離型時間(分)
N	○	○	25~30
MS	○	○	30~35

3. 2 泥漿調整条件と鑄込み成形性

表3~表6に坏土NとMSの泥漿調整条件の検討結果を示す。結果より、NとMSの泥漿調整が可能である条件幅は狭いことが分かった。これは益子原土が砂分を多く含む特徴を有することに起因しているものと思われる。水分が少なく流動性が足りない条件から水分量を多くしていくと、流動性が水に近くなり泥漿中の砂分が沈降し始め、泥漿としては不適となった。

最適な鑄込み泥漿の条件は、①水分量が少なく、②流動性があり、③粒子の沈降が早すぎないことであるため、結果より上記に適合する条件を選択し、次のように表記した。坏土NについてWG=0.3%,水分量28%を「N2803」、WG=0.5%,水分量26%を「N2605」、坏土MSについてWG=0.3%,水分量30%を「MS3003」、WG=0.5%,水分量25%を「MS2505」とする。

以後の物性評価ならびに釉薬の適合性評価にはこれら4種の鑄込み泥漿素地を用いて検討を行った。

表3 WG=0.3%における坏土Nの泥漿調整条件の検討

水分量(%)	流動性	離型性	着肉厚(mm)
27	△	—	—
28	○	○	2.72
29	○	○	3.36
30	×	—	—

表4 WG=0.5%における坯土Nの泥漿調整条件の検討

水分量(%)	流動性	離型性	着肉厚(mm)
25	△	—	—
26	○	○	3.05
27	○	○	2.25
28	△	○	1.87
29	×	—	—

表5 WG=0.3%における坯土MSの泥漿調整条件の検討

水分量(%)	流動性	離型性	着肉厚(mm)
29	△	—	—
30	○	○	3.61
31	○	○	3.24
32	×	—	—

表6 WG=0.5%における坯土MSの泥漿調整条件の検討

水分量(%)	流動性	離型性	着肉厚(mm)
24	△	—	—
25	○	○	2.80
26	○	○	2.67
27	○	○	2.61
28	×	—	—

3.3 鑄込み泥漿素地の物性評価

3.2において最適条件として選択した4種の鑄込み素地について、酸化雰囲気における焼成収縮率・吸水率及び曲げ強度測定を行った結果を図1～図3に示す。鑄込み素地N,MSとも焼成温度が上がるにつれて収縮率・曲げ強度がともに増加し、吸水率が低下した。NとMSを比較すると、素地Nの方がMSよりも吸水性と曲げ強度の物性値について若干優位性があることが分かった。益子焼の主流焼成温度1280℃に着目し、酸化・還元焼成における物性値の比較を表7に示す。還元雰囲気の方が若干吸水率の低下が見られるが、収縮率・曲げ強度値にはほとんど差が見られなかった。写真3に鑄込み素地の800～1320℃における焼成呈色を示す。酸化焼成における呈色はNとMSに差は見られなかったが、1280℃における還元焼成では素地の色味に差が出ている。これは素地に含有される鉄分量の差に起因しているものと推察される。表1の化学組成より、N,MSの全鉄分量の差はわずか0.2%ほどではあるが、還元焼成雰囲気においては酸化第一鉄と酸化第二鉄が混在するため、それが素地の呈色に影響しているものと思われる。坯土Nの薄い呈色により、透明釉系の釉薬呈色の向上が期待される。

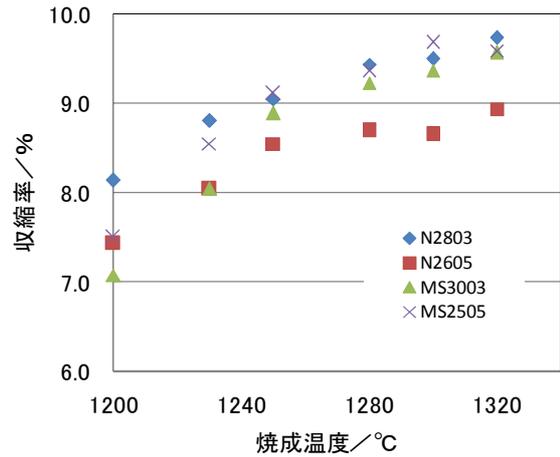


図1 鑄込み素地の焼成収縮率

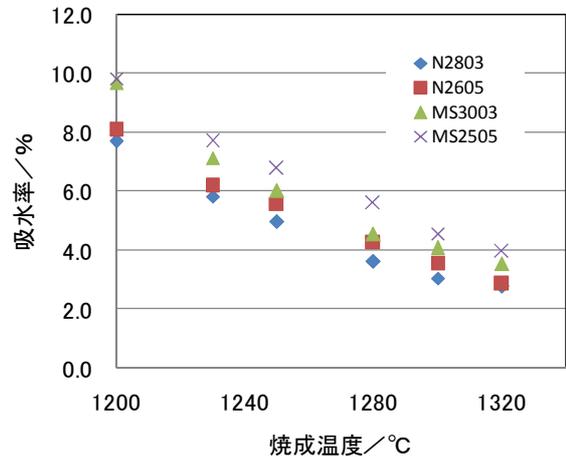


図2 鑄込み素地の吸水率

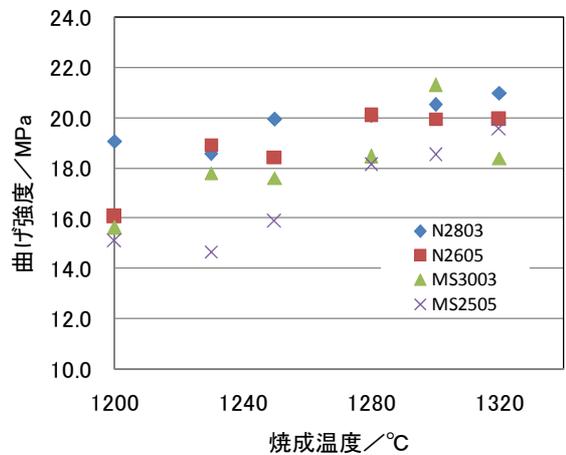


図3 鑄込み素地の曲げ強度

表7 1280℃酸化・還元焼成における物性値の比較

	収縮率(%)	吸水率(%)	曲げ強度(MPa)
酸化焼成(OF)			
N2803	9.44	3.64	20.08
N2605	8.70	4.27	20.09
MS3003	9.23	4.55	18.45
MS2505	9.36	5.60	18.13
還元焼成(RF)			
N2803	9.72	2.03	20.69
N2605	8.80	2.77	19.13
MS3003	9.71	3.71	17.90
MS2505	9.88	4.19	18.34



写真4 調整素地による益子焼伝統釉の呈色



写真3 鑄込み素地の焼成呈色

3. 4 益子焼伝統釉の素地への適合性

坏土N, MS単味及び各種鑄込み素地N, MSに益子焼伝統釉を施釉した際の呈色比較を写真4に示す。N, MSを比較するとほとんど差は見られないが、還元焼成の並白釉を施釉した条件において坏土Nの方が透明感が高い結果となった。これは鑄込み素地の焼成色の薄さに起因しているものと考えられる。これらのことから坏土Nの益子焼伝統釉の呈色は、MSと同等以上のレベルであることが分かった。

4 おわりに

坏土Nを用いた機械ロクロ成形性と鑄込み成形性ならびに益子焼伝統釉6種の焼成呈色を評価した。坏土Nの機械ロクロ成形性は良好であり、従来坏土MSに比べ遜色なく、配合を再調整することなく機械ロクロ成形に適用できることが分かった。坏土Nを用いて鑄込み泥漿の最適な調整条件を確認した。また鑄込み素地Nの物性値は、MSと比較しても同等以上の性能を有していることが分かった。さらに、N単味及びNから調整した鑄込み素地の益子焼伝統釉6種の焼成呈色もMSとほとんど差異が見られず、同等以上のレベルであることを確認した。

参考文献

- 1) 仁平淳史, 小口武雄, 村沢清, 塚本準一, 見目誠造: 栃木県産業技術センター研究報告, 6, 121-126, (2009)
- 2) 高嶋廣夫: 実践陶磁器の科学, 内田老鶴圃,(1996)
- 3) 浜野健也ら: 窯業の事典, 朝倉書店, (1997)

三次元断層画像処理ソフトウェアの開発（第1報）

近藤 弘康* 松本 公巳子*

Development of 3D Tomographic Image Processing Software (1st Report)

Hiroyasu KONDO and Kumiko MATSUMOTO

OpenGL グラフィックライブラリを用いて、MPR 表示機能や三次元立体表示機能を有するソフトウェアを作成し、汎用 PC にて CT スキャンの出力画像である三次元断層画像の観察を可能にした。その結果、これまで行えなかった CT スキャンを用いた非破壊検査結果の自社内における自由な観察が可能になり、品質管理の効率向上や製品開発期間の短縮が期待される。ソフトウェアの配布については検討中である。

Key Words : CT スキャン, OpenGL, MPR, Volume Rendering

1 はじめに

現在、精細かつ鮮明な分析画像が得られるため、CT スキャンを用いた非破壊検査のニーズが増加している。その機器を使用した当センターにおける依頼試験の検査結果は、装置付属の専用ソフトウェアを用いて CT スキャン出力画像の任意方向の断面画像を作製し、試験依頼者に提供を行っている。そのため、依頼者は依頼試験実施時に断面の位置や方向を指定し、自社に断面画像を持ち帰って、検査結果の観察や検討を行うという現状がある。

しかしながら品質管理の効率向上や製品開発期間の短縮のために、自社の汎用 PC にて任意の方向から断面像の観察を行いたいという要求がある。この要求を満たすために画像処理ソフトウェアが必要となるが、市販のソフトウェアは高額であり、(財)高輝度光科学研究センターにより配布されているものは windows に対応していないため、中小企業の利用は難しい。

そのため、本研究では CT スキャンで出力される生データから汎用 PC にて任意断面像表示や三次元立体表示を行えるソフトウェアの開発を行う。また、開発したソフトウェアを配布し、県内企業の新たな課題解決手段の提供を目指す。

2 研究の方法

2.1 CT スキャン出力画像の解析

ソフトウェアによる CT スキャン出力画像の入出力を行うため、当センター保有の装置 SMX-225CT/SV (株)島津製作所) の出力画像である cb フォーマットファ

イルをフリーソフト Stirling を用いてバイナリファイル解析を行った。サンプル cb ファイルのバイナリデータを図 1 に示す。

バイトオーダーがリトルエンディアンであることを示す「49 49」から始まり、tiff ファイル識別番号である「2A」、そしてイメージファイルディレクトリ (Image File Directory, IFD) の位置を示すポインタである「00 08」が記述され、その後画像の水平方向の大きさや垂直方向の大きさ、ピクセル当りのビット数などの画像情報が続くことが分かる¹⁾。そして 10 番目の画像情報の次

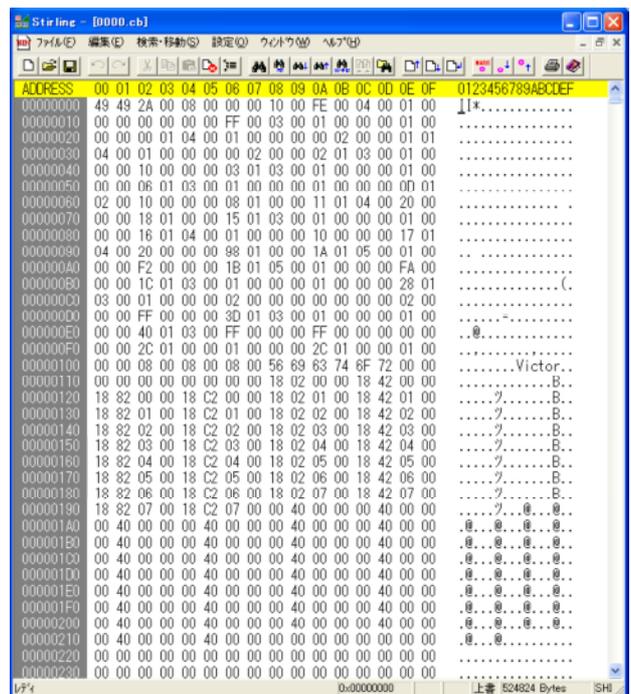


図 1 cb ファイルバイナリデータ

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

のバイト（アドレス 00000100 08）から 256 バイト文字列データが続き、その後画像データが保存されていた。以上より、cb フォーマットを变形 16bit tiff ファイルフォーマットと判断し、上記のフォーマットを読み込めるように入出力関数を作製した。

2.2 MPR 表示機能の作成

CT スキャンや MRI などの出力画像である三次元断層画像の観察には、断層画像から対象物の任意断面を再構成して表示する任意断面再構成 (Multiplanar reconstruction, MPR) が標準的な機能として広く用いられている。この MPR は複数の断面から対象物の観察を行えるため、内部欠陥の評価に非常に有用である。そこで、OpenGL グラフィックライブラリを用いて MPR 表示機能を作製した。完成した MPR ソフトウェアを図 2 に示す。

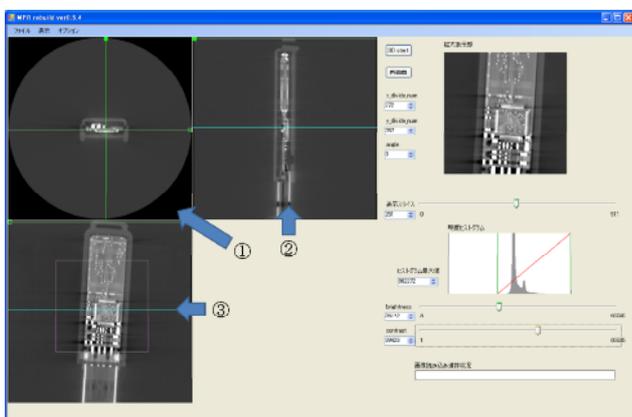


図 2 MPR ソフトウェア

当 MPR では CT スキャン出力画像である対象の断層画像 (図 2 の), および断層画像を垂直方向に切断した断面画像を 2 断面 (図 2 の ,) 表示した。この断面画像の作製において、切断面の角度に応じて対応するピクセルが存在せず、空のピクセルが生まれる問題がある。この問題に対処するため、周りのピクセルを用いて線形補間を行い、空白ピクセルの値を得た (図 3)。計算式を以下に記述する。

$$X = (1 - dy) \cdot ((1 - dx) \cdot P0 + dx \cdot P1) + dy \cdot ((1 - dx) \cdot P2 + dx \cdot P3) \quad (1)$$

X : 空白ピクセルの値
 $P0 \sim P3$: 周囲のピクセルの値
 dx, dy : 空白ピクセルの座標

また補助機能として、明るさ・コントラストの調整を容易にするため、ヒストグラム表示機能を追加し、画面解像度の低いモニタでも MPR の操作が行える様

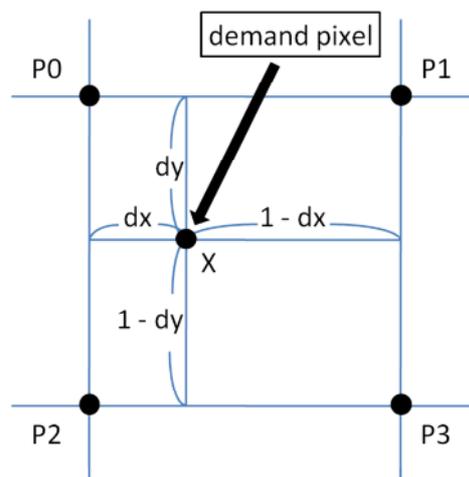


図 3 線形補間

にするため、ウィンドウサイズ調整機能や拡大表示機能を追加した。

2.3 三次元立体表示機能の作成

CT スキャン出力画像の観察を、より直観的に行うため、大阪大学 井村准教授が作成したボリュームレンダリングクラスを基に三次元立体表示機能を作成した。このレンダリングクラスは、OpenGL グラフィックライブラリと OpenGL 出力のウィンドウ・フレーム制御を担う GLUT、そして OpenGL の拡張機能を用いるための GLEW ライブラリを使用している。これらのライブラリを用いることで、3D テクスチャや GPU シェーダなどの拡張機能の利用が可能になり、ある軸に対して垂直なスライスを積み重ねることで立体を表現する Texture Based Volume Rendering^{2,3)} を構築し、三次元立体表示を行った。図 3 に USB メモリ、図 4 に CPU コアの三次元立体表示を示す。

この三次元立体表示は、マウス操作でロール・ピッチ・ヨーの各軸回転や拡大縮小を可能にしており、自由な対象物の観察を行うことが出来る。また、立体表示の閾値については、各ピクセルの明るさを基準にしており、MPR ソフトウェアの明るさ・コントラストの調整を行うことで、表示部分の変更が可能である。

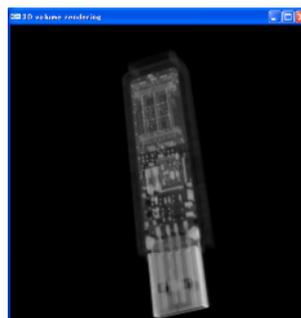


図 4 USB メモリ

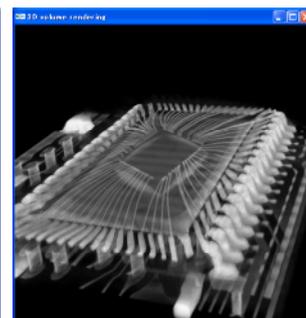


図 5 CPU コア

2.4 配布に伴うセキュリティ手法の検討

本研究で開発したソフトウェアの配布を行うためには、ソフトウェア不正利用防止のため、利用者の限定を行うセキュリティ管理が必要となる。そこで、各種セキュリティ手法の比較検討を行い、本ソフトウェアに適切な手法を開発し実装を行った。比較検討を行ったセキュリティ手法を表1に示す。

表1 セキュリティ手法の比較

手法	メリット	デメリット
独自ファイル形式の利用	利用ファイルの限定が可能	ファイル解析にて無効化
起動パスワード	管理が容易	辞書攻撃で無効化
web 認証	セキュリティ強固	サーバー管理必要
利用期間・回数制限	管理が容易	ソフトウェア再配布の必要あり

本研究では、当センター保有のCTスキャン装置の利用者に配布を限定することを目的としているため、利用ファイルの限定を行う独自ファイル形式と、無効化の恐れはあるが簡易なソフトウェア流出防止となる起動パスワード制限を採用した。

3 結果及び考察

完成したソフトウェアの仕様を表2に示す。当ソフトウェアにより、汎用PCにてCTスキャン出力画像をMPRや三次元立体表示を用いた自由な観察を行えるようになった。しかし、MPRの切断面は断面像に対して垂直方向からの切断に限られており、斜め方向からの切断には対応していない。加えて、三次元立体表示を行うためには、OpenGL ver2.0以上に対応したグ

表2 ソフトウェア仕様

MPR	入力画像に対して直断面のみ	
三次元立体表示	ボリュームレンダリングにて表示 シェーダの変更でサーフェス表示も可能	
拡大表示	×1、×2倍表示可能	
入力画像	8bit、16bit tiff、島津cbファイル	
出力画像	8bit、16bit tiff	
動作環境	OS	windows XP、windows Vista 対応
	グラフィック	OpenGL ver1.4以上(MPRのみ) OpenGL ver2.0以上(三次元表示) 対応のグラフィックカードが必要
	画面解像度	WXGA(1280×800)以上を表示可能なディスプレイが必要

ラフィックカードを必要とするため、環境によってはこの機能を使えないという問題がある。また、512×512pixelのtiff 16bit画像512枚の読み込みには現在20～40秒時間を要する。これはハードディスクの読み出し速度の十数倍であり、読み出し時のデータ処理が非効率であると考えられる。

上記に挙げた問題点については来年度の研究項目として改善を図る予定である。

4 おわりに

本研究では、OpenGLグラフィックライブラリを用いてMPR表示機能や三次元立体表示機能を作製し、利用者の限定を行うセキュリティ手法とともにソフトウェアに実装を行った。その結果、PCのスペックに依存する機能はあるが、汎用PCにてCTスキャン出力データの観察が可能になった。

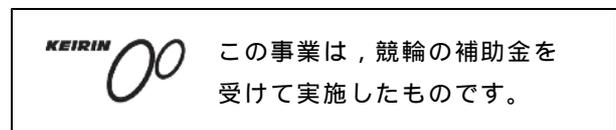
現在、来年度の配布実施を目指し、ソフトウェア配布に関わる事項について検討中である。

謝辞

本研究を実施するにあたって、大阪大学大学院基礎工学研究科井村准教授にはボリュームレンダリングクラスの利用において多大なる支援を受けたので、ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Adobe Developers Association: "Tiff Revision 6.0"
- 2) 山崎俊太郎, 加瀬究, 池内克史: "情報処理学会研究報告" 71-78, (2001)
- 3) 丸山悠樹, 中田智史, 高山征大, 津邑公暁, 五島正裕, 森眞一郎, 中島康彦, 富田眞治: "情報処理学会研究報告" 61-66, (2003)



脂肪交雑推定システムの性能向上と 診断データのデータベース構築

枝野 龍之* 岡 英雄* 川田 智弘**

The performance improvement of estimating marbling score system
And constructing of database on diagnosis data

Tatsuyuki EDANO, Hideo OKA, Tomohiro KAWADA

超音波肉質診断は、超音波が家畜の体内を伝播する際に物理的特性の異なる筋肉組織、脂肪組織等の境界面で反射される特性を利用し、この反射波を測定して体内の状態を非破壊的に把握する技術である。県畜産試験場ではこの技術を肉牛に応用し、筋肉の発達や脂肪の厚さ、脂肪交雑(霜降り)の状態を生きたまま観察することにより肥育農家の指導を行っている。本研究では、畜産試験場と共同で超音波肉質診断画像から画像解析を行い、客観的な脂肪交雑の推定をするシステムの開発を行ったので報告する。

Key Words : 超音波診断, 画像解析, 脂肪交雑

1 はじめに

県畜産試験場では、超音波診断技術を利用した生体における肥育牛の肉質診断を行い肥育農家の技術指導等を行っている。その中で超音波画像から脂肪交雑(BMS No.)を推定することは、技術者の熟練度合いによって推定結果に差が生じてしまうという問題がある。そこで客観的な脂肪交雑を推定するシステム開発を目的とし、H20年度より県畜産試験場と共同での研究を始めた。

H20年度は対象とする超音波画像を「高脂肪交雑(BMS No.8以上)」、「低脂肪交雑(BMS No.7以下)」のどちらかに振り分けるシステムの開発を行った。

本年度は上記のシステムをもとに「脂肪の厚さやロース芯面積等を計測できる機能」、「脂肪交雑を推定する機能」、「診断データのデータベース化」を課題としてあげ、それらを実現できるシステムの開発に取り組んだ。

2 研究の方法

2-1 計測機能の追加

実際の超音波肉質診断では、脂肪交雑推定の他に「脂肪の厚さ」や「ロース芯の大きさ」なども計っているためそれらの機能を組み込むこととした。

厚さの測定では、任意に引いた直線の両端座標から計算した値を二点間の距離とし、面積の測定では、多角形で対象とする箇所を囲みその領域のピクセル数を数え面積とする。また面積計測のための多角形による領域指定では、任意に囲ん



図1 超音波診断風景

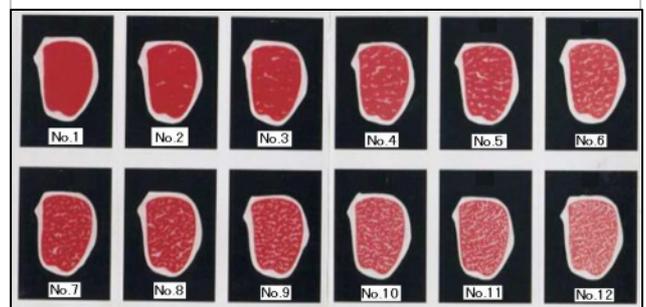


図2 牛脂肪交雑基準

左上のものがNo.1で右に行くほど等級が上がる。左下のものがNo.7で同様に右に行くほど等級が上がり、右下のものがNo.12で最高。

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

** 栃木県畜産試験場 畜産技術部

だ後、その頂点位置を編集できるようにすることとした。

2 - 2 脂肪交雑 (BMS No.) の推定

画像のもつ重要な特徴のひとつにテクスチャがある。テクスチャは細かな模様パターンが一様に分布している状態で、人はテクスチャの違いを認識して画像における領域を区別している²⁾。そこで超音波画像の特徴を求めるため、H20年度に行った濃度ヒストグラム法によるものの他に、濃度共起行列から求められる特徴量の検討を行った。画像の濃淡 i の点から角度 θ の方向に r だけ離れた点の濃淡 j である確率 $P(i, j)$ ($i, j = 0, 1 \dots n-1$) を要素とする濃度共起行列を求め、そこから特徴量を求めるものである。そこから計算できる特徴量は数多くあるが、以下には今回解析を行った特徴量の式を示す。

$$ASM = \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} P(i, j)^2 \quad (\text{角度別 2 次モーメント})$$

$$CRR = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} ijP(i, j) - u_x u_y}{(\sigma_x \sigma_y)} \quad (\text{相関})$$

$$ENT = \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} P(i, j) \log(P(i, j)) \quad (\text{エントロピー})$$

$$IDM = \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{1 + (i - j)^2} P(i, j) \quad (\text{局所一様性})$$

$$INE = \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} (i - j)^2 P(i, j) \quad (\text{慣性})$$

上記の特徴量および濃度ヒストグラムから求めた平均を含めた 6 つの特徴量に関して、格付けされている BMS No. 3 ~ 11 の 50 サンプルに対する解析結果を図 3 に示す。

2 - 3 診断データのデータベース化

本システムを運用するためには、多量の画像データや解析結果を管理するためのデータベース環境を整備する必要がある。

データベース運用の目的には新規の画像データを追加・整理することのほかに、解析対象の画像を既存のデータと照らし合わせ脂肪交雑の推定に利用したりすることが期待されている。ここではデータベースをあまり意識せずデータの検索や書き込み等ができるものの作製を行った。

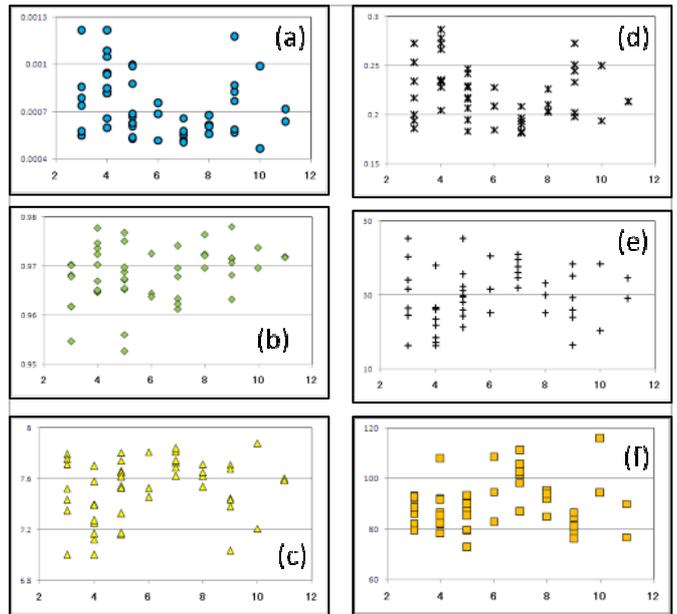


図 3 テクスチャ解析結果

(a)角度別 2 次モーメント, (b)相関, (c)エントロピー, (d)局所一様性, (e)慣性, (f)平均 (横軸:BMS No。縦軸:それぞれの特徴量)

図 4 本システムの解析Form

3 結果および考察

3 - 1 2点間距離および面積の計測

2点間の距離と面積の計測はそのままではピクセル数の表示になるため、mm（あるいはcm）単位で表示させなければならない。そこで超音波画像にある目盛り（1目盛り1cm表示）から1ピクセルあたりのサイズを読んだところ、およそ0.5mmであったのでそれを掛けたものを計測値として表示させた（図4）。しかしシステムを使って計測した値に対して同じ箇所の部分の実測ができない現状があるため、どのくらいの精度があるかは検証できない。ここでの値はあくまでも参考数値としてとどめておく程度でしかない。

3 - 2 超音波画像のテクスチャ解析

図3の結果から角度別2次モーメントや局所一様性などはBMS No.7,8付近を頂点とする二次関数的な特徴が見られる。しかし、ここから脂肪交雑の推定は不可能であるため、図4のように2つの領域 [w], [b] を指定し、領域ごとに前述の特徴量に基づいて算出した値に対して、その差 ([w] - [b]) を見てみることにした。最終的にシステムに反映させた特徴量の結果のみ図5に示す。どのグラフにおいても「低脂肪交雑」にあたる部分では比較的線形になっているのが見てとれるが、「高脂肪交雑」のところではそこからはずれ不規則なプロットとなっている。

そこでまずは「低脂肪交雑」に分けられるものに関して脂肪交雑の推定を行うこととし、その部分における近似式（以下に示す）をそれぞれたててみた。

$$y = -0.00008x + (\text{角度別2次モーメント}) \dots (1)$$

$$y = 0.007x - 0.024 (\text{相関}) \dots (2)$$

$$y = 0.0098x - 0.144 (\text{エントロピー}) \dots (3)$$

$$y = -3.732x + 10.81 (\text{平均}) \dots (4)$$

(xはBMS No, yは[w] - [b]の値)

対象となる画像の解析結果としてyが求められ、上記の式からxの値も算出される。xの小数点以下を切り捨ておよび切り上げすることで、その画像におけるその特徴量でのBMS No. 候補が2つあげられる（ただしx = 3の場合の候補は3のみ、x > 7での候補は7のみとした。）。システムに反映させた特徴量は前述の4つなのでBMS No. 候補は最大8つとなり、その平均の小数点以下を切り捨てたものを推定値とした。

3 - 3 脂肪交雑推定結果の考察

これにより格付け判定済みのBMS No.7以下の66の画像サンプルにおいて解析・推定を行った。ここで格付け値に対して、推定値が±1の範囲に入っていれば正解としたので、正答数が53で正答率が80.3%という結果を得た（表1）。

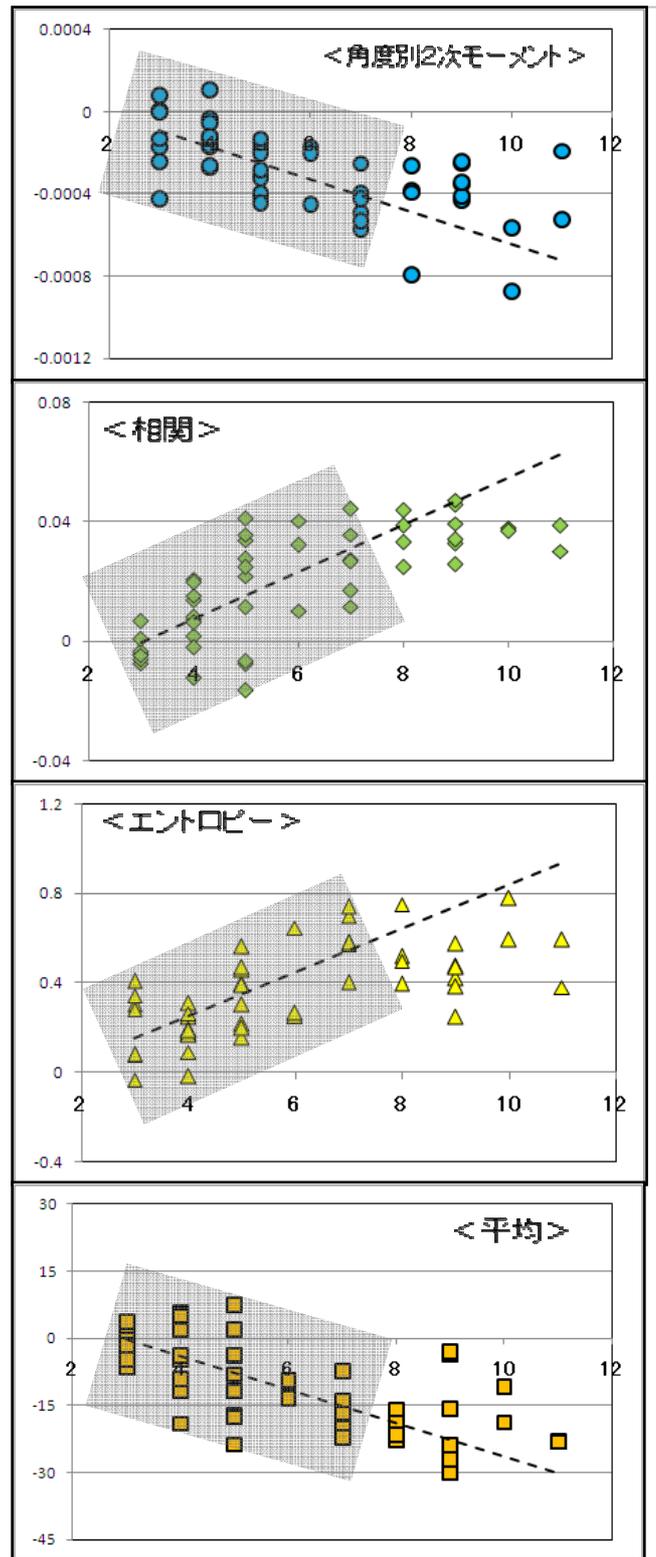


図5 特徴量ごとの2領域の差異
(横軸:BMS No.。縦軸:それぞれの計算地)

表1 超音波画像サンプルの推定結果

BMS No	画像サンプルごとの解析による推定結果														正答率	
3	4	5	5	4	4	3	6	6								50.0
4	4	4	5	5	4	4	4	5	4	4	5	6	6	5		85.7
5	5	6	4	4	4	6	6	6	7	5	6	5	6	4	6	93.8
6	7	4	5	6	5	6	5	6	6	6	6	6	7	4	6	86.7
7	6	7	7	6	6	6	4	6	5	5	6	6	5			69.2

(網掛けされているセルのものが正解のサンプル)

表2 特徴量による推定結果の比較

	4つの特徴量		「相関」含まず	
	全体	BMS No.3~4	全体	BMS No.3~4
サンプル数	66	22	66	22
正答数	53	16	50	19
正答率	80.3%	72.7%	75.8%	86.4%

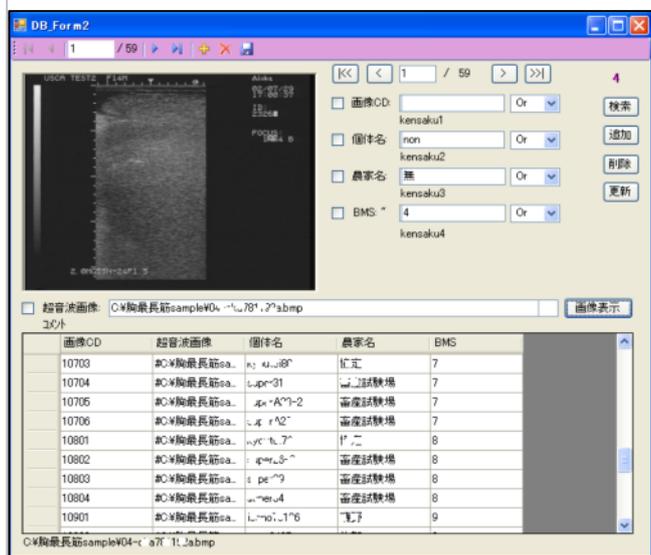


図6 データベース用のForm

ここで表1よりBMS No.3~4のものは比較的高めの推定値となっているのがみとれるが、これは推定に使用した特徴量で「相関」の推定候補値が高く出ているためである。牛肉の評価において、同じ「低脂肪交雑」と分類されたものでも判定員の格付けでBMS No.5~7とされたものと、BMS No.3~4とされたものでは市場での卸値にかなりの差が出てしまう現状があり、脂肪交雑の推定作業でもその見極めが重要になっている。「相関」を抜きにした3つの特徴量からの推定結果との比較(表2)では、全体の正答数は下がるがBMS No.3~4に限っては上がることになる。今後、解析サンプルが増えた場合、どのような推移をするか不明だが、本システムを使用した脂肪交雑推定の判別精度を全体のBMS No.に対してかあるいは比較的低いBMS No.側に重きをなすかは現場との検討・協議を必要とする。

3-4 診断データのデータベース化

今回、汎用データベースソフトであるMicrosoft Access形式のものを対象とした。図5に示すFormを作り、データベースソフトを立ち上げなくても「新規データの追加」、「既存データの変更」、「既存データの削除」、「条件入力による検索」といった基本的な操作を行えるものとし、画像の表示や新規データの場合には、解析後に推定された脂肪交雑の推定値を自動的にリンクさせ表示するようにした。

4 まとめ

今年度研究の成果物として、計画時にあげた計測機能、脂肪交雑推定機能、データベース機能の各課題を満たすシステムの開発をした。ただし脂肪交雑推定においては「低脂肪交雑」のもの限定である。また、「高脂肪交雑」の推定では、今回の手法では判別は不可能であるため別のアプローチを検討する必要があり今後の課題として残った。

しかし、農家の技術的あるいは経営的指導を行う現場レベルでは、低脂肪交雑に格付けされることで農家の経営的損失は高くなってしまふことを考慮すると、昨年度の成果とあわせ、高・低脂肪の振り分けを行い、低脂肪交雑のものに対し詳細な脂肪交雑の解析をすることは重要なことといえる。そういった意味においてはH20年度と今回の一連の流れによるシステムは現場で利用できる脂肪交雑推定の客観的な判断技術の確立となったと考える。

今後は肉質診断の画像サンプルが増え、解析・推定を行うことによりそのデータを本システムにフィードバックさせることでさらに精度の高いものにしてゆきたい。

最後に本研究の実施においてご助言頂きました、宇都宮大学大学院准教授 尾崎功一先生に深謝いたします。

参考文献

- 1) 日本畜産学会報 第79巻 第2号 別冊：“テクスチャー解析による超音波診断画像評価に基づいた肉牛生体の脂肪交雑基準値の客観的推定について”(2008)
- 2) 高木幹雄, 下田陽久 監修：“新編 画像解析ハンドブック”，(財)東京大学出版(2004)
- 3) 酒井幸市：“デジタル画像処理の基礎と応用”，CQ出版社(2007)
- 4) 枝野龍之, 岡英雄, 川田智弘：“栃木県産業技術センター研究報告”，6, 91-94(2009)

リチウムセンサのための単一分子リチウム捕捉分子素子の開発 (第1報)

大森 和宏*

Development of Lithium Selective Single Molecule Device (1st Report)

Kazuhiro OMORI

長鎖アルキル基を有する非環状イソブテニルエーテル化合物を合成し、それらのリチウム選択能及び基板界面で形成する二次元構造の調査を行った。この分子はリチウムイオンを選択的に捕捉することが、プロトン核磁気共鳴 (^1H NMR) 及びフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 測定により明らかになった。また、本分子は高配向グラファイト上で直線的な配列構造を形成し、リチウムイオンを捕捉した錯体では凝集することが原子間力顕微鏡観察により明らかになった。

Key Words: 自己組織化, 原子間力顕微鏡, 分子センサ, リチウムイオン

1 はじめに

リチウムは様々な分野で注目されている。医療の分野においては、うつ病・躁うつ病に対し、気分安定薬として炭酸リチウム等のリチウム塩が処方されている。このとき、過量投与により中毒を起すことがあるため、定期的な血液中のリチウムイオン濃度測定が必要である。リチウムイオンの血中濃度は、原子吸光法・蛍光法・電極法・比色法により測定するが、試料の前処理や特定の分析装置が必要であり、医療現場では簡便かつ迅速な検査を可能とする安価なリチウムイオン分析チップの開発が望まれている。

リチウムイオン捕捉分子としては、クラウンエーテルが有名である。12-Crown-4 は、その環のサイズから、リチウムを選択的に捕捉する。しかし、リチウムイオンより径の大きいナトリウムイオン・カリウムイオンなどと 2:1 の錯体を形成することが知られており、リチウムイオン選択性に課題が残る。体液中には、大量のナトリウムイオンが存在していることから、ナトリウムイオンの影響を受けないリチウムイオン捕捉分子の開発が必要となる。

一方、高感度な分子センサの開発には、自己組織化による二次元構造の調査は不可欠である。基板上に単一分子を精密に配列させることにより、分子の機能を最大限に発揮することが期待される¹⁾。すなわち、分子センサの場合、分析チップ上の分子全てがロスなく

ターゲットを捕捉することにより、高感度のセンシングが可能になると考えられる^{2, 3)}。

以上により、リチウム捕捉分子素子として求められる条件は、以下の二点が挙げられる。①リチウムイオンのみを選択的に捕捉する。②自己組織化的に二次元構造を形成する。そこで本研究では、非環状イソブテニル化合物に着目し、そのリチウム選択能をプロトン核磁気共鳴 (以下、 ^1H NMR) 及びフーリエ変換赤外分光光度計 (以下、FT-IR) 測定によって調査した。また、高配向グラファイト (以下、HOPG) 基板表面に形成する二次元構造の観察及びリチウムイオン添加による二次元構造変化を原子間力顕微鏡 (以下、AFM) により行った。

2 研究の方法

2. 1 サンプル調整及びリチウムイオン捕捉能の検討

リチウム捕捉分子として用いた非環状イソブテニル化合物 (以下、分子1) の構造を Fig. 1 に示す。分子1をクロロホルムに溶解し、過塩素酸リチウム・ナトリウム・カリウムをそれぞれ添加し、添加前との比較を ^1H NMR により行った。また、上記サンプルの溶媒を乾燥させ、FT-IR による評価を行った。二次元構造の調査は、上記サンプルを HOPG 上で乾燥させ、AFM 観察により行った。

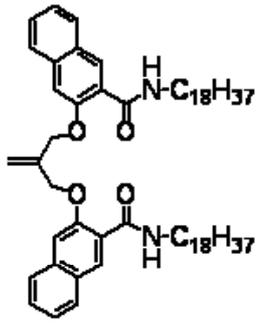


Fig. 1 Chemical structure of compound 1.

2. 2 評価

^1H NMR 測定は、Varian NMR System 500 を用いて行った。FT-IR 測定は、日本電子 JIR-5500 を用いて行った。AFM 観察は、SII SPI-3800 により行った。

3 結果及び考察

3. 1 分子1のリチウム捕捉能の検討

Fig. 2 に ^1H NMR 測定の結果を示す。分子 1 は、イソブテニルエーテル酸素とアミドの NH プロトン、及びアミドのカルボニル酸素とナフタレンの水素で分子内水素結合を形成する。それぞれのプロトンのシグナルは 7.70 ppm, 8.70 ppm に表れている。一方、リチウムイオンを添加した場合、それらのシグナルは 7.63 ppm 及び 8.60 ppm にシフトした。これは、リチウムイオンの影響により、分子内水素結合が崩れたことを示す。一方、過塩素酸ナトリウム及び過塩素酸カリウムを添加した場合には、それぞれのシグナルのシフトは観察されなかった。また、Fig. 3 に FT-IR 測定の結果を示す。それぞれ、N-H 基由来の吸収を示している。分子 1 の、N-H 基由来の吸収は 3300cm^{-1} に見られる (Fig. 3a)。リチウムイオン添加後は高波数側 (3392cm^{-1}) にシフトした (Fig. 3b)。一方、ナトリウム (Fig. 3c) ・カリウムイオン添加後 (Fig. 3d) は、 ^1H NMR 結果と同様に、ピークのシフトは見られなかった。

以上により、分子 1 はリチウムイオンに選択性があることが明らかになった。分子 1 は、イソブテニルエーテル酸素及びアミドのカルボニル酸素とリチウムイオンが相互作用し、リチウムイオンを捕捉したことが示唆された。

3. 2 二次元構造調査

Fig. 4a に分子 1 の AFM 像を示す。AFM により、直線的な構造が観察された。分子 1 は長鎖アルキル基を有しているため、それらの分子間相互作用及び分子-基板相互作用により二次元構造を形成したと考えられ

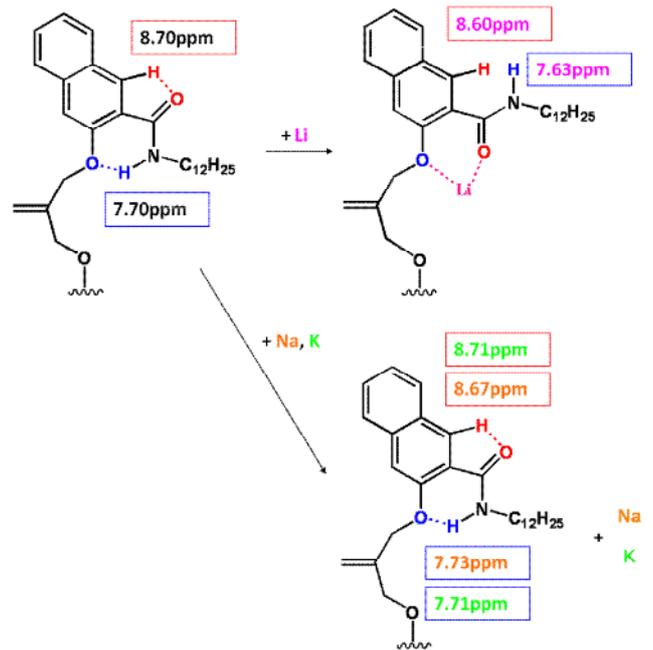


Fig. 2 ^1H NMR result of compound 1 before and after alkali metal ions.

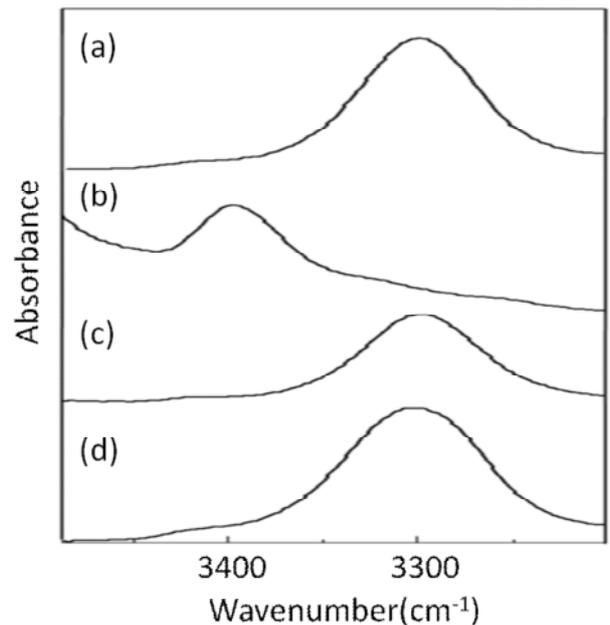


Fig. 3 FT-IR spectra of compound 1 (a), after the addition of lithium ion (b), sodium ion (c) and potassium ion (d) ranging from 3200 to 3500cm^{-1} .

る。しかし、部分的に欠陥が見られており、均一な単一分子膜の形成には分子の塗布及び溶媒の乾燥に対し、今後の検討が必要である。

一方、Fig. 4b にリチウムイオン添加後の分子 1 の AFM 像を示す。リチウムイオンを添加した分子 1 は、HOPG 上で凝集することが明らかになった。原因としては、リチウムイオンを捕捉することにより分子コン

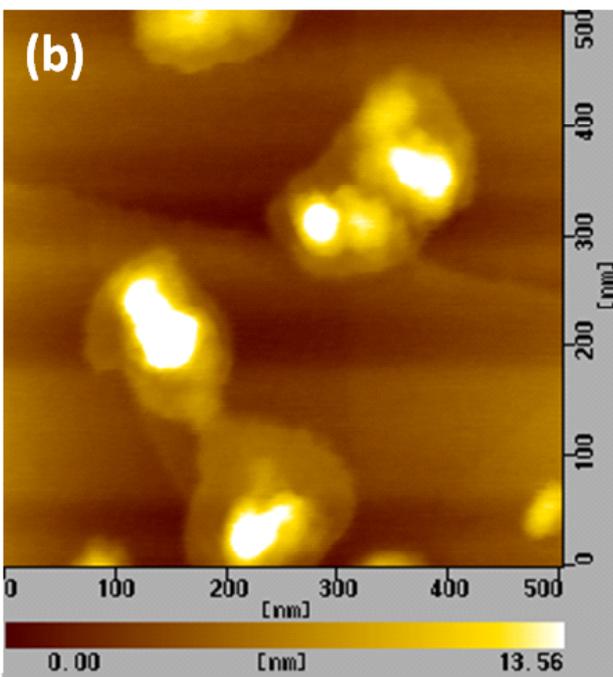
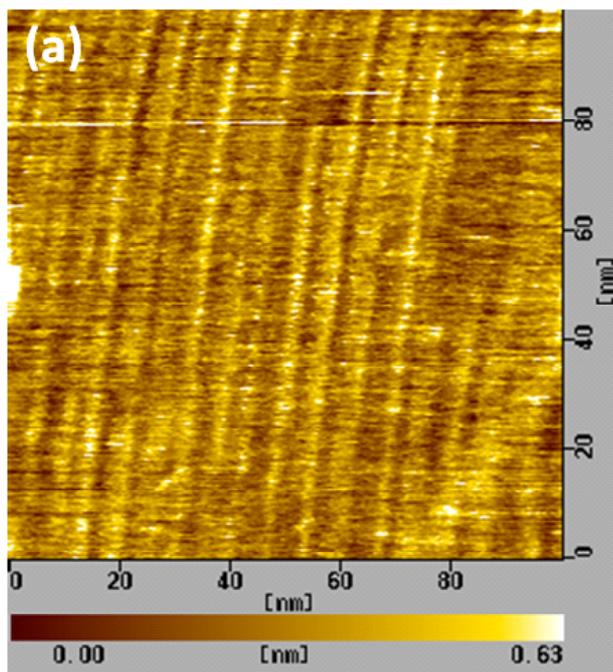


Fig. 4 AFM images of compound **1** before (a) and after (b) the addition of lithium ion on HOPG

ホメーションが変化し、分子間相互作用と分子-基板間の相互作用のバランスが崩れたことが考えられる。基板上に設置した状態でリチウムイオン捕捉を確かめるためには、基板上に強固に固定化するための官能基導入など、分子構造の更なる検討が必要になると思われる。

4 おわりに

分子 **1** のリチウムイオン選択性の検討並びに基板上で形成する二次元構造の観察を行った。

1) ^1H NMR 及び FT-IR 測定において、分子 **1** はリチウムイオンを添加した場合にのみシグナルのシフトが見られた。このことにより、分子 **1** はイソブテニルエーテル酸素及びカルボニル酸素によりリチウムイオンを捕捉することが示唆された。

2) 分子 **1** は HOPG 上で二次元構造を形成した。一方、リチウム添加後は、凝集体が観察された。今後、均一な単一分子膜の形成のための塗布方法の検討、並びにリチウムイオン捕捉状態での二次元構造形成のための分子設計が課題として挙げられる。

謝 辞

本研究を実施するにあたって、宇都宮大学工学部平谷和久教授、並びに(独)産業技術総合研究所光技術研究部門吉川佳広研究員には多大なる支援を受けたので、ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) K.Omori, Y.Kikkawa, H.Tokuhisa, M.Kanesato and K.Hiratani: *Colloid Surf A*, **356**, 58-62, (2010)
- 2) H.Tokuhisa, L.Liu, K.Omori, M.Kanesato K.Hiratani, L.A.Baker: *Langmuir*, **25**, 1633-1637, (2009)
- 3) 逢坂哲彌, 笹野順司, 松永真理子, 飯田広範: 表面技術, **59**, 355-362, (2008)

芽胞の比率を高めた納豆の発酵制御技術の開発 - 芽胞の比率を高めた納豆の品質安定性について -

古口 久美子* 星 佳宏*

Development of Natto Fermentation Method increases ratio of Spore to Vegetative Cells

- Stability of Natto Quality contains High ratio of Spore to Vegetative Cells -

Kumiko KOGUCHI, Yoshihiro HOSHI

納豆菌 TK-1 株を用いて芽胞比率を通常より高めた納豆について、その保存性について検討した。5、3 日間の保存試験では、保存後のアンモニア態窒素濃度が、保存前より少なくなるという現象がみられた。

Key Words : 納豆, 芽胞比率, 品質変化

1 はじめに

納豆菌は *Bacillus subtilis* の一種の好気性グラム陽性桿菌であり、細胞内に芽胞を形成する。芽胞は栄養細胞に比べ、酸や紫外線、熱に対する耐性が高いこと、消化液に対する耐性もあることから、納豆菌の芽胞には、生きたまま小腸上部に到達し、腸内で発芽することによる整腸作用が認められている^{1) 2)}。納豆の場合も、一定数の芽胞を確保した試験で、同様の効果が確認されている^{3) 4) 5)}。

ところで、納豆製品中の納豆菌であるが、芽胞の数よりも、栄養細胞の数の方が圧倒的に多い。筆者らが市販の日付の新しい納豆製品11点について調べたものでは、納豆菌総数（栄養細胞 + 芽胞）に対する芽胞の比率は平均で3%程度、中には芽胞比率が0.1%を切るものもみられた。

一方、熟成が進んだ納豆は、芽胞数、芽胞比率ともに増加するがアンモニアも増えて臭いがきつくなる。

そこで、昨年度は、当センターで開発した、保存中にアンモニアの増加が少ない納豆菌 TK-1 株⁶⁾を用い、アンモニア臭の増加を抑えながら製品中の芽胞の比率を通常より高めるような納豆の発酵制御技術について、研究を行った結果、製品中の芽胞比率を通常の3%から40~60%に高める納豆の発酵制御技術を開発した⁷⁾。

本方法⁷⁾で発酵させた芽胞比率の高い納豆は、品質変化が少なくなることが期待される。そこで、TK-1 株を用いて発酵した芽胞比率の高い納豆について、そ

の保存性について検討した。

2 研究の方法

2.1 納豆の試作及び保存試験方法

市販納豆は、県内のスーパーで賞味期限まで5日以上ある納豆を購入し、保存試験に供した。TK-1 株を用いた納豆については、原料大豆は国産の納豆小粒を用い、植菌量は、蒸煮大豆1gあたり 3×10^5 cfuとした。納豆の発酵には、自動納豆製造装置（鈴与工業（株）社製、SY-20）及びO₂-CO₂培養器（（株）ヒラサワ製）を用いた。両者とも、発酵中の室温設定は40一定とした。芽胞比率を高める発酵条件については、前報⁷⁾により、自動納豆製造装置の場合は、発酵後半の湿度を段階的に下げる方法で、O₂-CO₂培養器の場合は、定常期に入る直前から酸素濃度を下げるように調整して発酵を行った。通常の発酵条件で製造した芽胞比率の低い納豆と合わせて、その保存性を比較することとした。

保存試験は、保存温度5、3日間で、冷蔵庫中に保存することで行った。

2.2 納豆の成分分析及び菌数検査方法

納豆の一般生菌数、芽胞数（好気性芽胞形成菌数）は、食品衛生検査指針微生物編⁸⁾の方法により測定した。すなわち、試料納豆10gを無菌的に取り、滅菌生理食塩水90gを加えて粉碎、混しゃくし、試料原液とし、一般生菌数の場合は、そのまま適宜希釈し標準寒天培地に植付け、36~48時間培養した。芽胞数（好気性芽胞形成菌数）は、同じ試料原液を、殺菌した蓋付き試験管に10ml取り、100の沸騰水浴中で10分

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

間加熱後急冷したものを、一般生菌数と同様にして培養し、菌数を測定した。納豆のアンモニア態窒素は、納豆試験法⁹⁾に準じて測定した。

3 結果及び考察

市販納豆と TK-1 株で製造した納豆の生菌数と芽胞数の平均を図 1 に、保存前後のアンモニア態窒素の値を図 2 に示す。

芽胞比率の平均は、市販納豆が 3.6%、TK-1 株で芽胞比率の低い納豆が 1.1%、TK-1 株で芽胞比率の高い納豆が 45.3%であった。生菌数は、市販納豆が最も多く、次いで TK-1 株は芽胞比率が低いもの、芽胞比率が高いものの順で、それぞれ $3.2E+09$ cfu/g、 $7.9E+08$ cfu/g、 $5.4E+08$ cfu/g となっていた。芽胞数は、TK-1 株で芽胞比率の高い納豆 $1.9E+08$ cfu/g、次いで市販納豆 $1.4E+08$ cfu/g が高く、TK-1 株で芽胞比率の低い納豆では $1.0E+07$ cfu/g であった。

多くなると香りの面で問題となるアンモニア態窒素については、保存前が市販納豆及び TK-1 株で芽胞比率の低い納豆は、115mg%、109mg%とほぼ同レベルであるが、TK-1 株で芽胞比率の高い納豆は 73mg%と低い値であった。保存後のアンモニア態窒素を比較すると、市販納豆が保存前の 1.32 倍、TK-1 株で芽胞比率の低い納豆では 1.10 倍と両者とも増加しているが、増加の割合は TK-1 株の方が低かった。また、TK-1 株で芽胞比率の高い納豆では、保存前の 0.8 倍で、保存後の方が減少していた。

すなわち、TK-1 株の納豆では、芽胞比率が低く栄養細胞数（生菌数 - 芽胞数）が多い場合はアンモニア

態窒素が増加し、芽胞比率が高く栄養細胞の少ない場合には、3 日間の保存期間では増加せずに減少するという現象が確認された。アンモニアの生成は、栄養細胞がアミノ酸を糖の代わりに炭素源として使用することにより生成すると考えられるが、今回の芽胞比率による変化の違いについては、低温感受性であり、20

以下では栄養細胞の生育はもとより芽胞の発芽がほとんど起こらないという TK-1 株の性質によるものである可能性もあるが、詳細は今後の検討課題である。

4 おわりに

TK-1 株を用いて芽胞比率を高めた納豆での、日持ちについて検討したところ、芽胞比率の高い納豆の方が、品質変化が少ないことがわかった。

参考文献

- 1)細井：食品と技術 No.341, P13-15 (1999)
- 2)細井：日本醸造協会誌 Vol.98, No.12,P830-839(2003)
- 3)TERADA A, YAMAMOTO et.al：日本食品微生物学会雑誌 Vol.16, No.4, P221-230 (1999)
- 4)三ツ井,塚原ら：薬理と治療 Vol.34, No.1,P135-148 (2006)
- 5)竹村,塩谷ら：生活衛生 Vol.53, No.1, P11-18 (2008)
- 6)特許 2881302 号
- 7)平成 20 年度地域イノベーション創出総合支援事業シーズ発掘試験（発掘型）研究成果報告書
- 8)食品衛生検査指針 微生物編(2004)：厚生労働省著、監修
- 9)納豆試験法(1990)：納豆試験法研究会、農林水産省食品総合研究所編、光琳

図 1 納豆中の納豆菌数：平均
(生菌数と芽胞数)

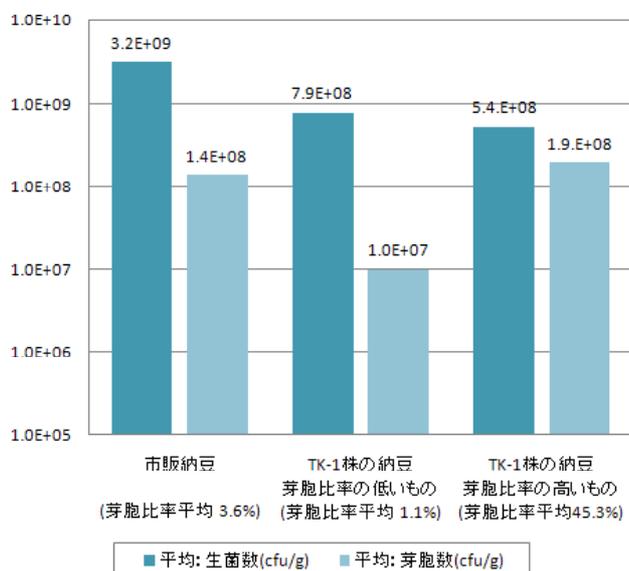
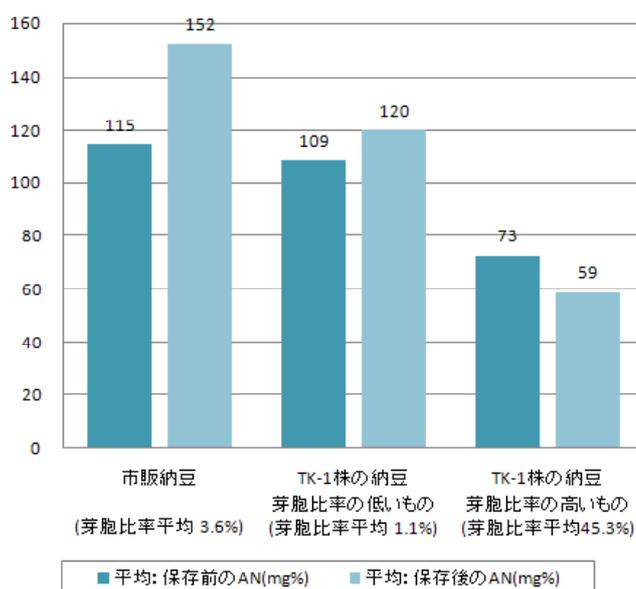


図 2 納豆保存前後のアンモニア態窒素



経常研究

乳酸菌を利用した発酵食品の高付加価値化に関する研究

宮間 浩一* 星 佳宏*

Improvement of Fermented Foods using Lactic acid Bacteria

Koichi MIYAMA and Yoshihiro HOSHI

発酵食品の高付加価値に有用な乳酸菌を分離・選抜することを目的として、漬物や県産農産物の花から乳酸菌の分離を試みた結果、酸を生成する菌株(生酸菌)を多数分離できることを確認した。また、分離株の同定作業効率化のため一部の生理試験結果による類似株のグルーピングを試みた結果、少数の試験結果でも一定のグルーピングが可能であることを確認できた。

Key Words : 乳酸菌, 分離, グルーピング

1 はじめに

乳酸菌には食品の香味や保存性を向上させる効果があることから、伝統的に清酒, 味噌, 醤油, 漬物などの製造に利用されてきた。

一方, 自然界には多種多様な乳酸菌が存在すると考えられ, これを有効活用することができれば, 特徴があり, その地域ならではの食品開発が可能となる。

そこで, 発酵食品の高付加価値化に有用な乳酸菌を分離・選抜することを目的として, 漬物や県産農産物の花から乳酸菌の分離を試みた。

2 研究の方法

2.1 乳酸菌分離源

漬物は, 茨城県で販売されている市販キムチ及び県内の家庭で作られたたくあんを用いた。

県産農産物の花は, 県内の露地及びハウス内で生産された梨(露地), いちご(ハウス), なす(ハウス), 大根(露地)を用いた。

2.2 乳酸菌の分離

漬物など明らかに乳酸菌が多く存在すると思われる試料からの乳酸菌分離は, 乳酸菌実験マニュアル¹⁾に従って行った。

分離源に生理食塩水(0.85%食塩水)を加えて破碎後, 適宜希釈し, 培地100ml当たり0.5gの乾熱滅菌(160℃・3時間以上)済み炭酸カルシウムを

添加したGYP平板培地(表1)に混釈し, 30℃で3~5日間培養した。

次に, 培養後の培地から, 周辺の炭酸カルシウムを溶解したコロニーについて形状や生育速度が異なるものを中心に10株以上を選んで釣菌し, 酸を生成する菌株(生酸菌)を分離した。

また, 野菜の花など乳酸菌以外の雑菌も多い試料から分離する場合は, GYP培地にシクロヘキシミドが10ppmとなるよう添加し, 嫌気培養後, 前述と同様の方法で生産菌を分離した。

2.3 分離株の純化と保存

分離した菌株はGYP液体培地(寒天が入っていないもの)に接種して30℃で1~3日間培養して菌体を増殖させ, 培養液のpHが酸性側にあることで酸の生成を確認した。

その後, 培養液を10,000倍希釈して炭酸カルシウムが入ったGYP寒天培地で培養し, 再度シングルコロニーを釣菌することで, 分離株の純化を行った。

純化した分離株はMRS液体培地(Lactobacilli MRS BrothとしてDifco社から市販されているもの)で培養後, 培養液の0.1mlを1.5mlエッペンチューブに採り, 50%グリセロール溶液及MRS液体培地を添加し, -80℃で保存した(表3)。

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

表1 GYP平板培地の組成

グルコース	1.0 g
酵母エキス	1.0 g
ペプトン	0.5 g
結晶(3水)酢酸ナトリウム	0.2 g
塩類溶液	0.5 ml
ツイーン80溶液	1.0 ml
蒸留水	100.0 ml
寒天	1.5 g

塩類溶液及びツイーン80溶液の組成は表2に記載。

表2 塩類溶液等の組成

塩類溶液組成	
硫酸マグネシウム(7水)	4.0 g
硫酸マンガン(4水)	0.2 g
硫酸第一鉄(7水)	0.2 g
食塩	0.2 g
蒸留水	100.0 ml

ツイーン80溶液

ツイーン80(Tween80)	0.5 g
蒸留水	100.0 ml

表3 分離乳酸菌保存時の培地組成

分離乳酸菌のMRS培養液	0.1 ml
滅菌済み50%グリセロール溶液	0.3 ml
滅菌済みMRS液体培地	0.6 ml

2.4 乳酸菌の生理試験

2.4.1 形態観察

-80 で保存した乳酸菌を白金線でGYP液体培地に接種し、30 で2~3日間培養して十分に生育させた。次に、この培養液を新しいGYP液体培地に白金耳で接種し、30 で2~3日間培養して前培養液とした。

10倍希釈した前培養液0.05mlを4.95mlの新しいGYP液体培地に添加し、30 で1~2日間培養して1,000倍で顕微鏡観察し、桿菌か球菌かを判別した。

2.4.2 カタラーゼ活性

前培養液を予め作成したGYP寒天培地上に塗布して30 で嫌気培養を行い、生育したコロニーに3%過酸化水素を滴下して、コロニーからのガス発生の有無により、活性の有無を判断した。

2.4.3 生育試験

10倍希釈した前培養液0.05mlを4.95mlの新しいGYP液体培地に添加して5~50 で5日間

培養し、培養液の濁度(620nmを使用)から菌の生育度を判定した。

また、酸生成の目安として培養液のpHを測定した。

3 結果及び考察

3.1 漬物及び農産物の花からの乳酸菌の分離

市販漬物や農産物の花を分離源として、乳酸菌の分離を試みた。

その結果、表4に示すように、漬物及び露地栽培の花から、酸を生成する菌株(生酸菌)を多数分離できることを確認した。

一方、ハウス栽培の農産物では、分離培地全体にカビが繁殖し、生酸菌の分離が困難であった。

これは、ハウス内は密閉系で湿度が高いため、露地物に比べて農産物に付着したカビ類が多かったことが理由の一つと考えられた。

よって、こうした農産物からの乳酸菌分離には、分離培地に共存微生物の代謝阻害物質であるアジ化ナトリウムも併用する必要があると思われる。

表4 乳酸菌分離源と分離株数

分離源	生酸菌の分離数
市販キムチ	23株
たくあん(家庭漬け)	22株
梨の花(露地)	32株
いちごの花(ハウス)	14株
(培地にカビが繁殖し、生酸菌の分離に難があった)	
なすの花(ハウス)	0株
(培地にカビが繁殖し、生酸菌の分離ができなかった)	
大根の花(露地)	40株

3.2 分離菌株のグルーピング

分離株を食品製造に利用するには、菌株が食経験のある安全な乳酸菌であることを確認する必要がある。

しかし、分離株の同定には多種の生理試験が必要であるため、すべての菌株を同定することは難しい。

そこで、分離株の同定作業効率化を目的として、梨の花から分離した32株を対象に、一部の生理試験結果による類似株のグルーピングを試みた。

ここでは、形態、カタラーゼ活性、菌の生育度等の結果のみを示すが、分離株32株は表5に示した代表株6株に集約され、一部の試験結果でも一定のグルーピングが可能であることを確認できた。

表5 分離株のグルーピング結果

No.	形態	カタラーゼ活性	菌の生育度	
			(15 /5日)	(15 /5日)
1	球菌	陰性	1 . 2 8 7	3 . 8 0
2	球菌	陰性	0 . 9 6 4	4 . 0 8
3	球菌	陰性	0 . 4 6 6	4 . 5 7
4	桿菌	陰性	1 . 3 9 6	3 . 8 3
5	桿菌	陰性	1 . 5 2 6	3 . 7 7
6	桿菌	陰性	1 . 2 2 1	3 . 9 1

4 おわりに

以上の結果から下記のことが明らかになった。

(1) 発酵食品の高付加価値化に有用な乳酸菌を分離・選抜することを目的として、漬物や県産農産物の花から乳酸菌の分離を試みた結果、酸を生成する菌株（生酸菌）を多数分離できることを確認した。

(2) 分離株の同定作業効率化のため、一部の生理試験結果による類似株のグルーピングを試みた。その結果、少数の試験結果でも一定のグルーピングが可能であることを確認できた。

参考文献

- 1) 内村 泰・岡田早苗：乳酸菌実験マニュアル（小野崎道雄監修，朝倉書店，東京），(1992)

蓄光蛍光顔料を用いた繊維製品の加工技術の開発(第1報)

吉葉 光雄* 長 英昭*

Development of textile processing technology using phosphorescent-fluorescent pigments (1st Report)
Mitsuo YOSHIBA and Hideaki CHO

蓄光蛍光顔料を用い、ポリエステル糸へのコーティングを行い蓄光蛍光糸の作成を行った。コーティング条件の検討や、簡易なコーティング装置の作製等を行い、作製した糸の視認性、及び染色摩擦や耐光に対する堅ろう度などについて知見を得ることができた。

Key Words : 蓄光蛍光顔料, ポリエステル糸, コーティング, 加工技術

1 はじめに

繊維業界は、国内の産地間競争や海外からの輸入攻勢などで厳しい環境にある。こうした状況の中で、県内繊維企業も新技術の開発や製品の高付加価値化により、生き残りを図る必要がある。

そこで本研究では、高付加価値化の手段の一つとして、蓄光蛍光顔料の糸素材へのコーティング加工について検討を行い、織物用の繊維素材に固着させるための加工技術を開発することとした。

2 研究の方法

2.1 使用材料とコーティング装置

使用した材料を表1に示す。蓄光蛍光顔料は従来製品に比較して残光時間が長く、化学的安定性に優れており、コーティングを行った糸は、長時間の使用に耐えうる蓄光蛍光性能が期待される。また、バインダーは主に捺染プリントの生地用に用いられるものを、本研究では糸に対するコーティングに用い、その条件について検討を行った。

表1 使用材料

ポリエステル糸	150d/2 (東レ シルク)
バインダー	クロスミンバインダー #2000
蓄光蛍光顔料	根元特殊化学㈱ N夜光 LumiNova G-300M

次に、コーティング装置の概要を表2に示す。糸は写真右側から供給され、コーティング液の浸漬を行った後、ヒーターを内蔵した縦型の乾燥ボックス内を上下に往復しながら通過し、左側の巻取り機部分で紐状に巻き取られる。巻取り速度はコントロール可能であり、最高速度は80m/minである。

表2 コーティング試験装置

外観	※内部が見えるように蓋を開けてある。	
設定温度	※最高 125℃で使用	
処理速度	最速 80m/min	
乾燥機内経路長	5 m	

2.2 予備試験

バインダーの濃度、蓄光蛍光顔料の添加量を把握するため、まずバインダーと水の割合を変更して予備試験を行った。スポイトと計量用トレーにより、少量のコーティング液でコーティング実験を行い、蓄光蛍光顔料が十分に付着し、またハンドリングが容易な濃度として、バインダー：水の比率を1：1（質量）に設定した。なお今回用いたバインダーは粘性が高く、容積での調整が困難であったため、質量で調整を行った。

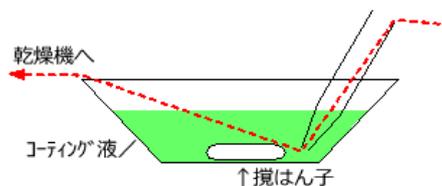
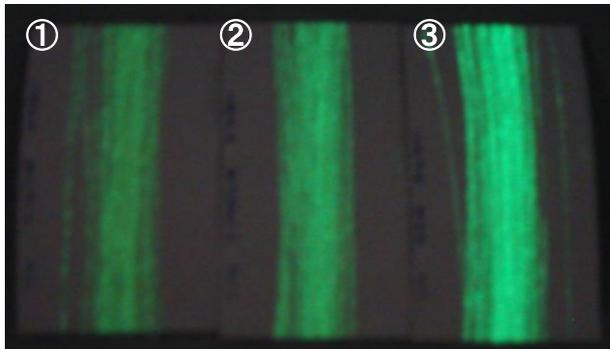


図1 予備試験模式図

次に、蓄光蛍光顔料の添加量と蓄光蛍光の強度を同様の方法で試験した。コーティングの結果から、添加量を水+バインダーの質量に対して10%に設定した。なお蓄光蛍光顔料の量の違いにより、蛍光強度の異なる糸作りが可能と思われる(図4 4)。



- ・ 処理速度 30m/min 処理温度 105℃
- ・ 蓄光蛍光顔料の添加量 (バインダー+水に対して)
①:1% ②:3.16% ③:10%
- ・ ブラックライトで1分間照射, 消灯直後に撮影

図2 蓄光蛍光顔料の添加量を変えた試料の状態

予備試験の結果を受け、コーティング液の処方は次の通りとした。超音波処理を行うことで分散状態が均一になった。また攪拌を続けないと蓄光蛍光顔料が沈殿し、コーティングに支障が出る結果となった。

コーティング液作成手順

- 1 水+バインダー (重量で1:1) で5分攪拌
- 2 蓄光蛍光顔料 (重量で10%) を添加
5分攪拌
- 3 超音波で10分処理 (ガラス棒で攪拌継続)

2.3 簡易コーティング槽の試作

コーティング液を糸に付着させるためのコーティング槽を試作した(図3)。作成はなるべく簡易かつ効果的な構造を目標とした。コーティング槽下部にはマグネチックスターラーを設置し、液を常に攪拌して蓄光蛍光顔料の沈殿を抑制した。供給された糸はステンレスシャフトA, Bによって液内部を通過する。その後ステンレスシャフトC, D, E, Fにより、糸に余剰に付着したコーティング液の除去を図った。

しかしながら実際にコーティングを行った結果、効果は限定的であり、コーティング装置の乾燥機部分で液が飛散し、糸経路下部に滴下するのが見られた。このことから、余剰コーティング液の除去及び乾燥状態の改善を目的として、コーティング槽の後段にスポンジを設置した(図4 ①)。スポンジの効果により、コー

ティング装置内部での液の飛散が大幅に抑制された(図4②, ③)。またコーティング液の回収も可能であり、有効性が高い。

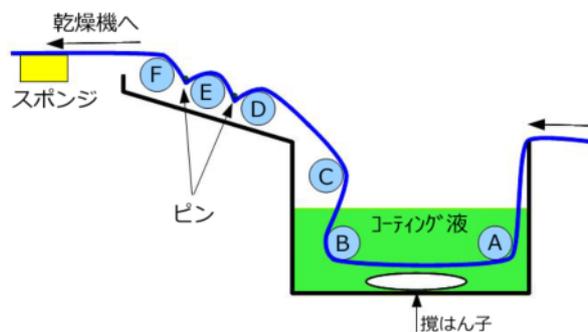
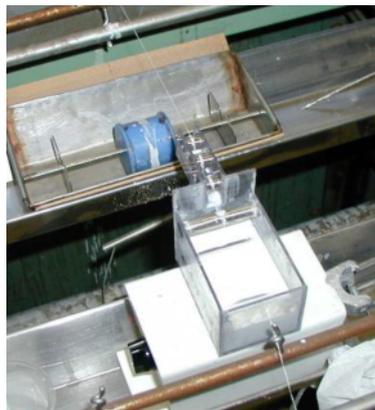


図3 簡易コーティング槽とその構造



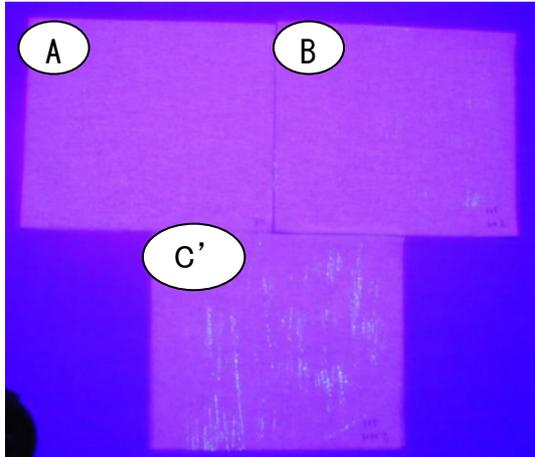
①追加したスポンジ



②:スポンジ設置前 ③:スポンジ設置後
※Bは下部汚れ防止のためペーパータオルを敷いてある
図4 スポンジ設置前後のコーティング装置内部

2. 4 乾燥状態の確認

コーティング糸の乾燥状態を調べるため、処理直後の総状の糸にキムワイプを押し当て、ブラックライトで観察を行った(図5)。処理速度が60m/minでは、処理温度105℃で若干乾燥し切れていない部分が見られる。処理速度80m/minでは125℃まで上げて乾燥しきれず、スポンジ設置後も、乾燥については十分な効果が得られなかった。



A : 処理速度 30m/min, 乾燥温度 105℃
 B : 処理速度 60m/min, 乾燥温度 105℃
 C' : 処理速度 80m/min, 乾燥温度 125℃, スポンジ設置

図5 : 糸の乾燥状態の確認

3 結果及び考察

3. 1 糸の状態

光学顕微鏡でのコーティング糸観察結果を図6に示す。目視でのコーティング状態の外観は、30m/min > 60m/min の順に良好であった。なおスポンジの取り付け後はコーティング状態に改善がみられた。次に、蓄光蛍光顔料と、コーティング後の糸の電子顕微鏡写真を図7に示す。蓄光蛍光顔料は、数 μm ~40 μm の大きさに分布している。また、コーティング糸については、糸と糸の間に蓄光蛍光顔料がバインダーとともに付着しており、蓄光蛍光顔料の粒子が確認できた。

3. 2 蓄光蛍光性能

コーティングした糸の残光照度測定を、デジタル照度計(楸トプコンテクノハウス製IM-5)を用いて行った(図8)。蛍光灯タイプデスクスタンド照明下(測定値2600lx)に、一定距離でコーティング糸を密に巻いたカード状サンプルを1時間以上放置後、照度計の測定部分にサンプルを置き、速やかに遮光して測定した。処理速度の違いによる差はみられなかったが、乾燥工程前に設置したスポンジにより、残光照度が上昇し、コーティング結果が良好になる効果が見られた。なお10分以上を経過すると、照度計による測定は困難となるため、目視のみで確認を行った。消灯後4時間経



A:30m/min 105°C

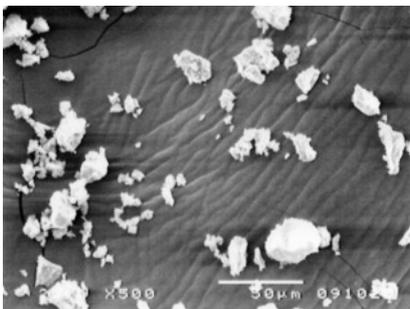


B:60m/min 105°C

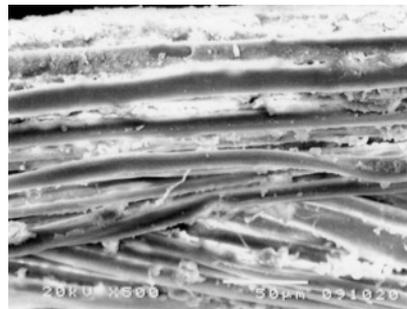


C' :60m/min 105°C スポンジ設置

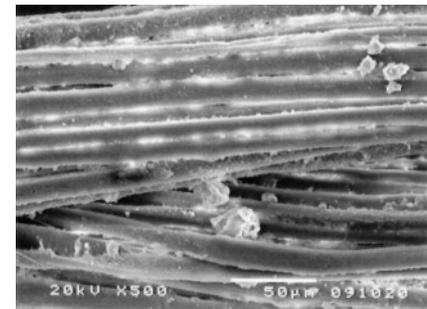
図6 光学顕微鏡写真 (Nikon SMZ800)



蓄光蛍光顔料
 50 μm



A:30m/min 105°C



B:60m/min 105°C

図7 走査型電子顕微鏡写真 (JEOL JSM-5310LV)

過後までは残光が視認可能であったが、8時間経過ではいずれも視認は困難であった。

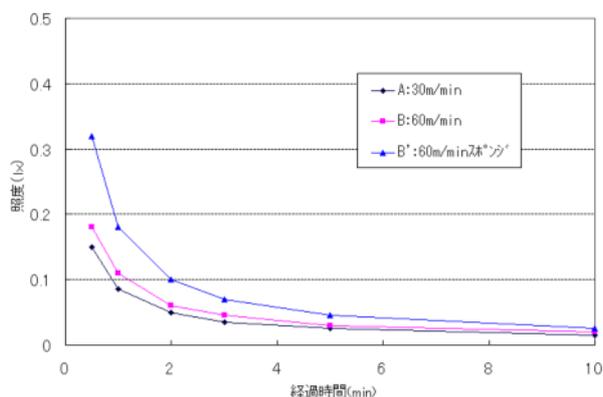
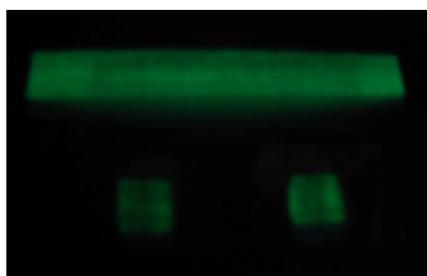


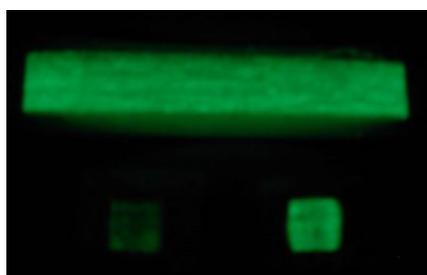
図8 経過時間と残光の照度

3.3 染色堅ろう度

コーティングした糸の摩擦、及び光に対する強度を確認するため、染色摩擦試験、および耐光試験を行った。通常判定に使用する標準白色光源では差異が判別しにくいいため、ブラックライトのもとで観察を行った(図9)。乾燥、湿潤いずれの条件でも、白布の方に蓄光蛍光顔料の付着が見られた。通常の堅ろう度判定方法で比較するのは困難であり、今後性能を判定するにはスタンダードが必要と考えられる。



A : 30m/min 105°C



B' : 60m/min 105°C スポンジ設置後

上 : コーティング糸を密に厚紙に巻きつけたもの

下 : 摩擦試験布 (左 : 乾燥 右 : 湿潤)

※いずれもブラックライト消灯直後に撮影

図9 ブラックライトで観察した摩擦堅ろう度試験布

4 おわりに

蓄光蛍光顔料のポリエステル糸へのコーティングを行い、以下の知見が得られた。

1) バインダー、水、蓄光蛍光顔料を超音波により分散させることで、均一なコーティング液が作製できるが、継続的な攪拌が必要である。またバインダー+水に対して重量で10%程度の蓄光蛍光顔料を加えることで、残光の視認性を有するコーティングが可能となった。

2) コーティング槽、乾燥部分をはじめとする簡易な装置にスポンジを追加するなど小規模な改良で、コーティング液の使用量を抑制し、また残光強度向上などコーティング状態の改善が図られた。

3) 乾燥温度105°Cでは、処理速度30m/minでは乾燥したが、60m/minではスポンジ追加後も若干湿潤部分が残った。装置最高速の80m/minでは、乾燥温度125°C、スポンジ追加後も十分な乾燥状態を得られなかった。テンションをかけない方法で糸経路の延長等の対策が必要と考えられる。

参考文献

- 1) 日本技術士会：“浸染・捺染” コロナ社
- 2) 日本規格協会：“JISハンドブック 繊維”，(2009)

ニット製品の高品質化技術 - 糸の撚りと編地の形状変化 -

田中 武*

Analysis of changes in the shape of twisted yarn and knitting

Takeshi TANAKA

綿紡績機を用い、撚り数及び撚り方向の異なる綿糸を作製後、丸編機によりニット生地を製編し、糸の撚りが編地の形状変化にどのように影響しているか検討した。

その結果、双糸の場合、上撚り数は下撚り数の約50%程度が最も編地の形状変化を抑えることに有効であることを確認した。また、S撚りの糸とZ撚りの糸の交編編地は編地の形状変化を抑えることに有効であることを確認した。

key words : ニット生地, 糸の撚り, 形状変化, 寸法変化試験

1 はじめに

ニット製品が外衣として多く用いられ、用途も多様化してくるにつれ、様々な問題が発生しているが、その中で「型くずれ」つまり編地の形状変化は重要な課題のひとつである。これは裁断や縫製技術などによる要因の他に編地そのものの性能が大きく関係しているものと思われる。今回は糸の撚り数と撚り方向の2因子に注目し、これらが編地の形状変化にどのように影響を与えているのかを検討した。

2 研究の方法

ニット生地は当支援センターに設置されている機器を利用し撚りの異なる6種類の綿40/2^Sを作製、シングル丸編機により9種類の編地を製編した。撚り数の違い及び撚り方向の違いが編地の形状変化にどのように影響しているのかを検討した。

2.1 綿紡績糸の作製

綿40/2^Sの作製方法は次のようである。綿紡績機スピテスター(写真1 MX3000 鈴木産業(株))を用い、S撚及びZ撚りの綿40/1^Sを作製し、その後、イタリー撚糸機(津田駒工業(株))を利用し綿40/2^Sを作製した。綿40/1^Sの撚り数はいずれも850/mとし、上撚り数は下撚り数に対して40%、60%、80%の3種類の撚り数を設定し作製した。

下撚り方向Zの糸に対しては上撚り方向をSとし、上撚り数がS343/m, S515/m, S685/mの3種類、下撚り方向Sの糸に対しては上撚り方向をZとし、上撚り数がZ343/m, Z515/m, Z685/mの3種類の計6種類の綿40/2^Sを作製した。(表1)



写真1 綿紡績機

表1 作製した綿紡績糸

試料	糸の太さ, 撚り数, 撚り方向
no. 1	40/2 ^S Z 8 5 0 / S 3 4 3 / m
no. 2	40/2 ^S Z 8 5 0 / S 5 1 5 / m
no. 3	40/2 ^S Z 8 5 0 / S 6 8 5 / m
no. 4	40/2 ^S S 8 5 0 / Z 3 4 3 / m
no. 5	40/2 ^S S 8 5 0 / Z 5 1 5 / m
no. 6	40/2 ^S S 8 5 0 / Z 6 8 5 / m

* Z 8 5 0 / S 3 4 3 / m

(下撚方向下撚り数 / 上撚方向上撚り数 / m)

* 栃木県産業技術センター 繊維技術支援センター

2.2 編地の作製

編地は作製した糸を基に上撚り方向Zの綿40/2^Sを3種類, 上撚りS方向の綿40/2^Sを3種類, 上撚り方向Zと上撚り方向Sの綿40/2^Sを1本ずつ交互に配置し交編した3種類の計9種類を作製した。

編成条件等は下記のとおりである。

編機：シングル丸編機 SEC-24Y(20G,26インチ)

福原精機製作所製(写真2)

組織：平編(天竺) 6種類

平編(S撚り糸×Z撚り糸)交編 3種類

給糸口数：24口

【ニット仕上げ条件】

ニット仕上げ機(NKS-200D)を使用し次の条件でカットした。

スチーム 30秒

ブロー 5秒

バキューム 15秒



写真2 シングル丸編機

2.3 編地の形状変化について

JIS L 1018 ニット生地試験方法 寸法変化試験(G法:家庭用電気洗濯機法)を繰り返し行い, 編地寸法の変化, 編地のウエール線の変化, 編地測定面の2辺間の角度変化及び面積変化について測定した。なお, 乾燥方法はスクリーン乾燥, 繰り返し数は6回とした。図1は寸法変化試験の試験片, 図2は寸法変化試験後の試験片における測定面を示した。

たて方向であるウエール線を基準に30cm×30cmの試験片を採取, 中央に20cm×20cmのマーキングをし, 四隅のマークポイントをA, B, C, Dとした。線分ABはウエール線を表している。また, 点Aから線分BCに垂直に下ろして交差した点を点B'とした。

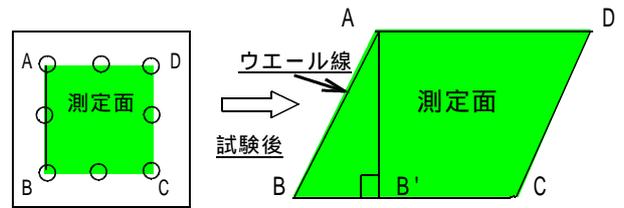


図1 試験片

図2 試験後の測定面

2.3.1 寸法変化率

採取した2枚の試験片のたて方向, よこ方向それぞれの寸法変化率を求めた。

2.3.2 編地のウエール線の変化

試験後の測定面における線分BB'の長さ(移動量)を編地のウエール線の変化として測定した。なお, ウエール線ABが左に傾いていた場合を(+)とし右に傾いていた場合を(-)とした。

2.3.3 編地の2辺間の角度変化

編地の形状変形を見るため, 試験片におけるABCの角度変化の測定した。

2.3.4 編地の面積変化

編地の形状変形を見るため, 試験片におけるABCDの面積変化率(%)を測定した。

$$\text{面積変化率}(\%) = \frac{\text{寸法変化試験後の面積}}{\text{寸法変化試験前の面積}} \times 100$$

3 結果及び考察

3.1 寸法変化率

図3-1, 図3-2, 図3-3は寸法変化試験における洗濯回数と寸法変化率の関係を示した。

S撚り糸による編地, Z撚り糸による編地, S撚り糸・Z撚り糸交編による編地どれにおいても, たて(ウエール)方向の寸法変化率に比べよこ(コース)方向の寸法変化率が大きく, たて方向は上撚り数が少ない方が寸法変化率が小さい傾向が見られた。よこ方向については逆に上撚り数が多い方が寸法変化率が小さくなる傾向があることが確認できた。

図3-3のS撚り糸・Z撚り糸の交編編地の寸法変化率が顕著であるが, たて方向の寸法変化率が大きいとよこ方向の寸法変化率は小さくなる傾向も見られた。ただ, 撚り数が343/mと515/mの交編編地のたて方向の寸法変化率がほとんど変化が見られなかったが, 685/mの交編編地はたて方向が約4%程度縮んでいた。

洗濯回数による寸法変化率の変化についてはすべての編地において、よこ方向、たて方向ともあまり大きな変化は確認できなかった。

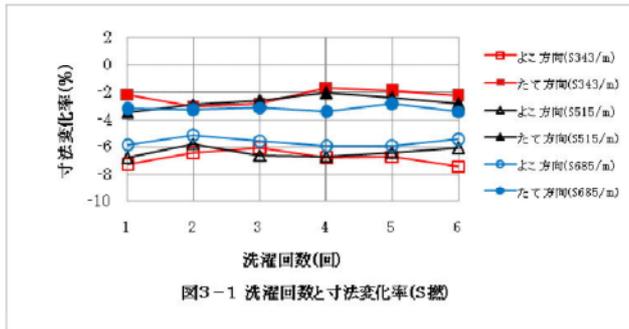


図3-1 洗濯回数と寸法変化率(S撚)

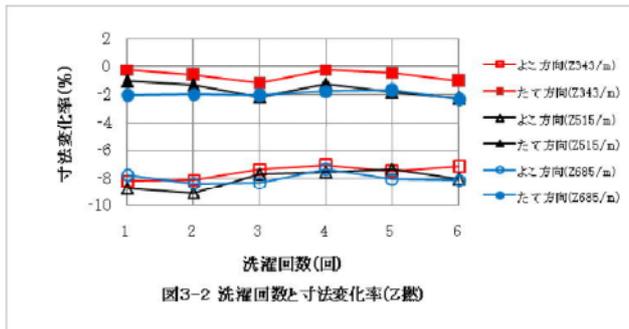


図3-2 洗濯回数と寸法変化率(Z撚)

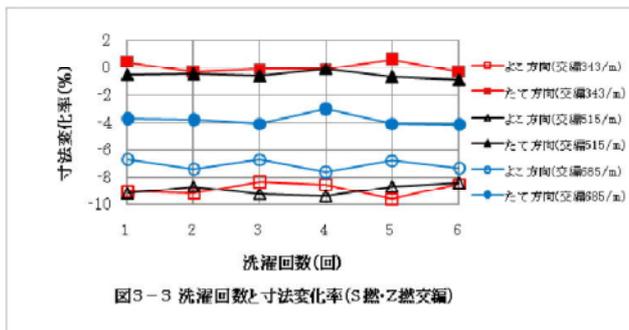


図3-3 洗濯回数と寸法変化率(S撚・Z撚交編)

3.2 編地のウエル線の変化

図4-1, 図4-2, 図4-3は寸法変化試験における洗濯回数とウエル線の変化(移動量)の関係を示した。

S撚り糸・Z撚り糸交編の編地についてはウエル線の移動量が -5 mm ~ +5 mm 程度しか変化していない。それに比較し、S撚り糸による編地の場合、上撚り数が大きくなるとウエル線がプラス(+)の方向に傾斜し、Z撚り糸による編地の場合は逆に上撚り数が大きくなるにつれウエル線がマイナス(-)の方向に傾斜をしている。上撚りがS撚り糸による編地とZ撚り糸による編地の場合、ある撚り数を境に右傾あるいは左傾していることが見て取れる。これはある撚り数を境に下撚りのねじれる力と上撚りのねじれる力のバランスが逆転したことを意味する。

また、図4-1, 図4-2から上撚り数は下撚り数の

約50%程度が最もウエル線の変化が小さくなるものと思われる。

洗濯回数との関係についてはZ撚り糸による編地が洗濯回数が増すにつれややマイナス(-)方向になっている傾向が見られる。これは右傾化しているということである。

これは本来、Z撚りの糸で編成された編地は糸のねじれのためにウエル線が右傾化する傾向があることから洗濯により編地が緩和収縮し右傾化が顕在化したものと考えられる。さらに丸編機は多給糸口であるため編地自体が構造的に斜行をしていることも要因のひとつと考えられる。

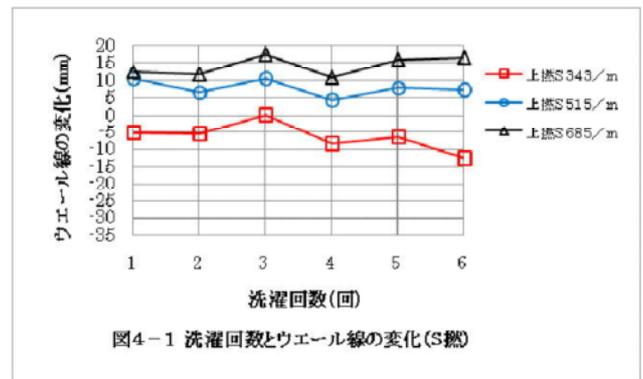


図4-1 洗濯回数とウエル線の変化(S撚)

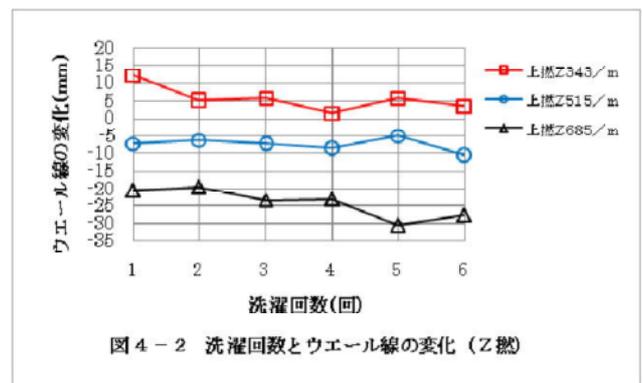


図4-2 洗濯回数とウエル線の変化(Z撚)

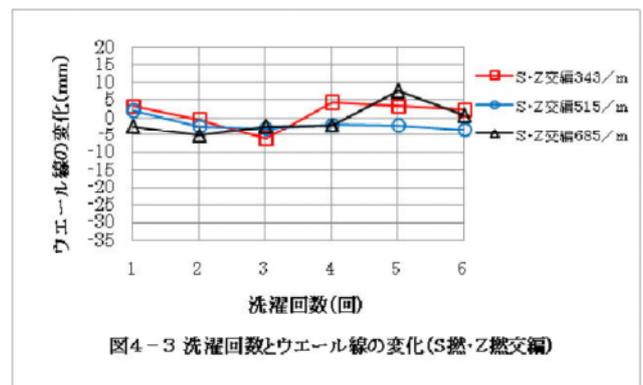


図4-3 洗濯回数とウエル線の変化(S撚・Z撚交編)

3.3 編地の2辺間の角度変化

図5-1, 図5-2, 図5-3は寸法変化試験における洗濯回数と編地の2辺間の角度変化の関係を示した。

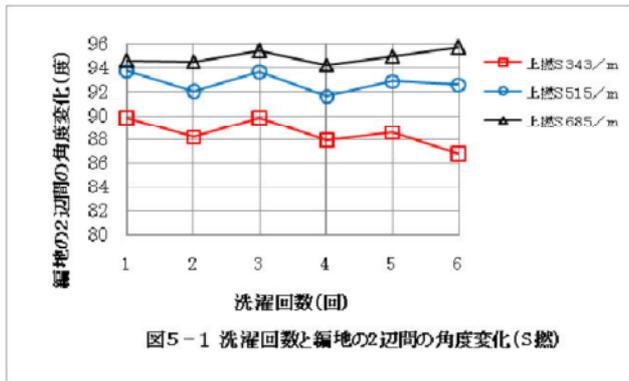


図5-1 洗濯回数と編地の2辺間の角度変化(S撚)

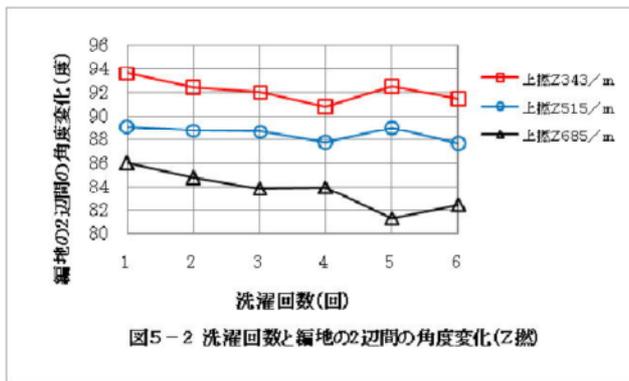


図5-2 洗濯回数と編地の2辺間の角度変化(Z撚)

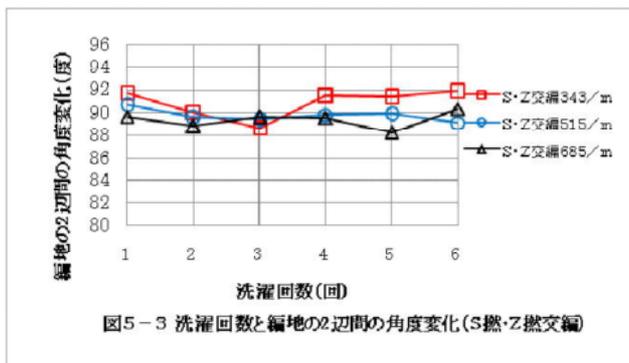


図5-3 洗濯回数と編地の2辺間の角度変化(S撚・Z撚交編)

上撚り方向がS撚り系の場合は撚り数が少ない方が編地の2辺間の角度が小さい傾向が見られた。洗濯回数との関係では上撚S343/mが洗濯回数が多くなるにつれ、2辺間の角度が小さくなる傾向が見られるが、上撚S685/mでは逆にやや広がっていくように見られた。

上撚り方向がZ撚り系の場合は、S撚り方向とは逆に撚り数が多い方が編地の2辺間の角度が小さくなる傾向が見られた。洗濯回数との関係でも、撚り数に関係なく編地の2辺間の角度は小さくなる傾向が見られた。

S撚り系・Z撚り系交編編地では洗濯回数によって

2辺間の角度に多少の変動がみられるものの、3種類のS撚り系・Z撚り系交編編地の変動幅は88度~92度と非常に角度の変化が少なかった。つまり、編地の形状変化が少なかったということの意味している。

3.4 編地測定面の面積変化

図6-1, 図6-2, 図6-3は寸法変化試験における洗濯回数と編地測定面の面積変化の関係を示した。

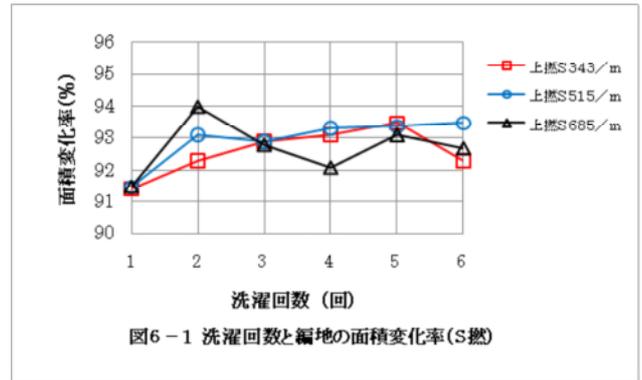


図6-1 洗濯回数と編地の面積変化率(S撚)

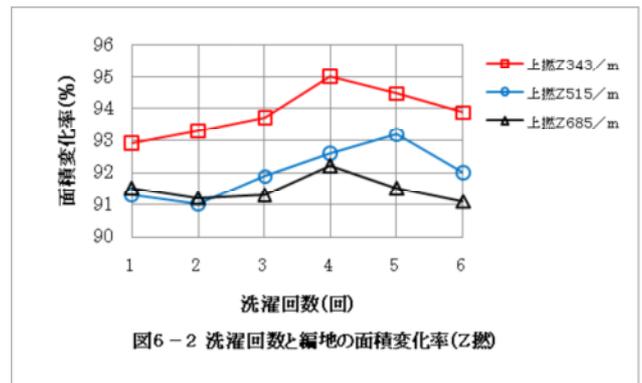


図6-2 洗濯回数と編地の面積変化率(Z撚)

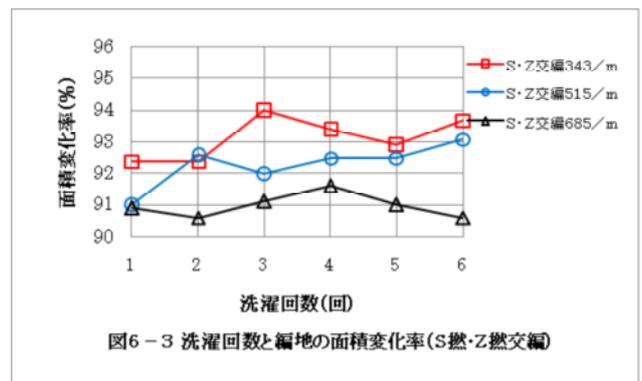


図6-3 洗濯回数と編地の面積変化率(S撚・Z撚交編)

Z撚り系の編地とS撚り系・Z撚り系交編編地においては撚り数が少ない方が面積変化率が小さい傾向が見られたが、S撚り系の編地ではそのような傾向が見られなかった。原因としては、寸法変化試験においては電気洗濯機の液量と試験片に追加布を含めた浴比が30:1になるように調整しているため、試験片が追加布

に絡んでしまい、試験片の形状に影響を与え、その結果、測定値にバラツキがでたものと考えられる。

また、各編地の面積変化率の最大値と最小値の差を比較するとわずかではあるがS撚り・Z撚り系交編編地が最も差が小さかったことから、交編編地は寸法変化試験の洗濯回数と面積変化率の関係において変動が小さい傾向が見られた。

4 おわりに

今回行った試験では綿40/1^Sを綿40/2^Sにより合わせ、素材として使用した。その結果、同じ太さの糸を用いた双系の場合、上撚り数は下撚り数の約50%程度がもっとも編地として形状変化が少ないことが確認できた。また、一般的に双系の場合、下撚り数と上撚り数のバランスが重要であるが、S撚りの糸とZ撚りの糸との交編編地については、その撚り数に関係なく編地の形状変化が大きくないことが確認できた。このことはレギュラーな糸だけでなく意匠撚糸の作成においても十分活用でき、編地の品質向上につながるものと考えられる。

参考文献

- 1) 田中，ほか：素材の企画設計技術に関する研究
栃木県繊維工業試験場（2001）
- 2) テキスタイルエンジニアリング(1)原料から糸へ
繊維工業構造改善事業協会
- 3) 繊維工学 紡績
日本繊維工業教育研究会

小径工具による超硬合金の高付加価値加工

関口 康弘^{*} 相馬 宏之^{*} 渡部 篤彦^{*} 石川 信幸^{*}

High Value Added Milling on Cemented Carbide Using Small Tool

Yasuhiro SEKIGUCHI, Hiroyuki SOUMA, Atsuhiko WATANABE, Nobuyuki ISHIKAWA

小径工具による超硬合金の高付加価値な加工技術の蓄積を目的として、ダイヤモンド電着工具とフライス盤により超硬合金の側面加工を行い、加工面粗さについて検討した。その結果、工具送り速度の違いで加工面粗さは変化し、適正な速度はF2665mm/minであり、Rz1.5 μ mとなった。また、炭素鋼とダイヤモンドの熱化学的な反応を利用して、ダイヤモンド突き出し高さのばらつきを小さくすることで、加工面粗さを向上することができた。

Key Words : 電着工具, 超硬合金, ダイヤモンド,

1 はじめに

金型加工においては、高品位加工による高付加価値化と高効率加工によるコスト低減を目指した新しい加工技術開発が求められている。

超硬合金は、切削工具の材料としてよく知られているが、金型材料としても昔から使用されている。その特徴として、工具鋼やダイス鋼に比べて高硬度で摩耗しにくく、金型の高寿命化が期待できるため、耐摩耗耐衝撃金型から精密金型までその用途が拡大してきている。

超硬合金の金型加工では、放電加工が一般的であるが、電極加工の必要性、放電現象による加工変質層、加工時間が非常にかかるなどが問題となっている。

本研究では、小径工具による超硬合金の高付加価値な加工技術の蓄積を目的として、ダイヤモンド電着工具とフライス盤により超硬合金の加工を試み、工具送り速度、ダイヤモンド突き出し高さのばらつきによる加工面粗さについて検討したので報告する。

2 研究の方法

2.1 実験装置と加工方法

加工実験に使用する超硬合金は、プレス金型で一般的に使われるV30(超硬工具協会規格)を用いた。工作機械は立て形NCフライス盤(東芝機械(株)製ASV40)を使用し、工具は市販のダイヤモンド電着工具(株)エフエスケー製AAR65)を使用した。加工方法は、工作機械の主軸に工具を突き出し長さ20mm、振れ精度3 μ m以下

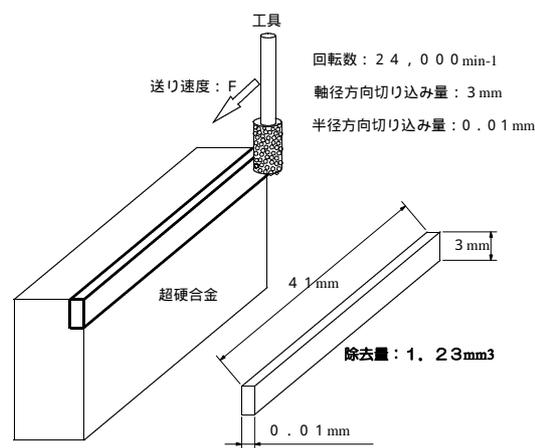


図1 超硬合金実験装置

表1 実験装置の仕様及び加工条件

工作機械	主軸：空気静圧スピンドル 回転速度：3,000~30,000min ⁻¹ 位置決め精度：±0.005mm 繰返し位置決め精度：±0.002mm	
工具	外径：6mm 軸：ステンレス 砥粒：ダイヤモンド(平均粒径149 μ m) 結合剤：電気めっき(ニッケル) 最高使用回転数：85,000min ⁻¹	
被削材	超硬合金V30	炭素鋼S55C
主軸回転数	24,000min ⁻¹	24,000min ⁻¹
送り速度	1,353~6,683mm/min	200mm/min
切込み量	Ad3mm Rd0.01mm	Ad3mm Rd0.03mm
クーラント	エアブロー	

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

で取り付け、長さ41mmの超硬合金の側面加工(底付き)を行った。実験装置の仕様及び加工条件を図1、表1に示す。また、ダイヤモンド突き出し高さのばらつきを小さくするため、炭素鋼(S55C)を用いてダイヤを摩滅(ツルueing加工)させてから超硬合金の側面加工を行った。図2に実験装置を示す。熱風加工機からは約350の熱風が吹き出される。吹き出し口を工具先端の表面から約15mm離し、表1の加工条件で約15分間加工を行った。

2.2 加工面及びダイヤ評価

側面加工の表面粗さ測定は、表面粗さ測定機(株ミツトヨ製SV-C624)にて測定する。また、加工面やツルueing加工前後のダイヤを走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製JSM-6510A)にて観察した。

3 結果及び考察

3.1 工具送り速度の違いによる表面粗さ

図3に加工面の粗さを示す。工具送り速度は、1分間の除去量を変化させて5種類とした。測定方向は、工具送りと同一方向とした。加工面粗さは、送り速度により大きく変化し、送り速度が低すぎても粗さは悪くなるのがわかる。また、送り速度をF6683まで高くすると、カッターマークが明瞭に現れた。このことから、電着工具は切れ味が良く、加工効率が高いことがわかる。今回の加工条件では、送り速度F2665で粗さが最も小さくなり、 $Rz1.5\mu\text{m}$ となった。

加工面の顕微鏡写真を図4に示す。超硬合金のような焼結金属の切り屑は、砥粒が超硬合金に当たってその接触応力によりクラックを発生させ、砥粒の通過とともに切り屑として掘り起こし加工が進行するため、粉体の形状を示す¹⁾。送り速度F328の加工面は、粉体が激しく付着しているのがわかる。これは、送り速度が低いため、砥粒刃先と超硬合金の溶着によるものと考えられる。送り速度F2665の加工面は、研削条痕があるものの、脆性破壊した加工面となった。

3.2 ツルueingによる表面粗さの変化

ダイヤモンド工具は、鉄系金属の加工において高温になると、激しい損耗を示すことが知られており²⁾、熱風加工機の熱風、砥粒刃先と炭素鋼による摩擦熱により摩滅させたダイヤ形状の顕微鏡写真を図5に示す。突き出しの高いダイヤが摩滅している様子が観察された。実験を繰り返し行ったが、摩滅する前に突き出しの高いダイヤの脱落、欠けが多少見受けられた。

図6にツルueing前後、送り速度F2665で超硬合金を加工した加工面の粗さを示す。測定方向は、工具送りと同一方向とした。加工面の粗さは、ツルueing

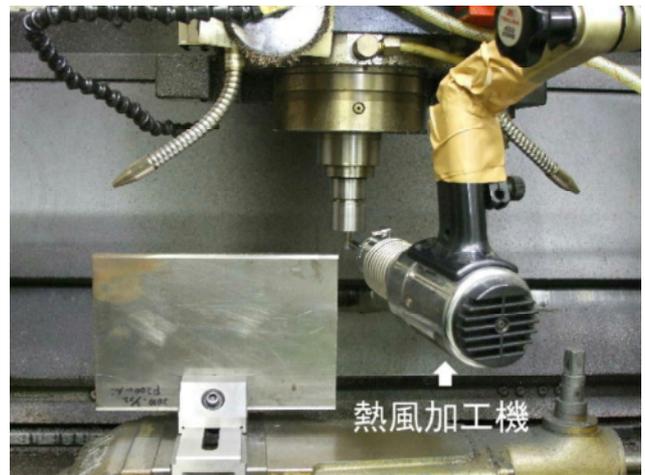


図2 ツルueing加工実験装置

1分間の除去量	工具送り速度mm/min	Pass	加工面粗さRz(μm)
40mm ³	1353	33	5.9
80mm ³	2665	65	1.5
120mm ³	4018	98	2.1
160mm ³	5330	130	2.4
200mm ³	6683	163	4.9

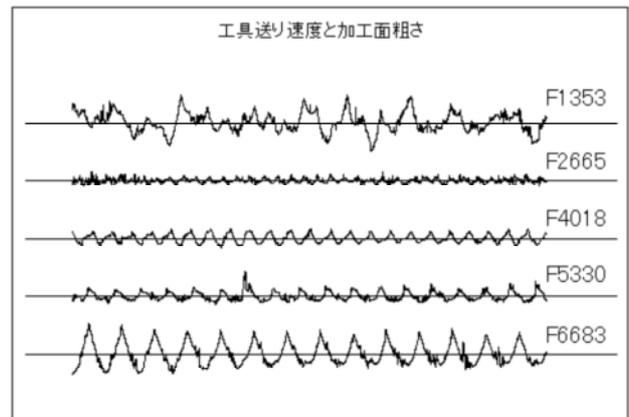
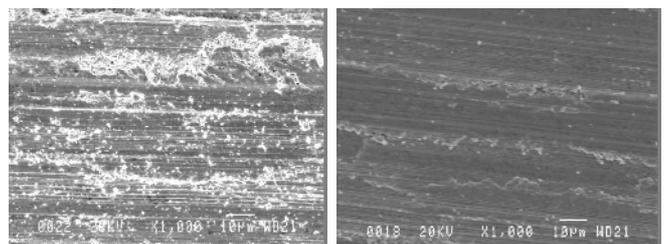


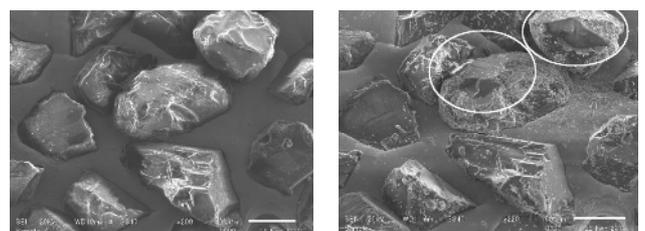
図3 超硬合金加工面の粗さ



(a)F328

(b)F2665

図4 加工面の顕微鏡写真



(a)ツルueing前

(b)ツルueing後

図5 ツルueing前後のダイヤ形状

によりダイヤモンド突き出し高さのばらつきを小さくすることで、向上することが確認できた。図7にツルーイング前後、送り速度F2665で超合金を加工したダイヤモンド形状の顕微鏡写真を示す。ツルーイング後の摩滅した砥粒刃先には、切り屑が付着している様子が観察された。これは、摩滅により砥粒の先端形状が変化し、砥粒の先端面積が大きくなることで面接触をするような状態で加工されたためと考えられる。

4 おわりに

ダイヤモンド電着工具とフライス盤により超合金の側面加工を行い、工具送り速度、ダイヤモンド突き出し高さのばらつきによる加工面粗さについて検討した。結果は以下のとおりである。

- (1) 工具送り速度の違いで加工面粗さは変化し、適正な送り速度はF2665mm/minであり、Rz1.5 μ mとなった。
- (2) 炭素鋼(S55C)とダイヤモンドの熱化学的な反応を利用して、ダイヤモンド突き出し高さのばらつきを小さくすることで、加工面粗さを向上することができた。

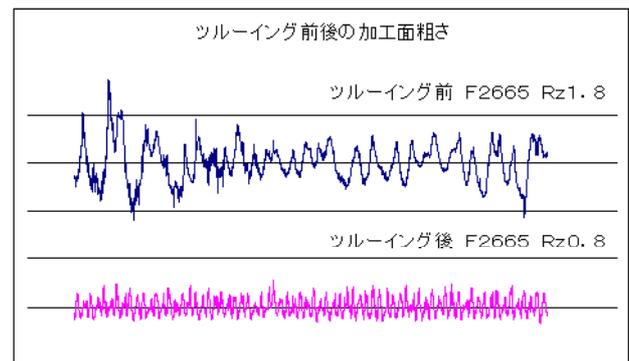
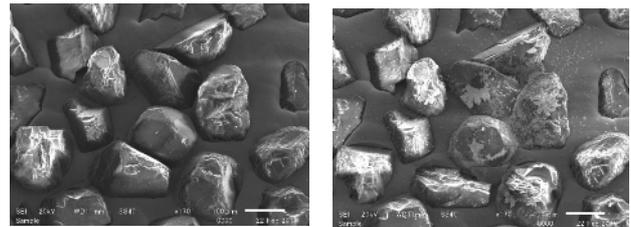


図6 ツルーイング前後による粗さの変化



(a)ツルーイング前 (b)ツルーイング後

図7 超合金加工前後のダイヤモンド形状

参考文献

- 1) 愛恭輔, 大石健司: "セラミックスの切削・研削加工"海文堂出版(株), 21(1990)
- 2) 島田尚一, 他5名: "2005年度精密工学会春期大会学術講演会講演論文集"681(2005)

結城紬製織技術のビジュアル化したマニュアルの作製

嶋田 和正^{*} 金子 優^{*} 永田 順子^{*}

The Manual of the Weaving Process of *Yuki-Tsumugi* with a Video

Kazumasa SHIMADA, Masaru KANEKO and Junko NAGATA

結城紬の産地では生産者が高齢化し、後継者の確保・育成が課題となっている中で、結城紬の生産技術の伝承が危ぶまれる状況にある。本研究では、織元が行う製織に関係する下拵えから機織りまでの工程をビデオ撮影し、併せて熟練技術者の持つ技術要素について調査・解析を行った。これらの資料を基にビデオの製織技術のマニュアルを作製し、後継者育成のための資料とした。

Key Words : 結城紬, 製織技術, マニュアル, 下拵え

1 はじめに

本場結城紬は国の重要無形文化財や伝統的工芸品として指定されているとおり、その生産工程の技術水準は高いことが知られている。しかしながら、ほとんどの結城紬の生産工程が手作業で行われており、熟練した高度な技術の習得には長い年月が必要とされている。それらの技術が長い間培った勘と経験により支えられていることもあり、その伝承方法は作業現場において直接指導するという口伝による場合が多い。そのため、産地には生産技術に関する詳細な文献は見られない。

また、他の伝統的工芸品の産地と同様に結城紬の生産者も高齢化が進展しており、後継者の確保・育成が課題となっており、結城紬の生産技術の伝承が危ぶまれる状況にある。

本研究では、栃木県の織元が行う製織に係る^{した}下拵えから機織りまでの工程をビデオ撮影し、併せて熟練技術者の持つ技術要素について調査・解析を行った。

これらの資料を基に動画による製織技術のマニュアルを作製し、後継者育成のための資料として技術の伝承を図った。

2 研究の方法

2.1 撮影及び取材方法

結城紬を代表する技術としては糸つむぎ、^{かすりくく} 拵括り、地機による製織があげられるが、今年度の研究では産地の織元が行っている地機による製織を中心に取材撮影した。

撮影に当たっては、特別に撮影用の作業を依頼するというのではなく、実際に仕事を行っている作業現場をビデオ撮影することを基本とした。撮影対象は栃木県の産地織元及び支援センターで行っている製織工程及びそれに直接付随する下拵え工程（糸つむぎ、染色、拵括りに関するものを除く）である。

また、作業におけるコツや勘どころといったノウハウに係る事項についての取材は、予め質問票やアンケート用紙を用意するというのではなく、撮影しながらその都度質問するという会話方式で行った。

撮影に用いたビデオカメラは、ソニーデジタルカメラ DCR-TRV70K である。

2.2 編集

結城紬製織技術のビジュアル化したマニュアルとは、端的に言う^{した}とビデオを使った製織技術についてのマニュアルである。

ビデオマニュアル作製にあたっては産地における製織初心者及び新たに結城紬の生産者を目指す人の参考となるように編集した。

編集はパソコンで行い、用いた編集ソフトはコーレル(株)Ulead Videostudio12 である。

3 結果及び考察

3.1 マニュアルとして作製した工程

結城紬で使用される手^{てつむぎいと}紬糸は、他の絹糸とは異なり^{かせ} 総状やコーン状で取引されることはなく、ポッチと呼ばれる一塊の状態^{かせ}で売られている。産地織元の仕事はポッチ状の手^{てつむぎいと}紬糸を総状にする糸揚げから始まり機織りまでである。

* 栃木県産業技術センター 紬織物技術支援センター

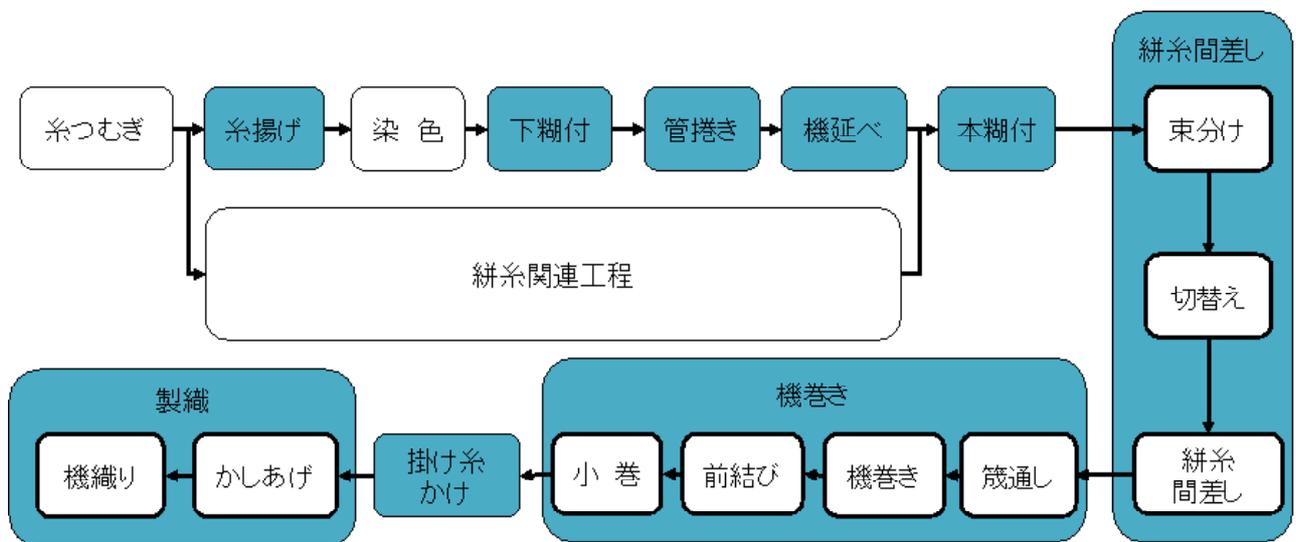


図1 織元が行う製織に関する工程

一般に産地で行われている結城紬織元の製織に関する仕事は大きく分けて、図1に示した工程の内、塗りつぶした枠の10工程と紹介されていることが多い。

本研究ではこれにとらわれず、結城紬の製織作業初心者にとって理解しやすいマニュアルとするため、絣糸間差しの工程を束分け、切替え、絣糸間差しの3工程に、機巻き工程を箴通し、機巻き、前結び、小巻の4工程に、製織工程はかしあげ、機織りの2工程に分割して、15工程に細分化したビデオ資料を作製した。

本研究で結城紬の産地織元に製織工程の下拵えに関する意識について聞き取り取材した結果、ほとんどの織元では、製織自体も大切な工程であるが、下拵えで手を抜くと製織時に織りにくくなったり、不合格反の発生の原因につながると考えている。熟練した織元ほど下拵えに注意を払って丁寧に作業を行っていることがわかった。

なお、下拵えとは織元から出機（織り子）へ仕事を出せるようにする準備であり、この図では糸上げからかしあげまでを示している。

3.2 ビデオマニュアルの作製

本場結城紬が国の重要無形文化財や伝統的工艺品として指定されていることもあり、産地では昔ながらの工程を踏襲している。しかし、織元によっては使用している器具や作業内容を様々に工夫している¹⁾。そのため、全てを網羅できないのでマニュアルの作製に当たっては支援センターが製織伝習生の育成課程で行っている製織に関する作業を基軸とした。

産地織元が行っている方法については補完的な資料として極力マニュアルに取り入れることにした。

産地で撮影した映像資料は工程ごとに編集し、映像

資料とした。これらを基にビデオの製織技術のマニュアルを作製した。作製したマニュアルの例として、下糊付け、管巻き、本糊付、束分け、絣糸間差し、機織りの工程のタイトルを図2に示す。



図2 作製したマニュアル

マニュアルでは工程ごとにその作業の意味や注意点動作等について、解説のナレーションや字幕等を挿入した。ナレーション・字幕等では産地での表現（言葉や名称等）を尊重した。

15の工程はそれぞれ独立したチャプターとして作製し、視聴者がいつでもメニューから必要な工程が参照できるようにした。

4 おわりに

作製したビデオマニュアルは産地における後継者育成のための技術資料として活用する予定である。

マニュアルを目的に合わせて編集し直すことで結城紬の高度な生産技術を具体的にPRする資料としても活用できる。

また、本年度作製した「結城紬製織技術のビジュアル化したマニュアル」と平成22～23年度に行う予定の「結城紬拵括りと糸つむぎに関するビデオマニュアルの作製」の研究により、重要無形文化財及び伝統的工芸品の指定要件である三つの技術のマニュアルが揃うことになり、結城紬についての系統的な技術指導ができるようになる。

謝 辞

本マニュアルを作製するにあたってビデオ撮影及び聞き取り調査に協力していただいた栃木県本場結城紬織物協同組合員の皆様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 嶋田和正, 金子 優, 永田順子: 栃木県産業技術センター研究報告 1, 127, (2004)