

**REPORT  
OF  
THE  
INDUSTRIAL  
RESEARCH  
CENTER  
OF  
SHIGA  
PREFECTURE**

**2007 研究報告**

**滋賀県工業技術総合センター**

# 目 次

- 1) 高効率吸引型減圧制御システムの構築と乾燥装置への適用 . . . . . 1  
ーウエハ表面の濡れ状態の光学的特性と減圧乾燥についてー  
酒井一昭
- 2) 複数センサを用いた移動体検出に関する研究 . . . . . 5  
櫻井 淳
- 3) 滋賀の日本酒ブランドに関する調査研究 (第2報) . . . . . 8  
山下誠児
- 4) ひずみゲージを用いた触覚センサの開発 (第3報) . . . . . 12  
藤井利徳
- 5) 機械異常音検査装置を開発するための支援システム構築に関する研究 (第1報)  
平野 真 山本典央 川崎雅生 . . . . . 15
- 6) 医療用 Ti 合金の表面改質についての研究 . . . . . 18  
岡田太郎
- 7) 超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース (第5報) . . . 20  
ー多孔質ポリ乳酸フィルムの孔径制御による高機能化についてー  
山中仁敏
- 8) 蛍光法による高感度検出技術の開発 . . . . . 23  
白井伸明 岡田俊樹
- 9) 環境ホルモンのバイオアッセイ法による新規検出評価技術の開発 . . . . . 27  
ー環境ホルモン検出法の高感度化の研究ー  
岡田俊樹 白井伸明
- 10) 熱電変換材料の高性能化に関する研究 (第1報) . . . . . 32  
安達智彦 佐々木宗生
- 11) 軟質生分解性プラスチックの開発 . . . . . 36  
平尾浩一 山中仁敏 那須喜一
- 12) 超臨界流体による廃棄資源の有用化合物への変換 . . . . . 40  
上田中隆志

13) 都市環境対応陶器製品の開発研究	43
—機能性陶建材の開発—	
福村 哲    伊藤公一    西尾隆臣    高畑宏亮	
大谷哲也    川澄一司    宮本ルリ子	
14) 資源生産性向上型低温焼成素地の研究	48
—廃ガラスを利用した低温焼結素地—	
黄瀬栄藏	
15) 光触媒コーティングセラミックフィルターの VOC ガスの分解性能評価について	51
中島 孝	
16) 炭化繊維を利用した多孔質軽量陶器の試験	54
—基本的物性について—	
川澄一司	
17) 気体発生反応を利用したセラミックプロセスの研究	57
横井川正美	
18) 廃ガラスの低温焼成素地への利用について	59
—半乾式プレス用及び湿式素地の調合試験—	
宮代雅夫	
19) 難溶解性物質中の有害元素の分析に関する研究	61
坂山邦彦	

# 高効率吸引型減圧制御システムの構築と乾燥装置への適用 ----- ウェハ表面の濡れ状態の光学特性と減圧乾燥について -----

酒井 一昭\* 山本 義治\*\*  
Kazuaki Sakai Yoshiharu Yamamoto

要旨： 基板の洗浄や乾燥はそれぞれ別工程で行われるため、基板の移動による影響、或いは乾燥時の薬液の飛散などによって意図しない汚染やウォーターマークの発生などが問題となる。本研究は、汚染を抑制するため洗浄と同室内で低真空型乾燥システムの構築を目指し、この過程で必要なウェハ表面の濡れ状態と光学特性の関係を調べた。この結果、光の反射率を計測すれば水濡れ状態の違いを検出することが可能であり、波長や受光角等の最適な条件選択による乾燥度検知技術に関する多くの知見を得た。さらに、減圧乾燥の予備試験とシステムの基本機構を検討した。

## 1. はじめに

日本における半導体産業は国際競争の激化する中、集積度、処理速度等の高性能化、省電力・低コスト化など付加価値の高い方向へ移行している。その際、LSIの微細化は必然的であり、許容される汚染レベルが格段に低くなる。これに伴い、基板の高度な洗浄・乾燥の技術が求められている。

しかし、基板の枚葉式洗浄や真空乾燥はそれぞれ別工程で行われるため基板の移動による影響、或いは乾燥時の薬液の飛散などによって意図しない汚染やウォーターマークなどが発生する。

本研究は、汚染を抑制するために洗浄と同室内で乾燥を行う低真空型乾燥システムの構築を目指し、この過程で必要となる乾燥度合いの表現法を検討した。

## 2. 乾燥技術について

枚葉式洗浄後の乾燥方法には、「スピン乾燥」、「IPA乾燥」や「別室真空乾燥」などがある。しかし、スピン乾燥は装置自身からの発塵、回転による帯電やウォーターマークの発生などの問題がある。IPA乾燥においても、スピン乾燥に比べてウォーターマークの残留は少ないが、有機物の残留を生じ、有害薬品の使用による環境負荷は大きい。従来の洗浄・乾燥装置は構造的に洗浄室と乾燥室が別室のため、洗浄後の基板の移動による自然酸化膜が付着するなど歩留りを大きく低下させていた。そこで、IPAを使用しない低真空を利用した乾燥技術に注目し、この場合の乾燥度合いの評価に関するセンシング上の問題を考えてみた。

### 2. 1 乾燥度評価の問題

乾燥システムの構築では、乾燥度合いの計測が必要である。湿度センサや水分センサなど類似のものや表面状態を観測するものなど多く検知ツールが市販さ

\* 滋賀県工業技術総合センター

\*\* ヤマトテクノス (有)

れているが、基板表面に残留した複雑な様態を示す水滴の計測が可能であり、かつ装置に取り付けができるセンサが見当たらなかった。

半導体ウェハ面上に残留した水滴の濡れ度合いを定量化し、乾燥度を表現する必要がある。これに関係し、湿度計は雰囲気湿度の程度を示す尺度であり、水分計は物体の水分量を示すものである。これらがウェハ面上の濡れ度合いを直接的に示すものではないことは、容易に理解できる。また、表面状態の凹凸をレーザー光により高さ測定することや、CCDカメラにより観察することも考えられる。いずれも有望な手法であるが、スキャンニング・画像処理等や評価手法が必要になる。ここでは、直接的なセンシング方法を検討するため、基板上的水滴について基礎的な光学特性を調べた。

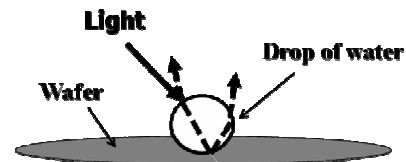
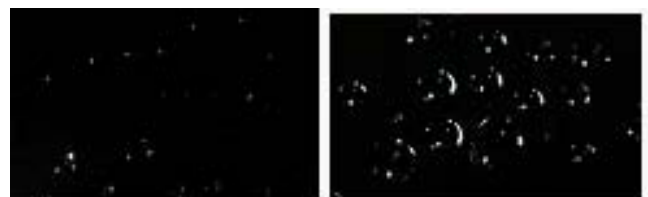


Fig.1 The light reflection model of drop of water

濡れ状態の光学特性は複雑である。濡れの程度はFig.1のような水滴の光反射モデルを想定すれば、光の波長、入射角・反射角、ウェハ表面の状態などに影響されるため、これらを考慮した測定を行った。

### 2. 2 濡れ度合い



Wet degree : a little Wet degree : much

Fig.2 The wet condition on the wafer surface

一般に、金属表面に対しての光は殆ど反射であるから、金属表面の水濡れ状態の影響は大きいと考えられる。そこで、濡れ状態の光学的特性の基礎データを入手することにした。計測対象として、ウェハ面上の濡れ状態を、「無し」、「少ない」、「多い」の3段階を選定した。この場合、濡れの「少ない」、「多い」の2種類は、Fig.2の写真のとおりであった。白く光って見えている部分は水滴であり、黒い部分はウェハ表面である。従って、濡れ「無し」は白い部分がない真っ黒な写真となる。

### 3. 変角分光光度計による測定

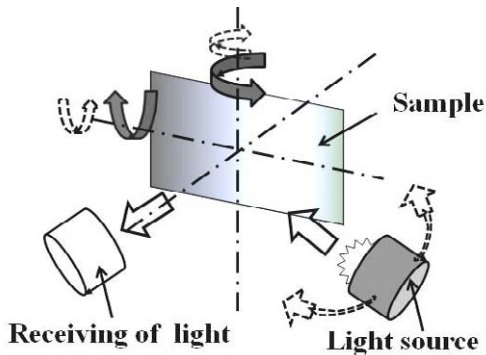


Fig.3 The principle of measurement

前項の3種類のサンプルについて、光学特性を変角分光光度計により測定した。Fig.3は、装置の測定原理であり、図中の受光部は固定されているが、光源とサンプルが回転することによって様々な受光角で各種の光学特性が検出できる仕組みになっている。

## 4. 測定結果

### 4.1 光の波長と反射率の関係

Fig.4は各波長に対する反射率の度合いを調べたものである。どの波長においても濡れ程度の違いを検出しており、濡れが多い程、反射率が大きい。また波長が小さい程、濡れの違いが顕著であることが分かる。特に、最も反射率が大きくなる波長は390nmであった。

一方、波長の大きな約600nm以上の領域では、波長の大きさによる効果が小さくなり、また濡れ度合いを検出する影響が小さい。つまり、濡れ度合いの違いよりもばらつきの程度が問題になるため、このような波長領域では反射率による評価に問題がある。

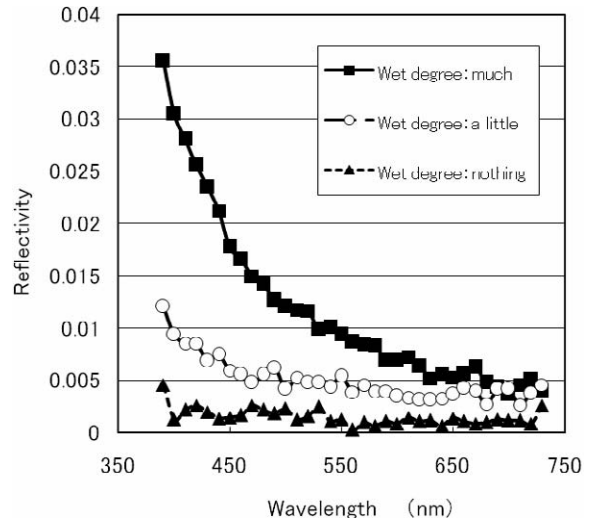


Fig. 4 The relation between the reflectivity and the wavelength

### 4.2 受光角と反射率の関係

Fig.5は受光角に対する光の反射率を示した。反射率は、受光角が約 $\pm 15^\circ \sim \pm 40^\circ$ の領域で変化しており、受光角が小さい程、反射率が著しい。なお、 $0^\circ \sim \pm 15^\circ$ の領域で反射光が検出できていないのは光源部の装置自体が受光を妨げているためである。このことから、より大きな反射率を得るには受光角を小さな範囲で検出できるように光源寸法を小さくすることが望ましいと考えられる。

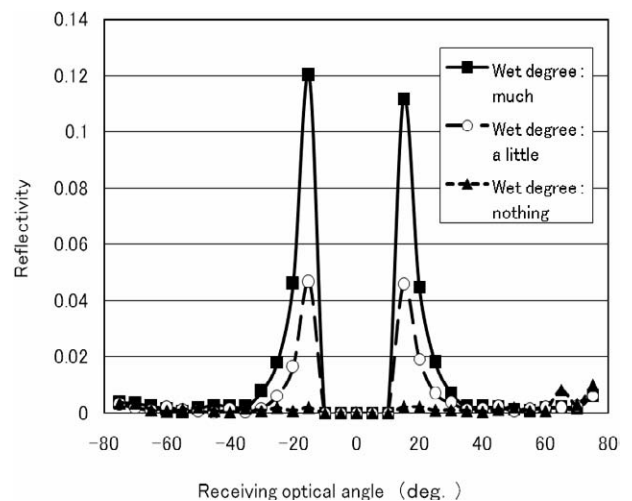


Fig. 5 The relation between the reflectivity and the acceptance-angle

#### 4. 3 受光角と反射率の関係 (2)

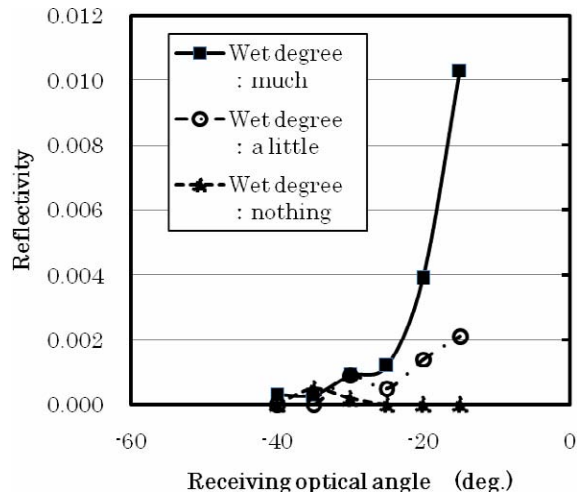


Fig.6 The relation between the reflectivity and the acceptance-angle (390 nm)

Fig.6 は波長が 390 nm の場合の受光角に対する反射率を示したものである。反射率は受光角が約  $\pm 15^\circ \sim \pm 30^\circ$  の範囲で大きく検出されている。なお、Fig.5 で示した反射率は各波長成分が含まれているため、濡れ性の評価をさらに要因分析する必要がある。

#### 5. 三元配置法による解析

ウェハ表面の反射率に関する要因として、A：濡れの度合い（多い、少ない、無）、B：波長（400nm,450nm,500nm）及び C：受光角（-25,-20,-15）の 3 種類を選択し、反射率への影響を三元配置法により解析した。Table 1 は、その結果である。

この表から、濡れ状態と受光角の違いはそれぞれ

Table 1 Analysis of variance

Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Variance	Contribution %
A(Wet degree)	3981	2	1990	38
B(Wave length)	587	2	293	5
C(Receiving optical angle)	2263	2	1132	21
AxB	491	4	123	3
AxC	2278	4	570	20
BxC	175	4	44	---
Error	467	8	58	
Total	10243	26		

寄与率で 38% 及び 21% であった。波長については、因子の水準幅を 400~500 nm に限定したことによって寄与率が 5% と小さい。換言すれば、反射率による濡れ状態の違いを検出することは可能であること、また波長の範囲は、精密な設定をする必要がないことが分かった。ここで、濡れ度合いと受光角との間で相互作用が認められる。これは、受光角 ( $-25^\circ$ ) が大きい領域で濡れ度合いの検出に問題があることを意味しており、濡れ度合いのセンシング技術の開発ではこのことを考慮した最適条件の選択が必要である。

#### 6. 減圧乾燥システム



Photograph 1 The unit for the drying under reduced pressure

Photograph 1 は、ヤマトテクノス (有) が試作したウルトラ Low-k 絶縁膜対応枚葉式洗浄乾燥装置の減圧乾燥ユニットである。この装置を利用して予備的に任意条件でウェハの洗浄乾燥実験を行った。乾燥は瞬時に終了した。Photograph 2 に、この時観察したウェハ面上に残留した水滴の一例を示した。



Photograph 2 Drop of water on the wafer surface

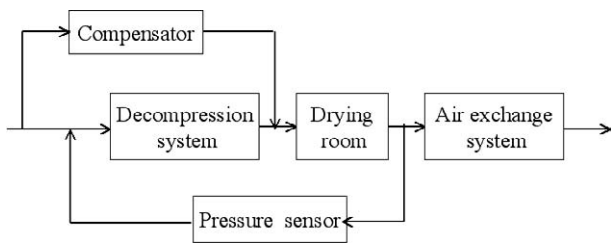


Fig.7 The drying under reduced pressure system

減圧乾燥の理論的考察と基本仕様を決定するために、Fig.7のようなシステムを考えた。特に減圧後、乾燥室のエア交換をクリーンな乾き空気を上手くに入れ替えを行いながら室内圧力を回復し、さらに結露させることなくウェハを乾いた状態のまま取り出しできる機構にしなければならない。基本的に、水の飽和蒸気圧は20℃の場合、17.5 mmHg (17.5 Torr) であり、圧力単位で約2.3 kPa という低真空であるため、乾燥室の容量及びエアの排気量等から判断して、小型のドライポンプ1台で十分実現可能なシステムと言える。なお、図から、前項で調べた濡れ性の評価技術は、制御システムには直接的関与はないが、具体的諸条件の設定に必要な技術である。

## 6. まとめ

低真空型乾燥システムの構築を目指して、今回、ウェハ表面の濡れ状態の光学特性を調べたところ、次のような結果を得た。

(1) 反射率は、波長が小さい程、濡れ度合いを顕著に検出し、また受光角の小さい(約±15°)場合で反射率が最も大きい。さらに、波長を390 nmに限定した場合においても、受光角の絶対値が小さい程、反射率は大きい。

(2) 受光角が光源に対して約±15°～±40°の範囲で反射率は顕著に変化し、また受光角が小さい程、反射率が大きい。これにより、光源部を小さくした方が効果的であることを知った。

(3) 反射率によって濡れ状態を検出することが可能であり、また波長は精密に設定する必要はない。しかし、受光角は濡れ度合いとの相互作用が認められるため、受光角の選択が重要である。

(4) 減圧乾燥の基本仕様を決定するためのシステムを構築した。

以上から、適切な光学的条件の選択によってウェハ面上の水濡れ状態の評価が十分に可能であることが分かった。今後は、この結果を利用した乾燥度検知装置を考案・試作を行い、洗浄乾燥装置にてその効果を実証する予定である。

## 参考文献

- (1) 日本機械学会、機械工学便覧 A. 基礎編、B. 応用編、丸善株式会社、1991
- (2) 計測自動制御学会、自動制御ハンドブック 機器・応用編、オーム社、1983

# 複数センサを用いた移動体検出に関する研究

櫻井 淳\*

Atsushi Sakurai

**要旨** 移動体を検知するセンサについては、現在、交通、安全、セキュリティ、介護福祉、省エネルギーなど様々な分野での利用が進められている。本研究では、複数センサを用いてより正確に移動体の情報を検知する手法の開発とその技術の産業応用を行うことを目的としている。今年度は、移動体の位置情報や速度情報が検出ができるセンサの技術調査と、人体に取り付けた加速度センサおよびGPSセンサーのデータ解析により、人の動作認識を行う方法について検討を行った。その結果、人の各種動作では上下方向の加速度の変化情報とGPSセンサの位置情報とにより、動作解析のほか屋外での移動種別の判別なども可能であることが分かった。

## 1 まえがき

近年、より安全で快適な環境を求める消費者ニーズの高まりから、防犯対策や高齢者の安全対策等の自動化システムの要求は非常に高い。

そこで、本研究では、マイクロ波センサ等の複数センサを用いて人等の移動体を検知しその動作を認識する方法およびその技術の産業応用について検討を行っている。

昨年度は、ドップラータイプの2種類のマイクロ波センサを用いて検知エリア内での検知精度の確認実験を行い、検知エリア内では人の微量な動作等に対しても検知が可能であることが分かった。<sup>1)</sup>

今年度は、人等の移動体の位置情報を特定し、その動作解析を行うために、対象物の距離および速度が検出できるマイクロ波センサ等の調査と、人に取り付けたセンサ情報から人の動作等の認識を行う方法について検討を行った。

## 2 マイクロ波センサ<sup>2)</sup>

マイクロ波センサは、1GHz～100GHz(波長:30cm～3mm)のマイクロ波帯の電波を用いて移動体等の検出を行うセンサであり、一般的な製品としては次の周波数帯域が使用されている。

○3.5GHz帯(Xバンド)

電波法上、屋内での使用に限定、一般の障害物検知に利用

○24.2GHz帯(Kバンド)

屋内、屋外ともに使用可能、一般の障害物検知に利用

○76GHz帯(ミリ波レーダ)

車載用障害物検知に利用

また、マイクロ波センサによる対象物の距離計測の

方式としては、2周波CW方式またはFM-CW(Frequency Modulated Continuous Waves)レーダ方式が用いられている。

## 3 ミリ波レーダ

マイクロ波センサの中でも、波長の短い電波を利用するセンサとして、ミリ波レーダがある。ミリ波とは、一般に、30GHz～300GHz(波長10mm～1mm)の周波数帯であり波長が非常に短い電波である。一般的な利用用途としては、極めて指向性が高いため、車載用の遠方障害物検知用センサとして利用されている。

ミリ波レーダでは、FM-CW方式により対象物の距離と相対速度の同時計測が可能である。一般的な仕様としては、最大検知距離が100～150m、最小検知距離は2m程度、水平検知角は±10度程度である。

現在、ミリ波レーダは、小型化、高性能化が進められており、近年では、200m先を検知できる長距離検知用タイプや、検知角度を±35度に広げた短距離検知用タイプ(検知範囲0.1m～25m)のミリ波レーダも開発されている。短距離検知用のミリ波レーダは、自動車等の周辺検知センサとしての利用が検討されているが、本研究用の移動体検知センサとしての活用も十分可能である。

## 4 レーザ式エリアセンサ

光をスキャニングしながら障害物までの距離を測定する距離センサとして、近赤外レーザを用いたエリアセンサがある。このセンサでは、エリア内の障害物の大きさ、位置、移動方向の判別が可能である。レーザ式エリアセンサの仕様の一例としては、測定距離が0.02～4m、測定角度240度、角度分解能0.36度であり、近距離を広範囲にセンシングすることができる。

このセンサは、移動ロボットや無人搬送車等の前方障害物検知や建物等への入退出管理・人数カウントなどに利用されている。

\* 機械電子担当



## 5 小型センサによる人の動作解析

移動体の認識を行うセンサとして、前述の非接触で移動体の位置を検出するセンサの調査の他に、移動体自体にセンサを取り付け、移動体の動作等の認識を行う方法について検討を行った。小型のセンサとしては、人の動作解析を行うことを目的として、3軸加速度センサおよびGPS（全地球測位システム）センサを用いて2種類の実験を行った。

### 5.1 3軸加速度センサ

図1に示す加速度センサを用いて、人の歩行動作等における加速度データの測定を行い、測定データから動作解析を行う方法について検討を行った。測定時のセンサの取り付け場所は、被験者の右側の腰の位置である。

仕様

Model:WAA-001 ワイヤレステクノロジー（株）  
 サイズ：36.5(W)×39(H)×10(D)  
 重さ：17 g  
 最大サンプリング周波数：  
 1000Hz  
 最小計測単位：8.8mG  
 最大計測範囲：±3G  
 通信：bluetooth



図1 加速度センサ

動作のパターンとしては、着席状態からの起立、歩行、反転、歩行、着席という一連の動作について測定を行った。

まず、センサの最適サンプリング周波数を調べるため、サンプリング周波数を変えて測定した結果を図2～図8に示す。グラフの赤線が上下方向の加速度（y軸）、青線が前後方向の加速度（x軸）、黄線が左右方向の加速度（z軸）を示す。

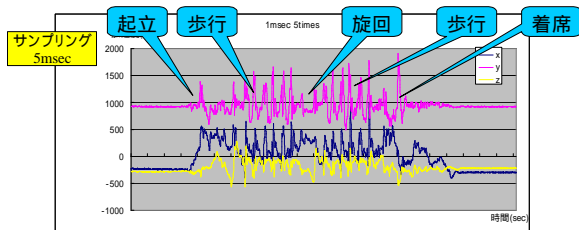


図2 加速度データ（サンプリング 5msec）

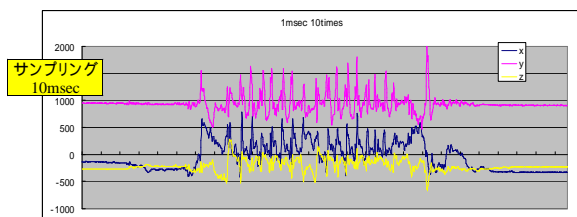


図3 加速度データ（サンプリング 10msec）

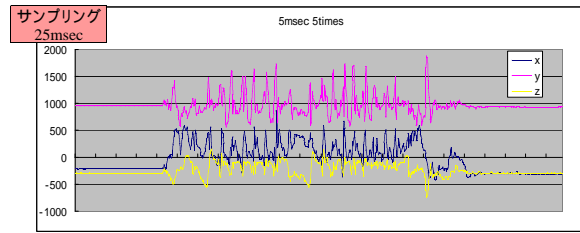


図4 加速度データ（サンプリング 25msec）

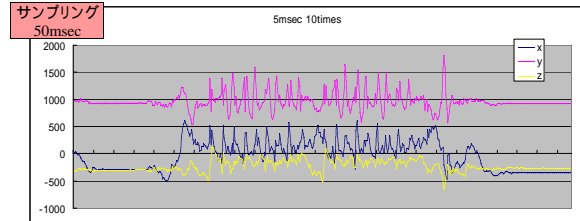


図5 加速度データ（サンプリング 50msec）

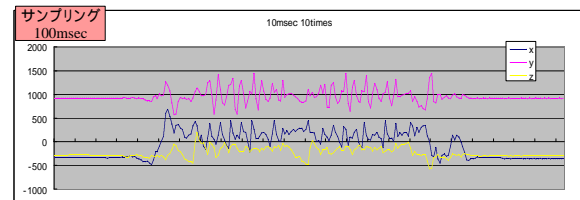


図6 加速度データ（サンプリング 100msec）

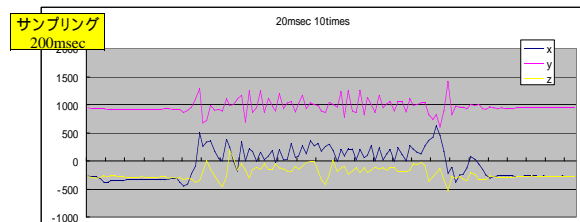


図7 加速度データ（サンプリング 200msec）

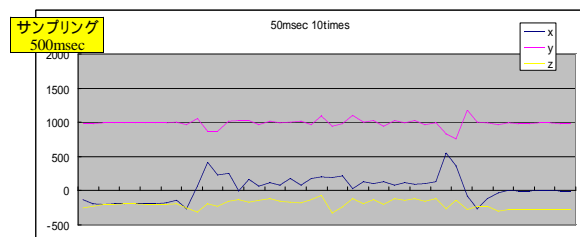


図8 加速度データ（サンプリング 500msec）

実験の結果から、サンプリング周波数が25～100msecの場合が、行動の特徴が認識しやすいデータ波形であることが分かる。データ処理の効率化のためにデータのサイズをできるだけ小さくすることを考えると、サンプリング周波数は100msecが最適である。

次に、同様の方法で階段を昇降したときの加速度データの測定を行った。動作のパターンとしては、着席状態から起立、歩行、階段上り、階段下り、歩行、駆

け足、着席という一連の動作である。サンプリング周波数は 100msec とした。測定結果を図 9 に示す。

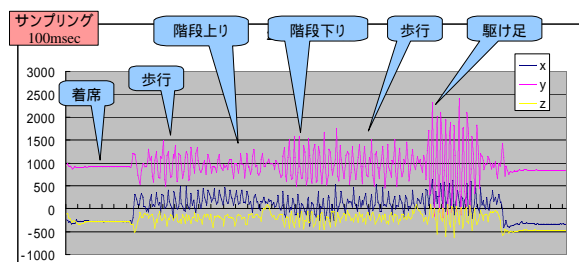


図 9 加速度データ (サンプリング 100msec)

測定結果より、図 9 の赤線で示される上下方向の加速度 (y 軸) に動作を区別するための特徴が最も多く現れている。上下方向の加速度 (y 軸) の値は、階段を昇るときが通常歩行時の約 0.7 倍程度、階段を下るときが約 1.3 倍程度の値となっている。

また、駆け足を行ったときの上下方向の加速度 (y 軸) は、歩行時の約 2 倍の値となっている。

上記の実験結果より、静止、歩行、階段上り、階段下り、駆け足などの動作については、上下方向の加速度 (y 軸) データを解析することにより、判別が可能であることが分かった。また、歩行動作などでは、足の踏み出しの度に波形のピークが現れるため、歩数を認識することも可能である。また、着席や起立時にも上下方向の加速度 (y 軸) にピークが現れることが分かった。

## 5.2 GPSセンサ

GPS センサは、人工衛星からの電波を用いて、現在地の位置 (経度・緯度) や時刻情報などを取得することができるセンサであり、主に、カーナビゲーションシステムや携帯電話のアプリケーション機能などとして現在非常に多く利用されている。

3 軸加速度センサを用いて人の動作解析を行う場合、加速度情報に位置情報を追加することにより、より高度な動作認識が行える。

そこで、図 10 に示す GPS センサを用いて、主に自動車による移動時の位置情報の測定を行った。

仕様

G-Rays2 Wintec  
超軽量小型 GPS レーバー  
ログ機能: 最大 131,072  
ポイント  
大きさ: 60 × 38 × 16mm  
重さ: 41g



図 10 GPS センサ

図 11 は、自動車ではほぼ渋滞の無い一般道路を約 20 分間運転した時の測定データである。青線が速度の時間変化、赤線が出発点からの距離を示す。

速度 40 ~ 60km/h の範囲の走行状態と 0km/h の停車

状態のデータがほぼ正確に測定できている。

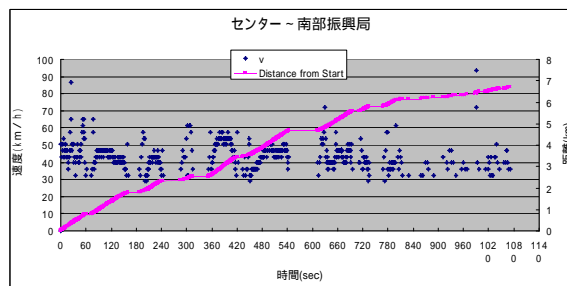


図 11 速度・距離データ

次に、図 12 は、自動車での移動と屋内での移動が混在する場合の測定データである。

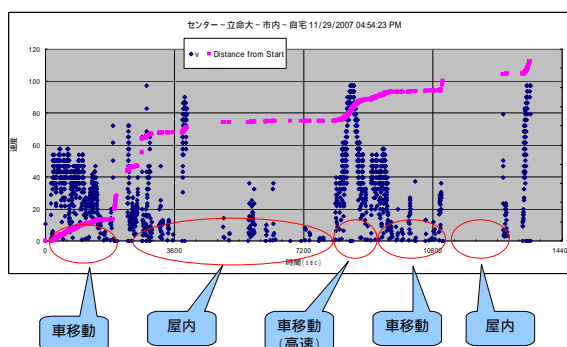


図 12 速度・距離データ

屋内での移動時は、GPS の電波が受信できないため、測定データ値が無い時間帯がある。このように、位置情報が取得できない場合は屋内にいると判断できる。また、位置情報を組み合わせることにより、電車、バス、自動車、自転車などの乗り物移動の種別を推定することが可能である。

## 6 まとめと課題

近距離のエリア内での移動体の位置情報や速度情報を検知できるセンサとしては、ミリ波レーダやレーザー式エリアセンサが有用であることが分かった。

また、加速度センサによる人の動作解析の実験では、特に上下方向の加速度データに特徴があるため、その特徴を解析することにより、起立・着席、歩行、駆け足などの動作の判別を行うことが可能と思われる。また、更に位置情報を付加することにより屋内での移動種別なども判別できる可能性があることが分かった。

今後は、これらの測定データの判別アルゴリズムなどについて検討し、移動体の自動検知や人の動作解析が行えるシステムを開発する予定である。

参考文献

- 1) 櫻井淳: 滋賀県工業技術総合センター研究報告、18-20(2006)
- 2) 普及版センサ技術  
(株) フジテクノシステム編集部, 平成 10 年 9 月 1 日

# 滋賀の日本酒ブランドに関する調査研究（第2報）

山下 誠児\*  
Seiji Yamashita

**要旨** 本調査研究では、ユーザに分かりやすい商品マップを作成するときに必要となる日本酒の情報を再検討した。また、インターネットでの利用を想定して、類似の事例、蔵元のHP開設状況やHP開設の効果等について調査した。この結果をもとに、日本酒データ入力用のフォーマットを作成し、展開例を検討した。

## 1 目的

本調査研究は、県内の日本酒製造業者（以下蔵元）が消費者の動向に対応した商品や地域ブランドをつくる際に効率よく利用できるバックデータの蓄積を目的としている。さらに蓄積したデータの活用例を検討する。

現在、国内の日本酒製成量は、食生活の洋風化やアルコールの種類増加による選択肢の拡大等により、ピークであった昭和48年の約4割に減少し、県内の日本酒製成量も同様に減少している。

平成18年度は県内にある蔵元の状況を把握するための調査項目について検討した。そこでは蔵元1社を例に会社マーク、会社のロゴタイプ、商品カタログ、ホームページ（以下HP）、ユニホーム、営業車、看板、名刺や封筒などのブランドアプリケーション調査と商品の構成について検討し、蔵元の商品展開、またユーザが日本酒を選択する基準にできる商品マップ作成を提案した。

平成19年度は、ユーザに分かりやすい商品マップを作成するときに必要となる日本酒の情報を再度検討すること、そのマップは主にインターネット（以下ネット）での利用を想定しているため、類似の事例、あわせて蔵元のHP開設状況やHP開設の効果等について調査した。

## 2 HP開設状況

### 2.1 蔵元のHP開設状況

蔵元のHP開設状況を調べるため、まず全国の酒造組合を検索した。岐阜県、愛知県、滋賀県、大阪府、香川県以外の42組合が専用のHPを開設していることが分かり、各蔵元のHP開設状況は表1のとおりである。

酒造組合や連合会に所属する蔵元が独自のHPを開設している割合は約56%となり、蔵元独自または酒造組合内のいずれかでHPを開設している割合は約78%

となった。この数字は酒造組合のHPがない5つの都道府県と、焼酎などの製造業者が多く所属している九州地方は除外して集計している。

県内では、酒造組合に所属する蔵元は52社で、蔵元独自または近江銘酒蔵元の会（滋賀県酒造組合が管理するHP）内のいずれかでHPを開設している割合は約54%となった。

### 2.2 日本酒ランキングとHP開設状況

検索サイトで日本酒ランキングについて検索し、ヒットしたgooランキング「一度は飲んでみたい有名日本酒のブランドランキング」、アスクユー日本酒ガイド、由紀の酒、日本酒物語を参考に、それぞれ50位までを使い、1位20点、2位19点・・・20位以下1点にして集計した。アスクユー日本酒ガイドのランキングは吟醸酒や大吟醸酒など8つの種別ごとにランキングされていたため、点数を8分の1にしている。集計結果には191の蔵元（500銘柄以上）が出ており、滋賀県は4つの蔵元が入り、132位、133位、168位、169位であった。その結果の上位20社を表2に示す。また獲得点数による都道府県の順位を表3に、ランクインした蔵元数の割合による都道府県順位を表4に示す。

表2より、上位20の「組合がHPを解説している割合」と「組合のHP内に蔵元紹介ページがある割合」と「蔵元が自社でHPを開設している割合」の平均は約78%、100位以下は約74%であった。

表3において、蔵元独自または酒造組合内のいずれかでHPを開設している割合の20位までと21位以下の平均は、ともに約70%になった。一方、ランクインした蔵元数の割合で順位付けした表4では、約82%と約59%になった。

表2と表3の結果では、順位と組合や蔵元が開設しているHPには、相関は見られなかったが、ランクインした蔵元数の割合でランキングするとHP開設の割合が高いほど上位になる傾向が見られた。

次に、表2で示した20位までとそれ以外を10位ごとに抜き出し、検索サイトgoole、yahoo、gooにて、蔵元

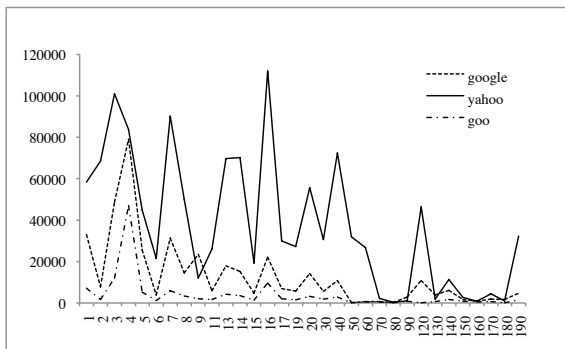
\* 機械電子担当

表1 各都道府県の酒造組合と蔵元のHP開設状況  
 (組合のHPを開設していない都道府県はグレー背景)  
 1: 組合に所属する蔵元数  
 2: 組合のHP内で紹介されている蔵元数 (%)  
 3: 自社でHPを開設している蔵元数 (%)

	1	2	3		1	2	3
北海道	15	100	80	滋賀県	52		54
青森県	27	70	48	京都府	54		63
岩手県	29		79	大阪府			
宮城県	29	100	59	兵庫県	99		53
秋田県	42	100	79	奈良県	41		59
山形県	53	98	53	和歌山県	22	100	73
福島県	70	59	49	鳥取県	26	88	58
茨城県	57	79	47	島根県	37	97	65
栃木県	40		48	岡山県	59		58
群馬県	32	100	75	広島県	67		55
埼玉県	36	100	61	山口県	49		31
千葉県	41		34	徳島県	30		33
東京都	12	67	83	香川県			
神奈川県	15	73	47	愛媛県	55		25
新潟県	102	100	62	高知県	19	100	47
富山県	24	100	54	福岡県	67	82	48
石川県	35	100	80	佐賀県	34	44	53
福井県	40	100	35	長崎県	23	100	78
山梨県	18	100	56	熊本県	15		87
長野県	91		69	大分県	46	87	43
岐阜県				宮崎県	40		48
静岡県	31	100	48	鹿児島県	104		44
愛知県				沖縄県	48	100	54
三重県	47	100	55				

表2 日本酒ランキングに登場した上位20の蔵元  
 1: 組合がHPを開設している  
 2: 組合のHP内に蔵元紹介ページがある  
 3: 蔵元が自社でHPを開設している

蔵元	都道府県	点数	1	2	3
1 高木酒造 (株)	山形県	69	●	●	
2 (株)西田酒造店	青森県	58	●	●	●
3 朝日酒造 (株)	新潟県	53	●	●	●
4 黒龍酒造 (株)	福井県	48	●	●	●
5 石本酒造 (株)	新潟県	43	●	●	
6 (資)廣木酒造本店	福島県	42	●	●	
7 八海醸造 (株)	新潟県	40	●	●	●
8 旭酒造 (株)	山口県	35	●		●
9 (株)萬葉醸造	愛知県	34			
10 出羽桜酒造 (株)	山形県	27	●	●	●
11 宮尾酒造 (株)	新潟県	24	●	●	●
12 磯自慢酒造 (株)	静岡県	23	●	●	
13 (株)車多酒造	石川県	20	●	●	●
14 関谷醸造 (資)	愛知県	19			●
15 (株)丸山酒造場	新潟県	18	●	●	
16 美少年酒造 (株)	熊本県	18	●		●
17 緑川酒造 (株)	新潟県	17	●	●	
18 (株)一ノ蔵	宮城県	16	●	●	●
19 三和酒造 (株)	静岡県	14	●	●	●
20 (株)佐浦	宮城県	13	●	●	●
20位までの割合				78	
100位以下の割合				74	



グラフ1 蔵元と主要銘柄の検索ヒット件数

表3 都道府県の順位: 点数  
 (組合のHPを開設していない都道府県はグレー背景)  
 A: ランクインした蔵元数  
 1: 組合に所属する蔵元数  
 2: 組合のHP内で紹介されている蔵元数 (%)  
 3: 自社でHPを開設している蔵元数 (%)  
 4: ランクインした蔵元数÷組合に所属する蔵元数 (%)

都道府県	点数	A	1	2	3	4
1 新潟県	237	23	102	100	62	23
2 山形県	120	15	53	98	53	28
3 青森県	61	3	27	70	48	11
4 福井県	61	5	40	100	35	13
5 愛知県	60	6				10
6 福島県	54	8	70	59	49	11
7 静岡県	49	10	31	100	48	32
8 山口県	36	2	49		31	4
9 宮城県	35	5	29	100	59	17
10 石川県	27	3	35	100	80	9
11 熊本県	20	3	15		87	20
12 富山県	16	5	24	100	54	21
13 大阪府	15	3				14
14 栃木県	13	4	40		48	10
15 長野県	12	9	91		69	10
16 岩手県	11	4	29		79	14
17 三重県	10	6	47	100	55	13
18 京都府	10	2	54		63	4
19 広島県	9	7	67		55	10
20 兵庫県	7	6	99		53	6
21 埼玉県	7	2	36	100	61	6
22 佐賀県	6	4	34	44	53	12
23 岐阜県	5	4				7
24 島根県	5	3	37	97	65	8
25 奈良県	5	3	41		59	7
26 茨城県	4	4	57	79	47	7
27 秋田県	3	6	42	100	79	14
28 福岡県	2	3	67	82	48	4
29 和歌山県	2	2	22	100	73	9
30 岡山県	2	3	59		58	5
31 東京都	1	2	12	67	83	17
32 高知県	1	5	19	100	47	26
33 群馬県	1	5	32	100	75	16
34 千葉県	1	2	41		34	5
35 香川県	1	1				8
36 北海道	1	2	15	100	80	13
37 鳥取県	0.75	2	26	88	58	8
38 滋賀県	0.75	4				8
39 神奈川県	0.25	2	15	73	47	13
40 大分県	0.25	2	46	87	43	4
41 山梨県	0.12	1	18	100	56	6

20位までの平均	70
21位以下の平均	70

表4 都道府県の順位: ランクインした蔵元数の割合  
 (組合のHPを開設していない都道府県はグレー背景)

都道府県	都道府県
1 静岡県	21 栃木県
2 山形県	22 長野県
3 高知県	23 愛知県
4 新潟県	24 和歌山県
5 富山県	25 石川県
6 熊本県	26 香川県
7 宮城県	27 島根県
8 東京都	28 鳥取県
9 群馬県	29 滋賀県
10 大阪府	30 奈良県
11 秋田県	31 茨城県
12 岩手県	32 岐阜県
13 北海道	33 兵庫県
14 神奈川県	34 埼玉県
15 三重県	35 山梨県
16 福井県	36 岡山県
17 佐賀県	37 千葉県
18 福島県	38 福岡県
19 青森県	39 大分県
20 広島県	40 山口県
	41 京都府
20位までの平均	82
21位以下の平均	59

名と主要銘柄を入力し AND 検索を実施した。その結果を横軸に順位、縦軸に件数のグラフ1に示す。下位になるほど検索ヒット件数が減少する傾向であることが分かった。同様に、滋賀県内の蔵元 52 社を検索し、ヒット件数の合計をランキングした結果が表5である。日本酒ランキングに登場した蔵元が上位にきていることが分かった。

### 2.3 HP 開設の必要性

表4では、HP の開設割合が高いほど上位にランキングされていること、また、グラフ1および表5では上位にランキングされた銘柄または蔵元ほど検索ヒット件数が多いことが分かる。

ネットを利用して商品を検索し、その情報を入手することや商品を購入することが一般化してきている今、正確で価値ある情報が掲載されている HP が必要なことは明らかである。それを裏付けるものとして、AISAS の法則がある(株式会社電通)。これは消費者が商品を購入するときの心理の行程(Attention(注目) Interest(興味) Search(検索) Action(購入) Share(共有))を表しており、AIDMA の法則に代わるネット社会の消費行動モデルとして紹介されている。ブランド価値の高い日本酒を作り出すには、検索にヒットし、かつ消費者にとって価値ある情報が掲載されている HP が必要とも考えられる。

## 3 商品マップ

### 3.1 日本酒カルテの項目検討

消費者にとって日本酒の価値ある情報を提供するには、県内の蔵元と日本酒の特徴を整理することが必要である。そこで情報を入力する日本酒カルテを作成した。このカルテを図1に示す。また、入力項目について検討整理したものを表6に示す。

日本酒カルテのデータを利用して、酒造組合または各蔵元の HP 内に日本酒の特徴を表した商品マップを公開することで、消費者が容易に日本酒の情報を入手でき、また、分かりやすい情報を掲載することでネットショップやブログ、その他の情報サイトに掲載される機会が増えると考えられる。これにより検索ヒット件数の増加と日本酒ランキングの上位にランクされる可能性を高められる。

### 3.2 日本酒の特徴が見える商品マップ

日本酒の特徴が見える商品マップとして、縦軸を甘口から辛口、横軸を淡麗から濃醇とした図2、縦軸を価格、横軸を淡麗から濃醇とした図3に例示する。消費者に分かりやすいだけでなく、蔵元にも分かりやすい商品マップになっているので、新酒の開発などに利用できると考えられる。

全国の酒造組合 HP を見ると、日本酒や蔵元を検索できるところが11組合あり、中でも山形県酒造組合と新潟県酒造組合は、検索画面が美しく、検索の手法が特徴的であった。山形県酒造組合では、風味と価格で

表5 滋賀県内蔵元と主要銘柄の検索ヒット件数(日本酒ランキングに登場した蔵元はグレー背景)

	google	yahoo	goo		google	yahoo	goo
1	135万	362万	25.5万	27	170	95	93
2	14200	20900	4510	28	161	67	62
3	34	29200	20	29	124	80	74
4	6430	16500	3550	30	136	37	82
5	5300	10800	3120	31	107	65	59
6	4050	12300	869	32	96	70	58
7	5310	2450	2010	33	93	90	39
8	3680	3550	1170	34	66	89	28
9	2590	2870	1050	35	37	25	29
10	2370	2220	551	36	31	22	21
11	1950	2240	561	37	21	22	17
12	2280	1390	370	38	23	19	18
13	1800	1330	543	39	22	21	16
14	1630	930	337	40	24	17	18
15	853	1530	351	41	21	16	15
16	1160	830	442	42	20	14	15
17	609	970	207	43	19	14	14
18	377	886	171	44	17	14	15
19	814	358	215	45	18	15	12
20	612	565	171	46	18	10	14
21	331	170	221	47	16	15	10
22	246	280	80	48	17	11	9
23	317	65	104	49	9	5	7
24	187	188	98	50	8	7	5
25	393	21	14	51	9	2	4
26	179	109	86	52	7	0	6



図1 日本酒カルテ入力画面

表6 日本酒カルテの入力項目

基本情報(6項目)	種別、名称、容量 希望販売価格、バーコード、※蔵元情報
蔵元情報(7項目)	製造元、郵便番号、住所、電話番号、ファックス ホームページアドレス、メールアドレス
詳細情報(9項目)	原材料、杜氏、杜氏の出身地 使用米、使用酵母、使用水、精米歩合 おすすめ飲用温度、おすすめ飲用温度のコメント
詳細情報2(4項目)	アルコール度数、酸度、日本酒度、アミノ酸度 味や作り方の特徴

マトリックスが作成してあり、対応した部分をクリックすることで結果が表で示された。新潟県酒造組合は、香りや甘辛度、飲み方という検索しやすいキーワードを準備してあり、こちらも結果が表になった。

## 4 まとめ

本調査は、ネットに限定したものになったが、下記（１）～（３）の有効な情報が入手できた。

- （１）全国の蔵元の HP 開設率は 78%、滋賀県は 54%。
- （２）日本酒ランキングで上位にランクされるものは検索ヒット件数も多い。
- （３）都道府県ごとにランクインした蔵元数割合で比較では、上位の HP 開設率が高い傾向が見られた。

ブランド構築にはネットの活用が有効な手段のひとつであり、また、AISAS の法則が提唱されるなど将来はさらに重要度が増すと考えられる。さらに、検索ヒット件数の増加が上位ランクインにつながると考えられるので、滋賀の日本酒の売上を増加させるための第一歩として、下記のコンテンツが掲載された滋賀県酒造組合 HP の開設が望まれる。

- （１）組合に所属する全ての蔵元情報が掲載。
- （２）主要な日本酒銘柄の情報を検索し閲覧できる。
- （３）検索は、風味、飲み方、価格など消費者のこだわったキーワードで検索できる。

これらのコンテンツを掲載するには、蔵元および日本酒のデータベースが必要であり、図 1 の日本酒カルテが活用できると考えられる。

今後の課題として、酒造組合と協力してデータベースを充実していかなければならない。また、個人が作成した日本酒の HP が検索の上位にヒットしていることから、組合の HP を作成することに加えて、影響力のある消費者をターゲットにした仕掛けを考えていく必要がある。

## 参考

- 1) <http://www.japansake.or.jp/sake/ichiran.html>、日本酒造組合中央会
- 2) <http://ranking.goo.ne.jp/ranking/>、検索サイト goo ランキング
- 3) <http://www.yukinosake.com/>、由紀の酒
- 4) <http://www.sakeno.com/>、日本酒物語
- 5) <http://www.asku.com/sake/>、アスクユー日本酒ガイド  
<http://www.bcap.co.jp/kuramoto/>
- 6) <http://www.bcap.co.jp/kuramoto/>、近江銘酒蔵元の会  
<http://www.yamagata-sake.or.jp/>
- 7) <http://www.yamagata-sake.or.jp/> 吟醸王国やまがた：山形県酒造組合
- 8) <http://www.niigata-sake.or.jp/>、新潟淡麗倶楽部：新潟県酒造組合



図 2 商品マップ／縦軸：甘口 - 辛口、横軸：淡麗 - 濃醇  
（※ 表示と実際の商品とは異なる）

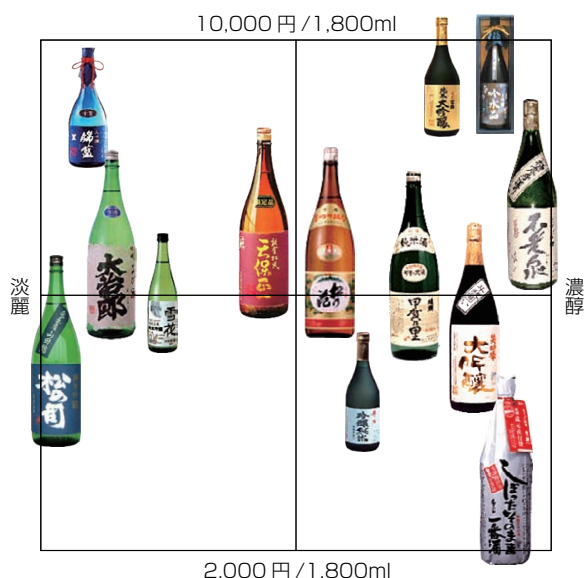


図 3 商品マップ／縦軸：価格、横軸：淡麗 - 濃醇  
（※ 表示と実際の商品とは異なる）

# ひずみゲージを用いた触覚センサの開発（第3報）

藤井 利徳\*  
Toshinori Fujii

**要 旨** 高機能内視鏡に搭載可能で、診断に使用可能な触覚センサの製作を試み、その性能評価を実施した。センサ本体はアルミを切削加工で作製し、センサ端部を研削加工により薄膜を成形した。薄膜部の変形を接着したひずみゲージにより検出した。鶏肉（ささみ肉、手羽肉）を使った硬さ測定の結果、硬さの違いを判定することができた。さらに、摘出した胃ガン部位と正常部位の硬さ測定を実施し、ガン部位のほうが硬いことが判別できた。

## 1 緒 言

最近、外科手術において、腹腔に小さな穴を開け、その穴から内視鏡や術具を挿入し、テレビモニタを見ながら、鉗子などの術具を操作する内視鏡手術が適用されるケースが多くなっている<sup>(1)</sup>。開腹・開胸手術に比べて、入院期間の短縮、社会復帰の早期化など患者への負担が大幅に軽減されるという利点がある。しかしながら、腹腔内に直接指を入れることができないため、指先による触診ができないという問題がある。実際、胃ガンの手術では指で患部付近を触り、硬さの違いによってガン部位と正常部位の判別を行っている。そこで、内視鏡手術では指のかわりになり、その部分の硬さが測定できる触覚センサが必要とされている。

本研究では、内視鏡に搭載可能で、腹腔内の部位の硬さ測定が可能な触覚センサの作製を試み、そのセンサの性能評価を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 センサの作製方法

図1に、作製する触覚センサの図面を示す。切削加工したアルミ合金製の円筒の先を研削盤により薄膜に成形し、そこにひずみゲージを接着し、薄膜部の変形を検出できるように作製した。円筒後部には圧力付加用のシリコンチューブを固定し、接着剤により密閉した。

### 2.2 センサを用いた硬さ測定方法

図2に、鶏肉を用いた硬さ測定風景、および、図3に、作製した触覚センサを用いた硬さ測定方法についての模式図を示す。評価用のサンプルとして、まず、

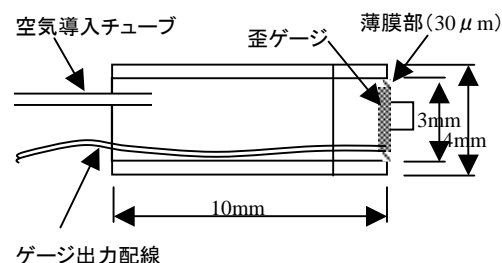


図1 触覚センサの図面

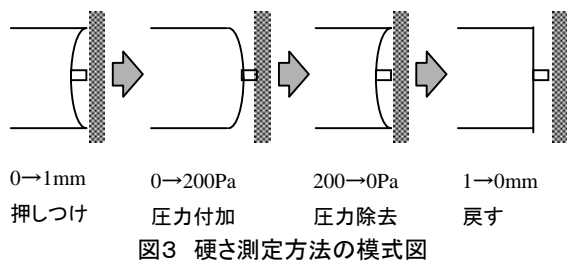


図2 ささみ肉を用いた硬さ測定

市販の鶏肉（ささみ肉、手羽肉）を用い、写真に示すセンサでサンプルの硬さ測定を実施した。その後、手術の際に摘出した胃ガン部位および正常な部位についても硬さの測定を行った。

鶏肉を用いた硬さの測定方法手順を以下に示す。まず、測定対象物である鶏肉に、治具に固定した触覚センサを軽く接触させ、0.1mm きざみで 1mm 押しつけた。その状態で、20Pa きざみで 200Pa まで圧力を付加し、0Pa まで除去した。その後、0.1mm きざみで元の位置まで戻した。その一連の動作における薄膜部の変形量をひずみゲージにより検出し、記録した。

\* 機械電子担当



### 3 結果および考察

#### 3.1 作製したセンサの概要

図4に、作製した触覚センサの概観写真を示す。アルミ合金を切削加工して作製したもので、直径 4mm、長さ 10mm である。先端部分は、平面研削盤により厚さ 30 $\mu$ m に加工した。

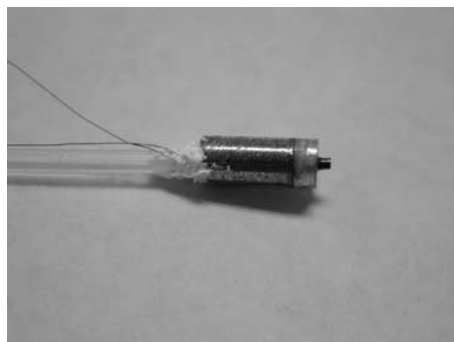


図4 作製したセンサ

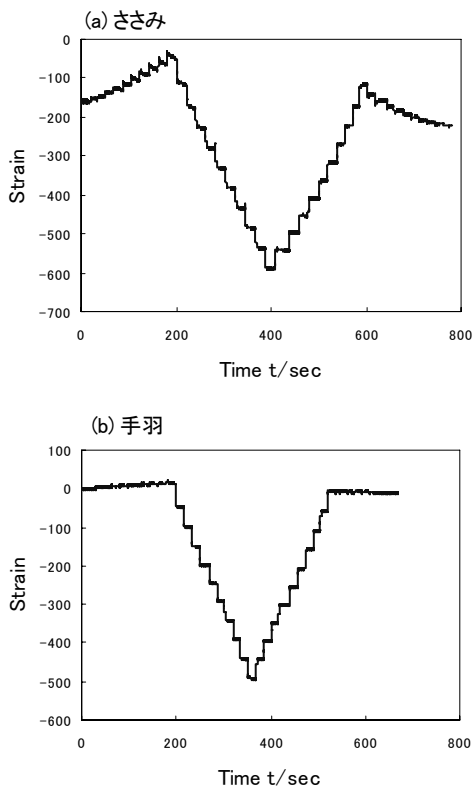


図5 (a)ささみ肉、(b)手羽の硬さ測定結果

#### 3.2 鶏肉の硬さ測定結果

図5 (a)、(b)に、触覚センサで(a)ささみ肉、(b)手羽肉を測定したときのセンサのひずみ測定結果を示す。センサを押しつけていった際には、ささみ肉のほうが発生するひずみが多くなった。これは、ささみ肉のほうが手羽肉に比較して硬いことを示している。圧力を付加・除去したときには、ささみ肉と手羽肉でひずみ量に大きな差がでなかった。

図6に、鶏肉の硬さ測定におけるセンサの押しつけ量と薄膜に発生したひずみ量の関係を示す。ささみ肉および手羽肉の両方の測定データで、押しつけたときの変位量と発生するひずみ量は比例していることがわかる。また、測定対象物によってグラフの傾きが違うことから、測定対象物の硬さの違いが検出可能であることがわかる。

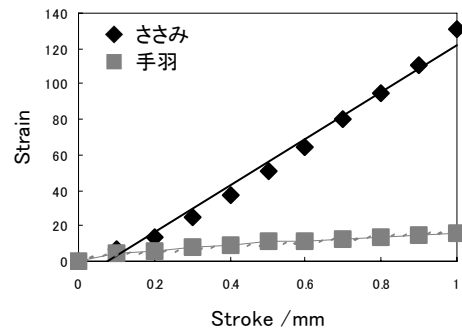


図6 変位と薄膜に発生するひずみの関係

図7に、鶏肉の硬さ測定における圧力を付加させた際の圧力とひずみ量との関係を示す。付加した圧力とひずみ量は比例している。しかしながら、ささみ肉と手羽肉の両者による違いは押しつけたときと比較して、ほとんど見られない。これは、使用した圧力が高すぎたことが原因であると考えられる。

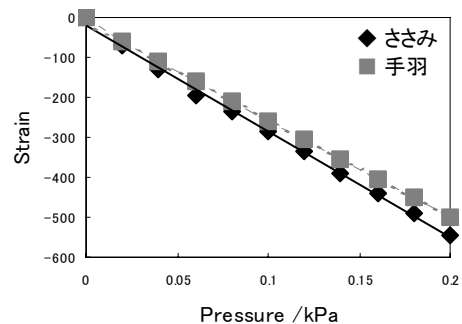


図7 付加圧力と薄膜に発生するひずみの関係

#### 3.3 ガン部の硬さ測定

図8に、胃ガン部と正常を測定している風景を示す。右側がガン部位で左側が正常部位である。それぞれの部位の上部から、センサを近づけ、1mm 押しつけ、圧力を付加した。



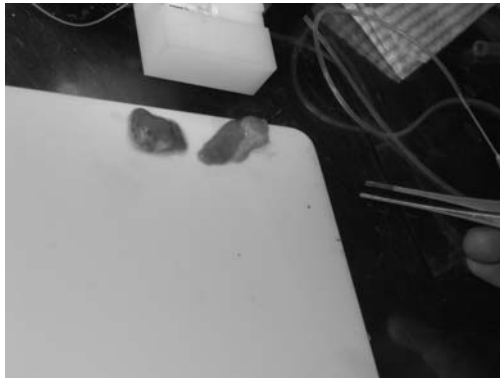


図8 ガン部位と正常部位の写真

図9に、胃ガン部と正常部の硬さ測定結果を示す。1mm 押しつけた際に、(a)のガン部位のほうに大きなひずみが発生している。これは、ガン部位のほうに正常部位に比べて、硬いことを示している。一方で、23 Pa の圧力を加えたときには、ほぼ同じひずみが発生していた。

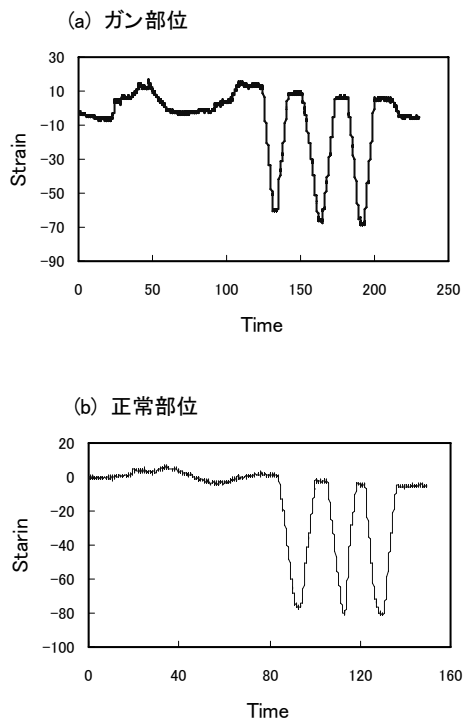


図9 (a)ガン部位と(b)正常部位の硬さ測定

このように、センサを測定箇所押しつけることで硬さの測定ができることが確認できた。しかしながら、考えていたよりも生体組織が軟らかく、より低圧力での評価が必要である。

## 4 まとめ

(1)アルミの薄膜にひずみゲージを貼りつけた、直径4mm、長さ10mmの試作品を作製した。その試作品に圧力付加用のチューブを組み込み、圧力が付加可能な

触覚センサを作製した。

(2) 鶏肉を試験体として、作製した触覚センサの性能評価試験を実施した。試験体である鶏肉（ささみ肉、手羽肉）に触覚センサを押しつけたときのひずみゲージの出力を記録した。その結果、ささみと手羽の硬さの違いを検出できたことから、センサの有効性を確認できた。

(3) 生体組織の硬さ測定実験を実施した。試験体は、胃ガン手術で摘出された胃のガン組織部位と正常組織部位とした。実験の結果、正常部位よりガン部位のほうが硬いことが判別できた。考えていたよりも生体組織が軟らかかったため、センサの分解能を上げることが来年度以降の課題である。

本研究は、都市エリア産学官連携促進事業（発展型）～びわ湖南部エリア～「患者負担軽減のためのオンサイト診療システムの開発」の1テーマとして実施した。

### 参考文献

(1) たとえば、<http://www.med.nagoya-u.ac.jp/uro/laparo/naisikyo.html>

# 機械異常音検査装置を開発するための支援システム構築に関する研究（第1報）

平野 真\*  
Makoto Hirano

山本 典央\*  
Norio Yamamoto

川崎 雅生\*\*  
Masao Kawasaki

**要旨** 簡便に機械異常音検査装置を開発することができる支援システムを構築するため、製品の異常音検査を行う際に必要となる信号処理を検討し、各種処理を行うソフトウェアを作成した。本報告では、模型用モータの音を収録したデータを利用して作成したソフトウェアによる信号処理を行った。作成したソフトウェアではデータを読み込み、フィルタ処理などを行い、波形や数値を表示させることが可能である。

## 1 まえがき

モータが組み込まれた製品や駆動部分をもつ製品では、ギヤの欠損やベアリングの不良、異物の混入といった機械的な異常が発生した場合、通常の音とは異なる音(異常音)を発生する。このような音を調べることで、製品の良否判定を行う技術を異常音診断技術という。従来、このような検査は熟練したベテラン技術者の耳や勘が頼りの官能検査であり、誰でも簡単に調べることができるものではなかった。また検査員の熟練度や体調によりバラツキが出ることもあり、安定した品質の確保は困難であった。この課題を解決するため、様々な分野でコンピュータによる異常音検査の自動化が試みられている。

一般に実用化されている異常音検査装置は処理が検査対象に特化しているため、他の検査現場にそのまま適応できるものではない。また異常音検査装置を独自開発することは、多大な費用と労力を必要とする。そのため各検査現場の多様な要望に応えるためには、個々の検査ニーズに合致するように各種信号処理をカスタマイズできる支援システムの提供が必要である。

そこで本研究は、多様な要望に応えるための各種信号処理を備えることで、現場の開発者が個々の現場に適した検査装置を簡便に開発することができる支援システムの構築を目指すものである。今年度は、検査に必要な基本的な信号処理ライブラリの蓄積を目的として各種処理を行うソフトウェアを作成した。

## 2 各種信号処理ライブラリの作成

異常音の検査に必要な各種信号処理についてソフトウェアの作成を行った。マイクロホンから入力された信号について、正常と異常の違いが判断できるよ

うに、それぞれの特徴を抽出する必要がある。求められる信号処理は対象物により異なり様々な処理が検討されている[1]。本報告ではフィルタ処理、確率統計計算、時間領域解析、周波数領域解析、時間周波数解析の処理結果の例を示す。

処理実験の対象とするサンプルは模型用の DC モータで、異常音を発生するようにブラシに傷を付けたものを利用している。収録データは量子化ビット数 16 ビット、サンプリング周波数 44.1kHz である。

ソフトウェアの作成に関しては C 言語を用いて各種信号処理を作成し、動的リンクライブラリ (DLL) を生成した。さらに National Instruments 社の LabVIEW を用いて GUI を作成し、DLL を組み込んだ。ソフトウェアを起動後、WAV ファイルを開き各種信号処理を実行することができる。

### 2.1 フィルタ処理

帯域制限フィルタを利用する場合は、特徴的な音が特定の周波数に依存している場合に有効である。FIR (Finite Impulse Response) フィルタにより、LPF (低域通過フィルタ)、HPF (高域通過フィルタ)、BPF (帯域通過フィルタ)、BRF (帯域阻止フィルタ) を実現した。例として 10kHz~15kHz の BPF を通した処理結果を図 1 に示す。タップ数、カットオフ周波数を設定により変更することができる。

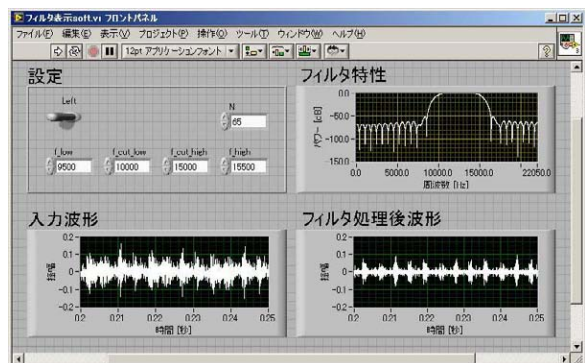


図 1 帯域制限フィルタ

\* 機械電子担当

\*\* 機能材料担当

包絡線を利用する場合は、現象が高い周波数に存在し、低い周波数の周期性を持つ場合に有効である。ここではヒルベルト変換により包絡線処理を実現した。処理結果を図2に示す。

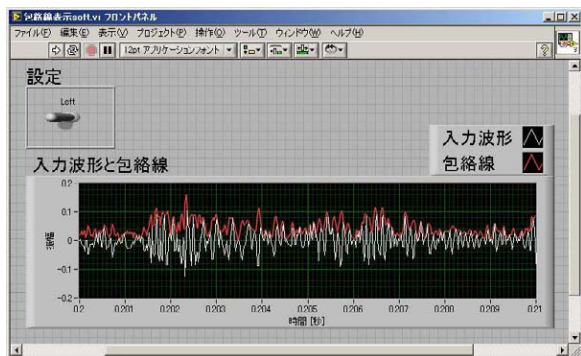


図2 包絡線

くし型フィルタは、基本周波数とその倍音成分から成る音源を強調あるいは除去したい場合に有効となる。IIR (Infinite Impulse Response) フィルタにより、くし型フィルタを実現した。例として遅延量を10サンプルとしたときの処理結果を図3に示す。ここでは簡単のため、音源の例としてホワイトノイズ(量子化ビット数16ビット、サンプリング周波数44.1kHz)を利用している。遅延量を設定により変更することができる。同時にスペクトルを表示することによりフィルタの効果を確認することができる。

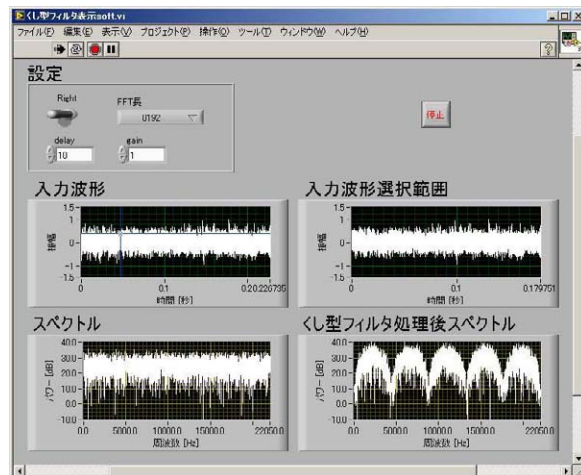


図3 くし型フィルタ

## 2.2 確率統計計算

確率統計計算では、平均、分散、最大最小値、尖度、波高率、振幅分布を計算する。尖度はデータの分布が正規分布と比較して尖った形状であるかなだらかな形状であるかの違いをみる事ができる。例えば正規分布の場合の尖度は3を示す。波高率は最大値/実効値を計算することで求め、波形の絶対値による違いの差を考慮しなくてよい。例として計算に用いたデータ長を1000としたときの処理結果を図4に示す。

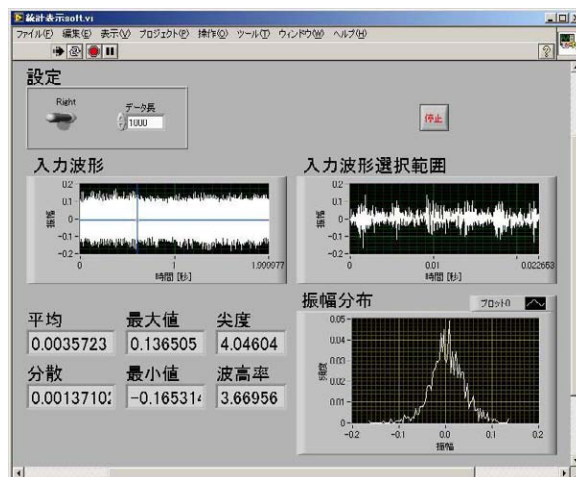


図4 確率統計計算

## 2.3 時間領域解析

時間領域解析では、自己相関関数を利用することで、入力信号波形の周期を検出することができる。例として計算に用いたデータ長を500としたときの処理結果を図5に示す。演算で用いるデータ長は設定により変更することができる。

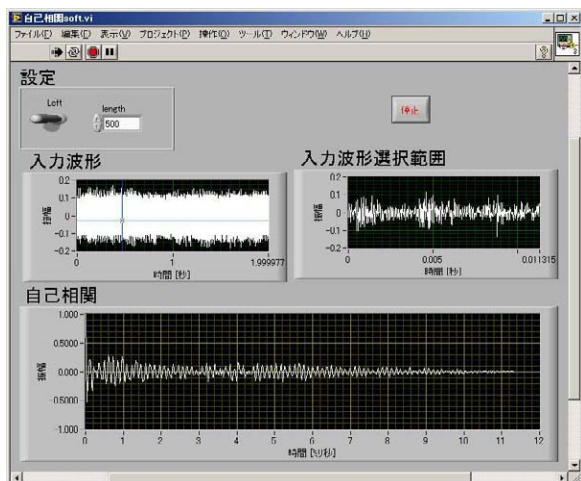


図5 自己相関関数

## 2.4 周波数領域解析

周波数領域解析では、パワースペクトルを利用することで、対象音の周波数特性を捉えることができる。パワースペクトルの演算にはFFTを用いている。例としてFFT長を8192としたときの処理結果を図6に示す。FFT長を設定により変更することができる。

## 2.5 時間周波数解析(スペクトログラム)

時間周波数解析では、スペクトログラムを利用することで、時間によるスペクトルの変動を捉えることができる。パワースペクトルの演算にはFFTを用い、繰り返し演算を行うことでスペクトログラムを求めることができる。例としてFFT長を4096とし、シフト長を1024としたときの処理結果を図7に示す。FFT長とシフト長は設定により変更することができる。

### 3 まとめ

本研究は、異常音検査に必要な信号処理を作成し、異常音検査装置をカスタマイズするシステムの構築を試みるものである。本報告では、必要な信号処理の検討とソフトウェアの作成を行った。

今後は必要に応じてさらに信号処理の追加を行うと共に、識別処理の作成を行う。また各種信号処理を組み合わせることで、所望の検査を行うことができるようシステムのプラットフォームを構築する予定である。各部品を選択し、組み合わせることで多数の特徴量を算出できるようにする予定である。

### 参考文献

- [1] 小林 健二：音・振動による診断工学，コロナ社(2000)

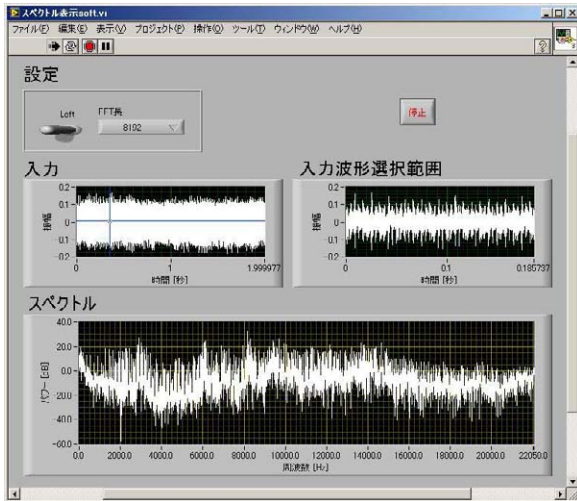


図6 パワースペクトル

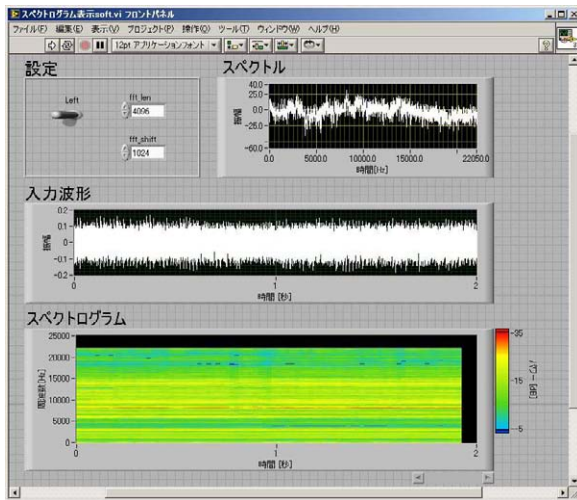


図7 スペクトログラム

#### 2.6 時間周波数解析(ウェーブレット)

ドベシィの離散ウェーブレット変換を利用することで、突発音の波形の変化を捉えることができる。例として 0Hz ~ 1.4kHz、1.4kHz ~ 2.8kHz、2.8kHz ~ 5.5kHz、5.5kHz~11kHz、11kHz~22kHz と分解したときの処理結果を図8に示す。

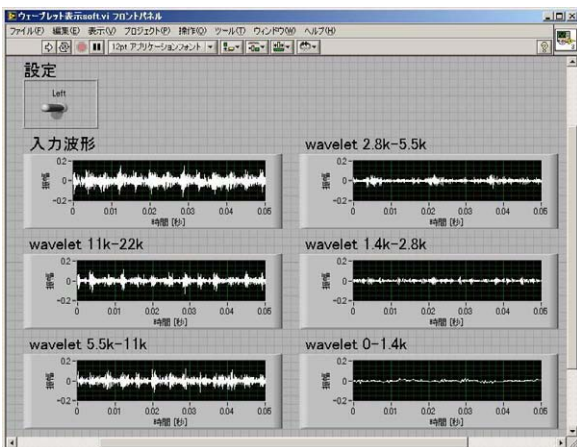


図8 ウェーブレット変換

# 医療用 Ti 合金の表面改質についての研究

岡田 太郎\*  
Taro Okada

要旨 人工関節の素材として Ti-Al-V 系合金が多く使用されており、その表面には生体骨との骨癒合性を高めるために多孔質を付与する処理が行なわれている。その処理には溶射、サンドブラスト、酸処理等があるが、より安全で容易な加工方法が望まれている。実用金属の中では非常に耐食性に優れている Ti 合金であるが、高濃度の食塩水中では電圧を付加すると容易に電気分解される。この性質を用い、任意表面組織を得るための電気分解条件を調査したところ、 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$  の電流を 600sec 流すことによって孔径  $500\mu\text{m}$  程度の孔が分散する表面組織を得ることができた。

## 1 はじめに

高齢者や骨粗しょう症患者が大腿骨を骨折した際、自家骨での回復が困難である場合、寝たきりを防ぐために人工関節に置換する治療が行われる。強度に優れた人工関節であるが、この治療法における最大の問題は長期間の使用に伴って緩みが発生する可能性があることである。骨セメントと呼ばれる接着剤によって人工関節を自家骨に固定するという方法があるが、骨セメントモノマーによる事故事例が報告されている。[1]一方で、人工骨表面にあらかじめ多孔質組織を付与しておくことにより、自家骨との骨癒合で強い固定力得られることが確認されており[2]、今後は多孔質付与の人工骨が主流となると考えられる。

化学的安定性が高いことで知られる Ti 合金であるが、一方で高濃度の食塩水中において電圧を付加することによって容易に電気分解される。食塩水は酸・アルカリ系溶液に比べて取り扱いが非常に容易であり、食塩水を用いて任意の多孔質組織を得られれば、コスト・安全性の面で Ti 合金の加工法として非常に大きな価値がある。そこで、電気分解を用いた任意の多孔質組織を得る技術確立の足がかりとして、電気分解条件の調査を行った。

## 2 実験手順

### 2.1 電気分解条件

実験に用いた試料は組成が Ti-6Al-4V の Ti 合金である。あらかじめ#400 の耐水研磨紙で表面を研磨し、孔を作製する面以外は熱収縮性チューブで覆い、電解液とは接さないようにした。また、この面は 10mm 四方の正方形とした。電解液は 20℃ の 3.5wt%NaCl 水溶液を用いた。Ti 合金試料を陽極とし、試料より充分

に面積の広い SUS304 の板を陰極に使い、お互いが対面するように配置して、電流密度を 0.125、0.25、0.375A/cm<sup>2</sup> の 3 種類に調節して電気分解を行った。

### 2.2 組織観察

電気分解を行った Ti 合金試料の表面組織を、レーザ顕微鏡 (オプテリクス CB30: レーザテック株式会社) を用いて観察を行った。同時に、孔径と深さの測定を行った。

## 3 実験結果

電気分解を行なった Ti 合金試料の表面について、レーザ顕微鏡で各試料に発生した孔組織の孔径と深さを測定した結果を示す。(表 1) 上段は孔径、下段は孔深さである。"—"は測定不能を示す。

表 1 各電気分解条件における孔径と孔深さ

		時間(sec)				
		400	600	900	1200	1800
電流密度 A/cm <sup>2</sup>	0.125				715 $\mu\text{m}$	655 $\mu\text{m}$
					122 $\mu\text{m}$	124 $\mu\text{m}$
	0.25		586 $\mu\text{m}$	668 $\mu\text{m}$	-	
			94 $\mu\text{m}$	105 $\mu\text{m}$	113 $\mu\text{m}$	
	0.375	-	-			
		93 $\mu\text{m}$	93 $\mu\text{m}$			

続いて、組織写真を示す。0.125A/cm<sup>2</sup> で 1200sec 電気分解を行った試料表面に円形のクレーターが連なったような多孔質組織が見られた。(図 1) 0.25A/cm<sup>2</sup> で 600sec 電気分解を行った試料表面では、孔の形状が円形から崩れて不規則な形状が見られた。(図 2) 0.375A/cm<sup>2</sup> で 400sec 電気分解を行った試料表面には不規則形状の小さな孔が連続して繋がった組織が見られた。(図 3) なお、試料表面の色が赤く変色したが、酸化皮膜の厚さが変化したものと思われる。

\* 機械電子担当

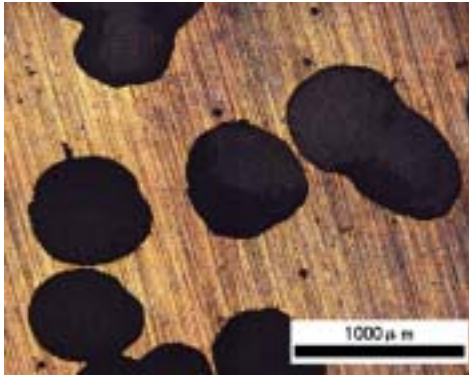


図1 0.125A/cm<sup>2</sup> 1200sec 電気分解した表面組織

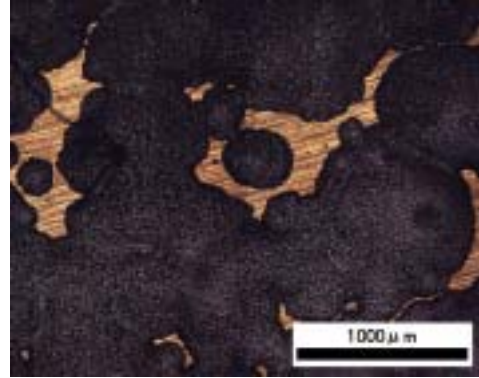


図4 0.25A/cm<sup>2</sup> 1200sec 電気分解した表面組織

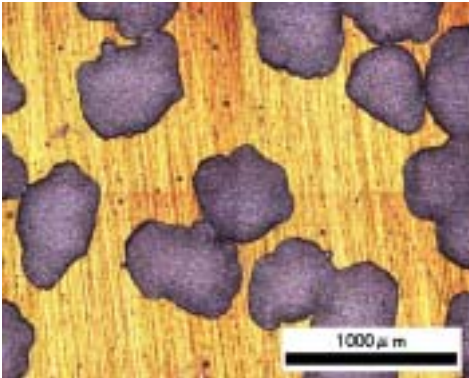


図2 0.25A/cm<sup>2</sup> 600sec 電気分解した表面組織

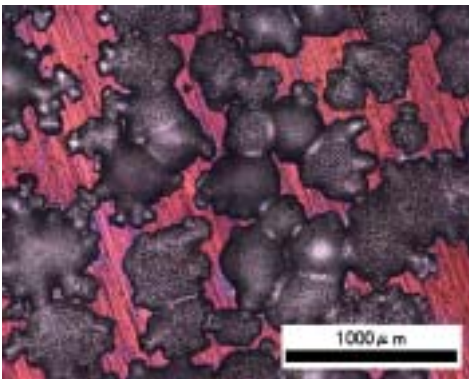


図3 0.375A/cm<sup>2</sup> 400sec 電気分解した表面組織

電流密度と通電時間が異なる組み合わせの3種の組織写真を比較しているが、これらは通電された電荷が等しく、損失なく電気分解に使用されていたと仮定した場合、試料からの金属溶出量が同一となるためである。しかし、孔の形状も深さも異なるという結果になった。

また、電流密度 0.25A/cm<sup>2</sup>にて 1200sec 電気分解を行なった組織写真を示す。(図4) これは図1～3に比べて溶出量が2倍に相当する組織である。溶出量の増加によって孔同士が繋がっているが、図3とは異なり、孔の一つ一つの形状は円形であった。

## 4 考察

実験結果から、3.5wt%NaCl水溶液中で電気分解を行ったときに、孔組織が発生することが確認できた。このとき、電流密度が低いほど孔の形状は円形に近く、深い孔となる。通常、食塩水に対し電気分解を行なうと陽極付近で塩素気泡が発生することが知られている。本実験でも電気分解中にTi合金試料表面に気泡の発生が確認できた。この気泡に沿ってTi合金試料が溶出したため孔組織が形成されたと考えられる。また、溶出時に発生した白色の沈殿物からは蛍光X線分析装置(EDX-800:島津製作所)を用いた分析でTi、Al、Vが検出されており、試料から特定の元素のみが溶出しているのではない。

各電流密度における孔の深さは、通電時間の長さに関わらず、ほぼ一定である。電流密度が高いほど孔の数が多く、孔同士が繋がった組織となる。これは試料上に、電流密度が高いほど密に細かく、低いほど粗に大きな気泡が発生するためと考えられる。気泡の発生と成長について、成長よりも発生の方により高いエネルギーが必要であると考えられ、電流密度が大きいほうが単位時間あたりのエネルギーが大きく、電流密度が低いときに比べて気泡の発生が活発となったためこのような組織の差が生まれたと考えられる。

## 5 今後の課題

電気分解実験における孔組織の形成について、任意形状の多孔質組織を得ることを目標としたとき、試料表面に発生する気泡の制御が重要だと考えられる。今回は、電流密度と時間を制御した実験を行ったが、食塩水の濃度や温度についても今後検討する必要がある。今回の実験では、孔の直径に対して比較的浅い組織しか得ることができなかった。今後は上記の内容を踏まえ、直径方向だけでなく深さ方向への組織制御も可能となる電気分解条件の確立を目指す。

## 参考文献

- [1]日本機械学会編：生体材料学,オーム社(1993)
- [2]筏義人：バイオマテリアルの開発,シーエムシー(1989)

# 超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース(第5報)

## 多孔質ポリ乳酸フィルムの孔径制御による高機能化について

山中仁敏\*

Masatoshi Yamanaka

**要旨** 昨年度までに開発した多孔質ポリ乳酸フィルムの高機能化および製造時の製品安定性を目的にPLA変性PEGの精製およびキャスト直後の溶媒蒸発温度の影響について調べた。その結果、PLA変性PEGの精製により多孔質ポリ乳酸フィルムの孔径が以前のものと比較して均一化されたフィルムが作製できた。また蒸発温度お変化により、孔径などの多孔質構造が変化することが確認でき、安定して多孔質ポリ乳酸フィルムを作製する方法を確立した。

### 1 まえがき

連続気泡多孔質高分子フィルムは、フィルム中にある気泡が連続的につながっている構造体であり、フィルター等の分離膜やバイリアクター等の幅広い使用用途が考えられる新素材である。また、ポリ乳酸はバイオマスから生産できることから環境負荷の小さな材料としてまた、生分解性を有することから廃棄物処理の立場から注目されている材料である。

昨年度までの研究により、ポリ乳酸(PLA)とポリ乳酸変性ポリエチレングリコール(PLA変性PEG)を有機溶媒溶解して混練する方法でブレンドフィルムを作製し、水への溶解性の違いを利用しPLA変性PEGを取り除く方法での多孔質ポリ乳酸フィルムを開発を行い、下記の製造条件を変化させることにより1~5 $\mu\text{m}$ の連続気泡多孔質フィルム(写真1)および0.1~8 $\mu\text{m}$ の独立気泡多孔質フィルム(写真2)の開発に成功している。

PLA変性PEGの混練量

PLA変性PEGのPLA変性量

溶解溶媒

PLA変性PEGのPEG分子量

軟質PLAフィルムの熱処理

しかし高性能なフィルターや分離膜への応用を考えた場合、多孔質フィルムの孔径のばらつきを小さくして均一性を図る必要がある。また、フィルム製造毎に平均孔径などの多孔質フィルムの構造が変化することがあり、安定した製造方法の確立が必要である。

そこで、今年度の研究では、合成したPLA変性PEGの精製による孔径の均一化と製造時の温度管理強化(特にキャスト後の溶媒温度管理)して再現性の高い作製条件を検討を行った。

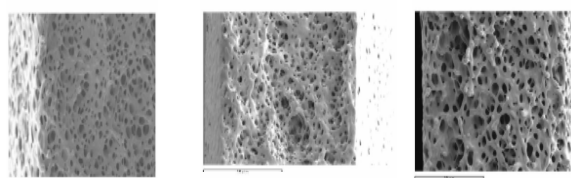


写真1 連続気泡多孔質フィルム

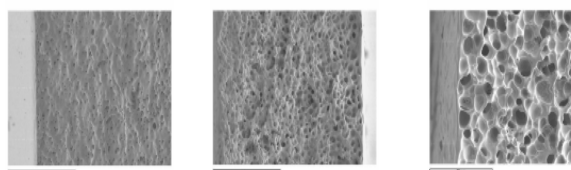


写真2 独立気泡多孔質フィルム

### 2 実験

#### 2.1 試料

PLAは(株)三井化学製H-100、PEGは(株)和光純薬製ポリエチレングリコール6000と(株)武蔵野化学製ラクチドを使用しました。

#### 2.2 PLA変性PEGの精製

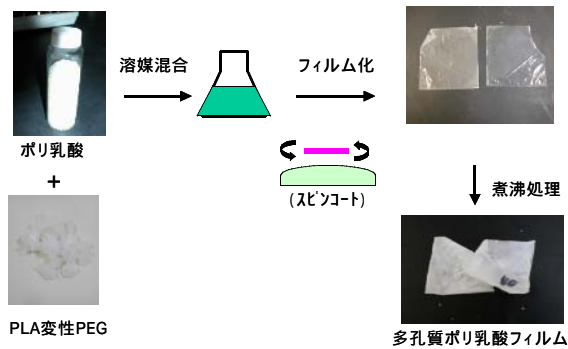
・水溶性混練剤の精製

水溶性混練剤はシリカゲルを担体とするカラムクロマトを使用して分離精製した。

#### 2.3 多孔質PLAフィルムの作製方法

多孔質PLAフィルムは図1の手法で作製した。まず、PLAとPLA変性PEG(PEGの両端にPLAを共重合させPLAとPEGの親和を向上したもの)を所定量を溶解したクロロホルム溶液を、スピンコート機でガラス板の上に製膜して軟質PLAフィルムを作製する。その軟質PLAフィルムを室温から水に入れ加熱し、混練したPLA変性PEGを取り除き多孔質PLAフィルムを作製した。

\* 機能材料担当



1 溶媒混練法による多孔質ポリ乳酸フィルムの作成方法

### 2.4 キャスト時の溶媒蒸発温度を制御することによる多孔質ポリ乳酸フィルムの孔径制御

キャスト直後の溶媒を含んだ試料を所定の温度(50、20、0、-25)の恒温槽に入れ、溶媒を蒸発させて作製した多孔質ポリ乳酸フィルムを作製した。

### 2.5 走査型原子顕微鏡撮影

それぞれのフィルムを液体窒素で十分に冷却したものを、急激にせん断力をかけ、破壊したと面を断面として観測した。

## 3 結果と考察

### 3.1 PLA変性PEGの精製

PLA変性PEGは図1の方法でポリエチレングリコールとラクチド(PLAの2量体)を必ず系触媒を利用してエステル化により合成している。しかし反応物の中には、未反応のPEG、ラクチドや乳酸およびPEGの片端だけがPLA変性物、低分子量のPLAの副生成物などが含まれていると考えられる。このために多孔質構造に悪影響していることが考えられる。そこでPLA変性PEGの精製を行った。

最初、有機溶媒による各成分溶解度の違いを利用する方法や、温度変化による再結晶方法および2種類の有機溶剤を使用する再沈殿法を行い分離を試みたがPEGとPLA変性PEGの性質が近いため十分な分離はできなかった。

そこで、図2のシリカゲルを担体とするカラムクロマトグラフィーで分離を行った。まず、エタノールで溶出を行いPEG、ラクチド、乳酸および乳酸の過酸化物などを分離し、次

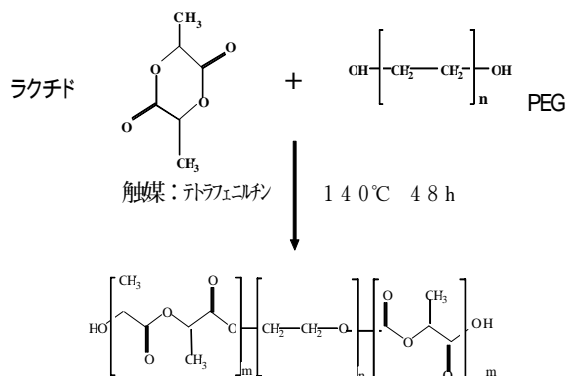


図2 PLA変性PEGの合成方法

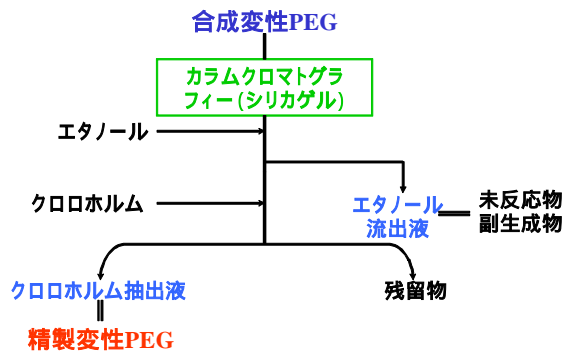
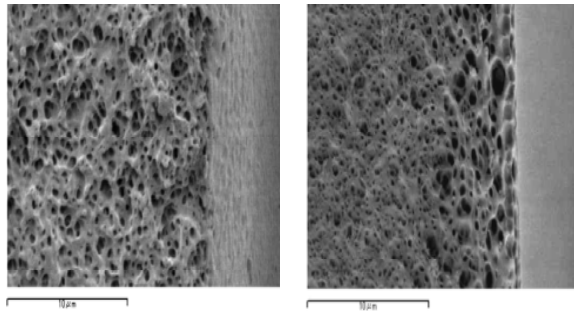


図3 カラムクロマトグラフィーでの分離方法

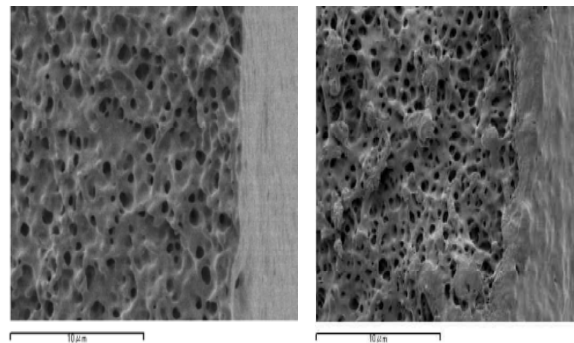
にクロロホルムを溶出した。クロロホルム抽出物には、主にPLA変性PEGが分離でき、低分子量のPLAは、溶出してこなかった。PEGの片端だけがPLA変性物は、主にエタノール溶出の後半に析出するが完全にはPLA変性PEGとの分離は不可能であった。また、今回の合成の場合、ポリ乳酸変性量が違ったPLA変性PEGが存在すると考えられる。カラムクロマトグラフィーでのクロロホルム溶出物の初期は変性量が大きなPLA変性PEGがまた後半は変性量が小さなものが溶出している傾向はあったが明確に分離することがは難しく、クロロホルム溶出物を精製PLA変性PEGとして以後の実験に使用した。

### 3.2 精製PLA変性PEGを使用している多孔質ポリ乳酸フィルム

写真1、および2に精製を行ったPLA変性PEGと精製を行っていないPLA変性PEGを使用して作製した多孔質ポリ



精製20%PLA変性PEG 未精製20%PLA変性PEG  
写真1 20%PLA変性PEGの精製の有無による多孔質フィルム



精製30%PLA変性PEG 未精製30%PLA変性PEG  
写真2 30%PLA変性PEGの精製の有無による多孔質フィルム



乳酸フィルムの断面写真を示す。(写真1は、ポリ乳酸を20%変性したPLA変性PEGを使用したものであり、写真2はポリ乳酸を30%変性したPLA変性PEGを使用したものである。)写真からもわかるようにPLA変性PEGを精製することにより、孔径が均一化したことがわかる。特に写真1の20%ポリ乳酸を変性した未精製水溶性混練剤を使用したものは内側と外部とに孔径の違いが観察できるが、精製したものは孔径が全般に均一化されている。これは、外側ほどはやく溶媒は蒸発して濃度が大きくなることで、溶解性が低い異物が先に析出し、成長するため外側の孔が大きくなると考えられる。このように副生成物や未反応物などの異物の存在が多孔質ポリ乳酸フィルムの孔径の均一化に影響を与えており、PLA変性PEGの精製が孔径の均一化に重要であることがわかった。

### 3.3 多孔質ポリ乳酸フィルムのキャスト時溶媒蒸発温度の影響

図3の作成方法でスピコートを使用して製膜した直後に恒温槽にいれ溶媒蒸発温度を制御する方法で作製した多孔質ポリ乳酸フィルムの断面写真を写真3および4に示す。

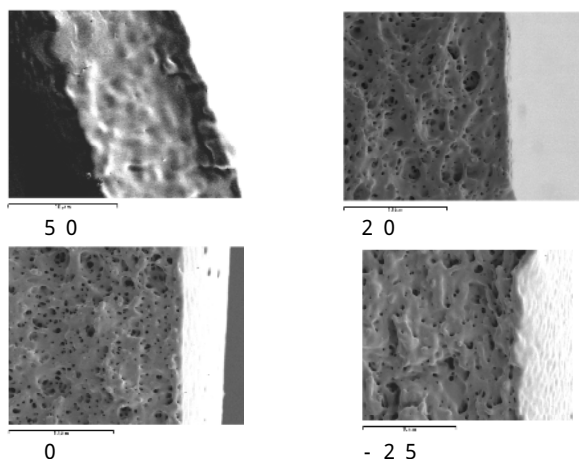


写真3 溶媒蒸発温度の違いによる多孔質フィルム構造 (20%PLA変性PEG使用時)

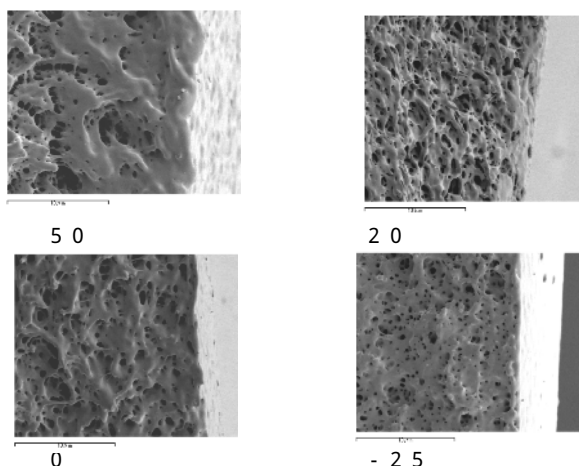


写真3 溶媒蒸発温度の違いによる多孔質フィルム構造 (30%PLA変性PEG使用時)

溶媒蒸発温度(50,20,0,-25)を変化させることにより孔径が変化していることがわかる。特に、溶媒乾燥温度が50のものには孔がないものや小さいフィルムであり、25で作製したものは孔が小さく孔の形状が異なることがわかる。これは、溶媒蒸発温度が高すぎると短時間で溶媒が蒸発するため、析出するPLA変性PEGの成長が少ないため起こったと考えられる。また、溶媒蒸発温度が低すぎると、PLA変性PEGが凝固により溶出するため(0以上の温度ではPLA変性PEGの溶出は、溶解濃度に支配されている。)孔径が小さく孔の形状が変化したと考えられる。

このような極端な温度の違いによる影響とともに、数の温度変化でも孔径に影響することが確認できており、多孔質フィルムの孔径制御には溶媒乾燥温度を管理する必要性があることがわかった

## 4 まとめ

多孔質ポリ乳酸の高機能化目的に PLA 変性 PEG の精製と製造時の温度管理を行うことにより下記のような結果を得た。

- 1, PLA変性PEGの精製はシリカゲルを担体とするカラムクロマトグラフィーで原料や副生成物と分離できた。
- 2, 精製したPLA変性PEGを使用することにより孔径がより均一な多孔質フィルム作製が可能になった。
- 3, 溶媒除去時の温度により孔構造が違った。
- 4, 安定して多孔質ポリ乳酸フィルムを作製する方法を確立した。

## 謝辞

本研究を進行するにあたり研究のご指導をいただいた滋賀県地域結集型共同研究研究リーダー京都大学教授大嶋正裕先生に感謝します。

## 参考文献

- 1) 大嶋正裕：日本エネルギー学会誌，第 79 巻第 10 号、984-991 (2000)
- 2) 大嶋正裕：プラスチック成形加工学科誌、第 65 巻第 6 号、289-292 (2000)
- 3) 土肥義治他：生分解性プラスチックハンドブック、p256 (1995)

# 蛍光法による高感度検査技術の開発

## 蛍光相関分光法による PCR 反応後産物の微量迅速検出およびサイズ判定

白井 伸明\*  
Nobuaki Shirai

岡田 俊樹\*  
Toshiki Okada

西矢 芳昭\*\*  
Yoshiaki Nishiya

水上 民夫\*\*\*  
Tamio Mizukami

長谷川 慎\*\*\*  
Makoto Hasegawa

**要旨** PCR 増幅産物を蛍光相関分光 (FCS) 法により短時間で検出するシステム (PCR-FCS) を開発することを目的に、サイズの異なる PCR 産物の FCS 測定に関する基本的な検討を行った。一般的に PCR 反応産物の確認には、ゲル電気泳動法あるいはリアルタイム PCR 法による方法が利用されており、これらとの感度、測定時間、サンプル量などについて比較検討を行なった。PCR により増幅されるプラスミドの DNA 断片サイズが 100 bp ~ 2500 bp まで異なる測定から DNA 増幅産物の分子サイズ情報を得ることができた。分子サイズの分解能および定量の精度についてはゲル電気泳動およびリアルタイム PCR におよばないが、感度と迅速性で両者の特性を兼ね備えている点で、特に臨床検査機器への適応性が高いことが確認された。例えば、微生物に含まれる病原性遺伝子型の迅速で高感度な識別など応用技術開発への活用が見込まれる。

## 1 はじめに

近年、ヒトをはじめとする動植物、病原体バクテリア、ウイルスのゲノム配列が解析・データベース化されるにつれ、様々な局面で遺伝子配列情報を医療診断に生かすことが可能となりつつある。それに伴い迅速に特定の遺伝子配列を検出する技術が求められるようになってきている。その基本的な要求は、ゲノム遺伝子や mRNA を含む検体から PCR で特定の遺伝子配列を増幅し、ゲル電気泳動やキャピラリー電気泳動で増幅断片の有無、量、大きさを確認するというものである。また、DNA や mRNA 量のある程度以上の精度で見積もるために、PCR の合成量をリアルタイムにモニターできる装置が実用化され、遺伝子の定量研究によく用いられるようになってきている。これらの技術は、確立されており信頼に足る結果を与えるものの、比較的手間と時間がかかり、さらに完全な自動化が難しいという側面を持つ。そのような状況の中で、定量的 PCR 装置とゲル電気泳動の中間的技術として、光を当てるだけで PCR 増幅産物の量と大きさを判定できる分光学的技術があれば、両者の長所と短所を補完する応用性の高い技術として期待できる。蛍光相関分光法 (F

CS; Fluorescence correlation spectroscopy) は、蛍光標識された分子の大きさの変化を検出する技術として、迅速さや簡便さで優れた特徴を有している。この方法を、増幅遺伝子産物の定量に用いれば、高感度に検出できるだけでなく大きさに関する情報を得ることができ、自動化や多検体の処理にも適しており、新しいタイプの分析手法の開発にも繋げられる。本研究では配列機知のプラスミド DNA を材料に PCR 法での増幅産物サイズが様々なデザインされた反応の後に蛍光相関分光法による検出を行った。PCR 増幅産物の検出感度およびサイズによる検出結果の違いを求める実験を行うことにより臨床検体の測定など、応用範囲を拡げるために必要な基礎検討による結果を報告する。

## 2 実験・操作

### 2.1 試料

実験に用いた pUC19 の DNA 配列に対するプライマー配列とアニール位置は以下の図 1 に示した。

M13-forward	gtttccagtcacgacgtt
M13-Rev_revCy3	[Cy3]tcatggctacatgctgtttcc
pUC-100bp	attaggcaccgccaggttta
pUC-200bp	cccgcgcgttgccgattca
pUC-300bp	ctttgagtgcgctgataccg
pUC-500bp	caacgcgcctttttacgtt

\* 滋賀県工業技術総合センター機能材料担当

\*\* 東洋紡績株式会社敦賀バイオ研究所

\*\*\*長浜バイオ大学 バイオサイエンス学科

pUC-1000bp	ctttttccgaaggtactgg
pUC-1500bp	aggcggataaagttgcagga
pUC-2000bp	ttacatcgaaactggatctca
pUC-2500bp	agtacaactgctctgatgc

図1 pUC19用PCRプライマーの配列

## 2.2 蛍光相関分光測定

本研究では、通常の蛍光測定と異なる蛍光相関分光 (FCS) 測定を利用することにより微量のサンプルでも高感度で迅速な蛍光分子の検出ができるだけでなく、蛍光分子の溶液中での分子運動から“大きさ”についての情報が得られる。まず FCS 測定の原理を概説すると、例えば溶液中に含まれる蛍光色素の濃度が 10 nM とすると、1ml 中に含まれる分子数は  $6 \times 10^{12}$  個となる。さらに測定領域を絞り、1 フェムトリットルとすると 6 個となる。さらに、測定領域を 0.1 フェムトリットルとすると平均 0.6 個となり、分子 1 個が出入りを繰り返す状況になる。溶液中で、分子はブラウン運動により高速で動き回り、微小時間で微小領域を観察した場合にのみ、この出入りを観察することができる。この極微小領域を観察するための装置は、蛍光の励起光源としてレーザーシステムと、対物レンズ、蛍光発光を検出するための検出器からなる (図 2)。溶液中の蛍光を観察している領域の大きさは、通過する光に対応して円柱状になる。そのおよそのサイズは直径が  $0.4 \mu\text{m}$ 、軸長が  $2 \mu\text{m}$ 、したがって容積はサブフェムトリットルの大きさとなる。この観察領域を通過する蛍光分子の蛍光強度を時間連続に測定すると蛍光分子の出入りを反映した“ゆらぎ”が観察され、このゆらぎは分子の大きさに関する情報を含んでいる。例えば、分子が小さくて素早く動くなら観察領域を出入りする時間は短く、ゆらぎの変化は速い。逆に分子が大きく、動きが鈍い場合は、観察領域に緩やかに入り、緩やかに出ていくため、蛍光強度の変化も緩やかになる。

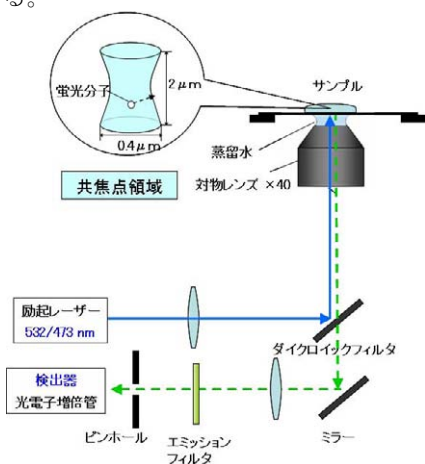
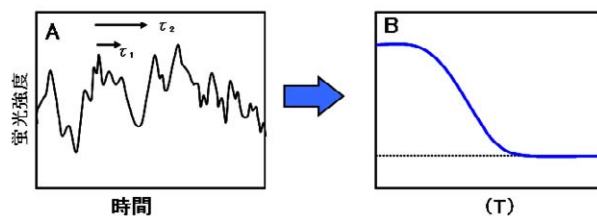


図2 蛍光相関分光 (FCS) 測定系の構成と原理

このような蛍光強度のゆらぎを定量的に解析するために、相関関数が用いられる (図3)。相関関数は、

時間  $t$  における蛍光強度  $I(t)$  の値と、 $t$  から  $\tau$  時間後の強度  $I(t+\tau)$  の積を作り、測定時間に対応する  $t$  の範囲で積分したものの平均で定義される。 $\tau$  の関数として相関関数をグラフにすると、 $\tau$  が長くなれば長いほどランダムで互いに相関がなくなるため値が小さくなり、平均強度  $I(t)$  の 2 乗に収束する。実際は、検体の比較を行うために平均強度の 2 乗で割り規格化したものを解析に用いる。この規格化関数では、 $\tau$  が長くなれば 1 に収束する。相関関数が収束するまでに要する時間を拡散時間 (DT: Diffusion time) と呼ぶ。この相関関数のグラフから拡散時間 DT が求められる。拡散時間は、蛍光分子が円柱状の観察領域を通過するのに必要な平均的な時間と考えることができる。分子が大きくなると動きが遅くなるため、観察領域を通過する時間は長くなる。このときの所要時間は、測定装置に依存する数値ではあるが、同じ測定条件において測定する分子の大きさと比例関係を示す。これを用いて、蛍光標識された対象物の分子サイズを評価することができる。



$$C(\tau) = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t) \cdot x(t + \tau) dt \quad \dots \text{自己相関関数}$$

図3 蛍光強度ゆらぎの自己相関関数による解析方法 自己相関関数式: 微小な時間差 ( $\tau$ ) を置き、この時間差の間にシグナル強度がどれだけ変化したかを表す (A)。 $\tau$  はシグナルの時間変化に対して十分に短いと自己相関関数の値は大きく、十分に長いときは値が低下するため、( $\tau$ ) について曲線グラフが得られる (B)。

## 2.3 PCR の反応条件

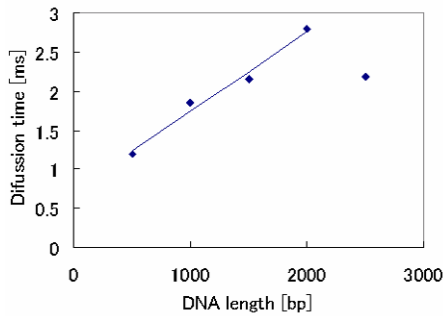
ポリメラーゼは KOD plus (東洋紡) を使い、 $94^{\circ}\text{C}$ 、15 秒— $68^{\circ}\text{C}$ 、1 分の反応を 25 サイクル行った。PCR 産物の精製にはアガロース電気泳動で分離の後、QIA quick Gel Extraction Kit (キアゲン) を用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 FCS による DNA 鎖長の測定

蛍光相関関数が DNA 鎖長にどのように依存するかを調べた。まず 500、1000、1500、2000、2500bp の大きさの DNA 断片を pUC19 プラスミド DNA を鋳型として PCR 反応で増幅し、合成産物を電気泳動しゲルから抽出することにより精製した。これらに蛍光試薬としてエチジウムブロマイドを混合し、蛍光相関分光測定装置により拡散時間を測定した。その結果を図 3-2 に示した。各々の長さの DNA 断片が長くなるにつれて自己相関関数の曲線が右にシフトすることが確認され、拡散時間を求めてプロットした結果は、

2000bp まで長さに応じて直線性を示した。一方 2500bp では直線から外れており、分子サイズの定量は 2000bp の大きさが限界であることを示した。

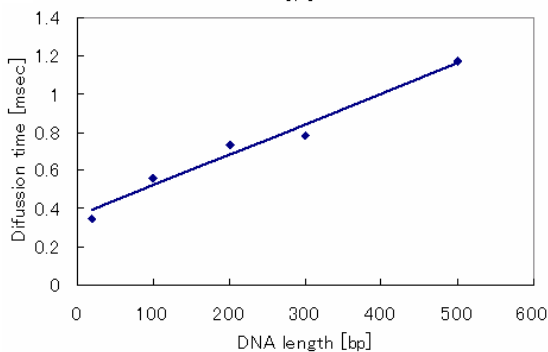
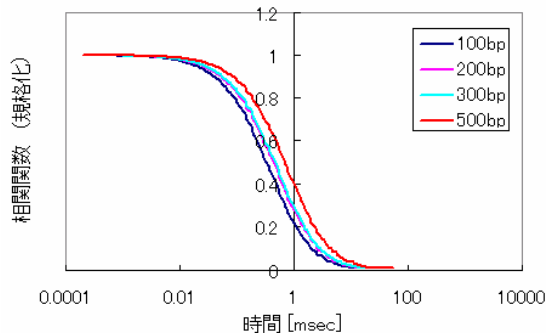


**測定サンプル組成**

7.0 $\mu$ g/ml DNA	10 $\mu$ l (3.5 $\mu$ g/ml)
20 nM EtBr	10 $\mu$ l (10 nM)
Total	20 $\mu$ l

**3.2 FCS による蛍光標識プライマーで増幅した DNA の鎖長測定**

PCR 反応中にリアルタイムに増幅の過程を検出するためには、蛍光標識プライマーを用いて PCR 反応を行えばよい。そこで、蛍光色素 Cy3 により末端を標識したプライマーを用いて、100、200、300、500bp の大きさの DNA 断片を増幅し、合成産物を電気泳動シゲルから抽出することにより精製した。それを直接的に蛍光相関分光測定装置により相関時間を測定した。その結果を図 3-3 に示した。拡散時間を求めてプロットした結果は、100~500bp のすべての領域で直線性を示した。



**3.3 FCS による PCR 生成物のモニタリング**

pUC19 プラスミドをテンプレート（鋳型）として、1000bp の大きさの DNA 断片を PCR 反応により増幅し、各段階での溶液を 100 倍希釈してエチジウムブロマイドと混合し、FCS 測定を行った。テンプレートを加えていないサンプルでは、相関関数より求められる拡散時間に変化が生じなかったのに対して、テンプレートを加えて PCR を行ったものでは 12 サイクル目から拡散時間の増加が確認できた（図 3-4）。増幅される DNA 断片の大きさを変化させて、同様の実験を行った場合では、1500bp 以上では 10 サイクルから拡散時間の増加を確認でき、増幅断片の大きなもののほうが感度面ではやや有利との結果が得られた（図 3-5）。

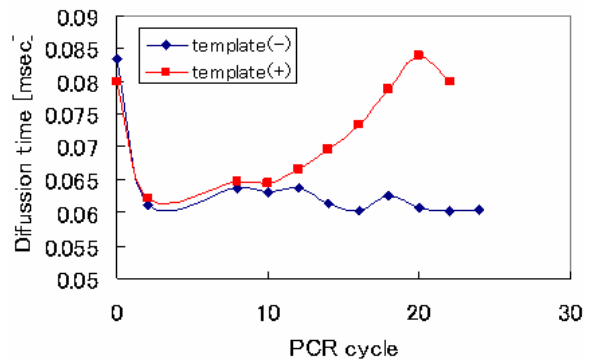
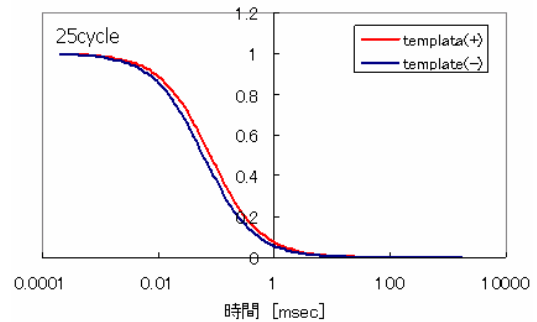


図 1 反応 25 サイクルでの相関関数グラフの比較（上図）、PCR サイクル数と拡散時間の関係（下図）

**4 まとめ・今後**

本研究開発事業では、蛍光相関分光法を用いた遺伝子検出法に関する基礎的な検討試験を行った。具体的には、モデルとなる遺伝子の増幅産物の大きさについて、自己相関関数から拡散時間（DT; Diffusion time）として検出法として十分な情報が得られるかどうかを検証した。その結果、遺伝子配列増幅産物の大きさについて、100~2000bp の範囲でよい定量関係を得ることができた。これをもとに、応用技術として考えられる用途として微生物の病原性遺伝子の迅速検出、遺伝子型により医薬品の投薬可否や適正量を判断するための遺伝子型の判別試験などがある。その試験操作は（1

m l の 1 / 1 0 0 の量) 程度のサンプルに、試薬を加えた後に測定装置への滴下、30 秒程度の測定で検出結果を得ることが可能であり、従来法にない利点を持つ。一方、実際のサンプルへの適用にあたっては、測定回数や測定前のサンプル調製方法、測定値 D T の安定化のための測定条件の確立が必要であろう。この知見をもとにして、今後は複数のタイプの微生物の迅速高感度な検出・識別が可能であるかを検討し、臨床検体の測定も含め、その応用範囲を広げるための技術検討を行なう予定である。

## 謝 辞

本研究では、東洋紡績株式会社西矢博士には FCS 装置およびその解析技術情報の提供、FCS 測定による検査対象など応用分野の検討などについて共同研究者として大変お世話になりました。また、日本自転車振興会の自転車等機械工業振興事業に関する補助金を受けて導入した分光蛍光光度計を用い、蛍光物質の定量など本研究開発に活用しました。

## 参考文献

- 1) Magde D, Elson EL, Webb WW.  
Fluorescence correlation spectroscopy. II. An experimental realization. *Biopolymers*. 1974, **13**(1):29-61.
- 2) Ehrenberg M, Rigler R.  
Fluorescence correlation spectroscopy applied to rotational diffusion of macromolecules. *Quarterly reviews of biophysics*, 1976, **9**(1):69-81.
- 3) Koppel DE, Axelrod D, Schlessinger J, Elson EL, Webb WW.  
Dynamics of fluorescence marker concentration as a probe of mobility. *Biophys J*. 1976, **16**(11):1315-29.
- 4) 坂田啓司, 藤井文彦, 田村守, 金城政孝.  
蛍光相関分光法 (FCS) を用いた抗原抗体反応解析および検体検出. *BIO INDUSTRY*, 2004, **21**(4), 52-59
- 5) Meyer-Almes FJ, Auer M.  
Enzyme inhibition assays using fluorescence correlation spectroscopy, *Biochemistry*. 2000, **39**, 13261-13268

# 環境ホルモンのバイオアッセイ法による

## 新規検出評価技術の開発

### — 環境ホルモン検出法の高感度化の研究 —

岡田 俊樹\*  
Okada Toshiki

白井 伸明\*  
Nobuaki Shirai

半田 洋士\*\*  
Youji Handa

中村 昌文\*\*  
Masafumi Nakamura

山本 司\*\*  
Tukasa Yamamoto

村田 弘司\*\*  
Hiroshi Murata

佐貫 典子\*\*\*  
Noriko Sanuki

井上 亜紀子\*\*\*  
Akiko Inoue

津田 泰三\*\*\*  
Taizo Tsuda

池内 俊貴\*\*\*\*  
Toshitaka Ikeuchi

**要旨** バイオアッセイ(レポータージーン)法による性ステロイドホルモン系を攪乱する環境ホルモン関連物質を認識してその濃度測定が可能な培養細胞の樹立、環境ホルモン関連物質の自然環境水での測定および検証、高感度で安定な分析法の確立、機器分析測定とデータの相関性等の研究開発に取り組んだ。本報告では、樹立培養細胞を用いた測定において、培養細胞の培養溶液や測定反応試薬等は比較的高価なので、分析コストを低減することや操作・処理の低減化等を目的に、環境ホルモン分析の高感度分析の検討を行った。発光を計測する計測器としてこれまで導入実績が見られない単一フォトンレベルの測定が可能なCCDカメラ付き光増幅計測装置(フォトンカウンティング装置)を導入して検討したところ、ルミノメーターと比較して装置間の測定(検出)特性には違いはなく、2オーダー程度の高感度分析を確認した。一方、汎用性も考慮した高感度化を検討するため、ルミノメーターの高感度仕様へ改良を行ったところ、SN比が約10%以上、CV値も向上し高感度分析が可能だった。

## 1 はじめに

環境ホルモン(内分泌攪乱物質)は、場合によっては次世代にまでも影響を及ぼし、多くの種の存続にまで関わるといふ性質を有する。<sup>1,2)</sup>なかでも環境ホルモンの影響を最も受けているのは水生生物であると指摘されている。各方面での研究の結果、ノニルフェノール、ビスフェノールAなどいくつかの物質で環境ホルモン作用が認められているが、現在のところ環境基準を設定している国はまだない。しかしながらイギリス環境局の報告では、リスク評価の研究を通じて環境基準を設定する必要性が指摘されている。

また、環境省においても「化学物質の内分泌攪乱作用に関する環境省の今後の対応方針について ExT END2005」<sup>3)</sup>を公表し、水生生物の保全に係る水質環境基準の設定を模索中である。

一方、滋賀県では、琵琶湖には固有種だけでも50種を越える多くの水生生物が棲息し、水質保全は特に重要視している。また、琵琶湖はその下流の京阪神に住む1400万人の生活水や企業活動を支えている

\* 機能材料担当

\*\* 株式会社日吉

\*\*\* 滋賀県環境科学研究センター

\*\*\*\* 長浜バイオ大学

ことから環境や水質保全について非常に関心が高く熱心である。

我々は、様々な生体と共生しており、ヒトのみでは生きていくことが不可能である。このような観点から、持続可能な社会を構築していくためには、産業活動による経済発展と環境保全の両立が望まれる。このためにも確実な環境影響評価ができる環境ホルモンの検出評価技術の確立が重要になっている。

これまでの環境ホルモン分析は、エストロゲン関連の一部については機器分析法やイムノアッセイ法等が確立され、環境ホルモンとしての活性が明らかとなった物質のみを対象として分析が可能だった。しかし環境ホルモンは、未知の物質も含まれる可能性が大きいと考えられ、生物学的活性を測ることが可能なバイオアッセイ法による分析が有効である。また、バイオアッセイ法は、包括的な分析が可能のほか、機器分析法よりも迅速、簡便で低コストであり、高感度な分析である利点がある。

環境ホルモン問題で現在もっとも深刻と考えられるものは、性ステロイドホルモンによる調節系の攪乱で、性ステロイドホルモンには、エストロゲンとアンドロ

ゲン、プロゲステンの3種類が知られている。このホルモンは、生命の維持、繁殖にきわめて重要である。

本共同研究グループでは、まず、現在環境ホルモンとして有害性が指摘されているエストロゲンおよびアンドロゲン、プロゲステンの3種類の性ホルモン関連物質を測定できる樹立培養細胞の作成を試みた。各ホルモンは、魚類ではそれぞれ2種類の受容体が存在するため、6種類の受容体を用いて計6種類の細胞の樹立を目指した。

次いで、環境ホルモンが認識できる樹立細胞を用いて、標準物質（既知物質）や自然環境中に存在する環境ホルモンの検出評価が可能であるか検証を進めた。

さらに、樹立細胞の環境ホルモン関連物質の検出濃度は、魚類での作用濃度で算出し  $10^{-9}$ M 以上を目標としたが、実際に環境ホルモンは、生体内で蓄積され影響を及ぼすことから実際の測定では高感度であればあるほどよい。また、分析においては、前処理の簡素化、つまり濃縮等は出来るだけ少なく、あるいは省略が望ましいことから、発光（環境ホルモン量）を計測する計測器等の検討を行い  $10^{-11}$ M 以上の高感度化を試みた。

また、エストロゲン関連以外のホルモン類では、機器分析による測定条件が確立されていないので、本技術開発の精度を上げることから分析条件の確立を行い、バイオアッセイ法で得たデータと機器分析で得られたデータとの整合性を検討して実用化を目指した。

本研究開発グループでは、特に事業化を視野に入れた研究開発に取り組んでいる。そのため、環境ホルモン関連物質を迅速かつ低コストで計測・分析が可能な技術の確立を目指す必要がある。

本報告では、樹立培養細胞を用いた測定において、培養細胞の培養溶液や測定反応試薬等は比較的高価なことから、分析コストを低減することや、操作・処理の低減化等を目的に、環境ホルモン分析の高感度化等に取り組んだ。そのため、発光を計測する計測器等に着目して高感度分析の検討を行い、通常測定に用いるルミノメーターに代わって、これまで導入実績が見られない単一フォトンレベルの測定が可能なCCDカメラ付き光増幅計測装置（フォトンカウンティング装置）を導入して検討した。

一方では、汎用性も考慮した高感度分析も検討するため、ルミノメーターの各メーカーと協議しながら高感度仕様の特別装置を導入しての検討を実施した。

## 2 実験方法

### 2.1 フォトンカウンティング装置の導入による測定

#### 1) 供試培養細胞

本共同研究グループで樹立したプロゲステン関連物質を認識する細胞 [PR $\alpha$ /HEK293] <sup>4)</sup>を用いて、基質に魚類のプロゲステン関連ホルモンである  $17\alpha, 20\beta$ -dihydroxy-4-pregnen-3-one (DHP)を用いた。

なお、PR $\alpha$ /HEK293細胞(以下、PR $\alpha$ と記す)へのDHPの暴露は、図1のとおり行った。

#### 2) 測定法

図1のDHP暴露・培養後の細胞を図2に示すとおりLysis Buffer (Promega)で溶解したものをを用いて行った。

測定試料は、PR $\alpha$ 細胞にDHPを暴露しないもの(-DHP)、暴露したもの(+DHP)、形質転換していないHEK293細胞でDHPを暴露していないもの(-DHP)、暴露したもの(+DHP)、およびコントロールで、測定濃度は、100nM DHP暴露細胞を1/10, 1/50, 1/250, 1/1250, 1/6250, 1/31250で行った。

なお、希釈はBSA含有cell lysis buffer (Promega)を用い、ルシフェラーゼ測定キットはSteady-Glo Luciferase Assay System (Promega)を用いた。

また、ルシフェラーゼの発光強度の測定は、バルトールド社製ルミノメーター[Centro LB960] (以下、ルミノメーター) および図3に示した浜松ホトニクス社製CCDカメラ付き光増幅計測装置[ARGUS-50/VIM] (以下、フォトンカウンティング装置)を用いた。

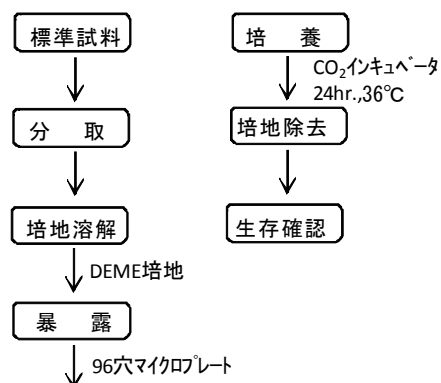


図1 PR $\alpha$ 細胞へのDHPの暴露および培養

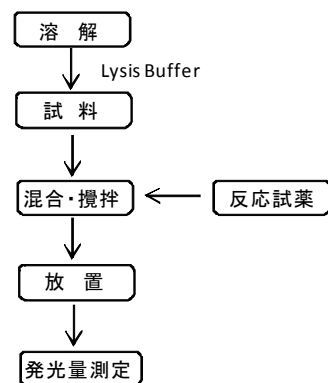


図2 発光量の測定法



図3 フォトンカウンティング装置

## 2.2 フォトンカウンティング装置での用量応答曲線

### 1) 供試培養細胞

本共同研究グループで樹立したプロゲスチン関連物質を認識する細胞 [PR $\alpha$ ] <sup>4)</sup>、アンドロゲン関連物質を認識する細胞 [AR $\alpha$ ] <sup>5)</sup>、エストロゲン関連物質を認識する細胞 [ER $\alpha$ ] を用いた。

培養細胞に曝露する標準ホルモンは、プロゲスチン関連物質として 17 $\alpha$ , 20 $\beta$ -dihydroxy-4-pregnen-3-one (DHP)、エストロゲン関連物質として 17 $\beta$  Estradiol (E2)、アンドロゲン関連物質として 11-Ketotestosterone (11KT)を用いた。

### 2) 測定法

図1の曝露・培養後の細胞を図2示すとおり Lysis Buffer で溶解したものをを用いて行った。ルシフェラーゼ測定キットは、ピッカジーン Meliora Star-LT (東洋インキ)を用いた。

なお、ルシフェラーゼの発光強度の測定は、図3に示す①フォトンカウンティング装置 (浜松フォトニクス) [符号: LM-1]、図4に示す②Centro XS-S LB960 (ベルトールドジャパン 特別改良装置) [符号: LM-2]、③Centro LB960 (ベルトールドジャパン) [符号: LM-3]を用いた。

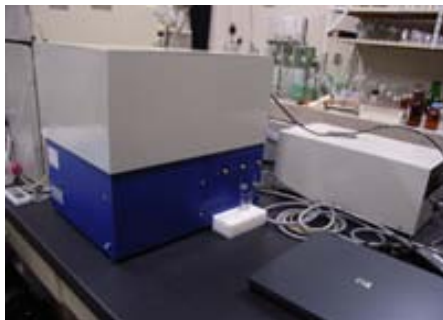


図4 新規高感度ルミノメータ装置

## 3 結果と考察

### 3.1 フォトンカウンティング装置の導入による測定

#### 1) フォトンカウンティング測定での発光強度の安定性

100nM の DHP で曝露した PR $\alpha$  細胞の溶解物を用いて、1/10, 1/50, 1/250, 1/1250, 1/6250, 1/31250 まで希釈して、ルシフェラーゼの発光強度をフォトンカウンティング装置で測定して安定性を検討した。

結果を 20 秒毎の積算のグラフで図5, 図6に示した。測定開始から2分程度までは安定した測定が得られることが判明した。なお2分以降は、活性は徐々に減少が見られた。

#### 2) フォトンカウンティング測定での発光強度の直線性

100nM の DHP で曝露した PR $\alpha$  細胞の溶解物を用いて、1/10, 1/50, 1/250, 1/1250, 1/6250 まで希釈してルシフェラーゼの発光強度をフォトンカウンティング装置で測定したものを図7に示した。その結果、測定は 10<sup>3</sup> 希釈までの測定が可能であり、pM 程度の計測が可能であることを示唆し、従来のルシフェラーゼ発光量を測定する装置に比べ測定感度の上昇や少量サンプルでの測定が実現できると考えられた。

#### 3) フォトンカウンティング測定とルミノメーター測定との発光強度の比較

PR $\alpha$  細胞を用いて、100nM の DHP で曝露した条件と DHP で曝露しない条件、形質転換していない細胞 (HEK 293) で DHP で曝露した条件と、DHP で曝露しない条件での測定結果を表1に示した。

その結果、100nM DHP の曝露では、ルミノメーターとフォトンカウンティングでの測定には検出特性は変わらなかった。また PR $\alpha$  (-DHP) の値の低減ができれば、さらに極低濃度測定が可能と考えられた。また、データを示してないが、測定感度は、2オーダー以上高感度を示し、ダイナミックレンジは3.5倍広がった。フォトンカウンティング装置では、極めて低い値での測定感度に優れていることが判明した。

このことは、測定試料によっては前処理の簡略化を期待している。



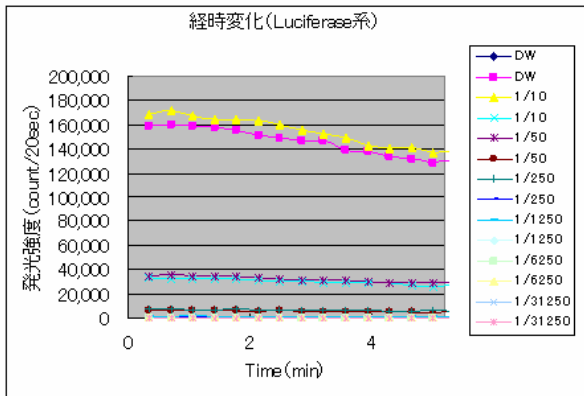


図5 フォトンカウンティング装置での測定の安定性 (1)

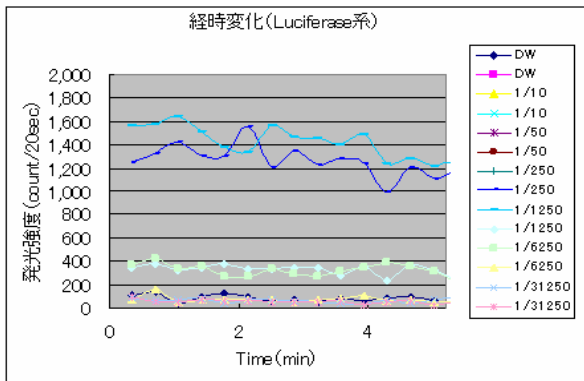


図6 フォトンカウンティング装置での測定の安定性 (2)

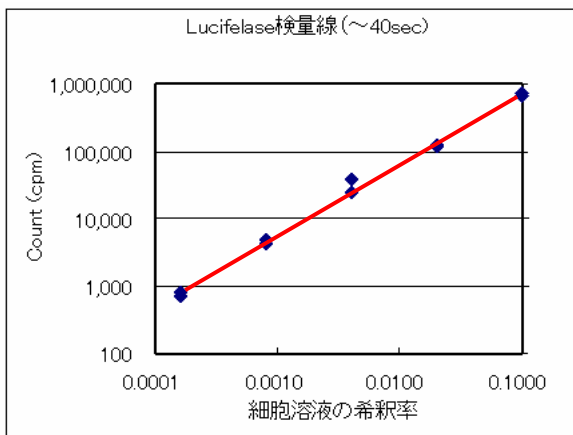


図7 フォトンカウンティング装置での測定の直線性

表1 ルミノメーターとフォトンカウンティング測定の比較

	PR $\alpha$ (-DHP)	PR $\alpha$ (+DHP)	HEK293 (-DHP)	HEK293 (+DHP)
ルミノメーター	319 [ 1]	39,341 [123.3]	218	204
フォトンカウンティング	<u>38,050</u> [ 1]	5,640,104 [148.2]	252	289

### 3.2 フォトンカウンティング装置での用量応答曲線

PR $\alpha$ 細胞を用いて、DHPの暴露によるルシフェラーゼの発光強度の測定を、①フォトンカウンティング装置 (LM-1)、②Centro XS-S LB960 (LM-2)、③Centro LB960 (LM-3)で測定した。LM-1の結果を図8に示した。

装置間の測定 (検出) 特性には大きな違いはなかったが、低濃度域での測定感度には違いがみられ、LM-1とLM-2では $10^{-14}$ Mまで検出が可能だったのに対し、LM-3では $10^{-11}$ Mにとどまり2オーダー以上の測定感度の差を示した。

次に、AR $\alpha$ 細胞を用いて、11KTの暴露によるルシフェラーゼの発光強度の測定を各装置で測定した。LM-1の結果を図9に示した。装置間の測定 (検出) 特性には大きな違いはなかったが、低濃度域での測定感度には違いがあり、LM-1は $10^{-12}$ M、LM-2では $10^{-11}$ Mまで検出が可能だった。LM-3では $10^{-10}$ MにとどまりLM-1とは2オーダー以上の測定感度に差があった。

次に、ER $\alpha$ 細胞を用いて、E2の暴露による各装置で測定した。LM-1の結果を図10に示した。装置間の測定 (検出) 特性には大きな違いはなかったが、低濃度域での測定感度には違いがあり、LM-1は $10^{-12}$ M、LM-2は $10^{-11}$ Mまで検出が可能だったが、LM-3では $10^{-10}$ MにとどまりLM-1とは2オーダー以上の感度に差があった。

以上の結果から、①光増幅測定 (フォトンカウンティング) 装置 ARGUS-50/VIM [LM-1] および ②Centro XS-S LB960 [改良新規購入装置] [LM-2] は、これまで用いてきた装置 ③Centro LB960 [LM-3] に比べ低濃度測定が可能であり高感度の分析が図られた。

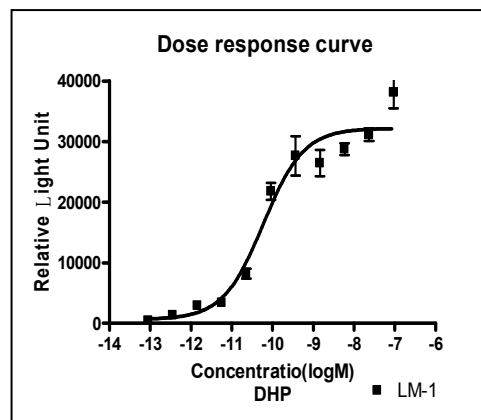


図8 PR $\alpha$ 細胞でのDHPによる用量応答曲線

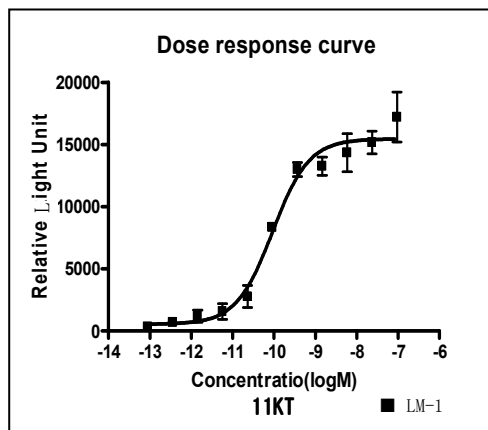


図9 AR $\alpha$ 細胞でのDHPによる用量応答曲線

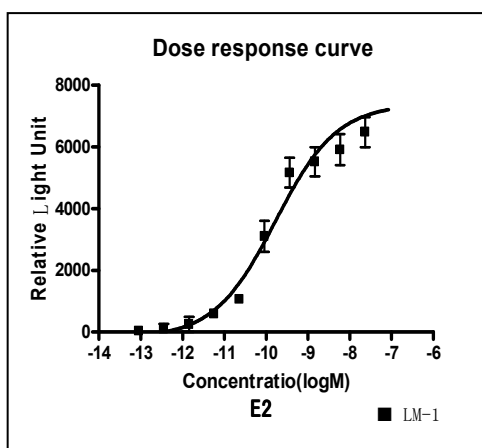


図10 ER $\alpha$ 細胞でのDHPによる用量応答曲線

## 4 まとめ

性ステロイドホルモン系を攪乱する環境ホルモン関連物質を認識してその濃度測定が可能な培養細胞の樹立、事業化に向けて自然環境水での測定、高感度および安定分析、機器分析手法との相関性等の研究開発に取り組んでいる。

本報告では、樹立培養細胞を用いた測定において、培養細胞の培養溶液や測定反応試薬等は比較的高価なので、分析コストを低減することや操作・処理の低減化等を目的に、環境ホルモン分析における高感度化の検討を行った。

そのため、これまで発光を計測する計測器にはルミノメーターを用いてきたが、これに代わり、これまで導入実績が見られない単一フォトンレベルの測定が可能なCCDカメラ付き光増幅計測装置（フォトンカウンティング装置）を導入して検討したところ、どの細胞でも装置間の測定（検出）特性には違いはなかつ

た。また検出感度は、PR $\alpha$ 細胞では $10^{-11}\text{M}$ から $10^{-14}\text{M}$ まで測定感度を上げることが可能となった。また、AR $\alpha$ 細胞では $10^{-10}\text{M}$ から $10^{-13}\text{M}$ へ、ER $\alpha$ 細胞では $10^{-10}\text{M}$ から $10^{-12}\text{M}$ へそれぞれ高感度化がはかられた。

一方、汎用性も考慮した高感度分析を検討するため、ルミノメーターの高感度仕様への改良を行った。フォトマル管の計測部に冷却した窒素ガス雰囲気を持たせること等によりSN比が約10%以上、CV値が約2%以上向上した。実際の培養細胞での測定では、どの細胞も機器間の測定（検出）特性に違いはなかつた。検出感度は、PR $\alpha$ 細胞では $10^{-11}\text{M}$ から $10^{-14}\text{M}$ まで測定感度を上げることが可能となった。また、AR $\alpha$ 細胞、ER $\alpha$ 細胞では $10^{-10}\text{M}$ から $10^{-11}\text{M}$ へそれぞれ高感度化がはかられた。

なお、本研究は、経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業の採択を受け取り組んだものである。

## 謝辞

本事業、研究を実施するにあたり、管理法人としてとりまとめ、ご助言等賜りました財団法人滋賀県産業支援プラザの皆様に謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 社団法人日本水環境学会関西支部編：アプローチ環境ホルモン，技報堂出版株式会社(2003)
- 2) S.Barlow, A. Bergman, R. Kavlock, G. Van Der Kraak. : Global assessment of the State-of-the-science of endocrine disruptors. Geneva World Health Organization.(2002)
- 3) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針について(2005)
- 4) T. Ikeuchi, T. Kobayashi, T. Todo, and Y. Nagahama. Fish Physiol. Biochem. 28, 151 (2003)
- 5) T. Todo, T. Ikeuchi, T. Kobayashi, and Y. Nagahama Biochem. Biophys. Res. Commun., 254, 378-383.(1999)

# 熱電変換材料の高性能化に関する研究（第1報）

安達 智彦\*  
ADACHI Tomohiko

佐々木 宗生\*  
SASAKI Muneo

要旨 アルミニウムをドーブした酸化亜鉛（アルミドーブ酸化亜鉛）は熱電材料として優れた特性を持つ材料として知られている。これまでの研究で、放電プラズマ焼結法により作製したアルミドーブ酸化亜鉛は常圧焼結法で作製したものと物性や結晶相に違いがあることが分かっている。本研究では、新たに、マイクロ波焼結法を採用して焼結体を作製することを試みるとともに、得られた焼結体の焼結挙動について評価を行った。その結果、焼結温度が高温になるほど、またアルミナ添加量が少なくなるほど緻密な焼結体を得られることが分かった。

## 1 はじめに

近年、廃熱を有効利用する目的で、熱電材料による発電（熱電発電）が注目を集めており、実用化に向けて熱心な研究がなされている。しかし現状の熱電発電は効率が低いことが短所であり、発電効率を向上するには熱電材料のさらなる性能向上が不可欠となっている。

アルミニウムをドーブした酸化亜鉛（AZO : Aluminum-doped Zinc Oxide）は、比較的高温域での利用に適した熱電材料として知られている。<sup>1,2)</sup> AZOは優れた熱電材料であるものの、熱伝導率の低減によってさらなる性能向上が可能であり、重要な研究課題となっている。

本研究ではこれまで、焼結方法と焼結条件が AZO の性能にどのような影響を及ぼすかについて検討を行ってきた。<sup>3,4)</sup> その結果、常圧焼結法（PL : Pressure-less Sintering）と放電プラズマ焼結法<sup>5)</sup>（SPS : Spark Plasma Sintering）で作製した AZO では、導電率等の物性に大きな違いがあることが明らかとなった。<sup>4)</sup> さらにこのような違いが生じる原因の一部として、結晶相の違い（スピネル相の生成の有無 : PL 有り、SPS 無し）が大きく関与している可能性が示唆された。

そこで本研究では、新たに、急速加熱が可能なマイクロ波焼結法<sup>6)</sup>（Microwave Sintering）を採用することとした。マイクロ波焼結法は、SPS に匹敵するような 50°C/min を超える加熱速度を実現でき、AZO の短時間焼結が可能となる。この焼結方法と常圧焼結、SPS を比較することで、短時間焼結がスピネル相の生成に及ぼす影響を評価することが可能になる。さらに優れた性能を持つ AZO を製造するのに適した方法についても、知見を得ることが期待される。

本報告ではマイクロ波焼結を用いた焼結体の製造方法と焼結体の焼結挙動について検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 原料粉末および成形体の作製

出発原料として、前もって約 100°C で十分に乾燥した ZnO 粉末（ハクスイテック㈱）および  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末（旭化成㈱）を用いた。それぞれの粉末を  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が全粉末重量に対して 1、2、3、5wt% になるように秤量した後に、エタノールを溶媒としてジルコニアボールにより湿式ボールミル混合を行った。得られたスラリーをエバポレーターにより乾燥した後、乳鉢で粉碎し、100 $\mu$ m のふるいを通した粉末を原料粉末として使用した。

マイクロ波焼結に供する成形体は、得られた原料粉末を金型で一軸加圧成形することで作製した。

### 2.2 マイクロ波焼結体の作製

マイクロ波焼結には、産業技術総合研究所（中部センター）所有の美濃窯業㈱製「マイクロ波帯焼結装置 MW-Master（発振周波数 2.45GHz）」を使用させて頂いた。装置の外観および炉内の模式図は図 1 および図 2 に示す。

マイクロ波焼結は、2.1 で作製した成形体を、大気雰囲気にて 850~1400°C の所定の温度で行った。昇温速度は 50°C/min、冷却は炉冷とし、保持時間は 5min とした。それぞれの焼結体の焼結条件を表 1 にまとめる。なお本研究では、成形体のスムーズな急速加熱を実現するために、サンプル近傍にサンプルを囲むように発熱体（マイクロ波を吸収して発熱）を設置して焼結を行った。

### 2.3 マイクロ波焼結体の評価

作製したマイクロ波焼結体は、目視で焼結による割れ等の有無の確認を行ったのち、さらに目視で色の確認を行った。またマイクロ波焼結体の焼結挙動を評価するために、アルキメデス法による密度測定を行い、相対密度を算出した。

\* 機能材料担当



図1 (上 写真) 使用したマイクロ波帯焼結装置 (MW-Master : 美濃窯業(株)製)

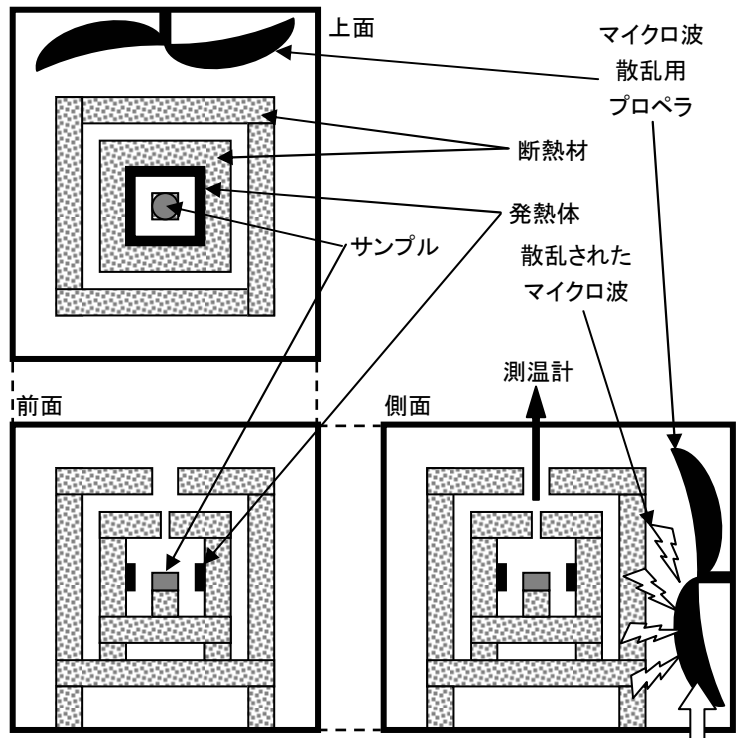


図2 (右 模式図) プロペラ下部のマイクロ波導入口より入ったマイクロ波がプロペラでマイクロ波導入口散乱され、炉内に均一に照射される。発熱体はマイクロ波を吸収して加熱し、近接するサンプルを加熱する。測温方法は放射温度計によりサンプルの表面温度を直接測定する。

表1 作製したマイクロ波焼結体のサンプル名および焼結条件

サンプル名	焼結方法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加 (wt%)	焼結条件		サンプル名	焼結方法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加 (wt%)	焼結条件			
			温度(°C)	時間(分)				温度(°C)	時間(分)		
MW1_85_5	マイクロ波焼結 MW	1	850	5	MW3_90_5	マイクロ波焼結 MW	3	900	5		
MW1_90_5			900		MW3_95_5			950			
MW1_95_5			950		MW3_100_5			1000			
MW1_100_5			1000		MW3_105_5			1050			
MW1_110_5			1100		MW3_110_5			1100			
MW1_120_5			1200		MW3_120_5			1200			
MW1_130_5			1300		MW3_130_5			1300			
MW1_140_5			1400		MW3_140_5			1400			
MW2_85_5		2	5		850		MW5_90_5	5		5	900
MW2_90_5					900		MW5_95_5				950
MW2_95_5					950		MW5_100_5				1000
MW2_100_5					1000		MW5_105_5				1050
MW2_110_5					1100		MW5_110_5				1100
MW2_120_5					1200		MW5_120_5				1200
MW2_130_5					1300		MW5_130_5				1300
MW2_140_5					1400		MW5_140_5				1400

### 3 結果と考察

#### 3.1 マイクロ波焼結

図3にマイクロ波焼結の焼結プログラムの (x 時間 - y 温度) チャートの一例 (MW1\_100\_5) を示す。放射温度計の測定可能範囲が 400°C以上であるために、

プログラム開始から 1min (450°C) まではサンプル温度を正確に把握することはできなかった。しかし 450°C以上の温度範囲については、ほぼ設定温度と測定温度が一致してプログラムが進行しており、このサンプルの場合では設定と測定の温度差は最大 5°C、全てのサンプルでも最大 10°C程度であった。またこの

温度差はプログラムが進行するにつれ減少し、焼結温度（1000℃）では温度差 1℃以内と正確な温度制御が可能であることが分かった。これは、昇温速度 50℃/min であることを考慮すると、かなり良いプログラム追随性が得られることを示している。

加えて、マイクロ波により加熱がごく一部の空間に限られることから、その後のサンプルの冷却が極めて速く、この例では 1000℃から 900℃まで約 1min、800℃まで 2.5min、600℃まで 9min という結果が得られた。

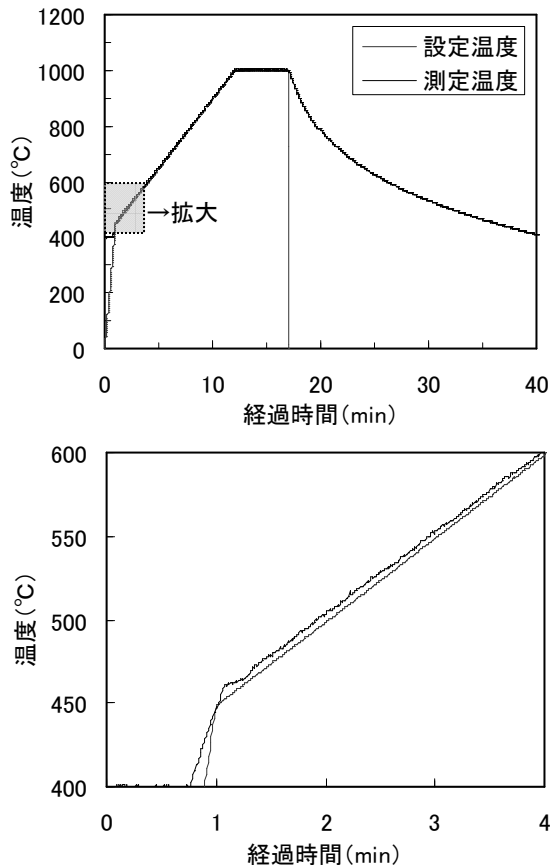


図3 上図：焼結プログラムの(x 時間-y 温度)チャート例(MW1\_100\_5)。下図：上図チャートの初期(網掛部)を拡大したもの。

### 3.2 マイクロ波焼結による緻密化挙動

図4に作製した全てのマイクロ波焼結体の外観を示す。焼結温度が高温になるほど(図中、左→右)、焼結体は「白色」から「クリーム色」、「黄緑」、「緑」、「濃緑」へと変色した。また $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量が減るにつれ(図中、下→上)、変色がより進行することが分かった。

一方、個々のマイクロ波焼結体を見た場合、焼結体の外周部においてより顕著な変色(緑色化)が見られることから、焼結体の外部がより高温な状態となっていたことが推察された。このような焼結の不均一性は、本研究で用いたマイクロ波焼結法が、発熱体を加熱し

てサンプルを加熱していること、かつ発熱体が焼結体を取り囲むように配置されていること、さらに焼結時間が5分間と非常に短くサンプルの均熱化が進捗しにくいことにより生じたと考えられる。

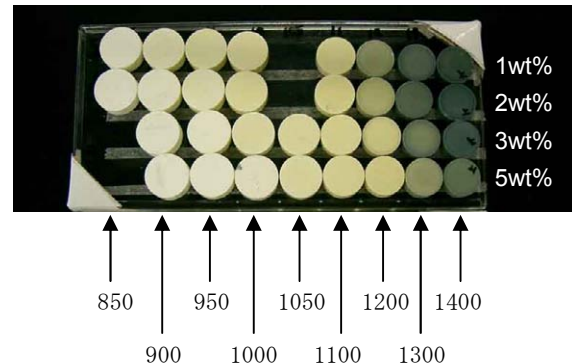


図4 作製したマイクロ波焼結体の焼結条件による色の変化。焼結温度が高温になる、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量が減るにつれて、焼結体の色が濃くなる。

図5に作製した全てのマイクロ波焼結体の相対密度(x 焼結温度-y 相対密度)の測定結果を示す。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量が同じである場合、焼結温度が高くなるにつれ密度が高くなり、高温焼結ほど緻密化が進行していることが分かる。また $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量が増えるにつれ、緻密化するのにより高温が必要となることが明らかとなり、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が焼結を阻害する働きをしていることが分かった。なお、ほぼ緻密な焼結体を作製するには、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加量 1wt%では 1200℃、2 および 3wt%では 1300℃、5wt%では 1400℃が必要なことが分かった。この緻密化温度は常圧焼結の場合とほぼ同じ温度であった。<sup>3)</sup> 一方でそれ以下の温度では常圧焼結(2hrs)の方が相対密度が高く、マイクロ波焼結の相対密度が下回った。これは焼結時間の短さ(5min)が影響していると考えられる。

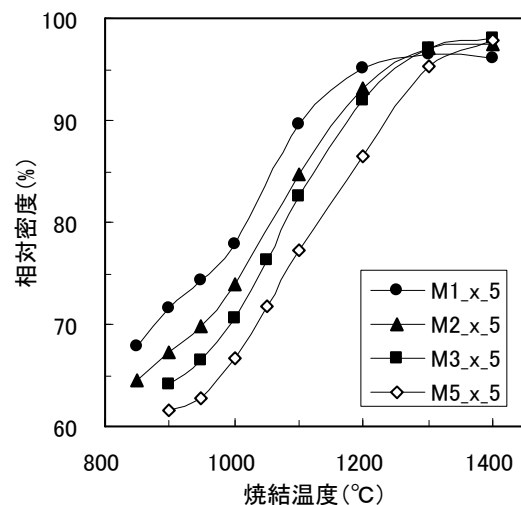


図5 マイクロ波焼結体の緻密化挙動(x 焼結温度-y 相対密度)

## 4 まとめ

本研究では、熱電材料としての利用を目的としてマイクロ波焼結法による AZO 焼結体を作製し、主として焼結挙動について評価・検討を行い、以下の知見を得た。

マイクロ波焼結法では、SPS に匹敵する加熱・冷却速度を実現できることが分かった。短時間焼結では焼結体の粒成長を抑制することができ、同じ密度の常圧焼結体に比べて、特有の物性を持つことが期待される。今後、AZO マイクロ波焼結体の評価を通じて、マイクロ波焼結法の優位性を明らかにする。

### 謝辞

本研究を遂行する上で、産業技術総合研究所（中部センター）先進製造プロセス研究部門 渡利広司先生ならびに安岡正喜先生にマイクロ波焼結法についてご指導を頂き、装置を利用させて頂きました。この場を借りて、両先生と研究室の皆様に謝意を表します。

また、研究の全体的な進行において、東北大学多元物質科学研究所 関野徹先生にご指導を頂きました。関野徹先生ならびに研究室の皆様に謝意を表します。

### 参考文献

- 1) M.Ohtaki, *J.Appl.Phys.* **79**, 1816-18 (1996)
- 2) T.Tsubota, *J.Mater.Chem.*, **7**, 85-90 (1997)
- 3) 安達 智彦ら：滋賀県工業技術総合センター研究報告, **31-34** (2005)
- 4) 安達 智彦ら：滋賀県工業技術総合センター研究報告, **31-34** (2006)
- 5) 三宅 正司ら：セラミックスの高速焼結技術-セラミックス電磁プロセッシング-, (株)TIC (1998)
- 6) 越島 哲夫：マイクロ波加熱技術集成, (株)NTS (1994)

# 軟質生分解性プラスチックの開発

平尾 浩一\*、山中 仁敏\*、那須 喜一\*、相羽 誠一\*\*、中山 敦好\*\*、  
大嶋 真紀\*\*、山本 襄\*\*、上村 明\*\*\*、畑 真一郎\*\*\*

Koichi HIRAO\*, Masatoshi YAMANAKA\*, Yoshikazu NASU\*, Seiichi AIBA\*\*, Atsuyoshi NAKAYAMA\*\*,  
Maki OSHIMA\*\*, Noboru YAMAMOTO\*\*, Akira UEMURA\*\*\*, Shinichiro HATA\*\*\*

要旨 ポリ乳酸 (PLA) とポリカプロラクトンジオール (PCL-diol) を用いて、軟質で弾性のあるポリマーを安価に合成する方法について検討を行った。PLA と PCL-diol を均一な溶融物がえられるまで加熱混練して、PLA-PCL-PLA ブロックポリマーを得た。その反応器へヘキサメチレンジイソシアネートを加えポリマー鎖延長し、マルチブロック PLA-PCL 共重合体を得た。その結果、破断伸びが 500%以上、100%引張り応力 0.7 MPa の軟質で弾性のある生分解性のエラストマーが得られた。また、得られたポリマーを用いて、二軸押出機による押し出し試験を行った結果、液だれすることなく押し出すことができ、実用化へ向けた可能性が見出された。

## 1 はじめに

合成プラスチックは日用品からレジャー品のあらゆる物に使われており、豊かな生活を送るためにはなくてはならない材料となった。その一方、廃棄物処分場の不足問題や、野外に放置されたプラスチックを野鳥や魚などが食べることにより生態系へ影響を及ぼすなどの環境問題が生じている。こうしたことを背景に、生分解性プラスチックが用い始められている。

生分解性プラスチックの用途としては、環境中に放置される可能性のあるもの、コンポスト可能なものと分別が困難であるものなどへの用途が期待されている。また、環境負荷を効果的に下げるためにも、バイオベースの原料を出来るだけ用いることも求められている。

環境中に放置されるものの例としては、農業、土木、水産などに用いる資材やアウトドア用品があるが、アウトドア製品には実に多様な物性を持つプラスチックが用いられている。その中で、ゴム弾性を持つ製品も多いが、現在、市場に出ている生分解性プラスチックはポリ乳酸のような硬質なものが主流であり、ゴムのような弾性を持ち、十分な使用に耐えるものはない。

エラストマーは、軟質のルアーやボールのように単一の材料で使われることもあるが、グリップやパッキンのように硬質のプラスチックと組み合わせて用いられていることも多い。組み合わせて複数の材料が用い

られるとき、一部分のみを生分解性にしても他の部品が非生分解性であれば放置されると環境汚染につながることから、全てを生分解性にする必要がある。製品の一部でエラストマーが用いられているときには、製品全体を生分解性にするためにも、生分解性のエラストマーが求められている。また、大量生産品の場合、エラストマーと硬質のプラスチックは射出成型による二色成形として一体品として作られておりエラストマーも熱可塑性であることが求められる。そこで、熱可塑性の生分解性エラストマーを開発することを試みた。

これまでに開発されている熱可塑性の生分解性エラストマーとして、三菱化学(株)により、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン) (PCL) とポリ乳酸 (PLA) のブロック共重合体が発表されている<sup>1)</sup>。彼らはポリカプロラクトンジオール (PCL-diol) にヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) を反応させたものと、乳酸を直接重縮合させた乳酸オリゴマーを反応させることにより、マルチブロックコポリマーを合成している。この方法では、反応器を2つ用いることや乳酸の縮合を行うために耐酸性の反応器が必要となることから、大量に合成しなければコスト的に困難であると考えられる。

また、D. Cohn らは、PCL-diol にラクチドを反応させて、PLA-PCL-PLA のトリブロック共重合体の合成を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートでこれを連結することによりエラストマーを合成している<sup>2)</sup>。しかし、分子量が 2000 の PCL-diol しか検討しておらず、エラストマーとしては弾性率の高いものしか得られていない。また、ラクチドを用いていることから原料が高くラクチドを大量合成しているメーカーでなければ実用化は困難である。

\* 滋賀県工業技術総合センター 機能材料担当

\*\* 独)産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門

\*\*\* 日光精器株式会社

本研究では、低コストで熱可塑性の生分解性エラストマーを得るために、既存のPLAを原料として合成することを試みた。PLAは、乳酸の環状二量体であるラクチドを経由して合成されているが<sup>3)</sup>、ラクチドは空気中の水分とすぐに反応するなど化学的に不安定であること、PLAを製造しているメーカーがラクチドからPLAを一貫して生産しておりラクチドは市場に大量にでてこないことなどから、大量生産のPLAの価格はラクチドよりもはるかに安くなっている。また、水分を与えて分解しなければ酸を生じないため扱いやすいと考えられる。

PLAは、ラクチドと環鎖平衡にあるため、水酸基をもつ分子と混ぜて昇温すれば、PLAはラクチドへの分解とラクチドの水酸基への開環反応を繰り返し水酸基へポリ乳酸をつなげることができる。そのため、PCL-diolとPLAを混合して昇温することにより、PLA-PCL-PLAトリブロック共重合体を合成することができる。これにHDIを加えればPCLとPLAのブロック共重合体を1つの反応器で合成することが可能となる。

そこで、このように合成したPCLとPLAのブロック共重合体について、組成比、ブロック鎖長の違いによる物性変化を調べ、実用可能な生分解性の熱可塑性エラストマーを得ることについて検討したので報告する。

## 2 実験

### 2.1 試料

ポリ乳酸は三井化学株式会社製のレイシア H-100 を用い、使用前に真空乾燥機で48時間以上40℃、ロータリーポンプによる減圧下で乾燥させた。水酸基価より求めた分子量が530、830、980、2000、3000のポリカプロラクトンジオール及びポリカプロラク톤を主成分とする分子量2000の液状ジオールはそれぞれダイセル化学工業株式会社製のPLACELL205、208、210、220、230、220ALを用いた。また、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)は和光純薬工業社製一級を精製せずに用いた。

### 2.2 合成

500mlの3口のセパラブルフラスコを用いて、窒素フロー下で、機械的にサンプルを攪拌しながら、反応を行った。加熱には、マントルヒーターを用い、温度はフラスコの外側、反応物の上部付近で観測、制御した。はじめに、PCL-diolをフラスコ中で窒素雰囲気下、100℃で1時間加熱を行い乾燥させた。その後、PLAを添加して195℃に昇温し、融解物が均一になるまで攪拌、加熱を続けた。その後、160℃まで降温してからHDIを添加した。HDIの添加量は、PCL-diolの水酸基価から求められる水酸基量とイソシアネート基が等モルとなるように添加した。

### 2.3 測定

#### 2.3.1 SEC測定

分子量測定は、東ソー製HLC-8220GPCにTSKgelSuperHZ2000(排除限界分子量: $1 \times 10^4$ )とTSKgelSuperHZ4000(排除限界分子量: $4 \times 10^5$ )の2つのカラムを直列に用いて行った。分子量は標準のポリスチレンを基準とした。

#### 2.3.2 引張試験

引張試験は株式会社エーアンドディ TENSILON(ORIENTEC RTL-1350A)に100Nのロードセルを用いて行った。試験片は2号1/2ダンベル片の金型の上に樹脂を置き、ホットプレス機で180℃でプレスして作成した。チャック間距離40mm、引張速度10mm/min、標線間距離12mmとして、標線間の距離が24mmとなったときの応力を100%引張り応力、破断時の標線間の距離Lmmのとき、 $(L-12)/12 \times 100$ を破断伸度(%)とした。

## 3 結果と考察

### 3.1 PLA-PCL-PLAトリブロックコポリマーの合成

PCL-diol 61.3gを用いて、窒素雰囲気下、195℃でPLA 38.7gと攪拌した。(CLユニット/LAユニット = 1/1 (mol/mol)) 攪拌時間は、PCL-diolの分子量が530、830、980、2000、3000のとき、それぞれ5、5、5、6、14時間とした。そのときのGPC曲線をFigure 1に示した。また、Figure 2に得られたトリブロックポリマーの分子量について、PCL-diolの分子量による変化を示した。

Figure 1より、PCL-diolの分子量が3000では、14時間反応を行ってもGPCで単一のピークとならず、均質なコポリマーが得られなかったが、分子量が2000以下のときは、対象な1つのピークが観測され均質なコポリマーが得られたと判断した。

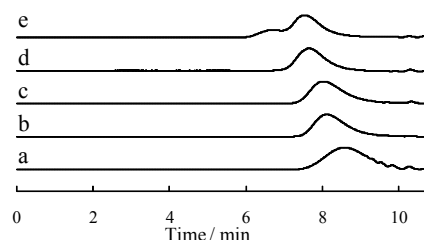


Figure 1 GPC curves of PLA-PCL-PLA triblock copolymers polymerized using various molecular weight PCL-diols. The number average molecular weight of PCL-diols calculated from hydroxyl numbers are a)530, b)830, c)980, d)2000, and e) 3000, respectively.



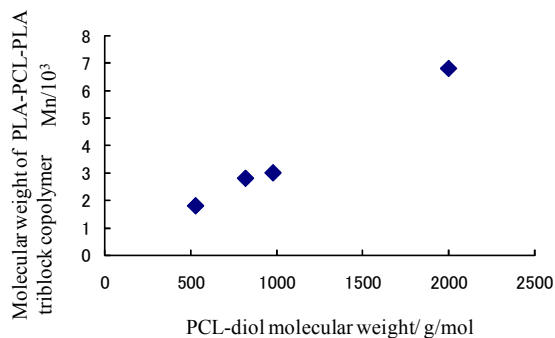


Figure 2 Changes in the molecular weight of PLA-PCL-PLA triblock copolymers as a function of PCL-diol molecular weights.

また、NMR測定によっても、ホモポリマーによるピークが主として観測されていることからPCL部分が解重合されランダムポリマーができるような副反応は起こっておらず、ブロック性の高いコポリマーが得られたと考えられる。また、Figure 2より、PCL-diolの分子量に応じてコポリマーの分子量が増加することを確認できた。

### 3.2 PLA-PCLマルチブロックポリマーの評価

3.1 で得られたコポリマーをヘキサメチレンジイソシアネートと反応させ、得られたマルチブロックポリマーについて、引張試験を行った。重合に用いたPCL-diolの分子量による100%引張応力の変化をFigure 3に示した。PCL-diolの分子量に応じて、100%引張応力が低下し、分子量が530のPCL-diolを用いたときには、100%引張り応力を0.5MPaまで下げることができ、柔軟な材料が得られた。

一方、破断伸度については、分子量530のPCL-diolを用いたときは200%程度であったが、その他のサンプルについて500%以上の伸度が観測された。

次に、分子量820のPCL-diolを用いてPCL-diolとPLAの組成比を変化させて、トリブロックポリマーを合成してからマルチブロックポリマーの合成を行った。そのときの100%引張り応力の変化をFigure 4に示した。CL成分の比率が増えるにつれて100%引張り応力は低下し、CL/LA = 1のとき100%引張り応力は

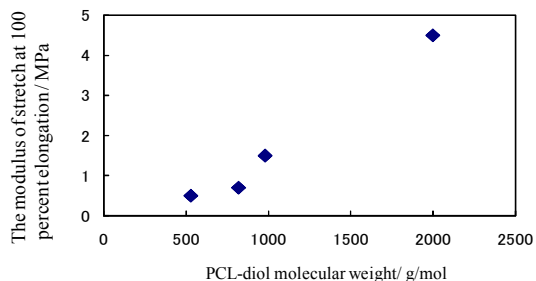


Figure 3 The modulus of stretch at 100 percent elongation for PCL-PLA multiblockcopolymers as a function of PCL-diol molecular weights

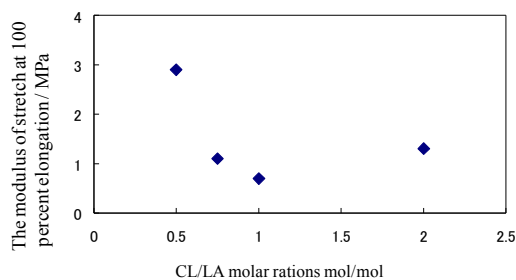


Figure 4 The modulus of stretch at 100 percent elongation for PCL-PLA multiblockcopolymers as a function of CL/LA molar ratios. PCL-diol with Mn 830 was used.

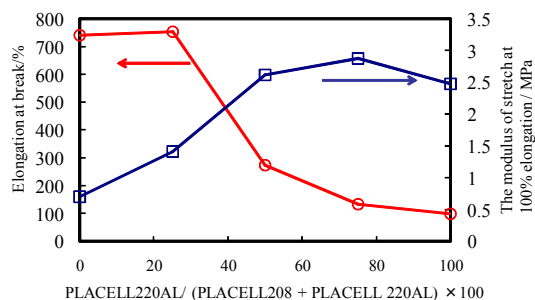


Figure 5 Effects of liquid type PCL-diol ratio on the elongation at break (left axis) and on the modulus of stretch at 100% elongation(right axis). PLACELL 220AL(liquid type Mn=2000) and PLACELL 208(noermal type Mn=830) were used for PCL-diol. CL/LA were fixed at 1.

0.7MPa となった。また、破断伸度も500%以上であった。しかし、CL/LA = 2までCL成分を増やすと100%引張り応力は大きくなることが分かった。

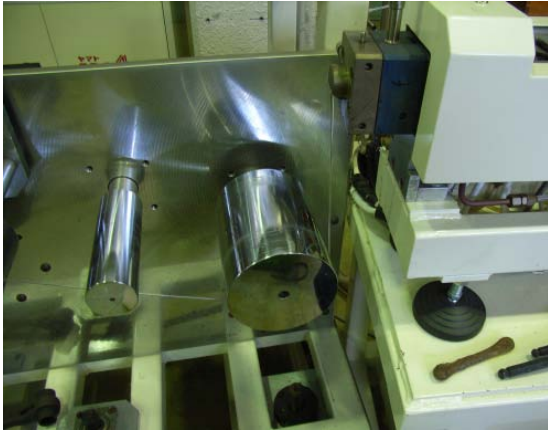
さらなる軟質化を目指し、PCLを基本構造とした共重合体の分子量2000の液状ジオールである、PLACELL220ALと分子量820のPCL-diolをブレンドして用い、同様にマルチブロックコポリマーを合成し、100%引張応力と破断伸度を測定した。その結果をFigure 5に示した。液状の原料を用いたにも関わらず、軟質化は達成されなかった。

これより、PCL、PLAマルチブロックコポリマーは、ブロック鎖長を短くするほど軟質であり。また、カプロラクトン、ポリ乳酸のそれぞれのブロック長として、同程度の実数となるときに最も軟質であると考えられる。

### 3.3 成形性

得られたマルチブロックコポリマーの成形性を調べるために、分子量830のPCL-diol 38.7gとPLA 61.3g (CL/LA = 1)により合成したマルチブロックコポリマーを二軸押出機により押出を行い成形性の確認を行った。

写真は、二軸押出機の口がねから出てきたエラストマーを巻き取っているところである。成形性についても問題はなく今後実用化へとつなげていきたいと考えている。



#### 参考文献

1. 日本特許公報 特許第 3477824 号
2. D.Cohn et. al. *Biomaterials* 26(2005) 2297-2305
3. 野田昌樹 島津評論 56(1999) 83-86

#### 4 まとめ

今回の研究により、以下の結果が得られた。

- 1) 末端が水酸基のポリカプロラクトンジオールとポリ乳酸を加熱混合することにより、ポリ乳酸-ポリカプロラクトン-ポリ乳酸のトリブロックポリマーが得られた。
- 2) 1) で得られたトリブロック共重合体をヘキサメチレンジイソシアネートにより鎖長延長することによりマルチブロックコポリマーを合成した。
- 3) 2) により合成したマルチブロックコポリマーについて、ポリ乳酸成分とカプロラクトン成分のモノマー単位のモル比が 1/1 のとき、ブロック鎖長が短くなるにつれて 100%引張り応力が低下した。
- 4) 分子量 830 のポリカプロラクトンジオールを用いて乳酸成分とカプロラクトン成分の比率のことなるマルチブロックコポリマーを合成した。その結果、モノマー単位のモル比が 1/1 近くで 100%引張り応力が最も低くなった。モノマー単位のモル比が 1/1 のとき、破断伸度が 500%以上で 100%引張り応力が 0.7 MPa のエラストマーが得られた。
- 5) 分子量 830 の PCL-diol とポリ乳酸を用い、モノマー単位のモル比 1/1 の組成で合成したマルチブロックコポリマーは二軸押出機により液だれなく適度な粘度で押出された。成型性も良好であると考えられ、今後実用化へ向けて検討を進める予定である。

成型性に関する研究結果は、(独) 科学技術振興機構「平成 19 年度可能性試験」より委託された「環境調和型材料の開発」による成果である。

# 超臨界流体による廃棄資源の有用化合物への変換

上田中 隆志\*  
Takashi Kamitanaka

**要旨** 高温・超臨界流体中におけるセルロースの分解反応について検討を行った。超臨界メタノール、エタノールおよび2-プロパノールにおける反応について検討を行ったところ、すべての溶媒において水の添加により、セルロースの分解速度が上昇した。さらに、実生活で用いられている綿繊維の分解を試みたところ、同様に分解反応が速やかに進行した。

## 1 はじめに

近年、環境に配慮した反応手法の開発に関する研究が盛んに行なわれている<sup>1)</sup>。これらのなかには、環境に負荷を与える重金属、酸塩基を用いることなく効率的に反応が進行する例が報告されている。超臨界流体<sup>2)</sup>を用いる方法もそのひとつで、従来法では触媒や酸塩基を用いていた反応が、無触媒で進行することが報告されている。近年、注目されているものに、超臨界二酸化炭素、超臨界水および超臨界アルコールがある。以下にそれぞれの利用例を簡単に紹介する。

- ・ 超臨界二酸化炭素  
二酸化炭素は常温近傍で超臨界流体になるため、揮発性有機溶媒の代替として用いることができる。その結果、VOCの発生が抑制できる。また、二酸化炭素そのものを固定化することで、医薬中間体などの有用化合物の合成についても検討されている<sup>3)</sup>。
- ・ 超臨界水  
臨界温度・圧力が高く、非常に過酷な条件である。このため、PCBやダイオキシン類の完全分解に用いることができる<sup>4)</sup>。さらに、超臨界水は酸性度が高いため、酸触媒を加えることなく進行する酸触媒反応が報告されている<sup>5)</sup>。
- ・ 超臨界アルコール  
ポリエステルに代表される縮合系樹脂のモノマーへの加溶媒分解<sup>6)</sup>、および、架橋ポリオレフィンの脱架橋<sup>7)</sup>ができるため、樹脂のリサイクルに用いることができる。また、有機合成に用いることも検討されている。無触媒条件で反応が進行するものが多く、還元反応<sup>8)</sup>、C-C結合形成反応<sup>9)</sup>、メチル化<sup>10)</sup>などが報告されている。

化石燃料の枯渇が深刻な問題となっており、これまで化石燃料に頼ってきた化学製品を天然物由来のもので代替しようとする試みが行われている。セルロースは植物が生産する重要な天然由来化合物のひとつであり、石油の代替資源となる可能性を秘めている。近年、超臨界流体によるセルロースの加水分解反応についても検討が行われている。高い酸性度を持つ亜臨界水または超臨界水によりセルロースを加水分解することでグルコースが得られることが報告されている<sup>11)</sup>。また、さらに脱水反応が進行して、医薬の原料として利用できるフルフラールやレボグルコサン(1,6-無水グルコース)が得られることも知られている<sup>12)</sup>。この結果は、超臨界流体を用いることにより、豊富に存在する天然資源を付加価値の高い化合物へ転換できることを示している。

筆者はこれまでに、超臨界流体により廃棄資源から有用化合物を得ることを目的として、超臨界アルコールによる微結晶セルロースの反応について検討を行った。より分解効率の高い反応条件について検討したところ、反応系に水を添加することで分解の効率が向上することがわかった。今回は綿繊維の分解について検討を行ったので報告する。

## 2 実験操作

### 2.1 試薬

試薬は市販品を精製することなく用いた。

綿糸は市販のタコ糸を用いた。セルロースはメルク社製 Cellulose<sup>®</sup> Avicel<sup>®</sup> (微結晶 粒径 20~100 μm) を乾燥機で乾燥後、デシケーター内で保管したものをを用いた。アルコールは市販のものを精製することなく用いた。水は蒸留水を用いた。

### 2.2 反応装置

反応は SUS316 製バッチ式反応容器 (容量 50 ml ; オーエムラボテック製) を用いた。この容器の出口に圧力計、安全弁およびバルブを装備した。このバルブに配管を接続することで、容器内部の空気を不活性ガ

\*機能材料担当

スに置換できるようにした。パッキンには反応容器と同一素材である SUS316 を用いた。昇温にはバンドヒーターを用いた。

### 2.3 反応および評価

あらかじめの乾燥機（110 °C）で乾燥した微結晶セルロースまたは綿糸を秤量した。この試料および所定量の溶媒を加え、反応容器を封した。容器内の空気を二酸化炭素ガスにて置換したのち、バンドヒーターにて昇温した。なお、300 °C まで昇温するのに約 20 分を要する。所定時間を経過した時点で、ヒーターの電源を切り、空冷により反応容器を冷却することで、反応を停止させた。室温付近に冷却後、反応容器の内容物を取り出し、固形成分および液体成分をメンブランフィルター（PTFE 製、孔径 0.2 μm）で分離した。固形成分を乾燥機で乾燥した後秤量した。

## 3 結果と考察

これまでに、超臨界アルコールのセルロースの分解において、水を添加すると分解が速やかに進行することが分かっている。図 1 にメタノール、エタノールおよび 2 - プロパノール中におけるセルロースの分解反応において、水の添加割合と反応後の残渣量の関係を示す。

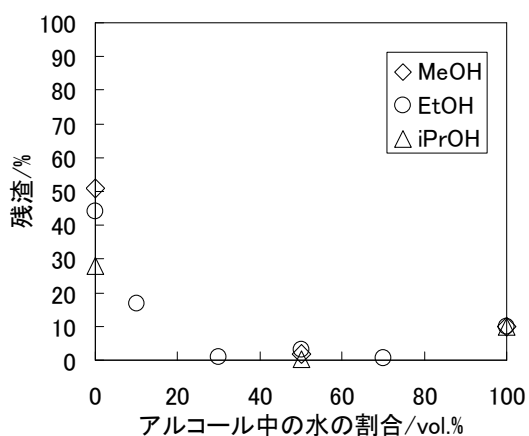


図 1 アルコール/水混合溶媒によるセルロースの分解反応における水の割合と残渣量の関係（セルロース 0.10 g, 混合溶媒量 20 mL, 反応温度 300°C, 反応時間 1 時間）

メタノール、エタノールおよび、2 - プロパノールともに、水の添加割合が上昇すると残渣の量が減少することが分かる。すなわち、水の添加により分解が促進されたことになる。水の割合が 50% であると、反応が十分に進行する。そこで、2 - プロパノール/水の割合 50:50 での、綿糸の分解を試みた。図 2 に綿糸の分解における残渣量の経時変化を示す。また、図 3 に反応前のサンプルの様子を示す。

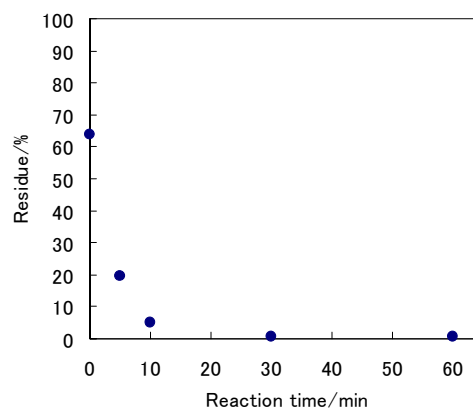


図 2 綿糸の分解挙動（2 - プロパノール/水 = 50:50 20 mL, 300°C, 綿糸 0.5 g）



図 3 反応前の綿糸



図 4 昇温後すぐ冷却サンプル（反応時間：0 h）

図 2 より、時間の経過とともに綿糸の分解が進行することがわかる。さらに、反応時間 10 分で大部分は分解されることがわかる。このことより、綿糸も比較的速やかに分解されることがわかった。なお、反応時間 0 においても（昇温直後に冷却）重量が減少しているが、これは昇温時に反応が進行むためと考えられる。このときのサンプルの様子を図 4 に示す。綿糸の形状は保持しているものの、脆く容易に切断される状態であった。

次に、溶媒量を半分にして（20 mL→10 mL）同様の反応を試みた。その結果、反応時間 1 時間においても 30%の残渣が確認された。このときに残渣は黒色の

炭状であり、炭化したものと考えられる (図5)。



図5 溶媒量 10 mL で反応後(1 時間)のサンプル

本反応は溶媒がセルロースのエーテル結合を攻撃し、切断することにより進行すると考えている。溶媒量が十分な場合 (20 mL) には、この攻撃が容易に進行すると考えられる。しかし、溶媒量が減少すると (10 mL) この攻撃が遅くなり、炭化が優位に進行したと考えられる。一般に、セルロースなど脱酸素条件では蒸焼き状態になり炭化が進行する。このため、炭化を抑制し、分解反応を優位に進行させるためには、十分な分解速度が必要であることがいえる。すなわち、溶媒密度がより高いほうが本分解反応にとって有利と考えられる。

#### 4 まとめ・展望

超臨界アルコールによるセルロースの分解反応において、水を添加することで分解反応が促進された。同条件で綿糸を処理した場合にも、処理時間 10 分と短時間でほとんど分解することができた。

近年、超臨界アルコール - 水は本報にて報告した分解だけでなく、有機合成への利用も検討されており、実際に高収率で生成物が得られる反応も報告されている<sup>13)</sup>。しかし、その報告例は未だ少なく、この後、超臨界アルコール/水の反応系は、今後、さらに様々な分野において発展するものと考えている。

#### 参考文献

- 1) 御園生, 村橋編, グリーンケミストリー — 持続的社会的なための化学, 講談社サイエンティフィック (2001) .
- 2) (a) 超臨界流体に関する書籍: 佐古猛編, 超臨界流体 — 環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開 —, アグネ承風社 (2001); (b) 佐古, 岡島著, 超臨界流体のはなし, 日刊工業新聞社(2006).
- 3) T. Matsuda, Y. Ohashi, T. Harada, R. Yanagihara, T. Nagasawa, K. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2001**, 2194-2195.

- 4) S. H. Lee, K. C. Park, T. Mahiko, K. Sekizawa, Y. Izumizaki, H. Tomiyasu, *J. Supercrit. Fluids*, **2006**, *39*, 54-62.
- 5) Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1908-1918.
- 6) M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, B. J. McCoy, *AIChE J.*, **2002**, *48*, 136-144.
- 7) 後藤, 山崎, 菅田, 岡島, 岩本, 柿崎, 大竹, 佐古, *化学工学論文集*, **2005**, *31*, 411-416.
- 8) T. Kamitanaka, T. Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 1429-1434.
- 9) T. Kamitanaka, T. Hikida, S. Hayashi, N. Kishida, T. Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 8460-8463.
- 10) Y. Takebayashi, Y. Morita, H. Sakai, M. Abe, S. Yoda, T. Furuya, T. Sugeta, K. Otake, *Chem. Commun.*, **2005**, 3965-3967.
- 11) S. Saka, T. Ueno, *Cellulose*, **1999**, *6*, 177.
- 12) T. Adschiri, S. Hirose, R. Malaluan, K. Arai, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1993**, *26*, 676.
- 13) J. Fraga-Dubreuil, G. Comak, A. W. Taylor, M. Poliakkoff, *Green. Chem.*, **2007**, *9*, 1067-1072.

# 都市環境対応陶器製品の開発研究

## 機能性陶建材の開発

福村 哲\*  
Satoshi Fukumura

伊藤公一\*  
Kouichi Ito

西尾隆臣\*  
Takatomi Nishio

高畑宏亮\*  
HiroakiTakahata

大谷哲也\*  
Tetsuya Otani

川澄一司\*  
Kazushi Kawasumi

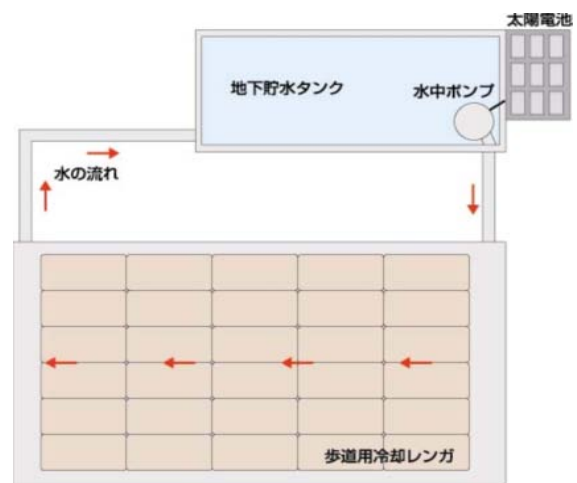
宮本ルリ子\*\*  
Ruriko Miyamoto

**要旨** 平成 17 年度から都市緑化を課題に開発を行ってきた研究をさらに進めて、やきものの持つ特性に新たな機能を付加した機能性陶建材の研究を行い、2010 年に都市環境市場 1 兆 5 千億円といわれる巨大市場への新規参入を目指し都市環境対応陶器製品の開発を行った。19 年度では研究の中間発表として「信楽土まつり」の開催に合わせて、関係業界及び一般に向けて研究成果の展示発表を行った

### 1 まえがき

近年、地球規模で環境が悪化しており、特に都市圏ではヒートアイランド現象が大きな社会問題となっている。こうしたヒートアイランド現象の緩和策として注目されているのが環境対応の製品であり、これまでに都市緑化資材をはじめとして大きな市場を創出して来ている。本研究ではこれまでの緑化対応の製品開発とは異なるアプローチから平成 19 年度と 20 年度の 2 年間、都市環境対応の研究開発に新たに取り組んだ。研究の内容は、陶器の持つ素材感や耐候性・耐水性等の特性を生かすとともに、新たな機能として陶器単体に冷却効果・断熱効果・赤外線反射効果を持たせた機能性陶建材の開発を行った。また、心地よい空間を演出できる陶器製品の開発も併せて行った。

粒度や粘土量の調整を行うことにより水を吸い上げる量のコントロールが出来るようにした。また、レンガの表面積が広がる加飾を施すことにより水の蒸散量も増やせる工夫を行った。



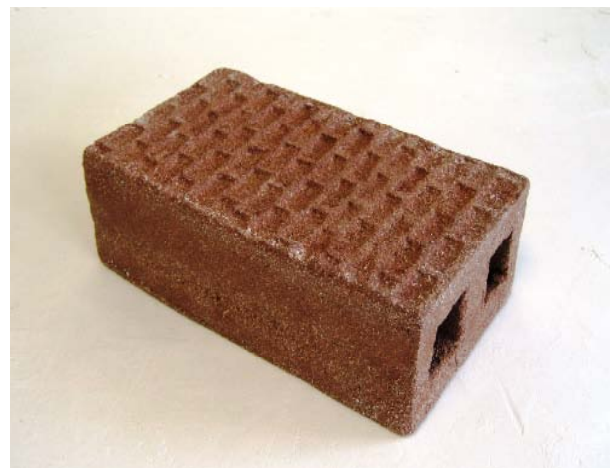
### 2 素材・技術・試作品の開発

#### 2.1 『歩道用冷却レンガ』

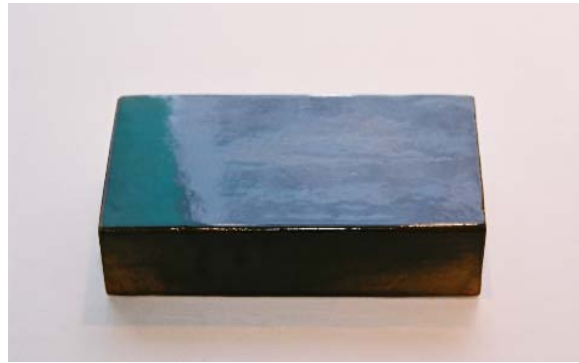
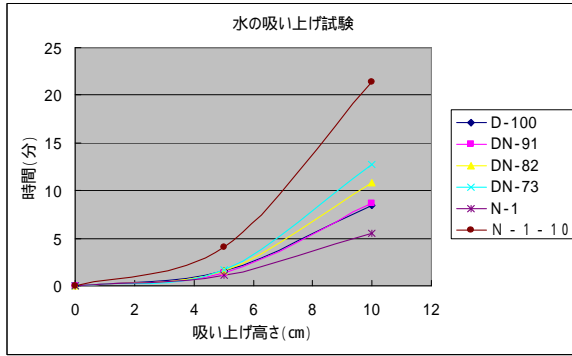
東京都の道路面積は約 9,700 万平方メートルにもなります。この道路の表面は夏場に 60℃以上になり、都市加熱の大きな要因となっています。そこで歩道を冷却出来るレンガの開発を行った。夏場熱くなる道路を冷やすため、国土交通省では雨水を吸収させ、蒸散による冷却効果がより長く持続する歩道用資材についてフィールド試験を行っている。その冷却効果は長いもので 5 日間であった。試験場が開発を進めている歩道用冷却システムは、貯水した雨水をソーラーエネルギーにより循環する方式で、より長期間の冷却効果が期待されます。主原料には利用が少なくなっている県産の長石を用い、

\* 陶磁器デザイン担当

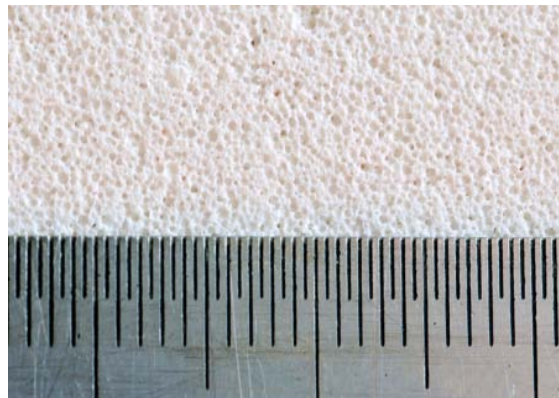
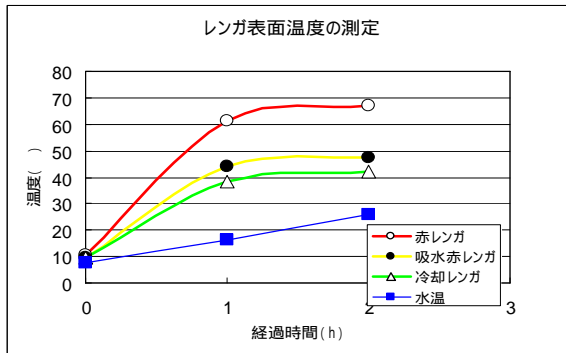
\*\* デザイン開発業務嘱託



・吸い上げ試験



・表面温度の測定



2.2 『軽量断熱タイル』

外装用の建材には木、土、セラミック、樹脂、金属、コンクリートなど様々な素材がある。それぞれに一長一短はあるが、やきもののタイル等はその耐火性、耐候性、意匠性の高さから高級建材として扱われてきました。しかし重いことや材料、工賃が高いことに加え、後発のALCや樹脂製のサイディングボード等に押されているのが現状である。そこで、やきもののタイルの装飾性や耐候性を活かしたまま軽量化を図り、断熱性、遮音性を高めた製品の開発に取り組んだ。

この素材の比重は従来のタイルの約四分の一です。熱伝導率は従来品に比べ十分の一以下であり、ALCと比べても二分の一以下になった。(表1参照)そして、容易にノコギリで切断したり、ドリルで穴をあけることも出来ます。また、地域産原料であるアブライトを主原料に使っています。

タイルを軽量多孔質素材にするため、泥に泡を混入して成形しています。通常こうした方法では収縮が大きくなるのですが、泡が潰れないように適度な粘性を持たせることと、アルミナセメントによる硬化調整で乾燥時の収縮を抑え、さらにドロマイトを添加することで焼成時の収縮を抑えました。また、施釉面は同質素材による化粧で目止めを行っています。

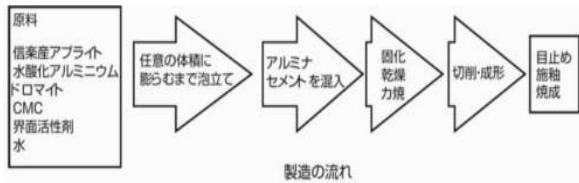
断面の拡大



(表1)

試料名	熱伝導率 (W/m・k)
コンクリート	1.60
ALC	0.17
陶器製タイル (素地面)	0.90
軽量断熱タイル (素地面)	0.078
発泡ポリエチレン	0.035

吸水率(%)	156
かさ比重	0.52
見かけ気孔率(%)	80.8
熱伝導率	0.078

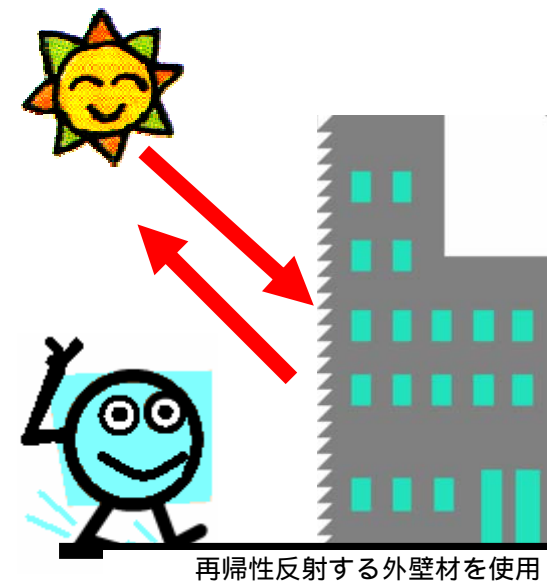
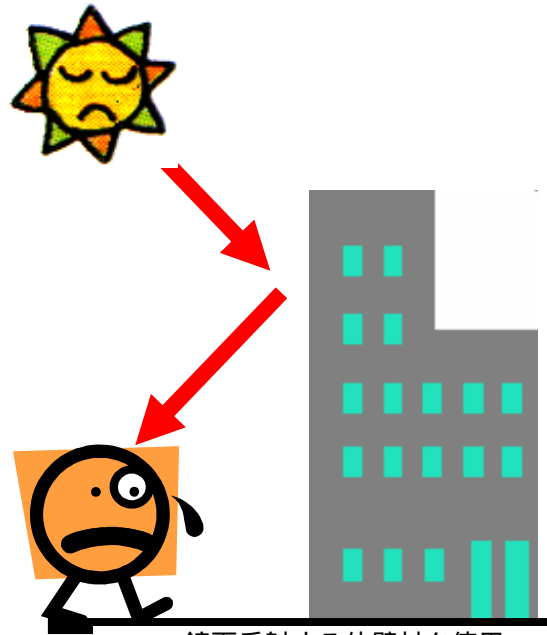
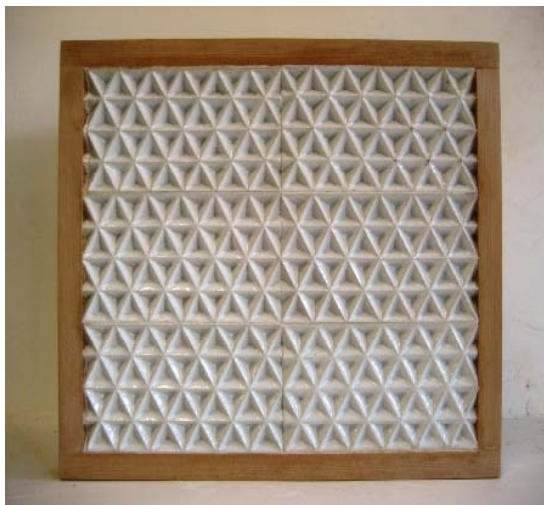


### 2.3 『赤外線反射タイル』

太陽が放射する赤外線を建物の外装材が吸収すると室温が上昇します。夏期には室温を下げるためにエアコンが多用されており、電力の大量消費の要因となっています。そこで80%以上の赤外線を反射する釉薬を外壁タイル用に調合した。しかし、ガラス質の釉面から鏡面反射する外壁材は赤外線を地表へと照り返すこととなります。地上の歩行者を暑さから守るため、太陽から放射された赤外線を元の方向へと反射させるため、再帰性反射の表面形状にしました。

赤外線の反射材料としては、試験場が保有する数多くの釉薬試験片の赤外線反射特性を測定し、最も良好な釉調合を求めました。また、さまざまな入射角の赤外線を再帰性反射させるため、タイルの表面にコーナーキューブと呼ばれる合わせ鏡状の凹凸を設けた。

半乾式プレス法および排泥鑄込み法により、タイルの表面にコーナーキューブを形成しています。



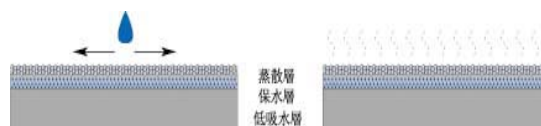
### 2.4 『壁面用冷却タイル(特許出願中)』

ヒートアイランド現象の大きな要因として、建物の屋上や壁面の蓄熱が問題になっています。屋上については緑化面積が増えている現状にあるが、壁面緑化については技術的に難しく、また植物へのメンテナンスが必要であるということであまり進んでいない状況にある。そこで、ビル壁面に雨水の蒸散作用が発生する素材を使い、その気化熱によって周辺温度を低下させる壁面タイルの開発を行った。

タイルの構造は蒸散層、保水層、低吸水性層の三層構造になっています。蒸散層は濡れ性、浸透性に優れ、水を表面で気化させるため冷却効果がある。また、保水層は骨材の粒度や焼失材を調整することで吸水性が

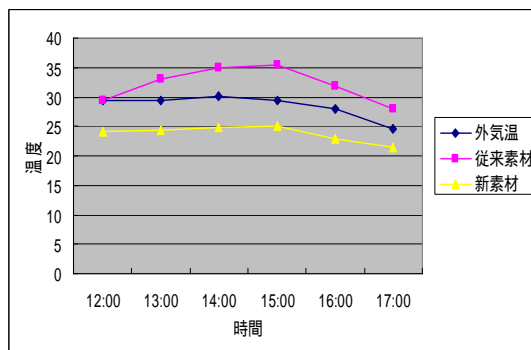


高く、冷却効果の持続時間を長くしています。さらに低吸水層は建物内部への水の浸透を防ぐことと、従来タイルと同等の強度を持たせています。

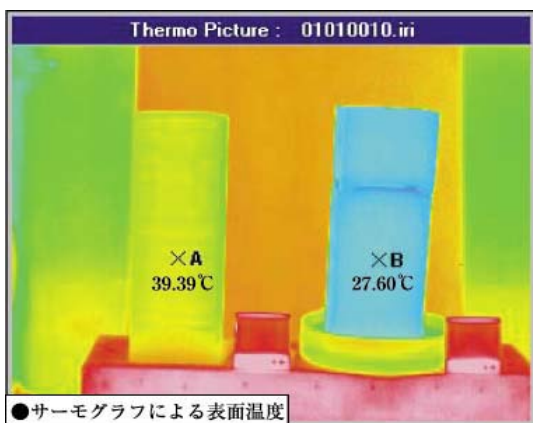


タイルの断面

冷却効果の持続時間



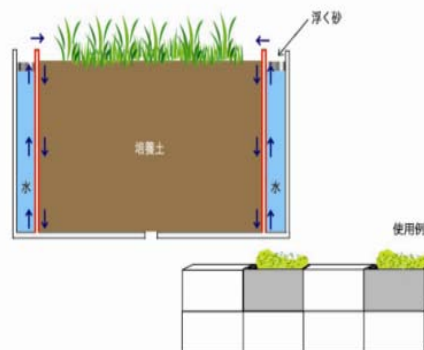
表面温度の比較



### 2.5 『水やり軽減ブロック形植栽容器』

都市の居住スペースは限られています。個人でもベランダ、庭、壁面など小スペースを利用して緑のある環境づくりが出来、夏場に植物への水やりの回数が増え、その煩わしさから植物を枯らしてしまうことのないように、水やりの手間が大幅に軽減される植栽容器の開発を行った。この容器の構造は、市販のブロックと同サイズとし、住宅の外構材としても使えるモジュールにしています。両側に仕切りを入れ、その外側に水を溜め仕切り板の表面に多孔質の吸水層を施しています。この多孔質層の毛細管現象により水を鉢の上部より用土に供給する仕組みになっています。

市販されている植木鉢のほとんどは円形で、多くのムダなスペースが出来てしまうため、狭い場所にも置きやすく、壁面や造園にも応用しやすいデザインとしました。また、成形では既存の大型タイルをカットしてそれぞれのパーツを耐熱性無機接着剤により焼き付けています。





## 2.6 『エクステリア用照明具』

日本の都市は欧米や中国の都市と比較して雨量が多く、アーケードや建物に庇を設け、内と外の中間に位置する独特な建築空間を持っています。

そこで、自然と人との共生を感じさせる中間的な空間で光を演出する道具として、雨風、日照に強い素材である陶器とガラスを使った照明器具を提案しました。

透光部に廃ガラスの粉碎物を主な原料とすることでエコロジーにも配慮しています。ガラス粒は大きさを調整し、これを型に詰め、窯の中で熔着させています。意図するテクスチャー、寸法精度を得るためには粒度や焼成温度、離型材などがポイントとなります。

このガラスには微細な空隙があり、これは光源の熱を逃がす通気孔ともなります。また、ベースになるガラスの中に別のガラスを象嵌することも可能です。



## 2.7 『ソーラー植栽照明具』

夏期には厳しい暑さになる都市環境のもとでは、ますます潤いや癒しを感じられる製品が求められています。そこでビルやマンションのアプローチ、また一般住宅の庭で用いる陶製の照明具の開発を行いました。夜間の足元を明るく照らす庭園灯としての機能を持たせるとともに、都市の無機質な空間に陶器と植栽のグリーンによる潤いと癒しの効果をもたせました。

光源に使用しているLEDは従来の白熱灯等に比べ消費電力がわずかで、耐久年数が非常に長いことから

さまざまな分野に導入されています。また、太陽電池を利用した発電システムも地球環境の問題から注目されています。この陶製照明具はソーラー発電システムを組み込んで昼間に電力を蓄え、日没後5～6時間点灯する機能を持っています。またLEDによる照明は発熱量がわずかで、植物を痛めることが少ない優しい光源です。玄関やマンションのベランダなど日中に太陽光があたる場所ならどこでも緑を楽しむことができます。



## 3 展示発表

研究成果を関係業界及び一般に対して展示発表を行った。

- ・タイトル：『都市環境対応陶器製品の開発』  
～機能性陶建材の開発～
- ・会期：平成19年10月6日～11月4日
- ・会場：滋賀県立陶芸の森 信楽産業展示館
- ・主催：滋賀県工業技術総合センター信楽窯業技術試験場
- ・入場者：17,800人

### 展示風景



# 資源生産性向上型低温焼成素地の研究

## 廃ガラスを利用した低温焼結素地

黄瀬 栄藏\*  
KISE Eizo

**要旨** 省エネ、省資源、環境配慮はすべての産業に共通なテーマであり、燃料費や原材料の高騰もあり、陶磁器産業においてもその重要性は日々強まっている。そこで、燃料費を2割削減を目標に、低温（1100℃）で焼成できる素地の開発を行った。昨年度にガラス粉末を主原料とした素地の物性を研究し、ほぼ目標とする焼成温度や物性値が達成できた。本年度は素地コスト削減のために、廃ガラスを主原料にした素地について基礎研究と試作を行った。

### 1 はじめに

大量生産、大量消費による高度経済成長はすでに過去のものになり、21世紀は環境の世紀である。地球温暖化防止を目的に、温暖化ガス削減目標も義務化されている。一方で、原油価格を含め、原材料全般の高騰により、化石燃料を使用する陶磁器産業の経営は一層厳しい状態にある。

このようなことから、「資源生産性向上」という視点をテーマに挙げた。資源生産性を向上させるためには、生産に占める天然資源投入量を減らす必要がある。その方法として、低温焼成ということに着眼した。現状の焼成温度の1250℃から1100℃に下げることができれば、燃料消費量を20%下げることが試算できている。ただし、既存の信楽焼坏土のままでは、土器、素焼きという状態で実用的な強度は得られない。

そこで、低温で熔融するガラスを素地に含有させるということにした。ガラス粉末は750℃で熔融し、これが長石の1150℃に比べ、400℃も低い。

前報<sup>1)</sup>では、このガラス粉を使用し、長石粉末や水ひ粘土を組み合わせることで、表1に示す当初の目標値は達成できた。

表1 低温焼成素地の目標物性値

	既存信楽焼坏土	新素地
焼成温度	1250℃	1100℃
吸水率	2~6%	3%以下
曲げ強さ	約20MPa	30MPa以上
全収縮率	11~15%	11~15%

本年度は前報で使用したガラス粉（板ガラス）の市販品が高価な点、さらには廃ガラス（色つきビンガラス）のほうが資源生産性の面で有利であることから廃ガラスを中心とした調査を行った。

\*信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

### 2 実験方法

#### 2.1 使用原料と調合割合

廃ガラスについては光コンテック（株）から提供いただいた3mmアンダーのものを用いた。これは滋賀県内の市町村から出された廃棄物で、色つきビンガラスを粗砕したものである。

板ガラスとビンガラスはいずれもNa<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系ガラスであるが、板ガラスはMgOを数パーセント含む点の特徴である。

今回は粉碎前の粗粒を多くもの（以下、廃ガラス（粗））とポットミルで微粉碎したもの（以下、廃ガラス（細））を用いた。なお、前者の粒度分布について試験フルイによる測定結果を図1に示す。後者については、島津製作所製レーザー回折式粒度装置SALD-3000で測定の結果、50%径が14.0μmであった。

他の原料としては、愛知県産の本山木節粘土（水ひ物）、信楽産のアプライト粉末（以下、信楽長石）、信楽陶器工業協同組合製ロット土粉末（以下大物土乾粉）を用いた。

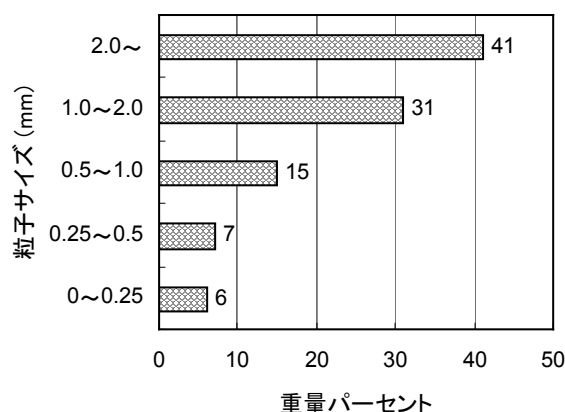


図1 廃ガラス3mmアンダーの粒度分布

調合割合については、表 2 に示す。

表 2 調合割合 (wt%)

調合番号	A	B	C	D
廃ガラス (細)	60	46	40	40
廃ガラス (粗)	-	23	-	20
本山木節粘土	-	-	40	40
信楽長石	-	-	20	-
大物土乾粉	40	31	-	-

## 2.2 試験体の作製方法と焼成方法

調合については、各原料を表 2 に割合の秤量し、万能混合攪拌機で十分に乾式混合後、加水して練り土状に加工した。

物性試験用試験体はその練り土を 30x100mm の金型に 100 g 充填し、油圧プレスで成形した。なお、型の上下には離型を容易に行うために薄い不織布を咬ませている。

成形試験については、石膏型を用いた機械ろくろと手ろくろ成形による植木鉢を試作により行った。

焼成については 10kw の電気炉を用い、室温から目的温度の 200℃手前までを 100℃/h、そこから目的温度までを 50℃/時間で昇温し、30 分保持した後、自然冷却させた。

## 2.3 物性試験方法

収縮率については、乾燥収縮率、焼成収縮率、全収縮率、いずれも試験体の長さ方向の外寸を測定することにより求めた。

かさ比重については水中重量法、吸水率について 3 時間煮沸法を用いた。

曲げ強さについては、島津製作所製オートグラフ A G-1 を用いて、スパン 40mm、クロスヘッドスピード 1mm/min の条件で測定した。

# 3 結果と考察

## 3.1 乾燥収縮率、焼成収縮率、全収縮率の変化

乾燥収縮率の結果を表 3 に、焼成収縮率の変化については図 2 に示す。

表 3 乾燥収縮率 (%)

調合番号	A	B	C	D
	4.7	3.1	4.0	3.3

乾燥収縮率は、ガラス粉の粗粒を使用した調合とそうでないものの 2 つのグループに分かれた。やはり、粗粒骨材の利用は、乾燥収縮率低下に大きく貢献する。

焼成収縮率は、A と B、C と D がそれぞれ似た傾向を示している。前者は 4%前後、後者は 8%前後と意外にその差は大きい。これは使用した粘性原料に含有する粘土量に起因するものと思われる。大物土乾粉が粘土量約 40%に対し、本山木節粘土は約 80%である。

全収縮率については乾燥収縮率と焼成収縮率から推定できるが、C>D>A>B の順になった。値としては、6~12%の範囲である。

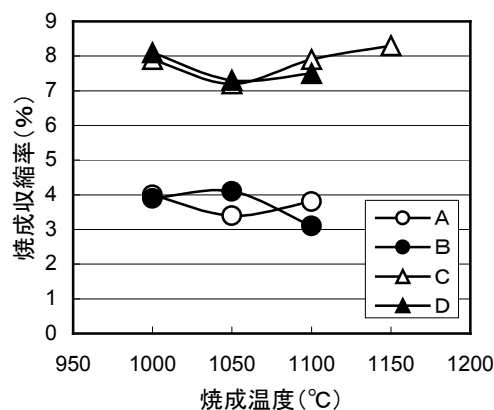


図 2 焼成収縮率

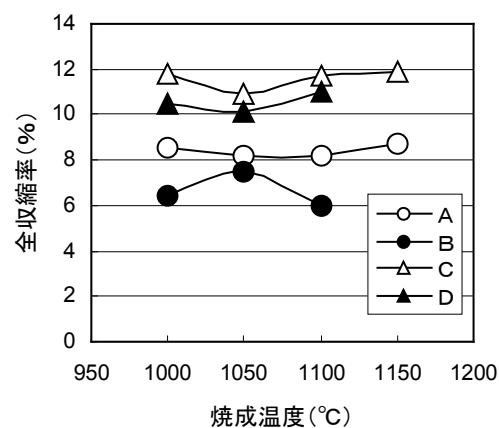


図 3 全収縮率

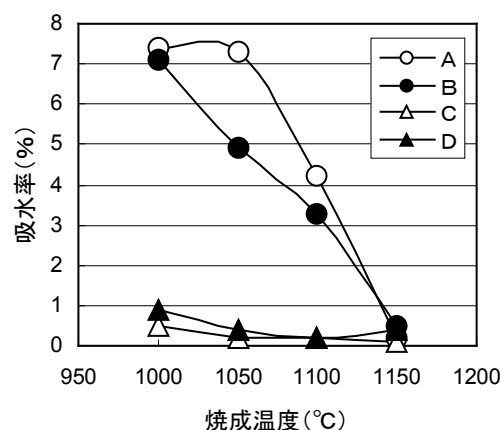


図 4 吸水率

## 3.2 吸水率とかさ比重の変化

吸水率の測定結果を図 4、かさ比重を図 5 に示す。吸水率は、焼成収縮率と同じグループに分かれた。大物土乾粉については粒度分布データを省略したが、低

温焼結を阻害する比較的粗い（0.1～0.7mm）石英粒が存在するため、ガラスが完全にマトリックスになるまでは多く空隙が存在しているものと思われる。

かさ比重についても、大物土乾粉と本山木節粘土を利用したグループに分かれた。前者は 2.0～2.1、後者は約 2.3 であり、明らかに差がある。大物土乾粉を利用した場合には吸水率がなくなった状態では、水が入りしない閉気孔が多いのだと推察される。

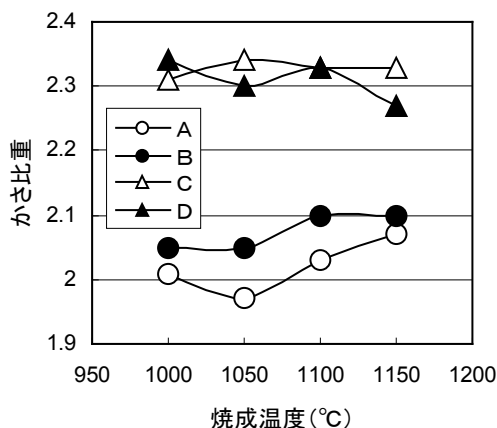


図5 かさ比重

### 3.3 曲げ強さ

曲げ強さについての測定結果は図6に示す。今回は調合Cのみが40MPa以上の値は示し、他は20MPaになった。曲げ強さを低下させる要因としては、素地内部の気孔やクラック、不均質による応力などが考えられる。調合Cについては、使用原料すべてが微細な粉末であり、かつ均質に焼結したため、前述の要因が現れなかったようである。

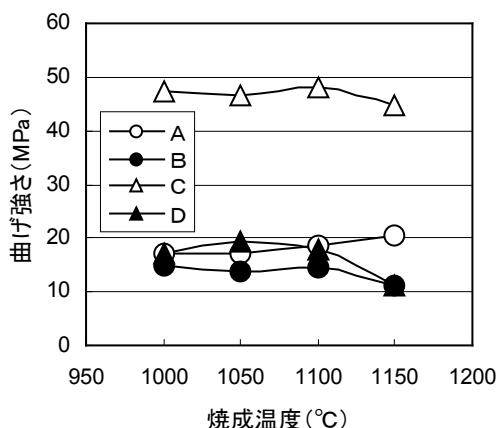


図6 曲げ強さ

### 3.4 成形試験（機械ろくろ、手ろくろ）

テストした調合について、機械ろくろを用いて成形した。いずれの調合でも小型の植木鉢については、問題なく成形できた。しかし、ガラスの粗粒を含む調合では石膏型に接する面は平滑であるが、内部の内ご

面は粗粒子が引きずられて荒れた状態になった。

また、手ろくろではこのようなガラスの粗粒を含む素地は手が痛くて成形できないので、ガラスの微粒子主体の素地で成形し、ガラスの粗粒については成形後に素地に埋め込んだ。試作した植木鉢に図7に示す。



図7 試作した植木鉢

## 4 まとめ

従来、陶磁器の素地は石英—長石—粘土の3成分で捉えられていたが、この媒溶剤として長石成分を750°C付近で熔けるガラスに置き換えると焼結温度を大幅に低下できることがわかった。

なお、1100°C焼成で十分な強度を持つ素地を目標として試験を進めてきたが、1000°Cでも可能な調合も見出された。

ガラス粗粒を素地に直接混合するのは実際的ではないが、粗粒については素地表面にうまく埋め込むなどと意匠的にももしろいものができる。

釉薬については、低火度になると利用できる原料の限定されるが、ガラス粉末主体にすれば、透明釉は容易に作製できる。今回は低温焼成用の一般的な伝統釉薬について十分テストができなかった。既存の焼き物と同じ素材感を求めるというニーズもあるので、金属酸化物を用いた色釉薬については今後の課題としたい。

いずれにしても、廃棄物利用、低温焼成といった環境負荷の少ない陶器は商品イメージがよく、新しい信楽焼のブランドとして関係企業と連携しながら、広く市場に浸透するような商品や用途の開発を目指したい。

### 参考文献

- 1) 黄瀬栄蔵：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 55-56 (2006)

# 光触媒コーティングセラミックフィルター のVOCガスの分解性能評価について

中島 孝\*  
Takashi Nakajima

**要旨** 光触媒材料を利用した臭いや揮発性有機化合物（以下、VOC）の分解除去を目的にした多くの製品が開発されているが、大気環境保全や住環境改善などの幅広い観点から、さらにその分解浄化機能を利用した製品開発や機能向上が望まれている。

本研究では、オイルミスト除去用に開発したセラミックフィルターに光触媒材料をコーティングしたものについて、VOCガス分解処理装置などの用途を考慮し、流通式反応容器によるVOCガスの分解性能評価を行った。

## 1 まえがき

現在までに、光触媒材料を利用した臭いや揮発性有機化合物（以下、VOC）の分解除去を目的にした空気清浄機や壁紙、置物など、多くの製品が開発されているが、大気環境保全や住環境改善などの幅広い観点から、さらに光触媒材料のメーカーでは高性能化が行われているとともに、その分解浄化機能を利用した製品開発や機能向上が望まれている。

本研究では、オイルミスト除去用に開発したセラミックフィルターに光触媒材料をコーティングしたものについて、VOCガス分解処理装置などの用途を考慮し、流通式反応容器を使用し、VOCガスとしてトルエンとアセトアルデヒドの分解性能評価を行った。また、本報告については、平成19年度経済産業省地域資源活用型研究開発事業「信楽焼の生産技術によるVOC除去用セラミックフィルターの開発」の中のVOC除去性能の評価技術に関する研究で検討した内容から一部を示すものである。

## 2 実験

### 2.1 試料作成

光触媒材料をコーティングする基材として、図1に示す三喜ゴム株式会社製のオイルミスト除去用セラミックフィルターと同質の灰長石-アルミナ質のセラミックフィルターで、大きさが5×5×1cm、重量が約2.3g、セル数（1インチ当りの孔数）が8セルと13セルの2種類のものを使用した。

次に光触媒のコーティング方法は平成17年度の研

究で行った条件と同様に、A社の光触媒用二酸化チタン粉末：2部、光触媒用二酸化チタンゾル溶液：10部、水：90部（重量比）を希釈混合したスラリーに浸漬し、簡易遠心処理、110℃約1時間乾燥を2回繰り返す、小型電気炉にて650℃（RT～600℃：6h、600℃：15min保持）で焼成した。このときコーティングされた二酸化チタンの量は、基材フィルターに対し約1%であった。

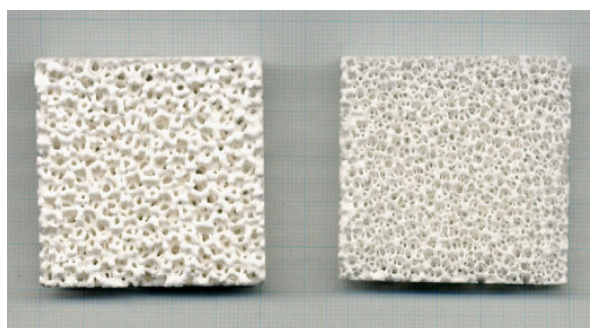


図1 基材のセラミックフィルター

（左：8セル、右：13セル）

### 2.2 VOC分解性能評価

VOCガス分解処理装置などの比較的高濃度のVOCの分解処理用途を考慮し、8セルと13セルの各試料2個または4個を図2に示す流通型反応容器（JISR1701-1 準拠：ファインセラミックス-光触媒材料の空気浄化性能試験方法-第1部：窒素酸化物の除去性能、本体：アクリル製、照射部分：珪酸ガラス製）にセットし、図3の概略構成図に示すように、エアポンプによる大気（室温：18～23℃、相対湿度：40～50%）をトルエンおよびアセトアルデヒドの試薬にバブリングさせることで約1000ppmC（メタン換算濃度）

\* 信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

\*\*

の濃度に調整したVOCガスを 1L/min で流通し、紫外線照射によるVOCの濃度変化を測定した。VOCの濃度測定には、日本サーモ製 Model51C-HT (校正ガス：メタンガス (802ppm) ) を使用した。また、トルエン 1000ppmC は 143ppm で、アセトアルデヒドは 500ppm に理論換算できる。



図2 流通型反応容器

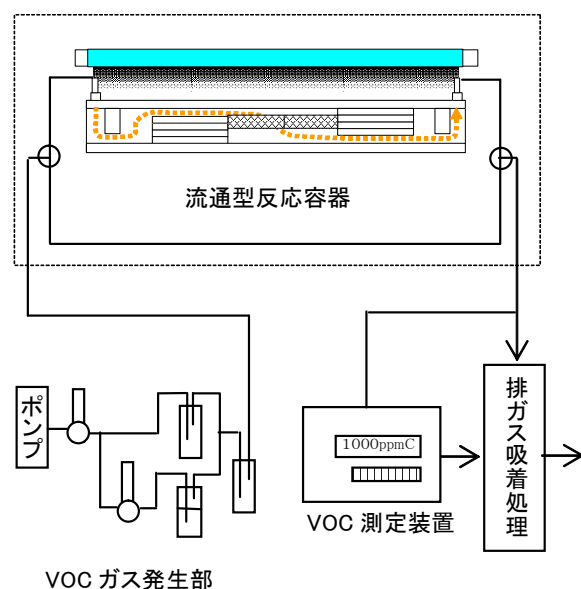


図3 評価装置の概略図

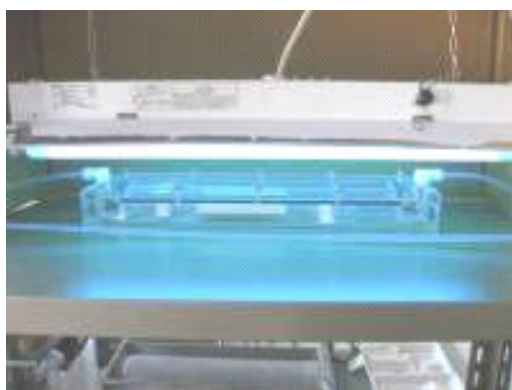
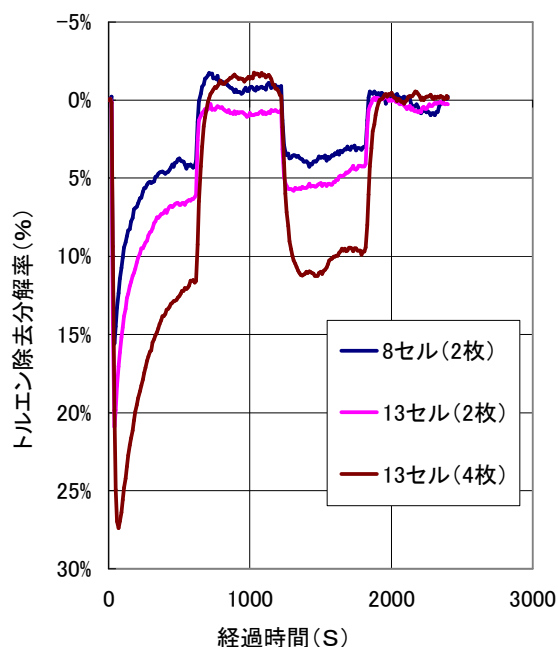


図4 紫外線照射状態

紫外線照射に使用した光源は、図4に示すような状態で反射板にアルミ箔を張りケミカルランプ (捕虫灯：ナショナル FL20S・BL・K) 2本使用した。これは使用光源として、比較的手に入れやすく、価格がブラックライトより約1/3以下、蛍光灯の約2倍程度で安価であり、十分な紫外線強度も得られることから使用した。紫外線強度は、紫外線強度計 (トプコンテクノハウス社製 UVR-2、UD-36 : 310~400nm) により、試料表面で  $40\text{W}/\text{cm}^2$  になるように光源の高さを調節した。JIS R1701-1 では  $10\text{W}/\text{cm}^2$  であるが、ここではVOCガス分解処理装置の中で使われる条件で、比較的紫外線強度の強い条件で使用することを想定して決めた。また、試料の前処理として、約24時間以上  $10\text{W}/\text{cm}^2$  の紫外線を照射した。

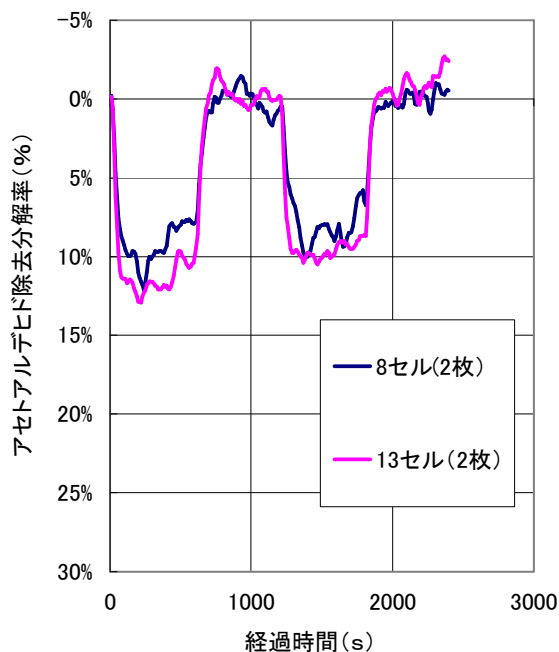
### 2.3 測定評価結果

光触媒材料をコーティングしたセラミックフィルター、8セルと13セルの各2枚 ( $50\text{cm}^2$ ) と13セルの4枚 ( $100\text{cm}^2$ ) の試料について、上記の条件においてVOCガスを流通し、ランプを10分間隔でON-OFFさせたときのトルエンとアセトアルデヒドの除去分解率の変化のグラフを図5、6に示す。(ただし、本測定データについては、VOCガスの発生条件の安定性が不十分なことから、紫外線照射0秒と2100秒において直線を取り補正を行ったものである。)



VOCガス流通条件: 1000ppmC、1L/min  
 紫外線照射時間 : 10分ON→10分OFF→10分ON→OFF  
 傾き補正基準 : 0s-2100s値でベースライン直線補正

図5 トルエンの除去分解率の変化



VOCガス流通条件: 1000ppmC、1L/min  
 紫外線照射時間 : 10分ON→10分OFF→10分ON→OFF  
 傾き補正基準 : 0s-2100s 値でベースライン直線補正

図6 アセトアルデヒドの除去分解率の変化

図5のトルエンの除去分解率のグラフより、本条件では、セル数や試料数により異なるが、最初の一時的に高い分解性能(約15~25%以上)を示すが、その後、徐々に低下(約3~10%)した。つまり、約30~250ppmCのトルエンを分解する性能を示す可能性があることが分かり、図6のアセトアルデヒドについては約8~13%の分解性能から約80~130ppmCを分解することが分かる。

セル数の違いによる各VOCガスの除去分解率を比較すると8セルよりも13セルの方がトルエンガスの場合で1.4~1.6倍程度、アセトアルデヒドでは1.1~1.3倍程度の高い値を示した。試料の枚数を2倍にし、紫外線照射面積を2倍することにより、約2倍の分解率になり、面積に比例して分解量が多くなることが分かる。トルエンとアセトアルデヒドの分解率を見るとトルエンの方がアセトアルデヒドよりも約半分近く分解率が低く、分解しにくいことが分かる。

また、トルエンおよびアセトアルデヒドのいずれの結果においても、徐々に分解性能が低下していることが分かる。特にトルエンの方については、最初の一時的に高い分解性能を示すが、その後徐々に低下した。試験後の試料表面を観察すると薄く黄ばんだようになっていたことから、分解中間物質が表面に蓄積し、分解性能を低下させたものと考えられる。しかし、再度紫外線を室内(大気)で約24時間照射すると、外観上および性能はほぼ初期状態に戻った。

### 3 まとめ

VOCガス分解処理装置などに使用する光触媒素材の評価技術としては、今回の方法では一定の試料の比較評価および設計性能評価は可能であると考えられる。しかし、安定した評価測定用のVOCガスの発生させることが課題であり、改良が必要である。

また、今後はさら光触媒の種類やコーティング方法や条件を検討し、より高性能なVOC分解能を持つセラミックフィルターの開発を進める予定である。

### 参考文献

- 1) 中島孝ほか：滋賀県工業技術センター研究報告(2005)
- 2) 中島孝ほか：滋賀県工業技術センター研究報告(2005)



# 炭化繊維を利用した多孔質軽量陶器の試験

## 基本的物性について

川澄一司\*

KAWASUMI Kazushi

**要旨** 炭素繊維の製造時に発生する耐炭化繊維の不良品を陶土に添加し、焼成後の試験体の基本的な物性を測定した。その結果、見かけ気孔率が 40%、かさ比重が 1.5 程度の多孔質軽量陶器が得られた。また繊維の添加により収縮率が低く、乾燥時に歪や亀裂が発生しにくい素地が得られた。しかし比表面積が大きく気体透過性が高い材料を作成することはできなかった。

## 1 試験の背景

炭素繊維はポリアクリルニトリルを原料とする PAN 系とピッチを原料とするピッチ系に大別され、PAN 系炭素繊維が生産量の大半を占めている。PAN 系炭素繊維はアクリル系繊維を大気中において 200~300°C で加熱し耐炭化する工程と、耐炭化された繊維を不活性気体中において 1000°C 以上で炭素化あるいは黒鉛化する工程により製造される。耐炭化はアクリル系繊維に含まれるニトリル基を熱的に安定な分子鎖に変える反応である。わかりやすく言えば、燃えないように焼く技術であるが、この工程では非常に多くの不良品が発生するため、不良品の有効利用が課題となっている。耐炭化繊維は炭素化あるいは黒鉛化された繊維と比較すると密度が低く比表面積が大きい傾向にある。したがって耐炭化繊維を添加した多孔質陶器には吸着性が発現する可能性がある。また炭化繊維の消失法による多孔質陶器の作成も可能である。本試験においては陶土に耐炭化繊維の不良品を添加し、その焼成体の基本的な物性を測定した。

## 2 原料と試料の作成

### 2.1 耐炭化繊維の不良品

試験片の作成に用いた耐炭化繊維の不良品は、直径 10 $\mu$ m 長さ 2mm の短繊維と、直径 10 $\mu$ m 長さ 5mm の短繊維である。繊維の熱重量変化<sup>i</sup>を窒素ガス雰囲気中において測定したところ、700°C において重量は半減した。炭化はしているものの、耐炭化が不十分な原料である可能性がある。(以下、耐炭化繊維の不良品を「炭化繊維」と略す)

### 2.2 陶土

試験片の作成に使用した陶土の平均的な組成は、Table 1<sup>ii</sup>の通りである。また粒度<sup>iii</sup>のメディアン径は、7.28 $\mu$ m、モード径は 23.20 $\mu$ m である。

Table 1 Chemical composition of clay

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	IgLoss
70.42	0.32	19.93	0.50	0.14	0.18	1.57	0.79	6.14

### 2.3 試料の作成

陶土の乾燥粉末 100 に対し、炭化繊維の短繊維を外割で 0 から 15 重量%の範囲で添加した。繊維の分散性は比較的良好であった。若干量の水を添加し試験体を直径 44mm の金型により半乾式プレス成形した。乾燥後、試験体をヤシガラ活性炭に埋めた状態で電気炉<sup>iv</sup>により 1 時間に 200°C の速さで還元焼成した。焼成温度は 700°C と 1250°C であり、最高温度を 30 分間保持した。700°C の焼成は炭化繊維をある程度残すことにより比表面積が大きい吸着材を開発することを目的とし、1250°C の焼成は炭化繊維を消失させ気液透過性を有する材料を開発することを目的とした。

## 3 評価試験

### 3.1 吸水率

炭化繊維の添加率と吸水率はほぼ正比例の関係となる。繊維長による吸水率の差は顕著ではない。

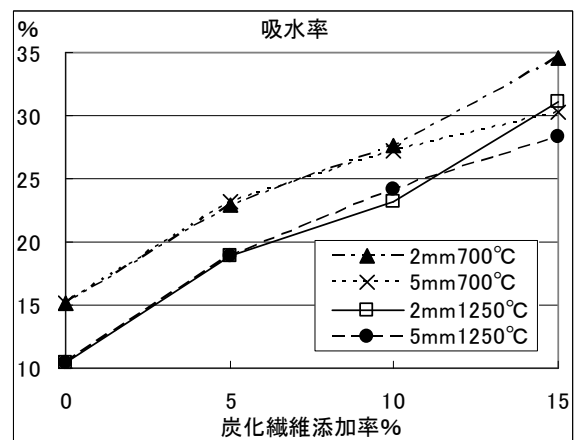


Fig. 2 Water absorption

\*信楽窯業技術試験場

### 3.2 見かけ気孔率

見かけ気孔率は吸水率とほぼ同様の傾向を示す。15%の炭化繊維を添加し 1250°Cで焼成すると 40%以上の見かけ気孔率を得ることができる。

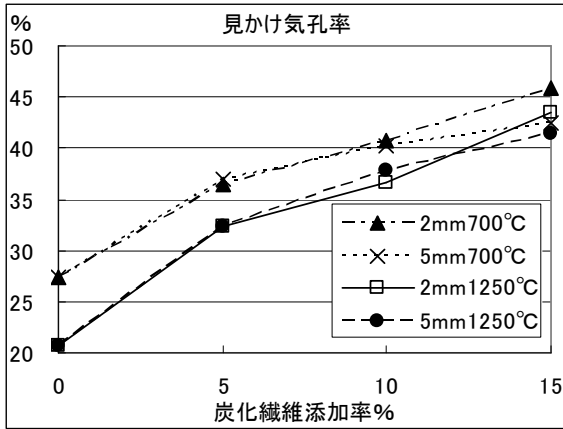


Fig. 3 Apparent porosity

### 3.3 見かけ比重

見かけ比重は炭化繊維の添加率が 5%程度で高くなり、さらに添加率を増加すると低くなる傾向にある。

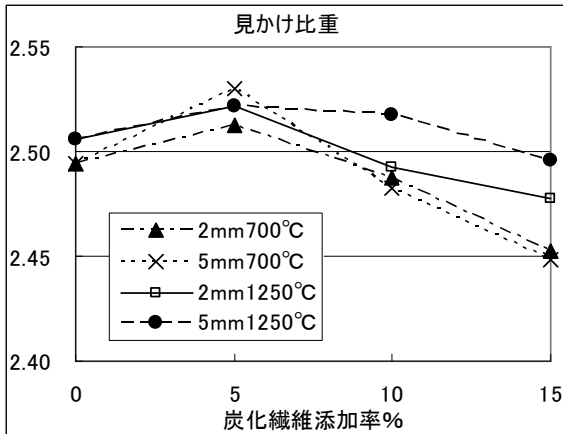


Fig. 4 Apparent specific gravity

### 3.4 かさ比重

炭化繊維の添加率を 15%にすると、かさ比重は 1.5 以下となり無添加の素地の 4 分の 3 以下となる。

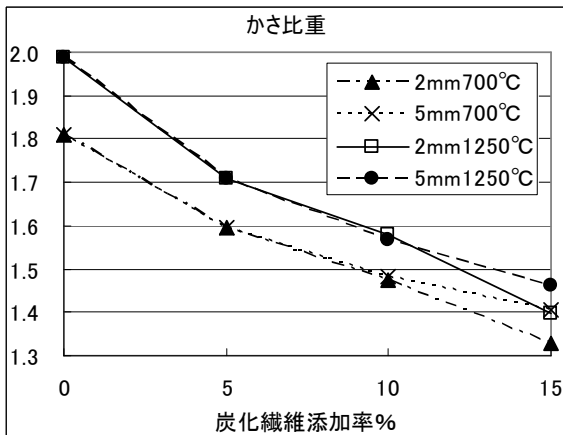


Fig. 5 Bulk specific gravity

### 3.5 比表面積

700°Cで焼成した試験体の比表面積<sup>v</sup>は 15m<sup>2</sup>/g 内外である。

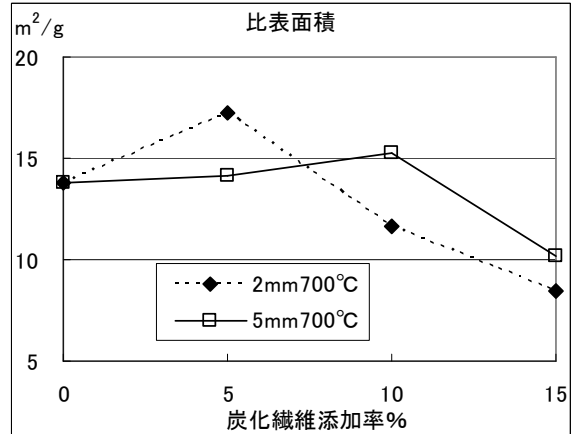


Fig. 8 Surface area

### 3.6 気孔径分布

1250°Cで焼成した試験体の平均気孔径<sup>v</sup>は 1μm 以下であり、最大気孔径は平均気孔径の 40 倍程である。

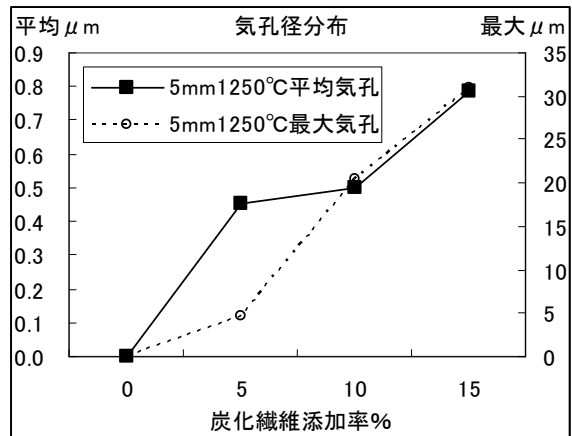


Fig. 6 Pore size distribution

### 3.7 気体透過率

1250°Cで焼成した試験体について気体の平均透過率定数を測定した。定数は 0.16 以下であり、繊維が長い試料の平均透過率が高い。

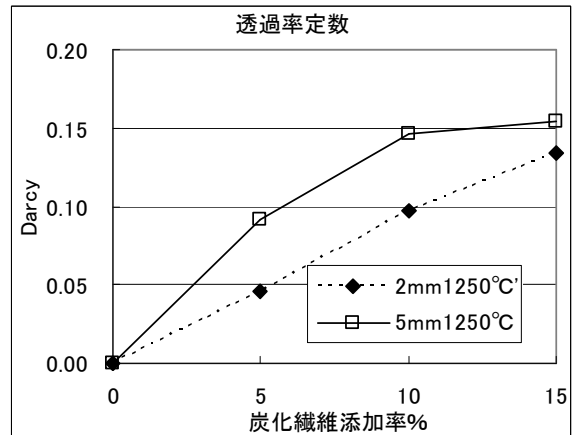


Fig. 7 Average gas permeability constant

### 3.8 全収縮率

炭化繊維を添加すると 1250°Cで焼成した素地であっても 7%以下という低い全収縮率となる。単繊維の長さによる全収縮率の差は顕著ではない。

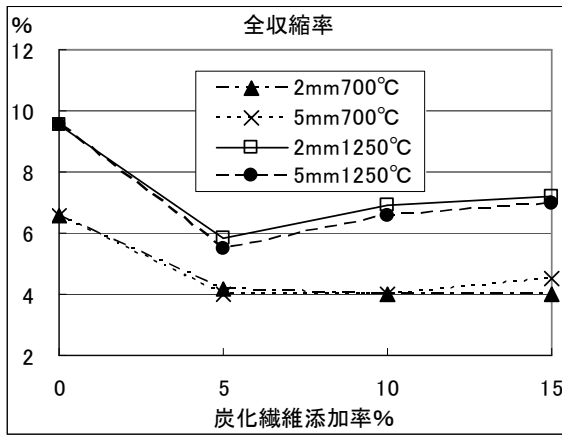


Fig. 1 Total Shrinkage

## 4 考察

吸水率、気孔率、かさ比重は、一般的な可燃物質消失法による多孔質軽量陶器と同様な傾向を示す。炭化繊維を 15%添加すると、見かけ気孔率が 40%、かさ比重が 1.5 程度の多孔質軽量陶器素地を得ることができる。ただし炭化繊維の添加率が 5%程度で見かけ比重が高くなる原因については明らかとなっていない。

700°Cで焼成した試験体の比表面積は 15m<sup>2</sup>/g 内外であり、およそ 1200m<sup>2</sup>/g の比表面積を有する活性炭や 130m<sup>2</sup>/g 程度の比表面積を有する珪藻土には遠く及ばない。炭化繊維を利用した多孔質軽量陶器を吸着材として利用することは困難であると考えられる。

添加した炭化繊維の直径は 10 μm であるが、貫通孔の平均気孔径は 1 μm 以下となった。素地中の炭化繊維が相互に接触する部分が連続気孔のネック部となったものと考えられる。また気体の平均透過率定数は 1 以下であり、可燃物質消失法による多孔質陶器としては、きわめて気体が透過しにくい。

炭化繊維を添加した素地の全収縮率は比較的低い。700°Cで焼成した素地の全収縮率 4%は乾燥収縮率とほぼ同等であると考えられるので、炭化繊維の添加により乾燥時における素地の亀裂発生を防ぐことが可能となる。

### 謝辞

来日中のスリ・ランカ Elizabeth Moir Senior School の Kaul Tilakaratna 君に追試験を実施してもらった。この場を借りて深く感謝する。

- i マックサイエンス製 TG-DTA200S 使用
- ii 特白土 工業技術連絡会議窯業連合部会編 日本の窯業原料 1992 参照
- iii 島津製作所製 粒度分析装置 SALD3000 使用
- iv 丸二陶料製 6kw 電気炉使用
- v Quantachrome 製 PoreMaster60 使用
- vi Porous Materials, Inc 製 CFP-1200-AEL 使用

# 気体発生反応を利用したセラミックプロセスの研究

横井川 正美\*  
Masami Yokoigawa

**要旨** 化学反応によって気体発生するという現象は、ごくありふれた反応であり、身近なところでもよく利用されている。ただ、最近では有害ガス発生などで社会問題となるケースもあり、十分な知識がないと危険な場合も多い。以前、焼成時に気体を発生させる方法で多孔質セラミックスを作製したが、素地の組成が限定される点や成形時の変形（拡大）が大きいという問題があった。そこで、今回は成形時に気体を素地に分散させるプロセスについて検討した。

## 1 はじめに

昨年度より、「化学反応を用いたセラミックスの開発」というテーマで研究をすることにした。その中で、セラミックスの製造プロセスで応用しやすい化学反応として、気体発生反応とゲル化反応に注目した。そして、昨年度は「人工イクラ」の製造に利用されているアルギン酸ナトリウムと塩化カルシウムとのゲル反応を用いて、セラミックボールを作製した。

本年度は、気体発生反応を利用して成形時に気孔を形成させ、これを焼成することで連続気孔を有する多孔性のセラミックスを得ることを目標とした。この方法の良さは焼成時のガス発生を抑えられる点、素地の組成を自由に選択できる点などがある。

多孔材料の作製については以前から中空体（有機、無機）や焼成時に消失する材料を配合する方法、素地を焼成時に発泡させる方法、骨材を焼成時に結合させる方法など検討し、業界でも利用されているものが多い。しかしながら、それらの方法にはコスト高や成形法の制約などがあるため、製造法のバリエーションを増やすことで多岐にわたる業界ニーズに対応したい。

## 2 実験内容

### 2.1 気体発生反応について

化学反応によって気体を発生する反応は数多く知られているが、発生する気体については酸素、水素、二酸化炭素、水（水蒸気）などが一般的である。

酸素発生のための代表的な例は過酸化水素を二酸化マンガンを触媒として分解させるというもので、小学校の教科書にも出ている。今回はこの反応を中心に検討した。

また、水素については金属と酸やアルカリとの反応がよく用いられる。ALC（軽量気泡コンクリート）は金属アルミ粉末とアルカリ（生石灰やポルとランドセメント）の反応で水素が発生させ、その気泡がコンクリート全体に分散したものである。これを応用したセ

ラミックについては、昨年の試作展で発表した。

二酸化炭素や水については、構造に  $\text{CO}_3$  や  $\text{OH}$  基を持つ原料の分解反応が用いられる。身近な所では、食品の製造に用いられる重曹やベーキングパウダーがある。前者は加熱により分解し、後者は常温で分解する。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 オキシドールの分解反応

過酸化水素水は市販のオキシドール（3%過酸化水素水）を用いた。触媒は手元にある窯業原料を 20 種類程度試験したが、二酸化マンガンを勝るものはなかった。そこで、これらの最適な配合比を求めるために試験管にオキシドール 10ml ずつ入れ、二酸化マンガンを 0.025g, 0.05g, 0.075g, 0.1g, 0.125g の割合で投入した。その結果、0.75g 以上では勢いよく泡が発生し、すぐに反応がしたが、0.05g では約 40 分、0.025g では 1 時間半程度泡の発生が持続した。気体発生量については測定していないが、オキシドールの約 10 倍の容積が通説である。

#### 2.2.2 使用原料

素地には信楽産の長石粉末（NC クレー）と土岐口水ひび目目を 7:3 に調合し、自動乳鉢で 15 分混合したもの（以下調合物と呼ぶ）を用いた。オキシドールは健栄製薬（株）製、触媒としての二酸化マンガンは市販の二酸化マンガ粉末と上記の長石粉末を 1:9 を小型振動ミルで混合粉碎したもの（以下触媒と呼ぶ）を用いた。

また、増粘剤には液体洗濯用のり（ポリビニルアルコール 8%）、分散剤には中京油脂製 D-305（ポリカルボン酸アンモニウム塩）を用いた。

#### 2.2.3 調合割合と混合プロセス

スラリーの濃度が薄いと発生した気体はほとんど上方に逃げてしまう点、また濃いと触媒を均一に分散させられないことは感覚的にわかるが、予備試験でも確認した。そこで、原料を混合するプロセスとしては、

\*信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

まず流動性のあるスラリーを調製し、その中へ触媒を加え、ガスを発生している状態で増粘剤を加えて粘性を操作することにした。

なお、粘性に関する予備試験では、以下のことがわかっていてる。

調合物に水を加えていくと、外割 32%で柔らかな練り土状、50%でもボタついた状態で流動性がない。一方、分散剤 (0.3-0.5%) を入れたものは水分 32%でもさらさらのスラリーになる。

増粘剤を加えたときの粘性は先の状態から 0.2%でクリーム状、0.4%で練り土に近い状態と変化した。

また、オキシドールについては水に近い状態なので、粘性への影響は水と同じと考えた。

試験体の特性に大きく影響する因子は、粘性、オキシドールの量、触媒の量であり、前述のことも考慮して表 1 の調合割合で試験した。

表 1 調合割合

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
調合物	100	100	100	100	100	100
水	20	20	20	20	15	25
オキシドール	10	10	10	10	15	5
触媒	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
分散剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
増粘剤	0.0	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2

### 2.2.4 試験体作製方法と評価

成形はスラリーを 40mm 角のプラスチック型に流し込む方法を用い、アズワン製乾燥器 (D0-300A) で乾燥させたあと、離型した。なお、乾燥温度は 70℃とし、15 時間後に出した。また、焼成には大塚理化学マッフル炉 (MJ-202) を用い、1200℃で 30 分保持したあと、炉冷した。

焼成体の評価としては、かさ密度と煮沸吸水率の測定とデジカメ (Canon 製 G9) での組織観察を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 スラリーの状態と乾燥

水分量 (水とオキシドールとの合計) については予備試験より 2%少ないので、糸を引くような流動性を持ち、型に容易に流し込める状態であるがさらさらではない。また、増粘剤 2%添加したものはクリーム状態で流動性がなく、型に入れたあと、揺することで型に収まった。4%となると、練り土状で型に入れたあと、葉さじで押さえて成形する必要があった。

乾燥については、風乾であっても乾燥器 70℃でも (1) の調合物が亀裂が入り、形状を維持できなかった。そこで、焼成や評価については調合 (2)~(6) に限定した。

### 3.2 かさ密度と吸水率

焼成体の吸水率とかさ密度の測定結果を表 2 に示す。

表 2 焼成体のかさ密度と吸水率

	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.27	1.52	1.61	1.32	1.63
吸水率 (%)	26.2	18.1	6.5	29.3	5.4

気孔率が高いでも焼成体でも、かさ密度が 1.3g/cm<sup>3</sup>前後、吸水率 30%弱と多孔体としては平凡な結果となった。

まず、(2)と(3)は増粘剤の違いであるが、量が多いと素地の硬度が上がるため、発生ガスの膨張を押さえられて十分な気孔率が得られない。粘性としてはクリーム状に調整するのが調製するのがよい。

(2),(5),(6)はオキシドールの割合を変化させた調合であるが、(6)のように 5%では気孔の形成が不十分である。

(2),(4)は触媒の量を変化させている。触媒の量が多いと反応速度が速くなり、増粘剤を入れる前の粘性の低いときに気体が逃げてしまう。そのため、(4)では気孔率が下がっている。触媒量は(2)の調合よりも少ないほうがよかったようだ。

### 3.3 多孔体の組織

調合(2)のデジカメでの接写画像を図 1 に示す。

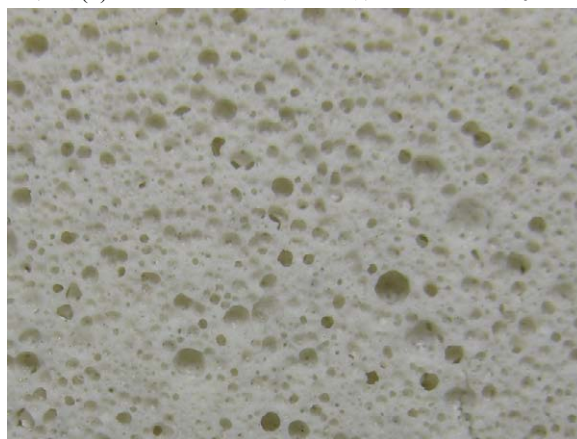


図 1 調合 (2) の組織写真

この写真から見ても、気孔量の少なさが観察できる。また、気孔サイズも 0.2~1mm とやや不揃いである。

## 4 まとめ

気体発生反応 (酸素発生) を利用して、成形時に気孔を形成させるセラミックスの作製プロセスについて検討したが、スラリー粘性、気体発生速度、固化条件など種々の要素が複雑の絡み合うために最適な条件は見出せず、気孔率の高い焼成体が得られなかった。スラリーの固化についてはゲル化反応を用いるプロセスもテストしているが、まだ十分な結果を得ていない。

本プロセスについては使用する原料や化学反応などにまだまだ改良の余地があるが、加熱発泡法などに比べると管理すべき条件が多いため、実用化のハードルはかなり高い。今後は固化プロセスを中心に再検討し、安価な原料による多孔質セラミックスの作製を目指す予定である。

# 廃ガラスの低温焼成素地への利用について

## 半乾式プレス用及び湿式素地の調合試験

宮代雅夫\*  
Masao Miyadai

**要旨** 滋賀県内には大手の瓶ガラス工場が立地しており、リサイクルプラントも稼働している。しかしながら海外から輸入される飲料に用いられている着色瓶など、リサイクルできないものが増えている<sup>1)</sup>。これら有色込みガラスや、県内下水処理場から排出される下水汚泥熔融スラグは数ミリ以下に砕かれ、その多くはコンクリート二次製品の骨材として使われている。一方、陶磁器業界は安価な海外製品の流入や燃料の高騰によって苦境に立たされている。本試験ではこれら廃ガラスや下水汚泥熔融スラグを調合することにより低温で焼結する陶磁器素地について試験を行った。

### 1 はじめに

平成9年4月より容器包装リサイクル法の施行に伴い、市町村においては廃棄物の分別収集が実施されている。回収されたガラス容器、瓶類の透明、茶色瓶はガラス工場でリサイクルされるが黒や緑色瓶などが混じった有色込みカレットはリサイクルされないものも多く、これらはカレット業者で粉砕されその大部分がコンクリート二次製品の骨材として利用されているのが現状である。また、県内下水処理プラントから排出される熔融スラグも同様にコンクリートの骨材として利用されている。これら粉砕に際して発生する微粉については用途が限定されるため、これの有効利用策として陶磁器用素地の焼結材・骨材としての活用を検討した。

### 2 試験内容

#### 2.1 使用原料と調合割合

今回調合に用いたガラス粉末は3mm>のカレットを2時間乾式フレット粉砕し、0.5mmのふるいを通したものを使用した。副原料として下水汚泥熔融スラグなど石灰分を多く含む原料を添加して成形性と焼結の度合いを検討した<sup>2)</sup>。半乾式プレス用には木節粘土粉末を10%加え、可塑成形用には、長石水洗廃泥を主原料とし、木節粘土粉末を加えて可塑成形可能な練り土状とした。半乾式調合の熔融スラグについては10%づつ廃ガラスと置換し、その他の副原料は5%刻みで添加した。湿式土への副原料の添加はスラグを除いて10%に統一した。試験に用いた原料の概要を表1に、調合割合を表2.1と表2.2に示す。

#### 2.2 試験片の作成と焼成

各原料粉末を秤取り、乳鉢で乾式混合した後、目開

\* 信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

き1mmのふるいを通し均一になるよう混合した。それに水を噴霧して湿らせ、さらに乳鉢で混合した後、再度ふるいを通して顆粒状とした。湿式土は練り土状になるまで水を加え、混練した後、それぞれ一日養生した後成形した。半乾式土は成形圧40MPaで、湿式土は2MPaで15×100×5~8mmに成形した。

表1. 試験に用いた原料の概要

原料名	概要
廃ガラス	有色込みガラス瓶をフレット粉砕したもの。0.5mm以下
下水汚泥熔融スラグ	県内下水処理プラントから排出される熔融スラグ1mm以下
レイトン粉末	県内コンクリート二次製品製造プラントから排出される石灰質汚泥。発砲軽量建材(ALC)の破碎処理で排出される最も細かい部分。
ALC粉末	県内産石灰石の微粉。
石灰石粉末	信楽産長石水洗プラントから排出される粘土。
N粘土	愛知県産木節粘土粉末。
木節粘土	

表2.1 半乾式土の調合割合

原料名\試料名	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
廃ガラス粉	80	70	60	50	40	30	20
熔融スラグ	10	20	30	40	50	60	70
木節粘土	10	10	10	10	10	10	10

原料名\試料名	0	C1	C2	C3	A1	A2	A3	L1	L2	L3
廃ガラス粉	90	85	80	75	85	80	75	85	80	75
石灰粉	—	5	10	15	—	—	—	—	—	—
ALC粉	—	—	—	—	5	10	15	—	—	—
レイトン粉	—	—	—	—	—	—	—	5	10	15
木節粘土	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

表2.2 湿式成形の調合割合(重量%)

原料\試料名	N	C	A	S-1	S-2	L
ガラス	45	45	45	45	35	45
N粘土	50	40	40	40	40	40
木節粘土	10	10	10	10	10	10
石灰	—	10	—	—	—	—
ALC	—	—	10	—	—	—
スラグ	—	—	—	10	20	—
レイトン	—	—	—	—	—	10
成形水分%	19.0	18.1	20.6	17.8	17.7	20.5

表 3.1 半乾式調合の焼成結果

吸水率%								
焼成温度\試料名	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	
900°C	3.1	4.3	5.6	5.7	6.2	6.2	6.9	
950°C	0.3	3.8	4.9	5.5	6.2	6.1	6.9	
1000°C	0.0	0.2	2.6	4.9	5.9	5.8	7.1	

焼成温度\試料名										
	0	C1	C2	C3	A1	A2	A3	L1	L2	L3
900°C	変形	発泡	発泡	6.6	0.1	0.2	2.8	0.6	3.2	5.6
950°C	変形	発泡	発泡	6.6	0.1	0.2	3.1	0.0	0.3	3.6
1000°C	変形	発泡	1.4	2.0	0.0	0.0	0.1	発泡	発泡	6.0

表 3.2 湿式土の焼成結果

吸水率%							
焼成温度\試料名	N	C	A	S-1	S-2	L	
900°C	14.0	15.7	15.5	12.6	13.5	19.6	
950°C	13.1	15.4	15.5	12.5	13.0	16.2	
1000°C	10.9	11.2	14.7	11.2	12.2	14.2	
1050°C	9.9	0.6	4.4	6.4	11.2	2.8	
1100°C	5.6	熔化	熔化	0.3	5.1	熔化	

曲げ強さMPa							
焼成温度\試料名	N	C	A	S-1	S-2	L	
900°C	15.5	16.0	14.6	17.8	16.5	15.3	
950°C	17.2	17.0	13.0	16.7	18.7	12.9	
1000°C	20.6	22.3	21.2	20.1	20.4	20.9	
1050°C	21.0	49.3	29.1	25.4	20.4	30.0	
1100°C	24.9	44.7	38.0	39.5	29.2	35.8	

### 3 試験結果

#### 3.1 半乾式土の焼成結果

副原料として添加した石灰及びレイタンスは添加量5%の場合は発泡し、10%を超えると安定した焼結状態となった。ALCの添加は5%の添加でも安定した焼結状態が得られた。スラグについては10%までは溶化状態になるが、30%以上の添加ではほぼ一定の収縮と吸水率を示した。

#### 3.2 湿式土の焼成結果

湿式土は900°Cから1100°Cまで50°C刻みで焼成した。廃ガラス45%の素地は1100°Cまで熔化することなく、段階的に焼結した。副原料の添加は1000°Cまでは焼結促進効果がなく、1050°Cで無添加より焼結が促進される。しかし、1100°Cになるとスラグを除いては熔化状態になった。

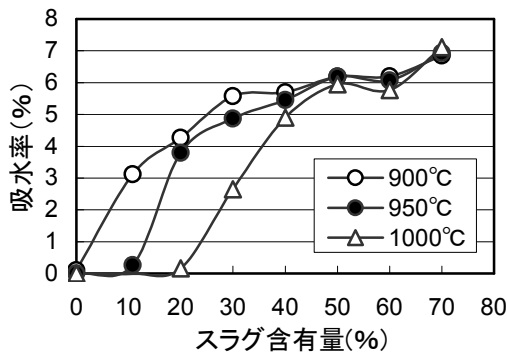


図 1.1 廃ガラス-スラグ系の焼結状態

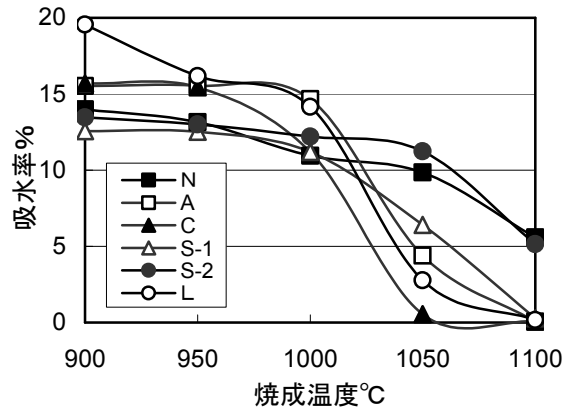


図 1.2 湿式土の焼結状態

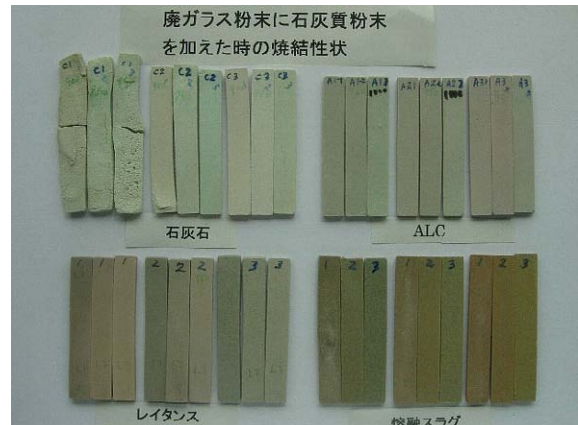


図 2 半乾式土の焼成試験片

### 4 まとめ

廃ガラスを配合した半乾式・湿式陶磁器素地を調合し、900°Cから1100°Cで焼成して、その焼結状態を観察した。副原料として石灰分を多く含む原料の添加効果についても試験を行った。

その結果、廃ガラスを900°Cから1000°Cで、発泡や熔融せずに焼結させるのは、ALCの添加が有効なことがわかった。下水熔融スラグは廃ガラス配合低温焼結素地の骨材として使用可能なことがわかった。廃ガラス45%配合練り土は1100°Cまで、熔化や発泡せず、段階的に焼結した。石灰質原料の添加は1100°Cで熔化した。しかし熔融スラグの添加量を増すと1100°Cでも熔化せずに焼結することが確認された。

#### 謝辞

ガラスカレットを提供頂いた、光コンテック株式会社の岸田社長に感謝します。

#### 参考文献

- 1) 中村静夫・七山幸夫・大田剛志：石川県工業試験場研究報告，50，48-53（2001）
- 2) 寺尾奉，日向光，木下佳紀：福井県工業技術センター研究報告，106,50-56（2000）

# 難溶解性物質中の有害元素の分析に関する研究

坂山 邦彦\*

SAKAYAMA Kunihiko

**要旨** 近年、RoHS や ELV 等の規制により欧米諸国、アジア諸国でも、製品への有害元素の使用制限が厳しくなっている。一方でこれを分析評価する方法は、国際的に観ても統一されていないのが現状です。本年度は、大学や他機関と協力することにより、玄米中の重金属の分析を行い、ホウ素ドーパダイヤモンド電極 (BDDE) を作用電極としたアノードストリッピング法 (ASV) 法での検討も行った。

## 1 はじめに

近年、ELV(使用済自動車に関する指令)や RoHS(電子電気機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令)といった指令により製品への水銀 [Hg]、カドミウム [Cd]、鉛 [Pb]、六価クロム [Cr<sup>6+</sup>]、ポリ臭化ビフェニール [PBB]、ポリ臭化ジフェニルエーテル使用が制限されるようになり、この他にも環境や健康をキーワードに多くの有害物質の使用が敬遠されている。特に自動車メーカーや家電メーカーは独自の規制を設け、サプライヤー企業に対して調達資材(部品、材料)や製造工程での環境負荷に対する評価を義務づけている。これによって、有害物質に対する分析が非常に重要なものとなり、日常的な相談においても数多くの問い合わせが寄せられるようになった。現状では、これら分析に係る統一された方法が示されているわけではないが、蛍光X線分析でスクリーニングを行い、ICP 発光分光分析、ICP-MS や GC/MS 等で精密分析を行う方法が一般的によく用いられている。

しかしながら、これらの機器は非常に高価であり、対象となる製品・物質が多種にわたり前処理を含め分析が非常に困難なものとなっている。本報告書では、玄米中 (NIES CRM No. 10 玄米粉末/独立行政法人 国立環境研究所製) の Cd と Zn について ICP 発光分光分析装置等での分析を行い、安価な分析法である電気化学的分析手法の可能性についても検討を行った。また、本研究は立命館大学の白石晴樹教授と滋賀県琵琶湖・環境科学研究センターとの共同で行った。

## 2 前処理方法

### 2.1 分解方法

#### 2.1.1 硝酸-硫酸分解湿式法

玄米粉末 NISES CRM No. 10 の Cd 中レベルを 85°C4 時間乾燥した後、デシケータ内で1時間冷却したものを試料として用いた。

試料 1 g を精秤し、トルビーカーに入れ、硝酸と硫酸を添加して砂浴上で分解を行った。この際、硝酸の

蒸発の状況を確認しながら、さらに硝酸を少しずつ加えていき、試料が完全に透明な溶液になるまで添加した。

#### 2.1.2 マイクロウェーブ分解法

2.1.1 と同様の試料を用い、1 g を精秤して石英製の圧力容器 (図 1 (A)) に硝酸 6 ml とともに入れた。

マイクロウェーブ分解装置は、Anton Paar 社製の Multiwave3000 (図 1 (B)) を使用した。分解条件を表 1 に示す。



(A)圧力分解容器(石英製) (B)マイクロウェーブ分解装置本体 (Multiwave3000)

図1 マイクロウェーブ分解装置

表1 マイクロウェーブ分解装置での分解条件

出力	700W
昇温時間	10分
保持時間	30分
到達最高温度	180°C
最高圧力	80bar

\* セラミック材料担当



### 3 分析方法

#### 3.1 ICP 発光分光分析法

ICP 発光分光分析装置は島津製作所製の ICPS-8000 を使用した。分析方法としては、標準溶液 4 点での検量線法で測定波長は Cd 226.502nm、Zn 213.856nm でおこなった。

#### 3.2 ホウ素ドープダイヤモンド電極を作用電極としたアノードストリッピング法(ASV)

ストリッピング分析は電気化学測定法の一つであり、まず溶液を攪拌しながら作用電極に分析対象物を濃縮し(デポジションステップ)、その後に濃縮した物質を測定する(ストリッピングステップ)。ストリッピングステップの前に攪拌を止めてセル内の溶液を静止させ、濃縮することで感度が増大し、通常のボルタメトリーでは測定できなかった濃度まで分析することができる。

ASV では、還元により水溶液中の金属イオンを作用電極に濃縮する。測定においては正方向に電位を掃引することで濃縮した被検物質を溶出し、その際に流れる電流を検出する。ASV により得られるピーク高さは作用電極に濃縮した金属の量に比例する。濃縮される金属の量はサンプル溶液中の金属イオンの濃度に比例するので、ピーク高さから金属イオンの濃度を定量することが可能となる。

本報告での ASV 法は、広い電位窓で他の電極材料よりもバックグラウンド電流が小さいといった特性を持つホウ素ドープダイヤモンド電極 (BDDE) を作用電極に用いた三電極方式 (図 2) で測定装置は Electrochemical Analyzer Model 624B(ALS 社製) を使用した。また、その測定条件を表 2 に示し、分析方法は標準添加法でおこなった。

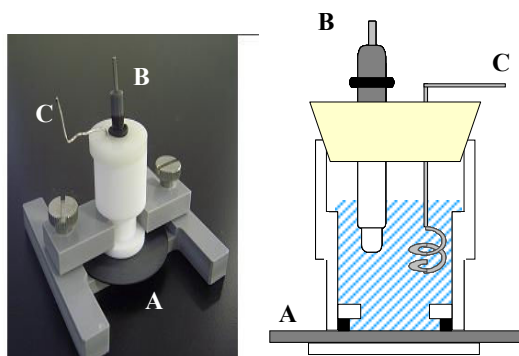


図 2 電気化学セル

(A: BDDE B: 参照電極 Ag/AgCl C: 対極 Pt)

表 2 ASV 測定条件

前電解	-2.0 V
前電解の静止時間	180 sec
パルス高さ	50 mV
パルス幅	10 msec
走査速度	100 mV/sec
パルス時間	100 msec
後電解	0.6 V
後電解の静止時間	60 sec

### 4 結果

最初に、BDDE を用いた ASV において測定元素である Cd と Zn の濃度に対する直線性を標準溶液で確認した (図 3、図 4)。この結果より、本法での定量下限値を  $Zn^{2+}$  は 10ppb、 $Cd^{2+}$  は 1.0ppb と考え、測定試料の調整をおこなった。

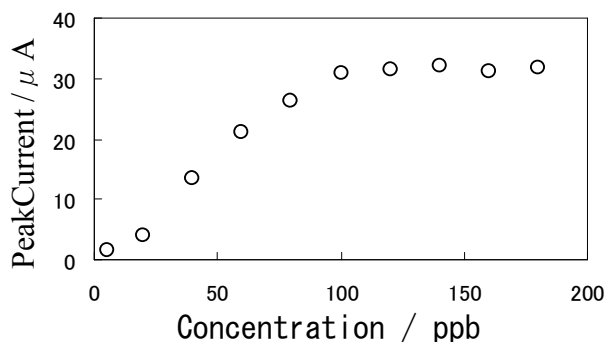


図 3 ASV における Cd の濃度と電流値の関係

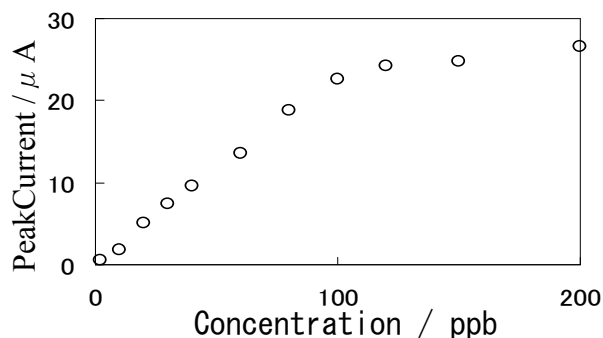


図 4 ASV における Zn の濃度と電流値の関係

次に玄米粉末中の Cd と Zn を ASV 分析する上で、 $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  のピーク位置を確認するためマイクロウェーブ分解後の玄米試料の微分パルスボルタモグラム (DPV) を図 5 に示す。このときの支持電解質は 0.1 M 酢酸 buffer (pH=5) とした。

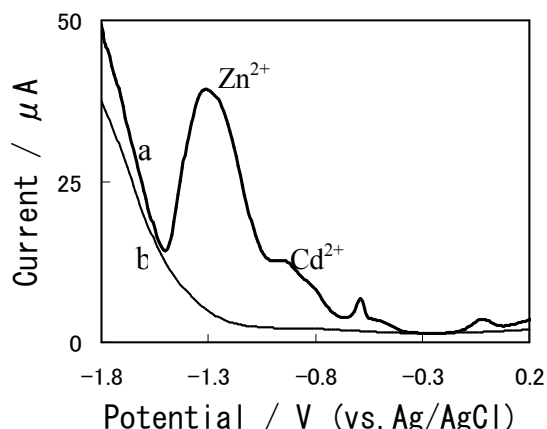


図 5 マイクロウェーブ分解後の玄米試料の DPV (亜鉛 70ppb カドミウム 1ppb)  
a) 玄米試料 b) Background.

図 5 より、 $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  のピーク位置が非常に近く、濃度の濃い  $\text{Zn}^{2+}$  に関してはこの条件で測定をおこなうとし、 $\text{Cd}^{2+}$  に関しては不可能であると判断した。 $\text{Cd}^{2+}$  に関しては、図 6 が示す通り支持電解質を塩酸 (pH=1.0) で調整することで  $\text{Zn}^{2+}$  の影響なく  $\text{Cd}^{2+}$  のピークが確認できたので、塩酸支持電解質で ASV 測定をおこなうこととした。

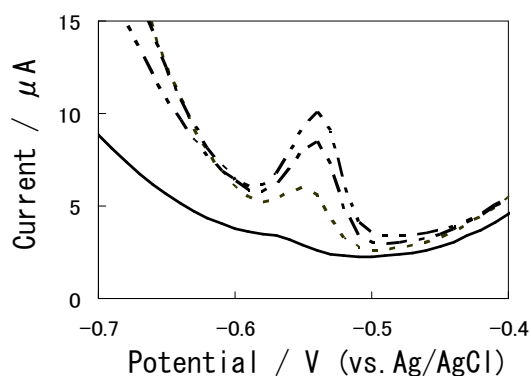


図 6 HCl を支持電解質に用いた  $\text{Cd}^{2+}$  の標準添加法の DPV  
— 玄米試料カドミウム 1ppb 含有溶液  
..... 4 ppb 添加    - - - 9 ppb 添加  
- · - · 14ppb 添加

本研究では、2 前処理方法で説明したとおり 2 種類の分解方法を行いました。マイクロウェーブ分解法の方が処理時間や分解能力に利点がありますので、マイクロウェーブ分解法で処理した後に分析した結果のみを報告する。その結果を表 3 に示す。

表 3 玄米粉末 (NISES GRM No. 10 の Cd 中レベル) の分析結果  
前処理方法 : マイクロウェーブ分解法

(単位 : ppm)		
	Zn	Cd
認証値	22.3 ± 0.9	0.32 ± 0.02
AVS	23.4	0.28
ICP 発光	20.4	0.27

## 5 まとめ

本研究において、玄米中の Cd と Zn の分析方法について検討を行った結果、マイクロウェーブ分解後、ICP 発光分析法及びアノードストリッピング法 (ASV) での分析が可能であった。

特に、ASV では分析が難しいとされている  $\text{Zn}^{2+}$  についてホウ素ドーパダイヤモンド電極を作用電極とすることで測定が可能であり、 $\text{Zn}^{2+}$  のピークと重なる  $\text{Cd}^{2+}$  も支持電解質を塩酸とすることで測定が可能であった。

ASV 法は、共存元素によって合金が生成したり、測定溶液の調整によって沈殿や錯体を形成する等さまざまな影響が考えられる。従って、それぞれの試料について分析にかかる影響評価をおこなってから分析条件を設定する必要があると考える。しかしながら、ICP 発光分析法と比べ安価で高感度である利点があり、またホウ素ドーパダイヤモンド電極は、他の作用電極よりも広い電位窓を有することから適用範囲が広く分析方法として検討する価値があると考えられる。

## 謝辞

ご指導ご教授いただきました立命館大学の白石晴樹教授に深く感謝をし、多大なるご協力を頂いた立命館大学の中島浩行氏および滋賀県琵琶湖環境科学研究センター山本春樹氏に深く感謝致します。

滋賀県工業技術総合センター  
研 究 報 告

平成 20 年 11 月 印刷発行

発行 滋賀県工業技術総合センター  
〒520-3004 滋賀県栗東市上砥山 232  
TEL 077-558-1500  
FAX 077-558-1373

滋賀県工業技術総合センター  
信楽窯業技術試験場  
〒529-1851 滋賀県甲賀市信楽町長野 498  
TEL 0748-82-1155  
FAX 0748-82-1156

REPORT  
OF  
THE  
INDUSTRIAL  
RESEARCH  
CENTER  
OF  
SHIGA  
PREFECTURE

