

平成13年度

高知県工業技術センター研究報告

REPORTS OF
KOCHI PREFECTURAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER

No.33 (2002)

平成14年12月

高知県工業技術センター研究報告
第33号(二〇〇二年)

高知県工業技術センター

目 次

食品加工部

- 1 白糠飲料を原料とした乳酸飲料及び米糠成分抽出液中の抗アレルギー性成分に関する研究 1
- 2 オナガザメ筋肉加水分解物および内臓抽出物由来 7
アンジオテンシン I 変換酵素阻害物質の精製

生産情報部

- 3 デスクトップ型高速加工機の試作 9

材料技術部

- 4 大型構造物を対象とした低歪み溶接技術の開発 11

資源環境部

- 5 グラフト重合による木材の活用 (第1報) 15
セリウム塩によるメタクリル酸メチルの木材へのグラフト重合
- 6 グラフト重合による木材の活用 (第2報) 21
メタクリル酸メチルグラフト木材成形体の物性
- 7 グラフト重合による木材の活用 (第3報) 25
メタクリル酸メチル由来反応性ポリマーを用いた木材の改質
- 8 木質系廃棄物と無機系廃棄物の混合焼成による傾斜機能材料の開発 (第1報) 29
～傾斜機能材料の材料設計～
- 9 石灰系高温二酸化炭素固定化材の開発(学会掲載抄録) 33
- 10 ガーデニング防虫シートの開発 35
害虫忌避成分の効率的抽出方法の確立
- 11 ロックウールの処理方法及び代替資材の開発と実用化に関する研究 (第2報) 39
未利用資源や新素材を利用した代替材の開発
- 12 セルロース系材料からの廃水処理用凝集材の合成 43

地域新生コンソーシアム研究開発事業

- 13 塑性変形3次元加工による高強度・木質系工業部材の開発 (第1報) 47

中小企業技術開発産学官連携促進事業

- 14 食品成分分画と抗菌性・機能性評価技術の開発 (第2報) 57
キトサンの有する抗菌性の生姜加工品への応用
- 15 食品成分分画と抗菌性・機能性評価技術の開発 (第3報) 61
キトサンの有する抗菌性の乳飲料への応用
- 16 食品成分分画と抗菌性・機能性評価技術の開発 (第4報) 65
Escherichia coli または Bacillus megaterium に対するキトサンの抗菌性
- 17 ねじ切り加工の振動検知と制御 69

エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発事業

- 18 膜ろ過による海洋深層水のミネラル調整技術 (第1報) 73
ナノ膜と電気透析膜性能
- 19 膜ろ過による海洋深層水のミネラル調整技術 (第2報) 77
ミネラル調整装置の開発

食 品 加 工 部

白糖飲料を原料とした乳酸飲料及び米糠成分抽出液中の 抗アレルギー性成分に関する研究

菅野信男 森山洋憲 杉本篤史 上東治彦 野村 明 田村光政 赤木正明*

*Studies on Anti-allergic Components in the Lactic Acid Beverage made from
Rice Flour and Extracts from Rice Flour*

*Nobuo SUGANO Hironori MORIYAMA Atsushi SUGIMOTO Haruhiko UEHIGASHI
Akira NOMURA Mitsumasa TAMURA Masaaki AKAGI**

米糠を食品素材として考え、米糠を酵素により抽出した米糠成分抽出液から乳酸飲料を開発したが、この飲料は、抗酸化性、血圧上昇抑制、抗アレルギー性、抗変異原性などの機能性を有することを報告した^{2, 3)}。これらの機能性のうち、抗アレルギー性を示す成分の分離とその活性の強さ及び米糠中の量を検討した。有効成分は、糖ペプチドからなる配糖体であること、活性の強さ IC₅₀ は 2.2mg/ml、米糠中の量は 2～3% であることが推定された。

1. まえがき

我が国において平成 12 年 65 歳以上の高齢者の人口が 16.9% で、平成 27 年には 25% に達すると予測され、高齢者社会が現実になってきているが、そこでは老人病や生活習慣病等の増加が大きな社会問題になっている。対策として日常生活における予防が大事で、とりわけ医食同源という言葉があるように毎日の食生活が予防に重要であることがわかってきた。即ち、食品の持つ生体調節機能の研究が進むにつれ、糖尿病、心臓病、高血圧、がん等の生活習慣病の予防に有効な食品成分が明らかになってきて、特定の病気の予防の助けとなる食品の開発が進められている。

清酒醸造の副産物である米糠にはでんぷん、蛋白質、ミネラル、ビタミン、食物繊維などが含まれ良好な食品素材であるが、その食品への利用は白糖における煎餅等の菓子類や焼酎の原料に用いられているに過ぎない。利用拡大を図る 1 つとして、米糠を原料として乳酸菌及び酵母の発酵により風味豊かな乳酸飲料を開発した^{1, 3)}。この飲料の機能性を In-Vitro の試験で調べた結果、抗酸化性、血圧上昇抑制、抗アレルギー性、抗変異原性を持つことを認めた^{2, 3)}。これらの機能性のうち、抗アレルギー性を示す成分について検討した。近年、アレルギー性疾患が急増し、厚生省の報告によると、小児で 35%、大人で 22% が花粉症、

アトピー性皮膚炎・喘息・鼻炎などアレルギー性疾患を持つとされ、社会問題にさえなっている。この疾患に対しては、薬剤等による対症療法が行われているが、副作用等の問題があり、根本的な治療は難しいとされ、食生活等による体質改善によるアレルギーの予防対策が大事であると言われている。最近では、植物成分中に含まれるアレルギーを抑制する成分を食品に添加して、抗アレルギー効果を示す食品（プラス食品）の開発が行われ、その有効性が認められている⁴⁾が、それらの食品を日常的に摂取することにより、アレルギーの予防に役立つことが期待される。

我々は、米糠を原料として乳酸発酵した飲料が抗アレルギー性を示すことに着目し、その成分の分離精製と有効性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

白糖を原料とした乳酸飲料、白糖成分抽出液および中糠成分抽出液を試料として使用した。これらの製造方法は前報^{1), 3)} で示した通りである。

2.2 抗アレルギー性成分の分離

2.2.1 Amberlite XAD-2 樹脂による分離

試料 1000ml を Amberlite XAD 樹脂 (250ml) カラム (40×300) に通し、蒸留水 500ml で溶出し、通過区分と水溶出区分を合わし、エバポレーターで 500ml

* 徳島文理大学薬学部

に濃縮し、通過区分とした。吸着区分は100%メタノール200mlで溶出し、蒸留水200mlを流した洗液と合わせ、蒸発乾固後、蒸留水で500mlとした。両区分の抗アレルギー性を調べた。

2.2.2 AmberliteIR120陽イオン交換樹脂による分離

AmberliteXAD-2通過区分500mlをAmberliteIR120陽イオン交換樹脂(250ml)カラム(40×300)に通した後、水200mlで洗浄、合わせたものを500mlに濃縮し、通過区分とした。吸着区分は2N NH₄OH 700mlで溶出した後、蒸発乾固し、蒸留水で250mlに溶解したものを吸着区分とした。それぞれの抗アレルギー性を調べた。

2.3 ゲルろ過による活性区分の分子量分画

AmberliteIR120溶出区分をゲルろ過により分離し、溶出液を280nmでモニターした。

ゲルろ過は、セファデックス LH-20 カラム (16×700mm) に試料を5ml流した。溶出:30%メタノール、流量:1ml/min. フラクションコレクターにより2mlずつ分取した。

2.4 逆相クロマトグラフィーによる活性区分の精製

ゲルろ過クロマトグラフィーにより得られた活性区分は、さらに逆相HPLCにより分画した。逆相HPLCの条件は、カラム(Symmetry Shield™ RP18、5μm、WATERS)、流量:1.0ml/min.、溶出:0.1%TFA(A液)0.1%TFA中の70%アセトニトリル(B液)A100%~B100%までのグラジエント(30分)検出:280nm また、75/25アセトニトリル/水溶出で、280nm及びRI検出も行った。

2.5 抗アレルギー活性の測定

前報に従ってヒアルロニダーゼの阻害活性を調べた。

2.6 肥満細胞によるヒスタミン遊離抑制試験

ヒアルロニダーゼ阻害試験で強い活性を示した試料(ゲルろ過により分画した成分)について、肥満細胞によるヒスタミンの遊離抑制を調べた。体重200~250gのWistar系雄性ラットを使用した。ラットは、静岡実験動物センターから購入し、1週間恒温恒湿の徳島文理大学薬学部実験動物センターで飼育した後、肥満細胞を腹腔より採取し単離した。

単離した肥満細胞は、生理的塩溶液(145mM NaCl₂、

2.7mM KCl、1.0mM CaCl₂、5.6mMHEPES; PH 7.4) 10⁴ mast cells/mlになるように懸濁した。それに試料0.1mlを添加し、15分間前処理した。その後compound48/80を最終濃度0.5μg/mlになるように添加し、さらに10分間インキュベートし、氷冷により反応を停止した。遊離したヒスタミン量及び細胞に残存したヒスタミン量は蛍光検出器の装備された高速液体クロマトグラフィーにより分離定量し、ヒスタミン遊離率を算出した。

3. 実験結果

3.1 活性画分の分離

AmberliteXAD-2による通過区分及び吸着画分をメタノールで溶出した成分のヒアルロニダーゼ阻害活性を調べた結果、通過区分に活性があり、吸着画分には活性は認められなかった(表1)。したがって、活性区分は比較的分子量の小さい物質であることが示唆された。

表1 AmberliteXAD-2カラムによる分画成分の活性

試料	ヒアルロニダーゼ阻害率(%)		
	通過前	通過区分	吸着区分
白糖成分抽出液	33.1	34.6	0.6
白糖飲料	33.6	36.5	3.6
中糖成分抽出液	50.8	61.2	-2.7

吸着区分は100%メタノールで溶出後蒸発乾固し蒸留水に原液量の1/2量に溶解した。

3.2 陽イオン交換樹脂による活性区分の分画

AmberliteXAD-2により分画し、活性が認められた画分をAmberliteIR-120のカラムを通し、通過区分と吸着した成分を2NNH₄OHで溶出した区分に分け、活性を調べた結果、通過区分に活性が認められた(表2)。

表2 AmberliteIR120カラムによる分画成分の活性

試料	ヒアルロニダーゼ阻害率(%)	
	通過区分	吸着区分
白糖成分抽出液	59.7	-0.6
白糖飲料	72.2	2.3
中糖成分抽出液	99.1	3.6

3. 3 ゲルろ過による活性区分の分離

白糠成分抽出液の陽イオン交換樹脂で分画し、ヒアルロニダーゼの阻害活性を示した区分をゲルろ過により、分取したフラクション1から90までを真空遠心により蒸発乾固したものに蒸留水で溶解（20倍濃縮）し、ヒアルロニダーゼの阻害活性を調べた結果、フラクション28～30の区分（A）に高い活性及び38～48までの区分（B）で阻害活性が認められた（表3）。

表3 ゲルろ過による分画成分の活性

フラクション No	ヒアルロニダーゼ阻害率 (%)	活性画分
27	32.05	A
28	97.60	
29	99.61	
30	66.05	
38	56.13	B
39	70.57	
40	70.03	
41	67.86	
42	64.51	
43	61.05	
44	53.75	
45	46.21	
46	36.37	

280nmでモニターした白糠成分抽出液のゲルろ過のクロマトを図1に示した。

高い活性を示したフラクション27～30の区分を合併（A区分）して、動物細胞によるヒスタミンの遊離抑制試験を行った。その結果を表4に示す。

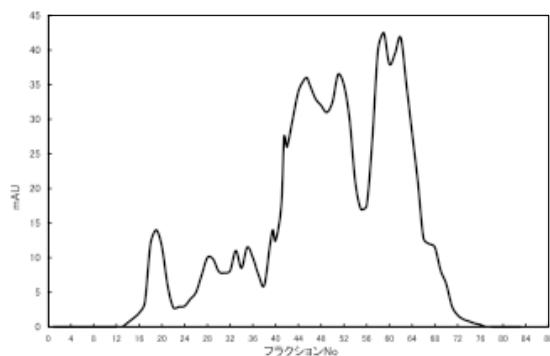


図1 白糠成分抽出液ゲルクロマトグラフィー陽イオン交換樹脂により分画しヒアルロニダーゼ阻害活性を示した区分の5 ml をセファデックス LH-20 カラム(16×700mm)に通し、30%MeOHで溶出し、2 ml ずつ分取。流量 1 ml/min.

自然遊離5.53%に対し16.6%とヒスタミンの遊離が多かったが、ヒスタミン遊離促進物質の compound48/80を与えたときには約半分の抑制を示し、動物細胞においても活性があることが示された。

3. 4 逆相 HPLC による活性区分の分離精製

ゲルろ過により分画した活性区分（A）を逆相クロマトにより分取し、活性区分を調べた結果を表5に示した。

また、そのクロマトを図2に示す。

表5に示したように、活性区分はフラクション3, 4, 5で、特に4, 5が高い阻害率を示し、これは保持時間2.48分～4.18分、即ち図2におけるピーク1に一致した。

フラクション4, 5を合併し、HPLCで、アセトニトリル：水(75/25)で溶出しRI及び280nmで検出したクロマトを図3に示す。

表4 肥満細胞におけるヒスタミンの遊離抑制作用

試料	遊離率 (%)
自然遊離	5.53 ± 0.03
ゲルろ過 A 区分	16.60 ± 0.34
compound48/80	40.50 ± 1.74
A区分+ compound48/80	20.00 ± 1.40

表5 ゲルろ過活性区分（A）の HPLC による分画区分の活性

フラクション No	ヒアルロニダーゼ阻害率 (%)
1	2.46
2	8.73
3	31.42
4	98.96
5	100.52
6	5.93
7	10.84
8	10.08
9	6.75
10	10.57
11	10.09
12	8.25
13	4.97
14	6.73
15	10.07

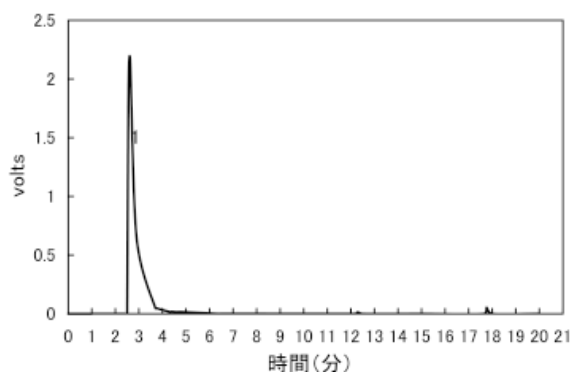


図2 白糖成分抽出液のゲルろ過活性区分(A)のHPLC

ゲルろ過活性区分(A)の50 μ lをカラム(Symmetry ShieldTM RP18 5 μ m WATERS)に通し、流量1.0ml/min.で、溶出(0.1% TFA(A液) 0.1% TFA中の70%アセトニトリル(B液) A液100%~B液100%までのグラジエント 280 nm 検出

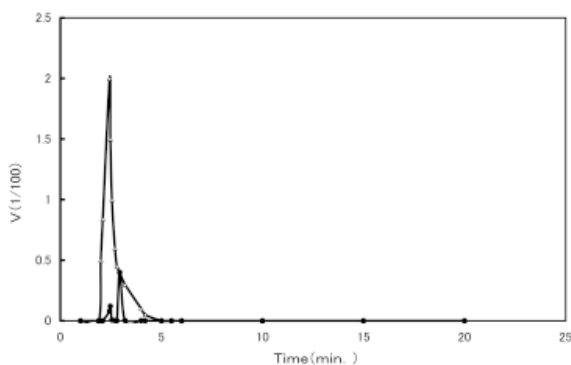


図3 HPLC分画による活性区分の再HPLC

カラム(Symmetry ShieldTM RP18 5 μ m WATERS)に20 μ l通し、アセトニトリル/水(75/25)で溶出。検出はRI(Δ Δ)と280nm(\bullet \bullet)で行った。

図に示したごとく、RI検出ピークと280nmにおける検出ピークが同じ位置に検出された。この活性区分フラクション3, 4, 5の試料をフェノール硫酸法により全糖を、酵素法によりグルコースを測定した結果を表6に示した。

高い活性を示したフラクションでは、全糖が70~80%含まれていることが分かった。グルコースは僅か0.2~0.3%であった。また、この活性区分はニンヒド

表6 活性区分の糖含量

	HPLCにおける フラクションNo.		
	3	4	5
全糖(%)	56.4	74.6	78.1
グルコース(%)	1.0	0.2	0.3
ニンヒドリン反応	+	+	+

リン反応で陽性を示した(表6)。そこで、この活性区分を0.6M HCLで100 $^{\circ}$ C、24時間加水分解した後、アミノ酸分析を行った。対照に加水分解前の試料と比較し図4に示した。

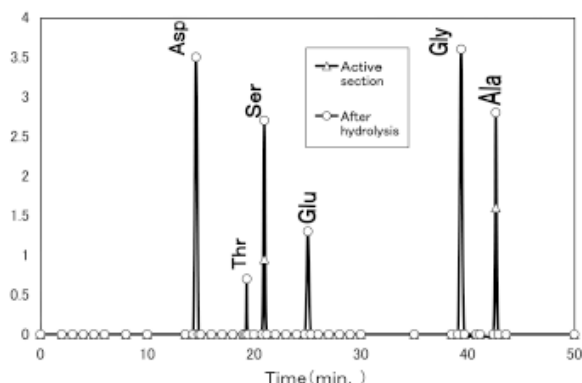


図4 HPLC分画による活性区分のアミノ酸分析
HPLCにより分画した活性区分を0.1MHCLで100 $^{\circ}$ C、24時間加水分解した試料をアミノ酸分析した。

\blacktriangle \blacktriangle : 加水分解前の試料 \circ \circ : 加水分解後の試料

加水分解前の試料では、微量の遊離のSerとAlaが見られたが、加水分解により、Asp、Thr、Glu、Glyが検出されるとともに、Ser、Alaが増加していることが確認された。従って、それらのアミノ酸から構成されるペプチドが活性区分に含まれていることが確認された。以上から活性成分は糖とペプチドが結合した配糖体であることが推定された。さらに同様に加水分解した試料について、HPLCにより、糖の組成を調べた結果、グルコースを示す大きなピークが検出された(図5)。

従って、活性区分の糖はグルコースを構成とするオリゴ糖であることが示唆された。なお、この活性区分

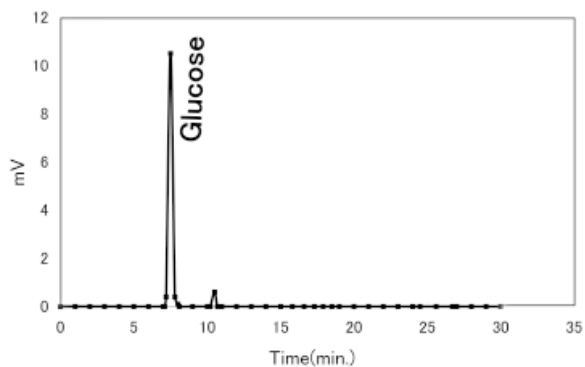


図5 HPLCによる分画の活性区分の加水分解後の糖組成

HPLCにより分画した活性区分を加水分解(0.1MHCL 100 $^{\circ}$ C、24時間)した試料をカラム(NH2P-50 4E(4.6 \times 250mm)にかけアセトニトリル/水75/25で溶出(1ml/min.) RI検出。

(フラクション4, 5の合併) 0.1mlとり、その乾物重量を測定した結果、2.2mgであった。この区分のヒアルロニダーゼ阻害率は99.6%であったことから IC₅₀は2.2mg/mlであることが示された。また、この乾物重量から、換算した活性区分の重量は白糠重量当たり、2.64%となる。

4. まとめ

ヒアルロニダーゼ阻害活性を示した米糠成分抽出液及びそれを原料とした乳酸飲料中の活性成分の分離を検討した結果、

1. AmberliteXAD-2樹脂通過区分、即ち比較的分子量の小さい区分に活性があることが認められた。
2. 1.における活性区分をAmberliteIR120樹脂に通した通過区分、即ち酸性物質或いは、中性物質区分に活性があることが認められた。
3. 2.における白糠成分抽出液の活性区分をゲルろ過により分子量分画を行った結果、フラクションNo. 28～30に高いヒアルロニダーゼ阻害活性(阻害率90～100%)があった。
4. フラクション28～30の区分(A)を合併し、ラットの肥満細胞におけるヒスタミンの遊離抑制試験を行った結果、ヒスタミン遊離促進物質、Compound

48/80を与えた場合と比較し、A区分を与えた場合はヒスタミンの遊離が50%抑制されることが認められた。

5. ゲルろ過により活性のあった区分を逆相HPLCにより、分取し活性のあった区分の成分について、糖及びアミノ酸の分析等の結果から、活性成分はグルコースを構成とするオリゴ糖とペプチドが結合した配糖体であることが推定された。

6. ヒアルロニダーゼ阻害活性を示す成分の IC₅₀は2.2mg/mlである。

7. 有効成分量は米糠(白糠、中糠)当たり2～3%含まれることが推定された。

5. 参考文献

- 1) 高知県工業技術センター研究報告、No.30、87 (1999)
- 2) 高知県工業技術センター研究報告、No.31、51 (2000)
- 3) 高知県工業技術センター研究報告、No.32、21 (2001)
- 4) 谷久典、大石一二三:New Food Industry、40、No. 10、15-20 (1998)

オナガザメ筋肉加水分解物および内臓抽出物由来

アンジオテンシン I 変換酵素阻害物質の精製

野村 明* 野田なほみ** 丸山 進**

(高知工技セ* 工技院生命研**)

*Purification of angiotensin I-converting enzyme inhibitors in
pelagic thresher *Alopias pelagicus* muscle hydrolysate and viscera extracts*

Akira NOMURA Naomi NODA Susumu MARUYAMA

オナガザメ筋肉加水分解物および内臓熱水抽出物からSephadex LH-20, DEAE-Toyopearl, SP-Toyopearl および逆相HPLCを用いてアンジオテンシン I 変換酵素 (ACE) を阻害する7種類のペプチドを分離精製した。筋肉加水分解物由来のACE阻害ペプチドはVal-Trp (IC₅₀値;1.68 μM), Met-Trp (3.76 μM), Leu-Trp-Ala (12.7 μM), Val-Ser-Trp (23.2 μM), Val-Thr-Arg (135.9 μM) およびPhe-Arg-Val-Phe-Thr-Pro-Asn (9.59 μM) であり, 腎臓熱水抽出物由来のACE阻害ペプチドはIle-Lys-Trp (0.54 μM) であった。

KEY WORD; shark, *Alopias pelagicus*, angiotensin I-converting enzyme, enzyme inhibitor, peptides.

2001, 2月受付 2001, 7月受理, 2002, 8月掲載
掲載論文誌; FISHERIES SCIENCE 2002; 68: 954-956

生 産 情 報 部

デスクトップ型高速加工機の試作

マイクロ技術研究会 恒石巳千夫*

The Trial Production of a Desk-top Type High-speed Processing Machine

Micro-technological research meeting Michio TUNEISHI

電気機械産業を中心に製品の高精度化微細化が進んでいるが、これらの部品のほとんどは従来の工作機械で加工されている。工作物は非常に小さいが、加工機は非常に大きいという不経済な工作機械の使われ方がされている。そのため加工物と工作機械のサイズミスマッチをなくすため、小物加工に適したデスクトップ型高速加工機を試作した。

試作した加工機を用いて、主軸回転数20,000rpm～90,000rpmで、直径0.3mmの小径穴加工を行った結果、すべての回転域で加工が可能であった。

本研究は、工業技術センターと企業化支援研究室入居企業で組織するマイクロ技術研究会が中心となり実施した。

1. まえがき

IT関連、医療機器、センサ機器産業を代表とする多くの製品において、高密度化、高性能化、小型軽量化、高精度化を目指した高付加価値化が進んでいる。これらの小型軽量化された部品への微細加工の要求が高まり、それに対応する装置や加工技術が進んでいる。

このようなことから、必要な機能を有し、小型で安価なデスクトップ型高速加工機を試作した。また、試作した加工機を使って、直径0.3mmの小径穴加工を実施した。

2. 実験内容

2.1 デスクトップ型加工機の試作

実験装置として以下のような機能を有するものを試作した。

- ① 3軸(XYZ)のNC制御
- ② 高速回転主軸スピンドルの搭載
- ③ 切削工具の焼きばめ実装

また、主要な構成として、次に挙げる部品の選定を行った。

- ・位置決めXYステージ(THK(株))
- ・Z軸主軸ガイド(THK(株))
- ・コントローラ(株安川電機)

- ・ドライバ(株安川電機)
- ・高速スピンドル(東芝機械(株))

高速スピンドルとして、重切削には不向きではあるが静音で発熱量が少なく主軸寿命の長い空気静圧軸受仕様のエアタービン回転方式のものを選定した。また、加工時の切削油剤の供給は外部供給とし、ミスト装置を取り付けた。

以上の構成部品を使って、デスクトップ型加工機を試作した。外観を写真1に示す。

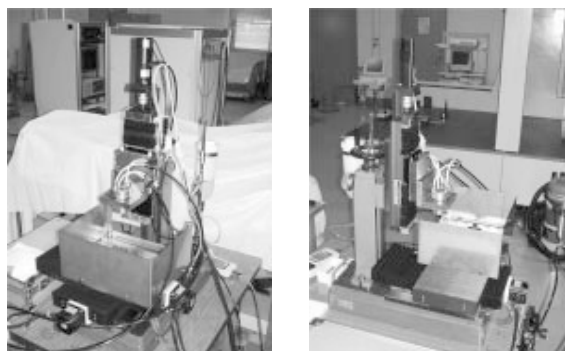


写真1 実験装置の外観

2.2 切削工具の選定及び実装

小径穴加工実験では、 $\phi 0.3\text{mm}$ のマイクロドリルを使用し、主軸への実装に必要なツールホルダの製作も行った。ツールホルダの製作は、工具のシャンク径が1/8インチと小径のため、把握方法には焼きばめ式を採用することにした。被削材はS45Cとした。

焼きばめ実装は、ホルダの内径部をバーナーで約20

生産情報部

*現(株)大沢製作所(技術パイオニア養成事業研修生)

秒ほど加熱し、ドリルを挿入し、約2分程常温放置することで行う。その状態を写真2に示す。

また、主軸に取り付けた状態を写真3に示す。



写真2 焼きばめ実装 写真3 主軸への装着

2.3 加工プログラム

試作機で穴あけ加工実験を行うためのプログラムを作成した。コントローラのプログラム言語は、工作機械用のG言語体系をアレンジしたものであるが、動作ステップの多さからプログラムが長くなるため、汎用レジスタ操作による固定サイクル化を行った。固定サイクルプログラムの動作パターンを図1、図2に示す。切削条件を以下に示す。

- 穴深さ 3.0 mm
- 初回切込量 0.1 mm
- ステップ量 0.05 mm
- 送り速度 早送り 1200 mm/min
- 切削送り 480 mm/min

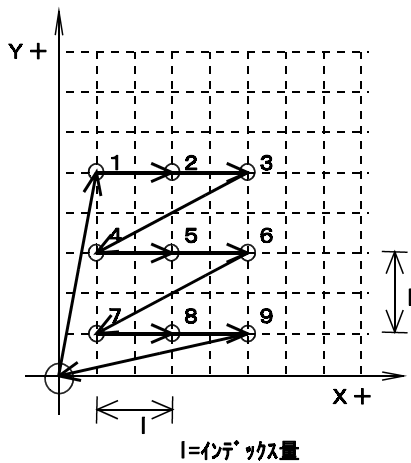


図1 位置決め動作

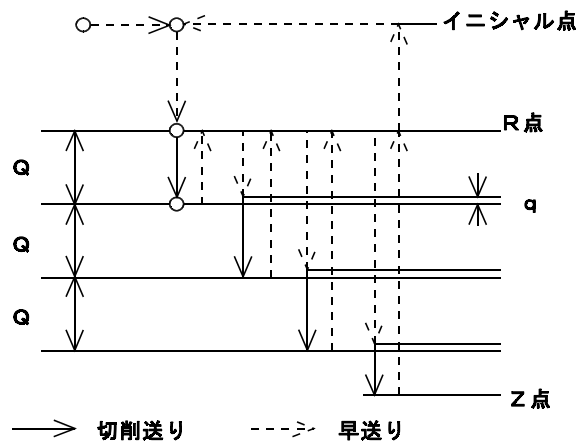


図2 固定サイクル動作

2.4 加工実験

試作機で穴あけ加工を行った。スピンドルは、エアバルブレギュレータにより主軸回転数を調節し、20,000rpm、40,000rpm、60,000rpm、80,000rpm、90,000rpmの回転域でそれぞれ9穴の穴加工を行った。その結果、すべての回転域での穴加工を行うことができた。しかし、主軸回転数の上昇につれ穴が大きくなり、バリが多く発生した。これは、主軸とツールホルダの中心の偏心が原因と考えられる。

3. まとめ

デスクトップ型高速加工機を試作し、穴あけ加工を行った。試作機について、以下のことが分かった。

- 1) 試作した加工機の外形はX 530mm、Y 680mm、Z 900mmであり、高速主軸を搭載することにより小径穴加工が可能であった。
- 2) 切削工具を取り付けるために製作したツールホルダの中心が、主軸中心に対して偏心しており、高速で主軸を回転させた時に刃先に振れが生じた。今後、回転数と振れ量の関係とツールホルダの改良が必要である。
- 3) 加工プログラムについては、レジスタ操作により大幅にステップ数を削減することはできた。しかし、穴あけからR点復帰までのサイクルの実行で約1秒のタイムロスが発生し、一穴の加工に約60秒のロスタイムになり加工時間に問題が残った。

材 料 技 術 部

大型構造物を対象とした低歪み溶接技術の開発（第2報）

南 典明 本川高男 細川博英* 岩郷俊二**

Development of ,Low-strain Welding Technology for Large-sized Steel Structures (Part 2)

Noriaki MINAMI Takao HONGAWA Hirohide HOSOKAWA Shunji IWAGO***

前報¹⁾で県内企業製品の大型部品の溶接割れを完全に防止し、技術的には溶接自動化が可能となったのを受けて、本研究では、同じ大型部品の溶接生産性を上げるのに重要である溶接歪みの低減について検討し、要求レベルに抑えることができた。また、鉄骨溶接の新施工法（WAWO工法、裏当金なしノンスカラップ工法）の評価についても検討し、新施工法による鉄骨仕口（柱梁連結部）の曲げ強度が従来工法より優れていることを明らかにした。

1. はじめに

大型鋼構造物の溶接は、現状では技能者によって長時間かけて手作業で行われることが多いが、過酷な作業のため、若者の定着率が低く、熟練技能者の高齢化や技能者不足が深刻化している²⁾。これに伴い、重厚長大の業界では、コスト競争力低下、品質低下の問題が表面化し始めている。県内企業が国内トップシェアを有する鋼矢板圧入機や小型船用クレーン等の土木建設機械業界では、特に価格競争が熾烈になっており、これ以上コスト競争力が低下すると、危険な状態に陥る恐れがあるため、今、ロボット溶接あるいは自動溶接専用機の導入が急務となっている。

そこで、本研究では、平成11年度より、鋼矢板圧入機の部品メーカーである(株)垣内と共同で、同機の大型部品の溶接自動化を検討しており、SY27マスト(部品名)の無予熱溶接での施工条件、欠陥の防止法、溶接歪みの低減法について検討し、溶接自動化のための知見を得た。

また、本研究では、阪神大震災で鉄骨建築が鉄骨仕口の裏当金使用に伴うノッチやスカラップの応力集中部から破壊したことを受け、町田工業(株)と高知大学地域共同研究センターが開発した鉄骨溶接の新施工法（WAWO工法、裏当金なしノンスカラップ工法）の強度評価を共同で実施した。

2. 実験方法

2. 1 SY27 マストの溶接歪みの低減

2. 1. 1 実験装置

本実験に使用した溶接ロボットシステムを図1に、その仕様概要を表1に示す。



図1 溶接ロボットシステム

本溶接ロボットシステムは、大型部材の溶接を可能にするため、ポジショナーは回転に旋回および昇降を加えた仕様になっている。

2. 1. 2 SY27 マストの形状と溶接継手

SY27 マストの概略図を図2に示す。SY27 マストは、板厚16mmのハウス状溶接構造品に肉厚40mmのコの字形のレール2本を溶接取付したものである。レールは、2ヶ所ずつ全長にわたって溶接されるが、その継手の種類は、外側がフレア継手、内側がすみ肉継手である。

材料技術部

* 株式会社垣内

** 町田工業株式会社

表1 装置概要

溶接ロボット	品名	コマツ RAL06-II	
	軸数	6	
	タイプ	天吊形	
	補正機能	サーチセンサ	溶接開始点の検出
アークセンサ		溶接線のぬい	
治具装置	品名	垣内スケルトンロボ	
	軸	ポジショナー3軸 (回転、旋回、昇降) ロボット走行軸1軸	
	最大積載量	3,000kg	
溶接機	品名	ダイヘン CPV600(S2)	
	定格出力	600A、50V	
	トーチ冷却	水冷式	
	使用ワイヤ	神鋼 MG-1、1.4mm	
	使用ガス	CO ₂	

表2 最適溶接条件 (フレア溶接)

層 No.	1	2	3	4
電流 (A)	320	300	360	360
電圧 (V)	35.5	35	40	40
溶接速度 (cm/min)	40	40	35	35
溶接熱量 (kJ/cm)	17.0	15.8	24.7	24.7
ウィービング幅 (mm)	1	3	5	11

(SM490A)、ダイアフラムには350×350×16mm (SM490A)を使用した。梁部材には座屈防止用に150mmピッチでスチフナーを入れた。

WAWO工法の試験体 (仕口) は、ルートギャップ0～3mm、開先角度35°、ノンスカラップ工法とし、梁フランジ裏面および側面を肉盛溶接し、裏当金を使用しない方法で梁とダイアフラムの溶接を行った。比較のための従来工法の試験体 (仕口) は、ルートギャップ7mm、開先角度35°、裏当金FB-9×25mmおよび鋼製エンドタブを使用し、スカラップはr=10mmとした。

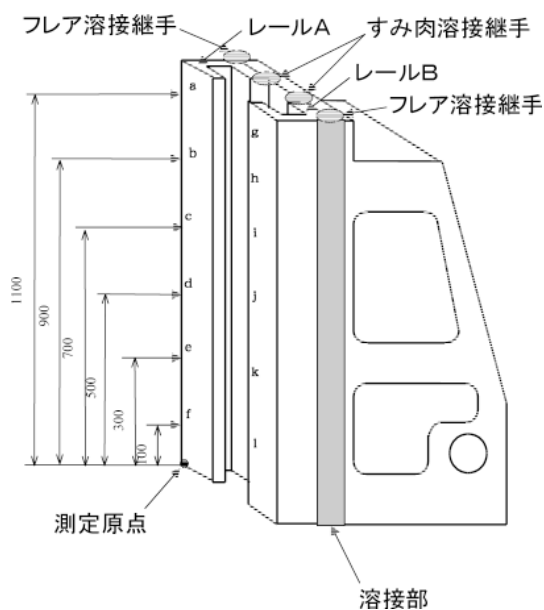


図2 SY27 マスト

2. 1. 3 溶接条件

フレア溶接は表2に示す前報¹⁾で報告した最適溶接条件で4層で行った。また、すみ肉溶接はフレア溶接の3層目の入熱条件で行った。

2. 2 WAWO工法鉄骨仕口の強度評価

2. 2. 1 曲げ試験体

曲げ試験体は、実際の鉄骨仕口を想定した試験体 (仕口) で、柱部材には角形鋼管300×300×16mm (SM490A)、梁材にはH形鋼400×200×8×13mm

2. 2. 2 試験装置および試験方法

仕口の強度評価は、図3に示すように、能力100tfの実大強度試験機を用いて、曲げスパンを4mとし、3点曲げ、1方向荷重で行った。なお、ドライアイスを入れたメタノール水溶液を用いて、仕口を0℃に30分間保持した後、実施した。

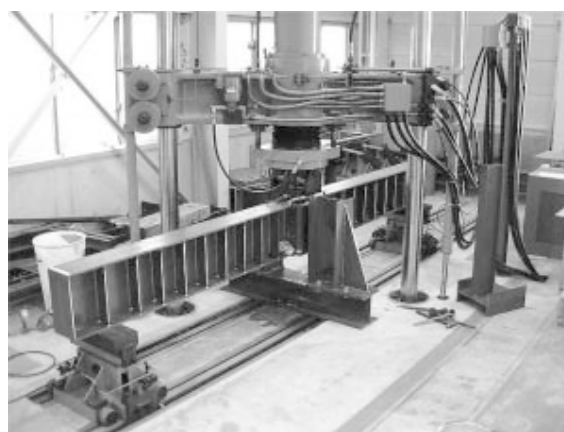


図3 鉄骨仕口の強度評価

3. 結果および考察

3. 1 SY27マストのレーラの溶接歪み

3. 1. 1 レール間距離

図4にレーラ側から見たSY27マストの概略図を示す。図中のA～Fはレーラ間距離測定位置を示す。

表3に溶接によるレーラ間距離の変化を示す。歪み

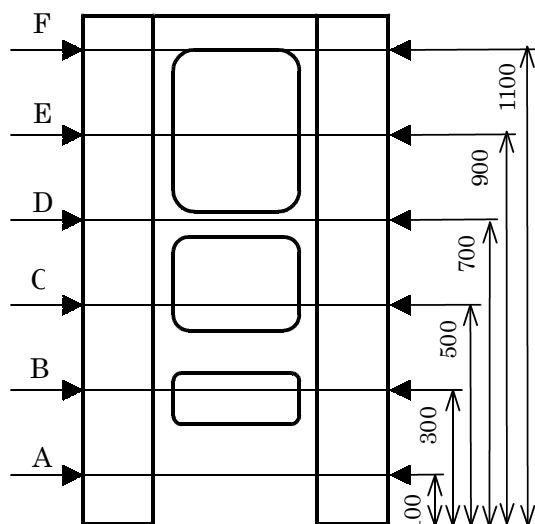


図4 レール間距離測定位置

量はA点（下部）では-1.5mmと小さいが、測定位置が上がるにしたがい、大きくなる傾向にあり、F点（上部）では-3.2mmとなった。この傾向を捉えたことで、溶接後のレール間距離の位置による差をほとんどなくすることが可能になった。

表3 レール間距離の変化（溶接歪み）mm

測定位置	溶接前	溶接後	歪み量
A	629.0	627.5	-1.5
B	629.7	627.5	-2.2
C	629.5	627.5	-2.0
D	629.7	627.5	-2.2
E	630.4	627.5	-2.9
F	630.6	627.4	-3.2

3. 1. 2 レールの反り

レールの反りは図2に示すa～fおよびg～lの測定位置で測定した。表4にレールAの、表5にレールBの反りを示す。

レールの反りは、レールB、h点の2.4mmが最大で、熟練溶接技能者のノウハウで製作した製品と同レベル

表4 レールAの反り

測定位置	歪み量
a	-1.1
b	-0.7
c	-0.4
d	-0.3
e	0.2
f	0.6

表5 レールBの反り

測定位置	歪み量
g	-2.2
h	-2.4
i	-1.3
j	-1.0
k	-0.6
l	-0.2

であり、後の仕上げ加工（機械加工）の負担が少ないレベルに抑えられた。

3. 2 WAWO 工法鉄骨仕口の3点曲げ強度

WAWO工法の仕口の3点曲げ試験では、図5に示すように、溶接継手が破壊することなく、フランジの圧縮側に座屈が発生した。

図6にその際の荷重－変位曲線を示す。荷重73tf、変位126mm近傍で座屈が大きく進んだことが分かる。WAWO工法はエンドタブと梁フランジ部のスリット部のような切欠き部が存在しないため脆性破壊が発生しなかったと考えられる³⁾。



図5 3点曲げ試験終了後のWAWO工法仕口

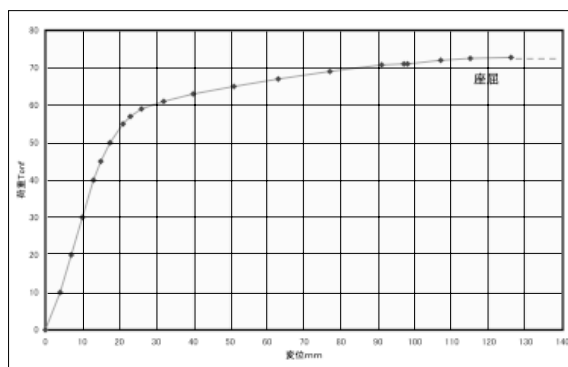


図6 WAWO工法仕口の荷重－変位曲線

一方、従来工法の仕口の3点曲げ試験では、図7に示すように、梁フランジとダイアフラムとの溶接継手のフランジ側ボンド部で脆性破壊により破断が発生した。起点は鋼製エンドタブとフランジで形成されるノッチ部であった。図8に荷重－変位曲線を示す。荷重70tf、変位91mmで破壊したことが分かる。



図7 3点曲げ試験終了後の従来工法仕口

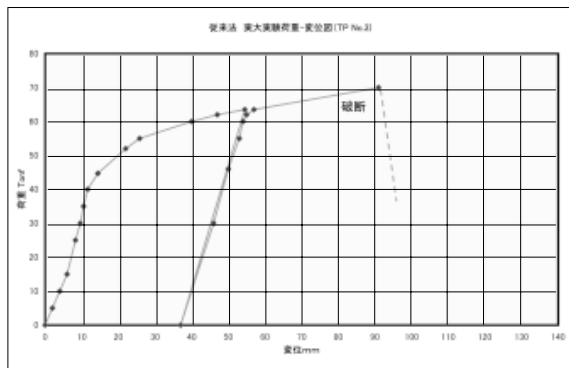


図8 従来工法仕口の荷重-変位曲線

これらの結果より、WAWO工法による仕口は、従来工法と比較し、耐荷重性能および塑性変形能力が大きいことが分かった。

4. まとめ

鋼矢板圧入機の大型部品の自動溶接に伴う溶接歪みの低減を検討した、また、鉄骨溶接の新施工法の強度評価についても検討した結果、

- 1) 鋼矢板圧入機の大型部品 (SY27 マスト) のレール間距離については、溶接歪みの発生傾向を捉え、溶接後のレール間距離の位置による差をほとんどなくすることを可能にした。
- 2) レールの反りについては、仕上げ機械加工の負担が少ない要求レベルに抑えることを可能にした。
- 3) 鉄骨溶接の新施工法 (WAWO工法) による仕口は、従来工法に比べ、耐荷重性能および塑性変形能力が大きいことが明らかになった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜った高知大学地域共同研究センター 教授 内田 昌克氏に深謝致します。

参考文献

- 1) 南 典明、本川高男、細川博英：高知県工業技術センター研究報告32、(2001)47-50
- 2) 細川博英：平成11年度高知県技術バイオニア養成事業ORT研修研究報告書、(2000)11-19
- 3) 内田昌克、中込忠男、南 典明、岩郷俊二：溶接技術50(5)、(2002)110-116

資 源 環 境 部

グラフト重合による木材の活用 (第1報)

セリウム塩によるメタクリル酸メチルの木材へのグラフト重合

浜田和秀

Practical Use of Wood Materials by Graft Polymerization (Part 1)

*Graft Polymerization of Methyl Methacrylate onto
Wood Using Tetravalent Cerium as Initiator*

Kazuhide HAMADA

熱接着できる木材誘導体調整法の確立を目指し、木材へメタクリル酸メチルをグラフト重合した。ヘキサメチレンテトラミンと木材を反応させた後に、セリウム塩を使ってメタクリル酸メチルをグラフト重合させた。木材中の窒素含有量が0.3%ではグラフト重合は起こらなかった。木材に対しセリウム塩を10倍使い、木材中の窒素含有量0.5%、0.8%でそれぞれ120%、130%のグラフト体を得た。グルタルアルデヒドを使い木材の前処理を行い、セリウム塩でグラフト重合すると110%のグラフト体を得られた。

1. はじめに

木質材料にグラフト重合の手法を用いて木材とプラスチックが化学的に結合している複合体を作ることを検討した。酸化によるラジカル生成を利用したグラフト重合体調製の方法を採用した。グラフト重合ではグラフト枝を多種に変えることができ、アクリル酸エステルとの共重合により熱接着温度の制御、カルボニル基を導入することにより炭酸カルシウムなどの無機材料との複合などグラフト重合体の特性を変えられる。

Ce⁴⁺はビニルモノマーのラジカル重合を低温で容易に開始することがよく知られている。アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル (MMA) などのモノマーが主に使われている。この反応系を用いてセルロース、セルロース誘導体などへのビニルモノマーのグラフト重合が試みられている^{1) 2)}。しかし、木質材料にはセルロース以外にも、ヘミセルロース、リグニンが含まれている。このリグニンは構造中にフェノール構造を持っており、フェノールはCe⁴⁺でのグラフト重合の反応禁止剤として働くことが知られている。リグニンもラジカル捕捉剤として働くことが予想され、木質材料をアルカリ処理等の脱リグニン処理せずにグラフト重合した報告はない。

本研究ではアミン化合物、アルデヒド化合物を添加した後、セリウム塩を用いて木材とMMAのグラフト重

合を行った。この系においてはホモポリマーが生成する可能性があり、メタクリル酸メチルポリマー (PMMA)、グラフト体、木材の混合物となるおそれがあるが、多少なりとも木材にPMMAがグラフトするとPMMA、木材間の接着は格段に向上することが期待される。実際、2種類の高分子材料の混合系に0.1%のグラフト共重合体を混ぜると接着性は十分であることが、コールドマスフレーションなど結果から知られている。

2. 実験

2.1 原料、試薬

スギ木粉は10メッシュふるいを通過するものを105℃で乾燥し使用した。MMA、ヘキサメチレンテトラミン (HMTA)、グルタルアルデヒド25%水溶液 (GA)、硝酸2アンモニウムセリウムは和光純薬製 (特級) を用いた。MMAは減圧蒸留して精製した。

2.2 木粉の前処理

2.2.1 脱リグニンおよび脱着色成分処理

スギ木材に対し20%の水酸化ナトリウムを加え液比1:6で、6 kg/cm²の圧力で4時間オートクレーブ処理を行った。処理後、水洗、乾燥させた。さらに次亜塩素酸ナトリウム (木材に対する有効塩素10%) を用

い40℃で漂白を行った。別途、ソックスレー抽出器を用い8時間、アセトンおよびベンゼン-エタノール溶液で木材を抽出した。

2. 2. 2 ヘキサメチレンテトラミンによる前処理

スギ木粉 10g をフラスコに入れ、水 200ml、所定量の HMTA を加え、冷却管を付け、温度 80℃、100℃で所定時間反応させた。反応終了後ろ過、水洗し 105℃で乾燥した。HMTA による木粉への窒素導入量はパーキン・エルマー社の元素分析計 2400 II で測定して求めた。

2. 2. 3 グルタルアルデヒドによる前処理

スギ木粉 10g を 500ml 三角フラスコに入れ、所定量の蒸留水を入れた後、0.1モル塩酸で pH を 3.5 に調整した後に GA を加えスターラーで攪拌した。処理を終えた混合液をそのまま用いてグラフト重合を行った。

2. 2. 4 ラジカル発生剤による前処理

木粉 10g を三角フラスコに入れ、蒸留水 200ml を加え、2, 2-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 2 g を加え 100℃で 8 時間反応させた。

2. 3 セリウム塩を用いたグラフト重合

2. 3. 1

スギ木粉、脱リグニンおよび脱着色成分処理した木粉およびヘキサメチレンテトラミン前処理をほどこしたスギ木粉 1 g を 200ml 三角フラスコに入れ、20ml 蒸留水を加えた後に 0.1モル塩酸で pH を 3.5 に調整した。次に、所定量の MMA、硝酸アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させた。4 時間後ろ過し、MMA ホモポリマーを除去するために多量のアセトンで洗浄し、105℃で乾燥した。

2. 3. 2 グルタルアルデヒドによって処理した木粉

木粉 10g を 500ml 三角フラスコに入れ、所定量の蒸留水を加えた後に 0.1モル塩酸で pH を調整した。次に、所定量のグルタルアルデヒドを加え、所定時間前処理した木粉懸濁液に、所定量の MMA、硝酸アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させた。4 時間後ろ過し、ホモポリマーを除去するために多量のアセトンで洗浄し、105℃で乾燥した。グラフト収量は以下の式で求めた。

$$\text{グラフト収量 (\%)} = \frac{\text{グラフト後の木粉重量}}{\text{原料木粉の重量}} \times 100$$

2. 3. 3 グラフト体の赤外吸収スペクトル

グラフト体はソックスレー抽出器でアセトンを用い 24 時間抽出を行い、赤外吸収スペクトル測定試料とし、日本電子製フーリエ赤外分光計 JIR-6500 で測定した。

3. 結果と考察

3. 1 木材のグラフト重合反応性

木粉 1 g、MMA 10ml に対し、セリウム塩を 0.1g から 10g まで変えグラフト重合を検討した。しかし、セリウム塩の量を 10g まで増加させても、グラフト体は得られなかった。

2, 2-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩およびフェントン試薬を用い、木粉中のラジカル重合反応を阻害している物質を、先にラジカル種と十分に反応させることを考えた。しかし、グラフト重合体は得られなかった。

木材でグラフト重合が起こらない原因としては木材中に含まれるリグニンがフェノール構造を持っており、ラジカル反応禁止剤として働くためであると考え、水酸化ナトリウムによる脱リグニン処理を行った木粉を用いてグラフト重合を行った。このアルカリ処理した木粉に対しセリウム塩による MMA のグラフト重合を行ったが、重合は起こらなかった。次に、アルカリ処理した木粉を次亜塩素酸ナトリウムで酸化し、セリウム塩による MMA のグラフト重合を行った。この処理を行った木粉 1 g に対し、MMA 1 ml、セリウム塩 0.02g で重量がもとの重さに対し 180% のグラフト体を得た。次に、アセトンおよびベンゼン-アルコール溶液で抽出した木粉のセリウム塩を用いる MMA のグラフト重合を試みたが反応は起こらなかった。また、ラジカル発生剤であるアゾ化合物で木粉を処理し、セリウム塩での重合を試みたが、やはり MMA のグラフト体は得られなかった。

表 1 木材の前処理による重合体の生成

処理方法	処理剤	重合物
ラジカルとの反応	フェントン試薬	×
	アゾ開始剤	×
可溶性物抽出	NaOH (20%, 6kg/cm ² , 4 時間)	×
	NaOH 一次亜塩素酸 Na	○
	ベンゼン-アルコール溶液	×
	アセトン	×
可溶生物反応固定 (溶解阻止)	ヘキサメチレンテトラミン (HMTA)	○
	グルタルアルデヒド (GA)	○

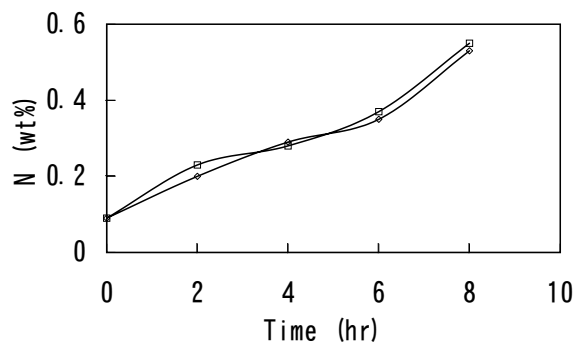
以上、木粉中に含まれるリグニンおよび着色成分がラジカル反応の禁止剤として働いていること、これらの成分は、水酸化ナトリウム処理一次亜塩素酸ナトリウム処理以外では、除去できないことが判った。

3.2 木材とヘキサメチレンテトラミンの反応物のグラフト重合

3.2.1 木材とヘキサメチレンテトラミンの反応

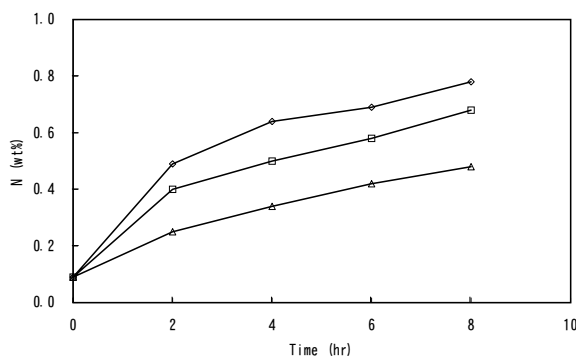
木材中に含まれるリグニンがセリウム塩を用いたグラフト重合の禁止剤として働き MMA との重合を阻害するため、リグニンを HMTA で固定することを考えた。HMTA 木粉に対する比を 0.5、1 (重量比) と変えて温度 80℃ で 8 時間反応させたときの木粉中の窒素量を図 1 に示した。木粉中の窒素量は時間経過とともに増加するが、木粉に対する HMTA の量を変えてもほとんど違いは認められない。次に反応温度を 100℃ に変え木粉と HMTA を反応させた場合の木粉中の窒素量を図 2 に示した。木粉中の窒素量は時間の経過とともに増加し、加えた HMTA 量が増加するに従い木粉中の窒素量も増加し、木粉と同量の HMTA を加え 8 時間反応させると、木粉は 0.8% の窒素を含有している。

図 3 に HMTA と木粉の量を変えて 8 時間反応を行った時の木粉中の窒素量を示した。80℃ では HMTA の量



Temp. 80°C ; HMTA/wood ratio : ◇ 1 ; □ 0.5

図 1 HMTA との反応時間とスギ木粉中の窒素量



Temp. 100°C ; HMTA/wood ratio : ◇ 1 ; □ 0.5 ; △ 0.1

図 2 反応時間によるスギ中の窒素量

の増加とともに木粉中の窒素量は増加するが、木粉に対して 0.5 (wt/wt) 以上加えても木粉中の窒素量は増加しない。しかし、反応温度を 100℃ まで上げると、木粉中の窒素量は HMTA の量の増加とともに増加した。

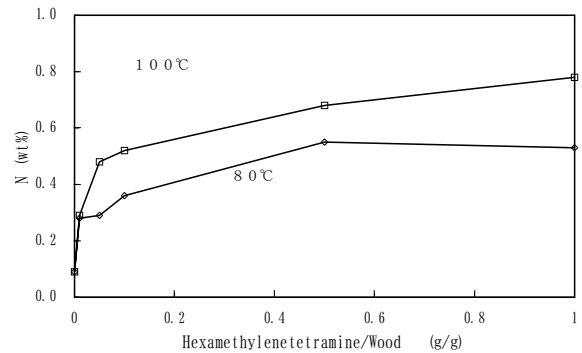
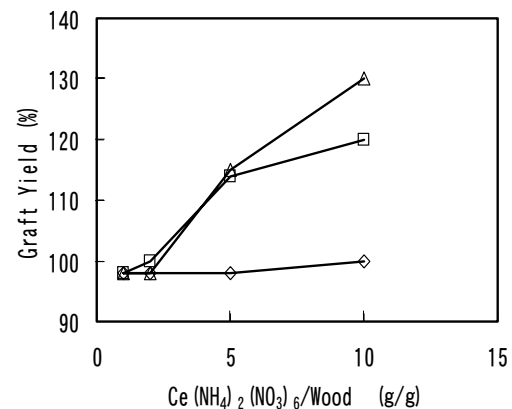


図 3 HMTA/スギ木粉の反応によるスギ中の窒素含有量

3.2.2 木材とヘキサメチレンテトラミンとの反応物の MMA グラフト重合

図 4 に木粉中の窒素量を 0.3 から 0.8% まで変え、セリウム塩量を木粉に対して 1 から 10 倍量まで変えたときのグラフト収量を示した。木粉中の窒素含有量 0.3% のものは、セリウム塩の量を増加させてもグラフト生成物は得られなかった。しかし、木粉中の窒素含有量 0.5 と 0.8% では、セリウム塩量が木粉に対して 2 倍 (重量比) まで増加させても反応しないが、セリウム塩の量を 5 倍まで増加させると反応が起こった。さらに木粉に対するセリウム塩の量を 10 倍まで増加させると、木粉の窒素含有量 0.5、0.8% でそれぞれもとの原料に対し、重量比 120、130% の木材の MMA グラフト体を得た。

木粉に対し 10 倍量のセリウム塩でグラフト重合を行ったため、グラフト体にセリウム塩が付着してグラフト収量が大きくなる可能性があり灰分を測定した。木材に対し 10 倍量のセリウム塩を使い、グラフト収量



nitrogen content of wood : ◇ 0.3% ; □ 0.5% ; △ 0.8%

図 4 木材に対するセリウム塩の比によるグラフト収量

130%のグラフト体の灰分は0.4%で、原料スギ木粉の灰分0.3%と違いがなく、セリウム塩の付着による重量増はない。

3. 2. 3 グルタルアルデヒド添加による木材への MMA グラフト重合

木材への MMA グラフト重合での HMTA 添加の効果は認められたが、触媒であるセリウム塩が木材より多量に必要とした。そこで、アルデヒド化合物である GA を用いることを検討した。

図 5 に GA を加えた時点から、MMA の Ce^{4+} イオンによる重合を開始するまでの時間とグラフト収量の関係を示した。GA と MMA を同時に加えて重合を行うとグラフト生成物は得られない。さらに反応時間を延長すると、GA を加えた後 16 時間後ではグラフト体を得られるので、木粉に MMA を木粉と GA との反応に要する時間は 16 時間以上必要である。

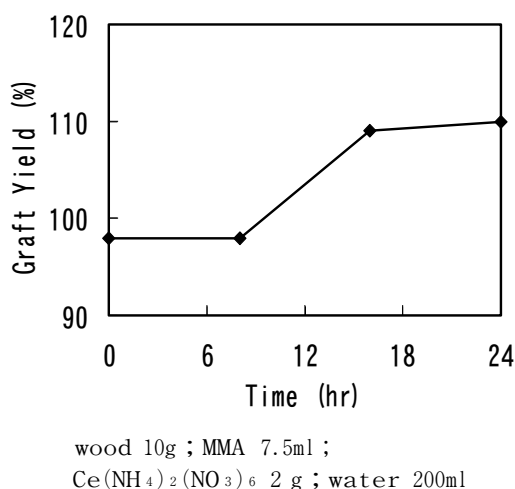


図 5 GA 添加後反応開始までの時間とグラフト体収量の関係

図 6 に GA の量とグラフト収量の関係を示した。GA (25%水溶液) の添加量が増加するに従いグラフト収量は増加し、木粉 10g に対して 10ml 以上ではグラフト収量は 110% でほぼ一定であり、木粉への MMA をグラフト重合させるのに必要な GA の量は木粉 10g に対し 25% 溶液を 10ml 以上必要とする。

図 7 に木粉に対するセリウム塩の量とグラフト収量の関係を示した。セリウム塩は木粉の重量に対して 1% 以下では反応が起こらない。セリウム塩の量が木粉に対して 2% 以上で反応が起こるが、過剰のセリウム塩を使ってもグラフト収量に影響はなかった。

図 8 に木粉濃度を変えたときのグラフト収量の関係を示した。水量が少ないときは攪拌ができなく、木粉

濃度 10% で攪拌できるようになるが、均一に攪拌ができなく反応が起こらなかった。木粉濃度 5% になると 110% のグラフト体を得られた。しかし、木粉に対する水量を多くしても反応量は増加しなかった。

図 9 に木粉に対する MMA の量を変えた場合のグラフト収量の関係を示した。MMA の量が木粉に対し 50% 以下ではグラフト体は得られなかった。木粉に対し

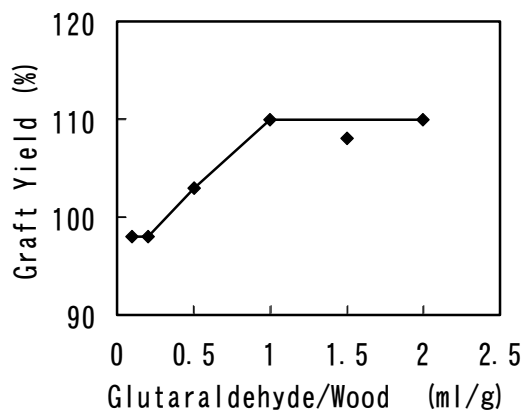


図 6 木材に対するグルタルアルデヒドの量によるグラフト体収量

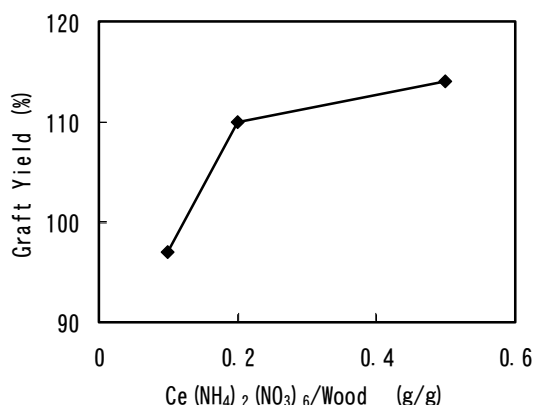


図 7 セリウム塩の量と木材に対するグラフト収量

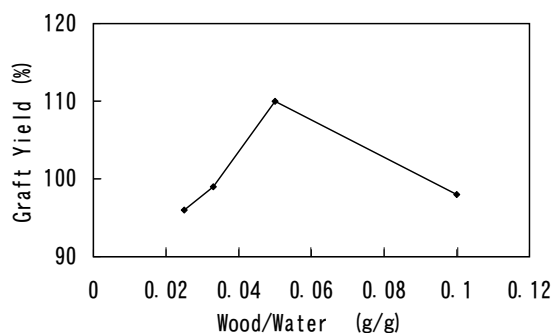
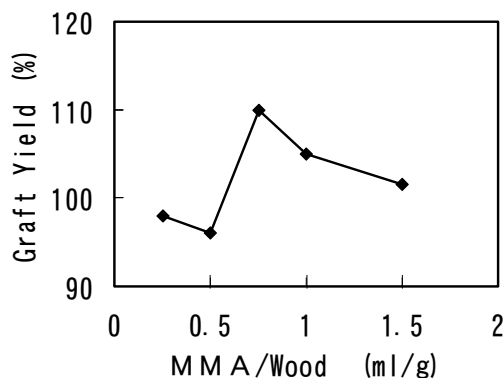


図 8 木材濃度によるグラフト収量

75%量の MMA を加えてグラフト重合を行うと元の原料重量に対し110%のグラフト体が得られた。しかし、木粉に対する MMA の量を 100%、150%と多くしていくと、グラフト体の量は106%、102%と減少していく。木粉に対する MMA の量を増加させると、MMA の重合した PMMA の量が増加し、グラフト収量は減少する。

図10にスギ木粉、MMA を加えず Ce^{4+} で処理した木粉および110%MMAグラフト体の赤外スペクトルを示した。木粉の赤外スペクトルと比較すると、グラフト体には波数 1730 に MMA 由来のカルボニルの吸収が見



wood 10g ; GA 10ml ; MMA 7.5ml ;
 $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 2g ; water 200ml

図9 木材に対する MMA の添加量とグラフト収量

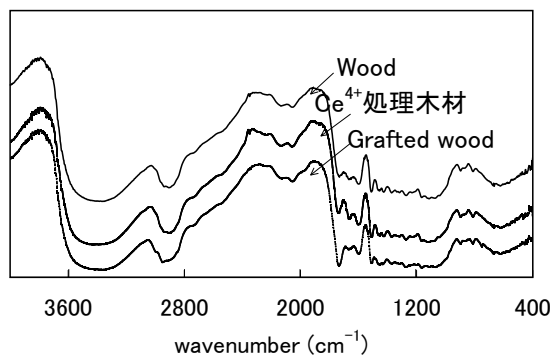


図10 MMA グラフト木材の赤外吸収スペクトル

られる。木材を Ce^{4+} で処理すると、木材が酸化されアルデヒドが生成する可能性があり、波数1730付近にピークが生じる可能性があるが、今回の重合条件ではピークは認められなかった。

4. まとめ

熱接着できる木材誘導体調整法の確立を目指し、木材への MMA のグラフト重合について検討した。木粉そのものでグラフト重合を行ったが、グラフト体は得られなかった。HMTA と木材を反応させた後に、セリウム塩を使って MMA をグラフト重合させた。木材中の窒素含有量が0.3%ではグラフト重合は起こらなかった。木材に対しセリウム塩を10倍使い、木材中の窒素含有量0.5%、0.8%でそれぞれ120%、130%のグラフト体を得た。しかし、HMTA での木材の処理では、セリウム塩の使用量が木材に対し5倍量以上必要である。次に、アルデヒド化合物である GA を使い木材の前処理を行った。木材に GA を加えてすぐにセリウム塩を用いて MMA のグラフト重合を行っても反応が起こらないが、木材に GA を加えた後、16時間後に MMA を加えセリウム塩でグラフト重合すると110%のグラフト体を得られた。

5. 参考文献

- 1) A. Youssef, A. Ahanna, A. A. Ibbahem, A. A. Ford: Cellulose Chem. Technol., 25, 323 (1991)
- 2) A. Hebeish, M. H. El-Rafie, F. El-Sisi: Angew. Makromol. Chem., 95, 199 (1981)
- 3) Ismael Casions: Polymer, 35, 606 (1994)
- 4) H. K. Das, N. C. Nayak, B. C. Singh: Cellulose Chem. Technol. 27, 645 (1993)

グラフト重合による木材の活用（第2報）

メタクリル酸メチルグラフト木材成形体の物性

浜田和秀

Practical Use of Wood Materials by Graft Polymerization (Part 2)

Physical Property of the Compact Made from Methyl Methacrylate Grafted Wood

Kazuhide HAMADA

MMAをグラフト重合させた木材を熱成形し成形体を作成し、その物性を測定した。木材にMMAをグラフト重合させることにより、単に木材とPMMAを混合した物に比して、同じ成形温度では曲げ強さを大きくすることができ、木材とPMMAを同量混合したものでは成形温度170℃でMMAをグラフト重合した試料を使うことにより曲げ強さを10MPa大きくすることができた。MMAをグラフト重合したことにより、吸水率が下がり耐水性を向上させることができた。この反面、吸湿機能は低下した。また、寸法安定性も向上し温度25℃で湿度を50%から90%まで変化させても1%しか変化しなかった。

1. はじめに

木質材料にグラフト重合の手法を用いて木材とプラスチックの複合体を作ることを前報で報告した¹⁾。作成したMMAグラフト木材を用い成形体を作成し、その物性について報告する。

木材とプラスチックの複合体は、多くの研究がなされている。木材にメタクリル酸メチル(MMA)を含浸・硬化させ複合させる方法、木材とプラスチックを混合し熱成形し木材プラスチック複合体を作る方法などが代表的なものである。さらに、木材細胞壁を構成している成分を変性してプラスチックと複合させる方法もあり、木粉をエステル化すると熱可塑性になり熱可塑性樹脂と混練・複合が容易になることなどが明らかにされている。

本研究で採用した方法は、木材とプラスチックを化学的に結合させ、しかも木材形質を保持するものであり、軽く通気性に富む木材と構造強度をもつプラスチックの特性が相補的に現れるものと期待できる。

2. 実験

2.1 材料

スギ木粉は10メッシュふるいを通過するものを105℃で乾燥し使用した。MMAグラフト木材はCe⁴⁺を使いスギ木粉に対し10%MMAを重合したものをを用いた¹⁾。

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)はナカライテスク(株)製の重合度7000~7500の物を用い、アセトンで木材をしめらせた後、木材とPMMAを混合し、乾燥させた。

2.2 熱成形

(株)神藤金属工業製熱プレスAWFA-37を使い20cm×8cmのプレス型を用い、成形圧5、10、15MPa、成形温度130、150、170、190℃、成形時間10分の条件で熱プレス成形し、厚さ2mmの成形体を作成した。MMAグラフト木材および木材とPMMAの混合条件と成形条件を表1に示す。表中のPMMAの量はグラフト分と添加ポリマーを加算した値である。

2.3 試験方法

熱成形した材料を幅1cm、長さ6cmに切断して曲げ試験用材料とし、マイクロメーターとノギスで寸法測定し、JISK6911により試験速度2mm/min、支点間距離4cmで曲げ試験を行った。

吸水試験用材料は5×5cmに切断して使用した。試験片はマイクロメーターとノギスで寸法を測定した。40℃で24時間試料調整した後、20℃の温度で24時間吸水試験を行った。

吸放湿試験および寸法安定性用材料は5×5cmに切断して使用した。試験片はマイクロメーターとノギ

スで寸法を測定した。吸放湿試験および寸法安定性は温度20℃、湿度65%で2週間試料を調整した後、温度25℃、湿度90%、温度25℃、湿度50%に湿度条件を変え重量及び寸法を測定した。

熱伝導率は京都電子工業製熱伝導率測定装置を使い測定した。

熱分解試験は島津製作所製熱分解炉PYR-4付きガスクロマトグラフGC-17Aを用い、分解温度を400、500、600℃で生成するメタクリル酸メチルの量を測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 熱成形性および加工性

表1に示した条件で成形を行ったが、木材とPMMAを2対1に混合した場合、成形温度130℃、成形圧5MPaでは形を保持した成形体は得られなかった。しかし、グラフト重合体とPMMAを2対1に混合した試料では成形体を作成することができた。このように木材にMMAをグラフトすることにより木材の熱成形性を向上させることができた。また、グラフト重合体および木材とPMMAを1対2に混合し190℃で成形すると金型から成型物が流れ出るために試験用の成形体は作れなかった。PMMAの量の少ないグラフト重合体とPMMAを1対2に混合した場合でも成形温度170℃、成形圧15MPaでは成型物が金型から流れ出た。木材にMMAをグラフト重合させることで木材とPMMAを混合した物に比較して成形性を改善できた。

表1 成形条件

Mixture ratio (wt. %)	Grafted Wood	2	1	1			2		
	Wood				2	1	1	2	
	PMMA*	1	1	2	1	1	2	1	
Molding pressure (MPa)	5						10, 15		
Temp. of molding (°C)	130, 150, 170, 190						170		

* (grafted polymer)+(polymer)

3. 2 曲げ強さと比重

PMMAと木材の混合割合を変えたときの成形温度と曲げ強さの関係を図1、図2に示す。

木材対MMAが1対2では、成形温度が上がるとともに曲げ強さが強くなるが、成形温度が170℃以上ではMMAグラフト木材と木材を用いた場合、それぞれ曲げ強さは35MPaと25MPaではほぼ一定の値を示す。同じ成型温度ではMMAグラフト木材の方が木材とMMAを混合して成型した物より約10MPa曲げ強さが強い。木材

対MMAが1対1では、成形温度の上昇とともに曲げ強さは強くなる。木材とMMAを混合した試料は、成形温度130、150℃とも10MPaであった。木材対MMAが1対2も、成形温度の上昇とともに強度が増加した。しかし、MMAグラフト木材は成形温度130℃でも、曲げ強さが27MPaあり低い成形温度でも強い強度を示した。

MMAグラフト木材は成形温度170℃で曲げ強さ35MPaで、PMMAの混合量割合0.5から2までの範囲ではPMMAの量に影響されない。

比重と成形温度の関係を図3に示した。木材とMMAの混合割合を変えると成形温度上昇とともに比重は大きくなる傾向がある。また、木材対MMAが1対2ではMMAグラフト木材の比重は成形温度にあまり影響されずほぼ1であった。

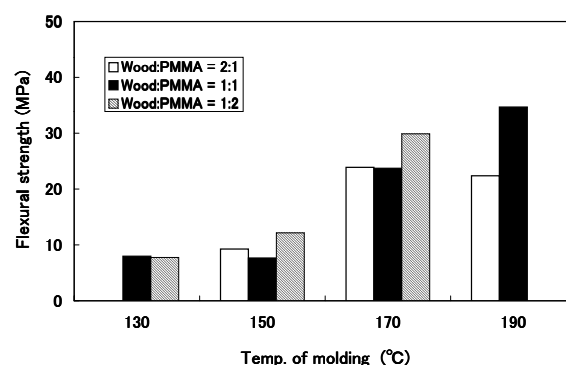


図1 木材とPMMAの混合体曲げ強さ

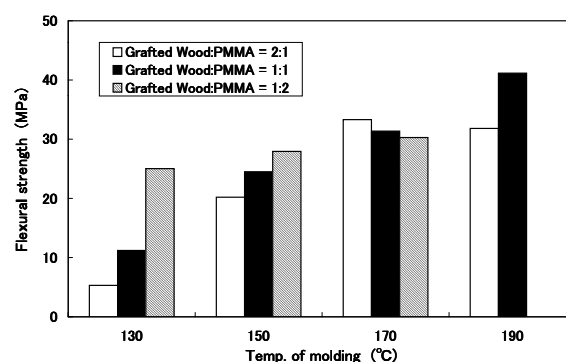


図2 MMAグラフト木材とPMMA混合体の曲げ強さ

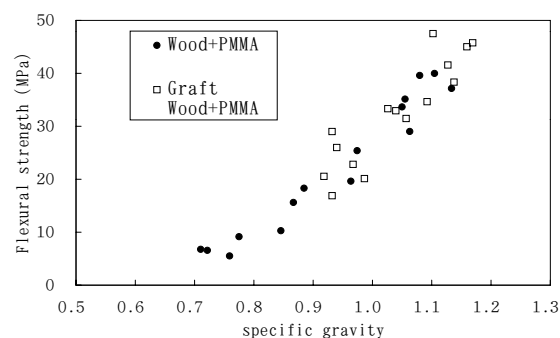


図3 曲げ強さと比重の関係

3. 3 吸水率

図4に木材とPMMAを1対1に混合した場合の吸水率を示した。成形温度が高いほど重量、体積変化とも小さく、成形温度が高いほど耐水性が高い。MMAグラフト木材とPMMAを混合したものが、単に木材とPMMAを混合したものより変化が小さい。MMAを木材にグラフトすることにより、木材のPMMAの濡れ性が向上して耐水性があがった。木材とPMMAの混合割合の違う場合も同様の結果が得られた。

図5に成形温度170℃での木材とPMMAの混合割合と重量、体積変化の関係を示した。PMMA対木材の混合割合1対2において、木材とPMMAを混合した試料は吸水後重量が75%、体積が30%増加し、耐水性が低いことがわかる。一方、MMAグラフト木材の場合、重量が24%、体積が8%しか変化してなく、木材とPMMAを単に混合したものより耐水性が高い。PMMA対木材の混合割合1対1においても、重量、体積変化はそれぞれ、50%、16%、および24%、8%であり同様な傾向を示す。他の混合割合、成形温度でも同様な結果が得られた。

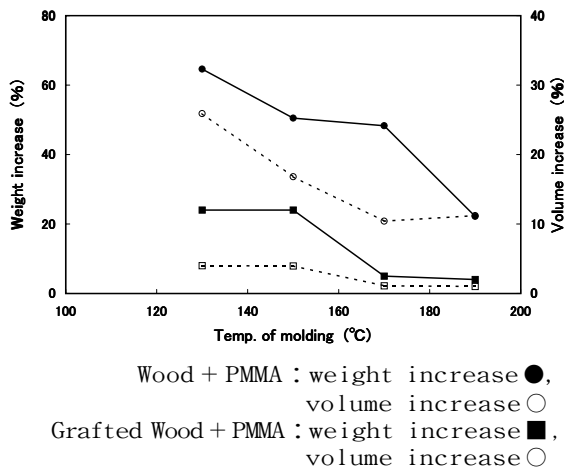


図4 吸水試験結果 (Wood/PMMA : 1 / 1)

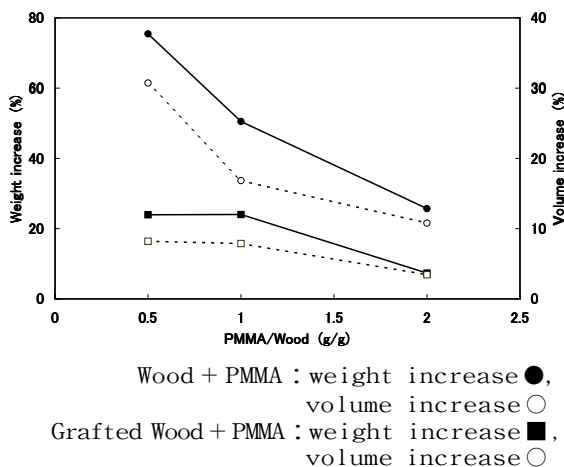


図5 吸水試験結果 (成形温度 170℃)

3. 4 寸法安定性および吸放湿特性

図6に成形温度170℃、木材とPMMA混合比1対1、温度25℃で湿度を50%、90%に変化させたときの温度20℃、湿度60%に対する寸法変化を示した。スギは湿度90%で変化率は当初1.035であり、試験回数が増えるにしたがい1.05に増大した。木材とPMMAの混合体は湿度90%で1.025、湿度50%で1.013の範囲で変化した。MMAグラフト木材とPMMAの混合体は、湿度90%で1.008、湿度50%で0.997の範囲で変化した。変化率はスギ、木材とPMMAの混合体、MMAグラフト体の順に小さくなり、木材にMMAをグラフトさせることにより、寸法安定性を大幅に改善することができた。

木材は構造中に細孔があり、調湿機能を持っていることが知られている。湿度を変化させた時の重量変化を図7に示した。湿度を90%から50%まで変化させたとき重量差は、スギで8%、木材とPMMAの混合体で3%、MMAグラフト木材とPMMAの混合体で1.5%である。これより、各材料1kg当たりそれぞれ80g、30g、15gの調湿能力があることがわかる。重量変化はスギ、木材とPMMA混合体、MMAグラフト木材とPMMA混合体の順に小さい。木材にMMAをグラフトさせることにより寸法安定性は向上したが、木材の持っている特徴

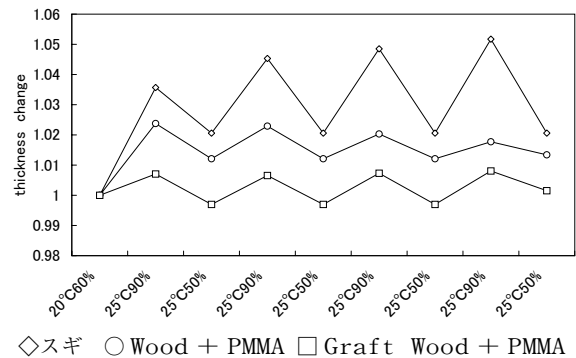


図6 湿度を変化させたときの寸法変化 (成形温度 170℃、混合比 1 対 1)

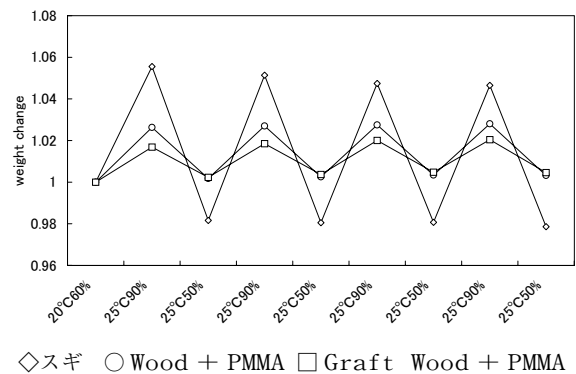


図7 湿度を変化させたときの重量変化 (成形温度 170℃、混合比 1 対 1)

としての調湿機能は低下した。しかし、一般に使われている高分子材料は調湿機能を持っておらず、木材の特長を一部残した材料ができた。

3. 5 熱特性

木材中には空隙があり、熱伝導率が小さく断熱性や保温性に優れた材料である。今回試作した試料の熱伝導率は0.15から0.18W/m・Kの値を示した。スギの熱伝導率0.167W/m・Kに近い値を示した。また、同じ混合割合では成形温度が高いほど高い熱伝導率を示し、熱成形により密な材料になっており、比重との相関がある。高分子材料の熱伝導率より小さく、断熱用途に使えると考えられる。

さらに、PMMAは熱分解によりモノマーであるMMAがほぼ100%回収される高分子材料として知られている。木材にメタクリル酸メチルをグラフト重合しているので、使用後は原料モノマーの回収再利用ができると考えられ、熱分解についても検討した。

表2 熱伝導率 (W/m・K)

		Temp. of molding (°C)			
		130	150	170	190
Sugi	0.1670	—	—	—	—
WOOD:PMMA=2:1	—	—	0.1752	0.1883	0.1645
WOOD:PMMA=1:1	—	0.1540	0.1727	0.1784	0.1846
WOOD:PMMA=1:2	—	0.1615	0.1453	0.1637	—
GraftWOOD:PMMA=2:1	—	0.1732	0.1819	0.1704	0.1757
GraftWOOD:PMMA=1:1	—	0.1683	0.1705	0.1803	0.1816
GraftWOOD:PMMA=1:2	—	0.1451	0.1614	—	—

MMAを木材に対し10%グラフト重合した試料および、PMMAを混合後成形した試料について生成MMAの量を測定した。その結果、MMAグラフト体ではグラフト量に相当するMMAを回収できた。また、PMMAと混合した木材でも添加量に相当するMMAが回収された。モノマーを熱分解で回収する際には、木材成分は影響しないことがわかり、使用後熱分解によりモノマーが回収できる材料である。

4. まとめ

MMAをグラフト重合させた木材を用いて、熱成形により成形体を作成し、その物性を測定した。

木材にMMAをグラフト重合させることにより、単に木材とPMMAを混合した物に比して、同じ成形温度では曲げ強さを大きくすることができ、木材とPMMAを同量混合したものでは成形温度170℃でMMAをグラフト重合した試料を使うことにより曲げ強さを10MPa大きくすることができた。

MMAをグラフト重合したことにより、吸水率が下がり耐水性を向上させることができた。この反面、吸湿機能は低下した。また、寸法安定性も向上し温度25℃で湿度を50%から90%まで変化させても1%しか変化しなかった。

熱伝導率が木材とほぼ等しい材料が得られ、木材と同じ程度の断熱、保温性が期待できる。熱分解により原料モノマーをほぼ100%回収できた。

5. 参考文献

- 1) 浜田和秀：高知県工業技術センター研究報告33、(2002)

グラフト重合による木材の活用（第3報）

メタクリル酸メチル由来反応性ポリマーを用いた木材の改質

浜田和秀

Practical Use of Wood Materials by Graft Polymerization (Part 3)

Wood Reforming Using Methyl Methacrylate-Derived Reactive Polymer

Kazuhide HAMADA

メタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの共重合により作成した官能性ポリマーと木材の反応により木材の改質を行った。木材の半量を官能性ポリマーと反応させることにより、成形温度130℃においても曲げ強さ40MPaを示し、木材とPMMAとの混合物成形体の曲げ強さ10MPaに対し、4倍の曲げ強さを示した。

1. はじめに

前報^{1) 2)}で熱接着できる木材誘導体調製法の確立を目指し、化学修飾法として、Ce⁴⁺を用いたグラフト重合による木材の改質について報告した。

本報では反応性ポリマーと木材の反応による木材の改質について検討した。官能性ポリマーとしてはメタクリル酸グリシジル(GMA)、アクリル酸、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸ブチル(BA)の共重合により作成したポリマーエマルジョンを用いた。GMAのエポキシ基と木材中のグルコース単位の水酸基との反応を利用して木材とポリマーを結合させる。また、BAは成形温度を低下させ、低温での加工性を付与するために添加した。

2. 実験

2.1 原料、試薬

スギ木粉は10メッシュふるいを通過するものを105℃で乾燥し使用した。メタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルは和光純薬製(特級)を用いた。重合開始剤には和光純薬製(特級)2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩を用いた。

2.2 ポリマーの合成

所定量のメタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルおよび蒸留水を

1リットル丸底フラスコに入れ、重合開始剤の2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)を0.2g加えた。攪拌機で攪拌しながら窒素雰囲気中80℃で8時間反応させた。表1に合成条件と仕込み条件を示した。

表1 反応性エマルジョン合成条件および仕込み条件

Methyl Methacrylate (g)	40
Acrylic Acid (g)	2
Glycidyl Methacrylate (g)	0, 4, 8, 16
Butyl Acrylate (g)	0, 2, 4
2, 2-Azobis(2-amidinopropane)Dihydrochloride(g)	0.2
Water (ml)	500
Temperature (°C)	80
Time (hr)	8

2.3 木材とポリマーの反応

80gの木材を入れた2リットルビーカーに、2.2で合成したポリマー(エマルジョン)全量を加え攪拌した後、加熱して木材とポリマーを1昼夜反応させた。その後105℃で乾燥した。

収率は以下の式で求めた。

$$\text{収率(\%)} = (\text{反応後の重量} / \text{加えたモノマーと木材の全重量}) \times 100$$

2.4 熱成形

(株)神藤金属工業製熱プレスAWFA-37を使い20cm×

8 cmのプレス型を用い、成形圧5 MPa、成形温度130、150、170℃、成形時間10分の条件で熱プレス成形し、厚さ2 mmの成形体を作成した。

2. 5 試験方法

熱成形した材料を幅1 cm、長さ6 cmに切断して曲げ試験用材料とし、マイクロメーターとノギスで寸法測定し、JISK6911により試験速度2 mm/min、スパン間隔4 cmで曲げ試験を行った。

吸水試験用材料は5×5 cmに切断して使用した。試験片はマイクロメーターとノギスで寸法を測定した。40℃で24時間試料調製した後、20℃で24時間吸水試験を行った。

3. 結果と考察

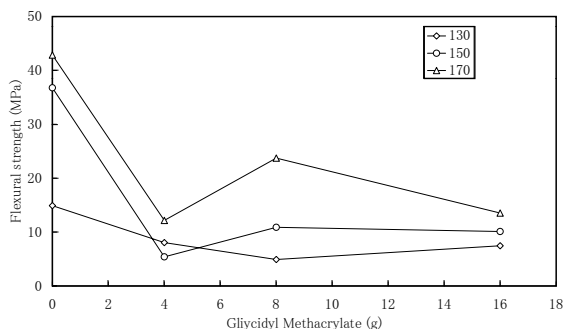
3. 1 ポリマーの合成および木材との反応

8時間反応後、反応液から原料モノマーの臭いがなく、ほぼ100%反応したと思われる。事実、合成したエマルジョンと木材とを反応させた後の収率は97から99%であった。ポリマーと反応後の木材は原料木材より濃い黄色に着色している。

3. 2 曲げ強さ

図1にメタクリル酸グリシジルの添加量と曲げ強さの関係を示した。メタクリル酸グリシジルを添加することにより曲げ強さは低下した。加工温度150℃および170℃でメタクリル酸グリシジル添加量8 gにおいて強さが増し、添加量が増えるとまた強さが低下している。この原因は、エポキシ基の量の増加によるものと思われる。

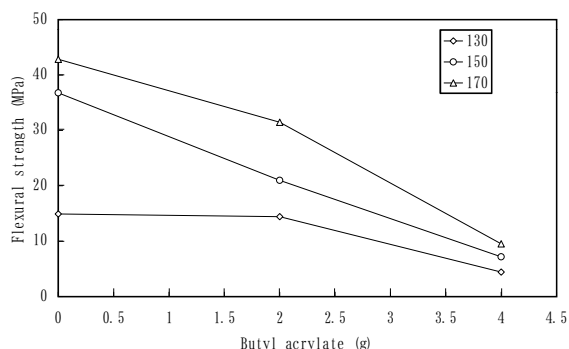
メタクリル酸グリシジルを添加すると曲げ強さが低下するのは、共重合によってガラス転移点が低下する、あるいは橋かけ密度の増加によって柔軟性が低下



Wood 80g ; Acrylic Acid 2 g ;
Methyl Methacrylate 40g

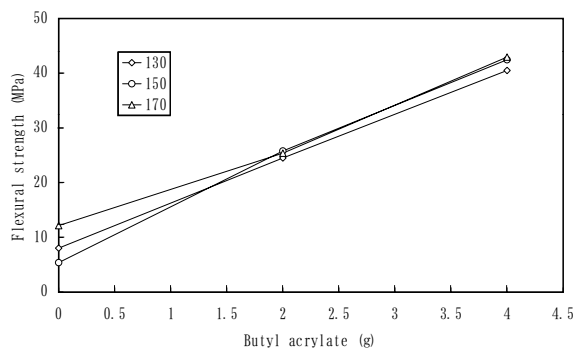
図1 メタクリル酸グリシジルの添加量と曲げ強さの関係

するという相反する2つの原因が考えられる。このどちらが原因かを確認した。図2, 3, 4にアクリル酸ブチル添加量と曲げ強さの関係を示した。図2ではメタクリル酸グリシジルを添加しない場合のアクリル酸ブチルの添加効果を示している。アクリル酸ブチルの量の増加に伴い曲げ強さは低下した。成形体は弾力を持っておりアクリル酸ブチルにより成形体は柔らかくなり曲げ強さは低下した。図3はメタクリル酸グリシジル添加量4 gでのアクリル酸ブチルの添加効果を示している。アクリル酸ブチルを添加した場合、曲げ強さは添加量2 gで25MPa、添加量4 gで40MPaを示し、添加量の増加にともない曲げ強さは増加した。また、加工温度による違いはなく、アクリル酸ブチルの添加により加工温度を下げられた。また、前報²⁾で記述したように木材とPMMAを単に混合した場合の曲げ強さは木材とPMMAの混合比2対1の条件で、成形温度150℃で10MPa、170℃で25MPaである。これに反してエマルジョン反応木材では成形温度130℃で40MPaの強度があり、官能性ポリマーにより木材の改質ができた。図4はメタクリル酸グリシジル添加量16gでのアクリル酸ブチルの添加効果を示している。アクリル酸



Wood 80g ; Acrylic Acid 2 g ;
Methyl Methacrylate 40g

図2 アクリル酸ブチルの添加量と曲げ強さの関係 (メタクリル酸グリシジル添加0)



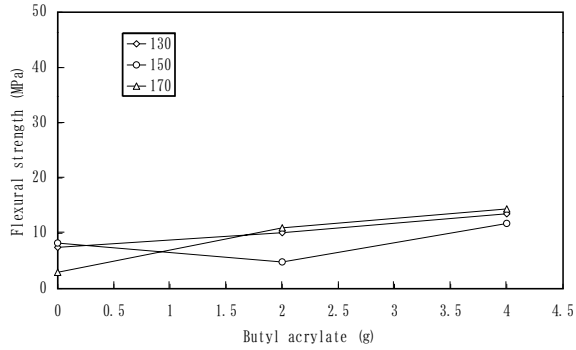
Wood 80g ; Acrylic Acid 2 g ;
Methyl Methacrylate 40g

図3 アクリル酸ブチルの添加量と曲げ強さの関係 (メタクリル酸グリシジル添加4 g)

グリシジルの添加量が16gになるとアクリル酸ブチルを添加しても添加効果が認められない。

3. 3 吸水率

表2に吸水試験による重量変化を示した。メタクリル酸グリシジルの量が8g以上になると130℃で成形した試料は水中で膨潤して24時間後には形を留めて



Wood 80g; Acrylic Acid 2g;
Methyl Methacrylate 40g

図4 アクリル酸ブチルの添加量と曲げ強さの関係
(メタクリル酸グリシジル添加16g)

いなかった。メタクリル酸グリシジル添加量4g、アクリル酸ブチル添加量4gでは成形温度による吸水率の影響が少なく、曲げ試験の結果と一致している。

4. まとめ

メタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの共重合により作成した官能性ポリマーと木材の反応による木材の改質について検討した。

木材の半量の官能性ポリマーと反応させることにより、成形温度130℃においても曲げ強さ40MPaを示し、木材とPMMAとの混合物成形体の曲げ強さ10MPaに対し、4倍の曲げ強さを示した。

5. 参考文献

- 1) 浜田和秀：高知県工業技術センター研究報告33、(2002)
- 2) 浜田和秀：高知県工業技術センター研究報告33、(2002)

表2 吸水試験結果

Methyl Methacrylate (g)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Acrylic Acid (g)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Glycidyl Methacrylate (g)		0	4	4	4	8	8	8	16	16	16
Butyl Acrylate (g)		0	0	2	4	0	2	4	0	2	4
Temp. of molding (°C)	130	78.4	141.1	59.1	55.5	*	*	*	*	*	114.6
	150	42.6	78.6	46.3	45.5	75.1	43.5	64.5	75.6	*	62.8
	170	25.1	25.1	31.1	49.0	36.2	38.2	40.9	51.9	54.0	33.7

*吸水試験により崩壊

木質系廃棄物と無機系廃棄物の混合焼成による 傾斜機能材料の開発 (第1報)

～傾斜機能材料の材料設計～

河野敏夫 山本 順 関田寿一 甲斐登起雄*

*Development of Functionally Graded Materials Made from
Wood-base and Inorganic Wastes by Sintering (Part 1)*

Preparing Functionally Graded Materials

*Toshio KONO Jun YAMAMOTO Toshikazu SEKITA Tokio KAI**

1. はじめに

昨今、炭、特に木炭について吸着、吸湿、電磁波遮蔽等多くの機能が注目されている。また、建築廃材リサイクル法の整備によって、木質系廃材の有効な再利用方法が求められており、炭化プロセスは非常に注目されている。しかしながら木炭は形状をコントロールすることが困難であることから折角の機能を発揮させるためには、形状付与技術が必要とされる。そこで、東洋電化工業(株)が出願している特許を基本技術として、無機系材料と木質系材料を混合して焼成し、無機系材料による基本骨格を持った材料の開発について、東洋電化工業(株)と共同で検討を行った。

東洋電化工業(株)が市販粘土を原料として既に商品化している球状の複合焼成体ネオコールは、製造時において表面部分に位置する木質系原料は焼却されて消失し、内部に位置する木質系原料は木炭として残存することから、焼成体の表面から内部にかけて炭素含有率が異なり、さらに表面部分は木質系原料の消失に起因

するマクロポア、内部は木炭に起因するメソポア、ミクロポアを持つことから、炭素含有率および孔径について傾斜構造・機能を有する材料である。

本研究開発では、この傾斜構造・機能を効果的に活用するために、吸着性能を重視した壁材を開発対象品とし、原料として廃棄物を用い、研究初年度である平成13年度は傾斜機能材料の材料設計を目的として、使用する材料、混合条件、成型方法、および焼成条件について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 無機系材料の選定

無機系原料として使用した廃ガラス、溶融スラグ、およびベントナイトについてその化学組成を分析し、表1に示す条件で、テストピースの作成・焼成を行い、吸水率を測定した。廃ガラスおよび溶融スラグはポットミルを用いて予め微粉碎を行い、乾燥後、無機系バインダーとして用いたベントナイトと配合比に従って

表1 廃ガラス、溶融スラグ製テストピースの作成条件

	廃 ガ ラ ス				溶 融 ス ラ グ
配合率 (wt%)	85	75	65	55	95
ベントナイト配合率 (wt%)	15	25	35	45	5
CMC水溶液配合率 (wt%)*	10～12				
プレス圧力 (MPa)	20				
焼成条件	目標温度 800～1050℃、昇温速度 5 K/min、一時間保持				

* CMC水溶液は外割配合

* 東洋電化工業(株)

表2 膨張率試験用テストピースの作成条件

	木	粉	粉	炭
配合率 (wt%)	25			7.7
ベントナイト配合率 (wt%)	3.75			4.62
熔融スラグ配合率 (wt%)*	71.25			87.68
CMC水溶液配合率 (wt%)*	30			21
プレス圧力 (MPa)		10、20、30		

* CMC水溶液は外割配合

混合した。成型は乾式プレス成型法を用い、カルボキシルメチルセルロース（以下 CMC）0.2wt%水溶液を加えて所定圧力で行った。

2.2 木質系材料の選定

木質系材料として、木粉および粉炭（250メッシュアンダー品）を用いて熔融スラグと表2に示す条件でテストピースを調整し、成形後の膨張率について評価を行った。

2.3 傾斜構造の評価

ベントナイトと木粉を混合し、CMC溶液を用いてソフトボール大の試験片を作成した。

試験片を乾燥後、窒素雰囲気下によって900℃で焼成した。冷却後、再度雰囲気炉を用い、空気を約1L/minの流量で送りながら、900℃で3時間焼成を行った。

ダイヤモンド切削機によって試験片の赤道を切断し、中心位置から約7.5mmおきに6×6×6mm程度の解析用試料を切り出した（外側から順に1、2、3、4、5とした）。切り出した試料は超音波洗浄によって切断屑を取り除き、105℃の乾燥機で乾燥させた。

水銀圧入法による細孔分布測定を行い、細孔容積(cc/g)、指数容積分布(logcc/g)について評価した。

3. 結果および考察

3.1 無機系原料の化学組成

表3に廃ガラス、熔融スラグおよびベントナイトの化学組成を示す。廃ガラスは蛍光X線分析装置によるFP法、熔融スラグはアルカリ溶解による湿式分析、ベントナイトは蛍光X線分析装置による検量線法によって測定した。

3.2 無機系原料の選定

図1に廃ガラス、熔融スラグによって作成したテストピースの吸水率の測定結果を示す。図1において、Gはガラス、Sはスラグ、数値はそれぞれ配合割合を示す。図1から吸水率の減少を焼結の進行と判断すると、廃ガラスの系列では廃ガラスの配合率が増加するに連れて焼結温度は低くなることから、廃ガラスの配合率の増加によって、低温焼結性が発生するといえる。一方、熔融スラグに関しては、一配合のみしか試験を行っていないが、廃ガラスの系列と比較して、広い温度範囲で焼結性を示していることがうかが

表3 無機系原料の化学組成 (wt%)

	廃ガラス	熔融スラグ	ベントナイト
SiO ₂	72	44.43	73.96
CaO	11	31.46	1.03
Al ₂ O ₃	2	15.77	13.02
Fe ₂ O ₃	0.5	0.32	1.53
TiO ₂	—	—	—
MgO	—	1.83	1.85
Na ₂ O	13	1.89	2.62
K ₂ O	1.5	0.5	0.17
分析方法	FP法	湿式分析	ビード検量線
合計	100	96.2	94.18

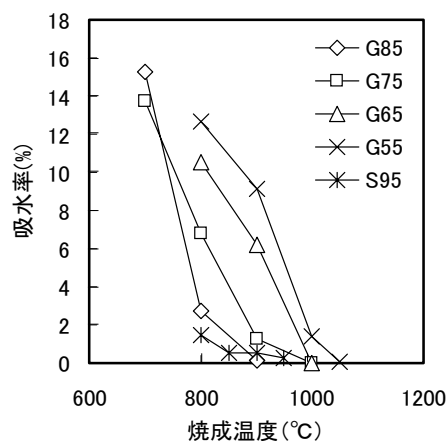


図1 各種配合における吸水率と焼成温度の関係

える。従って、開発対象とする傾斜機能材料に用いる無機系原料として、熔融スラグを選択することとした。

3. 3 木質系原料の選定

表2に示す条件で作成したφ50mmの円筒状のテストピースについて、以下の式に従って高さ膨張率(リバウンド)を評価した。

$$\text{Exp.} = (H_t - H_0) / H_0 \times 100$$

ここで、Exp. : 高さ膨張率(%)

H_t : t分後のテストピースの高さ(mm)

H₀ : 脱型直後のテストピースの高さ(mm)

である。

図2、3に木質系原料として、木粉、粉炭を用い、成型圧を変化させて作成したテストピースのリバウンド結果を示す。

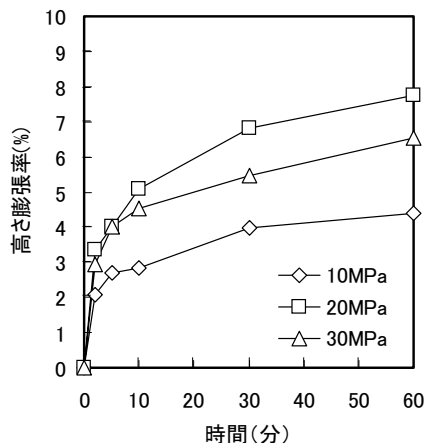


図2 木粉原料の膨張率の時間変化

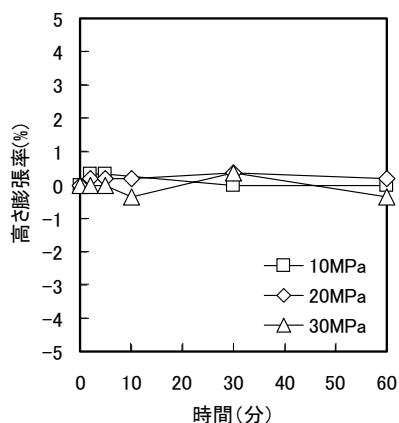


図3 粉炭原料の膨張率の時間変化

図2、3から明らかなように、木質系原料として木粉を選択した場合、成型後4%を超える膨張率を示す。壁材等の板状製品は成型後、焼成後の寸法精度が要求されることから、木質系原料として、木粉は不適

であり、成型後の膨張率がほとんど生じない粉炭を選択することとした。

3. 4 傾斜構造について

図4にそれぞれの試料の細孔容積を、図5に同じく指数容積分布を示す。

また、図4、5の結果を中心からの距離に対して再プロットしたものを図6に示す。図4、5、6から、ネオコールの細孔容積は、中心部から外側にかけて増加

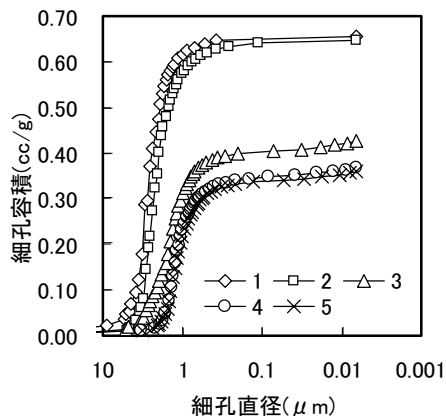


図4 細孔容積測定結果

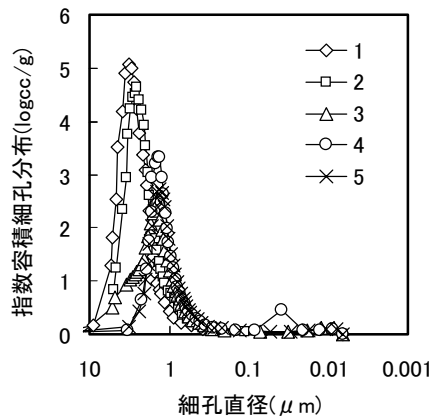


図5 指数細孔容積測定結果

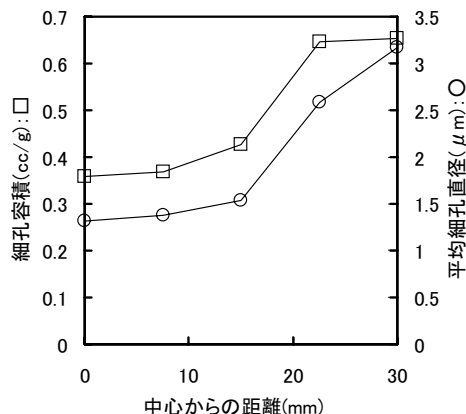


図6 中心から距離に対する細孔容積、平均細孔直径

し、平均細孔直径も徐々に大きくなる傾向を示すことが分かり、2（中心部から15mm）と3（中心部から22.5mm）の間で、前述の値は大きく変化することが分かる。以上の結果から、開発対象材料は細孔容積および平均細孔直径について、中心部から外側にかけて傾斜的な構造をとると言える。

3. 5 板状製品の試作

先述の結果をもとに、図7に熔融スラグとベントナイトの混合物（重量比95：5）と粉炭をそれぞれ90：10、85：15、80：20の割合で配合し、作成したテストピースの焼成温度と吸水率の関係を示す。図7から、800℃の焼成温度では粉炭の配合割合における吸水率の差は小さいが、焼成温度が高くなるに連れて、粉炭の配合割合における吸水率の差が明確になる。ここで、吸水は試験片中の空隙に水が充填されることによって生じる現象であり、本件において、その空隙は熔融スラグの未焼結に起因する空隙と、表面酸化処理によって消滅する粉炭に起因する空隙、および粉炭中の空隙の3種類に分類される。それゆえ、粉炭の配合割合の低い（熔融スラグの配合割合の高い）試験片では、未焼結に起因する空隙量が支配的となり、逆に粉炭の配合割合が高い試験片では粉炭の消滅に起因する空隙量、粉炭中の空隙量が支配的となる。従って、そ

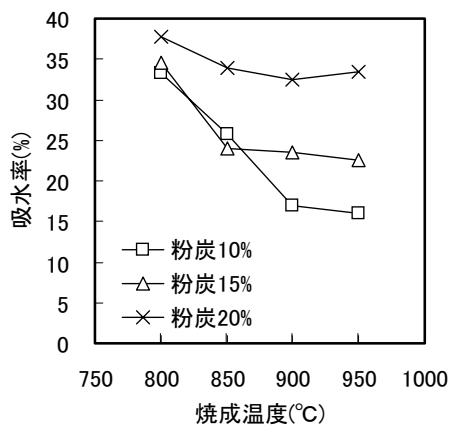


図7 板状焼成体の焼成温度と吸水率の関係

れぞれの吸水率は、焼成温度が高くなるに連れて、粉炭の配合割合の低い試験片は減少傾向を示し、配合割合による吸水率の差が明確となる。また、900℃以上で吸水率はほぼ一定となり、熔融スラグの焼結がこの温度において完了しているものと考えられる。

図8に粉炭配合率20%の焼成体の破断面写真を示す。図8から粉炭の消失した部分と残存している部分の差が明らかなことがわかる。

4. まとめ

傾斜機能材料の材料設計を目的として、使用する材料、混合条件、成型方法、および焼成条件について検討を行った結果を以下に示す。

- ・ 無機系廃棄物として廃ガラスと熔融スラグを比較した結果、焼結温度が低く、その幅も広いことから熔融スラグを選択することとした。
- ・ 木質系原料として、木粉と粉炭を比較した結果、成形後のリバウンド性から粉炭を選択することとした。
- ・ 開発対象材料は、細孔容積および平均細孔直径について、中心部から外側にかけて傾斜的な構造をとると言える。
- ・ 試作した焼成体から、木炭材料に無機系材料による基本骨格を付与することが可能であるといえる。



図8 20%粉炭配合焼成体の破断面

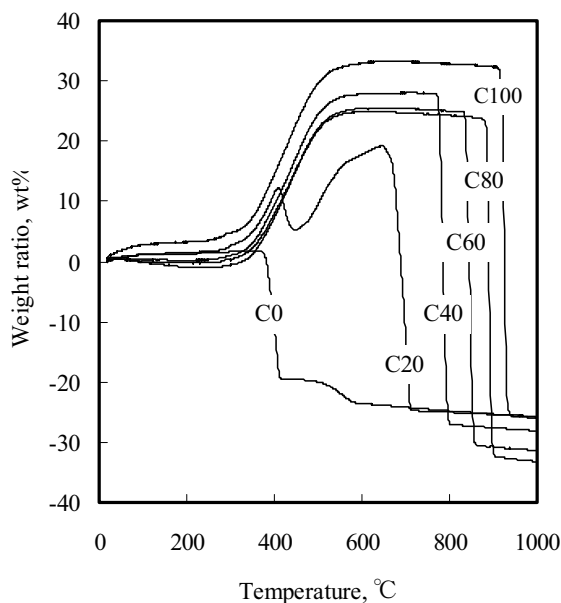
石灰系高温二酸化炭素固定化材の開発

河野敏夫 山本 順 関田寿一

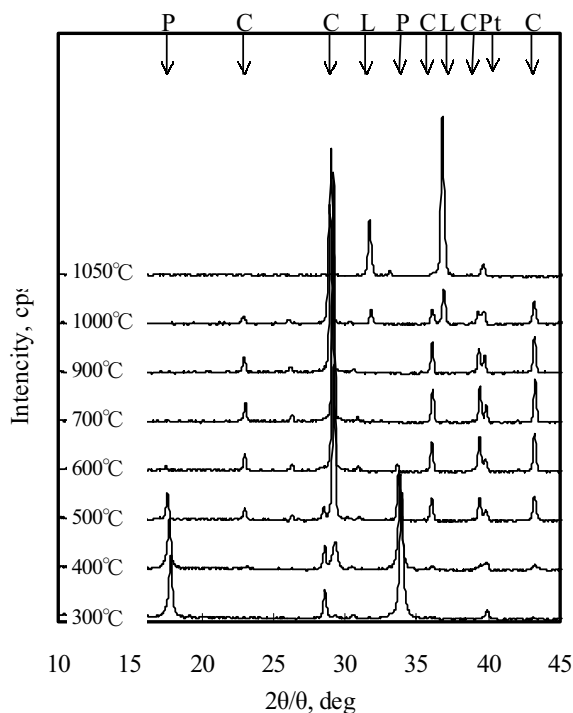
Application of Calcium Hydroxide to Fixation of High Temperature CO₂ Gas

Toshio KONO Jun YAMAMOTO Toshikazu SEKITA

地球温暖化現象の原因となる二酸化炭素の固定化材の開発について検討を行った。常温領域で二酸化炭素の固定化機能を有する消石灰について高温領域での固定化機能について評価を行い、高温領域における二酸化炭素固定化材としての可能性について検討した。その結果、二酸化炭素の比率が20%を超える雰囲気下において消石灰は固定化機能を示し、理論量の約1/2の二酸化炭素を固定化した。さらに二酸化炭素の比率が高い雰囲気では、理論量の約70~90%の二酸化炭素を固定化することが明らかとなった。



Results of TG measurement
changing concentration of CO₂



XRD patterns of conversion of
calcium hydroxide during the
heating process flowing CO₂

* 本報告は、Proceeding of Joint ISHR & ICSTR (2000) に投稿したものである。

ガーデニング防虫シートの開発

害虫忌避成分の効率的抽出技術の開発

鶴田 望 篠原速都 関田寿一

A Development of an Insecticide Sheet for Gardening

*A Development of Extraction Technique of the Component Effective for
Evading a Harmful insects*

Nozomu TSURUTA Hayato SHINOHARA Toshikazu SEKITA

スギ材に含まれる害虫忌避成分であるsandaracopimarinolと(+)-2,7(14),10-bisabolatrien-1-ol-4-oneの溶媒抽出を検討した結果、メタノール、アセトンとも同じ程度回収できた。抽出物の濃縮は常圧蒸留で行った。スギ材の樹齢と部位の相違による忌避成分の含有量の相関は、若樹齢木にsandaracopimarinolが、老樹齢木に(+)-2,7(14),10-bisabolatrien-1-ol-4-oneが多く含まれており、若樹木と高齢木を適度に混合しておけば、回収できることを示唆している。

1. まえがき

木材には、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの木材の主要三成分と呼ばれる物質が含まれるが、一方抽出成分と呼ばれる微量物質は、木材中には数%しか存在しない¹⁾。それらの化学構造は比較的分子量が低く、その大半は揮発成分であるが、分子構造は多様にわたっており、その性質は構造の多様さゆえに、抗菌作用やリラクゼーション等の他の生物におよぼす影響や生理的作用など多岐にわたっている。例えば、抽出成分の一つであるショウノウは、昔から衣類の防虫剤として利用されてきた。また、近年注目されているアロマセラピーなどの匂いを利用した心理的、肉体的なリラクゼーションには、ヒノキの葉油やハーブなどが利用されている。ヒトは昔から森林浴で森の空気を利用しており、森の空気には樹木から放出された微量成分が数10ppbのオーダーに含まれている。放出された成分は、フィトンチッドと呼ばれている。ロシアのトーチンが提唱したフィトンチッドという言葉は、“フィトン”は“植物”を、“チッド”は“他の生物を殺す能力を有する”というラテン語からの造語で、“殺傷能力をもつ揮発性成分”のことを指す²⁾が、この能力は周りに植生する植物や微生物に対して作用する。抽出成分の主成分の一つであるモノテルペンには、殺虫、発育抑制、摂食阻害、抗菌・抗カビ作用等があり、

生理活性の作用も幅広い^{1, 3, 4)}。前述したショウノウも一種の害虫忌避剤といえる。新しい利用分野では、残留農薬成分の内分泌攪乱物質の問題や土壤汚染問題等から、天然由来で安全性が高いとされる抽出成分が害虫忌避材として注目されている⁵⁾。

このような機能を持った成分を取り出すために、一般的に使用されるのが、水蒸気蒸留法である⁶⁾。この方法では、互いに溶け合わない2物質の混合物を加熱し、水蒸気圧と物質の蒸気圧との和が大気圧に等しくなったときに留出するため、それぞれの沸点より低温で蒸留することができる。その反面、留出物には、水が混入しているので脱水過程が必要なこと、また少量の物質の蒸留にはあまり向いていない。木材の抽出に水蒸気蒸留を用いる際には、アスピレーター等で装置内部を減圧にして抽出効率を上げるようにするが、低含有物で揮発性の高い抽出成分を取り出す方法としては、あまり適していない。

抽出成分をより効率的に行う手段として、超臨界抽出や溶媒抽出があげられる。臨界状態にした溶媒流体中で含有成分を抽出する方法である。臨界状態では、溶媒は化学活性が上昇しているため常温常圧では不溶である物質も可溶となる。木材の抽出成分を回収する場合、事後処理が簡便になる二酸化炭素やエチレンを臨界流体として抽出できる。また、溶媒抽出では、抽

出成分の溶媒に対する可溶性の違いを利用することで、少量の成分でも抽出することができる。

本研究においては、スギに含まれるオカダンゴムシに対する忌避成分である sandaracopimarinol (化合物C) と (+)-2,7(14),10-bisabolatrien-1-ol-4-one (化合物B2) の効率的抽出方法について検討した。

2. 実験

抽出溶媒には、アセトンならびにメタノールを使用した。害虫忌避成分を抽出するスギチップは、丸和林業から購入した。スギチップ40kgを200Lのポリタンクに投入し、抽出溶媒をスギチップが浸漬するまで加えた。浸漬したスギチップは、1週間静置した後、溶媒のみを回収した。回収した溶媒は、エバポレータあるいは、蒸圧の蒸留装置で溶媒を除去し、タール状の油状成分を回収した。

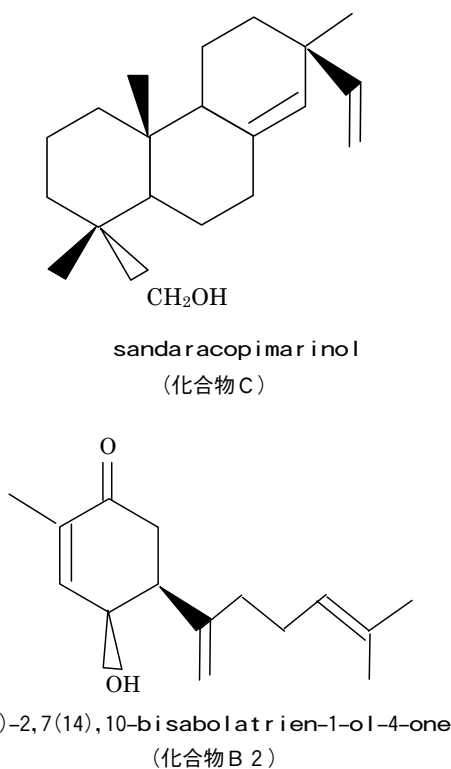


図1 スギ材に含まれる害虫忌避成分の構造

3. 結果と考察

3.1 抽出結果

絶乾法により測定したスギチップの含水率は23%であった。抽出に使用した溶媒の体積は、メタノールならびにアセトン両者ともスギチップ40kgに対した180L程度必要とした。

忌避成分を含む抽出溶媒は、最初エバポレータで濃

縮回収していたが、気化した溶媒が、アスピレータに流入し溶媒の回収が困難であったこと、冷却部分の低温化で溶媒の回収は改善したが、突沸により安定した沸騰状態が得られなかったため、エバポレータで濃縮回収することは中断した。

次に常圧下での単蒸留により溶媒を除去し、油状成分を回収することにした。この場合、抽出液は安定した沸騰状態となり、また溶媒回収も水冷で十分液化できたため、エバポレータを使用した減圧蒸留に比較して短時間で濃縮できた。回収量は、スギチップ40kgに対し油状成分は500g程度であった。

表-1 抽出成分回収量

回数	スギチップ (kg)	抽出成分 (g)
1	40	380
2	42	520
3	40	500

3.2 材の部位、樹齢による相違

次に、忌避成分の含有量について検討した。害虫忌避成分である化合物Cと化合物B2は、両者が存在して強い忌避効果示すことが知られている。各々の成分を多く含む木の部位から回収することができないかを検討した。若齢木である樹齢15年の芯材と辺材、経年した樹齢40年の芯材、辺材の4種類に分けて忌避成分の含有量を調査した。

各部位(生木100g)をメタノール500mlに2週間浸漬後、綿濾過し、得られた抽出液を濃縮乾固後、水50mlに懸濁してジエチルエーテル(100ml×3)で分配した。ジエチルエーテル画分を濃縮乾固後、試料(生木)5g当量/mlのジエチルエーテル溶液にした。画分溶液1.0mlをSep-Pak(Silica Cartridges)に充填してジエチルエーテルで溶出した。溶出液を濃縮後、スギ材(生木)1g当量/mlのジエチルエーテル溶液にしGC分析に使用した。GC分析は、島津製のGC-14Aで含有量を測定した。測定結果を表-2に

表-2 部位、樹齢による含有量の相違

		化合物C	化合物B2
樹齢15年	心材	12.07	5.09
	辺材	1.50	1.82
樹齢40年	心材	2.75	43.86
	辺材	0.09	0.64

単位はmg。生木5g当たりの含有量を示す。

示す。

含有量に関して、化合物Cは樹齢15年もの、化合物B2は樹齢40年ものに多く含まれていることがわかった。抽出するには、若齢木と老齢木を適度に混ぜ合わせておけば、両方の化合物を多く回収できると示唆される。

3. 3 抽出コストの試算

スギチップから化合物Cならびに化合物B2を抽出する際にかかるコストの試算を行った。抽出は、図2に示す工程で行うものとし、必要なコストを計算した。

それぞれの価格は、スギチップ40kg当たり1,500円。溶媒は3,000円/18Lで計算した。

結果、1回目の抽出コストは、忌避成分1kg当たり78,750円になった。2回目以降は溶媒の再利用が可能となるため、1kg当たり26,750円になる。また濃縮

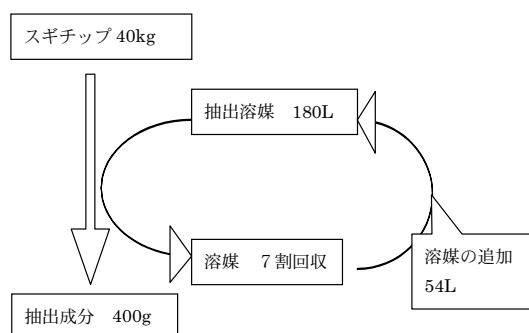


図2 抽出コスト試算における工程の流れ

時に必要なエネルギーは、アセトンの蒸発熱換算で約50MJ必要になった。しかしながら、この試算では、設備等の初期経費や電気代、人件費等は試算していないため、実際のコストはこの試算より高くなる。

4. まとめ

植物から抽出した忌避成分は、天然物であるので環境に優しいが、含有量が少なく、回収に費用がかかる点が問題となる。また、抽出源として間伐材を利用する場合でも、樹齢により成分量に差を生じているので、適度に老齢木、若齢木を混合してやる必要があると同時に、芯材率を高めておく必要がある。

参考文献

- 1) 谷田貝光弘：木材学会誌、第37巻 593 (1991)
- 2) 阿部 勲、作野友康編：木材科学講座1 概論、第2章、海成社 (1998)
- 3) 宮崎良文、本橋 豊、小林茂雄：木材学会誌、第38巻、903 (1992)
- 4) 宮崎良文、本橋 豊、小林茂雄：木材学会誌、第38巻、909 (1992)
- 5) 浅田隆之、石本登志、酒井 明、角谷和男：木材学会誌 第35巻 581 (1989)
- 6) 今村博之、安江保民、岡本 一、横田徳郎、後藤輝男、善本知孝：木材利用の科学、第6章、共立出版 (1986)

ロックウールの処理方法及び代替資材の開発と 実用化に関する研究 (第2報)

未利用資源や新素材を利用した代替資材の開発

篠原速都 鶴田 望 関田寿一 田岡大史*¹ 大谷慶人*²

*Study on practical use and Manufacturing of alternative
products of rockwool (Part 2)*

*Manufacturing of alternative products of unused resources
and new materials*

*Hayato SHINOHARA Nozomu TSURUTA Toshikazu SEKITA
Hirofumi TAOKA Yoshito OTANI*

スギの皮層、バーク堆肥、及び粉碎処理された椰子殻の中果皮を乾燥する工程と加熱圧縮する工程からなる、水分吸収によって膨張する性能を持つ水耕栽培用成型培地を開発した。この成型培地は、バインダーを使用せずに、熱と圧力のみで成型するため、環境適合性が高く、従来のロックウールと遜色のない収量得ることが可能で代替培地としての有効性を認めた。

1. はじめに

県内の園芸野菜栽培は臭化メチルの使用規制などの問題から、安定生産のできるロックウール栽培の面積が拡大しており、2005年には約200haのロックウール栽培が見込まれている。しかし、ロックウールは再利用やリサイクルが困難で、産業廃棄物として処理するしか方法がない。また、高知県森林局のデータによると県内から排出される樹皮の量は4万4千m³に達するが、主な利用方法である燃料や堆肥などとしての利用は年々減少しており、木材加工業者は産業廃棄物としての処理を余儀なくされ、大きな問題となっている。そこで、高知方式湛液型ロックウールシステム¹⁾に適合したロックウールに替わる樹皮を用いた有機培地の開発とその実用化を検討した。

昨年度の試験結果からヒノキ樹皮の割合が30%を超えると成長が抑制されることから、その原因を解明するためスギおよびヒノキの樹皮の成分分析を行った。また、高知県農業技術センターによるナス、キュウリの栽培試験¹⁾²⁾ではロックウールと同等の収量を得る

ことができ、その有効性を実証できたが、農家による実証試験では圧縮成型培地の復元性の悪さが指摘されたため、この問題を解決する方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料およびスギ、ヒノキの樹皮の分析

高知大学農学部演習林のスギ、ヒノキ林からそれぞれ18年生と32年生の丸太を伐採し、試料を採取した。上記試料の樹皮を剥ぎ、外樹皮と内樹皮に分離し、スギ、ヒノキの内樹皮・外樹皮の温水抽出、および温水抽出液をNaCl飽和溶液とし、エーテル、酢酸エチル、n-ブタノールにより逐次抽出した。さらに、上述の樹皮試料粉末を2回のベンゼン抽出でワックスを取り除いた後、ソックスレー抽出器で8時間のメタノール抽出を行った。メタノール溶液は濃度を測定して、メタノール抽出量を算出した。メタノール溶液は常法により、vanillin-HCl法によるフラバノール類の定量、更にLowenthal法によるタンニンの定量を行った。

2.2 樹皮培地の耐久性評価

試験前と1作使用および2作使用後のスギ樹皮培地

* 1 森昭木材株式会社

* 2 高知大学農学部

の外観及び細胞の変化を顕微鏡で観察した。

2. 3 成型培地作成方法の再検討

現地栽培試験で復元のばらつきを指摘されたため、上下プレス面の温度を変えてハンドリング可能で迅速で十分な復元をできる方法を検討した。

3. 結果と考察

3. 1 樹皮の分析試験結果

供試材を外樹皮と内樹皮に分画した存在量を表1に示した。内樹皮/外樹皮の比率は若い木の方が大き

く、同樹齢ではヒノキ樹皮の方がスギ樹皮よりかなり大きい。特に、スギは樹齢と共に内樹皮の存在率が著しく小さくなっている。

スギ、ヒノキの内樹皮・外樹皮の温水抽出物量、およびその水溶液の逐次溶剤抽出の結果を表2に示す。

vanillin-HCl法によるフラバノール類の定量、更にLowenthal法によるタンニンの定量結果を図1に示した。樹齢に関係なく、ヒノキの内樹皮にはフラバノール類およびタンニンが多く含まれていることが明らかである。それに対し、外樹皮中の存在量は少なかった。

表1 スギ、ヒノキの内樹皮・外樹皮の存在比率

	スギ				ヒノキ			
	18年生		32年生		18年生		32年生	
	外樹皮	内樹皮	外樹皮	内樹皮	外樹皮	内樹皮	外樹皮	内樹皮
存在率(%)	52.5	47.5	72.3	27.7	46.2	53.8	55.0	45.0
内樹皮/外樹皮	0.90		0.37		1.16		0.82	

表2 スギ、ヒノキの内樹皮・外樹皮の温水抽出物量、およびその水溶液の逐次溶剤抽出の結果(%対樹皮)

	スギ				ヒノキ			
	18年生		32年生		18年生		32年生	
	外樹皮	内樹皮	外樹皮	内樹皮	外樹皮	内樹皮	外樹皮	内樹皮
温水抽出物	3.12	7.80	2.47	16.00	2.00	16.56	2.28	15.84
エーテル抽出物	---	---	0.09	0.19	---	---	0.14	0.24
酢酸エチル抽出物	---	---	0.11	2.56	---	---	0.21	1.93
ブタノール抽出物	---	---	1.04	4.85	---	---	1.28	4.24

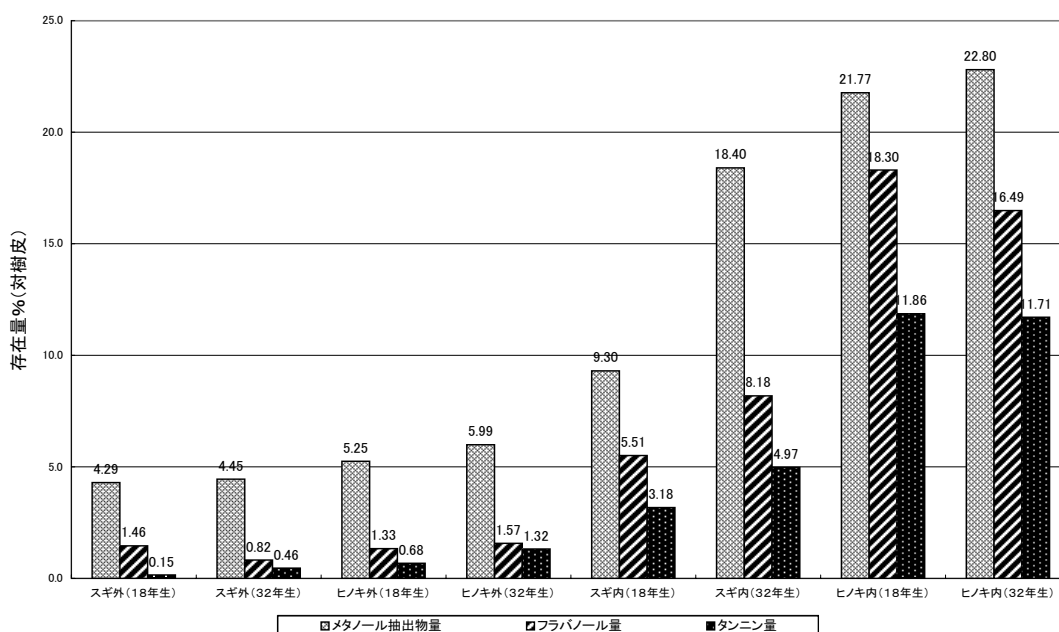


図1 メタノール抽出物中のフラボノール類、タンニン類定量結果

外樹皮の抽出成分量はスギとヒノキの間ではそれほど大きくは変わらない。今回の実験で、外樹皮と内樹皮の抽出成分の内容および量が著しく異なることを明らかにした。フラバノール類は内樹皮に著しく多く含まれ、特にヒノキの内樹皮に多い。同様にタンニン類もヒノキ内樹皮に極めて多い。更に、ヒノキでは内樹皮の存在量もスギに比べると多い。すなわち、樹皮を利用する場合、内樹皮の混入量は極めて重要な因子であると思われる。特にヒノキでは内樹皮の存在量はその後の利用において重要であると思われる。内樹皮の量は樹種、樹齢などによりかなり異なる。また、伐採時期、貯蔵期間などによって内樹皮の剥離し易さは異なるので、排出される樹皮中の内樹皮の混入量は大きく変動するものと思われる。ヒノキにおいて内樹皮の混入量には注意する必要がある。

3. 2 樹皮培地の耐久性

試験前と1作及び2作使用した後のスギ樹皮培地の外観及び細胞の変化を顕微鏡で観察した。その一部を写真1、2に示す。1作使用および2作使用後のスギ樹皮は水中バクテリアによる食痕が見られたが、細胞壁厚さは変わっておらず培地の形状も初期のまま維持できていた。

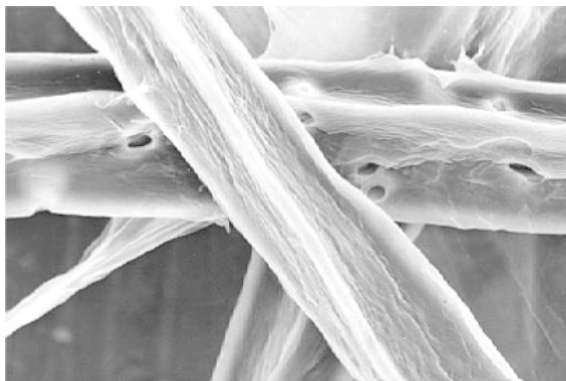


写真1 未利用樹皮

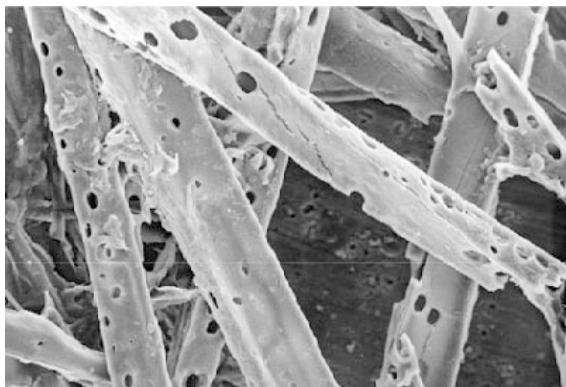


写真2 1年使用後樹皮

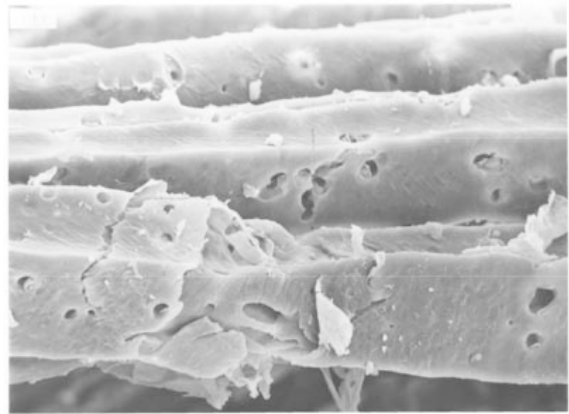


写真3 2年使用後樹皮

2. 3 成型培地作成方法の再検討

今までの工業技術センター設備による試験から、森昭木材の実証機によるスケールアップさせた試験を行った。その様子を写真4に示す。現地栽培試験で復元のばらつきを指摘されたため、上下プレス面の温度を変えてハンドリング可能で迅速で十分な復元をできる方法を検討した。なお、成型後、直径1mmの穴を32個/枚開けたものを比較した。加熱時間は、予備試験の結果からすべて200秒の一定条件とした。穴開けなしの結果を表3に、穴を開けた結果を表4に示す。表3、4に示すように金型温度200℃以外はほぼ120分で80mm近くまで復元しており、実際の作業では定植1日前に培地を配置、1昼夜おくため、現実的には問題ないと思われる。復元性は成型時の温度より重量に非常に左右される。同じ温度条件でも50g違うと復元高さが違うため、成型時に精度の高い定量供給方法を検討する必要がある。なお、穴開け処理した樹皮培地の復元性は穴開けなしのものとはほとんど差がみられなかった。



写真4 ホットプレス機

表3 穴開け処理なしの樹皮培地の復元性

NO.	金型温度		0 min	重量	30 min	60 min	120 min	重量	24 hr
	上	下	高さ (mm)	g	高さ (mm)	高さ (mm)	高さ (mm)	g	高さ (mm)
1	150	180	30	1010	55	65	75	3730	80
			30	1025	50	55	70		80
2	150	180	30	1190	60	80	85	4010	85
			30	1175	50	55	70		80
			30	1190	65	70	80		80
3	160	180	30	1160	55	70	75	4150	80
			30	1160	60	70	70		80
			30	1170	65	80	80		80
4	170	180	30	1120	55	65	75	3500	75
			30	1155	55	65	70		80
			30	1160	55	65	75		80
5	180	180	30	1155	65	75	80	3980	80
			30	1085	45	55	60		65
			30	1155	55	65	75		80
6	200	200	30	1145	45	60	70	3930	70
			30	1125	40	50	55		60
			30	1125	50	55	60		65

表4 穴開け処理した樹皮培地の復元性

NO.	金型温度		0 min	重量	30 min	60 min	120 min	重量	24 hr
	上	下	高さ (mm)	g	高さ (mm)	高さ (mm)	高さ (mm)	g	高さ (mm)
1	150	180	30	1020	55	65	75	3950	80
2	150	180	30	1030	60	65	75	4010	80
3	160	180	30	1150	60	70	75	4020	80
4	170	180	30	1050	60	65	70	4000	70
5	180	180	30	1125	60	70	75	3950	75
6	200	200	30	1110	40	50	55	4000	60

参考文献

- 1) 細川卓也、前田幸二：野菜試験成績書、(平成11年) 7-1-7-6
- 2) 細川卓也、前田幸二他1名：第39回園芸学会中四国支部研究要旨集、鳥取、(2000) 23-24

セルロース系材料からの廃水処理用凝集剤の合成

浜田和秀 鶴田 望

Synthesis of Flocculant for Waste Water from Cellulose Materials

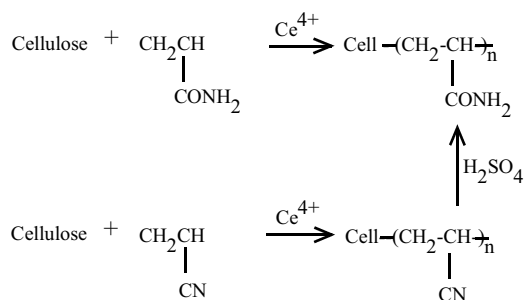
Kazuhide HAMADA Nozomu TSURUTA

セルロース系材料を出発原料に凝集剤の開発を行った。セリウム(IV)塩を用いてアクリルアミド、アクリロニトリルをパルプ、製紙スラッジにグラフト重合し凝集剤を作成した。セルロースにアクリルアミドを重合すると30%程度しか反応しなかった。セルロースにアクリロニトリルを重合し硫酸で加水分解セルロース骨格にアミド基をグラフトした材料を開発した。カオリンを用いたモデル廃水でろ過試験を行った結果、ポリアクリルアミドを使った場合に比較して高いろ過速度を示した。

1. はじめに

産業排水処理施設で発生する汚泥は、そのままでは脱水することができず、高分子凝集剤により凝集させフィルタープレスなどの脱水機で処理されている。主に使われている高分子凝集剤はポリアクリルアミドがあるが、粘ちよう性のため凝集体のろ過速度が遅く、脱水ケーキの含水量が高いなどの欠点がある。

そこでセルロースの構造に着目し、セルロースにグラフト重合の手法でアミド基を導入することによりセルロース系凝集剤の開発を試みた。



ろ過にセルロース誘導体を使う例として、脱水ケーキの含水率を下げる目的でセルロース誘導体と高分子凝集剤とを組み合わせて使うことが試みられている¹⁻⁴⁾。セルロース誘導体としてはカチオン化ヒドロキシエチルセルロースやカルボメチルセルロースなどが使われている。高分子凝集剤としてはアクリレート系高分子凝集剤が使われている。また、直接新聞古紙等の繊維を加えてろ過速度を上げる試みがされている。しかしこの方法では、セルロースへの凝集体の捕捉が完全でない危惧が残る。

本研究では、セルロース骨格を崩すことなくアミド基やアミノ基を導入し、高分子凝集剤を併用しなくても凝集沈殿物と水との分離を容易に行え、迅速に処理できる凝集剤を開発することを目的とした。

2 実験

2. 1 アクリルアミド重合セルロースの合成

2. 1. 1 材料、試薬

セルロース材料にはNBKPパルプおよび高知県内の製紙会社より排出される製紙スラッジを用いた。アクリルアミド、アクリロニトリルは関東化学製、硫酸(特級)、水酸化ナトリウム(特級)はナカラ化学薬品製、硝酸2アンモニウムセリウムは和光純薬製(特級)を用いた。硫酸バンドは和光純薬製(一級)を用いた。

2. 1. 2 アクリルアミド重合セルロースの合成

500ml 三角フラスコに1gパルプと水200mlと所定量のアクリルアミドを加えた後、硝酸でpH 4に調整した。次に、所定量の硝酸2アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させた。8時間後ろ過し、水で洗浄し、105℃で乾燥した。

500ml 三角フラスコにパルプ1gと水200mlと所定量のアクリロニトリルを加えた後、硝酸でpH 4に調整した。次に、所定量の硝酸2アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させた。8時間後ろ過し、水で洗浄し、105℃で乾燥した。

合成したアクリロニトリル重合セルロース10gを500ml ビーカーに入れ、氷浴で冷やししながら、50%冷硫

酸125mlを攪拌しながら加え、氷浴で2時間反応させた後、室温で1昼夜反応させた。ろ過、水洗し、105℃で乾燥させた。

アクリロニトリル重合セルロース、アクリルアミド重合セルロースは日本電子(株)製フーリエ赤外分光光度計JIR-6500でKBr錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定した。

2.2 ろ過性能試験

図1に示した粒度分布を持っている平均粒径7.8μmのカオリンを用いてろ過性能試験を行った。

2,000mg/lに調製したカオリン懸濁液500mlに所定量のアクリルアミド重合セルロースを添加して10分間攪拌した後、11cmブフナーロートを使いアドバンテック東洋製ろ紙No.2でろ過し、ろ液量の時間経過を測定した。また、400mlまでのろ液の濁度を東京電色製濁時計T-2600DAで測定した。

第一工業製薬(株)製ポリアクリルアミド凝集剤ハイセットPN-750(分子量1500万)を比較試験に用いた。

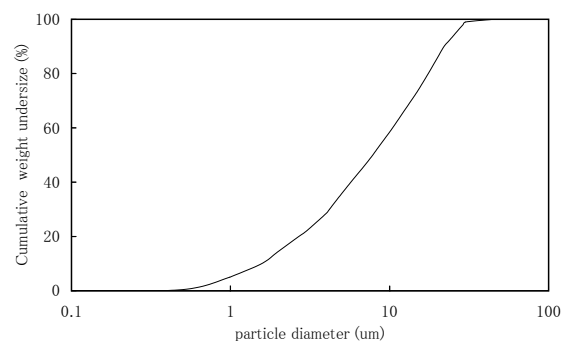


図1 カオリン粒度分布

3. 結果および考察

3.1 アクリルアミド重合セルロースの合成

パルプに対するアクリルアミドの量を3倍(重量)まで変えて重合を行ったが、原料パルプに対し重量30wt.%増のアクリルアミド重合物はセルロースでしか得られなかった。

そこで、アクリロニトリルをグラフト重合させた後、硫酸で処理してニトリル基をアミド基に変え、アクリルアミド重合セルロースを作成することとした。

パルプに対するアクリロニトリルの量を変えて重合を行い、アクリロニトリル量と収量の関係を図2に示した。収量はパルプに対し2.5倍(重量)のアクリロニトリルで200wt.%、4倍で300wt.%とアクリロニトリル量の増加とともに増加し、パルプに対するアクリロニトリルの量に比例して増加した。

アクリロニトリルを86wt.%グラフト重合したセルロースを硫酸で処理し、68wt.%のアクリルアミド重合セルロースを得た。得られたアクリルアミド重合セルロース中のアクリルアミド量は36wt.%であった。

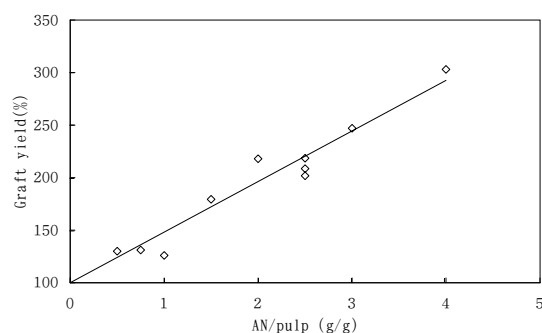


図2 アクリロニトリル量とグラフト収率の関係
Cellulose 1g; Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ 0.2g; Water 200ml

アクリロニトリルのニトリル基の39%がアミド基に変わっている。

図3にセルロースとアクリロニトリル重合セルロースおよびアクリルアミド重合セルロースの赤外吸収スペクトルを示した。

アクリロニトリルをグラフト重合させることにより2,260cm⁻¹と1,460cm⁻¹にピークが現れアクリロニトリルがグラフト重合したことが確認できた。硫酸で処理することにより1,695cm⁻¹にピークが現れニトリル基がアミド基に変わっている。しかし2,260と1,460cm⁻¹のピークが残っており50%硫酸処理では完全にニトリル基をアミド基に変換できなかった。

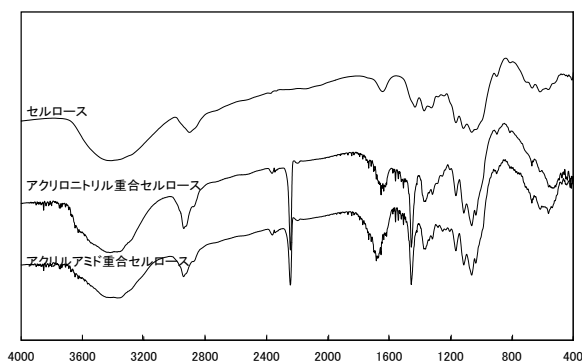


図3 グラフト重合体の赤外吸収スペクトル

3.2 製紙スラッジを用いたアクリルアミド重合セルロースの合成

県内3社から排出される製紙スラッジを使いアクリロニトリルのグラフト重合を行った結果を図4に示した。A社、B社の製紙スラッジではグラフト反応が起こりアクリロニトリルのグラフト可能であった。しか

し、C社はグラフト反応がほとんど起こらなかった。3社では製造品目が異なり、使用パルプ、薬品が異なっている。A社は木材パルプを使い内添薬品はほとんど使っていない。B社は非木材パルプを使い内添薬品は使っていない。しかし、C社は木材パルプを使っているが印刷用紙を造っている関係でサイズ剤等の内添薬品を使うため、セルロース表面のグルコース構造が内添薬剤で覆われグラフト反応が起こりにくかったと思われる。

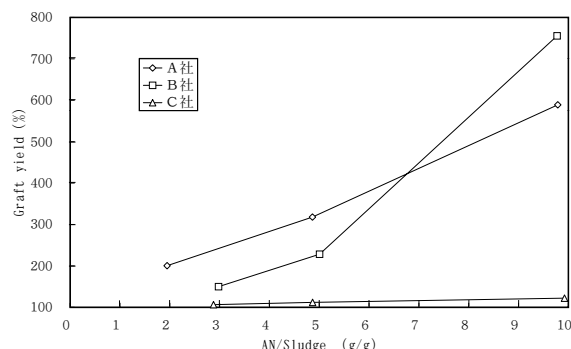


図4 製紙スラッジを用いたアクリロニトリルのグラフト重合

Sludge 1g ; $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 0.2g ; Water 200ml

3.3 ろ過試験

図5にカオリン濃度2000mg/lの溶液500mlにアクリルアミド重合セルロース2%、アクリルアミド重合セルロース2%と硫酸バンド溶液(1wt.%)1ml、およびポリアクリルアミド0.2%を添加し、ろ過した時のろ過時間とろ液量の関係を示した。また、ろ液の濁度を表1に示した。ポリアクリルアミドを添加すると500mlろ過に1時間要するが、アクリルアミド重合セルロースを添加すると30分でろ過が可能になる。ろ過後のろ紙を見てみるとポリアクリルアミドを添加した場合、ろ紙表面にポリアクリルアミドから由来する粘

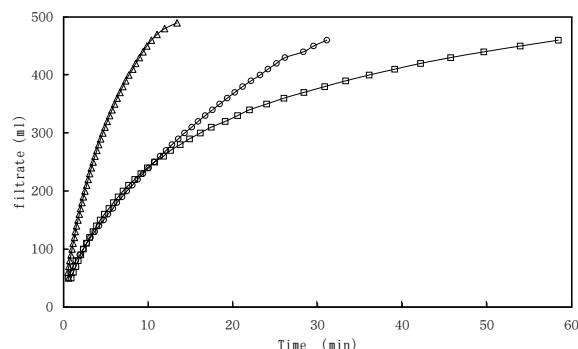


図5 ろ過時間とろ液量の関係

- アクリルアミド重合セルロース2%
- △ アクリルアミド重合セルロース2%
+ 硫酸バンド(1wt.%)1ml
- ポリアクリルアミド0.2%

着物があるが、セルロースにアクリルアミドを重合したものは粘着物がなくろ過が早くできた。

しかし、表に示したようにろ液の濁度はポリアクリルアミド添加の場合の2に対し、アクリルアミド重合セルロースが55と高い値を示した。しかし、添加しない場合の172に比べて低い値を示した。アクリルアミド重合セルロースのみで試験を行い、ろ紙を通過するアクリルアミド重合セルロースを測定すると濁度が3.3あり、一部アクリルアミド重合セルロースがろ紙を通過していることがわかる。アクリルアミド重合セルロースにより形成するフロックが小さく、ろ紙を通過したためと考え、硫酸バンドを加えることでフロックを大きくし、濁度を下げる試みを行った。その結果、ろ過に要する時間も15分になり、濁度も24まで下げられた。

表1 ろ液の濁度

凝集剤の種類と添加量	濁度
添加なし	172
アクリルアミド重合セルロース 2%	55
アクリルアミド重合セルロース 2% 硫酸バンド (10wt.%) 1 ml	24
ポリアクリルアミド 0.2%	2
アクリルアミド重合セルロースのみ	3.3

4. まとめ

セルロースにグラフト重合の手法でアミド基を導入して、凝集沈殿物と水との分離を容易に行え、迅速に処理できる凝集剤の開発を行った。

セルロースにセリウム塩を用いて、グラフト重合によりアクリルアミドの導入を行い、原料セルロースに対し30%のグラフト体を得られた。セルロースにアクリロニトリルを重合した後に硫酸で処理しアクリルアミド重合セルロースを得た。アクリルアミド重合セルロースを使いカオリンの凝集ろ過試験を行い硫酸バンドと併用することで迅速にろ過できた。

5. 参考文献

- 1) 特開平 10-85799
- 2) 特開平 7-241406
- 3) 特開 2001-19800
- 4) 特開平 5-310801
- 5) Kunj Behari, Uma Agrawal, Rima Das; Polymer, 34, 4557 (1993)

地域新生コンソーシアム
研究開発事業

塑性変形 3次元加工による高強度・木質系工業部材の開発 (第1報)

篠原速都 鶴田 望 関田寿一 宇賀敏雄*¹ 平井雅人*² 金川 靖*³

*Manufacturing of woody industrial products with
high strength by 3-D. plastic deformation process (part 1)*

*Hayato SHINOHARA Nozomu TSURUTA Toshikazu SEKITA
Toshio UKA Masato HIRAI Yasushi KANAGAWA*

本研究開発では、2つの新しい木材の3次元成型加工技術を開発した。最初に、各樹種の前処理（蒸煮、縦圧縮）の後、曲げ加工から圧縮成型、乾燥固定までの一連の作業を約30分で完了できる曲げ成型加工技術を確立した。これらを連続処理できるプロトタイプの3次元成型機により、本来は可塑性を持たない木材を塑性変形し、損傷させずに3次元に成形できることを確認した。その結果を用いて、ドアノブや自動車用ハンドルを試作し、強度やデザイン性に優れた高強度・木質工業部材を開発した。次に、新たに開発した押し出し曲げ成型方法は、曲げ限界係数（曲率半径／材料厚さ）が6以下において従来困難であった厚板小半径曲げ加工を連続的に成形することを可能とした。

本報告は速効型地域コンソーシアム研究開発「塑性変形3次元加工による高強度・木質工業部材の開発」の成果報告書の抜粋である。

1. はじめに

近年、環境問題やリサイクル面からプラスチックや金属製品の逆代替として住宅関連だけでなく自動車、電気製品関連業界から木材が注目を浴びており、人間や地球に優しい材料として見直されつつある。ところが木材にはプラスチックや金属などと違って可塑性、伸延性が無く、木材を立体的に加工する方法としてNCルータなどによる切削加工がほとんどである。この方法では設備投資の負担が大きい他、材料の歩留りが悪く、加工時間も長いため、製品単価も高価になりがちである。また、可塑性を持たせる方法として蒸煮処理や加熱処理などにより軟化させた後、型枠や金型に沿って目的の形状に成型する方法があるが、ある一定以上の断面を持った無垢材料の3次元塑性加工は不可能であった。また、木材は強度、寸法安定性、耐久性などの工業材料として要求される性能にもばらつきがあるため、工業材料として性能を要求される自動車や電気製品等へ部材を供給することは困難であった。

そこで一定の厚みを持つ無垢材を塑性変形3次元成型加工する技術を開発し、高強度、高寸法安定性、高耐久性に加え、環境適合性や美的機能を付与した高強度・木質工業部材の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 3次元成型加工技術の開発

木材は、金属やプラスチックのような可塑性、延性がなく、曲げ加工に適さないとされてきた。その原因として引っ張り破壊ひずみが小さいことが挙げられる。木材の引っ張り破壊ひずみは樹種にもよるが1～2%といわれ、非常に小さく、曲げ加工の初期段階で曲げ外側に引っ張り破壊を生じ加工できない。このため、従来からトーネット式曲げ加工法のように曲げ外側に引っ張りひずみが生じないように木材の長さを固定する帯鋼を装着して曲げ加工する方法や曲げる前に木材を熱可塑化した後、繊維方向に縦圧縮して曲げ加工する方法がある。しかしながら、これらの共通の工程として①非結晶領域のヘミセルロース、リグニンを膨潤加熱で熱可塑化②凸側の伸びを帯鋼などで抑えながら凹側を圧縮し曲げ加工する③金型などを用いて材を乾燥セットするという3つの工程がそれぞれバッチ

* 1 (株)ミロクテクノウッド

* 2 (株)山本鉄工所

* 3 高知大学農学部

処理で行われることに加え、高含水率の材を用いるため、変形固定に多大な時間を要していた。

本研究では含水率が10～12%の気乾材料を用いることで後乾燥の工程を不要とした。さらに曲げ加工後の金型の温度を種々変化させて試験を行った結果、170～180℃の金型の中で木材中の塑性変形に伴う残留応力を緩和させた後、金型を強制急速冷却することにより、変形を固定できることを見出した。この技術をもとに2種類の曲げ加工技術を開発したが、木材を塑性変形させるにはいかに効果的に縦圧縮を加えるかである。その方法を以下に述べる。

オーク、ウオールナット、ハードメープルの断面寸法40×40mm、繊維方向600mmの角材を圧縮機能付前処理蒸煮装置（SP-13-7；山本鉄工所製）を用いて、蒸煮処理した後、一定の時間で蒸煮槽の中で繊維方向に縦圧縮し、取り出した後、直ちにラップに包んで3次元成型機（TA-10-60-5；山本鉄工所製）で曲げ加工を行った。圧縮機能付前処理蒸煮装置とその仕様を図1と表1に、3次元成型機とその仕様を図2と表2に示す。

圧縮機能付前処理蒸煮装置の特徴として高温高压状態を保ちながら、精密かつ正確に制御された圧縮機構により、設定されたタイミングでの縦圧縮ができる点である。今回懸念された高温高压容器を貫通する形で配置されている加圧ロッド部のシーリングも新方式により、へたり摩耗なども見られず、実用的なシーリング効果が得られていた。

3次元成型機の特徴として上、左、右の油圧シリンダーを同期位置制御し、自由な動作ステップでの成型が可能で、成型金型部の気圧と温度とを別々に制御することにより、水熱条件下において木材成型状態での形状固定が短時間で可能な点¹⁾である。従来のオートクレーブを使用した処理に比べ、金型からの直接加熱による高効率化と木材に含まれる水分が圧縮エアでの気圧昇圧により水分蒸散が抑えられ、結果としてオートクレーブと同等の水熱雰囲気を作り、なおかつ金型周辺のみ急速加熱冷却を行うことによって省エネ・ハイサイクル成型が可能となっている。結果として縦圧縮を含めた前処理を適正に実施した材では成型時に破壊することなく成型可能であった。

なお、曲げ加工は従来の曲げ加工方法では困難であった曲げ限界係数（曲げ率半径／材料厚さ）4.5で行った。縦圧縮処理と曲げ加工方法は表3と表4に示す手順で行った。



図1 圧縮機能付前処理蒸煮装置

表1 圧縮機能付前処理蒸煮装置仕様

蒸 煮 部	容器サイズ	φ 210 × 700L (内寸) SUS 製
	使用温度	MAX180℃
	耐 圧	1.0MPa
縦 圧 縮 部	材料サイズ	φ 45 × 600L, 40 × 40 × 600L
	最大圧縮力	70kN
	圧 縮 面 圧	MAX. 44N/mm ² (φ 45 に対し)
	加 圧 速 度	MAX. 4.1mm/sec.
	加 圧 制 御	位置・速度制御、圧力制御
	操 作 方 式	タッチビジョン式プログラム制御



図2 3次元成型機

表2 3次元成型機仕様

成型部	主成型出力	100kN (上)
	副成型出力	100kN (横)
	密閉枠閉鎖	600kN
	主成型加圧	MAX. 9.8mm/sec.
	主成型加圧	MAX. 10.6mm/sec.
	加圧方式	3軸同期数値制御
	制御方式	位置・速度・圧力 (タッチビジョン式自由制御)
縦圧縮部	材料サイズ	φ45×600L, 40×40×600L
	最大圧縮力	70kN
	圧縮面圧	MAX. 44N/mm ² (φ45 に対し)
	加圧速度	MAX. 4.1mm/sec.
	加圧制御	位置・速度制御、圧力制御
	操作方式	タッチビジョン式プログラム制御

表3 縦圧縮操作手順 (圧縮機能付前処理蒸煮装置)

工程	操作内容		時間 (min)	処理温度 (°C)
1. 蒸 煮	オ ー ク	圧縮金型に投入し、蒸煮する。	60	100
	ハードメープル		60	120
	ウオールナット		60	100
2. 縦 圧 縮	オ ー ク	約0.15mm/minの速度で繊維方向に縦圧縮を加える。	70～80	100
	ハードメープル		70～80	120
	ウオールナット		70～80	100
3. 取 り 出 し	繊維方向に20%圧縮後、金型から取り出す。			

表4 曲げ加工縮操作手順 (3次元成型機)

工程	操作内容	時間 (min)	処理温度 (°C)
1. セ ッ ト	蒸煮縦圧縮した木材を成型金型にセットする。		常 温
2. 右サブシリンダー押し	0.8mm/minの速度で曲げ加工を行う。	5	常 温
3. 保 持	5分保持して、金型内に冷却水を循環させ、材温を冷却させる。	25	常 温
4. 取 り 出 し	金型から取り出す。		

2. 2 物性評価

2. 2. 1 蒸煮処理材の曲げ強度試験

蒸煮処理による材質変化を把握するため、オーク、ウオールナット、ハードメープル材を100℃～120℃で30～120分蒸煮処理したときの曲げ強さを測定した。蒸煮処理時の断面寸法は46×46mm、繊維方向600mmで繊維方向に2分割、断面を12分割し、10×10×160mmの小試験体を作成し、材外部8本と内部6本に区別した。なお、曲げ試験はオートグラフ (RTM500; (株)オリエンテック製) を用い、スパン140mm、

荷重速度2 mm/minで板目面 (木表) から荷重を加えた。

2. 2. 2 蒸煮縦圧縮処理材の曲げ強度試験

蒸煮縦圧縮処理による材質変化を把握するため、オーク、ウオールナット、ハードメープル材を100℃～120℃で60分蒸煮処理した後、縦圧縮試験機で材全体を10～20%圧縮し、金型から取り出した後、1週間以上養生し、曲げ強さを測定した。蒸煮処理時の断面寸法は38×38mm、繊維方向600mmで繊維方向に2

分割、断面を9分割し、10×10×160mmの小試験体を作成した。処理材はあらかじめ、50mm間隔に印しており、処理後の寸法からそれぞれの部位の圧縮率を算出した。処理材は端面から圧縮が進み、中央部の圧縮率が低くなっており、不均一な圧縮となっている。また金型から取り出した後、復元するため、全体で20%圧縮を行っても実際には12%程度の圧縮となっている。蒸煮縦圧縮処理により得られた試験体の本数と圧縮率を表5に示す。5%以上の縦圧縮処理した試験体はたわみ量が50mm以上でも破壊せず（無処理材は15～20mmで破壊）、ロードセルが中央部に当たらなくなるため、破壊強度が測定できなかった。そのため、測定が比較可能な圧縮荷重0.3kN時のたわみ量で比較を行った。

3. 結果と考察

3.1 蒸煮縦圧縮処理材の曲げ強度試験結果と考察

蒸煮縦圧縮処理木材の曲げ試験を行ったが、ほとんどの試験体において特に圧縮率の高い試験体は破壊に

表5 蒸煮縦圧縮処理材の試験体数と圧縮率 (%)

オーク		ハードメープル		ウオールナット	
圧縮率	本数	圧縮率	本数	圧縮率	本数
9.0	6	7.5	6	10.5	6
2.5	6	2.0	6	5.0	7
6.0	6	5.0	6	13.0	5
9.0	6	8.0	3	13.5	3
5.5	6	5.5	2	0	6
14.0	6	9.5	2	5.0	5
3.0	6				
2.5	6				
7.5	6				

※太線枠は同一母体から採取した

至らなかった。そこでオーク、ハードメープル、ウオールナット材の応力-ひずみ線図を比較し、蒸煮縦圧縮処理による木材の曲げに与える影響を調べた。圧縮率ごとに測定した結果を図4～6に示す。それぞれ6体の平均値である。

3.2 縦圧縮処理材と曲げ成型材の顕微鏡観察

縦圧縮処理材と縦圧縮後曲げ加工を行ったハードメープル材の顕微鏡観察を行った。使用した機器はJEOL JSM-5800LV（日本電子製）を用い、加圧電圧30kVで測定した。組織の試料採取位置を図3に示す。

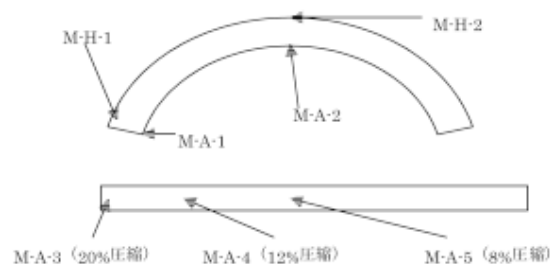


図3 試料採取位置

3.3 蒸煮処理材の曲げ強度試験結果

蒸煮処理による曲げ強さ試験結果を表6に示す。ハードメープルは蒸煮処理することによって、コントロール材に比した強度は100℃処理で5～10%程度、110℃処理で5～18%程度低下し、120℃処理ではまた回復する傾向が見られた。処理時間および外部と内部の差による強度の変化は見られなかった。他のオーク、ウオールナットは処理条件による明確な強度低下は見られなかった。これはハードメープルが辺材であるのに対し、オークとウオールナットが心材であったためと思われるが、この程度の低下であれば一般木材の強度よりかなり高く、塑性変形を与える条件として問題ないと考えられる。

表6 蒸煮処理による曲げ強さ試験結果

樹種	ctrl	内外	100℃			110℃			120℃		
			30分	60分	120分	30分	60分	120分	30分	60分	120分
オーク	1142.5	内側	1106.0	1299.8	1227.2	1380.4	1020.8	1272.5	1165.3	1311.3	1337.2
		外側	1231.7	1235.7	1229.4	1364.7	1044.4	1272.9	1366.4	1147.7	1222.6
ハードメープル	1698.0	内側	1607.2	1529.7	1533.2	1454.3	1611.6	1458.0	1611.8	1581.6	1754.7
		外側	1536.9	1547.3	1512.3	1447.2	1591.7	1393.9	1636.9	1550.1	1685.2
ウオールナット	1259.1	内側	1444.7	1566.2	1108.5	1284.3	1261.2	1278.8	1423.9	1425.7	1483.4
		外側	1402.4	1462.7	1127.8	1204.2	1190.6	1239.4	1459.1	1390.0	1427.1

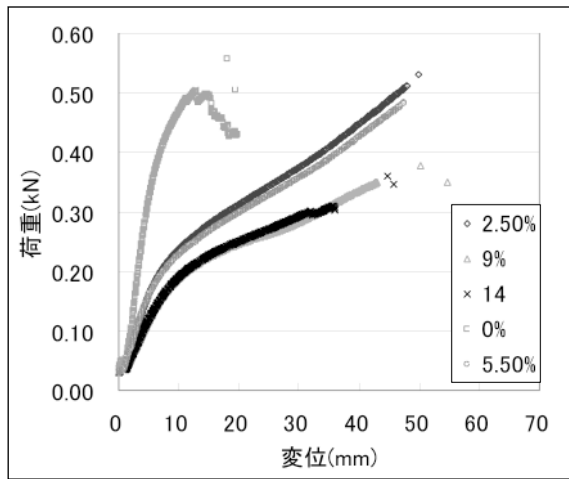


図4 オーク材の応力-ひずみ線図

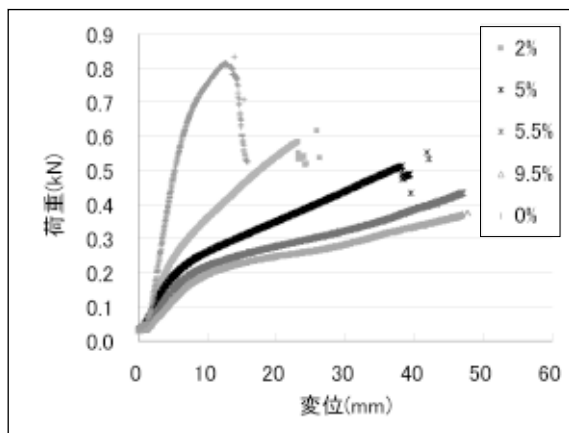


図5 メープル材の応力-ひずみ線図

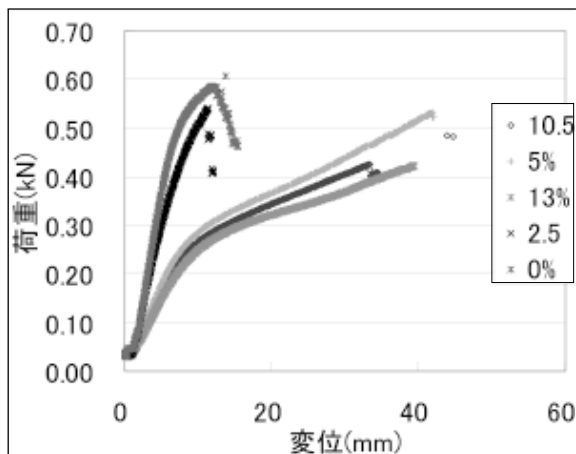


図6 ウォールナット材の応力-ひずみ線図

各樹種とも圧縮率が高くなるにつれ、より小さい応力で大きなひずみを与えている。このことは蒸煮縦圧縮処理が曲げ加工により有利に実用可能な要素を与えていることを示唆している。

図7に各樹種の0.3kN時の圧縮率とたわみ量との関係を示す。圧縮率とたわみ量には非常に高い相関が見

られ、樹種による相違もみられた。ハードメープル、オークの相関はほぼ同じ直線となっているが、ウォールナットはやや傾きが小さく、たわみにくい（曲げ加工しにくい）といえる。

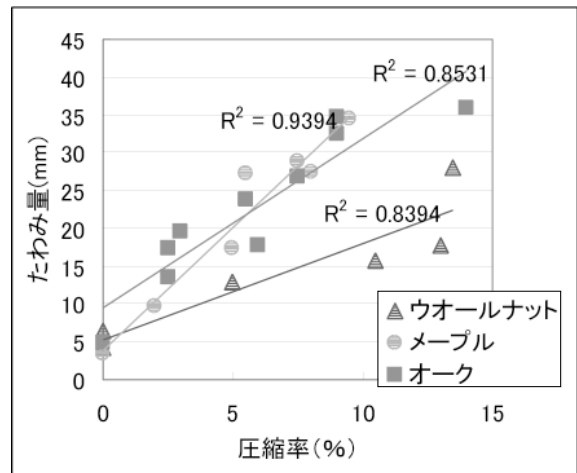


図7 0.3kN時の圧縮率とたわみ量との関係

3.4 圧縮処理材と曲げ成型材の顕微鏡観察の結果と考察

電子顕微鏡による縦圧縮処理材の細胞組織の観察結果を図8～10に示す。従来の単なる高温高压蒸気による木材軟化処理に加え、繊維方向の縦圧縮を加えることで圧縮された細胞壁及び木部繊維が波状に褶曲している。ハードメープルではほぼ均一に分散しており、壁層内の剥離や細胞壁を横切る破壊はみられず、圧縮破壊はみられなかった。また、圧縮率が高くなるにつれて波状の褶曲が多くなっていった。次にこの縦圧縮処理材を曲げ加工した細胞組織の観察結果を図11～14に示す。圧縮側、引っ張り側ともに端部は、細胞壁が若干引き伸ばされていたが波状に褶曲された状態が残っており、中央部の引っ張り側が引き伸ばされて均質ではないが、塑性変形していることが電子顕微鏡により確認できた。この方法では端部を中心に圧縮が高くなるため、実際の曲げ加工では中央部引っ張り部が大きく伸ばされ端部が圧縮されたままといういびつさが残っている。つまり、もう少し材全体に均質に縦圧縮を行える方法を検討すれば、さらに小さな曲率半径に曲げることが可能であることを示唆している。

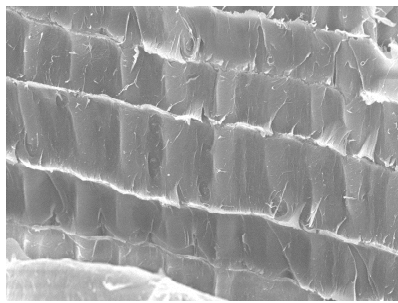


図8 M-A-3 (圧縮率20%)

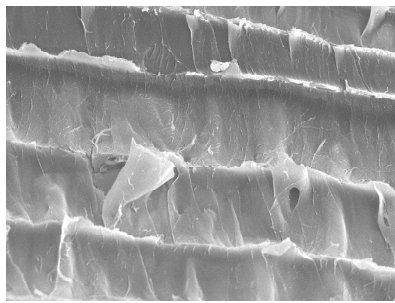


図9 M-A-4 (圧縮率12%)

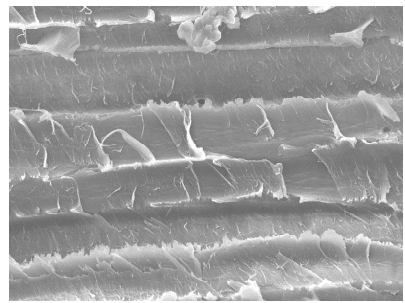


図10 M-A-5 (圧縮率8%)

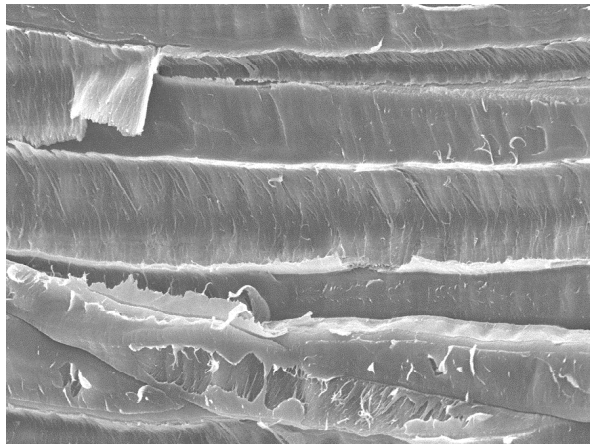


図11 M-A-1 (圧縮側)

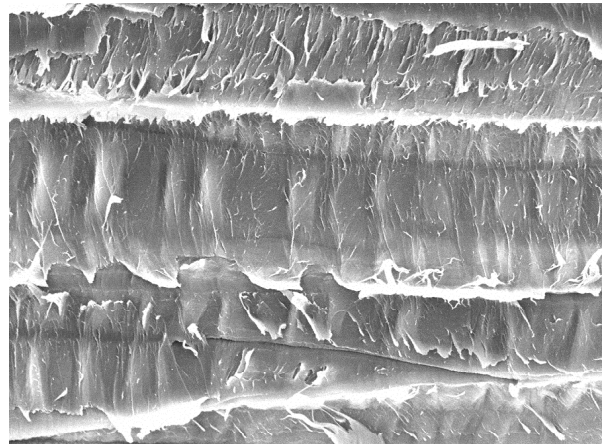


図12 M-A-2 (圧縮側)

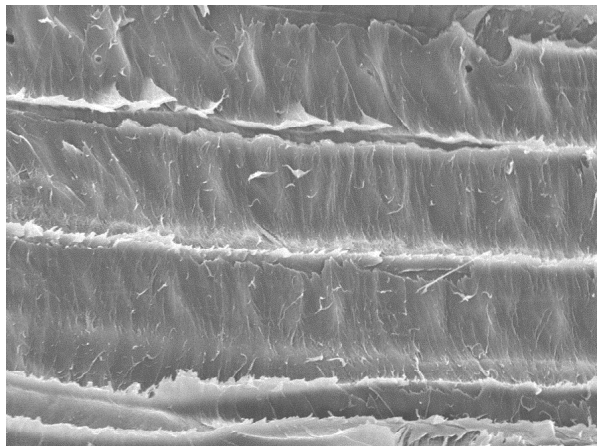


図13 M-H-1 (引っ張り側)

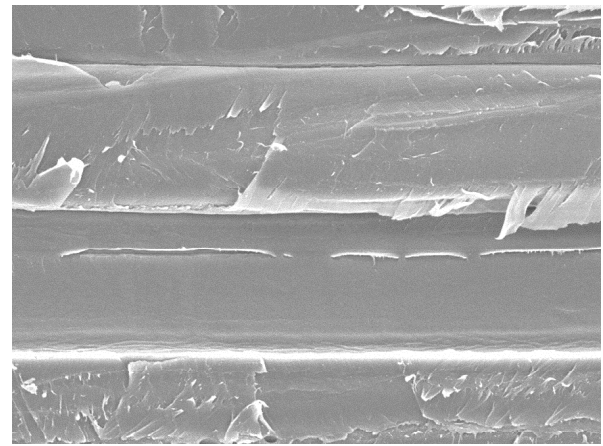


図14 M-H-2 (引っ張り側)

3.5 押し出し曲げ加工

前述した縦圧縮加工→曲げ成型加工方法で複雑な3次元加工をする場合、3分割金型が必要となり、多数個取りをすることが困難であること、縦圧縮加工と曲げ加工が別工程であることから付加価値の高い製品でなければコスト高になる可能性がある。そこで曲率半径が一定である2次元曲げに対して新しい加工方法を開発した。図15にその外観図を、表7にその仕様を示す。特徴として縦圧縮装置の圧縮圧力制御をメインとした油圧制御よりも、位置・速度制御の安定性に優れたモーター駆動を採用した点と縦圧縮装置で蒸煮・縦圧縮処理した木材を金型の中に入った状態でセット

できるため、絞り金型等プロフィール変更の際に最小部品の交換での対応が可能である。

表7 押し出し成型機の仕様

部位	項目	仕様
押し出し駆動	最大押し出し力	70kN
	押し出し速度	MAX30mm/sec.
	ストローク	740mm
	制御方式	位置・速度制御
押し出し曲げ	金型セット	エア式クランプ
	絞り金型	ピース交換式、電熱ヒータ温度制御
	曲げ金型	丸・楕円・角断面分割式

押し出し曲げ金型については①曲げアール式ローラー ②外型のみ固定金型 ③全面金型（分割式）と製作したが、小変形については①、②でも曲げ可能であったが、大変形は困難で、③による曲げ成型が最も良好であった。

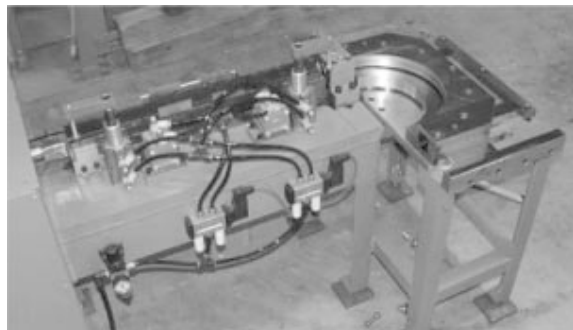


図15 開発した押し出し成型機

表8 押し出し曲げ加工操作手順

工程	操作内容	時間 (min)	処理温度 (°C)
蒸煮	押し出し用金型に投入し、蒸煮する。(材料寸法 40×40×600mm)	30～60	100～120
セット及び押し出し	押し出し成型機に押し出し用金型ごとセットし、約120mm/minの速度で絞り金型を通して成型用金型の中に圧入する。	5	100 (絞り金型) 常温 (成型用金型)
取り出し	冷却後、成型用金型から取り出す。	25	

その工程を表8に示す。まず気乾状態の木材を100℃～120℃の水蒸気条件で熱可塑性化し、直ちに加熱された金型の中に木材を封入し、一方の木口面から圧力を加えながら他方の木口面を絞り角度のついた金型を通すことによって木材外周部表面に縦圧縮を加える。縦圧縮を加えることによって塑性変形が容易になった木材は絞り金型からでると同時に、出口側には金型を備えており、木材の引っ張り側の伸びを金型の摩擦抵抗によって抑え、金型の中に圧入、2次元または3次元の形状に冷却固定させる。この絞り金型の角度と絞り率が樹種によって違い、塑性変形の重要なポイントになる。絞り金型により所定の断面に圧縮された木材は変形しやすく木材の破壊を起さず、容易に金型の中に挿入できる。また、圧縮された木材は絞り金型から出ると同時に徐々に復元する。これを利用して挿入

した木材の形状とは異なった異型の成型も可能である。

なお、曲げ加工は従来の曲げ加工方法では困難であった曲げ限界係数（曲げ率半径 180mm / 材料厚さ 40mm）4.5で行った。

絞り金型の諸要因の組み合わせ及び熱可塑性化のための蒸煮処理条件の最適条件は樹種によって異なり、金型の絞り角度は25～35°、絞り率56～72%、蒸煮時間20～90分であった。最適条件は試行錯誤で求めたものであり、現状ではこれらの最適条件が木材のどの物性に支配されているか不明である。今後これらの関係を明らかにすることにより、既存の物性値から最適条件を推定することが必要になる。

3.6 押し出し曲げ加工材の顕微鏡観察

押し出し曲げ加工を行ったハードメープル材の顕微鏡観察を3.2と同様の条件で測定した。

組織の試料採取位置を図16に示す。

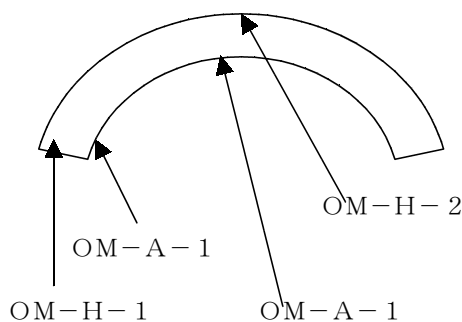


図16 試験材採取位置

押し出し曲げ加工を行ったハードメープル材の引っ張り側の中央部と端部、圧縮側の中央部と端部の電子顕微鏡による観察結果を図17～20に示す。曲げ加工において重要なポイントは引っ張り側を伸ばさずに均一に圧縮側を圧縮させるかである。図17に示すように引っ張り側であっても端部では蛇腹状の細胞壁の折り畳み変形が若干残っていた。また圧縮側中央部は図12の縦圧縮-曲げ加工方法に比べ、蛇腹状の褶曲が細かく効率的な圧縮変形により曲げ加工が行えたことを確認した。ただ、現在の木材の金型への推進方法は木口端面からの押し出しであるため、金型へ押し出す抵抗が大きすぎると図19に見られるように端部で座屈する場所が見られた。この不都合を解消するために木材の押し出し方法や金型の改良など適切な押し出し方法を再検討する必要がある。

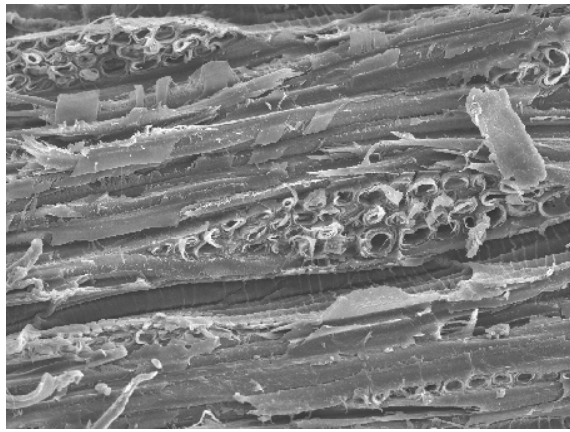


図17 OM-H-1 (引っ張り側端部)

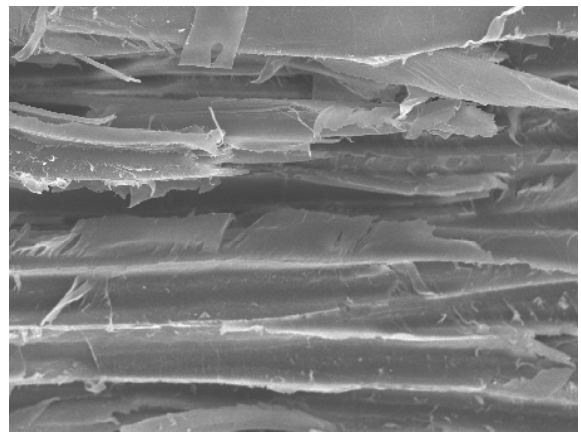


図18 OM-H-2 (引っ張り側中央部)

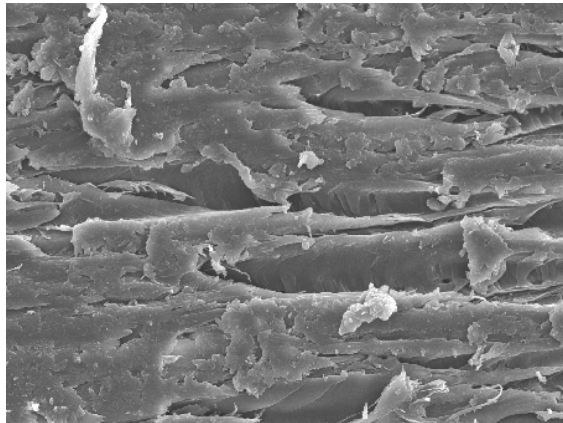


図19 OM-H-1 (圧縮側端部)

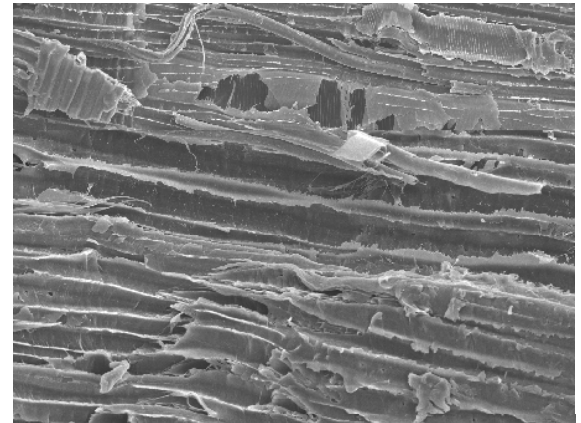


図20 OM-H-2 (圧縮側中央部)

新たに開発した押し出し曲げ成型方法は、従来困難であった曲げ限界係数(曲率半径/材料厚さ)が6以下の厚板小半径曲げ加工の連続成型が可能になる。SEMによる観察結果から絞り金型による材への均一な縦圧縮がこの厚板小半径曲げ加工を可能にしたと思われる。

4. 試作

4.1 ドアノブ(プッシュプルハンドル)の試作

一般消費者が嗜好するドアノブの最新市場動向について、大手建材メーカ、住宅メーカを対象に聞き取りを行った。その結果、試作用として玄関扉用プッシュプル型ハンドルと、室内扉用レバーハンドル各1種類を選定し、3次元CADにてデザイン、設計を行った。最終デザイン検討案をもとに金型を試作、3次元塑性加工によるプッシュプルハンドルを試作した。図21に最終デザインの3面図を示す。デザインはなめらかな曲線で美しく、NC加工では複雑で仕上げにくい形状となっている。

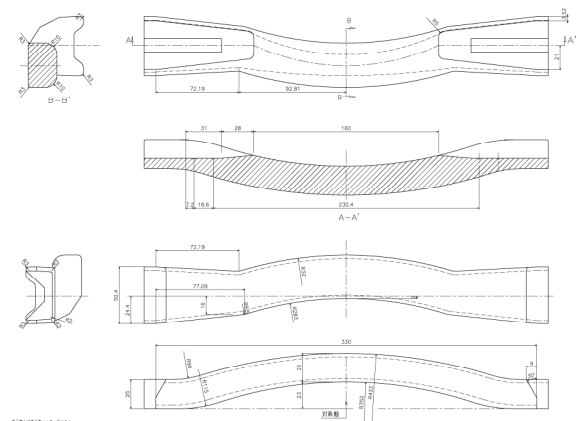


図21 最終デザインの3面図

4.1.1 プッシュプルハンドルの製造方法

オーク、ハードメープルの断面寸法30×38mm、繊維方向350mmの試験材を圧縮機能付前処理蒸煮装置(SP-13-7;山本鉄工所製)を用いて、60分蒸煮処理した後、直ちにラップに包んで3次元成型機(TA-10-60-5;山本鉄工所製)で3次元成型加工を行った。成型方法は表9の通りである。木ねじで留める部分や金属部分と接する部分は強度向上のため圧縮加工を

行った。加熱金型による成型方法を図22に示す。成型された木材は表面が若干茶褐色に変色していたが、表面性状は緻密になっており、金型通りに木材形状が転写されていた。図23に成型された木材を示す。成型された木材は表面を仕上げ研磨した後、着色目止め、塗装処理を施し、金具との取り付け、組み立てを行い、完成させた。完成後のプッシュプルハンドルを図24に

示す。

製品の外観は非常に美しく、今までに例のない木製ドアノブが試作できたと思われるが、この製品が一般消費者に受け入れられるかどうか評価を受ける必要がある。またプッシュプルの耐久性・耐候性の検証が必要である。

表9 曲げ成型加工操作手順（プッシュプルハンドル）

工 程	操 作 内 容	時間 (min)	処理温度 (°C)
1. 蒸 煮	金型に投入し、蒸煮縦圧縮する。	60	100
2. セ ッ ト	蒸煮した木材を成型金型にセットする。	常 温	
3. 金 型 加 熱	スタートと同時に金型に蒸気を導入、170°Cまで2分で上昇させる。	2	170
4. 右サブシリンダー押し	右サブシリンダーを移動、30kNの荷重がかかるように荷重制御する。		170
5. 主シリンダー押し	右サブシリンダーの圧力保持状態で主シリンダーを降下、1 kNの荷重がかかる位置まで降下する。		170
6. 圧 縮	50kNの荷重がかかるまで材を圧縮加工する。		170
7. 冷 却	金型内に冷却水を循環させ、材温を冷却させる。	30	常 温
8. 取 り 出 し	冷却後、金型から取り出す。		

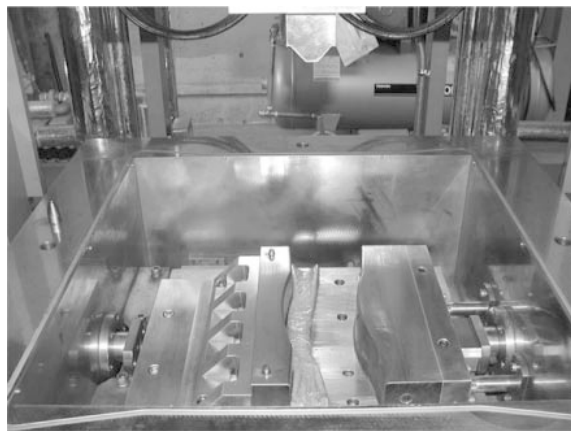


図22 金型による成型方法



図23 成型された木材



図24 試作したプッシュプルハンドル

4. 2 ウッドステアリングホイールの試作

1998年ドイツで始まった自然素材を工業材料に取り入れる潮流はヨーロッパはもとより、世界規模でトレ

ンドとして家電製品や自動車内装材まで広がっている。自動車内装材においてもウッド（木目調も含む）の位置付けはここ数年で急激に高くなっている。(株)ミロクテクノウッドは、現在削り出し工法による「ウッドステアリング」を製造しているが、材料コストが高く大衆車には採用されていない。材料歩留まりの改善のため、オーク、ハードメープル、ウオールナットの押し出し曲げ加工によるウッドステアリングホイールの試作を行った。

オーク、ハードメープル、ウオールナットの断面寸法38×38mm、繊維方向600mmの試験材を押し出し成型



図25 押し出し曲げ加工された木材



図26 完成後のウッドステアリングホイール（ウオールナット）

機を用いて、60分蒸煮処理した後、押し出し曲げ加工を行った。成型方法は表8の通りである。図25に曲げ加工された木材を示す。曲げ加工された木材は①ルーター加工 ②高周波接着 ③カービング加工 ④木地研磨 ⑤着色目止め ⑥塗装処理を施し、他の部品との取り付け、組み立てを行い、完成させた。完成後のウッドステアリングホイールを図26に示す。

現在の削りだし加工から曲げ加工へ転換すれば、原材料費で80%、作業工数が35%程度減らすことが可能で実用化に大いに期待ができる。今後、曲げ加工したウッドステアリングホイールの耐久性能・耐候性能や強度性能などの検証が必要である。

5. まとめ

本研究開発では、2つの新しい木材の3次元成型加工技術を開発した。

1つ目として、各樹種の前処理（蒸煮、縦圧縮）と曲げ、圧縮加工の最適条件を把握し、前処理の後、曲げ加工から圧縮成型、乾燥固定までの一連の作業を約30分で完了できる曲げ成型加工技術を確立した。

これらを連続処理できるプロトタイプ of 3次元成型機により、本来は可塑性を持たない木材を塑性変形し、損傷させずに3次元に成形できることを確認した。その結果を用いて、ドアノブや自動車用ハンドルを試作し、強度やデザイン性に優れた高強度・木質工業部材を開発した。

2つ目として、新たに開発した押し出し曲げ加工方法は、曲げ限界係数（曲率半径/材料厚さ）が6以下において従来困難であった厚板小半径曲げ加工を連続的に成形可能とし、ドアノブや自動車用ハンドル等の量産に適用できる。

参考文献

- 1) 山本鉄工所特許；特願 2001-051284

中小企業技術開発
産学官連携促進事業

食品成分分画と抗菌性・機能性評価技術の開発（第2報）

キトサンの有する抗菌性の生姜加工品への応用

森山洋憲 高本光輝* 森尾忠夫*

*Food component-Fractionation, and Development
of Estimating Method for Antimicrobial Activity
and Functional Property (Part II)*

Application of Antimicrobial Activity of Chitosan to Ginger Product

Hironori MORIYAMA Mitsuteru TAKAMOTO Tadao MORIO

キトサンを添加した調味液を用いてきざみ生姜を試作し、この試作品の保存試験を行った。キトサンを添加した品は、添加していない対照品に比べて一般生菌数ならびに真菌数が少なかった。キトサンを添加した調味液では微生物の増殖が抑制されるものの、濁りが発生する問題があった。しかし、NaClを5%以下にすること、あるいは粘度の高い種類のキトサンを選択することでその問題を解決できた。

1. はじめに

キトサンは、甲殻類を原料として製造されるポリ-1, 4-β-グルコサミンである。この多糖はポリカチオンの性質を示すことから主に凝集剤として利用されてきたが、さまざまな機能が明らかにされることにより、食品素材としての用途も注目されている¹⁾。

いくつかあるキトサンの機能のひとつとして抗菌作用が挙げられる。そしてこの作用を食品の保存性を向上させることを目的に応用した例²⁻⁵⁾がいくつかある。本研究では、キトサンの有する抗菌性を応用することにより、きざみ生姜製品の保存性を向上させることを目的とした。生姜は、本県の生姜生産量は全国1位であり、重要な特産品のひとつである。きざみ生姜の調味液にキトサンを添加することにより、その製品内での微生物の増殖抑制について検討した。また、調味液にキトサンを添加するための条件についても検討した。

2. 材料と方法

2.1 キトサンを添加した生姜加工品の保存試験

保存試験を行うための生姜加工品モデルを次のよう

に準備した。0.63% (v/v) 酢酸水溶液に0.5% (w/v) のキトサンを溶解し、この溶液にきざみ生姜を漬込んで試料とした。試験に供したキトサンはヤエガキ醜酵技研(株)製のYH. キトサンHD-200LX (粒度200メッシュパス) とYH. キトサンHD-80A (粒度80メッシュパス) である。対照として、0.63%酢酸水溶液のみに生姜を漬け込んだもの、水道水に生姜を漬け込んだものを用意した。それら試作品を25℃ならびに35℃でそれぞれ保存を行い、保存開始から8日後に試作品の一般生菌数と真菌数を測定した。一般生菌数の測定には標準寒天培地(日水製薬製)、真菌数の測定にはクロラムフェニコールを添加したポテトデキストロース培地(日水製薬製)を用いた。

2.2 キトサンまたは品質保持剤を利用した生姜加工品の保存試験

きざみ生姜の漬け込み方法は2.1と同様に行った。用いたキトサンも2.1と同じものである。対照として0.63%酢酸溶液に生姜を漬け込んだ試料と、0.04%の品質保持剤を添加した0.63%酢酸溶液に生姜を漬け込んだものを準備した。この品質保持剤は県内企業で用いられているビタミン製剤である。以上の4つの試料、すなわちキトサンを添加した2つの試料、酢酸溶液のみの試料そして保存料を添加した試料を25

食品加工部

*坂田信夫商店(株)

℃で保存した。保存を開始した直後と7日後の一般生菌数ならびに真菌数をそれぞれ測定した。一般生菌数の測定には標準寒天培地、真菌数の測定にはクロラムフェニコールを添加したポテトデキストロース培地を用いた。

2. 3 キトサン溶解性に対する NaCl 濃度の影響

2. 1と同じ方法できざみ生姜を調製した。用いたキトサンは、共和テクノス(株)製のHIDAC高アセチル化キトサン、フローナックC-60M(低分子・低粘度)そしてフローナックC-L60M(低分子キトサン・乳酸)、ヤエガキ醗酵技研(株)製のYH、キトサンHD-200LX、YH、キトサンHD-80Aそしてイカキトサン、和光純薬工業(株)製のキトサン10、甲陽ケミカル(株)製のコーヨーキトサンFH-80を用いた。これらキトサン溶液にNaCl(特級、関東化学製)を段階的に添加した時の吸光度660nmを測定し、濁度の変化を観察した。

3. 結果と考察

3. 1 キトサンを添加した生姜加工品の保存試験

本実験で用いた酢酸溶液の濃度は、生姜加工品の製造を行う県内企業で調製された調味液を参考にしたものである。その調味液にはいくつか異なる酢酸濃度のものが存在しているが、その中からキトサンの溶解を容易に行うために最も高い酸濃度、すなわち0.63%のものを参考にした。

キトサンを添加した生姜加工品の保存試験結果を表1に示す。水道水に生姜を漬け込んだ試作品の中からは、25℃および35℃の両温度条件において、試料1g当たり 10^6 個以上の生菌数が確認された。この値は、本実験で用意した4つの試料の中で最も高い菌数であった。水道水による試料について生菌数の高かったのは、0.63%酢酸溶液による試料である。この試料に

表1 キトサンを添加した生姜加工品の保存試験

	温度 (℃)	一般細菌数 (個/g)	真菌数 (個/g)
水道水	25	$10^6 <$	2.8×10^3
	35	$10^6 <$	<10
0.63%酢酸	25	$10^6 <$	<10
	35	5.4×10^2	<10
0.63%酢酸 +0.5%HD-200LX	25	3.5×10	<10
	35	<10	<10
0.63%酢酸 +0.5%HD-80 A	25	<10	<10
	35	<10	<10

は、25℃条件下で 10^6 個/ml以上、35℃では 5.4×10^2 個/mlの生菌数が認められた。以上のキトサンを添加していない2つの試料と比較して、添加した試料では生菌数が著しく低く、キトサンHD-200LXを添加した試料の生菌数は10未満~35個/ml、HD-80X添加品では10未満/mlであった。

酢酸を添加したことによりpHが低下したことで、水道水のみを試料に比べて、弱いながらも静菌効果が認められた。しかし、0.63%の濃度では保存料としての効果には乏しく、25℃条件では水道水と同等の菌数に達した。一方でキトサン添加した試料では著しく生菌数が低下していたことから、その添加物を用いることにより生姜加工品に存在する微生物の増殖を抑制できることが明らかとなった。本実験で用いた2種類のキトサンは粒度が異なっているものの、保存試験の結果に影響するものでなかった。

真菌数の測定結果を見ると、水道水の試験区分で菌数が検出されたのみであった。酢酸のみ添加、キトサン添加区分のいずれにおいても考察できるだけの菌数が測定されなかった。

3. 2 キトサンまたは品質保持剤を利用した生姜加工品の保存試験

キトサンまたは保存料を利用した生姜加工品の保存試験の結果を表2に示す。4つの試料の一般生菌数は、保存を開始した直後では20~85個/gであった。この菌数は7日間の保存中におよそ10~1000倍に増加した。酢酸のみ、あるいは酢酸と品質保持剤を併用した試料の一般生菌数は、0日目に $2.0 \sim 5.0 \times 10$ 個/gであったが、7日目に $3.4 \sim 8.0 \times 10^4$ 個/gに増加した。キトサンを添加した試料の一般生菌数は、0日目に $6.5 \sim 8.5 \times 10$ 個/gであったが、7日目に

表2 キトサン・品質保持剤を添加した生姜加工品の保存試験

	保存日数 (日)	一般細菌数 (個/g)	真菌数 (個/g)
0.63%酢酸	0	5.0×10	2.0×10^2
	7	8.0×10^4	7.5×10^4
0.63%酢酸 +0.04%品質保持剤	0	2.0×10	2.5×10
	7	3.4×10^4	3.3×10^4
0.63%酢酸 +0.5%HD-200LX	0	6.5×10	1.6×10^2
	7	1.0×10^2	1.0×10^2
0.63%酢酸 +0.5%HD-80 A	0	8.5×10	2.1×10^2
	7	1.9×10^2	1.2×10^2

1.0～1.9×10²個/gに増加した。品質保持剤は酸化を防止する目的の添加物であるので、一般生菌数の減少には影響するものでなかった。他方で、キトサンを添加した試料は、添加していないものに比べて一般生菌数の増加率が顕著に低く、生姜加工品の一般細菌に対するキトサンの静菌効果が明らかとなった。

一方、真菌数を測定した結果を見ると、それぞれの試料の値は保存試験を開始した直後で2.5×10²～2.1×10²個/gであった。この菌数は7日間の保存でおよそ10～100倍に増加した。酢酸のみ、あるいは酢酸を保存料と併用した試料の真菌数は0日目に2.5×10²～2.0×10²個/gであったが、7日目に3.3～7.5×10⁴個/gに増加した。キトサンを添加した試料の真菌数は、0日目に1.6～2.1×10²個/gであったが、7日目に1.0～1.2×10²個/gの値になった。キトサンを添加してない試料ではいずれも真菌数が増加しているのに対して、キトサン添加品では真菌数の増加が抑制されていた。

先述の品質保持剤を用いない実験系列では考察できるだけの真菌数が認められなかった。一方で、以上で述べた系列では真菌数が考察できる程度に存在していた。このことは、各実験系列で試作に使用した生姜に含まれていた微生物の状態が異なっていたものと推察する。しかしながら、いずれの実験系列においてもキトサンの抗菌性により、微生物の増殖を抑制できることが示された。

3. 3 キトサン溶解性に対する NaCl 濃度の影響

これまでの結果から、生姜調味液へのキトサン添加が一般細菌数の静菌効果の面において有効であることが明らかとなり、実際にキトサンを添加した生姜調味液を調製することとなった。しかしその調製品には、ある割合で濁りを生じる問題が発生した。そこで、調味液に含まれている材料の中で、キトサンの溶解度に影響を与えているものを検討したところ、食塩の影響が示唆された。以上の理由から、NaCl 濃度とキトサン溶解性の関連について調べる必要があった。

NaCl 濃度に対するキトサンを添加した生姜調味液の吸光度変化を図1に示す。目視で濁りが確認できる吸光度(660nm) 0.1を基準として、この値を越えた時点で濁りが生じたものと判断した。キトサンを添加した調味液は、塩濃度を高めると O. D. 660nm の値が増加し、ある濃度に達すると濁りを生じた。HIDAC 高アセチル化キトサンを添加した試料は6%の濃度で吸光度が増加し、試験に供したキトサンの中では最も低

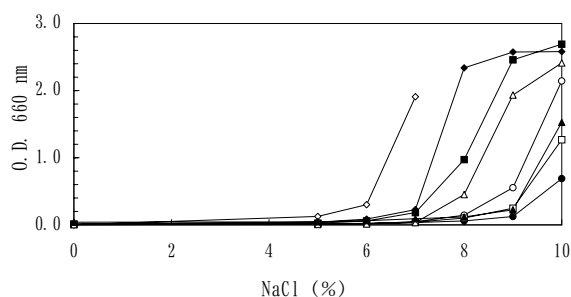


図1 NaCl 濃度による0.5%キトサン溶液の O. D. 660nm 変化

◇ 高アセチル化キトサン (共和テクノス)、
○ C-60M (共和テクノス)、● C-L60M (共和
テクノス)、□ K-200LX (ヤエガキ醗酵技研)、
■ HD-80A (ヤエガキ醗酵技研)、◆ イカキト
サン (ヤエガキ醗酵技研)、△ キトサン 10 (和
光純薬)、▲ FH-80 (甲陽ケミカル)

い濃度で濁りが発生した。高アセチル化キトサンは、他のキトサンに比べてカチオン性の官能基が保護されている割合が高く、このことから容易に塩析したものと推察される。塩濃度による影響が少ないものとしてフロナック C-L60M (低分子キトサン・乳酸) が挙げられ、このキトサンは8%の濃度でも濁りが生じなかった。以上のように、本実験に供したキトサンはその種類によって塩析の傾向が異なるものの、5%以下のNaCl 濃度であれば、いずれも濁りを調味液に発生させないことが明らかとなった。

塩濃度による影響を検討したことに続いて、経時変化による濁りの発生について調べることにした。先述の結果を参考にしてキトサン入り調味液を塩濃度5%に調製し、この液の経時変化に対する吸光度変化を測定した。その結果を図2に示す。実験に供した多くのキトサンは、10日間保存すると吸光度が増加し、濁りが発生した。10日以上保存を経ても濁りの発生しなかった試料はYH. キトサンHD-200LX (粒度200メッシュパス、ヤエガキ醗酵技研(株)) と甲陽ケミカル製のFH-80であった。特にFH-80は、およそ1ヶ月間濁りが認められなかった。

濁りの生じないキトサンの特性について検討するために、本研究で使用したキトサン溶液の粘度を測定した。その結果を表3に示す。各キトサン溶液の粘度の値は、29～502 mPa・sであった。その中で高い粘度を示したものは、甲陽ケミカル製のFH-80とヤエガキ醗酵技研製のK-200LXであった。これら試料は、保存日数が経過しても容易に濁りを発生しなかった試料と一致する。高アセチル化キトサンの粘度も高い値を示したものの、このキトサンは、先の実験で示したように他のものに比べてNaCl 濃度の影響を受けやすく、図2に示す結果からも容易に濁りを発生する素材であ

ることが認められる。

以上の結果から、脱アセチル化されているキトサン

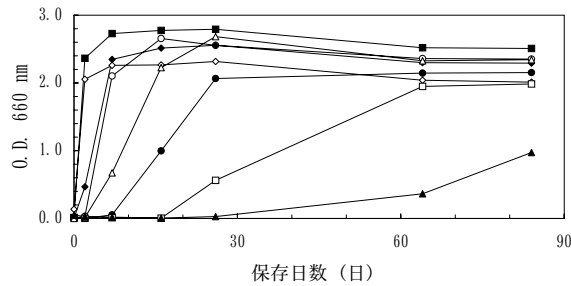


図2 保存中における5%NaClを含む0.5%キトサン溶液のO.D. 660nm変化

◇ 高アセチル化キトサン (共和テクノス)、
○ C-60M (共和テクノス)、● C-L60M (共和テクノス)、
□ K-200LX (ヤエガキ醗酵技研)、
■ HD-80A (ヤエガキ醗酵技研)、◆ イカキトサン (ヤエガキ醗酵技研)、△ キトサン 10 (和光純薬)、▲ FH-80 (甲陽ケミカル)

表3 0.5%キトサン溶液の粘度

	mP・s
HIDAC 高アセチル化キトサン(共和テクノス製)	499
フローナック C-L60M	50
フローナック C-L60M	63
YH.K-200LX ヤエガキ醗酵技研製	164
YH.HD-80A	29
イカキトサン	63
キトサン 10 和光純薬製	36
FH-80 甲陽ケミカル製	502

の中で粘度の高い素材であれば、塩析の可能性が低くして調味液に濁りを発生させないことが明らかとなった。そのような素材を選択することで、きざみ生姜以外の様々な食品に対しても、キトサンを応用可能であると考ええる。

4. おわりに

本県の特産品であるきざみ生姜の保存性を高めるために、その調味液にキトサンを添加した。キトサンは、生姜製品に由来する微生物に対して抗菌性を発揮し、製品の一般生菌数の増加を抑制することで、生姜製品の日持ち性向上が可能であると示唆された。キトサンを添加することによる調味液の濁り発生の問題を解決するには、調味液の塩分濃度を5%にすること、粘度の高いキトサンのタイプを利用することが必要であった。

5. 参考文献

- 1) 徳安健：食科工、46(5)、(1999)356-360
- 2) 橋本俊郎：食科工、45(6)、(1998)368-374
- 3) S. Roller and N. Covill: J. Food Prot、63(2)、(2000)202-209
- 4) J. Rhoades and S. Roller: Appl. Environ. Microbiol.、Jan、(2000)80-86
- 5) G. Tsai, Z. Wu and W. Su: J. Food Prot、63(6)、(2000)747-752

食品成分分画と抗菌性・機能性評価技術の開発（第3報）

キトサンの有する抗菌性の乳飲料への応用

森山洋憲 乾 和香* 杉本篤史 藤井信幸*

*Food component-Fractionation, and ,Development
of estimating method for antimicrobial activity
and functional property (Part III)*

Application of Antimicrobial Activity of Chitooligosaccharide to Milk Products

Hironori MORIYAMA Waka INUI Atsushi SUGIMOTO Nobuyuki FUJII

キトサンオリゴ糖を添加した野菜系乳飲料の保存試験を行った。キトサンオリゴ糖を添加した飲料では、対照に比べて一般生菌数あるいは真菌数の増加が抑制されていた。この抑制効果は25℃の保存条件よりも5℃条件において強いものであった。5種類の微生物を含む飲料についても、キトサンオリゴ糖を添加して保存試験を行った。キトサンオリゴ糖は *Staphylococcus aureus*、*Escherichia coli*、*Bacillus cereus*、*Pseudomonas aeruginosa* に対して静菌作用を示したが、*Saccharomyces cerevisiae* に対してはその作用を示さなかった。

1. はじめに

キトサンは生物界に広く存在し、様々な機能性を有していることから注目されている¹⁾。その機能性のひとつとして抗菌性が挙げられる。橋本は浅漬けの変敗乳酸菌に対して²⁾、S. Rollerらはマヨネーズ中のサルモネラなどに対して³⁾、J. Rhoadesらはリンゴ果汁中の様々な細菌に対して⁴⁾キトサンの抗菌性をそれぞれ応用している。また、Tsaiらはキトサンを酵素分解したキトオリゴ糖の有する抗菌性が、牛乳中のさまざまな細菌に対して有効であることを報告している⁵⁾。

以上のように、キトサン・キトオリゴ糖の抗菌性を食品に応用した例がいくつか存在するものの、食品に含まれる物質とキトサンが凝集作用を示すことなどの理由から⁶⁾、個々の食品ごとにその糖質の応用例を検討する必要がある。本研究では、県内企業とともに共同で開発を行っている野菜系乳飲料の日持ち性を向上させることを目的として、その飲料にキトサンオリゴ糖を添加し、生菌数あるいは真菌数の増加傾向を観察した。また飲料に大腸菌などを植菌し、そのような衛生細菌に対するキトサンオリゴ糖の抗菌性を評価した。

2. 材料と方法

2.1 キトサンオリゴ糖を添加した乳飲料の保存試験

試料として、県内企業で調製された野菜粉末入り乳飲料の試作品を用いた。実験に供した試料は85℃で10分間の滅菌処理を行ったものである。キトサンオリゴ糖は焼津水産化学工業製のものをを用いた。一般生菌数測定には標準寒天培地（日水製薬株式会社製）を、真菌数測定にはポテトデキストロース寒天培地（日水製薬株式会社製）を用いた。

試料にキトサンオリゴ糖を添加して0, 0.1, 0.3, 0.5% (w/v) 濃度にそれぞれ調製し、それら試料を5℃あるいは25℃の恒温条件下でそれぞれ保存した。各試料について、保存開始直後、1～8日目、11日目、14日目の一般生菌数あるいは真菌数を混積培養法により求めた。一般生菌数の測定に用いた培養条件は35℃で48時間、真菌数に用いた条件は25℃で5日間である。それぞれの培養条件で生育したコロニー数を計測し、測定2回の平均として実験結果を表示した。

2.2 衛生細菌に対するキトサンオリゴ糖の抗菌性

供試品として、県内企業で調製された野菜粉末入り乳飲料の試作品を用いた。この試作品に0.5% (w/v)

食品加工部

* ひまわり乳業(株)

のキトサンオリゴ糖（焼津水産化学工業㈱製）を添加したもの、対照として添加していないものを準備した。これら2つの試料には、保存試験を開始する前に85℃で10分間のオートクレーブ滅菌処理を施した。抗菌性を評価するために用いた微生物は *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)、*Escherichia coli* (*E. coli*)、*Bacillus cereus* (*B. cereus*)、*Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*)、*Saccharomyces cerevisiae* (*S. cerevisiae*) の5種類である。*S. cerevisiae* を除く4つの微生物の前培養には標準培地、すなわち蒸留水1Lに酵母エキスを2.5g、ペプトンを5.0g、グルコースを1.0gを加えて溶解し、121℃で15分間オートクレーブ滅菌処理した培地を用いた。また、それら4つの微生物の菌数測定には、標準寒天培地（日水製薬株式会社製）を使用した。*S. cerevisiae* の前培養に用いた培地はYM培地、すなわち蒸留水1Lに酵母エキスを3.0g、麦芽エキスを3.0g、ペプトンを5.0g、グルコースを10.0gを加えて溶解し、121℃で15分間オートクレーブ滅菌処理した培地を用いた。*S. cerevisiae* の菌数測定にはポテトデキストロース寒天培地（日水製薬株式会社製）を用いた。

5つの微生物をそれぞれ前培養し、生理食塩水を用いて繰り返し3回洗浄後、各菌の懸濁液を得た。各懸濁液を任意の割合で希釈後、供試品に添加し、各菌数を 10^4 個/mlに調製して総容量20mlの試料とした。対照品として、キトサンオリゴ糖を添加していない供試品を同じ菌数に調製して実験に使用した。各試料および対照品を25℃条件で保存試験を行った。試験開始から1、3、5日目に各試料から0.1ml採取し、平板塗抹培養法によって菌数を計測した。このときの培養条件は、*S. cerevisiae* を除く4つの菌については標準寒天培地による35℃で48時間、*S. cerevisiae* についてはポテトデキストロース寒天培地による25℃で5日間である。それぞれの培養条件で生育したコロニー数を計測し、繰り返し測定2回の平均として結果を表示した。盲検として、菌を添加しないものについても同様の条件で菌数測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 キトサンオリゴ糖を添加した乳飲料の保存試験

0～0.5%のキトサンオリゴ糖濃度に調製した野菜粉末入り乳飲料を5℃で保存した場合の生菌数変化を図1に示した。飲料に含まれる生菌数は、キトサンオリゴ糖を添加していない試料に比べて、添加したもの

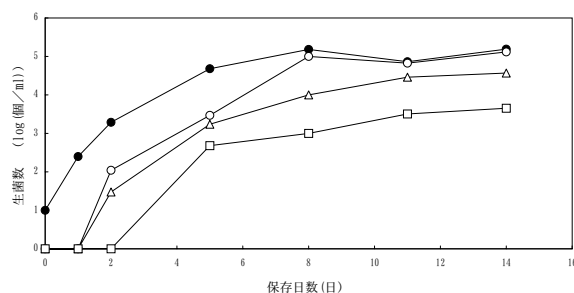


図1 種々のキトサンオリゴ糖濃度に調製した飲料中の生菌数変化

温度条件, 5℃: キトサンオリゴ糖濃度 ●, 0%; ○, 0.1%; △, 0.3%; □, 0.5%h

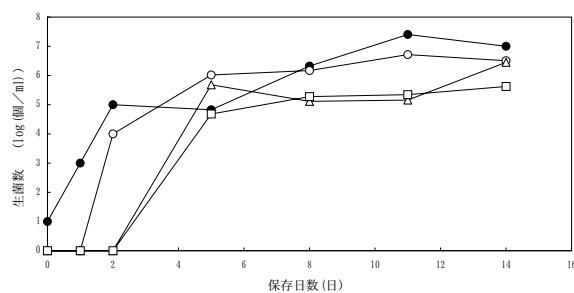


図2 種々のキトサンオリゴ糖濃度に調製した飲料中の生菌数変化

温度条件, 25℃: キトサンオリゴ糖濃度 ●, 0%; ○, 0.1%; △, 0.3%; □, 0.5%h

の方が少なかった。0.1%の添加品では5日目まで対照区より生菌数が少なく、8日目以降は対照と同程度の菌数が生育していた。0.3%添加品では、8日目までの生菌数は対照の値よりも顕著に少なく、10日目からは対照の菌数に近い値となった。0.5%の添加条件では、2日目まで生菌数の増加を抑制したのに加えて、14日間全体を通して顕著に対照よりも生菌数が少なかった。25℃で保存した場合の試験結果は図2に示した。5℃での保存試験ではキトサンオリゴ糖の影響が明らかであったのに比べて、25℃の条件ではその糖の添加による効果が明確ではなかった。0.1%添加した試料では1日目、0.3%および0.5%の添加品では2日目まで菌数の増加が認められなかった。しかし、それらの期間を経過すると飲料に含まれる生菌数は増大し、対照区の結果と近い値になった。

0～0.5%の濃度条件でキトサンオリゴ糖を添加した飲料の5℃保存における真菌数変化を測定した結果を図3に示す。0.1%および0.3%の添加試験区では真菌数の増加を抑制する効果は見られなかったが、0.5%の条件では試験期間全体を通して静菌効果が見られた。25℃の温度条件で保存試験を行い、真菌数の変化を測定した結果を図4に示す。その温度条件では、いずれの濃度においてもキトサンオリゴ糖の添加による静菌効果は明確ではなかった。

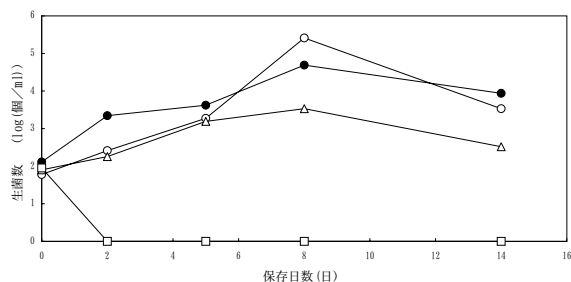


図3 種々のキトサンオリゴ糖濃度に調製した飲料中の真菌数変化

温度条件, 5℃: キトサンオリゴ糖濃度 ●, 0%; ○, 0.1%; △, 0.3%; □, 0.5%

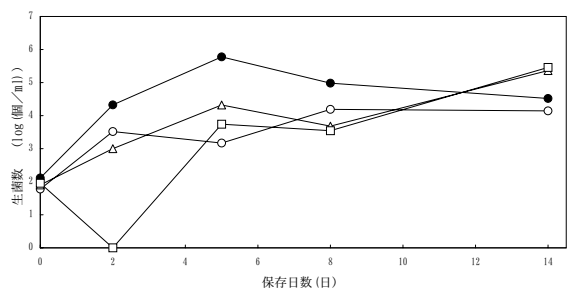


図4 種々のキトサンオリゴ糖濃度に調製した飲料中の真菌数変化

温度条件, 25℃: キトサンオリゴ糖濃度 ●, 0%; ○, 0.1%; △, 0.3%; □, 0.5%

キトサンオリゴ糖の添加による静菌効果は、5℃の保存条件下で認められた。そしてその糖は一般生菌数と真菌数の両菌数ともに増加を抑制する効果を示した。他方で25℃の条件における静菌効果は明確でなかった。Tsaiらはセルラーゼ処理したキトサンを牛乳に添加し、その分解物の衛生細菌に対する抗菌性を評価しており、37℃よりも5℃の条件でキトサン分解物が強い活性を示すことを報告している⁵⁾。そして彼らはこのような温度による活性の違いについて、高い温度では牛乳に含まれる成分と相互作用することによりキトサン分解物の抗菌性が失われ、低温では牛乳成分との相互作用が弱くて抗菌性を維持していると考察している。本研究で用いた飲料には、牛乳に加えて野菜成分が含まれていたが、Tsaiらの報告⁵⁾と同様に、低温でキトサンオリゴ糖の強い活性が確認された。

3.2 衛生細菌に対するキトサンオリゴ糖の抗菌性

キトサンオリゴ糖を0.5%添加した試料を用いて5種類の微生物に対する静菌効果を調べた。その結果を表1に示す。盲検では冷蔵、室温、キトサンオリゴ糖の有無に係わらず、標準寒天培地およびポテトデキストロース寒天培地の両培地について5日目までコロニーは確認できなかった。

S. aureusの1 ml当たりの菌数を対数表示した値

は、キトサンオリゴ糖を添加していない試料中で1日目に4.3、3日目に7.2、そして5日目に11.2に増加した。その値は、キトサンオリゴ糖を添加した試料中では1日目に4.0、3日目に6.6、そして5日目に9.5に増加した。キトサンオリゴ糖を添加した試料の方が対照区に比べてS. aureusの増加する割合が低く、この菌の増殖が抑制された。増殖を抑制する効果の程度には差異があるものの、E. coli、B. cereus、P. aeruginosaについても同様であった。一方、S. cerevisiaeの増加する割合は、糖添加区と対照区との間で差がなかった。以上のことから、キトサンオリゴ糖はS. cerevisiaeに対しては抗菌性を示さなかったものの、4種類の微生物、すなわちS. aureus、E. coli、B. cereus、P. aeruginosaに対しては静菌効果を示した。

本研究では、キトサンオリゴ糖の有する抗菌性に関していくつかの知見が得られた。これらの知見をもとに、新規の乳飲料に添加物としてキトサンオリゴ糖を利用することで、安全性を高めた製品開発が可能である。しかし、実際に食品開発にその糖を応用する場合、高価な添加物であることから、生体調節機能を利用して付加価値を高めること、添加効果と製造コストのバランスを考慮することが必要である。

4. おわりに

野菜系乳飲料の日持ち性を向上させることを目的にキトサンオリゴ糖を添加した。冷蔵条件では、一般生菌数ならびに真菌数の増殖をキトサンオリゴ糖によって抑制できることが明らかとなった。また、キトサン

表1 種々の微生物に対するキトサンオリゴ糖の抗菌性

	キトサン オリゴ糖 濃 度	生 菌 数 (cfu/ml)		
		保 存 日 数		
		1日	3日	5日
S. aureus	0%	4.3	7.2	11.2
	0.50%	4.0	6.6	9.5
E. coli	0%	6.3	8.0	12.0
	0.50%	6.7	7.0	11.0
B. cereus	0%	3.8	6.9	10.0
	0.50%	3.1	5.4	8.0
P. aeruginosa	0%	6.4	9.0	12.8
	0.50%	6.0	8.0	11.5
S. cerevisiae	0%	3.6	5.8	7.0
	0.50%	3.9	5.0	7.5

オリゴ糖は4つの微生物、すなわち *S. aureus*、*E. coli*、*B. cereus*、*P. aeruginosa*、*S. cerevisiae* に対して抗菌性を示し、それらの生育を抑制することが可能であった。

5. 参考文献

- 1) 徳安健：食科工、46(5)、(1999)356-360
- 2) 橋本俊郎：食科工、45(6)、(1998)368-374
- 3) S. Roller and N. Covill: *J. Food Prot.*、63(2)、(2000)202-209
- 4) J. Rhoades and S. Roller: *Appl. Environ. Microbiol.*、Jan、(2000)80-86
- 5) G. Tsai, Z. Wu and W. Su: *J. Food Prot.*、63(6)、(2000)747-752
- 6) キチンキトサン研究会：キチン・キトサンの応用、技報堂、(1992)71-98

食品成分分画と抗菌性・機能性評価技術の開発（第4報）

Escherichia coli または Bacillus megaterium に 対するキトサンの抗菌性

森山洋憲 杉本篤史

*Food component-Fractionation, and development
of estimating method for antimicrobial activity
and functional property (Part IV)*

Antimicrobial Activity of Chitosan against Escherichia coli or Bacillus megaterium

Hironori MORIYAMA Atsushi SUGIMOTO

微生物由来 (A. butleri HUT1001) のキトサンおよび2種類の市販キトサンの有する抗菌性を評価した。Escherichia coli に対する抗菌性を5、25、35℃の各温度条件で評価したところ、微生物由来キトサンは市販品と同程度の活性を示した。Bacillus megaterium に対する抗菌性も試験したところ、3つのキトサンは同程度の活性を示した。微生物由来のキトサンは、精製度が低いにも関わらず市販品と同等の抗菌性を有することが明らかとなった。

1. はじめに

キトサンは生物界に広く分布し、様々な生体調節機能あるいは抗菌性を有していることから注目されている¹⁾。キトサンの抗菌性については、グラム陰性菌と陽性菌、そして一部のカビなどに対する作用が研究されるとともに、食品への応用が試みられている²⁾。内田は Escherichia coli (E. coli) に対するキトサンの殺菌作用について検討するとともに、Fusarium oxysporum を用いた試験結果から、キトサンの殺菌作用は細胞表層への吸着で引き起こされる細胞内物質の漏洩によると報告している。

これまでのキトサン研究では、主に甲殻類由来のものに注目して技術開発とその応用が行われてきた。他方でそれ以外の原料由来、例えば微生物あるいはイカ軟甲由来のキトサンなどの開発も試みられている。本研究では、愛媛県工業技術センターで生産された A. butleri HUT1001 由来のキトサンに着目し、このキトサンの有する抗菌性について検討することとした。微生物由来品の活性を市販品のものと比較し、Escherichia coli (E. coli) または本県特産品に由来する Bacillus megaterium (B. megaterium) に対する抗菌性を評価した。

2. 材料と方法

微生物由来のキトサンとして、愛媛県工業技術センターで生産された A. butleri HUT1001 由来のものを用いた。微生物由来品と比較するために用いた市販のキトサンは、Wako chitosan 10 (WC10、和光純薬製) と KOYO FH-80 (甲陽ケミカル製) である。乳酸 (特級、ナカライ製) を用いてそれら3種類のキトサンを溶解し、150ppm のキトサン溶液を得た。E. coli に対する抗菌性の評価方法は Tsai³⁾ らの方法を参考にした。当センターで保存している E. coli を nutrient broth (NB、Difco 製) を用いて前培養した。前培養した菌体をリン酸塩緩衝液 (5 mM、pH7.0) により3回洗浄後、同じ緩衝液を用いて 10^6 個/ml に調製し、E. coli 菌体懸濁液を得た。この懸濁液 0.2ml を 19.8ml の 150ppm キトサン水溶液に加えて混合して試料とした。同様に、キトサンを添加せずに乳酸のみの溶液にも菌体懸濁液を添加し、対照とした。3種類のキトサン溶液および対照品を5、25、35℃の恒温条件下でそれぞれ保存した。14日間の保存期間中に適宜試料を取り出し、NB培地を用いた平板塗抹培養法により、試料に含まれる菌数を計測した。

きざみ生姜製品より分離した B. megaterium に対

するキトサンの抗菌性は、*E. coli*に対する抗菌性試験の方法を一部変更して行った。*B. megaterium*懸濁液の調製には、pH6.0の5 mMリン酸塩緩衝液を用いた。10⁶個/mlに調製した菌体懸濁液0.2mlを19.8mlの150ppmキトサン水溶液に加えて混合して試料とした。同様に、乳酸のみを加えた溶液にも菌体懸濁液を添加し、対照とした。3種類のキトサン溶液および対照品を35℃の恒温条件下でそれぞれ保存し、1時間後の生菌数を測定した。

粘度の測定は、柴田機器製のオストワルド粘度計を用いて、25℃の恒温条件下で行った。この測定に用いたキトサン溶液は、抗菌性試験で用いたものと同じ濃度、すなわち150ppmに調製したものである。繰り返し2回の平均を実験結果として求めた。

3. 結果と考察

大腸菌に対するキトサンの抗菌性を評価した結果を図1に示す。キトサンを添加していない対照品の菌数は、試験開始直後におよそ10分の1に減少し、この傾向は3つの温度条件全てに見られた。このことは、対照品にはキトサンが含まれていないものの、乳酸が添加されていることによるpHの低下が影響したものと推察される。対照品の菌数は保存を開始した直後に減少するものの、それ以降の菌数は一定で減少しなかった。

3種類のキトサンを添加した各試料中の菌数は、対照品と同じく保存試験を開始した直後に減少した。そして、時間が経過するに従いさらに菌数が減少した。5℃の温度条件下では、キトサン添加品の菌数は0時間で10⁶個/mlから20時間後に10³⁻⁴個/mlにまで徐々に減少した。一方、35℃では試験開始時の10⁶個/mlから2時間で10³⁻⁴個/mlの菌数にまで著しく減少し、その後の減少傾向は小さく、20時間後には10²⁻³個/mlの菌数にまで減少した。25℃の温度条件で菌数が減少する速度は、5℃条件よりも高く、35℃よりも低かった。キトサンの有する抗菌性は、この物質が微生物の細胞膜に静電的相互作用で吸着することにより、細胞内の物質を漏出させることであると考えられている²⁾。5 < 25 < 35℃の順番で菌数の減少傾向が高くなる理由として、キトサンと細胞の反応速度が増加すること、温度上昇によって細胞表面のキトサン吸着部位が増加することなどが報告されている³⁾。本実験の結果は、その報告に一致するものである。一方で、キトサンの吸着する対象が微生物以外に存在する場合には、低温条件の方が抗菌性を示すことも報告されている⁴⁾。

温度の変化により、大腸菌に対するキトサンの抗菌性も変化することを確認した。続いて、キトサンの種類による抗菌性の差異について検討することとした。5℃の試験結果によると、*A. butleri*由来のWC10 ≈ KH-80の順に大腸菌数を減少させる活性が高かった。この傾向は、25℃と35℃でも同じであった。したがって、いずれの温度条件においても微生物由来のキトサンの活性が市販品のものに比べて若干低い結果となった。こうした結果をもたらしした要因として、キトサンの分子量による影響を検討するために、各キトサン溶液の粘度を測定した。その結果、WC10が36mPa・s、KH-80が502mPa・s、微生物由来品が97mPa・sであった。それぞれのキトサン溶液の粘度は大きな違いがあるものの、抗菌性との関連性は認められなかった。一方、3つのキトサンに含まれる水分量が大きく異なっ

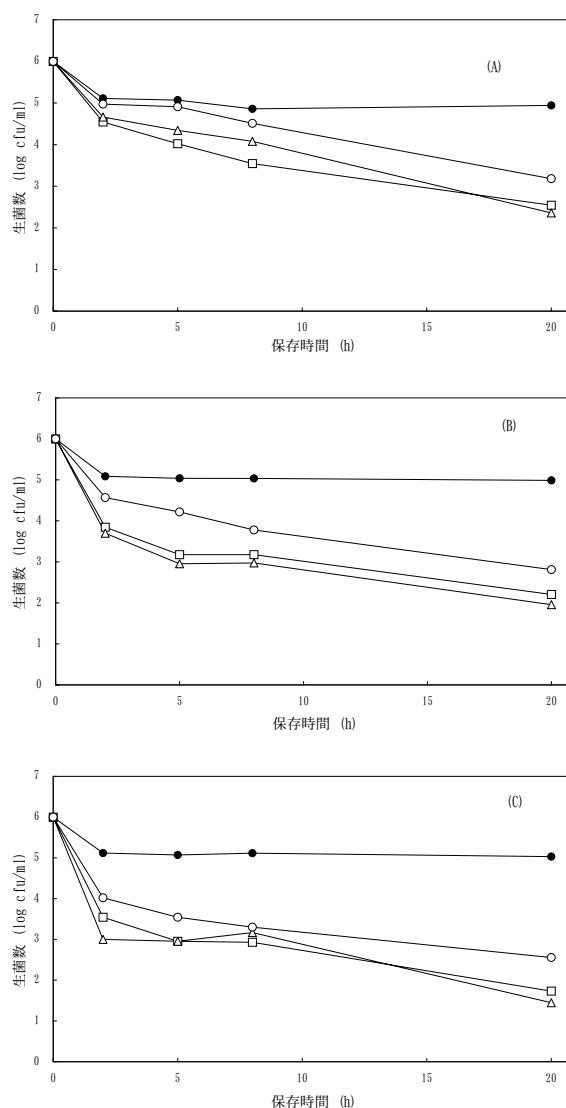


図1 *E. coli*に対する抗菌性
保存温度 (A), 5℃:(B), 25℃:(C), 35℃:●,
対照:○, WC-10:△, FH-80:□, *A. butleri*

ていたためではないかとも考えたが、乾燥粉末状態での各キトサン水分量はほぼ等しくて、実験結果に影響するものではなかった。微生物由来のキトサンが市販品と異なる点として、淡い黄色の粉末であることが挙げられる。微生物由来品は純白色の市販品に比べて精製度が低いと推察され、純度が異なることにより、活性の差異が生じたと考えられる。しかしながら、キトサンの種類による活性の違いは、温度条件による活性変化に比べて小さいもので、実用上は重要ではないと予想される。

キトサンの抗菌性は *Bacillus subtilis* に対して有効であると報告されている²⁾。高知県の特産品である生姜加工品からは、同じ *Bacillus* 属である *B. megaterium* が分離されている。この微生物に対してもキトサンの抗菌性が有効であれば、保存性の高い特産品の開発が可能となる。*Bacillus* 属に対する抗菌試験の結果を図2に示す。キトサンを添加していない対照品の生菌数は $10^{5.7}$ 個/ml 以上の値となった。これに対して、キトサンを添加した試料では生菌数が少なく、WC10、FH-80そして *A. butleri* 由来

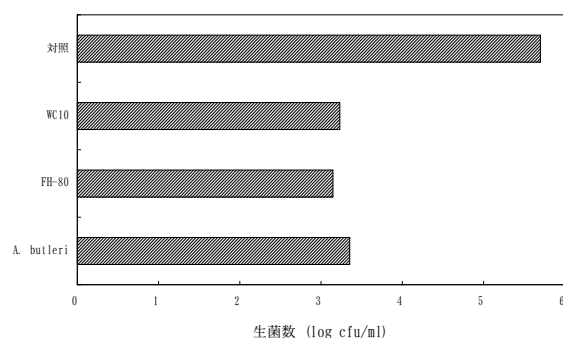


図2 *B. megaterium* に対する抗菌性

品の値はそれぞれ $10^{3-3.5}$ 個/ml であった。食品は、土をすみかとして高低温に耐える *Bacillus* 属の細菌に汚染される機会が多い。限られた滅菌方法しか有していない県内の多くの食品製造業者には、*Bacillus* 対策のひとつにキトサンの有する抗菌性を応用することが有効ではないかと考える。

代表的な衛生細菌である大腸菌あるいは本県特産品に由来する微生物に対して、キトサンは高い抗菌性を示した。そして本研究で用いた3つのキトサンはほぼ同じ活性を示した。本実験結果は、県内の乳飲料などを製造する企業および生姜加工品を製造する企業を技術指導するための有用な情報であると考えられる。

4. まとめ

E. coli に対する *A. butleri* HUT1001 由来のキトサンおよび市販品のキトサン2品の抗菌性を評価した。その結果、3つのキトサンは同程度の抗菌性を示した。また *B. megaterium* に対する抗菌性も評価したところ、3つのキトサンは同程度の活性を示した。微生物由来のキトサンは精製度が低いにもかかわらず、純度の高い市販品と同程度の活性を示した。

5. 参考文献

- 1) 徳安健：食科工、46(5)、(1999)356-360
- 2) キチンキトサン研究会：キチン・キトサンの応用、技報堂、(1992)71-98
- 3) G. Tsai and W. Su: J. Food Prot., 62(3)、(1999)239-243
- 4) G. Tsai, Z. Wu and W. Su: J. Food Prot., 63(6)、(2000)747-752

ねじ切り加工の振動検知と制御

伊野部健吉 土方啓志郎 山下啓一**

Sensing and Control of Screw Thread Turning

Kenkichiro INOBE Keishiro HIJIKATA Keiichi YAMASHITA

旋盤ねじ切り加工時に発生する再生びり振動を接触方式、非接触方式のそれぞれの方法で検出した。特にワークがパイプの場合は、バイトの固有振動数モードがパイプの振動モードに影響を及ぼすため、非接触方式での検出が必要である。検出結果より再生びり振動は、特定の周波数において存在することが分かった。またねじ切り加工時の再生びり振動は、パス毎にワーク回転数を変動させる変速切削法で抑制できることが分かった。

1. はじめに

特殊なねじを切る場合の加工では、一品毎に旋盤加工しなければならない。このようなねじ切り加工では、再生びり振動が発生し易い上に、加工中のびり防止策が取れないことから、生産性の向上や高精度化の妨げになっている。

再生びり振動を抑制する方法として、機械構造体の振動特性の変更、切削工具の適切な選択、切削条件の変更、そして送りパス毎に工作物回転数を変動させる変速切削法がある¹⁾。

本研究では、ねじ切り加工の切削中にワークの振動をセンシングする機能とびりを検知する機能からワークのびり振動を変速切削法で抑制するまでの旋盤加工システムの開発を行う。

本報ではびり振動の測定から変速切削の有効性の確認までを報告する。

2. 実験方法

振動の検出方法を図1に示す。

2.1 使用機器

使用工作機械：CNC 旋盤 (写真1)

ねじ切り工具：外径三角ねじ切り用被覆超硬工具
ねじのピッチ 6 mm

振動検出装置 (接触方式)：

チャージアンプ NEC 三栄(株) 製

生産情報部

* (株)ブルーライン工業

** 現 アイケン工業(株)

電荷出力型加速度ピックアップ NEC 三栄(株) 製
振動検出装置 (非接触方式)：

レーザードップラ振動計

(株)ピーアイポリテックス 製

振動解析装置：2チャンネルFFTアナライザー

小野測器(株) 製

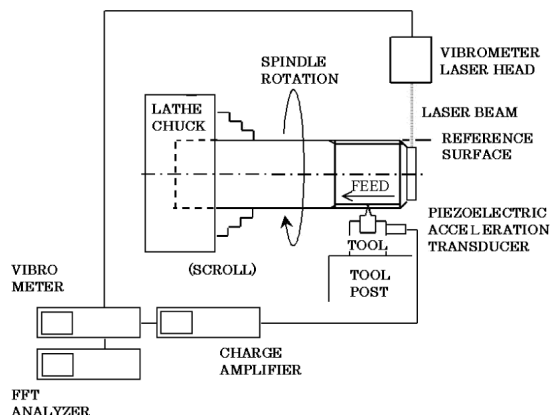


図1 振動検出方法



写真1 CNC 旋盤

(機種 BL-530NCi-850 (株)ブルーライン工業 製)

2. 2 ワーク形状

ワーク形状と寸法をそれぞれ表1、図2に示す。
これらにピッチ6 mmの外径ねじ加工を行った。

表1 ワーク寸法

ワーク名	d 1	d 2	l
S55 (丸棒)	55	—	160
P102 (パイプ)	102	90	110

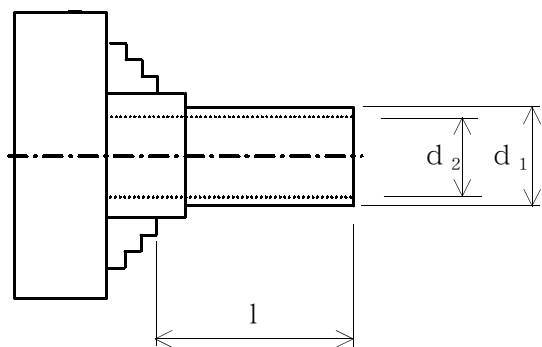


図2 ワーク形状

3. 実験結果

3. 1 丸棒のねじ切り再生びり振動

丸棒の場合は、突出しが長いチャックワークの場合に再生びり振動が発生しやすい。ワークS55の場合におけるねじ切り加工中の加速度スペクトルを図3に示す。切り込み深さ(%) = 切込深さ/ねじ山高さを示す。切り込み深さが30%、パス回数が6回を越えると再生びり振動が発生する。再生びり振動周波数は550Hzである。

3. 2 パイプのねじ切り再生びり振動

肉厚6 mmのワークP102の場合におけるねじ切り加工中の速度スペクトルを図4に示す。この速度スペクトルはレーザドップラ振動計で測定したものである。速度スペクトルが急激に増加しているのは、0.4kHz、1.9kHzと4 kHz近傍である。これらが再生びり振動の発生原因となっている。再生びり振動が発生したのは切り込み深さ48%、10パス目からである。

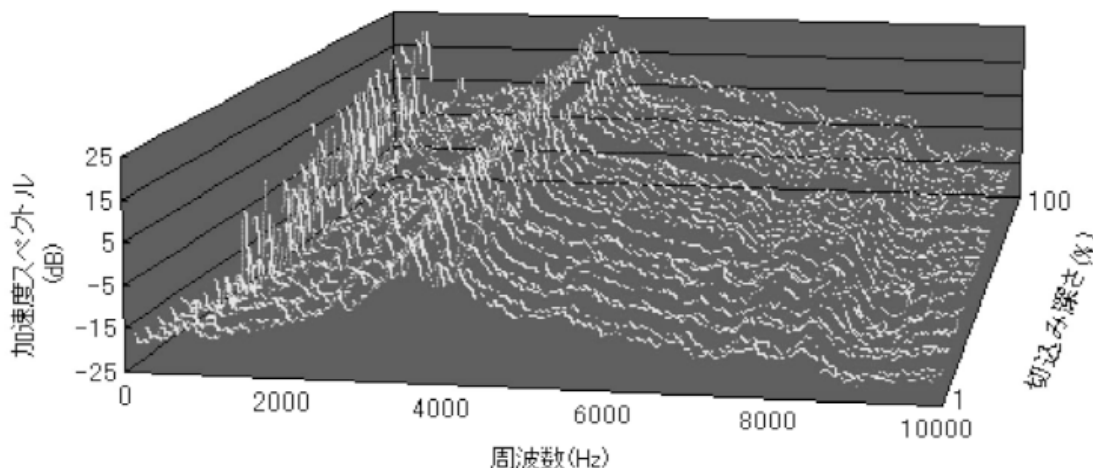


図3 加速度スペクトル (ワーク S55)

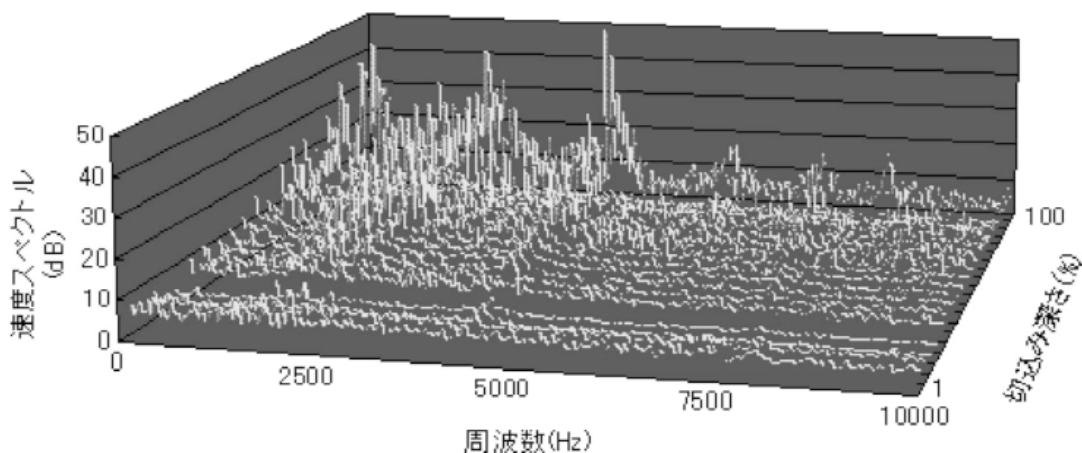


図4 速度スペクトル (ワーク P102)

3.3 びびり振動の検出

パイプのねじ切り加工時に発生するワークの振動を、旋削バイトに取付けた加速度ピックアップから検出する場合（接触方式）とレーザドップラ振動計から検出する場合（非接触方式）の周波数スペクトルを図5、6に示す。

接触方式であるバイトからの加速度スペクトルは、3.5kHzに高いピーク値を持つ。これは、バイトの固有振動数である。一方、非接触のレーザ振動計では、4kHzを越える高い振動モードも観測されている。これはパイプの振動モードが発生しているためである。

パイプ振動モードは再生びびり振動の発生原因になり得ることから、その振動モードの周辺に固有振動数を持つバイトから再生びびり振動を検出するのは、困難である。

よって再生びびり振動を検出方法は、特にワークがパイプの場合、レーザ振動計を用いた非接触方式が適当である。

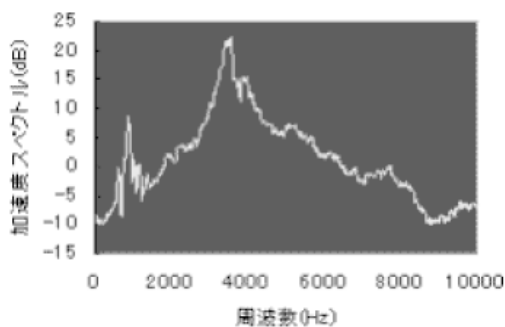


図5 加速度スペクトル（接触方式）

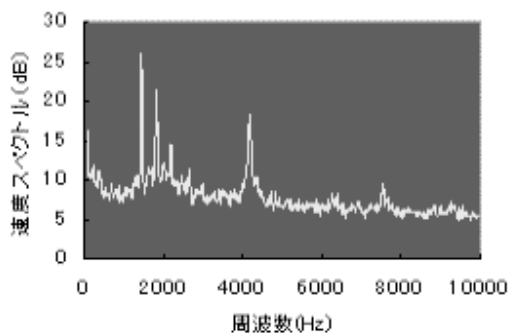


図6 速度スペクトル（非接触方式）

4. 変速切削

ワーク回転数をねじ切りパス毎に変化させる変速切削が再生びびり振動の発生に与える影響について実験した。外径78mm、突出し長さ283mmの丸棒に、ピッチ6mm、基準回転数500rpmでパス毎に回転数を変化させたときの効果を求めた。実験条件を表2に示す。またパス毎にびびりの顕著な振動数とその時のびびりの

振幅を示す。(図7)

変速を行わない場合（実験番号S6）では、6パス目からびびりが発生して、8パス目で振動振幅が増大してそれ以上加工できず実験を打ち切った。変速切削の最初から1パス毎に高低2つの切削速度で交互に行う場合は、変速幅を-25%（実験番号S7）、変速幅を-35%（実験番号S8）と大きくとる程、振動振幅を低く抑える事ができ、最後まで加工続けてねじ山を完成させることができた。結果として2パス毎に-35%の変速幅（実験番号S9）で行う場合に最も良い効果が得られた。

実験から、ねじ切り加工時に発生する再生びびり振動は、パス毎にワーク回転数を変動させる変速切削法で抑制できることが分かった。

表2 変速切削の実験条件

実験番号	変速条件
S 6	0%（変速なし）
S 7	0, -25% 1パス毎
S 8	0, -35% 1パス毎
S 9	0, -35% 2パス毎

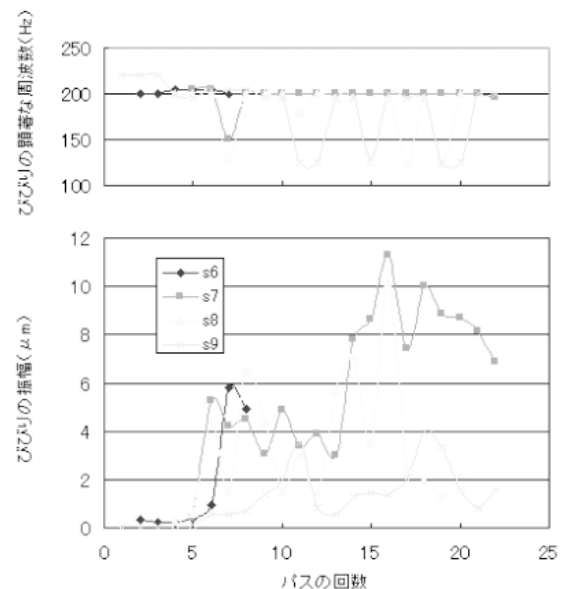


図7 変速切削の効果

5. まとめ

丸棒とパイプにピッチ6mmの外径ねじを加工し、再生びびり振動を発生させた。

旋削加工中の振動は、バイトに取付けた加速度ピックアップとレーザ振動計による非接触方式による検出方法を比較した。その結果レーザ振動計を用いた非接触方式が適当であることが分かった。

また、ねじ切り加工中の振動スペクトルから、ワークチャック-主軸系の持つ振動モードと、パイプの場合にはパイプの固有振動モードが、再生びり振動の発生原因と推定している。

最後に丸棒のねじ切り加工において再生びり振動の抑制に、変速切削法が有効であることを確かめた。

6. 謝 辞

本研究を行うにあたりまして、ご指導してください

ました豊橋技術科学大学 星 鐵太郎 教授、同大学大学院生 エヴィタ・エディ氏に心より感謝致します。

参考文献

- 1) 星 鐵太郎 機械加工の振動解析、工業調査会、(1990)

エネルギー使用合理化海洋
資源活用システム開発事業

膜ろ過による海洋深層水のミネラル調整技術（第1報）

ナノ膜と電気透析膜性能

浜田和秀 川北浩久 行弘 恵 岡崎由佳 関田寿一 隅田 隆*

*Mineral Control of Deep Sea Water
by Filtration with Various Membrances (Part 1)*

Performances of Nano and Electrodialytic Membrane

*Kazuhide HAMADA Hirohisa KAWAKITA Yuka Okazaki
Megumi YUKIHIRO Toshikazu SEKITA Takasi SUMIDA**

海洋深層水からミネラル分を分離濃縮する目的でナノ膜および電気透析膜の性能評価試験を行った。ナノ膜の1価イオンと2価イオンの除去率に差があり、ナノ膜処理することにより海洋深層水中の2価イオンを濃縮出来る可能性がある。また、硫酸イオンの除去率が100%に近い膜がありこの膜を使うことにより、濃縮時に問題になってくるスケールの発生を除くことが出来る。電気透析膜は1価選択性強酸性カチオン交換膜を使うとナトリウム、カリウムイオンを選択的に除去出来る。

1. はじめに

海洋深層水は発酵食品での促醸作用や練り製品での弾力増加効果があり、一般的な知見からカルシウム、マグネシウムらのイオン種が良い影響を与えているものと思われる。最近の海洋深層水の用途には、ほとんどが逆浸透膜(RO)による膜処理水が用いられているが、更にミネラル調整ができる膜処理システムの需要がある。

本研究ではRO、ナノ膜(NF)、電気透析(ED)を組み合わせて、海水中の主成分であるナトリウム、塩素を減らし、有効成分であると思われるカルシウム、マグネシウム等の濃度を非加熱で相対的に高めるシステムを構築するために、要素技術である膜ろ過と電気透析法について検討した。

2. 実験

2.1 ナノ膜性能試験

ナノ膜の性能試験は日東電工製逆浸透膜試験装置RUW-4Xを用いて試験を行った。供給水、透過水、濃縮水のナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの陽イオン量と塩素、硫酸の陰イオン量を測定

し、膜性能は次の計算方法で求めた。

$$\text{回収率 (Rc)} = Q_1 / (Q_1 + Q_2)$$

$$\text{除去率 (Rj)} = (C_0 - C_1) / C_0$$

ここでQは流量 (l/h)、Cは濃度 (mg/l)、また下付添え字0は供給水、1は透過水、2は濃縮水を示す。

2.2 電気透析膜性能

電気透析膜の性能試験は旭硝子製電気透析試験装置DSOを用いて試験を行った。試験条件としては表1に示したようにカチオン交換膜に強酸性カチオン交換膜および1価選択性強酸性カチオン交換膜、アニオン交換膜に強塩基性アニオン交換膜を10対用い極間電圧6Vで試験を行った。表1に示す条件で電気透析を行い一定時間ごとにサンプリングを行い、希釈側、濃縮側のナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、塩素、硫酸の各イオン濃度を測定した。

表1

電気透析膜	1価選択性強酸性カチオン交換膜 強酸性カチオン交換膜 強塩基性アニオン交換膜
脱塩液	深層水 (10 ^{1/2} ℓ)
濃縮液	深層水 (10 ^{1/2} ℓ)
極液	5%硫酸ナトリウム水溶液 (10 ^{1/2} ℓ)

* 高知県海洋深層水研究所

3. 結果および考察

3. 1 ナノ膜性能試験

表2に6種類の膜を使い深層水を処理した結果を示した。

6種類の膜を比較すると、ミネラル調整を目的にしているため、必要なイオンは濃縮液中の2価イオンであり、2価イオンの除去率が大きく、1価イオンの除去率の小さい膜がミネラル調整用NF膜として適している。6種類の膜を比較するとA、B、C膜がミネラル調整用NF膜として使用できるが、1価と2価の除去率の差が一番大きいA膜がミネラル調整用に使用できる。しかし、B膜は硫酸イオンについての除去率が100%であるので、硫酸イオン除去用の膜として使用できる。

表2

	A 膜	B 膜	C 膜	D 膜	E 膜	F 膜
Na	0.0	1.9	1.4	93.2	29.5	48.1
K	1.3	1.9	2.5	92.8	42.7	51.0
Ca	46.5	38.3	40.1	96.8	47.3	73.8
Mg	75.0	71.1	63.9	98.6	45.1	70.0
Cl	4.0	8.6	5.1	95.1	24.8	45.3
SO ₄	81.0	100.0	88.3	97.8	95.0	87.0

3. 2 深層水膜処理結果

膜性能試験結果から、1価と2価イオンの分離目的に使えるA膜で深層水を処理した結果を図1に示した。

各イオンとも回収率が高いほど、除去率は低下しているため、一番効率のよい条件を設定する必要がある。

NF膜を使い深層水のミネラル調整濃縮を行うと、1価と2価イオンの選択性はあるが、1回の処理ではまだナトリウムイオンの濃度がマグネシウムやカルシウムの濃度より高く、数回処理しないと高濃度の2価

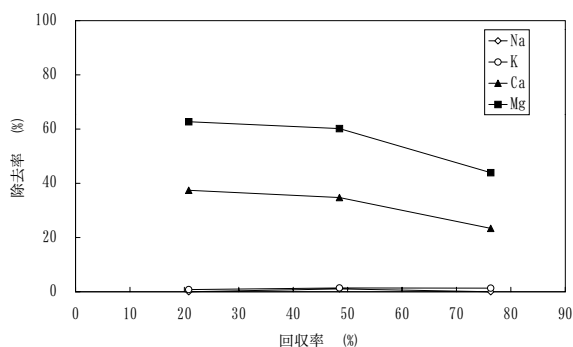


図1 深層水NF膜処理結果

イオン溶液は得られない。そこで、1段目にB膜で脱硫酸イオン処理を行い、2段目以降にA膜での繰り返し処理を行った。試験結果を図2に示した。1回目の処理で硫酸イオンを100mg/l以下まで除去できる。2回目以降の処理で2価イオンの濃度をあげることができる。

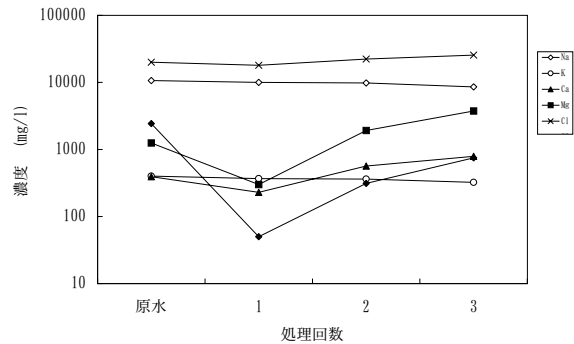


図2 深層水多段処理結果

3. 3 電気透析

海洋深層水を電気透析試験機で処理したときの時間経過とともに液中の各イオンの濃度変化を図3および図4に示した。

強酸性カチオン交換膜では、除去されるイオンの選択性は少なく、硫酸イオンを除いて時間経過とともに減少する。しかし、1価イオン選択性カチオン交換膜

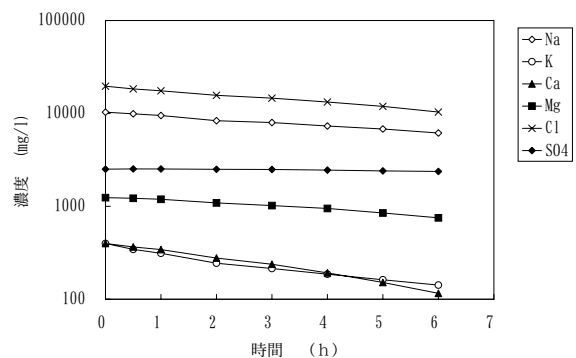


図3 深層水電気透析試験結果 (強酸性カチオン交換膜)

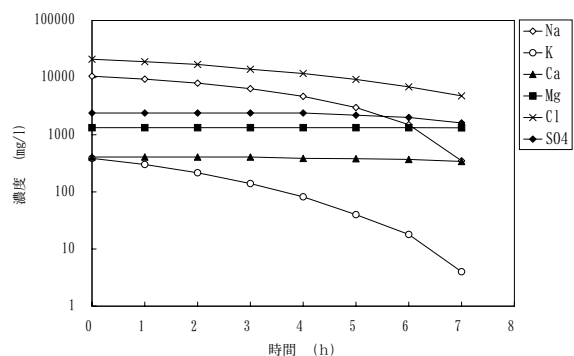


図4 深層水電気透析試験結果 (1価選択性強酸性カチオン交換膜)

では、液中のナトリウム、カリウムの1価イオン濃度は、時間の経過とともに減少するが、マグネシウムの濃度変化がない。また、カルシウムも3時間までは濃度変化がなく3時間を経過した時点から減少するが、7時間経過しても16%しか減少していない。このように1価イオンと2価イオンの除去率に差があるので、電気透析法は深層水中のミネラル成分の分離濃縮に有効な方法である。このように、カチオン交換膜に1価選択性膜を使用することによりイオンの選択性をあげることができ、1価イオンであるナトリウムとカリウムを除去することができる。しかし、10リットルの処理に7時間要するので大量処理するためには膜面積を大きくする必要があり、NF膜で処理しミネラル分を濃縮した液の脱塩目的に電気透析を使うと効果的と思われる。

4. まとめ

海洋深層水からミネラル分を分離濃縮する目的でナノ膜および電気透析膜の性能評価試験を行った。

6種類のナノ膜を用い海洋深層水を処理すると、1価イオンと2価イオンの除去率に差がある膜が3種類あった。このナノ膜を使用することにより海洋深層水中の2価イオンを濃縮出来る。また、硫酸イオンの除去率が100%に近い膜もあり、この膜を使うことにより、海洋深層水濃縮時に問題になってくるスケールの発生を除く。

電気透析膜は強酸性カチオン膜を使うと硫酸イオンに対してのみしか選択性がないが、1価選択制強酸性カチオン交換膜を使うとナトリウム、カリウムイオンに対して選択性があり、1価イオンのみを除去出来る。

膜ろ過による海洋深層水のミネラル調整技術（第2報）

ミネラル調整装置の開発

浜田和秀 川北浩久 岡崎由佳 行弘 恵 関田寿一 隅田 隆*

*Mineral Control of Deep Sea Water
by Filtration with Various Membrances (Part 2)*

Development of Mineral Control Device

*Kazuhide HAMADA Hirohisa KAWAKITA Yuka Okazaki
Megumi YUKIHIRO Toshikazu SEKITA Takasi SUMIDA**

海水中に含まれる1価、2価イオンを分離し、ナトリウムや塩素の少なく、カルシウム、マグネシウム等を非加熱で濃縮するシステムの開発を行った。逆浸透による海水淡水化は1年間安定した水質の水が得られ、海水を前処理しなくても膜を1年間使用できた。ナノ膜を使い1段目に海洋深層水中に含まれる硫酸イオンを除去し、さらにNF膜を使い3回濃縮を繰り返すことにより2価イオンの濃度が1価イオンより濃い水が得られた。

1. はじめに

海水中に含まれる1価、2価イオンを分離し、ナトリウムや塩素が少なく、カルシウム、マグネシウム等を非加熱で濃縮するシステムを構築するために、要素技術である膜ろ過と電気透析法について検討した¹⁾。

膜ろ過では6種類のNF膜を使い海洋深層水を処理し、膜性能の試験を行った。その結果、3種類の膜が1価と2価の除去率に差があり、そのうち1種類をミネラル調整用のNF膜として使うこととした。また、硫酸イオンの除去率がほぼ100%に近い値を示す膜があり、濃縮操作で問題になる硫酸イオンを除去できることがわかり、硫酸イオンを取り除いた海洋深層水をミネラル調整用膜で処理すると、濃縮を行っても硫酸カルシウム(石膏)の析出を抑えられることがわかった。この2種類の膜を使いミネラル調整装置の開発を行った。

2. ミネラル調整装置の設計

2. 1 ミネラル調整システムの仕様

NF膜および電気透析による深層水の処理結果¹⁾よりミネラル調整装置の仕様を決定した。

・ミネラル調整水の水質

1価イオンと2価イオンの濃度が等しいか、2価イオンの濃度が濃いミネラル調整液得られる。(NF膜による多段処理が可能)

ミネラル調整液の液濃度が上昇するので希釈操作ができる。

- ・希釈用水も深層水から作成する。
- ・電気透析による脱塩処理。

2. 2 必要処理回数

ナノ膜により深層水の濃縮を行うと、1価と2価イオンの選択性はあるが、1回の処理ではまだナトリウムイオンの濃度がマグネシウムやカルシウムの濃度よ

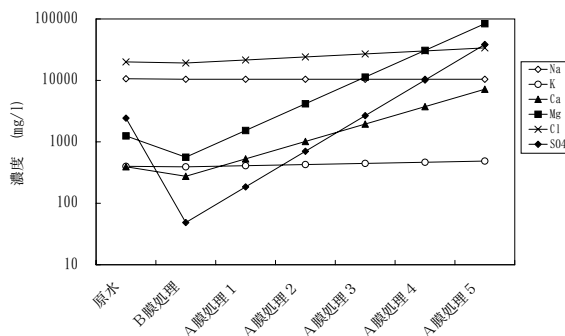


図1 深層水 NF 膜処理計算結果

* 高知県海洋深層水研究所

り高く、数回処理しないと高濃度の2価イオン溶液は得られない。

そこで、膜性能を比較したときに、硫酸イオンを除去できるB膜で処理し、さらに1価イオンの除去率が低く、2価イオンの除去率の高い膜であったA膜での繰り返し処理した場合の塩濃度の変化を計算により求め、設備の必要処理回数を求めた。計算結果を図1に示した。

濃度の等しいミネラル液を作るには4回のNF膜による処理が必要になってくる。しかし、液中の塩濃度が処理回数の増加つれ濃くなり、時間あたりの処理量が低下するおそれがあり、さらに浸透圧が上昇し膜処理ができなくなる可能性がある。処理回数が増えるにつれ処理液を希釈して次の処理を行わなければならない。

2. 3 システム

NFは2種類の膜を使用する。まず、最初の膜で硫酸イオンを除去する。ついで、2番目の膜で2価イオンの濃縮を行う。しかし、1回だけの処理では必要とする濃度まで2価イオンの濃度を高めることができないので多段階的な処理が必要で、本装置ではミネラル濃縮用の膜は1本とし処理液タンクを順次切り替え多段階濃縮を行う。3回の処理を行いナトリウムとマグネシウムの濃度の等しい海水を作ることを目標とした。多段階処理を行うとミネラル調整液の濃度が高くな

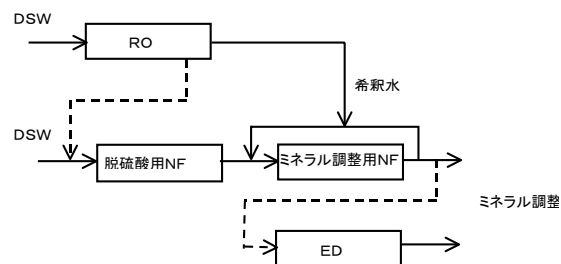


図2 ミネラル調整システム概要図



図3 ミネラル調整装置写真

り、浸透圧が操作条件より高くなるので、ミネラル調整液を希釈して塩濃度を下げる目的にRO透過水を使用する。EDではミネラル調整を行った液から脱塩を行い、1価イオンに対する2価イオンの相対濃度を高める。ミネラル調整装置の概要図を図2に示した。

3. 結果および考察

3. 1 R O

表層海水の淡水化では海水に含まれる不純物を除去するために砂ろ過等の前処理が必要である。海洋深層水は清浄性という特徴があり、前処理をしなくてもROにより淡水化でき、設備費・運転コストが安くすむ。図4に装置設置後から1年間のRO透過水の水質を示した。ナトリウムは50～80mg/l、カリウムが2～3 mg/l、カルシウムが0.2～0.4mg/l、マグネシウムが0.5～1.0mg/l、塩素が100～150mg/l、硫酸イオンが0.8～1.8mg/lの範囲でほぼ安定した水質を示した。前処理をしなくても深層水を使うことにより、逆浸透膜は1年間安定して運転できた。

3. 2 脱硫酸用NF

脱硫酸用NFの透過水と濃縮水の割合(回収率)を変え、透過水の水質を測定した結果を表1に示した。回収率50、75%での水質を比較するとナトリウム、カリウム、カルシウム、塩素はあまり大きな差がないが硫酸イオンとマグネシウム濃度が回収率50%では低い値を示し、目的としているマグネシウムの量が回収率50%では少ないが、ミネラル調整NFで有害成分となる硫酸イオンの濃度が1/2になり、後段階のミネラル調整での硫酸イオンの影響が小さいことを考慮して回収率を50%とした。

表1 回収率による透過水水質(mg/l)

回収率 (%)	50	75
Na	10400	10700
K	390	386
Ca	223	255
Mg	288	427
Cl	18531	19571
SO ₄	31	69

3. 3 ミネラル調整用NF

1段階目の脱硫酸用NFを通過した透過水の回収率を変え、ミネラル調整用NFで処理した時の濃縮水の水質を測定した結果を表2に示した。目的としている2

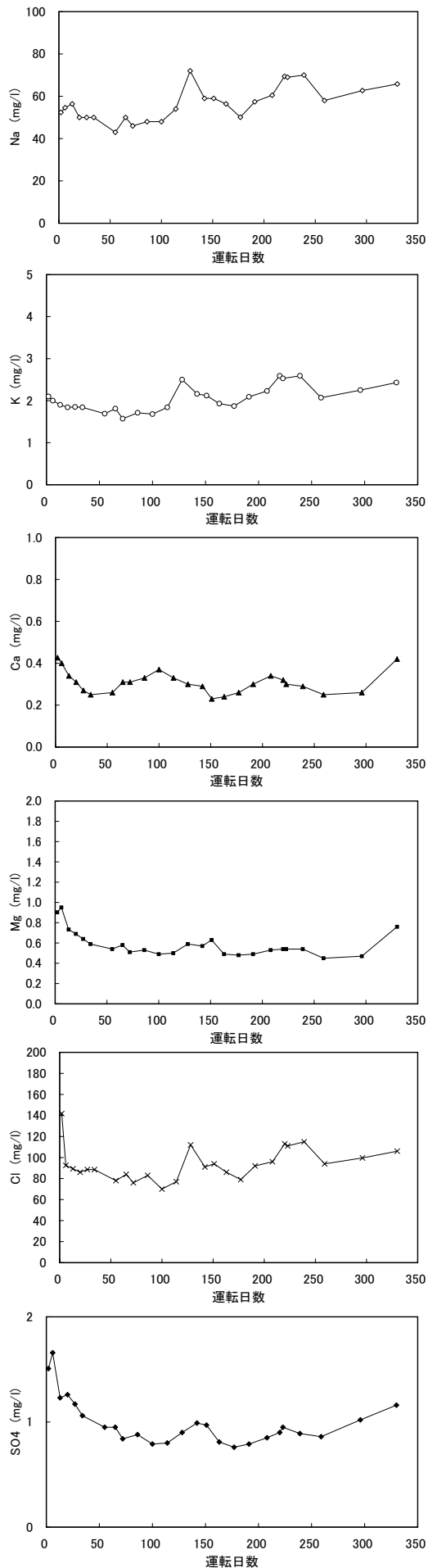


図4 RO透過水の水質変動

価陽イオンは濃縮されるが、1価イオンは濃縮されない。回収率75%の条件で高濃縮できる。

3.4 ミネラル調整システムの運用

脱硫酸用NFを回収率50%の条件で透過水を作り、ミネラル調整用NFを回収率66%、75%で3回処理した。水質の一例を表2に示した。脱硫酸することで硫酸イオンとマグネシウムイオンは減少するが、濃縮することにより2価イオンの濃度が濃くなる。しかし、1回の濃縮ではマグネシウム濃度が約3倍程度しか濃縮されないため、多段階の濃縮を必要とする。そのまま濃縮すると、後で記載するが操作圧が装置の設定値2MPaを越えるので希釈する必要がある。希釈濃縮を繰り返すと1価イオンの濃度は下がり、2価イオンの濃度が上がり、1価イオンに対する2価イオンの相対値が上昇する。ミネラル調整用NF膜の回収率を66%に設定し希釈割合を変えたときの最終液の水質を表3に、ナトリウムイオンに対する各陽イオンの相対濃度を表4に示した。また、ミネラル調整用NF膜の回収率を75%に設定したときの結果を表5、6に示した。ミネラル調整用NF膜の回収率を66%に設定したとき、ミネラル液中の2価イオン濃度は1価イオンに対し50%まで濃縮できた。高濃縮するため回収率を75%に設

表2 回収率を変えたときの濃縮水水質 (mg/l)

回収率 (%)	66	75
Na	10100	9590
K	380	371
Ca	430	700
Mg	746	1590
Cl	19680	21980
SO ₄	92	142

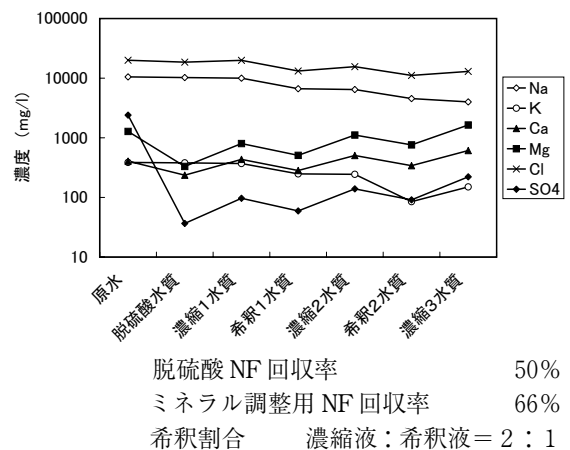


図5 多段処理したときの水質

表3 ミネラル調整用 NF 回収率 66%での希釈割合を変えた時の濃縮液の水質

(mg/l)

希釈割合*	1	0.5	0.25
Na	2550	4000	5500
K	102	150	214
Ca	453	611	845
Mg	1130	1640	2530
Cl	8540	13000	18200
SO ₄	170	221	344

*濃縮液に対する希釈液の割合

表4 ミネラル調整用 NF 回収率 66%での希釈割合を変えた時の濃縮液の各陽イオンのナトリウムに対する相対濃度

希釈割合*	1	0.5	0.25
K / Na	0.04	0.04	0.04
Ca / Na	0.18	0.15	0.15
Mg / Na	0.44	0.41	0.46

表5 ミネラル調整用 NF 回収率 75%での希釈割合を変えた時の濃縮液の水質

(mg/l)

希釈割合*	3	1	0.5	0.25	0.17**
Na	1310	1750	2300	3500	6300
K	49	85	98	148	269
Ca	579	766	1280	1380	1141
Mg	2750	2940	4900	6720	4840
Cl	11100	13600	22000	29000	28000
SO ₄	345	393	405	849	557

表6 ミネラル調整用 NF 回収率 75%での希釈割合を変えた時の濃縮液の各陽イオンのナトリウムに対する相対濃度

希釈割合*	3	1	0.5	0.25
K	0.04	0.05	0.04	0.04
Ca	0.44	0.44	0.55	0.40
Mg	2.10	1.68	2.13	1.92

定すると、ミネラル液中の2価イオン濃度は1価イオンに対し2倍まで濃縮できた。しかし、希釈割合の小さい条件では操作圧が設定値2 MPaに近い値を示し、希釈割合0.17では2回の濃縮しかできなかった。

4. まとめ

海水中に含まれる1価、2価イオンを分離し、ナトリウムや塩素の少なく、カルシウム、マグネシウム等を膜処理で濃縮するシステムの開発を行った。装置は逆浸透膜とナノ膜および電気透析膜からできている。

装置を運転した結果、逆浸透による海水淡水化により1年間安定した水質の水が得られ、海水の前処理なしでも1年間膜を使用できた。ナノ膜を使い1段目に海洋深層水中に含まれる硫酸イオンを除去し、さらにNF膜を使い3回濃縮を繰り返すことにより2価イオンの濃度が1価イオンより濃い水が得られた。

5. 参考文献

- 1) 浜田和秀、川北浩久、行弘恵、岡崎由佳、関田寿一、隅田隆：高知県工業技術センター研究報告 33、(2002)

平成12年度高知県工業技術センター研究報告第33号

平成14年12月16日 印刷発行

〒781-5101 高知市布師田 3992-3

編集兼
発行所 **高知県工業技術センター**

Kochi Prefectural Industrial
Technology Center

印刷所 西 富 膳 写 堂

この資料は再生紙を使用しています。

