# 京都市産業技術研究所 研 究 報 告

No. 12

令和3年度

地方独立行政法人
京都市産業技術研究所

# 目 次

研:	究論文
1	$\gamma$ -アミノ酪酸 (GABA) を高生産する乳酸菌の探索 ····································
	バイオ系チーム 和田 潤、田中 秀典、清野 珠美、泊 直宏、
	高阪 千尋
	知恵産業融合センター 廣岡 青央
2	無電解Fe Ni B合金めっきの析出及び熱応力に及ぼすグリシン添加の影響5
	表面処理チーム 山本 貴代、永山 富男
技征	術ノート
3	 セルロースナノファイバー強化ポリ塩化ビニルの特性
	高分子系チーム 仙波 健、伊藤 彰浩、北川 和男
	大洋塩ビ株式会社 前場 敬
	京都大学
4	セルロースナノファイバーとタルクの併用によるバイオポリエチレンの性能強化 ····· 15
	高分子系チーム 野口 広貴、仙波 健、伊藤 彰浩
	京都大学
5	熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による漆塗膜の検出限界の検討
	工芸・漆チーム          池永 誠、橘 洋一
6	Ti+TiH2焼結体の脱水素熱処理による高強度Ti系材料の作製プロセス
	金属系チーム 丸岡 智樹
7	酸化銅を添加した石灰釉に対するCO <sub>2</sub> レーザー照射時の変化について 27
	陶磁器チーム 鈴木 芳直、田口 肇、荒川 裕也、岡崎 友紀
	製織・DXチーム 木戸 雅史
8	染色加工技術を用いたセルロースナノファイバーの機能化 (第2報)
	色染チーム 井内 俊文、上坂 貴宏
指	· 尊事例
9	レーザー加工で作成したシリコン製型板による陶磁器への装飾模様の作成について
	デジタル技術応用による伝統産業に適したデザイン開発手法の研究開発と普及事業 第4報(その1) 35
	デザインチーム 比嘉 明子、木戸 雅史、竹浪 祐介
10	金彩友禅におけるデジタル技術を活用した着物・帯のデザイン開発
	デザインチーム 松原 剛

調	查	
11	アンケート調査による伝統産業分野のデジタル	技術への課題とニーズ把握
	デジタル技術応用による伝統産業に適したデザ	イン開発手法の研究開発と普及事業 第4報(その3) 41
	デザインチーム	比嘉 明子、松原 剛、竹浪 祐介、松田なつみ、
		沖田実嘉子
12	伝統産業における SNS・WEB を活用した商品 F	PR手法の検討
	デジタル技術応用による伝統産業に適したデザ	イン開発手法の研究開発と普及事業 第4報(その2) 49
	知恵産業融合センター	沖田実嘉子
研:	究抄録	
13	樹脂との溶融混練中に形成されたナノフィブリ	ル化セルロース強化ポリアミド 6 複合材料
	- セルロースのアセチル化度が力学的特性に及	ぼす影響57
	(原題:Polyamide 6 composites reinforced w	rith nanofibrillated cellulose formed during compounding: Effect
	of acetyl group degree of substitution)	
	高分子系チーム	仙波 健、伊藤 彰浩、北川 和男
	星光 PMC (株)	片岡 弘匡
	京都大学	中坪 文明、久保木隆司、矢野 浩之
14	自己組織化シリカ混合赤色蛍光体CaAlSiN3:Eu	における量子効率向上 58
	(原題: Enhanced quantum efficiency of a se	lf organized silica mixed red phosphor CaAlSiN3:Eu)
	徳島大学	大石 昌嗣、森賀 俊広
	金属系チーム	塩見 昌平
	JASRI	尾原 幸治
	高知大学	藤代 史
	やわらかな光プロジェクト	改井陽一朗、高取 愛子
	国立台湾科技大学	Shao-Ju Shih
	東北大学	秩父 重英、小島 一信
15	シリコン-マグネシウム複合フィラーを用いて	接合した高温用途向け窒化ケイ素接合体の界面微細組織解析と強度
	評価	
	(原題:Interfacial microstructure character	ization and strength evaluation of Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> joints with Si-
	Mg composite filler for high temperature ap	plications)
	金属系チーム	小濱 和之
16	無電解Fe Ni B合金めっき析出に及ぼすグリシ	シ添加の影響
	(原題: Effect of Glycine on Deposition of Ele	ectroless Fe Ni B Alloy)
	表面処理チーム	山本 貴代、永山 富男
17		の陽極酸化により作製したナノ多孔質マンガンフェライト膜 61 ns by anodising electroplated Fe-Mn alloys for bifunctional

表面処理チーム

紺野 祥岐、山本 貴代、永山 富男

#### 京都市産業技術研究所

18	酸素発生反応のための鉄 ニッケル合金めっき上に (原題: Nanoporous Anodic Films Formed on Reaction.) 表面処理チーム		plated	Iron-l	Nickel		for Oxy		
	XIII.C.I.	/ru 24	11120	1111	AIV.	7,14,124	ш/•		
19	視覚評価および畳み込みニューラルネットワークに	こよる光	学画像	からの	ピリン	グ等級	判定にお	ける照明角	自度の影
	響								63
	(英文タイトル:The Influence of Incident Light	Angles	on Pi	lling (	ading	from (	Optical Ir	nage by V	<sup>7</sup> isual
	Assessment and Convolutional Neural Network)								
	製織システム・DXチーム	本田	元志、	廣澤	覚				
	(一財) カケンテストセンター	倉本	幹也						
	京都工芸繊維大学	室瀬	美咲、	北口	紗織、	佐藤	哲也		
				_					
20	ガスクロマトグラフィーによるタンパク質性の遊離								64
	(原題:Determination of proteinaceous free ar	nino ao	cids by	gas	hroma	tograp	hy)		
	京都バイオ計測センター招聘研究員	市原	謙一						
	バイオ系チーム	高阪	千尋						
	京都バイオ計測センター	山本	佳宏						

# 研 究 論 文

# $\gamma$ -アミノ酪酸 (GABA) を高生産する乳酸菌の探索

バイオ系チーム 和田 潤、田中 秀典、清野 珠美、泊 直宏、高阪 千尋 知恵産業融合センター 廣岡 青央

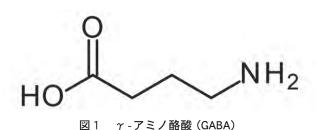
#### 要 約

発酵微生物として有名な乳酸菌は多くの発酵食品に用いられる一方で、近年は消費者の健康への意識の高まりもあって、プロバイオティクス(ヒトの健康に好影響を与える生細菌)としても注目を集めている。また、我々が食事とともに摂取できる様々な機能性成分が注目されており、なかでもストレスの緩和や高めの血圧を下げる機能があるとされている  $\gamma$ -アミノ酪酸(GABA)はよく知られている。GABAは広く生物界に存在し、微生物の中にもGABA生産能を有するものが存在することから、当研究所保有の乳酸菌ライブラリーを用いてGABA生産能に優れた乳酸菌の探索を行った。LC MSを用いて乳酸菌培養液中のGABAの定量を行ったところ、スグキから分離された Levilactobacillus brevis F2103株とLevilactobacillus brevis F2938株が多量にGABAを生産することが分かった。

#### 1. はじめに

乳酸菌は古くからヨーグルトや漬物など多くの発酵食品に用いられ、我々にとって非常に安心で馴染みのある微生物である<sup>1)</sup>。近年は、乳酸菌はプロバイオティクス(ヒトの健康に好影響を与える生細菌)として注目を集めており<sup>2)</sup>、その効能も多岐にわたる<sup>3)6)</sup>。日本健康・栄養食品協会の調べによると、特定保健用食品の2020年度の市場規模はおよそ5600億円であるが、そのうちの半分以上となるおよそ3000億円を乳酸菌関連が占めており、効能を有した乳酸菌を用いた機能性食品製造も盛んに行われている。

優れた機能性を有した乳酸菌を用いて、特徴ある発酵食品製造や商品化のコンセプトに合致しつつ、安定した製品製造を可能にするためには、適した性能を有した乳酸菌が必要となる。優れた最適な乳酸菌を選抜するためには多様で充実した乳酸菌のコレクションを保有する必要がある。そこで、当研究所では将来的に食品製造に利用され、人の口に入る可能性があることを鑑みて、既に食経験があり、安全が担保された発酵食品等から乳酸菌を単離及び採取し、これまでに500株以上の乳酸菌から構成される乳酸菌ライブラリーを構築した<sup>7)8)</sup>。



昨今の消費者の健康への意識が高まる中、乳酸菌と同様にヒトの健康への寄与が明らかにされ、食品中などに含まれている機能性成分にも注目が集まっている。なかでも野菜や果物にも含まれており、ストレスの緩和や高めの血圧を下げる機能があるとされている成分に $\gamma$ -アミノ酪酸(GABA)がある(図1)。GABAは生物界に広く存在する非タンパク質構成アミノ酸で、乳酸菌のなかにもGABAを生産する菌株が報告されている<sup>9)</sup>。そこで、当研究所の乳酸菌ライブラリーを用いてGABAを生産する乳酸菌を本研究の対象として探索を行った。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 使用菌株

独立行政法人製品評価技術基盤機構バイオテクノロジーセンター(NBRC)より購入した*Levilactobacillus brevis*(NBRC 12005)、*Levilactobacillus brevis*(NBRC 107147)と研究所保有乳酸菌ライブラリーの中から代表的な菌株を用いた(表1)。

#### 2.2 乳酸菌の培養方法

乳酸菌の培養はMRS培地 (DIFCO) を用いて30℃、3日、 静置で行った。GABAの生産量を調べる試験では必要に 応じてグルタミン酸 (グルタミン酸ナトリウム) を添加し たMRS培地を用いた。

#### 2.3 γ-アミノ酪酸 (GABA) の測定方法

乳酸菌培養液中のGABAの測定は簡易的には薄層クロマトグラフィー(TLC)を用いて行った。TLCは、

表 1 使用菌株

菌株番	号 分離源	菌株番	号 分離源	菌株番号	分離源	菌株番号	分離源	菌株番号	分離源	菌株番号	分離源
F101	漬物(スグキ)	F708	漬物(ミズナス)	F1404	清酒(酒母)	F2103	漬物(スグキ)	F2304	糠漬け(糠)	F2836	漬物(ナス)
F104	漬物(スグキ)	F802	漬物(ミズナス)	F1411	清酒(酒母)	F2104	漬物(スグキ)	F2305	糠漬け(糠)	F2901	漬物(スグキ)
F105	漬物(スグキ)	F901	漬物(キュウリ)	F1412	清酒(酒母)	F2105	漬物(スグキ)	F2801	漬物(ナス)	F2902	漬物(スグキ)
F106	漬物(スグキ)	F1101	清酒醪	F1413	清酒(酒母)	F2206	漬物(スグキ)	F2802	漬物(ナス)	F2937	漬物(スグキ)
F110	漬物(スグキ)	F1102	清酒醪	F1416	清酒(酒母)	F2208	漬物(スグキ)	F2803	漬物(ナス)	F2938	漬物(スグキ)
F303	漬物(キャベツ)	F1103	清酒醪	F1708	キムチ(ダイコン)	F2213	漬物(スグキ)	F2811	漬物(ナス)	F3002	漬物(スグキ)
F307	漬物(キャベツ)	F1104	清酒醪	F1709	キムチ(ダイコン)	F2214	漬物(スグキ)	F2812	漬物(ナス)	F3004	漬物(スグキ)
F701	漬物(ミズナス)	F1401	清酒(酒母)	F1810	漬物(キュウリ)	F2301	糠漬け(糠)	F2823	漬物(ナス)	F3005	漬物(スグキ)
F703	漬物(ミズナス)	F1402	清酒(酒母)	F2101	漬物(スグキ)	F2302	糠漬け(糠)	F2824	漬物(ナス)	J1	漬物(ハクサイ)
F706	漬物(ミズナス)	F1403	清酒(酒母)	F2102	漬物(スグキ)	F2303	糠漬け(糠)	F2835	漬物(ナス)	J31	漬物(ハクサイ)

#### 2.4 乳酸菌の資化試験及び簡易同定

乳酸菌の資化試験にはAPI50CHL(ビオメリュー)を 用いて行い、得られた資化プロファイルを基に菌名検 索用アプリケーションのアピウェブ(https://apiweb. biomerieux.com)から乳酸菌の属種の推定を行った。 また、属種の同定には指紋領域である16S rRNA遺伝 子の高度可変領域の一部の配列を決定し、データベー スと照合することによっても推定した。目的とする指紋領域の増幅はPCR法を用いた。ポリメラーゼはKOD FX Neo (TOYOBO)、プライマーは7Fプライマー (5 '-agagtttgat(c/t)(a/c)tggctcag-3') と1510Rプライマー (5 '-acgg(c/t)taccttgttacgactt-3') を用いてPCR条件は付属の説明書に従った。PCR産物のシークエンス解析は株式会社FASMACに委託した。シークエンスには10Fプライマー (5 '-gtttgatcctggctca-3') を用いた。得られた配列をNCBIのBLAST (http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi?PROGRAM=blastn&PAGETYPE=BlastSearch&LINK LOC=blasthome) を用いて照合し、相同性の高い菌株を調べた。

#### 3. 結果と考察

#### 3.1 乳酸菌培養液中のGABA含有量

研究所が保有する乳酸菌ライブラリーの中から代表的な菌株60株 (表 1) を用いて30℃で3日間培養した培養液を孔径が $0.2~\mu m$ のフィルターでろ過したものを測定試料とした。LC MSで定量分析を行ったところ、スグキから分離した乳酸菌のF2103株とF2938株の2菌株が他の乳酸菌と比べて多量のGABAを生産し、本2株のみが培養液中に500~ppm以上のGABAを生産することが分かった (図 2)。

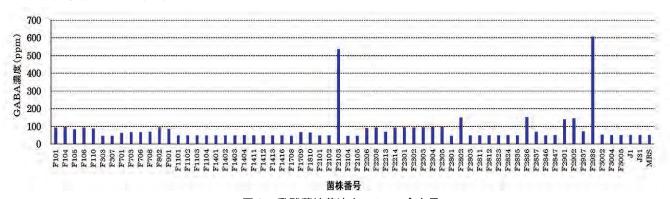


図2 乳酸菌培養液中のGABA含有量

乳酸菌をMRS培地を用いて30℃で静置培養した後、培養液中のGABAをLC-MSで測定した。試料番号には表1の菌株番号を用いた。

表 2 糖質資化試験

		番号	Sauce .	菌株番号		
糖質	F2103	F2938	糖質	F2103	F2938	
コントロール	-	-	エスクリン	+	+	
グリセロール	5	-	サリシン	-	-	
エリスリトール	-	- E	D-セロビオース			
D-アラビノース	-	-	D-マルトース	+	+	
L-アラビノース	+	+	D-ラクトース	-		
D-リボース	++	+	D-メリビオース	±	4	
D-キシロース	+	++	D-スクロース	-	-	
L-キシロース			D-トレハロース		-	
D-アドニトール	-	-	イヌリン	-	-	
メチル-8D-キシロピラノシド	+	_ ±	D-メレジトース	2	-	
D-ガラクトース	±	±	D-ラフィノース		-	
D-グルコース	± + +	+++	デンプン	2	# #	
D-フルクトース	+	+	グリコーゲン	-	-	
D-マンノース	, e	-	キシリトール	2		
L-ソルボース	-	-	ゲンチオビオース	-	-	
L-ラムノース	-	3	D-ツラノース		-	
ダルシトール	=	-	D-リキソース	=	-	
イノシトール			D-タガトース		_	
D-マンニトール	<u> </u>	-	D-フコース	ě	_	
D-ソルビトール	1-	-	L-フコース	-	-	
メチル-αD-マンノピラノシド	8	-	D-アラビトール		_	
メチルーαDーグルコピラノシド	~	-	L-アラビトール	100	-	
Nーアセチルグルコサミン	±	±	グルコン酸(塩)	±	±	
アミグダリン	-	-	2-ケト-グルコン酸(塩)	-	-	
アルブチン		-	5ーケト-グルコン酸(塩)		-	

陽性を十、陰性を一、変色は確認されたが陽性までは至らない場合は土として表記した。

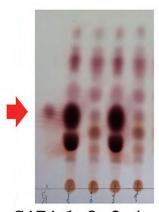
#### 3.2 乳酸菌の資化試験及び簡易同定

GABA を多量に生産した F2103株と F2938株の2菌株 についてAPI50CHLを用いて資化試験を行った(表2)。 判定は、炭素源が資化されることにより酸が生成され てpHが低下することに伴い、培地中に含まれるpH指 示薬の色調が紫色から緑色を経て黄色に変わるため、黄 色に変化したものを陽性とした。エスクリン試験は黒色 に変化したものを陽性とした。陽性の場合は+、陰性の 場合は一、緑色の場合は±として判別したところ、どち らの菌株もお互いによく似た資化パターンを示した。得 られた結果を基にアピウェブにて検索を行ったところ、 どちらの菌株もLevilactobacillus brevis に属することが示 唆された。また、16S rRNA遺伝子の高度可変領域を対 象にして本遺伝子をPCR法にて増幅して、前半部分の 配列500塩基を決定した。BLASTを用いて相同性検索 を行ったところ、F2103株とF2938株はどちらも既に登 録されているLevilactobacillus brevisに属する乳酸菌らの 16S rRNA遺伝子の塩基配列と高い相同性を示し、資化 試験と同様に本2株はどちらもLevilactobacillus brevis に 属することが示唆された。

#### 3.3 GABA 生産に対するグルタミン酸添加の影響

GABAは乳酸菌の一部が保有する脱炭酸酵素によってグルタミン酸から合成されるため、グルタミン酸ナ

トリウムを添加した培地で乳酸菌を培養し、GABAの生産量を測定した。初めに、F2103株とF2938株についてTLCを用いてグルタミン酸添加の影響を調べたところ、どちらの菌株もグルタミン酸添加により、無添加に比べ、濃く大きなスポットが検出された(図3)。F2103株とF2938株どちらの菌株もグルタミン酸を添加することによってGABAの生産量が増加することが分かった。そこでGABAの生産性を検討するためにMRS 培地のみ、グルタミン酸の濃度に換算してグルタミン酸ナトリウム



GABA 1 2 3 4

図3 グルタミン酸添加のGABA生産量への影響

- 1:F2103株をグルタミン酸を添加して培養時
- 2:F2103株をMRS培地のみで培養時
- 3:F2938株をグルタミン酸を添加して培養時
- 4: F2938株をMRS 培地のみで培養時

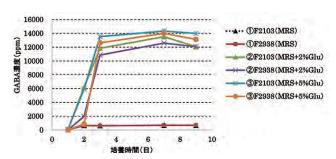


図4 グルタミン酸添加の有無による GABA の経時的生産量の変化

- ① F2103 (MRS): F2103株をMRS 培地のみで培養時
- ① F2938 (MRS): F2938株をMRS 培地のみで培養時
- ② F2103 (MRS + 2%Glu): F2103株を2% グルタミン酸を添加して培養時
- ② F2938 (MRS + 2%Glu): F2938株を2% グルタミン酸を添加して培養時
- ③ F2103 (MRS + 5%Glu): F2103株を5% グルタミン酸を添加して培養時
- ③ F2938 (MRS + 5%Glu): F2938株を5% グルタミン酸を添加して培養時

を2%及び5%相当を添加したMRS培地を用いた。菌株 にはF2103株及びF2938株と属種が同じLevilactobacillus brevis に属し、GABA を生産することが知られている NBRC 12005株と基準株のNBRC 107147株を用いて培養 を行い、培養液中のGABAの生産量を調べた。F2103株 及びF2938株について経時的にGABAの生産量を調べ たところ、TLCを用いた解析と同様にグルタミン酸添 加のサンプルの方がより多量のGABAを生産し、添加 濃度が高いほど生産量も高かった。また、グルタミン 酸を添加することによって多量にGABAを生産するよ うになったサンプルも培養3日目まではGABAの生産量 を増大させたが、3日目以降は横ばいとなった(図4)。 そこで、培養3日目のGABA 生産量をF2103株、F2938 株、NBRC 12005株及びNBRC 107147株で比較したとこ ろ、基準株を除く3菌株はグルタミン酸を添加すること によって10,000 ppm以上のGABAを生産した。今回、 F2103株、F2938株、NBRC12005株及びNBRC107147株 は同属種のLevilactobacillus brevisに属しながら、GABA 生産能には違いがあることが分かった。また、当研究 所の2菌株はNBRC 12005株よりも多量のGABAを生産 した (図5)。GABAの摂取目安量は、一日当たり数10 mgと言われている。グルタミン酸添加時に10,000 ppm 以上のGABAを生産する能力を有するF2103株とF2938 株は生産能力としては十分と考えられるが、今後、発酵 食品中においても同様の生産能力を発揮できるのか更な る検討が必要である。

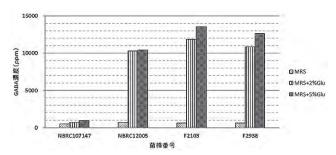


図5 GABAの生産量の菌株ごとの比較

MRS: それぞれの菌株をMRS培地のみで培養時

MRS + 2%Glu: それぞれの菌株を2%グルタミン酸を添加して培

養時

MRS + 5%Glu: それぞれの菌株を5%グルタミン酸を添加して培

養時

#### 4. まとめ

当研究所の乳酸菌ライブラリーの中からストレスの緩和や高めの血圧を下げる機能があるとされ、昨今、注目を集めている機能性成分のGABAを高生産することができるLevilactobacillus brevis F2103株とLevilactobacillus brevis F2938株を見出すことができた。これらの乳酸菌2株は、どちらもグルタミン酸添加時に10,000 ppm以上のGABAを生産することがわかった。独自性を有した特徴的なものづくりを目指すうえで機能性成分を含んだ発酵食品製造への応用が期待できる。

#### 参考文献

- 1) 乳酸菌研究集談会 編, "乳酸菌の科学と技術", p. 229, 学会出版センター(1996).
- 2) G. Reid 他: Clinical Microbiology Reviews, 16, 658 (2003).
- 3) Y. Kikuchi 他: PLoS ONE, 9, e86416 (2014).
- 4) K. Shida 他: Int. Arch. Allergy Immunol., 115, 278 (1998).
- 5) J. E. Kim 他: J. Microbiol. Biotechonol., 17, 1227 (2007).
- 6) N. Yamamoto 他: Biosci. Biotech. Biochem., 58, 776 (1994).
- 7) 和田潤 他:京都市産業技術研究所研究報告, No.5, p.87 (2015).
- 8)和田潤 他:酒研会報, No.55, p.9 (2016).
- 9) 上野義栄 他:生物工学会誌,85(3), p.109 (2007).
- 10) 田中秀典 他:京都市産業技術研究所研究報告, No.11, p.48 (2021).

# 無電解Fe-Ni-B合金めっきの析出及び熱応力に及ぼす グリシン添加の影響

表面処理チーム 山本 貴代、永山 富男

#### 要 約

高温冶金プロセスで製造されたFe Ni合金において、鉄含有量が55~70 mass%(インバー組成)の合金は、低い熱膨張係数(CTE(coefficient of thermal expansion))を有する。したがって、無電解鉄 ニッケル ホウ素(以下、Fe Ni B)合金めっき膜においても、インバー組成に調整することで、温度変化に対する優れた寸法安定性が期待される。そのため、無電解Fe Ni B合金めっき膜は、高密度半導体パッケージング用メタライズ膜として有望視されている。我々はこれまでに、ピロりん酸ーくえん酸浴からFe Ni B合金薄膜を作製し、その加熱・冷却時の熱応力挙動について調査してきた。ピロりん酸ーくえん酸浴では、インバー組成の合金めっき膜が約0.6 μm/hのめっき速度で得られるが、工業的に使用するにはめっき速度の向上が必要である。そこで、一般に無電解Ni めっきの析出を促進させることが知られるグリシンを錯化剤として本浴に添加した。その結果、インバー組成の合金めっき膜の成膜速度は増大し、約1.0 μm/hまで向上した。さらに、グリシン添加浴から得られためっき膜の熱膨張特性、及び、構造と組織を調べた結果、インバー組成範囲の無電解Fe Ni B合金膜は、従来多用されていた無電解Ni-B合金膜よりも低いCTE値を示し、さらに加熱後において構造及び組織に顕著な変化が生じなかったため、温度変化に対する高い寸法安定性を示すことが判明した。一方、無電解Ni B合金膜は、加熱によって結晶構造変化による著しい収縮が認められた。以上の結果から、無電解インバーFe Ni B合金膜が高密度パッケージングの信頼性を高めるための熱安定性の高いメタライズ膜としての利用が期待できる。

#### 1. 緒言

鉄 ニッケル (Fe Ni) 合金薄膜は、エレクトロニクスデバイス用の高密度パッケージングの実装信頼性向上に寄与するメタライズ膜として注目されている。その理由として、これまで広く用いられてきたNi薄膜と比較して、Fe Ni合金薄膜は、鉛フリーはんだとの優れた濡れ性を示すとともに、界面反応層の成長速度が低い特性を示すことが挙げられる¹)。さらに、「インバー合金」と呼ばれる、Fe含有量が55~70 mass%の高温冶金プロセスで製造されたFe Ni合金は、熱膨張係数(以下、CTE (coefficient of thermal expansion))が半導体チップや無機絶縁基板の値に匹敵する低CTE値を示す²)。そのため、これらの合金薄膜はその低CTE特性を効果的に利用した新規なメタライズ膜として有望視されている¹、³⁴)。

メタライズ膜の作製プロセスである無電解めっきプロセスは、絶縁基板などの非導電性材料上に組成制御された合金膜を形成することを可能にするため、種々のエレクトロニクスデバイスの実装技術の一つとして、多用されている。

無電解めっき法で低CTEのFe Ni合金薄膜を作製し

ようとする場合、 $Fe^{2+}$ と $Ni^{2+}$ の還元電位に差異があること、及び、 $Fe^{2+}$ の酸化のしやすいことから、目的のFe/Ni合金比率の膜を得ることは容易ではない $^{1)}$ 。併せて、無電解めっきで作製したFe/Ni合金膜については、高密度半導体実装への適合性に関する調査として、特に熱膨張特性は十分に評価されていない。

しかし、このめっき浴から得られるインバー合金めっき膜の析出速度は0.6 μm/hであり、高密度半導体パッケージングに必要な約5~10 μmの厚さを得るには、めっき速度が遅いことが実用上の課題である。そこで本

研究では、めっき速度を向上させ、プロセスの改良を試 みた。

一般に、めっき浴温度とpH値を高くすることにより、めっき速度が向上することが知られている。しかし、本プロセスにおいて、これらのめっき条件の最適化する際、Fe<sup>2</sup>+の酸化や、可溶性の錯形成を考慮する必要があるため、浴温度やpHを高くすることによるめっき析出速度の向上は困難である。

そこで、本研究では、めっき浴中の錯化剤を新たに選択することにより、めっき析出速度の向上を試みた。用いた錯化剤には、無電解Niめっき浴中で $Ni^2+$ と錯体を形成し、無電解Niの析出速度を向上させることが知られているグリシン $^{6}$ )を選択した。これまで提案した無電解 $Fe\ Ni\ B合金めっき浴に、さらにグリシンを添加することにより、<math>Fe\ Ni\ B合金膜の析出及び得られた膜の熱応力挙動に及ぼす影響を調べた。$ 

#### 2. 実験方法

#### 2.1 無電解Fe Ni合金めっき膜の作製

無電解 Fe Ni B合金めっき膜を作製するために、表 1 に示しためっき浴とめっき条件を用いた。使用した試薬は、富士フィルム和光純薬製のケミカルグレード品とナカライテスク製である。基板には、直径4inch、厚さ $525~\mu$ mのシリコン (Si) ウェハを用いた。Si 上には、クロム (Cr) スパッタの後、Ni スパッタを各膜厚約10~nm として施している。2 hou  $6^{1)}$  の報告を参照して、無電解めっき反応を開始させるために、アルミニウムシートをSi 基板に接触させた。全金属イオン濃度を0.05~mol/Lとして、 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Ni^{2+})$  の比率を0~m50.9まで変化させた。浴温度70~m0、pH10.0とし、めっき厚さが500~m0 nmとなるようにめっき時間を調整した。

表1 めっき浴組成及びめっき条件

硫酸鉄7水和物	0-45 mmol/L
硫酸ニッケル6水和物	5-50 mmol/L
ジメチルアミンボラン	25 mmol/L
くえん酸カリウム	100 mmol/L
ピロりん酸カリウム	5 mmol/L
グリシン	0または 10 mmol/L
浴温度	70 °C
pH	10.0

#### 2.2 無電解Fe-Ni合金めっき膜の評価

得られた合金めっき膜の組成は、電子線マイクロア

ナライザ (以下、EPMA、日本電子製JXA 8230) を用いて (加速電圧15 kV、ビーム直径20 μm)、ZAF法により決定した。めっき膜厚さは蛍光 X線 FP法 (日立ハイテクサイエンス製 SEA6000VX) により決定した。これら膜のキャラクラリゼーションの際の標準試料には、高純度化学製溶製Fe Ni合金を用いた。無電解めっき膜の表面形態観察には、フィールドエミッション型走査型電子顕微鏡 (以下、FE SEM、日本電子製JSM 6700F)を用いた。膜断面の微細組織観察及び構造解析には、フィールドエミッション型透過型電子顕微鏡 (以下、FE-TEM、日本電子製JEM 2100F)を用いた。めっき膜の平均粒径は、観察された粒径から算出した。

めっき膜の成膜応力及び加熱・冷却時の熱応力挙動を評価するために、薄膜応力計(東朋テクノロジー製FLX 2320S)を用いた。試料の曲率Rを測定し、得られた曲率Rをストーニーの式 $^{7}$  (1)を用いて応力値 $^{\sigma}$ として算出した。

$$\sigma = \frac{E_{\rm S}t_{\rm S}^2}{6(1 - v_{\rm S})Rt_{\rm F}} \tag{1}$$

ここで、 $\sigma$ は応力、 $E_s$ は基板のヤング率、 $t_s$ は基板Siの厚さ、 $t_F$ は薄膜の厚さ、 $v_s$ は基板のポアソン比、Rは曲率である。 $E_s$  /( 1  $v_s$ ) は基板の二軸弾性係数である。基板Siの二軸弾性係数は180.5 GPa  $^8$ )を用いた。温度変化に対する応力の挙動については、30  $^{\circ}$   $^{$ 

#### 3. 結果及び考察

## 3.1 無電解Ni-B及びFe Ni B合金めっき膜の析出速度 に及ぼすグリシン添加の影響

10 mmol/Lのグリシン無添加及び添加のめっき浴から得られた無電解Fe Ni B合金膜のFe及びB含有率とめっき速度を図1に示す。 $Fe^{2+}$  /  $(Fe^{2+} + Ni^{2+})$  の比率は0から0.9まで変化させた。

グリシン添加有無のめっき浴において、同一Fe<sup>2+</sup>濃度におけるFe Ni B合金めっき膜のNi含有率を比較した場合、グリシンの添加により、Fe Ni B合金めっき膜のNi含有率は増加した。すなわち、無電解Fe-Ni-B合金めっき浴にグリシンを添加することにより、Niの析出速度が増大することが判明した。

グリシン添加の有無にかかわらず、めっき浴中のFe<sup>2+</sup> 濃度が増加するとともに、Fe Ni B合金のめっき速度は

低下したが、いずれの $Fe^{2+}$ 濃度においても、10~mmol/Lのグリシンを添加することにより、めっき速度は増大した。グリシン添加浴において、 $Fe^{2+}$  /  $(Fe^{2+} + Ni^{2+})$  比を0.8に調整することで、インバー組成のFe~Ni~B合金膜が得られ、その場合のめっき速度は $1.0~\mu m/h$  であった。グリシン無添加浴のインバー組成膜が得られるめっき速度 $0.6~\mu m/h$  に比べめっき速度は上昇した。

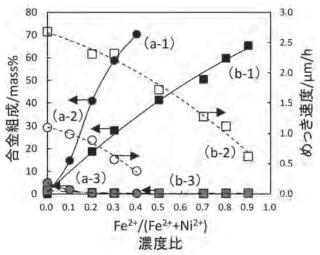


図 1 グリシン無添加/添加浴から得られた無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の合金組成及びめっき析出速度に及ぼす  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Ni^{2+})$  濃度比の影響

- (a-1) グリシン無添加浴から得られた膜のFe含有率5)
- (a-2) グリシン無添加浴から得られた膜のめっき速度<sup>5)</sup>
- (a-3) グリシン無添加浴から得られた膜のB含有率5)
- (b-1) 10 mmol/L グリシン添加浴から得られた膜のFe含有率
- (b-2) 10 mmol/L グリシン添加浴から得られた膜のめっき速度
- (b-3) 10 mmol/L グリシン添加浴から得られた膜のB含有率

図2にグリシン無添加及び添加した無電解めっき浴から得られた無電解Ni B及びFe Ni B合金膜の表面形態を示す。Ni B膜の二次粒子径は、グリシン添加の有無にかかわらず、約50 nmを示した。インバー組成のめっき膜の場合、グリシン無添加浴に比べグリシン添加浴から得られた膜の粒径は、約100 nmから約20 nmへと減少し、微細な結晶粒が観察された。また、いずれめっき膜にもクラックは認められなかった。

## 3.2 めっきしたままの無電解Ni-B及びインバーFe-Ni-B合 金めっき膜の熱応力挙動に及ぼすグリシン添加の影響

無電解Fe Ni B合金めっき膜の30  $\mathbb{C}$ から300  $\mathbb{C}$ までの  $\sigma_{\text{film}}$ を測定し、これらの結果から膜の熱膨張挙動を調べた。

図3に、30℃から300℃に加熱し、300℃から30℃に

冷却した間に得られた無電解Ni B及びインバー組成の Fe Ni B合金めっき膜の  $\sigma_{film}$  を示す。

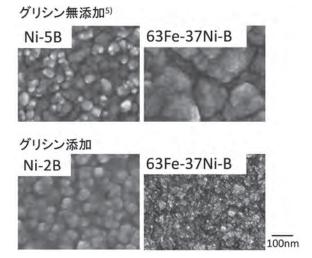


図2 無電解Ni-B及びインバーFe-Ni-B合金めっき膜の表面 形態に及ぼすグリシン添加の影響

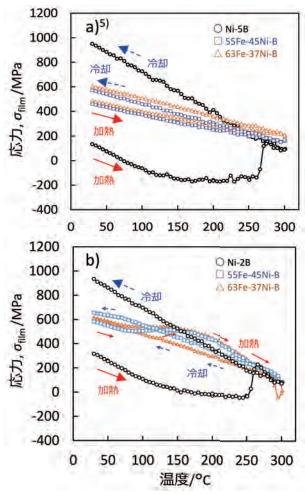


図 3 無電解 Ni-B 及びインバー Fe-Ni-B 合金めっき膜の熱応 カに及ぼすグリシン添加の影響 a) グリシン無添加<sup>5)</sup>、b) 10 mmol/L グリシン添加

いずれも、グリシンを含まないめっき膜と比較して、 グリシンを含む浴から得られためっき膜はより高い成膜 応力を有していた。

Ni B膜については、めっき浴へのグリシン添加の有無にかかわらず、約270℃で引張応力の増加、すなわち膜収縮を示した。熱応力曲線の傾きから算出した300℃から室温(30℃)への冷却間のCTE値は約15 ppm/Kであった。一方で、インバー組成のFe Ni B合金膜については、グリシン無添加及び添加した膜において、いずれも室温から300℃までの加熱及び冷却中に急激な収縮は示さず、300℃から室温(30℃)への冷却間のCTE値は約11 ppm/Kであった。インバー合金めっき膜の特徴である低CTE特性により、加熱・冷却による成膜応力の変化は小さかった。さらに、グリシン添加剤浴からのめっき膜の熱応力は、約100 ℃から約200℃の加熱により僅かに増大した。これは、めっき膜の熱膨張を相殺するめっき膜の微細構造の変化(膜の緻密化(密度増加))が生じていることを示唆しており、詳細は後述する。

#### 3.3 無電解インバーFe Ni Bめっき膜の結晶構造及び表 面形態に及ぼすグリシン添加の影響

得られた無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の成膜応力、及び熱応力に及ぼす合金組成及び加熱・冷却の影響を調べるために、膜の結晶構造及び表面形態を評価した。

図4にめっきしたまま及び300℃熱処理後のめっき膜のX線回折パターンを示す。グリシン無添加及び添加のいずれのめっき浴から得られたアモルファス状のNi B 膜は、300℃熱処理後に結晶性NiとNi,Bに相分離した。一方、インバー組成のめっき膜の微細構造は、熱処理の前後において大きな変化は認められなかった。

グリシン添加浴からのインバー合金めっき膜は、グリシンを含まない浴からのめっき膜よりもわずかに広い回折パターンを示し、グリシンを添加することにより得られるインバーめっき膜はより微細な微細構造を有することを示唆している。

図5に、熱処理前後のグリシン無添加浴からの無電解 Ni B及びインバーFe Ni B合金膜の断面微細構造<sup>9)</sup>を 示す。

既報<sup>9)</sup>で述べたとおり、めっきしたままのNi 5 mass%B 合金膜では、不定形の組織が観察されたが、300℃熱処理後では、結晶粒の形態が異なる2層の断面組織を呈した。素地近傍の層では、100 nm~200 nm程度の粒が観察された。この加熱による再結晶は、膜の収縮を引き起こした。

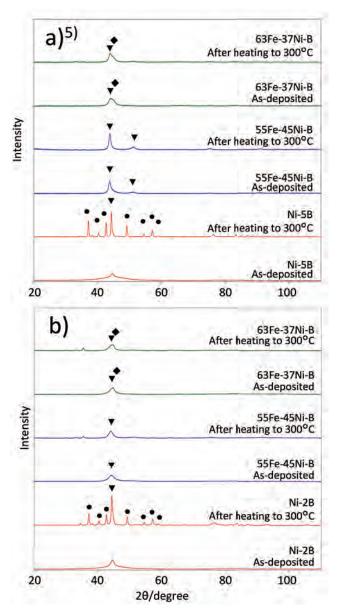


図 4 無電解 Ni-B 及びインバーFe-Ni-B 合金めっき膜の X線 回折パターンに及ぼすグリシン添加及び加熱の影響 a) グリシン無添加<sup>5)</sup>、b) 10 mmol/L グリシン添加 ▼ fcc. ◆ bcc. ● Ni<sub>3</sub>B

一方、インバーめっき膜の約40~50 nmの粒径から成る微細な柱状微細構造は、めっきしたまま及び熱処理後も維持されていた。

図6に、グリシン添加浴から得られた無電解Ni B及びインバー合金めっき膜の熱処理前後の断面微細構造を示す。グリシン添加浴からのNi B合金膜の断面微細構造は、グリシンを含まない浴からの膜組織と同様にアモルファスライクな組織から、熱処理により約20~30 nmへと粒成長していることが観察された。

他方、インバー合金めっき膜は、グリシン無添加浴か

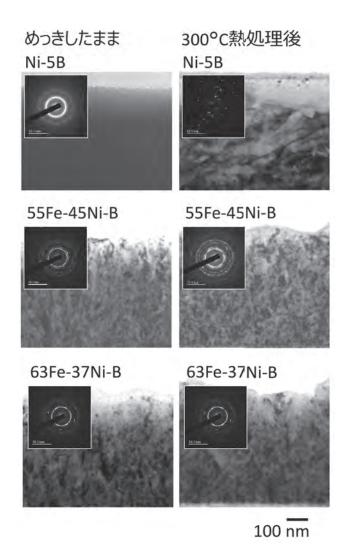


図 5 グリシン無添加浴から得られた無電解 Ni-B 及びイン バー Fe-Ni-B 合金めっき膜の断面微細構造に及ぼす 300°C熱処理の影響<sup>9)</sup>

らの膜とは異なり、めっきしたままでは柱状構造ではなく、粒径が数 nmから成る非常に微細な粒状構造であった。300℃熱処理後もこれらの微細結晶構造は維持されていた。今回の TEM 観察では、熱処理による微細構造の顕著な変化は認められなかったが、熱処理によって回復などの微視的な格子欠陥が減少することが想定され<sup>10 11)</sup>、その結果、熱応力変化による加熱により密度の上昇が見られ、応力のわずかな増大が発生したものと推定される。

#### 4. 結論

高密度半導体パッケージングに必要な約5~10 µmの厚さのメタライズ膜を工業的に得ることを目的として、無電解Fe Ni B合金めっきプロセスを改良した。本研究では、錯化剤としてグリシンを添加することにより、

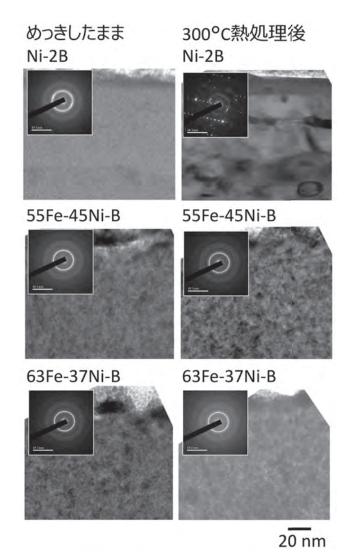


図 6 10 mmol/L グリシン添加浴から得られた無電解Ni-B及 びインバーFe-Ni-B合金めっき膜の断面微細構造に及 ぼす300 <sup>©</sup>C熱処理の影響

めっき速度の制御を試みた。

グリシン添加剤浴を用いた場合、インバー組成 (63Fe 37Ni B) のFe Ni B合金膜が1.0 μm/hのめっき 速度で得られ、グリシン無添加浴のめっき速度0.6 μm/h に比べ、めっき速度が向上した。

インバー組成範囲の無電解Fe Ni B合金膜は、Ni B合金膜よりも低いCTE値を示し、また加熱による結晶構造及び組織の顕著な変化は認められなかった。したがって、無電解インバーFe Ni B合金めっき膜が、高密度実装の信頼性を高めるための耐熱性の高いメタライズ膜としての使用が期待される。

#### 謝辞

本研究で使用した、薄膜ストレス測定装置FLX 2320 S

は平成27年度に、電界放出形透過電子顕微鏡JEM 2100Fは平成28年度にJKA補助金を受けて設置したもので付記して謝意を表します。

本研究成果の一部はJSPS科研費 JP12345678の助成を 受けたものです。

#### 参考文献

- 1) H. Zhou et al.: J. Electrochem. Soc., 160, D233 (2013).
- 2) C. E. Guillaume: CR Acad. Sci., 125, 235 (1897).
- 3) L. Y. Gao et al.: J. Alloy. Compd., 739, 632 (2018).
- 4) Y. W. Yen et al.: J. Electron. Mater., 43, 187 (2014).
- 5) T. Yamamoto et al.: J. Electrochem., Soc. 166, D3238 (2019).
- 6) N. Feldstein, T. S. Lancsek: J. Electrochem. Soc., 118, 869 (1971).
- 7) G. Stoney: Proc. R. Soc. London A, 82 172 (1909).
- 8) W.A. Brantley: J. Appl. Phys., 44 534 (1973).
- 9) 山本貴代 他, :京都市産業技術研究所研究報告 No.10, 7, (2020).
- 10) T. Nagayama et al.: Electrochim. Acta, 205, 178 (2016).
- 11) 古林英一: "再結晶と材料組織", p.55 内田老鶴圃 (2000).

# 技術ノート

## セルロースナノファイバー強化ポリ塩化ビニルの特性

高分子系チーム 仙波 健、伊藤 彰浩、北川 和男 大洋塩ビ株式会社 前場 敬 京都大学 矢野 浩之

#### 要 約

アセチル(Ac)化パルプとポリ塩化ビニル(PVC)を溶融混練することにより CNF 強化 PVC 複合材料を得た。相容化 剤添加の有無により、PVC内の Ac 化パルプの分散状態は大きく変化した。相容化剤を添加した複合材料では、Ac 化パルプが解繊されることにより CNF 化され、その繊維長も維持されていた。一方、相容化剤を添加していない複合材料では、CNF 化が促進されなかった。相容化剤を添加した複合材料では、非強化 PVC に対して、曲げ弾性率が1.7倍、ビカット軟化点が30  $\mathbb C$ 以上向上、線熱膨張係数は1/2以下の優れた特性を示した。固体の粘弾性評価により、CNF が PVC マトリックスの分子運動を抑制し、CNF 強化 PVC の耐熱性(ビカット軟化点、線熱膨張係数)向上に大きく寄与していることが確認できた。

#### 1. はじめに

植物は、セルロース、ヘミセルロース及びリグニンを構成要素とする複雑な高次構造を有する。鉄筋コンクリート構造に例えると、セルロース、ヘミセルロース、リグニンは、それぞれ鉄筋、接着剤及びコンクリートとして機能している。鉄筋の役割を担うセルロースは、高アスペクト比のセルロースナノファイバー(CNF)として植物細胞壁内に存在し、鋼鉄の5倍の強度(アラミド繊維と同等)、石英ガラスと同等の線熱膨脹係数でありながら、密度は鋼鉄の1/5である。この高性能なナノファイバーが、植物により光合成され、地球上に大量に存在している。

京都プロセス®は、京都大学及び京都市産業技術研究所が中心となり開発したCNF強化樹脂の一貫製造プロセスである。同プロセスは、CNFの原料である植物の選定、その前処理、樹脂との複合化、さらには成形品への加工までを網羅している。これまでにポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどのエンジニアリングプラスチックス、そしてポリプロピレン、ポリエチレン、ABS樹脂などの汎用プラスチック、さらにはポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシアルカノエートなどのバイオプラスチックとの複合化に取り組んできた。

しかしながらポリ塩化ビニル (PVC) には、長年取り 組めていなかった。それは、PVCは汎用熱可塑性樹脂 に分類されるが、他の熱可塑性樹脂とは構造及び加工に おいて大きな違いがあるためである。PVCは10 nm程 度のミクロドメイン粒子、それが集まった100 nmのドメ イン粒子、さらにそれが集まった1 μmまでの1次粒子、 さらにそれらの集合体であるアグロメレート (10 µm ま で)、そしてグレイン (50~200 µm) と呼ばれる階層構造 を有する。一般的な熱可塑性樹脂は、加熱することによ り分子間が広がり流動を開始する。それに対してPVCで は、熱可塑性樹脂と同様に溶融流動しているように見え るが、数十から数百 nmの粒子の連結構造が形を変えな がら流動している。したがって流動性・成形性を制御す るための可塑剤の配合が必要な場合も多い。さらにPVC は温度に対して敏感であり、成形、温度条件や熱安定剤 の配合を誤るとガスや酸が発生する。このような理由に よりCNF/PVC複合材料の開発は進んでいなかった。そ こで数年前よりPVCメーカーとの共同開発を開始し、 お互いの技術を融合させることにより、京都プロセスに よるCNF/PVC複合材料の高性能化に取り組んできた。 本報告では、共同開発において得られた主な結果を報告 する。

#### 2. 実験

#### 2.1 材料

強化繊維には、アセチル化した針葉樹未漂白クラフトパルプ (Ac NUKP、置換度=0.5~1.0、日本製紙(株))を用いた。置換度とは、セルロース分子の繰返単位であるグルコースに含まれる3個の水酸基の内、Ac基に置換された個数である。

マトリックス樹脂には、安定剤を添加した硬質PVC

(大洋塩ビ(株)、以下PVC)、及びCNFの分散性を高めるための相容化剤を使用した。

#### 2.2 複合化

Ac NUKPとPVCの複合化工程を図 1 に示す。まず Ac NUKP、PVC及び相容化剤を含有するマスターバッチ (MB) を混練により作製し、次にMBをPVCにて希釈混練する 2 段階の混練を実施した。希釈後の最終組成は、Ac NUKP/ (PVC+相容化剤) 10/90とした。混練には二軸溶融混練機(KZW15 45MG、 $\phi$ 15 mm、L/D 45、(株) テクノベル)を用いた。設定温度170℃、スクリュ回転数200 rpmとした。



図1 Ac-NUKPとPVCの複合化工程及び成形加工

#### 2.3 評価

#### 2.3.1 偏光顕微鏡観察

Ac NUKP10%/PVC複合材料(以下Ac NUKP10%/PVC)を170℃に加熱したプレス機(型締力5 ton、AYS 5、(株)神藤金属工業所)により圧縮、フィルム化し、万能顕微鏡(DM4B、Leica Microsystems GmbH)を用いて、クロスニコルにおいて観察した。

#### 2.3.2 3点曲げ試験

#### (1) ロールシート作製

Ac NUKP10%/PVCをテストロール機(ロール回転数 (前/後) 20/24 rpm、定速8インチ油熱ロール、関西ロール (株)) を用いて、ロール温度185 $^{\circ}$  、混練時間 3 分、厚み0.7 mm にて混練し、ロールシートサンプルを作製した。

#### (2) プレスシート作製

(1) で得られたロールシートサンプルを 6 枚重ね、プレス機 (型締力50 ton、自動圧縮成形機 ASFA 50、(株) 神藤金属工業所)を用いて、185  $^{\circ}$  において予熱10 分、圧力100 kg/cm $^{\circ}$  にて加圧10 分、冷却15 分の条件にて成形し、厚み 4 mm のプレスシートサンプルを作製した。

#### (3) 試験片調製

(2) で得られたプレスシートサンプルを電動ノコギリ ((有) トキ製作所) にて、長さ100 mm、幅15 mmの大きさに切削し、その後、試料調製機 (IDT Ⅲ、東測精密工業(株))を用いて、JIS K7171に準拠する長さ100 mm、幅10 mm、厚み4 mmの試験片に調製した。

#### (4) 試験

(3) で得られた試験片を温度23℃、湿度50%で48時間以上静置し状態調整した。万能試験機(テンシロンUTM 2.5T PL、(株) A&D) を用いて、支点間距離64 mm、試験速度 2 mm/minにて3点曲げ試験を実施した(JIS K7171に準拠)。

#### 2.3.3 ビカット軟化温度

#### 2.3.4 線熱膨張係数

#### 2.3.5 固体の動的粘弾性特性

2.3.2 (3)で得た試験片から幅 5 mm、長さ30 mm、厚み1 mmの試験片を切り出し、引張モード(周波数 10 Hz、チャック間距離20 mm、変位振幅 3  $\mu$ m、温度 100から200  $\mathbb C$  )にて評価した。評価には動的粘弾性測定装置 (DVE V4 FT レオスペクトラー、(株) レオロジ)を用いた。

#### 2.3.6 難燃性

難燃性を垂直難燃性試験 (UL94に準拠) により評価した。試験片(幅13mm、長125 mm、厚み3.3 mm)を垂直に保持し、その下端に10秒間ガスバーナーの炎を接

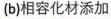
炎させた。ガスバーナーの炎を離した後に炎が消えた場合、直ちにガスバーナーの炎をさらに10秒間接炎した。 有炎燃焼時間の合計とドリップ(試験片から落下する液 状粒子)による引火の有無により難燃性を評価した。

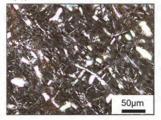
#### 3. 結果と考察

#### 3.1 偏光顕微鏡によるセルロースの解繊状態の観察

図2にAc NUKP10%/PVCの偏光顕微鏡写真を示す。 図2(a)は相容化剤無添加、図2(b)は相容化剤を添加した材料である。前者では、Ac-NUKPの解繊が不十分であり短繊維化した。一方後者では、Ac-NUKPの解繊度が向上し、短繊維化が抑制された。直径10 μm程度の未解繊のパルプも多く存在したが、その間は白いモヤ状のCNFが存在していた。







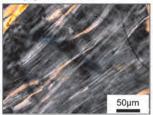


図 2 Ac-NUKP10%/PVC複合材料の偏光顕微鏡写真

#### 3.2 3点曲げ試験による力学的特性評価

図3にAc NUKP10%/PVCの曲げ応力―曲げひずみ線図を示す。非強化PVCの曲げ弾性率及び曲げ強度は、3021 MPa及び82 MPaであった。相容化剤無添加のAc NUKP10%/PVCでは、各々4006 MPa及び92 MPa、相容化剤添加Ac NUKP10%/PVCでは、各々5383 MPa及び95 MPaであった。このように相容化剤添加Ac

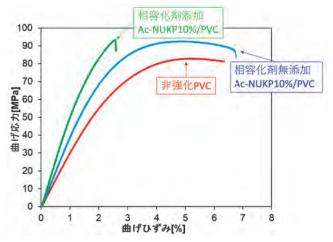


図3 Ac-NUKP10%/PVC複合材料の曲げ応力ー曲げひずみ線図

NUKP10%/PVCにおいては、解繊が進行し短繊維化が抑えられことにより曲げ弾性率が顕著に向上した。

#### 3.3 ビカット軟化温度及び線熱膨張係数

表1にAc NUKP10%/PVCのビカット軟化温度及び線熱膨張係数の測定結果を示す。ビカット軟化温度では、非強化PVCが92℃に対して相容化剤添加Ac NUKP10%/PVCは124℃となり30℃以上の向上が確認された。線熱膨張係数においても大幅な改善が見られ、非強化PVCの74.1 ppm/K に対して相容化剤添加Ac NUKP10%/PVCは34.5 ppm/Kとなり半分以下となった。相容化剤無添加Ac-NUKP10%/PVCについては測定を行っていない。

表 1 Ac-NUKP10%/PVC複合材料のビカット軟化温度及び線熱膨張係数

ビカット軟化温度 (℃)	線熱膨張係数 (ppm/K)
92	74.1
+	-
124	34.5
	(°C) 92 –

#### 3.4 固体の動的粘弾性測定

図4にAc NUKP10%/PVCの貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を示す。いずれの材料も約80℃からE' が急激に低下した。100℃以上において、E' に顕著な違いが現れ、100~200℃の範囲において、非強化PVCは $10^6$ ~ $10^7$  Pa、相容化剤無添加Ac NUKP10%/PVCでは $10^7$ ~ $10^8$  Pa、そして相容化剤添加Ac NUKP10%/PVCでは、 $10^8$ ~ $10^9$  Paであった。図 5 にAc NUKP10%/PVCの損失正接( $\tan \delta$ )の温度依存性を示す。いずれの材料も約80℃から $\tan \delta$ が急激に上昇し、約100℃においてピークを示した。

E' 及びtan δの80℃付近における急激な変化はPVCのガラス状 ゴム状転移に起因している。相容化剤添加

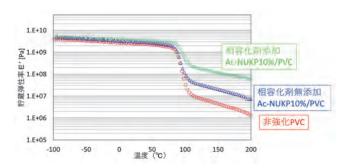


図 4 Ac-NUKP10%/PVC複合材料の貯蔵弾性率の温度依存性

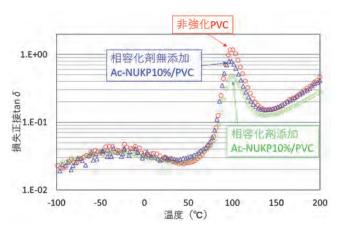


図 5 Ac-NUKP10%/PVC複合材料の損失正接の温度依存性

Ac-NUKP10%/PVCにおいては、80  $\mathbb{C}$ 以上おいて $\mathbb{E}$ 'が  $10^8 \sim 10^9$  Pa の高い値に維持され、それに起因し100  $\mathbb{C}$  における  $\tan \delta$   $\mathbb{C}$  ークが最も低くなった。これは図 2 の 偏光顕微鏡写真において観察された繊維長が維持され CNF化した繊維が、この温度域において PVC の分子運動を抑制していることを表している。この分子運動の抑制は、ビカット軟化点及び線熱膨張係数の向上に大きく寄与していると言える。

#### 3.5 難燃性

PVC系材料にはUL 94規格のV 0以上の高い難燃性が要求される。V 0では以下の5つの条件を満たさなければならない。①2回の接炎のいずれの後も10秒以上燃焼を続けない、②2回目の接炎後30秒以上赤熱を続けない、③300mm下方に置かれたガーゼを着火させる液状粒子の落下がない、④5個の試験片に対する合計10回の接炎に対する総燃焼時間が50秒を超えない、⑤固定用クランプの位置まで燃焼する試験片がない。相容化剤添加Ac NUKP10%/PVCについて難燃性を評価したところ、V 0相当を有していることが確認できた。

#### 4. まとめ

本研究ではCNF強化PVCの開発に取り組んだ。京都プロセスの複合化工程を利用し、最適な相容化剤を添加することにより、繊維長を維持したCNFをPVC内に分散させることに成功した。このCNF強化PVCは、高曲げ特性、高耐熱性、さらにV 0の難燃性を有することを確認できた。

PVCは、炭素、水素及び塩素から成るプラスチックである。PVCに使用されている塩素は、地球上に無尽蔵に存在する海水由来が重量比で約60%を占め、石油

依存度は約40%である。さらに製造時のエネルギー消費量は、ポリエチレンやポリプロピレンの70%以下であり、化石資源の節約、二酸化炭素排出の抑制に貢献する素材である。このPVCをCNFにより補強したCNF強化PVC材料は、高い環境性能と曲げ特性、耐熱性を有している。現在、実用化に向けたプロジェクトに取り組んでいるところであり、できるだけ早く社会実装につなげたいと考えている。

#### 謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発/研究開発項目②木質系バイオマスから化学品までの一貫性製造プロセスの開発/高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」において実施いたしました。関係各位に感謝申し上げます。

# セルロースナノファイバーとタルクの併用による バイオポリエチレンの性能強化

高分子系チーム 野口 広貴、仙波 健、伊藤 彰浩 京都大学 矢野 浩之

#### 要旨

セルロースナノファイバー(CNF)は、あらゆる植物中に存在する高強度な天然のナノ繊維であり、近年では樹脂強化フィラーとしての展開が期待されている。本研究ではCNFと一般的な樹脂強化フィラーであるタルクを併用することでバイオポリエチレン(バイオPE)の強化を目指した。バイオPEへのCNF及びタルクの複合化は、アセチル変性パルプ(Ac NUKP)と樹脂を溶融混練し、混練工程中でAc NUKPが解繊されCNF化することを特徴とする京都プロセス®に基づいて実施した。複合樹脂組成は、セルロースを10 wt%、タルクを5~15 wt% とした。複合樹脂の曲げ弾性率はタルクの添加量に伴い向上し、タルク15 wt%では3550 MPa(ニート樹脂の3.2倍)に達した。光学顕微鏡観察より、タルクを添加した複合樹脂では、CNF化が不十分なAc NUKPの繊維が減少していることが確認できた。このことから、タルクの併用による性能向上は、タルク自体の樹脂補強性能に加え、タルクによるAc NUKPの解繊促進効果に起因すると考えられる。

#### 1. 緒言

近年、化石資源の枯渇問題や、地球温暖化現象と関連 する自然災害など様々な課題が深刻化している。このよ うな背景のもと、環境負荷の小さな、植物資源や微生 物由来のバイオマスプラスチックの普及が急がれてい る。既に商業生産が行われている代表的なバイオプラス チックにバイオポリエチレン (バイオPE) がある。バイ オPEはサトウキビから砂糖を作る際に副生する廃糖蜜 を原料としており、植物の光合成による大気中の二酸化 炭素(CO2)吸収を加味すると、製造時のCO2排出が実 質0であるという特徴がある。化石資源由来のポリエ チレン (PE) が製造時に排出するCO2量は樹脂1 kgあ たり2 kg <sup>1)</sup>であることから、バイオPE活用の意義は大 きい。既に、一部の企業や団体では、化石資源由来のPE からバイオPEへと、製品部材の置き換えを進めている。 しかしながら、PEは機械的特性や熱的特性が他の汎用樹 脂と比べて劣るため、バイオPEのさらなる普及のため には機械的及び熱的特性の向上が求められる。

一方、バイオPEと同様に植物由来の低環境負荷な材料として注目を集めているのがセルロースナノファイバー (CNF) である。CNFはセルロース分子の伸びきり鎖結晶で形成される幅4~20 nm、最大繊維長約100μmの高アスペクト比なナノ繊維であり、あらゆる植物の細胞壁中に構成要素として存在する。CNFは植物由来の高分子材料でありながら、鋼鉄の5倍の引張強度(3 GPa)

や石英ガラス並みの低線熱膨張率(0.17~ppm/K)などの優れた特性を有し、さらには炭素繊維(比重1.8)よりも低比重(比重1.5)である。これらの優れた特性から、構造用プラスチックの新規な補強フィラーとして実用化が期待されている $^2$   $^4$ )。筆者らは前報 $^5$ )において、バイオPEの性能向上を目的に、京都プロセス®に基づき開発したCNF複合バイオPEについて報告した。京都プロセスは、CNFの原料となるアセチル変性パルプ(Ac NUKP)を樹脂に直接溶融混練し、混練工程中にセルロース繊維の解繊と樹脂への分散を同時に達成する手法である。これまでに、バイオPEへのCNF複合率が高くなるほど、曲げ弾性率や荷重たわみ温度が向上することを確認した。

本研究では、CNF複合バイオPEの物性をさらに向上させることを目的に、一般的に樹脂の強化フィラーとして利用されるタルクとCNFを併用した複合樹脂(Ac NUKP/タルク/バイオPE)の開発を行った。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 Ac NUKP/タルク/バイオPE複合樹脂の作製

作製した複合樹脂の組成 (No. 1~7) を表1に示す。 CNFの原料となるAc NUKP (セルロース78.6 wt%、リ グニン 2.4 wt%、アセチル基 18.9 wt%、アセチル変性 度 0.9、日本製紙株式会社)、タルク (MSZ C、粒子径 12 μm、日本タルク株式会社)、相溶化剤としてマレイ

表 1 複合樹脂の組成重量比 (wt%)

	No	Ac-NUKP			タルケ	3.64 DD	バイオPE		
		セルロース	Ac-	Lig	×162	MAPP	MAAPE		
	ニート樹脂	0	0	0	0	0	100		
B	1	10	10 2,41	0.21	0	10	77.28		
Ac-NUKP/S/16/7	2				5		72.28		
NUK NUK	3			4,41	2,41	471	0.31	10	10
Ac.	3				15		62.28		
E F	5	0	0	0	5		85		
ストラ	6	0	0	0	10	10	80		
E3	7	0.	0 0 10 0 0 15		75				

Ac-: アセチル基, Lig: リグニン

ン酸変性ポリプロピレン (MAPP、トーヨータック PMA H1000P、酸含有量 5.7 wt%、MFR 110 g / 10min (190℃、2.16 kg)、東洋紡株式会社)、バイオ PE (SHA7260、MFR 20 g / 10 min (190℃、2.16 kg)、Braskem S.A.) 及び解繊を促進するパルプの膨潤剤を用いた。

Ac NUKP/タルク/バイオPEは、京都プロセスに基づき二段階の溶融混練プロセスを経て作製した。第一段階では、Ac NUKP、タルク、MAPP、パルプの膨潤剤を二軸押出機(ULT15TWnano 15MG NH 700 KYS、株式会社テクノベル)により混練(設定温度80~140℃)し、Ac NUKP由来のセルロース分を30 wt%含むマスターバッチ(MB)を作製した。第二段階では、セルロース分が10 wt%となるようにMBをバイオPEで希釈混練した。混練の設定温度は170℃とし、真空ポンプで減圧することで、パルプの膨潤剤を留去した。比較試料として、タルク5、10、15 wt%、MAPP 10 wt%を添加したバイオPE(タルク/バイオPE)も作製した。

作製した複合材料は、射出成形機(NPX7、型締め力7 ton、日精樹脂工業株式会社)により80 mm×10 mm×4 mm の短冊形試験片に成形した。

#### 2.2 Ac NUKP/タルク/バイオPE内部の繊維の観察

Ac NUKP/タルク/バイオPE内部のセルロース繊維の分散性を評価するため、落射蛍光観察を光学顕微鏡(DM4B、Leica Microsystems GmbH)により行った。落射蛍光観察試料として、短冊形試験片をガラスナイフを備えたミクロトーム(HM360CN、Carl Zeiss Co., Ltd.)を用いて、40 mm/s の速度で10 μmに切り出した薄片を用いた。さらに詳細に繊維を観察するために、電界放出型走査電子顕微鏡(JSM 6700F、日本電子株式会社)を用いた。電子顕微鏡観察試料として、ソックスレー抽出法により、沸騰キシレンを用いて短冊形試験片から樹脂成分を除去した後の残留繊維を用

いた。

#### 2.3 Ac NUKP/タルク/バイオPEの溶融粘弾性の評価

樹脂の溶融粘弾性はレオメーター (AR G2、TA instruments、Inc.) を用いて測定した。各複合樹脂に対して貯蔵弾性率 (G') のひずみ依存性 (測定温度200 $^{\circ}$  に、周波数 1 Hz) を測定した。測定試料には、短冊形試験片から  $10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  を切り出して測定に用いた。

#### 2.4 Ac NUKP/タルク/バイオPEの機械的特性評価

機械的特性の評価として、万能試験機 (AG X plus、株式会社島津製作所) を用いた短冊形試験片の3点曲 げ試験 (速度 10 mm/min、支点間距離64 mm) を実施した。

#### 2.5 Ac-NUKP/タルク/バイオPEの熱的特性評価

熱的特性の評価として、線熱膨脹率(CTE)及び荷重たわみ温度(HDT)を測定した。CTEは熱機械測定装置(TMA 60、株式会社島津製作所)を用いて、負荷荷重 28 mN、昇温速度 5  $^{\circ}$  $^{\circ}$ /min、 30  $^{\circ}$  $^{\circ}$ 0  $^{\circ}$ 10  $^{\circ}$ 0  $^{\circ}$ 0  $^{\circ}$ 10  $^{\circ}$ 10  $^{\circ}$ 2  $^{\circ}$ 3  $^{\circ}$ 4  $^{\circ}$ 4 mm  $^{\circ}$ 4 mm  $^{\circ}$ 9  $^{\circ}$ 10  $^{\circ}$ 10  $^{\circ}$ 2  $^{\circ}$ 3  $^{\circ}$ 4 mm  $^{\circ}$ 9  $^{\circ}$ 9 出して使用した。

HDTはHDT試験装置(HDT.TESTER 6M 2、株式会社東洋精機製作所)を用いて、昇温速度120  $^{\circ}$ C/h、応力条件0.45 MPa 及び1.80 MPaで測定し、短冊形試験片(80 mm  $\times 10$  mm  $\times 4$  mm)のたわみがフラットワイズ方向で0.34 mm に達する温度として算出した。なお、測定サンプルは、CTE及びHDTの両試験ともに、真空条件下、70  $^{\circ}$ Cで48時間乾燥して用いた。

#### 3. 実権結果と考察

#### 3.1 Ac NUKP/タルク/バイオPE内部の繊維の観察

図1に、タルク未添加(No.1)及びタルク15wt% (No.4)を添加したAc NUKP/タルク/バイオPE薄片の落射蛍光観察写真を示した(図1 a 1、b 1)。白色の繊維状に見える箇所はセルロース繊維であり、いずれの試験片においても解繊が不十分な直径20 μm 程度のAc NUKPが存在した。しかしながら、タルク15 wt%を添加したサンプル(No.4)では、タルク未添加のサンプルと比較し、観察される未解繊繊維が減少した。5、10 wt% (No.2、3)においても同様の傾向がみられた。図1

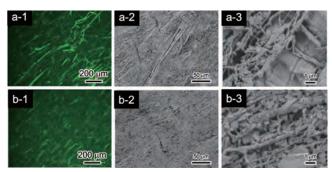


図 1 Ac-NUKP/タルク/バイオPEの落射蛍光観察像 (a-1、b-1) と走査型電子顕微鏡観察像(a-2、3、b-2、3) a-1、2、3:No.1 (タルク0 wt%)、b-1、2、3:No. 4 (タルク15wt%)

のa 2、3及びb 2、3はタルク未添加(No.1)およびタルク15 wt%(No.4)を添加したAc NUKP/タルク/バイオPEから樹脂を除去した抽出残渣の電子顕微鏡観察像である。両試料ともにAc NUKPがナノスケールの繊維まで解繊されていることを確認できた。さらに、落射蛍光観察結果と同様に、タルク未添加の場合(No.1)では、マイクロスケールの繊維幅のAc NUKPが多数存在したが、15 wt% のタルクを添加した場合(No.4)では、未解繊繊維はほとんど観察されなかった。これは京都プロセスの溶融混練時に、二軸のスクリューによるせん断に加え、硬質な微粒子であるタルクがAc NUKPの解繊を促進する物理的な影響を与えた可能性がある。

#### 3.2 Ac-NUKP/タルク/バイオPEの溶融粘弾性測定による 繊維分散状態の評価

バイオPE内部におけるセルロース繊維の分散状態を巨視的に観測するために、複合樹脂のひずみに対する貯蔵弾性率(G')を測定した(図2)。リファレンスとしてタルクとMAPPのみを添加したバイオPE(No.5~7)も測定した。No.5~7においても、タルクの添加量の増加に伴いG'が増加し、タルクを15 wt%添加した場合のG'は二ート樹脂の10倍程度となった。一方、Ac NUKP/タルク/バイオPEでは、二ート樹脂と比較してG'が大幅に増加し、特にひずみ1%以下の範囲におけるG'は二ート樹脂の10³~10⁴倍程であった。またAc NUKP/タルク/バイオPEにおいても、タルクの添加量増加に伴いG'が増加したが、タルクのみを添加した場合よりもAc NUKP/タルク/バイオPEの方が、タルク添加によるG'の増加量が大きい。また、Ac NUKP/タルク/バイオPEでは、タルクのみを添加した場合にはない、ひずみ10%以上の領域における急激なG'の低下がみ

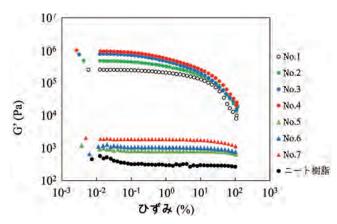


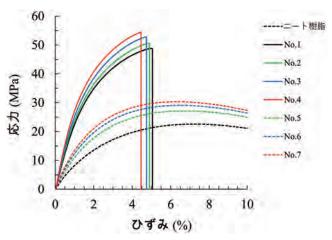
図 2 複合樹脂及びニート樹脂における貯蔵弾性率のひずみ 依存性、測定温度:200℃、周波数:1Hz

られた。この挙動は、バイオPE内部におけるCNFのネットワーク形成を示唆している<sup>6、7)</sup>。すなわち、1%以下のひずみ領域では、CNFが樹脂内部にネットワーク構造を形成し樹脂の流動を拘束することでG'が増加するが、1%以上のひずみ領域では、ネットワーク構造に変化が生じ、マトリックスの拘束力が低下したことを示唆している。

さらに、タルクのみを添加した場合よりも、タルク添加率の増加に伴うG'の増加が大きいのは、落射蛍光観察及びSEM観察結果より示唆された通り、タルクの添加によってAc NUKPの解繊が促進され、CNFのネットワーク形成を補強したためであると考えられる。

#### 3.3 Ac NUKP/タルク/バイオPEの機械的特性

図3にAc NUKP/タルク/バイオPE及びタルク/バイ オPEの曲げ試験で得られた代表的な曲げ応力-ひずみ曲 線、表2に本研究で得られた複合樹脂の特性をまとめた。 Ac NUKPのみを添加した場合(No.1)の曲げ弾性率は 2720 MPa (ニート樹脂の2.45倍)、曲げ強度は48.5 MPa (ニート樹脂の2.16倍)であった。さらに、Ac NUKP/タ ルク/バイオPEの曲げ弾性率及び曲げ強度はタルクの添 加率の増加に従い増加し、タルクを15 wt%添加した場 合では、曲げ弾性率は3550 MPa (ニート樹脂の3.20倍)、 曲げ強度は54.5 MPa (ニート樹脂の2.42倍)となった。ま た、タルク添加率 5 wt% 品と15 wt% 品における曲げ 弾性率の増加量は、タルク/バイオPE (No. 5、No. 7) では400 MPaであるのに対し、Ac NUKP/タルク/バイ オPE (No. 2、No. 4) の場合では660 MPaである。Ac NUKPとタルクの併用は、単純な加算以上の効果をもた らした。



複合樹脂及びニート樹脂の曲げ応カーひずみ曲線

表2 複合樹脂及びニートの機械的及び熱的特性

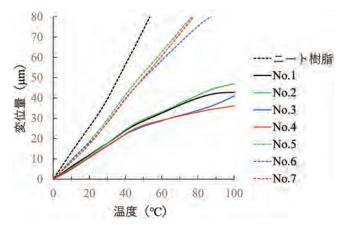
	No.	セル	タルク	曲げ特性	(MPa)	HDT	('C)	- CTE*
		ロース (wt%)	(wt%)	彈性率	強度	0.45 MPa	1.80 MPa	(ppm/K)
	二一十樹脂	0	0	1110	22.5	84.3	47.1	176.8
4	1	10	0	2720	48.5	127.8	101.0	40.7
Acnukpis jug likil g pe	2		5	2890	50.4	128.9	101.8	51.5
	3		10	3160	52.5	126.3	101.1	48.5
No	4		15	3550	54.5	128.9	102.8	38.4
99	5		.5	1380	27.2	87.0	57.6	111.0
// rd *PE // rd *PE (比較版材料)	6	0	10	1550	29.0	90.0	62.3	80.4
W. F. B.	7		15	1780	30.5	92.1	64.8	100.1

一般的な樹脂強化フィラーであるタルク以上にAc NUKPの添加がバイオPEの曲げ弾性率及び強度の向上 に効果的であったのは、溶融粘弾性測定で示唆されたセ ルロース繊維のネットワークによって樹脂の変形が抑制 されたためであると考えられる。さらに、タルクの併用 がセルロース繊維のネットワーク形成を促進したこと で、タルク自体の樹脂補強効果以上の性能向上が発現し たものと考えられる。

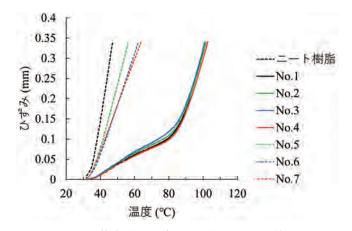
#### 3.4 Ac NUKP/タルク/バイオPEの熱的特性

表2にAc NUKP/タルク/バイオPEのCTE及びHDT をまとめた。また、図4、5は各複合樹脂のCTE及び HDT曲線である。 0~100 ℃の解析範囲におけるニート 樹脂のCTEが176.8 ppm/Kであるのに対し、Ac NUKP/ タルク/バイオPEのCTEは40~50 ppm/K であり、ニー ト樹脂よりも大幅に改善した。しかしながら、タルクの 併用による改善効果は見られず、タルクの添加量が5、 10 wt%の場合は、Ac NUKPのみを添加した場合(No.1) よりも大きなCTEを示した。

HDTについても、1.80 MPa 応力条件では、ニート樹



複合樹脂及びニート樹脂のCTE曲線



複合樹脂及びニート樹脂のHDT曲線 図 5 応力条件 1.80 MPa

脂が47.1℃であるのに対し、Ac NUKP/タルク/バイオ PEでは101~102℃であり、大幅に向上している。しか しながら、CTE同様に、タルクの併用による改善効果 は見られなかった。

#### 4. 結論

本研究では、京都プロセスに基づき、Ac NUKP/バ イオPEに汎用フィラーであるタルクを併用した。Ac NUKP/タルク/バイオPEの曲げ弾性率及び曲げ強度は タルク添加率の増加に伴って向上し、CNF 10 wt%、タ ルク15 wt%の場合(No.4)には、曲げ弾性率は3550 MPa (ニート樹脂の3.2倍、Ac NUKPのみ添加の場合の 1.3倍)、曲げ強度は54.5 MPa (ニート樹脂の2.4倍、Ac NUKPのみ添加の場合の1.1倍)となった。光学顕微鏡及 びSEMを用いたAc NUKP/タルク/バイオPE中の繊維 観察より、タルクの添加率が高いほどAc NUKPの解繊 が促進されていることが確認できた。さらに、溶融粘弾 性測定では、セルロース繊維がバイオPE内部でネット

ワーク構造を構築していること及びタルクによる解繊促進に伴ってマトリックスである樹脂を拘束するするセルロース繊維のネットワーク形成も促進されたことが示唆された。このようにタルクの併用によってAc-NUKPの解繊が促進されることで、タルクの補強効果以上の性能改善がもたらされたと考えられる。

温室効果ガスの排出量が少ないバイオPEは、脱炭素社会の実現に重要なプラスチックの1つである。CNFでバイオPEを補強することで、バイオPEの用途及び普及を拡大するために、今後も京都プロセスに基づいた複合樹脂の開発に取り組みたい。

#### 謝辞

本研究は、京都大学 生存圏研究所の矢野浩之教授を プロジェクトリーダーとし、環境省委託事業「脱炭素社 会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事 業」において取り組んだ内容の一部である。本紙面をお 借りし、環境省並びに御支援及び御指導をいただいた 方々に心から謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) Y. Kikuchi et al.: J. Chem. Eng. Japan, 46, 4 (2013)
- 2) R.J. Moon et al.: Chem. Soc. Rev., 40 (2011)
- 3) C. Miao et al.: Cellulose, 20 (2013)
- 4) 矢野浩之: 森林科学, 81 (2017)
- 5) 野口広貴, 仙波 建, 伊藤彰浩, 南 瞭子, 矢野浩之: 京都市産業技術研究所研究報告, No.11 (2021)
- 6) H. Yano et al.: Cellulose, 25, 6 (2018)
- 7) A. Sato et al.: Cellulose, 26, 11 (2019)

# 熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による 漆塗膜の検出限界の検討

工芸・漆チーム 池永 誠、橘 洋一

#### 要旨

現在、文化財の塗膜の分析には熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法(Py-GC/MS)が主流であり、文化財が作製された時に使用していた材料を検討する上で非常に重要なツールとなっている。しかし、破壊分析である本手法は、分析に使用したサンプルが消失するため、貴重な文化財においては、可能な限り少量のサンプルで、かつ、多くの情報を得られる分析が求められる。一方、サンプルの量が極端に少ない場合には、装置の検出限界以下となってしまう。そこで、本研究では、文化財の塗膜によく用いられる漆塗膜のPy-GC/MSにおける検出限界を知るため、サンプル量とガス導入量を変化させながら、得られるピーク強度の検討を行った。その結果、漆塗膜に特有なm/z 108のクロマトグラムを確認するためには、約30 μg の漆塗膜が必要であることを見出した。

#### 1. 緒言

日本は、国宝や重要文化財といった数多くの文化財を 所有している。それらは、文化の基盤を支えるだけでな く、観光資源としても有効に活用されている。有形の文 化財は、長い年月とともに劣化が避けられず、適切な修 復を行い続ける必要がある。文化財の修復には、原則、 当初使用されていた材料を用いなければならないが、そ の材料が不明なケースも数多くあり、材料の科学的な分 析が不可欠となる<sup>1)</sup>。

現在、文化財の塗膜の分析には、熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法(Py-GC/MS)が用いられ、当初の材料が推定されている(図1) $^1$ )。しかしながら、破壊分析である本手法は、分析に使用したサンプルが消失してしまうため、限りある貴重な文化財においては、できるだけ少量での分析の実施が求められる。一方、サン

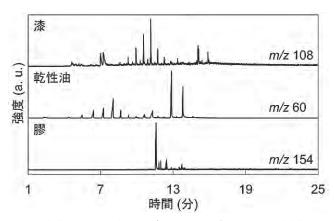


図 1. 文化財に用いられる塗膜のPy-GC/MSによる測定結果 上から m/z 108の漆、m/z 60の乾性油、m/z 154の膠の クロマトグラムを表す。

プルの量が少なすぎる場合には、装置の検出限界以下と なってしまう可能性がある。

そこで本研究では、文化財でよく用いられる漆塗膜に 着目して、Py-GC/MSにおける検出限界を知るため、サ ンプル重量とガス導入量を変化させながら、得られる ピーク強度の検討を行った。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 サンプル

サンプルに用いた漆塗膜は、佐藤喜代松商店より購入 した中国産の精製漆である赤呂漆をガラス板に塗布後、 3か月以上経過して完全に硬化した塗膜を使用した。

#### 2.2 Py-GC/MSの測定

Py-GC/MSのクロマトグラムは、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計(熱分解部:フロンティア・ラボ社製EGA/PY 3030D、GC/MS部:島津製作所社製GCMSQP2010SE)によって測定を行った。サンプルの計量は、ザルトリウス社製の精密電子天秤(MSA2.7S 000DM)を用いて精秤した。熱分解の条件は、500℃にて0.3分間とした。ガスクロマトグラフの条件は、キャリアガスとしてヘリウム、及び微極性カラム(フロンティア・ラボ社製UA5;長さ30 m、内径0.25 mm、固定相膜厚0.25  $\mu$ m)を用い、気化室温度を320℃、入口圧を50 kPa、カラム流量を1  $\mu$ mL/分とした。カラムの温度条件は、40℃で2分間保持後に20℃/分で320℃まで昇温し9分間保持した。質量分析計の条件は、インターフェイス温度を320℃、イオン源温度を200℃、70 eVの

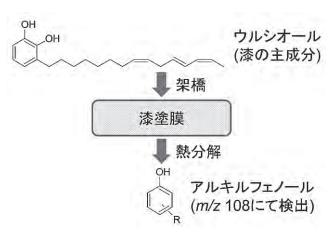


図2. 漆塗膜の形成と熱分解により生成するアルキルフェ ノールの構造 Rは、炭素数が1から17のアルキル基を表す。

電子衝撃法でイオン化を行い、熱分解開始の1分後から25分後まで質量電荷比 (m/z) 33 400を取得した。

熱分解によりサンプルから生成したガスのカラムへの 導入量を1/51、1/11、1/6、全量と変化させ、漆塗膜に特 有なクロマトグラムが得られるサンプル重量について検 討を行った。

#### ガス導入量 1/51 200.5 μg 96.1 µg 77.9 µg ö 50.2 µg 凼 42.3 µg 31.9 µg 21.4 µg 9.8 µg 1 13 19 25 時間(分) ガス導入量 1/6 199.0 µg 101.2 µg 74.8 µg 51.2 µg ä 度 40.8 µg 30.2 µg 20.3 µg 11.5 µg 1 7 13 19 25 時間(分)

#### 3. 実験結果

漆塗膜は、漆の主成分であるウルシオールが架橋してできた高分子であり、その熱分解によってアルキルフェノールが生成する(図 2)。漆塗膜の Py-GC/MS では、熱分解で生成するアルキルフェノールによって、図 1 に示す特有なm/z 108のクロマトグラムが得られる1 。このクロマトグラムの出現が、漆塗膜が含まれる判断基準の一つとなる。

今回、Py-GC/MSにより測定した漆塗膜のm/z 108のクロマトグラムを図3に示す。通常、Py-GC/MSの測定では、サンプルから生成するガスの分離能を上げつつ、大量に生成するガスから装置の汚染を防ぐため、カラムへのガスの導入量を1/51や1/101に減らして測定を行う。今回は、少量のサンプルにおける検出限界の検討が目的であることから、ガスの導入量が1/51の一般的な条件に加えて、ガスの導入量を増やした測定を行った。ガスの導入量が1/51の測定では、漆塗膜に特有なクロマトグラムは50.2 μg以上の条件で確認することができた。一方、ガスの導入量を1/11、1/6、及び全量と増やした条件では、約30 μgまで漆塗膜に特有なクロマトグラムを確認することができ、約20 μg以下のサンプルでは全ての条

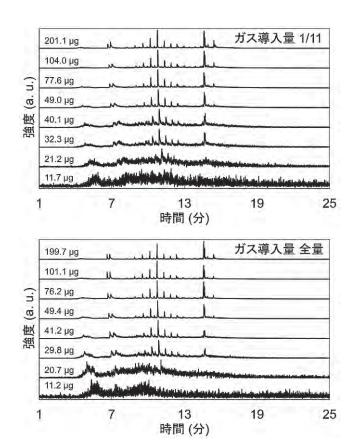


図3. カラムへのガス導入量及びサンプル重量を変化させて測定した Py-GC/MS による漆塗膜の m/z 108のクロマトグラム

件において確認することができなかった。

#### 4. 考察

図3で得られた結果について考察するため、横軸をサンプル重量、縦軸を単位ガス導入量あたりのm/z 108における約10.8分のピークの面積値とした図4を作成し、それぞれのガス導入量の結果に対して線形近似の傾きを算出した。その結果、ガス導入量が全量のサンプルのみ線形近似の傾きが明らかに小さく、カラムの分離能を上回るガスが導入されていることが示唆された。また全ての線形近似においてピークの面積値が0となる横軸との交点が、20 30  $\mu$ g の間であったことから、図4からも本装置における漆塗膜の検出限界が約30  $\mu$ g であると考えられる。

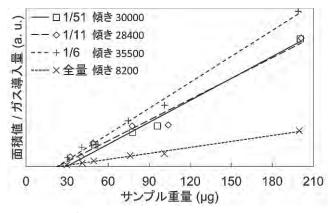


図4. サンプル重量に対する単位ガス導入量あたりのピーク の面積値 ピークの面積値は m/z 108における約10.8分のものを 使用した。

#### 5. 結論

今回、PyGC/MSにおける漆塗膜の検出限界の検討を行ったところ、カラムへのガスの導入量を1/11にすることで、約30 μgのサンプルを用いた測定が可能であることを見出した。今回の測定においては、それ以上のガスの導入量の増加による効果は確認されなかった。今後は、漆以外で文化財に用いられる乾性油や膠といった塗膜において、同様の測定を行い、最少かつ最適な量での文化財の塗膜分析法を確立していきたい。

#### 参考文献

1) 池永誠, et al.:京都市産業技術研究所研究報告, 10 (2020).

# Ti+TiHz焼結体の脱水素熱処理による高強度Ti系材料の作製プロセス

金属系チーム 丸岡 智樹

#### 要 旨

本研究は、歩留まりよく最終形状に近い形で部品が製造できる粉末冶金技術による高強度なTi 焼結体の作製プロセスの最適化を目指したものである。Ti 焼結体の高強度化手法として、水素を利用した結晶粒微細化プロセスに注目し、Ti + TiH2焼結体の配合水素量と脱水素熱処理後の結晶粒径への影響などの基礎的な検討を行った。

その結果、配合水素量5,000ppmのTi+TiH2焼結体は、真空雰囲気、700°C、60min保持する脱水素熱処理を施すことで、純Ti (pure-Ti) よりも結晶粒径が小さくなり、ビッカース硬さと引張強度が向上し、Ti+TiH2焼結体への脱水素熱処理が高強度なTi焼結体を作製できる結晶粒微細化プロセスとして有効であることが確認できた。

#### 1. 緒言

Ti (チタン) は軽量、高強度かつ耐食性に優れるといった特徴を持ち、産業分野、医療分野、日用品まで幅広く利用されている。しかし、Ti 製品の一般的製造プロセスである熔解法や鋳造法は、切削加工を伴うため材料の大半は切削屑となる。そのため、歩留まりよく最終形状に近い形で部品が製造できる粉末冶金法が注目されている。

ところが、粉末冶金法では、焼結体特有の空隙や金属 材料の代表的な加工加熱処理による高強度化法が利用で きないため、従来の溶製材より強度が低いことが課題で ある。また、メカニカルアロイングや熱間押し出し技術 などの高強度化プロセスが検討されているが高価で特殊 な装置が必要である。

一般的な金属材料の高強度化法は、結晶粒微細化であり、先行研究<sup>1)</sup>ではTi-6Al-4Vに水素を吸蔵させ、熱処理を施し、水素を放出することで結晶粒微細化を達成した例や水素を利用したNd-Fe-B磁石の結晶粒微細化の例がある。筆者は、Ti+TiH2焼結体<sup>2)</sup>への熱処理による含有水素量制御を検討しており、その検討において、Ti+TiH2焼結体に適切な水素除去熱処理を施すことによって、結晶粒微細化に伴うTi焼結体の高強度化の可能性を見出している。

そこで、本研究では純チタン溶製材と同等以上の機械的特性を達成することを目標として、水素を利用した結晶粒微細化プロセスの最適化のため、Ti+TiH2焼結体の配合水素量と脱水素熱処理後の結晶粒径への影響などの基礎的な検討を行った。

#### 2. 実験方法

原材料として高純度化学製Ti粉末 (平均粒径:45um)

および大阪チタニウムテクノロジー製TiH2粉末(平均 粒径:45um)を用いた。

混合粉末は水素量が1,000ppm、3,000ppm、5,000ppm、10,000ppmおよび20,000ppmとなるように原材料を配合し、めのう乳鉢にて15min撹拌した。以後、配合した水素量を試料名とした。

次に内径40mm  $\phi$  のカーボン製焼結型に混合粉末を20g 充填し、上下を40mm  $\phi$  のカーボン製パンチで挟み込み、放電プラズマ焼結装置(シンターランド製LABOX 650F、以下SPS)に装填した。焼結は、焼結温度800C、昇温速度50C/min、焼結圧力45MPa、保持時間15min および真空雰囲気にて行った。以後、水素を含む焼結体を $Ti+TiH_2$ 焼結体と称す。

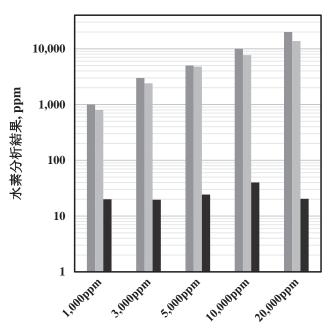
脱水素熱処理は高真空高温雰囲気熱処理炉(神港精機 製 SV D178)を用いて、真空雰囲気、700℃、60min保 持する条件で行った。

試料の評価は、酸素窒素水素分析装置(堀場製作所製 EMGA930)による水素量測定、電子線マイクロアナライザー(日本電子製 JX 8230、以下EPMA)による断面組織観察、マイクロビッカース硬さ試験機(ミツトヨ製 MH 200D)による硬さ試験および精密万能試験機(島津製作所、AG 250kNI M1)による引張試験を行った。断面組織観察の前処理は、試料を切断した後、樹脂包埋を行い、#600のSiC研磨紙で湿式研磨、9μmおよび3μmのダイヤモンドペーストによる中間仕上げ、コロイダルシリカによる鏡面研磨を行った。その後、フッ化水素2ml、硝酸6ml、蒸留水100mlに調製したエッチング液による組織現出を行った。

#### 3. 結果および考察

#### 3.1 脱水素熱処理前後の水素分析

図1に脱水素熱処理前後の水素分析結果を示す。焼結後の水素量は配合水素量よりも減少しており、配合水素量の約70%程度の水素が残っていることがわかった。これは真空雰囲気中での焼結であるため、焼結中の加熱によりTiH2中の水素が分解され、水素の一部が試料外に放出されたためであると考えられる。次に、脱水素熱処理後の水素量はすべて40ppm以下であり、焼結後に存在していた水素は、ほぼすべて放出されたことがわかった。



- ■配合水素量
- ■焼結後の水素量
- ■脱水素熱処理後の水素量
- 図1 脱水素熱処理前後の水素分析結果

#### 3.2 断面組織観察

#### 3.2.1 焼結後の断面組織観察

図 2 に焼結後の断面組織観察写真を示す。Ti+TiH2 焼結体では析出物が観察された(図 2、矢印)。配合水素量が増えるにしたがって、析出物は増加することがわかった。過去の検討<sup>2)</sup> によると、この析出物はチタン水素化物であると考えられる。状態図<sup>3)</sup> から考察すると、焼結中の800℃の焼結温度域では、水素はチタン中に固溶し、300℃以下になるとチタン水素化物が析出すると予測した。本実験において、チタン水素化物は焼結中にチタンと水素に分解され、水素の一部は試料外に放出され、大部分の水素はチタンに固溶し、冷却過程において

チタン水素化物として析出することが確認できた。また、Ti+TiH2焼結体では空隙もわずかに存在しており、配合水素量の増加に伴い空隙が増加している傾向が見られた。これは焼結中の水素の放出が焼結の収縮を抑制しためであると考えられる。配合水素量10,000ppmまでは、微細なチタン水素化物であったが、20,000ppmでは粗大なチタン水素化物が析出していたことがわかった。

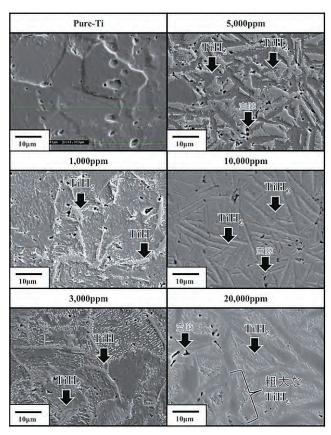


図2 Ti+TiH2焼結体の断面組織観察写真

#### 3.2.2 脱水素熱処理後の断面組織観察と結晶粒径

図3に脱水素熱処理後の断面組織観察を示す。図2のTi+TiH2焼結体の断面組織観察で確認されたチタン水素化物は脱水素熱処理により消失していた。これは、図1の結果に示す通り、脱水素熱処理による水素の放出と対応している。

次に、図4に脱水素熱処理後の平均結晶粒径を示す。Pure-Tiは脱水素熱処理を行うことで、平均結晶粒径が約11 $\mu$ mから約13 $\mu$ mとわずかに大きくなっていた。これは脱水素熱処理による結晶粒の粗大化が生じたためであることが考えられる。Ti+TiH2焼結体の脱水素熱処理後の平均結晶粒径は、ほとんどの試料においてPure-Tiよりも小さくなる傾向が見られた。

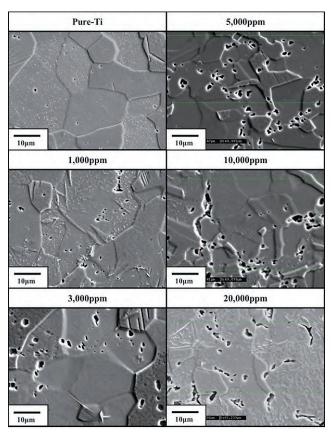


図3 脱水素熱処理後の断面組織観察

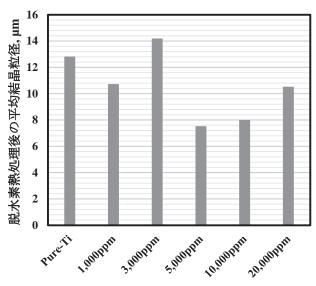


図 4 脱水素熱処理後の平均結晶粒径

これは、チタン水素化物の存在有無が熱処理中の結晶 粒粗大化を抑制したためであると考えられる。配合水素 量が1,000ppm、3,000ppmの場合はチタン水素化物の存 在が少ないために、速やかに水素が放出され、その後熱 処理中に結晶粒の粗大化が生じたものと考えられる。配 合水素量が5,000ppm以上であると、チタン水素化物が 多く存在するため、熱処理中の結晶粒の粗大化が抑制され、Pure-Tiよりも平均結晶粒径が小さくなったと思われる。また、水素量が5,000ppmおよび10,000ppmの焼結後の組織は、比較的微細なチタン水素化物が多く存在するため、脱水素熱処理後の平均結晶粒径が小さくなったと思われる。一方、配合水素量が20,000ppmは粗大なチタン水素化物が存在するため、脱水素熱処理後の平均結晶粒径はやや大きくなったと考えられる。

#### 3.3 ビッカース硬さ試験および引張試験

図5にビッカース硬さ試験結果を示す。脱水素熱処理後のビッカース硬さは配合水素量5,000ppmの場合が最も高く、Pure-Tiよりも高いことがわかった。一般的には平均結晶粒径と機械的性質には密接な関係があり、結晶粒が小さいほど機械的性質は向上するとされている。本実験においても、配合水素量が5,000ppmの場合、平均結晶粒径が最も小さいため、ビッカース硬さが最も高くなったと思われる。配合水素量が10,000ppmおよび20,000ppmでは結晶粒径がPure-Tiよりも小さいにも関わらず硬さが低いのは、焼結由来の空隙による影響であると考えられる。空隙の減少に関する検討は今後の課題としたい。

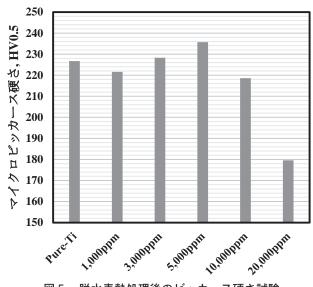
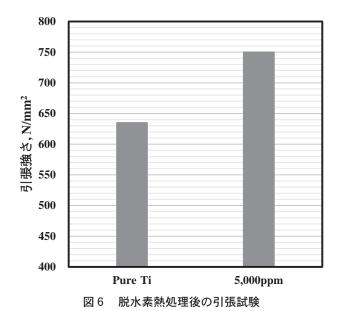


図5 脱水素熱処理後のビッカース硬さ試験

図 6 に脱水素熱処理後の引張試験 (pure-Ti、配合水素量5,000ppm) の結果を示す。配合水素量5,000ppmの引張強さは750MPa程度であり、Pure-Tiよりも高い結果が得られた。この引張強さは溶製材のJIS3種相当の強度であった。

本研究より、Ti粉末とTiH2粉末を混合し、焼結したTi+TiH2焼結体への脱水素熱処理を施すことにより、結晶粒が微細化し、硬さと引張強度が向上することがわかった。今後は、焼結条件、脱水素熱処理条件および焼結体中の軽元素による影響などについて検討し、硬さの低下に寄与していると考えている焼結時の空隙の減少に関する検討を進め高強度チタン焼結体の開発を目指していく。



4. まとめ

Ti+TiH2焼結体の配合水素量と脱水素熱処理後の結晶粒径への影響などの基礎的な検討を行い、純チタン溶製材と同等以上の機械的特性を達成することを目的として、水素を利用した結晶粒微細化プロセスの最適化の検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- 1) Ti+TiH2焼結体に真空雰囲気、700℃、60min保持 する条件で脱水素熱処理を行った結果、焼結体中の 水素はほぼ放出された。
- 2) 焼結後のTi+TiH2焼結体にはチタン水素化物が析 出していた。脱水素熱処理後ではチタン水素化物は 消失していた。
- 3)配合水素量と焼結後の金属組織が脱水素熱処理後の 金属組織に影響を与えることがわかった。また、配 合水素量が5,000ppm以上であると結晶粒径は小さ くなることがわかった。
- 4) 脱水素熱処理後の各試料について、ビッカース硬さ

試験および引張試験を行った結果、配合水素量が5,000ppmの試料はPure-Tiよりもビッカース硬さが高く、引張強さも高かった。

#### 追記

本研究で使用した試料自動研磨装置(エコメット250 オートメット250) 及びグロー放電発光分光分析装(GD Plofiler2)、電子線マイクロアナライザー(JXA 8230)、雰囲気加熱炉(SV D178)は、それぞれ平成22年度、平成23年度、平成31年度に(公財)JKA機械振興補助事業により設置された装置であり、追記して敬意を表します。

#### 参考文献

- 1) 中東潤他:日本金属学会誌, 70, 2, 204 (2006).
- 2) 丸岡智樹他:京都市産業技術研究所研究報告, No.6, p.12 (2016).
- 3) Thaddeus B.Massalski :Binary alloy Phase diagrams CD-ROM (1993).

# 酸化銅を添加した石灰釉に対するCO2レーザー照射時の変化について

陶磁器チーム 鈴木 芳直、田口 肇、荒川 裕也、岡崎 友紀 製織・DXチーム 木戸 雅史

#### 要旨

CO<sub>2</sub>レーザーなどの3D技術と手仕事を組み合わせた新しい加飾技法の開発は、多彩な原料や加飾技法などを駆使する京都の焼き物の特徴を活かした、新たな製品に繋がるものとして期待されている。これまでに、酸化銅を含む石灰釉に対して、焼成後にCO<sub>2</sub>レーザーを照射することにより、釉薬中の銅イオンが還元され、金属銅による赤色発色が見られることを報告した。

本報では、銅イオンが還元された原因について考察するため、照射前後の釉薬の表面や断面を観察した。その結果、レーザー照射によって、表面から約25 µmまでの深さについて、成分割合が変化していることが分かった。成分割合の変化の傾向から、釉薬中の無機成分が高温で蒸発し、その後再び、還元された状態で釉薬中に取り込まれた可能性が示唆された。

#### 1. 緒言

近年、装置の低価格などに伴い、陶磁器業界において 3D プリンターやレーザー加工機などの技術を製作過程 の一部に組み入れた加飾技法が構築されつつある<sup>1,2)</sup>。

京都の焼き物は、多彩な原料、坏土や加飾技法を駆使しているという特徴をもつ。素早く、かつ精緻な加工が可能な3D技術等と手仕事を組み合わせた新しい加飾・成形技法の開発は、業界から、京都の焼き物ならではの新たな製品に繋がるものと期待されている。

我々はこれまで、酸化銅を用いた酸化焼成による緑色の酸化銅釉薬に対し、CO2レーザーを照射することにより、本来還元焼成により得られる赤色発色が見られることを報告した<sup>3)</sup>。その原因について、照射部に関するXRD測定を行った結果、金属銅のピークが見られたことから、釉薬中の銅イオンが還元されたことを確認した

本報では、その原因を考察するため、レーザー照射後の釉薬表面のSEM-EDS観察を行い、その結果について報告する。

#### 2. 実験方法

約6 cm角、厚み約1.5 cmの板状とした日本陶料(株) 製の上石素地を800 ℃で素焼きした後、施釉を行った。 釉薬は、日本陶料(株)製の三号石灰釉に、酸化銅を3%、 北鮮マグネサイト20%を外割りでそれぞれ添加したも のを使用した。施釉後、1230℃で酸化焼成した試料(以 下、酸化銅釉)に対し、冷却用エアーを吹き付けながら、 直径約5 cmの円状にレーザー照射を行った。レーザー 加工の概略図を図1に示す。レーザー加工機は、トロ テック・レーザー・ジャパン(株)のSPEEDY300(CO2 レーザー/60 W) を用い、パワー100 %、スピード10 % の設定にて加工した。レーザー照射後、30分間、蒸留水 中で超音波洗浄((株)エスエヌディ製、USM 1)を行 い、乾燥後に表面観察した。また、レーザー照射後の試 料をダイヤモンドカッターにより厚さ2 mm程度の板 状に切断した後、剥離しやすいレーザー照射部の保護の ため、釉薬の上面に接着剤 (ハンツマン・ジャパン(株) 製、アラルダイト ラピッド)を塗布し、研磨加工を行っ た。レーザー照射前後の試料の表面や、研磨後の試料の 切断面を、SEM EDS装置((株)日立ハイテクノロジー ズ Miniscope TM3030Plus) によって観察を行い、X線 回折装置 ((株) リガク SmartLab、以下XRD) により、 結晶の定性分析を行った。

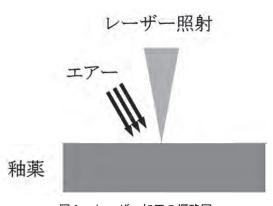


図1. レーザー加工の概略図

#### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 レーザー照射による組成変化

レーザー照射前後の表面のSEM観察結果を図2に、釉薬表面において、約30  $\mu$ m四方の面を5箇所EDS測定した結果を図3に示す。図3において、平均値をポイントし、測定結果の最大値及び最小値を誤差範囲として記載した。また、照射前後のXRD測定結果を図4に示す。図2、4より、酸化銅釉の表面に見られたジオプサイトや石英などの結晶がレーザー照射によってガラス化し、亀裂や金属銅の析出が見られた。 $CO_2$ レーザーによる加工は熱加工である $^{4)}$ ことから、レーザー照射によって、電気炉を用いた焼成においてガラス化が観察され始める1200  $^{\circ}$   $^{\circ}$ 

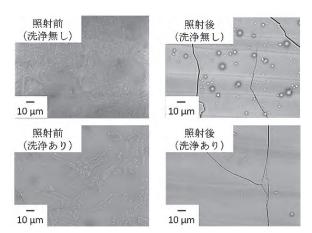


図2. レーザー照射前後の釉表面のSEM観察結果

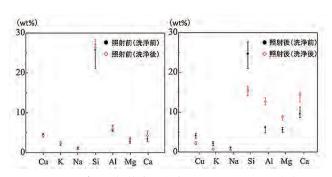


図3. レーザー照射前後の釉表面におけるEDS分析結果

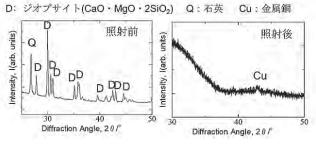


図4. 照射前後の釉表面のXRD結果

ラス化や熱衝撃に伴う亀裂が発生したと推察される。

また、超音波洗浄をしなかった場合、球状粒子が見られた。図3の結果から、レーザー照射をしなかった試料については、超音波洗浄の前後で成分割合に大きな変化が見られなかった一方で、レーザー照射した試料については、洗浄前後で成分割合が変化したことが分かった。

また、レーザー照射前後の結果を比較すると、洗浄を行わなかった場合、Ca、Mgの割合が上昇した一方で、図中に示したその他の成分に変化は見られなかった。しかしながら、洗浄を行った場合、Cu、Si、K、Naの成分割合が低下した一方、Al、Mg、Caの成分割合は上昇したことが分かった。そのため、球状粒子は、レーザー照射をすることによって、釉薬が反応したために見られたものだと考えられる。

これらのことから、洗浄前に見られた球状粒子は、 レーザー照射により発生した熔融物が、冷却用エアーに て除去しきれなかったものだと考えられる。

レーザー照射後の切断面に関するSEMの反射電子像の観察結果を図5に示す。

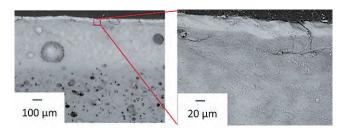


図5. レーザー照射後の切断面の反射電子像

図5より、釉薬表面から約25 µmまでの深さについて、 レーザー照射によって結晶が熔解・ガラス化し、釉薬の 成分割合が変化したことが分かった。

切断面において、照射前、及び、照射後に組成の変化が見られた領域についてのEDS分析結果を図6に示す。

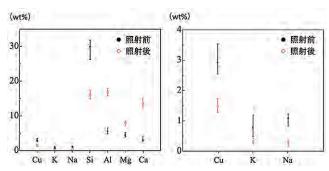


図 6. 試料表面から深さ約25µmまでの領域の主な成分のEDS 分析結果

(右図は左図中のCu、K、Naについて拡大した図)

図6も図3と同様に、平均値をポイントし、測定結果の最大値及び最小値を誤差範囲として記載した。図6より、レーザー照射前において、試料表面と比較して、断面ではCuやKの割合が小さくなった。CuやKは、焼成中に釉薬表面から蒸発しやすい成分として知られていることから、結晶などに起因する測定箇所による不均一性に加え、焼成中の厚み方向の割合変化などが影響したと考えられる。また、レーザー照射によって、釉薬中の成分割合が、Cu、Si、K、Naについて低下した一方、Al、Mg、Caについては上昇したことが分かった。

釉薬において、塩基性成分である K、Na、Ca、Cu、Mg が多く分布する場合は局所的に熔融温度が低く、酸性成分や中性成分である Si、Al が多く分布する場合は局所的に熔融温度が高くなると考えられる。しかしながら、図 6 の結果は単に塩基性成分と酸性成分・中性成分によって変化の傾向が分かれなかった。このことから、単に、熔融温度の低い領域が優先的に熔解したことによって発生した熔融物が排除されたために、成分割合の変化が見られたのではないと考えられる。

本実験において、レーザー照射時には1200 ℃を超える高温となったと考えられることから、釉薬表面からの酸化物の蒸発が起きていることも考えられる。釉薬の焼成時には、成分によっては非常に蒸発しやすいことが知られており、酸化銅を使用した釉薬においては、1200 ℃以上の酸化焼成において銅成分が蒸発し、周囲の釉薬に飛散したことが報告されている50。本研究でも、レーザー照射前の試料について、表面と比較して断面のCuの割合が小さくなっており、焼成時に揮発した可能性が示唆される。

表面からの蒸発速度は成分によって大きく異なると考えられるが、単一酸化物において、SiO2、Na2Oは、Al2O3、MgO、CaOよりも1400 ℃における蒸気圧が高く<sup>6)</sup>、レーザー照射を行った際の成分割合の変化の傾向と矛盾しないことから、表面からの成分の蒸発も釉薬表面の成分割合の変化の原因となった可能性がある。

高温時の酸化物の蒸発においては、蒸気種として金属ガスが発生する可能性がある。特に釉薬中で蒸発しやすい成分として知られる銅分が、レーザー照射に伴う蒸発によって金属銅のガスとなり、再び釉薬中に取り込まれ、赤色発色に繋がった可能性がある。

このような原因により赤色発色している場合、釉薬組成の違いや照射時の冷却用エアーの有無により、照射後の発色の変化が予想される。また、急冷された釉薬中に

金属銅が取り込まれている場合、辰砂釉で考えられているのと同様に、粒子サイズが小さく、肉眼では確認できない状態の金属銅が存在している可能性がある。そのため、照射後の再焼成により、金属銅の粒子サイズが大きくなり赤色発色が濃くなる可能性も考えられる。

レーザー照射後の赤色発色を濃くすることにより、着色材であるCuOの添加量が少ない釉薬でも発色が期待できるようになることから、多彩な見た目の釉薬についてレーザーによる加飾技術を応用できるようになる。そのため、今後は釉薬組成や再焼成による発色の変化について実験を行いながら、組成割合の変化の原因について引き続き検討を行っていく。

#### 4. 結論

酸化銅を添加した石灰釉に対してCO<sub>2</sub>レーザーを照射した試料の表面状態の様子や組成割合の変化を観察した。 レーザーが照射された領域は高温となり、表面から深さ約25 μmまでの領域において、ガラス化及び組成の割合変化が見られた。

組成の割合の変化が見られた領域では、Cu、Si、K、Naの割合が低下した一方、Al、Mg、Caの割合は上昇した。

組成割合の変化の原因としては、組成の違いによる局所的な熔融温度の違いや、高温時の表面からの成分の蒸発などが考えられる。これらの要因が釉薬中の銅成分の還元に繋がったのではないかと考え、引き続き検討を行っていく。

#### 参考文献

- 1) 比嘉 明子, 木戸 雅史, 竹浪 祐介:京都市産業 技術研究所研究報告, No.11, p.53 (2021)
- 2) 竹浪 祐介:京都市産業技術研究所研究報告, No.11, p.57 (2021)
- 3) 木戸 雅史, 鈴木 芳直:京都市産業技術研究所研究報告, No.8, p.25 (2018)
- 4) ニューガラスハンドブック編集委員会 編『ニューガラスハンドブック』, p.211
- 5) 林 大貴, 伊藤 隆:三重県工業研究所研究報告 No.37, p.105 (2013)
- 6) 佐多 敏之, 無機物質の高温蒸発, 鉱物学雑誌, 第 16巻 特別号第1号, p.137 (1983)

### 染色加工技術を用いたセルロースナノファイバーの機能化(第2報)

色染チーム 井内 俊文、上坂 貴宏

#### 要 旨

セルロースナノファイバー(以下 CNF)は、植物の細胞壁をナノファイバー化した材料であり、有限な石油資源に変わる次世代のバイオマス材料として注目されている。木質パルプをナノサイズに解繊した CNF は、特徴的な透明性や比表面積を有している。この CNF に機能性をさらに付与する場合、従来の化学合成による表面修飾が用いられるが、より環境負荷の少ない機能化方法が切望されている。そこで、本研究では低環境負荷となる CNF の改質を目指し、色染チームが有する染色加工技術を用いた CNF の化学修飾を行っている。第1報では染料分子が CNF に結合する反応染料を用いて、 CNF のアミノ化に成功した。本報告では、アミノ化率向上のための反応効率改善と、抗菌材の用途開発を目指してアミノ化 CNF に対する金属吸着を検討した。

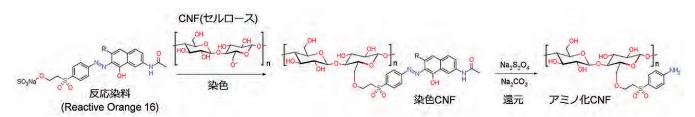
#### 1. 緒言

近年、地球規模の気候変動やSDGs(持続可能な開発目標)への注目により、持続可能な資源の利用が求められている。加えて、コロナ禍に伴うワンウェイプラスチックの使用増加や海洋プラスチックごみ問題が顕在化しており、資源循環システムの構築が急務となっている。植物を構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンは、地上に存在する全ての植物が大量に合成し、無尽蔵に利用できる資源であり、その利用が渇望されている。

CNFは、木質パルプを機械的もしくは化学的にナノサイズまで解繊して製造されるバイオマス材料であり、国内に豊富に存在する木材資源の有効活用や脱炭素社会の構築という観点からも、活発な研究開発が続けられている。CNFは、樹脂との複合化材としての用途だけでなく、フィルター部材、エレクトロニクスデバイス、食品、医薬、化粧品分野での応用も検討されており¹)、CNFの特性を活かした様々な製品が開発されており¹)、CNFの特性を活かした様々な製品が開発されている。しかしながら、CNFの化学修飾は有機溶剤中における各種化学物質との有機反応が一般的であり、より環境負荷の少ない機能化方法が求められている。一方、一般的なセルロース繊維である綿や麻への染色加工技術は、長

年にわたって研究開発が行われており、その蓄積された技術実績の一部は、同じセルロースを構成成分とする CNF にも適用可能である。染色加工は工業的な有機反応に比べて環境負荷が小さく、ほとんどの加工を水中で行うため、CNF 水分散液に対してそのまま反応を行えるという利点がある。以上の背景から、染色加工技術による CNF の化学修飾を目指し、染料分子が CNF に結合する反応染料を用いて、CNFへの置換基導入を行ってきた。

第1報<sup>2)</sup>ではCNFの染色と、還元によるアミノ化CNFの合成を検討した。スキーム1にアミノ化の反応を示す。第1ステップでは反応染料による染色を行い、続く還元工程により染料中のアゾ基を還元してアミノ化CNFを得る。前報では染色・還元条件を検討するとともに、CNFのアミノ化率について、蛍光分析による定量法を確立し、得られたアミノ化CNFにアゾカップリング反応を行い、アミノ基の反応性があることを報告している。これらの成果を基礎として、染色効率、即ちアミノ化率の向上に関して検討を進めるとともに、金属を吸着させることにより、抗菌材としての用途開発を目指したアミノ化CNFについて報告する。



スキーム1 染色・還元によるCNFのアミノ化

#### 2. 実験方法

#### 2.1 試薬及び実験装置

本研究で使用した水分散CNFは、株式会社スギノマ シン製のBiNFi-s (標準繊維長、CNF濃度5 wt%) を用 いた。染色には、ビニルスルホン型の反応染料Reactive Orange 16 (Sigma-Aldrich 社製)を使用し、染色試験機 (株式会社テクサム技研製 MINI COLOUR 12EL) に より染色試験を行った。金属吸着試験には、酢酸銅(II) (富士フイルム和光純薬株式会社製、97.0%)、硝酸銀 (ナカライテスク株式会社製、99.8%) を用いた。染料 固着率の評価には、分光測色計(コニカミノルタジャ パン株式会社製、CM 3700A) を用いた。蛍光スペクト ル測定には、蛍光分光光度計(株式会社堀場製作所製、 FluoroMax™ 4)、吸収スペクトル測定には、紫外可視 分光光度計(株式会社日立製作所製、U 3010)をそれぞ れ用いた。金属ナノ粒子の評価には、エネルギー分散 型X線分析装置(株式会社日立ハイテクノロジーズ製、 Miniscope® TM3030Plus、SEM EDX) を用いた。

#### 2.2 CNF に対する反応染色の効率向上

ビニルスルホン型の反応染料は、塩基性条件下で脱保 護されたビニルスルホン基が反応基となり、求核付加反 応により主としてセルロース6位のOH基に共有結合を 形成する3)。そのため、染色に際して助剤に加えてアル カリの添加を必要とする。他方、染色中の副反応とし て、水による加水分解が起こることが知られている。一 般的な有機反応の場合、温度を上げることで反応速度を 上げることができる。しかしながら、これまでの検討か ら、やみくもに温度を上げても吸尽性が向上するわけ ではないことが分かっている4)。そのため、先ずは反応 時間を延ばすことで吸尽性、固着率の向上を検討した。 CNFに対する水の割合(浴比)を変化させ、水を減らし て染料濃度を上げることで反応効率を上げるという可能 性も検討5)したが、CNFの水分散液が高粘度になると スケールアップが難しくなるため、浴比は1:100程度 (1 wt%濃度)程度が好ましかった。以上の結果から、 一度染色したCNFを再度染色することで、未反応のセ ルロースOH基に追反応する可能性を探った。

染色の標準的な処方を図1に示す。CNF分散液に蒸留水と無水硫酸ナトリウム(芒硝、Na2SO4)を加えて攪拌した後、染料液、炭酸ナトリウム(Na2CO3)を加えて攪拌した。浴比が1:120となるように水を加えて調整し、50°Cで60分、染色を行った。染色後はヌッチェでろ

過し、ろ塊を熱水で繰り返し洗浄して未固着の染料を除き、ろ塊に水を加えて分散液とした。染色によりCNFにどの程度染料が吸尽されたかを「吸尽率」とし、吸尽された染料のうち、洗浄により脱離しない、即ちCNFに反応して固着した染料を「固着率」とする。吸尽率は、染料の染色前後の吸光度差から算出し、固着率はCNF水分散液を測色することで相対的に評価した。なお、アミノ化率は第1報に記載の方法により、蛍光分析から算出した。

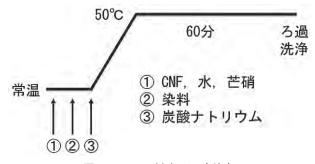


図1 CNFに対する反応染色

#### 2.3 アミノ化 CNF に対する金属吸着

CNF表面のアミノ基に吸着させた金属を還元することで、粒子の凝集を抑え、金属ナノ粒子を作製できる可能性がある<sup>6)</sup>。このため、金属イオンをアミノ化CNFに吸着、又は水分散液中に共存させた状態で還元し、金属ナノ粒子の作製を試みた。実験操作を図2に示す。図中の方法(a)では、金属イオン存在下において、還元剤としてNaBH4を投入してナノ粒子化を行った後、蒸留水により洗浄した。また、方法(b)では金属イオンを吸着後、一度洗浄工程を挟んでから還元を行った。なお、金属吸着はどちらの方法であっても、CNF 0.1 wt%水分散液に酢酸銅又は硝酸銀をCNFと同質量部加えて40℃で3時間攪拌した。還元は金属と同等量のNaBH4を使用し、室温ないし加熱して反応を行った。洗浄はヌッチェでろ過し、ろ塊を蒸留水で繰り返し洗浄した。なお、得られた金属担持CNFは水中に再分散した。

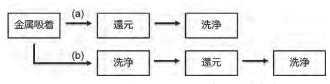


図2 アミノ化CNFに対する金属吸着方法

#### 2.4 金属吸着量の評価

得られた金属担持CNFの水分散液について、透過ス

ペクトルを測定した。また、ろ過して得られたろ塊を 105℃で5時間乾燥し、SEM EDXにより元素分析を 行った。金属担持量については炭素に対する金属の割合 として評価した。

#### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 反応染料による染色効率の改善

#### 3.1.1 反応染料の反応時間による吸尽率変化

染料10 %o.w.f.、芒硝50 g/L、炭酸ナトリウム20 g/L、浴比1:120の条件で、50 ℃での吸尽性の時間変化を測定した結果を図3に示す。吸尽性は反応開始5分後で17%であるが、その後上昇して60分後に38%に達し、その後平衡となった。また、1時間、2時間、3時間反応したサンプルを十分に洗浄して未固着の染料を取り除いた後、0.1 wt%水分散液に希釈して透過スペクトル測定を行った(図4)。測色の結果は1時間から3時間でほとんど同じスペクトルを示しており、60分後は固着率もほぼ増加していないと分かった。

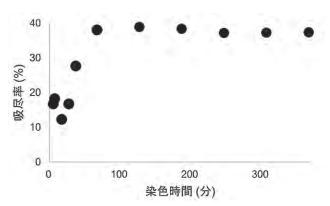


図3 反応時間による吸尽率変化

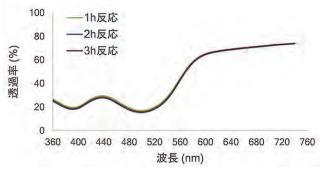


図4 反応時間による CNF 水分散液の透過率変化

#### 3.1.2 染色回数による固着率変化

一度の染色後もCNF中に未反応のOH基は十分に 残っていることがこれまでの検討から予想される。そこ で、染色されたCNFに再度染色することでさらに反応率を上げられるかを検討した。染色は一度目と同様に10 ‰.w.f.の染料により行い、十分に洗浄して未固着の染料を取り除いた。また、2回、3回と染色を繰り返し、得られた水分散液を測色することで固着率を評価した。図5に0.1 wt%水分散液の透過スペクトル測定の結果を示す。2回染色、3回染色したCNFは明らかに全体的に透過率が低下しており、濃染化されていることを示している。

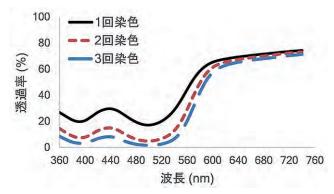


図5 染色回数による CNF 水分散液の透過率変化

次いで、2回、3回染色されたCNFを還元し、得られたアミノ化CNFのアミノ化率を蛍光分析により測定した結果を表1に示す。CNF1gあたりのアミノ化率は当初0.047meqであったが、染色を繰り返すことで向上を示し、3回目で0.100meqに達する。この結果から、繰り返しの染色により未反応のOH基に対する染色、即ちアミノ化率を向上できることが明らかとなった。

表1 CNFの透過率とアミノ化率変化

染色回数	透過率 (500nm)	meq/g
10	17.02	0.047
2回	4.79	0.077
3回	1.64	0.100

#### 3.2 アミノ化CNFに対する金属吸着

アミノ化CNFに対する銀、銅の吸着試験を行った。結果を表2に示す。なお、実験には表1に示す3回染色した後、還元して合成したアミノ化CNFを用いた。比較のため未処理のCNFにも同様の試験を行った。図2の方法(a)では、CNFの場合、銅、銀でともに2%程度の金属が担持されている。他方、アミノ化CNFでは、金属を捕集することでそれぞれ4.3%、3.5%担持されており、アミノ基の導入により担持量が増えていることが

試料	方法	金属	還元温度 [℃]	金属担持量金属/炭素 [%]
CNF	а	Cu	20	2.0
CNF	а	Ag	20	2.2
CNF	b	Cu	20	n.d.
CNF	b	Cu	90	3.4
CNF	ь	Ag	20	n.d.
アミノ化CNF	а	Cu	20	4,3
アミノ化CNF	a	Ag	20	3.5
アミノ化CNF	b	Cu	20	4.4
アミノ化CNF	b	Cu	90	5.5
アミノ化CNF	b	Ag	20	1.2

表 2 アミノ化 CNF に対する金属吸着

n.d.: not detected

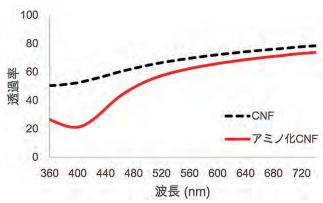


図 6 銀を担持した CNF 水分散液の透過スペクトル

分かる。

方法(b)の場合、一度洗浄工程を挟むことで遊離している金属イオンを除去し、CNFに吸着された金属イオンだけを還元していることになる。未処理のCNFでは常温で還元すると銅や銀が検出されず、金属吸着性が低いことを示唆している。アミノ化CNFの常温還元では、銅が4.4%、銀が1.2%の担持量となっており、特に銅イオンに対して強く吸着している。

方法(b)における銀担持のアミノ化CNFの水分散液は、薄黄色となっており、0.1 wt%の水分散液を測色したところ、400 nmに特徴的なピークが観測された(図6)。この黄色は銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴であり、銀ナノ粒子の生成を示唆している。一方、銅ナノ粒子が生成した場合も、赤褐色となることが報告されている<sup>7)</sup>。しかしながら、室温で反応した場合の水分散液は青緑色を呈しており、銅化合物の状態であることが示唆される。ナノ粒子の生成にはさらに激しい条件での還元が必要と考えられるため、方法(b)の条件で90℃まで昇

温して還元を行った。未処理のCNF、アミノ化CNFのどちらを用いた場合でも、高温で還元すると銅イオンに由来した青緑色が赤褐色に変色した。この結果は銅ナノ粒子の表面プラズモン共鳴と考えられ、銅ナノ粒子の生成を示唆しているが、その後緩やかに黄褐色へと変色しており、銅ナノ粒子の酸化が起きていると考えられる。この場合、未処理のCNFは3.4%、アミノ化CNFは5.5%の金属担持となっている。ナノ粒子となることで未処理のCNFでも銅が一定量担持されるが、アミノ化により担持量が向上したと考えられる。

今後は、所内で行われてきた銅ナノ粒子の保護と粒径に関する研究<sup>8)</sup>を参考として、反応条件や表面保護についての検討を進めていきたい。

#### 4. 結言

CNFを一般的な条件で染色し、還元することで簡便にアミノ基をCNF中に導入することができ、さらに繰り返し染色することで導入率が向上することを確認した。本反応は特別な設備を必要とせず、非常に温和な条件で、且つ水分散液のままCNFへ置換基を導入できる点で有望である。また、アミノ基への金属吸着について検討したところ、金属イオンを吸着し、そのまま還元することでナノ粒子として担持できることが確認された。CNFの化学修飾に関して、染色加工技術の応用により、置換基の導入や金属担持を達成できた。

#### 参考文献

1) ナノセルロースフォーラム編: "図解よくわかるナ ノセルロース", 日刊工業新聞社 (2015)

- 2) 井内俊文, 上坂貴宏:京都市産業技術研究所研究報告(No.11), 68 72 (2021)
- 3) 安部田貞治,今田邦彦:"解説 染料化学",株式会社色染社(1989)
- 4) 上坂貴宏, 井内俊文: 繊維学会誌, 76(11), 469 472 (2020)
- 5) 井内俊文:染色研究, 66(1), 7 11 (2022)
- 6) 上坂貴宏, 仙波 健:日本繊維機械学会第75回年次 大会, C1 01 (2022)
- 7) 石橋秀夫:色材協会誌, 79(6), 251 256 (2006)
- 8) 塩見昌平他:京都市産業技術研究所研究報告 (No.4), 28 33 (2014)

# 指 導 事 例

### レーザー加工で作成したシリコン製型板による陶磁器への 装飾模様の作成について デジタル技術応用による伝統産業に適したデザイン開発手法の 研究開発と普及事業 第4報(その1)

デザインチーム 比嘉 明子、木戸 雅史、竹浪 祐介

#### 要旨

デジタル技術応用による伝統産業に適したデザインの研究の一環で、レーザー加工により装飾模様を打ち抜いた型板を作成し、陶磁器の素地本体へ装飾模様を作成する工程を検討した。レーザー加工でシリコン製の型板を作成し、今回見直した新工程(土台の粘土に型板を置き、型板そのものを麺棒で粘土板に押し込み、模様を浮き立たせ、その後離型する)により、作製テストを行った。その評価は、離型時に生地が持ち上がらないが、引っかかりがあり模様が欠けやすいことが指摘された。旧工程で課題であった余分な粘土の除去に伴う作業性の不良は、新工程で作成することで改善された。一方で、アクリルとシリコンの型板の比較では、アクリル製型板が使いやすいとの評価であった。工程としては、旧工程より新工程のほうが、作業の効率が良くなり、成形上の不良品が少なくなったと評価された。

レーザー加工で作成した型板を用いて陶磁器の素地本体へ装飾模様を作成することは可能であることがわかった。手法は新工程で、型板の材質はシリコンよりもアクリル板が適当である。レーザー加工で作製した型板を用いた装飾模様の作製手法は、平板状の形状に限られるが、事業者からは今回試作したコースター以外にも大皿など付加価値の高い作品での活用に有効性が期待できるとの評価であった。こうした評価を踏まえ、陶磁器業界への技術紹介を取り組む。

#### 1. はじめに

本研究では、デジタル技術を取り入れた伝統産業に適したデザイン開発手法の構築及び業界普及に取り組み、 伝統産業における新商品開発の強化や新規受注に対応できる量産性向上など課題の解決に取組んでいる。

レーザー加工及び3Dプリントで作成した型板を用いて、陶磁器の素地本体へ装飾模様を施す工程を検討<sup>1)2)</sup>した。その結果、レーザー加工したアクリル製の型板が離型や仕上がり、作業性の点で総合的に高い評価である事がわかった。

一方、レーザー加工で作成したシリコン製型板は、離型については非常に良好であった。しかし、その柔らかさのため、粘土を押し込んだ後、型についた余分な粘土の除去の際に引っかかりがあり作業性が不良であった。

シリコン製型板の作業性向上などを検討するために製作工程を見直し、作製テストを実施した。また、アクリルの型板との比較を行ったので報告する。

#### 2. 作製テスト

#### 2.1. 型板と使用粘土

作製テストは市内陶磁器事業者の高地佐代子氏3)に依

頼し、初期のテスト<sup>4)</sup> で使用したコースターのデザインで実施した。型板は、厚み3ミリのシリコンを材料とし、レーザー加工(トロテック社 CO<sub>2</sub>レーザー加工機 Speedy300) で作成した。離型時に型板を持ち上げる動作を補助するためハンドルを付加した。再設計した型を図1に示す。高地氏が通常使用している材料を用いることとし、粘土が「並信楽」(日本陶料)、化粧土が「並信楽」と赤合わせ土の混合土に黄色や茶色の顔料2~6%程度

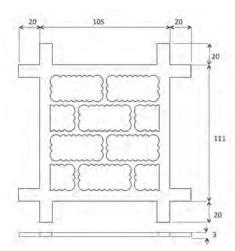


図1 ビスケットをモチーフにしたコースターの型板の図面

混ぜたものである。今回は片栗粉を離型剤として用いている。

#### 2.2 作製工程

これまでの製作工程は、土台の粘土板に型板を置き、 上から粘土を押し込んで接着させ模様を作成する手法 (旧工程)であった。今回、その工程を見直し、土台の 粘土板に型板を置き、型板そのものを麺棒で土台の粘土 に押し込み、模様を浮き立たせ、その後離型する手順 (新工程)をとった。旧工程と新工程を図2に示す。事 業者に依頼しシリコンの型板を用いた新工程による作製 テストを行った(図3)。また、成形、素焼、本焼の様 子を図4に示す。

#### 2.3 結果

シリコン型による新工程での作製テストを行った際の 仕上がりや作業性の評価について高地氏にヒアリングを 行った。長所は、型が押し込みやすく、しっかりと模様 の高さが出る点と、離型時に素地が持ち上がらないとい う点が指摘された。旧工程で課題であった余分な粘土の 除去に伴う作業性の不良は、新工程で作成することで改 善された。短所は、型板を力任せに押すと模様がゆがむ 点、離型時に模様の一部が引っかかり、模様が欠けやす いという点であった。

#### 3. まとめ

レーザー加工によりシリコン製の型板を作成し、新工程で作製テストを行った。その評価は、離型時に生地が持ち上がらないが、引っかかりがあり模様が欠けやすいことが指摘された。旧工程で課題であった余分な粘土の除去に伴う作業性の不良は、新工程で作成することで改

善された。

一方で、アクリルの型板を、シリコンと同様に図1の図面に沿って作成し、新工程による作製テストを実施し、両者の比較について事業者にヒアリングした(表1)。その結果、それぞれ一長一短であるが総合的にはアクリル製型板が使いやすいとの評価であった。また、工程についてはアクリルとシリコンのいずれの型板を使用した場合も、旧工程より新工程のほうが、作業の効率が良くなり、成形上の不良品が少なくなったとのことであった。

これまでの作製テストから、レーザー加工で装飾模様を打ち抜いた型板を用いて陶磁器の素地本体へ装飾模様を作成することは可能であることがわかった。手法は新工程(図2)で、型板の材質はシリコンよりもアクリル板が適当である

平板状の形状に限られるが、事業者からは今回試作したコースター(図5)以外にも大皿など付加価値の高い作品での活用に有効性が期待できるとの評価であった。こうした評価を踏まえ、陶磁器業界への技術紹介を取り組む。

#### 参考文献

- 1) 比嘉明子 他 京都市産業技術研究所研究報告, No.11, p.53, (2021)
- 4) 比嘉明子 他 京都市産業技術研究所研究報告, No.10, p.53, (2020)

#### 注釈

- 2) 本事業は、陶磁器チーム岡崎友紀次席研究員の協力とアドバイスのもとで実施した。
- 3) 京もの担い手プラットフォームメンバー

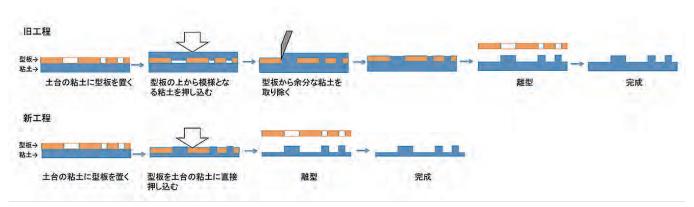


図2 旧工程(上)と新工程(下)

#### 京都市産業技術研究所



図3 シリコン製型板を使用した新工程での作製テスト



図4 左:図3の成形後の生地 中央:素焼(左右とは別のピース) 右:本焼(左の生地を焼成したもの)

表1 作製テストでの型板別の評価

型板	長所	短所
アクリル製	模様が歪みなくエッ ジが効いている	固いので,押し込み にくく,模様の高さが 出しにくい
777ル衣	離型時に模様が 引っ掛からない	離型時に粘土が持 ち上がる
シリコン製	型が押し込みやす いので,しっかり模 様の高さが出せる	型板を力任せに押し 込むと模様が歪む
クカン表	離型時に土が持ち 上がらない	離型時に模様の一 部が引っ掛かり、模 様が欠けやすい



図5 型板活用によるコースターの作製例

### 金彩友禅におけるデジタル技術を活用した着物・帯のデザイン開発

デザインチーム 松原 剛

#### 要 旨

本件は、金彩友禅の着物と帯の意匠を作成するプロセスのうち、図案工程において現代のデジタル技術を活用したデザイン開発事例である。デザイン開発のコンセプトは、人の手で描かれる曲線の美しさとは異なる、コンピュータグラフィックス(以下、CG)だからこそ描ける線を追求することである。これにより滑らかで美しい超極細の曲線で構成された金彩友禅の着物と帯の意匠を作成し完成させた。振袖用の図案としては、6種類のデザイン開発を行い配色や構図を変えることで16種類の振袖・訪問着を制作した。その他にも訪問着用6種類、帯用12種類の図案をデザイン開発し、配色違いも合わせて計65点の図案を商品化につなげた。これらを展示発表した際のアンケートの集計結果では、91%の方がCG制作した今回の意匠図案に対して、新たな価値を感じるとの回答があり、好評価を得ることができた。

#### 1. 緒言

金彩友禅<sup>注1)</sup>は、古より印金<sup>注2)</sup>と呼ばれた技法をルーツに持ち、型紙を用いて接着剤を生地に置き、その上に金銀箔を施す技法で表現したものである。印金は中世から江戸時代にかけて制作された能装束や小袖に多く残されており、優美な美しさを現代に伝えている。

一方、京都市産業技術研究所では、令和元年度から令和3年度まで「デジタル技術応用による伝統産業に適したデザイン開発手法の研究開発と普及事業」に取り組んできた。その目的は、伝統産業の作業工程へデジタル技術を導入することで、生産性の向上や新商品開発につなげ、新たな価値を創出することにある。

本件は、金彩友禅の事業者である光映工芸株式会社<sup>注3)</sup>より、デジタル技術を活用した意匠図案で、着物と帯の金彩友禅を制作したいという依頼に端を発する。図案作成工程において、人の手で描かれる感性的な曲線の美しさとは異なる、CGだからこそ描ける数値的に計算された滑らかで美しい曲線の表現方法を検討し、それらの線で構成した金彩友禅の着物と帯の意匠作成を目指した。

#### 2. コンピュータグラフィクス (CG) の活用

本件のデザイン開発に使用したコンピュータは、市販のiMacを用いて、ソフトには、描画ツールとして印刷業界やあらゆる分野で使用されているAdobe Illustratorを活用した。(表1)

一般的にCGが得意とする機能には、同形のコピーや拡大縮小を規則正しく実行することや、原画のトレースなどがある。人が描いた原画や下絵などをトレースしてデジタル化することで、コピー等が可能となり製品のロ

#### 表1 使用したコンピュータのスペック

【ハードウェア】 iMac (Retina 5K, 27-inch, Late 2015)

プロセッサ:4GHzクアッドコア Intel Core i7

メモリ: 32GB 1867MHz DDR3

起動ディスク: Macintosh HD

グラフィックス: AMD Radeon R9 M395X 4GB 【ソフトウェア】 Adobe Illustrator CS5~2021

ゴマークやグラフィックの制作に活用されている。

本件のデザイン開発では、Adobe Illustratorのブレンド機能を主に活用した。ブレンド機能は、2つのオブジェクト $^{24}$ 間に形状を作成して、均等に分布させる特徴がある。この機能によって、本件のコンセプトである超極細線で構成された線の束を創り、意匠デザインの基本とした。

#### 3. デザイン開発の課題

本件技術の重要な要素は、線のみでビジュアル表現することである。そのためコンセプトを「限りなく繊細優美な流線を追求し、超極細線による新たな金彩友禅の世界を創る」として、次のような課題に取り組んだ。

- ・型紙で表現できる線幅に限界値があること。
- ・線を束ごと曲げた箇所が渋滞してベタ面となり、優美 な線の印象が失われてしまうこと。(図 2 - ①)
- ・流線を全体に構成するため、着物としての平面美と立 体美を両立させること。

線幅については、実際に超極細線の型紙でテストプリントを繰り返して0.18 mmの限界値を導き出し、これに0.26 mm、0.35 mm、0.7 mm、1.05 mm、1.4 mmの流

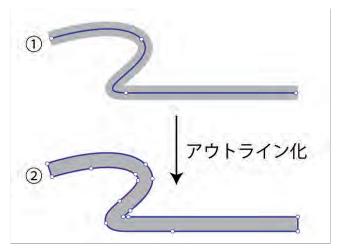


図1 ①の灰色面が線で表現した塗り部分の輪郭で、 ②がその輪郭部分を平面図形に変換した状態

線を組み合わせて線の束を構成した。線は、最終的に全てアウトライン化(図1)している。アウトライン化することで線幅に抑揚をつけ、隣接線との接触を避ける加工を施し、渋滞した箇所や重なった線を削除して、滑らかな流線の美しさを保つように再構成した。(図2)

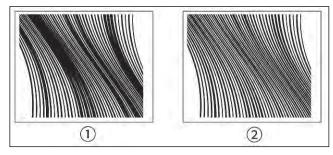


図2 ①加工前、②加工後

図3のように全体に線が流れる総柄の着物は、後ろから見たときは左袖後Aから左後身頃Bに柄がつながり、前から見たときは胸柄Aから左袖前Bに柄がつながる構成になる。これは、左袖後Aと胸柄Aが同一の柄となり、左後身頃Bと左袖前Bも同一の柄になることになる。そのため、着物の後側から前側に流れる線の構成にするには、肩山をまたぐ線がAからBにつながらなければならない。総柄の着物全体に流れる線の構成は、肩山でつながる線の位置関係が特に重要になる。(右側も同様になる)

これらの課題を踏まえてCGで意匠図案の作成し、極 細線の幅を表現できる型紙(シルクスクリーン型)を用 いて、本件の事例となる金彩友禅が完成した。

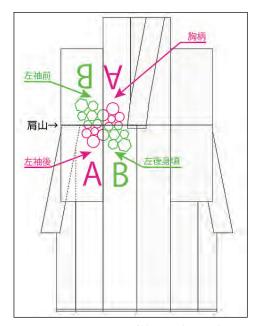


図3 肩山をまたぐ線のAB柄の関係

#### 4. デザイン開発した図案

今回の開発コンセプトのメインビジュアルとして開発した図案を図4に示す。これは、揺らぐオーロラ(極光)がシンフォニーを奏でながら、夜空の向こうから宇宙に続いているイメージを抽象的に金彩友禅で表現した。



図4 振袖:極光響(きょっこうひびき)

振袖用の図案としては、6種類のデザイン開発を行い、図案の組み合わせを変更することでデザインに奥行とバリエーションとを持たせることに成功し、16種類の意匠を完成させた。この他にも訪問着用の図案6種類、

帯用の図案12種類を提案し、配色や構図を変えることで デザイン開発した振袖・訪問着(図5、図6)・帯の配色 違い等も合わせて、計65点の商品化につなげた。



図5 図案の「極光」と「束・光流」を組合せた意匠



図6 図案の「極光」と「翼」を組合せた意匠

#### 5. 展覧会でのアンケート

本件で目指したCGデザインによる新たな価値の創出 について、下記の展覧会でアンケート調査を行なった。

展覧会名:金彩友禅和田光正の世界 光と夢を追いつづけるもの創り展

開 催 期 間:令和4年3月30日~4月3日 場 所:京都文化博物館5階全室(図7)

回 答 者:901名(総入場者数1,046名)

質問: CGだからこそ描ける曲線に新たな価値を感じるか。

回答・大いに感じる (70%)

- ・少し感じる (21%)
- ・わからない (7%)
- ・感じない (2%)
- ・全く感じない(0%)

アンケートの結果は、91%の方からCGだからこそ描ける曲線(デザイン)に新たな価値を感じると回答があり、感想欄にも「これまでに見たことのないデザインで感動した」「手仕事とコンピュータの融合に違和感がなく、この技術が和装から他のアイテムに広がる方向が感じられ感動した」等の好評価を多数得ることが出来た。



図7 京都文化博物館会場

#### 6. 結言

今回は、金彩友禅を対象にしたデザイン開発に取り組んだ。今後は、他の染織分野や工芸に対しても、デジタル技術を活用するからこそできる美しい表現や、魅力的な表現について研究を深め、新たな価値の創造を広く提案して行きたい。

#### 注釈

- 注1)昭和55年頃から台頭した技術で、化学糊を用いて作品の柄全体を金銀箔や色箔で仕上げたもの。
- 注2)型紙を使って生地に糊などの接着剤を置き、その上に金箔を貼る伝統技法。
- 注3) 昭和37年創業、金彩友禅技法を駆使して着物和装 全般に事業展開している。
- 注4) コンピュータ上で操作や処理の対象となる何らか の実体(本件では線)のこと。

## 調査

### アンケート調査による伝統産業分野の デジタル技術への課題とニーズ把握 デジタル技術応用による伝統産業に適したデザイン開発手法の 研究開発と普及事業 第4報(その3)

デザインチーム 比嘉 明子、松原 剛、竹浪 祐介、松田なつみ、沖田実嘉子

#### 要 旨

京都の伝統産業分野を対象に、新商品開発の効率化、新技術の導入につなげるためのデジタル技術を活用したデザイン開発手法や製造工程の検討を行った。その成果をもとに、ICT技術による販路開拓手法を紹介するセミナーを開催し、さらに伝統産業へのデジタル技術導入支援を目的とした技術講習会を開催した。これらのセミナー・講習会への参加者に対してデジタル技術へのニーズに関するアンケート調査を実施した結果、参加者のニーズや抱えている技術課題等を把握できた。ニーズとしては、「デジタル技術活用への期待や必要性の指摘があり具体的メリットをもっと知りたい」、「デザインや製品企画の考え方のメソッドが知りたい」などが挙げられた。また、課題として、ソフト導入において「習熟に時間がかかる」、SNS・WEB活用では「画像撮影や画像加工が難しい」などが指摘された。

アンケートへ調査の結果、デジタルやSNS・WEBの導入へさらなる技術支援が求められていることがわかった。

#### 1. はじめに

京都市産業技術研究所(以下、京都市産技研)では、デジタル技術を取り入れた伝統産業に適したデザイン開発手法の構築及び業界普及に取り組み、伝統産業における新商品開発の強化や新規受注に対応できる量産力向上など課題の解決に取組んできた<sup>1)~7)</sup>。

研究で開発したデジタル技術応用事例等の紹介と業界への普及を目指したセミナーや技術講習会を開催し、参加者へデジタル技術へのニーズや課題に関するアンケート調査を実施した。本稿では、その結果について報告する。

#### 2. 技術セミナー、講習会

#### 2.1 実施内容

開発したデジタル技術応用事例やICT技術による販路 開拓手法検討の成果及びその事例紹介と、伝統産業への デジタル技術導入支援を目的とし、4件のセミナーと技 術講習会を開催した(表1)。

#### 2.2 参加者

京都市産技研が事務局運営する京都ものづくり協力会の会員のほか、京都市の協力を得て伝統産業関係団体へ参加を呼びかけた。また、広く一般からの参加も可能になるようウェブサイトからの申し込みにも対応した。

参加者の業種を図1に示す。4件のセミナー全体で参加者は102名であり、このうち染織業26.4%、陶磁器18.6%、金属工芸9%、京漆器5.8%、京表具5%、金箔加工5%の業種の方々が参加された。染織業、陶磁器を合わせると45%となった。

染織業、陶磁器の参加者の半数以上がSNS活用セミナーに参加しており、SNS・WEB活用への関心の高さがうかがえた。

#### 3. 参加者アンケート調査

#### 3.1 実施方法

セミナー4件の参加者に対しセミナー当日にアンケート用紙を配布して記入を依頼するとともに、後日にウェブ入力による回答を依頼した。

アンケート回答者は、「伝統産業×デジタルFab」セミナー(以降、デジタルFabセミナー)は25名、伝統産業デジタル3D技術講習会」(以降、3D技術講習会)は14名、「伝統工芸 職人・作家のためのSNS・WEB活用セミナー(以降、SNS活用セミナー)は27名、デジタル2D技術活用講習会(以降、2D技術講習会)は12名から回答を得た。

#### 3.2 アンケート項目

アンケート項目を表2に示す。

表 1 デジタル技術応用研究の成果の紹介と技術普及を目的に開催したセミナー・技術講習会

実施日	目的	セミナー名	内容	参加者	主催·共催
2月9日	開発事例紹介/ 技術普及	伝統産業×デジタルFab (ファブリケーション)	・KYOTO Design Labの取組の紹介 ・産技研デザインチームのデジタル技 術応用研究について	32名 (ウェブ18名,来所14名)	主催:京都市産技研 共催:京都工芸研究会, 京都陶磁器研究会 京都ものづくり協力会
2月25日	開発事例紹介/ 技術普及	伝統工芸 職人・作家の ためのSNS・WEB 活用セミナー	・伝統産業におけるSNS・WEB活用 ・スマホで手軽にできる!SNS写真撮 影講座	44名 (ウェブ30名,来所14名)	主催:京都市産技研 共催:京都ものづくり協 力会
3月23日, 24日	技術普及	デジタル2D技術活用 講習会	・ソフトウェアの概説,基本操作の講習・名刺を題材にデータ作成講習・レーザー加工への活用事例の紹介	12名 (全て来所)	主催:京都市産技研 共催:京都ものづくり協 力会
3月28日	開発事例紹介/ 技術普及	伝統産業デジタル3D 技術活用講習会	<ul><li>・「デジタルクリンナップ」事例解説</li><li>・産技研保有機器と実演(3Dスキャナー/3D-CAD/3Dプリンター)</li><li>・産技研への依頼方法について</li></ul>	14名 (ウェブ8名,来所6名)	主催:京都市産技研 共催:京都ものづくり協 力会

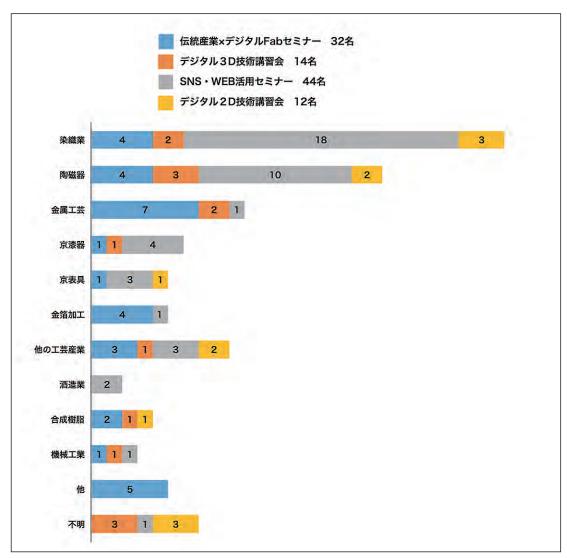


図1 セミナー参加者の業種

表2 アンケート項目

Q1	今回のセミナーを知ったきっかけ
Q2	今回のセミナーについて,総合的にどれくらい満足しましたか?
Q3	セミナーの内容はわかりやすかったですか?
Q4	セミナーの内容はあなたの業務に役立ちそうですか?
Q5	今回のセミナーで有益だった情報は何ですか? (複数回答可)
Q6	現在、技術的課題やビジネス上でお悩みの点や、困りごとがあればお書きください(自由記述)
Q7	セミナーで他に取り上げてほしいテーマがあればお書きください(自由記述)
Q8	その他, 今回のセミナーのご感想などがあればご自由に お書きください(自由記述)

Q1は、セミナー参加募集の情報提供の手法についてその到達度を図るために設定した。またQ2、Q3、Q4はセミナー内容への満足度を、Q5、Q6、Q7は、デジタル技術やICT技術を中心とした技術課題やニーズ、セミナーなどへの要望を把握する目的で設定した。

#### 4. 項目別分析

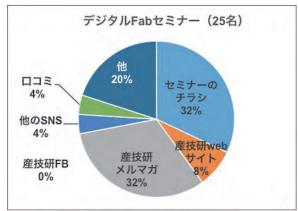
#### 4.1 セミナーを知ったきっかけ(図2)

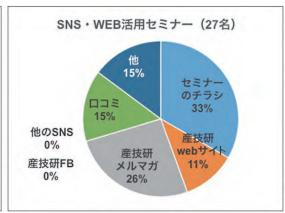
セミナー告知はチラシ、産技研 Facebook (FB)、ウェブサイト、メルマガなどを通じて行った。案内チラシは京都ものづくり協力会関係の会員に直接郵送したため、会員にとっては開催を知るきっかけとなったと考えられる。3D技術講習会のみチラシ郵送は行わなかったため、チラシをきっかけとする回答は少なかった。

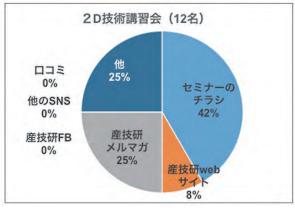
一方で産技研メルマガはいずれのセミナーでも25~50%の回答があり、開催告知において到達力があることがうかがえた。フェイスブックとする回答はなかった。

回答者が所属する研究会 $^{8)}$ (図3)を見ると、研究会会員以外(所属なし)の参加がすべてのセミナーで一定程度あり、3D技術講習会とデジタル $^{Fab}$ セミナーでは特に多かった。

今回は京都市の伝統産業関係部署など外部機関に依頼 し、関心を持ちそうな団体等への参加呼び掛けを行っ た。セミナー情報を知ったのが口コミで「京都市からの 案内」との回答があったことから、こうした取組が新規 の利用者獲得のきっかけになったことがわかる。







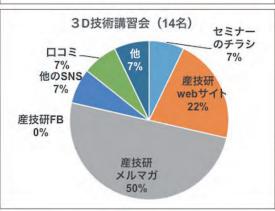


図2 Q1 セミナーを知ったきっかけ

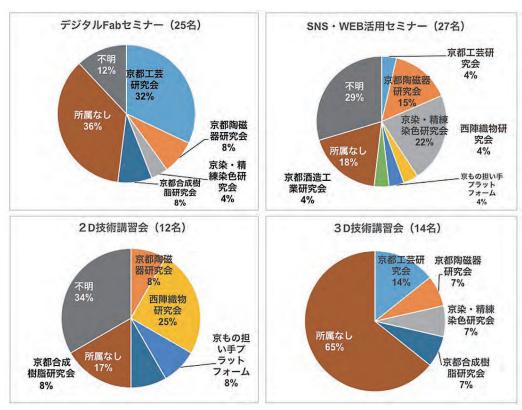


図3 アンケート回答者の所属研究会

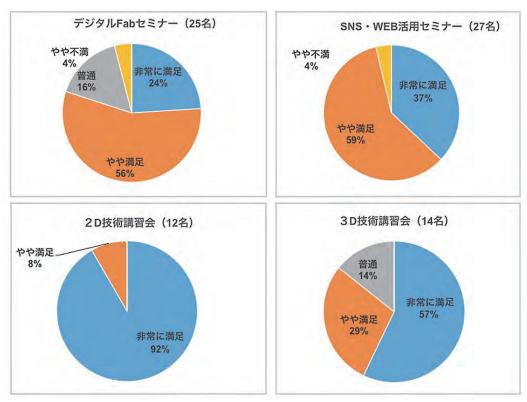


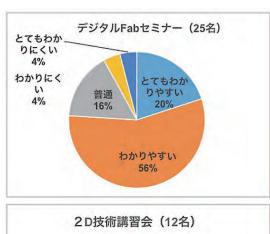
図4 Q2 今回のセミナーについて、総合的にどれくらい満足しましたか?

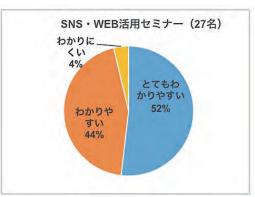
#### 4.2 総合的な満足度(図4)

全てのセミナーでその満足度は、「非常に満足」「やや

満足」を併せると $80\sim100\%$ となった。概ね、満足と評価された。

#### 京都市産業技術研究所







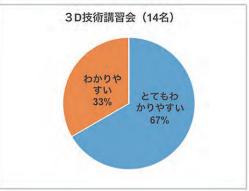
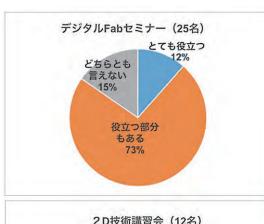
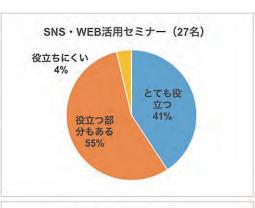
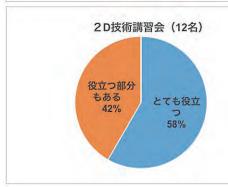


図5 Q3 セミナーの内容はわかりやすかったですか?







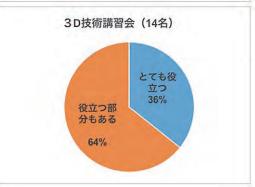
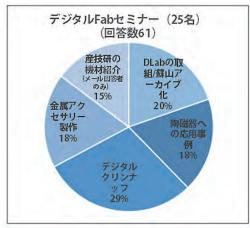


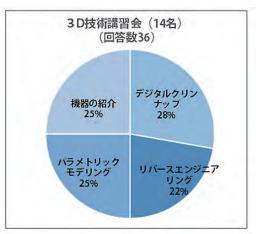
図6 Q4 セミナーの内容はあなたの業務に役立ちそうですか?

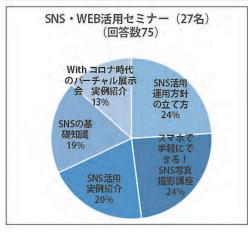
#### 4.3 内容のわかりやすさ(図5)

全てのセミナーで「非常にわかりやすい」「わかりや

すい」を併せて76~100%となった(図5)。 デジタルFabセミナーで「非常にわかりにくい」と評







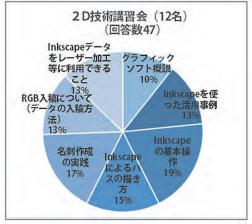


図7 Q5 今回のセミナーで有益だった情報は何ですか?(複数回答可)

価があったため、その参加者に電話ヒアリングした。来所での参加だったが、音声が聞きづらい、動画が見づらいという点のほか、オンライン先と会場との音声の受け渡しで間(ま)があるとトラブルが起こったのかと不安を感じ、内容に集中できない場面があった、と指摘いただいた。リアルとWEBのハイブリット形式の場合、リアルとWEBとの切り替え等に滞りがないスムーズな進行が、参加者の理解度をあげることにつながる。必要な機材整備とノウハウを蓄積するとともにWEBセミナーを実施するスキルアップが求められる。

#### 4.4 業務に役立ちそうか(図6)

「とても役に立つ」「役立つ部分もある」をあわせて、85~100%であった。デジタルFabセミナーで「とても役に立つ」が12%とやや少なめであった。事例紹介が多岐にわたるため、関心や評価が分かれたと考えられる。

#### 4.5 有益だった情報(複数回答可)(図7)

いずれのセミナーも各項目にまんべんなく関心が集

まった。デジタル Fab セミナーでは「デジタルクリンナップ」に注目が集まった。

#### 5. 自由記述に見る課題とニーズ

「技術的課題やビジネス上で悩み事」、「他に取り上げてほしいテーマ」「セミナーへの意見・感想」等を自由記述により回答いただいた。これをもとに参加者が抱えている技術課題やニーズについて整理した(表3)。

デジタル技術について「量産について手仕事では時間とコストがかかるのでデジタル技術で解決できないか」(金属工芸)、「CADを覚えて試作へのハードルを低くしたい」(金属工芸)、「デジタル技術を仕事に取り入れるヒントが欲しい」(他の工芸)など活用への期待や必要性の指摘がある一方で、「3Dデータの作成に時間がかかりすぎる」(金属工芸)、「デジタル技術についていけない」(他の工芸)など導入の難しさがあげられた。

SNS・WEB活用では、「撮影が難しくて苦労」(他の工芸)「(投稿継続のための)ネタ探し」(業種不明)があげられた。ニーズとして「写真のおしゃれに見える撮り方

#### 京都市産業技術研究所

表3 参加者の主な技術課題やニーズ等(回答数85)

技術課題やニーズ	参加セミナー	業種
3Dデータの作成に時間がかかりすぎる	デジタルFabセミナー	金属工芸
製作にかかる時間と販売価格の兼ね合い	デジタルFabセミナー	他の工芸
デジタル技術についていけない	デジタルFabセミナー	他の工芸
量産について手仕事では時間とコストがかかるのでデジタル技術で解決できないか	デジタルFabセミナー	他の工芸
ハイテクとローテクとの融合(ソフトとハード)	デジタルFabセミナー	他の工芸
技術者の後継とコスト、流通の問題	デジタルFabセミナー	他の工芸
デジタル技術を導入し場合の具体的な成果(数量的に売上や利益等)	デジタルFabセミナー	他の工芸
デジタル技術を仕事に取り入れるヒントが欲しい。	デジタルFabセミナー	他の工芸
関西のファブ施設の紹介	デジタルFabセミナー	陶磁器
3DCADの操作セミナー(ライノセラス, フュージョン360)があれば参加したい	デジタルFabセミナー	金属工芸
CADを覚えて試作へのハードルを低くしたい	3D技術講習会	他の工芸
パソコン初心者でも、ORT研修でCADやデジタルクリンナップを学びたい	3D技術講習会	陶磁器
撮影が難しくて苦労している	SNS活用セミナー	金属工芸
プロダクトデザインの考え方や進め方、メソッドを知りたい	SNS活用セミナー	金属工芸
自社製品を他の領域に転用するアイデア	SNS活用セミナー	染織業
SNSの登録方法	SNS活用セミナー	陶磁器
SNSの継続のためのネタ探し	SNS活用セミナー	不明
資金・時間など制限がある中でのやるべきことの取捨選択	SNS活用セミナー	染織業
ベクトルデータの取扱	2D技術講習会	染織業
レーザー加工機へのデータ作り等	2D技術講習会	他の工芸

意見、コメントなど	参加セミナー	業種
オンラインのつなぎ、音・画面調整などスムーズな流れが望ましい	デジタルFabセミナー	陶磁器
Kyoto Design Labの活動、応用事例紹介で最先端の現場に触れることができた。	デジタルFabセミナー	他の工芸
産技研の事例紹介も具体的でとても分かりやすく、設備紹介も臨場感があった。	デジタルFabセミナー	他の工芸
少人数で機材もゆっくり見学でき、質問もできて、とても有意義だった	3D技術講習会	金属工芸
オンラインでも開催して頂けるのは有難い	SNS活用セミナー	金属工芸
レジメがDL出来ればうれしい	SNS活用セミナー	金属工芸
全体的にわかりやすく良かった。もっと踏み込んだ内容も。	SNS活用セミナー	他の工芸
デジタルツールの講習は大変有難い	2D技術講習会	陶磁器
初心者向けの講習会があると参加しやすい	2D技術講習会	陶磁器

などをもっと詳しく」(染織業)、「ベクトルデータの扱い」(染織業)、「レーザー加工機のデータづくり」(他の工芸)など具体的な技術講習への希望がある他、「プロダクトデザインの考え方や進め方、メソッド」(金属工芸)、「自社製品を他に転用するアイデア」(染織業)など、企画やデザインの考え方を知りたいというニーズも見られた。

セミナーへのコメントとしては「オンラインでの視聴が可能だったことはありがたかった」(金属工芸)、「オンラインのつなぎ、音・画面調整などスムーズな流れが望ましい」(陶磁器)など、WEB形式での発信が定着して

来ている中、発信方法の周到な準備が必要であることが わかった。また「少人数で機材もゆっくり見せていただ き、質問もできて、とても有意義」(金属工芸)とされ、 内容によっては大人数でなくニーズに合わせた定員数で セミナー企画をすることで満足度もあがることがうかが えた。

「全体的にわかりやすく良かった。もっと踏み込んだ 内容も」(他の工芸)との声もあり、初心者向けからス テップアップし継続的な開催が望まれていることもうか がえた。

#### 6. 考察とまとめ

4件のセミナー・講習会の参加者アンケートを通じ、 参加者のニーズや抱えている技術課題等を把握できた。

- (1) 染織業、陶磁器の参加者が全体の102名のうちの 45%であった。また両者ともその参加者の半数以上 がSNS・WEB活用セミナーに参加しており、デジ タル技術やSNS・WEB活用への関心が高い。
- (2) セミナー内容においては、わかりやすく概ね高い 満足度を得たと評価された。
- (3) デジタル技術活用への期待や必要性の指摘がある も具体的メリットをもっと知りたいという声があっ た。
- (4) デザインや製品企画の考え方やメソッドについて 知りたいとの声があった。
- (5) 習熟に時間がかかるソフトの導入で課題がある。
- (6) SNS・WEB活用では画像撮影や画像加工に技術 課題がある。
- (7) WEB形式が定着しており、発信技術にスキルアップが必要。

アンケートへの回答においては、参加者のデジタル技術への関心は高く、またそのメリットへの期待や必要性が指摘され、デジタルやSNS・WEBの導入へさらなる技術支援が求められていることがわかった。

#### 参考文献

これまでに以下の報告を行った。

- 1) 比嘉明子 他 京都市産業技術研究所研究報告, No.9, p.20, (2019)
- 2) 比嘉明子 他 京都市産業技術研究所研究報告, No.10, p.53, (2020)
- 3) 竹浪祐介 京都市産業技術研究所研究報告, No.10, p.59, (2020)
- 4) 比嘉明子 他 京都市産業技術研究所研究報告, No.11, p.53, (2021)
- 5) 竹浪祐介 京都市産業技術研究所研究報告, No.11, p.57, (2021)
- 6) 比嘉明子 他 京都市産業技術研究所研究報告, No.12, p.35, (2022)
- 7) 沖田実嘉子 京都市産業技術研究所研究報告, No.12, p.49. (2022)

#### 注釈

8) 京都市産技研が事務局運営をしている研究団体。伝 統分野と先進分野の10研究会がある。

http://monozukuri.kyoto.jp

### 伝統産業におけるSNS・WEBを活用した商品PR手法の検討 デジタル技術応用による伝統産業に適したデザイン開発手法の 研究開発と普及事業 第4報(その2)

知恵産業融合センター 沖田実嘉子

#### 要旨

伝統産業分野における SNS を活用した効果的な PR 手法及び WEB サイトを活用したバーチャル展示会の開催手法を検討した。

その結果、SNSを活用したPRでは①伝統産業分野のSNSアカウントで好まれる投稿内容、②トーン&マナーに基づく世界観の構築、③継続可能な発信方法、について有効性を確認した。また、WEBサイトとMatterportを組み合わせたバーチャル展示会は伝統産業分野でもニーズがあり技術支援があれば導入可能ということが示唆された。以上のことから、「SNSは日常的に情報発信・コミュニケーションを図る場」「バーチャル展示会はWEBサイトを活用することで情報をストックして深く知ってもらう場」として使い分けることで、効果的なPRができると考えられる。

#### 1. はじめに

2000年代末にスマートフォンが登場して以降、その急速な普及に伴いモバイル端末によるインターネット利用が拡大した<sup>1)</sup>。その結果2020年にはインターネット利用率(個人)は83.4%、SNSの利用状況(個人)は73.8%<sup>1)</sup>となり、生活に欠かせないものとなっている。その利用の範囲はショッピング、動画送受信、各種決済等、生活・エンターテインメント関係の利用が中心<sup>1)</sup>となっており、消費行動に結びつきが強いことから有効な商品PRの場となっている。

加えて、新型コロナウイルス感染症拡大に伴い対面型の販売・催事の開催が難しくなる中、インターネットショッピングの利用率の増加<sup>1)</sup>が報告されており、SNSやWEBなどオンライン技術を活用した広報・PRへの注目がさらに高まっている。

こういった状況にあってデジタル技術の活用に苦手意識を持つ事業者が多い伝統産業分野においても販売やPRの機会損失を防ぐために、SNSやWEBの積極的な活用が求められている。しかし、飲食・ファッション業界等にむけたSNSやWEB活用を解説する書籍やセミナーは多数存在しているものの、伝統産業に特化したものが少ないため、伝統産業の事業者が自社の取り組みに応用し難い現状もある。

そこで本研究では、伝統産業分野におけるSNSやWEBの運用方法や事例を調査し、さらにWEBサイトを活用したバーチャル展示会の活用・導入可能性についても検討した。

#### 2. SNS・WEB活用の実態調査に見る課題

伝統産業分野におけるSNS・WEB活用の実態とニーズ把握のため、令和 2 年 9 月に京都ものづくり協力会の伝統産業分野の研究会 $^{\pm 1}$  会員、及び京もの担い手プラットフォームのメンバー $^{\pm 2}$  に対し、SNS・WEB活用度合いのアンケート調査を行った(表 1)。

SNSをビジネスで利用している人は39%であったが、その内50%はフォロワーが250人以下で投稿頻度も月4回程度と十分活用できていない状況だった(図1)。SNSをビジネス利用しない人のうち44%は「利用したいが使い方がわからない」「今後利用してみたい」と回答しており活用の必要性を感じていることがうかがえる。

WEBをビジネスで利用している人は63%であり(図2)、主に自社のホームページ、オンラインショップとして利用していた。

またSNS活用の度合いに応じて回答者を抽出し、ヒアリング調査を実施した(京都工芸研究会会員・京もの担い手プラットフォームメンバー9名)。SNSを十分に活用できていない事業者(フォロワー250人以下)は「何を発信すればよいかわからない」「ネタ切れで投稿が続かない」「ブランドイメージ・作風など一貫した世界観で投稿することが難しい」「一人で製造〜販売まで行っており、繁忙期はSNS投稿まで手が回らない」などの声があった。SNSを活用する上でその主な課題は①発信内容(伝統産業分野のSNSアカウントで好まれる投稿内容)、②世界観<sup>2)</sup>の構築(SNSを通じて伝えたい自社のイメージ等)、③継続可能な発信方法、の3つであった。

表1 SNS・WEB活用度合いのアンケート調査 回答数と回答者の属性

所 属		回答数
京都ものづくり協力会	京染・精練染色研究会	34
	京都工芸研究会	28
	京都陶磁器研究会	22
	西陣織物研究会	15
京もの担い手プラットフォ ム		21

回答数合計	120

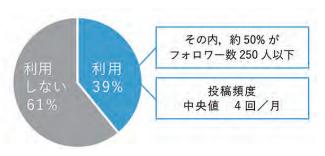


図1 SNSのビジネス利用



図2 WEBのビジネス利用

一方でSNSの活用が進んでいる事業者(フォロワー5000人以上)は、運用方針やターゲットが明確に設定し、運用担当者が迷わずに定期的に行動できる仕組み作りができており、集客に成功していることがわかった。

#### 3. SNSを活用した効果的なPR手法の検討

#### 3.1 実験方法

2. の調査結果から導き出された①発信内容、②世界 観<sup>2)</sup>の構築、③継続可能な発信方法、の3課題について、 実際のSNSアカウント運用を通じた実験を行い、伝統 産業分野における効果的なPR手法を検討した。

#### 3.2 実験結果と考察

#### 3.2.1 発信内容の検討

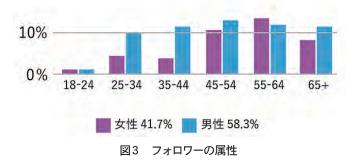
京都市産技研の技術相談を通じてSNSアカウントの

表2 実験に使用したSNSアカウント①

使用したSNS	Instagram
アカウント名	京都洛凰 (@ kyotorakuo)
アカウント開設	令和2年2月
フォロワ 数	946 (令和 4 年 2 月時点)
取扱商品· 業務内容	座敷机、飾り棚、など、「唐木家具」を 製造・販売 (京都工芸研究会会員)

表3 京都洛凰Instagramの運用方針

運用目的	唐木家具の認知拡大、問い合わせの増加
タ ゲット ユ ザ	40代以上、経済的に余裕があり工芸やア トに興味のある人
目標/KPI	「リ チ」・「いいね」、「コメント」の3つ を増やす
投稿内容	高額商品のため、カメラマンが撮影した高 品質な画像を使い、デザインに込めた想 い、素材や技巧を凝らしたポイントを投稿 する。



運用支援を行った事例にて、課題である発信内容として「伝統産業分野のSNSアカウントで好まれる投稿内容」を検討する実験を行った。実験に使用したSNSアカウント①を表2に示す。

京都洛凰では様々なアーティストと唐木家具をコラボした展示会を開催している。その際アーティストから Instagram経由で問い合わせや個展の開催に繋げる活動事例を知り、「自社でも Instagram アカウントを開設し問い合わせを増やしたい」という要望で技術相談に来られ、運用支援をすることになった。そこで表3に示す運用方針をもとにアカウントの運用を開始した。

令和 2 年 2 月より 2 年間運用した結果について述べる。Instagram の利用者は $20\sim30$ 代がボリュームゾーンというデータ  $^{3)}$  がある中で、京都洛凰のアカウントのフォロワーの属性は45歳以上となっており、ターゲット

#### 【1位】2020年9月



リ チ:1110 いいね:451

### 【2位】2020年8月



リ チ:1141 いいね:427

【3位】2020年6月



リ チ: 1112 いいね: 405

#### 【4位】2020年9月



リ チ:1136 いいね:329

図4 「リーチ」と「いいね」を多く獲得できた投稿

ユーザーを獲得できていることが確認できる(図3)。

「リーチ」と「いいね」を獲得できた投稿上位4点を図4に示す。上位にランクインした投稿画像の共通点は、驚きを感じさせるユニークな形状の家具で、製作した時の楽しい気持ちを織り交ぜた投稿内容だった。SNSは会社のホームページのようにかしこまった場ではなく、ユーザー同士が楽しくコミュニケーションを取る場であることから、単なる宣伝ではなく「すごい!」「楽しい!」など「共感」を発生させる投稿が有効であると考えられた。

「コメント」を一番多く獲得できた投稿を図5に示す。新型コロナウイルス感染症拡大に伴い対面での催事を中止せざる終えない状況で「昨年からのコロナ禍で展示の機会も減り見て頂けないのが残念です」と投稿した結果、通常0~5件程度のコメントのところ10件のコメントが得られた。コメントの内容は「美しいです」「デザインに魅入ってしまいました」など商品に関する感想や「実際に見てみたい」のような問い合わせにつながるものだった。



@ kyotorakuo

花梨紫檀市松開き棚です。市松の濃淡は、紫檀、花梨で 仕上げは拭き漆です。足元が外にカーブしてますが、少 し太めの紫檀材から彫刻してます。

昨年からのコロナ禍で展示の機会も減り見て頂けないのが残念です。/投稿日:2021年4月6日

#### 図5 コメントを多く獲得した投稿

本実験以外にも伝統工芸分野のSNSアカウントで気持ちを吐露したことから反響を呼ぶケースが見つかっている<sup>4)</sup>。SNS上で意見や感想を述べる際、言葉選びを誤ると反響が大きいことから炎上に繋がりやすいため注意が必要であるが、インターネットを通じてコミュニケーションする場という性質から投稿者の人柄を感じさせる「気持ち」を伝える投稿は有効な手段と考えられる。

#### 3.2.2 「世界観の構築」と「継続可能な発信方法」に関 する検討

京都市産技研で運用している「京都×能装束 文化ものづくりプロジェクト」のSNSアカウントにて、「世界観の構築」と「継続可能な発信方法」の検討に関する実験を行った。実験に使用したSNSアカウント②を表4に示す。

「京都×能装束 文化ものづくりプロジェクト」は林原美術館収蔵能装束のデザインを活用し、美術や文化を楽しむライフスタイルブランドの構築を目指した商品開発を行っている50。その一環で表5に示す運用方針を策

表4 実験に使用したSNSアカウント②

使用したSNS	Instagram 京都×能装束文化ものづくりプロジェ クト (@ momoyamamode.kyoto)		
アカウント名			
アカウント開設	令和 2 年 2 月		
フォロワ 数	857(令和4年2月時点)		
取り扱い商品	アロハシャツ、がま口、クッション、 風呂敷など		

表5 京都×能装束 文化ものづくりプロジェクト Instagramの運用方針

運用目的	商品コンセプト「桃山モ ド」に共感 してもらえる顧客の獲得		
タ ゲット ユ ザ	文化感度が高い消費者		
目標/KPI	「リ チ」と「いいね」を増やす		



図6 プロジェクトのトーン&マナー資料

定し、Instagramを活用したプロモーションを行っている。本プロジェクトでは他にFacebook、Twitterのアカウントも運用しているが、「世界観の構築」という課題に対し、ビジュアル重視で伝える性質を持つInstagramで実験を行なっている。

「世界観の構築」では、プロジェクトの商品コンセプト「桃山モード。それは凛とした可憐さ。」の構築の際、「トーン&マナー」と呼ばれる桃山モードらしさを表現するために定めた色彩や文様等デザイン表現のルール(図6)を基に、ブランドのイメージの一貫性・統一感を保つことでInstagramアカウントの世界観の再構築を行なった<sup>6)</sup>。





図7 文様クイズ投稿例



図8 ストーリーズへの投稿例

これに加えて今回は、ターゲットユーザーが楽しめる コンテンツ (クイズ形式) とプロジェクト側が売り込み たい情報 (イベント、商品紹介等) を約8:2の比率で 発信し検討を行った。催事など宣伝できるタイムリーな 情報がない期間も継続してユーザーと接点を持ちつつ、 ユーザーが楽しめるコンテンツとして、季節に合わせた 能装束の文様クイズを投稿した(図7)。クイズの投稿 もトーン&マナーに沿って作成している。

また各社の店頭や展示会場のようなライブ感のある投稿は、24時間限定で閲覧できる機能「ストーリーズ」へ 投稿する形に変更し(図8)注目を集める工夫をした。

これらの実験の結果、令和 2 年 4 ~ 7 月の「いいね」数の平均が33.8だったが、令和 2 年 12 月~令和 4 年 3 月の「いいね」数の平均値を140.0に改善することができた。

Instagramアカウントで統一感や世界観を出せない要因は、商品と一緒に映り込むイベント会場や製造現場

などの空間が影響し、配色にまとまりを出せないことが 挙げられる。今回の実験では投稿作成前にデザイン表現 をルール化したトーン&マナーを定め、タイムラインへ はルールに則ったビジュアルで投稿し、店頭や展示会場 のようなライブ感のあるものはストーリーズ投稿するな ど、投稿先を分けることで統一した世界観を維持したア カウント運用ができた。

以上のように、伝統産業分野のInstagram運用においても、配色や写真の加工フィルターなどトーン&マナーを意識した画像作りをすることで、統一感がありブランドの世界観を表現したアカウント運用が可能になると考えられた。

また、継続可能な発信方法についても検討した。ネタ切れで更新が止まってしまうことを防ぎ、ユーザーを楽しませるために考案したクイズ形式での投稿も奏功し「いいね」数の平均値を改善することができた。 クイズ形式は一例に過ぎないが、宣伝色の強いものではなく、ユーザーを楽しませるような視点で事前に投稿の型を準備しておくことで、エンゲージメントが高く、かつ継続可能な発信につながると考えられる。

#### 4. WEBサイトを活用したバーチャル展示会の検討 4.1 バーチャル展示会に着目した背景

伝統産業分野において展示会やイベントに参加し、展示や実演を行うことは重要なプロモーション活動の一つである。新型コロナウイルス感染症拡大に伴い対面型の展示会や販売イベントの開催が難しくなり、準備したものの直前に中止になることもあるため、代替え手段の検討が求められていた。

そこで本研究では、前項までに検討したSNSの有用性やSNSが基本的に備えている拡散性を活かしながら、伝統産業分野でも導入可能なバーチャル展示会の実施方法を検討した。

#### 4.2 先行事例の調査

令和3年3月以降、対面によるイベントが中止になる中、表6に示す通り様々な形式でバーチャル展示会が開催されている。

本研究では伝統産業の事業者自身で開催できる手法と するため、高価な機材や導入時に専門知識を必要としな い開催方法を探していた。そこで、スマートフォンなど

表6 バーチャル展示会先行事例

	WEBサイト型	3D (実写) 型	3D (CG) 型	
	T CAM. TP-VILABLE  TO THE THIRD STATE  AND THE THIR		京都市芸バーチャル展8)	
概要	WEBサイト上で、2Dによる 展示会。テキストと写真で構 成。	実際の展示会場を撮影し作成した3D モデル(フォトグラメトリ )による 展示会。	3DCGで作成したバ チャル空間で行 う展示会。	
メリット	<ul><li>・通常のWEBサイトを作る 技術で作成可能。</li><li>・テキストをじっくり閲覧で きる。</li><li>・高解像度の画像を掲載可能</li></ul>	<ul><li>・実際の展示会を3Dビュ やVR映像で体験できる。</li><li>・カメラ撮影した画像を専用ソフトで合成することで、手軽に3Dモデルが作成できる。</li></ul>	<ul><li>・3DCGデ タがあれば自由に展示可能。</li><li>・バ チャル空間上で双方向のコミュケ ションも可能。</li></ul>	
デメリット	・特別感が少ない。	・展示会場に実際に展示が必要。	・3DCG作成のスキルが必要。 ・工芸品の質感をCGで実写のように 表現することが困難。	

すでに普及している機材又は安価な360度カメラを使用し、手軽にバーチャル空間が作成でき、低いランニングコストで利用できるMatterport (Matterport 社が提供する空間のスキャン撮影、3Dモデルの自動作成及びクラウド配信できるサービス)を用いた3D実写型とWEBサイト型のハイブリットで実施することにした。

#### 4.3 実験方法

令和3年11月24日(水)~11月28日(日)に京都伝統 産業ミュージアムMOCADギャラリーで開催された、第 10回八花展(主催:京都市京友禅染(手描)技術者研修 同窓会 虹彩会)を取材し、京もの担い手プラットフォー ムのサイトとMatterportを組み合わせた形でバーチャル 展示会を実施した。展示会開催後、出展者へアンケート 調査も実施した。

展示会ページ構成は、京もの担い手プラットフォームのサイト上に展示会 TOPページ (図9)を設置し、そのページに埋め込まれた Matterport へのリンク (図10)をクリックすると3Dビュー+VR映像で展示会の様子が閲覧できる仕組みとした。また京もの担い手プラットフォームのサイト上に作品紹介の詳細ページ (図11)も作成し、展示会 TOPページと Matterport 内の作品案内にリンクを設置した。バーチャル展示会を周知する方法として、出展者及び京都市産技研の SNS アカウント (Facebook、Twitter)で行った。

3Dモデル作成には、Matterport (スタータープラン、9.99ドル/月)、RICOH THETA V 1 台を使用した。

#### 4.4 実験の結果と考察

バーチャル展示会を実施した結果、京もの担い手プラットフォームのサイト内に設置したページ(図9、図11)のページビュー数は2154、Matterport(図10)上のページビュー数は1276だった。

出展者へのアンケート結果を表7に示す。バーチャル展示会の実施については満足度が高かった。その理由としては、従来時間や距離の制約で見てもらえなかった人に知ってもらう機会を創出できたり、会場とは違った鑑賞体験ができた点が挙げられた。一方、安価な機材を使用した影響によりMatterport上で閲覧した画像が粗いという指摘もあった。

出展者の44%から反響があったと回答があり、時間や 距離の制約で来れなかった人から好評が得られたことが 読み取れた。また SNS を通じた反響があり周知に効果



図9 バーチャル展示会/TOPページ



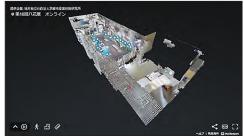


図10 バーチャル展示会/Matterport 閲覧画面

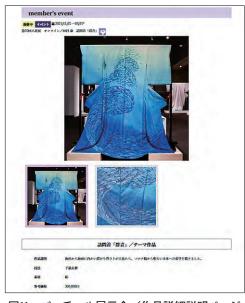


図11 バーチャル展示会/作品詳細説明ページ

があったことも確認できた。

バーチャル展示会の導入についてMatterport部分は専用機材がなくても、月額約1,000円とスマートフォンでできる。これに対し、「産技研の講習会等実施した場合ご自身でやってみたいですか?」という質問に対し、半数以上の55%が「やってみたい」「前向きに検討したい」という回答が得られた。工房紹介など展示会以外での用途や、オンライン上のPRの場として可能性により導入に前向きな意見があった。

以上のことから、WEBサイトとMatterportを組み合わせたバーチャル展示会は、伝統産業分野でもニーズがあり、技術支援があれば導入可能な形態であることが示唆された。また、新型コロナウイルス感染症対策のための対面による展示会の代替え手法という形だけでなく、オンラインならではの鑑賞体験の提供や、オンライン上での作品・技術のPRに寄与するなど様々なPR活用への可能性も示唆された。

#### 5. まとめ

伝統産業分野におけるSNSを活用した効果的なPR手法の検討とWEBサイトを活用したバーチャル展示会開催手法を検討した。

その結果、SNSの活用に関して以下の3点の有効性が示唆された。

① 伝統産業分野のSNSアカウントで好まれる投稿内 容

SNSはユーザー同士が楽しくコミュニケーションを取る場であることから、単なる宣伝ではなく驚きや感動など「共感」を呼ぶ投稿や、アカウント運用を行っている作家・職人自身の人柄を感じさせる投稿が有効であることが示唆された。

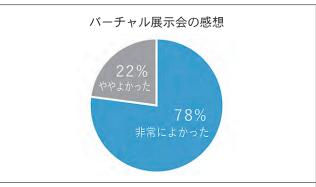
② トーン&マナーに基づく世界観の構築

Instagramではアカウントのブランドのデザイン表現をルール化したトーン&マナーを定めるとともに、投稿画像作成時には配色や写真の加工フィルターなど、トーン&マナーを意識することで、統一感のある世界観のInstagramアカウント運用が可能になると考えられる。

#### ③ 継続可能な発信方法

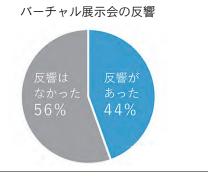
事前に投稿の型を準備しておくことで対応すること が重要である。その場合、発信側の宣伝色の強いも のではなく、ユーザーを楽しませるような視点で作 成することで、エンゲージメントが高く、かつ継続

表7 出展者アンケートの結果 (出展者16名中9名回答)



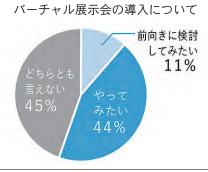
#### (回答理由)

- ・会場に来れなかった人(時間、距離の制約)に見てもらえた
- ・会場では見れない詳しい情報 (プロフィ ルやコンセプト) を見れてよかった
- ・会場にいる時よりも時間をかけて深く鑑賞できた
- ・Matterport上で画像がもっとはっきり見えるとよかった



#### (反響の内容)

- ・会場に来れない人にも作品や、会場の雰囲気が見てもら えて好評だった
- ・遠方にお住まいの方々に非常に喜んでいただけた
- ・SNSで紹介したところwebだけでなく次回は実際に観に行きたいと言ってもらえた



#### (回答理由)

- ・展示会に限らず、工房紹介にも使いたい
- ・今後こういったオンライン上での作品(商品)・技術をアピールする場所が必要だと感じる
- ・コンスタントに個展や展示会を行っていないので、現時 点では月額で利用する利点を感じられない

可能な発信につながると考えられる。

WEBサイトを活用したバーチャル展示会に関しては、 以下の有効性が示唆された。

- ① WEBサイトとMatterportを併用し、周知にSNSを用いたバーチャル展示会は伝統産業分野でもニーズがあり技術支援があれば導入可能。
- ② 新型コロナウイルス感染症対策のための対面による 展示会の代替え手法という形だけでなく、オンラインならではの鑑賞体験の提供や、オンライン上での 作品・技術のPRに寄与する可能性がある。

以上の結果から、「SNSは日常的に情報発信・コミュニケーションを図る場」「バーチャル展示会はWEBサイトを活用することで情報をストックして深く知ってもらう場」として使い分けることで、効果的なPRができると考えられる。

今後、SNS・WEBはますます人々の生活の中で不可欠な情報源となる。伝統産業分野でも時代のニーズに合わせた、適切な活用方法を常に提案していくことが求められている。産技研として、活用方法について今後も事業者への支援を続けていきたい。

#### 参考文献

- 1) 総務省:令和3年版 情報通信白書, https://www.soumu.go.jp/johotsusintokei/whitepaper/ ja/r03/html/nb000000.html,(参照2022.04.24)
- 2) 株式会社日本マーケティング研究所: SNS によるコミュニケーション・マーケティング, http://www.jmr-g.co.jp/proposal/226.html, (参照2021.05.07)
- 3)総務省情報通信政策研究所:平成29年 情報通信メディアの利用時間と情報行動に関する調査,ソーシャルメディアの利用率
  - https://www.soumu.go.jp/iicp/research/results/media usage-time.html, (参照2022.04.24)
- 4) Nippon.com:職人が貝で生み出す美しき「螺鈿の世界」…コロナ禍で売り上げ激減もTwitterが起爆剤に、
  - https://www.nippon.com/ja/news/fnn2020082577113/, (参照2022.04.24)
- 5) 松原剛 他:京都市産業技術研究所研究報告, No11, P.79 (2021)
- 6) 松原剛 他:京都市産業技術研究所研究報告, No11, P.84 (2021)

7) 京都市芸バーチャル展, https://kcua-virtual.netlify. app/, (参照2022.05.13)

#### 注釈

- 注1) 京都市産技研が事務局運営をしているものづくり 事業者団体
- 注2) 京もの製作に携わる45歳以下の若手担い手

研 究 抄 録

#### 京都市産業技術研究所

### 樹脂との溶融混練中に形成されたナノフィブリル化セルロース 強化ポリアミド6複合材料 - セルロースのアセチル化度が力学的特性に及ぼす影響-

(原題: Polyamide 6 composites reinforced with nanofibrillated cellulose formed during compounding: Effect of acetyl group degree of substitution)

高分子系チーム 仙波 健、伊藤 彰浩、北川 和男

星光PMC(株) 片岡 弘匡

京都大学 中坪 文明、久保木隆司、矢野 浩之

#### 要旨

セルロースの耐熱温度は、窒素雰囲気下で230℃程度である。一方、ポリアミド 6 (PA6) の融点は220℃、加工温度は240℃以上である。したがってセルロースナノファイバー (CNF) 強化PA6の溶融混練による複合化は困難であった。そこでCNFの原料であるパルプの耐熱性を向上させるため、アセチル化 (Ac) 処理を行った。これによりパルプの熱重量減少温度は数十℃向上し、PA6との溶融混練が可能となった。作製した Ac CNF 強化PA6の溶融粘弾性測定では、低周波数領域において高い貯蔵弾性率を示していることから、セルロース繊維がPA6マトリックス中でネットワーク構造を形成していることが示唆された。その電子顕微鏡観察では、Ac CNF 強化PA6複合材料に繊維径が数十から数百ナノメートルのCNFが形成されていることを確認した。Ac CNF10wt%の添加により、ニートPA6の曲げ弾性率2.22 GPaが5.43 GPa、曲げ強度91.2 MPaが154 MPa、熱膨張係数111 ppm/Kが24.3 ppm/Kに、そして 熱変形温度は85.7℃から167℃に向上した。

(Composites Part A (ELSEVIER, Volume 145, June, 2021, 106385に掲載された。)

### 自己組織化シリカ混合赤色蛍光体 CaAISiN<sub>3</sub>:Eu における量子効率向上

(原題: Enhanced quantum efficiency of a self-organized silica mixed red phosphor CaAlSiN3: Eu)

徳島大学 大石 昌嗣、森賀 俊広

金属系チーム 塩見 昌平

JASRI 尾原 幸治

高知大学 藤代 史

やわらかな光プロジェクト 改井陽一朗、高取 愛子

国立台湾科技大学 Shao Ju Shih

東北大学 秩父 重英、小島 一信

#### 要旨

本研究は、室温での簡便な粉末プロセスを用い、自己組織化シリカ混合赤色蛍光体  $CaAlSiN_3$ : Eu (CASN) 粉末を作製したものであり、シリカとの複合化により蛍光体の光散乱は増強され、光抽出効率(LEE) が向上した。数ミクロンサイズの赤色蛍光体 CASN に、アルカリ性加水分解浴でテトラエトキシシラン(TEOS) から作製したナノサイズのシリカを混合することで、複合化 CASN を得た。 X 線全散乱により求めた二体分布関数(PDF)から、作製したシリカはアモルファスであることが分かった。また、シリカを複合化した CASN は、複合化していないものと比較して拡散反射の増加、吸収の減少が見られ、量子効率(QE)が15%程度向上した。なお、QE は、内部量子効率(IQE)と光抽出効率(LEE)の積として求まる。発光寿命について、純粋なサンプルと複合化したサンプルの間には顕著な差はみられなかった。これは、シリカの複合化プロセスが CASN の  $Eu^2$ +発光中心の電子状態に影響を及ぼさないことを示している。すなわち、IQE は複合化によって変化していないことが示され、QE の向上が LEE の向上に起因することが明らかとなった。

(本研究はJournal of Solid State Chemistry, 309, 122968 (2022). に掲載された) (https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.122968)

### シリコン-マグネシウム複合フィラーを用いて接合した高温用途向け 窒化ケイ素接合体の界面微細組織解析と強度評価

(原題:Interfacial microstructure characterization and strength evaluation of  $Si_3N_4/Si_3N_4$  joints with Si-Mg composite filler for high-temperature applications)

金属系チーム 小濱 和之

#### 要 旨

本研究は、シリコン (Si) とマグネシウム (Mg) を含有する複合フィラーを用いたセラミックス接合法の提案である。接合部に生成した Si-Mg 液相から Mg が蒸発することで、等温凝固によって固相 Si 層が形成され、接合体が得られる。この原理により、Si の融点(約1400℃)よりも低い温度で接合しやすく、かつ、接合後には接合温度より高い温度でもフィラーは融けなくなる。本報では、Mg 含有量( $X_{Mg}$ )を  $0\sim59$  at. %と変化させた Si-Mg 複合フィラーを用いて、窒化ケイ素 (Si3N4) を1100° C・10分間・真空中保持で接合した。上記原理に基づき、Si 層を介した Si3N4接合体が得られた。一部の Mg は Si3N4と反応して Si 層と Si3N4母材の間に Mg SiN2微細結晶層を形成し、強固な結合に寄与していた。 Si 層中には直径100 nm を超える比較的粗大な MgO 粒子と、10 nm 未満の微細な MgO 粒子が形成されていた。 1100℃での Si-Mg 液相線組成である約37 at. %よりも  $X_{Mg}$  が大きい場合、緻密で薄い Si 層が形成され、  $X_{Mg}$  の増大とともに室温での接合部の引張強度は増大した。透過型電子顕微鏡による解析から、  $X_{Mg}$  が増大すると、 Si 層中の MgO 粒子がネットワーク状に結合し、それにより Si 層の破壊強度が向上すると結論付けられた。 室温で高強度であった Si3N4接合体について、大気中1200℃で 3 点曲げ試験を行った結果、最大200 MPa 程の破壊応力であったことから、接合温度より少なくとも100℃以上高い温度かつ酸化雰囲気中で使用できる可能性を示した。

(本研究はJSPS科研費JP18K04726の助成を受けたものである。) (本研究はCeramics International, Volume 47, Issue 16, 22424-22434 (2021). にて発表した。) (https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.252)

### 無電解Fe-Ni-B合金めっき析出に及ぼすグリシン添加の影響

(原題:Effect of Glycine on Deposition of Electroless Fe-Ni-B Alloy)

表面処理チーム 山本 貴代、永山 富男

#### 要旨

55~70 wt%の鉄(以下、Fe)含有量を有する溶製インバー Fe-Ni 合金は、低い線膨張係数(以下、CTE)を示す。したがって、無電解インバー Fe-Ni 合金めっき膜も、半導体デバイスで使用される半導体チップ及び絶縁基板に匹敵する低い CTE を示すことが期待できる。しかしながら、無電解めっき法を用いたインバー Fe-Ni 合金膜の製造法は確立されておらず、さらに、得られた膜の熱膨張特性についても十分に検討されていない。

我々はこれまで、無電解めっきにおける錯化剤としてクエン酸 ピロリン酸浴を、還元剤としてジメチルアミンボラン (DMAB) を用いてFe-Ni-B合金薄膜を作製し、得られた薄膜の熱応力挙動を評価した。この無電解めっきプロセスでは、インバー合金めっき膜の析出速度は $0.6~\mu m/h$ であり、実用的なプロセスとしては速度が小さい。そこで高密度半導体パッケージングに必要な約 $5\sim10~\mu m$ の厚さを実用製造工程で得るには、無電解めっきプロセスを改良する必要がある。

一般に、浴の温度とpH値を上昇させると無電解めっき速度が向上するが、無電解Fe-Ni合金めっきプロセスでは、Fe<sup>2+</sup>の酸化が促進され、可溶性錯体を形成し難いため、これらの操作によるめっき条件の最適化は制限される。そこで、本研究では、めっき浴中の錯化剤を選択することにより、めっき速度の制御を試みた。無電解Niめっき浴中でNi<sup>2+</sup>と錯体を形成し、無電解Niの析出速度を向上させることが知られているグリシンを選択した。無電解Fe-Ni-B合金めっき浴にグリシンを添加し、Fe-Ni-B合金皮膜の析出に及ぼす影響を調べた。

グリシン無添加に比べ、10 mmol/Lのグリシンを添加しためっき浴からインバー組成のめっき膜が得られるめっき速度は約1.0 µm/hまで向上した。さらに、この膜の熱膨張特性と構造及び組織を調べた結果、インバー組成範囲の無電解 Fe-Ni-B合金膜は、そのNi-B合金膜よりも低いCTE値を示し、さらに加熱しても構造及び組織に顕著な変化が生じなかったため、温度変化に対する高い寸法安定性を示した。以上より、無電解インバーFe-Ni-B合金膜が高密度パッケージングの信頼性を高めるための熱安定性の高いメタライズ膜としての利用が期待できる。

(本研究は、令和3年9月6日~8日に開催された国際学会INTERFINISH 2020 20th World Congressにて発表を行った。)

### 二機能性酸素電極のためのFe-Mn合金めっきの陽極酸化により 作製したナノ多孔質マンガンフェライト膜

(原題: Nanoporous manganese ferrite films by anodising electroplated Fe-Mn alloys for bifunctional oxygen electrodes)

表面処理チーム 紺野 祥岐、山本 貴代、永山 富男

#### 要 旨

簡便でスケーラブルな電気化学プロセスに基づく電気めっき 陽極酸化法を用いて、貴金属を用いない酸素還元/酸素発生反応 (ORR/OER) 電極への応用を目指したマンガンフェライト多孔質酸化物膜を作製した。スピネルマンガンフェライト ( $Mn_xFe_{3xO_4}$ ) の多孔質酸化物膜をFe-Mn めっき膜上に形成した。 $Mn_xFe_{3xO_4}$ 9孔質酸化膜は、Fe-Mn 膜のマイクロクラック上に形成され、ナノポーラス/マイクロクラック階層 (NP/MC) を構成しており、ORR/OER のための大きな電極表面積を提供する。

Fe-36at% Mn上のNP/MCの電気化学的活性表面積は33.3 cm²であり、Fe上のナノポーラス構造 (3.67 cm²) の 9 倍であった。Fe-15at% MnとFe-36at% Mn上に生成したNP/MCの 0.1 mA cm²におけるORR立ち上がり電位は 0.88 V vs RHE (過電圧約350 mV) であった。10 mA cm²でのOER立ち上がり電位は、Fe-15 at% Mnでは1.79 V (約560 mV)、Fe-36 at% Mnでは1.74 V (約510 mV) であった。20 MnxFe3 xO4多孔質酸化膜のOER及びORR活性はスピネル酸化鉄の活性 (ORRは約510 mV、OERは約640 mV) よりも優れていた。これは、20 MnxFe3 xO4の優れた固有活性とNP/MCの大きな表面積によるものである。

MnxFe3 xO4多孔質酸化物のORR活性は、7.5時間のORR耐久性試験の間に約30%に低下したものの、24時間使用した後も同程度の活性を維持した。MnxFe3 xO4多孔質酸化物は8時間のOER耐久試験の間にも高い活性を維持した。

(本研究は、Nanoscale 13 12738 (2021). に掲載された)

### 酸素発生反応のための鉄-ニッケル合金めっき上に生成した ナノ多孔質アノード酸化膜

(原題: Nanoporous Anodic Films Formed on Electroplated Iron-Nickel Alloys for Oxygen Evolution Reaction.)

表面処理チーム 紺野 祥岐、山本 貴代、永山 富男

#### 要 旨

化石燃料の枯渇や地球環境問題から、クリーンで再生可能なエネルギー技術の開発が急務となっている。再生可能資源を用いた電気化学的水分解による水素製造技術は、この問題を解決するための重要な技術である。電気化学的水分解の利用を拡大するためには、効率的で安価な酸素発生反応 (OER) 用電極が必要である。鉄ニッケル合金 (Fe-Ni) のアノード酸化は、簡単で低コスト、かつバインダーを使用しない高効率な OER 用電極触媒層の作製法として注目されている。しかしながら、アノード酸化した Fe-Ni バルク基板を OER 電極として使用する場合、 Fe-Ni の低い電気伝導度が高電流密度での効率的な OER の障害になる可能性がある。この問題を解決するためには、高い導電率を有する基板上に多孔質膜を作製する手法が有効である。そこで本研究では、銅 (Cu) 基板上に電気めっきした Fe-Ni 薄膜をアノード酸化及びポスト熱処理することでスピネル型ニッケルフェライト (NixFe3 xO4) からなる多孔質膜を形成した。Cu の電気伝導度は Fe-Ni の約10倍であるため、Cu 基板は良好な集電体として機能する。また NixFe3 xO4は高効率な OER 電極触媒のひとつである。本研究では Fe-Ni 電気めっき/Cu 上の多孔質膜の形態、組成及び OER 特性について調べた。

Fe-41 at%Ni めっき膜上に生成したナノ多孔質膜の断面を透過形電子顕微鏡を用いて観察したところ、多孔質膜中にはナノ粒子が生成しており、EDX分析の結果から、このナノ粒子では多孔質膜部分と比べNi 濃縮していることが判明した。一方、バルクのFe-41 at%Ni 板上では、このようなNi 濃縮ナノ粒子は多孔質膜中に生成しなかった。

アルカリ水溶液中でのアノード分極測定では、Fe-Niめっき膜上に生成した多孔質膜は、バルクFe-Ni上のものよりも卑な電位からOER電流が立ち上がりはじめ、より優れたOER活性を有していることが分かった。

(本研究は、令和3年9月6日~8日に開催された国際学会INTERFINISH 2020 20th World Congressにて発表を行った。)

### 視覚評価および畳み込みニューラルネットワークによる 光学画像からのピリング等級判定における照明角度の影響

(英文タイトル: The Influence of Incident Light Angles on Pilling Grading from Optical Image by Visual Assessment and Convolutional Neural Network)

製織システム・DXチーム 本田 元志、廣澤 覚 (一財) カケンテストセンター 倉本 幹也 京都工芸繊維大学 室瀬 美咲、北口 紗織、佐藤 哲也

#### 要旨

ピリング等級判定における陰影の影響を調べるため、人とニューラルネットワークの双方で画像からの等級判定を行った。実験では照明角度のみを段階的に変更して撮影した試料画像を使用した。人による判定では、同一試料であっても照明角度が異なることにより判定がばらつき、照明角度差が大きくなるほど差は顕著となった。また照明角度によりピリング判定が困難になる試料が確認されたため、判定には15°や30°の角度が適切と考えられた。ニューラルネットワークによる判定では、毛玉の陰影が明瞭となる低照明角度の画像でのみ学習が可能であり、約70%の試料で人と同程度の判定が可能であった。これらから、人とニューラルネットワークの双方にとって、毛玉の認識には陰影が重要な要素であることが示された。

(本研究は、繊維製品消費科学、63巻、4号、p.39-46 (2022) に掲載された。)

### ガスクロマトグラフィーによるタンパク質性の遊離アミノ酸の定量

(原題: Determination of proteinaceous free amino acids by gas chromatography)

京都バイオ計測センター招聘研究員 市原 謙一 バイオ系チーム 高阪 千尋

京都バイオ計測センター 山本 佳宏

#### 要旨

ガスクロマトグラフィー質量分析法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)を用いたタンパク質性の遊離アミノ酸の定量方法を開発した。アミノ酸試料に含まれるアルギニンのグアニジノ基を塩基性条件下、室温にて1,2シクロヘキサンジオンにより修飾したのち、全てのアミノ酸を直接、クロロギ酸イソブチルにより誘導体化した。生成したアミノ酸誘導体をGC-MSにより分析した。今回、開発した方法は、日本のアルコール飲料である清酒に含まれるアミノ酸の定量へ適用することが可能であった。(\*)

(本研究は、Analytical Biochemistry, 633, (2021) 114423に掲載された。)

(\*) タンパク質を構成する遊離アミノ酸20種類を一斉分析するには、液体クロマトグラフィー(液体クロマトグラフ質量分析計等)を用いることが一般的である。本研究でそのアミノ酸の一種であるアルギニンを揮発性の誘導体に変換する方法を開発したことで、残りの19種類のアミノ酸と共に、コストパフォーマンスに優れるGC-MSを用いた一斉分析が可能になった。そして、実際に日本酒に含まれる遊離アミノ酸の分析に応用できた。

令和4年12月 発行

地方独立行政法人

## 京都市産業技術研究所

〒600-8815 京都市下京区中堂寺粟田町91番地 電話 (075) 326-6100 (代表) FAX (075) 326-6200