

京都市産業技術研究所  
研究報告

No. 14

令和5年度

地方独立行政法人  
京都市産業技術研究所

# 目 次

## 技術ノート

1	二酸化炭素排出量削減とサーキュラーエコノミーに貢献するセルロース繊維強化リサイクル樹脂の開発 ……	1
	材料・素材技術グループ	仙波 健、伊藤 彰浩、野口 広貴、横田 久幸、 北川 和男
	エンブラ株式会社	田中 将平、原田 寿志
	株式会社横井製作所	横井 洋治、横井 慎一
2	セルロースナノファイバー複合によるポリブチレンサクシネート発泡体の収縮抑制 ……	5
	材料・素材技術グループ	伊藤 彰浩、野口 広貴、仙波 健
3	茜染めにおける金属錯体の形成と耐光性について ……	10
	材料・素材技術グループ	井内 俊文、野口 広貴、伊藤 彰浩、仙波 健
4	高密度に金ナノ粒子を担持したセルロースナノファイバーの開発とその導電特性 ……	14
	材料・素材技術グループ	野口 広貴、伊藤 彰浩、仙波 健
	アライアンス推進グループ	上坂 貴宏
5	セラミックス成形助剤としてのセルロースナノファイバーの脱脂性評価 ……	18
	材料・素材技術グループ	高石 大吾、荒川 裕也
	知恵産業推進グループ	稲田 博文
6	織機に対するセンシングデバイスを活用したDX化の試み ……	21
	加工・製造技術グループ	廣澤 覚、本田 元志、小田 明佳、岩崎 健太
	製品化・人材育成支援グループ	仮屋 昭博
7	絹のデジタル捺染における色再現向上の検討 —反応染料染色における前処理が与える影響について— ……	25
	製品化・人材育成支援グループ	向井 俊博
8	高付加価値食品製造に向けた有用乳酸菌の探索 ……	29
	製品化・人材育成支援グループ	和田 潤、田中 秀典、清野 珠美
	加工・製造技術グループ	泊 直宏、高阪 千尋
	プロジェクト推進室	廣岡 青央
	住友化学株式会社	河合 祐人、近藤 宏哉、末岡 英明、福田 貴子、 味方 和樹
9	尿素低生産性酵母開発に資する尿素分析法及び酵母培養条件の検討 ……	33
	製品化・人材育成支援グループ	田中 秀典、清野 珠美、和田 潤

10	昇華性気孔形成剤を用いた多孔質アルミナの作製	37
	知恵産業推進グループ	稲田 博文
	材料・素材技術グループ	荒川 裕也、高石 大吾
	核融合科学研究所	高山 定次

## 調 査

11	京都陶磁器業界におけるリチウム系原料課題の調査	43
	材料・素材技術グループ	荒川 裕也、高石 大吾、鈴木 芳直

## 研究抄録

12	Si-Mg 複合粉末フィラーへのAl添加によるSiC接合強度の向上	49
	(原題: Improved mechanical properties of SiC/SiC brazed joints via added Al in Si-Mg composite fillers)	
	材料・素材技術グループ	小濱 和之
13	不純物による金属ナノ粒子のサイズおよび結晶化度の同時制御	50
	(原題: Impurity-driven simultaneous size and crystallinity control of metal nanoparticles)	
	加工・製造技術グループ	塩見 昌平
14	界面の解析によるCrNを被覆した超硬合金材料の高耐食性機構の探索	51
	(原題: Mechanism of high corrosion resistance for cemented carbide materials coated with CrN via interface analysis)	
	加工・製造技術グループ	山梨 眞生
15	熱分解GC/MSによる鳥浜貝塚出土木胎漆器の分析	52
	(原題: Analysis of wooden lacquerwares from Torihama shell midden by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS))	
	製品化・人材育成支援グループ	池永 誠、橘 洋一
	京都芸術大学	岡田 文男

# 技術ノート

# 二酸化炭素排出量削減とサーキュラーエコノミーに貢献する セルロース繊維強化リサイクル樹脂の開発

材料・素材技術グループ 仙波 健、伊藤 彰浩、野口 広貴、横田 久幸、北川 和男  
エンブラ株式会社 田中 将平、原田 寿志  
株式会社横井製作所 横井 洋治、横井 慎一

## 要旨

二酸化炭素排出量削減とサーキュラーエコノミーに貢献するため、セルロース繊維強化リサイクル樹脂の開発に取り組んだ。セルロース繊維には、光合成により大気中の二酸化炭素が固定化されている植物由来のパルプ、マトリックスには繊維製品工場において未利用のまま廃棄されていた繊維をリサイクルしたポリアミド6 (rePA6) を使用した。これらをCNF強化プラスチックの一貫製造プロセスである「京都プロセス」により複合化した。得られたパルプ強化rePA6材料は、優れた力学的特性(曲げ特性)を有し、さらにガラス繊維強化rePA6と比較して耐摩耗性が優れていた。社会実装の可能性を検証するための生産機による成形試験においては、加工時の高温にも耐え、成形不良の無い良好な製品を得ることに成功した。

キーワード：セルロース繊維、サーキュラーエコノミー、リサイクル、耐摩耗性、ポリアミド樹脂

## 1. はじめに

耐腐食性及び軽量性を有するプラスチックは、自動車や航空機分野における金属の代替により、製品の長寿命化、燃費の向上を達成し、二酸化炭素排出量削減に大きく貢献している。その一方で、原料や生産工程における化石資源の使用、また耐腐食性及び軽量性により、プラスチックが分解されることなく海へ流出する海洋汚染が懸念されている<sup>1)</sup>。このように素材は見る側面によって大きくその立場と評価が変化する。全ての側面を満足する材料を得ることは難しいが、金属及びセラミックにないプラスチックの強みである軽量性及び加工性を維持しながらの高強度化、または再生可能資源の添加や生分解性などの低環境負荷機能を付与することが、これからのプラスチックには求められている。これらを実現するプラスチック用強化材としてセルロースナノファイバー(CNF)が注目されている<sup>2)、3)</sup>。植物由来のCNFは地球上に最も大量に存在するバイオマス繊維であり、ガラス繊維(2.5g/cm<sup>3</sup>)や炭素繊維(1.8g/cm<sup>3</sup>)よりも軽量(CNFの密度は1.5g/cm<sup>3</sup>)であり、その結晶構造により高弾性、高強度(鋼鉄以上)、低熱膨張(0.1ppm/K)、さらに生分解性を有する。高い性能と低環境負荷機能を備えることから、プラスチック強化繊維として有望である。

このような中、令和4~5年度の環境省「脱炭素革新素材セルロースナノファイバー普及のための課題解決支

援事業委託業務【ナノセルロースプロモーション(NCP事業)】では、想定される商品ごとに調製されたCNF強化プラスチックの成形技術支援を行い、CNF素材の社会実装を目指した<sup>4)</sup>。

本報告では、NCP事業の中で取り組んだセルロース繊維強化リサイクル樹脂の摺動部品への適用可能性の検証(図1)について報告する。ここでは実製品への早急な展開のため、強化繊維にはCNFではなく安価で入手容易なパルプ、そしてマトリックス樹脂にはサーキュラーエコノミーの観点からrePA6を使用した。これらの複合材料であるパルプ強化rePA6の力学的特性と摺動特性の評価、及び製品への成形試験を実施した。

## 2. 実験

### 2.1 材料

マトリックス樹脂には繊維工場において未利用のまま廃棄されていたPA6繊維をリサイクルしたrePA6(エンブラ(株)製)、強化繊維には漂白パルプを用い、パルプ強化rePA6(以下パルプ-rePA6)を作製した。比較材料としてガラス繊維(GF)20wt%強化rePA6(エンブラ(株)製、黒色グレード、以下GF-rePA6)を準備した。

### 2.2 複合化と試験片作製

rePA6とパルプの複合化には二軸溶融混練機(スクリーン径15mm、L/D=45)を用いた。混練設定温度は

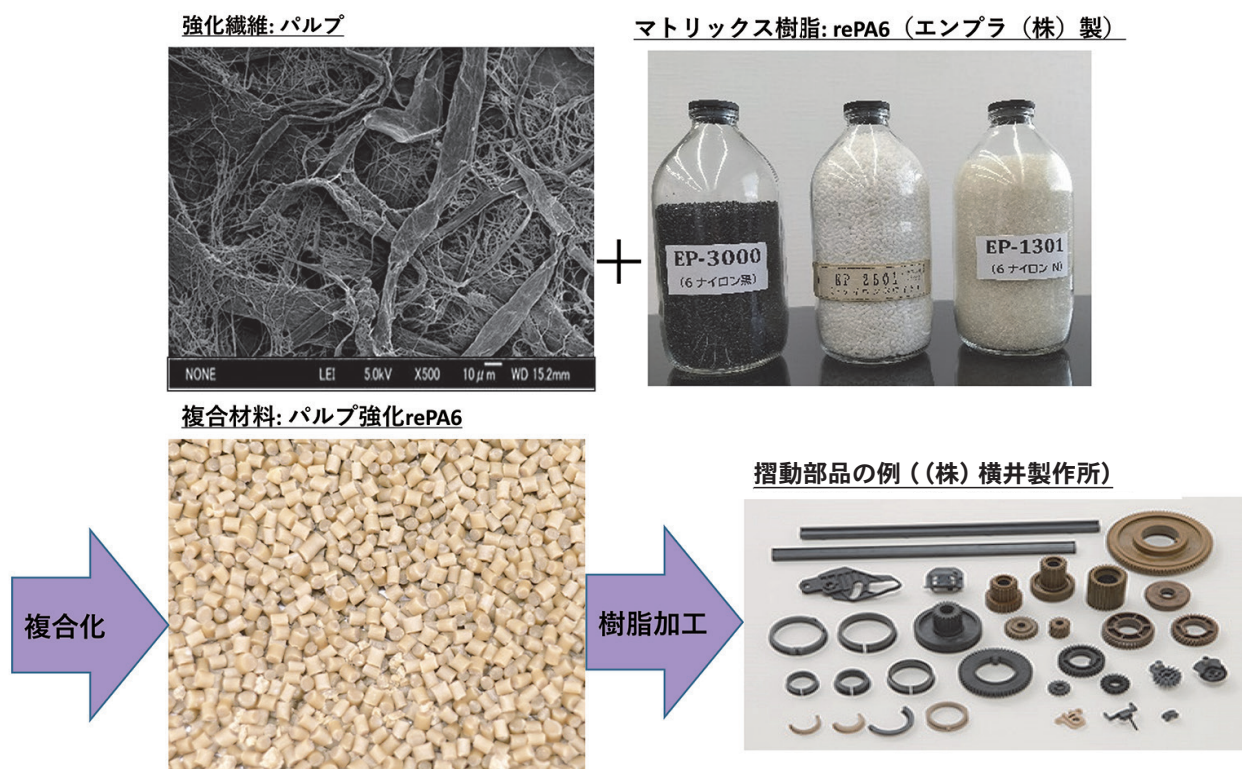


図1 セルロース繊維強化リサイクル樹脂の摺動部品への適用可能性の検証のイメージ

220℃である。得られたパルプ-rePA6、そして比較材料である非強化-rePA6、及びGF-rePA6をインラインスクリー式射出成形機（型締力7トン）により短冊形試験片（幅10mm、長80mm、厚4mm）に加工した。

### 2.3 評価（光学顕微鏡観察、曲げ試験、衝撃試験及び摺動試験）

光学顕微鏡観察では、短冊形試験片より小片を切り出し、熱プレスしたフィルムを作製した。なお、非強化-rePA6及びパルプ-rePA6は偏光モード、GF-rePA6は位相差モードにより観察した。

曲げ試験（三点曲げ試験）には、万能試験機を使用し、試験速度を10mm/min、支点間距離64mmの条件における曲げ弾性率及び曲げ強度を測定した。

衝撃試験には、Izod型試験機（ハンマー容量2.75J）を使用し、Izod衝撃強度を測定した。

摺動試験には、スラスト摩耗試験機を用いた。パルプ-rePA6及びGF-rePA6の短冊形試験片を熱プレスすることで1mm厚のプレート試験片を作製した。そのプレート試験片上でアルミ（A5052）製のリング（直径15mm）を回転数650rpm、負荷5N・mにて4時間回転させた。

試験前後のプレート試験片及びアルミリングの重量及

び高さ変化を測定した。

### 2.4 製品への成形試験

（株）横井製作所の生産用射出成形機を用いてパルプ-rePA6の成形試験を実施した。生産用射出成形機では多くの材料が必要となるため、2.1～2.3で使用したパルプ-rePA6と同組成の材料を、外部機関において作製した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 外観及び光学顕微鏡観察

図2に短冊形試験片の外観を示す。非強化-rePA6はPA6のナチュラル色である白色、GF-rePA6は黒色グレードであるため黒色の試験片となった。パルプ-rePA6は220℃という高い設定温度において混練及び射出成形したため、セルロースの劣化による着色が懸念されたが、淡いベージュ色程度の着色であった。

図3に各材料の光学顕微鏡観察像を示す。非強化-rePA6の低倍率像では高次構造を観察できなかったが、高倍率像ではPA6の球晶が白い斑模様として観察された。GF-rePA6の低倍率像ではGFを明確に識別することが困難であったが、高倍率像では直径20μm程度のGFが観察された。パルプ-rePA6の低倍率像及び高倍率像

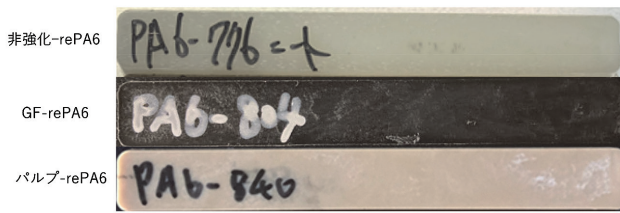


図2 短冊形試験片の外観

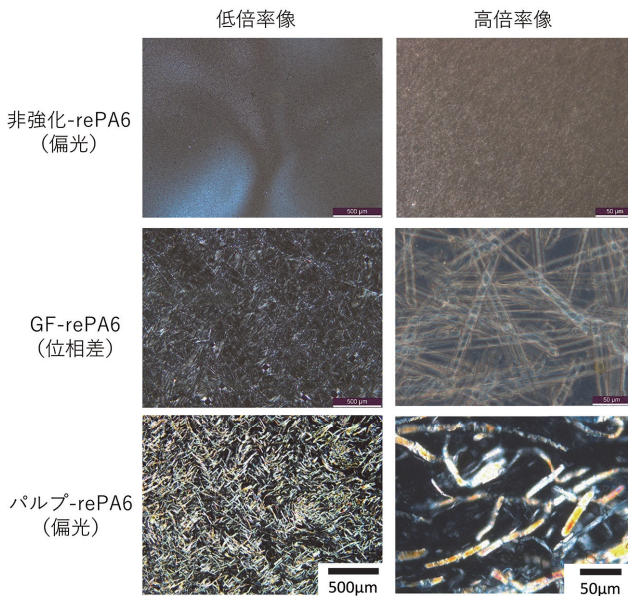


図3 光学顕微鏡観察像

においては、パルプを鮮明に観察できた。パルプは全般的にGFよりも細く、短い繊維として分散していた。

### 3.2 曲げ試験及び衝撃試験

表1に各材料の曲げ特性及び衝撃特性を示す。GF-rePA6は非強化-rePA6と比較して、曲げ弾性率が約3倍(2090→6120MPa)、曲げ強度が2倍以上(83.1→181MPa)、衝撃強度は約1.4倍(6.70→9.32kJ/m<sup>2</sup>)となり、力学的特性が大きく向上した。一方パルプ-rePA6は非強化-rePA6と比較して、曲げ弾性率が約2倍(2090→4000MPa)、曲げ強度が約1.5倍(83.1→114MPa)、衝撃強度は約半分(6.70→3.54kJ/m<sup>2</sup>)となった。つまりパルプとの複合化により、曲げ特性は向上し、衝撃強度は低下した。

表1 各材料の曲げ特性、衝撃特性及び摺動特性

材料の概要	曲げ試験		Izod衝撃試験	摺動試験			
				アルミリング		プレート試験片	
	弾性率(MPa)	強度(MPa)	衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> )	重量変化量(g)	高さ変化量(mm)	重量変化量(g)	高さ変化量(mm)
非強化-rePA6	2090	83.1	6.70	未測定			
GF-rePA6	6120	181	9.32	-0.022	-0.633	-0.005	-0.350
パルプ-rePA6	4000	114	3.54	0.000	0.000	0.000	0.000

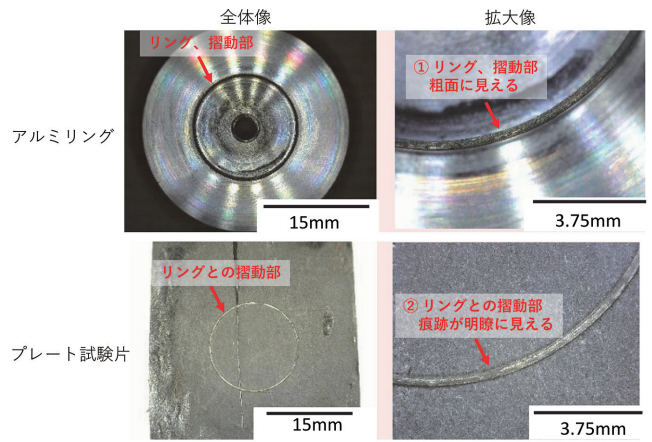


図4 GF-rePA6のスラスト摩耗試験後のアルミリングとプレート試験片

### 3.3 摺動試験

図4にGF-rePA6のスラスト摩耗試験後のアルミリングとプレート試験片の外観写真を示す。アルミリングは粗面化し(図4の①)、プレート試験片はアルミリングとの接触による痕跡が明瞭に形成されていた(図4の②)。図5にパルプ-rePA6のアルミリングとプレート試験片の外観写真を示す。GF-rePA6と比較し、アルミリングの粗面化は抑制され(図5の①)、プレート試験片は痕跡が目立たなかった(図5の②)。

表1に摺動試験後のアルミリング及びプレート試験片

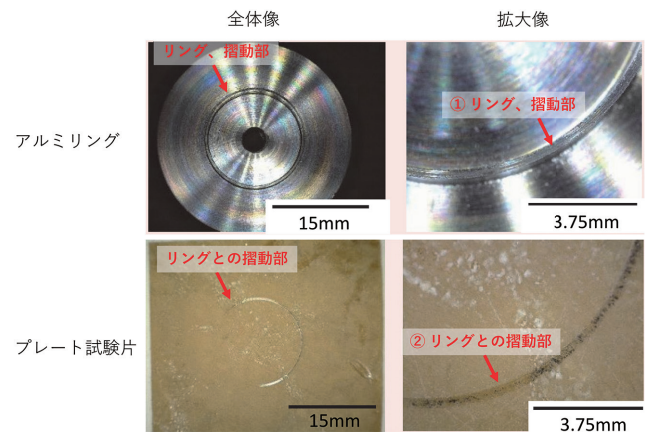


図5 パルプ-rePA6のスラスト摩耗試験後のアルミリングとプレート試験片



図6 ローラー部品の外観（(株)横井製作所）

の重量変化量及び高さ変化量を示す。GF-rePA6のアルミリング及びプレート試験片では、いずれも摩耗により重量減少と高さの変化が見られた。それに対してパルプ-rePA6では、重量及び高さは変化しなかった。

### 3.4 製品への成形試験

図6に(株)横井製作所の生産用射出成形機を用いて作製した成形品の外観を示す。成形品はコンベヤー用ローラー（外径約20mm、長さ約50mm）である。二重円筒であり内側の円筒と外側の円筒を6本の柱でつないだ構造である。充填不良、フローマーク、クラック、バリ、焼けなどの成形不良は無く、良好な製品を得ることができた。このローラーは、工場などのコンベヤーにおいて使用されるため、高い耐久性や耐摩耗性が要求される。表1に示したように、パルプ-rePA6では曲げ特性が向上し、さらに優れた耐摩耗性を有することから、ローラー部品の長寿命化が期待できる。

## 4. まとめ

本報告では、パルプ-rePA6の摺動部品への適用可能性を検証するため、その力学的特性及び摺動特性を評価した。曲げ特性及び耐衝撃性はGF-rePA6に及ばなかったが、耐摩耗性は優れていた。この特徴を活かせる用途として、コンベヤー用のローラー部品を選定し、生産機により成形試験を実施したところ、成形加工性に問題ないことが確認できた。本材料は、パルプ及びrePA6を構成材料とすることから、二酸化炭素排出量削減とサーキュラーエコノミーに貢献することが期待でき、さらに安価である。今後、これらの特徴をさらに高度化すると

ともに、サプライチェーンの構築を目指していきたいと考えている。

### 謝 辞

本研究は、環境省「令和5年度脱炭素革新素材セルロースナノファイバー普及のための課題解決支援事業委託業務」において実施した。関係各位に感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) R. Stafford, P. J. S. Jones: *Marine Policy*, 103, 187-191 (2019).
- 2) 矢野浩之: 日本ゴム協会誌, 85 (12), 376-381 (2012).
- 3) K. Abe et al.: *Biomacromol.*, 8 (10), 3276-3278 (2007).
- 4) <https://cnf-ncp.net/>



# セルロースナノファイバー複合によるポリブチレンサクシネート発泡体の収縮抑制

材料・素材技術グループ 伊藤 彰浩、野口 広貴、仙波 健

## 要旨

生分解性樹脂であるポリブチレンサクシネート (PBS) を二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) により高倍率に発泡させた場合に収縮が発生するため、発泡体の機能が損なわれる。成形後の発泡体の収縮を抑えることを目的に、セルロースナノファイバー (CNF) を複合し、発泡セルを補強する方法を検討した。PBSを過酸化剤で架橋させ、高圧容器内で高圧CO<sub>2</sub>を含浸後、大気圧にする発泡プロセスにおいて、CNF含有率と過酸化剤添加率を変化させて実験を行った。その結果、最適な配合 (CNF3%、過酸化剤0.5phr) において収縮を抑制させることに成功し、発泡倍率20倍以上の発泡体を作製することができた。

キーワード：セルロースナノファイバー、ポリブチレンサクシネート、発泡、架橋、収縮抑制、軽量化

## 1. 緒言

ポリブチレンサクシネート (PBS) は優れた生分解性を有することから、マイクロプラスチック問題の対策として有望視されている。また、ポリエチレンに近い加工性を持ち、フィルムやシート、発泡体としての利用が農業や食品用途を中心に進められている。PBSの肉厚の発泡体は、重曹と過酸化剤を混合し熱プレス機により架橋、発泡させて製造される<sup>1)</sup>。この際、発泡剤ガスとして二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) が発生するが、CO<sub>2</sub>は樹脂膜の透過性が高く、また、大気中の濃度が低い (1%未満) ため、気泡外へ拡散していき、気泡内は負圧になる。そのため、発泡倍率が高く、気泡壁が薄くなると成形後に収縮が発生する (後収縮)。PBSは軟質のグレードが多く深刻な問題となることがある。これを防ぐ方法として、樹脂の弾性率を上げる方法が有効であると考えられるが、無機フィラーなどで補強するとPBSの生分解性を損なう。一方、セルロースナノファイバー (CNF) は植物由来のナノ繊維であり、生分解性を有するため、PBSに混合してもその植物度及び生分解性を損なわず、機械的特性や耐熱性を向上させることができる<sup>2)</sup>。

そこで本研究ではPBSにCNFを複合することにより弾性率を上昇させ、発泡体の後収縮を抑えることを目的とした。実際の発泡体の製造では、重曹と過酸化剤の分解が同時進行し、解析が複雑になるため、本研究では、発泡剤に反応性のない高圧CO<sub>2</sub>を使用し、CNF含有率と過酸化剤添加率が発泡性と後収縮に与える影響を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 材料・試薬

CNF複合PBSの作製には、アセチル変性パルプ (アセチル変性度: 0.97、アセチル基20.1wt%、リグニン2.4wt%、

セルロース77.5wt%) 及びPBS (商品名: FOZEAS、グレード: DM9B01 (ホームコンポスト用)、融点: 84°C、海洋生分解性、三菱ケミカル (株)) を用いた。ここで、アセチル変性度とは、セルロースを構成するグルコースユニットの3つのヒドロキシル基の内、アセチル基が導入された個数である。PBSの架橋には、過酸化剤であるジクミルパーオキシド (DCP、商品名: パークミルD、日油 (株)) を使用した。また、架橋特性の評価においてPBSを溶解させるためにクロロホルム (試薬特級、富士フィルム和光純薬 (株)) を用いた。

### 2.2 CNF複合PBS (未発泡材料) の作製と評価

PBSへのCNF複合は、既報<sup>2)</sup>に基づいて、アセチル変性パルプの解繊と樹脂との混合を同時に行う京都プロセスにより行った。CNF含有率10wt%のペレット材料を作製した。得られたCNF10%/PBSは、射出成形により短冊試験片 (長さ80mm×幅10mm×厚さ4mm) に加工し3点曲げ試験 (下部支点間距離: 64mm、試験速度10mm/min) 及びシャルピー衝撃試験 (ハンマー容量: 2J、ノッチ有り) を温度23°C、湿度50%の環境下で行い、機械的特性を評価した。また、短冊試験片から切り出した小片を熱プレスしたフィルムに対して、万能顕微鏡 (DM4B、Leica Microsystems GmbH) を用いた偏光観察を行い、CNFの分散性を確認した。

### 2.3 CNF複合PBSの発泡実験

発泡用材料を得るために、CNF10%/PBSの希釈及びDCPの添加を行った。ラボプラストミル (4C150+ ローラミキサR30H、(株) 東洋精機製作所) を用いて、90°Cにて表1に示す配合の材料を投入し、50rpmで5分間混練

表1 発泡用材料の配合

	CNF10%/PBS [wt%]	PBS [wt%]	DCP [phr]
L1	0	100	0
L2	10	90	
L3	30	70	
L4	0	100	0.5
L5	10	90	
L6	30	70	
L7	0	100	1
L8	10	90	
L9	30	70	

した。得られた混合物は160℃に加熱した熱プレス機を使用して、1mm厚の枠型の中で30分間加熱、加圧することで、架橋の進行及びシートへの成形を行った。

発泡実験の手順を図1に示す。L1～L9のシートをそれぞれ10mm角にカットし、高压容器に入れて密閉後、ヒーターにより加熱、高压CO<sub>2</sub>により加圧を行った。90℃、10MPaで安定してから2時間経過したのち、圧力開放を行うことで発泡させた。得られた発泡体は速やかにオートクレーブから取り出し密度測定を行った。密度測定は比重測定キットを備えた電子天秤 (MSE-224S-100-DU +YDK01、ザルトリウス・ジャパン (株)) により行った。密度測定はさらに1、2、7日経過後にも行った。その後、卓上電子顕微鏡 (TM3030、(株) 日立ハイテク) を用いて発泡体の断面構造を観察した。

## 2.4 CNF 複合PBSの架橋特性の評価

未発泡のL1～L9のシートを10mm角にカットし、重量測定後 (重量1)、サンプル管の中で20mLのクロロホルムに浸漬し、23℃の環境で1週間保持した。その後、

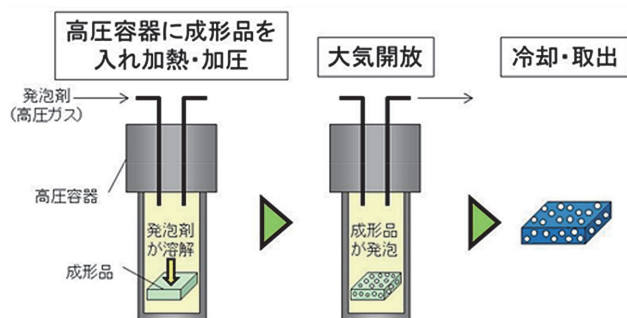


図1 発泡実験方法

桐山漏斗と乾燥重量を測定したろ紙を用いて減圧ろ過を行い、ろ過残渣を回収した。得られた残渣が塊状のゲルである場合はその湿潤重量も測定した (重量2)。残渣はろ紙とともに、室温で一晩乾燥した後、130℃で減圧乾燥を行った。その後重量測定を行い、あらかじめ測定したろ紙重量を差し引いて記録した (重量3)。そして、以下の式 (1) ～ (3) により、セルロース含有率、ゲル分率、クロロホルム膨潤度を計算した。ゲル分率は架橋を形成した成分の重量分率であり、架橋の進行度合いを表す。膨潤度は、架橋高分子の弾性と溶剤への溶解性の関係を表し、架橋密度と負の相関がある。

- ・セルロース含有率の計算 (架橋構造を形成していない L1～L3:DCP0phr に対して計算)
- ・ゲル分率の計算

$$(\text{セルロース含有率}) = \frac{(\text{重量3})}{(\text{重量1})} \times 100 [\%] \quad (1)$$

重量3、重量1からセルロースの量を差し引いて計算した。セルロース含有率はDCP添加率に依存しないと仮定し、DCP0phrに対して求めた値を使用した。

$$(\text{ゲル分率}) = \frac{(\text{重量3}) - (\text{重量1}) \times (\text{セルロース含有率})}{(\text{重量1}) - (\text{重量1}) \times (\text{セルロース含有率})} \times 100 [\%] \quad (2)$$

- ・クロロホルム膨潤度の計算

重量2、重量1からセルロースの量を差し引いて計算した。セルロースはクロロホルムで膨潤せず、湿潤ゲルに含まれていると仮定した。

$$(\text{クロロホルム膨潤度}) = \frac{(\text{重量2}) - (\text{重量1}) \times (\text{セルロース含有率})}{(\text{重量1}) - (\text{重量1}) \times (\text{セルロース含有率})} \times 100 [\%] \quad (3)$$

## 2.5 CNF 複合PBSの粘弾性測定

発泡用材料の軟化特性、室温付近及び熔融状態での硬さを評価するため、L1～L9のシートをそれぞれ長さ37mm×幅10mmに切り出して、動的粘弾性の引張モードで昇温測定を行った。装置はレオメータ (ARES-G2、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株)) を用いて、昇温速度5℃、温度範囲40℃～110℃、ひずみ0.1%、周波数1Hzで測定を行い、貯蔵弾性率G'の変化を観測した。

## 3. 結果・考察

### 3.1 CNF 複合PBS (未発泡材料) の特性

作製したCNF10%/PBSの組成と機械的特性を非強化

表2 PBS、CNF/PBSの組成と機械的特性

	組成			曲げ試験		シャルピー衝撃試験 (2J) [kJ/m <sup>2</sup> ]
	アセチル基+リグニン [wt%]	CNF [wt%]	PBS [wt%]	弾性率 [GPa]	強度 [MPa]	
PBS	0	0	100	0.27	15.3	51.1
CNF10%/PBS	2.7	10.0	87.3	1.46	34.6	2.6

PBSのデータとともに表2に示す。CNFの複合により弾性率、強度が大幅に増加する半面、衝撃特性は低下した。また、CNF10%/PBSの偏光顕微鏡写真を図2に示す。淡色部がセルロース繊維、濃色部がPBSを表す。幅20ミクロン程度の解繊残りも存在するが、光学顕微鏡では十分に形状を把握できない程解繊したセルロース繊維が全体に渡って分散している様子が観察された。

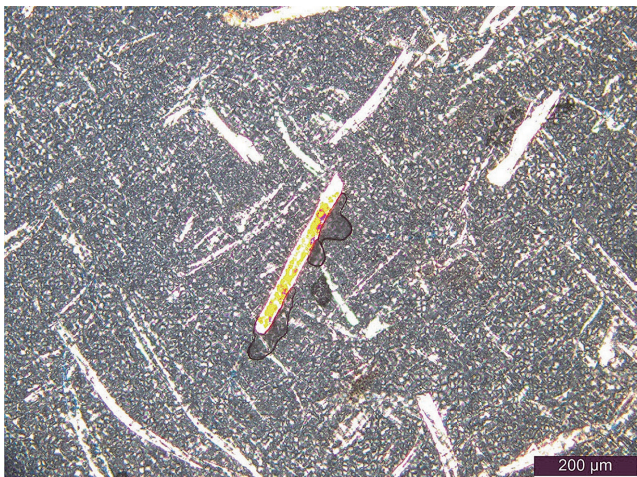


図2 CNF10%/PBSの偏光顕微鏡写真

### 3.2 CNF 複合PBSの架橋特性

クロロホルム浸漬により測定したDCP未添加サンプルのセルロース含有率は、それぞれL1:0.0%、L2:0.9%、L3:3.2%であった。配合量とおおむね一致する値であった。これらの値を使用して計算したL1~L9のゲル分率、クロロホルム膨潤度を表3に示す。

DCPを増量することによりゲル分率は上昇し、架橋が形成されていることが分かった。また、L4~L6とL7~L9で傾向は逆であるが、CNF含有率増加に伴ってゲル分率の値が変化しており、CNFの存在が架橋反応に影響を与えていることが示唆される。L1~L6 (DCP:0、0.5phr) については塊上のゲルが得られず、クロロホルム

表3 PBS、発泡用材料のゲル分率及びクロロホルム膨潤度

	DCP [phr]	CNF [wt%]	セルロース含有率 [wt%]	ゲル分率 [wt%]	膨潤度 [wt%]
L1	0	0	0	0	-
L2		1	0.9	0	-
L3		3	3.2	0	-
L4	0.5	0	-	0	-
L5		1	-	0.1	-
L6		3	-	4.4	-
L7	1	0	-	41.7	17416
L8		1	-	32.1	8778
L9		3	-	30.0	5975

ム膨潤度を測定することができなかった。L7~L9については、CNF含有率が増加すると、ゲル分率及びクロロホルム膨潤度は低下した。同一の樹脂の場合、一般にはゲル分率が減少するとクロロホルム膨潤度が上昇するが<sup>3)</sup>、L7~L9ではゲル分率が低いほどクロロホルム膨潤度が低くなっており、CNFがゲルの膨潤を抑制していることが示唆される。また、ポリエチレンにおいては1phrのDCP添加でゲル分率が90wt%程度に到達すると報告されているが<sup>3)</sup>、本実験ではその半分以下の値であ

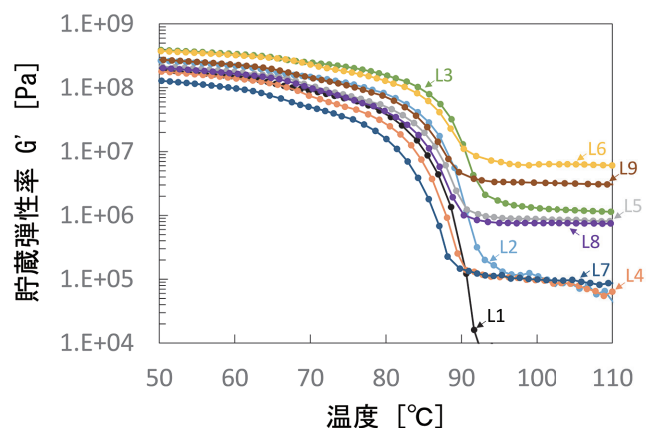


図3 発泡用材料の粘弾性測定結果

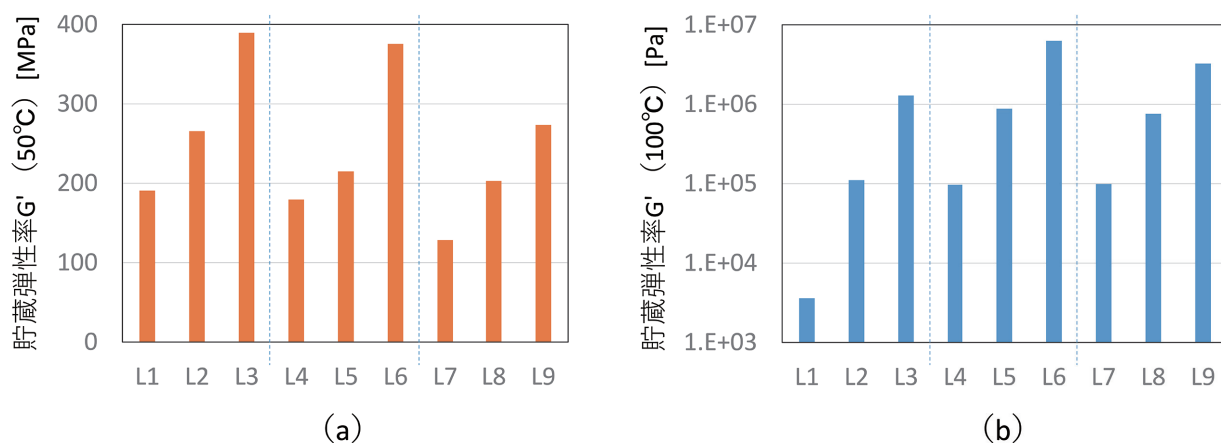


図4 発泡用材料の貯蔵弾性率G'の値  
(a) 50°C (b) 100°C

り、PBSは架橋効率が悪いことが分かる。

粘弾性測定から得られた貯蔵弾性率G'の温度依存性を図3に示す。いずれのサンプルも融点である90°C程度で、G'が大幅に低下した。また、各サンプルの50°C及び100°CでのG'の値を抜き出し、図4にまとめて示す。50°CでのG'の値はCNF含有率の増加に伴い上昇した。また、DCP添加率が多いサンプルの方が低い値となった。これは、架橋進行に伴う結晶化度の低下によるものと思われる<sup>4)</sup>。L1では融点を超えるとシートが垂れてしまい以降測定不可となったが、CNFもしくはDCPを添加したL2~L9においては、融点以上でもシート形状を維持し、測定を継続することができた。100°CでのG'の値は、CNF含有率の増加及びDCPの添加により上昇した。

### 3.3 発泡特性

発泡体の成形直後からの発泡倍率の経時変化を図5に示す。ここで、発泡倍率は未発泡体の密度を各発泡体

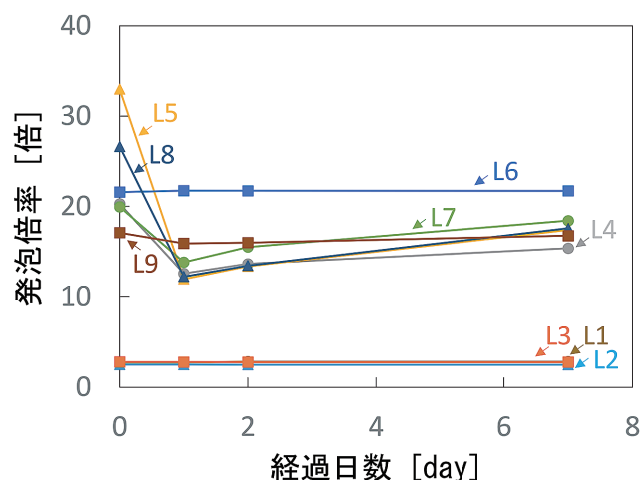


図5 発泡体の発泡倍率の経時変化

の密度で割った値としている。DCP未添加のL1~L3についてはいずれも発泡倍率が5倍以下であり、他の水準よりも低い。これは、架橋が形成されていないことが影響していると考えられる。L3はCNFを3%含んでおり、100°CにおけるG'は架橋形成されているL5やL8並みに高いが、発泡倍率は低かった。これは、レオメータの微小変形下での測定ではCNFのネットワーク構造により高いG'の値を示すが、発泡のような大変形時には材料構造が崩れてしまうためと推測される。L4~L6 (DCP0.5phr) では発泡直後の発泡倍率が20倍以上となり、DCPを使用することにより架橋が形成され、膨張できるようになったことを示している。しかしL4とL5に関しては、発泡直後から収縮が始まり、1日経過時点では発泡倍率が10倍程度まで減少した。L5はCNFを1%含んでおり、50°CでのG'はL4の1.2倍であるが、収縮を抑えるには不十分であったと分かる。一方、L6においては、CNF3%の複合によりG'がL4の2.1倍まで上昇しており、気泡壁が硬く、収縮を防ぐことができたと考えられる。DCPを1phrに増加したL7~L9に関しては、L4~L6と同様の傾向であるが、比較的発泡直後の発泡倍率が低かった。これは、発泡目的に対してはDCP添加量が多く、架橋が密になりすぎてしまったためであると考えられる。また、同じCNF含有率であったL6と比べてL9の初期発泡倍率が低いのは架橋進行（ゲル分率増加）の影響であり、わずかに後収縮が大きいのは50°CでのG'が0.7倍程度に低下した影響であると考えられる。

発泡体断面の電子顕微鏡写真を図6に示す。DCP0phrのL1~L3では数十ミクロン程度の気泡が形成されているのに対して、L4~L9は図5の発泡倍率に対する考察の通り気泡が大きく膨張し、100ミクロン以上まで成長し

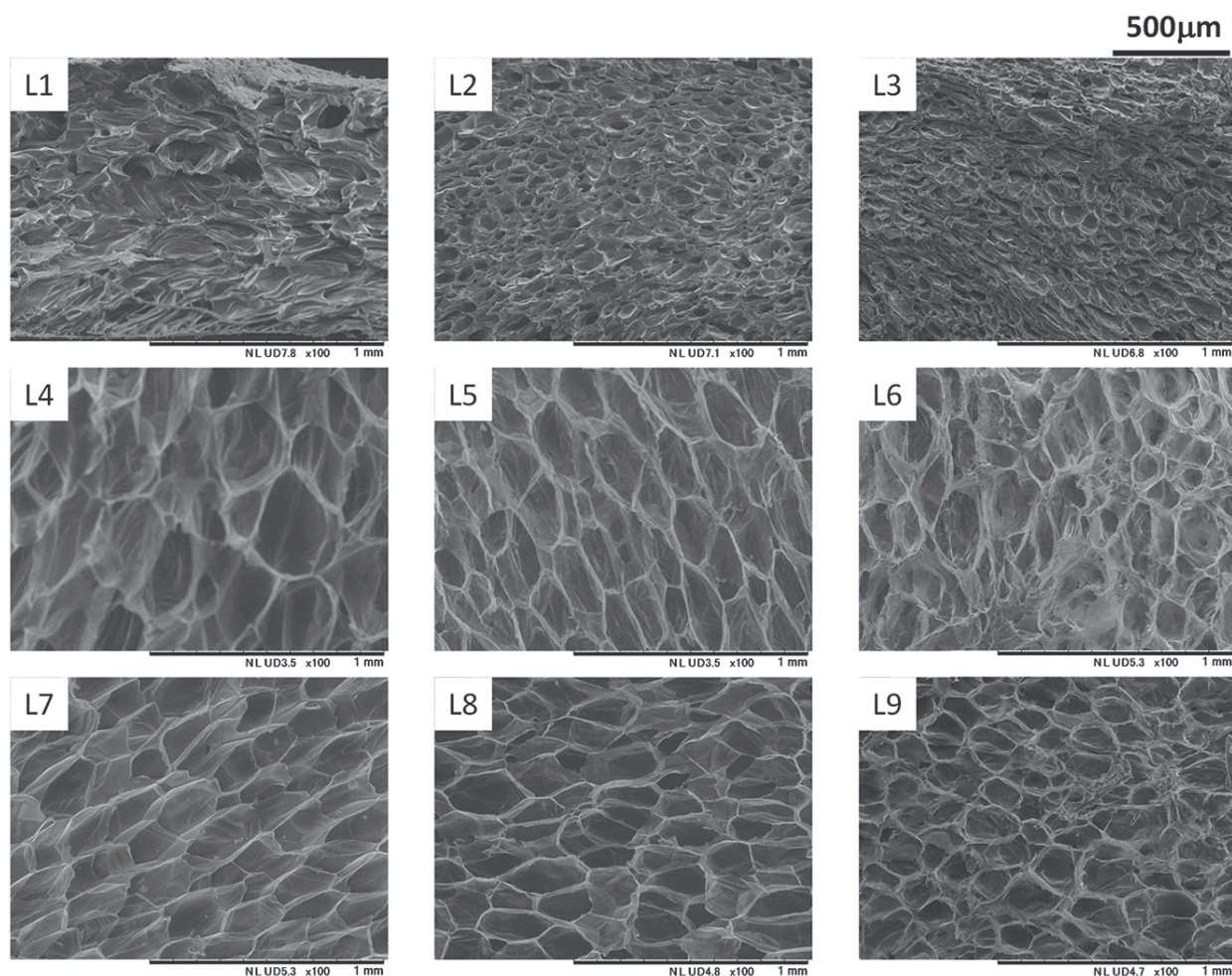


図6 発泡体断面の電子顕微鏡写真

ていることが分かる。また、いずれのDCP添加率においてもCNFを複合することで微細な気泡が形成された。以上より本検討ではCNF3%、DCP0.5phrのL6において、収縮がなく高倍率の発泡体を得られることが分かった。

#### 4. 結言

PBSをCO<sub>2</sub>により発泡させた場合の後収縮を抑えることを目的に、CNFを複合する方法を検討した。PBSをDCPで架橋させて、高圧容器内で高圧CO<sub>2</sub>により発泡させるプロセスにおいて、CNF含有率とDCP添加率を変化させて実験を行った。その結果、CNF3%、DCP0.5phrの配合において後収縮を抑制させることに成功し、発泡倍率20倍以上の発泡体を得られた。プレス発泡や押出發泡など工業的な成形方法において本知見が活かされることを期待する。

#### 参考文献

- 1) 特開2024-29842.
- 2) 野口広貴 他: 京都市産業技術研究所研究報告, 13, 7-12 (2023).
- 3) S. Abe, M. Yamaguchi: J. Appl. Polym. Sci., 79, 2146-2155 (2001).
- 4) H. A. Khonakdar et al.: Polymer 44, 4301-4309 (2003).

# 茜染めにおける金属錯体の形成と耐光性について

材料・素材技術グループ 井内 俊文、野口 広貴、伊藤 彰浩、仙波 健

## 要旨

地球規模での不可逆的な環境破壊を背景に、繊維産業においても持続可能な展開が模索されている。天然染料の利用もその一つであるが、一般に耐光性が低いことが課題である。天然染料染色では媒染方法の検討により耐光性の高い有機金属錯体の形成を促すことで耐光性向上が見込まれるが、その機構の詳細は未だ解明されていない。本報告では、茜色素をターゲットに、安定性の高い金属錯体を分子設計し、それに基づいた染色処方を行うことで耐光性の向上を試みた。耐光性は染色時のpHにより大きく変化し、特に塩基性での染色が耐光性に優れるという結果を得た。また、測色と蛍光スペクトル測定から、錯形成の違いが耐光性の差として現れていることを確認した。

キーワード: 茜染め、天然染料、プルプリン、媒染、染色加工

## 1. 緒言

現在、衣類の大量生産とそれに伴う大量廃棄により、地球規模での不可逆的な環境破壊が問題視されている。この様な状況の早急な改善を目的に、環境省では衣類の生産、着用、廃棄に至るまで、環境負荷を考慮したサステナブルファッションを提唱<sup>1)</sup>している。染色加工においても無水染色や染め直しによるリユースなど様々な取り組みが進んでいるが、一方で天然繊維や天然染料への回帰も注目を浴びている。

天然染料の中でも茜染めは、古くから赤色の染色方法として世界中で利用されている。他方、茜色素には複数のアントラキノン誘導体が混在し、複雑な多核錯体が形成されることから、染色後の色素分子に関して十分に検証が進んでいない。また、天然染料の染色においては、媒染と呼ばれる金属イオンへの浸漬工程があり、天然染料が金属イオンと有機金属錯体を形成することで発色している。その為、同じ茜染めであっても媒染に使用した金属種によって形成する錯体が異なる。一般に天然染料は耐光堅ろう度が低いことが指摘されているが、茜色素に含まれるアントラキノン誘導体は、耐光性、耐熱性に優れており各種機能性色素にも使用されている<sup>2)</sup>。その為、耐光性をはじめとした変退色の問題は、色素本来の性能を活かしていないことが原因である可能性がある。茜染めでは日本茜の他に西洋茜、インド茜などが用いられる。古くから茜の種類によって色相が異なることが知られていたが、含有する色素成分だけでなく、染色後の堅ろう度についても異なることが知られている。柏木は西洋茜、日本茜で染色された布帛を比較し、西洋茜の方が耐光性に優れていると報告している<sup>3)</sup>。西洋茜はアリ

ザリン、日本茜はプルプリンがそれぞれ主成分であることがHPLC分析により同定<sup>4)</sup>されている。ここで、アリザリンはプルプリンの4位にあるOH基が外れた分子構造であるが、分子の光化学的性質はプルプリンとは大きく異なる(図1参照)。この背景から、励起状態での挙動の差が耐光堅ろう度に影響していることが示唆される。光励起状態にある色素材料は、吸収した光エネルギーに相当するエネルギー量だけ活性化されており、望ましくない光退色反応を引き起こすと考えられることから、光励起状態を速やかに基底状態に緩和させることが耐光性向上の観点からは重要となる<sup>5)</sup>。

アリザリンは、9位のカルボニル基が隣接する1位のOH基と6員環型の安定な分子内水素結合を形成する。この為、エタノール中ではストークスシフトの大きい励起状態分子内プロトン移動(Excited State Intramolecular Proton Transfer, ESIPT)発光を示すが、溶媒に水を添加していくと発光成分が局所励起状態(Locally Excited, LE)発光へと移行する。これらの変化(二重蛍光のスイッチ)は、水分子がESIPTに関連する分子内水素結合を弱めることで、ESIPTのプロセスを阻害することに起因しているという<sup>6)</sup>。先行研究によると、アリザリンの励起寿命は120 psであるのに対し、プルプリンは5.4 nsという非常に長い寿命を示す。これらの結果はモデル分子の量子化学計算により、アントラキノン骨格の1位にOH基を有するアリザリン型の分子構造は、励起状態でプロトン移動にエネルギーが消費されて速やかに基底状態に緩和されるが、1、4位にOH基を有するプルプリン型の分子ではプロトン移動が起きず、結果として励起状態に長く留まっていると結論づけている<sup>7)</sup>。この様

な背景から、プルプリン型の1、4位にOH基を有する分子は励起状態の長寿命化に起因した耐光性の低下が懸念される。

さらに、茜色素における金属錯体の形成は、染色時のpHや温度だけでなく、媒染剤の濃度など各種要因に依存していると考えられる。本研究では、色素の分光学的な特性を考慮した上で、熱力学的に安定な錯体を分子設計し、それをターゲットとした染色を行うことで、耐光堅ろう度向上を企図した。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験材料

茜色素としてプルプリン（東京化成工業株式会社）を用いた。また、比較物質として1-ヒドロキシアントラキノン（1-HAQ、東京化成工業株式会社）を染色試験に供した。これらの構造を図1に示す。媒染には酢酸アルミニウム（ナカライテスク株式会社）、硫酸マグネシウム（富士フィルム和光純薬株式会社）を使用した。被染物には絹の縮緬生地（丹後変り三越AB反）を使用し、染浴のpHは酢酸、炭酸ナトリウム（共に富士フィルム和光純薬株式会社）により調整した。

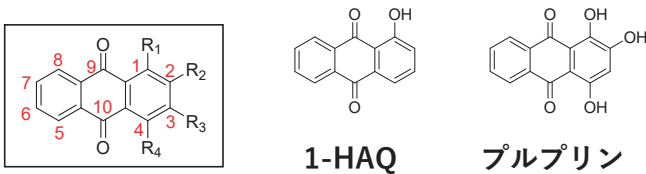


図1 アントラキノンの構造と茜色素及び比較物質

### 2.2 実験概要

染色によって茜色素が形成する金属錯体は、染色と類似条件で合成された錯体の構造から、複雑な多核錯体が形成すると予想される<sup>8, 9)</sup>。また、天然染料染色では媒染に使用する金属イオン濃度により形成する有機金属錯体が異なることも報告されている<sup>10)</sup>。形成する錯体が異なれば、当然色相や耐光性も異なるため、合成染料による染色と比べて天然染料染色では染色処方堅ろう度を大きく左右すると考えられる。日本茜の場合、主成分のプルプリンによる安定的な錯形成を考えると、分子内水素結合が6員環型で構造が安定化するように、金属イオンの配位についても1、9位での配位 (ketol位)の方が1、2位での配位 (diol位、5員環型配位)よりも安定であると予想される。実際、量子化学計算によるとアリザリンはAlイオンがketol位で配位した構造がdiol位での配

位よりも熱力学的に安定であると報告されている<sup>11)</sup>。

以上の文献調査から、ketol位での配位構造が優勢となる条件で染色することで、茜染めの耐光性向上が狙えるのではないかと考案した。プルプリンの場合、分子内水素結合の影響により脱プロトンは2位が優先しており、diol位での配位が優先すると予想される。その為、強塩基中で1、2位のプロトンを脱離した状態で配位させることでketol配位の構造が形成すると考えた。ただし、プルプリンは、塩基中で速やかに分解<sup>12)</sup>することが報告されている。その為、先媒染により絹に金属イオンを吸着させ、続いて塩基中で金属吸着の理論当量よりも多めに加えた染料により染色するよう試験を行った。なお、錯形成の差異は色相に限らず昇華性や耐熱性、耐光性にも影響する。その為、染色布帛の耐光性を評価した。

### 2.3 絹に対する染色試験と評価方法

1-HAQは2位にOH基が存在しないため、diol位での金属配位が起こり得ない。その為、1-HAQによるAl媒染では錯形成が起こらないと先行研究で報告されている<sup>13)</sup>。本研究における研究戦略の可否を判断するため、プルプリンに先立ち1-HAQに対する染色試験についても、浴のpHを変化させて検討した。染色は試験機(Mathis社製、Turby Type T)により図2の処方で染色試験を行った。まず、酢酸アルミニウム又は硫酸マグネシウムにより1%o.w.f.濃度で先媒染した。次いで生地を水洗し、余分な金属イオンを除いた後、1-HAQないしプルプリンを1%o.w.f.濃度で染色した。染色時の染浴は、pH 2に調整した酸性浴、pH 11に調整した塩基性浴、何も加えていない中性浴の3種類で染色試験を行った。

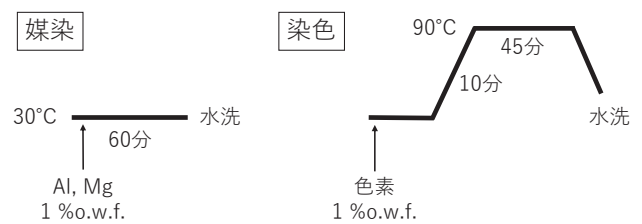


図2 染色試験の処方 (浴比1:30)

### 2.4 染色した布帛の評価

染色後の絹布帛は、分光測色計（コニカミノルタジャパン株式会社製、CM-2600d）によりK/Sスペクトルを評価した。色素の溶液中、キャスト膜の吸収スペクトルは紫外可視分光光度計（株式会社日立製作所製、U-3010）、染色布帛の蛍光、蛍光励起スペクトルは蛍光分光光度計

(株式会社堀場製作所製、FluoroMax™-4)によりそれぞれ測定した。得られた色素の耐光性は、紫外線カーボンアーク灯形耐光試験機(スガ試験機株式会社製、U48)を用い、耐光堅ろう度試験(JIS L 0842)に準じて26時間の光照射を行った。耐光試験による変退色は、測色により染色布帛のピークトップにおけるK/S値変化から評価した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 1-HAQに対する染色試験

図3に得られた測色結果を示す。1-HAQはキャスト膜での吸収スペクトル測定から、吸収帯は420 nm付近にある。中性浴、酸性浴ではAl媒染染色の結果も410 nm付近にピークがあるため、先行研究の報告通り錯形成は起こっていないと考えられる。他方、塩基性浴で染色した布帛は520 nm付近に新たなピークが出現しており、この結果はketol位での錯形成を示唆している。Mgを媒染剤とした場合は、更に顕著にスペクトル変化が観られた。510 nmにおける明確なピークの出現は明らかな金属錯体の形成を示唆している。この結果から金属種により配位の程度が異なることが明らかとなった。ただし、媒染剤に使用する金属塩の対アニオンが異なるため、これらの効果も今後検証する必要がある。

#### 3.2 プルプリンに対する染色試験

プルプリンを染料として、1-HAQと同様に染色試験を行った。結果を図4に示す。酸性浴の場合、Al媒染、Mg媒染で類似のK/Sスペクトルが得られた。プルプリンのエタノール中のピークトップは485 nmであり、酸性浴でのピークトップ(490 nm)とほぼ一致する。この結果は、酸性ではプロトンが金属配位を阻害しているため、配位が起きていないことを示す。ここで、Al媒染では中性浴、塩基性浴でほとんど同一のスペクトルが得られたが、Mg媒染の場合は塩基性浴で著しく異なったスペクトルが得られた。この結果は、1-HAQを用いた染色試験と同様に、Mg媒染がAl媒染よりも容易に錯形成が進行するためと考えられる。過去の検討において、類似のアントラキノン誘導体により同様の実験を行ったが、複数種の錯形成が競争的であることを示唆していることに加え、波形分離が難しく、測色結果だけでは目的としたketol配位の錯形成が達成できているか判断できなかった<sup>14)</sup>。

#### 3.3 染色布帛の耐光試験

耐光試験機により布帛に紫外線を照射し、一定時間毎に測色計でK/S値を評価した。表1に1-HAQ、プルプリンのAl媒染、Mg媒染で染色した布帛に対する26時間耐

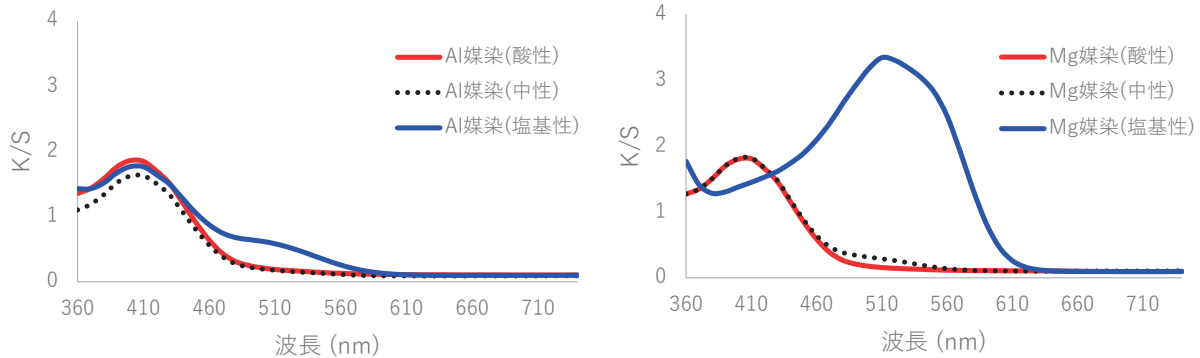


図3 1-HAQ (左: Al媒染、右: Mg媒染)により染色した布帛の測色結果

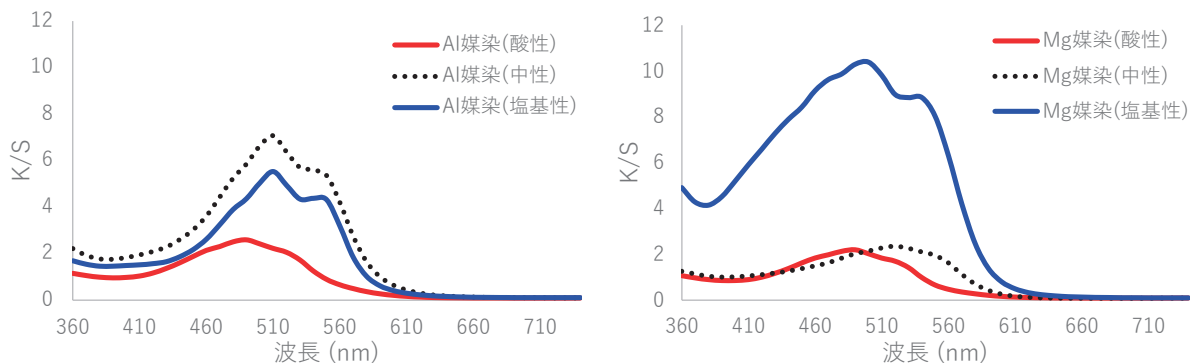


図4 プルプリン (左: Al媒染、右: Mg媒染)により染色した布帛の測色結果



光試験の結果を示す。なお、K/S値は酸性浴、中性浴、塩基性浴で染色した布帛におけるピークトップの値を用いており、何れの場合もK/S値は光照射時間に対して直線的に減少していた。耐光試験の結果、1-HAQ/Al媒染のみ、染浴のpHによる差がほとんど見られなかった。この結果は、図3に示すように、1-HAQのAl錯体はほとんど形成していないため、全体としての耐光試験結果には、Al錯体がほとんど寄与していないことを意味する。一方、その他のケースでは、塩基性条件での明確な耐光性向上が観られた。

表1 耐光試験(26時間)後の染色布帛におけるK/S値の維持率(%) (光照射前のK/S値を100%とした)

色素	金属	染色条件	K/S値の維持率(%)
1-HAQ	Al	酸性	63.0
		中性	63.0
		塩基性	59.7
1-HAQ	Mg	酸性	58.9
		中性	66.8
		塩基性	81.5
プルプリン	Al	酸性	50.7
		中性	42.3
		塩基性	70.7
プルプリン	Mg	酸性	47.5
		中性	57.4
		塩基性	70.9

今回の結果だけでは錯体の同定は難しいが、ketol位やdiol位の配位は共存しており、pHによってどちらの構造が支配的になるかが変化していると考えられる。ここで、金属配位による励起状態の違いは蛍光スペクトルや蛍光励起スペクトルとして観測できると考えられる。一例として、プルプリン/Al媒染における蛍光スペクトルの測定結果を図5に示す。

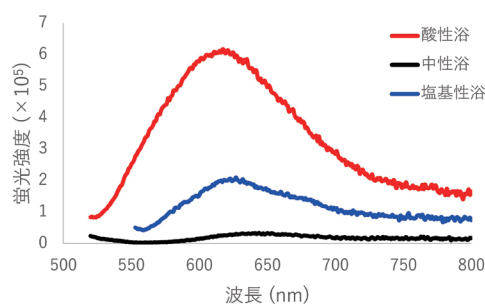


図5 プルプリン/Al媒染により染色した布帛の蛍光スペクトル  
プルプリン/Al媒染では酸性浴で染色したものは617 nmをピークとした良好な発光が得られるが、塩基性浴では

蛍光が弱くなり、627 nmにシフトする。また、中性浴では著しく消光し、636 nmにピークがシフトしている。これらに併せて蛍光励起スペクトルの変化も観られることから、発光成分、即ち形成する錯体に変化していることが示唆される。

#### 4. 結果と考察

日本茜の主成分であるプルプリンを対象に、耐光性の向上を検討した。先行文献から予想されている熱力学的に安定なketol配位での構造を目指し、先媒染により塩基性浴中での染色を試みたところ、耐光性の明確な向上を達成した。また、Al媒染、Mg媒染で同様の効果が観られた。他方、染色布帛の蛍光・蛍光励起スペクトルを測定したところ、中性浴と塩基性浴で染色した布帛の間に違いが観測されたことから、主成分となる錯形成はpHによって変化していると判断できる。また、diol位での配位が起きない1-HAQを比較物質とした検討により、塩基性浴中での金属配位が確認されていることから、目的の分子設計を本染色処方により達成し、結果として耐光性向上につながったのではないかと考える。今後は色素成分の直接分析や媒染方法の及ぼす効果についても併せて検討し、更なる耐光性向上を目指す。

#### 参考文献

- 1) [https://www.env.go.jp/policy/sustainable\\_fashion/](https://www.env.go.jp/policy/sustainable_fashion/)
- 2) 時田澄男監修: “エレクトロニクス用機能性色素”, シーエムシー出版 (2005).
- 3) 柏木希介: 家政誌, 22 (4), 253-257 (1971).
- 4) 藤井正美監修: “食用天然色素”, 光琳 (1993).
- 5) 宮下陽介: 日本写真学会誌, 72(5), 350-359 (2009).
- 6) S. Lee, J. Lee, Y. Pang: *Curr. Appl. Phys.*, 15(11), 1492-1499 (2015).
- 7) J. A. Berenbeim *et al.*: *Sci. Adv.*, 5 (9) (2019).
- 8) C.-H. Wunderlich, G. Bergerhoff: *Chem. Ber.*, 127 (7), 1185-1190 (1994).
- 9) P. Soubayrol, G. Dana, P. P. Man: *Magn. Reson. Chem.*, 34 (8), 638-645 (1996).
- 10) A. Villela *et al.*: *Dyes Pigm.*, 162, 222-231 (2019).
- 11) L. Carta *et al.*: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (7), 2897-2911 (2014).
- 12) S. Ahmadi *et al.*: *Dyes Pigm.*, 105, 57-62 (2014).
- 13) 清水慶昭他: 家政誌, 42(7), 629-633 (1991).
- 14) 井内俊文: 繊維機械学会誌, 77 (5), 260-265 (2024).

# 高密度に金ナノ粒子を担持したセルロースナノファイバーの開発とその導電特性

材料・素材技術グループ 野口 広貴、伊藤 彰浩、仙波 健  
アライアンス推進グループ 上坂 貴宏

## 要旨

導電性ナノ繊維フィラーの開発を目的に、導電パスを効率よく形成することが期待できる高アスペクト比のフィラーとして、金ナノ粒子を密に担持したセルロースナノファイバー (CNF) を開発した。カチオン化したCNF表面に金イオンを吸着させた後、還元した結果、理論値に近い量の金ナノ粒子をCNF表面に析出させることができた。調製条件として、CNFのカチオン化変性度及び金イオンの添加量を検討し、CNFの分散性を維持しつつ、金ナノ粒子を密に担持可能な条件を見出した。得られた繊維はカーボン系導電フィラーと同等の $8.97 \times 10^3$  S/mの導電率を示した。

キーワード：セルロースナノファイバー、金ナノ粒子、有機無機複合材料、導電性、複合樹脂

## 1. 緒言

近年、発展著しい先端電子デバイスの開発において、安定した製品性能を発揮するために、静電気の除去や電磁遮蔽がますます重要となっている。そのため軽量性や成形性に加え、導電性を有する樹脂 (導電性樹脂) への要求性能が高度化している。導電性樹脂は、一般的にミリ～マイクロスケールの導電性無機フィラーが複合されており、フィラー同士が樹脂中で接触することで電気の経路 (パス) を形成し、導電性を発現する。そのため、例えば導電性フィラーであるグラファイトでは、十分なパスを形成するために、30 vol%以上の複合が必要となる<sup>1)</sup>。他方、フィラーの大量添加は、樹脂の脆化や比重の増加を招くため、少量添加で効率よく導電パスを形成可能で、樹脂の特性を損なわない導電性フィラーの開発が求められている。

導電パスは、アスペクト比の小さな球状粒子よりも、アスペクト比の大きなシートやファイバー等のフィラーの方が形成されやすいことが知られている<sup>2)</sup>。そこで本研究では、導電パスを樹脂内部に効率よく形成可能な高アスペクト比のフィラーを開発するため、断面幅 (または断面方向寸法) 3-100 nmで長さ 100  $\mu$ m 程度<sup>3)</sup>の、非常に大きなアスペクト比を持つセルロースナノファイバー (CNF) に着目した。CNFの表面を金属結晶の成長場として活用し、金属ナノ粒子を密に担持することで、導電性ナノ繊維フィラーの開発を目的とした。担持する金属として、酸化還元電位が高く還元析出が容易で、さらに導電性を阻害する表面酸化が起こりにくい金を選択した。CNF表面への金ナノ粒子の担持は、金の前駆体となるテトラクロロ金(III)酸イオン ( $[\text{AuCl}_4]^-$ 、以降、

金イオンと略記) をCNF表面に吸着後に還元する手法を用いた。なおCNF表面へ金イオンの吸着を促進するため、事前にCNF表面にカチオン化処理を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

CNFにはダイセルミライズ (株) 製のセリッシュ (KY100G、固形分10 wt%) を使用した。CNFのカチオン化剤として、四級アンモニウム塩である(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、(CTA、65%水溶液、特級)、金イオン源としてテトラクロロ金(III)酸四水合物 (99%)、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ 、一級)、その他の試薬として、エタノール (特級) 及びt-ブチルアルコール (一級) を使用した。いずれも富士フィルム和光純薬 (株) より購入し、精製を行わずに使用した。

### 2.2 CNFへの金ナノ粒子担持

#### 2.2.1 カチオン化変性度が金ナノ粒子の担持量に与える影響

セルロースの水酸基に四級アンモニウム基を導入するSongらの手法<sup>4)</sup>を参考に、カチオン化変性度 (DS、セルロースを構成するグルコースユニットの3つのヒドロキシル基の内、四級アンモニウム基が導入された個数) が0.07、0.13、0.17、0.23のカチオン化セルロースナノファイバー (c-CNF) を調製した。なお、CNFの正確な構造は現在でも議論されているが、36本のセルロースが束になっているというモデルが一般的である。このモデルにおいて、CNFの最表面に露出したヒドロキシル基が

すべて変性された場合のDSは0.34となる。このことから、本研究で用いた最もDSの大きなc-CNFは、表面全体の約2/3が変性されている状態であると言える。これらのc-CNFと未変性のCNF (DS=0) を使用して、金ナノ粒子の担持量に及ぼすカチオン化変性度の影響を調査した。

まず、各CNF 50 mgをテトラクロロ金(III)酸水溶液100 mL [Au (金元素)を50 mg含む] に添加し、30分攪拌することで金イオンを吸着した。その後、遠心分離機 (S500T、久保田商事(株)) でデカンテーションを行い、CNFに未吸着の金イオンを除去した。金イオンを吸着した各CNFをイオン交換水100 mLに再度分散し、クールバスで攪拌しながら2°Cに冷却した(還元剤として添加するNaBH<sub>4</sub>の急激な分解抑制のため)。この分散液に、過剰量のNaBH<sub>4</sub>を溶解した水溶液(50 mg/10mL、2°C)を滴下し、2時間攪拌を続けて金イオンを還元した。還元後、遠心分離機を用いたデカンテーションで、エタノール50%水溶液、エタノール、n-ブチルアルコールの順に溶媒置換を行い、凍結乾燥機(FDU-2110、東京理化学器械(株)) で乾燥し、金ナノ粒子を担持したCNF(Au-CNF)を得た。

### 2.2.2 金イオン添加量が金ナノ粒子の担持量に与える影響

CNF表面に金ナノ粒子を高密度で担持することを目的に、金イオンの添加量が金ナノ粒子の担持量に与える影響を調査した。なお本検討では、DS=0.13のc-CNFを使用した。調製条件を表1にまとめる。50 mgのc-CNFを45 mLの水に分散後、c-CNFとAuが表1に示す重量比率となるように金イオンを加え、30分間室温で攪拌した。この分散液に、2.2.1における操作とは異なり、CNFに未吸着の金イオンを除去せずに、2°C条件で攪拌しながらNaBH<sub>4</sub>水溶液(金イオンに対して10 mol 等量)を加えて還元を行った。2時間攪拌後、水洗、ろ過して未反応の金イオン、還元剤及びCNFに担持されていない金ナノ粒子を除去し、Au-CNFの水分散液を得た。さらに、2.2.1と同様の操作で溶媒置換と凍結乾燥を行い、Au-CNF-1~4を得た。

### 2.3 金ナノ粒子の担持量測定

Au-CNFに担持された金ナノ粒子の量は、熱重量分析(TGA)装置(DTG-60、(株)島津製作所)を用いて、空気雰囲気、昇温速度10°C/minで室温から800°Cまで昇温した後の残渣率として算出した。

### 2.4 金ナノ粒子の分布及び形態観察

EDS分析装置(X-Stream-2、Oxford Instruments Holdings 2013 Inc)を備えた卓上電子顕微鏡(TM3030、(株)日立ハイテク)を使用して、CNF表面における金ナノ粒子の分布を確認した。また、Au-CNFの詳細な形態観察には電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM、JSM-6700F、日本電子(株))を用いた。観察の前処理として、サンプルに白金を15 nmの厚さで蒸着した。

### 2.5 Au-CNFの導電性測定

Au-CNFの導電性は、Au-CNFを2 MPaで数秒プレスしてフィルムにした後、低抵抗率計(ロレスタ-GX II MCP-T710、日東精工アナリテック(株))で測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 カチオン化変性度が金ナノ粒子の担持量に与える影響

2.2.1に示した操作でDS=0.07、0.13、0.17、0.23のc-CNF及び未変性のCNF(DS=0)に金ナノ粒子を担持した。図1は、得られた各Au-CNFのTGA残渣率をDSに対してプロットした結果である。未変性のCNFで残渣率1.3 wt%であったが、DSの向上に従い残渣率も増加した。最も大きなDS=0.23のc-CNFを使用したAu-CNFの場合では、残渣率14.7 wt%であった。このAu-CNFの電子顕微鏡観察像を図2に示す。二次電子像(図2(a))とEDSによる金のマッピング(図2(b))から、繊維全体に金が存在していることが確認できた。図2(c)はFE-SEMで観察した反射電子組成像である。金ナノ粒子であると考えられる粒径100 nm未満の粒子がCNF表面に独立して存在する様子を観察できた。以上の結果

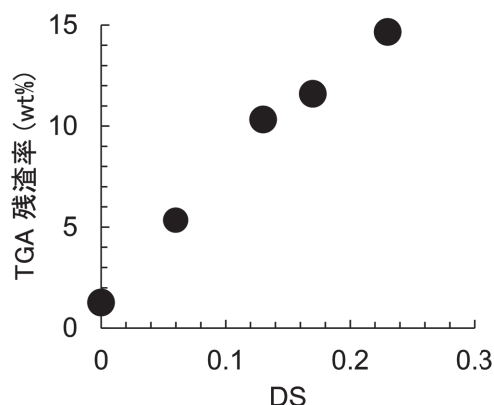


図1 カチオン化変性度(DS)と金ナノ粒子担持後のTGA残渣率の関係性プロット

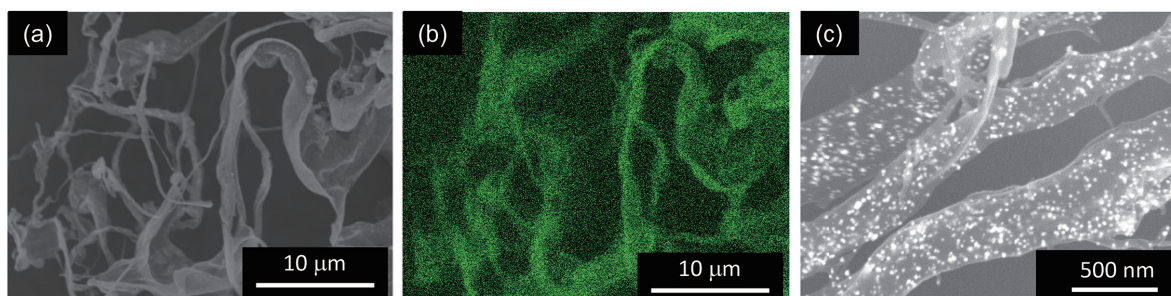


図2 DS=0.23のc-CNFを使用したAu-CNFのSEM観察像  
二次電子像、(b) 元素マッピング像 (Au マッピング)、(c) 反射電子組成像

から、CNFへの金イオンの吸着及び還元操作によって、CNF表面に金を担持可能であること、CNFのDSが高いほどCNF表面への金の担持量が増えることが確認できた。

一方、本検討で使用した最もDSの大きなc-CNFの場合でも、CNF表面を金ナノ粒子で密に被覆するのに十分な量の金イオンを吸着できないことも明らかとなった。そこで、3.2の検討では、c-CNF表面に継続的に金イオンが供給されるように、未吸着の金イオンを還元前に除去する操作を行わない方法を採用した。

### 3.2 カチオン化変性度が金ナノ粒子の担持量に与える影響

2.2.2に示す手順で、金イオンの添加量がCNF表面の金ナノ粒子担持量に与える影響を調査した。表1に、調製条件及び、得られたAu-CNFのTGA残渣率、導電率及び繊維の分散状態についてまとめた。なお、高DS(=0.17, 0.23)のc-CNFは水溶性が高く、調製時に収率が極端に低下したため、DS=0.13のc-CNFを使用した。表1の各Au-CNFのTGA残渣率に示す通り、金ナノ粒子の担持量は金イオンの添加量に従って増加し、使用した金イオンの量から試算した理論値に近い値となった。

図3に、Au-CNF-1~4のFE-SEM観察像を示す。Au-CNF-1~4のいずれも、CNF表面に100 nm未満の金ナノ粒子が担持されており、金イオンの添加量に従い担持

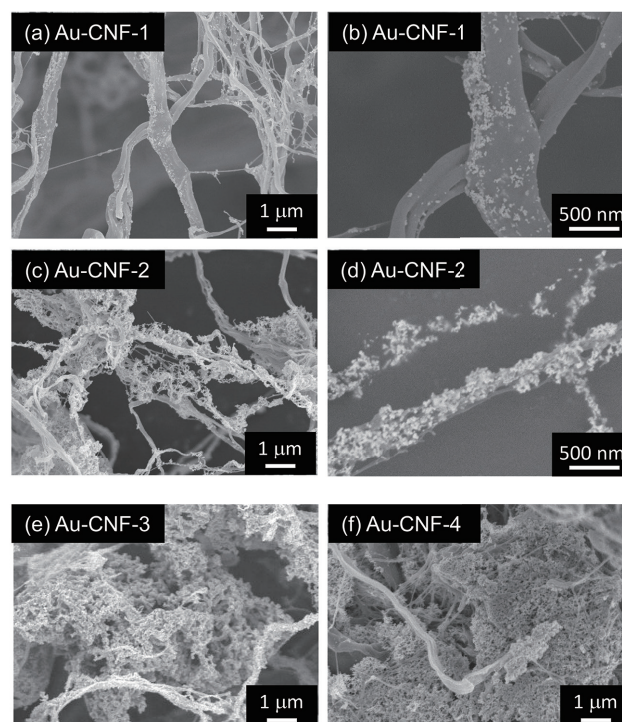


図3 Au-CNFのFE-SEM観察像  
(a)、(c)、(e)、(f)は二次電子像、(b)、(d)は反射電子像

されている粒子数が増加した。Au-CNF-1では、CNF表面における金ナノ粒子の担持は疎であり(図3(a)、(b))、一方で、Au-CNF-3及び4では、析出した金ナノ粒子同士が、繊維を巻き込んで凝集している様子が観察された(図3(e)、(f))。それらに対してAu-CNF-2では、一部に繊維を巻き込んだ金ナノ粒子の凝集や、金ナノ粒子が疎な箇所が観察されたが、全体的には金ナノ粒子がCNFの表面に密に担持されつつ、繊維分散が維持されていた(図2(c)、(d))。

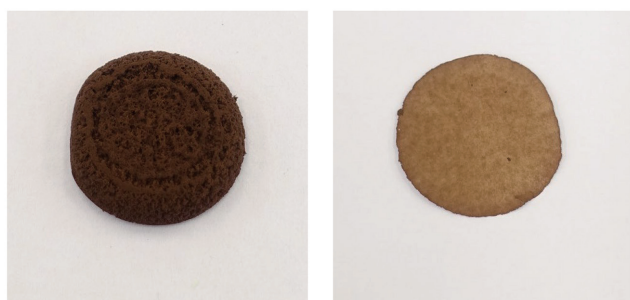
Au-CNFの導電率を測定するために、各サンプルをプレスシフィルム化した。いずれのサンプルも凍結乾燥直後は赤茶色の綿状(図4左写真)であるが、フィルム化すると、金色(図4右写真)となった。

表1 各材料の曲げ特性、衝撃特性及び摺動特性

試料名	c-CNF : Au <sup>1)</sup> (wt : wt)	TGA残渣率 (wt%)		導電率 (S/m)	繊維の状態
		試算値 <sup>2)</sup>	実測値		
Au-CNF-1	1 : 1	50.0	46.6	-	分散
Au-CNF-2	1 : 3	75.0	70.8	$8.97 \times 10^3$	分散
Au-CNF-3	1 : 5	83.4	82.9	$2.26 \times 10^4$	凝集
Au-CNF-4	1 : 15	93.8	92.8	$1.71 \times 10^5$	凝集

1) テトラクロロ金(III)酸イオンに含まれるAu(金元素)の重量

2) 調製に使用したCNF及びAuの総重量に対するAuの割合として算出



凍結乾燥後

プレス後

図4 Au-CNF-2の凍結乾燥後及びプレス（フィルム化）後の外観、いずれもφ27mm

表1に各Au-CNFフィルムの導電率をまとめた。Au-CNF-1では、低抵抗率計の測定範囲外（ $10^7 \Omega$ 以上の抵抗）となり導電性がないことを確認した。図3(a)からも明らかなように、金ナノ粒子の分布が疎であり、フィルム化して繊維を密着させても、金ナノ粒子が互いに接触できていないためであると考えられる。それに対し、金ナノ粒子が表面に密に析出したAu-CNF-2~4ではいずれも導電性がある事が確認され、金の担持量（TGA残渣率）が多いほど導電率も高かった。最も金の担持量が少ないAu-CNF-2の場合では、 $8.97 \times 10^3 \text{ S/m}$ 、最も担持量の多いAu-CNF-4では $1.71 \times 10^5 \text{ S/m}$ となった。導電性フィラーとして利用されているグラフェンの導電率が $10^4 \sim 10^5 \text{ S/m}$ 程度、カーボンブラックの場合 $10^3 \text{ S/m}$ 程度、金属酸化物（粒子状）で $10^2 \text{ S/m}$ 以下であるため、カーボン系フィラー程度の導電率であると言える。

本研究では、CNFのナノ繊維形状を活用したフィラーの開発を最終的な目的にしている。Au-CNF-3、4では、 $10^4 \sim 10^5 \text{ S/m}$ と高い導電率を示したが、図3に示した通り、繊維と金ナノ粒子が凝集しており、本研究の目的に沿わない。一方で、Au-CNF-2は、それらよりも低い導電率であったが、繊維の分散性を維持しており、最も本研究の目的に適していると考えられる。今後、Au-CNF-2を使用して、樹脂中においてCNFの高アスペクト比が導電パスの形成に有効であるかを検証していく。

#### 4. 結言

カチオン化処理を行ったCNFを金イオン水溶液に分散し、還元処理を行うことで、金ナノ粒子を密に担持したCNFを作製することに成功した。一方で、金の導電率が $4.3 \times 10^7 \text{ S/m}$ であることを考えると、本研究で得られたAu-CNFの導電率は向上の余地がある。繊維の凝集を抑制しつつ、金ナノ粒子の担持量を増やすための

工夫が求められる。今後は、金の担持方法の改善を進めるとともに、樹脂と複合化し、フィラーとしての性能評価を進める。

#### 謝辞

本研究はJSPS科研費 課題番号「21K14421」の助成を受けて実施しました。関係各位に感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) A. Caradonna et al. Materials, 12 (9), p.1522 (2019).
- 2) A.M. Nasab et al. Adv. Mater. Technol., 7 (5), p.2100920 (2021).
- 3) ISO/TS 20477:2023
- 4) Y. B. Song et al. Eng. Chem. Res., 49, p.1242 (2010).

## セラミックス成形助剤としてのセルロースナノファイバーの脱脂性評価

材料・素材技術グループ 高石 大吾、荒川 裕也  
知恵産業推進グループ 稲田 博文

## 要旨

セラミックスの製造工程において、脱脂工程は不可欠なプロセスだが、長時間かつ大きなエネルギーを要することや、二酸化炭素が排出されるなどの課題を有する。バイオマス原料であるTEMPO酸化セルロースナノファイバー(TOCN)は、新たなセラミックス成形用バインダーとして期待されており、この新規バインダーを用いた脱脂工程の効率化のための基礎的データを構築することを目的として熱分析を行った。TG-DTA測定の結果、各TOCNの発熱反応や重量減少挙動は異なり、脱脂工程の加熱パターンは各成分に合わせて最適化する必要があることが示唆された。

キーワード：セルロースナノファイバー、セラミックス、バインダー、脱脂、熱分析、TG-DTA

## 1. 緒言

セラミックスは、エネルギー、自動車、エレクトロニクス、環境分野など、現代社会と科学技術を支えるキーマテリアルである。セラミックスは金属やプラスチックと比較して非常に硬く、加工が困難であるため、焼結前のニア・ネット・シェイプ(可能な限り最終製品に近い形状に成形すること)が必要であり、そのため種々の粉末成形技術が開発されてきた。粉末成形プロセスでは、セラミックス原料粉末と水等の溶媒や添加物と混合することによって可塑性や保形性を付与する。スラリーや混練物の均質性及び分散安定性が製品の品質・特性に大きく影響するため、分散剤やバインダーといった有機成形助剤はきわめて重要な役割を果たしている<sup>1, 2)</sup>。したがって、セラミックスの高機能化及び高信頼性化を実現するために、新たな成形助剤の適用は有効な手段の一つである。

近年注目されているバイオマス素材であるセルロースナノファイバー(CNF)は、ユニークな特徴を持ち、セラミックス粉末成形プロセスへ応用することで、これまでに抱える課題に対してブレイクスルーを生む可能性を秘めている。またバイオマス原料であるCNFの活用は、カーボンニュートラルの観点からもセラミックス製造における環境負荷低減に資するものと期待される。京都市産業技術研究所のファインセラミックス分野では、TEMPO酸化セルロースナノファイバー(TOCN)の有する特徴的な性質に着目し、これをセラミックス粉末成形の成形助剤として適用した場合の効果を明らかにすることを目的として研究開発を行ってきた<sup>3-6)</sup>。その結果、TOCNは鑄込成形や押出成形に使用されている一般的な成形助剤と同様に、他の成形助剤と共存しても使用可能

であり、セラミックス製品の今後の生産性向上、高機能化、高信頼性化に有効であることが示唆されている。

一般的に、新しい成形助剤をセラミックスの製造工程に適用する場合には、成形工程の調整とともに、高温で焼成する前の脱脂工程の最適化が解決すべき重要な課題として挙げられている<sup>7)</sup>。脱脂工程とは、セラミックスを成形する際には必要不可欠であるが最終製品には不要であるバインダー等の有機成形助剤を成形体から除去するプロセスである。セラミックスの製造において脱脂は重要な工程だが、長時間を要しエネルギー消費が大きいという課題がある。また脱脂中にバインダーと大気中の酸素との発熱反応により急激にバインダーがガス化することによって、成形体の変形や割れといった欠陥の発生を引き起こす場合がある。成形体の割れや欠け等の欠陥を生じさせることなく、できるだけ速やかにバインダーが除去されるように、脱脂工程を効率化するためには、加熱プログラムパターンの最適化が有効とされる。しかし、これら脱脂条件については、実際には現場の経験で決められることが多く、またその情報もノウハウとして扱われているため、系統的な実験データとして外部にはほとんど公開されることがない。したがって、セラミックスの脱脂工程を設計するための基礎的なデータを取得することによって、バインダー成分の熱分解特性を理解することが必要不可欠である。通常、バインダー成分の熱分解特性を調べる場合は、TG-DTA(熱重量一示差熱分析)が用いられる。これは、昇温に伴う物質の重量変化と温度変化を同時に測定することができる装置である。また、従来の熱分析では一定の昇温速度において測定していたが、近年、試料の重量変化率に応じて温度制

御を行うことが可能なダイナミックTG-DTAによる測定も行われており、脱脂工程の最適化においてこの測定手法の有効性が議論されている<sup>8)</sup>。

本研究では、セラミックス成形用バインダーとしての観点からTOCNについて熱分析測定を行うことで、脱脂工程の最適化に向けた知見を得ることを目的とした。また、一般的なセラミックス用バインダーに対するダイナミックTG-DTA測定法の適用について検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

熱分析用試料は、これまでセラミックスバインダーとしての実効性が示されているTOCNであるレオクリスタ（第一工業製薬（株））を使用した。レオクリスタは現在複数のグレードが上市されているが、今回は標準グレードI-2SX、極性溶剤配合グレードI-2AX、及び短繊維グレードI-2SXSを用いた。また、ダイナミックTG-DTA用の試料として一般的なセラミックス成形用バインダーであるポリビニルアルコール（PVA、完全けん化型PVA-500、和光一級）を選択した。各試料は、通常、水に分散された状態であるため、大気中、40℃で24時間以上乾燥し、フィルム状にしたものを適当な大きさに切断して、熱分析用試料とした。

### 2.2 TG-DTA測定

熱分析測定には、リガク Thermo plus EVO2 TG-DTA Smart Loader (TG 8120) を用いた。測定用容器はアルミナ製容器（外寸φ5 mm×t5 mm）を使用し、試料重量は約10mg、参照試料としてアルミナ粉末10 mgを使用した。測定条件はそれぞれ次の通りとした。通常のTG-DTA測定については、昇温速度5℃/min、大気雰囲気中で800℃まで加熱した。温度制御測定であるダイナミックTG-DTAにおいては、室温から100℃までは5℃/min、バインダー成分が分解する100～700℃の範囲は減量率0.003%/sとなるように昇温速度をプログラム制御した。バインダー分解完了後の700～1000℃は5℃/minとした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 TG-DTA測定結果

図1～3にレオクリスタ（I-2SX、I-2AX、I-2SXS）のTG-DTA測定結果を示す。通常品であるI-2SX及び通常品の短繊維化品であるI-2SXSは同様に、200℃から360℃付近にかけてTGが大きく減少し、700℃までに約

90%重量減少した。DTA曲線の形状からどちらの試料も、360℃、530-560℃、620-650℃の3つの温度範囲で酸化による発熱反応を示す点では同様の傾向であったが、最も発熱する温度域が異なることが分かる。I-2SXのDTA曲線は535℃付近で大きな発熱反応を示したが、I-2SXSの方は626℃付近で大きな発熱反応を示した。一方、I-2AXは550℃でほぼ100%の重量減少となり、DTA曲線の発熱反応は、206℃、460-490℃付近で観測された。各TOCNの分子量や分子構造、及び表面の官能基等の差異によって、熱分解反応の観測される温度域が異なることが推察される。以上の結果から、脱脂工程の加熱プログラムはそれぞれのバインダー成分に合わせて調整する必要があることが示唆された。

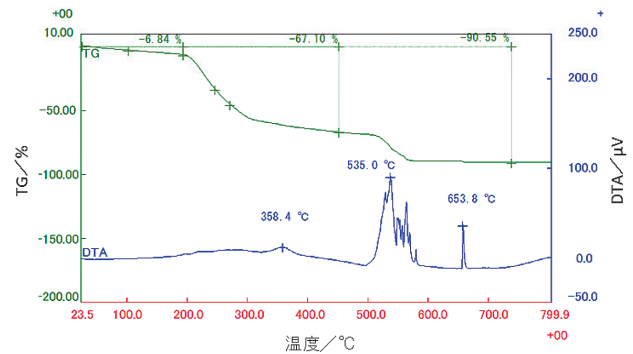


図1 I-2SXのTG-DTA測定結果

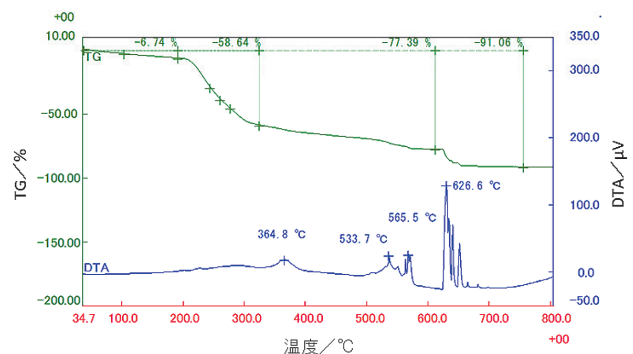


図2 I-2SXSのTG-DTA測定結果

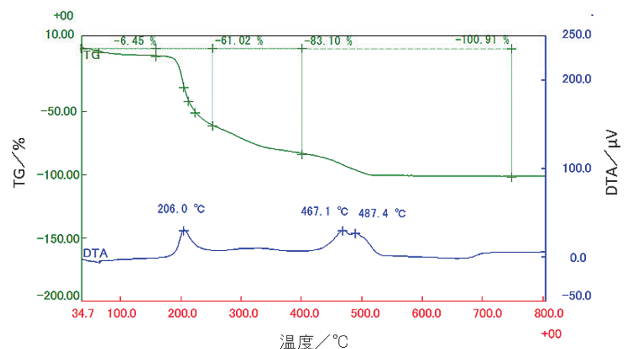


図3 I-2AXのTG-DTA測定結果

図4に、各TOCNのTG曲線を比較して示す。いずれの試料も200℃付近から急激に重量減少が起きるが、I-2AXの方が明らかに低い温度から分解が進行し、約550℃ではほぼ分解が完了することが分かった。I-2SX及びI-2SXSは10%の残渣が観測されたが、これはTOCNを調製する際にセルロースをTEMPO触媒酸化することでセルロースマイクロフィブリル表面に導入されるカルボキシル基(カルボン酸ナトリウム)由来のNa系成分の存在に起因すると考えられる<sup>9)</sup>。

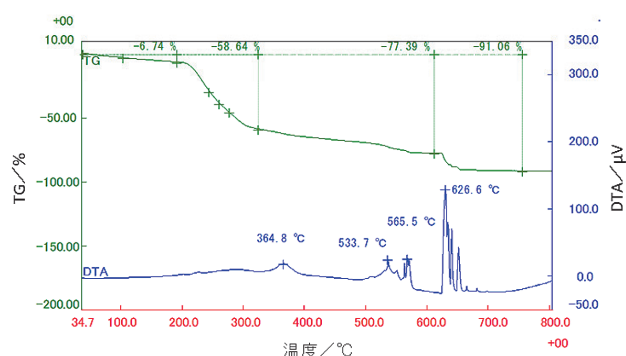


図4 TOCNの熱分解挙動(TG)の比較  
青：I-2SX、赤：I-2AX、緑：I-2SXA

### 3.2 ダイナミックTG-DTA

図5にPVAの通常のTG-DTA測定結果の結果を示す。250℃で重量減少が大きくなり、466℃で熱分解による発熱反応が観測された。このデータを参考にするだけでは、経験的な脱脂プログラムの設定に留まらざるを得ない。図6のダイナミックTG-DTA測定結果を見ると、TGを一定の減少率とした場合の時間に対する温度曲線(TEMP：赤い曲線)が得られていることが分かる。つまり、得られた温度曲線を参考にして脱脂工程に効果的なより詳細な加熱パターンを設定することができる。ダイナミックTG-DTA測定法を活用することで、均一にバインダー成分が除去される加熱パターンを見出すことが可能となるので、急激な発熱や分解ガスによる欠陥の発生を抑制しつつ、脱脂工程を効率化・最適化することが期待できる。本手法を応用することで、CNFを活用した、高性能を維持しつつ効率的で環境負荷に配慮したセラミックス製造技術の開発につながることを期待される。

## 4. 結言

セラミックス成形助剤としてセルロースナノファイバー(TOCN)を適用した場合の脱脂工程の最適化、効率化のための基礎データの取得を目的として、熱分析を

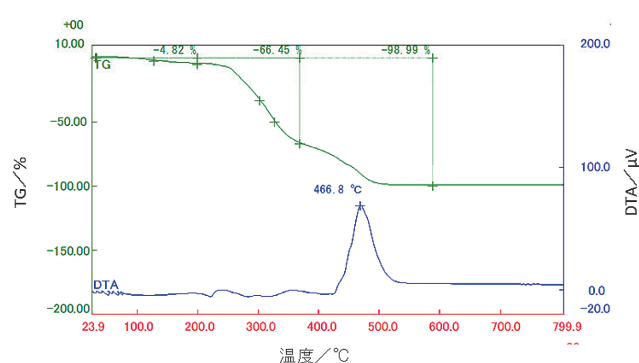


図5 PVAのTG-DTA測定結果

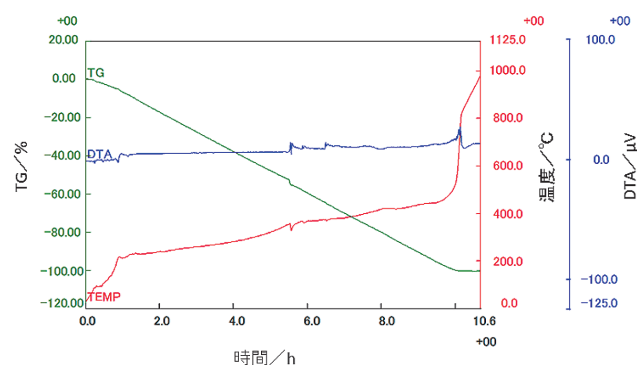


図6 PVAのダイナミックTG-DTA測定結果

行った。グレードの異なるTOCNでは、発熱反応の挙動と重量減少の進行が異なることが明らかとなった。脱脂工程の加熱プログラムはそれぞれの成分に合わせて最適化する必要があることが示唆された。またダイナミックTG-DTA測定法は、脱脂工程の最適化に有効な手法であることが示唆された。

## 文献

- 1) 齊藤勝義：“ファインセラミックス・金属粉体成形用バインダ類の基礎と応用技術”，p.11，アイピーシー(1988)。
- 2) 齊藤勝義他：“助剤でこんなに変わるセラミックス”，p.17，(株)ティー・アイ・シー(2003)。
- 3) 高石大吾他：(地独)京都市産業技術研究所研究報告，No.8，p.60-62(2018)。
- 4) 特許第6847413。
- 5) 特開2019-131427。
- 6) 高石大吾他：粉体工学会誌，56，573-578(2019)。
- 7) 川村知栄：セラミックス，53，No. 1，p.3(2018)。
- 8) 有井忠：セラミックス，53，No. 1，p.4-8(2018)。
- 9) 後居洋介，齋藤継之，磯貝明：J. Fiber Sci. Technol.，74(1)，p.24-29(2018)。



# 織機に対するセンシングデバイスを活用したDX化の試み

加工・製造技術グループ 廣澤 覚、本田 元志、小田 明佳、岩崎 健太  
製品化・人材育成支援グループ 仮屋 昭博

## 要旨

労働力不足や人材育成、技術継承の課題に対するDX推進の取り組みは、伝統産業分野においても持続的な活動を行っていくためには取り組んでいくべきものである。しかしながら、IT技術が組み込まれた製造機器などが導入されている例は中小の製造業ではほとんどなく、特に昭和中期から使われてきた伝統産業分野の製造機器においては、センサー等も組み込まれていない、いわゆるレガシー装置が大部分を占める。そのため、特に製造現場においてDX推進が積極的に進められているとは言い難い状況である。そこで、比較的機械化が行われている西陣織を対象として、汎用機器を用いることで、製造現場を見える化し、得られたデータをどのように活用できるのかを検討するためDX推進に関する事例を作成し、その見本となる取り組みを行うべく、職人が感覚で評価していた織り前の張力変化について計測するセンシング機構を製作し、製織中のモニタリングについての検討を行ったので報告する。

キーワード：伝統産業、西陣織、織機、DX、センシング

## 1. はじめに

西陣織業界における各企業の主な収益は従来からの和装であり、製造装置も和装品の生産に合わせ特殊化している。しかも、使用されている織機や各種機械は古くから使われセンサー等も組み込まれていない、いわゆるレガシー装置がほとんどである。また、他の製造業などと同様に労働力不足や人材の育成、技術継承の課題に対するDX推進は、持続的な活動を行っていくためには取り組んでいくべきものである。また、IoT機器でDX化する技術やロボティクス技術による機構の置き換えはもちろん、IT技術者の不足による中小零細企業での新規での人材確保はますます難しくなり、現在の働き手がITに対する知識と理解を身につけることは、必要不可欠な取り組みであると言える。

そこで本研究では、近年の製造業において取り組まれている振動データなどの、加工機など製造を行う機器の状態をモニタリングする方法<sup>1)、2)</sup>とデータの解析について西陣織に適用する方法を検討する。

織物の製造現場において、織機に設置されているたて糸に負荷される張力の管理は非常に重要で、織物組織や挿入されるよこ糸の太さ、本数などの様々な要因により変化し、織機における巻取りの量などで制御する。しかしながら、柄などにより一越に挿入される糸量は変化するのに対して、巻取り量は製織中に変更できるものではない。すなわち、張力は製織中において組織などに応じて常に変化することになる。この張力は、図1で示すよ

うに、織手が織り前に手を置き、手に感じる圧力を感覚で把握し、調整することが多い。この作業を数値化して把握できれば、手作業における感覚から、具体的な数値などにノウハウの中身が変わり、引き継ぎやすいものへ変えることができる。さらに、この張力変化を製織中においてもモニタリングできれば、製織トラブルも検知できる可能性がある。そこで、職人が感覚で評価していた織り前の張力変化について計測するセンシング機構を製作し、製織中のモニタリングについての検討を行った。



図1 使用した材料の主成分の構造式

## 2. センシング機構の概要

研究に使用する織機は図2に示す両12丁シャトル織機であり、その製織条件を表1に示す。ここで、現場では地組織は棒刀を用いて製織される場合が多いため、後に述べる実験では開口は棒刀にて行うこととする。また、張力変化をモニタリングするためのセンサー取り付け

け位置は、図1のような手を置いている織り前から少し巻取り側になる図3および図4に示す位置とし、アルミフレームを既存の金属製バーに設置し、そのアルミフレームと生地との間にセンサーを配置することとした。

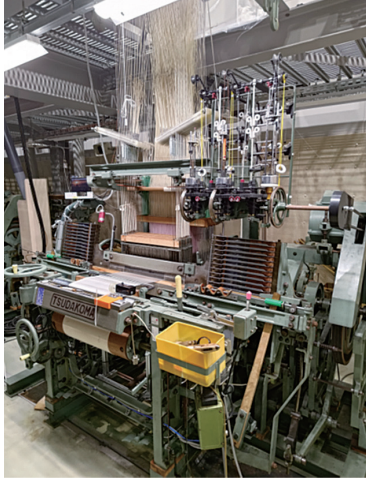


図2 両12丁シャトル織機

表1 製織条件

項目	仕様
織機	両12丁シャトル織機
たて糸	絹 28中2本諸
よこ糸	絹 60D 2本諸 2本合せ
たて糸密度	71.4 本/cm
よこ糸密度	19.5 本/cm
たて糸本数	2400 本
箆	17.8 羽/cm 4本入り
箆通し幅	33.6 cm
開口装置	普通ジャカード 900 口
紋針	800 本 3本把釣
機装置	棒刀 30 枚, 伏機 15 枚

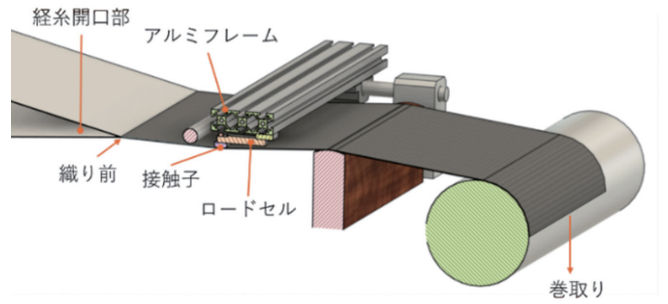


図4 センサー取り付け模式図

設置したセンサーは、天秤などを自作する際に使用される市販のロードセルと樹脂製の接触子からなる構造である(図5)。この接触子を製織された生地に軽く接触させて、微小な力を検出している状態とし、製織中に発生する力の変化をロードセルにて検出する。ここで、ロードセルに対する印加電圧は図6に示す安定化電源にて5Vとして供給する。また、ロードセルから得られる出力電圧を、アンプモジュールにて差動入力からシングルエンド出力に変換し、データロガーにて収集、PCにて保存する。

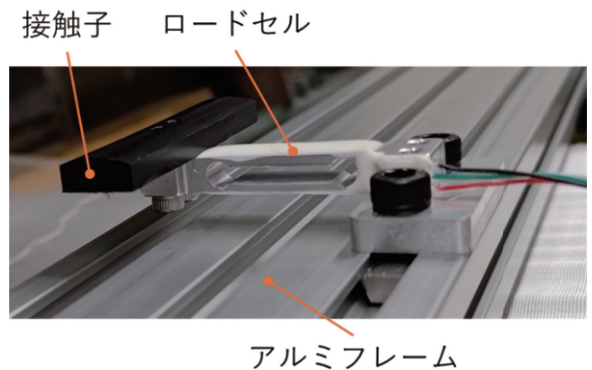


図5 センサー部



センサー取り付け位置

図3 センサー取り付け位置

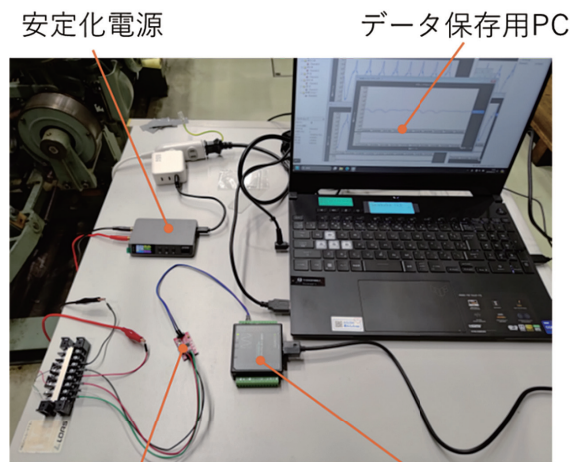


図6 計測システムの構成

### 3. 動作テストと考察

動作テストは、表1に示す条件にて図7の基本的な三原組織<sup>3)</sup>とし、平織については、2本合せである糸が片方切れたことを想定して、1本で製織した場合も計測した。サンプリングクロック数は $10\mu\text{sec}$ とし、製織中に5秒間計測した。その計測結果を図8に示す。

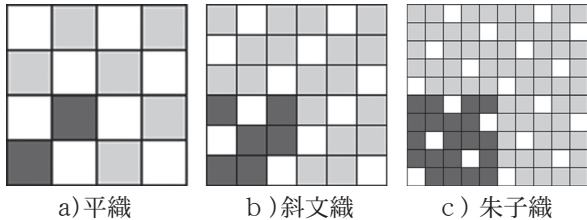


図7 三原組織

図8における平織のグラフにおいて、0.5秒付近が箆打ちのタイミングであり、最も力が発生している付近が最大開口のタイミングである。このことから、図4に示した模式図からも分かるように、開口時の張力は引き上げるたて糸による影響が大きく、基本的な張力変化はたて糸の開口と巻取りに大きく依存して変化すると思われる。さらに、箆打ちのタイミングで織り前が巻取り側に押されたことで、瞬間的に低下する現象も確認できる。そのため、織裏で製織し組織が異なった場合は、たて糸の引き上げが少ない朱子織において最も張力の上昇が少ない結果となった。このことから、製織中のたて糸の上げ方変化がこのセンサーにて取得できることが分かる。さらに、平織のグラフにてよこ糸2本合わせと1本の場合を比較すると、最大開口付近の力が2本合わせの場合は19N付近、1本の場合は18N付近となっている。さらに、箆打ちのタイミングでの力の減少が2本合わせの場合は6Nより低下しているが、1本の場合は6Nを上回っている。これは、箆打ちを行いたて糸とよこ糸が交錯した際に、よこ糸2本合わせのほうが太くなるために箆が織り前を強く押し、さらに、たて糸の消費量が多くなることで、最大開口時の張力が高くなっていると考えられる。このことから、従来検出が困難であった2本合わせにて製織中に1本のみ糸切れした場合についても検出できる可能性がある。

### 4. まとめ

製造現場におけるDX推進の第一歩は「見える化」である。しかしながら、IT技術が組み込まれた製造機器などが導入されている例が中小の製造業ではほとんどな

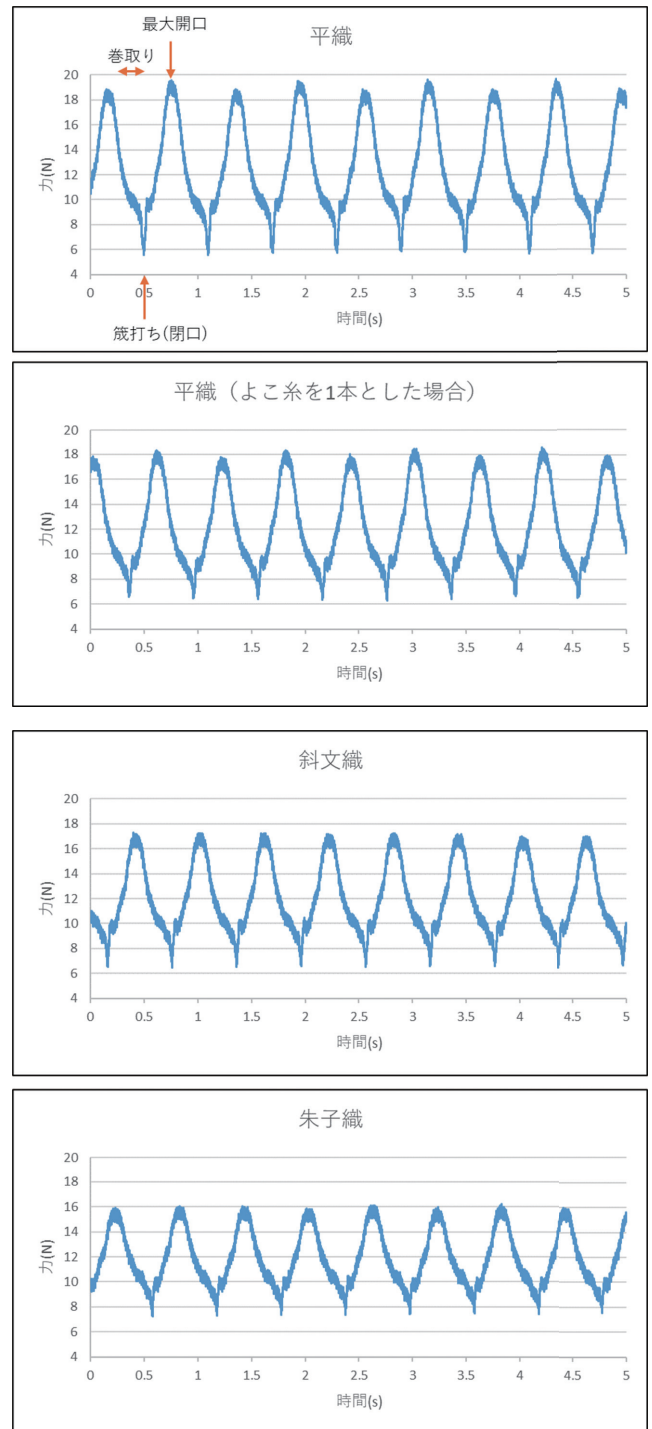


図8 計測結果

く、特に古くから使われている伝統産業分野の製造機器においては、センサー等も組み込まれていない。そこで、比較的機械化が行われている西陣織を対象として、汎用機器で製造現場を「見える化」し、得られたデータをどのように活用できるのかを検討するため、職人が感覚で評価していた織り前の張力変化について計測するセンシング

機構を考案し、さらに製織中についてもモニタリングできるかを検討した。その結果、組織の違いや使用するよこ糸の違いを検出できる可能性を示した。この、伝統産業におけるDX推進の取り組みは、手作業にて評価しているものを数値化して把握することの一例になると考えられ、具体的な数値などにノウハウの中身が変わり、引き継ぎやすいものへ変えていくための一助になると考えている。

#### 参考文献

- 1) 栗毛野裕太, 谷山清吾: 鹿児島県工業技術センター 研究報告, No.34, p.33 (2020).
- 2) 佐藤声喜: 機械と工具, 第13巻第7号, p.72 (2023).
- 3) 日本規格協会: JIS L0206 繊維用語 (繊維部門), (1999).

# 絹のデジタル捺染における色再現向上の検討 —反応染料染色における前処理が与える影響について—

製品化・人材育成支援グループ 向井 俊博

## 要旨

京都市内において絹織物のデジタル捺染(インクジェット捺染)には、反応染料が主として利用されている。反応染料を用いた絹織物の有版捺染については様々な報告があり、アルカリ種、アルカリ濃度、尿素など染色助剤が発色性に影響を与えることが知られている。一方、インクジェット捺染では上記の助剤を含む前処理が重要な役割を担っているが、研究報告は少なく、前処理液中の助剤と発色性の関係は不明瞭であった。昨年度、羽二重16匁(JIS添付白布)に対して、助剤のアルカリ種及びその濃度の影響を検討し、条件により発色性が大きく異なることを明らかにした。

今年度は発色性に及ぼす前処理液のアルカリ種、アルカリ濃度、ならびに尿素の効果について検討し、絹織物のインクジェット捺染に適するアルカリ種とその濃度、ならびに尿素濃度に関する知見を得た。

キーワード：インクジェット、デジタル捺染、捺染、前処理、反応染料、絹、シルク

## 1. はじめに

京友禅では、型友禅、手描友禅、機械捺染、インクジェット捺染の4つに生産方法が大別されている。昨今、インクジェット捺染の生産割合が高くなっており、京友禅協同組合連合会調査報告書では、全生産量の25.5%、振袖の77.5%にまで拡大している<sup>1)</sup>。このインクジェット捺染は、反応染料を使用して染色しており、型友禅や機械捺染が主に酸性染料を使用している点で大きく異なる。

有版捺染で行う反応染料の染色は、染料と発色を促進するアルカリ剤、尿素などを添加した高粘度の色糊を印捺する。色糊中に含まれるアルカリ剤や尿素が発色に与える影響については調べられており、様々な報告が挙げられている<sup>2)</sup>。一方、インクジェット捺染は、高粘度の液体やアルカリ剤、尿素を印捺できないため、別工程の前処理工程でこれらの薬剤を生地へ付与する必要がある。これまで絹の反応染料染色の前処理について有益な技術報告や特許情報がなく、前処理工程は事業所の経験によるところが大きかった。

前報<sup>3)</sup>では、前処理剤中のアルカリ種2種とその濃度を変化させ、被染物の発色性に与える影響について検討した。その結果、アルカリ種により発色性へ与える影響が著しく異なっていることがわかった。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験材料、インクジェット捺染方法

前報と同様のインクや試薬を使用し、同様の印刷条件で印捺した<sup>3)</sup>。

### 2.2 前処理方法

絹織物を表1、2、3に示す前処理液中へ含浸後、パッダー(辻井染機 ニューマチックマングルVPM-1SUS-450N型)を使用し、ピックアップ率が約 $81 \pm 2\%$ となるように付与した。その後、60℃で3分間乾燥後、さらに25℃で1日乾燥した。

表1では尿素濃度による影響を確認した。なお、前報の検討結果から炭酸水素ナトリウム濃度を1.5wt%一定条件下で最適な尿素濃度の検討を行った。表2では炭酸水素ナトリウムによる影響、表3では酢酸ナトリウムによる影響を確認し、アルカリ種及びその濃度の最適化の検討を行った。

### 2.3 蒸熱処理およびソーピング

スチーマー(辻井染機 HT-3-550型)を使用し、元圧0.1 MPa、蒸気量200 ℓ/min、スチーム温度102℃で10分間の蒸熱処理を行った。その後、前処理剤と未染着の染料を水洗し除去した後、ドデシル硫酸ナトリウム1 g/ℓを溶解させた100℃のソーピング浴中で10分間のソーピングを3回行った。その後、水洗し、乾燥した。

### 2.4 pH測定

2.3にて蒸熱処理を行った生地について、生地重量の4倍の蒸留水にて1日浸漬し、その抽出液のpHをISFET電極(堀場製作所製)により測定した。抽出液に電極を浸漬し、測定値が一定になるまで静置後、3回測定し、その平均値をpHとした。

表1 前処理液の組成 (尿素濃度が異なる)

	A	B	C(H)	D	E	F
アルギン酸ナトリウム 300cps/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
尿素/wt%	0	5	10	15	20	25
炭酸水素ナトリウム/wt%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
塩素酸ナトリウム/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表2 前処理液の組成 (炭酸水素ナトリウム使用)

	G	H	I	H	K	L	M
アルギン酸ナトリウム 300cps/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
尿素/wt%	10	10	10	10	10	10	10
炭酸水素ナトリウム/wt%	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
塩素酸ナトリウム/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
参考：前処理液のpH	7.2	8.72	8.75	8.85	8.61	8.67	8.99

表3 前処理液の組成 (酢酸ナトリウム使用)

	N(G)	O	P	Q	R	S	T
アルギン酸ナトリウム 300cps/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
尿素/wt%	10	10	10	10	10	10	10
酢酸ナトリウム/wt%	0	1	2	3	4	5	6
塩素酸ナトリウム/wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
参考：前処理液のpH	7.2	7.7	7.94	7.95	8.07	7.97	7.94

## 2.5 測色

分光測色計(コニカミノルタ CM2600-d)により、蒸熱処理およびソーピング処理が完了した布帛を測色し、最大吸収波長λ maxにおける表面染着濃度 (K/S値) を Kubelka-Munk の式より計算し評価した。前処理1条件につき、測定径φ8mmにて5点測定し、その平均値を求めた。

Kubelka-Munk の式 
$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

R=分光反射率      K=材料の吸収係数

S=散乱係数

## 3. 結果及び考察

### 3.1 尿素濃度が表面染着濃度に与える影響

表1の前処理A～Fを行い、インクジェット評価装置にて印刷後、K/S値に与える影響について検討した。結果を図1に示す。

尿素濃度0～10wt%では、尿素濃度が高くなるとともに、K/S値は大きくなるが、尿素濃度10wt%以上では、Magentaを除く3種のインクのK/S値は低くなった。なお、前報と比較すると、尿素濃度5wt%では、全

体的にK/S値が低下しているが、生地 of 保管条件(環境要因)による水分率が異なったためと考えられる。尿素は、酢酸ナトリウムよりも吸湿しやすい助剤である。15wt%以上では、Magentaを除く3種のインクはすべてブリードしており、特にBlackはブリードが発生しやすい。参考に、蒸気処理直後の前処理S(尿素濃度20wt%)の試験片を図2に示す。

ブリードのしやすさはBlack、Cyan、Yellow、Magentaの順であり、Magentaはブリードが起これにくかった。

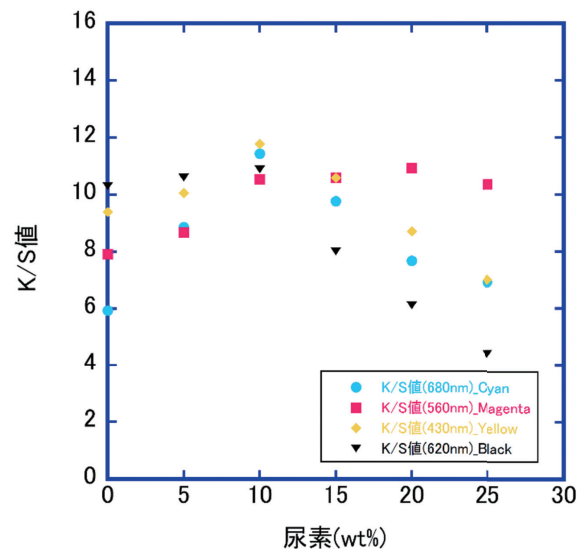


図1 尿素濃度が表面染着濃度に与える影響

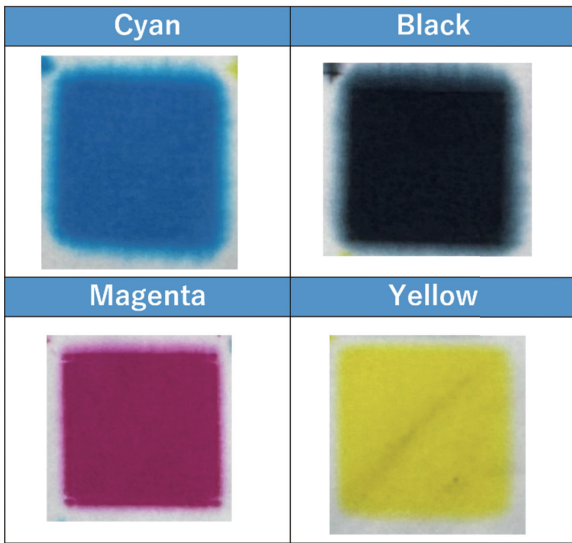


図2 蒸気処理直後の前処理E(尿素濃度20wt%)の試験片響

この傾向は、尿素濃度10wt%以降のK/S値の低下傾向と合致している。

実際の生産においては、前処理剤組成の変動や後処理時の環境因子などにより、生地に発生する凝縮水量が変動する。この変動はインク種によっては表面染着濃度の差として現れるため、これが発色ブレの原因となっている可能性がある。

### 3.2 アルカリ種、アルカリ濃度及びpHが表面染着濃度と与える影響

表2の前処理を行い、インクジェット評価装置にて印刷後、K/S値に与える影響について検討した。前処理G～Mの炭酸水素ナトリウム濃度、生地抽出液のpH、表面染着濃度の関係を図3に示す。

前処理剤に含まれる炭酸水素ナトリウムは蒸熱処理により、分解され炭酸ナトリウムになる。これが生地上に発生した凝縮水をアルカリ性に変える。生地抽出液のpHは炭酸水素ナトリウム濃度とともに上昇し、アルカリ濃度1.5wt%でpH10程度となり、それ以降はゆるやかに上がっている。Cyanは炭酸水素ナトリウム濃度0wt%においても繊維と反応し、炭酸水素ナトリウム濃度が上がると、ややK/S値が上昇し、1.5wt%以降はあまり変化がない。他の3種のインクに関しては、炭酸水素ナトリウム濃度1.5wt%、pH10まではK/S値は上昇するが、それ以上の濃度では、あまり大きな変化はない。炭酸水素ナトリウムは添加量が多すぎると、生地の黄変を引き起こすため、必要最低限の量である必要がある。本研究におけるインクの印刷量 $12\text{m}^2/\text{m}^2$ においては、炭酸水

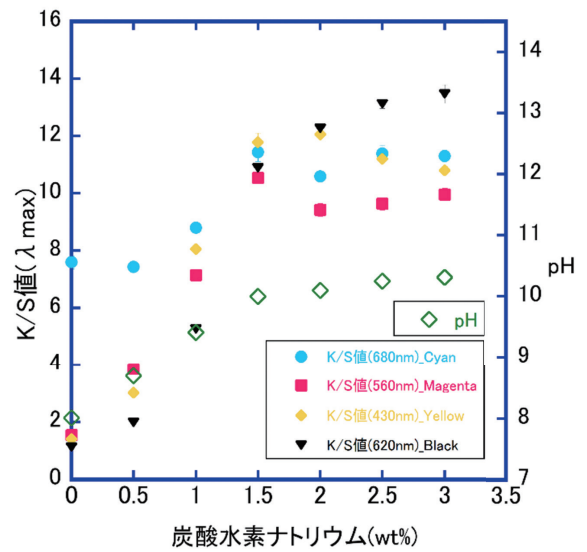


図3 炭酸水素ナトリウム濃度が表面染着濃度及びpHに与える影響

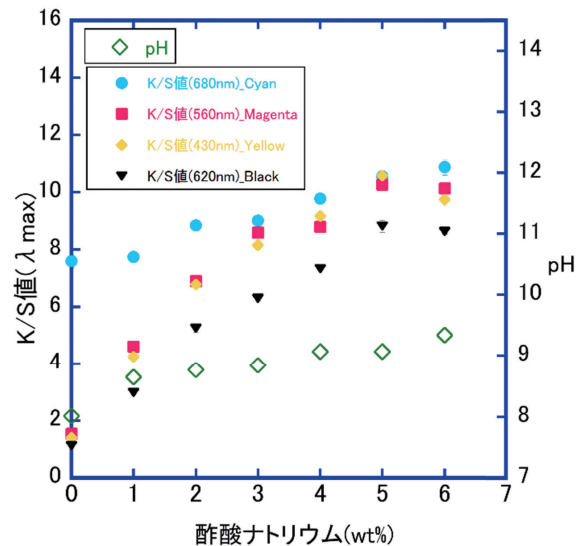


図4 酢酸ナトリウム濃度が表面染着濃度及びpHに与える影響

素ナトリウム濃度1.5～2.0wt%が適すると考える。

次に、表3の前処理について同様の実験を行った。前処理N～Tの酢酸ナトリウム濃度、生地抽出液のpH、K/S値の関係を図4に示す。

生地抽出液のpHは酢酸ナトリウム濃度に応じて、緩やかに上昇している。炭酸水素ナトリウムと比較すると、pHは約1低い。炭酸水素ナトリウムの結果と合わせて考えると、Cyanは他の3種のインクと比べて、発色のpH依存性は低い、もしくは、より低いpHで発色することが示唆される。他のインクについては、酢酸ナトリウム濃度に応じてK/S値が上がり、pH9以降は大きな変化はなかった。炭酸水素ナトリウムの結果と比較して

BlackのK/S値だけが低い理由は、蒸気処理中にブリードし、生地裏側や柄の際に泣き出したためである。前処理Mと前処理Qの蒸気処理、洗浄後の試験片を図5、図6に示す。

炭酸水素ナトリウムをアルカリとして使用する前処理Mの生地は、いずれのインクにおいてもブリードは発生していない。前処理Qの各生地を確認すると、インク種によってブリードのしやすさが異なっていることがわかる。

Blackはブリードしやすいが、Magentaはブリードがあまり発生していない。酢酸ナトリウムは吸湿しやすい助剤であり、蒸気処理中に水分を吸収し、生地に過剰な凝縮水を発生させる。インク種によって発生した凝縮水における移動のしやすさが異なり、このようなことが発

生していると考えられる。なお、酢酸ナトリウム濃度の増加に伴い、反応促進によるK/S値の上昇、染料の裏通り向上によるK/S値の上昇、ブリードによるK/S値の低下が引き起こされる。これらの中でK/S値を上昇させる効果が低下させる効果を上回り、酢酸ナトリウム濃度の増加に伴い、K/S値が上昇傾向にあると考える。

なお、酢酸ナトリウムに関しては、4wt%で前処理液の不透明化、5wt%から成分のわずかなゲル化が発生している。ブリードの発生しやすさを合わせて考慮すると、インクジェット捺染におけるアルカリ剤は炭酸水素ナトリウムが適すると考える。

#### 4. 結論

絹織物に対する反応染料のインクジェット捺染において、前処理及びpHが与える影響について検討した。結果を以下にまとめる。

- 1) 反応染料によるインクジェット捺染では、炭酸水素ナトリウムが発色性、ブリードの観点から優れている。酢酸ナトリウムは濃度アップと共にすべてのインクで発色性が向上するため、安定性、色ブレ防止の点で優れるが、ゲル化やブリードに注意が必要である。
- 2) インク種によっては蒸気処理中のブリード(生地に発生した凝縮水による移動)のしやすさに違いがある。染料の親和性以外にも染料の溶解度が影響している可能性がある。
- 3) 尿素は、適切な添加量であれば表面染着濃度を上げる効果がある。
- 4) 蒸熱処理後、生地抽出液のpHを調べた結果、炭酸水素ナトリウムは酢酸ナトリウムよりもpHが高かった。また、炭酸水素ナトリウムは、濃度1.5~2.0wt%で発色に必要な条件を満たすことが分かった。
- 5) Cyanは発色のpH依存性は低い、もしくは、より低いpHで反応することが分かった。

#### 参考文献

- 1) 京友禅協同組合連合会：“令和5年度京友禅京小紋生産産量調査報告書”，p.14 (2024).
- 2) 武部猛：“捺染の基礎と実際”，p. 202, 繊維社(1990).
- 3) 向井俊博：京都市産業技術研究所研究報告，No.13,p. 22-23 (2023).

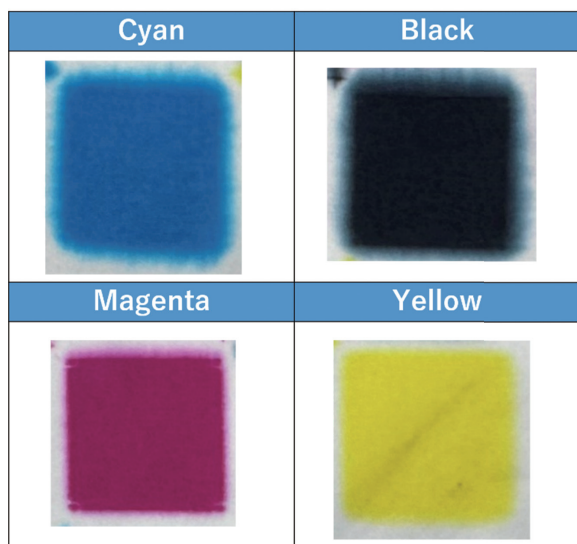


図5 蒸気処理、洗浄後の前処理Mの試験片

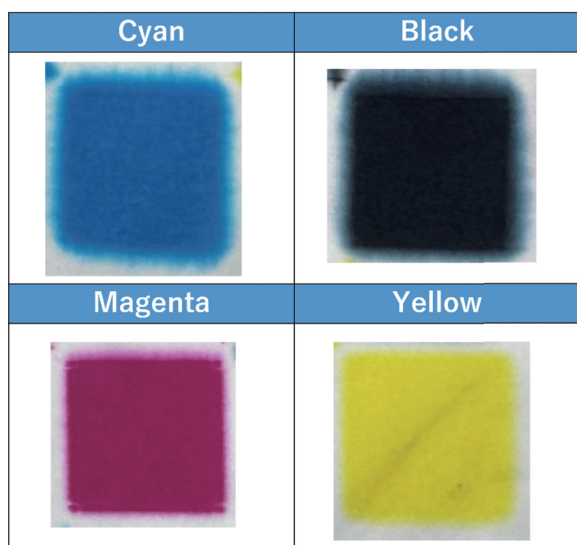


図6 蒸気処理、洗浄後の前処理Qの試験片



## 高付加価値食品製造に向けた有用乳酸菌の探索

製品化・人材育成支援グループ 和田 潤、田中 秀典、清野 珠美  
加工・製造技術グループ 泊 直宏、高阪 千尋  
プロジェクト推進室 廣岡 青央  
住友化学株式会社 河合 祐人、近藤 宏哉、末岡 英明、福田 貴子、味方 和樹

### 要旨

本研究では、研究所が保有する乳酸菌ライブラリーを用いて自然免疫を賦活する有用乳酸菌の探索を行った。本ライブラリーの中から効率的に自然免疫賦活能を有する乳酸菌を選抜するため、免疫反応において中心的役割を果たす転写因子として働くタンパク質複合体であるNF- $\kappa$ B結合配列の下流に分泌型アルカリフォスファターゼを連結したベクターを導入したマウスマクロファージ様細胞を用いたアッセイを利用し、分泌型アルカリフォスファターゼの活性を測定したところ、スグキより単離したF3004株が最も高い活性を有した。糖質資化試験と16S rDNA 遺伝子配列解析の結果から、F3004株は*Lactiplantibacillus pentosus*に属することが示唆された。

キーワード：乳酸菌、乳酸菌ライブラリー、発酵食品、発酵微生物、免疫賦活

### 1. はじめに

乳酸菌は、古来よりヨーグルトや漬物など多くの発酵食品に用いられ<sup>1)</sup>、酵母や麹菌とならんで我々にとって非常に馴染みがある発酵微生物である。発酵食品の品質は発酵過程を担う微生物によって大きく左右される。また、近年、乳酸菌はヒトの健康に好影響を与えるプロバイオティクス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>。優れた機能を有する乳酸菌は、高付加価値食品製造に利用でき、更に機能性の原因因子を特定し、メカニズムを明らかにすることができれば、医薬品やサプリメントだけでなく、農薬や環境浄化など多様な分野で活用される可能性を有している。そのため、食品製造、健康や医療分野だけでなく様々な分野で必要に応じた機能性を有した乳酸菌が必要とされている。

研究所では独自性を有する高付加価値発酵食品製造に用いる乳酸菌の獲得を目指し、研究所オリジナルの多様で特徴あるライブラリーを構築し、保有している<sup>7, 8)</sup>。本研究では、本ライブラリーから自然免疫を賦活する有用乳酸菌の探索を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 使用菌株

発酵食品から単離、構築した研究所保有乳酸菌ライブラリーの中から代表的な102種の菌株を用いた(表1)。

#### 2.2 乳酸菌の培養及び調製

乳酸菌の培養はMRS培地(DIFCO)を用いて30°C、3日間、静置で行った。培養後集菌し、滅菌した生理食塩水で3回洗浄、続けて滅菌水で2回洗浄後、70°C、10分間加熱し、冷却した。上清を除いて-80°Cで凍結後、凍結乾燥を行い、以降の試料とした。

#### 2.3 マウスマクロファージ様細胞Raw264.7の培養

細胞の培養は継代用培地(DMEM 90 mL, FBS 10 mL, 50 mg/mL Nomocin 0.2 mL, 100 mg/mL Zeocin 0.2 mL, 10000 U/ml Penicillin-Streptomycin 1 mL)、もしくはアッセイ用培地(DMEM 90 mL, FBS 10 mL, 10000 U/ml Penicillin-Streptomycin 1 mL)を用いて、37°C、5% CO<sub>2</sub>存在下で行った。

#### 2.4 マウスマクロファージ様細胞Raw264.7を用いた免疫賦活測定

マウスマクロファージ様細胞Raw264.7にレポーター遺伝子が導入されたRAW-Blue細胞(Invivogen)を100 mm細胞培養皿の継代用培地に $14 \times 10^5$  cells播種し、37°C、5% CO<sub>2</sub>存在下で72時間培養した。培地を除去し、PBS 10 mLで2回洗浄後、5 mLのアッセイ用培地を添加した。セルスクレーパーで細胞を回収しカウントした後、アッセイ用培地で $5 \times 10^5$  cells/mLに希釈した。180  $\mu$ Lの細胞懸濁液に10  $\mu$ g/ml 乳酸菌懸濁液 20  $\mu$ Lをそれぞれ添加し、よく混和後に37°C、5% CO<sub>2</sub>存在下で18時間培養した。

表1 使用菌株

菌株番号	単離源	菌株番号	単離源	菌株番号	単離源
F101	すぐき(塩漬け)	F906	きゅうり(ぬか漬け)	F1709	ダイコン(キムチ)
F105	すぐき(塩漬け)	F907	きゅうり(ぬか漬け)	F1711	ダイコン(キムチ)
F206	ケフィア	F908	きゅうり(ぬか漬け)	F1712	ダイコン(キムチ)
F207	ケフィア	F909	きゅうり(ぬか漬け)	F1713	ダイコン(キムチ)
F208	ケフィア	F910	きゅうり(ぬか漬け)	F1714	ダイコン(キムチ)
F209	ケフィア	F1001	すぐき(塩漬け)	F1715	ダイコン(キムチ)
F210	ケフィア	F1002	すぐき(塩漬け)	F1811	きゅうり(ぬか漬け)
F301	キャベツ(塩漬け)	F1003	すぐき(塩漬け)	F1812	きゅうり(ぬか漬け)
F302	キャベツ(塩漬け)	F1004	すぐき(塩漬け)	F1813	きゅうり(ぬか漬け)
F303	キャベツ(塩漬け)	F1005	すぐき(塩漬け)	F1814	きゅうり(ぬか漬け)
F307	キャベツ(塩漬け)	F1106	清酒醪	F1815	きゅうり(ぬか漬け)
F311	キャベツ(塩漬け)	F1107	清酒醪	F2301	ぬか(ぬか漬け)
F312	キャベツ(塩漬け)	F1108	清酒醪	F2302	ぬか(ぬか漬け)
F401	白菜(キムチ)	F1206	すぐき(塩漬け)	F2303	ぬか(ぬか漬け)
F402	白菜(キムチ)	F1207	すぐき(塩漬け)	F2304	ぬか(ぬか漬け)
F403	白菜(キムチ)	F1208	すぐき(塩漬け)	F2305	ぬか(ぬか漬け)
F404	白菜(キムチ)	F1209	すぐき(塩漬け)	F2802	なす(しば漬け)
F405	白菜(キムチ)	F1210	すぐき(塩漬け)	F2811	なす(しば漬け)
F511	水ナス(ぬか漬け)	F1311	きゅうり(キムチ)	F2812	なす(しば漬け)
F512	水ナス(ぬか漬け)	F1312	きゅうり(キムチ)	F2823	なす(しば漬け)
F513	水ナス(ぬか漬け)	F1313	きゅうり(キムチ)	F2824	なす(しば漬け)
F514	水ナス(ぬか漬け)	F1314	きゅうり(キムチ)	F2835	なす(しば漬け)
F515	水ナス(ぬか漬け)	F1315	きゅうり(キムチ)	F2838	なす(しば漬け)
F606	チーズ	F1401	清酒酒母	F2847	なす(しば漬け)
F607	チーズ	F1402	清酒酒母	F2901	すぐき(塩漬け)
F608	チーズ	F1403	清酒酒母	F2902	すぐき(塩漬け)
F609	チーズ	F1404	清酒酒母	F2937	すぐき(塩漬け)
F610	チーズ	F1411	清酒酒母	F3002	すぐき(塩漬け)
F706	水ナス(ぬか漬け)	F1601	ダイコン(ぬか漬け)	F3004	すぐき(塩漬け)
F713	水ナス(ぬか漬け)	F1602	ダイコン(ぬか漬け)	F3005	すぐき(塩漬け)
F716	水ナス(ぬか漬け)	F1603	ダイコン(ぬか漬け)	F3006	すぐき(塩漬け)
F808	水ナス(ぬか漬け)	F1604	ダイコン(ぬか漬け)	F3007	すぐき(塩漬け)
F809	水ナス(ぬか漬け)	F1605	ダイコン(ぬか漬け)	F3008	すぐき(塩漬け)
F812	水ナス(ぬか漬け)	F1708	ダイコン(キムチ)	F3009	すぐき(塩漬け)

20  $\mu$ Lの培養上清に180  $\mu$ LのQUANTI-Blue (Invivogen)を加え、37°C、5% CO<sub>2</sub> 存在下で3時間培養した後、プレートリーダーで620 nmの吸光度を測定した。ポジティブコントロールには10  $\mu$ g/mL Zymosan (出芽酵母由来の細胞壁由来の多糖類)を用いた。

## 2.5 乳酸菌の糖質資化試験及び簡易同定

乳酸菌の資化試験にはAPI50CHL (ピオメリュー)を用いた。糖質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。また、その中の炭素源の1つであるエスクリンに対する試験だけは黒色に変化したものを陽性とした。陽性の場合には+、陰性の場合には-、緑色の場合は±として判別した。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。乳酸菌のゲノムの抽出にはQIAamp DNA Mini Kit (QIAGEN)を用いた。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PrimeSTAR Max DNA Polymerase (タカラバイオ)、プライマーは7Fプライマー (5'-agagtttgat(c/t)(a/c)tggtcag-3')と1510Rプライマー (5'-acgg(c/t)tacctgttacgactt-3')を用いてPCR条件は付属の説明書に従った。PCR産物のシーケンス解析は株式会社FASMACに委託した。シーケンスには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&PAGE\\_TYPE=BlastSearch&LINK\\_LOC=blasthome](http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi?PROGRAM=blastn&PAGE_TYPE=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 マウスマクロファージ様細胞Raw264.7を用いた自然免疫賦活活性を有した有用乳酸菌の探索

自然免疫を賦活するような有用乳酸菌の探索は、マウスマクロファージ様細胞Raw264.7を用いた。乳酸菌ライブラリーの中から宿主に種々のサイトカインの発現を促し、自然免疫賦活能を有するような有用株の絞り込みが効率的に行えるように、免疫反応において中心的役割を果たす転写因子として働くタンパク質複合体であるNF-κB結合配列の下流に分泌型アルカリフォスファターゼを連結したベクターをマウスマクロファージ様細胞に導入し、分泌型アルカリフォスファターゼの活性を指標にしたレポーターアッセイによってマクロファージ刺激能の高い乳酸菌を探索した(図1)。2.2により調製した乳

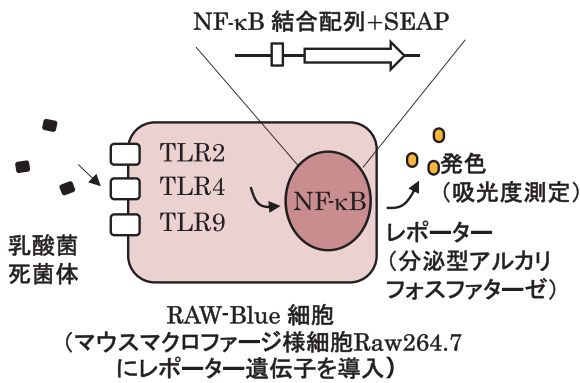


図1 レポーターアッセイを用いた評価方法

酸菌について上記のアッセイを利用し、アルカリフォスファターゼの活性を測定したところ、複数の株で活性が確認された。中でもスグキより単離したF3004株が最も高い活性を有し、本菌株はマクロファージのNF-κBを活性化できることが示唆された。(図2)。

3.2 乳酸菌の糖質資化試験及び簡易同定

強いマクロファージ刺激能が示唆されたF3004株についてAPI50CHLを用いて資化試験を行った(表2)。得

表2 糖質資化試験 (F3004株)

糖質	評価	糖質	評価
グリセロール	±	サリシン	+
エリスリトール	-	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	+
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β-D-キシロピラノシド	-	D-メレトース	-
D-ガラクトース	+	D-ラフィノース	+
D-グルコース	+	デンプン	-
D-フルクトース	+	グリコーゲン	-
D-マンノース	+	キシリトール	-
L-ソルボース	-	ゲンチオビオース	+
L-ラムノース	±	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	+	D-フコース	-
D-ソルビトール	+	L-フコース	-
メチルα-D-マンノピラノシド	-	D-アラビトール	±
メチルα-D-グルコピラノシド	-	L-アラビトール	-
N-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-ケト-グルコン酸(塩)	-
エスクリン	+		

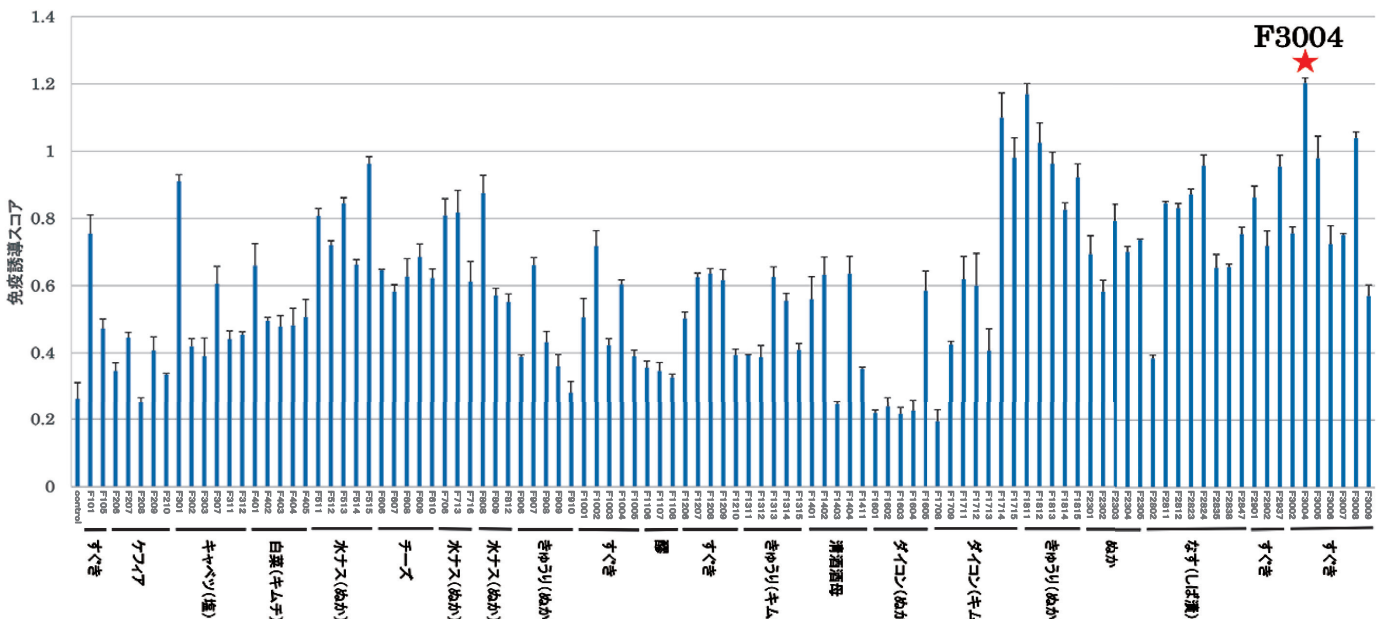


図2 レポーターアッセイを用いたマクロファージ刺激能の高い乳酸菌の探索結果

免疫誘導スコアはポジティブコントロールである10 mg/ml Zymosan (出芽酵母由来の細胞壁由来の多糖類)の吸光度を1とした時の各菌株の吸光度を示し、単離源ごとに区切って表記した。凍結乾燥した乳酸菌は培地に懸濁し、終濃度10 mg/mlで反応させた。

られた結果を基にアピウェブにて検索を行ったところ、*Lactiplantibacillus pentosus*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、F3004株は既に登録されている*Lactiplantibacillus pentosus*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菌株は*Lactiplantibacillus pentosus*に属することが示唆された。

#### 4. まとめ

研究所の乳酸菌ライブラリーの中からNF- $\kappa$ B結合配列の下流に分泌型アルカリフォスファターゼを連結したベクターを導入したマウスのマクロファージ様細胞を用いて自然免疫賦活能を有する乳酸菌を探索した。複数の乳酸菌株がアルカリフォスファターゼ活性を有したが、中でもスグキより単離したF3004株が最も高い活性を有し、糖質資化試験と16S rDNA 遺伝子配列解析により属種同定を行ったところ、*Lactiplantibacillus pentosus*に属することが示唆された。

今後、独自性を有した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. Biotechnol.*, **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).

# 尿素低生産性酵母開発に資する尿素分析法及び酵母培養条件の検討

製品化・人材育成支援グループ 田中 秀典、清野 珠美、和田 潤

## 要旨

本研究では、尿素低生産性酵母開発に資する、迅速かつ多検体の分析が可能な尿素分析法の検討と、酵母の尿素生産性を評価可能な培養条件の検討を行った。尿素分析法については市販のQuantiChrom Urea Assay Kitを用いることで精度良く多検体を同時に分析することができ、培養条件については乾燥麹を添加した麹汁培地を用いて14日間培養を行うことで、酵母の尿素生産性を良好に評価できることが分かった。

キーワード：清酒酵母、日本酒、カルバミン酸エチル、尿素、尿素分析、麹汁、乾燥麹

## 1. 緒言

日本酒の国内出荷量は、昭和48年を境に減少傾向にあるが、輸出量は増加傾向にある。日本酒を含む発酵食品中には、カルバミン酸エチル (EC, Ethyl Carbamate) が存在し<sup>1)</sup>、現在、カナダやチェコでは日本酒中のEC含有量に対して200 µg/Lという規制値が設けられている。また、アメリカやフランス、ドイツ等では日本酒には規制値を設けていないがワインやスピリッツ、フルーツブランデーに対してEC含有量に規制値が設けられている<sup>2)</sup>。令和4年度に調査された日本酒52点のEC平均値は110 µg/L<sup>3)</sup>と規制値以下であるが、日本酒業界において、国際的に関心が高まっているEC含有量を低減することが課題となっている。

日本酒において、ECは酵母の代謝産物である尿素とエタノールの化学的な反応で生成されるため<sup>4)</sup>、EC量を低減させるために(1)尿素低生産性酵母の使用<sup>5)</sup>、(2)ウレアーゼ(尿素分解酵素)の使用<sup>6)</sup>、(3)低温管理(火入れ後の速やかな冷却、貯蔵・流通時の低温管理)<sup>7)</sup>、の3つの方法が実用化されている。しかし、(3)低温管理は運搬や貯蔵・販売時の徹底した温度管理が重要となるため、輸出用の日本酒の対策として不十分である。また、長期間貯蔵する古酒(熟成酒)においても不十分な処理と考えられる<sup>8)</sup>。(2)ウレアーゼの使用は尿素を分解するためECは生成されないが、製造工程としてウレアーゼ処理及び澱引き(ウレアーゼの除去)が追加されるため、原材料費や人件費・労力がかさむ。一方、(1)尿素低生産性酵母の使用は製造に用いる酵母をかえるだけで、製造から流通まで他の日本酒と同様に扱うことができる。現在、輸出を想定した日本酒の製造において尿素低生産性酵母の使用は必須の要素になりつつあり、清酒酵母を頒布している日本醸造協会や公設試験研究機関が

尿素低生産性酵母を開発し、実用化している<sup>9-11)</sup>。

一方、研究所が現在まで行ってきた発酵試験や尿素分析法では、酵母が生成する微量の尿素を正確に定量することができず、酵母の尿素生産性を詳細に評価することができなかった。そこで、本研究では、研究所が開発した京都酵母<sup>12)</sup>の尿素低生産性株の開発に資する迅速かつ多検体に対応した尿素的微量分析法と、酵母の尿素生産性を評価できる培養条件を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 尿素的定量分析

#### 2.1.1 使用分析キット及びその定量分析法

表1に示すとおり測定原理など特徴の異なる市販の尿素濃度分析キットを6種類購入し、分析に使用した。

尿素濃度は、キットの使用方法に従い、各キットに付属の標準溶液を用いた検量線から算出した。ただし、キットA、Bについては、96穴マイクロプレート上で反応を行えるように容量を調整して用いた。

#### 2.1.2 尿素標準試料の調製

尿素溶液は尿素を蒸留水に溶解させて300 mg/L溶液を調製し、4℃で保存した。使用時に蒸留水及びエタノール溶液を用いて希釈し、エタノール濃度15%の尿素標準試料(0、15、30、50 mg/L)を調製して分析に供した。また、300 mg/L尿素溶液を後述するYPD培地及び日本酒に10分の1量添加し、尿素添加試料を調製して分析に供した。

### 2.2 酵母間の尿素生産性を評価する培養方法

#### 2.2.1 使用菌株

きょうかい酵母901号(K901)及び尿素低生産性であるきょうかい酵母KArg901号(KArg901)を用いた。

表1 検討した市販の尿素キットと特徴

	測定法	測定対象	測定波長 (nm)	その他
キットA	酵素法 + 比色法	NADH (*)	340	サンプル含有のアンモニア量を差し引いて尿素濃度を算出
キットB	酵素法 + 比色法	NADH (*)	340	サンプル含有のアンモニア量も加算された尿素濃度を算出
キットC	酵素法 + 比色法	NADH (*)	340	サンプル含有アンモニアを除去後にウレアーゼ処理を行い算出
キットD QuantiChrom Urea Assay Kit (BioAssay Systems)	比色法	尿素と色原体の 着色複合体	430	アンモニアや25%以下の エタノールは影響なし
キットE	酵素法 + 比色法	色原体 (**)	557	
キットF	比色法	(記載なし)	450	81.9 nM - 81.9 mM の アンモニアは影響なし

\*: ウレアーゼにより尿素から生じたアンモニアをグルタミン酸に変換する際に消費

\*\* : ウレアーゼにより尿素がアンモニアへと分解される際のpH変化で発色

## 2.2.2 培養方法

酵母の培養には、YPD培地（酵母エキス1%、ポリペプトン2%、グルコース2%）、YPD5培地（酵母エキス1%、ポリペプトン2%、グルコース5%）、麴汁培地（ $\alpha$ 化米及び乾燥麴を55℃で一晩糖化した上清を希釈してボーム5に調製）、乾燥麴添加麴汁培地（重量比で乾燥麴：麴汁培地 = 4：11になるように混合）を用いた。培養は、15℃で7日間又は14日間静置培養し、重量変化を炭酸ガス減少量として記録した。また、酵母未植菌の培地も同様に操作し、ブランク試料とした。培養終了後、培養液を遠心分離（8000 x g, 4℃, 10 min）して得られた上清液を尿素の分析に供した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 尿素の定量分析方法の検討

エタノールを含有するサンプルに対する表1に示すキットの定量精度を確認するために、2.1.2の方法で作成した尿素標準試料を分析に供し、尿素濃度を算出した。なお、マイクロチューブや試験管、分光光度計を用いた測定を推奨しているキットであっても、大量の尿素低生産候補株サンプルからスクリーニングを行うことを想定して、96穴マイクロプレート上で反応を行い、マイクロプレートリーダーで吸光度を測定した。その結果、キットD (QuantiChrom Urea Assay Kit) 及びキットFにおいて、15%エタノールを含有する既知濃度の尿素標準試料を精度良く測定できた。

次に、この2つのキットD及びFについて、検量線の直線性をより詳しく確認した（図1）。0、1.56、3.13、6.25、12.5、25、50 mg/Lの尿素濃度において検量線を作成したところ、キットDの決定係数（ $R^2$  値）は0.9998で、キットFは0.9727であった（0-12.5 mg/Lの濃度範囲では0.9992）。複数回分析を行ったところ、キットFは分析毎に高濃度範囲における検量線の直線性にバラつきが見られた。そのため、本研究では検量線の直線性や定量分析の操作性を考慮し、キットDを用いて、尿素濃度を分析した。

2.1.2に示す尿素添加試料の尿素濃度を測定したところ、YPD培地及び日本酒サンプルのどちらにおいても、添加前の試料と比較して、理論値に近い30 mg/L程度の尿素濃度の増加を確認できた。様々な成分を含有している試料においても、キットDを用いることで、共存物質の影響を受けずに精度良く尿素の定量分析が可能であることが分かった。

### 3.2 尿素生産性を評価可能な培養条件の検討

清酒酵母の醸造特性を把握するためには、米と麴を用いた小仕込み試験を行う必要があるが、一段仕込みであったとしても操作が煩雑になることや、一度に数株しか試験できないといったデメリットがある。酵母の選抜操作の簡便性及び再現性を向上させるため、本研究では液体培地を用いた培養条件を検討した。条件検討のために清酒酵母K901及びKArg901を用いた。YPD培地、

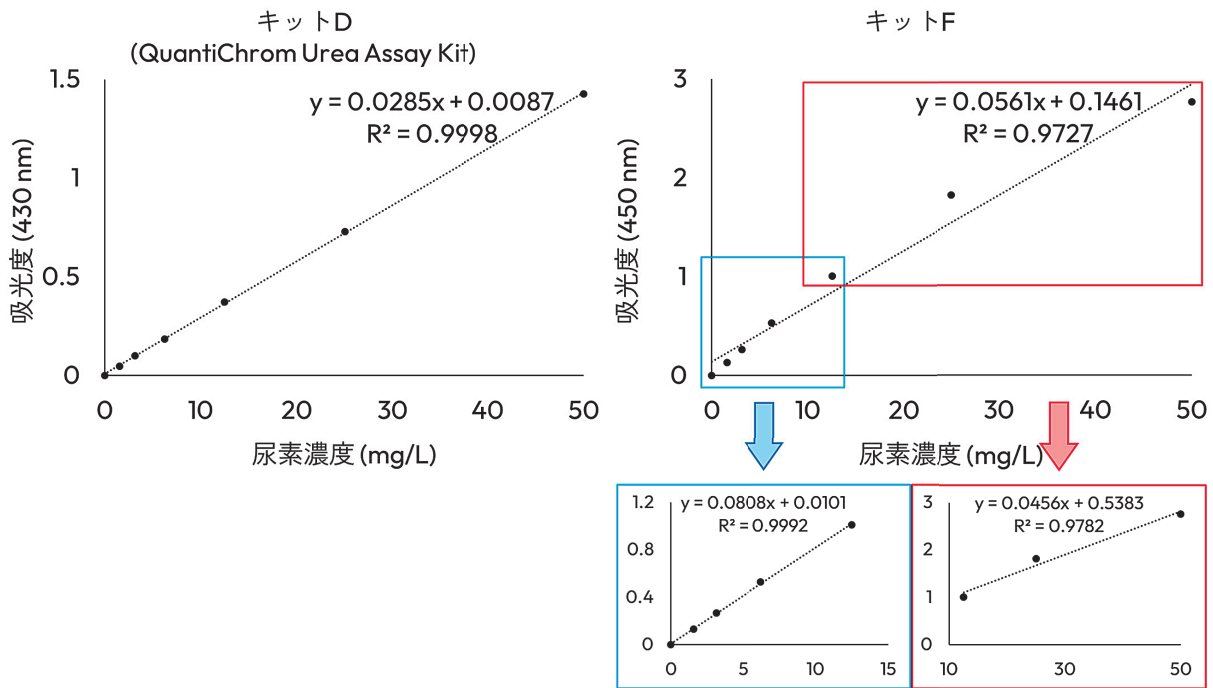


図1 尿素濃度0-50 mg/Lにおける検量線の直線性  
 左：キットD (QuantiChrom Urea Assay Kit) 右：キットF

YPD5培地、麴汁培地の3種を用いて1週間、15℃で培養した結果、K901とKArg901間で炭酸ガス減少量に大きな差が見られず、尿素的生産能にも差が見られなかった(図2左)。

次に、斎藤らのアルコール脱水麴を用いた培養方法<sup>13)</sup>を一部改変し、麴汁培地及び乾燥麴添加麴汁培地を用いて2週間、15℃で培養を行った(図2右)。麴汁培地での培養においては1週間培養と同様に尿素濃度に明瞭な差は見られなかったが、乾燥麴添加麴汁培地におけるK901培養液では顕著に高い尿素濃度が確認され、KArg901培養液ではブランク試料と同程度の尿素濃度となり明確な増減は見られなかった。酵母はアミノ酸の一種であるアルギニン代謝の際に尿素を生産するため、K901は乾燥麴から供給される大量のアミノ酸を資化する中でアルギニンも代謝したために多量の尿素が生産されたと考えられた。一方、KArg901はアルギナーゼ(アルギニン分解酵素)遺伝子を欠損しており、アルギニンを分解できないために尿素低生産性という特性を有している。乾燥麴から大量のアミノ酸が供給されていたが、アルギニンを分解できないため尿素は生産されず、しかしその他の豊富な栄養源を資化することでKArg901はK901と同等の炭酸ガス減少量に対応する発酵を行ったと考えられた。

尿素低生産性酵母はアルギニンの構造類似体であるカナバニンを用いた育種により変異処理を行わずに選抜可能であるが<sup>14)</sup>、得られる尿素低生産候補株の中には、KArg901のようにアルギナーゼ遺伝子を欠損している菌株以外に、菌体外からのアルギニン取り込み能が低下している菌株も存在する<sup>15)</sup>。清酒酵母のアミノ酸取り込み量・資化量は培養条件の影響を大きく受けることから<sup>16)</sup>、EC濃度の低い日本酒製造のためにはアルギナーゼ遺伝子欠損株を取得することが望ましい。そのため、尿素低生産候補株からアルギナーゼ遺伝子欠損株を選抜するためにはアルギナーゼ活性を測定するステップが必要であると考えられるが、乾燥麴添加麴汁培地を用いて14日間培養を行うことで、炭酸ガス減少量に差を生じさせることなく、尿素的生産量に明確な差を生じさせることができたため、スクリーニングの1つのステップとして酵母の尿素的生産能を良好に評価できる培養条件であることが分かった。

#### 4. 結言

尿素低生産性酵母を使用することで、EC濃度の低い日本酒製造に寄与することができる。そこで、本研究では、酵母の尿素的生産能を評価するための尿素的分析法と培養条件を検討した結果、QuantiChrom Urea Assay

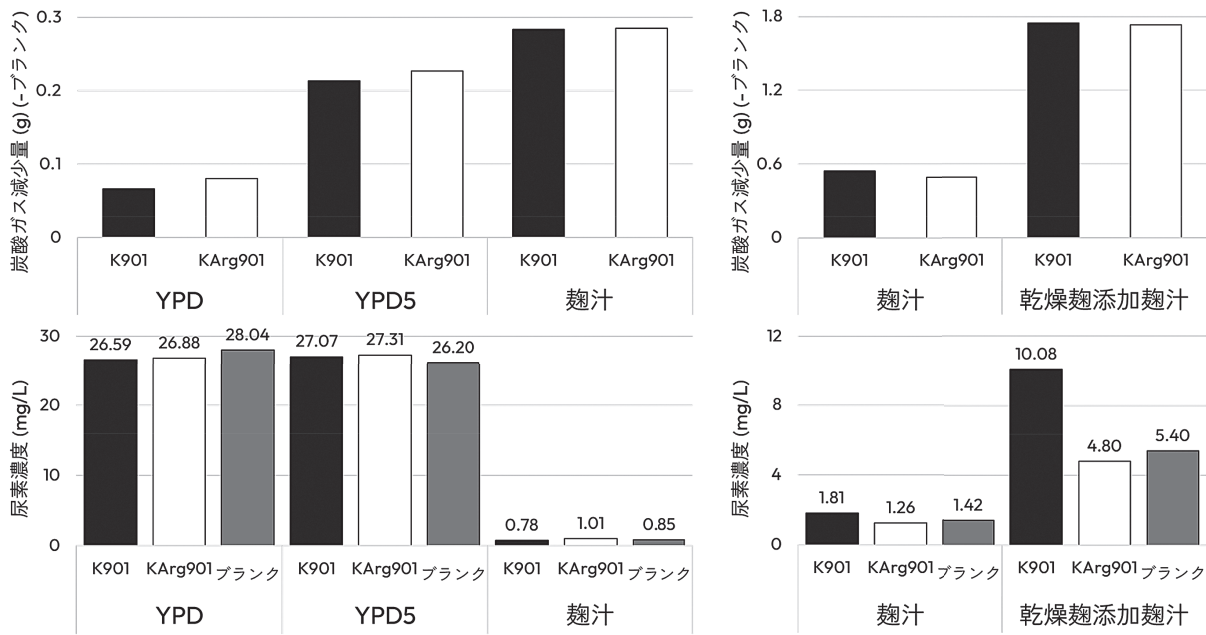


図2 各種培地におけるK901及びKArg901培養液の炭酸ガス減少量と尿素濃度  
左：培養7日間 右：培養14日間

Kitによる定量方法及び乾燥麵添加麵汁培地を用いた培養条件では、多数の試料を簡便にそして一斉に評価可能であることがわかった。また、尿素の生産能だけでなく、有機酸や香気成分等の生産能も比較できる培養条件であるため、選抜の初期段階で目的の酵母株が存在するかを判断可能であり、非常に効率的に選抜が行える条件となっている。

京都酵母は多数の酒造会社によって使用されているため、輸出用の日本酒を製造するにあたって京都酵母の尿素低生産性株を使用する場合、従来株と異なる特徴を有していると、商品設計や製造の際に余計な負担を強いてしまう。そのため、尿素生産性のみ低減しており、その他の特徴は変化していない酵母株を選抜・開発することで、京都酵母を使用してきたこれまでの製造経験を活かした日本酒製造を行うことが可能となる。

今後、北本らの方法<sup>14)</sup>により望んでいない箇所に変異が入るリスクを抑えた育種を行い、本研究で検討した方法により現在の京都酵母の特徴そのままに尿素生産性が低い酵母株を選抜することで、輸出用日本酒の製造過程の省力化を図ることができ、輸出量や利益の増加ひいては京都の酒造業界の活性化に寄与することが期待される。

#### 参考文献

- 1) Y. Hasegawa *et al.*: J. Food Prot., 53, 1058 (1990).
- 2) J. Alexander *et al.*: EFSA J., 551, 1 (2007).
- 3) 国税庁: 全国市販酒類調査結果 令和4年度調査分 (2024).
- 4) 原昌道 他: 日本醸造協会誌, 83, p. 57 (1988).
- 5) K. Kitamoto *et al.*: Appl. Environ. Microbiol., 57, 301 (1991).
- 6) 吉沢淑, 高橋康次郎: 日本醸造協会誌, 83, p. 142 (1988).
- 7) 吉沢淑, 高橋康次郎: 日本醸造協会誌, 83, p. 69 (1988).
- 8) ボルジギン ソリナ 他: 酒類総合研究所報告, 195, p. 45 (2024).
- 9) 蓮田寛和: 日本醸造協会誌, 109, p. 576 (2014).
- 10) 三井俊 他: 日本醸造協会誌, 116, p. 703 (2021).
- 11) 渡部貴志 他: 令和5年度群馬県立産業技術センター研究報告, p. 47 (2023).
- 12) 廣岡青央, 清野珠美: 化学と生物, 59, p. 354 (2021).
- 13) 斎藤久一 他: 日本醸造協会誌, 87, p. 915 (1992).
- 14) 北本勝ひこ 他: 日本醸造協会誌, 87, p. 598 (1992).
- 15) 小澤敦揮 他: 三重県工業研究所研究報告, 46, p. 41 (2022).
- 16) 岩野君夫 他: 日本醸造協会誌, 99, p. 801 (2004).



# 昇華性気孔形成剤を用いた多孔質アルミナの作製

知恵産業推進グループ 稲田 博文  
材料・素材技術グループ 荒川 裕也、高石 大吾  
核融合科学研究所 高山 定次

## 要旨

多孔質セラミックスは、その特有の構造によって様々な機能性を示し、工業や科学分野で広く利用されている。本研究では、昇華性気孔形成剤を用いた多孔質高純度アルミナを宇宙マイクロ波背景放射（CMB）偏光観測装置用の軽量光学部材として活用することを目指し、その作製を試みた。成形体の脱脂条件（昇温速度）は、熱分析により原材料の熱分解挙動を調べた結果から、昇温速度10℃/hと決定した。アルミナ顆粒と昇華性気孔形成剤の組成を変えることで、焼成体の密度や気孔率が変化し、多孔質アルミナの気孔率を15～45%まで制御可能であることが示された。

キーワード：昇華性気孔形成剤、多孔質アルミナ、多孔体、メラミンシアヌレート、プレス成形

## 1. 緒言

空隙、細孔を含む材料の総称である多孔質材料・多孔体の一つである多孔質セラミックスは、意図的に気孔を残すことによって、様々な機能性が付与され、さまざまな工業分野や化学分野で幅広い応用されている<sup>1)、2)、3)</sup>。多孔質セラミックスは、優れたセラミックス特性に加え、無数の気孔を有する構造によって軽量化が図れるとともに、音や振動の吸収性能等を向上させることができる。また、その高い表面積と相まって、優れた触媒担体や吸着材、複合材料の基材としての機能を発揮する。そのため、触媒反応やガスの吸着・分離、さらには医療用途やエネルギー変換などの幅広い応用が可能である。

アルミナは、酸化アルミニウム的一种であり、高い耐熱性と化学的安定性を持ち、耐摩耗性にも優れているため、さまざまな産業分野で重要な役割を果たしている。耐火物、耐火レンガ、耐火セメント、そしてセラミックス部品などに広く使用されている。また、表面が滑らかで硬いため、研磨剤や研磨砥石としても利用されている。さらに、アルミナは高い絶縁性を示すため、電子部品や電気絶縁体としても広く適用されており、さまざまな産業分野で重要な役割を果たしている。

著者らは、多孔質高純度アルミナを宇宙マイクロ波背景放射（Cosmic Microwave Background : CMB）偏光観測装置用の軽量光学素子として活用することを目指して研究を行っている（JSPS 科研費 JP18H04360）。CMB 偏光観測装置は、宇宙背景放射から微弱な偏光信号を検出し、初期宇宙を解析する装置である。地上の観測実験ではアルミナがレンズやフィルター材料としてすでに採用

されている。アルミナの利点はミリ波での誘電損失が小さく、また熱伝導率が高いため、極低温で用いる光学部材としては最適である。

一方、将来の衛星計画 LiteBIRD 計画では、人工衛星打ち上げ重量の制限から軽量かつ打ち上げ時の加速に耐えられる強度を両立する軽量光学素子の開発及びその大型化が求められている。そのため、ミリ波光学素子として用いられるアルミナの軽量化が必要となる。

そこで我々は、軽量化のために、アルミナの多孔質化を行うこととした。また、大型化に対応するために、直径1 を超える製品が製造されているビトリファイド（ガラス）砥石製造技術<sup>4)、5)</sup>を参考に、昇華性気孔形成剤を用いた多孔質アルミナの作製を試みたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 アルミナ顆粒及び昇華性気孔形成剤

多孔質アルミナ作製の原料として、市販のアルミナ顆粒（AKP-50M、丸美陶業）を用いた。本顆粒は、99.99%の高純度アルミナ粉末をスプレードライヤー造粒によって顆粒化された原料である。成形後の強度付与のため、5%程度の有機系成形助剤が添加されている。昇華性気孔形成剤として、メラミンシアヌレート（MC-6000、日華化成、以下MC）を用いた。MCは燃焼時に不活性分解物を生成することから、難燃剤として使用されている。また、ビトリファイド砥石の気孔形成剤としても使用されている。MCは昇華性を示すことから、脱脂時の成形体破壊を防止することが期待される。アルミナ顆粒及びMCの熱分解挙動を調べるために、示差熱-熱

重量同時測定 (TG-DTA) により評価した。

## 2.2 多孔質アルミナの作製方法

アルミナ顆粒100 gに、MCを0、20、40及び80 gの重量比でそれぞれ加え、乾式ボールミル混合により、アルミナ顆粒MC複合粉末を作製した。作製した複合粉末をプレス成形することで成形体を得た。得られた成形体を昇温速度10℃/hで500℃まで昇温し、その後、100℃/hの速度で1000℃まで昇温し3時間保持後、炉内で放冷することで仮焼体を得た。仮焼体を300℃/hの速度で1000℃まで昇温し、その後、100℃/hの速度で1575℃まで昇温し3時間保持後、200℃/hの速度で室温まで冷却することで、焼成体を得た。得られた成形体、仮焼体及び焼成体の外寸及び吸水試験（水中重量法）を測定することで、密度及び気孔率を評価した。

## 3. 実験結果

### 3.1 アルミナ顆粒及び気孔形成剤の熱分析

図1に、アルミナ顆粒の示差熱-熱重量同時測定 (TG-DTA) の結果を示す。昇温速度は、5℃/min (300℃/h) である。図中緑の線が、TG曲線で、温度に対する重量変化である。温度が高くなるに従い、重量減少した。特に、200℃弱及び325℃付近で、急な重量減少を示した。図中青の線がDTA曲線である。急な重量減少を示した温度域で、上に凸の2つの発熱ピークが観測された。特に、200℃弱のピークはシャープなピークであった。TG-DTA測定において、TG曲線が減量し、DTA曲線が発熱を示す場合は、燃焼反応が生じていると解釈できることから、アルミナ顆粒中に含まれる有機物が、昇温に伴い燃焼していることが分かった。さらにDTA曲線において、熱分解温度の異なる複数のピークが観察されたことから、複数の有機物が顆粒中に含まれていることが示唆された。アルミナ顆粒中に含まれる有機物は、成形体に必要な強度を付与する役割がある。一方、その有機物は成形体焼成時に分解しガスとなって系外に排出され、その反応が急激に生じると、最悪の場合、成形体が崩壊する。成形体の崩壊を防ぐには、緩やかに燃焼反応を生じさせる昇温速度条件の最適化を図る必要がある。

図2に、気孔形成剤のTG-DTA結果を示す。昇温速度は、5℃/min (300℃/h) である。図中緑の線が、TG曲線で、温度に対する重量変化である。重量減少は、300℃弱から始まり、420℃付近の温度でほぼ100%に達した。図中青の線がDTA曲線である。重量減少を示した

温度域で、下に凸の吸熱ピークを示した。TG曲線が減量し、DTA曲線が発熱を示す場合は、昇華もしくは蒸発の反応が生じていると解釈できることから、今回用いた気孔形成剤は、昇温速度5℃/minにおいて、300℃弱から昇華反応が進行する材料であることが分かった。

昇温速度5℃/minの熱分析の結果から、アルミナ顆粒においては、200℃から500℃の温度域で重量減少が生じており、MCにおいては、300℃から420℃の温度範囲で重量減少が生じていることが分かった。この温度域での熱処理条件を最適化することで、成形体を崩壊させずに脱脂することが可能となることが示唆された。特に、アルミナ顆粒の重量減少が開始する温度域である200℃の付近では、急激な発熱反応が生じていることから、この温度域での熱処理条件を最適化することが必要となる。そこで、熱処理速度を変化させて熱分析測定を行った。

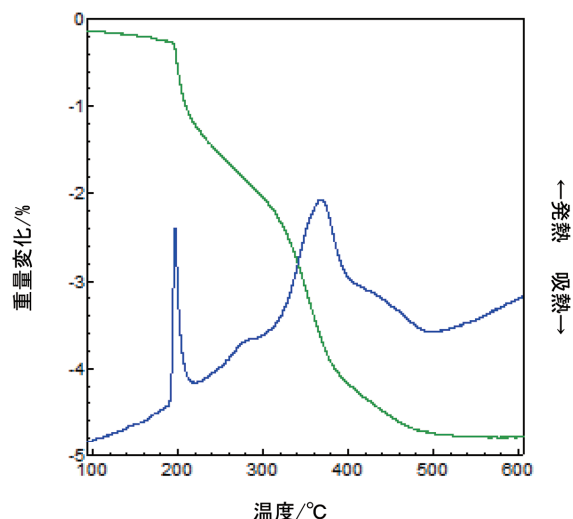


図1 アルミナ顆粒のTG-DTA測定

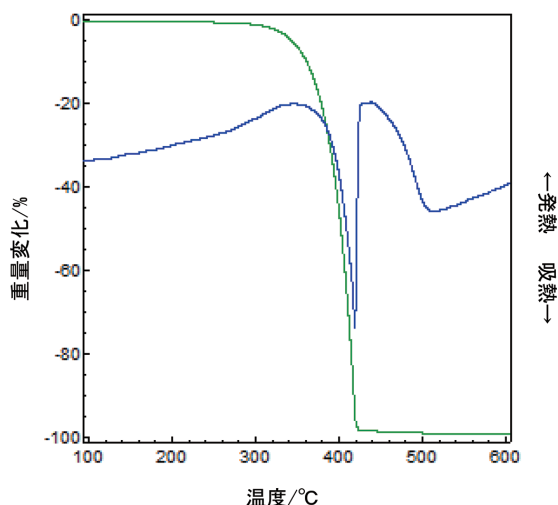


図2 メラミンシアヌレートのTG-DTA測定

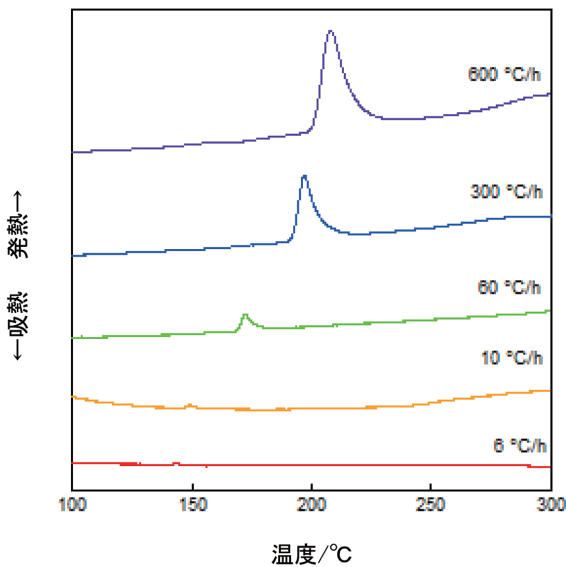


図3 各種昇温速度で測定したアルミナ顆粒DTAカーブ

図3に、昇温速度を、6°C/hから600°C/hと変化させてDTA測定したアルミナ顆粒の結果を示す。昇温速度が遅くなるにしたがい、上に凸のピークが小さくなり、またピークの位置も低温側にシフトした。昇温速度が10°C/h以下の試料においては、ピークが小さくなった。

TG-DTA測定では一般的に、昇温速度が速くなるほど、ピークが大きくなりピークが高温側にシフトする。その現象は、示差熱分析(DTA)は、基準物質とともに試料を加熱したときの両者の温度差の変化を評価することに起因する。よって、生じる温度差が小さくなれば、検出されるピークも小さくなる。ピークが小さくなるほど燃焼反応が緩やかに生じていると解釈できる。昇温速度を10°C/h以下の試料においては、発熱ピークが小さく、燃焼反応が緩やかに生じていることが示唆された。

我々は経験的に、厚みが5 mmの成形体であれば、300°C/hの昇温速度で焼成しても、成形体が崩壊しないことを確認している。一方、50 mmを超えると100°C/h

hの昇温速度でも、試料が割れるなどの不具合が生じる可能性がある。実際のセラミックス製造現場では、焼成工程が生産効率低下の原因となる。そこで生産性を高めるために、最適な焼成条件を見出すことが有効である。具体的には、急激な燃焼反応が生じる温度域では低速で昇温し、そうでない温度域では速く昇温することが基本となる。昇温条件を検討する際には、リアルタイムで測定可能なTG-DTA測定が有用であると言える。今回は、TG-DTA測定の結果から、成形体の脱脂速度を10°C/hとした。

### 3.2 気孔形成剤の量がアルミナ多孔質体の気孔率に与える影響

表1に成形体、仮焼体及び焼成体のかさ密度及び気孔率を示す。かさ密度は、外寸から求めた体積と測定した重量から算出した。気孔率は、アルミナの真密度を4.0として求めた。

MCの含有量が増加するに従い、成形体のかさ密度が低下した。MCの真密度は1.5 mLであり、アルミナの真密度よりも低いため、MC含有量が増加するに従い、その密度は低下する。仮焼体(1000°C焼成)では、MCが脱脂時に除去された分だけ重量が減少することから、MC含有量に対応して、そのかさ密度は低下した。MCを含まない仮焼体の気孔率は42%であった。この値は、一般的なプレス成形体の気孔率と同様であった。アルミナ顆粒を用いることで、成形時に高充填され、かさ密度が大きくなる。その結果、仮焼体の気孔率も低くなった。MC含有量が増加するに従い、仮焼体の気孔率は増大した。焼成体のかさ密度は、仮焼体よりも増大するものの、MC含有量が増加するに従い低下した。焼成体の気孔率は、MC含有量が増加するに従い増大した。焼成体のかさ密度は仮焼体よりも大きく、焼成体の気孔率は仮焼体よりも低い値を示した。これは、焼成収縮により試料の

表1 外寸から求めたかさ密度及び気孔率

	MC含有量 (mass%)	成形体密度 (g/mL)	仮焼体密度 (g/mL)	仮焼体気孔率 (%)	焼成体かさ密度 (g/mL)	焼成体気孔率 (%)
MC0	0	2.37	2.30	42.45	3.92	1.89
MC20	16.7	2.21	1.81	54.73	3.40	15.07
MC40	28.6	1.99	1.43	64.29	2.78	30.47
MC80	44.4	1.85	1.12	72.09	2.21	44.65

体積が減少したためである。

表2に収縮率及び吸水試験から求めたかさ密度及び見かけ気孔率を示す。仮焼体の収縮率は、成形体に対する収縮率であり、その収縮率はMC含有量の増加に従い増大した。焼成体の収縮率は仮焼体に対する収縮率であり、その収縮率は、仮焼体と同様にMC含有量の増加に従い増大した。

吸水試験から求めた焼成体のかさ密度は、外寸から求めたかさ密度と近い値を示した。MCの含有量が増加するに従い、焼成体の見かけ気孔率は、増大するものの、外寸から求めた気孔率よりも低い値を示した。気孔には、開気孔と閉気孔がある。開気孔は、多孔体内部に存在する開いた空間であり、外部と内部が連通する。一方、閉気孔は、多孔体内部に存在する完全に閉じられた空間である。外寸から求めた気孔率は、閉気孔と開気孔の和であるに対して、吸水試験から求めた見かけ気孔率は、開気孔のみの値となる。よって、その差から、閉気孔を計算することができる。一般的に、気孔率が大きくなるほど、気孔は外部と連通しやすくなるため、閉気孔の割合（閉気孔 / (閉気孔 + 開気孔)）は低下する。MCを添加していないMC0では、100%閉気孔であるのに対して、MC添加量が増大するに従い、その割合は低下し、MC40においては、約16%であった。

以上の結果から、高純度アルミナ顆粒に昇華性気孔形成剤を複合することで、最大気孔率45%まで制御可能な高純度多孔質アルミナが得られることがわかった。

今回の実験では、多孔質アルミナの作製に昇華性気孔形成剤が適用可能であるかを検討した。今後、より大型の多孔質材料を作製するためには、アルミナ粉末と昇華性気孔形成剤粉末からなる成形用原料のさらなる均一化が必要であると考えている。プレス成形用のアルミナ顆粒は、溶媒に各種の成形助剤とアルミナ粉末を分散させ、スプレードライヤー造粒によって作製される。本検

討では、アルミナ顆粒に昇華性気孔形成剤の粉末を乾式混合するプロセスにて実験を進めた。一般的に湿式造粒法で製造された顆粒は、乾式造粒法に比べて、形状や粒子径が均一であることから、アルミナ粉末と昇華性気孔形成剤粉末をより均一に複合化させるには、造粒段階のスラリーに昇華性気孔形成剤の粉末を混合させ、気孔形成剤を含むアルミナ顆粒を作製することが有効と考えられる。また、その際には、スラリー設計のための成形助剤の最適化等が併せて必要になる。

#### 4. まとめ

アルミナ顆粒および気孔形成剤の熱分析により、アルミナ顆粒中に含まれる有機物が昇温に伴い燃焼することが確認された。また、昇温速度を変化させた実験では、昇温速度が遅くなるほど燃焼反応が緩やかに生じ、ピークが小さくなる傾向が観察された。昇温速度が10℃/hよりも小さい場合、発熱ピークの検出が困難であった。これに基づき、成形体の焼成時には、急激な燃焼反応が起こる温度域では低速で昇温し、それ以外の温度域では速く昇温することが推奨される。気孔形成剤のTG-DTA結果から、使用された気孔形成剤が300℃強から昇華反応を示すことが明らかとなった。

気孔形成剤の量を変えたアルミナ顆粒MC複合成形体から、多孔質アルミナを作製した。アルミナ・気孔形成剤の量が多孔質アルミナの、かさ密度や気孔率に与える影響を検討した結果、MC含有量の増加に伴い成形体のかさ密度が低下し、その仮焼体及び焼成体の気孔率が増大することが確認された。昇華性気孔形成剤の量を変えることで、15%から45%まで気孔率を制御可能な高純度多孔質アルミナの作製が可能であることが示された。今後の課題として、成形用原料のさらなる均一化やスラリー設計の改善が挙げられる。

表2 収縮率及び吸水試験から求めた密度及び気孔率

	仮焼体 収縮率 (%)	焼成体 収縮率 (%)	焼成体 かさ密度 (g/mL)	焼成体 見かけ気孔率 (%)
MC0	0.55	16.26	3.92	0.00
MC20	0.86	18.98	3.42	8.15
MC40	1.15	19.68	2.79	25.66
MC80	2.65	21.26	2.26	39.18

## 5. 謝辞

本研究は、科研費 研究領域：なぜ宇宙は加速するのか? - 徹底的究明と将来への挑戦、の新学術領域研究(研究領域提案型)：18H04360「セラミックス焼成技術に応用したミリ波光学素子の開発」の支援によって実施された。

## 文献

- 1) 鈴木義和：“セラミックス科学”, p.229, 講談社(2023).
- 2) 田中 諭：セラミックス, 57,394(2022).
- 3) 大司 達樹：セラミックス, 45,784 (2010).
- 4) 特許3018388  
多孔質ビトリファイド砥石の製造方法
- 5) 井上 孝二：セラミックス, 43,666 (2008).



# 調 査

# 京都陶磁器業界におけるリチウム系原料課題の調査

材料・素材技術グループ 荒川 裕也、高石 大吾、鈴木 芳直

## 要旨

近年、様々な産業分野で資源問題が増えており、伝統産業業界にも原料供給等の問題は顕在化しつつある。リチウム系原料は、陶磁器業界において釉薬の低融点化や素地の耐熱性強化など機能性向上に欠かせない原料として一部利用されているが、価格高騰及び供給不安などの資源リスクを抱えている。本稿では、リチウム系原料の価格高騰及び供給不安に至った背景と陶磁器業界におけるリチウム系原料の利用用途及び代替技術等について調査した結果を報告する。リチウム系原料問題は、直接的には、リチウムイオン電池を搭載する電気自動車 (EV) 需要の急拡大に伴う供給逼迫によるものであるが、背景には複数の国際情勢が絡み合っている。また、陶磁器業界におけるリチウム代替は、容易ではないものの技術開発が進められている他、炭酸リチウムの新たな供給源として、未利用資源の開発やリチウムイオン電池リサイクル技術の確立などが期待されている。

キーワード：陶磁器、釉薬、伝統産業、原料問題、希少資源、リチウム系原料、サプライチェーン、SDGs

## 1. 緒言

近年、様々な産業分野で資源問題が話題に上ることが増えている。新型コロナウイルス流行下における海外物流トラブルや、国際情勢の変化による供給不安等、原因は様々であるが、どのようなモノを作るにも原料たる資源が必要であることから、ものづくり産業全般において、その危機感は根強く、伝統産業業界にもその影響が波及しつつある<sup>1)</sup>。

そうした伝統産業とも関連のある資源の一つに、リチウム系原料がある。リチウムイオンバッテリーの主要原料としてよく知られる同資源は、特に近年、異様な価格高騰や入手難・供給不安が課題となっている<sup>2、3)</sup>。陶磁器業界においては、リチウム系原料を広く使用している萬古焼産地が対応に乗り出した<sup>4)</sup> ほか、京焼・清水焼業界においても、関連する問い合わせが増えている状況にある。陶磁器業界において原料資源問題が持ち上がることは過去にもあったが<sup>5、6)</sup>、本件は、事態の展開が急激であることや、原因が海外かつ異業種にあることから、業界内においても情報が錯綜しており、関係者の不安を呼んでいる。

本稿では、陶磁器業界に起きているリチウム系原料の価格高騰及び供給不安が生じた背景と、その影響を受ける陶磁器産業のリチウムの利用用途及び対策となりうる代替手法について調査した結果を報告する。

## 2. リチウム系原料の供給不安と価格高騰の背景の調査

広く知られているとおり、リチウム資源の高騰の最大

の原因は、リチウムイオンバッテリーを搭載する電気自動車 (EV) の急激な需要拡大である。しかし、その背景には、先進国における環境問題への関心の高まりや、リチウム資源国による供給の制限なども影響している。本項では、これらについて報告する。

### 2.1 環境問題への関心の高まりによる世界的EVシフトの発生

近年、主に先進国において、人為行為による地球環境の変化に対する関心が高まっており、SDGs (Sustainable Development Goals/持続可能な開発目標)、あるいはESG (Environmental, Social, Government) 等に代表される環境保護運動が盛んに取り上げられている。特に温室効果ガスによる地球温暖化問題への関心は高く、SDGsにおいては、化石燃料から発生する二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を削減することが、13ある重要目標の一つとして明記されている。このような流れの中で、化石燃料を大量消費する身近な存在として、従来型自動車 (化石燃料車) が問題視されるようになったことが、世界的なEV化の流れが生じた一つのきっかけとされる。特に環境意識が強いとされる欧州や米国、あるいはEV化による国内自動車産業の育成を企図する中国においては、最終的に国内の化石燃料車を全廃するという強い方針が打ち出されている<sup>7、8)</sup>。同時に、大規模な補助金政策も実施されたことで、EVは瞬く間に躍進を遂げることとなった。国際エネルギー機関 (IEA) の調査によれば、2018年は2%程度であった全世界のEVの販売割合は、



2023年には18%に到達しており<sup>9)</sup>、ここ数年に急激な市場変化が起きたことが分かる。

## 2.2 バッテリー用リチウム資源の供給不安による価格高騰と、資源関連国による囲い込み

EV用車載電池は、現在ではエネルギー密度に優れるリチウムイオンバッテリーが主流となっており<sup>10)</sup>、その生産にはリチウム資源の確保が必須となる。リチウムは、潜在埋蔵量としては十分に存在しているとされるが、そのほとんどは海水中に回収困難な超低濃度成分として存在しており、これを経済的に利用できる技術は未だ確立されていない<sup>11)</sup>。このため、実際に使用されているリチウム資源の多くは、地殻変動と自然蒸発により海水が濃縮された塩水湖（塩湖）と、リチウムを含有する鉱石（ペタライト等）から精製されたものである<sup>12)</sup>。いずれの資源も、世界的に見てもごく少数の地域のみ偏在しており<sup>13)</sup>、他のレアアース・レアメタル資源と同様に、供給の不安定さが指摘されている。EVによるリチウム資源需要の急増が生じ、供給が慢性的に不足すると予想されたことが、資源価格の高騰のきっかけになったとされる。また、価格高騰を受け、主要リチウム資源保有国の一部が資源の国有化に踏み切るとの報道や<sup>13)</sup>、最大需要国である中国の関連企業が資源鉱山の買収を行っている事例も明らかになり<sup>14)</sup>、囲い込みによる供給途絶への懸念から、さらに高騰に拍車がかかる状況が続いていたものと考えられる。

## 2.4 近年の動向

極端な高騰を見せていたリチウム価格であるが、図1に示すように、執筆時点の国内輸入価格は、最高騰時の1/2程度まで下落しているようである<sup>15)</sup>。これは、全世



図1 炭酸リチウム国内輸入価格の推移  
(財務省 貿易統計より作成)

界のEV需要の半分を占める中国において、EVに対する購入補助金政策が終了したため、同国のEV需要が後退すると予想されたことが主な要因と考えられている<sup>16)</sup>。また、国際情勢の変化を受け、これまでEVシフトを推進してきた欧州・米国においても、EV関連政策の方向性に変化が見られるとの指摘もある<sup>17)</sup>。リチウム需要を牽引してきたEVシフトにブレーキがかかったことにより、リチウムの価格は一旦の落ち着きを見せている。ただし、前述のように、EVの需要動向は各国の政策に強く依存しており、国際情勢次第では、同様の高騰が再発する可能性もあることには、注意が必要と考えられる。

## 3. 陶磁器業界におけるリチウム系原料用途の調査

リチウム系原料は、日本の陶磁器業界において伝統的に使われていた素材ではないが、近代における技術開発の流れの中で、新たな原料素材として使用されている。ただ、釉薬と素地の境界部で異物を作ることがある等、取扱いに注意が必要な部分があることや、供給元が偏在しているなどの懸念もあり、陶磁器業界全体としては、広く使われる状況には至っていない。一方で、一部用途においては非常に優れた性質を示すことが知られており、それらの用途においては、製造に欠かせない素材となっている。本項では、そのようなリチウム系原料の利用用途について報告する。

### 3.1 釉薬（ガラス修飾）用途

リチウムは、工業用ガラスの分野においては、熔融温度や粘性を低下させる成分としてよく知られている<sup>18)</sup>。科学的にはガラスに分類される釉薬においても、化学的特性の制御や色彩調整のため、他の低融点化元素と共に添加されることがある。

陶磁器分野における低融点化成分としては、鉛（Pb）元素が古くから知られており、海外産地も含め様々な釉薬に使用されてきた歴史がある<sup>19)</sup>。しかし、近年になり、鉛成分の摂取が人体に悪影響を及ぼすことが判明したことから、世界各国において、食器用途等における鉛の使用を規制する流れが生じている<sup>20, 21)</sup>。日本以上に厳しい規制を行う国もあり<sup>21)</sup>、鉛を使用した釉薬は、陶磁器製品を海外輸出する際に障害になることも懸念されている。国内においては食品衛生法における鉛の溶出基準の改正に対応するため、各産地において、鉛を含まない代替釉薬（無鉛化釉薬）が検討されてきている。京都市産業技術研究所（旧：京都市工業試験場）においても、無

鉛化釉薬の開発を行い<sup>22)</sup>、「京無鉛楽フリット」を製品化している<sup>23)</sup>。このフリット（合成ガラス粉末）は、京都の伝統的な陶磁器の一つである楽焼（図2）の釉薬において使用されることを主眼に置いたものであり、楽焼の焼成技法に合わせた低融点化と、冷却割れ防止のための熱膨張制御、そして飲食用としての化学的耐久性（耐酸・耐アルカリ性）を全て満たすところに優れた点がある。本フリットには、各種特性制御のために、リチウム成分が少量加えられており<sup>24)</sup>、本釉薬が実用化できたのはリチウム系原料資源の恩恵と言える。

その他、リチウムを含む釉薬としてよく知られているものに、トルコ青と呼称される青緑色系釉薬（図3）がある<sup>25)</sup>。宝石のターコイズ（トルコ石）に似た発色を示す釉薬で、空の青や海の青を彷彿させる鮮やかな色彩から、人気の高い釉薬である。同釉薬には、釉薬中のリチウム成分を他の金属元素成分に代替した上で組成を再調整した類似系統も存在するが、図3のように、色彩に若干の差異が生じるため、現在でもリチウムを用いた釉薬も使用されている。また後述する耐熱食器・土鍋に使用される釉薬にもリチウム原料が60～75%利用されている<sup>26)</sup>。

### 3.2 素地用途

リチウムの陶磁器素地（陶土）向けの用途として最も著名なものは、耐熱土鍋等に用いられるペタライト系耐

熱陶土である<sup>27)</sup>。この陶土は、リチウム鉱石の一種であるペタライトを配合したもので、焼成物が非常に高い熱衝撃耐久性を持つことで知られている。これは、ペタライトを焼成した際に生成するβ-スポジューメン固溶体と呼ばれる結晶鉱物がマイナスの熱膨張率を持ち、素地全体の熱膨張を大きく低減することに由来する<sup>28)</sup>。一般に、陶磁器製品は、素地が低熱膨張であるほど熱衝撃ダメージに強いとされており、ペタライト系耐熱陶土で製造された製品は、他の陶土では即座に破損する直火炊きのような急熱・急冷条件下においても、安定して使用できる<sup>29)</sup>。上記のような、マイナス熱膨張という特性は、天然原料において発現することは極めて稀であり、フォトンクス、電子工学、構造工学等の分野で様々な応用可能性を秘めていることから、先端工業においても、素材研究開発が活発に進められている<sup>30)</sup>。このように優れた特性を持つペタライトであるが、一方で、上述のように原産地に偏りがあり、資源鉱山が買収される事例も起きている<sup>17)</sup>ことから、今後の供給が危惧されている。

## 4. リチウム系原料問題に対する代替手法の調査

リチウム資源の供給不安は以前より危惧されており、様々な方向性の代替手段が検討されている。本項では、陶磁器分野での利用を念頭に、新たな供給源の可能性及び代替技術に関して報告する。

### 4.1 未利用資源の探索

工業用のリチウムの原料資源としては、採掘量やコストの関係から上述の塩湖およびリチウム鉱石が主流であるが、リチウムを含む資源は他にも存在しており、それら未利用資源を探索し、取り入れることは有効と考えられる。特に陶磁器分野においては、先端工業分野と比べて不純物の許容量が大きいことから、資源価値の低い低純度原料をそのまま用いることができる点は、有利と言える。ただし、近年では、Li<sub>2</sub>O含有量4%程度のリチウム鉱石（ペタライト）<sup>31)</sup>ですら重要資源とみなされる状況になっており、選択肢が狭まりつつあることは留意すべきと考えられる。

### 4.2 リサイクル原料の利用

リチウム原料の供給不安および価格高騰により、リチウムのリサイクル技術にも注目が集まっている。資源保有国に依存せずリチウム原料の生産が可能になることや、EV用途に使用された大量のリチウムイオンバッテ

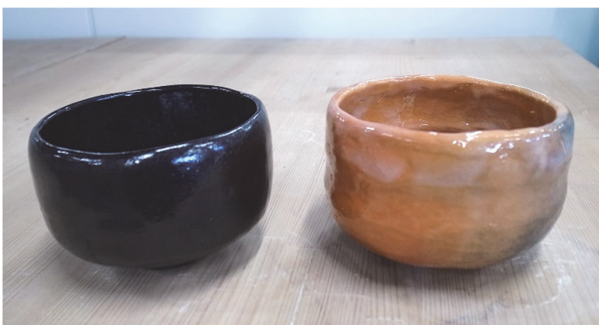


図2 楽焼茶碗の例

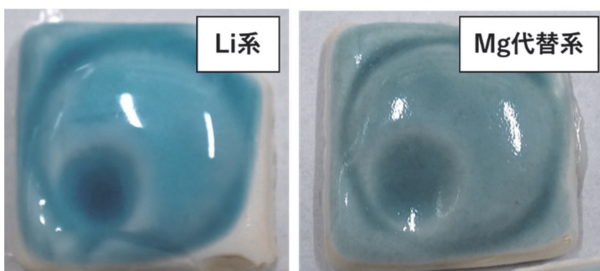


図3 トルコ青系釉薬の例（テストピース）

リーが順次廃棄されていくことから、今後、市場が伸びていく可能性は高い<sup>32)</sup>。2023年8月に施行された欧州電池規則（EUバッテリー規則）では、リチウムの再資源化率を2027年までに50%、2031年までに80%を目指すとの目標が設定されている<sup>33)</sup>。リチウムイオン二次電池（LIB）からリチウム等の金属を高純度で回収するための研究が活発に行われているが、製錬を基盤とする回収技術ではリチウムの回収が困難という問題がある。国内においては、炭素等を還元剤に用いる手法が産総研により検討されている<sup>34)</sup>。一方で、資源価格がリサイクルコストを超えるような価格高騰状態の継続が前提となることや、購買力の大きいバッテリー分野に優先的に供給される可能性が高い点には、注意が必要と考えられる。また、リサイクル原料であることから、釉薬等の着色や素地の緋色の原因となるような各種不純物元素を含有する可能性があることにも留意する必要がある<sup>35)</sup>。なお、ペタライト系陶磁器の主要産地である萬古焼産地では、同製品の廃棄品を粉碎（シャモット化）して、原料として再利用することが検討されている<sup>36)</sup>。このようなローカルなリサイクル原料を用いた地産地消型の取り組みも、今後拡大していく可能性がある。

#### 4.3 代替素材の開発

先行きの見えない資源問題の根本的な解決策として、リチウム資源を用いない代替素材を開発するという方向性もある。例えば、萬古焼産地においては、ペタライトの代替素材の検討が以前から行われており、同様に素地の熱膨張を低下させる効果のあるコーージェライト<sup>28)</sup>や溶融石英等<sup>37)</sup>が候補として挙がっている。ただし、代替素材開発は、既存素材が持つ多くの特性をバランス良く再現しつつ、コストも抑えることが必要となるため、技術的難易度は高い。リチウム系素材が特に優れた性質を有していることも代替を困難にしている。現在、萬古焼産地においては、①ペタライトの使用量を半分程度に減らす生産方法の確立、②ペタライトに代わる原料の開発、③廃棄される土鍋をリサイクルする3つの原料不足対策が検討されている<sup>38)</sup>。

#### 5. 結言

リチウム資源の高騰及び供給の不安定化は、直接的には、EV需要の急拡大に伴うリチウム原料の供給逼迫によるものだが、背景には、環境問題への関心の高まりや、各国の政策動向、資源国の思惑といった複数の事情が絡み

合っている。現在は、リチウム価格は小康状態となっているが、国際情勢次第では、再度高騰する可能性もある。

陶磁器分野において、リチウム系原料は、釉薬の低融点化や素地の耐熱性強化など、一部用途においては欠かせない素材として用いられている。

代替技術については、リチウム問題の広がりを受けて各分野で研究開発が加速しており、今後有効な技術が開発される可能性もある。

なお、陶磁器分野においては、本稿で述べたリチウムのような希少資源以外にも、基礎原料である粘土の枯渇懸念<sup>5、6)</sup>や、製作に用いる道具類の供給不安<sup>39)</sup>など、多くの問題が生じている。このような問題は京都の他の伝統産業においても発生しており<sup>40、41)</sup>、先端産業におけるサプライチェーン問題に類似した状況が、伝統産業分野においても顕在化し始めていることが伺われる。今後も伝統産業を持続可能なものとしていくためには、原材料等について、広い視野で情報収集を行うとともに、先回りで代替技術の開発・検討に取り組んでいくことが重要であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 鈴木芳直 他：京都市産業技術研究所 研究報告, No. 9, p. 48-50, (2019)
- 2) “リチウム最高値、昨年末の2倍に 中国EV向け急拡大”, 日本経済新聞, 2022-10-27, <https://www.nikkei.com/article/DGXZQOUB272M10X21C22A0000000/>
- 3) “EV急増で供給追いつかず…「電池向け金属」高騰、中国リチウム5倍高”, 日刊工業新聞, 2022-5-3, <https://newswitch.jp/p/32012>
- 4) “「萬古焼」 原材料確保へ一見知事が国に支援を要望”, NHKニュース, 2023-10-23, <https://www3.nhk.or.jp/lnews/tsu/20231023/3070011562.html>
- 5) “岐阜・美濃焼、粘土枯渇の危機 新たな採掘地探る”, 日本経済新聞, 2018-9-24, <https://www.nikkei.com/article/DGXMZO35639820R20C18A9ML0000/>
- 6) 田口肇 他：京都市産業技術研究所 研究報告, No. 11, p. 41-44, (2021)
- 7) (独法) 日本貿易振興機構：“EU、2035年の全新車のゼロエミッション化決定、合成燃料に関する提案が焦点に”, 日本貿易振興機構 ビジネス短信, 2022-10-31, <https://www.jetro.go.jp/biznews/2022/10/5537b3d18e6e2315.html>
- 8) (独法) 日本貿易振興機構：“調整期を迎えた中国

- NEV産業，政策転換は市場拡大前の2020年”，日本貿易振興機構 地域・分析レポート，2023-12-4，<https://www.jetro.go.jp/biz/areareports/special/2023/1201/71e72eba5037b468.html>
- 9) International Energy Agency：“Global EV Outlook 2024”，International Energy Agency，<https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2024/trends-in-electric-cars>
- 10) (独法) 日本貿易振興機構：“EVとともに急成長する中国の車載電池メーカー 海外でも攻勢強める”，日本貿易振興機構 地域・分析レポート，2023-12-4，<https://www.jetro.go.jp/biz/areareports/special/2023/1201/1ec2c953da174cd6.html>
- 11) 吉塚和治：日本海水学会誌，70，p. 347-353，(2016)
- 12) (独法) エネルギー・金属鉱物資源機構：“リチウム生産技術概略－現状および今後の動向－”，エネルギー・金属鉱物資源機構 報告書&レポート，2019-3-29，<https://mric.jogmec.go.jp/reports/mr/20190329/112230/>
- 13) 北野浩一：ラテンアメリカ・レポート，Vol. 41，No. 1，p. 42-58，(2024)
- 14) (独法) エネルギー・金属鉱物資源機構：“中国：中鉱資源，ジンバブエBikitaリチウムプロジェクトを買い取り”，エネルギー・金属鉱物資源機構 ニュース・フラッシュ，2022- 2-15，[https://mric.jogmec.go.jp/news\\_flash/20220215/166034/](https://mric.jogmec.go.jp/news_flash/20220215/166034/)
- 15) 財務省：貿易統計，2024-3
- 16) “リチウム独歩安，EV電池材「席卷」の反動”，日本経済新聞，2023-3-28，<https://www.nikkei.com/article/DGXZQOUB212OB0R20C23A3000000/>
- 17) “欧州EV補助に転機 独仏で停止・縮小，中国攻勢を警戒”，日刊工業新聞，2023-12-18，<https://www.nikkei.com/article/DGXZQOGR180IT0Y3A211C2000000/>
- 18) 作花済夫：“ガラス科学の基礎と応用”，p. 50，内田老鶴圃，(1997)
- 19) 弓場紀知：国立歴史民俗博物館研究報告，94，p. 353-369，(2002)
- 20) 平成20年 厚生労働省告示 第416号
- 21) 日本貿易振興機構：“食器の現地輸入規則および留意点：米国向け輸出”，日本貿易振興機構 貿易・投資相談，<https://www.jetro.go.jp/world/qa/04A-041131.html>
- 22) 高石大吾：NEW GLASS，Vol. 35，No. 130，p. 19-23，(2020)
- 23) 横山直範 他：京都市産業技術研究所 研究報告，No. 3，p. 121-123，(2013)
- 24) 特開2014-201477
- 25) 樋口わかな：“やきものの科学 粘土・焼成・釉薬の基礎と化学的メカニズムを知る”，p.9-10，誠文堂新光社，(2021)
- 26) 中根慎護：セラミックス，44，No. 3，p. 198，(2009)
- 27) 谷口弘明，新島聖治：三重県工業研究所 研究報告，No. 43，p.8-13，(2019)
- 28) 伊藤隆 他：セラミックス，52，No. 9，p. 602-605，(2017)
- 29) 萬古陶磁器工業協同組合：“よくわかる四日市萬古焼読本”，p. 5，萬古陶磁器工業協同組合，(2010)
- 30) 竹中康司：粉体および粉末冶金，70，p. 361-370，(2023)
- 31) 阿部幸紀：金属資源レポート，40，No. 2，p. 173-186，(2010)
- 32) 橋本英喜：廃棄物資源循環学会誌，33，No. 3，p. 188-195，(2022)
- 33) (独法) エネルギー・金属鉱物資源機構：“EU：欧州委員会，改定バッテリー規制を採択”，(独法) エネルギー・金属鉱物資源機構 ニュース・フラッシュ，2023-9-1，[https://mric.jogmec.go.jp/news\\_flash/20230901/178907/](https://mric.jogmec.go.jp/news_flash/20230901/178907/)
- 34) 粕谷亮：化学，78，No.860，p33-35，(2023)
- 35) 所千晴：廃棄物資源循環学会誌，33，No. 3，p. 181-187，(2022)
- 36) 林茂雄 他：三重県工業研究所 研究報告，No. 44，p. 139-147，(2019)
- 37) 特開2019-137605
- 38) “萬古焼 鉱石不足対策へ 県施策「3本の矢」使用量減，代替原料など研究”，読売新聞，2024-1-28，<https://www.yomiuri.co.jp/local/mie/news/20240127-OYTNT50187/>
- 39) “有田，伊万里焼職人「困った」 絵付け筆，半世紀供給の業者廃業 シェア5割超，代替品探しに苦心”，佐賀新聞，2022-11-16，<https://www.saga-s.co.jp/articles/-/948141>
- 40) 井内俊文 他：京都市産業技術研究所 研究報告，No. 13，p 39-40，(2023)
- 41) “西陣織機に新コントローラー 京都技研，事業継続に向け フロッピー枯渇に対策”，日本経済新聞，2024-1-16，<https://www.nikkei.com/article/DGKKZO77677160V10C24A1LK000/>



# 研究抄録

## Si-Mg 複合粉末フィラーへのAl添加によるSiC接合強度の向上

(原題: Improved mechanical properties of SiC/SiC brazed joints via added Al in Si-Mg composite fillers)

材料・素材技術グループ 小濱 和之

### 要旨

Alを添加したSi-Mg複合粉末フィラーを用い、SiCセラミックスを真空中・1100°C・10分保持で接合した。フィラー中のSiとMgの組成比を固定し、Al組成 ( $X_{Al}$ ) を0~10 at. %と変化させた。基本的な接合メカニズムはこれまでに報告した2元系のSi-Mg複合粉末フィラーによる $Al_2O_3/Al_2O_3$ 接合及び $Si_3N_4/Si_3N_4$ 接合の場合と同様である。すなわち、SiとMgの複合化によりSiの融点を低減させ、接合部に生成したSi-Mg液相中から蒸気圧が高いMgを蒸発により除去し、等温凝固によりSi基の接合層を形成させるものである。しかしながら、 $Al_2O_3$ 及び $Si_3N_4$ はMgと反応するが、SiCはMgと反応しないという材料上の差異がある。前者の場合にはMgの蒸発とセラミックスとの反応が同時に起こることにより強固な接合層が形成されるが、後者の場合にはMgの蒸発のみが起こるため、Mgの蒸発を特に促進させる工夫が必要であると示唆された。具体的には、SiC/SiC接合の場合には、 $X_{Al} = 0$  at.%のとき、Mgの蒸発が抑制され、多量のMgが接合部に残留し、Siに加えて $Mg_2Si$ と $MgO$ からなる脆い接合層が形成された。この原因は、接合部に生成したSi-Mg液相のうち、試料の外周部に近い箇所ではMg組成が減少しやすいため先に固相Siが等温凝固する結果、中央部の液相が外周部近傍の固相Siに取り囲まれて孤立し、その残存液相中のMgが試料外部に到達できないためと考察した。一方、フィラーにAlを添加すると、Si-Mg-Al液相中からのMgの蒸発が促進された。 $X_{Al}$ が適切な範囲内にある場合、緻密なSi基の接合層が形成され、SiC/SiC接合体の室温引張強度は増大した。このような微細組織解析と状態図に基づいた考察から、Alを添加した3元系フィラーにより系の熱力学的自由度が1増加し、外周部での固相形成速度が低減したため、中央部での液相の孤立が抑制され、Mg蒸発が促進されたと結論付けた。

(本研究はJSPS科研費JP21K04683の助成を受けたものである。)

(本研究はCeramics International, Volume 50, Issue 6, 8634-8642 (2024) にて発表した。)

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.012>

## 不純物による金属ナノ粒子のサイズおよび結晶化度の同時制御

(原題: Impurity-driven simultaneous size and crystallinity control of metal nanoparticles)

加工・製造技術グループ 塩見 昌平

### 要旨

金属ナノ粒子の粒径や結晶性はナノ粒子の特性に大きな影響を及ぼすため、これらを最適化することはナノ粒子の実用化に際して非常に重要である。本研究では、液相還元法により金属Cuナノ粒子の欠陥（結晶性）を簡便に制御した。Cuと熱力学的に合金化しない不純物を反応浴中に添加することで、析出するCuナノ粒子の結晶性を低下させることができたが、同時にナノ粒子の析出挙動が変化し、粒径も変化した。このことから、最適なサイズと結晶性を持つナノ粒子を合成するためには、合成条件の適切なコントロールが必要であることが分かった。不純物を含む溶液中でのナノ粒子形成メカニズムを明らかにするために、還元剤の触媒活性やナノ粒子への欠陥導入による酸化還元電位の変化を電気化学的に評価し、合成条件がナノ粒子形成挙動に及ぼす影響について検証した。これに基づき、同様の粒径を有しながら結晶性が異なる2種類のCuナノ粒子を合成できた。本研究で示した結晶性制御のための簡便な材料設計手法および不純物を添加した条件下での析出プロセスの解釈は、Cu以外の金属ナノ粒子の合成においても広く適用可能である。

(本研究は Nanotechnology, 34, 465604 (2023). に掲載された)



## 界面の解析によるCrNを被覆した超硬合金材料の高耐食性機構の探索

(原題：Mechanism of high corrosion resistance for cemented carbide materials coated with CrN via interface analysis)

加工・製造技術グループ 山梨 眞生

### 要旨

高価なレアメタル（タングステン（W）やコバルト（Co））が含まれる超硬合金は、その硬度や強度の高さから金型や切削工具のような金属材料の基材として、さまざまな用途に利用されている。また、基材に硬質皮膜を被覆すると、製品寿命や耐食性、耐摩耗性といった機能が向上する。通常、硬質皮膜はTiやCr、または複数元素などから構成され、単層や積層構造をとる。近年、硬質皮膜そのものに関する研究が高度化する一方、基材と硬質皮膜の相互作用については、ほとんど調査されてこなかった。超硬合金に対してCr系硬質皮膜を被覆すると、高密着性と耐食性を示すことからよく利用されているが、その原理については明らかにされていない。そこで本研究では、基材（超硬合金と高速度工具鋼）と硬質皮膜（TiNとCrN）の界面で生じる相互作用に着目した。具体的には、界面の元素組成や結晶構造解析により、高密着性や耐食性を生み出す原因を分析した。その結果、Cr系硬質皮膜の成膜時にCrイオンが基材表面に浸透し、Wと反応することで界面に厚さ約10 nmの結合層（CrW）が生成され、基材と硬質皮膜の高密着性を実現することを明らかにした。この現象はTiN成膜時や、基材が高速度工具鋼の場合には起こらなかった。さらに、結合層の電気化学特性評価を行うと、酸・塩基性条件下において超硬合金を腐食から保護することが示された。したがって、結合層は基材と界面の密着性だけでなく、CrNで被覆された超硬合金材料の耐食性向上にも寄与している可能性が示唆された。これらの結果は、利用目的に応じた適切な基材や硬質皮膜を効果的に選択する手助けとなる。

(本研究はInternational Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 115, 106302 (2023).に掲載された。)  
(<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106302>)

## 熱分解GC/MSによる鳥浜貝塚出土木胎漆器の分析

(原題: Analysis of wooden lacquerwares from Torihama shell midden by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS))

製品化・人材育成支援グループ 池永 誠、 橘 洋一  
京都芸術大学 岡田 文男

### 要旨

近年、不溶不融の高分子材料の有力な分析ツールとして、熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法(Py-GC/MS)が盛んに用いられている。本手法により、高分子材料や添加剤等の材質を同定することができ、例えば、文化財や出土品の古い塗膜を精度よく分析することが可能である。不溶不融の高分子材料に対するPy-GC/MS以外の分析手法としては、顕微鏡観察やフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)が用いられており、それぞれの分析手法を組み合わせることで、材料について詳細な情報を得ることが可能である。これまで鳥浜貝塚出土木胎漆器において、顕微鏡観察及びFT-IRによる分析が行われてきた。しかしPy-GC/MSによる分析は未だ報告されていない。そこで、本研究では、鳥浜貝塚出土木胎漆器39点のPy-GC/MSの測定を行ったところ、漆及びアスファルト由来のピークが多数検出された。漆の検出はこれまでの報告を支持する結果であり、アスファルトの検出は、鳥浜貝塚出土木胎漆器における新たな発見であった。また、測定した鳥浜貝塚出土木胎漆器のアスファルトのピークは、今回測定した3つの標準サンプル(秋田県産、山形県産、新潟県産)と比較して、地理的に最も近い新潟県産の傾向と類似していた。

(本研究は、鳥浜貝塚研究, 8巻, p.1-30 (2024) に掲載された。)

令和6年12月 発行

京都市産業技術研究所研究報告

Bulletin of Kyoto Municipal Institute of  
Industrial Technology and Culture

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