

京都市産業技術研究所

研 究 報 告

No. 15

令和 6 年度

地方独立行政法人
京都市産業技術研究所

目 次

研究報告

- 1 リサイクル炭酸リチウムを代替原料として用いた京都陶磁器釉薬の検討…………… 1
材料・素材技術グループ 鈴木 芳直、荒川 裕也、高石 大吾

技術ノート

- 2 難燃性を付与したバイオマス複合材料の開発
～分析機器部品への適用を目指して～…………… 9
材料・素材技術グループ 仙波 健、野口 広貴、伊藤 彰浩、横田 久幸
株式会社島津製作所 サステナビリティ素材普及委員会
安居 嘉秀、松葉 哲治
- 3 セルロースナノファイバー複合化によるバイオポリエチレン発泡体の高発泡倍率化、高強度化に関する研究
…………… 13
材料・素材技術グループ 伊藤 彰浩、野口 広貴、仙波 健
京都大学生存圏研究所 矢野 浩之
- 4 天然染料を用いたセルロースナノファイバーの染色…………… 20
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
アライアンス推進グループ 上坂 貴宏
- 5 セルロースナノファイバー / クレイ複合バイオマスポリエチレンの性能評価…………… 26
材料・素材技術グループ 野口 広貴、井内 俊文、伊藤 彰浩、仙波 健
- 6 過熱蒸気を用いたアルミナセラミックス成形体の高速・高品質脱脂プロセスの検討…………… 31
材料・素材技術グループ 高石 大吾、荒川 裕也
加工・製造技術グループ 丸岡 智樹
株式会社 島津製作所 高間 洋祐、森元 陽介、吉岡 尚規
- 7 レーザー加工機による頭ずり技法に適した新規型板の開発…………… 36
製品化・人材育成支援グループ 沖田実嘉子、松原 剛、浅井 亮太
- 8 大豆加工食品への利用を目的とした乳酸菌に関する検討…………… 41
製品化・人材育成支援グループ 和田 潤、田中 秀典、清野 珠美
- 9 Py-GC/MS による文化財塗膜分析の前処理法の開発 …………… 47
製品化・人材育成支援グループ 池永 誠、橘 洋一
材料・素材技術グループ 鈴木 芳直、高石 大吾
加工・製造技術グループ 緒方規矩也、丸岡 智樹
産業・文化連携技術アドバイザー 大藪 泰

10	京都酵母の尿素低生産株の取得 (第1報)	50
	製品化・人材育成支援グループ	田中 秀典、清野 珠美、和田 潤
11	合成ケイ酸マンガンによる無鉛鉛色楽焼の発泡抑制効果.....	54
	知恵産業推進グループ	稲田 博文
	材料・素材技術グループ	高石 大吾
	名誉研究フェロー	横山 直範

研究抄録

12	SiC/SiC ろう付接合体の界面微細組織と高温強度に及ぼす Si-Mg-Al 複合フィラーの組成の効果	61
	(原題: Compositional effects of Si-Mg-Al composite fillers on the interfacial microstructure and high-temperature strength of SiC/SiC brazed joints)	
	材料・素材技術グループ	小濱 和之
13	結晶欠陥が金属ナノ粒子の安定性に及ぼす影響 — 標準自由エネルギーの観点から	62
	(原題: Effect of crystallographic defects on metallic nanoparticles stability from the standard free energy perspective)	
	加工・製造技術グループ	塩見 昌平
14	X 線回折イメージング法における空間分解能を向上させるナノ構造化した X 線光学素子の検討	63
	(原題: Exploring a nanostructured X-ray optical device for improved spatial resolution in laboratory X-ray diffraction imaging)	
	加工・製造技術グループ	山梨 眞生
15	パワー半導体デバイスのための無電解 Fe-Ni-B 合金めっき析出に及ぼすグリシンの役割	64
	(原題: Role of Glycine in the Electroless Fe-Ni-B Alloy Process for Power Semiconductor Devices)	
	加工・製造技術グループ	山本 貴代
	知恵産業融合センター	永山 富男
16	水素分析技術の高度化のためのチタン-水素系焼結合金の作製	65
	(原題: Development of Titanium-Hydrogen Sintered Alloy for Advanced Hydrogen Analysis Technology)	
	加工・製造技術グループ	丸岡 智樹
	関西大学	星山 康洋

研 究 報 告

リサイクル炭酸リチウムを代替原料として用いた京都陶磁器釉薬の検討

材料・素材技術グループ 鈴木 芳直、荒川 裕也、高石 大吾

要旨

近年、電気自動車（EV）の急速な普及により、電池の主原料であるリチウムの供給動向が話題に上ることが増えている。リチウム資源は陶磁器の製造においても用いられており、京都陶磁器業界においても、京都の代表的な伝統文化である茶道と縁深い「楽焼」や、「トルコ青」と呼ばれる青緑系釉薬等への影響が懸念されている。本研究では、既存リチウム原料の代替として、リサイクルにより製造されたリチウム原料に着目し、これを釉薬に用いることを検討した。検討の結果、適切なリサイクルリチウム原料を用いた場合においても、既存のリチウム原料と同様の特性や色調を持つ釉薬を得ることができ、同原料が代替原料として有用であることが示唆された。

キーワード：京焼・清水焼、釉薬、伝統産業、リチウム、リサイクル、SDGs

1. 緒言

リチウムイオン電池（リチウムイオンバッテリー：以下、LIB）は1990年代以降に携帯電話やノートPCに採用され、更に小型で軽量という特性からスマートフォンの開発を可能にした。リチウムイオン電池の開発と実用化が人類社会に与えた影響は極めて大きく、2019年にはノーベル化学賞が授与されている。このようにリチウムは現代の社会に必要な不可欠な元素となっているが、近年の電気自動車（EV）の急速な普及や国際情勢の急激な変化により、LIBの主原料であるリチウムの供給逼迫や価格高騰の問題が話題に上ることが増えている。さらに、次世代電池である全固体電池においてもリチウムの採用が有望視される¹⁾など、リチウム資源に対する長期的な需要も高い。既報²⁾において報告したように、リチウム資源は陶磁器の製造においても一部用いられており、京都の代表的な伝統文化である茶道と縁深い「楽焼」の釉薬原料である無鉛低融点フリット（ガラス粉末）や、鮮やかな色合いで人気の高い「トルコ青」と呼ばれる青緑系釉薬等への影響が、京都陶磁器業界からも懸念されている。

一方で、昨今のリチウム原料の供給不安定化を受け、LIB等の使用済み製品からリチウム資源を回収するリサイクル技術が注目を集めている。国内において自給可能であるというサプライチェーンにおける大きなメリットがあることから、複数の企業が技術開発を行っている³⁻⁵⁾。また、これまで課題であった新品との製造コスト差が、資源価格の上昇により縮小されることで、産業的に利用可能な材料として注目されている。リチウム資

源のリサイクル技術の開発は多くの場合、LIB等の工業向けの高純度グレードを主目標としているが、副産物や中間製品として低純度原料も生産できることから、将来的にはそれらを陶磁器業界にて有効活用する形も考えられる。

今回は、京都陶磁器業界に関連するリチウム資源問題への対応を目的として、リサイクルにより製造された高純度リチウム原料について二種類のリチウム系釉薬に対する適用可能性の検討を行った。

2. 実験条件

リサイクルにより製造された炭酸リチウム（①A社、及び②B社、いずれも純度99%以上）を用いて、下記に示す無鉛低融点フリット及びLi系トルコ青釉薬を作製し、各種評価を行った。併せて、③市販の炭酸リチウム原料を用いた同様のフリット・釉薬、及び京都市産技研で開発し⁶⁾、京都陶磁器業界で使用されている④市販の無鉛低融点フリット（（株）京都イワサキ、京無鉛楽フリット）に関しても比較を行い、上記リサイクル原料由来の釉薬との特性・外観の違いを評価した。原料及び作製したフリットの特性については、X線回折測定（（株）リガク、Ultima IV）、粒度分布測定（（株）堀場製作所、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置 LA-950V2）、SEM観察（（株）日立ハイテクノロジーズ、TM3030Plus）、及び熱分析測定（（株）リガク、Thermo plus EVO2 - TG8120、ThermoMass Photo）などを行い、その物性等を評価した。

2.1 無鉛低熔点フリットへの適用検討

フリット作製に使用した原料粉末及び調合組成を表1に示す。上記原料を混合した後、耐熱るつば容器に投入し、1000℃で10 min 仮焼後、1300℃で2 h 熔融し、その融液を水中に流し出し急冷することでフリット原料塊を作製した。作製したフリット原料塊を破碎した後、大型自動乳鉢（(株) 石川工場、石川式攪拌播潰機-AGA）を用いて1h 乾式粉碎を行い、フリット粉末を得た。

作製したフリット粉末5 gに、水5 ml、カオリン粉末（(株) 京都イワサキ、朝鮮カオリン）0, 10 mass%、ホウ砂粉末（(株) 京都イワサキ、ホウ砂）0, 10, 20 mass%を添加して自動乳鉢（(株) 石川工場、石川式攪拌播潰機-101F）で5分間混合し、釉薬泥漿を作製した。なお、カオリン及びホウ砂の添加は、釉薬の焼成前乾燥強度の向上や釉薬性状の調整を目的としたものであ

る⁷⁾。この泥漿を素焼き素地上に筆を用いて塗布した後、大気雰囲気、820℃で20 min 焼成を行い、焼成後テストピースの外観から、各炭酸リチウム原料の違いによる粘性状の変化を観察した。なお、楽焼には大きく分けて黒楽と赤楽の二種類、さらに色釉もあるが、本実験では赤楽のテストピースを作製した。素地には、楽土（泉陶料）を6連テストピースの形状（80 mm × 120 mm）に成形・乾燥後、泥漿化した赤土（泉陶料）を塗布し、素焼きしたものを用いた。

2.2 Li系トルコ青釉薬への適用検討

Li系トルコ青釉薬の作製に使用した原料及び調合組成を表2に示す。釉薬30 gに対し水13 mlを加えて自動乳鉢（(株) 石川工場、石川式攪拌播潰機-101F）で5分混合した後、素焼きした約40 mm × 40 mmの磁器

表1：無鉛低熔点フリットの調合組成および原料情報

原料成分	調合組成比率 (mass%) (※括弧内は仮焼後酸化物換算比率)	原料情報
炭酸リチウム (LiCO ₃)	8.9 % (4.5 %)	①：A社：>99 % ②：B社：>99 % ③：ナカライテスク（株）：>98 %
炭酸ナトリウム (Na ₂ CO ₃)	6.1 % (4.5 %)	ナカライテスク（株）：>99 %
炭酸カリウム (K ₂ CO ₃)	5.3 % (4.5 %)	ナカライテスク（株）：>99.5 %
酸化亜鉛 (ZnO)	7.2 % (9.0 %)	ナカライテスク（株）：>99 %
水酸化アルミニウム (Al (OH) ₃)	5.4 % (4.5 %)	ナカライテスク（株）：>99 %
二酸化ケイ素 (SiO ₂)	47.2 % (59.0 %)	ナカライテスク（株）：>99 %
ホウ酸 (H ₃ BO ₃)	19.9 % (14.0 %)	ナカライテスク（株）：>99.5 %

表2：Li系トルコ青釉薬の原料情報及び調合組成

原料名	原料情報	釉薬組成成分	成分比率（重量比）
炭酸リチウム	①：A社：>99 % ②：B社：>99 % ③：（株）京都イワサキ	Li ₂ O	0.20
炭酸バリウム	（株）京都イワサキ	Na ₂ O + K ₂ O	0.25
福島特選長石	（株）京都イワサキ	BaO	0.55
朝鮮カオリン	（株）京都イワサキ	Al ₂ O ₃	0.30, 0.40, 0.50
珪石	（株）京都イワサキ	SiO ₂	1.80 ~ 4.00
酸化銅	（株）京都イワサキ	CuO	0.03 [※] (※他成分の合計を1.00として計算)

素地（日本陶料、上石）上に浸漬塗布し、1230℃で酸化焼成を行った。焼成後テストピースの外観から、使用した炭酸リチウム原料による釉性状の違い等を観察した。

3. 結果及び考察

3.1 リサイクル炭酸リチウム原料の評価

リサイクルにより製造された炭酸リチウム A（以下、リサイクル炭酸リチウム A）、B（以下、リサイクル炭酸リチウム B）及び市販の炭酸リチウムに対する XRD 解析結果を図 1 に示す。定性分析の結果、実測した回折パターンと炭酸リチウム（ICDD カード番号：00-022-1141）は各ピークの位置や強度比が一致しており、リサイクル炭酸リチウム A 及び B は、市販されている炭酸リチウムと同等の結晶構造を有することを確認した。

図 2 に粒度分布測定結果を示す。炭酸リチウムは室温で水に可溶（1.3g/100ml 水）であるので、分散媒としてエタノールを用い、超音波で分散処理した後測定を行った。リサイクル炭酸リチウム A は、0.5 μm 付近と 7 μm 付近とに二つのピークが観測された。一方、リサイクル炭酸リチウム B は 20 μm 付近にメインピークが観測されるとともに、3～5 μm 付近、及び 1 μm 以下のサブミクロン領域にも分布を持つことが示された。試薬の炭酸リチウムは 24 μm 付近にメインピークがあり、B 社製とは異なりサブミクロン領域の粒子はほぼ観測されなかった。本測定に用いたレーザー回折散乱式の粒度分布測定法は、原理的に分散媒中において粒子の凝集が生じやすく、単一の粒子ではなく凝集粒子を観測している場合がある。実際の粒子の大きさと形状を確認するため SEM 観察を行った。図 3 に SEM 観察の結果を示す。X 線回折的には同じ炭酸リチウム結晶であると判定されたが、SEM 観察による粒子の外観はそれぞれ異なっていた。リサイク炭酸リチウム A は、球状のサブミクロン粒子が凝集して数 10 μm の凝集粒子を形成している。一方、リサイクル炭酸リチウム B は数～5 μm 程度の角柱状の結晶粒子からなり、これが凝集して数 10 μm の凝集粒子となっている。試薬の炭酸リチウムでは少し平板状の角柱結晶粒子が観察されたが、凝集粒子は放射状に開いているように見える。組成と結晶構造がほぼ同じである炭酸リチウム粉末のこのような外観の違いは、出発原料の違いと、それに伴う製造プロセスの違いに起因するものと推察される。特にリサイクル原料の場合は、どのような製品から回収されたリチウム資源を用いてリサイクルするかによって精製手法が異なることが予想さ

れ、これが粒子形状の違いに影響していると考えられる。粒度分布測定結果と SEM 観察結果について、粒子サイズに関してはほぼ同様の傾向を示しており、また凝集粒子は存在するものの、単一の粗大粒子は観測されなかった。フリット作製時の熔融工程において、粗大粒子が存在する場合は融け残りや組成の不均質が生じやすいが、リサイクル炭酸リチウム A 及び B については、成分の不均質等の不具合を生じさせる懸念はないと考えられる。

図 4 に TG-DTA 測定結果を示す。炭酸リチウム単体では、いずれも 700℃ 付近から分解が始まり、CO₂ の放出によると推測される重量減少が観測される。加熱による変化はいずれの試料もほぼ同様であることが確認された。図 5 にリサイクル炭酸リチウム B の TG-DTA-MS 測定の例を示す。ここで、MS 分析における TIC（トータル イオン カレント）は全イオン強度であり指定範囲の全マスレンジを測定した結果、 $m/z = 44$ は CO₂ の検出に相当する。先の TG-DTA 測定結果と対応し、700℃ 付近から CO₂ の検出が観測された。TIC はほぼ CO₂ と同じ挙動を示し、加熱による 700℃ 付近からの重量減少は CO₂ の放出によるものであることが示された。一方、CO₂ の放出完了後も TIC の増加が観測されていることから、900℃ 後半以降は CO₂ 以外の成分が分解していることが強く示唆される。炭酸リチウム試薬の SDS（安全データシート）を参照すると、融点は 723℃、沸点（分解）は 1310℃ と記載されており、TG-DTA 測定で示された 900℃ 以上での複雑な熱分解挙動は、試料の熱分解による影響と推察される。

工業的なガラス製品の製造において、ガラス原料の選定は製品の品質、生産効率、歩留まり、コスト等に大きく影響するとされ、種々の留意事項が指摘されている⁸⁾。陶磁器用フリットの作製における原料の選定でも、化学組成、結晶形、及び粒度は留意すべき点である。リサイクル炭酸リチウムについて、XRD 解析、粒度分布測定、熱分析及び SEM 観察の結果から、当該原料は市販の炭酸リチウム原料と同様の粉体原料として取り扱えることが示唆された。

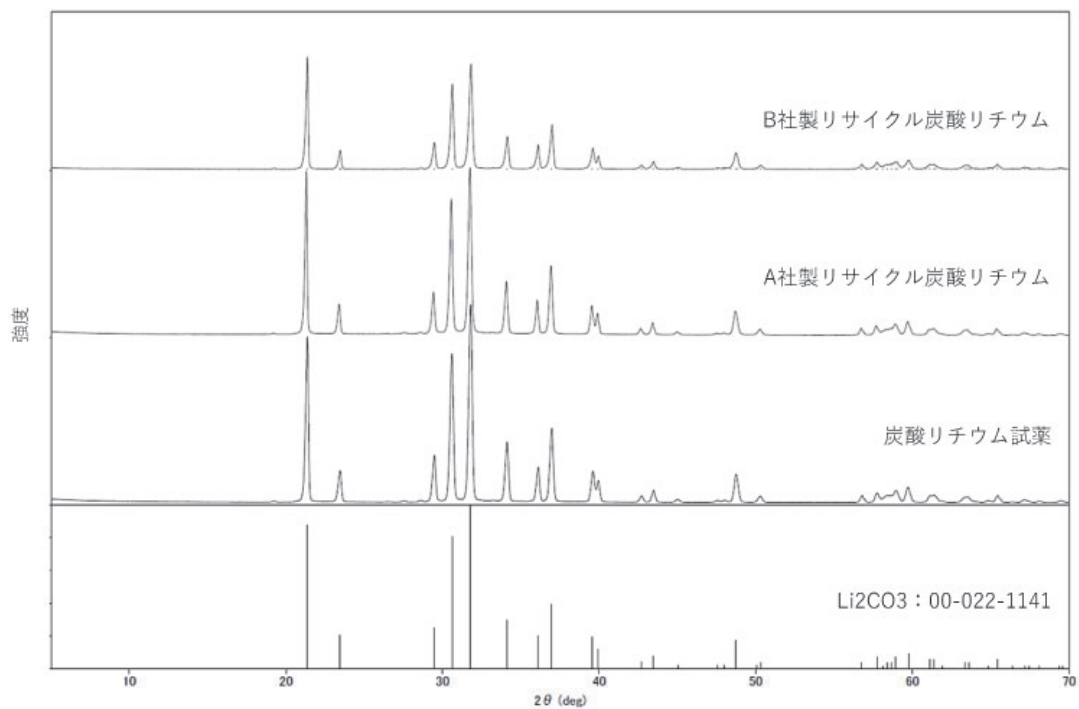
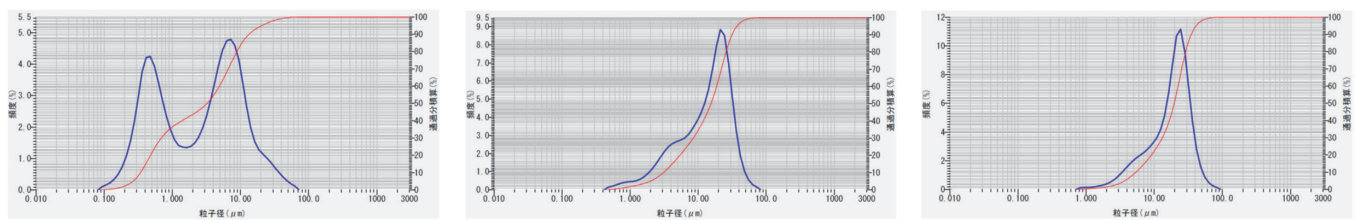


図1 リサイクル炭酸リチウム原料及び炭酸リチウム試薬の XRD 測定結果

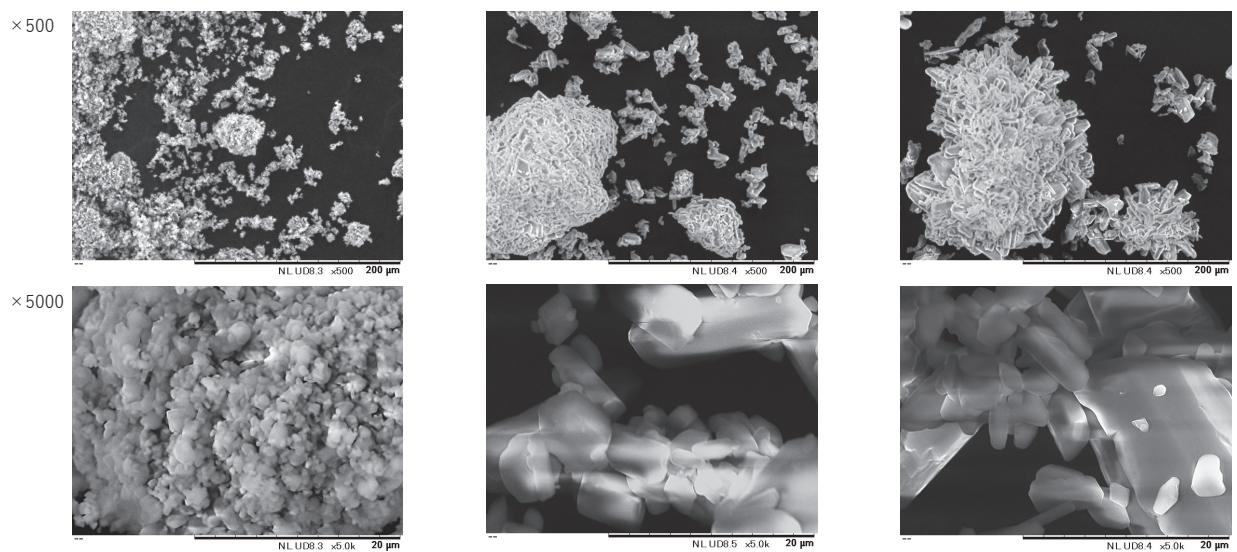


(a)A社製リサイクル炭酸リチウム

(b)B社製リサイクル炭酸リチウム

(c)炭酸リチウム試薬

図2：各種炭酸リチウム原料の粒度分布測定結果



(a)A社製リサイクル炭酸リチウム

(b)B社製リサイクル炭酸リチウム

(c)炭酸リチウム試薬

図3：各種炭酸リチウム原料のSEM 観察

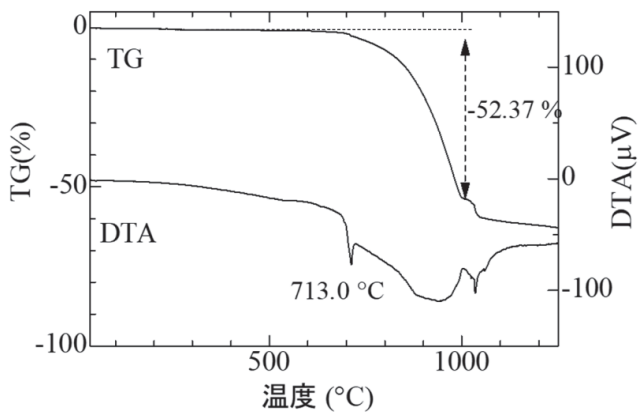


図 4(a) A 社製リサイクル炭酸リチウム

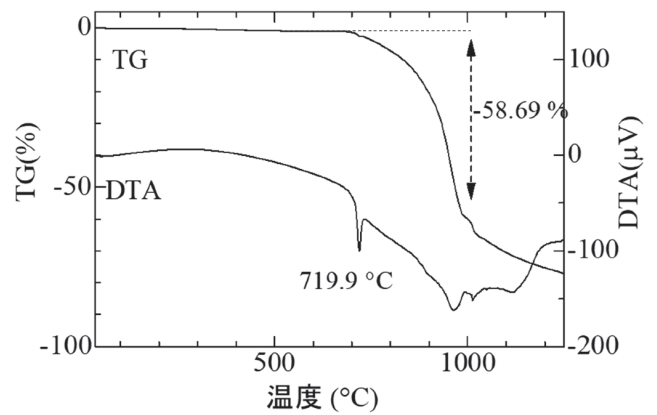


図 4(b) B 社製リサイクル炭酸リチウム

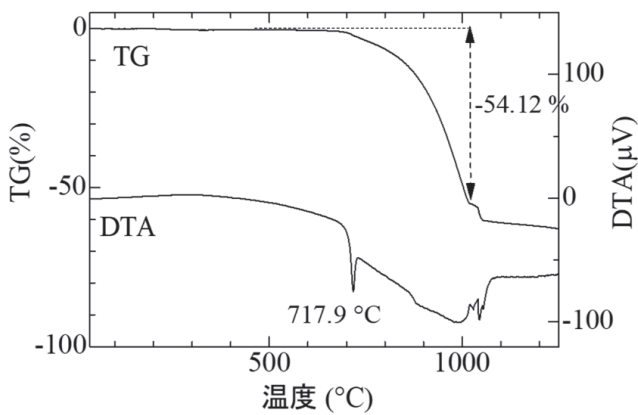


図 4(c) 炭酸リチウム試薬

図 4 各種炭酸リチウムの TG-DTA 測定結果

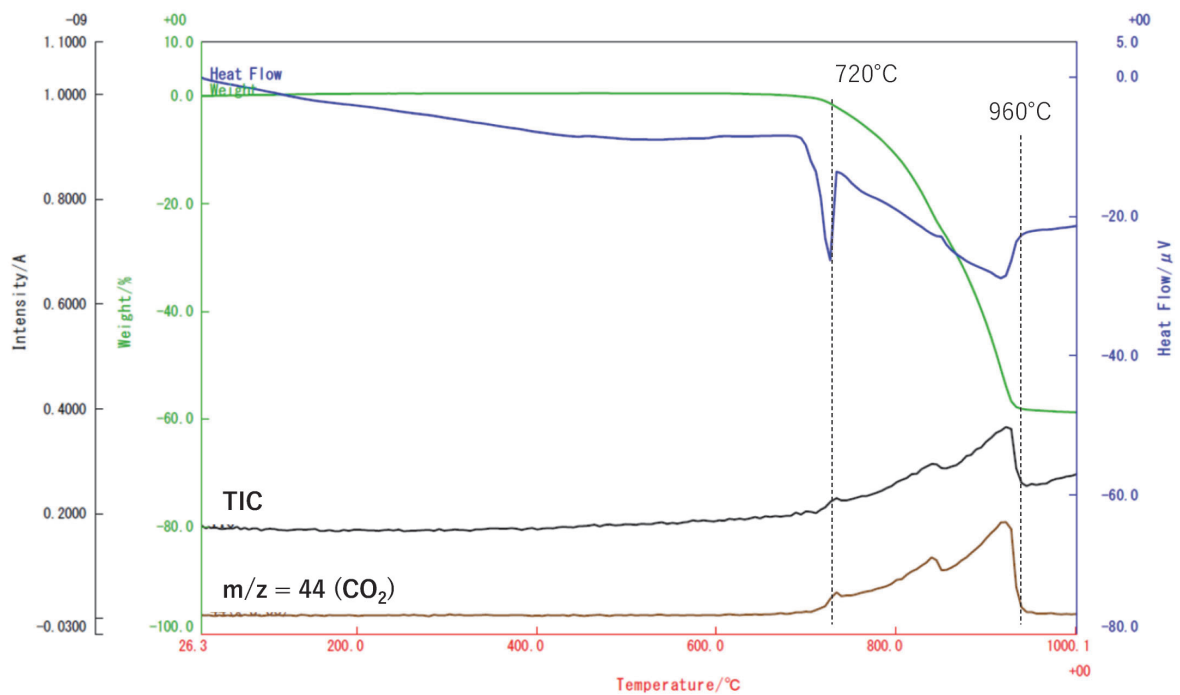


図 5 TG-DTA-MS 測定結果の例 (B 社製リサイクル炭酸リチウム)

3.2 無鉛低融点フリットへの適用検討

作製したフリット粉末の外観については、いずれの原料粉末も、目視による観察では大きな変化は認められなかった。図6に各フリット粉末のXRDの測定結果を示す。いずれも結晶の存在を示唆する鋭角なピークは観測されず、非晶質に特有の同様なハローパターンを示しており、フリット化（非晶質化）されていることが確認できた。

図7に代表的な熱分析（DTA）測定結果と、各サンプルのガラス転移温度（ T_g ）の解析結果を示す。市販フリットの T_g は466℃であるのに対し、今回作製したフリットの T_g は473～477℃であり、大きな差は観測されなかった。各フリットの軟化温度や熔融温度もほぼ同等と推測されるため、リサイクル炭酸リチウムを原料として用いたフリットを楽焼用の無鉛釉薬に適用した場

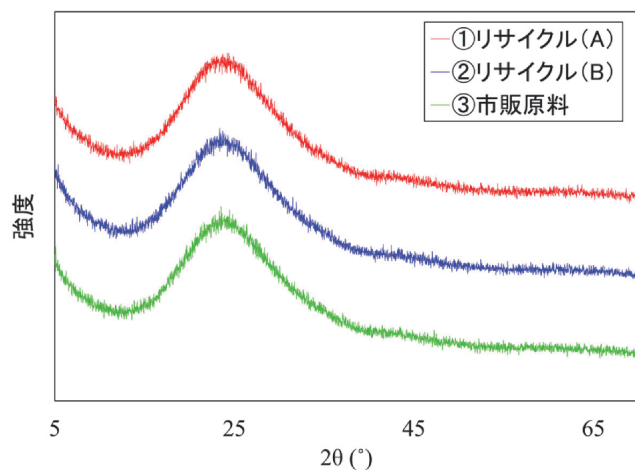


図6 各フリット粉末のXRD 測定結果

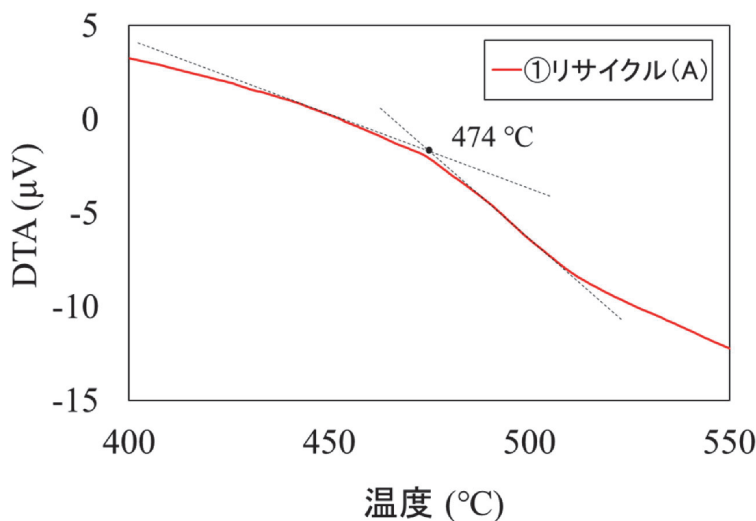


図7 フリット粉末のDTA 測定結果と T_g 温度

合においても、従来の市販無鉛低融点フリットを用いた場合と同じ条件で焼成することが可能であると考えられる。

図8に、焼成後の釉薬テストピースの写真を示す。いずれも赤楽焼用釉薬の特徴である、透明ないしやや白濁した半透明の性状を有している。目視による判定においては、市販原料や既製フリットを使用したテストピースとはほぼ同等であることから、リサイクル炭酸リチウムは無鉛楽焼用釉薬のフリット材料として十分実用に足るものであり、市販の炭酸リチウム原料の代替として利用可能であることが示唆された。

3.3 Li系トルコ青釉薬への適用検討

Li系トルコ青釉薬の焼成後の釉薬テストピースを図9に示す。なお、各ピースの Al_2O_3 及び SiO_2 組成については、同図右下の組成表中の1番～11番の位置に対応している。全体として、現在使用されている炭酸リチウムと概ね同様の色調・性状が得られており、トルコ青釉において重要視されることのある、ラメ状に輝く微細な結晶も見られた。青色の濃さや釉薬の融け具合など、若干の差異も認められるが、これは炭酸リチウム原料中の微量不純物成分の影響によるものと推察され、炭酸リチウムの添加量の微調整や着色剤である銅の添加量の制御により、調整可能な範囲であると考えられる。以上のことから、今回検討を行ったリサイクルにより製造された炭酸リチウムは、一定の調整は必要と思われるが、従来品の代替として十分に実用可能と考えられる。なお、実際の製造における釉薬塗布厚みや焼成条件等は、生産者の

サンプル名	T_g 温度
①リサイクル(A)	474 °C
②リサイクル(B)	473 °C
③市販原料	477 °C
④既製品(参考)	466 °C



図8 焼成後の無鉛低融点フリットのテストピース写真
(各フリットに、カオリン／ホウ砂を右図に対応する分量添加して焼成)

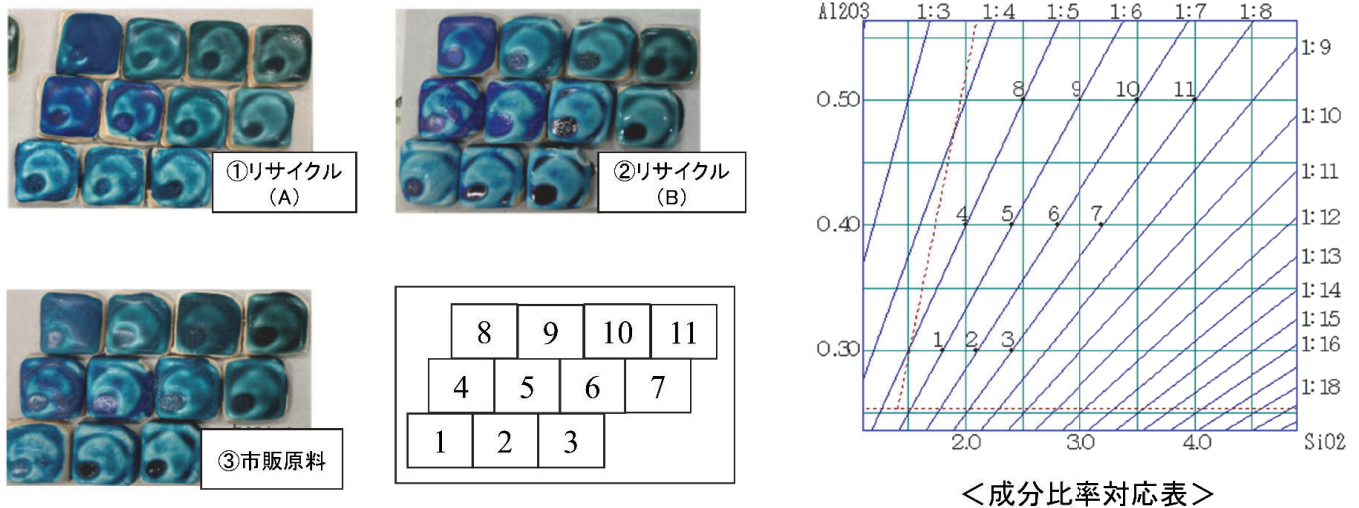


図9 作製したトルコ青釉薬の焼成後テストピース
(Al_2O_3 , SiO_2 成分比率は、右図の各番号の点の位置に対応)

技術や設備に依存する部分が大きいため、最終的な色彩調整や品質の安定化には、生産者個々の事情に合わせた技術検討が重要になる。また、Li系トルコ青釉薬には、本研究で対象とした組成とは異なる組成⁹⁾も存在するため、それらについても同様に適用可能であるかは、今後の検討課題である。

4. まとめ

本研究では、京都陶磁器業界に関連するリチウム資源問題への対応を目的として、リチウム系釉薬に対するリサイクル原料の適用可能性の検討を行った。

リサイクルにより製造された炭酸リチウムを用いて、楽焼用の無鉛低融点フリット及びLi系トルコ青釉薬について試作・検討を行った結果、本研究での検討範囲内に

おいては、既存の炭酸リチウム原料で作製した試料と比較して概ね遜色のない特性と色調（釉性状）が得られた。

本稿執筆時点では、リチウム原料の供給は一応の安定を見せ流通価格も一時期の高騰からは落ち着きつつあるかに見える。しかしながら、昨今の国際情勢は非常に流動的であり、リチウム原料が内包するサプライチェーンのリスクは解消されていないため、引き続きリチウム原料の動向を注視していく必要がある。また、今回報告した技術の実用化に当たっては、生産者の設備等に合わせた細かな調整等の事前の技術検討が必要不可欠である。今後は、本研究成果の京都陶磁器業界への技術普及や製品開発支援への活用を進めるとともに、リチウム原料供給問題再発時を想定した課題の収集と対応策を検討していく。

参考文献

- 1) 経済産業省：第3回蓄電池産業戦略推進会議, 2025-1-23,
https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/joho/conference/battery_strategy2/003.html, (参照 2025-05-12).
- 2) 荒川裕也 他：京都市産業技術研究所 研究報告, No.14, p. 43-47, (2025).
- 3) (独法) エネルギー・金属鉱物資源機構：“リチウムイオン電池、日本の非鉄各社が進めるリサイクルへの取り組み”, 報告書&レポート, 2023-9-4, <https://mric.jogmec.go.jp/reports/current/20230904/178929/>, (参照 2025-05-12).
- 4) (一社) 廃棄物資源循環学会：“リチウムイオン電池の資源性と将来展望”, 廃棄物学会誌 vol.33 No.3, 2022-5, https://jsmcwm.or.jp/journal/?post_type=journal&p=2559, (参照 2025-05-12).
- 5) 林茂雄 他：三重県産業技術研究所 研究報告, No.48, p.27-31, (2024).
- 6) 特開平 09-100182.
- 7) 岡本康夫：三重県産業技術研究所 研究報告, No.38, p.103-105, (2014).
- 8) ガラス工学ハンドブック, 山根正之 [ほか] 編, p294, 朝倉書店, (1999).
- 9) 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).

技 術 ノ ー ト

難燃性を付与したバイオマス複合材料の開発 ～分析機器部品への適用を目指して～

材料・素材技術グループ 仙波 健、野口 広貴、伊藤 彰浩、横田 久幸
株式会社島津製作所 サステナビリティ素材普及委員会 安居 嘉秀、松葉 哲治

要旨

分析機器分野における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、難燃性を有する高バイオ度樹脂複合材料の開発に取り組んだ。マトリックスにはサトウキビの搾りかす（廃棄物）に含まれる糖蜜を原料としたバイオポリエチレン（バイオ PE）を選定し、その力学的特性の不足を補うために、強化繊維として植物の光合成により大気中の二酸化炭素が固定化されたパルプを複合化した。開発材料の物性目標値は、分析機器部品に多用されている石油由来のポリプロピレン（PP）を念頭に置き、市販 PP の高弾性グレードの弾性率（2000MPa）、自動車部品用 PP の要求下限である耐衝撃性（Izod 衝撃強度 8kJ/m^2 ）、及び難燃性 UL94 規格の V-0 グレード（試験片厚さ 2mm）とした。セルロースナノファイバー強化樹脂の一貫製造プロセスである「京都プロセス」を複合化の基本技術として、難燃剤を配合することにより、目標値を超える高バイオ度樹脂複合材料の作製に成功した。

キーワード：セルロース強化、サーキュラーエコノミー、高バイオ度、力学的特性、難燃性

1. はじめに

プラスチックの環境問題がクローズアップされている近年、分析機器分野においてもバイオプラスチックや再生プラスチックの利用推進が重要な課題となっている。株式会社島津製作所（以下、島津製作所）では、2023 年に業界初のセルロース繊維により強化した PP 製部品を搭載した高速液体クロマトグラフ装置（HPLC）を上市した。本材料は、セルロース繊維強化による高剛性化を達成するとともに、難燃剤の配合を吟味することで難燃性 UL94 規格の V-0 グレードを達成している¹⁾。この先駆的な開発を契機として、環境経営の観点からもサーキュラーエコノミーへの移行に向けて、サステナブル素材の活用と、製品の長寿命化、リサイクルの推進は、分析機器メーカーにおいて重要な取り組みとなっている²⁾。そこで本研究では、分析機器部品へのサステナブル素材のさらなる活用を目指し、強化材にセルロース繊維を用い、マトリックス樹脂には従来の石油由来 PP ではなく、植物由来のバイオ PE を利用した高バイオ度素材の開発に取り組んだ。

セルロース繊維強化バイオ PE 材料の分析機器部品への適用を目指すにあたっては、これまでに使用している PP と同等以上の力学的特性、耐熱性、及び難燃性を達成することが必要となる。バイオ PE はサトウキビの搾

りかすに含まれる糖蜜を原料としているが、その諸物性は石油由来 PE と同様になる。一般的な PE（高密度）の弾性率は 1000 ～ 1300MPa 程度であり、それに対して PP は 1000 ～ 2000MPa 程度であり大きく性能が異なる。また分析計測機器の高温部分に使用される部品には、PP 並みの耐熱性と難燃性が必要となる。耐熱性は弾性率と相関があるため、弾性率の目標値は一般 PP の高弾性グレードの 2000MPa とした。難燃性については、特に分析計測機器や家電などにおいて達成が望ましい UL94 規格の V-0 グレード（試験片厚さ 2mm）を目標とした。難燃処方には、環境や人体に対して影響の小さい難燃剤を採用した。また耐衝撃性の目標値は、厳しい性能が要求される自動車分野の要求下限である Izod 衝撃強度 8kJ/m^2 とした。

2. 実験

2.1 材料

マトリックス樹脂にはバイオ PE（Braskem S.A. 製）、セルロース強化繊維には漂白パルプを用いた。難燃処方には環境及び人体への影響が小さい難燃剤を選定した。また緒特性を調整するため、数種類の改質剤を準備した。

2.2 複合化と試験片作製

バイオ PE とパルプの複合化には二軸溶融混練機（スクリュウ径 15mm、L/D=45）を用いた。混練設定温度は 150℃とした。得られたパルプ強化バイオ PE をインラインスクリュウ式射出成形機（型締力 7 トン）により短冊形試験片（幅 10mm、長さ 80mm、厚さ 4mm）に成形した。射出設定温度は 170℃とした。

2.3 評価

①光学顕微鏡観察：短冊形試験片より小片を切り出し、190℃にて熱プレスしたフィルムを作製し、偏光モードにて観察した。

②曲げ試験：万能試験機（ロードセル 1kN）を使用し、短冊形試験片の三点曲げ試験を実施した。試験条件は、曲げ速度 10mm/min、支点間距離 64mm とした。

③衝撃試験：Izod 衝撃試験機（ハンマー容量 2.75J）を使用し、短冊試験片の中央部に 2mm の切り欠きを挿入した試験片のエッジワイズにおける衝撃強度を測定した。

④難燃試験：短冊形試験片（厚さ 4mm）、及びこの短冊形試験片を 190℃にて熱プレスすることにより厚さを 2mm とした短冊型試験片を準備した。薄い試験片の方が燃焼し易いため、厚さ 2mm の方が 4mm よりも厳しい試験条件となる。これらの厚さの異なる短冊形試験片に対して、UL-94 規格に準拠し、垂直及び水平燃焼試験を実施した。垂直燃焼試験（最高グレードは V-0、続いて V-1、V-2）の方が水平燃焼試験（基準を満足した場合は HB グレード）よりも厳しい試験条件となる³⁾。

2.4 分析機器部品への成形試験

島津製作所の分析機器部品の金型を使用し、パルプ強化バイオ PE の射出成形試験を京都市内の同社協力メーカーにおいて実施した。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 で使用したパルプ強化バイオ PE と同様の組成材料を、協力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 1 に射出成形により得た短冊形試験片の外観を示す。(a)バイオ PE 成形品はナチュラル色の乳白色であった。バイオ PE にセルロース繊維を添加した (b) では、黄色みを帯びた白色であった。(b) に難燃剤を添加したところ、熱劣化した黒色の試験片しか得ることができな

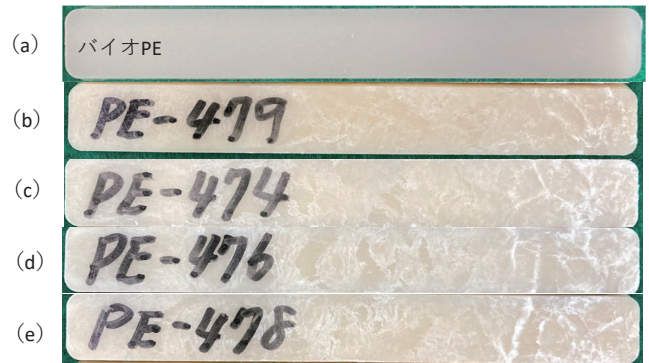


図 1 短冊形試験片（射出成形品）の外観写真

(a) バイオ PE、(b) バイオ PE/セルロース、
(c) バイオ PE/セルロース + 難燃剤少量、
(d) バイオ PE/セルロース + 難燃剤中量、
(e) バイオ PE/セルロース + 難燃剤多量

かったが、混練及び射出成形条件の工夫により、(c) 難燃剤少量、(d) 中量、及び (e) 多量のいずれにおいても、着色の少ない白色の試験片を得ることができた。

図 2 に射出成形により得た短冊形試験片の熱プレスフィルムの偏光顕微鏡観察写真を示す。いずれも太さ 10～30μm 程度、長さ数百 μm のセルロース繊維が分散していた。難燃剤の添加量による分散状態及び繊維の状態（太さ、長さなど）に変化は見られなかった。

3.2 曲げ試験及び衝撃試験

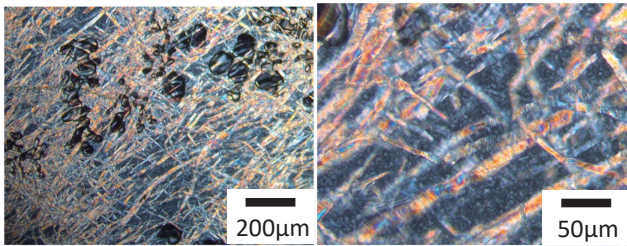
表 1 に曲げ試験及び衝撃試験の結果を示す。目標である曲げ弾性率 2000MPa、Izod 衝撃強度 8kJ/m² については、(b)～(e) のいずれも達成した。

3.3 難燃性

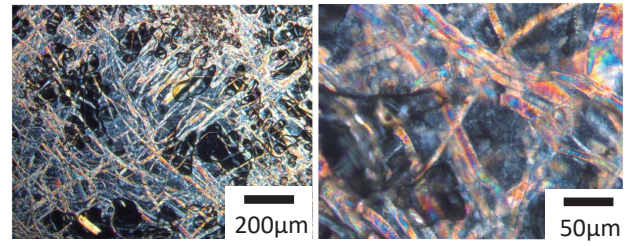
表 1 に難燃性評価結果を示す。厚さ 4mm の試験片では、(a) バイオ PE は、水平試験、垂直試験のいずれも不合格であった。バイオ PE にセルロース繊維を添加した (b) 及び少量の難燃剤を添加した (c) では HB に到達したが、垂直試験は不合格であった。難燃剤を中量添加した (d) は V-1、さらに多量の難燃剤を添加した (e) は V-0 に到達した。(e) は難燃性が高く、垂直燃焼試験における 2 回目の 10 秒間の接炎後、直ちに白煙を伴い自己消化した (図 3)。

厚さ 4mm よりも試験条件の厳しい厚さ 2mm の試験片では、V-1 が得られていた (d) 及び V-0 が得られていた (e) のいずれも水平試験は HB であったが、垂直試験は不合格となった。(e) の垂直燃焼試験では、1 回目の 10 秒間の接炎後は直ちに自己消化されたが、2 回

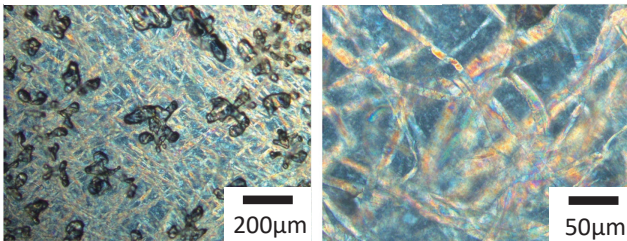
(b) バイオPE/セルロース



(d) バイオPE/セルロース+難燃剤中量



(c) バイオPE/セルロース+難燃剤少量



(e) バイオPE/セルロース+難燃剤多量

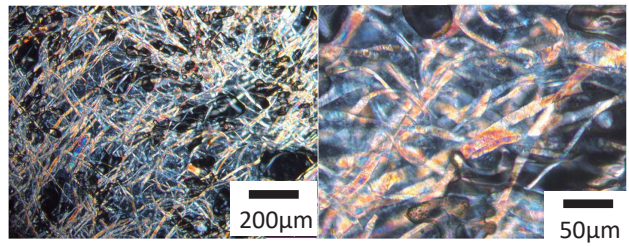


図2 偏光顕微鏡観察写真

表1 作製材料の組成の概要と物性

記号	組成の概要	曲げ試験		衝撃試験	難燃性	
		曲げ弾性率 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	Izod衝撃強度 (kJ/m ²)	試験片 4mm厚	試験片 2mm厚
	目標	2000	-	8	V-0	V-0
a	バイオPE	1260	23.5	15.5	不合格	不合格
b	バイオPE/セルロース	2000以上	40以上	8以上	HB	HB※
c	バイオPE/セルロース +難燃剤少量					HB
d	バイオPE/セルロース +難燃剤中量				V-1	
e	バイオPE/セルロース +難燃剤多量				V-0	

難燃性の高さ：V-0 > V1 > V2 > HB

※燃焼は進んだが規定内につき合格

目の接炎後に炎が大きくなり燃焼し続け（図4）、目標の厚さ2mmの試験片でのV-0は達成できなかった。

3.4 高バイオ度を有する分析機器部品の試作

(e)と同様の組成の複合材料をコンパウンドメーカーの実機を用いて生産した。吐出量が増すことにより熱による着色が発生したが、目標物性を達成できる範囲内における組成のマイナーチェンジにより解決した。

得られた複合樹脂ペレットを用いて、射出成形加工品メーカーにおいて、製品金型による分析機器部品の成形加工試験を実施した。図5及び図6に得られたHPLC用

部品であるトレイ（ラックフロント）及びカバー（ベントファン）を示す。HPLCにおいて、ラックフロントはオートサンプラ内の試料瓶設置用サンプルラックに取り付けられる冷却/加熱板の前面取付部品、ベントファンは、オートサンプラ内にある各種ファンによって発生する風を整流するダクト部品になる。いずれの射出成形加工においても、高温保持時間が長いために熱による着色が見られたが、問題なく製品形状に加工することができた。今後、詳細な検証は必要であるが、着色による力学的特性及び難燃性への影響は、大きくないと予想される。

試験片厚さ 4 mm

2回目の接炎中



2回目の接炎直後

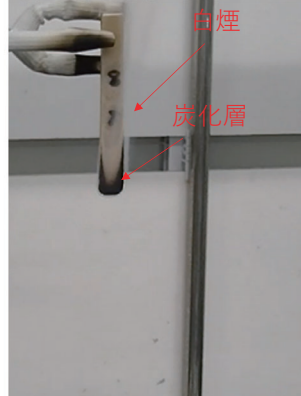
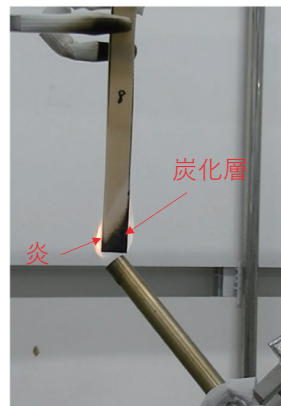


図3 厚さ4mm(e)の短冊形射出成形品のUL94垂直試験の様子

試験片厚さ2mm

2回目の接炎中



2回目の接炎直後

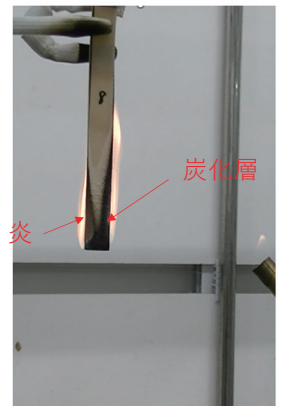


図4 厚さ2mm(e)の試験片のUL94垂直試験の様子

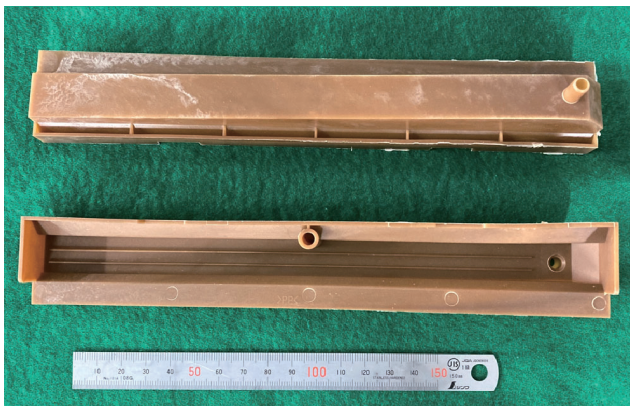


図5 HPLC用部品 トレイ (ラックフロント)

4. おわりに

本報告では、分析機器分野における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、強化材にセルロース繊維、マトリックス樹脂に植物由来のバイオPEを利用した難燃性高バイオ度素材の開発に取り組んだ。目標とした弾性率2000MPa以上、Izod衝撃強度8kJ/m²は達成したが、試験片厚さ2mmにおけるUL94規格のV-0グレードの難燃性は達成できなかった。今後、弾性率、Izod衝撃強度を維持しながら、難燃性の改善を進めていく予定である。

謝辞

本報告は、環境省「令和6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、得られた成果である。関係各位に心から感謝申し上げます。



図6 HPLC用部品 カバー (ベントファン)

参考文献

- 1) 島津製作所プレスリリース：“難燃性高めたセルロースファイバー複合樹脂を巴川製紙所、エフピー化成工業と開発「世界で初めて分析計測機器にセルロースファイバー配合部材を採用」”，島津製作所，2023-11-21. https://www.shimadzu.co.jp/news/2023/hj8k_96_g7utd-mg.html, (参照 2025-7-17).
- 2) 島津製作所：“2023年度-2025年度 中期経営計画”，島津製作所，2023-11-21. <https://www.shimadzu.co.jp/sites/shimadzu.co.jp/files/ir/ztlg/b4l9i7v8637vxu8o.pdf>, (参照 2025-7-17).
- 3) 玉祖健一，他：ネットワークポリマー，36，(5)，232-238 (2015).

セルロースナノファイバー複合化によるバイオポリエチレン発泡体の高発泡倍率化、高強度化に関する研究

材料・素材技術グループ 伊藤 彰浩、野口 広貴、仙波 健
京都大学生存圏研究所 矢野 浩之

要旨

セルロースナノファイバー（CNF）は、再生可能な植物由来資源であることに加えて、優れた物理的特性を有することから、新たな樹脂補強繊維として期待されている。本研究では、軽量、高強度で低環境負荷な構造材料を開発するため、アセチル変性 CNF 強化バイオポリエチレン（Ac-CNF/バイオ PE）の発泡射出性と得られた発泡体の機械的特性について調査した。その結果、最大発泡倍率については、バイオ PE が 3.0 倍であるのに対して、Ac-CNF10%/バイオ PE は 5.0 倍に向上した。また、各材料の 2 倍発泡体の曲げ弾性率を比較したところ、バイオ PE に対して、Ac-CNF10%/バイオ PE は 1.6 倍、Ac-CNF10% タルク 10%/バイオ PE は 2.4 倍にまで増加した。本研究により、Ac-CNF の複合化はバイオ PE 発泡体の最大発泡倍率と機械的特性を向上させる効果があることが明らかになった。

キーワード：セルロースナノファイバー、バイオポリエチレン、発泡射出成形、物理発泡、京都プロセス

1. 緒言

地球温暖化などの環境問題に対応するため、化石資源由来の材料やエネルギーの使用を削減しようという動きが近年急速に高まっている。このような中、植物はその成長過程で光合成により大気中の二酸化炭素を吸収することから、循環的に再生、使用することで、カーボンニュートラル実現に貢献できるバイオマス資源として注目されている。植物は植物細胞の集合体であり、その細胞壁は鉄筋コンクリートに類似した構造である。つまりリグニンとヘミセルロースがコンクリート、そして約 50% を占めるセルロースナノファイバー（CNF）が鉄筋の役割を担っている。このように CNF は、植物細胞の骨格成分であり、植物繊維をナノサイズまでほぐすことにより得られる。CNF は軽量であるうえ、セルロースの伸び切り鎖結晶構造に由来して高強度、低線熱膨張率といった特徴を有しており、プラスチックの補強繊維をはじめ様々な用途開発が行われている。

一方バイオポリエチレン（バイオ PE）はサトウキビの糖蜜残渣（廃棄物）から製造される植物由来プラスチックである。その性能は石油由来 PE と同等であるため、構造材料としては機械的特性や耐熱性は十分でないが、CNF で補強することにより高性能なオール植物由来材料となり得る¹⁾。さらに発泡構造を導入することで、軽量化及び原料の使用量を減らすことができれば、環境負

荷の低減に大きく貢献できる。

そこで本研究では、CNF の複合化がバイオ PE の発泡射出性と得られた発泡体の機械的特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。材料には、解繊性及びバイオ PE との相容性に優れたアセチル化パルプをナノ分散、複合化することにより得られたアセチル化 CNF 強化バイオ PE（Ac-CNF/バイオ PE）を用いた。これに物理発泡（窒素ガス）による発泡構造を導入し、得られた発泡体の断面気泡構造、独立気泡率、機械的特性等の基礎データを収集した²⁾。

2. 実験方法

2.1 実験材料

Ac-CNF/バイオ PE は、既報¹⁾と同様に、京都プロセス®に基づいて二段階の熔融混練プロセスを経て作製したものを使用した。原材料には、アセチル変性パルプ（アセチル変性度：0.81、アセチル基+リグニン（Ac 成分）19.9wt%、セルロース成分 80.1wt%）及びバイオ PE（SHA7260、MFR = 20g/10min、Braskem S. A.）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に導入されたアセチル基の個数である。熔融混練の第一段階では、アセチル変性パルプ、パルプの膨潤剤、マレイン酸変性 PP（MAPP、トーヨータック PMA H1000P、

東洋紡(株)、タルク（含タルク配合の場合のみ、MSZ-C、日本タルク(株)）を二軸押出機（ $\phi 15\text{mm}$ 、 $L/D=45$ 、ULT15TWnano-15MG-NH-700-KYS、(株)テクノベル）により混練（設定温度 140°C ）し、Ac-CNF30%（Ac 成分 7.45wt%、セルロース成分 30wt%）のマスターバッチ（MB）を作製した。MAPP はセルロース成分と同量となる様に添加した。第二段階では、同じ二軸押出機を使用して Ac-CNF10%（Ac 成分 2.48wt%、セルロース成分 10wt%）となるように、MB をバイオ PE で希釈混練（設定温度 170°C ）するとともに、真空ポンプを用いて膨潤剤を留去した。また、得られたペレット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った。

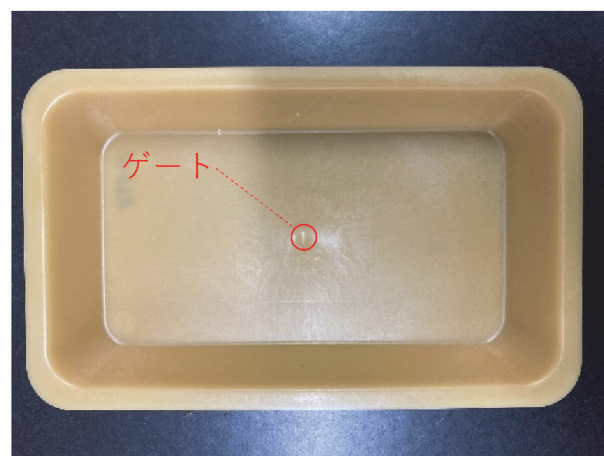
2.2 Ac-CNF/バイオ PE の発泡射出成形実験

使用した材料の組成を表 1 に示す。溶融混練により得られたペレットを 70°C で 6 時間以上乾燥後、そのまま（表 1 の④及び⑤：Ac 成分 2.48wt%、セルロース成分 10wt%）、もしくはセルロース成分が 3wt%（表 1 の②：Ac 成分 0.75wt%、セルロース成分 3wt%）、または 5wt%（表 1 の③：Ac 成分 1.24wt%、セルロース成分 5wt%）になるようバイオ PE ペレットと機上混合し、未発泡成形体及び発泡成形体の射出成形を行った。成形は低圧発泡射出成形機（J85AD-110H SOFIT 仕様、型締力 85 トン、(株)日本製鋼所）³⁾ に厚さ 2mm のトレイ形状の金型（ $180 \times 110\text{mm}$ 、底面にダイレクトゲート）を取り付けて行った（図 1）。発泡はコアバック法により行い、発泡倍率は 2.0、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 倍とした。成形条件は、シリンダ・ノズル温度 160°C 、金型温度 40°C 、発泡剤として窒素ガス（圧力 7MPa）を使用した。

2.3 Ac-CNF/バイオ PE の溶融粘弾性評価

溶融した Ac-CNF/バイオ PE の未発泡成形体に対してレオメータ（AR-G2、TA instruments）を用いて、冷却過程における動的粘弾性測定を行った。治具は $25\text{mm}\phi$ パラレルプレートを使用し、測定開始温度 160°C 、冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、ひずみ 0.1%、周波数 1Hz の条件にて実施した。トレイ成形品の底面部から円形に切り出したものを試験片として使用した。

また、同じく未発泡成形体に対して同装置を用いて溶融状態での伸長粘度測定を行った。治具は伸長粘度フィックスチャーを使用し、 160°C 、ひずみ速度 1s^{-1} の条件にて実施した。トレイ成形品の底面部から切り出した平板を 160°C に加熱したプレス機を用いて厚さ 0.7mm のシートに加工し、 $25\text{mm} \times 10\text{mm}$ に切り出したものを使用した。



トレイ型（ $180 \times 110\text{mm}$ 、厚さ 2mm（未発泡品））

図 1 成形品形状

表 1 材料組成

組成 [wt%]

サンプル名	セルロース	アセチル基 + リグニン	MAPP	タルク	バイオPE
① バイオPE	0	0	0	0	100
② Ac-CNF3% / バイオPE	3	0.75	3	0	93.25
③ Ac-CNF5% / バイオPE	5	1.24	5	0	88.76
④ Ac-CNF10% / バイオPE	10	2.48	10	0	77.52
⑤ Ac-CNF10% タルク 10% / バイオPE	10	2.48	10	10	67.52

2.4 Ac-CNF/ バイオ PE 発泡体の気泡構造観察、独立気泡率測定

発泡体の断面気泡構造をマイクロ스코プ (VHX-7000、(株)キーエンス) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM、SEM5900LV、日本電子(株)) にて観察した。また発泡体の密度を、湿式密度計 (MSE-224S-100-DU +YDK01、ザルトリウス・ジャパン(株))、及び乾式密度計 (アキュピック 2 -1340、(株)島津製作所) を用いて測定した。独立気泡率は湿式密度計により測定した発泡体の密度 ρ_1 、乾式密度計により測定した発泡体の密度 ρ_2 、及び未発泡体の密度 ρ_3 から (式 1) により計算した。

$$(\text{独立気泡率}) = \frac{\rho_1 (\rho_3 - \rho_2)}{\rho_2 (\rho_3 - \rho_1)} \quad \dots (式 1)$$

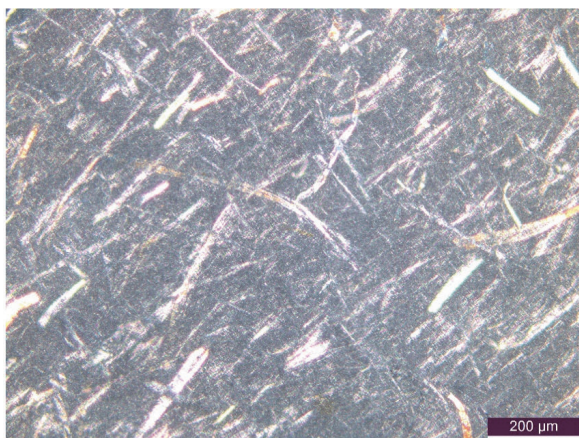
2.5 3 点曲げ試験評価

未発泡 (厚さ 2 mm)、2 倍発泡 (厚さ 4 mm)、3 倍発泡 (厚さ 6 mm)、及び 4 倍発泡 (厚さ 8 mm、③、④のみ) のトレイ成形品の底面平板部からゲート付近を避けて、長さ 140mm、幅 20mm の試験片を切り出し、3 点曲げ試験を行った。試験速度は 10mm/min、下部支点間距離は各試験片の厚みの 16 倍とした。

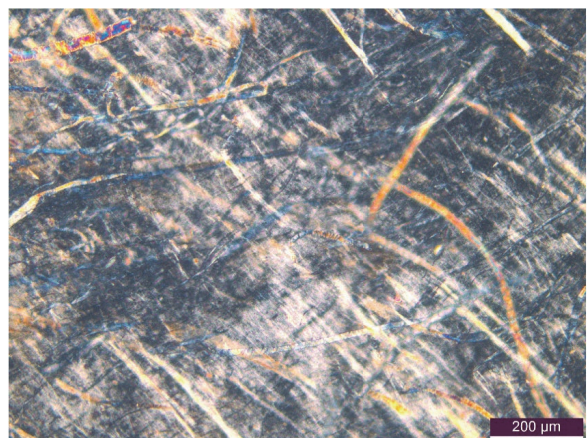
3. 結果・考察

3.1 Ac-CNF/ バイオ PE の偏光顕微鏡観察、熔融粘弾性

④ Ac-CNF10%/ バイオ PE 及び⑤ Ac-CNF10% タルク 10%/ バイオ PE の偏光顕微鏡観察画像を図 2 に示す。淡色部がセルロース繊維、濃色部が樹脂部を表す。幅 20 μm 程度のアスペクト比の高い繊維の他、それら繊維間に偏光観察の分解能では形状を把握できないモヤ状の構造が特に⑤において広範囲に観察された。これらは



④ Ac-CNF10%/バイオPE



⑤ Ac-CNF10%タルク10%/バイオPE

図 2 偏光顕微鏡によるセルロース繊維の観察

解繊の進んだ CNF であることがこれまでの検討で明らかとなっている¹⁾。

今回使用した材料の冷却過程における複素粘性率 η^* の変化を図 3 に示す。測定開始時の 160℃での η^* はバイオ PE が最も低く、Ac-CNF 含有率の増加に伴い上昇した。また、130 ~ 140℃でのなだらかな η^* の上昇は、相容化剤である MAPP が、CNF/ バイオ PE 間または CNF/ タルク / バイオ PE 間の相互作用を高めていることを示唆している。

伸長粘度の測定結果を図 4 に示す。いずれの材料とも熔融時の延性が乏しく、伸長粘度が定常値に達する前のひずみ 2 以内において破断した。特に伸長粘度の高い Ac-CNF10wt% に関しては、タルクの添加によりさらに増粘するものの、延性に乏しく破断ひずみは約 0.5 と最も低かった。

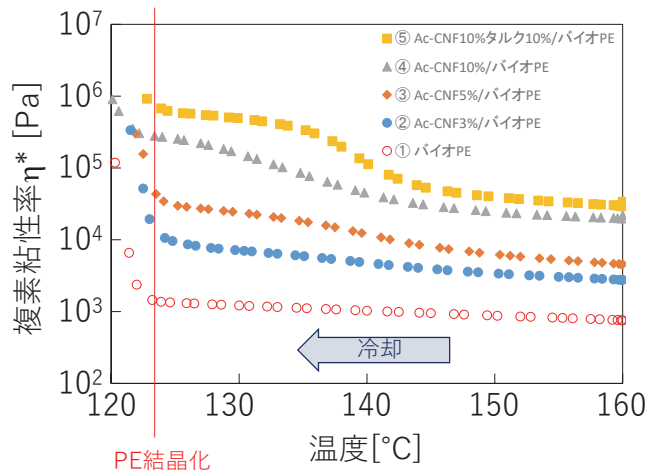
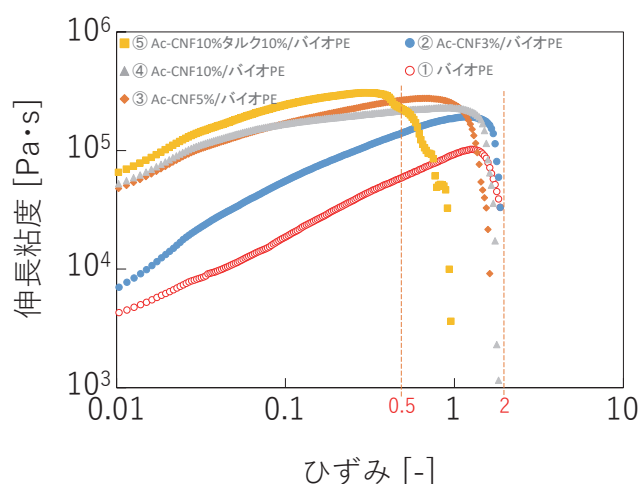


図 3 冷却過程における複素粘性率の温度依存性 (ひずみ 0.1%、周波数 1Hz)

図4 伸長粘度特性 (160℃、ひずみ速度 1s⁻¹)

3.2 Ac-CNF/ バイオ PE 発泡体の気泡構造

各材料の2倍発泡体の独立気泡率と最大発泡倍率を表2に示す。2倍発泡体に着目したのは、いずれの材料においても安定した発泡成形品を得ることができたためである。2倍発泡体の独立気泡率はAc-CNF含有率の増加とともに上昇し、④ Ac-CNF10%/ バイオ PEで最大の91.4%となった。また、Ac-CNF10%/ バイオ PEにタルクを添加した⑤では、77.2%に低下した。最大発泡倍率は独立気泡率と同様の傾向であり、①バイオ PEの3.0倍が④ Ac-CNF10%/ バイオ PEでは5.0倍となり、⑤ Ac-CNF10%タルク 10%/ バイオ PEでは、4.5倍に低下した。図5の断面画像を見ると、発泡倍率3.0倍の①バイオ PEでは中央部に粗大気泡ができているが、これはバイオ PEの η^* や伸長粘度が低く、気泡合一が進んだ

表2 2倍発泡体の独立気泡率と最大発泡倍率

サンプル名	独立気泡率	最大発泡倍率
	(2倍発泡体) [%]	[倍]
① バイオPE	28.6	3.0
② Ac-CNF3% / バイオPE	69.5	3.5
③ Ac-CNF5% / バイオPE	75.5	4.0
④ Ac-CNF10% / バイオPE	91.4	5.0
⑤ Ac-CNF10% タルク 10% / バイオPE	77.2	4.5

① バイオPE
(発泡倍率 3.0倍)④ Ac-CNF10%/バイオPE
(発泡倍率 3.0倍)④ Ac-CNF10%/バイオPE
(発泡倍率 5.0倍)

図5 発泡体断面の画像

ためと考えられる。これ以上の発泡倍率ではさらに大きな空洞が発生し正常に成形することが出来なかった。これに対して、④ Ac-CNF10%/ バイオ PE に関しては発泡倍率 3.0 倍では粗大気泡は観察されず、5.0 倍でも良好に成形できることが分かった。これは、Ac-CNF 含有率の増加とともに η^* や伸長粘度が増加することによって気泡の成長や合一が抑えられ、独立気泡率が上昇したためである。一方、⑤ Ac-CNF10% タルク 10%/ バイオ PE の最大発泡倍率が、④ Ac-CNF10%/ バイオ PE よりも低い 4.5 倍であったのは、タルクの添加により伸長粘度測定における破断ひずみが低下したため、発泡時に気泡が破れて、独立気泡率が低下したことに起因する。各材料の 2 倍発泡体の断面 SEM 画像を図 6 に示す。① バイオ PE で見られる数百 μm の粗大気泡が Ac-CNF 含有率の増加とともに微細化され、④ Ac-CNF10%/ バイオ PE では数十 μm の微細気泡となった。また、⑤ Ac-CNF10% タルク 10%/ バイオ PE では、伸長変形における破断ひずみの低下により発泡時に破泡が進み、④ よりも気泡径が大きくなった。

3.3 Ac-CNF/ バイオ PE 発泡体の機械的特性

各材料の未発泡、2 倍発泡、3 倍発泡、及び 4 倍発泡 (③、④のみ) の成形品から切り出した試験片の 3 点曲げ試験結果を整理し、曲げ弾性率及び曲げ強度と密度の関係を図 7 及び 8 に示す。

図 7 において、いずれの組成も発泡による密度の低下とともに曲げ弾性率が減少した。同一発泡倍率での曲げ弾性率は Ac-CNF 含有率の増加に伴って上昇したが、③ Ac-CNF5%/ バイオ PE と④ Ac-CNF10%/ バイオ PE はほぼ同じ値であった。各材料の 2 倍発泡体の曲げ弾性率を比較したところ、① バイオ PE に対して、④ Ac-CNF10%/ バイオ PE は 1.6 倍、⑤ Ac-CNF10% タルク 10%/ バイオ PE は 2.4 倍にまで増加した。ここで曲げ弾性率向上による軽量化効果を検証する。⑤ Ac-CNF10% タルク 10%/ バイオ PE の 3 倍発泡体 (密度 $0.37\text{g}/\text{cm}^3$) は、① バイオ PE の未発泡体 (密度 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$) の約 4 割の密度でありながら同等の弾性率 (約 1GPa) を示すことから 6 割以上軽量化できる。また、図 9 に比弾性率 (曲げ) と密度の関係を示す。ここで、比弾性率は弾性率を比重で割った値であり、単位重量当たりの弾性率の大きさを表す指標となる。比弾性率は 3

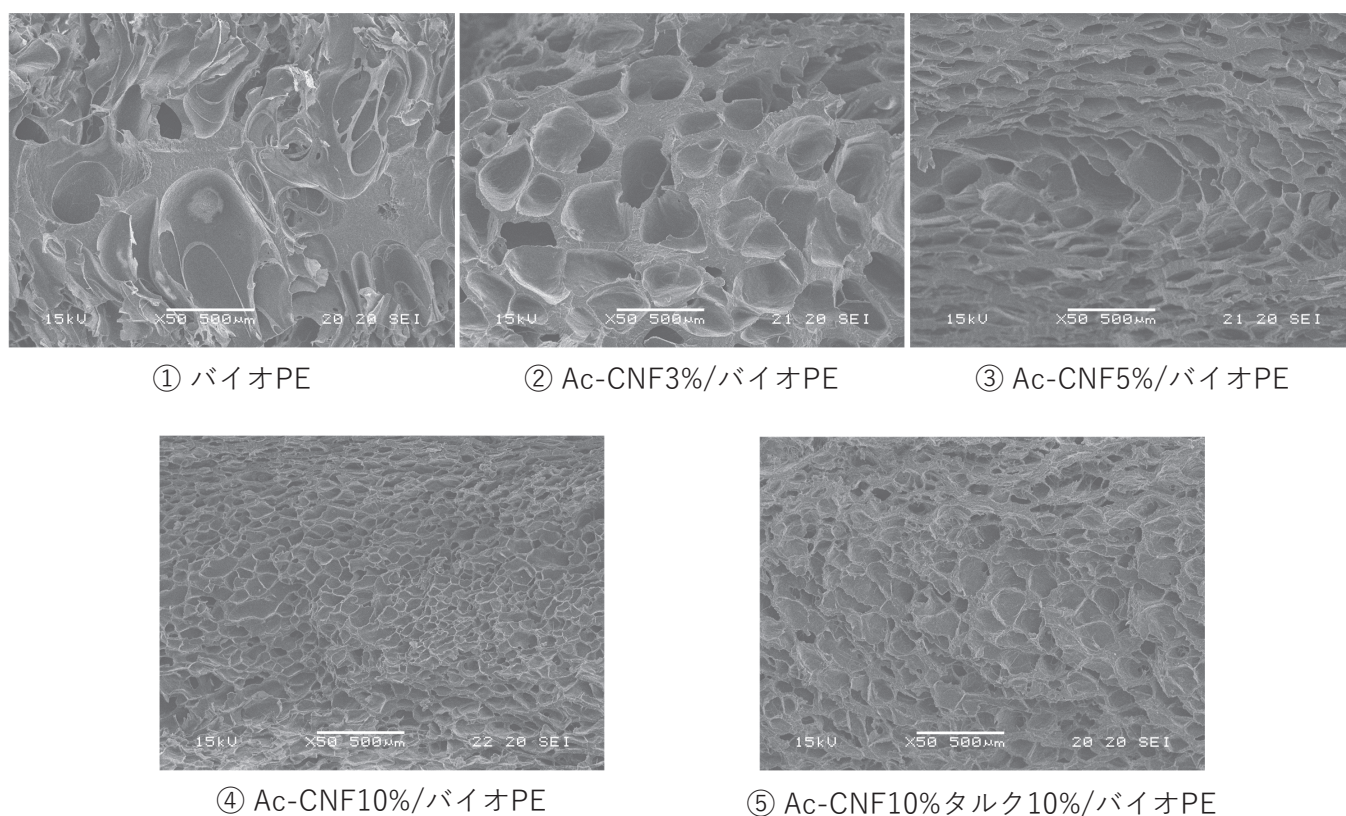


図 6 2 倍発泡体の断面 SEM 画像

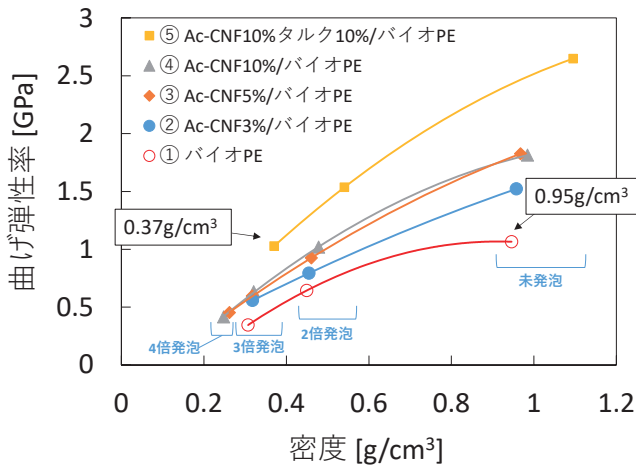


図7 曲げ弾性率の密度依存性

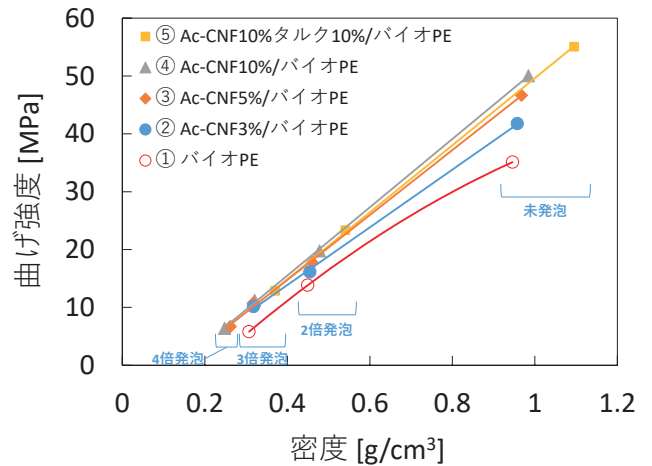


図8 曲げ強度の密度依存性

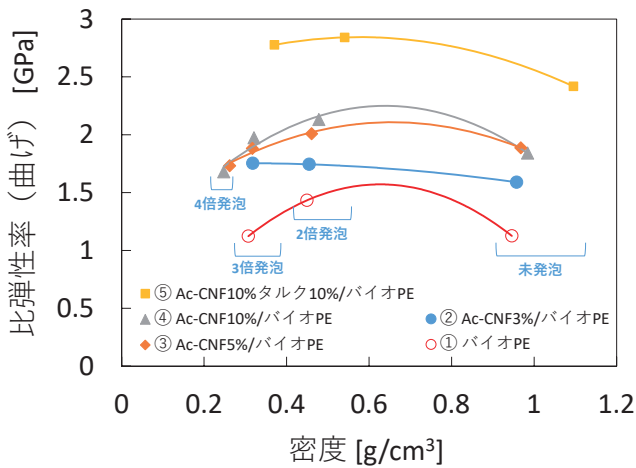


図9 比弾性率 (曲げ) の密度依存性

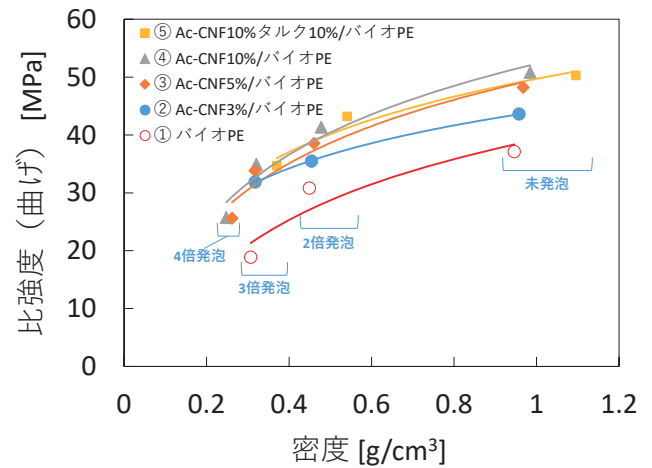


図10 比強度 (曲げ) の密度依存性

倍以下の発泡倍率においては、未発泡体より高い値を示しており、弾性率（剛性）が必要な用途においては発泡品の方が有利であると言える。

一方、図8より、同一発泡倍率での曲げ強度もAc-CNF含有率の増加やタルクの添加により上昇した。しかしながら図10に示した比強度（曲げ）と密度の関係を見ると、密度の低下に対して比強度が低下していることが分かった。比強度は強度を比重で割った値であり、単位重量当たりの強度の大きさを表す指標となっている。これらの結果からは大きな力や大変形が加わるなど、強度が必要な用途においては低倍率発泡の方が有利であると言える。

4. 結言

本研究ではAc-CNF/バイオPEの発泡射出性と得ら

れた発泡体の機械的特性について検討を行った。Ac-CNFを複合化し発泡成形することで、バイオPEの持つ植物由来という特徴を損なうことなく最大発泡倍率の上昇、気泡の微細化が認められた。最大発泡倍率については、バイオPEが3.0倍であるのに対して、Ac-CNF10%/バイオPEは5.0倍に向上した。最大発泡倍率の向上は、軽量化、材料削減を可能にするとともに、より低倍率発泡の成形安定化にもつながる。また、Ac-CNFの複合化により発泡体の曲げ弾性率及び曲げ強度の向上を図ることができた。さらにタルクを添加した2倍発泡体の曲げ弾性率は、非強化バイオPEの2倍発泡体の2.4倍に達した。用途に応じて配合、成形条件を設計することで効果的な軽量化や材料削減が期待できる。

謝辞

本検討は、京都大学 生存圏研究所 教授 矢野浩之をプロジェクトリーダーとし、令和元年度～3年度環境省委託事業「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を含む。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) 野口広貴 他：京都市産業技術研研究所研究報告, 11, 14-19 (2021).
- 2) 伊藤彰浩 他：成形加工シンポジア' 22 予稿集, 23-24 (2022).
- 3) 内藤章弘 他：成形加工, 36, 79-86 (2024).

天然染料を用いたセルロースナノファイバーの染色

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
アライアンス推進グループ 上坂 貴宏

要旨

セルロースナノファイバー（以下 CNF）は、植物の細胞壁に含まれる繊維質をナノ化した材料であり、有限な化石資源由来材料に代わる次世代のバイオマス材料として注目されている。これまでに著者らのグループでは、合成染料による CNF の優れた染色性を明らかにし、従来 CNF に期待される強度や耐熱性と同時に材料着色を実現できることを示した。一方、石油由来の繊維や染料を使用し、大量生産、消費、廃棄するファストファッションは持続不可能なビジネスモデルであり、そこからの脱却が渴望されている。このような状況下において、天然染料を用いた植物由来の CNF の染色技術の確立は、サステナブルな資材の普及に繋がることから繊維産業の持続性実現の一助になると考えた。そこで本研究では、CNF の染色性を明らかにするため、綿を比較対象として、藍染めとカチオン化処理による天然染料染色を検討した。その結果、CNF と綿では、染料によって染着濃度が大きく異なることが分かった。また、得られた着色 CNF は水分散液状態で混ぜ合わせるだけで調色が可能であり、さらにその分散液をろ過・乾燥して得た薄膜の耐光性は、綿に比べ大きく向上していることがわかった。

キーワード：セルロースナノファイバー、天然染料染色、藍染め、茜染め、カチオン化

1. 緒言

近年、地球規模の気候変動などの環境問題が顕著となる中、持続可能な開発目標 (SDGs) に対する意識が高まっている。SDGs 達成のため、身の回りの衣類やプラスチック製品などの消費財において、使い捨てから循環利用への移行、さらには持続可能なバイオマス資源の活用が模索されている。地上における最大のバイオマスは植物であり、その構成成分であるセルロースは、植物の細胞壁内に繊維質として存在する。セルロースナノファイバー（以下 CNF）は、この繊維質を抽出し、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たものである。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利用が進んでおり、具体的には樹脂強化繊維、フィルター、エレクトロニクスデバイス、食品、医薬、化粧品分野¹⁾ などへ展開されつつある。そのような中、著者らのグループは、長年にわたって蓄積された綿や麻といったセルロース繊維の染色加工技術を駆使し、合成染料を用いた CNF の染色加工技術を検討²⁾ し、その応用によって化学修飾³⁾ や金属吸着⁴⁾ についても展開を進めている。

他方、繊維産業においてはファストファッションによる合成繊維の大量製造、消費、廃棄、そしてその合成染

料による染色加工は水質汚染を招いている。水質汚染は当該地域に留まらず、合成繊維のマイクロプラスチック化などによって世界的に拡大している。このような状況を改善する方策の一つにスローファッション⁵⁾ がある。スローファッションでは廃棄物の抑制に加え、循環型経済の促進と成長モデルからの脱却が提唱されている。それは製品の長寿命化やレンタルといった新しい所有のかたちなど、消費者を含めた意識改革によって現行のファストファッションモデルを放棄することで、繊維産業が再び安定したビジネス環境を構築するものである。

染色加工についても環境問題を考慮した加工法が求められており、天然染料染色を一つの可能性として提示できる。天然染料は自然由来の草木や昆虫、地衣類、鉱物由来の色素であり、合成染料が登場するまで世界中で使用されてきた。天然染料の多くは絹やウールの様なタンパク繊維に対して染着するものであり、色材の収集や抽出などにも手間がかかることから、歴史的には多彩な衣類を着用できたのは特権階級に限られていた。一方、庶民は樹皮や草皮由来のセルロース繊維を衣類として使用しており、それらを直接染色できる柿渋や藍といった染料を利用していた。すなわち、CNF を天然染料で染色する場合、直接染色が可能な一部染料を除き染色に適し

た置換基導入などの前処理が必要となることが予想される。

以上より本研究では、CNF に対する天然染料染色の可能性を検討することを目的とし、CNF への藍による直接染色と、カチオン化処理をしたうえでの天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）を実施し、それらの色彩と耐光性を評価した。

2. 実験方法

2.1 試薬

本研究で使用した CNF は、株式会社スギノマシン製の BiNF-i-s（標準繊維長グレード、重合度 650、CNF 濃度 5 wt% 水分散スラリー）である。また、比較として未シルケット加工の綿生地を準備した。染色には洛東化成工業株式会社の RK カラー（草木染料インド藍 (2IN-10U)、あかね (7AK-HPG)、クスノハガシワ (5KS-HPG)、媒染剤アルミ原液 (MO-A3)、デスコ R（インジゴ溶解剤）を使用した。なお、染色における染料投入量は、被染物に対する重量比（%o.w.f.）として、CNF 濃度は水との割合（浴比）として表記する。カチオン化剤には、洛東化成工業株式会社のカチオテック MRC（汎用カチオン化剤）を用いた。染色基本試薬として、ハイドロサルファイトナトリウムはナカライテスク株式会社製（化学用）、水酸化ナトリウムは富士フィルム和光純薬株式会社製（特級）、酢酸は富士フィルム和光純薬株式会社製（特級）を用いた。

2.2 CNF の藍染め処方（直接染色）と水分散液の色彩評価

藍に含まれるインジゴは、強い分子内水素結合により水に不溶な顔料となっている。その為、一般的なセルロース繊維の染色では還元して水溶性のロイコ体で染色に用い、繊維内部にロイコ体が浸透した後、酸化することで染着させる。これら酸化還元反応を図 1 に示す。CNF の染色においても同様にロイコ体の状態で染色を行い、空気酸化によって染着させた。図 2 に CNF の染色処方を示す。染料は洛東化成工業株式会社の処方⁶⁾に従い、藍に対して溶解剤デスコ R を重量比で半分加え、熱水を適量加えて攪拌した。続いて水酸化ナトリウムとハイドロサルファイトナトリウムを各 0.8 g/L 濃度になるよう添加して還元処理し、浴比 1:120 まで水を加えてロイコ体の染料液とした。本研究では、CNF に対して藍を染料投入量 5 ～ 100 %o.w.f. で変化して添加し、染色試

験機（Mathis 社製、Turby Type T）により 35℃、60 分の条件で染色試験を実施した。染色後は得られた着色 CNF をろ過して、ろ塊を熱水で洗浄して未固着の染料を洗い流した。得られた着色 CNF の色彩は、水分散液を分光測色計（コニカミノルタジャパン株式会社製、CM-3700A）により測色することで評価した。

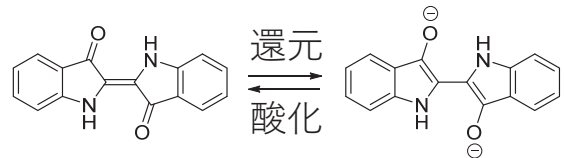


図 1 インジゴの酸化還元反応
(左) 不溶性、(右) ロイコ体（水溶性）



図 2 CNF の藍染め処方

2.3 CNF のカチオン化及び天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）処方と水分散液の色彩評価

吸着サイトが存在しないセルロース繊維の天然染料による染色では、古くから呉汁と呼ばれる大豆タンパクを使用した前処理が行われてきたが、近年では化学処理による方法が主流となっている。特に、カチオン化処理による四級アンモニウム基の導入は染料を効率よく吸着させることから、排水の汚染低減や無塩染色へのアプローチが検討されている^{7, 8)}。そこで洛東化成工業株式会社のカチオテック MRC を用いて CNF をカチオン化し、天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）を行った。カチオン化の処方を図 3 に示す。カチオン化は、洛東化成工業株式会社の処方⁶⁾を参考に、カチオテック MRC 25 g/L、水酸化ナトリウム 5 g/L の濃度条件で、浴比 1:100 として染色試験機（株式会社テクサム技研製、MINI-COLOUR-12EL）により 80℃、30 分の反応条件で実施した。反応後、カチオン化 CNF をろ過して、ろ塊を熱水にて洗浄した。その後、酢酸水溶液（2 g/L）中でカチオン化 CNF を再分散することで中和し、再度ろ過して、ろ塊を熱水洗浄した。

カチオン化した CNF のカチオン化率を酸性染料染色により評価した。モノスルホン酸型の酸性染料であるアシッドオレンジ 7（東京化成工業株式会社製）を用いて、

既報¹⁰⁾を参考に簡易的な染色試験を行った。カチオン化 CNF にアシッドオレンジ 7 を染料投入量 4 %o.w.f、酢酸を 1 g/L 濃度となるよう添加し、浴比 1:100 の条件で染色試験機 (Mathis 社製、Turby Type T) により 95 ℃、60 分染色試験を行った。染色後、CNF をろ別した染液の吸収スペクトルを紫外可視分光光度計 (株式会社日立製作所製、U-3010) により測定した。アシッドオレンジ 7 の $\lambda_{\max}$ (485 nm) における吸光度から、CNF に対するアシッドオレンジ 7 の吸着量、すなわち置換基導入率 (mmol) を算出した。また、同様の試験を綿生地に対しても行い、カチオン化率の違いを比較した。なお、カチオン化率は繊維 1 kg 辺りの置換基導入率 (mmol/kg) として評価した。

得られたカチオン化 CNF に対して、RK カラーによる染色を行った。多くの天然染料は染色だけでは呈色せず、金属イオンによる媒染という工程を必要とする。媒染によって、天然染料に含まれる色素は金属イオンと錯形成することで発色、定着する。ここで、一般的には先に媒染を行う先媒染と、後で媒染を行う後媒染があり、媒染のタイミングによって色素の吸着メカニズムが異なることが示唆されている⁹⁾。すなわち、媒染方法により着色に限らず、堅ろう度についても影響があると予想され、一方で濃色化という観点からは繰り返しの染色が必要となる。しかしながら、CNF は比表面積が大きく染色及び洗浄の工程が長くなるため、染色と媒染を同時に行い染色する同時媒染 (Meta-mordanting) により染色工程の短縮化を図った。図 4 に染色工程を示す。本研究では、あかね、クスノハガシワに対して Al 媒染を行った。あかね、クスノハガシワは染料投入量 100 %o.w.f. でそれぞれ染色を行い、Al 媒染剤は 10 %o.w.f. 使用した。水を加えて浴比 1:100 に調整し、染色試験機 (Mathis 社製、Turby Type T) により 90 ℃、30 分の条件で染色試験を実施した。なお、あかねについては淡色であったため、更に染料を追加し 500 %o.w.f. で染色を行った。染色後はろ過し、ろ塊を熱水で繰り返し洗浄し、染料が CNF に吸着されていることを確認した。また、得られた着色 CNF の色彩は、藍染めの場合と同様に水分散液を分光測色計 CM-3700A により測色した。色差 ΔE^*_{ab} については、測色で得られた L^* 、 a^* 、 b^* の値を用い、未着色の基準色との差 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* から以下の式で算出した。

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

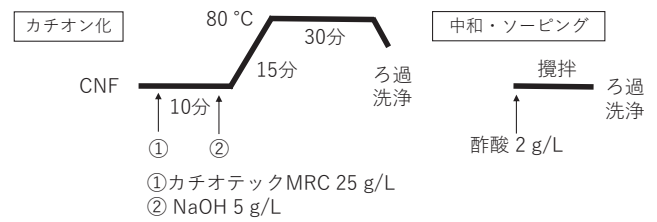


図3 CNFのカチオン化処方

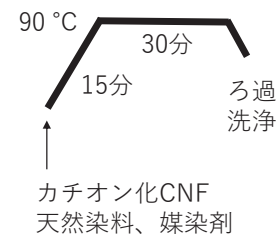


図4 カチオン化 CNF の天然染料染色処方

2.4 藍染め CNF 及び天然染料染色 (あかね及びクスノハガシワ) CNF の色彩評価

測定に用いた CNF 薄膜は、染色した CNF 1.0 wt% の水分散液 20 g をろ過して、室温で乾燥することで作製した。また、CNF 薄膜に対する比較として、同様の染色試験を行った綿生地も準備した。綿生地の染色、カチオン化処方は CNF の場合と同一とし、浴比のみ 1:30 に変更した。本来浴比を揃えて実験・比較したいと考えていたが、CNF を浴比 1:30 で染色するには粘度が高く、攪拌が困難となる。他方、生地に対して 1:100 で染色試験を行う場合、染色試験機の容量の都合上一度に染色できる量は極めて少なくなる。以上の理由から、被染物に応じて浴比を変更して染色試験を行った。また、染色後に洛東化成工業株式会社のハイデスコ PNC (ソーピング剤) による 70 ℃、10 分の洗浄工程を追加した。藍染めについては比較的濃色であったため、染料投入量 10 %o.w.f. 条件で染色し、ハイデスコ PNC 2 g/L で 70 ℃、10 分の洗浄後、別途酢酸水溶液 (1 g/L) 中で 40 ℃、5 分間洗浄を行うことで未染着の染料を洗浄した。なお、綿生地のクスノハガシワ染色のみ同時媒染での染色結果が淡色かつムラ染めとなったため、染色後に 70 ℃、20 分条件で後媒染したものをサンプルとして用いた。染色した CNF 薄膜及び綿生地の測色には、分光測色計 (コニカミノルタジャパン株式会社製、CM-2600d) を用いた。

2.5 藍染め CNF 及び天然染料染色 (あかね及びクスノハガシワ) CNF 薄膜の耐光性試験方法

天然染料は耐光性が低いことが課題とされているが、

染料が同じであっても繊維種や染色方法によって光安定性が大きく左右される。その為、染色した CNF 薄膜について綿生地と比較した耐光試験を実施した。また測定に際して、CNF 薄膜と綿生地の色彩の濃淡を揃えるため、藍染めは染料投入量 10 %o.w.f、あかね、クスノハガシワ染めは染料投入量 100 %o.w.f で染色したサンプルを試験に供した。耐光試験は CNF 薄膜及び綿生地に対して、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）による光照射を 96 時間行い、分光測色計 CM-2600d によって光照射前後の吸光度変化から評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 CNF の藍染め（直接染色）

図 5 に染料投入量 20 %o.w.f で藍染めした 0.1wt% CNF 水分散液の透過スペクトルを示す。以下、可視光領域（380～780 nm）において、最も透過率の低い（吸収が大きい）波長をピークトップとする。ピークトップである 660 nm における透過率は 0.5% となっており、希釈された水分散液でも十分な濃色となった。また、染料投入量を変化して染色した 0.1wt% CNF 水分散液の

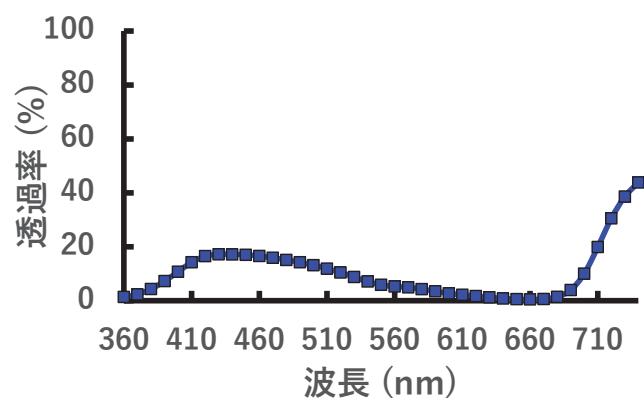


図 5 藍により染色（20 %o.w.f）された 0.1 wt% CNF 水分散液の透過スペクトル

ピークトップ（660 nm）における透過率変化を測定したところ、染料投入量 10 %o.w.f での透過率は 4.3 % 程度であるが、20 %o.w.f 付近で飽和して透過率が 1 % 以下となっていることを確認した¹¹⁾。この様に CNF の藍染めでは、化学処理なしで優れた染着性を得られた。

また、染料投入量 10 %o.w.f で綿及び CNF を染色し、測色によって色彩を比較した。これらの測色結果を表 1 に示す。なお、L* 値は明度を表しており、a* 値は正に大きいほど赤色が強く、負に大きいほど緑色が強い。また、b* 値は正に大きいほど黄色が強く、負に大きいほど青色が強いことを示している。綿生地（No.4）は L* 値が 40.7 と高く、b* 値が -22.7 と負に大きいことから明るい藍色、CNF 薄膜（No.1）は L* 値が 28.6 と低く、b* 値が -7.0 であることから暗い藍色を呈した。これは藍染めにおいて、CNF の染着濃度がより高いことを示唆している。

3.2 カチオン化 CNF に対する天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）

図 3 に示す処方によりカチオン化した CNF 及び綿生地进行を、アシッドオレンジ 7 により染色、評価したところ、カチオン化率は各々 101.3 及び 61.7 mmol/kg であった。これは解繊が進んだ CNF には、綿生地よりもアニオン性を示す一級水酸基が多く存在するためであると考えられる。このカチオン化 CNF において、天然染料による染着性の違いを評価した。図 6 にあかねとクスノハガシワにより染色したカチオン化 CNF 分散液の透過スペクトルを示す。あかねではピークトップ（500 nm）における透過率が染料投入量 100 %o.w.f で 58 %、更に 500 %o.w.f を添加しても 46 % 程度であった。他方、クスノハガシワの染料投入量 100 %o.w.f では、目視で良好に着色しており、ピークトップ（380 nm）で透過率 7.5% となった。なお、未着色の CNF を基準に測色結果から色差を算出すると、あかねでは染料投入量 100 %o.w.f で

表 1 CNF 薄膜と綿生地の天然染料染色の測色結果

No.	測色物	染料		L*	a*	b*
1	CNF 薄膜	藍	10 %o.w.f.	28.6	1.6	-7.0
2	CNF 薄膜	あかね	100 %o.w.f.	69.9	17.4	8.3
3	CNF 薄膜	クスノハガシワ	100 %o.w.f.	62.6	21.9	56.2
4	綿生地	藍	10 %o.w.f.	40.7	-3.2	-22.7
5	綿生地	あかね	100 %o.w.f.	69.4	18.5	7.4
6	綿生地	クスノハガシワ(後媒染)	100 %o.w.f.	72.0	7.3	39.2

色差 1.5、500 %o.w.f.でも 9.2 程度であるが、クスノハガシワでは色差 22.0 まで向上した。

次に天然染料により染色した CNF の薄膜と綿生地（綿生地）の染色性を測色により比較した（表 1）。あかねは綿生地と CNF 薄膜で L* 値、a* 値、b* 値がいずれも ± 1 程度に収まっており、染色性は同様であった。他方、クスノハガシワを比較すると、CNF 薄膜は L* 値が 62.6 であるのに対して綿生地は 72.0 と明度が若干高く、b* 値（黄方向）は CNF 薄膜で 56.2、綿生地で 39.2 と大きく差が出た。クスノハガシワはロットレリンという色素が含まれており、ベンゾピラン骨格に複数の吸着サイトとなる OH 基を有している。その為、金属イオンの配位が容易であり、同時媒染では染色速度が制御できずにムラになりやすい。以上より、綿生地では後媒染による染色を行っているが、CNF の場合は繊維がナノファイバー化されているため、同時媒染であってもムラを心配する必要はない。よって、同時媒染で染色した CNF の方が濃色となっており、この様な特性を持つ色素を用いた染色には有利であると考えられる。

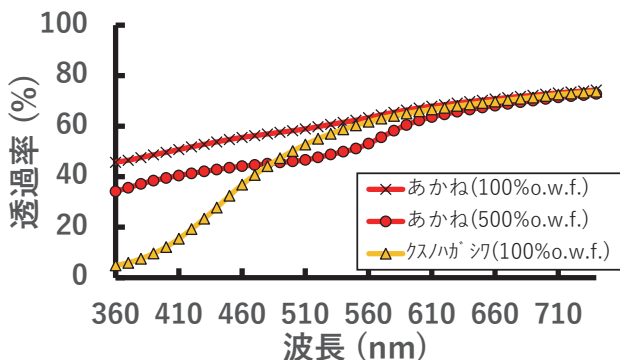


図 6 あかね /Al 媒染 (100、500 %o.w.f.)、クスノハガシワ /Al 媒染 (100 %o.w.f.) で染色されたカチオン化 CNF の 0.1 wt% 水分散液の透過スペクトル

3.3 藍染め CNF (直接染色) 及び天然染料染色 CNF (あかね及びクスノハガシワ) の混色

天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）においては、染色と媒染を行う都合上、合成染料の様に色材を複合化して調色することはできないため、染色を繰り返す重ね染めが一般的である。また、藍染めについても染色中に別の色材を加えて調色することはできない。一方、着色 CNF はそれ自体が色材として機能しており、藍染めまたは天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）された CNF 水分散液を任意の割合で混ぜ合わせることで、容易に調色することができる。図 7 に藍染め（10

%o.w.f.）とクスノハガシワ（100 %o.w.f.）によって染色した CNF を混色した例を示す。混色されたサンプルの透過スペクトルは、藍とクスノハガシワに由来するそれぞれのスペクトルを重ね合わせた形状となっている。図中に写真を示すが、濃色の藍染め CNF に対して 2 倍量のクスノハガシワ染色 CNF を混合することで緑色に調色できることを確認した。

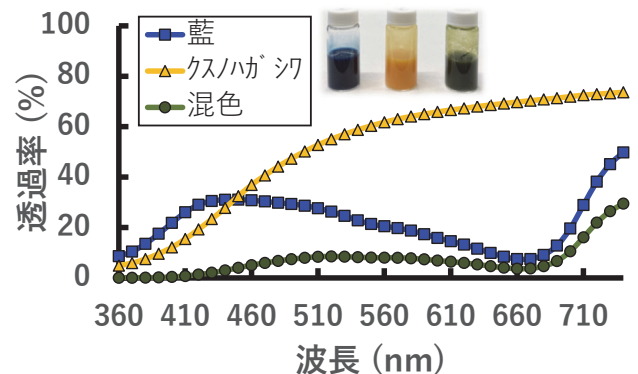


図 7 染色された CNF 分散液及びその混合分散液の透過スペクトルとその外観（写真は左から、藍、クスノハガシワ、藍：クスノハガシワ=1:2 の混色）

4 藍染め CNF (直接染色) 及び天然染料染色 CNF (あかね及びクスノハガシワ) の耐光性

染色された CNF 薄膜に対して、耐光試験による吸光度変化を測定した結果を図 8 に示す。また、比較として同様に染色した綿生地を試験に供した。96 時間光照射後の CNF 薄膜の吸光度は、あかねで 83 %、クスノハガシワで 96 % である一方、綿生地の場合はそれぞれ 47 %、55 % まで低下していた。藍染めの場合も CNF 薄膜では 98 % とほぼ吸光度に変化がないが、綿生地では 75 % まで低下していた。これらの結果は CNF を被染物とすることで、色素の光分解が阻害されていることを示唆している。それらの詳細は明らかではないものの、生地と比

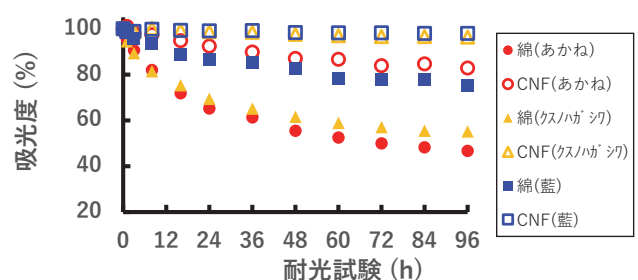


図 8 染色された CNF と綿生地に対する耐光試験前後の吸光度変化

較して色素のおかれた環境を比較すると、CNF の高い酸素バリア性が関与している可能性がある。なお、同様の結果は合成染料など、他の染料を用いた場合でも観測¹²⁾されており、染色された CNF を色材として使用することで耐光性の改善に寄与できる可能性が示された。

4. 結論

CNF に対して藍染めによる直接染色と、カチオン化処理後に同時媒染により天然染料（あかね及びクスノハガシワ）で染色する方法を検討した。これらの染色された CNF は、洗浄後に染料の流出が認められないことから、CNF に染料が染着しているものと判断した。一方、同条件で染色した綿生地とは色彩が異なったことから、同じセルロース繊維においても繊維サイズや繊維表面の水酸基量などによって、媒染方法も含めた最適な染色処方の開発が必要なが示唆された。また、これらの染色された CNF の水分散液は容易に混色による色調表現が可能であり、天然染料を担持した色材として利用できる。さらに、その分散液をろ過・乾燥し得た CNF 薄膜の耐光性は、通常の綿生地を染色したものに比べ、向上していることが分かった。引き続きこれら CNF の特性を有効活用した色材としての用途を検討したい。

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) 上坂貴宏, 井内俊文：繊維学会誌, 76 巻 11 号, 469 (2020).
- 3) 井内俊文, 上坂貴宏：令和 2 年度京都市産業技術研究所研究報告 (No.11), 68 (2021).
- 4) 井内俊文, 上坂貴宏：令和 3 年度京都市産業技術研究所研究報告 (No.12), 30 (2022).
- 5) K. Niinimäki, G. Peters, H. Dahlbo, P. Perry, T. Rissanen, A. Gwilt: *Nat. Rev. Earth Environ.*, 1, 189 (2020).
- 6) 洛東化成工業株式会社技術資料「草木染め＜RK カラー＞」
- 7) T. Akte, A. K. M. M. Millat: *Int. J. Text. Sci.*, 6 (2), 21 (2017).
- 8) A. Wu, W. Ma, Z. Yang, S. Zhang: *Polymers*, 14 (24), 5546 (2022).
- 9) 清水慶昭他：日蚕雑, 52 (3), 226 (1983).
- 10) 澤裕子他：武庫川女子大学紀要（自然科学）, 49, 49 (2001).
- 11) 井内俊文：加工技術, 58 巻 6 号, 316 (2023).
- 12) 能木雅也監：“セルロースナノファイバーの研究と開発：現状と将来展望”，シーエムシー出版（2024）.

セルロースナノファイバー / クレイ複合バイオマスポリエチレンの性能評価

材料・素材技術グループ 野口 広貴、井内 俊文、伊藤 彰浩、仙波 健

要旨

カーボンニュートラル社会の実現に資するバイオマスポリエチレン（バイオ PE）の更なる普及に向け、バイオ PE に補強フィラーとしてセルロースナノファイバー（CNF）を複合し、その性能を評価してきた。しかしながら CNF の複合は、剛性や耐熱性を向上させる一方で、耐衝撃性を低下させるという課題があった。そこで本研究では、衝撃応力の拡散が期待できるナノクレイを CNF 複合バイオ PE に添加し、耐衝撃性の改善を試みた。バイオ PE マトリックス中における CNF 及びクレイの分散状態を、透過型電子顕微鏡、X 線回折及び熱分析等で解析し、機械的特性との相関を調査した。その結果、相容化剤としてマレイン酸変性 PE を使用した系において、CNF、クレイ、MAPE の相乗効果により剛性と耐衝撃性の両立が達成され、曲げ弾性率は 1100 MPa から 2500 MPa、耐衝撃性は 3.34 kJ/m² から 4.49 kJ/m² まで向上した。

キーワード：セルロースナノファイバー、複合材料、クレイ、バイオ PE、サーキュラーエコノミー

1. 緒言

日本におけるサーキュラーエコノミーやカーボンニュートラル社会の実現には、国土の約 7 割を占める森林から得られるバイオマスを活用することが有効かつ重要である。その中でも、植物由来のナノ繊維であるセルロースナノファイバー（CNF）は、低密度、高強度、低線膨張率といった優れた特性から有望視されている。矢野らにより CNF による顕著な樹脂補強効果が報告¹⁾されて以降、スポーツ、自動車、塗料、建材など様々な分野において、樹脂補強フィラーとしての応用開発が進められている。

一方で世界におけるバイオマス資源の活用を目指すとなると、例えばサトウキビの搾りかすから得られる廃糖蜜、あるいは非可食のトウモロコシなどから製造されるバイオマスプラスチックの利用が進められている。特に欧州では、規制強化や政策的支援のもと、バイオマスプラスチックの市場への導入が義務付けられている。しかしながら、商業化されているバイオマスプラスチックは種類が限られているうえ、その機械的特性や耐熱性が不十分であることが普及拡大の障壁となっている。

そこで筆者らは、バイオマス由来でありながら石油由来の PE と同等の機械的特性を有するバイオマスポリエチレン（バイオ PE）を CNF によって強化することで適用可能な用途を拡大できれば、日本そして世界におけ

るバイオマスプラスチックの普及に貢献できると考えた。これまでの検討で、バイオ PE の CNF 強化により樹脂の剛性や耐熱性が大幅に向上することを報告²⁾したが、一方で耐衝撃性が低下するという課題があった。耐衝撃性を向上させるには、衝撃応力を効率的に拡散する構造を CNF/バイオ PE 複合材料に構築しなければならない。この課題を解決するため、本研究では、適切な複合工程によりナノフィラーとして樹脂に分散し、衝撃応力の拡散に寄与することが報告³⁾されている層状無機鉱物であるクレイに着目した。つまり CNF による高剛性とナノクレイによる耐衝撃性の両立を目的に、両者を併用した複合バイオ PE の開発を試みた。なお極性の高い CNF やクレイを疎水性のバイオ PE に均一分散させるには相容化剤が必要であり、従来は高変性度のマレイン酸変性 PP (MAPP) を使用してきた²⁾。一方、一般的に MAPP と比較するとマレイン酸変性 PE (MAPE) はマレイン酸の導用量が少ないが、MAPP よりもマトリックスのバイオ PE との親和性が高い。この違いは CNF やクレイの分散性や界面状態、そして複合材料の物性に影響を及ぼす可能性があることから、MAPE が複合材料に及ぼす効果についても検討した。

2. 実験方法

2.1 複合材料の作製と原料

複合材料の作製には、CNFの原料となるアセチル変性パルプ（セルロース 78.7 wt%、リグニン 18.9 wt%、アセチル基 2.4 wt%、アセチル変性度 0.9）、バイオ PE（SHA7260、MFR 20 g / 10 min [190 °C、2.16 kg]、Braskem S.A.）、クレイ（ジメチルジアルキルアンモニウム修飾ベントナイト、エスベン N400、膨潤力 52.0 mL-トルエン / 2 g、 ζ 電位 +42.5 mV、株式会社ホーゲン）、相容化剤としてマレイ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%、 ζ 電位 -11.6 mV、東洋紡株式会社）及びマレイン酸変性ポリエチレン（MAPE、SCONA TSPE 2102 GAHD、酸含有量 1.5 wt%、 ζ 電位 -20.7 mV、ビッケミー・ジャパン株式会社）、パルプの膨潤剤として多価アルコールを用いた。

これらの材料を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混練した⁴⁾。第一段階では、アセチル変性パルプ、パルプの膨潤剤、MAPP もしくは MAPE、クレイを二軸押出機（ULT15TWnano-15MG-NH-700-KYS、 ϕ 15 mm、L/D=45、株式会社テクノベル）を用いて混練（設定温度 130°C）し、アセチル変性パルプを含むマスターバッチ（MB、セルロース 30 wt% 含有）を作製した。第二段階では MB をバイオ PE で希釈混練（設定温度 170°C）するとともに、減圧によりパルプの膨潤剤を留去し複合材料を得た。

作製したサンプルの組成を表 1（C はクレイ、bPE はバイオ PE）にまとめた。アセチル化パルプの添加量を 12.57 wt%（セルロース成分 10 wt%、アセチル基 + リグニン 2.57 wt%）、クレイを 5 wt% とした。また比較材料として、クレイのみ、クレイと相容化剤のみをバイオ PE に複合したサンプルも作製した。

表 1 サンプルの組成一覧（重量比）

	アセチル化パルプ		MAPP	MAPE	C	bPE
	アセチル基 + リグニン	セルロース				
bPE	0	0	0	0	0	100
C/bPE	0	0	0	0	5	95
MAPP/C/bPE	0	0	10	0	5	85
CNF/MAPP/bPE	2.57	10	10	0	0	77.43
CNF/MAPP/C/bPE	2.57	10	10	0	5	72.43
MAPE/C/bPE	0	0	0	10	5	85
CNF/MAPE/bPE	2.57	10	0	10	0	77.43
CNF/MAPE/C/bPE	2.57	10	0	10	5	72.43

作製した複合材料を射出成形機（NPX7、型締め力 7 トン、日精樹脂工業株式会社）により短冊形試験片（幅 10 mm、長さ 80 mm、厚さ 4 mm）に成形した。

2.2 電界放出型走査電子顕微鏡観察

混練前のクレイ及び作製した複合材料中のセルロース繊維を、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM、JSM-6700F、日本電子株式会社）を用いて観察した。セルロース繊維は、トルエンを用いたソックスレー抽出（6 時間）で複合材料より抽出して観察に供した。また、FE-SEM 観察の前処理としてサンプル表面にプラチナを厚さ 15 nm になるように蒸着した。

2.3 透過型電子顕微鏡観察

樹脂中における CNF 及びクレイの分散状態を評価するため、透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1400Flash、日本電子株式会社）を用いて、加速電圧 100 kV にて断面観察を実施した。観察には、四酸化ルテニウムで染色した複合材料をエポキシ樹脂に包埋し、ミクロトームで切り出した薄片を用いた。観察位置は短冊形試験片の中央付近、長手方向（射出成形における樹脂流動方向）とした。

2.4 X 線回折によるクレイの分散性評価

クレイの分散状態（層間剥離）を評価するため広角 X 線回折（WAXD）を実施した。WAXD には微小部薄膜評価用 X 線回折装置（Smart Lab、リガク・ホールディングス株式会社）を用いた。Cu K α 線（ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）を用い、加速電圧 40 kV、管電流 40 mA の条件において、測定範囲 $2\theta = 1^\circ - 10^\circ$ 、ステップ幅 0.04° 、スキャン速度 $2^\circ/\text{min}$ とした。クレイは粉体のまま、複合材料は短冊形試験片の長手方向を X 線照射方向に対して垂直になるように設置し、中央付近の表層を測定した。

2.5 示差走査熱量測定

示差走査熱量計（DSC、DSC-60 plus、株式会社島津製作所）を用いて、射出成形品より採取した 2 mg のサンプルを、窒素ガス（流速 50 mL/min）雰囲気下において、室温 $\rightarrow$ 180°C $\rightarrow$ 0°C $\rightarrow$ 180°C（昇・降温速度 $10^\circ/\text{min}$ ）の温度プログラムにて、複合材料の結晶化及び融解挙動を観測した。

2.6 機械的特性の評価

万能試験機（オートグラフ AG-X plus、株式会社島津製作所）を用いて短冊形試験片の3点曲げ試験（速度 = 10 mm/min、支点間距離 64 mm）を実施した。また中央部に深さ 2 mm のノッチを設けた短冊形試験片のシャルピー衝撃強度を測定した。試験にはシャルピー衝撃試験機（株式会社安田精機製作所、ハンマー容量 2 J）を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 複合材料から抽出した CNF 及びクレイの観察

図 1 に CNF/MAPP/C/bPE 及び CNF/MAPE/C/bPE をソックスレー抽出して得たセルロース繊維を含む残渣と、混練前のクレイの FE-SEM 観察像を示した。セルロース繊維は、MAPP または MAPE のいずれを相容化剤とした場合も同様であり、一部に幅数 μm の粗大繊維が残存していたものの、大半は幅 100 nm 以下のナノファイバーに解繊されていた（図 1 (a)、(b)）。

混練前のクレイは、直径約 50 μm の不定形な凝集物（図 1 (c)）であったが、複合材料から抽出された残渣（図 1 (a)、(b)）では、同様の凝集物が認められなかった。これは複合材料中において、ろ紙で捕捉できないサイズ、もしくは FE-SEM で観察できないサイズまでクレイが微細化したことを示唆している。

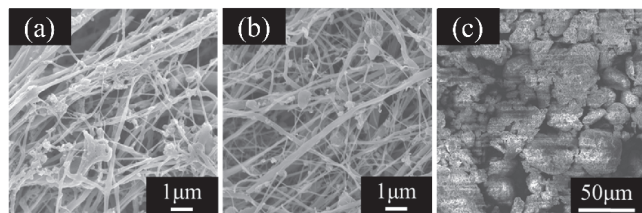


図 1 複合材料及びクレイの電界放射型走査電子顕微鏡による二次電子像

(a) CNF/MAPP/C/bPE、(b) CNF/MAPE/C/bPE、(c) 混練前のクレイ

3.2 CNF 複合材料断面の TEM 観察

図 2 に (a) CNF/MAPP/C/bPE 及び (b) CNF/MAPE/C/bPE の短冊形成品断面の TEM 観察像を示す。最も濃い黒色部分がクレイ、灰色部分がバイオ PE に MAPP、または MAPE が混合されたマトリックスである。また、各画像左下の黒い矢印は射出成形時の樹脂流動方向を示している。クレイは 図 2 (a)、(b) いずれにおいても、数百 nm 以下まで微細化されていたが、その分散状態は各複合材料間で異なった。図 2 (a) の

クレイは凝集体（図中赤丸）が多く、一部が扁平体（図中赤矢印）であった。凝集体と扁平体のいずれのクレイも CNF と bPE の界面付近に局在化し、特に扁平体は CNF を被覆するように存在した。一方、図 2 (b) ではほとんどのクレイが扁平体で、バイオ PE 相に分散するとともに CNF を被覆（図中赤矢印）していた。MAPE は MAPP と比較しバイオ PE との相容性が高いため、CNF/MAPE/C/bPE では、MAPE がクレイとバイオ PE の界面で効果的に相互作用し、クレイの凝集を抑制することで、結果としてバイオ PE へのより高度なナノ分散を促したと考えられる。

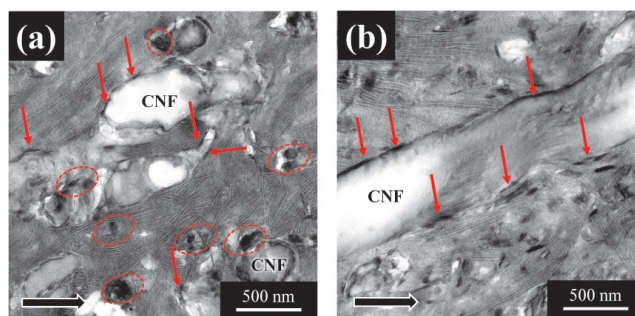


図 2 複合材料形成品断面の透過型電子顕微鏡による明視野像

(a) CNF/MAPP/C/bPE、(b) CNF/MAPE/C/bPE

3.3 WAXD によるクレイ分散状態の解析

複合材料に添加したクレイの分散状態（層間距離）を WAXD により評価した。図 3 にバイオ PE、クレイ（混練前）及び各複合材料の WAXD スペクトルを示す。クレイの分散（層間剥離）の状態は、クレイの主成分であるモンモリロナイトの (001) 面に由来する回折ピークの位置や幅から評価される⁵⁾。本研究で使用了クレイ（混練前）では、 $2^\circ \sim 4^\circ$ 付近に (001) 面由来のブロードなピークが観察された。ブラッグの法則 ($n\lambda = 2d \sin \theta$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) に基づき、層間距離 d は約 17.7 $\text{\AA} \sim 44.3 \text{ \AA}$ と算出された。これは吸湿による膨潤のために層間距離にばらつきが生じていることを示している。

バイオ PE にクレイを加えた C/bPE では、 $2\theta = 3.0^\circ$ (001) 面及び 6.8° (002) 面由来のシャープなピークが現れた。(001) 面はクレイの一次粒子間の距離（層間距離）が 29.5 $\text{\AA}$ まで広がっていること、(002) 面はクレイの二次粒子（凝集体）が存在することを示唆している。なお、クレイ単体では構造因子の影響で (002) 面からの回折強度がもともと非常に弱いため、ピークは検出されなかったと考えられる。

MAPP や MAPE に導入されたマレイン酸基は、静電的な相互作用によってクレイの層間に侵入することで、クレイの層間を膨潤させることが知られている⁶⁾。MAPP/C/bPE 及び MAPE/C/bPE では、(001) 面のピーク位置がそれぞれ 2.88° ($d = 30.7 \text{ \AA}$)、 2.68° ($d = 33.0 \text{ \AA}$) となり、MAPP よりも MAPE の方が層間距離を拡大する効果が大きかった。また、 6.8° 付近のピークは、MAPE の方が緩やか且つ低強度になり、クレイの凝集体が減少していることが分かる。この差異は、クレイと MAPP、MAPE の ζ 電位から説明できる。 ζ 電位は水中での試料の電位であるため、水が介在しない樹脂内部の環境に直接当てはめることはできないが、各成分の極性の間接的な指標と見なせる。使用したクレイの ζ 電位は $+42.5 \text{ mV}$ の正電位であり、これに対し MAPP 及び MAPE はそれぞれ -11.6 mV 及び -20.7 mV の負電位を示す。高い負電位を有する MAPE は、静電的相互作用の観点からクレイとの親和性が高いため、クレイ層間への MAPE の挿入が促進され、クレイの凝集抑制につながったものと考えられる。

CNF を添加した CNF/MAPP/C/bPE では、 $2\theta = 3.12^\circ$ ($d = 28.3 \text{ \AA}$) にピークトップが確認された。しかし、CNF/MAPE/C/bPE のピーク形状はシャープであるのに対し、CNF/MAPP/C/bPE ではブロードであり、そのピークトップは CNF/MAPP/C/bPE よりも高角度側であった。この違いは、CNF/MAPE/C/bPE ではクレイが均一な層間距離を形成し分布しているのに対し、CNF/MAPP/C/bPE では層間距離が不均一で分布があることを示唆している。CNF/MAPP/C/bPE では、TEM 観察において凝集体 (図 2 (a) の赤丸) の存在が確認されており、これが WAXD における層間距離の不均一性として反映された可能性がある。

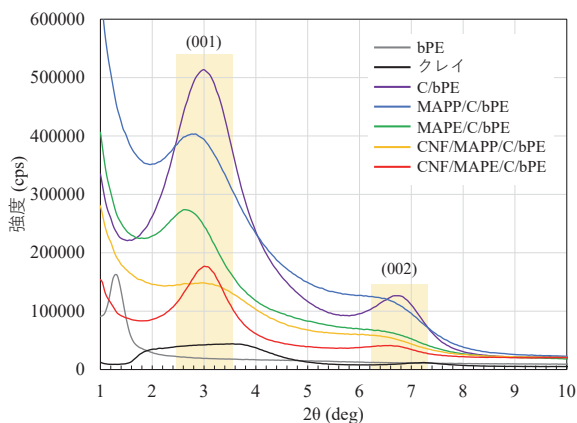


図 3 バイオ PE、クレイ及び複合材料の XRD 測定結果

3.4 CNF 複合材料の結晶化及び融解挙動の分析

図 4 には、バイオ PE (bPE)、CNF/MAPP/C/bPE、CNF/MAPE/C/bPE における 100°C から 140°C の降温時及び 2 回目の昇温時の DSC 曲線、ならびにそこから得られた結晶化温度 (T_c : 発熱ピークトップ温度) 及び融解エンタルピー (ΔH : 樹脂成分の融解に要するエネルギー) を示す。なお、測定は 0°C から 180°C の範囲で実施したが、当該範囲以外においてピークは観察されなかった。bPE 単体では、 T_c が 116.2°C であり、 ΔH は 210.2 J/g と最も高い値を示した (図 4 (a))。一方、MAPP を相容化剤として用いた CNF/MAPP/C/bPE の場合、 ΔH が 150.7 J/g まで低下した (図 4 (b))。一般に、 ΔH の低下は結晶化度の低下を示唆する。CNF/MAPP/C/bPE では、TEM 及び WAXD 解析から、クレイが不均一な凝集体として存在していることが確認されており、この凝集体が bPE の結晶成長を阻害したと考えられる。これに対し、クレイのナノ分散が確認されている MAPE を相容化剤として用いた CNF/MAPE/C/bPE の場合では、 T_c が bPE よりも高い 117.9°C に上昇し、 ΔH も MAPP 使用時より高い 184.0 J/g を示した (図 4 (c))。この T_c の上昇は、クレイが bPE の結晶核生成を促進した可能性を示唆している。さらに、クレイのナノ分散により、クレイが凝集していた CNF/MAPP/C/bPE よりも結晶成長が容易になったことで、CNF/MAPE/C/bPE における ΔH は CNF/MAPP/C/bPE よりも高く、bPE の ΔH と比較しても減少幅が小さくなったと考えられる。

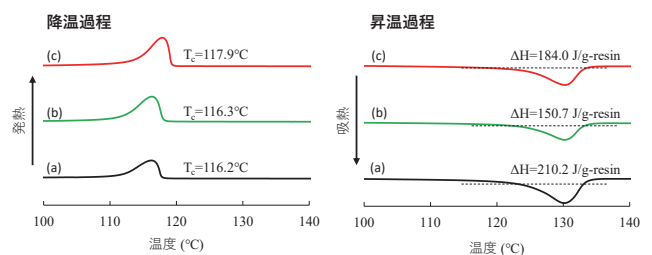


図 4 バイオ PE 及び複合材料の DSC 曲線

a) bPE、b) CNF/MAPP/C/bPE、c) CNF/MAPE/C/bPE

3.5 機械的特性

表 2 に複合材料の機械的特性を示す。クレイのみを添加した C/bPE では、bPE と比較して曲げ弾性率及び曲げ強度は向上したが、シャルピー衝撃強度には変化がなかった。これに対し、MAPP を添加した MAPP/C/bPE では曲げ弾性率及び曲げ強度がわずかに向上したが、

MAPE を添加した MAPE/C/bPE ではいずれも低下した。シャルピー衝撃強度は、いずれの系も C/bPE と同等であった。

次に、CNF を添加した系では、特に MAPP を併用した CNF/MAPP/C/bPE において曲げ弾性率及び曲げ強度の向上が顕著であり、最高の曲げ弾性率 (3060 MPa、bPE の 2.8 倍) 及び曲げ強度 (50.5 MPa、bPE の 2.2 倍) が得られた。一方で、シャルピー衝撃強度は最も低い 1.69 kJ/m² となり、曲げ特性と衝撃強度の間には明確なトレードオフの関係が認められた。MAPP は CNF 及びクレイ/PE 間の界面接着性を高めるものの、クレイの分散 (層間剥離) には十分に寄与せず、結果としてクレイが凝集体として残存するため、衝撃応力の拡散効果が発現しなかったものと考えられる。

一方、CNF、MAPE 及びクレイを併用した CNF/MAPE/C/bPE では、曲げ特性の向上 (曲げ弾性率 2500 MPa、バイオ PE の 2.3 倍、曲げ強度 46.5 MPa、bPE の 2.1 倍) に加え、シャルピー衝撃強度も bPE 単体より高い 4.39 kJ/m² を示した。本研究においてバイオ PE よりも衝撃強度が向上したのは CNF/MAPE/C/bPE のみであり、CNF、MAPE 及びクレイの三者併用による相乗効果が生じている。この効果は、TEM、WAXD 及び DSC の結果により明らかとなったクレイの PE 相へのナノ分散と CNF 界面での局在構造により、衝撃応力の拡散が促進されたためであると推察される。

4. 結論

バイオ PE の補強を目的として、CNF 及びクレイを併用した複合材料を作製した。CNF 及びクレイをバイオ PE 相に効率的に分散させるため、相容化剤として MAPP または MAPE を添加した複合材料の性能を評価した。その結果、特に MAPE を相容化剤として用いた CNF/MAPE/C/bPE 複合材料において、従来の課題であったニート樹脂よりも優れた曲げ特性とシャルピー衝撃強度の両立が達成された。その内部構造は、100 nm 以下の CNF が分散し、さらにナノクレイの扁平体が分散、または CNF を被覆する特徴的な構造であることを確認した。本研究の成果は、バイオ PE の用途範囲を拡大し、ひいてはカーボンニュートラル社会の実現に貢献し得るものである。今回の結果を基に、CNF 複合バイオ PE の更なる性能向上に向け研究を進める。

参考文献

- 1) Yano et al: Cellulose, 20 [1], 201 (2013).
- 2) 野口 広貴 他: 京都市産業技術研究所 研究報告, No.11, p14 (2021).
- 3) N. Wang et al: Composites Part B: Engineering, 42 [6], 1571 (2011).
- 4) T.T.T. Ho et al: Cellulose, 22 [1], 421 (2015).
- 5) A. Usuki et al: J. Appl. Polym. Sci. 55, 119 (1995).
- 6) M. Kato et al: Polym. Eng. Sci. 43 [6], 1312 (2003).

表 2 バイオ PE 及び複合材料の性能一覧

	曲げ弾性率 [MPa]	曲げ強度 [MPa]	シャルピー 衝撃強度 [kJ/m ²]
bPE	1110	22.6	3.34
C/bPE	1440	26.1	3.37
MAPP/C/bPE	1500	28.0	3.54
CNF/MAPP/bPE	2720	48.5	2.28
CNF/MAPP/C/bPE	3060	50.5	1.69
MAPE/C/bPE	1220	24.6	3.20
CNF/MAPE/bPE	2010	40.1	3.01
CNF/MAPE/C/bPE	2500	46.5	4.39

過熱蒸気を用いたアルミナセラミックス成形体の高速・高品質脱脂プロセスの検討

材料・素材技術グループ 高石 大吾、荒川 裕也
加工・製造技術グループ 丸岡 智樹
株式会社 島津製作所 高間 洋祐、森元 陽介、吉岡 尚規

要旨

大型・肉厚セラミックス製造プロセスにおける脱脂工程は、長い処理時間を要しエネルギー消費も大きいという課題があり、高品質と効率化・低環境負荷化を両立させる新たなプロセス技術が求められている。過熱蒸気は伝熱性が高く、脱脂の高速化等が期待できる。過熱蒸気の効果を検討するためアルミナセラミック成形体に対し、過熱蒸気、Air、N₂ 雰囲気による脱脂を行い外観や残留炭素量等を評価した。過熱蒸気脱脂は Air、N₂ と比べ脱脂速度が向上し、成形体内部のバインダーが均質に除去され、残留炭素量は減少した。過熱蒸気の高い伝熱性により内部まで昇温・加熱されたためと推測される。過熱蒸気脱脂は、大型・肉厚成形体の脱脂に有効であることが示唆された。

キーワード：過熱蒸気、脱脂、セラミックス、冷間等方圧加圧、CIP

1. 緒言

一般的なファインセラミックスは、セラミック粉末と種々の有機成形助剤等を出発原料として、「混合」「成形」「脱脂」「焼成」「後加工」の工程で製造されている。有機成形助剤は分散剤、バインダー、可塑剤、消泡剤等に分類され¹⁻³⁾、成形工程に必要不可欠ではあるが、最終製品中には不要であるため、脱脂工程において完全に除去されることが望ましい。中間工程である「脱脂」は加熱等によりバインダー等を除去するものであり、他工程より注目されにくい製造上不可欠なプロセスであり、最終製品の品質・コスト・納期に大きな影響を与える。特に、大型・肉厚セラミックスの脱脂工程は、長い処理時間を要しエネルギー消費も大きいという課題がある。研究室レベルでの結果ではあるが、各工程の消費エネルギーを見積もると、脱脂工程における消費エネルギーは全工程の70%という報告もあり⁴⁾、高品質と効率化・低環境負荷化を両立させる新たなプロセス技術の開発が求められている。近年、新たな脱脂技術として、飽和水蒸気を沸点以上の高温にした過熱水蒸気を伝熱・分解促進ガスとして用いる、「過熱蒸気脱脂」という手法の実用化が検討されている⁵⁻⁸⁾。過熱蒸気とは飽和蒸気(100℃)を常圧のまま、さらに高温にした無色透明のH₂Oからなる気体であり、伝熱性が高い、低酸素状態のため高温でも酸化しにくい、乾燥力が強い等の特性を有

する。従来の脱脂プロセスには大気(Air)や不活性ガス(N₂等)が一般的に用いられてきたが、過熱水蒸気はこれらのガス種と比較して熱容量が高く伝熱性に優れるという特徴があることから、同プロセスの普及により、製造工程の省エネルギー化やプロセス時間の大幅な短縮に繋がることが期待されている。本稿では、特に脱脂が困難とされる大型・高密度の冷間等方圧加圧(CIP)成形品を対象として、有機成形助剤を用いたアルミナセラミック成形体に対する過熱蒸気脱脂技術の効果について他のガス種と比較検証した結果を報告する。

2. 実験方法

セラミックス試験体作製の原料として、プレス成形用のアルミナ顆粒(LS711-C-P、丸美陶料(株)、Igloss:6.3 wt%)を使用した。大型・高密度の成形品の製造に用いられる冷間等方圧加圧法(CIP法)により、成形圧力200MPaの条件で、φ60 mm × h40 mm程度の大型成形体を作製した。作製されたセラミック成形体に対して、過熱蒸気脱脂炉(DSF-60C30、(株)島津製作所)にて、過熱水蒸気、Air、N₂の各種雰囲気により脱脂試験を行った。当該装置は、大流量過熱蒸気による高速脱脂を特徴とする。脱脂条件は、昇温速度60℃/h、600℃で0.5h保持とした。同脱脂炉には、FT-IRガスモニタが付属しており、加熱脱脂処理時の分解排出ガスの

モニタリングが可能である。今回は大型 CIP 成形体の脱脂時における CO_2 の挙動を観測した。また、脱脂時におけるバインダーの熱分解挙動について確認するため、TG-DTA 測定 (Thermo Plus EVO II TG8120、((株)リガク)) を行った。成形体を約 20mg 採取し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ として、Air 雰囲気と N_2 雰囲気での熱分解時の反応と重量減少について評価した。脱脂後の成形体 (脱脂体) に対して中央部の縦断面観察を行い、内部状態について評価した。また脱脂体の有機成形助剤由来の残留炭素について炭素・硫黄分析装置 (EMIA-320V-K、((株)堀場製作所)) 及び TG-DTA を用いて分析した。

3. 実験結果と考察

有機成形助剤を用いたアルミナセラミックス大型 CIP 成形体の TG-DTA 測定結果を図 1、2 に示す。Air 雰囲気での DTA 曲線には 185°C 付近と 377°C 付近に酸化による発熱ピークが観察される。バインダー等の有機成形助剤は、酸素を含む雰囲気中で酸化分解が促進されるものの、燃焼による急激なガスの発生や体積変化は、成形体

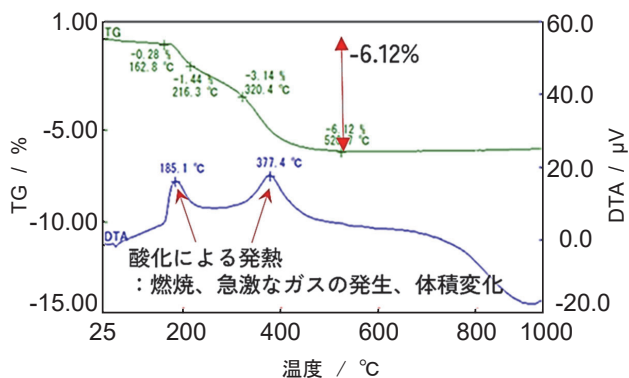


図 1 アルミナ大型 CIP 成形体の TG-DTA 測定結果 (Air 雰囲気)

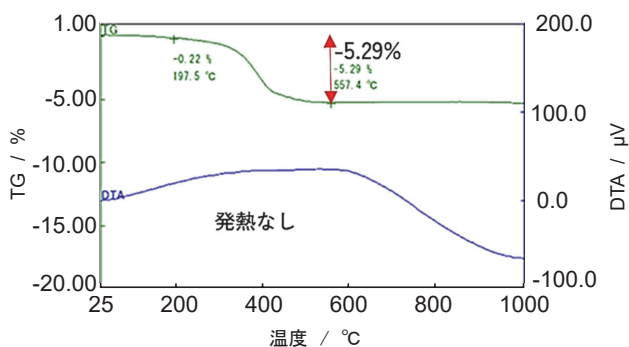


図 2 アルミナ大型 CIP 成形体の TG-DTA 測定結果 (N_2 雰囲気)

の変形や割れの発生が危惧され、脱脂条件の設定に注意が必要となる。一方、 N_2 雰囲気における DTA 曲線には酸化による発熱ピークは観測されなかった。TG 曲線から得られる重量減少を比較したところ、Air 雰囲気では -6.12% である一方、 N_2 雰囲気では -5.29% と重量減少が小さかった。今回の実験に用いた市販のアルミナ顆粒の特性表によれば、Igloss (強熱減量) は 6.3 wt% であり、Air 雰囲気での脱脂ではほぼ分解除去されたと考えられることから、アルミナ顆粒に添加されているバインダー (有機成形助剤) は加熱による酸化反応で分解除去されると示唆される。不活性雰囲気における脱脂は熱分解による反応のみであり、酸化反応による分解は行われないためバインダー除去は不十分であり、バインダー由来の炭素分が残留しているものと推察される。

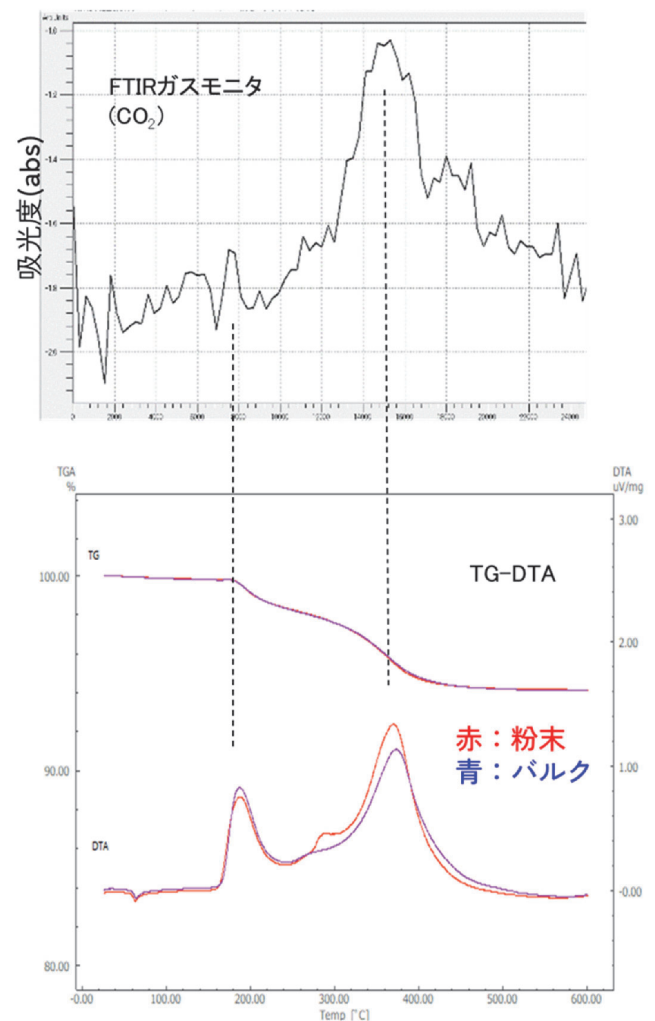


図 3 脱脂炉の FTIR ガスモニタと TG-DTA データの比較 (Air 雰囲気)

大気雰囲気での脱脂を実施した場合の脱脂炉の FT-IR ガスモニタと TG-DTA データの比較を図 3 に示す。脱脂工程における分解ガス (CO_2) の発生挙動が、TG-DTA の発熱挙動とよく一致しており、バインダーの燃焼による CO_2 ガスの発生を正しくモニタリングできていることが明らかとなった。本技術を活用することで脱脂工程の可視化と脱脂条件の最適化が可能となると考えられ、プロセスインフォマテックス (PI) によるセラミックス製造工程の高度化につながることを期待される。

脱脂後の大型 CIP 成形体の外観観察及び断面観察の結果を図 4 に示す。過熱蒸気脱脂では、残留炭素による若干の着色は見られるものの、成形体の外周部から中心部まで均一な色となっていることから、均質に脱脂が行われたことが明らかとなった。一方、Air 雰囲気脱脂では、脱脂体断面の中心から底面にかけて濃い灰色の脱脂未完了部が見られた。また脱脂体の底部中央にも脱脂未完了の濃い灰色部分が観察された。大気脱脂では成形体

表面から加熱されるため中心部及び底部にバインダー由来の炭素が多く残留したが、過熱蒸気ガスは成形体内の空隙に浸透し、その高い伝熱導性により成形体内部まで昇温・加熱されたため、均質な脱脂が行われたと考えられる。一方、 N_2 雰囲気脱脂による脱脂体は全面が濃い灰色となり、本研究で用いた原料顆粒に使用されているバインダーの除去には適していないと言える。過熱蒸気は酸素濃度が低いとされるが、同様に酸素濃度が低い N_2 雰囲気脱脂とは異なりバインダーを一定程度除去することができており、その理由は過熱蒸気の高い伝熱性によるものと推察される。

表 1 に Air 雰囲気脱脂体の炭素測定結果から得られた残留炭素濃度を示す。外周部 (白色): 0.04%、中心部 (灰色): 0.39%、となり、脱脂の不均質性が大きいことが定量的にも示された。図 5 に示した TG-DTA 測定の測定結果からも同様に、Air 雰囲気脱脂体の中心部と外周部の残留炭素濃度の不均質が示された。各脱脂雰囲気中で処理した脱脂体の中心部の残留炭素濃度について、

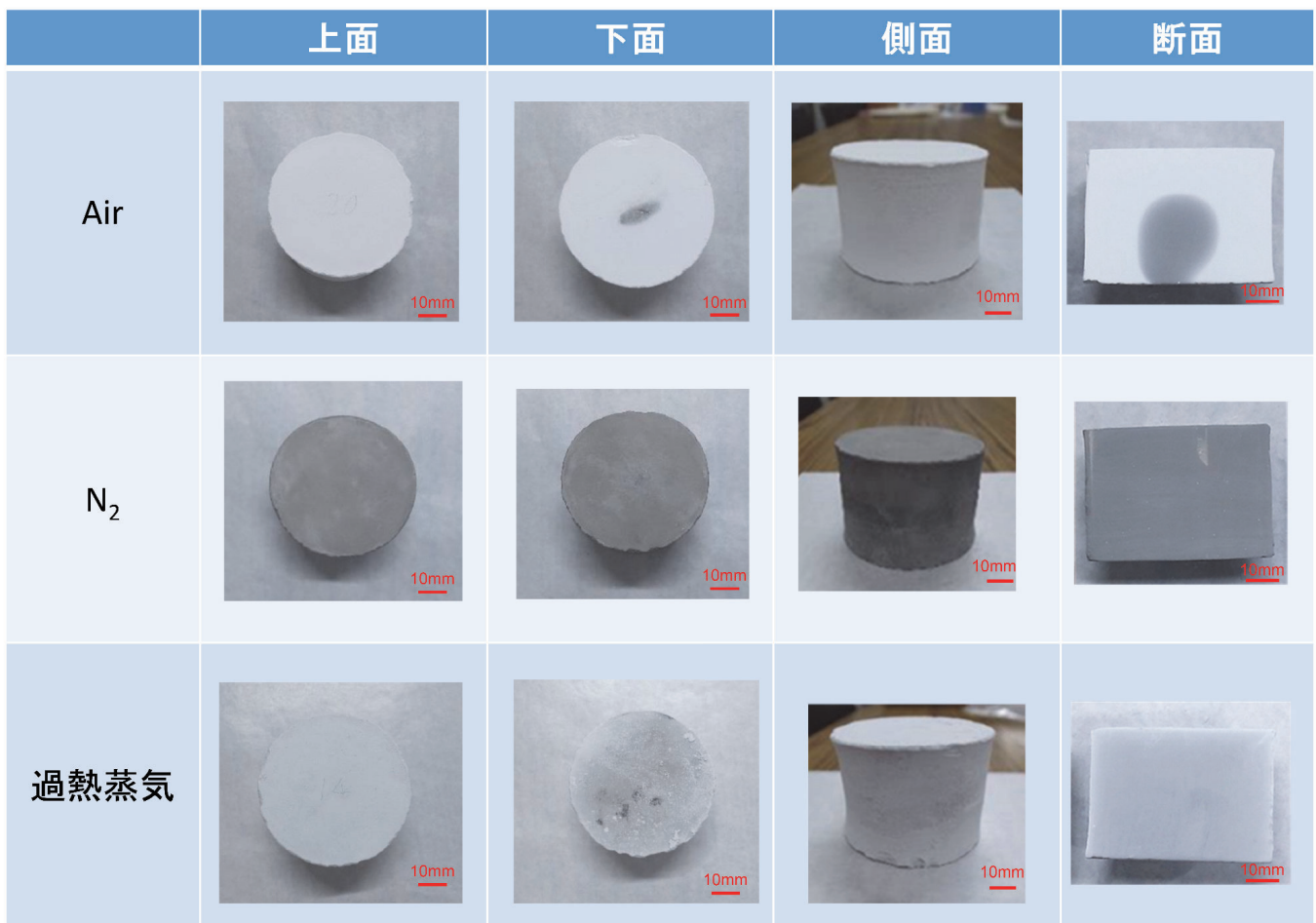


図 4 大型 CIP 脱脂体の外観観察及び断面観察結果

TG-DTA 測定を行い比較したところ、Air 雰囲気脱脂体の中心部（図 5-1）及び N₂ 雰囲気脱脂体の中心部（図 5-2）の残留量はそれぞれ 0.4 wt% 及び 0.6 wt% であったのに対し、過熱蒸気脱脂体の中心部（図 5-3）は 0.2wt% 程度であった。過熱蒸気による脱脂は、Air 及び N₂ 雰囲気と比較して、成形体中の残留炭素濃度が有意に小さく、バインダー分解速度に優れることが示唆された。

表 1 炭素・硫黄分析装置による大型 CIP 脱脂体 (Air 脱脂) の中心部及び外周部の残留炭素濃度測定結果

試料名	平均炭素量 (mass%)
アルミナ原料 (LS-711C)	0.06
灰色部 (Air脱脂後)	0.39
白色部 (Air脱脂後)	0.04

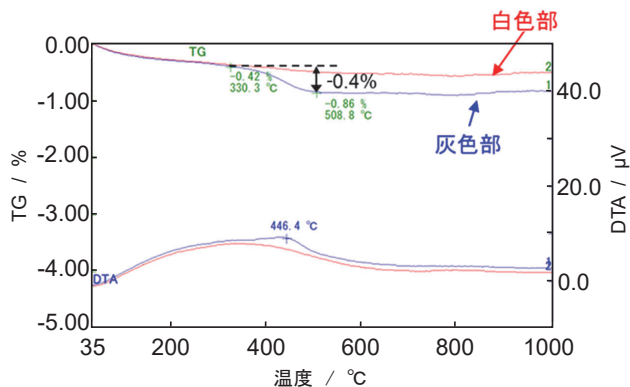


図 5-1 大型 CIP 脱脂体 (Air 雰囲気脱脂) の中心部 (灰色部) と外周部 (白色) の TG-DTA 測定結果

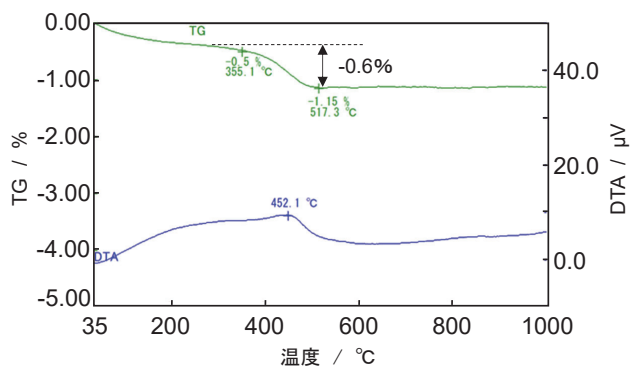


図 5-2 大型 CIP 脱脂体 (N₂ 雰囲気脱脂) の中心部の TG-DTA 測定結果

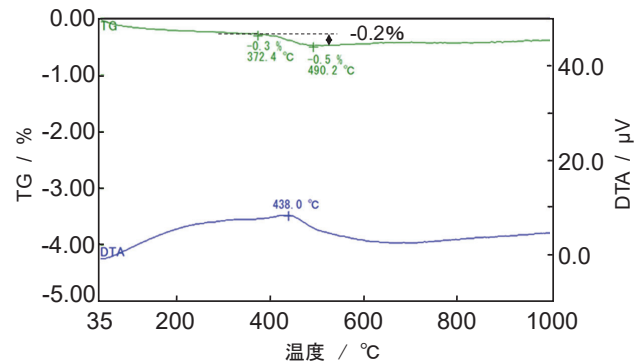


図 5-3 大型 CIP 脱脂体 (過熱蒸気脱脂) の中心部の TG-DTA 測定結果

成形体が肉厚・大型品である場合には、脱脂体組織の不均一性に起因する内部欠陥が不良品の発生に大きく影響する。今回の大型 CIP 成形体の脱脂実験の結果から、Air 雰囲気脱脂では内部と外周部の脱脂不均質が生じたため、脱脂体組織の不均一性に起因する内部欠陥発生リスクが高まることが懸念される。セラミックスの製造において製品歩留まりを上げるため確実にバインダーを除去するには、長時間の脱脂処理工程を設定しなければならない。一方、過熱蒸気脱脂では、均一な脱脂体組織が得られたことから、脱脂過程において内部欠陥の発生リスクを低減できると考えられる。また過熱蒸気の高い伝熱性によるバインダー分解速度の向上は、脱脂時間を短くすることができると考えられる。また本研究の結果からは、過熱蒸気脱脂において若干のバインダーが残留することも示唆されており、Air 雰囲気脱脂と組み合わせた脱脂プログラムの検討等により、より効率的な脱脂工程の提案が可能と考えられる。以上の結果から、過熱蒸気脱脂は Air 及び N₂ 雰囲気での脱脂と比べ、大型・肉厚セラミックス成形品の脱脂性に優れていることが示唆される。

4. 結論

脱脂が困難とされる大型・高密度の CIP 成形品を対象として、アルミナセラミックス成形体に対する過熱蒸気脱脂技術の効果について他のガス種と比較検証し、以下の知見を得た。

- ・過熱蒸気脱脂法は、Air、N₂ と比較し、成形体内部の脱脂速度と均質性が向上する効果があることが示された。
- ・大気脱脂では成形体表面から加熱されるが、過熱蒸気

ガスは成形体内の空隙に浸透し、その高い伝熱導性により成形体内部まで昇温・加熱されたため、均質な脱脂が行われたと考えられる。

・過熱蒸気脱脂は、特に大型成形体や複雑形状成形体の脱脂において、大きな効果を発揮するものと期待される。

参考文献

- 1) 斉藤勝義：“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”,アイピーシー (1988).
- 2) “助剤でこんなに変わるセラミックス”, (株) TICP (2003)
- 3) 斉藤勝義：セラミックス、32, 797-803 (1997).
- 4) 渡利広司 他：Synthesiology, 2, 137-146 (2009).
- 5) 和田 匡史 他：セラミックス、30-32、53、No. 1 (2018).
- 6) 北岡 諭、田中 誠：セラミックス、138-140、46 (2011).
- 7) 上野 真義 他：島津評論 81 [1・2] 35 ～ 42 (2024).
- 8) 森元 陽介：工業加熱、Vol.62、No.2 (2025).

レーザー加工機による頭ずり技法に適した新規型板の開発

製品化・人材育成支援グループ 沖田実嘉子、松原 剛、浅井 亮太

要旨

ろうけつ染の一技法である「頭ずり」は、技術者の高齢化と廃業により、技術保持者が僅かとなっている。頭ずり技法の中でも、木目のような凹凸のある板を用い、生地上に固形のろうを擦り付けることで防染する技法については、オリジナルデザインの型板を制作することにより、手描友禅における新たな商品展開につながる可能性が期待される。そこで、レーザー加工機を用いたオリジナルデザインの型板による頭ずり技法について検討した。また、得られた成果については、令和6年度に開催した京友禅（手描）専門コースにおいて普及を図った。

キーワード：手描友禅、ろうけつ染、頭ずり、レーザー加工、型板

1. はじめに

京都市産業技術研究所では、長引く和装業界の低迷と職人の高齢化により継承が困難になりつつある手描友禅染の様々な技術・技法の中から、ニーズの高いものを選定し、次代への技術移転を図ることを目的として、京友禅（手描）専門コースを隔年開催している。

令和6年度は、講師にろうけつ染の高度な技術を保持されている天野 朝春 氏をお迎えし、ろうけつ染の中でも特異な技法で、京都でも技術者が少なくなっている「ろう絞り^{*}」と「頭ずり」技法を習得する研修を実施した。

頭ずり技法は、そもそも鬼しぼりめんや地紋のある生地のように表面に大きな起伏のある生地に対して、筆の腹部を用いてろうをかすらせるように塗布し、生地の凸部のみを防染する技法である。また、木目の立った板の上に生地を置き、固形のろうを擦り付ける方法も含まれる¹⁾。

そこで、デジタルファブリケーションツール^{**}の一つであるレーザー加工機を用いて、頭ずり技法に適した「オリジナルデザインの凹凸を有した型板」を開発することによって、手描友禅における新たな商品展開につなげることを目指した。新たな型板を適用した頭ずり技法の確立に向けた実験結果と、その成果普及について報告する。

^{*}：下絵の線に沿って糸を縫い込み、ろうで筆描きし、つまみながら糸を引き絞ることで、意図した亀裂を入れる。その後生地を広げて染料を摺り込むように染色することで、絞染風に表現する技法。

^{**}： デジタルデータをもとに創造物を制作する技術。

3D スキャナーや3DCADなどの測定機械により、自分のアイデアや個人の身体データ等をデジタルデータ化した上で、そのようなデジタルデータを3Dプリンターやレーザーカッターなどのデジタル工作機械で読み込んで造形する。

2. 実験方法

2.1 実験概要

実験に使用するろうについては、講師へのヒアリング結果を踏まえて選定した。粘度が高く、生地に擦り付けると型板の模様の形状が崩れやすい柔らかいろう（木ろう・白ろう・蜜ろう）や、逆に硬度が高く、防染のために十分なろうを生地に擦り付けるのが困難なろう（マイクロワックス・カルナバワックス・イボタろう）は除外した。最終的に、適度な硬さで模様の形状に合わせて擦り付けやすく、防染のために十分な量のろうを生地に付着させることが可能なパラフィン・ワックス（130～145°F）を採用し、約 H60 × W50 × D35mm にカットして使用した。

頭ずりに使用する型板に求められる性能としては、「固形のろうを生地に擦り付ける際に、防染力を発揮できる十分な量のろうをズレることなく生地に付着させられる」ことが挙げられる。この性能を満たす型板を得るために、型板材の選定、防染力の評価、デザイン作成条件について検討した。

型板の作成方法については、手描友禅業界での使用を想定し、3Dモデリングのような複雑なデータ作成ではなく、手描きのデザインを基にデータ作成し、レーザー

加工機を用いて実験を行った。データ作成には Adobe Illustrator CC2024、レーザー加工機は Trotec 社製 CO₂ レーザー加工機 Speedy300 (60w) を使用した。なお、研修カリキュラムで実践するため、生地は浜ちりめん変り一越、型板サイズを 100mm 角に設定した。

2.2 型板材の選定

アクリル板 (厚さ 3mm)、シナ合板 (厚さ 3mm)、シリコンゴム板 (厚さ 3mm)、スタンプ用ゴム板 (厚さ 2.3mm)、ポリエチレンフォームラバー (厚さ 2.8mm) の各素材について、レーザー加工機の彫刻モードで加工し、型板材の検討を行った。

2.3 防染力の評価

防染力の評価にあたり、レーザー加工機の彫刻モードで加工した材料 (アクリル板・スタンプ用ゴム板・ポリエチレンフォームラバー) について、ろうのすり付けやすさを評価するための染色試験を行った。なお、型板の最適な彫刻の深さを評価するため、彫刻の深さが約 0.8mm と約 1.6mm の型板を作成して染色実験を行った。

染色実験は、頭ずり技法の制作手順に従い、型板の上に絹布帛 (浜ちりめん変り一越) を置き、ろうをすり付けて行った (図 1)。その際、生地目 (よこ糸) 方向に

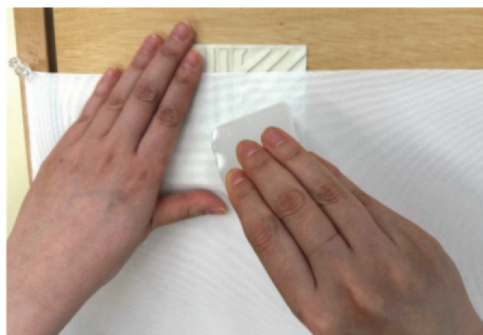


図 1 固形のろう (パラフィン) をすり付ける様子

ろうをすり付けると生地との摩擦抵抗が低くなるため、ろうが付着しづらく注意が必要であった。型板の模様に合わせて生地にもろうを付着させた後、ドライヤーでろうを溶解させることで生地裏側まで防染効果を高めたうえで、最後に刷毛で染料を塗布することで、ろうをすり付けた箇所の防染具合を目視にて評価した。

2.4 頭ずりに適したデザイン作成条件の検討

100mm の型板において、頭ずりに適した模様のサイズや間隔など、デザイン作成時の要件を確認するため、円形や方形など、デザインする模様のサイズや間隔を変化させた幾何学模様の型板を作成し、2.3 と同様の手順で染色実験を行い、目視にて評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 型板材の選定

レーザー加工の結果を図 2 に示す。アクリル板においては、彫刻の深さを確保するために加工スピードを抑える必要があり、結果として、長時間にわたり熱の影響を受けたことで、型が変形し反りが生じた。シナ合板では、彫刻箇所にコゲやヤニが発生し、そのまま頭ずりを行うと生地を汚す恐れがあり、不適であると判断した。シリコンゴム板では、加工時に多量の加工カス (粉塵) が発生し、その粉塵にレーザー光が照射されることで発火し、加工できなかった。スタンプ用ゴム板では、手描きのデザインを忠実に再現できるとともに彫刻深さ (加工深さ) も十分に得られた。ただし、加工時に加工カス (粉塵) が発生するため、10cm 角を 1 枚加工するごとに集塵機のフィルター交換の必要があった。ポリエチレンフォームラバーでは、スタンプ用ゴム板と同様に、手描きのデザインを忠実に再現できるとともに彫刻深さ (加工深さ) も十分に得られた。さらに、スタンプ用ゴム板に比べて加工カス (粉塵) の発生も軽減され、集塵機の

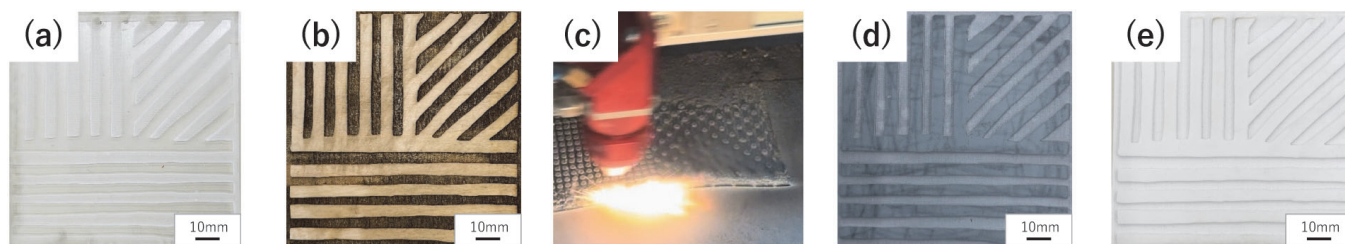


図 2 型板材の検討結果

(a) アクリル板 (3mm)、(b) シナ合板 (3mm)、(c) シリコンゴム (3mm)、
(d) スタンプ用ゴム板 (2.3mm)、(e) ポリエチレンフォームラバー (2.8mm)

フィルター交換頻度は約 1/4 に、加工時間は約 20 分と 1/2 に短縮された。

以上の結果から、手描きのデザインを忠実に再現できるとともに彫刻深さ（加工深さ）も十分に得られ、より短時間で最も良好な加工結果が得られたのはポリエチレンフォームラバーであり、次いでスタンプ用ゴム板であった。アクリル板の加工自体は可能であったが、加工中に熱の影響を受けて型が変形し、反りが生じた。また、シナ合板は焦げやヤニの発生、シリコンゴムは、多量の粉塵に発火したことから安全性の観点からも、頭ずり用の型板材として不適であると判断した。

3.2 染色実験による防染力の評価

レーザー加工が良好であったポリエチレンフォームラバー、スタンプ用ゴム板、及び加工自体が可能であったアクリル板の 3 種について、ろうの擦り付けやすさを評価するための染色実験を行った。その結果を図 3 に示す。アクリル板では、材料が硬く適度なしなり・たわみが乏しいことから、凸部の角（模様の輪郭）にしかりろうが付着せず、型面（線幅）全体に行き渡らなかった。その結果、デザインの再現が乏しく、防染力も十分でなかった。他方、スタンプ用ゴム板及びポリエチレンフォームラバーでは、材料に柔軟性があるため、凸部の型面全体にろうを十分に付着させることができ、デザインの再現も

良好な防染効果が得られた。

このように、材料に柔軟性があり、ろうを絹布帛に十分に付着させることができたスタンプ用ゴム板及びポリエチレンフォームラバーが、頭ずり用の型板材として適していた。

さらに、型板の最適な彫刻の深さを評価するための染色実験を実施した。ポリエチレンフォームラバーを用いて彫刻深さ約 0.8mm と約 1.6mm で比較した染色実験結果を図 4 に示す。ポリエチレンフォームラバーの型板において、防染効果を得るには、彫刻深さは約 1.6mm 以上確保する必要があることがわかった。

3.3 頭ずりに適したデザイン作成条件の検討

頭ずりに適した模様のサイズや間隔など、デザイン作成条件を確認するため、円形や方形など、サイズや間隔を変化させた幾何学模様の型板（ポリエチレンフォームラバー製）を作成し、染色実験を行った。その結果を図 5～7 に示す。

模様の線幅が 1.5mm、間隔が 3mm、また線幅が 5mm、間隔が 4.5mm のどちらにおいても、安定してろうが生地に付着し、鮮明に表現可能であった（図 5）。一方、模様の線幅が 1mm、間隔が 1mm の場合には、不鮮明となった（図 6）。また、模様の密度が低く、間隔が 15mm 以上の場合では、型の凸部だけでなく、凹

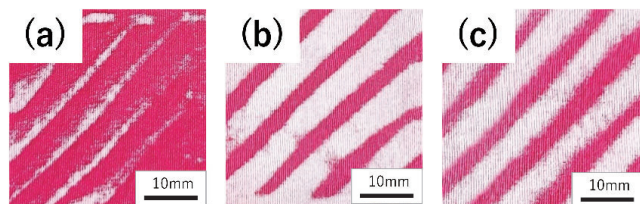


図 3 ろうの擦り付けやすさを評価するための染色実験結果
(a) アクリル板、(b) スタンプ用ゴム板、
(c) ポリエチレンフォームラバー
全て彫刻深さ約 1.6mm

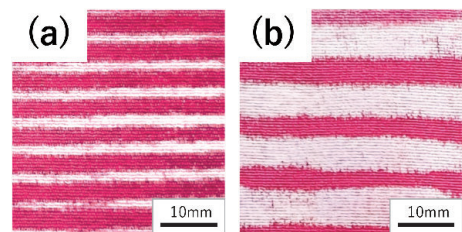


図 5 鮮明に表現できるデザイン
(a) 模様の線幅 1.5mm、間隔 3mm
(b) 模様の線幅 5mm、間隔 4.5mm

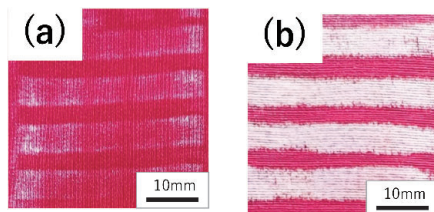


図 4 彫刻の深さの違いによる染色実験結果ポリエチレンフォームラバー
(a) 約 0.8mm、(b) 約 1.6mm

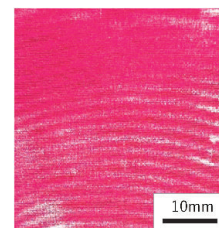


図 6 不鮮明になったデザイン 1
(線幅 1mm、間隔 1mm)

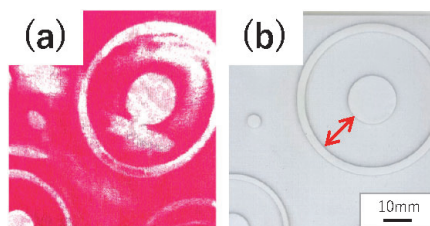


図7 不鮮明になったデザイン2

- (a) 染色した結果、
(b) 染色に用いた型板（矢印部は間隔約 15mm）

んだ部分（図7矢印部）にもろうが付着してしまい、模様の形状が崩れることがわかった。

このように、模様の線幅が1mmで間隔が1mmの場合では、ろうの付着が不十分となるほか、ドライヤーで加熱した際にろうが溶融して模様同士が繋がってしまうことにより、不鮮明な仕上がりとなったこと、模様の密度が低く、間隔が15mmの場合では模様の形状が崩れることがわかったことから、頭ずりに適したデザイン作成条件については、模様の幅が1.5mm以上、間隔が3mm以上15mm未満で模様を構成すれば、生地目の方向の影響を受けることなく安定して頭ずりできると考えられる。

3.4 実験結果のまとめ

以上の結果から、頭ずり用型板材については、防染力を発揮できる十分な量のろうを生地に付着させるという条件を満たし、加工性および作業性の観点からも優れた結果が得られたことから、ポリエチレンフォームラバーが適していると考えられる。

また、頭ずりに適したデザイン作成条件については、模様の幅が1.5mm以上、間隔が3mm以上15mm未満で模様を構成すれば、生地目の方向の影響を受けることなく安定して頭ずりできると考えられる。

なお、今回確立した頭ずり工程は、実際に染色作品として制作する際は、図8に示す工程で行う。まず、手描きのデザインを基にデータ作成し、レーザー加工機を用いて型板を作成。固形ろう（パラフィン・ワックス）を型板の上に置いた生地に擦り付けることで、型板の模様に沿ってろうを生地上に付着させる。ドライヤーにより付着させたろうを溶解させて防染効果を高めた後、ふのり地入れを行い、刷毛にて染色。揮発精洗でろうを落とし、蒸し・水元で染着と洗浄を行い、乾燥後ゆのしして完成させる工程となる。

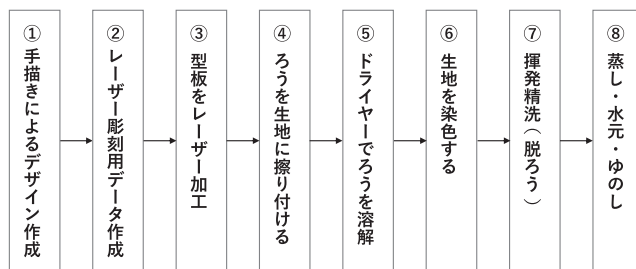


図8 レーザー加工機用いた頭ずり技法の工程概略

4. 成果普及

得られた成果をもとに、令和6年11月7日～12月20日に京友禅（手描）専門コース「ろう絞り&レーザー加工機を用いた頭ずり技法」を開催し、手描友禅関連業従事者を中心とした計27名の研修生へ開発した技術の成果普及を図った（図9）。



図9 実習及び合評会の様子

4.1 作品制作概要

今回、1コースあたり5回（計15.5時間）の実習で「頭ずり」と「ろう絞り」技法を研修生に同時に学んでいたため、以下の制作条件で研修生がデザインした草稿を作成し、実際と同様の手順で染色を行った。

作品サイズ720×380mmの絹布帛（浜ちりめん変り一越）を用い、地色2色、「頭ずり」と「ろう絞り」技法で構成された作品を制作した。頭ずりに用いた模様のデザインは100mm角とし、3.4で示したデザイン作成条件に基づき、研修生が紙に手描きで作成した。これをスキャナーで取り込み、Adobe Illustratorのトレース機能を用いてレーザー彫刻用データに変換し、型板を作成した（図10）。



図10 研修生がデザインした型板



図13 頭ずりが成功したデザイン事例

4.2 作品制作の結果

研修の中で「レーザー加工機を用いてオリジナルデザインの型板を作成した頭ずり技法」により制作した作品の一部分を拡大したものを図11～13に示す。

図11のように、頭ずりした際、付着させたいろうの厚みが薄かったり、ドライヤーでろうを溶解させる工程で、長く熱をかけすぎてろうが生地裏側に移行してしまったケースでは、十分な防染力が得られない結果となった。一方で、図12のように十分な量のろうを生地に付着させ、生地を表側にろうを残せたケースでは、細かなデザ

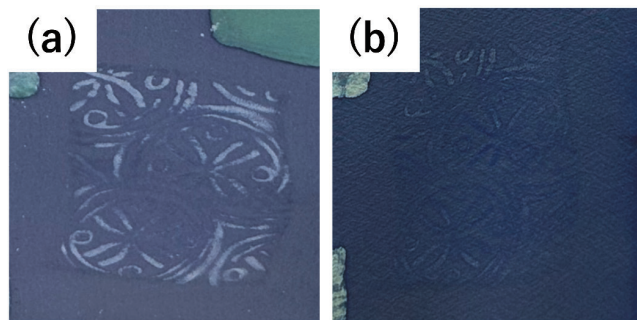


図11 防染が失敗したケース
(a) 脱ろう前、(b) 脱ろう後

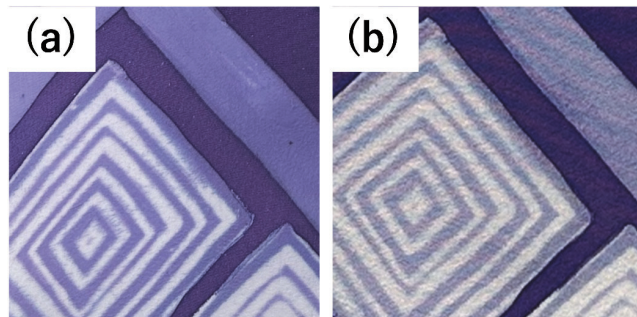


図12 防染が成功したケース
(a) 脱ろう前、(b) 脱ろう後

インが良好に再現され、頭ずりが成功した。また図13に示すとおり、3.4で検討した条件を基に制作した頭ずりのデザインについて、問題なく染色できることがわかった。

5. まとめ

本稿では、デジタルファブリケーションツールの一つであるレーザー加工機を用いて、頭ずり技法に適したオリジナルデザインの型板開発を行い、京友禅（手描）専門コースにおいて「レーザー加工機を用いた頭ずり技法」の成果普及を図った。

その結果、頭ずりに使用する型板には、ポリエチレンフォームラバーを用い、模様の幅を1.5mm以上、間隔を3mm以上15mm未満に設定することで、本技法に適した新規オリジナルデザイン型板は十二分に実用可能であることが判明した。ただし、頭ずりの工程において、ろうの付着量が不十分であった場合や、ドライヤーによる加熱時間が長くなりすぎて溶解したろうが生地裏側に移行した場合、防染力が損なわれるため、実際に商品制作する際には、十分注意することが求められる。

今後は、手描友禅における新たな商品展開への活用を見据え、本技術の普及および技術支援に取り組んでいく。

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、天野朝春様に多大なるご協力をいただきましたことを、この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) “手描友禅染の技術と技法”, p.256, 京都市染色試験場 (1996)

大豆加工食品への利用を目的とした乳酸菌に関する検討

製品化・人材育成支援グループ 和田 潤、田中 秀典、清野 珠美

要旨

大豆加工食品製造において、日々大量の副産物が発生している。これらの副産物は栄養価も十分にありながら、日持ちがしないことから活用が難しい状態にある。そこで、現在は廃棄されている未利用資源を京都市産業技術研究所が保有する乳酸菌ライブラリーを用いて有用食品へ昇華させることを目指して、本ライブラリーの中から大豆加工食品製造の副産物に利用可能な乳酸菌を探索することとした。大豆加工食品中やその副産物に含まれる糖質の分解に関わる α -ガラクトシダーゼ活性や、豆乳や大豆ホエーに乳酸菌を添加して乳酸菌の増殖を調べたところ、全ての試験において良好な活性を示す乳酸菌を見出すことができた。本乳酸菌により、大豆加工食品由来の副産物の保存性向上が期待できるとともに、有用食品原料として展開できる可能性が示唆された。

キーワード：乳酸菌、乳酸発酵、乳酸菌ライブラリー、発酵微生物、大豆加工食品

1. はじめに

現代の日本では高齢化率は上昇しながら総人口は減少の一途をたどっている。一方、世界の人口は、爆発的な増加を続け、地球温暖化など世界規模での環境悪化とともにエネルギーや食料資源の需給がひっ迫することが懸念されている。世界では今も8億人以上が十分な食べ物を得られず飢餓に苦しんでいるが、日本は食品ロス大国で食品ロスは年間約500万トン以上である¹⁾。食品ロスの放置により大量の食べ物が無駄になるだけでなく、環境悪化や将来的な世界的人口増加に伴い、海外からの食糧輸入に依存している日本においては、食料危機が危惧されている。2030年に向けて、すべての人々が豊かで平和に暮らし続けられる社会を目指し「持続可能な開発目標（SDGs）」を掲げる今日において、食品ロスの削減は、先進国にとっても途上国にとっても、大きな課題となっている。個人個人が使用量や食べ残しなどを減らす努力をするとともに、食品製造者にはつくる責任のもとに食料廃棄量の削減努力が求められており、そのための技術や方法の開発が必要とされている。

京都で食品の製造業を営む企業においても、昨今のSDGsの意識の高まりとともに自社の製造の過程で生産され廃棄される副産物を見直し、利用の検討を行っている企業が増えてきた。対象となる食品は少ないが、なかでも大豆加工食品は、製造過程において日々大量の副産物が発生している。京都において、豆腐、湯葉、お揚げなど大豆加工食品は多様な形態で京都名産として製

造や販売が行われている。しかし、これらの製造により副産物として生産されるオカラや大豆ホエーは、大量に生産される一方で日持ちがせず、栄養価も十分にありながら活用が難しい状態にある。

一方で、これまでに、京都市産業技術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乳酸菌ライブラリーを構築してきた^{2、3)}。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、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てきた乳酸菌は⁴⁾、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。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も注目を集めており⁵⁾、その効能も多岐にわたる⁶⁻⁹⁾。優れた機能を有する乳酸菌の活用は、高付加価値食品製造への可能性を有している。

そこで、本研究では大豆加工食品製造が抱える課題に対して、京都市産業技術研究所の微生物資源である乳酸菌ライブラリーを活用した発酵による解決方法の可能性を探るべく、大豆加工食品の副産物の活用を妨げる保存性の悪さを乳酸発酵により改善し、さらには有用食品へと展開できる礎となることを目指して、大豆加工食品の発酵に適した乳酸菌を探索することとした。

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先行研究による機能解析を基に、代表的な80株を選んで用いた(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)もしくはロゴサ寒天培地(関東化学)を用いて30℃、2から3日、静置で行った。MRS培地は液体培地もしくは固体培地として用い、固体培地として用いる時には液体培地の組成に1.5%となるように寒天を添加した。また、ロゴサ寒天培地は必要に応じて10 ppmとなるようにシクロヘキシミドを添加した。

2.3 α -ガラクトシダーゼ活性測定

試験する乳酸菌をMRS培地で30℃、2日、静置で培養した培養液1 mLを集菌し、PBS(0.1 M リン酸ナトリウム、0.15 M 塩化ナトリウム、pH 7.2) 45 μ Lで懸濁した。10 mM *p*-ニトロフェニル- α -D-ガラクトピラノシド 5 μ Lを添加した後、30℃、1時間、静置した。1 M 炭酸ナトリウム 20 μ Lを添加し、12000 rpmで5分間遠心して得られた上清 50 μ Lを96穴マイクロプレートに移した後、マイクロプレートリーダーを用いて400 nmで吸光度を測定し、 α -ガラクトシダーゼ活性を評価した。

濁した。10 mM *p*-ニトロフェニル- α -D-ガラクトピラノシド 5 μ Lを添加した後、30℃、1時間、静置した。1 M 炭酸ナトリウム 20 μ Lを添加し、12000 rpmで5分間遠心して得られた上清 50 μ Lを96穴マイクロプレートに移した後、マイクロプレートリーダーを用いて400 nmで吸光度を測定し、 α -ガラクトシダーゼ活性を評価した。

2.4 豆乳凝固試験

試験する乳酸菌をMRS培地で30℃、3日、静置で前培養した培養液を市販の成分無調整豆乳に1%植菌後、30℃で一晩静置後に状態を観察した。

2.5 大豆ホエーを用いた培養試験

市内の大豆加工食品製造企業より提供を受けた大豆ホエーを60℃で1時間保温後、8000 rpmで10分間遠心して得られた上清を培養試験用の大豆ホエーとした。試験する乳酸菌をMRS培地で30℃、3日、静置で前培養した培養液を1%の割合で培養試験用の大豆ホエーに植

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
F106	すぐき(塩漬け)	F908	きゅうり(ぬか漬け)	F1610	ダイコン(ぬか漬け)
F107	すぐき(塩漬け)	F909	きゅうり(ぬか漬け)	F1711	ダイコン(キムチ)
F108	すぐき(塩漬け)	F910	きゅうり(ぬか漬け)	F1712	ダイコン(キムチ)
F109	すぐき(塩漬け)	F1206	すぐき(塩漬け)	F1713	ダイコン(キムチ)
F110	すぐき(塩漬け)	F1207	すぐき(塩漬け)	F1714	ダイコン(キムチ)
F201	ケフィア	F1208	すぐき(塩漬け)	F1715	ダイコン(キムチ)
F202	ケフィア	F1209	すぐき(塩漬け)	F1801	きゅうり(ぬか漬け)
F203	ケフィア	F1210	すぐき(塩漬け)	F1802	きゅうり(ぬか漬け)
F204	ケフィア	F1311	きゅうり(キムチ)	F1803	きゅうり(ぬか漬け)
F205	ケフィア	F1312	きゅうり(キムチ)	F1804	きゅうり(ぬか漬け)
F301	キャベツ(塩漬け)	F1313	きゅうり(キムチ)	F1805	きゅうり(ぬか漬け)
F302	キャベツ(塩漬け)	F1314	きゅうり(キムチ)	F2101	すぐき(塩漬け)
F303	キャベツ(塩漬け)	F1315	きゅうり(キムチ)	F2102	すぐき(塩漬け)
F304	キャベツ(塩漬け)	F1413	清酒酒母	F2103	すぐき(塩漬け)
F305	キャベツ(塩漬け)	F1414	清酒酒母	F2104	すぐき(塩漬け)
F401	白菜(キムチ)	F1415	清酒酒母	F2105	すぐき(塩漬け)
F402	白菜(キムチ)	F1416	清酒酒母	F2801	なす(しば漬け)
F403	白菜(キムチ)	F1417	清酒酒母	F2802	なす(しば漬け)
F404	白菜(キムチ)	F1418	清酒酒母	F2803	なす(しば漬け)
F405	白菜(キムチ)	F1419	清酒酒母	F2804	なす(しば漬け)
F511	水ナス(ぬか漬け)	F1420	清酒酒母	F2805	なす(しば漬け)
F512	水ナス(ぬか漬け)	F1421	清酒酒母	F3001	すぐき(塩漬け)
F513	水ナス(ぬか漬け)	F1422	清酒酒母	F3002	すぐき(塩漬け)
F514	水ナス(ぬか漬け)	F1606	ダイコン(ぬか漬け)	F3003	すぐき(塩漬け)
F515	水ナス(ぬか漬け)	F1607	ダイコン(ぬか漬け)	F3004	すぐき(塩漬け)
F906	きゅうり(ぬか漬け)	F1608	ダイコン(ぬか漬け)	F3005	すぐき(塩漬け)
F907	きゅうり(ぬか漬け)	F1609	ダイコン(ぬか漬け)		

菌し、30℃、3日、静置で本培養を行った。培養液を100 μ Lずつ96穴マイクロプレートに移した後、マイクロプレートリーダーを用いて濁度（600 nmの吸光度）を測定し、生育を評価した。

2.6 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（ビオメリュー）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-、緑色の場合には±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。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) 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'-gtttgacactggctca-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）を用いて照合し、相同性の高い菌株を調べた。

2.7 オカラを用いた培養試験

市内の大豆加工食品製造企業より提供を受けたオカラを65℃で30分保温後、室温まで冷却した。MRS培地で30℃、2日、静置で前培養した乳酸菌を生理食塩水で調製して、オカラ1 gあたり 1×10^4 cell以下になるように植菌後、30℃、3日、静置で培養した。乳酸菌を植菌した培養後のオカラを生理食塩水で懸濁、 1×10^5 倍希釈してシクロヘキシミド含有のロゴサ寒天培地2枚にそれぞれ100 μ Lずつ塗布して30℃、3日、静置で培養し、現れたコロニーを観察した。なお、比較対象のオカラのみは、オカラに生理食塩水を添加し、30℃、3日、静置で培養後、生理食塩水で10倍希釈し、同培地、同量、

同条件とした。

3. 結果と考察

3.1 α -ガラクトシダーゼ活性を有した乳酸菌の探索

大豆加工食品中にはスタキオースやラフィノースといった非還元末端にガラクトースが α 結合した構造を有するオリゴ糖が多く含まれる¹⁰⁾。これら大豆オリゴ糖を資化できる乳酸菌は効率良く大豆由来成分を利用できるのでと考え、研究所保有乳酸菌ライブラリーの中から代表的な80株に対して、2.3の手法により α -ガラクトシダーゼ活性を有した乳酸菌を探索した。活性が検出されたものを+と評価し、より活性の高かったものを++と評価し、ほとんど活性の検出されなかったものを-と評価した（表2）。本研究で用いた乳酸菌の中で多数の菌株が α -ガラクトシダーゼ活性を有していることが示唆された。

3.2 豆乳凝固能を有する乳酸菌の探索

豆乳に乳酸菌を接種して、豆乳中の成分が乳酸菌によって代謝されて十分な乳酸が生産されると豆乳が凝固した。研究所保有乳酸菌ライブラリーの中から代表的な80株を用いて、豆乳中の成分を代謝できる乳酸菌を見出すために、乳酸菌を接種して一晚静置後に豆乳が凝固するかどうか調べた。1.5 mLのチューブを試験に使い、凝固したものはチューブを逆さにしても液が滴下しなかった（図1）。一晚静置後に豆乳が凝固したものを+と評価し、凝固しなかったものを-と評価した（表2）。本研究で用いた乳酸菌の中で多数の菌株が乳酸を生成して豆乳を凝固できることが分かった。

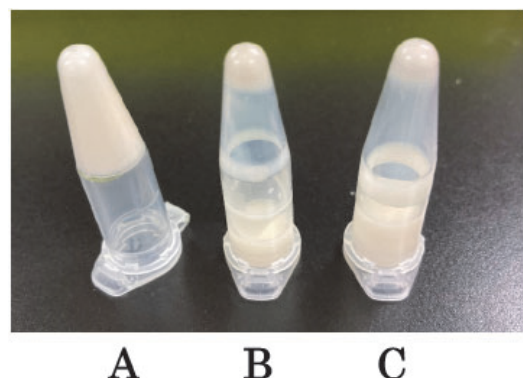


図1. 豆乳凝固試験

A：豆乳に乳酸菌を添加して凝固したもの、
B：豆乳に乳酸菌を添加して凝固しなかったもの、
C：豆乳に乳酸菌を添加していないもの。

表 2. 活性評価

菌株番号	ガラクトシ ダーゼ	豆乳 凝固	ホエー 生育	菌株番号	ガラクトシ ダーゼ	豆乳 凝固	ホエー 生育	菌株番号	ガラクトシ ダーゼ	豆乳 凝固	ホエー 生育
F106	—	+	++	F908	+	—	++	F1610	—	+	—
F107	—	+	++	F909	++	—	++	F1711	+	—	+
F108	—	+	++	F910	—	—	++	F1712	—	—	+
F109	—	+	++	F1206	++	+	++	F1713	—	—	+
F110	—	+	++	F1207	++	+	++	F1714	—	+	++
F201	+	+	++	F1208	—	+	++	F1715	—	+	++
F202	+	+	++	F1209	+	+	++	F1801	—	+	++
F203	+	+	++	F1210	++	+	++	F1802	—	+	++
F204	+	+	++	F1311	+	+	++	F1803	—	+	++
F205	+	—	++	F1312	+	+	++	F1804	—	+	++
F301	++	+	++	F1313	—	—	—	F1805	—	+	++
F302	—	—	—	F1314	—	—	—	F2101	++	+	++
F303	—	—	—	F1315	—	—	++	F2102	+	—	+
F304	—	—	++	F1413	—	—	—	F2103	++	—	—
F305	—	—	++	F1414	—	+	+	F2104	+	—	+
F401	—	—	++	F1415	—	—	—	F2105	+	—	+
F402	—	—	—	F1416	—	+	++	F2801	—	—	+
F403	—	—	—	F1417	—	—	—	F2802	++	—	—
F404	—	—	++	F1418	—	+	+	F2803	—	+	++
F405	—	—	++	F1419	—	—	—	F2804	—	+	++
F511	+	+	++	F1420	—	—	—	F2805	—	+	++
F512	+	+	++	F1421	—	+	++	F3001	++	+	++
F513	—	+	++	F1422	—	—	—	F3002	++	+	++
F514	+	+	++	F1606	—	+	—	F3003	++	+	++
F515	—	—	—	F1607	—	+	++	F3004	++	+	++
F906	—	+	++	F1608	—	+	—	F3005	—	—	—
F907	—	+	++	F1609	—	+	—				

α -ガラクトシダーゼ活性は吸光度 400 nm の値が0.2未満を—、0.2以上を+、0.5以上を++とした。
大豆ホエーに対する生育能は吸光度 600 nm の値が0.3未満を—、0.3以上を+、1.5以上を++とした。

3.3 大豆ホエーに生育できる乳酸菌の探索

調製した大豆ホエーに含まれる成分によって生育することができる乳酸菌を見出すために研究所保有乳酸菌ライブラリーの中から代表的な 80 株を用いて、乳酸菌を接種して一定時間後に乳酸菌の生育による濁度 (600 nm の吸光度) をマイクロプレートリーダーで測定した。濁度の増加が検出されたものを+と評価し、より濁度の増加の高かったものを++と評価し、ほとんど濁度が増加しなかったものを—と評価した (表 2)。本研究で用いた乳酸菌の中で多数の菌株が大豆ホエーに対して生育できることが示された。また、 α -ガラクトシダーゼ活性、豆乳凝固能、大豆ホエーに対する生育能の全てについて、F301 株、F1206 株、F1207 株、F1210 株、F2101 株、F3001 株、F3002 株、F3003 株、F3004 株など高い活性を示した菌株も複数見出すことができた。

3.4 乳酸菌の糖質資化試験及び簡易同定

種々の活性試験において高い活性を有し、特に大豆ホ

エーに対して良好に生育して濁度の高かった F3002 株について API50CHL を用いて資化試験を行った (表 3)。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、*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、F3002 株は既に登録されている *Lactiplantibacillus pentosus* や *Lactiplantibacillus plantarum* 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た。両試験の結果から *Lactiplantibacillus pentosus* に属することが示唆された。

また、糖質資化試験で、F3002 株がスクロースにガラクトースが α 結合したラフィノースを資化できることが明らかになったが、 α -ガラクトシダーゼ活性の有無を調べる試験において F3002 株が α -ガラクトシダーゼ活性を有したものと整合する結果となった。

表 3. 糖質資化試験 (F3002 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-メレジトース	—
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	+		

3.5 オカラを用いた乳酸菌の培養

種々の活性試験において高い活性を示した F3002 株を生理食塩水に懸濁して濃度を調製後、オカラに添加し生育できるかを乳酸菌の選択培地であるロゴサ寒天培地を用いて調べたところ、生理食塩水のみを添加した対照サンプルには乳酸菌のコロニーは検出されなかったが、F3002 株を添加したサンプルには 1 g あたり 1×10^8 cell 以上の乳酸菌が検出された (図 2)。F3002 株がオカラにも生育できたことから、種々の活性試験において高い活性を示した菌株はオカラをはじめとした大豆加工食品や副産物に対する発酵適性が高いことが示唆された。

4. まとめ

大豆加工食品業界が抱える課題解決のために、京都市産業技術研究所の乳酸菌ライブラリーの中から大豆加工食品の発酵に適した乳酸菌を探索したところ、大豆加工食品中に多く含まれる糖質の分解に関わる α-ガラクトシダーゼ活性を有し、豆乳や大豆ホエーに対して十分に生育する乳酸菌を見出すことができた。また、選抜した乳酸菌はオカラに対しても増殖できることが示唆され

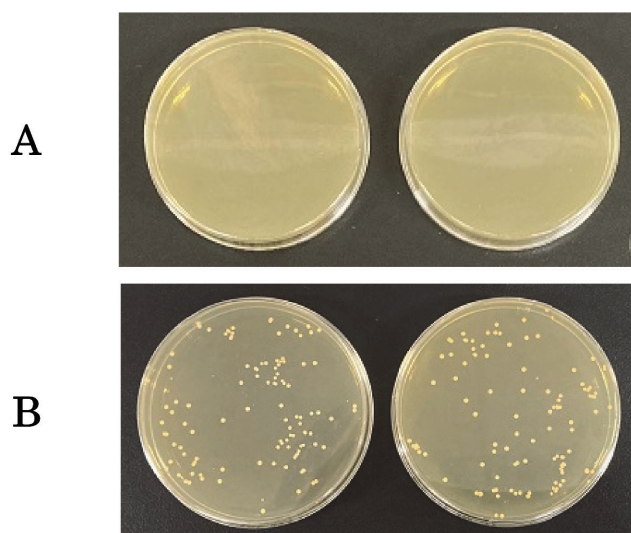


図 2. オカラを用いた培養試験
A: 無添加 B: F3002 株添加

た。これらの乳酸菌は日々大量に生産される一方で日持ちがせず、栄養価も十分にありながら活用が難しい大豆加工食品の副産物に対して乳酸発酵によって機能性（保存性）を向上させ得る可能性を有している。今後も継続

した研究が要されるが、大豆加工食品は、豆腐、湯葉、お揚げなど京都府下において京都名産として多様な形態で製造や販売が行われており、未利用資源の活用のみならず、有用食品への展開につながれば、京都の産業においてに寄与できることとなる。

参考文献

- 1) 消費者庁 消費者教育推進課 食品ロス削減推進室 編, "食品ロス削減ガイドブック", p. 6, 消費者庁 (令和4年度版).
- 2) 和田潤 他: 京都市産業技術研究所研究報告, No.5, p.87 (2015).
- 3) 和田潤 他: 酒研会報, No.55, p.9 (2016).
- 4) 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).
- 5) G. Reid 他: Clinical Microbiology Reviews, **16**, 658 (2003).
- 6) Y. Kikuchi 他: PLoS ONE, **9**, e86416 (2014).
- 7) K. Shida 他: Int. Arch. Allergy Immunol., **115**, 278 (1998).
- 8) J. E. Kim 他: J. Microbiol. Biotechnol., **17**, 1227 (2007).
- 9) N. Yamamoto 他: Biosci. Biotech. Biochem., **58**, 776 (1994).
- 10) 関村照吉 他: 岩手県工業技術センター研究報告, No.4, p.187 (1997).

Py-GC/MS による文化財塗膜分析の前処理法の開発

製品化・人材育成支援グループ 池永 誠、橘 洋一
 材料・素材技術グループ 鈴木 芳直、高石 大吾
 加工・製造技術グループ 緒方規矩也、丸岡 智樹
 産業・文化連携技術アドバイザー 大藪 泰

要旨

京都市産業技術研究所では、2016年に熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法（Py-GC/MS）の機器を導入以降、文化財建造物等に関する塗膜材料の依頼分析の件数は年々増加傾向となっている。サンプルとしては、塗膜片から粉状態のものまで、様々な形状の分析を行っている。その中で、測定したサンプルの約3割において、塗膜成分が不明となっている。この原因として、塗膜サンプル中に混入した木の割合が多く、目的とする塗膜のピークと木のピークが重なり、分別不能となるためである。つまり、サンプルに混入した木を除去することができれば、これまで成分が不明であったサンプルにおいても、その塗膜材料の解明及び詳細な情報の入手が期待できる。そこで、本研究では、これまでの文化財建造物塗膜の分析で最も頻出であった漆塗膜を対象を絞り、漆塗膜と木が混合した状態でのPy-GC/MSの検出限界、及び木のみを除去する前処理法について検討を行った。

キーワード：文化財塗膜、漆、Py-GC/MS、前処理技術

1. 緒言

文化財の建造物に対し、保護と美装という観点から、天然物由来の漆や植物油を含め様々な塗装が施されている。それらの塗膜は経年による劣化が避けられず、建造物を長く保持するためには、劣化した塗膜の修復が不可欠となる。その中で、文化財建造物の修復においては、当初用いられた塗料を適用した施工が原則であるため、建造当初の塗膜成分の識別が必要となる。その際、文献記録や経験に基づく知見に合わせて、分析機器を用いたデータが一つの指標として活用されており、特に最近では、熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法（Py-GC/MS）が一定の成果をあげている¹⁾。

京都市産業技術研究所では、文化財建造物に関する塗膜材料に関する依頼分析を行っており、これまでに保存・修復分野に貢献してきた。特に、2016年にPy-GC/MSの機器を導入以降、依頼件数は年々増加傾向であり、直近3年間では年間約100件に達している。サンプルとしては、塗膜片から粉状態のものまで、様々な形状の分析を行っており、その中で、測定したサンプルの約3割において、塗膜成分が不明であったことが課題として挙げられる（図1）。

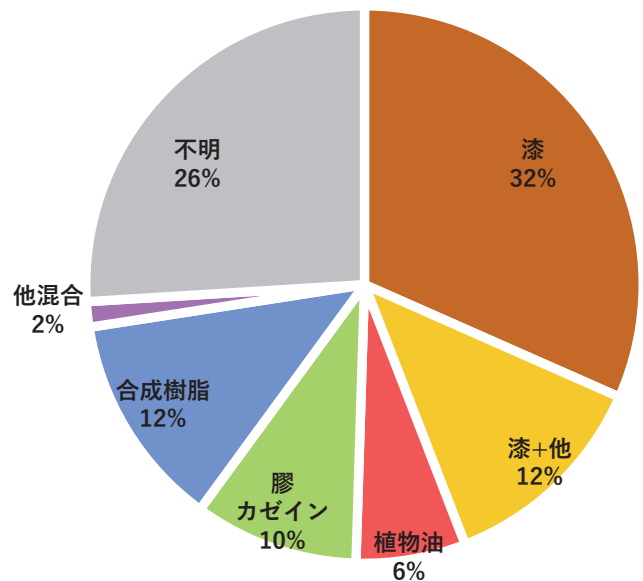


図1. 文化財関連の依頼分析におけるPy-GC/MSの測定結果（総数408件）

塗膜成分が不明であったサンプルの半数以上では、素地の木由来のピークのみしか検出できなかった。これは、測定サンプルに混入した木に対して塗膜材料が少なすぎるため、目的とする塗膜データが見えなくなり、その結果、塗膜成分が不明となっているためである。そのため、

サンプルから混入した木を除去し、塗膜材料のみを集めて測定することができれば、これまで不明であったサンプルの塗膜成分を解明することが可能となる(図2A)。また、塗膜成分を検出できたサンプルにおいても約半数から木由来の明確なピークが重なって検出していた。これらのサンプルにおいても木のピークを減らすことができれば、塗膜成分についてより詳細な情報を得ることが期待できる(図2B)。そこで、本研究では、これまでの文化財建造物関連の依頼分析において最も頻出であった漆塗膜を対象を絞り、木が混合した状態でのPy-GC/MSの検出限界、及び木のみを除去する前処理法について検討を行った。

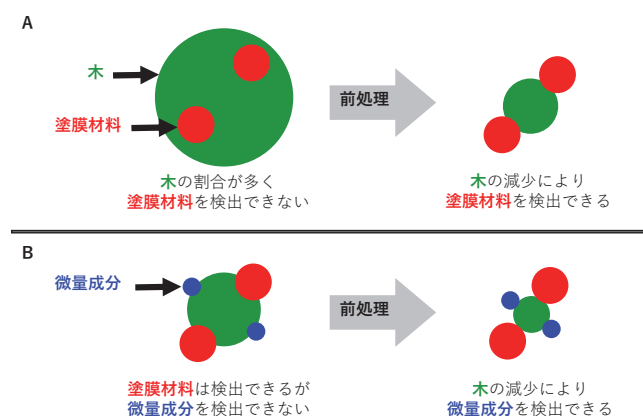


図2. 本研究のイメージ図

2. 実験方法

2.1 材料

漆塗膜は、佐藤喜代松商店より購入した中国産の赤呂色漆(精製漆)を用いて塗膜を作成し、乾燥後、粉碎したものを使用した。木は、ヒノキの木粉を使用した。

2.2 Py-GC/MS

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(Py部: フロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030D、GC/MS部: 島津製作所社製 GCMS-QP2010 SE)によって測定を行った。熱分解条件は、500 °C、18秒間とした。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 UA-5; 長さ30 m、内径0.25 mm、固定相膜厚0.25 μm)を用い、スプリット比を1:10、気化室温度を320 °C、入口圧を50 kPa、カラム流量を1 mL/分とした。カラムの温度条件は、40 °Cで2分間保持後に20 °C/分で320 °C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 °C、イオン源温度を200 °C、70 eVの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。

2.3 溶解処理

漆塗膜及び木に対して、種々の溶液を用いて180 °C(混酸のみ110 °C)で6時間溶解処理を行った。溶液は、①酸(硫酸1 M)、②混酸(酢酸90%と硫酸1%の混合溶液)、③塩基(NaOH 1 M)、④H₂O₂(H₂O₂ 3%)、⑤H₂O₂(塩基)(H₂O₂ 3%とNaOH 1 Mの混合溶液)、⑥イオン液体(1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド)の6種類を使用した。溶解処理前後の重量の変化より残存重量率を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 混合サンプルのPy-GC/MSの検出限界

これまでの我々の研究において、漆塗膜のみのPy-GC/MSの検出限界は約30 μgであることを報告した²⁾。今回、漆塗膜と木を任意の重量比で混合し、その中での漆の検出限界について検討を行った(図3)。Py-GC/MS測定において、漆のピークは、10分ぐらいに検出される特徴的な連続したピークで判断する。この結果、木の重量比が漆に対して2倍までのサンプル(下から3番目のデータ)では、漆のピークを明確に確認できた。一方、木の重量比が5倍以上のサンプルにおいては、木のピークがオーバーラップするため、漆のピークの一部もしくは全部を確認することが困難となった。この結果より、例えば、漆に対して20倍重量の木が含ま

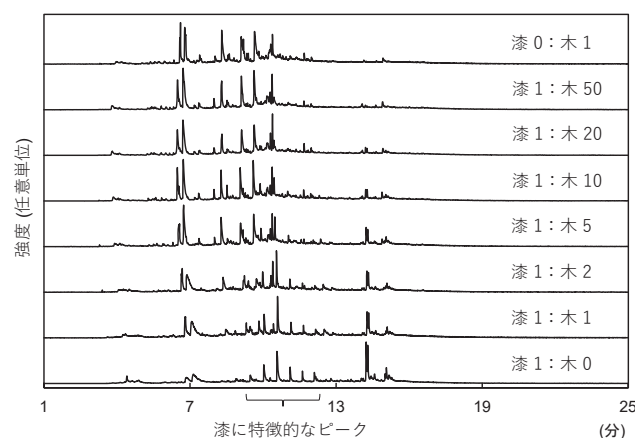


図3. 漆と木の混合サンプルにおける m/z 108 のクロマトグラム
図中の右の数字は、漆と木の重量比を表す。

れるサンプル 0.6 g において、前処理を行うことで、木のみを 1/10 まで（漆に対して木の重量比が 2 倍以内となるように）減少させることができれば、漆のピークを検出することが可能となる。

3.2 溶解処理による前処理法の検討

サンプルの前処理法として、漆塗膜に影響を与えることなく、木のみを除去できる方法が必要となる。そこで、種々の溶液を用いた溶解処理による漆塗膜及び木の重量変化について実験を行った（図 4）。その結果、酸、塩基や H_2O_2 を用いた場合、漆塗膜は、80% 以上の重量が残存しており、改めて漆の耐薬品性の高さを示す結果となった。また、木の残存重量率は、漆と比較して減少する傾向を示したが、50% は残存することがわかった。一方、イオン液体を用いた場合、漆塗膜は 80% 以上の重量が残存していたが、木の重量は 8% 程度まで減少する結果が得られた。

今回使用したイオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドは、木に対して高い溶解性を示すことが報告されている³⁾。本実験では、イオン液体が、木に対する高い溶解性を示す一方で、漆塗膜に対しては溶解性が低い結果が得られた。そのため、イオン液体を用いた溶解処理が、Py-GC/MS における文化財建造物塗膜分析の前処理として有用であると言える。

検討を行った。その結果、イオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを用いた溶解処理において、木に対しては重量を 92% 減少させる高い溶解性を示す一方で、漆に対しては 80% 以上の高い残存重量率を示した。つまり、木のみを除去し、目的の漆塗膜を取り出せることを意味する。また、今回は新規漆塗膜を用いた検討のため、経年劣化した塗膜サンプルでも本法（イオン液体）が有効であることを詳細に検討することが文化財建造物塗膜分析に対し不可欠な要素となる。

加えて、漆にターゲットを絞った検討を行ったが、漆以外にも植物油を含め様々な塗料が用いられているケースが多々あり、それらの溶解性についても今後検討する必要がある。

参考文献

- 1) 本多貴之：オレオサイエンス, No.22,8 p.389 (2022).
- 2) 池永 誠, 橘 洋一：京都市産業技術研究所研究報告, No.12, p.20 (2022).
- 3) Hisashi Miyafuji, et al.: Journal of Wood Science, No.55, p.215 (2009).

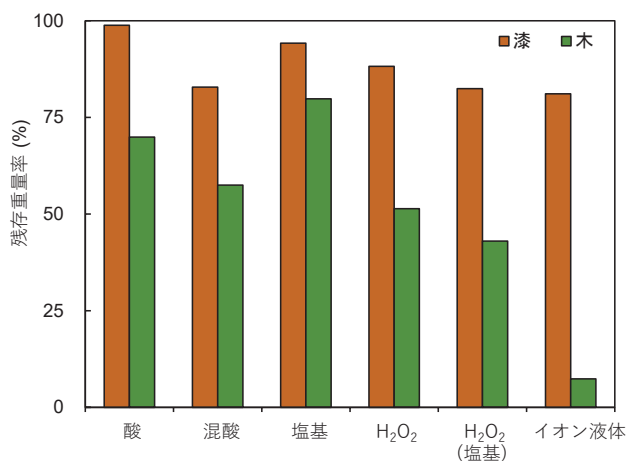


図 4. 種々の溶液による溶解処理後の残存重量率

4. 結論

今回、これまで成分が不明であった文化財建造物塗膜サンプルに対し、分析を可能にすることを目的として、サンプルに混入している木を除去する前処理法について

京都酵母の尿素低生産株の取得 (第1報)

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、研究所が開発した「京都酵母」の尿素低生産株の取得を試みた。CAO 培地や乾燥麹添加麹汁培地を用いた培養試験、乾燥麹及び α 化米を用いた小仕込み試験により、親株と比較して尿素生産性のみ低下し、その他の特性は変化していない尿素低生産候補株2株を「京の恋」から取得・選抜することができた。また、この2株のアルギナーゼ活性を測定したところ、親株と比較して大きく低下しており、アルギナーゼ欠損株であることが示唆された。

キーワード：京都酵母、清酒酵母、尿素低生産、尿素、日本酒、醸造

1. 緒言

研究所が開発・分譲してきた「京都酵母」¹⁾は、京都域内の多数の酒造会社によって個性豊かな日本酒の製造に用いられている。日本酒の海外輸出は拡大傾向にあり、カルバミン酸エチルの含有量に規制値を設けている国に輸出する際には、カルバミン酸エチル量の低減対策を施す必要がある。カルバミン酸エチルの大部分は酵母がアルギニンをオルニチンに代謝する際に生じる尿素とアルコール発酵により生じるエタノールの化学的な反応で生成されるため²⁾、アルギナーゼ（アルギニン分解酵素）を欠損した尿素低生産酵母を使用した発酵によって尿素生成量を低減させる方法³⁾やウレアーゼ（尿素分解酵素）によって製成酒中の尿素を分解する方法⁴⁾などが行われている。京都でも日本酒の輸出に取り組まれる一方、京都酵母の尿素生産性は評価できていないため、京都酵母を使用した日本酒では、尿素を分解するウレアーゼ処理及び添加したウレアーゼを除去する必要がある。そこで、製造工程の省力化を図りながらも従来製造してきた酒質の日本酒を製造できるように、京都酵母それぞれの香味特性は変化せず尿素生産性のみ低下している尿素低生産株を取得するために、前報⁵⁾で検討した尿素分析法及び酵母培養条件により尿素生産性を評価しながら尿素低生産候補株を選抜したので報告する。

2. 実験方法

2.1 使用菌株

京都酵母5株（京の琴、京の華、京の咲、京の珀、京の恋）を用いた。また、対照として、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。

2.2 尿素低生産候補株の取得

2.2.1 CAO 培地を用いた培養試験

渡部らの方法⁶⁾を参考にして、京都酵母5株からカナバニン耐性株を取得した。具体的には、YPD 液体培地（酵母エキス1%、ポリペプトン2%、グルコース2%）で30℃、3日間の静置培養を行った酵母培養液を集菌し、続いて滅菌蒸留水で2回洗浄した後、CAO 培地（Yeast Nitrogen Base without Amino Acids and Ammonium Sulfate 0.17%、カナバニン 10 ppm、アルギニン塩酸塩 1 mM、オルニチン塩酸塩 5 mM、グルコース 2%、寒天 2%）に100 μ L ずつ塗布し、30℃で培養を行った。

2.2.2 Arg 培地及び Orn 培地を用いた培養試験

北本らの方法⁷⁾に従って、アルギナーゼ欠損候補株を取得した。具体的には、カナバニン耐性株を、Arg 培地（Yeast Nitrogen Base without Amino Acids and Ammonium Sulfate 0.17%、アルギニン塩酸塩 5 mM、グルコース 2%、寒天 2%）、Orn 培地（Yeast Nitrogen Base without Amino Acids and Ammonium Sulfate 0.17%、オルニチン塩酸塩 5 mM、グルコース 2%、寒天 2%）、及びYPD 寒天培地（寒天 2%）にそれぞれ植菌し、30℃で3日間培養を行った。

2.2.3 乾燥麹添加麹汁培地を用いた培養試験

前報⁵⁾を改良して、尿素低生産候補株を選抜した。具体的には、麹汁培地（ボーム5）で30℃、3日間の静置培養を行った酵母培養液300 μ Lを、50 mL三角フラスコ中の乾燥麹添加麹汁培地（乾燥麹8g、麹汁培地22 mL）に植菌し、15℃で14日間静置培養を行った。培養

終了後、培養液を遠心分離（6,000 x g、4℃、10 min）して得られた上清液を後述の成分分析に供した。

2.2.4 乾燥麹及びα化米を用いた小スケール一段仕込みによる培養試験

既報⁸⁾に従って、一段仕込みを行った。具体的には、麹汁培地で30℃、3日間の静置培養を行った酵母培養液40 mLを集菌、洗浄した後、300 mL トールビーカー中で総米100 g（乾燥麹（精米歩合60%）20 g、α化米（精米歩合60%）80 g）、汲み水160 mL、10%乳酸0.5 mLと混合し、15℃で14日間発酵させた。発酵終了後、醪を遠心分離（6,000 x g、4℃、20 min）して得られた上清液を後述の成分分析に供した。

2.3 培養液及び製成酒の成分分析

尿素⁵⁾、有機酸⁹⁾の分析は既報に従って行い、香気成分の分析は国税庁の所定分析法に従って行った。

2.4 アルギナーゼ活性測定

酵母のアルギナーゼ活性測定は、小澤らの方法¹⁰⁾を参考にして行った。具体的には、YNB 最小培地（Yeast Nitrogen Base without Amino Acids 0.17%、グルコース 2%）に酵母を1白金耳植菌し、30℃で72時間の前培養を行った後、新しいYNB 最小培地に1%植菌して、30℃で72時間の本培養を行った。本培養菌体 2×10^7 cellsを集菌し、生理食塩水で2回洗浄した後、菌体に50 μL の Y-PER™ Plus Dialyzable Yeast Protein Extraction Reagent (Thermo Fisher Scientific) を加え、5分毎にタッピングにより攪拌して20分間保持し、細胞内タンパク質を抽出した。遠心分離（12,000 x g、4℃、5 min）により回収した上清液を酵素抽出液とし、QuantiChrom Arginase Assay Kit (BioAssay Systems) を用いて、酵素抽出液のアルギナーゼ活性を測定した。測定値を菌体量で除し、菌体量あたりのアルギナーゼ活性（Unit/10¹¹ cells）に換算した。

3. 実験結果と考察

3.1 京都酵母の尿素低生産候補株の取得・選抜

京都酵母5株及び対照としてK901株、KArg901株をCAO培地に植菌し、3日間培養を行った。その結果、KArg901株のみ生育し、京都酵母5株及びK901株は生育しなかったため、京都酵母5株はアルギナーゼを欠損していない尿素生産株であることが示唆された。そこで、

京都酵母5株の尿素低生産株を取得するために、まずはカナバニン耐性株の取得を試みた。一次選抜としてCAO培地を用いて試験した結果、「京の珀」は1週間程度で多数の大きいコロニーが出現したが、「京の琴」、「京の咲」、「京の恋」は2週間から1ヶ月経過した時点で大きいコロニーが出現し始めた。一方、「京の華」はCAO培地による培養を繰り返しても良好に生育してくるコロニーを得られなかった。これらの1週間から1ヶ月程度で出現したコロニーをカナバニン耐性株として選抜した。

二次選抜としてArg培地とOrn培地を用いて、京の琴、京の咲、京の珀、京の恋のカナバニン耐性株からアルギナーゼ欠損候補株を取得した。Orn培地及びYPD培地で生育でき、Arg培地で生育できなかったものをアルギナーゼ欠損候補株として選抜した結果、カナバニン耐性株から京の琴が5割、京の咲が3割、京の珀が10割、京の恋が約9割の割合で選抜できた。一方、Arg培地でも良好に生育した京の咲のカナバニン耐性株は5割存在し、これらをCAO培地に植継いでも生育したため、カナバニンの取り込み能の低下もしくは細胞外への排出能の向上が起こっていたと考えられた。

次に、三次選抜として乾燥麹添加麹汁培地を用いてアルギナーゼ欠損候補株の培養を行い、尿素低生産候補株を取得した。アルギナーゼ欠損候補株とそれぞれの親株を培養し、親株と比べて尿素濃度のみが低減し、炭酸ガス減少量や有機酸量、香気成分量が同等である菌株を尿素低生産候補株として選抜した結果、京の琴から1株、京の咲から2株、京の珀から4株、京の恋から3株を取得できた（表1）。

続いて、四次選抜として小スケールの一段仕込み試験を行い、親株と比べて尿素濃度のみが低減している菌株を選抜した。尿素低生産候補株10株とそれぞれの親株及び対照としてK901株、KArg901株を小仕込み試験に供した結果、全ての株で尿素濃度は低下していたが、親株と比較して発酵力（炭酸ガス減少量及びアルコール度数）が大きく低下している株や、有機酸生成量及び香気成分生成量が大きく変化している株が大半を占めていた（表2）。一方、京の恋_1株及び京の恋_9株は、親株と比較して発酵力や有機酸生成量及び香気成分生成量の変化が小さい株であったため、本2株を選抜した。

3.2 尿素低生産候補株のアルギナーゼ活性の測定

京の恋と選抜した尿素低生産候補株2株及び対照株

表 1. 乾燥麹添加麹汁培地を用いた培養の結果

菌株名	炭酸ガス 減少量 (g) (親株との差)	尿素濃度 (ppm)	有機酸量 (選抜株/親株)		香気成分量 (選抜株/親株)		
			リンゴ酸	コハク酸	リンゴ酸 /コハク酸	酢酸 イソアミル	カプロン酸 エチル
京の琴	0	13.6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
京の琴_3	-0.141	5.1	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0
京の咲	0	14.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
京の咲_14	-0.204	5.5	1.3	1.3	1.0	1.2	1.3
京の咲_16	-0.192	5.1	1.1	1.2	0.99	0.91	1.2
京の珀*	0	15.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
京の珀_27	-0.028	4.5	1.0	0.91	1.1	1.0	0.96
京の珀_33	0.019	4.9	1.1	1.1	0.99	0.83	0.96
京の珀*	0	13.3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
京の珀_72	-0.223	3.5	1.0	1.0	0.98	1.0	0.96
京の珀_74	-0.351	3.4	1.0	1.1	0.98	0.94	1.0
京の恋	0	13.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
京の恋_1	-0.308	5.1	1.0	1.1	0.89	1.2	1.1
京の恋_9	-0.201	5.3	1.0	1.1	0.89	0.92	1.1
京の恋_35	-0.266	5.2	1.2	1.2	1.0	0.91	1.1

*: 京の珀のみ培養試験を2回に分けて実施したため、親株の測定結果が2つ存在する。

表 2. 乾燥麹及び α 化米を用いた小仕込み試験の結果

菌株名	炭酸ガス 減少量 (g)	アルコール 度数 (%)	尿素濃度 (ppm)	有機酸濃度 (ppm)			香気成分濃度 (ppm)		
				リンゴ酸	ピルビン酸	コハク酸	リンゴ酸 /コハク酸	酢酸 イソアミル	カプロン酸 エチル
K901	31.3	17.3	9.3	264.0	6.5	729.6	0.36	3.7	1.0
KArg901	29.2	16.2	2.4	212.6	8.7	870.5	0.24	4.2	1.0
京の琴	30.9	16.0	7.9	156.0	7.1	834.4	0.19	3.3	2.0
京の琴_3	25.6	14.4	1.9	246.8	50.5	662.8	0.37	7.3	1.9
京の咲	31.7	17.5	14.3	335.1	10.2	625.6	0.54	6.1	0.9
京の咲_14	26.7	14.9	1.9	351.9	16.2	777.5	0.45	4.9	0.9
京の咲_16	29.9	16.4	3.5	359.7	11.4	766.9	0.47	7.5	1.0
京の珀	28.7	16.1	4.8	184.4	8.9	705.8	0.26	3.7	0.9
京の珀_27	26.7	14.6	1.2	134.4	22.4	588.7	0.23	2.5	1.0
京の珀_33	23.8	12.9	2.0	130.7	7.8	705.5	0.19	3.8	0.8
京の珀_72	25.9	14.2	1.9	125.8	10.9	595.7	0.21	2.3	0.9
京の珀_74	24.1	13.1	2.8	137.4	11.0	553.8	0.25	2.5	0.8
京の恋	29.0	16.4	9.1	192.8	8.2	694.6	0.28	5.9	1.9
京の恋_1	27.2	15.3	1.6	216.0	13.1	685.9	0.31	5.9	1.8
京の恋_9	28.9	15.4	1.7	238.6	18.1	669.5	0.36	6.6	1.9
京の恋_35	25.7	14.2	1.4	203.3	9.7	782.3	0.26	5.2	1.6

炭酸ガス減少量、アルコール度数は、親株と比較して、K901とKArg901間の差 (2.1 g、1.1%) よりも顕著に変化しているものを、有機酸濃度、香気成分濃度は、親株と比較して変化量が1割よりも顕著に変化しているものを塗りつぶした。

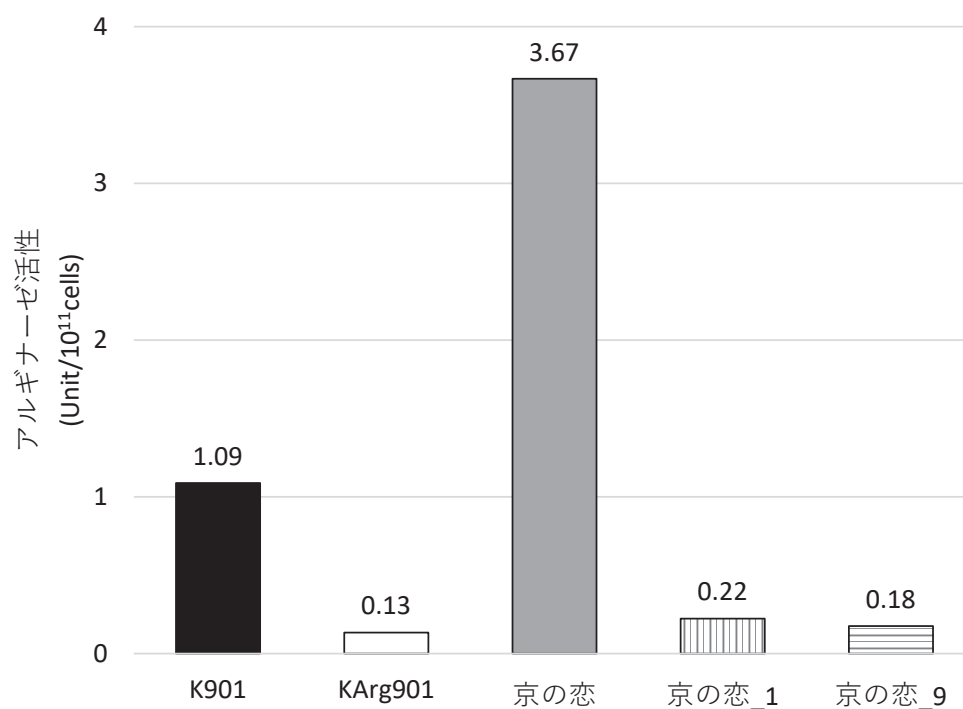


図 1. 各菌株のアルギナーゼ活性

(K901 株、KArg901 株) のアルギナーゼ活性を測定した結果、京の恋_1 株及び京の恋_9 株は親株と比較してアルギナーゼ活性が大きく低下し、また KArg901 株と同等の値まで低下していることがわかった (図 1)。アルギナーゼ活性が低下していたことから、候補株 2 株の尿素低生産性は、酵母の培養条件の影響を受けて変動するアルギニン取り込み能の低下に起因するものではなく、アルギナーゼ遺伝子の欠損に起因する恒常的なものであると示唆された。

4. 結論

京都酵母を用いて製造された日本酒のカルバミン酸エチル量低減を目指し、本研究では京都酵母の尿素低生産株 (アルギナーゼ欠損株) の取得を試みた。今回は、尿素生産性のみ低下し、その他の特性は変化していない酵母株を選抜したところ、京の琴、京の咲、京の珀では小仕込み試験において発酵力や有機酸生成量及び香气成分生成量の変化が比較的大きい傾向であったが、京の恋においては親株の特性を維持しつつ尿素低生産性を示す有望な候補株を取得することができた。今後、スケールを大きくした小仕込み試験を行い、親株の特性を有する京の恋_1 株及び京の恋_9 株の性質を詳細に調べ、実用化を目指していく。

参考文献

- 1) 廣岡青央, 清野珠美: 化学と生物, **59**, p. 354 (2021).
- 2) 原昌道 他: 日本醸造協会誌, **83**, p. 57 (1988).
- 3) K. Kitamoto *et al.*: Appl. Environ. Microbiol., **57**, 301 (1991).
- 4) 吉沢淑, 高橋康次郎: 日本醸造協会誌, **83**, p. 142 (1988).
- 5) 田中秀典 他: 京都市産業技術研究所研究報告, **14**, p. 33 (2024).
- 6) 渡部貴志 他: 平成 28 年度群馬県立産業技術センター研究報告, p.11 (2016).
- 7) 北本勝ひこ 他: 日本醸造協会誌, **87**, p. 598 (1992).
- 8) 廣岡青央, 清野珠美: 京都市産業技術研究所研究報告, **8**, p. 86 (2018).
- 9) 田中秀典 他: 京都市産業技術研究所研究報告, **10**, p. 49 (2020).
- 10) 小澤敦揮 他: 三重県工業研究所研究報告, **46**, p. 41 (2022).

合成ケイ酸マンガンによる無鉛飴色楽焼の発泡抑制効果

知恵産業推進グループ 稲田 博文
 材料・素材技術グループ 高石 大吾
 名誉研究フェロー 横山 直範

要旨

本研究では、マンガンを含有する無鉛楽焼における焼成時の発泡現象を抑制する候補化合物として注目されているケイ酸マンガン (MnSiO_3) について、その合成方法を検討し、さらに得られたケイ酸マンガンの特性を評価した。発泡現象は、焼成温度の上昇に伴うマンガン酸化物の酸化数の変化による酸素の放出が原因と考えられる。ケイ酸マンガンは市販されていないため、陶磁器用焼成炉を想定した合成方法を試み、その条件を提案した。これまでケイ酸マンガンの合成には、陶磁器用焼成炉では操作が困難な急冷操作が必要であると予想されたが、熱分析 (TG-DTA) 及び X 線回折 (XRD) を用いて出発原料の加熱挙動を詳細に調査した結果、急冷操作を行わなくても安定的にケイ酸マンガンを合成できる条件を見出した。さらに、ケイ酸マンガンによる発泡抑制効果を確かめるため、合成したケイ酸マンガンを無鉛楽フリット粉末と混合し、焼成実験を行った結果、発泡は生じなかった。以上の結果から、ケイ酸マンガンの実用的な合成法を提案することができ、さらにケイ酸マンガンが無鉛飴色楽焼などの低火度釉薬へ応用可能であることが判明した。

キーワード：ケイ酸マンガン、 MnSiO_3 、無鉛上絵具、発泡抑制、熱分析 (TG-DTA)、X 線回折 (XRD)、低火度釉薬

1. 緒言

鉛を含まない環境配慮型の上絵用材料として、無鉛フリット（鉛を含まないガラス粉末）の開発が進められており、京都市産業技術研究所においても地元陶磁器業界と連携のもと、実用的な無鉛フリットの開発に取り組んでいる¹⁻⁶⁾。無鉛フリットは、従来の鉛フリットとは組成が大きく異なるため、上絵付けや釉薬などの加飾工程において、発色や焼成時の安定性に関する新たな課題が顕在化している。例えば、低融点フリットを用いた焼き物として、楽焼（らくやき）が挙げられる。楽焼は安土桃山時代に京都で始まった独自の焼き物であり、茶の湯の発展と深く結びついている。素朴で柔らかな風合いを持つことが特徴である。黒楽や赤楽がよく知られているが、緑色や飴色など、多様な色調を呈する色釉薬を用いた楽焼も制作されてきた。我々は、無鉛フリットを用いた楽焼色釉薬の開発を行い、緑色釉薬の作製に成功した。一方、飴色釉薬では、伝統的に色材として使用される鉄およびマンガンをを用いた場合、焼成時に発泡現象が生じた。そのため、他元素による代替を試みたが、伝統的な飴色楽焼に見られる濃い色調を再現することはできなかった。

無鉛フリットを用いた上絵付け工程において、マンガンを含有する色材では焼成時に発泡現象が生じることを経験しており、その対策が必須となっている。この発泡現象は、焼成温度の上昇に伴うマンガン酸化物の酸化数の変化、すなわち二酸化マンガ (MnO_2) の加熱による酸化数の低下と、それに伴う酸素の放出が一因であると考えられている。具体的には、4 価のマンガ化合物である MnO_2 は、加熱により酸化数が次第に低下し、1000℃ 以上では Mn_3O_4 が形成される。この過程で酸素分子が放出されるため、溶融フリット中に酸素ガスが発生し、フリットの粘度が高い場合には発泡跡として残ることがある。著者らは、この発泡現象の抑制にはマンガンの酸化数を低い状態で安定に保持できる化合物を用いることが有効であると仮定し、その候補化合物としてケイ酸マンガ (MnSiO_3) を選定し、その効果を検証する実験を行った。合成したケイ酸マンガンをフリットと混合し、焼成した場合、発泡は生じなかった⁷⁾。

一方、ケイ酸マンガンは市販されていないため、事業者らが自ら合成する必要がある。そこで実用性を考慮し、陶磁器業界で一般的に使用されている炉を用いてケイ酸マンガンの合成を試行したが、目的のケイ酸マンガンの

合成には至らなかった。ファインセラミックス用の電気炉を用いると目的のケイ酸マンガンを合成できた結果から考察すると、炉の種類による合成の可否については、炉内での冷却速度の違いが原因であると考えられた。ファインセラミックス焼結用の電気炉の耐火物はセラミックスファイバーを用いて作製されており、熱容量が小さく、そのため急冷が可能となる。一方、一般的な陶磁器用焼成炉では熱容量の大きなレンガを用いて作製されているため、急冷が困難となる。その結果、陶磁器業界での実用的なケイ酸マンガンの合成において大きな障壁となっていた。

そこで本研究では、炭酸マンガンを非晶質シリカの混合粉末を出発原料とし、熱分析 (TG-DTA) 及び X 線回折 (XRD) による加熱挙動の詳細な調査を行うとともに、得られた知見をもとに、一般的な陶磁器用焼成炉によるケイ酸マンガンの合成を試みた。さらに、得られたケイ酸マンガンを粉末を用いて無鉛鉛釉薬としての適用可能性についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用原料及び混合粉末の作製

原料粉末として、京都イワサキ製の炭酸マンガンを及びキンセイマティック製の非晶質シリカを用いた。Mn と Si のモル比が 35 : 65 になるように粉末を秤量し、自動乳鉢により 1 時間乾式混合することで、混合粉末を得た。

2.2 混合粉末及び熱処理試料の分析

混合粉末の熱処理による反応を調べるため、リガク製の示差熱-熱重量同時測定 (TG-DTA) により評価を行った。また、熱処理して得られた試料の粒子形態及び結晶構造を評価するため、日立ハイテク製の桌上走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) 及びリガク製の X 線回折装置 (XRD) による分析を行った。

2.3 テストピースの作製

混合粉末をアルミナ製のつぼに入れ、陶磁器用焼成炉の特性を想定した 1230℃ まで 100℃ /h で昇温し、3 時間保持した後、200℃ /h で冷却した。焼成後の塊を乳鉢で乾式粉碎することで、試験用粉末 (以下、「ケイ酸マンガンを粉末」とする) を得た。

無鉛鉛釉薬の調合は、以下の 2 種類の系統で作製した。

炭酸リチウム添加系

京無鉛楽フリット (京都イワサキ製) 100 g に対し、炭酸リチウム 5 g、水酸化鉄 5 g を添加した混合粉末に、ケイ酸マンガンを粉末を所定量添加して釉薬を作製した。比較用として、京都イワサキ製の酸化マンガンを粉末を用いた。

硼砂添加系

京無鉛楽フリット 100 g に対し、硼砂 10 g、水酸化鉄 5 g を添加した混合粉末に、ケイ酸マンガンを粉末を所定量添加して釉薬を作製した。比較用として、京都イワサキ製の酸化マンガンを粉末を用いた。作製した釉薬に水を加えてペースト状にした後、多孔質陶磁器試料片に施釉し、乾燥させた。その後、900℃ まで 100℃ /h で昇温し、10 分保持後、炉内で放冷する条件で熱処理を行った。熱処理後の試料の外観を観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 炭酸マンガンを及び非晶質シリカ混合粉末の熱分析

図 1 に、炭酸マンガンを及び非晶質シリカ混合粉末の TG-DTA の結果を示す。図 1 (b) は、800℃ から 1300℃ までの範囲を拡大したものである。昇温速度は、5℃ /min (300℃ /h) である。図中、緑色の線が TG 曲線であり、温度に対する重量変化を示している。温度の上昇に伴い、重量は減少した。特に、室温から 600℃ 付近、950℃ 付近、及び 1150℃ から 1250℃ にかけて重量減少が観察された。一方、1130℃ 付近ではわずかに重量増加を示した。図中、青色の線が DTA 曲線であり、960℃、1155℃、1195℃、1225℃ 及び 1280℃ に下向きの吸熱ピーク、1130℃ に上向きの発熱ピークが観測された。特に 1130℃ 付近の発熱ピークは非常にシャープであった。

一般に、TG-DTA 測定において TG 曲線が減量を示し、DTA 曲線で吸熱を示す場合は熱分解反応が生じていると解釈できる。TG 曲線で減量を示し、DTA 曲線で発熱を示す場合は燃焼反応が、また TG 曲線で増量を示し、DTA 曲線で発熱を示す場合は酸化反応が生じていると考えられる。これら一般的な解釈に基づくと、室温から 600℃ 付近の重量減少及び発熱は燃焼反応によるものと考えられる。

炭酸マンガンの熱分解挙動は複雑であり⁸⁾、熱処理により炭酸ガス及び酸素ガスを放出し、1000℃ を超える温度においては、 Mn_3O_4 が安定相となる。900 から 1000℃ 付近の重量減少及び吸熱反応については、酸化マンガンの熱分解反応である $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ が

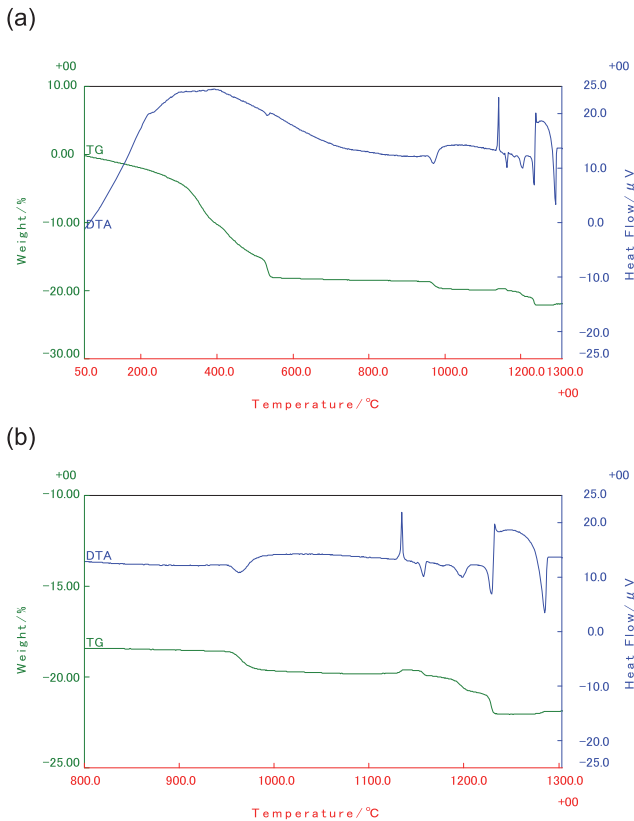


図 1. 炭酸マンガンを非晶質シリカ混合粉末のTG-DTA測定。昇温速度 5°C/min
(a) 室温から 1300°Cまで、(b) 800°Cから 1300°Cまで

生じていると推察している。事前の検討では、炭酸マンガンを単体を 800°C 及び 1000°C で熱処理した試料について XRD 測定を行ったところ、800°C では Mn_2O_3 、1000°C では Mn_3O_4 が得られたことから、混合粉末系でも 950°C 付近で酸素ガスの放出による重量減少が生じていると考えている。1130°C 付近の発熱ピークではわずかに重量増加が観察されたことから、酸化反応もしくは重量増減を伴わない結晶化が生じていると解釈できる。相図に基づく⁹⁾、この温度域ではケイ酸マンガ生成していると推察される。また、発熱ピークがシャープであることから、この反応は急速に進行していると考えられる。ケイ酸マンガ生成 (MnSiO_3) の合成にあたっては、Mn と Si のモル比を 50 : 50 とするべきであるが、これまでの検討で等モル混合粉末を熱処理したところ、試料が容器に付着する現象が確認された。この現象は、発熱反応によって混合粉末の温度がケイ酸マンガ生成の融点を超え、液相化したためであると考えられる。そこで我々は、混合粉末の温度が融点を超過することを防ぐために、非晶質シリカ (二酸化ケイ素) を過剰に加えてケイ酸マンガ

ンを合成する方法を採用した。過剰添加した二酸化ケイ素は 1700°C 以上の融点を有するため、融着防止効果が期待できると考察している。

1155°C、1195°C 及び 1225°C の吸熱ピークにおいては、重量減少が生じていることから熱分解反応と解釈でき、1280°C の吸熱ピークでは重量変化が見られなかったことから、相転移もしくは融解反応が起きていると考えられる。1155°C、1195°C 及び 1225°C における具体的な熱分解反応の内容は不明であるが、1280°C の吸熱ピークについては相図⁹⁾に基づき、融解反応と推察している。

3.2 炭酸マンガ及び非晶質シリカ混合粉末の熱処理温度が生成物に与える影響

1155°C、1195°C 及び 1225°C における 3 つの熱分解反応がケイ酸マンガ生成の安定性に影響していると考え、焼成温度を変えて熱処理を行った。具体的には、熱分析装置を用い、1150°C、1230°C 及び 1275°C で熱処理を行った。昇温速度は 5°C/min (300°C/h)、保持時間は 5 分、降温速度は 20°C/min (1200°C/h) と設定した。この降温速度は、一般的な加熱炉では操作が難しい急冷条件である。

熱処理後の試料について XRD 測定を行ったところ、1150°C で熱処理した試料にはケイ酸マンガ生成 (MnSiO_3)、酸化数 3 の酸化マンガ生成 (Mn_2O_3)、及び結晶性シリカであるクリストバライトと石英が存在していた。一方、1230°C 及び 1275°C で熱処理した試料では、ケイ酸マンガ生成と結晶性シリカ (クリストバライト及び石英) のみが検出され、 Mn_2O_3 は検出限界以下であった。楽焼において発泡痕の原因となる Mn_2O_3 の生成は望ましくないため、1230°C 以上で熱処理することが望ましいと考えられる。

また、1150°C 及び 1230°C で熱処理した試料を比較すると、1150°C 処理試料の方がより多くの石英含有量を有する傾向が観察された。このことから、1150°C で熱処理した場合、降温時にケイ酸マンガ生成が分解し、 Mn_2O_3 と石英が生成したと考察している。

3.3 陶磁器用焼成炉の特性を想定したケイ酸マンガ生成の合成実験結果

炭酸マンガ及び非晶質シリカ混合粉末の熱処理温度検討の結果、1230°C 以上で熱処理することでケイ酸マンガ生成を合成できることが確認された。陶磁器用焼成炉では、1275°C での焼成も可能ではあるが、発熱体の消耗が激しくなるため現実的ではない。そこで、陶磁器用焼成炉の特性を考慮し、100°C/h で昇温、1230°C で 3 時間保

持後、200℃ /h で降温する条件で熱処理を行った。

熱処理後の試料はわずかに収縮して塊状となったが、乳鉢で容易に粉碎可能であった。図 2 に、1230℃で熱処理した試料のSEM-EDS分析結果を示す。SEM観察では、数十ミクロンサイズの粗大粒子と十ミクロン以下の微小粒子が認められた。粗大粒子のEDSマッピング分析では、粗大粒子にMnとSiの両方が含まれていることが確認された。一方、微小粒子にはSiのみが検出される領域があった。

図 3 に、XRD 測定結果を示す。XRD 解析では、ケイ酸マンガンと結晶質シリカであるクリストバライト及び石英が同定された。リートベルト解析により、結晶の重量比はケイ酸マンガン：クリストバライト：石英＝64：35：1であり、ケイ酸マンガンと結晶性シリカの重量比は65：35となった。調合計算上の比率（68.6：31.4）よりもケイ酸マンガンの生成量が少ないことが分かったが、これは1150℃以上で観察された重量減少、すなわち焼成中にマンガン成分が優先的に揮発したためと推察している。

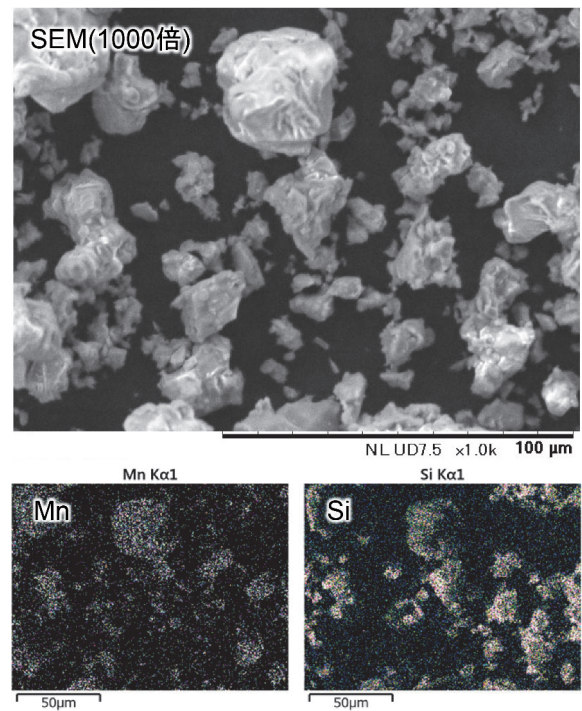


図 2 炭酸マンガン及び非晶質シリカ混合粉末を 1230℃で熱処理した試料の SEM-EDS 分析結果

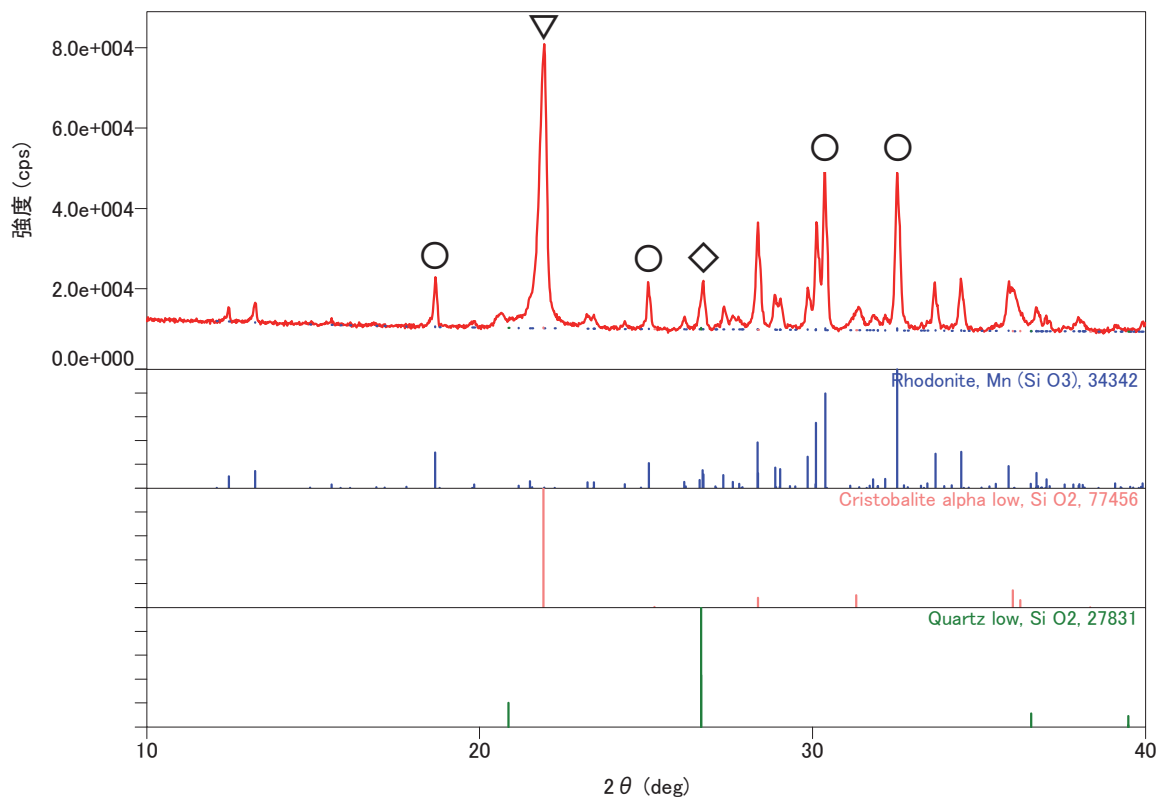


図 3 炭酸マンガン及び非晶質シリカ混合粉末を 1230℃で熱処理した試料の XRD 結果
○：ケイ酸マンガン、▽クリストバライト、◇石英 ※主なピークのみマーキング

3.4 テストピースの作製

図4に、無鉛鉛薬釉薬テストピースの外観写真を示す。(a)は炭酸リチウム添加系、(b)は硼砂添加系であり、いずれも左側がケイ酸マンガンを添加したピース、右側が酸化マンガンを添加したピースである。数字はケイ酸マンガン及び酸化マンガンの添加量を示しており、ケイ酸マンガンにはマンガンに加えてケイ素が含まれるため、マンガン添加量が同程度になるように添加量を調整した。その結果、ケイ酸マンガンの添加量は酸化マンガンの倍量となっている。

いずれの試料においても、酸化マンガン添加系では発泡が観察されたが、ケイ酸マンガン添加系では発泡は認

められなかった。以上の結果から、今回の手法で合成したケイ酸マンガン粉末は、無鉛鉛薬作製時に発泡を抑制できる有効な粉末であることが確認できた。

4. まとめ

本研究では、ケイ酸マンガン (MnSiO_3) の陶磁器用焼成炉の特性を想定した実用的な条件下での合成を試み、鉛色の無鉛薬焼への応用可能性を検証した。ケイ酸マンガンは、焼成時の発泡現象を抑制するための有望な候補化合物として注目される。特に、マンガンを含む材料では、焼成温度が高くなるにつれて酸化マンガンの酸化数が低下し、酸素が放出されること及び熔融フリットが高粘度となることが発泡を引き起こす原因であると考えられる。一方、鉛色の無鉛薬焼への適用可能性について、合成したケイ酸マンガンを適用し検証した結果、発泡現象は認められなかった。

ケイ酸マンガンは市販されていないため、陶磁器用焼成炉を想定した合成方法を試みた。これまでケイ酸マンガンの合成には、陶磁器用焼成炉では操作が困難な急冷操作が必要であると予想されたが、熱分析 (TG-DTA) 及び X 線回折 (XRD) を用いて出発原料の加熱挙動を詳細に調査した結果、急冷操作を行わなくても安定的にケイ酸マンガンを合成できる条件を見出した。これにより、陶磁器用焼成炉においてもケイ酸マンガンの安定した合成が可能となった。今後は、ケイ酸マンガン適用による種々釉薬の発泡抑制効果の検証及び合成方法の更なる改善を行い、実用化につなげる予定である。

引用文献

- 1) 横山 直範 他：京都市工業試験場報告, No.25, p.57 (1997).
- 2) 横山 直範：京都市産業技術研究所工業技術センター研究報告, No.35, p.49 (2007).
- 3) 稲田 博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.7, p.105-108 (2017).
- 4) 稲田 博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.8, p.113-115 (2018).
- 5) 稲田 博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.10, p.41-43 (2020).
- 6) “京都陶磁器研究会創立 70 周年技術資料集 (陶磁器)”, 158p. 京都陶磁器研究会 (2022).
- 7) 特開 2014-201477
- 8) 土井 章 他：工業化学雑誌, 74 (12), 2577-2578

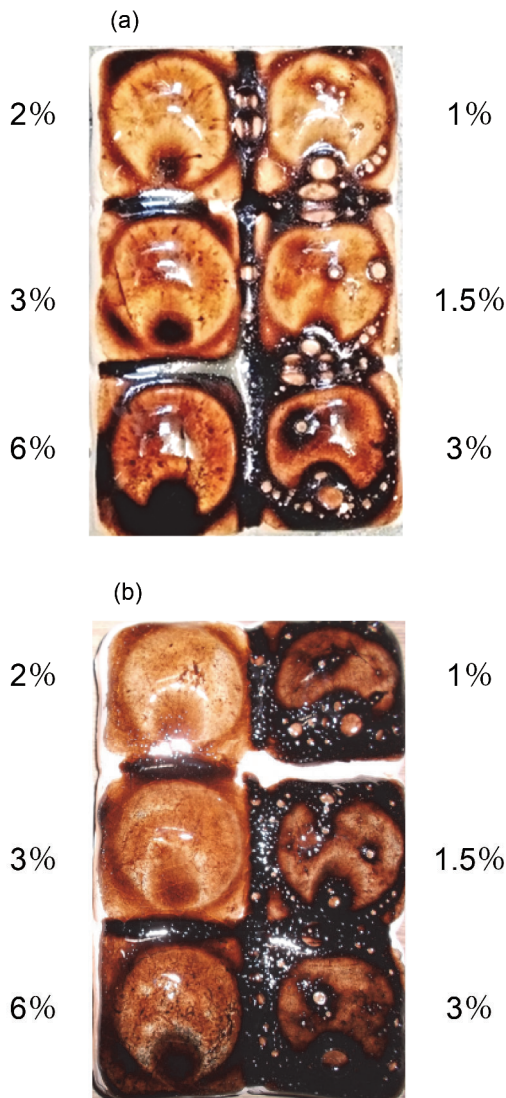


図4 無鉛鉛薬釉薬テストピースの外観写真。

(a) 炭酸リチウム添加系、(b) 硼砂添加系
左側はケイ酸マンガンを添加したピース、右側は酸化マンガンを添加したピース。数字は添加量。

(1971), doi:10.1246/nikkashi1898.74.12_2577.

- 9) Ernest M. Levin et al. : "Phase Diagrams for Ceramists", p.65, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Columbus, (1964).

研 究 抄 録

SiC/SiC ろう付接合体の界面微細組織と高温強度に及ぼす Si-Mg-Al 複合フィラーの組成の効果

(原題: Compositional effects of Si-Mg-Al composite fillers on the interfacial microstructure and high-temperature strength of SiC/SiC brazed joints)

材料・素材技術グループ 小濱 和之

要旨

炭化ケイ素 (SiC) を接合するための材料として、アルミニウム (Al) を添加したシリコン-マグネシウム (Si-Mg) 複合フィラーを提案している。このフィラーは、融液中の Mg の蒸発により Si が等温で固化する現象を利用しており、SiC を比較的低温で接合しつつ、接合体の高温での強度をできるだけ維持することを目的としている。本報では、Al および Mg の組成を変化させた種々のフィラーを用いて 1100℃ で SiC を接合し、得られた接合界面の微細組織および機械的特性を系統的に評価した。その結果、フィラーへの Al 添加により接合時の Mg 蒸発が促進され、Si を主成分とする接合層の脆性が低下し、接合強度が向上した。一方で、接合層中に金属 Al が残存すると、高温での接合強度が低下することもわかった。また、フィラー中の Al と Mg の組成を同時に増大させた場合、接合層中に MgAl_2O_4 が形成され、それに伴い接合層中の金属 Al 粒子の微細化が生じた。この効果により接合部の特性が改善され、大気中・1200℃での曲げ強度が 60 MPa を超えた。本成果は、高温環境下において信頼性の高い SiC 構造体を実現するための有効な接合技術を示すものである。

キーワード: 炭化ケイ素、シリコンカーバイド、状態図、蒸発、等温凝固、接合技術

(本研究は JSPS 科研費 JP21K04683 の助成を受けたものである。Open Ceramics, Volume 19, 100641 (2024) に掲載された。)

<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100641>

結晶欠陥が金属ナノ粒子の安定性に及ぼす影響 — 標準自由エネルギーの観点から

(原題: Effect of crystallographic defects on metallic nanoparticles stability from the standard free energy perspective)

加工・製造技術グループ 塩見 昌平

要旨

バルク金属と比較して、金属ナノ粒子ははるかに不安定であり酸化を受けやすい。この不安定性は一般に表面積の増大に伴う表面エネルギーの増加によるものと考えられているが、欠陥の存在がさらに安定性を低下させる可能性がある。本研究では、欠陥を導入した金属ナノ粒子の不安定性を電気化学測定により定量的に評価した。その結果、これらのナノ粒子は純金属板に比べて電極電位がより卑な値を示すことが明らかとなり、欠陥の導入による不安定性の度合いをギブズ自由エネルギーの観点から定量化できることが示された。さらに、分極曲線に基づいた酸化還元反応速度の議論を通じて、不安定性と実際の溶解（酸化）挙動との相関についても考察した。

キーワード: 金属ナノ粒子、結晶欠陥、電気化学、ギブズ自由エネルギー、酸化還元

(本研究は JSPS 科研費 JP21K14448 および JP24K08131 の助成を受けたものである。MRS Communications 14, 1467-1472 (2024). に掲載された)

X線回折イメージング法における空間分解能を向上させる ナノ構造化したX線光学素子の検討

(原題: Exploring a nanostructured X-ray optical device for improved spatial resolution in laboratory X-ray diffraction imaging)

加工・製造技術グループ 山梨 眞生

要旨

加速度的に進展する材料の高機能化研究を支援するには、材料の微細構造を評価可能な新たな分析手法の確立が不可欠である。例えば、高温酸化や塩水腐食の抑制は、金属材料の耐熱性や耐食性の向上に寄与する。これらの現象を解析するには、材料表面での酸化物形成に伴う結晶構造の変化を捉えることができる、広い観察視野と高い空間分解能を兼ね備えた分析手法が求められている。近年、X線回折法にガラスキャピラリーのようなX線光学素子を組み合わせたX線回折イメージング法により、試料中の結晶構造分布の可視化が試みられている。ガラスキャピラリーは、無数のガラス単管を束ねたハニカム構造の断面を有し、試料から発生した回折X線がその内部を通過することで微細分割化され、位置情報が保持される構造である。ガラス管の孔径を小さくすることで、空間分解能の向上が期待されるが、製造工程上、技術的に課題がある。そこで本研究では、アノード酸化法により作製された、規則的な多孔質ナノ構造を有するポーラス型アノード酸化皮膜（孔径：110 nm、膜厚：620 μm ）をX線光学素子として適用した。その結果、ガラスキャピラリー単独で使用情况と比較して、X線回折イメージング法としての空間分解能は40%以上向上した。本手法は、実験室環境下での実用的な分析手法として有効であり、多様な結晶構造分布の観察への応用が期待される。

キーワード：X線回折イメージング法、X線光学素子、アノード酸化、アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜、自己規則化ナノ構造

(本研究はJSPS 科研費JP21K14659の助成を受けたものである。Journal of Applied Crystallography 57, 1137–1144 (2024).に掲載された)

パワー半導体デバイスのための無電解 Fe-Ni-B 合金めっき析出に及ぼすグリシンの役割

(原題: Role of Glycine in the Electroless Fe-Ni-B Alloy Process for Power Semiconductor Devices)

加工・製造技術グループ 山本 貴代
知恵産業融合センター 永山 富男

要旨

無電解めっき法で作成した鉄-ニッケル-ホウ素（以下、Fe-Ni-B）合金膜は、特に Fe 含有率 50～70 wt%（インバー組成範囲）において、温度変化に対する高寸法安定性（低熱膨張特性）が期待されるため、高密度半導体実装用のメタライズ膜として有望視されている。これまで我々は、Fe 及び Ni イオンの錯化剤としてクエン酸及びピロリン酸をそれぞれ 100 mmol / L 及び 5 mmol / L 添加したアルカリ性無電解めっき浴から Fe-Ni-B 合金薄膜を作製し、それらの膜の熱応力挙動を評価した。他方、このめっき浴は、インバー組成範囲の合金膜を得る際のめっき速度が約 0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ であり、実用性を踏まえるとめっき速度の向上が求められる。無電解 Fe-Ni-B 合金めっき反応速度の低下は、めっき反応を安定化させる高濃度の Fe^{2+} によって引き起こされる。実用上の高密度半導体実装のメタライズ膜には、約 5～10 μm の膜厚が必要となるため、生産性を考慮するとめっきプロセスの改善が必要である。

一般的に、めっき速度を向上させるために、めっき浴温度及び pH 値を上昇させるが、その結果、 Fe^{2+} の酸化を促進し、安定な可溶性錯体を形成し得なくなるため、これらの操作条件の最適化に限界がある。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。汎用の無電解 Ni-P 合金めっきの析出速度を増大させることが知られているグリシンを錯化剤として本浴に添加し無電解 Fe-Ni-B めっき析出反応に及ぼす影響を調査した。

クエン酸-ピロリン酸浴に 10 mmol / L 以上のグリシンを添加すると、グリシン無添加浴と比較し、析出速度が著しく増大するとともに、合金膜中の Fe 含有量が大幅に減少した。グリシンの金属イオン錯体の安定度定数を用いた計算からは、グリシン濃度 10 mmol / L 以上では主に Ni^{2+} に配位しグリシン Ni^{2+} 錯体を形成すると推定される。前述のように、グリシンを配位子とする Ni^{2+} 錯イオンを用いた無電解めっきプロセスは、他の安定な錯イオンを用いためっき反応と比較して、より高い反応速度を示す。このことは、10 mmol / L 以上のグリシンを含むめっき浴中では、還元速度の高いグリシン Ni^{2+} 錯体種が優勢となり、 Ni^{2+} の還元が促進され、結果として Fe-Ni 合金の還元が加速されたと考えられる。

無電解 Fe-Ni-B 合金めっき浴において、錯化剤としてグリシンも使い、その添加量を最適化することで、還元速度の速い金属錯イオンが形成され、めっき速度が向上することが明らかとなった。

キーワード：無電解めっき、インバー合金、高効率析出、熱膨張制御、耐熱実装

（本研究は、JSPS 科研費 JP24K08121 の助成を受けたものである。令和 6 年 10 月 6 日～11 日に開催された国際学会 Pacific Rim Meeting on Electrochemical & Solid-State Science 2024 にて発表を行った。）

水素分析技術の高度化のためのチタン - 水素系焼結合金の作製

(原題: Development of Titanium-Hydrogen Sintered Alloy for Advanced Hydrogen Analysis Technology)

加工・製造技術グループ 丸岡 智樹
関西大学 星山 康洋

要旨

本研究では、金属材料中の水素分析技術の高度化を目指し、水素分析用評価試料の作製手法を検討した。チタン粉末とチタン水素化物粉末を用いて、放電プラズマ焼結 (SPS) 法により、水素含有量の異なるチタン - チタン水素化物 ($\text{Ti} + \text{TiH}_2$) 焼結体を作製し、焼結体中の水素含有量と分布を評価した。得られた結果は以下の通りである。SPS 法は、水素量の制御が容易で、緻密な焼結体を短時間で作製できる有効な手法であることが示された。また、 $\text{Ti} + \text{TiH}_2$ 焼結体中の水素は大部分が TiH_2 として存在し、相対密度 98% 以上の高い緻密性が確認された。さらにグロー放電発光分光分析法 (GD-OES) により試料の上部、中部および下部の水素分布を測定した結果、 $\text{Ti} + \text{TiH}_2$ 焼結体中の水素発光強度の相対標準偏差は 5% 未満であり、水素が焼結体中に均一に分布していることが示された。これらの結果から、SPS 法で作製した $\text{Ti} + \text{TiH}_2$ 焼結体 (水素含有量 500 ~ 20,000ppm) は水素分析用評価試料として有用であり、GD-OES における水素分析において有効な評価試料となることが期待される。

キーワード: グロー放電発光分光分析、放電プラズマ焼結装置、水素分析、チタン、チタン水素化物

(本研究は MATERIALS TRANSACTIONS, Volume 66, 419 (2025) に掲載された。)

<https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2024153>

令和7年10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栗田町91番地

電話 (075) 326-6100 (代表)

FAX (075) 326-6200