



# 研究所報告

No.18 (2004.11)



## はじめに

研究所をご利用いただいている皆様、また常日頃お世話になっております皆様方に2004年度の「研究所報告No.18」をお届けいたします。

当研究所は研究開発型技術支援機関として、府内産業の振興および企業が抱える技術課題を解決するための技術支援・相談業務ならびにその基盤となる研究業務を行い、これら成果の普及、情報発信・提供を図っています。研究所報告はその一つとして位置付けされているものです。

当研究所における研究業務には提案公募型事業に採択された課題を実施する特別研究と研究所内で計画実施している通常研究とがあり、通常研究はその入り口を先行研究と支援研究とに分けています。先行研究は企業で実用に供される技術を開発する研究で、新しい技術力を確保しながら、指定研究（研究所として推進する応用研究）および中核的研究（産学官共同研究）として逐次ステップアップさせ、将来的には提案公募型事業に発展させることを意図しています。一方、支援研究は研究所の技術力を向上・維持していくための研究で、指導相談や試験・分析業務、受託研究等の支援業務において新規サービスや質的向上に資するための研究です。

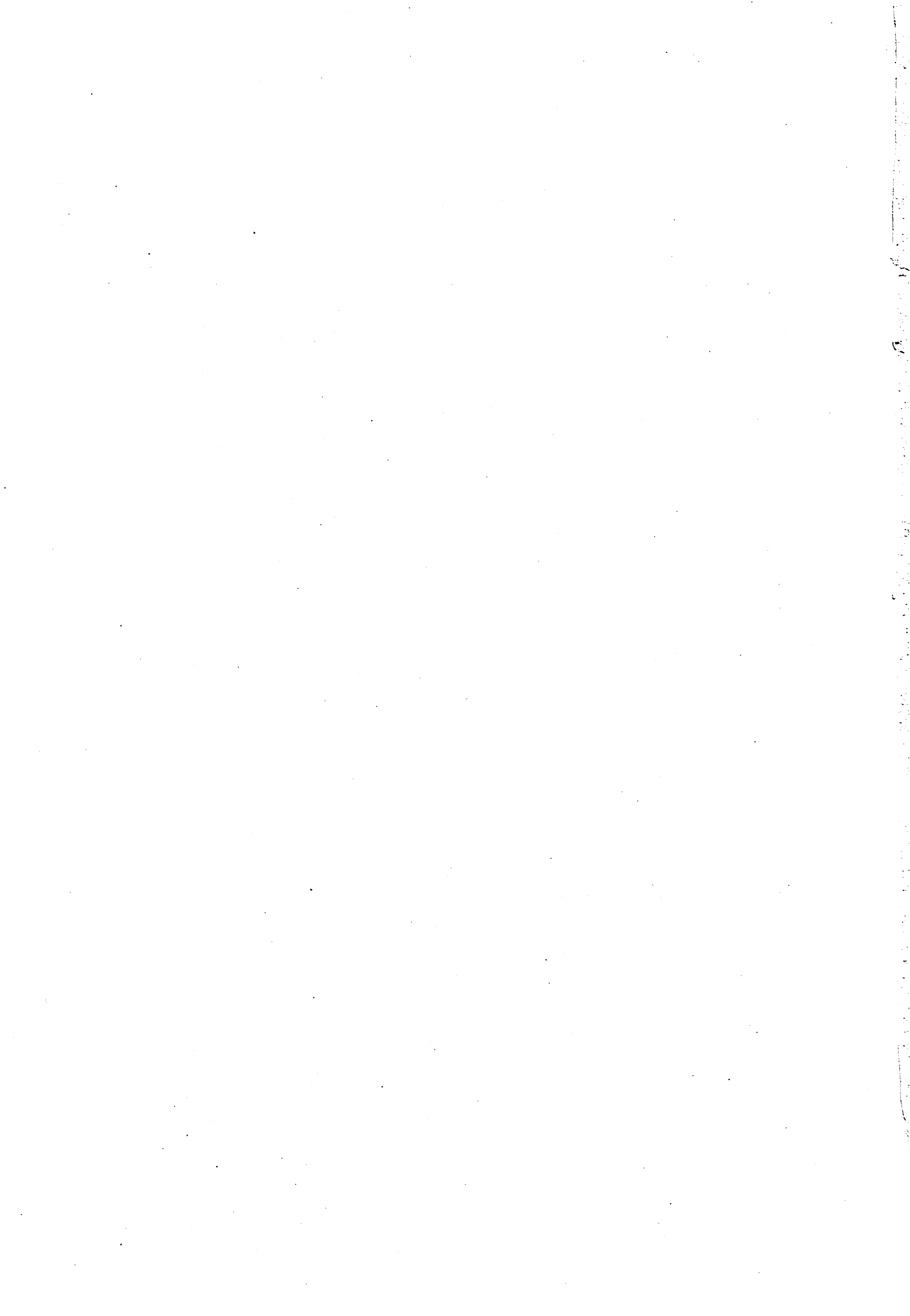
いずれの研究も、その成果を積極的に情報発信していくことを心がけており、今回の研究所報告はそれらの成果の一部を6編の技術報告と10編の技術論文としてとりまとめたものです。技術報告は所員が比較的長い期間にわたって蓄積してきた成果を総説に近い形で紹介させていただくものです。技術論文は研究や技術支援の成果が一区切りついたものをまとめたものです。また、この1年間に学会等で論文発表等88件、口頭発表256件および産業財産権12件の情報発信を行ってきましたが、それらについても概要を掲載いたしました。なお今回は産業財産権等の観点から執筆を見送ったものもありますが、情報提供が可能となった時点ですみやかにご報告申し上げたいと思っています。

この研究所報告でご紹介できる成果は紙数の関係で限られていますが、当研究所での研究業務については、大阪府立産業技術総合研究所ホームページ「<http://tri-osaka.jp/>」の「研究情報」に入ってくださいましたら、2001年度から2004年度までの研究テーマ名および概要をご覧いただくことができます。

今後とも一層すばらしい研究所報告にしていきたいと思っていますので、忌憚のないご意見・ご助言をお寄せくださいますようお願い申し上げます。

2004年11月

大阪府立産業技術総合研究所  
情報編集・活用運営委員会



## 目 次

|              |   |
|--------------|---|
| 技術報告及び技術論文概要 | 1 |
|--------------|---|

### 技術報告

|                                      |                                  |    |
|--------------------------------------|----------------------------------|----|
| 1. ナイロンの構造変化と力学物性変化<br>—ブリル転移に着目して—  | 吉岡弥生・田代孝二                        | 9  |
| 2. フェントン反応を利用した染色排水の高度脱色処理技術         | 呼子嘉博・林 寛一・中島陽一<br>岩崎和弥・山崎 清・興津健二 | 15 |
| 3. 廃棄物処分場 一体型複合遮水シート工法の開発            | 赤井智幸・松本 哲・前田 敏<br>嘉門雅史           | 21 |
| 4. 耐アーク性時間の統計的検討                     | 村上義夫                             | 27 |
| 5. ナノカーボン材料の合成                       | 野坂俊紀・末金 皇・中山喜萬                   | 33 |
| 6. 化学的に修飾したセルラーゼによるセルロース系繊維の<br>酵素加工 | 菅井賢夫                             | 39 |

### 技術論文

|   |  |     |
|---|--|-----|
| 1. 色彩心理学的アプローチによる中小製造業<br>PRホームページの設計手法   | 吉野正紀   | 49  |
| 2. 曲面のX線残留応力測定  | 小栗泰造・村田一夫・佐藤嘉洋                               | 57  |
| 3. プラズマ溶射されたアルミナの溶融形状と皮膜組織  | 足立振一郎  | 65  |
| 4. 使用済み印刷製版フィルムからの銀とPETの回収<br>—耐熱性アルカリプロテアーゼを用いたフィルムの<br>ゼラチン層の酵素加水分解における反応動力学と<br>メカニズム— | 増井昭彦・藤原信明・安田昌弘<br>石川治男                       | 71  |
| 5. UMLによる高次脳機能障害患者用の徘徊看視システムの<br>開発   | 朴 忠植・石島 悌・鈴木恒彦<br>平井道恭                       | 79  |
| 6. 高出力レーザービーム整形のための曲面上CGHの開発  | 萩野秀樹・朴 忠植・加藤暢宏<br>三俣真理・菊田久雄・岩田耕一             | 87  |
| 7. 共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末の<br>放電プラズマ焼結  | 西川義人・久米秀樹・宮本大樹<br>Sebastián Díaz de la Torre | 93  |
| 8. 防食性ダイヤモンドライクカーボン薄膜の開発と<br>そのセンサ保護膜としての応用   | 松永 崇・野坂俊紀・岡本昭夫                               | 97  |
| 9. プラズマCVD法によるポリカーボネート上への<br>DLC膜の形成  | 田原 充・出水 敬<br>グエン クォン キェン                     | 103 |
| 10. タオル製品毛羽落ち試験法の提案および<br>パイル形態と洗濯脱綿率の調査  | 馬淵伸明・宮崎克彦・宮崎逸代<br>玉井輝夫・赤坂長吉・坂井芳男             | 109 |

### 他誌掲載論文等概要

|  |                       |     |
|--|-----------------------|-----|
| 1. 真空熱処理技術                                   | 石神逸男                  | 117 |
| 2. 日本における溶接の展望 (2002. 1-12)<br>溶融溶接 (高エネルギー) | 野口修一                  | 117 |
| 3. フレーム電極による金型キャビティ・コア同時加工                   | 増井清徳・南 久・大上光生         | 117 |
| 4. 金型製作における放電加工面のトラブル事例と<br>その対策 (上) (下)     | 増井清徳・曾根 匠・南 久<br>佐藤幸弘 | 117 |
| 5. 軸はずし放物面鏡の超精密切削加工                          | 山口勝己                  | 118 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| 6. ダイヤモンド砥石による研削過程の<br>格子点干渉法によるシミュレーション   | 餅田恭志・鈴木啓生・鐘ヶ江祥<br>田中芳雄・西岡隆夫・水谷勝己<br>足立和俊 | 118 |
| 7. 射出成形  | 吉川忠作                                     | 118 |
| 8. チタン材の放電着色仕上げ  | 南 久・増井清徳                                 | 119 |
| 9. 金型用亜鉛合金の高速放電加工  | 南 久・増井清徳・大上光生                            | 119 |
| 10. 金型用亜鉛合金の放電加工特性   | 南 久                                      | 119 |
| 11. 亜鉛合金の放電加工<br>－金型のキャビティ・コア同時加工と高能率微細加工－   | 南 久・増井清徳・大上光生                            | 119 |
| 12. レーザ加工の高品質化, 高能率化<br>－回折型光学素子を用いた高出力レーザ光の強度分布整形－  | 萩野秀樹                                     | 120 |
| 13. 大阪府立産業技術総合研究所  | 萩野秀樹                                     | 120 |
| 14. レーザクラディングによる鉄鋼材料の表面改質  | 萩野秀樹                                     | 120 |
| 15. 微細穴加工（機械加工）加工技術データファイル   | 藤原久一                                     | 120 |
| 16. 機械加工による残留応力の発生と低減策   | 村田一夫                                     | 121 |
| 17. 繰り返し荷重下における織物強化複合材料の疲労損傷進展<br>（初期損傷過程の熱弾性イメージ計測）   | 西川康博・大窪和也・藤井 透<br>上野谷敏之                  | 121 |
| 18. 摩擦・摩耗の評価における留意点とその事例   | 出水 敬                                     | 121 |
| 19. X線応力測定法による円柱状湾曲面の表面残留応力分布<br>推定法   | 小栗泰造・村田一夫・佐藤嘉洋                           | 122 |
| 20. X-ray Residual Stress Analysis of Cylindrically<br>Curved Surfaces<br>－Estimation of Circumferential Distributions of<br>Residual Stresses－                                  | 小栗泰造・村田一夫・佐藤嘉洋                           | 122 |
| 21. クロムめっきに代わるめっき技術<br>環境対応型クロム代替めっきの例<br>モリブデン酸系とタングステン酸系化成皮膜<br>イオン交換膜を用いる無廃浴めっきプロセス   | 森河 務・横井昌幸                                | 123 |
| 22. Friction and Wear of DLC Films on 304 Austenitic<br>Stainless Steel in Corrosive Solutions   | 山内尚彦・岡本 明・塚原秀和<br>出水 敬・上田順弘・曾根 匠<br>広瀬幸雄 | 123 |
| 23. TiN皮膜の腐食環境下における遮断性の寿命に及ぼす<br>圧縮応力の影響   | 三浦健一・石神逸男                                | 123 |
| 24. Effects of Compressive Stress on Corrosion-Protective<br>Quality and Its Maintenance under a Corrosive<br>Environment for TiN Films Deposited by Reactive<br>HCD Ion Plating | 三浦健一・石神逸男・碓井建夫                           | 124 |
| 25. Ni-W-P合金めっきの摩擦・摩耗特性に及ぼすP含有率<br>および雰囲気湿度の影響   | 中出卓男・出水 敬・森河 務<br>横井昌幸・太田清久              | 124 |
| 26. 放電加工によるチタン合金の表面改質  | 塚原秀和・南 久・出水 敬<br>増井清徳・曾根 匠               | 125 |
| 27. 放電加工によるチタン材の表面硬化   | 塚原秀和・曾根 匠・増井清徳                           | 125 |
| 28. チタン放電改質層の摩擦・摩耗特性   | 塚原秀和・南 久・増井清徳<br>曾根 匠・出水 敬               | 125 |
| 29. 金属錯体反応を利用した放電加工の新しい取り組み  | 塚原秀和                                     | 126 |
| 30. 金属錯体反応を利用した放電加工  | 塚原秀和・南 久・李 瑞竣<br>萩野秀樹・増井清徳・曾根 匠          | 126 |
| 31. チタン材の放電加工による表面硬化   | 塚原秀和                                     | 127 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| 32. 電解還元法によるクエン酸塩浴からのモリブデート皮膜の形成   | 北村浩司・森河 務・横井昌幸<br>盛山 浩   | 127 |
| 33. 感性を画像処理で客観化  | 中谷幸太郎  | 127 |
| 34. あなたの会社のパソコン大丈夫ですか？<br>ーネットワーク利用時のセキュリティ対策ー   | 石島 悌   | 128 |
| 35. 情報化推進判定システムの判定妥当性検証  | 松下 隆・越村惣次郎・竹田裕紀<br>新田 仁  | 128 |
| 36. 人体帯電防止用靴底裏面貼付シートの実用化   | 木村裕和   | 128 |
| 37. 空気イオンの生成と計測方法  | 山本貴則   | 128 |
| 38. 空気イオンの生成と測定  | 山本貴則   | 129 |
| 39. 大阪府立産業技術総合研究所とイオン・プラズマ技術   | 吉竹正明   | 129 |
| 40. 機械的・化学的な新機能を付加できるDLC薄膜   | 吉竹正明   | 129 |
| 41. 高温動作用ダイヤフラム一体型圧力センサの開発   | 吉竹正明・野坂俊紀・日下忠興<br>鈴木義彦・竹中 宏・沢村幹雄                                     | 130 |
| 42. 電子サイクロトロン共鳴プラズマの照射による酸化インジウム・スズ薄膜の表面改質   | 笥 芳治・佐藤和郎・北島顕英<br>小川倉一・中島嘉之・中野信夫                                     | 130 |
| 43. パルスレーザ堆積法によるCuScO <sub>2</sub> アラフォサイト型酸化物薄膜の作製  | 笥 芳治・佐藤和郎  | 131 |
| 44. Properties of Copper-Scandium Oxide Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition   | 笥 芳治・中尾 聡・佐藤和郎<br>四谷 任   | 131 |
| 45. レーザ堆積法を用いたMgドープCuScO <sub>2</sub> (0001) 薄膜の作製   | 笥 芳治・佐藤和郎・四谷 任   | 131 |
| 46. Front-End Processor Using BBD Distributed Delay-Sum Architecture for Micromachined Ultrasonic Sensor Array   | 莫 要武・田中恒久・井上幸二<br>山下 馨・鈴木義彦  | 132 |
| 47. Pipelined Delay-Sum Architecture Based on Bucket-Brigade Devices for On-Chip Ultrasound Beamforming  | 莫 要武・田中恒久・有田 滋<br>土谷 明・井上幸二・鈴木義彦                                     | 132 |
| 48. An Improvement of Infrared Sensor Performance of Ba(Ti <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> )O <sub>3</sub> Ferroelectric Film-based Dielectric Microbolometer | 野田 実・野村哲男・<br>ポボヴィッチ ダニエ   | 133 |
| 49. Charge Carrier Transport Properties of Poly (9,9-dioctylfluorene) Thin Films   | 桑原雄平・村上修一・奥山雅則<br>安藤 幹・村上修一・内藤裕義                                     | 133 |
| 50. PZT圧電体膜を用いた異常音検知マイクロセンサの作製とその評価  | 村上修一・井上幸二・鈴木義彦<br>高松繁男・山下 馨・奥山雅則                                     | 133 |
| 51. Preparation of Ferroelectric PbSc <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> Thin Films by Pulsed Laser Deposition                                  | 村上修一・佐藤和郎・井上幸二   | 134 |
| 52. 熱CVD法を用いたブラシ状多層カーボンナノチューブの高速成長   | 末金 皇・長坂岳志・野坂俊紀<br>中山善萬   | 134 |
| 53. 250℃の高温で使用可能な圧力センサの開発  | 野坂俊紀   | 134 |
| 54. 研究機関における分析技術   | 木本正樹   | 135 |
| 55. ヒドロキシプロピルセルロース溶液中におけるシリカ微粒子の合成 (1)<br>ー微粒子の生成および形態に及ぼす溶媒およびヒドロキシプロピルセルロースの分子量の影響ー  | 木本正樹・櫻井芳昭・汐崎久芳<br>日置亜也子  | 135 |
| 56. ナノ・マイクロポリイミド微粒子の調製と表面改質  | 浅尾勝哉   | 135 |
| 57. Microstructure and Dry Wear of Ti-50Al Alloy and Ti-47Al-3W/Ti <sub>2</sub> AlC Composite Produced by Reactive Arc-Melting                               | J.Ramkumar・S.K.Malhot・R.Krishnam<br>間淵 博・出水 敬・垣辻 篤<br>津田 大・松井利之・森井賢二 | 136 |

|   |                             |     |
|---|-----------------------------|-----|
| 58. 修飾Polythiophene膜 -匂い・香りセンサー-  | 櫻井芳昭                        | 136 |
| 59. 光学素子作製用ポリシロキサン型電子線レジストの開発   | 櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝<br>四谷 任・鈴木義彦 | 136 |
| 60. Development of Polysiloxane Electron Beam Resist for Optical Elements   | 櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝<br>四谷 任      | 137 |
| 61. 半固形静水圧成形法を利用した複雑形状部品の作製   | 津守不二夫・久米秀樹・垣辻 篤<br>宮本大樹・島 進 | 137 |
| 62. Semi-Solid Mold Isostatic Compaction  | 津守不二夫・久米秀樹・垣辻 篤<br>宮本大樹・島 進 | 137 |
| 63. Structural Changes in the Brill Transition of Nylon m/n(1)<br>Nylon 10/10 and its Model Compounds   | 吉岡弥生・田代孝二                   | 138 |
| 64. Structural Changes in the Brill Transition of Nylon m/n(2)<br>Conformational Disorder as Viewed from the Temperature-dependent Infrared Spectral Measurements | 吉岡弥生・田代孝二<br>チェラスワミー ラメ     | 138 |
| 65. Structural Changes in Phase Transitions of Nylon Model Compounds (1)<br>Transition Behavior of Model Compounds of R-NHCO-R' Type                              | 吉岡弥生・田代孝二                   | 139 |
| 66. Polymer Concepts in Microscopically-Viewed Phase Transition Behavior of Crystalline Polymers  | 田代孝二・吉岡弥生・浜 久勝<br>吉岡亜希子     | 139 |
| 67. New Interpretation of Progression Bands Observed in Infrared Spectra of Nylons m/n  | 吉岡弥生・田代孝二<br>チェラスワミー ラメ     | 139 |
| 68. Molecular Dynamics Simulation of the Structural and Mechanical Property Changes in the Brill Transition of Nylon 10/10 Crystal                                | 田代孝二・吉岡弥生                   | 140 |
| 69. 放電プラズマ焼結法によるプロトン伝導性Sr添加LaPO <sub>4</sub> 焼結体の作製   | 雨澤浩史・西川義人・富井洋一<br>山本直一      | 140 |
| 70. 角柱状酸化チタンサブミクロン微粒子の調製  | 日置亜也子・木本正樹・鈴木義彦             | 141 |
| 71. “オカラ”を用いた電気泳動ゲル脱色液の再生利用   | 藤原信明                        | 141 |
| 72. ヘテロポリオキシメタレート生成に基づく高感度キャピラリー電気泳動分析  | 中島陽一                        | 141 |
| 73. 20L小型チャンバー法による革の揮発性有機化合物の放散測定   | 喜多幸司                        | 142 |
| 74. ルミノール化学発光法による水性ポリウレタン膜の光劣化の分析   | 喜多幸司・天野敏彦                   | 142 |
| 75. 市場流通革の揮発性有機化合物(VOC)の分析  | 喜多幸司                        | 142 |
| 76. 小型チャンバー法による市場流通革から放散されるVOCの分析   | 喜多幸司                        | 143 |
| 77. Improvement in Adhesion of Polyethylene by Glow-discharge Plasma  | 田原 充・グエン クォン キェ<br>中島陽一     | 143 |
| 78. 限界状態設計とGHD補強盛土の設計   | 嘉門雅史・赤井智幸・楠部義夫<br>福田光治      | 143 |
| 79. GHDの摩擦係数と摩擦試験方法   | 嘉門雅史・楠部義夫・赤井智幸<br>福田光治      | 144 |



|   |  |     |
|---|--|-----|
| 80. 海面処分場不織布保護マットの保護性能  | 赤井智幸・前田 敏・深沢 健<br>山田耕一・近藤誠二・松下正樹<br>石田正利・上田滋夫・嘉門雅史 | 144 |
| 81. ジオシンセティックス - 斯界の展望 -  | 赤井智幸   | 145 |
| 82. Effect of Testing Procedures on Frictional Coefficient of GHDs                                | 嘉門雅史・楠部義夫・赤井智幸<br>福田光治                             | 145 |
| 83. 水溶性高分子修飾セルラーゼによる中性条件下でのラミー繊維への作用  | 菅井実夫・上甲恭平・林 壽郎<br>荒井基夫                             | 145 |
| 84. タオルの吸水性評価   | 宮崎克彦   | 146 |
| 85. Diamond-like Carbon Films Deposited on Polymers by Plasma-enhanced Chemical Vapour Deposition | グエン クォン キェ・田原 充<br>山内尚彦・曾根 匠                       | 146 |
| 86. 溶出クロム量の削減方法について   | 奥村 章   | 146 |
| 87. 2,6-Bis (butylamino) -4,8-dihydroxy-1,5-naphthalenedione                                      | 水口 仁・汐崎久芳  | 147 |
| 88. 4,8-Bis [(4-butylphenyl) amino] -1,5-naphthalenedione   | 水口 仁・汐崎久芳  | 147 |

#### □頭発表概要

|  |                               |     |
|--|-------------------------------|-----|
| 1. ディーゼルエンジン排ガス中におけるNOx低減化                                 | ○入江年優・広畑 健・高田利夫<br>他          | 151 |
| 2. 無Sb-ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系バリスタの低温焼結と電気的特性 | ○宮本 敬・他                       | 151 |
| 3. 酸化亜鉛バリスタの研究   | 宮本 敬・○他                       | 151 |
| 4. EDM/HSCセンターによる高能率微細加工                                   | ○増井清徳・南 久・塚原秀和<br>萩野秀樹・李 瑞竣・他 | 151 |
| 5. ダイヤモンド砥石を用いた工作物の研削過程の格子点干渉法によるシミュレーション                  | ○足立和俊・山口勝己・他                  | 151 |
| 6. 非接触方式による形状計測技術に関する研究                                    | ○南 久                          | 151 |
| 7. 放電加工の新しい活用  | ○南 久・塚原秀和・萩野秀樹<br>李 瑞竣・増井清徳   | 152 |
| 8. 亜鉛電極による微細放電加工   | ○南 久・増井清徳・李 瑞竣                | 152 |
| 9. 亜鉛電極による高能率微細加工  | ○南 久・増井清徳・李 瑞竣                | 152 |
| 10. 亜鉛電極による高能率微細加工   | ○南 久・増井清徳・李 瑞竣                | 152 |
| 11. 亜鉛電極による高能率微細加工   | ○南 久・増井清徳・李 瑞竣                | 152 |
| 12. スパイラル穴の高速放電加工  | ○南 久・増井清徳・李 瑞竣                | 152 |
| 13. スパイラル穴の高速放電加工  | ○南 久・増井清徳・李 瑞竣                | 152 |
| 14. スパイラル穴の高速放電加工  | ○南 久・増井清徳・李 瑞竣                | 152 |
| 15. スパイラル穴の高速放電加工  | ○南 久・増井清徳・李 瑞竣                | 152 |
| 16. EDM/HSCセンタによる高能率微細加工                                   | ○南 久・塚原秀和・萩野秀樹<br>李 瑞竣・増井清徳   | 152 |
| 17. 放電加工技術   | ○南 久                          | 152 |
| 18. 微細孔を有する硬質化合物皮膜のプレス金型への適用とその評価                          | ○白川信彦・三浦健一・出水 敬               | 152 |
| 19. マグネシウム合金AZ31板の高温変形抵抗                                   | ○白川信彦・木下俊行・他                  | 152 |
| 20. PP/PE/タルク三成分系ブレンドの力学的特性に及ぼすコンパウンド順序の影響                 | ○奥村俊彦・菊池武士・他                  | 153 |
| 21. PP/HDPE/タルクコンパウンドにおけるコンパウンド順序と機械的特性                    | ○奥村俊彦・他                       | 153 |
| 22. 高出力炭酸ガスレーザービームシェイピングのための曲面上マルチレベルCGHの製作                | ○萩野秀樹・朴 忠植・横井昌幸<br>他          | 153 |

|   |                                      |     |
|---|--------------------------------------|-----|
| 23. 回折型光学素子を用いた高出力レーザーのビーム整形に関する研究  | ○萩野秀樹・朴 忠植・横井昌幸<br>他                 | 153 |
| 24. MQLによる微細加工油剤に関する研究  | ○藤原久一                                | 153 |
| 25. 熔融積層式RP装置により作製したPC造形物の機械的性質についての研究  | ○菊池武士・吉川忠作・奥村俊彦                      | 154 |
| 26. 熔融積層式RP装置により作製したPC造形物の機械的性質についての研究<br>(第2報：実製品強度予測に向けたRP造形の利用)  | ○菊池武士・吉川忠作・奥村俊彦                      | 154 |
| 27. 片側パターン電極における低分子液晶系ER流体の特性   | ○菊池武士・他                              | 154 |
| 28. 高分子液晶を用いた選択的研磨制御の基礎実験   | ○菊池武士・他                              | 154 |
| 29. 歯車歯元部のX線残留応力測定<br>—湾曲面多点計測による擬似 $\psi$ 角変化法の適用—   | ○村田一夫・小栗泰造・山口勝己                      | 154 |
| 30. 亜鉛合金の微細創成放電加工<br>—低電流パルスによる電極低消耗加工—   | ○李 瑞竣・南 久・塚原秀和<br>萩野秀樹・増井清徳          | 154 |
| 31. 球状バナジウム炭化物含有高Mn鋳鉄材料の開発  | ○橘堂 忠・武村 守・松室光昭<br>他                 | 154 |
| 32. 球状炭化物含有高マンガン鋳鉄材料のその後の実験進展状況   | ○橘堂 忠・武村 守・松室光昭                      | 155 |
| 33. 介助腰掛の開発と強度・耐久性評価  | ○上野谷敏之・他                             | 155 |
| 34. 高齢者用介助腰掛の開発とAEの適用   | ○上野谷敏之                               | 155 |
| 35. 大阪府立産業技術総合研究所における複合材料関連研究の取り組み  | ○上野谷敏之・木本正樹                          | 155 |
| 36. 雰囲気変動下における浸炭の炭素濃度分布数値解析<br>(第2報)  | ○水越朋之・星野英光・横山雄二郎<br>平田智丈・石神 逸男       | 155 |
| 37. 曲面のX線残留応力測定   | ○小栗泰造・村田一夫・他                         | 155 |
| 38. 曲面のX線残留応力測定<br>—擬似 $\psi$ 角変化法によるラック歯元部の応力測定—   | ○小栗泰造・村田一夫・山口勝己                      | 156 |
| 39. S15CKに対するCO-H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> 系雰囲気浸炭速度の温度依存性(第3報)  | ○横山雄二郎・水越朋之・星野英光<br>石神逸男             | 156 |
| 40. めっきプロセスのクローズ化   | ○横井昌幸・左藤眞市・森河 務<br>中出卓男              | 156 |
| 41. イオン交換膜と不溶性陽極を用いるニッケルめっきプロセス   | ○横井昌幸・中出卓男・左藤眞市<br>森河 務・西村 崇         | 156 |
| 42. クロムめっきにおけるアノード特性  | 森河 務・中出卓男・○他                         | 156 |
| 43. イオン交換膜プロセスを用いる硫酸銅めっき  | 森河 務・西村 崇・横井昌幸<br>○他                 | 157 |
| 44. Ni-Fe合金めっき皮膜の熱的挙動   | 森河 務・中出卓男・西村 崇<br>○他                 | 157 |
| 45. Surface Material Design of Austenitic Stainless Steel by Low Temperature Plasma Carburizing and Nitriding | 上田順弘・山内尚彦・曾根 匠<br>○他                 | 157 |
| 46. Behavior of Carbon in Low Temperature Plasma Nitriding Layer of Austenitic Stainless Steel                | 上田順弘・山内尚彦・曾根 匠<br>○他                 | 157 |
| 47. Friction and wear of DLC films on magnesium alloy   | ○山内尚彦・出水 敬・上田順弘<br>グエン クォン キェ・曾根 匠・他 | 158 |
| 48. Effect of Peening as Pre-Treatment for DLC Coatings on Magnesium Alloy                                    | ○山内尚彦・上田順弘・出水 敬<br>曾根 匠・他            | 158 |
| 49. 微細孔形成による硬質化合物皮膜のトライボロジー特性の向上  | ○三浦健一・出水 敬・白川信彦<br>石神逸男              | 158 |

|   |                                   |     |
|---|-----------------------------------|-----|
| 50. UBMスパッタ法により形成したDLC膜の摩擦特性に及ぼす<br>雰囲気環境の影響  | ○三浦健一・出水 敬・石神逸男                   | 158 |
| 51. 金属錯体反応を利用した放電加工   | ○塚原秀和                             | 158 |
| 52. 金属錯体反応を利用した放電加工 (第2報)   | ○塚原秀和                             | 158 |
| 53. プラズマ溶射アルミナ皮膜の密着力など機械的特性に<br>関する考察   | ○足立振一郎                            | 159 |
| 54. Investigation of Structure and Mechanical Properties<br>of Plasma Sprayed Alumina Coatings with Various<br>Plasma Gas Mass Flow | ○足立振一郎                            | 159 |
| 55. アンダーコート表面形状とアルミナ溶射皮膜の密着力  | ○足立振一郎                            | 159 |
| 56. 硬質化合物皮膜の耐摩耗性に及ぼす残留応力と<br>結晶配向性の影響   | ○榮川元雄・三浦健一・石神逸男                   | 159 |
| 57. グルコン酸塩浴からのNi-Mo合金めっきの作製   | ○北村浩司・森河 務・中出卓男<br>横井昌幸           | 159 |
| 58. グルコン酸塩浴からのNi-Mo合金めっきの作製   | ○北村浩司・森河 務・中出卓男<br>横井昌幸           | 159 |
| 59. 高次脳機能障害患者の徘徊監視システムの研究   | ○朴 忠植・石島 悌・谷口正志<br>他              | 160 |
| 60. 牛肉画像を利用した異常肉(筋炎)の判別方法の検討  | ○中谷幸太郎・他                          | 160 |
| 61. 牛の枝肉画像を用いた異常肉(筋炎)の判別方法  | ○中谷幸太郎・他                          | 160 |
| 62. 電子自治体・電子政府におけるオープン技術  | ○石島 悌                             | 160 |
| 63. ワンチップマイコンによる制御機器の小型化・高機能化   | ○北川貴弘・谷口正志                        | 160 |
| 64. 点字時計の開発研究   | ○北川貴弘                             | 160 |
| 65. 包装用仕切り板の緩衝設計手法に関する数値解析的検討   | ○中嶋隆勝                             | 160 |
| 66. ドライユースにおけるタオル製品の吸水性評価   | ○山本貴則・宮崎克彦・片桐真子<br>井上裕美子・他        | 161 |
| 67. タオル織物の設計と吸水特性の検討  | ○山本貴則・宮崎克彦・他                      | 161 |
| 68. ペースメーカーに対する電磁波影響を軽減させる方法に<br>ついて  | ○松本元一                             | 161 |
| 69. どんな機器がペースメーカーに影響を及ぼすのだろう？<br>—機器から出る電磁波によるペースメーカーへの影響の<br>調査について—   | ○田中健一郎・松本元一                       | 161 |
| 70. 褥瘡予防寝具類の性能とその評価方法に関する研究   | ○井上裕美子・山本貴則・木村裕和                  | 162 |
| 71. がたを有する被包装物の振動に関する理論的検討  | ○津田和城・中嶋隆勝                        | 162 |
| 72. Numerical Simulation on Vibration of Package<br>with Gap  | ○津田和城・中嶋隆勝                        | 162 |
| 73. ガタを有する被包装物の振動に関する実験的検討  | ○津田和城・中嶋隆勝                        | 162 |
| 74. 温度補償素子集積型特殊環境用圧力センサの開発  | ○日下忠興・野坂俊紀・岡本昭夫<br>笈 芳治・松永 崇・吉竹正明 | 162 |
| 75. イオンビームスパッタ法によるYN薄膜の作製 (I)   | ○日下忠興・岡本昭夫・吉竹正明                   | 163 |
| 76. オージェ電子分光分析によるBCN薄膜の評価   | ○岡本昭夫                             | 163 |
| 77. プラズマアシスト成膜法により作製したフッ素樹脂薄膜の<br>表面形態  | ○岡本昭夫                             | 163 |
| 78. TaAl-N複合薄膜を用いた熱伝導型真空度センサの試作   | ○岡本昭夫・○他                          | 163 |
| 79. レーザ堆積法を用いたMgドーブCuScO <sub>2</sub> (0001) 薄膜の<br>作製  | ○笈 芳治・佐藤和郎・四谷 任                   | 163 |
| 80. レーザ堆積法によるCuScO <sub>2</sub> (0001) 配向膜の作製   | ○笈 芳治・佐藤和郎・四谷 任                   | 163 |
| 81. PLD法によるサファイヤc面基板上へのCuScO <sub>2</sub> (001)<br>薄膜の作製  | ○笈 芳治・佐藤和郎・四谷 任                   | 164 |

|  |                           |     |
|--|---------------------------|-----|
| 82. マイクロセンサ用プリアンプ素子の開発   | ○田中恒久・土谷 明・井上幸二<br>鈴木義彦・他 | 164 |
| 83. 超音波マイクロレイセンサ用プリアンプICの開発  | ○田中恒久・土谷 明・井上幸二<br>鈴木義彦・他 | 164 |
| 84. RFマグネトロンスパッタ法により作製したZn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 薄膜の<br>光学特性   | ○佐藤和郎・寛 芳治・岡本昭夫<br>四谷 任・他 | 164 |
| 85. 高屈折率薄膜をコートしたサブ波長格子による<br>アクロマチック1/4波長板   | 佐藤和郎・四谷 任・○他              | 164 |
| 86. RFマグネトロンスパッタリング法により作製された<br>Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 薄膜の特性   | ○佐藤和郎・寛 芳治・岡本昭夫<br>四谷 任・他 | 164 |
| 87. RFマグネトロンスパッタ法を用いて作製したZn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub><br>薄膜の特性   | ○佐藤和郎・寛 芳治・岡本昭夫<br>四谷 任   | 164 |
| 88. 高屈折率薄膜をコートしたサブ波長構造を用いた<br>変更分離素子の開発  | 佐藤和郎・四谷 任・○他              | 165 |
| 89. Poly (9,9-dioctylfluorene) の電場変調スペクトル (Ⅱ)  | ○村上修一・井上幸二・他              | 165 |
| 90. PLD法で製膜したPbSc <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の熱処理による<br>強誘電性の改善   | ○村上修一・井上幸二・他              | 165 |
| 91. 熱処理による誘電ポロメータ赤外センサ用Ba (Ti <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> ) O <sub>3</sub><br>キャパシタの特性向上  | ○村上修一・他                   | 165 |
| 92. 誘電ポロメータ型赤外線センサアレイ駆動方式の考察   | ○井上幸二・村上修一・他              | 165 |
| 93. An improvement of Infrared Sensor Performance of<br>Ba (Ti,Sn) O <sub>3</sub> Ferroelectric Film-based Dielectric<br>Microbolometer  | ○村上修一・他                   | 165 |
| 94. Preparation of Ferroelectric PbSc <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> Thin Films<br>by Pulsed Laser Deposition   | ○村上修一・佐藤和郎・井上幸二<br>他      | 165 |
| 95. PZT強誘電体薄膜を用いた異常音検知センサの開発   | ○村上修一・井上幸二・鈴木義彦<br>他      | 166 |
| 96. レーザアブレーション法によるBa (Ti,Zr) O <sub>3</sub> 薄膜の作製と<br>その評価   | ○村上修一・佐藤和郎・他              | 166 |
| 97. ポリフルオレンおよびその共重合体の励起子準位   | ○村上修一・井上幸二・他              | 166 |
| 98. 誘電ポロメータ型赤外センサ用Ba (Ti,Sn) O <sub>3</sub> 強誘電体<br>薄膜の誘電率温度係数の大幅向上  | ○村上修一・他                   | 166 |
| 99. Large Temperature Coefficient of Dielectric Constant<br>of Ba (Ti <sub>0.85</sub> Sn <sub>0.15</sub> ) O <sub>3</sub> Ferroelectric Thin Film for<br>Dielectric Bolometer Mode Infrared Sensor | 村上修一・松元光輝・○他              | 166 |
| 100. Preparation and Evaluation of Ba (Ti,Zr) O <sub>3</sub> Thin<br>Films by Pulsed Laser Deposition  | ○村上修一・佐藤和郎・松元光輝<br>他      | 166 |
| 101. Electroabsorption Spectroscopy of Polyfluorene and<br>Fluorene-Based Copolymers   | 村上修一・○他                   | 167 |
| 102. 酸素ラジカル支援PLD法によるCuScO <sub>2</sub> (0001) 薄膜の作製  | ○寛 芳治・佐藤和郎・四谷 任           | 167 |
| 103. 耐環境性保護膜を目的とした窒化物・炭素系薄膜  | ○松永 崇                     | 167 |
| 104. PIG式プラズマCVDによる非晶質炭素薄膜の作製と<br>そのガスバリア性能  | ○松永 崇・岡本昭夫・野坂俊紀           | 167 |
| 105. Rapid Growth of Aligned Carbon Nanotubes1   | ○末金 皇・野坂俊紀・他              | 167 |
| 106. Initial growth stage of aligned carbon nanotubes  | ○末金 皇・野坂俊紀・他              | 168 |
| 107. CVD法を用いたカーボンナノチューブの短時間成長  | ○末金 皇・野坂俊紀・他              | 168 |
| 108. ブラシ状カーボンナノチューブの成長と評価  | ○末金 皇・他                   | 168 |
| 109. ブラシ状カーボンナノチューブの成長と評価  | ○末金 皇・他                   | 168 |

|  |                            |     |
|--|----------------------------|-----|
| 110. 超音波センサデバイスの共振周波数に果たす残留応力と構造の影響  | ○李 昇穆・田中恒久・井上幸二            | 168 |
| 111. Carbon Nanocoils Grown by Fe-In-Sn-O Composite Catalysts  | ○野坂俊紀・末金 皇・他               | 168 |
| 112. Fe-In-Sn-O混合触媒膜を用いたカーボンナノコイルの形成   | ○野坂俊紀・末金 皇・他               | 168 |
| 113. CrO <sub>x</sub> 薄膜を用いた250度用圧力センサ   | ○野坂俊紀・他                    | 169 |
| 114. 異なる平均外径を持つカーボンナノコイルの電界放出特性  | ○野坂俊紀・末金 皇・他               | 169 |
| 115. Fe-In-Sn-O触媒膜を用いたカーボンナノコイルの生成   | ○野坂俊紀・末金 皇・他               | 169 |
| 116. Fe-In-Sn-O混合触媒膜を用いたカーボンナノコイルの形成   | ○野坂俊紀・末金 皇・他               | 169 |
| 117. アクリルシリコーン/シリカ複合化による超撥水被膜  | ○木本正樹・日置亜也子・他              | 169 |
| 118. アクリルシリコーン/シリカ・ナノ複合化超撥水膜の表面特性におよぼす水の添加効果   | ○木本正樹・日置亜也子・他              | 169 |
| 119. ナノ・マイクロポリイミド微粒子の開発と応用   | ○浅尾勝哉・山元和彦・吉岡弥生<br>館 秀樹    | 170 |
| 120. 化学気相反応によるSiC多孔体の作製  | ○垣辻 篤・他                    | 170 |
| 121. 化学気相成長によるSiCナノファイバーの合成  | ○垣辻 篤・他                    | 170 |
| 122. 化学気相反応による多孔質炭化シリコンの作製   | ○垣辻 篤・他                    | 170 |
| 123. 化学気相成長によるSiCナノファイバーの合成と構造解析   | ○垣辻 篤・他                    | 170 |
| 124. LIGAプロセスを利用したマイクロ金型作製の研究  | ○櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝<br>四谷 任    | 170 |
| 125. ポリシロキサンネガ型レジストを用いた光学素子の作製   | ○櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝<br>四谷 任    | 171 |
| 126. 導電性高分子を用いたストレスセンサの開発  | ○櫻井芳昭・井上幸二・大川裕蔵<br>日置亜也子・他 | 171 |
| 127. AB Initio MO Study for the Discoloration Reaction of Titanylporphyrin by Silyl Radical                                  | ○櫻井芳昭・汐崎久芳・他               | 171 |
| 128. Porous ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Composite Prepared by the Coprecipitation Method                | ○久米秀樹・西川義人・他               | 171 |
| 129. Morphology and Structure of Oxide Ceramics Based Single Nano Sized Composites   | 久米秀樹・西川義人・○他               | 172 |
| 130. 気相合成法によるナノ複合粒子の作製   | ○久米秀樹・西川義人・他               | 172 |
| 131. 透過型電子顕微鏡によるセラミックス・金属のナノ構造解析   | ○久米秀樹・他                    | 172 |
| 132. 同時蒸発法によるシングルナノレベル複合体の合成と微細構造  | 久米秀樹・西川義人・○他               | 172 |
| 133. ナイロンのBrill転移における構造変化と力学物性変化   | ○吉岡弥生・他                    | 172 |
| 134. ナイロンの結晶相転移と力学物性変化の分子動力学シミュレーション   | ○吉岡弥生・他                    | 173 |
| 135. ナイロンの結晶弾性率温度依存性の分子動力学計算に基づく検討   | ○吉岡弥生・他                    | 173 |
| 136. 芳香族ポリアミド微粒子の調製  | ○吉岡弥生・浅尾勝哉・館 秀樹            | 173 |
| 137. ナイロンのブリル転移現象：赤外スペクトル、X線繊維図形ならびに分子動力学計算に基づく考察  | 吉岡弥生・○他                    | 173 |
| 138. Evaluation of ZrO <sub>2</sub> -dispersed Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ceramics Prepared by Coprecipitation Technique | ○西川義人・久米秀樹・稲村 偉<br>他       | 173 |
| 139. SPS法によるプロトン伝導性Sr添加LaPO <sub>4</sub> 焼結体の作製 (II)   | ○西川義人・他                    | 174 |

|  |                          |     |
|--|--------------------------|-----|
| 140. 放電プラズマ焼結法によるプロトン伝導性Sr添加LaPO <sub>4</sub> 焼結体の作製   | 西川義人・○他                  | 174 |
| 141. 均一沈澱反応を利用したアルミナ-ジルコニア複合セラミックスの作製  | ○西川義人・久米秀樹・他             | 174 |
| 142. SPS法によるプロトン伝導性Sr添加LaPO <sub>4</sub> 焼結体の作製(Ⅲ)   | 西川義人・○他                  | 175 |
| 143. 針状微粒子酸化チタン  | ○日置亜也子                   | 175 |
| 144. 針状酸化チタン微粒子の製造技術   | ○日置亜也子・木本正樹・汐崎久芳<br>櫻井芳昭 | 175 |
| 145. 針状酸化チタン微粒子の製造技術   | ○日置亜也子・木本正樹・汐崎久芳<br>櫻井芳昭 | 175 |
| 146. 針状酸化チタン微粒子の製造技術   | ○日置亜也子・木本正樹・汐崎久芳<br>櫻井芳昭 | 175 |
| 147. 針状酸化チタン微粒子の製造技術   | ○日置亜也子・木本正樹・汐崎久芳<br>櫻井芳昭 | 175 |
| 148. 多孔性ポリイミド微粒子の合成  | ○館 秀樹・吉岡弥生               | 175 |
| 149. 新規多孔性ポリイミド微粒子の合成法   | ○館 秀樹・吉岡弥生               | 175 |
| 150. ジイソシアネート法を用いる多孔性ポリイミド微粒子の調製   | ○館 秀樹・吉岡弥生・浅尾勝哉          | 175 |
| 151. 半固形モールド法(BIP)の寸法精度向上に関する研究  | ○呉 長桓・久米秀樹・垣辻 篤          | 175 |
| 152. BIP法による複雑形状部品の成形に及ぼす各種パラメータの影響  | ○呉 長桓・垣辻 篤・久米秀樹          | 175 |
| 153. 指矯正具などのタオル製品  | ○東 忠宏・根津 修・他             | 176 |
| 154. ベア-ホールタオル, 指矯正具, おしゃれスタイなどのタオル製品  | ○東 忠宏・根津 修・他             | 176 |
| 155. オカラを用いた高性能染料吸着剤-吸着特性と吸着機構の解明-   | ○藤原信明・増井昭彦・呼子嘉博<br>西川章江  | 176 |
| 156. Purification and some properties of a lipase from <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853                  | 藤原信明・増井昭彦・○他             | 176 |
| 157. Relation between the Light Fastness and UV-rays Blocking Property of Disperse Dyes on the Polyester Fabrics | ○呼子嘉博・高塚 正・浅沢英夫<br>他     | 176 |
| 158. 垂直面・薄層緑化システムにおけるリサイクル基材と植生の最適化調査研究  | ○井本泰造・他                  | 176 |
| 159. 垂直面・薄層緑化システムにおけるリサイクル基材と植生の最適化調査研究  | ○井本泰造・他                  | 176 |
| 160. 垂直面・薄層緑化システムにおけるリサイクル基材と植生の最適化調査研究  | ○井本泰造・他                  | 176 |
| 161. 塩化ビニル樹脂用ダイオキシン類抑制剤の開発   | ○井本泰造・宮内修平・他             | 177 |
| 162. 塩化ビニル樹脂用ダイオキシン類抑制剤の開発   | ○井本泰造                    | 177 |
| 163. ヘテロポリオキソタンゲストート生成に基づくIn(Ⅲ)の高感度キャピラリー電気泳動分析  | ○中島陽一・他                  | 177 |
| 164. 革・革製品からのVOC成分/GCMSによる分析   | ○喜多幸司                    | 177 |
| 165. 皮革の臭気成分/GCMSによる分析   | ○喜多幸司                    | 177 |
| 166. 好アルカリ菌 <i>Bacillus clausii</i> からの溶菌酵素遺伝子のクローニングと発現   | ○井川 聡・増井昭彦・藤原信明<br>他     | 177 |
| 167. 酸性領域での過酸化水素漂白についての中間報告  | ○田原 充・根津 修・他             | 178 |
| 168. 酸性領域での過酸化水素漂白   | ○田原 充・根津 修・他             | 178 |
| 169. 変退色事故に似ている繊維事故事例の解析   | ○浅沢英夫                    | 178 |

|   |                              |     |
|---|------------------------------|-----|
| 170. 海面処分場保護マットに用いる不織布の保護性能   | ○赤井智幸・松本 哲・他                 | 178 |
| 171. 一体型複合遮水シートの剥離試験  | ○赤井智幸・松本 哲・他                 | 178 |
| 172. 一体型複合遮水シートの鉛直遮水壁施工実験   | ○赤井智幸・他                      | 178 |
| 173. 一体型複合遮水シートを用いた鉛直遮水壁ジョイント構造   | ○赤井智幸・他                      | 178 |
| 174. GHD補強盛土を利用した郷土種植生基盤工   | ○赤井智幸・他                      | 179 |
| 175. ヤシ繊維マットによる水際緑化   | ○赤井智幸・松本 哲・他                 | 179 |
| 176. 海面処分場不織布保護マットの保護性能   | ○赤井智幸・他                      | 179 |
| 177. GHDの摩擦係数と摩擦試験方法  | ○赤井智幸・他                      | 179 |
| 178. 限界状態設計とGHD補強盛土の設計  | ○赤井智幸・他                      | 179 |
| 179. Effect of testing procedures on frictional coefficient of GHDs   | 赤井智幸・○他                      | 179 |
| 180. 立体網状体構造を有する排水マットの面内方向通水性   | ○松本 哲・他                      | 179 |
| 181. 遮水シートの硬度が海面処分場不織布保護マットの保護性能に及ぼす影響  | ○松本 哲・他                      | 180 |
| 182. 綿繊維のテトラエトキシシランを用いたゾルーゲル加工  | ○豊田佳与・菅井実夫・他                 | 180 |
| 183. Effects of Nitrogen Incorporation on Structure of a-C:H Films Deposited on Polycarbonate by Plasma CVD | ○グエン コン キン・田原 充<br>山内尚彦・曾根 匠 | 180 |
| 184. ナフトキノン誘導体の結晶構造と3次の非線形効果  | ○汐崎久芳・他                      | 180 |
| 185. Photoluminescence and Electroluminescence of Diaminodicyanopyrazine                                    | ○汐崎久芳・他                      | 180 |

平成15年度産技研研究発表会

|   |                               |     |
|---|-------------------------------|-----|
| 186. 産技研における情報ネットワーク整備  | ○森田 均・中西 隆・袖岡 孝<br>石島 悌       | 182 |
| 187. 共沈法を用いたZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系バリスタの粉末合成と電気的特性 | ○宮本 敬・他                       | 182 |
| 188. ディーゼルエンジン排ガス中におけるNO <sub>x</sub> 低減化   | ○入江年優・広畑 健・高田利夫<br>他          | 182 |
| 189. 環境変化がラスタ加工誤差に及ぼす影響   | ○山口勝己・足立和俊・本田索郎<br>村田一夫       | 182 |
| 190. 非接触方式による形状計測技術に関する研究   | ○足立和俊・山口勝己・他                  | 182 |
| 191. 垂鉛電極による高能率微細加工   | ○南 久・塚原秀和・萩野秀樹<br>李 瑞竣・増井清徳   | 182 |
| 192. 塑性加工におけるCAEの適用事例   | ○木下俊行・白川信彦                    | 182 |
| 193. ポリエチレン同種ブレンドによる材料改質について  | ○奥村俊彦                         | 182 |
| 194. レーザ加工の高能率化, 高品質化<br>ー回折型ビーム整形素子の開発ー  | ○萩野秀樹・松室光昭                    | 183 |
| 195. MQLによる微細加工用切削油剤に関する研究  | ○藤原久一                         | 183 |
| 196. ラスタ切削加工における仕上げ面粗さ限界  | ○本田索郎・山口勝己・足立和俊<br>村田一夫       | 183 |
| 197. RPメッシュ電極による高速放電加工<br>ーキャピティ・コア同時加工ー  | ○李 瑞竣・南 久・萩野秀樹<br>塚原秀和・増井清徳   | 183 |
| 198. 複合材料損傷の非接触検出法の開発と疲労損傷進展への適用  | ○上野谷敏之・他                      | 183 |
| 199. 熱弾性損傷解析法による複合材料損傷の定量化  | ○上野谷敏之・他                      | 183 |
| 200. 雰囲気変動下におけるガス浸炭の炭素濃度分布数値解析  | ○水越朋之・星野英光・横山雄二郎<br>平田智丈・石神逸男 | 183 |

|  |                                   |     |
|--|-----------------------------------|-----|
| 201. CO-H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> 系雰囲気における浸炭速度と温度の関係<br>(第4報)                     | ○横山雄二郎・水越朋之・星野英光<br>石神逸男          | 184 |
| 202. 軸力測定によるねじ締付け管理  | ○角谷秀夫・森岡亮治郎                       | 184 |
| 203. ニッケル基合金のほう化处理   | ○上田順弘                             | 184 |
| 204. 微細孔形成による硬質化合物皮膜の潤滑性向上   | ○三浦健一・出水 敬・白川信彦<br>石神逸男           | 184 |
| 205. チタン材料の放電加工による表面改質   | ○塚原秀和                             | 184 |
| 206. 機械的特性に優れたアルミナ溶射皮膜の開発  | ○足立振一郎                            | 184 |
| 207. イオンプレーティング法によるクロム窒化物皮膜の<br>摩耗特性に及ぼす影響因子   | ○榮川元雄・三浦健一・石神逸男                   | 184 |
| 208. グルコン酸塩浴からのNi-Mo合金めっきの作製   | ○北村浩司・森河 務・中出卓男                   | 184 |
| 209. 産技研情報システムの更新メリット  | ○中西 隆・石島 悌・袖岡 孝<br>森田 均           | 185 |
| 210. 牛肉画像を用いた異常肉(筋炎)の判別方法の検討   | ○中谷幸太郎・他                          | 185 |
| 211. 情報システムのセキュリティ対策   | ○石島 悌・中西 隆・袖岡 孝<br>森田 均           | 185 |
| 212. ワンチップマイコンによる制御機器の小型化・高機能化   | ○北川貴弘・谷口正志                        | 185 |
| 213. 人体帯電防止用靴底貼付シートの開発   | ○木村裕和・豊田佳与・他                      | 185 |
| 214. 確率論を導入した製品衝撃強さ評価法の開発<br>ー製品の市場クレームが実験室では再現されない!?ー                                 | ○中嶋隆勝・寺岸義春・他                      | 185 |
| 215. 心臓ペースメーカーを電磁干渉から防御するための<br>防御服の開発及び利用   | ○松本元一・田中健一郎                       | 185 |
| 216. 材料の遮音特性簡易測定手法の開発  | ○君田隆男・東 忠宏・根津 修                   | 186 |
| 217. 包装貨物内のがたの製品振動特性に及ぼす影響   | ○津田和城・中嶋隆勝・寺岸義春<br>高田利夫・他         | 186 |
| 218. 温度補償素子集積型特殊環境用圧力センサの開発  | ○日下忠興・野坂俊紀・岡本昭夫<br>寛 芳治・松永 崇・吉竹正明 | 186 |
| 219. オージェ電子分光分析によるBCN薄膜の評価   | ○岡本昭夫・他                           | 186 |
| 220. プラズマアシスト成膜法により作製したフッ素樹脂薄膜の<br>表面形態  | ○岡本昭夫・松永 崇・野坂俊紀                   | 186 |
| 221. FPGAを用いたセンシングシステム構築例(その2)<br>ーマイクロジャイロへの応用ー                                       | ○井上幸二・大川裕蔵                        | 186 |
| 222. レーザ堆積法によるCuScO <sub>2</sub> (0001)配向膜の作製  | ○寛 芳治・佐藤和郎・四谷 任                   | 186 |
| 223. 超音波マイクロアレイセンサ用プリアンプICの開発  | ○田中恒久・土谷 明・井上幸二<br>鈴木義彦・他         | 187 |
| 224. RFマグネトロンスパッタリング法により作製された<br>Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 薄膜の特性                | ○佐藤和郎・寛 芳治・岡本昭夫<br>四谷 任           | 187 |
| 225. レーザーアブレーション法によるPbSc <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> 強誘電体<br>薄膜の作製 | ○村上修一・佐藤和郎・井上幸二<br>他              | 187 |
| 226. ダイヤモンドライクカーボン薄膜の耐食性皮膜としての<br>応用   | ○松永 崇                             | 187 |
| 227. CVD法を用いたカーボンナノチューブの短時間成長  | ○末金 皇・野坂俊紀・他                      | 187 |
| 228. 超音波マイクロアレイセンサの作製と評価に関する研究   | ○李 昇穆・田中恒久・井上幸二                   | 187 |
| 229. Fe-In-Sn-O触媒膜を用いたカーボンナノコイルの生成   | ○野坂俊紀・末金 皇・他                      | 188 |
| 230. 高分子溶液中におけるシリカ微粒子の合成   | ○木本正樹                             | 188 |
| 231. 新しい粉末加圧成形法(BIP法)の開発   | ○垣辻 篤・久米秀樹・呉 長桓<br>他              | 188 |
| 232. マイクロオプティクス素子作製用レジスト創製に関する<br>研究   | ○櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝<br>四谷 任           | 188 |



|   |                                   |     |
|---|-----------------------------------|-----|
| 233. 導電性高分子を用いたストレスセンサの開発   | ○櫻井芳昭・井上幸二・大川裕蔵<br>日置亜也子・他        | 188 |
| 234. 気相合成法によるナノ複合粒子の作製  | ○久米秀樹・西川義人・他                      | 188 |
| 235. 透過型電子顕微鏡によるセラミックス・金属の<br>ナノ構造解析                                  | ○久米秀樹・他                           | 189 |
| 236. ナイロンのBrill転移における構造変化   | ○吉岡弥生・他                           | 189 |
| 237. 放電プラズマ焼結を用いたアルミナ-ジルコニア<br>複合セラミックスの作製と評価                         | ○西川義人・久米秀樹・他                      | 189 |
| 238. ロッド状TiO <sub>2</sub> 微粒子の形態制御                                    | ○日置亜也子・汐崎久芳・櫻井芳昭<br>井上陽太郎・木本正樹    | 189 |
| 239. 多孔性ポリイミドナノ微粒子を用いた層間絶縁膜の開発  | ○館 秀樹                             | 189 |
| 240. BIP法による複雑形状部品の成形に及ぼす各種<br>パラメータの影響                               | ○呉 長桓・久米秀樹・垣辻 篤                   | 189 |
| 241. 菌液希釈ピペッティングと試験管材質による生菌数への<br>影響                                  | ○高塚 正                             | 190 |
| 242. 生分解性繊維の染色性<br>ーポリ乳酸繊維の染色加工ー                                      | ○高塚 正・田原 充・亀田良兼<br>他              | 190 |
| 243. フェントン法による染色排水の脱色   | ○呼子嘉博・山崎 清・中島陽一<br>岩崎和弥・他         | 190 |
| 244. インテリジェントな徐放性システムの開発<br>ー切削油から分離した <i>Ps. aeruginosa</i> のプロテアーゼー | ○増井昭彦・井川 聡・藤原信明<br>他              | 190 |
| 245. 20L小型チャンバー法による革の揮発性有機化合物の<br>放散測定                                | ○喜多幸司                             | 190 |
| 246. 高性能吸着剤を組み込んだタンパク質研究支援機器の開発<br>ー植物性食品廃棄物を用いた染料吸着システムー             | ○西川章江・藤原信明・増井昭彦<br>呼子嘉博           | 190 |
| 247. ベア天竺綿地の伸長特性と衣服圧  | ○亀田良兼                             | 190 |
| 248. 布・ベルト等の衝撃特性について  | ○馬淵伸明・増田敏男                        | 191 |
| 249. タオルの毛羽落ち試験について   | ○馬淵伸明・宮崎克彦・宮崎逸代<br>玉井輝夫・赤坂長吉・坂井芳男 | 191 |
| 250. 羊毛の防縮性<br>ーパルスコロナ/酵素処理ー  | ○田原 充・他                           | 191 |
| 251. 一体型複合遮水シートの鉛直遮水工法施工実験  | ○赤井智幸・松本 哲                        | 191 |
| 252. 羊毛の防縮性<br>ー高分子過酸化処理ー   | ○菅井実夫・三嶋洋介・他                      | 191 |
| 253. タオルの高吸水性<br>ー人間工学的視野からの評価ー                                       | ○宮崎克彦・山本貴則・片桐真子<br>井上裕美子          | 191 |
| 254. プラズマCVD法によるポリカーボネートへの<br>a-C:H膜の形成                               | ○グエン クォン キュ・田原 充                  | 192 |
| 255. ジシアノジアミノピラジン誘導体のPLおよびEL特性  | ○汐崎久芳                             | 192 |
| 256. 人体帯電性に及ぼす靴の影響<br>ー制電性本革底を使用した靴の試作ー                               | ○稲次俊敬・中村 蔚・木村裕和                   | 192 |

#### 産業財産権

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 1. 車両衝突緩衝体                           | 195 |
| 2. 電気銅めっき装置ならびに前記装置を使用した銅めっき方法       | 195 |
| 3. Ni-W-P合金の連続めっき方法                  | 195 |
| 4. フェノール樹脂成形材料                       | 195 |
| 5. ポリアミド酸微粒子及びポリイミド微粒子ならびに<br>これらの製法 | 195 |

|  |     |
|--|-----|
| 6. 多孔質状焼成体の製造方法                                      | 196 |
| 7. フラーレン類の分離精製方法                                     | 196 |
| 8. 吸い出し防止シート用長繊維不織布フィルター                             | 196 |
| 9. 皮膜の形成方法及び皮膜被付与物                                   | 196 |
| 10. 熱硬化型アミド酸微粒子、熱硬化型イミド微粒子及び<br>架橋イミド微粒子ならびにこれらの製造方法 | 197 |
| 11. ガス用吸着剤   | 197 |
| 12. 炭素発熱体およびその製造方法                                   | 197 |

(○印は講演者、〔他〕は職員以外の共同研究者)

## 技術報告及び技術論文概要

### 【技術報告】

#### ナイロンの構造変化と力学物性変化 —ブリル転移に着目して—

吉岡弥生 田代孝二

ナイロンの多くは、いわゆるブリル転移を引き起こす。ブリル転移においては、水素結合を保持したまま、分子鎖が高温で秩序・無秩序構造変化をするとのモデルが有望であるが、転移の詳細は依然としてよく理解されていない。著者らは、ナイロンおよびそのモデル化合物を用い、この転移における結晶構造変化を赤外・X線回折・熱分析などを用いて明らかにした。その結果、ブリル転移はこれまで言われてきたような一定の決まった温度で生じる相転移ではなく、複雑な構造変化を伴いながら広い温度域で生じる転移であるということが明らかとなった。また、力学物性についても分子動力学計算を行った結果、ブリル転移における構造変化と力学物性変化には密接な関係があることが明らかとなった。ナイロンは高温域において力学物性が大きく低下することはこれまでも報告されているが、本研究の結果はこれらの改善を目的とする材料設計において有用な情報となり得る。

#### フェントン反応を利用した染色排水の高度脱色処理技術

呼子嘉博 林 寛一 中島陽一  
岩崎和弥 山崎 清 興津健二

近年、水環境の着色性、臭気、発泡性などのアメニティを損なう要素が問題視され、河川、ため池などの水資源環境を保全する立場からも、環境負荷が少ない染色排水の脱色技術を確立することが望まれている。本報告では、吸尽性が低く特に脱色が求められる市販反応染料64種についてフェントン法による脱色性について検討した。その結果、モデル排水ではきわめて良好な脱色性を示すことがわかった。また、通常使われる鉄(Ⅱ)のみならず鉄(Ⅲ)でも、反応速度は遅いものの脱色が進行することがわかった。さらに光フェントン法では、鉄(Ⅲ)化合物でも鉄(Ⅱ)化合物と同様に顕著な脱色性を示し、通常フェントン反応では不十分なTOCもかなり減少し無機化が進むことがわかった。光・フェントン反応では鉄(Ⅲ)が鉄(Ⅱ)に再生されるので、効率よくOHラジカルが生成する。一方、超音波処理法によっても脱色が進行し、殊にフェントン法の応用技術として超音波処理の系に硫酸鉄(Ⅱ)を添加することにより速やかに脱色が進むことが示された。これらの処理法は環境負荷の小さい処理法として実用化が期待できる。

#### 廃棄物処分場 一体型複合遮水シート工法の開発

赤井智幸 松本 哲 前田 敏  
嘉門雅史

我が国の廃棄物処分場の遮水工には二重の遮水シートを敷設する方法(遮水シート工法)が多用されている。しかし、この方法は二重の遮水シートのみで遮水性を担保するもので

あり、十分な安全性という点で問題があることが指摘されている。一体型複合遮水シートは、従来工法の問題点を解消するために二重の遮水シート間に遮水性能の高い高分子材料（ポリウレタン）を注入して遮水性中間保護層を形成したもので、三層の遮水構造であり、可とう性（地盤変状追従性）が大きいので特に海面処分場への適正が高い。ここでは、一体型複合遮水シートを用いた鉛直遮水壁の実規模現地施工実験の結果を中心に、それに基づく鉛直遮水工法に係わる内容を報告する。

### 耐アーク性時間の統計的検討

村上義夫

絶縁材料の絶縁性評価の一つである、高電圧・小電流アークによる耐アーク性時間の測定は、材料のトラッキング性能の評価に欠かせない項目の一つである。この耐アーク性時間の測定データばらつきを統計的に評価することによって、試験回数を多く取ることにより、複合材料における特徴的な分布が見だし易くなることを明らかにした。また、試料近傍への送風の影響についてもそのばらつきを統計的に検討することで、その影響度を評価し、軽微な送風ではその影響がほとんど無いことを確認した。

### ナノカーボン材料の合成

野坂俊紀 末金 皇 中山喜萬

近年、飯島教授（現在：名城大学）により発見されたカーボンナノチューブは大量合成が実施され、実用化段階に達している。すでに走査型プローブ顕微鏡の探針や樹脂複合材に用いた商品が販売されているのが現状である。これは、カーボンナノ材料（カーボンナノチューブ、カーボンナノコイルなど）の非常に優れた電氣的、熱伝導、機械的特性による。ここでは、カーボンナノチューブ、カーボンナノコイルについて簡単に説明するとともに、基板上に結晶性の良好なカーボンナノチューブを高密度、高速に合成する方法および均一で、細いコイル径を持つカーボンナノコイルの合成方法を新しく開発したので、それらの結果について解説する。

### 化学的に修飾したセルラーゼによるセルロース系繊維の酵素加工

菅井実夫

酵素による繊維の加工は、羊毛繊維や合成繊維ではまだ開発途上の感があるが、綿などのセルロース系繊維では定番化した技術になっている。本報では、はじめにここ十数年のセルラーゼによる繊維の加工（改質）方法の流れを総説する。さらに発表者らが研究した水溶性高分子による化学修飾酵素の特性を述べるが、大きな一つの特徴として中性セルラーゼとして作用することが可能であることもわかったので、ホウ酸でpH7.0の条件で染色加工実機を用いてラミー生地（麻の一種）を加工した。その結果、繊維強度をあまり損ねることなく消費性能のひとつである“風合い”を改変したことについても紹介する。

## 【 技 術 論 文 】

## 色彩心理学的アプローチによる中小製造業PRホームページの設計手法

吉野正紀

中小製造業のホームページ活用が現実には遅れており、そのため自社ホームページを公開したいというニーズはたいへんに強いものがある。また情報技術活用の容易化手法開発における経験からもホームページの簡易な作成手法が要望されている。ここではホームページを企業PRに限定し、一枚もののチラシをイメージしたフォーマット作成を目指した。ホームページの差別化を図るために色彩心理学的アプローチを援用して、企業イメージを表現した配色を考察しプロトタイピングを行なったが、配色の考察には日本カラーデザイン研究所の小林氏らが提案している手法を準用し、企業イメージを言語で表現した上で配色に展開し企業の個性を表現した。

## 曲面のX線残留応力測定

小栗泰造 村田一夫 佐藤嘉洋

X線応力測定法は、残留応力を非破壊で測定し得る手法として一般に広く用いられているが、この手法の適用にあたっては、測定表面が平坦であること、および測定応力方向にX線入射角を変化させることが必要である。このため、湾曲面・狭隘部など、複雑な形状を有する実用機械部品を測定する場合には、測定部の曲率に起因した応力測定誤差や、試料自体によるX線経路の遮断が問題となることが多く、幾何学的影響を回避あるいは補正する必要が生じる。本稿では、この問題に対する基本的情報として、曲面でのX線回折における幾何学影響因子と、X線応力測定データ(回折プロファイル、 $2\theta$ - $\sin^2\psi$ 線図、および測定応力値)に現れる幾何学的影響の特徴を単純な曲面の場合について明らかにする。また、複雑形状物の応力測定に対処する方法として、X線経路が遮断されがちな湾曲方向にX線を傾斜させることなく、湾曲方向応力を推定する方法—照射面積変化法—、および湾曲方向応力分布を推定する方法—湾曲面内多点測定法—を提案する。

## プラズマ溶射されたアルミナの溶融形状と皮膜組織

足立振一郎

高品質で信頼性のある溶射皮膜を作製するためにはプラズマジェット中におけるアルミナの溶融や基材上における凝固の現象、これらの積層により形成される皮膜の組織と構造について解明することが必要である。そこで、溶射中に捕集した粒子、皮膜表面におけるアルミナの溶着粒子の形態や皮膜の組織や構造の観察を行った。その結果、捕集した粒子は溶射距離が長くなるほど粒径が大きくなることが認められた。皮膜の相をX線回折により調べたところ $\alpha$ 相と $\gamma$ 相が認められ、プラズマ出力20kWの皮膜では溶射距離が長くなるにつれてX線回折強度に占める $\gamma$ 相の比率が増加した。一方、プラズマ出力26kWと31kWの皮膜ではX線回折強度の大部分は $\gamma$ 相であり、 $\alpha$ 相は若干であった。溶着粒子はプラズマ出力が高く溶射距離が短い方が十分に偏平化した状態で凝固していた。皮膜の破断面には溶着粒子が偏平化していたプラズマ出力が高く溶射距離が短い皮膜の方が、ラメラ層の境

界に割れなどの欠陥が少なかった。

### 使用済み印刷製版フィルムからの銀とPETの回収 —耐熱性アルカリプロテアーゼを用いたフィルムのゼラチン層の 酵素加水分解における反応動力学とメカニズム—

増井昭彦 藤原信明 安田昌弘  
石川治男

使用済み印刷製版フィルムには、銀とポリエチレンテレフタレート(PET)が含まれている。しかし現在、これらはリサイクルされていない。そのため、使用済み印刷製版フィルムから、銀とPETを分別回収するプロセスの開発が期待されている。そこで、酵素を用いた有用なプロセスを開発するため、好アルカリ性*Bacillus* sp. B21-2由来のアルカリプロテアーゼの熱安定化した変異酵素を用いて、印刷製版フィルムのゼラチン層の酵素加水分解実験を行った。その結果、印刷製版フィルムのゼラチン層の加水分解速度は、酵素濃度と反応温度が高くなるにつれて大きくなることが明らかとなった。また、印刷製版フィルムは、ゼラチン層の強固な架橋構造のため、X線フィルムの場合よりもゼラチン層の加水分解に時間を要することもわかった。さらに、変異酵素の方が、野生型酵素に比べて、フィルムのゼラチン層を迅速に分解することが明らかとなった。最後に、それぞれの分解反応速度の解析を行い、酵素を用いた工業的プロセスを設計するための基礎的なデータを得た。

### UMLによる高次脳機能障害患者用の徘徊看視システムの開発

朴 忠植 石島 悌 鈴木恒彦  
平井道恭

高次脳機能障害(交通事故などで脳に損傷を受け、記憶や言語などに後遺症が残る障害)を有する人がリハビリテーションのために入院している病院では、障害から起因する患者の徘徊行動による、患者の安全性および病院スタッフの負担が大きな問題となっている。そこで、大阪府立身体障害者福祉センターと共同で、入院している高次脳機能障害者の徘徊を検知し、危険防止のために看護スタッフに通報するシステムの開発に関する研究を行った。RFID(Radio Frequency Identification 無線による個人認証)の個人識別機能と人感センサの組み合わせによる看視対象者の単独での外出を検知する方法を提案した。また、柔軟なシステム構成の決定を目的とした、UML(Unified Modeling Language)によるシステムの設計を行った。そして、看視システムを試作し、システム効果の確認と改善すべき問題点に関するデータを得た。

### 高出力レーザービーム整形のための曲面上CGHの開発

萩野秀樹 朴 忠植 加藤暢宏  
三俣真理 菊田久雄 岩田耕一

レーザー加工を行う場合に、レーザー光の強度分布を加工対象に適した分布にすることによって、加工品質や加工効率を向上させることができる。本研究では、高出力炭酸ガスレーザー光の強度分布を所望の分布に整形する回折型光学素子の開発を行った。素子は高出力レ

ーザに使われる銅の放物面鏡上に、2レベルの計算機ホログラム(CGH)を作製したものである。CGHは、段差 $3.75\mu\text{m}$ 、一辺が $80\mu\text{m}$ の正方形のピクセル $256\times 256$ 個で構成されている。本素子は、高出力レーザに適用する際の冷却特性を上げるために素材として銅を選択した。また、基板を放物面鏡にすることで、一つの素子に集光の機能とビーム整形の機能を持たせることを容易にした。素子の作製では、CGHパターンの描画に3次元レーザ描画装置を用い、凹凸形状の作製にエッチストップ層を用いたエッチングプロセスを利用した。実際に、ガウス分布の炭酸ガスレーザ光を、一方向には一様強度、その直交方向にはガウス分布をした矩形形状に整形する素子を作製し、出力10Wの炭酸ガスレーザと赤外線カメラを用いて、素子の評価実験を行い、設計通りの大きさにビーム整形できていることを確認した。

### 共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末の放電プラズマ焼結

西川義人 久米秀樹 宮本大樹  
Sebastián Díaz de la Torre

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合水溶液と市販のアルミナ粉末(平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ )を混合した泥しように、 $\text{Na}(\text{OH})$ 水溶液を加えて共沈させ、アルミナ粒子表面に水酸化物沈澱を付着させた。これを乾燥後、大気中 $600^\circ\text{C}$ で仮焼して、アルミナ粒子表面が $50\text{nm}$ 程度のジルコニア系微粒子で覆われたアルミナ-ジルコニア系複合粉末( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )=80/20wt%)を作製した。このアルミナ-ジルコニア系複合粉末に、低温・短時間焼成が可能な放電プラズマ焼結法を適用して、常圧焼成で作製したもののよりも強度の高い焼結体を作製することを目的とした。1分当たり $100^\circ\text{C}$ の昇温速度、焼結温度 $1400^\circ\text{C}$ 、保持時間0分の条件で焼結を行い、相対密度99%、3点曲げ強度約 $1.3\text{GPa}$ (平均値)の高強度緻密焼結体を作製できた。この強度値は、同じ複合粉末を用いて最適条件で作製した常圧焼結体の約1.5倍の高い値である。SEM観察の結果、焼結体のアルミナ結晶粒子径は $1\mu\text{m}$ 以下であり、主に結晶粒微細化効果が高強度化に寄与していることを明らかにした。

### 防食性ダイヤモンドライクカーボン薄膜の開発と そのセンサ保護膜としての応用

松永 崇 野坂俊紀 岡本昭夫

ダイヤモンドライクカーボン(以下DLC)薄膜が、耐薬品性に優れることを利用して、これを防食性保護膜として用いることを試みた。DLC薄膜の作製には、プラズマCVD法を用いた。基板(SUS631)上にCr層、SiC層を交互に多層化し、その上にDLC層を $2\mu\text{m}$ 成膜した。次に試料の超音波洗浄を行い、さらにDLC層を $4\mu\text{m}$ 成膜した。作製した試料を酸( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、アルカリ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ )水溶液に72時間浸漬し、浸漬後の溶液中の元素をICP分光分析法を用いて測定した。その結果、ICP分光分析装置の実用上の測定限界(約 $10^{-1}\text{ppm}$ )以下の値が得られた。また、臨界不働態化電流密度法を用いた場合も、同様に測定限界以下の結果が得られた。以上の結果から、作製したDLC薄膜は防食性に優れることがわかった。DLC薄膜を腐食性環境用圧力センサの保護膜として検討するため、センサの受圧部であるダイヤフラム上にDLC薄膜を作製し、薄膜の防食性を評価した。その結果、ダイヤフラムの動圧試験前後でその防食性に変化が無く、基材の変形に追従する防食

性に優れたDLC薄膜を作製することができた。

## プラズマCVD法によるポリカーボネート上へのDLC膜の形成

田原 充 出水 敬  
グエンクオンキエン

高分子表面へDLC膜を形成する技術は最近始まったばかりであるが、ポリカーボネート上へDLC膜の作製はプラズマCVD法ではこれまで困難とされてきた。プラズマガスにメタン／アルゴンガスを導入して膜を作製した結果、エタノールによる洗浄を行ってもはく離しないDLC膜が作製できた。さらにこの膜を中間層としてその上にメタン／水素ガスから作製したDLC膜を乗せることによって、繰り返し摩擦試験において安定した低い摩擦係数を持つ膜が得られたことを報告する。

## タオル製品の毛羽落ち試験法の規格化および タオル構成要素と洗濯脱綿率の調査

馬淵伸明 宮崎克彦

タオル製品から発生する毛羽は、洗濯時あるいは洗濯後、他の製品に付着し、その外観を損ねることから、商品クレームとなることもある。しかし、毛羽落ちを正確に評価する方法は未だ確立されておらず、毛羽落ちしない製品への消費者ニーズも多いが、それに対応する商品開発も遅れている。本研究では、タオル1枚を試験試料とする評価法を構築し、市販タオル製品254点を実験試料とし毛羽落ち評価法としての妥当性を実証するとともに、タオルの設計要素との関連性について分析を行った。その結果、パイル形態の違いにより毛羽落ちに大きく差が生じることを明らかにした。また、パイル糸の設計により毛羽落ちの少ないタオル製品の開発が可能であることを確認した。



# 技 術 報 告



# ナイロンの構造変化と力学物性変化 —ブリル転移に着目して—

## Structure and Mechanical Property Changes in Brill Transition of Nylons

吉岡 弥生\* 田代 孝二\*\*  
Yayoi Yoshioka Kohji Tashiro

(2004年7月1日 受理)

キーワード：ナイロン、結晶構造、ブリル転移、分子動力学計算、ヤング率

### 1. はじめに

ナイロンは極めて広い分野で利用されている重要な高分子材料の一つである。1920年代に発明されて以来、膨大な数の研究が蓄積されてきたが、極限状態とも言うべき結晶領域の構造、物性およびそれらに及ぼす温度効果などについては意外なほどに不明な点が多い。中でも、ナイロンを室温から加熱していったときに高温で観測される結晶相転移現象(ブリル転移)<sup>1)</sup>は、力学物性の著しい変化と密接な関わりをもっているが、転移における構造変化に関してはほとんど解明されていない。

ブリル転移の詳細が依然としてよく理解されていない第一原因は、ナイロンの結晶領域のサイズが小さく、かつ乱れが多いことにある。このため、結晶領域からのX線回折や振動スペクトルが非常にブロードとなり、明瞭な解析を困難にさせている。そこで筆者らは、ナイロンの本質を失うことなく、かつ相転移挙動の明瞭な低分子モデル化合物も利用し、この転移における結晶構造変化を明らかにした<sup>2,3)</sup>。また、これらの情報をポリマーに応用し、ナイロンのブリル転移における構造変化を系統的に明らかにするとともに<sup>3-5)</sup>、分子動力学計算を行いこれらと力学物性との相関についても検討した<sup>6)</sup>。

### 2. ナイロンの結晶構造とブリル転移

ナイロンには、主に2つの結晶型、 $\alpha$ 型と $\gamma$ 型が存在する(図1)。 $\alpha$ 型はトランスジグザグ構造の分子鎖からなり、これらの分子鎖は分子間水素結合によって平面シートを形成している。そして、これらのシートは弱いファンデルワールス力によって互いに積み重なっている。一方、 $\gamma$ 型は、メチレンアミド基間の結合がトランス( $180^\circ$ )からスキュー( $120^\circ$ )にねじれており、分子鎖は完全にのびきった $\alpha$ 型のコンフォメーションから僅かに縮んでいる。これらの分子鎖は、 $\alpha$ 型同様、水素結合でつながれシートを形成し、積み重なっている。このように、 $\alpha$ 、 $\gamma$ 型いずれも2次元シートが互いに積み重なった構造をしているため、力学的性質はシート面内と面外とで大きく異なっている。

ナイロンの多くが、ブリル転移を引き起こす<sup>2-14)</sup>。温度を上げていくと、X線回折における2つの赤道線反射ピーク(100)と(010/100)が転移温度に近づくにつれて互いに接近し、1つのピークに変化する。こ

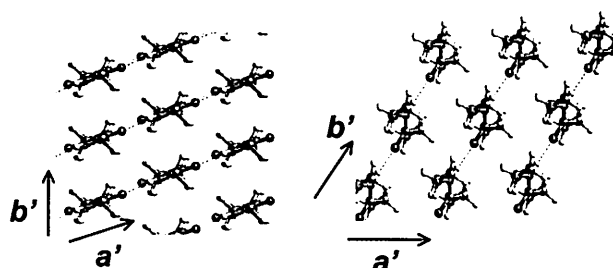


図1 ナイロンの結晶構造 左： $\alpha$ 型、右： $\gamma$ 型

\* 化学環境部 化学材料系

\*\* 大阪大学大学院理学研究科

のことより、三斜(単斜)晶から擬六方晶へ転移すると言われてきた。しかし、ナイロンの種類によってはこのように完全には収れんしない場合もある<sup>12,14)</sup>。また、このX線回折における変化は熱膨張の大きな異方性に基づく見かけのものであり相転移は起こっていないとする報告もある<sup>7)</sup>。これまでX線回折では、最も強く観察される2つの赤道線反射ピークについてのみ解析が行われているだけであり、分子鎖のコンフォメーション変化を見る上で有用な赤外スペクトルやラマンスペクトルについては、ほとんど分かっていない状況である<sup>9,15-17)</sup>。このようなことから、この転移における構造変化を明らかにするためには、熱分析、赤外スペクトルやX線回折など様々な手法を用いた総合的な解析が必要であると思われる。

### 3. 温度変化に伴う構造変化

ナイロン10/10( $[-NH(CH_2)_{10}NHCO(CH_2)_8CO-]_m$ )は、測定した赤外スペクトルおよびX線回折より、室温においてはメチレン鎖部分の充填構造が三斜晶型副格子を形成していることがわかった。また、アミド部分のコンフォメーションは、アミドVとVI(NHおよびCO基の面外変角モード)に基づく赤外バンドが $687\text{cm}^{-1}$ および $582\text{cm}^{-1}$ にそれぞれ観察されることから、アミド基とメチレン鎖部分が同一平面でジグザグコンフォメーションをとる $\alpha$ 型であると思われる。

図2は、熱分析(DSC)、X線回折および赤外スペクトルの温度変化データをまとめて示している。

#### (1) DSC

昇温過程において、約 $140^\circ\text{C}$ 付近から融点(約 $200^\circ\text{C}$ )直下までにブロードな吸熱ピークが観察された。

#### (2) X線回折

三斜晶型副格子に対応する回折ピークは温度の上昇とともに少しずつ変化していくが、約 $140^\circ\text{C}$ 以上で、シート間距離に相当する(010)反射の面間隔が顕著に変化し、(100)反射面間隔に次第に近づいていった。このようなことから分子鎖の充填構造は見かけ上、擬六方晶型へ次第に変化していくものと思われるが、融点までに1本のピークに完全に収れんすることはなかった。

#### (3) 赤外スペクトル

図2の下半分は赤外スペクトルに関するデータである。

##### (A) プログレッションバンド

ナイロンおよびそのモデル化合物の赤外スペクトルには、数多くの、いわゆるプロGRESSIONバンドが

観察される(スペクトル: $1200\sim 700\text{cm}^{-1}$ )<sup>3,18-22)</sup>。これらは有限のメチレントランスジグザグ鎖に基づくものであり、隣接メチレン基間の位相差 $\delta(=k\pi/(m+1))$ ,  $k=1,2,\dots,m$ ;  $m$ はメチレン基総数)に応じて異なった波数位置 $\nu$ にバンドが現れる<sup>23,24)</sup>。ナイロン $m/n$ のプロGRESSIONバンドについては、ナイロン6/6や7/7などのごく限られた振動モードについて、これまでいくつか報告されている<sup>18-22)</sup>。しかしながら、様々なナイロン $m/n$ の赤外スペクトルを眺めてみると、解釈に矛盾の生じることが明らかとなった。そこで、 $n$ -アルカンやポリメチレン鎖の位相差-振動数分散曲線 $\nu(\delta)$ を用いて、筆者らはナイロン $m/n$ およびモデル化合物のプロGRESSIONバンドを系統的に解釈し得る手法を新たに見出した<sup>3)</sup>。

この方法を用いることによって、アミド基のNH側およびCO側のメチレン連鎖(それぞれ $NH(CH_2)_mNH$ ,  $CO(CH_2)_{n-2}CO$ )に由来するプロGRESSIONバンドを区別することも可能になった。例えばナイロン10/10の場合、図2に示すように温度が上昇し約 $140^\circ\text{C}$ 付近に達すると、いくつかのプロGRESSIONバンド、特にNH側のメチレン鎖に基づくバンドが消失した。また、高温で残っているCO側のメチレン鎖に由来するバンドについても、その強度は約 $140^\circ\text{C}$ 付近で大きく減少した。同時に、新たなプロGRESSIONバンドの出現も見られた。これらは $n\text{-C}_9\text{H}_{20}\sim n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ のプロGRESSIONバンドに対応していることがわかった。また、ゴーシュ結合の発生も赤外バンド( $1454\text{cm}^{-1}$ など)から確認された。つまり、メチレンジグザグ鎖部分がゴーシュ結合を含むより短いジグザグ鎖へ変化したことを示しており、ナイロン10/10の場合、メチレンジグザグ鎖は $C_{10}\sim C_8$ から $C_7\sim C_5$ へ短くなったことになる。ブリル転移におけるメチレン鎖コンフォメーションの乱れは、ナイロン10/10のモデル化合物やナイロン6/10、ナイロン6/12などのポリマーでも観察された。また、NH側のメチレン鎖バンドの方がより低温から消失するという傾向も一致していた。つまり、コンフォメーション変化は $CO(CH_2)_{n-2}CO$ 部分より $NH(CH_2)_mNH$ 部分で顕著であると思われる。

##### (B) アミドバンド

アミド基近傍のコンフォメーションについて検討する。アミドVとVIの赤外バンドは、温度上昇に伴い高波数側へ徐々にシフトし、約 $140^\circ\text{C}$ 付近でさらにその傾向は増加した。また、C-C(O)とC-N伸縮モードに基づく赤外バンド( $940, 1120\text{cm}^{-1}$ )の半値幅も、約 $140^\circ\text{C}$ 付近で増大した。これらのことから、高温相

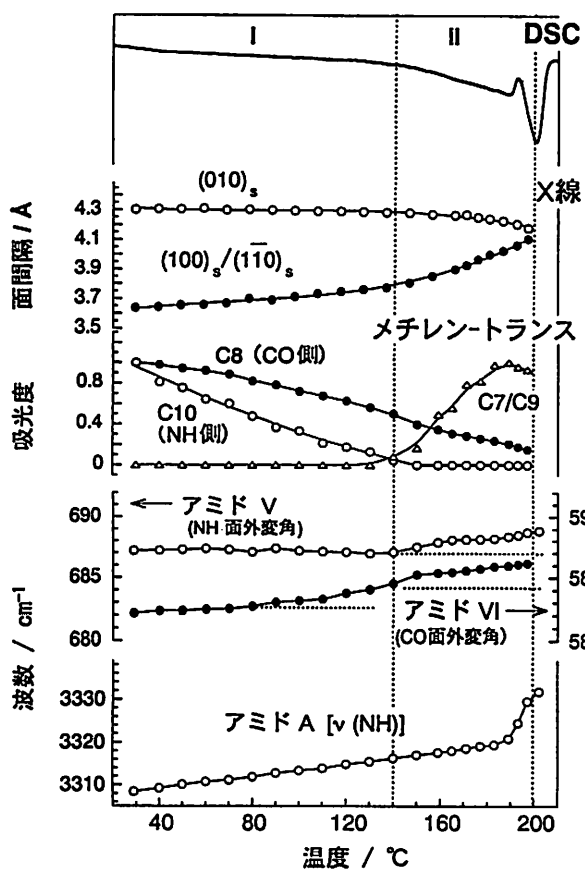


図2 ナイロン10/10のDSC, X線回折および赤外スペクトルの温度依存性

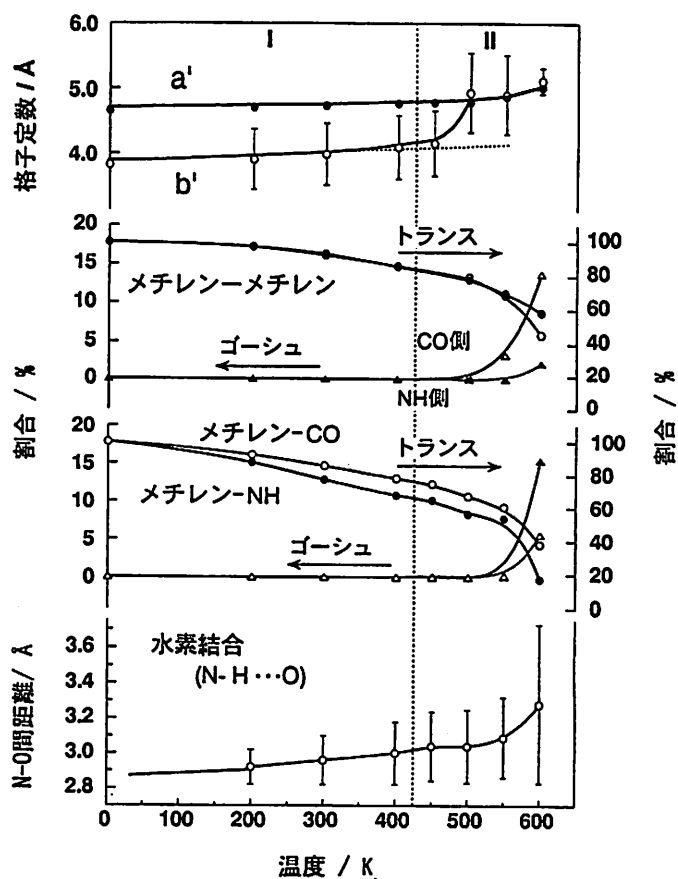


図4 計算より得られたナイロン10/10の構造パラメーターの温度依存性

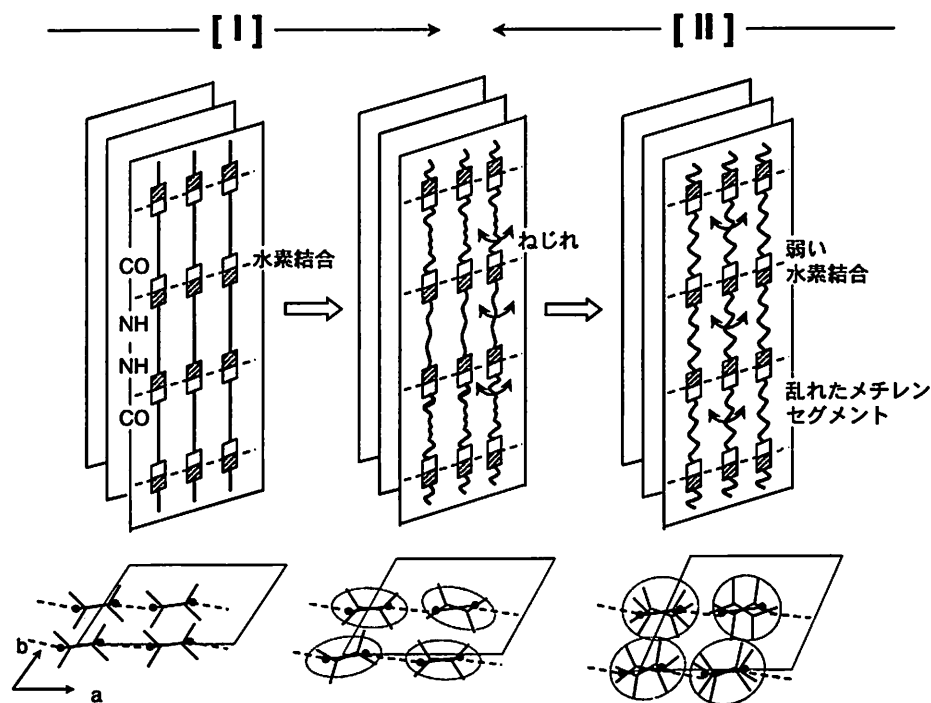


図3 ナイロン10/10のブリル転移における構造変化

ではアミド-メチレン結合周りのねじれが生じていると考えられる。低分子モデルの場合、完全に $\gamma$ 型(アミド-メチレン結合周りでスキュー構造)に転移するものもあったが、ポリマーでは、そこまで大きなねじれは生じていない。N-H伸縮モードに基づくアミドAの赤外バンド( $3310\text{cm}^{-1}$ )の波数も、温度上昇に伴い徐々に高波数側へシフトし、高温で水素結合が弱くなることを示している。しかし、融点以下では水素結合が切断されることはなく、融点に至って初めて結合が切れていった(free NH基に相当するバンドの出現が確認できる)。

#### (4) ブリル転移における構造変化

これらすべての情報を基にして組み上げた構造変化の模式図を、図3に示す。室温から約 $140^\circ\text{C}$ までのI相では大きな構造変化は起こらないが、 $140^\circ\text{C}$ から融点直下のII相では、メチレン鎖部分の充填構造が三斜晶型から擬六方晶型へ変化していった。また、メチレン鎖やアミド基のコンフォメーションに大きな乱れが生じた。しかし、この間、水素結合は保持されていた。このように、ブリル転移においては、水素結合を保持したまま、分子鎖のコンフォメーションが大きく乱れるものと考えられる。別の見方をすれば、隣接するアミド基が水素結合によってしっかりと固定されていることから、温度上昇に伴い、メチレン鎖の各層内で独立した秩序—無秩序型構造変化が生じていると言うこともできる。

ブリル転移は、X線ピークが完全に1つになる、つまり三斜晶型から六方晶型へ転移する“点”として定義されることがよくある。その意味からするとナイロン10/10にはブリル転移は融点以下には存在しないことになる(図2)。しかし、実際には、図2に示したように、広い温度域(II相)で分子鎖形態は大きく乱れている。これは決して分子量分布などに由来するものではない。事実、低分子モデル化合物においても広い温度域で全く同じ現象が観測される。このようなことから、ブリル転移とは、これまで言われてきたような一定の決まった温度で生じる相転移ではなく、複雑な構造変化を伴いながら広い温度域で生じる転移であると考えられるべきである。

## 4. 分子動力学計算による検討

このようにブリル転移における構造変化を実験的に明らかにしてきたが、この現象をより具体的なイメージで把握するため、分子動力学計算を行った<sup>6)</sup>。

### (1) 計算

分子動力学計算は、NPT法(Hoover法)によりCerius<sup>2</sup>(Accelrys Inc.)を、また、力場にはCOMPASSを用いた。2モノマー単位をc軸繰り返し周期中に含む分子鎖を $5 \times 5 = 25$ 本、従って合計3100個の原子を動力学セルに充填し、3次元周期境界条件の仮定の下、計算に用いた。3方向には隣接セル間に共有結合を導入している。NPT一定条件下、1fsec間隔で約100psecの計算を各温度で行った。

### (2) ブリル転移における構造変化

図4に計算結果を示す。450~500K範囲を境にして、b軸長が大きく増大し、a軸長とほぼ一致した。また、二つの軸の間の角度 $\gamma$ も $60^\circ$ に近づき、分子鎖充填構造が平均として六方晶型に移った。同時にメチレン連鎖の形態がトランス-ゴーシュ変換によって大きく乱れた。中でもメチレン-アミド基結合周りのねじれ運動が盛んになり、分子鎖長が大きく短縮した。この温度域がブリル転移域に対応していると考えられる。分子鎖形態の乱れにもかかわらず、隣接分子鎖間の水素結合は、強度を弱めつつも保たれていた。これらの結果は、前述した赤外スペクトルおよびX線データとよく対応している。つまり、分子鎖の途中を固定されながらメチレン部分で活発なねじれ運動が起こっている。このように分子動力学計算によってナイロンのブリル転移における本質的な構造変化を再現することができた。

### (3) ヤング率の温度依存性

図5は、この構造変化に並行して起こるヤング率の温度変化を計算したものである。分子鎖軸方向のヤング率は、ブリル転移域において250GPa(0K)から180GPa(500K)へ低下した。このとき、主鎖の鎖長はそのねじれ運動により、約0.2~0.5%収縮した。さらに、ブリル転移領域になると、大きなコンフォメーションの乱れのため、ヤング率は80GPa(550K)から30GPa(600K)へ減少し、鎖長は約2~7%収縮した。このヤング率の値は、アミド-メチレン結合周りでねじれたコンフォメーションをもつナイロン6 $\gamma$ 型の値に近い<sup>25-28)</sup>。このようにヤング率と分子鎖の収縮との密接な関係が明らかになった。

### (4) ヤング率と収縮率との相関

分子鎖の熱運動による顕著なヤング率の低下は、ナイロン6やナイロン10/10に特異的なものではなく、ポリエチレンやポリオキシメチレンなどにも観察される(図6)<sup>29)</sup>。これらは、実用面においても非常に重要なことである。図6は、高分子鎖のヤング率を高温でも高い値に維持したい場合、熱によるねじれ運動

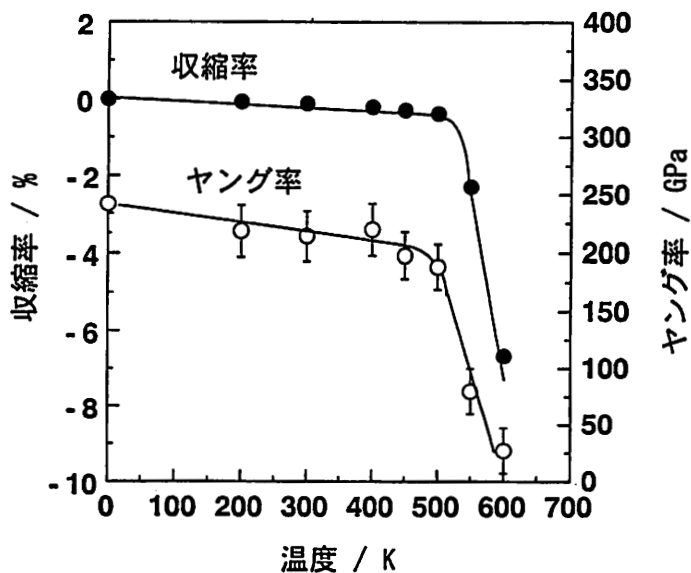


図5 ナイロン101/0 結晶における分子鎖軸方向

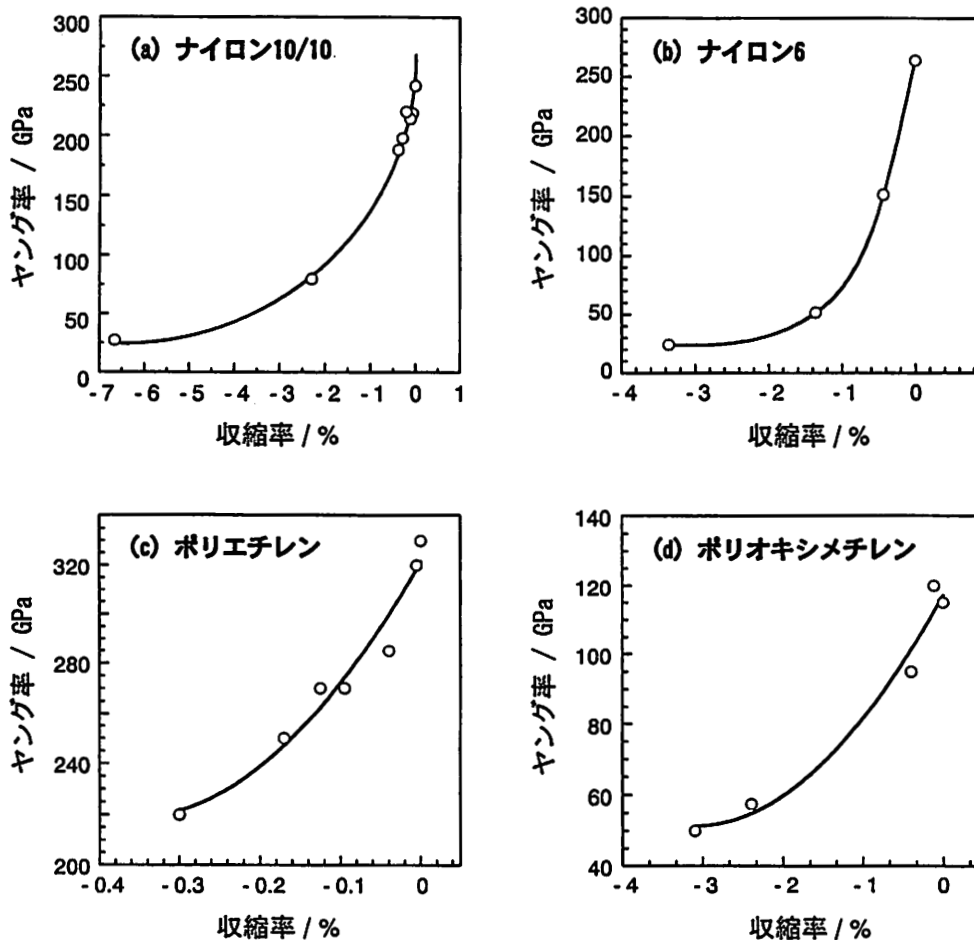


図6 様々な高分子鎖における収縮率とヤング率の相関 (計算値)

から生じる収縮を制限する必要があることを示している。剛直な構造を有する高分子は、元々この要求を満たし、ヤング率は安定な温度依存性を示す。隣接分子鎖間の架橋も有用であると思われるが、コンフォメーションが容易に乱れないようフレキシブルな部分(メチレン鎖部分)を十分に固定する必要がある。ナイロン10/10の場合、長いメチレン鎖部分は高温で容易にコンフォメーションが乱れることから、ヤング率の温度依存性は大きい。このようなことから、高温でのヤング率の保持を目指すのであれば、より短いメチレン鎖を有するナイロンの方が有効であると思われる。

## 5. おわりに

筆者らの一連の研究により、ナイロンm/nおよびそのモデル化合物のブリル転移における構造変化の本質が明らかとなった。また、このような構造変化と力学的物性の変化についての相関も分子レベルから明らかとなった。このような知見は、非晶領域を含むナイロンのバルクにおける力学物性を考える上で有用な情報であるとともに、高温における力学物性の改善を図る上でも極めて重要な基礎情報になり得るものと期待できる。

## 参考文献

- 1) R. J. Brill: J. Prakt. Chem., 161 (1942) p.49
- 2) Y. Yoshioka and K. Tashiro: J. Phys. Chem. B, 107 (2003) p.11835
- 3) Y. Yoshioka, K. Tashiro and C. Ramesh: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 41 (2003) p.1294
- 4) Y. Yoshioka and K. Tashiro: Polymer, 44 (2003) p.7007
- 5) Y. Yoshioka, K. Tashiro and C. Ramesh: Polymer, 44 (2003) p.6407
- 6) K. Tashiro and Y. Yoshioka: Polymer, 45 (2004) p.4337
- 7) T. Itoh: Jpn. J. Appl. Phys., 15 (1976) p.2295
- 8) H. W. Jr. Starkweather and G. A. Jones: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19 (1981) p.467
- 9) H. J. Biancardi: J. Macromol. Sci. Phys., B29 (1990) p.139
- 10) C. Ramesh, A. Keller and S. J. E. A. Eltink: Polymer, 35 (1994) p.2483
- 11) N. A. Jones, E. D. T. Atkins, M. J. Hill, S. J. Cooper and L. Franco: Polymer, 38 (1997) p.2689
- 12) N. A. Jones, E. D. T. Atkins and M. J. Hill: J. Polym. Sci., B: Polym. Phys. Ed., 38 (2000) p.1209
- 13) X. Yang, G. Li and E. Zhou: Macromol. Chem. Phys., 202 (2001) p.1637
- 14) D. Yan and Y. Li: Polymer, 42 (2001) p.5055
- 15) J. Skrovanek, P. C. Painter and M. M. Coleman: Macromolecules, 19 (1986) p.699
- 16) N. Vasanthan, N. S. Murthy and R. G. Bray: Macromolecules, 31 (1998) p.8433
- 17) S. J. Cooper, M. Coogan, N. Everall and I. Priestnall: Polymer, 42 (2001) p.10119
- 18) B. Schneider, P. Schmidt and O. Wichterle: Coll. Czech. Chem. Commun., 27 (1962) p.1749
- 19) J. Jakes, P. Schmidt and B. Schneider: Coll. Czech. Chem. Commun., 30 (1965) p.996
- 20) J. Jakes: J. Polym. Sci. C, 16, p.305 (1967)
- 21) J. Jakes and S. Krimm: Spectrochimica Acta., 27A (1971) p.19
- 22) R. Raman, L. B. Deopura and D. S. Varma: Indian J. of Textile Research, 2 (1977) p.56
- 23) R. G. Snyder: J. Mol. Spectrosc., 4 (1960) p.411
- 24) R. Zbinden: *Infrared Spectroscopy of High Polymers*, Academic Press, New York and London (1964) p.129.
- 25) K. Tashiro and H. Tadokoro: Macromolecules, 14 (1981) p.781
- 26) K. Miyasaka, T. Isomoto, H. Koganeya, K. Uehara, and K. Ishikawa: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18 (1980) p.1047
- 27) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆: 高分子論文集, 44 (1987) p.421
- 28) S. Dasgupta, W. B. Hammond, and W. A. GoddardIII: J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) p.12291
- 29) K. Tashiro: Comp. Theor. Polym. Sci., 11 (2001) p.357



# フェントン反応を利用した染色排水の 高度脱色処理技術

## *Advanced Decolorization Technology with Fenton Reaction for Dyeing Wastewater*

呼子 嘉博\* 林 寛一\* 中島 陽一\*  
Yoshihiro Yobiko Hirokazu Hayashi Yoichi Nakashima  
岩崎 和弥\* 山崎 清\* 興津 健二\*\*  
Kazuya Iwasaki Kiyoshi Yamasaki Kenji Okitsu

(2004年7月2日 受理)

キーワード：フェントン反応，光フェントン反応，脱色，染色排水，超音波照射

### 1. はじめに

着色物質を含有する産業排水は廃水処理装置により基準以下の水質に処理され放流されているが，着色度についての規制はなく，染色排水により公共水域が着色される場合も少なくない．これらの着色はきわめて濃度が低い場合でも視覚に感じられるため，汚濁感が強く，しばしば地域住民の苦情の対象となっている．

染色排水などの複雑な水質系においては，「色の定義」や「色の測定法」，さらには規制値を定めることが困難である．また十分に脱色技術が確立されていない現状では染色業界への負担も大きく，現在水質汚濁防止法などでは着色度についての数値規制はない．しかし，和歌山市など数市の地方自治体では独自に数値規制を条例化している．

近年，水環境の着色性，臭気，発泡性などのアメニティを損なう要素が問題視され，河川，ため池などの水資源環境を保全する立場からも，染色排水の脱色技術を確立することが望まれている．ここでは，環境に優しい排水処理法としてフェントン反応に注目し，染色排水の脱色性について検討した．さらに光と組み合わせた光フェントン法，また超音波を利用した超音波フェントン法などの高度処理法についても検討を加え，若干の知見を得たので報告する．

### 2. 染色排水処理法

染色排水の着色成分の特徴として，染料の構造，染色形態，使用用途別にさまざまな分類ができるが，染料母体の構造からはアゾ系，アントラキノン系が多い．染色形態別では分散染料，反応染料の使用量がきわめて多く，特に，反応染料は染色性が悪く，排水中に残存する比率が最も高いため，脱色処理が強く求められる染料である．表1に各種染料部属の平均的染色率を示す<sup>1)</sup>．本研究では市販の反応染料を用い，モデル排水の脱色処理を試みた．反応染料は，ビニルスルホン，クロロ(フロロ)トリアジンおよびこれらの異種，同種の二官能基を有し，これらが綿などのセルロース繊維の水酸基と共有結合することにより染色する．その染料母体は，モノアゾ，ビスアゾなどのアゾ染料が多く，アントラキノンのほかピリドン，ピラリゾン，フタロシアニンなど多種多様である．

染色工場排水は単に脱色のみならず，法規制の対象となっているBOD\*<sup>1)</sup>やCOD\*<sup>2)</sup>，SS\*<sup>3)</sup>成分など各種の汚濁物質も同時に除去しなければならず，できるだけ少ないプロセスで，汚濁物質と着色成分を除去することが必要となる．

表2に各種処理法の一般的な適応性を示す<sup>1)</sup>．脱色

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

\*\* 大阪府立大学大学院工学研究科

\*<sup>1)</sup> 生物化学的酸素要求量

\*<sup>2)</sup> 化学的酸素要求量

\*<sup>3)</sup> 懸濁物質

表1 各種染料部属の平均的染着率(単位：%)

| 被染色繊維   | 染料部属   | 平均的染着率 | 排水中染料残存率 |
|---------|--------|--------|----------|
| 木綿・レーヨン | 反応染料   | 50~80% | 20~50%   |
|         | 直接染料   | 70~95% | 5~30%    |
|         | 硫化染料   | 60~70% | 30~40%   |
|         | 建染染料   | 80~95% | 5~20%    |
| 羊毛・ナイロン | 酸性染料   | 80~95% | 5~20%    |
|         | 含金属染料  | 90~98% | 2~10%    |
| アクリル    | カチオン染料 | 95~99% | 1~5%     |
| ポリエステル  | 分散染料   | 85~95% | 5~15%    |

表2 染色排水処理法と効果

|           | SS | BOD | COD | 脱色 | 油分 |
|-----------|----|-----|-----|----|----|
| 凝集沈澱法(沈澱) | ○  | ○   | ○   | △  | △  |
| 凝集沈澱法(浮上) | ◎  | ○   | ○   | △  | ○  |
| 生物分解法     | △  | ◎   | △   | ○  |    |
| イオン吸着法    |    | △   | △   | ○  |    |
| 酸化処理法     |    | △   | △   | ◎  |    |
| 活性炭処理法    |    | △   | ○   | ◎  |    |
| 濾過分離法     | ○  | ○   | ○   | ○  |    |

◎：効果大 ○：効果中 △：効果小

も含め、単一の処理法で法規制の対象項目をすべてクリアできるものはなく、複数の処理プロセスを組み合わせることが必要となる。脱色のための処理法としては、活性炭処理法および酸化処理法が有効である。活性炭処理法は特に高次処理法として用いられている。酸化処理法としては次亜塩素酸法、オゾン処理法、フェントン法などがあるが、多くの処理法は設備費およびランニングコストが掛りすぎるのが難点である。これらのうち、フェントン法は低コストで低環境負荷が期待できる方法である。しかし、染色排水の脱色への応用例はほとんどない。そこで、フェントン法を利用した染色排水の脱色処理技術について検討した。

### 3. フェントン反応

フェントン反応<sup>2)</sup>は、酸性のpH域で過酸化水素に鉄(II)化合物が触媒的に作用し、複雑な連鎖反応が起り、次式の反応により、酸化力の強いヒドロキシルラジカル(OH $\cdot$ )を生成し、染料などの有機化合物を酸化分解する反応である。



フェントン反応による処理は、低コストであると同時に、OHラジカルによる分解処理のため環境に優し

い処理法であり、高無機化が期待できる技術である。

#### (1) 反応染料の脱色性

市販の反応染料64種について、以下の標準フェントン脱色処理実験を行った。

[フェントン法標準処理条件]

|           |          |
|-----------|----------|
| モデル排水処理量  | : 50ml   |
| モデル排水濃度   | : 50ppm  |
| 過酸化水素水    | : 50ppm  |
| 硫酸鉄濃度(鉄分) | : 10ppm  |
| 処理pH      | : 2.8    |
| 処理温度      | : 40℃    |
| 処理時間      | : 20min. |

脱色性の評価は、多光源分光測色機(スガ試験機(株)製MSC-2型)を用い、透過法により純水を対照液として処理前後の液を測色し、CIELAB表色系の色差(JIS Z 8730)を求め、次式により脱色率(%)を算出した。

$$\text{脱色率}(\%) = \frac{\Delta E_0 - \Delta E}{\Delta E_0} \times 100$$

$\Delta E_0$  : 純水と処理前液の色差

$\Delta E$  : 純水と処理後液の色差

表3に64種の市販反応染料のモデル排水について、

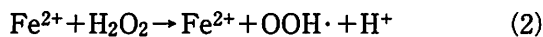
表3 標準フェントン法による市販反応染料の脱色性

| 脱色率 (%)    | ビニル<br>スルホン型 | モノクロロ(フロロ)<br>トリアジン型 | 同種・異種<br>二官能基型 |
|------------|--------------|----------------------|----------------|
| 95.0~100.0 | 27           | 12                   | 15             |
| 90.0~ 95.0 | 1            | 7                    | 1              |
| 35.0~ 40.0 |              | 1                    |                |

フェントン法標準処理を行った結果を示す。標準染料単独のモデル排水では、きわめて高い脱色性を示すことがわかった。脱色性の悪い一試料は、フタロシアニン系の染料で特殊な構造のものである。構造的には、アゾ染料がアントラキノン系より短時間に脱色される傾向を示した。官能基による脱色性の相違を見ると、全体としてトリアジン型に比較してビニルスルホン型が高い脱色性を示している。

(2) 擬フェントン反応

フェントン反応では過酸化水素に鉄(II)が作用するが、鉄(II)の代わりに鉄(III)が作用する反応を擬フェントン反応<sup>3)</sup>という。他の金属化合物を用いてもほとんど脱色反応を示すことはないが、鉄(III)化合物では反応速度は緩やかなものの脱色分解が起こる。これはFe<sup>3+</sup>と過酸化水素が式(2)のように反応し、染料の分解に寄与するためである。



また、生成したFe<sup>2+</sup>により式(1)を主反応として様々な副反応、連鎖反応が複雑に絡み合い脱色が進むと考えられる。

図1に塩化鉄(II)、(III)を用いたC. I. Reactive Black 5(ビスアゾ染料)モデル排水の脱色処理におけるpH依存性を示す。処理pHは反応における重要な因子であり、pH2.8付近で鉄(II)、鉄(III)ともにもっとも高い脱色性を示し、その他のpH域では脱色率は低下し、アルカリ性ではほとんど脱色は起こらない。特に鉄(III)の場合、pHの影響が大きい。これは、鉄(III)がpH2.8付近で活性種Fe(OH)<sup>2+</sup>として存在する確率をもっとも高く<sup>4)</sup>、式(2)の反応が速やかに進むと考えられる。鉄(II)、鉄(III)におけるpH依存性が類似をしていることも、式(1)および式(2)の反応が主反応であることを示唆している。他のアゾ染料でもほぼ同様の結果を示した。

図2に鉄(II)、鉄(III)およびそれらを混合した系を用いて、C. I. Reactive Red 22(モノアゾ染料)モデル排水の脱色処理を行った結果を、脱色率と時間の関係で示す。もちろん鉄(II)の比率が多いほど速やかに脱色は進むものの、鉄(III)でも脱色が起こり、

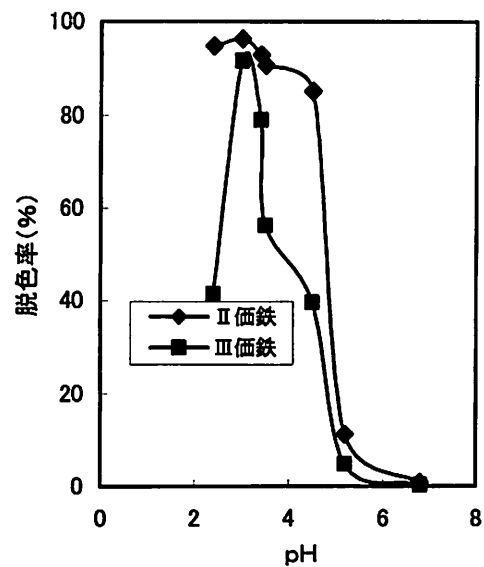


図1 pHと脱色率の関係  
30℃, 鉄イオン10ppm, 10min

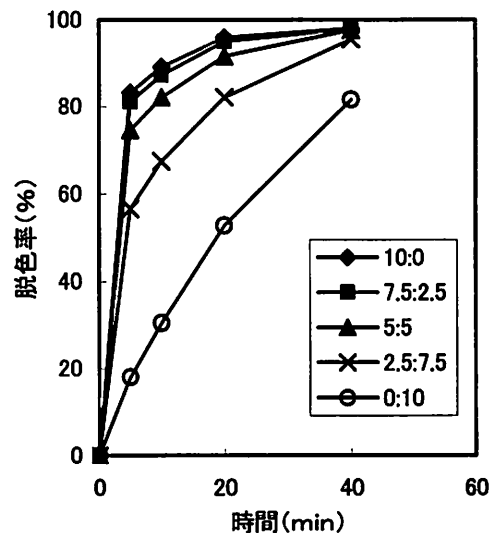


図2 鉄(II):鉄(III)による脱色率と時間の関係  
鉄イオン10ppm, 30℃, pH2.8

染料の分解が進んでいることがわかる。なお鉄(II)、鉄(III)または過酸化水素の単独処理では脱色は全く起こらない。

#### 4. フェントン反応を応用した高度処理法

フェントン処理法は環境型の優れた排水処理法であるが、染色工場の実排水は染料の他、界面活性剤などの助剤、加工剤など、様々な無機・有機の化合物を含んでおり多様で複雑である。このような排水を脱色処理するには、多量の過酸化水素水と鉄(Ⅱ)が必要となり、ランニングコストを上げる。同時に、多量の鉄はⅢ価の水酸化鉄の沈澱を生じるため、別途スラッジの処理が必要となる。これらを解決する手段として、過酸化水素/鉄(Ⅲ)の系に紫外線(400nm以下)を照射する光フェントン反応による、染色排水の脱色処理について検討した。すなわち、光フェントン反応では光照射により鉄(Ⅲ)は鉄(Ⅱ)に再生され、効率的に処理が進むと考えられる。また鉄(Ⅱ)が順次再生され、繰り返し使用できるのでスラッジの生成が少なく、同時に他の有機化合物も無機化するため、TOC\*<sup>4)</sup>の低減化が期待できる。

また過酸化水素は比較的成本の高い薬品であるので、超音波処理により生成すると考えられる過酸化水素を利用した超音波処理—フェントン反応についても検討した。これらの概念図を図3に示す。

##### (1) 光フェントン反応

[分解処理条件]

フェントン法標準処理条件において、処理液を光・汗試験容器(JIS L 0888)に入れ、380nm付近に強いエネルギーを持つ紫外線カーボンアーク灯式耐光試験機(JIS B 7751)中で処理を行った。

##### (A) 脱色性

光フェントン反応<sup>3-5)</sup>では紫外線により、pH2.8付近で生成している錯体の活性種Fe(OH)<sup>2+</sup>が以下の反応により、OHラジカルを生成すると同時に鉄(Ⅱ)が再生される。

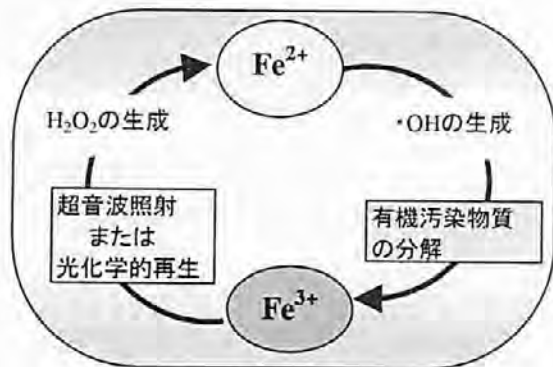
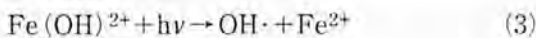


図3 染料分解概念図

\*<sup>4)</sup> 全有機炭素

すなわち鉄(Ⅲ)であっても式(1)および式(2)を含んだ連鎖反応により、染料は容易に分解される。また、過酸化水素を含まない鉄だけの処理でも、速度は遅いものの脱色分解することが認められた。これは紫外線により若干の過酸化水素が生成したためと考えられる。

表4に光フェントン反応を用いて、C. I. Reactive Red 22モデル排水の脱色処理を行った結果を示す。

紫外線の存在により、鉄(Ⅲ)でも鉄(Ⅱ)の場合と同程度にきわめて短時間に染料の脱色分解反応が進むことがわかった。

##### (B) TOC除去性

反応染料の脱色性は、他の酸化分解法を用いても、比較的容易に脱色分解されるがTOC除去率は小さい。図4に、通常フェントン反応および光フェントン反応を用いてC. I. Reactive Blue 19(アントラキノン染料)モデル排水を処理したときのTOC除去率を示す。TOCの測定には全有機炭素体炭素計((株)島津製作所製SA-5000)を用いた。フェントン試薬の濃度が希薄であることもあり、脱色はされるもののTOCの除去率は比較的低い。しかし、光フェントン反応では短時間にTOCが減少し、かなり無機化が進んでいる

表4 光フェントン法による処理時間と脱色率

| 鉄イオン              | 光<br>有・無 | 脱色率(%) |      |       |
|-------------------|----------|--------|------|-------|
|                   |          | 2.5min | 5min | 10min |
| Fe <sup>3+</sup>  | 有        | 78.8   | 94.4 | 99.3  |
| Fe <sup>3+</sup>  | 無        | 25.4   | 45.2 | 74.8  |
| *Fe <sup>2+</sup> | 無        | 87.8   | 94.7 | 98.5  |

\* フェントン反応

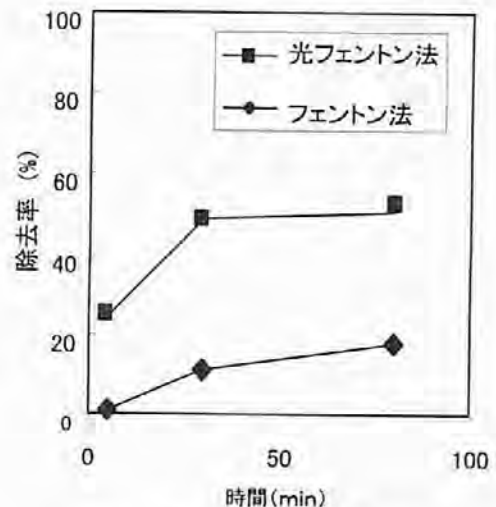


図4 光フェントン法によるReactive Blue 19のTOC除去率

ことがわかる。すなわち、アントラキノン環の開環にとどまらず、無機物質まで分解が進んでいるものと考えられる。この反応では、速やかに鉄(III)が鉄(II)に再生され、OHラジカルが逐次生成するために、有機物を無機物まで分解できるものと推論される。この光フェントン反応では触媒として僅かな量の鉄(III)化合物の存在で効率よく酸化分解反応が進むため、水酸化鉄の生成が非常に少なく、TOCも低減できる。このように大きなメリットを有することから、今後、実用化が期待される技術である。

## (2) 高出力超音波照射—フェントン法

### [超音波照射実験]

実験には、超音波発生装置 (Kaijo 製—チタン酸バリウム製超音波振動子, 周波数: 200kHz, 出力: 200W) を用いた。反応容器は、容器底が平面で直径 50mm の円筒型のガラス製容器を用いた。所定濃度のモデル排水を反応容器に入れ、容器の底面が振動子表面から 4mm 上方になるように固定し、空気雰囲気下、20℃ の水浴中にて超音波の照射を行った。

超音波照射下ではキャビテーションにより水のホモリシスが起こり、以下のように OH ラジカルが生成する<sup>6)</sup>。



これまでの実験から、超音波の照射により染料は比較的速やかに分解され、脱色することがわかっている。反応染料は親水性で不揮発性の有機物であるので、キャビティ内や界面における直接熱分解は起こりにくいと考えられ、OH ラジカルによる酸化分解反応が主反応と考えられる。しかし、OH ラジカルの生成速度に比べ、染料の分解速度はきわめて遅いので、OH ラジカルのほとんどは再結合反応により過酸化水素になると考えられる。

そこで高出力超音波照射—フェントン反応において、tert-ブチルアルコール、硫酸鉄(II)の添加が、20ppm C. I. Reactive Red 22 モデル排水の分解脱色に及ぼす影響について検討した。その結果を図 5 に示す: tert-ブチルアルコールはラジカル捕捉剤であり、500 $\mu\text{M}$  添加することにより、大幅に脱色分解が抑制されることが確認された。この結果から、超音波照射による染料の脱色は、OH ラジカルによる分解が主反応であると考えられる。また、500 $\mu\text{M}$  の鉄(II)の添加により、染料の脱色分解が著しく促進されることが認められた。このことから、この系では過酸化水素の生成によりフェントン反応が起こり、①式の反応が進行するため、染料が脱色分解されたと考えられる。表

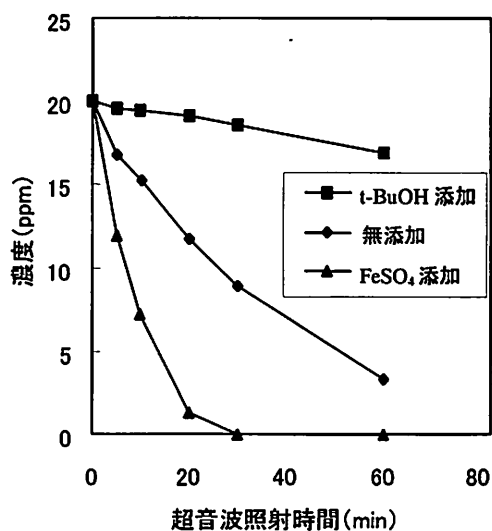


図 5 添加剤が染料の超音波分解に及ぼす影響

表 5 超音波処理に伴う pH 変化 (FeSO<sub>4</sub> 添加)

| 時間(min) | 0   | 5   | 10  | 20  | 30  | 60  |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| pH      | 5.0 | 4.6 | 4.4 | 3.6 | 3.4 | 3.1 |

5 に、鉄(II)添加時の超音波照射処理における pH の経時的变化を示す。表から脱色が進むに従い、pH が低下していることがわかる。この実験は空気雰囲気下で行っているので窒素が酸化され、硝酸、亜硝酸が生成、さらに染料の酸化分解により、有機酸も生成したためと考えられる。

高出力超音波照射法はクリーンで環境に優しい技術であるが、単独の脱色処理技術としては脱色効率が悪く、現状では実用化は難しい。しかし、今後フェントン反応に超音波照射を応用し、生成した過酸化水素の利用や、さらに pH や鉄(II)添加法などの最適化によって、より安価で効率の良い脱色法となることが期待できる。

## 5. おわりに

フェントン反応、光フェントン反応、または高出力超音波照射—フェントン反応を利用することにより、染色排水を効率的に脱色することができた。特に光フェントン法は有効であり、TOC も低減することができた。

## 参考文献

- (社)日本機械工業連合会, (社)日本産業機械工業会 編: 産業排水の合理的脱色処理システムに関する調査報告書 —着色排水の現況— (1996)

- 2) G. R. Peyton: *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*, Lewis Publishers, Chelsea, 1990, p.313
- 3) M. Perez, F. Torrades, J. A. Garcia-Hortal, X. Domench and J. Peral: *Appl. Catal. B: Environ.*, **36** (2002) p.63
- 4) P. L. Huston and J. J. Pignatello: *Wat. Res.*, **33** (1999) p.1238
- 5) F. Chen, Y. Xie, J. He and J. Zhao: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **138** (2001) p.139
- 6) J. C. Eklund, D. N. Waler, T. O. Rebbitt, F. Marken and R. G. Compton: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (1995) p.1981

# 廃棄物処分場 一体型複合遮水シート工法の開発

## Development of Triple Liner System for Waste Disposal Sites

赤井 智幸\* 松本 哲\* 前田 敏\*\*  
Tomoyuki Akai Akira Matsumoto Satoshi Maeda

嘉門 雅史\*\*\*  
Masashi Kamon

(2004年7月5日 受理)

キーワード：廃棄物処分場，遮水工，一体型複合遮水シート，鉛直遮水，ジョイント部

### 1. はじめに

平成10年6月の「一般廃棄物の最終処分場および産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める命令」の改正<sup>1)</sup>(総理府と環境省の共同命令)により、廃棄物処分場の表面遮水工としての遮水層の構造基準が、遮水性能や安全性において従来よりも、一層厳しく規定された。本報告に示す技術開発の目的は、上述の命令改正を受けて、従来工法に比べてより信頼性の高い新たな廃棄物処分場遮水工法を提供することである。すなわち、従来工法における遮水性能や安全性の面での不安を解消すべく、三層構造の一体型複合遮水シート(以下、複合シート)を開発し<sup>2)</sup>、遮水工法としての適用性を実規模現地施工実験(以下、施工実験)および、その解析により検討した。その内、ここでは主として複合シートを用いた鉛直遮水壁の施工実験の結果を中心に、それに基づく鉛直遮水工法に係わる内容について報告する。

### 2. 複合シートによる鉛直遮水工法

#### (1) 複合シートの概要

複合シートは、二重遮水シート間に二液常温硬化型ポリウレタンを注入し、中間保護層を形成するもので、

ポリウレタン硬化後、図1に示すように二重遮水シートと遮水性中間保護層を持つ三重遮水構造の複合シートとなる<sup>3)</sup>。中間保護層は、材料の良好な充填性によりボイドのない遮水層を形成し、ポリウレタン硬化後の性能は遮水性、可とう性(地盤変状追随性)に優れる。また、仮に遮水シートに欠陥があっても、液状ポリウレタンが注入時に欠陥部分にも充填されるので、遮水シートが不可避に有している欠陥をも修復できる利点がある。



図1 複合シート断面

#### (2) 鉛直遮水工法の概念



図2 複合シート製作

複合シートを用いた鉛直遮水工法の概念は、例えば海面処分場の場合、あらかじめ工場で長方形の複合シートを製作し(図2)、海面処分場周辺に先行掘削した溝に複合シートを順次建込むものである(図3)。

\* 化学環境部 繊維応用系  
\*\* 東洋建設株式会社  
\*\*\* 京都大学

各複合シート間は図4に示すようにジョイント部のかん合継手で連結する。ジョイント部連結時、現場において液状ポリウレタンを注入(図5)するので、ポリウレタン硬化後には、ジョイント部も「二重遮水シート+遮水性中間保護層」の三重遮水構造となる。

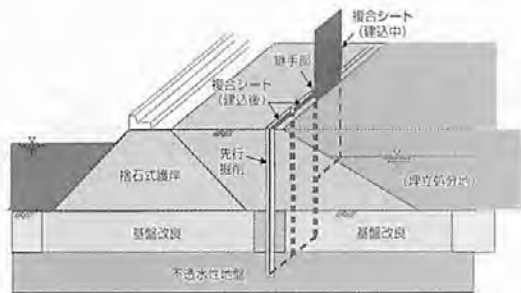


図3 鉛直遮水壁概念図

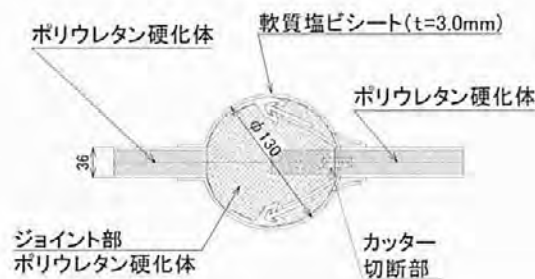


図4 ジョイント部構造図



図5 ポリウレタン注入状況

### 3. 鉛直遮水壁の施工実験および結果

#### (1) 施工方法

複合シートを用いた鉛直遮水壁の施工実験を実規模で行い、現場での施工性、遮水性能を確認した。ジョイント部の施工に関しては、ポリウレタンの比重が約1.3、地盤の泥水比重が約1.6であったため、ポリウレタン注入時にポリウレタン液面と泥水液面との高低差

を約2.5m以上確保することで圧力調整し、ジョイント部の拡径を図った。施工時の管理値として、本体部の厚さ精度 $\pm 10\%$ 、打設精度 $\pm 10\text{cm}$ (法線の出入り)、遮水性は透水係数 $k=10^{-12}\text{cm/s}$ 以下を目標とした。施工実験で築造する鉛直遮水壁の概略形状は、図6に示すように延長約19m、深さ約10m、厚さ36mm(遮水シート3mm $\times$ 2枚+遮水性中間保護層30mm)とした。遮水壁の1単位は長さ2.1m $\times$ 深さ10mとし、その大きさの複合シート9枚を工場製作して現地に搬入した。

現地では、TRD掘削機で先行掘削した溝(幅55cm)に、建込みガイドを装着したシート建込み機を用いて複合シートを建て込んだ(図7、図8参照)。建込み後、不要となった建込みガイドは土中で二分割して引き抜き、後続の複合シートの建込みガイドとして用いた。

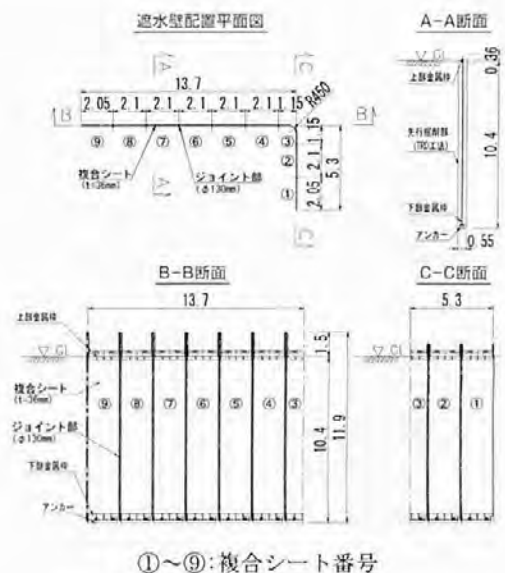


図6 鉛直遮水壁配置図(単位:m)



図7 複合シート建込み機械配置





図8 複合シート建込み状況

(2) 鉛直遮水壁の出来形確認方法

施工後の鉛直遮水壁の出来形は、特にジョイント部に着目して確認した。すなわち、先ず施工直後(ポリウレタン注入7日後)のジョイント部の厚みを、非接触磁気信号検出器を用いる磁気センサで計測した。この検出器は磁気変調方式であり、発磁体から発せられる磁界を高精度に検出できる。その磁束密度は、およそ距離と指数関係があるので、あらかじめ距離と出力値の関係を検定しておけば、中間に非磁性体が存在しても距離相当の電圧出力が得られ、検定グラフから距離を求めることができる。磁気センサは、図6中の複合シート⑧と⑨間のジョイント部の深度方向3ヵ所の位置(GL-1.0m, GL-5.0m, GL-9.0m)で、図9に示すように取り付けた。さらに、そのジョイント部に関し、施工直後に遮水壁表層部周辺を掘削して遮水壁の一部を切り出し、厚み計測を行った(GL-1.5mの位置で実施)。

また、約1ヶ月間にわたり図10に示す方法で現地遮水性確認試験を行った。この試験はジョイント部2ヶ所(図6の複合シート①と②間および⑥と⑦間)で行った。

以上の計測と試験から、ジョイント部の構造と施工方法の妥当性、品質を確認した。

さらに、1年後に遮水壁周辺を掘り返して全体的な出来形確認と、採取したサンプルを用いた室内試験でジョイント部の遮水性と一体性を検証した。掘り返し、ならびにサンプリングは遮水壁の周囲に鋼矢板による土留めを行い、遮水壁周辺を慎重に掘削して遮水壁を露出させ、遮水壁の2ヶ所のジョイント部の各々上部、中部、下部から合計6箇所のサンプル(直

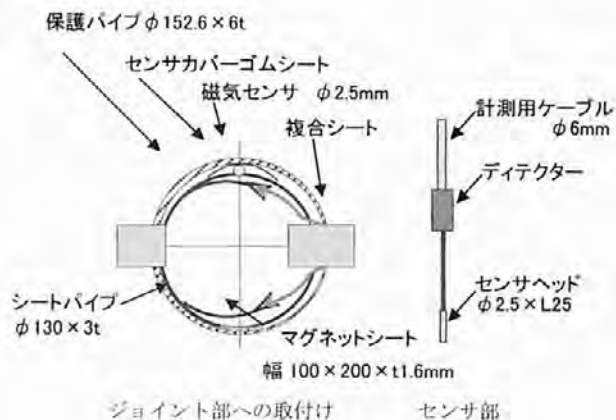


図9 磁気センサの取付け

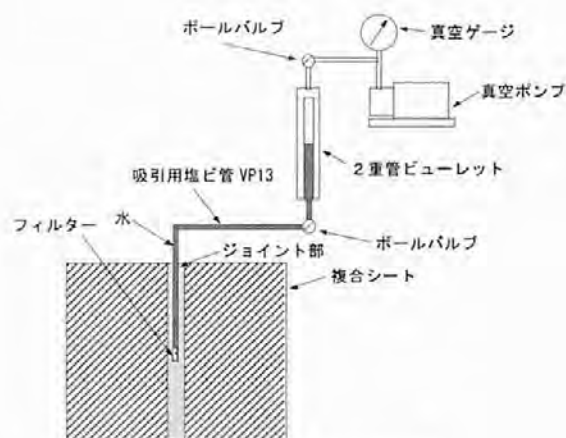


図10 現地遮水性確認試験

径約130mm、厚み約100mm)を切り出した。それらを用いて、ジョイント部の遮水性および一体性確認試験を行った。すなわち、遮水性確認試験ではジョイント部の側面方向より、一体性確認試験の場合にはジョイント部の断面方向より高水圧(0.1, 0.3MPa)をそれぞれ作用させ、12日間連続で透水試験を行い、ジョイント部の遮水性と一体性を評価した。

(3) 施工性

施工は大きな問題もなく実施することができた。すなわち、先行掘削を確実に行えば、設計段階で想定した通り、複合シートと建込みガイドの自重約6.5tとシート建込み機の押込み力(常時15.5kN程度)により掘削地盤に容易に挿入可能であった。

一般部の複合シートと隅角部では建込み時の施工性に大差はなかった。また、建込みガイド引抜き時にジョイント袋部の切断に伴うポリウレタンの漏れにより、建込みガイドと複合シートが接着し、最大約301kNの引き抜き力が作用した。全般的には初めに引き抜くフランジ側の建込みガイドは引き抜きにくく、もう片側は引き抜きやすい状況であった。

複合シートの厚さに関しては、施工実験用に複合シートを9枚作製したが、各複合シート間の厚さのばらつきは、平均厚さに対して-7.5%~+10.7%の範囲であった。厚み不足のないように管理値を設定して複合シート製作を行った結果、管理値からのマイナス側偏差を-1%に押さえることができ、複合シート製作における管理手法を確立できた。なお、若干厚い側に偏った感はあるが、これは製作工場設備(天井クレーン能力)の制約から複合シート製作用型枠に十分な剛性をもたすことができなかつたためであり、本格的な製造に向けて改善を図る。

法線の出入りに関しては、複合シート建込み時の法線の出入りは、目標管理値±100mmの許容範囲内で施工できた。

表1に複合シート⑧と⑨間のジョイント部における磁気センサ法による厚さ測定結果を示す。また、GL-1.5mの位置で行った切出し法による測定状況を図11に示す。その測定厚さは110mmであった。

表1 ジョイント部厚さ

| 測定            | 測定深さ<br>(m) | 複合シート⑧,⑨間         |             |            |
|---------------|-------------|-------------------|-------------|------------|
|               |             | 目標<br>管理値<br>(mm) | 実測値<br>(mm) | 偏差<br>(mm) |
| ポリウレタン<br>注入時 | GL-1.0      | 90以上              | 119.8       | 29.8       |
|               | GL-5.0      | 90以上              | 111.2       | 21.2       |
|               | GL-9.0      | 90以上              | 91.3        | 1.3        |



図11 ジョイント部厚さ測定

したがって、両方法による測定結果から、ジョイント部のポリウレタン厚さは、目標管理値90mmに対し、90~120mmと十分な厚さが確保できた。また、複合シート①、②間および⑥、⑦間のジョイント部で行った現地遮水性確認試験の吸引量から算出した透水係数は、前者の場合、 $k=1.42 \times 10^{-13} \text{cm/s}$  (14日間計測)、後者は $k=1.44 \times 10^{-13} \text{cm/s}$  (37日間計測)であり、両者とも目標透水係数 $k=10^{-12} \text{cm/s}$ 以下を達成できた。

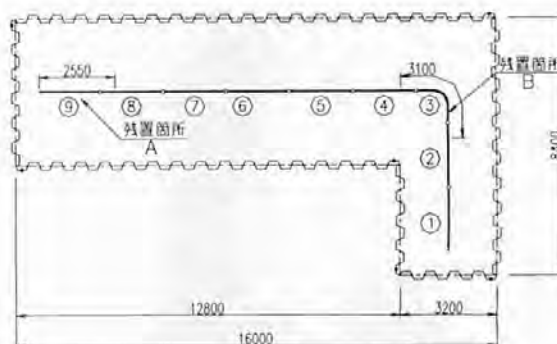


図12 残置箇所の位置

#### (4) 鉛直遮水壁の出来形

掘出し後の全体確認のため、図12および図13に示す端部2.55mの残置部Aとコーナー部3.10mの残置部Bの2箇所を掘削完了まで残置した。残置部の複合シートは、下端まで健全な状態が確認でき、合計3箇所のジョイント部も外観上、確実に築造できていることが確認できた。ジョイント部のサンプリング箇所の出来形測定では、表2(表中の記号は図14参照)および図15に示すように、いずれも目標管理値である90mmを上回っていた。また、サンプリングしたジョイント部の遮水性確認試験および一体性確認試験の結果、各試験においてジョイント部(上部、中部、下部)からの透水量は全く無く(透水量ゼロ)、ジョイント部の高い遮水性と一体性が確認できた。

#### 4. まとめ

鉛直遮水壁の実規模施工実験の結果、複合シートによる鉛直遮水壁の築造に関する施工性は良好であり、施工精度に関しても満足しうるものであった。また、遮水壁の掘出し等による出来形確認の結果、確実な遮水壁が築造できており、施工法の確実性が実証できた。以上の結果に基づき、対象の地盤条件に応じて適切な

表2 ジョイント部の出来形測定結果

| 採取位置          |   | W<br>(mm) | L<br>(mm) |
|---------------|---|-----------|-----------|
| 複合シート<br>③,④間 | 上 | 132       | 165       |
|               | 中 | 114       | 175       |
|               | 下 | 141       | 155       |
| 複合シート<br>⑧,⑨間 | 上 | 115       | 198       |
|               | 中 | 108       | 195       |
|               | 下 | 110       | 200       |
| Ave.          |   | 120       | 181       |



図13 残置箇所全景

選定ができるように先行掘削等の工法比較表を作成するとともに、施工深度30mまでの対応が可能な建込ガイドおよび使用機械の諸元を整理して一連の施工要領をとりまとめ、複合シートによる鉛直遮水工法として工法確立が図れた。

この工法が我が国の廃棄物処理に与える特筆すべき利点は、本工法による遮水壁が遮水性、地盤変状追従性、せん断強度等を兼ね備えており、これを廃棄物処分場の鉛直遮水構造に適用した場合、ジョイント部や隅角部においても遮水性能が低下しないという点である。したがって、廃棄物処分場建設における従来工法に比べて、一層高度な安全性と信頼性を提供できる。

本工法は、新設・既設海面処分場、陸上処分場をはじめ、既存の汚染物質の封じ込めや地下水位上昇に伴う弊害の防止対策にも適用でき、その用途は多岐にわたると考えている。

なお、本報告はジオシンセティックス技術研究会の協力の下、当所と下記の12機関(順不同)が平成14、15年度環境省次世代廃棄物処理技術基盤整備事業補

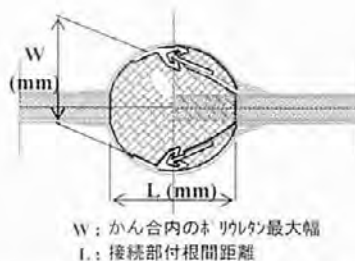


図14 ジョイント部出来形の測定部位



図15 ジョイント部の出来形

助金による技術開発として共同実施した成果を取りまとめたものであり、関係各位に感謝いたします。

東洋建設株式会社、東亜建設工業株式会社、株式会社大林組、株式会社奥村組、不動建設株式会社、株式会社鴻池組、五洋建設株式会社、錦城護謨株式会社、横浜ゴム株式会社、シーアイ化成株式会社、太陽工業株式会社、財団法人地域地盤環境研究所

参考文献

- 1) 大蔵省印刷局：官報号外121号(1998)
- 2) 嘉門雅史, 赤井智幸, 松本 哲, 柳原純夫, 塩田憲司, 岩田 潔：材料, 51(2002) p.13
- 3) M. Kamon, T. Akai, K. Iwata, T. Nomura and O. Yaida: Proceedings of the Seventh International Conference on Geosynthetics, Edited by Ph. Delmas, J. P. Gourc, International Geosynthetics Society, Nice (2002) p.561



## 耐アーク性時間の統計的検討

*Statically Study of Arc Resistance Time*

村上 義夫\*

Yoshio Murakami

(2004年7月6日 受理)

キーワード：耐アーク性時間，試験回数，送風，分布

## 1. はじめに

電気部品や機器にはエポキシ樹脂やポリエステル樹脂などの高分子絶縁材料を中心に多種多様な絶縁材料が使用されている。これらの絶縁材料を選択する場合、熱的、機械的、電気的特性などを基にその適用の可否を判断している。電気的特性としては、絶縁性（体積抵抗率、絶縁破壊電圧など）や誘電性（比誘電率や $\tan \delta$ など）が判断材料となる。絶縁材料表面での放電に対する耐アーク性時間も特性評価の指数として用いられる。絶縁材料の表面で放電現象が発生すると、その放電エネルギーによって材料が熱分解され最終的に絶縁性が失われる。このような放電現象に対する材料の性能評価法として高電圧・小電流による耐アーク性時間試験法がある。この試験方法は比較的短時間（最大7分）で絶縁性の評価ができるので広く普及している。当研究所では多くの材料についてこの耐アーク性時間試験を行いながら、その試験データの扱いについて検討を進めてきたが今回一つの指針が得られたので報告する。

## 2. 耐アーク性時間測定値の検討

耐アーク性時間の測定は図1に示すような装置を用い ASTM D-495に規定される方法に準じて行った。

耐アーク性時間の測定は、試料が作製された状態のままでおこなった。測定対象の絶縁材料はエンジニアリングプラスチックとして普及しているポリブチレンテレフタレート (PBT) 樹脂やポリカーボネート (PC)

樹脂等を用いた。絶縁材料には、放電に伴う燃焼を抑制する為に配合剤が添加されることがある。この配合剤によって、耐アーク性時間が影響されるかを評価することとした。配合剤の影響評価を行うために、PBT樹脂に難燃剤が添加された成型品11種類（試料番号①-⑪）を対象に実験を行った。各試料は難燃剤の添加量が各々異なった試料である。各試料について10回の耐アーク性時間を求め、平均値、標準偏差などを算出した。ASTM D-495では5回の測定値から、またJIS K-6911では2回の測定値の平均で耐アーク性時間を決定することになっているが、ここでは耐アーク性時間のばらつきを評価するため規定より多い回数とした。

## (1) 試験環境について

ASTM D-495では、試験時の送風について規定していないが、電気学会の「電気絶縁材料試験法専門委員会」の耐アーク性試験法に関する第3小委員会では電極装置には通風の影響を避け、空気流によるアークの偏りを防ぐように要求している<sup>1)</sup>。しかし放電にともなって有害ガスが発生する可能性があるため作業の安全性の観点から電極付近に送風機を設けた。この送風により試料が冷却されると、耐アーク性時間の測定に影響を及ぼすことが予想される。またアーク発生時には放電そのものにも影響を与える可能性がある。

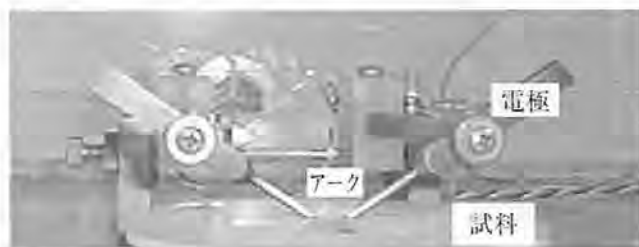


図1 耐アーク試験概要図

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

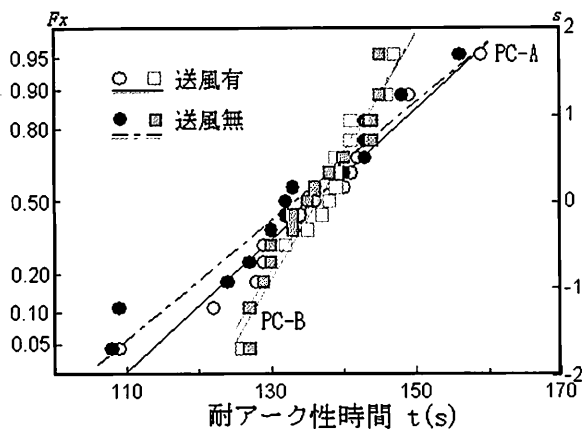


図2 PC耐アーク性時間送風影響

今回用いた耐アーク試験装置には、電極の直上15cmに定格風量0.5m<sup>3</sup>/minの送風機が配置されている。この送風により耐アーク性時間が影響を受けるか否かを調べるために送風の有無による耐アーク性時間差の検定を行った。図2に代表的なポリカーボネート樹脂(PC)の測定結果を示す。ここで用いたポリカーボネート樹脂は、保護眼鏡に使用される材料で、PC-AとPC-Bとではその保護特性に差を持たせている。各材料の耐アーク性時間の測定値を正規確率紙上にプロットして検討すると、試料間の差違は認められるが送風の有無による差違は認められなかった。

この結果を数値的に確認するためにPC-Aについて行った耐アーク性時間の分散の差、及び平均値の差について有意水準 $\alpha=0.1$ の検定を行った。その結果を表1に示す。分散の差の検定では有意水準 $\alpha=0.1$ における上位分位点の値よりもF<sub>0</sub>値が小さくこの測定値の範囲では有意な差はない。同様に平均値の差の検定でも有意な差は認められなかった。他のPC試料や、PC以外の試料について同様な検定を行ったがいずれも有意な差は認められなかった。このことより定格風量0.5m<sup>3</sup>/min程度の小容量の送風器では耐アーク性時間の測定に影響を及ぼさないこ

表1 PC-A送風影響検定

|                          | 送風有   | 送風無   |
|--------------------------|-------|-------|
| 測定数 n                    | 15    | 15    |
| 平均値                      | 133.2 | 135.7 |
| 分散V                      | 174.3 | 144.9 |
| 分散比 F <sub>0</sub>       | 1.20  |       |
| F <sub>0.95(14,14)</sub> | 2.48  |       |
| B                        | 7.85  |       |
| D                        | 2.53  |       |

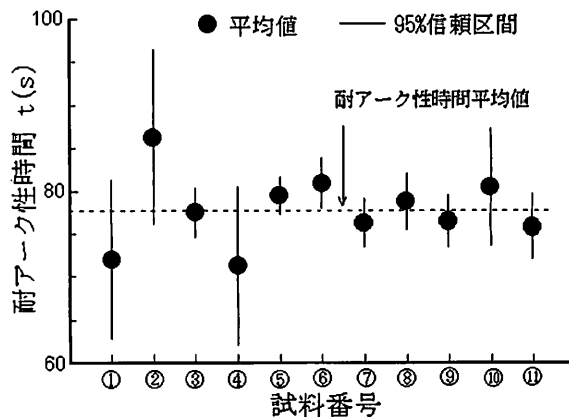


図3 耐アーク性時間平均値試料間変動

とが分かったので、以下の測定ではアーク放電によって発生する可能性のある有害ガスによる影響を排除するため、送風下で測定をおこなった。

(2) 測定値のばらつき

難燃剤を添加したPBT樹脂の耐アーク性時間測定値を整理すると図3の通りとなった。試料ごとの平均値を●印で示し、その平均値に対する95%信頼区間を縦の直線で示した。図3に示すように、耐アーク性時間は試料番号⑥以外は測定試料全てのデータの平均値を示す破線と95%信頼区間を示す実線とが重なり、試料間の差は小さいと判断できる。換言すれば難燃剤の添加量は耐アーク性時間の平均値には大きな影響を与えない。

次に各試料の差違を比較するために試料ごとの最大値(▲)、最小値(▼)を信頼区間の範囲とともに図4に示す。図4より明らかなように、試料①、②、④及び⑩の試料は最大値または最小値が信頼区間から大きく離れていることが分かる。このように耐アーク性時間の最大値や最小値が信頼区間の範囲外に大きく外れている試料について正規確率紙上でのプロットを用いて検討した。

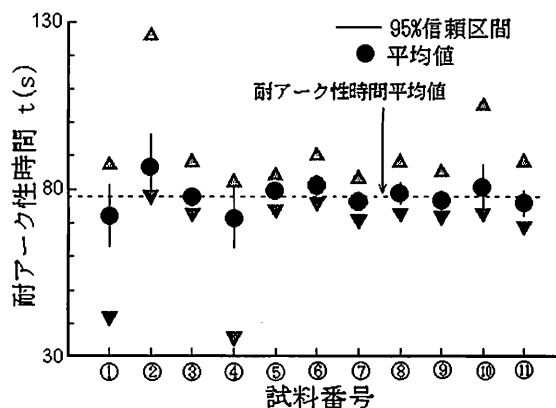


図4 耐アーク性時間最大値・最小値範囲

(3) 正規確率紙を用いた解析

耐アーク性時間のばらつきが試料によって異なるが、さらに詳細に検討するため測定データを正規確率紙にプロットして解析を行った。正規確率紙へのプロットはメディアンランク法<sup>2)</sup>によった。図5に最大値及び最小値が大きく離れている試料①, ②, ④及び⑩の正規確率紙へのプロット結果を示す。試料①及び④は右下方向に凸に折れた分布を示し、逆に②及び⑩は左上方向に凸に折れた分布を示す。耐アーク性時間測定値の大半は70sから85sの狭い範囲に分布している。ばらつきの大きくなった試料は短時間側または長時間側に裾を引いた分布を示している。確率紙上のプロットではそれぞれの測定値の分布に差が認められるが、図4に示したように平均値や不偏分散(以下、分散)には大きな差がないようにも思える。このため計算による検定を行った。

検定は分散の差及び平均値の差について行いその手順はJIS Z 9041-2:1999に示されている書式C及びGに従って計算した。平均値の差を検定する場合、分散に差があるかどうかで使用するパラメータが異なるため、まず分散の差について検定を行った。この結果を表2に示す。試料①, ④間の分散の差は小さく、有意水準 $\alpha=0.1$ における上側分位点の値よりも十分小さく、分散に有意な差は認められなかった。

次に平均値の差の検定を行った。平均値の差の検定結果を表3に示す。表3では試料①及び④の合成平方和Qを求め、このQを基に試料全体の標準偏差 $s_0$ を算出した。 $s_0$ と有意水準 $\alpha=0.1$ におけるt分布の分位点との積Bと平均値の差Dの絶対値を比較する。D>Bであれば比較した平均値には有意な差があると判断されるが、表3に示すようにD<Bであり、この測定データからは有意な差は認められなかった。

次に試料①及び②とばらつきの小さな試料として⑤のデータを正規確率紙にプロットした結果を図6に示

す。この図から明らかなように測定結果の分布状態はばらつきの大小にかかわらず75s前後に集中し、一部のデータが短時間側または長時間側に分布している。ばらつきに差のある試料①と⑤及び試料②と⑤について分散の差と平均値の差について検定を行った。その

表2 試料①, ④間の分散の差の検定

| 試料No.           | ①               | ④     |
|-----------------|-----------------|-------|
| 測定数 n           | 10              | 10    |
| 平均値             | 72.0            | 77.4  |
| 分散V             | 170.0           | 166.9 |
| 分散比 Fo          | 1.02            |       |
| 自由度 $\nu$       | $\nu_1=\nu_2=9$ |       |
| 有意水準 $\alpha$   | 0.1             |       |
| $F_{0.95}(9,9)$ | 3.18            |       |

表3 試料①, ④間の平均値の差の検定

| 試料No.          | ①              | ④     |
|----------------|----------------|-------|
| 測定数 n          | 10             | 10    |
| 平均値            | 72             | 77.4  |
| 分散V            | 170.0          | 166.9 |
| 自由度 $\nu$      | $n_1+n_2-2=18$ |       |
| 有意水準 $\alpha$  | 0.1            |       |
| $t_{0.95}(18)$ | 1.734          |       |
| Q              | 3032.1         |       |
| $s_0$          | 5.8            |       |
| B              | 10.065         |       |
| D              | 5.4            |       |

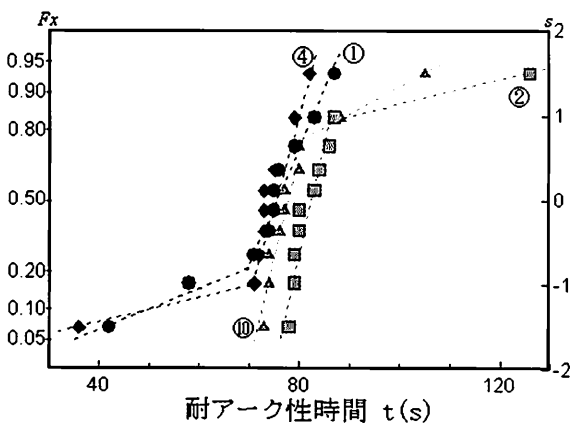


図5 耐アーク性時間分布比較 (正規確率紙)

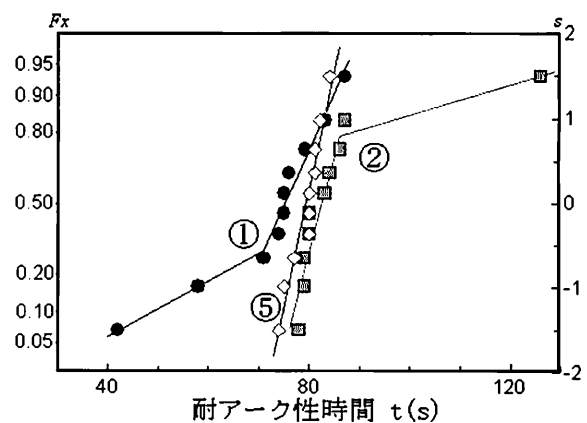


図6 耐アーク性時間分布比較 (正規確率紙)

結果、両者とも分散には差が認められるが平均値には有意な差が認められなかった。また、他の試料相互間においても同様な検定を実施したが、平均値については有意な差が認められなかった。

#### (4) 他の樹脂での測定例

今まで述べてきたように、耐アーク性時間の測定値にばらつきが生じ短時間側または長時間側に裾を引いた分布を生じることはPBT樹脂のみに生じるのではなく他の樹脂でも生じることが確認されている。それらの例の中からポリカーボネート樹脂(PC)、繊維強化結晶ポリマー(OW01)及び混合樹脂の測定例を図7、8、9に示す。

図7に示すPCは高電圧用絶縁材料に使用される樹脂で表面に硬質の保護膜が成膜されている試料である。図8に示す試料は結晶化ポリマーに短繊維ウイスカを配合し、樹脂の機械的、熱的、電気的な特性を改善するために設計された試料である。また図9に示した試料は複数の樹脂をブレンドし機械的、熱的な特性を改善するために設計された樹脂である。このように、表面に膜が付けられた試料、繊維配合樹脂や複数の樹脂を混合した樹脂の場合には、耐アーク性時間の測定値が短時間側に裾野を引いた分布を生じる例があることが確かめられた。

### 3. 折れた分布の解析

これまで述べてきたように、耐アーク性時間の測定値がばらついている場合には耐アーク性時間の短い側または長い側に偏った分布を示すことが多い。今回の解析例に示すように正規確率紙上にプロットすると測定データの分布が右下または左上に凸の分布を示す。このように確率紙上で直線を示さない分布の場合には、別の確率分布に従う場合、異なったロットの試料を同時に測定した場合、試料に複数の破壊モードを持ちそのモードが競合する場合及び、破壊時間に位置パラメータ(下限値)が存在する場合などが考えられる。2つ目の異なったロットの試料を同時に測定する仮定は今回の例では考えられない。図9に示す試料PB-Gの測定データを、ワイブル確率紙上にプロットするとそのデータは直線上に分布し、ワイブル分布に従う可能性を示している。確率紙上にプロットされた測定データが折線を示す分布となる場合には、複数の異なる分布を混合した混合分布、分布の折れ点の前後で別個の分布関数を持つ複合分布、及び競合リスクモデルなどを仮定できることが多い。ここでは競合リスクモデル<sup>2,3)</sup>と3母数対数正規分布について検討した。

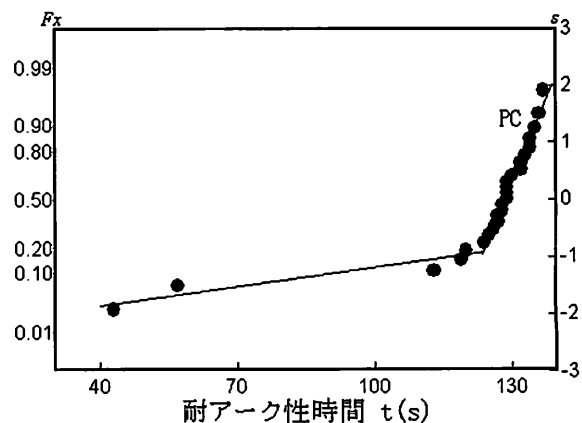


図7 試料PC耐アーク性時間分布

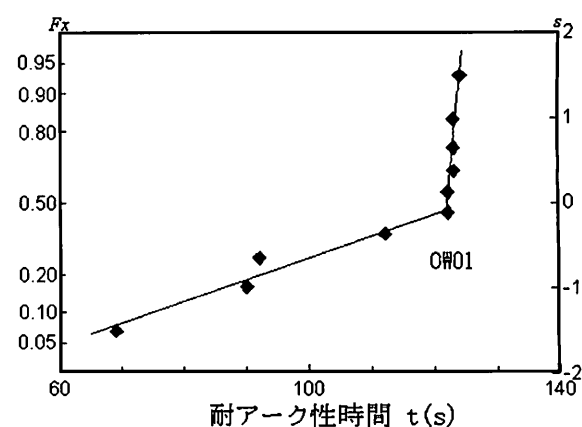


図8 結晶化ポリマー耐アーク性時間分布

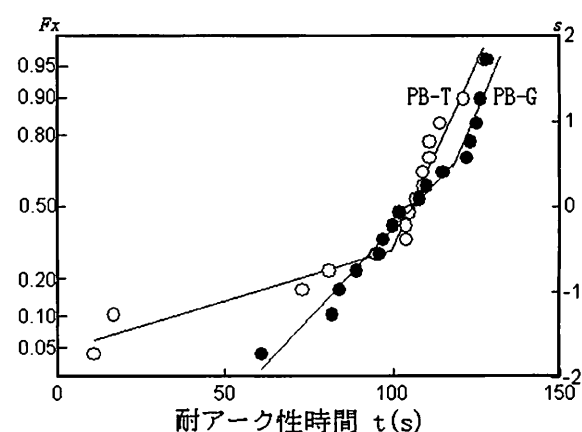


図9 混合樹脂耐アーク性時間分布

#### (1) 競合リスクモデル

繊維強化材が配合された材料では耐アーク試験時の放電経路が繊維内部に入り込む状況が観察される例がある。放電が繊維に沿って生じる場合と、繊維の影響が少ない部分ではその破壊状況が異なり、それぞれの破壊モードは競合する破壊モードと考えることが出来



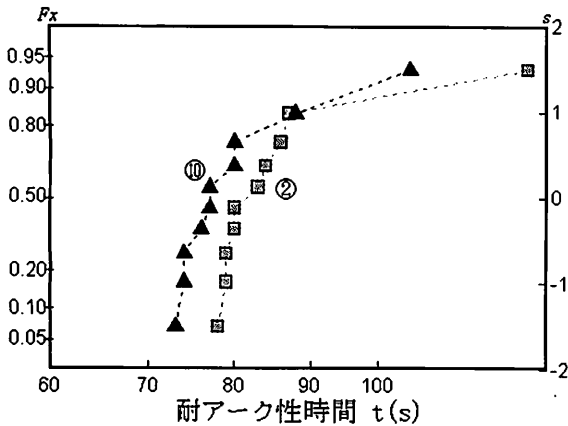


図10 耐アーク性時間分布 (対数正規確率紙)

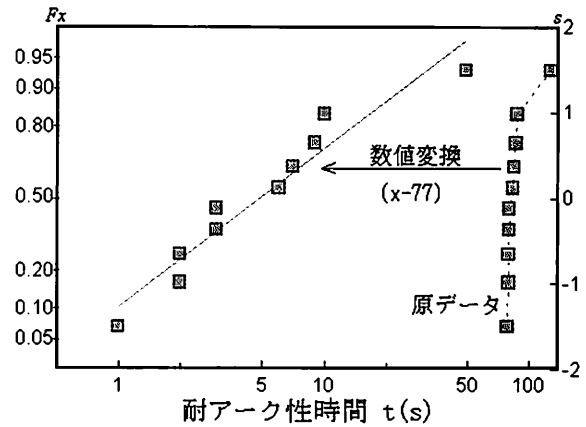


図11 耐アーク性時間分布 (対数正規確率紙)

る。競合リスクモデルを耐アーク性のような絶縁破壊に適用する考え方についての報告例はほとんど無い為に、耐アーク性時間の分布について競合リスクモデルを適用する場合、試料内での配合剤の分散程度や、成型品では試料表面の離型材の残留状況などが、競合する破壊モードとなるかについては今後の課題である。

(2) 3母数対数正規分布での解析

図4に示すように試料②及び⑩の測定例の場合、最大値が信頼区間から大きく外れ、長時間側に裾を引く分布であり、競合リスクモデルでは説明できない。試料②及び⑩のデータを詳細に検討するため対数正規確率紙にプロットし、時間軸を拡大した結果を図10に示す。この図から分かるように、試料②及び⑩の分布は左方向に凸な緩やかな曲線を描く分布と見なすこともできる。対数正規確率紙上で緩やかな曲線で分布する場合、3母数対数正規分布に従う可能性がある。

試料②の耐アーク性時間の測定値に3母数対数正規分布の考え方を導入し数値変換した値を対数正規確率紙上にプロットすると図11の左側に示すように原データの分布状況から変わり、直線にまとまった分布を示した。この結果からアーク放電による絶縁劣化過程を考えると、「一定の時間(今回の例では約77s)まではアーク放電による熱分解は殆ど生じないが、熱分解が始まると材料特性に応じた劣化が進行する」となり、耐アーク性時間に閾値の存在が考えられることである。試料⑩でも開始時間は異なるものの同様の結果が得られた。

4. まとめ

難燃剤を添加したPBT樹脂を含め、各種の樹脂材料に対する耐アーク性時間の測定を行い、そのデータ

を正規確率紙上にプロットし、そのデータの分布状況から以下のことが分かった。

- (1) 難燃剤を添加したPBT樹脂の耐アーク性時間を測定した場合の平均値の差は有意水準  $\alpha=0.1$  の範囲では認められなかった。このことは難燃剤が耐アーク性時間の平均値には大きな影響を与えないことを示している。しかし耐アーク性時間の分布には顕著な差が認められた。
- (2) 耐アーク性時間の測定はJISでは2回、ASTMでは5回の測定を基に平均値を求めることになっている。平均値を求める場合はASTMの基準で十分であるが、正規確率紙上にプロットし、データのばらつき状態を把握し、外れ値についても十分に検討することが必要である。
- (3) 耐アーク性時間の分布を正規確率紙上にプロットすることで、耐アーク性時間の時間経過の特性が推定できる。すなわち、短時間側に裾を引く分布の場合、競合リスクモデルを仮定することができる。競合リスクモデルを仮定する場合、競合する破壊モデルのそれぞれの特性についての情報が必要であるが、今回の実験のようにその情報がない場合には、その可能性の指摘ができるだけとなる。
- (4) 樹脂などの耐アーク性時間を測定する場合、材料によってはアーク放電で有害ガスが発生する可能性がある。このような場合、作業者の安全確保の観点から軽微な送風を行うことを勧める。0.5m<sup>3</sup>/min程度の送風では測定結果に影響はない。送風量が不明な場合には、試験を始める前に、送風量が測定結果に影響を与えるかどうかの検定をすべきである。

## 参考文献

- 1) 電気学会技術報告 第7号,「固体絶縁材料の商用周波数による高電圧小電流耐アーク試験方法通則(案)」(1955)
- 2) 市川昌弘:構造信頼性工学 一強度設計と寿命予測の為の信頼性手法一,海文堂(1988)
- 3) 真壁 肇,宮村鐵夫,鈴木和幸:信頼性モデルの統計解析,共立出版(1989)

## ナノカーボン材料の合成

*Synthesis of Nanocarbon Materials*

野坂 俊紀\* 末金 皇\*\* 中山 喜萬\*\*\*  
Toshikazu Nosaka Osamu Suekane Yoshikazu Nakayama

(2004年7月21日 受理)

キーワード：カーボンナノチューブ，カーボンナノコイル，合成法，ナノ材料

## 1. はじめに

「ナノ(nano)」は、もともと“小人”と言う意味のラテン語で、10億分の1の単位を表す接頭語である。1ナノメートル(nm)は1ミリの1000分の1である1ミクロン( $\mu\text{m}$ )の、さらに1000分の1の長さで非常に小さい。最近、新聞や雑誌でよく見かける「ナノテクノロジー」の定義は、「縦・横・高さのうち、1辺が少なくとも100nm程度、もしくはそれ以下の物質の、構造と機能を制御するテクノロジー」とされている<sup>1)</sup>。ナノカーボン材料はナノテクノロジー分野で最も期待されている材料の一つであり、代表的にはカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)、カーボンナノコイル(Carbon Nanocoil: CNC)がある。CNTは、1991年に日本で発見された炭素原子だけからなる物質であり、グラファイトの一枚面(グラフェンまたはグラフェンシートとよぶ)を丸めた内側が中空のナノサイズのチューブ状構造物である。CNTは、直径が数nm程度、長さが数 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ と極めて高いアスペクト比を持つチューブ状構造物で、単層(Single-Walled CNT (SWCNT))、2層(Double-Walled CNT (DWCNT))、多層(Multi-Walled CNT (MWCNT))のCNTが作られている。その特性は、長さ方向に高い強度、銅を遙かに凌ぐ高い導電性と熱伝導性など非常に優れた特性を示し、すでに走査型プローブ顕微鏡の探針<sup>2)</sup>や樹脂との複合材<sup>3)</sup>に実用化されている。一方、中山ら<sup>4)</sup>により発見された

成長触媒によって合成されるようになったCNCは、コイル外径(周方向の最大直径)が数十nmから数 $\mu\text{m}$ 、長さはCNTと同様に数百 $\mu\text{m}$ のコイル状のカーボン材料で、その特異なコイル構造を生かした微小なバネや電磁波吸収材への応用が考えられている。CNT、CNCは、いずれもその優れた化学的安定性、電気的特性からフラットパネルディスプレイ用の電界放出型電子源<sup>5,6)</sup>や電池の電極材料<sup>7)</sup>などさまざまな分野への応用が期待されている。

CNTの合成は、アーク放電法<sup>8)</sup>、レーザーアブレーション法<sup>9)</sup>、化学気相合成(Cheical Vapor Deposition: CVD)法<sup>10)</sup>がある。その中で炭素原料ガス(メタン、ベンゼン、アセチレン、CO、アルコールなど)と粒子触媒からCNTを気相中で成長させるCVD法が大量合成法として利用されている。しかしながら、この方法ではCNTを安価で大量に製造できるが、電界電子放出源、電池の電極等のデバイスに利用する場合、CNT内に内包する触媒粒子の存在や粉状CNTの取り扱いが難しい。そのため、デバイス作製に適したCNTの作製手法の開発が求められている。また、CNCの大量合成はその手法が確立されていないのが現状である。そこで、デバイスに利用しやすいシリコン(Si)基板上に垂直にチューブを成長させたCNT(以下、ブラシ状CNTと表す)やCNCの大量合成を目的に、平成13年度末から平成16年度にかけて、独立行政法人 科学技術振興機構 研究成果活用プラザ大阪におけるプロジェクトテーマ「グリーンエンジニアリングによるカーボンナノコイル、ナノチャプレットおよび関連材料の大量合成と高度機能複合材料の開発研究」で、参画企業4社(太陽東洋酸素(株)、日新電機(株)、大研化学工業(株)、大塚化学(株))を含めて共同研究を行っている。本稿では、研究成果

\* 化学環境部 化学材料系

\*\* 情報電子部 電子・光材料系(現在:大阪大学大学院工学研究科 阪大フロンティア研究機構 中山研究室)

\*\*\* 大阪府立大学大学院工学研究科

活用プラザ大阪で得られた研究成果の一部を紹介するとともに、CNTやCNCの大量合成について現状を報告する。

## 2. ブラシ状カーボンナノチューブの合成<sup>1)</sup>

ブラシ状CNTは、個々のCNTの平均長さがほぼ等しく、それらが基板と垂直な方向に配向していることから、電界電子放出源や電池の電極等のデバイスに適用できる。しかしながら、これまでの作製方法ではブラシ状CNTの成長速度は遅く、金属錯体を触媒に用いたCVD法による成長速度は $1\mu\text{m/s}$ 程度である<sup>3,10)</sup>。また、この場合はCNTの内部に触媒金属を含んだものが存在し、均質のCNTあるいは純粋なCNTを得ることができない。そのため、ブラシ状CNTの産業応用を可能とするためには、結晶性が良好で、良質のCNTを高速で成長させることが大きな課題である。

そこで、上記課題を克服するため、成長初期の原料ガス供給方法を工夫し、高速成長への手段の確立を目指した。実験には、Si(001)ウエハ上に4nmの厚みの鉄(Fe)薄膜をスパッタしたものを触媒に用いた。これを電気炉に入れ、大気圧のヘリウム(He)ガス雰囲気中で成長温度の $700^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、その後、炭素源としてアセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )ガスを供給してCNT成長を行った。

図1(a)に実験で用いた石英製の反応管、図1(b)に原料ガス供給系の概要を示す。図1(b)のバルブシステムは、0.1sの応答速度を有する電磁式自動三方バルブを2つ備えている。原料ガスの3種類の供給方法(タイプ1~3)について検討した。タイプ1およびタイプ2のガス供給方法をそれぞれ図2(a)、(b)に示す。タイプ1のガス供給方法は、CVDを行う前に図1(b)のラインAから $X\text{ sccm}^{*1)}$ のHeガスと、ラインBから $Y\text{ sccm}$ のHeガスを炉内に供給し、CVDによりCNT成長を始めるため、ラインBのHeガス供給を電磁式自動三方バルブaにより停止すると同時にバルブbを開き、ラインCを通して $Y\text{ sccm}$ の $\text{C}_2\text{H}_2$ ガスを供給する。所定の供給時間の後、 $\text{C}_2\text{H}_2$ ガスの供給を停止してラインBのHeに切り替える。このガス供給方法ではCNTの成長前後も常に全ガス流量が $(X+Y)\text{ sccm}$ 一定である。

\*1) sccm: 流量の単位で standard cc/min, 1 atm (大気圧 1.013hPa),  $0^{\circ}\text{C}$ で1分間あたりに何ccという形式で、流量を表示

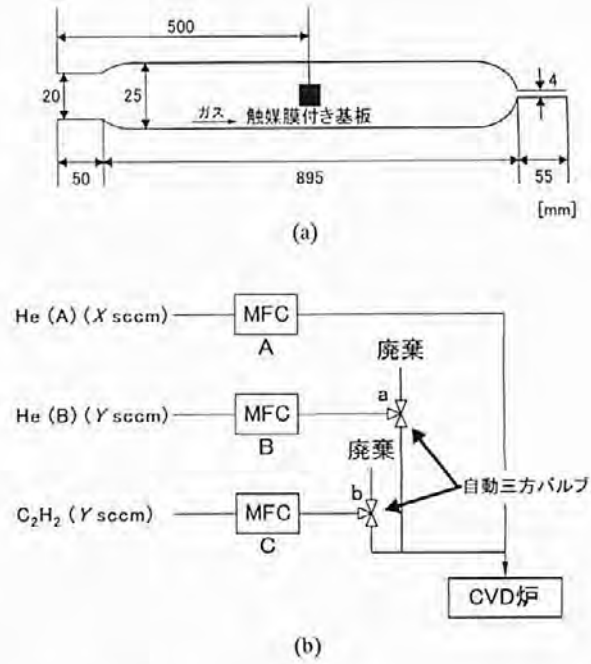


図1 CVD装置およびガス供給システムの概略図 (a) 石英製反応管, (b) CVD装置のガス供給システム (MFC: Mass Flow Controller)

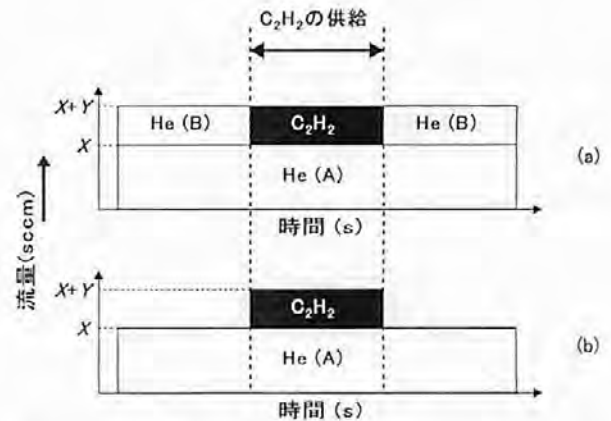


図2 ガス供給方法 (a) タイプ1, (b) タイプ2

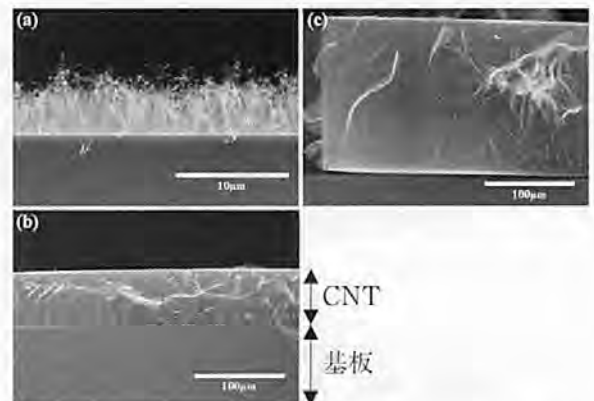


図3 ブラシ状CNTの断面SEM像(タイプ1)  $\text{C}_2\text{H}_2$ 供給時間: (a) 0.1s, (b) 1s, (c) 10s

一方、タイプ2 (図2(b))では、 $C_2H_2$ ガスの供給前後でラインBからのHeガス供給が無い場合、 $C_2H_2$ 供給時のみ全ガス流量は $(X+Y)$ scmとなり、それ以外は $X$  scmである。なお、タイプ3は、タイプ2と同じガス供給方法で、図1のバルブbを電磁式自動三方バルブの代わりに手動式三方バルブを用いてガス導入を行ったものである。

タイプ1のガス供給方法を用いて $C_2H_2$ の供給時間を0.1s, 1s, 10sと変化させてCVDを行ったときのブラシ状CNTの走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope:SEM) 像を図3(a) - (c)に示す。このときの成長条件は、ラインAのHe流量200scm, ラインBのHe流量60scm,  $C_2H_2$ 流量60scmである。供給時間の増加にともなってブラシ状CNTの平均高さは増加する。0.1s, 1sの短時間供給で、それぞれ $3.3\mu m$ ,  $64.1\mu m$ の平均高さのブラシ状CNTが形成される。供給時間10sでは、平均高さが $173\mu m$ のブラシ状CNTが成長している。従来、 $100\mu m$ 程度の平均高さを持つブラシ状CNTの形成に、数分程度の原料ガス供給時間を要していた<sup>12-16)</sup>が、本システムの導入により10sの成長時間でCNTの平均高さは4.8倍高くなり、ブラシ状CVDの高速成長が可能となった。

タイプ1, タイプ2を用いたときの原料ガス供給時間と形成したブラシ状CNTの平均高さの関係を図4に示す。ブラシ状CNTの成長初期において、その成長速度が原料ガスの供給方法に強く依存していることが認められる。タイプ1の成長初期における成長速度は、タイプ2と比較して1s, 10sのとき、それぞれ1.4倍, 1.7倍である。これはシミュレーション

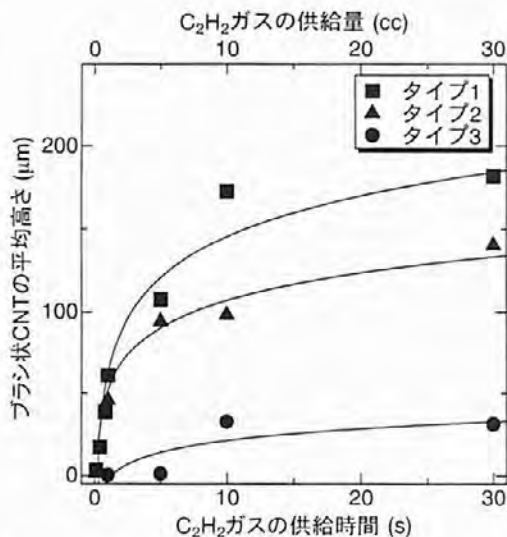


図4 原料ガス供給時間によるブラシ状CNTの平均高さの変化

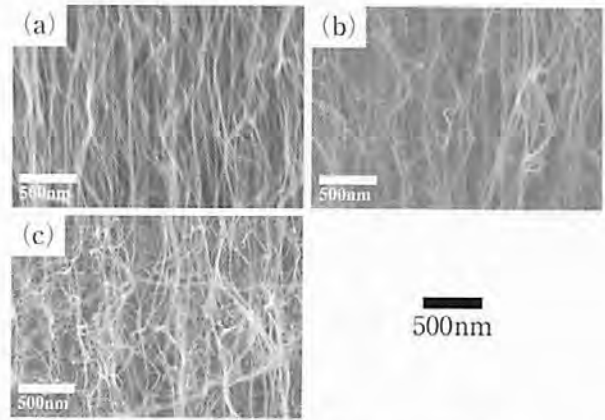


図5 ブラシ状CNTの断面SEM像  
(a) タイプ1, (b) タイプ2, (c) タイプ3

結果<sup>11)</sup>から、タイプ1の方が、基板に到達した時の $C_2H_2$ 濃度が高くなるためと考えられる。タイプ2と3では成長初期における平均高さの増加が著しく異なる。この原因は、タイプ2の電磁式バルブよりもタイプ3の手動式バルブの方が応答が遅いため、供給するガスの流量、流速、圧力の変化等により成長条件の不安定さが生じ、ブラシ状CNT形成に対して重

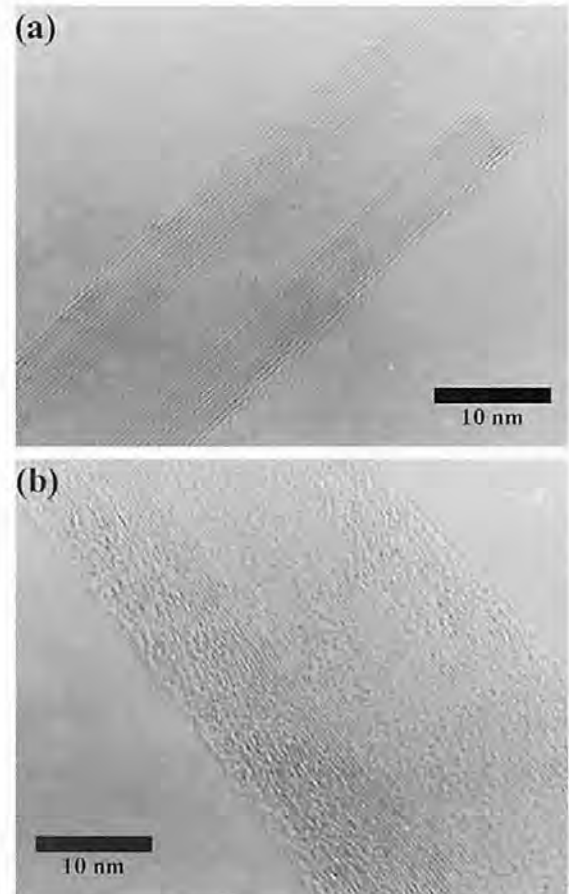


図6 ブラシ状CNTのTEM像 (200keV)  
(a) 0.1s, (b) 20min

大な影響を与えているためと考えられる。また、すべてのタイプで原料ガス供給時間が5sを超えたところで、平均高さの増加が飽和することが認められる。

図5(a)～(c)にタイプ1, 2, 3の供給方法を用いて成長したブラシ状CNTの側面SEM像を示す。タイプ1を用いて成長したブラシ状CNTは、タイプ2, 3よりもCNTの直線性が高く、さらにタイプ2, 3において原料ガス供給方法が手動よりも電磁バルブを用いた方のCNTの直線性が高くなる。これらのことから、基板へ到達したときの原料ガスの濃度が高くなる程ブラシ状CNTの直線性が高くなると考えられる。また、図5(a)の側面SEM写真中のCNTの本数から見積もったCNTの密度は、1sの原料供給で約 $2 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ に達する。

図6(a), (b)は、タイプ1のガス供給方法を用いてそれぞれ0.1s, 20minの原料供給により成長したブラシ状CNTの透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)像(200keV)である。図6(a)のTEM像から、ブラシ状CNTは直径約5nmの中空の周囲に15層程度のグラファイト層を形成したMWCNTであり、平均直径は15.3nmである。図から、はっきりと直線状の縞と輪郭が認められており高い結晶性を有していることが分かる。これに対して、20minの原料供給により成長したブラシ状CNTは、平均直径が26.8nmと大きくなっている(図6(b))。さらにCNTの内側は結晶性の良い直線状の縞模様が認められるのに対して、外側は波打ったような縞模様が認められ、結晶性は低い。これは、アモルファスカーボンが結晶性の良いCNTの周りに形成されていることを示している。ブラシ状CNT中の触媒粒子はほぼ基板側にあり、チューブを押し出すように成長している。そのため、図4における成長速度の低下は、CNT表面がアモルファスカーボンに覆われたことでカーボン源の触媒粒子への拡散速度が低くなるとともに、触媒粒子自身もアモルファスカーボン層により覆われて、カーボン源を吸収しにくくなりCNT成長が低下すると考えられる。以上の結果から、ガス供給システムに原料ガスの濃度が急峻になる電磁バルブを使用し、供給ガスの濃度変化を抑制するガス供給方法を採用することで、結晶性が良好で、直線性の高いブラシ状CNTが高速成長したと考えられる。

### 3. 薄膜触媒によるカーボンナノコイルの合成

カーボンナノコイル(CNC)の基板上での大量合成法は中山らの方法が報告<sup>4)</sup>されている。この方法で



図7 Fe/ITO触媒から作製したCNCのSEM像

は、ITO (Indium Tin Oxide)基板上にFeを膜厚40nm蒸着し、図1(a)の石英反応管中に挿入後、700℃でCNCをCVD成長させる。供給ガスはCNT成長と同様にHeと $\text{C}_2\text{H}_2$ 混合ガスを用いる。この方法でCNCは基板上に合成されるが、図7に見られるように、そのコイル外径は150～1000nmと大きさの異なったCNCが成長している。L. Panら<sup>17)</sup>によるCNCの電界電子放出特性測定結果によると、コイル外径が小さいほど電子放出時の開始電圧が低くなる。そのため、コイル外径の小さいCNCが作製できるとディスプレイデバイスの優れた電子放出源になることが期待される。図7に示すFe/ITO触媒の場合、CNCは粒径の異なるFe化合物触媒粒子から成長するためコイル外径が異なると考えられる。そこで、コイル外径を制御したCNCを大量に成長させるには、粒径の小さい、均一な大きさの触媒粒子を形成後、

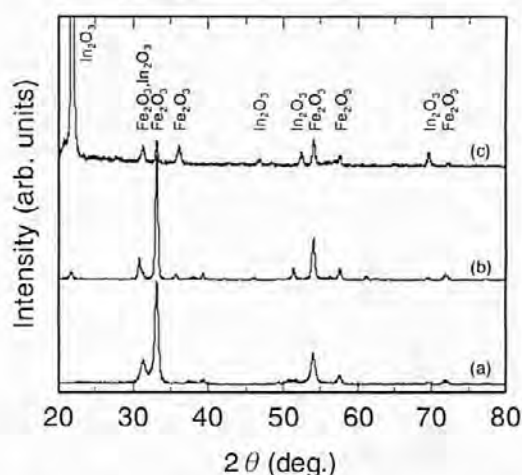


図8 アニール処理膜のX線回折スペクトル (a), (b), (c)はそれぞれ700℃, 900℃, 1200℃で8時間アニール処理した試料を測定

CNCを形成させればよいと考えられる。そこで、コイル成長に必要な元素であるFe, インジウム(In), スズ(Sn)を含むターゲットを用いてスパッタ法により均一粒径の触媒薄膜を作製し、その触媒膜からCNC成長を検討した。

ターゲットはFe:In=3:1 (10wt%SnO<sub>2</sub>)の組成からなる酸化物焼結ターゲットを作製した。イオンビームスパッタ装置にターゲットを取り付け、Si(001)基板上に触媒薄膜を室温で作製した。スパッタガス流量はAr 3sccm, O<sub>2</sub> 3sccm, 加速電圧は1000V, ターゲット電流は20mA, 触媒膜厚は約200nmである。成膜後、700℃, 900℃, 1200℃で8時間、大気中でアニール処理した。CNCの作製は1気圧下He 200sccm, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>60sccmの原料ガス中、700℃の成長温度で30分間CVD成長を行った。

図8にスパッタ成膜後、アニール処理した薄膜のX線回折結果を示す。室温で成膜した薄膜はアモルファス構造の膜であった。図から、700℃のアニール処理により結晶性は増加し、ヘマタイト構造の酸化鉄ピークが認められる。900℃以上でアニール処理を行うと酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のピークが現れ、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が膜中に分離析出することが分かる。Scherrerの式<sup>18)</sup>を用いて酸化鉄ピークから求めた結晶粒の大きさは700℃で17nm, 900℃で24nmとアニール温度の増加により大きくなる。

図1(a)の反応管を用いて、各温度でアニール処理した触媒膜上に成長させたCNCのSEM像を図9に示す。図から、700℃でアニールした膜から成長したCNCは、コイル外径が80~120nmと細く、かつ均一なコイル外径を持っている。アニール温度を900℃に

上昇するとコイル外径は150~200nmに増加し、1200℃のアニール処理ではコイル外径が200~300nmに増大するとともにCNCの数は著しく減少する。図8, 9の結果から、アニール処理温度の上昇によりSherrerの式から求めた結晶粒径は増大し、それに伴いCNCのコイル外径も増大していることが分かる。スパッタ法による触媒膜作製とその後のアニール処理により、基板上に均一な大きさの微小な触媒結晶粒子が形成するため、その触媒粒子からCNCを作製すると、図9(a)に示すように細くて、均一なコイル外径を持ったCNCが得られたと考えられる。また、触媒膜からIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分離するとコイル数は減少するため、触媒粒子中のInの存在は重要と考えられる。

図10に700℃アニール処理で作製したCNCのTEM像を示す。コイル外径はこれまで報告されたCNC<sup>4,6)</sup>より細く、それぞれ80nm, 120nmである。いずれの像も2本のチューブが重なって螺旋状に巻いている。あまり明瞭ではないが、CNTと同様にコイルの

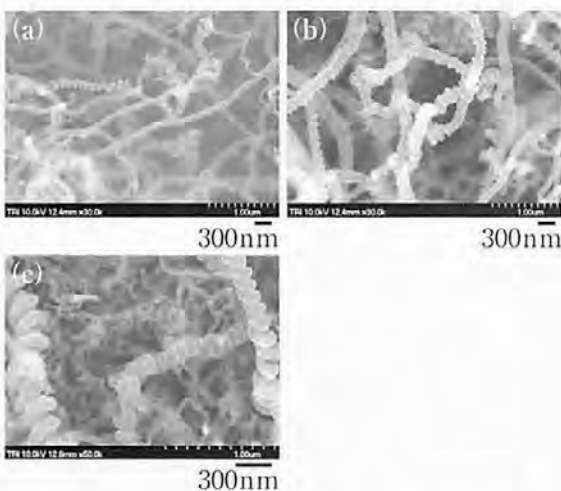


図9 薄膜触媒から作製したCNCのSEM像  
(a), (b), (c)はそれぞれ700℃, 900℃, 1200℃で8時間アニール処理した触媒膜を使用

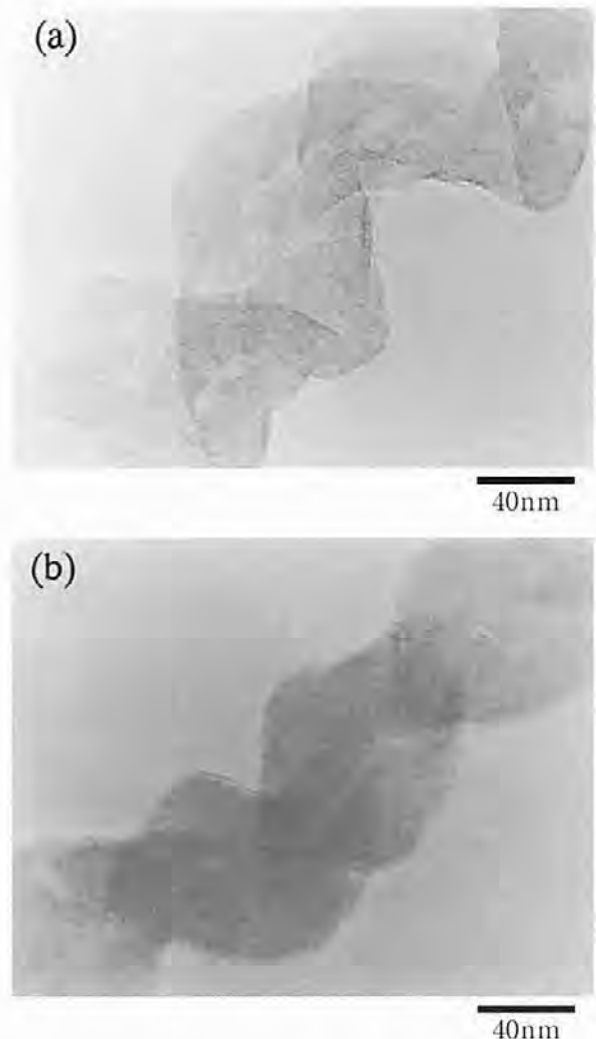


図10 薄膜触媒から作製したCNCのTEM像  
(a) コイル外径120nm, (b) コイル外径80nm

中心には空隙が認められる。しかしながらCNTのようなグラファイト特有の層状構造は認められず、Fe/ITO触媒から作製したCNC<sup>4)</sup>と類似し、薄膜触媒から作製したCNCもアモルファス構造に近いと考えられる。

#### 4. おわりに

ブラシ状に配向したCNTの大量合成を検討した。鉄薄膜触媒を用いた大気圧下のCVDにおいて、電磁式自動三方バルブの使用とガス供給方法を工夫した結果、1秒間のC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス供給によりCNTの平均高さが64 $\mu$ mの高速成長を実現した。成長したMWCNTの平均直径は15nm程度で、その結晶性は高く、供給ガス濃度が高いほど高密度に成長した。

CNCの大量合成法において、コイル外径を制御するための技術を検討した。触媒粒子径を制御し、均一なコイル外径を持つCNCを作製するため、Fe-In-Sn-O酸化物焼結ターゲットをスパッタして作製した薄膜をアニール処理したCNC用触媒を作製した。その結果、700 $^{\circ}$ Cの温度で8時間アニール処理した触媒膜のCVD成長により、80~120nmの細かいコイル外径を持ち、大きさのそろったCNCが作製できた。現在、このCNCを用いた電界電子放出特性測定を行い、これまで作製されたCNCより開始電圧が低下する結果が得られている。また、最近アニール処理をしなくても細かいCNCが作製できる薄膜触媒が作製できるようになってきており、今後、ディスプレイデバイスへの応用が期待される。

#### 参考文献

- 1) 河合知二：ナノテクノロジー — 極微科学とは何か —, PHP新書, p.36
- 2) Y. Nakayama, H. Nishijima, S. Akita, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura and K. Takeyasu: J. Vac. Sci. Technol., **B 18** (2000) p.661
- 3) E. T. Thostenson, Z. Ren and T. W. Chou: Composites Science and Technology, **61** (2001) p.1899
- 4) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) p.L1242
- 5) Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) p.L346.
- 6) L. Pan, T. Hayashida, M. Zhang, and Y. Nakayama: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) p.L235
- 7) 白石壯志: 表面, **40** (2002) p.13
- 8) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. Huffman: Nature, **347** (1990) p.354
- 9) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley: Mar. Res. Sco. Symp. Proc., **206** (1990) p.627
- 10) Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu and G. Gu: Chem. Phys. Lett., **364** (2002) p.568
- 11) 末金 皇, 長坂岳志, 野坂俊紀, 中山喜萬: 応用物理, **73** (2004) p.615
- 12) Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, C. Y. Wang, L. Lu, W. Liu, W. Y. Zhou and W. Z. Li: Nature, **394** (1998) p.631
- 13) C. Bower, W. Zhu, S. Jin and O. Zhou: Appl. Phys. Lett., **77** (2000) p.830
- 14) W. D. Zhang, Y. Wen, J. Li, G. Q. Xu and L. M. Gan: Thin Solid Films, **422** (2002) p.120
- 15) X. Zhang, A. Cao, B. Wei, Y. Li, J. Wei, C. Xu and D. Wu: Chem. Phys. Lett., **362** (2002) p.285.
- 16) M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto and D. R. M. Walton: Nature, **388** (1997) p.52
- 17) L. Pan, T. Hayashida and Y. Nakayama: J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan, **65** (2002) p.369
- 18) B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction 2nd Ed.*, Addison-Wesley Publishing Co, Reading, MA, (1978) p.102

1) 河合知二：ナノテクノロジー — 極微科学とは何か —,



# 化学的に修飾したセルラーゼによる セルロース系繊維の酵素加工

## *Chemically Modified Cellulase Treatment on Cellulosic Fiber*

菅井 實夫\*

Jitsuo Sugai

(2004年7月28日 受理)

キーワード：綿，セルロース系繊維，ラミー，セルラーゼ，酵素，繊維加工

### 1. はじめに

微生物による綿繊維の重量損失と強度低下の関係については、早くから研究が進められていたが<sup>1)</sup>、実際にセルロース系繊維の改質加工に酵素を用いたのは、十数年前から普及し始めたセルラーゼによる綿の減量加工からである。

セルロース系繊維の加工に使用される酵素は、セルロースの $\beta$ -1, 4グルコシド結合を切断するセルラーゼと総称される酵素である。工業的に用いられる市販セルラーゼは作用機構の異なるさまざまな酵素成分を含んだ複合酵素であり、これら酵素の相乗作用によってセルロースを分解しているものと考えられている。

綿の代表的な製品であるジーンズデニム加工にセルラーゼを用いる有効性が見いだされ<sup>2-4)</sup>、現在ではバイオウォッシュ加工として、繊維産業における最も代表的な加工法の一つとなった。この加工法は、ストーンウォッシュ加工<sup>5)</sup>、\*1)や、ケミカルウォッシュに置き換わった加工法である。

さらに、ジーンズ以外の綿ニットや布帛に対するセルラーゼによる分解作用と生地強度変化<sup>6)</sup>や、リネン、ラミー、ビスコースレーヨンなどに対するセルラーゼの作用についても研究が行われてきた<sup>7)</sup>。また、剛直なテンセルがフィブリル化しやすい性質<sup>8)</sup>を利用して、フィブリル化し易い部位を予め除去し、新たなフィブリル化を防ぐ、あるいは調整されたフィブリルを生じさせ、均一なピーチスキン調の表面に加工す

る技術が確立された。

しかしながら、いずれの場合もセルラーゼによる綿セルロース系繊維の加工では、予想以上に繊維の強度を損ねることが報告されている。強度が低下した生地には、柔軟剤処理することで若干強度が回復するとの報告もある<sup>9,10)</sup>が、減量の程度は、綿織物、ニット等の製品では5%程度まで、タオルでは10%程度以下に抑えることが望ましいとされている<sup>11)</sup>。

我々も、市販のセルラーゼを用い、綿ならびにレーヨンを処理し、繊維の強伸度保持ならびに水分保持挙動について報告した<sup>12)</sup>。その結果、繊維の減量率が大きくなるのに伴って、強伸度も大きく低下した。また、綿繊維では、Kassenbeck<sup>13)</sup>が報告した応力が集中する特定部位において、まずクラック等の損傷が生じることを確認した。

ビスコースレーヨンの場合も、応力が集中していると言われるスキン層の稜線部位にクラックが生じた。いずれの場合も、高井ら<sup>14)</sup>が報告したように特異的な部位にクラックが集中することを確認している。すなわち、酵素作用による繊維強度の低下には、繊維固有の形態学的構造の相違が大きくかかわっていると考えられた。

\*1) 染色加工機に、染色したジーンズと軽石を入れ、生地表面のインジゴ染料を繊維断片とともに物理的にそぎ取り、生地に柔らかさと少し着古した自然な感じ色合いを与える加工法。染色機械内壁の損傷が大きく、大量の軽石が産業廃棄物として生成する。

## 2. 酵素処理による繊維強度低下の抑制法

酵素処理時の極度な繊維強度低下を抑制する一つの方法として、繊維が酵素作用をより均等に受けるようにすることで、減量率の大きさに比べ強伸度低下を抑制することができるのではないかと考えた。すなわち、キュブラのように酵素と接する繊維表面の均質性を高め、特異な部分のみが損傷を受けることを回避できるのでないかと考えた。これは、酵素をキュブラ繊維に作用させた場合、綿繊維やビスコースレーヨンの場合と比較し、明らかに繊維の減量率増加に伴う強伸度の低下が緩やかであったことから推論できる<sup>12)</sup>。

他方、われわれはまったく新規な方法として、固定化酵素の考え方を繊維加工に利用した。すなわち酵素の分子量を増大させ、繊維内部に侵入し難くして、酵素作用を繊維表面に局在化させようと試みた。種々の固定化法が、酵素の安定性を改良する目的で試みられている<sup>15,16)</sup>。特に、共有結合による固定化法は、担体からの酵素離脱がなく、酵素分子の構造変性を抑制する効果が大いなる利点がある。固定化酵素の多くは担体が固体であるが、これを繊維(固体)に作用させる場合、酵素反応の効率が低くなることが予想された。

そこで我々は、水溶性高分子を用いて、共有結合法による修飾酵素を用いる方法を採用した。

## 3. 修飾酵素の調製と綿糸への作用

### (1) 試料調製

#### (A) 綿糸ならびに試薬

綿糸は市販の精練40番双糸(40/2's)を洗浄せずに用いた。水溶性高分子は、市販の無水マレイン酸メチルビニルエーテル共重合体 GANTREZ AN119 (GAF Chemical Corporation 製, MW872000. 以下 MAMEC と略)、酵素液はナガセ生化学工業(株)提供のナガセセルライザー; *Trichoderma viride*系をそのまま使用した。

#### (B) 修飾酵素の調製

酵素の緩衝溶液に MAMEC 粉末を加え、MAMEC 1g, 市販酵素液 2.5g を 0.1M 酢酸緩衝液 15ml の比率で混合し、20℃, 48時間混合攪拌して、化学的に修飾された酵素(以下、修飾複合酵素と略)を調製した。この条件で調製した酵素の修飾率を、ゲルろ過法(使用カラム; 東ソー SG-2000)で求めた。280nm での溶出液の吸光度を測定し、高分子量化により排除限界近傍に生じた修飾酵素画分のピークの面積と未修飾画分のピーク面積から次式 [1] により修

飾率を計算した。また必要に応じ、分画分子量 300000 の限外ろ過膜(東ソー; UF-2CS-300PS)を用いて、未修飾のままの酵素を排除して精製した。

$$\text{修飾率} = \frac{\text{修飾酵素ピーク面積}}{\text{修飾酵素ピーク面積} + \text{未修飾酵素ピーク面積}} \times 100 (\%) \quad [1]$$

### (C) 酵素活性測定方法

市販のアビセルとカルボキシルメチルセルロース(以下、CMC)をセルラーゼ活性測定用の基質とし、酵素作用により生じた還元糖の生成量を、ネルソン-ソモギ(Nelson-Somogyi)法<sup>17)</sup>により測定した。

#### (2) 綿糸の酵素処理ならびに物性変化測定方法

##### (A) 綿糸の酵素処理方法

40番手精練綿双糸を約1gの糸かせにとり、80℃の0.1M 酢酸緩衝液(pH5.0)で1時間膨潤処理を行った。所定濃度の酵素溶液(0.1M 酢酸緩衝液; pH5.0)を浴比1:40となるように入れた容量50mlの三角フラスコに膨潤試料を入れ、40℃の恒温槽中で165回/分で、所定時間処理した。処理後は、直ちに溶液から取り出し、イオン交換水中で10分間煮沸処理することにより酵素を失活させ、続いて水洗、乾燥(105℃)した。

減量率は酵素処理前後の絶乾重量より求めた。

##### (B) 引張破断強度の測定

引張破断強度は、インストロン試験機を用い、65%RH, 20℃で測定した。試料長200mm, 引張速度は200mm/minの条件で測定し、それぞれ25本の平均値から求めた。

##### (C) 繊維表面形態観察

酵素処理前後の試料表面の形態変化を走査型電子顕微鏡((株)日本電子製 JSM-T100)により観察した。

### (3) 実験結果

#### (A) MAMEC による酵素タンパクの化学修飾

MAMEC による化学修飾反応を行う場合、MAMEC 微粉末は水により膨化し、粘度が上昇し、24時間後、黄褐色(市販酵素液の溶液色)の透明溶液化した。溶液化の間に図1に示したマレイル化反応が起こっていると考えられている<sup>18,19)</sup>。すなわち、

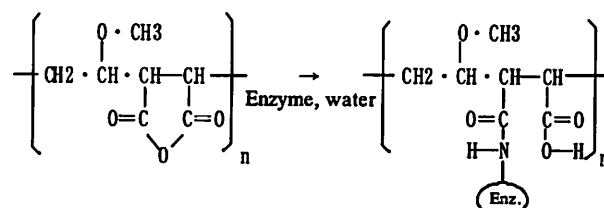


図1 マレイン酸メチルビニルエーテル共重合体による酵素タンパクの化学的修飾

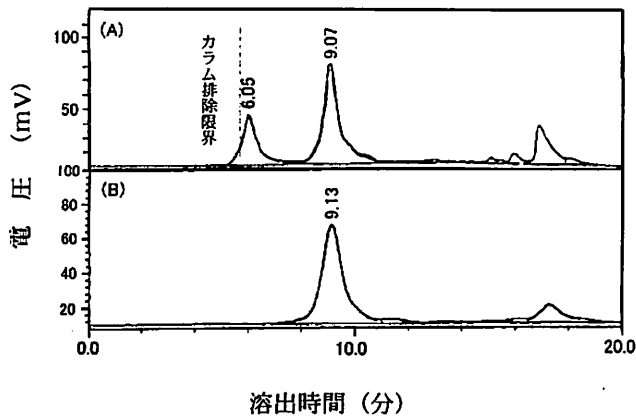


図2 修飾酵素のゲルろ過溶出パターン：(A) 未精製の修飾複合酵素，(B) 元の酵素

マレイン環の解裂部位で、酵素タンパクのアミノ基との間で共有結合が生じ、共有結合に関与しない末端はカルボキシル基となる。なお混入・攪拌10時間にpH2.95に達してからはpHの低下が生じておらず、このとき修飾反応はほぼ終了したものと考えられる。

(B) 修飾複合酵素の分子量

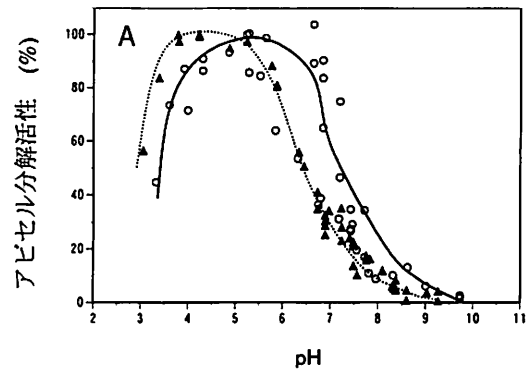
修飾複合酵素のゲルろ過チャートを図2に示した。図は修飾前後のチャートを示したが、まず、元の酵素では、9.13分の溶出ピークがセルラーゼであり、17分付近のピークは夾雑物である。これに対し、6.05分に溶出するピークは高分子量化したセルラーゼであると考えられ、ゲルろ過カラムの排除限界付近に排出されることから数10万以上の分子量になっているものと考えられた。

しかしながら、チャートには未修飾酵素のピークも観察され、修飾は部分的であることがわかる。調製時の混合比、温度を変え検討を加えた結果、MAMEC：セルラーゼ：0.1M-酢酸緩衝液=1:2.5:15、20℃で48時間調製時、60%強の修飾率の修飾複合酵素を調製できた。

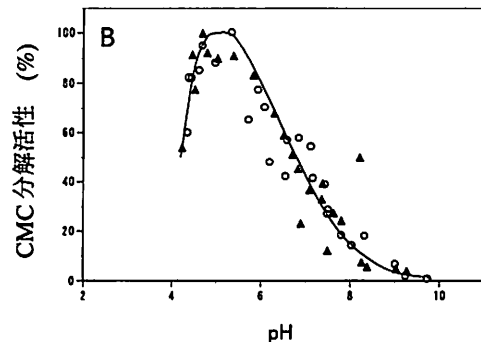
(C) 修飾複合酵素の酵素特性

(a) 最適 pH

修飾複合酵素の作用最適 pH を調べ、図3(A)には溶液 pH と相対アビセル分解活性との関係を、図3(B)には相対 CMC 分解活性との関係を示した。図から明らかのように、MAMEC による修飾複合酵素の作用最適 pH はアルカリ側にシフトし、修飾により中性セルラーゼに改変されたことになる。この原因は、マレイン環開裂と同時に酵素が結合することにより、酵素活性中心の pH 環境がカルボキシル基の存在により酸性サイドに偏っているためであると考えられる。すなわち、外部溶液 pH がアルカリ側に变化した場合にお



○ 修飾複合酵素 ▲ 元の酵素



○ 修飾複合酵素 ▲ 元の酵素

図3 アビセル分解活性ならびに CMC 分解活性に及ぼす pH の影響 (各緩衝液は、pH3.0-3.9(乳酸)、pH3.8-5.8(酢酸)、pH5.3-7(21/30M-リン酸)、pH7.2-8.3(1/15M-リン酸)、pH5.9-8.1(コリジン)、ならびにpH6.9-9.8(ホウ酸)を用いた。)

いても、活性中心の pH 環境は酸性に保たれ活性低下が抑制されると考えることができる<sup>20,21)</sup>。

他方、CMC 分解活性については、修飾の有無に関わらずほぼ同様の挙動を示したことから、今回の化学修飾方法では酵素の CMC 分解活性は改変されないものと考えられた。

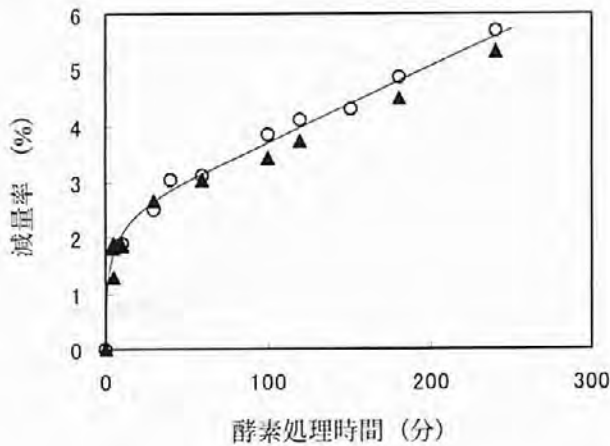
(b) 熱安定性

修飾複合酵素を30℃から70℃までの温度で30分静置した後、アビセル分解活性を測定した。未修飾酵素は50℃以上で急激に活性が低下し、60℃では20%まで低下した。修飾複合酵素は60℃では、ほぼ100%の活性を保持し、70℃では20%強に低下した。化学修飾により、酵素の熱安定性が向上することがわかった。

(D) 修飾複合酵素の綿糸への作用

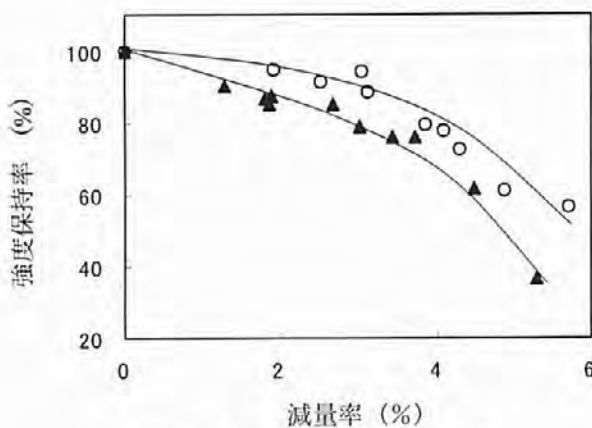
(a) 減量率と強度保持率

未修飾酵素溶液2g/lとアビセル分解活性が等しくなるよう修飾複合酵素液の濃度を調整し、40番手の



○ 修飾複合酵素 ▲ 元の酵素

図4 pH5.0, 40°Cで酵素処理した精練綿糸(40番手双糸)の減量挙動



○ 修飾複合酵素 ▲ 元の酵素

図5 図4で調製した精練綿糸の強度保持挙動

精練綿双糸を40°Cで240分まで振とう処理した場合の、減量挙動を図4に示す。アビセル分解活性を揃えたためほぼ同等の減量挙動を示している。

図5に減量率に対する強度保持挙動を示す。図から明らかに、修飾複合酵素処理糸の方が未修飾酵素処理糸に比べ強度を保持しており、その強度保持率の差は、減量率が高くなるに従い大きくなり、減量率4%以上では15%程度高くなっていることがわかる。

#### (b) 走査型電子顕微鏡による形態観察

修飾複合酵素ならびに未修飾酵素による分解作用を受けた綿糸の繊維表面形態をSEM写真により観察した結果を図6, 7に示した。両試料とも酵素のアビセル分解活性を等しく調整し、40°C, 8時間振とう処理により10%減量した精練綿糸である。図6に示した未酵素処理の場合、繊維表面部位のフィブリル-フィブリル間に大きなクラックが観察され、局所的な損傷を受けていることがわかった。他方、図7に示す修飾複合酵素処理の場合も、クラック等の形成部位は未修

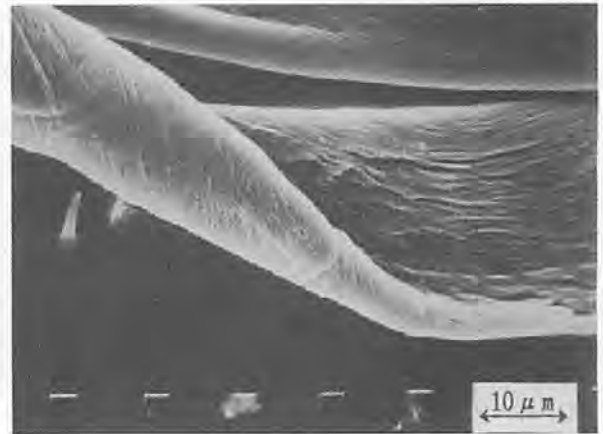


図6 修飾していない元の酵素で処理した精練綿糸の繊維表面SEM写真



図7 未精製の修飾酵素で処理した精練綿糸の繊維表面SEM写真

飾酵素処理の場合と変わらないが、その損傷は明らかに軽減している。このことから、修飾複合酵素の場合、分解作用が繊維表面上の特定部位に偏在して生じるのではなく、ある程度、繊維表面の全体にわたりより均等に作用していることが伺えた。

#### (c) 修飾酵素画分の作用

ところで、修飾複合酵素による分解挙動は修飾酵素成分(画分)と未修飾酵素成分(画分)との協同作用によるものである。そこで、調製した修飾複合酵素中の未修飾セルラーゼを限外ろ過膜により除去し、修飾酵素画分のみを精製した。精製修飾酵素の濃度を未修飾酵素溶液2g/lとアビセル分解活性が等しくなるよう調整し、40番手の精練綿双糸を40°Cで24時間振とう処理した。修飾酵素の綿繊維に対する減量速度はかなり低く、24時間の処理で約6%の減量率を示した。これらのことから、修飾複合酵素処理による強度低下抑制効果は、(1)短時間処理においては、修飾酵素は綿繊維内部への浸透が妨げられるため、その加水分解作

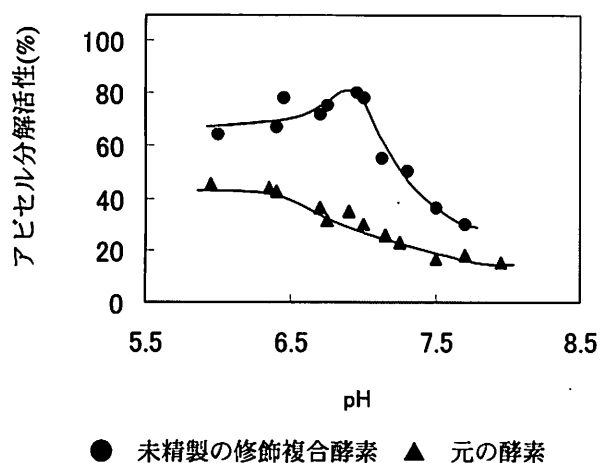


図8 1/20-ホウ酸緩衝液系でのアビセル分解活性

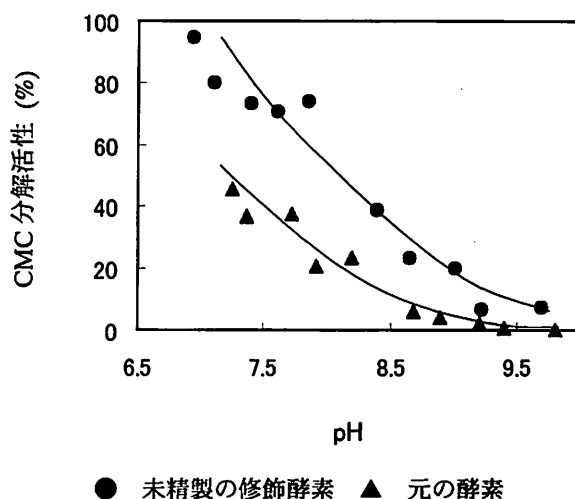


図9 1/20-ホウ酸緩衝液系でのCMC分解活性

用が強度低下に寄与しない綿繊維表面に限定されたこと、(2)高分子量の修飾酵素が繊維表面に局在化することにより未修飾酵素の作用が抑制されたことによるものと考えられた。

#### (d) ホウ酸緩衝液系での酵素活性

最適pHについて調べた中で、極めて特異な現象として、pH8近傍では緩衝液組成によって、常に相対活性値が大きく異なることを見いだした。すなわち、ホウ酸緩衝液での修飾複合酵素の相対活性値が常になる傾向を認めた。そこで、pH8.0の1/20M-ホウ酸緩衝液に1M-酢酸を添加し、pHを6から8まで変化した溶液系について検討し、図8に示した。修飾複合酵素の相対活性は、pH7で極大値を持つ曲線を描き、最大活性値(pH5.0)の80%を示した<sup>22)</sup>。それに対し、未修飾酵素の活性は、ほとんど変化が見られなかった。

ところが、図には示していないが、3/20Mまでホウ酸添加量を増し、1M-酢酸を用いてpHを調整した溶液系では、修飾複合酵素の相対活性曲線は、図3(A)に示した修飾酵素の活性曲線に近づいた。したがって、ホウ酸濃度には適正值が存在することが示唆された。

次に、ホウ酸緩衝液系でのCMC分解活性保持率変化を図9に示したが、修飾複合酵素のCMC分解活性はアルカリ側でも高い値を保持した。

ホウ酸が糖およびこれと類縁のポリオキシ化合物と極めて容易かつすみやかに反応して、負の電荷を持つホウ酸化合物を形成することから<sup>23,24)</sup>、この種の反応が関与しているものと推察される。しかし、未修飾酵素系ではホウ酸により活性化される現象が見られなかったことからすれば、基質となるセルロースの水酸基がホウ酸と化合物を形成したと考えるより、むしろ

MAMECで化学修飾した修飾酵素とホウ酸が化合物を形成し、酵素反応部位のpH環境を酸性化したことにより、酸性セルラーゼとしての作用が顕著に現れたものと考えられる。いずれにしても、ホウ酸の作用については今後検討を深める必要があるものと考えているが、調製した修飾複合酵素は中性セルラーゼとしての応用が期待できることがわかった<sup>25)</sup>。またこの条件で綿糸ならびにラミー(麻)糸にビーカー試験を行うと、綿糸では両酵素作用に相違は見られなかったが、ラミー糸では修飾複合酵素処理の優位性が認められた。そこで次に、酵素処理が困難だとされるラミー生地を実機で酵素処理した。

## 4. 実機を用いたラミー生地の酵素加工

### (1) 修飾複合酵素と試験布

ラミー100%布(60番手単糸、平織り、トスコ(株)製)を用いた。試験布を加工機にて湯洗い・脱液後、PAS-600(洛東化成工業(株))を2g/Lの濃度に調整した85℃の処理液を注入し、浴比1:60の条件で30分間糊抜き処理した。脱液後90℃の水を注入し、10分間の湯洗いを、水を換え3回行った。処理布は、85℃のタンブラー乾燥機(Asahi ANT2020)で25分間乾燥処理した。以下の実験では、この布を基準布とした。

### (2) ラミー生地の酵素加工

気液流型酵素加工機、CUT-MJ-25R((株)日阪製作所製)を用い、ホウ酸で調整した中性条件下、修飾複合酵素は1.4g/l、未修飾酵素は2.0g/lの濃度で50℃、浴比1:60で処理した。所定時間毎に生地長50cmずつサンプリングし、85℃、浴比1:100で15分

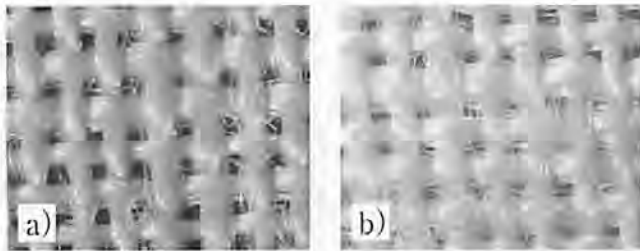


図10 未精製の修飾酵素で処理したラミー生地表面写真 a) 200分処理後, b) 基準布

ワッシャー処理し、酵素を失活させ、水を換え、85℃、10分間の湯洗いを、3回行った。処理後の布は、85℃のタンブラー乾燥機 (Asahi ANT2020) で25分間乾燥処理した。

### (3) 生地に生じた物性変化の測定

生地の減量率は、実機での処理のため厳密な意味での減量率を求めることが困難であるが、織密度の変化が極めて小さかったために、各試料から正確に20cm角の生地を切り取り、20℃、65%RHで調整したのち、生地重量から換算した。また各試料からタテ糸を抜き取り、オートグラフ ((株)島津製作所製) を用い糸長20cm、引張り速度20cm/minで測定し、破断時の強伸度を求めた。圧縮・曲げ・表面・せん断・引張りの各特性変化については、KES風合い試験機 (カトーテック(株); KES-FB システム) により求めた。

## 5. 結果と考察

両酵素による生地の減量挙動に大きな差は見られなかった。酵素によるラミー生地の減量処理により、生地表面の不要な毛羽が除去され、生地を構成する糸一条間の毛羽が除去された結果を図10に示す。

また強度保持率変化を図11に示す。未修飾酵素処理では、40分までで糸強度が急速に低下した。他方、修飾複合酵素で処理した場合、緩やかな強度低下を示し、200分処理において70%の保持率を保持した。またこれら酵素処理を受けたラミー生地の風合は、全体として処理時間が長くなるにつれ、各特性に対する生地の反発性が低下する傾向が現れ、いわゆる柔らかさが増す傾向にあることがわかった。

酵素加工では、加工により得られる特性と強度低下のバランスを常に考慮する必要性があるが、この修飾複合酵素処理の場合、実際の操作上よりゆとりのある条件が設定できるものと考えられる。

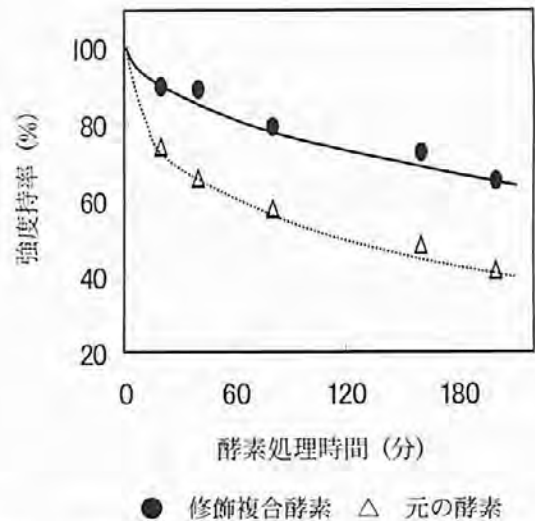


図11 pH7.0, 50℃の条件下、未精製の修飾酵素で処理したラミー繊維の強度保持挙動

## 参考文献

- 1) G. A. Greathouse: *Text. Res. J.*, **20** (1950) p.22
- 2) D. Kochavi, T. Videbaek, and D. Cedroni: *Am. Dyest. Rep.*, **79**, No.2 (1990) p.24
- 3) R. M. Tyndall: *Am. Dyest. Rep.*, **79**, No.5 (1990) p.22
- 4) S. Klahorst, A. Kumar, and M. M. Mullins: *Text. Chem. Color.*, **26**, No.2, (1994) p.13
- 5) R. J. Harper and A. H. Lambert: *Text. Chem. Color.*, **24**, No.2 (1992) p.13
- 6) R. Tyndall: *M., Text. Chem. Color.*, **24**, No.6 (1992) p.23
- 7) G. Buschele-Diller, S. H. Zeronian, N. Pan and M. Y. Yoon: *Text. Res. J.*, **64** (1994) p.270
- 8) A. Kumar, et al: *Text. Chem. Color. & Am. Dyest. Rep.*, **1** (1999) p.37
- 9) 谷田 治: *染色工業*, **37** (1989) p.122
- 10) 谷田 治: *染色研究*, **33** (1989) p.22
- 11) 松田泰介, 細川光弘: *三重県工業技術センター研究報告*, No.13 (1989), p.16
- 12) 上甲恭平, 菅井実夫, 木村和臣, 林 壽郎, 荒井基夫: *繊維学会誌*, **56** (2000), p.473
- 13) P. Kassenbeck: *Textile Res. J.*, **40** (1970) p.330
- 14) M. Takai, J. Hayashi, K. Nishizawa and T. Kanda: *Appl. Polymer Sympo.*, **37** (1983) p.345
- 15) R. Axen: *Insoluble Enzyme*, Edited by M. Salmona, C. Soronio and S. Garattini, Raven Press, New York (1974) p.9
- 16) E. K. Katchlski: *Enzyme Engineering*, Edited by H. H. Weetall and G. P. Royer, Prentice Hall, New York (1982) p.12
- 17) M. Somogyi: *Notes on Sugar Determination*, *J. Biol. Chem.*, **195** (1952) p.19
- 18) Y. Yabushita, K. Suyama and K. Takagi: *Chem. Pharm. Bull.*, **36** (1988) p.954
- 19) T. Kajiuchi and J. W. Park: *J. Chem. Eng. Japan*, **25** (1992) p.202
- 20) 上慶一之, 古田雅一, 岡 勝仁, 林 壽郎: *繊維学会誌*,

- 55 (1999) p.166
- 21) R. Ulbrich, A. Schellenberger and W. Damerau: *Biotechnol Bioeng.*, **28** (1986) p.511
- 22) 菅井実夫, 上甲恭平, 林 壽郎, 荒井基夫: *繊維学会誌*, **58** (2002) p.466
- 23) S. Shubhada, and P. V. Sundaram: *Enzyme Microb. Technol.*, **15** (1993) p.881
- 24) 実験化学講座 生物化学 I, 日本化学会編, 丸善**23** (1957) p.439
- 25) 菅井実夫, 上甲恭平, 林 壽郎, 荒井基夫: *繊維学会誌*, **60** (2004) p.16

