

工場設備の故障診断等を目的とした ウェーブレット解析による音振データの見える化

八塚直紀 竹田真之介

Sound visualization using wavelet analysis for fault diagnosis of plant equipment

YATSUZUKA Naoki and TAKEDA Shinnosuke

工場設備の故障診断への活用を目指して、ウェーブレット解析を用いた音振データの可視化プログラムを作成した。打音品質検査を模擬した 3D プリンター造形物の打撃音解析と、工場機械設備を模擬した模型用ギヤボックスの異音解析を行い、ウェーブレット解析の結果を比較した。

解析結果に音の違いが可視化されていることが確認でき、製品の品質検査や設備異常診断に使える可能性が示唆された。

キーワード：故障診断、異音解析、ウェーブレット解析

はじめに

工場設備等の故障は、製造業における生産工程に及ぼす影響が大きいため、故障につながる設備の経年劣化を簡易的に診断する手法が求められている。工場設備の振動や音の従来の生データ解析手法から、経年劣化や故障の有無に関する診断を行うことは困難であるが、そのデータを「見える化」（可視化）することにより、簡易的な故障診断につながる。

本研究では、Python 等を活用したウェーブレット解析による振動や音データの可視化手法の開発を行い、その有効性を検証した。

実験方法

1. ウェーブレット解析プログラムの作成

音声ファイルを読み込んで、ウェーブレット解析し画像に変換する Python プログラムを作成した。数学計算に NumPy、音声ファイルの入力に PySoundFile、グラフ可視化に Matplotlib を使用した。マザーウェーブレットとしてモルレーウェーブレットを採用し、周波数ごとに分解能が異なるウェーブレット変換の特性を生かすため、解析対象となる周波数をあらかじめ対数軸に合わせて準備してから順次畳み込み演算を行った。その結果効率よく演算を行うことができた。

Windows に含まれる音声ファイル（WAVE ファイル）をウェーブレット解析した。例として、音声の時間波形を図 1 に、ウェーブレット解析した結果を図 2 にそれぞれ示す。音の高さの時間変化が明確に把握できた。

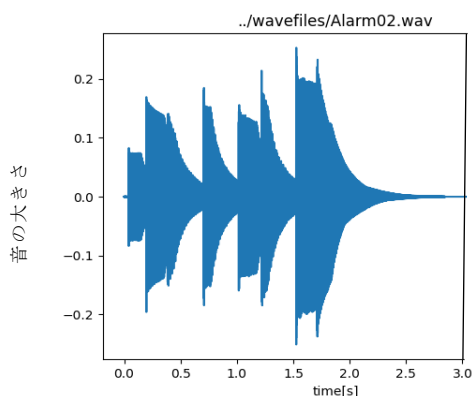


図 1 時間波形

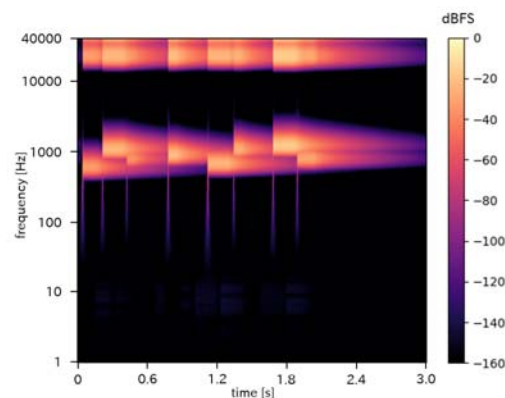


図 2 ウェーブレット解析

2. ウェーブレット解析プログラムを用いた診断検証

(1) 3D 造形物の打音の測定

作成したウェーブレット解析プログラムの有効性を検証するために以下の実験を行った。

樹脂造形 3D プリンター (Stratasys 製 uPrint SE) を用いて、2 種類の試験片の造形を行った。造形した試験片は、外径 30 mm、高さ 50 mm の円柱と外径 30 mm、厚さ 1 mm、高さ 50 mm の円筒で、材料は ABS 樹脂である (図 3)。万力で試験片の両端を圧縮による挟み込みを行い、厚さ 8 mm、幅 10 mm で長さ 260 mm と 520 mm の 2 種類の金属角棒で叩いた音声を収録した (図 4)。角棒による叩く位置と叩く強さを統一するために、万力の上に置いた金属板に角棒の先端を置き、金属板を横にスライドし角棒を落として叩いた。打点から IC レコーダーのマイクロホンまでの距離は、100 mm とした。IC レコーダー (ZOOM 製 H1n) を用いて、サンプリング周波数は 96 kHz で収録した。その音声から 1 秒分を切り出してウェーブレット解析した。



図 3 左：円柱、右：円筒

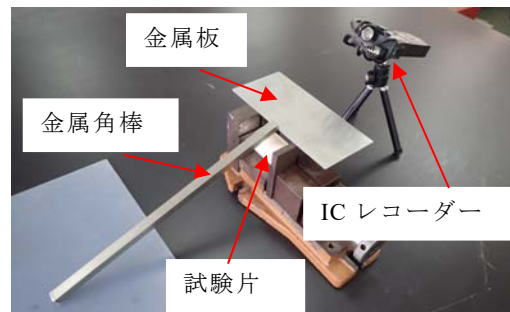


図 4 打音の様子

(2) ギヤボックスの歯車音の測定

図 5 のようにギヤボックス (株タミヤ製; プラスチック製 12 速、31.2 mm×30 mm×厚さ 17 mm) の電池駆動時における歯車音を歯先から 20 mm の位置で IC レコーダーにより収録した。傷の無い正常な歯車の構成と図 6 のようにギヤボックスの一つの歯車 (歯数 21) のみの一部に傷をつけた構成の 2 パターンで実施した。サンプリング周波数は 96 kHz で、収録した音声から 1 秒分を切り出してウェーブレット解析した。また、ハイスピードビデオ (株ナックイメージテクノロジー製 MEMRECM GX-1Plus) を用いて、回転中のギヤボックスの歯車を撮影した。ハイスピードビデオによる歯車動作解析を分かりやすくするために、歯車の傷位置にマジックで印をつけた。

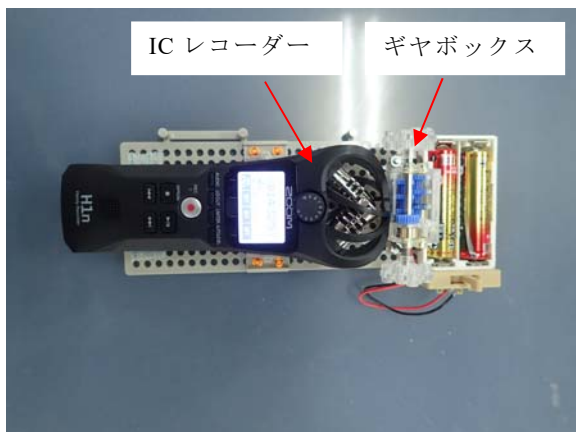


図 5 音声収録の様子 (ギヤボックス)

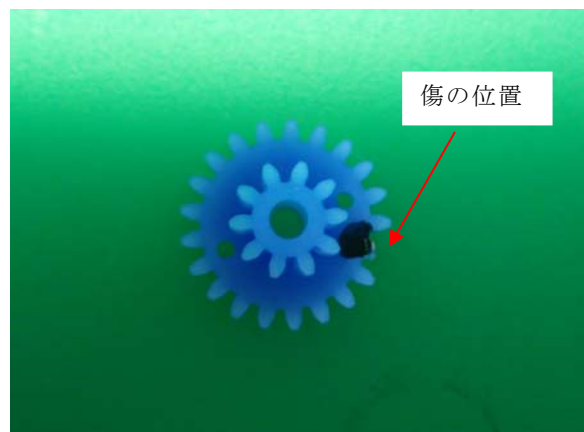


図 6 歯車の傷

結果と考察

1. 3D 造形物の打音評価

長さ 260 mm の角棒を用いた打音について、円柱と円筒の音声の時間波形を図 7、図 8 に、ウェーブレット解析した結果を図 9、図 10 にそれぞれ示す。時間波形では、円柱と円筒の特徴的な違いは確認できなかった。一方、ウェーブレット解析では、円柱と円筒いずれにおいても、10000 Hz 付近の高周波帯と 100 Hz 付近の低周波帯で大きな音が発生していることが分かった。高周波帯において、円筒の方が円柱よりも音が小さくなっている。

長さ 520 mm の角棒を用いた打音について、円柱と円筒の音声の時間波形を図 11、図 12 に、ウェーブレット解析した結果を図 13、図 14 にそれぞれ示す。時間波形では、円柱と円筒の特徴的な違いは確認できなかった。一方、ウェーブレット解析では、長さ 260 mm の角棒による打音した結果と同様に、高周波帯において、円筒の方が円柱よりも音が小さくなる傾向を示した。

これらの結果から、叩く物の長さに関わらず円柱に比べて円筒は空洞があることで高周波帯の音が小さくなると推察される。

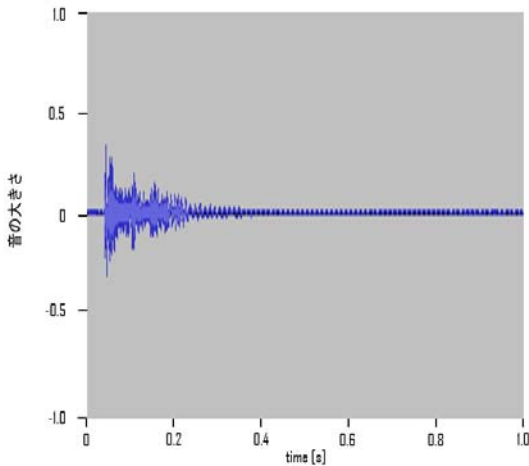


図 7 円柱の時間波形(長さ 260 mm)

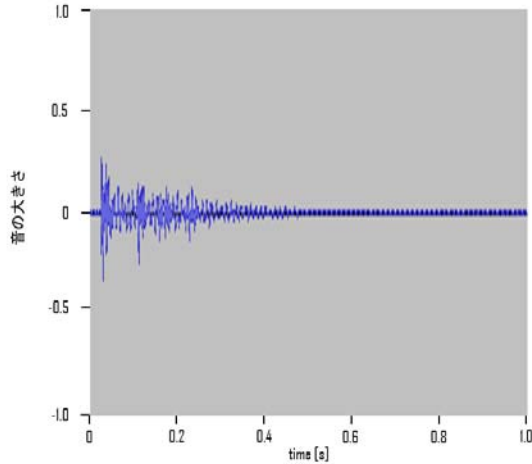


図 8 円筒の時間波形(長さ 260 mm)

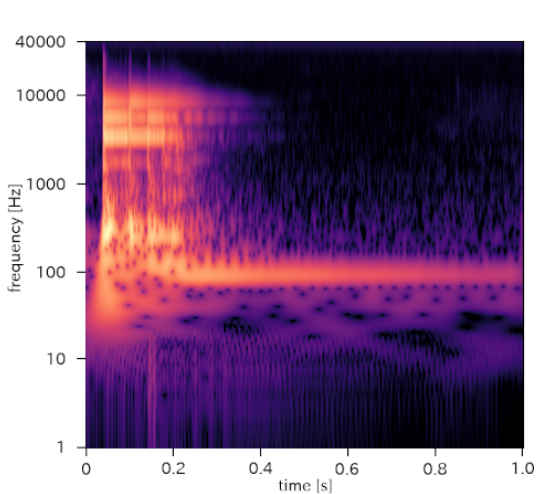


図 9 円柱のウェーブレット解析(長さ 260 mm)

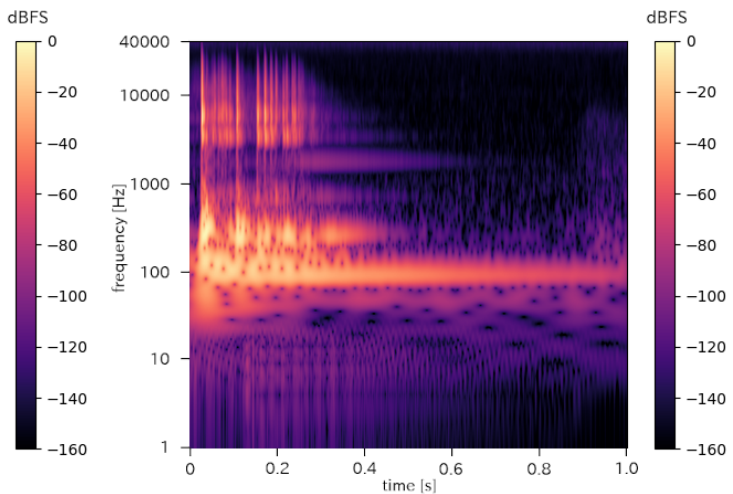


図 10 円筒のウェーブレット解析(長さ 260 mm)

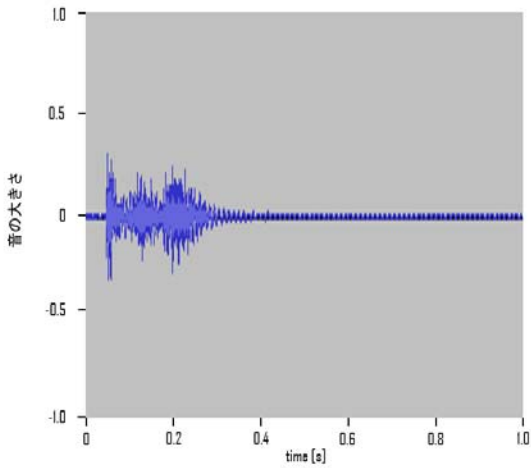


図 11 円柱の時間波形（長さ 520 mm）

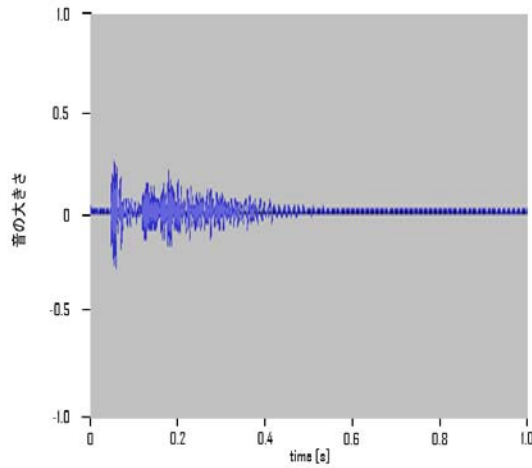


図 12 円筒の時間波形（長さ 520 mm）

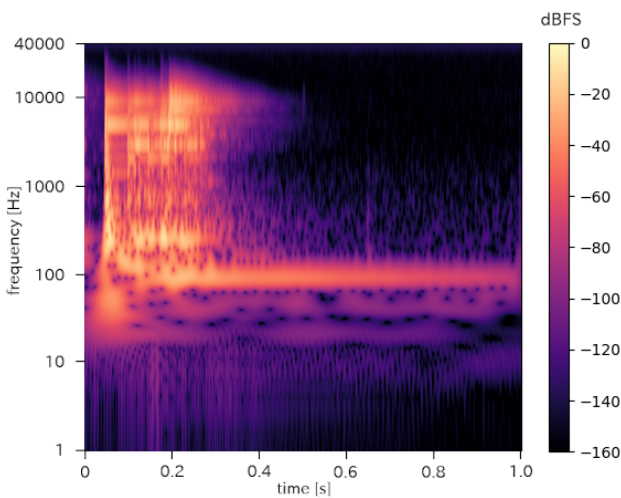


図 13 円柱のウェーブレット解析（長さ 520 mm）

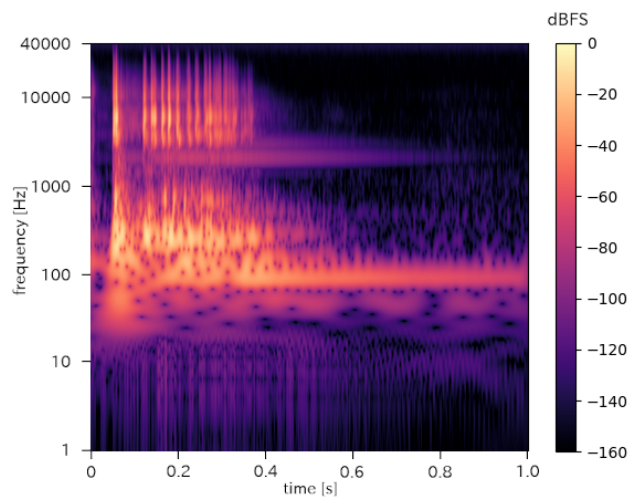


図 14 円筒のウェーブレット解析（長さ 520 mm）

2. ギヤボックスの検証

正常な歯車を組み合わせたギヤボックスと傷がある歯車を含むギヤボックスの動作時の音声の時間波形を図 15、図 16 に、ウェーブレット解析した結果を図 17、図 18 にそれぞれ示す。時間波形では、傷がある歯車の方が正常な歯車よりも若干音が大きいことが分かるが、明確な差は把握しにくい。一方、ウェーブレット解析では、正常な歯車と比べると傷がある歯車は、100 Hz 以下に周期的な音が発生していることが分かった。ハイスピードカメラで傷がある歯車の回転周期を確認した結果、約 0.3 秒間に 1 回転しており、100 Hz 以下の音の周期に概ね一致していることが分かった。

このことから、傷がある歯車を含むギヤボックスの 100 Hz 以下の音は、歯車の傷が原因で発生したと推察される。

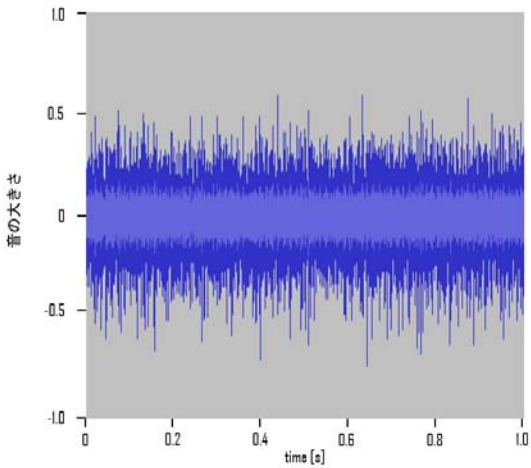


図 15 正常な歯車の時間波形

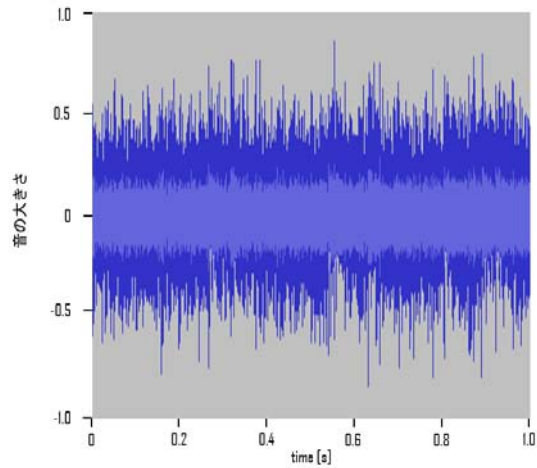


図 16 傷がある歯車の時間波形

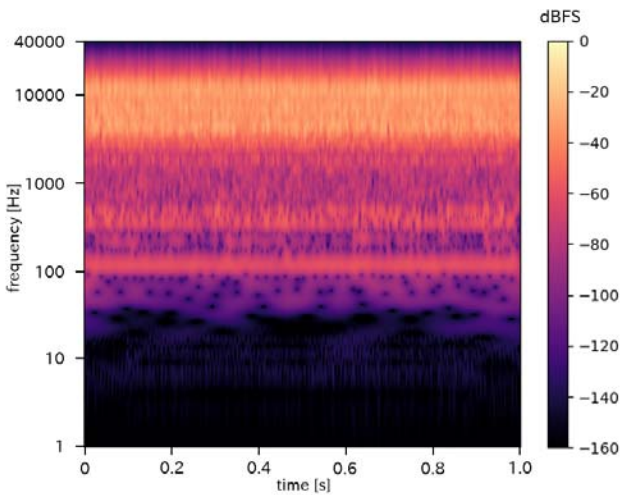


図 17 正常な歯車のウェーブレット解析

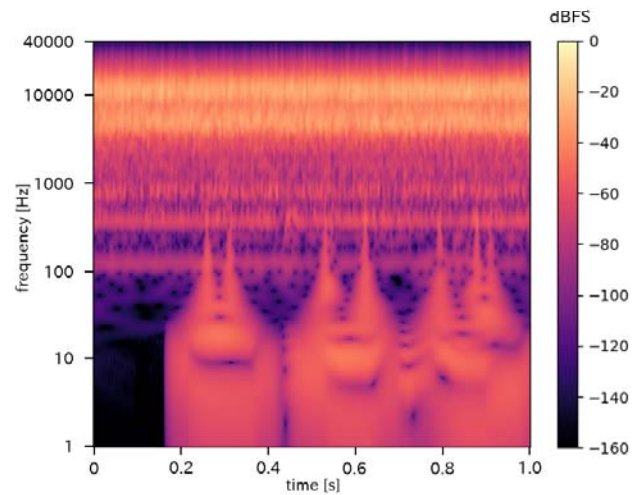


図 18 傷がある歯車のウェーブレット解析

まとめ

Python 等を活用したウェーブレット解析による振動や音データの可視化手法の開発を行い、その有効性を検証した結果、以下のことが分かった。

1. Python を用いて、任意の時間波形データを入力するとウェーブレット変換し、解析結果を図示できるような、ウェーブレット解析プログラムを作成することができた。
2. 3D 造形物の打音評価の結果から、本プログラムを用いることで、打音検査（非破壊検査）により製品の品質検査に使える可能性が示唆された。
3. ギヤボックスの検証結果から、本プログラムを用いることで、設備から発生する連続音の解析により設備異常診断に使える可能性が高いことが分かった。

5G に対応した電波吸収材の開発

清家 翼 浦元 明 柳 大介* 西内正樹*

Development of radio wave absorbers for 5G

SEIKE Tsubasa, URAMOTO Akira, YANAGI Daisuke, and NISHIUCHI Masaki

高速かつ低遅延での移動通信が可能な 5G（第 5 世代移動通信システム）を活用したサービスが開始され、自動運転や遠隔医療などの多分野での活用が見込まれている。その中で安定的な通信環境の維持のために 5G 周波数帯域（28GHz 帯）に対応した電波吸収材の開発が望まれている。

本研究では鉄やチタン酸バリウムなどをベースとした材料をもとに、5G ミリ波帯における電磁波吸収特性を最適化する材料の厚さについて理論的かつ実験により探索した。さらに、材料の厚さ、電磁波の入射角度、環境温度の変化に対する電磁波吸収特性を明らかにした。結果、鉄をベースとする材料が 5G ミリ波帯域用の電磁波吸収材として有効であることがわかり、実環境での有用性を証明した。

キーワード：5G、電波吸収材、チタン酸バリウム、フリースペース法

はじめに

電波吸収材は、複素比透磁率の周波数分散特性を利用した VHF 及び UHF 周波数帯域のテレビゴースト対策用吸収体が広く利用されている¹⁾。近年、高速かつ低遅延での通信が可能な 5G（28GHz 帯）の利用が始まり、安定的な通信環境の維持のために 5G の周波数帯域に対応した電波吸収材の開発が望まれている。

本研究では、5G 周波数帯域に対応する鉄やチタン酸バリウムを混錬した電波吸収材を試作し、その吸収特性を評価した。吸収特性に起因する材料定数を誘電体レンズによるビーム収束型フリースペース法により測定した。得られた材料定数から、理論計算による電波吸収材の最適化を行い、安定的な吸収特性を有する電波吸収材の厚さを検討した。また、電波の入射角度及び温度変化に対する吸収特性を調査した。

実験方法

1. 電磁波吸収材料

実験に供する材料として、SIW-280（カルボニル鉄粉＋シリコーン）、BT1S（チタン酸バリウム BTE-UP（50%粒径 12.65 μm ）＋シリコーン）、BT2S（チタン酸バリウム BTE-UP2（50%粒径 2.07 μm ）＋シリコーン）を使用した。

2. 材料定数の測定

理論計算に必要な複素比誘電率、複素比透磁率の材料定数（ ϵ_r 、 μ_r ）は図 1 に示すように、誘電体レンズを用いたフリースペース法で測定を行った。本測定法は板状吸収材の材料定数値の周波数特性を測定できる手法であり、伝送・反射（S パラメータ）法の原理に基づいた測定法である。ネットワークアナライザ（VNA）から発信した電波を誘電体レンズアンテナから測定試料に対して送信を行い、試料からの反射波及び透過波をレンズアンテナで受信した後、受信波の振幅と位相量から ϵ_r 、 μ_r を求めた。本研究で対象としている 5G のミリ波帯域（28GHz）を包含する R-Band（26.5-40GHz）にて測定を行った。また、図 1 では試料に対して電波を垂直に入射する測定治具であるが、本測定では向き合う誘電体レンズの角度を変更可能な斜入射専用治具を使用して、吸収量の入射角度特性も調査した。

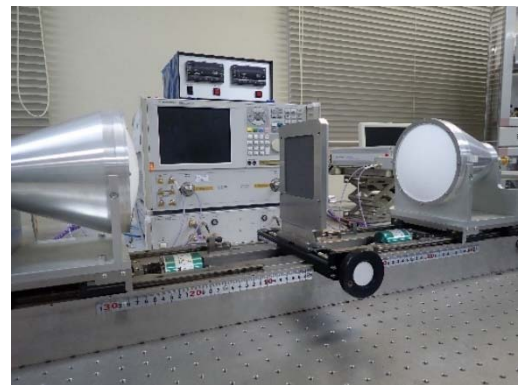


図 1 FS 法による材料定数測定法

* 株式会社タケチ

この研究は、「5G 活用イノベーション創出事業」の予算で実施した。

なお、試料についてはレンズビームスポット径を考慮して、開口部が□150mmと□100mmのサンプルホルダーに適したサイズとした。図1に示した測定系で得られた反射波及び伝送波の振幅と位相のデータ（Sパラメータ）の値から演算モデル「Nicolson-Rossモデル」を用いて材料定数を求めた。

3. 吸収特性の理論計算

本研究で評価した電波吸収材の構造は単層型電波吸収材に分類され、その基本構造は図2のとおりである。ここで電波吸収材の吸収特性を表す反射係数 \dot{S} は以下の式で求めることができる。

$$\dot{S} = \frac{(\dot{Z}_{in}-1)}{(\dot{Z}_{in}+1)} \quad (1)$$

また、図2について電磁波吸収理論²⁾により、電波が吸収材表面に対して垂直に入射し、その入射方向に反射する場合、吸収材の複素比誘電率 $\dot{\epsilon}_r$ 、複素比透磁率 $\dot{\mu}_r$ で表した特性インピーダンス \dot{Z}_{in} (Ω) は以下の式で表すことができる。

$$\dot{Z}_{in} = \sqrt{\frac{\dot{\mu}_r}{\dot{\epsilon}_r}} \left(\tanh j \frac{2\pi d}{\lambda_0} \sqrt{\dot{\epsilon}_r \dot{\mu}_r} \right) \quad (2)$$

ただし、 d : 吸収層厚 (m)、 λ_0 : 自由空間の波長 (m)

斜入射の場合、入射波の偏波によって異なる。そのため、TM波とTE波に分けて考える。

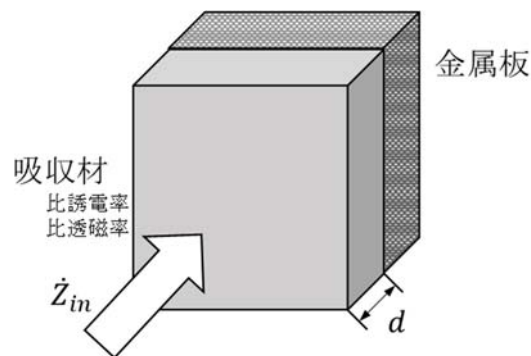


図2 電波吸収材の基本構造

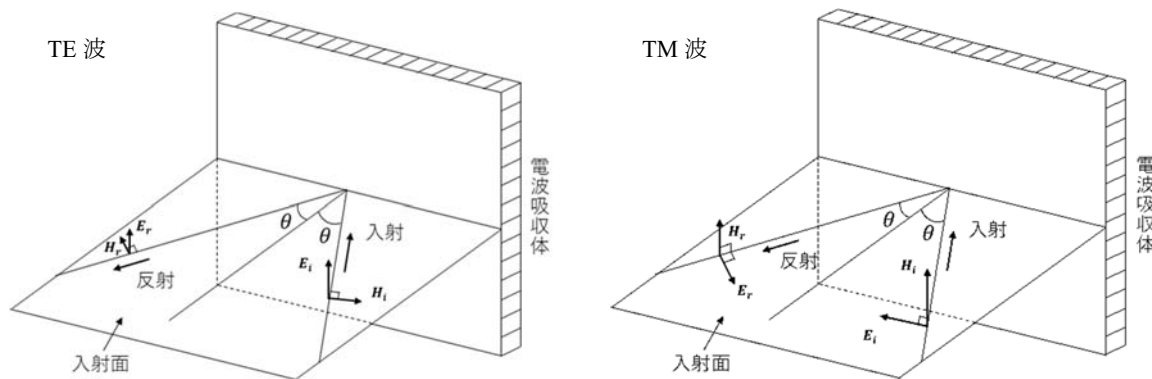


図3 入射電波の偏波の違い

<TE波>

$$\dot{S}_{TE} = \frac{(\dot{Z}_{TE}-1)/\cos\theta}{(\dot{Z}_{TE}+1)/\cos\theta} \quad (3)$$

$$\dot{Z}_{TE} = \frac{\dot{\mu}_r}{\sqrt{\dot{\epsilon}_r \dot{\mu}_r - \sin^2\theta}} \left(\tanh j \frac{2\pi d}{\lambda_0} \sqrt{\dot{\epsilon}_r \dot{\mu}_r - \sin^2\theta} \right) \quad (4)$$

<TM波>

$$\dot{S}_{TM} = \frac{\dot{Z}_{TM}-\cos\theta}{\dot{Z}_{TM}+\cos\theta} \quad (5)$$

$$\dot{Z}_{TM} = \frac{\sqrt{\dot{\epsilon}_r \dot{\mu}_r - \sin^2\theta}}{\dot{\epsilon}_r} \left(\tanh j \frac{2\pi d}{\lambda_0} \sqrt{\dot{\epsilon}_r \dot{\mu}_r - \sin^2\theta} \right) \quad (6)$$

式(1)～式(6)より、サンプルの厚みを変数として吸収特性を理論的に求めることが可能となる。材料定数測定値から求めた最も吸収量に優れた厚みのシートサンプルを試作し、吸収特性の最適化を試みた。

4. 吸収量－温度特性

電波吸収材の吸収量－温度特性を評価するために、図1の測定法に温度制御装置を加えた測定系を図4に示す。図2における金属板の裏面に□150mm、□100mmのラバーヒーター（スリーハイ社SR100）を貼り付けて加熱し、K型熱電対（精度±1℃）で温度管理を行った。制御温度は常温から40、60、70、80℃とし、各温度での吸収特性を測定した。また、中心温度のバラつきを軽減する為に、図4のように耐熱テープを使用して重りで固定することで、ラバーヒーターと金属板裏面の密着性を向上させた。吸収材の温度は放射温度計（CUSTOM社CT2000N）で吸収材表面の中心部分を測定した。

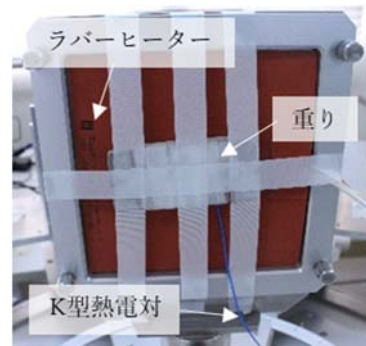


図4 吸収量－温度特性測定系

5. ローカル5Gエリアでの実環境試験

愛媛県産業技術研究所構内に設置されているローカル5G基地局を活用した実環境での吸収特性評価及び応答時間の改善効果を検証した。図5に測定スポットと測定の様子を示す。ハンドヘルドスペクトラムアナライザ（アンリツ社MS2090A）を使用し、吸収材（□800mm）の吸収量を測定した。反射板（アルミ板□1000mm）を設置した場合の測定も行い、受信電力の減衰が吸収材の効果によるものであるかを調査した。

5GではMIMOアンテナのマルチパスを有効利用できる技術によって、通信速度及び安定性の向上を実現している。しかしながら、受信環境次第では特定のスポットにおける応答時間の遅延が確認されており、その原因はマルチパスの干渉によるものとされている。本測定では干渉が生じるスポットを特定し、そのスポット付近に吸収材を設置することでマルチパスの減衰を試み、その応答時間を測定した。図6に応答時間の測定方法及び測定スポットを示す。ミリ波5G対応のUE（ASKEY社製RTL0300）を使用して5G通信を行い、Linux系のtracerouteで送信したパケットがローカル5Gネットワーク内で折り返して戻ってくるまでの応答時間を測定した。



図5 実環境での吸収特性評価

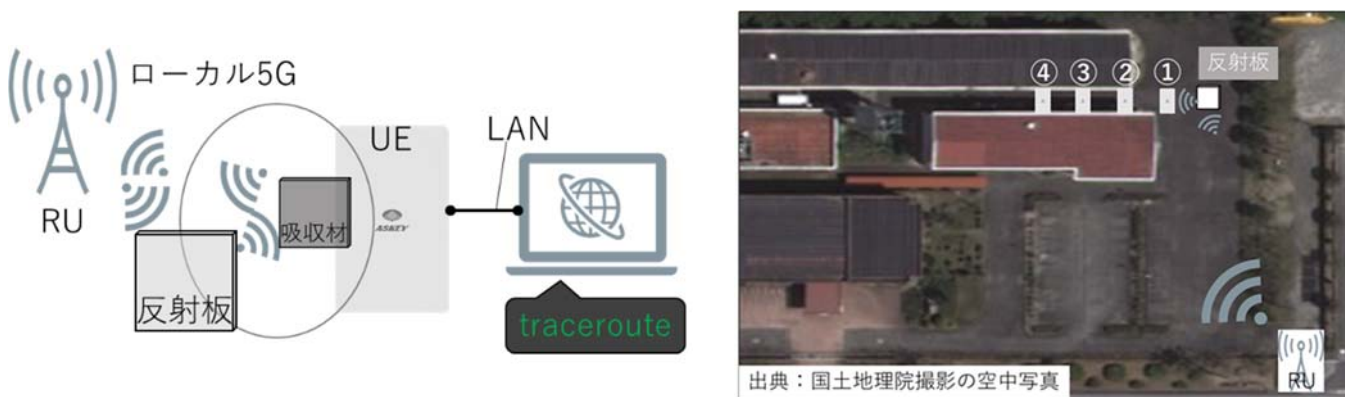


図6 通信データの応答速度に対する吸収材の有効性検証

図6の試験は、以下の手順で行った。

- ・①～④のスポットにて応答時間を測定した。
- ・応答時間が低下する特定のスポットで吸収材を設置する方向を変えながら応答時間を測定し、マルチパスの伝搬経路を調査した。

- ・ 不要なマルチパスの伝搬経路上の反射物付近に吸収材を設置し、応答時間を測定した。

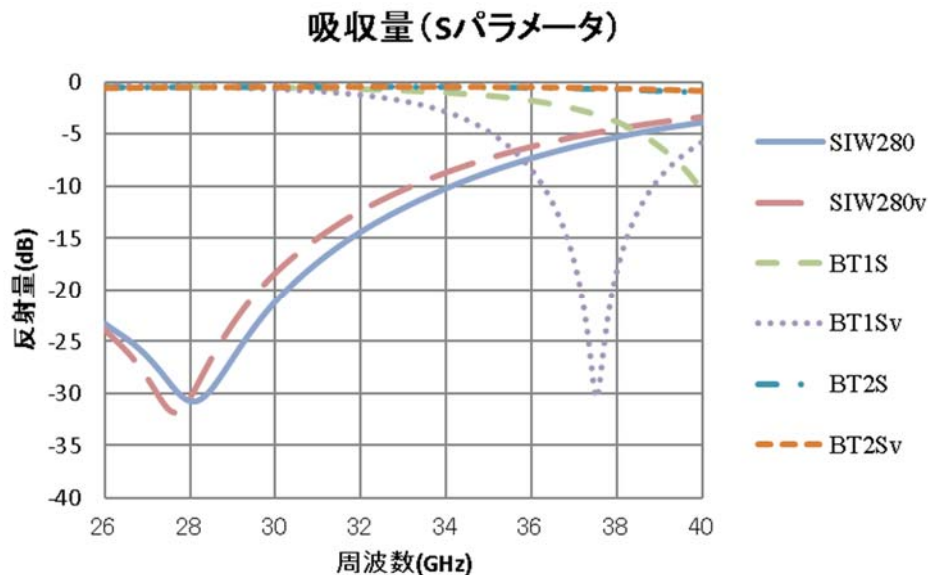
結果と考察

1. 材料定数の算出

理論計算ソフトによって厚みの最適化を図る前段階として、既製品のサンプル厚みを参考に厚さ 1.1mm の吸収材を作製し、前述のフリースペース法で各吸収材の反射係数 S パラメータ S11 を測定した。結果を表 1 及び図 7 に示す。

表 1 サンプルの厚みと吸収量 (S11)

試料名	厚み狙い\ (mm)	厚み実測 (mm)	S11(dB) ※28GHz	混練材料
SIW-280	1.10	1.10	-30.67	鉄粉+シリコーン
			-30.43	
BT1S	1.10	1.19	-0.45	BTE-UP +シリコーン
			-0.49	
BT2S	1.10	1.14	-0.44	BT-UP2 +シリコーン
			-0.46	



※凡例の v は誘電体レンズに対してサンプル表面を垂直に維持したまま 90 度回転させた結果

図 7 吸収量のサンプル比較

図 7 の結果から各試料の複素比誘電率、複素比透磁率 (ϵ_r 、 μ_r) を算出した。ここで、 ϵ' 、 ϵ'' は複素比誘電率 ϵ_r の実数部、虚数部。
 μ' 、 μ'' は複素比透磁率 μ_r の実数部、虚数部。

表 2 28GHz における材料定数結果 SIW-280、BT1S、BT2S

試料名	材料定数			
	ϵ'	ϵ''	μ'	μ''
SIW-280	6.09	0.16	0.76	0.47
BT1S	19.48	5.89	1.01	-0.23
BT2S	17.04	1.01	0.98	0.00

表 1、図 7 の結果より、十分な吸収特性が確認できたサンプルは SIW-280 のみとなり、SIW-280 は他社品とほぼ同等の性能であった。また、材料定数の結果より SIW-280 と他社品の鉄粉とシリコーンの混練割合が近似している可能性が示唆された。

2. 理論計算ソフトによる最適化

前述の材料定数を用い、材料の厚みを変えた場合の各試料の吸収量シミュレーションを行った。

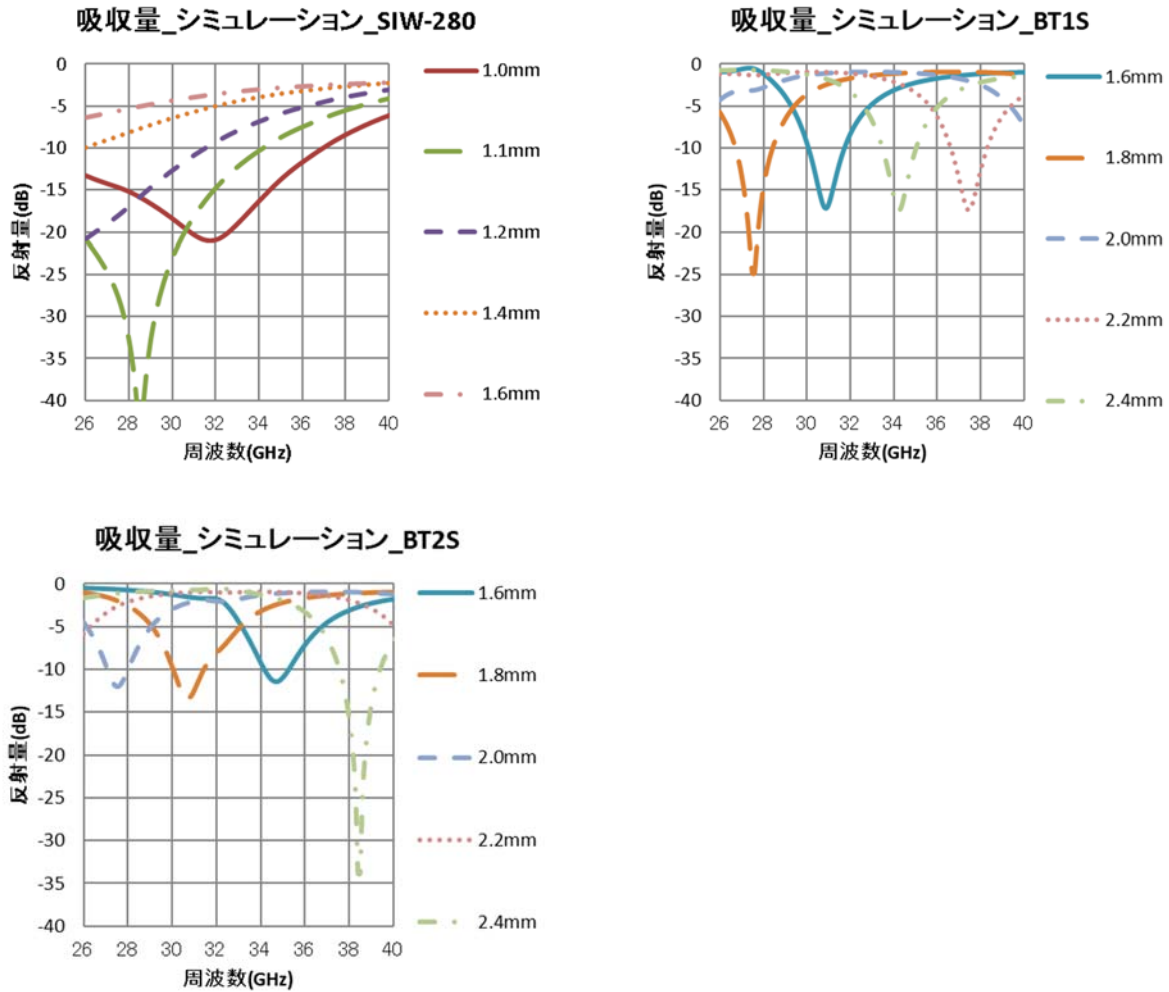


図 8 理論計算ソフトによる試料厚みと吸収量の関係

図 8 より、それぞれの試料で 28GHz を吸収ピークとするにはサンプル厚さを、SIW-280 では 1.1mm、BT1S では 1.8mm、BT2S では 2.0mm 程度にする必要があることが分かった。また、図 7 より SIW-280 では最適な厚みでの吸収量がシミュレーションと一致していることを確認した。

図 9 は、BT1S、BT2S の 28GHz 帯での吸収量を最大化するための厚さの試料を作製し、試料厚みを変更した場合の吸収量を評価した。

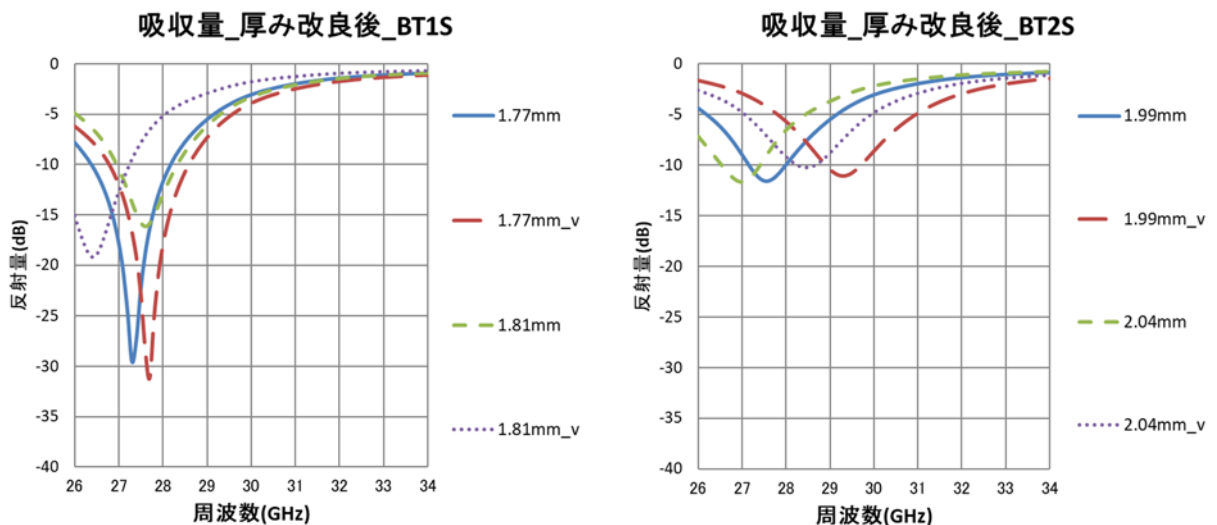


図 9 サンプル厚み改良後、吸収量測定結果

BT1S では、28GHz 帯での吸収量を最大化する厚さとして 1.77mm が得られたが、わずかの厚さの変化で特性が大きく変わることから、28GHz 帯での吸収材としては不適當であることが分かった。また、BT2S は十分な吸収量を確保することができなかつた。これにより、強誘電体材料を混練した場合、目的の周波数の吸収特性に対する厚みのバラつきによる影響が大きいため、吸収特性を合わせこむことが困難な傾向にあることが確認された。

図 10 では、優れた吸収特性が確認された SIW-280 の斜入射に対する吸収特性を評価した。斜入射の入射角度は図 3 の θ (°) を 20~70 とした。

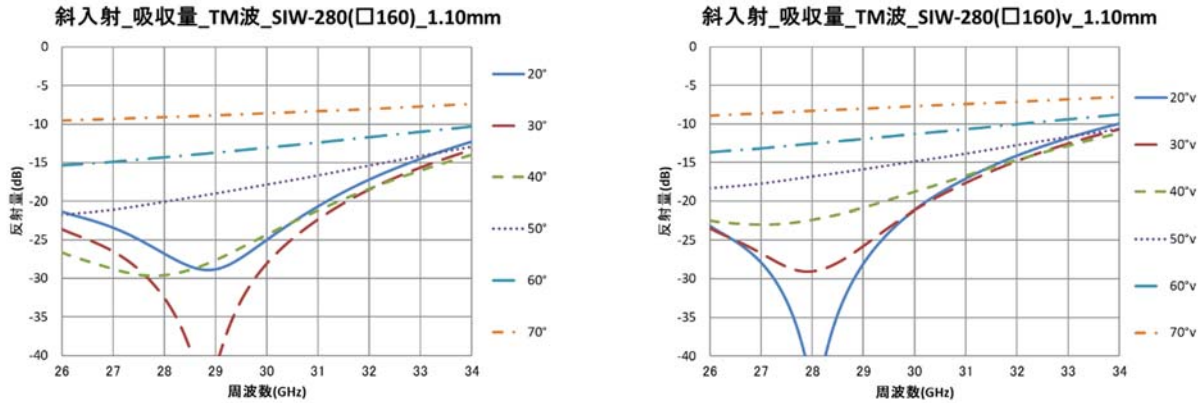


図 10 入射角度と吸収量の関係

斜入射での吸収量測定では、SIW-280 は入射角が 50~60° でも吸収材として有効であることが分かった。

3. 温度変化に対する吸収特性

温度特性については、吸収量曲線のピーク位置を追ってみると、常温から加熱した場合は、ある特定の温度までは吸収量は上がり、その後緩やかに常温時の吸収量へ戻る傾向が得られた。この結果から、加熱により温度が変わる場合でも効果的なサンプルであることが確認できた。吸収量の測定結果からサンプル BT2S では反射量が -10dB 以上となり十分な吸収特性が確認されなかつたため、斜入射及び温度特性評価では省略した。また、本測定系は試験装置の事情により値の信頼性が確保できていた斜入射 TM 波の 20° で実施した。

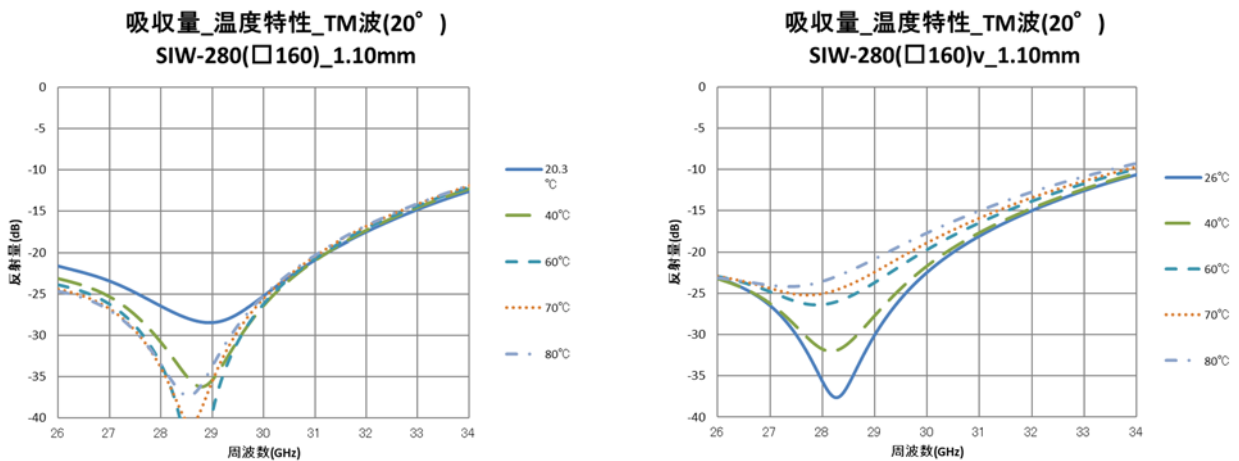


図 11 吸収量－温度特性

4. ローカル 5G エリアでの実環境試験・吸収特性

図 5 の方法で、通信中の UE の裏面付近にオムニアンテナを使用したハンドヘルドスペクトラムアナライザを設置し、電力強度を測定した。リアルタイムスペアナ (RTSA) 機能を使用し、MaxHold の値を測定した結果を表 6 に示す。通常の電力強度と吸収材を設置した際の電力強度を比較した結果、本研究で開発した電波吸収材 SIW-280 は実環境における 5G (28GHz 帯) 電波を 25dB 程度吸収できることを確認できた。また、通常の電力強度と反射板を設置した際の電力強度を比較した結果、反射板を設置した際の電力強度では 7dB 程度強くなった。5G 通信を行っていない時の電力強度を RTSA 機能で測定したところ、その電力強度はノイズフロアに埋もれる程度に微弱であり、測定値を得られなかつた。これらの結果から、本測定で得られた電

力強度は 5G 電波の電力強度であることや、電力強度の増減が電波吸収材の吸収特性や反射板によるものであることが確認することが出来た。

表 3 ハンドヘルドスペアナ測定結果

	リアルタイムスペアナMaxHold値(dBm)		
	通常	反射板	吸収材
電子棟前	-25.47	-18.54	-49.22

干渉スポットの調査のため、図 6 に示す①～④のスポットにて traceroute で測定した。各スポットで 100 回程度の測定を行い、平均の応答時間を算出した。一定の待機時間が経っても応答がない場合（通信の不安定さ）や受信強度が弱く、強制的に 4G 通信になった場合の測定値は外れ値として、その発生数を平均応答時間とともに表 4 で示す。また、パケットサイズ (Byte) を変更することで、通信量による応答時間の傾向を確認した。

表 4 traceroute での平均応答時間と外れ値の数

		平均応答時間(ms)		外れ値の数	
		28Byte	1280Byte	28Byte	1280Byte
電子棟-機械化学棟(反射板無)	スポット①	37	42	1	0
	スポット②	93	191	14	18
	スポット③	124	931	13	34
	スポット④	411	1399	18	26
電子棟-機械化学棟(反射板有)	スポット①	36	41	0	0
	スポット②	142	198	18	21
	スポット③	79	143	5	16
	スポット④	89	223	10	15

※反射板を置くことで応答時間が短縮された測定値と反射板を置くことで応答時間が延長された測定値

スポット②の周囲でマルチパスの影響を調査した。図 12 に測定イメージ、表 5 を示す。これにより、不要なマルチパスが生じている方向を特定した。

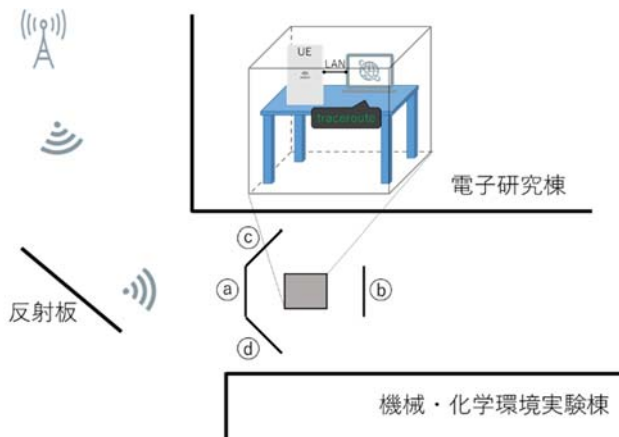


図 12 不要なマルチパスの調査

表 5 吸収材を設置した際の応答時間

	平均応答時間(ms)	外れ値の数
吸収材①	207	19
吸収材②	183	18
吸収材③	44	1
吸収材④	151	19

表 5 の結果から、図 12 における③の方向から不要なマルチパスを受信している可能性を確認した。このマルチパスは、電子研究棟の角に施設されている金属プレート及び配管が一因と考えられる。図 13 のように、金属物による不要な反射を遮る位置に吸収材を設置して、パケットサイズを 28Byte で応答時間を測定した。その結果を表 6 に示す。

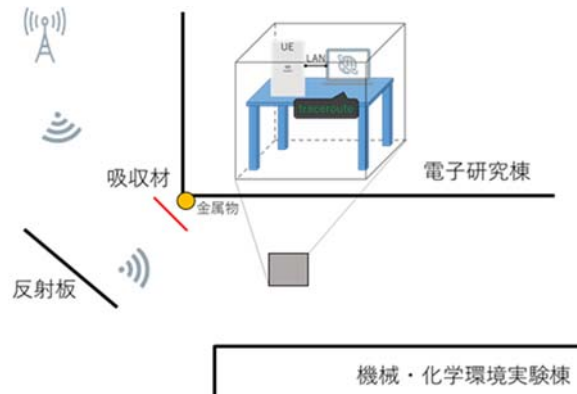


図 13 不要なマルチパスを遮蔽した時の応答時間測定

表 6 吸収材を金属物前に設置した際の応答時間

	平均応答時間(ms)	外れ値の数
電子棟-機械化学棟 (反射板有)スポット②	142	18
平均応答時間 2/3 短縮 外れ値の数 94%削減		
	平均応答時間(ms)	外れ値の数
電子棟-機械化学棟 (吸収材有)図15参照	44	1

実環境における 5G 電波に対する吸収材の性能を評価した結果、比較的見通しの良い環境で測定した RSRP 減衰量（吸収量）は 25dB となった。また、応答時間の遅延が見られる環境に対して吸収材を使用した結果、表 6 より SIW-280 の吸収量は応答時間改善に効果的であることが示された。RU 側に制約があり、建物などの影響で干渉スポットが生じた場合、UE 側付近でユーザーが簡単に対策を施すことができる製品として有効であることが分かった。

ま と め

本研究では 5G に対応した電波吸収材の開発とその特性評価及び吸収材の有効性について検討し、以下の結果が得られた。

- 鉄・チタン酸バリウム系の材料を混錬した吸収材は、28GHz 帯の吸収特性に有効であることが分かった。特にサンプル SIW-280 は周波数に対する吸収量の波形が緩やかであり、目的の周波数の吸収特性に対する厚みのバラつきによる影響が小さいため、吸収特性を合わせこみやすい材料であることを確認できた。
- 新材料でのサンプル評価を効率的に行うために理論計算による厚みの最適化を行った結果、SIW-280 では 1.1mm の厚みが最適であることが分かった。
- 温度特性評価の結果、SIW-280 では常温（20℃）から 60℃と高温になるに従って吸収量が増加することが確認され、温度変化に対する優れた吸収特性が有することが分かった。
- 実環境測定によって、吸収特性は 5G 電波にも同様の特性を得られることや、干渉スポットにおける応答時間の改善に有効であることが示された。

文 献

- 倉橋真司,加藤秀教,堀内健太郎,西内正樹,末永慎一,窪田賢：76GHz 帯で吸収特性を有するフェライト系電波吸収体の開発,愛媛県工業系研究報告,No.45（2007）。
- 清水康敬,杉浦行,石野健：最新電磁波の吸収と遮蔽,第 2 版,(日経技術図書),128-130（1999）。

人用骨切手術ブレードの小型犬への適用可能性の検討

八塚直紀 竹田真之介 大西章弘* 松井利康* 三井一鬼*

Examination of applicability of human osteotomy blade to small breed dogs

YATSUZUKA Naoki, TAKEDA Shinnosuke, OHNISHI Akihiro, MATSUI Toshiyasu and MITSUI Ikki

県内企業が製造している人用骨切手術ブレード（MK ブレード）の、小型犬への適用可能性について検討した。

MK ブレードを小型犬の手術へ適用するためには、約 12° ～ 18° の切除角が必要であること、MK ブレードの刃幅および刃のピッチを狭める必要があることが分かった。また、犬と豚の骨切除後の MK ブレードの摩耗に大きな差はなく、既存材料の強度で概ね問題はないことが確認できた。以上のことから、MK ブレードを改良することで、小型犬の手術に適用できる可能性が高いことが分かった。

キーワード：人用骨切手術ブレード（MK ブレード）、骨切り術、小型犬、3D プリンター

はじめに

新型コロナウイルスの影響で、外出を控える人が多くなるなか、巣ごもり需要の一つとして、ペット関連産業の市場規模が拡大している。そのため、県内企業の技術を活用した競争力の高いペット関連製品の開発が求められている。

そこで、本研究では、県内企業が製造している人用骨切手術ブレード¹⁾の、小型犬への適用可能性について検討したので報告する。

実験方法

1. 小型犬の大腿骨矯正骨切り術に関する文献調査

小動物の臨床治療に人用骨切手術ブレード（株式会社ミヤタニ製 MK wedge Blade 以下「MK ブレード」という）¹⁾を適応するにあたり、MK ブレードの至適角度を検討する目的で文献調査を行った。小型犬においては大腿骨矯正骨切り術が実施されるが、その手術症例の大腿骨遠位の切除角（MK ブレードの切除角に相当）を PubMed 等データベースで文献調査を実施した。

2. 動物病院の症例を用いた CT 3D モデルの作製

岡山理科大学附属獣医学教育病院に来院し、CT 撮影を行った症例の画像データを用いて、一般的に使用されている画像管理用フリーソフト「Horos」と「3D Slicer」により STL (Stereolithography) データを作成した。作成した STL データは 3D プリンターによる樹脂モデルの作製の検討に用いた。

3. 術前検討用の模擬骨の作製

事前に術式を検討するために、模擬骨を作製した。上記 2 で作成した 2 種類の STL データを使い、図 1 の樹脂造形 3D プリンター（Stratasys 製 uPrint SE）により模擬骨を造形した。造形した模擬骨の品質を比較した。模擬骨の材料は ABS 樹脂である。



図 1 樹脂造形 3D プリンター

*岡山理科大学獣医学部

この研究は、「ペット等関連産業参入支援事業」の予算で実施した。

4. イヌ解剖体における MK ブレード骨切り術の検討と切断面の形状観察

MK ブレードがイヌの大腿骨矯正骨切り術に使用できるかを検討する目的で、ビーグル犬 (n=4) の後肢を用いて実験した。実験犬は岡山理科大学の解剖学実習で使用したもので、剥皮および筋の一部が離断された状態であった。矯正骨切り術の常法にしたがって、大腿骨の外側面からアプローチした。大腿四頭筋 (外側広筋) を頭方に、大腿二頭筋を尾方に牽引・反転し、大腿骨外側面を露出した。手術部位は遠位 1/3 部分の骨幹部を患部と想定した。まずキルシュナーピンをガイドピンとして 2 本設置し、ノーマルブレード (株ミヤタニ製 ジェネリック・ブレード)²⁾ で緻密骨の一部を切除、続いて MK ブレードで切除を行った。また、大腿骨の切断後に断面を目視で観察し、ノーマルブレードと MK ブレードの切除面の様子を評価した。

5. 3D プリンター造形物の MK ブレードによる切除実験

動物病院の症例 CT データから作製した 3D プリンター造形物 (樹脂製) が、MK ブレードを用いた骨切り術の術前検討に利用可能か、を検討した。イヌ大腿骨の造形物 (n=1) の骨幹部を、キルシュナーピンで穿孔、またはノーマルブレードおよび MK ブレードで切除し、術者 (大西章弘) の主観的感覚により実物における操作感・強度との比較を行った。

6. 豚およびイヌの骨切除試験

使用前後の MK ブレードの摩耗を確認するために、MK ブレードを用いて、豚およびイヌの骨を 20 回切除し、MK ブレードの摩耗具合を比較した (図 2)。MK ブレードの材料は、SUS420J2 である。レーザー顕微鏡 (レーザーテック (株) 製 OPTELICS HYBRID L3) を用いて、切除前後の MK ブレードの刃先を観察した。MK ブレードの刃先は、左端から No.1~8 とした (図 3)。



図 2 イヌの骨切除の様子

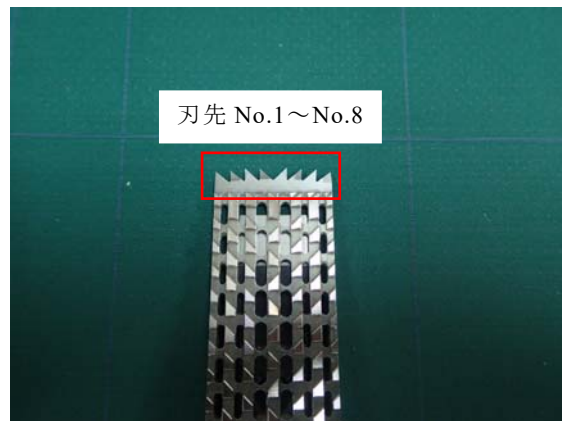


図 3 MK ブレードの刃先

結果と考察

1. 小型犬の大腿骨矯正骨切り術に関する文献調査

PubMed により調査した大腿骨矯正骨切り術の適応症例では、基準の一つとして FVA が 12° 以上となった場合に骨切り術を検討するとされていた。一方、矯正骨切り術の適応基準に関する一貫した判定基準は見当たらなかった。大腿骨矯正骨切り術を行った症例の平均 FVA は、Anna ED et al. の報告³⁾ では術前： 21.4° → 術後： 3.6° であり、Jennifer KS et al. の報告⁴⁾ では術前： 16.3° → 術後： 3.9° であった。以上から、小型犬の大腿骨矯正骨切り術で用いる MK ブレードは、約 $12^\circ \sim 18^\circ$ の切除角の設定が必要と考えられる。

2. 動物病院の症例を用いた CT 3D モデルの作製

画像管理用ソフト Horos および 3D Slicer は、どちらも症例 DICOM データをソフトに読み込み、3D モデルを構築することが可能であった。その後、3D プリンターで出力を行う大腿骨以外の領域情報を、トリミングにより除去した。モニタ上で 3D 画像を確認し、ソフトの変換機能により STL データへ変換を行った。図 4 に Horos により作成された 3D モデル (A) とトリミング後の大腿骨 (C)、3D Slicer により作成された 3D モデル (B) とトリミング後の大腿骨 (D) を示す。どちらのソフトにおいても、PC 画面上では良好な大腿骨の抽出が可能であった。

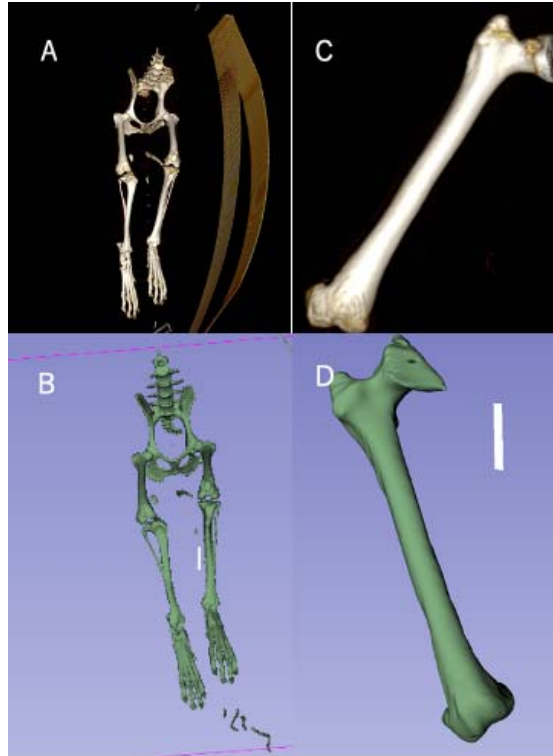


図 4 Horos と 3D Slicer を用いた STL データの作成

3. 術前検討用の模擬骨の作製

樹脂造形 3D プリンターで造形を試みたところ、STL データにエラーが生じた。大腿骨の周りに小さな骨があることや、大腿骨データの範囲が造形可能範囲を超えていたことがエラーの原因であった。そこで、STL 修正ソフトウェア Magics を用いて、大腿骨周りの小さな骨の削除や、大腿骨データの範囲を修正することでエラーを解消し、イヌの大腿骨の模擬骨が造形できた (図 5)。3D Slicer の模擬骨の方が Horos と比べて、表面が平滑に造形できていることが分かる。このことから、3D Slicer を用いて STL データへ高品質に変換できることが分かった。図 6 に実物骨および模擬骨を示す。模擬骨は実物骨の形状を概ね再現できることが分かった。



図 5 左 : 3D Slicer、右 : Horos



図 6 左 : 3D Slicer、中 : 実物骨、右 : Horos

4. イヌ解剖体における MK ブレード骨切り術の検討と切断面の形状観察

MK ブレードによる切断後の大腿骨は、ブレード切除角にしたがってクサビ状に切断されていた。切断後の近位端と遠位端を接合したところ、大腿骨の角度が矯正されており、イヌの矯正骨切り術においても MK ブレードの使用が有用であった。一方で現状の MK ブレードは人用に設計されており、刃幅（ブレード全体の幅）、切除面（前縁）やヤスリ面の刃の間隔（刃のピッチ）が大きく、イヌ実物骨の切除では引っかかりを生じることがあった。また刃幅が広いことに起因して、大腿骨に付着する筋の損傷が起こった。以上から、イヌの実際の症例に MK ブレードを手術適用するためには、刃幅および刃のピッチを狭めるよう改良する必要性が明らかになった。

切断面の観察では、切除縁において骨の部分破折が認められた。これは、前述のとおり刃のピッチが大きいことに起因すると考えられ、イヌ用に改良の検討が必要である。破折部以外の断面は比較的平滑であり、切断面どうしを合わせてプレート固定することで、通常の骨再生が問題なく行われると考えられた。

図7にイヌ解剖体の大腿骨の MK ブレードによる切断した結果を示す。大腿骨の遠位 1/3 部を MK ブレードで切断した（図 7-A）。切断面はクサビ状に整形される一方で、周囲の筋にブレードによる損傷（矢印）が生じた（図 7-B）。ノーマルおよび MK ブレードにおける切断面から、MK ブレードによる切断では、骨の部分破折（矢尻）が見られた（図 7-C）。

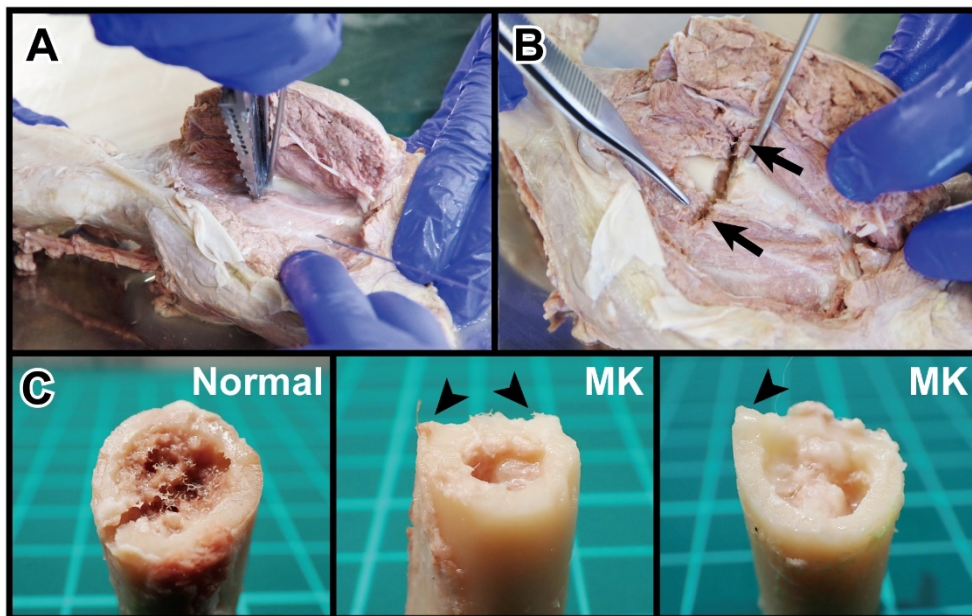


図7 イヌ解剖体の大腿骨の MK ブレードによる切断実験

5. 3D プリンター造形物の MK ブレードによる切除実験

イヌ大腿骨の樹脂造形物のキルシュナーピンによる穿孔試験では、実物骨では見られなかった切削物がピンに巻き付く様子が観察された。設置後のピンの保定などは、大きな問題が見られなかった。ノーマルブレードおよび MK ブレードによる切断実験では、実物骨よりも前進速度がやや速かった。術者の操作感覚として、実物骨より柔らかい印象、緻密骨・髓腔がなく均一なため切除時の圧力が一定、などが挙げられた。一方で、MK ブレードを用いた骨切り術の操作が一通り再現できることが分かり、実際の疾患モデルにおける MK ブレードの切断実験や MK ブレード切除角の術前検討に有用であることが明らかになった。

6. 豚およびイヌの骨切除試験

MK ブレード刃先の No.2 および No.6 について、豚および犬の骨切除前後の結果を図 8～図 11 にそれぞれ示す。豚および犬の骨を切除することで、刃先が摩耗していることが分かる。イヌの場合、No.6 の刃先の様に屈曲する傾向が見られた。これは、MK ブレードは高速で左右に動きながら切除しており、イヌの骨よりも MK ブレードの幅が大きく、進行方向に対して垂直に刃先がイヌの骨に接触するためと考えられる。また、犬および豚の骨切除後の MK ブレードの摩耗に大きな差はなく、既存材料の強度で概ね問題はないと考えられる。

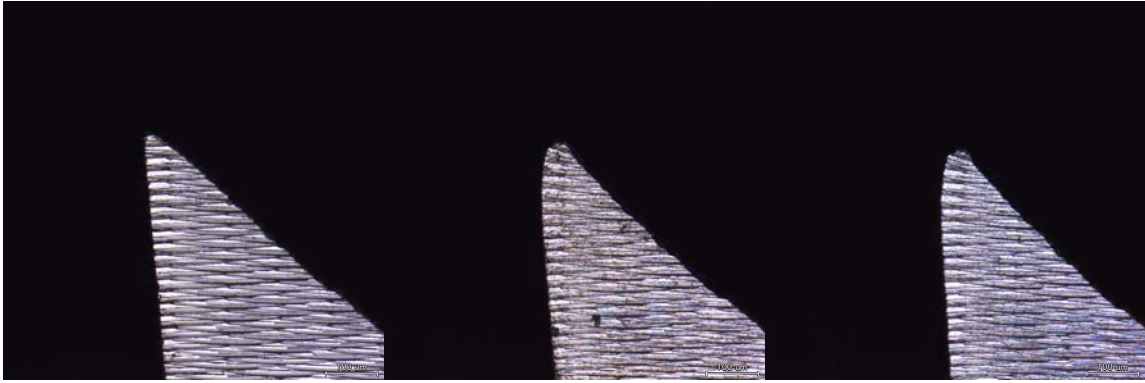


図 8 No.2 豚の骨切除結果（左：切除前、中：10 回切除後、右：20 回切除後）

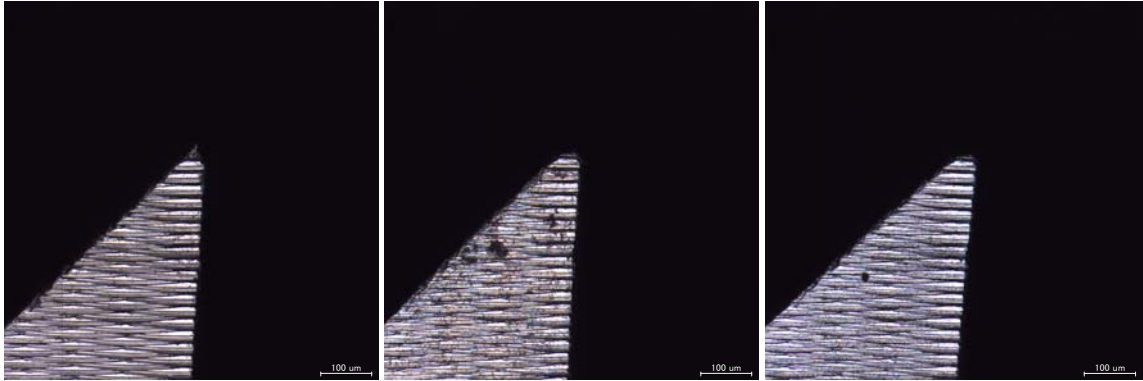


図 9 No.6 豚の骨切除結果（左：切除前、中：10 回切除後、右：20 回切除後）

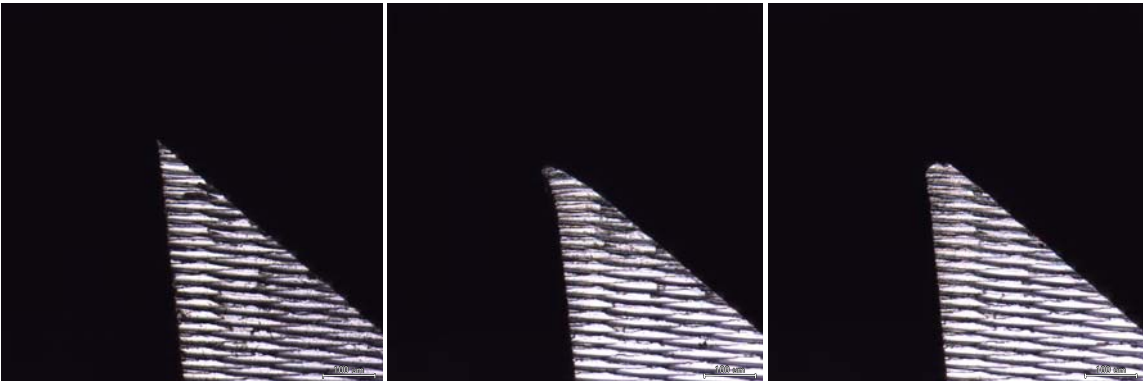


図 10 No.2 イヌの骨切除結果（左：切除前、中：10 回切除後、右：20 回切除後）

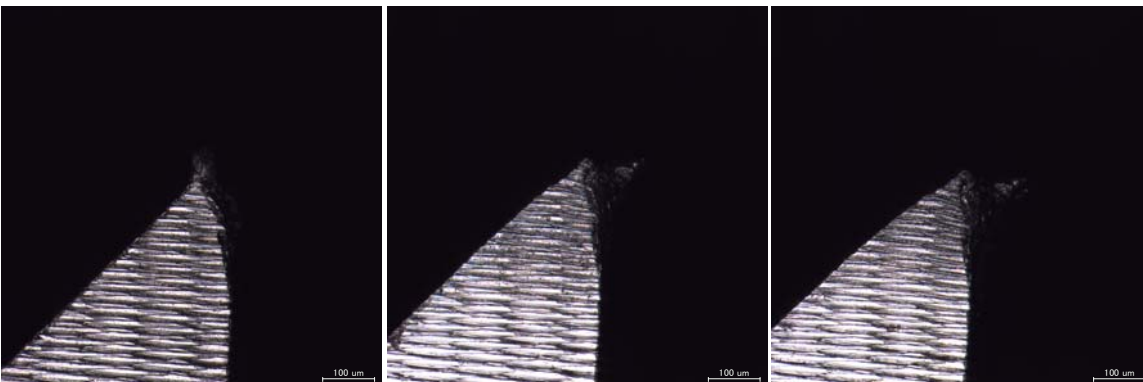


図 11 No.6 イヌの骨切除結果（左：切除前、中：10 回切除後、右：20 回切除後）

ま と め

人用骨切手術ブレードの小型犬への適用可能性について検討した結果、以下の成果が得られた。

1. MK ブレードを小型犬の手術へ適用するためには、約 12° ～ 18° の切除角が必要であること、MK ブレードの刃幅および刃のピッチを狭める必要があることが分かった。
2. 3D プリンターで造形した模擬骨は、実際の疾患モデルにおける MK ブレードの切断実験や MK ブレードによる切除角の術前検討に有用であることが分かった。
3. 犬と豚の骨切除後の MK ブレードの摩耗に大きな差はなく、既存材料の強度で概ね問題はないことが分かった。
4. MK ブレードを改良することで、小型犬の手術に適用できる可能性が高いことが分かった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、MK ブレードによる切除試験に御協力いただきました株式会社ミヤタニにお礼申し上げます。

文 献

- 1) <http://www.miyatani-medical.jp/posts/product2.html>
- 2) <http://www.miyatani-medical.jp/posts/product.html>
- 3) Anna E Dunlap, Stanley E Kim, Daniel D Lewis, Scott A Christopher, Antonio Pozzi: Outcomes and complications following surgical correlation of grade IV medial patellar luxation in dogs: 24 cases (2008-2014), Journal of American Veterinary Medical Association, 249-2,208-13(2016)
- 4) Jenifer K Swiderski, Ross H Palmer: Long-term outcome of femoral osteotomy for treatment of combined distal femoral varus and medial patellar luxation: 12 cases (1999-2004), Journal of American Veterinary Medical Association, 231-7,1070-5(2007)

2-デオキシグルコース耐性株からの マルトース資化性清酒酵母の分離

宮岡俊輔 逢阪江理* 酒井美希* 金本直晃

High Maltose Assimilation Activity Strains Isolated from 2-Deoxyglucose Resistant Mutant of *Sake* Yeast

MIYAOKA Shunsuke, OHSAKA Eri, SAKAI Miki and KANAMOTO Naoaki

清酒酵母をビール醸造に利用することを目的に、マルトース資化性の向上した清酒酵母の育種を行った。2-デオキシグルコース (2-DG) を添加したマルトース培地を用いてマルトース資化性を高めた自然変異株の取得を行ったところ、当所で開発の EK-7 酵母から 1 株、きょうかい 14 号酵母 (K14) から 6 株得ることができた。本酵母は、ビール酵母と同程度に麦汁を発酵することができ、ビール醸造への利用が期待できる。

キーワード：ビール、清酒酵母、マルトース資化性、2-デオキシグルコース耐性、2-DG

はじめに

消費者ニーズの多様化によりクラフトビールが人気を集め、これを製造する小規模ブルワリーの数は、291 (2017 年)、384 (2018 年)、417 (2019 年) と年々増加している。これらの企業では、差別化が必須であるため、地域特産品を利用するなどの技術開発が求められている。特に近年はコロナウイルス感染拡大により料飲店での需要が減少しており、輸出を含め新規需要開拓が強く求められている。一方、独自の歴史の中ではぐくまれた「清酒酵母」は、日本固有のものでありまた、清酒の多様化の中で各地域にオリジナルな酵母が数多く存在する。これをビール醸造に利用できれば輸出等にむけた地域性の高い製品が期待できる。

しかし、清酒酵母はビール酵母と異なり、マルトース資化性が低いため、麦汁を効率的に発酵できない。そこで、本研究ではマルトース資化性の向上を目的として、2-DG を添加したマルトース培地を用いてマルトース資化性を高めた自然変異株の取得方法を検討するとともに、分離酵母の特性を検討したので報告する。

実験方法

1. 供試酵母

当所開発酵母 (EK-1、EK-3、EK-7、KKR5-14、AT15-1、EK-11) およびマルトース資化能が高い¹⁾ 清酒酵母きょうかい 14 号 (K14) の 7 種類を元株として使用した。また、麦汁の発酵試験の対象として、ビール酵母 IFO 2011 株を用いた。

2. 2-デオキシグルコース (2-DG) 耐性株の取得

自然界から分離した酵母にパン製造への利用目的としてマルトース資化性を付与した関口や間瀬ら^{2) 3)} の方法を一部改変した方法を用いた。すなわち、50 mL の YPD 液体培地 (イーストエキス 1%、ポリペプトン 2%、グルコース 2%) にスラントから 1 白金耳植菌し 30°C、80 rpm、吸光度 2.0 になるまで振とう培養した。これを遠心分離により集菌、洗浄後、10 mL の滅菌水に懸濁、0.02% の 2-DG を含有する YNB-M 寒天培地 (イーストニトロゲンベース 0.67%、マルトース 2%、寒天 2%) に塗抹した。30°C で 7 日間培養後、生育したコロニーを釣菌した。安定した形質の菌株を得るため、2-DG の含有量 0.02% で 2 回、0.04% に濃度を上げてさらに 2 回同様の操作を繰り返し、2-DG 耐性株を得た。

3. マルトース資化性の評価

* (現) 愛媛県庁 経済労働部 産業創出課

この研究は、「えひめの柑橘等特産物の特徴を生かした酒類の開発」の予算で実施した。

2-DG 耐性株スラントから、ダーラム管の入ったマルトース基礎液体培地（イーストエキス 0.5%、マルトース 2%、ペプトン 1%）に 1 白金耳植菌し、30℃、3 日間培養後、培養液の白濁と発泡を観察、マルトース資化能を評価した。

4. 麦汁の発酵試験

2-DG 耐性株を YPD 液体培地で 28℃、濁度 2.0 になるまで振とう、前培養液を得た。滅菌した 50 mL の麦汁（Brix.14.1、ホップ入、梅錦山川株式会社）に前培養液 1 mL を植菌し、30℃、2 日間発酵後、遠心分離して上清のアルコールを日本酒分析システム（全自動 SDK システム、京都電子工業株式会社）を用いて分析した。

結果と考察

1. 2-DG 耐性株の取得

グルコースのアナログである 2-DG を含む寒天培地上では、グルコースリプレッションを受ける酵母は生育が阻害されるため、この機構が解除された変異株を取得するために利用できる^{4)~6)}。すなわち、2-DG を含むマルトースを唯一の糖源とする培地で生育できる株は、マルトース資化能を有している可能性が高い。そこで、0.02%の 2-DG を含む YNB-M 培地上での各種酵母の生育を表 1 に示した。7 株の清酒酵母について検討し、2 株でコロニーの発生がみられた。得られた 2 株は塗抹酵母数を 5 倍に増加したものであった。自然変異株を取得しているため、変異株の発生頻度は低く、塗抹酵母数を多くすることが有効と考えられた。

EK-7 から得られた変異株について、2-DG 含有 YNB-M 培地への塗抹を繰り返し 0.04%2-DG を含む YNB-M 培地で生育できる 15 株の耐性株を得た。同様に K-14 から 7 株、合計 22 株の耐性株を取得し、以下その性質を評価した。

表 1 0.02%の 2-DG 含有 YNB-M 培地上での各種酵母の生育

酵母名	塗抹酵母数 (個/枚)	コロニー発生 (シャーレ1枚あたり)
EK-1	2.0×10^7	0
EK-3	1.0×10^8	0
EK-7	1.0×10^8	1.0
KKR5-14	2.0×10^7	0
AT15-1	2.0×10^7	0
EK-11	2.0×10^7	0
K-14	1.0×10^8	6.3

2. マルトース資化性の評価

取得した 2-DG 耐性の 22 株について、マルトース資化性を評価した結果を表 2 に示した。22 株にはマルトース基礎培地で生育するのに 3 日以上時間を必要とするものが含まれていた。これらを除外し 3 日後に発泡、白濁するものをマルトース資化性とした。EK-7 から 4 株、K14 から 6 株の変異株にマルトース資化性が認められた。

3. 麦汁の発酵試験

マルトース資化性が認められた 10 株について麦汁の発酵試験を行い、結果を表 3 に示した。対照としたビール酵母よりアルコール生成が高い株が、EK-7 由来に 1 株、K-14 由来に 6 株存在した。これら 7 株は麦汁の発酵が可能と考えられるので、ビール醸造への利用が期待できる。10 株のうち、EK-7 由来の 3 株は麦汁の発酵性が低かった。マルトース資化性は確認できており、麦汁を発酵しない理由について今後検討する必要がある。

表2 2-DG 耐性株のマルトース基礎培地での生育

酵母名	マルトース基礎培地での生育				マルトース資化性※
	3日		7日		
	白濁	発泡	白濁	発泡	
K14-1	++	++	++	—	○
K14-2	++	++	++	—	○
K14-3	++	++	++	—	○
K14-4	++	++	++	—	○
K14-5	++	++	++	—	○
K14-6	++	++	++	—	○
K14-7	++	—	++	++	×
EK7-1	++	++	++	—	○
EK7-2	+	—	++	++	×
EK7-3	+	—	++	++	×
EK7-4	+	—	++	++	×
EK7-5	++	++	++	++	○
EK7-6	+	—	++	—	×
EK7-7	++	++	++	—	○
EK7-8	++	—	++	—	×
EK7-9	+	—	++	++	×
EK7-10	+	—	++	++	×
EK7-11	++	—	+	—	×
EK7-12	++	++	++	—	○
EK7-14	++	—	++	++	×
EK7-16	++	—	++	+	×
EK7-17	++	—	++	—	×

※ 3日培養後、白濁・発泡した株をマルトース資化性とした。

表3 麦汁の発酵試験

	アルコール分 (v/v %)	エキス分
K14-1	5.5	6.5
K14-2	5.5	6.6
K14-3	5.6	6.5
K14-4	5.5	6.5
K14-5	5.3	6.8
K14-6	5.7	6.3
EK7-1	5.3	6.9
EK7-5	1.8	12.3
EK7-7	1.8	12.3
EK7-12	2.1	11.9
ビール酵母 IFO2011	4.2	8.1

ま と め

清酒酵母のマルトース資化性向上を目的として、2-DG を含むマルトース培地による自然変異株の分離と分離酵母の特性を検討し、以下の結果を得た。

1. 7種類の清酒酵母について検討し、2種類で変異株を得ることができた。発生頻度の低い自然変異株を得るため、培地に塗抹する酵母数を増加することが有効であった。
2. 当所開発酵母 EK-7 から 15 株、きょうかい 14 号酵母 K14 から 7 株の合計 22 株の変異株を分離した。
3. 分離した 22 株についてマルトース資化性を評価したところ、EK-7 から分離した 4 株、K14 から分離した 6 株に資化性が認められた。
4. マルトース資化性が認められた 10 株の麦汁発酵性を調べた結果、EK-7 株から分離した 1 株、K14 から分離した 6 株は麦汁を発酵することができ、ビール醸造への利用が期待できる。

文 献

- 1) 向井伸彦, 岡田明彦, 鈴木昭紀, 高橋利郎: ビール酵母とその他の醸造用酵母のビール醸造特性, 醸協, 93, 967-975 (1998).
- 2) 関口昭博: 製パン用酵母「美の和酵母」の改良研究, 群馬県立群馬産業技術センター研究報告 2008, 9-12 (2008).
- 3) 間瀬雅子, 瀬見井純, 斎藤 恵, 幅 靖志, 安田 (吉野) 庄子, 小野奈津子: パン用花酵母の育種, あいち産業科学技術総合センター研究報告, 3, 82-83 (2014).
- 4) 水野昭博, 岩渕正文, 木曾邦明, 佐藤和夫, 高橋利郎: 2-デオキシグルコース耐性株からのリンゴ酸高生産清酒酵母の分離, 醸協, 97, 228-233 (2002).
- 5) Srdjan Novak, Tony D' Amore, Inge Russell, Graham G. Stewart: Sugar uptake in a 2-deoxy-D-glucose resistant mutant of *Saccharomyces cerevisiae*, J. Industrial Microbiology, 7, 35-39 (1991).
- 6) R.M. Jones, I. Russell, G.G. Stewart: The Use of Catabolite Derepression as a Means of Improving the Fermentation Rate of Brewing Yeast Strains, Journal of the American Society of Brewing Chemist, 44, 161-166 (1986).

麴菌の生産する抗菌性物質・Yeastcidin を用いた 「さくらひめ」からの清酒酵母の分離

宮岡俊輔 穂坂 賢*

Isolation of *Sake* Yeast by the Enrichment culture method using the antibiotic yeastcidin
from flowers of 'SAKURAHIME'

MIYAOKA Shunsuke and HOSAKA Masaru

地域の独自色の強い清酒開発をするため、愛媛県特産の花きである「さくらひめ」から清酒酵母の分離を行った。麴菌の生産する抗菌性物質・Yeastcidin を用いた集積培養により分離を行ったところ、24本の集積培養のうち10本から、30株の候補株を分離することができた。この30株について清酒小仕込み試験等を行い、その清酒醸造適性を検討し4株の優良酵母を選抜することができた。

キーワード：清酒、集積培養、抗菌性物質・Yeastcidin、酵母、麴菌

はじめに

コロナウイルス禍により酒類製造業は大きなダメージを受けており、アフターコロナに向け需要回復対策が必要である。輸出等を通じて世界に情報発信することは、需要回復対策として有効と考えられるが、輸出の際はテロワールが重視されるため「地域性」の高い商品開発が求められる。

「さくらひめ」は、愛媛県農林水産研究所が開発した愛媛県のオリジナル品種で、青色系が一般的なデルフィニウムをピンク色に品種改良したもので、桜を連想させる姿と愛媛の「ひめ」から「さくらひめ」と命名され¹⁾、日本フラワー&ガーデンショウグランプリなど様々な賞を受賞した地域を代表する花である。

一方、多くの可能性を秘めた自然界から個性豊かな酵母を分離利用することは、製品の個性化やテロワールの構築に寄与すると考えられ、様々な取り組みが行われているが^{2)~6)}、清酒醪において高いアルコール生成を示す酵母の取得は容易ではない。東京農業大学のグループは、麴菌が産生する抗菌性物質・Yeastcidin について研究を行い、この物質は多くの酵母の生育を抑制するが、清酒酵母の成育を抑制しないことを発見した^{7)~8)}。さらに、これを利用して、各種の花から「花酵母」の分離に成功している^{9)~13)}。

そこで、本研究では、Yeastcidin を用いた集積培養により、愛媛県特産の「さくらひめ」から清酒酵母の分離を行ったので報告する。

実験方法

1. Yeastcidin 粗物質の調整

Yeastcidin 粗物質の調整は穂坂ら⁹⁾の方法に準じた。すなわち、3L フェルンバッハフラスコ (CORNING 431252) に入れた 600mL の麴汁培地 (pH 5.4, Brix.10) に *A.oryzae* No.G 株⁷⁾ のスラントからその胞子を3白金耳植菌し、27°C、20日間静地培養した。培養ろ液をエバポレーターで約10倍まで濃縮し、濃縮液と同量の冷アセトンを加え、ガラス棒でよく攪拌、冷凍庫で一晩保存した。析出した物質を遠心分離等で回収し、得られた溶液から残存したアセトンを除去し、粗物質が含まれた水溶液を得た。

調整した粗物質の抗菌性を確認するため、10 mL の麴汁培地 (Brix.10, pH 5.4) に 200 ppm 程度になるよう粗物質を添加し、各酵母培養液を 10 μ L 植菌し、30°C で静置培養、濁度の変化を調べた。清酒酵母として熊本酵母 KA-1、

* 東京農業大学応用生物科学部

この研究は、「令和3年度産学官連携共同研究開発事業」の予算で実施した。

ワイン酵母としてきょうかいワイン酵母3号、ビール酵母として県内企業のビール醪から分離したものをを用いた。

2. 供試する花の採取

さくらひめの花は、切り花と鉢植えについて、愛媛県農林水産研究所花き指導室から提供を受けた。県内蔵元4社および愛媛県産業技術研究所実験室で2週間保管・生育させた後花を採取した。採取した花は、写真1に示す通り、ポリ袋に密閉して冷蔵保存と10%グリセリン溶液中で-80℃で冷凍保存し、これらを集積培養に用いた。



写真1 さくらひめ花の保存 左：冷蔵保存、右：冷凍保存

3. Yeastcidin を使用した集積培養

100 mL の三角フラスコに 50 mL の麴汁培地 (Brix.15) を入れ、250 ppm となるように Yeastcidin 粗物質を添加後 121℃、15 分間滅菌した。粗物質濃度はビール酵母 IFO 2011 株の生育を 72 時間阻止できる濃度を 100 ppm とした。エタノール滅菌した乳性カゼイン (WAKO、特級) を 2.5% になるように添加、さらに 0.15 mL の乳酸を加え pH を約 3.3 に調整後、保存していたさくらひめを 5 から 6 花加え、27℃ で保持、1 回/日 攪拌した。混濁・発泡が見られたものについて糖度を測定し、Brix.12 以下になったものを適宜希釈し、TTC 下層培地に塗抹した。発生したコロニーに、TTC 上層培地を重層し、27℃、3 時間保持後、ピンクからレッドに着色したコロニー (写真2) を釣菌した。

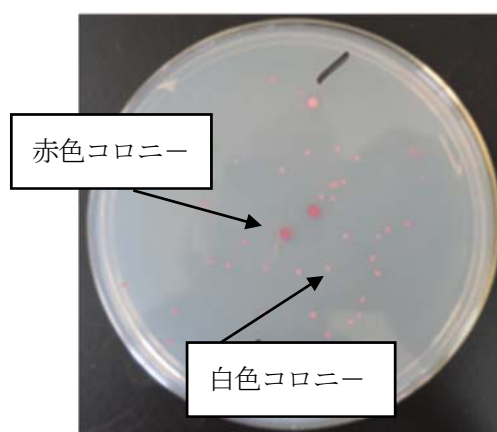


写真2 TTC 上層培地重層の様子

4. 総米 150 g の小仕込み試験

分離した酵母の醸造適性を把握するため、表1の配合で2段仕込みによる小仕込み試験を実施した。YPD 液体培地を用いて、28℃で振とう培養、濁度 2.0 で終了し前培養液とした。仕込み水 100 mL と凍結麴 30 g を混合し、15℃、2 時間保持した。凍結麴は、精米歩合 35% の山田錦を用いた大吟醸麴 (県内企業で製造) を凍結保存したものをを用いた。前培養液 5 mL 添加後 15℃、44 時間保持した後、水 110 mL を加え 7℃ に冷却、2 時間保持した。α 米 (AA60、徳島製麴株式会社) 120 g と水 90 mL を混合し、110℃、60 分間加熱処理、冷却したものを加え仕込み完了とした。重量減少が 45g に達したら遠心分離により上槽した。

表1 総米 150g 小仕込み試験仕込み配合

	添	留	合計
α米 (g)		120	120
麴 (g)	30		30
汲み水 (mL)	100 ^{※1}	200	300

※1 1Lの水に、NaCl(0.2g)、KH₂PO₄ (0.04g)、90%乳酸 (1.67 mL) 添加した。

5. 製成酒の分析

一般成分は、国税庁所定分析法注解（第4回改正）¹⁴⁾ に準じて測定した。また、香气成分はヘッドスペースガスクロマトグラフを用いて、グルコースの定量はグルコース CII テストワコー（和光純薬工業株式会社）により分析した。酵母数は、上槽前もろみをメチレンブルー染色液で希釈、トーマの血球盤で計測した。

6. キラー性試験

久保らの方法¹⁵⁾ により測定した。すなわち、0.003%メチレンブルーを添加した TTC 下層培地にきょうかい9号酵母を 10⁶ 個塗抹し、さらに分離酵母を植菌した後、28℃で培養した。24 時間後に微小なコロニーが培地一面に生じた際に現れる分離酵母周辺のクリアゾーンを観察した。

7. 糖の資化性試験

酵母様真菌同定キット ID32CAPI（シスメックス・ビオメリユー（株））に接種した菌体が資化する 31 種類の炭素源（ガラクトース、シクロヘキシミド、スクロース、N-アセチルグルコサミン、乳酸、L-アラビノース、D-セロビオース、ラフィノース、D-マルトース、トレハロース、2-ケトグルコン酸カルシウム、α-メチル-D-グルコシド、マンニトール、ラクトース、イノシトール、D-ソルビトール、D-キシロース、D-リボース、グリセリン、L-ラムノース、パラチノース、エリスリトール、D-メルビオース、グルクロン酸ナトリウム、D-メレチトース、グルコン酸カリウム、レブリン酸、グルコース、L-ソルボース、D-グルコサミン塩酸塩、エスクリン）について調べた。

結果と考察

1. Yeastcidin 粗物質の調整

調整した粗物質の抗菌性を表2に示したとおり、清酒酵母の生育は阻害しないが、ワイン酵母およびビール酵母の生育は阻害することを確認した。

表2 Yeastcidin 粗物質の抗菌性

	Yeastcidin 添加 の有無	濁度 ^{※1}	
		23 hr	44 hr
清酒酵母	無	0.7	1.5
	有	0.5	1.8
ビール酵母	無	0.7	1.5
	有	0.1	0.0
ワイン酵母	無	0.4	1.4
	有	0.1	0.1

※1 30℃で静置培養後、濁度を測定した。

2. Yeastcidin を使用した集積培養

24本の集積培養を行った結果、13本で泡立ちと、糖度低下(Brix.12以下)がみられた。これらの培養液を適宜希釈し、TTC下層培地に塗抹、さらにTTC上層培地を重層したところ、10本でピンクからレッドに着色したコロニーが得られた。表3に示す通り、各3株ずつ釣菌し合計30株を分離した。

表3 泡立ち、糖度減少がみられた集積培養

No	分離した酵母	培養日数	最終Brix.値	泡立ち	TTC染色	花の保存方法
1	Sa 1, 2, 3	7	11.1	○	P~R	冷蔵保存
2	Sa 4, 5, 6	7	10	○	R	冷凍保存
3	Sa 7, 8, 9	7	8.4	○	R	冷蔵保存
4	Sa10, 11, 12	11	6.2	○	P~R	冷凍保存
5	Sa13, 14, 15	8	6.6	○	P~R	冷凍保存
6	Sa16, 17, 18	8	5.9	○	R	冷凍保存
7	Sa19, 20, 21	8	5.6	○	P~R	冷凍保存
8	Sa22, 23, 24	8	5.9	○	R	冷凍保存
9	Sa25, 26, 27	8	5.8	○	R	冷凍保存
10	Sa28, 29, 30	14	11.6	○(わずか)	P	冷凍保存

3. 総米150gの小仕込み試験

分離した30株の総米150gの清酒小仕込み試験を実施した。その結果、24株はきょうかい9号(K9)と同等の発酵経過を示した。全く発酵が進行しないものが3株、明らかに発酵が遅い経過を示すものが3株存在した。Yeastcidinを集積培養に使用することで、清酒酵母様の酵母を効率よく分離できたものと考えられる。製成酒の香り成分と一般成分を分析し、分析結果をもとに4株の優良酵母を選抜した。選抜した4株の発酵経過を図1に、一般成分を表4、香り成分を表5に示した。

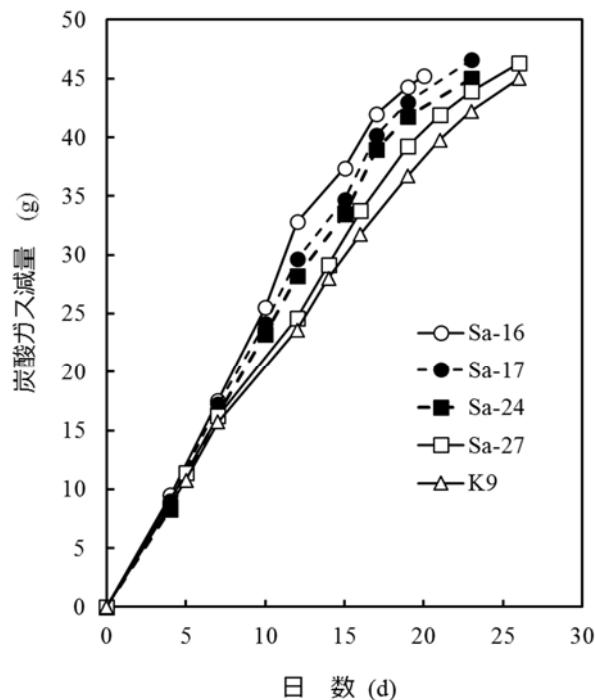


図1 選抜した4株の小仕込み試験経過図

表4 小仕込み試験製成酒の一般成分

	アルコール (%, v/v)	日本酒度	エキス分	酸度	アミノ酸度	グルコース (%, w/v)	もろみ日数 (日)	炭酸ガス減 量 (g)	酵母数(個/g) ×10 ⁸	死滅率(%)	形状
Sa-16	15.5	11.5	3.2	2.1	0.6	0.2	20	45.2	1.45	7.3	卵型、酵母様
Sa-17	16.4	15.4	2.7	2.3	0.6	0.2	23	46.6	1.94	4.1	卵型、酵母様
Sa-24	16.2	15.5	2.7	2.2	0.6	0.2	23	45.0	1.93	0.9	卵型、酵母様
Sa-27	16.4	15.7	2.7	2.7	0.7	0.2	26	46.3	2.30	9.2	やや小さい卵型、 酵母様
K9	15.8	13.6	2.9	2.8	0.6	0.2	26	45.0	1.76	12.3	卵型、酵母様

表5 小仕込み試験製成酒の香気成分

試料名	香気成分 (ppm)						
	アセトアル デヒド	酢酸エチル	n-プロピル アルコール	イソブチル アルコール	酢酸イソアミ ル	イソアミルア ルコール	カブロン酸 エチル
Sa-16	28.4	78.9	58.5	59.3	7.1	191.2	1.7
Sa-17	24.4	69.0	51.7	47.0	5.4	167.6	8.7
Sa-24	20.0	77.4	49.5	46.8	5.9	170.6	8.9
Sa-27	33.5	75.0	39.1	57.3	4.2	160.5	1.3
K9	39.1	68.5	49.9	67.6	4.1	175.1	1.3

4. キラー性試験

キラー性を有した酵母は様々な酵母を使用する清酒製造現場では利用できないため、選抜した4株のキラー性試験を行った。結果は表6に示す通りすべての株でキラー性は見られなかった。

表6 選抜した4株のキラー性

酵母名	キラー性
Sa-16	—
Sa-17	—
Sa-24	—
Sa-27	—

5. 糖の資化性試験

選抜した4株の糖の資化性について、K9株と比較して表7に示した。選抜した4株の糖の資化性は、対象のK9株と異なるタイプであった。また、Sa-17株とSa-24株は同様のパターンを示し、両者ともマルトース資化性を有していた。Sa-16株、Sa-27株とSa-17・24株はそれぞれ異なる糖の資化性を示した。

表7 選抜した4株の糖の資化性

酵母名	Sa-16	Sa-17	Sa-24	Sa-27	K-9
ガラクトース	+	+	+	+	+
スクロース	+	+	+	+	+
ラフィノース	+	+	+	+	+
D-マルトース	-	+	+	-	-
α -メチル- α -D-グルコシド	-	-	-	-	+
パラチノース	+	-	-	-	+
グルコース	+	+	+	+	+

ま と め

清酒用酵母を「さくらひめ」から分離し、製造に利用する技術について検討したところ、以下の結果が得られた。

1. 麹菌の抗菌性物質 Yeastcidin について、東京農業大学からのノウハウの提供を受け、粗物質を調整することができた。本物質は、清酒酵母の生育は阻害しないが、ワイン酵母およびビール酵母の生育は阻害することを確認した。
2. 愛媛県農林水産研究所花き指導室からさくらひめの切り花および鉢植えの提供を受け、2週間程度県内蔵元および当所実験室に保管後、花を採取し、冷蔵保存および10%グリセリン溶液中での-80℃凍結保存を行った。酵母の採取源として凍結保存の方が有効であった。
3. Yeastcidin を使用して集積培養を行った結果、13本で泡立ちと糖度低下がみられた。これら培養液から TTC 着色性により選抜し、30株の微生物を得た。
4. 30株について総米150gの清酒小仕込み試験を実施したところ、6株は発酵性が低かったが、24株で協会9号酵母（日本醸造協会）と同程度の発酵性を示した。Yeastcidin を集積培養に使用することで清酒酵母に類似した性質のものが効率的に分離できることが分かった。
5. 24株について、香气成分生産能や酵母増殖能、製成酒の成分等を比較検討し、優良酵母4株を選抜した。

文 献

- 1) 岡本充智, 廣瀬由紀夫, 中村嘉宏: デルフィニウム新品種「さくらひめ」の育成, 愛媛県農林水産研究報告, 6, 1-4 (2014).
- 2) 宮岡俊輔, 新谷智吉, 安井正良: 柑橘の花からの酒類醸造用酵母の分離とその性質, 愛媛県工業系研究報告, 41, 25-28 (2003).
- 3) 宮岡俊輔, 新谷智吉, 佐野和男, 二宮順一郎: 柑橘の果皮からの酒類醸造用酵母の分離とその性質, 愛媛県工業系研究報告, 42, 26-30 (2004).
- 4) 吉浦貴紀, 田畑 恵, 中川力夫, 長谷川裕正, 西岡勇一郎: 桜酵母の分離, 茨城県工業技術センター研究報告, 39, オンリーワン技術開発事業受託研究 (2010).
- 5) 都築正夫, 大橋正孝, 清水浩美: ササユリからの酒造用酵母の分離とその醸造特性, 奈良県産業振興総合センター研究報告, 41, 5-11 (2015).
- 6) 三井 俊, 伊藤彰敏, 山本晃司, 金政 真: 芙蓉の花から分離した酵母の清酒醸造特性評価, あいち産業科学技術総合センター研究報告, 6, 58-61 (2017).
- 7) 中田久保, 酒井 劭, 竹田正久, 塚原寅次: こうじ菌の生産する抗菌性物質に関する研究, 醸協, 75, 761-764 (1980).
- 8) 穂坂 賢, 新宅信彦, 矢作直子, 中田久保, 酒井 劭, 塚原寅次: 麹菌 (*Aspergillus oryzae*) の生産する抗菌性物質 (Yeastcidin) の精製と性質, 醗酵工学, 65, 191-197 (1987).

- 9) 穂坂 賢, 角本琢磨, 大竹 聡, 中田久保, 酒井 劭: 麹菌の生産する抗菌性物質・Yeastcidin を用いた集積培養液からの清酒酵母の分離, 醸協, 94, 998-1005 (1999).
- 10) 穂坂 賢, 中田久保, 酒井 劭: 花から分離した酵母による清酒の試験醸造, 醸協, 95, 837-842 (2000).
- 11) 小室友香理, 穂坂 賢, 中田久保: 花から分離した酵母の醸造特性, 醸協, 99, 743-749 (2004).
- 12) 小室友香理, 清水大介, 加藤陽子, 穂坂 賢, 中田久保: 麹汁培地を用いて花から分離した酵母の清酒醸造試験, 醸協, 100, 454-460 (2005).
- 13) 数岡孝幸: 清酒製造用酵母の分離及び実用化, 醸協, 110, 298-305 (2015).
- 14) 西谷尚道監修: 第4回改正国税庁所定分析法注解, 日本醸造協会, 231 (1993).
- 15) 久保友佳子, 清水浩美: 橘の機能性成分の調査研究 (第3報), 奈良県産業振興総合センター研究報告, 46, 11-20 (2020).

不織布を活用した高機能糸・高機能タオルの開発

小平琢磨 結田清文 西尾俊文*

Development of High Performance Yarn and Towel using Nonwoven Fabric

KOHIRA Takuma, YUITA Kiyofumi and NISHIO Toshifumi

機能性タオルの製造方法として、不織布用の機能性繊維を複数混合した不織布を作製し、これをスリット、撚糸加工することで不織布糸を作製するとともに、この不織布糸を用いて複数の機能性を持つタオルの開発を行った。

その結果、サーマルボンド不織布から抗菌消臭性能を有する不織布糸を作製することができ、この不織布糸を用いることで、乾きやすく、通気性に優れたタオルが製造可能であることが分かった。このタオル製造方法は、マットや寝具類の製造に利用できると期待される。

キーワード：タオル、不織布、撚糸、抗菌消臭、マット

はじめに

今治タオル産地では、様々なライフスタイルやニッチな分野に対応するため、今治タオルの良さを残しながら、抗菌等の機能性や速乾等の異なる特徴を持つ多種多様な機能性タオルの開発が求められている。機能性タオルの製造方法として、不織布用の機能性繊維を複数混合した不織布を作製し、これをスリット、撚糸加工することで不織布糸を作製するとともに、この不織布糸を用いて複数の機能性を持つタオルの開発を行った。

実験方法

1. 機能性を付与した不織布糸の開発

(1) 不織布用原綿の選定

機能性タオルに用いる不織布糸の作製に用いる不織布用原綿について条件を検討した。

- ・不織布の原綿構成としては、綿と近い再生セルロース繊維であるレーヨンベースとする。
- ・スリットして千切れては困るので、不織布の製法としては細幅でも強度があるサーマルボンド法を用いることとし、芯鞘繊維を配合する。
- ・原綿の配合比としては、吸水性、染色性の観点から、芯鞘繊維はできるだけ少ない方がよい。
- ・撚糸した不織布糸が綿糸に近い太さとなるよう、不織布の目付は小さい方がよい。(しかしスリット加工に耐えられる強度は必要。)

(2) 不織布の試作及び強度試験

最適な原綿の配合比及び不織布の目付を検討するため、写真1のサンプルローラーカード機(㈱竹内製作所製 SSRC-420、以下「カード機」という。)でウェブ作製し、写真2のテスト用エンボス加工機(㈱大昌鉄工所製)のコットンロール部で加熱接着して不織布を作製した。

ウェブ作製は、カード機の原料供給コンベア上、幅20cmに所定量の



写真1 カード機

写真2 エンボス加工機
(コットンロール部)

* (現) 紙産業技術センター

この研究は、「不織布タオル等製造効率化技術開発事業」の予算で実施した。

原綿を均等に置き、良好な地合いのベールがドファから排出されるよう各ロール速度等を調整して原綿を投入した。投入した原綿をリール（直径 30.5cm）に全て巻き取った後、剥がして長手方向に4つ折りにして 90°回転し、再度カード機に投入するという操作を2度繰り返して（カード機3回通し）、長さ 96cm、幅 25cm のウェブを作製した。

加熱接着処理は、温度 120～140℃のうち最適温度、速度 2.0m/分、ロール間隙 0 mm（油圧 3 MPa 程度）の条件で、表裏各 1 回通すこととした。

強度試験は、JIS L1096「織物及び編物の生地試験方法」引張試験に準拠し、引張圧縮試験機を用いて引張強度及び伸び率を測定した。

(3)連続不織布の試作及び強度試験

(2)で得られた配合比等の条件をもとに、写真3の多目的不織布製造装置（川之江造機(株)製）の原料供給部、カード部、熱ロール部と、テスト用エンボス加工機及び熱カレンダー（(株)大昌鉄工所製）を用いて連続不織布の試作を行った。業者の設備において不織布をスリット加工するためには、300m以上の長さが必要なため、長さ 500m以上を目標として試作した。

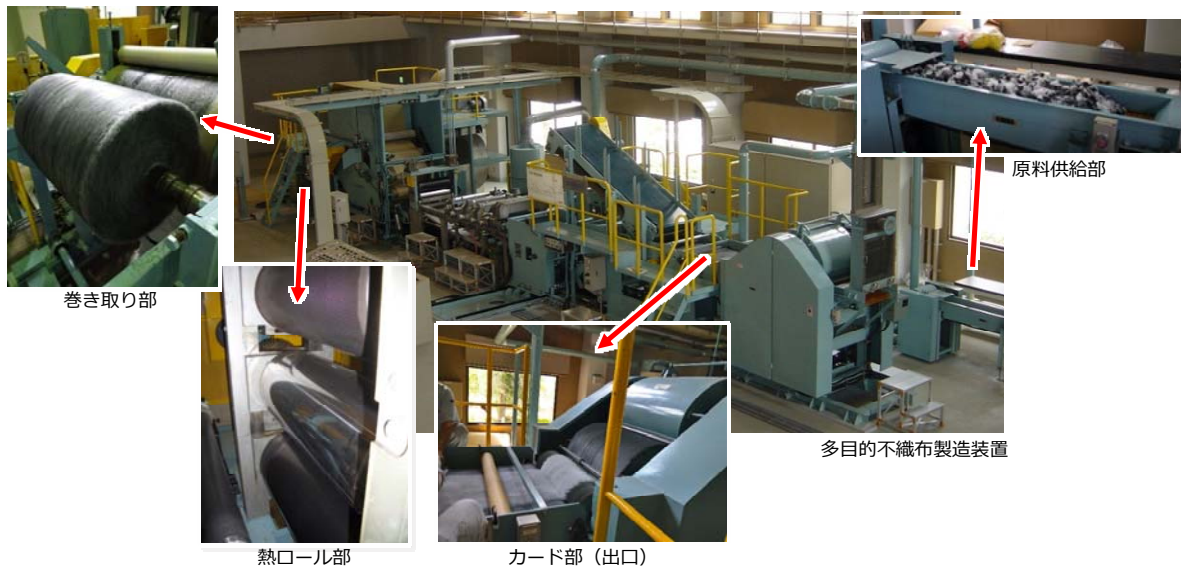


写真3 多目的不織布製造装置

(4)不織布糸の作製

i)スリット加工

撚糸加工が可能となるよう、巻き取り部に綾振り機能を持つスリッターを所有する業者にてスリット加工を行った。

ii)撚糸加工試験

スリットを行った不織布を糸にするため、ダブルツイスター（村田機械(株)製 No.36M）を使用し、撚り回数を 6、12、18 回/2.54cm、撚糸速度 4,500rpm の条件で撚糸試験を行った。まず最適な撚糸条件を検討するため、市販のサーマルボンド不織布（シンワ(株)製、配合比：レーヨン/PP・PE 芯鞘繊維=20/80、目付 16g/m²）を 5 mm 幅でスリット加工したものを用いた。

通常ダブルツイスターで撚糸を行うときは、合糸機により合糸を行う必要があるが、今回スリットされた不織布は紙管での提供のため、合糸ポビンに巻き返しを行うことなく、撚糸機にスペーサーを利用し、スリットされた不織布を直接撚糸した（写真4）。

これらにより得られた最適撚糸条件を用いて、(3)で作製した連続不織布の撚糸加工を行った。

(5)不織布糸の機能性評価

i)抗菌性試験

抗菌性試験は、JIS L1902「繊維製品の抗菌性試験方法及び抗菌効果」の菌液吸収法により実施した。試験菌株は(独)製品評価技術基盤機構バ



写真4 撚糸風景



写真5 抗菌試験サンプル

イオテクノロジーセンター（NBRC）の黄色ぶどう球菌（NBRC 12732）の乾燥標品を用い、洗い出し液の ATP 濃度は発光測定法により定量した。試験用サンプルは、不織布糸を手織り機で織り、布状にしてから 0.4 g 切り出し、滅菌処理したものを用いた（写真 5）。

ii) 消臭試験

消臭試験は、繊維評価技術協議会が定める消臭性能試験方法のうち検知管法で実施した。不織布糸 1.0 g を 5 L テドラーバッグに入れ、初発濃度 100ppm のアンモニアガス 3 L を入れ、2 時間後のアンモニア濃度を検知管（ガステック製 3La、3L）にて測定した。対照として試料を入れていないものについても同様の測定を行い、消臭性能を評価した。

iii) 染色試験

綿糸と比較した染色度合いの検証のため、染色試験を行った。不織布糸と綿糸それぞれ 5 g 程度を縷に巻き取り、多色回転ポット染色試験機（株）テクサム技研製 UR/MINI COLOR V5 12LN/12 型）を用いて、同一ポット内で染色した。染料には、Remazol Red RUN（赤）、Remazol Yellow RUN New（黄）、Remazol Blue RUN（青）の三原色の反応染料を用い、濃度 1 % で染色した。

2. 不織布糸を用いたタオル試織

(1) 不織布糸を用いた製織性実証試験

1(4)で作製した市販不織布糸（スリット幅 5 mm）をパイル糸に使用し、小幅シャトル織機にて表 1 の条件で製織性実証試験を行った。

表 1 製織条件

パイル糸	不織布糸 8/1 ^S 綿糸 20/2 ^S
地たて糸	綿糸 40/2 ^S
よこ糸	綿糸 20/1 ^S
箆番手	50 羽/3.79cm
よこ糸密度	48 本/2.54cm
箆引き込み	G P G P

(2) 試作品の開発

パイル糸及びよこ糸に試作不織布糸（スリット幅 4 mm）を使用し、フェイスタオル等を試作した。

(3) 試作生地機能性試験

試作した生地の各種機能性評価を実施した。試験方法は表 2 のとおりとする。

表 2 タオル生地の評価試験方法

試験項目	試験方法
目付	所定面積に切り出したタオルを恒温恒湿室（20°C65%RH）で一昼夜調湿後、測定した重量を面積で除することにより算出
厚さ	JIS L1096「織物及び編物の生地試験方法」厚さ（A法）に準拠し、接触圧 0.7kPa での厚さ測定
乾燥性	JIS L1096「織物及び編物の生地試験方法」乾燥性に準拠した乾燥性試験
通気性	カトーテック（株）製 KES-F8-API 通気性試験機を用いた、JIS L1096「織物及び編物の生地試験方法」通気性（A法・フラジール形法）に準拠した通気性試験
保温性	カトーテック（株）製 KES-F7 サーモラボ IIB 型を用いた、ドライコンタクト法による保温性評価試験

結果と考察

1. 機能性を付与した不織布糸の開発

(1) 不織布用原綿の選定

不織布用原綿について、表3の機能性繊維を選定し、レーヨンと芯鞘繊維を混合したサーマルボンド不織布を作製することとした。

表3 使用した不織布用原綿

種類	メーカー名	商品名	特徴	色	織度×長さ
レーヨン	オーミケンシ(株)	クラビオン®	抗菌(キチン・キトサン融合)	白	1.7dtex×38mm
		紀州∞備長炭繊維	消臭(備長炭練込み)	黒	1.7dtex×38mm
芯鞘繊維	宇部エクシモ(株)	HR-ID	抗菌(銀系練込み PP/PE 芯鞘)	白	2.2dtex×51mm

(2) 不織布の試作及び強度試験

レーヨンと芯鞘繊維の配合比について、低目付(～30g/m²)のサーマルボンド不織布の場合、レーヨンは20～30%程度までが一般的であるが、今回はレーヨンが多い条件(レーヨン/芯鞘繊維=30/70、50/50の2条件)でスリット可能であるか検証を行った。目付については、撚糸した後に製織可能であるという条件を考慮すると低い方が良いため、目標目付20、35g/m²の2条件で試作した。

また、試作した不織布について、引張試験を実施し市販不織布と比較した。試作条件及び引張試験の結果を表4に示す。市販不織布と比較して、著しく強度が低くなかったため、スリット可能か、業者にて確認したところ、20g-R50(目付20g/m²、レーヨン/芯鞘繊維=50/50)なら5mm幅のスリットは可能との意見だった。

表4 不織布の試作条件及び引張試験結果

試料名称	目標目付 (g/m ²)	配合比 レーヨン/芯鞘繊維 (%)	加熱接着 温度 (°C)	最終目付 (g/m ²)	引張強度 (N)	伸び率 (%)
市販不織布	—	20/80	—	16.0	27.7	19.2
20g-R30	20	30/70	135	17.0	21.8	24.2
20g-R50		50/50		20.4	24.9	28.0
35g-R30	35	30/70		31.2	54.4	13.9
35g-R50		50/50		30.4	39.6	13.7

(3) 連続不織布の試作及び強度試験

(2)で得られた条件をもとに、多目的不織布製造装置及びテスト用エンボス加工機を用いて、目標目付20g/m²の2種類の連続不織布を試作した。クラビオン®+HR-IDの不織布を「白」、紀州∞備長炭繊維+HR-IDの不織布を「黒」と呼ぶこととする。試作不織布については引張試験を行うとともに、業者にスリット加工を依頼した。試作不織布を写真6に、試作条件及び結果を表5に示す。



写真6 試作不織布

表5 連続不織布試作条件及び結果

試料名称	不織布試作条件			引張強度 (N)		スリット加工結果
	レーヨン/芯鞘繊維 配合比	予備開織 回数	裏からの 加熱処理	白	黒	
R50-1-無	50/50	1回	なし	13.7	17.8	× 強度不足で途中で切れた
R50-1-有	50/50	1回	あり	27.0	26.1	△ 10mm幅でのスリットは可能 5mm幅は強度不足箇所ので切れた
R50-2-有	50/50	2回	あり	26.6	18.6	△ 同上
R30-2-有	30/70	2回	あり	34.8	36.7	○ 4mm幅でのスリットが可能
市販不織布	20/80	5回以上	あり	24.9		○ 5mm幅でのスリットを実施

配合比 50/50 の不織布については、試作条件を変えても 10mm 幅のスリット加工が限界だった。これは、多目的不織布製造装置のビーターの開織能力に限界があり、予備開織回数を増やしてもレーヨンと芯鞘繊維の混綿が均一にならないこと、カード部の機構上（ドファが1つのみで、ワーカー・ストリッパーが3対しかない）、レーヨンのダマができやすいことなどが要因と考えられる。芯鞘繊維を70%に増やすと強度が向上し、4 mm 幅のスリットが可能となった。

(4)不織布糸の作製（撚糸加工試験）

スリットした市販不織布（5 mm 幅）をダブルツイスターで撚糸を行ったが、糸切れ等のトラブルは発生しなかった。撚糸した糸の形状を観察したところ、写真7のとおり、撚り回数が少ないと糸の形状が不揃いであるため、試作連続不織布（4 mm 幅）については撚り回数 18 回/2.54cm で不織布糸の作製を行うこととした。また、スナール（ねじれ）が発生するため、オートクレーブを用いたスチームセット（120℃・60 分）が必要であることが分かった。

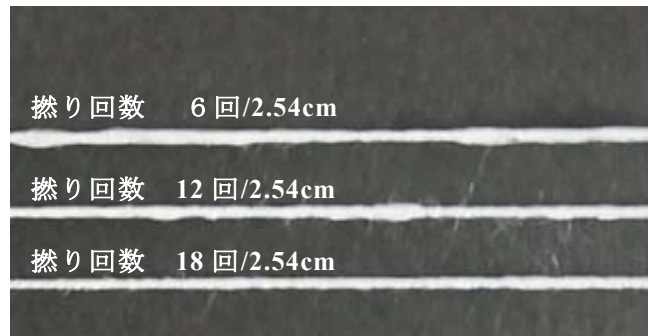


写真7 撚糸後の不織布糸の形状

次に抗菌効果を付加した試作連続不織布を 4 mm 幅でスリットしたものを撚り回数 18 回/2.54cm で撚糸した不織布糸の作製を行った（写真8）。

作製した不織布糸について、引張強さ及び伸び率を JIS L1096 に準拠し測定した。その結果を表6に示す。2種類の不織布糸とも、引張強さの最低値が 260cN 以上で、伸び率が 20%以上であったことから、製織に必要な強度を有していることが確認できた。

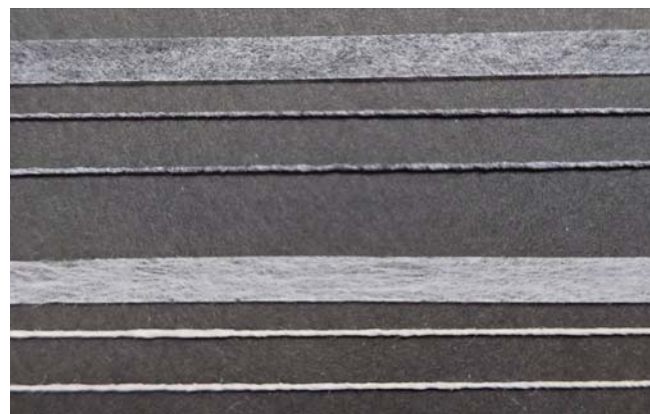


写真8 撚糸した不織布糸

表6 引張強さ及び伸び率

試料	引張強さ (cN)		伸び率 (%)
	平均	(最低～最高)	
不織布糸-白 (配合比 30/70)	367	(269～452)	20.2
不織布糸-黒 (配合比 30/70)	430	(263～585)	20.7

(5)不織布糸の機能性評価

i) 抗菌性試験

試験結果を表7に示す。どちらの不織布糸も抗菌性があることが確認できた。

表 7 抗菌性試験結果

試料	ATP 濃度の対数値（最大最小差）		抗菌活性値
	菌液接種直後	18 時間培養後	
不織布糸-白（配合比 30/70）	-12.47（0.1）	-12.89（0.1）	2.5
不織布糸-黒（配合比 30/70）	-12.32（0.0）	-12.73（0.3）	2.4
対照試料（標準布・綿 100%）	-12.36（0.1）	-10.41（0.1）	増殖値 F : 1.9

ii) 消臭試験

試験結果を図 1 に示す。どちらの不織布糸も消臭性があることが確認できた。

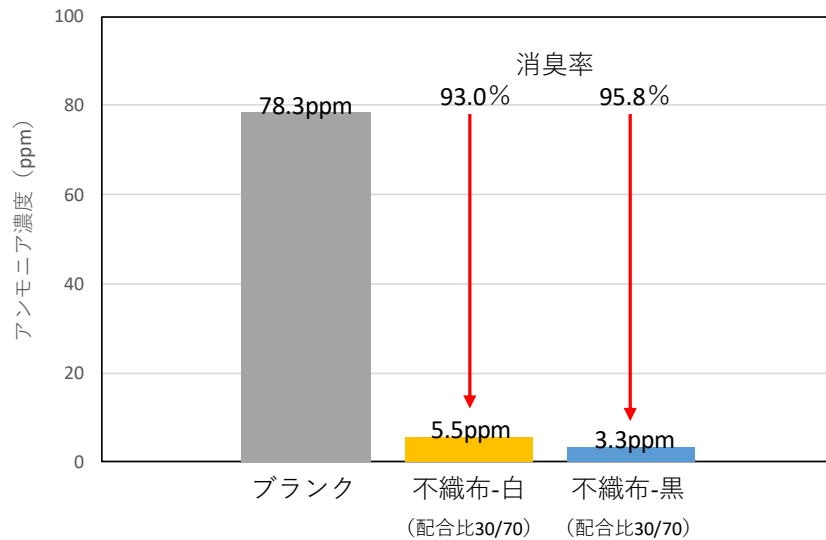


図 1 不織布糸の消臭試験結果

iii) 染色試験

綿糸と不織布糸-白を一緒に染色したものを写真 9 に示す。不織布糸に PP/PE 芯鞘繊維が配合されているため、綿糸よりも薄いものの染色することができ、PP/PE 芯鞘繊維が染色の阻害要因にならないことが確認できた。



写真 9 染色した糸（3色それぞれ左が不織布糸、右が綿糸）

2. 不織布糸を用いたタオル試織

(1) パイル糸に使用したタオル

i) 製織条件

まず、市販不織布を撚糸した不織布糸をパイル糸に用いて試織したが、糸切れ等の発生もなく製織可能であることが確認できた。次に、試作した不織布糸をパイル糸に使用したタオル生地及び比較用生地を小幅シャトル織機で試織した。製織条件は表 8 のとおりである。

表8 製織条件

	不織布糸使用タオル生地	比較用生地
パイル糸	不織布糸 5/1 ^S 綿糸 20/2 ^S	綿糸 20/4 ^S 綿糸 20/2 ^S
地たて糸	綿糸 40/2 ^S	
よこ糸	綿糸 20/1 ^S	
箆番手	50 羽/3.79cm	
よこ糸密度	48 本/2.54cm	
箆引き込み	G G G P G G G P	

製織に関しては、糸が太いため地織部分で不織布糸によるブツが現れたが、パイル糸のテンション管理を行うとともに、地織組織を変えることにより、ブツは見られなくなった（写真10）。



写真10 試作製品

ii)機能性試験

不織布糸をパイル糸に使用したタオルについて、各種試験を行った結果を表9に示す。不織布糸が綿糸と比べて剛直であるため、綿タオルと比べて不織布糸使用タオルのほうが嵩高であり、乾きやすく、通気性に優れていることが分かった。

表9 機能性試験結果

	目付 (g/m ²)	厚さ (mm)	密度 (g/cm ³)	乾燥時間 (分)	通気量 (cm ³ /cm ² ・s)
不織布糸使用タオル	492.7	3.74	0.132	235	27.5
比較用生地（綿）	458.4	3.14	0.146	265	18.6

(2)よこ糸に使用したタオル

i)製織条件

不織布糸をよこ糸に使用したタオル生地及び比較用生地をプロジェクト織機（スルザー社製 P7100）で試織した。製織条件は表10のとおりである。

表10 製織条件

	不織布糸使用タオル生地	比較用生地
パイル糸	綿糸 30/1 ^S	
地たて糸	綿糸 40/2 ^S	
よこ糸	不織布糸 5/1 ^S	綿糸 40/4 ^S
箆番手	48 羽/3.79cm	
よこ糸密度	36 本/2.54cm	
箆引き込み	P G P G	

ii)機能性試験

不織布糸をよこ糸に使用したタオルについて、各種試験を行った結果を表 11 に示す。不織布糸使用タオルの通気量は綿タオルの 3.4 倍程度となり、通気性が非常に優れていることが分かった。また、保温性は同程度のものであることが分かった。

表 11 機能性試験結果

	目付 (g/m ²)	厚さ (mm)	密度 (g/cm ³)	通気量 (cm ³ /cm ² ・s)	保温性 (%)
不織布糸使用タオル	364.6	1.83	0.199	29.8	36.70
比較用生地 (綿)	397.1	2.06	0.193	8.7	35.78

ま と め

機能性不織布を用いた不織布糸及びその不織布糸を用いた機能性タオルの開発に取り組み、次の結果を得た。

1. レーヨンと芯鞘繊維を混合したサーマルボンド不織布を用いて、タオル製造に使用可能な機能性不織布糸を作製可能であることが分かった。
2. 不織布糸をパイル糸に用いたタオルは、綿タオルと比べて嵩高で、乾きやすく、通気性に優れており、バスマット等への適用可能性があることが分かった。
3. 不織布糸をよこ糸に用いたタオルは、綿タオルと比べて通気性が優れており、寝具類への適用可能性があることが分かった。

叩解処理によるパルプのフィブリル化への影響（第2報）

—古紙パルプの叩解処理について—

藤本真人

Effect of beating on fibril of plup
FUJIMOTO Manato

製紙分野では紙に強度を持たせるために、原料調製の段階で叩解処理を行う。前報では、様々な条件でバージンパルプに叩解処理を行い、繊維形状の分析並びにシートの物性を評価し、外部フィブリル化を抑制することで、濾水性が良く、強度が高いシートの試作に成功した。

そこで、本報では、再生紙の原料である古紙パルプに対して叩解処理を行い、スラリーの濾水度や、シートの各種物性を評価した。その結果、外部フィブリル化を抑制することで、濾水性が良く、強度が高く吸水性も良いシートの試作に成功した。

キーワード：叩解、繊維長、外部フィブリル

はじめに

古紙パルプの使用用途にトイレットペーパーがあるが、軽量化などに伴い、紙の強度不足が課題となっている。対策としては叩解処理を行うことで、繊維に機械的せん断力等を与え、毛羽立たせたり（外部フィブリル）、繊維を柔軟にしたり（内部フィブリル）することで、乾燥時の繊維間結合が強くなるため、紙の強度が上昇する。一方で繊維に叩解処理を行うと、微細繊維の増加や繊維の切断、濾水度の低下が起こる。叩解処理は、製紙企業でよく行われる工程で、紙の強度向上のため、重要な工程であり、今まで多くの研究がなされてきた¹⁾。

第1報²⁾では、curl値と外部フィブリル化度に相関性があると考えられたため、curl値を調整したバージンパルプに叩解処理を行うことで、濾水度の低下を抑え、強度を維持したシートを試作することができた。

本報では、古紙パルプについて curl 値を調整して、各種条件で叩解処理を行った後、トイレットペーパーを想定してシートを試作し、叩解処理による各種物性への影響を評価したので、その結果を報告する。

実験方法

1. 使用原材料

古紙パルプは AIPA(株)製の AIPA Original Pulp（以下、AP）と Milk Carton Pulp（以下、MCP）を使用した。AP は、主にオフィス系古紙や機密書類などを処理して得られた古紙パルプであり、MCP は主に牛乳パックなどを処理して得られた古紙パルプである。

古紙パルプと比較するため、バージンドライパルプの針葉樹化学パルプ（以下、NBKP）と広葉樹化学パルプ（以下、LBKP）を用意した。

2. 離解及び叩解処理方法

離解について、第1報で攪拌時間を調整することで、繊維の湾曲具合を示す curl (%)（以下、curl 値）が調製できることが判明しており、本研究では、AP 及び MCP の離解をする際、curl 値に差をつけるために、パルプ離解機（熊谷理機工業株）、攪拌速度 3000rpm で離解する攪拌時間を、1分及び10分とし（以下、攪拌時間1分のスラリー：curl 大サンプル、攪拌時間10分のスラリー：curl 小サン

この研究は、「原料パルプの効率的改質技術の開発」の予算で実施した。

プルとする)、それぞれスラリーを用意した。

叩解処理方法について、第1報では、実験用叩解機として使用される自動式 PFI ミル(熊谷理機工業(株))を用いて叩解処理を行った。第2報では、より実機の条件に近づけるために、高濃度リファイナー No2500-II(熊谷理機工業(株)、リファイナープレート D)を用いることとした。調製した curl 大サンプル、また curl 小サンプルを用いて、AP は濃度 3%、クリアランス 0.05mm、回転速度 2500rpm の条件で、MCP は濃度 3%、クリアランス 0.10mm、回転速度 2500rpm の条件で、それぞれ叩解処理した。パス回数 2 回まで処理し、それぞれのパス回数で、後の試験に必要なスラリー量を回収した。

3. パルプの評価方法

古紙パルプの繊維形状や繊維組成を調査するために、生物顕微鏡 EXLIPSE LV 100ND(株ニコン)にて形状観察、また Selleger 染色液を用いて染色観察を行った。

次に、古紙パルプの繊維長や、繊維幅及び curl 値を評価するために、繊維長分布測定装置 FS-5(バルメット(株))を用いて分析した。この際、古紙パルプの離解は、FS-5 に付属している手動離解機を用いて行った。比較として、NBKP 及び LBKP も、手動離解機で離解し、curl 値などを測定した。

また、叩解処理の影響を調査するために、2 で調製したスラリーを、繊維長分布測定装置を用いて繊維長や外部フィブリル化度、カナディアン型叩解度試験機(株東洋精機製作所)を用いて濾水度を測定した。なお、外部フィブリル化度は、以下の計算式で表わされる。

$$\text{外部フィブリル化度 (\%)} = (\text{フィブリルの面積} / \text{繊維全面積}) \times 100$$

叩解処理した各パス回数のスラリーの濾水度、外部フィブリル化度を比較することで、繊維の外部フィブリル化について検証した。

4. シート化

2 で調製したスラリーを用いて、シートを試作した。本研究では、古紙パルプを使用したトイレットペーパーを想定し、JIS P 4501 を参考にして、坪量 20g/m² のシートを試作した。シートの試作には、角型シートマシン(熊谷理機工業(株))を使用し、JIS P 8222 の標準手すき機による方法を参考に行った。具体的には、調製したスラリーを、120 メッシュの金網を使用し、角型シートマシンにて水道水で抄紙した後、吸取紙を重ねて第一プレス(圧力 410kPa で 5 分保持)を行い、高温用回転型乾燥機(熊谷理機工業(株)) 120℃、約 3 分の条件で乾燥した。乾燥後は、23℃50%RH 下で一晩以上静置し、調湿した。

5. 物性評価

調湿後、JIS 規格に準拠して、シートの物性試験を行った。評価項目としては、引張強さ(JIS P 8113)、透気抵抗度(JIS P 8117、ただし締付板ではさむ面積は 0.64cm² とした)、クレム吸水度(JIS P 8141)と柔らかさ(JAPAN TAPPI No.34)を行った。

また、破裂強さは、JIS P 4501 を参考にシートを 10 枚重ねて測定した。

結果と考察

1. 古紙パルプの評価

AP、MCP について、生物顕微鏡で Selleger 染色液による染色観察をした一例を図 1 に示す。結果、AP は LBKP、NBKP、機械パルプで構成されており、LBKP が最も多かった。MCP は LBKP、NBKP で構成されており、NBKP が最も多かった。

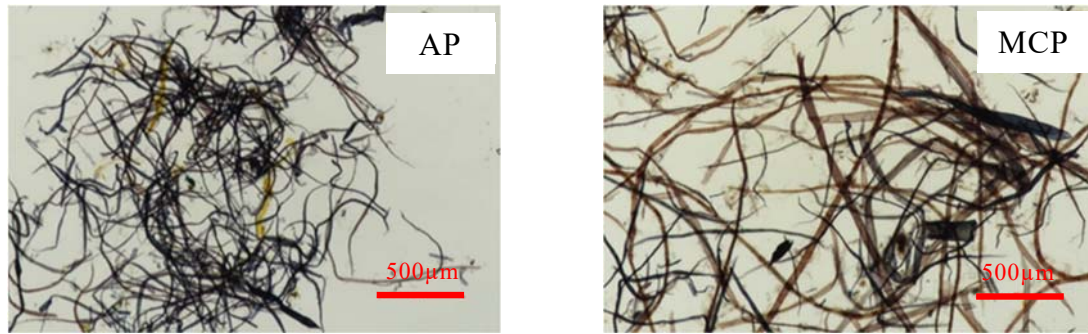


図1 染色観察の様子

次に、繊維長分布測定装置にて、繊維長や curl 値などを評価した結果を表1に示す。叩解処理はパルプ濃度3%で行うが、AIPA樹のAP、MCPは、水分率70%程度のフレーク状に固まったウェットパルプであるため、容易に離解できた。測定の結果、LBKP、NBKPと比べると、古紙パルプは curl 値が高いことがわかった。これは、AIPA樹の古紙パルプが水分率70%程度で保管されていたためと考えられる。すなわち、第1報で報告した、パルプを数日間99%と高水分率で保管した場合の curl 値はほとんど変化しないが、65%と低い水分率で保管すると curl 値が大きく上昇する結果と一致した。LBKP、NBKPは水分率7%程度であるが、ドライパルプであるため、curl 値についてはウェットパルプと異なる挙動を示していると思われる。AIPA樹の古紙パルプは、本研究で行っている curl 値を調整して叩解処理する方法に適した古紙パルプと言える。

表1 原料パルプの繊維長分布測定

	長さ加重平均繊維長 (mm)	繊維幅 (µm)	curl 値 (%)
AP	0.710	14.14	20.68
MCP	1.338	20.63	13.39
LBKP	0.955	16.53	10.60
NBKP	2.145	24.59	11.96

2. 叩解処理及び影響調査

(1) 古紙パルプの叩解処理

古紙パルプを、実験方法2に示したとおり、パルプ離解機による離解及び高濃度リファイナーによる叩解処理を行った後、繊維長を測定した結果を表2に、濾水度を測定した結果を表3に示す。なお、叩解前の curl 小サンプルの curl 値は、AP : 10.9%、MCP : 8.7%、curl 大サンプルの curl 値は、AP : 17.1%、MCP : 12.9%であり、curl 値に差が生じた。表2の結果、両パルプともパス回数によって繊維長の変化がほとんど見られなかったことから、叩解処理による繊維の切断や微細繊維の増加は確認できなかった。一方、濾水度は、表3の結果からAPの場合、パス回数によって顕著な差が生じることがわかった。例えば、パス回数2回の場合、curl 小サンプルの濾水度が290mlに対して、curl 大サンプルは340mlであった。しかし、MCPの場合はパス回数2回で濾水度に差が生じなかった。これは、MCPではリファイナーによる叩解処理が効率よく進んだ結果、濾水度に差がなくなるほど内部フィブリル化が進行したためと考えられた。

表2 叩解処理したパルプの繊維長

		長さ加重平均繊維長 (mm)		
サンプル (curl 値)	パス回数	0	1	2
		AP	curl 小サンプル (10.9%)	0.805
	curl 大サンプル (17.1%)	0.723	0.777	0.801
MCP	curl 小サンプル (8.7%)	1.411	1.377	1.393
	curl 大サンプル (12.9%)	1.387	1.442	1.462

表3 叩解処理したパルプスラリーの濾水度

パス回数		濾水度 (ml)		
		0	1	2
AP	curl 小サンプル	485	330	290
	curl 大サンプル	485	375	340
MCP	curl 小サンプル	515	340	330
	curl 大サンプル	515	425	335

(2) 外部フィブリル化の評価

繊維長分布測定装置で MCP の各パスの外部フィブリル化度を測定した結果を図2に示す。結果、curl 大サンプルのほうが、外部フィブリル化度が低い結果が得られた。この結果から、第1報と同様に、curl 値を大きく調整することで、curl 大サンプルは curl 小サンプルより外部フィブリル化を抑えて叩解処理ができており、表3のような濾水度の低下の抑制ができたと考えられた。なお、APの外部フィブリル化度については、正確に測定することが出来なかった。これは、LBKPの外部フィブリル化はNBKPに比べて判断しづらく、繊維長分布測定装置ではLBKPの外部フィブリル化度の測定は困難であり、LBKPが主体の繊維であるAPは、外部フィブリル化度の評価が難しかったためである。

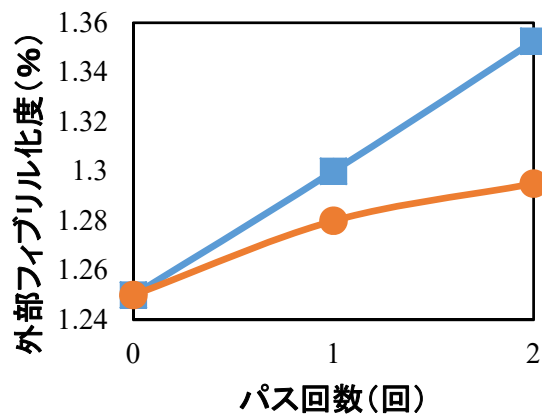


図2 MCPの外部フィブリル化度の評価
 ■ : curl 小サンプル ● : curl 大サンプル

3. 物性評価

実験方法2で叩解処理を行ったスラリーを用いて、トイレットペーパーを想定して、 20g/m^2 のシートを試作し物性試験を行った。引張試験及び透気抵抗度試験（空気10mlが通過する時間）を行った結果を図3に示す。引張強さは、同じパス回数で比較すると、AP、MCPどちらの場合でもcurl小サンプルとcurl大サンプルは差がないのに対し、透気抵抗度は差が大きいことがわかった。以上のことから、第1報のバージンパルプと同様に、古紙パルプでも叩解処理前にcurl値を高く調整することで、外部フィブリル化を抑え引張強さを維持しつつ、透気抵抗度が低い紙を試作することができた。

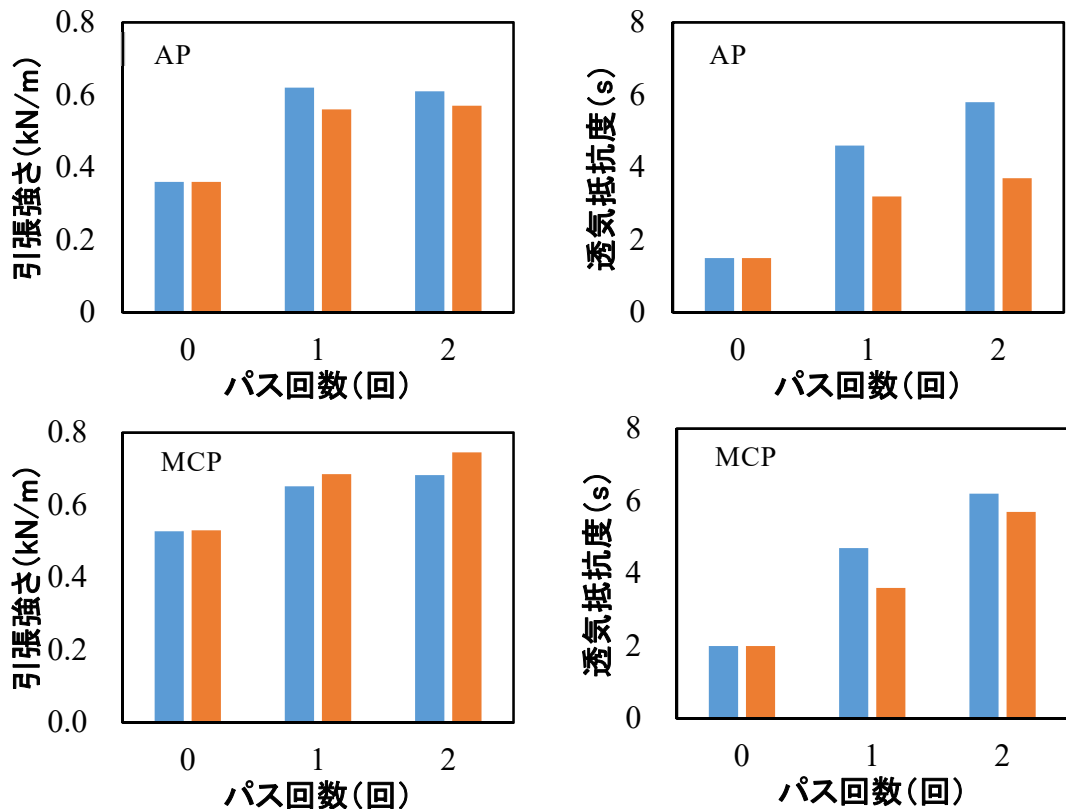


図3 物性試験の結果①

■ : curl 小サンプル ■ : curl 大サンプル

次に、破裂強さ、クレム吸水度及び柔らかさの測定結果を図4に示す。破裂強さについては、引張強さと同様に、同じパス回数で比較すると、AP、MCP どちらの場合でも、curl 小サンプルと curl 大サンプルの破裂強さはほとんど同じであった。この結果から、破裂強さは引張強さと同様で、外部フィブリル化を抑制しても強さを維持していることがわかった。

クレム吸水度は、叩解処理を行うことで低下するが、curl 値を大きく調製することで、低下を抑えることが、AP、MCP どちらの場合でも確認できた。紙の吸水は毛細管現象によりパルプ繊維間の隙間に水が入って進行するもので、通常、叩解処理によって繊維間の隙間が減少するため、紙の吸水量は下がる。しかし、curl 大サンプルは、叩解処理を行っても外部フィブリル化が抑制されることによりパルプ繊維間の隙間が減少しにくくなったため、curl 小サンプルに比べ毛細管現象が起こり易かったと考えられる。

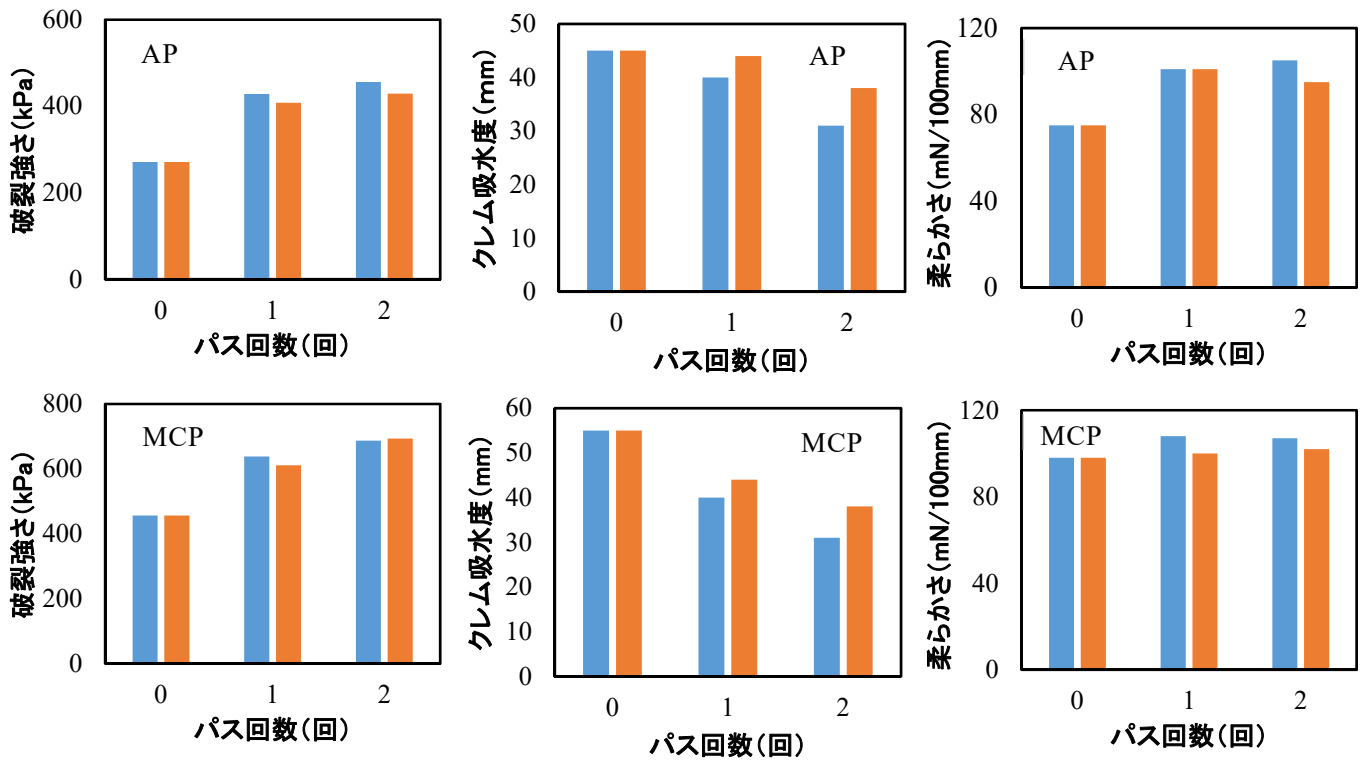


図4 物性試験の結果②

■ : curl 小サンプル ■ : curl 大サンプル

柔らかさは、叩解処理を行うと紙が密になり剛度が高くなるため低下する³⁾。本研究では、クレム吸湿度同様、柔らかさにおいても低下の抑制が期待されたが、同じパス回数で比較すると、AP、MCPどちらの場合でもほとんど差がなかった。結果、本研究では、叩解処理に関わらず両サンプルとも同程度の柔らかさとなり、curl 値を調製した影響は確認できなかった。

以上の結果から、強度不足の課題を持つ古紙パルプを原料に使用した場合においても、強度を保ち吸水度も比較的良い紙を高速製造できる、パルプの curl 値を制御した叩解処理方法を見出すことができた。

ま と め

トイレットペーパーを想定して古紙パルプの叩解処理を検討した結果、以下の結果を得られた。

1. curl 値を指標として、curl 値を大きくして叩解処理を行うと、バージンパルプと同様、古紙パルプでも外部フィブリル化を抑えることができ、その結果、濾水度が向上した。
2. 外部フィブリル化を抑えた古紙パルプをシート化し、物性評価を行った結果、破裂強さや引張強さを維持したまま、透気抵抗度や吸水度の悪化を抑制できた。

文 献

- 1)門屋卓,角祐一郎,吉野勇:新・紙の科学,松下忠編(㈲中外産業調査会),p.143-146(1989).
- 2)藤本真人,大橋俊平:叩解処理によるパルプのフィブリル化への影響(第1報),愛媛産技研研究報告,59,38-43(2021).
- 3)大江礼三郎:紙およびパルプ 製紙の化学と技術 第3巻(㈲中外産業調査会),p.363-367(1983).

香気成分の長期間保持シートの開発

續木康広 中村健治* 安達春樹*

Aroma long-term retention CNF sheet

TSUZUKI Yasuhiro, NAKAMURA Kenji and ADACHI Haruki

近年、注目されているセルロースナノファイバー（CNF）は、製紙用パルプなど、植物繊維を解繊して得られるナノファイバーであり、高強度、高弾性、熱安定性、ガスバリア性などの特徴を有している。本研究では、CNFのガスバリア性を利用し、CNFシートを成形する際に、柑橘精油等の香気成分を内部に導入することで、香気成分がガスバリア性を有するCNF層で覆われたシート素材の開発を行った。シート成形に用いるCNFの種類及び濃度を検討した結果、高解繊のCNFを用いることで、CNFシート内に香気成分を導入できることが明らかになった。成形したシートは、香気成分を長期間保持する事が可能であった。

キーワード：セルロースナノファイバー、ガスバリア性、香気成分保持

はじめに

植物繊維を解繊して製造されるCNFは、二酸化炭素の排出抑制効果が期待できる持続型資源であることから注目され、国内のみならず、海外においても積極的に研究開発が行われている。CNFは、繊維径が数nm～数十nmのナノファイバーであり、シート状に成形することで、ガスバリア性を発揮することが報告されている¹⁾。

一方で金封などの紙製品では、使用する場面に適した香りを付与することが行われているが、これら製品は、購入から使用までの期間に香りが抜けてしまうことが課題となっている。

そこで、本研究では、CNFの持つガスバリア性に着目し、柑橘精油などの香気成分がCNFによって閉じ込められたシートの成形条件及びシート内部に保持された香気成分の保存性について検討したので報告する。

実験方法

1. 使用原料

CNFは、竹漂白パルプを原料とした解繊度の異なる3種類のCNF（中越パルプ工業(株)製 高解繊 nanoforest-S）を使用した。用いたCNFのカタログ値を表1に示す。

香気成分は、ユズ精油、ベルガモット精油、ラベンダー精油の3種類を用いた。精油はそれぞれ、ユズ精油は三洋興産(株)、ベルガモット精油及びラベンダー精油は、日本精油卸協会から入手した。

表1 使用したCNFの種類

処理条件	解繊度	重合度	分子量
A	低解繊	750	122000
B	中解繊	670	109000
C	超高解繊	590	96000

2. CNFシートの成形

200ml容トールビーカーに各CNFスラリーを80gと精油1gを量り取り、ハンドミキサー（(株)テスコム製 THM250N）で1分間攪拌し、CNF/精油混合液を得た。得られた混合液40gをパルプシート上に設置した直径10cmの円型に拡げ、50°Cの乾燥機で一晩乾燥を行った。乾燥後、パルプシートから剥がし、デジタルマイクロスコープ（(株)ハイロックス製 KH-8700）による観察及び重量測定を行った。

(1) CNF種類の検討

固形分濃度1wt%に調製した各CNFスラリーとユズ精油を用い、前述の方法によりCNFシートを

※（現）技術開発部

この研究は、「香気成分の長期間保持シートの開発」の予算で実施した。

成形した。また、各 CNF の解繊度の指標として、紫外可視分光光度計（日本分光㈱製 V-570）を用いて、400～800nm における可視光透過率を測定した。

(2) CNF 濃度の検討

固形分濃度 1.27wt% の CNF（処理条件 C）原液を純水で希釈し、固形分濃度 0.64wt%、0.42wt% の CNF スラリーを調製した。調製した CNF スラリーとユズ精油を表 2 の配合で量り取り、前述の方法により、CNF シートを成形した。

CNF 濃度 (%)	CNF 量 (g)	精油量 (g)	CNF/精油比
1.27	20	0.5	0.5
1.27	40	0.5	1.0
1.27	80	0.5	1.5
1.27	120	0.5	2.0
0.64	20	0.5	0.5
0.42	20	0.5	0.5

(3) 香気成分の検討

固形分濃度 1.27wt% の CNF（処理条件 C）原液と各精油を用い、前述の方法により CNF シートを成形した。

3. 精油保持率

CNF シートに内包された精油の保持率は、得られた CNF シートの重量から下記の式により算出した。

$$\text{保持率 (\%)} = (\text{成形したシート重量 (g)} - \text{CNF の固形分重量 (g)}) / \text{精油の重量 (g)} \times 100$$

4. 精油保存性

固形分濃度 1.27 wt% の CNF（処理条件 C）原液とユズ精油を用い、前述の方法により CNF シートを成形した。乾燥後の CNF シートをパルプシートから剥がし、25℃ の恒温槽に静置し、1 か月ごとのシート重量を測定した。

12 か月間保存したサンプルを 300ml 容の三角フラスコに入れ、パラフィルムで封をし、室温で 30 分間静置した後、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）（日本電子㈱製 JMS-Q1500GC）を用いて、内部のガスを測定した。また、12 か月間保存したサンプルを半分に破断し、同様の方法で測定を行った。

結果と考察

1. CNF シートの成形

(1) CNF 種類の検討

ユズ精油を内包した CNF シートの外観を図 1 に示す。シート表面には透明部と白色部が確認された。また、マイクロスコープでの観察の結果（写真 1）から、シート表面及び内部には、泡状の構造が確認された。

これをピンセットで突き刺したところ、白色部は空洞だったのに対し、透明部では内部に液体の存在を確認できた。

紙が白い理由は、主成分であるセルロースの屈折率 1.58 と空気の屈折率 1.00 が大きく異なり、且つ層内において微細な空隙が数多く存在するため、両者の界面で光が複雑に屈折することによる²⁾。CNF シートにおいても、その主成分はセルロースであり、同様の原理から、白色部の内部には空気又はガス化した精油が存在すると考えられる。対して、ユズ精油の主成分は d-リモネンであり³⁾、屈折率は 1.47 とセルロースの屈折率と近い。このため、透明部の泡状の構造は、CNF で作られた壁の中に液体の精油が満たされているものと推測される。

解繊度の指標として測定した 400～800nm における可視光透過率の平均値と算出した精油の保持率を図 2 及び図 3 に示す。

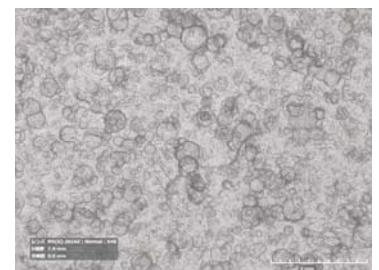


写真 1 シート表面

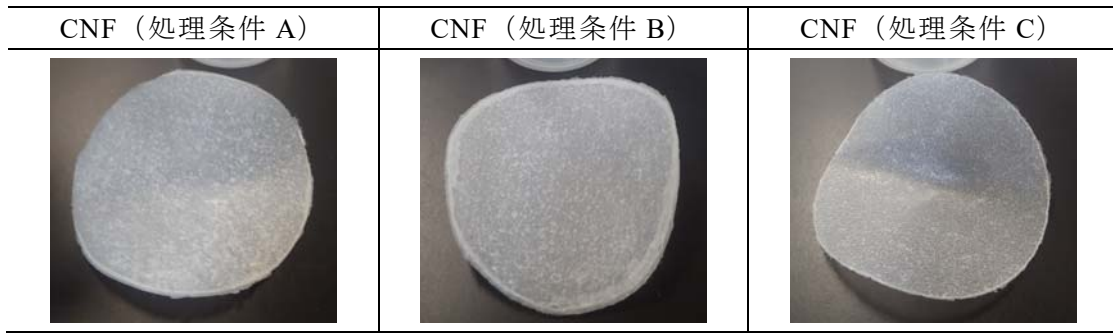


図1 CNFシートの外観

図2の結果から、可視光領域の透過率は、 $C > B > A$ であった。今回用いた3種類のCNFの解繊度は、 $C > B > A$ であり、解繊度が高くなると可視光透過率が上昇する。これは、CNFの解繊が進むにつれ繊維が微細化したためであると考えられる。CNF（処理条件C）の透過率は、他の2種のCNFに比べ顕著に高いことから、特に繊維が微細であることが推測される。

また、図3に示す結果から、精油の保持率は $C > B > A$ であり、保持率とCNFの解繊度に相関がみられた。可視光領域の透過率測定の結果から、特に繊維が微細であると考えられるCNF（処理条件C）において、保持率が大きく向上していることから、精油の保持については、CNFが微細であることが重要であると考えられる。

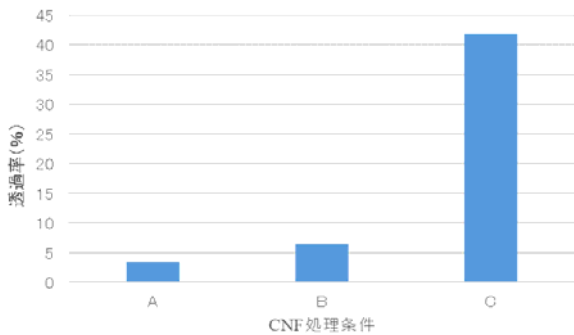


図2 CNFスラリーの可視光透過率

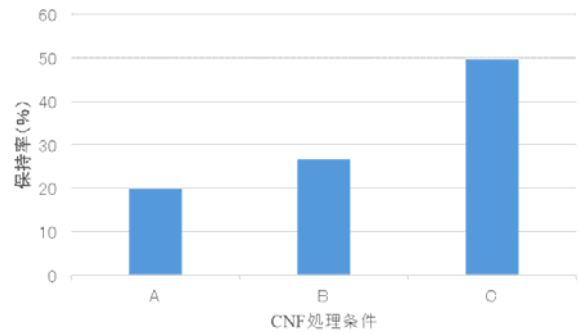


図3 CNFシートのユズ精油の保持率

(2) CNF濃度の検討

精油保持率の高かった処理条件CのCNFを用いて、精油量を0.5gに固定し、CNFの量を変化させた結果を図4に示す。結果から、CNFの量が多いほど精油の保持率は高くなる傾向が見られた。また、CNF/精油比が0.5から1.0では、保持率が約30%から約60%へ大きく向上した。それに対して、CNF/精油比が1.0から1.5では、保持率の向上は約60%から約75%であり、緩やかになった。さらに、CNF/精油比が1.5から2.0では、保持率の上昇は頭打ちとなった。このことから、CNFシートの精油保持には、CNF/精油比は1.0から1.5が適当であると考えられる。

また、CNFスラリーの濃度を純水で希釈し、シートを成形した結果を図5に示す。結果から、CNFスラリーの濃度が低下するにつれ、保持率が低下することがわかった。これは、希釈によりCNF/精油混合液中のCNFのネットワーク構造が粗になり、精油を液中に留めることができなくなったため、乾燥過程において精油が表面に露出し、減少したものと考えられる。このことから、精油保持にはCNFスラリーの濃度は、高濃度である方が有利であると考えられる。

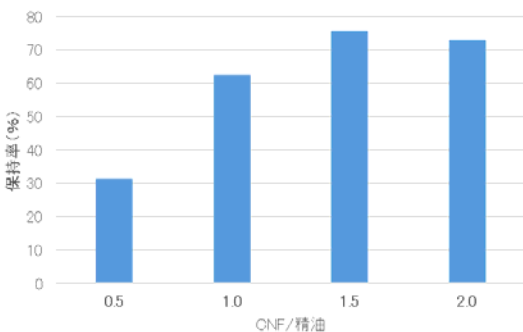


図4 CNF/精油比と精油保持率

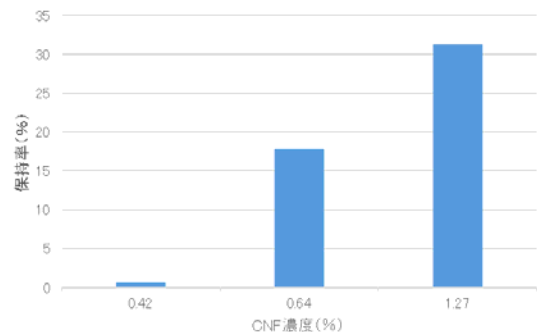


図5 CNFスラリー濃度と精油保持率

(3) 香気成分の検討

CNFシートにユズ精油、ベルガモット精油、ラベンダー精油を添加した結果を図6に示す。

結果から、ユズ精油及びベルガモット精油では精油をCNFシートに内包することが可能であった。対して、ラベンダー精油では、CNFシート内に精油を留めることができなかった。また、ベルガモット精油の保持率は、ユズ精油の保持率の半分程度であった。

各精油の主成分は、ユズ精油がリモネン³⁾、ベルガモット精油ではリモネン、酢酸リナリル及びリナロール、ラベンダー精油が酢酸リナリル及びリナロールとされている⁴⁾。

このことから、ラベルガモット精油、ラベンダー精油とも、成分の酢酸リナリル、リナロールが保持できなかったことがユズ精油と比較して保持率が低くなる要因であり、リモネンや、酢酸リナリル、リナロールの揮発性の違いに起因するものと推測される。

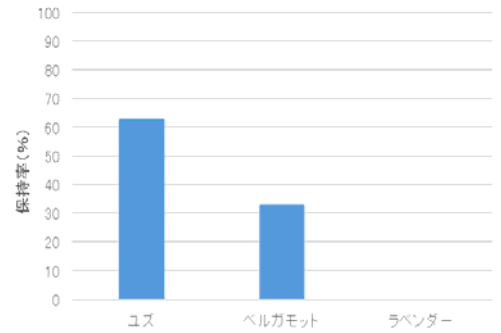


図6 CNFシートの精油保持率

2. 香気成分の保存性試験

精油を内包したCNFシートの1か月ごとの重量変化を図7に示す。結果から、シート成形時の精油の保持率は、約67%であり、12か月後の保持率は約52%であった。シート成形時に内部に保持された精油は、12か月後において約78%が保持されていた。また、保持率の減少率は最初の1か月が最大であり、約5%の減少であった。これは、シート成形時に、表面に存在するCNF膜で完全に覆われていない香気成分が気化したためと考えられる。

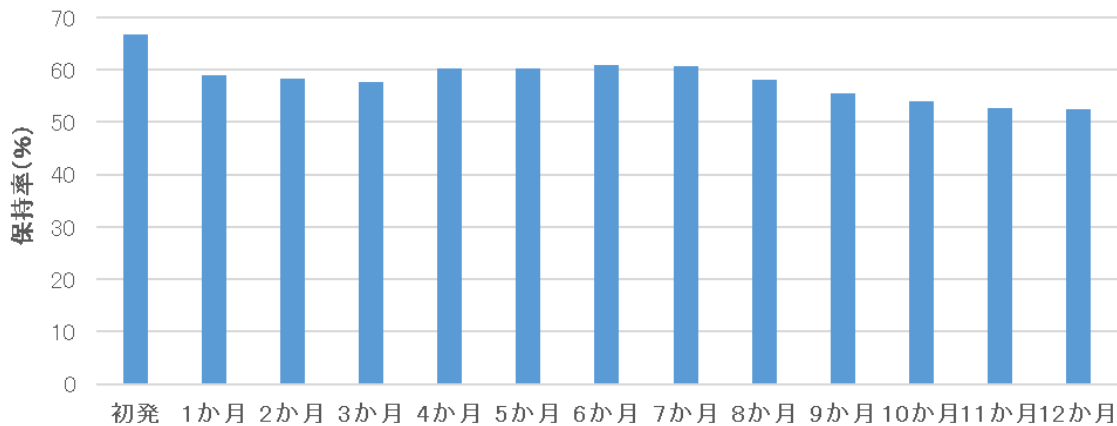


図7 CNFシートの精油保持率の経時変化

ユズ精油を内包したCNFシートの破断前後のガス測定結果を図8及び図9に示す。結果から、シートを破断する前はリモネンがわずかに検出された。これに対して、シート破断後は、リモネンがCNFシート破断前の100倍以上の強度で検出された。またその他に、 α -ピネンやミルセン、テレピネンが検出された。これらの成分は、ユズ精油の大部分を占める成分と報告³⁾されており、CNFシート内にはユズ精油成分が保持されていることが示された。

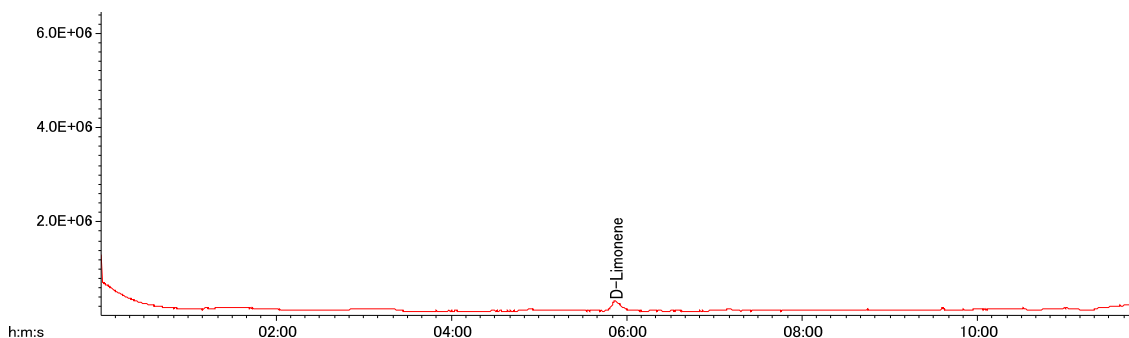


図8 CNFシート破断前のGC-MSクロマトグラム

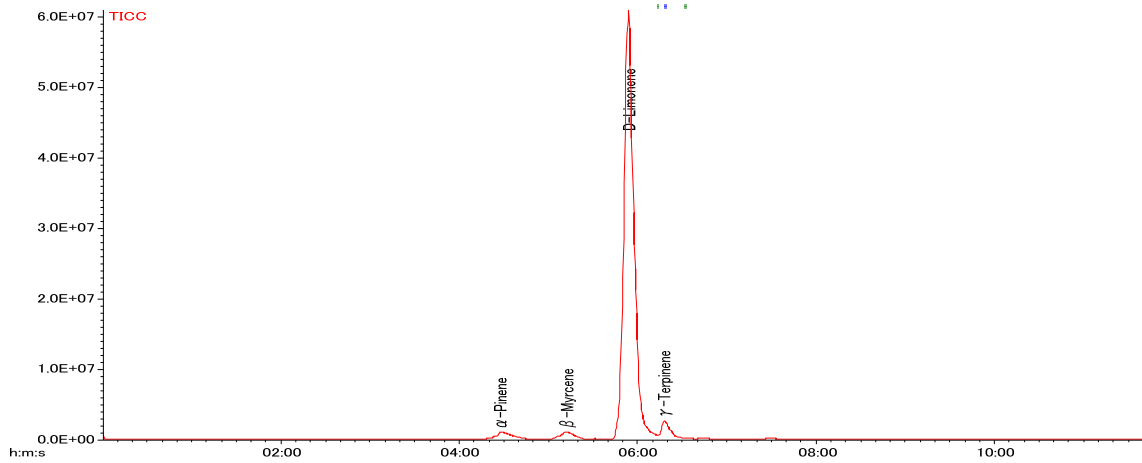


図9 CNFシート破断後のGC-MSクロマトグラム

また、12 か月間保存した後、破断した CNF シートの破断面を観察したところ、内部に液体の存在を確認できた。このことから、成形した CNF シートは、内包した精油を液体状態で、12 か月間保持することが可能であった。

ま と め

香気成分として精油を内包した CNF シートの成形条件及び内部に保持された精油の保存性について検討し、以下の結果を得た。

1. CNF と柑橘精油を混合しシート化することで、CNF シート内に精油を液状で内包することが可能であった。
2. CNF シートに内包される精油の保持率は、CNF の解繊度によって変化し、高解繊の CNF を用いることで向上することがわかった。
3. CNF シートに内包された精油は、12 か月後において初期内包量の約 78% が保たれており、長期間の香気成分の保持が可能であることが示された。

文 献

- 1) ナノセルロースフォーラム編：図解よくわかるナノセルロース, 第1版(日刊工業新聞社) p.174-177(2015).
- 2) 紙加工便覧編集部:最新紙加工便覧(楸テックタイムス)p.717-718(1988).
- 3) 楊栄華, 杉沢博, 中谷洋行, 田村啓敏, 高木信雄:香酸柑橘類の果皮精油の匂い特性の比較, 日本食品工業学会誌, 39-1, 16-24(1992).
- 4) 内田剛史, 猿子卓, 岩本卓治:エッセンシャルオイルの劣化に関する研究, 神奈川県産業技術センター研究報告, 21, 63-64(2015).

CNF を用いた多孔質化技術の開発

高橋勇貴* 加藤秀教

Development of porosity technology using cellulose nanofiber

TAKAHASHI Yuki and KATO Hidenori

触媒担体やフィルター等の用途へ応用可能な多孔質のセラミック複合材料が注目されている。多孔質化の手法として、無機材料と高分子物質を含むゲルを用いるゲル化凍結法を検討し、ゲルは微細で分散安定性を特徴とするセルロースナノファイバー (CNF) を用いて調製した。凍結条件等を検討し、エタノール浸漬や液体窒素浸漬によりゲルを急速冷凍することで細孔の発現及び細孔が一方向に形成されることを確認した。

キーワード：セルロースナノファイバー、ゲル化凍結法、急速凍結、細孔

はじめに

県内の陶磁器製造企業と連携し、陶磁器坯土を活用して、本県の新たな地域資源である CNF を用いた凍結乾燥技術により、焼却炉用途の耐熱フィルターなど多孔質セラミックスを開発することで、新たな需要創出を目指す。近年、大気や水質の浄化などの環境対策材料で期待されているセラミックフィルターでは、レンコン状の細孔形状を有するフィルターが最も多い¹⁾。

本研究では、無機材料と高分子物質を含むゲルを凍結乾燥することで多孔体を得るゲル化凍結法技術^{2,3)}を用いて、無機粉体と CNF を混合したスラリーの凍結乾燥体を作製し、細孔の特徴や形状について、スラリーへの添加物や凍結条件による細孔への影響を調査したので報告する。

実験方法

1. 試験試料

無機粉体には、セラミックフィルターの材料として汎用的に使用されているアルミナ粉末 (大明化学工業(株)製ベーマイト C06) 及び砥部焼用原料の坯土 (エヒメセラム(株)製) を用いた。CNF は、繊維径が数 nm と小さい TEMPO 酸化処理品 (第一工業製薬(株)製レオクリスタ、以下 T-CNF と記載) 及びスルホン化処理品 (丸住製紙(株)製ステラファイン、以下 S-CNF と記載) を選定した。無機粉体と混合しやすいように、それぞれ CNF 固形分を 0.5wt% に調製した。

2. 無機粉体及び CNF 混合スラリーの調製

無機粉体と CNF 水分散液が混合しやすいように、予め無機粉体 300g を攪拌しながら蒸留水 75g を少量ずつ加えて混合物を調製した。この混合物 10g と 0.5wt% の CNF 水分散液 80g を混合する、水分率 91% の CNF 混合スラリーの調製には、ホモジナイザー (有イカ・ジャパン製 IKA T25) を用い、1,000rpm で 10 分間処理し、CNF の分散処理を行った。その後、混合スラリーをポリスチレン製シャーレ (φ90mm×15mm) に流し込み、吸引デシケーターに入れて減圧脱泡処理を 5 分間行った。

一部の試料には、氷結晶の成長を抑制することが知られているトレハロース (株林原製) を、CNF 混合スラリー中の割合が 0.45wt% 及び 33wt% になるように添加した。

3. CNF 混合スラリーの凍結乾燥

ゲル化凍結法による多孔体の製造では、凍結時に CNF 混合スラリー内において氷結晶が占有するスペースが、凍結乾燥後に細孔となるため、氷結晶の形成制御が非常に重要となる。そこで、表 1 に示す各種条件で凍結処理を行った。対照として、室温にて 2 週間放置した自然乾燥体を用いた。

* (現) 中予地方局 健康福祉環境部 環境保全課

この研究は、「CNF の陶磁器成形への適応と多孔質化技術の開発」の予算で実施した。

表1 CNF 混合スラリーの凍結条件

	凍結方法	温度	時間
1	冷凍庫凍結	-60℃	一晩
2	プロトン凍結	-50℃	40分
3	エタノールに浸漬	-60℃	10分
4	液体窒素に浸漬	-196℃	10分



図1 プロトン凍結機

方法1では、ポリスチレン製シャーレに入れた CNF 混合スラリーを-60℃の冷凍庫内にて一晩静置した。

方法2は、磁力と電磁波の作用により、多数の氷核を形成し、小さな氷結晶を作るプロトン凍結機（株式会社豊田フリーズシステムズ製 BU-30-特）を用いて 600kHz、-50℃の条件で 40分処理を行った。

方法3は、-60℃エタノールへの浸漬凍結（10分）、方法4は、液体窒素での浸漬凍結（10分）を実施した。いずれも、ポリスチレン製シャーレの底面を冷媒に接する状態で浸漬した。

4. 凍結乾燥体の物性評価

(1) 表面観察

方法1～4で凍結させた CNF 混合スラリーを凍結乾燥機（東京理化器械(株)製 FDU-1200）にて 8時間以上処理し、得られた凍結乾燥体の細孔の形成状況を目視及び走査型電子顕微鏡（日本電子(株)製 JSM-IT300LA、以下 SEM と記載）で観察した。

(2) 凍結乾燥体の比表面積測定

得られた凍結乾燥体試料の比表面積を高精度ガス水蒸気吸着量測定装置（マイクロトラック・ベル(株)製 Belsorp max）にて測定した。

結果と考察

1. 凍結乾燥体の表面及び内部観察

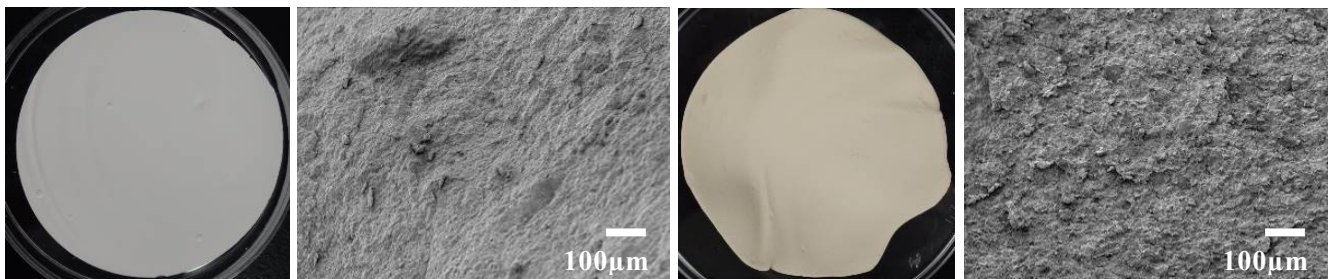
CNF 混合スラリーの自然乾燥体及び凍結乾燥体を評価した結果を表 2 に示す。

表 2 各種条件で処理された CNF 混合スラリー一覧

No.	無機粉体	CNF	トレハロース	冷凍条件等	図番号	連続細孔	比表面積 (m ² /g)
1	アルミナ 坏土	T-CNF	—	自然乾燥 (15°C, 2 週間)	2	×	— 8.4
2	アルミナ 坏土	T-CNF	—	方法 1 冷凍庫凍結 (-60°C, 一晚)	3	×	— 10.3
3	アルミナ	T-CNF S-CNF	—	方法 2 プロトン凍結 (-50°C, 40 分)	4	×	— —
4	アルミナ 坏土	T-CNF	—	方法 3 エタノール浸漬 (-60°C, 10 分)	5	○	17.6 12.7
5	アルミナ 坏土	T-CNF	—	方法 4 液体窒素浸漬 (-196°C, 10 分)	5	○	14.6 7.16
6	坏土	T-CNF	0.45wt% 33wt%	方法 1 冷凍庫凍結 (-60°C, 一晚)	7	×	10.3 —

試料厚みはすべて 5mm

図 2 に、表 2 No.1 のアルミナ及び坏土に T-CNF を添加し、自然乾燥させた表面の観察写真を示す。自然乾燥させた CNF 混合スラリーは水分の蒸発により収縮しており、目立ったヒビ割れは確認されなかった。更に試料を切断し断面を SEM で観察したところ、細孔構造は確認できなかった。



観察写真

断面 SEM 画像

観察写真

断面 SEM 画像

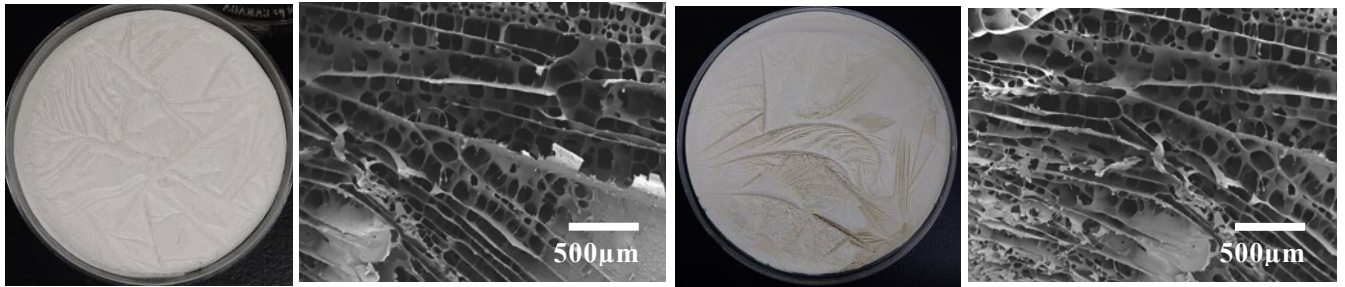
(アルミナ使用)

(坏土使用)

図 2 自然乾燥体 (T-CNF を使用)

図 3 に、表 2 No.2 の CNF 混合スラリーを -60°C 冷凍庫 (方法 1) で凍結させた凍結乾燥体の表面観察写真を示す。凍結乾燥体には、幅 0.5~1mm 程度のスジが、凍結乾燥体表面で複数の方向に形成されており、不規則に配列していた。氷結晶の巨大化によってスジ状に成長し、凍結乾燥処理で気化した結果、CNF 混合スラリー内に不規則に配列されたスジ状や層状の空隙が形成されたと考えられる。また、凍結乾燥体の断面を SEM で観察した。しかし、この条件では空隙の配列が不規則で、形成制

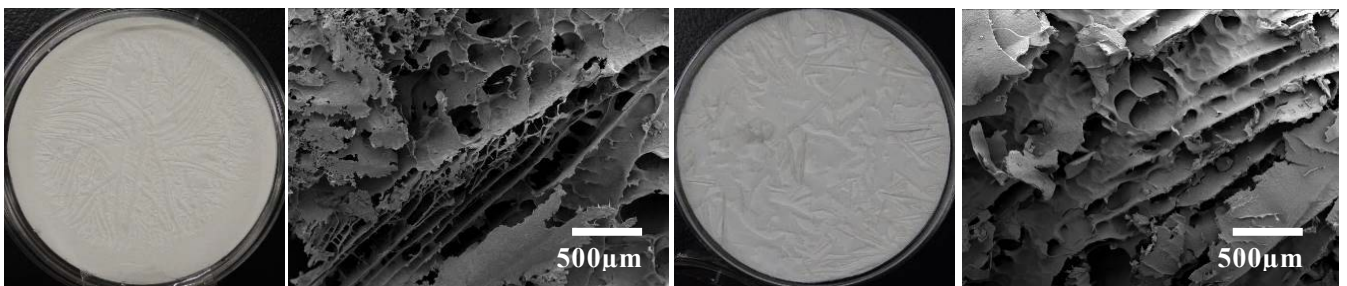
御できていなかった。



観察写真 断面 SEM 画像 観察写真 断面 SEM 画像
 (アルミナ使用) (坏土使用)

図3 冷凍庫-60℃凍結を行った凍結乾燥体 (T-CNF を使用)

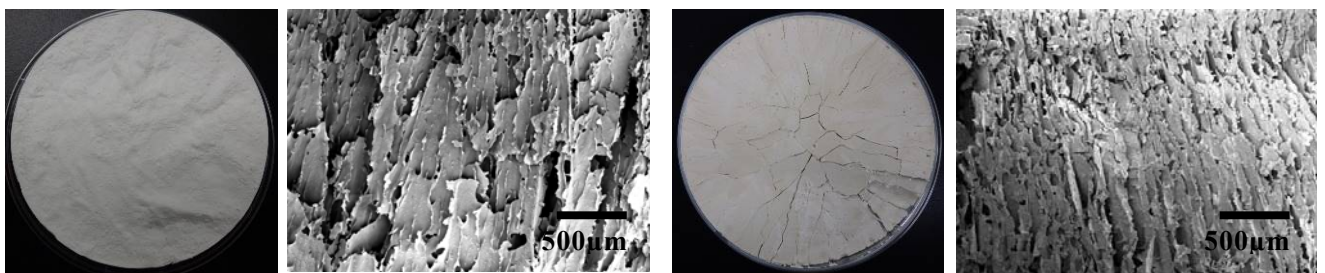
次に、図4に表2 No.3の無機粉体としてアルミナを用いた CNF 混合スラリーにより、冷凍方法2のプロトン凍結で得られた凍結乾燥体の写真を示す。凍結乾燥体の断面を SEM で観察したが、プロトン凍結による氷結晶の成長制御の効果は確認できなかった。図3同様、層状で不規則な方向に細孔が形成されており、細孔制御はできなかった。また、CNF の種類を化学処理方法の異なる S-CNF に変更しても明確な差は見られず、凍結乾燥体の空隙は不規則な方向に形成されていた。



観察写真 断面 SEM 画像 観察写真 断面 SEM 画像
 (T-CNF 使用) (S-CNF 使用)

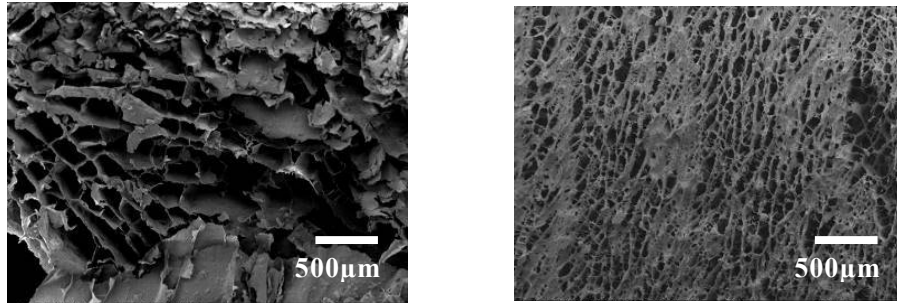
図4 プロトン凍結処理を行った凍結乾燥体 (アルミナを使用)

次に、図5に表2 No.4の方法3エタノールへの浸漬凍結及び No.5の方法4液体窒素への浸漬凍結で得られた坏土を用いた CNF 混合スラリーの凍結乾燥体を示す。凍結乾燥体を目視確認したところ、どちらの試料表面においても、通常冷凍やプロトン凍結に見られた幅 0.5~1mm 程度のスジはできておらず、氷結晶の成長抑制が確認された。凍結乾燥体の断面を SEM で観察したところ、細孔が一方方向の筒状に形成されていることが確認された。また、凍結乾燥体の表面層を切除し SEM で観察すると、エタノール浸漬ではおよそ 50~100µm、液体窒素浸漬ではおよそ 10~50µm 径の細孔が確認できた(図6)。これらのことから、垂直方向に連続孔が生成していることが分かった。CNF 混合スラリーを急冷凍させたことで、凍結乾燥体に細孔を形成することができ、冷却方向で細孔形成方向が制御できることが分かった。



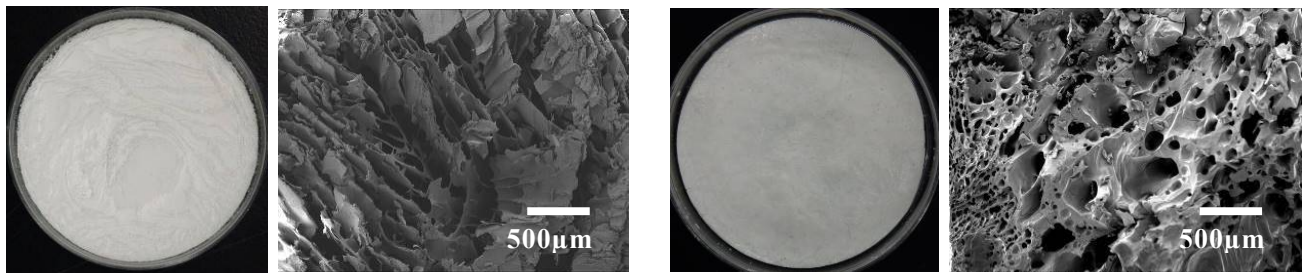
観察写真 断面 SEM 画像 観察写真 断面 SEM 画像
 (エタノール浸漬による凍結乾燥体) (液体窒素浸漬による凍結乾燥体)

図5 瞬間凍結を行った凍結乾燥体 (坏土使用)



エタノール浸漬による凍結乾燥体 液体窒素浸漬による凍結乾燥体
図6 凍結乾燥体の表面層を切除し観察した SEM 像

次に、図7に表2 No.6の氷結晶の肥大化を抑制するトレハロースを CNF 混合スラリーに混合し、方法1の凍結処理で得られた凍結乾燥体の観察を行った結果を示す。トレハロース 0.45wt%では、トレハロース無添加時(図3)同様、連続孔の形成はされなかった。一方、トレハロース 33wt%で SEM 観察を行ったところ、0.45wt%時と比べて径は小さくなっていたが、連続孔は形成されていなかった。水溶液中の糖類濃度が高いと氷結温度が低くなることが報告されている⁴⁾ことから、トレハロース 33wt%添加の条件では CNF 混合スラリー中の氷結晶が肥大化しやすいとされる $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$ よりも、低い温度で氷結が始まっていることが示唆され、凍結乾燥後の細孔が小さくなったため、スジが目立たなくなったと考えられる。



観察写真 断面 SEM 画像 観察写真 断面 SEM 画像
トレハロース 0.45wt% トレハロース 33wt%

図7 トレハロースを添加した CNF 混合スラリーの凍結乾燥体 (アルミナを使用)

2. 凍結乾燥体の比表面積測定

表2に示すように、凍結乾燥体の比表面積の差異はほとんどなかった。これらの値はアルミナ粉体の $16\text{ m}^2/\text{g}$ と同程度であり、細孔の影響を反映していなかった。

ま と め

無機材料及び CNF を用いたゲル化凍結法による多孔体の製造技術を検討し、無機材料及び CNF 混合スラリーの冷凍条件や添加物の効果について、次の結果が得られた。

1. CNF 混合スラリーの凍結条件を検討し、凍結乾燥体内に細孔を形成することができた。
2. 氷の肥大化を抑制するプロトン凍結を行ったが、空隙形状に差異は見られなかった。
3. -60°C エタノール浸漬ではおよそ $100\mu\text{m}$ 径、液体窒素浸漬ではおよそ $10\sim 50\mu\text{m}$ 径と細い筒状の細孔が得られることが分かった。また、細孔は冷媒接触面から垂直方向に沿って形成されていることが分かった。
4. CNF 混合スラリー中にトレハロースを 33wt%添加した場合、無添加時と比べて氷結晶肥大化を抑制できたが、形成方向や径は制御できなかった。

文 献

- 1) 金野正幸, 「多孔質ファインセラミックス」の産業技術の系統化, 国立科学博物館技術の系統化調査報告, vol.12, 200-203 (2008)
- 2) 独立行政法人産業技術総合研究所, 特願 2007-41513, (2013)
- 3) 独立行政法人産業技術総合研究所ほか, 特願 2012-505713, (2013)
- 4) 石原三妃ほか, 日本食品科学工学会誌, vol.51(8), 382-387 (2004)

プラスチック複合用パルプの開発

續木康広 藤本真人 安達春樹 神原聖史^{*1} 伊藤弘和^{*2} 瀧岡 陽^{*2}

Pulp processing for composite with plastic

TSUZUKI Yasuhiro, FUZIMOTO Manato, ADACHI Haruki,
KAMBARA Masafumi, ITO Hirokazu and KATAOKA Yoh

近年、海洋プラスチック問題や石油資源の枯渇などの環境問題から、プラスチックへ木質系の添加剤を添加し、プラスチックの使用量削減・脱プラスチックを意識した製品開発が盛んに行われている。

本研究では、木質由来のバイオマス素材である古紙パルプのプラスチック添加剤としての利用を目的に、古紙パルプの粉碎処理及び表面修飾について検討した。その結果、相溶化剤を用いることで、プラスチックと複合化した際に良好な分散性と補強効果を発揮する古紙パルプ粉碎物が得られた。

キーワード：古紙パルプ、樹脂複合、表面処理

はじめに

昨今の海洋プラスチック問題や石油資源の枯渇、地球温暖化などの環境問題から、プラスチックの削減が世界的に求められており、プラスチックへ天然・木質系の添加剤を添加し、プラスチックの使用量削減・脱プラスチックを意識した製品開発が盛んに行われている。

紙の原料であるパルプは、木質由来のバイオマス素材であり、生分解性を有するため、プラスチックへの添加剤として有望な材料と考えられるが、通常のパルプはシート状に固めた状態もしくは、水分を多量に含む状態で提供されており、そのままでは、プラスチックの添加剤として用いるには困難である。

そこで、本研究では、プラスチック複合用パルプの開発を目的として、古紙パルプを原料に粉碎処理や表面修飾、樹脂混練時における相溶化剤の添加量について検討したので報告する。

実験方法

1. パルプの粉碎処理条件の検討

(1) 粉碎処理

古紙パルプ (NF-AP) を坪量約 35g/mm² で抄紙した後、乾式粉碎機による粉碎処理を行った。

粉碎時のメッシュ径の違いによる影響を検討するために、粉碎メッシュ径 0.5mm、1.0mm、3.0mm、5.0mm、10mm の 5 種類で粉碎し、粉碎古紙パルプを作製した。

(2) 表面修飾

粉碎古紙パルプを樹脂に添加した際のパルプと樹脂の界面強度の向上を目指し¹⁾、相溶化剤を用いて、粉碎古紙パルプの表面修飾を検討した。

相溶化剤で修飾する表面積を大きくするため、最も粒子の小さい粉碎メッシュ径 0.5mm の粉碎古紙パルプを用いた。ヘンシェル型ミキサー (カワタ社製スーパーミキサ) に [粉碎古紙パルプ]:[相溶化剤] = 96:4 の割合で投入し、温度 180℃ になるまで混ぜ合わせることでパルプ表面を相溶化剤で修飾した。

(3) 粉碎古紙パルプの評価

粉碎した古紙パルプは、顕微鏡観察による繊維鑑定及び繊維長分布測定装置による評価を行った。

繊維鑑定では、セレガー染色液でサンプルを染色し、顕微鏡で繊維を観察することで、古紙パルプに使用される繊維を鑑定した。

また、繊維長分布測定装置 (バルメット(株)製 FS-5) を用い繊維長及び繊維幅を評価した。

2.樹脂複合化評価

(1) 樹脂との複合化

樹脂に粉砕古紙パルプを添加した際の粉砕メッシュ径及び表面修飾による影響を評価するため、ポリプロピレン（以下 PP）に対して、粉砕古紙パルプを表 1 の組成で添加し、複合化を行った。また、樹脂中における粉砕古紙パルプの分散性を向上させるため、相溶化剤を添加し、その添加量についても検討した。

粉砕古紙パルプと PP の複合化には、ラボニーダー（㈱トーシン製 TDR100-3）を用い、混練温度 190℃、混練時間 5 分の条件とした。

得られた混練物 8 g を角型（10 cm×10 cm×0.5 mm）に入れ、190℃に加熱したプレス機（アズワン㈱製 H400）でシート成型を行った。予熱 5 min、加圧 5 min、保持 1 min の条件でプレス成型し、得られたシートを物性試験に供した。

表 1 粉砕古紙パルプ及び相溶化剤の添加量

No	PP (%)	粉砕メッシュ径 (mm)	パルプ (%)	表面修飾パルプ (%) (修飾した相溶化剤 (%))	相溶化剤 (%)
1	100		0	0	0
2	75	Φ0.5	25	0	0
3	75	Φ5.0	25	0	0
4	75	Φ10	25	0	0
5	74.5	Φ0.5	25	0	0.5
6	74	Φ0.5	25	0	1.0
7	73	Φ0.5	25	0	2.0
8	71	Φ0.5	25	0	4.0
9	67	Φ0.5	25	0	8.0
10	74	Φ0.5	0	26 (1)	0
11	71	Φ0.5	0	26 (1)	3.0
12	67	Φ0.5	0	26 (1)	7.0

(2) 物性評価

成型したシートから、JIS K 6251 に準拠したダンベル状 6 号形試験片を打ち抜き、試験片を作製した。ダンベル形試験片において厚さを 3 か所ずつ計測し、平均断面積を算出した。この試験片の破断までの伸びと荷重を引張圧縮試験機（㈱エーアンドデイ製 RTE-1210）で計測した。この時、引張速度は 10mm/min で行い、破断までの伸びは試験片のゲージ長さで除することでひずみとして算出した。

結果と考察

1. パルプの粉砕条件の検討

各メッシュ径で粉砕処理を行った古紙パルプの外観を図 1 に示す。

結果から、Φ3.0 mm 以上の粉砕メッシュ径では、未粉砕とみられる紙片が見られ、粉砕メッシュ径が大きくなるとともに紙片のサイズも大きくなった。特に粉砕メッシュ径が Φ10 mm の粉砕古紙パルプでは、粉砕メッシュ径を超える 10 mm～30 mm 大の紙片も多く見られた。

これは、原料の古紙が柔軟であるため、装置内でせん断がかかった際に、切断されることなく小さく丸められ、粉砕時のメッシュを通過したものと考えられる。

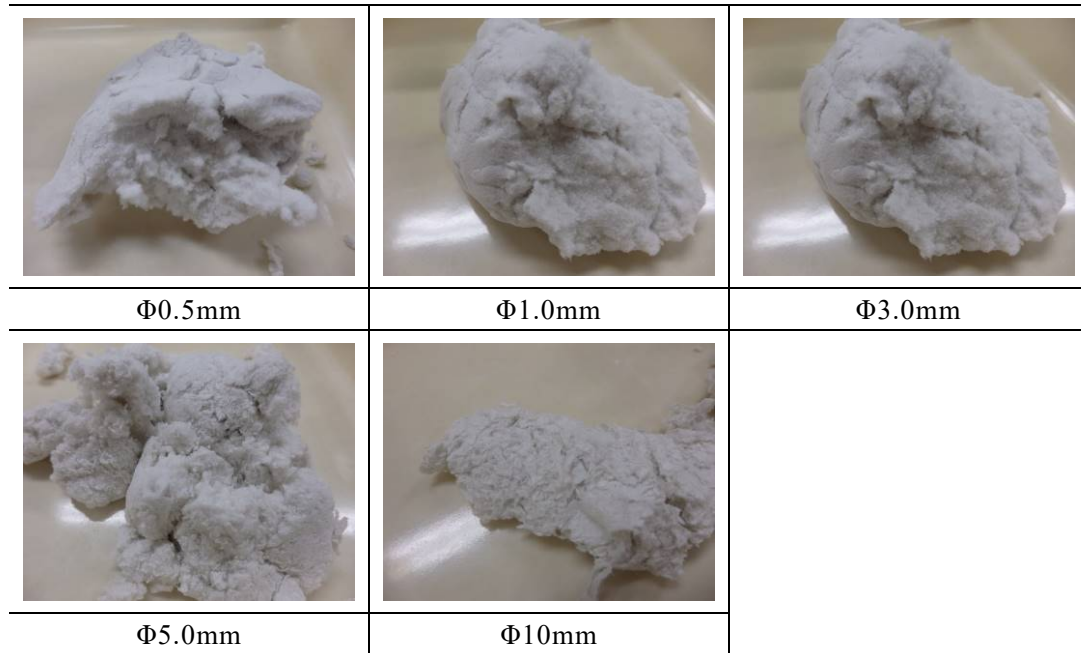


図1 粉碎古紙パルプの外観

また、得られた粉碎古紙パルプを染色し、顕微鏡観察した結果を写真1に示す。結果から粉碎古紙パルプの組成は、広葉樹漂白化学パルプ（青紫色、細い繊維）、針葉樹漂白化学パルプ（赤紫色、太い繊維）、針葉樹機械解繊パルプ（黄色、太い繊維）3種類で構成されており、広葉樹漂白化学パルプが組成の大部分を占めていた。



また、繊維長測定の結果（表2）から、粉碎古紙パルプの繊維長はおおよそ0.7～0.8mm、繊維幅が14～16μmであった。

粉碎メッシュ径が1.0mm以下では、繊維長・繊維幅ともに10%程度の低下が見られたことから、パルプ繊維の微細化が起こっているものと考えられる。

写真1 粉碎古紙パルプの顕微鏡像

表2 繊維長測定の結果

粉碎メッシュ径(mm)	繊維長 (mm)	繊維幅(μm)
Φ0.5	0.73	14.26
Φ1.0	0.76	14.50
Φ3.0	0.81	15.22
Φ5.0	0.79	15.34
Φ10	0.79	15.67

2.樹脂複合評価

粉碎古紙パルプ/PP複合シートの外観を図2に示す。

No.2～4の結果から、粉碎メッシュ径の異なる粉碎古紙パルプを25%添加したシートについては分散ムラがあるものの全水準同レベル程度であった。また、No.5～9は、No.2の条件に相溶化剤を添加したものであるが、相溶化剤の添加量が増すにつれ、ダマが減少する傾向が見られた。

No.10～12は、事前に粉碎古紙パルプに相溶化剤を表面修飾しており、未処理の粉碎古紙パルプと相溶化剤及びPPを同時に混練する手法と比較して明らかに均質さが向上していた。若干の介在物は確認されるものの、パルプのダマは一切見られず、相溶性は格段に向上しているものと考えられる。

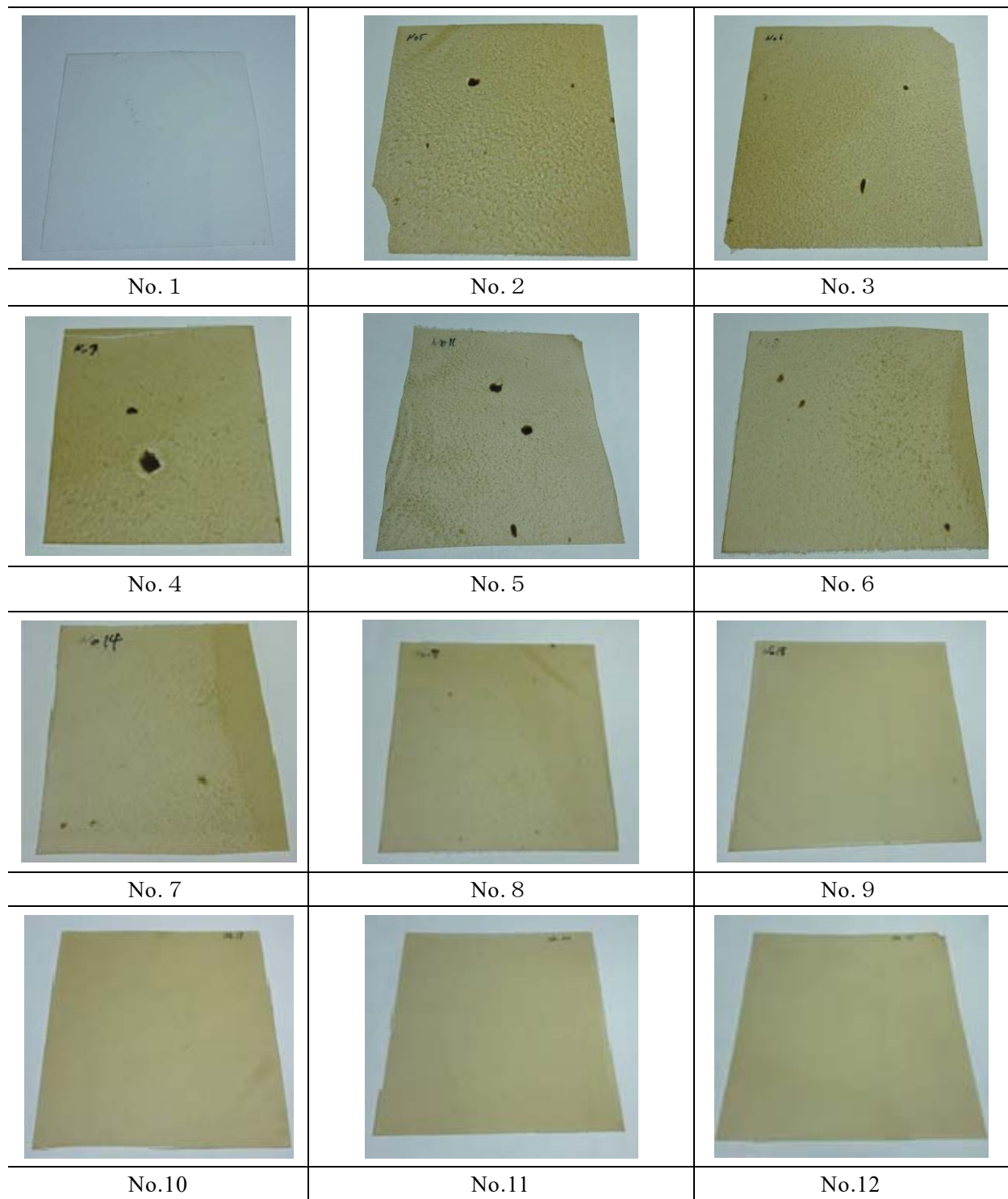


図2 粉砕古紙パルプ/PP 複合シート

粉砕古紙パルプ/PP 複合シートの引張試験の結果を表3に示す。

表3から、PP(No.1)の引張強さは35.97MPaであるのに対し、そこに粉砕メッシュ径の異なる3つの粉砕古紙パルプ(No.2、3、4 それぞれ $\Phi 0.5$ 、 $\Phi 5.0$ 、 $\Phi 10$)を添加すると複合材の引張強さは17~29%程度減少しており、破断ひずみに至っては60%程度に減少した。これらは、パルプと樹脂が接着していないため、パルプが混練された部分が欠陥として作用したことによるものであると示唆される。一方でヤング率はパルプの添加効果により向上している。

表3 引張試験結果

No	引張強さ (MPa)	ヤング率 (GPa)	破断ひずみ (%)
1	35.97	1.057	13.34
2	25.60	1.374	5.98
3	29.72	1.395	7.20
4	27.73	1.369	5.38
5	35.97	1.348	7.57
6	36.42	1.269	7.94
7	39.29	1.306	9.32
8	40.69	1.193	11.74
9	39.43	1.279	12.72
10	35.50	1.151	7.86
11	40.87	1.078	12.08
12	37.07	1.128	9.45

また、No.5～9の条件はNo.2の条件に相溶化剤の添加量を変化させつつ混練した複合材の実験結果であるが、すべてPPより高強度となっており、パルプの混練効果が発揮されている。また、図2からわかるように相溶化剤を添加した条件の方が明らかに分散ムラが少なくなっており、PPのみの条件と比較して破断ひずみの低下も抑えられていると考えられる。相溶化剤の添加量を変化させた粉碎古紙パルプ/PP複合シートの代表的な応力ひずみ線図を図3に示す。図3から相溶化剤を添加することで引張強さの改善が顕著にみられるが、添加量が2%以上のNo.7、8、9の条件では引張強さにあまり変化は現れなかった。しかしながら、若干ではあるが引張強さのピークが相溶化剤4%添加(No.8)にあり、この添加量付近が適性値であると考えられる。これは、相溶化剤を添加することでパルプ部がPPと接着し、欠陥として作用することがなくなったためであると考えられる。

No.10はパルプ約25%に対して相溶化剤が約1%であるが、No.11の相溶化剤約4%になることで15%の強度上昇がみられた。ヤング率は若干の減少がみられたが、破断ひずみは54%もの大幅な向上がみられた。また、表面修飾した粉碎古紙パルプ/PP複合シートの代表的な応力ひずみ線図を図4に示す。図4から、No.10～12の応力ひずみ線図は、初期弾性域及び弾性から塑性域に変遷する過程において、ほぼ同一線上を通り破断している。これはNo.10ではパルプとPPが接着しきれておらず、接着が弱い部分はボイドとして作用しており、低ひずみ域で破断したと考えられる。逆に、No.12では、相溶化剤が約8%とNo.11の2倍であるが引張強さ・破断ひずみのどちらも減少傾向にあった。これは相溶化剤に含まれる低分子量のPP部が増えたことに起因するものと考えられる。

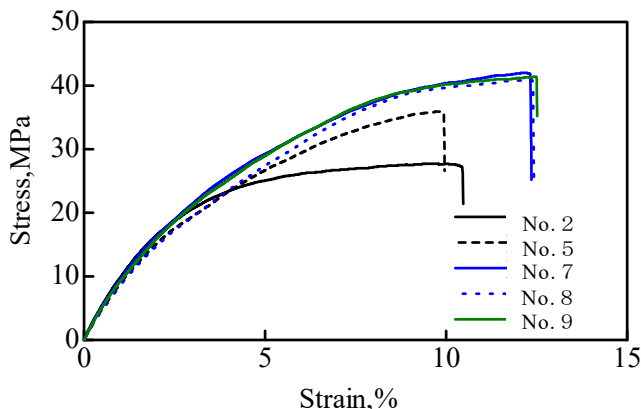


図3 相溶化剤添加量に対する応力ひずみ線図

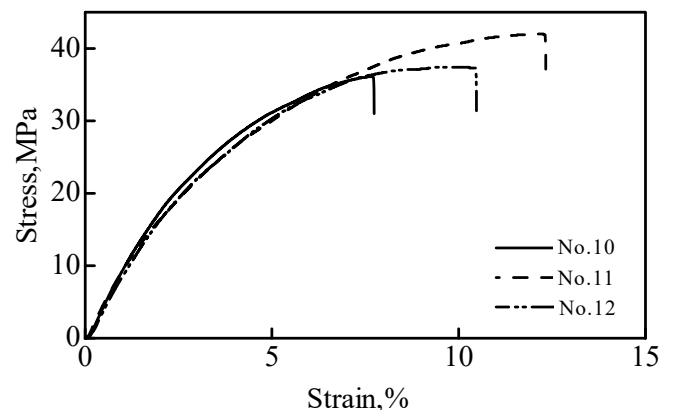


図4 表面修飾粉碎古紙パルプ/PP複合シートの応力ひずみ線図

表3の結果から、表面修飾を行っていない条件(No.6、8、9)と表面修飾を行った条件(No.10、11、12)を比較すると、相溶化剤添加量1%(No.6、No.10)、及び4%(No.8、No.11)では若干のバラツキはあるものの、ほぼ同等の引張特性を示していた。相溶化剤添加量が8%においては同時混練のNo.9と比較して表面修飾パルプを用いた条件No.12の方が強度が低く、破断ひずみに至っては25%以上減少した。これは、表面修飾を行った粉砕古紙パルプの方が成型体中で繊維周りの相溶化剤がリッチになっていることに起因すると考えられる。すなわち、予め相溶化剤を表面修飾することで効率的に繊維表面にエステル結合を形成でき、複合化の際の相溶化剤の使用量を抑えつつ相溶性を高められる可能性があると考えられる。

ま と め

プラスチックとの複合化を目的として、古紙パルプの粉砕条件及び添加剤を検討した結果、以下のことがわかった。

1. 古紙パルプ粉砕時の粉砕メッシュ径を1.0mm以下にすることで、未粉砕の紙片は見られなかった。
2. 粉砕古紙パルプと樹脂を複合化させる際に、相溶化剤を2%程度以上添加することで、引張強さを向上することができた。また、相溶化剤添加量の適性値は、4%程度であることがわかった。
3. 粉砕古紙パルプを相溶化剤で表面修飾することで、複合化の際に使用する相溶化剤の量を抑えつつPPとの相溶性を向上できる可能性が示された。

文 献

- 1) 小西時博, 木材工業, vol.67(11), 489-492 (2012)

紙類への CNF を活用した電磁波吸収機能付与に関する研究

西尾俊文 加藤秀教

Electromagnetic wave absorber on paper for millimeter wave utilizing CNF

NISHIO Toshifumi, KATO Hidenori

情報産業の発展に伴い、5G等の新たな通信システムでは、より多くの情報伝達が可能なミリ波帯等の高周波数域が割り当てられ、それに応じて電磁波吸収体もより薄いものが要求されている。本研究では、ミリ波吸収材料として有望な ϵ 型ナノ酸化鉄等を活用し、併せて新たな機能性を持つ紙類製品の開発に繋げることを目的に、セルロースナノファイバー（CNF）の分散機能や塗工技術等の紙加工技術により、紙類への電磁波吸収機能付与技術を検討した結果、 -15dB 以上の吸収性能を持つ紙基材吸収体が得られた。

キーワード：紙、不織布、CNF、塗工、ミリ波、電磁波吸収体

はじめに

四国中央市を中心とする愛媛の紙産業は、不利な立地環境に打勝つべく、小ロット・多品種で付加価値の高い製品を開発し発展してきた経緯があり、機能紙と言われる様々な性質を持つ紙製品が開発、製造されている。

一方、情報産業の発展に伴う情報量の増大に伴い、より多くの情報伝達が可能なミリ波帯等の高周波数帯が利用され始めたが、安定した通信環境構築のためには、不要な電磁波を吸収する電磁波吸収体が必要不可欠である。しかし、これらの高周波数帯向け電磁波吸収体は、厚みを薄く制御する必要があり、技術的難易度が高い。そこで、ミリ波吸収材料として有望な ϵ 型ナノ酸化鉄等を主材として、CNFを活用することで主材の均一分散・充填性を向上させ、紙加工技術を用いることにより紙類の薄さを活かした電磁波吸収機能の付与技術を検討したので報告する。

実験方法

1. サンプル設計・試作

紙類の薄さを活かすことを念頭に、ミリ波レーダー関係で利用が期待され、かつ当所で評価可能な高周波数帯域である76GHz帯をターゲットとし、電磁波吸収量（減衰量）は -15dB 以上を目標として、下記の三通りのアプローチで紙類への吸収機能付与を検討した。

(1) 自己吸収型

76GHz付近に共鳴吸収を持つ磁性材料であるGa置換 ϵ 型ナノ酸化鉄（ $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ）（以下、ナノ酸化鉄）を活用することで透過波を抑えた吸収体を目指した。この場合、ナノ酸化鉄の充填率を高くすることが吸収体厚さを薄くすることに繋がることから、ナノ酸化鉄充填率が高い塗布液の調製についての検討を行った。

塗布液は、ナノ酸化鉄、アクリル系バインダー、水、CNF（低解繊：k、高解繊（二種）：t及びb）を種々の比率で混ぜて調製し、15ml程度をPETフィルム上に置いた $\phi 8\text{cm}$ の円形枠に入れて恒温槽にて 55°C で乾燥させ、厚さ $0.2\sim 0.4\text{mm}$ のシート状サンプル（以下、ナノ酸化鉄塗布液乾燥体）を試作した。

(2) 二層型（反射型）

(1)で調製した塗布液を紙類基材に塗布することで、塗布層を吸収層、紙基材をベース誘電体層とし、金属で裏打ちした状態でナノ酸化鉄の自己吸収とインピーダンス整合を併用することで、反射波を抑えた二層構造吸収体の試作を試みた。吸収体の設計は、構成材料（紙類基材、各塗布液成分）及び調製した塗布液の電気的特性（複素比誘電率、複素比透磁率）を測定し、それを用いた反射減衰量の理論計算により行った。

(3) $\lambda/4$ 型（反射型）

金属板から $\lambda/4$ 離れた位置ではインピーダンスが無限大となるため、この位置に抵抗膜を置くと、抵抗膜を見込んだ入力インピーダンスはほぼ抵抗膜の面抵抗値となる^{1),2)}ことから、スペーサーに見立てた紙類基材

この研究は、「起業化シーズ育成支援事業」の予算で実施した。

に、塗布により自由空間の電磁波インピーダンス (376.7Ω) に近い面抵抗となるような抵抗膜を形成することで吸収機能付与を試みた。具体的には、塗布により手軽に表面抵抗率 $376\Omega/\square$ 程度の抵抗膜層を作製することを念頭に、導電性材料として既存のカーボン系導電性塗料類を探索し、表 1 に挙げた塗料を試した。ターゲット周波数と紙の誘電率から、厚さ約 0.6 mm の紙を基材に選定し、表 1 の導電性塗料を手塗りと、フィルムアプリケーション (ギャップ: $25\sim 400\mu\text{m}$) (BEVS 社) を使った塗布によりサンプルを試作した。なお、紙厚を薄く微調整する際には熱カレンダー D22LACA-00-001 ((株)大昌鉄工所) によるカレンダー処理にて実施した。また、抵抗及び表面抵抗率は低抵抗率計ロレスタ-GX MCP-T700 ((株)三菱アナリテック) で測定した。

表 1 使用したカーボン系導電性塗料

塗料類	主溶媒	樹脂(バインダー)	メーカー	備考
PC カーボン EXP-II	水	合成樹脂	(株)呉竹	低粘度
N-PC カーボン	NMP	合成樹脂	(株)呉竹	高粘度
ライオンペースト W-311N	水	(別途添加・調整)	ライオン(株)	水分散体

2. 電気的特性及び吸収特性測定

電磁波吸収性能は、完全な反射体である金属板における反射量に対して、同面積の吸収体により減衰する反射量により定義される²⁾が、本研究ではこれを「反射型」とし、その吸収性能の評価は、試作した吸収体の背面を金属で裏打ちし、電磁波は垂直入射の条件で反射・透過特性 (S パラメータ) を測定することで実施した。

反射・透過特性はビーム収束型誘電体レンズを用いた自由空間法で測定した。本測定法の基本構成は、自由空間測定治具 ((株)関東電子応用開発) とベクトルネットワークアナライザ (以下 VNA) E8361A (Agilent Technologies 社) であり、測定系の全体を図 1 に示す。

中央のホルダに $50\sim 60\text{ mm}$ 角のシート状サンプルを設置して測定を行うが、ナノ酸化鉄などは粉体であるので、図 1 の右に示す様に、アクリル板をスペーサーとした発泡スチレンセルを種々の隙間 ($0.5, 0.7, 0.8, 1.0, 1.5\text{ mm}$) で作製し、隙間部分に粉体を充填して疑似シート化する³⁾ことでホルダにセットし、測定を実施した。

VNA の測定周波数は導波管切換により $48\sim 77\text{ GHz}$ (v-band) 及び $73\sim 93\text{ GHz}$ (w-band) とし、シート状サンプルの複素比誘電率、複素比透磁率は、得られた S パラメータ (反射 (S_{ii})、透過 (S_{ij}) ($i\neq j$)) から、磁性材料については Nicholson-Ross-Weir モデルを、非磁性材料については NIST 精度モデルを用いて算出した。

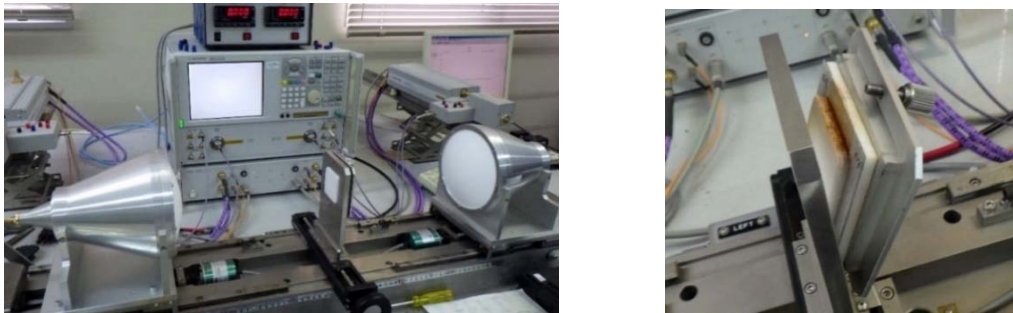


図 1 測定系 (左: 全体 右: 発泡スチレンセル設置状況)

3. 理論計算

紙類に塗布液を塗布する前提に立てば、最小構造でも図 2 に示す二層型吸収体となる。一、二層目を吸収体、三層目を裏打ち金属板とした層状構造において、電磁波が吸収体表面に対して垂直に入射し、その入射方向に反射する場合には、各層の複素比誘電率と複素比透磁率が ϵ_{rn} と μ_{rn} (n は層番号、入射側から 1) であれば、電磁波吸収理論^{2), 4)}から、 $\dot{Z}_{cn} = \sqrt{\frac{\mu_{rn}}{\epsilon_{rn}}}$ 、 $\dot{\gamma}_n = j \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_{rn}\mu_{rn}}$ と定義すると、各層表面での規格化入力インピーダンス \dot{Z}_n 及び反射係数 \dot{S} は、

$$\dot{Z}_1 = Z_{c1} \frac{\dot{Z}_2 + \dot{Z}_{c1} \tanh(\dot{\gamma}_1 d_1)}{\dot{Z}_1 + \dot{Z}_2 \tanh(\dot{\gamma}_1 d_1)}, \dot{Z}_2 = \dot{Z}_{c2} \tanh(\dot{\gamma}_2 d_2), \dot{Z}_3 = 0, \dot{S} = \frac{\dot{Z}_1 - 1}{\dot{Z}_1 + 1}$$

となる。

ここで、 d_n は各層の厚み、 λ は媒質内波長であり、実験では上記関係式を用いた演算シートを作成し、各層の厚さをパラメータとした理論計算を実施し、吸収体の設計条件の検討及び吸収性能の評価を行った。

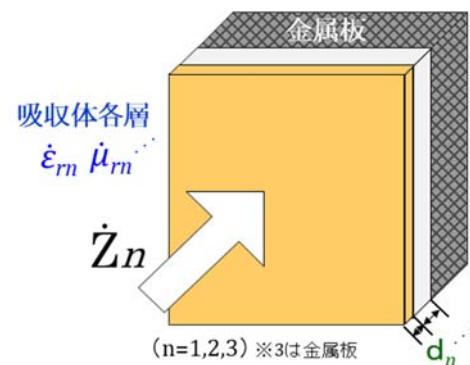


図 2 二層型吸収体の基本構造

結果と考察

1. 自己吸収型

最初にナノ酸化鉄（粉体）の電気的特性を測定した結果を図3に示す。

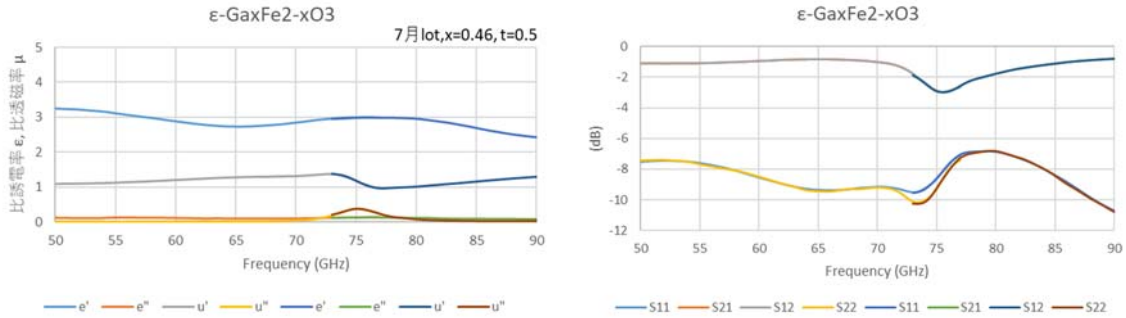


図3 Ga 置換 ϵ 型ナノ酸化鉄の電気的特性（左:比誘電率・比透磁率 右:Sパラメータ）

図3から、ナノ酸化鉄は75~76GHz付近に透磁率虚数部のピークがあり、反射・透過係数が共に下がっており共鳴吸収が確認できた。なお、セル体積、充填重量、密度から算出したナノ酸化鉄の充填率は約36vol%であり、厚さを1.5mmにした測定で、透過波の減衰は約-7.5dBであった。

塗布液調製については、CNFを入れないとナノ酸化鉄（比重：約5.2）の沈降が早く、また乾燥時にパリパリになりシート化できなかつたが、CNFを約2wt%以上添加する事で、CNFの増粘効果による分散性向上によりナノ酸化鉄の沈降を抑制した塗布液が得られ（図4）、シート化が可能となった。以上から、ナノ酸化鉄塗布液にCNFを分散剤として活用する有効性が確認できた。

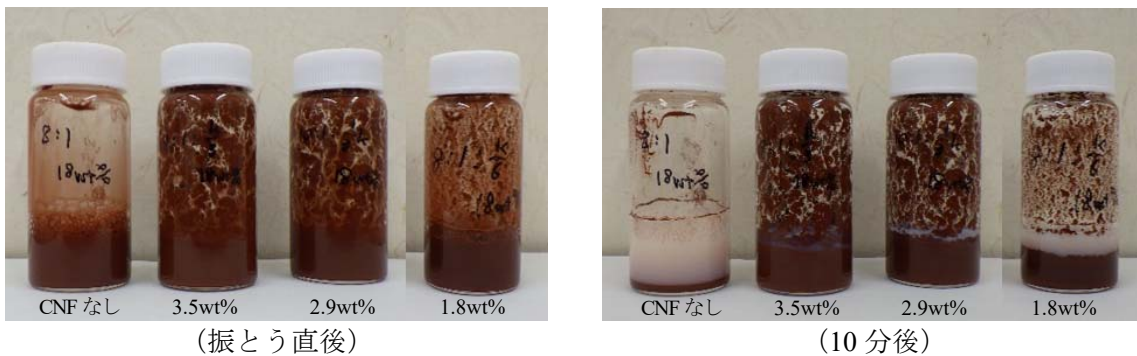


図4 CNF添加によるナノ酸化鉄沈降抑制効果

しかしながら、高解繊のCNF(t,b)を使った場合は、図5の走査型電子顕微鏡（SEM）JSM-IT300LA（日本電子(株)）画像に示す様に、乾燥時にひびや裂け目が入る等脆くなった。低解繊のCNF(k)を使った塗布液乾燥体の端部を崩して観察すると（図5右）、マトリクス中にCNFが鉄筋のようになっており、これが乾燥時の収縮を軽減する効果を与えた結果、良好なシートが得られたと推測される。なお、サンプルの表記は、重量比で主材：バインダー：CNF(対バインダー)が5：1：1/8なら5-1-8とし、末尾の英字はCNFの種別（k：低解繊、t及びb：高解繊）を表している。

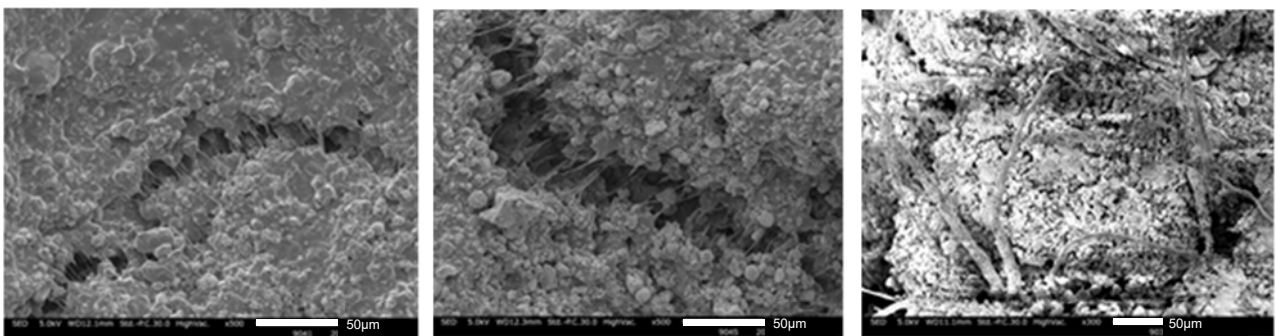
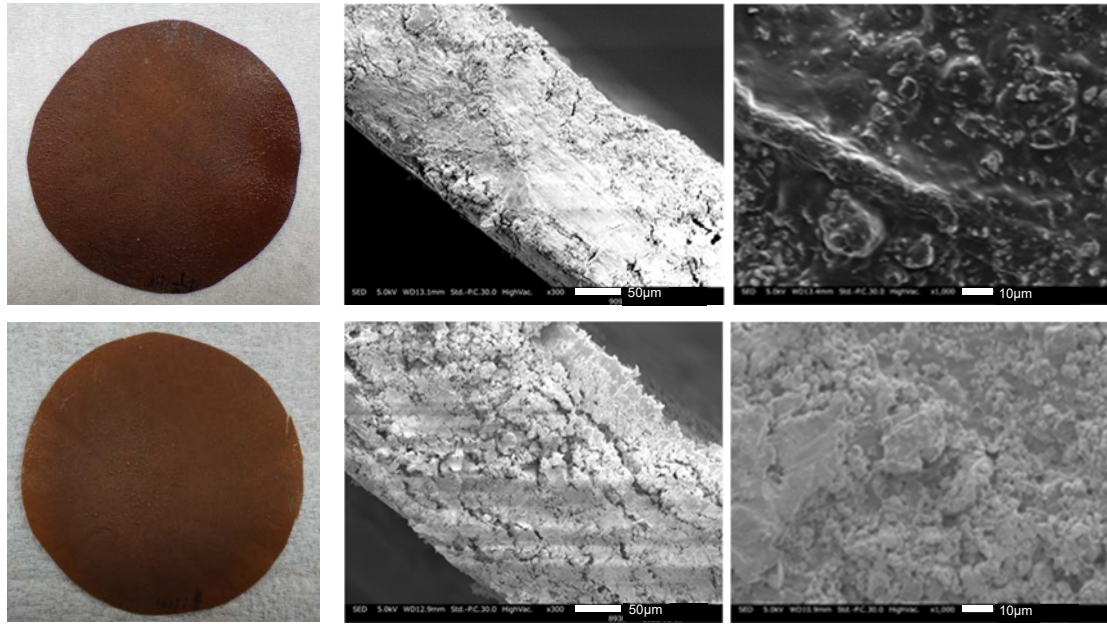


図5 ナノ酸化鉄塗布液乾燥体のSEM画像（左から3-1-8t, 3-1-8b, 10-1-5k(端部)）

次に、固形分15~20wt%に調製したナノ酸化鉄塗布液を乾燥、シート化した外観とSEM画像を図6に示す。



外観 断面 表面
 図6 ナノ酸化鉄塗布液乾燥体の外観とSEM画像（上段3-1-8k、下段：10-1-5k）

図6から、ナノ酸化鉄の配合率を上げると、バインダーが不足気味となるためか、二次粒子の塊と周辺の空隙が目立ってくる事が分かる。また、ナノ酸化鉄の割合を増やしても空隙がかなり多く存在するため、期待ほどの充填率向上は得られなかった。これは、塗布液中でナノ酸化鉄が上手く分散・混合できていないことに起因すると推測され、シート化・成膜において充填率を上げるためには、分散剤やバインダーの種類、混合方法、塗布方法等を探求していく必要がある。

2. 二層型

今回調製した塗布液による通常の紙基材への塗布では、理論計算から予測された目標の吸収性能（-15dB以上）を得るための厚さを実現できなかったため、実現できた場合の吸収性能について、パラメータを塗布層厚さとして理論計算を行った一例を図7に示す。なお、ナノ酸化鉄充填率 60vol%の比誘電率・比透磁率は充填率 36vol%の実測値から逆算した値を、紙基材の比誘電率は実測から $\epsilon' = 2.5$ $\epsilon'' = 0.2$ を用いた。

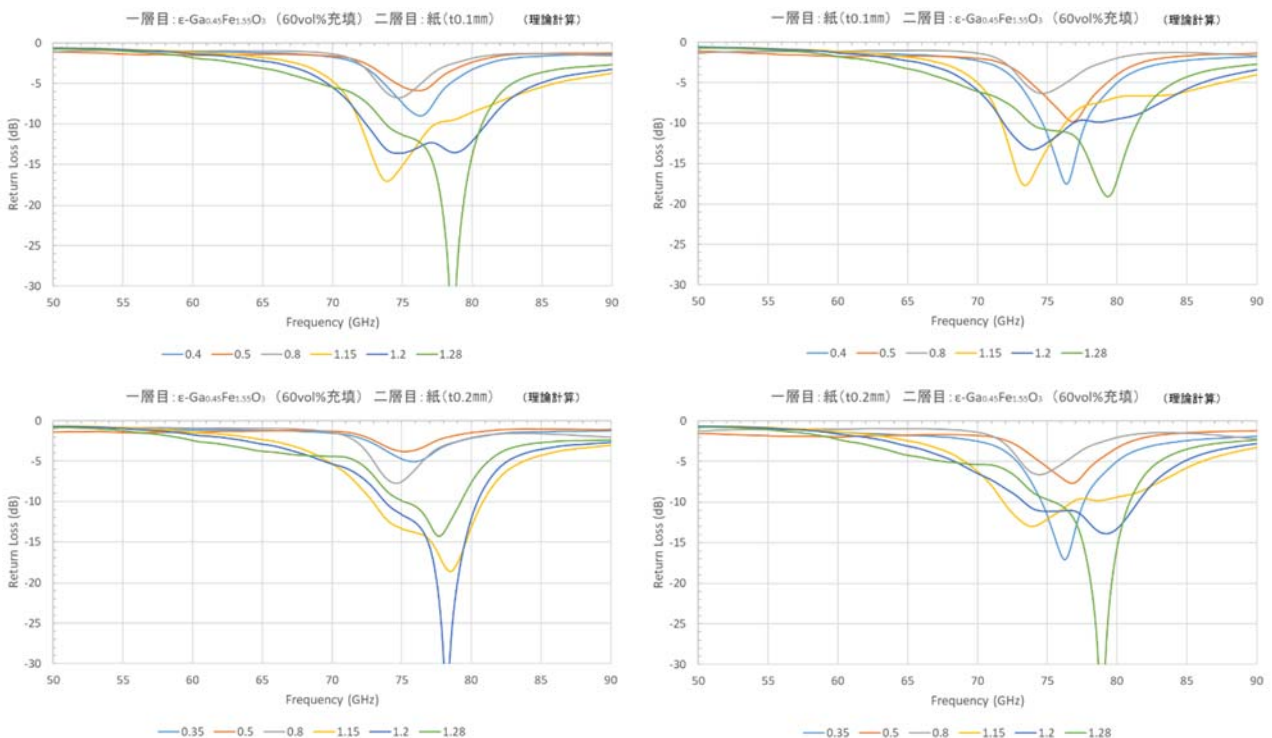


図7 吸収性能の理論計算結果（上段：紙厚0.1mm 下段：紙厚0.2mm）

図7では電磁波入射側を一層目とし、左側がケース①（一層目：塗布層、二層目：紙基材(厚さ固定)）、右側がケース②（一層目：紙基材(厚さ固定)、二層目：塗布層）とした場合の結果であり、ナノ酸化鉄の充填率を60vol%以上にできれば、塗布層厚さ0.4mm以下で-15dB以上の吸収性能を達成可能なことを示唆している。また、いずれのケースでも塗布層を1.数mmと厚くできるのであれば、ナノ酸化鉄の自己吸収の効果により、塗布層の厚さ制御で-15dB程度の吸収性能を確保できるが、塗布層が薄い場合はケース①では吸収性能の低下が著しくなり、ケース②ではこれをかなり回避できる可能性があることが分かった。

3. λ/4型

表1で挙げたカーボン系導電性塗料のうちEXP-IIとN-PCについて、種々のギャップ（25～400μm）のフィルムアプリーケーターを用いて紙基材へ塗布し、抵抗膜層の形成とその抵抗値を制御することで、75GHz付近に吸収を持つλ/4型吸収体を得られるか実験した。結果を図8及び表2に示す。なお、サンプル名は「基材厚_フィルムアプリーケーターギャップ」で表記している。

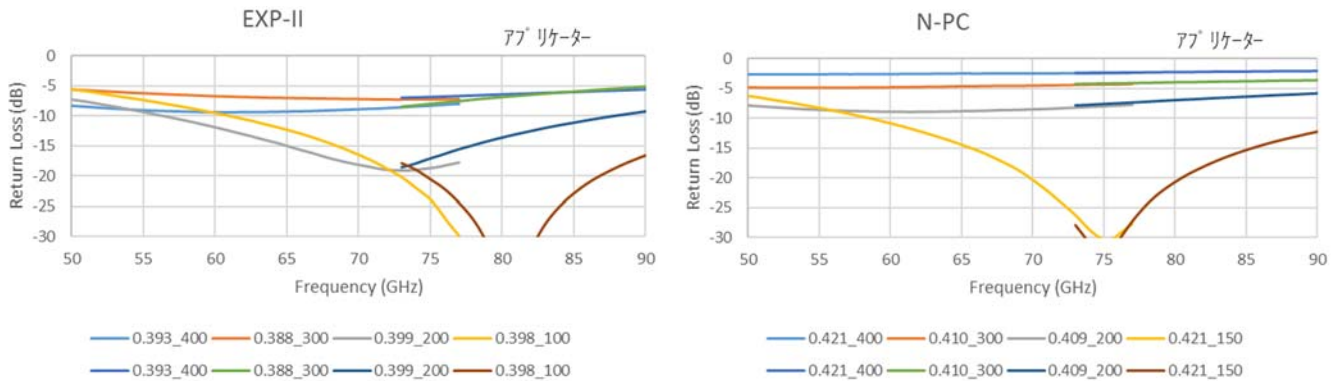


図8 塗布によるλ/4型吸収体の吸収性能 (左:EXP-II、右:N-PC)

表2 塗布によるλ/4型吸収体サンプルの状況

サンプル名	EXP-II									N-PC							
	0.395_25	0.399_50	0.398_75	0.398_100	0.413_100	0.410_150	0.399_200	0.388_300	0.393_400	0.406_25	0.411_50	0.422_100	0.421_150	0.418_150	0.409_200	0.410_300	0.421_400
基材厚 (mm)	0.395	0.399	0.398	0.398	0.413	0.41	0.399	0.388	0.393	0.406	0.411	0.422	0.421	0.418	0.409	0.41	0.421
ギャップ (μm)	25	50	75	100	100	150	200	300	400	25	50	100	150	150	200	300	400
塗布部厚 (mm)	0.405	0.407	0.408	0.411	0.425	0.423	0.409	0.4	0.403	0.419	0.421	0.432	0.434	0.423	0.418	0.415	0.426
塗膜厚 (mm)	0.01	0.008	0.01	0.013	0.012	0.013	0.01	0.012	0.01	0.013	0.01	0.01	0.013	0.005	0.009	0.005	0.005
表面抵抗率 (Ω/□)	1560	716	603	479	275	232	259	195	140	7164	3390	474	686	290	200	108	55
抵抗 (Ω)	368	166	140	111	64	54	60	46	33	1690	787	110	159	67	46	26	13
抵抗(テスター) (Ω)	2.7~4k	1.2~1.7k	1.0~2.0k	0.7~1.2k	0.5~0.7k	0.4~0.6k	0.35~0.6k	0.3~0.8k	0.2~0.5k	12.5~15k	4~10k	0.85~1.1k	0.8~1.7k	0.5~0.7k	0.35~0.6k	0.2~0.3k	0.1~0.25k
吸収性能		△	○	◎	○	△	○					◎	◎	△			
吸収ピーク中心 (GHz)		87	81	81	73	74	72					64	75	65			
-15dB吸収帯域 (GHz)		-	10	23	8	-	15					17	19	-			

表中の「吸収性能」は、測定した周波数帯において最大吸収量が-10~-15dBなら△、-15~-20dBなら○、-20dB超なら◎で判定しており、それ以外は-10dB未満である。

紙基材の厚さは、誘電率から波長短縮を見込んで²⁾0.6mmのものを使ったが、手塗りによる事前実験で、予測より低い60GHz台に吸収が発現したため、塗布・乾燥後に熱カレンダーにて、基材厚が0.4mm程度になるように運転条件(圧力4MPa、ロール間隙間0.1mm、通し回数2回)を調節し、カレンダー処理を実施した。なお、N-PCの方は粘度が高かったため、塗料の伸びが若干悪い感じがあった。

-10dB以上の吸収が観測されたサンプルの表面抵抗率は、EXP-IIで232~716Ω/□、N-PCで290~686Ω/□、この時使ったフィルムアプリーケーターのギャップはEXP-IIで50~200μm、N-PCで100~150μmであった。

試作したサンプルの塗布面と断面の顕微鏡画像を図9、図10に示す。

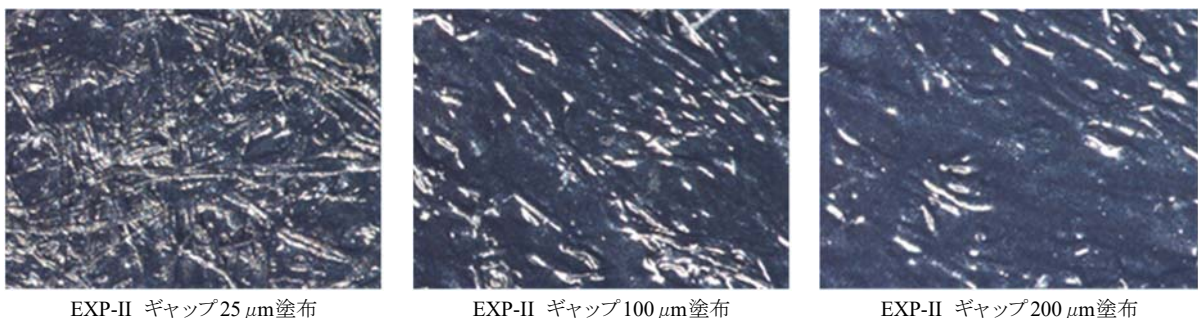


図9 λ/4型吸収体 塗布面の顕微鏡画像

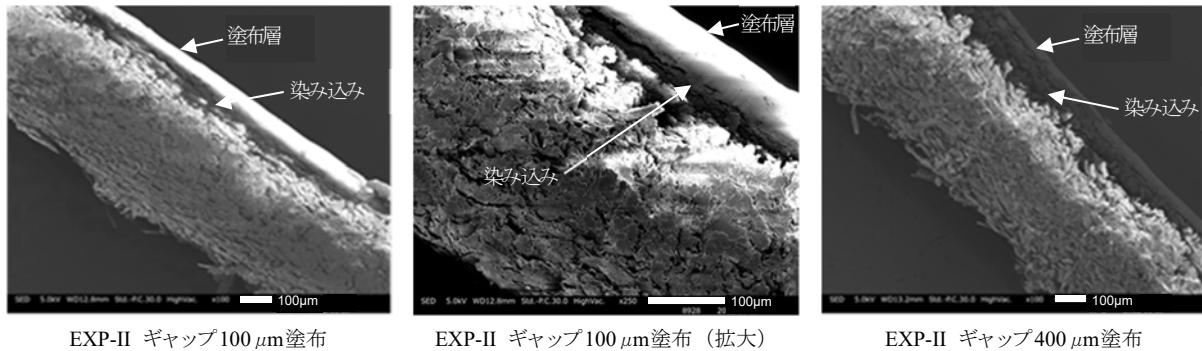


図 10 $\lambda/4$ 型吸収体 断面の SEM 画像

図 9 から、ギャップにより塗布表面での塗料の付着度合いに差が生じ、主にこれが表面抵抗の差になっていると推測できる。また、図 10 から、表面の塗布層下の紙繊維に塗料の“染み込み”が確認できる。

今回の測定において、①設計よりも薄い基材で 75GHz 付近に吸収ピークが発現したこと、また、②得られた吸収ピークの形状が、良好なもので目標値 -15dB で概ね 15~23GHz の吸収帯域を有していることが特徴として挙げられる。これらの要因として、塗布層下の紙繊維にカーボン塗料が染み込むことで、①は紙に比べてカーボンの誘電率はかなり高いため、基材の見かけの誘電率が高くなり波長短縮効果が高まった、②は繊維が積層し空隙がある層に染み込んだことで、乱反射等により電磁波の伝播特性に変化が生じ⁵⁾、結果として吸収する周波数帯域が広がったと推測できる。

$\lambda/4$ 型吸収体は厚さによってインピーダンス整合条件が異なるので、入射角度や周波数が異なると吸収性能が著しく変わる欠点があるが、紙基材を用いた場合、その積層構造と“染み込み”から広帯域に吸収が得られるという結果は、上手く設計・制御できれば長所になり得ると言える。また、状況により、意匠性の観点から PEDOT (ポリエチレンジオキシチオフェン) 等の透明系伝導性材料を原料とした塗料の検討も必要である。

ま と め

紙類への電磁波吸収機能付与について検討し、以下の結果を得た。

1. 低解繊の CNF を約 2 wt% 以上添加することで、ナノ酸化鉄の沈降を抑えた塗布液が得られたと共に、良好なシート形成が可能となり、CNF を分散剤として活用する有効性が確認できた。
2. Ga 置換 ϵ 型ナノ酸化鉄は 75GHz 付近に自己吸収があり、充填率を 60vol% 以上にできれば、塗布厚さ 0.4 mm 以下でも -15dB 超の吸収が期待できることが分かった。
3. 紙に塗布する二層型の場合、塗布層を裏打ち金属側に配することで吸収性能の低下を緩和できる可能性があることが分かった。
4. 導電性塗料の性状に合わせてフィルムアプリケーションのギャップを調節して紙基材に塗布することで、 -15dB 以上の吸収性能を持つ $\lambda/4$ 型吸収体を得られた。
5. 紙基材にカーボン塗料を塗布した $\lambda/4$ 型吸収体では、紙基材の誘電率から予測される吸収周波数よりも低周波数側で吸収が発現し、かつ広帯域な吸収特性となった。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、ナノ酸化鉄のハンドリングについて助言を頂きました東京大学大学院理学系研究科化学専攻大越慎一研究室の生井准教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 清水康孝, 杉浦行, 石野健: 最新電磁波の吸収と遮断, 第 2 版, (日経技術図書), p.135-137(1999).
- 2) 橋本修: 電波吸収技術の基礎, MWE2005 Microwave Workshop 基礎講座 03-1(2005).
- 3) 倉橋真司, 加藤秀教, 堀内健太郎, 西内正樹, 末永慎一, 窪田賢: 76GHz 帯で吸収特性を有するフェライト系電波吸収体の開発, 愛媛県工業系研究報告, **45**, p.12-17(2007).
- 4) 山本孝: 電磁波シールド・電波吸帯の最新技術動向, 244, J-STAGE/表面技術, **62**-5, p.244-250(2011).
- 5) 成田毅: 構造制御による電磁波吸収機能の発現, ニチアス技術時報, **343**-4, p1-7(2004).