

研究報告 No.12 / 2006

目次

論文

偏光状態を考慮したLPDA (Log-Periodic Dipole Antenna Array) 型 光電界センサのシミュレーション解析 日高直美, 菅間秀晃, 白井 亮, 土屋明久, 小林 賢, 石田武志, 中村 孝, 大林亮佑, 橋本 修	1
周波数掃引渦電流法による微粒子ショットピーニング処理鋼材表面の残留応力の非破壊評価 小島 隆, 星川 潔	6
水溶液中の二酸化炭素, 炭酸イオンのプロトンおよび ¹³ 炭素 NMR による研究 深澤直行, 上元好仁, 吉岡 謙, 藤井 寿, 奥田徹也	11
β -シクロデキストリンを用いた不溶性キトサンビーズの調製と吸着機能 青木信義, 新井 亮, 木下賢史, 服部憲治郎	16
粉体の付着力と破壊断面に関する研究	21

報告

接地漏れ電流測定における不確かさの推定	26
LPDA 型光電界センサの感度と入力光の偏光状態の関係 土屋明久, 日高直美, 菅間秀晃, 白井 亮, 小林 賢, 橋本 修	28
赤外線を利用した ID 技術の検討 (第2報) 栗原幸男, 馬場康壽, 星川 潔, 三沢義治, 下川三郎, 川口俊彦	30
通信ネットワークのトポロジーとその安全性	32
レバー駆動式車椅子に関する研究	34
車椅子の自動車への引込みに関する研究	36
ホルムアルデヒド等の低減無機内装材の開発	37
ペプチドマスフィンガープリンティング法による組換えタンパク質の同定 天谷 努, 青木信義	40
亜臨界水処理によるオカラの加水分解とその評価	42
有機・無機混成皮膜の作製と評価	44
微粒子化によるラマンスペクトルの変化	46
めっき表面におけるピンホール発生原因の電気化学的解析	48
チャンバー法による臭気評価	50
植物油による廃プラスチックの分解とリサイクル 高見和清, 高橋 亮, 佐野慶一郎, 高柳正明	52
フレキシブル基板を用いたマイクロアレイ型直接メタノール燃料電池 (DMFC) の作製 国松昌幸, 伊藤 健, 祖父江和治, 高見和清, 高橋 亮, 川口明廣	54
漆仕上げ利用による新製品開発	56
連続模様作成ツールの開発	58

抄録集	60
-----------	----

REPORTS OF
KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER
(Kanagawa-Ken Sangyo Gijutsu Senta)
No.12 2006

CONTENTS

Originals

Electromagnetic Simulation of Log-Periodic Dipole Antenna Array Type Optical Electric Field Sensors Considering Polarization of Guided Wave Naomi HIDAKA, Hideaki SUGAMA, Ryo USUI, Akihisa TSUCHIYA, Ken KOBAYASHI, Takeshi ISHIDA, Takashi NAKAMURA, Ryousuke OBAYASHI and Osamu HASHIMOTO	1
Application of The Frequency Sweep Eddy Current Method to Nondestructive Evaluation of The Residual Stress Field in The Thin Skin of Steel Treated by Fine Particle Shot Peening Takashi KOJIMA and Kiyoshi HOSHIKAWA	6
Investigation of Carbon dioxide and Carbonate Ions in Aqueous Solutions by ¹ H and ¹³ C NMR Yoshiyuki FUKAZAWA, Yoshihito KAMIMOTO, Ken YOSHIOKA, Hisashi FUJII and Tetsuya OKUDA	11
Preparation of Insoluble Chitosan Beads Bearing Cyclodextrin using Poly-Carboxymethylated β -Cyclodextrin and Their Adsorption Ability Nobuyoshi AOKI, Ryo ARAI, Kenji KINOSHITA and Kenjiro HATTORI	16
Crack Patterns of Adhesive Powder Solids Kyoichi TSURUSAKI, Yuichi FURUKAWA, Atsushi KAWAMURA, and Ryoen SHIRASAKI	21

Notes

Uncertainty Estimation in Earth Leakage Current Measurement Takashi INOUE, Masami SAKURAI, Hideaki SUGAMA and Naomi HIDAKA	26
Study on the Relation between Sensitivity of LPDA Type Optical Electric Field Sensor and Polarized Light Akihisa TSUCHIYA, Naomi HIDAKA, Hideaki SUGAMA, Ryo USUI, Ken KOBAYASHI and Osamu HASHIMOTO	28
Study of an Infrared Identification with Optical Devices (II) Yukio KURIHARA, Yasuhisa BABA, Kiyoshi HOSHIKAWA, Yoshiharu MISAWA, Saburo SHIMOKAWA and Toshihiko KAWAGUCHI	30
The Topology of Communication Network and Its Safety Iko MIYAZAWA	32
A Study of a Bimanual Lever-Driven Wheelchair Tetsuo HAGIWARA	34
A Study of Drawing a Wheelchair into a Car Kenichi ABE	36

Development of Interior Materials for Formaldehyde Reduction in Air	Akira ISHIMARU	37
Identification of Recombinant Proteins by Peptide Mass Fingerprinting	Tsutomu AMAYA and Nobuyoshi AOKI	40
Hydrolysis of Okara in Subcritical Water	Yuichi HASEBE	42
Preparation and Evaluation of Organic and Inorganic Hybrid Films	Yoshihito KAMIMOTO, Ken YOSHIOKA, Hisashi FUJII, Tetsuya OKUDA and Yoshiyuki FUKAZAWA	44
Raman Spectra of Si Nano Particle	Hisashi FUJII, Yoshihito KAMIMOTO, Ken YOSHIOKA and Tetsuya OKUDA	46
Electrochemical analysis of pinhole generation on plating surface	Akihiro KAWAGUCHI	48
Odor Measurement of Chamber Method	Satoshi IMAJO	50
Degradation and Recycle of Waste Plastics with Vegetable Oil	Kazukiyo TAKAMI, Ryo TAKAHASHI, Keiichiro SANNO, and Masaaki TAKAYANAGI	52
Fabrication of Microarray DMFCs on Flexible Polymeric Substrate	Masayuki KUNIMATSU, Takeshi ITO, Kazuharu SOBUE, Ryo TAKAHASHI, Kazukiyo TAKAMI and Akihiro KAWAGUCHI	54
Development of Wooden Goods by Lacquer	Yasumi HAYASHI, Shun-ichi KURATA and Hiroaki WATANABE	56
Development of a Tool for Drawing Tessellations	Tomohiro YOKOTA	58
Abstracts		60

偏光状態を考慮した LPDA (Log-Periodic Dipole Antenna Array) 型光電界センサのシミュレーション解析

電子技術部	日 高 直 美
電子技術部 電子システムチーム	菅 間 秀 晃
	臼 井 亮
	土 屋 明 久
電子技術部	小 林 賢
(株)ノイズ研究所	石 田 武 志
	中 村 孝
青山学院大学 理工学部	大 林 亮 佑
	橋 本 修

LPDA 型光電界センサは、高感度かつ広帯域な特性を有することがわかっているが、7.3 GHz 付近で感度の降伏がみられる。そこで、本稿では、電磁界シミュレータによって各電極に印加される電圧を求め、7.3 GHz では、半波長共振と高次の共振が拮抗していることを見出した。また、単一光導波路型の光電界センサを解析するために必要な計算方法について提案し、電磁界シミュレータの使用上の問題点と今後の方針を示す。

キーワード 光電界センサ, アンテナ, マイクロ波, 対数周期, 広帯域

1 はじめに

IT の発達により、無線 LAN, ETC など、通信分野におけるマイクロ波の利用範囲は飛躍的に拡大している。マイクロ波を利用するこれらの機器を効果的に使用するには、

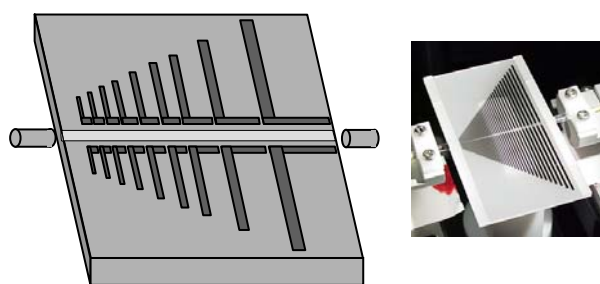
これらの機器から輻射されるマイクロ波を正確に測定し、電磁波ノイズを低減する必要がある。LPDA 型光電界センサ (Log-Periodic Dipole Antenna Array-type Optical Electric Field Sensor ; 以下「LPDA-OEFS」という。) は、マイクロ波帯域において、高感度かつ広帯域な特性を有することがわかっている。しかし、当初開発された LPDA-OEFS (図1 (a)) は7.3 GHz 付近で感度が急激に低下している^{1)~4)}。この7.3 GHz 付近での感度の降伏は、光とマイクロ波の位相不整合の他に、異なるアンテナエレメント間の干渉、ダイポールアンテナの高次の共振、光導波路の偏光状態が互いに関連しつつ複合して作用すると考えられる。

著者らは、電磁界シミュレータによって各電極に印加される電圧を求め、その結果、7.3 GHz では、半波長共振と高次の共振が拮抗していることがわかった。また、基板の一部をカットすることによる効果を確認することができた。

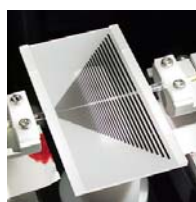
次に、単一光導波路型光電界センサを解析するために必要な計算方法について提案する。これに基づいて、実験結果と電磁界シミュレーション結果との比較を行った。その結果、電磁界シミュレータの使用上の問題点を確認することができた。

2 シミュレーション方法と結果

図1に LPDA-OEFS を示す。A タイプ LPDA-OEFS は、最も短いアンテナエレメントが3.4 mm であり、最も長いアンテナエレメントは45 mm である。電極長の合計は22 mm



(a) Type A



(b) Type B



図1 LPDA 型光電界センサ

となっており、54対のアンテナエレメントと電極はその長さが対数周期的に変化している。アンテナエレメントの先端部分を結ぶ2本の直線のなす角度は、 90° である。LN基板の形状は、 $50\text{ mm} \times 28\text{ mm}$ の長方形であり、その厚さは 0.5 mm である。次に、Aタイプに対して基板をカットしたものをBタイプLPDA-OEFS(図1(b))とする。

このようなLPDA-OEFSに角周波数 ω_m の変調マイクロ波が照射されたとき、第 n 番目の電極には、振幅 V_{mn} と位相 ϕ_{mn} で表される変調電圧 $V_n = V_{mn} \sin(\omega_m t - \phi_{mn})$ が印加されると考えることができる。 V_n は、電磁界シミュレータ(MW-Studio; CST社)によって算出することができる。シミュレーション設定条件の概略は、計算領域の大きさ: $98\text{ mm} \times 48\text{ mm} \times 63\text{ mm}$, 境界面: 完全吸収境界, LN基板の形状: $50\text{ mm} \times 28\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$, セルの最大寸法: 約 0.25 mm , セルの最小寸法(電極近傍部分のみ): 約 $5\text{ }\mu\text{m}$, LN基板の誘電率: $\epsilon_x = 43; \epsilon_y = 43; \epsilon_z = 28$, 入射波: 1 V/m のインパルス, 解析周波数範囲: $1 \sim 15\text{ GHz}$ であり, 照射方向は光の進行方向に一致している。図2の縦軸は、変調マイクロ波によって各電極に印加される電圧の大きさを、その電極部分の電界強度として表している。横軸は、電極の z 軸方向の位置を表しており、アンテナエレメント長は、その電極位置の2倍である。図2~4では、感度の降伏がみられた周波数 7.3 GHz とその $1/2$ 及び $1/4$ の周波数について示す。

図2は、AタイプLPDA-OEFSのアンテナエレメントや電極部分などをほぼ実寸で入力した場合の結果を示している。 1.8 GHz では、先端から47番目付近、 3.6 GHz では、35番目付近の電極間電圧が最も大きく、その他の部分の電極間電圧は小さい。 7.3 GHz では、37番目の電極間電圧が最も大きく、この他24番目付近と46番目の電極間電圧もやや大きい。

基板の一部をカットしているBタイプLPDA-OEFSの解析については、基板の寸法など、全体の寸法はそれぞれ実寸に近い値としているが、解析時間を短縮するために、アンテナエレメント数を実際の半分の27本とし、電極部分をコンデンサとみなし、等価回路に置き換えて解析している。図3は、Aタイプを模擬した場合の解析結果であり、図4は、Bタイプを模擬した場合の解析結果である。この図3の18番目の電極は図2の37番目の電極に相当する箇所であり、全体的にほぼ同様の結果が得られている。また、図3により 7.3 GHz 付近では、9番目の電極と18番目の電極に印加される電圧が拮抗していることがわかる。一方、図4をみると 7.3 GHz では、7番目の電極に印加される電圧が17番目よりも大きく、また、それぞれ、図3の場合よりも、短いアンテナエレメントが動作していることがわかる。

図2からわかるとおり、Aタイプでは、 7.3 GHz における共振が最も強く現れているのは、半波長で動作するアンテナエレメントではなく、次に共振が現れる長さのアンテナエレメントである。この状況は、アンテナエレメント数を半分に減じて行った解析結果(図3)でも同じである。一方、LN基板のアンテナエレメントがない部分をカットしているタイプ(Bタイプを模擬したもの)の解析結果では、 7.3 GHz において半波長共振していると考えられる7番目

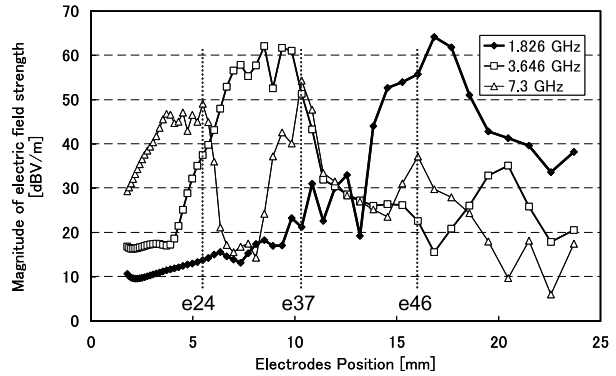


図2 それぞれの電極に印加される電界強度 (Aタイプ)

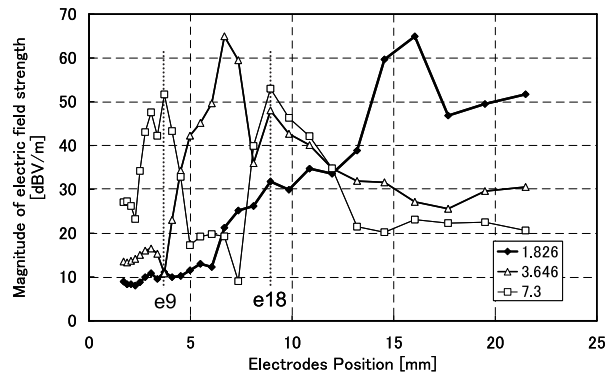


図3 それぞれの電極に印加される電界強度 (アンテナエレメント数: 27本, 基板形状: Aタイプ)

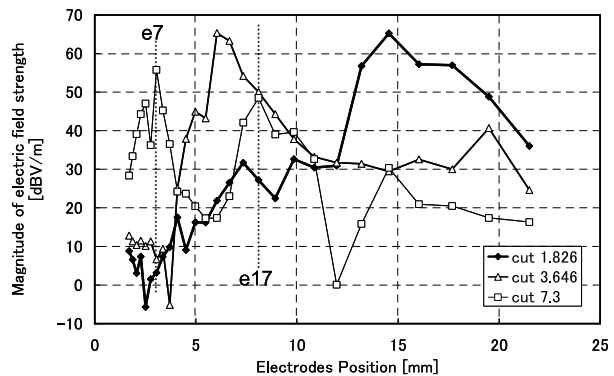


図4 それぞれの電極に印加される電界強度 (アンテナエレメント数: 27本, 基板形状: Bタイプ)

のアンテナエレメントが、次の共振が現れる17番目に比較して大きい。

3 偏光状態を考慮した計算式

文献^{1),3),6)}では、バルク型光変調器をモデルにしているため、複数のセルに分割された構造であっても、位相シフトを表す項を単純な式にまとめることができる。しかし、LPDA-OEFSは、バルク型ではなく単一導波路型であるために、導波路内の偏光状態を考慮しなければならない^{1),2),7)}。

以下の計算式では、図5に示すように、各セルを2分割し、入力側からセルの中央までの自然屈折率による位相差と損失による振幅の変化を計算する。次にそのセルの電極全体に生じる変調電圧による屈折率の変化を計算する。最後にセルの中央から出力側までについて計算し、一つのセルにおける位相変化とすると仮定している。

そこで、 n 番目のセルに入力される光波の x, y 成分の電界をそれぞれ、

$$\begin{cases} E_x(t, z_{n-1}) = a_x(z_{n-1}) \cdot \cos\{\omega t - \phi_x(z_{n-1})\} \\ E_y(t, z_{n-1}) = a_y(z_{n-1}) \cdot \cos\{\omega t - \phi_y(z_{n-1})\} \end{cases} \quad (1),$$

とする。ここで、 z_{n-1} は n 番目のセルの入力側の z 方向の位置、 $a_x(z_{n-1})$ 及び $a_y(z_{n-1})$ はそれぞれの成分の振幅、 ω は光の角周波数、 $\phi_x(z_{n-1})$ 及び $\phi_y(z_{n-1})$ はそれぞれの成分の位相である。 $a_x(z_{n-1})=a_y(z_{n-1})$ 、かつ、 $\phi_x(z_{n-1})-\phi_y(z_{n-1})=\pi/2$ のとき入力側の光は円偏光である。 n 番目のセルの長さを l_n とし、セル中央の x, y 成分の電界を表すと、それぞれ次式に示すとおりである。

$$\begin{cases} E_x(t, z_{n-1/2}) = a_x(z_{n-1/2}) \cdot \cos\{\omega t - \phi_x(z_{n-1/2})\} \\ E_y(t, z_{n-1/2}) = a_y(z_{n-1/2}) \cdot \cos\{\omega t - \phi_y(z_{n-1/2})\} \end{cases} \quad (2).$$

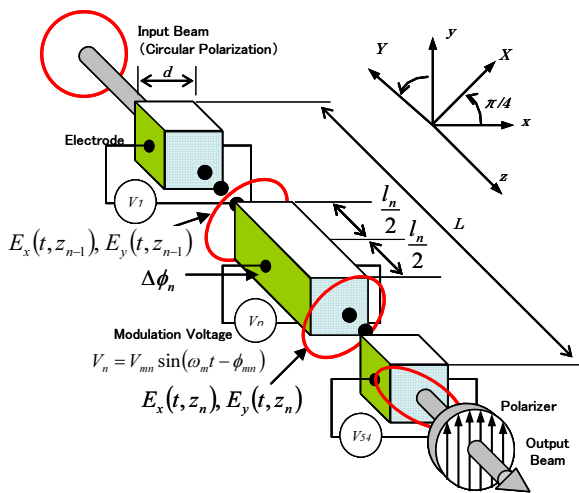


図5 偏波状態が考慮された複数のセルを有する光変調器

ここで、 n 番目のセルの中央位置を $z_{n-1/2}$ と表記しており、 $z_{n-1/2}=z_{n-1}+l_n/2$ である。そこで、振幅の項は、

$$\begin{cases} \frac{a_x(z_{n-1/2})}{a_x(z_{n-1})} = G_x \left(\frac{l_n/2}{L} \right) \\ \frac{a_y(z_{n-1/2})}{a_y(z_{n-1})} = G_x \left(\frac{l_n/2}{L} \right) \times \Delta G_y \left(\frac{l_n/2}{L} \right) \end{cases} \quad (3),$$

となる。ここで、 G_x は、光導波路全長当たりの E_x の振幅の変化量であり、 ΔG_y は光導波路全長当たりの E_x に対する E_y の振幅変化量である。位相の項は、

$$\begin{cases} \phi_x(z_{n-1/2}) - \phi_x(z_{n-1}) = k_0 n_x \frac{l_n}{2} \\ \phi_y(z_{n-1/2}) - \phi_y(z_{n-1}) = k_0 n_x \frac{l_n}{2} + \Delta \phi_y \cdot \left(\frac{l_n/2}{L} \right) \end{cases} \quad (4),$$

となり、光の波長を λ_0 とすると、 $k_0=2\pi/\lambda_0$ 、 n_x は x 方向に偏光している光の屈折率であり、 $n_x \doteq n_0$ である。 n_0 は常光線の屈折率である。ここで、 L は光導波路の全長であり、 $L=\sum l_n$ である。 $\Delta \phi_y$ は光導波路全長当たりの E_x に対する E_y の位相変化量である。なお、導波路中の振幅と位相の変化は一様であるとしている。次に、 n 番目のセルの中央における E_x, E_y を X, Y 軸に座標変換し、

$$\begin{cases} E_X(t, z_{n-1/2}) = b_x(z_{n-1/2}) \cdot \cos\{\omega t - \phi_X(z_{n-1/2})\} \\ E_Y(t, z_{n-1/2}) = b_y(z_{n-1/2}) \cdot \cos\{\omega t - \phi_Y(z_{n-1/2})\} \end{cases} \quad (5),$$

と定義する。ここで、変調電圧 V_n による位相変化が n 番目のセルの中央で一括して発生すると仮定すれば、

$$\begin{cases} E'_X(t, z_{n-1/2}) = b_x(z_{n-1/2}) \cdot \cos(\omega t - \phi_X(z_{n-1/2}) + \Delta \phi_n) \\ E'_Y(t, z_{n-1/2}) = b_y(z_{n-1/2}) \cdot \cos(\omega t - \phi_Y(z_{n-1/2}) - \Delta \phi_n) \end{cases} \quad (6),$$

と表される。ここで $\Delta \phi_n$ は

$$\Delta \phi_n = \frac{\Gamma_x \pi r_{22} n_o^3 l_n V_{mn}}{\lambda_0 d} \sin(\omega_m t - \phi_{mn}) \quad (7),$$

であり、 Γ_x は x 方向の印加電界分布と X, Y 方向に偏光している光波の界分布の重なり具合によって決まる係数、 r_{22} はLN結晶の電気光学定数、 d は電極間隔である。なお、この式では隣接する電極間のギャップを無視している。この式(6)を x, y 軸に座標変換し、式(2)と同様の計算によって、 $z_{n-1/2}$ から z_n までの自然屈折率の変化を考慮し、 n 番目のセルから出力される光波の x, y 成分の電界 $E_x(t, z_n), E_y(t, z_n)$ を求めることができる。これを N 個のセルにわたって計算することで、変調出力光が得られる。

4 計算のまとめと考察

出力側端面における偏光状態から光導波路中の偏光状態を知ることができる。出力光の電界の x, y 成分について、円偏光が入力されていることを考慮し、 E_x を基準にすると、

$$\begin{aligned} E_x(t) &= \cos(\omega t) \\ E_y(t) &= \Delta G_y \cdot \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2} + \Delta\phi_y\right) \end{aligned} \quad (8),$$

と表すことができる。AタイプLPDA-OEFSの出力光の偏光状態の測定結果(参考文献²⁾, p.11, 図8の出力光)から、 $\Delta G_y = 0.602$, $\Delta\phi_y = 2n\pi + 0.36\pi$ (又は $2n\pi + 0.64\pi$) と見積もることができる。LPDA-OEFSと同じような単一光導波路を使った光電界センサに関する文献⁷⁾ (p.30)では、約4.39 mmで $\pi/4$ の変化が現れているとの報告があり、これを考慮すると、 $\Delta\phi_y = 2.36\pi$, 又は、 2.64π と見積もることができる。そこで、 $\Delta G_y = 0.602$, $\Delta\phi_y = 2.36\pi$ と見積もり、これらを式(3), (4)に代入し、電磁界シミュレータで得られた、変調電圧 V_n の振幅 V_{nm} と位相 ϕ_{nm} を用いることによって、AタイプLPDA-OEFSの周波数特性(図6)を示すことができる。なお、図6に測定結果も合わせて表示し、最大値を0 dBとしている。 G_x は、光導波路全体の損失で代表できるので、ここでは $G_x = 1$ としている。縦軸は、光変調強度のレベルである。

$\Delta\phi_y = 2.36\pi$ と見積もることによって、21番目の電極と47番目の電極付近で、導波光はほぼ直線偏光に近い状態になり、その傾きはほぼ x, y 軸から 45° 回転した X 又は Y 軸に沿った方向となる。単一導波路型を用いたLPDA-OEFSの場合は、 E_x, E_y の位相差を検出する方式であるため、一方の成分がない場合には変調できない。計算結果から、約1.9 GHzにおいて、弱い感度の降伏がみられるが、47番目のアンテナエレメントが最も強い共振を示している周波数がこの付近であるため、計算上ではこの周波数で変調に寄与できないものと考えられる。出力光の偏光状態の測定結果から得られたもう一つの $\Delta\phi_y = 2.64\pi$ ²⁾を代入し計算すると、この弱い降伏が、約2.1 GHzにおいてみられる。したがって、 $\Delta\phi_y = 2.36\pi$ が、より真値に近いと考えられる。

図6の計算結果は、周波数変化に対して変動が大きい。これは、電磁界シミュレータで得られた結果のうち、位相データが正確ではないことによると考えられる。図3及び図4より、7.3 GHzでは、複数のアンテナエレメントがほぼ同等の強さで共振している様子がわかる。このような場合、それらのアンテナエレメントの電極に印加される電圧の位相と導波光の遅延とが重なって、互いに変調効果を打ち消し合う関係となるのが考えられる。これを確認するには、変調電圧の正確な位相を知ることが不可欠である。

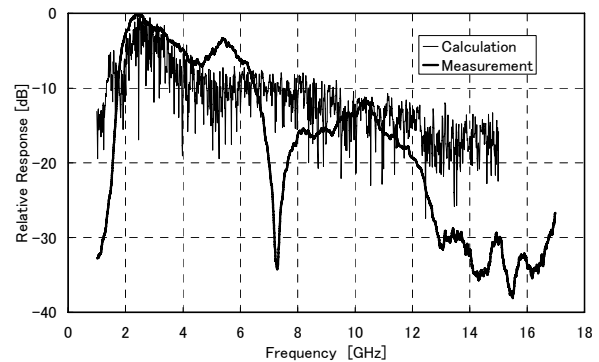


図6 シミュレーションによる相対感度

5 まとめ

図3と図4を比較して、同じ7.3 GHzの条件であるにもかかわらず、Bタイプの方がより短いアンテナエレメントで7.3 GHzの共振が現れている。これは、基板をカットすることにより波長短縮が抑制されていることを表していると同時に、その効果が半波長共振を優勢にしていると考えられる。しかし、7.3 GHzにおける感度の降伏は、基板をカットし半波長共振を優勢にするということだけでは、十分に達成できない。 V_n を求めることによって、これを解明するためには、正確な位相データが必要である。今回用いた電磁界シミュレータは、入力波としてインパルスを用いることが一般的であるが、単一周波数での解析も可能である。単一周波数で周波数特性を見出すには、かなりの時間が必要であるためこれまで用いていなかったが、単一周波数での解析では、位相データがより正確に得られる可能性がある。今後は、この手法を用い正確な位相データをもって、感度の降伏のメカニズムを解明し、LPDA-OEFSの感度をさらに向上させたい。

文 献

- 1) N. Hidaka, K. Kobayashi, H. Sugama, R. Usui, Y. Tanabe and O. Hashimoto ; “Log-Periodic Dipole Antenna Array-type Optical Electric Field Sensor”, *IEICE Trans. Electron.*, **E88-C**(1), 98-104 (2005).
- 2) 田邊義博, 日高直美, 菅間秀晃, 白井亮, 小林賢 ; “LPDA型光電界センサの作成と特性評価”, 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, **9, 11** (2003).
- 3) 日高直美, 菅間秀晃, 白井亮, 田邊義博, 小林賢 ; “対数周期ダイポール・アンテナ・アレイによる光電界センサの高感度・広帯域化”, 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, **10, 11** (2004).
- 4) 菅間秀晃, 日高直美, 白井亮, 小林賢, 田邊義博, 石田武志, 中村孝, 橋本修 ; “LPDA型光電界センサによる

- 3次元電界強度分布測定”, 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, **11**, 5 (2005).
- 5) 日高直美, 菅間秀晃, 臼井亮, 小林賢, 田邊義博, 橋本修 ; “複数のアンテナエレメントと電極を有する光電界センサの周波数特性”, 信学論 (B), **J87-B**(6), 916-920 (2004).
- 6) 日高直美, 小林賢, 菅間秀晃, 臼井亮, 田邊義博 ; “Y カット Z 伝搬 LiNbO_3 を用いた複数の電極をもつ光電界センサ”, 信学技報, **MW2003-161**, 57-62 (2003).
- 7) 高橋紹大, 日高邦彦, 河野照哉 ; “単一光導波路型ポッケルス電界センサ”, 電学論B, **114**(1), 26-32 (1994).

Electromagnetic Simulation of Log-Periodic Dipole Antenna Array Type Optical Electric Field Sensors Considering Polarization of Guided Wave

Naomi HIDAKA, Hideaki SUGAMA, Ryo USUI, Akihisa TSUCHIYA,
Ken KOBAYASHI, Takeshi ISHIDA, Takashi NAKAMURA,
Ryousuke OBAYASHI and Osamu HASHIMOTO

Sensitivity of the LPDA-type OEFS falls off sharply around 7.3 GHz. We have understood that higher order resonance of an antenna element occurs at 7.3 GHz by electromagnetic simulator. We propose a calculation method using results of the electromagnetic simulation, which is useful to analyze a single optical waveguide electric field sensor.

周波数掃引渦電流法による微粒子ショットピーニング処理 鋼材表面の残留応力の非破壊評価

材料技術部 構造評価チーム 小島 隆
電子技術部 磁気デバイスチーム 星川 潔

鋼材に微粒子によるショットピーニング処理を行うと、表面の浅い範囲（数 μm ～数十 μm ）に大きな残留圧縮応力を付与できる。本研究では、この残留応力の分布状態を非破壊評価する方法として、鋼材表面に設置した上置きコイルのインピーダンスの周波数応答特性を利用する方法を提案する。まず、提案した方法について、数値解析を実施しその性能を理論的に検討した結果を述べ、さらに、実証試験を行いその実用性を確かめた結果を報告する。

キーワード：コイル、インピーダンス、周波数応答解析、渦電流、ショットピーニング、残留応力、非破壊評価

1 はじめに

近年、直径が数十 μm 、従来のショットピーニング粒子の1/10以下の微粒子を用いるショットピーニングが実用化された。このショットピーニングでは、サイズ効果から粒子速度が200 m/s（従来の4～5倍）にまで達する。その結果、従来のショットピーニングに比べて、被加工物表面のより浅い領域に、より大きな残留圧縮応力を導入できる。被加工物が最も重要な構造材料の鉄鋼材料の場合では、その深さは数 μm ～数十 μm 程度であり、鋼材の表面が予め硬化処理してあれば、圧縮残留応力は1500 MPa以上に達する。この大きな圧縮残留応力のため、従来のショットピーニングより増して、鋼材の静的強度および疲労強度を上昇させることが報告されている。

このような特徴から、微粒子ショットピーニングは、多くの製造業で応用されることが期待されているが、まだ、広く普及していない。その要因の一つは、被加工物について、ショットピーニング処理が所定のとおり実施されたか否かを評価することが困難なためである。ショットピーニング処理の評価は、現状では、X線を用いて表面層における残留応力の分布状態を調べて行っている。この方法では、電解研磨などで被加工物を表面より段階的に削り、逐次X線を照射して応力を測定し、表面からの深さと応力の関係を測定する。大変な労力と時間を要する作業である。また、破壊試験であるため、抜き取り試験としか実施できない。従って、これを簡便に非破壊検査する方法の開発が強く望まれている。

以上に鑑みて、本研究では、微粒子ショットピーニング処理で鋼材の表面層に生じた残留応力の分布状態（残留応力の大きさ、および、発生している表面層の深さ）を簡易に非破壊評価する方法を提案する。ショットピーニングで

誘起される残留応力は、鋼材表面が塑性変形した結果である。一方、鋼材は、塑性変形すると電磁気特性である透磁率、導電率が大きく変化する。従って、ショットピーニングで残留応力が生じた鋼材表面では、その発生状態に対応して電磁気特性も変化している。提案する方法は、この電磁気特性の変化を試料表面に配置したコイルのインピーダンスの周波数応答特性として捉え、その結果から残留応力の大きさ、残留応力が発生している表面層の深さを評価する。本研究では、これを周波数掃引渦電流法と呼ぶことにする。以下、まず、電磁場解析を行って本方法の性能を理論的に検討した結果を述べ、さらに、実証試験を行ってその実用性を確かめた結果を述べる。

2 周波数掃引渦電流法の原理

2.1 二層モデルと基礎式の導出

ショットピーニングを受けた鋼材を電磁気特性が大きく変化した表面層（透磁率； μ_1 、導電率； σ_1 ）と変化のない母材（透磁率； μ_2 、導電率； σ_2 ）の二層モデルに単純化し、電磁気特性および表面層の深さ b がこの上に置いたコイルの周波数応答特性に及ぼす影響を解析する。

解析モデルを図1に示す。コイルの半径を a 、長さを l 、巻き数を n とおく。また、試料に垂直でコイルの中心軸に一致するように z 軸を設けてその原点を試料表面にとり、コイル下端の座標を z_1 、コイル上端の座標を z_2 とする。この問題を解くための基礎となるMaxwellの方程式は次式である。

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2)$$

コイルに通電する正弦波交流の周波数を数十MHz以下とすれば、変位電流は無視できるので(1)式は次式となる。

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} \quad (3)$$

これが鋼材外部の支配方程式となる。また、(2)式、(3)式およびオームの法則より、次式が導かれる。

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{H} = -\mu \sigma j \omega \mathbf{H} \quad (4)$$

ここで、 ω は正弦波交流の角周波数、 j は虚数単位である。この式が鋼材内部の支配方程式となる。

次に円筒座標 (r, ϕ, z) を導入し、さらに、 $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$ なるベクトルポテンシャル \mathbf{A} を定義する。 \mathbf{A} は系が回転対称であるため ϕ 方向の成分 A_ϕ だけを持つ。そこで、 A_ϕ の添え字を省略して A と表記することにすれば、(3)式より次式が与えられる。

$$\frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rA) + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} = -J \quad (5)$$

また、(4)式より次式が与えられる。

$$\left(r \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - j\omega \mu \sigma \right) (rA) = 0 \quad (6)$$

(5)式および(6)式を図1の境界条件を満足するように解いて A を求めれば、それからコイルのインダクタンスが計算できる。

このような問題は尾上¹⁾が既に解いており、その解を用いればコイルのインダクタンス L は次式で与えられる。

$$L = \frac{2\pi n \mu_0 a}{l I} \int_{z_1}^{z_2} (A)_{r=a} dz = L_0 (v - \lambda) \quad (7)$$

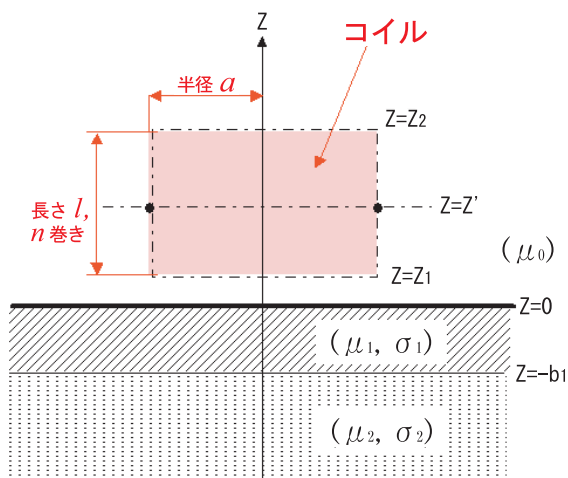


図1 解析モデル；二層化した鋼材表面とコイル

ここで

$$L_0 = \frac{\mu_0 \pi a^2 n^2}{l}$$

$$v = 2 \int_0^\infty J_1^2(\zeta a) \left(\frac{1}{\zeta} - \frac{1}{\zeta^2 l} + \frac{1}{\zeta^2 l} e^{-\zeta l} \right) d\zeta$$

$$\lambda = \frac{1}{l} \int_0^\infty \frac{1}{\zeta^2} J_1^2(\zeta a) (e^{-\zeta z_2} - e^{-\zeta z_1})^2 w(\zeta) d\zeta$$

$$w(\zeta) = \frac{\left(-\frac{\mu_1}{\mu_0} + \frac{\eta_1(\zeta)}{\zeta} \right) \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} + \frac{\eta_2(\zeta)}{\eta_1(\zeta)} \right) + \left(\frac{\mu_1}{\mu_0} + \frac{\eta_1(\zeta)}{\zeta} \right) \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} + \frac{\eta_2(\zeta)}{\eta_1(\zeta)} \right) *}{\left(\frac{\mu_1}{\mu_0} + \frac{\eta_1(\zeta)}{\zeta} \right) \left(-\frac{\mu_2}{\mu_1} + \frac{\eta_2(\zeta)}{\eta_1(\zeta)} \right) e^{2\eta_1(\zeta) b_1} + \left(-\frac{\mu_1}{\mu_0} + \frac{\eta_1(\zeta)}{\zeta} \right) \left(-\frac{\mu_2}{\mu_1} + \frac{\eta_2(\zeta)}{\eta_1(\zeta)} \right) e^{2\eta_1(\zeta) b_1} *}$$

$$\eta_1(\zeta) = \sqrt{\zeta^2 + j\omega \mu_1 \sigma_1}, \quad \eta_2(\zeta) = \sqrt{\zeta^2 + j\omega \mu_2 \sigma_2}$$

鋼材表面に置いたコイルに電流を流して測定されるインピーダンス Z には、コイルのインダクタンス L の他にコイル素線の抵抗成分 R_0 およびコイルと検査装置を結ぶケーブルの容量成分 C の影響が含まれる。これを図2に示す等価回路にモデル化して計算するとインピーダンス Z は次式で与えられる。

$$Z = \left[\frac{R_0 + Re(j\omega L)}{\omega C} - j \left\{ (R_0 + Re(j\omega L))^2 + Im(j\omega L) \left(Im(j\omega L) - \frac{1}{\omega C} \right) \right\} / \omega C \left\{ (R_0 + Re(j\omega L))^2 + \left(Im(j\omega L) - \frac{1}{\omega C} \right)^2 \right\} \right] \quad (8)$$

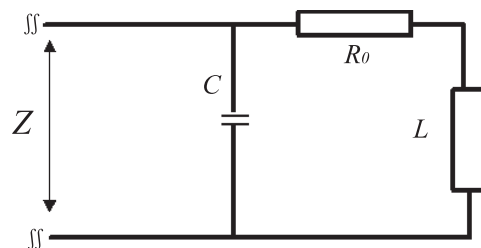


図2 インピーダンスの等価回路

2.2 インピーダンスの周波数応答特性の解析

以下、実際の寸法のコイル； $a=2.5\text{ mm}$ ， $l=1.25\text{ mm}$ ， $n=20$ 回，コイルと鋼材表面の間隔 $=0.25\text{ mm}$ ，について解析した結果を述べる。ところで，表面のきわめて狭い領域でのみ生じる電磁気特性の変化がこの寸法のコイルに電流を流して測定されるインピーダンス全体に及ぼす変化は小さい。そこで，ショットピーニング前後におけるインピーダンスの絶対値の変化 $\Delta|Z|$ と位相角の変化 $\Delta\theta$ を次式のように定義し，その周波数応答に注目する。

$$\Delta|Z| = \Delta|Z|_{\text{shot}} - \Delta|Z|_{\text{non-shot}} \quad (9)$$

$$\Delta\theta = \theta_{\text{shot}} - \theta_{\text{non-shot}} \quad (10)$$

ここで， $\Delta|Z|_{\text{non-shot}}$ ， $\Delta\theta_{\text{non-shot}}$ はショットピーニング処理前のインピーダンスを表し， $\Delta|Z|_{\text{shot}}$ ， $\Delta\theta_{\text{shot}}$ はショットピーニング処理後のインピーダンスである。

多くの鉄鋼材料では，塑性変形により透磁率が大きく減少し，導電率が僅かに減少する。図3はこれを想定し，ショットピーニング後に深さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の表面層が形成され，そこで透磁率が $200\times\mu_0$ から $100\times\mu_0$ に減少し，導電率が $4.0\times 10^6\text{ (1/}\Omega\text{m)}$ から $3.08\times 10^6\text{ (1/}\Omega\text{m)}$ に減少するとして，周波数 f と $\Delta|Z|$ および $\Delta\theta$ の関係を計算した結果である。 $\Delta|Z|$ は高周波数の領域で急激に減少し， $\Delta\theta$ は極小値を持つ。

オーステナイト系ステンレス鋼や焼入れ後に残留オーステナイトを含む鋼材では，塑性変形するとオーステナイトがマルテンサイトに変態するため，ショットピーニング後にその透磁率は増加する。図4は，これを想定し，深さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の表面層で透磁率が $200\times\mu_0$ から $400\times\mu_0$ に増大し，導電率が $4.0\times 10^6\text{ (1/}\Omega\text{m)}$ から $3.08\times 10^6\text{ (1/}\Omega\text{m)}$ に減少するとして，周波数 f と $\Delta|Z|$ および $\Delta\theta$ の関係を計算した結果である。同図に示されるように，先の結果とは逆であり， $\Delta|Z|$ は高周波数の領域で急激に増加し， $\Delta\theta$ は極大値を持つ。

このように，表面層で透磁率が増加する場合と減少する場合には， $f-\Delta\theta$ 線図および $f-\Delta|Z|$ 線図はそれぞれ $\Delta\theta=0$ ， $\Delta|Z|=0$ のラインを中心に対象になる。以下に述べる各要因がこれらに及ぼす影響は，表面層の深さの影響を除いて両者で異なるところがあるが，紙面の都合で，透磁率が減少する場合についてのみの解析結果を示す。

表面層の深さが $f-\Delta\theta$ 線図に及ぼす影響を調べた一例を図5に示す。 $f-\Delta\theta$ 線図が極小となる周波数 f_p は，表面層の深さの広い範囲において，表面層の深さが増加すると顕著に減少する。また，極小値の絶対値 $|\Delta\theta_p|$ は，表面層の深さが浅い範囲においては，深さに伴って顕著に増加し，深い範囲では，深さの増加によって減少する。なお，こ

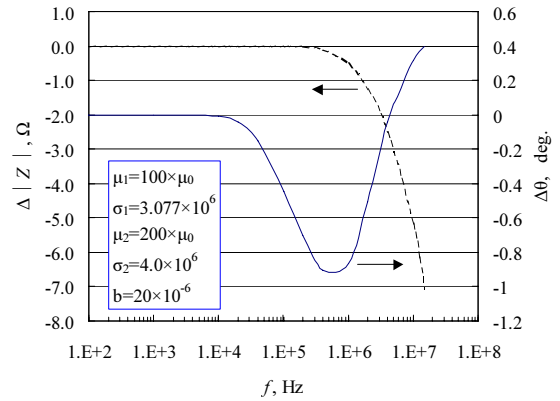


図3 表面層で透磁率が減少する場合の $f-\Delta|Z|$ 線図と $f-\Delta\theta$ 線図

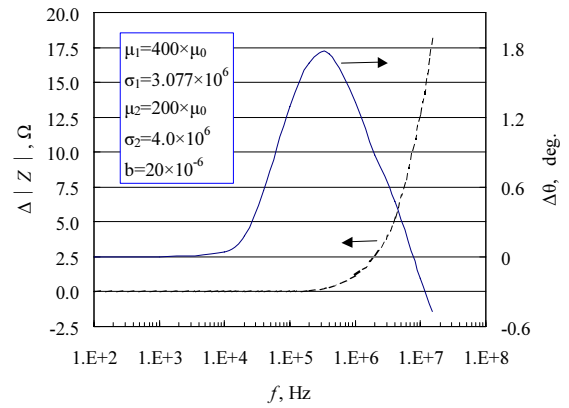


図4 表面層で透磁率が増加する場合の $f-\Delta|Z|$ 線図と $f-\Delta\theta$ 線図

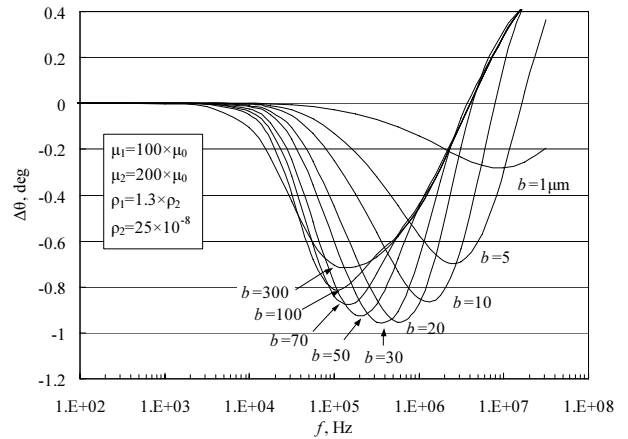


図5 表面層の深さが $f-\Delta\theta$ 線図にもたらす変化

では結果を示さないが，表面層の深さは， $f-\Delta|Z|$ 線図にはこれほど顕著な変化を及ぼさない。

透磁率の変化量が $f-\Delta\theta$ 線図に及ぼす影響を比較した一例を図6に示す。表面層の深さが $20\text{ }\mu\text{m}$ 場合について，透磁率が $200\times\mu_0$ から $50\times\mu_0$ に減少する場合， $100\times\mu_0$ に

減少する場合および $150 \times \mu_0$ に減少する場合を比較している。透磁率の変化量が大きいほど $\Delta\theta$ の極小値、 $|\Delta\theta_p|$ は顕著に変化し、大きくなる。一方、極小値を示す周波数、 f_p の変化は僅かである。なお、ここでは結果を示さないが、透磁率の変化量の違いは、 $f-\Delta|Z|$ 線図には顕著に現れない。

図7は抵抗率（導電率の逆数）の変化量が $f-\Delta\theta$ 線図に及ぼす影響を比較した一例である。表面層の深さが $20 \mu\text{m}$ 場合について、抵抗率が $\rho_2 (=25 \times 10^{-8} \Omega\text{m})$ から $1.1 \times \rho_2$ に増加する場合、 $1.3 \times \rho_2$ に増加する場合および $1.5 \times \rho_2$ に増加する場合を比較している。抵抗率の増加量が大きいほど $\Delta\theta$ の極小値、 $|\Delta\theta_p|$ の変化は僅かであり、小さい。一方、極小値を示す周波数、 f_p の変化は僅かである。なお、ここでは結果を示さないが、抵抗率の変化量の違いは、 $f-\Delta|Z|$ 線図には顕著に現れない。

以上、図3～図7に示したように、 $f-\Delta\theta$ 線図には、表面層の深さと電磁気特性の特徴が明確に現れる。従って、予め残留応力分布が既知の試料について、インピーダンスの周波数応答特性を測定して $f-\Delta\theta$ 線図を得ておけば、検査対象の試料について測定した $f-\Delta\theta$ 線図をこれと比較することによってその残留応力発生状態を非破壊評価することができる。そして、その場合、解析の結果から得られた以下の二つの知見が重要な指針となる。

- 1) 極値をとる周波数 f_p は、残留応力が誘起された深さ（電磁気特性が変化した深さ）に強く関係し、残留応力が誘起された領域が深くなると低くなる。
- 2) 極値の絶対値 $|\Delta\theta_p|$ は、残留応力が誘起された深さと残留応力の大きさ（電磁気特性の変化量と変化した領域の深さ）の両方に関係する。

3 実証試験とその結果

実証試験を実施するために製作したコイルは、素線の直径が 0.08 mm であり、 $a=2.5 \text{ mm}$ 、 $l=1.5 \text{ mm}$ 、 $n=16$ 回である。コイルは、鋼材表面との隙間を一定に保つため、スパーサ（厚さ $=0.11 \text{ mm}$ ）を介して試料表面に押し当てた（図8参照）。インピーダンスの周波数応答特性の測定は、汎用の周波数特性解析装置（NF回路測定ブロック製 FRE5096；電圧 $1.0 \text{ V}_{\text{peak}}$ 、出力インピーダンス 50Ω ）を用いて行った。

試料は、粒子径 $45 \mu\text{m}$ のハイスの微粒子でショットピーニング処理した SKD61 鋼（硬さ：HRC48）の円盤である。ショットの噴射条件（粒子噴射圧）を変えてショットピーニングを施し、残留応力の発生状態が異なる4種類の試料、sp-1～sp-4を準備した。

準備した試料表面の残留応力分布をX線で調べた結果を図9に示す。また、測定した $f-\Delta\theta$ 線図を図10に示す。

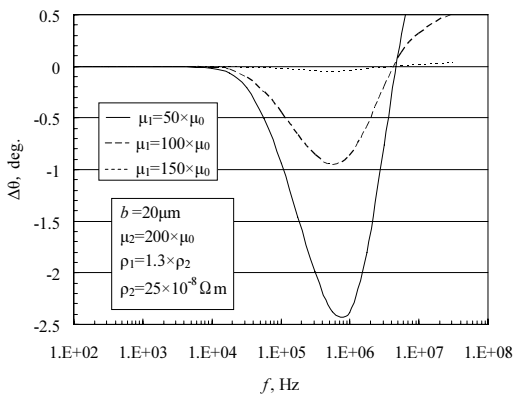


図6 透磁率の変化量が $f-\Delta\theta$ 線図にもたらす変化

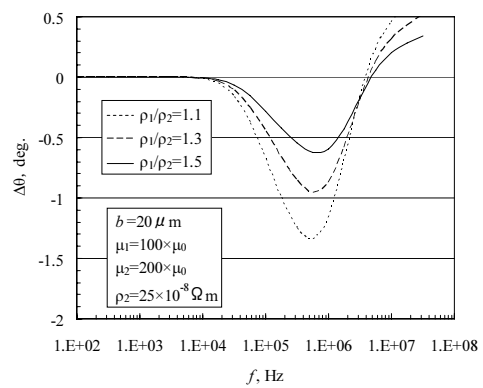


図7 抵抗率の変化量が $f-\Delta\theta$ 線図にもたらす変化

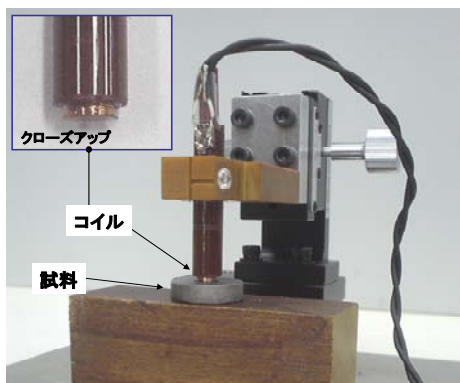


図8 インピーダンス周波数応答特性の測定の様子

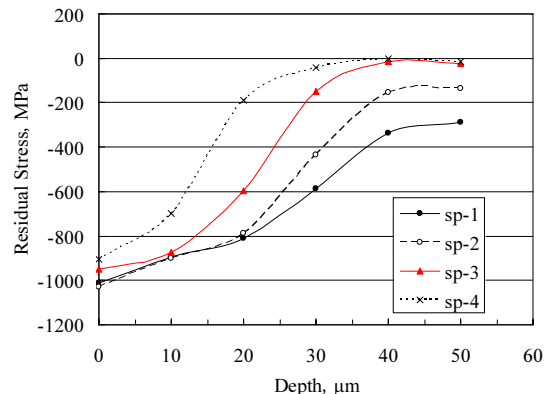


図9 X線で測定した実証試験試料表面の残留応力分布

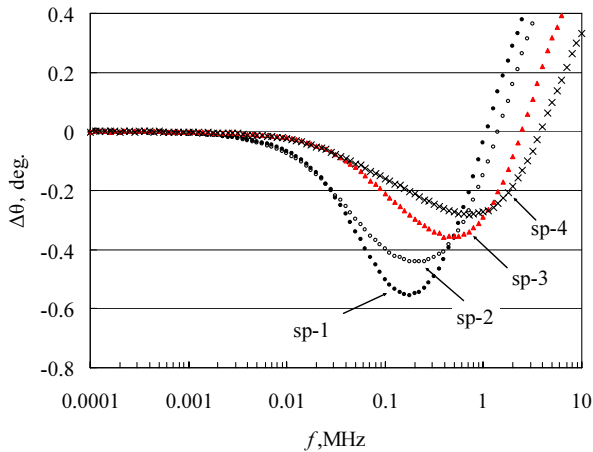


図10 実証試験で測定された $f-\Delta\theta$ 線図

両図を合わせて見れば、 $f-\Delta\theta$ 線図は、残留応力の発生状況と対応して変化しており、その傾向は前節の解析結果でまとめたとおりであることが確認できる。

従って、非破壊評価したい試料について $f-\Delta\theta$ 線図を測定し、それを図9および図10と比べることによって、その残留応力の発生状態を判定することができる。なお、その場合、 f_p や $|\Delta\theta_p|$ に注目すると便利であり、例えば、残留応力の生じた表面層の深さの代表値として残留応力が最大値の50%となる深さをとり、これと f_p との関係を求めれば図11が得られる。これは、残留応力の生じた深さを評価するための良い校正曲線となる。

4 まとめ

微粒子ショットピーニングした鋼材表面の深さ数十 μm の領域に発生する残留応力の分布状態を非破壊評価する

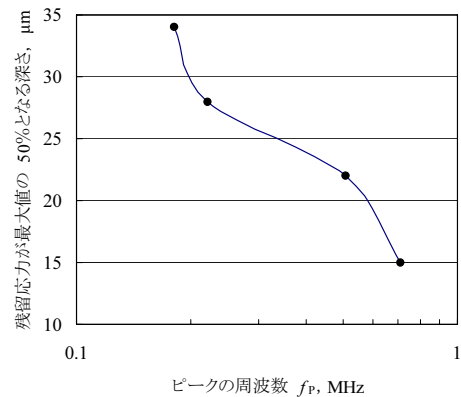


図11 残留応力の生じた表面層の深さと f_p の関係

周波数掃引渦電流法を提案した。コイルを試料表面に当てて $f-\Delta\theta$ 線図を測定し、それを予め測定した結果と比較することによって残留応力の状態を評価する。従来の X 線による方法に比べると格段に簡単であり、おおいに実用化が期待できる。

文献

- 1) 尾上守夫；電気学会誌, **88**, 1895 (1968).

付録：記号の説明

E : 電界 (ベクトル)	H : 磁界 (ベクトル)
D : 電束密度 (ベクトル)	B : 磁束密度 (ベクトル)
J : 電流密度 (ベクトル)	t : 時間
μ_0 : 空気の透磁率	R_0 : コイル素線の抵抗成分
C : ケーブルの容量成分	J_1 : 第一種ベッセル関数
$Re()$: 複素数の実数部	$Im()$: 複素数の虚数部

Application of The Frequency Sweep Eddy Current Method to Nondestructive Evaluation of The Residual Stress Field in The Thin Skin of Steel Treated by Fine Particle Shot Peening

Takashi KOJIMA and Kiyoshi HOSHIKAWA

Fine particle shot peening produces higher residual stress in a thinner surface layer of steel than usual shot peening. The depth ranges from several microns to several 10 microns. In this study, we propose a newly developed nondestructive method, which can evaluate the residual stress field by means of frequency response analysis of impedance of a coil placed on a steel surface. First, numerical analysis of the electromagnetic field shows theoretical performance of the method. Next the performance is exemplified by its application to steel surfaces peened by some different shot conditions, confirming that the method is practical.

水溶液中の二酸化炭素、炭酸イオンのプロトン および ¹³炭素 NMR による研究

化学技術部
材料技術部 ナノ材料チーム

深澤 宜行
上元 好仁
吉岡 謙
藤井 寿
奥田 徹也

気体の二酸化炭素と水中の二酸化炭素、ならびに種々の金属炭酸水溶液中の重炭酸イオン、および炭酸イオンの状態をプロトンおよび ¹³炭素の NMR の測定を行った。この中で、特に炭酸カリウムは比較的高い濃度まで水に溶け、また pH の変化も示すので、金属炭酸塩の水溶液の代表としてプロトンおよび ¹³炭素の NMR 化学シフトの詳細な測定を行った。この溶液のプロトン NMR 化学シフトは測定濃度範囲で直線を示した。プロトン化学シフトに対しては pH が 11 以下でプロトン化学シフトの変化はほとんどなく、それ以上で変化が大きかった。¹³炭素 NMR 化学シフトは、気体の二酸化炭素と水に溶解した二酸化炭素でそれぞれ 125.61 ppm と 125.53 ppm でほとんど同じであった。重炭酸イオンは 160 ppm～163 ppm に、炭酸イオンは 168 ppm～169 ppm に観測された。炭酸水溶液の ¹³C NMR スペクトルからは H₂CO₃ の炭酸分子の存在は確認できなかった。

キーワード：二酸化炭素、重炭酸イオン、炭酸イオン、水溶液、炭酸カリウム、pH、プロトン、炭素 ¹³、NMR、化学シフト

1 はじめに

近年、二酸化炭素は地球環境規模の温暖化の問題の物質である¹⁾。大量の二酸化炭素の発生が、生体系の循環で対応できなくなっている結果である。二酸化炭素の対策を考える上で、水に溶けた分子の状態を調べることが必要と思われる。二酸化炭素の海水等の水への溶解の研究は以前から行われているが、多くは、炭酸イオンや重炭酸イオンの解離平衡状態を対象にしている²⁾。

ところで、二酸化炭素の水への溶解は水との相互作用として調べる上で、水の中での二酸化炭素や炭酸イオンの存在状態は非常に重要と考えられる。水の中での二酸化炭素や炭酸イオンの存在状態をそのままの状態を観測するのに NMR スペクトルが有効と考えられる。

重炭酸イオンや炭酸イオンの存在についての報告は多いが³⁾、その状態を ¹H NMR により調べている例は見あたらないし、気体の二酸化炭素や水中の二酸化炭素あるいは炭酸イオンの ¹³炭素の天然存在量での ¹³C NMR による研究は少ない。¹³C NMR の研究が始まった当初には ¹³炭素濃度を上げた化合物で行なわれ、その後は FT-NMR (¹³C 共鳴周波数 25 MHz) での結果が報告されている⁴⁾。それら化合物の ¹³C NMR スペクトル化学シフトの精度は 0.2 ppm である。その後のより正確な化学シフトの報告は未だされていない。

本研究では自然存在状態で、気体の二酸化炭素、水中における二酸化炭素、重炭酸イオン、炭酸イオンのプロトンおよび ¹³C NMR の化学シフトと水溶液中での状態を調べた結果を報告する。

2 実験

測定に使用した試薬は炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カルシウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムでいずれも特級である。炭酸ガスは純度 99.9% のものを使用した。

これらの化合物は飽和溶液の濃度に調製した。炭酸カリウムについては 0 m (m : mole/kgH₂O) から飽和濃度まで、適当な濃度に調製し、測定試料とした。調整した試料は NMR 試料管 (Willmad 製の直径 5 mm grade A) に一定量をいれ、これに TMS 入りの球付きキャピラリーを外部基準としてセットし、測定に供した。測定温度は 25±0.1 °C で行った。これら試料のプロトンおよび ¹³C NMR スペクトル測定は同じ試料で行った。また、気体状態での二酸化炭素の測定を行った。測定試料は二酸化炭素で十分に試料管内をパージし、その後 2～3 kg/cm² で耐圧キャップ付きの NMR 試料管に充填した。この時、液体での化学シフト基準に使用した TMS 入りの球付きキャピラリーを試料管の中に入れた。

表1 種々の炭酸塩の各濃度における水素および13炭素NMR化学シフト。

測定化合物	CO ₂ (aq)	CO ₂ (gas)	K ₂ CO ₃	NaHCO ₃	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	(NH ₄)HCO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	CaHCO ₃
δ _{cor,H} /ppm	4.915	—	4.933	4.910	—	4.988	5.457	5.488	4.966
δ _{cor,13C} /ppm	125.53	125.61	168.46	161.33	160.06	169.06	162.79	163.31	161.19
					124.86		162.67	163.16	
							166.62	166.53	
濃度/mole·kg ⁻¹	飽和	~3 atom	3.65	1.05	1.05	1.71	1.99	7.57	0.50

溶液の水素イオン指数の測定は東亜電波工業製のpHメータ(HM-60S)を使用し、pH電極GSP-5125を用いて測定した。

1H NMR スペクトルの観測は共鳴周波数400 MHz、観測周波数幅8000 Hz、観測データポイント32 K、13C NMR スペクトル観測は共鳴周波数100 MHz、観測データポイント32 K、観測幅27000 Hzで行った。NMR スペクトルの分解能は水素および13炭素でそれぞれ、0.25 Hz (0.000625 ppm)、0.84 Hz (0.008 ppm)である。プロトンおよび13C NMR 化学シフトはTMS入りの球付きキャピラリーによる外部基準法で測定した⁹⁾。

3 結果と考察

測定した各炭酸イオン、重炭酸イオンならびに水中ならびに気体の二酸化炭素の磁化率補正した1Hおよび13C NMR 化学シフト(表中のδ_{cor,H}およびδ_{cor,13C})を表1に示す。Na₂CO₃、NaHCO₃、K₂CO₃、KHCO₃、CaHCO₃、(NH₄)₂CO₃、NH₄HCO₃、(NH₄)₂CO₃の水溶液と炭酸ガスの13C NMR 化学シフト測定を中心に行ったが、炭酸カリウム以外は飽和溶液濃度が低いため濃度変化に対する13C NMRの化学シフトの詳細なデータは得られなかった。測定した各溶液のプロトンNMRの化学シフトは表1に示している。純水の25°Cでの化学シフトは4.865 ppmで、いずれの溶液も低磁場側にシフトする結果が得られた。ナトリウムやカリウムの塩化物水溶液の化学シフトは0.05 ppm/mで⁹⁾、これらに比べやや大きい。低磁場へのシフトは陽イオンの影響が大きいと思われる。

気体の二酸化炭酸と水に溶解した二酸化炭酸の13C NMR 化学シフトはそれぞれ125.61 ppmと125.53 ppmでほとんど同じであった。他の報告⁶⁾より1.3 ppm低磁場に観測された。また、炭酸カリウムは1本のピークのみで168.46 ppmで、1Mの重炭酸ナトリウム水溶液に塩酸を加え、pHを7以下にし、二酸化炭素を発生させた状態では160.06 ppmと124.86 ppmに2本ピークを観測した。

同じ液の塩酸を加える前は161.33 ppmの1本のピークのみであった。炭酸ナトリウムの飽和水溶液は169.06 ppmであった。炭酸カルシウムは溶解度が低いため13C NMR

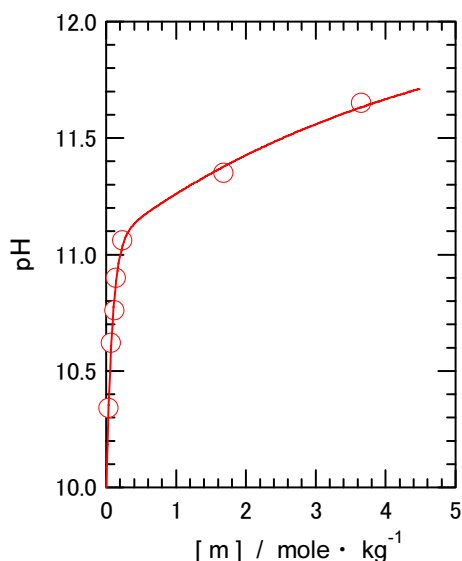


図1 炭酸カリウム濃度 [m] に対する水素イオン指数 pH との関係

のピークは測定できなかったが、重炭酸カルシウムは161 ppmに観測された。この状態の重炭酸イオンは重炭酸ナトリウム水溶液で観測された結果に近いものであった。

一方、炭酸アンモニウムおよび重炭酸アンモニウムでは3本の13C NMR 化学シフトが観測された。特に、重炭酸イオンと考えられるピークはいずれの溶液においても2本観測されている。測定した範囲では、アンモニウム塩に限った現象のようで、アンモニウムイオンが関係している様であるが、2本存在する理由は現在のところ原因は良く分からない。

これらの結果から、各種の炭酸塩の水溶液中の重炭酸イオンならびに炭酸イオンは異なる化学シフトを示し、それぞれ160 ppm~163 ppmと168 ppm~169 ppmに観測された。炭酸イオンが重炭酸イオンより低磁場に観測されたのは炭酸イオンの炭素の電子密度が小さいことを示している。

気体と水中のCO₂はほぼ同じに観測され(それぞれ125.61と125.53 ppm)、水溶液中におけるH₂CO₃の炭酸分子の存在は確認できなかった。Pattersonの測定結果⁷⁾より、重炭酸イオンは0~2 ppm低磁場側に、炭酸イオンは1~2 ppm高磁場側に観測された。

3. 1 炭酸カリウム水溶液の pH と 1H NMR 化学シフト

炭酸カリウムは溶解度が高く、他の炭酸塩より水素ならびに ^{13}C NMR スペクトルの観測が可能であったので、炭酸塩の水溶液の代表として、これら測定を行った。炭酸カリウムの飽和水溶液濃度は 3.65 m で、この飽和濃度から 0 m の濃度の範囲に対する pH と ^1H NMR スペクトルを測定した。

図1に炭酸カリウム濃度に対する水素イオン指数 pH との関係を示す。炭酸カリウム濃度が 0.2 m までの pH の変化は大きく、これ以降の濃度での pH の変化は緩やかなものとなった。炭酸カリウム水溶液がアルカリ性を示しているのは、炭酸イオン CO_3^{2-} が弱酸で水の中で重炭酸イオン HCO_3^- との間以下の解離平衡を起こしていることによる⁸⁾。



炭酸カリウム濃度が 0.2 m 以上では炭酸イオンのプロトンに対する親和性が小さくなっていることを示している。

炭酸カリウム水溶液の ^1H NMR スペクトル化学シフトの結果を図2に示す。炭酸カリウム水溶液の ^1H NMR スペクトルは主に水の水素を観測している。炭酸カリウム水溶液の濃度に対する ^1H NMR 化学シフトは低磁場側への直線的な変化を示した。化学シフトが低磁場側へのシフトを示しているのは、この溶液中の水素、すなわち水分子の水素の電子密度が減少していることを示している。

塩化カリウム等の金属塩水溶液の ^1H NMR スペクトルは濃度変化に対して化学シフトを起こすことは知られている⁹⁾。直線的な変化を示す塩溶液も多い。この研究での炭酸カリウム水溶液のモル化学シフトは 0.0735 ppm/mole であった。カリウムイオンやナトリウムイオンのモル化学シフトはいずれも高磁場側へのシフトを示していて、約 -0.05 ppm/mole である。炭酸カリウム水溶液のモル化学シフトが正の値を示していることは、カリウムイオンの水に対する化学シフトの影響が炭酸イオンの影響より大きいことを示している。この影響は炭酸イオンかあるいはこのイオンが弱酸性のため、重炭酸イオンとの解離平衡による水酸イオンの生成による影響が加わった結果と考えられる。

図3に炭酸カリウム溶液の pH に対する ^1H NMR 化学シフトをプロットした結果を示す。炭酸カリウム溶液の pH が 11 付近までは化学シフトは 4.93 ppm から 4.95 ppm と、ほとんど変化を示していないが、pH 11 以上では急激な変化を示している。炭酸カリウム濃度に対して化学シフトは直線的な変化であるが、pH に対しては明らかに異なる挙動を起こしている。炭酸カリウム溶液の化学シフトが pH に対して大きく増加を始める 11 付近で、この溶液の状態に何らかの変化が起きていることを示唆していると考えられ

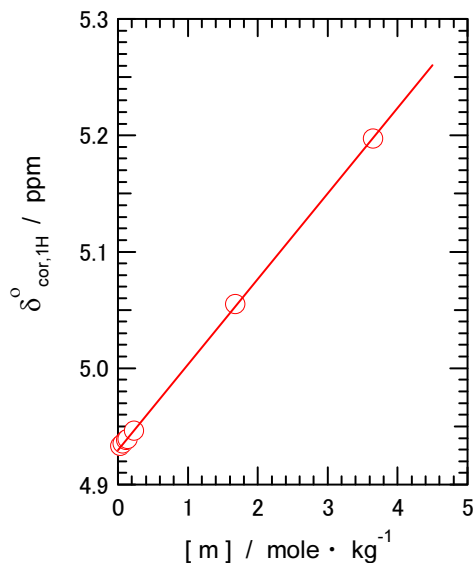


図2 炭酸カリウム濃度 [m] に対する ^1H NMR 化学シフト $\delta_{\text{cor},1\text{H}}^\circ$

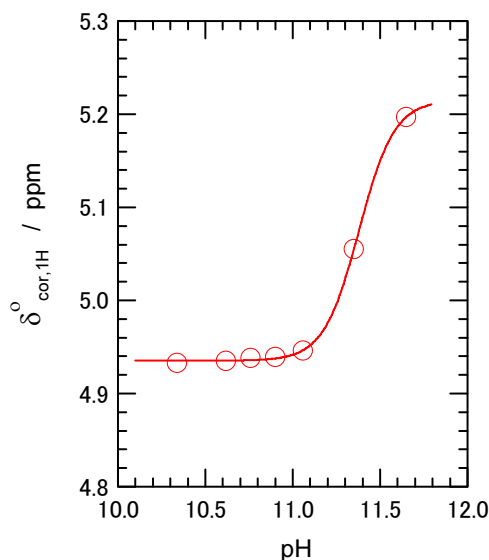


図3 炭酸カリウム溶液の pH に対する ^1H NMR 化学シフト $\delta_{\text{cor},1\text{H}}^\circ$

る。炭酸カリウム溶液中で、状態変化を起こすと考えられる溶液成分は水分子と炭酸イオンである。水分子は炭酸カリウムの溶解によりカリウムイオンへの配位と炭酸イオンによる水分子間の水素結合に入り込みにより、それぞれ水の構造が破壊される¹⁰⁾。このことによる pH の変化は濃度との間に一定の関係、例えば直線関係等を示すことが考えられる。図1での 0.2 m までの pH の変化は、前に述べた炭酸カリウムの溶解に伴い、カリウム、炭酸イオンによる水の構造への直接の影響を示している結果と考えられる。このことについては、重炭酸イオンから炭酸イオンへの解離によることが考えられるので、 ^{13}C NMR スペクトルの以下の節で論じる。

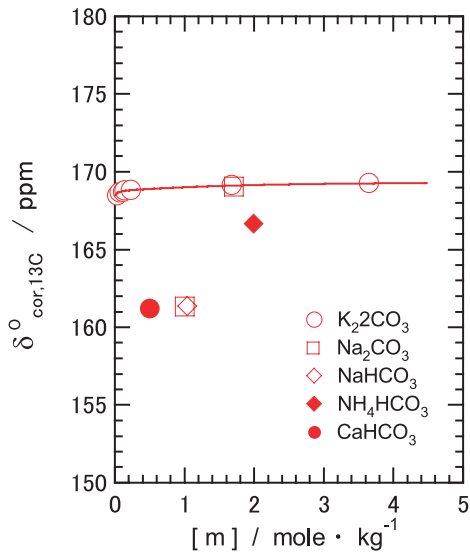


図4 種々の炭酸塩濃度 [m] に対する ^{13}C NMR 化学シフト $\delta_{\text{cor},13\text{C}}^{\circ}$

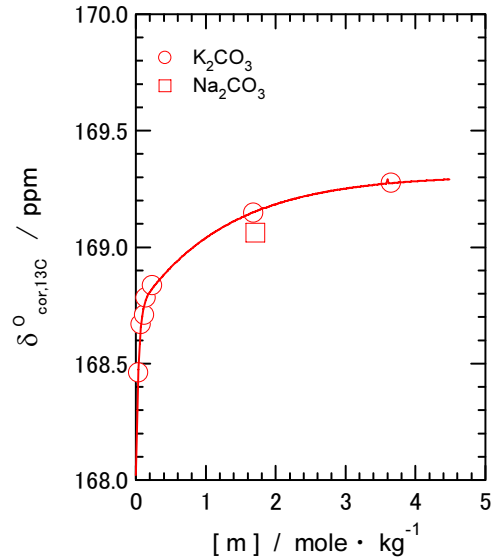


図5 炭酸カリウム濃度 [m] に対する ^{13}C NMR 化学シフト $\delta_{\text{cor},13\text{C}}^{\circ}$

3. 2 炭酸塩水溶液の ^{13}C 炭素 NMR 化学シフト

各種炭酸塩の水溶液と炭酸ガスの ^{13}C NMR スペクトル化学シフトは炭酸カリウムが飽和水溶液濃度 3.65 m で、0 m からこの濃度範囲で測定した pH に対する ^{13}C NMR 化学シフトの結果を図4, 図5に示す。

炭酸カリウム水溶液の ^{13}C NMR 化学シフトについては濃度変化を, その他については飽和濃度における値を示している。炭酸カリウムと炭酸ナトリウムは 168 ppm ~ 189 ppm と最も低磁場であるが, 重炭酸塩の重炭酸ナトリウム, 重炭酸アンモニウムおよび重炭酸カルシウムは 162 ppm であった。二酸化炭素と炭酸水は約 126 ppm で, 36 ppm の高磁場側に観測されている。炭酸イオン, 重炭酸イオンのいずれも, 二酸化炭素に比べ, 炭素の電子密度は減少をしていると考えられる。

炭酸カリウム水溶液の ^{13}C NMR 化学シフトは 0.2 M 付近まで, 大きく低磁場シフトし, その後は緩やかに低磁場にシフトをしている (図4)。炭酸ナトリウムの飽和溶液は, 炭酸カリウムと同じ濃度では, ほぼ同じ化学シフト値を示した。

一方, pH に対する ^{13}C 化学シフトの変化は, pH が 10.6 以下と 10.6~11.1 および 11.3 以上とに分けられる。特に 11.1 と 11.3 の間は化学シフトの急な変化がおきていることが示唆されている。

炭酸の解離平衡と ^{13}C NMR 化学シフトを同じ pH のスケールでみるために, pH が 10~12 の範囲での, 重炭酸イオン, HCO_3^- と炭酸イオン CO_3^{2-} の解離平衡の計算結果を図7に示す。 ^{13}C NMR 化学シフトが pH=11.2 で大きく変化しているのは, 重炭酸イオンがほとんど炭酸イオンに変化したところと一致している。前の, ^{13}C NMR 化学

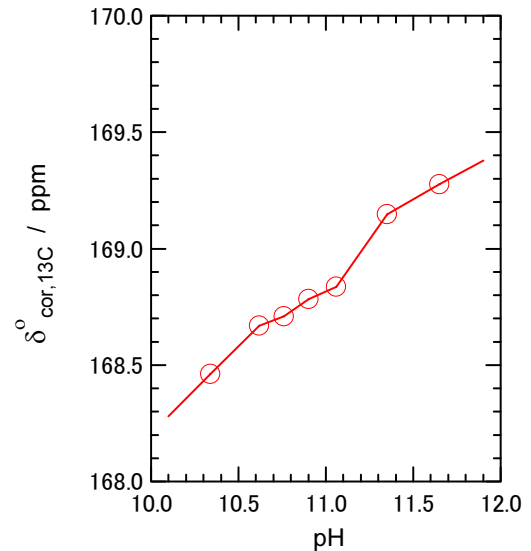


図6 炭酸カリウム水溶液の pH に対する ^{13}C NMR 化学シフト $\delta_{\text{cor},13\text{C}}^{\circ}$

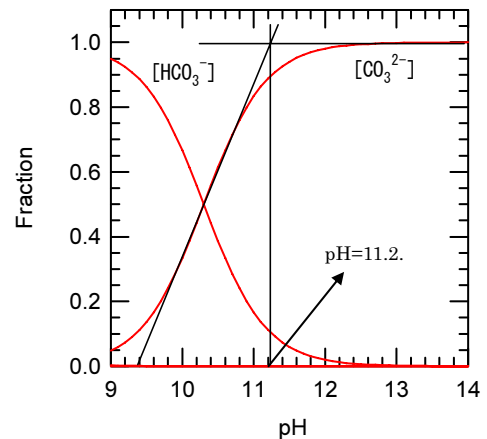


図7 pH に対する重炭酸イオンと炭酸イオンの解離平衡における各イオンの濃度分率

シフトの pH との関連は、pH が 10.6 以下のところは重炭酸イオンが多いところで、10.6~11.2 は炭酸イオンが増加する領域で、11.2 以上は炭酸イオンのみの領域と一致する。1H NMR 化学シフトからは pH が 11.2 付近以上と以下の領域とに分かれたデータが得られたが、これは水溶液中の水分子の状態の、pH を通しての 1H NMR 化学シフトへの影響として得られた。これに対し、13C NMR 化学シフトのデータは溶液中の炭酸イオン種に関係した分子状態の違いが観測され、 HCO_3^- と炭酸イオン CO_3^{2-} の解離平衡と一致する結果が得られた。

4 まとめ

気体の二酸化炭素と水中の二酸化炭素の 13C NMR 化学シフトからは同じ化学状態と考えられる結果が得られた。炭酸分子 H_2CO_3 の存在は観測できなかった。炭酸カリウム水溶液の pH に対する 1H および 13C の NMR 化学シフト変化は HCO_3^- と炭酸イオン CO_3^{2-} の解離平衡の計算と良く一致する結果が得られた。

文 献

- 1) R. A. Houghton and G.M.Woodwell ; *Scientific American*, **260**(4), 36-44 (1989).
- 2) C. B. Andersen ; *J. Geosci. Ed.*, **50**(4), 389 (2002).
- 3) Kruus and Keith C. Lee ; *Can. J. Chem.*, **60**, 1000-1006 (1982).
- 4) J.B.Stothers ; “Carbon-13 NMR Spectroscopy”, pp.303-304, Academic Press (1972).
- 5) K. Momoki and Y. Fukazawa ; *Anal. Chem.*, **62**(15), 1665-1671 (1990).
- 6) R. Ettinger, et. al ; *J. Chem. Phys.*, **33**, 1597 (1960).
- 7) A. Ptterson, Jr. and R. Ettinger; *Z. Elektrochem.*, **64**, 98 (1961).
- 8) H. F. Walton ; “Elementary Quantitative Analysis” p.180 (19xx), Prentice Hall, Inc.
- 9) J. W. Emsley, J. Feeny, and L .H. Sutcliffe ; “High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, Vol.1, p.511 (1965), Pergamon Press Ltd.
- 10) J. N. Shoolery and B. J. Alder ; *J. Chem. Phys.*, **23**, 805 (1955).
- 11) J. F. Hinton and E. S. Amis ; *Chem. Rev.* **67**(4) (1967)

Investigation of Carbon dioxide and Carbonate Ions in Aqueous Solutions by 1H and 13C NMR

Yoshiyuki FUKAZAWA, Yoshihito KAMIMOTO, Ken YOSHIOKA,
Hisashi FUJII, and Tetsuya OKUDA

We investigated the states of gaseous carbon dioxide, carbon dioxide dissolved in water, bicarbonate ion and carbonate ion in several metal carbonates in aqueous solutions by 1H and 13C NMR. In those metal carbonates, potassium carbonate dissolved in water well and at high concentration. Also it shows a change of pH from low to high concentration, so that we easily observed 1H and 13C NMR spectra in detail for the representative metal carbonate compounds. Proton NMR chemical shift of this solution showed a straight line in the measurement concentration range. There were hardly any proton chemical shifts in the change up to pH=11, however, change was large more than 11. 13C NMR chemical shifts of gaseous carbon dioxide and carbon dioxide dissolved in the water were 125.61 ppm and 125.53 ppm, respectively and had almost the same results. Bicarbonate ion and carbonate ion were observed in 160 ppm~163 ppm and in 168 ppm~169 ppm, respectively. From 13C NMR spectra of aqueous carbonic acid solution, the existence of the molecule H_2CO_3 couldn't be confirmed.

カルボキシメチル化β-シクロデキストリンを用いた 不溶性キトサンビーズの調製と吸着機能

化学技術部 化学材料チーム 青木信義
東京工芸大学 工学部 新井亮
木下賢史
服部憲治郎

内分泌かく乱化学物質を工業廃水から除去する技術の開発を目的として、包接化合物として知られるシクロデキストリンを応用した吸着材を合成し、その吸着性能についての基礎的検討を行った。1分子に複数のカルボキシル基を有するカルボキシメチル化β-シクロデキストリンを予め粒状に成形したキトサンに水溶性縮合剤を用いて反応させ、水中で吸着材として利用できる不溶性シクロデキストリン担持キトサンビーズ（CDC ビーズ）を合成した。原料のキトサンビーズの形状を保ったまま所期の生成物を得るためには、反応を塩基性条件下で行うことが必要であった。得られた CDC ビーズはビスフェノールAや4-ノニルフェノールエトキシレートなどのフェノール化合物を吸着し、その吸着挙動からCD由来の吸着が起きているものと推定した。

キーワード：シクロデキストリン、キトサン、フェノール化合物、吸着

1 はじめに

様々な化学物質が生物の内分泌系の働きを妨害し、特に生殖機能に異常をもたらすことが指摘されている。この内分泌かく乱化学物質、いわゆる環境ホルモン問題で問題視されている物質の中には、プラスチックの原料であるビスフェノールA（BPA）や非イオン性界面活性剤の原料である4-ノニルフェノール（4-NP）などの工業的に大量に使用されている物質が含まれている¹⁾。非イオン性界面活性剤である4-ノニルフェノールエトキシレート（NPE）などのアルキルフェノールエトキシレート類は、洗浄工程で使用された後、環境中に排出され、徐々に分解されて4-NPなどのアルキルフェノール類になることから、NPEの内分泌かく乱作用が小さくても環境中に排出されることは望ましくない。我々はこれまで、シクロデキストリン（CD）を用いた選択的吸着剤により、BPAや4-NPが吸着除去できることを報告してきた²⁾。

CDは、グルコースがα-1,4-結合により環状に連なったオリゴ糖であり、環を構成するグルコースの数が6,7,8個のものがそれぞれα-,β-,γ-シクロデキストリンとして知られている（図1左）。CDは、その分子内の空洞の中に別の物質の分子を包み込んで、「包接錯体」と呼ばれる複合体を形成する³⁾。包錯体の形成により、揮発性の低下、耐分解性の向上、溶解性の向上といったCDに包接された物質の様々な性質の変化を起こすことが知られており、現在、食品工業を中心にCDの包接現象の様々な応用が行われている⁴⁾。

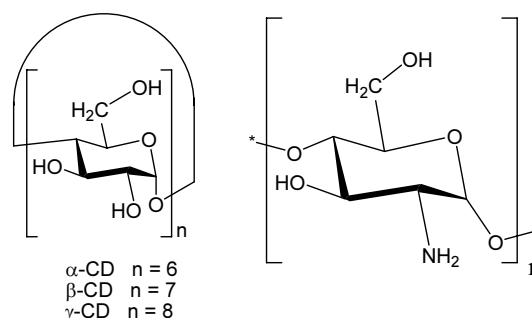


図1 CD（左）とキトサン（右）の化学構造

CDの包接現象の起き易さは、相手分子の大きさや疎水性などによって異なり、一種の選択性を示す。そこで、CD高分子などの不溶性担体に結合することにより、CDの包接能を利用した様々な物質選択機能を有する材料の開発が試みられている。中でも、親水性の高い多糖類であるキトサン（図1右）は、CDに包接されやすい疎水性化合物の非選択的吸着を起こさないのでCDの選択性を損なわないことや反応性に富むアミノ基を有するので化学修飾が比較的容易であることなどからCDの固定化担体としての検討が行われている⁵⁾。しかしながら、これまでの研究ではキトサンに一官能性のCD誘導体を結合させてCD担持キトサン（CDC）を合成する手法が多く、この場合、生成物が水溶性となりやすい。これを防ぐためにはCD結合反応とは別に架橋反応などの不溶化処理が必要であった（図2左）。この問題を解決する一つの方法として、我々はキトサンとして自己架橋性のスクシニル化キトサンを用い、

CDの位置選択的修飾体としてしばしば用いられる6-モノ-アミノ-6-モノ-デオキシ-β-CD(6-アミノ-β-CD)とを反応させることにより、不溶化のための架橋処理を別途行うことなく簡便に50 wt%程度のCDを含むCDCを調製出来ることを見いだした。また、この材料がBPAや4-NPなどのフェノール化合物を吸着できることを明らかにした²⁾。この合成方法は、実験室的な方法としては、簡便かつCDCのCD含有量も高い点で有用であるが、6-アミノ-β-CDの合成に手間がかかることが課題であった。

本研究では、さらに合成が容易で安価に製造できるCDCの合成法を確立するため、カルボキシメチル化-β-CD(CM-β-CD)をキトサンに反応させることを検討した結果について述べる。この方法は、CDやキトサンの誘導体化の手間が少なく、CD自身が架橋材の役割を果たすため、別途架橋処理を施す必要が無い(図2右)。また、以前の我々の方法と異なり、反応に用いるキトサンの形状を選ぶことにより、任意の形状のCDCを得ることができる。得られたCDCビーズのフェノール化合物の吸着挙動についても述べる。

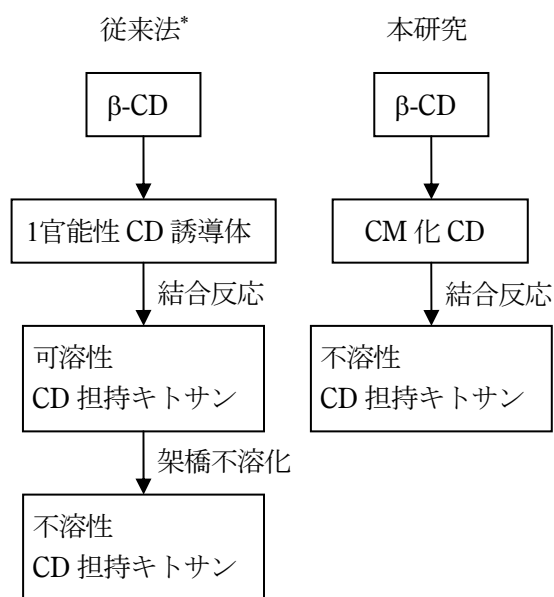


図2 不溶性CD担持キトサンの合成法の比較

*従来法⁵⁾は工程のどこかで不溶化処理が必要かつCD誘導体の合成に手間がかかる。生成物は綿状で形状を制御することはできない。

2 実験

2. 1 合成

β-CDのカルボキシメチル化⁶⁾ : β-CD 50 gとモノクロロ酢酸 27.6 gを水酸化ナトリウム水溶液中、50℃で4時間反応させた。反応液を塩酸で中和し、メタノールに投入して得られた沈殿を乾燥させてCM-β-CD 43 gを得た。TOF-MS分析によると、得られた生成物はカルボキシメチル基数0から6個のβ-CD誘導体の混合物であり、¹H-NMRからCM-β-CD 1分子当たりの平均カルボキシメチル基数は約3.4個と推定された。

不溶性CDCビーズの合成 : 原料のキトサンビーズは、キトサン(脱アセチル化度 0.73)を酢酸水溶液に溶解した液を水酸化ナトリウムエタノール性水溶液に滴下して調製した⁷⁾。得られたキトサンビーズは、平均粒径約2.7 mm、含水率 97 wt%であった。このキトサンビーズとCM-β-CDの反応を、水溶性縮合剤4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチル-モルホリニウムクロリド(DMT-MM)の存在下、蒸留水又は所定のpHの水溶液中で行った。所定時間反応させた後、生成物を水洗して吸着実験に用いた。分析には凍結乾燥した試料を用いた。生成物のCD含有量は、中性糖の比色定量法であるフェノール-硫酸法⁸⁾で定量した。

2. 2 吸着実験

所定量のCDCビーズとBPAやNPEなどの吸着対象物質の水溶液を栓付き三角フラスコに入れ、25℃で毎分90回転とうした。所定時間後の上澄みの水溶液中の吸着対象物質濃度を、紫外可視分光光度計UV-3000(日立製作所)を用いて定量した。

3 結果と考察

3. 1 CDCビーズの調製

機能性CD誘導体の研究においては、6-アミノ-β-CDあるいはそれから得られるCD誘導体がしばしば用いられる。これらの誘導体は、化学構造が明確であるが、合成に手間がかかる欠点があった。カルボキシメチル化反応は、6-アミノ-β-CDの合成に比べて位置選択性に乏しく、また得られる生成物は1分子に様々な数のカルボキシル基が導入されたCD誘導体の混合物である⁹⁾。これをそのままキトサンとの反応に用いると、1分子のCD誘導体が複数の結合点でキトサンに結合し、CD誘導体自身がキトサンを架橋して不溶性の材料が得られると予想される。このアイデアに基づいて、実際に反応を試みた結果を図3に示した。反応液のpHが中性に近い場合、生成物のCD含有量は比較的高くなった。反応の進行を観察したところ、pH7の場合、キトサンビーズが一旦溶解し、時間の経過とともに

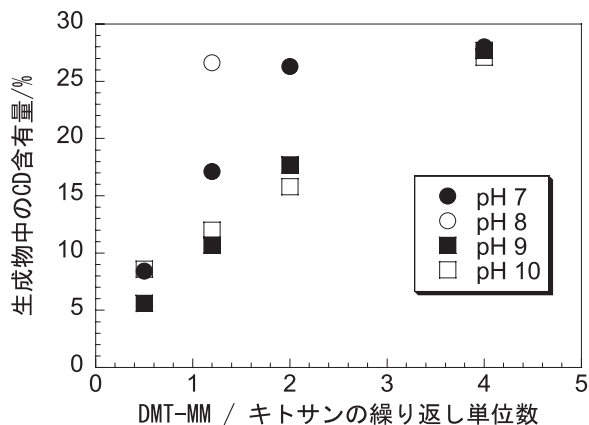


図3 種々の pH における CM-β-CD とキトサンビーズの縮合反応
キトサンの繰り返し単位当たり 0.75 倍 mol の CM-β-CD を使用し、室温で 6 時間反応を行った。

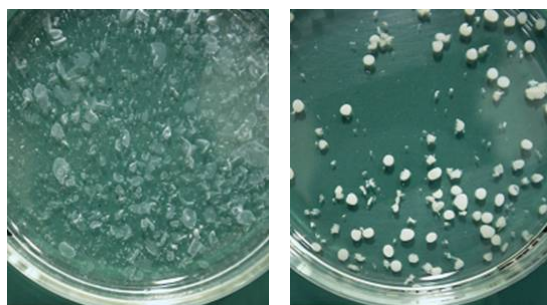


写真 1 pH8 (左) および pH9 (右) における図3の反応生成物の様子

に再び析出し、得られた生成物は粉末であった。pH 8 の場合は、キトサンビーズが完全に溶解するわけではないが、ビーズが膨潤して脆くなり、多くのビーズが形状を保てなかった(写真1左)。pH 9 以上では、キトサンビーズは形状を保ったまま反応が進行した(写真1右)。これらの結果から推定される反応機構は、次のようなものである。反応初期にはそれぞれの CD 誘導体のカルボキシル基が一つだけキトサンに結合し、水溶性の高い状態となる。さらに反応が進行すると結合した CD 誘導体の他のカルボキシル基がキトサンと反応し、CD 誘導体自身が架橋構造となり、生成物が不溶性になる。反応液の pH が中性に近いと一旦溶解してから不溶化し、生成物が析出するので原料のキトサンの形状は失われる。反応液の塩基性が強いと塩基性多糖類であるキトサンが溶解しにくいので、反応初期の溶解が抑制され、不均一系で形状を保ったまま反応が進行する。また、溶解した場合は CD 誘導体の結合反応が均一系で効率よく進行するため、生成物の CD 含有量が中性に近い方が高くなったものと思われる。

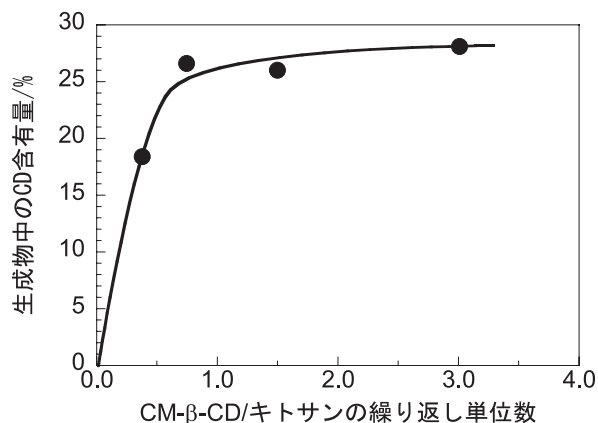


図4 CM-β-CD 添加量と生成物の CD 含有量の関係
キトサンの繰り返し単位当たり 1.2 倍 mol の DMT-MM を使用し、pH 8、室温で 6 時間反応を行った。

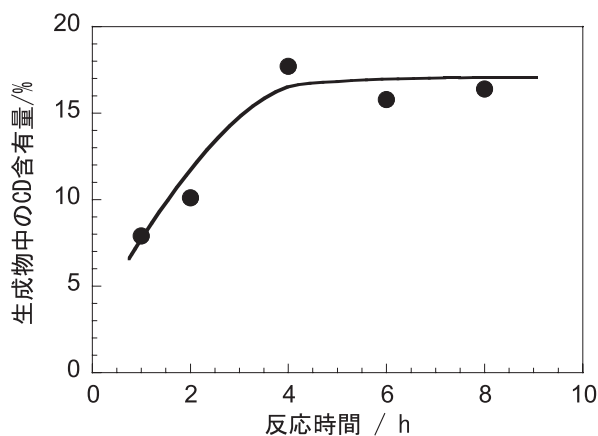


図5 反応時間による生成物の CD 含有量の経時変化
キトサンの繰り返し単位当たり 1.2 倍 mol の DMT-MM を使用し、pH 10、室温で反応を行った。

さらに反応条件を検討するため、一定量の縮合剤の存在下に反応を行ったところ、CM-β-CD はキトサンの繰り返し単位に対して 1 当量程度(図 4)、反応時間は 4 時間程度(図 5)で CD 含有量が一定になることがわかった。このような条件で反応を行うことにより、15 から 25% 程度の CD を含む不溶性の CDC ビーズが得られた。

3. 2 フェノール化合物の吸着

表 1 に 10^{-5} mol/L の BPA 水溶液を種々の CD 含有量の CDC ビーズで処理した時の BPA 吸着率を示した。CD 含有量 8.6% から、27% の CDC ビーズでは 85% 以上の BPA が水溶液から吸着除去された。CD を結合していないキトサンビーズを用いた実験では、BPA の濃度変化は 2% 程度であったことから、結合した CD 残基に由来する吸着能力が付与された事が確認できた。4-NP についても同様に吸着除去が可能である事を、バッチ式の吸着実験により確認した。

表1 CD含有量の異なる種々の不溶性CDC ビーズによるBPAの吸着

CDC CD含有量[%]	CDC		平衡濃度 [mol/L]	吸着量 [mg/g-CDC]	除去率 [%]
	[mg] ^a	CD/BPA [mol/mol]			
0 ^b	20.1	0	9.81×10^{-6}	0.11	1.9
8.6	20.0	7.5	1.33×10^{-6}	4.95	87
12.0	20.0	10.5	6.97×10^{-7}	5.30	93
15.8	20.0	13.9	8.46×10^{-7}	5.22	92
27.1	20.2	23.9	5.66×10^{-7}	5.34	94

^a 水を含むCDCを用い、含水率から乾燥重量を求めた。

^b 原料のキトサンビーズを用いた。

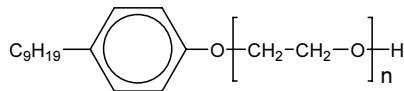


図6 4-ノニルフェノールエトキシレートの化学構造

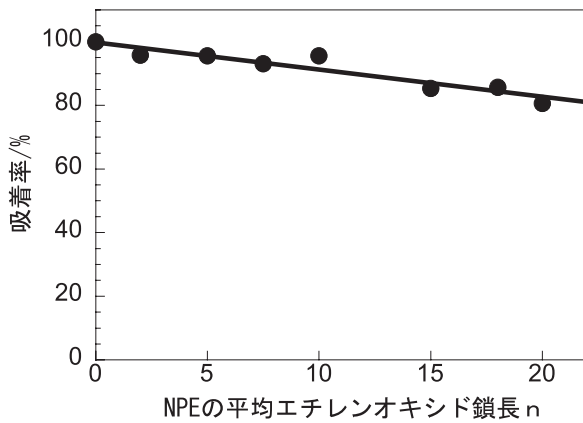


図7 不溶性CDC ビーズによる平均エチレンオキシド鎖長nの異なる種々のNPE 類の吸着挙動

非イオン性界面活性剤であるNPEは、4-NPにエチレンオキシド鎖が付加した化学構造(図6)を持つが、実際に使用されている界面活性剤や、試薬として入手できるNPEは長さの異なるエチレンオキシド鎖を有する類似体の混合物である。以下、エチレンオキシド鎖の長さを平均繰り返し単位数nとして表した。エチレンオキシド鎖の長さnがCDCビーズによる吸着に与える影響を検討した結果を図7に示した。nが大きくなるとCDCビーズによる吸着率は緩やかに低下する傾向が観察された。NPEのエチレンオキシド鎖の長さが長いと親水性が高くなることが知られており、CDによる包接が疎水性の高いゲスト分子ほど起こりやすいことを考え合わせると、図7の結果は、合理的なものであると言える。また、検討したNPEの中で最もエチレンオキシド鎖の長いn=20の場合でも80%以上の吸着率を達成していることから、カラム式の吸着処理方法などを検討すれば、より効率的な吸着除去に応用できるものと期待される。

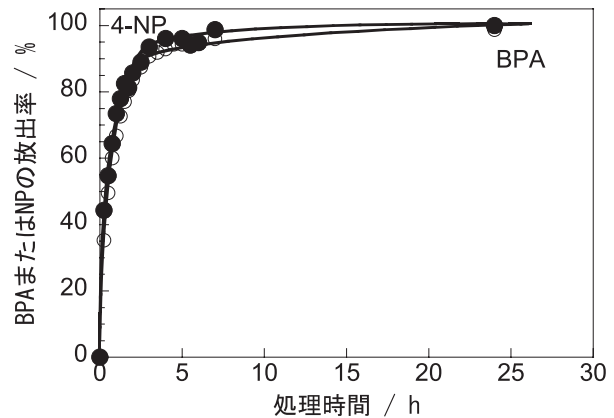


図8 BPAまたは4-NPを吸着したCDCビーズのエタノール処理(吸着されていた量に対する放出されたBPA(○)または4-NP(●)の量の割合)

3. 3 吸着物質の脱離

我々のこれまでの検討によると²⁾、エタノール等のアルコールでCDCを処理する事により、CDCに吸着されたBPAや4-NPのようなフェノール化合物をCDCから脱離させることができ、CDCの吸着能力を回復させることができる。本研究のCDCビーズに付いてもこのことを確かめるため、50%エタノール水溶液中にBPAまたは4-NPを吸着済みのCDCビーズを浸漬し、エタノール水溶液中に溶解してきたフェノール化合物の濃度を調べた(図8)。エタノール処理を約5時間程度行うことにより、CDCビーズに吸着していたBPAや4-NPを脱離させる事が出来た。以前報告したCDC²⁾では1時間程度で吸着したBPAや4-NPを脱離できたことに比べると脱離処理に時間を要しているが、これは、キトサンの形状や密度の違いがエタノール処理の効率に影響しているものと思われる。

4 まとめ

多置換のCM- β -CDと予めビーズ状に成形したキトサンを、水溶性縮合剤DMT-MM存在下に反応させる事により、原料のキトサン成型物の形状を維持したまま、CDの吸着能力を有するキトサン成型物を簡便に合成できる事を見いだした。この反応においては、CM- β -CD自身がキトサン分子を架橋しており、CD残基が架橋構造と吸着サイトの二つの役割を果たしている。

得られた不溶性CDCビーズは、BPAや4-NP、NPEなどのキトサンが吸着しないようなフェノール系化合物を吸着した。NPEの吸着においては、疎水性の高いエチレンオキシド鎖の短いものほど高い吸着率を示した。これらのことから、この吸着材のフェノール系化合物の吸着は、キトサンに結合したCD残基による包接現象に由来するものと推測された。吸着された物質は、エタノール水溶液で処理することにより容易にCDCビーズから分離させることができた。

謝 辞

本報告は、平成15年度及び平成16年度経済産業省地域新生コンソーシアム事業における委託事業で得られた成果の一部をまとめたものです。関係者の皆様に感謝いたします。

文 献

- 1) S. Razia, K. Soda, K. Yasuda, S. Tamotsu and T. Oishi ; *Environ. Sci.*, **12**, 99 (2005).
- 2) N. Aoki, M. Nishikawa and K. Hattori ; *Carbohydr. Polym.*, **52**, 219 (2003).
- 3) 例えば、シクロデキストリン学会編 ; “ナノマテリアル・シクロデキストリン”, 米田出版 (2005).
- 4) 寺尾啓二著 ; “食品開発者のためのシクロデキストリン入門”, 日本出版文化センター (2004).
- 5) M.Prabaharan and J. F. Mano ; *Carbohydr. Res.*, **63**, 153 (2004).
- 6) S. Satomura, K. Omichi, T. Ikenaka ; *Carbohydr. Res.*, **180**, 137 (1988).
- 7) 谷辺博昭; キチン, キトサン研究会編, “キチン, キトサンの応用”, 技報堂出版, pp.123-154 (1990).
- 8) M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, and F. Smith ; *Anal. Chem.*, **28**, 3, 350 (1956).
- 9) J. Reuben, C. Trinadha Rao and J. Pitha ; *Carbohydr. Res.*, **258**, 281 (1994).

Preparation of Insoluble Chitosan Beads Bearing Cyclodextrin using Poly-Carboxymethylated β - Cyclodextrin and Their Adsorption Ability

Nobuyoshi AOKI, Ryo ARAI*, Kenji KINOSHITA* and Kenjiro HATTORI*
(*Tokyo Polytechnic University)

Insoluble chitosan beads bearing cyclodextrin moieties (CDC beads) were prepared by condensation between poly-carboxymethylated β -cyclodextrin and chitosan beads using water soluble condensing agent. The spherical shape of the original chitosan beads was maintained by the reaction at pH 9 or higher. This result was explained in that chitosan molecules were cross-linked by poly-carboxymethylated cyclodextrin. The obtained CDC beads adsorbed phenolic compounds, such as bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-nonylphenol ethoxylate. It was considered that the adsorption was based on the inclusion phenomenon by the cyclodextrin moieties. The adsorbed bisphenol A and 4-nonylphenol on the CDC beads were successfully released by treatment using 50% ethanol aqueous solution.

粉体の付着力と破壊断面に関する研究

化学技術部 高分子物性チーム 津留崎 恭 一
横浜国立大学 工学府 古川 雄 一
河村 篤 篤
横浜国立大学 工学研究院 白崎 良 演

粉体粒子が固まった固形粉体の破壊パターンについて、粉体の付着力を考慮したDEMシミュレーションによって調べた。破壊したときの亀裂のパターンは、慣性半径法とボックスカウント法によってもとめたフラクタル次元によって定量的に評価した。この結果、粉体の付着性の強さを現すパラメタ（付着パラメタ）を変えると、ある特定の付着力パラメタでフラクタル次元が大きく変化し、破壊のメカニズムが変わることが分かった。

キーワード：固形粉体，破壊形状，フラクタル次元，付着力

1 はじめに

粉体が固まった固体（固形粉体）の破壊挙動は、粉体の製造過程では鉱石の粉砕、工業製品ではチョークやファンデーションの強度、医薬品では錠剤の溶け易さ、食品ではクッキー等の食べ心地などに関係している。他にも、地盤、岩石、積雪などを対象とすれば安全工学や土木工学の観点から非常に重要である^{1),2)}。

金属やプラスチックの場合では、破断の形状から破壊の生じた原因についてかなり特定できる場合があり、クラフトグラフィという研究分野の一つとして確立されている³⁾。しかしながら、固形粉体の場合はこの様な解析はまだあまり行われていない。工学的にも、粉砕によって微粉末を作る場合には、粒径もさることながら表面形状が製品性能に直結するために、粉体粒子の性質から破断面を予測することは重要である。

固形粉体のスケールは、ナノメートルからキロメートルまで様々であるが、粉体同士が弱い結合（共有結合ではない）によって固まっているという点では共通の要素を持っている。従って、固形粉体でもスケールに依らずに破壊形状は一定の法則に従うことが期待される。

粉体の破壊の理論では、粉体内部の応力の釣り合いを表すMohr応力円や破壊が起こる限界状態での力の関係を表した破壊包絡曲線（Yield Locus）がよく知られている^{1),2),6)}。しかしながら、これらは固形粉体を連続体として取り扱うために、破壊現象の解析には有用であるが、空隙率や付着力などの微視的な情報から現象を予測することは難しい。

そこで、コンピュータによる粉体挙動のシミュレーションが比較的早くから行われてきた³⁾⁻⁵⁾。これらの研究は、研究者の立場によって目的が異なっており、物理的には粉体集合体の示す基本法則の導出、工学的には粉体の

製造や運搬プロセス、土木や安全工学では自然災害などの発生メカニズムなどに焦点が置かれている。一方、破壊によって生じた固体断面のモルフォロジーなどの幾何学的な側面についてはあまり研究が進んでいない。

本研究では、固形粉体に外力を加えて破壊させたときの破壊断面の形状を粉体シミュレーションによって明らかにすることを目的とする。特に、粒子同士の付着力と破断面のフラクタル性の関係に着目して検討をおこなう。日常生活でも、砂や小麦粉の固まりを割ると細かい亀裂が四方八方に入る場合や大きな縦の亀裂が1つだけ入る場合などを見ることができよう。この違いは、主として粉体の付着性の違いによって生じると思われる。固い岩山でも様々な破壊断面が観られるが、断面の形状（図1）から粉体のもつ付着性や岩の硬さなどの情報が知れば、今後の崩壊の危険性などが予測に役立てられる可能性がある。



図1 砂岩の破壊断面

2 シミュレーション方法

2.1 計算方法

粉体のシミュレーションは、Cundall らによって提唱された粒子要素法 (Distinct Element Method: DEM) を用いる³⁾⁻⁵⁾。これは分子動力学法と同様に各粒子に働く力を計算してニュートン方程式に従って時間変化を解いていくが、考えている粒子の質量が大きいために、温度 (熱揺らぎ) は考慮しない。その代わりに、粒子の回転運動や摩擦係数などの計算が入る点で分子動力学法とは異なる。

DEM における粉体粒子の運動方程式は、法線方向に働く力を \mathbf{F}_n 、接線方向に働く力を \mathbf{F}_s とすると次のように与えられる。

$$m \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} = \mathbf{F}_n, \quad I \frac{d^2 \phi}{dt^2} = r F_s \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{u} 、 ϕ 、 m 、 r は粉体粒子の並進変位、回転角、質量、半径である。 I は、慣性モーメントで2次元の均一な円盤の場合には、 $I = (1/2) m r^2$ で与えられる。

通常の DEM では、 \mathbf{F}_n は弾性を表すバネと粘性を表すダッシュポットが並列につながった Voigt モデルで表される (図2の左図)。垂直方向の弾性係数 K_n は、ヘルツの弾性接触理論に基づいて次式のように与えられる。

$$K_n = \frac{2b}{3\pi\delta} \quad (2)$$

ここで、 b 、 δ は粒子が接触した際の断面積の直径、重なり部の深さである (図2の右図参照)。これらの値は、粒子が接触しているときにかかる力 q 、粒子の半径 r 、ヤング率 E 、ポアソン比 ν から理論的に計算できる。

$$b = \sqrt[3]{\frac{3(1-\nu^2)}{4E} q}, \quad \delta = \frac{1-\nu^2}{E\pi} \quad (3)$$

粘性係数 η_n は、臨界減衰の条件である次式により決定される。

$$\eta_n = 2\sqrt{mK_n} \quad (4)$$

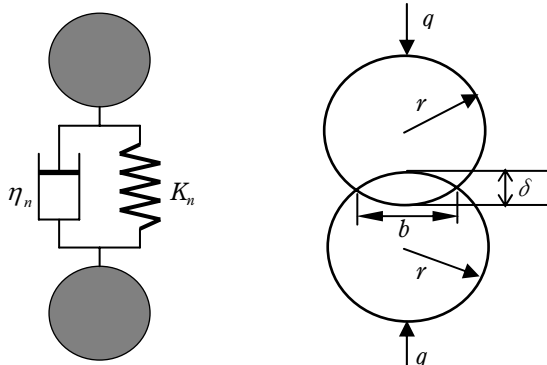


図2 法線方向の力の計算。

しかし、元々の DEM モデルでは粒子間に働くのは反発力のみであり付着力がないために固形粉体を表すことができない。付着力としては、様々な物理モデルが提唱されているが、複雑な力を考えても現実を表すには色々難しい点が多い^{4),5)}。

そこで、我々は、付着力を簡略化して、粉体が近づく場合と遠ざかる場合で弾性力 \mathbf{F}_n が異なるとして導入する。 \mathbf{F}_n は、粉体同士が近づいていく場合にはよく知られた (2) 式で計算するが、遠ざかる場合にはバネの自然長が異なり $\delta = d$ で $\mathbf{F}_n = 0$ になるとする。さらに離れて、 $\delta < d$ になると今度は $\mathbf{F}_n < 0$ となり付着力が働く。 d の値を変えることにより、付着力が働く領域を変えることができる。ここでは、付着性の度合いを現すために、粒子の直径を1としたとき付着力が働く距離を百分率で表した χ ($=100d/2r$) を付着パラメタとして導入する。 χ が小さいほど、粒子が付着する領域が狭くなり、さらさらした状態となる。

ここで定義した付着力の物理的な意味は、次のようなものである。粒子同士は非弾性衝突であるため多少の変形を伴うが、衝突は瞬間的であるため離れる際にも直ぐには元の形状は回復できないであろう。従って、粒子が離れていく際には、粒子が変形している分だけ反発力は小さくなると思われる。さらに、粒子同士が離れる直前 ($\delta < d$) では、付着性の粉体では引力が働くと考えられる。

接線方向の力 \mathbf{F}_s については、通常の DEM と同様に計算する。詳しい計算方法は、島林⁸⁾ に報告されている。

本研究では、シミュレーションは、簡単のために全て2次元で行う。粒子の物性パラメタは、表1の値を用いる。表1における ρ は粉体の密度である。粒子の大きさは、全て同じ値とした。 χ は、5%から0.2%まで変化させる。

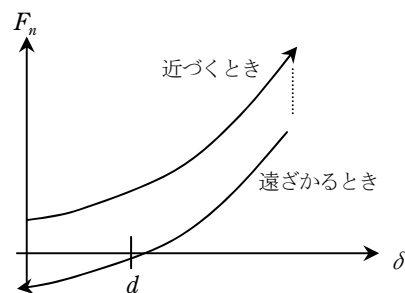


図3 付着力のモデル

表1 粒子の物性パラメタ

パラメタ	単位	値
r	m	1.0 E-4
ρ	Kg/m ³	2.48 E3
E	Pa	4.9 E9
μ	-	0.25
ν	-	0.23

2. 2 破壊シミュレーション

固形粉体の破壊シミュレーションは、実験で良く行われる圧縮を加えた剪断試験を模擬する。固形粉体のサンプルは、粒子を横方向に約100個、縦方向に約80個をお互いが接触しない疎の状態で箱の中に積み(図4(a))、一定の圧力で圧縮して作る。この時、固形粉体中の粒子は、全て同じ粒径をもつために初期状態によらず最密充填である三角格子構造をとる。各粒子は、初期の大きさよりも多少つぶれることで付着力が発生し、固体として存在する(図4(b))。

次に、固形粉体の上面の1層のみを一定速度で横方向に動かし、剪断力を加える(図4(c))。この際、固形粉体の下面が滑らないように圧力はかけたままにしておく。

図5に、付着力のパラメタ $\chi=1.5$ における破壊した後の固形粉体の状態を示す。様々な大きさの亀裂が多数できていることが分かる。但し、亀裂の入り方に異方性が生じていることに注意する。これは、もともとの粒子の半径が均一であるために、圧縮の際に粉体粒子が格子状に並んだためである。

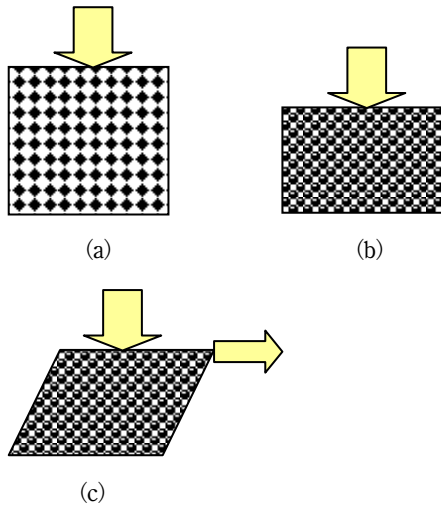


図4 圧縮、剪断による固形粉体の破壊

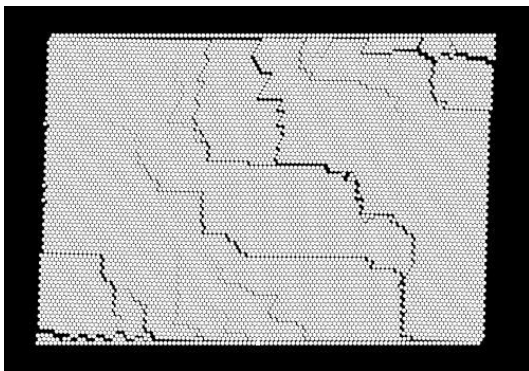


図5 剪断によって破壊された固形粉体

3 亀裂のフラクタル解析

3. 1 亀裂の粗視化

固形粉体の亀裂を解析するために、亀裂部を粗視化する。粗視化とは、観測するスケールを大きくすることにより平均化する操作である。直感的には、顕微鏡の倍率を低くすることに相当する。

はじめに、隣り合った粒子間の距離がある程度離れている粒子のみを取り出し、これを亀裂部に含まれる粒子のみを取り出す(図6(a))。次に、系を分割して細かいセルに分け(図6(b))、粒子が一定数以上含まれるセルには1、それ以外には0を割り当てる(図6(c))。このセルの大きさによって、粗視化のレベルを変えることができる。図7に、セルの大きさを2倍ごとに変えて、図5における固形粉体の亀裂を粗視化したものを示す。レベルが大きくなるにつれて、粗視化の度合いが大きくなるが分かる。

図形がフラクタル性を持つならば、粗視化のレベルによらずに同じような性質をもつはずである(自己相似性)。実際に、図7の各レベルに自己相似性があることは、次節のフラクタル解析において確認することができる。

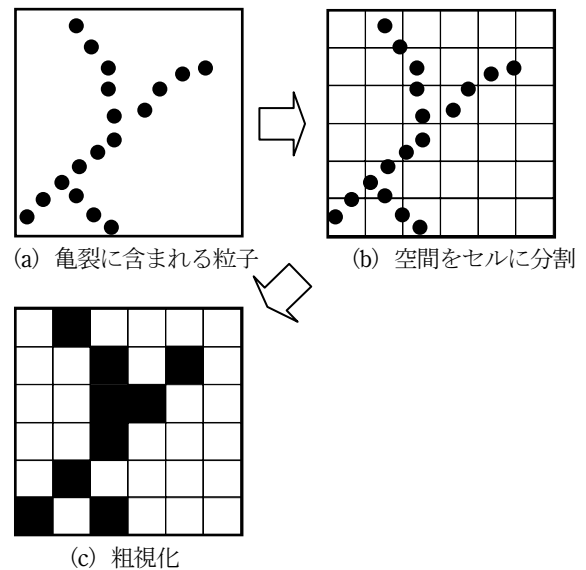


図6 亀裂の粗視化

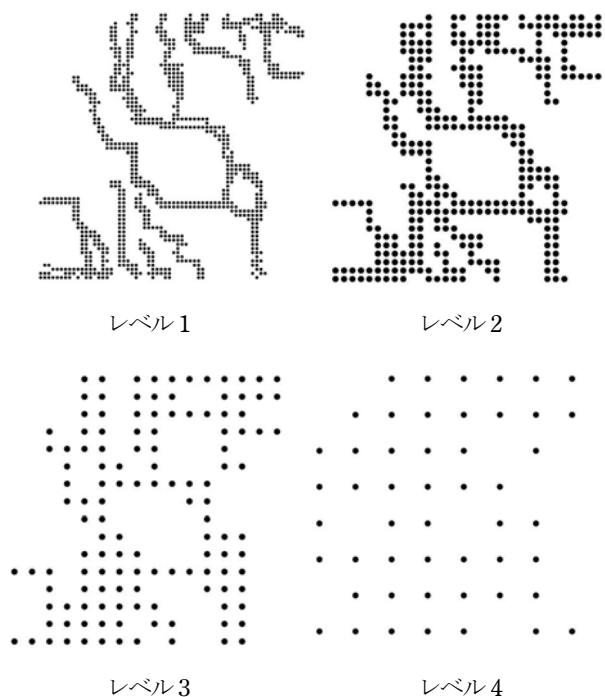


図7 粗視化した亀裂

3. 2 フラクタル次元の計算

フラクタル次元 D は、図形の複雑さを表す一つの指標である。フラクタル次元は、図形が単純な形状（線分や平面など）の場合には整数値となるが、自己相似性のある図形では実数になる。フラクタル次元の求め方は幾つか知られているが、本研究では慣性半径法とボックスカウント法を用いる⁹⁾。

慣性半径法では、フラクタル次元 D を次式によって求める。

$$R_g \sim N^D \quad (5)$$

ここで、 R_g 、 N は一つのクラスターにおける慣性半径およびセルの数である。クラスターとは、隣同士でつながっているセルの集合で、図7のレベル1ではクラスターは7個、レベル2では1個である。

図8に、図5における亀裂をクラスター毎に分けて、それぞれの慣性半径とクラスターに含まれるセル数でプロットした図を示す。ここで、注意してほしいのは、異なるレベルで得られるクラスターの慣性半径を同時にプロットしていることである。図7から分かるように、レベルが異なると亀裂のクラスターの数や形が変化するが、それでもほぼ同じ直線上にあるということは、これらに自己相似性があることを示している。

ボックスカウント法は、セルの大きさを変えて亀裂を粗視化した際に、亀裂が含まれるセルの数をセルの一辺長さ

毎にプロットする方法である。レベル L におけるセルの長さを $a(L)$ 、セルの数を $N(L)$ とするとフラクタル次元は次のように与えられる。

$$N(L) \sim a(L)^{-D} \quad (6)$$

図9に、ボックスカウント法による $a(L)$ と $N(L)$ の両対数プロットを示す。

図10に、慣性半径法とボックスカウント法によってもとめたフラクタル次元を χ に対して示す。慣性半径法よりもボックスカウント法の方がばらつきは小さいが、両者とも大体同じ傾向を示している。特に、両者とも D が $\chi = 0.4$ [%] 付近で極大を迎えていることは興味深い。これは、粉体の破壊メカニズムが粉体の付着性によって、大きく変わることを示唆している。

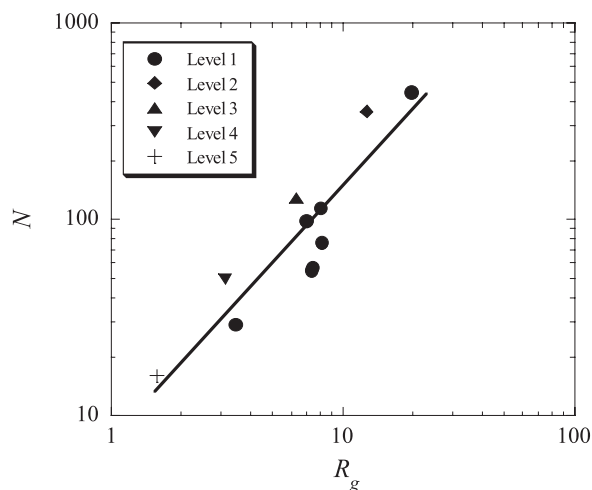


図8 様々なレベルにおけるクラスターの慣性半径とセルの数の両対数プロット

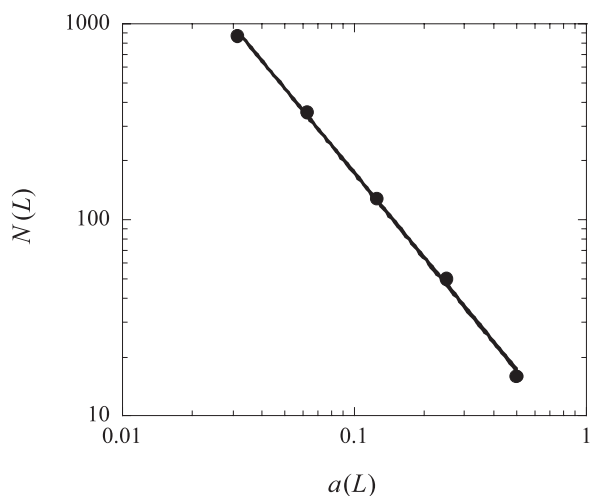


図9 セルの大きさとセルの数の両対数プロット

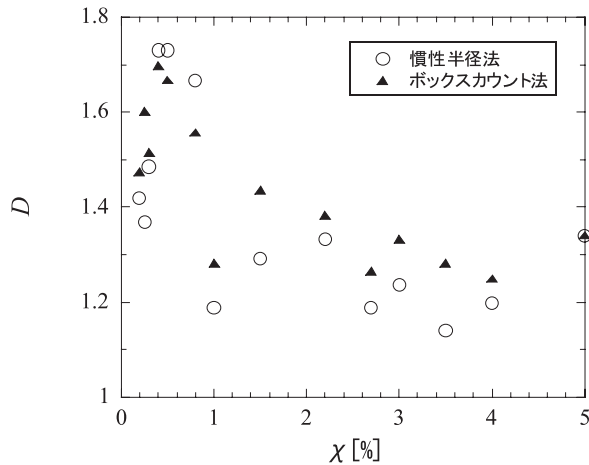


図10 慣性半径法とボックスカウント法によって
もとめたフラクタル次元

4 まとめ

付着性を考慮した粉体粒子のDEMシミュレーションを用いて、固形粉体の破壊パターンについて検討した。粉体粒子の付着力と破壊亀裂のフラクタル次元との関係調べた結果、付着パラメータ χ が0.4以上の領域では χ が小さくなるにつれてフラクタル次元 D は大きくなるが、 χ が0.4以下では逆に D が小さくなることが分かった。

今回のシミュレーションでは全粒子の大きさが均一であるため、圧縮によって粒子が三角格子状に並んでしまった。従って、亀裂の入り方に異方性が生じ、フラクタル次

元の計算にも影響を与えている可能性がある。粒径に不均一性を持たせ、異方性をなすことは今後の課題である。

謝辞

島林幸司氏には、プログラムの基本的な部分を作成していただいた。ここに、感謝する。

文献

- 1) 例えば、椿潤一郎他著；“粒子・粉体工学”，日刊工業新聞社（2002）.
- 2) 種谷真一等編；“マテリアル破壊応用ハンドブック”，サイエンスフォーラム（1997）.
- 3) P.A. Cundall；*Symp. ISRM, Nancy, France, Proc.*, **2**, 129（1979）.
- 4) 粉体工学会編；“粉体シミュレーション入門”，産業図書（1998）.
- 5) 伯野元彦；“破壊のシミュレーション”，森北出版（1997）.
- 6) 早川尚男，那須野悟著；“現代物理学最前線1 粉体の物理”，共立出版（2000）.
- 7) S.M. Iveson et. al.；*Powder Technology*, **117**, 3（2001）.
- 8) 島林幸司；横浜国立大学工学部知能物理学科卒業論文（2005）.
- 9) 松下貢；“フラクタルの物理(I)”，裳華房（2002）.

Crack Patterns of Adhesive Powder Solids

Kyoichi TSURUSAKI, Yuichi FURUKAWA, Atsushi KAWAMURA
and Ryoen SHIRASAKI

Cracks of powder solids consisting of adhesive particles are investigated by computer simulation. By changing an adhesive force parameter between particles, we observed various crack patterns and estimated the fractal dimension of these cracks by using the gyration radius method and the box counting method. We found that the fractal dimension takes a peak value at a specific adhesive parameter. This means that the fracture mechanism of powder solids will be changed by the adhesion force between particles.

接地漏れ電流測定における不確かさの推定

電子技術部 電子システムチーム 井上 崇
櫻井 正己
菅間 秀晃
日高 直美

平成17年4月から、改正された薬事法の適用が開始され、多くの医療機器が第三者認証機関による製品認証の対象となった。そのため、各試験機関でJIS T0601-1に規定された試験を適正に行う必要性が高まっている。本研究では、JIS T0601-1に規定された試験の1つである連続漏れ電流試験における測定の不確かさを推定した。

キーワード：医療機器、絶縁試験、JIS T0601-1、連続漏れ電流試験、不確かさ

1 目的

医用電気機器の分野では、平成17年4月から、改正された薬事法の適用が開始され、多くの機器が第三者認証機関による製品認証の対象となった。そのため、各試験機関でJIS T0601-1に規定された試験を適正に行う必要性が高まってきている。

こうした流れの中で、本研究では、JIS T0601-1「医用電気機器—第1部：安全に関する一般的要求事項」の19項「連続漏れ電流及び患者測定電流」に基づく連続漏れ電流試験における測定の不確かさの推定を目的とした。

2 測定方法

2.1 接地漏れ電流測定

JIS T0601-1では、電気的安全性に関する複数の試験が要求されている。この中の1つである連続漏れ電流試験については、試験項目が複数（接地、外装、患者、患者測定等）あり、個々の測定条件についても指定されている。

本研究では、これらの試験の中から、測定の安定性、供試機器の入手性等を考慮し、機器の作動温度における正常状態の接地漏れ電流を選択した。

図1にJISに定められている接地漏れ電流の測定方法を示す。図1において、金属外装（太線）に囲まれた部分が供試機器を表し、機器の内部回路は、絶縁により金属外装

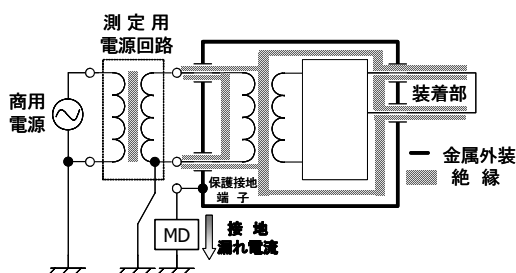


図1 接地漏れ電流の測定方法

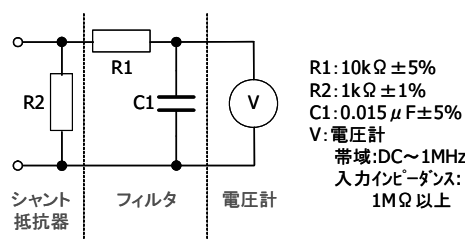


図2 測定用器具（MD）

と分離されている。また、大地に接続される保護接地端子には、測定用器具（以下MD）が挿入されている。

MDは、図2の様にシャント抵抗器、周波数フィルタ、電圧計から構成され、漏れ電流を電圧に変換して測定を行う。なお、規格では、電源に接続する極性を反転して、正極性、逆極性の両方について測定することとなっている。

2.2 供試機器

供試機器については、本来、医用電気機器の使用が望ましいが、構造が複雑なうえ高価であること、今回の試験項目として選択した接地漏れ電流の測定に関しては、機器に使用されている電源部による影響が大きいこと等から、絶縁トランス4種類、スイッチング電源2種類（各5台）を供試機器として選定した。また、入力電圧AC 110V、周波数60Hz、無負荷で測定を行った。

3 不確かさの要因と推定

接地漏れ電流の測定における不確かさの要因として図3

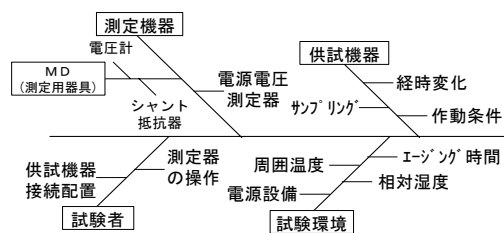


図3 不確かさの特性要因図

に示すような項目が挙げられる。なお、試験者に関連する要因については、測定器の操作、供試機器の接続配置が挙げられるが、本試験では、使用する測定器がデジタル表示であること、供試機器の接続は同一のケーブルで可能な限り短く行うという手順書のとおり行っていること等から、試験者による影響が他の要因と比較して小さいと考えられるため、無視出来るものとした。

3. 1 測定機器に関連する要因

測定機器に関連する要因として、接地漏れ電流を直接測定するMDに加え、電源電圧を測定する電源電圧測定器に関するものが挙げられる。一般に、漏れ電流値は、絶縁のインピーダンスと絶縁に加えられる電圧によって決定される。特に、接地漏れ電流においては、電源電圧の影響が大きいいため、その値を測定する電源電圧測定器の不確かさを考慮する必要がある。これらの要因については、測定機器の校正結果や仕様から、Bタイプの不確かさ（実験以外の方法でばらつきを推定する評価方法）として推定を行った。

3. 2 供試機器に関連する要因

供試機器に関連する要因として、サンプリングや経時変化、機器の作動条件が考えられる。機器の構造によっては、作動条件の違いによって、漏れ電流の発生経路や温度上昇値が変わり、測定結果が影響を受ける可能性がある。本研究では、選択した供試機器の特性として結果に与える影響を調べるため、個々の実験結果よりBタイプの不確かさとして推定を行った。

3. 3 試験環境に関連する要因

試験環境に関連する要因として、周囲温度、相対湿度、エージング時間（機器が試験環境に移されてからの放置時間）の影響が考えられる。これらの要因については、供試機器の特性によって漏れ電流値に与える影響度が異なり、影響度が大きい機器においては重要な要因となる。ここでも、3.2と同様、選択した供試機器の特性として結果に与える影響を調べるため、恒温恒湿槽を利用した実験を行った。その結果、漏れ電流値がエージング時間と温湿度の増減にあわせて変化する傾向が確認できた。エージング時間については、JISに規定されている時間内でほぼ安定し、温湿度に関しては、温度による影響が大きくなる結果となった。さらに、電源設備については、3.1と同様、測定値に影響する可能性があるため、電源設備に含まれるノイズの影響について実験を行い、これらの結果を用いて、Bタイプの不確かさとして推定を行った。

3. 4 測定の繰り返し性

最後に、その他の要因による不確かさを推定するため、複数回測定（ $n = 5$ ）による繰り返し性を以下の式に従って計算し、得られた平均値の実験標準偏差をAタイプの不確かさ（実験からばらつきを求めめる評価方法）とした。

$$\text{平均値} : \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad n : \text{測定回数}, x_i : \text{測定データ}$$

$$\text{実験標準偏差} : s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{平均値の実験標準偏差} : s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}$$

3. 5 拡張不確かさ

3.1～4で推定した不確かさから、以下の式によって、拡張不確かさを計算する。なお、確率分布は、正規分布とし包含係数（ k ）は2とする。

$$\text{標準不確かさ} : u_{x_i} = u_i \times \text{除数} \times \text{感度係数}$$

$$u_i : \text{推定した不確かさ}$$

$$\text{合成標準不確かさ} : u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{x_i}^2}$$

$$\text{拡張不確かさ} : U = 2 \times u_c \quad (k = 2)$$

ここで、今回用いた供試機器の測定結果の一例を以下に記載し、計算したバジェットシートを表1に示す。

接地漏れ電流の平均値（ \bar{x} ）： 0.0213 mA

拡張不確かさ： ± 0.0010 mA（ $k = 2$ ）

表1 バジェットシート

記号	不確かさ要因	値±	単位	確率分布	除数	標準不確かさ	感度係数	標準不確かさ (mA)
u_1	測定の繰り返し性	0.00050	mV	-	1	0.00050	1/1000 (A/V)	0.00000
u_2	DMMの校正の不確かさ	0.00192	mV	正規	2	0.00096	1/1000 (A/V)	0.00000
u_3	DMMの表示分解能の不確かさ	0.00005	mV	矩形	$\sqrt{3}$	0.00003	1/1000 (A/V)	0.00000
u_4	DMMの長期安定性の不確かさ	0.04278	mV	矩形	$\sqrt{3}$	0.02478	1/1000 (A/V)	0.00002
u_5	抵抗値の不確かさ(1%)	0.00021	mA	矩形	$\sqrt{3}$	0.00012	1	0.00012
u_6	電源電圧測定器の校正の不確かさ	0.02640	V	正規	2	0.01320	測定値/入力電圧	0.00000
u_7	電源電圧測定器の表示分解能の不確かさ	0.00500	V	矩形	$\sqrt{3}$	0.00289	測定値/入力電圧	0.00000
u_8	電源電圧測定器の長期安定性の不確かさ	0.14000	V	矩形	$\sqrt{3}$	0.08083	測定値/入力電圧	0.00002
u_9	電源の安定性(0.1%)	0.11000	V	矩形	$\sqrt{3}$	0.06351	測定値/入力電圧	0.00001
u_{10}	電源ノイズ	0.11800	mV	矩形	$\sqrt{3}$	0.06813	1/1000 (A/V)	0.00007
u_{11}	供試機器の温湿度依存性	0.80650	mV	矩形	$\sqrt{3}$	0.46563	1/1000 (A/V)	0.00047
u_{12}	供試機器の経時変化	0.12685	mV	矩形	$\sqrt{3}$	0.07324	1/1000 (A/V)	0.00007
u_c	合成標準不確かさ			正規分布				0.00049
U	拡張不確かさ			正規分布 (k=2)				0.0010

4 まとめ

本研究では、電源部のみを供試機器とし、接地漏れ電流の測定における不確かさについて検討を行った。その結果、拡張不確かさの一例として、±0.0010 mAとの結果が得られた。また、供試機器の特性（特に温湿度依存性と経時変化）を考慮せず、不確かさの要因を試験設備と方法のみに限定する場合には、拡張不確かさが±0.0003 mAと3分の1以下に減少することが確かめられた。

※本研究は、(独)製品評価技術基盤機構からの委託事業「平成17年度工業標準化法JNLA制度における測定の不確かさの推定及び技能試験用試料開発に係る調査」により実施したものである。

LPDA 型光電界センサの感度と入力光の偏光状態の関係

電子技術部	電子システムチーム	土屋明久
電子技術部		日高直美
電子技術部	電子システムチーム	菅間秀晃
		臼井亮
電子技術部		小林賢修
青山学院大学	理工学部	橋本

我々はマイクロ波帯域において、従来の光電界センサに比べ高感度、広帯域の特性を示す LPDA 型光電界センサの開発を行っている。今回、LPDA 型光電界センサの感度と入力光の偏光状態の関係について明らかにするため、入力光の偏光状態をかえて感度特性の測定を行った。その結果、LPDA 型光電界センサの感度は、入力角度 $\varphi=45^\circ$ 、出力側偏光子の角度 $\theta=0^\circ$ で最大になることがわかった。また円偏光と直線偏光の比較より、両者に明確な違いは見られなかった。この結果より、入力側の 1/4 波長板をはずしても、従来と同じ感度を示すことができる。

キーワード：LPDA, 光電界センサ, マイクロ波, 高感度, 広帯域

1 はじめに

近年、電波法の改正に伴い、携帯電話、無線 LAN 等のマイクロ波を利用した無線通信システムが飛躍的に普及し始めている。しかし、マイクロ波の利用が増加するに従い、通信障害などの問題も増加する傾向にある。マイクロ波は、低周波領域での電磁波の振る舞いと異なり、金属等の障害物による影響を受けやすい。このため従来の金属製アンテナを用いた電磁波計測では、アンテナの周りに同軸ケーブルなどの金属部分が多く、正確な測定を困難にしている。

このような現状を踏まえ、神奈川県産業技術センターでは現在 LPDA (Log-Periodic Dipole Antenna Array) 型光電界センサを (株)ノイズ研究所、青山学院大学と共同開発している。

LPDA 型光電界センサはマイクロ波帯域での電磁界測定に対する有効性が期待されている。LPDA 型光電界センサは従来のアンテナに比べ以下の特徴を持つ；アンテナ以外の部分はすべて非金属であるため金属製アンテナに比べ周囲電界を乱しにくい¹⁾、1 GHz から 12 GHz の広帯域で高い感度を持つ¹⁾、同様の周波数帯で使用するアンテナに比べ小型であるため空間分解能が高い。

前回までに作成した LPDA 型光電界センサは、バルク型光変調器の理論を基に、入力光の偏光状態を円偏光としていた。LPDA 型光電界センサの場合において入力光の偏光状態と感度の関係は明らかになっていない。今回我々はこの関係を明らかにするため、LPDA 型光電界センサの入力光の偏光状態を直線偏光とし、偏波面の角度を変えて周波数特性を測定し、円偏光を入力した場合との比較を行った。

2 測定条件

LPDA 型光電界センサの概略図を図 1 に示す。光源から出力された光はパンダファイバ（偏波面保持ファイバ）を伝播し、ニオブ酸リチウム結晶に形成された光導波路に入力される。光導波路は y カット z 伝播とした。光導波路を中心に金薄膜で形成されたダイポールアンテナアレイが対数周期的に配置されている¹⁾。前回までに作成した LPDA 型光電界センサは、入力光を円偏光にするため、パンダファイバとニオブ酸リチウム結晶の間に 1/4 波長板を装着していた²⁾。今回作成した LPDA 型光電界センサは 1/4 波長板をはずし、直線偏光を光導波路に入力した。ニオブ酸リチウム結晶の基板形状は、文献 1 と異なり、各アンテナエレメントの先端部分に合わせてカットされている。

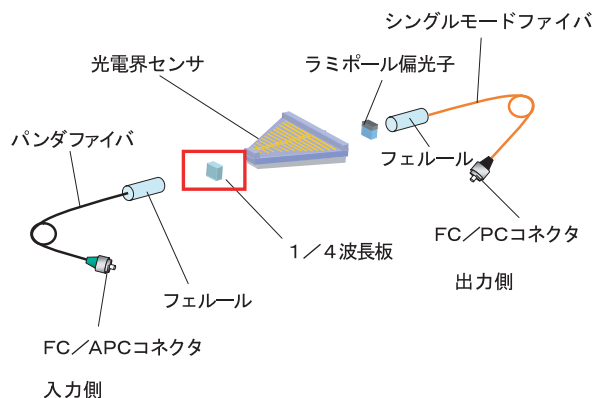


図1 LPDA 型光電界センサ

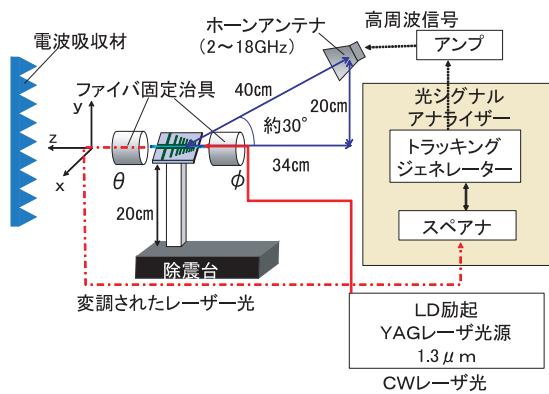


図2 測定系

測定系の概略図を図2に示す。マイクロ波はLPDA型光電界センサの入力側からホーンアンテナを用いて水平偏波で照射されている。トラッキングジェネレーター出力は -10 dBm, アンブ利得は 30 dBである。スペクトラムアナライザーに入力する光の強度を 2 dBmとした。光の波長は 1.31 μm を用いている。入力した直線偏光の偏波面の角度 ϕ を 0° から 90° まで変化させて測定を行った($\phi=0^\circ$ の時 入力光はTEモード)。出力側の偏光子の角度 θ は入出力のファイバを向かい合わせた時, $\phi=0^\circ$ の直線偏光を透過する角度を $\theta=0^\circ$ とした。

円偏光と直線偏光の比較を行った周波数特性は, より詳細な振る舞いを見るために, 両者とも 3 mの電波暗室で測定を行った。測定系は, 文献1の図6に示したのと同じである¹⁾。

3 測定結果

出力側の偏光子の角度は, $\theta=0^\circ$ とした場合の各入力角度における周波数特性を図3に示す。複数の降伏点が見られているが, これは主にファイバ固定治具等の回りからのマイクロ波の反射による影響である。測定の結果より, 感度が最も大きくなる入力角度は $\phi=45^\circ$ であった。

円偏光と直線偏光の周波数特性を図4に示す。直線偏光を入力するLPDA型光電界センサのファイバは, 最大の感度を示す入力角度 $\phi=45^\circ$, 出力角度 $\theta=0^\circ$ に紫外線硬化樹脂を用いて接着固定をした。直線偏光を入力した場合の周波数特性は, 円偏光を入力した場合と同じような振る舞いを示した。また感度の値にも大きな違いは見られなかった。

4 考察

LPDA型光電界センサにおいて, 円偏光と直線偏光に大きな違いは見られなかった。このことから, 偏光状態の違いが感度に与える影響に比べ, アンテナ電極からの電界強度と位相による影響が支配的である事を示唆している。

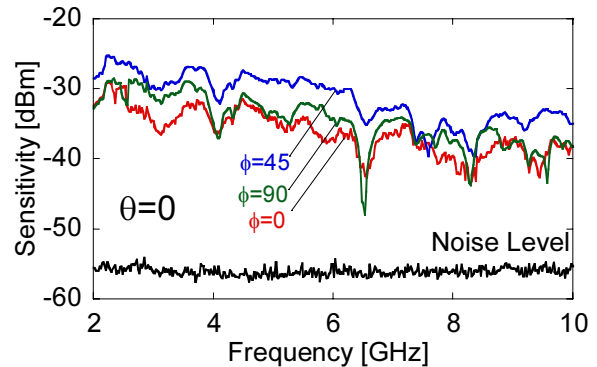


図3 入力光角度別の周波数特性

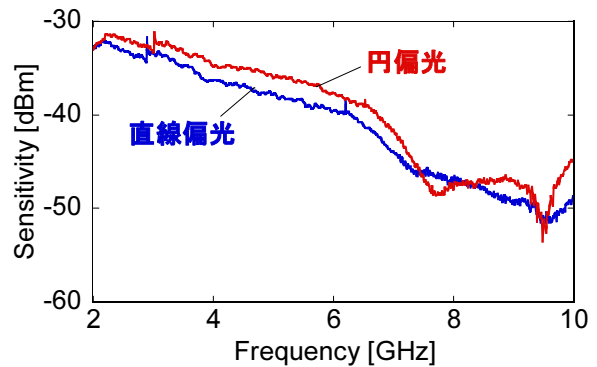


図4 円偏光と直線偏光の周波数特性

5 まとめ

直線偏光を入力した時の周波数特性の測定を行った結果, 入力角度 $\phi=45^\circ$ 出力側の偏光子の角度 $\theta=0^\circ$ で感度が最大になることがわかった。また直線偏光と円偏光の入力した場合の感度特性を比較した結果, 同程度の感度を示し, 同じような周波数特性を示す事がわかった。この結果より, LPDA光電界センサは, $1/4$ 波長板をはずした場合においても高い感度を示すことができる。今後この結果を基に, シミュレーションとの比較を行っていく予定である。

文献

- 1) Naomi Hidaka et.al ; *IEICE Trans. Electron.*, **E88-C**(1), 98-104 (2005).
- 2) 田邊義博, 日高直美, 小林賢, 菅間秀晃, 白井亮, 橋本修 ; “カットZ伝搬 LiNbO_3 を用いたLPDA型光電界センサ”, 2004年電子情報通信学会ソサエティ大会概要(2004).

赤外線を利用したID技術の検討（第2報）

電子技術部 磁気デバイスチーム

栗原 幸男

馬場 康壽

星川 潔

(株)ゼオシステム

三沢 義治

下川 三郎

川口技術士事務所

川口 俊彦

前回の報告では、近赤外線を利用した光ID技術を提案し、応用システムの試作例を紹介した。本報告では、空中伝搬や光ファイバを介した近赤外線IDで技術課題となる、光による電力伝送（光パワー伝送）の実験を行い、その伝送効率を評価した。

キーワード：赤外線ID，光ID，光電力伝送，光パワー伝送

1 はじめに

我々は前回の報告で、近赤外線を利用した光ID技術を提案した¹⁾。この方式では、タグ側は電池を持たず、リーダー/ライタ側からタグ側に光信号とともに光で電力を送る構成とした。ここで、近赤外線に必要な電力を送る手法が技術課題となっている。

そこで今回は、近赤外線の空中伝搬による光パワー伝送の実験と、光ファイバを介した光パワー伝送の実験を行い、光IDへの適用の可否について検討する。

なお、最近、近赤外線ではなく可視光を利用した光通信や光IDなどのシステムが活発に研究開発されている²⁾。可視光と近赤外線の両方の使用が可能になれば、さらに応用が広がるものと期待される。

2 空中伝搬による光パワー伝送

近赤外線の空中伝搬による光パワー伝送の実験を行った。送電側の近赤外光源としては、波長 850 nm で発光効率の良い反射型LEDを採用し、この9個のLEDの600 mm²の面積に並べて合計の1 Wの電力（LED駆動用DC電源）を投入した。

受電側の受光素子としては、図1に示すように6個のシリコンフォトダイオードを直列接続したチップ型光電池を採用した。この光電池はサイズ 3.5 mm×4 mm×0.6 mmと小型で実装しやすいが、受光面積が10 mm²と小さいため出力に限界がある。なお、この光電池は光通信にも使用するものであり、負荷抵抗 100 Ωのときの遮断周波数は3 MHzである。

このLEDアレイ光源と光電池を対向させて、光パワー伝送システムを組んだ。両者の距離を10 mm～1 mに変え

た場合の光電池出力の測定結果は、表1に示すとおりであり、距離10 mmの場合、総合伝送効率は0.05%となった。

光タグに必要な電力は、マイコンが0.6 mW程度、返信用LEDが0.7 mW程度であり、表1の距離10 mmの場合においても獲得電力は不十分である。この光パワー伝送システムを光IDに適用するには、10 mm以下の至近距離で通信する、送電側の光量を増やす、焦点合わせの光学レンズを導入する、および受光側の受光面積を大きくするなどの工夫が必要である。

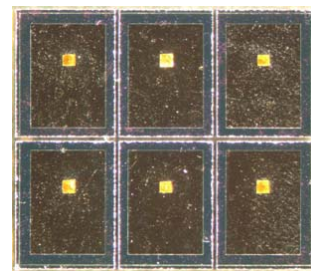


図1 光電池チップ

表1 空中伝播による光パワー伝送の実験結果

距離	開放電圧	短絡電流	獲得電力	伝送効率
10 mm	3.1 V	200 μA	0.5 mW	0.05 %
100 mm	2.9 V	60 μA	0.1 mW	0.01 %
1 m	2.2 V	1.4 μA	2 μW	2 ppm

3 光ファイバによる光パワー伝送

レーザダイオードと石英光ファイバを用いた光パワー伝送方式は、すでに実績がある^{3), 4)}。ここでは簡便なシステムを目指して、LEDとプラスチック光ファイバを採用した光パワー伝送の実験を行った。

今回使用したプラスチックファイバはコア径が3 mmと太く、開口数が0.5と大きいので光を導入しやすい。一方、プラスチックファイバが1 mあたりの近赤外線透過率は70~80%、耐熱温度は70°Cという制約がある。

このプラスチック光ファイバを用いた光パワー伝送システムを、図2のように設計した。送電側は波長780 nmの反射型LEDとし、プラスチック光ファイバは長さ1 mのものを3本束ねてコア断面積約20 mm²とし、受電側は空中伝搬実験と同じ光電池を採用した。ファイバとLED、ファイバと光電池は、光学レンズを用いずに接続した。

このとき獲得電力 P は、次式で表される。

$$P = \frac{P_l S_f \eta}{S_l} T \frac{S_b \eta_b \eta}{S_f}$$

ここで、 P_l はLEDの光パワー、 S_f はファイバの断面積、 η は結合効率、 S_l はLEDの面積、 T はファイバの透過率、 S_b は光電池面積、 η_b は光電池変換効率である。

P_l を50 mW、 S_f を20 mm²、 η を0.8、 S_l を25 mm²、 T を0.82、 S_b を10 mm²、 η_b を0.1と見積もると、 P は1 mWとなる。

つぎに、このシステムを作製し、光パワー伝送実験を行ったところ、表2に示すように測定した光電池出力は計算値より若干小さい0.7 mWであったので、光タグにはやや不十分であることがわかった。また、このときのLED駆動用DC電源の電力は0.42 Wであり、総合伝送効率は0.2%程度である。

光IDへの適用にあたっては、LEDの光パワーを大きくする、光ファイバの結合係数を高める、または光電池の面積を大きくするなどの対策が必要である。

4 まとめ

近赤外線で光パワーを送る実験を行い、距離10 mmの空中伝搬で総合伝送効率0.05%であったが、1 m長の光ファイバでは0.2%とすることができた。この結果、

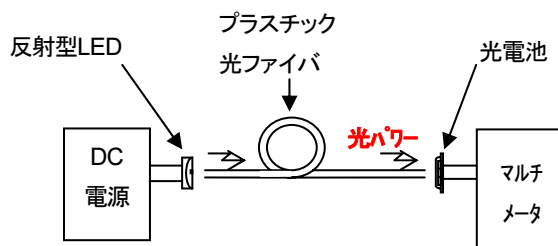


図2 光ファイバによる光パワー伝送システム

表2 光ファイバによる光パワー伝送の実験結果

	開放電圧	短絡電流	獲得電力	伝送効率
計算値			1.0 mW	0.24%
測定値	3.1 V	0.3 mA	0.7 mW	0.17%

光ファイバを用いた場合の獲得電力は、光IDシステムに必要な電力に近づけることができた。

今後は、具体的な光IDの用途に合わせた開発を進めていきたい。

謝辞

本研究にご協力いただいた、芝浦工業大学の長友隆男先生、(株)オプトテクノの前屋敷芳樹氏、(株)オプトデバイス研究所の山崎繁氏に感謝する。

文献

- 1) 栗原幸男ほか；“赤外線を利用したID技術の検討”，神奈川県産業技術総合研究所研究報告，**11**, 38 (2005)。
- 2) 中川正雄ほか；“可視光通信の世界”，工業調査会 (2006)。
- 3) 岩下潤ほか；“光による電力伝送の検討”，電子情報通信学会ソサイエティ大会，B-13-16 (2004)。
- 4) Jeff Hecht；“Photonic power deliver: Photonic power conversion delivers power via laser beams”，*Laser Focus World*, **42**, issue 1 (2006)。

通信ネットワークのトポロジーとその安全性

機械制御技術部 生産システムチーム 宮澤 以鋼

産業用通信ネットワークの普及により、生産システムの安全性はコントローラ依存からネットワーク依存にシフトしつつある。本稿では、産業用通信ネットワークのトポロジーを中心に考察し、その安全性を高める手法として何が考えられるかについて私見を述べる。

キーワード：生産システム、通信、ネットワーク、ネットワークトポロジー、安全性

1 はじめに

生産システムの安全性は、一般にそのコントローラの安全性とシステムを構成するセーフティコンポーネントの安全性によって決定される。しかし、近年においては、通信ネットワークが普及し、ネットワークがシステムに与える安全性への影響は増大している。さらに、コントローラレベルだけでなく、フィールドにおいてもネットワークが普通に使用されるようになったため、生産システムの安全性はネットワークの安全性に大きく依存するようになってきた。本稿では、このような背景において、産業用通信ネットワークのトポロジーを中心に考察し、ネットワークの安全性を高める手法について述べる。

2 ネットワークトポロジー

ネットワークトポロジーとは、ネットワークによるコンピュータの接続形態のことである。ネットワークは基本的にノード（コンピュータやコントローラ等の端末）と線（通信ケーブル）との接続である。

もっとも単純なトポロジーは1本の専用線による2台の端末同士の接続である。専用線型ネットワークのノードの1つを集線装置とし、他のノードはすべてこの集線装置との直接接続によるトポロジーはスター型と呼ばれる。さらに、1本のオープンな通信ケーブルにすべての端末を接続する形態をバス型という。また、この通信ケーブルの両端を連結してクローズにしたものをリング型という。

専用線型、スター型、バス型、リング型はネットワークの基本トポロジーであるが、応用上はこれらの組み合わせが用いられ、また、ネットワークの物理層やデータリンク層のプロトコルもトポロジーの制約を受ける。

3 産業用ネットワーク

3.1 各種ネットワークトポロジーの長短

産業用ネットワークのトポロジーはほとんどバス型である。その理由はネットワークトポロジーの性質に依存して

いると考えられる。

特殊用途に限っては専用線型のネットワークも用いられるが、専用線型は目的を限定して使用するため、一般に拡張性を考えない。そのため、通信プロトコルも自由に決められ、通信のセキュリティが確保しやすい反面、複数ノードによる相互接続はコスト高になる。生産システムなどにおいては、ネットワークに多くのノードが含まれるので、専用線による相互接続は製品のコスト高に直結し、一般に採用されない。従来のリモート I/O など一種の専用線による接続で、現在はむしろ省配線のためにフィールドネットワークに置き換えられつつある。

スター型ネットワークは拡張性に優れているが、集線装置を使用するため、やはりコスト高になりがちで産業用としての例は多くない。また、リング型ネットワークはプロトコルの制約から、実時間性の要求される生産システムに適しておらず、実用例はあまり見られない。

3.2 産業用ネットワークのトポロジー

上述の理由により、近年の産業用ネットワークの多くはバス型を採用している。ここでフィールドネットワークとコントロールネットワークの二つの異なる層からそれぞれの実例を見ながらその特長について紹介する。

図1は日本発のフィールドネットワーク CC-Link の基本構成図である¹⁾。CC-Link はコモンメモリ方式を採用しており、制御装置である PLC (Programmable Controller あるいは Programmable Logic Controller) はマスタ局となるリンクユニットを通してコモンメモリへ、各リモート局はそれぞれ割り当てられた特定の領域へアクセスできる。リンクユニットのマスタ局はリモート局1から最終局(最大で64局)まで順々に通信を行う。

同様に日本で開発された FL-net はイーサネットをベースにしているため、バス型のネットワークである。さらにイーサネットの UDP (User Datagram Protocol) を用いて、データ共有機能としてコモンメモリが実装できる。図2はデータ共有機能の例である²⁾。

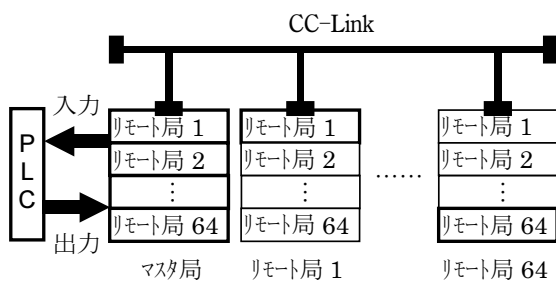


図1 CC-Linkの基本構成



図2 FL-netのデータ共有機能の例

3. 3 バス型ネットワークの特徴と信頼性

産業用ネットワークにおいては、高信頼性と低コストが同時に求められるのが現状である。ネットワークのコストの相当部分が通信ケーブルによって占められているため、1本の通信ケーブルで連結できるバス型がもっとも経済的である。

高信頼性の一つとしては、ネットワークにある一つのノードの不良による全体への影響が波及しないことが挙げられる。イーサネットに代表されるようなバス型ネットワークはノードが通信ケーブルにぶら下がる形で接続されているため、物理層におけるネットワークへの脱着が自由に行えると同時に、データリンク層以上においてもそれぞれのプロトコルによってネットワークからの離脱あるいはネットワークへの復元が自動で行われる。生産システムでいえば、1台の装置が故障しても全システムを停止させずに復旧させることが可能ということである。

FL-netは物理層にイーサネットをそのまま使用しているため、イーサネットと同様にノードのネットワークへの脱着が容易に行える。また、LAN (Local Area Network) におけるイーサネットの普及はネットワークのコストの低下をもたらしている。

CC-Linkは物理層にRS-485を使用しており、脱着可能な端子を使用すれば基本的に自由に脱着可能である。コスト面では、協会によってネットワークがオープン化されているため、開発などのコストは限定的である。

4 ネットワークの安全性

4. 1 従来のネットワークの安全性

高信頼性のネットワークはそのまま安全性も高いとはいえない。近年においてはシステムのコンポーネントだけでなく、システムそのものへの安全性への要求が高まっている。安全なシステムとはすなわち簡単に故障しないことと故障しても安全に止められることである。この何れの条件においてもシステムとしてのネットワークは最後まで機能していなければならないことを意味する。

これを実現する手法としてはネットワークの二重化が行われているが、多くの事例では二重化は必ずしも機能しないことが報告されている。特に外部による物理的被害を受けた事例では、同じ経路を使用する通信ケーブルの二重化は同時に機能不全に陥る比率が高い。また、ネットワークは広範に敷かれるため、一般の機械装置よりもむしろ被害をより受けやすいことも明らかになりつつある。

4. 2 異なるトポロジー導入の必要性

より安全なシステムを構築するためには既存のネットワークのトポロジーだけでは明らかに高コストになりがちである。ワイヤによるトポロジーは自ずと限界があり、システムのすべての故障や被害を想定できない限り想定外の状況では大きな損失を被ることになる。

より柔軟で低コストで対応できるネットワークは従来のネットワークと別に無線による新しいトポロジーの構築である。無線はワイヤによる制限がないため、電波の届く範囲内で考えられるネットワークのトポロジーの構成が可能である。しかも、故障時においては、自律的にグループ化する技術を導入すれば、一部だけの復活も可能である。無線技術の応用についてはこれからの課題としたい。

文 献

- 1) CLPA: “CC-Link仕様書 (概要, プロトコル編)”, CC-Link 協会, BTP-05026-D (2001).
- 2) JIS B 3521: “FA コントロールネットワーク標準—プロトコル仕様”, 日本規格協会 (2004).

レバー駆動式車椅子に関する研究

機械制御技術部 機械制御チーム 萩原 哲夫

ハンドリムを握り車輪を駆動するタイプの車いすは広く普及しているが、駆動や制動を行う人間の体を支持する構造がなく、またリムを握った状態でブレーキをかけることができないなどの問題がある。一方、レバー駆動による車いすも提案されているものの、レバーにより伝達する力の方向を俊敏にコントロールすることが困難であった。そこで、俊敏な操作が可能で同操作に大きな力を要求しないクラッチを用いたレバー駆動式車いすの機構に関して研究した。

キーワード：車椅子，レバー，クラッチ

1 はじめに

自走用車椅子の多くは、両輪に取り付けられたハンドリムを握り、駆動する方法を採用している。そのためリムを駆動する力や加減速時の反力を支持する構造がないという問題点がある。図1に示す下りの坂道での減速時には、リムからの反力に加え自身の慣性や重力が作用するが、これらを支持する方法がない。また同図上り坂では、重力によって後ろ向きに動き出す前にリムを握り替え、登り続けなければならない。ブレーキはリムから離れて取り付けられているため、俊敏な握り替えが必要になる。

ハンドリムを直接握らない車椅子としてはレバー駆動式の車椅子がある。レバーの揺動で間接的に車輪を駆動するためレバーから手を放す必要がなく、ブレーキ等をレバーに取り付けることで安全性を向上させることも可能であるが、駆動力の方向の俊敏な切り替えが困難であり、室内での利用にとどまっている。

本稿では、レバー式車椅子で用いる動力源のいないクラッチ機構の原理に関し提案し、試作・実験の結果を報告する。

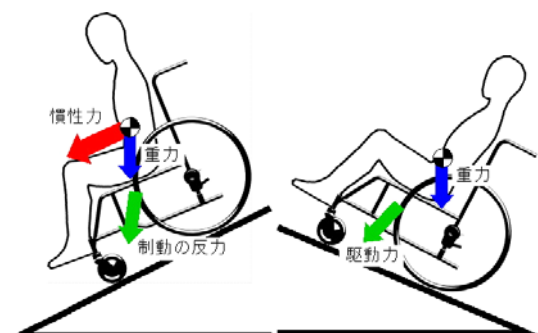


図1 傾斜路での操作

2 構成と機構

提案する車いすは、車輪に固定された車軸をレバーで駆動させ、レバーと車軸との間に設けられたクラッチの操作により動力伝達を選択出来るものである。クラッチの操作はレバー端部に設けたグリップ部の操作装置等で行うことができる。また同部に設けたブレーキレバーにより車いす本体フレームと車輪軸との接続・解放を選択することができる。従来の車いすにおいて、リムを手で握って操作することは利用者の疲労の原因となるため、図2に示すIBマグネットの原理¹⁾を応用したクラッチを用い、操作する力の低減を試みた。摺動面で発生する摩擦力は永久磁石の吸着力と等しいバネ力を利用する。試作したクラッチ機構の操作力は、図3に示すように3種類の異なる特性のバネを組み合わせ、常に合成したバネ力が吸着力より大きくなるようにしている。またバネの特性を調節することにより、スチールプレートに対して永久磁石を移動させることに要する力の特性を様々に変更することが可能で、バネ力と吸着力とを完全にバランスさせると、磁石の移動に要する力を零にすることもできる。

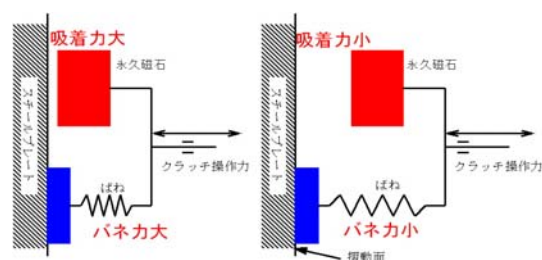


図2 原理

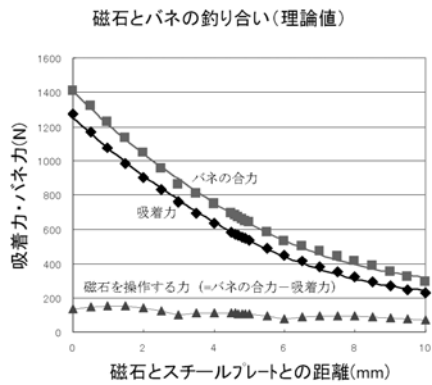


図3 吸着力・バネ力と操作力

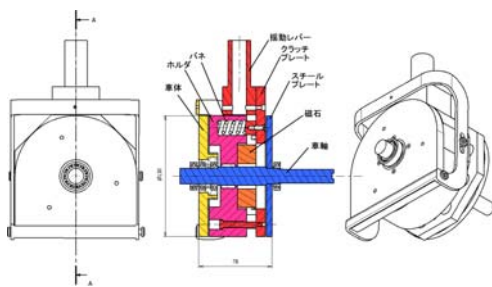


図4 クラッチ部の構成

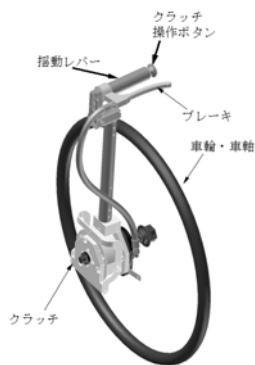


図5 車輪と揺動レバー

3 試作

図4にクラッチ部構成を、図5に車輪と揺動レバーの構成を示す。また図6に試作品外観を、図7に試作クラッチの特性を示す。試作ではクラッチプレートとスチールプレートとの接触をなくすためのバネが別に設けられているため、理論値より若干伝達トルクが小さくなっている。



図6 試作品外観

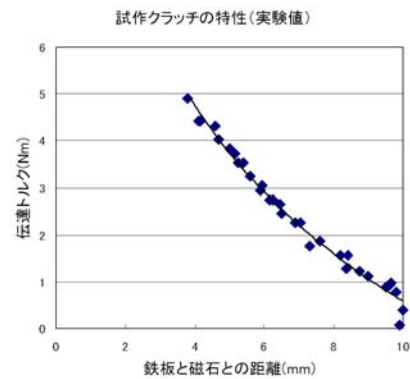


図7 試作クラッチの特性

4 おわりに

従来の車椅子はハンドリムを操作すること以外困難であったが、操作性の良いクラッチ機構を導入することで、揺動レバー駆動方式が従来の問題点を解決出来る可能性があることを示し、揺動レバー機構を試作した。今後、小型・軽量化や操作性の向上を図っていくつもりである。

文献

- 1) 広瀬茂男 ほか ; “内部力補償型磁気吸着ユニット”, 日本ロボット学会誌, 9(1), 10 (1985).

車椅子の自動車への引込みに関する研究

機械制御技術部 機械制御チーム 阿部 顕一

車椅子利用者が自動車を利用する場合、車椅子から自動車に移った後の、自動車への車椅子の引き込みは利用者の人力によるか、もしくは自動車に高価な引込み装置を用意しておかなければならない。本研究では車椅子利用者が自動車に乗り込む際の動作に着目し、車椅子を自動車の中に引き込む操作を簡易的に補助する装置を試作した。

キーワード：車椅子、引込み機構、福祉

1 はじめに

車椅子利用者が自動車を利用する場合、座席の乗り換えや車椅子の収納など余計な負担が多い。市販車には、引込み装置を装備した自動車もあるが、複雑な装置であるため容易に着脱することができず、さらに高価である。

そこで、車椅子の自動車への引込み作業を支援するための、取り付けや使用が容易な、簡易的な車椅子引込み支持機構を開発する。

2 引込み機構の開発

2.1 想定する利用方法

想定した引込み機構の利用方法は以下の手順とした。

- ・助手席もしくは後席に、伸縮（もしくは折り畳み）構造を有する支持機構を開発し設置する。
- ・車椅子利用者は、車椅子を自動車に横付けし、車椅子から運転席に移動する。
- ・利用者は支持機構の連結部が車椅子に届くように、支持機構を展開する。
- ・支持機構に折りたたんだ車椅子を連結し、支持機構を操作することで、車椅子を車内の助手席もしくは後席に引き込む。

2.2 引込み機構の試作

構造としては、助手席天井に取り付けが可能な大きさで、内部に有したレールにより3節が伸縮する。最も伸ばすと車椅子取り付け部が助手席側から運転席を越え、運転席側ドアの外に出る。天井との取り付け部は、ピッチ、ヨーの回転軸を設けた。ヨー軸には、回転を拘束するためのバネを組込み、先端に負荷が掛かった際、吊上げる方向にトルクが発生するようにした（図1）。

これを一般的な乗用車を模した枠組みと組合せ、大きさや使いかたの確認を行った。

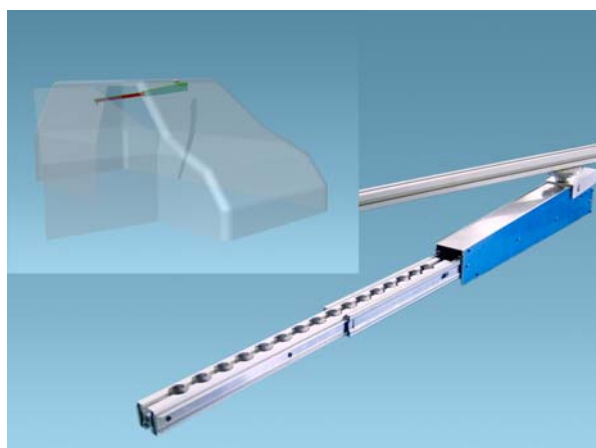


図1 開発した引込み機構

3 成果と今後の方針

試作した機構では、天井取り付け軸の耐久性に不安があったためさらに軽量化を行う。

また、上半身の力だけで重量物を搬送するために、状況に連動して支持トルクが変化する機構（図2）を有すると有利と思われるので、今後、実現を狙う。

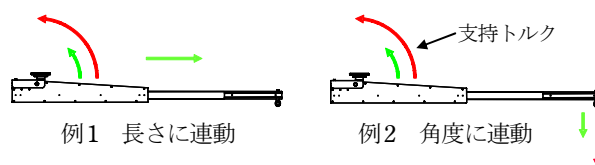


図2 補助機構案

さらに、車椅子の自動車への引込みに関して調査することで、自動車に格納しやすい車椅子の設計指針を得ることを目指す。

ホルムアルデヒド等の低減無機内装材の開発

化学技術部 化学評価チーム 石丸 章

化学物質による室内等空気汚染の低減化製品を開発するため、調湿作用を有する無機壁素材にホルムアルデヒド等の捕捉剤としてアミド・イミド化合物を添加し、配合する多孔質珪酸塩鉱物等や捕捉剤を添加した試作材でのホルムアルデヒド低減性を比較検討した。化学物質の吸着、捕集性を向上させる素材形態・構成と添加成分の組み合わせ相乗効果により、再放散の殆んどない極めて大きな低減効果のある無機内装材を開発した。

キーワード：内装材，壁材，壁紙，ホルムアルデヒド，捕捉剤，ホルムアルデヒド低減

1 はじめに

化学物質による室内等空気汚染の低減を目指す材料開発、製品づくりが進んでいる。建築等内装材においては、ビニル系シートや壁紙、建具等の各種装飾、化粧材に化学物質の低減機能を付加した製品、調湿・消臭作用を有する無機系の壁材などがあり、ホルムアルデヒド捕捉剤にはポリアミド系、ジヒドラジド化合物系、アミノ・アミン化合物系、無機化合物を含む複合系やこれらを用いた組成物などの利用が提案されている。また、無機壁素材に天然系含窒素有機物を含む珪藻土を配合することにより、ホルムアルデヒド（以下 HCHO とする）の大きな低減効果が得られている¹⁾。しかし、これらは HCHO 等の化学物質の十分な低減効果や用途、実用性での限界など課題があった。

ここでは、珪藻土等を配合した無機壁素材の配合組成を基本として、これらの原料にメチロール付加反応により HCHO を捕捉することができるアミド・イミド化合物の添加により試作材を作製して低減化を検討した。

2 実験方法

内装材原料と捕捉剤の添加、その組み合わせによる HCHO 低減性を調べた。試験体はセルロースエステル系化合物を結合剤（バインダー）として調合した泥状物をガラス板（10cm×15cm）に塗付し、風乾して作製した。

低減性試験は、小容量チャンバー（容量約 12 L のガラス製真空デシケーター）を用い、容器内中央部に試料をセット（面積／容積負荷比 1.25）し、3～10 ppm（ppm：mg/Kg Air）の HCHO 含有空気（温度 21℃，相対湿度約 50%）を封入暴露し、一定時間後に容器内空気を採取してその濃度低下を測定する 定量暴露減衰法²⁾によった。

また、低減性の評価として、HCHO を一定量暴露して 24 時間以降での擬平衡濃度測定とその暴露試料を清浄空气中に放置して遊離・脱着する HCHO の再放散試験を行なった。

次に、低減効果とその持続性を調べるため、HCHO 低減性の大きい開発した無機内装材などについて、長時間の定常通気暴露による低減性試験を実施した。この試験仕様は、ガラス製の円筒型横置のマイクロチャンバー内（約 3L，有効容積 2.4 L）に 8.2 cm×15 cm のガラス板上に塗付した試料をセットし、これに含 HCHO 調製空気を換気量/面積負荷 $N/L = 0.56$ の条件で連続通気して排気濃度を測定する方法で、低減性能を濃度低減率 (%) や換気量換算値 ($m^3/m^2 \cdot h$) [$(C_N/C_T - 1) Q/A$, C_N : 通気入口濃度, C_T : t 時間後排気濃度, Q : 通気量, A : 試料表面積] によって表す。ここでは、汚染実態としては高濃度である HCHO 濃度 0.29～0.35 ppm とする温度 21℃，相対湿度約 50% の通気条件で試験した。

3 結果および考察

3. 1 定量暴露減衰法による HCHO 低減性、再放散性

内装材原料での HCHO 低減性及び捕捉剤を添加した原料、その組み合わせによる試作材、開発材等の HCHO 低減性を図 1、図 2 に示す。

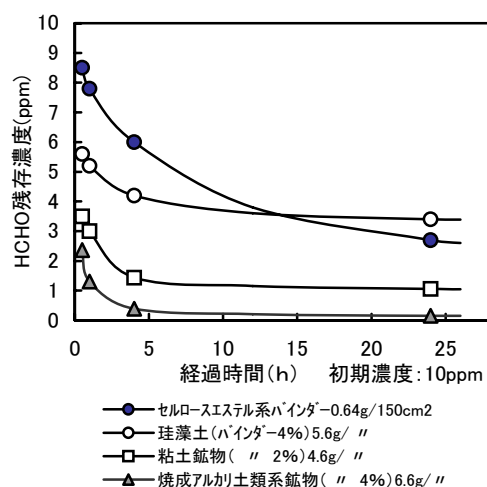


図 1 各種材料のホルムアルデヒド低減性

主な配合成分である珪藻土や粘土鉱物では、暴露数時間後にほぼ擬吸着平衡に至った。これらは一定の吸着捕集作用はあるが、表1に示すような再放散を示し、捕捉・低減効果は小さかった。アルカリ土類鉱物は捕集、捕捉作用とも大きく、暴露24時間後にはかなり低濃度となるが、擬平衡濃度として残存が確認され、低減性能は十分でない。また、捕捉剤のみでは、低減性は小さく、バインダーや含有水分への収着(吸着と吸収、溶解)による低減(図1)や再放散が見られることから、捕捉作用としてのメチロール化反応は不十分で遊離・脱着し易い収着であると言える。

一方、珪藻土や珪藻土と粘土鉱物の2成分配合に捕捉剤として尿素系アミド・イミド化合物を少量添加(通常5%以下)した試作材は、大きな低減現象が現れ、とくに粘土鉱物配合での添加は、低減性が非常に大きくなった。さらに開発した無機塗り壁材では、10ppm暴露4時間後には0.01~0.03ppmに急速に低下し、この繰り返し暴露5回目では24時間後、約0.01ppmまで低下するなど、捕捉剤を添加しない消臭作用のある無機壁材に比べ、さらに大きな低減性能が確認された。

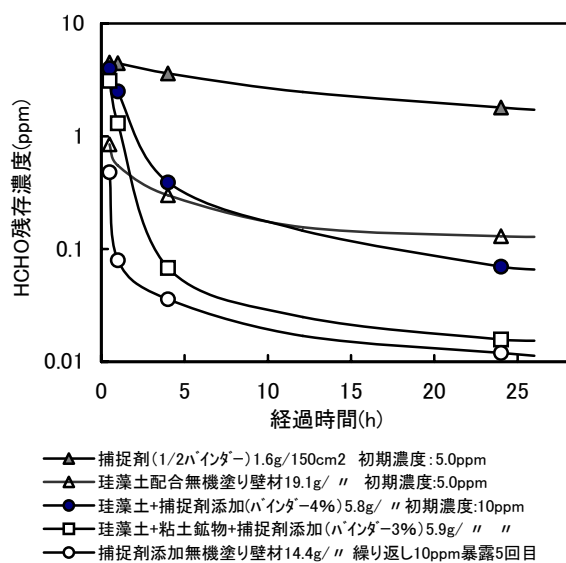


図2 試作無機壁材等のホルムアルデヒド低減性

3. 2 定常通気暴露法等によるHCHO低減効果とその持続性

定量暴露減衰法で大きな低減性が見られた壁材について、定常通気試験法による長時間での低減率を図3に示す。

含窒素有機物を含む珪藻土配合の壁材¹⁾では、HCHO濃度約0.3ppm空気の72時間連続通気/停止の4回繰り返し約1ヶ月間における低減率は70%以上であった。

これに比べ、開発した捕捉剤添加の無機壁材は、さらに長時間、約0.3ppmの空気を0.065ppm以下、低減率80%以上に低減維持することができ、換気量換算値では2.2m³/m²・h以上の高い低減性能を維持することが確認された。

また、この壁材に密閉容器内でHCHOを数回にわたって大量暴露(全量で約200mg/m²)したところ、各々の暴露初期に急速な濃度低下があり、次第に緩やかな低下となったが、最終暴露2ヶ月以降の再放散試験では、0.02ppm以下の低濃度になることが確認され、高濃度汚染の低減においても数ヶ月以上の高い低減効果の維持が予想された。

通常、HCHOはH₂C=Oの状態での存在は少なく、その

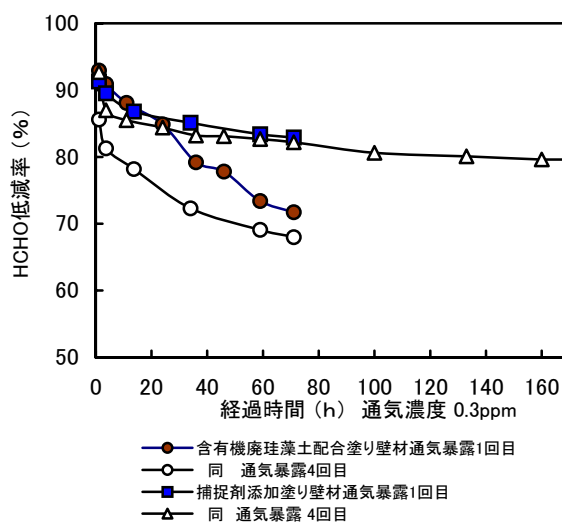


図3 定常通気法によるホルムアルデヒド低減性(低減率の経時変化)

表1 定量暴露後のホルムアルデヒド再放散性

試料	擬平衡濃度 (ppm)	経過時間/再放散HCHO濃度(ppm)		
		1時間	4時間	24時間
捕捉剤(バインダー50%添加) 1.6g、150cm ² /HCHO3.4ppm暴露、放置72時間後	0.86 [25%]	0.07	0.12	0.17 【20%】
珪藻土(バインダー4%) 5.6g、150cm ² /同3.8ppm2回目暴露、放置25時間後	1.34 [35%]	0.38	0.55	0.65 【48%】
粘土鉱物(バインダー2%) 4.6g、150cm ² /同5.6ppm2回目暴露、放置40時間後	0.67 [12%]	0.44	0.51	0.54 【80%】
珪藻土+粘土鉱物+捕捉剤(バインダー3%) 5.9g、150cm ² /同7.7ppm暴露、放置24時間後	0.012 [0.16%]	—	—	<0.008

注: [] は残存率、再放散性試験は2分間の容器開放後の再密閉による、【 】 は擬平衡濃度比

ほとんどは水が付加したメタンジオール $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ の状態で存在する。そのため、 HCHO とアミド・イミド化合物の $-\text{NH}$ 基とのメチロール化付加反応では脱水を伴う反応が必須であり、このメチロール化物は、配合成分の脱水、酸触媒作用により、さらにシッフ塩基型 ($\text{R}-\text{CH}=\text{NR}'$)、メチレン化物あるいは縮合化合物などへの安定化、無害化が進行し、 HCHO の遊離発生が極力抑えられたと考えられる。

4 おわりに

壁素材の原料と捕捉剤添加の組み合わせを検討し、 HCHO 低減効果の大きい無機系素材を開発した。従来の調湿、消臭効果に加え、化学物質の低減機能を向上させた

塗り壁材や機能性壁紙として製品化を図ったものである。捕捉剤添加の無機系の壁紙においては、暴露初期濃度約 3 ppm で 24 時間後に 0.05 ppm 以下にできるなど、著しい HCHO 低減効果を確認しており、他の装飾・内装材への用途開発が期待できるものと考えられる。

なお、この研究成果は当所の支援事業等における(株)ワンウィルとの共同開発によるものである。

文 献

- 1) 山本倍章, 石丸 章 ; 平成 17 年度神奈川県産学交流研究発表会資料, p.101 (2005).
- 2) 石丸 章 ; 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 7, 79 (2001).

ペプチドマスフィンガープリンティング法による 組換えタンパク質の同定

化学技術部 生物工学チーム 天谷 努
化学材料チーム 青木 信義

近年、多くの生物のゲノム情報が得られ、細胞や組織に発現しているタンパク質の遺伝子情報に基づく網羅的解析（プロテオーム解析）技術が注目されている。また、タンパク質の機能・構造解析の分野では、組換えタンパク質を用いるのが不可欠の技術である。そこで、大腸菌による組換えタンパク質を誘導し、タンパク質の網羅的発現解析技術の一手法として、ペプチドマスフィンガープリンティング（PMF）法を用い組換えタンパク質を同定した。

キーワード：遺伝子組換え，プロテオミクス，MALDI-TOF-MS，PMF 法

1 はじめに

タンパク質の機能・構造解析では、組換えタンパク質の同定法として、ウエスタンブロッティングなどの手法があるが、近年、網羅的タンパク質発現解析が主流となりつつあり、多種類のタンパク質を解析するには、質量分析法を用いた方が容易で、また、時間・コスト面でも有利である。

そこで、大腸菌を用いて、 β -ガラクトシダーゼ遺伝子を発現し、発現した β -ガラクトシダーゼを電気泳動法で検出し、さらに、PMF法を用いて同定することを試みた。

2 実験方法

2.1 使用菌株と組換えタンパク質の発現

大腸菌株 BL21star (DE3) に pET101/D/lacZ ベクター（図1）を形質転換し、組換え大腸菌株を得た。アンピシリン 50 μ g/ μ L を含むLB培地に大腸菌を接種し、37 $^{\circ}$ Cで、OD600が0.6になるまで培養し、イソプロピル- β -D-チオガラクトピラノシドを1mM添加し、25 $^{\circ}$ Cで6時間誘導した。

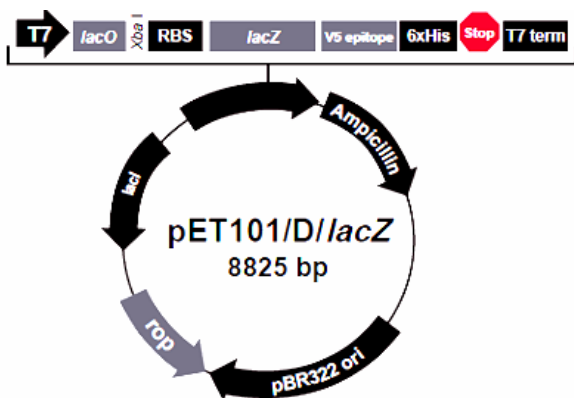


図1 pET101/D/lacZベクターマップ

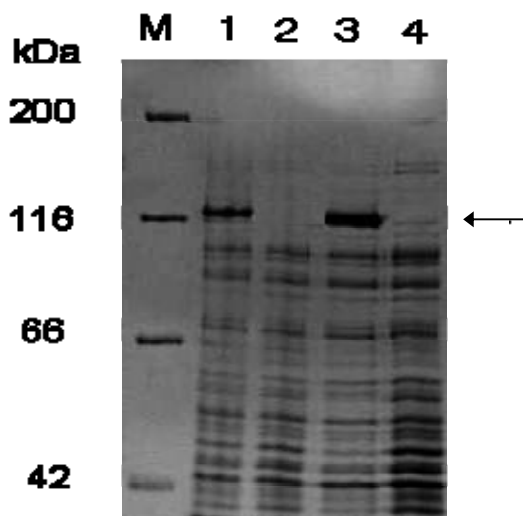
2.2 SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動

得られた細胞を20mMリン酸緩衝液（pH7.6）に懸濁し、超音波（20KHz, 4分）処理により細胞を破碎した。遠心分離（5,000G, 10分）し、その上清を菌体内可溶画分、沈殿を菌体内不溶画分とした。それぞれの画分を7.5%濃度のポリアクリルアミドゲルで電気泳動（SDS-PAGE）し、ゲルをクマシーブリリアントブルー（CBB）染色して検出した。

2.3 MALDI-TOF-MSによる組換えタンパク質の同定

電気泳動ゲルから、タンパク質バンドを含むゲルを切り出し、30%アセトニトリル/25mM重炭酸アンモニウムで処理してゲルを脱色した。ゲル片を乾燥後、還元溶液（10mMジチオスレイトール, 25mM重炭酸アンモニウム）で56 $^{\circ}$ C, 1時間処理した後、溶液を捨て、次に、アルキル化溶液（55mMヨードアセトアミド, 25mM重炭酸アンモニウム）で室温で45分処理し、25mM重炭酸アンモニウムで10分間インキュベートしてゲル片を洗浄後、乾燥した。さらに、ゲル片にトリプシン溶液（10 μ g/mL修飾トリプシン, 50mM重炭酸アンモニウム）を添加し、37 $^{\circ}$ Cで一昼夜トリプシン処理した。トリプシン消化したゲル片にペプチド抽出液（50%アセトニトリル, 5%トリフルオロ酢酸）を添加し、室温で30分間インキュベートした後、液を回収し遠心式真空乾燥機で約10 μ Lに濃縮した。

濃縮液をZip Tip ピペットチップ（ミリポア）を用いて、脱塩操作し、0.1%トリフルオロ酢酸/50%アセトニトリルで溶出した液をサンプルとし、MALDI-TOF型質量分析計AUTOFLEX II（ブルカーダルトニクス）でマスペクトルを測定した。マトリックスは、 α -シアノ-4-ヒドロキシケイ皮酸を用いた。MASCOTプログラム（<http://www.matrixscience.com/>）を用い、得られたマスペクトルデータ（実測値）とデータベースから計算される予測値と



レーンM：分子量マーカー
 レーン1：菌体内不溶（誘導+）
 レーン2：菌体内不溶（誘導-）
 レーン3：菌体内可溶（誘導+）
 レーン4：菌体内可溶（誘導-）

図2 大腸菌による発現タンパク質のSDS-PAGE分析

比較することにより、全生物種を対象にNCBInrデータベースによる検索をした。

3 結果と考察

3.1 大腸菌による組換えタンパク質の発現

用いた組換え大腸菌により、組換えタンパク質を発現し、SDS-PAGEにより分析した結果を図2に示す。目的の組換えタンパク質は、図中の矢印で示すバンドとして可溶画分、不溶画分の両方の画分として得られた。

このように組換えタンパク質の一部は不溶性の封入体として得られ、組換えタンパク質の機能性を考慮した場合、可溶性タンパク質として得ることが1つの課題である。そのためには、発現をより緩やかな条件（低温発現など）とするなどの方法が有効であると考えられる。

3.2 MALDI-TOF-MSによる組換えタンパク質の同定

大腸菌により発現された組換えタンパク質（図2 矢印由来）部分のゲルを切り出し、トリプシン消化した後、MALDI-TOF-MSにより分析（図3）した。また、MASCOTプログラムにより、タンパク質を同定（図4）した。その結果、β-ガラクトシダーゼであると同定された。全長アミノ酸配列のうち下線に示すペプチド部分について、マススペクトルとデータベースから計算される予測値が一致し、全長アミノ酸配列の32%をカバーした。

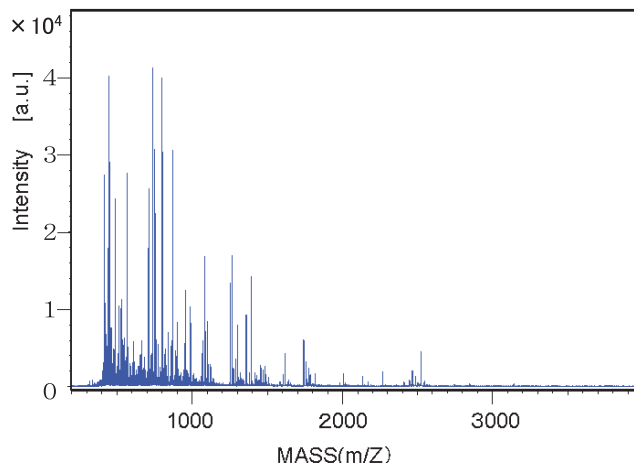


図3 発現タンパク質のトリプシン消化物のマススペクトル

MIDPVLQRR DWENPGVTQL NRLAAHPPFA SWRNSEEART DRPSQQLRSL NGEWRFAWFP
 VPEAVPESWL ECDLPEADTV VVPSNWQMHG YDAPIYTNVT YPIITVNPFFV PTENPTGCYS
 LTFNVDESWL QEGQTRIIFD GVNSAFHLWC NGRWVGYGQD SRLPSEFDLS AFLRAGENRL
AVMVLRWSDG SYLEDQDMWR MSGIFRDVSL LHKPTQISD FHVATRFNDD FSRAVLEAEV
QMCGLRDYL RVTVSLWQGE TQVASGTAPF GGEIIDERGG YADRVTLRNL VENPKLWSAE
IPNLRYRAVVE LHTADGTLIE AEACDVGFRE VRIENGLLLL NGKPLLIRGV NRHEHPLHG
QVMDEQTMVQ DILLMKQNF NAVRCGHYPN HPLWYTLGDR YGLYVVDEAN IETHGMVPMN
RLTDDPRWLP AMSERVTRMV QRDRNHPSVI IWSLGNESGH GANHDALYRW IKSVDPSPRV
QYEGGGADTT ATDIICPMYA RVDEDQPPFA VPKWSIKKWL SLPGETRPLI LCEYAHAMGN
SLGGFAKYWQ AFRQYPRLQG GFVWDWVDQS LIKYDENGMP WSAYGGDFGD TPNDRQFCMN
GLVFADRTPH PALTEAKHQQ QFFQFRLSGQ TIEVTSEYLE RHSDNELLHW MVALDGKPLA
SGEVPLDVAP QGKQLIELPE LPQESAGQL WLTVRVQPN ATANSEAGHI SAWQQWRLEA
NLSVTLPAAS HAIPLHTTSE MDFCIELGNK RWQFNRSQGF LSQMWIGDKK QLLTPLRDQF
TRAPLDNDIG VSEATRDPN AWVERWKAAG HYQAEALLQ CTADTLADAV LITTAHAWQH
QGKTLFISRK TYRIDGSGQM AITVDVEVAS DTPHPARIGL NCQLAQVAER VNWLGLGPGQ
NYPDRLTAAC FDRWDLPLSD MYTPYVFPSE NGLRCGTREL NYGPHQWRGD FQFNISRYSQ
QQLMETSHRH LLHAEETWL NIDGFHMIG GDDSWSPSVS AEFQLSAGRY HYQLVWCQKA
AARVKGELNS KLEGKPIPNP LLGLDSTRTG HHHHHH

図4 発現タンパク質のトリプシン消化物の同定

4 まとめ

大腸菌により組換えタンパク質を誘導し、SDS-PAGEによりタンパク質を検出した後、ゲルを切り出し、PMF法により組換えタンパク質の同定ができた。

本技術は、他の方法と比較し多種類のタンパク質を網羅的に解析する手法として迅速、平易な手法である。現在、バイオテクノロジー研究はゲノムからポストゲノムへ進行し、研究対象として遺伝子からタンパク質へと移行している。本技術を応用することにより、組織細胞に発現するタンパク質の網羅的解析などにより、医薬系基礎研究、創薬、診断や食品中に含有する有効成分（タンパク質、ペプチド）の探索など、数々の応用が可能である。

亜臨界水処理によるオカラの加水分解とその評価

化学技術部 生物工学チーム 長谷部 祐 一

豆腐製造過程で大量に副生するオカラの処分に食品関連企業は非常に苦慮しており、オカラの再利用研究が望まれている。本研究では亜臨界水でオカラを分解し、オカラ分解物中に含まれるペプチドから生理活性を有する物質の生産を目的とする。生理活性として特に抗酸化活性に注目し検討を行った。その結果、オカラを亜臨界水処理することにより可溶性・低分子化が反応温度依存的に進み、またこの亜臨界水処理液には高い抗酸化活性が保持されていることが明らかになった。

キーワード：オカラ，超臨界水装置，亜臨界水，抗酸化活性，加水分解

1 はじめに

豆腐製造の際に副産物として大量に発生するオカラは国内で年間約80万トン排出され、そのほとんどが焼却、埋め立て処理されている。また2001年施行の食品リサイクル法により、年間100トンを超える食品廃棄物を排出する食品関連事業者に対し、2006年から再生利用の実施率を20%以上とすることが定められた。このため、豆腐製造会社などオカラを排出する企業では、オカラの有効利用や発生抑制などへの取り組みが重要課題となっている。オカラはもとも食品であることから、それを加工したものを食品に利用することは消費者に受け入れられやすい。またオカラに含有するタンパク質量が豊富であることから、生理活性ペプチドを生成することが期待できる。そこで有効利用が図られていないオカラに注目し、亜臨界水により加水分解し抗酸化活性をもつ物質の探索を行った。

2 実験方法

2. 1 オカラの亜臨界水処理

連続式超臨界水装置（日本分光株）を用いて、脱脂オカラをイオン交換水で1wt%濃度に調製したスラリーを処理した。亜臨界水との反応は温度220、250、350℃、圧力20MPa、時間約7秒の各条件により行った。

2. 2 オカラ亜臨界水処理液の電気泳動

2.1で得られた亜臨界水処理液は15%アクリルアミドゲルで電気泳動の測定を行った。電気泳動後、クマシーブリアントブルーR250染色液により染色した。

2. 3 オカラ残渣の元素分析

亜臨界水処理後のオカラは遠心分離（17,000 rpm, 15分）し、沈殿物と上清とに分離した。沈殿物を凍結乾燥した後、元素分析装置（Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer）によりC/N比を求めた。

2. 4 SOD様活性測定

SOD Assay Kit-WST（同仁化学研究所）を使用し、オカラ亜臨界水処理液についてSOD様活性測定を行った。

2. 5 DPPHラジカル消去活性測定

オカラ亜臨界水処理液がフリーラジカルを消去する活性を、DPPH（1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl）の退色を520nmにおける吸光度で測定する方法により行った。

3 結果と考察

3. 1 オカラ亜臨界水処理液の電気泳動

オカラ亜臨界水処理液を電気泳動した結果、オカラ上清液では分子量15,000~40,000付近に複数のバンドが認められた（図1）。オカラの亜臨界水処理液では、これらのバンドは消失し、分子量10,000以下にバンドがシフトしていた。また温度依存的に低分子化していることが認められた。

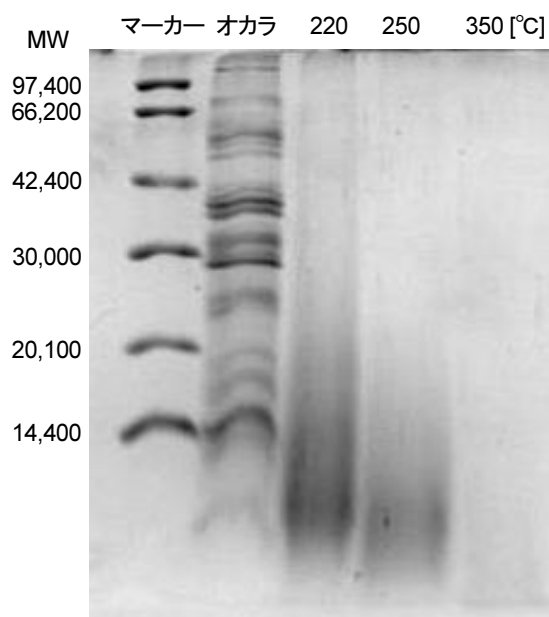


図1 処理温度を変えたオカラ亜臨界水処理液のSDS-PAGE

3. 2 亜臨界水処理によるオカラの可溶化

亜臨界水処理したオカラ残渣の元素分析を行った。C/N比が高いほどオカラのタンパク質の可溶化が進んでいることを示している。350℃処理では他の処理液に比べC/N比が増大しており、温度依存的に可溶化が進んでいることが認められた(表1)。

表1 処理温度を変えて亜臨界水処理したオカラ残渣の元素分析結果

元素比 処理温度	C[%]	H[%]	N[%]	C/N
220℃	49.31	7.54	6.18	8.00
250℃	49.71	7.39	4.01	12.66
350℃	62.21	8.54	2.66	23.44

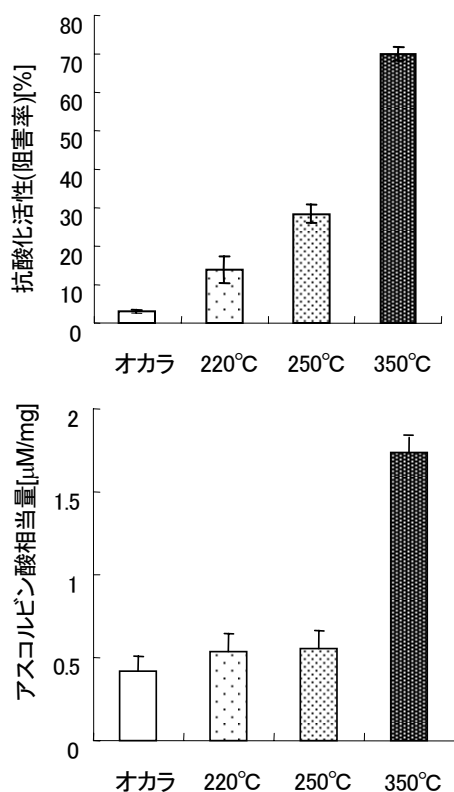


図2 処理温度を変えたオカラ亜臨界水処理液の抗酸化活性測定

(上図 SOD 様活性, 下図 DPPH ラジカル消去活性)

3. 3 オカラ亜臨界水処理液の抗酸化活性

オカラ亜臨界水処理液のSOD活性、DPPHラジカル消去活性の測定より、亜臨界水処理350℃において高い抗酸化活性を認め、温度依存的に抗酸化活性が高まる傾向を得た(図2)。3. 2の結果から、350℃の亜臨界水処理液はタンパク質の可溶化が進んでおり、タンパク質から分解したペプチドが抗酸化活性に影響を与えている可能性が示唆された。

しかし、オカラにはタンパク質の他に繊維質、糖質などが含まれており、これらタンパク質以外の分解物の影響が否めない。そこで大豆タンパク質(フジプロR)を亜臨界水処理し、抗酸化活性を測定したところ、オカラ亜臨界水処理液同様、350℃亜臨界水処理で強い抗酸化活性が得られた。

大豆タンパク質由来ペプチドには高い抗酸化活性を持つことが報告されており、中でも低分子ペプチドが関与しているとするものが数多い。このようなことから亜臨界水350℃処理液についても低分子域のペプチドが抗酸化活性に寄与している可能性が考えられる。

4 まとめ

本稿ではオカラを亜臨界水処理することにより、以下のことが明らかとなった。

- 1) 亜臨界水処理によるオカラの可溶化・低分子化は反応温度依存的に進むことが明らかとなった。
- 2) 反応温度依存的に抗酸化活性が上昇し、反応温度350℃でオカラを亜臨界水処理することにより、高い抗酸化活性が得られた。

本研究の大きな特色として加水分解に亜臨界水を用いていることが挙げられる。本手法は、酵素で加水分解するのに比べ強力で、温度・圧力・時間の条件により分解力を調節できる。また一度に多くを連続的に処理できる点で優れている。今後はオカラ有効利用の実用化に向け、抗酸化ペプチドの単離同定と、様々な亜臨界水処理条件における物質の変化を明らかにしていくことが課題である。

5 文献

- 1) H. -M. Chen, K. Muramoto and F. Yamauchi ; *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 574-578 (1995).

有機・無機混成皮膜の作製と評価

材料技術部 ナノ材料チーム

上元好仁

吉岡謙

藤井寿

奥田徹也

化学技術部

深澤宜行

ガラスの断熱性向上のため、ポリビニルアルコールを塗布し、正珪酸エチルを反応させ架橋反応により不溶化させることを検討した。正珪酸エチルの加水分解触媒として硝酸を加えた PVA 皮膜の FTIR スペクトルには、PVA 単独皮膜では認められた第 2 アルコールに起因する水酸基のピークや、メチレン基のピークがほとんど消失していた。ブロードな水酸基および $-(CH_2)_n-$ と推定されるピークは存在することから、PVA の水酸基や骨格は存在しているものの、PVA の構造が大きく変化したものになっていることを示唆する結果となった。

キーワード：ポリビニルアルコール、正珪酸エチル、FTIR

1 はじめに

ガラスの熱伝導度は、一般的なソーダガラスで $0.55 \sim 0.75 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であり、有機材料に比べて約 2~20 倍の高い熱伝導度を示す。このためガラス単独では断熱性に問題があり、その断熱性向上を図るため、セラミックや金属コロイド含有の有機フィルムを窓ガラスに貼り付ける施工が行われている。しかしながら、ガラスの形状に合わせた正確な切断加工を初め、施工には熟練を要する問題がある。これに対し、ゲル状の有機膜を塗布・乾燥させれば、より簡便に同様の作用を発現できる。

この場合、作業環境の点から、極力有機溶媒を使用しない材料が望まれる。このような材料の候補として、ポリビニルアルコール (PVA) が考えられる。PVA は水やエタノールに可溶であり、毒性も極めて低く、また、乾燥後も透明度が高い。しかしながら、PVA のままでは耐水性に問題があり、不溶化処理が不可欠である。PVA の不溶化には、アジピン酸等のジカルボン酸や Al や Ti のイソプロポキシド等による架橋反応による不溶化処理が知られているが、作業環境負荷の低減やガラスの透明度の保持、耐久性の観点から、正珪酸エチル ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を架橋剤として用いることを検討した。正珪酸エチルは加水分解によりシリカ (SiO_2) とエタノールを生成し、有害な副生成物を発生しない。また、PVA と反応しないシリカは、PVA 皮膜の強度¹⁾ や耐久性、耐熱性向上に寄与することも期待できる。本報では、PVA と珪酸エチルとの反応に関する FTIR による分析結果について述べる。

2 実験

実験に用いた試薬は、和光純薬製 PVA (重合度約 2000) を用いた。この PVA 試薬 4.00 g をイオン交換水 100.00 g に投入し、ホットスターラーで透明となるまで加熱・攪拌した。また、シリカによる PVA の架橋は、PVA 単位構造 2 個と珪酸エチル 1 分子から生成するシリカが反応する、図 1 に示す構造となることが予測される。正珪酸エチルは和光純薬製の特級試薬を用い、PVA 溶液 1.66 g に対して、正珪酸エチル 0.10 g を加えた。この量は図 1 の構造を仮定した場合、PVA が約 50% 過剰となる値である。さらに、正珪酸エチルの加水分解を促進するため 1N の HNO_3 溶液 0.18 g と、正珪酸エチルの PVA への混合を促進するためエタノール特級試薬 0.16 g を加えた。この混合液を攪拌後、スライドガラス基板上に塗布・一昼夜自然乾燥させた (試料 1)。また、対照試料として、PVA 溶液を塗布した試料 (試料 2)、PVA 溶液 0.83 g と正珪酸エチル 1.01 g 混合液を塗布した試料 (試料 3)、PVA 溶液 0.80 g に濃度 35% の H_2O_2 液 0.10 g を加えた混合試料 (試料 4) を作成した。

これらの試料は、試料 3 では若干のくすみはあるが、乾燥後いずれも透明な皮膜を形成した。試料 3 は正珪酸エチルが図 1 の架橋を行うとして、約 10 倍過剰な量である。

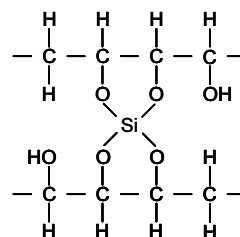


図 1 PVA と正珪酸エチルの架橋構造想定図

形成した皮膜は日本電子製 FTIR JIR100 にて拡散反射法にて分析を行った。分析は分解能 4 cm^{-1} 、検出器 TGS、積算 128 回で行った。

3 結果および考察

3.1 珪酸エチルとPVAの反応

図2に、試料1～3のFTIR測定結果を示す。試料2および3については、吸光度で1.5のオフセットを加えて表示している。試料2のPVA皮膜そのもののFTIRスペクトルは、メチレン基(-CH₂-)および1150 cm⁻¹付近には水酸基と考えられるピークが現れている。これらのピークは試料3のPVAと珪酸エチルの混合液にも同様に認められる。試料3では、PVAのピークに加え、1100 cm⁻¹付近のSi-Oのピークや、-C-SiH₂-C-のシランによるピークと考えられる960 cm⁻¹付近のピークも認められる。これらの結果から、珪酸エチルによる若干の架橋反応は期待できるものの、基本的には珪酸エチルが加水分解したシランやシリカ等とPVAの混合状態であると考えられ、加水分解触媒無しでは反応が進行し難いことを示している。

一方、試料1の皮膜については、2850～2950 cm⁻¹にメチレン基の若干のピークは認められるものの、試料2および3に比べて非常に弱い。また、1150 cm⁻¹付近の水酸基と思われるピークもほとんど消失している。ただし、530～450 cm⁻¹のピークはメチレン基鎖(-CH₂)_n-のピークと考えられ、試料1～3で若干の波数の相違はあるものの、いずれの試料にも認められることから、PVAの基本構造は保たれていると考えられる。ただし、試料1では高波数側にシフトしており、重い官能基の付加や重合が生じている可能性を示している。また、水酸基に起因する3600～2500 cm⁻¹に渡る幅広いピークは試料1でも存在しており、何らかの形態で水酸基は存在している。990 cm⁻¹のピークは-Si-O-R-によるピークと考えられるが、現状では不明である。

3.2 PVAの酸化の影響

試料1に加水分解触媒として添加した硝酸は酸化剤でもあるため、試料1の構造変化が酸化作用によって生じた可

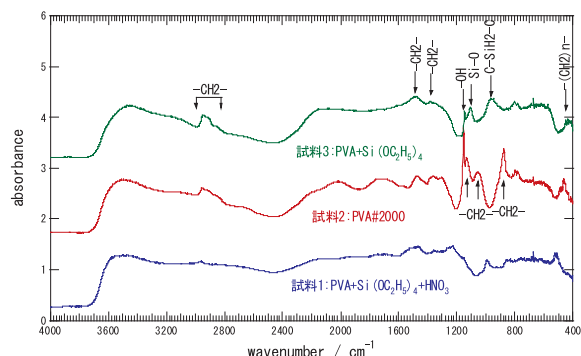


図2 PVA および正珪酸エチル混合物のFTIR スペクトル

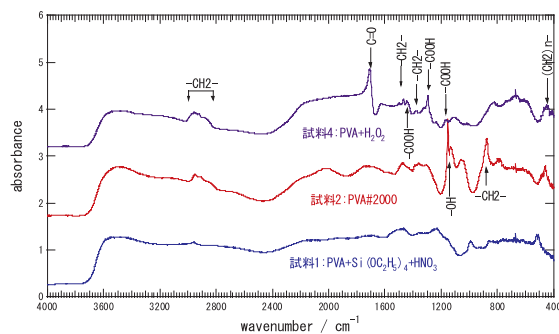


図3 PVA およびH₂O₂混合物のFTIR スペクトル

能性も考えられる。PVAの酸化による構造変化の影響を調べるため、H₂O₂を添加した試料4についても同様の評価を行った。図3にその評価結果を試料1および2と共に示す。この図も吸光度で1.5ずつオフセットが加えてある。

この図から、試料4では1705 cm⁻¹の強いケトン基(C=O)の生成と、1150 cm⁻¹の顕著なピークの減少が認められる。この結果からも1150 cm⁻¹がPVAの水酸基のピークであることが裏付けられる。通常、PVAのような第2アルコールでは、水酸基のピークは1100 cm⁻¹に現れるが、50 cm⁻¹の高波数シフトは、ポリマー化により生じていると考えられる。

また、試料4のスペクトルでは1440, 1295, 1168 cm⁻¹にカルボン酸と考えられるピークも認められることから、PVA末端の水酸基の酸化や、PVAの主鎖がH₂O₂により切断された可能性も考えられる。しかしながら、試料1とは異なり、2850～2950 cm⁻¹のメチレン基のピークが明確に確認できることや、メチレン基鎖のピーク位置もPVA単独の場合とほぼ同じ結果が得られた。このことから、試料1において、加水分解触媒として添加した硝酸による酸化は、ほとんど生じていないと考えられる。

これらの結果から、試料1のFTIRスペクトルで示唆されるPVAの構造変化は、シリカとPVAの架橋反応によって生じたものと考えられる。

4 まとめ

正珪酸エチルを加水分解触媒の硝酸と共に加えたPVA皮膜は、PVAや正珪酸エチルの混合液から得られた皮膜とは異なるFTIRスペクトルを示した。また、硝酸の酸化作用の影響はほとんど認められず、主として加水分解触媒として作用していた。今後、PVAと珪酸エチルの最適な混合比率や、金属コロイド等の添加による透過率の制御等について、検討を行う予定である。

文献

- 1) 行木啓記, 田中義身; 愛知県工業技術センター報告, 35, 5 (1999).

微粒子化によるラマンスペクトルの変化

材料技術部 ナノ材料チーム

藤井 寿
上元 好仁
吉岡 謙
奥田 徹也

ラマン分光により微粒子を測定する際には、通常バルク試料とは異なるスペクトルが現れることがあり解析に注意を要する。本研究では、シリコン微粒子と単結晶シリコンとのラマンスペクトルの違いについて、励起光による試料の温度上昇の影響などを中心に調べた。

キーワード：ラマン分光，微粒子，半値幅

1 はじめに

励起光源としてレーザー光を用いたラマン分光法では、レーザーの照射範囲を $1\mu\text{m}$ 程度に絞られるため、微小な異物などの分析が可能である。しかし、測定対象が微細になると、通常バルク材料とは異なるスペクトルが現れることがある。本研究では、シリコン微粒子を測定対象として、微細化に伴うラマンスペクトルの変化について調べた。

2 実験

ラマン分光測定装置はRENISHAW製 System-2000で、励起光としてHe-Neレーザー（波長 633nm ，出力 25mW ）を用いた。試料にはシリコン微粒子および単結晶シリコンウエハを用いた。シリコン微粒子は真空冶金製超微粒子作製装置を用いて、ガス中蒸発法により作製したもので、粒径は数十nmである（写真1）。

3 結果

図1は、シリコン微粒子および単結晶シリコンのラマンスペクトルである。図1(b)の単結晶シリコンでは 520cm^{-1} に鋭いピークを示すが、図1(a)のシリコン微粒子ではピーク位置が低波数側にシフトしピークの半値幅も広がっている。通常、半値幅の広がりには結晶性の低下と結びつけられ、例えばアモルファスシリコンでは図1(c)のように低波数側にブロードな裾を示す。しかし、図1(a)のシリコン微粒子のスペクトルではほぼ対称にブロード化しており、アモルファス化したとは考えにくい。そこで、図1(a)のようなスペクトル変化が、粒子の結晶状態変化によるものなのか、それとも他の要因によるものなのかを調べるために、レーザー光強度に対する依存性を調べた。

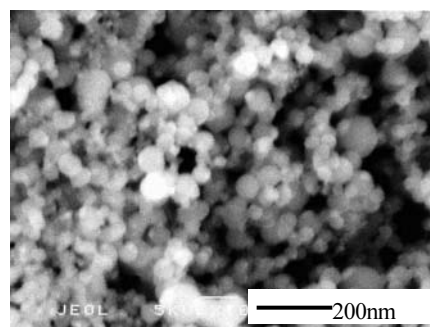


写真1 シリコン微粒子のSEM像

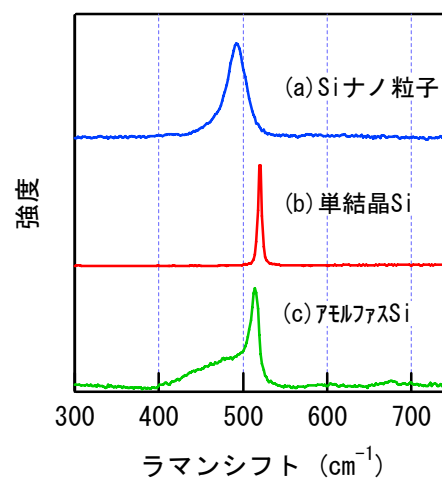


図1 シリコン微粒子、単結晶シリコンおよびアモルファスシリコンのラマンスペクトル

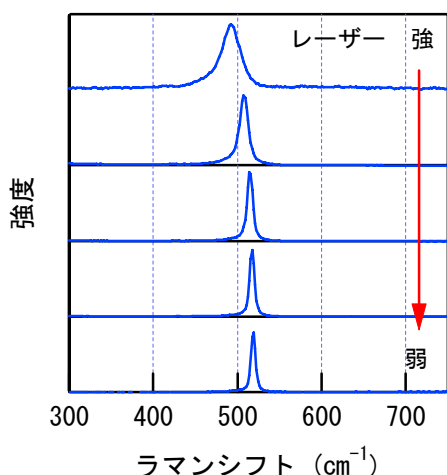


図2 レーザー強度を変化させて測定したシリコン微粒子のラマンスペクトル

図2は減光フィルターを使ってレーザー強度を変化(100%, 50%, 25%, 10%, 1%)させて測定したラマンスペクトルであるが、レーザー強度を弱めていくとピーク位置が高波数側にシフトし半値幅が狭まっていることが分かる。このようなレーザー強度依存性は単結晶シリコンでは見られないものである。図2でレーザー強度が弱い場合には単結晶シリコンに近いスペクトルを示していることから、図1(a)のようなピーク位置のシフトおよび半値幅の広がり、レーザー照射によるシリコン微粒子の温度上昇が原因ではないかと考えられる。

そこで、測定時のレーザー照射による、シリコン微粒子の温度変化について調べるために、反ストークス線の測定を行った。ラマンスペクトルにおけるストークス線強度(I_s)と反ストークス線強度(I_a)の比は次式のように試料温度 T と関係している。

$$I_a/I_s = \exp(-h\Omega/2\pi kT)$$

ここで Ω は測定する波数、 h はプランク定数、 k はボルツマン定数である。つまり、試料温度が上がると反ストークス線の強度が増すことになる。このような関係を利用すれば、反ストークス線/ストークス線の強度比を調べることで、試料の局所的な温度変化に関する情報が得られる。図3は2種類のレーザー強度(100%および10%)を用いて、反ストークス線/ストークス線の強度比を試料温度を変え

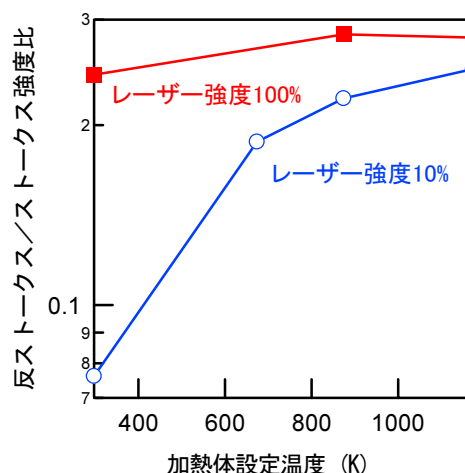


図3 2種類のレーザー強度で励起したときの反ストークス/ストークス強度比の温度依存性

て調べた結果である(ただし試料温度を測るのは困難なので温度は加熱体の設定温度である)。試料を加熱していない状態(300 K)ではレーザー強度により反ストークス線/ストークス線の強度比が大きく異なっているが、試料温度が高くなると両者の差は小さくなっている。これは、試料を加熱していない状態(300 K)ではレーザー強度の違いにより、試料温度に大きな差があるが、試料を加熱していくと両者の温度差が小さくなることを示している。つまり、レーザー強度100%で測定した場合には、シリコン微粒子の温度は大きく上昇しているといえる。このようなレーザー照射による試料の温度上昇は、微粒子化により熱伝導性が低下したために顕著になったものと思われる。

以上のように、微粒子試料では、熱伝導性が低いために、ラマン測定時のレーザー照射による試料加熱の影響が大きく、試料の結晶性を半値幅の値をもとに評価する場合などに注意が必要となる。

4 まとめ

シリコン微粒子および単結晶シリコンウエハのラマン分光測定を行い、試料の微細化によるラマンスペクトルの変化について調べた。その結果、試料が微粒子になると熱伝導性が低下するために、測定時のレーザー照射による試料温度上昇の影響が大きくなり、ピーク位置の低波数側へのシフトと半値幅の増大が観測されることが分かった。

めっき表面におけるピンホール発生原因の電気化学的解析

資源・生活技術部 川口明廣

亜鉛めっきのピンホール発生原因を知るため、表面電位測定用検出素子を用いて、ピンホール内部の電位を測定した。脱脂、酸洗、電解脱脂、亜鉛めっき、クロメート、乾燥の各工程について発生の可能性を検討し、酸洗時の気体発生やスマットの残存による密着不良などの可能性について、観察・測定結果と対比することで原因解明できた。

キーワード：ピンホール、表面電位、絞り加工、溶接、スマット、気体発生、磁性、鉄、微粒子

1 はじめに

めっきのピンホール発生原因には、酸洗時に吸蔵された水素の膨張などによる気泡発生や鉄粉などのスマットの残存による密着不良など種々の原因がある。ことに、亜鉛めっき工程では脱脂、酸洗、電解脱脂、亜鉛めっき、クロメート、乾燥など複数の工程が原因になることも多い。ところで、品質管理の厳しい自動車ブレーキ部品を亜鉛めっきする際、製品の5%程度ピンホールが発生し、応急対応として不良品を剥離後、再めっきすることで対処しながら、原因解明のためピンホール部をEPMA観測したところ、鉄、亜鉛は確認されたが、炭素は認められず、原因が不明であるため解明したいという相談を受けた。そこで、電気化学的に解析したところ原因が判別できたので紹介する。

2 実験方法

ピンホール内に酸化物や非導電性物質が存在するか、導電性があるか、めっきの剥離部裏面にスマットが付着していないか検討するため、図1に示す表面電位測定用検出素子を用意した。直径0.1mmの白金線先端部を厚さの薄い紙で覆い、その外周をプラスチックで絶縁し、先端部の導電性を利用して表面電位を測ることができる。0.05 M NaCl 溶液を先端部の紙に浸み込ませた検出部の先端を測定しようとするピンホール内に押しつけ、直接白金が金属表面に接することなく、直径0.1mm程度の局部箇所における白金を基準とした表面電位を知ることができる。電位差計は携帯型ポケットテスター(CDM-03D：カスタム社製)で、直流電圧レンジ(入力インピーダンス100 MΩ以上)を利用した。測定は室温で行った。

3 結果および考察

一般的に、亜鉛めっきのピンホールや膨れの発生原因としては、表1に示すように、酸、電解脱脂、めっき時の水素吸蔵、溶接による酸化膜、酸洗時に発生するスマット、加工油や水など異物のめっき膜混入、乾燥加熱による気体

発生などの原因が考えられる。

表2に示す表面電位の測定結果によれば、めっき前の鉄表面電位 $-70 \sim -600 \text{ mV}$ に比べて、ピンホール内部は $-700 \sim -800 \text{ mV}$ で低く、亜鉛めっき正常部の表面電位 -1000 mV に近い。EPMAで確認されたピンホール内部の亜鉛はめっきされた金属状態であると考えられる。

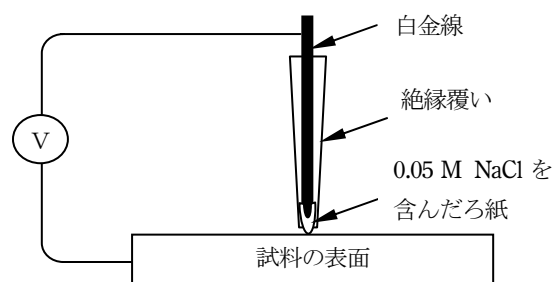


図1 表面の局部箇所の電位測定

表1 気泡や膨れの発生原因

気体発生原因
酸洗時に吸蔵された水素の膨張
電解脱脂時に吸蔵された水素の膨張
亜鉛めっき時に吸蔵された水素の膨張
凹部に残存した水または加工油の膨張
スマットに付着した水の膨張
腐食生成物に付着した水の膨張
密着不良原因
鉄酸化膜の残存
加工油の残存
スマットの残存

表2 表面電位の測定結果

亜鉛めっき 正常部 -1000 mV	絞り加工部	絞り加工後 の溶接部
めっき前	$-350 \sim -600 \text{ mV}$	$-70 \sim -200 \text{ mV}$
ピンホール内部	-700 mV	-800 mV

3. 1 酸化膜と加工油

ピンホール内部では、電流が流れて亜鉛を還元できるだけの導電性があったことが分かる。もし、非導電性物質が存在しているとすると導電性は低下し、亜鉛は還元しにくくなるため、鉄酸化膜、加工油などの非導電性物質が残存していた可能性は低い。

3. 2 炭化物

めっき処理前の絞り加工後の溶接部は、加熱によるテンパーカラーが青色となっていることから、溶接時または溶接後300℃程度の熱が加わっていると考えられる。一般的に、油分の炭化には500℃を越える必要があることから炭化には至っていないと考えられる。

3. 3 気体発生

図2のように、ピンホール付近には、細かい膨れが発生している。その中の比較的大きなものが破損してピンホールが生じていることから、めっき皮膜内部に閉じ込められた物質が気体となって膨張する乾燥加温時に起こったと思われる。表面凹部に残存した水または加工油の膨張、酸洗時、電解脱脂や亜鉛めっき時に吸蔵された水素の膨張、スマットや腐食生成物に付着してめっき皮膜中に残存した水の膨張のいずれかの原因ではないかと考えられる。

3. 4 凹部の水と加工油

表面凹部の水または加工油が残存していた可能性について、図2を詳しく調べると、絞り加工によるすじ状の凹部付近にピンホールは発生しているが、大きな凹部の上にはピンホールが発生していない。このことから、凹部に残存した水または加工油の膨張である可能性は低い。

3. 5 電解と酸洗の水素発生

電解脱脂やめっき時の高電流部分では他の部分に比べて水素発生が激しくなるため、水素が吸蔵されやすい。水素吸蔵が原因であれば高電流部分で膨れやピンホール発生が起こるはずである。しかし、膨れやピンホール発生箇所は、絞り加工後の溶接部、絞り加工部とも、いずれも円柱状に加工された側面の平坦な箇所であり、円柱側面と平坦面との間の角部のような高電流密度部分ではない。このことから、電解脱脂や亜鉛めっきの高電流密度箇所でも多量に発生する水素を吸蔵した可能性は低い。

酸洗時には水素が発生する。溶液の拡散が激しい角部箇所では酸の供給が十分に行われ、水素発生が盛んになり、溶液中の水素溶存濃度が高くなることから水素が吸蔵されやすくなると考えられる。また、溶液の拡散が悪い凹み箇所では表面から水素気泡の除去が十分に行われにくくなり、溶液中の水素溶存濃度の高い状態が続くことから、水素吸蔵が起こりやすくなると考えられる。ピンホール発生箇所は、いずれも円柱側面の平坦な箇所であり、円柱角部のように拡散速度の高い箇所ではなく、しかも、凹部のような拡

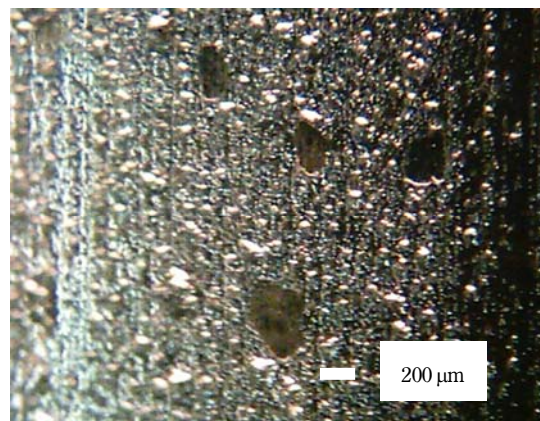


図2 絞り加工部ピンホール

散速度の低い箇所でもない。このことから、酸洗の水素吸蔵である可能性は低い。

3. 6 スマット付着水

表面に付着したスマットが除去できない場合、スマット周囲の水がめっき皮膜形成時に取り込まれ、めっき皮膜内部に残存すると、乾燥工程で加熱されて気体となって膨張し、素地の鉄と亜鉛めっきの間で密着の悪い箇所から膨れを形成する可能性がある。

3. 7 密着不良

一方、密着不良原因を知るため、ピンホール近傍の膨れ部を剥離した。剥離した亜鉛めっき皮膜の裏面には細かい凹凸があり、粒径の細かいスマットと思われる鉄が含まれていた。

酸洗浴では発生した気泡が消えず液面に停滞していた。その泡をろ紙にすくい取ったところ、鉄の微粒子が認められた。酸洗浴から品物を引き上げる際、泡に含まれたスマットが付着した可能性がある。スマット周囲の水がめっき皮膜内部に残存し、乾燥工程で加熱されて気体となって膨張し、素地の鉄と亜鉛めっきの間で密着の悪い箇所から膨れを形成した可能性がある。ピンホール箇所の方磁石を近づけたところ、磁性があり、鉄粉スマットを引き付けやすいことが確認できた。

4 まとめ

以上のことから、ピンホール原因は酸洗浴から引き上げる際、スマットと周辺の水が付着してめっき皮膜中に取込まれ、乾燥時に加熱されて気体となって膨張し、素地の鉄と亜鉛めっき皮膜の密着性の悪い箇所が膨れ、その一部が破損してピンホールを生じたものと考えられる。この結果は、ピンホールの発生した不良品を再めっきするため酸洗すると酸洗浴上の泡に含まれるスマット量が減り、再めっきすると改善されることに符合している。

チャンバー法による臭気評価

資源・生活技術部 環境安全チーム 今城 敏

物質から発生する臭気の評価は、臭気成分の濃度が非常に低い場合が多く、機器分析による評価は一般的に難しい。また、臭気は複数の成分から構成され、成分ごとの測定による評価を行っても、実際の人間の感覚と隔たりがある。人間の感覚に近い臭気評価を行う目的で、小型容器と小型の携帯用ニオイ測定装置を用いて検討した。測定対象に納豆を用い、臭気低減化商品と一般的な商品との比較を試みた。

キーワード：ニオイ評価、ニオイセンサ、納豆臭気、チャンバー法

1 はじめに

人間の感覚に近いニオイの強度評価、低減化評価、経時変化の評価などを行うため、納豆臭気を測定対象として、固体を発生源とするニオイの評価を、小型の測定容器と市販の小型ニオイ測定装置を用いて検討を行った。また、ヘッドスペースガスクロマトグラフとの比較も行った。

2 実験方法

2.1 実験装置

図1に示すように、ニオイ測定用チャンバーに、活性炭を通した乾燥空気を流し、サンプルに接触した空気中の臭気をニオイ測定装置（双葉エレクトロニクス製 OMU-Sn型）で測定した。

ニオイ測定用のチャンバーには、500 mL セパラブルフラスコを用い、フラスコ内に55 mmφの金網を設置し、その中に試料を置いた。チャンバー部分は恒温槽に入れ温度調整した。

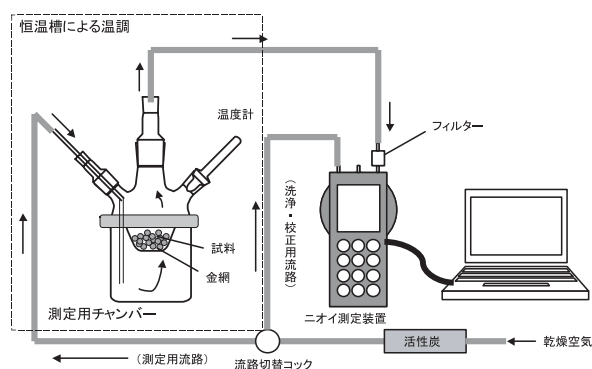


図1 ニオイ測定装置図

2.2 ニオイの測定

ニオイ測定装置に組み込まれている2つのセンサ（センサA：重質用、センサB：軽質用）を用いて測定し、図2のように2つセンサ測定値のベクトル和を強度、角度を香質としてニオイ評価に用いた。

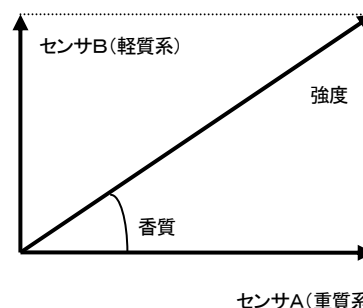


図2 ニオイ測定装置による臭気表現

2.3 納豆臭気の測定方法

納豆25gをチャンバー内の金網の上に置き、図1のように配管後、恒温槽内(30℃)にチャンバーを入れ、通気した。空気の気流は、ニオイ測定装置に内蔵しているポンプ(0.9 mL/min.)による。

恒温槽内、チャンバー内、試料表面温度については、熱伝対でモニターした。

測定時間については、臭気の強度、香質、温度などの安定から判断した。

2.4 ガスクロマトグラフ法について

臭気測定の比較として、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる評価を行った。

20 mL ヘッドスペースボトルに納豆5gを入れ、40℃で30分間の加熱後、ヘッドスペースガス1 mLをガスクロマトグラフに導入し分析した。

3 結果と考察

納豆3種について、臭気測定を行った。臭気低減化納豆(M社)について、臭気強度と香質の経時変化について図3に示した。

約20分で強度、香質が安定している。その後、2時間まで測定を続けたが、強度、香質の変化はほとんど見られない。同時に測定した雰囲気温度について図4に示した。経過時間20分で、恒温槽内温度および測定用チャンバー内温度が安定している。試料表面温度については、50分後まで低下しつづけている。

次に一般的な納豆(T社①)について同様に、臭気測定を行った結果を図5に示した。臭気が強いので、強度測定値の変動幅が大きく、平衡化に1時間程度要している。

さらに、1種類(T社②)の測定結果を加えて、平衡状態になった臭気強度、香質の平均値を表1に示した。臭気強度の数値差は、人間の感覚に近いものと思われる。

臭気評価の比較として、ヘッドスペースガスクロマトグラフによる分析を試みた。3種類の納豆について、図6にガスクロマトグラフを示した。

臭気を低減化した納豆については、揮発分量が低いが、大きく異なるのはエタノール量であり、ニオイの比較に直接関連付けることは難しい。

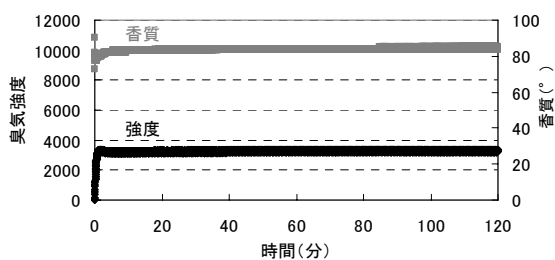


図3 納豆臭気測定(M社：臭気低減化商品)

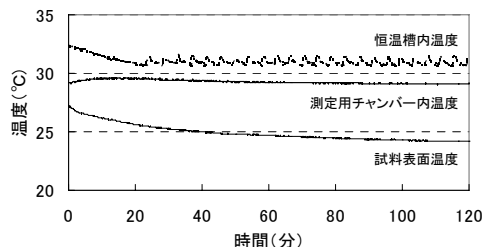


図4 納豆臭気測定における雰囲気温度

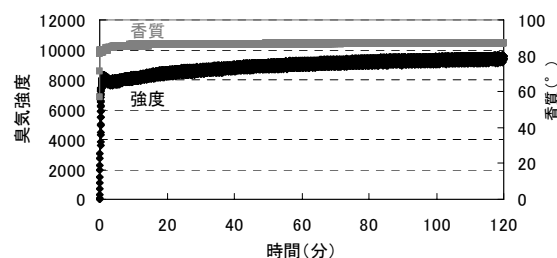


図5 納豆臭気測定(T社①)

表1 納豆の臭気測定結果

種類	センサA	センサB	強度	香質
M社	315	3,268	3,283	84
T社②	559	6,971	6,993	85
T社①	494	9,422	9,435	87

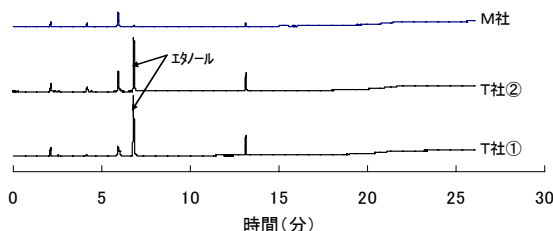


図6 納豆のヘッドスペースガスクロマトグラム

4 まとめ

ニオイに関する評価を、納豆臭気を対象として、小型のチャンバーおよび小型の携帯型のニオイ測定装置により行い、人間の感覚に近い状態で、数値化し比較を可能とした。また、臭気強度によりニオイの強さ、香質によりニオイの質や変化も評価できた。

臭気は、温度の影響を強く受けるため、温度制御が必要であるが、30分間から1時間程度の時間で安定し、測定は可能となる。

ガスクロマトグラフ法は、ヘッドスペース法や濃縮法を付加することにより、主成分の評価は可能であるが、臭覚に近い臭気評価については難しい。本法の臭気強度と成分評価を組み合わせることにより、より客観的な臭気評価が可能になる。

小型のチャンバーおよび小型の携帯型のニオイ測定装置を用いた臭気評価の利用については、持続性のある臭気について、その強度評価、低減化評価、経時的変化の評価などに利用することができる。

植物油による廃プラスチックの分解とリサイクル

資源・生活技術部 環境エネルギーチーム

高見和清

高橋 亮

静岡県立大学

佐野 慶一郎

日清オイリオグループ(株)

高柳 正明

繊維強化プラスチックの樹脂成分として使用される不飽和ポリエステル樹脂を植物油とともに加熱すると、樹脂はすべて分解され、重油と同等の発熱量の燃料油が得られた。分解時に樹脂原料の無水フタル酸が昇華し、結晶が回収された。リサイクル困難な繊維強化プラスチックを有効利用できる可能性が示された。

キーワード：廃プラスチック，植物油，分解，リサイクル，不飽和ポリエステル樹脂，繊維強化プラスチック

1 はじめに

繊維強化プラスチック（FRP）は不飽和ポリエステル等の樹脂をガラス繊維等で強化したもので、軽量、高強度で、耐薬品性に優れている。ボート、浴室ユニット、水槽、ヘルメットなどの素材として国内で年間約 34 万トン（2004 年）が使用され、ほぼ同量が廃棄されている。FRP は樹脂成分の多くが熱硬化性で溶融・再成型できず、素材としての優れた性質のために破碎や焼却も困難であり、廃棄物の多くが埋立処分されている。また FRP 廃船が河川および港湾に多数放置されていることも問題となっている。

本研究では、廃 FRP の有効利用を目的に、FRP の樹脂成分である不飽和ポリエステル樹脂の植物油を用いて分解・燃料化し、原料を回収することを試みた。

2 実験

2.1 試料

オルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂にメチルエチルケトンパーオキシドを加えて架橋・硬化させた後、直径約 5 mm に粉碎し、植物油中での分解実験に用いた。不飽和ポリエステル樹脂の組成は表 1 のとおりである。植物油は日清オイリオグループ(株)製菜種油を用いた。

表 1 不飽和ポリエステル樹脂の組成

成分名	組成/wt%
無水マレイン酸	11.4
無水フタル酸	25.8
プロピレングリコール	14.3
エチレングリコール	7.6
スチレン	45.0
その他	2.3

2.2 樹脂の熱分解

樹脂 25 g と植物油 75 g を窒素気流中で攪拌しながら 310~340 °C に加熱した。所定の温度に達してから樹脂がすべて分解するまでの時間を測定し、分解速度を求めた。

加圧状態での樹脂分解実験には窒素を充填したオートクレーブを用いた。樹脂分解実験中の反応器内圧力は 3 MPa となった。

2.3 生成物の分析

樹脂分解物を液体クロマトグラフで分析した。カラムはウォーターズ(株) μ -bondasphere 5 μ m C18-100 Å、溶離液として酢酸 3%+メタノール 30%+水 67%を用いた。カラム温度を 50 °C、流速を 0.5 mL/分とし、234 nm における吸光度を観測した。

2.4 燃焼試験

樹脂、樹脂分解物、植物油、重油の燃焼試験を行った。燃焼は JIS K2541 に、CO、CO₂、HC の捕集は JIS K0098 に、SO_x の捕集は JIS 0103 に、NO_x の捕集は JIS K0104 に基づいて行った。燃焼ガスはガスクロマトグラフで分析した。

3 結果と考察

3.1 植物油による樹脂の分解¹⁾

樹脂を植物油とともに加熱し、樹脂の分解時間を測定した。図 1 のようにアレニウスプロットを行い活性化エネルギーを求めた。常圧系と加圧系の活性化エネルギーはほぼ等しく約 150 kJ/mol であった。

樹脂分解時に、常圧系では油から昇華した物質が反応器上部に白色針状結晶となって析出し、加圧系では油中に白色物が沈降した。

3. 2 樹脂分解物の分析²⁾

樹脂分解時に得た昇華物および沈降物を液体クロマトグラフ分析した。樹脂の成分から、固体の分解生成物として、フタル酸、無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が考えられるので、それらの市販試薬と、本研究で得られた常圧系昇華物および加圧系沈降物の測定結果を比較した。常圧系昇華物はフタル酸と無水フタル酸の混合物、加圧系沈降物はフタル酸であることがわかった。樹脂にはマレイン酸が含まれているが、分解生成物にはマレイン酸およびその無水物は含まれていなかった。

3. 3 昇華物の捕集³⁾

分解反応の排気を氷水に浸したトラップに導き、析出物を捕集した。反応器からトラップまでの配管は 250～300℃ に保ち、管壁への昇華物の析出を防いだ。常圧 340℃ で 50 g の樹脂を分解し、8.8 g のフタル酸類を回収することができた。50 g の樹脂には 12.9 g の無水フタル酸が含まれており、その 68% が回収されたことになる。

3. 4 燃焼試験⁴⁾

表 2 に各試料の燃焼による低位発熱量を示す。樹脂分解物を含む油の発熱量は樹脂より大きく重油に近い値であった。表 3 のようにこの油の 800℃ における燃焼ガスは 99.998% が CO₂ であり、SO_x がわずかに認められたが CO、NO_x、炭化水素は認められなかった。この油は完全燃焼しており、重油相当のボイラー燃料として利用できると考えられる。

4 まとめ

FRP の樹脂成分である不飽和ポリエステル樹脂を植物油中で加熱分解することにより、重油相当の燃料油が得られた。分解時に樹脂原料のフタル酸および無水フタル酸の約 70% を回収できた。

研究結果から次のような廃 FRP のリサイクル方法が考えられる。FRP を植物油中で分解し、ガラス繊維等の無機成分を遠心分離する。樹脂分解物を含む油は燃料として、無機成分は FRP 原料として、昇華したフタル酸類は樹脂原料として再使用する。植物油として廃食用油を用いれば環境負荷をさらに低減できる。

廃 FRP のリサイクルについては種々の研究が行われているが、本研究の方法には FRP 原料のフタル酸類や無機物を回収でき、廃食用油を有効利用できる特徴がある。

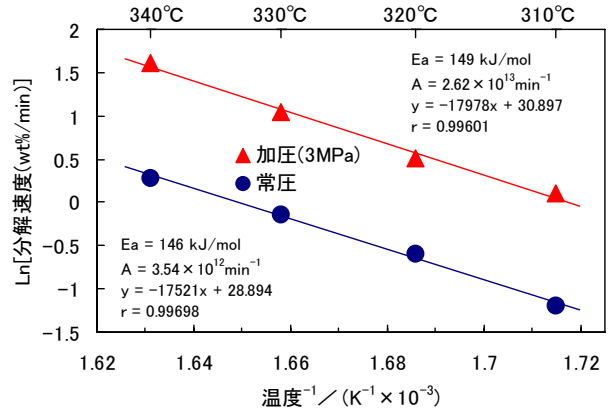


図 1 樹脂の分解速度と温度の関係

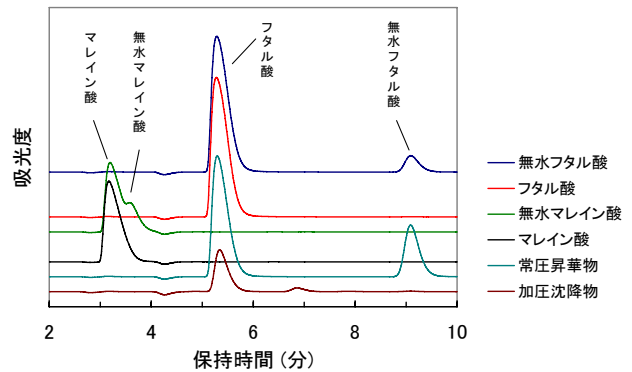


図 2 樹脂分解時の昇華物および沈降物の液体クロマトグラフ分析結果

表 2 低位発熱量

	樹脂分解物	樹脂	重油	植物油
低位発熱量/kJ/g	38.5	30.0	44.0	39.5

表 3 樹脂分解物 1g あたりの燃焼ガス

燃焼温度	燃焼ガス量 / mg				
	CO ₂	CO	SO _x	NO _x	炭化水素
800℃	2900	0	0.06	0	0

文献

- 1) 根上光弘, 佐野慶一郎, 吉村政明ほか; 自動車技術会 学術講演会前刷集, No. 54-02, pp.9-12 (2002).
- 2) 佐野慶一郎, 高橋亮, 高見和清ほか; 神奈川県産学公 交流研究発表会資料, p.170 (2004).
- 3) 佐野慶一郎, 高橋亮, 高見和清ほか; 神奈川県産学公 交流研究発表会資料, p.259 (2005).
- 4) K. Sano et al.; Collection of papers presented at the Polytronic, pp.143-146 (2003).

フレキシブル基板を用いた マイクロアレイ型直接メタノール燃料電池 (DMFC) の作製

資源・生活技術部 環境エネルギーチーム

国松 昌幸
伊藤 健
祖父江 和治
高橋 亮
高見 和清
川口 明廣

高性能な小型燃料電池の開発のために、半導体作製技術などの微細加工技術の応用が検討されている。当センターでは、基板材料に細孔を形成して電解質を充填する方法により、電極面積 0.2 mm^2 のマイクロ燃料電池を複数構成したマイクロアレイ型燃料電池の開発を進めてきた。本研究では、 0.4 mm の樹脂基板上にマイクロDMFCを10個直列に配置して、フレキシブルなマイクロアレイ型燃料電池を開発した。

キーワード：燃料電池，微細加工，マイクロ化

1 はじめに

メタノールは、高いエネルギー密度を持っており、これを利用した直接メタノール燃料電池 (DMFC) は、リチウム電池の数倍のエネルギー容量が得られる可能性があることから、実用化が大いに期待されている^{1), 2)}。しかし、現状ではメタノールクロスオーバーの問題などがあり、実用化には至っていない。それでもDMFCは、二次電池のような充電操作の必要が無く、メタノールを補給することで発電が継続できる利便性を持っているため、用途によっては実用化が目前に迫っている。

燃料電池本体の小型化は十分には達成されておらず、各社電池の性能向上や構成方法の検討、周辺機器や補機類の開発を行っている。そして、燃料電池を小型化するために半導体作製技術などの微細加工技術の応用が検討されており、ウエハー上に燃料電池を作製する方法も報告されている^{3)~5)}。しかし、微細加工で使用できる材料には限りがあり、高性能なマイクロ燃料電池の作製は困難である。

神奈川県産業技術センターでは、微細加工技術を応用した燃料電池の研究開発に着手しており、燃料電池の小型化、高性能化を目指している。そして、基板の細孔内部に膜電極接合体 (MEA) を形成するマイクロアレイ型DMFC^{6)~9)}を開発した。しかし、更なる小型化、高性能化のためには、基板の薄型化が必要であった。そこで、ガラス基板の代わりに樹脂基板を用いることで、マイクロアレイ型DMFCを薄型化してフレキシブル化を行い、用途の拡大を図った。

2 作製

マイクロアレイ型燃料電池を以下の方法で作製した。厚さ 0.4 mm のポリサルフォン基板に電池を埋め込むための穴として、 0.5 mm のドリルを使って2列 \times 5個の合計10個の穴を開ける。この穴に20 wt% ナフィオン[®]溶液 (和光純薬製 DE2020) を注入して乾燥させた後、 $135\text{ }^\circ\text{C}$ で30分間熱処理を行って電解質膜を形成する。そして、この電解質膜の片側に燃料極触媒としてPt-Ru black触媒 (Johnson Matthey 製 HiSPEC[™] 6000) を塗布し、もう一方側に空気極触媒としてPt black触媒 (Johnson Matthey 製 HiSPEC[™] 1000) を塗布する。そして、乾燥後 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 、1分の条件で熱圧着を行う。次に、それぞれのマイクロ燃料電池を直列に接続するため、真空蒸着法によりメタルマスクを用いて金薄膜をパターニングする。図1に作製したマイクロアレイ型燃料電池の概観図を示す。

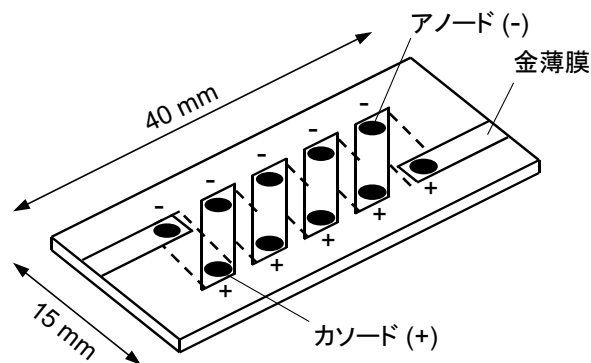


図1 マイクロアレイ型燃料電池の模式図

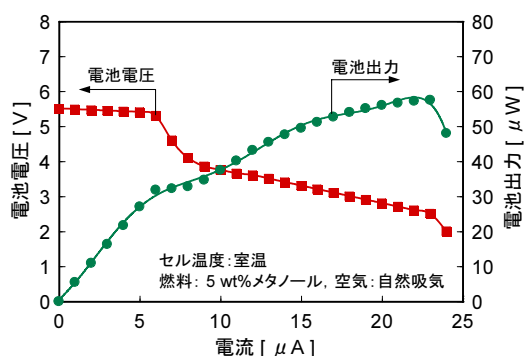


図2 フレキシブルマイクロアレイ型 DMFC の出力性能

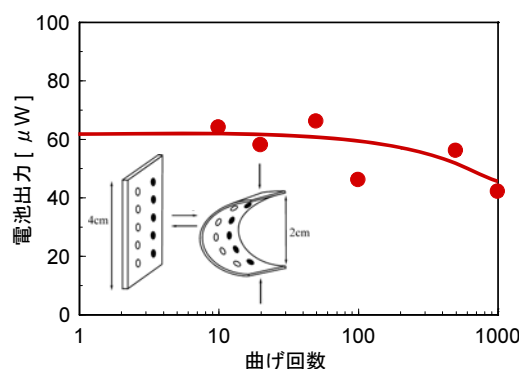


図4 繰り返し曲げによる耐久試験

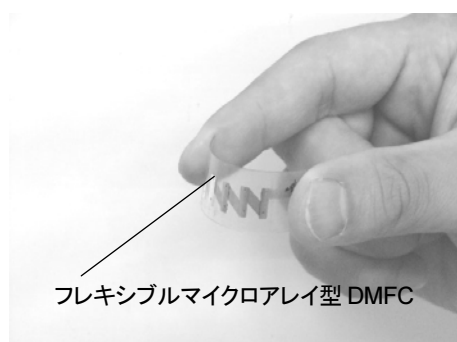


図3 フレキシブルマイクロアレイ型 DMFC の外観写真

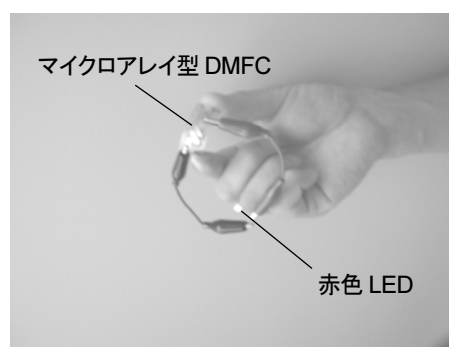


図5 マイクロアレイ型 DMFC による LED 点灯の様子

3 結果および考察

作製したマイクロアレイ型燃料電池に、単セルあたり約 $1\mu\text{l}$ の 5 wt% メタノール水溶液を滴下して、ポテンシオスタットを用いて電流-電圧特性を測定した。図2に10セルを直列に接続したフレキシブルマイクロアレイ型 DMFC の出力特性を室温条件で測定した結果を示す。図から 5.5 V の起電力、 $60\mu\text{W}$ の出力が得られていることが分かる。単セル当たりの出力密度では $3\text{mW}/\text{cm}^2$ に達しており、これまでのマイクロアレイ型 DMFC⁹⁾ の出力密度 $1.2\text{mW}/\text{cm}^2$ より大幅に向上している。

図3に示すように、フレキシブルマイクロアレイ型 DMFC は湾曲させることができる。そして、1000回の繰り返し湾曲後でも性能低下は微少であり(図4)、湾曲させた状態でも同等の出力特性が維持できることを確認した。また、図5に示すようにフレキシブルマイクロアレイ型 DMFC を使い、発光ダイオードを点灯させる電力を供給できた。これらの結果、フレキシブルマイクロアレイ型 DMFC は、IC カードやIC タグなどの柔軟性が必要な用途での利用が期待できる。

以上の結果、柔軟性のある薄い樹脂基板を用いることにより、フレキシブル性が得られただけでなく出力性能が向上し、より実用的なマイクロ燃料電池が得られた。さらにマイクロ燃料電池を高密度化することで、ピエゾ素子の

駆動電源などの高電圧が必要な用途に使用できる可能性がある。今後、用途開発も含めて検討を進める予定である。

謝辞

本実験で使用した燃料電池評価装置は、日本自転車振興会設備拡充補助事業の補助を得て導入されたものです。

文献

- 1) 梅田実, 内田勇 ; *Electrochemistry*, **70**, 552-556 (2002).
- 2) 安田和明 ; *Electrochemistry*, **70**, 630-634 (2002).
- 3) S. J. Lee, A Chang-Chien, S. W. Cha, R. O'Hayre, Y. I. Park, Y. Saito and F. B. Prinz ; *J. Power Sources*, **112**, 410-418 (2002).
- 4) M. Hayase, T. Kawase and T. Hatsuzawa ; *ECS Letter*, **7**, A231-A234 (2004).
- 5) K. B. Min, S. Tanaka and M. Esashi ; *Electrochemistry*, **70**, 924-927 (2002).
- 6) T. Ito and M. Kunimatsu ; *Electrochemistry Communications*, **8**, 91-94 (2006).
- 7) T. Ito, K. Kimura and M. Kunimatsu ; *Electrochemistry Communications*, **8**, 973-976 (2006).
- 8) 国松昌幸, 伊藤健, 祖父江和治, 川口明廣 ; 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, **10**, 86 (2004).
- 9) 国松昌幸, 伊藤健, 祖父江和治, 川口明廣 ; 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, **11**, 60 (2005).

漆仕上げ利用による新製品開発

工芸技術所 加工技術チーム

林 保 美

倉 田 俊 一

デザイン技術チーム

渡 辺 大 晃

県内で小田原・箱根地域は、多くの木製品製造業が集積し、伝統工芸品から観光土産品などの小木工品まで幅広く木製品を製造している。そこにはすでに確立された技術・技能が存在している。この技術を見直し、視点を変えた製品作りに応用し、新たな製品の開発を試みた。

キーワード：自然系塗料、漆、レーザー加工、スクリーン印刷、木工品、木製品、観光土産品、

1 はじめに

小田原は昔より東海道の宿場町としての機能と箱根の温泉地への湯治客の経由地としての機能を持っていた。さらに箱根・伊豆の豊富な木材が供給可能であったこともあり、観光土産品を中心に木工業が発達した。現在も木製品の製造が盛んであり、キャビネット、玩具、小箱、室内用品、食卓用品など多くの製品が作られている。また伝統工芸としても、小田原漆器、寄木細工、木象嵌、組木細工などの木製品が作られている。しかし、慢性化した景気低迷や大量に入ってくる外国産の低価格品の影響を大きく受けている。この地域は他県には見られない小木工技術の集積地であり、これらの技術を掘り起こし新たな製品開発に向けられないか考えた。

そこで、椀、盆、皿などの食卓用品を主力製品としている小田原漆器の技術を使い、新たに漆塗装をすることにより高付加価値が望める木製品の試作開発を行い、今後の新製品開発支援への技術移転を目的として開発研究を試みた。

2 漆塗装に移行可能な製品調査

箱根などの観光地を控える関係で、観光土産品や木製玩具（写真1）の生産も盛んに行われている。特に木製玩具は



写真1 小田原地域で作られている木製玩具

多種の部品（写真2）で組み立てられている。この部品は半製品として、出荷しているものも多い。製品は百円台のものからクラフト品など的高级なものまで幅広く作られている。開発のヒントを得るために調査を行った。

3 漆塗装工程・製品化への企画

試作品の塗装には、小田原漆器で中心的に使われている木目を見せる「摺漆」の技法と黒や朱といった漆により表面を塗り固める技法を用いた。表面加飾についてはレーザー加工装置とスクリーン印刷技術を利用し、塗装見本板の作成を行った。写真3は2枚とも黒漆で塗装仕上げし、



写真2 玩具に使われている木製部品類



写真3 レーザー加工で加飾した試作版



写真4 キーホルダーと携帯ストラップの試作品

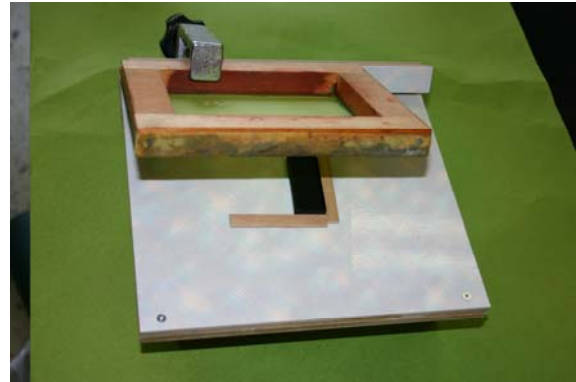


写真6 スクリーン印刷台



写真5 玩具部品を使ったイヤリングの試作品



写真7 スクリーン蒔絵を施した試作品

レーザー加工機で図案を彫り、凹部に絵漆（弁柄漆）を塗り顔料粉（写真上）や金粉（写真下）を蒔いて試作した。ここから得られたデータによりレーザーの強さと彫りの深さの関係を把握し、スクリーン印刷での漆液粘度と膜厚の関係などの条件を導き出した。

4 開発製品の試作

従来品で比較的簡単に、漆塗装へ移行可能なものとして、観光土産品でよく作られているキーホルダーや携帯ストラップを選定した。素地を摺漆で仕上げ後、レーザー加工機で模様を彫り凹部に絵漆を塗布後、銀粉や金粉を施した（写真4）。

また、写真1にあるような玩具用部品を使い、安価な材料で、高付加価値なアクセサリ（イヤリング）の試作（写真5）を試みた。素地に漆下地をし、中塗り、上塗りを施し、朱や黒漆で仕上げ、金具を取り付けた。

写真6のようなスクリーン印刷台での簡単な表面加飾を

行い、木製室内灯スイッチ枠（写真7）とキーホルダー（写真7中央）の試作も試みた。このスイッチ枠とキーホルダーは漆塗り後、桜の花びら模様を絵漆でスクリーン印刷し、金粉や銀粉を蒔いて、磨いて仕上げたものである。

5 まとめ

今回の試作に使用した素地や部品は小田原・箱根地域で作られているもので、新たに開発する手間のかからないものである。このように既存の技術や製品素地を使い、新たな視点で製品開発を試みれば、新しい設備投資や技術開発の必要が無く行うことができる。

小田原・箱根地域では他産地には無い素地作り技術や他産地ではコスト高になってしまうが、小田原なら安価にできる技術などがたくさんある。そして天然塗料である漆を使うことは、環境に配慮したことであり、地場産業である小田原漆器での蓄積された漆塗装技術と多種多様な木製品を作り続けている木製品業界の技術を生かすことができると考える。

連続模様作成ツールの開発

工芸技術所 加工技術チーム 横田 知宏

本研究では、平面を1つの図形で隙間なく埋め尽くすことのできる連続模様（テセレーション）をパソコン上で簡単に描くことのできるツールを開発した。ツールはできるだけ簡単な操作で使えるようにするため、多角形の1~3種類の辺をマウス操作で変形させて模様を描くものとした。また、作成した模様をCADやIllustrator®（アドビシステムズ）などで利用できるようにDXF形式（異なるCADアプリケーション間でデータをやりとりする際の間ファイル形式）でファイル出力可能にした。開発したツールを用いて模様を描き、そのデータを利用してNCルータで連続模様を施したコースターと角盆を試作した。

キーワード：連続模様，テセレーション，ソフトウェア開発，DXF，NCルータ

1 はじめに

広い面積を1つの図形で埋め尽くすには四角形や正六角形などの多角形を用いる方法がある。しかし、直線のみで構成された模様は変化に乏しく、似たような雰囲気のものになってしまう。これが例えば動物の形をしたもので埋め尽くすことができれば、違った雰囲気を持ついろいろなバリエーションの展開が可能となると考えた。

そこで本研究では、曲線や直線で構成される1つの図形で平面を隙間なく埋め尽くすことのできる連続模様を、パソコン上で簡単に描くことのできるツールを開発した。

2 ツールの開発

2.1 連続模様の描画

連続模様を描画する方法はいくつかあるが、今回は正方形や正六角形などの多角形を基本とし、その各辺を変形させて模様を描く手法を採用した。この手法では、1つの辺を変形させたら必ず他の1辺（もしくは3辺）も同じ形を回転移動や対称移動した形に変形させる。これにより同じ図形を2つ並べたときぴったりと合わせることができ、これを繰り返せば1つの図形で平面を隙間なく埋め尽くすことができることになる。

例えば、正方形を基本図形として図1のように1つの辺を変形させた場合、他の1辺を変形させた辺と同様に外向きに、残りの2辺を内向きに变形させれば、この図形を縦横に無限に並べることができる。このとき、外向きに变形する辺と内向きに变形する辺の組合せを変えたり、变形する辺を1種類から3種類まで変えたりすることで、さまざまなパターンの模様を描くことができるようになる。表1に今回開発したツールで描画できる模様のパターンを示す。8種類の基本図形から全部で47パターンの模様を描くことができるようになっている。

2.2 DXF

パソコン上で描いた模様は、CADやIllustrator®などさまざまなソフトで加工できることが望ましい。DXFはAutodesk社が開発した図面フォーマットであるが、現在ではほとんどのCADでDXFを読み書きできる。従って、ファイルの出力形式をDXFにすれば、さまざまなソフトでデータの利用が可能となる。DXFはいくつかのセクションで構成されるが、今回は描画した模様の線情報のみ「ENTITIES」セクションに書き出すような最小の構成とした。基本的にDXFでの線の描き方は直線と円弧である。

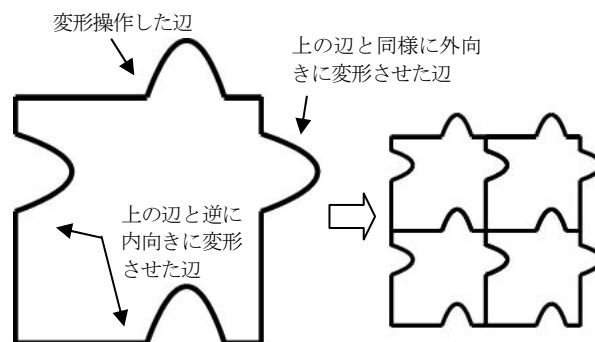


図1 連続模様の描画方法

表1 連続模様のパターン

変形させる辺の種類	基本図形	パターン
1	正方形	9
	ひし形	15
2	正方形	5
	長方形	3
	平行四辺形	2
	正三角形	3
	二等辺三角形	3
3	五角形	3
	五角形	2
	正六角形	2

しかし、次節で述べるように、開発したツールでは曲線を3点ベジェで描く方法としたため、このままではDXFでのファイル出力ができない。そこで、ベジェ曲線を8つに分割し、各分割点の間を円弧で補間することにした。これによりDXFでのファイル出力が可能となった。

ツールで出力したDXFファイルは、AutoCAD LT® 2005 (Autodesk)、ナスカ(浜松合同)、Illustrator® 8.0で読めることを確認した。

2.3 ツールの概要

ツールの開発にあたって、操作が簡単であることを第一のポイントとした。そのため、操作はマウスのみとし、数値を利用した細かい設定などは行わないこととした。また、模様を描画には何も無いところから自由に線を描くのではなく、線分を直線と曲線を使って変形させていくことで模様の外形のみを描いていくこととし、図形の内部に柄などを描くのはデータを移動したあとのCADやIllustrator®で行うことにした。

図2に示すのが開発したツールのメイン画面である。この画面上で模様の描画を行う。画面左側が基本図形の辺を変形させる操作ウィンドウである。3つに分割されているが、1種類の辺を変形させる場合は一番上に、2種類の場合は上と真ん中、3種類の場合は全てに辺が描画され、それぞれマウスを使って変形させる。

各辺を変形させたときにできる模様は右上のウィンドウに描画される。ここに描画された模様がDXFでファイル出力したときに保存される形状データとなる。ツールでは拡大・縮小機能を設けていないので、大きさを変更したい場合は模様を加工するソフトで拡大・縮小の処理をすることになる。右下には縮小した模様を並べて描画した。これにより模様を並べたときどのように展開するかをイメージすることができる。

ツールバーには5つのボタンを配置した。左から折れ点(アンカーポイント)の追加・削除、曲線変形、直線変形、元の直線に戻す、アンカーポイントの移動である。ユーザはこれらのツールを使って線分を変形させ模様を描いていく。今回、曲線変形には3点ベジェという方法を用いた。3点ベジェは2つの固定点と1つの制御点から曲線を描く手法で、以下のように媒介変数 t の式で表現される。

$$r(t) = A(1-t)^2 + 2Bt(1-t) + Ct^2 \quad (1)$$

ここで、 A 、 C は固定点、 B は制御点であり、マウス操作で B を変化させることで自由に曲線を描くことができるようにした。

メニューバーのファイルボタンからは、新規作成、作成した模様の保存、読み込み、DXFファイルの出力を行うことができる。初めて模様を作成するときは、新規作成

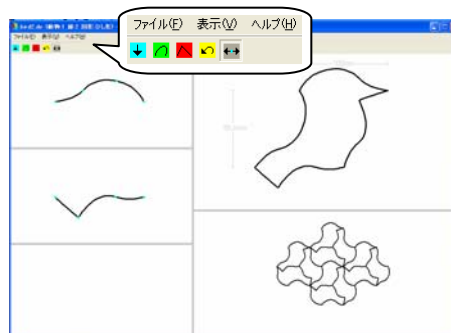


図2 開発したツールの画面



写真1 試作したコースター

ボタンから新規作成ダイアログを立ち上げ、基本図形や変形させる辺の数を選択して模様作成を始める。メニューバーの表示ボタンからは、模様パターンの変更を行うことができる。

3 試作

ツールを用いて模様を描き、NCルータとレーザー彫刻機で試作品を製作した。

ひし形を基に2種類の辺を変形させ鳥をイメージした模様を描いた。DXFで出力した形状をIllustrator®で読み、目と羽の柄を描いた。これをレーザー彫刻機で切断し、埋込んだコースターを製作した(写真1)。また、正方形を基にした模様をNCルータで加工した角盆も製作した。

4 まとめ

今回、曲線と直線を使った連続模様の描画、DXFファイルの出力という最小限の機能を備えたツールを開発した。

試作ではコースターや角盆といった木製品にツールを利用したが、デザインツールとしての利用の範囲は木製品に限らない。DXFで出力することでCADやIllustrator®での利用が可能となり、工業製品やアパレルなどいろいろな分野での活用が可能と考える。

文献

- 1) 藤田伸; “連続模様の不思議”, 岩崎美術社, pp.17-63 (1998).

抄 録

シクロデキストリンポリマーによる環境汚染物質の処理技術

Treatment of Environmental Pollutants by Cyclodextrin Polymer

企 画 部 企画調整室 村 井 省 二
化学技術部 化学材料チーム 青 木 信 義

掲載誌：科学と工業, Vol.79, No.2, pp.59-64 (2005).

シクロデキストリン(CD)を用いて、ビスフェノールAや非イオン界面活性剤などの環境汚染物質を選択的に回収する水処理技術について検討した。CDを架橋して作製したポリマー(CDP)による環境汚染物質の吸着特性と、吸着した環境汚染物質の回収法及びCDPの繰り返し利用の可能性を明らかにした。また、環境汚染物質の選択的吸着材の開発を目的として、不溶性CD担持キトサンの合成方法についても検討した。スクシニルキトサンとアミノ化 β -CDの水溶液中での反応に適切な縮合剤を用いることにより、CDを50 wt%含むキトサン誘導体を容易に合成できることを見出した。

進行する風波上の流れにおける乱流構造

Turbulence Structure in the Airflow Over Progressive Wind Waves

機械制御技術部 生産システムチーム 水 矢 亨
京都大学大学院 理学研究科 木 原 直 人
京都大学大学院 工学研究科 花 崎 秀 史
京都大学 防災研究所 植 田 洋 匡

掲載誌：日本機械学会論文集(B編), Vol.71, No.712, pp.2914-2921 (2005).

3次元直接数値計算により一定速度で移動する進行波面上の気流の計算を行い、進行波(風波)による気流の平均流場および乱流場への影響を議論した。風波の位相速度 c と気流の壁面摩擦速度 u_* の比である波齢(c/u_*)の値には、0, 4, 8, 10, 12, 16および20を用いた。その結果、波齢

は平均流速および乱流統計量に大きな影響を与えることが分かった。波齢が小さい場合、対数領域での平均速度は減少し、波の発達率が正の値となる。また、平均流速と風波の位相速度が等しくなる臨界高さ近傍では、流れ場の鉛直分布に大きな変化がみられた。風波に起因する運動量フラックスについては、臨界高さ以下では正の値をとるが、臨界高さの近傍で急激に減少し、臨界高さより上では負の値となることが確認された。

Fabrication of High Performance Polymeric Microfluidic Device by a Simple Imprinting Method Using a Photosensitive Sheet

感光性シートを用いた簡便なインプリント技術による高性能ポリマー製マイクロ流体デバイスの作製

電子技術部 電子デバイスチーム 伊 藤 健
大 屋 誠志郎
電子材料チーム 金 子 智
日立化成工業(株) 川 口 卓
三 好 裕 子
慶應義塾大学 理工学部 丸 山 健 一
鈴木 孝 治
(独)科学技術振興機構 CREST 本 田 垂 希
(独)産業技術総合研究所 丹 羽 修

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45, No.2, pp.L64-L67 (2006).

マイクロ流体デバイスは分析化学や生化学分野で注目されている。医療や環境分析では使い捨てタイプのデバイスを安価に作製できる技術が求められている。プラスチック製マイクロ流体デバイスは一部商品化されているが、シリコンをドライエッチングすることで母型を作製するため高額になってしまう。我々は、感光性シートを用いて母型を作製し、その母型にメッキを行うことで金型を作製する手法を開発した。この手法を用いると非常に低コストで高精度の母型を作製することができた。この金型を利用してDNA電気泳動用デバイスを作製し、実際にDNAの分離を行ったところ既製品と変わらない性能を示した。

Fabrication of a Micro DMFCs Array Made of Photosensitive Glass

感光性ガラスを用いたマイクロDMFCアレイの作製

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
資源・生活技術部 環境エネルギーチーム
国松 昌幸

掲載誌：Electrochemistry Communications, Vol.8, pp.91-94 (2006).

微細加工技術を用いたマイクロ燃料電池の開発は様々な研究機関で行われているが、そこで使われている作製技術は高価な装置を用い複雑な工程を経て作製していることが多い。感光性ガラスは耐薬品性及び耐熱性に優れ、しかもウエットエッチングにより高アスペクト比加工を行うことができるため安価なプロセスを提供することが可能である。我々は、感光性ガラスに貫通穴（直径50～200 μm）を作製し、その穴の中に燃料極触媒-電解質膜-空気極触媒を埋め込む新しい燃料電池の構造を提案した。個々の電池は小さいが、同一基板上にアレイ状に配置させ、それぞれを配線することで小さいながらも高電圧を取り出せる燃料電池が作製できる。また、燃料には水素ではなくメタノールを採用し、パッシブタイプの電池の開発を行った。実際にこの手法を用いて直径50 μmの電池を3個直列に接続させると、開回路電圧が1.1 Vを得ることが可能となった。

感光性シートを用いたマイクロ流路と一体化電極の評価

Evaluation of a Microfluidic Device with an Electrochemical Detector Using Photosensitive Sheet as a Microchannel Structure

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
大屋 誠志郎
日立化成工業(株) 川口 卓
三好 裕子

掲載誌：電気学会E部門誌（センサ・マイクロマシン準部門）IEEJ Trans. SM, Vol.126, No.3, pp.101-106 (2006).

従来、プラスチック製マイクロ流体デバイスが金型を作製し、射出成型やインプリント技術により作製されてきたが、いずれの場合にも金型を必要とする。現在、この金型を作製するコストが非常に高い。我々は、感光性シートをプラスチックやガラス基板に接合し、紫外線露光によりパターンニングを行うことでマイクロ流路構造を作製し、さらにフタをラミネートする手法により簡便かつ高精度にマイクロ流体デバイスを作製する手法を提案した。しかしながら、感光性シートを流体と接する部分に使うために、その基礎特性を評価しなければ実際に使用することができない。そこで、耐薬品性、電気的絶縁性、不純物の吸着について評価を行った。その結果、使い捨てタイプのデバイスとして使用するには問題ないと考えられる。また、実際に電気化学検出器を内蔵させたデバイスを作製し、電気化学特性を評価したところ理論値と一致する結果が得られた。

Structural Modulation in Bismuth Cuprate Superconductor Observed by X-ray Reciprocal Space Mapping

X線逆格子マッピングを用いたBi系酸化物超構造の評価

電子技術部 電子材料チーム 金子 智
秋山 賢輔
平林 康男
電子デバイスチーム 大屋 誠志郎
資源・生活技術部 環境安全チーム 清水 芳忠
東京工業大学総合理工学部 舟窪 浩
東京工業大学応用セラミックス研究所 吉本 護

掲載誌：Journal of Crystal Growth, Vol.287, pp.483-485 (2006).

ビスマス系酸化物には複数の単位格子が集まり、より大きな周期構造である超構造を形成する材料がある。これまでは、バルクにおける超構造評価の報告が多数されてきた。本研究はデバイス作製には必須となる薄膜での構造評価をX線逆格子マッピング手法により行ったものである。薄膜単結晶から得られる複数の超構造ピークを観察し、シミュレーションと比較することで超構造を形成する歪みについて見積もった。

Effect of Oxygen Pressure on Structural Modulation Observed by X-ray Reciprocal Space Mapping in Epitaxial Bismuth Cuprate Superconducting Film

ビスマス系酸化物超構造における製膜時酸素圧力の影響

電子技術部 電子材料チーム 金子 智
秋山 賢 輔
平林 康 男
電子デバイスチーム 三橋 雅 彦
大屋 誠志郎
スペクトリス(株)パナリティカル事業部 瀬尾 公 一
東京工業大学総合理工学部 舟 窪 浩
東京工業大学応用セラミックス研究所 吉 本 護

掲載誌：Europhysics Letters, Vol.71, pp.686-691 (2005).

ビスマス系酸化物に特有な超構造は酸素との強い相関が指摘されている。従来、バルク材料を用いた数時間の酸素アニール等により評価されていた。本研究では、酸素の影響が顕著に現れる薄膜の作製を行い、その結晶性をX線回折で評価した。製膜時の酸素分圧を変えたビスマス系酸化物薄膜において、基本格子定数と超構造周期の相関について報告した。

Epitaxial Pt Film with Different Orientations Grown on (100) Si Substrate by RF Magnetron Sputtering

RFスパッター法によるSi基板上へのPt電極の作製

東京工業大学総合理工学部 岡本 庄 司
渡部 隆 之
舟 窪 浩
電子技術部 電子材料チーム 金子 智
秋山 賢 輔
北陸先端科学技術大学院大学 堀 田 将

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44, pp.5102-5106 (2005).

シリコン基板上に機能性酸化膜を作製する際に必須となるPt電極の配向制御を試みた。基板には緩衝膜付き

シリコン(100)基板を用いて、電極として一般的であるPt製膜を行った。製膜後は、Pt薄膜の結晶性を主にX線回折法で評価した。その結果、基板温度の最適化によりPt電極の(111)及び(100)エピタキシャル成長をシリコン(100)基板上で確認できた。

Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Perovskite SrIrO₃ Films on (100)SrTiO₃ Substrate

MOCVD法によるSTO基板上へのSrIrO₃薄膜の作製

東京工業大学総合理工学部 金 容 寛
角 章 弘
高橋 健 治
横山 信太郎
渡部 隆 之
舟 窪 浩
電子技術部 電子材料チーム 金子 智
秋山 賢 輔
ブルカー・AXS(株) 芥 藤 啓 介

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45, pp.L36-L38 (2006).

強誘電体等の機能性酸化物薄膜には、結晶性の良い電極が必要となる。酸化物電極としてIrO₃、SrRuO₃やLaNiO₃等の報告は多数あるが、置換型のSrIrO₃についての報告はない。SrIrO₃結晶は、室温でモノクリンク(単斜晶)、高温高圧力でペロブスカイト構造になることが知られている。本研究では、機能性酸化物の成長に最適とされるペロブスカイト構造を持つSrIrO₃薄膜の作製を試みた。有機金属相法(MOCVD法)を用いた製膜により、ペロブスカイト構造を持つ(100)成長したSrIrO₃薄膜の作製に成功した。

Epitaxial Growth of (100)-Oriented β -FeSi₂ Thin Films on Insulating Substrates

絶縁基板上への(100) β -FeSi₂薄膜のエピタキシャル成長

電子技術部 電子材料チーム 秋山 賢輔
金子 智
東京工業大学総合理工学部 木村 武
舟窪 浩

掲載誌: Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44,
pp. 2496-2501 (2005).

エピタキシャル β -FeSi₂薄膜をマグネトロンスパッタ法で絶縁基板上に作製した。イットリア安定化ジルコニア(YSZ) (100) 基板、サファイア(α -Al₂O₃) (001) 基板上に(100) 配向エピタキシャル膜の成長が確認された。(100) YSZ基板上の β -FeSi₂薄膜は(100) Si基板上の場合と同じエピタキシャル関係であった。(001) Al₂O₃基板上のエピタキシャル β -FeSi₂薄膜は3回対称のドメイン構造を有し、これまでSi基板上では報告されていないエピタキシャル関係であった。

(100) 配向の β -FeSi₂薄膜のエピタキシャル成長には、格子定数のミスマッチだけでなく原子あるいはイオンのマッチングも影響を及ぼし、基板表面が単一の原子あるいはイオン種で構成されることが必要なことが明らかとなった。

Bio-based Hydrogels Prepared by Cross-Linking of Microbial Poly (γ -glutamic acid) with Various Saccharides

微生物産生ポリ(γ -グルタミン酸)を種々の糖で架橋することによって得られるバイオベースハイドロゲル

化学技術部 化学材料チーム 村上 小枝子
青木 信義

掲載誌: Biomacromolecules, Vol.7, pp.2122-2127 (2006).

微生物が発酵生産するポリ(γ -グルタミン酸)(PGA)を架橋すると高い吸水性を示すことから、天然物由来の生分解性高吸水性材料として検討が行われてきた。架橋剤

としてエポキシ化合物、アルキルジアミンなどを用いた例があるが、材料の環境負荷低減のためには架橋部分にも天然物を用いることが望ましいと考えられる。そこで、我々はより環境適合性の高い生分解性高吸水性材料の開発を目的として、天然物である糖類を架橋部分に持つPGAゲルについて研究を行った。本論文では、PGAの種々の糖による架橋反応と得られたゲルの吸水性及び加水分解性について報告した。架橋反応は、PGAと糖をジメチルスルホキシドに溶解して水溶性カルボジイミドと塩基を添加することで簡便に行うことができ、適切な条件下では、収率90%以上でPGAゲルを得た。グルコース及び環状オリゴ糖であるシクロデキストリンで架橋した場合に、PGAゲルは最高で乾燥ゲル1gあたり約3000gの吸水量を示した。また、37°Cのアルカリ性緩衝液(pH9)中で、PGAゲルの加水分解性を調べたところ、糖含有量の少ないゲルから順に4~6hで可溶化した。糖の含有量が少ないゲルほど架橋密度が小さく、加水分解に伴うPGAの可溶化が早かったと考えられる。