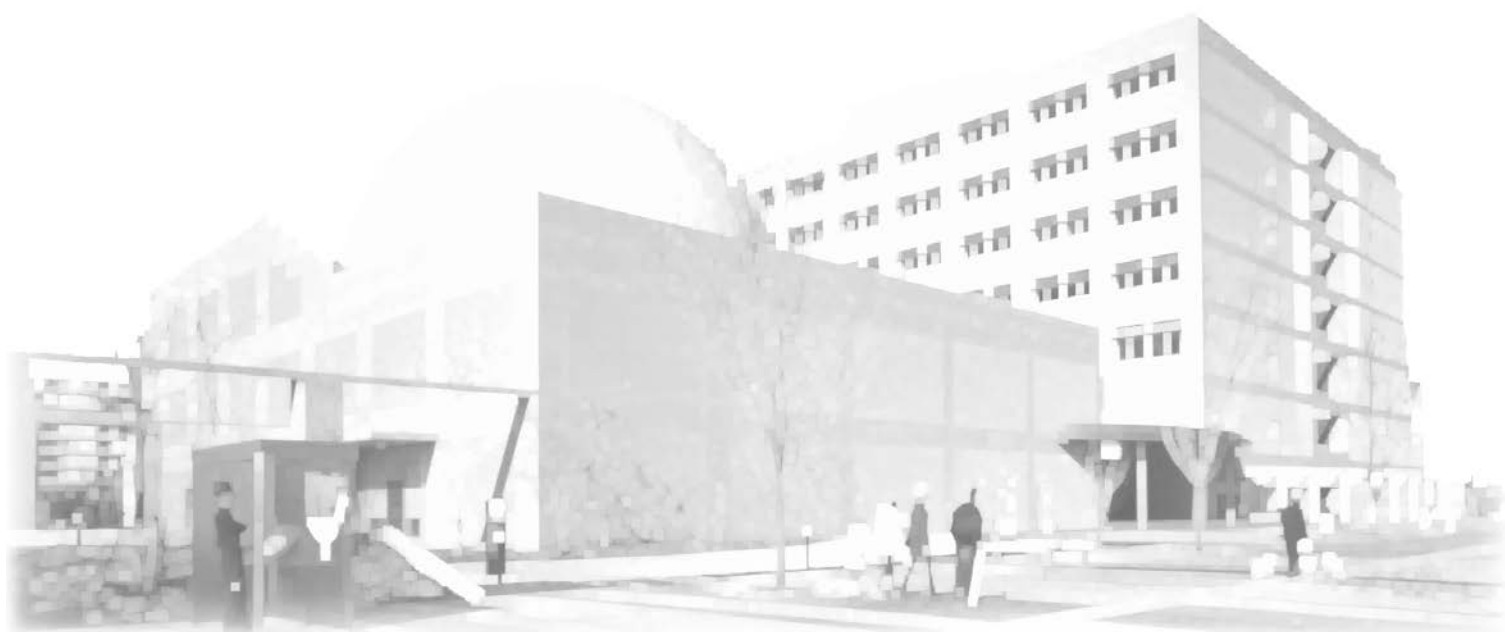


埼玉県産業技術総合センター

# 研究報告

第12巻 平成25年度

REPORTS  
OF  
SAITAMA  
INDUSTRIAL  
TECHNOLOGY  
CENTER  
Vol. 12 / 2013



平成26年(2014)発行

# 平成25年度埼玉県産業技術総合センター研究報告

## 第12巻

### 目 次

### CONTENTS

ページ

#### ○産業支援研究

県内産小麦を用いた特色のあるパン・麺用小麦粉の開発ーパン用粉	1
県内産小麦を用いた特色のあるパン・麺用小麦粉の開発ー麺用粉	4
安全・安心な食品製造工程の管理技術の確立ー食中毒菌の迅速検出技術の開発	9
MGH加工によるチタン鏡面仕上げ	14
医療用穿刺針の高品質化に関する研究	19
電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発	25
オンサイト型ナノインデントー用XYステージの開発	30
熱可塑性FRPの高性能化と高度利用に関する研究	
ー オゾン酸化処理による炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の強度向上	35
熱可塑性FRPの高性能化と高度利用に関する研究	
ー 高周波誘電加熱によるガラス繊維強化ポリプロピレンの接合	40

#### ○新技術創出調査研究

##### 1. 独創的技術形成研究

FIBを用いたナノレベル超微細加工技術の確立	45
高度FRPリサイクルシステムの開発ー混合溶剤によるCFRPの化学処理リサイクル	49
白金代替燃料電池触媒の開発	54

##### 2. 技術支援高度化研究

BEMS/HEMSの高度化並びにCEMS研究	57
精密測定機同士の連携に関する研究(第2報)	61
高温もろみ対応清酒酵母の開発(第3報)	64
流動性材料に対する水蒸気透過度測定方法の検討	
ー 三酢酸セルロース保持基材を用いた測定	69

## 県内産小麦を用いた特色のあるパン・麺用小麦粉の開発

### － パン用粉 －

鶴菌大\*<sup>1</sup> 小島登貴子\*<sup>2</sup> 鈴木康修\*<sup>2</sup> 成澤朋之\*<sup>2</sup> 仲島日出男\*<sup>3</sup>

### Development of Flour from Wheat Cultivated in Saitama

TSURUZONO Masaru\*<sup>1</sup>, KOJIMA Tokiko\*<sup>2</sup>, SUZUKI Yasunori\*<sup>2</sup>,  
NARISAWA Tomoyuki\*<sup>2</sup>, NAKAJIMA Hideo\*<sup>3</sup>

抄録

埼玉県産のパン用品種「ハナマンテン」の小麦粉に対し、新規導入が進む麺用「さとのそら」の全粒粉をブレンドして製パン試験を行った。ブレンド比と加水量を変化させて得られたパンの硬さをレオメーターで数値化することで、全粒粉入りパンをやわらかくする条件を検討した。

キーワード：ハナマンテン，さとのそら，全粒粉，パン

## 1 はじめに

埼玉県は全国第6位の小麦生産量があり、パン用小麦の新品種である「ハナマンテン」の導入に続き、麺用小麦の新品種である「さとのそら」の導入が進められている。食品の大消費地である首都圏に位置し、製粉・製麺・製パン等の小麦加工業も盛んであることから、新品種を活用する技術の開発が産業においても必要とされている。各家庭では食生活の簡便化・欧米化が進み、パンを摂食する機会は増加している。風味に特徴があり、不足しがちな栄養素の摂取に配慮したパンへの需要は、今後高まることが見込まれる。

当所では、これまでも埼玉県産の小麦を活用した製パン方法の検討を進めており<sup>1)~3)</sup>、ハナマンテンと他の小麦粉をブレンドすることで、作業性を改善し、よりやわらかいパンが製造可能になることを確認している。本研究では、消費者が摂取を増やしたい栄養素といわれる食物繊維を豊富に

含む全粒粉を、ハナマンテンにブレンドして製パンする方法を検討した。全粒粉の原料は、導入直後で広範囲な使用法が模索されている「さとのそら」とした。ブレンドの割合と加水量を調整することで、パンの硬さが変化することを数値確認しながら、一般に硬くなりがちといわれる全粒粉パンが軟らかくなる条件を探索し、多くの方が摂食しやすい県産小麦全粒粉パンを提供する方法の提示を目標とした。

## 2 実験方法

### 2.1 小麦粉

使用する県産小麦粉は、前田食品より市販されている、さとのそらスーパー全粒粉、ハナマンテンを使用した。基礎的な成分として、タンパク、灰分、水分について分析を行った。

### 2.2 自動製パン機試験

自動製パン機の取り扱い説明書を参考に、表1の配合で、Panasonic SD-BH103の標準コースにて製パンした。ブレンド粉については、型に入れる前に予め設定した重量比で混合させた。全材料を型に入れた後、直ちに作業を開始させ、焼成終

\*<sup>1</sup> 産業廃棄物指導課

\*<sup>2</sup> 北部研究所 食品・バイオ技術担当

\*<sup>3</sup> 技術支援室 化学技術担当

了の指示と同時に取り出した。

表1 自動製パン機での配合

品名	重量
小麦粉	250g
グラニュー糖	17g
塩	5g
脱脂粉乳	6g
ドライイースト	2.8g
ショートニング	10g

全粒粉を使用した生地は一般にべたつきやすく、作業性に付着ロス等の不具合が生じる場合があるが、自動製パン機では生地の取り出し工程が無いために付着ロスの影響は小さくなる可能性がある。

今回は、小麦粉中の全粒粉の割合を重量比で3割、5割、7割に増加させて、それぞれについて、小麦粉重量に対する加水量を70%、75%、80%、85%にして、各全粒粉の割合毎に同時に製パンした。

### 2.3 ピンミキサー試験

前報<sup>1)</sup>と同様に、ドウグラフ(アトー(株)製)を用いて生地物性試験を行った。ピンミキサーでパン生地をミキシングし、生地トルクがピークに達するまでの時間を測定した。この測定を2回行い、得られた時間を平均して、その110%の時間をミキシング時間として、同じピンミキサーを使用して前報<sup>1)</sup>と同様に製パン試験をした。

### 2.4 パンの評価

得られたパンは室温で1時間放冷後、密封し、翌日に評価した。前報と同様に、比容積、重量、及び物性値を測定した。すなわち、厚さ20mmにスライスしたパン断面に対し、不動工業製レオメーターを用い、15mm径の円柱状プランジャーを使用して、速度5cm/minで圧縮率70%まで、1分間隔で2回の圧縮行程を行い、1回目の圧縮時における50%圧縮時の応力である50%応力、及び1回目と2回目のピーク応力の比を凝集性として評価した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 小麦粉分析結果

分析結果を表2に示す。

表2 各種成分分析値

品名	タンパク質	水分	灰分
ハナマンテン	10.1	12.9	0.7
さとのそら スーパー全粒粉	9.5	11.1	0.9

### 3.2 自動製パン機試験

自動製パン機を使用した製パン試験の結果を表3に示す。

表3 パンの評価結果(自動製パン機)

#### 全粒粉割合3割

加水割合 (%)	重量 (g)	比容積 (ml/g)	応力 (gf/mm <sup>2</sup> )	凝集性
70	393.5	4.61	0.944	0.875
75	407.1	4.96	1.053	0.866
80	411.5	5.17	0.630	0.899
85	427.9	4.67	0.705	0.887

#### 全粒粉割合5割

加水割合 (%)	重量 (g)	比容積 (ml/g)	応力 (gf/mm <sup>2</sup> )	凝集性
70	397.3	4.61	1.031	0.864
75	409.2	4.78	0.881	0.876
80	414.0	5.13	0.873	0.882
85	424.7	5.05	0.710	0.904

#### 全粒粉割合7割

加水割合 (%)	重量 (g)	比容積 (ml/g)	応力 (gf/mm <sup>2</sup> )	凝集性
70	400	4.16	1.031	0.835
75	410	4.18	0.963	0.845
80	419.5	4.27	1.099	0.862
85	427.7	4.58	0.958	0.891

パンの膨らみを示す比容積を最大にする加水量は、全粒粉3割の場合で80%、全粒粉5割で80%、全粒粉7割で85%となり、全粒粉の割合が増えるにつれて、必要な吸水量が増した。容積を重量で除算した比容積や、パンの反発力の指標となる、2回の圧縮試験の応力の比である凝集性についても、同様な傾向がみられた。

全粒粉割合3割および5割では、パンの膨らみが最大になる条件でパンの硬さを示す応力が最も小さくなる傾向がみられた。しかし、全粒粉割合7割では、最も膨らみのある85%の加水量でも、他の加水割合によるパンとの応力の差は小さかった。パンの膨らみが最大となるときの容量が全粒粉割合7割では3割および5割に比べて比容積が小さい傾向にあり、この条件の中では、十分な軟

らかさを出すために必要な膨らみが得られなかった。なお、加水割合を90%以上にして製パンすると、捏ね上げ段階で生地がペースト状となり、パンを作ることができなくなった。また、全粒粉割合70%では、硬さ、大きさの問題に加えて、ふすまの香りが強く現れてくるため、従来の食パンの延長線上での改善を図ることは難しいと思われた。

### 3.3 ピンミキサー試験

ミキシング過程での生地形成状態を確認するため、3種類の全粒粉割合の中で取扱いが比較的容易な全粒粉割合3割の場合について、加水量を変化させ、ドウグラフのピンミキサーを使用して製パン試験を行った(表4)。ドウグラフにて測定したピークタイムは、加水量が増加するに従い増大しており、ミキシングに必要な時間が延長した。しかし、全粒粉を加えずにハナマンテンのみをミキシングした場合と比べると、加水量70%まではミキシング時間が短縮され、作業性の問題の1つは改善方向に進んでいた。

ピンミキサーにて製造した生地から得られたパンは、加水量が増大するにしたがって、比容積が小さくなった。また、応力、凝集性も同様に小さくなった。これは、特定の加水条件に対して、十分にグルテン膜ができるまでミキシングをしているため、形成することのできる膜の強さが反映していると思われる。すなわち、グルテン膜に水分が多く含まれるにつれ、膜が弱く壊れやすくなることで凝集性の減少を招いていることが示唆される。食感としては、加水量が多いほうが、軟らかく摂食しやすいが、作業性も考慮すると加水量は70%程度にすることが現実的と思われる。

表4 パンの評価結果(ピンミキサー)

小麦粉(加水量)	ピークタイム	重量	比容積	応力	凝集性
ハナマンテン(65)	8.07	164.8	5.02	0.95	0.86
全粒粉3割(65)	6.25	168.2	5.18	0.93	0.84
全粒粉3割(70)	7.27	165.5	5.17	0.90	0.82
全粒粉3割(75)	9.17	168.0	5.05	0.84	0.80

## 4 まとめ

埼玉県産の新規導入小麦さとのそらを有効活用

して、大量生産品とは異なる、個性のあるパンの製造方法の提供を目指して、全粒粉を使う方法を検討した。全粒粉パンの問題となる硬さを数値で評価し、副材料を使用せずに、全粒粉配合割合と加水量変化でどの程度硬さを改善させられるか試験したところ、以下のような結論が得られた。

- 1) 自動製パン機を使う場合、全粒粉割合3割、5割にしたときは、加水量を80%程度にすることで、ふくらみがあり、軟らかいパンが得られる。
- 2) ピンミキサーでの試験から、全粒粉割合3割の場合、十分にグルテン膜を作る条件で製パンした場合は、加水量が増大するにつれて軟らかく摂食しやすくなるが、作業性との兼ね合いから加水量を70%程度にすることが現実的であった。

これらの結果を受けて、一般消費者向けの全粒粉ブレンド粉の提供や小規模ベーカリーでの差別化商品としての製造が考えられる。今後さらに改善するにあたっては、全粒粉の挽き方の検討や、酵素剤の使用などが考えられる<sup>4)</sup>。特徴のある風味を解析することで個性を明確にすることも、消費者の関心を広げるにあたり有用と思われる。

## 謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました東京農業大学の野口智弘准教授に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 海野まりえ, 仲島日出男: 埼玉県産硬質小麦の製パン利用技術の確立, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **9**, (2011)36
- 2) 海野まりえ, 成澤朋之, 鶴菌大, 小島登貴子: 県産小麦の新規ブレンド粉の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **10**, (2012)6
- 3) 海野まりえ, 成澤朋之, 鶴菌大, 小島登貴子: 県産小麦の新規ブレンド粉の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **11**, (2013)1
- 4) 川原修司: 表面研削による北海道産麵用小麦の高品位全粒粉を活用したパン製造技術, 日本食品科学工学会誌, **60**, 6(2013)266

## 県内産小麦を用いた特色のあるパン・麺用小麦粉の開発

### － 麺用粉 －

小島登貴子\*<sup>1</sup> 鶴藺大\*<sup>2</sup> 鈴木康修\*<sup>1</sup> 成澤朋之\*<sup>1</sup> 仲島日出男\*<sup>3</sup>

### Development of Flour from Wheat Cultivated in Saitama

KOJIMA Tokiko\*<sup>1</sup>, TSURUZONO Masaru\*<sup>2</sup>, SUZUKI Yasunori\*<sup>1</sup>,  
NARISAWA Tomoyuki\*<sup>1</sup>, NAKAJIMA Hideo\*<sup>3</sup>

抄録

埼玉県産における新規小麦品種「さとのそら」の小麦粉の風味の改善について検討を行った。従来の製粉方法による小麦粉に対し、やや灰分の高い取り口の小麦粉を添加することで、色調は劣るものの味・風味に優れた良好な麺の製造が可能となる小麦粉を得ることができた。生麺とゆで麺の物性測定結果から、灰分の高い取り口の粉の添加により、生麺が切れにくくなるとともに、ゆで麺についてはコシが強くなることが確認された。

キーワード：小麦，さとのそら，風味，官能試験，物性，麺用粉

## 1 はじめに

小麦の生産量全国6位をほこる埼玉県では、県産の小麦の9割を占めてきた麺用の小麦品種「農林61号」にかえ、近県3県も含めて新たな品種「さとのそら」への大規模な転換が図られているところである。この「さとのそら」は①製粉歩留が高く製粉性が良く、②小麦粉が明るい黄色みのある良好な色調である一方、「農林61号」に比べて①グルテンが弱く製麺しづらい、②地粉特有の風味が弱い、ことから、「農林61号」の替わりとしてこれまでと同様な製麺方法では使いづらい等の問題点が実需者から寄せられている。

当所では昨年度、これまで蓄積した小麦粉のタンパク質成分の含有量や特性に注目したブレンド技術<sup>1)~4)</sup>を活用し、さとのそらの製麺性を改善した「さとのそら」：「あやひかり」：「ハナマンテン」=4：3：3のブレンド粉を得た<sup>5),6)</sup>。

本研究では、「さとのそら」の第2の課題である、小麦粉の風味の改善に向けて、地粉の代表格である農林61号を中心とした小麦粉の風味の要因について検討するとともに、製粉過程で生じる高灰分画分の添加による「さとのそら」の小麦粉の風味の改善について検討した。

## 2 研究方法

### 2.1 小麦粉試料の成分分析

#### 2.1.1 小麦粉試料

前田食品（株）より市販されている商用粉「ASW」、「農林61号」、「あやひかり」、「さとのそら」、「ハナマンテン」（以下品種名は「」を外して記す）を用いた。

#### 2.1.2 一般成分分析

水分は135℃乾燥法、灰分は直接灰化法、タンパク質含量はセミマイクロケルダール法によった。

#### 2.1.3 HPLC分析のための試料抽出方法

試料3g（乾物重量）に75%EtOH水溶液15mLを加え80℃の湯浴中で20分間抽出した。遠心分離（2000rpm、10min）後、上清を50mLメスフ

\*<sup>1</sup> 北部研究所 食品・バイオ技術担当

\*<sup>2</sup> 産業廃棄物指導課

\*<sup>3</sup> 技術支援室 化学技術担当

ラスコへ移した。上記の操作を3回行った後、75%EtOHで50 mLにメスアップした。

#### 2.1.4 遊離糖のHPLC分析

小麦粉中の遊離糖については、HPLCにより測定を行った。カラムはAsahipakNH2-40 3E（昭和電工（株））、移動相はアセトニトリル/水=75/25(v/v)、流速0.35 mL/min、カラム温度40 °C、示差屈折計(RI)を検出器とした。

2.1.3で得られた抽出液5 mLを遠心エバポレーターで減圧乾固させた。移動相0.5 mLで再溶解し遠心分離（13500 rpm、10 min）後上清5 μLをHPLCに供した。

#### 2.1.5 遊離アミノ酸のHPLC分析

小麦粉中の遊離アミノ酸については、誘導体化後にHPLCで測定を行った。カラムはODS（Φ4.6mm×250mm）Shiseido, CAPCELL PAK C18 UG120 5 μm、移動相Aは0.1M酢酸アンモニウム/アセトニトリル(95/5, v/v)、移動相Bは0.1M酢酸アンモニウム/アセトニトリル(40/60, v/v)、リニアグラジエントで流速は1 mL/min、カラム温度：40 °C、検出波長：254 nm（UV検出器）とした。

2.1.3で得られた抽出液50 μLおよび各標準液20 μLを減圧乾燥後、洗浄液（EtOH/水/トリエチルアミン(2/2/1)）10 μLを加え、再度減圧乾燥した。これに誘導化試薬（EtOH/水/トリエチルアミン/イソチオシアン酸フェニル(7/1/1/1)）20 μLを加え、20分間放置し誘導体化した。減圧乾燥により誘導化試薬を除去後、移動相A100 μLを加えて溶解しその10 μLをHPLCに供した。

### 2.2 小麦粉の香り成分の分析

揮発性化合物分析にはGC-MS(GC：Agilent Technologies 7890A, MS：JEOL Jms-Q100GC Mk II)を用いた。カラムはGLサイエンス社製のInertCap pure wax、キャリアガスはHe(純度99.9995%)を用い、流量は1ml/minとした。各サンプルを5.0 gずつバイアルビンにとり、100°C、30分で熱平衡化したヘッドスペースの蒸気を導入圧150 k PaでGC-MSに導入した。試料導入後、オープン温度を50°Cで3分保持し、4°C/minの昇温速度で240°Cまで昇温し、その後240°Cで5分保持した。

### 2.3 製麺及び官能試験

#### 2.3.1 製麺方法

①農林61号の1等粉、②農林61号の2等粉、③さとのそらLong挽粉、④さとのそらLong挽粉9割+特定の高灰分ストリーム粉1割を加えたもの（さとのそらLong挽粉+）の4種類の小麦粉を用いて製麺した。

小麦粉400 gに対して食塩添加量3 %、加水37 %で製麺した。縦型ミキサー（カントー製）を用いて低速で加水後、中速、高速で計4分間混捏した。ロール間隙4 mmで3回複合し、2.5 mmまで圧延後10番の角切刃で幅3 mmに切り出し、官能試験用と物性試験用に取り分けた。

#### 2.3.1 官能試験方法

官能試験用に取り分けた4種類の生麺各200 gをなべて水道水4リットルでそれぞれ所定の時間（農林61号：11分、さとのそら：10分）ゆで、水道水流水下でよくぬめりを取り、水切り後皿にもった。ゆであげ後30分～1時間以内に、センターの職員ら10名により官能試験を行った。農林61号の1等粉の麺を基準として各ゆで麺の食感、風味、色調、全体の計4項目について、5段階（良い、やや良い、普通、やや悪い、悪い）で評価を行った。

### 2.4 物性測定

#### 2.4.1 生麺の引張試験

不動工業(株)製レオメーターにより、1 mm/secの速度で引張応力(gf)及び伸長度(cm)を測定した。引張応力は、デジタルノギスにより測定した断面積により除し、単位応力(gf/mm<sup>2</sup>)を得た。

#### 2.4.2 ゆで麺の圧縮試験

500 ml のトールビーカーに400 ml の蒸留水を入れ、時計皿でふたをして電熱器で加熱した。沸騰後生麺20g を入れ所定の時間（農林61号：11分、さとのそら：10分）ゆでた後、流水で1分間冷却後水を切り、表面の水を紙タオルで軽くとり圧縮試験測定に供した。（株）山電製レオナー（RE-33005）により、先端の幅1 mmのV型プランジャーを用い、0.5mm/secの速度で麺線の変形率90 %まで垂直に圧縮し応力変位曲線を得た。水切り後15 分以内で5回の繰り返し測定を行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 成分分析結果

各種成分分析値を表1に、遊離アミノ酸の分析結果を表2に示す。

表1 各種成分分析値

試料	水分 (g/100g)	灰分 (g/100g)	タンパク質 (g/100g)	ショ糖 (mg/100gDM)
ASW 1等粉	13.1	0.4	9.2	87
ASW 2等粉	12.0	0.6	10.0	165
農林61号 1等粉	12.1	0.4	8.1	147
農林61号 2等粉	11.9	0.6	9.0	245
あやひかり 1等粉	12.4	0.4	7.4	144
あやひかり 2等粉	12.1	0.6	7.8	369
さとのそらLong挽粉	12.4	0.4	7.8	137

表2 遊離アミノ酸含有量

試料	Asp	Glu (mg/100gDM)	Asn	Gln
ASW 1等粉	2.15	0.83	1.55	1.15
ASW 2等粉	2.07	1.14	2.89	1.33
農林61号 1等粉	2.51	1.78	2.69	1.51
農林61号 2等粉	3.62	2.89	5.28	2.68
あやひかり 1等粉	1.83	1.21	1.66	0.93
あやひかり 2等粉	2.90	3.04	4.13	2.24
さとのそらLong挽粉	1.78	1.64	2.62	1.39

#### DM: 乾物

ASW、農林61号、あやひかりとも、タンパク質、灰分、ショ糖、遊離アミノ酸の各成分が1等粉に比べて2等粉の方が高くなっている。2等粉では、より種皮に近いアリューロン層の成分が多いことに起因すると考えられる。また、一般的にLong挽きでは、2等粉の採り口まで含むことから1等粉と2等粉の中間の成分含有量となるがさとのそらのLong挽粉は、農林61号に比べてタンパク質が低く、ショ糖や遊離アミノ酸は、農林61号の1等粉に近い含有量を示した。これらの結果は、さとのそらの風味が農林61号に比べて弱いことへの関連が推測された。そして、さとのそらは、農林61号に比べて、皮離れが良いことが示された。

#### 3.2 小麦粉の香り成分分析結果

図1に小麦粉のGC-MSによる典型的な分析結果と同定された成分を示す。独特の風味があるとされる農林61号で顕著に多い成分としてピーク4があげられ、風味が弱いと言われるさとのそらやASWでは少なかった。また、この成分は、同じ農林61号では1等粉より2等粉の方が多く検出された。これらのことから、より種皮に近い灰分の高い小麦粉(画分)を用いることで、香りの強化が図られる可能性が期待された。

ASW

あやひかり

農林61号

さとのそら

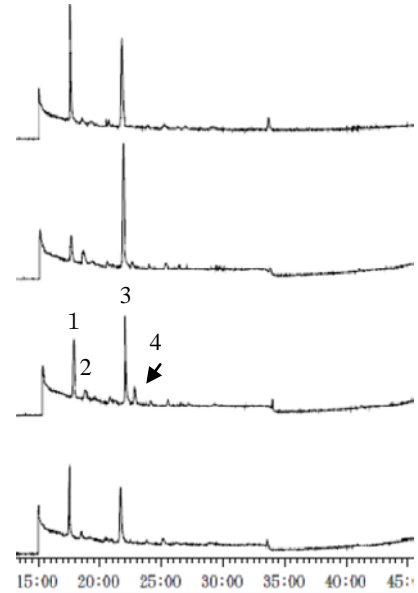


図1 GC-MSによる分析結果

(peak3は包材由来成分)

#### 3.3 官能評価

表3に各種ゆで麵の官能評価の結果を示す。

表3 ゆで麵の官能試験結果

農林61号2等粉	良い	やや良い	ふつう	やや悪い	悪い	合計点
食感		4	3	3		1
味・風味	1	5	3	1		6
色調		1	2	6	1	-7
全体		4	4	2		2

さとのそらLong挽粉	良い	やや良い	ふつう	やや悪い	悪い	合計点
食感		3	4	3		0
味・風味		5	4	1		4
色調	1	2	3	3	1	-1
全体		3	4	3		0

さとのそらLong挽粉+	良い	やや良い	ふつう	やや悪い	悪い	合計点
食感		5	3	2		3
味・風味		7	3			7
色調	1	1	5	2	1	-1
全体	2	4	2	2		6

表の数値は、農林61号の1等粉のゆで麵を標準(ふつう)として、各項目にチェックした人数を示し、合計点は、良い:2、やや良い:1、ふつう:0、やや悪い:-1、悪い:-2として、各人数と掛けあわせて算出した。

この結果、農林61号のゆで麵は、1等粉のゆで麵に比べて、色調の評価は劣るものの、味・風味が好まれ、全体としてやや高い評価を得た。一方、さとのそらLong挽粉は農林61号の2等粉には及ばないが、味・風味がやや好まれ、全体の評価としては農林61号の1等粉と大きく変わらなかった。これに対



して、さとのそらLong粉に特定の高灰分ストリーム粉を9:1で添加した場合、色調は劣るものの味・風味に優れ、全体としても良好な評価を得ることができた。

### 3.4 物性測定

生麺の引張試験の結果を図2と表4に示す。

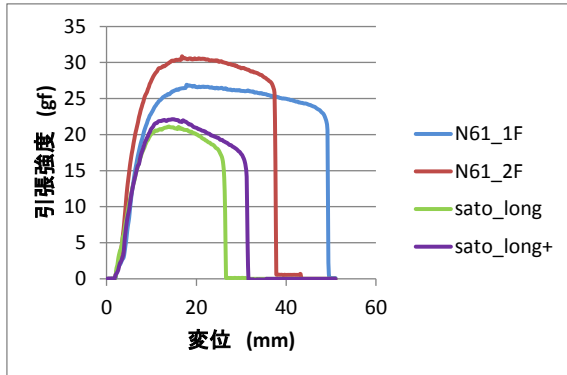


図2 各生麺の典型的な引張曲線

- N61\_1F：農林61号の1等粉
- N61\_2F：農林61号の2等粉
- sato\_long：さとのそらLong挽粉
- sato\_long+：さとのそらLong挽粉+

表4 生麺の引張試験結果 (n=10)

使用小麦粉	引張強度 gf/mm <sup>2</sup>		伸長度 mm	
	平均	SD	平均	SD
農林61号1等粉	2.46	0.20	53.8	16.0
農林61号2等粉	2.83	0.16	42.3	7.0
さとのそらLong挽粉	1.99	0.07	35.0	7.2
さとのそらLong挽粉+	2.01	0.10	38.5	7.8

SD：標準偏差

生麺の引張試験の結果、農林61号の2等粉の麺は1等粉の麺に比べて最大応力はあがるものの、伸長度が小さくなっており、生麺が切れやすくなる傾向が認められた。さとのそらの麺は、農林61号に比べて、切れやすく、引張強度も小さかった。また、より種皮に近い部分と考えられる特定の高灰分ストリーム粉を添加したさとのそらlong挽粉+では、添加前と比較して最大応力及び伸長度が大きくなっており、高灰分粉の添加により生麺の強度が向上することが確認された。

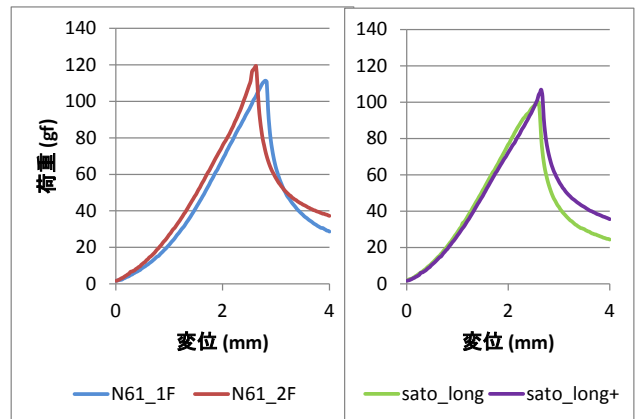


図3 各生麺の典型的な圧縮曲線  
変異率0.9以降はプランジャー停止

表5 ゆで麺の圧縮試験結果 (n=5)

使用小麦粉	最大応力 gf/mm <sup>2</sup>	
	平均	SD
農林61号1等粉	24.2	1.3
農林61号2等粉	26.5	0.9
さとのそらLong挽粉	21.4	0.4
さとのそらLong挽粉+	23.5	1.0

SD：標準偏差

ゆで麺の圧縮試験の結果を図3と表5に示す。農林61号の2等粉の麺では1等粉の麺に比べて、①圧縮曲線の傾きが高い、②最大荷重が高い、③破断後の荷重の落ち方が少なくなっており、農林61号の2等粉の麺は1等粉の麺に比べて、やや固めでコシが強い麺になっていた。一方、さとのそらの麺は農林61号の麺に比べて、最大応力が小さく、破断後の荷重の落ち方が大きいことから、やや柔らかく、コシの弱い麺になっていた。さらに、灰分の高い取り口の粉を添加したものについては、最大応力の変化は少なかったものの、破断後の荷重の落ち方が小さくなっており、コシがやや強くなったものと考えられた。

官能試験の結果との比較から、農林61号の1等粉の麺に比べて、2等粉の麺や、さとのそら+特定の高灰分ストリーム粉の麺で食感の評価が高かった要因の一つにこれらの物性の変化が関与していると推察された。

## 4 まとめ

小麦粉の風味の改善に向けて、HPLCやGC-MSにより小麦粉の風味の違いの要因について調べるとともに、製粉工程で生じる特定の高灰分ストリーム粉の添加によるさとのそらの小麦粉の風味改善について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) さとのそらのLong挽粉は、農林61号に比べて、タンパク質が低く、ショ糖や遊離アミノ酸は、農林61号の1等粉に近い含有量を示した。
- 2) 農林61号の小麦粉の香りに影響を与えると考えられる特徴的な成分がGC-MSによる測定で検出され、その量は2等粉でより多かった。
- 3) ゆで麺の官能試験の結果、さとのそらLong挽粉について、やや灰分の高い取り口の小麦粉を1割置換した小麦粉による麺は、味・風味に優れ、色調では劣るものの総合的に高い評価を得ることができた。
- 4) 生麺とゆで麺の物性測定から、灰分の高い取り口の粉の添加により、生麺の強度が高くなるとともに、ゆで麺のコシを強くする効果が認められた。

国産小麦の差別化<sup>7)</sup>において、外国産小麦にならない風味、味といった特徴は、消費者にアピールする重要なポイントであるが、客観的な評価が難しい一面も持つ。今後、風味・味も含めた、多角的かつ客観的な評価による県産小麦あるいは国産小麦の差別化が期待される。

## 謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました工学院大学の山田昌治教授に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 仲島日出男, 小島登貴子, 鈴木敏正:小麦タンパク質成分と製麺性に関する研究, 埼玉県工業技術センター研究報告, 3(2001)261
- 2) 仲島日出男, 小島登貴子, 鈴木敏正:小麦タンパク質成分と製麺性に関する研究(第2報), 埼玉県

工業技術センター研究報告, 4(2002)231

- 3) 仲島日出男, 小島登貴子, 鈴木敏正:小麦タンパク質成分と製麺性に関する研究(第3報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 1(2003)231
- 4) 仲島日出男, 小島登貴子, 常見崇史:埼玉県における新規小麦品種の製麺及び製パン適性に関する研究, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 2, (2004)105
- 5)海野まりえ, 成澤朋之, 鶴菌大, 小島登貴子:県産小麦の新規ブレンド粉の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 10, (2012)6
- 6) 成澤朋之, 海野まりえ, 鶴菌大, 小島登貴子:県産小麦の新規ブレンド粉の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 11, (2013)1
- 7)吉田行郷:小麦の需要変化や国際価格高騰の影響を踏まえた国内産小麦の需要拡大の可能性, 農林水産政策研究 第17号(2010):59-72

## 安全・安心な食品製造工程の管理技術の確立

### — 食中毒菌の迅速検出技術の開発 —

富永達矢\*<sup>1</sup> 常見崇史\*<sup>1</sup> 関根正裕\*<sup>2</sup>

## Establishment of management techniques of a safe and secure food manufacturing process

### — Development of rapid detection method of food-borne pathogen —

TOMINAGA Tatsuya\*<sup>1</sup>, TSUNEMI Takashi\*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>

#### 抄録

食中毒菌の迅速検出を目的にイムノクロマト法の高機能化を目指した。試作品で定量性を調べたところ、O157の菌数が $5 \times 10^2 \sim 4 \times 10^3$  cfuの範囲であるとき、定量性がみられた。エルシニア菌・黄色ブドウ球菌・リステリア菌も可能となり、1枚の試験紙でこれらとO157、併せて4種類の細菌を同時に検出することに成功した。遠心濃縮法を前処理に用いることで、感度が向上し、野菜および肉の懸濁液に $10^2$  cfu/mLとなるように添加したO157を検出できた。

キーワード：食品衛生，食中毒菌，迅速検出，イムノクロマト法，抗体

## 1 はじめに

2012年に北海道で起きた腸管出血性大腸菌O157:H7(以下O157)による食中毒では、原因食品が札幌市を中心とする広い地域へ流通していたため、広範囲にわたり患者が発生した<sup>1)</sup>。こうした食中毒は、O157に限らず、黄色ブドウ球菌やエルシニア菌、サルモネラ菌など多くの種類の食中毒菌により引き起こされ、昨年だけで360件近くの細菌性食中毒の発生事例が報告されている<sup>2)</sup>。

食品製造者は、このような食中毒の発生を未然に防止するため、製品に食中毒菌が混在していないか検査する必要がある。食中毒菌の検出法として、培養法やPCR法が知られる<sup>3)</sup>。しかし、前者は培養に長時間を要し、出荷前に結果を得られないこともある。後者は専用装置を要するため、製造現場への導入が困難である。

近年、普及が進んでいる技術にイムノクロマト法がある<sup>4)</sup>。抗体は特定の細菌とのみ結合することを利用し、食品懸濁液中に対象菌が存在した場合、試験紙上の抗体を塗布した位置にラインが現れる仕組みになっている。検出までに要する時間は10～30分程度であり、特殊な装置を必要としない。しかし、検出感度が低く、被検液の前培養を必要とするため、イムノクロマトの高感度化による前培養時間の短縮が望まれていた。

昨年の研究で、従来の100倍以上のO157の検出感度を達成した<sup>5)</sup>。本年度は、本手法による定量性およびO157以外の細菌の検出を試験した。また、遠心濃縮によるさらなる高感度化を図り、実際の食品懸濁液でO157の検出を試みた。

## 2 実験方法

### 2.1 材料

被検菌として、*Escherichia coli* O157:H7(O157)、*Yersinia enterocolitica*、

\*<sup>1</sup> 北部研究所 食品・バイオ技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

*Staphylococcus aureus*、*Listeria monocytogenes*の加熱殺菌菌体を使用した。O157 の検出にはポリクローナル抗体(ヤギ)、モノクローナル抗体(マウス)を用い、それ以外の細菌についてはポリクローナル抗体(ヤギまたはウサギ)を使用した(フナコシ社)。溶液滴下部、クロマト展開部、溶液吸収部に使用したグラスファイバー、セルロースファイバーは前年同様のものである<sup>5)</sup>。

## 2.2 試作および評価

イムノクロマト試験紙の作製は前年同様に行った<sup>5)</sup>。抗体の標識にパラジウムを使用した。試験終了後、クロマト展開部の画像をスキャナー(キヤノン社MX893)にて 600 dpiの解像度で取得し、ピーク面積から菌体検出の有無を評価した。

## 2.3 食品への添加試験

野菜、肉、乳製品を 10 g秤量し、90 mLの滅菌済生理食塩水を加えた。その溶液にO157 菌体を  $10^4$ 、 $10^3$ 、 $10^2$  cfu/mLとなるように添加し、30 秒間ストマッカー装置にて均質化した。 $10^4$ 、 $10^3$  cfu/mL添加サンプルについては、上記懸濁液を試験紙に展開した。 $10^2$  cfu/mL添加サンプルについては、10 mLを遠心処理(1 mLずつ 10 回、各回 13,000 rpm、1 分)により濃縮し、濃縮後の溶液を試験紙に展開した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 定量性試験

これまでは、検出ラインの有無からサンプル溶液中のO157の有無を判断する定性的な試験を行ってきた。この際、滴下する菌数を減らすにつれ、検出ラインの濃度が薄くなり、ピークが小さくなる現象が見られた。このことから、イムノクロマト法でも定量的な試験が可能であると考えられた。どの程度の菌数範囲で定量性があるか調べるため、 $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$  cfuのO157の菌体量を展開したクロマト試験紙でピーク面積を算出した(図1)。菌数が $1 \times 10^4$  cfuになると、シグナルの飽和が示唆された。しかし、 $5 \times 10^2 \sim 4 \times 10^3$  cfuの範囲では、菌数とピーク面積との間で高い相関性(相関係数

= 0.9763)がみられた。イムノクロマト法でも、検出対象が一定の濃度範囲であれば定量性があることを確認できた。

イムノクロマト法は、一般的に、対象の有無を確認する定性的な試験である。これに対し、生育した菌数を数える培養法やDNA量を増幅しながら検出するリアルタイムPCR法は定量的な試験が可能である。培養法ではシャーレあたり 30 ~ 300 cfuの菌数が得られたときに計数するとされる。このときの定量範囲の上限/下限は  $10(=300/30)$ となる。本試験で、イムノクロマト法も一定の菌数範囲で定量が可能であることが分かった。このとき、定量範囲の上限/下限は  $8(=4000/500)$ であり、培養法とほぼ同等であった。一方、リアルタイムPCR法では、非常に広い希釈範囲で定量性があるとされる。大腸菌群の事例であるが、原液~ $10^4$ 倍希釈で定量性があり、定量範囲の上限/下限値は10,000と算出された<sup>6)</sup>。定量範囲の広さについては、リアルタイムPCR法が3つの手法の中では最も優れていると考えられる。イムノクロマト法において、定量範囲を広げるには、検出対象が高濃度に存在するときにシグナルを飽和させずに検出する必要がある。検出に用いるスキャナーの種類を変更したり、あるいは光学的手法以外の方法を検討したりすることが考えられる。

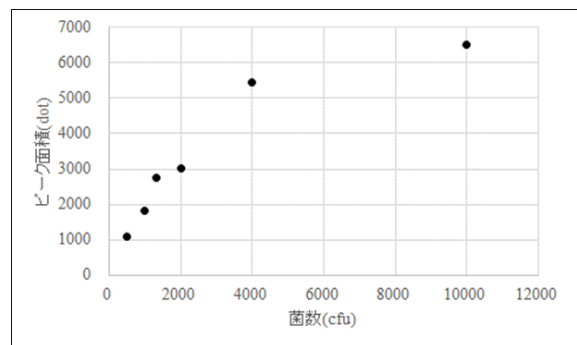


図1 定量性試験  
菌数とピーク面積との関係。

### 3.2 検出対象菌の拡大

食材により、混入が懸念される細菌の種類は異なるものの、その種類は通常複数ある。たとえば、食肉から検出されうる食中毒菌としては、O157などの病原性大腸菌、サルモネラ菌、カンピロバクター菌、黄色ブドウ球菌、リステリア菌、エルシニア菌、ウェルシュ菌などが挙げられる<sup>7)-10)</sup>。したがって、品質検査においては、O157のみならず、上記各細菌の混入の有無も確認する必要がある。これまで開発してきた手法でO157以外の菌にも適用可能か調べたところ、*Y. enterocolitica*、*S. aureus*、*L. monocytogenes*をそれぞれ検出できた。そこで、1枚の試験紙上にO157、*Y. enterocolitica*、*S. aureus*、*L. monocytogenes*の抗体を固定化し、4種を同時に検出できるか試みた。図2(A)に示すとおり、4種の同時検出に成功した。ただし、ピーク面積は各々単独に試験したときと比較して、34～89%に減少した(図2(B))。

複数種類の細菌について、培養法で検査を行う場合、それぞれの細菌種に対応した培地を用い、各々の細菌に適した条件で培養する必要がある。たとえば、O157については、CT-SMAC寒天培地等で35～37℃にて18～24時間培養する<sup>3)</sup>。リステリア菌については、Oxford寒天培地等で30～35℃にて24～48時間培養する<sup>3)</sup>。カンピロバクター菌はSkirrow培地等で42℃にて48～72時間微好気培養する<sup>3)</sup>。

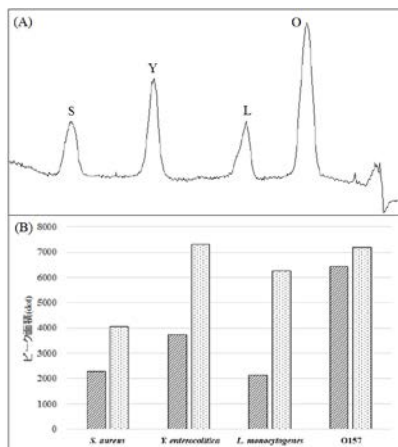


図2 4種類の細菌の同時検出

(A) 4種の同時検出, (B) 斜線:同時検出時,点:単独検出時。

同様に、複数種類の細菌について、PCR法で検査を行う場合、細菌の属種により用いるプライマーやPCRプロトコルが異なるため、細菌の種別ごとに別個に試験を行う。検出対象となる細菌の種類が増えるほど、培養法やPCR法では時間が増大する。今回、1枚の試験紙で4種類の細菌を同時に検出することに成功した。試験紙に塗布する抗体の種類はさらに増やせるため、1枚で10種の検出も可能性として考えられる。ただし、今回の試験のように、対象菌数が増えるほど、検出感度が低下する可能性も否めない。このような解決すべき課題は残るものの、大幅な検査時間短縮につながり、食品製造の現場に本手法を普及するためには適用菌の拡大が望まれる。

### 3.3 遠心濃縮

これまでの試験では、O157の検出下限は $10^3$  cfuであり、このとき展開した溶液量は0.2 mL(=  $5 \times 10^3$  cfu/mL)であった。前処理により、O157のサンプル溶液を濃縮し、その濃縮液をクロマト展開すれば、みかけの感度は向上できる。そこで、 $10^3$  cfu/mLの溶液1 mL分を遠心処理により濃縮し、濃縮液を全量、試験紙に展開した。その結果、約1600 dotのピーク面積が得られた(図3)。遠心の際、加速・減速をゆるやかにしたサンプルが、図中1 mL-2と記載されたものである。ピーク面積は約1600 dotであり、加速・減速の度合いによる集菌への影響はみられなかった。 $10^3$  cfu/mLの溶液2 mL分を濃縮した際のピーク面積は、約1200 dotであった。遠心チューブに付着し、濃縮液に回収できなかった菌体量が1 mL分を遠心処理した際よ

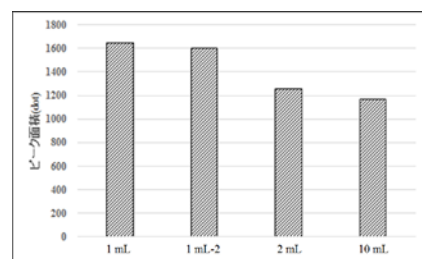


図3 遠心濃縮試料による分析結果

遠心前の溶液量を表記。1mL-2は遠心条件を変更した。



りも多かった。遠心処理に供する溶液量が増えるほど、遠心チューブのサイズも大きくなり、菌体量のロスも多くなると推測された。そこで、 $10^3$  cfu/mLの溶液10 mL分を遠心する際には、1 mLずつ10回に分けて処理することとした。その結果、約1200 dotのピーク面積を得ることができた。

遠心をすれば、処理1回につき数分の時間を要する。処理の回数が増えるほど、イムノクロマト法の長所である迅速性を損なう。しかし、今回、 $10^3$  cfu/mLの溶液10 mL分(= $10^2$  cfu/mL)の菌液を検出でき、みかけの感度が10倍向上したこととなる。遠心処理に要する時間は総計15 ~ 20分程度であるので、時間によるデメリットよりも感度によるメリットのほうが大きいと判断した。

### 3.4 食品試験

本研究により構築した手法が実際の食品検査に適用できるか調べるため、野菜・肉・乳製品にO157を添加し、懸濁液を試験紙上に展開した(図4)。O157を $10^4$  cfu/mLとなるように添加した野菜および肉サンプルでは、野菜で約7500 dot、肉で約5500 dotのピーク面積が得られ、十分に検出できた(図5)。 $10^3$  cfu/mLとなるようにO157を添加した際、野菜で約700 dot、肉で約1500 dotと、 $10^4$  cfu/mLのときよりもピーク面積は激減するものの

検出することができた。乳製品の懸濁液は試験紙上にほとんど展開されず、ピーク検出ができなかった。さらに、 $10^2$  cfu/mLの濃度でも検出できるか野菜および肉の懸濁液で調べた。懸濁液は10 mL分を遠心して濃縮した。試験紙上に展開したところ、懸濁液を全量展開することはできなかったが、微小なピークが検出され、野菜で約450 dot、肉で約550 dotのピーク面積を示した。

遠心処理は、菌液濃度が希薄なときは濃縮の手段として有効である。しかし、食品の懸濁液では、食品残渣も併せて濃縮されてしまう。このため、試験紙の目詰まり等が引き起こされ、懸濁液を全量展開できなかったと考えられる。食材により、遠心で処理できる溶液量には制限があるといえる。また、食品懸濁液は水溶液と比べて感度は下がる傾向があった。食品残渣を完全に除去できなかったことに起因すると推測される。多糖類やタンパク質により粘性が上がり、試験紙上に展開しにくくなった可能性がある。また、タンパク質が抗原抗体反応を妨害した可能性もある。今回、野菜と肉の懸濁液については、O157の検出に成功したが、乳製品の懸濁液では失敗した。上記要因によると思われる。食材ごとに前処理の手法を検討する必要がある。

今回、 $10^2$  cfu/mLの濃度以上O157が食品懸濁液中に存在すれば検出できるシステムを構築した。培養法では、菌液濃度が1 cfu/mLでも菌を検出でき、PCR法では、 $10 \sim 10^2$  cfu/mL程度の菌液濃度があれば、対象菌を検出できる。

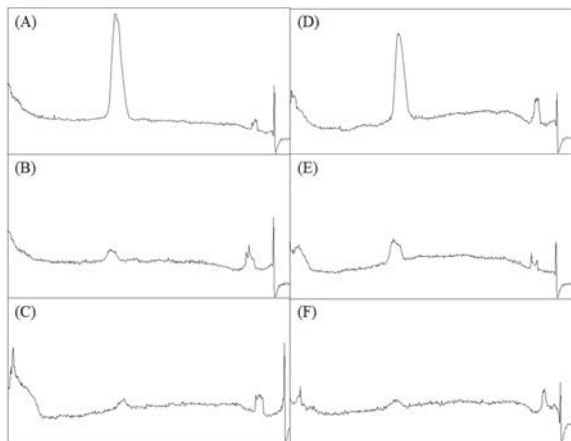


図4 食品への添加試験

(A) 野菜 O157  $10^4$  cfu/mL添加, (B) 野菜 O157  $10^3$  cfu/mL添加, (C) 野菜 O157  $10^2$  cfu/mL添加, (D) 肉 O157  $10^4$  cfu/mL添加, (E) 肉 O157  $10^3$  cfu/mL添加, (F) 肉 O157  $10^2$  cfu/mL添加。

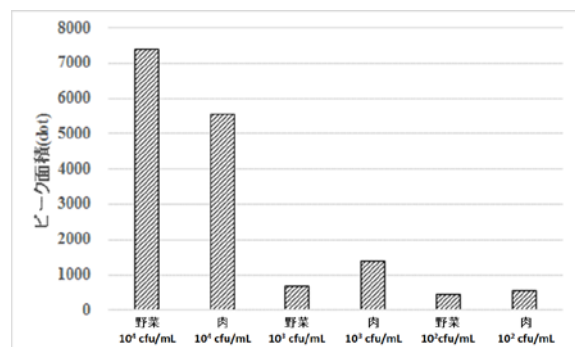


図5 食品への添加試験の定量解析

これらの手法と比べると、イムノクロマト法の感度はまだ低く、感度不足を補うための培養が必要になる。しかし、従来のイムノクロマト法では18～24時間の前培養を必要としたが、この時間を短縮できた。大腸菌の世代時間から推定すると、食品1gあたり1cfuしかO157が混入していないとしても、5時間程度の前培養で検出できることになる。遠心操作からクロマト試験紙上へ溶液を展開し、分析結果を得るまでに半日あれば可能となる。現状の食品検査技術では、製造したその場で出荷前には検査結果を得られない。そのため、商品が広く流通してしまい、食中毒による被害も甚大になってしまう。研究途上ではあるが、イムノクロマト法は「食品を製造したその場で、出荷前に」結果を得られる可能性が示された。

#### 4 まとめ

- (1) O157の菌数が $5 \times 10^2 \sim 4 \times 10^3$  cfuの範囲であるとき、定量性がみられた。
- (2) 1枚の試験紙で4種類の細菌(O157・*Y. enterocolitica*・*S. aureus*・*L. monocytogenes*)を同時に検出することに成功した。
- (3) 遠心処理でサンプル溶液を濃縮することにより、 $10^2$  cfu/mLのO157を検出できた。
- (4) 野菜および肉に $10^2$  cfu/mLとなるように添加したO157を検出できた。

#### 参考文献

- 1) 坂本裕美子, 廣地敬, 大西麻実, 伊藤はるみ, 高橋広夫, 宮北佳恵, 細海伸仁, 片岡郁夫, 久保亜希子, 池田徹也, 小川恵子, 長瀬敏之, 森本洋, 清水俊一, 伊豫田淳, 寺嶋淳: 白菜浅漬による腸管出血性大腸菌 O157 食中毒事例について—札幌市, *IASR*, **34**, (2013) 126
- 2) 厚生労働省, <http://www.mhlw.go.jp/topics/syokuchu/04.html>, 2014.3.14
- 3) (社)日本食品衛生協会: 食品衛生検査指針 微生物編, (2004)
- 4) Fratamico, P. M. and Bagi, L. K. : Comparison of

- an immunochromatographic method and the TaqMan<sup>®</sup> *E. coli* O157:H7 assay for detection of *Escherichia coli* O157:H7 in alfalfa sprout spent irrigation water and in sprouts after blanching, *J. Indust. Microbiol. Biotechnol.*, **27**, (2001) 129
- 5) 富永達矢, 常見崇史, 関根正裕: 安全・安心な食品製造工程の管理技術の確立, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **11**, (2013) 8
  - 6) 富永達矢, 関根正裕: 遺伝子検出による迅速微生物解析技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **9**, (2011) 30
  - 7) Rangel, J. M., Sparling, P. H., Crowe, C., Griffin, P. M., and Swerdlow, D. L.: Epidemiology of *Escherichia coli* O157: H7 outbreaks, United States, 1982-2002, *Emerging infectious diseases*, **11**, (2005)
  - 8) Le Loir, Y., Baron, F., and Gautier, M.: *Staphylococcus aureus* and food poisoning, *Genet Mol Res*, **2**, (2003) 63
  - 9) Ryser, E. T., and Marth, E. H.: *Listeria*, listeriosis, and food safety, CRC Press, (2007)
  - 10) Rahman, A., Bonny, T. S., Stonsaovapak, S., and Ananchaipattana, C.: *Yersinia enterocolitica*: Epidemiological studies and outbreaks, *Journal of pathogens*, (2011)

## MGH加工によるチタン鏡面仕上げ

南部洋平\* 出口貴久\* 落合一裕\*

### Mirror-Like Finishing of Titanium Using MGH Tool

NANBU Youhei\*, DEGUCHI Takahisa\*, OCHIAI Kazuhiro\*

抄録

チタン材料に対して焼け・凝着の無い鏡面加工をすることを目標に、加工条件及び加工潤滑剤の検討を行った。1回の切り込み量を $1\mu\text{m}$ と小さくしてMGH加工を行うことで、純チタンに対して焼け・凝着の発生しない仕上げ加工が可能となった。また、加工ピッチや切り込み量と表面粗さの関係を明らかにした。

キーワード：MGH加工、超音波、鏡面仕上げ、塑性加工

## 1 はじめに

チタン製人工関節や椎間板において、機能性向上のためには表面を高精度に研磨する必要がある。従来は手作業によるバフ研磨で仕上げが行われているが、効率が悪いことや、形状精度の低さ、粉塵やスラッジを排出するという環境負荷の高さが課題となっている。これらの課題を解決する方法として、超音波振動を利用して材料表面を塑性変形させるMGH(Micro Gloss Hammaring)加工<sup>1)</sup>が提案されている。MGH加工の概念を図1に示す。本加工法をチタン材料に用いると、加工面の焼けや工具への材料の凝着といった問題が発生することがある。本研究では、チタン材料に対して焼け・凝着の無い鏡面加工をすることを目標に、MGH加工の加工条件及び加工潤滑剤の検討等を行った。

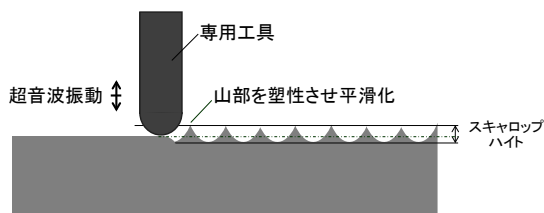


図1 MGH加工

## 2 実験方法

### 2.1 超音波振動テーブル

超音波振動を付加する方法として、材料側を振動させる超音波振動テーブル方式と、工具側を振動させる超音波スピンドル方式を用いて検討を行った。

図2に超音波振動テーブル方式の実験装置概略を示す。工作機械には最小移動単位 $1\mu\text{m}$ のマシニングセンタ(UB75、浦和製作所製)を使用した。超音波振動テーブル(特注品、エコー技研製)によって加工対象物(ワーク)に振動周波数 $28\text{kHz}$ の超音波振動を付加した<sup>2)</sup>。

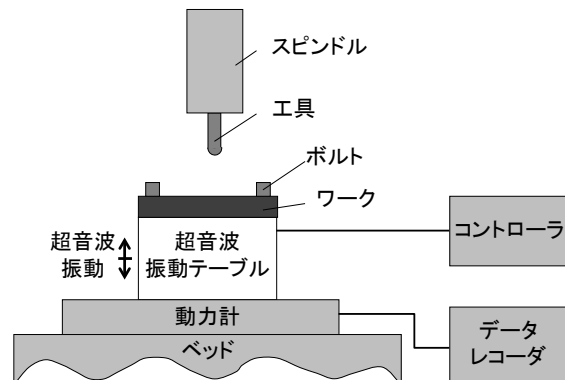


図2 実験装置(超音波振動テーブル)

\* 技術支援室 機械技術担当



## 2.2 超音波振動スピンドル

図3に超音波スピンドル方式の実験装置の概略を示す。工作機械には最小移動単位 $1\mu\text{m}$ の高速加工機(ASV400、東芝機械製)、及び加工機主軸ボックスに取り付けた振動周波数40kHzの超音波振動スピンドル(R2、industria製)を使用した<sup>3)</sup>。

## 2.3 使用工具

ボールエンドミルによる前加工後に、MGH専用工具を用いてMGH加工を行った。振動振幅が最大となるように工具長を調整し、超音波振動スピンドルに取り付けた。

## 2.4 MGH加工の切り込み量

前加工面とMGH工具の位置関係を図4に示す。MGH加工では、前加工面の微小な谷部の最下点よりも切り込み過ぎないように切り込み量を設定する。また、前加工面の山部最上点と谷部最下点の差は表面粗さ $R_z$ に相当する。そこで、前加工面にMGH工具を接触させ、山部最上点に相当する接触点の工具高さを切り込み量0とし、実測した前加工面の表面粗さ $R_z$ よりも小さな切り込み量で加工を行った。

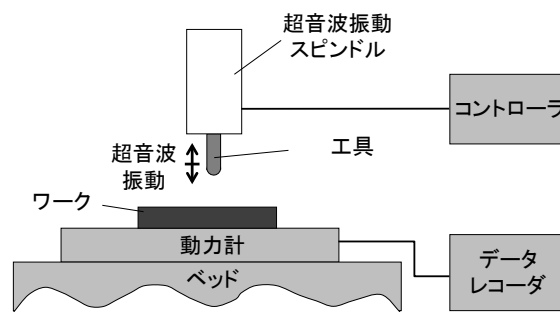


図3 実験装置(超音波スピンドル)

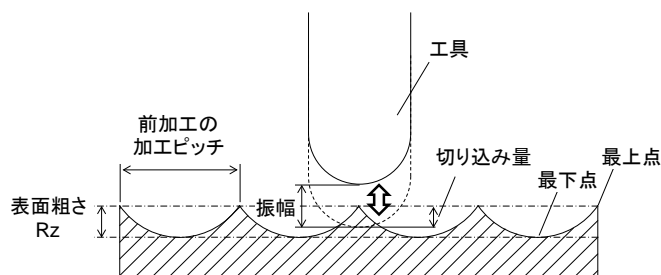


図4 切り込み量

表1 加工条件

加工対象物		ステンレス鋼(SUS304)
前加工	工具	6mm ボールエンドミル
	切り込み量	0.1mm
	加工ピッチ	0.3mm
	回転数	1000min <sup>-1</sup>
	送り速度	100mm/min
	クーラント	エアブロー
	前加工面粗さ	4.52 $\mu\text{m}R_z$
MGH加工	工具径	6mm MGH 専用工具
	振動方法	超音波振動テーブル
	振動周波数	28kHz
	振動振幅	約 5 $\mu\text{m}$
	切り込み量	1 $\mu\text{m}$ ずつ 2 回(総切込量 2 $\mu\text{m}$ )
	加工ピッチ	0.3mm
	回転数	100min <sup>-1</sup>
送り速度	100mm/min	
クーラント	エアブロー	

## 3 実験結果

### 3.1 MGH加工法の効果検証

MGH 加工法の効果検証のため、これまでに加工実績のあるステンレス鋼に対して加工を行った。加工条件を表1に示す。X10mm、Y20mmの面に対し、直径6mmのボールエンドミルにより前加工を行った。工具はX軸方向に直線運動させ、加工ピッチは0.3mmとした。

MGH加工は前加工面のうちX10mm、Y10mmの面に対して、直径6mmのMGH工具により行った。工具進行方向、及び加工ピッチは前加工と同じだが、Y軸方向に加工ピッチの1/2ずらすことで、前加工面の山部最上点に沿って加工を行った。また、切り込みは $1\mu\text{m}$ ずつ2回に分けて総切り込み量 $2\mu\text{m}$ とし、前加工面粗さより小さい切り込み量とした。

表面粗さ測定機(タリサーフ 1400D-3DF 東京精密製)を用いて加工面Y軸方向の断面曲線及び表

面粗さを測定した。加工面の断面曲線を図5に示す。前加工面の表面粗さ $Ra0.94\mu\text{m}$ に対し、MGH加工面の表面粗さは $Ra0.51\mu\text{m}$ と向上したが、十分に小さくはならなかった。そこで、チタンへの加工では、加工ピッチをより小さくして検討を進めた。

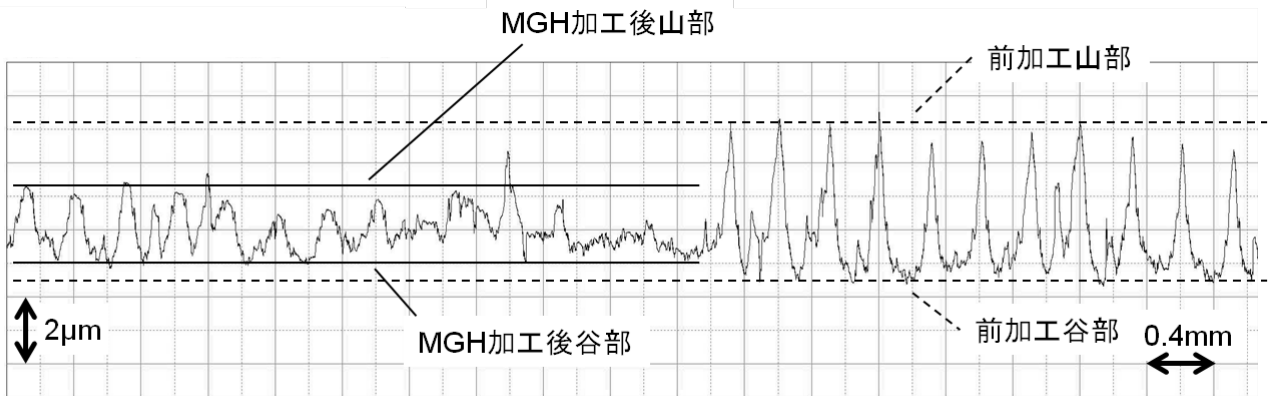


図5 断面曲線 (加工ピッチ 0.3mm ステンレス鋼)

また、輪郭形状の結果から、MGH加工によって前加工面の山部が低くなり、谷部が高くなっていることが分かる。このことから、材料はMGH加工によって山部が塑性変形し、その一部が谷部を押し上げていると考えられる。

### 3.2 加工ピッチの検討

チタンに対する最適な加工ピッチを検討した。加工対象物はチタン材の中でも加工が難しいとされている純チタンを用いた。加工条件を表2に示す。前加工は直径4mmのボールエンドミルにより行った。工具はX軸方向に直線運動させ、加工ピッチは0.05mmとした。

MGH加工は直径4mmのMGH工具により行った。工具セッティング誤差等の影響を少なくするため、同一ワーク上に複数の加工条件でMGH加工を行った。X1mm、Y2mmの12ヶ所の面にそれぞれ違う条件で加工を行った。加工ピッチは前加工のピッチよりも小さい0.02mmから0.05mmまでの範囲で検討した。切り込み量は1µmを1回の総切り込み量1µmと、1µmずつ2回に分けた総切り込み量2µmの2通りとし、前加工面粗さより小さい切り込み量とした。

加工面Y軸方向の表面粗さを測定した。表面の断面曲線の一例として、図6に加工ピッチ0.02mmで加工したときの測定結果を示す。(a)から(c)へと総切り込み量が大きくなるに従って、山部は平滑になった。また、谷部の幅が狭くなっているこ

とから、山部の材料が谷側へ塑性変形したと考えられる。

加工ピッチと表面粗さの関係を図7に示す。加工ピッチが小さくなるに従って表面粗さRaが小さくなった。また、総切り込み量が大きくなるに従って表面粗Raが小さくなることも分かった。

加工後のワーク表面に焼け、凝着が発生していないことを目視で確認した。1回当たりの切り込み量を1µm程度と小さくすることで焼け、凝着の発生しないMGH加工が可能であることが分かった。

表2 加工条件

加工対象物		純チタン(TB340)
前加工	工具	4mm ボールエンドミル
	切り込み量	0.05mm
	加工ピッチ	0.05mm
	回転数	3000min <sup>-1</sup>
	送り速度	200mm/min
	クーラント	エアブロー
	前加工面粗さ	2.1~2.2µmRz
MGH加工	工具径	4mm MGH 専用工具
	振動方法	超音波振動テーブル
	振動周波数	40kHz
	振動振幅	約 4µm
	切り込み量	1µm を 1 回(総切込量 1µm) 1µm ずつ 2 回(総切込量 2µm)
	加工ピッチ	0.02~0.05mm
	回転数	0min <sup>-1</sup>
	送り速度	100mm/min
	クーラント	エアブロー

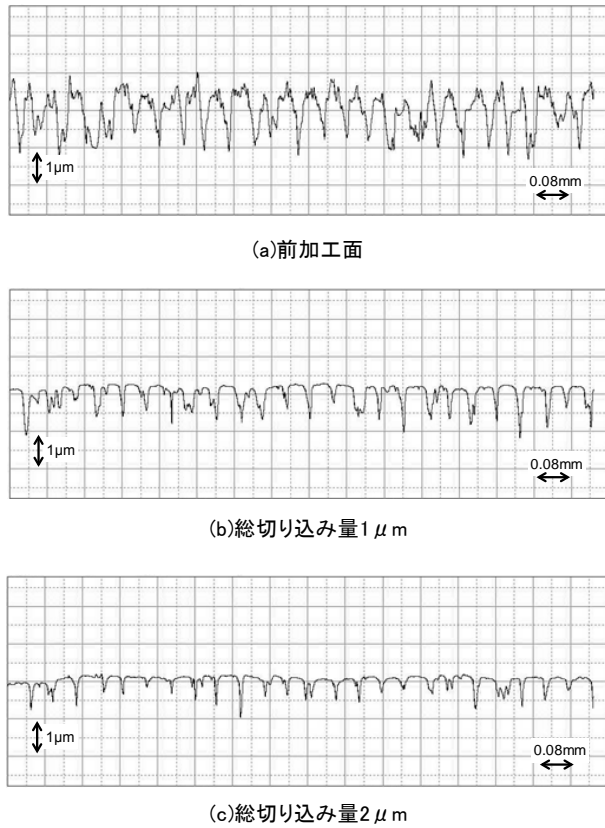


図6 断面曲線 (加工ピッチ 0.02mm チタン)

### 3.3 送り速度・加工回数の検討

加工時間に影響の大きい送り速度と加工回数について検討した。工具はX軸方向に直線運動させた。工具セッティング誤差等の影響を少なくするため、同一ワーク上に複数の加工条件でMGH加工を行った。X1mmもしくはX2mm、Y2mmの6ヶ所の面にそれぞれ違う条件で加工を行った。

送り速度は20mm/minから500mm/minまでの範囲で検討した。加速するために十分な距離を確保するため500mm/minのときだけX2mmと加工面積を大きくした。加工回数は1回と5回の2通りを検討した

送り速度と表面粗さの関係を図8に示す。工具進行方向に対して垂直となるY軸方向に測定を行った。送り速度を小さくするに従って表面粗さも小さくなったが、加工ピッチや総切り込み量に比べると表面粗さに与える影響は小さかった。

送り速度100mm/min、加工回数1回の条件Aに対して、送り速度を1/5の20mm/minとした条件B

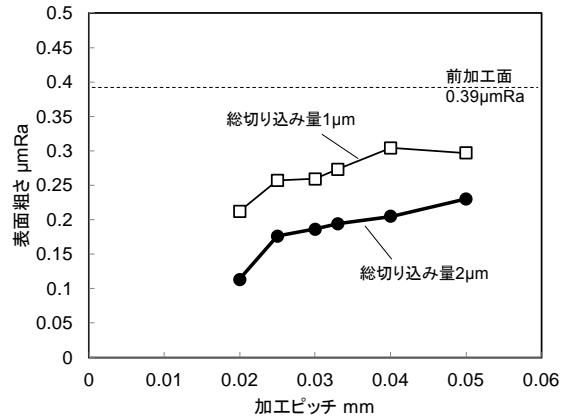


図7 加工ピッチと表面粗さの関係

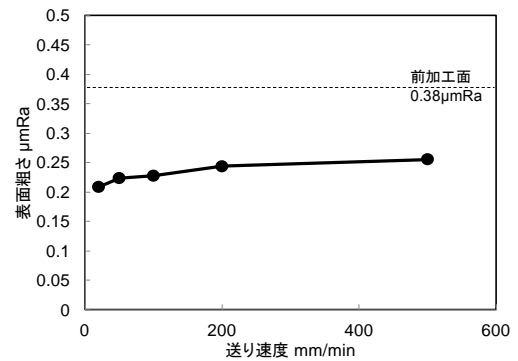


図8 送り速度と表面粗さの関係

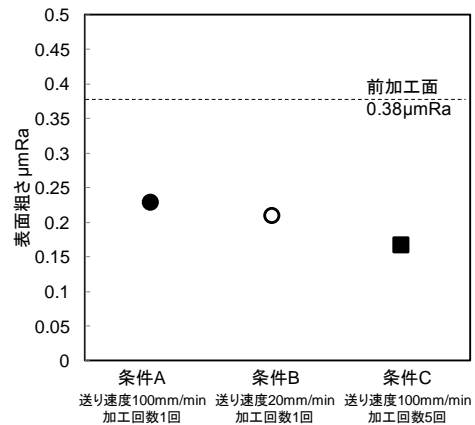


図9 加工回数と表面粗さの関係

と、加工回数を5回の5回とした条件Cで加工したときの表面粗さを図9に示す。条件Bと条件Cは単位面積当たりの工具接触回数が条件Aの約5倍と等しくなる。条件Bと条件Cの表面粗さは条件Aより小さくなるが、条件Cの方がより小さくなった。このことから、送り速度を小さくするよりも複数回加工した方が表面粗さの向上に有効であった。

### 3.4 加工潤滑剤の検討

材料や工具の焼け、凝着に影響の大きい加工潤滑剤について検討した。X30mm、Y9mmの面にMGH工具で加工を行った。これまでの検討で最も表面粗さが小さくなる加工ピッチ 0.02mm、加工時間が最短となった送り速度 500mm/minとした。また、加工回数は3回とした。総加工距離は 40.5m、総加工面積は 810mm<sup>2</sup>となった。

加工潤滑剤については潤滑剤無し、水溶性切削油への浸漬、フッ素系グリス塗布の3通りの条件で、それぞれ新品のMGH工具を用いて加工を行った。グリスの塗布量は約0.15mg/mm<sup>2</sup>とした。

加工後のワーク表面は全ての条件で鏡面となった。加工例として切削油を用いて加工した加工面を図10に示す。

加工後の工具先端の観察結果を図11に示す。潤滑剤無しでは、若干工具に変色が生じているが凝着は見られず、ワークにも影響が生じていないことから、まだ十分にMGH加工が続けられる状態であった。切削油に浸漬して加工したものと、グリスをワーク表面に塗布して加工したものは、潤滑剤無しに比べて変色が低減し、工具先端の状態がより良好に保たれていることが分かった。

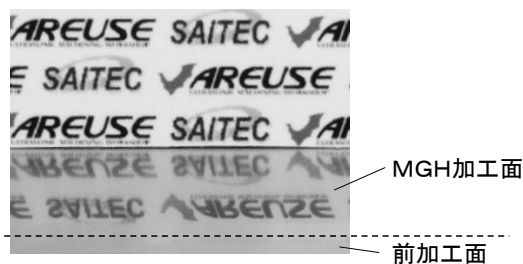


図 10 加工例

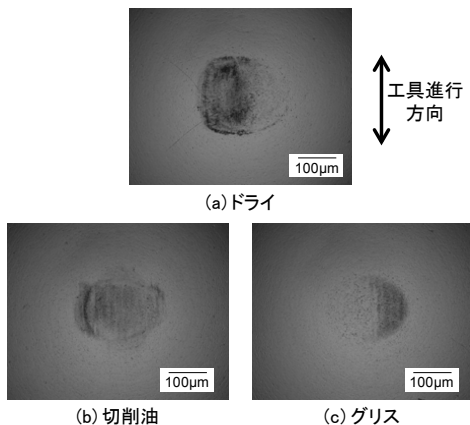


図 11 工具先端観察

### 4 まとめ

チタン材料に対してMGH加工により焼け・凝着の無い鏡面加工をすることを目標に、加工条件及び加工潤滑剤の検討等を行ったところ、下記の結果を得た。

- ・加工対象物を振動テーブルで振動させることでもMGH加工が可能であることを確認した。
- ・MGH加工によって前加工面の山部が低くなると同時に非常に平滑となり、谷部の幅も減少することが分かった。
- ・1回の切り込み量を1µmと小さくすることで、チタン材に対して焼け・凝着の発生しないMGH加工が可能となった。
- ・加工ピッチを小さく、総切り込み量を大きくすると表面粗さが小さくなった。また、送り速度を小さくすると表面粗さが若干小さくなることも分かった。
- ・単位面積あたりの接触回数と同じであれば、加工回数を多くした方が表面粗さは小さくなることが分かった。
- ・加工潤滑剤は無くても十分にMGH加工を行うことができたが、水溶性切削液やフッ素系グリスを用いると、工具先端の状態がより良好に保たれることが分かった。

#### 参考文献

- 1) 堀川直圭, ターヴァイネンさゆり, : 鏡面加工方法、鏡面加工機、鏡面加工具, 特許第 5049402 号
- 2) 南部洋平, 落合一裕: 微細深穴の高品質化に関する研究, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 6, (2008)97
- 3) 南部洋平, 落合一裕, 江原和樹: 微細深穴の高品質化に関する研究(2), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 7, (2009)65

※本研究は受託研究として実施されたものであり、(有)アリューズの許可を得て内容の一部を掲載するものです。

## 医療用穿刺針の高品質化に関する研究

落合一裕\*<sup>1</sup> 出口貴久\*<sup>1</sup> 南部洋平\*<sup>1</sup> 山形龍司\*<sup>2</sup> 渡部祐介\*<sup>2</sup> 小関義彦\*<sup>3</sup>

### Study on quality improvement of the puncture needle for medical treatments

Kazuhiro OCHIAI\*<sup>1</sup>, Takahisa DEGUCHI\*<sup>1</sup>, Yohei NANBU\*<sup>1</sup>,  
Ryuji YAMAGATA\*<sup>2</sup>, Yusuke WATANABE\*<sup>2</sup>, Yoshihiko KOSEKI\*<sup>3</sup>

抄録

穿刺針は外科手術の際に使用される医療機器で、体内の血液や膿を排出させるチューブを通すドレイン穴をあける器具である。この穿刺針は使い捨てのため年間消費本数が多く、手術数の増加に伴って需要が増えている。一方で、穿刺針の表面状態を高品質化したいという要望がある。

そこで、本研究では穿刺針の新しい加工方法に取り組み、電解研磨を取り入れることで表面品質の向上を行った。その結果、現行製品と比べて穿刺性能を低下させずに、光沢度250の表面品質とすることができた。

キーワード：穿刺針，医療，電解研磨，穿刺性能

## 1 はじめに

医療用穿刺針は、開腹手術等において体内の血液や膿などを体外に排出するドレインチューブを通す穴をあけるために使用される医療機器である。穿刺針は、感染症予防の観点から使い捨てであるため消費本数が多く、手術数の増加によって需要が増えている。一方で、現行製品には改良の余地があるため、表面品質の向上によって高品質化を図りたいという要望がある。

また、金額の安い海外製品に対抗するためには低コストで製造する必要がある、そのためには製造工程の改善によるスタンダードタイム（1個あたりの生産時間）の短縮も必要である。

そこで本研究では、これらの課題を解決するために電解研磨を用いた穿刺針の新しい加工方法に関する

検討を行った。また、電解研磨による穿刺性能の低下が懸念されたため、穿刺性能の評価方法についても検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 電解研磨

#### 2.1.1 加工目標

本研究では、穿刺針の表面品質向上に対する要望を考慮して鏡面光沢度（以下「光沢度」）250以上を達成することを目標とした。しかし、穿刺針は光沢度測定に必要な平面部分が小さく安定した測定が困難であった。穿刺針は SUS303製であるが、SUS303は SUS304に快削性向上のために硫黄とリンを添加したもので、それらに起因するピットが発生しなければ、電解研磨の効果は同様と考えられる。そこで、現行製品の穿刺針と比較して光沢度がやや劣るステンレス鋼 SUS304板（以下「SUS 板」）を用いて電解研磨実験を行い、目標以上の光沢度が得られる電解条件の探索を行

\*<sup>1</sup> 技術支援室 機械技術担当

\*<sup>2</sup> (有) テクニカルアーツ

\*<sup>3</sup> (独) 産業技術総合研究所

った。そして、その条件を穿孔針の電解研磨に適用し、ピット等不良部分が無いことを確認した上で目標達成と推定した。

### 2.1.2 実験方針

表面品質が良く、板厚減量が小さい電解条件を探索した。板厚減量つまり研磨に必要な除去量が大きいと、穿孔針へ適用した場合、刃先鈍化が進行し穿孔性能が大幅に低下してしまうことが予測される。刃先へのダメージを最低限に抑える目的で、できるだけ除去量を小さくして、目標の光沢度を得ることを目指した。

本研究では次の電解条件を検討項目とした。

- (1) 電解液の塩化物の種類と濃度
- (2) 電解液の温度
- (3) 電解時間

### 2.1.3 研磨試料

研磨試料の SUS 板は、厚さ1mm のステンレス鋼 SUS304板 (2B 仕上げ) を帯状 (15mm×100mm) に切り出したものを用いた。穿孔針は、φ8.5mmのものを使用した。

研磨試料はエタノール中で超音波洗浄後、フッ素樹脂テープ (日東電工, ノフロン粘着テープ) でマスキングして SUS 板は研磨面積を50mm×15mm に、穿孔針は刃先から40mmの部分が電解液に露出するように調整した。

### 2.1.4 実験装置

電解研磨装置の構成を図1に示す。電源は直流電源 (Metronix, Model MSV120A-5, 最大電流5A) を用いた。電解槽にはガラス製角形容器 (100mm×100mm×100mm) を用い、研磨試料 (陽極) は槽の中央に配置した。電極 (陰極) はステンレス板 (SUS304, 板厚0.2mm) を角形容器の壁面に沿わせて配置した。なお、SUS 板研磨時には、研磨面と対向する一面にだけ、穿孔針研磨時には、槽の対向する二面とした。

### 2.1.5 光沢度の測定

光沢度は光沢計 (日本電色, VGS-300A) を使用し、鏡面光沢度測定方法 (JIS Z 8741) に基づき測定角度60° で研磨面の中央を4回測定し、平均値を算出した。

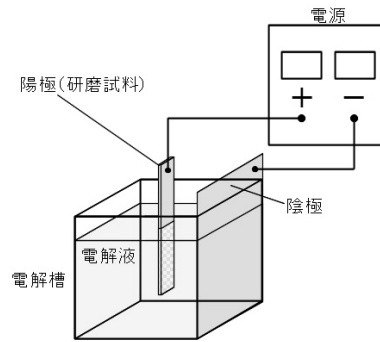


図1 電解研磨実験装置

### 2.1.6 電解液の塩化物の種類と濃度

著者らはこれまでにステンレス鋼 (SUS304) について水-エチレングリコール-クエン酸-塩化ナトリウム (以下「EG-NaCl水溶液」) で顕著な研磨効果があることを示した<sup>1) 2)</sup>。今回、その塩化物の濃度が光沢度へ及ぼす影響を調べた。また、塩化物として塩化ナトリウムよりも水-エチレングリコールへの溶解度が高い塩化リチウムを含む電解液 (以下「EG-LiCl水溶液」) も加えて検討した。

表1に示す組成の電解液を用いて、液の温度を20℃に調整した後、SUS 板を定電圧で液攪拌せずに静止状態で3分間電解研磨を行った。印加電圧は5V、10V、15V とした。

表1 電解液組成

EG-NaCl 水溶液	水	300mL	エチレングリコール	300mL
	クエン酸一水和物	40g		
	塩化ナトリウム	30g, 60g, 90g		
EG-LiCl 水溶液	水	300mL	エチレングリコール	300mL
	クエン酸一水和物	40g		
	塩化リチウム	60g, 120g, 180g		

### 2.1.7 電解液の温度

前項の結果より、目標以上の光沢度が得られ、かつ板厚減量が最小となった液組成と電圧を採用し、穿孔針の電解研磨を行った。

次にステンレス鋼の電解研磨は液温度50～100℃の比較的高温で行われる<sup>3) 4)</sup>ことが多いことから、本溶液についても常温20℃以上での使用を検討した。ただし、安全性を考慮して温度範囲は20～60℃ (10℃刻み) とした。

### 2.1.8 電解時間

前項までで効果のあった液組成、電圧、液温度

を用いて電解時間を30秒、1分、2分、3分と変えて SUS 板の電解研磨実験を行った。

さらに、刃先へのダメージを最低限に抑えるという観点から、上記結果における目標光沢度以上となった最短の電解時間で、穿刺針を電解研磨した。

## 2.2 穿刺性能の評価

### 2.2.1 穿刺する材料

穿刺針の性能は、体組織を貫通するときの切れ味や使いやすさといった人間の感覚で判断される。穿刺針を評価するためには、何らかの材料を穿刺することで、感覚を再現する必要がある。当然、体組織や動物などで穿刺針の性能を試すことが、実際に手術で使われる状況を一番良く再現できる。しかし、生きている生体組織に対して実験することは倫理上の問題がある。また、コストも高くなり、個体差も大きいことから今回の評価には適していない。そこで、代用として穿刺針の貫通時の感触が近いと思われる食肉が考えられる。しかし食肉は個体差があり、さらに温度や時間によってその性質の変化が大きいため、データのばらつきが大きくなり適していない。

そこで、これらの問題を解消するための材料の検討を行った。材料特性が安定していて機械的特性も明らかな素材の調査と検討を行い、シリコンゴムや天然セーム皮を用いることにした。これらの素材は、個体差が生体組織や食肉に比べて小さいため比較評価に適しており、安価なため容易に導入することができる。シリコンゴムは特殊メイクなどで使用されているもので、体組織の感触に近い硬さを再現できる。また、天然セーム皮は動物の皮を使用しているため、体組織を貫通するときの挙動に近いデータが得られると考えられる。これらの理由により、本研究ではシリコンゴムと天然セーム皮を用いて穿刺試験を行った。

### 2.2.2 穿刺荷重の測定

穿刺針は、刃先の切れ味によって刺した時の抵抗の違いが感じられる。この感覚を定量的に評価する必要があり、1つの方法として、穿刺針が材料を貫通するときの荷重を測定することで、評価

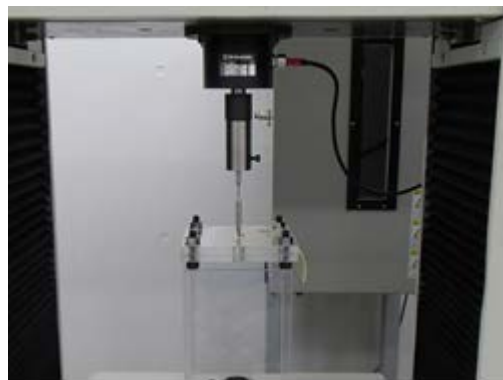


図2 穿刺針の評価

を行うことができると考えられる。そこで、万能材料試験機 (AG-100KNI (株)島津製作所製) を用いて、シリコンゴムや天然セーム皮を貫通させた時の荷重を測定し穿刺針の評価を行った。荷重測定時の概要を図2に示す。試験機のロードセルに治具を用いて穿刺針を固定し、2枚の板で固定したシリコンや天然セーム皮に向かって穿刺針を刺し、その時のスラスト方向の荷重を測定した。小さな力の変化も測定できるように、100N のロードセルを使用した。また、材料を固定した治具の下方にビデオカメラを設置して、材料を貫通する際の抜け側の穿刺針の挙動を撮影した。

### 2.2.3 穿刺条件の検討

穿刺針の評価に最適な測定条件を決めるため、材料や試験条件について検討を行った。万能材料試験機でのストローク量、穿刺スピード、ロードセルの選択や、材料厚さ、種類、穿刺針の太さ、針先の状態等が変わったときの荷重を測定し、荷重の違いが確認しやすい穿刺条件を検討した。

### 2.2.4 穿刺針の評価

検討した穿刺条件で様々な穿刺試験を行い、その時の荷重を測定した。また、穿刺針が材料を貫通する際の抜け側の挙動や材料の切れ方を撮影した。さらに、穿刺針で刺した後の材料の切り口をマイクロスコープで観察した。加工した穿刺針の針先も観察し、切り口と合わせて比較評価を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 電解研磨結果

### 3.1.1 電解液の塩化物濃度の検討結果

EG-NaCl 水溶液、EG-LiCl 水溶液について、各設定の塩化物濃度の電解液を用いて、SUS 板を3分間電解研磨した後の光沢度を図3、図4に示す。図中の「×」点部の電解条件（液組成、電圧）ではピットが観察され、例えば光沢度が優れていても実用はできない。

図3から EG-NaCl 水溶液において、電圧10V の場合、NaCl 量が多い程、光沢度は高く90g のとき、光沢度は240と目標値に近い。このときの板厚減量は7μmであった。

一方、図4から EG-LiCl 水溶液において電圧5V の場合、LiCl 量が多い程、光沢度は高く LiCl 量180g のとき、336と高水準であった。このときの板厚減量は2μm であり、光沢度と板厚減量の両方の点でこの高濃度の EG-LiCl 水溶液が優れる。

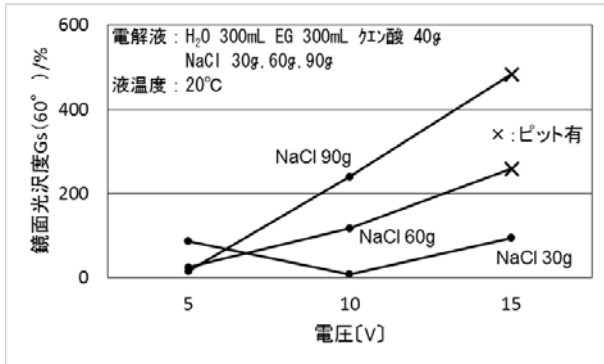


図3 電解研磨(3分)後の光沢度 (EG-NaCl)

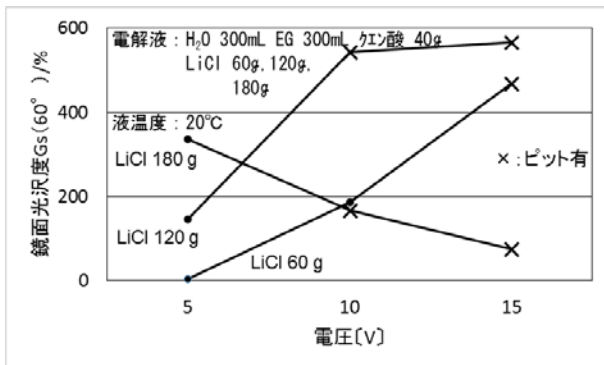


図4 電解研磨(3分)後の光沢度 (EG-LiCl)

### 3.1.2 電解液の温度の検討結果

LiCl 量180g の EG-LiCl 水溶液を用いて、20℃ から60℃の範囲で穿刺針を3分間電解研磨した。20℃で SUS 板の同条件ではみられなかった細かいピットが現れたが、30℃~50℃では均一光沢面

が得られた。なお、60℃では表面が白濁した。穿刺針への適用には30℃~50℃が適すると言える。

### 3.1.3 電解時間の検討結果

LiCl 量180g の EG-LiCl 水溶液を用いて、40℃で電解時間を変えて SUS 板を電解研磨した結果を図5に示す。電解時間1分で光沢度が250以上となった。

そこで、LiCl 量180g の EG-LiCl 水溶液を用いて、40℃で1分間穿刺針を電解研磨した。その結果、ピット等不良部分も無く、良好な表面品質が得られた。研磨面を図6に示す。

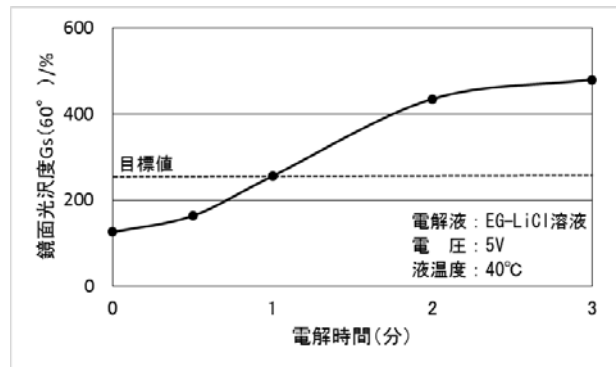


図5 光沢度の時間変化

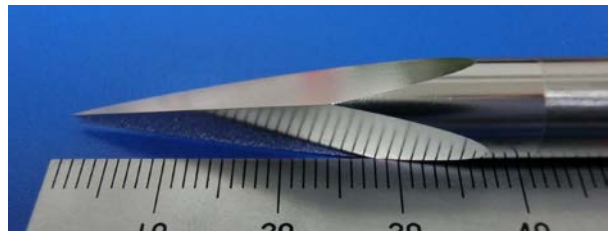


図6 穿刺針の電解研磨結果

## 3.2 穿刺針の性能評価

### 3.2.1 穿刺力の測定

穿刺力の測定は、デュロメーター硬さ A20 のシリコンと天然セーム皮に対して 100mm/min で穿刺針のくびれ部分まで 60mm ストロークさせて行った。穿刺条件の傾向としては、シリコンの厚さや、穿刺針の太さや、穿刺速度の増加に関係して、貫通時の荷重の増加が見られた。

2種類の穿刺針でシリコンと天然セーム皮を貫通させたときの荷重を図7に示す。縦軸に穿刺荷重、横軸にストローク位置を示し、グラフの左側が先端である。シリコンを貫通すると、データ後半に荷重の差が見られた。天然セーム皮を貫通すると、データ前半に荷重の差が見られた。



貫通時の穿刺荷重は、針先端が材料を切開する抵抗と、針側面が通過する際の摩擦抵抗の合計と考えられる。ストロークと針先形状の関係を図8に示す。針前半には切れ刃があるため、前半の荷重の差は材料に刺さり切り開いていくときの切開力と考えられ、針後半は胴体のみで切れ刃が無いいため、後半の荷重の差は切れ刃で開いた穴を通過する時の摩擦抵抗力と考えられる。

これらのことより、シリコンゴムは穿刺針側面の摩擦抵抗の差の測定に適しており、天然セームは穿刺針先の鋭利さによる切開力の差の測定に適しているといえる。

### 3.2.2 穿刺針と貫通穴

穿刺針の評価として貫通穴の観察を行った。天然セーム皮の穿刺痕では、針先端の切れ刃の状態によって、貫通穴の形や、形状の変化、断面の鮮明さに違いが見られた。図9に刃先の鋭利な穿刺針と極端に鈍らせた穿刺針の写真を示す。そして、それぞれの穿刺針で穿刺した貫通穴の写真を図10に示す。左は鋭利な穿刺針の貫通穴で、切れ刃に従って切り口が1本にきれいに切れており、材料の変形も少なく、断面の繊維も引きちぎられることなく切断されていることが確認できた。抜け側を観察した動画で確認し、切れ刃が材料を切り始めから切り終わりまで一定の速度で切り開く様子が見られた。一方で、右の鈍らせた穿刺針の貫通穴は、穴を押し広げたような形状になった。材料も抜け側に押し込まれて変形しており、繊維もむしれたような痕になっていることが確認できた。抜け側の観察動画でも、刃先が切れないため切り開く速度が一定でなく、材料に荷重が掛かり変形して耐えきれなくなった所で突き破る様子が見られた。切れ味が悪いいためこの時の穿刺荷重は大きかった。

これらの結果は、人体に置き換えた時も同様の結果になると考えられる。左の穴はきれいに切れておりダメージが少なく回復も早いと考えられ、右の穴は組織が破れるようになっており傷口の面積も広いため回復が遅れると考えられる。つまり、刃先の切れ味の評価と切り口を評価すること

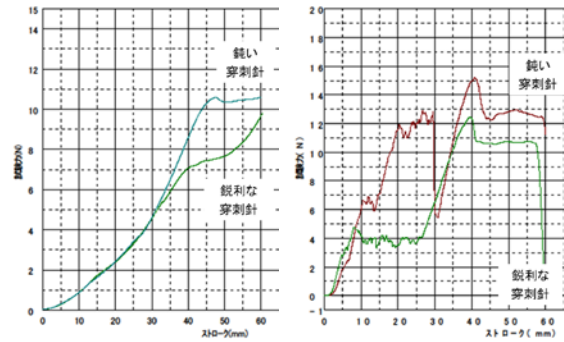


図7 シリコン貫通時の荷重 (左) と天然セーム皮貫通時の荷重 (右)

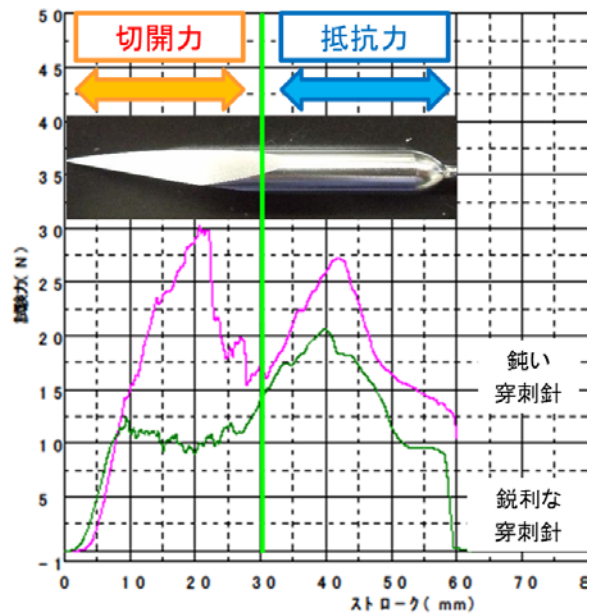


図8 切開抵抗と摩擦抵抗

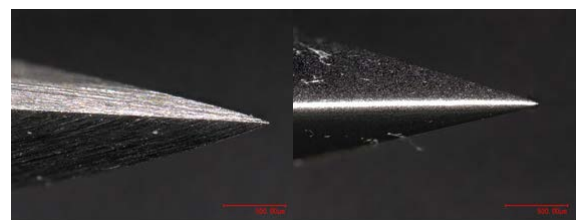


図9 刃先の鋭利な穿刺針 (左) と刃先を鈍らせた穿刺針 (右) の写真



図10 鋭利な穿刺針の貫通穴 (左) と鈍らせた穿刺針の貫通穴 (右) の写真

によって、体への負荷の少なさを指す、低侵襲性の性能を評価できるといえる。

### 3.2.3 電解研磨と穿刺性能評価

LiCl 量 180g の EG-LiCl 水溶液を用いて 40℃ で 1 分間電解研磨した穿刺針を、天然セーム皮を用いて穿刺荷重を測定した結果を図 1 1 に示す。鋭利な穿刺針と電解研磨した穿刺針の穿刺荷重の差が小さく、刃先の切れ味を保持していることが確認できた。また、その時貫通した穴の比較を図 1 2 に示す。いずれも切れ刃に従って切り口が 1 本にきれいに切れていることが確認できた。

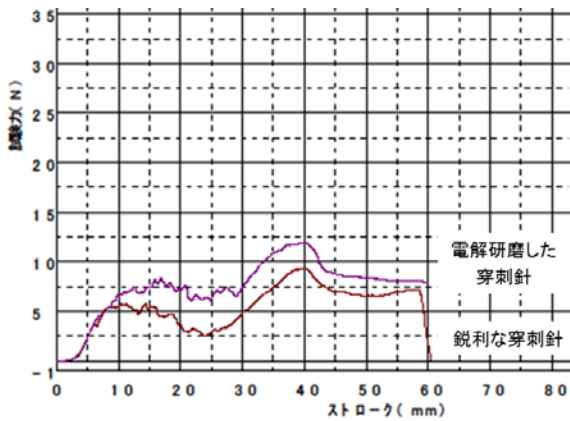


図 1 1 鋭利な穿刺針と電解研磨した穿刺針の貫通時の穿刺荷重の比較

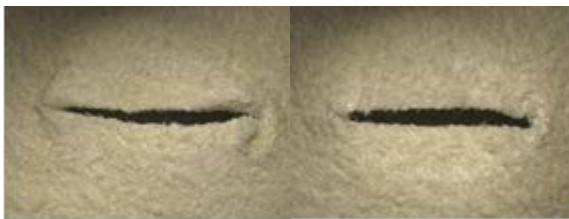


図 1 2 鋭利な穿刺針の貫通穴（左）と電解研磨した穿刺針の貫通穴（右）の写真

## 4 まとめ

(1) 穿刺針に使われている SUS303 板に対して、表面品質が良く、板厚減量が小さい電解条件の検討を行った。EG-LiCl 水溶液を用いて電解研磨した結果、電解時間 1 分でピット等不良部分の無い光沢度が 250 以上の良好な表面品質が得ることができた。

(2) 穿刺針の性能評価に万能材料試験機を用いて貫通時の荷重を測定した。穿刺する際の荷重は切開力と摩擦抵抗力に分けて考えられることを示した。貫通時の荷重測定と、貫通後の切り口を評価

することによって、穿刺針の性能評価と、低侵襲性の評価を行えるようになった。

(3) 電解研磨を行った穿刺針の性能評価を行い、貫通時の穿刺荷重と材料の切り口で評価した結果、現行製品と比べて穿刺性能を低下させずに、光沢度 250 の穿刺針を得られたことを確認した。

## 謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました近森邦夫氏に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 出口，河西：ステンレス鋼の六価クロムフリー電解研磨技術の開発－毒劇物を用いないステンレス鋼の電解研磨，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**9**，（2011）65
- 2) 出口，河西：ステンレス鋼の六価クロムフリー電解研磨技術の開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**10**，（2012）
- 3) 間宮，山口，渡辺：化学研磨と電解研磨，槇書店，（1997）102
- 4) 金属表面技術協会編：化学表面加工法，朝倉書店，（1970）258

## 電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発

熊谷知哉\*<sup>1</sup> 関根正裕\*<sup>2</sup>

### Development of the Water quality evaluation system by Electrochemical signal pattern recognition.

KUMAGAI Tomoya\*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>

#### 抄録

微分パルスボルタンメトリにより得られる電気化学プロファイルを指標とする新規な水質評価解析システムの構築を検討した。本システムでは未知試料の電気化学プロファイルを組成の明らかな標準試料が登録されたデータベースと比較して品質を判定する。適用分野の一例として、成分組成の異なるワット浴ニッケルめっき液の電気化学プロファイルを比較した結果、めっき液の構成成分濃度の変化を反映した電気化学プロファイルが得られ、めっき液の品質を判定する指標として利用可能なことが示された。

キーワード：電気化学プロファイル，パターン識別，水質評価解析

## 1 はじめに

めっき、染色、食品等の諸々の製造工程で用いられる水性原料や産業排水、海水、河川水などの環境水には多数の水溶性成分が含まれ、それぞれの必要により成分組成の把握が求められる。

これらの水溶液の組成を調べるには、想定される成分個々に応じた測定手段が必要であり、煩雑な前処理操作や長時間に及ぶ分離抽出操作を伴う。

そこで、測定対象となる水溶液に浸した電極への印加電圧と出力電流の関係（以下、電気化学プロファイル、あるいはECプロファイル）を測定し、組成の明らかな水溶液について予め測定した電気化学プロファイルと照合することにより、当該水溶液の組成が標準組成と比べどのように変化しているかを評価する低コストで短時間に行える水質評価解析システムを検討した。

本稿では代表的な多成分水溶液であるめっき液

の水質評価に対する新規水質評価システムの適応性を検討した結果について報告する。

めっき液の代表的な組成の一つに、主剤に硫酸ニッケル、塩化ニッケル、緩衝剤にホウ酸、光沢剤にサッカリン酸を含むワット浴ニッケルめっき液（以下、めっき液）がある<sup>1)</sup>。これは無機塩類と有機酸の混合物であり、主剤に対して光沢剤の濃度が低く、組成の評価に手間暇のかかる試料である。

## 2 実験方法

### 2.1 実験装置

電極には、ガラスエポキシ積層基板に金の電極を印刷したチップ型電気化学センサー（（有）エスカル製 ESQ03 型）を用い、測定試料の液滴を電極上に盛る形で接触させた。図 1、図 2 にチップ型電気化学センサーの概観を示す。

同電極を、接続用エクステンションを介して小型ポテンシostat (BDTminiSTAT100) に接続し、パソコン上の専用ソフトからの操作で電気化

\*<sup>1</sup> 技術支援室 化学技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

学測定を行った。



図1 チップ型電気化学センサー ESQ03

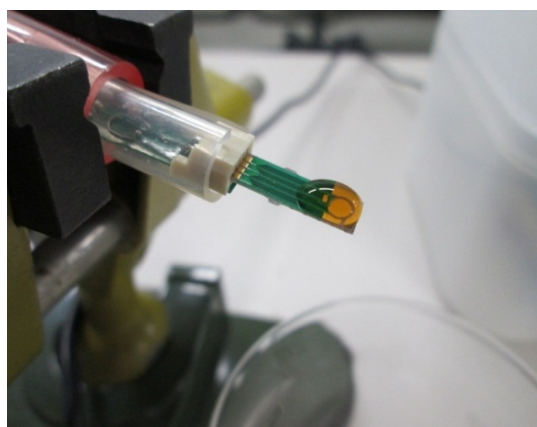


図2 試料測定の様子

## 2.2 電極表面処理

測定開始時の電極表面状態を一定にするため、水洗→酸処理→水洗→アルカリ処理→水洗の手順で表面処理を行った。酸処理は、センサー電極とPt/Ti電極を処理液（ $\text{HNO}_3:0.2\text{mol/L}$ 、 $\text{HCl}:0.1\text{mol/L}$ 水溶液）に浸し、30秒間電圧を加えた。アルカリ処理も同様に、センサー電極とPt/Ti電極を処理液（ $\text{NaOCl}:6.6\text{mol/L}$ 、 $\text{NaOH}:0.25\text{mol/L}$ 水溶液）に浸し、60秒間電圧を加えた。

## 2.3 微分パルスボルタンメトリ

電気化学測定は、図3に示した電圧印加パターンにより、一定のパルス電圧を断続的に加えながら基底電圧をシフトさせ、パルス電圧印加前後の出力電流値の差を測定する微分パルスボルタンメトリ（以下：DPV）を行った。

この測定方法は、水銀滴下により逐次電極表面の更新されるポーラログラフィと比べ反応物質が電極表面上で変化する過程を追跡できる利点があり、また簡易な測定法として適している。また、

一定の基底電圧に対して印加回数ごとにパルス電圧幅を変えながら電解電流値で直接評価するノーマルパルスボルタンメトリとくらべ、精度や感度が優れている<sup>2)</sup>。今回行ったDPVの条件を表1に示した。

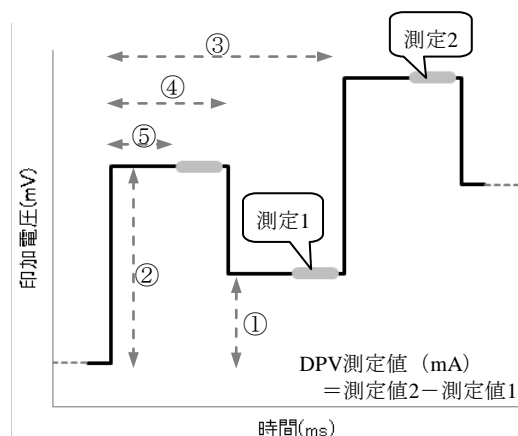


図3 電圧印加パターン

表1 DPVの電圧印加条件

掃引速度 (mV/sec)	6
掃引電位範囲 (mV)	-950~950
① ステップ振幅 (mV)	2
② パルス振幅 (mV)	80
③ 周期時間 (msec)	330
④ パルス幅 (msec)	165
⑤ サンプル幅 (msec)	33

## 2.4 測定試料

表2に示す組成を標準組成とするめっき液を用い、組成によるECプロファイルの形状の違いを調べた。

予備試験として標準組成のめっき液を希釈倍率を変えて測定し比較した結果、希釈倍率100倍においてECプロファイル形状の違いが明瞭となったことから、全ての組成の液について純水で100倍に希釈し測定試料とした。

表2 今回標準組成としためっき液組成<sup>1)</sup>

成分	濃度
硫酸ニッケル6水和物	240g/L
塩化ニッケル6水和物	45g/L
ホウ酸	35g/L
サッカリン酸	1g/L

### 3 結果および考察

#### 3.1 めっき液成分組成と EC プロファイル

標準組成のめっき液および硫酸ニッケル 6 水和物濃度のみを変えためっき液の EC プロファイルを図 4 に示した。標準組成のめっき液の EC プロファイルには、印加電圧 400mV 付近にピークがみられた。

印加電圧 100mV 以上では、硫酸ニッケル濃度の低いめっき液ほど出力電流は減少し、標準組成の場合と硫酸ニッケル濃度ゼロの場合での違いは最大で約 1000nA であった。ピーク位置は硫酸ニッケル濃度の低いめっき液ほど低電位側にシフトした。印加電圧 100mV 以下では硫酸ニッケル濃度の低い液ほど出力電流は増大した。

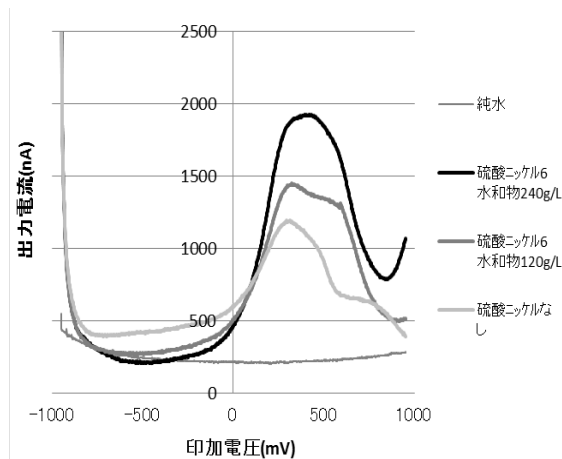


図 4 硫酸ニッケル濃度の異なるめっき液の EC プロファイル

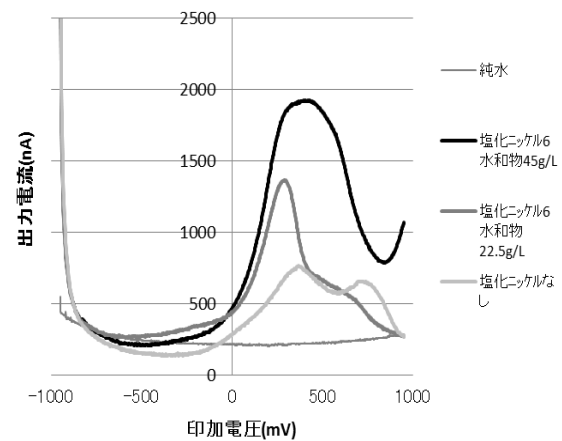


図 5 塩化ニッケル濃度の異なるめっき液の EC プロファイル

標準組成のめっき液および塩化ニッケル 6 水和物濃度のみを変えためっき液の EC プロファイルを図 5 に示した。塩化ニッケル濃度が低いほど出力電流が減少し、標準組成の場合と塩化ニッケル濃度ゼロの場合での違いは最大で約 1200nA であった。塩化ニッケル濃度によりピークは大きく変形し、塩化ニッケル濃度ゼロのめっき液では 300mV 付近と 800mV 付近の 2 か所にピークが認められた。

標準組成のめっき液およびホウ酸の濃度のみを変えためっき液についての測定結果を図 6 に示した。ホウ酸濃度を変えたときの EC プロファイルの変化は硫酸ニッケル濃度や塩化ニッケル濃度を変えたときより微弱であったが、若干の形状の違いは認められた。

印加電圧 400mV 付近におけるピークは、標準組成の場合よりもホウ酸濃度ゼロの場合の方が 100nA 程度高かった。

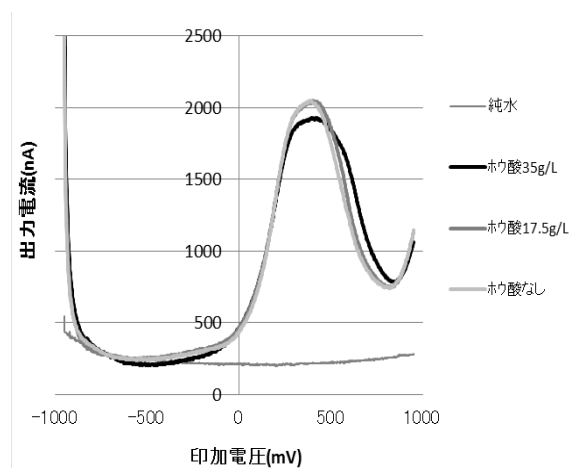


図 6 ホウ酸濃度の異なるめっき液の EC プロファイル

標準組成のめっき液およびサッカリン酸濃度のみを変えためっき液についての EC プロファイルを図 7 に示した。

硫酸ニッケルや塩化ニッケルと比べて遥かに濃度の低いサッカリン酸でも、EC プロファイルに濃度の影響が確認できた。

サッカリン酸濃度が低いほど出力電流は小さくなり、標準組成の場合とサッカリン酸濃度ゼロの

場合での違いは最大で約 700nA であった。

図 7 に示した 3 本の EC プロファイルは概ね相似形であったが、サッカリン酸濃度ゼロのめっき液では印加電圧 400mV 付近に凹みが生じた。

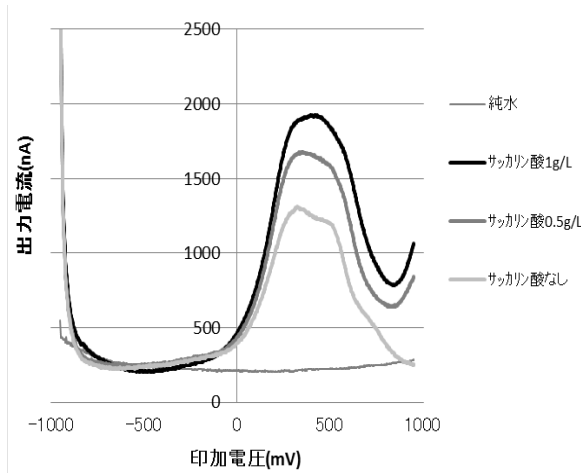


図 7 サッカリン酸濃度の異なるめっき液の EC プロファイル

### 3.2 めっき液成分の EC プロファイルへの影響

含有成分のそれぞれ 1 成分のみを除いためっき液の EC プロファイルを図 8 に示した。めっき液を構成する 4 つの成分のうちどの成分が欠落するかにより、ピークの位置や数の異なる EC プロファイルが得られた。ホウ酸を除いた場合の EC プロファイルの変化はわずかであったが、他の 3 成分はいずれを除いた場合も出力電流値が大幅に低下し EC プロファイルは著しく変形した。

標準組成のめっき液と各成分単一の水溶液の EC プロファイルを図 9 に示した。構成成分のいずれも、単成分では、標準組成のめっき液と比べ、出力電流が大幅に低かった。各成分単一の EC プロファイルは混合しためっき液としての EC プロファイルより遙か小さく、また、サッカリン酸の EC プロファイルはやや類似の形状であったが、他は形状も異なった。

以上の結果、硫酸ニッケル 6 水及び塩化ニッケル 6 水和物、サッカリンの 3 成分が EC プロファイルに影響するが、単にそれぞれの合算として作

用したのではなく、これらの成分間で何らかの相互作用があり、その相乗効果としてめっき液では高電流の EC プロファイルが得られたものと考えられた。さらに EC プロファイルは各成分量の変動によっても変形することから、めっき液の配合組成や品質状態を高感度に反映する指標となり得ることが示された。

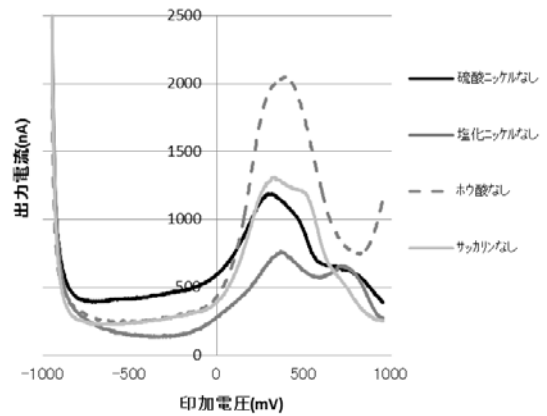


図 8 1 成分のみ除いためっき液の EC プロファイル

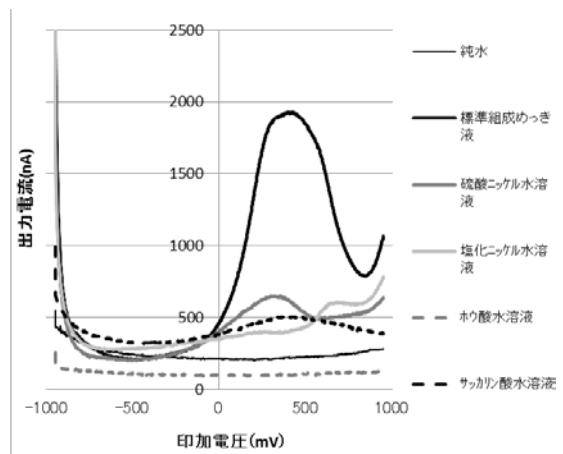


図 9 めっき液および構成成分単独の EC プロファイル

## 4 まとめ

ワット浴ニッケルめっき液のモデル液について、微分パルスボルタンメトリによる測定を行ったところ、それぞれの成分の濃度の違いにより、異なる形状の EC プロファイルが得られた。

めっき液を構成する成分 4 種類のうち、硫酸ニ

ッケル6水和物、塩化ニッケル6水和物、サッカリン酸のいずれかを除くと EC プロファイルの出力電流値は、大幅に小さくなり、プロファイル形状も変化した。

以上の結果から、EC プロファイルは多成分からなるめっき液の組成を高感度に反映する品質指標に成り得ることが判った。

#### 謝 辞

本研究を進めるに当たり、電気化学計測に関して御指導いただいた(有)エスカルの吉田忠様、飲料水への適応性に関してご指導をいただいた(株)真韻の亀山文一郎様に厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 電気鍍金研究会：めっき教本，日刊工業新聞社，(1986)275
- 2) 玉虫伶太、高橋勝緒：エッセンシャル電気化学，東京化学同人，(2000)58



## オンサイト型ナノインデント用XYステージの開発

荻野重人\*

### Development of XY stage for on-site type NanoIndenter

OGINO Shigeto\*

抄録

従来からの手動式位置決めステージ（以下、ステージ）の10倍以上の分解能を持つステージの開発を試みた。超磁歪素子を用いた位置決め装置（以下、超磁歪素子ステージ）と弾性体（ばね）を用いた位置決め装置（以下、弾性体ステージ）の2通りの方式の試作機を製作し、両者の性能比較を行った。結果は、分解能では超磁歪素子ステージが優れていたが、ストローク・コスト・線形性で弾性体ステージの方が優れていた。

キーワード：精密位置決め，ステージ，弾性体，超磁歪素子

#### 1 はじめに

精密位置決め技術は、工作機械・測定機・半導体製造装置等になくはならないものであり、我が国のものづくりを根底から支えている技術である。その中でも、我が国の超精密位置決め技術は世界をリードしており、「技術立国日本」の牽引役となっている<sup>1)</sup>。

精密位置決め方式は、電磁モータと送りねじ、電磁式のリニアモータ、 piezo素子を用いたインチワーム機構など、様々存在する<sup>2)</sup>が、もっともオーソドックスで使用頻度の高いものとして、手動式ステージが上げられる。手動式ステージは通常、マイクロメータヘッドとスライドステージにより構成されていて、マイクロメータヘッドの1目盛りで10 $\mu\text{m}$ の送りが可能である。また、工業製品の微細化・微小化の流れを受け手動式ステージにおいても高分解能が望まれていて、手動式ステージメーカーも分解能1 $\mu\text{m}$ 程の微小送りバージョンをラインナップしている。

しかし、近年の更なる微細化・微小化の流れにより、この微小送りバージョンのステージ以上の分解能が望まれている。本研究の表題にもあるナノインデント用途もその一つである。ナノインデントとは、超微小硬さ測定のこと、下地の影響を受けずに薄膜等のみの硬さを測定することができる装置である。その測定対象の一つが半導体である。半導体プロセスはますます微細化の方向にあり、その半導体の「あるポイントの硬さ測定を行いたい」というニーズがある。この位置決めは顕微鏡下で行うため、電動式のステージよりも手動式ステージの方がハンドリングがよい。

そこで、従来の手動式ステージよりも高分解能な新方式のステージを開発し、ナノインデントに適用をはかる。そして、その他のニーズにも広く適用をはかれるように開発を行っていく。目標は、従来機に比べ10倍以上分解能の高い0.05 $\mu\text{m}$ に設定した。

\* 技術支援室 電気・電子技術担当



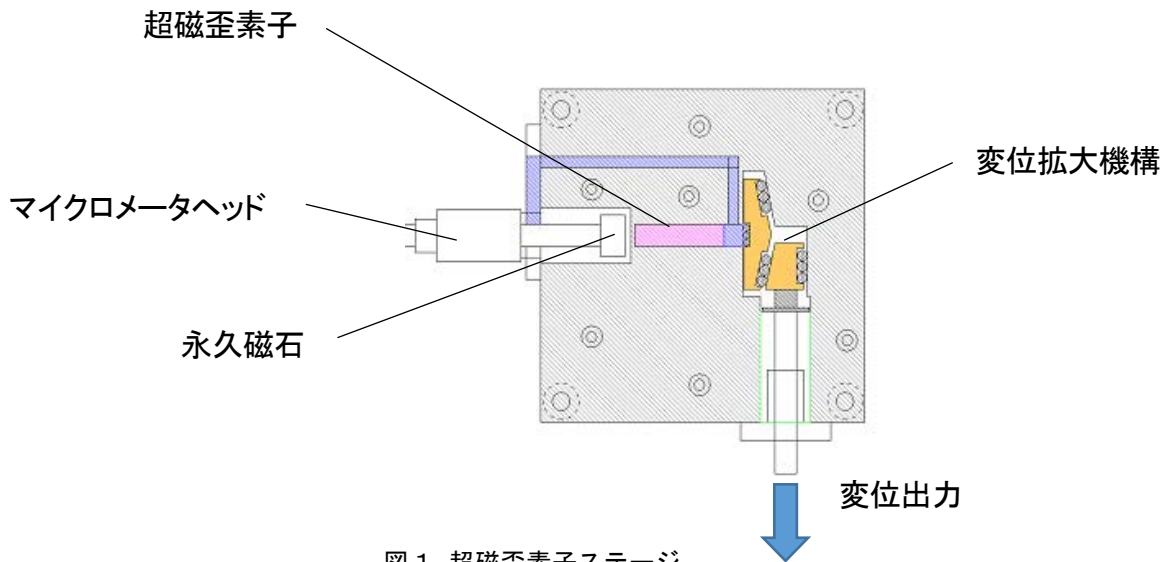


図1 超磁歪素子ステージ

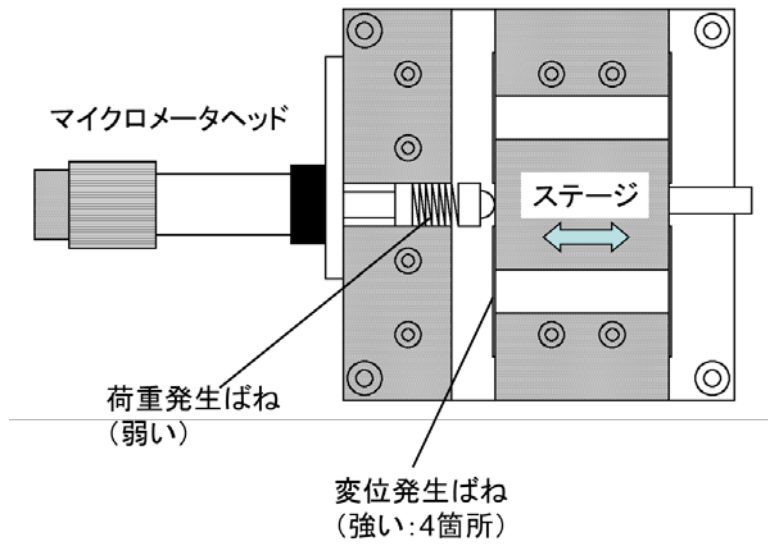


図2 弾性体 (ばね) ステージ

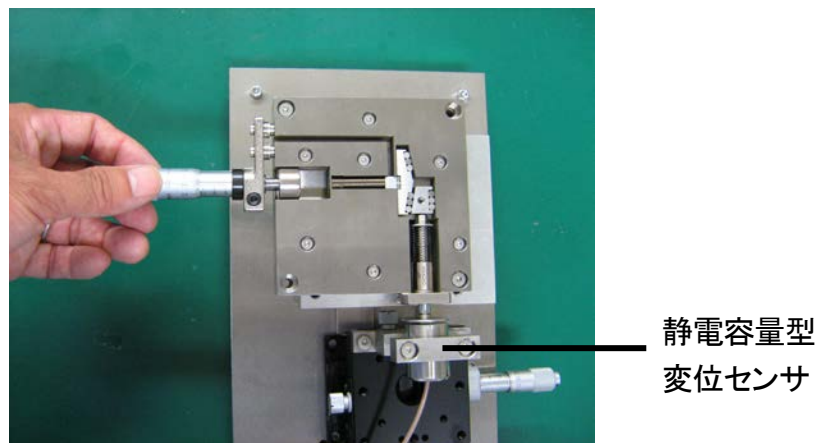


図3 変位量計測方法

## 2 実験方法

### 2.1 分解能試験

図1、図2に試作したステージを示す。図1は超磁歪素子ステージ<sup>3), 4), 5)</sup>、図2は弾性体ステージである。

図1のステージは、マイクロメータヘッドにより永久磁石と超磁歪素子との相対距離をコントロールすることで超磁歪素子の伸縮を制御する。また、超磁歪素子の変位量は 20 $\mu\text{m}$ 程と小さいのでくさび式変位拡大機構<sup>4)</sup>を用いて変位拡大を行う。

図2のステージ部は、4つの板ばねによりベース部に固定されていて、そのステージとマイクロメータヘッドの間に圧縮ばねが設置されている。この時の圧縮ばね（第一弾性体：図中の荷重発生ばね）と板ばね（第二弾性体：図中の変位発生ばね）のばね定数の大きさは「第一弾性体<第二弾性体」であり、その比は 100 倍である。このような構成にすることにより、第一弾性体をマイクロメータヘッドで圧縮して弾性力を発生させても、第二弾性体はわずかな変位量となる。ばねの発生する弾性力は、ばね定数と圧縮変位量の積で求められるので、第二圧縮ばねと第一圧縮ばねの弾性力が釣り合っている状態では、第一圧縮ばねがマイクロメータヘッドにより押し込まれた変位量に対し、第二板ばねは約 1/100 の変位量だけ第一圧縮ばねにより押し込まれる。この仕組みにより、微小な変位制御が可能になる。

図3は、ステージの変位を計測する構成である。変位出力部に静電容量型変位センサ用ターゲットを取り付け、その変位を静電容量型変位センサにより読み取る。静電容量型変位センサは、株式会社メステック社製 TRA2025-2K-V1 を用いた。

図1、図2のステージ、それぞれのマイクロメータヘッドの微小送りをステップ状に行い、そのとき静電容量型変位センサにより得られた変位のデータを取り、ステップが読み取れるかを確認した。

### 2.2 ストロークの測定

図1、図2のステージの最大ストローク量を測定した。図3の状態、マイクロメータヘッドをフルストローク動作させ、その時の変位出力量を測定した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 分解能試験

超磁歪素子ステージの結果を図4に示す。0.1 $\mu\text{m}$  のステップが問題なく見て取れる。0.1 $\mu\text{m}$  ステップのためのマイクロメータヘッド動作には余裕があり、約 10 目盛りの送り量であった。このことから、分解能は 0.01 $\mu\text{m}$  はあると思われるが、使用した静電容量型変位センサの分解能が 0.02 $\mu\text{m}$  なので、確認はできなかった。

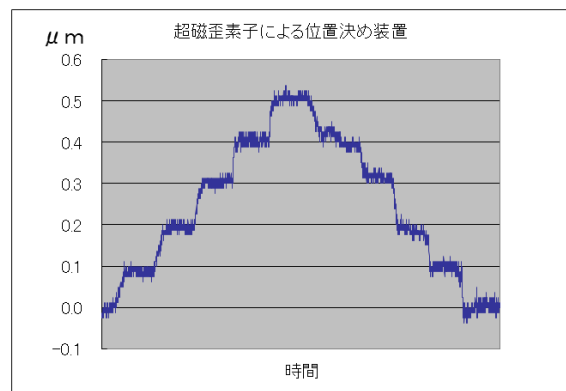


図4 超磁歪素子ステージの分解能

弾性体ステージの結果を図5に示す。こちらも約 0.1 $\mu\text{m}$  のステップは問題なく見て取れる。しかし、変位増加方向では上向きの突入変位が、変位減少方向では下向きの突入変位が見受けられる。

マイクロメータヘッドの出力ロッドは、ねじり力の発生しない直線動作するものを用いているが、わずかに機構的クリアランスが存在する。この機構的クリアランスにより、第一圧縮ばねがマイクロメータヘッドによりわずかにねじり力を加えられると考えられる。このことにより、ばね長が実質的に長くなり、ねじり力が加えられている間、変位量は大きくなり、ねじり力が解消されるとその分の変位量が消滅する。また反対に、変位

減少方向ではねじり力によりばねの長さが短くなり、下向きの突入変位が発生するのだと思われる。

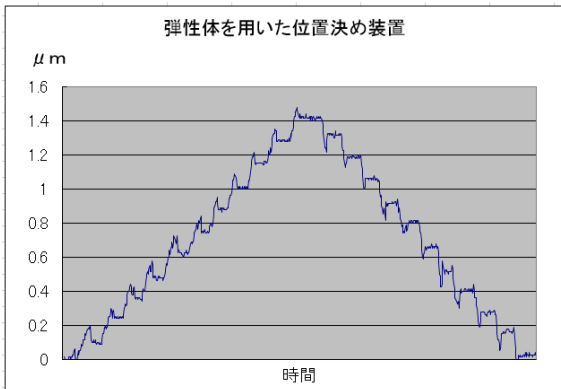


図5 弾性体ステージの分解能

### 3.2 ストロークの測定

結果は、図6、図7のとおり。超磁歪素子ステージは 87 $\mu\text{m}$ 、弾性体ステージは 117 $\mu\text{m}$  となった。

超磁歪素子ステージのストロークを増やすためには、永久磁石を移動させるマイクロメータヘッドのストロークを現試作機より大きくする必要があり。これにより、十分に消磁させることができ伸縮量が大きくなる。しかし、これを行うと装置自体が大きくなりすぎてしまう欠点が出てくる。また、図6のようにヒステリシス及び非線形性が認められ、用途が限定されるおそれがある。

弾性体ステージの図7では線形性が悪く見えるが、横軸が時間で手動操作に時間的ばらつきがあるためである。線形性としてはステップの階段の高さが均一であればよく、図7では高さが一定である。また、ばねは性能として線形性が保障されているので、理論的には線形動作となる。ストロークは 117 $\mu\text{m}$  であったが、マイクロメータヘッドのストロークが 10mm 程のものを用いていたためであり、ストロークの長いものを用いれば、確実にストロークを増やすことができる。

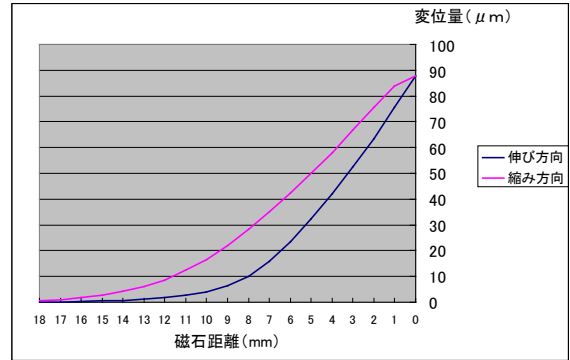


図6 超磁歪素子ステージのストローク

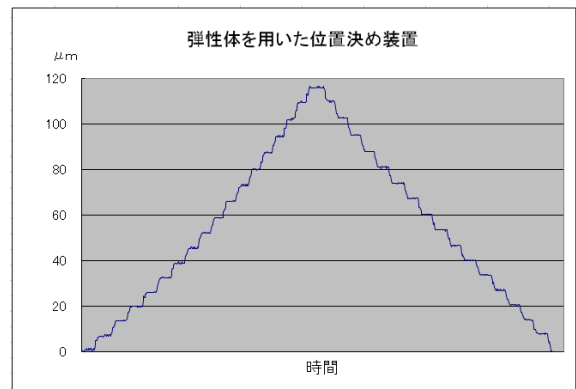


図7 弾性体ステージのストローク

## 4 まとめ

2方式の性能試験等結果を表1にまとめる。

表1 性能試験結果

方式	超磁歪素子	弾性体
分解能	◎ (0.01 $\mu\text{m}$ )	△ (0.1 $\mu\text{m}$ )
ストローク	△ (87 $\mu\text{m}$ )	○ (117 $\mu\text{m}$ )
コスト	×	○
線形性	×	○

超磁歪素子ステージは、超磁歪素子自体が高価でありステージの低価格化が難しく、ヒステリシス・線形性の問題もある。これら3点は改善が見込めないため、この方式の採用は見送ることとした。

一方、弾性体ステージは、それぞれの項目のバランスがよい。分解能に関しても、目標値まではあと2倍でよく、圧縮ばねと板ばねの組み合わせの検討でクリアできる見込みがある。

弾性体ステージの今後の課題の一つとして、突

入変位動作が上げられる。原因究明の手始めとして、圧縮ばねとマイクロメータヘッドとの接触面の摺動性をよくすることでの改善を試みる。

今後の課題の二つ目として、ステージ部の摺動の検討が上げられる。ステージという特性上、荷重がかかることを考慮する必要がある。現状は4つの板ばねにより浮いていてベース面との接触はない。しかし、大きな荷重を受け止める用途の適用を考えた場合、すべり案内も検討しておく必要がある。ここで問題になるのは、スティックスリップである。スティックスリップとは、摩擦係数の垂下特性（静止摩擦係数よりも動摩擦係数が低い現象）のために間欠運動を生じて滑らかな運動ができないことである。この様な状態を生じさせないために、位置決め方向の送り剛性を増加させるとともに、案内面での静止摩擦係数を下げ、垂下特性を生じさせないことが必要である<sup>6)</sup>。

最後に、弾性体ステージは構造が非常にシンプルで、従来機よりも分解能が高く動作も確実なので実用化の可能性が高い。そのためにナノインデント用 XY ステージとして実用テストを行い、その他の製品にも波及していきたい。

#### 参考文献

- 1) 荻野重人, 浅海暁: ピエゾ素子を用いた高推力リニアモータの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **11**, (2013)
- 2) (社)精密工学会 超精密位置決め専門委員会: 次世代精密位置決め技術, 株式会社フジテクノシステム, (2000)368
- 3) 荻野重人, 宇野彰一: 超磁歪素子の伸縮制御装置, 特許 4102655
- 4) 荻野重人: 変位拡大装置, 特許 5256414
- 5) 荻野重人, 廣瀬正一: ピエゾ素子を用いた高推力リニアモータの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **2**, (2004)
- 6) 実用 精密位置決め技術事典 編集委員会: 実用精密位置決め技術事典, 株式会社産業技術サービスセンター, (2008)144

## 熱可塑性FRPの高性能化と高度利用に関する研究

— オゾン酸化処理による炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の強度向上 —

小熊広之\*<sup>1</sup> 熊谷知哉\*<sup>2</sup> 佐野 勝\*<sup>2</sup> 関根正裕\*<sup>3</sup>

### Study on the use of high-performance and advanced thermoplastic FRP

Improvement in strength of the carbon fiber-reinforced thermoplastic composites materials  
by ozone oxidation treatment

OGUMA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, KUMAGAI Tomoya\*<sup>2</sup>, SANO Masaru\*<sup>2</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>3</sup>

抄録

ポリプロピレン(PP)をマトリックス樹脂とする炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)の強度を向上させるため、プリプレグ作製に用いるPPシートと炭素繊維(CF)織物の双方に対してオゾン酸化処理を行った。曲げ強さと空洞率を測定したところ、オゾン酸化処理を行うと強度が大幅に向上し、空洞率が低く抑えられた。これは酸化処理によるCFとPP界面での接着性の向上、PPの流動性の向上が影響していると考えられた。また、繊維体積含有率(Vf)と曲げ強さ、曲げ弾性率との関係を調べたところ、それぞれ最大値を示すVfの値に違いがあることが分かった。さらに、マトリックス樹脂の物性の違いが曲げ強さに及ぼす影響を明らかにした。

キーワード：炭素繊維強化複合材料、熱可塑性樹脂、曲げ強度、オゾン酸化処理、界面

## 1 はじめに

ポリプロピレン(PP)等の熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)は、リサイクル性、成形時間の短縮化の可能性等に優れるという特徴があることから、次世代の新材料としてその利用の拡大が予想されている。しかしPPは強化繊維との接着性が低く、更に炭素繊維(CF)は元来、濡れ性の低い材料<sup>1)</sup>であるためPPとCFの界面での結合力が弱く、従来の熱硬化性樹脂を使用した場合と比較して各種力学特性が十分に発現しない<sup>2)</sup>という問題が指摘されている。本研究では、CFRTP製造で用いるPPシートとCF

織物の両方にオゾン酸化処理を行い、これらを成形したCFRTPの強度向上効果を検証した。

## 2 実験方法

### 2.1 炭素繊維表面の改質

#### 2.1.1 アセトン洗浄

CF表面に塗布されているエポキシ系のサイジング剤<sup>3)</sup>を除去するため、CF織物(平織、3K)をアセトンに浸漬させて10分間、超音波洗浄を行った。

#### 2.1.2 オゾン酸化処理

容積5Lのデシケータ中にアセトン洗浄後のCF織物を設置し、デシケータ内を攪拌しながら、オゾン-酸素混合ガスを通気した。オゾンは酸素ガスを原料として無声放電式オゾン発生機により発生させ、安定供給が可能な条件である、流量20L/h、

\*<sup>1</sup> 技術支援室 機械技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 化学技術担当

\*<sup>3</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

濃度 60mg/L でオゾン酸化処理を行った。6 時間通気後、供給を止め、密封した状態のまま 18 時間放置して残存ガスを分解させた後、デシケータから CF 織物を取り出した。

## 2.2 PPシートのおゾン酸化処理

2.1.2 と同様の方法で PP シートのオゾン酸化処理を行った。

## 2.3 CFRTP の作製

CF 織物にシート状に成形した PP を重ね、熱プレス機で 220℃、1MPa で加温加圧することにより CF 織物に PP を含浸させて作製したプリプレグを 6 層積層し、220℃、無圧で 10 分間保持して樹脂を熔融させた後、2MPa で 6 分間加圧して CFRTP 板を作製し、ダイヤモンドカッターで曲げ試験片寸法に切断した。

## 2.4 曲げ試験と空洞率の測定

曲げ試験は JIS-K7074 に準じて行い、曲げ強さを測定した。試料中の空洞率は JIS-K7075 に規定されている燃焼法により測定した。

## 2.5 繊維体積含有率と曲げ強度の測定

オゾン酸化処理した CF 織物と PP を用いて CFRTP を作製し、曲げ強さ、曲げ弾性率を測定した。このとき、樹脂量を調節することにより Vf の異なる CFRTP を作製して強度試験を行った。

## 2.6 樹脂の物性が CFRTP の強度に与える影響の測定

3 種類の物性が異なる PP をマトリックス樹脂として CFRTP を作製し、曲げ強さに与える影響を調べた。

# 3 結果及び考察

## 3.1 曲げ試験結果と空洞率

未処理、アセトン洗浄処理及びオゾン酸化処理を行ったCF織物と未処理及びオゾン酸化処理PPシートから作製したプリプレグを使用し、成形したCFRTP試験片を用いて図1の曲げ試験を行った。試験片のVfは未処理のPPを使用した際、高い強度が得られ空洞率も低く抑えられる38%とした<sup>4)</sup>。曲げ強さと空洞率との関係を図2に示した。未処理のPPシートを使用した図2(a)では、未処理CF、アセトン洗浄

CF、オゾン酸化処理CFの順で強度が増した。オゾン酸化処理したPPシートを使用した図2(b)に於いても各処理に同様の効果が認められたが、いずれも未処理PPを用いた場合より高い強度を示した。また、図2(a)、(b)に示した各試料の空洞率は、未処理CF、アセトン洗浄処理CF、オゾン酸化処理CFの順に低下した。

CF をアセトン洗浄すると強度が向上したことから、CF に予め塗布されていたエポキシ系のサイジング剤は PP との接着性を阻害しており、アセトン洗浄により除去されたことから、CF と PP 界面での接着性が向上したと推察された。オゾン酸化処理は接着性を更に向上させる表面改質を与えることが示

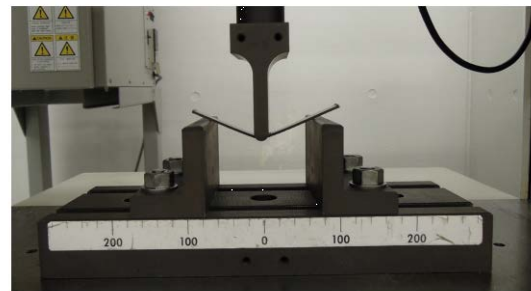
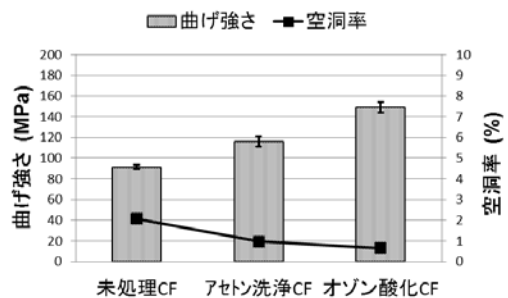
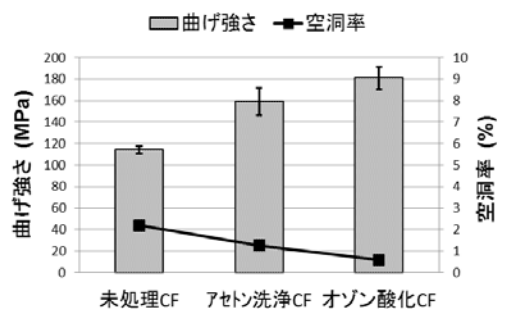


図1 曲げ試験 (JIS-K7074)



(a) 未処理 PP



(b) オゾン酸化処理 PP

図2 CF の表面処理の違いによる曲げ強さと空洞率との関係



された。PP シートへのオゾン酸化処理は、CF のいずれの処理に於いても効果が認められた。CF の処理によって空洞率が増加したのは、表面改質により CF と PP 界面での接着性が向上したことに加え、アセトン洗浄による超音波処理やオゾン酸化処理の工程で繊維束が分織し、PP が含浸しやすくなったためではないかと考察した。

### 3.2 繊維体積含有率と曲げ強度との関係

図 2 (b)に示したとおり PPシートと CF織物の両方にオゾン酸化処理を行うと曲げ強さが向上し、空洞率も低く抑えられることが確認できたため、更なる強度の向上を目的として Vf の値を増加させて、曲げ強度を測定した。Vf と曲げ強さ、曲げ弾性率との関係をそれぞれ図 3、4 に示した。曲げ強さは Vf が 41% のときが最大となり、その後は Vf の増加とともに低下した。曲げ破壊が発生した積層面を光学顕微鏡で観察すると、図 5 に示した代表的な破壊様相写真のように、どの Vf についても試験片上部にかかる圧縮応力<sup>5)</sup>により CF 繊維束内で剥

離が起こり破壊に至っていることが分かった。Vf が 41% を超えると樹脂の含浸不良が起こり、繊維束内に未含浸部分が増加することによって接着していない領域が増加したため、より低荷重の圧縮により破壊したものと考察した。しかし、このときの繊維束内の含浸状態の変化は、空洞率の測定値には表れない程度のものであったと推測した。

一方、曲げ弾性率は Vf が 47% になるまで Vf の増加に伴い上昇した。曲げ弾性率は JIS-K7074 に規定されているとおり、曲げ荷重-たわみ曲線の直線部の初期勾配により算出した。Vf が増加すると樹脂量が減少するため、試験片中の高弾性な CF の体積比率が増加する。このため、Vf47% までは弾性率が高くなったと考えられた。その後、Vf47% を超えると低下したのは、マトリックス樹脂が CF 束に十分に含浸せず、未含浸領域が増大したことにより、曲げ荷重-たわみ曲線の直線部の初期勾配が減少したためと考えられた。

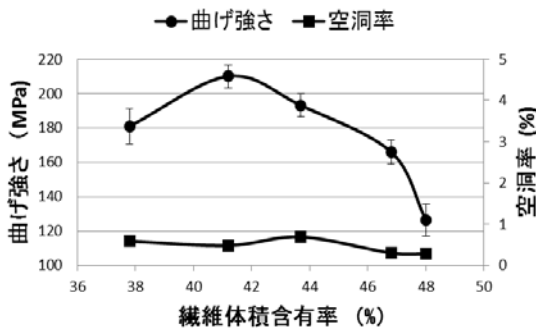


図 3 繊維体積含有率の違いによる曲げ強さと空洞率との関係

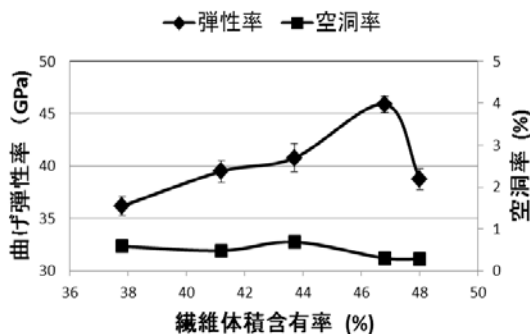


図 4 繊維体積含有率の違いによる曲げ弾性率と空洞率との関係

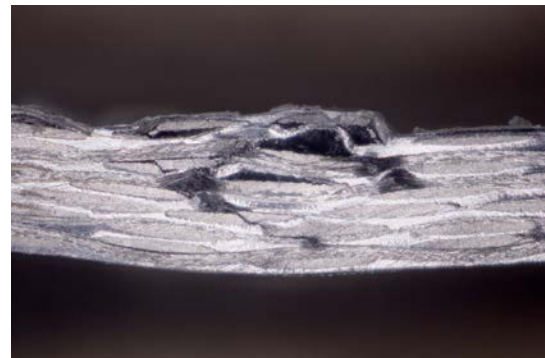


図 5 曲げ破壊が生じた CF/PP 積層面

### 3.3 樹脂の物性と CF/PP の強度との関係

物性（引張強さ、メルトフローレート）が異なる 3 種類 (MH4, BC06C, EA6A, 日本ポリプロ(株)の PP をマトリックス樹脂として用いて CF/PP を作製し、曲げ強さを測定した。

図 6 にオゾン酸化処理前後の PPシートの引張強さの測定結果、図 7 にメルトフローレート (MFR) の測定結果を示した。MH4 は酸化処理により MFR が 2.4 倍向上した一方で引張強さが 6% 低下した。これは、オゾン酸化処理により PP の分子鎖の一部が切断<sup>6)</sup>され、分子量が低下したためと推測された。BC06C は

MH4 と比較して MFR の値が高く流動性に優れているが、酸化処理により 3.5 倍向上した。しかし、引張強さは 1/3 程度に低下した。EA6A は酸化前の引張強さは MH4 よりも大きかったが、酸化処理を行うと MH4 よりも小さくなり、MFR は酸化前の MH4 と同程度であった。

これらの PP をマトリックス樹脂として使い、アセトン洗浄した CF 織物に含浸して試験片を作製したときの曲げ試験結果と空洞率との関係を図 8 に示した。酸化処理した BC06 は

最も流動性に優れた樹脂であるが、曲げ強さは処理前よりも低下した。これは酸化処理により CF と PP での界面接着性が向上し、流動性が向上しても、PP の引張強さが大幅に低下したため曲げ強さが低下したと推測された。MH4 と EA6A を用いた場合についてもオゾン酸化処理により流動性の向上、引張強さの低下がみられたが、曲げ強さは向上した。特に MH4 を酸化処理したとき、曲げ強さが最も強くなった。以上の結果から、曲げ強さを向上させるためにマトリックス樹脂に求められる条件は、CF 界面と接着性があり高い流動性を示しながらも、引張強さの値が高いことであることがわかった。

#### 4 まとめ

##### 4.1 曲げ試験結果と空洞率

CF と PP の両方にオゾン酸化処理した場合が最も曲げ強さが大きくなり、空洞率も最も低くなった。これは、オゾン酸化処理による CF と PP 界面の接着性の向上、繊維束の開繊、PP の流動性の向上により含浸性が向上したためと考察した。

##### 4.2 繊維体積含有率と曲げ強度

CF 織物と PP にオゾン処理を行うことにより、空洞率を上げずに、Vf を増やすことができた。曲げ強さは Vf が 41% のとき、曲げ弾性率は Vf が 47% のとき最大値を示し、Vf38% のときと比較して、曲げ強さを 16%、曲げ弾性率を 27% 向上させることができた。

##### 4.3 樹脂の物性と CFRTP の強度

CF 界面との接着性に優れ、流動性が良好であっても、PP の強度が低いと CFRTP の曲げ強さは向上しないことがわかった。CFRTP の強度向上のためマトリックス樹脂に求められる条件は、CF 界面と接着性があり高い流動性を示しながらも、引張強さの値が高いことであった。

今後は、PP シートと CF 織物の表面改質方法の研究に加え、異なる物性を持つ PP にオゾン酸化処理を行うことや、成形方法の検討等を行い、

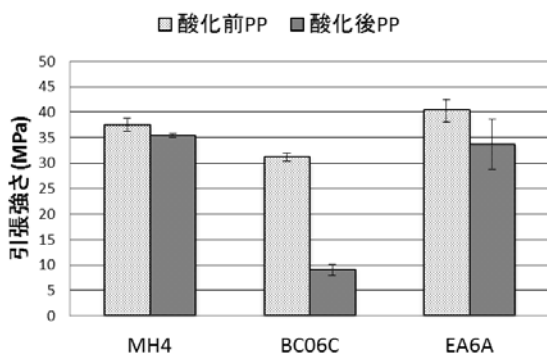


図 6 オゾン酸化処理前後の PP の引張強さ

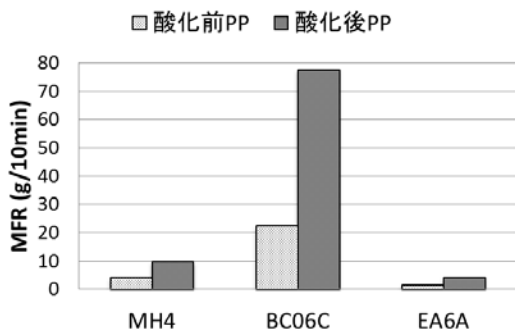


図 7 オゾン酸化処理前後の MFR

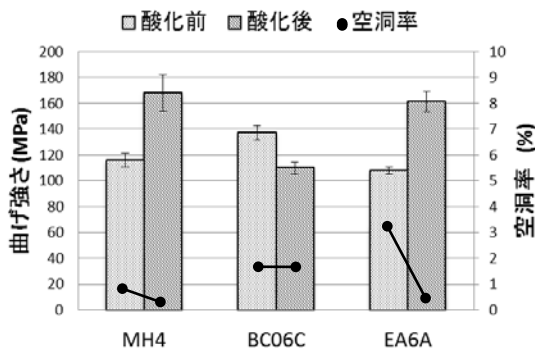


図 8 各樹脂と曲げ強さ、空洞率との関係



1次構造部材への CFRTP の適用のため、更なる強度の向上を目指す予定である。

## 参考文献

- 1) 浅井肇, 杉浦直樹: 炭素繊維の表面処理効果, 繊維学会誌, **51**, 11 (1995) 461
- 2) 土谷敦岐, 本間雅登, 岡部朋永, 橋本雅弘, 佐々木英晃, 平野啓之, 山口晃司: ポリプロピレンに対する炭素繊維の接着特性評価に関する研究, 成形加工シンポジア '11, (2011) 107
- 3) 圖子博昭, 田村学, 大澤勇, 鶴沢潔, 高橋淳, 安田浩: 炭素繊維一方向強化ポリプロピレンの力学特性評価, 日本複合材料学会誌, **32**, 4 (2006) 155
- 4) 小熊広之, 熊谷知哉, 佐野勝, 関根正裕: 熱可塑性 FRP の高性能化と高度利用に関する研究, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **11**, (2013) 31-35
- 5) 林洋次, 堤茂雄, 三上勝, 中川恵二, 大塚康正, 岩崎利信, 内海明, 坂田充弘, 笹平篤生, 平木和秋, 堀池徹, 宮本滋, 村田和雄編: 機械設計 1, 実教出版株式会社, (2013) 122
- 6) 松井哲治, 山岡昭美, 山内淳, 杉浦直樹: オゾン酸化によるポリプロピレンの内部構造と物性への影響, 日本化学学会誌, **7**, (1992) 736

熱可塑性FRPの高性能化と高度利用に関する研究  
 ー高周波誘電加熱によるガラス繊維強化ポリプロピレンの接合ー

佐野 勝\*<sup>1</sup> 小熊 広之\*<sup>2</sup> 関根 正裕\*<sup>3</sup>

Study on the use of high-performance and advanced thermoplastic FRP  
 ーWelding of glass fiber reinforced polypropylene using high-frequency technologyー

SANO Masaru\*<sup>1</sup>, OGUMA Hiroyuki\*<sup>2</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>3</sup>

抄録

炭化ケイ素 (SiC) を含有した熱可塑性接着層を高周波により加熱溶融し、ガラス繊維強化ポリプロピレン (GF/PP) を接合する方法を検討した。熱可塑性接着層の誘電特性に対するSiCの粒径及び含有率等の影響を調べた結果、粒径が小さく含有率が高い程 $\tan\delta/\varepsilon'$ 値は大きかった。また、これらの接着層を用いたGF/PPの高周波接合において、接合時間や接合強度に対するSiCの粒径及び含有率の影響を検討した結果、粒径が小さく含有率が高い場合に短時間で接合する傾向が見られ、最大で10 MPaの引張せん断強度が得られた。

キーワード：誘電加熱，ガラス繊維強化ポリプロピレン，接合，熱可塑性接着層

1 はじめに

昨今の地球温暖化問題や石油燃料価格の高騰を背景に、航空機や自動車分野において構造部材の軽量化による燃費向上が求められている<sup>1)~3)</sup>。その軽量化技術の1つに繊維強化プラスチック (FRP) の適用が挙げられ、中でも成形性の観点等から熱可塑性繊維強化樹脂 (FRTP) の産業利用へ向けた期待が大きくなってきている。

FRTPのマトリックス樹脂としては、現在ポリプロピレンが多く使用されている<sup>4), 5)</sup>。その部材同士の接合には従来の機械的締結や接着剤による方法があるが、重量軽減や加工時間短縮、接合強度の観点で優れる接合方法が望まれており、融着による方法も注目されている<sup>6), 7)</sup>。融着は加熱により溶融する特徴を

利用した接合法であり、誘電加熱による接合も融着法の一つである。この方法は塩化ビニルの接合には広く実用化されているが、ポリプロピレン自身は高周波により発熱しないため、そのままでは誘電加熱を接合に利用できない<sup>8)</sup>。

我々は前報<sup>9)</sup>にて、誘電セラミックスを添加して誘電特性を改良した熱可塑性接着層を用い、高周波誘電加熱によるポリプロピレンの接合技術について検討した。その結果、SiC、ZnO、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>を20 vol%以上添加した熱可塑性接着層を用いることにより、高周波誘電加熱によるポリプロピレンの接合が可能となり、得られた接合試験片の引張せん断試験では母材破壊が起こった。また、熱可塑性接着層の高周波による加熱のされやすさは、 $\tan\delta/\varepsilon'$ の値と良好な相関があることが明らかとなった。

そこで本研究では、この方法による接合の対象を高強度のガラス繊維強化ポリプロピレン

\*<sup>1</sup> 技術支援室 化学技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 機械技術担当

\*<sup>3</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

(GF/PP) に広げ、接着層に添加するセラミックスの粒径、含有率等による誘電特性への影響を検討し、それらの熱可塑性接着層を用いてGF/PPの接合試験を行い、短時間で高い接着強度を得るための条件検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 供試材料

被着材にはGF/PP(TEPEX dynalite104、Bond-Laminates GmbH)を用いた。熱可塑性接着層の基材は、被着材との親和性を考慮してポリプロピレンペレット (ノバテックMH4、日本ポリプロ)を用いた。熱可塑性接着層に添加するフィラーとしては、ZnOやアナターゼ型TiO<sub>2</sub>より軽量で種々の粒径が容易に得られるSiCを選択した。接着層に添加する粒度が異なる4種類のSiC(大平洋ランダム)を表1に示した。SiCの粒度はレーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-3100、島津製作所)を用いて測定し、メジアン径により表示した。

表1 熱可塑性接着層に添加した各SiCのメジアン径

製品名	GMF15H	GMF6S	NGF220	NGF80
メジアン径 (μm)	0.54	2.0	77	270

### 2.2 接着層組成物の作製

基材のポリプロピレンペレットに対し、表1に示したSiC粒子を所定量配合し、ラボプラストミル (10C100 R60、東洋精機製作所)を用いて200℃で6分間混練した。その後、この混練物を200℃にて熱プレスし、厚さ1mm及び2mmのシート状の熱可塑性接着層を作製した。

### 2.3 誘電特性の測定

所定の温度に設定した恒温槽 (ST-120、タバイエスペック) 内に設置した誘電材料テストフィクスチャ (16453A、横河 HP) に 20×20

×2mmの熱可塑性接着層を設置し、インピーダンス/マテリアルアナライザー (HP4291A RF、横河 HP)を用いて、40 MHzにおける比誘電率( $\epsilon'$ )、誘電正接( $\tan\delta$ )を測定した。

### 2.4 高周波による接合試験

図1に示したように、23×11×1 mmの熱可塑性接着層を2枚のGF/PP板 (25×100×1.5 mm)の間に挟み、高周波誘電加熱装置 (FDA-102PJ-01、富士電波工機)の電極間に固定した。この状態で40 MHzの高周波をAnode電圧3.5 kV、所定の電流値にて印加し、熱可塑性接着層を加熱溶融して、シングルラップ接合試験片を作製した。

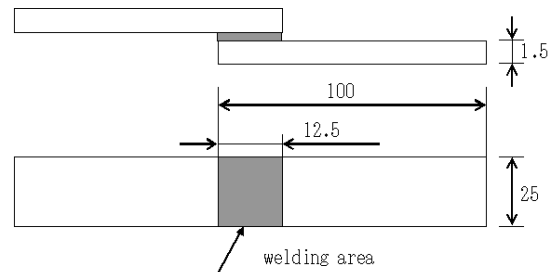


図1 シングルラップ接合試験片

### 2.5 接合試験片の接着強度の評価

シングルラップ接合試験片の接着強度は万能材料試験器 (AG-100KNI、島津製作所)を用い、引張せん断試験により、つかみ具間距離90 mm、試験速度2 mm/minの条件下で評価した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 熱可塑性接着層の誘電特性

粒径が異なるSiC粒子を10、20、30及び40 vol%含有した熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon'$ の温度依存性を図2 (a)から(d)に示した。

SiCを添加していない基材のポリプロピレンの $\tan\delta/\epsilon'$ は非常に小さく温度依存性は認められなかった (図2 (a))。一方、粒径0.54 μmのSiCを含有した熱可塑性接着層は温度上昇とともに $\tan\delta/\epsilon'$ も大きくなり、いずれのSiC含有率においても150

°Cにおける値は常温時の約 2 倍に上昇した。また、SiC含有率が高いほどより大きな $\tan\delta/\epsilon'$ 値となった。これまでに我々は、高周波による熱可塑性接着層の加熱のされやすさは $\tan\delta/\epsilon'$ と相関があり、この値が大きいほど加熱されやすいことを明らかにしてきた<sup>9),10)</sup>。このことから、粒径 0.54  $\mu\text{m}$ のSiCを含有した熱可塑性接着層では温度上昇により加熱が加速するため、融着には有利であると考えられる。一方、粒径が 2.0  $\mu\text{m}$ の場合は 100 °Cまでは $\tan\delta/\epsilon'$ の温度依存性がほとんど無く、100 °Cを超えると含有率が 20 vol%以上では $\tan\delta/\epsilon'$ が僅かに増加した。また、SiC含有率が高いほど $\tan\delta/\epsilon'$ が大きくなる傾向だが、30 vol%以上ではいずれの温度においても $\tan\delta/\epsilon'$ の値はほぼ同じであった。粒径が 77、270  $\mu\text{m}$ では温度上昇とともに $\tan\delta/\epsilon'$ の値が若干小さくなる傾向があっ

た。

このように添加する SiC の粒径によって、熱可塑性接着層の  $\tan\delta/\epsilon'$  値の温度依存性が大きく異なり、粒径が小さく、含有率が高いほど大きい  $\tan\delta/\epsilon'$  値が得られた。SiC の粒径によって  $\tan\delta/\epsilon'$  の温度依存性が異なる理由については、現在検討中である。

### 3.2 高周波誘電加熱によるGF/PPの接合試験および引張せん断試験

粒径が異なる SiC を含有した 4 種類の熱可塑性接着層を用いて GF/PP の高周波接合を行った。設定電流値は 130 mA とし、高周波印加中は放電防止のために低い圧力の 0.03 MPa で試料を保持した後、圧力を解除し接合試験を終了した。

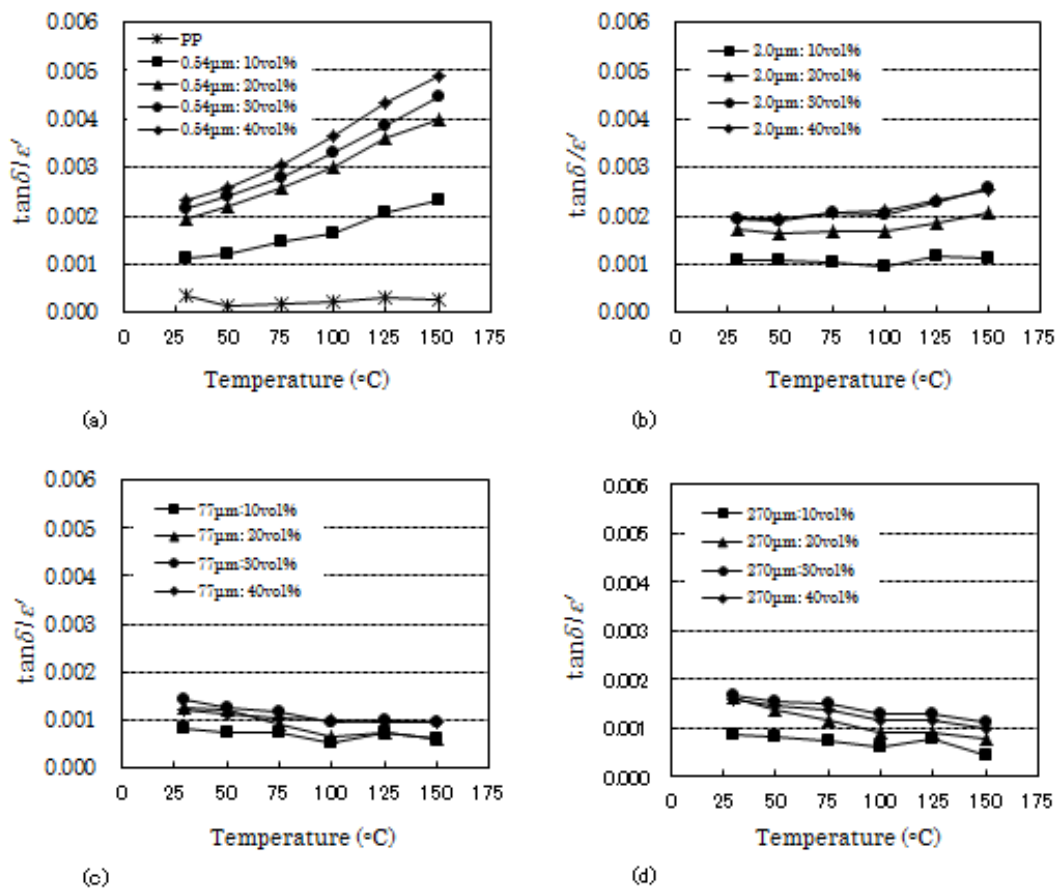


図2 種々の粒径のSiCを含有した熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon'$ 値の温度依存性：  
(a) 0.54  $\mu\text{m}$  (b) 2.0  $\mu\text{m}$  (c) 77  $\mu\text{m}$  (d) 270  $\mu\text{m}$

GF/PP の接合条件および引張せん断試験結果を表2に示した。

SiCの粒径が0.54 μmでは、含有率が10 vol%では120 sの高周波印加でも接合せず、20 vol%以上ではSiCの含有率が高いほど短時間でGF/PPが接合し、接合試験片の引張せん断強度はいずれも約10 MPaに達した。図2(a)で示したように、SiC粒径が0.54 μmでは含有率が高いとtanδ/ε'が大きくなり、高周波による加熱が起こりやすくなったと考えられた。

粒径が2.0 μmの場合は、含有率が10及び20 vol%では120 sの高周波印加でも接合せず、30及び40 vol%では50～60 sの高周波印加で接合したが、引張せん断強度は粒径が0.54 μmの場合よりも低く約7 MPaであった。また、同じ添加量で比較した場合、粒径0.54 μmよりも接合時間が長くなる傾向であった。

粒径が77及び270 μmの場合は、No.8を除く全てで130 mAよりも低い電流値で放電が起こった。このため、130 mAよりも低く、放電が起こる直前の電流値で高周波を印加したが、いずれの含有率においても120 sでの接合はできなかった。放電が起こった原因としては熱可塑性接着層内のボイド、被接着層と熱可塑性接着層間のエアギャップ、あるいは熱可塑性接着層表面の汚染

等様々な原因が考えられるが、粒径が77及び270 μmの場合にのみ放電が起こることの説明には不十分であり、さらなる検討が必要と考えられる。

#### 4 まとめ

SiCを含有した熱可塑性接着層を高周波により加熱熔融し、ガラス繊維強化ポリプロピレンを接合する方法を検討した。

熱可塑性接着層の誘電特性に対するSiCの粒径及び含有率等の影響を調べた結果、粒径が小さく含有率が高いほどtanδ/ε'値は大きかった。

これらの熱可塑性接着層を用いたGF/PPの高周波接合において、接合時間や接合強度に対するSiCの粒径及び含有率の影響を検討した結果、粒径が小さく含有率が高い場合に短時間で接合する傾向が見られ、最大で10 MPaの引張せん断強度が得られた。すなわち、tanδ/ε'の大きい熱可塑性接着層を用いることでGF/PPの短時間での接合が可能となり、高い接着強度が得られることが示された。

#### 謝 辞

本研究を進めるに当たりご指導いただきました東京工業大学精密工学研究所の佐藤千明准教授に感謝の意を表します。

表2 GF/PPの誘電加熱による接合試験条件及び引張せん断試験結果

No.	SiC粒径 (μm)	SiC含有率 (vol%)	電流値 (mA)	高周波印加時間 (s)	引張せん断強度 (MPa)
1	0.54	10	130	120	-
2		20		50	9.54
3		30		31	10.0
4		40		24	9.75
5	2.0	10, 20	130	120	-
6		30		60	7.33
7		40		54	6.92
8	77	10	130	120	-
9		20, 30, 40		120	-
10	270	10	130	120	-
11		20, 30, 40		115	120

参考文献

- 1) 中島正憲：航空機機体の製造技術，精密工学会誌, **75**, 8, (2009) 941
- 2) 和田原英輔，北野彰彦：炭素繊維強化プラスチックによる自動車の軽量化，繊維と工業, **64**, 9, (2008) 21
- 3) 北野彰彦：自動車軽量化に向けた炭素繊維複合材料(CFRP)－CFRP の特徴、現状、今後の課題，工業材料, **59**, 11, (2011) 37
- 4) 社団法人日本機械工業連合会，財団法人次世代金属・複合材料研究開発協会，平成 19 年度 熱可塑性樹脂複合材料の機械工業分野への適用に関する調査報告書, (2008) 49
- 5) 岩田輝彦，入口剛典，渡辺健二，鈴木繁生：自動車用樹脂バックドアモジュール，日立化成テクニカルレポート, **44** (2005) 21
- 6) 社団法人日本機械工業連合会，財団法人次世代金属・複合材料研究開発協会，平成 19 年度 熱可塑性樹脂複合材料の機械工業分野への適用に関する調査報告書, (2008) 42
- 7) 社団法人日本機械工業連合会，財団法人次世代金属・複合材料研究開発協会，平成 20 年度 熱可塑性樹脂複合材料の航空機分野への適用に関する調査報告書, (2009) 42
- 8) M.J. Troughton: Handbook of Plastics Joining, second ed., William Andrew, New York, (2009)59
- 9) 佐野勝，小熊広之，関根正裕：熱可塑性 FRP の高性能化と高度利用に関する研究－高周波誘電加熱によるガラス繊維強化ポリプロピレンの接合－，平成 24 年度埼玉県産業技術総合センター研究報告, **11**, (2013)
- 10) M. Sano, H. Oguma, M. Sekine, C. Sato: High-frequency welding of polypropylene using dielectric ceramic compounds in composite adhesive layers, Int. J. Adhes. Adhes. **47** (2013) 57–62.

## FIBを用いたナノレベル超微細加工技術の確立

森田寛之\*<sup>1</sup> 長谷川靖洋\*<sup>2</sup>

### Establishment of nano-level processing technique of micromachining by using FIB

MORITA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, HASEGAWA Yasuhiro\*<sup>2</sup>

抄録

集束イオンビーム装置 (FIB) を用いてナノレベルでの加工を行うため、FIBの調整を行い、加工設定位置と実際の加工場所のずれを修正した。さらに石英ガラステンプレートに覆われた直径  $4 \mu\text{m}$ 、長さ数mmのビスマスワイヤーのガラス表面にイオンプレーティングによりTi/Cu電極膜を成膜した。ワイヤー側面を超微細加工により露出させ、電子ビーム (EB) によりスポット成膜を行い、ナノレベルでの超微細加工技術を確立した。

キーワード：FIB, 加工, EB, スポット成膜, タングステン

## 1 はじめに

ナノテクノロジーは、原子・分子レベルの微小世界で操作・制御し、ナノレベルで発現する特性を利用した技術である。近年、ナノワイヤーや超格子、量子ドット、ナノカーボン等の開発が進められているが、材料等の超微細化に伴い、既存技術のみでの加工には限界があり、今までとは異なった技術が必要となっている。

我が国では、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム事業」にて、産業技術総合研究所や物質・材料研究機構、様々な大学、企業が参加しオールジャパンでナノテクノロジーの研究開発が進められている。

ナノテクノロジーに関して、ものづくり経験を持ち、小回りのきく中小企業の役割が注目されており、今後ナノテクノロジーに関する技術相談が増加することが予想される。そこで、マイクロ、ナノ加工が可能な当センター所有の収束イオンビーム装置 (FIB) を用いて、ナノレベルの加工を

行い、かつ FIB の特性である微小箇所へのスポット成膜技術を確立することを目的とし、研究を行った。

## 2 集束イオンビーム装置の原理

### 2.1 集束イオンビームによる加工

集束イオンビーム装置 (FIB) は、Ga イオンをレンズ系で極めて細く集束し加速電圧によりビームを試料表面に照射・走査する。表面に Ga イオンビームを照射された試料は、構成原子がはじき飛ばされてスパッタ現象が起きることでエッチング加工される。この工程をうまく操作することで局所的な切削が可能となり微細加工を施すことができる。

### 2.2 スポット成膜

ガスインジェクションシステムからフェナントレンまたはタングステンカルボニルといった化合物ガスをチャンバー内に導入する。その時に試料表面に化合物ガスが吸着し吸着したガスに FIB ビームまたは電子ビームを照射して化合物を分解し、カーボンまたはタングステンを蒸着する方法

\*<sup>1</sup> 技術支援室 電気・電子技術担当

\*<sup>2</sup> 埼玉大学大学院理工学研究科

である。

FIB ビームまたは電子ビームの照射領域を絞ることにより、局所的な蒸着（スポット成膜）が可能となる。

### 3 加工及びスポット成膜実験結果

#### 3.1 FIB ビーム加工

集束イオンビーム装置は、日本電子製 JIB-4600F（図 1）を使用し、加工条件の最適化を行うにあたり Si ウェハを加工試料とした。

FIB 加工時には、電流および Beam 径の異なった条件である Beam01～13（Beam 径：6.5nm～1,350nm（参考値））までを用いて、加工条件の最適化を行った。

Beam 番号が小さいと電流と Beam 径が大きく、Beam 番号が小さくなるにつれて電流値および Beam 径が小さくなる設定から、Beam 番号の小さい設定で加工を実施した。（Beam12 は観察および基準ビーム）

FIB加工において、主に加速電圧、Beam番号、加工形状（矩形、線、スポット）、加工サイズ、ドーズ量（単位面積あたりの電荷量（ $\text{nC}/\mu\text{m}^2$ ））を加工条件にして加工した。

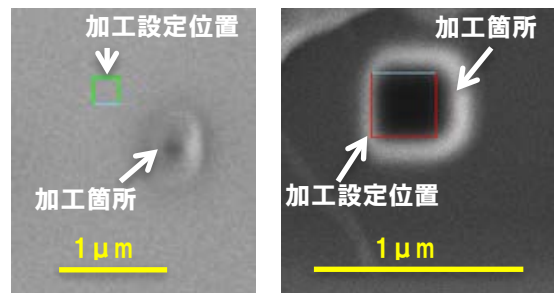
その結果、FIB ビーム加工で最も扱いやすかった Beam 番号は 08（Beam 径：27nm（参考値））であった。Beam08 より粗い Beam では加工エッジにダレが発生し、より番号が大きい Beam、例えば Beam09 では加工時間が Beam08 に比べて 2 倍長くなった。



図 1 収束イオンビーム装置（JIB-4600F）

#### 3.2 FIB ビームのチューニング

集束イオンビーム装置を使用するにあたり、加工設定位置と実際の加工箇所にズレが生じた。図 2（1）に示すように、約  $1\mu\text{m}$  ずれていた。設定位置とナノテクノロジーにおいて、ズレが生じることは重大な問題となるため、イオンビームのチューニングを行った。その結果、図 2（2）のように位置のズレは数十 nm に低減された。加えて、FIB ビームを ON/OFF すると、ズレが発生するため、毎回チューニングを必ず行う必要があることがわかった。



(1) チューニング前 (2) チューニング後

図 2 イオンビームのチューニング

#### 3.3 スポット成膜加工

チャンバーにフェナントレングスを導入し、FIBビームを用いたスポット成膜を行った（加工条件：Beam09、加速電圧 30kV、サイズ  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 、ドーズ量  $1.0\text{nC}/\mu\text{m}^2$ ）。図 3 に示すように、設定位置の周囲には成膜することが確認できたが、中心部は凹部ができ、FIBビームでは成膜より試料表面へのダメージが大きいことがわかった。

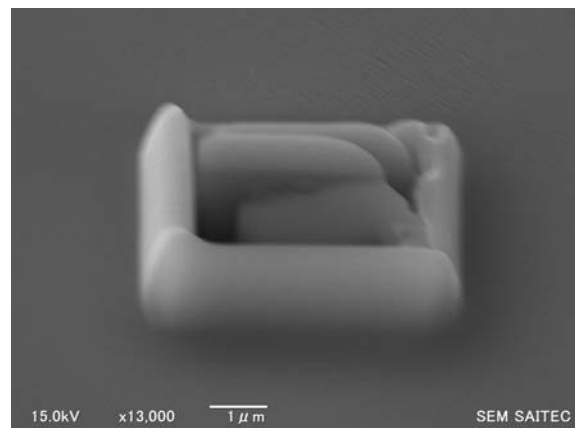


図 3 FIB ビームによるスポット成膜



次に、FIBビームではなく、電子ビーム (EB) を用いて、成膜を行った。加工条件は、加速電圧 30kV、照射電流番号 16、サイズ  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 、ドーズ量  $1.0\text{nC}/\mu\text{m}^2$ 、照射時間 1800sである (EB電流では、照射電流番号、照射時間が加工条件となる)。図4のようにシート上に成膜することに成功した。

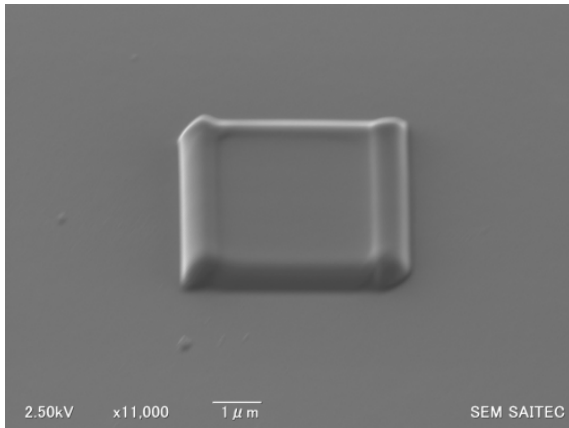


図4 SEMビームによるスポット成膜

### 3.4 FIBビームおよびEB加工による電極接合

石英ガラステンプレートに覆われたビスマスワイヤーを用いて、FIB加工によりビスマスワイヤーの側面を露出させ、次にEB加工にて露出箇所とTi/Cu膜との間をタングステンスポット成膜を行い、ビスマスとTi/Cu膜間を配線することで電気的接合を試みた。

図5のように、ビスマスワイヤーを覆う石英ガラスをワイヤー軸方向に水平になるよう研磨し、研磨面とビスマスワイヤーの距離を数μmに整えて、研磨面へTi(100nm)/Cu(200nm)をイオンプレーティングにより成膜した。

図6のように、成膜した研磨面へFIBおよびEBにより超微細加工を行った。数十~百nmのナノレベル単位でワイヤーに近づけながらFIB加工を行い、ビスマスワイヤー側面を露出させたSEM画像を図7に示す。

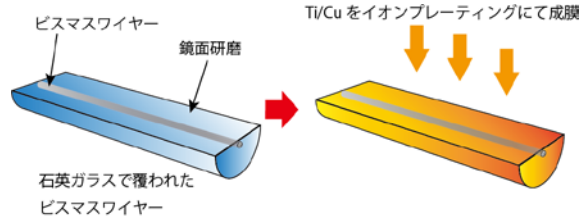


図5 加工用サンプル作製図

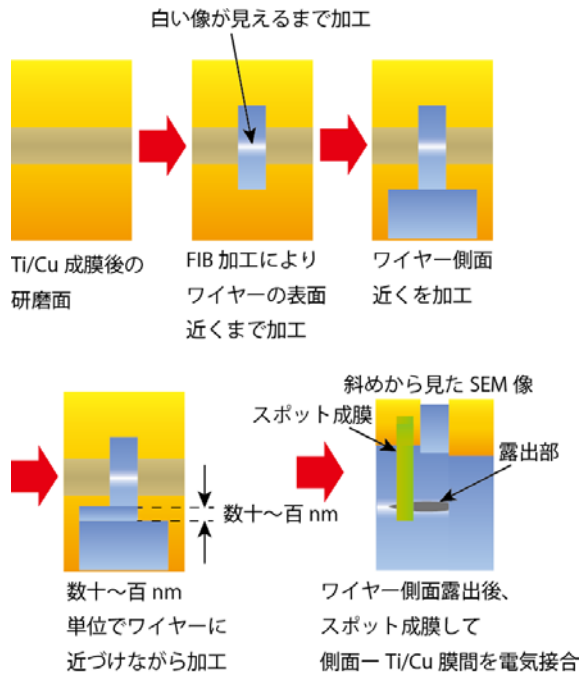


図6 ワイヤー側面露出のためのFIB加工方法

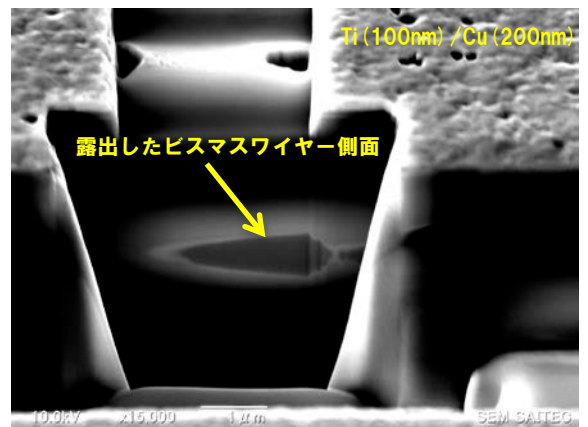


図7 ビスマスワイヤー側面露出

次に、タングステンカルボニルガスを導入し、露出したビスマスワイヤー側面にタングステンをスポット成膜した時のSEM画像を図8に示す。

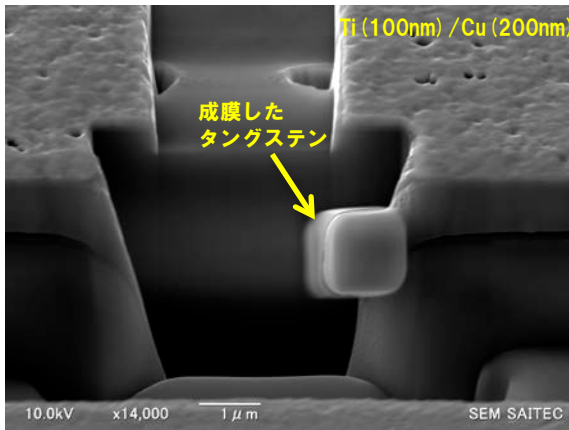


図8 スポット成膜によるワイヤー-Ti/Cu膜間の電気的接合

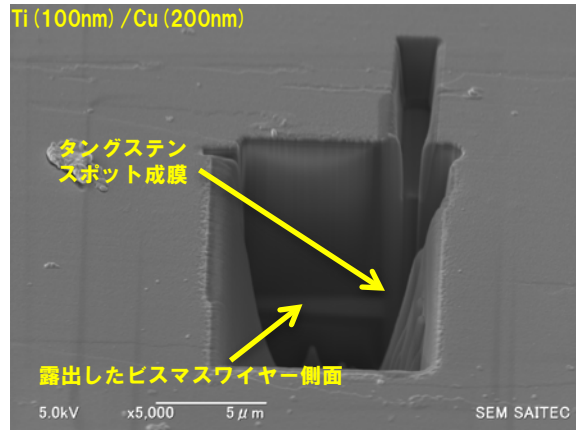


図10 スポット成膜によるワイヤー側面-Ti/Cu膜間の電気接合加工時のSEM像

### 3.5 導通試験結果

石英ガラスに覆われたナノワイヤーの露出させたビスマスワイヤー側面へのスポット成膜により電気的接合が成功したか否かを確認した。

図7の加工方法を用いて、図8~9のようにFIB加工およびEB加工を行い、Ti/Cuを電極膜として銀ペーストにて銅線を取り付けた。銅線間の抵抗をデジタルマルチメータにより測定した結果、315 Ωと表示され、導通していることがわかった。

以上のことから、スポット成膜により電気的に接合していることが確認できた。

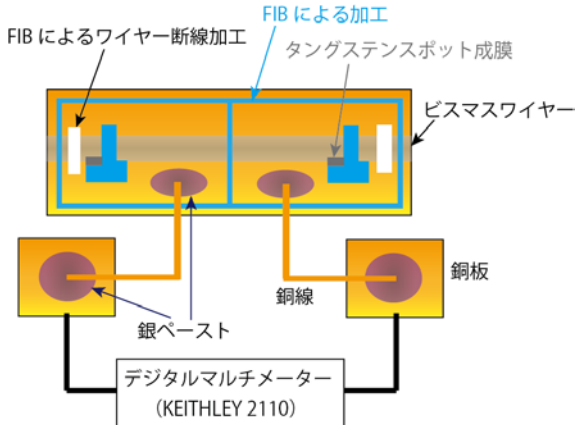


図9 電気抵抗測定用サンプル加工・測定外観図

### 4 まとめ

集束イオンビーム装置を用いてナノレベル超微細加工を実施した結果、下記のことがわかった。

- (1) イオンビームを利用する前にチューニングを行う必要がある。
- (2) スポット成膜時に FIB ビームを使用すると試料表面にダメージを与える。
- (3) スポット成膜は電子ビームを使用するほうが良い。
- (4) スポット成膜により、ビスマスワイヤー側面との電気的接合が確認できた。

本研究では、直径 4 μ m のビスマスワイヤーをサンプルとして使用したが、今後、数百 nm、数十 nm の直径のビスマスワイヤーへの側面露出、スポット成膜を行い、より精細な加工技術を習得し、ナノテクノロジーへの技術支援を進める。

## 高度FRPリサイクルシステムの開発 ～混合溶剤によるCFRPの化学処理リサイクル～

坂本大輔\*<sup>1</sup> 関根正裕\*<sup>2</sup>

### Development of advanced FRP recycling system

— Chemical processing of CFRP recycling in a mixed solvent —

SAKAMOTO Daisuke\*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>

抄録

本研究では、常温常圧下で炭素繊維および樹脂を回収することを目的として、混合溶剤による熱可塑性CFRPの化学処理リサイクルについて検討した。熱可塑性CFRPのマトリックス樹脂として、ポリカーボネート(Polycarbonate (PC))を使用した。ハンセン溶解度パラメーター(HSP)を利用して混合溶剤を探索し、NMP-THF-アセトン系3種混合溶剤を選定した。混合溶剤により、常温・常圧下でCFRPプリプレグの溶解・回収実験を行った結果、PCを溶解することができ、炭素繊維(CF)およびPCを回収することができた。

キーワード：炭素繊維強化プラスチック(CFRP)、ポリカーボネート、リサイクル、混合溶剤、ハンセン溶解度パラメーター (HSP)

## 1 はじめに

樹脂にガラス繊維、炭素繊維(CF)などを混合させ強度を増した繊維強化プラスチック (FRP) は、高強度と軽量、耐水、耐候、耐久、耐薬品などの特性を有し、浴槽から航空宇宙分野まで幅広い用途で利用されている。

中でも、樹脂に熱可塑性樹脂を使用した熱可塑性炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、成形時間の短縮が可能であることから、今後、自動車産業への普及が見込まれている<sup>1,2)</sup>。一方、使用量の増加は、処分や再利用の難しい成形廃材、不良品、廃棄廃材の大量発生につながり、環境負荷の増大が懸念されている。

そこで、本研究では、常温常圧下で炭素繊維および樹脂を回収することを目的として、混合溶剤

による熱可塑性CFRPの化学処理リサイクルについて検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

CFRPのマトリックス樹脂として、ポリカーボネート(Polycarbonate (PC))を使用した。PCは、熱可塑性樹脂の中では、比較的溶剤に溶けやすいため、化学処理リサイクルに適した樹脂と考えられる。さらに、PCは、高い耐衝撃性を有していることから、PCをマトリックスとしたCFRPの研究も進められている<sup>3)</sup>。

溶解・回収実験、CFRP プリプレグには、PCペレット (パンライト L-1250Y、帝人)を使用した。溶解実験に用いた試薬は、市販品をそのまま使用した。

\*<sup>1</sup> 技術支援室 化学技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

## 2.2 CFRP プリプレグの作製

シート状に成形した PC を CF 織物(平織、3 K)に重ねて、熱プレス機で 300℃、無圧で 2 分間保持して樹脂を溶融させた後、0.8MPa で 2 分間加圧して CFRP プリプレグを作製した。

## 2.3 溶解・回収実験

PC ペレット 1.0g に混合溶剤 10 ml を加え、25℃の恒温器に所定時間静置した。自然ろ過後、残留物を 105℃で乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。

CFRP プリプレグの溶解・回収実験では、3cm × 12cm に切断した厚さ 0.4mm のプリプレグに混合溶剤を 30ml 添加し、室温で 3 時間静置した。プリプレグを取り出し、混合溶剤で洗浄したのち、CFRP プリプレグを 105℃の乾燥器で乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。

処理後の混合溶剤からの PC の回収では、混合溶剤に対して 20%の水を添加して生成した固形物をろ過し、水洗、乾燥し、質量を測定した。

## 2.4 CFRP プリプレグの炭素繊維質量含有率の測定

JIS K7025 に規定される燃焼法により CFRP プリプレグの炭素繊維質量含有率を測定した。

## 2.5 HSP を用いた混合溶剤の探索

従来、PC の溶剤としては、塩化メチレンなどの有機塩素系炭化水素が利用されているが、環境面、人への有害性の観点から代替溶剤が求められている。そこで、ハンセンの溶解度パラメーター(HSP)を利用して、PC の代替溶剤を探索した。

HSP は、ヒルデブランドの溶解度パラメーター(SP 値)を分散項(dD)、極性項(dP)、水素結合項(dH)の 3 つに分解し、3 次元ベクトルとして表したものである。そして、そのベクトルが似ているもの同士(ベクトル間の距離(HSP-D)が短い)は溶解性が高いと判断する。

HSP-Dは、溶質と溶剤の溶解度パラメーターより、以下の式により求められる<sup>4)</sup>。

$$HSP-D(Ra)=\{4*(dD1-dD2)^2 + (dP1-dP2)^2 + (dH1-dH2)^2\}^{0.5}$$

ここでは、HSP-D の計算をソフトウェア

Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP ver. 4.1)により行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 HSPiP を用いた混合溶剤の探索

PCの代替溶剤の例として、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)があげられる。NMPは、安全性が高く、引火点も高いので、取扱い性が良い溶剤である。これまでに、NMPとリモネンなどのテルペン系炭化水素との混合溶剤によるPCの溶解処理も検討されている<sup>5)</sup>。そこで、NMPを主成分とした混合溶剤の探索をHSPiPにより行った。

PC のハンセン溶解度パラメーターは、(17.3、9.1、7.6) と設定し、HSPiP により探索した結果を表 1 に示す。この結果より、NMP との混合溶剤として、Butyl Diglycol Acetate (BDA)、Tetrahydrofuran (THF)、Glycerol Triacetate (GT)を選定した。

表 1 2種混合溶剤の探索結果

溶剤1	溶剤2	溶剤1 (vol.%)	溶剤2 (vol.%)	HSP-D
NMP	Butyl Diglycol Acetate (BDA)	62	38	0.1
	Tetrahydrofuran (THF)	51	49	0.3
	Glycerol Triacetate (GT)	59	41	0.4

### 3.2 PC ペレットの溶解・回収実験

#### 3.2.1 2種混合溶剤による溶解実験

PCペレットの混合溶剤として、NMPと表 1 にあげたBDA、THF、GTを各種比率で混合し、溶解実験を行った結果を図 1 に示す。3 種類の混合溶剤の中では、NMP-THF系が良好な溶解率を示し、NMP:THF=50 : 50~60:40 では、PCペレットが 100%溶解した。HSP-Dが小さいBDAの溶解率がTHFよりも低くなった原因として、BDAの分子はTHFよりも大きいため、溶剤がポリマー中に浸透できず、溶解しにくくなったと推定される<sup>6)</sup>。

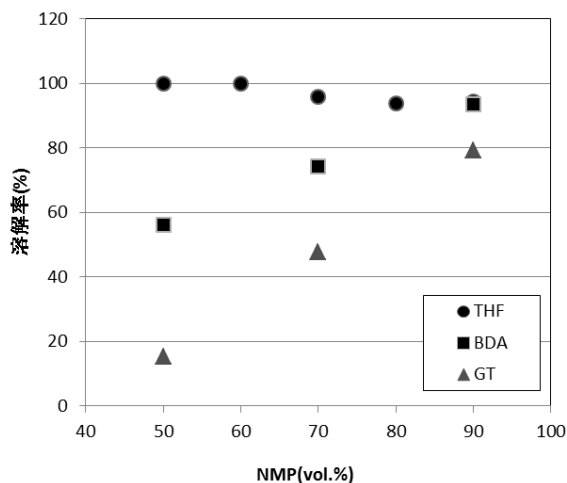


図1 NMPと各種溶剤との2種混合溶剤によるPCの溶解率(処理時間6時間)

### 3.2.2 3種混合溶剤による溶解実験

次に、NMP-THF系2種混合溶剤よりさらに溶解率を向上させる添加溶剤をHSPiPにより探索した。その結果、NMP-THF系2種混合溶剤のHSP-Dは0.3(表1)であったが、NMP-THF-アセトン系3種混合溶剤ではHSP-Dが0.1まで低下することが分かった。そこで、NMP-THF-アセトン系の3種混合溶剤による溶解実験を行った結果を図2に示す。NMP-THFにアセトンを6%添加することにより、アセトン無添加よりも溶解率が向上し、95%となった。

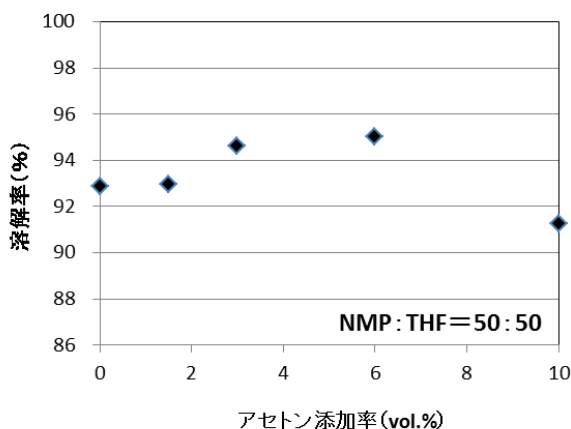


図2 NMP-THF-アセトン混合溶剤によるPCの溶解率(処理時間3時間)

### 3.2.3 PCの回収

PCの溶剤として、NMP:THF=50:50の2種混

合溶剤および塩化メチレンを使用し、PCペレットを溶解させた。溶解後の溶剤に、水の添加または自然乾燥によりPCを回収した結果を表2に示す。

水の添加、自然乾燥による回収方法ともに回収率は97%以上と良好な値を示した。ただし、いずれの回収物も塩化メチレンによる回収物とは異なり、白色物であったため、赤外分光光度計(FT-IR)および熱分析により物性評価を行った。

表2 PCの回収結果

	①-1	①-2	②
混合溶剤	NMP:THF=50:50		塩化メチレン
溶解率(%)	100	100	100
回収方法	水添加	自然乾燥	自然乾燥
回収率(%)	97.6	99.9	95.4
回収物	白色スポンジ状	白色粉末	透明フィルム状

### 3.2.4 回収物の物性評価

回収物をFT-IR(Thermo Fisher Scientific製 Nicolet iN10MX/iZ10)を用いて1回反射ATR法により測定した結果を図3に示す。回収物はPCの波形であり、PCペレットと比較して、いずれの回収方法でもスペクトルに大きな差異はないことが確認できた。

次に、回収物の示差熱重量(TG-DTA)測定(リガク製TG-DTA8120)を行った結果を図4に示す。測定は、室温から600℃まで昇温速度10℃/minにて行った。DTG曲線を比較すると、混合溶剤による回収物(①-1、①-2)は、PCペレットよりも分解温度はやや低い、大きな差異はみられなかった。

さらに、回収物の示差走査熱量(DSC)測定(リガク製DSC8230)を行った結果を図5に示す。測定は、室温から300℃まで昇温速度10℃/minにて行った。PCペレット、塩化メチレン回収物は、150℃付近にガラス転移点のみが現れた。一方、NMP-THFによる回収物は、230℃付近に融点のみが現れた。この結果より、溶剤による回収物は結晶化を起こして白色になったPCと



考えられる。

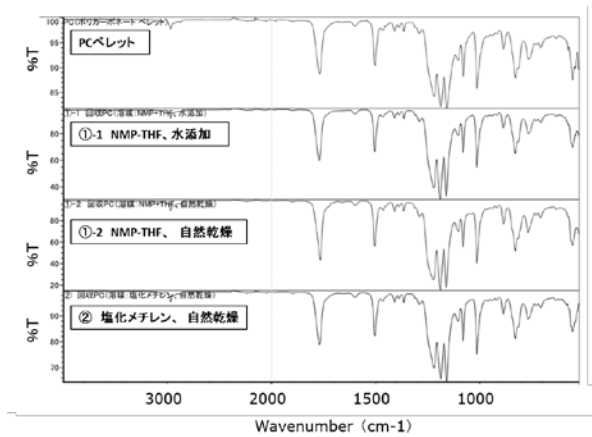


図3 回収物のFT-IRスペクトル

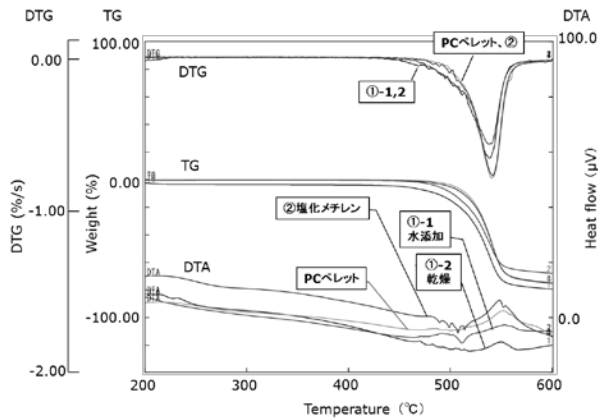


図4 回収物のTG-DTA測定結果

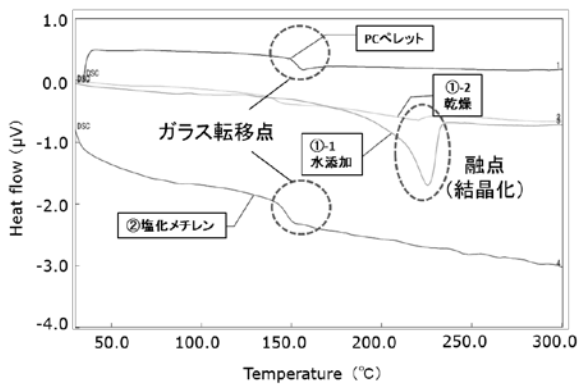


図5 回収物のDSC測定結果

### 3.3 CFRP プリプレグの溶解・回収実験

CFRP プリプレグの溶解には、NMP : THF : アセトン=47 : 47 : 6 の比率で混合した溶剤を使用し、溶解・回収実験を行った。溶解処理前後の写

真を図6に、SEM画像を図7に示す。

燃焼法により測定した CFRP プリプレグの繊維質量含有率 (52%) から、溶解処理後の CF 回収率を求めると 100%であった。回収した CF は、元の繊維長を保持したままの状態であり、SEM画像からも見かけ上に大きな差異は見られなかった。さらに、CFRP プリプレグを溶解させた後の混合溶剤に水を添加して PC を回収した結果、回収率は93%であった。

以上の結果より、混合溶剤により、CFRP プリプレグ中の PC の溶解・除去および CF と PC の回収が可能であることが分かった。

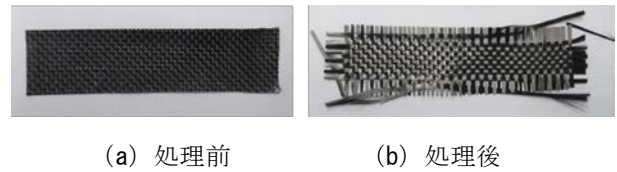


図6 溶解処理前後のCFRPプリプレグ

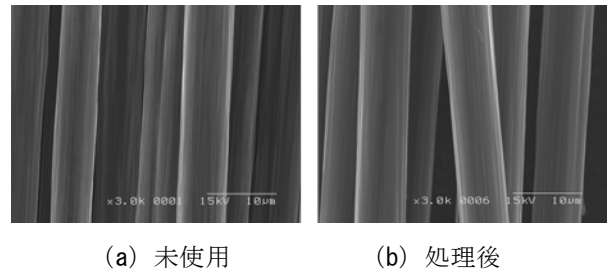


図7 CFのSEM画像

## 4 まとめ

### (1) 3種混合溶剤によるPCペレットの溶解

HSP を用いて PC の混合溶剤を探索し、NMP-THF-アセトン系3種混合溶剤を選定した。3種混合溶剤により PC ペレットの溶解実験を行った結果、溶解率は95%であった。

### (2) PCペレットの回収

PC ペレットを溶解した混合溶剤を水添加または自然乾燥することにより、PC を97%以上回収することができた。回収した PC には低分子量成分はみられなかったが、PC ペレットとは異なり結晶化が認められた。

### (3) CFRP プリプレグの溶解・回収

3種混合溶剤により CFRP プリプレグの溶解・回収実験を行った結果、PC の溶解率 100%、CF の回収率 100%、PC の回収率 93%となった。

以上の結果より、混合溶剤により、常温常圧下で CFRP プリプレグ中の PC の溶解・除去および CF と PC の回収が可能であることが分かった。

今後は、CFRP からの炭素繊維、樹脂のリサイクルおよび、溶剤の回収、再利用も含めたリサイクルシステムについて検討していく予定である。

#### 参考文献

- 1) 平成 22 年度 NEDO 中間評価報告書, サステナブルハイパーコンポジット技術の開発
- 2) 影山裕史, 廃棄物資源循環学会誌 24(5), 351, (2013)
- 3) 田中和人, 柏原仁, 片山傳生, 材料 60(3), 251, (2011)
- 4) ハンセン溶解度パラメータ・ユーザーフォーラム, <https://pirika.com/NewHP-J/JP/4Beginner.html>
- 5) 清水和夫 : CD、DVD などの情報記憶媒体の処理方法, 特開 2009-84538
- 6) ハンセン溶解度パラメータ・ユーザーフォーラム, <http://www.pirika.com/NewHP-J/JP/10reason.html>



## 白金代替燃料電池触媒の開発

稲本将史\* 栗原英紀\*

### Development of Platinum Alternative Catalyst as Fuel Cell Cathode

INAMOTO Masashi\*, KURIHARA Hideki\*

抄録

燃料電池は水素を燃料とし、排出が水のみである非常にクリーンな電源装置として期待されるが、酸素還元触媒に白金を用いるなど、高コストが課題の1つに挙げられる。本研究では白金を用いない酸素還元触媒である酸素欠損型酸化ジルコニウムに着目した。センターの独自技術である「カーボンフェルトマイクロ波プラズマ処理(CF-P)」により酸化ジルコニウムに酸素欠損を生じさせ、処理時に硫黄を添加して撥水性を付与させることで、酸素還元開始電位0.80V、電流密度0.12mA/mg@0.6Vを得た。XPS測定の結果は酸素が欠損していることを示唆した。

キーワード：酸素還元触媒，酸化ジルコニウム，プラズマ，硫黄

## 1 はじめに

燃料電池は燃料の水素が空気中の酸素と反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを電気エネルギーに変換する非常にクリーンな電源装置である。燃料電池にはいくつかの種類があるが、中でも固体高分子形燃料電池(PEFC)は、高いエネルギー変換効率、他の燃料電池と比較して低温作動などの特徴を持つことから、家庭用発電、自動車用動力源、小型電源(携帯電話、パソコン用)として期待される<sup>1)</sup>。

PEFCの課題の1つには触媒コストが挙げられる。現在では酸素還元触媒に白金または白金/炭素混合材料が用いられている。白金はおおよそ5000円/gと非常に高価でありながら、燃料電池車には80g程度使用されると考えられる。また、前記した用途でPEFCが普及すると白金の資源量も問題である。地球が埋蔵している白金をすべて燃料電池車に使用するとおおよそ4億台弱製造できる<sup>1)</sup>。

しかし、世界の自動車台数が10億台を超えた現在、既存の白金を用いた触媒だけでは燃料電池車への切り換えは困難である。

従来、酸化ジルコニウム、酸化タンタルなどの遷移金属酸化物の酸素欠損部分が触媒能を持つことが報告されており<sup>2,3)</sup>、白金触媒の代替候補として有望である。本研究では、比較的安価である酸化ジルコニウムを原料に、酸素欠損には当センター独自の技術である「カーボンフェルト電極を用いたマイクロ波放電プラズマ(CF-P)<sup>4,6)</sup>」を用いる。また、酸素欠損部には水が吸着しやすい<sup>7)</sup>。生成した水によって触媒能が失われると考えられ、撥水性の付与が必要とされる。そこで、CF-Pによって酸化ジルコニウムに酸素欠損を生じさせると同時に硫黄をドーピングして撥水性を付与することを試みる。

## 2 実験方法

### 2.1 触媒の合成

酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )と硫黄(S)を遊星

\* 戦略プロジェクト推進担当

ボールミル (500rpm, 1hr) によって粉碎混合し、その後、CF-P合成を行った (図1)。混合した原料をカーボンフェルトに挟み、ガラス容器に入れ、減圧しながら 2.45GHzのマイクロ波を照射して硫黄ドーパ酸素欠損型酸化ジルコニウム触媒 (S-ZrO<sub>2-x</sub>) を得た。S-ZrO<sub>2-x</sub>とケッチェンブラックを遊星ボールミルで混合した後、あらかじめポリフッ化ビニリデン (PVDF) とN-メチル-2-ピロリドン (NMP) からなる結着剤を加えて混合し、スラリーを作製した。それをカーボンペーパーに塗布し、110℃, 3h乾燥したものを電極とした。(SZrO<sub>2-x</sub>:ケッチェンブラック:PVDF = 10:1:3)

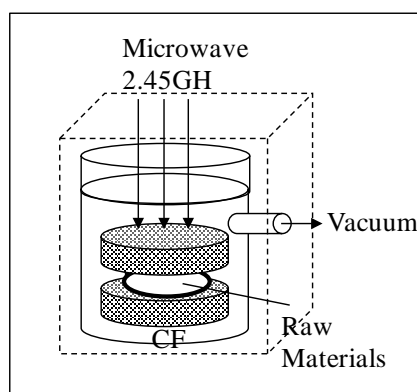


図1 CF-P 概略図

## 2.2 評価

S-ZrO<sub>2-x</sub>触媒の電気化学評価は、0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液中に窒素及び酸素をバブリングして、3極セルを用いて行った。参照極には可逆水素電極 (RHE), 対極には白金板を用いた。触媒の電気化学安定性は、サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いて、窒素通気下、掃引速度 50 mV/s, 電位範囲 0.05-1.00V, 10 サイクルの条件で評価した。酸素還元能は、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) を用いて、窒素及び酸素通気下、掃引速度 5.0 mV/s, 電位範囲 0.05-1.0Vの条件で評価した。電流密度は 0.6V時の値とした。

S-ZrO<sub>2-x</sub>触媒の酸素欠損はX線光電子分光分析 (XPS) を用いて評価した。

## 3 結果と考察

ZrO<sub>2</sub>:Sの混合比, CF-P処理時間とLSVの結果を表1に示す。それぞれの混合比において 30secの処理では酸素還元能が発現しなかった。混合比 1:1 の場合, 60sec及び 120secの処理で酸素還元開始電位 0.80V, 電流密度 0.12mA/mgが得られ, 180secまで処理時間を延長すると酸素還元開始電位は低下し, 電流密度は向上した。また, 混合比 1:5 では 60secでは発現しなかった酸素還元能が, 120sec処理すると発現した。硫黄無添加と比較すると, sample Fとsample Iでは電流密度が同値で, 酸素還元開始電位がやや低下した。これは酸素欠損部が硫黄によって阻害された可能性が考えられる。一方で, sample Dとsample Eでは酸素還元開始電位が向上した。硫黄に起因する撥水効果によって, 酸素欠損部が発電反応によって生成した水に阻害されなくなったと考えられる。しかしながら, 硫黄は電子伝導性が低いことから電流密度が低下したと考えられる。CF-P処理開始後 30sec程度から青いプラズマが見られ, 硫黄の混合比の増大に伴ってプラズマ発生時間も延長したことから硫黄プラズマと推察される。この硫黄プラズマによって触媒表面に変化があると考えられ, 電極の接触角を測定すると酸素還元能が得られた電極は接触角 >90°, 触媒能の無い電極は接触角 <90°であった。従って, 撥水性は重要と考えられる。今後, S-ZrO<sub>2-x</sub>触媒の表面や硫黄状態の分析などで原理を明確にしたい。

表1 条件とLSVの結果

ZrO <sub>2</sub> :S [mol比]	CF-P時間 [sec]	酸素還元開始電位 [V]	電流密度 [mA/mg]	sample
10:1	30	-	-	A
	60	-	-	B
1:1	30	-	-	C
	60	0.80	0.12	D
	120	0.80	0.12	E
	180	0.64	0.20	F
1:5	30	-	-	G
	60	-	-	H
	120	0.63	0.20	I
S無し	60	0.70	0.20	J

図2にCVの測定結果を示す。10 サイクル後も

2 サイクル目と同様の曲線を描き、硫黄の溶解ピークなどは見られなかった。CF-P処理時に硫黄の揮発または酸化分解が懸念されたので、硫黄炭素同時分析装置でS-ZrO<sub>2-x</sub>触媒中の硫黄含有量を測定すると 10wt%検出された。従って、SZrO<sub>2</sub>が合成され、その硫黄は溶解しにくいと考えられる。

図3にS-ZrO<sub>2-x</sub>のZr 3d XPSスペクトルを示す。破線はZrO<sub>2</sub>のピーク位置 (ZrO<sub>2</sub> 3d5/2 : 182.7, ZrO<sub>2</sub> 3d3/2 : 184.7) を示している。それぞれのピークが低エネルギー側にシフトし、酸素欠損が生じていることが示唆された。

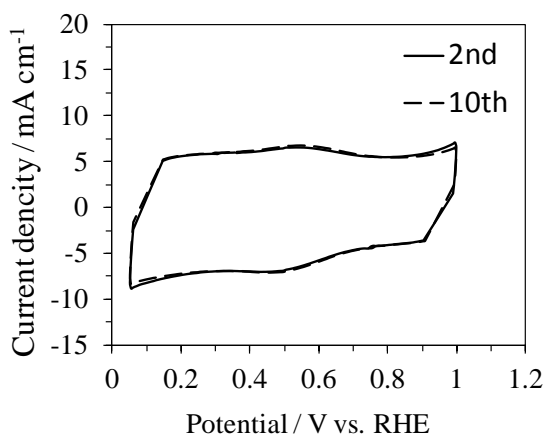


図2 CV測定結果 (混合比 1:1, CF-P 60sec)

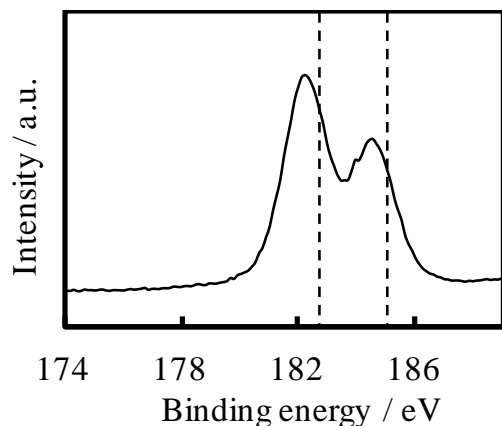


図3 Zr 3d の XPS スペクトル (混合比 1:1, CF-P 60sec)

本研究では、カーボンフェルト電極を用いたマイクロ波放電プラズマ合成 (CF-P) を用いて「硫黄ドープ酸素欠損型酸化ジルコニウム (S-ZrO<sub>2-x</sub>)」の開発を検討した。その結果、以下の結論を得た。

- ・ CF-P処理によってZrO<sub>2</sub>に酸素還元能を付与することができた。
- ・ 硫黄を添加して所定条件で CF-P 処理をすると、酸素還元開始電位が 0.80V、電流密度 0.12mA/mg となった。
- ・ 硫黄ドープにより撥水性が付与された。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導、ご協力いただいた埼玉工業大学 矢嶋龍彦 教授、神奈川県産業技術センター 化学技術部 国松昌幸 氏に感謝致します。

#### 参考文献

- 1) K. Ota and A. Ishihara, 粉砕, **55**, 48 (2012)
- 2) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *ECS Trans.*, **25**, 129-139 (2009)
- 3) A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, B400-B406 (2008)
- 4) H. Kurihara and T. Yajima, *Chemistry Letters*, **36**, 526-527 (2007)
- 5) M. Inamoto, H. Kurihara and T. Yajima, 表面技術, **62**, 516-520 (2011)
- 6) M. Inamoto, H. Kurihara and T. Yajima, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013)
- 7) H. Fukui, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, **72**, 633-639 (1999)

## BEMS/HEMSの高度化並びにCEMS研究

森田寛之\*1 宮原進\*2 関根俊彰\*3 鈴木浩之\*1 本多春樹\*4

### Upgrading of BEMS/HEMS and Study on CEMS

MORITA Hiroyuki\*1, MIYAHARA Susumu\*2, SEKINE Toshiaki\*3,  
SUZUKI Hiroyuki\*1, HONDA Haruki\*4

抄録

平成24年度に無線通信により電力使用量を監視し、負荷の制御切り替え可能なBEMS/HEMSを開発し、北部研究所に設置、実証試験を行ってきた。

本年度は、開発したBEMS/HEMSの高度化を目標とし、BEMSマスターコントローラおよびBEMSスレーブコントローラを開発し、系統別に複数設置した。CEMS/BEMSで1:Nの双方向通信を行い、収集した電力使用量と需要予測に基づきCEMSからBEMSへ警告を発報することを確認した。

キーワード：BEMS/HEMS、CEMS、VPN、双方向通信、不快指数

## 1 はじめに

東日本大震災と東京電力福島第一原子力発電所事故により、我が国のエネルギー戦略は根本からの見直しが進められている<sup>1)</sup>。日本は、海外の資源に大きく依存し、かつ新興国でのエネルギー需要が拡大しているため、再生可能エネルギーや、ITや環境技術を駆使して地域単位でエネルギーの効率的利用を図るスマートシティや需要・供給側双方から制御し最適化する電力網であるスマートグリッドの研究開発が国レベル、自治体レベルで取り組みが行われている。

埼玉県では、「埼玉エコタウンプロジェクト」<sup>2)</sup>を進めており、地域単位によるエネルギーの地産地消を図る取り組みを行っている。

スマートシティやエコタウンにおいて効率的な

エネルギー利用を可能とするには、エネルギー管理システム（xEMS=Energy Management System, x=C(Community), B(Building), H(House))が相互に連携することが重要となる。xEMSは、省エネルギー技術として非常に重要な技術であることから、ニーズの増加が想定される。

そこで、平成24年度に開発したSAITEC EMS<sup>3)</sup>を改良・拡張し、CEMSの技術開発を行い、実証試験を行った。

## 2 SAITEC EMSの改良

### 2.1 改良前のSAITEC EMS

平成24年度に開発したSAITEC EMSの構成を図1に示す。

SAITEC EMSの主な特徴として、下記の(1)～(3)を挙げる。

- (1)使用電力の見える化
- (2)使用電力の予測に基づいた系統制御
- (3)省電力無線（Zig-bee）による通信

\*1 技術支援室 電気・電子技術担当

\*2 北部研究所 生活関連技術担当

\*3 北部研究所 材料・機械技術担当

\*4 事業化支援室 製品開発支援担当

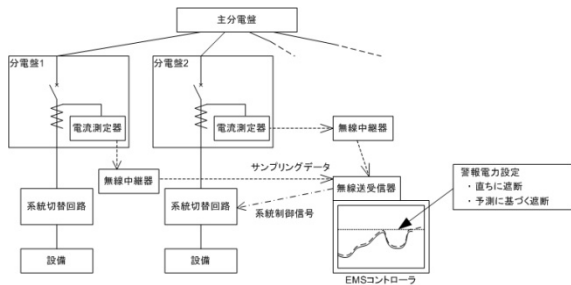


図1 改良前のSAITEC EMSモデル

## 2.2 BEMS コントローラの改良

昨年度開発した BEMS は無線通信によりコントローラ 1 台に電力使用量データを収集する機能を有していた。本研究では、CEMS に対応できるよう改良し、系統別にデータをストレージに収集し無線通信可能な複数の BEMS スレーブコントローラ、及び BEMS スレーブコントローラがストレージに保存したデータを収集し電力の見える化を行う BEMS マスターコントローラを開発した。

全体の構成図を図 2 に、改良した BEMS スレーブコントローラを図 3 に示す。

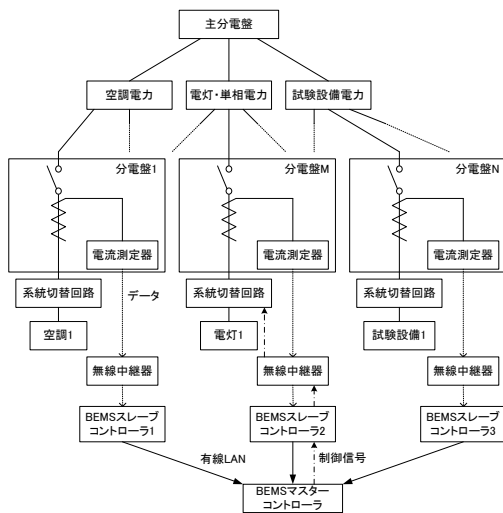


図 2 改良した BEMS

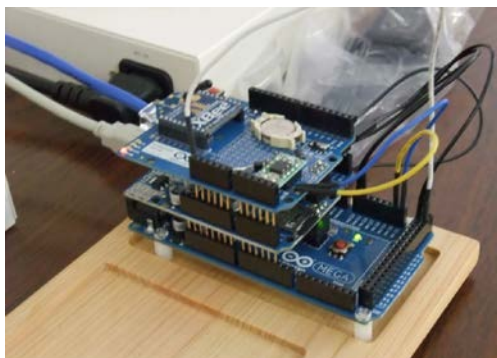


図 3 改良した BEMS スレーブコントローラ

## 2.3 CEMS の開発

機能として、(1) インターネットを経由した通信、(2) 複数の BEMS との双方向通信 (制御)、が可能な CEMS の開発を行った。

セキュリティの向上を図るため、VPN (Virtual Private Network) を使用し、CEMS-BEMS 間のインターネットによる双方向通信が可能なプログラムを作成した。さらにインターネット上から天気予報、気温、湿度のデータを取り込み、不快指数を算出し、グラフ上に表示するようにした。

## 2.4 需要予測プログラムの改良

効率的なエネルギー利用において、電力使用量の予測は運用に非常に重要な技術である。平成 24 年度に開発した BEMS では、北部研究所の過去の電力使用量を季節、営業時間・非営業時間に分け、時刻ごとに平均値をとり、パラメータにした。このパラメータと測定・集計した電力使用量から需要予測値を算出した。

この需要予測の精度を高めるための改良を行った。季節ごとの平均値からパラメータを取っていたが、月別の平均値を使用することとした。さらに過去の電力使用量と不快指数および前日の使用量変化についてもパラメータ化した。これによる予測を計算式 (1) に示す。

$$\bar{y}(k+1) = a_0(k) + a_1(k)y(k) + a_{23}(k)y(k-22) + a_{24}(k)y(k-23) + a_{25}(k)y(k-24) + b_0(k)t(k+1) + b_1(k)t(k) + b_{24}(k)t(k-23) \cdots (1)$$

$\bar{y}(k+1)$ : 時刻  $k$  の 1 時間後の需要予測量

$y(k-i)$ : 時刻  $k$  における  $i$  時間前の電力使用量

$a_i(j)$ : 時刻  $j$  の  $i$  時間前の電力使用量に

関するパラメータ

$t(k-i)$ : 時刻  $k$  における  $i$  時間前の不快指数

$b_i(j)$ : 時刻  $j$  の  $i$  時間前の不快指数に関する

パラメータ

## 3 実証試験結果

### 3.1 改良した BEMS の設置

BEMS スレーブコントローラを 3 台作製し、空調、電灯・OA・100V 用機器、設備機器にそ

れぞれ振り分け、省電力無線 (Zig-bee) 経由で電流測定器からデータを受信し収集するよう設置した。さらに BEMS スレーブコントローラを有線 LAN に接続し、BEMS マスターコントローラが各 BEMS スレーブコントローラからデータを吸い上げるように設定した。

収集したデータは、BEMS マスターコントローラにて図 6 のように画面表示した。

### 3.2 需要予測結果

北部研究所の過去の電力使用量データから算出したパラメータを用いて、計算式 (1) の需要予測をおこなった。需要予測と実際の電力使用量の誤差が最も小さい結果を図 4 (2013 年 10 月 10 日)、大きい結果を図 5 (2013 年 8 月 2 日) に示す。

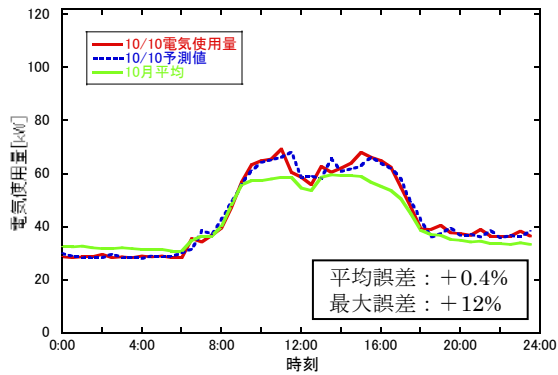


図 4 改良した需要予測プログラム計算結果 (2013 年 10 月 10 日)

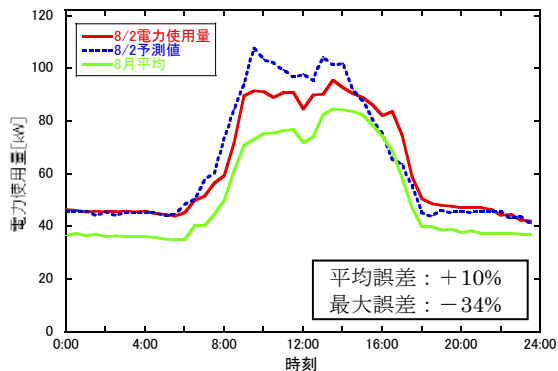


図 5 改良した需要予測プログラム計算結果 (2013 年 8 月 2 日)

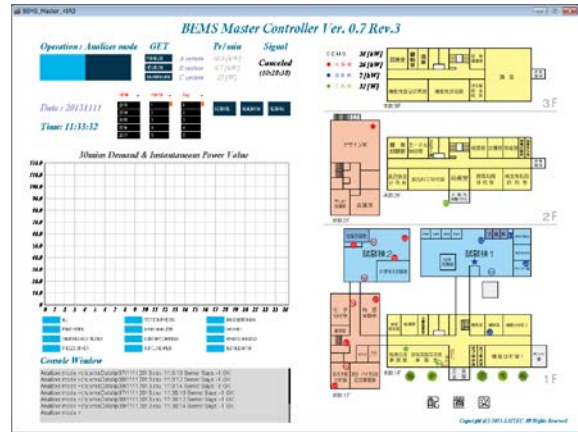


図 6 BEMS マスターコントローラ画面

### 3.3 CEMS マスターコントローラの設置

PC にプログラムした CEMS マスターコントローラを本所 (川口市) に設置し、VPN にてインターネットを経由して北部研究所 (熊谷市) の BEMS マスターコントローラとの通信を行った。さらにインターネットから天気予報、気温、湿度を取得し、不快指数を算出し表示した。不快指数の予報値が夏季で最大 82、冬季で最小 45 以下の場合、注意信号を発報し、BEMS マスターコントローラに警報表示するよう設計し、動作することを確認した。CEMS マスターコントローラの表示画面を図 7 に示す。

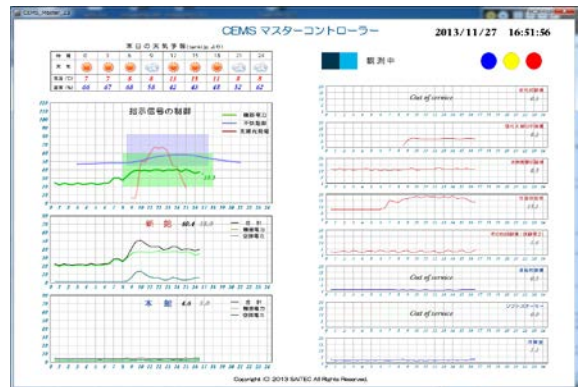


図 7 CEMS マスターコントローラ画面

### 3.4 創エネルギーの効率利用試験結果

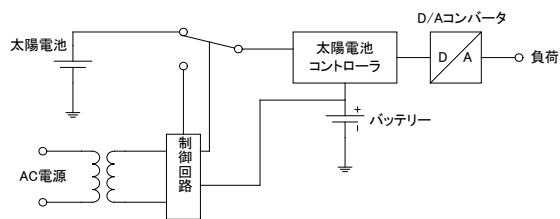
太陽電池 (ASAHI Technologies製 A1-198 195W) を北部研究所へ設置し、図 8 に示すような制御回路を作製し、AC電源と太陽電池の効率的利用を行った。バッテリーには鉛蓄電池 (G&

Yu製 SMF31MS-850)、負荷として液晶ディスプレイを用いた。鉛蓄電池の電圧が11.5V以上の時には太陽電池から鉛蓄電池に充電し、11.5V未満の時には太陽電池からの接続を切り離し、AC電源と接続しているAC/DCコンバータから鉛蓄電池に充電するよう設定した。そしてバッテリーからDC/ACインバータから負荷に接続し、瞬停なしで運用できるようにし、実証試験を継続して行っている。

図8 創エネルギー制御回路

#### 4 まとめ

以上に実証試験結果から、下記のことを実現し



た。

- (1)空調、電灯・OA・100V用機器、試験設備別に系統ごとに電力使用量を表示
- (2)複数のBEMSスレーブコントローラにて電力使用量のデータを保存し、BEMSマスターコントローラがデータを収集
- (3)CEMSコントローラは、インターネットを経由し複数のBEMSスレーブコントローラお

よびBEMSマスターコントローラを制御

(4)需要予測は、最大で34%の誤差があった

(5)創エネルギーから鉛蓄電池に接続し、瞬停せずに負荷側へ電力を供給するシステムを作製し、実証試験中

スマートシティおよびスマートグリッドは現在も研究が進められており、更なる新技術の開発も期待されている。

需要予測は、エネルギーを効率的に分配・遮断等を行うに当たり重要な技術であるため、より精度の高い予測計算式を構築する必要がある。

今後も実証試験でのデータ収集、ノウハウの蓄積を行い、かつ最新技術の適用を図り、より広く、そして効果的な企業支援に努める予定である。

#### 参考文献

- 1) 資源エネルギー庁 エネルギー基本計画,  
( [http://www.enecho.meti.go.jp/topics/kiho\\_nkeikaku/new\\_index.htm](http://www.enecho.meti.go.jp/topics/kiho_nkeikaku/new_index.htm))
- 2) 埼玉県環境部エコタウン課,  
( <http://www.pref.saitama.lg.jp/soshiki/f18/#m2989>)
- 3) 岩崎正太, 森田寛之, 半田隆志 : BEMS/HEMSの研究, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, (2012)



## 精密測定機同士の連携に関する研究(第2報)

島崎景正\*

### Study on cooperation between the precision measurement machines(Part2)

SIMAZAKI Kagemasa\*

抄録

精密測定のための連携治具を製作し、依頼試験に利用することを目的とする。連携治具とはそれぞれの測定機で測定が可能で、それぞれ独立した測定機同士を共通の座標軸で連携させるものである。本研究では測定機の定盤上を基準面(XY平面)とし、XY平面内での座標軸の共通化を目指した。本研究で対象にしたのは三次元測定機、画像測定機及び輪郭形状測定機である。また、座標軸をどの程度正確に共通化できたかを証明できるように検証方法を検討した。

キーワード：精密測定，座標系，三次元測定機，輪郭形状測定機，画像測定機

## 1 はじめに

三次元CADが普及するにつれ、測定機で三次元データを取得し、三次元CADにフィードバックしたいという要望が増加している。三次元CADは一つの座標系で複雑な形状や寸法を表現できるため、出来上がった製品の三次元データが取得できたならば三次元CADデータと照合をすることも可能である。しかし、三次元測定機は幾何寸法と大きな形状、画像測定機は平面上の幾何寸法、輪郭形状測定機は小さな形状というように得意な分野が限られる。これら得意な分野の融合を行い、合成した結果が確からしさを持ちつつ、依頼試験に利用することが目的である。

昨年<sup>1)</sup>の研究において、治具及び検証方法の精度が不十分であったため、本研究では検証治具であるナイフエッジの使用方が正しいかどうかを確認してから、実験装置(4号機)を組み立て、位置決め治具の精度検証を行った。

\* 技術支援室 機械技術担当

## 2 研究方法

### 2.1 研究目標

機器間の誤差が 0.01mm(L1=100mm)以下となる位置決め装置の製作。なお、L1は図4参照。

### 2.2 位置決め治具の製作

位置決め装置の構造を図1に示す。

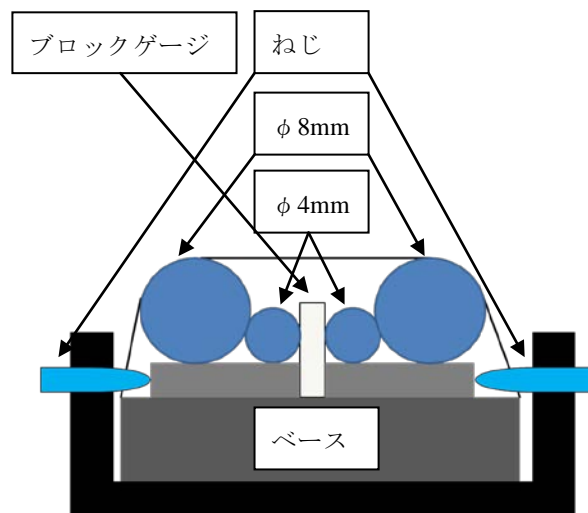


図1 位置決め治具

ベースの上に挟み込むためのねじを介してブロックゲージをセラミックのブロックで挟み込み、左右からφ4mmのピンゲージをブロックゲージに接触させ、さらにバンドによりφ8mmピンゲージを介してφ4mmのピンゲージを拘束するものとした。三次元測定機ではφ8mmのピンゲージ、画像測定機ではブロックゲージ、輪郭形状測定機ではφ4mmのピンゲージで軸出しを行う。

改良点は

- ・ブロックゲージをブロックで支えることによる倒れの防止
- ・ピンゲージがブロックゲージの中で精度が出ている面と接触することによる精度向上
- ・2本ずつのピンゲージによる測定しやすさである。

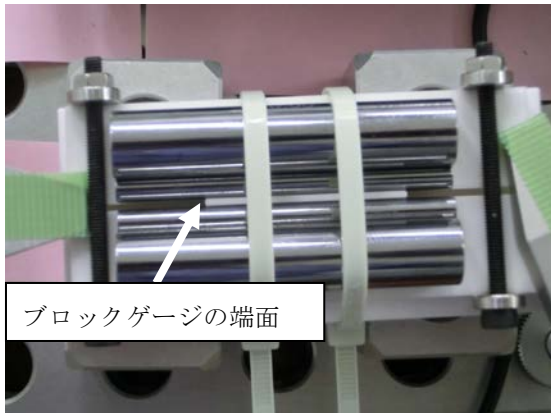


図2 位置決め治具写真

それぞれの機器での軸出し自体は次のとおり行った。

・三次元測定機

定盤基準で2本のφ8mmのピンゲージを円筒測定した円筒軸同士の中線をX軸(Y=0)、ブロックゲージの左側端面(図2)をX原点とする座標系で頂点のX座標を求めた。

・画像測定機

ブロックゲージで軸出しとX原点を定め、頂点は画像で観察してX座標を求めた。

・輪郭形状測定機

φ4mmのピンゲージ間の溝で軸出しを行い、

中央のブロックゲージの左側端面(図2)も測定することで端面をX原点として頂点のX座標を求めた。

2.3 検証治具

構造が単純で安定して高精度であるナイフエッジを用いた。ナイフエッジとは図3に示すような三角柱のものである。



図3 位置決め装置

・検証方法

図4のようにX軸に対してわずかに傾けて(θ)設置したナイフエッジとX軸の交点のX座標を各測定機上で測定。X軸のずれ(L1-L2)は、誤差が1/tanθ倍に拡大されたものなので高精度に検証できる。

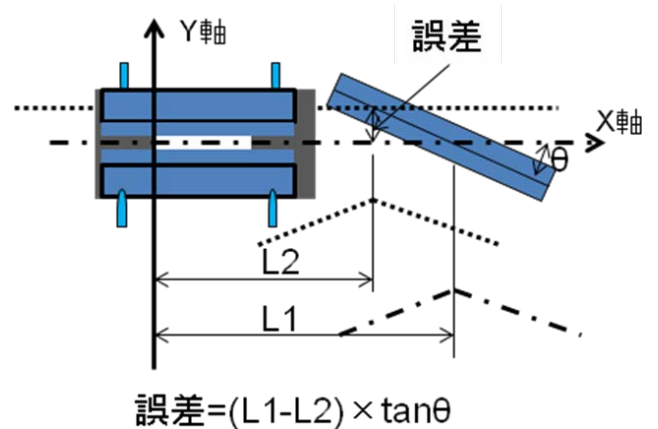


図4 検証治具

昨年の検証方法では、輪郭形状測定機上での位置決めを正しいとして、他の誤差を評価した。今回は各測定機で同様の位置測定を行うこ

とにより、それぞれの差を対等に直接評価可能である。

・ 検証方法の確認

三次元測定機上で、測定断面を Y 方向にずらした結果が  $1/\tan \theta$  倍されて X 方向のずれとなることを確認した。

3 研究結果

3.1 機器間の誤差

信頼性を検証する目的で機器間の誤差を測定し、表 1 の結果が得られ、目標を達成した。

表1 機器間の誤差

測定機の組み合わせ	誤差(mm)
輪郭形状測定機 三次元測定機	0.01
輪郭形状測定機 画像測定機	0.01
三次元測定機 画像測定機	0.00

また、機器間誤差を得た際の結果の算出の様子を示す。三次元測定機(倣い測定)と輪郭形状測定機(輪郭測定)は図 5、画像測定機(マニュアルキャリパー測定)は図 6 に示すように X 座標を求めて図 4 の理論式で算出した。なお、この時の  $\theta$  は 3.9deg である。

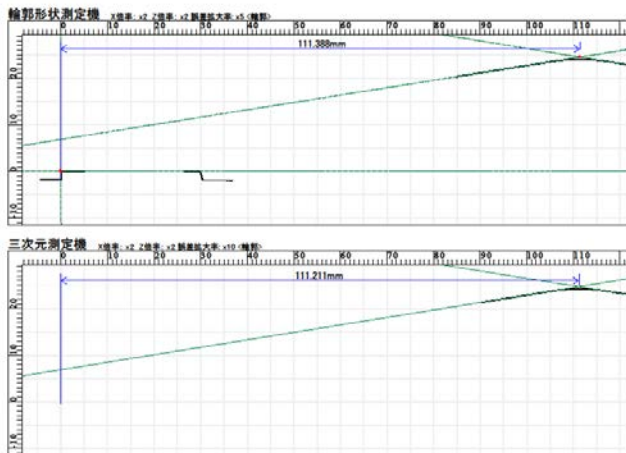


図 5 三次元測定機と輪郭形状測定機

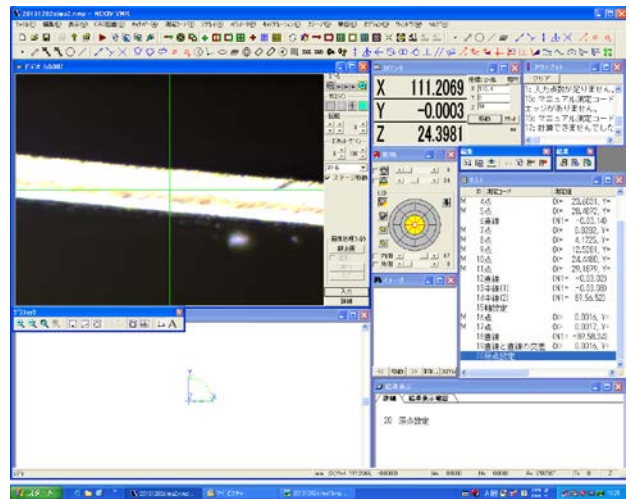


図 6 画像測定機

4 まとめ

本研究で製作した位置決め治具では、三次元測定機、輪郭形状測定機および画像測定機で測定軸 (X 軸) を作成することができた。また、この測定軸は位置決め装置による検証の結果、機器間の誤差が 0.01mm 以内で同一の測定軸とみなすことができた。この結果、位置決め装置の検証治具の位置に測定物を固定したならば、機器間の誤差 0.01mm 以内でほぼ同じ断面を測定することができる。

参考文献

1) 島崎景正：精密測定機同士の連携に関する研究，埼玉県産業技術総合センター研究報告，11，(2013) 52

## 高温もろみ対応清酒酵母の開発 (第3報)

横堀正敏\*<sup>1</sup> 鈴木康修\*<sup>1</sup> 増田こずえ\*<sup>1</sup> 南澤賢\*<sup>2</sup>

### Development of Sake Yeast Adaptable to High Temperature of Mash (Part 3)

YOKOBORI Masatoshi\*<sup>1</sup>, SUZUKI Yasunori\*<sup>1</sup>, MASUDA Kozue\*<sup>1</sup>, MINAMISAWA Ken\*<sup>2</sup>

抄録

埼玉酵母から28℃でのアルコール処理で生存した株を得、これらと埼玉酵母を28℃の小仕込み試験で選抜した。また乳酸や糖化用酵素剤の使用量について検討した。高温もろみではカブロン酸エチル高生産性の埼玉F酵母および埼玉G酵母が適していた。これらを使用し、総米1t当り乳酸0.5Lと糖化用酵素剤30gを初添に添加した総米60kgの清酒製造試験では、最高品温15℃に設定した仕込の半分以下の期間で上槽に至り、同程度のアルコール分、日本酒度、アミノ酸度となり、粕歩合は小さくアルコール取得は同等以上で、酸度は1以上高く、香気成分ではエステルが少なく高級アルコールが多くなった。

キーワード：清酒酵母，高温もろみ，乳酸，酵素剤，酸度

#### 1 はじめに

通年雇用の地元社員等による清酒製造では、温暖な時期にも冷却しながら行う会社が増えてきた。冷却しなければ省エネになるが、もろみは高温となって酵母の死滅を招きやすくなる。高温でのアルコール耐性を有する酵母であれば、その影響を抑えることが期待できる。

本研究では、前報までに得られた株<sup>1,2)</sup>に加え、28℃でのアルコール処理後も生存した株を取得した。またスケールアップして仕込の条件や酒質等について検討した。

#### 2 実験方法

##### 2.1 供試株

埼玉酵母10種 (A01、BK2、C、D、E<sup>3)</sup>、F<sup>3)</sup>、G<sup>4)</sup>、H<sup>4)</sup>、YY<sup>5)</sup>、MR<sup>5)</sup>)、および既報において得られた3株<sup>1,2)</sup>を用いた。

##### 2.2 高温時アルコール処理後生存株の取得

麴エキス培地に酵母を接種して数日間28℃で培養後、培養液にアルコールを添加して28℃で1週間処理後、その一部を新たな麴エキス培地に接種し、増殖したものを生存株とした。アルコール濃度は10%から16%へと上げていった。

生存株から平板培地上でシングルコロニーを形成させ各12株を取得し、15%アルコール28℃1日処理後の死滅率<sup>1)</sup>を測定し、少ないものを高温時アルコール耐性株として選抜した。

##### 2.3 小仕込み試験

糖化用酵素剤にはグルコアミラーゼ「アマノ」(天野エンザイム)を使用した。

###### 2.3.1 総米 55g

前報<sup>2)</sup>で得られた条件で実施した。すなわち、乾燥麴 10g、 $\alpha$ 米 45g、水 100mL、乳酸 0.1mL、酵素剤 0.2mg、酵母培養液 1mLを混合し、28℃1週間後に 3000rpm 10 分間の遠心分離で上槽とした。

###### 2.3.2 総米 1kg

\*<sup>1</sup> 北部研究所 食品・バイオ技術担当

\*<sup>2</sup> 化学保安課

乾燥麴と $\alpha$ 米を使用した、通常の麴と蒸米での総米1kgに相当するよう分量を調整し、酒母省略の2段仕込を行った。すなわち、初添に $\alpha$ 米138gと乾燥麴65gと水425mLと酵母培養液200mLの上澄みを捨てた沈殿、留添に $\alpha$ 米525gと乾燥麴133gと水1195mLを混合し、その後は総米55gの小仕込み試験と同様に行った。乳酸や酵素剤の使用量や使用時期を変化させ、踊りを取らないものもあった。

## 2.4 清酒製造試験

埼玉F酵母および埼玉G酵母を使用し、表1の仕込配合で3段のアンブル仕込みを行った。対照は踊りを1日取り、8~9℃で留め、最高品温を15℃としたが、高温もろみでは踊りを省略した。

表1 清酒製造試験仕込配合

	酒母	初添	仲添	留添	計
総米 (kg)	1.5	9.0	18.0	31.5	60
蒸米 (kg)	—	6.5	14.0	25.5	46
麴米 (kg)	1.5	2.5	4.0	6.0	14
汲水 (L)	6.0	11.0	18.0	46.0	81
乳酸 (mL)	高温	54	—	—	90
	対照	24	—	—	60
酵素剤 (g)	高温	1.8	—	—	1.8
	対照	—	—	—	—

アルコール分は簡易アルコール分析器アルコメイトAL-2型(理研計器)により、あるいは常法<sup>6)</sup>により測定した。日本酒度、酸度、アミノ酸度は常法<sup>6)</sup>により測定した。香気成分は、ヘッドスペースサンプラー用10mL容バイアルに試料0.9mLと内部標準液0.1mLを封入し、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー<sup>7)</sup>により測定した。有機酸成分は有機酸分析セットShodexOA(昭和電工)により分析した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 高温時アルコール処理後生存株の取得

16%アルコール処理生存株がBK2、C、F、YY、MRから得られ、各々をB6、C6、F6、Y6、M6とした。このうち高温時アルコール耐性を示したB6、C6、F6からシングルコロニーを形

成させ、各12株、計36株を取得した。これらから更に高温時アルコール耐性株として、B6から2株(B604、B612)、C6から4株(C605、C608、C611、C612)、F6から3株(F606、F610、F611)を選抜し、この9株を次の試験に使用することとした。

## 3.2 小仕込み試験

### 3.2.1 総米55g

上の9株および各親株(BK2、C、F)を使用して試験を行った(表2)。それほど大きな差はなく、官能的にまとまりのあるものなどで各親株から1株ずつ(B604、C612、F610)、そして親株の中ではアルコール生成など良好だったFの計4株を次の試験で使用することとした。

表2 総米55gの小仕込み試験(1)

株	減少重量 (g)	粕歩合 (%)	アルコール分	日本酒度	酸度	アミノ酸度
B604	19.0328	116.6	17.25	+1.5	3.95	2.8
B612	19.3464	114.6	17.15	+1.5	3.95	2.85
C605	19.4943	114.7	17.1	+1.5	3.95	2.85
C608	19.4429	113.6	17.05	+0.5	4.1	2.85
C611	19.7299	114.5	17.2	+2	3.95	2.85
C612	19.6613	113.9	17.1	+1.5	3.95	2.95
F606	19.6950	114.8	16.95	+0.5	3.95	2.9
F610	19.3032	116.9	17.0	+0.5	3.95	2.85
F611	19.0230	116.6	17.05	+0.5	3.95	2.8
BK2	18.2405	125.7	16.15	-6.5	4.5	2.9
C	18.9617	123.2	16.7	±0	4.0	2.8
F	19.8651	114.3	17.55	+3.5	4.3	2.6

上の4株、前報までに得られた3株(DA05、DA10、YA12)とその親株で良好だったD<sup>1),2)</sup>、そしてこれまで小仕込みに使用しなかった埼玉酵母(A01、G、H、MR)の計12株を使用した試験では、DA05、DA10、YA12、D、H、MRはアルコール生成や発酵が弱かった(表3)。次の試験ではB604、C612、F610、A01、F、Gを使用することとした。

### 3.2.2 総米1kg

通常のアンブル仕込みに相当する乳酸1mL(総米1t当り1L)と、総米55gの試験と同程度の割合の酵素剤4mg(総米1t当り4g)を初添に加え、試験を行った(表4)。雑菌汚染が疑われるクセが

現れた。また日本酒度は+14前後となり、発酵が進みすぎたと考えられる。

表3 総米 55g の小仕込み試験 (2)

株	減少重量 (g)	粕歩合 (%)	アルコール分	日本酒度	酸度	アミノ酸度
B604	19.2572	114.8	17.15	+3.5	3.4	2.8
C612	19.2834	117.2	17.05	+4	3.6	2.7
F610	19.4617	115.3	17.1	+4.5	3.5	2.7
DA05	18.3775	131.1	16.4	+1	4.35	3.1
DA10	18.8743	143.1	16.5	+1.5	4.3	3.1
YA12	19.1872	133.0	16.6	+5	4.6	2.75
A01	19.6135	131.1	16.95	+7	3.1	3.1
D	17.9041	152.1	15.6	-4	4.3	3.0
F	19.6535	128.5	17.5	+3.5	3.65	2.6
G	19.9541	132.4	17.0	+4	3.6	2.9
H	19.3586	142.2	16.65	+3	3.0	3.15
MR	14.4892	135.4	12.45	-46.5	5.8	3.05

表4 総米 1kg の小仕込み試験 (1)

株	減少重量 (g)	粕歩合 (%)	アルコール分	日本酒度	酸度	アミノ酸度
B604	210.8	70.0	15.8	+14.5	3.1	2.5
C612	212.4	72.0	15.85	+14.5	3.4	2.65
F610	211.6	74.3	15.85	+14	3.25	2.55
A01	201.6	80.5	15.45	+14	3.5	2.7
F	225.1	60.2	16.15	+13	4.0	2.5
G	222.9	61.4	16.15	+14.5	3.65	2.65

乳酸 1mL、酵素剤 4mg 使用

乳酸を1.5倍、酵素剤を5倍にした(表5)。ひどいケは抑えられたが、日本酒度は概ね+10を超え、やはり発酵の進みすぎと思われる。アルコール分や日本酒度が小さめなB604、C612、A01を除き、F610、F、Gを次の試験では使用することとした。

表5 総米 1kg の小仕込み試験 (2)

株	減少重量 (g)	粕歩合 (%)	アルコール分	日本酒度	酸度	アミノ酸度
B604	245.9	56.5	16.3	+12	3.9	2.75
C612	249.2	53.9	16.45	+13	3.75	2.8
F610	250.3	56.1	16.75	+14.5	3.75	2.8
A01	231.1	58.6	15.25	+3	3.4	3.2
F	261.0	49.2	16.55	+14.5	4.2	2.7
G	263.3	48.4	16.6	+15	3.95	2.85

乳酸 1.5mL、酵素剤 20mg 使用

乳酸と酵素剤の使用時期による効果を確認する

ため、乳酸は初添に1mLと留添に0.5mL、酵素剤は50mgを初添か留添のどちらかに使用した(表6)。前の試験と比較して乳酸の分割による利点は特に感じられなかったので、乳酸は初添時に添加することとした。酵素剤も時期による差ははっきりしないので、初添で使用することとした。F610は発酵が弱めで、この株には50mgでは酵素剤が過剰だった可能性があると思われる。

表6 総米 1kg の小仕込み試験 (3)

株	減少重量 (g)	粕歩合 (%)	アルコール分	日本酒度	酸度	アミノ酸度
初添に酵素剤						
F610	246.2	64.0	16.3	-8.5	3.3	2.85
F	275.5	52.5	17.6	+1.5	4.05	3.15
G	280.6	52.1	17.45	+1.5	4.05	3.45
留添に酵素剤						
F610	253.6	60.8	16.6	-4	3.6	2.8
F	277.2	52.0	17.65	+3	4.3	3.15
G	273.2	51.4	17.35	±0	4.0	3.4

乳酸初添に1mL留添に0.5mL、酵素剤50mg使用

F610で乳酸と酵素剤の使用量を変えた(表7)。乳酸が多い方がやや良さそうだったが、全体にアミノ酸度が大きくなり、この株は高温もろみに適していないように思われた。以後の試験にはFとGを使用することとした。

表7 総米 1kg の小仕込み試験 (4)

酵素剤 (mg)	減少重量 (g)	粕歩合 (%)	アルコール分	日本酒度	酸度	アミノ酸度
乳酸 1.5mL						
20	276.1	66.3	17.35	+8.5	3.85	3.75
30	261.9	63.7	17.0	+2.5	3.8	3.8
40	259	59.1	16.8	-2.5	3.65	3.8
乳酸 2mL						
30	259.7	65.7	16.9	+2.5	3.95	3.7
40	266.2	59.5	17.25	+3.5	4.05	3.65
50	268.2	55.3	17.2	+1.5	3.9	3.7

F610 使用

FとGを使い、乳酸を1.5mLとし、酵素剤の使用量を変えた(表8、9)。バラツキは大きいですが、Fは酵素剤20~50mg、Gは20~60mgでアルコールの生成が良好で、日本酒度はFは30~70mg、Gは30~60mgでややプラス程度だった。酵素剤が多すぎると溶けすぎて発酵が不順になるおそれ

があるので、以下の試験では酵素剤使用量を総米1t当り30gとした。

表8 総米1kgの小仕込み試験(5)

酵素剤 (mg)	減少重量 (g)	粕歩合 (%)	アルコール分	日本酒度	酸度	アミノ酸度
20	310.9	66.3	17.75	+8.5	3.95	3.5
30	295.5	63.7	17.2	+2.5	3.8	3.45
40	289.5	59.1	17.05	-2.5	3.95	3.5
50	293	65.7	17.4	+2.5	3.9	3.55
60	293.1	59.5	16.8	+3.5	4	3.55
70	298.1	55.3	16.85	+1.5	3.95	3.6

F使用

表9 総米1kgの小仕込み試験(6)

酵素剤 (mg)	減少重量 (g)	粕歩合 (%)	アルコール分	日本酒度	酸度	アミノ酸度
20	336.3	56.5	17.9	+10.5	4.2	3.45
30	339.4	53.9	17.6	+5	4.2	3.6
40	377.3	56.1	17.65	+5	4.2	3.45
50	348.2	58.6	17.8	+4.5	4.2	3.5
60	372.0	49.2	17.4	-1	4.2	3.5
70	375.8	48.4	17.1	-3.5	4.2	3.6

G使用

### 3.3 清酒製造試験

冷やさないような仕込と管理を行い、高温もろみは品温 25℃前後となった(図1)。

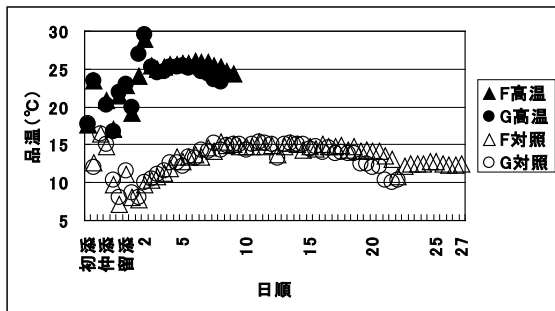


図1 もろみ経過(1) 品温

もろみ経過を見ると、高温もろみでは対照に比べ非常に進行が早く、半分以下の日数で日本酒度は±0に近づき(図2)、アルコール分は16%程度になった(図3)。酸度は高温もろみで常に高く(図4)、アミノ酸度は増加速度は早い但最终的には対照と同程度だった(図5)。

製成酒成分等を表10に示す。アルコール分と

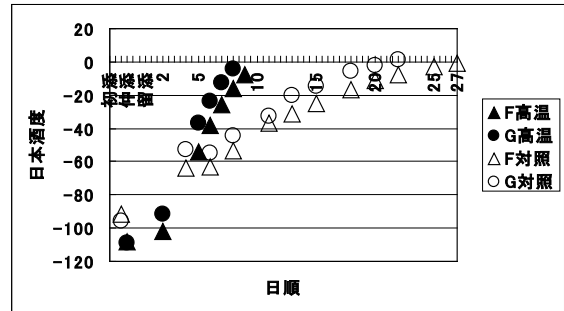


図2 もろみ経過(2) 日本酒度

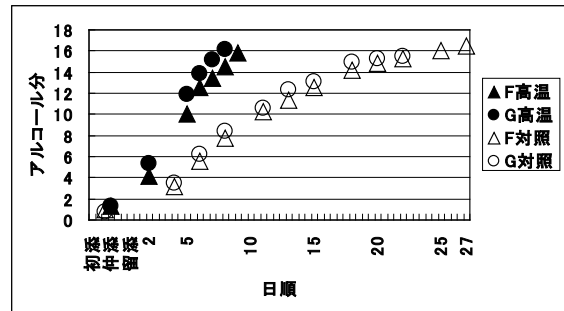


図3 もろみ経過(3) アルコール分

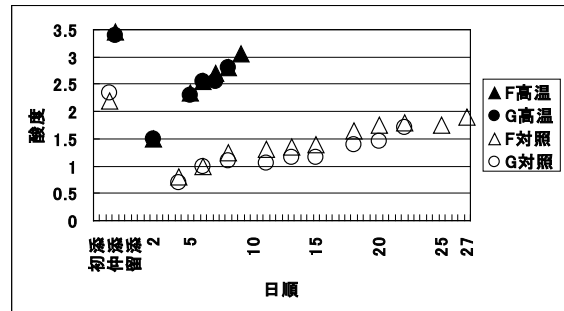


図4 もろみ経過(4) 酸度

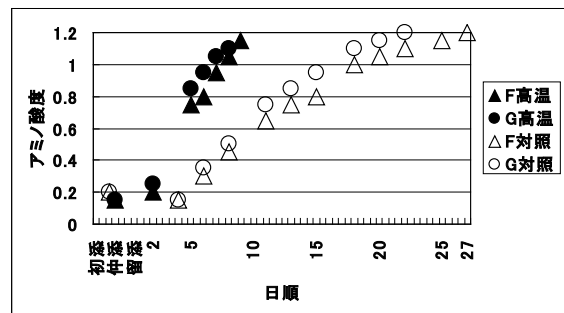


図5 もろみ経過(5) アミノ酸度

アミノ酸度は対照と同程度だった。日本酒度は低かったが、休日の作業を避け上槽を早めたため、もろみ日数を1~2日伸ばせば同等になると思われる。酸度は1以上高くなった。粕歩合は小



さく、アルコールの取得は同等以上となった（酵素剤でよく溶けたためと思われる）。

香気成分ではエステルが少なく高級アルコールが多くなった。今回使用した酵母はカブロン酸エチル高生産性で吟醸タイプの製造に適しているが、高温もろみではその特徴が現れなかった。

有機酸は酸度と同様に多くなったが、リンゴ酸のみ酵母により差が現れ、Fでは増えたがGでは対照より少なくなった。

- ・アルコール分、日本酒度、アミノ酸度は同程度
- ・酸度は1以上高い
- ・粕歩合は小さくアルコール取得は同等以上
- ・エステルは少なく高級アルコールが多い

酸度が大きくなるが、乳酸量を増し糖化用酵素剤を使用することで、25℃程度のもろみで短期間での清酒が製造できた。4段掛けなどで甘さを調節して酸味とのバランスを取ることは可能と思われる。

表10 製成酒一般成分等

区分		高温		対照	
		F	G	F	G
酵母		F	G	F	G
アルコール分		15.7	15.9	16.6	15.2
日本酒度		-8	-4.5	-0.5	+1.5
酸度		2.9	2.55	1.9	1.45
アミノ酸度		1.3	1.3	1.35	1.2
粕歩合 (%)		37.8	39.7	45.0	50.8
純アル取得(L/白米 t)		301	307	303	274
もろみ日数 (日)		9	8	27	22
香気成分 (ppm)	酢酸エチル	38.2	45.0	68.2	51.2
	イソブタノール	80.6	70.9	59.2	64.5
	酢酸イソアミル	0.9	0.9	1.4	1.2
	イソアミルアルコール	199	178	169	166
	カブロン酸エチル	1.5	2.1	5.1	8.7
有機酸 (ppm)	クエン酸	106	94.0	73.8	50.0
	リンゴ酸	285	99.0	122	131
	コハク酸	532	550	479	351
	乳酸	916	722	443	416
	酢酸	40.4	63.6	9.4	10.7

#### 4 まとめ

(1) 埼玉酵母から高温時アルコール耐性株を取得し、28℃の小仕込み試験に適した株を選抜したが、高温もろみでの清酒製造にはカブロン酸エチル高生産性の埼玉F酵母および埼玉G酵母が適していた。

(2) 28℃の小仕込み試験では、総米 1t 当り乳酸 0.5L と糖化用酵素剤 30g の初添への添加が適当だった。

(3) (2)の条件で総米 60kg の清酒製造試験を実施した。25℃前後の高温もろみでは、最高品温 15℃の通常の仕込みに比べて以下の特徴が見られた。

- ・もろみ期間は半分以下

#### 参考文献

- 1) 横堀正敏, 南澤賢, 鈴木康修, 増田こずえ: 高温もろみ対応清酒酵母の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **10**, (2012)44
- 2) 横堀正敏, 南澤賢, 鈴木康修: 高温もろみ対応清酒酵母の開発(第2報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **11**, (2013)56
- 3) 横堀正敏, 鶴菌大, 高橋友哉, 増田こずえ: 微生物利用技術に関する研究-新規酵母の分離と食品への応用(3)-, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **6**, (2008)55
- 4) 横堀正敏, 南澤賢, 増田こずえ, 阿部知子: 清酒酵母の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **9**, (2011)21
- 5) 横堀正敏, 高橋友哉, 増田こずえ: 新規清酒酵母の実用化, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **7**, (2009)51
- 6) 国税庁所定分析法(訓令), <http://www.nta.go.jp/shiraberu/zeiho-kaishaku/tsutatsu/kobetsu/sonota/070622/01.htm>, 2014.3.6
- 7) 横堀正敏, 高橋友哉, 増田こずえ, 阿部知子: 清酒酵母の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **8**, (2010)45

## 流動性材料に対する水蒸気透過度測定方法の検討 —三酢酸セルロース保持基材を用いた測定—

飯塚 真也\*<sup>1</sup> 村田 一英\*<sup>1</sup> 関根 正裕\*<sup>2</sup>

### Study of Water Vapor Transmission Rates Measurement for Flowable Material - Measurement Using Cellulose Triacetate Substrate -

IZUKA Shinya\*<sup>1</sup>, MURATA Kazuhide\*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>

抄録

塗料や接着剤など、自立薄膜の調整が困難な流動性材料の水蒸気透過度測定方法を検討した。これらの材料を水蒸気透過性の高い三酢酸セルロースフィルム上に成膜して積層試験片を調製し、水蒸気透過度測定を行った。積層試験片および三酢酸セルロースフィルムの水蒸気透過度の実測値から、積層膜の透過を表す一般式 ( $1/J = \Sigma[1/J_i]$ ) を用いて成膜試料の水蒸気透過度を算出したところ、遊離塗膜の実測値との間で誤差が生じた。そこで、三酢酸セルロースフィルムの透湿係数の湿度依存性に基づく補正を行ったところ、遊離塗膜の実測値とほぼ一致した結果を得ることができた。

キーワード：水蒸気透過度、透湿度、カップ法、塗料、接着剤

## 1 はじめに

水蒸気透過度（透湿度）とは、フィルムを透過する水蒸気の量をそのフィルム1 m<sup>2</sup>当たり、24時間あたりに換算して g/(m<sup>2</sup>・24h) の単位で表したものである。衣服や医療用テープなどの透湿性能、食品包装の保湿性能、エレクトロニクス部品の防湿皮膜の水蒸気バリア性能など、薄膜材料の性能を決定する上で水蒸気透過度は重要なパラメータであり、いくつかの測定条件が JIS 等で定められている<sup>1)~6)</sup>。

しかし、塗料、接着剤、コーティング剤及び美爪料のような薄膜形成用流動材料は、測定に用いる自立薄膜を容易に調製できないために水蒸気透過性の評価が困難であった。これらの材料に対し

ては剥離紙に塗布して薄膜を形成させ剥がし取る方法<sup>4)</sup>、<sup>5)</sup>や濾紙などの多孔性基板上に薄膜を形成させる方法<sup>5)</sup>、<sup>6)</sup>などが定められているが、前者では剥離時に試料が破損しやすく、後者では基材表面の凹凸によって塗膜厚が均一になりにくいなどの問題があった。

そこで本研究では、薄膜試験片調整の簡易化を目的として、平滑性と高い水蒸気透過性を有する三酢酸セルロースフィルムを保持基材とした水蒸気透過度測定方法を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 試験片調整

保持基材には膜厚 80 μmの三酢酸セルロースフィルム（水蒸気透過度 $J_{sub} = 607.3 \text{ g/(m}^2 \cdot 24\text{h)}$ 、ホルベイン画材、以後CTAと記す）を用いた。

水蒸気透過度測定試料として表1に示したフィ

\*<sup>1</sup> 北部研究所 技術支援交流室

\*<sup>2</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

フィルム、粘着剤、接着剤、塗料を用いた。試料と保持基材からなる積層試験片を作成し、透過度測定に用いた。PET、PP フィルムは保持基材と重ねて積層試験片とした。アクリル粘着剤とブチルゴム粘着剤は剥離テープで保持基材に貼り付けてローラーで圧着し片側の剥離テープを剥がして積層試験片とした。クロロブレン系接着剤と防湿塗料はアプリケーションタを用いて保持基材に均一の厚さで塗布し積層試験片とした。比較試料としてフィルムと粘着剤はそのまま試験片とし、接着剤と防湿塗料は剥離紙へ塗布して剥がし取った遊離塗膜を試験片とした。

表 1 測定試料

試料名	メーカー	型番
PETフィルム	リガク	3377F3
PPフィルム	リガク	3377P3
アクリル粘着剤	ホームケアプロダクツ	9483PL
ブチルゴム粘着剤	マクセルスリオンテック	5983
クロロブレン系接着剤	コニシ	G17
防湿塗料	サンハヤト	AY-L1003

## 2.2 水蒸気透過度測定

水蒸気透過度は JIS Z 0208 に従い測定した。すなわち、試料を装着した吸湿剤入りネジ式カップ (図 1) を 40 °C、90 %RH の恒温恒湿槽内に設置し、所定の時間間隔でカップ重量を測定し、その重量変化から水蒸気透過度を求めた。



図 1 ネジ式カップ (JIS L 1099)

フィルム試料と粘着剤はサンプル 3 点の平均質量変化からブランク 1 点の質量変化を差し引くことで水蒸気透過度を求め、塗料と接着剤はサンプル 1 点から水蒸気透過度を求めた。

CTA に成膜した積層試験片は、成膜試料がカップ外側 (高温側) に、保持基材がカップ内側 (低温側) になるように装着した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 CTA の湿度依存性

測定カップの模式図を図 2 に示した。試料、CTA 保持基材、積層試験片について、それぞれ水蒸気透過度を  $J$ ,  $J_{sub}$ ,  $J_t$  とすると、基本的な透過関係式<sup>7)</sup>より

$$1/J_t = 1/J + 1/J_{sub} \quad \dots (1)$$

が成り立ち、理想的には  $J_t$ ,  $J_{sub}$  の測定値から  $J$  が算出できる。

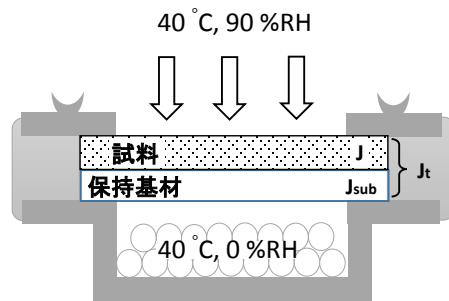


図 2 測定カップの模式図

しかし、式(1)は各々の透湿係数が一定であることを前提として導かれた式であり、CTA 保持基材に適用するのは不適切である。カップ外側 (高温側) の相対湿度を変えて CTA の水蒸気透過度を測定すると、図 3 のとおり高温側で上昇の度合いが高くなり、CTA の透湿係数が湿度によって変化すること (湿度依存性) が分かる<sup>8)</sup>。具体的に示すと、45-0 %RH の湿度差で測定した水蒸気透過度は、90-0 %RH の湿度差で測定した値 ( $J_{sub} = 607.3 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ) の 1/2 となるはずだが、CTA はその関係が成り立たない。図 2 のように CTA をカップ内側へ設置した場合には CTA の高温面が 90 %RH より低くなるため、式(1)で  $J_{sub}$  をそのまま代入すると誤差が生じる。

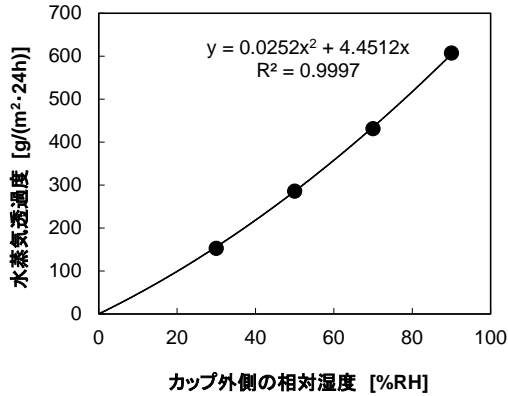


図3 CTAの水蒸気透過度と高湿側相対湿度

そこで、図3の関係を二次関数で近似させ、その係数を用いて式(1)を修正し、式(2)の補正透過関係式を導いた<sup>9)</sup>。

$$J = J_t \{2a+b+(b^2+4aJ_t)^{0.5}\} / 2(a+b-J_t) \quad \dots (2)$$

$$(a=A \times 90^2, b=B \times 90, A=0.025189, B=4.4512)$$

### 3.2 フィルム及び粘着剤の測定

各試料をCTA保持基材に積層して  $J_t$  を測定し、式(1)および式(2)から試料の水蒸気透過度  $J$  を算出した結果を表2に示した。

表2 フィルム及び粘着剤の水蒸気透過度

試料名	水蒸気透過度 [g/(m <sup>2</sup> ·24h)]		
	試料単独の測定値	式(1)の計算値	式(2)の計算値
PETフィルム	105.3	98.3	104.8
PPフィルム	22.6	22.0	22.4
アクリル粘着剤	184.3	171.4	188.5
ブチルゴム粘着剤	2.4	2.4	2.4

PETフィルム、PPフィルムについて、式(1)から算出した水蒸気透過度は試料単独の測定値より小さくなったが、式(2)から算出することで両者はほぼ一致した。これは、式(1)ではCTA保持基材の湿度依存性による誤差が生じており、式(2)は湿度依存性に基づく補正を行ったことで誤差が解消されたものと推察された。

自立薄膜の取扱いが難しいアクリル粘着剤につ

いても、PETフィルムやPPと同様の傾向が見られた。このときの誤差は2.3%であったが、JISにおける水蒸気透過度は有効数字2桁で表すことから、実用上、許容される範囲である。

ブチルゴム粘着剤の場合は、式(1)、(2)のいずれの算出値も単独の測定値と一致した。これはブチルゴム粘着剤の水蒸気透過度が小さく、保持基材の影響を受けなかったためと推察された。

### 3.3 接着剤及び塗料の測定

クロロプレン系接着剤及び防湿塗料の測定結果を図4に示した。塗料や接着剤では塗膜厚をそろえることが難しいため、膜厚 20 μm~60 μm のCTA 積層試験片及び遊離塗膜を作成し、水蒸気透過度測定を行った。

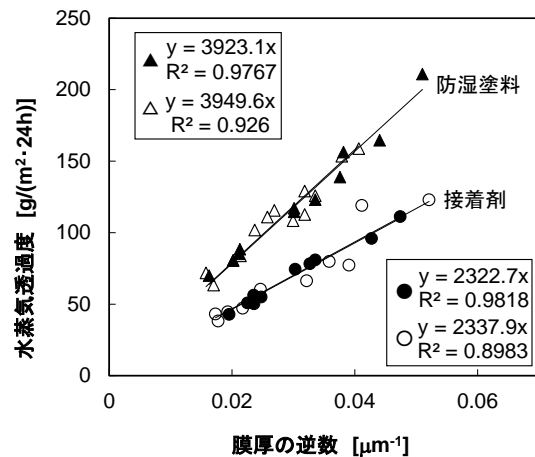


図4 塗料および接着剤の水蒸気透過度

●▲…式(2)から算出した値  
○△…遊離塗膜の測定値

横軸に膜厚の逆数をとると、両試料ともに直線関係が見出され、式(2)から算出した水蒸気透過度が遊離塗膜の測定値と同様の近似直線を形成した。

また、近似直線に対する相関係数 $R^2$ は、両試料ともに式(2)から算出した値の方が大きかった。CTA保持によって遊離塗膜の測定よりも実質的に高精度な測定が可能となることが示された。

クロロプレン系接着剤の遊離塗膜と、CTA に塗布した積層試験片の写真を図5に示した。両者と

も接着剤の膜厚が約 40  $\mu\text{m}$  のものであるが、積層試験片の方が明らかに均一な膜を形成しており、膜厚の均一性が図4における測定精度の向上につながったものと推察された。



図8 接着剤の遊離塗膜(左)と積層試験片(右)

Difficult to Prepare a Thin Film, J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**, 4(2014)  
 ( <http://doi.org/10.4011/shikizai.87.114>)

#### 4 まとめ

流動性材料の水蒸気透過度測定において、CTAを保持基材とすることで簡単かつ確実に試験片を調整することができ、安定した測定結果を得ることができた。この研究成果は依頼試験等を通して企業へ提供し、産業支援へ繋げるものとした。

#### 参考文献

- 1) JIS Z 0208:1976 防湿包装材料の透湿度試験方法 (カップ法)
- 2) JIS L 1099:2012 繊維製品の透湿度試験方法
- 3) JIS K 7129:2008 プラスチックフィルム及びシートー水蒸気透過度の求め方 (機器測定法)
- 4) JSCE-K 522-2010 表面被覆材の透湿度試験方法 (案)
- 5) JIS K 5400:1990 塗料一般試験方法 (旧規格)
- 6) ISO 7783:2008 Paints and varnishes - Determination of water-vapour transmission properties - Cup method
- 7) 高分子学会・高分子と吸湿委員会：“材料と水分ハンドブック”，共立出版(1968).
- 8) 高分子学会・高分子と水に関する委員会：“高分子と水分”，幸書房(1972)
- 9) Shinya I. , Kazuhide M. , Masahiro S. , Chiaki S. : Measurement of Water Vapor Transmission Rates by Using Cellulose Triacetate Substrate for Materials



## 【問い合わせ先】



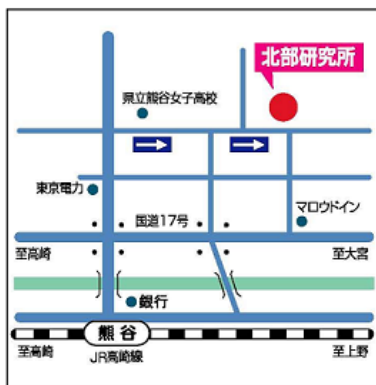
### 埼玉県産業技術総合センター

〒333-0844

埼玉県川口市上青木 3-12-18

TEL 048-265-1311

FAX 048-265-1334



### 埼玉県産業技術総合センター

#### 北部研究所

〒360-0031

埼玉県熊谷市末広 2-133

TEL 048-521-0614

FAX 048-525-6052

---

## 平成25年度 埼玉県産業技術総合センター研究報告 Vol.12

---

平成26年9月発行

発行：埼玉県産業技術総合センター

〒333-0844 埼玉県川口市上青木 3-12-18

TEL 048-265-1311 (金・繰越 金) FAX 048-265-1334

URL <http://www.saitec.pref.saitama.lg.jp/>

---

無断複写・転載を禁じます