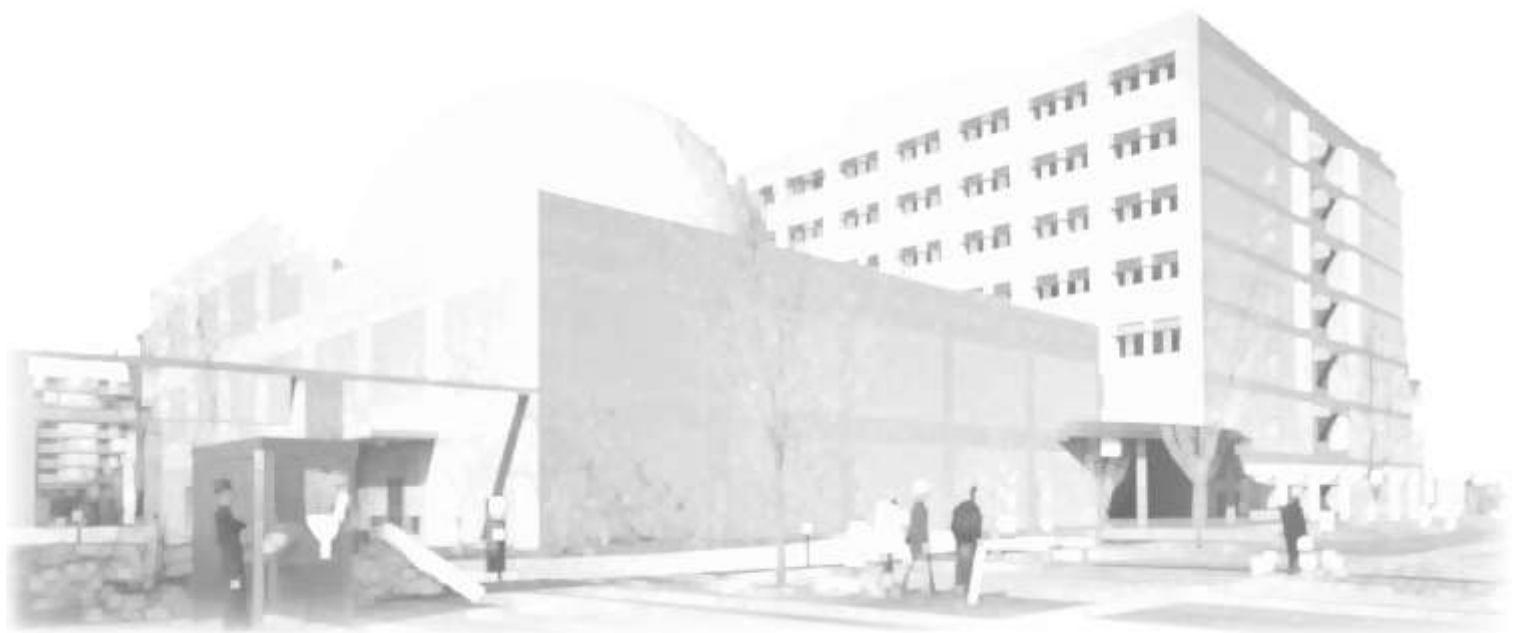


埼玉県産業技術総合センター

# 研究報告

第14巻 平成27年度

REPORTS  
OF  
SAITAMA  
INDUSTRIAL  
TECHNOLOGY  
CENTER  
Vol. 14 / 2015



平成29年(2017)発行

# 平成27年度埼玉県産業技術総合センター研究報告

## 第14巻

### 目 次

### CONTENTS

ページ

#### ○産業支援研究

炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)の構造部材への適用	1
高周波誘電加熱を利用した軽量・高強度部材の接合技術の実用化(Ⅱ)	6
燃料電池用白金代替触媒の開発	10
環境に優しい安価で高性能な電池の開発 ～ マグネシウム蓄電池の実用化に係る研究 ～	14
最適車椅子設計支援のための、ステレオカメラを用いた、 座面簡易3次元計測システムの開発(2)	19
高温環境下における水蒸気透過度測定技術の開発(第2報)	23
フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と 品質管理への応用(第2報) — 埼玉県産小麦粉について —	27
フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と 品質管理への応用 — 清酒について(2) —	32
高度集積電子デバイス等に向けたナノ材料用特性評価システムの開発	35
混合溶剤による熱可塑性CFRPのリサイクル	39
次世代輸送機器に向けた、軽量繊維強化熱可塑性プラスチックの製造	44
ソフトスチーム技術を利用した高機能穀粉の製造技術の開発	48

#### ○新技術創出調査研究

##### 1. 独創的技術形成研究

利用者の活動範囲拡大に伴う車いすの高強度化に向けた基礎技術の検討	53
蠕動運動型移動型ロボットの開発に関する研究	56
セルロースゲルネットワークを用いた金属ナノ粒子製造	60

##### 2. 技術支援高度化研究

測定サンプルの類型化による非接触形状測定の高度化	63
県産食品の網羅的成分分析と品質管理への利用 — 清酒をモデルとして —	68
埼玉県産新品種米「彩のきずな」の酒造適性の検討	73

#### ○外資 JKA 共同研究

普及型超微小硬さ測定機の開発	75
----------------	----

## 炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)の構造部材への適用

小熊広之\*<sup>1</sup> 熊谷知哉\*<sup>2</sup> 坂本大輔\*<sup>2</sup> 原田雅典\*<sup>3</sup> 関根正裕\*<sup>4</sup>

### Study on the Application of the Structural Members of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics(CFRTP)

OGUMA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, KUMAGAI Tomoya\*<sup>2</sup>, SAKAMOTO Daisuke\*<sup>2</sup>, Harada Masanori\*<sup>3</sup>,  
SEKINE Masahiro\*<sup>4</sup>

抄録

ポリカーボネート(PC)をマトリックス樹脂とする炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)の強度を向上させるため、PCシートと炭素繊維織物に対してオゾン酸化処理を行い、試験片を成形し強度試験を行った結果、未処理と比較して曲げ強さが31%、引張強さが14%向上した。これは酸化処理により炭素繊維とPC界面での接着性が向上したことが原因と考えられた。一方、曲げ弾性率と引張弾性率の向上効果はそれぞれ8%、9%であった。

キーワード：CFRTP、熱可塑性樹脂、曲げ強度、空洞率、オゾン酸化処理、界面

## 1 はじめに

近年、温室効果ガス排出の低減を目的として軽量化による燃費向上の取り組みが進められており、比強度・比剛性に優れる炭素繊維強化複合材料(CFRP)の適用事例が増えている。特に使用樹脂に熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)は、リサイクル性、補修性、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。

本研究では、強化繊維として平織の炭素繊維(CF)織物、マトリックスの熱可塑性樹脂は耐衝撃性が高く、透明性、耐候性、寸法安定性、自己消火性に優れる<sup>1)</sup>ポリカーボネート(PC)を用いた。

しかし、CFと熱可塑性樹脂は界面での接着性が低いため、CFの強度を活かしきれないという課題がある。本研究では、この課題に対処するため、CF織物とPCシート表面にオゾン酸化処理を行い、強度向上に対する効果を検証した。

## 2 実験方法

### 2.1 CF 織物のアセトン洗浄処理

一般のCF表面に塗布されるエポキシ系のサイジング剤<sup>2)</sup>は、PCとの接着性を阻害する可能性があることから、サイジング剤の除去を目的として、CF織物をアセトンに浸漬させ1時間超音波洗浄を行った後、乾燥させたものを用いた。

### 2.2 オゾン酸化処理

無声放電式オゾン発生機を用い、酸素を原料として安定供給が可能な条件である流量20L/h、濃度60mg/Lのオゾン-酸素混合ガスを用いてCF織

\*<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 材料技術担当

\*<sup>4</sup> 事業化支援室(現 技術支援室)

物とPCシートのオゾン酸化処理をそれぞれ行った。容積約5Lのガラスデシケータ中にアセトン洗浄後のCF織物あるいはPCシートを入れ、オゾン-酸素混合ガスを一定時間通気させた後、供給を止め、残存オゾンを分解させた後、デシケータから処理材を取り出した。

### 2.3 X線光電子分光分析 (XPS)

オゾン酸化処理によるCF表面の化学結合の状態変化を調べるため、X線光電子分光分析装置 (AXIS ULTRA、(株)島津製作所製) を用いた。C1sスペクトルの波形分離を行い、化学結合の種類と量を求めた<sup>3)</sup>。

### 2.4 接触角測定

オゾン酸化処理によるPCシートの親水性の変化を調べるため、接触角計 (CA-VP、協和界面科学(株)製) を用いて蒸留水に対する接触角を求めた。

### 2.5 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響

未処理、アセトン洗浄処理及びオゾン酸化処理したCF織物と、未処理及びオゾン酸化処理したPCシートを用いた各CFRTP材の曲げ試験片を作製し、万能材料試験機AUTOGRAPH (AG-I 100kN、(株)島津製作所製) を使用し、JIS-K7074に規定されている3点曲げ試験 (支点間距離:80mm、試験速度:5mm/min) を行った。試験片本数は5本とした。併せてJIS-K7075に規定されている燃焼法により繊維体積含有率(Vf)、空洞率(Vv) を求めた。

### 2.6 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響

オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響を評価するため、万能材料試験機AUTOGRAPH (AG-250KNI、(株)島津製作所製) 及びビデオ式非接触伸び計 (DVE-201、(株)島津製作所製) を使用し、JIS-K7164に準じて引張試験を行った。試験片寸法は、厚さ1.8mm、幅25mm、長さ250mm、標点間距離は50mmとした。試験片本数は5本、試験速度は1mm/minとした。また、試験後の破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)、(SU3500、(株)日立ハイ

テクノロジーズ製)で観察した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 CF 織物へのオゾン酸化処理の影響

オゾン酸化処理が CF 束の強度に与える影響を調べるため、CF 束引張試験片を作製した。CF 束はCF 織物から1束 (3000 本) 抜き取り、両端にポリプロピレン製の板を融着させて掴み部 (タブ) を作った。試験片を引張試験治具に設置し引張強度試験を行い、最大引張荷重を求めた結果を図1に示した。また、このとき XPS により測定した CF 束表面の酸化の度合いを示す O/C 値 (炭素に対する酸素の割合) を併せて示した。更に XPS による CF 表面の表面官能基分析を行い、C-C、C-O、C=O、O-C=O の成分構成比を求め図2に示した。図1はオゾン酸化処理が2時間までは最大引張荷重は変化せず O/C 値は上昇するが、処理時間が4時間では CF 束の強度が低下することを示している。一方で図2に示すように、PC との界面接着性を向上させる働きをする極性を持った酸素含有官能基(C-O、C=O、O-C=O)の成分構成比は、酸化処理時間が2時間までは上昇するが、それ以上では変化は見られなかった。これらの結果より、以降の実験では CF 織物に対するオゾン酸化処理時間を2時間とした。

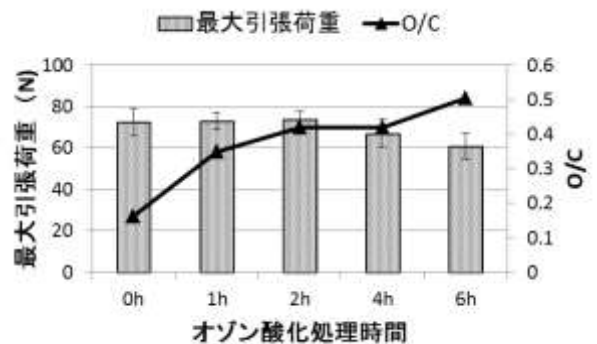


図1 オゾン酸化処理時間と最大引張荷重、O/C 値との関係

### 3.2 PC シートへのオゾン酸化処理の影響

オゾン酸化処理時間と接触角との関係を図3に示した。オゾン酸化処理を2時間以上行くと、接触角が大幅に低下した。これはオゾン酸化処理によ

り親水性を示す官能基であるヒドロキシ基(-OH)が新たに生成され<sup>4)</sup>、PCシートの親水性が大幅に向上したためと思われる。

また、2時間以上オゾン酸化処理を行っても接触角に変化はなく親水性に大きな違いが表れないことから、以降の実験ではPCシートに対するオゾン酸化処理時間を2時間とした。

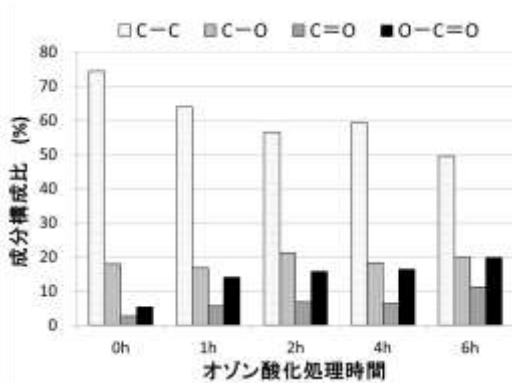


図2 オゾン酸化処理時間と成分構成比との関係

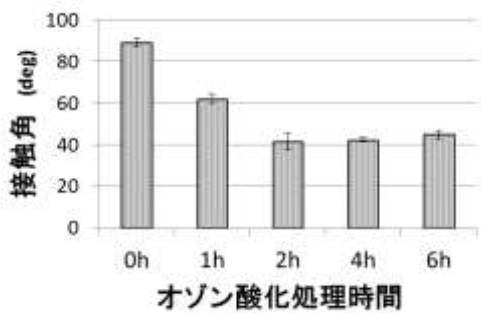


図3 オゾン酸化処理時間とPCシートの接触角との関係

### 3.3 オゾン酸化処理が曲げ強度に与える影響

未処理、アセトン洗浄処理及びオゾン酸化処理したCF織物と、未処理及びオゾン酸化処理したPC

表1 CFとPCシートの表面処理の状態

試料名	表面処理の状態	
	CF	PCシート
A	未処理	未処理
B	未処理	オゾン酸化
C	アセトン洗浄	オゾン酸化
D	アセトン洗浄後 オゾン酸化	オゾン酸化

シートから各CFRTP板(110mm×120mm×1.7mm)を成形した。試料名及びCF織物とPCシートの表面処理の状態を表1に示す。PCシート9枚とCF織物8枚を交互に積層し型に入れ、熱プレス機で300℃、無圧で10分間保持して樹脂を溶融させた後、成形圧力を10MPaで10分間加圧して各CFRTP板を成形し、試験片寸法(100mm×15mm×1.7mm)に切り出した。

曲げ強さの結果を図4に示した。CF織物とPCシートの両方にオゾン酸化処理を行った試料Dは未処理(試料A)と比較して曲げ強さが31%向上した。

これはCFのオゾン酸化処理によるPC界面との接着性の向上とVvの低下(3.1%→2.3%)による影響であると考察した。

曲げ弾性率の結果を図5に示した。試料A、B、Cでほとんど違いが見られず、試料Dの試料Aに対する向上率は8%程度であり、CF及びPCシートに対するオゾン酸化処理の効果は曲げ強さ程には得られなかった。

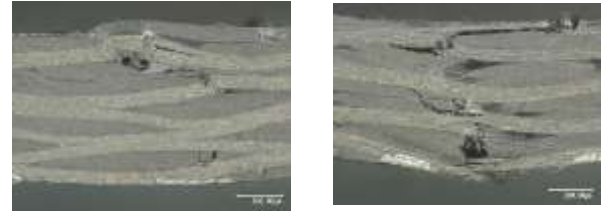
図6に各試料の代表的な応力-ひずみ線図を示した。試料Dは弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破損に至ったのに対し、試料Aでは脆性的な破損ではなく降伏現象の様な応力-ひずみ線図を示した。

次に曲げ試験後の破損面を光学顕微鏡で観察した結果を図7に示した。JIS-7074に規定されている曲げ試験方法では、試験片の上側には圧縮応力、下側には引張応力が生じるが、図7(a)に示す試料Aでは、試料上面で圧縮応力により層間剥離が発生し破損している。それに対して、図7(b)の試料Dでは、上部の圧縮応力による層間剥離は観察されず、下部に発生した引張応力によりCFが破断し、破損した。

これら結果から、試料Aは試料Dと比較してCF-PCの界面接着性が劣るため、圧縮応力により積層間で層間剥離が各所に発生し、それが進展して破損に至ったと考えられる。これらの界面接着性の差が原因で、図6に示したように試料Aは降伏現象の様な応力-ひずみ線図を示し、その一方で、CF織物とPCシートにオゾン処理を施した試料Dでは、界面接着性の向上により層間剥離が抑制され、CF

が破断するまで荷重に耐えることができたことで弾性変形的な挙動を示したと推測される。

一方で曲げ弾性率のオゾン酸化処理による向上効果が 8%程度であったのは、曲げ弾性率が応力-ひずみ線図の初期勾配より算出するため、界面接着性の向上効果が表れにくかったためではないかと考察した。



(a) 試料 A の破損面 (b) 試料 D の破損面

図 7 曲げ試験後の積層面の光学顕微鏡写真

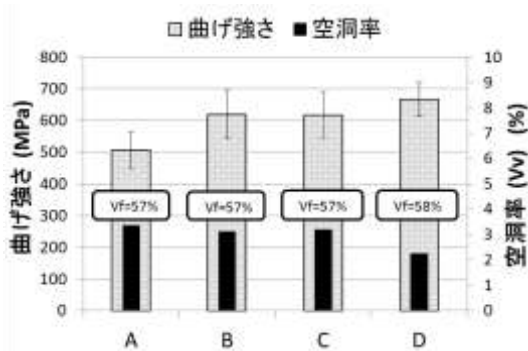


図 4 表面処理の違いによる曲げ強さ、Vv との関係

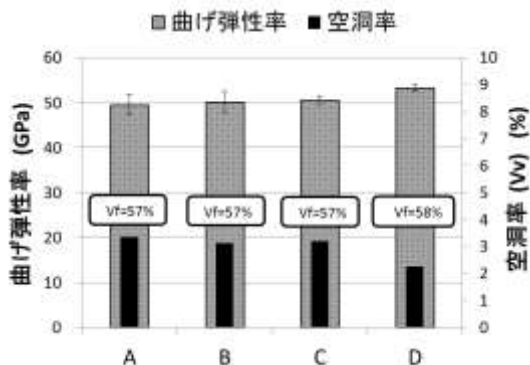


図 5 表面処理の違いによる曲げ弾性率、Vv との関係

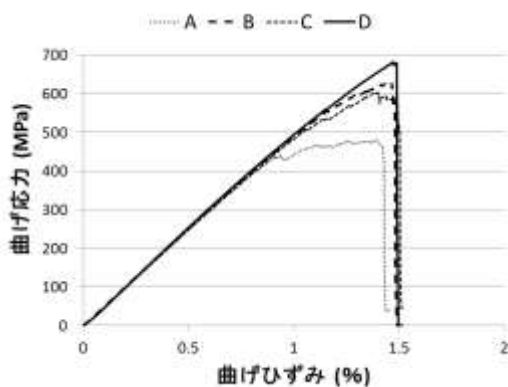


図 6 各試料の応力-ひずみ線図

### 3.4 オゾン酸化処理が引張強度に与える影響

引張強さの結果を図 8 に引張弾性率の結果を F 図 9 に示した。図 8 より CF 織物と PC シートの両方にオゾン酸化処理を行う(試料 D)と未処理(試料 A)と比較して引張強さが 14%向上し、図 9 から弾性率は 9%向上したことが示された。また、試料 A と試料 D の代表的な応力-ひずみ線図を図 10 に示した。弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破断したことが示された。

次に引張試験後の破断面について 2500 倍に拡大した SEM 写真を図 11 に示した。この写真より、試料 A の SEM 写真(図 11(a))では CF 表面にほとんど PC が付着していないのに対し、試料 D の SEM 写真(図 11(b))では CF 表面を PC が覆っていることが観察され、オゾン酸化処理による CF-PC 界面の接着性向上効果が確認できた。

これらの結果から、オゾン酸化処理を CF 織物と PC シートに行うと、CF-PC 界面の接着性が向上したこと、Vf の向上(52%→54%)及び Vv の低下(3.1%→2.0%)により引張強さが 14%向上したと考えられた。

次にオゾン酸化処理が引張弾性率に与える影響を検討したところ、オゾン酸化処理による向上効果は 9%程度であり、曲げ弾性率の向上効果(8%)とほぼ同じ値であった。これは引張弾性率も曲げ弾性率と同様、応力-ひずみ線図の直線部の初期勾配より算出するため、界面接着性の向上効果が表れにくかったためではないかと思われる。

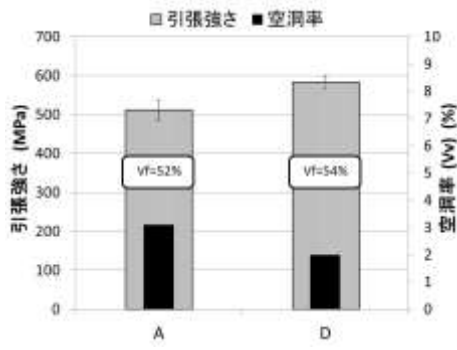


図8 表面処理の違いによる引張強さ、Vvとの関係

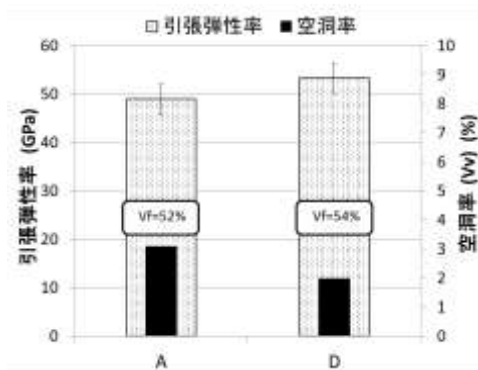


図9 表面処理の違いによる引張弾性率、Vvとの関係

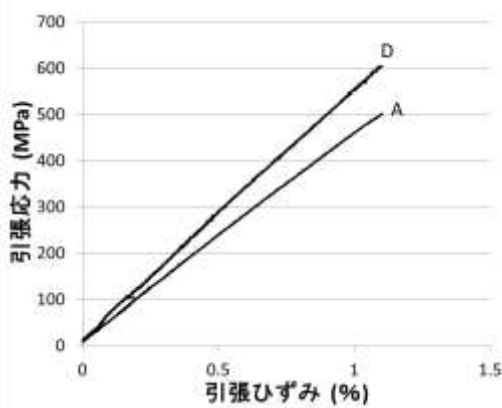
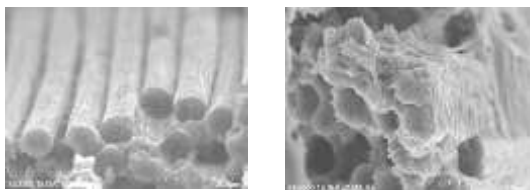


図10 試料A、Dの応力-ひずみ線図



(a)試料A (b)試料D

図11 引張破断面のSEM写真

#### 4 まとめ

連続炭素繊維強化ポリカーボネートの強度向上を目的として成形条件の検討、及びオゾン酸化処理による表面改質効果に関する検討を行った。これらの効果を曲げ試験、引張試験を行い評価した結果、以下の結論が得られた。

- (1) CF束へのオゾン酸化処理時間が2時間を超えると強度が低下するが、CF表面上の酸素含有官能基の成分構成比は一定となる。
- (2) PCシートにオゾン酸化処理を行ったが、2時間以上で接着角の値が一定となった。
- (3) CF織物とPCシート表面にオゾン酸化処理し、CFRTPを作製して強度試験を行ったところ、未処理と比較して曲げ強さが31%、曲げ弾性率が8%、引張強さが14%、引張弾性率が9%向上した。

今後は、CFRTPの構造部材への適用を目的として、樹脂の含浸方法の検討やCFの酸化方法を検討する他、ポリアミド等他の熱可塑性樹脂を用いたCFRTPへの応用展開を図る予定である。

#### 参考文献

- 1) (社)プラスチック成形加工学会編：図解プラスチック成形材料，工業調査会,(2006) 92
- 2) 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.
- 3) 吉川高雄: 光酸素化法による強化繊維の表面改質と複合材料の特性, 鉄道総合技術論文誌, (1995),22.
- 4) 小熊広之, 熊谷知哉, 坂本大輔, 井上裕之, 関根正裕: 炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)の構造部材への適用, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 13, (2015)

## 高周波誘電加熱を利用した軽量・高強度部材の接合技術の実用化(Ⅱ)

佐野 勝\*<sup>1</sup> 鈴木 啓介\*<sup>2</sup> 関根 正裕\*<sup>3</sup>

### Study for Practical Use of High-frequency Welding Technique for Lightweight and High-strength Materials. Part II.

SANO Masaru\*<sup>1</sup>, SUZUKI Keisuke\*<sup>2</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>3</sup>

#### 抄録

熱可塑性接着材を用いた高周波誘電加熱接合の実用化と適用範囲の拡大を図ることを目的として、種類が異なる樹脂複合材料を誘電加熱により接合可能か検討した。酸化亜鉛を含有し基材の樹脂が異なる3種類の熱可塑性接着材を用いてガラス繊維強化ポリプロピレンとガラス繊維強化ポリアミドの誘電加熱による接合を試みたところ、いずれも高周波印加時間5～7sで接合し、接合試験片の引張せん断試験では最高で2MPaの強度が得られた。また、平板以外のガラス繊維強化樹脂同士の誘電加熱接合も可能であることが明らかとなり、フランジを有する管材のような立体構造部材に対する誘電加熱接合の適用可能性が示唆された。

キーワード：誘電加熱，異種材接合，ガラス繊維強化ポリプロピレン，  
ガラス繊維強化ポリアミド

#### 1 はじめに

近年、自動車分野をはじめとする様々な産業分野において軽量化が求められており、その手法の1つとして金属から樹脂への材料置換が挙げられている。これに伴い、樹脂を接合する技術の重要性が増している。樹脂の接合にはボルト・ナット等による機械的接合<sup>1)</sup>、接着接合<sup>2)</sup>あるいは超音波、誘導加熱、レーザー等の溶着による方法<sup>3)</sup>があるが、それぞれの方法に長所・短所がある。このため接合方法の選択は、強度、工程時間、コスト、接合面積、接合部分の形状及び環境影響等、様々な要求項目に応じて行う必要があり<sup>4)</sup>、接合技術の選択肢を広げること

は非常に重要であると考えられる。

これまで我々は、熱可塑性接着材を使用した誘電加熱による接合手法を用いて、接着剤による接合が困難なPP板<sup>5)</sup>、ガラス繊維強化ポリプロピレン(GF-PP)<sup>6)</sup>及びポリアセタール<sup>7)</sup>の短時間・高強度接合が可能であることを示した。本研究では熱可塑性接着材を用いた誘電加熱接合の実用化とさらなる適用範囲の拡大を図ることを目的として、以下の内容について検討した。

- ①誘電加熱を用いた種類が異なる樹脂複合材料の接合
- ②平板以外の樹脂複合材料の誘電加熱接合

①についてはいずれも自動車部材として使用されているが極性が大きく異なることから接合が困難とされるGF-PPとガラス繊維強化ポリアミド(GF-PA)の誘電加熱による接合を検討し

\*<sup>1</sup> 技術支援室 化学技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 電気・電子技術担当

\*<sup>3</sup> 事業化支援室(現 技術支援室)



た。②については、L 字形状をした GF-PP の誘電加熱接合が可能か検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 供試材料

被着材の GF-PP には 1.5mm 厚の TEPEX dynalite104 (Bond-Laminates GmbH)、GF-PA はマトリックス樹脂が PA6 からなる 1.5mm 厚の TEPEX dynalite102 (Bond-Laminates GmbH) を 100mm×25mm の大きさに切断して試験に供した。また、L 字型の GF-PP は所定の大きさの GF-PP 板を乾燥機内で 155℃に加熱した後に折り曲げて作製した。

接合用接着材の基材は、ポリオレフィン系接着性樹脂 (樹脂①)、非晶質ポリアルファオレフィン系ホットメルト接着剤 (樹脂②) 及びポリオレフィン系樹脂改質剤とポリプロピレンペレット (ノバテック MH4、日本ポリプロ㈱) を 1 : 1 に混合したもの (樹脂③) を用いた。接着材に添加するセラミックスは、既報<sup>6)</sup>にて GF-PP の短時間接合が可能であった ZnO (和光純薬工業㈱、メジアン径 : 0.96μm) を用いた。ZnO の粒度はレーザ回折式粒度分布測定装置 (SALD-3100、島津製作所) を用いて測定した。また、引張せん断試験後の試験片表面成分はフーリエ変換赤外分光光度計 (Nicolet iN10 MX / iz10、サーモフィッシャーサイエンティフィック㈱) により同定した。

### 2.2 熱可塑性接着材の作製

GF-PP と GF-PA 接合用の接着材は以下の手順で作製した。2.1 で示した接着材の基材に対し、ZnO 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) を用いて基材樹脂の種類に応じて 175~200℃で 6 分間混練した。その後、この混練物を 175~200℃にて熱プレスし、厚さ 1mm のシート状熱可塑性接着材を作製した。

### 2.3 高周波誘電加熱による接合試験

接合試験では 23×11×1mm の熱可塑性接着材を GF-PP と GF-PA の間に挟み、ハイブリッドウェルダ (YRP-400T-A、山本ビニター、発振周波数 : 40.68MHz) の電極間に 0.4MPa の圧力で固定した。この状態で出力 180W の高周波を所定の時間印加して接着材を加熱溶融させた後に高周波印加を停止した。その後 8s 間放冷し、圧力を解除して接合試験片を作製した。

### 2.4 接合試験片の接合強度の評価

接合試験片の接合強度は、万能材料試験器 (AG-100KNI、島津製作所) を用いて引張せん断試験により評価した。試験条件は、つかみ具間距離 90mm、試験速度は 10mm/min で行った。また、試験の際に接合面に荷重が正しくかかるように、つかみ部には被着材と同じ厚さの当て板を使用した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 誘電加熱による GF-PP と GF-PA の接合試験及び接合試験片の引張せん断試験

基材にポリオレフィン系接着性樹脂①を使用した接着材による誘電加熱接合結果を図 1 に示した。

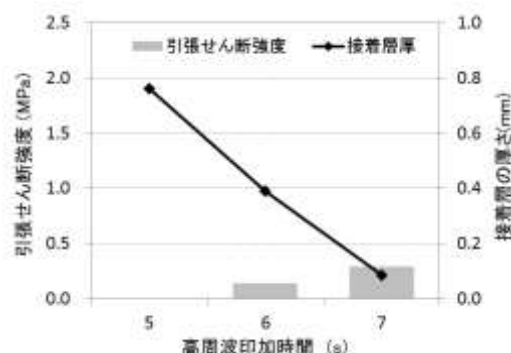


図 1 樹脂①を使用した接着材による GF-PA と GF-PP の誘電加熱接合結果

高周波印加時間5sで接着材が溶融しGF-PPと接着材間では強く接合したが、GF-PAと接着材の間は簡単に剥がれた。高周波印可時間7sでは接着材が十分溶融して厚さが0.1mmまでつぶされるとともに接合部からはみ出し、引張せん断強度は0.3MPaまで増加した。図2に高周波印可時間が7sでの引張せん断試験後の試験片を示した。黒色の被着材がGF-PAで接合部の表面が溶融していた。また、接着材にも一部黒色物質が付着していたが、FT-IR測定によりPA6であることが確認された。このことから、誘電加熱によりGF-PAのマトリックス樹脂の融点以上に接着材が加熱されていたことが分かった。

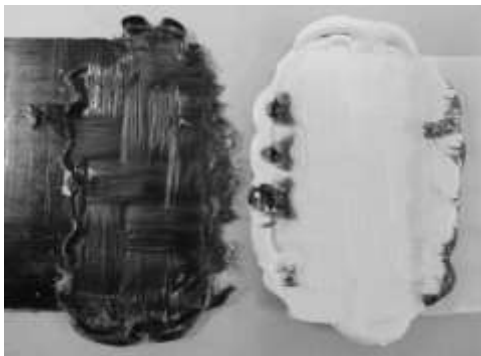


図2 樹脂①を使用した接着材によるGF-PAとGF-PP接合試験片の引張せん断試験後の破断面写真(7s印加)

次に、基材に樹脂②を使用した接着材による誘電加熱接合結果を図3に示した。

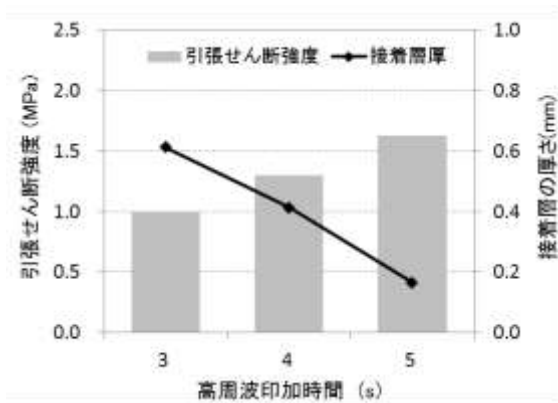


図3 樹脂②を使用した接着材によるGF-PAとGF-PPの誘電加熱接合結果

高周波印加時間が3sから5sまで長くなるに従い接合試験片の接着材の厚さが低下した。一方、接合強度は印加時間が5sで最大の1.6MPaとなった。この時、引張せん断試験後の試験片は、GF-PAと接着剤との界面で破壊が起きていた。

図4に樹脂③を基材として使用した接着材による誘電加熱接合結果を示した。

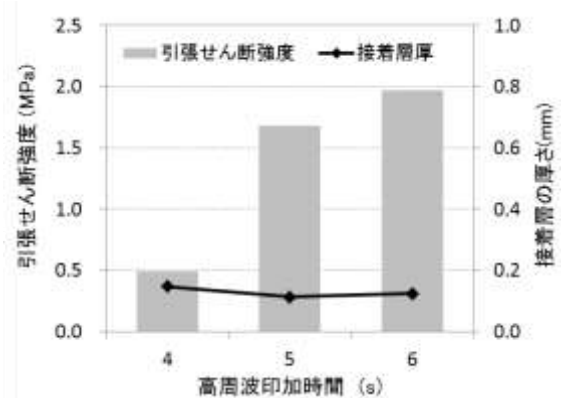


図4 樹脂③を使用した接着材によるGF-PAとGF-PPの誘電加熱接合結果

高周波印加時間が3sでは接合しなかったが、4sの印加で接着材が溶融し、接着剤の厚さが0.2mm程度まで低下し引張せん断強度が0.5MPaであった。印加時間を増やすと接着剤の厚さはそれほど変わらないが接合強度は増加し、6sの印加で最大2.0MPaとなった。図5に高周波を6s印加して接合した試験片の引張せん断試験後の試験片を示したが、接着剤がGF-PA側とGF-PP側の双方に残っていた。



図5 樹脂③を使用した接着剤によるGF-PAとGF-PP接合試験片の引張せん断試験後の破断面写真(6s印加)

### 3.2 平板以外の樹脂複合材料の誘電加熱による接合

図6にL字型をした2枚のGF-PP間に熱可塑性接着材を挿入して誘電加熱(180W, 9s)によって接合した試験片を示した。接合試験片の接着材の厚さは高周波印加前の1mmから0.54mmに減少しており、誘電加熱によって熔融接合したと考えられた。



図6 L字型をしたGF-PPを誘電加熱接合した試験片

この結果から、図7に示したフランジ付きパイプや溶着しろを有する構造体の接合に対し、誘電加熱接合の適用可能性が示唆された。

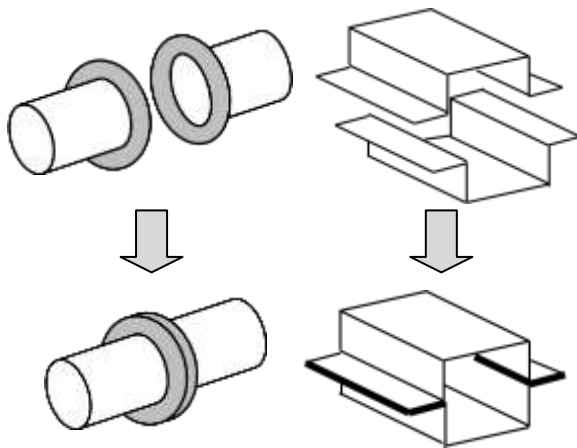


図7 構造部材に対する誘電加熱接合の適用例

## 4 まとめ

熱可塑性接着材を用いた高周波誘電加熱接合の実用化と適用範囲の拡大を図ることを目的として、種類が異なる樹脂複合材料の誘電加熱接合並びに平板以外のガラス繊維強化樹脂の誘電

加熱接合について検討した。

まず、酸化亜鉛を含有し基材の樹脂が異なる3種類の熱可塑性接着材を用いてガラス繊維強化ポリプロピレンとガラス繊維強化ポリアミドの誘電加熱による接合を試みたところ、いずれも5~7sの短時間で接合が可能であった。接合試験片の引張せん断試験では最高で2MPaの強度が得られた。

次に、平板以外のガラス繊維強化樹脂を用いた誘電加熱接合も可能であることが明らかとなり、フランジを有する管部材のような立体構造部材に対する誘電加熱接合の適用可能性が示唆された。

### 参考文献

- 1) S.D. Thoppul, J. Finegan, R.F. Gibson, Mechanics of mechanically fastened joints in polymer-matrix composite structures – A review, *Compos. Sci. Technol*, **69** (2009) 301 - 329.
- 2) M.J. Troughton, *Handbook of Plastics Joining*, second ed., William Andrew, New York, 2009.
- 3) A. Yousefpour, M. Hojjati, J.P. Immarigeon, Fusion bonding/welding of thermoplastic composites, *J. Thermoplast. Compos.* **17** (2004) 303 - 341.
- 4) 佐藤功, プラスチックの接合法, *溶接学会誌*, **78**, **7**, (2009)40 - 44.
- 5) 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.
- 6) M. Sano, H. Oguma, M. Sekine, Y. Sekiguchi and C. Sato, High-frequency welding of glass-fibre-reinforced polypropylene with a thermoplastic adhesive layer: Effects of ceramic type and long-term exposure on lap shear strength, *Int. J. Adhes. Adhes.* **59** (2015) 7 - 13.
- 7) 佐野勝, 関根正裕: 高周波誘電加熱を利用した軽量・高強度部材の接合技術の実用化, 平成26年度埼玉県産業技術総合センター研究報告, **13**, (2015).

## 燃料電池用白金代替触媒の開発

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、水素を燃料とし水のみを排出す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。そのため、白金を代替する材料の開発が望まれる。本研究では鉄フタロシアニンに「カーボンフェルトマイクロ波プラズマ処理(CFP)」を行うことにより酸素還元活性が発現することを発見した。また、炭素材料との複合化によって高活性化を試みた。その結果、酸素還元開始電位0.85Vと高い酸素還元活性が得られた。

キーワード：酸素還元触媒，鉄フタロシアニン，プラズマ

#### 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。白金はおよそ5000円/gと非常に高価であり、燃料電池車一台당りに50g程度使用されるため、原材料費だけで25万円以上になる。これを2~3nmの超微粒子に加工することを考慮すると、白金触媒は大幅なコストがかかる<sup>2)</sup>。

また、地球が埋蔵している白金をすべて PEFC 燃料電池車に使用してもおよそ 4 億台分であり<sup>1)</sup>、世界の自動車台数が 10 億台を超えた現在、既存の白金触媒だけで燃料電池車への切換えは困難である。

このため、白金を代替する触媒として、フタロシアニンやポルフィリンなどの有機錯体を前駆体に用いた触媒は広く研究されている<sup>3)</sup>。これらの触媒を合成するための標準的な方法は高温による酸化、還元または熱分解である。本研究では「カーボンフェルトマイクロ波プラズマ処理(CFP)」<sup>4,7)</sup>を合成方法に用いた。すなわち、炭素繊維をフェルト状にしたものを2ピースに原料を挟み、マイクロ波を照射することによってフェルト間が急速に高温状態になる。これを減圧下で行うことによって原料由来のプラズマが励起しやすい環境ができる。

本研究では CFP を用いて、フタロシアニン系酸素還元触媒活性の発現を試みた。また、炭素材料との複合化によって高活性化を試みた。

\* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

## 2 実験方法

### 2.1 触媒の合成

#### 原料

鉄フタロシヤニン (FePc, シグマアルドリッチ社製) を N,N-ジメチルホルムアミドに溶解させ, 各種炭素材料を添加して超音波分散を 15 分間行った後, 150°C で乾燥した。炭素材料にはケッチェンブラック (ライオン社製) および CNovel (東洋炭素社製) を用いた。

#### 複合化 (CFP)

原料をカーボンフェルト (φ30mm) 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 5 分間照射して FePc と各種炭素材料を複合化した触媒を得た (図1)。CFP の発光スペクトルは分光測光装置 (PMA-11) を用いて測定した。

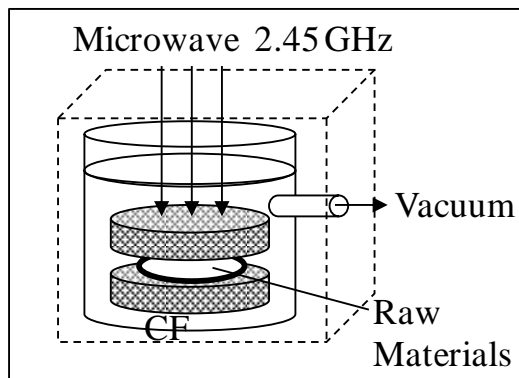


図1 CFP 概略図

### 2.2 触媒の電気化学評価

触媒 20 mg と, エタノールで 10 倍希釈した 5wt.% ナフィオン分散液 (シグマアルドリッチ社製) 2.0 ml を, 15 分間超音波分散し, スラリーを作製した。そのスラリーをグラッシカーボン電極 (φ5mm) にスピンドクターを用いて塗布し, 常温, 窒素雰囲気下で 15 分間乾燥したものを電極とした。

触媒の酸素還元 (ORR) 活性は, 0.1M 過塩素酸中に窒素ガス及び酸素ガス通気下で, サイクリックボルタンメトリー (CV) を行い, 評価した。参照極には可逆水素電極 (RHE), 対極には白金ワイヤーを用いた。触媒の電気化学安定性

は, 走引速度 50 mV/s, 電位範囲 0.05–1.2V にて 10 サイクル行い評価した。酸素還元能は, 窒素及び酸素通気下, 走引速度 10 mV/s, 電位範囲 0.05–1.2V の条件で評価した。

### 2.3 触媒の構造分析

触媒の構造について, X 線光電子分光分析 (XPS) を用いて測定した。

## 3 結果と考察

FePc 単体, FePc と KB (FePc-KB), および FePc と CNovel (FePc-CN) を CFP によって複合化した触媒の ORR 活性測定結果を図2に示した。FePc 単体では, ORR 活性が低く, 0.66V から開始し, 緩やかなカーブを描いた。FePc-KB は 0.77V から酸素還元を開始した。FePc 単体と比較して, 高い ORR 活性を示した。また, 0.5V 付近で酸素の拡散律速に達したことから, KB との複合化によって導電性が向上したと考えられる。FePc-CN は高い ORR 活性を示し, 0.85V から酸素還元を開始した。

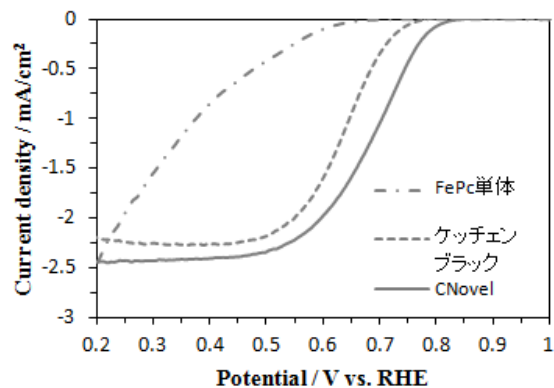


図2 ORR 活性測定結果 (炭素材料比較)

FePc (図3a) のように Fe, N, C を有する酸素還元触媒は Fe-N<sub>x</sub> 構造および Fe-N<sub>x</sub>-C 構造, N-C 構造が活性サイトであると報告されている<sup>8)</sup>。CFP による複合化反応時の発光スペクトルを図3b, 3c に示した。ブランク時 (図3c) には 315nm, 335nm, 357nm にピークが観測された。この結果は N プラズマのみが励起されたことを示唆する。一方で, FePc を処理した場合 (図3

b) は、処理を開始して 50sec 後には 354nm, 385nm, 418nm にピークが観測された。この結果は CN プラズマが励起されたことを示唆する。また、FePc 単体では CFP 前後の質量減少が大きい。従って、FePc から C または CN が引き抜かれていると考えられる。

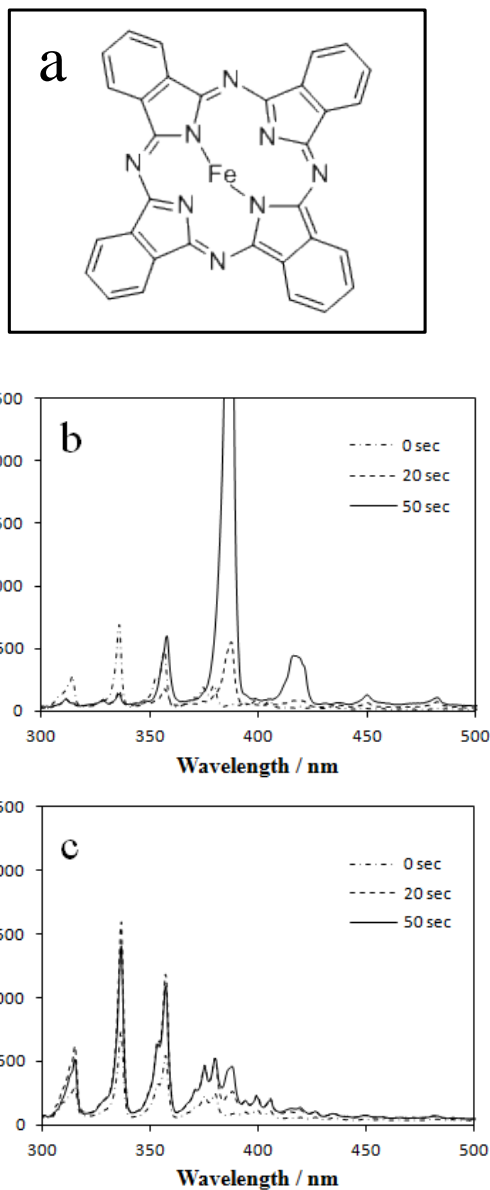


図3 (a) 鉄フタロシアニンの構造式 CFP の発光スペクトル: (b) FePc; (c) ブランク

FePc の CFP 前後の XPS の Fe 2p スペクトルを図4に示した。FePc では 710eV と 721eV 付近にブロードのピークが観測され、710eV のピークと重なるように 709eV にピークが観測された。709eV に大きくピークが観測されたことから、

FePc の Fe は主に2価である。一方で、CFP 処理後は 710eV と 721eV のブロードのピークが観測されたが、709eV のピークは観測されなかった。また、710eV のブロードのピークが高エネルギー側にシフトしたことから、Fe は3価の割合が増加していることが推測される。

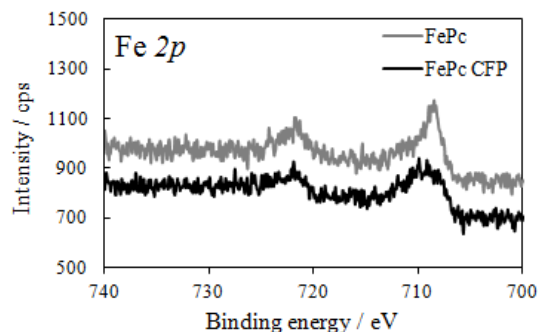


図4 CFP 有無の XPS Fe 2p スペクトル

#### 4 まとめ

本研究では CFP を用いて、フタロシアニン系酸素還元触媒活性の発現を試みた。また、炭素材料との複合化によって高活性化を試みた。その結果、FePc 単体を CFP すると 0.66V, FePc-KB では 0.77V, FePc-CN では 0.85V の酸素還元開始電位を示し、担体に CNovel を用いることで高い ORR 活性を示した。

FePc に CFP を行うことで、CN プラズマが励起され、FePc から C または CN が引き抜かれていると考えられた。また、XPS 測定の結果から、CFP 処理後の3価の Fe が増加したと考えられた。CFP によって FePc の構造が変化し、触媒活性を発現したと考えられるが、構造を解明するには至らなかった。今後、分析を進め、構造および反応原理を報告したい。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、客員研究員としてご指導、ご協力いただいた埼玉工業大学 矢嶋龍彦教授に感謝の意を表します。

また、TKF ミニインターンシップ制度の指導官としてご指導、ご協力いただいた神奈川県産業技術センター 化学技術部 国松昌幸 博士に感謝

致します。

#### 参考文献

- 1) K. Ota, and A. Ishihara, *Hunsai*, **55**, 48 (2012)
- 2) NEDO 海外レポート No.1015 (2008)
- 3) Y. Jiang, Y. Lu, X. Lv, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, and W. Chen, *ACS Catalysis*, **3**, 1263-1271 (2013)
- 4) H. Kurihara, and T. Yajima, *Chemistry Letters*, **36**, 526-527 (2007)
- 5) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Hyomen Gijutsu*, **62**, 516-520 (2011)
- 6) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013)
- 7) 稲本将史, 栗原英紀, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 第13巻 (2015)
- 8) P. Song, Y. Wang, J. Pan, W. Xu, and L. Zhuang, *Journal of Power Sources*, **300**, 279-284 (2015)

環境に優しい安価で高性能な電池の開発  
 ～マグネシウム蓄電池の実用化に係る研究～

栗原英紀\* 稲本将史\*

**Development of High Performance Battery**  
 ~ Practical Application on Magnesium Rechargeable Battery ~

KURIHARA Hideki\*, INAMOTO Mashashi\*

抄録

環状酸無水物を添加したグライム系電解液を用いると、マグネシウム金属に良好な被膜が形成され、マグネシウムが室温で安定して酸化還元することを見出した。この電解液とマグネシウム金属負極に、既開発のアモルファスバナジウム正極からマグネシウム蓄電池を構成すると、室温において正極容量150mAh/gで安定して充放電する結果が得られた。

キーワード：マグネシウム蓄電池、環状酸無水物、グライム、酸化バナジウム

## 1 はじめに

現在、電気自動車用、系統定置用、ウェアラブル機器用等の新たな用途での蓄電池の利用が進んでいる。これらの蓄電池には、従来の電池を凌駕する高いエネルギー密度や高い安全性が求められ、新型蓄電池の開発が期待されている。性能、資源性、安全性の観点からマグネシウム蓄電池(MgB)はその候補の一つである。

MgBの開発は近年盛んに検討され(正極<sup>1)~8)</sup>、電解液<sup>1)~16)</sup>、我々もNEDO委託事業等によりMgBの開発を進めてきた<sup>17)~19)</sup>。その中で、MgBを実用的な蓄電池とするには、室温でMg金属が安定して酸化還元する電解液が必要であることが判明した。そこで、我々は、リチウムイオン電池と同様にMgイオンが透過する被膜を形成することが重要と考えた。

本研究では、被膜形成剤として環状酸無水物を添加した新たな電解液を用い、Mg金属の電気化学特性を評価した。また、この電解液とこれまでに我々が開発したアモルファス酸化バナジウム正極(aVO)とからなるMgBを構成し、性能を評価

\* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

した。

## 2 実験方法

### 2.1 Mg 金属の酸化還元挙動

Mg金属の酸化還元挙動は、3極式ビーカーセルで行った。ワーキング：純Mg(ニラコ)またはAZ31(日本金属)、カウンター：Mgリボン(ニラコ)、参照極：Ag/Ag<sup>+</sup>(BAS)を用いた。電解液は、MgTFSA<sub>2</sub>(キシダ化学-MBG)をトリグライム(G3, キシダ化学-LBG)に溶解し、さらに環状酸無水物を添加して作製した。環状酸無水物は、無水コハク酸(SA, キシダ化学, LBG)等を用いた。これらは粉碎後・減圧乾燥し、水分を除去したものをを用いた。

### 2.2 被膜分析

酸化還元サイクル後のMg金属をグローブボックス内で取出し、Mg金属表面に形成された被膜中の元素組成をGCIB-XPS(PHI5000 Ar-GCIB)を用いて分析した。

### 2.3 蓄電池評価

負極：Mgリボン、正極：aVOまたは多孔質カーボン電極、電解液：SA添加G3電解液からなる



ビーカーセルを構成し充放電試験を行った。正極は、活物質、アセチレンブラック、およびPVDFを8:1:1で混練しスラリーを作製し、SUS箔に塗工して作製した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 Mg 金属の電気化学挙動

図1-1に25°CにおけるG3電解液中でのMg金属のサイクリックボルタモグラム(CV)を、図1-2にSA添加G3電解液中の結果を示す。SAを添加することにより、電流密度が著しく増大し、サイクル特性も安定した。

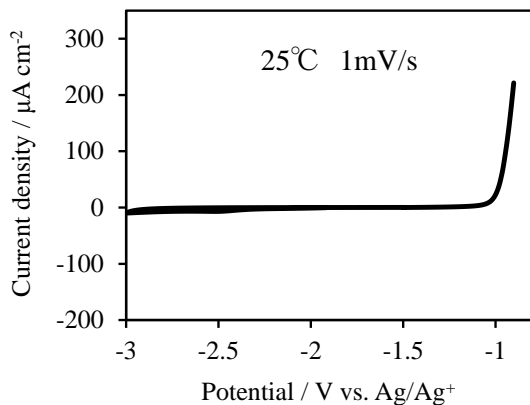


図1-1 0.3M MgTFSA<sub>2</sub>/G3 電解液中でのMg 金属の CV

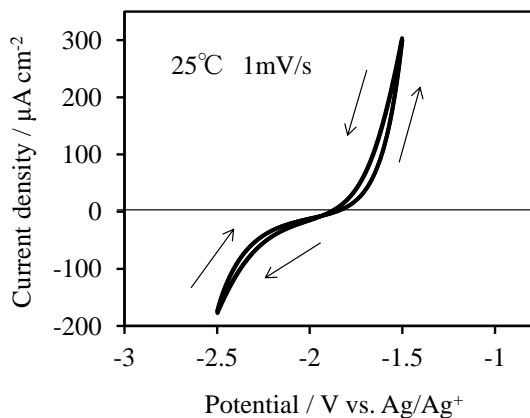


図1-2 0.3M MgTFSA<sub>2</sub>/G3 + 1.2M SA 電解液中でのMg 金属の CV

また、SA 被膜未形成での25°C充放電時におけるMg金属の電位挙動を図2-1に、SAを添加した電解液を用いて被膜を形成させた後の電位挙動を図2-2に示す。被膜未形成では、充電電位が充放電サイクルとともに低下した。これは、Mg金属が不導

体化することを示唆している。SA被膜形成後のものは、フラット電位でサイクルした。この結果は、持続的に充放電できることを示している<sup>20</sup>。

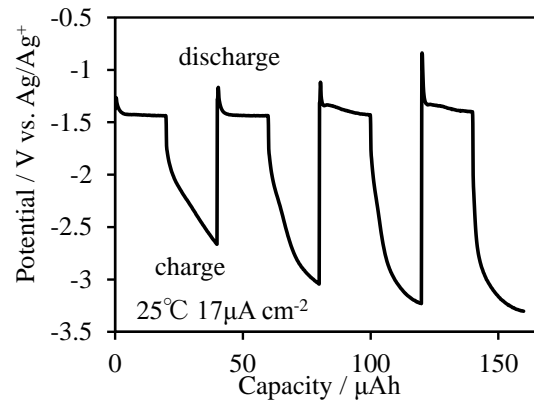


図2-1 25°C充放電時におけるMg金属の電位挙動 (被膜未形成)

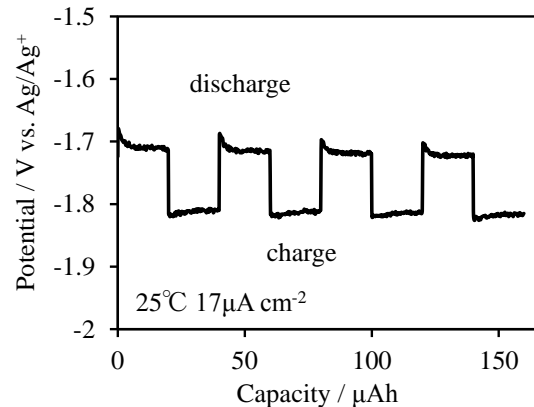


図2-2 25°C充放電時におけるMg金属の電位挙動 (SA被膜形成)

#### 3.2 被膜分析

充放電によりMg金属に形成される被膜の元素組成を分析した。図3-1には、不導体化したMg金属(図2-1)、図3-2にはフラット電位で安定してサイクルしたMg金属(図2-2)を示す。

不導体化した被膜の組成は、Mgの割合が低く、CO<sub>x</sub>の割合が高い結果が得られた。この結果は、CO<sub>x</sub>系の被膜が形成されるカーボネート系電解液では、MgBが不導体化する結果と合致する。フラット電位で安定して充放電できる被膜では、Mgの割合が高く、CO<sub>x</sub>の割合が低い結果が得られた。両者には明らかな差異が見られ、SA添加により、Mgイオンが透過可能なイオン結合性の高い被膜が形成すると結論付けられる。

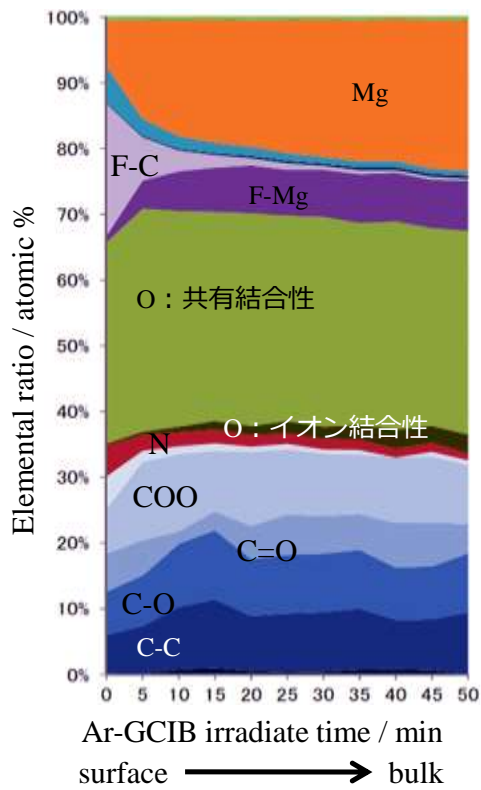


図3-1 不導体化したMg金属(図2-1)の被膜元素組成

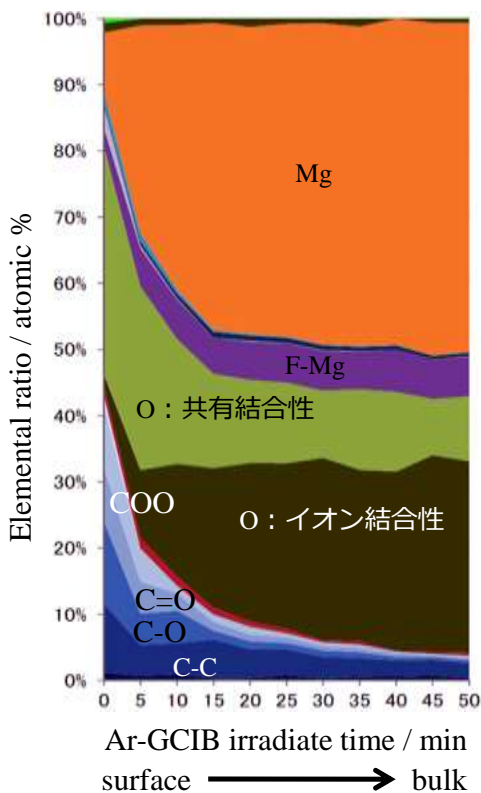


図3-2 安定して充放電するMg金属(図2-2)の被膜元素組成

### 3.3 蓄電池評価

負極：Mg リボン、正極：多孔質カーボン電極、電解液：0.3M MgTFSA<sub>2</sub> / G3 + 0.9M SA からなるビーカーセルでの 25℃における充放電曲線を図4-1に示す。正負極の電位差が取れており、安定して充放電する結果が得られた。

負極：Mg リボン、正極：aVO 電極、電解液：0.3M MgTFSA<sub>2</sub> / G3 + 0.9M SA からなるビーカーセルでの 25℃における充放電曲線を図4-2に示す。正極容量 150mAh/g で安定して繰り返し充放電する結果が得られた。すなわち、MgB として蓄電池動作することが確認された。今後は製品レベルでの電池セル化を目指す。

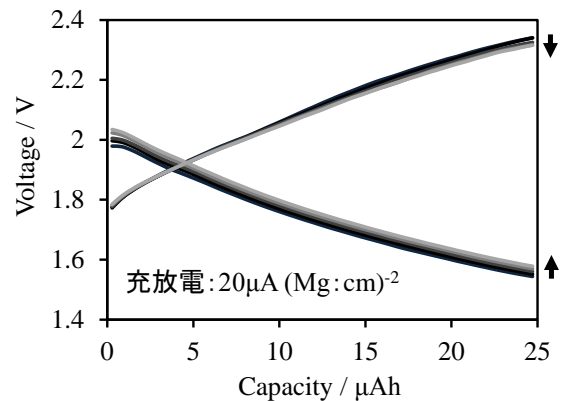


図4-1 Mg金属-活性炭電極の充放電曲線

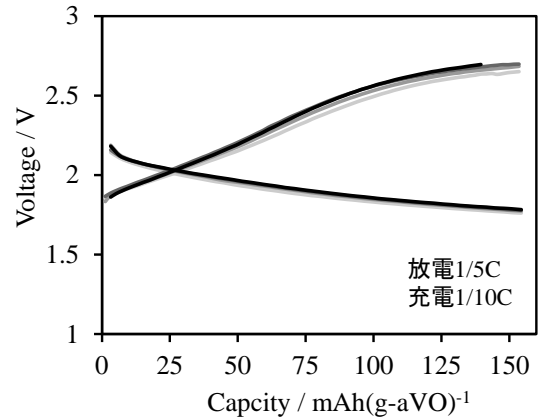


図4-1 Mg金属-aVO電極の充放電曲線

### 4 まとめ

- (1) 無水コハク酸を添加したグライム系電解液において、Mg 金属が室温で安定して酸化還元することを見出した。
- (2) 無水コハク酸により Mg 金属に形成される

被膜は、イオン結合性が高いものであった。

- (3) 無水コハク酸添加電解液、Mg 金属負極、既開発のアモルファスバナジウム正極からマグネシウム蓄電池を構成すると、室温において、正極容量 150mAh/g で安定して充放電した。

これらの結果から MgB として蓄電池動作することが確認された。今後は製品レベルでの電池セル化を目指す。

### 参考文献

- 1) Truong, Quang Duc, et al. "Disulfide-Bridged (Mo3S11) Cluster Polymer: Molecular Dynamics and Application as Electrode Material for a Rechargeable Magnesium Battery." *Nano Letters* 16.9 (2016): 5829-5835.
- 2) Zhang, Ruigang, and Chen Ling. "Unveil the Chemistry of Olivine FePO4 as Magnesium Battery Cathode." *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.28 (2016): 18018-18026.
- 3) Mori, Takuya, et al. "Anti-site mixing governs the electrochemical performances of olivine-type MgMnSiO<sub>4</sub> cathodes for rechargeable magnesium batteries." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.19 (2016): 13524-13529.
- 4) Ling, Chen, Ruigang Zhang, and Fuminori Mizuno. "Quantitatively Predict the Potential of MnO<sub>2</sub> Polymorphs as Magnesium Battery Cathodes." *ACS applied materials & interfaces* 8.7 (2016): 4508-4515.
- 5) An, Qinyou, et al. "Graphene decorated vanadium oxide nanowire aerogel for long-cycle-life magnesium battery cathodes." *Nano Energy* 18 (2015): 265-272.
- 6) Arthur, Timothy S., et al. "Understanding the Electrochemical Mechanism of K- $\alpha$ MnO<sub>2</sub> for Magnesium Battery Cathodes." *ACS applied materials & interfaces* 6.10 (2014): 7004-7008.
- 7) Kim, Hee Soo, et al. "Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode." *Nature communications* 2 (2011): 427.
- 8) Liang, Yanliang, et al. "Rechargeable Mg Batteries with Graphene-like MoS<sub>2</sub> Cathode and Ultrasmall Mg Nanoparticle Anode." *Advanced Materials* 23.5 (2011): 640-643.
- 9) Carter, Tyler J., et al. "Boron Clusters as Highly Stable Magnesium - Battery Electrolytes." *Angewandte Chemie International Edition* 53.12 (2014): 3173-3177.
- 10) Shao, Yuyan, et al. "Coordination Chemistry in magnesium battery electrolytes: how ligands affect their performance." *Scientific reports* 3 (2013): 3130.
- 11) Yagi, Shunsuke, et al. "Electrochemical stability of magnesium battery current collectors in a grignard reagent-based electrolyte." *Journal of The Electrochemical Society* 160.3 (2013): C83-C88.
- 12) Guo, Yong-sheng, et al. "Boron-based electrolyte solutions with wide electrochemical windows for rechargeable magnesium batteries." *Energy & Environmental Science* 5.10 (2012): 9100-9106.
- 13) Tutusaus, Oscar, et al. "An Efficient Halogen-Free Electrolyte for Use in Rechargeable Magnesium Batteries." *Angewandte Chemie International Edition* 54.27 (2015): 7900-7904.
- 14) Pandey, G. P., R. C. Agrawal, and S. A. Hashmi. "Performance studies on composite gel polymer electrolytes for rechargeable magnesium battery application." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72.12 (2011): 1408-1413.
- 15) Khoo, Timothy, et al. "The potential for ionic liquid electrolytes to stabilise the magnesium interface for magnesium/air batteries." *Electrochimica acta* 58 (2011): 583-588.
- 16) Benmayza, Aadil, et al. "Effect of electrolytic properties of a magnesium organohaloaluminate electrolyte on magnesium deposition." *The*

*Journal of Physical Chemistry C* 117.51 (2013):

26881-26888.

- 17) Inamoto, Masashi, Hideki Kurihara, and Tatsuhiko Yajima. "Electrode performance of vanadium pentoxide xerogel prepared by microwave irradiation as an active cathode material for rechargeable magnesium batteries."

*Electrochemistry* 80.6 (2012): 421-422.

- 18) Inamoto, Masashi, Hideki Kurihara, and Tatsuhiko Yajima. "Vanadium pentoxide-based composite synthesized using microwave water plasma for cathode material in rechargeable magnesium batteries." *Materials* 6.10 (2013):

4514-4522.

- 19) 特許 5499281

- 20) 特願 2015-139770

## 最適車椅子設計支援のための、ステレオカメラを用いた、 座面簡易3次元計測システムの開発 (2)

半田隆志\*<sup>1</sup> 本多春樹\*<sup>2</sup>

### Development of the Wheelchair Support Surface Measurement System for Suitable Wheelchair Designing by using the Stereo Camera (2nd report)

HANDA Takashi\*<sup>1</sup>, HONDA Haruki\*<sup>2</sup>

抄録

使用者の身体に適した車椅子の設計を支援するため、車椅子座面を、国際規格「ISO16840-1」に従って、簡便に計測できるシステムを開発した。本システムは、距離センサ内蔵RGBカメラと、座面上に配置したマーカの3次元座標を追跡可能にした画像分析ソフトウェアから成る。本システムのマーカ追跡機能の計測誤差は16mm以下であり、本用途において実用上許容範囲内の精度であった。試作の完成後は、県内外の企業や国内外の研究機関、大学、医療福祉施設等と、商品化に向けた検討や意見交換およびシステムの改良をおこなった。あわせて、本システムの市場性調査や広報にも注力した。

キーワード：最適車椅子，設計支援，座面計測，距離センサ内蔵RGBカメラ，画像分析

## 1 はじめに

1日の大半を車椅子上で過ごす障害者や高齢者にとって、車椅子と身体の適合（車椅子が、身体形状に合っているか否か等）に注意を払うことは重要である。なぜならば、これの不適合は、褥瘡、身体変形、上肢機能や内蔵機能および呼吸機能の低下、生活意欲の低下等<sup>1)</sup>の、重篤な2次障害をもたらす可能性があるからである。また、2次障害発症による医療費の増大も問題となっている。そのため、「身体に適合した車椅子を処方すること」が推奨されている。

これまで、車椅子と身体の適合性は、定性的に評価されることが多かった<sup>2)</sup>。しかし、ISO（国際標準化機構）によって、「車椅子使用者の身体」及び「車椅子座面（もしくは座位保持装置の

身体接触面）」の「計測ルール」が、ISO16840-1<sup>3)</sup>として規格化されるなど、定量的な評価の必要性への認識が高まってきている。

当センターでは、これまで、企業、研究機関、大学、医療福祉施設等と協力して、「車椅子使用者の身体」を簡便に計測できる機器を開発・実用化<sup>4), 5)</sup>してきた。その結果、臨床や研究における身体の計測例は増えてきた<sup>6)~8)</sup>。一方、「車椅子座面」については、これをISO16840-1に従って簡便に計測できる機器は、これまで、知る限り世界的に存在しなかった。そこで、当センターでは、2014年度から、車椅子座面をISO16840-1に従って簡便に計測できるシステムを開発してきた。基本的な機能は、2014年度中に完成したため、2015年度は、商品化のための連携体構築と、システムの改良に取り組んだ。あわせて、商品化を成功させるために、本システムの市場性調査や広報、さらなる改良にも注力した。

\*<sup>1</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

\*<sup>2</sup> 事業化支援室（現 技術支援室）

## 2 方法

### 2.1 ISO16840-1 について

国際規格である ISO16840-1 では、「車椅子座面の計測ルール」について、主に以下のことが決められている。

- ・車椅子を、3 つの 2 次元平面（正面、横、上）に投影して考えること
- ・車椅子を、その座面やバックサポートなど、各部分に分けて、それぞれ検討すること
- ・車椅子各部分について、それぞれの寸法、相対的位置関係（距離）、傾斜角度を計測すること

本研究では、この ISO16840-1 に従って、車椅子各部分の寸法等を定量化できるシステムを開発することとした。

### 2.2 座面簡易 3 次元計測システムの開発<sup>9)</sup>

当センターでは、これまでに、2枚の静止画像を元に、DLT法<sup>10)</sup>によって対象物の3次元座標を算出するシステムを開発してきた<sup>11)</sup>。しかし、近年、安価かつ容易な3次元計測を可能にする距離センサ内蔵RGBカメラが市販されてきたことから、2014年度から、このカメラを応用したシステムを開発することとした。本システムにおいて、距離センサ内蔵RGBカメラは、Microsoft社製「Kinect v2」を用いることとし、Visual C# .NET言語にて、Kinect for windows SDK (Microsoft社が公式に配布しているSoftware Development Kit) を使用してアプリケーションソフトウェアを開発した。

### 2.3 マーカ追跡機能の開発と精度評価<sup>9), 12)</sup>

「2.2 座面簡易3次元計測システムの開発」で開発したシステムでは、ユーザーが、インタフェース画面上の規定箇所を、マウスでポインティングする必要があった。そのため、リアルタイムでの計測は不可能であり、例えば本システムを用いて、車椅子バックサポート傾斜角度の微調整をする際などに、煩わしさがあった。そこで、画像処理により、指定した「マーカ」の中心座標をリアルタイムに追跡できる機能を開発した。これにより、マーカを車椅子の規定箇所に貼付することで、

ISO16840-1が規定する計測を、リアルタイムに実施できるようになった。開発は、Open CV Sharp (コンピュータビジョン向けライブラリである Open CVを、NET Frameworkから利用するための、クロスプラットフォームで動作するラッパー) の画像処理機能を利用して実施した。

マーカ追跡機能の開発と実装の後、この計測精度を評価した。計測対象 (ターゲット) は、150mm間隔で格子状にマーカを取り付けた平板とした。そして、ターゲットから1400mm、1550mm、1750mmの距離にKinect V2を設置し、ターゲット上の各マーカ中心の3次元座標値を計測した。その計測結果を、市販の光学式モーションキャプチャシステムであるMotion Analysis社製「MAC3D System」で計測した結果と比較した<sup>12)</sup>。

### 2.4 商品化に向けて

以上の基本的な機能は、2014 年度中に完成したため、2015 年度は、商品化のための連携構築と、システムの改良に取り組んだ。また、商品化を成功させるためには、事前の入念な市場性調査と、学会等を通じた広報および、それらで得た意見を基にしたシステムのさらなる改良も必要である。そこで、これらも積極的に実施した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 座面簡易 3 次元計測システムについて<sup>9)</sup>

開発した座面簡易3次元計測システムの全体像を次頁図1に、開発したアプリケーションソフトウェアのインタフェース画面を次頁図2に示した。

本システムでは、ユーザーが、規定の順番で、インタフェース画面上の規定箇所をマウスでポインティングすることで、車椅子座面の傾斜角度等が自動的に算出され、インタフェース画面上右側に一覧表示されるようになった。

### 3.2 マーカ追跡機能について<sup>12)</sup>

「2.3 マーカ追跡機能の開発と精度評価」に示した方法により、計算機上にて、指定したHSV (色相、彩度および明度) の物体を動的に追跡し、



図1 開発したシステムの全体像<sup>9)</sup>



図2 開発したアプリケーションソフトウェアのインターフェース画面<sup>9)</sup>



図3 マーカ追跡機能の様子<sup>9), 12)</sup>

その中心の3次元座標値をリアルタイムに算出する機能が開発できた。この機能により、ボールを追跡して3次元座標値を計測している様子を、図3に示した。

この機能を、「2.2 座面簡易3次元計測システムの開発」で開発したアプリケーションソフトウェアに組み込むことで、「座面に貼付したマー

表1 計測の差の、最大値 (単位: mm)<sup>12)</sup>

	X座標	Y座標	Z座標
1400mm 地点	9	8	16
1550mm 地点	15	10	17
1750mm 地点	6	18	19

カの3次元座標値を元に、ISO16840-1に従って車椅子各部の寸法や傾斜角度をリアルタイムに計測できるシステム」の概要が完成した。

本システムの、マーカ追跡機能の精度を評価するため、本システムで計測した25個のマーカの3次元座標値と、光学式モーションキャプチャシステムで計測した3次元座標値を、それぞれ比較し、その差の最大値を求めたところ、表1のとおりであった。車椅子座面計測においては、専門家とのディスカッションから、望ましい精度の目安は「10mm以下もしくは20mm以下の誤差」と考えられたが、表1のとおり、本システムでは、特に距離が1400mmにおける計測にて、X、Y、Zのいずれの座標方向においても、誤差は16mm以下であった。以上より、本システムは、本用途において、実用上許容範囲内の精度であることがわかった。

### 3.3 商品化に向けての活動

商品化のための連携体の構築を図ったところ、企業 A および研究機関 B が協力してくれることとなった。企業 A は、医療機器の販売実績もあり、本システムの商品化を達成する意思と能力を有している。また、研究機関 B は、主に、医療専門職としての立場からの製品評価を担当してくれることとなった。これら機関と協力し、システムの改良に取り組んだ。

また、商品化を成功させるため、事前の入念な市場性調査と、学会会議等を通じた広報も積極的に実施した。特に、著者は、ISO/TC173/SC1 のエキスパートおよび ISO/TC173 国内検討委員会（経済産業省委託事業）の委員を拝命していることから、5月（コペンハーゲン）、10月（所沢市）、2月（バンクーバ）の ISO 会議の場を活用して、国内外の専門家と、本システムのさらなる

改良のための意見交換と広報を実施した。同様に、著者が委員を拝命している、ロボット介護機器標準化委員会や JIS T 9203 改正に関する JIS 開発委員会等の委員である専門家、また本研究開発分野に関連する財団および韓国の研究機関とも意見交換をおこなった。その結果、本システムは有用であるとの感触を得るとともに、さらなる改良のための有益な意見も得られた。これら意見を基に、本システムのさらなる改良をおこなった。なお、ISO 委員でもある複数の米国大学教授らが、本システムに強い関心を示したことから、彼らも、アドバイザーとして、商品化に協力してくれることとなった。今後も、このような活動を積み重ねて、入念な市場性調査と、学術会議等を通じた広報を継続した上で、本システムをさらに改良し、2016 年度中には、商品化を達成したいと考えている。

なお、本システムは、車椅子座面の計測のみならず、様々な用途への応用が可能である。県内企業 C は、本システムの手術関連用途への応用に強い関心を持っていることから、この企業 C および前述の企業 A、さらには病院機構 D と協力して、医療用途への応用も検討した。これについても、早期の商品化を達成したいと考えている。

#### 4 まとめ

本研究では、市販の安価な距離センサ内蔵 RGB カメラ「Kinect v2」を用いて、ISO16840-1 に従って、車椅子座面の計測を可能にするシステムを開発した。本システムの、マーカ追跡機能の計測誤差は 16mm 以下であり、本用途において実用上許容範囲内の精度であった。試作の完成後は、県内外の企業や国内外の研究機関、大学、医療福祉施設等と、商品化に向けた検討や意見交換およびシステムの改良を進めた。あわせて、本システムの市場性調査や広報にも注力した。

#### 参考文献

1) Zacharkow D. : Wheelchair posture and pressure sores, C.C. Thomas Publisher, (1984) 14

- 2) 廣瀬秀行, 木之瀬隆: 高齢者のシーティング, 三輪書店, (2006) 30
- 3) ISO: 16840-1: Vocabulary, reference axis convention and measures for body segments, posture and postural support surfaces, (2006)
- 4) 半田隆志, 廣瀬秀行: ISO16840-1 の臨床応用を可能にする座位姿勢計測ソフトウェアの開発, 日本生活支援工学会, **10**, 2(2010) 27
- 5) 半田隆志, 見木太郎他: デジタル式座位姿勢計測器の開発と評価, 日本生活支援工学会, **11**, 1(2011) 34
- 6) Waugh K. and Crane B.: Measuring Wheelchair Seated Posture and Seating Supports: A Practicum, 29<sup>th</sup> International Seating Symposium Pre-Conference, (2013)
- 7) Yokoyama E. Tsuji Y. et. Al.: Pelvic Inclination Angle and Autonomic Nervous Activity While Seated in a Wheelchair: Using the Seated Posture Measurement Method, International Nursing Research Congress (2014) 34
- 8) 植田拓也, 柴喜崇他: 新しい脊柱後彎の定量的測定方法の提案 - 小型ジャイロセンサを用いた測定の再現性および妥当性の検討, 一理学療法学, **41**, 6(2014) 331
- 9) 半田隆志, 本多春樹: 最適車椅子設計支援のための、ステレオカメラを用いた、座面簡易 3 次元計測システムの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **13**, (2015)
- 10) Abdel-Aziz Y I. and Karara H M. Al.: Direct linear transformation from comparator coordinates into object space coordinates in close-range photogrammetry, Proceedings of the Symposium on Close-Range Photogrammetry (1971) 1
- 11) 半田隆志, 廣瀬秀行: シーティング機器の開発 (2), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **7**, (2009) 14
- 12) 猪山花穂: 人工膝関節置換術用骨指標推計システムの開発, 芝浦工業大学卒業論文, (2014) 2



## 高温環境下における水蒸気透過度測定技術の開発 (第2報)

飯塚 真也\*<sup>1</sup> 村田 一英\*<sup>2</sup> 関根 正裕\*<sup>3</sup>Development of Water Vapor Permeability Measuring Method  
in a High-temperature Environment (Part 2)IIZUKA Shinya\*<sup>1</sup>、MURATA Kazuhide\*<sup>2</sup>、SEKINE Masahiro\*<sup>3</sup>

抄録

圧力調整機構付きネジ式カップを用いて、高温下における各種試料の水蒸気透過度測定を行い、測定値の妥当性を検討した。25～85℃におけるポリエチレンテレフタレートフィルムの水蒸気透過係数にはガラス転移に伴うアレニウスプロットの屈曲点が検出された。エポキシ樹脂系封止材においては、膜厚200 μm程度の薄膜試験片を高温下で損傷することなく測定でき、同温度帯のアレニウスプロットには直線関係が見出された。

キーワード：水蒸気透過度、透湿度、カップ法、60℃90%RH、85℃85%RH

## 1 はじめに

包装フィルム等の水蒸気透過度測定は、25℃、90%RH、あるいは40℃、90%RHのように包装製品の輸送環境に対応した温湿度条件下で行われているが<sup>1)</sup>、近年ではこれらの条件に加えて、電子製品の信頼性評価条件に対応した60℃、90%RH、あるいは85℃、85%RHの高温下での測定が求められている<sup>2,3)</sup>。

高温下の水蒸気透過度測定方法は統一した規格が定められていなかったが<sup>1,4)</sup>、2015年にISOで採択された3種類の新しい測定方法<sup>5-7)</sup>には高温高湿下の測定条件が規定され、産業界のニーズに対応したものとなった。しかし、これらの新しい方法はシリカ蒸着フィルムや有機・無機複合フィルムのようなハイバリア材料 ( $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ g/(m}^2 \cdot \text{day)}$ ) の測定を意図したものであり、一般包装フィルムや接着剤、封止材のように水蒸気透過度が

ある程度許容される汎用樹脂 ( $10^0 \sim 10^3 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{day)}$ ) の測定には適さない。

前報<sup>8)</sup>にて我々は、高温下の水蒸気透過度測定が可能となる圧力調整機構付きネジ式カップを開発し、ポリプロピレンフィルムの測定で妥当な結果が得られることを示した。本報では、ポリエステルフィルムや封止材の測定を行い、開発した手法が汎用樹脂の高温下水蒸気透過性評価に適用可能かどうか検討した。

## 2 実験方法

## 2.1 試料

フィルム試料として、ポリエチレンテレフタレート (PET, ルミラーS10, 東レ(株), 膜厚25 μm) を用いた。封止材として、エポキシ樹脂系封止材 (ベストンPM-4, 東都化学工業(株)) を用いた。吸湿剤として、無水塩化カルシウム (和光純薬工業(株)、水分測定用) を使用した。

\*<sup>1</sup> 北部研究所 食品・バイオ技術担当\*<sup>2</sup> 北部研究所 事業化支援担当\*<sup>3</sup> 事業化支援室 (現 技術支援室)

## 2.2 試験片調整

フィルム試料は購入したものをそのまま使用した。エポキシ樹脂系封止材は、自動塗工装置 (PI-1210, テスター産業(株)) に設置したテフロンシート (NITOFロン No.900UL, 0.05 mm, 日東電工(株)) の上に載せ、アプリケーター (SA-204, テスター産業(株)) で均一に塗布し、90 °Cで24時間硬化させた後に剥離して得た薄膜試験片を使用した。薄膜試験片の膜厚は定圧厚み測定器 (FFA-2, (株)尾崎製作所) で測定した10点の平均値とした。

## 2.3 水蒸気透過度測定

水蒸気透過度は JIS Z 0208 に従い、所定温度、90% RH の条件で前報<sup>8)</sup>のとおりに行った。カップは、JIS L 1099 に示された従来のネジ式カップ、および圧力調整機構<sup>9)</sup>を組み込んだ改良カップ (図1) を用いた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 フィルムの水蒸気透過度測定

PET を 40 °C および 85 °C で測定した際の、従来のカップと改良カップの質量変化を図2に示す。40 °C の測定では従来のカップと改良カップではほぼ同一の結果が得られており、前報のポリプロピレンフィルムと同様<sup>8)</sup>に PET においても改良カップは JIS Z 0208 と同等の結果が得られることが示された。

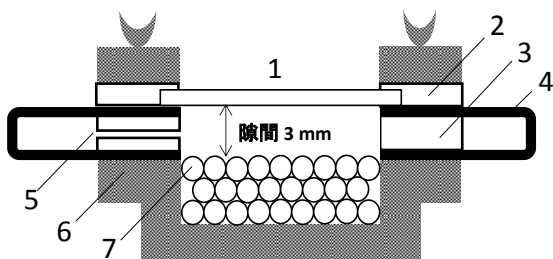


図1 圧力調整機構を組み込んだカップの模式図

1. 試料
2. シリコンゴム
3. ポリプロピレングasket
4. アルミラミネート袋
5. 側面の穴
6. アルミカップ
7. 吸湿剤

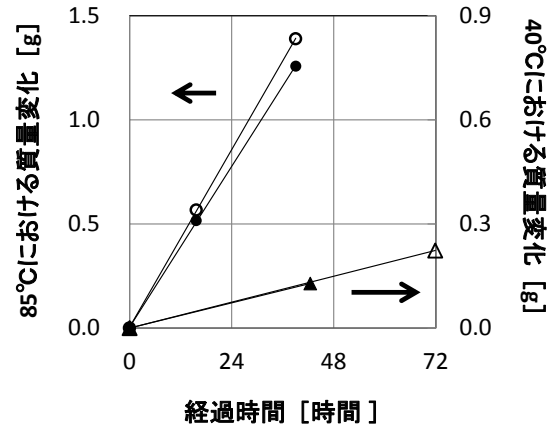


図2 PETを測定した場合のカップ質量変化

- : 従来のカップ 85°C    ○ : 改良カップ 85°C
  - ▲ : 従来のカップ 40°C    △ : 改良カップ 40°C
- 定常状態となった時間を0とした

85 °C の測定では、従来のカップの方が改良カップよりも質量変化が大きかった。これは、従来カップに装着された PET はカップ内圧力の上昇によりドーム状に変形したため<sup>10)</sup>、透過面積の増大と膜厚の減少によって水蒸気透過量が増加する方向に誤差を与えたものと推察された。改良カップに装着された PET はカップ内圧力が圧力調整機構によって緩和されて試料が変形せず、誤差が回避されたものと推察された。

従来のカップおよび改良カップを用いて PET の水蒸気透過度を 25~85 °C の範囲で測定し、水蒸気透過度の一般的な透過関係式である

$$J = P \Delta p / l \quad (1)$$

から水蒸気透過係数を算出した。ここで、 $J$  は水蒸気透過度 ( $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )、 $P$  は水蒸気透過係数 ( $\text{mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ )、 $\Delta p$  は試験片を隔てた水蒸気圧差 (Pa)、 $l$  は試験片の膜厚 (m) であり、それぞれ SI 単位系に換算した。

縦軸を水蒸気透過係数の対数  $\ln P$ 、横軸を温度の逆数 ( $\text{K}^{-1}$ ) としたアレニウスプロットを図3に示す。改良カップによる測定値は 25~60 °C、および 60~85 °C の範囲でそれぞれ直線関係が見出され、60 °C 付近に透過の転移点が見出された。一方、従来のカップではばらつきのある値となり、明瞭な転移点は検出されなかった。PET におけ

る水蒸気透過性の転移温度は A. Launay ら<sup>11)</sup>によってガラス転移に対応した変化であることが報告されており、今回開発した改良カップにおいてもこの転位に対応した屈曲が検出されたと考えられた。

### 3.2 封止材の水蒸気透過度測定

エポキシ樹脂系封止材の膜厚 120~220 μm の薄膜試験片を調整し、従来のカップ、および改良カップにより 85 °C で水蒸気透過度測定を行った結果を図 4 に示す。膜厚 120~220 μm の試験片の場合、改良カップの測定値は水蒸気透過度と膜厚の関係を示す式(1)に従う直角双曲線 ( $y=ax^{-1}$ ) 上に分布し、従来のカップによる測定値はその曲線の上方に分布した(温湿度条件が 85 °C, 90% RH で一定となるため式(1)の  $P$  と  $\Delta p$  は定数となる)。従来のカップでは試験片に損傷が生じたため水蒸気透過度が増す方向へ誤差を与え、改良カップでは損傷が回避されて式(1)の関係が見出されたものと推察された。

試験片の膜厚を厚くして機械的強度を増加させることにより、従来のカップにおいても測定時の損傷を回避することは可能である。しかし、膜厚 4,000 μm の封止材の測定に 2,000 時間を要した例のように<sup>12)</sup>、厚い試験片は長時間の測定が必要となるため実用的ではない。一方、図 4 で用いた試験片は、水蒸気透過度測定に 72~120 時間を要

し、包装フィルムと同程度<sup>1)</sup>の実用的な測定時間であった。エポキシ樹脂系封止材の膜状試験片は、測定精度が保たれる範囲で薄く調整し、改良カップを用いて測定時の損傷を回避することで、実用的かつ安定した水蒸気透過度測定が行えることが示された。

図 4 の直角双曲線と式(1)から 85 °C における水蒸気透過係数を推算すると  $0.23 \text{ mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$  であった。さらに、膜厚 100~300 μm とする複数の薄膜試験片を用いて、同様に 25~60 °C の範囲の各温度における近似式を求め、水蒸気透過係数を求めることができた。これらの推算した水蒸気透過係数と温度に対するアレニウスプロットをとると、図 5 のとおり 25~85 °C の測定範囲でアレニウスプロットの直線関係が見出された。高分子膜の水

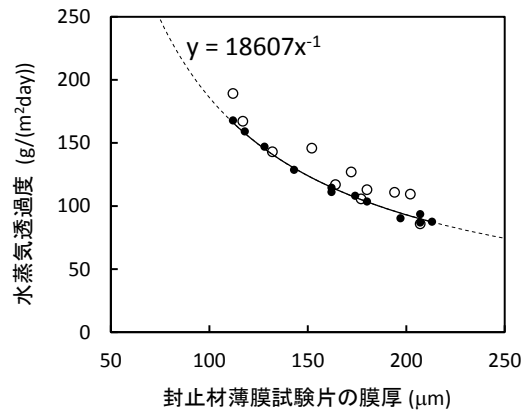


図 4 封止材の水蒸気透過度と膜厚の関係  
●:改良カップ ○:従来のカップ

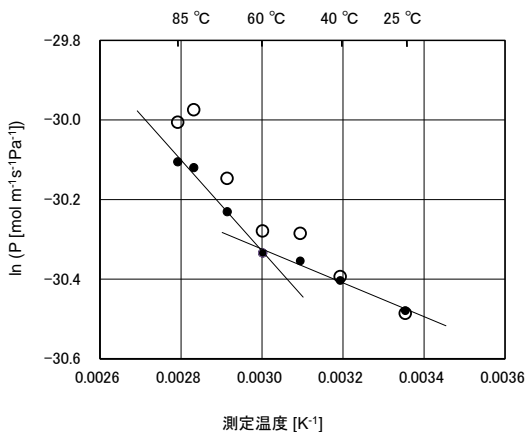


図 3 25~85 °C で測定した PET の水蒸気透過性  
●:改良カップ ○:従来のカップ

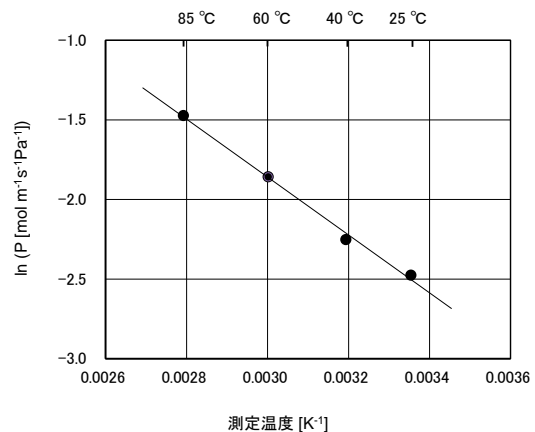


図 5 25~85 °C で測定した封止材の水蒸気透過性

蒸気透過性は一般にアレニウスの式に従うため<sup>13)</sup>、改良カップの測定結果が直線関係を示したことは、この温度域で物性の安定したエポキシ樹脂系封止材として矛盾のない結果であった。

#### 4 まとめ

圧力調整機構を設けた改良カップを用いることで、高温下の水蒸気透過度測定時に発生していたPETの膨張を回避することができた。また、エポキシ樹脂系封止材の薄膜試験片も損傷することなく測定でき、測定時間の短縮につながった。

PETの水蒸気透過係数にアレニウスプロットの転移点が発見され、エポキシ樹脂系封止材の場合はアレニウスプロットの直線関係が見出されたことから、改良カップによる高温下の測定が妥当であることが推察された。

#### 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) JEITA ED-4701/100A 半導体デバイスの環境及び耐久性試験方法 (寿命試験 I)
- 3) JIS C 60068-2-67:2001 環境試験方法-電気・電子 - 基本的に構成部品を対象とした高温高湿、定常状態の促進試験
- 4) JIS K 7129:2008 プラスチック-フィルム及びシート-水蒸気透過度の求め方 (機器測定法)
- 5) [ISO 15106-5:2015 Plastics -- Film and sheeting -- Determination of water vapour transmission rate -- Part 5: Pressure sensor method](#)
- 6) [ISO 15106-6:2015 Plastics -- Film and sheeting - - Determination of water vapour transmission rate -- Part 6: Atmospheric pressure ionization mass spectrometer method](#)
- 7) [ISO 15106-7:2015 Plastics -- Film and sheeting - - Determination of water vapour transmission rate -- Part 7: Calcium corrosion method](#)
- 8) 飯塚真也、村田一英、関根正裕：高温環境下における水蒸気透過度測定技術の開発”，埼玉県産業技術総合センター研究報告 第13巻 (2015)

- 9) [S. Iizuka, K. Murata, M. Sekine, and C. Sato, “A novel cup with a pressure-adjusting mechanism for high-temperature water vapor transmission rate measurements.” Polymer Testing 50 \(2016\) pp. 73–78.](#)
- 10) [S. Iizuka, K. Murata, M. Sekine, and C. Sato, “Development of a Simple Cup Method for Water Vapor Transmission Rate Measurements under High-temperature Conditions,” 2016 p International Conference on Electronics Packaging \(ICEP2016\), FE1-2, Sapporo, Japan, April 20-22 \(2016\).](#)
- 11) [A. Launay, F. Thominet, J. Verdu, “Water sorption in amorphous poly\(ethylene terephthalate\).” J. Appl. Polym. Sci. 73 \(1999\)](#)
- 12) 福原智博、伊藤満雄、大谷修：封止接着剤の透湿性低減によるリレー封止信頼性の改良，信学技報， vol. 110, no. 298 (2010) pp. 9-13
- 13) 永井一清 編「バリア技術 基礎理論から合成・成型加工・分析評価まで」p.62, 共立出版 (2014)

# フレーバー評価技術の確立による 製品の高付加価値化と品質管理への応用(第2報)

— 埼玉県産小麦粉について —

成澤朋之\*<sup>1</sup> 仲島日出男\*<sup>1</sup> 樋口誠一\*<sup>1</sup> 横堀正敏\*<sup>1</sup> 高橋広子\*<sup>2</sup> 小島登貴子\*<sup>3</sup> 山田昌治\*\*\*

## Establishment of Flavor Evaluation Technology for High Value-added Products and its Application to Quality Control (Part2)

— For Wheat Flour Cultivated in Saitama Prefecture —

NARISAWA Tomoyuki\*<sup>1</sup> NAKAJIMA Hideo\*<sup>1</sup> HIGUCHI Seiichi\*<sup>1</sup> YOKOBORI Masatoshi\*<sup>1</sup>  
TAKAHASHI Hiroko\*<sup>2</sup> KOJIMA Tokiko\*<sup>3</sup> YAMADA Masaharu\*\*\*

抄録

埼玉県産小麦を使用した高付加価値化麺製品の開発を目指し、揮発性成分の多いストリーム粉の添加による風味向上効果について検討した。GC/MSによる揮発性成分の測定結果により選抜したストリーム粉について、小麦品種さとのそらへの添加試験を実施し、その効果を定量的記述分析法(QDA法)により確認した。あやひかり・ハナマンテンのストリーム粉置換により、地粉の風味についての評点が高まり、農林61号に近づけることができ、GC/MSにより選抜したストリーム粉による地粉らしい風味の増強効果が確認された。

キーワード：埼玉県産小麦，官能試験，QDA法，フレーバー，GC/MS，ストリーム粉

### 1 はじめに

国内産小麦粉を使用したうどんは、オーストラリア産小麦「ASW」と比較して独特な甘みや香りを有する<sup>1), 2)</sup>ことから、麺用小麦粉として一定の需要がある。埼玉県では、地粉としての風味が好まれている麺用の小麦品種「農林61号」が長年栽培されてきた。しかし近年、コムギ縞萎縮病に罹病性を示すなどの理由から、その後継品種である「さとのそら」への作付の全面転換が行われた<sup>3)</sup>。さとのそらについては、製粉業者や製麺業者などの実需者から、農林61号にあったような地粉

の風味が感じられないとの意見が出ており、さとのそらを使用した麺の風味の向上に関する相談が当所に寄せられている。

このような背景から、当所では埼玉県産小麦の風味に関連すると考えられる揮発性化合物について、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)による評価を実施し、農林61号において特徴的な揮発性化合物が存在することを確認するとともに、外皮に近い部分の小麦を含む2等粉においてその量が多くなることを報告した<sup>4)</sup>。また、農林61号とASWについて、ゆで麺の試食アンケートを実施し、麺の味や香りに関する消費者の嗜好性について確認した<sup>5)</sup>。

本研究では、風味の向上した高付加価値麺製品の開発のため、製粉工程で生成する小麦粒の外皮に近い部分を多く含むストリーム粉の活用について

\*<sup>1</sup> 北部研究所 食品・バイオ技術担当

\*<sup>2</sup> 北部研究所 製品開発担当

\*<sup>3</sup> 北部研究所 技術・事業化支援室

\*\*\* 工学院大学先進工学部

て検討した。農林61号に特徴的な揮発性成分を多く含むストリーム粉について、さとのそらへのブレンド試験を実施し、その効果を定量的記述分析(QDA)法により確認した。

## 2 実験方法

### 2.1 揮発性成分分析

#### 2.1.1 小麦粉試料

小麦粉試料は、前田食品(株)から市販されている商用粉および製粉工程で生成するストリーム粉を用いた。供試小麦品種及び試料の一覧を表1に示した。ストリーム粉については、各品種とも3番ロール以降の取り口から4種類の試料を試験に供した。試料の一般成分の分析は、前報<sup>5)</sup>と同様に行った。

GC/MS測定に使用する小麦生地は、ピーカー中で小麦粉10gに対して水5.0gと塩化ナトリウム0.2gを混合することにより調製した。

#### 2.1.2 GC/MS測定

小麦生地の揮発性成分分析には、7200B GC/Q-TOF(アジレント・テクノロジー製)を用いた。ゲステル製のMPS2オートサンプラー、加熱脱着装置(TDU)およびクルドインジェクションシステム(CIS)を装備した7890Bガスクロマトグラフ(ア

表1 小麦粉試料の成分

		灰分	タンパク質
商用粉			
さとのそら		0.38	8.8
農林61号1等粉		0.35	8.0
農林61号long挽き粉		0.36	8.1
農林61号2等粉		0.46	7.9
ストリーム粉			
さとのそら	S1	0.34	8.0
	S2	0.37	10.5
	S3	0.40	7.3
	S4	0.39	9.3
ハナマンテン	H1	0.57	11.9
	H2	0.49	10.5
	H3	0.60	9.3
	H4	0.66	11.8
あやひかり	A1	0.55	8.9
	A2	0.65	10.6
	A3	0.80	8.8
	A4	0.63	9.7

成分値は水分13.5%換算値(%)

ジレント・テクノロジー製)をホスト側のGCとして使用した。小麦生地中の揮発性成分は、ダイナミックヘッドスペース(DHS)法により抽出した。分析方法の詳細を表2に示した。

得られたクロマトグラムについて、MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェアパッケージ(ア

表2 GC/MS分析条件

DHS	パージガス	N2	CIS	トラップ温度	15°C
	トランスファーライン温度	150°C		ライナー充填剤	TENAX TA
	試料加熱 温度	60°C		平衡化時間	1分
		5分		昇温速度	720°C/min
	試料抽出 試料温度	60°C		最終温度	240°C
		10ml/min		保持時間	8分
		40ml	GC	キャリアガス	He
	捕集管充填剤	TENAX TA		試料注入	スプリット(1:10)
	捕集管温度	25°C		カラム	DB-WAX
	試料乾燥 流速	50ml/min			(60m×0.25mm i.d., 膜厚 0.25 μm)
		280ml		カラム流量	2ml/min
	捕集管温度	40°C		カラム温度	40°C 10分保持→4°C/min昇温 →200°C 10分保持
TDU	開始温度	30°C	MS	インターフェース温度	260°C
	昇温速度	720°C/min		イオン化方法	電子イオン化(EI)
	脱着温度	240°C		イオン源温度	230°C
	脱着時間	5分		質量範囲	m/z 40-300
	トランスファーライン温度	300°C		コリジョンガス	OFF

ジレント・テクノロジー製)中の Unknown Analysis ツールを用いてデコンボリューション処理を行った。その後、NIST14 ライブラリと照合して化合物を推定するとともに、検出化合物のコンポーネント面積を比較した。

## 2.2 官能評価

### 2.2.1 評価用ゆで麺の調製

小麦粉 500 g に対して塩化ナトリウム添加量 2%、加水量 36~37%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。ロール間隔 5 mm で3回複合し、室温中で 1 時間熟成した。その後、4 mm、3 mm 間隔で圧延し、10 番の角切刃で幅 3 mm で切り出した。このように調製した生麺を、ゆで後の水分が 62~66%になるようにゆで、官能評価に供した。

### 2.2.2 パネル選定

パネルの選定は、パネル選定用基準臭「選定基準濃度セット」(第一薬品産業(株)製)を用いて行った。5 種類の基準臭を判別することができた 8 名の職員をパネルとして選抜した。

### 2.2.2 QDA 法

官能評価は QDA 法により行った。ゆで麺は試食前 30 分以内にゆでたものを用いた。サンプル番号には、パネルに偏ったイメージを与えないように、数字やアルファベットを回毎に変えて用いた。

第1段階の「言葉出し」作業として、さとのそ

らと農林 61 号 2 等粉のゆで麺を供試し、各パネルがサンプルから感じられた味、香りの特徴を表す表現用語をリストアップした。これらの用語について、全員が共通認識を持つことができたものを評価指標として採用した。

第2段階として、パネルの評価尺度を合わせるトレーニングを行った。さとのそらと農林 61 号 2 等粉をトレーニング用の標準試料として使用した。これらのゆで麺を試食後、言葉出し作業で採用した評価項目について、1~10 の 10 段階で評価した。8 名のパネルの平均値および標準偏差をパネルにフィードバックし、結果を見ながら議論及び再評価する工程を繰り返し行った。

これらのトレーニングを行った後に、実際のサンプルの評価を実施した。農林 61 号およびさとのそら商用粉のみのゆで麺、およびさとのそら商用粉に3割ストリーム粉を添加したブレンド粉のゆで麺について、官能評価を行った。パネルは各サンプルのにおいを嗅ぎ、味わってから、それぞれの評価項目の強さを 1~10 の 10 段階で評価して、特性の強度を定量化した。

得られた結果について、主成分分析により統計解析を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 成分分析

供試小麦試料の成分を表 1 に示した。商用粉のうち、さとのそらおよび農林 61 号 2 等粉について、GC/MS により揮発性成分分析を実施した。

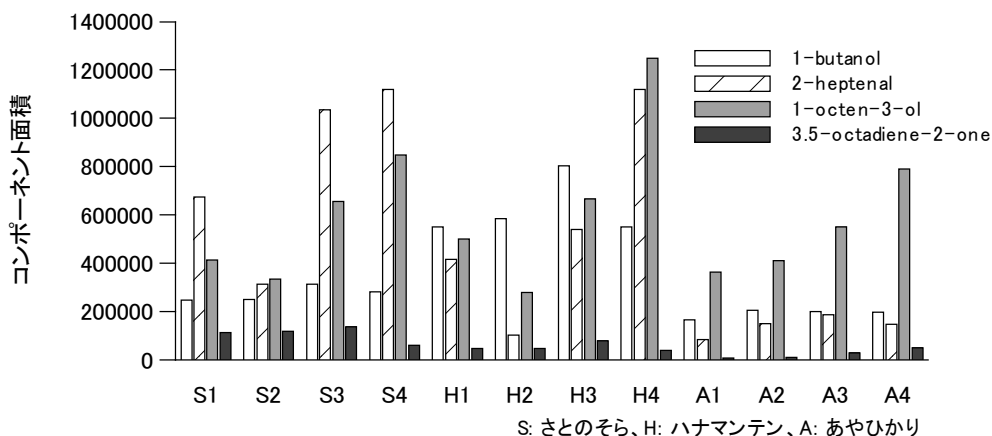


図1 ストリーム粉生地の揮発性成分

測定は 3 回実施した。両者で共通に検出された 42 種類の揮発性成分について、コンポーネント面積の平均値を比較した。その結果、さとのそらよりも農林 61 号で大きく、同時にそれらの間で有意水準 1%において有意差があった成分として、1-butanol、2-heptenal、1-octen-3-ol、3,5-octadiene-2-one の 4 成分が抽出された。

ストリーム粉における上記 4 成分のコンポーネント面積を図 1 に示した。各品種内において、4 番の取り口(S4、H4、A4)で検出量が多かった。特に、2-heptenal 及び 1-octen-3-ol のコンポーネント面積が大きかった。また、S3 および H3 がこれらに次いで値が大きかった。これらの結果から、各品種の 4 番(S4、H4、A4)、また、タンパク量が多く(表 1)、製麺性の改善効果も期待できる H3 についても、ブレンド試験を実施することとした。

## 3.2 官能評価

### 3.2.1 評価項目

8 名のパネルは話し合いを通じ、「総合評価：地粉らしさ」「クリーミーな香り」「甘み」「雑味」「草の香り」という 5 つの評価項目を選出した。選出した官能特性と、基準としたさとのそらと農林 61 号 2 等粉の評価結果を表 3 に示した。これらの項目について、両者間で 0.1%の有意水準で有意差が確認された。

### 3.2.2 サンプル評価

これらの評価項目により、商用粉およびストリーム粉をブレンドしたさとのそら商用粉の評価を行った。結果を表 3 に示した。また、主成分分析の結果を図 2 に示した。

商用粉ではさとのそらで「クリーミーな香り」「甘み」の評点が高く、農林 61 号 long 挽き、農林 61 号 2 等粉で「総合評価：地粉らしさ」「雑

表 3 QDA法によるゆで麵の官能評価結果

	さとのそら	農林61号 1等粉	農林61号 long	農林61号 2等粉	ストリーム粉30%添加 さとのそら			
					S4	A4	H4	H3
総合評価: 地粉らしさ	3.6 ± 1.1	5.0 ± 1.3	6.9 ± 0.7	7.3 ± 0.9	4.2 ± 1.6	4.6 ± 1.3	5.5 ± 1.4	4.6 ± 1.6
クリーミーな香り	6.9 ± 1.2	5.4 ± 1.0	3.9 ± 0.7	3.4 ± 1.0	6.0 ± 1.2	5.1 ± 1.7	3.9 ± 1.3	5.1 ± 1.4
甘み	6.4 ± 0.8	5.1 ± 0.9	4.3 ± 1.5	3.7 ± 1.0	5.8 ± 0.5	5.0 ± 1.6	4.1 ± 1.0	4.5 ± 0.5
雑味	3.5 ± 1.2	4.3 ± 1.4	6.0 ± 1.3	6.7 ± 1.3	3.8 ± 0.9	4.1 ± 1.4	4.5 ± 1.5	4.6 ± 1.3
草の香り	4.0 ± 1.4	4.4 ± 1.5	6.0 ± 1.6	6.8 ± 1.4	3.6 ± 1.5	4.3 ± 1.5	4.9 ± 1.5	4.6 ± 1.4

評価結果を平均値±標準偏差 (n=8)の形で表した

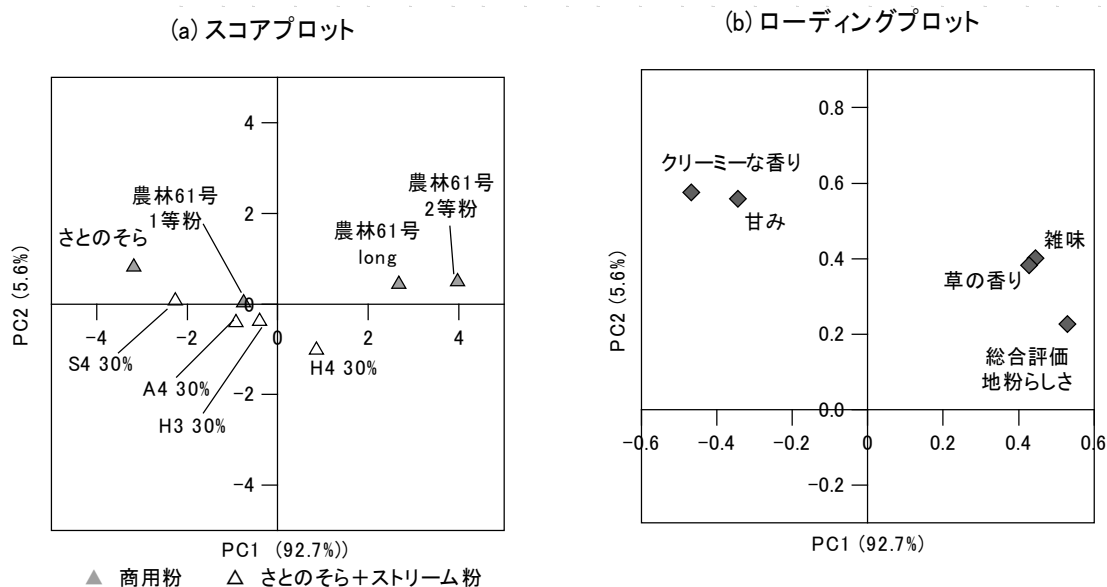


図2 官能評価結果の主成分分析



味」「草の香り」が高いという結果となった。また、農林 61 号 1 等粉に関してはこれら 2 グループの中間的な結果となった。農林 61 号 1 等粉および long 挽き粉は、さとのそらと灰分が同等だが(表 1)、「総合評価：地粉らしさ」「雑味」「草の香り」の評点が高く、品種として地粉の風味生成能力が高いことが示唆された。

ストリーム粉のブレンドには、GC/MS の結果から有望であると考えられた 4 種を使用した。さとのそらのストリーム粉 S4 のブレンドでは、他のストリーム粉の結果と比較すると、さとのそら単体に近い結果であった。主成分分析のスコアプロット(図 2 (a)) では、S4、A4、H3、H4 の順にさとのそらから農林 61 号 long 挽き粉に近づいていた。さとのそらは商用粉でも地粉らしさが低いという結果であったが、ストリーム粉 S4 のブレンドでも同様の評点となっており、小麦品種として地粉の風味形成能力が低いことが示唆された。一方、あやひかりやハナマンテンでは、農林 61 号 1 等粉と同等の評価となっており、ストリーム粉の 3 割置換で風味改善効果が確認された。これらの品種は、以前の報告<sup>6)</sup>において製麺性やゆで麺物性の向上に寄与することが確認されており、本研究ではそのストリーム粉を用いることで麺の物性だけでなく、地粉としての風味についても向上を図ることができることが明らかとなった。

#### 4 まとめ

埼玉県産小麦を使用し、地粉らしい風味が向上した高付加価値化麺製品の開発を目指して、揮発性成分量の多い皮部に近い部位を含むストリーム粉の添加による風味の向上について検討した。

GC/MS による測定の結果、さとのそらより農林 61 号で有意に多い揮発性成分として 1-butanol、2-heptenal、1-octen-3-ol、3,5-octadiene-2-one の 4 成分を見いだした。これらの化合物量が多いストリーム粉として、4 種類のストリーム粉について、さとのそらへの添加試験を実施した。

QDA 法による官能評価では、「総合評価：地粉らしさ」「クリーミーな香り」「甘み」「雑味」

「草の香り」という官能特性が見出され、農林 61 号が低灰分でも「総合評価：地粉らしさ」「雑味」「草の香り」の評価が高いという傾向が確認された。ストリーム粉のブレンド効果としては、さとのそらのストリーム粉が弱く、あやひかり・ハナマンテンのストリーム粉が強いという傾向が確認された。

これらの結果から、製麺性、麺物性の改善も期待されるあやひかり・ハナマンテンのストリーム粉のブレンドにより地粉らしい味・香りが差別化された高付加価値化製品が開発できるものと考えられた。

#### 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埼玉大学理学部の長谷川登志夫准教授に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 奥村彪生：増補版 日本麺食文化の 1300 年、(一社)農山漁村文化協会、(2014) 308
- 2) 木下敬三：さぬきうどんの小麦粉の話、旭屋出版、(2005) 142
- 3) 平成 26 年度埼玉県種苗審議会、<https://www.pref.saitama.lg.jp/a0904/komemugidai-zu/shubyoushinkai.html>、2016.3.14
- 4) 小島登貴子、鶴菌大、鈴木康修、成澤朋之、仲島日出男：県内産小麦を用いた特色のあるパン・麺用小麦粉の開発 ー麺用粉ー、埼玉県産業技術総合センター研究報告、**12**、(2014) 4
- 5) 成澤朋之、小島登貴子、横堀正敏、樋口誠一、鈴木康修、仲島日出男、山田昌治：フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理への応用 ー埼玉県産小麦粉についてー、埼玉県産業技術総合センター研究報告、**13**、(2015) 28
- 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 ー麺用ブレンド粉ー、埼玉県産業技術総合センター研究報告、**11**、(2012) 5

フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理への応用  
 - 清酒について (2) -

横堀正敏\*<sup>1</sup> 小島登貴子\*<sup>2</sup> 高橋広子\*<sup>3</sup> 樋口誠一\*<sup>1</sup> 齋藤健太\*<sup>1</sup>

**Establishment of Flavor Evaluation Technology for High Value-added Products  
 and its Application to Quality Control**

- For Sake (2) -

YOKOBORI Masatoshi\*<sup>1</sup>, KOJIMA Tokiko\*<sup>2</sup>, Takahashi Hiroko\*<sup>3</sup>, HIGUCHI Seiichi\*<sup>1</sup>,  
 SAITOU Kenta\*<sup>1</sup>

抄録

市販吟醸酒及び当所試験製造清酒について、甘辛度と濃淡度を軸として、吟醸香の主成分の一つであるカプロン酸エチル濃度をその大きさを示してプロットした。試験製造清酒の特徴はこのプロットにより客観的に表現された。加えて、宮内らの感性評価手法を用い試験製造清酒の官能評価を行った結果、清酒の風味についてイメージの違いが示された。感覚的な評価を客観的なデータで表現するには、両者の相関を探ることが有効と思われる。

キーワード：清酒，甘辛度，濃淡度，カプロン酸エチル

1 はじめに

埼玉県は清酒製造において課題となっているブランド化について、清酒の特徴を消費者にわかりやすくアピールするため風味のラベル化の検討を行ってきた。昨年度は市販吟醸酒の分析値と官能評価について検討し、当所試験製造清酒も含めて甘辛、濃淡、吟醸香成分を図示した<sup>1)</sup>。本研究では今年度の試験製造清酒<sup>2)</sup>も合わせて、清酒の風味を表現してみた。

一方で、宮内らの感性評価手法<sup>3,4)</sup>を用いてH27年当所試験製造清酒4点を評価し、ラベル化にむけ清酒の特徴のイメージ把握を試みた。

2 実験方法

2.1 試料

市販吟醸酒 41 点及び H26 年当所試験製造清酒 4 点<sup>1)</sup>、及び H27 年当所試験製造清酒 4 点<sup>2)</sup>を試料として使用した。

2.2 成分分析

成分分析は既報<sup>1)</sup>のとおり実施した。また、昨年度と同様に佐藤<sup>5)</sup>らの清酒の味覚に関する研究に基づき、日本酒度 (N)、酸度 (A)より甘辛度 (Y)、濃淡度 (Z)を算出した。

$$Y=193593/(1443+N)-1.16A-132.57$$

$$Z=94545/(1443+N)+1.88A-68.54$$

2.3 香気成分

Agilent6890 ガスクロマトグラフ及び同 7694 ヘッドスペースサンプラーを用いた。カラムは DB-WAX Φ0.53mm×30m 膜厚 1µm、カラム温度：85°C、注入口温度：250°C、キャリアーガス：He 4.4ml/分、スプリット比：5:1、検出器：FID 250°Cで香気成分の定量を

\*<sup>1</sup> 北部研究所 食品・バイオ技術担当

\*<sup>2</sup> 北部研究所 技術・事業化支援室

\*<sup>3</sup> 北部研究所 製品開発支援担当

行った。

## 2.4 感性評価手法によるイメージ分析

宮内らが開発したオリジナル分析システム<sup>3,4)</sup>を用いて、H27年当所試験製造清酒4点を職員4名で評価した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 清酒の成分分析結果

全試料のうち、H27年当所試験製造清酒4点の成分分析結果を表1に示した<sup>2)</sup>。1号と2号は埼玉G酵母、3号と4号は埼玉E酵母を使用し、原料米として1号と3号で彩のきずなを使用した試験で、2号と4号には対照としてキヌヒカリを使用した。原料米による差はほとんど見られず、使用酵母による差が顕著となった。1号と2号は埼玉G酵母の特徴としてカプロン酸エチルが多く華やかな酒質で、3号と4号は今回発酵が不順なため非常に甘く、また酸も多いため濃醇となった。

表1 H27年試験製造清酒の成分分析結果

順号	1	2	3	4	
アルコール分	15.75	15.95	14.5	15.05	
日本酒度	-6	-7.5	-21.5	-19	
酸度	1.5	1.55	1.7	1.75	
アミノ酸度	1.6	1.8	1.5	1.9	
香気成分 (ppm)	酢酸エチル	31	30	69	77
	イソブタノール	71	66	110	120
	酢酸イソアミル	0.8	0.7	3.4	4.1
	イソアミルアルコール	190	180	240	260
	カプロン酸エチル	8.5	8.7	3.2	2.6

### 3.2 清酒の風味のマッピング

昨年度の報告と同様に甘辛度と濃淡度を軸として、吟醸香の主成分の一つであるカプロン酸エチル濃度をその大きさで示しプロットした(図1)。試験製造清酒は無ろ過の純米原酒であるため、通常の市販酒に比べて甘く、濃厚で、香りも高い傾向がある。この図はその特徴をはっきり表していると考えられる。

しかしながら香りはカプロン酸エチルのみで決まるものではない。様々な物質が相互に影響し合

い、全体として風味を形成する。今回のマッピングでは吟醸香の主要成分であるカプロン酸エチルを指標の一つとすることにより、吟醸酒ではある程度特徴付けることができたが、純米酒など他の種類ではまた別の物質について検討する必要がある。更に多くの成分を対象とするためには、今後メタボロミクス的手法を応用する技術などを待つ必要があると思われる。

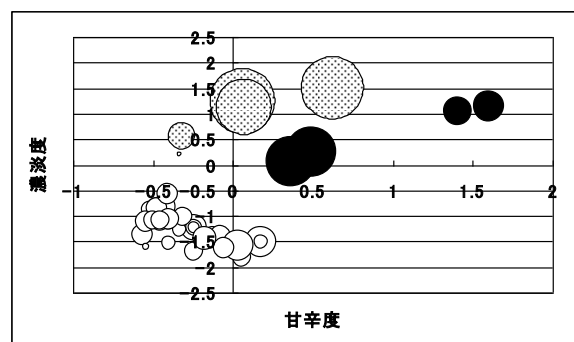


図1 清酒の風味によるマッピング

○：市販吟醸酒、●：H26試験製造、●：H27試験製造  
バブルの大きさはカプロン酸エチル濃度を表す

### 3.3 清酒の風味のイメージ

宮内らのオリジナル分析システム<sup>3,4)</sup>では、厳選された117の形容詞から対象物に当てはまると思われるものを10個選び出すと「愛」「素」「優」「楽」「趣」「品」「華」「格」「理」に9分類されたイメージ上にマッピングすることができ、類似のマッピングが得られたもの同士は相性が良いなどとするものである。

H27年試験製造清酒4点について4名の当所職員で実施した結果を図2に示した。使用酵母により差が見られ、1号と2号は「素」「優」「品」「華」、3号と4号は「品」「華」「格」「理」が大きくなった。

この手法は他の対象に対しても応用できる。例えばラベルに使用する文字や、デザインされたラベル、瓶や箱などの容器についての分析結果があれば、中身の清酒との相性を測ることも可能であり、中身をイメージできるパッケージングを開発する一助となることが期待できる。また食材や料

理、食器、部屋の内装、時間帯や季節等についての分析結果より、清酒の提供方法全般についての新たな提案も考えられる。更にはうどんやパン、味噌、醤油、漬物等その他の食品等への応用も期待でき、企業からの技術相談に対応する手段として有効になることも期待できる。

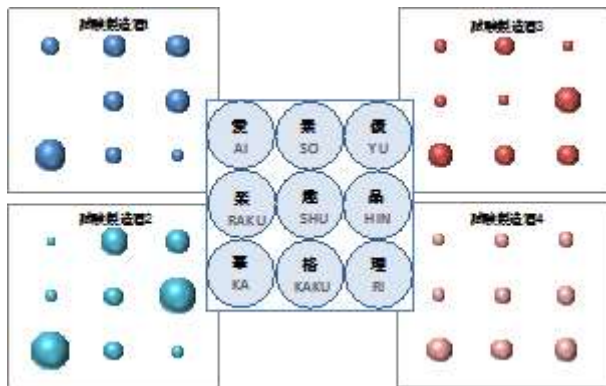


図2 H27年試験製造清酒のイメージ分析結果

#### 4 まとめ

甘辛度と濃淡度を軸として、吟醸香の主成分の一つであるカブロン酸エチル濃度をその大きさに示しプロットした。市販酒と大きく異なる試験製造清酒の特徴が、このプロットによりはっきり表現された。

宮内らのオリジナル分析システムを H27 年試験製造清酒 4 点について応用したところ、風味の似た清酒では似たイメージが、異なる清酒では異なるイメージがマッピングされ、風味を可視化することができた。

成分分析値によるマッピングは客観的な表現ではあるが、様々な物質の影響で生まれる風味を表現するには要素数が非常に少ない。多くの成分を対象とするにはメタボロミクス的手法を応用するなど、更なる検討が必要である。一方感性評価手法は人間の感覚を表すので、主観的ではあるが清酒の風味を網羅できる。主観的な評価を客観的なデータで表現するには、両者の相関を探ることが有効と思われる。

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株式会社デザインインテグレートの内博実代表取締役様に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 横堀正敏, 成澤朋之, 小島登貴子, 鈴木康修, 樋口誠一, 仲島日出男, 山田昌治: フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理への応用—清酒について—, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **13**, (2015)33
- 2) 横堀正敏, 樋口誠一, 齋藤健太: 埼玉県産新品種米「彩のさずな」の酒造適性の検討, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **14**, (2016)掲載予定
- 3) オリジナル分析システム, <http://design-integrate.jp/original-analysis-system/>, 2016.4.21
- 4) 特許資料「感性マーケティング手法」, <http://design-integrate.jp/wp-content/uploads/2014/12/patent.pdf>, 2016.4.21
- 5) 佐藤信, 川島宏, 丸山良光: 清酒の味覚に関する研究 (第3報) 甘辛と濃さに関する重回帰式, 醸協, **64**, 11(1974)774

## 高度集積電子デバイス等に向けたナノ材料用特性評価システムの開発

森田寛之\*<sup>1</sup> 鈴木浩之\*<sup>1</sup> 廣島啓太\*<sup>2</sup> 増淵維摩\*<sup>3</sup>

### Development of an Assessment System of Properties of Nano Materials for High Integrated Devices and etc.

MORITA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, SUZUKI Hiroyuki\*<sup>1</sup>, HIROSHIMA Keita\*<sup>2</sup>, MASUBUCHI Yuma\*<sup>3</sup>

抄録

高集積度デバイスの微細化・高度化に伴い、デバイスの発熱・排熱は喫緊の課題である。デバイス上の微細配線では量子効果による物性値に大きな変化があると予想されている。そこで、ナノ加工により測定用の電気配線したナノワイヤーを用いて、Labviewやデジタルマルチメーター等を用いて3 $\omega$ 法による熱伝導率を評価する測定システムの開発を試みた。

キーワード：3 $\omega$ 法、ナノワイヤー、ナノ加工、Labview

#### 1 はじめに

産業の高度化に伴い、高性能かつ低消費電力の高集積度デバイスの微細加工が進められている。デバイス内のトランジスタやFET等の個々の半導体では低い消費電力であるが、数千万～数億個の半導体が集積されたデバイスとしての消費電力は増大し、発生する熱も大きくなる。そのため、デバイス設計時の半導体の配置や配線を適切に行うことで、熱の局所的発生を抑え、効率的な排熱が重要となる。このとき、各材料の熱物性値が重要であり、特に数十nm以下の超微細形状では量子効果による物性値の変化が現れると報告されていることから<sup>1)~3)</sup>、今後ナノ加工された材料の熱特性の評価を求められることが予想される。

そこで、本研究では、微細なワイヤー形状の電気伝導体の熱特性を評価することができるシステムの開発を進める。

#### 2 3 $\omega$ 法の原理

両端を固定して宙に吊したワイヤーの温度  $T_0$  の時の抵抗を  $R_0$  とすると、温度変化  $T$  のワイヤーの抵抗  $R_T$  は、

$$R_T = R_0(1 + \alpha_T T) \quad (1)$$

となる。係数  $\alpha_T$  は、ワイヤー材料の温度係数を示す。ワイヤーの両端に熱容量の大きいブロックを接触させ、ワイヤーに実効値  $I_0$ 、角周波数成分  $\omega$  の交流電流  $I$  を通電したとき、ワイヤー両端の電圧  $V_R$  は

$$V_R = IR_T = I_0 R_0 (1 + \alpha_T T) \sin(\omega t) \quad (2)$$

となる。

ワイヤーに発生するジュール熱  $W$  は、温度変化による抵抗変化が非常に小さいもの ( $\alpha_T T \ll 1$ ) と考えると、以下の式となる。

$$W = V_R I_T = \frac{I_0^2 R_0}{2} (1 - \cos(2\omega t)) \quad (3)$$

ジュール熱  $W$  と温度変化  $T$  の関係は

$$T \propto W \quad (4)$$

とみなせることから、温度変化  $T$  は

\*<sup>1</sup> 技術支援室 電気・電子技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 材料技術担当

\*<sup>3</sup> 事業化支援室 製品開発担当

$$T = T_0(1 - \cos(2\omega t)) \quad (5)$$

となる。 $T_0$ は定数である。

以上のことから、電圧  $V_R$  は下記の式となる。

$$\begin{aligned} V_R &= IR_T = I_0 R_0 \sin(\omega t)(1 + \alpha_T T) \\ &= I_0 R_0 \sin(\omega t)(1 + \alpha_T T_0(1 - \cos(2\omega t))) \\ &= V_{1,x} \sin(\omega t) + V_{1,y} \cos(\omega t) + V_{3,x} \sin(3\omega t) \quad (6) \end{aligned}$$

式 (6) のように、温度変化により角周波数成分  $3\omega$  の電圧が発生する。 $V_{3,x}$  を測定し、試料のサイズ、温度係数の値から解析することにより熱伝導率を求めることが可能となる<sup>4)~6)</sup>。

### 3 試験方法

本研究では、計測・制御を行うことで熱物性を評価するための評価システムの構築を行った。次に測定対象となるワイヤー形状の試料作製およびナノ加工による電気配線、ワイヤーを宙吊りにするためのエッチングを行った。

#### 3.1 評価システムの概要

本評価システムは主に、(1) 温度制御、(2) 角周波数  $\omega$  の交流電流通電、(3) 角周波数  $3\omega$  の交流電圧計測の機能を有するものとした。本研究では、図1のようなフローチャートに基づき、図2に示す電子計測器間を GPIB で接続し、アプリケーション作成に Labview を用いて評価システムの開発を試みた。

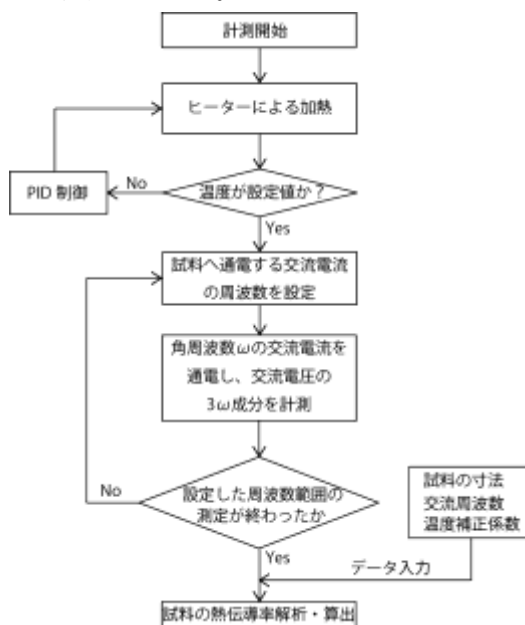


図1 評価システムのフローチャート

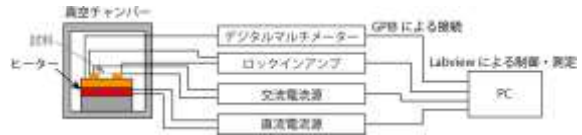


図2 ナノ材料特性評価システムの概略図

さらに、計測対象の試料への適切な (1) 電気接合、(2) 電気配線、(3) 試料露出のためのエッチングの技術の開発も行った。測定試料として、熱伝導率が性能評価のパラメータであり、加工を行ったことのある<sup>7)</sup>石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤーを用いることにした。試料の加工完成図を図3に示す。

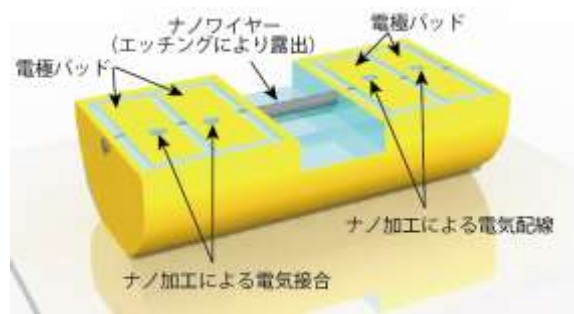


図3 試料の加工完成図

#### 3.2 試料の作製

図4のように、直径 200~300nm の空孔を有する石英ガラステンプレートを高圧下で溶融したビスマスを空孔に圧入・冷却し、成形・研磨を行い、ビスマスナノワイヤーを作製した (図5)。



図4 ビスマスナノワイヤーの作製方法

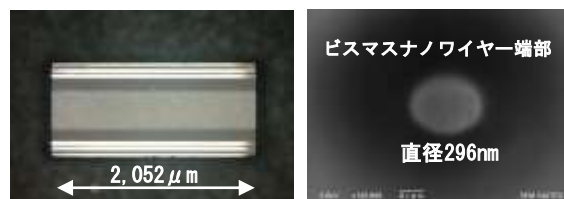


図5 作製したビスマスナノワイヤー

作製した試料は、ビスマスナノワイヤー側面表面から数  $\mu\text{m}$  厚の石英ガラスを残して研磨し



た。その後、石英ガラスに覆われた直径約 200～300nm のビスマスナノワイヤーに電気配線を行うため、下記の (1)～(3) の加工を行った。

- (1) イオンプレATING装置を用いて、研磨した試料にチタン、銅の順で成膜した。
- (2) 対象物へ Ga イオンビームを照射して局所的に切削するミリング機能を有する集束イオンビーム装置により、石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤー側面をナノ加工により露出させた。次に露出した側面とチタン/銅電極膜間を図 6(a)～(d)のようにタングステン膜成膜にて電気配線を行った。
- (3) チタン/銅電極膜が電極パッドとなるよう、パターン加工を施した。

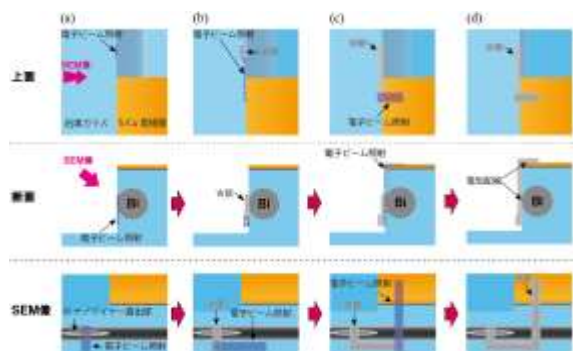


図 6 ビスマスナノワイヤーへの電気配線概略図

## 4 結果及び考察

### 4.1 ペルチェモジュールを用いた温度制御システム

本評価システムでは、電圧測定を行うことでジュール熱による電気抵抗の変化を評価する方法をとった。そのため、測定試料に印加される温度を精密に制御する必要があることから、図 7 のとおり、ペルチェモジュールを用いて温度制御を行った。

また、電気エネルギーの供給源には直流電源 (Agilent 製 E3643A) を用い、温度測定に K 型熱電対とデジタルマルチメーター (Keithley 2110) にて測定し、計測・制御ソフトである Labview を用いた。PID 制御により温調しながら 1 秒間隔でサンプリングを行った。

評価プログラムを用いて温度設定を 300K にし

た時、ペルチェ素子表面の温度の計測値は 299.9～300.0K を示した。

また、デジタルマルチメーターで得られた電流、電圧値を一定時間間隔で取り込み、さらに抵抗値を計算して Excel ファイルに計測データを書き込み可能なプログラムを作成した。現在開発中の Labview によるプログラム画面を図 8 に示す。



図 7 ペルチェモジュールの温度制御概略図

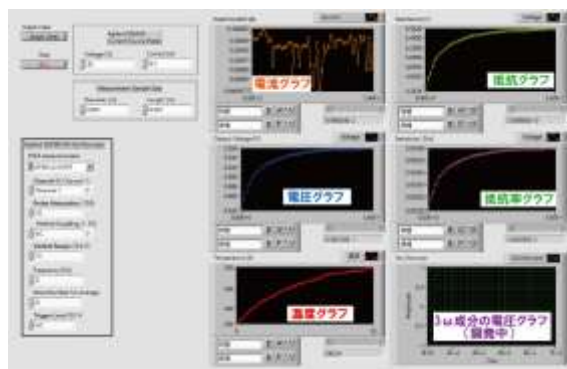


図 8 開発中の Labview プログラム画面

### 4.2 集束イオンビーム装置を用いた電気配線加工

図 6 のとおり、集束イオンビーム装置 (日本電子 JIB4600F) を用いて作製したビスマスナノワイヤーにナノ加工を行い、電圧測定のための電気配線を行った。集束イオンビームの加速電圧や照射電流を調整し、ミリングを行いながら、SEM にてビスマスナノワイヤーの側面が露出したことを確認した。その後、タングステンへキサカルボニルのガスを流しながら加速電圧や照射電流を調節した電子ビームを照射して局所的に成膜を行い、チタン/銅電極膜—露出させたビスマスナノワイヤー間の電気接続を行った。ナノ加工を行った試料の SEM 像を図 9、さらにチタン/銅電極膜のパターン加工した試料の写真を図 10 に示す。

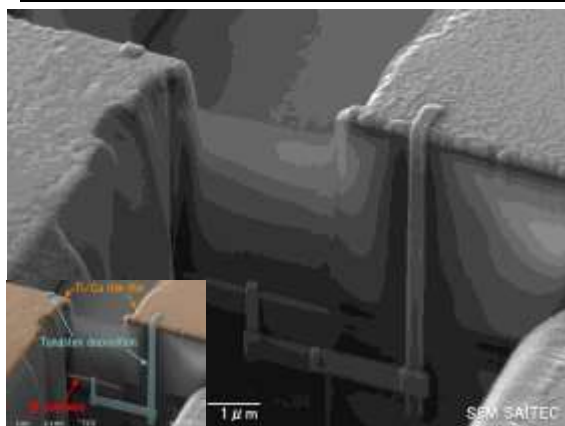


図9 電気配線を行った試料 SEM 像



図10 パターン加工を行った試料写真

## 5 まとめ

以上、本研究結果を下記に示す。

- (1) PID 制御により、ペルチェモジュールの温度制御を行い、計測データを一定間隔で Excel データに書き込み可能な評価システムを構築した。
- (2) 石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤーを作製し、ナノ加工およびタングステン膜成膜により電気配線を行った。

今後、角周波数  $3\omega$  成分の交流電圧を測定するため、ロックインアンプを用いて、角周波数成分  $3\omega$  の信号を取得する機能を評価システムに追加し、測定データから熱伝導率を解析できるよう評価システムの開発を進めていく。

さらに、エッチングおよびナノ加工を行うことでビスマスナノワイヤーの熱伝導率が評価できるように試料を作製・加工し、本開発プログラムを用いて熱伝導率の評価が可能か検討する。

## 謝 辞

本研究を進めるに当たり、御指導いただきました埼玉大学の長谷川靖洋准教授に感謝の意を表します。

- 1) Yu-Ming Lin, Xiangzhong Sun, and M. S. Dresselhaus: Thermoelectrical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowire, *Phy. Rev. B*, 62, 7, 4601 (2000)
- 2) Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura and Takashi Komine: Reducing thermal conductivity of thermoelectric materials by using a narrow wire geometry, *JJAP*, 106, 0637703 (2009)
- 3) L.D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 47, 12727 (1993)
- 4) Chris Dames and Gang Chen:  $1\omega$ ,  $2\omega$  and  $3\omega$  methods for measurements of thermal properties, *Rev. Sci. Instrum.*, 76124902 (2005)
- 5) L.Lu. Yi and D. L. Zhang:  $3\omega$  method for specific heat and thermal conductivity measurements, *Rev. Sci. Instrum.*, 72, 7, 2996 (2001)
- 6) Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Fumiaki Tsunemi, Yusuke Saito, Katsuhito Shirota, Takashi Komine, Chris Dames and Javier E. Garay: Thermal Conductivity of an Individual Bismuth Nanowire Covered with Quartz Template Using a 3-Omega Technique, *J. Electron. Mater.* 42, 2048 (2013)



## 混合溶剤による熱可塑性CFRPのリサイクル

坂本大輔\*<sup>1</sup> 熊谷知哉\*<sup>1</sup> 小熊広之\*<sup>2</sup> 関根正裕\*<sup>3</sup>

### Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics Recycling in a Mixed Solvent

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

抄録

炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (CFRTP) から炭素繊維(CF)と樹脂を分離回収することを目的として、混合溶剤によるCFRTPの溶解-分離方法ならびに処理速度について検討した。CFRTP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。Hansen溶解度パラメータ(HSP)を利用して最適溶剤の選択及び溶剤の最適混合比を探索し、1,3-Dioxolane + Isophorone系2種混合溶剤を選定した。単独溶剤および混合溶剤を用いて超音波処理によりCFRTP中のPCを溶解させ、CFを分離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，ポリカーボネート，リサイクル，混合溶剤，Hansen溶解度パラメータ (HSP)，超音波処理

## 1 はじめに

熱可塑性樹脂を使用した炭素繊維強化プラスチック(CFRTP)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)</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、廃材の大量発生につながり、環境負荷の増大が懸念されており、現実的な廃材処理手段となるリサイクル技術の開発が求められている。

CFRTPのリサイクルについては、樹脂を高温で分解してCFを回収する熱分解法や、CFRTPを粉砕して再成形するマテリアルリサイクル等、様々な方法が検討されている<sup>2,3)</sup>。

本研究では、CFRTPの廃材等から常温常圧下でCF、樹脂および溶剤を回収することを目的として、混合溶剤によるCFRTPの化学処理リサイクルにつ

いて検討を行っている。

昨年度は、Hansen溶解度パラメータ(HSP)を利用して混合溶剤を探索し、THF-シクロヘキサノン系混合溶剤によりCFRTPシートの溶解・回収実験を行った結果を報告した<sup>4)</sup>。本年度は、樹脂溶解速度を向上させるため、改めて混合溶剤の探索を行うとともに、溶解方法として超音波処理を用いてCFRTPシートのPCを溶解させ、CFを分離、回収する条件について検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

Hansen 溶解度パラメータ(HSP)を用いた溶解性評価用の樹脂として、PC ペレット (パンライト L-1250Y、帝人)を使用した。

CFRTP には、PC をマトリックス樹脂、3K 平織の CF を 8 層積層した市販の CFRTP シート (一村産業) をダイヤモンドカッターで 15mm×15mm×2mm に切断したものを使用した。

溶解実験に用いた試薬は、市販品 (関東化学)

\*<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> 事業化支援室 (現 技術支援室)

をそのまま使用した。

## 2.2 溶解実験

### 2.2.1 PCペレットの溶解実験

溶解性評価実験では、PCペレット 0.2g に表 1 に示す溶剤 2 ml を添加し、25℃で 3 時間静置した後、目視により溶解性を評価した。

2 種混合溶剤の混合比を変えた溶解実験では、PCペレット 1.0g に混合溶剤 10 ml を添加し、25℃の恒温振とう器で、100 rpm にて 30 分間振とうした。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。

### 2.2.2 CFRTP シートの溶解実験

15mm×15mm×2mm の CFRTP シート 1 枚を 50ml の共栓付き三角フラスコに加え、溶剤を 10ml 添加し、25℃の恒温振とう器で、100 rpm にて所定時間振とうした。シートを取り出し、混合溶剤で洗浄したのち、CFRTP シートを 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。

さらに、CFRTP の PC 溶解速度を向上させるため、超音波洗浄器による処理の検討も行った。試料、溶剤は、振とう試験と同様の条件のものを用いた。超音波洗浄器 (AU-25C、アイワ医科工業) により、周波数 28kHz の超音波を所定時間照射した。

## 2.3 CFRTP シートの炭素繊維質量含有率の測定

15mm×15mm に切断した CFRTP シート 1 枚に塩化メチレン 10ml を加えた共栓付三角フラスコを超音波洗浄器に設置し、室温で 45 分間超音波を照射した。CF を取り出し、塩化メチレンで 2 回洗浄後、乾燥し、処理前後の質量から CFRTP シートの炭素繊維質量含有率を測定した。

## 2.4 HSP を用いた PC の溶解性評価<sup>5)</sup>

HSP は、ヒルデブランドの溶解度パラメータ (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より、以下の式により求められる。

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

なお、HSP-D の計算は、ソフトウェア Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP ver. 4.1) により行った。

次に、PC を用いた HSP の測定では、市販の PC ペレットを HSP 値既知の汎用溶剤 35 種 (表 1) の溶剤に浸漬し、溶解性を評価した。この結果を Hansen の 3D グラフ上にプロットした。良溶剤の HSP 値が球の内側、貧溶剤の HSP 値を球の外側になるよう最少の球を求め、その球の中心を HSP 値として算出した。

## 2.5 HSP を用いた混合溶剤の評価

2 成分混合溶剤の HSP [dDm(分散項)、dPm(極性項)、dHm(水素結合項)] は、ベクトルの足し算で表現することができる。溶剤 1 と溶剤 2 の体積比を a : b で混合すると、混合溶剤の HSP は下記式で表すことができる<sup>6)</sup>。

$$[\text{dDm}, \text{dPm}, \text{dHm}] = [(a \cdot \text{dD1} + b \cdot \text{dD2}), (a \cdot \text{dP1} + b \cdot \text{dP2}), (a \cdot \text{dH1} + b \cdot \text{dH2})] / (a + b)$$

この混合ベクトルと溶質との距離 (HSP-D) が短ければ、溶解性が高いと判断する。この探索には、HSPiP ver. 4.1 の溶媒最適化プログラム (Solvent Optimizer) により行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 PCペレットの HSP 値測定

PCペレットの溶解実験から、溶解、不溶を目視で判定し、Hansen の 3D グラフ上にプロットした Hansen 溶解球を図 1 に示した。溶解した溶剤は、ほぼ溶解球内に集まっていることが分かる。球の中心値、すなわち HSP 値は、 $\text{dD} = 19.06 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $\text{dP} = 9.80 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $\text{dH} = 7.95 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  であり、溶解球の半径である相互作用半径  $R_0$  は、 $5.7 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  であった。また、このときの良溶剤が溶解球内に入る割合である Fitting は 0.844 と良好な値を示した。

表 1 溶解試験に用いた溶剤

No.	Solvents
1	1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone
2	1,3-Dioxolane
3	1,4-Dioxane
4	1-Nitropropane
5	2-Propanol
6	Acetone
7	Acetonitrile
8	Benzyl Alcohol
9	Benzyl Benzoate
10	Butyl Benzoate
11	Butyl Diglycol Acetate
12	Cyclohexane
13	Cyclohexanone
14	Cyclopentanone
15	Diethyl Succinate
16	Di-Isobutyl Ketone
17	Dimethyl Adipate
18	Dimethyl Carbonate
19	Dimethyl Formamide (DMF)
20	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)
21	d-Limonene
22	Ethanol
23	Ethyl Acetate
24	Ethyl Lactate
25	Furfural
26	Hexane
27	Isophorone
28	Methyl Ethyl Ketone (MEK)
29	Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)
30	Methylene Dichloride (Dichloromethane)
31	N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)
32	Propylene Carbonate
33	Tetrahydrofuran (THF)
34	Tetrahydrofurfuryl Alcohol
35	Toluene

### 3.2 HSP を用いた混合溶剤の探索

2 種の混合溶剤の組み合わせと混合比率の最適化を溶媒最適化プログラム (Solvent Optimizer) により行い、8 種類の組み合わせを選定した結果を表 2 に示した。2 種混合溶剤の HSP-D 値は、溶質である PC ペレットの HSP 値と混合溶剤の HSP 値との距離を示しており、この距離(HSP-D) が短ければ、溶解性が高いと判断できる。求めた混合溶剤の HSP-D 値は、いずれも 3.1 項で求めた PC の相互作用半径  $R_0:5.7(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  以下の値であり、これは Hansen 溶解球内に内包されることを意味しているため、いずれの混合溶剤も PC の良溶剤となることが推定された。

### 3.3 2 種混合溶剤による PC ペレットの溶解実験

HSPiP により求めた 8 種類の混合溶剤の組み合わせについて、混合溶剤の混合比を変えて PC ペレットの溶解実験を実施した結果を図 2 に示した。いずれの系でも、良溶剤の比率が高くなるにしたがい、溶解率が上昇する結果となった。表に示した最適混合比 (最少 HSP-D) で、最大の溶解率を示すと推定したが、今回の 8 種類の組み合わせでは、いずれの系も相関を示さなかった。これは、PC ポリマーの分子量や立体構造による影響や、混合溶剤間の水素結合による計算値とのずれ等に起因していると考えられた<sup>9)</sup>。

一方、溶解率曲線は溶剤の種類によって差があることが分かった。特に、No.5 の 1,3-Dioxolane + Isophorone 系混合用溶剤系は、溶剤組成を変化させたとき、溶解率の差が大きくなることが分かった。この差を利用して、まず、混合溶剤により PC を溶解させた後、蒸留などにより低沸点の良溶剤を除去することで、貧溶剤中に PC を析出させ、PC を分離回収できる可能性が示唆された。これは、単独溶剤での溶解、回収と比較して、PC の分離回収に必要な溶剤の除去量を低減させることができると考えられる。

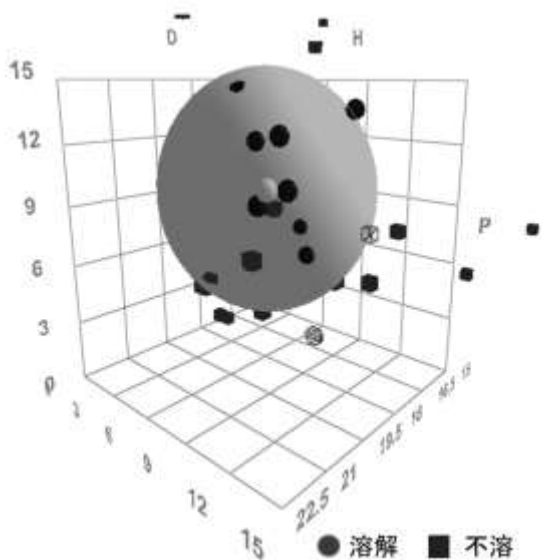


図 1 Hansen 溶解球

表 2 2種混合溶剤の探索結果

No.	成分1	成分2	成分1 (%)	成分2 (%)	HSP-D (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
1	1,3-Dioxolane	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	80	20	1.4
2	Tetrahydrofuran (THF)	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	64	36	2.5
3	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	1,4-Dioxane	53	47	2.4
4	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	Cyclohexanone	31	69	2.4
5	1,3-Dioxolane	Isophorone	78	22	1.8
6	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	Cyclohexane	31	69	2.2
7	1,4-Dioxane	PropyleneCarbonate	61	39	1.6

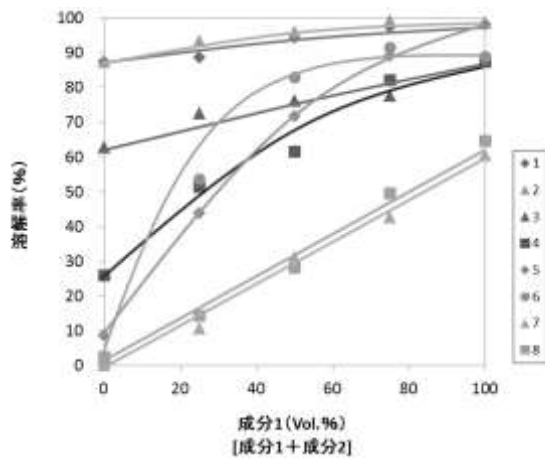


図 2 2種混合溶剤による PC ペレットの溶解

### 3.4 CFRTP シートの溶解実験

#### 3.4.1 1,3-Dioxolane による CFRTP シートの溶解実験

これまでの研究から、CFRTP シートの樹脂溶解速度は、ペレット単体での溶解速度よりも低下することが分かっている<sup>4)</sup>。これは、積層した CFRTP シートでは、CF が障害となり、樹脂と溶媒の接触に時間がかかったため、溶解率が低下したと考えられた。そこで、恒温振とう器による溶解実験に加え、超音波洗浄器による超音波処理についての検討を行った。

超音波処理は、ガラス器具の洗浄等の超音波洗浄処理で広く利用されている。その洗浄原理は、キャビテーション、加速度、直進流の相乗効果によるものと考えられている<sup>7)</sup>。まずは、洗浄液に与えられる高い加速度と直進流で固体表面汚れと接触、次にキャビテーションによる衝撃波により汚れを除去、最後に分散作用により汚れを分散除去させる。

今回、超音波処理を CFRTP の樹脂溶解へ適用し、振とう法による溶解と比較を行った結果を図 3 に示す。

まず、PC ペレットの振とう処理では、樹脂は 30 分で完全に溶解した。次に、樹脂質量をペレットと同等にした CFRTP シートの振とう処理では、100% 溶解するまでの処理時間は、ペレットと比較して 6 倍の時間を要した。一方、CFRTP シートを超音波処理すると、60 分で樹脂が 100% 溶解し、振とう処理と比較して処理時間を 1/3 に短縮することができた。また、この時の CF 回収率は 97.4% であった。

溶解処理前後の写真を図 4 に、走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を図 5 に示す。回収した CF は、元の繊維長を保持したままの状態であった。SEM 画像からは、見かけ上、CF の劣化は見られなかったものの、PC 樹脂がわずかに観察された。これは、溶剤により溶解した樹脂が CF に再付着したものと考えられるため、今後、溶解後の洗浄方法についても検討していく。

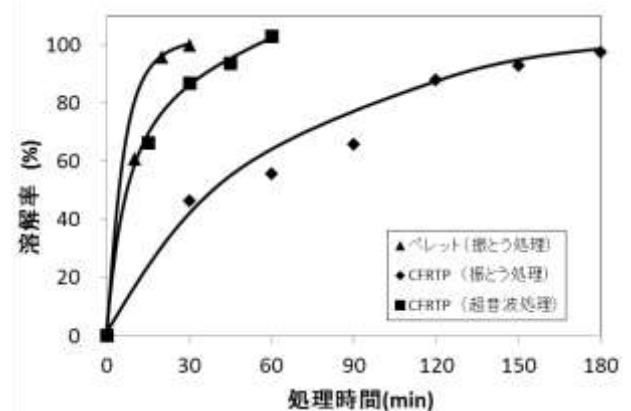
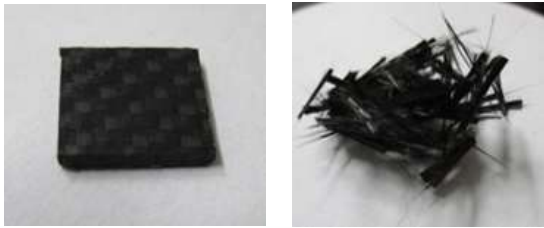
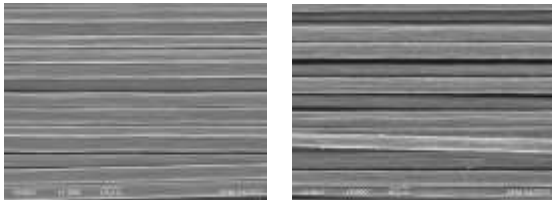


図 3 1,3-Dioxolane による CFRTP の溶解



(a) 処理前 (b) 処理後

図4 溶解処理前後のCFRTPシート



(a) 未使用 (b) 処理後

図5 CFのSEM画像

### 3.4.2 1,3-Dioxolane + Isophorone によるCFRTPシートの溶解実験

溶剤組成を 1,3-Dioxolane : Isophorone = 87.5 : 12.5 (vol%) とし、超音波処理により CFRTP シートを溶解させた結果を図 6 に示した。1,3-Dioxolane のみの単独溶剤での溶解よりも処理時間はかかるものの、90 分で樹脂溶解率 98.1% であった。

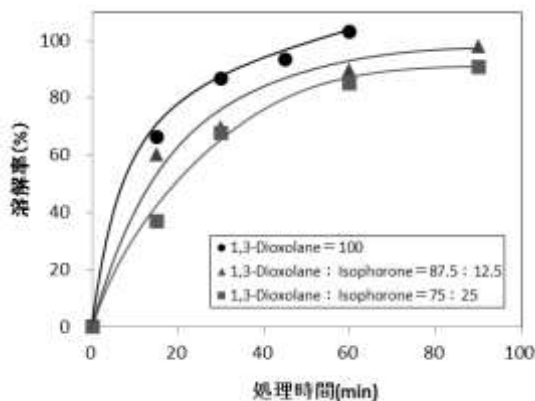


図6 1,3-Dioxolane+Isophorone 混合溶剤によるCFRTPの溶解

## 4 まとめ

### (1)HSPによる混合溶剤の選定

35種の溶剤を用いてPCペレットの溶解実験を行い、HSP値を算出した。HSP値を元に、混合

溶剤を探索し、1,3-Dioxolane + Isophorone 系混合溶剤を選定した。

### (2)CFRTPシートの溶解

1,3-Dioxolane 単独及び 1,3-Dioxolane + Isophorone 系2種混合溶剤により、CFRTPシートの溶解実験を行った結果、PCを溶解することができ、ほぼ樹脂付着の無いCFを回収することができた。CFRTPシートの溶剤による溶解処理では、超音波処理が溶解時間の短縮に有効な手段となることが分かった。

今後は、CFの回収のみならず、樹脂、溶剤の回収性について検討予定である。

## 参考文献

- 1) 影山裕史, 廃棄物資源循環学会誌 24(5), 351,(2013)
- 2) (株)三菱総合研究所,平成 21 年度経済産業省委託調査 炭素繊維・複合材料のリサイクル技術等に関する調査成果報告書
- 3) NEDO 平成 20 年度～24 年度成果報告書, サステナブルハイパーコンポジット技術の開発
- 4) 坂本大輔, 関根正裕: 高度 FRP リサイクルシステムの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 13, (2015)
- 5) 山本秀樹: Hansen 溶解度パラメータ (HSP 値) を用いた溶解性評価, 接着の技術, 34, 3(2014)
- 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-/JP/polymer-solvent.html>
- 6) 山本博志: Hansen 溶解度パラメータを用いたポリマーの溶媒探索, 化学工業, 61, 4 (2010)
- 7) 鳥飼安生: 超音波の作用とその工業的応用, 生産研究, 13 (9), (1961), <http://hdl.handle.net/2261/31755>

## 次世代輸送機器に向けた、軽量繊維強化熱可塑性プラスチックの製造

山田岳大\* 宮崎智詞\* 内藤理恵\*

### Manufacturing of Light Weigh Fiber Reinforced Thermoplastics for Next Generation Transportation Applications

YAMADA Takehiro\*, MIYAZAKI Tomonori\*,  
NAITO Rie\*

#### 抄録

次世代自動車向けの軽量部材として期待される繊維強化熱可塑性プラスチック(織布FRTP)では、比剛性と量産性の向上が求められている。本研究では、微細発泡射出成形を用いて織布FRTPシート(プリプレグ)と溶融した発泡樹脂を金型内で一体化し、比剛性を向上させた発泡コア/織布FRTP成形品の量産技術の確立を目標としている。本年度において、量産について検討した。その結果、発泡樹脂を充填後、キャビティを拡げるコアバック法によって、1層の炭素繊維プリプレグが表面に貼りつけられた発泡コア/織布FRTP成形品(炭素繊維添加量:12wt%,発泡倍率:1.8倍)を1分以内で成形できることを確認した。この発泡コア/織布FRTP成形品の曲げ弾性率は繊維強化されていない通常成形品(発泡無)の約4.5倍となることが分かった。

キーワード：超臨界窒素，微細発泡，PC，インサート成形

#### 1 はじめに

温暖化問題に対応した普通乗用車づくりや航続距離の向上<sup>1)</sup>を目指した次世代自動車では、車重の大幅な軽量化が求められる<sup>2)</sup>。これら部材として、軽量かつ高剛性を併せ持つ炭素繊維強化プラスチックが注目されている。特に量産車においては、リサイクル性や生産性、剛性が高い繊維強化熱可塑性プラスチック(織布FRTP)が期待されている<sup>3)</sup>。

普通乗用車において織布FRTPを利用するには、材料コストの抑制と生産性の向上が求められている。また織布FRTP部品の更なる軽量化が求められる。

3次元形状の織布FRTP部品の量産方法として、織布FRTPシート(プリプレグ)を用いたハ

イブリッド成形がある。この成形では、射出成形と圧縮成形を組み合わせ、金型内でプリプレグと溶融樹脂を一体化させる<sup>4)</sup>。

3次元形状の樹脂部品をさらに軽量化させる手法として微細発泡射出成形が挙げられる<sup>5)</sup>。残渣が生じない、窒素や二酸化炭素などの物理発泡剤により、リサイクル性の優れた軽量微細発泡射出成形品が得られる。成形品の厚さと発泡倍率を最適化することにより、成形品の比曲げ剛性が向上する<sup>6)</sup>。

本研究では、微細発泡射出成形を用いてプリプレグと溶融した発泡樹脂を金型内で一体化させることにより比剛性を向上させる技術を提案した。

本報告では、微細発泡射出成形による発泡コア/織布FRTP成形品創成の第一歩として、表層にCFプリプレグを貼り合わせた発泡コア/織布FRTP成形品の量産の実現性を検討する。得られ

\* 技術支援室 機械技術担当

たサンドイッチ発泡構造体の3次元観察により、発泡コア/織布 FRTP の樹脂と繊維境界領域における密着状況などを明らかにする。また、発泡コア/織布 FRTP 成形品の曲げ弾性率の特性を明らかにする。

## 2 実験方法

### 2.1. 実験装置

使用した微細発泡射出成形機は J85ELIII-110H-Mucell 型(株日本製鋼所)である。図1にキャビティ形状と得られた成形品の観察領域を示す。

### 2.2. 材料

成形用の樹脂としてポリカーボネート(PC)(コーピロン ML-400R, 三菱エンジニアリングプラスチックス(株))を使用した。PC のガラス転移点( $T_g$ )は 141℃、メルトボリュームレート(MVR)は  $31\text{cm}^3/10\text{min}$  である。熱風循環乾燥機(TG112F, 谷藤機械工業(株))により、成形前に樹脂を 120℃で4時間予備乾燥させた。物理発泡剤として窒素を使用した。織布繊維強化材には炭素繊維(CF)プリプレグ(PCA-3KP1 (CF 積層:1層), 一村産業(株))

を使用した。JISK7075 (繊維質量含有率測定)による測定結果から、炭素繊維比率は70%であった。成形直前に定温乾燥器(FS-420, アドバンテック東洋(株))を用いて、CFプリプレグを147℃で8時間乾燥した。

### 2.3. 成形方法

図2に成形方法の概略を示す。固定側と可動側のキャビティ面にあらかじめ配置した CF プリプレグに発泡剤を含浸させた PC を充填する。充填後、圧力保持操作により充填した PC と CF プリプレグを一体化させて、表面の CF プリプレグで微細発泡射出成形品を挟んだ発泡コア/織布 FRTP 成形品を作製した。金型に樹脂を充填した後にキャビティを拡大させるコアバック法によって、発泡倍率を調整した。

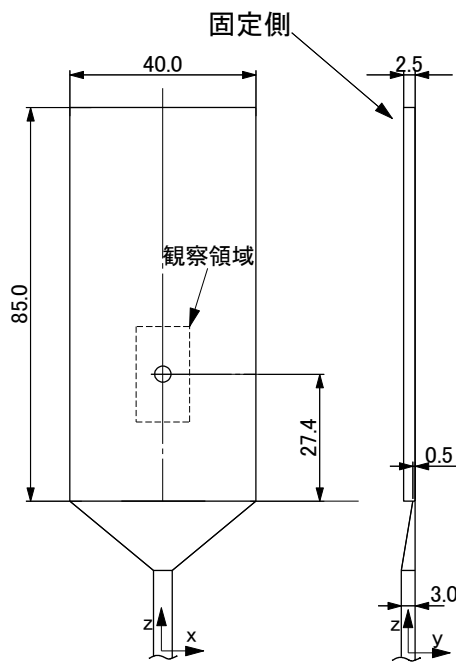


図1 キャビティ形状

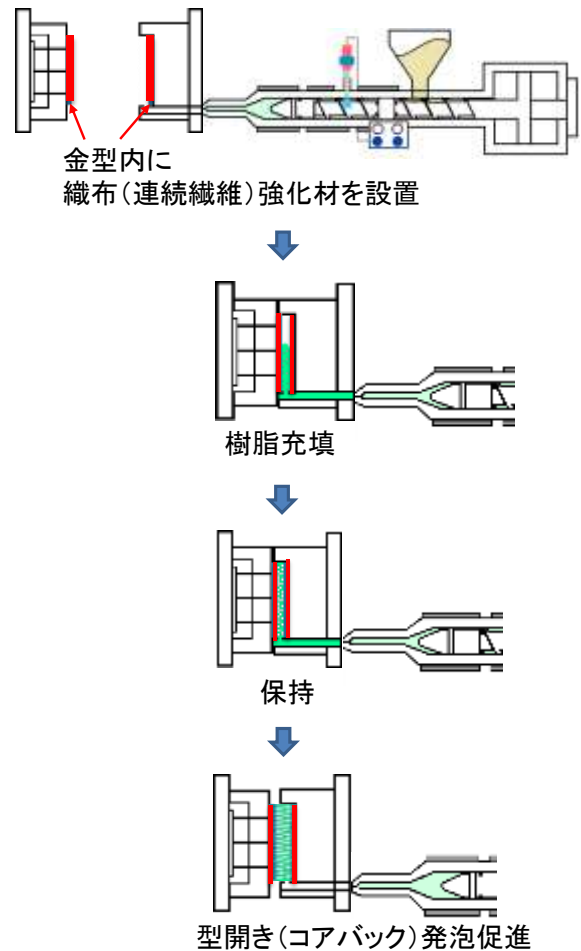


図2 成形方法の概略図



表1 成形条件

微細発泡射出成形 / 通常成形	
成形温度 (°C)	300(N)-290-290-290-290-280-270(H)
金型温度 (°C)	85
射出容量 (cm <sup>3</sup> )	20.7
射出率 (cm <sup>3</sup> /s)	40.2
保圧 (MPa)	50
保圧時間 (s)	2
背圧 (MPa)	15
冷却時間 (s)	60 / 30
窒素添加量 (wt%)	0.2 / 0
コアバック量 (mm)	1.5 / -
コアバック速度 (mm/s)	1 / -

成形条件を表1に示す。比較として発泡剤を添加しない通常成形を成形した。

### 2.4. 評価方法

X線CT三次元測定機 METROTOM800(カールツァイス株)を用いて成形品の構造を観察した。万能材料試験機 AG-100kN (株島津製作所)を用いて、支点間距離を70mmとし、ストローク速度を5mm/minの条件で3点曲げ試験を行い、成形品の曲げ弾性率を測定した。

## 3 結果及び考察

作製した発泡コア/織布FRTP成形品の外観図を図3に示す。1分以内の成形サイクルで成形できた。コアバック量の調整によって、この成形品の発泡倍率は1.8倍となっている。微細発泡射出成形品の表面に形成されるシルバーストリークやスワールマーク(外観不良)が、表面のCFプリプレグによって、成形品最表面に形成されず、外観が向上した。

図4に、X線CT三次元測定機により撮像した発泡コア/織布FRTP成形品の断面画像を示す。比較として、発泡していない通常成形品コア/織布FRTP成形品の画像を図5に示す。図4では、発泡層を挟んでいる無発泡層の表面にCFプリプレグ層(CF層)が貼りつけられた5層構造であることが確認できる。発泡層とCF層の間に無発泡層が形成されることにより、CF層の貼り付け面に気泡が多数形成されずに、微細発泡射出成形品にCF層が強固に貼りついたものとする。

図5における通常成形によって得られた通常成形品コア/織布FRTP成形品のCF層と樹脂層の境界

領域では、ボイドが形成されずに、射出されたPCと繊維が密着している様子が観察された。一方、発泡コア/織布FRTP成形品のCF層と無発泡層の境界では、直径が約200 $\mu$ m、厚さが15 $\mu$ mのボイドが繊維の織り目に沿って分布し、一部無発泡層とCF層が密着していない部分が観察された。発泡成形では、充填過程でメルトフロントから多

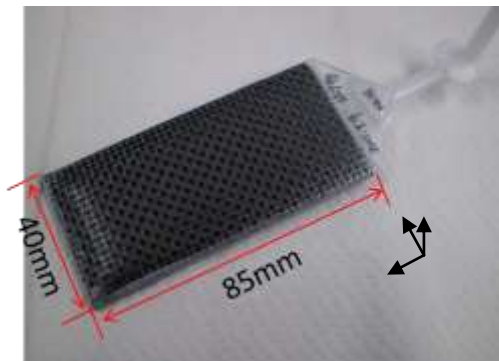


図3 発泡コア織布FRTP成形品の外観図

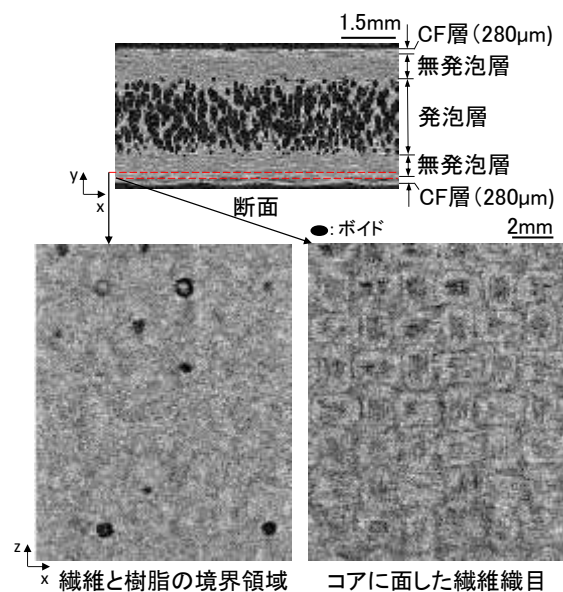


図4 微細発泡射出成形による  
サンドイッチ発泡構造体のX線CT画



量のガスが排出され、コアに面した繊維の織目に滞留することが予想された。このガスが、コアバックした時に気泡となって成長し、ボイドが形成されたものと推察した。微細発泡射出成形による発泡コア/織布FRTP成形品の作製では、繊維と樹脂の密着性を高める課題が挙げられた。

図6に通常成形品と発泡倍率が1.6倍の微細発泡射出成形品、発泡倍率が1.8倍の発泡コア/織布FRTP成形品の曲げ弾性率を示す。発泡コア/織布FRTP成形品における炭素繊維強化材の添加量は12wt%である。通常成形品と比較して、微細発泡射出成形品の曲げ弾性率は若干低下する。発泡コア/織布FRTP成形品の曲げ弾性率は、通常成形品と比較して約4.5倍、微細発泡射出成形品と比較して約5.5倍向上することを確認した。

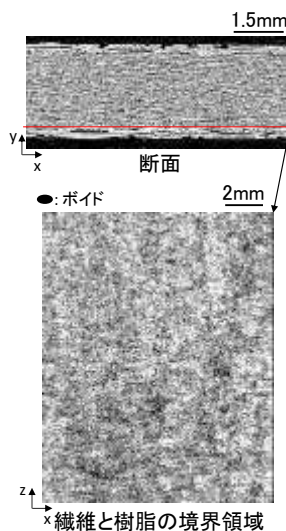


図5 通常射出成形による  
サンドイッチ構造体のX線CT画像

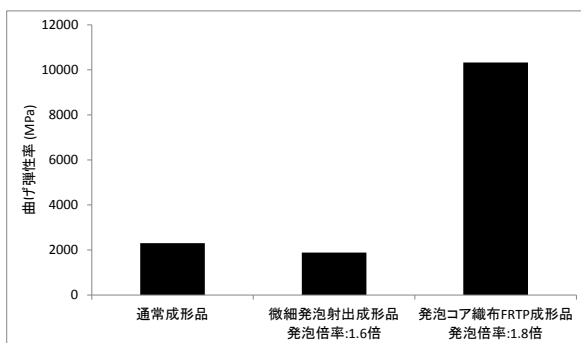


図6 曲げ弾性率の比較

#### 4 まとめ

- 1) 微細発泡射出成形機におけるコアバック成形を利用して、CFプリプレグと溶融した発泡樹脂を型内で一体化し、発泡コア/織布FRTP成形品を1分以内で成形できることを確認した。
- 2) 構造観察から、無発泡層が接着層となってプリプレグと発泡コア層が一体化していることを確認した。無発泡層とプリプレグの境界領域の詳細な3次元構造観察から、通常の射出成形を利用した貼り付け成形では見られない、繊維の織り目に沿って点在する直径が100 $\mu$ mのボイドが確認された。
- 3) 曲げ弾性率の測定結果から、1層のCFプリプレグを微細発泡射出成形品の両表面に張り付けた発泡コア/織布FRTP成形品（炭素繊維添加量:12wt%,発泡倍率:1.8倍）の曲げ弾性率は、通常成形品(発泡無)の約4.5倍、微細発泡射出成形品(発泡倍率:1.6倍)の約5.5倍となることを確認した。

#### 参考文献

- 1) 仁杉圭延: 次世代自動車産業をめぐる動き, 中経連, (2013) 10
- 2) 経済産業省産業技術環境局: 研究開発課革新的新構造材料等技術開発説明資料, (2014)
- 3) 上浦正義: 東レの炭素繊維複合材料事業の事業戦略, 第3回IT-2010戦略セミナー(炭素繊維複合材料) 説明資料, (2008)
- 4) 大石正樹 et al: ハイブリッド成形における加熱条件が成形品の力学的特性に及ぼす影響, 成形加工'15, (2015) 321
- 5) 山田岳大 et al: 超臨界流体を用いた微細発泡射出成形における Cell 成長挙動に関する研究, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 7, (2009) 87
- 6) Ogawa, J., et al., "Development of Door Module Carrier Using Foam Molding Technology", Mazda Technical Review, 27, (2009) 21

## ソフトスチーム技術を利用した高機能穀粉の製粉技術の開発

常見崇史\*<sup>1</sup> 樋口誠一\*<sup>1</sup> 和田健太郎\*<sup>2</sup> 関根正裕\*<sup>3</sup>

### Development of Milling Technology of High-function Flour by Soft Steaming

TSUNEMI Takashi\*<sup>1</sup>, HIGUCHI Seiichi\*<sup>1</sup>, WADA Kentaro\*<sup>2</sup>,  
SEKINE Masahiro\*<sup>3</sup>

#### 抄録

品質、加工性、コストなど様々な角度から、ソフトスチーム技術を用いた高機能穀粉の最適製造技術について検討した。浸漬後の米にソフトスチーム処理をすると、うるち米（コシヒカリ）、もち米（まんげつもち）共に遊離糖の合計量が増加し、コシヒカリでは70℃、まんげつもちでは65℃の処理温度で最大となった。遊離糖の中ではグルコースの増加が顕著であった。また、ソフトスチーム処理を行った直後に穀粒を圧延処理することにより、乾燥時間が短縮可能であり、製粉工程の効率化が期待された。

キーワード：ソフトスチーム，飽和湿り空気，高機能穀粉

## 1 はじめに

近年、国内では主要農作物である米を利用した米粉の利用拡大が求められており、栽培コストやデンプン等の品質などの点で、米粉に適した新規需要米の作付面積も増加している。現在、米粉の価格は小麦粉と比較して高い状況が続いているが、これらの価格差は年々小さくなっており、今後の利用拡大に向けた新たな活用法の創出が課題となっている。また、小麦と比較して米は粒がかたいため、米粉の製粉には時間がかかることから、コスト低減のため迅速化も課題となっている。

我々はこれまでに、ソフトスチーム(SS)処理技術を活用した穀類の高付加価値化について検討してきた。ソフトスチーム加工では、食材に100℃以下に調整された飽和湿り空気を接触させることにより、

不必要な食材の熱変性を抑えつつ、必要な熱処理だけを行うことができる。そのため、食材中の糖分量や機能性成分などが上昇し、高品質・高機能な食材の調整が可能であることが確認されている<sup>1)</sup>。

本研究では、うるち米及びもち米について、ソフトスチーム処理を施すことにより、従来の製造方法で得られる穀粉よりも付加価値の高いものを開発することを目的として、最適な製造条件の検討を行った。また、米粉の製造コスト低減のため、製粉時間の短縮に向けた新たな製粉技術についても合わせて検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 吸水率の測定

うるち米（平成26年産埼玉県産コシヒカリ）およびもち米（平成26年産埼玉県産まんげつもち）試料10gを精秤し、あらかじめ重量を測った浸漬容器にとり、5℃～50℃の間で20分、30分、60分、120分、240分間水100mlに浸漬した。所定時間経過後、浸漬容器ごと遠心分離機を

\*<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 材料技術担当

\*<sup>3</sup> 事業化支援室（現 技術支援室）

用いて 2500rpm で 4 分間遠心分離して表面に付着した水を除いた後に精秤し、吸水率を求めた。

## 2.2 ソフトスチーム処理

浸漬した米に対してソフトスチーム加工装置（㈱TML 製 SSB-6）を用いてソフトスチーム処理を行った。処理条件は 60℃～85℃まで 5℃ごとに設定した。庫内をあらかじめ設定温度に予熱した後、浸漬済みの米粒を庫内に入れソフトスチーム処理を行った。処理時間は 2 時間とした。

## 2.3 遊離糖の測定

粉碎した試料（乾物重量 3g に相当する量）に、エタノール終濃度 75%となるようにエタノール及び水を合わせて約 20mL 加えて、1 分間ホモジナイズした。遠心分離（2000rpm、10 分）後、上清を別にとり、残渣に 75%エタノールを 10mL 加え 1 分間攪拌した。上記の操作を 2 回繰り返す、すべての上清を集め、75%エタノールで 50mL に定容した。その内 5mL を秤量後に減圧乾固し、移動相 0.5mL を添加して再溶解し、メンブランろ過した試料溶液を高速液体クロマトグラフ（HPLC）にて測定した。カラムは AsahipakNH2P-40 3E（昭和電工（株）製）、移動相はアセトニトリル/水=75/25（v/v）、流速 0.35mL/min とし、示差屈折計(RI)で検出した。

## 2.4 遊離アミノ酸の測定

遊離糖の測定で調製した試料溶液を遊離アミノ酸の測定に使用した。標準試料はアミノ酸混合標準液（H型：和光純薬工業(株)製、各 2.5 μmol/mL）を 0.1mol/L の塩酸を用いて 20、40、80 倍に希釈した。試料溶液については 200 μL、アミノ酸標準溶液は 20 μL をそれぞれ減圧乾燥した。乾燥後、洗浄液（エタノール/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（エタノール/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。その後、再度減圧乾燥して余剰の誘導化試薬を除去し、下記移動相 A を 100 μL 加えて HPLC に供した。

カラムは CAPCELL PAK C18 UG120 5 μm（Φ

4.6mm × 250mm）（㈱資生堂製）、移動相 A：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：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溶出 0min, A 100%→6min, A 85%→9min, A 70%→12min, A 40%→15min, A 0%→22min, A 0%  
流速：1mL/min、注入量：10 μL、カラム温度：40℃、検出波長：254nm で検出した。

## 2.5 処理米の乾燥工程の検討

ソフトスチーム加工直後の米粒は指で加圧すると容易につぶれるほどに柔らかいが、乾燥をすると、生米より硬くなる。また、通常の通風乾燥ではソフトスチーム後の米粒の乾燥には、8 時間以上を要することから、製粉完了までの工程で時間がかかる。そこで、ソフトスチーム加工直後の柔らかい米粒を W ロール機（㈱新井機械製作所製）により圧延変形した後に除湿乾燥機（㈱T.M.L 製）（60℃設定）を用いて乾燥することで、米粒表面積の増大による乾燥時間の短縮を試みた。対照として圧延処理を行わない米粒に関しても同時に除湿乾燥機内で乾燥した。乾燥開始から 30 分ごとの重量変化を測定し、乾燥効率を調べた。

## 2.6 ソフトスチーム穀粉の試作

吸水率、遊離糖量の測定結果よりソフトスチーム処理条件を設定し、原料米に対してソフトスチーム加工処理を施した。処理米を乾燥した後、小型製粉機（㈱サタケ製 SGR05A）により製粉を行った。また対照として原料米も製粉した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 浸漬処理結果

浸漬処理を行ったコシヒカリおよびまんげつもちの吸水率を図 1、図 2 に示した。コシヒカリ、まんげつもち共に吸水率はおよそ 2 時間で一定となり、浸漬温度が高いほど短時間で吸水が進んだ。また、最終的な吸水量は 5℃で浸漬したものが大きかった。コシヒカリとまんげつもちでは、まんげつもちのほうが速やかに吸水し、最終的な吸水量も大きかった。デンプンの糊化には水分が

必要なことから、ソフトスチーム処理をするにあたり、米粒全体が吸水しているほうが望ましい。米粒全体が完全に吸水し安定するまでには、35℃以上の浸漬水温で2時間を要した。また、50℃で浸漬したものはコシヒカリおよびまんげつもちの両方とも2時間経過後に浸漬液が白濁した。温水に浸漬した後に炊飯すると、米表面に粘りが出るのが知られているが、これは、加温に伴うデンプンの流出のほかに、米内在性の細胞壁分解酵素の作用により胚乳細胞壁が加水分解され、デンプンの流出が促されるためと報告されている<sup>2)</sup>。浸漬液の白濁はデンプンの流出と考えられ、米粒成分の溶出による損失を減らす観点より、浸漬条件は35℃で2時間とした。

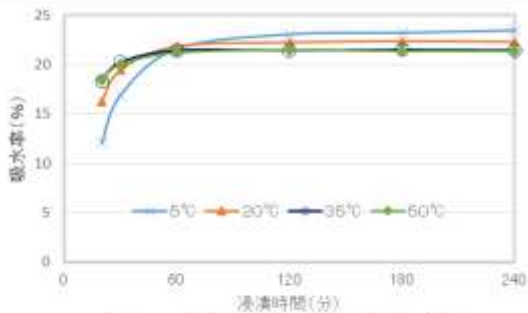


図1 温度別吸水率(コシヒカリ)

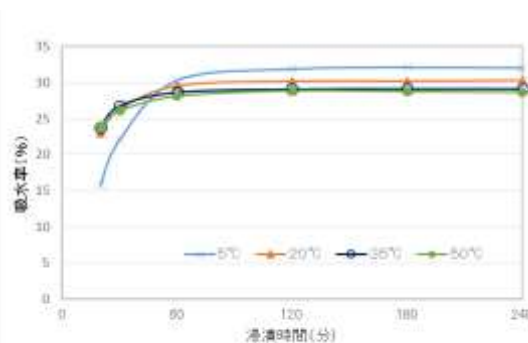


図2 温度別吸水率(まんげつもち)

### 3.2 ソフトスチーム処理による遊離糖量の変化

浸漬処理後に2時間ソフトスチーム処理(処理温度 60℃~85℃)したコシヒカリおよびまんげつもちの遊離糖及びその合計量を図3、図4に示した。ソフトスチーム処理をすることにより、遊離糖の合計量は増加した。コシヒカリでは処理温度が70℃で遊離糖の合計量が最大となり、遊離糖のなかでは特にグルコースの増加が顕著であっ

た。まんげつもちでは処理温度が65℃のときに遊離糖の合計量が最大となり、コシヒカリよりも著しいグルコースの増加が見られた。また、遊離糖の合計量もまんげつもちのほうが多かった。原料米に多く含まれていたスクロースはソフトスチーム処理後に減少した。これは、原料米中のスクロースの外在率が60%以上と高いため<sup>3)</sup>、浸漬処理中に流出したものと考えられる。ソフトスチーム処理により、遊離糖が増加した原因としては、米内在酵素の作用が考えられる。炊飯操作中の糖分量の変化に関する研究は数多く報告され、炊飯操作による還元糖の増加には複数の米内在性のアミラーゼ類が作用すること<sup>4)</sup>や米粒の外層及び内層に至適温度が40℃および60℃の還元糖生成酵素群が存在すること<sup>4)</sup>が知られている。うるち米では、胚乳中心部の還元糖生成においてα-グルコシダーゼ活性が最も関係し、次にα-アミラーゼ活性が還元糖生成に寄与するとの報告<sup>5)</sup>がある。α-グルコシダーゼは60℃付近において強く作用することから、本研究においてグルコースをはじめとする還元糖がソフトスチーム処理によって増加したことは、内在性酵素であるα-グルコシダーゼによるデンプンの分解反応が進んだことによるものと考えられた。70℃を超えるとグル

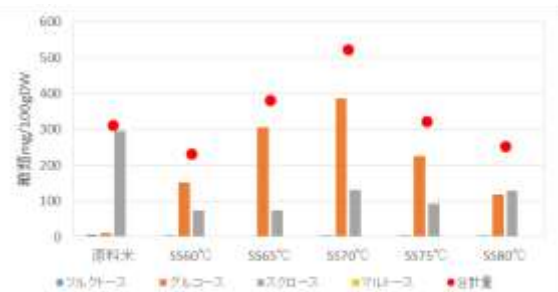


図3 ソフトスチーム処理米(コシヒカリ)の遊離糖量

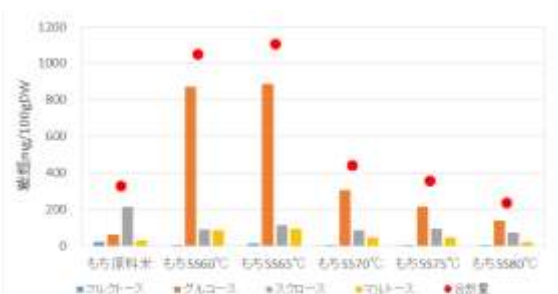


図4 ソフトスチーム処理米(まんげつもち)の遊離糖量

コースの生成が減少したのは、いずれの酵素群も70℃以上で機能が低下するため<sup>4)</sup>と考えられた。また、もち米はうるち米よりも糊化温度が低く、低温で糊化する特性を有する<sup>6)</sup>。米内在性の $\alpha$ -アミラーゼは昇温とともに熱失活していくが、もち米では残存する $\alpha$ -アミラーゼ活性が高い段階で糊化し、分解を受けやすくなるという報告<sup>7)</sup>があり、まんげつもちで遊離糖の合計量が最大となる温度がコシヒカリよりも低かったのは、糊化温度の違いによるものと考えられた。

### 3. 3 ソフトスチーム処理による遊離アミノ酸量の変化

ソフトスチーム処理したコシヒカリとまんげつもちのアミノ酸量について図5に示した。コシヒカリでは、アミノ酸の総量は浸漬直後よりもソフトスチーム処理後のほうが増加した。しかし、原料米の総アミノ酸量よりは低下した。ソフトスチーム処理により、アスパラギン酸とアラニンの量が温度の上昇と共に増加する傾向があったが、温度の違いによるアミノ酸量の変化は糖類の増加と比べると少なかった。まんげつもちでもコシヒカリと同様にアミノ酸の総量は浸漬直後よりもソフトスチーム処理後に増加したが、原料米の総アミノ酸量より低く、ソフトスチーム温度の差による違いは大きくなかった。米の原料米よりもアミノ酸量が浸漬直後に大きく減少することは米粒の外層部に多く含まれる遊離アミノ酸が溶出することと考えられ、これは香西らの報告<sup>8)</sup>と同様であっ

た。また、浸漬後に一旦減少したアミノ酸量がソフトスチーム処理により増加するが、これは、米粒内中のアミノ酸やペプチド生成に寄与するプロテアーゼの影響と考えられる。プロテアーゼには多種の種類があるが、いずれも比較的低い温度で失活することが報告されている<sup>9,10)</sup>。本研究において、ソフトスチーム処理によるアミノ酸量は浸漬直後と比べて増加したが、遊離糖の増加と比べるとその量は少なかった。

### 3. 3 処理米の乾燥時間の変化

ソフトスチーム加工直後のコシヒカリについて、圧延変形したものと、圧延処理を行わない通常の米粒に対する除湿乾燥過程での重量変化を図6に示した。貯蔵穀粒と周囲空気の間では水蒸気の相において水分交換が行われ、水分の飽和水蒸気圧と空気の水蒸気圧が平衡状態になる。また、その時の割合を平衡含水率という。米においては温度20℃、相対湿度50%で平衡含水率がおよそ14%となり<sup>11)</sup>、カビの育成は穀物水分14~14.5%、温度15℃以下では抑制される<sup>12)</sup>ことから、水分量が保存に適する14%になるまでの乾燥時間を測定した。ソフトスチーム米粒の乾燥には通風乾燥では8時間以上を要したが、除湿乾燥機を用いて乾燥することで、圧延処理を行わない米粒に関しては5時間半、圧延処理を行った米粒については3時間半で乾燥処理を完了させることが出来た。スチーム処理を行った直後に穀粒を圧延処理することにより、乾燥時間の短縮が可能と

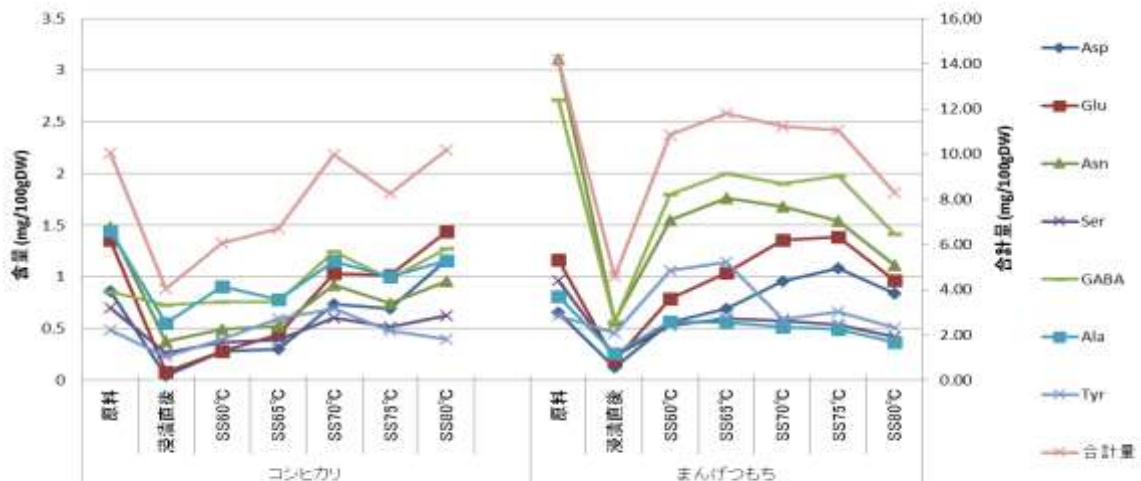


図5 ソフトスチーム処理米のアミノ酸量



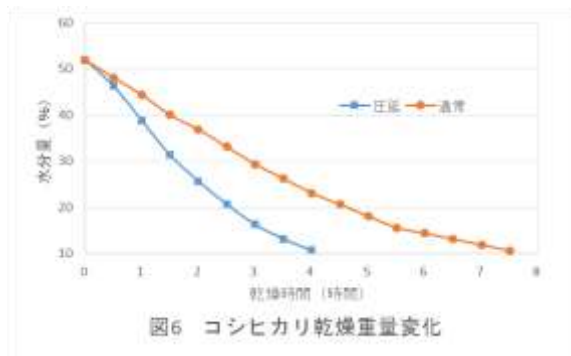


図6 コシヒカリ乾燥重量変化

なり、製粉効率が改善されることが示された。

### 3. 4 製粉試料の性質

ソフトスチーム処理した米粒を製粉したところ、未処理で製粉した米粉よりも糖分量が増加して甘みのある米粉が得られた。ソフトスチーム処理をしたものは吸水後も粘りが少なく、麺類試作時には製麺機への付着が少なくなるなどの特徴が見られた。ソフトスチーム処理による米粉の利用特性及び諸物性については、今後検討していく予定である。

## 4 まとめ

- (1) 浸漬時の吸水量はまんげつもちのほうがコシヒカリより多く、浸漬温度が高いほど吸水は速かった。
- (2) 浸漬した米をソフトスチーム処理すると、コシヒカリ、まんげつもち共にグルコースが増加し、コシヒカリでは 70℃、まんげつもちでは 65℃の処理温度で最大となった。また、遊離糖の合計量はもち米のほうが多くなった。
- (3) ソフトスチーム処理によるアミノ酸量は浸漬直後と比べて増加したが、遊離糖の増加と比べるとその量は少なかった。
- (4) ソフトスチーム処理を行った直後に穀粒を圧延処理することにより、乾燥時間の短縮が可能となり、製粉工程の効率化が期待された。

### 参考文献

- 1) 関根正裕, 常見崇史, 樋口誠一, 高橋学, 山川裕夫: 低温スチーム技術を利用した高品位食品加工技術, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **6**, (2008)78

- 2) 新井映子, 清水智恵子, 渡辺直子: 加温浸漬による米飯の品質改変, 家政誌, **48**, (1997)789
- 3) 杉山智美, 小西雅子, 寺崎大二郎, 畑江敬子, 島田淳子: 米粒中の微量成分とその偏在, 日本食品科学工業学会誌, **42**, (1995)339
- 4) Awazuhara, M., Nakagawa, A., Yamaguchi, J., Fujiwara, T., Hayashi, H., Hatae, K., Chino, M., and Shimada, A: Distribution and Characterization of Enzymes Causing Starch Degradation in Rice (*Oryza sativa* Cv Koshihikari), *J. Agric. Food Chem.*, **48** (2000), 245
- 5) 岸尾昌子, 青柳康夫: 米の浸漬におけるデンプン分解酵素の活性と品種および産地間での差異, 日本食品科学工業学会誌, **61**, (2014)232
- 6) 磯野仁, 大坪研一, 岩崎哲也, 山崎彬: 国内産, 外国産を含む多品種, 多形質の米の食味特性, 日本食品科学工業学会誌, **41**, (1994)485
- 7) 松倉潮, 鈴木保宏, 岩井陽子, 門間美千子, 青木法明, 金子成延:  $\alpha$ -アミラーゼ活性の粳米と糯米の比較および糊化粘度への影響, 日本食品科学工業学会誌, **51**, (2004)554
- 8) 香西みどり, 石黒恭子, 京田比奈子, 浜菌貴子, 畑江敬子, 島田淳子: 米の炊飯過程における還元等および遊離アミノ酸量の変化, 家政誌, **51**, (2000)579
- 9) Asakuta, T., Watanabe, H., Abe, K., and Arai, S: Oryzasin as an Aspartic Proteinase Occurring in Rice Seeds: Purification, Characterization, and Application to Milk Clotting, *J. Agric. Food Chem.*, **45** (1997), 1070
- 10) Abe, K., Kondo, H., and Arai, S: Purification and Properties of a Cysteine Proteinase from Germinating Rice Seeds: *Agric. Biol. Chem.*, **51** (1987), 1509
- 11) 相良泰行: 食品乾燥の基礎知識 (その1) ~標準乾燥特性曲線~, 冷凍, **79**, (2004)17
- 12) 石橋貞人, 田中俊一郎: 米の品質と乾燥および貯蔵の原理, 農業機械学会誌, **33**, (1971)312

## 利用者の活動範囲拡大に伴う車椅子の高強度化に向けた基礎技術の検討

香西良彦\*<sup>1</sup> 佐藤宏惟\*<sup>2</sup> 増淵維摩\*<sup>3</sup> 半田隆志\*<sup>4</sup>

### Consideration of Basic Technology for Improving Strength of Wheelchair with Expanding Scope of User's Activities

YOSHIHIKO Kozai\*<sup>1</sup>, HIROSHI Sato\*<sup>2</sup>, YUMA Masubuchi\*<sup>3</sup>, TAKASHI Handa\*<sup>4</sup>

抄録

車椅子の強度はJIS等により規定され使用者の安全が図られている。しかし、キャスターアップ動作が車椅子破損に繋がる事例がこれまでに報告されている。そこで、キャスターアップ動作により車椅子の各部位にかかる負荷をシミュレーション及び実測により評価した。その結果、キャスターアップ動作時には車椅子の取手部分に使用者の体重と同程度の大きな負荷がかかっていることが判明した。さらに、車椅子の取手部分には介助者が加える力も考慮する必要があることが明らかになった。

キーワード：車椅子，負担計測，歪みゲージ，キャスターアップ

## 1 はじめに

車椅子は自力での移動が困難な障害者や高齢者を補佐する重要な機器である。その強度はJISや厚生労働省基準（座位保持装置部品の認定基準及び基準確認方法（改訂2版））により規定されている。しかし、これらの規格を満たした車椅子において、キャスターアップ動作時に車椅子の背もたれが破損する事故が報告され問題視されている。この様に、現在車椅子の使用時には従来の規格で想定されている負荷よりも大きな負荷がかかる可能性があることがわかってきている。そのため、これらの負荷に対応し得る新たな基準が必要である。

そこで、本研究ではキャスターアップ動作時に車椅子にかかる負荷を定量的に測定し、負荷値を明確にすることを目的とした。

\*<sup>1</sup> 技術支援室 電気・電子技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 機械技術担当

\*<sup>3</sup> 事業化支援室 製品開発支援担当

\*<sup>4</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

## 2 実験方法

### 2.1 車椅子にかかる荷重の計測

#### 2.1.1 構造解析シミュレーション

まず、市販の3DCADソフトウェア（Dassault Systems SolidWorks社製「SolidWorks2009 SP1.0」）を用いて車椅子のフレーム部分をモデル化した（図1）。次に、構造解析ソフトウェア（ANSYS社製「ANSYS 15.0」）にて、キャスターアップ動作時に車椅子にかかる負荷のシミュレーションを実施した。



図1 構造解析シミュレーション

なお、シミュレーションにおいては、腰掛および背もたれの支柱にそれぞれ300Nの力をその支柱断面と平行に加えることとした(図1)。また、最上部は拘束無しとする一方、モデル下部を完全固定とした。

### 2.1.2 歪み計測

構造解析シミュレーションの結果を参考に、車椅子に歪みゲージ(共和電業社製「KFG-5-120-C1-11L1M2R」(ゲージ長5mm、ゲージ抵抗120.4 $\pm$ 0.4 $\Omega$ 、ゲージ率2.14 $\pm$ 1.0%))を貼付した。ただし、予期せぬ荷重が加わる可能性を考慮し、歪みゲージは複数箇所(取手付近①②、肘掛付近③④、腰掛付近⑤⑥、それぞれの前後計12箇所)に貼付した(図2)。

被験者(男性、体重67kg)に車椅子に座ってもらい、18cmの高さの台にキャスターを乗せた状態を保持(図3)し、その間に車椅子にかかる負荷を計測した。歪みゲージの出力はバッテリーボックスで稼働するロガー(共和電業社製「EDS-



図2 歪みゲージ貼付車椅子



図3 キャスターアップ保持

400A」)に、100Hzで記録し、計測後、データをコンピュータに移動して解析を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 構造解析シミュレーション

シミュレーションの結果、最も歪み量が大きくなると想定された場所は、背もたれ支柱部分の最下部であった(図4の矢印で示した場所)。そのため、歪みゲージは、少なくともこの場所には必ず貼付することとした。

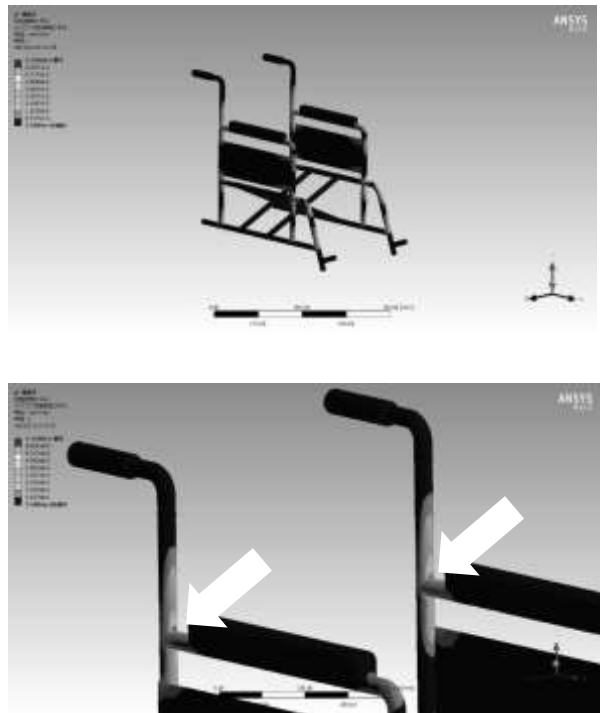


図4 構造解析シミュレーションの結果

### 3.2 歪み計測

キャスターアップ保持中における計測箇所ごとの最大値を図5に示した。



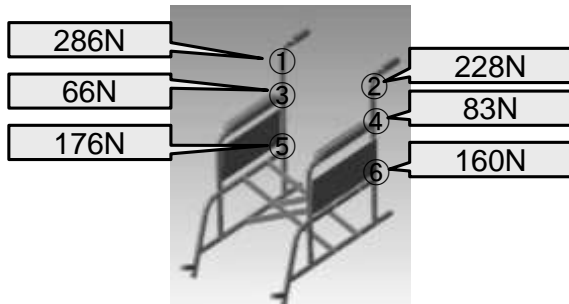


図5 歪み計測結果

取手部分に最も負荷がかかっている結果となった。この結果より、介助者の力が下向きにかかっていたことが考えられるため、今後はシミュレーションにおいても介助者が与える力を考慮する必要があることが分かった。

次に、最も負荷のかかった取手部分の時間推移による負荷の変動をグラフで示した(図6)。

保持中よりも台へ持ち上げる動作及び台から降ろす動作中の方が高い負荷がかかっていることが分かった。特に台から降ろす動作の際には675N(体重比102.8%)と体重以上の非常に大きな負荷がかかっていた。この結果から、動作保持時の静的な評価だけでなく、動的な評価も必要なが分かった。

#### 4 まとめ

男性被験者1名(体重67kg)を対象に、キャスターアップ動作時に車椅子にかかる荷重を計測した。その結果、キャスターアップ動作時には取手部分に最も負荷がかかり、その値は状態保持中で286N(体重比43.5%)、降ろし動作中で675N(体重比102.8%)であった。この結果からキャスターアップ動作時に車椅子にかかる負荷は非常に大きいことが確認できたため、新たな強度基準の作成が必要であると考えられる。

また、介助者が加える力を考慮したシミュレーション等、シミュレーション条件の見直しも行っていく必要がある。

#### 参考文献

- 1) 桑野晃希, 吉成哲, 中村勝男, 前田大輔, 中島康博: 悪路走行用車椅子の強度・耐久性評価, 北海道立総合研究機構工業試験場 技術支援成果事例集, **2010**, 1(2010)11
- 2) 国立障害者リハビリテーションセンター研究所「介助用車椅子のキャスターアップ試験の開発」, <http://www.rehab.go.jp/ri/event/2012openhouse/kaihatsu4.pdf>, 2014.12.05

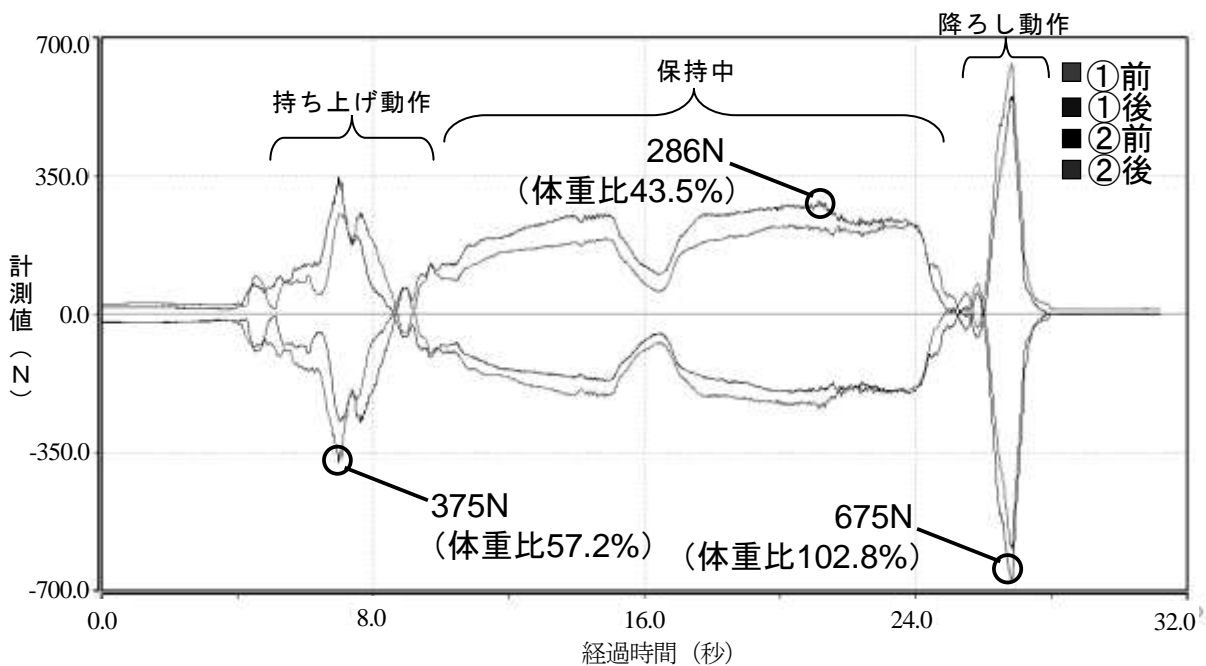


図6 取手部分の歪み計測結果グラフ

## 蠕動運動型移動ロボットの開発

増淵維摩\*<sup>1</sup> 關根正裕\*<sup>2</sup> 栗原英紀\*<sup>3</sup> 半田隆志\*<sup>3</sup>

### Development of Peristaltic Mobile Robot

MASUBUCHI Yuma \*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>, KURIHARA Hideki \*<sup>3</sup>,  
HANDA Takashi\*<sup>3</sup>

抄録

ミミズは蠕動運動により移動を行う生物である。本研究では、起伏のある環境や狭い空間を移動可能なロボットの実現を目指し、ミミズの運動を模した蠕動運動型移動ロボットの開発を行うことを目的とした。ミミズの運動を模した蠕動運動型移動ロボットを開発するにあたり、シミュレーション環境を構築し、ロボット本体の移動について評価を行った。また、ロボットの各体節の膨張・収縮のモデル化を行い、既存のモデルの組み合わせシミュレーション上にて体節膨張による評価を行った。また、ロボットの移動速度向上を今後実施していく。

キーワード：移動ロボット、生物模倣、蠕動運動

#### 1 はじめに

ミミズは蠕動運動により移動を行う生物である。多数の体節を持ち、体節の伸長・収縮動作を先頭から後方へ伝播させることで、環境との摩擦力を利用して運動を実現している。本研究では、起伏のある環境や狭い空間を移動可能なロボットの実現を目指し、ミミズの運動を模した蠕動運動型移動ロボットの開発を行うことを目的とした。効率的な移動を実現するため、動力学モデルを構築し、動力的解析を行った。

本研究では、体節が膨張・収縮する動作を考慮したモデルを構築し、既存のモデルと組み合わせ、シミュレーションによるロボットの移動について評価を行った。

#### 2 ロボットのモデル化

本研究では、体節の長さ(質点間距離)を入力とする変位入力モデルを構築した。体節の膨張量に応じて、垂直抗力が変化すると仮定して、摩擦力を表現した。

##### 2.1 モデリング

ミミズは複数の体節からなる構造をしている。それらを複数の質点が直列の連結したものを捉え、モデル化する。図1に示す5体節5質点のモデルを提案する。

各質点の質量を $m_1 \sim m_5$ 、各質点の位置を $x_1 \sim x_5$ 、各体節の長さを $u_1 \sim u_5$ 、各質点と接地面との摩擦力を $F_1 \sim F_5$ 、各体節の接地面に対する垂直抗力を $N_1 \sim N_5$ とした。

図1より、各質点の力のつり合いを考えると、ロボット本体の運動方程式は、

$$(\sum_{i=1}^N m_i) \ddot{x}_g = -\sum_{i=1}^N F_i \quad (1)$$

\*<sup>1</sup> 事業化支援室 製品開発支援担当

\*<sup>2</sup> 事業化支援室 (現 技術支援室)

\*<sup>3</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

と導出された。  $x_g$  はロボット本体の重心の位置であり、蠕動運動ロボットの各質点に働く摩擦力の総和がロボット本体の重心の加速度を生み出していることになる。ロボット本体の重心、各質点の変位、各質点の位置の関係は図1で表現した。本研究では、静止摩擦と動摩擦を連続的に表現可能であるLuGreモデル<sup>(2)</sup>を適用した。

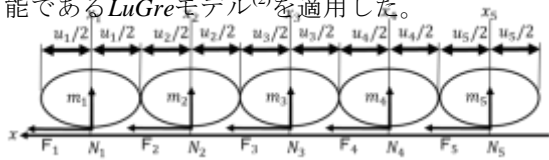


図1 蠕動運動型ロボットのモデル

### 2.3 体節膨張を考慮した体節のモデル

本研究では、体節の伸縮に応じて、体節の太さが変化することを想定した。体節表面の長さを変化せず、円弧形状に変形するものとした。

図2に体節の形状のモデルを示す<sup>(2)</sup>。体節の最大伸長時における長さを  $l_0$ 、その時の直径を  $d_0$  とした。また、体節伸縮時の体節の長さを  $l$ 、収縮量  $u$ 、体節の直径を  $d_m$  とした。膨張量（半径差）  $d_{m2}$  は、

$$d_{m2}(u) = \frac{(l_0 - u)}{2} \tan \frac{\varphi_0}{2} \quad (2)$$

と表現した。ただし、角度  $\varphi_0$  は各体節の変位  $u$  を用いて、

$$\varphi_0(u) = \frac{2 \cdot \alpha \cdot l_0^{1.5} \cdot u^{0.5}}{(l_0 - u)^2 + \alpha^2 \cdot u \cdot l_0} \quad (3)$$

と与えた。

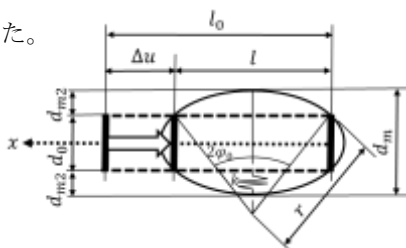


図2 各体節の膨張モデル

接触面に対し質点に垂直抗力が発生するが、他の質点の膨張・収縮により垂直抗力が変動する。他の質点と垂直抗力の関係モデルを図3に示した。

各質点に係る垂直抗力  $N_i$  は縦方向への変位  $d_{m2}$  とバネ定数  $k$  を用いて、

$$N_i = m_i \cdot g + g \cdot \left( k \cdot d_{m2i} - \frac{(\sum (k \cdot d_{m2i}) - k \cdot d_{m2i})}{N-1} \right) \quad (4)$$

と与えた。

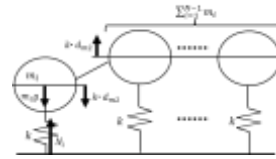


図3 各質点に発生する垂直抗力のモデル

## 3 結果及び考察

### 3.1 ロボットの動作シミュレーション

体節の膨張が有無による動作の違いを数値シミュレーションにより検証した。収縮・伸長動作を後方へ伝播させる蠕動運動の動作パターンを与えるため、以下の式で表わす変位入力を与えた。

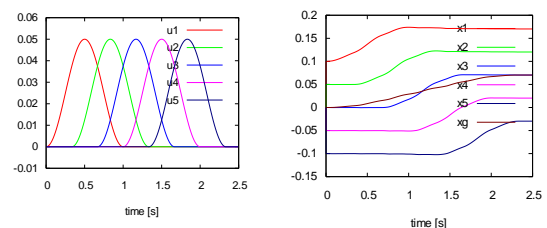
$$\Delta u_i = \begin{cases} \frac{A}{2} - \frac{A}{2} \cos(\omega t - i\theta) & \frac{i\theta}{\omega} \leq t \leq \frac{i\theta + 2\pi}{\omega} \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (5)$$

$$u_i = u_0 + \Delta u_i$$

ただし、 $A$  は体節の変位振幅、 $\omega$  は角周波数、 $\theta$  は体節間の位相差、 $i$  は先頭からの体節番号 (0~5)、 $u_0$  は体節の基本長である。

シミュレーション時の位置制御に用いたパラメータは、 $l_s = 1.22 \times 10^{-2} \text{ m}$ 、 $l_c = 6.6 \times 10^{-4} \text{ m}$ 、 $\sigma_2 = 0.2$ 、 $v_s = 0.2 \text{ m/s}$ 、 $\mu = 0.5$ 、 $A = 0.05 \text{ m}$ 、 $\omega = 2\pi \text{ rad/s}$ 、 $\theta = 2\pi/3 \text{ rad}$ 、 $m = 8.7 \times 10^{-1} \text{ kg}$ 、 $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ 、 $N = 5$ 、 $l_0 = 0.1 \text{ m}$ 、 $d_0 = 0.03 \text{ m}$ 、 $k = 20 \text{ kg/m}$ 、 $u_0 = 0.05 \text{ m}$  とした。

図4に体節の膨張がなく、一定の摩擦条件の場合の結果を示した。(a)に位置制御パターン、(b)に各体節と重心の位置変化を示した。動作状態と停止状態を繰り返しながら、徐々に前進していることが確認できる。1サイクルの動作で  $0.068 \text{ m}$  前進した。



(a) 位置制御  $u_i$  (b) 動作パターン

図4 位置制御とロボットの動作パターン

### 3.2 アクチュエータの選定

蠕動運動型移動ロボットの動作速度、動作軌跡は直動型のアクチュエータの性能に依存する。本研究では、想定するアクチュエータと制御信号について、それぞれ位置制御時のロボットの動作速度のシミュレーションにて比較を行った。

想定するアクチュエータとして、図5に示す回転式のステッピングモータを用いて、図6に示すスライダクランク機構で直動動作させることを想定する。本アクチュエータのパラメータとロボットの動作結果を表1に示す。



図5 ステッピングモータ SPG-332

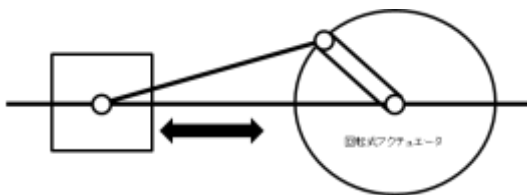


図6 スライダクランク機構

表1 位置制御の入力パラメータ

変位量 A [m]	変位速度 $\dot{u}_i$ [m/s]	位相 $\theta$ [rad]	ロボットの 速度[m/s]
0.04	0.04	$2\pi/3$	0.0097
0.04	0.04	$3\pi/4$	0.0085
0.04	0.08	$2\pi/3$	0.0194
0.04	0.08	$3\pi/4$	0.0170
0.02	0.04	$2\pi/3$	0.0062
0.02	0.04	$3\pi/4$	0.0025
0.02	0.08	$2\pi/3$	0.0124
0.02	0.08	$3\pi/4$	0.0050

### 3.3 膨張モデルの結合

既存のモデルに2.3に示した各体節が移動方向とは垂直に膨張・収縮した際の動作モデルについて、ロボットの動作シミュレーションを行った。

図7に体節の膨張を考慮した場合の結果を示す。(a)に入力パターン、(b)に各体節と重心の位置変化、(c)に体節の直径(膨張量)、(d)に垂直抗力変化を示す。入力パターンは図4(a)と同じである。

各体節の伸長量に応じて、各体節の膨張量が変化した。また、各体節の膨張・収縮に応じて接触面で発生する垂直抗力も変化していることがわかる。動作の様子は、膨張を考慮しない場合と比べて大きな差はないが、1サイクルの前進距離は0.071mとなり、増加した。摩擦特性の変化により、膨張している体節の摩擦力が大きくなり、すべりによる後退量が減少したためであると考えられた。

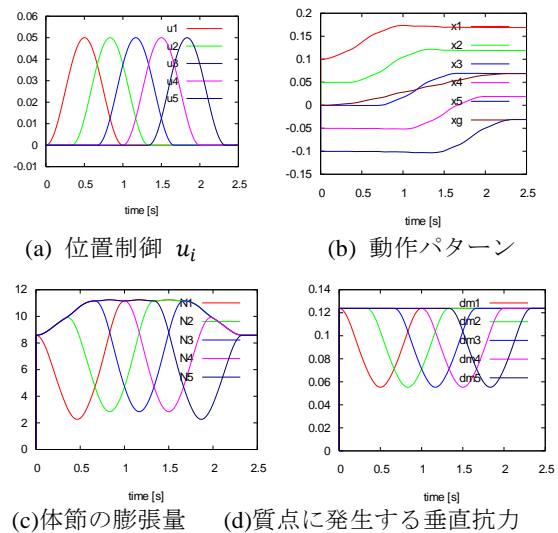


図7 体節膨張時のロボットの動作

## 4 まとめ

本研究では、蠕動運動型ロボットにおいて体節膨張の効果を数学モデルの構築を行い、数値シミュレーションにて検証を行った。体節の膨張・収縮により摩擦力が変化し、速度が向上することを確認した。

今後は実験での検証を行い、モデルの有効性を検証するとともに、効率的に移動可能なロボットおよびその動作制御について検討を進める。

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電機大学の釜道紀浩准教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) K. J. Astom, "Revisit the LuGre Friction Model," IEEE control systems magazine, pp.101-114, 2008
- 2) T. Nakamura and H. Shinohara, "Position and Force Control Based on Mathematical Models of Pneumatic Artificial Muscles Reinforced by Straight Glass Fibers," Proc. of IEEE International Conference on Robotics and Automation, pp. 4361-4366, 2007

## セルロースゲルネットワークを用いた金属ナノ粒子製造

内藤理恵\*<sup>1</sup> 関根正裕\*<sup>2</sup> 鈴木昌資\*<sup>3</sup>

### Synthesis Metal Nano-Particle in Cellulose Gel Network

NAITO Rie\*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>, SUZUKI Masashi\*<sup>3</sup>

抄録

低コストで粒径の揃った Ni 金属ナノ粒子を得るため、ナノセルロースゲルに Pd を付着させ、無電解 Ni めっきにより Ni 金属ナノ粒子の生成を試みた。Pd-Sn コロイドでゲルに Pd を付着させたときはゲル中心部で Ni 粒子が生成されないのに対し、硫酸 Pd を用いた場合はゲル中心部まで均一に粒子を生成させることができた。

キーワード：ナノ粒子創製，ナノ材料

#### 1 はじめに

燃料電池や化学工業、医療や電子部品など様々な分野でナノ粒子が用いられているが、製造に特殊な機械を要し、高コストであるため用途に限られる<sup>1), 2)</sup>。そこで従来よりも簡易に粒径の揃った金属ナノ粒子を得る方法として、ナノセルロースゲルを鋳型に用い、無電解めっきの方法により金属ナノ粒子を析出させる方法について検討した。

#### 2 実験方法

##### 2.1 ナノセルロースゲルの作成

水酸化リチウム 8.05g、尿素 15g、純水 78.95g により水酸化リチウム-尿素水溶液を作成した。上記の溶液 10g に対し 0.2g のセルロース繊維（ベンコットン：旭化成）を加え、-10℃で 30 分静置し溶解させセルローススラリーとした。これをガラス板上で 1mm の厚さに均一に伸ばし、大量のエタノールに 5 分浸した。その後水道水で洗いナノセルロースゲル（以下ゲルと略す）を得た（図 1）<sup>3)</sup>。

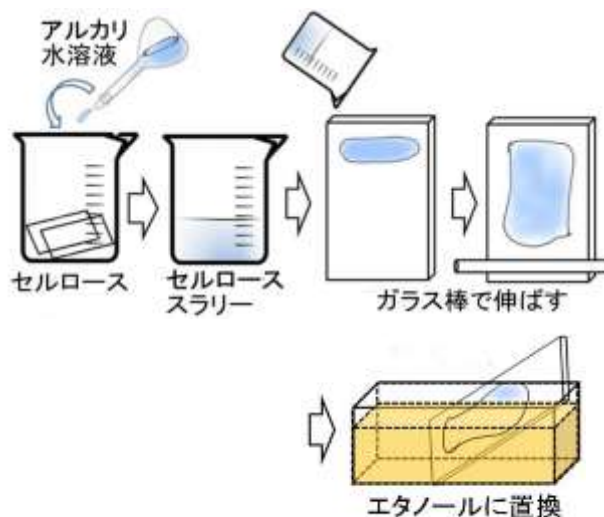


図1 ナノセルロースゲル作成法<sup>3)</sup>

##### 2.2 ナノ粒子生成

無電解ニッケルめっきの一般的な方法であるカニゼン法を用いて<sup>4)</sup>、ゲル中の Ni 粒子の生成を試みた。触媒となる Pd を付着させる方法として、Pd-Sn コロイド分散液を用いた方法と、硫酸 Pd イオン溶液を用いた方法について検討した。

\*<sup>1</sup> 技術支援室 機械技術担当

\*<sup>2</sup> 事業化支援室（現 技術支援室）

\*<sup>3</sup> 技術支援室 化学技術担当



### 2.2.1 Pd-Sn コロイドを用いた Ni 粒子生成

Pd-Sn コロイドを用いて Ni 粒子を形成させる方法を図 2 に示した。①Pd-Sn コロイドを基材に付着させる、②Pd-Sn コロイド中の Sn を硫酸で洗い流す、③Pd を起点とし Ni を析出させることで Ni ナノ粒子を生成した。表 1 に示す組成の溶液と表 2 の浸漬時間と温度条件により Ni 粒子を生成した。

### 2.2.2 硫酸 Pd を用いた Ni ナノ粒子生成

表 3 に示した硫酸 Pd 水溶液にゲルを浸漬し Pd を付着させた。その後 Ni めっき液に浸漬することにより、Pd を起点とし Ni を析出させ粒子を生成した。浸漬時間と液温は表 4 の条件とした。

### 2.3 SEM 画像観察

走査型電子顕微鏡 (SU3500 日立ハイテクノロジー) および集束イオンビーム加工観察 (JIB-4600F 日本電子) を用いてゲル断面と Pd-Sn コロイドの画像を撮影した。ゲルの断面は液体窒素中で凍結させて破断し Pt 蒸着をすることにより得た。

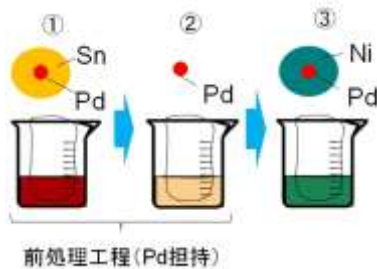


図2 Pd-Snコロイドを用いたNi粒子生成法

表 1 2.2.1における液組成  
(※は奥野製薬株式会社製のものを使用)

液名	使用薬品名	重量%
①Pd-Snコロイド水溶液	A-30キャタリスト※	8
	HCL	15
	純水	77
②硫酸水溶液	OPC-500アクセレータ-MX-1※	10
	純水	90
③Niめっき液	硫酸Ni・6水和物	2.5
	クエン酸ナトリウム	5
	次亜リン酸ナトリウム	2.5
	純水	90

表 2 2.2.1における浸漬時間および温度

液名	時間(分)	液温(°C)
①Pd-Snコロイド水溶液	60	30
純水	30	30
純水	30	30
②硫酸水溶液	60	30
純水	30	30
純水	30	30
③Niめっき液	120	70
純水	30	30
純水	30	30

表 3 2.2.2における液組成

液名	使用薬品名	重量%
硫酸Pd水溶液	硫酸Pd	0.08
	硫酸	22.00
	純水	77.92
Niめっき液	表 1 と同様	

表 4 2.2.2における浸漬時間および液温

液名	時間(分)	液温(°C)
硫酸Pd水溶液	30	30
Niめっき液	120	70

## 3 結果及び考察

### 3.1 Pd-Sn コロイドによる Ni ナノ粒子生成

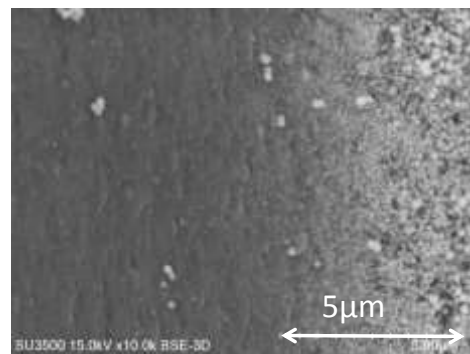
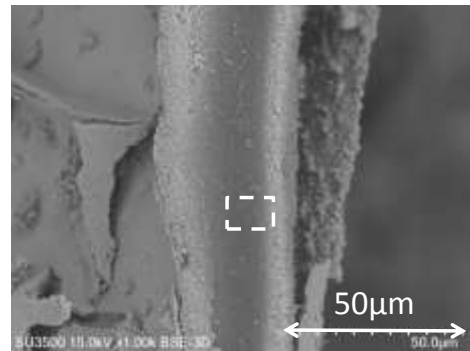


図3 Pd-SnコロイドによるNiナノ粒子析出ゲル  
(下段は上段の白破線部を拡大)

Pd-Sn コロイドを用いて Ni 粒子を析出させたときのゲルの断面を図 3 に示した。ゲルの表面付近において直径 100~200nm の Ni 粒子が観察されたが、ゲルの中心部では粒子径が小さく、粒数も少なかった。

### 3.2 硫酸 Pd による Ni ナノ粒子生成

硫酸 Pd 水溶液を用いて Pd を付着させて Ni 粒子を生成したゲルの断面を図 4 に示した。ゲルの中心部まで高密度に多数の Ni 粒子が形成されていることが確認された。

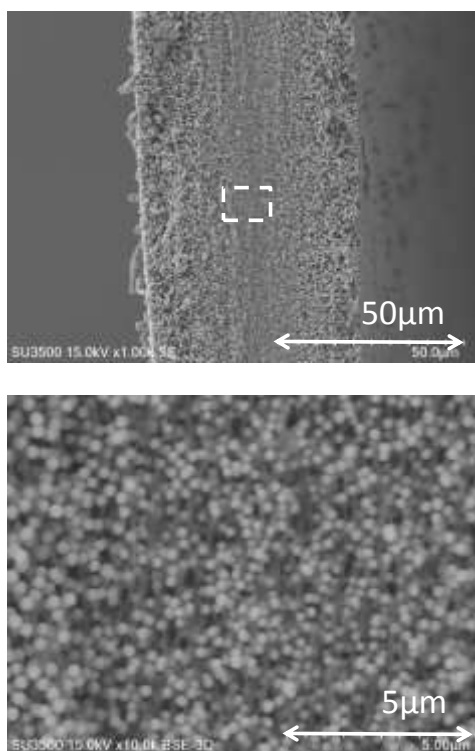


図4 硫酸PdによるNiナノ粒子析出ゲル  
(下段は上段の白破線部を拡大)

### 3.3 Pd-Sn コロイドとナノセルロースゲル細孔の比較

Pd-Sn コロイドを SEM で撮影したところ、ゲルの孔径に比べ、Pd-Sn コロイドの大きさが大きいことが観察された(図 5)。このことによりゲル中心には Pd が付着せず、その結果として Ni 粒子形成が不十分となったと考えられた。硫酸 Pd 溶液における Pd は Pd-Sn コロイドよりも径が小さい状態で存在していると推察され、ゲル中心部まで均一に Pd が付着し、均一な粒子ができたと考えられた。

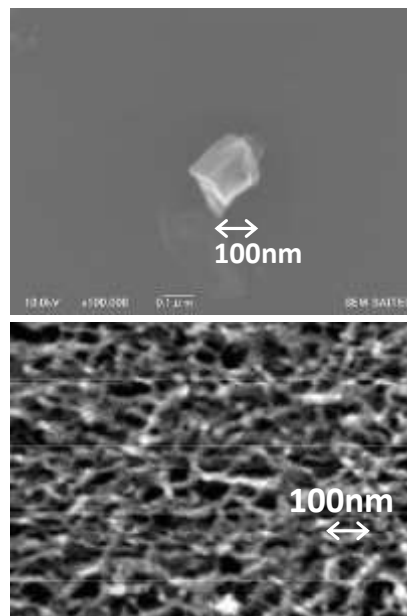


図5 Pd-Snコロイド(上段)とゲルの細孔(下段)

## 4 まとめ

- (1) ゲルに Pd を付着させて、Ni めっき液に浸漬することで Ni 粒子を析出させることができた。
- (2) Pd-Sn コロイドで Pd を付着させた場合はゲル中心部で粒子が生成されないのに対し、硫酸 Pd を用いた場合ではゲル中心部まで均一に粒子を作製することができた。

## 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空閑重則東京大学名誉教授に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 小田正明：金属ナノ粒子 エレクトロニクス実装学会誌 Vol.5 No.6(2002)
- 2) 奥山喜久夫：ナノ粒子材料の合成・分散・機能化技術と実用化への課題, 特集/ナノパーティクルテクノロジー 新市場開拓と参入 粉砕, No.5, (2008)
- 3) 空閑重則：無機ナノ粒子-セルロースゲル複合体およびその製造法 特願 2007-179064
- 4) 日本カニゼン株式会社：<http://www.kanigen.co.jp/>、(2011).



## 測定サンプルの類型化による非接触形状測定の高度化

長野隼人\*

### Improvement of the Non-contact Shape Measurement Quality by Typification of Measurement Samples

NAGANO Hayato\*

#### 抄録

3D計測技術の向上により、製品品質を3Dデジタイザで評価するケースが増加している。しかし、最終的に得られた3Dデータは、測定条件設定が多様であるため、精度保証できないのが現状である。そこで本研究では、測定サンプルを類型化し、最適な測定条件を決定することで、測定精度と作業効率の向上を図った。2種類の代表的なサンプルを様々な測定条件で評価した結果、サンプルが測定視野に収まる一番解像度の高いレンズを使用すると、測定精度が良好であり、IGES等のデータ変換はデータの穴埋め修正を行っておくことで、作業効率を向上できることが分かった。

キーワード：非接触形状測定機（3Dデジタイザ）、類型化、接触式三次元測定機  
X線CT三次元測定機

## 1 はじめに

近年、製品の高機能化、部品形状の複雑化に伴い、生産性や品質向上のために、複雑な形状を短時間で詳細に測定したいというニーズが高まっている。当センターでも大量の測定点群を瞬時に処理し、形状データを取得する非接触形状測定機（以下デジタイザ）が、ほぼ毎日稼働している状態である。

しかし、デジタイザは、接触式の三次元測定機に比べると、測定精度は劣り、最終的に得られた形状データは精度保証できない。また、精度の高い測定には、デジタイザでの測定・解析条件等の最適化が必要であるが、現状では、個々の経験則しかこれらを判断する材料がない。

そこで、本研究では、測定サンプルの類型化により最適な測定条件を自動選択できるシステム構築を目指した。この実現により、デジタイザ測定における精度と作業効率が向上し、依頼試験、機器開放に還元することができる。

## 2 実験方法

### 2.1 測定装置概要

デジタイザは図1（左）のようなプロジェクタから測定サンプルに投影されたフリンジパターンを CCD カメラで画像処理し、点群データを出力することで、3D データを取得する。CCD カメラレンズは交換でき、測定精度や測定視野を調節できる。また、デジタイザ付属のロータリテーブルを用いて、指定角度に回転して測定することで、自動的に三次元データを繋ぎ合わせることも可能である。デジタイザの仕様については表1、

\* 技術支援室 機械技術担当

2に示した。

表1 3D デジタイザ仕様

メーカー・型番	Steinbichler・COMET 5-11M
ロータリテーブル	XY(3軸駆動,重量20kg)
解析ソフト	(株)アルモニコス・spGauge
	(株)3DS・Geomagic Studio

表2 3D デジタイザレンズ仕様

項目	レンズ	測定範囲 (mm)	1shot 精度 (±mm)
仕様	C80	75×50×50	0.005
	C150	155×105×70	0.010
	C350	345×230×200	0.020
	C600	560×375×370	0.030

デジタイザで測定した3Dデータは、他の測定機を用いて精度評価した。寸法値で評価できるものは接触式三次元測定機（以下接触式）、その他は、デジタイザと同じように3Dデータを取得できるX線CT三次元測定機（以下CT）を用いて、照合計算により評価した。それぞれの測定機の仕様を表3、4、外観を図1に示した。

表3 接触式三次元測定機仕様

メーカー・型番	CarlZeiss・ACCURA II 9/16/8
測定範囲	900x1600x800 (1500kg)
測定精度	VASTgold 1.4+L/350um
解析ソフト	CarlZeiss・Calypso

表4 X線CT三次元測定機仕様

メーカー・型番	Carl Zeiss・METROTOM800
出力	130kV,300uA
測定範囲	φ 125x150mm
測定精度	4.0+L/100um(VDI/VD準拠)
解析ソフト	CarlZeiss・Calypso



図1 測定機外観  
(左からデジタイザ、接触式、CT)

## 2.2 測定条件の拘束

デジタイザでの測定条件において、形状品質に

関わる可能性のある項目七つを図2、3、表5に挙げた。

これらの条件を検証したい項目以外、同一条件に拘束した状態で測定し、精度評価の結果から良好な測定条件を決定した。

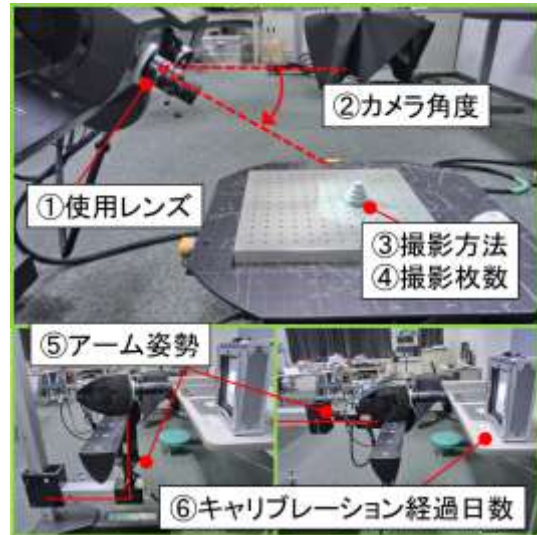


図2 デジタイザ測定条件①～⑥

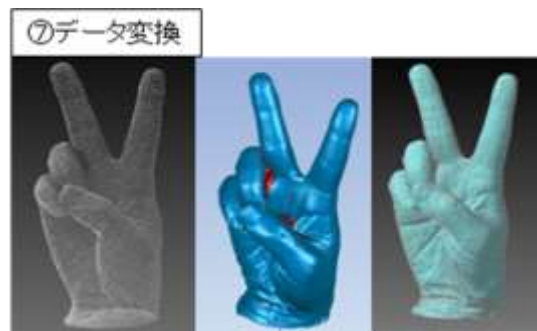


図3 デジタイザ測定条件⑦  
(左から点群、STL(穴埋め修正)、IGES)

表5 測定条件設定詳細

項目	設定内容
①	C80,C150,C350,C600
②	0deg,30deg,45deg,60deg,90deg,不定
③	自動(ロータリ)、手動
④	1~16枚程度(手動撮影の場合95%程度データを埋めれば終了)
⑤	垂直、水平
⑥	当日~11日後
⑦	点群(生データ)、STL、IGES 穴埋め修正

## 2.3 測定サンプル

測定サンプルは暫定的に図4に示した四種類に

類型化し、A、B に区分されている形状について評価を行った。

A 区分の形状評価には、段付き円筒形状になっているステップシリンダを用いた。これはアルミの丸棒を NC 旋盤で加工し、表面をサンドブラスト処理したものである。図 5 (左) に示した直径、高さを接触式で測定し、デジタイザ測定の偏差量を求める基準データとした。

B 区分の形状評価には成人男性の手の石膏模型を用いた。この形状全体を CT で測定し、デジタイザ測定の偏差量を求める基準データとした。A、B それぞれの概略形状を図 5 に示した。

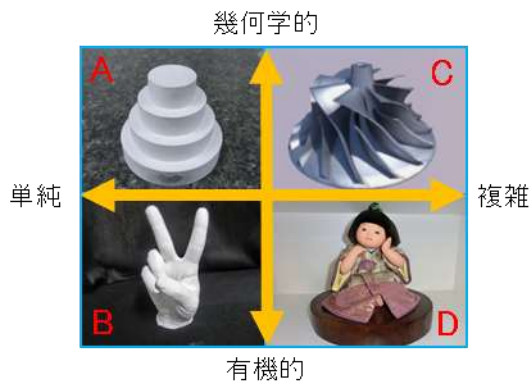


図 4 測定サンプル類型化

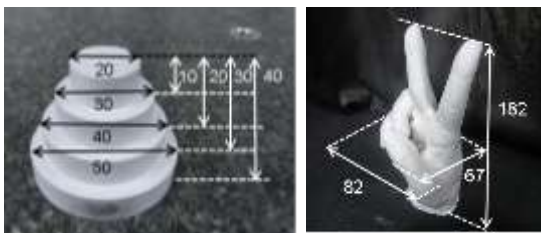


図 5 サンプル A(左) B(右) 概略形状(単位:mm)

### 3 結果及び考察

#### 3.1 形状 A (ステップシリンダ) の評価

デジタイザで測定したステップシリンダの直径、段高さを、接触式の測定値に対する偏差量で評価した。表 5 の測定条件で⑦は点群データ固定で①~⑥の条件を変え、全 72 測定を行った。その結果、①のレンズ別に比較した結果が一番偏差量の傾向を確認できた。その偏差結果のグラフとデジタイザでの計算結果画面を図 6~8 に示した。

全体の傾向として、直径・高さ偏差ともに C80 と C150 は同等の精度で、C350 は偏差量、ばらつきともに大きかった。また、表 2 に示したレンズの 1shot の精度を満たしている測定条件は少なかった。これはデータ張り合わせによる誤差や、1shot 撮影でも直径や高さを計算するのに十分なデータ情報が得られなかったためだと考えられる。その中でも C150 のレンズが比較的 1shot 精度に近い結果が得られているのは、ステップシリンダの大きさが C150 のカメラ視野角に適度に収まるサイズであり、無理なくデータ張り合わせができたためだと考えられる。

また、図 7 の高さ偏差量は 40mm の計測結果が著しく悪かった。これは図 5, 8 のように 40mm 位置は定盤を計測点として測っているため、ステップシリンダと定盤のカメラで認証するコントラストの違いが結果に出たものだと考えられる。

その他、表 5 の②~⑥の測定条件については、明確な優位差を確認できなかった。

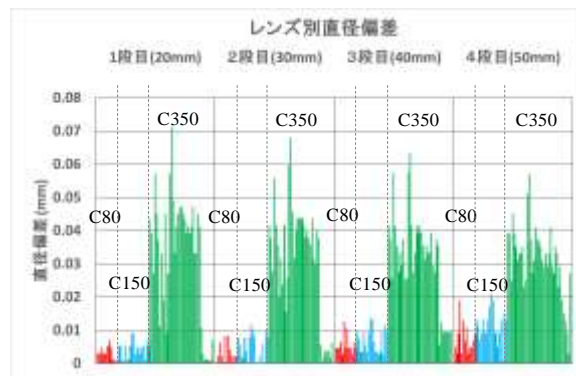


図 6 形状 A データ偏差量 (レンズ別直径)

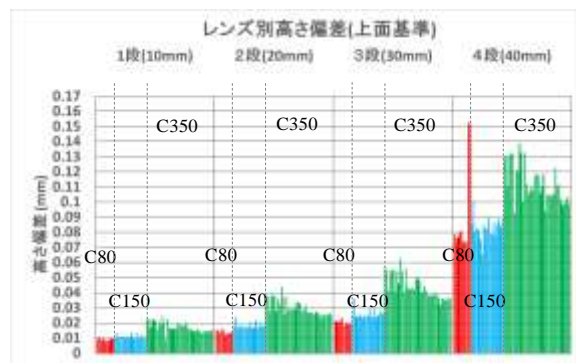


図 7 形状 A データ偏差量 (レンズ別段高さ)

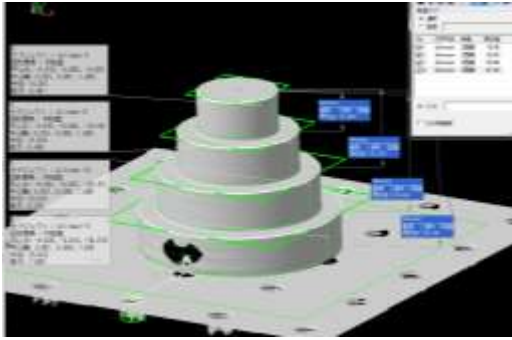


図8 デジタイザ計算結果

### 3.2 形状 B (手石膏模型) の評価

デジタイザで測定した手の石膏模型の形状データを CT で測定した形状データと照合計算し、形状偏差量で評価した。

表 5 の測定条件①～④, ⑦の条件を変え、全 18 測定行った。その結果、①レンズと⑦データ変換別に比較した結果に形状偏差量の傾向が確認できた。形状偏差結果のグラフとデジタイザの照合計算結果画面を図 9～11 に示した。

図 9 のレンズ別に見た形状偏差量では C150 と C350 は± 0.04mm、C600 は± 0.07mm 程度でレンズ以外の測定条件変更では違いはあまりみられなかった。この傾向は形状 A のステップシリンダの評価と同じであり、形状全体をカメラ視野角に収められる C350 のレンズが表 2 のレンズ精度に一番近い結果を得た。また、自動 (A) と手動 (M) の合計最少撮影枚数は、C350 が 6 枚、C150 が 19 枚であるため、作業時間効率を考えると C350 のレンズが適している。

図 10 は一つの測定データ (表 5 ①～⑥固定) を点群→STL→IGES の順にデータ変換した結果であり、変換作業が進むにつれ、偏差量が大きくなった。特に STL から IGES の変換は 0.02mm 以上の差があり、形状が崩れやすかったことが分かった。

さらに、形状データを穴埋め修正した場合は、偏差量が 0.1mm 以上と非常に大きくなった。これはデジタイザ測定時、指の握りこぶし隙間のデータ欠損が大きく、自動穴埋め修正では、実際の形状に沿った穴埋めができなかったためだと考え

られる。一方、変換作業時間で見た場合は、穴埋め修正しない点群→STL→IGES の処理時間は 24 分なのに対して、穴埋め修正した同様の処理時間は 11 分で済んでいる。また、測定データの欠損が多い場合は、穴埋め修正しないと IGES データに変換できないケースもあった。

これらのデータ変換結果から、測定精度優先の場合は、点群もしくは穴埋め修正していない STL データの処理が良く、IGES データの充填率、作業時間を優先させる場合は、穴埋め修正した変換作業のほうが効率良くできることが分かった。



図9 形状 B データ偏差量 (レンズ別)



図10 形状 B データ偏差量 (データ変換)

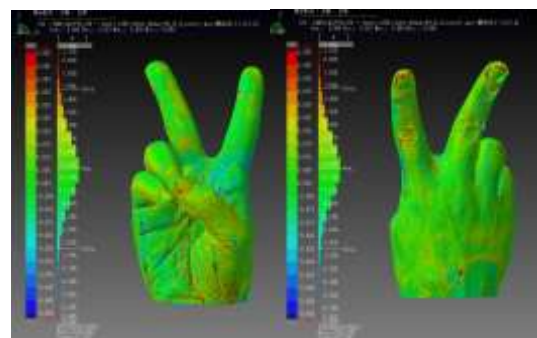


図11 デジタイザ照合計算結果

#### 4 まとめ

デジタイザ精度検証として、図4の測定サンプル類型化例の形状 A (ステップシリンダ)、B (手の石膏模型) を様々な条件設定で測定した。その結果、A、B とともに、形状全体が測定視野に収まる高解像度レンズで測定することが測定精度、作業時間効率を良くする条件だと分かった。

また、STL や IGES データが必要な場合は、精度、作業時間の優先順位に応じて、穴埋め修正を行うかどうかの判断材料になった。

機器開放や依頼試験では、測定サンプルの大きさが分かれば、測定視野角に収まるレンズを事前に準備でき、データ変換作業を効率よく行うことで、機器利用時間を短縮し、品質の良い形状データを提供できる。

測定サンプルの類型化に関しては、サンプルA、Bで大きな傾向の違いがみられなかったので、今後は、測定精度と作業効率のバランスを考慮した測定用途による類型化を検討したい。



## 県産食品の網羅的成分分析と品質管理への利用 — 清酒をモデルとして —

樋口誠一\* 横堀正敏\* 仲島日出男\*

### Gas Chromatography/Mass Spectrometry based Metabolomic Analysis in the Evaluation of Food Quality — Application to Japanese Sake —

HIGUCHI Seiichi\*, YOKOBORI Masatoshi\*, NAKAJIMA Hideo\*

#### 抄録

近年注目されているメタボロミクスの手法を用いた食品の品質評価を行うため、清酒をモデルとして検討を行った。清酒の揮発性成分と不揮発性成分に分けて、ガスクロマトグラフ質量分析計にて分析を行い、得られたデータの主成分分析を行った。その結果、スコアプロットでは清酒の特徴を反映して分類され、ローディングプロットからそれに寄与する成分が明らかとなった。これらの結果は従来からの日本酒度やアミノ酸度などによる評価とも傾向が一致した。今後このような手法が、製品開発や品質評価といった食品製造現場における課題解決手段の一つとなることが期待される。

キーワード：メタボロミクス，GC/MS，清酒，主成分分析

## 1 はじめに

食品の味や香りには非常に多くの成分が関わっており、その構成は原料や発酵・加工条件の違いなどにより複雑に変化する。その評価にあたっては、官能評価が重要な役割を果たすが、評価者には熟練の技術が必要とされている。一方で、近年の分析技術の向上により、「オミクス解析」と呼ばれる、多くの情報を網羅的に解析する手法が開発され、生命化学の様々な分野に用いられている。その一つであるメタボロミクスは生物の代謝物を網羅的に解析するものであるが、食品の味や香り成分は、原料等由来の代謝物も多く、総合的な品質評価にこの技術の応用が可能である。そのため

官能評価とこの手法を組み合わせ、よりよい品質評価につなげようとする試みが注目されてきている<sup>1-3)</sup>。本研究では、比較的取り扱いがしやすい清酒をモデルとして、食品製造の現場に導入しやすい方法による網羅的成分分析とその評価を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

既報<sup>4)</sup>により報告した、平成26年12月に製造試験により得られた清酒を用いた。原料米は同一のもの、添加酵母培養液は埼玉 G 及び E 酵母（以下 G、E）を用い、G のみ、G:E=2:1、G:E=1:2 及び E のみとした4種（1～4号、表1参照）である。それぞれ瓶詰め後、火入れし、4℃にて約10ヶ月間保存しておいたものを試料とし

\* 北部研究所 食品・バイオ技術担当

た。

## 2.2 不揮発性成分

不揮発性成分の分析は、誘導体化法により行った<sup>2)</sup>。まず、試料 20  $\mu$ L に内部標準物質溶液（リビトール、0.2mg/mL 水溶液）60  $\mu$ L を加え、遠心エバポレーター及び凍結乾燥機にて試料の乾燥を行った。これにメトキシアミン塩酸塩溶液（20mg/mL ピリジン溶液）100  $\mu$ L を加えて、攪拌しながら 30°C にて 90 分間インキュベートした。その後、*N*-メチル-*N*-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド 50  $\mu$ L を加えて、攪拌しながら 37°C にて 30 分間インキュベートした。この液を遠心分離（13400 $\times$ g、4°C、3 分間）し、上清をガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定した（*n*=3）。装置は GC 部 Agilent 6890N（アジレント・テクノロジー社製）及び MS 部 JMS-Sun200（日本電子(株)製）を用いた。カラムは InertCap 5MS（30m $\times$ 0.25mm i.d.、膜厚 0.25  $\mu$ m、ジーエルサイエンス(株)製）を用い、カラム温度は 80°C で 2 分間保持した後、5°C/min で 330°C まで昇温し、その後 330°C で 13 分間保持した。注入口温度は 230°C とした。キャリアーガスにはヘリウムを用い、流速は 1.1mL/min とした。トランスファーラインの温度は 250°C、MS 部のイオン源温度は 200°C、イオン化電圧は 70eV とし、質量範囲 *m/z* 85~500、スキャン間隔 0.3 秒で測定した。

## 2.3 揮発性成分

揮発性成分の分析は、ヘッドスペース固相マイクロ抽出法（HS-SPME）により行った<sup>5)</sup>。20mL バイアルに試料 5mL、塩化ナトリウム 1g 及び内部標準物質溶液（3-オクタノール、1mg/mL エタノール溶液）5  $\mu$ L を加えて、50°C にて 10 分間ブレイクインキュベート後、SPME ファイバー（ジビニルベンゼン(DVB)/carboxen/ポリジメチルシロキサン(PDMS)、膜厚 50/30  $\mu$ m、スペルコ社製）をヘッドスペース部に 10 分間露出させて揮発性成分を吸着させた後、GC/MS の注入口にて 240°C で 5 分間脱着を行い、分析を行った（*n*=3）。装置は前項と同様、カラムは DB-WAX（30m $\times$

0.25mm i.d.、膜厚 0.25  $\mu$ m、アジレント・テクノロジー社製）を用い、カラム温度は 40°C で 5 分間保持した後、5°C/min で 250°C まで昇温し、その後 250°C で 5 分間保持した。キャリアーガスにはヘリウムを用い、流速は 1.0mL/min とした。トランスファーラインの温度は 250°C、MS 部のイオン源温度は 200°C、イオン化電圧は 70eV とし、質量範囲 *m/z* 35~450、スキャン間隔 0.3 秒で測定した。

## 2.4 データ処理

GC/MS にて得られたデータは netCDF フォーマットに変換し、不揮発性成分はソフトウェア「MetAlign」<sup>6)</sup>にてピーク検出及びアライメント、ソフトウェア「AIoutput」<sup>7)</sup>にてアノテーション及びデータ解析を行った。一方、揮発性成分はソフトウェア「AMDIS」<sup>8)</sup>にてピーク検出及びアノテーション、「SpectConnect」<sup>9)</sup>にてアライメント、「Tool for statistical analysis on Microsoft Excel」<sup>10)</sup>にてデータ解析を行った。

## 3 結果及び考察

試験醸造酒の不揮発性成分について、GC/MS 分析により 57 成分を同定し、これらを対象とした主成分分析を行った。なお、各成分の強度は内部標準物質により標準化した。図 1 a に各試料の第一主成分（PC1、寄与率 53%）及び第二主成分（PC2、同 23%）のスコアをプロットしたものの（スコアプロット）を、図 1 b にそれに寄与する物質をプロットしたものの（ローディングプロット）を示した。図 1 a では 1~3 号は近くに、4 号は分かれてプロットされた。図 1 b において、1~3 号がプロットされた領域にはアミノ酸類や糖類が多かった。スコアプロット及びローディングプロットの位置関係は対応しているため、これらが 1~3 号を特徴づける成分となっていることがわかった。一方、4 号ではチロソール（Tyrosol）、グリセロール（Glycerol）などであった。

揮発性成分の GC/MS 分析に関しては、65 成分（うち未知は 21 成分）を検出し、上記と同様に

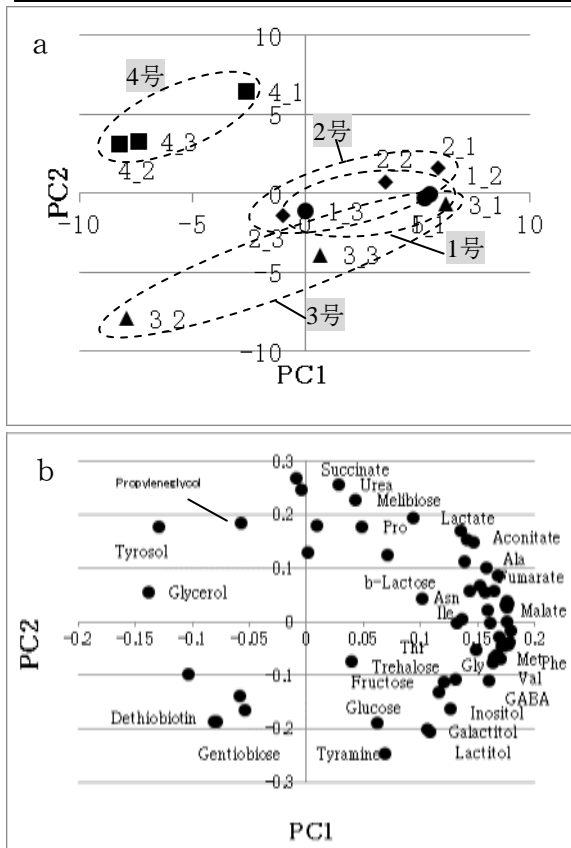


図1 不揮発性成分の主成分分析によるスコアプロット (a)、ローディングプロット (b)

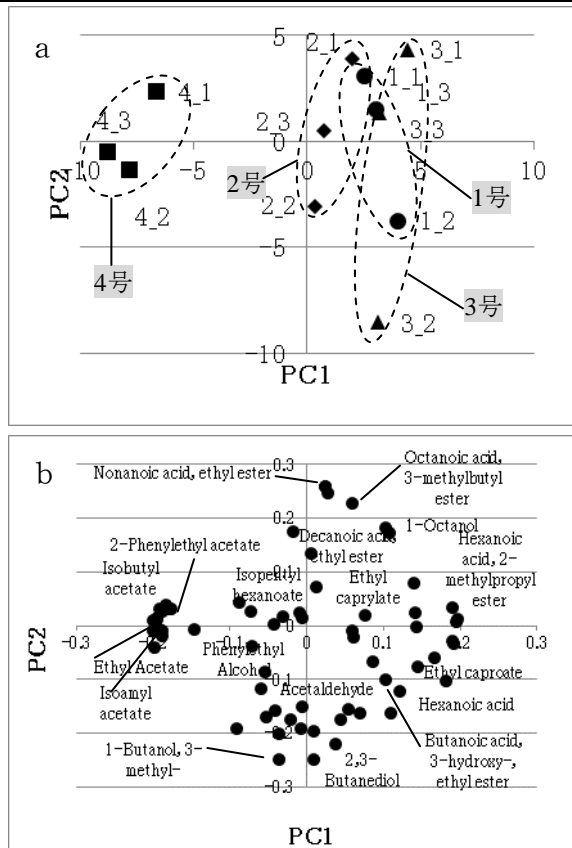


図2 揮発性成分の主成分分析によるスコアプロット (a)、ローディングプロット (b)

主成分分析を行った。図2 aに第一主成分(寄与率 36%)及び第二主成分(同 21%)のスコアプロットを、図2 bにローディングプロットを示した。図2 aでは不揮発性成分の場合と同様、1~3号は近くに、4号は分かれてプロットされた。図2 bにおいて、1~3号がプロットされた右側の領域にはカプロン酸エチル(Ethyl caproate)などの脂肪酸エステル類や脂肪酸類がプロットされ、これらが1~3号を特徴づける物質となっていることがわかった。一方、4号では酢酸イソアミル(Isoamyl acetate)など酢酸エステル類が多かった。

ここで、得られた結果を評価するため、表1に示す従来から行われている清酒の分析評価値との比較を行った。試料として用いた清酒は二種類の酵母の混合仕込したものであるが、既報<sup>4)</sup>において、単独仕込の1号のみならず2、3号も埼玉G酵母が大幅に優勢になり、埼玉E酵母のみの4号だけが異なる酒質を示したという結果が得ら

れている。今回の不揮発性成分の結果は、表1に示すとおり、1~3号は4号よりも日本酒度が低く(エキス分が多い)、アミノ酸度が高いという特徴と傾向が一致した。また、揮発性成分の結果も表1に示す香気成分の定量結果と傾向が一致し、カプロン酸エチルが多い埼玉G酵母、酢酸

表1 清酒試料の各種分析値

順号	1	2	3	4
酵母仕込比率*	G	G2:E1	G1:E2	E
アルコール分(%)	17.3	17.2	16.4	17.9
日本酒度	-9	-8.5	-15.5	-2
酸度	2.1	1.95	2.05	1.9
アミノ酸度	2.7	2.6	2.75	2.0
香気成分(ppm)				
カプロン酸エチル	11.3	10.4	13.9	2.0
酢酸イソアミル	0.6	0.7	0.6	3.9
酢酸エチル	31	32	24	90
イソアミルアルコール	116	117	108	149
イソブタノール	38	39	37	66

既報<sup>4)</sup>より引用

\*: G: 埼玉G酵母培養液、E: 埼玉E酵母培養液



イソアミルが多い埼玉 E 酵母の特徴を反映していることがわかった。以上のことにより、解析の妥当性が確認された。

一方で、従来分析ではわからなかった結果もあった。例えば、4号の不揮発性成分には苦味などに関与するチロソールが多いという特徴が見られた。このような情報も品質評価の指標にすることが可能であると考えられた。

以上の結果から、GC/MSによる網羅的解析により、酒質の違いを視覚的に判別することができた。また、この違いにどのような物質が関与しているかもわかった。既に報告されているように、官能評価結果と組み合わせれば、詳細な品質予測も可能となる<sup>2,3)</sup>。また他にも同様の手法で、発酵に関与する微生物を育種することなどにも応用できる<sup>11)</sup>。今後は、製造工程と製成酒の成分との関係を明らかにすることが必要であり、製造現場へのフィードバックが期待される<sup>12)</sup>。

#### 4 まとめ

メタボロミクスでは高価な最新機器と解析ソフトウェアが用いられることが多い。こうした機器では高度な分析が可能であるが、簡単には導入しづらい面もある。一方で解析ソフトウェアは一般公開されているものもある。今回、導入から長時間経過し、感度が比較的低い機器を用いたが、各種のソフトウェアを利用することによりメタボロミクスの手法を用いた解析を行うことができた。食品製造現場で抱える問題は、品質管理や製品開発など複雑な場合が多く、糸口もつかみにくい。ここで用いた方法は、様々な分野において、比較的簡単に実施、あるいは導入することができ、得られる情報も多いので、今後、課題解決手段の一つになるのではないかと期待する。

#### 参考文献

- 1) 福崎英一郎：フードメタボロミクス, 生物工学学会誌, 85, 11 (2007) 475
- 2) Mimura, N., Isogai, A., Iwashita, K., Bamba, T. and Fukusaki, E. : Gas chromatography/mass

spectrometry based component profiling and quality prediction for Japanese sake, *J. Biosci. Bioeng.*, 118, 4 (2014) 406

- 3) Sugimoto, M., Koseki, T., Hirayama, A., Abe, S., Sano, T., Tomita, M. and Soga, T., Correlation between sensory evaluation scores of Japanese sake and metabolome profiles : *J. Agric. Food Chem.*, 58, 1 (2010) 374
- 4) 横堀正敏, 増田こずえ：高香気生成酵母の利用性向上に関する研究－埼玉G酵母と埼玉E酵母の混合仕込－, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 13 (2015) 47
- 5) 宇都宮仁：ヘッドスペース固相マイクロ抽出法による清酒中の遊離脂肪酸, 高級アルコール及びエステル分析, 日本醸造協会誌 94, 3 (1999) 252
- 6) Lommen, A. : MetAlign : an interface-driven, versatile metabolomics tool for hyphenated full-scan MS data pre-processing : *Anal. Chem.* 81, 8 (2009) 3079, <http://www.wageningenur.nl/nl/Expertises-Dienstverlening/Onderzoeksinstituten/rikilt/show/MetAlign.htm>, 2016.3.10
- 7) Tsugawa, H., Tsujimoto, Y., Arita, M., Bamba, T. and Fukusaki, E. : GC/MS based metabolomics: development of a data mining system for metabolite identification by using soft independent modeling of class analogy (SIMCA), *BMC Bioinformatics*, 12, (2011) 131, [http://prime.psc.riken.jp/Metabolomics\\_Software/AIoutput/index.html](http://prime.psc.riken.jp/Metabolomics_Software/AIoutput/index.html), 2016.3.10
- 8) Stein, S.E. : An integrated method for spectrum extraction and compound identification from gas chromatography/mass spectrometry data, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 10, (1999) 770, <http://chemdata.nist.gov/mass-spc/amdis/downloads/>, 2016.3.10
- 9) Styczynski, M.P., Moxley, J.F., Tong, L.V., Walther, J.L., Jensen, K.L. and Stephanopoulos, G.N. : Systematic identification of conserved metabolites in GC/MS data for metabolomics and

- biomarker discovery, *Anal. Chem.*, 79, 3 (2007)  
966, <http://spectconnect.mit.edu/>, 2016.3.10
- 10) Tsugawa, H., Cajka, T., Kind, T., Ma, Y., Higgins, B., Ikeda, K., Kanazawa, M., VanderGheynst, J., Fiehn, O. and Arita, M. : MS-DIAL: data independent MS/MS deconvolution for comprehensive metabolome analysis, *Nature Methods*, 12, 6 (2015) 523, [http://prime.psc.riken.jp/Metabolomics\\_Software/StatisticalAnalysisOnMicrosoftExcel/index.html](http://prime.psc.riken.jp/Metabolomics_Software/StatisticalAnalysisOnMicrosoftExcel/index.html), 2016.3.10
- 11) 吉田聡 : メタボロミクスを利用した下面発酵酵母の育種, *生物工学会誌*, 89, 2 (2011) 58
- 12) 織田健 : メタボローム解析はお酒をさらに美味しくするか? (バイオメディア), *生物工学会誌*, 93, 4 (2015) 219

## 埼玉県産新品種米「彩のきずな」の酒造適性の検討

横堀正敏\* 樋口誠一\* 齋藤健太\*

### Sake Making Properties of "SAINOKIZUNA", a New Rice Cultivar Bred in Saitama

YOKOBORI Masatoshi\*, HIGUCHI Seiichi\*, SAITO Kenta\*

抄録

埼玉県で開発された、高温や病害虫に耐性のある新品種米「彩のきずな」を使用し、従来品種である「キヌヒカリ」を対照として、総米60kgの清酒製造試験を実施した。発酵経過や製成酒の酒質等において両者は概ね同等で、彩のきずなはキヌヒカリと同等の酒造適性があると考えられた。

キーワード：新品種米，彩のきずな，キヌヒカリ，清酒

#### 1 はじめに

近年は猛暑の夏が多く、高温障害により埼玉県産米の品質が劣る場合もあり、高温登熟性が高く病害虫にも強い新品種「彩のきずな」が育成された<sup>1)</sup>。清酒醸造においても良質の県産米として彩のきずなを使用することには利点がある。しかし「キヌヒカリ」に替わる良食味米として育成されたため、食味や栽培特性等に関しては検討されたが、酒造用原料米としての性質は未検討だった。

本研究では、既に清酒原料としても使用されてきたキヌヒカリを対照として清酒製造試験を行い、彩のきずなの清酒製造への適性について検討した。

#### 2 実験方法

表1の区分で総米 60kg のアンブル仕込みを実施した。その他は既報<sup>2)</sup>のとおり。

表1 試験区分

順号	1	2	3	4
原料米	彩のきずな	キヌヒカリ	彩のきずな	キヌヒカリ
酵母	埼玉G酵母		埼玉E酵母	

\* 北部研究所 食品・バイオ技術担当

#### 3 結果及び考察

もろみ経過を図1～5に示した。初添と仲添の間の踊りで温度を上げすぎたため、特に埼玉E酵母で発酵不順だった。埼玉G酵母は高温のもろみ経過に強い<sup>3)</sup>ため、順調に経過した。

日本酒度、アルコール分、酸度の経過では、米の品種による差はほとんど見られなかった。埼玉E酵母を使用したもろみでは、彩のきずなでアミノ酸度がやや低い経過となった。

製成酒成分等を表2に示した。彩のきずなはアミノ酸度が低く、アルコール取得も低い傾向が伺える他は、キヌヒカリと比べてほぼ同等だった。

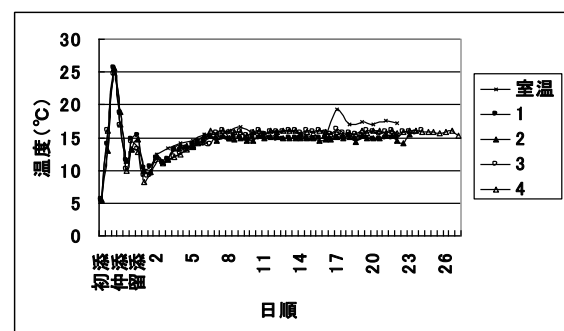


図1 もろみ経過 温度

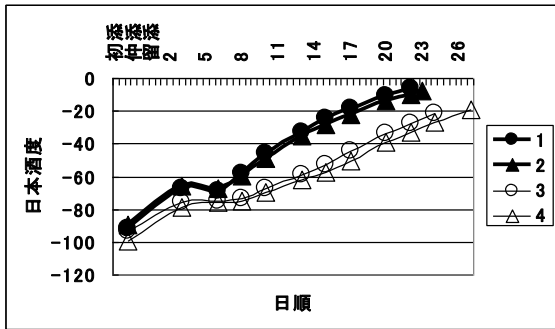


図2 もろみ経過 日本酒度

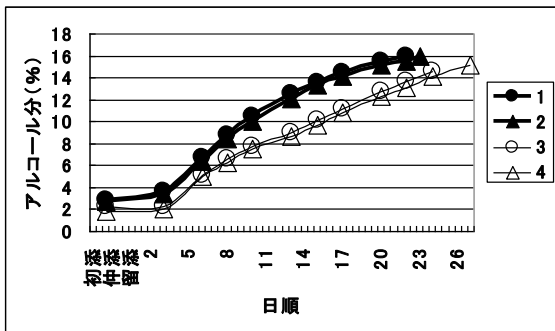


図3 もろみ経過 アルコール分

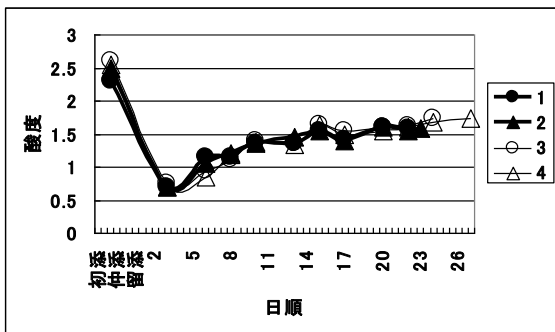


図4 もろみ経過 酸度

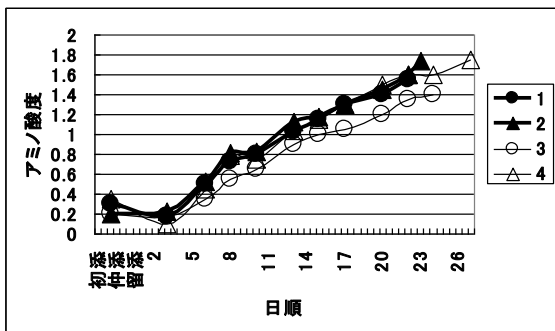


図5 もろみ経過 アミノ酸度

表2 製成酒成分等

順号	1	2	3	4	
アルコール分	15.75	15.95	14.5	15.05	
日本酒度	-6	-7.5	-21.5	-19	
酸度	1.5	1.55	1.7	1.75	
アミノ酸度	1.6	1.8	1.5	1.9	
粕歩合 (%)	39.5	41.8	36.3	36.2	
純アルコール取得(L/白米 t)	293	298	294	300	
もろみ日数 (日)	22	23	24	27	
香気成分 (ppm)	酢酸エチル	31	30	69	77
	イソブタノール	71	66	110	120
	酢酸イソアミル	0.8	0.7	3.4	4.1
	イソアミルアルコール	190	180	240	260
	γ-ブチロラクトン	8.5	8.7	3.2	2.6

のきずなは従来から使用されているキヌヒカリと比べ、アミノ酸度が低く淡麗な酒質が期待できるが、酒化率はやや劣る可能性も示された。しかし概ね酒造適性としては同等だったので、問題なく清酒製造に使用できると思われた。

酒造用原料米としての評価には、全国統一分析法<sup>4)</sup>も有効である。今後はその分析も実施し、酒造適性をより明確にしたい。

参考文献

- 1) 荒川誠, 大岡直人, 箕田豊尚, 齋藤孝一郎, 石井博和, 上野敏昭, 岡田雄二, 武井由美子, 重松統, 矢ヶ崎健治, 新井守, 新井登, 野田聡: 水稻新品種「彩のきずな」の育成, 埼玉農総研研報, **12**, (2013)1
- 2) 横堀正敏, 増田こずえ: 高香気生成酵母の利用性向上に関する研究—埼玉G酵母と埼玉E酵母の混合仕込—, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **15**, (2015)47
- 3) 横堀正敏, 鈴木康修, 増田こずえ, 南澤賢: 高温もろみ対応清酒酵母の開発 (第3報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **12**, (2014)64
- 4) 全国酒米統一分析方法, <http://www.sakamai.jp/bunseki.html>, 2016.3.7

4 まとめ

埼玉県で開発された新品種米「彩のきずな」を使用し、総米 60kg の清酒製造試験を行った。彩

## 普及型超微小硬さ測定機の開発

荻野重人\* 七理冬彦\*\*

### Development of a Spread Type Super-microscopic Hardness Measuring Machine

OGINO Shigeto\*, HICHIRI Fuyuhiko\*\*

抄録

普及型超微小硬さ測定機を試作した。超微小硬さ測定は、圧子押込変位量・圧子押込荷重値の両データが必要である。変位量は、本試作機に設置された静電容量型変位センサーにより得ることができるが、荷重値はセンサーを搭載していないので得ることができない。そこで、圧電型ロードセルを用いてコイル発生荷重を計測したところ、コイルに流す電流値と発生荷重が比例関係にあることが分かった。これにより、ガラスの超微小硬さ測定結果を得ることができた。また、加速度ピックアップとインパルスハンマを用いた振動計測により共振周波数1562.5Hzを得て、通常使用環境において問題がないことを確認した。

キーワード：超微小硬さ，インデンター，ナノ，硬さ，ヤング率

#### 1 はじめに

近年の産業界におけるDLC、クロムナイトライド等の表面処理技術の進展は著しいものがある。表面処理の技術は、製品寿命や機能・付加価値を左右する重要項目であり、特性評価と解析を速やかに行うことが研究開発・品質管理において重要な課題となっている。

従来から行われている硬さ試験として「ビッカース硬さ試験」がある。これは、正四角錐のビッカースダイヤモンド圧子に荷重をかけ試料表面に押し込み、除荷後の残留くぼみにより硬さ値を求める方法である。しかし、この方法では近年の1 $\mu$ m以下の高機能薄膜には、測定荷重が大きすぎて（膜を突き抜ける）測定することができない。

そこで、近年注目されている方法として超微小硬さ測定（ナノインデンテーション試験）がある。これは、圧子押込荷重を連続的に増加・減少させ、

荷重のかけた状態での押し込み深さを同時に計測する試験方法である。このときに得られる「押し込み荷重と深さの曲線データ」を解析することにより、硬さ値やヤング率を求めることができる<sup>1)</sup>。この方法では、1 $\mu$ m以下の薄膜の測定でも圧子が下地に到達することなく、薄膜のみの硬さ値等を測定することが可能になる。この試験方法は、2002年ISO14577でマルテンス硬さ（HM）として規格化されている。

しかし、薄膜の高度化・高機能化により膜厚もますます薄膜化が進み、それに伴い超微小硬さ測定機に求められるスペックも高いものが要求されている。そのため、既存の超微小硬さ測定機メーカーが開発する新製品は、数千万円もするような非常に高価な測定機となってしまっている。このため薄膜を開発する企業には、中小企業はもとより、大手企業においても、開発や品質管理において十分な台数の超微小硬さ測定機を確保することは困難である。

そこで、従来機を大幅にコストダウンする「普

\* 技術支援室（現 事業化支援室）

\*\* 株式会社フィッシャー・インストルメンツ

及型超微小硬さ測定機」を開発する。

手法の概略は、

- ①ダウンサイジング：装置の大幅な小型化をはかり、コストダウンや耐振動性アップをはかる。
- ②余計な機能の削除：頻度の少ない機能は省く。
- ③圧子を押し込む荷重発生機構の新規開発：新機構により高性能を維持したままコストダウンをはかる。

## 2 実験方法

コイルの電磁力を利用した超微小硬さ測定機を試作した。図1に装置を示す。この測定機を用いて、各種実験を行った。



図1 試作した超微小硬さ測定機

### 2.1 電流による押込荷重制御

図2のように、圧子押込部の反対側（圧子の受け側）に圧電型ロードセルを設置し、荷重発生コイルの電流を0Aから徐々に増やしていき、圧子で圧電型ロードセルを押し込んだ。その時の電流値および発生荷重を同時に計測し、グラフにプロットした。

<使用機器>

- ・シグナルコンディショナー：PCB社製 484B
- ・圧電型ロードセル：PCB社製 209M78



図2 発生荷重の測定

### 2.2 ガラスの測定

圧子押込部に稜角115°のベルコピッチ圧子（三角錐）を取り付け、図3の様に標準ガラス（フィッシャー社）を設置した。この状態で、コイル電流を0Aから徐々に増やしていき、ガラスに圧子押込を行った。その時、圧子押込量を装置に設置された静電容量変位センサーにより測定し、同時に電流値を読み取った。変位・電流値を用い、超微小硬さグラフを作成した。

<測定条件>

増荷ステップ：0.072N

除荷ステップ：0.072N

増荷ステップサイクル：10ms

除荷ステップサイクル：10ms



図3 標準ガラスの測定

### 2.3 共振周波数の測定

図4の様に加速度ピックアップを圧子押込ユニットに設置し、インパルスハンマにより装置筐体に衝撃を加え共振周波数の測定を行った。データ

をFFT解析（窓関数：ハンニング）し、グラフ化した。

<使用機器>

- ・計測システム：リオン社製 SA-A1FTB4
- ・加速度ピックアップ：リオン社製 PV-08A
- ・インパルスハンマ：DYTRAN 社製 5800SL



図4 共振周波数測定

### 3 結果及び考察

#### 3.1 電流による押込荷重制御

結果を図5に示す。横軸が電流（A）、縦軸が荷重（N）となっている。電流に対して荷重が比例しているのが分かった。これにより、予め電流値と発生荷重を校正して、電流値により発生荷重を制御することができた。

超微小硬さ測定は、連続的な変位量と連続的な荷重値により行われる。変位量は本装置に設置された静電容量変位センサーにより求まるので、この発生荷重制御値により超微小硬さ測定が可能となった。

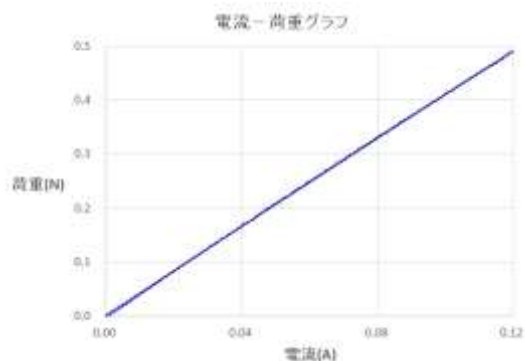


図5 コイル電流—発生荷重

#### 3.2 ガラスの測定

図6に測定結果を示す。横軸は圧子押込量（ $\mu\text{m}$ ）、縦軸は荷重（N）となっている。一般的に、左側は圧子押込曲線であり弾性・塑性の両成分を含んでいる。右側は、圧子戻り曲線であり、弾性成分のみで塑性成分を含まない。

現状では、硬さ値・ヤング率の算出は行っていない。

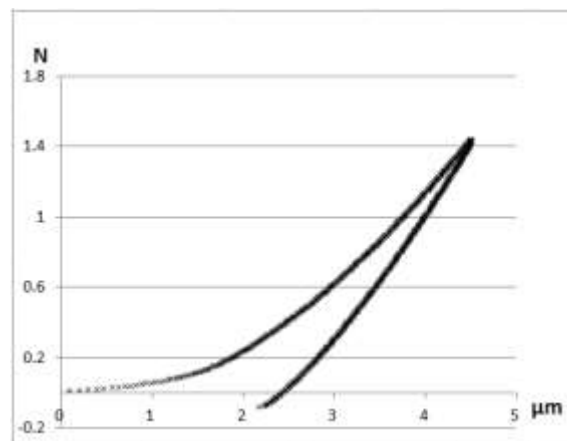


図6 ガラスの測定

#### 3.3 共振周波数の測定

図7に結果を示す。横軸が周波数（Hz）、縦軸が振幅比である。1562.5Hz に共振点が見受けられた。

加速度ピックアップを取り付けた圧子押込部は、ナノオーダーの押込を行うため、振動の影響を受けやすい。しかし、共振周波数が1562.5Hzと高いので、通常の使用環境において共振による影響は少ないと考えられる。



図7 共振周波数

## 4 まとめ

製品化に向け今後は、測定プログラムを製作する。

仕様として、

- ①測定条件の設定
- ②測定結果グラフの表示
- ③硬さ値・ヤング率の算出結果表示
- ④データの保存

ができるようにする。

(1) 電流による押込荷重制御が可能であった。

コイルに電流が流れてその力を受け圧子が押し込まれ、静電容量型変位センサーにより圧子変位量が計測される。電流値と変位量の同時計測の生データは、電流値と変位量に 10ms 程のデータずれ（遅れ）が観られる。この原因と影響を、今後、解明する必要がある。

(2) 標準ガラスの超微小硬さ測定ができた。

・測定条件で増荷ステップを 0.004N 以下にすると、押し込んでいる圧子が一瞬戻ってしまう現象が観られた。また、0.09N 以上にすると測定曲線に歪みが観られた。これらの原因究明と、さらなる最適測定条件を探る必要がある。

・測定物により硬さが異なるので、最適測定条件も様々であると考えられる。それぞれの測定物における最適測定条件のデータ取りを行う必要がある。

(3) 試作機の共振周波数は 1562.5Hz であった。

共振周波数が高くとも振動に弱いことにはかわりはない。今後、振動対策を行っていきたい。

## 5 謝辞

本研究は、平成 27 年度に公益財団法人 JKA の「公設工業試験研究所等における協同研究補助事業」（オートレースの補助、27-104）を受けて実施したものです。

## 参考文献

- 1) 片山繁雄：ナノインデンテーション試験の軟質材・軟質被膜への応用，材料試験技術，**54** No. 2, 4(2009)107



【問い合わせ先】



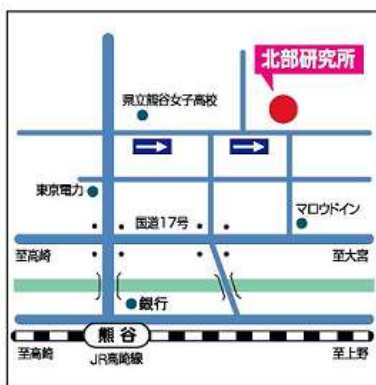
**埼玉県産業技術総合センター**

〒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27年度  
埼玉県産業技術総合センター研究報告  
Vol. 14**

---

**平成29年3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 金曜日) FAX 048-265-1334  
URL <http://www.saitec.pref.saitama.lg.jp/>

---

**無断複写・転載を禁じます**