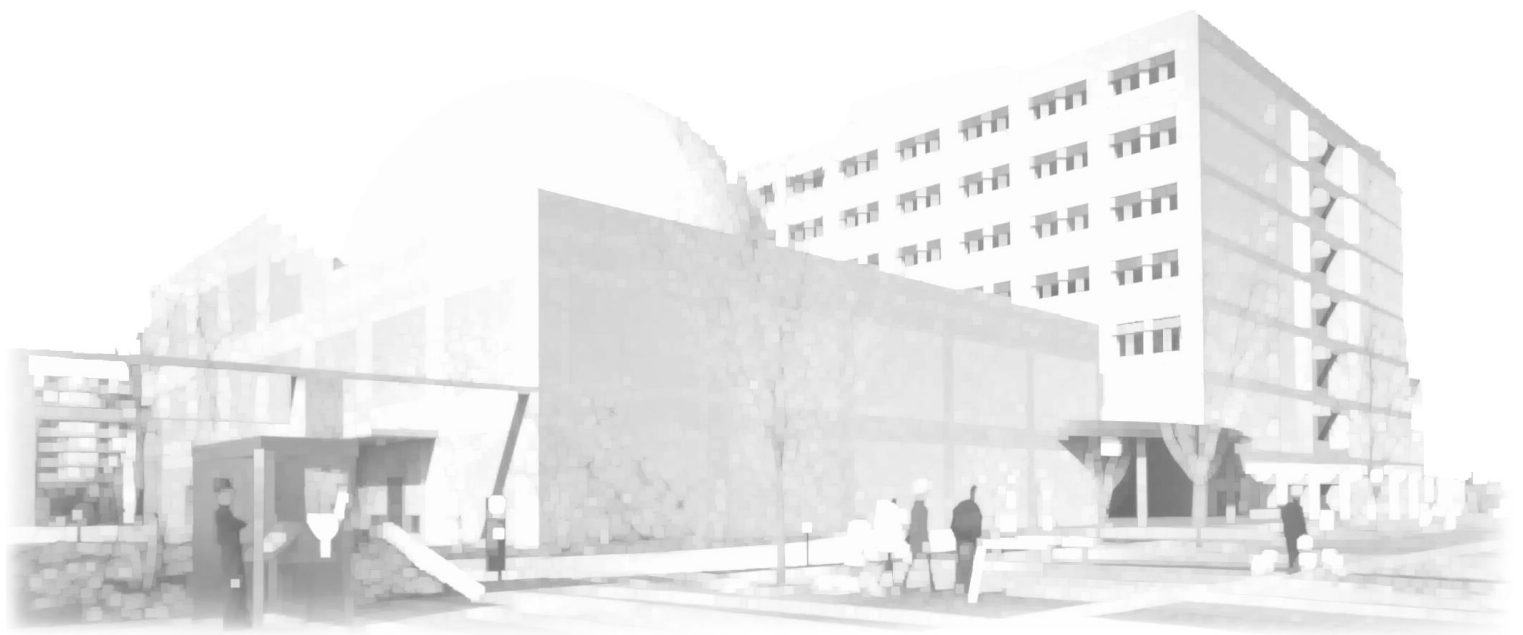


令和元年度
埼玉県産業技術総合センター

研究報告

第18巻

REPORTS
OF
SAITAMA
INDUSTRIAL
TECHNOLOGY
CENTER
Vol. 18



令和2年(2020)12月発行

令和元年度埼玉県産業技術総合センター研究報告

第18巻

目 次 CONTENTS

ページ

○産業支援研究

- ・炭素繊維強化樹脂(CFRP/CFRTP)へのめっき技術の開発 1
- ・麺製品の高付加価値化に向けた味・香り向上技術の開発(第2報) 6
- ・表面改質によるFRPの高機能化 11
- ・車椅子バスケットボールの競技成績向上に資する車椅子の開発 16
- ・アニオン交換固体高分子形燃料電池の開発 20
—キトサン電解質膜のアニオン伝導性向上—
- ・電池評価セルの開発 24

○新技術創出調査研究

1. 独創的技術形成研究

- ・埼玉酵母を用いたビールの醸造に関する研究 27
- ・溶液含浸法による連続炭素繊維強化ポリカーボネートの高強度化 30

2. 技術支援高度化研究

- ・酒造原料米の溶解性予測システムの確立に関する研究 35
—酒造原料米の消化性Brix予測値の活用—
- ・積層造形物の樹脂特性情報の整備 40

○外部資金導入研究

(独)日本学術振興会「科学研究費助成事業」

- ・座位姿勢が、除圧動作に与える影響の解明 46

経済産業省「戦略的基盤技術高度化支援事業」

- ・ドライ・ウエット複合めっきプロセスによるIoT制御用小型RFIDタグの開発 49

・差圧を用いた無電源で吊るさず携帯性・操作性に優れ 移動制限のないポータブル補液ポンプの開発	54
---	----

(公財) 飯島藤十郎記念食品科学振興財団「学術研究助成事業」

・麺の風味形成における抗酸化物質の影響およびESRによるその迅速評価 ...	60
--	----

○先端産業創造プロジェクト 新エネルギープロジェクト推進事業

・次世代蓄電池技術研究開発	63
---------------------	----

－マグネシウム蓄電池の開発－

・次世代蓄電池技術研究開発	66
---------------------	----

－リチウム硫黄蓄電池の開発－

炭素繊維強化樹脂 (CFRP/CFRTP) へのめっき技術の開発

熊谷知哉*1 須川真希代*1 出口貴久*2

Development of Technology Which can Provide a Plate on CFRP/CFRTP

KUMAGAI Tomoya*1, SUGAWA Makiyo*1, DEGUCHI Takahisa*2

抄録

エポキシ樹脂をマトリックスとするCFRPに対し、クロム酸などの環境負荷の高い物質を用いることなく、実用可能な強度のめっきを施すことを目指している。溶媒浸漬やオゾン処理でのクラック形成、電解ニッケルめっきでの埋め戻し、オゾン促進酸化処理や電解エッチングでのアンカー効果付与の組み合わせによる前処理手法を伴うめっきプロセスを検討した。溶媒浸漬やオゾン促進酸化処理等の工程を新規に導入したことにより密着強度は向上し、90度剥離試験による評価では最大で6.8N/cmの値を得た。

キーワード：エポキシCFRP，導電性付与，溶媒浸漬，電解エッチング

1 はじめに

輸送機械や産業機械などの軽量化に活用でき、強度や剛性にも優れた複合素材として、エポキシ樹脂CFRPの用途が拡大している^{1),2)}。その表面の耐磨耗性や導電性等を補うめっき皮膜を施すにあたり、毒劇物を使用せずに実用的な密着強度を得ることを目的に図1の概念によるめっきプロセスを検討した。

昨年度は、オゾン処理によるクラック形成、電解ニッケルめっきによる導電材埋め戻し、電解エッチングによるアンカー効果付与の組み合わせによる前処理を検討した結果、後の無電解ニッケルめっき、電解ニッケルめっきを効果的に行え、セロハンテープ引き剥がしに耐える密着強度のニッケルめっき皮膜を施すことに成功した^{3),4)}。

しかし多様な用途や加工に耐える密着強度として一般に10N/cm程度が求められており、熱可塑性樹脂への無電解ニッケルめっきでは14.7~24.5 N/cmの報

告事例⁵⁾もあるが、本研究では未達成である。

そこで今年度は、クラック形成手段として溶媒浸漬、アンカー効果付与の手段としてオゾン促進

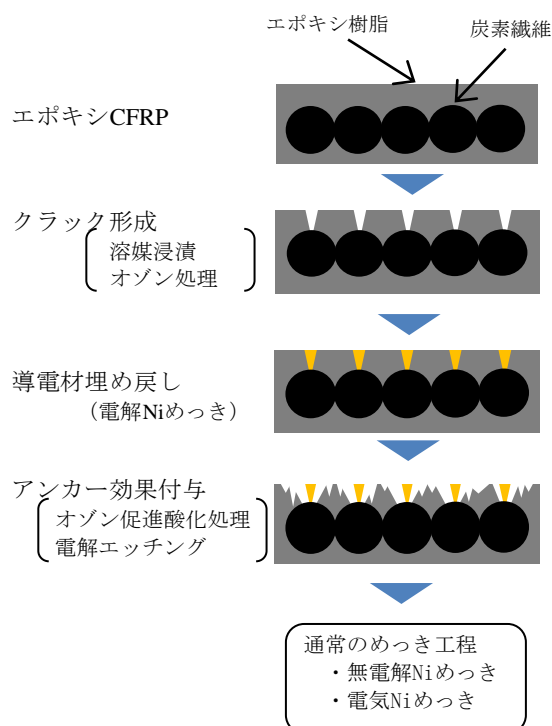


図1 めっきプロセスの検討概念

*1 化学技術担当

*2 材料技術・事業化支援室

酸化処理の工程を新たに追加し、埋め戻しニッケルを金属皮膜形成前に除外するなど諸条件を再検討し、90度剥離試験による評価を行いながら、更なる密着強度の向上を図った。

2 実験方法

2.1 試験片

炭素繊維 1 層、平織、0.2mm 厚のエポキシ CFRP (一村産業 (株) 製) を幅 25mm×130mm の短冊状に裁断し、試験片とした。試験片の端 5mm 弱を炭素繊維が露出するまで研削し、電源との接点とした。中ほど長さ 70mm、片面で 17.5cm²分をニトフロンテープで調整し処理対象とした。

2.2 実験手順

2.2.1 溶媒浸漬

水酸化カリウム 4% を含む炭化水素系溶剤よりなる樹脂溶剤 (株) カネコ化学製) を用いた。

樹脂溶剤を 90°C に加温し試験片を浸漬した。浸漬処理を過度に行えばエポキシ樹脂の剥離により CFRP が強度を失う。そのため、処理後 CFRP が姿勢保持できる限界の処理時間 24h を限度とし基本条件とした。その他に処理時間による効果の違いも評価した。

2.2.2 オゾン処理

表 1 に従った。

2.2.3 電解ニッケルめっき埋戻し

表 1 に従った。

2.2.4 オゾン促進酸化処理

表 1 に従った。オゾン促進酸化処理の効果を見るために、オゾン促進酸化処理を実施した場合としない場合について、前処理終了後に純水の接触角度を測定し比較した。

表 1 実験工程

No	操作目的	操作内容	基本条件	特別に再設定した条件
1	クラック形成	溶媒浸漬	(株)カネコ化学製樹脂溶剤 e-solve21AM-1 90°C 24h	処理時間 0h、3h、6h
2		オゾン処理	濃度 45000vol-ppm、室温、6h	—
3	前処理	導電材埋め戻し	電気ニッケルめっき めっき液：硫酸ニッケル 6 水和物 240g/L、塩化ニッケル 6 水和物 45g/L、ホウ酸 30g/L、サッカリン酸 1g/L、pH5~6	—
4		アノカー効果付与	オゾン促進酸化処理	埋め戻しニッケル存在下、濃度 45000vol-ppm、室温、6h
5		電解エッチング	陽極：チタン板 陰極：試験片 電解液：塩化ナトリウム 30g/L 含むエチレングリコール溶液 15V、6h	6hのうち途中2h、陽極、陰極入れ替え
6	評価	接触角度	協和界面科学製 CA-VP 純水 2μL 滴下	—
7	金属皮膜形成	無電解ニッケルめっき	<触媒付与> <触媒賦活> 市販の薬液を使用 <めっき> めっき液：硫酸ニッケル 6 水和物 25g/L、クエン酸三ナトリウム 50g/L 次亜リン酸ナトリウム 25g/L、45°C、10min	—
8		電気ニッケルめっき	陽極：ニッケル板、陰極：試験片 33mA/cm ² 、50°C、60min めっき液：硫酸ニッケル 6 水和物 240g/L、塩化ニッケル 6 水和物 45g/L、ホウ酸 30g/L、サッカリン酸 1g/L、pH5~6	処理時間 120min
9	評価	90度剥離試験	SHIMADZU 卓上型万能試験機 autograph AGS-X 5N ローラー式プリント基板 90度剥離試験装置	—

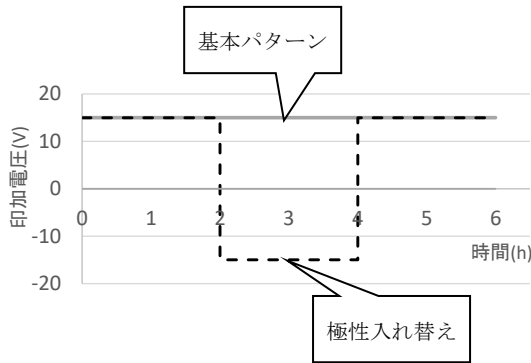


図2 電圧印加パターン

2.2.5 電解エッチング

表1に従い昨年度同様の手順で行ったが、実験の安全上の理由から電流密度ではなく印加電圧値により制御した。基本条件(15V、6h)の他、埋め戻しニッケルを除外する目的で、図2に示した印加パターンにより、途中2hのみ極性を逆にしての試験も実施した。

2.2.6 金属皮膜形成

昨年度同様に無電解ニッケルめっき、電解ニッケルめっきの順で表1に従い行った。電解ニッケルめっきにおいては、形成した金属皮膜が内部応力により剥離することを防止する目的で、めっき液組成にサッカリン酸を加えた⁶⁾。

なお、電解ニッケルめっき処理時間は60minを基本条件としたが、3.3で述べる必要により120minでも行った。

2.2.7 90度剥離試験

形成した金属皮膜の中ほど幅10mm×長さ70mm

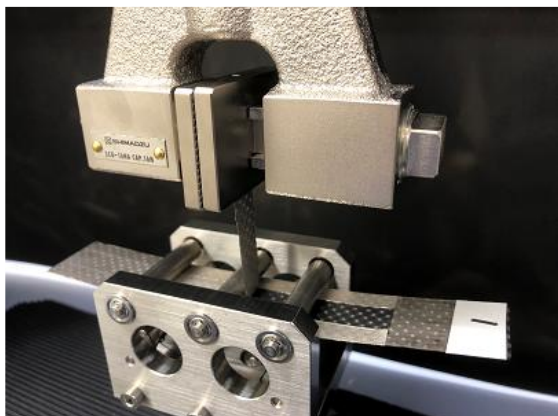


図3 剥離試験風景

の周囲に切り込みをいれ、引っ張り試験装置での90度剥離試験に供した(図3)。

3 結果及び考察

3.1 オゾン促進酸化処理の効果

電解エッチングに供する試験片には、埋め戻しによる酸化ニッケルが含まれている。一方で、酸化ニッケルはオゾンの分解とラジカル発生を促す触媒として知られている⁷⁾。そこで、酸化ニッケルを含む試験片を再度オゾン処理し、触媒作用によって生じる強い酸化力によりエポキシ樹脂表面を改質するオゾン促進酸化処理を検討した。

前処理終了後の表面での純水接触角度を測定した結果を図4に示した。オゾン促進酸化処理を行わなかった場合の65.0度に対し、オゾン促進酸化処理を行った場合では39.7度であり、濡れ性が向上したことから、オゾン促進酸化処理による極性基付与や粗面化の効果が示唆された。

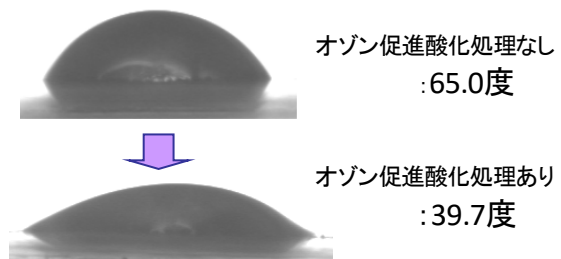


図4 接触角度測定結果

3.2 金属皮膜形成結果

表1の基本条件に従って金属皮膜形成した試験片の断面写真を図5に示した。縦横に交差する炭素繊維の上のエポキシ樹脂を覆うように金属皮膜の形成されている様子が観察された。電解ニッケルめっき処理時間60minで形成した本試験片における金属皮膜厚みは20μmであった。

3.3 90度剥離試験結果

90度剥離試験実施後の試験片概観を図6に示した。エポキシ樹脂または炭素繊維との界面で剥離が起きているものと推察された。

90度剥離試験における引っ張りの進みと密着強

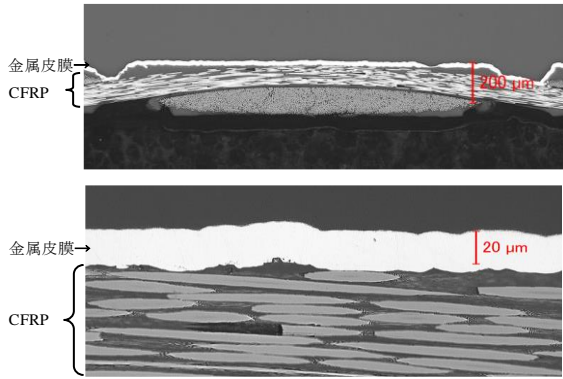


図5 試験片断面写真

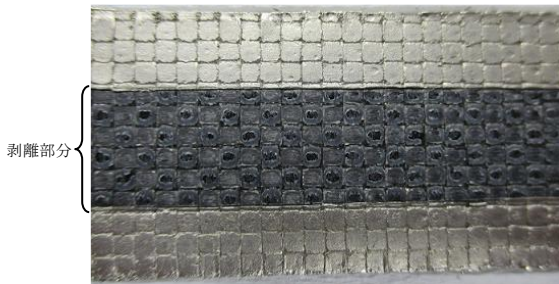


図6 試験片概観

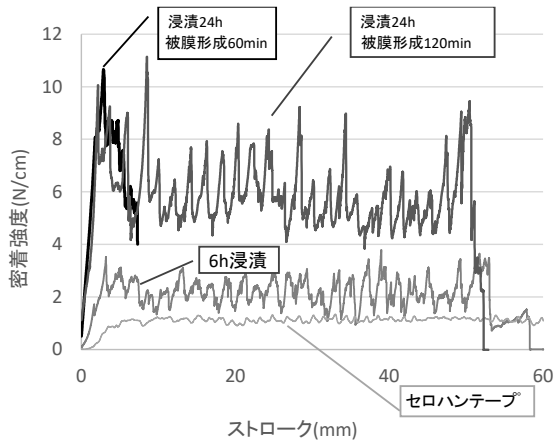


図7 剥離試験測定データ

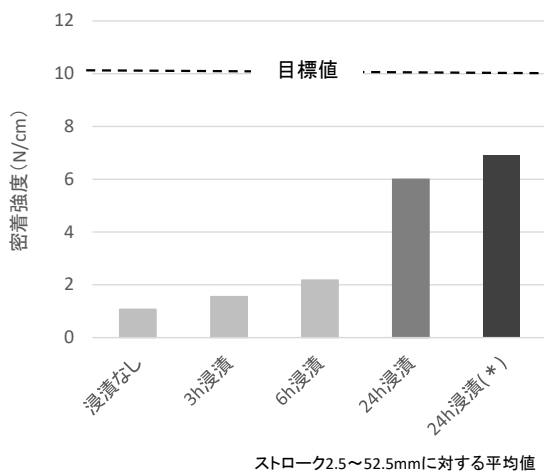


図8 各試験片の平均密着強度

度瞬間値の関係を図7に示した。未処理のエポキシCFRPに貼り付けたセロハンテープに対する測定結果も参考までに示した。

溶媒浸漬時間6h以下の試験片では引っ張り試験が実施可能であった。溶媒浸漬時間24hの試験片では密着強度のより高い値が得られたが、剥離試験途上において金属皮膜が引っ張り応力により破断する事態が生じた。そのため、電解ニッケルめっきによる皮膜形成時間を60min(表1基本条件)から120minとして厚みを増した試験片で剥離試験を実施したところ、金属皮膜が引っ張り応力に耐え、剥離試験が実施可能であった。

3.4 溶媒浸漬の効果

浸漬時間を変えながら作製した各試験片について、引っ張り長さ50mmに対する平均値を図8に示した。

溶媒浸漬なしの試験片にくらべ、溶媒浸漬を行った試験片では密着強度の高い値が得られた。浸漬時間の長いほど密着強度は高くなり、溶媒浸漬による効果が認められた。

3.5 埋め戻しニッケル除外の効果

2.2.3の工程で埋め戻されたニッケルは、オゾン促進酸化処理での触媒としての役割、および電解エッチングでの導電剤としての役割が済んだ後は無用の含有成分である。またエポキシ樹脂へのアンカー効果付与に伴い空隙が出来ていたりなど、後の金属皮膜形成の工程が阻害される可能性がある。そのため、2.2.5に説明した通り、電解エッチ



図9 試験片概観

(左：埋め戻しニッケル除外前、右：除外後)

ング工程の途上で埋め戻しニッケルの除外を行った。埋め戻しニッケル除外前後の試験片の概観を図9に示す。

図8には、埋め戻しニッケル除外を行った試験片についての結果(24h浸漬(*))もあわせて示した。

今回の試験結果によれば、埋め戻しニッケル除外を行った試験片において密着強度の高い結果が得られ、有効性が示唆された。

4 まとめ

昨年度に引き続き、クラック形成、導電材埋め戻し、アンカー効果付与の組み合わせによる前処理手法を伴うめっきプロセスを検討した。

クラック形成手段として溶媒浸漬、アンカー効果付与手段としてオゾン促進酸化処理の工程を新規に導入し、埋め戻しニッケルを金属皮膜形成前に導入するなど諸条件を再検討し、実験を進めたところ以下のことが明らかとなった。

- (1) 前処理終了後における接触角度の測定結果から、オゾン促進酸化処理を行った場合には行わなかった場合よりも濡れ性が向上しており、同処理の有効性が示唆された。
- (2) 金属皮膜形成前に埋め戻しニッケルの除外を行った試験片では、行わなかった試験片と比べ、90度剥離試験により求めた平均密着強度のやや高い値を得、同処理の有効性が示唆された。
- (3) 溶媒浸漬なしの試験片にくらべ、溶媒浸漬を行った試験片では密着強度の高い値が得られ、また浸漬時間の長いほど密着強度は高くなり、溶媒浸漬による効果が認められた。

以上の諸検討により、エポキシCFRP上に密着強度6.8N/cmのニッケルめっき皮膜を形成することに成功した。

ただし本研究テーマにおいては、幅広い用途と加工に耐える密着強度として求められる10N/cm²を目標値としており、未だ到達していない。

また本技術をCFRTPに適用した場合の効果の

検証についても今後の課題である。

電解エッチング工程の条件設定等の検討により更に高い密着強度の実現を目指すとともに、業界や関係機関と協力しながら成果の普及を図りたい。

謝辞

本研究を進めるに当たり、多大な御指導をいただいたオフィス吉田、吉田忠様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 富岡和彦:短繊維熱可塑CFRPの押出素材の開発, 精密工学会誌, **81**, 6(2015)498
- 2) 石川隆司:CFRPの最新技術と各産業分野への応用の現状と展望, 工業材料, **68**, 3(2020)18
- 3)熊谷知哉, 須川真希代, 出口貴久:炭素繊維強化樹脂(CFRP/CFRTP)へのめっき技術の開発(第一報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **17**, (2019)
- 4) 熊谷知哉, 出口貴久, 須川真希代:炭素繊維強化樹脂基材の表面にめっき皮膜を有する物品の製造方法, 特願 2019-174171
- 5) 電気鍍金研究会:めっき教本, 日刊工業新聞社, (2004) 243
- 6) 斉藤均:めっき技術の高度化に関する研究, 茨城県工業技術センター研究報告, **16**, (1987)
- 7) 菅澤正己, 金賢夏, 尾形敦:ゼオライトに担持した金属種のオゾン分解触媒としてのVOC分解に及ぼす効果, SCEJ75th Annual Meeting (Kagoshima, 2010)

麺製品の高付加価値化に向けた味・香り向上技術の開発 (第2報)

仲島日出男*¹ 成澤朋之*¹ 常見崇史*² 富永達矢*³

Development of Flavor-Enriching Technology for the Production of High-Value-Added Noodle Products (Part 2)

NAKAJIMA Hideo*¹, NARISAWA Tomoyuki*¹, TSUNEMI Takashi*², TOMINAGA Tatsuya*³

抄録

埼玉県産小麦を使用した麺製品の高付加価値化のため、埼玉県産さとのそら、農林61号及びハナマンテンの単品粉およびブレンド粉を使用した麺について、pH調整生地の熟成による味・香り成分の変化を確認するとともに、その風味増強効果を官能評価により確認した。農林61号の5割以上のブレンドにより、農林61号の持つ地粉風味を強めた麺が得られることが確認された。また、これまで風味が弱いとされていたさとのそらにおいても、pH調整生地の熟成により、従来製法の農林61号と同程度の地粉風味を持った麺の製造が可能であることが確認された。

キーワード：埼玉県産小麦，麺製品，高付加価値，香り成分，味成分

1 はじめに

味や香りは食品の重要な要素であり、これらの向上は製品の高付加価値化につながるものである。埼玉県産小麦などの国内産小麦粉を使用した麺製品は、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¹⁾³⁾ことから、麺用小麦粉としての一定の需要がある。当所では、これまで埼玉県産小麦について、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いた揮発性化合物の評価を行ってきた^{4) 5)}。その結果、地粉の風味が強いとされる小麦品種の農林61号のゆで麺において、不飽和アルデヒドなどの特異的な揮発性化合物が存在するとともに、小麦粒の外皮に近い部分を含んだ2等粉においてその量が多くなること、また、この香り成分の生成には、脂質酸化酵素の一つで

あるリポキシゲナーゼ (LOX) の関与が示唆されることを報告した⁴⁾。

本研究では、いわゆる地粉風味を高めた高付加価値麺の開発を目標とした。麺製品の製造工程では、生地のみキシング後に熟成工程をとることが多い。麺生地の熟成中に、小麦粉内在酵素の作用によりタンパク、でんぷん、脂質などが分解し、遊離のアミノ酸や糖類などの酵素分解物の量が増加すると考えられる。また、LOXが引き起こす脂質の酸化分解により、アルデヒドなどの香り成分が生地中で生成していると考えられる⁴⁾。このように、生地熟成中の酵素反応により、味・香り成分が新たに生成すると考えられる。これまでの研究⁶⁾において、これらの酵素の作用を促進させる生地の熟成条件の検討を行った。その結果、農林61号において生地pHが5.0以下、18℃8時間または28℃4時間以上の熟成により糖やアミノ酸などの

*¹ 食品プロジェクト担当

*² 化学技術担当

*³ 食品・バイオ技術担当

味成分が増加するとともに、農林61号の風味に大きな寄与を持つ不飽和アルデヒドが増加することを見出した。また、pH5.0以下の生地熟成では熟成中の生菌数の増加を抑制することができることも確認した。本研究では、埼玉県産のさとのそら、農林61号、ハナマンテンの3品種について、これらの単品粉に加えて、製麺現場での小麦粉のブレンドを想定したブレンド粉試料について、pH調整生地の熟成による味・香り成分の変化を確認するとともに、熟成による風味増強効果を官能評価により確認した。

2 実験方法

2.1 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埼玉県産小麦品種「さとのそら」、「農林 61 号」および「ハナマンテン」の 2 等粉を使用した。これらの単品粉及び表 1 に示すブレンド粉について、評価を実施した。

表1 測定ブレンド粉の配合割合

	さとのそら	農林61号	ハナマンテン
SNH370	3	7	0
SNH352	3	5	2
SNH550	5	5	0
SNH532	5	3	2
SNH703	7	0	3

2.2 麺生地のpH調整

麺生地のpHの調整には、小麦粉への加水時に目的pHに調整した0.1Mクエン酸バッファーを使用したほか、目標とする生地pHとなるように濃度を調整したクエン酸またはグルコノラクトン溶液を用いた。生地pHの確認はビーカースケールで調整した麺生地により行った。50mLビーカー中で、試料小麦粉20g、塩化ナトリウム0.4g、クエン酸溶液またはグルコノラクトン溶液10mLを加えて麺生地を調製した。この麺生地に超純水10mLを加えて溶解した生地溶液のpHを測定した。

2.3 麺生地中の揮発性成分分析

前報⁹⁾と同様にガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS)を用いて、試料小麦粉の単品粉およびブレンド粉から調整した麺生地の揮発性成分分析を実施した。ビーカー中で試料小麦粉10gに対して、pH 4.6に調整した0.1Mクエン酸バッファー5.0 mL および塩化ナトリウム0.2gを混合し、測定用生地を調製した。この生地試料5.0gを20ml測定バイアルにとり、28℃インキュベーター中で4時間熟成後、揮発性成分の分析を実施した。単品粉については、生地調整直後の試料についても合わせて測定を行った。

2.4 遊離糖分析

生麺及びゆで麺中の遊離糖を液体クロマトグラフ質量分析装置(LC/MS)により分析した。小麦粉試料200gに対して塩化ナトリウム4g、0.3%クエン酸溶液73mLを加え、縦型ミキサー（カントー製）を用いて中速及び高速で3分30秒間混捏した。この麺生地を大竹製麺機によりロール間隔4mmでの粗延べ後、18℃インキュベーター中で8時間熟成した。その後、3mm、2.5mm間隔でのロール圧延後、10番の角切刃を使用して幅3mmの生麺を切り出した。この生麺40gについて、超純水400mL中で水分が65%程度になるまでゆで、ゆで麺試料を得た。これらの生麺試料およびゆで麺試料を凍結乾燥し、カッターミルで粉碎処理したものを、遊離糖分析の試料とした。遊離糖の分析は前報⁹⁾と同様の条件により行った。

2.5 ゆで麺の官能評価

さとのそらおよび農林 61 号を使用したゆで麺について、当センター職員を含むパネラー9 名により官能評価を実施した。小麦粉試料 600g に対して、塩化ナトリウム 12g を溶解した超純水または 0.5%グルコノラクトン溶液を使用して、生地熟成時間以外は 2.4 節と同様の条件で製麺を行った。生地の pH 調整を行わない従来製法のものについては、18℃の室温下で 2 時間、pH 調整生地については、18℃インキュベーター中で 12 時間生地熟

成を行った。得られた生麺を水分が 64~65%になるようにゆで、官能評価を行った。従来製法に相当する pH 無調整の農林 61 号のゆで麺を基準として、味、香りの強さを-3~+3 の 7 段階で評価した。

3 結果及び考察

3.1 麺生地の pH 調整

図 1 にクエン酸およびグルコノラクトンを添加した麺生地の pH を示した。図 1(a)のクエン酸では、小麦粉に対して 0.3%の添加により目標の pH 5.0 以下となった。一方、グルコノラクトン (図 1(b)) については、対粉 0.5%の添加で生地 pH を 5.0 以下に調整できることが確認された。

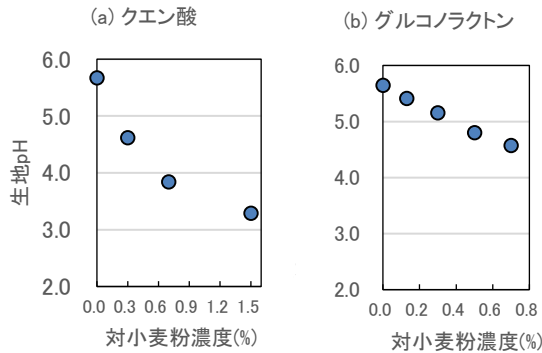


図1 麺生地の pH

3.2 揮発性成分の比較

GC/MS による揮発性成分分析により得られた各成分の面積値について、主成分分析の結果を図 2 に示す。また、ライブラリ検索により推定された化合物を表 2 に示す。図 2(a)のスコアプロットでは、4 時間の生地熟成にともないプロットが右下方向に移動していることが示されている。また、4 時間熟成後の試料については、農林 61 号およびハナマンテンのブレンド割合が高いほどプロットが右下側にシフトしていた。

図 2(b)のローディングプロットでは、ほとんどの化合物がプロット右側に位置していた。リノール酸などの不飽和脂肪酸の酸化分解により生成し、農林 61 号の生地で特徴的に観測される不飽和アルデヒドがプロット右側で多く見られており、スコアプロットの右側のサンプルほど、農林

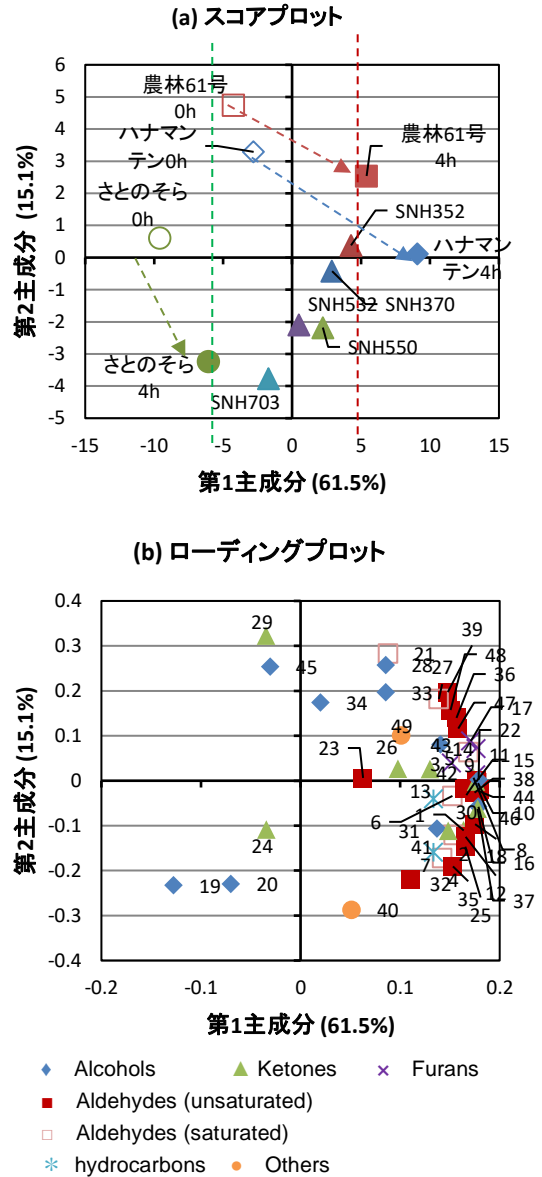


図2 揮発性成分測定結果の主成分分析結果 (b)の番号は表2の化合物に対応する。()内はそれぞれの主成分の寄与率を示す。

61 号で感じられた地粉の香りが強くなっていると考えられた。

スコアプロットでの第 1 主成分の値を比較すると農林 61 号を 5 割添加した SNH352 ブレンド粉で農林 61 号と同程度の値となっていた。生地の長時間熟成により生地だれなどによる作業性の低下が考えられるが、グルテンの強いハナマンテンのブレンドにより製麺性が向上すると考えられ、実際の製麺現場への風味強化麺の展開に、このブレンド粉は有効であると考えられた。

一方、さとのそら単品粉についても、pH 調整生

地の 28°C4 時間熟成後には熟成前の農林 61 号と同程度の第 1 主成分の値となっていた。このように、従来風味が弱いとされていたさとのそらを用いた場合でも、本研究で見いだした生地熟成条件により、農林 61 号と同程度まで地粉の風味を

高めることが可能であると考えられた。

3.3 生麺およびゆで麺の遊離糖含量

表 3 に生麺およびゆで麺の遊離糖含量の比較を示す。生地熟成を行わない生麺の遊離糖含量は 100g 乾物重あたり 900~1000mg であったが、pH 調整・18°C8 時間の熟成により、その値は 1200-1400mg まで増加していた。特に農林 61 号を含む生麺で遊離糖含量は多かった。その内訳としては、でんぷんの分解により生成するマルトースやグルコースなどの単糖の増加が大きかった。

ゆで麺中の遊離糖含量についても 8 時間熟成を行ったものが多く、生麺で見られた糖含量の違いがゆで麺においても維持されていることが確認された。ゆで時の遊離糖残存率を比較すると、pH 調整を行った試料で値が大きかった。これは、生地の pH 調整に使用したクエン酸がゆで水に溶出した結果、ゆで水の pH を低下させ、その影響ででんぷんのゆで溶けが抑制されたためであると考えられた。このように、生地の pH 調整のために使用した有機酸により、麺に含まれる遊離糖が保持されることが確認され、その他の味成分の保持にも寄与することが予想された。

3.4 ゆで麺の官能評価

さとのそらおよび農林 61 号の熟成麺について、センター職員 3 名および大学生 6 名の合計 9 名のパネルにより官能評価を実施した。農林 61 号の pH 無調整・2 時間熟成のゆで麺を基準として、さ

表2 推定された生地中の揮発性化合物

No.	アルコール	No.	ケトン
16	1-Penten-3-ol	1	Acetone
19	2-Methyl-1-butanol	3	2-Butanone
20	3-Methyl-1-butanol	8	1-Penten-3-one
22	1-Pentanol	15	2-Heptanone
28	1-Hexanol	24	2,3-Octanedione
31	1-Octen-3-ol	26	6-Methyl-5-hepten-2-ol
33	1-Heptanol	29	3-Octen-2-one
34	2-Ethyl-1-hexanol	37	(E,Z)-3,5-Octadien-2-one
39	1-Octanol	41	(E,E)-3,5-Octadien-2-one

No.	飽和アルデヒド	No.	不飽和アルデヒド
2	Butanal	12	(E)-2-pentenal
4	3-Methylbutanal	18	(E)-2-hexenal
6	Pentanal	23	(Z)-2-Heptenal
10	Hexanal	25	(E)-2-Heptenal
14	Heptanal	30	(E)-2-Octenal
21	Octanal	32	(E,Z)-2,4-Heptadienal
27	Nonanal	35	(E,E)-2,4-Heptadienal
38	Benzaldehyde	36	(E)-2-Nonenal
		42	(E,E)-2,4-Octadienal
		44	(E,Z)-2,4-Nonadienal
		46	(E,E)-2,4-Nonadienal
		47	(E,Z)-2,4-Decadienal
		48	(E,E)-2,4-Decadienal

No.	フラン	No.	その他
5	2-Ethylfuran	7	Decane
9	2-Propylfuran	13	Dodecane
11	2-Butylfuran	40	Acetic acid
17	2-Pentylfuran		

番号は図2(b)のスコアプロット中の化合物番号に対応する。

表3 生麺及びゆで麺の遊離糖含量

		遊離糖含量		遊離糖 残存率	ゆで麺 水分(%)	ゆで水 pH
		生麺	ゆで麺			
pH調整・8時間熟成	さとのそら	1246	675	0.54	65.9	4.7
	農林61号	1324	750	0.57	65.2	4.8
	SNH352	1337	748	0.56	65.1	
	SNH550	1345	780	0.58	64.6	
	SNH532	1462	716	0.49	65.3	
pH無調整・無熟成	さとのそら	977	414	0.42	65.3	5.9
	農林61号	921	477	0.52	64.0	5.7

遊離糖含量はmg/100g乾物重

とのその生地 pH 無調整麺、さとのそらおよび農林 61 号の pH 調整・18℃12 時間熟成麺の味・香りの強さを評価した。その結果を図 3 に示す。

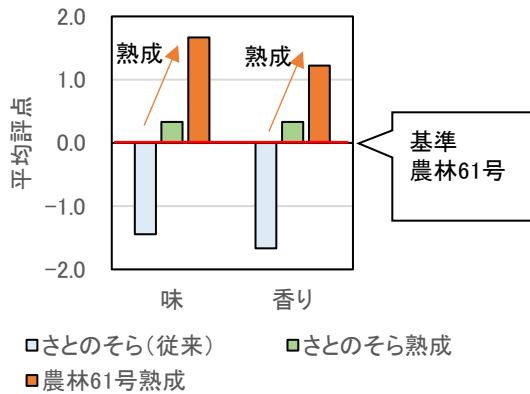


図3 ゆで麺の官能評価結果

本研究で見いだした pH 調整生地の長時間熟成により、農林 61 号において味・香りの評点が大幅に高くなり、風味が強く感じられるようになったことが確認された。一方、さとのそらにおいては、従来までの生地 pH 無調整では、味、香りの評点とも農林 61 号を大きく下回っていたが、生地の長時間熟成により、これらの評点が基準とした従来製法の農林 61 号よりも大きくなった。これらの結果は、GC/MS で観測された地粉風味の強さを裏付けるものであった。このように、生地の pH 調整及び熟成により、農林 61 号の持つ地粉風味をさらに強めるだけでなく、これまでは風味が弱いとされていたさとのそらにおいても、その地粉風味を強める効果があることが確認された。

4 まとめ

埼玉県産小麦を使用した麺製品の高付加価値化のため、小麦粉内在酵素を利用した味・香り成分の向上を検討するとともに、埼玉県産さとのそら、農林61号およびハナマンテンの単品粉及びブレンド粉を使用した麺でその効果を確認した。

GC/MS による揮発性成分分析、LC/MS を用いた味成分分析、およびゆで麺の官能評価結果から、生地 pH を 5.0 以下に調整した麺生地の熟成により、農林 61 号で特徴的に見られたアルデヒド類の麺生地の風味への寄与が高まるとともに、ゆで

麺中の糖含量が増加することが確認された。また、農林 61 号の 5 割以上のブレンドにより、農林 61 号の持つ地粉の風味を増強した麺が得られることが確認された。さらに、これまでは風味が弱いとされていたさとのそらを用いても、従来の農林 61 号と同程度の風味の強さとなることが確認された。本研究で見いだした麺生地の熟成条件は、埼玉県産小麦を使用した風味の強い高付加価値麺の製造に有効である。

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帝京平成大学健康メディカル学部の前田竜郎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) 成澤朋之、仲島日出男、小島登貴子：埼玉県産小麦利用技術の開発動向とその課題について、FFI ジャーナル **205**, (2016) 221
- 4) Narisawa, T., Nakajima, H., Umino, M., Kojima, T., Asakura T. and Yamada, M.: Volatile Compounds from Japanese Noodles, "Udon," and their Formation During Noodle-Making, J. Food Process. Technol., **8**, (2017) 11
- 5) Narisawa T., Nakajima H., Umino M., Kojima T., Yamashita H., Kiribuchi-Otobe C., Yamada M. and Asakura T: Cultivar differences in lipoxygenase activity affect volatile compound formation in dough from wheat mill stream flour, J. Cereal Sci. **87**, (2019) 231
- 6) 仲島日出男、成澤朋之、常見崇史、富永達矢：麺製品の高付加価値化に向けた味・香り向上技術の開発、埼玉県産業技術総合センター研究報告, **17**, (2019) 22

表面改質によるFRPの高機能化

小熊広之*¹ 清水宏一*¹ 森本良一*¹ 坂本大輔*²
 焼田裕之*² 白石知久*³ 森田寛之*³ 小林達哉*⁴

Functional Enhancement of FRP by Surface Modification

OGUMA Hiroyuki*¹, SHMIZU Kouichi*¹, MORIMOTO Ryouichi*¹, SAKAMOTO Daisuke*²,
 YAKITA Hiroyuki*², SHIRAIISHI Tomohisa*³, MORITA Hiroyuki*³ KOBAYASHI Tatsuya*⁴

抄録

繊維強化樹脂(FRP)に紫外線等に対する長期耐候性を付与することを目的として、イオンプレATING法を用いてFRP表面にチタン(Ti)皮膜をコーティングした。このTi皮膜の密着性をテープ試験により評価したところ、はく離等は観察されなかった。また、キセノンランプ式耐候性試験機を用いて半年分、1年分の太陽光露光量を照射したFRP試験片で曲げ試験を行い、試験時に発生するアコースティックエミッション(AE)を測定した結果、TiをコーティングしたFRPは皮膜のないFRPと比較してAEの発生が抑制され、耐候性の向上が明らかとなった。

キーワード：FRP，イオンプレATING，チタン，アコースティックエミッション

1 はじめに

近年、温室効果ガス等の排出削減を目的として車両軽量化による燃費向上の取り組みが進められている。ガソリン車の場合、100kgの軽量化により1km走行当たり約15gのCO₂を減らすことができると報告されている。繊維強化樹脂(FRP)は比強度・比剛性に優れており軽量化に大きく貢献すると考えられているが、自動車の外板等に使用する場合には紫外線、酸性雨、海塩粒子、塩化物(融雪剤)等の影響が複合的に加わるため、FRPを適用した場合、樹脂の劣化が促進されることによる強度の低下が懸念されている。これらの腐食因子からFRPの樹脂劣化を保護する方法として表面塗

装を施したり紫外線吸収剤を使用する方法が考えられるが、本研究ではFRPの表面に耐食性が高いチタン(Ti)をコーティングすることにより腐食因子を遮断できないか試みた。

また、樹脂の劣化は3点曲げ試験時に試験片が変形や破壊に至るときに発生するアコースティックエミッション(AE)^{2)~4)}を測定することにより評価した。

2 実験方法

2.1 使用基材

本研究ではガラス繊維強化ポリプロピレン(綾織3層、BOND LAMINATES社(株)製)をFRP試験料として使用した。

2.2 Ti成膜方法

試験料をJIS-K7074に規定されている短冊型の曲げ試験片寸法(100mm×15mm×1.5mm)に切り出し、

*¹ 材料技術担当

*² 化学技術担当

*³ 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

*⁴ 事業化製品化支援担当

イオンプレーティング装置 (SIP-650、(株)昭和真空製) を用いて試料表面に膜厚 0.1 μ m 程度の Ti 皮膜をコーティングした。

2.3 密着性評価

JIS-H8504 に規定されている引きはがし試験(テープ試験) により、試料表面に成膜した Ti 皮膜の密着性を評価した。

2.4 促進耐候性試験

キセノンランプ式耐候性試験機 (XER-75、岩崎電気(株)製) を使用し、半年分、1 年分の太陽光露光量を照射した。照度 180W/m²、温度 80°C、湿度 50% の試験条件で実施した。

2.5 AE の測定

図 1 のとおり曲げ試験片中央から両側 30mm の位置に AE センサ (AE-900M、(株)エヌエフ回路設計ブロック社製) を取り付け、JIS-K7074 に準じて試験速度 5mm/min、支点間距離 80mm で 3 点曲げ試験を行い、試験片から発生する AE を測定した⁵⁾。

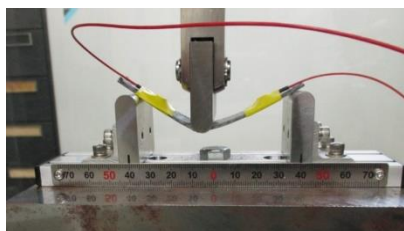
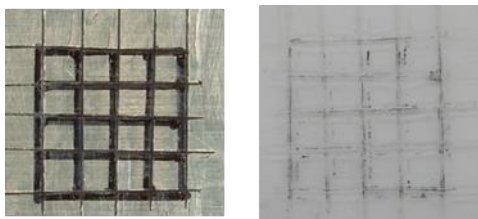


図 1 AE センサ取付位置

3 結果及び考察

3.1 引きはがし試験結果

図 2(a) のとおり、Ti 皮膜をコーティングした試料面にカッターで一辺が 2mm の正方形になるよ



(a) Ti 皮膜面 (b) 粘着面

図 2 引きはがし試験結果

うに基盤目状の切り込みを入れ、この面に試験用テープを貼り付けた後、引きはがした。ポリプロピレン(PP)は化学的に安定な難めつき材料⁶⁾であるが、図 2(b)に示すとおりテープの粘着面に Ti 皮膜の付着は観察されず、密着性に優れた皮膜がコーティングされていることが確認できた。

3.2 促進耐候性試験結果

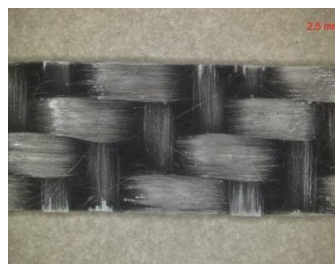
図 3(a)~(c)にそれぞれ未照射、236h 照射後(半年分の太陽光露光量)、472h 照射後(1 年分の太陽光露光量)の試料表面写真を示す。未照射の表面(図 3(a))では表面を樹脂が覆っているのが観察できるが、照射後の表面(図 3(b)、(c))では、表面の樹脂が消失し、ガラス繊維が露出しているのが確認された。



(a) 未照射



(b) 236h 照射後



(c) 472h 照射後

図 3 促進耐候試験前後の表面写真

次に、未照射の試料表面と 236h 照射後の試料表面をフーリエ変換赤外分光光度計(Nicolet iN 10 MX + Nicolet iZ 10、サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製)で測定した結果を図 4 に示す。236h 照射後の赤外線吸収スペクトルにはカルボニル基 (>C=O) が検出された。これはキセノンランプの照射光に含まれる紫外線を PP が吸収したことにより、表面から劣化が進行し⁷⁾分子鎖が切断され、その場所にカルボニル基が生成されたと推測した。以上のことから、照射により PP が劣化し分子鎖の切断が進んだため、試料表面の PP が消失しガラス繊維が露出したと考察した。

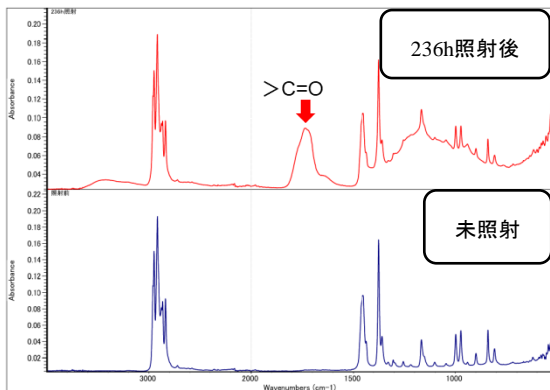


図 4 赤外線吸収スペクトルの測定結果

3.3 曲げ試験結果

JIS-K7074 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⁸⁾が、本実験では照射面が下側になる(引張応力が生じる)ように試験片をセットした。

図 5~10 に曲げ応力、AE 振幅、時間の関係を示したグラフを示す。図 5 に示した未照射の試験片では、初期の弾性変形域で AE はほとんど観察されなかった。これは AE は変形に伴う、固体内の弾性エネルギーの変化を検出するものであり、転位の運動、き裂の伝播など、変形中に弾性エネルギーの解放がある場合にのみ、AE 波として検出される⁹⁾ため、この区間では樹脂割れや層間はく離等の破壊による弾性エネルギーの発生が少なかったことが原因であると推察した。一方で、236h 照射(図 6)、472h 照射(図 7)の試験片では、試験開始とともに多くの AE が発生していた。こ

れは図 4 に示した FT-IR の結果で述べたように、樹脂の劣化が進んだ影響で物性低下を起こしたため、FRP 内での破壊の発生が多かったと考察した。

また、Ti コーティングの効果を検証するため、図 6 と図 9、図 7 と図 10 を比較したところ、Ti

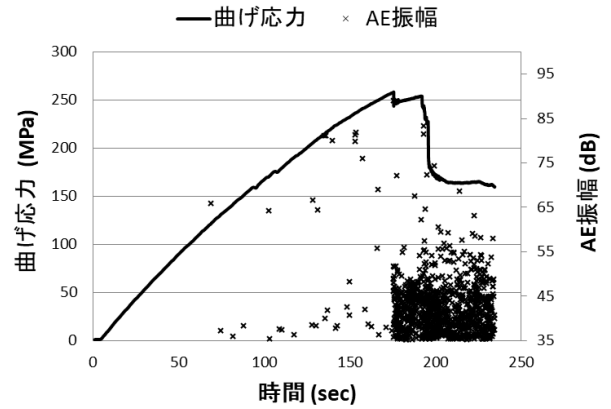


図 5 未照射 (コーティング無)

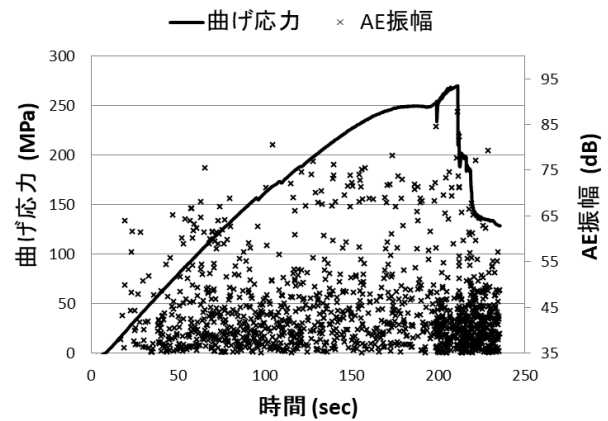


図 6 236h 照射 (コーティング無)

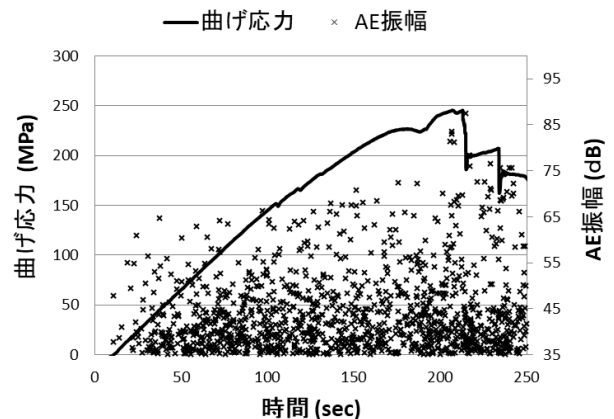


図 7 472h 照射 (コーティング無)

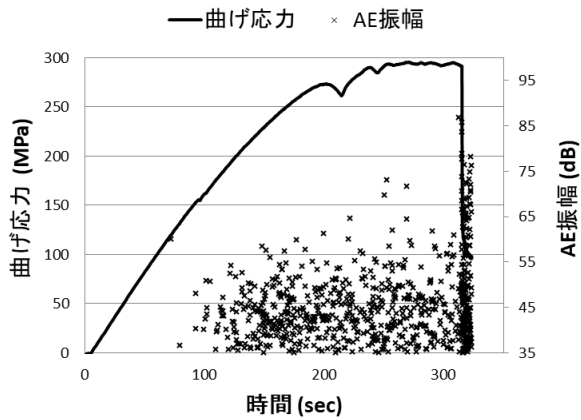


図8 未照射（コーティング有）

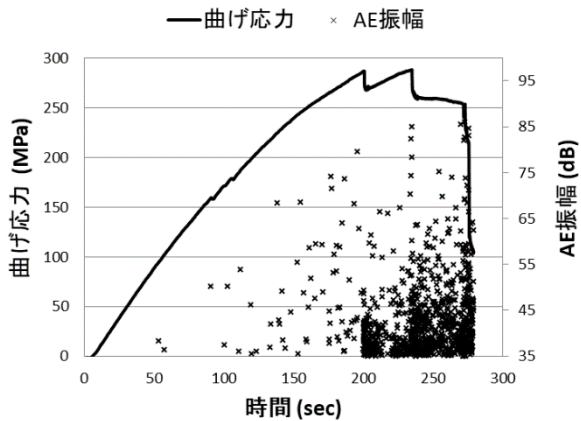


図9 236h 照射（コーティング有）

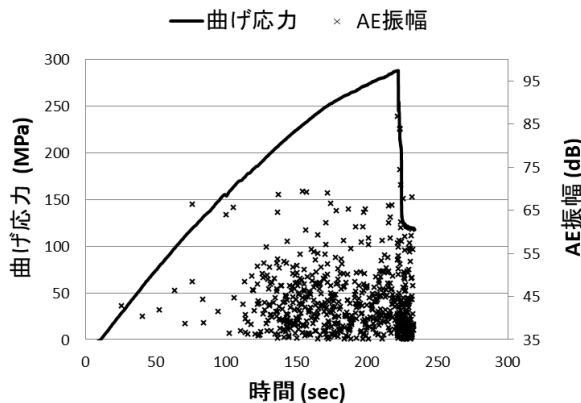


図10 472h 照射（コーティング有）

コーティングした試料の方が AE の発生は抑制されており、コーティングの効果が確認できた。

次に、各照射条件とも 5 本の試料片について曲げ強さを測定した結果を図 11 に示した。最初の 3 本のグラフがコーティング無のもの、後の 3 本が Ti コーティング有の試料の結果である。照射時間の増加につれて曲げ強さの値が低下する傾向が見られた。また、Ti コーティングした試料は、いずれの照射条件の場合でも、コーティング無よりも強度が高くなった。これは、Ti 皮膜が樹脂の劣化を抑制した効果と併せて、成膜時に -100V のバイアス電圧をかけたため皮膜に圧縮残留応力が発生¹⁰⁾し、この応力が曲げ強さに影響を与えているのではないかと推察した。

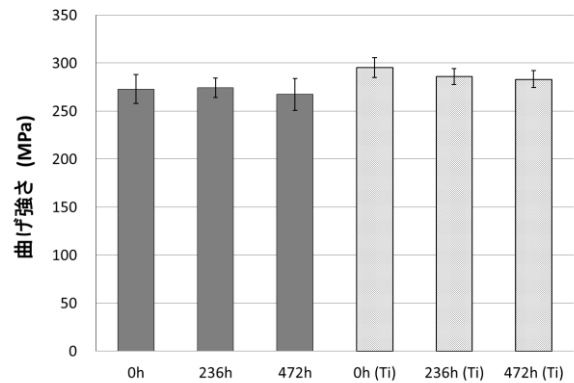


図11 照射時間と曲げ強さ

4 まとめ

FRP に紫外線等に対する長期耐候性を付与することを目的として、イオンプレーティングで成膜した Ti 皮膜の密着性、キセノンランプ照射による樹脂劣化の状況、FRP に Ti をコーティングすることによる効果および FRP 内部で発生する破壊の進展状況を AE で測定可能か等の実験を行ったところ、以下の結論が得られた。

(1) 引きはがし試験結果について

ガラス繊維強化 PP 表面に成膜した Ti 皮膜に対し引きはがし試験を行ったところ、皮膜の剥離は確認されなかった。

(2) 表面観察結果について

236h、472h 照射した FRP 表面は PP が消失し、ガラス繊維が露出していた。

(3) FT-IR の測定結果について

照射前後の FRP 表面を FT-IR で測定したとこ

ろ、236h 照射した面の PP には、カルボニル基が生成されていた。これは照射により PP が劣化し分子鎖の切断が進んだためと推測される。

(4) AE の測定結果について

未照射の試料は弾性変形域でほとんど AE が発生していないのに対し、キセノンランプを照射した試料は多くの AE が観察された。

(5) Ti コーティングの効果について

Ti コーティングを施した試料は、コーティング無の試料と比較して、AE の発生は少なかった。これは、Ti 皮膜が樹脂劣化を抑制しているためと推察した。

今後は、この研究成果を活用し、FRP に各種金属皮膜をコーティングすることによる高機能化付与に関する研究および FRP に発生する樹脂割れや層間剥離等の内部破壊の発生を AE の波形から判定できないか等の研究を進めて行く所存である。

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埼玉大学の坂井建宣 准教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 小松 隆:自動車の軽量化と CFRP, プレス技術, (2013)27
- 2) 湯山茂徳, 西本重人, 安藤康伸:アコースティック・エミッション(AE)による IoT/AI の基礎と実用例, 朝日出版社, (2018)10
- 3) 武藤一夫:AE (アコースティック・エミッション) の基礎 第2回, 計測技術, **44**, 11 (2016) 48
- 4) 水谷義弘:繊維強化プラスチックの非破壊試験, 検査技術, **23**, 2 (2018) 60
- 5) 坂井建宣, Nur Safiah Binti Shamsudim, 福嶋遼太, 蔭山健介:炭素繊維強化ポリアミドの結晶化が静的曲げ特性に及ぼす影響, 日本複合材料学会誌, **45**, 6 (2019) 223

- 6) 関東学院大学 材料・表面工学研究所編:めっき大全, 日刊工業新聞社, (2017) 272
- 7) 本間精一:プラスチック材料大全, 日刊工業新聞社, (2015) 230
- 8) 林洋次:機械設計 1 (堤茂雄, 三上勝, 中川恵二, 大塚康正, 岩崎利信, 内海明, 坂田充弘, 笹平篤生, 平木和秋, 堀池徹, 宮本滋, 村田和雄編), 実教出版株式会社,(2013)122
- 9) 岸 輝雄:AEによる材料強度の評価 (I), 材料, **29**, 323 (1980) 765
- 10) 表面技術協会編:表面処理工学 基礎と応用, 日刊工業新聞社, (2011) 162

車椅子バスケットボールの競技成績向上に資する車椅子の開発

半田隆志* 香西良彦*

Development of a Wheelchair for Wheelchair Basketball

HANDA Takashi*, KOZAI Yoshihiko*

抄録

本研究では、車椅子バスケットボールトップ選手の競技成績向上に貢献することを目的とした。そして、女子エリート選手を対象とした人間計測の分析を実施したところ、座面設定によってパフォーマンスを強化させることができることが示された。また、共同研究先の埼玉大学が、動画像から対象選手の前傾姿勢角度、肘の角度、車輪の角度を推定可能なシステムを開発した。さらには、動画像を基にクラシファイヤーのクラス分けを支援するシステムの開発に着手した。得られた結果を基に、次年度も本研究を継続実施する。

キーワード：車椅子バスケットボール，人間計測，画像解析，クラス分け支援システム

1 はじめに

近年、障害者本人および社会全体の、「障害者のQOL(生活の質)向上」への意識は高まってきている。そして、これに伴って、障害者がスポーツに取り組む雰囲気・環境は整備されつつある。特に2021年は日本でのパラリンピック開催が予定されていることから、障害者スポーツへの関心はますます増している。

障害者スポーツの中でも、車椅子バスケットボールは、人気が高い競技である。そのため、そのトップチームである「車椅子バスケットボール日本代表チーム」は特に注目されている。

スポーツにおける選手のパフォーマンスは、一般に、「選手の能力」、「用具の性能」、「選手と用具の適合性」に左右されるが、車椅子バスケットボールは、特に「用具の性能」および「選手と用具の適合性」の影響が大きいと考えられる。これらに関連する研究はいくつか実施されてきているものの^{1)~3)}、十分であるとは言い難い。

この、社会的に関心の高い車椅子バスケットボールについて、用具(車椅子)の性能や適合性を研究し、トップ選手の競技成績向上を支援することは、公益に適うと言える。また、県内外車椅子関連産業の支援にもつながる。そこで本研究では、車椅子バスケットボールトップ選手の競技成績向上に貢献するため、選手の能力を最大限に発揮する車椅子の形状等を明らかにすることを主な目的とした。そして、得られた知見を車椅子製造企業等に展開することで、車椅子関連産業を支援することも、研究目的の一つとした。なお本研究は、2019年度から2020年度までの2ヵ年での実施を予定している。そのため本稿では、途中経過としてその概要を報告する。

2 方法

2.1 女子エリート選手を対象とした人間計測の分析

平成30年度に、車椅子バスケットボール女子日本代表クラスのエリート選手1名について、その車椅子座面設定によるパフォーマンスの違いを明

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

らかにするため、首都大学東京の傾斜的研究費を得て、「側彎のある車いすバスケットボール選手のシーティングと評価に関する研究（研究代表者：首都大学東京 信太奈美先生）」を実施した。本年度は、上記研究に引き続き、女子エリート選手を対象とした計測の分析を実施した。

対象者である女子エリート選手が所有する2台の競技用車椅子について、差異を生じた座面設定は以下のとおりであった⁴⁾。

- ・シート幅
- ・前座高
- ・後座高
- ・シート奥行
- ・バックサポート高
- ・車軸水平位置
- ・シート角度
- ・バックサポート角度

なお、パフォーマンスの違いを明らかにするために実施した計測・評価は、以下のとおりであった⁴⁾。

- ・車椅子操作の俊敏性を測るスキルテスト（反復横移動）
- ・車椅子駆動による牽引力の測定
- ・車いすの初動・停止動作の動作分析（株式会社システムフレンド製「Mobile Motion Visualizer AKIRA」を使用）

2.2 漕ぎ出し動作の画像解析

スポーツにおける競技成績の向上には、国内外



図1 車椅子座面設定を計測している様子

の有力選手の動作を分析し、その特長を参考にすることが有効である。しかし、国内外の有力選手を研究室に集め、センサを貼付する等の方法により人間計測・動作分析を実施することは、簡単なことではない。そのため、インターネット上において入手が容易な動画像（例えば、国際大会の試合動画像等）から、国内外有力選手の動作を分析することができれば有用である。そこで、AIを応用した画像解析により、既存の動画像から漕ぎ出し動作等における特徴量を抽出できるシステムを開発した。本システムの開発は、主に研究連携先である埼玉大学の久野義徳先生、小林貴訓先生、福田悠人先生、福江啓太氏が実施した。

2.3 クラス分け支援システムの開発

国際パラリンピック委員会は、各国際競技団体に対して、「機能障害の程度が軽いので有利ということではなく、最もスポーツパフォーマンスの優れた競技者やチームが勝利するよう、競技者を公平にグループ分けすること⁵⁾」等を目的とした「クラス分け」の実施を義務付けている。これは、具体的には、「様々な障害の程度を、専門知識を持つクラシファイヤーという判定員が見て、『この選手はこのクラス』と決める⁶⁾」ものであり、「車いすバスケットにおいては、障害の最も重い選手は1.0、最も軽い選手は4.5として（中略）コートに立つ5人の選手の持ち点の合計が14点以下にしないといけない⁶⁾」と決められている。しかし、このクラス分けに対しては、必ずしも定量的かつ一貫性のある方法で実施されていないこと等を理由として、その妥当性に疑義が生じることがあった。また、特に車椅子バスケットボールについては、国際パラリンピック委員会からクラス分けに関する警告を受けている⁷⁾という事情もあり、定量的かつ一貫性のあるクラス分け手法が求められていた。このため、このクラス分けについて、画像分析技術を利用することにより、クラシファイヤーの決定を支援するシステムの開発に着手した。

3 結果及び考察

3.1 女子エリート選手を対象とした人間計測の分析

対象者である女子エリート選手が所有する2台の競技用車椅子について、これまで使用していた車椅子の座面設定を「座面設定 A」、新しく使用を開始した車椅子の座面設定を「座面設定 B」とした場合、パフォーマンス評価計測の結果は、俊敏性、牽引力、初動速度のいずれも、座面設定 A 乗車時よりも、座面設定 B 乗車時の方が優れていたことがわかった⁴⁾。以上より、座面設定によってエリート選手のパフォーマンスを強化させることができることが示された。今後は、被験者の数を増やして同様の実験を実施する予定である。

3.2 漕ぎ出し動作の画像解析

「マーカ―やセンサを使用せず画像単体から、前傾姿勢角度、肘の角度、車輪の角度の測定⁸⁾」が可能なシステムを開発した。そして、「走行中の肘の角度や体幹の前傾角度、車輪回転角度を取得することができ、その結果をグラフとして表示すること⁸⁾」が可能となった。

3.3 クラス分け支援システムの開発経過

当該クラス分け分野に詳しい専門家との意見交換等を実施した結果、以下の項目を明確化できた。

- ・国際資格を有するクラシファイヤーの、クラス分けにおける着目点
- ・開発するクラス分け支援システムの仕様概要

以上を踏まえ、次年度も引き続き当該システムの開発を進める予定である。

4 まとめ

本研究では、車椅子バスケットボールトップ選手の競技成績向上に貢献するため、女子エリート選手を対象とした人間計測の分析、漕ぎ出し動作の画像解析、クラス分け支援システムの開発に着手した。来年度も引き続き、これらの研究開発を実施していく予定である。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、御指導・御助言・御協力をいただきました首都大学東京の信太奈美准教授、河北総合病院の杉山真理先生、神奈川リハビリテーション病院の森田智之先生、埼玉大学の久野義徳教授、小林貴訓准教授、福田悠人助教、福江啓太氏、株式会社システムフレンドの東有明氏、岸本一哉氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Garcia, J., Garner, T., and Wilson, J. R., : Factors Influencing Speed of Collegiate Wheelchair Basketball Players, Sports and exercise medicine open journal, **4**, 3(2018)66
- 2) Wilson, J. R., Liegey-Dougall, A. and Garner, D. : Relationship between Elite Women's Wheelchair Basketball Skills Testing and Future Success in the Sport, Sports and exercise medicine open journal, **4**, 1(2018)3
- 3) Kozomara, G., Petrovic, P. Nikolic, G., Jorgic, B., Kocic, M. and Aleksandrovic, M.: The Effects of Preparation Period on Motor Skills of Wheelchair Basketball Players: A Pilot Study, Journal of anthropology of sport and physical education, **3**, 4(2019)11
- 4) Shida, N., Handa, T. Sugiyama, M. and Morita, T. : Effects of Seat Position on the Performance of a Basketball Player in Wheelchairs, 7th European Seating Symposium 2020 (2020)→2021年へ延期 (ただし演題採択済)
- 5) 指宿立, 三井利仁, 池部純政, 田島文博: パラリンピックスポーツにおけるクラス分けの動向, 日本義肢装具学会誌, **32**, 4(2016)220
- 6) 日本経済新聞: 車いすバスケのクラス分け、チーム再編迫る一大事, <https://www.nikkei.com/article/DGXMZO92792440U5A011C1000000/> (2015年3月アクセス)
- 7) 東京新聞: 車いすバスケ、パラ除外警告 クラス分け再認定 対象 50~75人程度,

<https://www.tokyo-np.co.jp/article/sports/list/202002/CK2020020602000126.html>, (2020年3月アクセス)

- 8) 福江啓太, 福田悠人, 小林貴訓, 久野義徳, 信太奈美, 杉山真理, 半田隆志, 森田智之: 車椅子バスケットボールにおける漕ぎ出し動作の画像解析, 電子情報通信学会総合大会講演論文集, (2020) 97

アニオン交換固体高分子形燃料電池の開発

—キトサン電解質膜のアニオン伝導性向上—

稲本将史*¹ 栗原英紀*²

Development of Anion Exchange Membrane Fuel Cells

— Improvement of Anion Conductivity of Chitosan Electrolyte Membrane —

INAMOTO Masashi*¹, KURIHARA Hideki*²

抄録

CO₂削減効果が高い固体高分子形燃料電池 (PEFC) はクリーンエネルギーとして家庭用コージェネレーションシステムおよび燃料電池車で利用されている。アニオン交換型のPEFCはアルカリ環境であるため、白金担持カーボン触媒の代替材料として非貴金属触媒が利用でき、低コスト化が期待できる。しかし、十分なアニオン伝導性を有する電解質膜がない。本研究では、アニオン交換型のPEFC用にキトサンとポリビニルアルコール (PVA) を複合化した電解質膜の開発を行ってきた。キトサン-PVA膜は膜厚50μm程度で再現良く製膜でき、アニオン伝導度は 5.012×10^{-2} S/cm、出力特性は16.5 mW/cm²であった。

キーワード：キトサン，アニオン交換膜，電解質膜，PEFC

1 はじめに

燃料電池は、燃料の水素と空気中の酸素が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電源装置である。そのクリーンなシステムから省エネ・CO₂削減への貢献が期待される。固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高いエネルギー変換効率、低温作動 (80°C付近) などの特徴を有し、家庭用発電、自動車用動力源において実用化されている。

低価格化が望まれるPEFCでは白金担持カーボン (Pt/C) 触媒が用いられるためにコスト高となることが課題の一つである。そこで非貴金属を利用した触媒の研究が広く行われている。前報ではβ-鉄フタロシアニンをを用いた触媒を開発^{1,2)}し、特許出願した (特開2018-29011)。

この触媒はアルカリ環境下において、Pt/C触媒に劣らないポテンシャルを有し、また、高い耐久性を示した。

現在実用化されているPEFCはプロトン交換型である。これはスタック内部がpH 1以下という厳しい環境である。この環境で触媒として利用できる金属はパラジウム (Pd)、Pt、金 (Au) くらいである。一方で、アニオン交換型はアルカリ環境であり、Pt以外の金属を用いても耐久面で劣ることがなく、実用化するとPEFCの脱Pt化が大きく進むと考えられる。そのため、アニオン交換PEFCの実用化が望まれる。液体電解質を用いたアニオン交換型の燃料電池は40年以上も前に実用化されている。近年では、液体電解質にかわる固体電解質の研究が進められている³⁾。しかしながら、高分子電解質膜のアニオン伝導性が不十分であるために発電出力が高くないことが課題である。

キトサンは水酸化物イオン伝導性を有する^{4,5)}

*¹ 化学技術担当

*² 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

ことからアニオン交換型の電解質膜として研究される材料の一つである。SAITECではキトサン-ポリビニルアルコール (PVA) 膜の開発を行ってきた^{6,7)}。キトサンを付与することでアニオン伝導性が向上すること、キトサン濃度の向上によってアニオン伝導性が向上することを見出した。しかしながら、アニオン伝導度 10^{-1} S/cm (ナフィオン膜と同等)には到達せず、また、作製した膜はムラがあり膜厚の調整が困難であった。

本研究ではキトサン-PVA 膜の製膜方法を検討し、アニオン伝導性の向上と製膜の安定化を試みた。また、アニオン伝導度と出力特性を評価した。

2 実験方法

2.1 キトサン-PVA 膜の製膜①

図1に製膜方法の概略を示した。キトサン粉末を純水に分散し、塩酸を加えて溶解し、4wt%水溶液とした。また、PVA粉末を12wt%となるように純水に溶解し水溶液とした。キトサン水溶液とPVA水溶液を所定の割合で混合し、ガラス板にキャストして、30°Cで乾燥した。

乾燥して得た複合膜を1%グルタルアルデヒド (GA) 水溶液に2時間浸漬して化学的架橋処理を行い、純水で洗浄した後に30°Cで乾燥した。続い

て、1%ポリジメチルジアルルアンモニウム (PDDA) 水溶液に3時間浸漬してカチオン化を行い、純水で洗浄した。最後に、1.0M水酸化カリウム水溶液に3時間浸漬し、表面を純水で洗浄して1時間純水に浸漬した後、30°Cで乾燥した。

2.2 キトサン-PVA 膜の製膜②

キトサン粉末を純水に分散し、塩酸を加えて溶解し、4wt%水溶液とした。PVA粉末を10~15wt%となるように純水に溶解し水溶液とした。キトサン質量濃度が30%となるようにキトサン水溶液とPVA水溶液を混合し、1%GA水溶液を任意量加えた。攪拌装置 (ARE-310, シンキー社製) で十分に攪拌・脱泡した後、ガラス板にキャストして30°Cで乾燥した。

乾燥して得たキトサン-PVA 膜を1%PDDA 水溶液に1分、10分、30分、1時間浸漬してカチオン化を行い、純水で洗浄した。また10分浸漬して純水で洗浄して乾燥して再度10分浸漬するサイクルを3回繰り返した膜も作製した。

最後に、1.0M水酸化カリウム水溶液に3時間浸漬し、表面を純水で洗浄し、1時間純水に浸漬した後、30°Cで乾燥した。

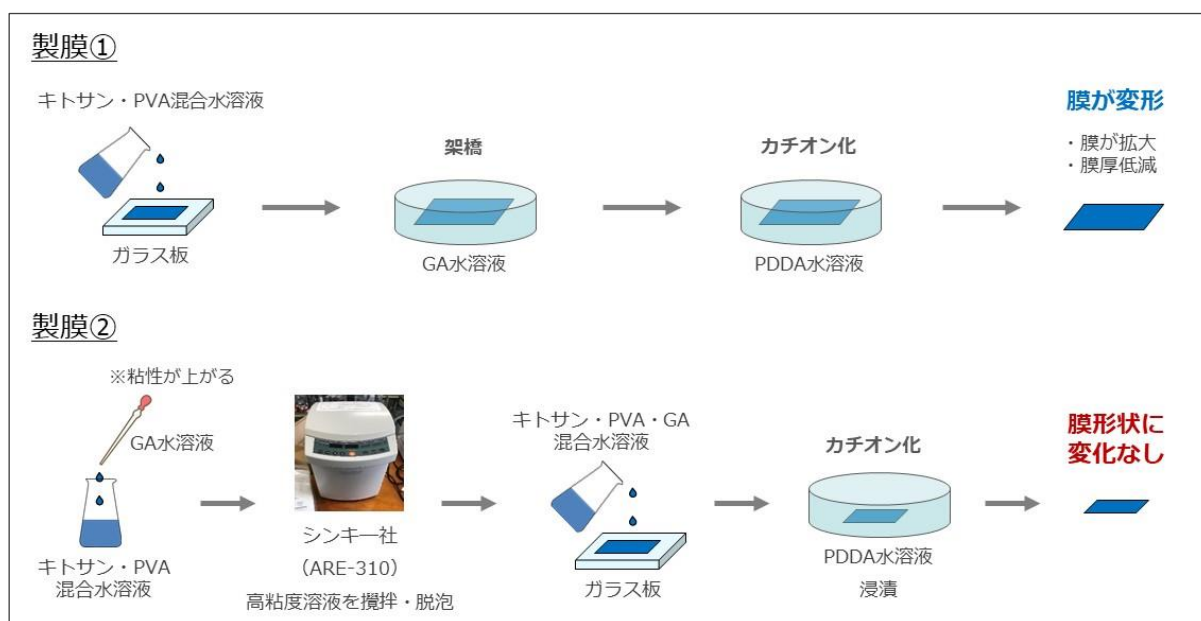


図1 製膜方法の概略

2.3 電解質膜のアニオン伝導度評価

各種サンプルを低抵抗率測定装置（三菱ケミカルアナリテック社 MCP-T700）を用いてアニオン伝導度を評価した。加湿環境に2時間設置した後、4端子法で測定した。

2.4 電解質膜の出力特性評価

Pt/C 電極を 2×2cm で切り、Pt/C 電極 | 電解質膜 | Pt/C 電極の順に重ねて、130℃、0.85 t で熱プレス を 5 分間行い、膜-電極接合体 (MEA) を形成した。

出力評価については、燃料電池評価システム (MiniTest3000、東陽テクニカ社製) を用いて、セル温度 80℃100%RH、H₂ ガス流量および空気流量 400ml/min および 200ml/min の条件で行った。電流は 0.004A、0.01A、0.02A、0.04A、0.1A を 5 分ずつ印加した。

3 結果及び考察

3.1 キトサン-PVA 膜の製膜①

表1には製膜したキトサン-PVA 膜のアニオン伝導度を示した。PDDA 浸漬のみの場合、未処理の膜と比べてアニオン伝導度の向上はほとんどみられなかった。キトサンの含有量に関わらず GA 浸漬した後に PDDA 浸漬する処理をした膜のアニオン伝導度が大きく向上した。架橋処理を行ってからカチオン化処理することがアニオン伝導度に影響するものと考えた。架橋処理による結合状態の変化などの分析は今後の課題である。

GA 浸漬して PDDA 浸漬した膜ではキトサン含有量を 10、20、30wt% と増加させるほどアニオン電導度が向上した。キトサン含有量を 30wt%、GA・PDDA 浸漬した場合にアニオン伝導度 $5.012 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ と最も高い値となった。一方でキトサン含有量を 50wt% まで増加させるとアニオン電導度が低下した。キトサン含有量を 50% とした場合には膜の柔軟性を失って非常に割れやすい強度となった。出力特性を評価するための MEA を組むことは困難であった。

表1 製膜①のアニオン伝導度

キトサン含有量 [wt%]	未処理 [S/cm]	PDDA浸漬のみ [S/cm]	GA浸漬 → PDDA浸漬 [S/cm]
10	3.245×10^{-4}	3.498×10^{-4}	1.230×10^{-2}
20	4.111×10^{-4}	2.589×10^{-4}	1.901×10^{-2}
30	3.324×10^{-4}	1.912×10^{-3}	5.012×10^{-2}
50	0.222×10^{-4}	6.342×10^{-5}	0.861×10^{-2}

3.2 キトサン-PVA 膜の製膜②

図2にはキトサン-PVA 膜の写真を示した。参考として昨年度製膜品と市販のナフィオン膜も示した。製膜②では均一な膜厚の膜ができた。薄いものでは膜厚 53μm まで薄くすることができた。(市販ナフィオン膜は膜厚 50μm) 電解質膜は薄いほど抵抗が小さくなり優位であることから 100 μ m 以下が望ましいとされている。本製膜方法で再現性高く 50~100μm の膜を作製することを可能とした。

表2には製膜②で作製した膜のアニオン伝導度を示した。PDDA の浸漬時間が長いほどアニオン伝導度が高くなる傾向にあったが、30分以上浸漬してもカチオン化は進まなかった。10分毎に乾燥を加えて30分間浸漬した場合では、わずかながらアニオン伝導度の向上が見られたが大きな向上とはならなかった。



図2 キトサン-PVA 膜の写真

(左から昨年度製膜品、製膜②、市販 Nafion 膜)

表2 製膜②のアニオン伝導度

PDPA浸漬時間	浸漬回数	アニオン伝導度 [S/cm]
1min	1回	0.365×10^{-2}
10min	1回	1.973×10^{-2}
30min	1回	2.450×10^{-2}
60min	1回	2.507×10^{-2}
10min	3回	3.045×10^{-2}

特性は $16.5\text{mW}/\text{cm}^2$ であった

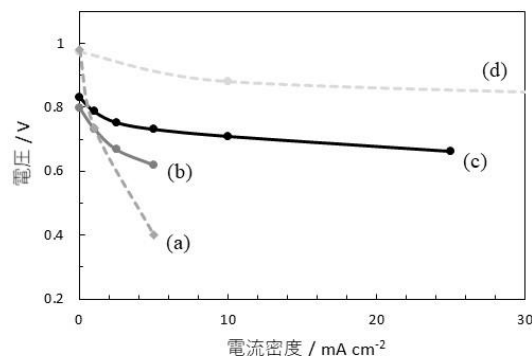


図3 出力特性

(a.10wt%キトサン-PVA 膜⁹⁾、b.20wt%キトサン-PVA 膜、c.30wt%キトサン-PVA 膜、d.市販 Nafion 膜)

3.3 出力特性の評価

図3には出力特性の評価結果を示した。製膜方法を変更することによって従来の電解質膜⁹⁾(キトサン含有量10wt%)よりも出力特性が向上した。キトサン含有量は20wt%よりも30wt%が高い出力を示した。これらはアニオン伝導度の違いによるものであると考えられる。低電流密度域では電圧は近かったが、電流密度が高くなるにつれて電圧の差が広がった。キトサン含有量30wt%は曲線が平行に近づく傾向にあった。30wt%キトサン-PVA 膜の最大出力密度は $16.5\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。

キトサン含有量30wt%は市販されているナフィオン膜と比較するとどの電流密度でも0.2Vほど低い電圧となった。膜厚は同程度まで下げることができたことからイオン電導度の差であると考えられる。また、アニオン交換形としての試験条件の最適化が進められていない。カチオン交換形とは化学反応などが異なることから加湿条件などを変えることでも出力の向上が想定できる。実用化するためにやるべきことは多く残されているが、改善の余地があるとも考えられる。

4 まとめ

キトサンと PVA を複合化した電解質膜を製膜して出力特性を評価した結果、以下の結論を得た。

- ・ $50\mu\text{m}$ 前後のキトサン-PVA 膜の製膜を可能とした
- ・キトサン含有量を30wt%としたとき最も高いアニオン伝導度が得られた
- ・アニオン伝導度は $5.012 \times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ であり、出力

参考文献

- 1) 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, 新規アルカリ燃料電池の開発, 第16巻 (2018)
- 2) M. Inamoto, H. Kuriara, and T. Yajima, Catalytic Characteristics of β -Iron Phthalocyanine Prepared by Vacuum Heat Treatment for Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction, *Electrochemistry*, **85**, 469–471 (2017)
- 3) 首都大学東京, 高分子電解質膜及び燃料電池, 特願2016-211648
- 4) P. Mukoma, B.R. Jooste, H.C.M. Vosloo, Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells, *J. Power Sources*, **136**, 16-23 (2004)
- 5) B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Chitosan-poly(vinyl pyrrolidone) blends as membranes for direct methanol fuel cell applications, *J. Power Sources*, **159**, 846-854 (2006)
- 6) 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, 新規アルカリ燃料電池の開発, 第17巻 (2019)

電池評価セルの開発

栗原英紀*¹ 稲本将史*²

Development of Battery Test Cell

KURIHARA Hideki*¹, INAMOTO Masashi*²

抄録

電池構成要素が確立していない新奇電池に用いる材料の性能を評価するには、電池の充放電試験により評価することができないため、3極式ビーカーセルを用いて、電極の酸化還元挙動による評価が行われている。しかし、従来の電池セルには、電極を近接して平行に配置できず、電極材料の性能を正確に評価することが困難であった。本研究では、これを可能とする電池評価セルの開発を行った。開発したセルを用いると、既存のコバルト酸リチウム電極の容量 (150mAhg^{-1}) が正確に評価できた。

キーワード：電池評価セル，3極式セル，新奇電池

1 はじめに

本研究は、電池評価セルを開発して、新しい電池材料の正確な性能評価を可能とすることにより、新奇電池の実現に寄与することを目的とする。ここで、新奇電池とは、リチウムイオン電池 (LiB) を凌駕するポテンシャルを有するが、まだ正負極等の要素が確立されていない電池をいい、例えば、マグネシウム蓄電池、リチウム硫黄電池、フッ素イオン電池、有機物電池等がある。

一般に、新しい電池材料は、これを用いて構成した電池の性能を測定し、従来材料を用いた場合と比較して評価される。しかしながら、蓄電池動作することが担保されていない構成では、電池性能により評価することができない。この場合、電池材料は3極式セルを用いて、参照電極からの電位測定により評価される¹⁻³⁾。さらに、セパレーターが未定の場合、これを用いないで評価を行う必要がある。

これらのことから、新奇電池の材料を評価する

には、3極式のビーカー型セルを用いる必要がある。

ここで、非水系電池では、水混入による副反応を防ぐため、密閉性が必要となる。また、容量を正確に測定するには、電流の局部集中を避けるため、電極を一定の面積で近接して対向させる必要がある。しかしながら、ビーカー型セルでは、密閉性と電極の平行近接配置がトレードオフの関係になり、容量等の電池材料の性能を正確に評価することが困難であった。

そこで、本研究は、新奇電池材料の性能を正確に評価できる電池評価セルの開発を目的とした。

2 実験方法

2.1 ビーカー型セルの改良

図1に示すコンセプトにより、ビーカー型セルの改良を試みた。パッキンをネジでつぶすことにより密封性を確保した。電極は、スリット治具によるガイドにより平行近接配置を担保した。

*¹ 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

*² 化学技術担当

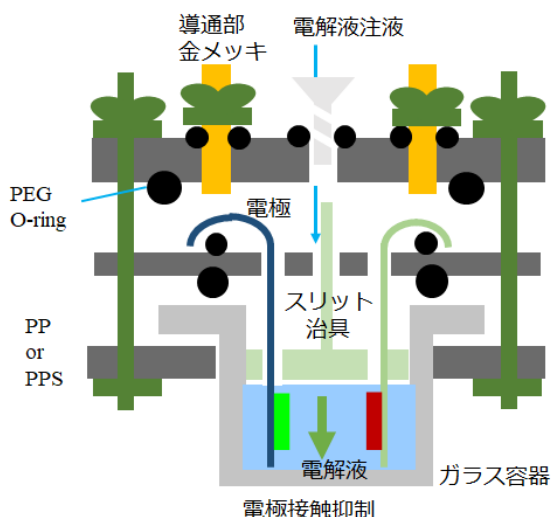


図1 改良ビーカー型セルのコンセプト

2.2 時計皿式セルの開発

図2に示すコンセプトにより、時計皿式セルを開発した。時計皿を2枚重ねる形で、密閉性と電極の近接平行配置を試みた。ただし、電極間は電解液で満たさなければならない。これを時計皿の湾曲に電解液が保持されることにより可能とした。

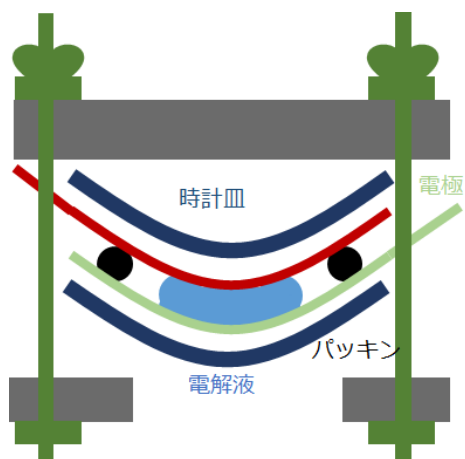


図2 時計皿式セルのコンセプト

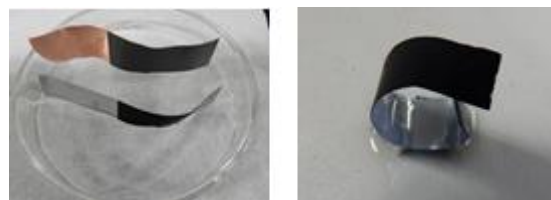
2.3 実電極の評価

LiB の正極として用いられるコバルト酸リチウム正極 (LCO、宝泉) の容量を測定することにより、電池セルの評価を行った。グラファイト負極 (宝泉) と対向し、電解液 1M LiPF₆/EC-DMC (キシダ化学) を満たし、充放電試験 (TOSCAT3000、東洋システム) を行った。

3 結果及び考察

3.1 ビーカー型セルの課題抽出

ビーカー型セルでは、電極は上からつるされる。ここで、一定の太さ (5mm) 程度で電解液に浸漬すると、電極が大きく反ることが判明した。特に、集電箔が薄い実用電極になると、この反りが顕著でガイド等を設置しても防げなかった (図3)。



試験電極

実用電極

図3 電極の反り

3.2 時計皿式セルの開発

電極にガラス面が接触することにより、電極のそり抑制を検討した。作製した時計皿式セルを図4に示す。電極間に電解液が充填されるように、時計皿の湾曲とパッキン径および太さを調整した。時計皿とパッキンを変えることにより種々の電極サイズに対して評価試験が可能であることが判明した。

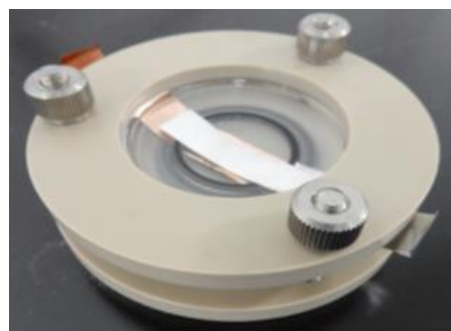


図4 作製した時計皿式セル

3.3 実電極の評価

作製した時計皿式セルを用いて、LCO の評価を行った。時計皿式セルまたは、既存の2極式セルを用いた LCO の充放電曲線を図5に示す。時計皿式セルを用いても、既存のセルと同等の容量 (120mAhg⁻¹: 本電極の設定容量) が得られた。この結果は、時計皿式セルを用いることにより、正

確な容量が測定されたことを示唆している。ただし、充放電サイクルとともに容量は劣化した。この原因は電極と時計皿部分の密閉性が不十分であり、水が混入したためと推測される。サイクル劣化を抑制するには、密閉性を上げるため、時計皿の電極接触部分をブラスト処理する方法等が有効であると考えられる。

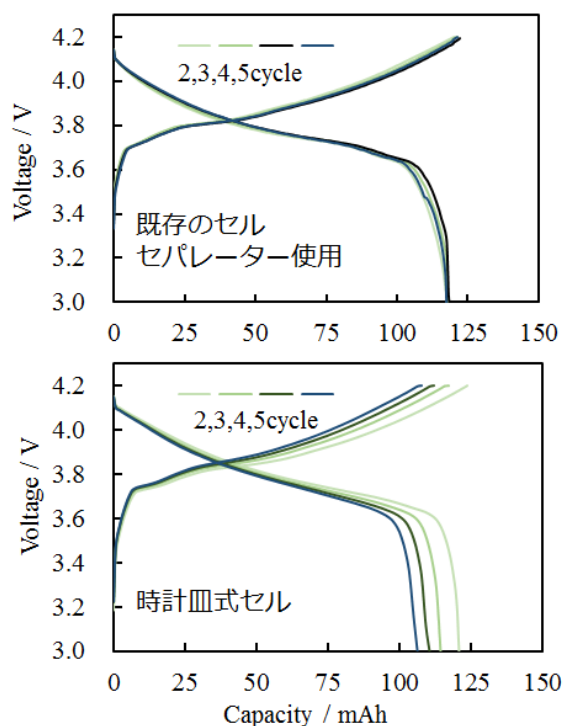


図5 LCOの充放電曲線

(上：既存2極式セル、下：時計皿式セル)

4 まとめ

3極式ビーカーセルの課題である密閉性と電極の近接平行配置の両立を可能とするため、時計皿式セルを開発した。このセルを用いると、コバルト酸リチウム電極の容量を正確に測定できる結果が得られた。この結果から、時計皿式セルを用いることにより新奇電池の電極材料を評価できる可能性が示唆された。

参考文献

- 1) ダイハツ工業, 特開2000-81405
- 2) ダイハツ工業, 特開2006-179191
- 3) 三桜工業, 特開2013-58348

埼玉酵母を用いたビールの醸造に関する研究

和田健太朗*

Study on Brewing Beer with Saitama Yeast

WADA Kentaro*

抄録

味や香りに特徴のある埼玉酵母を用いることにより風味に特徴のあるビールの醸造を目指し、発酵試験や香気成分測定を行った。発酵試験ではBK2、E、F、Gの4種の酵母が麦汁を良く発酵した。4種の酵母を用いて麦汁を発酵させ香気成分の測定を行った。吟醸酒の代表的な香り成分である酢酸イソアミルとカプロン酸エチルが含まれていた。10 Lの麦汁にG酵母を添加してビール醸造を行いアルコール分、香気成分の測定を行った結果、市販のビールとは異なるビールを製造することができた。

キーワード：埼玉酵母，クラフトビール

1 はじめに

ビールの販売(消費)数量は平成6年度に7,057千kLあったが、平成28年度には2,540千kLにまで減少している¹⁾。一方、小規模醸造のビールいわゆるクラフトビールの販売数量は平成14年度の13,380 kLから平成26年度の26,823 kLまで拡大傾向にある²⁾。県内においても多くのビール醸造所が誕生しており、このような状況は今後も続くことが予想されるが、今後は地域の特徴などを生かしたより魅力のあるビール造りが求められている。

ビールや清酒などの醸造酒はそれぞれの醸造に適した酵母が使われている³⁾。本県独自の酵母である埼玉酵母は主に清酒の醸造に使われており、これらの酵母で醸造した清酒は味や香りに特徴があり華やかな香りを出す酵母は好評である⁴⁾。

そこで本研究では埼玉酵母を使い、発酵試験、アルコール分及び香気成分の測定を行い、ビール醸造の可能性について検討を行った。

2 実験方法

2.1 試料

市販のモルトエクストラクト(WAKATU PILSNER、Black Rock Brewing社)を蒸留水で希釈しBrix 12%の麦汁とした。

酵母は埼玉酵母11種⁵⁾⁶⁾(A、A01、BK2、C、D、E、F、G、H、YY、MR)と比較としてモルトエクストラクトに付属していた上面酵母と下面酵母(Saflager S-23、Fermentis社)2種類のビール酵母を用いた。

2.2 試験

発酵試験は麦汁10 mLに酵母を添加し、上面発酵と下面発酵の発酵温度である20℃及び10℃で行った。麦汁100 mLに発酵の良かった4種の埼玉酵母と対照として上面酵母を用い、10℃及び20℃で発酵させて香気成分の測定を行った。発酵試験、香気成分生成の良好なGを使用し、20℃で10 L規模のビール醸造を行い、アルコール分、香気成分として吟醸酒の代表的な成分である酢酸イソアミルとカプロン酸エチル、発酵の進行

* 食品・バイオ技術担当

度の指標として外観発酵度の測定を行った。

Brix の測定は糖度計 (PAL-1、(株)アタゴ)、アルコール分はアルコメイト (AL-2、理研計器(株))、あるいは酒類総合研究所標準分析法⁷⁾に準じて測定した。香気成分はヘッドスペースガスクロマトグラフ (HP6890、Hewlett Packrd 社)、外観発酵度はビールアナライザ (DSA-48、Anton parr 社)により測定した。

3 結果及び考察

3.1 発酵試験

20℃での発酵試験の結果を図1に示した。開始直後は上面酵母に比べアルコール分は低いがゆっくりと上昇していた。BK2、E、F、Gの4種の

酵母は4%近くにまでになり、ビール酵母と比べても遜色ない結果となった。

20℃での結果が良かったBK2、E、F、Gの4種で10℃での発酵試験を行った(図2)。速度は遅いものの4%前後のアルコール分となった。

3.2 香気成分

20℃で6日間発酵させた発酵麦汁の香気成分測定結果を表1に示した。BK2、Eは酢酸イソアミルの濃度が高くカプロン酸エチルの濃度は低かった。F、Gは逆に酢酸イソアミルの濃度が高くカプロン酸エチルの濃度は低かった。

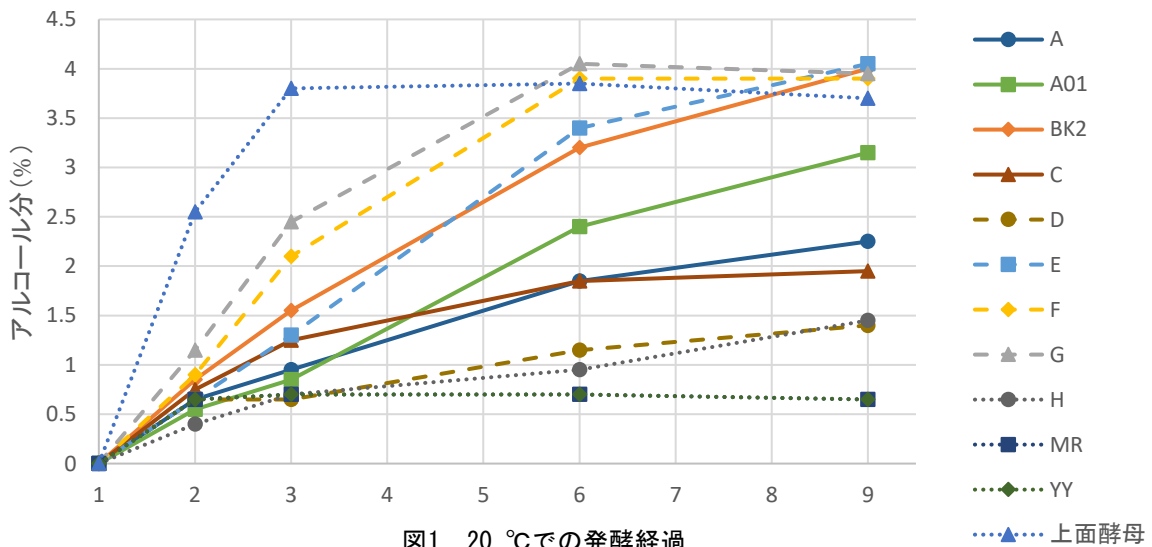


図1 20℃での発酵経過

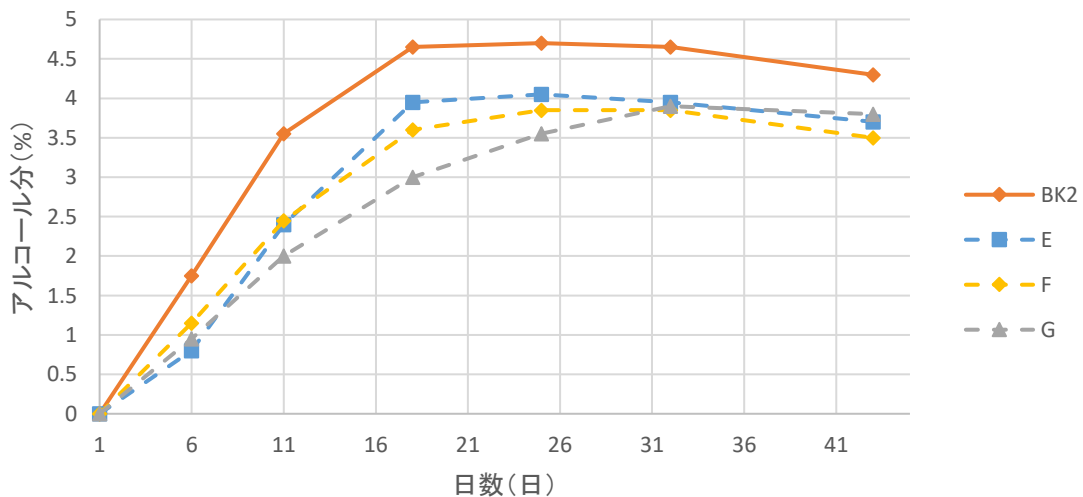


図2 10℃での発酵経過

表 1 発酵麦汁の香気成分測定結果 (20 °C)

	BK2	E	F	G	上面酵母
酢酸イソアミル(ppm)	1.4	1.5	0.2	0.4	0.1
カプロン酸エチル(ppm)	0.2	0.2	0.4	1.5	0.0

10 °C で 20 日間の発酵は 20 °C での発酵よりも濃度が低かった。BK2、E では酢酸イソアミルが高くカプロン酸エチルが低かったが F、G の酵母では酢酸イソアミルもカプロン酸エチルも同程度であった (表 2)。

表 2 発酵麦汁の香気成分測定結果 (10 °C)

	BK2	E	F	G	下面酵母
酢酸イソアミル(ppm)	0.9	0.5	0.4	0.5	0.3
カプロン酸エチル(ppm)	0.1	-	0.5	0.5	0.1

3.3 ビール醸造

G 酵母を用いて 10 L の麦汁を 20 °C で 4 日間発酵後、瓶詰めをしたあと 5 日間発酵させ 0 °C で 13 日間熟成し、アルコール分、香気成分、外観発酵度を測定した (表 3)。外観発酵度はやや低いもののアルコール分は 4.3 % であり、カプロン酸エチルは 3.2 ppm、酢酸イソアミルは 2.0 ppm であった。評価としては「日本酒の様な感じ」、「口当たりが良い」「酒粕の香り」等の感想があり、従来のビールとは異なる印象を持ったビールとなった。

表 3 ビール分析結果

アルコール分 (%)	4.3
外観発酵度 (%)	63.9
香気成分	
カプロン酸エチル (ppm)	3.2
酢酸イソアミル (ppm)	2.0

4 まとめ

特徴のあるビール造りを目的として、埼玉酵母を用いたビールの醸造可能性について検討を行った。アルコール分、香気成分の測定を行った結果、BK2、E、F、G 酵母は麦汁を比較的よく発酵した。また、カプロン酸エチルや酢酸イソアミルといっ

た吟醸香の成分を有しているため、新しいタイプのビールの製造につながるものと期待される。

参考文献

- 1) 国税庁・酒のしおり (平成 31 年 3 月), <https://www.nta.go.jp/taxes/sake/shiori-gaikyo/shiori/2019/index.htm>, 2019.7.22
- 2) 国税庁・地ビール等製造業の概況, <https://www.nta.go.jp/taxes/sake/shiori-gaikyo/seizogaikyo/10.htm>, 2019.7.22
- 3) 向井信彦：各種醸造用酵母によるビール醸造の可能性, 日本醸造協会誌, 97, (2002)99
- 4) 高橋友哉, 横堀正敏, 増田こずえ, 細井永次, 海野まりえ：埼玉酵母の特性解析, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 8, (2010)
- 5) 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
- 6) 横堀正敏, 南澤賢, 増田こずえ, 阿部知子：清酒酵母の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 9, (2011)2
- 7) 日本醸造協会：酒類総合研究所標準分析法, (2017)

溶液含浸法による連続炭素繊維強化ポリカーボネートの高強度化

小熊広之*¹ 坂本大輔*² 信本康男*³

Strengthening of Continuous Carbon Fiber Reinforced Polycarbonate by Solution Impregnation Method

OGUMA Hiroyuki*¹, SAKAMOTO Daisuke*², NOBUMOTO Yasuo*³

抄録

炭素繊維束に対するポリカーボネート(PC)の含浸性を向上させるため、PCを溶媒に溶かして繊維束に含浸させる溶液含浸法を用いて炭素繊維強化ポリカーボネートを成形した。曲げ試験により評価したところ、従来のフィルムスタッキング法で成形した試料と比較して曲げ強さが50%以上向上した。試料を光学顕微鏡およびX線CTで観察したところ、溶液含浸処理を行った試料は空洞(ボイド)の発生が抑制されていることが確認された。これらのことから曲げ強さが向上した理由は、溶液含浸処理により含浸性が向上し、破壊の起点となるボイドの発生が抑制されたためと考えられる。また、溶媒を用いることにより試料から炭素繊維とPCを分離・回収できることが明らかとなった。

キーワード：溶液含浸法，ポリカーボネート，CFRTP，含浸性向上

1 はじめに

近年、温室効果ガス等の排出削減を目的として、航空機、自動車等の輸送機関の軽量化による燃費向上の取り組みが進められている。炭素繊維強化複合材料(CFRP)は比強度・比剛性に優れていることから軽量化に大きく貢献すると考えられており、特にマトリックス樹脂に熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)は、リサイクル性、補修性、成形時間短縮化の可能性が高いことから、今後の利用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)織物を使用し、熱可塑性樹脂には耐衝撃性が高く、透明性、耐候性、寸法安定性、自己消火性に優れる¹⁾ポリカーボネート(PC)を適用すること

を試みた。しかしPCの熔融粘度は高く、特に連続強化繊維への熔融含浸については技術的に難しい面がある²⁾。そこで我々はPCの含浸性を向上させるため、PCを溶媒に溶解してCF織物に含浸させる溶液含浸法³⁾を試みた。更に、試料から炭素繊維とPCを分離・回収する方法を検討した。

2 実験方法

2.1 使用基材

本研究では強化繊維としてCF平織(T300-3000、東レ(株)製)、マトリックス樹脂としてPC(パンライト PC-2151 帝人(株)製)を使用した。

2.2 溶媒の選定

ハンセンの溶解度パラメータ(HSP)⁴⁾を利用してPCを溶解する溶媒を検索した。HSPはヒルデブランドの溶解度パラメータ(SP値)を分散力項(δ_d)、双極子間力項(δ_p)、水素結合力項(δ_h)の3

*¹ 材料技術担当

*² 化学技術担当

*³ 材料・機械技術担当

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(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。

本研究では HSP-D の計算をソフトウェア Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP ver.4.1)により行った。

2.3 曲げ試験

PCを溶媒に溶解してCF織物に含浸させた後、溶媒を揮発させてプリプレグを作製した。このプリプレグ8枚とPCフィルム6枚を積層して型に入れ、熱プレスで300℃、無圧で10分間保持した後、成形圧力を5MPaで5分間加圧し室温まで冷却することによりCFRTP板(110mm×120mm×1.7mm)を成形した。次にファインカッターを用いてJIS-K7074に規定されている短冊型の試験片寸法(100mm×15mm×1.7mm)に切り出した。更に比較のため一般的に広く用いられているフィルムスタッキング法⁵⁾(CF織物8枚とPCフィルム6枚を積層)で成形したCFRTP板も作製した。繊維体積含有率が50%になるように樹脂量を調整して成形した。

各試料ともJIS-K7074に準じて5本の試験片について万能材料試験機 AUTOGRAPH (AGS-X 5kN、(株)島津製作所製)を使用し、試験速度5mm/min、支点間距離80mmで3点曲げ試験を行った。

2.4 CFRTP 積層面の観察

光学顕微鏡(DMi8A、ライカマイクロシステムズ(株))およびマイクロフォーカスX線CT(SKYSCAN1272、BRUKER製)を使用してCFRTP内部の空洞(ポイド)の分布状況や形状を観察した⁶⁾。

2.5 分離・回収実験

CFRTPのCFとPCを分離・回収するための実験を行った。アルミバットにCFRTP試験片と溶媒60mlを入れポリエチレン製の蓋をした後、室

温で60分間の超音波処理を2回行い、CFとPCの分離・回収を試みた。

3 結果及び考察

3.1 HSPiPを用いた溶媒の検索結果

PCのハンセン溶解度パラメータは、 $(\delta_d, \delta_p, \delta_h) = (17.29, 9.12, 7.60)$ と設定してHSPiPに登録されている100種類の溶媒から検索した結果、Cyclohexanone、1,3-Dioxolane、N-Methyl-2-Pyrrolidone(NMP)、Tetrahydrofuran(THF)をPCを溶解させる溶媒として選定した。表1に溶媒名とHSP-Dを記載した。

表1 溶媒の検索結果

溶媒名	HSP-D
Cyclohexanone	2.79
1,3-Dioxolane	3.44
NMP	3.51
THF	3.58

3.2 溶解度測定

3.1で選定した各溶媒についてPCの溶解度を測定し図1に示した。溶媒60gとPCをそれぞれビーカーに入れ、25℃で1時間攪拌した後、未溶解のPC重量を量り、元の重量との差から溶解した樹脂量を求め、溶解度を算出した。THFと1,3-Dioxolaneが10wt%程度の溶解度であり、NMPとCyclohexanoneはこの値を下回った。

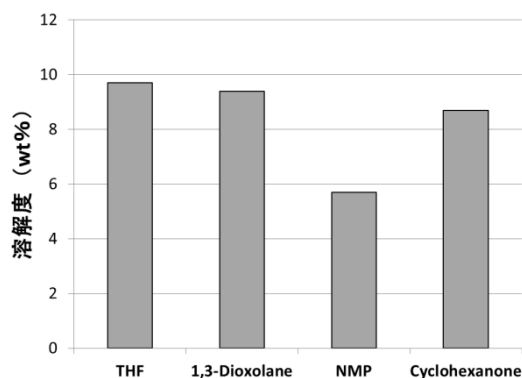


図1 各溶媒の溶解度

3.3 溶液の粘度測定

PCを飽和するまで溶解させた状態の溶液粘度

を音叉型粘度計(SV-10、(株)エー・アンド・デイ製)で測定し、図2に示した。THFが最も低い粘度であった。

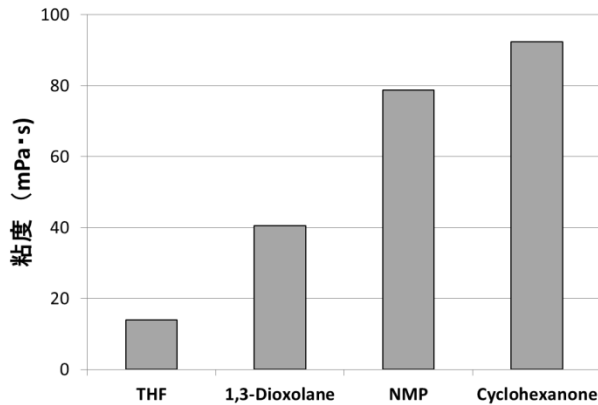


図2 PC飽和時の各溶媒の粘度

3.4 曲げ試験結果

表1で選定した4種類の溶媒のうちTHFと1,3-Dioxolaneは他の溶媒と比較してPCの溶解度が高く(図1)、粘度も低い(図2)ため、この2つの溶媒にPCを溶解しCF織物に含浸・揮発させたプリプレグを用いて曲げ試験片を作製した。曲げ強さを図3に、代表的な応力-ひずみ線図を図4に示した。比較のためフィルムスタッキング法(以下フィルム法と略す)の結果も示した。図3からフィルム法で作製したCFRTPと比較して溶液含浸法を用いると曲げ強さが50%以上向上することが確認された。溶媒の違いによる影響は見られなかった。図4の応力-ひずみ線図から溶液含浸法で作製した試料は弾性変形的な挙動を示したのち脆性的に破損に至ったのに対し、フィルム法で作製した試験片は降伏現象のような線図となることが明らかとなった。JIS-K7074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⁷⁾が、試験後の破損面を観察するとフィルム法で作製した試料は試験片上部に生じた圧縮応力により層間剥離が発生し破損しているのに対し、溶液含浸法を用いた試験片はいずれも下部に生じた引張応力によりCFが破断し破損していた。この破壊形態の違いが応力-ひずみ線図に現れたと考察した。

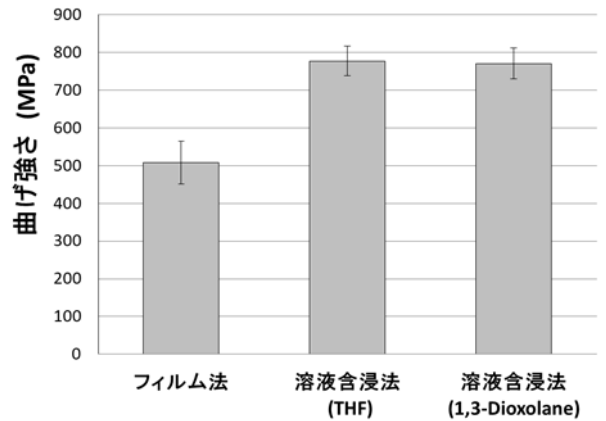


図3 曲げ強さ

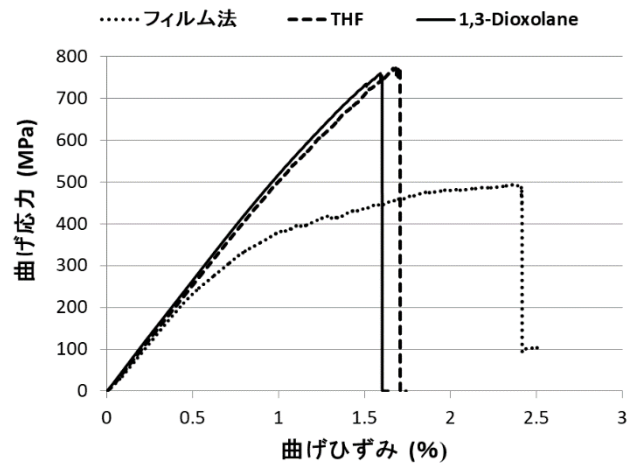


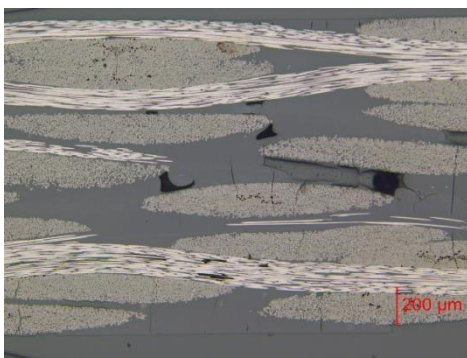
図4 応力-ひずみ線図

3.5 積層面観察結果

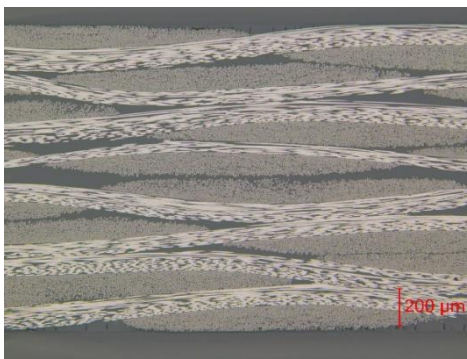
光学顕微鏡による積層面観察写真を図5に示す。フィルム法で作製した試料(図5(a))では積層間と繊維束にボイドが存在していたが、溶液含浸法で成形した試料(図5(b)、(c))には見られなかった。次にX線CTによる積層面の測定結果を図6に示した。フィルム法で作製した試料(図6(a))は積層間にボイドが観察されたが、溶液含浸法で成形した試料(図6(b)、(c))には観察されなかった。以上のことから、溶液含浸法を用いたことにより含浸性が向上したためボイドの発生が抑制されたと考察した。また、図4の応力-ひずみ線図に示したとおりフィルム法で作製した試験片は降伏現象のような線図となったのは、積層間と繊維束の未含浸部分がボイドとなり、これが起点とな

り層間はく離が各所で発生したことが原因ではないかと推察した。一方、溶液含浸法を用いた試料ではボイドが少なく層間はく離が抑制されたことでCFが破断するまで荷重に耐えることができたため、弾性変形的な挙動を示したと推測される。

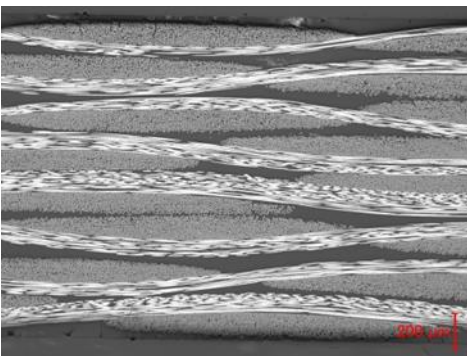
さらに試料全体 (10mm×15mm×1.7mm) のCT画像から空洞率を算出したところ、フィルム法で作製した試料は1.7%であったのに対し、THF、1,3-Dioxolane で溶液含浸処理した試料はそれぞれ、0.3%、0.4%であった。



(a)フィルム法

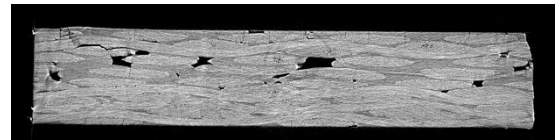


(b)溶液含浸法 (THF)

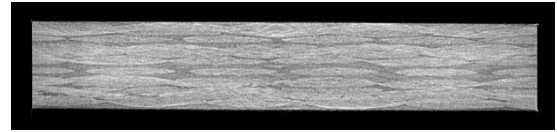


(c)溶液含浸法 (1,3-Dioxolane)

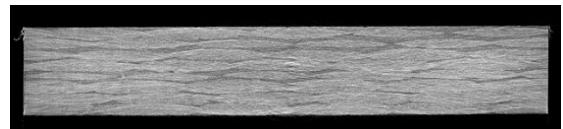
図5 光学顕微鏡によるCFRTTPの積層面写真



(a)フィルム法



(b)溶液含浸法 (THF)



(c)溶液含浸法 (1,3-Dioxolane)

図6 X線CTによるCFRTTPの積層面画像

3.6 分離・回収実験結果

溶媒に1,3-Dioxolaneを用いて、2.5に示した手順により処理を行ったところ、図7(a)、(b)のとおりCFとPCを分離・回収することができた。図8に分離・回収したCF表面のSEM写真を示す。表面にPCが若干付着しているが、損傷等は観察されなかった。図9に成形前と回収後のPCをフーリエ変換赤外分光光度計(Nicolet iN 10 MX + Nicolet iZ 10、サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製)で測定した結果を示す。赤外線吸収スペクトルに違いは見られなかったことからPCの構造等の大きな変化は発生しなかったと推測した。

今回用いた分離・回収方法によりCFの損傷やPCの構造等の大きな変化が確認されなかったことから、CFとPC両方のリサイクルの可能性が示唆された。



(a)回収したCF



(b)回収したPC

図7 CFとPCの分離・回収結果

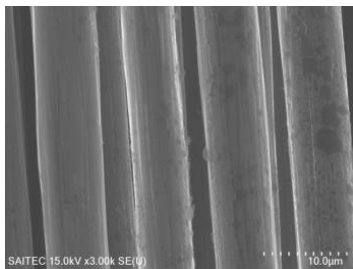


図 8 回収した CF 表面の SEM 写真

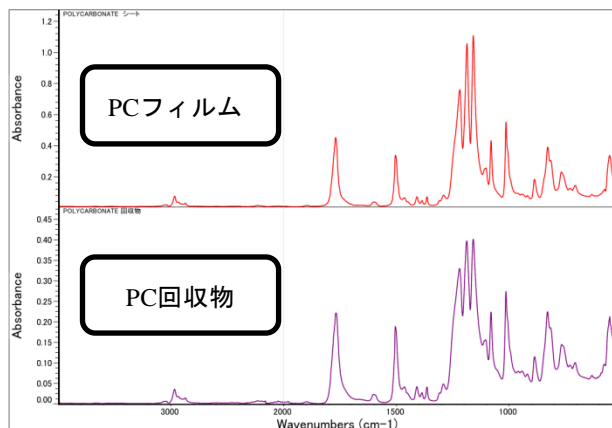


図 9 赤外線吸収スペクトルの測定結果

4 まとめ

炭素繊維強化ポリカーボネートを成形する際の樹脂含浸性向上を目的として溶液含浸法を適用した。また、PC を溶かす溶媒の選定については、ハンセンの溶解度パラメータを用いた。作製したCFRTP の強度試験、積層面観察を行った後、試験片から CF と PC を分離・回収する実験を行った結果、以下の結論が得られた。

(1) 溶媒の選定について

ハンセンの溶解度パラメータを用いることにより、最も PC を溶解できる溶媒として THF と 1,3-Dioxolane を選定した。

(2) 溶液含浸法による強度向上効果について

溶液含浸法により CFRTP を作製したところ、フィルム法で作製した試料と比較して曲げ強さが 50%以上向上した。

(3) 含浸性向上効果について

光学顕微鏡写真、X 線 CT による測定画像および空洞率の数値から溶液含浸処理によりボイドの発生が抑制されることが確認された。これは PC

を溶媒に溶かしたことにより含浸性が向上した効果であると推察した。

(4) 分離・回収実験について

CFRTP を溶媒(1,3-Dioxolane)に浸漬して超音波処理したところ、CF と PC を分離・回収することができた。この際、CF の損傷や PC の構造等の大きな変化は確認されず、リサイクルの可能性が示唆された。

参考文献

- 1) (一社)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) 常石健吾，山崎翔太，坂井拓斗，武田真一，永尾陽典，新井和吉，戸田 勲：炭素繊維強化ポリカーボネートの耐衝撃性評価，日本複合材料合同会議講演論文集，(2010)24
- 3) 平松 徹：よくわかる炭素繊維コンポジット入門，日刊工業新聞社，(2015)152
- 4) 山本秀樹：Hansen 溶解度パラメータ(HSP 値)を用いた溶解性評価，接着の技術誌，**34**，3(2014)1
- 5) 美研クリエイティブセンター編：CFRP の成形・加工・リサイクル技術最前線，(株)エヌ・ティー・エス，(2015)54
- 6) 新玉重貴，橋爪良輔，古賀貢史，西川雅章，北條正樹，松田直樹：X 線 CT を利用したボイド形状の特徴観察と CFRP 樹脂支配型強度へのボイドの影響の評価，日本複合材料学会誌，**44**，6 (2018) 205
- 7) 林洋次：機械設計 1 (堤茂雄，三上勝，中川恵二，大塚康正，岩崎利信，内海明，坂田充弘，笹平篤生，平木和秋，堀池徹，宮本滋，村田和雄編)，実教出版株式会社，(2013)122

酒造原料米の溶解性予測システムの確立に関する研究

—酒造原料米の消化性Brix予測値の活用—

齋藤健太* 樋口誠一* 和田健太郎* 横堀正敏*

Study on Establishment of Prediction System of Rice Solubility for Sake Making

—Practical Applications of Enzyme Digestibility Prediction of Rice for Sake Making—

SAITO Kenta*, HIGUCHI Seiichi*, WADA Kentaro*, YOKOBORI Masatoshi*

抄録

清酒の酒質に影響を及ぼす酒造原料米の溶解性を、迅速に予測するシステムの確立を目指した。その溶解性に関連する酒造原料米の消化性Brix予測値を得るため、メッシュ農業気象データ及び近赤外分析で得た迅速分析値などを入力変数とした部分的最小二乗回帰分析を行い、精度の高い予測が可能となった。得られた予測値を基に原料処理を変えるなどした清酒製造試験を行い、本システムの有用性を検証した。

キーワード：米，清酒，溶解性，消化性，PLS回帰分析

1 はじめに

酒造原料米（以下、原料米）の溶解性は、麴の酵素による蒸米の消化性Brix値で評価される。麴や原料処理などを調整することで、醪（もろみ）の段階で蒸米の溶け方が制御されている。

原料米の溶解性は、同じ品種であっても生産年や生産地の気象条件に左右され、醸造工程や清酒の品質に影響する¹⁾。清酒の品質向上のために、仕込み前に原料米の溶解性を把握することが望まれる。しかし、原料米の分析には時間と手間がかかるため、多くの酒造現場で行われていない。また、酒米研究会の酒造用原料米全国統一分析値は酒造期後に提供されるため、仕込み前には活用できていない。そのため、新米の溶解性は把握されないまま仕込まれ、造り手の経験則で管理されている。

そこで本研究では、仕込み前に原料米の溶解性の情報を提供するシステムの確立を目指した。

既報²⁾では重回帰分析による消化性 Brix 値の予測を行い、砕米率及び吸水性 20 分値の寄与が大きいことを明らかにした。本研究では、砕米率及び吸水性 20 分値に加えて、迅速分析が可能な近赤外分析（以下、NIR）及び白米水分、並びにメッシュ農業気象データ³⁾から部分的最小二乗（以下、PLS）回帰分析を行い、消化性 Brix 予測値の精度の向上を目指した（1）。さらに、消化性 Brix 予測値が異なる原料米を用いた清酒製造試験を行い、清酒の酒質及び原料利用の指標の違いを明らかにして、本システムの有用性を検証した（2）。

2 実験方法（1）

2.1 試料

品種、生産地及び生産年の異なる原料米 21 点を、酒造用原料米全国統一分析法⁴⁾に従い、精米歩合 70%、白米水分 13.5±0.3%に調製し、予測システム作成に使用した（表 1 参照）。

* 食品・バイオ技術担当

2.2 原料米分析

水分、砕米率、吸水性 20 分、蒸米吸水率、及び消化性 Brix 値の測定は酒造用原料米全国統一分析法⁴⁾に準じた。各測定は 2 回繰り返し、平均値を求めた。

2.3 NIR

既報²⁾のとおり。

2.4 メッシュ農業気象データ

国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構のメッシュ農業気象データシステム³⁾の平均気温より、出穂後 20 日間、30 日間及び 40 日間の平均気温を求めた。

2.5 統計解析

PLS 回帰分析では R (version 3.6.1) のパッケージ pls を使い、leave-one-out cross-validation で入力変数を選択した。入力変数は、白米水分、砕米率、吸水性 20 分、NIR 及び出穂後の平均気温を用い

た。標準化係数により入力変数を絞り込み、モデルの予測性を表す Q² 値の上昇幅が 0.03 を下回る直前の潜在変数の数を選択した。

3 結果及び考察 (1)

3.1 各種分析値

一例として、さけ武蔵 (平成 29 年産、埼玉県川越市鴨田 No.1) の NIR の反射率及び 2 次微分値を図 1 に示した。

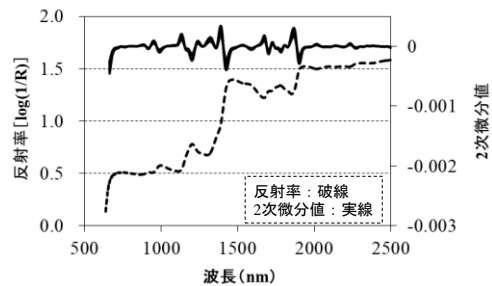


図 1 NIR の反射率及び 2 次微分値

酒造用原料米全国統一分析値及びその他の分析値の一部を表 1 に示した。入力変数は X で示し、表 1 以外に種々の波長の NIR の反射率を用いた。

表 1 酒造用原料米全国統一分析値、NIR 分析値及び出穂後の平均気温の一部抜粋

原料米			原料米全国統一分析値					NIR分析値										メッシュ気象	
品種	生産地	生産年	砕米率 X ₁	白米水分 X ₂	吸水性 20分 X ₃	消化性 Brix		2次微分ピーク面積 (×10 ⁻⁵)										平均気温	
						実測 Y _{obs}	予測 Y _{pred}	915 nm X ₄	1200 nm X ₅	1776 nm X ₆	1825 nm X ₇	1936 nm X ₈	2058 nm X ₉	2174 nm X ₁₀	2282 nm X ₁₁	2320 nm X ₁₂	30日 X ₁₃	40日 X ₁₄	
五百万石	小千谷市	H28	3.4	13.6	26.1	8.5	8.8	25.2	478	260	10.2	821	29.8	24.9	122	25.2	25.4	25.0	
五百万石	出雲崎	H29	1.9	13.4	28.2	9.6	9.3	35.2	547	269	11.6	891	37.6	28.1	140	28.3	25.4	24.8	
さけ武蔵	熊谷市	H28	13.8	13.5	28.6	10.9	10.7	36.0	578	228	11.3	664	23.0	25.3	93	20.8	25.5	24.7	
さけ武蔵	川越市	H28	14.5	13.6	28.3	10.0	10.3	41.6	612	265	11.4	807	27.8	29.4	113	24.4	25.3	24.5	
さけ武蔵	鴨田No.1	H29	9.4	13.6	29.1	10.1	10.0	54.0	658	235	11.8	648	20.8	28.3	80	15.9	24.3	23.6	
さけ武蔵	鴨田No.2	H29	11.5	13.7	28.9	10.2	10.1	45.2	612	233	12.8	682	23.2	26.1	95	17.9	24.3	23.6	
さけ武蔵	鴨田No.3	H29	8.8	13.4	29.8	10.2	10.3	44.2	594	239	11.8	743	27.0	27.0	112	21.1	24.1	23.4	
さけ武蔵	鴨田No.4	H29	9.6	13.7	28.1	10.2	9.9	47.2	625	235	11.9	667	20.7	27.0	89	18.9	23.4	22.8	
さけ武蔵	鴨田No.5	H29	10.7	13.7	28.7	10.3	10.2	44.0	621	234	12.1	656	19.7	27.9	84	19.5	23.4	22.8	
さけ武蔵	菅間	H29	12.7	13.6	28.7	10.3	10.3	38.3	574	250	11.2	760	25.2	24.7	113	25.6	24.3	23.6	
さけ武蔵	増形	H29	11.0	13.6	28.9	10.1	10.4	42.5	617	234	12.7	678	23.8	28.1	92	17.7	23.9	23.1	
さけ武蔵	古谷本郷	H29	7.8	13.6	29.0	10.0	10.1	43.6	632	251	13.3	691	21.7	28.7	86	14.9	24.7	24.1	
さけ武蔵	鯨井No.1	H29	10.2	13.6	28.3	10.1	10.0	41.6	602	254	12.5	744	25.2	29.0	100	18.2	23.6	23.0	
さけ武蔵	鯨井No.2	H29	9.5	13.6	28.5	10.1	10.0	43.3	600	271	10.9	850	32.6	31.8	123	22.0	23.6	23.0	
さけ武蔵	狭山市	H29	12.1	13.5	29.7	10.4	10.5	45.6	614	233	12.3	720	29.0	27.1	106	27.9	22.1	21.5	
彩のかがやき	羽生市	H28	3.9	13.6	24.0	8.3	8.5	33.2	582	209	12.2	508	8.2	22.7	56	14.7	26.1	25.0	
彩のかがやき	嵐山町	H28	5.8	13.4	23.9	8.4	8.5	43.6	643	222	13.4	541	11.3	21.6	56	17.5	25.6	24.6	
彩のかがやき	羽生市	H29	5.4	13.5	25.5	8.5	8.7	44.9	621	245	13.5	716	24.3	24.2	102	21.1	25.1	24.8	
彩のきずな	嵐山町	H28	5.3	13.5	24.3	9.5	8.8	35.5	583	227	12.7	570	14.6	27.0	62	14.2	25.6	24.6	
彩のみのり	羽生市	H28	5.4	13.8	26.9	9.2	9.2	43.8	664	244	15.0	614	15.6	24.6	62	14.2	26.1	25.1	
彩のみのり	羽生市	H29	5.3	13.6	26.1	8.6	9.0	45.4	646	223	13.3	566	14.1	26.6	60	16.3	25.1	24.8	

3.2 PLS 回帰分析による予測

PLS 回帰分析による消化性 Brix の予測値 (Y_{pred}) と実測値 (Y_{obs}) を表 1 に示した。入力変数は標準化回帰係数の絶対値により、4949 変数から 92 変数に絞り込み、 Q^2 値の上昇幅が 0.03 を下回る直前の潜在変数の数は 6 であり、このときの RMSEP 値 (平方平均二乗誤差) は 0.32 であった。モデルの精度は $R^2=0.816$ 、モデルの予測性は $Q^2=0.812$ であった。既報²⁾の重回帰分析の補正 $R^2=0.75$ よりも実測値に近い予測となり、本研究の PLS 回帰分析の方がより妥当なモデルを得られたと考えられる。

次に、本システムの有用性を検証する。

4 実験方法 (2)

4.1 清酒製造試験

精米歩合 60%の平成 30 年産彩のかがやき (羽生市産) の PLS 回帰分析による消化性 Brix 予測値及び実測値を表 2 に示した。同一の品種でも精米ロットによって、碎米率、白米水分、吸水性 20 分等が変わり、消化性 Brix 予測値が異なった原料米 2 種 (表 2 の A 及び B) を用いて清酒製造試験を行った。

表 2 消化性 Brix 予測値及び実測値

精米 ロット	精米日	原料米全国統一分析値				
		碎 米 率	白米 水分	吸水性 20分	消化性Brix	
					実測	予測
X_1	X_2	X_3	Y_{obs}	Y_{pred}		
A	H30.10.17~20	3.2	12.8	28.7	9.3	9.5
B	H30.10.22~26	2.5	12.3	29.3	9.5	10.0

仕込み方法は、表 3 に示した仕込み配合のアンブル仕込、種麴はハイ・G (樋口松之助商店)、酵母は埼玉 C 酵母を用いた。

留添の掛米及び原料処理の違いを表 4 に示した。Ctrl、Trt2 及び Trt3 の留添の掛米には消化性 Brix 予測値 9.5 の原料米 A、Trt1 には溶けやすいと予測された消化性 Brix 予測値 10.0 の原料米 B を用いた。Ctrl を対照区、Trt2 を浸漬時間を長くして蒸米吸水率を多くした試験区、Trt3 を蒸米の冷却時間を短くした試験区として、清酒の酒質及び原料利用の指標について検討した。醪における

アルコール及び比重を表すボーメ度の変化が同じになるように、温度を管理し、留後 7 日目の追水は表 5 に示した量で行った。

表 3 仕込み配合

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総米 (kg)	1.5	9.0	18.0	31.5	60.0
掛米 (kg)	—	7.5	14.0	25.5	47.0
麴米 (kg)	1.5	1.5	4.0	6.0	13.0
水 (L)	6.0	8.0	20.0	47.0	81.0
乳酸 (mL)	36.0	24.0	—	—	60.0

表 4 留添の掛米及び原料処理の違い

	Ctrl	Trt1	Trt2	Trt3
白米水分 (%)	12.8	12.3	12.8	12.8
消化性Brix予測値	9.5	10.0	9.5	9.5
浸漬時間 (min)	17.8	17.8	29.0	17.8
蒸米吸水率 (%)	44	44	48	42
蒸米の冷却時間 (H)	3.0	3.0	3.0	0.5

4.2 醪及び製成酒の成分分析

醪のアルコールの測定にはアルコメイト (AL-2 型、理研計器製) を用いた。製成酒のアルコール、醪及び製成酒の日本酒度、酸度、アミノ酸度及び香气成分は国税庁所定分析法⁵⁾に従った。グルコースの測定にはバイオケミストリー・アナライザー (MODEL 2700 SELECT、フェニックスサイエンス製) を用いた。香气成分の測定は 3 回、その他の各測定は 2 回繰り返し、平均値を求めた。

5 結果及び考察 (2)

5.1 醪の経過

醪日数、追水量及び最高ボーメを表 5 に示した。Trt1、Trt2 及び Trt3 は、Ctrl より原料米がよく溶解し、最高ボーメが高くなったため、追水量を増やした。また Trt1、Trt2 及び Trt3 は醪日数が Ctrl より長く、発酵パターンが Ctrl よりも前緩傾向であったことを示した。

表 5 醪日数、追水量及び最高ボーメ

	Ctrl	Trt1	Trt2	Trt3
醪日数	26	29	27	28
追水 (L)	2.0	3.4	3.2	3.3
醪の最高ボーメ	7.6	7.8	7.8	7.8

5.2 清酒の成分

製成酒の成分を表6に示した。Ctrlと比較して、Trt1、Trt2及びTrt3のカプロン酸エチル濃度が0.3~0.5ppm高くなった。カプロン酸エチルの弁別閾値が0.12ppmである⁹⁾ことから、この差は人が知覚できる差であると考えられる。

表6 製成酒の成分

	Ctrl	Trt1	Trt2	Trt3
アルコール (%)	18.2	17.8	18.2	18.0
グルコース (%)	0.9	0.9	0.9	0.9
日本酒度	+2.0	±0	+2.5	+1.5
酸度 (mL)	2.0	2.0	2.0	2.0
アミノ酸度 (mL)	1.2	1.2	1.3	1.2
酢酸エチル (ppm)	41.0	38.7	39.1	34.9
イソアミルアルコール (ppm)	139	136	140	139
酢酸イソアミル (ppm)	1.5	1.5	1.5	1.3
カプロン酸エチル (ppm)	3.5	4.0	3.9	3.8

5.3 原料利用の指標

製成酒の原料利用の指標を表7に示した。Ctrlと比較して、Trt1、Trt2及びTrt3の粕歩合が低かった。純アルコール取得量は、Ctrlと比較して、Trt2では10.7L/t、Trt3では1.4L/t多かった。Trt1のアルコール取得量が低かった原因としては、醪の発酵パターンが前緩傾向になったためと考えられる。Trt1は、醪日数を延ばすことで、更に蒸米の溶解が進み、粕歩合も低くすることができると考えられる。

表7 製成酒の原料利用の指標

	Ctrl	Trt1	Trt2	Trt3
純アルコール取得量 (L/t)	325.7	320.4	336.4	327.1
粕歩合 (%)	38.5	37.1	37.3	37.5

5.4 溶解性予測システムの有用性

消化性 Brix 予測値 9.5 と低い原料米を用いた Ctrl と比較して、消化性 Brix 予測値 10.0 と高い原料米を用いた Trt1 においてカプロン酸エチル濃度が増加し、粕歩合が減少した。予測値から酒質を考えるなど、本システムの利用の可能性が示された。

Trt2の結果は、蒸米の水分が多いと仕込み後の吸水性がよく溶けやすい⁷⁾ことと一致した。

蒸米を冷却、放置すると硬化し、酵素による消化を受けにくくなる⁷⁾と言われている。Trt3は蒸米が硬化する前に仕込むことで、醪中で蒸米が溶けやすくなり、カプロン酸エチル濃度が高くなったと考えられる。

以上のことから、消化性 Brix 予測値を把握して原料処理を調整することで、原料米の溶解性を制御できる可能性があり、本システムの有用性が示された。

今後は酒造好適米や高精白米への適用性を確認する。また蒸米の冷却時間による老化の度合いも検討したい。

6 まとめ

6.1 消化性 Brix 値の予測

砕米率、白米水分、吸水性 20分及び NIR 測定値並びにメッシュ農業気象データを入力変数として、従来分析に時間がかかっていた消化性 Brix を、PLS 回帰分析により予測した。既報²⁾の重回帰分析より精度の高い予測が可能となった。

6.2 溶解性予測システムの有用性

PLS 回帰分析によって予測した原料米を用いて、清酒製造試験を行った。高い消化性 Brix 予測値を示した原料米では、カプロン酸エチル濃度が増加し、原料利用の指標が向上した。さらに、低い消化性 Brix 予測値を示した原料米でも、浸漬時間や蒸米の冷却時間を調整することで、カプロン酸エチル濃度を増加させ、原料利用の指標を向上させることが可能であることが示唆された。これらのことから、本システムの有用性が示された。

謝辞

メッシュ農業気象データシステムをご提供いただきました国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 奥田将生：米のデンプン構造と醸造特性・気象条件との関係，生物工学会誌，**90**，5(2012)227
- 2) 齋藤健太，横堀正敏，樋口誠一，和田健太郎：酒造原料米の溶解性予測システムの確立に関する研究—酒造原料米の吸水性及び消化性の重回帰分析による予測—，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**17**，(2019)30
- 3) 農研機構 メッシュ農業気象データシステム，<https://amu.rd.naro.go.jp/>，2020.3.18
- 4) 酒米研究会編：酒造用原料米全国統一分析法，酒米研究会，(1996)
- 5) 標準分析法注解編集委員会編：酒類総合研究所標準分析法注解，日本醸造協会，(2017)
- 6) 宇都宮仁，磯谷敦子，岩田博：清酒に添加した匂い物質の閾値（第2報），日本醸造協会誌，**99**，10(2004)729
- 7) 公益財団法人 日本醸造協会編：増補改訂清酒製造技術，日本醸造協会，(2016)

積層造形物の樹脂特性情報の整備

田中拓也*¹ 横山雄哉*¹ 町田芳明*² 南部洋平*¹ 佐藤宏惟**

Study on Resin Property Information of Additive Manufacturing

TANAKA Takuya*¹, YOKOYAMA Yuya*¹, MACHIDA Yoshiaki*²,
NANBU Youhei*¹, SATO Hirotanda**

抄録

当センターはインクジェット式カラー積層造形装置を保有している。本研究では、この装置による技術支援の高度化を図るため、機械的及び熱的特性の観点から、積層方向の依存性(異方性)や樹脂特性を調べた。

異方性の検討では、高さ方向に長く積層した造形物の機械的強度が低くなる傾向にあり、樹脂特性の検討では、機械的特性においては透明樹脂、熱的特性においてはABSライク樹脂に優位性があることがわかった。この結果より、機能試作を視野に入れた造形では、積層面の向きと力が加わる向きを意識し、適切な樹脂を選択することで、造形物を破損しにくくする工夫ができると考える。

キーワード：インクジェット式3Dプリンタ，異方性，機械的特性，熱的特性，粘弾性

1 はじめに

当センターは、最大3種類の造形樹脂を同時に使用して造形できるインクジェット式カラー積層造形装置(Objet260 Connex3、Stratasys社)を保有している。この装置は、色付きの材料や柔軟性、耐熱性のある材料が使えるため、試作支援に用いられている。

本装置は主に製品開発の形状試作等で活用されているが、技術相談では「破損しにくい造形物を作りたい」、「成形品との物性の違いを知りたい」、「造形物を比較的高温の環境下で使用したい」などの機能試作を視野に入れた相談も多い。

そこで本研究では、造形物の異方性や造形樹脂の特性を調べ、技術支援の高度化を図ることを目標とした。

2 実験方法

2.1 造形装置概要

本研究で使用したインクジェット式カラー積層造形装置(以下、インクジェット式 3D プリンタ)はアクリル系紫外線硬化樹脂を積層していく 3D プリンタである。装置の仕様を表1に示した。

表1 インクジェット式カラー積層造形装置の仕様

メーカー・型番	Stratasys・ Objet260 Connex3
造形サイズ(X/Y/Z 軸)	255×252×200 (mm)
造形解像度(X/Y/Z 軸)	600×600×1600 (dpi)
積層ピッチ(Z軸)	30 μm

*¹ 機械技術担当

*² 元 機械技術担当

** 現 都市整備部 設備課

2.2 異方性の検討

2.2.1 試験片の異方性

一般に、3Dプリンタの造形物の機械的特性(引張、曲げ、衝撃、硬さ)は造形方向に依存する¹⁻³(以下、これを異方性と呼ぶ)。本研究では、保有する装置による造形物の異方性を検討した。引張試験片を例とすると、単純な異方性は図1の3方向(以下、基本3姿勢)が考えられる。機械的特性の各試験では、この基本3姿勢を基準に造形した試験片を使用した。

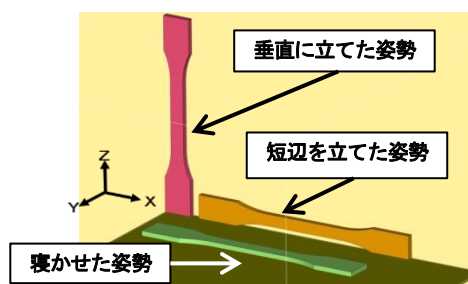


図1 基本3姿勢(引張試験片の例)

2.2.2 造形工程を考慮した配置

引張試験片では、基本3姿勢の中心軸回りに90°回転させた試験片(図2の②、④、⑥)も検討対象とした。その理由は、一層を描画する工程に起因する特性の差異が現れる可能性が考えられるためである。

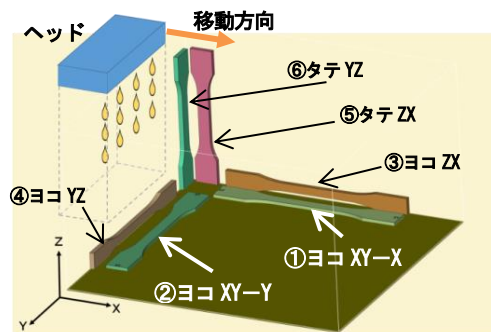


図2 検討対象とした方向(引張試験片)

インクジェット式3Dプリンタでは、X方向に移動する樹脂噴射機構(ヘッド)が、一往復で樹脂を出せる範囲に限られる。例えば、④ヨコ YZの向きでは、ヘッドが樹脂を吐出する幅(Y方向長さ約65mm)よりも試験片の全長が長く、一層の描画に複数回の往復が必要になる。それにより一層に描画の境目が生じ、引張強度に影響を与える可能性

があるため、引張試験のみ図2の6方向の試験片の検討を行った。

2.3 樹脂特性の検討

当センターで運用している複数の造形樹脂に対して、機械的及び熱的特性を検討した。検討した樹脂は、半透明(FullCure720)、ABSライク(RGD5131-DM)、ホワイト(VeroWhitePlus)、透明(VeroClear)、PPライク(Rigur RGD450)、ホワイト+ゴムライク(RGD8430)の6種類である。これらは使用頻度や今後の運用時の有用性を考慮して選定した。ホワイト+ゴムライクは単体の樹脂ではなく、ホワイトとゴムライク樹脂(TangoPlus FLX930)の混合材料であり、PPライクと類似性があるといわれている。

また、樹脂特性の検討では、異方性は考慮せず、「寝かせた姿勢」のみで試験を行った。

2.4 評価方法

2.4.1 引張試験

JIS K 7161に準拠した試験片で引張試験を行った。装置は、卓上型精密万能試験機 AUTOGRAPH AGS-5kNX(島津製作所)、試験速度は10mm/min、測定は10回以上行った。

2.4.2 曲げ試験

JIS K 7171に準拠した試験片で3点曲げ試験を行った。引張試験と同じ装置を使用し、試験速度は2mm/min、測定は10回以上行った。

2.4.3 シャルピー衝撃試験

JIS K 7111に準拠した試験片でノッチ付きシャルピー衝撃試験を行った。装置はデジタル衝撃試験機 DG-UB(東洋精機製作所)、測定は10回以上行った。

2.4.4 ロックウェル硬さ試験

JIS K 7202に準拠した試験片(寸法:60×60×6mm)でロックウェル硬さ試験を行った。装置はデジタルロックウェル硬度計(タイプ E、東洋精機製作

所)、硬さスケールは M、測定は 10 回以上行った。測定面は正方形であるため、基本 3 姿勢の中の「垂直に立てた姿勢」と「短辺を立てた姿勢」が同じ形となる。よって、試験片は「垂直に立てた姿勢」と「寝かせた姿勢」の 2 種類とした。

2.4.5 粘弾性測定

熱分析 (TMA 測定) では各樹脂の熱的特性の情報として有効な結果が得られなかった。そこで、動的粘弾性測定により各樹脂の温度特性を調べた。測定条件は表 2 のとおりである。装置は動的粘弾性装置 (Piezo-Drive、型式:NDS-1000A、タイセー)、試験片は φ4(直径)×1 mm(厚さ)の円筒形状を使用した。

表2 動的粘弾性の測定条件

試験種	圧縮試験	
周期荷重	振幅	10 μm
	周波数	3Hz
圧縮面積	約 1.03mm ²	
昇温範囲	40-100°C (ABS ライク以外) 40-200°C (ABS ライク)	
昇温速度	1°C/min	

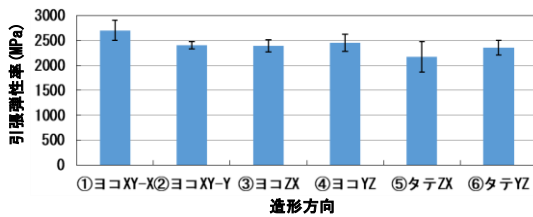


図3 引張弾性率

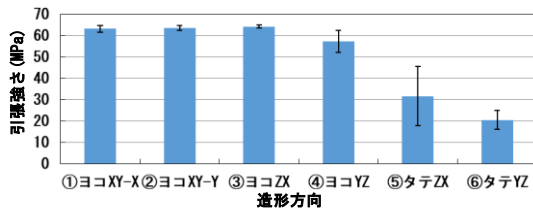


図4 引張強さ

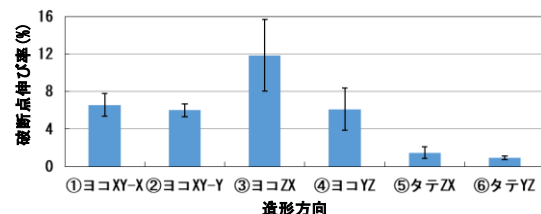


図5 破断点伸び率

3 結果及び考察

3.1 異方性の検討の結果

3.1.1 引張試験

引張弾性率、引張強さ、破断点伸び率を図 3、4、5 に示した。弾性率に大きな差はなかったが、引張強さ及び破断点伸び率では垂直に立てた姿勢の一番値が小さかった。短辺を立てた姿勢は他の姿勢より伸びる傾向があることがわかった。

3.1.2 曲げ試験

曲げ弾性率、曲げ強さを図 6、7 に示した。垂直に立てた姿勢の値が小さかった。

3.1.3 シャルピー衝撃試験

結果は図 8 のようになった。ここでも垂直に立てた姿勢の値が小さく、5 分の 1 程度であった。

3.1.4 ロックウェル硬さ試験

結果を図 9 に示した。立てた姿勢の方が低く出た。

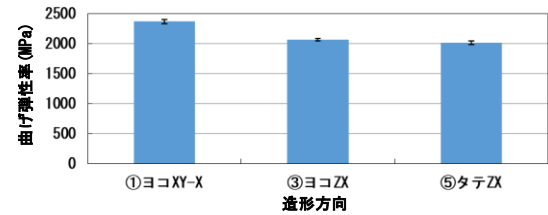


図6 曲げ弾性率

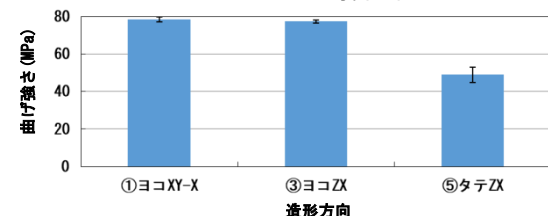


図7 曲げ強さ

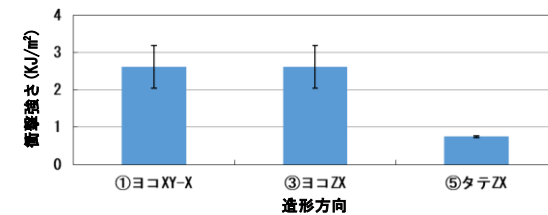


図8 衝撃強さ(シャルピー)

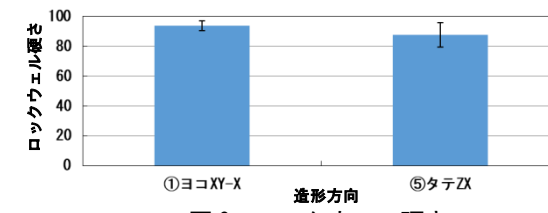


図9 ロックウェル硬さ

3.2 樹脂特性の検討の結果

3.2.1 引張試験

引張弾性率、引張強さ、破断点伸び率の結果を図 10、11、12 に示した。透明樹脂は引張に強い反面伸びにくく、PP ライク、ホワイト+ゴムライクは、引張に弱く、伸びやすい傾向であった。

3.2.2 曲げ試験

曲げ弾性率、曲げ強さの結果を図 13、14 に示した。透明樹脂の値が大きく、PP ライクとホワイト+ゴムライク樹脂には類似性がみられた。

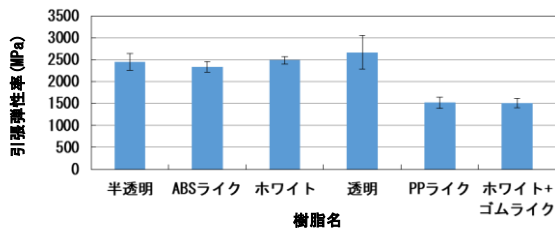


図 10 引張弾性率

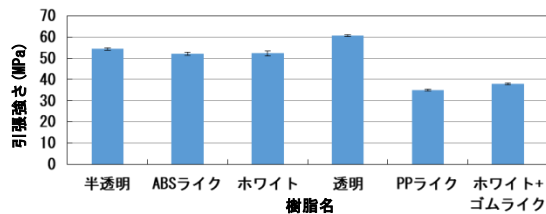


図 11 引張強さ

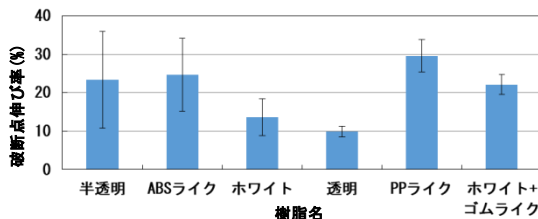


図 12 破断点伸び率

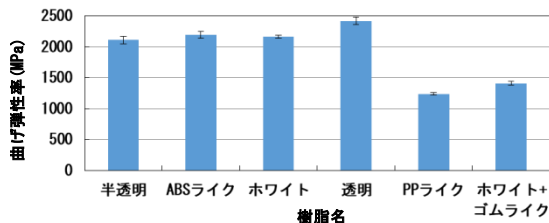


図 13 曲げ弾性率

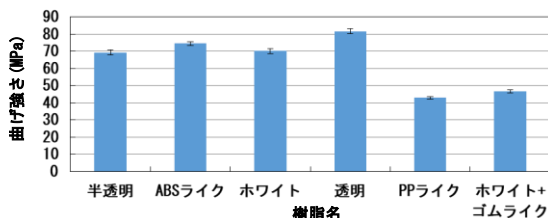


図 14 曲げ強さ

3.2.3 シャルピー衝撃試験

結果を図 15 に示した。ABS ライクと PP ライクの値が高く、PP ライクとホワイト+ゴムライクに差異がみられた。

3.2.4 ロックウェル硬さ試験

結果図 16 に示した。PP ライクとホワイト+ゴムライクはその他の樹脂より小さく、両者に類似性がみられた。

3.2.5 粘弾性測定

粘弾性測定より、弾性成分を抜き出した結果を図 17 に示した。測定温度に関して、ABS ライクのみ 40-100 度までの範囲では大きな変化が見られなかったため、200 度まで測定を行った。その結果、ABS ライク樹脂は今回検討した樹脂の中で最も耐熱性があることがわかった。

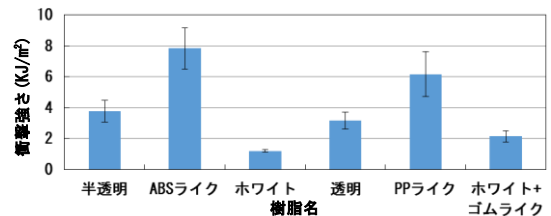


図 15 衝撃強さ (シャルピー)

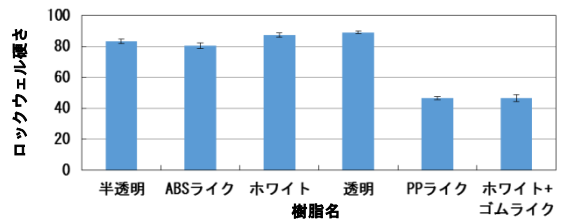


図 16 ロックウェル硬さ

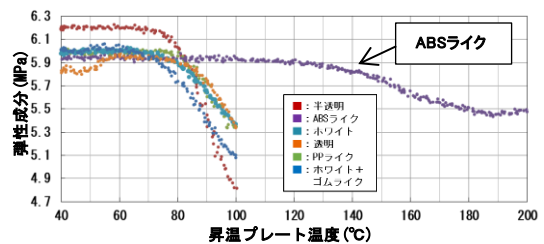


図 17 動的粘弾性測定 (弾性成分)

「昇温プレート温度」は、試験片を乗せる台の底と接触している加熱機構の設定温度である。

3.3 考察

3.3.1 垂直に立てた姿勢の弱さ

機械的特性の各種試験において、垂直に立てた姿勢では、結果が小さい値を示した。図18に引張及び曲げ試験において、垂直に立てた姿勢の試験片が破断した際の模式図を示した。

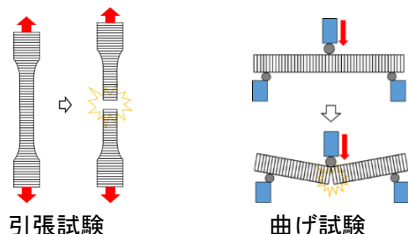


図18 破断の様子(引張、曲げ試験)

引張、曲げ試験ともに層を剥離させ易い向きに力が作用していることが分かる。この力と層の関係は衝撃、硬さ試験でも同様である。以上より、積層面に対してどの向きに荷重が負荷されるのかが機械的強度に影響を与えていると考えられる。

3.3.2 寝かせた姿勢と短辺を立てた姿勢の比較

短辺を立てた姿勢はその他の姿勢より伸びる傾向がみられた(特に④ヨコ ZX)。この主要要因として一層の形状の違いが考へる。寝かせた姿勢と短辺を立てた姿勢の引張試験片を図19に示した。

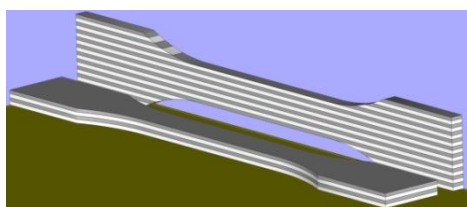


図19 寝かせた姿勢と短辺を立てた姿勢

縞模様は、描画された試験片の層を誇張して表している。

ここで試験片平行部の一層に着目すると、引張荷重が作用する断面積は、寝かせた姿勢が「積層ピッチ×平行部幅(10mm)」、短辺を立てた姿勢が「積層ピッチ×試験片厚さ(4mm)」となり、前者の方が大きい。引張荷重 F 、造形樹脂の縦弾性率を E 、荷重 F が作用する断面積を A とすれば、ひずみ ϵ は

$$\epsilon = \frac{F}{EA} \quad (1)$$

と表される。短辺を立てた姿勢は寝かせた姿勢よりも一層あたりの断面積が小さいため、伸びやすくなると考えられる。

4 まとめ

当センターが保有しているインクジェット式3Dプリンタの造形物について、機械的及び熱的特性の観点から異方性や樹脂物性の検討を行った。

4.1 本研究で得られた結果

異方性の検討では、垂直に立てた姿勢の機械的強度が、その他の姿勢より小さくなる結果が得られた。樹脂特性の検討では、機械的特性の引張、曲げ強度、硬さでは透明樹脂、衝撃強さでは ABS ライクに優位性がみられた。熱的特性では ABS ライクが高い耐熱性を示した。

4.2 得られた結果の活用

本研究の結果は、機能試作を視野に入れた造形時の提案の一つとして活用できる。例えば、ダブルクリップのハサミ部分を破損しにくくしたい場合は、異方性の特徴より、図20の向きが適切だと考えられる。また、機械的強度のある透明樹脂等を使用することで、樹脂特性の観点からも工夫ができる。

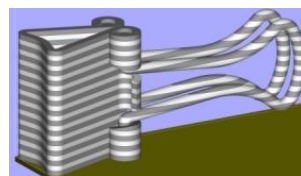


図20 異方性を意識したダブルクリップの配置

4.3 今後の課題

その他の樹脂、造形機による造形物の特性、造形樹脂の対候性、熱的特性の定量的評価等があげられる。評価方法を検討していきたい。

参考文献

- 1) 東京都立産業技術研究センター編：3Dプリン

- タによるプロトタイピング, オーム社, (2014) 52
- 2) 坂口 弘晃, 松室 昭仁, 武田 亘平: インクジェット式 3D プリンターの造形方向による機械的性質の評価, 一般社団法人 日本機械学会 年次大会, セッション ID : S0440202, (2015)
- 3) 阿部 顕一: インクジェット 3D プリンター造形物の精度と強度の報告, 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 23 (2017)

座位姿勢が、除圧動作に与える影響の解明

<日本学術振興会 科学研究費助成事業>

半田隆志*

The Impact of Seated Posture to the Effectiveness of Pressure Relief Movements

HANDA Takashi*

抄録

本研究では、車椅子使用者の褥瘡を予防するための「除圧動作」について、その効果的な実施のために、座位姿勢の違いが除圧動作の効果に与える影響を明らかにすることを目的とした。はじめに、座位姿勢の計測方法の確立を目指した。次に、健常成人を対象として、普通型車椅子に乗った際の座位姿勢と座圧を計測した。その結果、車椅子との適合性に問題がある被験者ほど、その座位姿勢の基準座位姿勢からの乖離が生じることがわかった。そして、その乖離が大きいほど「除圧動作実施時の座圧のピーク値」は高いままである（十分には除圧ができていない）ことが明らかとなった。

キーワード：座位姿勢，除圧動作，座圧

1 はじめに

1989年に厚生省（当時）は「寝たきり老人ゼロ作戦（できるだけ身体を起して座位をとらせ、寝たきりを防ぐ方策の推進）」を発表したが、それ以降、寝たきり問題は改善されてきている。その一方で、車椅子に座って長時間を過ごす、自力では座位姿勢を変換することが困難な高齢者や障害者が増えた。そして、この「座らせきり」を原因とする、褥瘡（いわゆる「床ずれ」）の発生が問題となってきた。

褥瘡のケアで最も大切なのは予防ケアであり、その発生原因である外力を除去することが最も重要となる²⁾。そのため、車椅子使用者本人もしくは介助者による、定期的な「除圧動作」の実施が推奨されている。なお、除圧動作とは、車椅子上で臀部を浮かせて外力（座圧）を取り除き、血流障害を解消する動作のことであり、両上肢で身体

を持ち上げる「プッシュアップ」や、「体幹前屈」、「体幹側屈」などの方法³⁾がある。この除圧動作は、15分ごとに実施すべきであるとされており⁴⁾、車椅子使用者本人または介助者にとって負担の大きいものとなっている。

この除圧動作については、その「正しい実施方法」や「効果を最大化する条件」等が、これまでに十分には検証されていなかった。そのため、臨床において、多大な労力を費やして定期的に除圧動作を実施したとしても、その効果が十分には得られていないケースがある可能性がある。そこで、本研究では、特に車椅子使用者の座位姿勢に着目し、この座位姿勢の違いが除圧動作の効果に与える影響を明らかにすることを目的とした。なお、本研究は、2016年度から2019年度までの4ヵ年で実施したが、本稿では、その概要を報告する。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

2 方法

2.1 座位姿勢の計測手法の確立

本研究の目的を達成するためには、まず、車椅子上のヒトの座位姿勢を計測・定量化できるようにする必要がある。ヒトの姿勢の定量的表現方法は、国際規格や国際学術団体推奨規定として、いくつかのものが存在するが、そのうち、本研究で採用すべきものを決定するため、各分野の専門家との議論を重ねた。

上記により、「座位姿勢を表現するために従うべき規定」を決定した後は、実験室環境にて実際に座位姿勢を計測できるようにする必要がある。著者は、これまでに、いくつかの座位姿勢を計測するための機器およびソフトウェアを開発してきた⁵⁾⁶⁾が、それらの本研究への応用可能性を検討した。そして、その課題を明らかにするとともに、株式会社システムフレンドの協力を得て、新しく動的に座位姿勢を計測できるシステムを開発した。

2.2 座位姿勢と座圧の計測

座位姿勢の違いが除圧動作の効果に与える影響を明らかにするため、健康成人3名を被験者として普通型車椅子に乗った際の座位姿勢と、座圧を計測した。座位姿勢は、「2.1 座位姿勢の計測手法の確立」に記載したシステムを使用した。また、座圧は、通常時および除圧動作実施時のそれぞれについて、住友理工(株)社製「SR ビジョン」を使用して計測した。

3 結果及び考察

3.1 座位姿勢計測手法の確立結果と考察

国内外の専門家との議論の結果、ヒトの姿勢の定量的表現方法のうち、国際的に共通化されたもの(国際規格化されたものや、国際学術団体が規定したもの)として、以下を抽出した。

- ・ ISO 16840-1 (「座位」を基準姿勢としている)
- ・ 国際バイオメカニズム学会基準 (「立位」を基準姿勢としている)
- ・ IEC 60601 (「臥位」を基準姿勢としている)

これらについて、その相互関係(換算式)を明らかにした⁷⁾うえで検討を重ねた結果、本研究では、これまでと同様に ISO 16840-1 に従って姿勢を計測することとした。

次に、実験室系にて座位姿勢を計測するための具体的方法を検討した。その結果、既存の機器・ソフトウェアには、静的な座位姿勢しか計測できないという課題があるため、本研究にて使用することは難しいと結論した。そこで、関節可動域を非接触で計測できる医療機器である、(株)システムフレンドの「Mobile Motion Visualizer 鑑 (AKIRA)」について同社の協力を得て、座位姿勢計測を可能にする機能を開発した⁸⁾。この「Mobile Motion Visualizer 鑑 (AKIRA)」は、RGB-D カメラによる画像計測部と、得られた画像から被験者の動作を分析するソフトウェアから構成されている。本研究では、このソフトウェアを、座位姿勢計測用に機能追加・改良した。これにより、上述の国際規格 ISO 16840-1 に準じた、当該国際規格が規定する身体ランドマークの3次元座標位置を動的に計測可能なシステムが構築できた(図1)。そして、特に RGB-D カメラに写っていない、隠れた身体ランドマーク(例えば、身体背面に位置する「上後腸骨棘」)も特定できるように工夫をした(次頁の図2)。

3.2 座位姿勢と座圧の計測結果と考察⁹⁾

各被験者について、車椅子との適合性(車椅子と、その使用者の身体サイズが適切な関係にある



図1 座位姿勢計測システムによる計測の様子
(画像は株式会社システムフレンド提供)



図2 ソフトウェアにより、隠れた身体ランド
マークを推定している様子

(画像は株式会社システムフレンド提供)

か否か)により、座位姿勢のうち特に「矢状面大腿－骨盤角度」および「矢状面下腿－大腿角度」に基準座位姿勢からの乖離が生じていることが明らかとなった。そして、乖離が大きいほど、「除圧動作実施時の座圧のピーク値」は高いままである(十分には除圧ができていない)ことが明らかとなった。以上の結果から、「座位姿勢を計測し、基準座位姿勢からの乖離度合いを明らかにすることによって、除圧動作を効果的に実施可能であるか否かが推測可能である」ことが示唆された。そして臨床においては、除圧動作を効果的に実施する／させるために、事前に座位姿勢を計測し、必要に応じて身体と車椅子の適合性を向上させるべきであることが示唆された。

4 まとめ

本研究では、座位姿勢の違いが除圧動作の効果に与える影響を明らかにすることを目的とし、座位姿勢の計測方法の確立を目指すとともに、健康成人を対象として、座位姿勢と座圧を計測した。その結果、身体と車椅子との適合性に問題があるほど、除圧動作を効果的に実施できないということが明らかとなった。

謝辞

本研究を進めるに当たり、御指導・御助言・御協力をいただきました東北福祉大学の亀ヶ谷忠彦講師、国立障害者リハビリテーションセンター研

究所の白銀暁室長、同センター学院の星野元訓専任教官、芝浦工業大学の故米田隆志教授、株式会社システムフレンドの東有明氏、University of PadovaのProf. Nicola Petrone、Permobil社のKara Kopplin氏、BES Rehab社のDr. Barend ter Haarに感謝の意を表します。なお、本研究の一部は、科学研究費補助金(課題番号:16K01588、研究代表者:半田隆志)の助成を受けて実施したものです。

参考文献

- 1) 日本褥瘡学会編集:褥瘡ガイドブック, 照林社, (2012)
- 2) 真田弘美:最新の褥瘡管理, 第48回日本老年医学会学術集会記録, **44**, 4(2007)425
- 3) 廣瀬秀行, 清宮清美編著:障害者のシーティング, 三輪書店, (2014)
- 4) Stockton, L. and Parker, D.: Pressure Relief Behaviour and the Prevention of Pressure Ulcers in Wheelchair Users in the Community, *Journal of Tissue Viability*, **12**, 3(2002)84
- 5) Handa, T. and Hirose, H.: Development and Evaluation of Seated Posture Measurement Software Which Enables to Apply ISO 16840-1 Standard in a Clinical Setting, *Assistive technology research series*, IOS Press, 28(2011)16
- 6) 半田隆志, 見木太郎, 佐野公治, 廣瀬秀行, 井筒隆文, 古賀洋, 木之瀬隆: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誌*, **11**, 1(2011)34
- 7) Petrone, N. and Handa, T.: Seat Cushion and Shear Issue: The Challenge of Moving from Science to Standard, *British Healthcare Trades Association Symposium 2018*, (2018)
- 8) Kopplin, K., Ter Haar, B. and Handa, T.: Protecting the End User through Standardization in Seating, *35th International Seating Symposium*, (2019)
- 9) 半田隆志, 香西良彦, 白銀暁, 亀ヶ谷忠彦:座位姿勢が除圧動作の効果に与える影響, *電子情報通信学会技術研究報告*, **119**, 478(2020)55

ドライ・ウエット複合めっきプロセスによるIoT制御用小型RFIDタグの開発

< 経済産業省 戦略的基盤技術高度化支援事業 >

能戸崇行* 杉山敦史** 藤井智美** 本多春樹***

Development of Small RFID Tag for IoT Control by Dry-Wet Composite Plating Process

NOTO Takayuki*, SUGIYAMA Atsushi**,
FUJII Tomomi**, HONDA Haruki***

抄録

離れた場所から広範囲で個体情報の通信を行う特長を持つ「UHF帯RFID」の活用は、過去に困難とされていた個体識別システムの開発や国内電波規制が緩和されるに連れ、様々なシーンでの利用が始まっている。様々な応用に求められるUHF帯RFIDタグには小型化が強く求められているが、そのためにはRFIDタグへの磁性膜の搭載が必要であるものの、現状の磁気シート等では十分に性能特性が得られず、実現に至っていない。本研究開発では、めっきプロセスの高度化を図り、RFIDタグを構成する高性能磁性めっき膜とめっき小型アンテナパターンを形成する「ドライ・ウエット複合めっきプロセス」として組み立て、小型UHF帯RFIDタグ（パッシブ型）の開発を支援した。

キーワード：UHF帯，RFIDタグ，高性能磁性めっき膜，ドライ・ウエット複合めっき

1 はじめに

本研究開発では、IoT制御が加速する自動車や建築産業等におけるニーズに応え、ハードディスクの磁気ヘッドに搭載実績がある『磁性めっき膜』をRFIDタグの通信性能を伸ばす材料として活用する。めっきプロセスの高度化を図り、RFIDタグを構成する高性能磁性めっき膜とめっき小型アンテナパターンを形成するための「ドライ・ウエット複合めっきプロセス」として組み立て、各めっき膜積層により通信性能を向上させた小型UHF帯RFIDタグ（パッシブ型）の開発を目的とした。

まず「ドライ・ウエット複合めっきプロセス」について簡単に説明する。

低真空スパッタを用いた新しいドライプロセスを採用することで樹脂面の平滑性を損なわせることなく、難めっき材の樹脂面をめっき可能面へと改質させ、そこに新しく改良した磁性めっき液をもって磁性膜を成膜させる。

ドライプロセスは現行めっきプロセスである腐食性溶液を用いた被めっき面の粗化処理を省略でき、これら処理液洗い流しのために多量の洗浄水を必要とする従来の粗化プロセスに対して環境負荷低減に大きなアドバンテージを持つ。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

** 吉野電化工業株式会社 研究開発部

*** 現 計量検定所

ちなみに腐食性薬品のフッ酸は拭き取ったとしても触れるだけで皮下に染み込み、人体に大きな害を及ぼす毒劇薬である。

2 本事業の研究開発内容

2.1 具体的な取組

- 1-1 低真空スパッタ条件の検討
- 1-2 磁性めっき膜の磁気特性の改良
- 1-3 磁性分散めっき膜による磁気特性の改良
- 2-1 銅配線アンテナのめっき法の検討
- 3-1 RFIDタグのシミュレーション
- 3-2 RFIDタグの性能評価
- 3-3 実用化時のコスト算出、事業化ステップへの課題抽出

本研究はそれぞれ低真空スパッタ用いた新しいドライプロセスをコストダウンするための条件、めっき液を試薬特級グレードのものから市販の工業用製品のものコストを落としながら磁気特性の特性を維持する検討、高周波帯域での磁気特性改良、めっき磁性膜を搭載した場合のUHF帯RFIDタグのシミュレーション、定性的で安定した再現性の高い測定にて実施するREIDタグの性能評価を各機関で分担して実施した。

この共同研究において上記3-2 RFIDタグの性能評価試験を埼玉県産業技術総合センター(以下SAITEC)と吉野電化工業株式会社が担当した。

今研究にて開発したRFIDタグの概念図を図1に示した

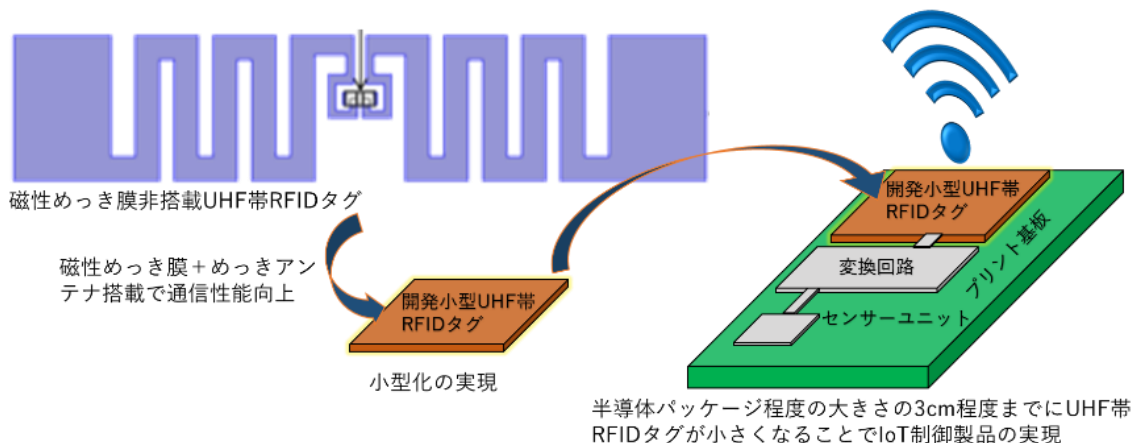


図1 ドライ・ウエット複合めっきプロセスによるIoT制御用小型RFIDタグの概念図

まずはドライ成膜装置としてスパッタリング装置による難めっき素材面をめっき可能な面に改質するためのスパッタリング成膜を用いた時の、RFIDタグ1枚当たりのスパッタ材料コスト30円以下を満たす成膜条件を目標とした。

その結果、Ni系スパッタ膜は膜厚50nmの薄さでもその上にめっき施工が可能であることを確認した。またCuスパッタ膜に比べめっき膜の密着性、RFIDタグの通信特性も良くなることが確認された。

次に【②-1】の銅アンテナ形成を含めてスパッタ材料コストは9.98円(9cm²サイズのRFIDタグ1枚当たり)が見積もられ、目標材料コストの30

円以下を大きく達成できる見通しがたった。

RFIDアンテナとして用いるためにも大きいほど通信性能としては有利だが、今回は使い勝手を考慮して先述した9cm²を大きさの目標とした。

2.2 評価試験方法

本項目では、本事業の取組として先にあげた1-1から2-1までの各項目で得られた結果を統合して、共同研究先である吉野電化工業株式会社が通信用評価用RFIDタグの製造を行った。

それからSAITECの電波暗室、電磁波障害対策室、シールドルームおよび通常の居室環境下でRFIDタグの通信性能試験を実施した。

図2に通信距離測定の様子を示した。

段ボールの上に設置している緑のものがRFID送受信アンテナ（リーダーライター）を示す。リーダーライターの通信周波数には、920MHz前後を用いた。接続した制御PCによりRFIDタグのデ

ータの読み取りおよび書き込みを行い、さらに通信状態をモニタリングし、リーダーライターアンテナとRFIDタグとの間の距離を変えながら通信距離とカウント数を確認した。

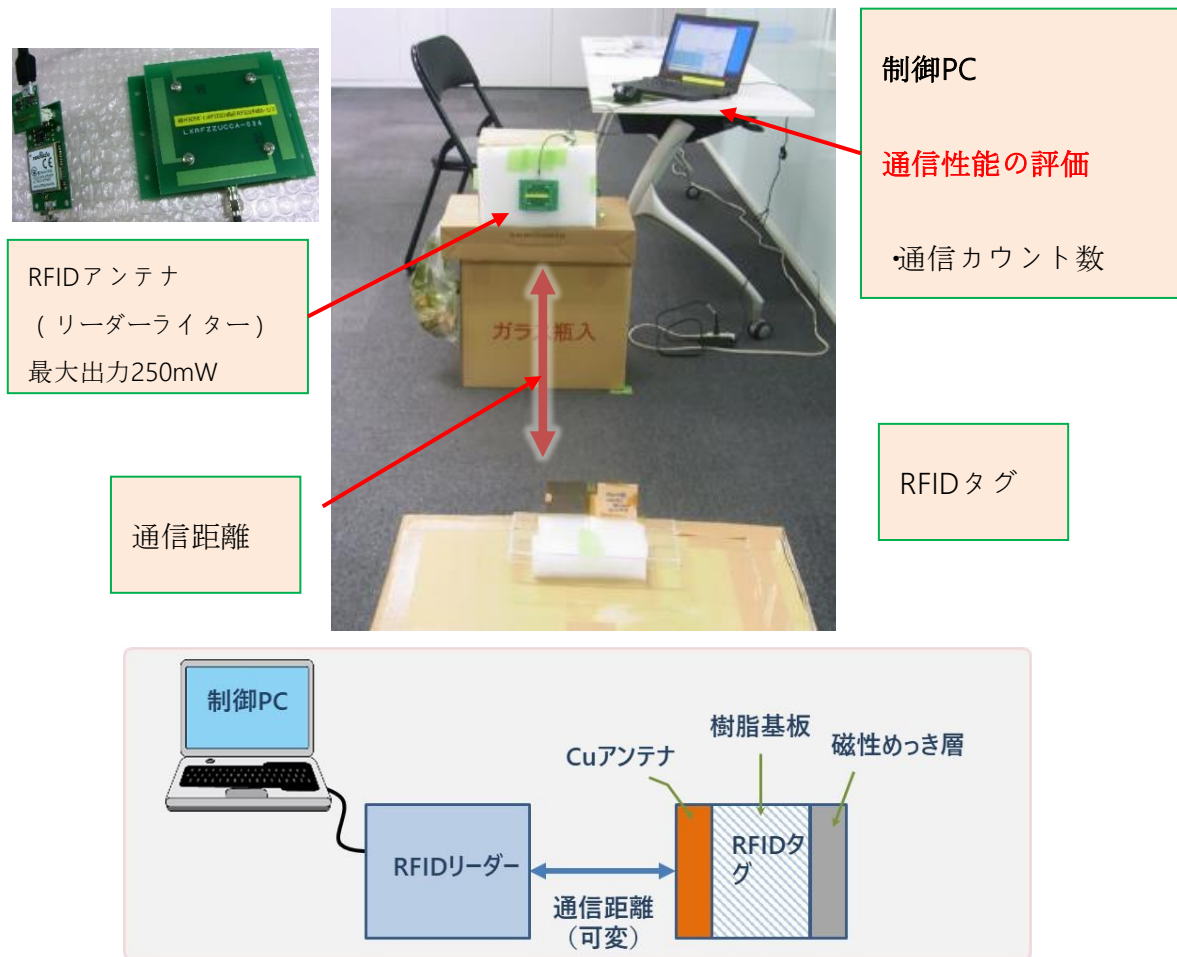


図2 通信距離測定の様子（通常の居室）

3 結果及び考察

図3の通信評価結果に示すように、磁性めっき膜厚0.2 μ mと0.8 μ mをそれぞれ搭載したRFIDタグにおいては最大通信距離が伸びた。さらに、同じ距離における通信カウント数が増加し、より通信が活発に行われていることが示唆される。

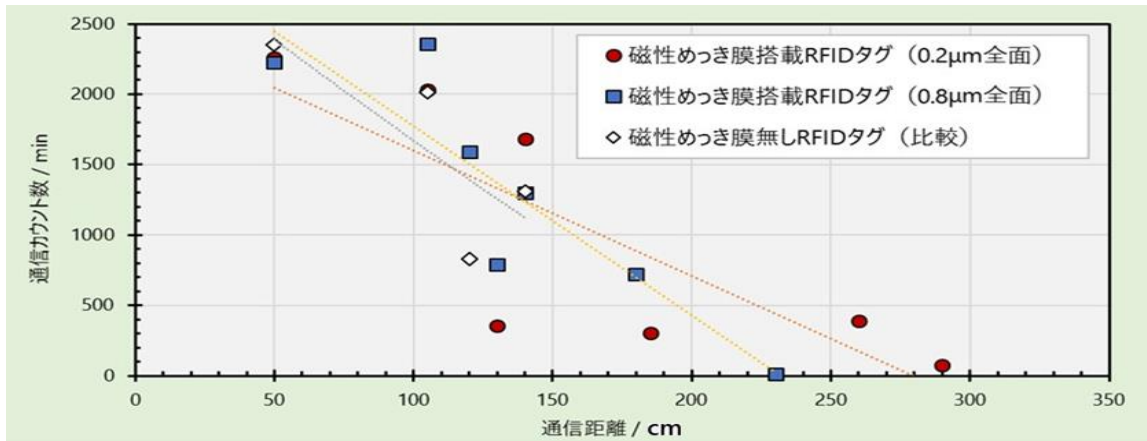
しかしながら、RFIDの通信状態は、周囲の使用環境により影響を受けやすい。なぜならば、パッ

シブ型のRFIDタグの動作原理は、リーダーライターが室内に作り出した電磁界からエネルギーを抽出し、回路を動作、リーダーライターの命令を解読（復調）する。さらに、この命令に従って負荷値を変化（変調）させることによって自分のIDやデータをリーダーライターに伝えるというものである。

そのため現実の室内環境においては、リーダーライターからの電磁波は壁や柱、さらに床から反

射をし、または吸収が起こる。パッシブ型のRFIDタグはリーダーライターからの直接達する電磁波だけでなく、周囲環境からの反射した電波も通信

に利用している。さらに、湿度や近隣で動作している機器も通信に影響を及ぼす。



		連続通信距離 (cm)	最大通信距離 (cm)	最大距離向上率 (磁性膜無を基準)	距離105cmのときのカウンタ数	カウンター向上率
1	磁性膜なし	105	160	-	2012	-
2	磁性膜搭載 (0.2μm)	110	230	144%	2030	101%
3	磁性膜搭載 (0.8μm)	105	290	181%	2360	117%

図3 居室環境下での通信試験結果

そこでSAITECの電波暗室および電磁波障害対策室内でRFIDタグの通信距離の測定を行った。電波暗室内では、反射の無い安定した通信試験が可能である。電波暗室の内側では、外部の電磁波の影響

がなく、リーダーライターからの電磁波(発信源)からの直接波との通信を測定することができる。

この環境においては、より再現性の高い通信距離の測定ができた。

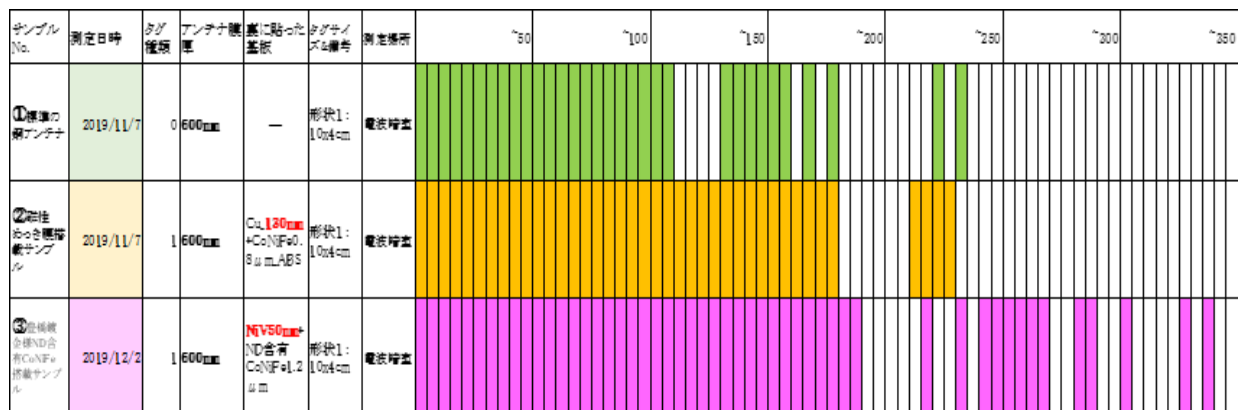


図4 通信評価結果 (電波暗室内)

一例として図4に標準の銅アンテナのみを使用したRFIDタグと磁性めっき膜搭載のRFIDタグの通信測定の結果を示した。

①は標準の銅アンテナを使用したRFIDであり②は①の裏に、磁性めっきを行った基板を貼ったRFIDタグ、③は①の裏に、ナノダイヤモンド(ND)

含有磁性めっきを行った基板を貼った RFID タグである。

RFID タグの裏に、②の磁性めっき基板 (CoNiFe めっき) を貼ると通信状態が安定し、途切れ途切れにしか通信できなかった領域においてもスムーズに通信が行えるようになった。

さらに、③の磁性めっき基板 (ND 含有 CoNiFe) を貼ることにより通信はより安定し、最大通信距離も伸びた。磁性めっき膜の搭載により RFID の通信品質は向上した。この磁性めっき膜搭載 RFID を目標であった面積 9 cm^2 とし ($1\text{ cm} \times 9\text{ cm}$)、室内環境 (電磁波反射のある環境) において通信距離 3 m が可能な RFID タグを製作した。市販の RFID タグを模したアンテナにおいても、磁性めっき膜を搭載したときの効果が見られた。

また磁性めっき膜搭載による良化の理由を調査するために、SAITEC 所有のネットワークアナライザを用いて、制作した RFID タグの共振反射特性の測定を実施したところ、リーダーライターの通信周波数に使用していた 920 MHz 前後共振波のブロード化による通信性能の安定性が示唆されるデータがとれた。

4 まとめ

SAITEC の電波暗室等にて RFID タグの通信性能試験を実施した結果、磁性めっき膜を RFID タグに搭載することで、非搭載時に較べて、通信が安定することが確認された。

また磁性めっき膜搭載 RFID 製作の目標であった面積 9 cm^2 以下、最大通信距離 3 m 以上で認識できた。

謝 辞

本研究は経済産業省の戦略的基盤技術高度化支援 (サポイン) 事業により実施されたものです。

参考文献

- 1) 根日屋英之、植竹古都美：ユビキタス無線工学と微細 RFID(2003)78
- 2) 新井宏之：新アンテナ工学(1996)129

差圧を用いた無電源で吊るさず携帯性・操作性に優れ移動制限のないポータブル補液ポンプの開発

＜経済産業省 戦略的基盤技術高度化支援事業＞

影山和則*¹ 赤坂拓郎*² 大沼勇樹*² 加藤貴司**

Development of Portable Rehydration Pump for Excellent Portability and Operability without Hanging with No Power Supply Using Differential Pressure Restrictions

KAGEYAMA Kazunori*¹, AKASAKA Takuro*², OHNUMA Yuki*², KATO Takashi**

抄録

本研究では、差圧を用いることで無電源で吊るさず携帯性・操作性に優れ移動制限のないポータブル補液ポンプの開発を目的とした、高齢者の増加傾向が進む在宅・介護施設や医療現場の調査を行い、医療事者による試作品のユーザビリティ評価試験を実施した。評価試験等で得られた結果を基に安全性・信頼性・使い勝手共に優れたデザインを構築し、使用者に対して、優しさや親しみやすさを有する補液ポンプを開発することができた。

キーワード：在宅介護，医療現場，ユーザビリティ評価，差圧，補液ポンプ

1 はじめに

輸液療法は一般的な医療行為であり、輸液パックを吊るし、重力によって生じる圧力で薬液を投与する方法が続けられている。しかしこの方法は患者に安静を強いる一方、移動による転倒事故や血液の逆流事故等の問題を引き起こしている。現状の問題点を解決するために、吊り下げず無電源で携帯性・操作性に優れまた安定した吐出精度を確保した輸液ポンプの開発を行った。

課題抽出を行い、利用シーンやターゲットユーザーを想定し、コンセプトモデルを作成した。



図1 課題抽出により作成したコンセプトモデル

2 研究内容

2.1 平成30年度

市場調査デザインプリントにより、現行の点滴と開発の輸液ポンプ機構の比較を行った。さらに、

*¹ 元 製品開発支援担当

*² 事業化製品化支援担当

** 東京都立産業技術研究センター

2.2 令和元年度

初年度で得られた成果をもとに、開発中の製品の利用を想定している医療現場である、総合川崎臨港病院及び当病院の訪問介護の現場実態とニーズ調査を行うと共に、医療従事者による試作品のユーザビリティ評価を実施した。

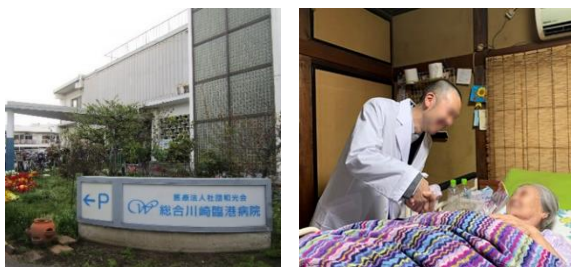


図2 医療現場の訪問医療における点滴の使われ方調査

調査・ヒアリングから得られた内容は、以下のとおりである。

- ・当初、想定していたほど、点滴治療を受けている患者は移動しない。
- ・室内は身体が不自由なため整理が行き届かず乱雑している家庭が多い。
- ・訪問介護を受ける家庭は、保険料や医療費の負担で生活に余裕がない家庭が多い。
- ・ベッド・寝床などの定位置がある。
- ・外出はほぼしない。
- ・家の中の移動は多少ある。
- ・和室の長押、洋服掛け、照明のひも等に簡易的に輸液バッグをさげている家庭が多い。
- ・家での移動手段は、手すり、車いす、歩行器、杖、簡易的な手押し車などである。
- ・トイレには自分で行きたいという声が多い。

次に、医療従事者による試作品のユーザビリティ評価を行った。開発中の3種の輸液ポンプ機構の使用感を比較することで、デザイン開発の方向性を確認した。

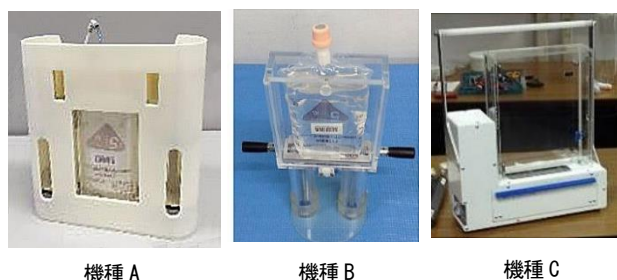


図3 試作した輸液ポンプ機構

対象者は、看護師資格を有する 20~50 代の女性で、直近半年以内に点滴を行った人 12 人を対

象とした。

調査は基礎属性として被験者の手の寸法、握力を測定した。機種ごとの調査としては、点滴を始める前に輸液バッグを加圧容器にセットする準備作業と、点滴終了後に機器から輸液バッグを外す処理作業とし、総合的には3機種の評価が終わった後に、3機種の操作性を比べて操作しやすかった順に順位をつけてもらい、各機種がその順位になった理由と改良してほしい点について聞き取りを行った。



図4 ユーザビリティ評価の実施状況

表1 ユーザビリティ評価の結果

	機種A	機種B	機種C
1位	8	4	0
2位	4	8	0
3位	0	0	12

本実験の総合評価の結果は、表1のとおり、機種Aのユーザビリティが最も高く、機種B、機種Cがこれに続くということになった。総合評価は機種Aが一番高いという結果に至ったことを踏まえ、開発者がこれまでの意見を集約することにより、機種Aをベースに、輸液ポンプケースのデザインを行うこととした。

2.3 調査で得られたデザインコンセプト

介護現場では、「トイレに行く行為は、患者の尊厳を守り患者自身も『自分がまだ動ける』という自信につながる」ということが重要視されていた。

トイレに行くことができれば、次に家事、散歩等の日常動作の自立支援に発展していくと考えられる。このことを示すデザインコンセプトを「トイレに行ける点滴」とした。

製品デザインのキーワードは、親近感、安心感とした。幾何的な形状ではなく、曲線で構成する

ことで、温かみのあるプロダクトになることを目指した。使用する場所は介護現場の室内を想定した。

ユーザビリティ評価から得られた改善のポイントは次のとおりである。輸液バッグを加圧容器に取り付ける操作をしやすくすること。重心を低することで安定感を持たせること。角を丸めるなどして怪我しにくい形状を目指すこと。付属品をなくしたり忘れるエラーを防ぐ対策を組み込むこと。これらを考慮してデザイン・設計を行った。

2.4 最終の本体デザインについて

平成30年度に作成したモデルから令和元年度における最終モデルまでのデザインを図5に示す。



図5 デザインの経過、変遷を示すモデル

①の初期モデルは、輸液ポンプ機構の形状、寸法が定まっていない時点のもので、サイズはワークショップなどで検討した理想に近い寸法になっている。その後、②～④のモデルは輸液ポンプ機構の試作が進んできた段階のものであり、当初の想定より大きなものだった。⑤のモデルは輸液ポンプ機構開発チームの努力により、ポンプ機構のサイズがコンパクトになり、それに伴い輸液ポンプケースもコンパクトにすることができた。室内での行動を考えたときに、取っ手が簡単に取り外しができるようにすることで利便性が向上させている。製品の表情も、メモリや輸液バッグが見える窓を楕円にして、被介護者に優しさや、可愛らしさを感じさせるデザインを心がけた。

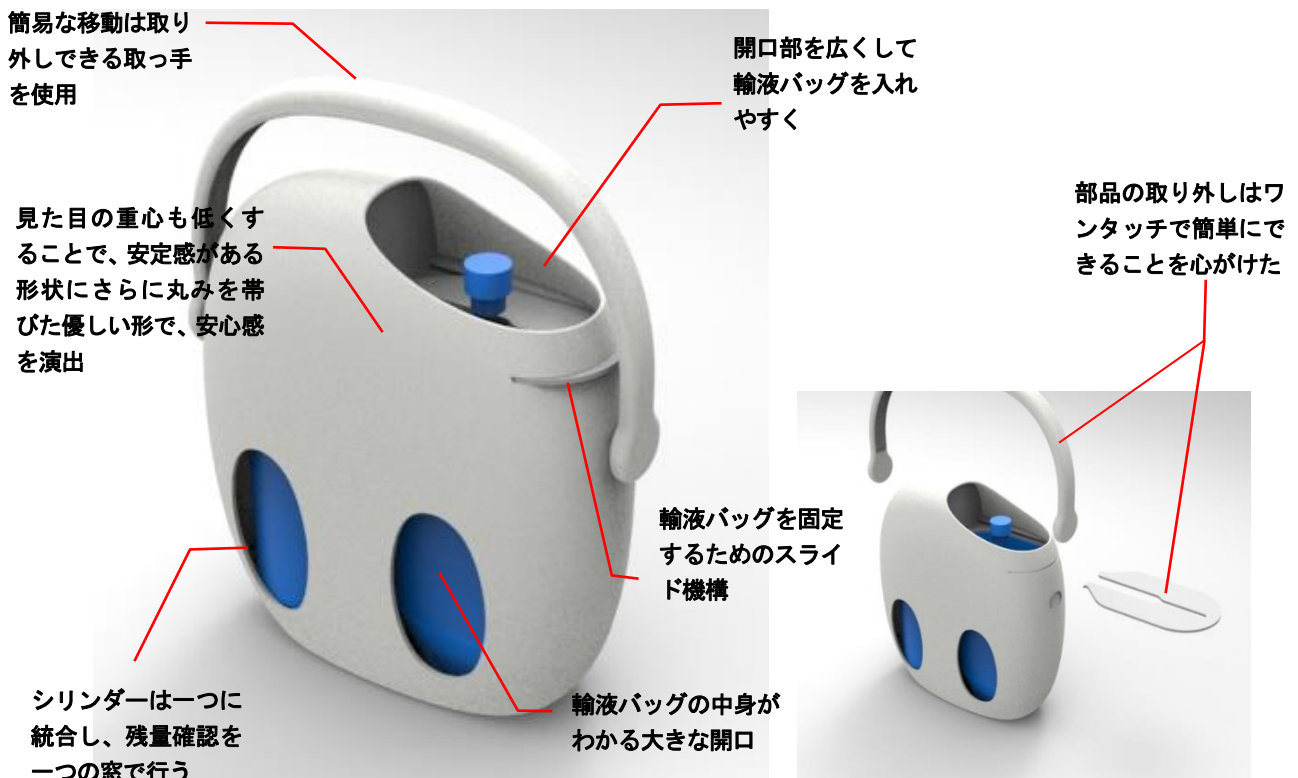


図6 調査から得られた結果を反映させたデザイン

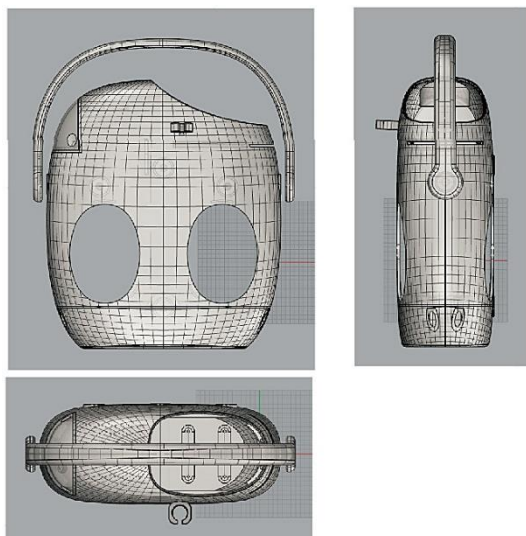


図7 3D図面作成ソフト Rhinoceros による設計

スタイロフォーム等による簡易試作を繰り返し、ソフトウェアRhinocerosによるモデリング、設計、3D図面の作成を行った。

取っ手をつけることで、軽微な移動を可能にした。上部の開口部は広くして輸液バッグを入れやすくしつつ、内蓋を付けて輸液バッグを固定できるようなスライド機構を採用した。

筐体に大きな窓を設けることで、空気圧の残量が確認でき、同時に輸液バッグの中身も確認しやすく、輸液残量がわかるようになっている。

全体は丸みを帯びた優しく可愛らしい形状にしており、窓を目に見立ててキャラクターを持たせることにより、図8に示すように本製品を使用する被介護者や患者に対して親しみの持てるデザインとした。



図8 実際に製作した試作

2.5 介護機器への対応について

介護現場を想定した使用シーン（車いす、歩行器、介護ベッド）を想定し、収納ケースの開発を

行った。この収納ケースを使用することによって、図10のように、開発品の取り付けが容易になり、室内の移動と介護機器への設置場所の対応が可能となった。



図9 多機能な収納ケース



図10 車イス、歩行器、介護ベッドの設置例

2.6 ウェアラブルへの対応

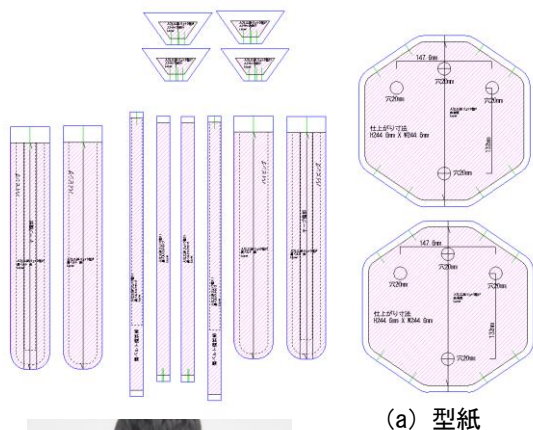
ウェアラブルへの対応としては、様々な患者の身体状況を考慮し、必要に応じて多様な持ち方を選択できるデザインを考案した。多様な持ち方を実現するために、把持部分と点滴本体にマグネット構造の治具を用いることで、簡単に付け外し可能な機能を持たせることで、図12のように「肩掛け」、「手提げ」、「背負い」の3種類の持ち方が可能になっている。



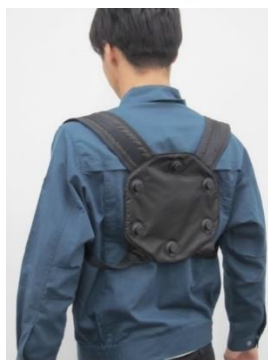
図11 脱着が容易なマグネット治具



図12 肩掛け、手提げ、背負い3種類の持ち方



(a) 型紙



(b) 試作品

図13 背負型の型紙設計と試作

3 結果及び考察

開発当初、輸液バッグを吊り下げることなく、無電源で携帯できるという開発の条件により様々な活用の範囲が想定された。例えば、病院の一般病棟における使用や介護施設、在宅介護から救急搬送における活用についても検討された。医療現場の調査・ヒアリングでは、一般病棟においては従来の輸液バッグの吊り下げ式が優位であり、患者が病棟を自由に歩き回るといった状況は看護師に負担を強いるなど、その病院の深い理解がなければ実現が難しいという意見が多かった。

デザイン開発にあたり、どこで使用するのかを定めることは重要な要素になるため、我々はターゲットユーザーを在宅被介護者に絞り込み、デザイン開発を進めることとした。在宅介護における吊り下げ式の輸液バッグは吊り下げる場所の確保が難しく、スタンドがあっても転倒などのリスクがあり、その不便さは医療現場の調査・ヒアリングにおいても指摘された。

また、在宅被介護者が自力でトイレに行けるこ

と、簡易な家事ができることがベッドで寝たきりにならない大きな要因であるという意見があった。

これらの要因から、デザイン開発のコンセプトを「トイレに行ける点滴」と定めることにした。

「トイレに行く」行為は、在宅被介護者の尊厳を守り、在宅被介護者自身も自分がまだ動けるといった自信につながるというのが、在宅介護現場のユーザーである介護者、被介護者のニーズであると考えた。

製品形状については、親近感、安心感のある形状で、曲線があり、丸みを帯びたプロダクトデザインを心がけた。製品イメージは優しいロボットの顔を思わせ、輸液バッグの残量を示す窓は被介護者をも守る目のような印象を与える効果がある。また、輸液ポンプケースの外寸や重量は、現段階で最小になるように設計しているが、輸液ポンプの小型化など技術面でいかに小さく軽くするかが今後の課題であり、それに即して本体のデザインも小さく軽く、より機能的な形状に発展させることができると考える。

4 まとめ

本研究では、一般的な輸液療法である、輸液バッグを吊るし、重力によって生じる圧力で薬液を投与する方法に代わり、吊り下げず無電源で携帯性・操作性に優れた安定した吐出精度を確保した輸液ポンプのデザイン開発を試みた。結果として、想定した諸条件を満たすことが可能な製品デザインを実現することができた。開発した製品が在宅・介護施設・救急医療現場の抱える課題の解決につながることを望むものである。

謝辞

本研究は、経済産業省の戦略的基盤技術高度化支援(サポイン)事業として、入江工研株式会社、国立研究開発法人産業技術総合研究所、独立行政法人東京都立産業技術研究センター、埼玉県産業技術総合センターとの共同研究により実施されたものです。

御指導・御助言・御協力をいただいた、総括研

究代表者の入江工研、中川雅晴執行役員、副総括代表の国立研究開発法人産業技術総合研究所、ジョン・カーウィー主任研究員、国立研究開発法人産業技術総合研究所、土井原良次主任研究員、独立行政法人東京都立産業技術研究センター加藤貴司主任研究員、ほか、研究に関連した入江工研株式会社、及び各機関の皆様にご感謝の意を表します。

参考文献

- 1)一般社団法人 人間生活工学研究センター
人間特性データベース,
<https://www.hql.jp/database/cat>, 2019.8.22

麺の風味形成における抗酸化物質の影響およびESRによるその迅速評価

＜飯島藤十郎記念食品科学振興財団 学術研究助成事業＞

成澤朋之*

Effect of Antioxidant Materials in Flavor Formation during Noodle-Making and a Rapid Evaluation Using ESR

NARISAWA Tomoyuki*

抄録

国内産小麦の麺の風味を形成する要因として、これまでに酸化酵素の関与が示唆されている。しかし、小麦粉中にはこの酵素の作用を阻害する抗酸化物質も存在しているため、生地熟成中におけるその影響を検討した。抗酸化物質であるルテインの含有量は農林61号において最も少なく、生地の4時間熟成後の残存量も農林61号が最少であった。相関分析の結果、揮発性成分生成において小麦粉中のルテインが関与していることが示唆された。また、ラジカル生成の迅速評価手法としてESR測定を行った結果、小麦粉をESR測定に供することにより麺製品の揮発性成分の生成を予測できることが示唆された。

キーワード：揮発性成分，GC/MS，熟成，ESR

1 はじめに

国内産小麦を使用した麺の味・香りに対する消費者のニーズは根強い。これまでの我々の研究^{1,2)}において、国内産小麦の香り成分は、生地調製時における小麦粉中の不飽和脂肪酸の酵素的酸化により引き起こされていることが推測された。この酵素的酸化はリポキシゲナーゼ(LOX)の作用により開始されると考えられるが、この酵素活性が麺用小麦品種「農林61号」において顕著に高いことを確認している。一方、一部の品種において、LOX活性が他の品種と同等であったにもかかわらず、ゆで麺における揮発性成分が少ないことが確認された。これは小麦粉中では抗酸化物質であるルテインも存在しているため、ルテインが麺の揮発性成分生成時の酸化分解反応に影響を与えていると考えられる。しかしながら、麺を含む小麦加工製品の揮発性成分生成プロセスへの抗酸化物質の関

与に関する研究事例は少ない。

上記の揮発性成分生成プロセスは、不飽和脂肪酸の酸化反応によって生じる過酸化脂質が介在しているため、不安定中間体として様々なラジカル種が生成していると推測される。ラジカル種の生成量を評価する手法として、電子スピン共鳴(ESR)が広く用いられている。ESRシグナル強度は、酵素的酸化に起因するラジカル生成と、抗酸化物質によるラジカル消去能のそれぞれが影響した値となることが予想され、各種小麦加工製品の揮発性成分との相関が推測される。これらの関係性が解明されれば、GC/MSに代わる揮発性成分生成能の迅速評価手法としてのESRの活用が期待できる。

そこで、国内産小麦の風味を高めた付加価値の高い麺製品開発のため、小麦粉生地調製時の揮発性成分形成プロセスへの抗酸化物質の影響を明らかにするとともに、ESRを用いた小麦粉の揮発性成分特性の迅速評価技術を確立させることを本研

* 食品プロジェクト担当

究の目的とした。

2 実験方法

2.1 試料

市販の農林61号(N61)、さとのそら(Sato)、きたほなみ(Kita)、ASWの1等粉(1F)、2等粉(2F)を使用した。

2.2 揮発性成分測定

生地調製直後および28℃のインキュベーター内で4時間熟成を行った生地3.0gについて、これらの揮発性成分をGC/MSを用いて分析した。解析は既報^{1,2)}の方法により行った。

2.3 ルテイン含有量測定

各種小麦粉試料からルテインを抽出し³⁾、高速液体クロマトグラフにより分析を行った⁴⁾。

2.4 ESR測定

小麦粉は650mg、生地は150mgをそれぞれ専用測定セルにとり、ESR測定を行った。ESR分光器はFA100(日本電子(株)製)を用い、室温(25℃)にて測定を行った。

3 結果及び考察

GC/MSによる揮発性成分測定の結果、74化合物が検出された。揮発性成分測定結果のPCAスコアプロットを図1に示す。農林61号においてアルデヒド類の生成量が多いことが確認された。また、4時間熟成を行った生地は、アルコール類、アルデヒド類、フラン類が減少し、ピロールが蓄積することが確認された。

ルテイン含有量は、小麦粉試料ではさとのそら1等粉が最も多く、農林61号2等粉が最も少なかった(図2)。また、生地を4時間熟成することで消費され、その含有量が減少することが確認された。熟成後の残存量も農林61号は最も少なかった。

ESR測定の結果、小麦粉試料では農林61号2等粉のシグナル強度が最も大きく、さとのそらやASWの1等粉が最も小さかった(図3a)。生地試料では農

林61号2等粉が最も大きく、きたほなみ1等粉が最も小さかった(図3b)。また、小麦粉試料に対して生地試料では、乾燥重量あたりのシグナル強度が5倍~10倍に増加しており、加水によりラジカルが生成されていることが確認された。これらのピークは、そのg値からアルコキシラジカル由来だと推測された。相関解析の結果(表1)、小麦粉の測定時におけるESRシグナル強度が、揮発性成分生成、熟成中の変化、およびルテイン含有量と相関しており、小麦粉試料をESR測定に供することにより、揮発性成分の生成を総合的に予測できることが示唆された。

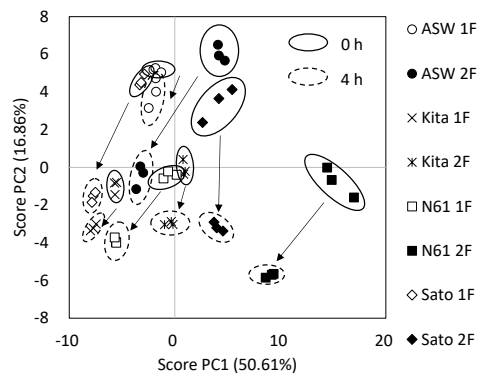


図1 小麦粉生地の揮発性成分分析結果のPCAスコアプロット

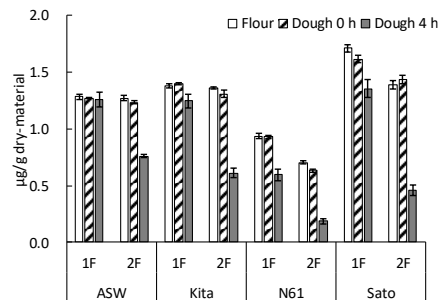


図2 小麦粉試料と生地試料中のルテイン含有量

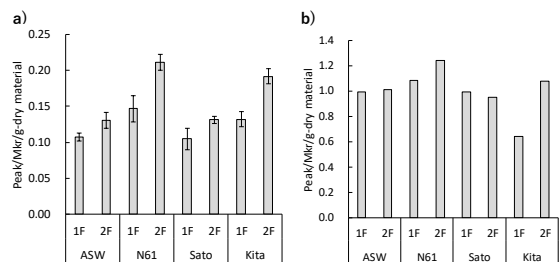


図3 小麦粉試料と生地試料のESRシグナル強度
a) 小麦粉試料、b) 生地試料

表1 ESRシグナルとルテイン含有量および
GC/MS測定結果との相関解析Liquid Chromatography in Durum Wheat Grain, *J. Agric. Food Chem.* 50, 6663-6668, 2002

		Lutein			GCMS	
		Flour	Dough 0h	Dough 4h	PC1	PC2
ESR	Flour	-0.673	-0.708	-0.786	0.697	-0.680
	Dough	-0.566	-0.646	-0.646	0.731	0.003

4 まとめ

農林 61 号における揮発性成分の生成量の多さは、以前から確認されている LOX 活性の高さの他、抗酸化物質であるルテイン含有量の少なさが要因の一つであることが示唆された。また、揮発性成分の生成は、小麦粉を ESR 測定に供することにより予測できることが示唆された。

謝 辞

本研究は公財)飯島藤十郎記念食品科学振興財団による学術研究助成(H31-38)を受けたものです。

参考文献

- 1) Narisawa T., Nakajima H., Umino M., Kojima T., Asakura T., Yamada M.: Volatile Compounds from Japanese Noodles, "Udon," and their Formation during Noodle-Making, *J Food Process. Technol.* 8:11, 2017
- 2) Narisawa T., Nakajima H., Umino M., Kojima T., Yamashita H., Kiribuchi-Otobe C., Yamada M., Asakura T.: Cultivar differences in lipoxygenase activity affect volatile compound formation in dough from wheat mill stream flour, *J. Cereal Sci.*, 87, 231-238, 2019
- 3) Hussain A., Larsson H., Kuktaite R., Olsson M.E., and Johansson E.: Carotenoid Content in Organically Produced Wheat: Relevance for Human Nutritional Health on Consumption. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12: 14068-14083, 2015
- 4) Hentschel V., Kranl K., Hollmann J., Lindhauer M. G., Böhm V., Bitsch R.: Spectrophotometric Determination of Yellow Pigment Content and Evaluation of Carotenoids by High-Performance

次世代蓄電池技術研究開発

—マグネシウム蓄電池の開発—

栗原英紀*¹ 稲本将史*²

Development of Next-Generation-Battery

—Development of Magnesium Rechargeable Battery—

KURIHARA Hideki*¹, INAMOTO Masashi*²

抄録

マグネシウム蓄電池の製品化を図るにあたり、Mg合金負極の研磨工程が支障となることが見出された。その解決方法として無水マレイン酸溶液による処理を検討した。酸化被膜を形成したマグネシウム合金に対して、この溶液処理を行い、これを負極に、活性炭を正極に用いて電池を構成し、充放電試験を行った。無水マレイン酸溶液処理により充放電サイクル特性が向上する結果が得られた。この結果から、この溶液処理は工業化しにくい不活性雰囲気での研磨処理の代替となる可能性が見出された。

キーワード：マグネシウム蓄電池，マグネシウム合金，酸化被膜，無水マレイン酸

1 はじめに

電動車両の普及や自然エネルギー利用システムの進展により、蓄電池の高性能化が求められている。こうした背景の中、マグネシウム (Mg) 金属は高い体積理論容量 (リチウム金属を超える)、資源の豊富さ、デンドライト析出しないことによる安全性の高さから、次世代蓄電池材料の一つとして挙げられている。しかしながら、このMg金属を用いた蓄電池には正負極、電解液いずれにも課題がある。近年、これらを解決する要素技術について種々の研究成果が報告されているが²⁻⁶⁾、Mg蓄電池は実用化には至っていない。

これまでに我々は、バナジウム酸化物正極、Mg銅合金負極、無水コハク酸電解液を開発し、これらを構成したMg蓄電池を提案した⁷⁾。専用治具を用いて、室温で蓄電池動作することを確認している⁷⁾。

本年度は、この電池のラミネートセルでの製品化を検討した。製品化のための課題を抽出し、解決方法の検討を行った。その一つとして、Mg合金負極の研磨工程が製品化の支障となることが見出された。

Mg合金は表面に酸化被膜が形成されるため、これを電池材料として使用するには、不活性雰囲気中での研磨によって、酸化被膜を除去して金属面を露出させる必要がある。しかし、この研磨工程は雰囲気制御中での作業や水噴霧なしでの研磨粉塵処理が必要になり、工業化しにくいことが判明した。

一方、我々は、電解液に環状酸無水物を添加することにより、Mg合金に良好な被膜が形成され、Mg合金が室温付近で安定して酸化還元することを見出した⁸⁾。しかしながら、環状酸無水物の一つである無水マレイン酸 (MA) を用いた場合は被膜が溶解し、挙動が異なる知見が得られていた。

*¹ 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

*² 化学技術担当

そこで、MA溶液に浸漬することによりMg合金の酸化被膜除去を試みた。すなわち、工業化しにくい不活性雰囲気中での研磨工程を溶液処理で代替することを検討した。

2 実験方法

一定の酸化被膜が形成された Mg 合金 (Mg-O) は以下のように作製した。Mg 合金 (AZ31、日本金属) を水中で研磨したのち、35°C 大気中で24時間放置して作製した。酸化被膜の処理は、アルゴン (Ar) 雰囲気のグローブボックス中で、MA をジメチルアセトアミド (DMA) に溶解した溶液に浸漬し、その後、DMA で洗浄することにより行った。

Mg 蓄電池は T 型電池セル治具 (三桜工業) を用いて、以下のように構成した。負極には Mg-O、MA 処理した Mg-O および Ar 雰囲気中で研磨した Mg-O を用いた。正極には活性炭電極 (AC) 電極を用いた⁹⁾。電解液には無水コハク酸 (SA、キシダ化学) および、MgTFSA₂ (キシダ化学) を DMA (キシダ化学) に溶解したものを用いた⁹⁾。充放電試験は、35°C で放電3時間、充電9時間で行った。

3 結果及び考察

各 Mg 合金負極と AC 正極で構成した電池の充放電曲線を図1-3に示す。Mg-O を図1に MA 溶液処理した Mg-O を図2に、Ar 中で研磨した Mg-O を図3に示す。Mg-O を用いたものは、サイクルとともに充電電圧が増大し、著しくサイクル劣化した。これは Mg-O が不動態化したことを示唆している。一方、MA 溶液処理した Mg-O は、研磨した Mg-O と同様に電圧が上昇した状態で安定してサイクルした。ただし、MA 処理した Mg-O は、研磨した Mg-O よりもやや電圧が低かった。これらの結果は MA 処理では Mg 合金の酸化被膜は除去しきれないが、Mg 合金が動態化したことを示唆している。このことから、MA 溶液処理が不活性雰囲気中での研磨工程の代替となり、Mg 合金の実用的な酸化被膜処理方法となる可能性が見出された。

4 まとめ

Mg 合金を電池負極として使用するため必要となる不活性雰囲気中での研磨工程は、MA 溶液処理で代替できる可能性を見出した。これにより、工業化が促進されると推測される。

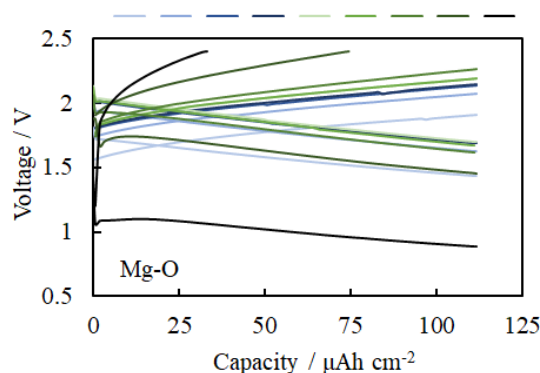


図1 Mg-O 負極と AC 正極から構成した電池の充放電曲線 (25°C、2-10サイクル)

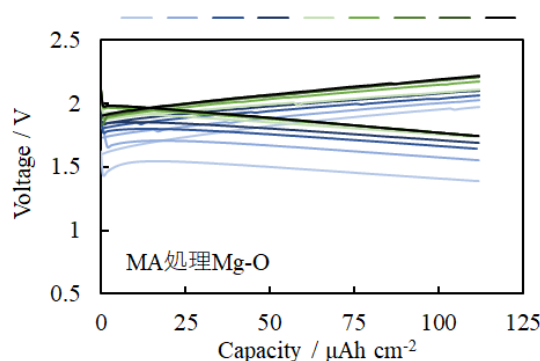


図2 MA 処理した Mg-O 負極と AC 正極から構成した電池の充放電曲線 (25°C、2-10サイクル)

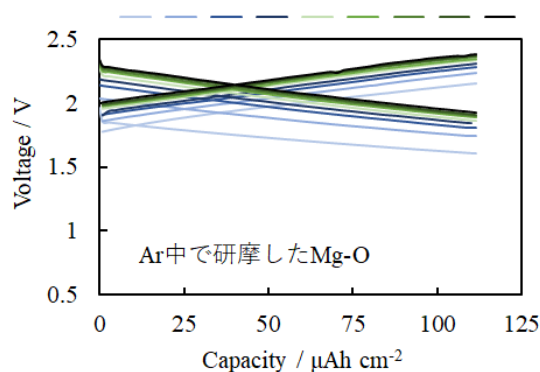


図3 Ar 雰囲気中で研磨した Mg-O 負極と AC 正極から構成した電池の充放電曲線 (25°C、2-10サイクル)

参考文献

- 1) M. Hattori, et al., *J. Phys. Chem.* **122**-44, 25204-25210 (2018).
- 2) Y. Orikasa, et al., *Sci. Rep.* **4**, 5622 (2014).
- 3) Q. D. Truong, et al., *J. Pow. Sou.*, **361**, 195-202 (2017).
- 4) N. Ishida, et al., *Chem. Lett.*, **46**, 1508-1511 (2017).
- 5) D. Aurbach, et al., *Nature*, **407**, 724-727 (2000).
- 6) Y. Gofer, et l., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A257 (2006).
- 7) 栗原英紀, 稲本将史, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第17巻 (2019)
- 8) 第57回電池討論会要旨集2D07.
- 9) 第58回電池討論会要旨集3D07.

次世代蓄電池技術研究開発

—リチウム硫黄電池の開発—

栗原英紀*¹ 稲本将史*²

Development of Next-Generation-Battery

—Development of Lithium-Sulfur Battery—

KURIHARA Hideki*¹, INAMOTO Masashi*²

抄録

硫黄正極は高容量で安価であるため、リチウム硫黄電池は高性能次世代電池として検討されている。しかし、硫黄正極は充放電によりポリスルフィドアニオンが溶解し、負極と反応してサイクルが劣化する課題がある。本研究では、負極にバナジウム酸化物被膜を形成することにより課題解決を試みた。容量は理論容量の1/3程度であるが、安定してサイクルする結果が得られた。負極被膜形成により硫黄正極の課題が解決できる可能性を見出した。

キーワード：リチウム硫黄電池，硫黄正極，シャトル効果，バナジウム酸化物

1 はじめに

電動車両の普及や自然エネルギー利用システムの進展により、蓄電池の高性能化が求められている。こうした背景の中、近年、高容量が期待される電池材料として、硫黄が注目されている。硫黄は一般的な正極材料 (LiCoO₂) の約6倍の理論容量を有する。また、資源的にも豊富で、今後の蓄電池の普及に対しても十分な生産量が期待される数少ない材料である。さらに、石油精製時に副生成物として産出されるため、コスト面でも有利である。金属リチウム負極と硫黄正極とからなるリチウム硫黄電池は、高性能次世代電池として検討されている。

しかしながら、硫黄正極には、次の問題がある。硫黄正極が電池動作するとポリスルフィドアニオンが生成し、電解液に溶出する。これが負極と反応し、容量が低下する (シャトル効果)。この解

決策として、硫黄を多孔性のカーボンなどに包含する方法¹⁻²⁾やポリスルフィドアニオンが溶解しない電解液を用いる方法³⁻⁵⁾、セパレータにより負極との接触を抑制する方法⁶⁾などが提案されている。しかし、実用には至っていない。

本研究では、負極側をコーティングすることによりシャトル効果の解決を試みた。コーティング剤としては、負極の低電位でも安定していること、高分子化すること等の条件からバナジウム酸化物を検討した。我々は、バナジウム酸化物をマグネシウム蓄電池正極材料として利用することを検討してきた。本研究開発は、これらの知見を活用した。

2 実験方法

2.1 負極への被膜形成

負極へのバナジウム酸化物被膜の形成は、以下の正負極および電解液で電池を構成して、低電流密度 (150 μ Acm⁻²) で充放電することにより行っ

*¹ 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当*² 化学技術担当

た。正極は硫黄、アセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデンを重量比 8:1:1 で混合し、N-チロピロリドンを添加したスラリーをカーボンペーパーに塗工して作製した。負極には金属リチウムを用いた。電解液は一般的なリチウムイオン電池用電解液 (1M LiPF₆ EC-DMC (3:7) キンダ化学) に所定量のバナジン酸リチウム (LiVO₃、高純度化学研究所) を溶解し作製した。電池セルにはフラットセル (宝泉) を用いた。

2.2 充放電試験

2.1で構成した電池に対して、負極被膜形成後、充放電試験 (TOSCAT3000、東洋システム) を行った。25°Cで150mAhg⁻¹ : 0.2C (5時間で充放電) のレートで充放電を繰り返した。

3 結果及び考察

充放電試験の結果を図1に示した。容量600mAhg⁻¹で安定して充放電サイクルする結果が得られた。これは、負極のバナジウム酸化物被膜により正極で生成したポリスルフィドイオンと負極との反応が抑制されたことを示唆している。すなわち、課題であったシャトル効果が抑制されたことを示している。ここで、LiVO₃は、オルトバナジン酸イオン (VO₄⁻) が線状に重合したポリマーとして存在する (メタバナジン酸イオン)。したがって、負極被膜はこのポリマーによって形成されと考えられる。このため、ポリスルフィドイオンのアタックに対して安定したと推測される。

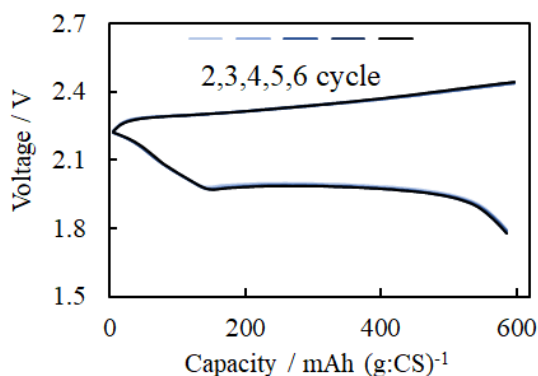


図1 バナジウム酸化物被膜を形成したリチウム硫黄電池の充放電曲線

本実験におけるリチウム硫黄電池は、電圧2V、正極容量600mAhg⁻¹であり、一般的なリチウムイオン電池の電圧3.7V、正極容量150mAhg⁻¹を超えるエネルギー密度が期待される。

4 課題

4.1 正極集電箔に金属箔を適用

本実験では、正極集電箔にカーボンペーパーを用いたが、溶接ができないため、電池セル化が難しい。このため、アルミ箔等の金属箔の適用が望まれる。しかしながら、本実験系ではポリスルフィドアニオンの生成が抑制されないため、金属箔が腐食する可能性がある。そこで、ポリスルフィドアニオンの溶出が抑制された正極が望まれる。

4.2 さらに高容量化

硫黄の理論容量は1672mAhg⁻¹であるが、本実験では、600mAhg⁻¹しか利用できていない。硫黄の理論値に近い容量を引き出せる正極の適用が望まれる。

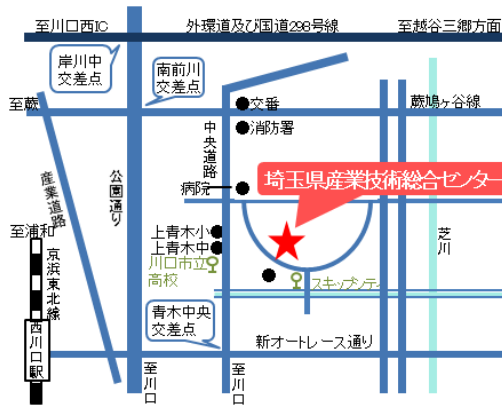
5 まとめ

金属リチウム負極、硫黄正極、及び、バナジン酸リチウムを添加した電解液によりリチウム硫黄電池を構成し、定電流で充放電することにより電負極にバナジウム酸化物被膜を形成した。バナジウム酸化物被膜により硫黄正極の課題であるシャトル効果が抑制される結果が得られた。

参考文献

- 1) L. Sun et al., *ACS Nano*, **10**, 1300 (2016).
- 2) C. Yan et al., *J. Power Sources*, **327**, 212 (2016).
- 3) 都築誠二ら, *電気化学*, **82**, 1079 (2014).
- 4) 豊田自動車, 特開2014-197472.
- 5) Y. Ishino, et al., *Energy Tech.*, **7**, 197 (2019).
- 6) スリーダム, WO2016/047360.

【問い合わせ先】



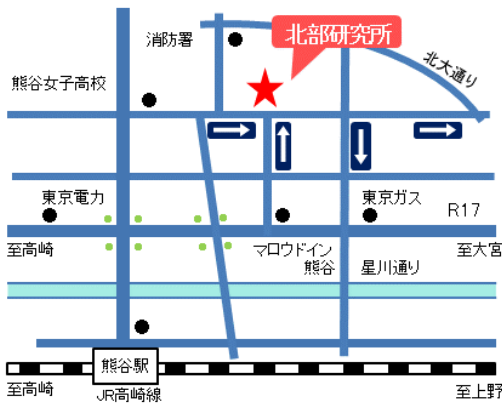
埼玉県産業技術総合センター

〒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

令和元年度 埼玉県産業技術総合センター研究報告 Vol.18

令和2年12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 048-265-1368 (金・繰越 金) FAX 048-265-1334
URL <https://www.pref.saitama.lg.jp/saitec/>

無断複写・転載を禁じます