

熊本県産業技術センター

研 究 報 告

第 50 号 平成 23 年度

.....
REPORTS OF
KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH
INSTITUTE
No.50 2011.4-2012.3
.....

平成 24 年 10 月

熊本県産業技術センター
〒862-0901 熊本市東区東町 3-11-38

Published by
Kumamoto Industrial Research Institute
3-11-38, Higashi-machi, Higashi-Ku, Kumamoto 862-0901 Japan

熊本県産業技術センター研究報告

第 50 号 (平成 23 年度)

目 次

【論 文】

食パン用米粉原料としての水稻品種の比較と乾式小型製粉機による製粉	工藤康文	1
	三牧奈美	

地域企業支援のための WEB 利用 CAE 活用支援システムの 構築・応用に関する研究開発	土村将範	7
	黒田修平	
	道野隆二	
	川村浩二	
	河北隆生	

【転 載】

木質 3 層構造材の遮音性能 (第 3 報)	中村哲男	12
—合板を非対称配置した 3 層壁の音響透過損失— 木材学会誌, Vol. 57, No. 4, pp. 203-210 (2011)	矢野 隆 村上 聖 川井敬二 江藤留寿 北原良誠	

有機薄膜関連技術～ポリマービーズによる高導電性透明電極のための ケミカルソフト研磨剤 (CMP) の開発	永岡昭二	20
平成 23 年度九州・沖縄地域公設試&産総研 企業化 Know-how 事例集, pp. 17-22 (2012)	城崎智洋 堀川真希 伊原博隆 高藤 誠 佐藤 賢 田上梨沙	

カチオン性ポリマー微粒子から調製された 透明導電膜研磨用ケミカルソフト研磨材	山之内瑛生	26
Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers (15 th) and Fibers(13 th) pp. 253-254 (2011)	永岡昭二 城崎智洋 堀川真希 高藤 誠 伊原博隆	

抗細菌性および抗カビ活性をもつホウ酸架橋高分散性 キトサン微粒子の調製とキャラクター化	齋田佳菜子	28
Carbohydrate Research Vol. 349 pp. 52-58 (2012)	永岡昭二 城崎智洋	

堀川真希
松田茂樹
伊原博隆

ホウ酸架橋高分散性キトサン微粒子の調製と抗細菌性

および抗カビ活性を有する材料への応用 永岡昭二 35

Chemistry letters Vol. 39, No. 9 pp. 935-937 (2010)

齋田佳菜子
小林清太郎
堀川真希
城崎智洋
高藤 誠
伊原博隆

REPORT OF
KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

Vol. 50 (2011. 4–2012. 3)

CONTENTS

【Original papers】

- The Comparison of The Paddy-rice Cultivars for Bread Use Rice Flour Materials and
Flour Milling with The Dry Process Small Size Mill
Yasufumi KUDOH and Nami MIMAKI 1
- Development of WEB Based Remote CAE Analysis Support System
Masanori TSUCHIMURA, Shuhei KURODA, Ryuji MICHINO,
Kohji KAWAMURA and Takao KAWAKITA 7

【Reprinting】

- Sound Insulation of Wooden Three-layered Material III:
Sound Transmission Loss of Asymmetrically Bound Three-layered Walls
Tetsuo NAKAMURA, Takashi YANO, Kiyoshi MURAKAMI, Kenji KAWAI,
Tomehisa ETOH and Ryosei KITAHARA 12
Mokuzai Gakkaishi, Vol. 57, No. 4, pp.203–210 (2011)
- Technique for Photo-electro Organics –Chemical Polishing Soft Materials for
Transparent Conductive Layer from Cationic Polymer Spherical Microbeads–
Shoji Nagaoka, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa, Hirotaka Ihara,
Makoto Takafuji, Ken Satoh and Risa Tanoue 20
2011, Know-How Reports for Business by Industry, Public Research
Institute & AIST at Kyushu–Okinawa, Japan, pp. 17–22 (2012)
- Chemical Polishing Soft Materials Prepared from Cationic Polymer Spherical
Microbeads for Transparent Conductive Layer
Akio Yamanouchi, Shoji Nagaoka, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa,
Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara 26
Pusan–Gyeongnam/Kyushu–Seibu Joint Symposium on
High Polymers (15th) and Fibers(13th) pp. 253–254 (2011)
- Preparation and characterization of dispersible chitosan particles with borate
crosslinking and their antimicrobial and antifungal activity
Kanaoka Saita, Shoji Nagaoka, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa,
Shigeki Matsuda, Hirotaka Ihara 28
Carbohydrate Research, Vol. 349 pp. 52–58 (2012)
- Preparation of Dispersible Chitosan Particles with Borate Crosslinking
for Antimicrobial and Antifungal Application
Shoji Nagaoka, Kanaoka Saita, Seitaro Kobayashi, Maki Horikawa,
Tomohiro Shirosaki, Makoto Takafuji, and Hirotaka Ihara 35
Chemistry letters, Vol.39, No.9 pp. 935–937 (2010)

食パン用米粉原料としての水稻品種の比較と 乾式小型製粉機による製粉

工藤 康文*・三牧 奈美**

* 食品加工技術室、** 食品加工技術室（現：熊本県農業研究センター生産環境研究所）

The Comparison of The Paddy-rice Cultivars for Bread Use Rice Flour Materials and Flour Milling with The Dry Process Small Size Mill Yasufumi KUDOH and Nami MIMAKI

小型の旋回気流式微粉碎機を使用して白米を製粉し、米品種による米粉品質の差異を検討したところ、あきまさり他6品種系統の損傷澱粉率は7.2～9.2%、平均粒径は83～122 μm の範囲であったが、食パンの比容積は2.9～3.7ml/gで、ミズホチカラの食パンの膨らみが最も良かった。旋回気流式微粉碎機の最適な運転パラメーターM（主モーターの周波数）、F（粗割器の周波数）、S（粗割器の間隙）を設定するためにパラメーターを変化させて製粉したところ、最良な食パン用の米粉を効率よく製粉するためのパラメーターは、M=40、F=30、S=広であった。また、Mを49以上に設定することにより、本機で湿式製粉が可能であり、乾式製粉の米粉より米粉食パンの膨らみや色調が良好な米粉を製粉できた。

1. はじめに

水田の有効利用による食料自給率向上対策として、米粉は注目を集めている。県内の加工組織では、自らが生産したコメを用いてパンやスイーツなどの製造・販売を行うため、小ロットの米粉製粉法の開発を求めている。これまで、コメの微細粉化のために各種の製粉法が開発され実用化されている^{1), 2), 3), 4)}が、その多くは原料に吸水させて柔らかくしてから、気流式粉碎機やピンミル式粉碎機で粉碎する湿式製粉法である。このような湿式製粉法は、乾燥工程を必要とするので装置が大型化し高コストであること、また雑菌の繁殖防止のための衛生管理が煩雑であることなど、加工組織等の小規模の米粉利用者では湿式製粉法は導入しにくい。そこで、小型の乾式気流式粉碎機を用いて高品質な食パン用米粉を製造するために、県内で栽培可能な品種系統の中から米粉食パンに最適な品種を選定するとともに、製粉機の運転条件の検討を行った。また、サイクロンにより米粉を吸引する構造を有する本機の構造に着目して、吸水させた米を原料として使用する湿式製粉が可能か否か検討した。

2. 材料及び方法

2.1 製粉法

1) 使用した製粉機

小型の旋回気流式微粉碎機（株式会社山本製作所製、MP2-350YS2）を用いて製粉を行った。本機の運転パラメーターM（主モーターの周波数）、F（粗割器の周波数）、S（粗割器の間隙）を変えて、白米4

kgを製粉した。

2) 米粉の原料

原料の米は熊本県農業研究センターで栽培された玄米（あきまさり、くまさんの力、タカナリ、タチアオバ、ヒノヒカリ、ミズホチカラ、北陸193号）を精米して得られた白米を用いた。また、湿式製粉では、白米を1時間水に浸漬後、遠心分離器により脱水した後、製粉を行った。

2.2 米粉の品質評価

1) 損傷澱粉率の測定法

米粉の澱粉損傷率は、STARCH DAMAGE ASSAY KIT (Megazyme社製)を用いて測定した。

2) α 化度の測定法

米粉の α 化度は、貝沼らの β -アミラーゼ・プルラナーゼ法⁵⁾に準じて測定した。なお、 β -アミラーゼ（大麦由来、43units/mg）は和光純薬工業株式会社製、プルラナーゼ（*Aerobacter aerogenes*由来、2000units/g）は林原生物化学研究所製のものをを用いた。

3) 水分

米粉3gを予め恒量を求めたアルミカップに精秤し、135℃・1時間乾燥後、デシケーター中で30分間放冷して精秤し、乾燥前後の重量の差を水分とした。

4) 澱粉粒子の平均粒径

レーザー回析（Mie散乱）式粒度分布測定装置（Malvern Instruments Ltd, Mastersizer 2000）により、99.5% エタノールを溶媒として米粉の粒度解析を行い、体積基準の平均値を平均粒子径とした。

5) 米粉の色調

米粉を測定用セル（内径30mm、深さ13mm）に詰め、

測色色差計（日本電色工業株式会社製、ZE-2000）を用いて、L値、a値及びb値を測定した。

6) 米粉の糊化特性

米粉に水を加え、10% (W/W) 濃度でラッピドビスコアアナライザー (NEWPORT SCIENTIFIC RVA Super3) を用いて、最高粘度、ブレイクダウン値を測定した。

2.3 米粉食パンの製法及び品質評価

1) 米粉食パンの製造法

市販の米粉ベーカリー（サンヨー社製、SPM-KP10）を用いて、食パンを製造した。すなわち、米粉240gにグルテン60g、水200gを加え、さらに食塩4g、砂糖20g、スキムミルク10g、バター20g、ドライイースト4gを加えた。捏ね時間は16分とし、ベンチタイムを26分間とって、米粉食パンコースで焼成した。

2) 米粉食パンの品質評価

焼成後、室温で1時間放冷し、食パンの重量を求めた。また、食パンの体積を菜種置換法で測定して、上述の食パン重量で除して、食パンの比容積を求めた。さらに、食パンを15mmの厚さでスライスし、15mm×15mm×50mmの切片を作成し、クリープメーター（株式会社山電製、RE2-3305B）を用いて、食パン切

片の破断荷重を求め、食パンの硬さとした。測定に使用したブランジャーはL50及び49である。なお、測定は6回反復し、その平均値を求めた。

3. 結果

3.1 品種による米粉及び米粉食パンの品質の差異

表1に旋回気流式微粉碎機を使用して製粉（製粉機の運転条件：M=43、F=22、S=広）した米粉の品質を示す。

損傷澱粉率の範囲は、7.5～9.2%でくまさんの力及びタカナリが低く、タチアオバ及びミズホチカラが高かった。α化度は9.6～38.7%の範囲にあり、ミズホチカラが最も低く、タチアオバは極めて高かった。平均粒径は83～122 μmの範囲であり、タカナリ、タチアオバ及びミズホチカラが小さく、ヒノヒカリは大きかった。

米粉の色調は、L値、a値及びb値共に、品種間に大きな差異は認められなかった。

米粉の糊化特性では、最高粘度は256～347RVUの範囲で、ミズホチカラは低く、北陸193号は高かった。ブレイクダウンは、147～232RVUの範囲でミズホチカ

表1 米粉の品質

品種名	損傷澱粉率 (%)	α化度 (%)	平均粒径 (μm)	最高粘度 (RVU)	ブレイクダウン (RVU)	L値	a値	b値
あきまさり	8.2	12.5	93	305	182	95.6	-0.1	4.7
くまさんの力	7.5	15.8	115	309	179	95.3	-0.1	5.3
タカナリ	7.5	15.0	85	321	206	95.6	0.0	4.3
タチアオバ	9.2	38.7	83	289	168	95.2	0.0	5.1
ヒノヒカリ	8.6	15.0	122	314	161	94.9	-0.1	5.2
ミズホチカラ	9.1	9.6	86	256	147	95.4	0.0	4.9
北陸193号	8.4	19.8	90	347	232	95.5	0.0	4.3

表2 米粉食パンの品質

品種名	比容積 (ml/g)	硬さ (N)	L値	a値	b値
あきまさり	3.1	2.8	74.0	0.2	15.3
くまさんの力	2.9	2.1	73.8	0.1	15.5
タカナリ	3.0	2.7	73.5	-0.2	15.1
タチアオバ	2.9	3.0	74.2	0.0	14.9
ヒノヒカリ	3.0	2.2	74.0	0.3	14.9
ミズホチカラ	3.7	1.9	74.8	0.4	14.9
北陸193号	3.0	2.7	74.2	0.0	14.5

ラは低く、北陸193号は高かった。

表2に旋回気流式微粉碎機 (MP2-350YS2) を使用して製粉 (製粉機の運転条件: M=43、F=22、S=広) した米粉を用いて製造した食パンの品質を示す。

米粉食パンの比容積は、2.9~3.7ml/gの範囲で、くまさんの力及びタチアオバが小さく、ミズホチカラが大きかった。硬さは、1.9~3.0Nの範囲にあり、ミズホチカラが最も小さく、タチアオバが最も大きかった。米粉食パンの色調は、L値、a値及びb値共に品種間に大きな差異は認められなかった。

以上のとおり、あきまさり他6品種系統の損傷澱粉率、 α 化率、最高粘度及び糊化特性に差異が認められ、また供試した品種系統ではミズホチカラの食パンの膨らみが最も良かった。

3.2 旋回気流式微粉碎機の運転条件と米粉及び米粉食パンの品質の差異

本実験に供した旋回気流式微粉碎機は、三つの運転パラメーター、すなわちM(主モーターの周波数)、F(粗割器の周波数)、S(粗割器の間隙)がある。

そこで、ミズホチカラ及びあきまさを原料に、主モーターの周波数M(40、43、46)、粗割器の周波数F(22、30)及び粗割器の間隙S(狭、広)を変化させて製粉した米粉の品質特性値及び製粉効率を

表3に示す。

ミズホチカラでは、損傷澱粉率は6.0~11.2%、 α 化度は13.3~29.1%、平均粒径は47~137 μ m、最高粘度は221~270RVU、ブレイクダウンは115~157RVU、米粉食パンの比容積は2.5~3.4ml/g、硬さは1.9~3.6の範囲で変化した。製粉効率は、173~454g/分の間で変化した。

あきまさりでは (データ略)、損傷澱粉率は6.7~11.1%、 α 化度は15.6~38.6%、平均粒径は57~114 μ m、最高粘度は274~324RVU、ブレイクダウンは149~204RVU、米粉食パンの比容積は2.3~3.2ml/g、硬さは1.9~4.1Nの範囲で、製粉効率は151~372g/分の範囲で変化した。

このように、本機はいずれの品種でも、M、F及びSの運転パラメーターを変化させることにより、品質特性の異なる多様な米粉を製造でき、また製粉効率も2~3倍程度異なることが明らかとなった。

次に、これらの運転パラメーターが米粉及び米粉食パンの品質、製粉効率への影響を表4に示す。

米粉の損傷澱粉率は、M(主モーターの周波数)が低く、F(粗割器の周波数)が高く、S(粗割器の間隙)が広いほど小さくなったが、平均粒径は逆の関係が認められた。 α 化度は、Fが高く、Sが狭い

表3 運転パラメーターと米粉及び米粉食パンの品質 (ミズホチカラ)

パラメーター			損傷澱粉率 (%)	α 化度 (%)	平均粒径 (μ m)	最高粘度 (RVU)	ブレイクダウン (RVU)	比容積 (ml/g)	硬さ (N)	製粉効率 (g/分)
M	F	S								
40	22	狭	8.6	25.1	84	270	157	3.1	2.9	173
		広	6.6	29.1	119	236	126	3.4	2.2	336
	30	狭	6.7	14.6	137	258	148	3.2	3.2	317
		広	6.0	17.8	135	221	115	3.3	2.2	451
43	22	狭	11.1	16.2	65	221	123	2.5	3.6	173
		広	7.4	24.8	111	235	132	3.0	2.8	333
	30	狭	8.3	16.4	92	259	154	3.2	2.9	324
		広	7.6	24.2	100	232	127	3.3	1.9	430
46	22	狭	11.2	27.7	47	232	135	2.6	3.2	182
		広	8.7	19.2	93	233	129	3.2	2.5	329
	30	狭	9.3	13.3	72	255	152	3.1	2.8	330
		広	8.9	19.8	84	225	126	3.4	2.4	454

表4 旋回気流式微粉碎機の運転パラメーターと米粉及び米粉食パンの品質の差異（ミズホチカラ）

パラメーター	水準	損傷澱粉率 (%)	α 化度 (%)	平均粒径 (μm)	最高粘度 (RVU)	ブレイクダウン	比容積 (ml/g)	硬さ (N)	製粉効率 (g/分)
M	40	7.0 ± 1.1	21.7 ± 6.6	119 ± 25	246 ± 22	136 ± 19	3.3 ± 0.1	2.6 ± 0.5	319 ± 114
	43	8.6 ± 1.7	20.4 ± 4.7	92 ± 20	237 ± 16	134 ± 14	3.0 ± 0.4	2.8 ± 0.7	315 ± 106
	46	9.5 ± 1.1	20.0 ± 5.9	74 ± 20	236 ± 13	135 ± 12	3.1 ± 0.3	2.7 ± 0.4	324 ± 111
F	22	8.9 ± 1.9	23.7 ± 5.0	86 ± 27	238 ± 17	134 ± 12	3.0 ± 0.4	2.9 ± 0.5	254 ± 86
	30	7.8 ± 1.3	17.7 ± 3.9	103 ± 27	241 ± 17	137 ± 16	3.3 ± 0.1	2.6 ± 0.5	384 ± 67
S	狭	9.2 ± 1.7	18.9 ± 6.0	83 ± 31	249 ± 18	145 ± 13	3.0 ± 0.3	3.1 ± 0.3	250 ± 81
	広	7.5 ± 1.1	22.5 ± 4.3	107 ± 18	230 ± 6	126 ± 6	3.3 ± 0.2	2.3 ± 0.3	389 ± 62

ほど小さくなったが、Mによる変化は小さかった。米粉の糊化特性は、最高粘度及びブレイクダウンともに、M及びFの差異による変化は小さかったが、Sは広で小さくなるようであった。

米粉食パンの比容積は、Mが低く、Fが高く、Sが広いほど大きくなった。また、米粉食パンの硬さは、比容積とは逆の関係が認められた。製粉効率は、Mの大小には影響されず、Fは22より30で、Sは狭より広で高くなった。

以上のとおり、ミズホチカラを原料に、主モーターの周波数M（40、43、46）、粗割器の周波数F（22、30）及び粗割器の間隙S（狭、広）を変化させて製粉した米粉は、Mが低く、Fが高く、Sが広いほど平均粒径は大きくなったが、損傷澱粉率が低くなり食パンの比容積は大きくなった。

3.3 旋回気流式微粉碎機による湿式製粉

本研究に使用した旋回気流式微粉碎機は、乾燥した穀粒を微粉碎する粉碎機であり、吸水させた穀粒は対応できないようになっている。しかしながら、その構造は単純であり、他の形式の粉碎機のように微粉碎粒を篩うスクリーンを有しない。そのため、高水分の白米を処理しても、米粉が滞留する恐れはない。そこで、吸水させた白米を本微粉碎機で製粉した米粉の品質を表5に示す。

湿式製粉の米粉の損傷澱粉率は、主モーターの周波数Mが40及び43では極めて小さく、2%以下であっ

た。一方、Mが46以上では乾式製粉並の6.9～9.9%と大きくなった。 α 化度は、Mが大きくなるほど大きくなる傾向になったが、乾式製粉よりは小さい値であった。水分は、Mが大きくなるほど低くなったが、乾式製粉より高かった。平均粒径は、Mが大きくなるほど小さくなった。最高粘度及びブレイクダウンともにMの大小による変化は小さかったが、いずれも乾式製粉より大きかった。米粉の色調は、L値ではMが大きくなるほど大きくなり、a値・b値は変化は小さかったが、乾式製粉よりL値は大きく、b値は小さかった。

ついで、吸水させた白米を本微粉碎機で製粉した米粉で製造した米粉食パンの品質を表6に示す。

湿式製粉による米粉食パンの比容積は、Mが大きくなるほど小さくなったが、乾式製粉より大きかった。硬さは、Mが大きくなるほど小さくなったが、乾式製粉より小さかった。色調は、L値ではMが大きくなるほど小さくなり、a値・b値は変化は小さかったが、乾式製粉よりb値は小さかった。

以上のとおり、本機は吸水させた白米を原料に使用する湿式製粉が可能であり、湿式製粉による米粉は乾式製粉による米粉より白度がまし、膨らみの良い食パンを製造することができた。

4. 考察

米粉の普及のためには原料価格の低下が大きな

表5 湿式製粉による米粉の品質（品種＝あきまさり、F＝30、S＝広）

乾湿	M	損傷澱粉率(%)	α 化度(%)	水分(%)	平均粒径(μ m)	最高粘度(RVU)	ブレークダウン(RVU)	L値	a値	b値
乾式	40	6.7	15.6	13.0	114	304	176	94.0	-0.1	6.5
	43	10.1	26.7	10.8	64	315	183	94.8	0.0	5.8
	46	7.5	28.7	12.1	93	308	189	95.0	-0.1	5.6
湿式	40	1.7	4.2	23.0	135	369	201	95.7	-0.3	3.8
	43	1.9	7.7	22.1	127	373	218	95.7	-0.4	4.2
	46	9.9	13.4	16.5	68	373	212	96.5	0.0	4.0
	49	8.7	7.7	15.7	51	369	229	99.0	-0.1	3.6
	52	6.9	16.2	12.9	44	339	203	97.3	-0.1	3.2

表6 湿式製粉による米粉食パンの色調（品種＝あきまさり、F＝30、S＝広）

乾湿	M	比容積(ml/g)	硬さ(N)	L値	a値	b値
乾式	40	3.2	2.3	72.8	-0.1	15.3
	43	2.7	2.6	71.7	0.6	15.5
	46	3.0	3.1	73.5	0.5	16.2
湿式	40	3.8	2.7	73.3	0.3	14.1
	43	3.7	2.3	72.9	0.3	14.3
	46	3.4	1.9	70.8	0.4	13.9
	49	3.4	1.9	71.4	0.4	13.6
	52	3.2	2.1	71.6	0.5	14.1

課題である。そのため、多くの水稻品種の米粉適性が調査されている^{6), 7)}。そこで、本研究では、熊本県農業研究センターで栽培された飼料用多収品種や主食用品種を材料に、巡回気流式微粉碎機を用いて米粉を調整し、米粉食パンに最適な水稻品種を検討した。

米粉食パンに適する米粉の指標として、米粉の損傷澱粉量の多少が指摘されている。荒木ら⁸⁾は、損傷澱粉率1.9%～22.0%の米粉で食パンを製造し、損傷澱粉が少ないほど米粉食パンの比容積が大きく、パンの膨らみが良好であることを指摘している。また、坂井ら⁶⁾は、多収品種であるミズホチカラは食パンの膨らみが良好で、製パン性が高く米粉パンに適していることを報告している。本研究で供試した水稻品種の損傷澱粉率の範囲は7.5～9.2%で、ミズホチカラは9.1%と供試した品種系統の中では、非常に高かった。

しかしながら、ミズホチカラで作った食パンの

比容積は3.7ml/gで、供試した品種系統の中では最も高く、坂井らと同様に製パン性が高いことが認められた。このように、損傷澱粉量が多いにもかかわらず比容積が大きかった理由は不明であるが、坂井らが調整したミズホチカラ米粉の損傷澱粉量4.2%と合わせて考えると、ミズホチカラは4～9%という広い範囲の損傷澱粉率に対応する製パン性の高い水稻品種ということができると思われる。

本機に投入された白米は、まず粗割器に導入されて砕かれ、その後微粉碎器に送られて粉碎される。粗割器では、スクリーンが回転しながら白米を微粉碎器に送り込み、その間にスクリーンとシリンダーの隙間に挟まれた白米は砕かれる。微粉碎器では、回転翼が高速で回転し、遠心力によって小さく粉碎された白米はサイクロンにより吸引され、タンクに集められる。したがって、本機に投入された白米は粗割器及び微粉碎機の2か所で粉碎のストレスを受け、粗割器ではF（粗割器の

周波数)とS(粗割器の間隙)の2パラメーターが、微粉碎器ではM(主モーターの周波数)のパラメーターがある。この三つのパラメーターを変化させて白米を製粉したところ、パラメーターにより米粉の品質及び製粉効率が大きく異なることが明らかとなった。本研究の結果から、本機を使用して食パン用の米粉を効率よく製粉するためのパラメーターを求めると、 $M=40$ 、 $F=30$ 、 $S=$ 広であった。

米は、小麦粉に比べて硬く細かく粉碎すると損傷澱粉が多くなり製パン性や製パン時の作業性が低下すると言われている^{3), 4)}。そのため、市販のパン用米粉は、損傷澱粉の発生を防止するために、白米を吸水させて製粉する湿式製粉で製粉されている。しかしながら、湿式製粉では、水を多量に使用するために排水や乾燥に多大のエネルギーや設備が必要であり高コストであること、吸水した白米はカビや雑菌が発生しやすく衛生管理が難しいことなどから、加工組織等などの小規模な製粉では導入が難しい。本機は、乾燥した穀粒を原料に製粉する乾式の製粉機であるが、上述した本機の構造から吸水させた白米を原料に用いても、内部で白米や米粉が滞留する恐れがないと判断された。また、微粉碎器内部では米粒子が粉碎される間に、回転翼で発生した気流や熱によって乾燥することが予想された。そこで、吸水させた白米を原料に用いてMの値を40～52の範囲で変化させて製粉したところ、いずれの値でも製粉することができた。しかし、Mが40～46の低周波数では、回転翼の回転スピードが遅いため、米粉の水分は16.5～23.0%と高く、米を安全に保管するための水分である15%以下にはならなかった。Mが49以上になると損傷澱粉率は乾式製粉並に高くなったが、米粉の水分は15%程度になり米粉パンの比容積も乾式製粉以上であったことから、Mを49以上に設定することにより、本機を用いて湿式製粉を行うことができることが明らかとなった。また、白米を吸水・洗浄することにより白米に残留している糠などが取り除かれ米粉や米粉食パン(内相)が白くなり、色調が改善された。なお、本機を湿式製粉対応機として使用するためには、原料の搬送を行う粗割器の改善などさらに改良する必要がある。

5. 謝辞

本研究を実施するにあたり、米粉の平均粒径を

測定していただいた国立大学法人熊本大学衝撃・極限環境研究センター(現:国立沖縄工業高等専門学校)の嶽本あゆみ氏に、またサンプルを恵みいただいた熊本県農業研究センター農産園芸研究所作物研究室に深謝します。

参考文献

- 1) 青木法明, 米粉の利用と製パンへの利用技術, 食品と技術, 11, pp. 1-9, 2008
- 2) 江川和徳, 米粉パンの開発, 農林水産技術研究ジャーナル, 26(10), pp. 11-16, 2003
- 3) 松倉潮, 米粉の新利用開発の現状と展望, 月刊フードケミカル, 12, pp. 23-26, 2008
- 4) 與座宏一ら, 米粉利用の現状と課題ー米粉パンについてー, 日本食品科学工学会誌, 55(10), pp. 444-454, 2008
- 5) 貝沼圭二, BAP法を用いた澱粉の糊化度の測定, 学会出版センター, 澱粉・関連糖質実験法, pp. 190-191, 1986
- 6) 坂井真ら, 飼料用・米粉用など多用途に利用できる多収水稻新品種「ミズホチカラ」, 九州沖縄農業研究センター研究成果情報, 2008
- 7) 高橋誠ら, 米の品種特性が米粉パン品質に及ぼす影響, 日本食品科学工学会誌, 56巻7号, pp. 394-402, 2009
- 8) 荒木悦子ら, 損傷デンプン量と米粉の形状は米粉の製パン性に影響する, 近畿四国中国農業研究センター研究成果情報, 2006

地域企業支援のためのWEB 利用 CAE 活用支援システムの 構築・応用に関する研究開発

土村 将範*・黒田 修平*・道野 隆二*・川村 浩二**・河北 隆生***

* ものづくり室（現：技術交流企画室）、** ものづくり室、*** ものづくり室（現：所長室）

Development of WEB Based Remote CAE Analysis Support System

Masanori TSUCHIMURA *, Shuhei KURODA *, Ryuji MICHINO *, Kohji KAWAMURA **
and Takao KAWAKITA ***

近年、製造工程における効率化と品質向上に極めて有効である Computer Aided Engineering (CAE) 等の最新解析技術を導入する企業が増加してきたが、地域の中小企業には高額な初期投資や解析技術者教育などの問題のため、それら最新技術の導入及び有効活用が進んでいない。

そこで本研究では、地域における CAE 利用の普及拡大による企業活性化を図るため、九州・山口、沖縄の 9 県の公設試が参加する「九州知事会共同研究」での研究成果の活用や地域企業や団体などの協力により、地域企業の製造現場から WEB 経由で CAE 解析操作と解析結果参照を、安全に利用できる「CAE 活用支援システム」を構築した。

1. はじめに

近年の急速なコンピュータ技術の進歩に伴い、生産プロセスの効率化およびコストダウンを目的として、大企業においては Computer Aided Design (CAD) / Computer Aided Manufacturing (CAM) / Computer Aided Engineering (CAE) 等の情報技術を積極的に活用した最新生産技術が著しい効果をあげている^{1~3)}。しかしながら、熊本県内の大半の中小企業の現場では、初期投資の負担及び新技術に係る社員教育時間不足などのため、3次元CAD/CAM/CAEソフトウェアなどの最新生産システムの導入が期待されるほど進んでいないのが現状である。

そこで、熊本県産業技術センターでは、最新の情報技術を活用した生産技術の普及促進を図るため、県内の中小企業、特に三次元形状(3D)モデルによる精密加工を必要とする金型工業界等に対して⁴⁾、図1に示される設計～解析～試作～生産（加工・製作）～計測までの総合的なデジタル生産システムを構築し提供した。

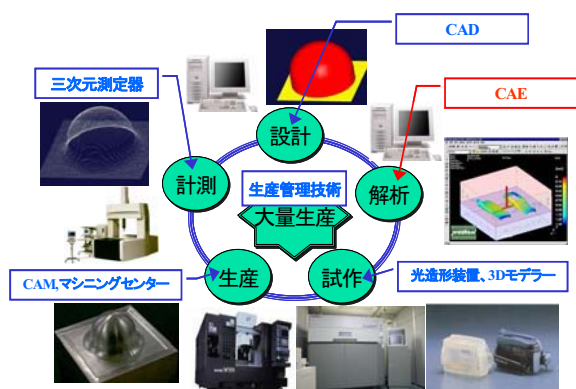


図 1 3Dモデルデータ活用による生産イメージ

その結果、当センターにおけるCAD/CAM/CAEに関連した企業への支援内容、特にCAE解析に関連した技術指導及び設備利用件数は急速に増加した⁵⁾。

しかし、高価なCAEシステムを保有していない企業の技術者が、CAEを利用する場合には、軽微な解析や既存データの解析条件の変更のみでも、ソフトウェアの利用可能な場所までデータ入力・修正に出向く必要がある。また、複雑形状製品3D-CADモデルの解析のような大規模FEM (Finite Element Method:有限要素法) 解析には、並列処理などの高速な計算機利用環境が不可欠となる。これらの要求に対応するシステム利用環境を中小企業において整備するには、知識や経験の蓄積、さらにはシステムの利用効率及び導入コストなどの点で、極めて負担が大きく非効率である。

さらに問題となるのが、団塊の世代を中心とした経験豊富な技術者が大量に定年退職することへの対応である。高度な知識と経験を持つ技術者が定年となり、企業の製造現場から勘や経験が喪失してしまうことが予測され、これまで熟練技術者の経験に頼ってきた製造現場での高度な知識と競争力を維持するためにも、個人のスキルへの過度の依存を避け、組織で共有できる知識(ナレッジ)データベース(DB)機能を備えたCAEシステムの製造工程への積極的な利活用が期待されている。

そこで本研究では、総務省の戦略的情報通信研究開発推進制度(SCOPE)における「地域ICT振興型研究開発」の採択を受け、地域におけるCAE利用の普及拡大による企業活性化を図るとともに、近年急速に増加する地域企業からのCAE利用要求に対応するため、比較的簡単に遠隔地からの解析操作が可能、かつ既存の解析結果の参照が可能となる「CAE活用支援シス

テム」を構築・開発した。また、本システムは、公開鍵暗号基盤(PKI)による認証・暗号化技術を利用することで、より安全にインターネット経由で本システムの利活用を可能としている。

2. 本研究で構築したシステム

2.1 開発したシステム機能と利用イメージ

平成21年～22年に本研究で構築したシステム設置状態と外観およびシステム内部ネットワーク接続を図2、またシステムやソフトウェア構成と企業ユーザが本システムを利用するイメージを図3に示す。

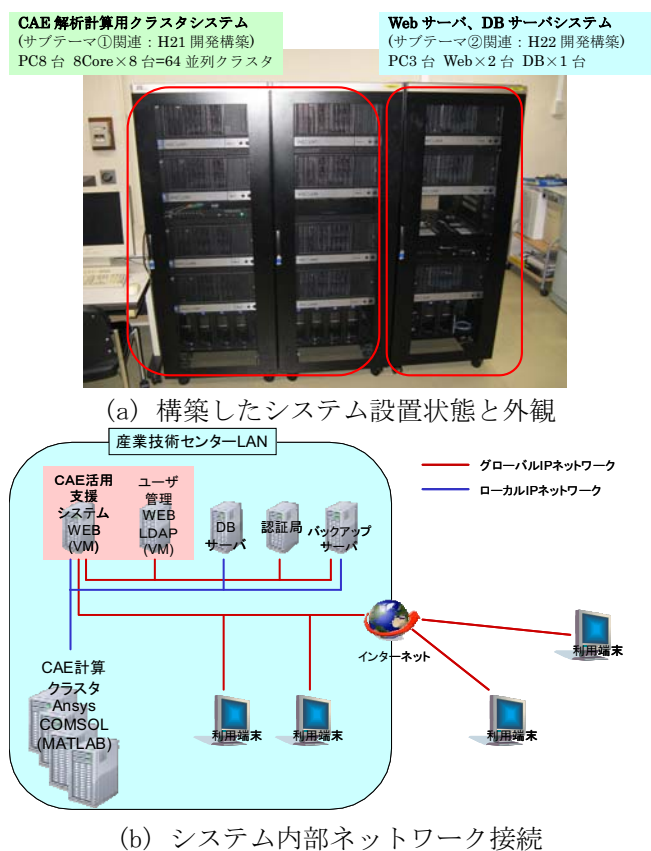


図2 本研究で構築したシステム設置状況概要

本研究で構築した「CAE活用支援システム」は、利用ユーザが計算入力データを入力し、CAE計算を行う「CAE遠隔解析システム」と、CAE利用のノウハウや既存解析結果等を提供する「CAEナレッジデータベース(DB)システム」の2つのシステムから構成される。特に、ナレッジDBへの解析事例登録に関しては、熊本大学などの熊本県内の大学だけでなく、九州・山口9県の公設試による九州知事会共同研究として「三次元CAD/CAM及びCAEを活用した生産工程の高度化に関する研究」をH22～H24で実施し、CAE解析機能及びナレッジDBを更に充実している。

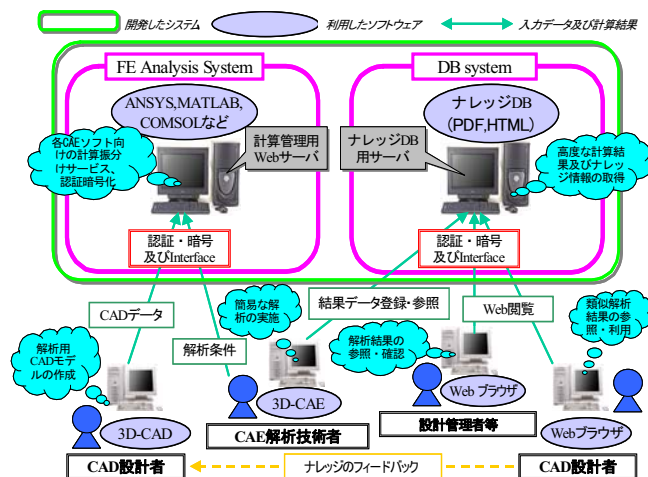


図3 ソフトウェア構成とシステム利用イメージ

また本システム利用対象者は、中小企業の設計・解析技術者と設計管理者を想定している。一般的な製品製造・開発工程において設計者は、新しい製品の仕様・形状の決定にあたり過去の設計経験や既存製品形状を参考にCAD図面を作成する。次に解析技術者が、このCAD図面に基づき基本的なCAE解析を行う。この時、解析初心者あるいはこれまで経験したことがない形状の解析を実施する場合には、ナレッジDBに登録された解析計算の専門知識や材料物性値、解析手法等を参照することで、必要となる解析条件の決定と結果評価の方法を決めることができる。

2.2 ユーザインターフェースと利用フロー

本研究で開発した「CAE活用支援システム」全体の利用フローと基本インターフェース画面例を図4に示す。

WEBを利用したインターフェース機能と利用ユーザ管理は、計算管理用WEB/DBサーバで一括して処理している。本システムにアクセスした登録済みユーザは、LDAPによる認証が終了したのち、「CAE遠隔解析システム」によるCAE解析計算実行や「CAEナレッジDBシステム」による全文検索での既存解析結果の参照及びナレッジDBへの登録・削除等を行うことができる。また、CAE解析計算が終了している製品の改良・改善や設計仕様変更の場合は、自社の既存解析結果例と大学や公設試等により公開されている解析ナレッジDBの解析結果を参照比較し、自社の製品形状や改良指針の具体的な検討を行うことも可能となる。

2.3 認証・暗号化によるセキュリティ機能

企業等が、遠隔地からWEB経由で本システムを利用する場合、CADデータあるいは解析結果などの漏洩や

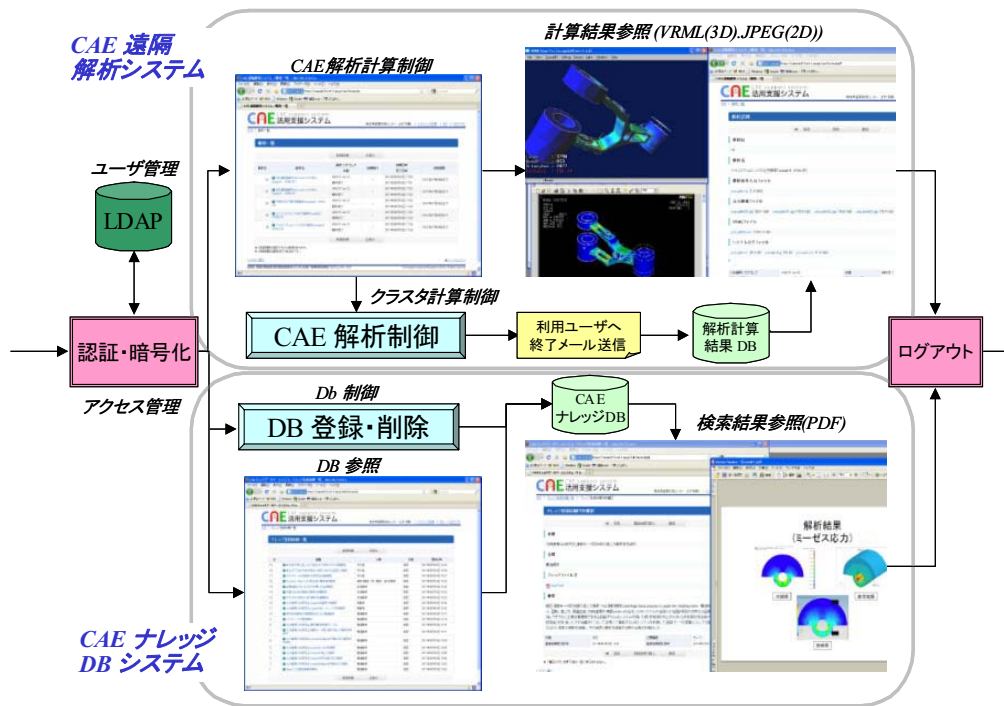


図4 CAE活用支援システム全体の利用フローと基本インターフェース画面例

システムの不正利用などを防止する必要がある。そこで本システムでは、インターネットを介して安全に利用するため、PKI(Public Key Infrastructure: 公開鍵暗号基盤)を用いた認証と通信路暗号化を行った。本システムのユーザへは、当センターで運用するプライベート認証局(Private Certificate Authority)で発行するX.509公開鍵証明書(attribute: userCertificate)を発行する。LDAPサーバにユーザ名(attribute: uid)及びX.509公開鍵証明書(attribute: userCertificate)を登録し、認証に利用することで、強固な認証と通信路暗号化を実現している。

また、本システムでは、利用する機能(遠隔解析システム、ナレッジDBシステム)ごとに、その利用権限範囲をユーザ登録の際に管理者が設定する。また、ナレッジDBシステムは、ユーザの権限で各ナレッジデータの登録時に閲覧範囲を指定できる。閲覧範囲に柔軟性を持たせるため、ユーザの所属組織の他に、任意のグループ(公設試、企業、研究会など)を設定できるようになっている。これらのユーザ権限管理により、CAEナレッジの内容や重要度に応じて公開するユーザ側で閲覧できるグループを特定し、不用意なノウハウの流出などに対するセキュリティ確保機能を組み込んだ。

2.4 並列計算における計算管理システム

「CAE遠隔解析システム」には、WEBサーバを介してユーザから次々と来る解析要求(タスク)に対して、

複数の解析ソフトウェアライセンス及び複数の解析クラスタを効率良く割り当てることが要求された。

この要求を実現するため、本システムでは、解析管理サーバでタスク、ソフトウェアライセンス、解析クラスタの状況を把握し、条件が整い次第、クラスタ実行サーバに依頼することで効率良い解析割り当てを実現するように設計、実装した。一連の計算管理のフローを図5に示す。

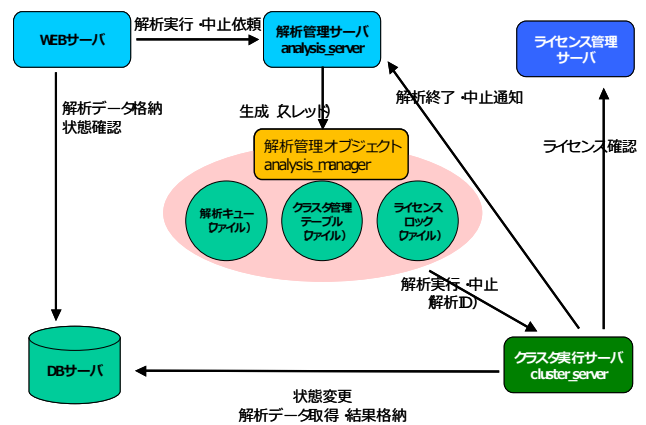


図5 CAE遠隔解析システムにおける計算管理

解析管理サーバは、タスク、ソフトウェアライセンス、解析クラスタを管理し、解析実行サーバに解析依頼を行い、解析終了の通知を受け取る。WEBサーバを通じてユーザからタスク(解析要求)を受け取ると、タスクを解析キューにエンキューする。解析管理サーバの主要な機能を司る解析管理オブジェクトは、解析キューの先頭のタスクに応じて、ライセン

スロックスでソフトウェアライセンスを、クラスタ管理テーブルで利用できるクラスタをそれぞれ確認する。その後、解析に必要なライセンスの取得および解析クラスタが確保できた場合に限り、クラスタ管理サーバに解析を依頼する。ライセンスの取得、解析クラスタの確保のどちらか一方でも失敗した場合は、一定時間後、再度ライセンスの取得、解析クラスタの確保を試みる。クラスタ管理サーバから解析完了の通知を受取ると、解析キューからタスクをデキューし、解析キュー内の次のタスクを実行する。

また、クラスタ実行サーバは、解析管理サーバから解析依頼を受け取ると、解析を実行する。解析を実行する直前に、ライセンス管理サーバに解析ソフトウェアライセンスの確認を行うが、これは本システムを利用しない解析ソフトウェアの利用を想定しているためである。最終的に解析が完了すると、解析完了結果をDBに格納するとともに、解析管理サーバに通知する。

本研究においては、解析管理サーバおよびクラスタ実行サーバの実装にはRubyを用いている。Rubyを用いることで、シンプルな記述で豊富な機能やライブラリを利用でき、短い期間で効率良く開発できた。

3. 構築したシステム評価と地域への展開と活用

3.1 システムの有効性評価

本研究で構築したシステムは、中小企業におけるものづくり基盤技術向上を目指したものであり、既存の汎用ソフトウェアシステムを利用したスタンドアローン PC システムと比較して下記の特徴を持っている。

(1) 実際の計算時間・開発時間短縮

これまでの CAE 解析ソフトウェア利用には、当センター等のシステム利用可能場所への移動の必要性があったが、WEB 経由で安全なシステム利用によりユーザの移動時間が不要となる。また、計算管理サーバに複数解析ジョブのスタックやキュー管理、自動切り替え計算及びメールによる計算終了結果通知機能を組み込むことで、ライセンスを効率的に利用した長時間で、かつ連続した CAE 解析自動計算が可能となった。

(2) システム構築・設定がユーザ側で不要

経験を積んだ CAE 技術者や高価な解析ソフトを保有していない中小企業からでも、高機能 CAE ソフトウェアを利用した解析計算実行や結果評価が可能となった。さらに、既存解析結果やナレッジ参照などが WEB ブラウザのみで可能になるため、CAE 技術者だけでなく、企業内の設計管理者による解析結果の参照も比較的容易となった。

(3) 基本システム構成の他組織への応用

本研究におけるシステム構成は、既存の高価な

CAE ソフトウェアライセンス資源を有効に利用したい一般企業においても、本社と複数の工場間ネットワーク接続による CAE 解析計算やナレッジ登録・参照など必要に応じた利用が可能となる。

(4) システム機能の増減に柔軟に対応可能

WEB/DB/LDAP サーバのみで外部からのアクセスを管理しており、サーバとクラスタユニット間の設定及び接続は任意にシステム管理側で決定できる。よって、ユーザ側に機能及び設定変更の負担無く、システム完成後も柔軟に基幹システムの拡張や機能向上が可能となる。

3.2 県内企業への研究成果普及

本研究で開発・構築したシステムを、地域の中小企業に有効に利用してもらうことを目的に、県内中小企業の中堅技術者を対象とした、CAE 技術セミナーを開催した(図 6 参照)。



図 6 県内企業技術者向け CAE 活用研修実施状況

この研修では、CAE などの最新 ICT 技術を有効に利用するための基礎理論・基礎利用及びソフトウェア利用実習、さらには SCOPE 事業で構築中のシステム概要に関する紹介等を 4 回開催し、期間中に 117 名の参加があった。

(1) 解析シミュレーションセミナー

(H21. 7. 8～10 : 3 日間) 参加者 19 名

(2) 設計者のための設計検証新発見セミナー

(H21. 11. 19～20 : 2 日間) 参加者 23 名

(3) MATLAB Simulink 体験セミナー in 熊本

(H22. 7. 22 : 1 日間) 参加者 12 名

(4) デジタルエンジニアリング技術活用普及セミナー (H22. 10. 7 : 1 日間) 参加者 63 名

・研究期間中における CAE 技術セミナー参加者
合計 117 名 (計 4 回)

これらの研修結果をもとに、平成 23 年 4 月の「CAE 活用支援システム」の一般公開に際し、円滑なシステム利用への移行促進の基礎としている。

3.3 構築したシステムを活用した九州広域連携

ここでは、図7と図8に示すように本研究で開発した「CAE 活用支援システム」システムが、WEB 経由で安全に利用できる特徴を生かして、九州各県公設試の職員による遠隔地からの解析やDB 登録・参照など、実際の中小企業における利用者を想定したシステム機能と利便性に関する実証を実施している。加えて、同一の CAE 解析課題を異なるソフトウェアにおける解析結果比較など、中小企業の技術者にとって CAE 解析の利用にあたり参考となる解析知識のナレッジ DB への集約を推進している。

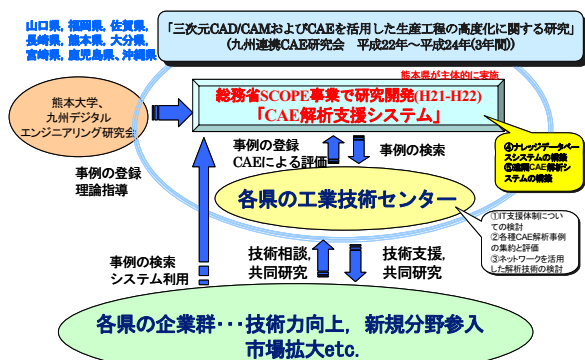


図7 九州知事会共同研究での本研究成果の活用

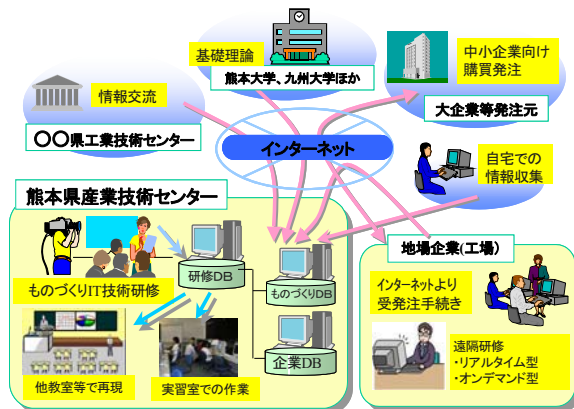


図8 開発したシステムなどによる広域連携構築

4. おわりに

本研究では、企業の設計製造現場など遠隔地からのCAE解析実行とナレッジDB参照が可能な「CAE活用支援システム」の開発を行った。本システムを利用することで、個別CAE解析ソフトのインストールは不用となり、併せてクラスタ技術による計算能力向上が可能であるため、高価なシステムを利用しなくても安価に大規模問題の解析計算を可能とした。また、WEB構成を変更することにより、クラスタサイトの増減、CAEソフトウェアの追加、クラスタPCの台数増加

による計算能力向上などにも柔軟に対応することができる。本研究で開発したシステムを県内企業の製造現場で活用することで、これまで熟練技術者の経験に頼ってきた製造現場での高度な設計製造技術力が維持され、加えて地域や組織で共有できるナレッジDB機能と高速並列解析計算能力を有するシステムの積極的な活用により、地域企業における国際競争力の維持向上が期待される。

また、本システムの利活用により各種協力団体や大学、企業及びCAEソフトウェアメーカーなど、より広範囲なCAE技術活用に関する九州地域間の協力・連携体制と技術者ネットワークが広がっている。これらの連携ネットワークを今後も有効に活用していくためにも、本システムを広域連携の核として、今後も熊本県産業技術センターにて継続的に「CAE活用支援システム」の運用と改良を実施する予定である。

謝 辞

本研究は、平成21年から平成22年の2年間に総務省の戦略的情報通信研究開発推進制度(SCOPE)における「地域 ICT 振興型研究開発」の採択を受け実施した、SCOPEの委託研究に基づく成果である。

また、各種 CAE 解析に関するナレッジ登録と遠隔地からの実証試験では、「九州連携 CAE 研究会」の協力・助言を得るとともに、その活動においてまとめられた研究成果を活用している。この研究会は、現在、福岡県、大分県、長崎県、佐賀県、熊本県、宮崎県、鹿児島県、沖縄県、山口県、島根県及び鳥取県の各県公設試験研究機関が参加し、各機関に導入された各種解析システムで、共通解析課題等をシミュレーションした結果について相互評価・検証する活動を行っている。

参考文献

- 1) 小林明英, 足立昌司, 沢田龍作: CAD, CAEを使った新しいエンジン開発設計, 日本機械学会誌, Vol1104, No. 992, pp. 10-14 (2001).
- 2) 毛利峻治, 松本義雄: これからの製造戦略を支えるシステムと技術, 日本機械学会誌, Vol1104, No. 992, pp. 15-19 (2001).
- 3) 特集 自動車メーカーのIT化の現状と今後, NIKKEI DIGITAL ENGINEERING, October (2002).
- 4) 野田公一: IT利用による究極の金型製作, 日本機械学会誌, Vol. 105, No. 1000, pp. 64-65 (2002).
- 5) 土村将範, 高橋孝誠: 熊本県工業技術センターにおけるCAD/CAM/CAEの活用事例, 型技術, Vol. 19, No. 10, pp. 78-79 (2004).

木質 3 層構造材の遮音性能 (第 3 報)[†] 合板を非対称配置した 3 層壁の音響透過損失^{*1}

中村哲男^{*2, 5}, 矢野 隆^{*2}, 村上 聖^{*2}, 川井敬二^{*2},
江藤留寿^{*3}, 北原良誠^{*4}

Sound Insulation of Wooden Three-layered Material III.[†] Sound transmission loss of asymmetrically bound three-layered walls^{*1}

Tetsuo NAKAMURA^{*2, 5}, Takashi YANO^{*2}, Kiyoshi MURAKAMI^{*2},
Keiji KAWAI^{*2}, Tomehisa ETOH^{*3} and Ryosei KITAHARA^{*4}

In the present study, the sound insulation of three-layered walls composed of cedar timber and plywood were measured and evaluated in accordance with JIS A 1416 and JIS A 1419-1, and they were compared with those of conventionally constructed walls. Two types of three-layered walls were investigated: symmetrically bound walls, whose front and back layers are composed of plies of equal thickness, and asymmetrically bound walls, whose front and back layers are composed of plies of unequal thickness. The following results were obtained. Asymmetrically bound three-layered walls provide better sound insulation in low and middle frequency ranges than symmetrically bound three-layered walls. The coincidence effect in three-layered walls in the range of 2000-3000 Hz is less than that in two-layered walls. Three-layered walls are good sound insulators, and the insertion of glass wool has little effect on their sound insulation and The insertion of an air layer has little effect on the sound insulation of three-layered walls whose layers have the same surface density and same material composition.

Keywords: sound insulation, asymmetrical composition, three-layered walls, cedar plywood, air layer.

本研究では、スギ角材およびスギ合板の表面材と中心材、裏面材を組み合わせて、対称配置（表面材と裏面材の厚さが同じ）あるいは非対称配置（表面材と裏面材の厚さが異なる）した 3 層構造壁の音響透過損失を JIS A 1416, JIS A 1419-1 により測定・評価し、在来工法の壁材と比較した。結果は以下のとおりである。同一面密度で表面材と裏面材を非対称配置とすると、対称配置とするよりも低周波帯域と中周波数帯域で遮音性能が改善できる。3 層構造壁は、2 層壁に見られる 2000 Hz から 3000 Hz 帯域にかけて現れるコインシデンス効果が現れにくい。3 層構造壁の遮音性能は比較的高いため、グラスウールを充填した効果は小さい。同一面密度で同一材料構成の 3 層構造壁の場合、片側の空気層の厚みを増しても、空気音遮断効果は向上しない。

[†] Report II: This journal 56, 93-103 (2010).

^{*1} Received August 18, 2010; accepted December 10, 2010. 本研究の一部は第16回日本木材学会九州支部大会（2009年11月，沖縄）で発表した。

^{*2} 熊本大学大学院自然科学研究科 Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan

^{*3} (株)伸巧 Shinko Co Ltd., Kumamoto 862-0920, Japan

^{*4} (株)フォレスト Forest Co Ltd., Kumamoto 861-0698, Japan

^{*5} 熊本県産業技術センター Kumamoto Industrial Research Institute, Kumamoto 862-0901, Japan

1. 緒 言

ホテルや集合住宅などに使用されている RC 構造壁の遮音性能を向上させるため、モルタルの塗り増しや空気層を設けずにボードを貼り増して壁重量を20%程度増やしても、質量則によって遮音性能は1～2 dB しか向上しない。そのため、RC 壁の遮音性能を向上させるために、壁の片面または両面に独立のふかし壁を設けた二重壁や三重壁とする方法¹⁾や、木質系・鉄骨系住宅の界壁の遮音性能を向上させるために、同じく壁の片面または両面に石膏ボードを設けて二重壁、三重壁とする方法²⁾が見られるが、木質系素材のみを使った多層構造の木造住宅用壁についての知見は少ない。

筆者らは、前報³⁾において、生活環境の質を向上させることを目的として、厚さの異なるスギ構造用合板を表面材、中心材、裏面材に用いて、表面材と裏面材の厚さを同じ（以下、対称配置）にして、空気層厚みを変えた3層構造の壁材を試作し、これらと現在建設されている工法で作られた壁材との遮音効果を比較した。その結果、3層構造壁は在来工法壁に比べ、全周波数帯域で高い遮音性能を示した。さらに、2000 Hz から4000 Hz 帯域にかけてのコインシデンス効果が出にくく、二重壁において懸念されるコンセント穴加工による空気音遮断性能の低減は殆ど認められず、中心層の空気音遮断効果が確認できた。また、一般に、RC 壁や ALC 壁片面あるいは両面に GL ボンドを用いた二重あるいは三重壁においては、200 Hz から400 Hz 帯域に共鳴透過による著しい遮音欠損が発生するが、今回開発した3層構造壁すべてで、共鳴透過による遮音欠損を低減する効果が認められることなどについて報告した。

本報は、遮音性能がより高い3層構造壁の開発を目指して、前回の試験で実施した表面材と裏面材の

厚さを同じとした対称配置に対して、表面材と裏面材の厚さを変えて非対称に配置した際の効果や、面密度の効果、中心材の厚みの効果などについて検討したものである。そのため、本文では前報³⁾のデータを一部用いている。

2. 実 験

2.1 測定用材料および条件

供試体は Table 1 に示す在来工法壁と3層構造壁である。在来工法壁は105 mm の空気層を有し、内部に50 mm のポリスチレンフォームを挿入し、12.5 mm のプラスターボードと9 mm のラワン合板で構成される。3層構造壁は Table 1 に記載する条件で Fig. 1 に示す構造で組み立てた。No. 1 は在来工法による2層壁である。No. 2～No. 4 が対称配置の3層構造壁であり、スギ合板の配置を12 mm, 24 mm, 12 mm, および12 mm, 2 mm, 12 mm としている。No. 5～No. 8 が今回新たに試作した非対称配置の3層構造壁であり、スギ合板の配置を12 mm, 12 mm, 24 mm および12 mm, 24 mm, 24 mm とした。なお、Table 1 に示す No. 1～4 は前報³⁾のデータを用いた。

2.2 壁材の空気音遮断性能試験

測定方法は前報³⁾と同じく、熊本大学の残響室に

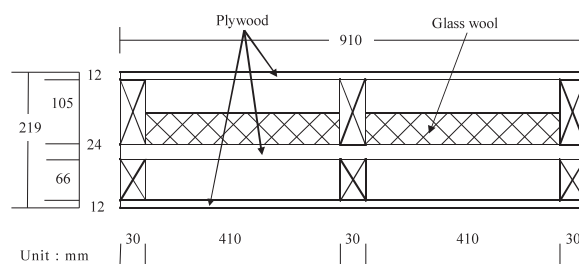


Fig. 1. Cross-section of three-layered wall.

Table 1. Conditions of wall materials.

No.	Surface material (mm)	Upper air-layer thickness (mm)	Center material	Lower air-layer thickness (mm)	Back material (mm)	Outlet hole	Specific density (kg/m ³)
1	12.5 Plaster-board	105 (50 t Polystyrene form)			9 ply wood	No	20.7
2	12 Cedar-plywood	105 (GW*)	24 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	No	33.5
3	12 Cedar-plywood	66 (GW)	12 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	No	23.7
4	12 Cedar-plywood	66 (GW)	24 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	No	31.7
5	12 Cedar-plywood	105 (GW)	12 Cedar-plywood	66	24 Cedar-plywood	No	33.5
6	12 Cedar-plywood	105 (GW)	24 Cedar-plywood	66	24 Cedar-plywood	No	39.5
7	12 Cedar-plywood	105 (No GW)	24 Cedar-plywood	66	24 Cedar-plywood	No	37.7
8	12 Cedar-plywood	66 (GW)	12 Cedar-plywood	66	24 Cedar-plywood	No	31.7

Note: GW*: Glass wool insulation, 32 K, 50 t

において、JIS A 1416に準拠して行った。

透過損失の測定方法は前報³⁾と同じであり、雑音信号発生器（ヤマハ(株)社製 MS-400）で発生させたホワイトノイズを Fig. 2 に示す第 2 残響室で再生し、第 1 残響室と第 2 残響室に設置したそれぞれ 5 個のマイクロホンで受音し、多チャンネル分析処理器（リオン(株)社製 SIGNAL ANALYZER SA-01）を用いて 1/3 オクターブ周波数分析を行った。また、供試体の空気音遮断性能は JIS A 1419-1 により、空気音遮断性能の等級曲線を用いて評価した。

3. 結果及び考察

3.1 構成材の配置の効果

ここでは片側空気層が 105 mm, 66 mm の場合に、それぞれ中心材と裏面材を入れ替えた No. 2 と No. 5, No. 4 と No. 8 について検討する。なお、No. 2 と No. 5, No. 4 と No. 8 はそれぞれ同じ面密度である。

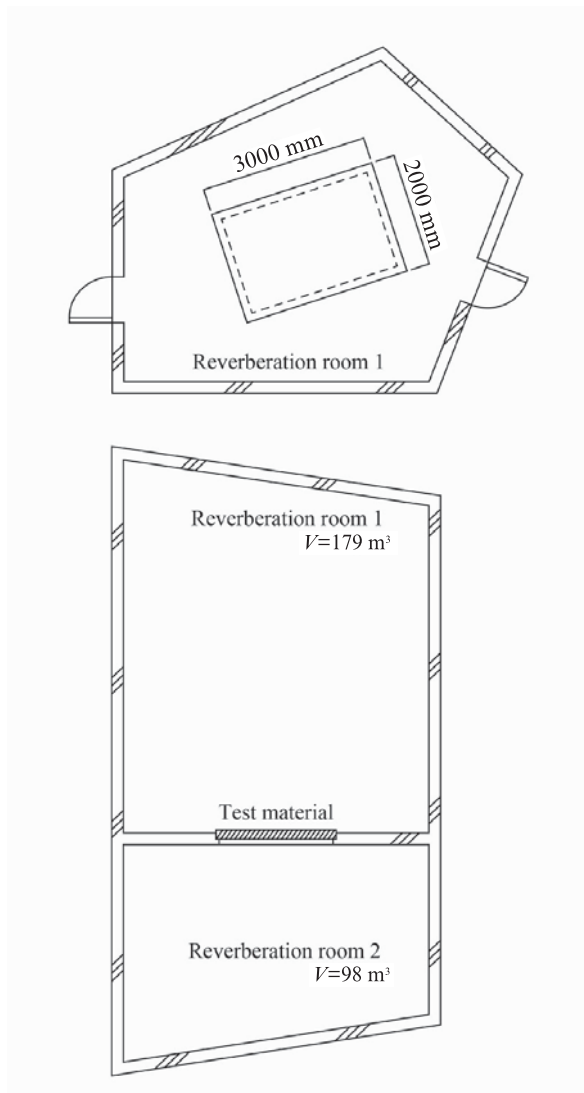


Fig. 2. Plan and cross-sections of reverberation room.

この場合の重みつき音響透過損失（以下 R_w ）、音響透過損失等級（以下 R_r ）および 100 Hz～2.5 kHz の平均音響透過損失の算術平均（以下 $R_{m(1/3)}$ ）を Table 2 に示す。

Table 2 から、片側空気層を 105 mm とした No. 2 と No. 5 の R_r と $R_{m(1/3)}$ は同じ値を示したが、表面材と裏面材の厚さを変えた非対称配置の No. 5 の R_w は No. 2 より 2 dB 空気音遮断性能が高かった。また、片側空気層が 66 mm の No. 4 と No. 8 の場合では、Table 2 から、 R_r は同じ値を示したが、表面材と裏面材の厚さを変えた非対称配置の No. 8 の R_w と $R_{m(1/3)}$ は対称配置の No. 4 よりそれぞれ 2 dB と 1 dB 空気音遮断性能が高かった。

No. 2 と No. 5 の空気音遮断性能の周波数特性と等級（等級曲線）の関係を Fig. 3 に、No. 4 と No. 8 の空気音遮断性能の周波数特性と等級（等級曲線）の関係を Fig. 4 に示す。Fig. 3 には、本研究で試作した壁材と比較検討するため、コントロール材として実際に施工されている方法で制作した在来工法壁材 No. 1 ならびに ALC 工法壁の特性⁴⁾ も併せて記載する。

3.1.1 低周波帯域での効果

Fig. 3 から片側空気層を 105 mm とした No. 2 と No. 5, および在来工法の No. 1 について検討すると、No. 1 では 100 Hz から 160 Hz にかけて共鳴透過による遮音欠損が見られる。

なお、2 層壁材である在来工法の No. 1 の低音域で起きる共鳴透過周波数（以下 f_{rmd} ）は次式⁵⁾で求めた。

$$f_{\text{rmd}} = 1/2\pi \times \sqrt{(m_1 + m_2) / (m_1 m_2) \times (\rho c^2 / d_1)} \quad (1)$$

ここで、 m_1, m_2 ：表面材それぞれの面密度 (kg/m^2)、 d_1 ：中空層の厚さ (m)、 ρ ：空気密度 ($1.025 \text{ kg}/\text{m}^3$)、 c ：空気中の音速 ($344 \text{ m}/\text{s}$)

式(1)から導かれた共鳴透過周波数は 115 Hz であったが、今回の試験では 125 Hz 域で出現し、ほぼ

Table 2. Sound insulation indices of (conventionally structured wall), No. 2, No. 3, No. 4, No. 5, No. 6, No. 7, No. 8 and ALC150.

Sample No.	R_w	R_r	$R_{m(1/3)}$
No. 1	38	30	34
No. 2	41	35	38
No. 3	41	35	37
No. 4	41	35	37
No. 5	43	35	38
No. 6	42	35	38
No. 7	41	35	37
No. 8	43	35	38
ALC150	40	30	38

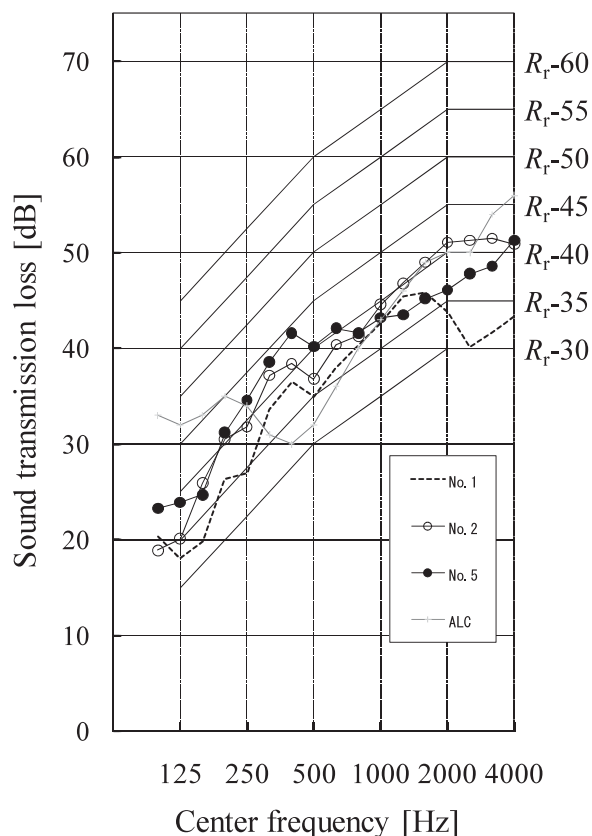


Fig. 3. Effect of the placement of component materials of three-layered wall with 105 mm and 66 mm air-layers.

測定値と近い値を示した。なお、Table 3に Table 1に示す No. 2～No. 8それぞれの、表面材と中心材の組み合わせ、ならびに中心材と裏面材の組み合わせについて、(1)式による f_{rmd} を示す。

Fig. 3から表面材と裏面材の厚さを変えた非対称配置の No. 5は表面材と裏面材を同じ厚さとした対称配置の No. 2よりも125 Hz帯域の透過損失は大きい。同様に Fig. 4から非対称配置の No. 8は対称配置の No. 4よりも125 Hz帯域の透過損失は大きい。

Table 3から No. 2, No. 4, No. 5, No. 8の表面材と中心材の組み合わせ、ならびに中心材と裏面材の組み合わせそれぞれの共鳴周波数の比を計算すると、No. 2では $102/81=1.26$ 、No. 4では $102/102=1.0$ 、No. 5では $102/94=1.09$ 、No. 8では $102/118=0.86$ となる。Fig. 4からは、非対称工法である No. 8の共鳴周波数の比が1から離れることによって振動が起きにくいことが想定される。しかし、Fig. 3においては対称工法である No. 2が No. 5よりも比が大きくなっているにもかかわらず、No. 5の遮音性能が優れており、No. 2と No. 5については(1)式による共振周波数の一致性からは説明がつかない。

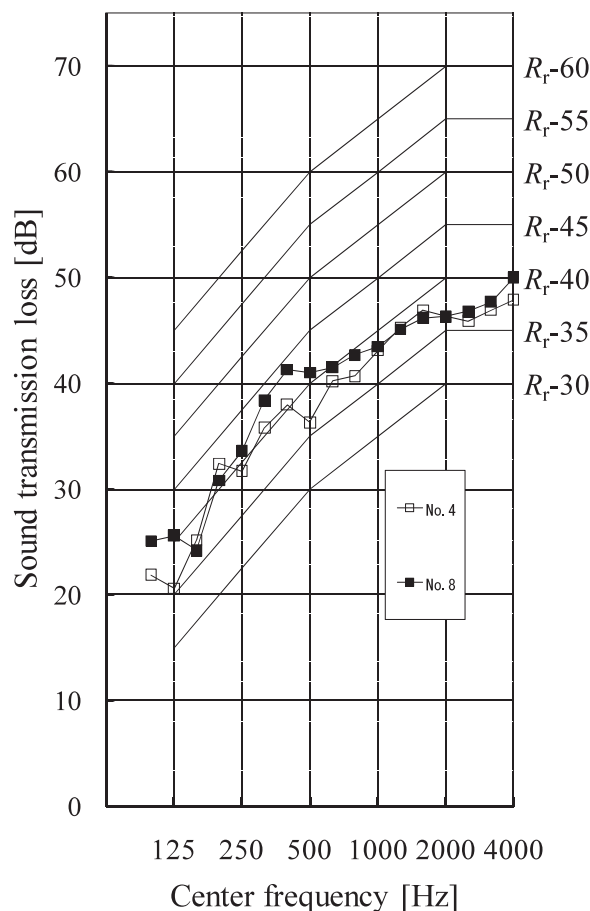


Fig. 4. Effect of the placement of component materials of three-layered wall with two 66 mm air-layers.

Table 3. Resonance frequency for the combination of front and middle boards and that of middle and back boards for No. 2, No. 3, No. 4, No. 5, No. 6, No. 7 and No. 8.

Sample No.	f_{rmd} of front and middle boards	f_{rmd} of middle and back boards
No. 2	81	102
No. 3	118	118
No. 4	102	102
No. 5	94	102
No. 6	81	84
No. 7	81	84
No. 8	118	102

RC造住宅において、RC壁やALC壁へGLボンドにより空気層をもたせて、同一厚みのプラスターボードを片面あるいは、両面に貼り合わせた2層あるいは3層構造壁の遮音性能⁶⁾やALC壁に空気層をもたせて両面に合板を貼り合わせた3層構造壁の遮音性能⁷⁾も報告されている。いずれも200 Hz～

400 Hz 帯域にかけて共鳴透過による遮音欠損が生じるとしているが、10 mm 程度の空気層の場合であり、今回の試験体では空気層が66 mm, 105 mm と大きく、共振周波数は低域に現れる。

剛板との間に厚さ L (m) の空気層を置いて貼られたベニヤ板などの板材料では板の剛性によって共振周波数が変化する⁸⁾。Table 4 に Table 1 に示す No. 2～No. 8 それぞれの中心材を剛板と仮定して、表面材と中心材、ならびに中心材と裏面材を組み合わせた場合の共振周波数の計算値を示す。なお、共振周波数は次式⁸⁾で求めた。

$$f = 1/2\pi \times \sqrt{1.4 \times 10^5 / mL + K/m} \quad (\text{Hz}) \quad (2)$$

ここで、 m ：表面材単位面積あたりの質量 (kg/m^2)、 L ：剛壁との間の空気層 (m)、 K ：板の剛性 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}^2$)

Table 4 から共振周波数は、中心材や空気層の厚みに関係なく、表面材、裏面材いずれにおいても表面材が12 mm の場合141 Hz もしくは142 Hz, 24 mm の場合100 Hz であった。

(1)(2)式のいずれにせよ、対称配置の場合には両側の共振周波数がほぼ等しいために125 Hz 帯域に遮音欠損が生じたものと考えられる。

3.1.2 中周波帯域での効果

Fig. 3 から250 Hz～630 Hz の周波数帯域において、片側空気層を105 mm とした No. 2 と No. 5 の透過損失を比較すると、中周波帯域では対称配置の No. 2 よりも非対称配置の No. 5 の空気音遮断効果が優れている。同様に Fig. 4 から250 Hz～800 Hz の周波数帯域において、片側空気層を66 mm とした No. 4 と No. 8 でも、対称構造の No. 4 よりも非対称配置の No. 8 の空気音遮断効果が優れている。中周波帯域において、非対称配置の3層構造壁の遮音性能が対称配置よりもよいことには理論的な裏付けがあるはずであるが、単純な共振現象では説明がつかず、今後の検討課題としたい。

Table 4. Resonance frequency of front and back boards of No. 2, No. 3, No. 4, No. 5, No. 6, No. 7 and No. 8.

Sample No.	Resonance frequency of front board	Resonance frequency of back board
No. 2	141	142
No. 3	142	142
No. 4	142	142
No. 5	141	100
No. 6	141	100
No. 7	141	100
No. 8	142	100

3.1.3 高周波帯域での効果

在来工法壁は等級曲線で評価される範囲からはずれるが、2000 Hz から4000 Hz にかけて大きな壁の音響透過音損失の低下（コインシデンス効果）が認められるため、高音域に対する遮音性能は低い。

なお、本試験に用いた合板のコインシデンス限界周波数 f_c は次式⁵⁾で与えられる。

$$f_c = c^2 / 2\pi h \times \sqrt{12\rho_m(1-\sigma^2)/E} \quad (\text{Hz}) \quad (3)$$

ここに、 h ：材料の厚さ (m)、 ρ_m ：材料の密度 (kg/m^3)、 E ：材料のヤング率 (N/m^2)、 σ ：材料のポアソン比、 c ：音速 (m/s)。

式(3)により、9 mm ラワン合板の場合は、材料の密度 $\rho_m = 650 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、ヤング率 $E = 6.3 \times 10^9$ 、ポアソン比 $= 0.164$ として2323 Hz であった。また、今回用いたスギ合板については、かなり密度の高いもので、12 mm スギ合板の場合、材料の密度 $\rho_m = 650 \text{ kg}/\text{m}^3$ であった。ヤング率 $E = 5 \times 10^9$ 、ポアソン比 $= 0.164$ として1956 Hz, 24 mm スギ合板の場合、材料の密度 $\rho_m = 650 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、ヤング率 $E = 5 \times 10^9$ 、ポアソン比 $= 0.164$ として978 Hz, 12.5 mm プラスターボードの場合、材料の密度 $\rho_m = 900 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、ヤング率 $E = 2.0 \times 10^9$ 、ポアソン比 $= 0.164$ として3493 Hz となる。Fig. 3 では No. 1 は2500 Hz を中心に2000 Hz から4000 Hz にかけて急激な遮音性能の低下が見られ、ほぼ計算値と近い結果を示している。

ところで、プラスターボードやラワン合板を単層あるいは積層した2重壁の透過損失に関する知見は多く見られるが、いずれも2000 Hz から4000 Hz にかけてのコインシデンス効果が顕著である。

これに対し、3層構造壁は在来工法の No. 1 に比べ、対称構造ならびに非対称構造でも2000 Hz 以降の周波数帯域で顕著なコインシデンス効果が現れにくくなっている。しかしながら、Fig. 3 では1000 Hz 以上の周波数帯域で片側空気層を105 mm とした対称配置の No. 2 が非対称配置の No. 5 よりも空気音遮断性能が優れている。一方、Fig. 4 では高周波帯域で対称配置の No. 4 と非対称配置の遮音性能に差がない。この原因も今のところ不明であり、事実の記述にとどめたい。

3.2 グラスウール充填効果

ここでは片側空気層を105 mm とし、表面材を12 mm, 中心材および裏面材を24 mm の非対称配置構造とした壁材 No. 7 とそれにグラスウールを充填した No. 6 との空気音遮断性能効果を比較する。この場合の空気音遮断性能の周波数特性と等級（等級曲線）の関係を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 からグラスウールを充填した No. 6 の透過

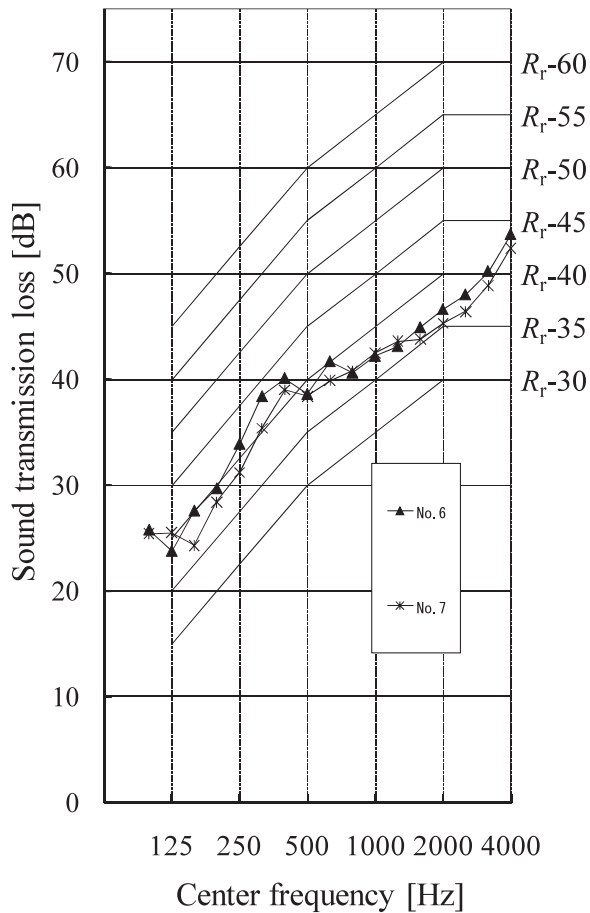


Fig. 5. Effect of glass wool on sound insulation.

損失はグラスウールを充填しない No. 7 と比べて 100 Hz および 800 Hz～1250 Hz にかけてはほぼ同じであるが、それ以外の周波数域では 1～3 dB 大きかった。また、Table 2 から R_r は同一値を示したが、 R_w と $R_{m(1/3)}$ の差は 1 dB 大きかった。一般に、グラスウールを充填することにより空気音遮断性能がかなり向上する傾向が見られるが、24 mm 厚の合板を用いることで高周波帯域でのコインシデンス効果が押さえられたことによると考えられる。前報³⁾において、12 mm 厚の合板 3 枚で構成された 3 層構造壁ではグラスウールを挿入することによって、高周波帯域で 5 dB 以上の遮音性能の向上が見られたが、12 mm, 24 mm, 12 mm 厚の合板で構成された 3 層壁ではグラスウールを挿入しても高周波帯域で遮音性能は殆ど向上せず、今回と同様の知見を得ている。

3.3 中心材の厚み（面密度）の効果

表面材の厚さを 12 mm, 裏面材の厚さを 12 mm の対称配置構成の場合も中心材の厚みを 12 mm (No. 3) から 24 mm (No. 4) に変えて面密度の効果を調

べる。また、表面材の厚さを 12 mm, 裏面材の厚さを 24 mm の非対称配置とした壁材において、中心材の厚みを 12 mm (No. 5) から 24 mm (No. 6) に変えることで面密度の効果を調べる。この場合の空気音遮断性能の周波数特性と等級（等級曲線）の関係を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 から、対称配置構成で、中心材の厚みを 12 mm から 24 mm に変化した場合、100 Hz～200 Hz にかけて面密度の大きい No. 4 は No. 3 よりも、僅かに遮音性能が高いことを示している。それ以上の中・高音域では面密度の小さい No. 3 の遮音性能が低くなる傾向を示したものの、その差は僅かであり、Table 2 に見られるように R_w , R_r , $R_{m(1/3)}$ はいずれも同じ値を示した。

同様に、非対称配置構成で、中心材の厚みを 12 mm から 24 mm に変化した場合、100 Hz～1600 Hz にかけて面密度の大きい No. 6 は No. 5 よりも、僅かに遮音性能が高いことを示している。それ以上の高音域では 1600 Hz までむしろ遮音性能が低くなる傾向を示したものの、その差は僅かで $R_{m(1/3)}$ は同じであり、No. 6 の R_w は No. 5 に比べ僅か 1 dB 低いだけであった。

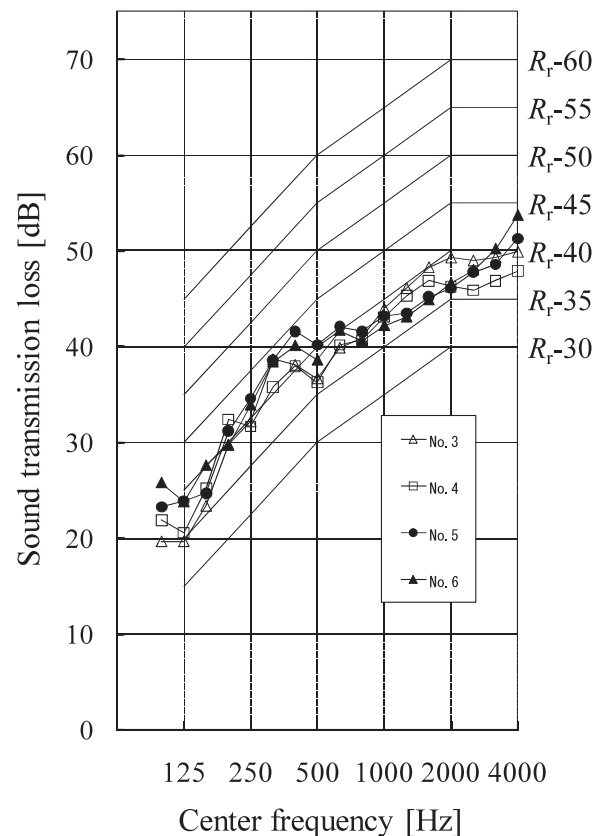


Fig. 6. Effect of surface density on sound insulation.

本試験に用いた合板のコインシデンス限界周波数 f_c は、前述の式(3)により、12 mm スギ合板の場合 1956 Hz、24 mm スギ合板の場合 978 Hz となる。本試験に用いた合板の長辺は 1.8 m であるので、その最低次の共振周波数は 94.4 Hz である。質量則による面密度の効果は固有周波数の 3 倍程度の周波数帯域からコインシデンス限界周波数までの 283 Hz～978 Hz および 283 Hz～1956 Hz となるが、この周波数帯域での明確な効果は見られなかった。

No. 3 と No. 4、No. 5 と No. 6 はそれぞれ中心材の厚さ 12 mm と 24 mm であり、その面密度はそれぞれ 23.7 kg/m^2 と 31.7 kg/m^2 、 33.5 kg/m^2 と 39.5 kg/m^2 であった。この程度の面密度の増加では空気音遮断性能に差は見られない。

3.4 片面空気層の効果

表面材と裏面材の厚みを変えて非対称配置とし、上部空気層がそれぞれ 105 mm、66 mm である No. 5、No. 8 ならびに表面材と裏面材の厚みを一定にして対称配置とし、上部空気層がそれぞれ 105 mm、66 mm である No. 2、No. 4 の空気音遮断性能の周波数特性と等級(等級曲線)の関係を Fig. 7 に示す。

Table 2 に示すように表面材と裏面材の厚みを変えて非対称配置とし、上部空気層を 105 mm と 66 mm とした No. 5 と No. 8 は R_w 、 R_r 、 $R_{m(1/3)}$ とともに同一値を示し、試作壁材の中で最も高い空気音遮断性能を示している。ところで、Table 4 には(2)式から、No. 2～No. 8 それぞれの中心材を剛板と仮定して、表面材と中心材、ならびに中心材と裏面材を組み合わせた場合の共振周波数の計算値を示している。Table 4 より、対称配置である No. 2 と No. 4 の共振周波数は No. 2 でそれぞれ 141 Hz と 142 Hz であり、No. 4 でそれぞれ 142 Hz と 142 Hz で、空気層の違いによる差は殆ど見られず、両側ともほぼ一致した値である。また、非対称配置の No. 5 と No. 8 の共振周波数は No. 5 でそれぞれ 141 Hz と 100 Hz であり、No. 8 でそれぞれ 142 Hz と 100 Hz であり、こちらも殆ど空気層の違いによる差は見られず、両側の共振周波数が異なっている。Fig. 7 に見られるように、非対称配置である No. 5 と No. 8 では、対称配置である No. 2 と No. 4 で見られる 100～125 Hz 帯域での空気音遮断性能の落ち込みが改善されることがわかる。

また、非対称配置である No. 5 と No. 8 では、125 Hz より低音域では空気層の大きな No. 5 に若干の空気音遮断性能が低くなる傾向を示すが、それ以上の周波数帯域ではほぼ同じ性能を示している。このことから、表面材と裏面材の厚みを変えて非対称配

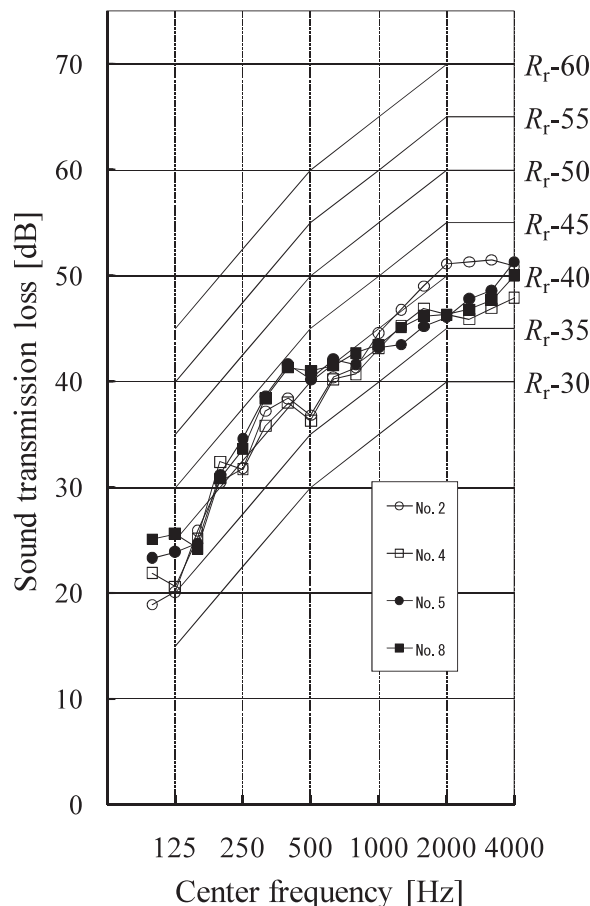


Fig. 7. Effect of upper air-layer thickness on sound insulation.

置とした場合、片側空気層を 105 mm あるいは 66 mm と変化させてもその差は小さいので、軽量化ならびにコスト的には片側空気層を 66 mm とした方が有利である。

一方、500 Hz において、対称構造の No. 2 と No. 4 は非対称構造の No. 5、No. 8 に比べ空気音遮断性能が低下することが認められた。さらに、1000 Hz より高音域では空気層の大きな No. 2 の空気音遮断性能が大きくなる傾向を示したが、これについては更に詳細な検討が必要である。

以上の結果から、3 層構造壁の空気音遮断性能を向上させるには、中心材の厚さを増したり、上部空気層の厚さを大きくすることよりも、部材を非対称に配置として組み合わせることが有効であることが明らかとなった。

4. 結 論

厚さの異なるスギ構造用合板を表面材、中心材、裏面材に用いて、空気層厚みを変えた 3 層構造の壁材を試作し、現在採用されている工法で作られた壁

材と遮音効果を比較した。結果を要約すると、次のとおりである。

1. 対称配置，非対称配置としたいずれの3層構造壁も，プラスターボードやラワン合板を単層あるいは積層した2重壁の在来工法壁に見られる2000 Hz から4000 Hz にかけて生じる音響透過損失の低下（コインシデンス効果）を低減させる効果が見られた。
2. 今回試作した3層構造壁では，グラスウールの挿入効果は，ほぼ全周波数帯域に見られたものの，小さかった。
3. 表面材と裏面材を対称配置および非対称配置とした3層構造壁の中心材の厚みを増して面密度を増やしても，その空気音遮断性能に大きな変化は見られない。
4. 第1報と本報をとおして，最も空気音遮断性能に優れていたのはNo.5とNo.8であるが，No.8の方が上部空気層が少ないため，コスト的にはNo.8が最も優れている。

文 献

- 1) 内田政之, 松本敏夫, 橘 秀樹：日本建築学会大会学術講演梗概集, 北海道, 2004, pp.159-160.
- 2) “建築物の遮音性能基準と設計指針第2版”, 日本建築学会編, 技報堂, 東京, 2002, pp.165-172.
- 3) 中村哲男, 矢野 隆, 村上 聖, 長谷川麻子, 江藤留久, 高橋優樹, 北原良誠：木材学会誌 56, 84-92 (2010).
- 4) “建物の遮音設計資料”, 日本建築学会編, 技報堂, 東京, 2001, p. 69.
- 5) 子安 勝：音響技術 No.54, 5-11 (1986).
- 6) “建物の遮音設計資料”, 日本建築学会編, 技報堂, 東京, 2001, pp.72-73.
- 7) “騒音・振動対策ハンドブック”, 日本音響学会編, 技報堂, 東京, 1982, p. 656.
- 8) 前川純一, 森本政之, 阪上公博：“建築・環境音響学”, 共立出版, 東京, 2004, pp.83-84.

有機薄膜関連技術～ポリマービーズによる高導電性透明電極のためのケミカルソフト研磨材(CMP)の開発

熊本県産業技術センター、くまもと有機薄膜技術高度化支援センター

永岡 昭二、城崎 智洋、堀川 真希

熊本大学大学院自然科学研究科、くまもと有機薄膜技術高度化支援センター

伊原 博隆、高藤 誠

西日本長瀬(株) 佐藤 賢、田上梨沙

(1) シーズ研究の概要

インジウムを用いる錫酸化物(ITO)の透明な薄膜は可視光の透過率が非常に高く、高い導電性をもつため、液晶、有機 EL や太陽電池のパネル透明電極材料として不可欠な材料となっている。これらはスパッタリング法により成膜するが、基板表面に ITO 結晶粒が成長し、数十ナノの凹凸を生じる。有機 EL の場合、ITO 薄膜表面に大きな突起部が存在すると、集中的に電流が流れ、陽極と陰極のショートが生じ、素子が発光しなくなり、ITO 薄膜の平滑化は重要とされている。

今回は、凹凸のある ITO 薄膜の課題に着目し、微粒子材料技術を活用した、カチオン性ポリマービーズによるケミカルソフト研磨材の開発を紹介する。

公設試の技術

熊本大学の微粒子材料技術に基づき、微粒子に無機材料の複合化や界面修飾技術を付与し、機能化を行ってきた。シリコンウエハ、ガラス基板に対する研磨技術に着手し、とくに、今回は透明電極の問題点に着目し、ソフト研磨技術の開発を行った。

大学等の技術

熊本大学では、世界に先駆けて、難加工性である多糖類の球状粒子化に成功しており、1980 年代には、チッソ(株)(現 JNC(株))からクロマト単体として、事業化された。その後、様々な材料を用いた微粒子の開発を行い、それぞれの用途開発に着手し、今回もそのひとつとして、研磨材の開発に取り組んだ。さらに最近では、有機薄膜関連技術の一環として、さまざまな光電変換システムの開発を行っている。

企業の技術

長瀬産業グループは、さまざまな、研磨材の市場をかなり有しており、研磨技術に関するノウハウ等、有している。化学商社の持つ販路力をもとに、ニーズ調査、マーケティング調査を実施した。さらに、経済産業省の地域新生コンソーシアム事業の中心的な機関として、事業推進を行った。

(2) 開発の端緒

本研究開発では有機系光電系エコデバイスのさらなる効率化を目指すために、エコデバイスにまつわる、光-電気の変換の効率向上のために最適な周辺技術の開発を行なうことを目的とした。

テーマとの出会い

平成18年、19年と地域新生コンソーシアム事業に採択され、多糖類微粒子の応用展

開を検討した。この事業は、研磨材と洗浄材の開発の2本柱で推進された。ひとつの柱はキトサンの微粒子であり、抗菌機能および消臭機能を有する洗浄材、もう一方はセルロースの微粒子を用いた研磨材の開発である。キトサン微粒子の方は、開発が進み、来春には抗菌・消臭材料として、衣服に採用され、大きな市場に出ることが決まっている。一方、本開発の基礎となった、セルロース微粒子の研磨材はその複合させる材料によって、シリコンウエハ、ガラス基板の研磨への利用、さらに、高価な無機材料の低減化も確認された。今回の透明導電膜の研磨材は、これを発端として、開発されたものであり、セリアフリーのカチオン性基を導入したケミカルソフト研磨材を開発した。

人との出会い

研究開発体制としては、熊本大学の学生を常駐させ、企業との産学連携の中でシーズの開発から始めた。これは、共同研究者である**熊本大学大学院自然科学研究科 伊原博隆教授の研究室**とは、2000年から、活発な産官連携の共同研究を推進しており、毎年、院生、学部生を常駐で5～6名、ここ10年で、52名を受け入れながら、64報の論文を報告し、さらに特許に関しては、26件の出願、そのうち、現在7件が登録されている。これらの活発な活動により、**企業への技術移転も**、成功している。とくに、二度の地域コンソーシアム採択で、二度とも、商品化に結びつけている。

この体制をベースに、今回は、電材関連の技術分野において、研磨材の莫大な市場をもっている商社、長瀬産業(株)とともに、開発を進めた。さまざまな研磨材の開発は経済産業省の地域新生コンソーシアム事業、NEDO 事業を通じて現在も推進中である。

(3) 目標の設定

【目標1】今回は、硬質無機材料を全く、用いずに、ケミカル作用のみで、研磨するシステムを発想した。全有機ポリマー微粒子として、アクリルエステルポリマー微粒子を採用、微粒子表面へのキレート性を有するカチオン性基の導入および反応プロセスの確立、導入量の制御までを**目標1**とした。

【目標2】透明導電膜とくに、ITO 薄膜の凹凸を 1/10 まで、減少させる。表面形状に関しては、具体的に数値：最大山高さ 50nm 程度→5nm 程度まで、表面粗さ 4nm→1nm 未満までの平坦化。高性能 ITO 薄膜は厚み 330nm で表面抵抗 4Ω/sq.である。4Ω/sq.オーダーを維持した表面を創製することを**目標2**とした。

(4) 社会的価値

マーケティング調査として、市場調査会社の米 NanoMarkets 社は、インジウム酸化錫(ITO : Indium Tin Oxide)の市場規模が 2014 年に 83 億米ドルまで拡大すると予測した。2009 年の 32 億米ドルに比べて約 2.6 倍に成長するとの予測である。ITO の主な用途は FPD 向けの透明導電膜だが、ITO 薄膜は化学的にも物理的にも不安定、材料の In (インジウム)の価格が安定しない、といった欠点がある。このため、代替材料の開発が積極的に進められている。開発するケミカルソフト研磨材は、キレート性のカチオン性官能基が導入されているため、ITO だけでなく、酸化亜鉛系導電膜や導電性高分子など、ITO 代替材料にも対応できると考えており、その利用範囲も広い。ウエハ、ガラス基板などの CMP 研磨材の市

場は 2013 年で 868 億と予測され、莫大な市場を有している。

(5) 具体的シナリオ

これまでに、セルロースとダイヤモンドなどの硬質無機材を複合した微粒子の開発に成功し、シリコンウエハのような硬い基板表面を効率良く、超平坦化する技術確立した。また、基板表面上のうねりフリー、スクラッチフリーの超平坦性の発現が複合されたセルロースの基板表面への緩和作用に起因していることを見出している。本内容は、現在、西日本長瀬と共同出願中である【特願 2007-254794】。

今回の研磨対象物は、数百ナノと薄く、しかも柔軟な超薄膜であるため、微細で高精度な平滑技術が要求される。しかしながら、本探索研究の研磨工程に関しては、上記、セルロース/硬質無機材複合粒子を用いるシリコンウエハ等の研磨工程に類似しており、上記と同様、**事業化の可能性**が高かった。

(6) 研究成果

主な成果

研磨材は、研磨速度を優先するために硬質であることが一般的であるとされており、研磨材の硬さ故に、透明導電膜の研磨面の一部を深く傷付ける所謂スクラッチ、キャリヤやラップの回転時の微少な波打ちが研磨面に転写されることにより、うねり等の研磨不良が生じることがある。しかも、無機系の研磨材によって透明導電膜を研磨すると、研磨前より研磨面の表面抵抗値が大きく上昇し、有機 EL やデバイス等の性能を低下してしまう問題も指摘される。

無機系の研磨材は、透明導電膜に対する表面化学作用が弱い上に、凝集し易いので、酸やアルカリ等の表面改質成分や界面活性剤等の分散剤などの化学成分を添加して研磨液を調整する必要がある。そして、これらの化学成分は、被研磨体である透明導電膜に付着して、被研磨体の導電性の低下の原因になることがある。また、化学成分を研磨液から分離回収するのに手間がかかり、コストアップの要因の 1 つになっている。有機高分子化合物の粒子は、シリカ等の無機材料からなる研磨材と比べて柔らかいので、透明導電膜のスクラッチやうねり等の研磨不良を抑制しつつ、有機高分子化合物が有するキレート性基のような、官能基による透明導電膜に対する表面化学作用によって、無機材料からなる研磨材と同等またはそれ

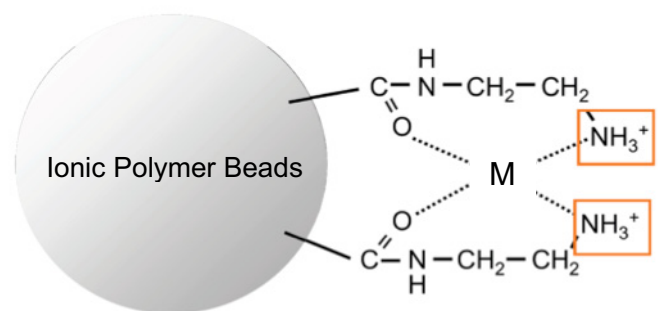


図1 ケミカルソフト研磨材の概念

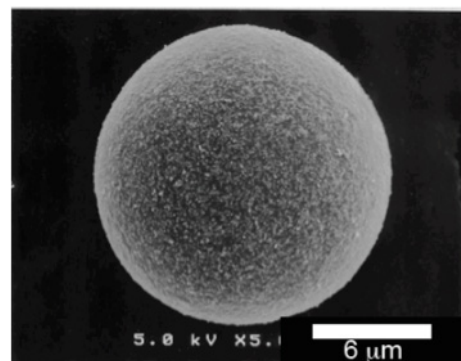


図2 エチレンジアミノ化 PMA ビーズ

以上の透明導電膜の平滑性を達成できると考えた。

(6)-1 ケミカルソフト研磨材の調製

コア部分となるポリマービーズとして、ポリアクリル酸エステル球状粒子を採用した。アクリル酸メチルポリマー(PMA)ビーズをエチレンジアミノ化によってイオン性ポリマービーズを得た。PMA ビーズ (15 μm)をエチレンジアミン中に分散させ、90 $^{\circ}\text{C}$ で所定時間反応させた。図2に球状微粒子の SEM 画像を示した。反応後も真球状を保っていることが確認できる。また、反応前よりも水に良く分散することができることがわかった。

図3の FT-IR スペクトルに示すように、反応時間に伴い、1730 cm^{-1} 付近のエステル結合の C=O 伸縮振動の吸収が減少し、1650 cm^{-1} 付近のアミド結合の C=O 伸縮振動および 3400 cm^{-1} 付近の N-H 伸縮振動の吸収が増大した。さらに酸アルカリの逆滴定法により、アミノ基の導入量を算出した。アミノ基の導入量は 1.63 meq/g、3.84 meq/g、4.58 meq/g、5.89 meq/g であった。これらの結果から反応時間により、アミノ化度を制御できることが確認できる。さらに、アミノ基の導入により、微粒子自体、官能基同士で反発して凝集しないため、界面活性剤等の研磨材の凝集を抑制する助剤を分散媒に添加する必要がなくなることがわかる。

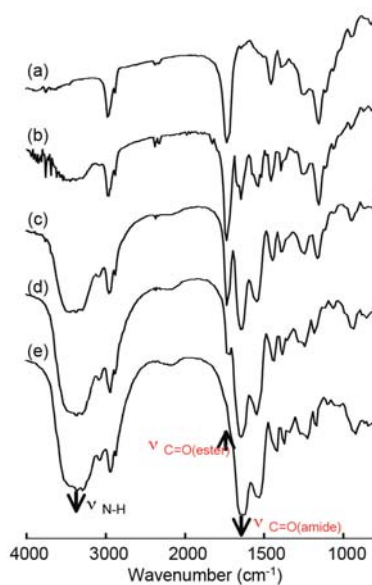


図 3 エチレンジアミノ化 PMA 球状粒子の FT-IR スペクトル
a) PMA, b) 24 h, c) 48 h, d) 96 h 反応微粒子

(3)-2 平滑プロセス

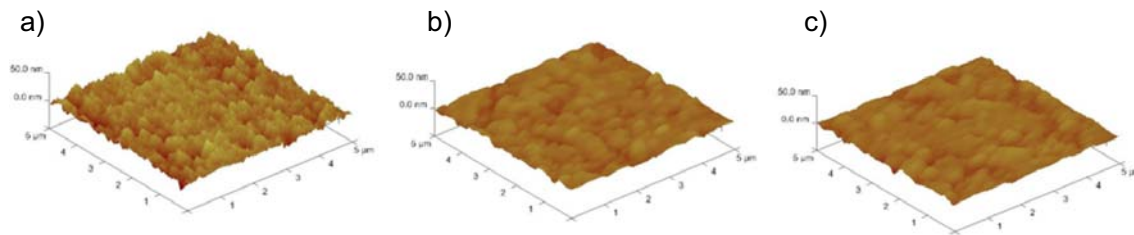


図 4 研磨前と研磨後における ITO 薄膜の表面の AFM 画像
a) 研磨前 b) PMA-48 微粒子による研磨 c) コロイダルシリカによる研磨

表 1 研磨後の ITO 膜表面の物性

TCO	Ra	Rmax	Sheet Resistance (Ω /square)	Film thickness (nm)
TCO(non-polish)	3.89	45.7	4.65	329.3
TCOPMA-48	1.86	18.8	4.95	322.6
TCOSil20	1.82	18.4	5.23	309.7

4 wt%のアミノ化ポリマービーズを配合した水系分散液を作製し、これを研磨液としてITO薄膜の平滑化を行った。エチレンジアミノ化反応を48時間行った、アミノ基導入量3.84 meq/gのビーズにより8分間研磨された表面に関するAFM画像を研磨前の画像とともに図4(a)、(b)に示した。研磨前(a)と比較して凹凸が減少したことが確認される。表1にそれらの表面粗さRa値、最大高低差Rmaxを示した。平均表面粗さRaは3.89 nmから1.86 nmに、最大高低差Rmaxは45.7nmから18.8 nmとなり、平滑化が進んでいることを確認できた。一方、コロイダルシリカにより、研磨したITO薄膜(c)においては、平滑度は1.82 nmと小さいものの、5.23Ω/squareと抵抗値が大きくなった。

企業化について

商品化、事業化までには、至っていないが、試作化には成功したので、そのポイントを紹介する。平成18年、19年と地域新生コンソーシアム事業に採択され、多糖類微粒子の応用展開を検討した。この事業は、研磨材と洗浄材の開発の2本柱で推進された。ひとつの柱はキトサンの微粒子であり、抗菌機能および消臭機能を有する洗浄材、もう一方はセルロースの微粒子を用いた研磨材の開発である。キトサン微粒子の方は開発が進み、来春には抗菌・消臭材料として、衣服に採用され、大きな市場に出ることが決まっている。一方、本開発の基礎となった、セルロース微粒子の研磨材はその複合させる材料によって、シリコンウエハ、ガラス基板の研磨への利用、さらに、高価な無機材料の低減化も確認された。今回の透明導電膜の研磨材は、これを発端として、開発されたものであり、セリアフリーのカチオン性基を導入したケミカルソフト研磨材を開発することに成功した。

(7) 到達点

透明電極は、数百ナノメートルの膜厚に対して、数十ナノメートルの凹凸を生じる。有機ELデバイスの場合、膜表面に大きな突起部が存在すると、**集中的に電流が流れ、陽極と陰極のショートが生じ、素子が発光しなくなる**。そのため、透明導電膜の平滑化は重要とされている。さらに有機薄膜ソーラーデバイスにおいては、突起部によるバリア層への突出を防止するだけでなく、密着性の向上により、光電変換効率を2%程度、向上させようという報告もある。今回の研磨材による透明電極の表面制御を行なうだけで、光電変換効率が2%程度向上(現在、変換効率約12%)できるならば、理論的にシリコン系太陽電池をいわず、凌駕するであろうといわれる有機系太陽電池の製造プロセスの一端を担うことが予想される。周辺技術の開発でありながら、その役割は、重要な位置づけとなる。

(8) 開発に携わった研究者の思い

熊本県産業技術センター 永岡昭二、城崎智洋、堀川真希

熊本大学大学院自然科学研究科 伊原博隆、高藤誠

我々、独自技術である微粒子材料技術を駆使して、これから、さまざまなアプローチを行っていく予定です。本研究開発内容であるケミカルソフト研磨材をはじめとして、エレクトロニクスの周辺技術に関わる技術開発を行っていく予定です。

西日本長瀬株式会社 代表取締役 佐藤 賢、田上梨沙

ここ数年、熊本大学、熊本県産業技術センターを主体とする頭脳集団と地域で特色ある技術を持つ中堅企業との架け橋役を担い、新規事業の創出にも注力いたしました。その結果としての洗浄剤、さまざまなフィラーなど新規商品も芽生え、PR 活動が出来る様になりました。

(9) ディスカッション

Q : ITO 薄膜が平滑でないのは ITO の結晶が成長しているためとされています。本研究で開発されたポリマービーズはどのような化学的作用をしているのでしょうか。研磨前後で膜の厚みが僅かしか変わっていないところを見ると凸部分をポリマービーズが押さえ込んだかのように見えます。

A : 凸部分を集中的に弾力性に富んだビーズが覆い、塩基性を示すアミノ化ビーズの表面により、局所的な CMP が起こっていると考えられます。キレート効果により、インジウムを吸着することと、ポリマービーズのポアに研磨屑が吸着していると考えられます。

Chemical Polishing Soft Materials Prepared from Cationic Polymer Spherical Microbeads for Transparent Conductive Layer

Akio Yamanouchi¹, Shoji Nagaoka^{2,3}, Tomohiro Shirosaki^{2,3}, Maki Horikawa^{2,3},
Makoto Takafuji^{1,3}, Hirotaka Ihara^{1,3}

¹*Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Kumamoto University, Japan*

²*Kumamoto Industrial Research Institute, Japan*

³*Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics (Phoenix), Japan*

E-mail: ayamanouchi@kmt-iri.go.jp

Abstract

Various types of cationized polymer materials spherical microbeads consisted from polymer alone were prepared as chemical polishing soft-materials for transparent conductive layer (TCO). The surface-cationic polymer spherical microbeads were prepared by aminolysis of poly(methyl acrylate) (PMA) spherical microbeads using ethylene diamine. The surface roughness of TCO polished using obtained cationic polymer microbeads was similar to that polished using inorganic materials abrasive. However, the thickness of TCO layer polished using cationized polymer microbeads showed little decrease, compared with the case of inorganic materials abrasive polishing, and remained that of original TCO layer. Therefore, the sheet resistance of TCO layer polished using cationized polymer microbeads was much smaller than that polished using inorganic materials abrasive. It was considered that the planarization of TCO layer depended on cationic property and softness of cationized polymer microbeads.

Keywords: Transparent conductive oxide / Abrasive / Cationic polymer / Surface roughness / Sheet resistance / Film thickness / Solar cell

1. INTRODUCTION

The transparent conductive oxide (TCO) is widely used as electrolyte of organic electronics, i.e. liquid crystal device, solar cell and organic light emitting diodes (OLEDs). Generally, the formation of TCO, such as ITO, ZnO, AZO and FTO, is carried out on the substrate using the sputtering technique. As a result, tens of nanometer irregularity causes on the surface of the substrate, because of conductive oxide crystalline growing up. In OLEDs, the leak current flows to tall projection part on the surface of TCO layer. Since the short circuit between anode and cathode causes, OLEDs do not emit light, i.e. occurrence of dark spot [1]. Therefore, planarization of the surface of TCO layer is extremely important for the fabrication of OLEDs device.

On the other hand, in the case of solar cell, Hayase et al. reported that planarization of the surface of transparent conductive layer not only prevent to crash a barrier layer of solar cell, but also that could raise the conversion efficiency of the dye-sensitized solar cell by optimization of surface [2, 3]. There are some reports that a junction exists between a TCO layer and TiO₂ layer [4].

2. EXPERIMENTAL

Preparation of chemical polishing soft materials. Various types of surface-cationized polymer materials spherical microbeads consisted from polymer alone were prepared as chemical polishing soft-materials for TCO. The cationized polymer spherical microbeads were prepared by aminolysis of poly(methyl acrylate) (PMA) spherical microbeads using ethylene diamine.

Polishing experiments. As a TCO layer, indium tin oxide (ITO) (thickness: 329 nm) was adopted. The planarization procedure of TCO was carried out with the polishing machine using rotation plates (rotation: 60 rpm), polishing materials and polishing urethane pad with stressing to TCO layer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The aminolysis of PMA was confirmed by the fact that the adsorption at 1730 cm^{-1} corresponded to $\nu_{\text{C=O}}(\text{ester})$ decreased, whereas an adsorption at 1650 cm^{-1} corresponded to $\nu_{\text{C=O}}(\text{amide})$ and an adsorption at 3400 cm^{-1} corresponded to $\nu_{\text{N-H}}$ increased, from the determination of FT-IR spectra. The amounts of amino groups introduced to polymer microbeads could be adjusted to be 1.63, 3.84, 4.58 and 5.89 meqg^{-1} at 24, 48, 96 and 192 h, respectively by changing the aminolysis time. They were estimated by the titration method. The aminated polymer microbeads were abbreviated to PMA-24, -48, -96 and -192.

Fig. 1 showed AFM images of surface of TCO before and after polishing using cationic polymer microbeads (size: $15\text{ }\mu\text{m}$) and commercial colloidal silica (size: 20 nm). The surface roughness is much smaller than non-polishing surface of TCO (non-polish). After polishing for 8 min using cationic polymer microbeads (TCOPMA-48), the surface roughness Ra changed from 3.89 nm to 1.86 nm , and also Rmax decreased from 45.7 nm to 18.8 nm . Similarly, the surface roughness Ra changed from 3.89 nm to 1.82 nm and also Rmax decreased from 45.7 nm to 18.2 nm , in the case of colloidal silica abrasive (TCOSil20). However, as shown in Table 1, the change of sheet resistance of TCOPMA-48 is much smaller than that of TCOSil20. This is attributed to the fact that the layer thickness (309.6 nm) of TCOSil20 became smaller than that of TCOPMA-48 (322.6 nm). Since the polishing rate of TCOSil20 is much higher than that of TCOPMA-48, the control of layer thickness is difficult. This indicates that the colloidal silica is too hard for hardness of surface of TCO. In addition, we tried to fabricate more efficient dye-sensitized solar cell by changing the TCO surface using chemical polishing soft-materials. In this report, the effect of TCO polishing on solar cell performances was also reported.

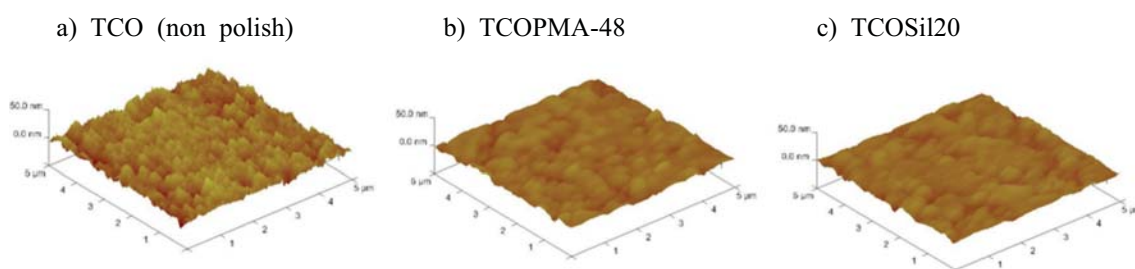


Fig. 1 AFM images of surface of TCO (a), TCOPMA-48 (b), and TCOSil20 (c).

Table 1 Surface property of TCO polished using polymer spherical microbeads and colloidal silica

TCO	Ra (nm)	Rmax (nm)	Sheet resistance (Ω/square)	Film thickness (nm)*
TCO(non polish)	3.89	45.7	4.65	329.3
TCOPMA-48	1.86	18.8	4.95	322.6
TCOSil20	1.82	18.4	5.23	309.7

*Determination: spectroscopic ellipsometer

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported in part by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

REFERENCES

1. Y. Ono, et al., *JPN*, 2007-154176.
2. Y. Yoshida, et al., *Sol. Energy, Matr. Solar Cells*, **92**, 646, (2008).
3. S. Hayase, et al., *PCT*, 2006-038495.
4. A. N. Green, et al., *J. Phys. Chem. B*, 109, 12525 (2005).
5. S. Kim, et al., *J. Mem. Sci.*, **284**, 361, (2006).

Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Carbohydrate Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carres

Preparation and characterization of dispersible chitosan particles with borate crosslinking and their antimicrobial and antifungal activity

Kanako Saita^{a,b}, Shoji Nagaoka^{b,c,*}, Tomohiro Shirosaki^{b,c}, Maki Horikawa^{b,c}, Shigeki Matsuda^b, Hirotaka Ihara^{a,c,*}^a Department of Applied Chemistry & Biochemistry, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan^b Kumamoto Industrial Research Institute, 3-11-38 Higashi-machi, Kumamoto 862-0901, Japan^c Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics, 3-11-38 Higashi-machi, Kumamoto 862-0901, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 June 2011

Received in revised form 14 December 2011

Accepted 17 December 2011

Available online 26 December 2011

Keywords:

Chitosan particles

Chitosan–borate complex

High thermal stability

Antimicrobial property

ABSTRACT

We synthesized new dispersive chitosan particles at circumneutral pH. Particles composed of a chitosan–borate complex were synthesized by a method consisting of two simple steps: mixture and dialysis. As this method does not employ reagents such as organic solvents or surface-active agents and does not require heat treatment, it has a minimal negative impact on the environment. Crosslinking of the reaction of glucose and boric acid at ordinary temperature and pressure led to the formation of composite particles. Stereoscopic microscopy and investigation of the particle size distribution by dynamic light scattering (DLS) revealed that particles ranging in size from submicrons to several microns with high dispersibility in water were obtained. Even after heat treatment at 80 °C for 12 h, the particles maintained their composite formation, indicating that they have high thermal stability. Chitosan powders demonstrated inadequate antimicrobial properties at circumneutral pH, but the particles of the chitosan–borate complex had antimicrobial properties against the gram-negative bacterium, *Escherichia coli*, and the gram-positive bacterium, *Staphylococcus aureus*, as well as the fungi *Aspergillus niger* and *Fusarium solani*. These results indicated that the particles of the chitosan–borate complex had a broad antimicrobial spectrum at circumneutral pH.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

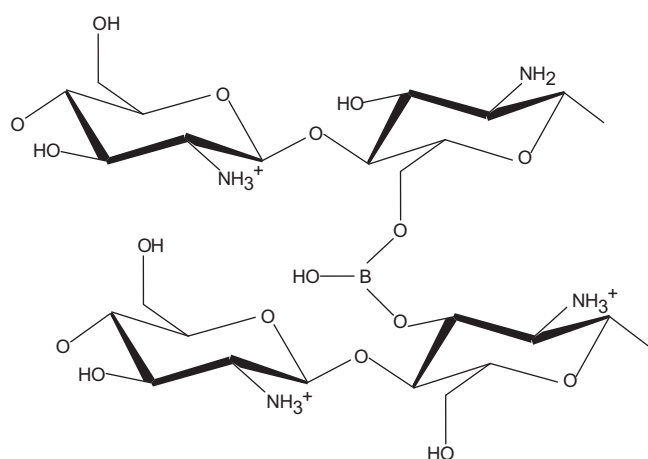
Chitosan is a cationic biopolymer obtained by N-deacetylation of chitin, a β -(1→4)-linked polymer of N-acetyl-D-glucosamine residues.¹ Chitosan is nontoxic, biocompatible, and biodegradable, which enables its use in a wide range of applications.^{2–4} Chitosan and its derivatives are polysaccharides that are useful for the biomedical field. In particular, these microparticles are used as chromatography packings,^{5,6} support media for enzyme immobilization,^{7,8} protein affinity adsorbents,⁹ endotoxin adsorbents,¹⁰ and drug carriers.^{11,12} Furthermore, chitosan is often utilized for agricultural purposes and as a plant elicitor,¹³ a general food additive, an antibacterial material, a flocculant for drainage,¹⁴ and a clinical biomedical material.^{15,16} Recently, the organic-friendly antimicrobial activity of chitosan has begun to attract attention. However, these activities are generally limited to the acid domain. Furthermore, chitosan starts losing its cationic nature at pH 6.5 or higher^{17–20} and generates a strong hydrogen bond at circumneutral pH, which leads to poor solubility. Consequently, the moldability of chitosan is poor and it has limited uses.

* Corresponding authors.

E-mail address: nagaoka@kmt-iri.go.jp (S. Nagaoka).

On the other hand, it was reported that spherical microparticles using chitosan acid solution were synthesized by either suspension evaporation methods⁶ or suspension crosslinking techniques.^{9,21} These methods were required to utilize organic solvents or surface-active agents. There is another particle formation technology that employs a spray dry method,^{22,23} but this method has some disadvantages. For example, it is difficult to control the particle size, especially particles with sizes of 10 μ m or less. Furthermore, the heating process results in increased cost. Recently, a rapid method to synthesize submicron particles by rapid supercritical fluid technology²⁴ was developed. This method can rapidly synthesize particles owing to the use of supercritical CO₂, but it is difficult to control the particle size, form, and composition using this method.²⁵

This study focused on the formation of a complex of boric acid with a sugar chain,²⁶ and investigated a method of preparing chitosan submicron particles with boric acid by crosslinking, as shown in Scheme 1. This method can be used to prepare chitosan submicron particles with high dispersibility from a chitosan–lactic acid solution using boric acid without heat treatment, as well as a surface-active agent or organic solvent. Although chitosan generally demonstrates antibacterial properties only under acid conditions, the obtained chitosan particles showed superior antimicrobial activity against bacteria and fungi at circumneutral pH 6.5.^{26,27}



Chitosan-borate complex

Scheme 1. Structure of chitosan–borate complex.

2. Experimental

2.1. Materials

Chitosan materials (M_w : 70–100 kDa, Hokkaido Soda Co. Ltd, Japan) with a degree of deacetylation of 85 mol % were used for preparing chitosan particles. Lactic acid was supplied by Wako Pure Chemical Industries, Ltd (Japan). *Escherichia coli* NBRC 3972,

Staphylococcus aureus NBRC 12732, *Fusarium solani* NBRC 5232, and *Aspergillus niger* NBRC 9455 were provided by the National Institute of Technology and Evaluation Biological Resource Center (NBRC) (Japan). Muller–Hinton broth was supplied by Difco (USA), and PDA was supplied by Nissui (Japan). D-(+)-Glucose was obtained from Nacalai Tesque, Inc. (Japan). Polypeptone was acquired from Nihon Pharmaceutical Co., Ltd (Japan). Yeast extract was provided by Difco (USA).

2.2. Measurement and characterization

The optical transmittance of the chitosan–borate complex aqueous dispersions was measured with a V-560 UV/VIS spectrometer (Jasco Inc., Japan). X-ray powder diffraction patterns of the particles were obtained using a Smart Lab (Rigaku Corp., Japan). The X-ray source was Cu K α radiation (45 kV, 200 mA). Samples were scanned at a rate of 4°/min. The particles were observed using a field emission scanning electron microscope (S-4000, Hitachi Co. Ltd, Japan) and stereomicroscope (KH-7700S, Hirox Co. Ltd, Japan). The particle size distribution and the zeta potential of the particles were measured with a Zetasizer Nano ZS (Sysmex Corp., Japan). Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of the chitosan–borate complex were carried out using an EXSTAR 6000 (Seiko Instruments Inc., Japan). Antimicrobial activity was assayed using a microcalorimeter (Nippon Medical & Chemical Instruments Co. Ltd, Japan). The thermal stability of the chitosan particles was evaluated based on the apparent turbidity and transmittance spectra of the aqueous dispersions of the particles at pH 6.5 after heat treatment at 80 °C for 12 h.

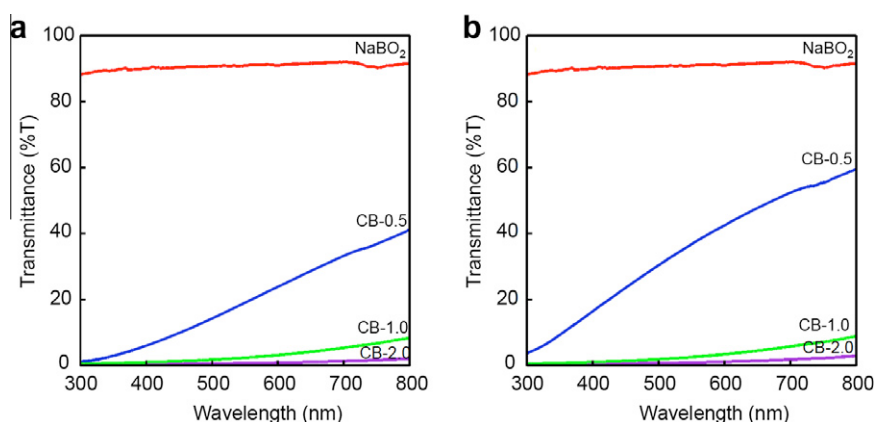


Figure 1. Optical transmittance of CB-X aqueous dispersion and NaBO₂. (a) Before and (b) after dialysis. Boric acid addition: 0.5, 1.0, and 2.0 equiv (X) per unit of glucosamine in the chitosan.

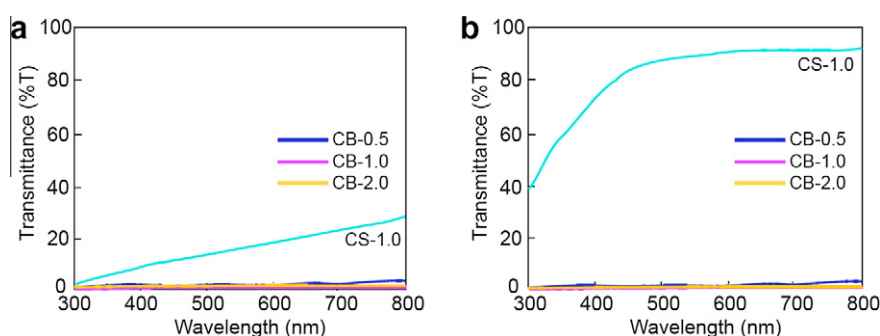


Figure 2. Optical transmittance of chitosan–borate complex (CB-X) aqueous dispersion before and after heat treatment (heating temperature: 80 °C). (a) Before and (b) after heat treatment. Boric acid addition: 0.5, 1.0, and 2.0 equiv (X) per unit of glucosamine in the chitosan. Chitosan–Na₂SO₄ particle (CS) of Na₂SO₄ addition: 1.0 equiv per unit of glucosamine in the chitosan.

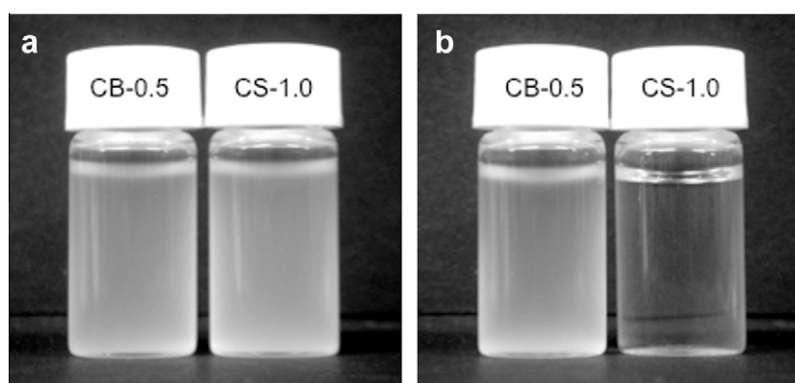


Figure 3. Thermal stability of the chitosan-borate complex aqueous dispersion. (a) Before and (b) after heat treatment at 80 °C. Boric acid addition of CB-0.5: 0.5 equiv per unit of glucosamine in the chitosan. Na_2SO_4 addition of Chitosan- Na_2SO_4 particle (CS-1.0): 1.0 equiv per unit of glucosamine in the chitosan.

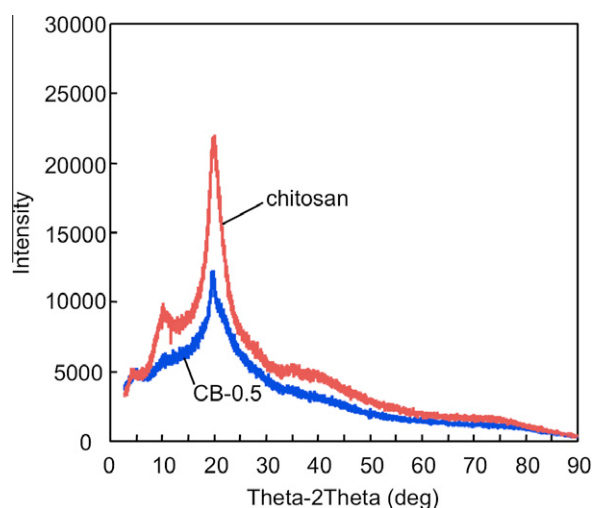


Figure 4. X-ray powder diffraction patterns of chitosan and CB-0.5.

2.3. Assays for antimicrobial activity

Assays for microbial activity were performed using *E. coli* as a representative gram-negative bacterium, *S. aureus* as a representative gram-positive bacterium and *A. niger* and *F. solani* as representative fungi. Muller-Hinton broth was used as the medium for *E. coli* and *S. aureus*. PDA was used as the medium for *A. niger*. Liquid medium that contained 0.025 wt % D-(+)-glucose, 0.5 wt % polypeptone and 0.125 wt % yeast extract was used for *F. solani*. Each medium and glass vial was autoclaved for 15 min at 121 °C. The chitosan particles were then put into sterile glass vials, after which 5 mL of the medium containing the bacteria were added and the samples were adjusted to pH 6.5 with 0.1 M NaOH or 0.1 M HCl. Test microorganisms were inoculated in the vials to give a concentration of 1.0×10^6 cfu (spores)/mL. Thermacogenesis examinations were carried out while *E. coli* and *S. aureus* were incubated at 37 °C for 24 h. *A. niger* and *F. solani* were incubated at 30 °C for 72 h during the thermacogenesis examinations.

2.4. Preparation of particles of chitosan-borate complex

Chitosan flakes (M_w : 70–100 kDa, deacetylation degree: 85 mol %, Hokkaido Soda Co. Ltd, Japan) were adopted as the

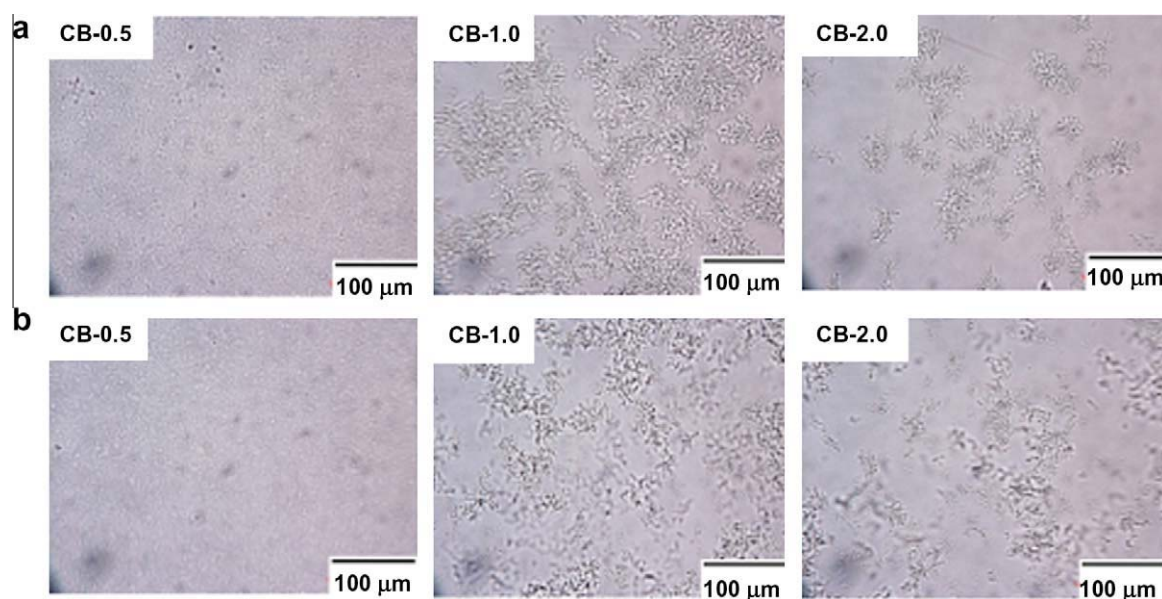


Figure 5. Microscopic images of chitosan-borate complex (CB-X) aqueous dispersion before and after desalination. (a) Before and (b) after dialysis. Boric acid addition: 0.5, 1.0, and 2.0 equiv (X) per unit of glucosamine in the chitosan.

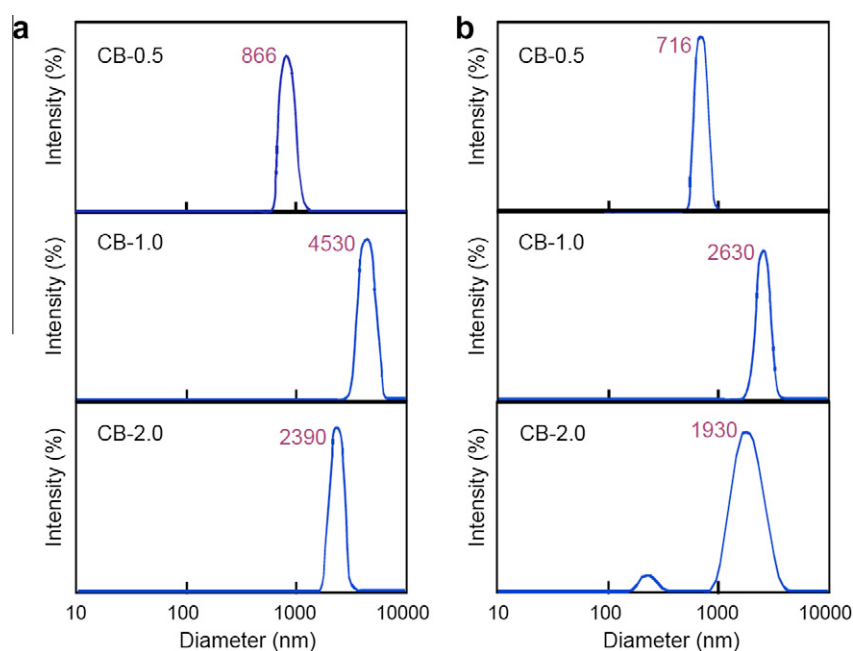


Figure 6. Size distribution of chitosan–borate complex (CB-X) aqueous dispersion before and after desalination. Particle size was determined by DLS. (a) Before and (b) after dialysis. Boric acid addition: 0.5, 1.0, and 2.0 equiv (X) per unit of glucosamine in the chitosan.

starting material. A total of 1.5 g of chitosan (8.95 mmol: unit of glucosamine) was added to 98.5 g of aqueous solution containing lactic acid (0.78 g, 8.95 mmol). Next, 40 mL, 20 mL, or 10 mL of the chitosan–lactic acid solution were added dropwise into 100 mL of a sodium metaborate tetrahydrate aqueous solution (246 mg, 1.79 mmol) as the crosslinking medium at a rate of 0.2 mL/min using a proportioning pump (805 Manometric Module, Gilson Inc.). The amount of chitosan added corresponded to 0.5, 1.0, and 2.0 equiv per unit of boric acid in sodium metaborate tetrahydrate aqueous solution; accordingly, the particles obtained were abbreviated as CB-0.5, CB-1.0, and CB-2.0, respectively. The chitosan particles aqueous dispersion was prepared by desalination and deacidification with dialysis membranes for 4 days to eliminate excessive boric acid and lactic acid. Thus, a turbid solution was obtained.

3. Result and discussion

3.1. Preparation of chitosan–borate complex

Chitosan–lactic acid solution with a concentration of 1.5 wt % was added to sodium metaborate solution at a rate of 0.2 mL/min to make the quantity of glucosamine in the chitosan per unit of boric acid equivalent to 0.5, 1.0, and 2.0 (CB-0.5, CB-1.0, and CB-2.0). The turbidity was investigated by ultraviolet and visible spectrophotometry to observe the particle formation conditions.

Particle generation from the chitosan solution was traced once the turbid solution was obtained by the addition of chitosan. Figure 1 shows an UV–vis spectrum 1 h after the addition of chitosan. Higher levels of sodium metaborate in the solution resulted in greater reductions in permeability (e.g., elevated turbidity). Figure 1b indicates that low permeability was maintained owing to particulation after excessive lactic acid and sodium metaborate were eliminated by dialysis. The size distribution of the generated particles is discussed later.

Polyhydroxylate typically forms borate ester in reaction to boric acid,^{23,26} which leads to the formation of a stable crosslinking structure.

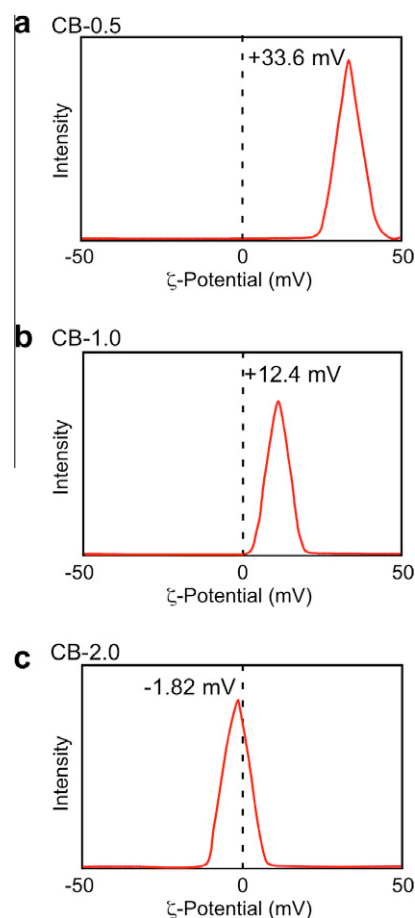


Figure 7. Zeta potential of aqueous chitosan–borate complex (CB-X) dispersions. Zeta potentials were determined by the laser Doppler method. Boric acid addition: 0.5, 1.0, and 2.0 equiv (X) per unit of glucosamine in the chitosan.

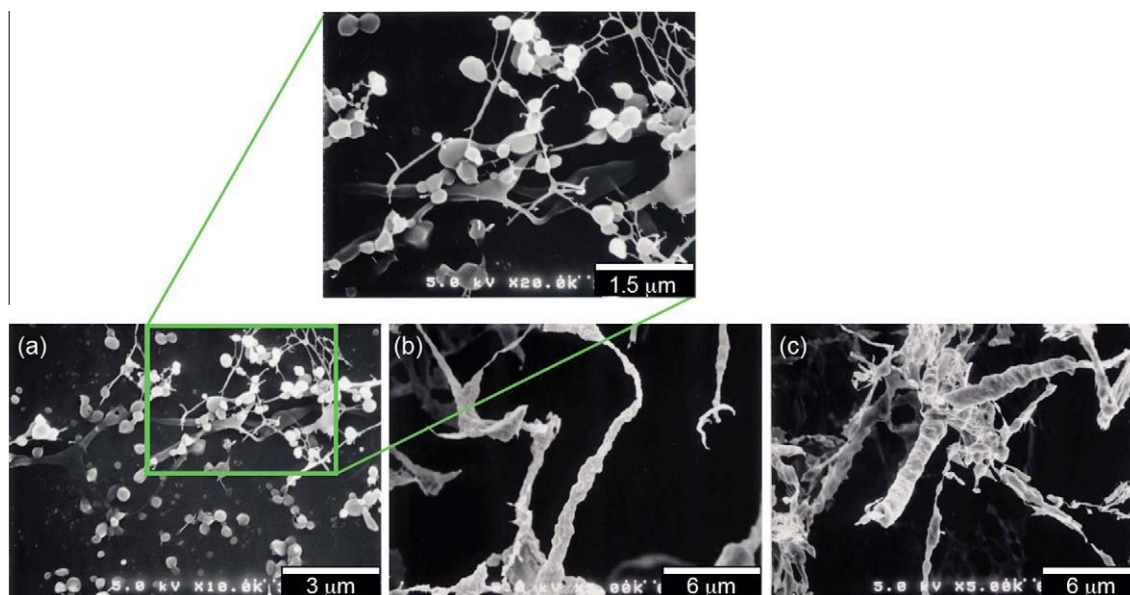


Figure 8. SEM images of chitosan-borate complex (CB-X) after freeze-drying. Boric acid addition: (a) 0.5, (b) 1.0, and (c) 2.0 equiv (X) per unit of glucosamine in the chitosan.

The thermal stability of the chitosan-borate complex obtained from the above method was investigated. As shown in [Figures 2 and 3](#), both the apparent turbidity and the permeability barely changed before and after heat treatment at 80 °C for 12 h in CB-0.5, CB-1.0, and CB-2.0. This thermal stability suggests that particulation of the chitosan is stabilized through covalent binding. On the other hand, for the purpose of comparison, we prepared chitosan- Na_2SO_4 particles (CS-1.0) by ionic crosslinking with multivalent anions without covalent binding. We then carried out the same heat treatment and confirmed that the pK_a of the amino group shifted in the chitosan particles and that the particles dissolved in water.

The X-ray diffraction pattern of chitosan powder as raw material and freeze dried chitosan-borate complex (CB-0.5) was evaluated ([Fig. 4](#)). For the raw material, a typical X-ray diffraction pattern was observed and high crystallinity as a result of intramolecular and intermolecular hydrogen bonding was confirmed. Additionally, the peak of the CB-0.5 observed in the chitosan powder was reduced. These findings indicate that the degree of crystallization of chitosan decreased owing to the formation of the crosslinkable structure of the chitosan molecule with boric acid.

On the other hand, structures of the moiety of borate have been proposed, most of which are di-diol models in which the coordination number of the boron is four. Surprisingly, the detailed conformation and the role of boric acid in diol models are not yet completely understood. In a recent study by Ando et al., analyses of the solid-state NMR spectra strongly suggested the possibility of the presence of a boric acid with a coordination number of three as a crosslinker in diol models.²⁸ The borate structure was considered to confirm threefold coordination as a crosslinker in a chitosan molecule while forming an intermolecular hydrogen bond because the pK_a value of boric acid was 9.23 ([Scheme 1](#)).

[Figure 5](#) shows an image of the chitosan-borate complex viewed through a stereoscopic microscope. For CB-0.5, which had the lowest turbidity, the particles were fully dispersed regardless of dialysis manipulation, and the mean diameter ranged from a few hundred nm to around 1 μm . On the other hand, for CB-1.0, aggregation among the particles was observed before dialysis, but dispersion was stimulated by dialysis. The mean particle size

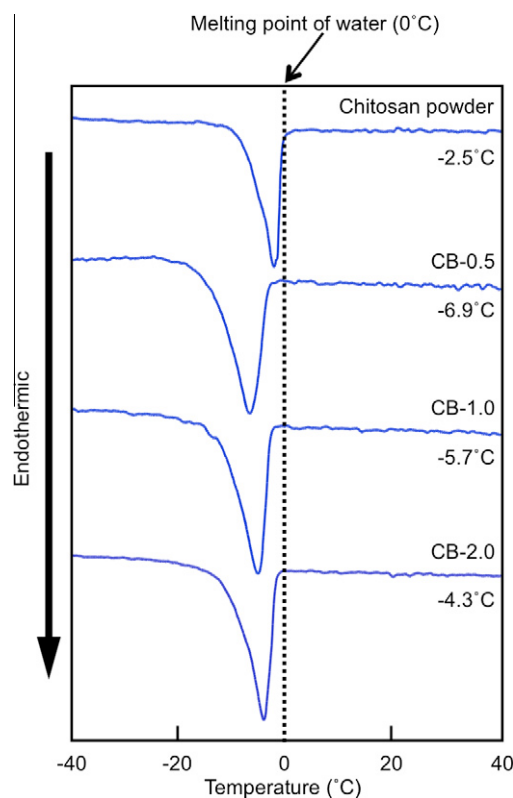


Figure 9. DSC thermograms of water in chitosan powder and chitosan-borate complex (CB-X) after freeze-drying. Boric acid addition: 0.5, 1.0, and 2.0 equiv (X) per unit of glucosamine in the chitosan.

after dialysis was around 1 μm . Similar to CB-1.0, the dispersibility tended to improve in response to dialysis for CB-2.0, and the mean particle size after dialysis was around 1 μm . These findings demonstrated that a greater amount of boric acid in the solution was associated with a larger particle diameter. Therefore, we evaluated the particle size by dynamic light scattering (DLS) before and after dialysis. In addition, we investigated the dispersibility in terms of the zeta potential.

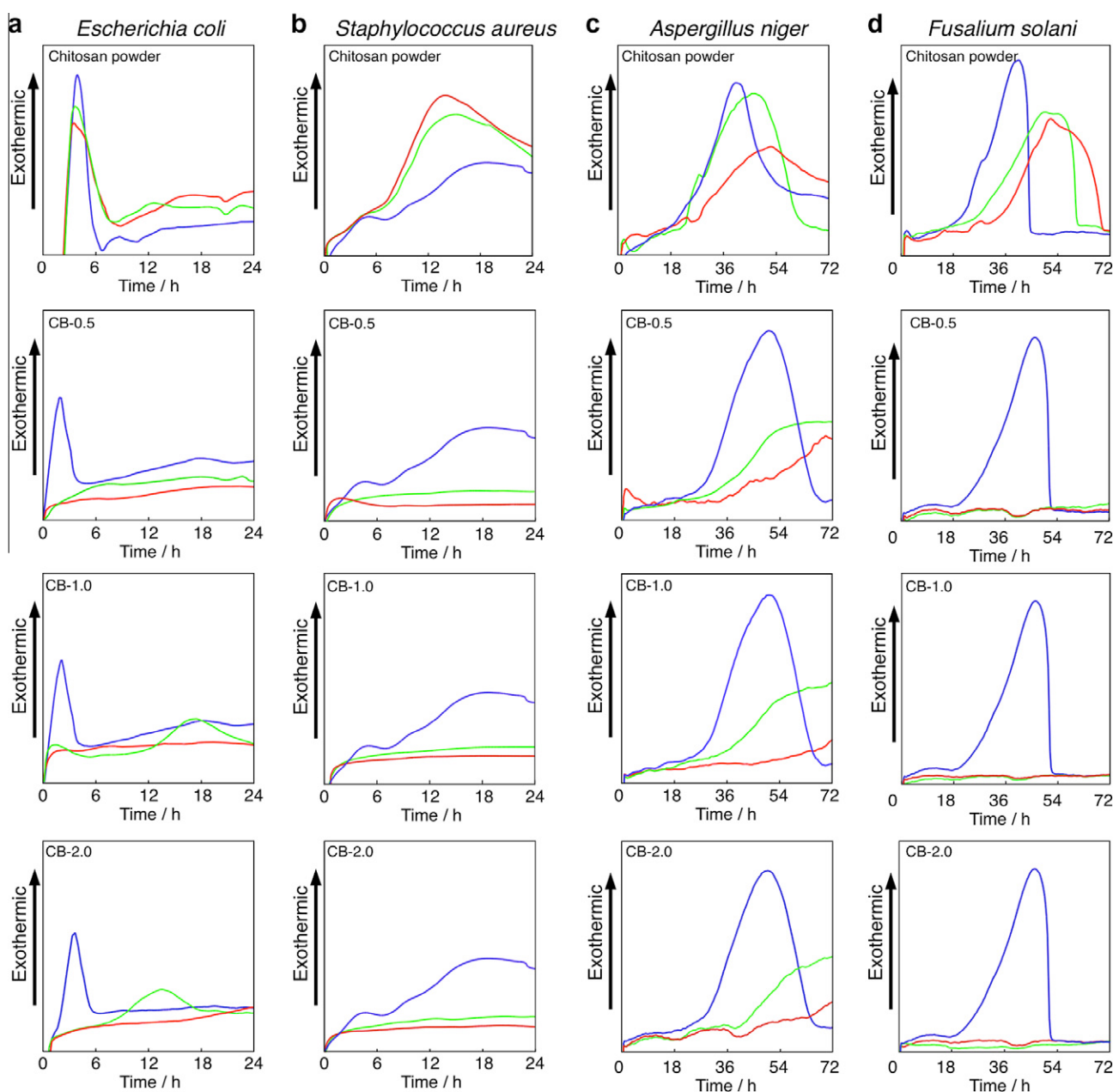


Figure 10. Antimicrobial activity of chitosan–borate complex (CB-X) and chitosan powder aqueous dispersion. (a) *Escherichia coli*, (b) *Staphylococcus aureus*, (c) *Aspergillus niger*, (d) *Fusarium solani*. (purple lines): 0 mg mL^{−1} for media, (green lines): 5.0 mg mL^{−1} for media (red lines): 10.0 mg mL^{−1} for media. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Figure 6 indicates the particle size distribution for CB-0.5, CB-1.0, and CB-2.0 as determined by DLS. The mean diameter of all particles decreased slightly in response to dialysis. The mean particle diameter after dialysis was 0.7 μm , 2.6 μm , and 1.9 μm in CB-0.5, CB-1.0, and CB-2.0, respectively. However, the actual particle diameter is likely smaller because CB-1.0 and CB-2.0 have a tendency to be aggregated.

Figure 7 shows the zeta potential of the chitosan particles after dialysis. The zeta potential increased in the order of CB-2.0 < CB-1.0 < CB-0.5, as indicated by the shifting of the zeta potential to the positive side according to the reduced amount of boric acid added. As shown in Figure 5, stereoscopic microscopy revealed that the dispersibility of CB-0.5 was higher than that of CB-2.0 and CB-1.0. However, considering the results of the zeta potential, CB-0.5 likely had the most free amino groups, which promote hydration

with water and simulate electrostatic repulsion among particles, thereby increasing the dispersibility. In addition, the quantity of boric acid in the chitosan particles was confirmed by absorptiometry using Azomethine H.²⁷ The results revealed that the content of boric acid increased in the order of CB-0.5 (0.15 wt %) < CB-1.0 (0.30 wt %) < CB-2.0 (0.38 wt %) according to the preparation ratio.

Figure 8 shows SEM images of solid material obtained from freeze dried chitosan particle dispersion after dialysis. CB-0.5 was observed as a spherical particle of 300–600 nm. This particle size was slightly smaller than the value determined by DLS; however, because the particles may have contracted in response to drying, they were of a suitable size.

In contrast, stereoscopic microscopy revealed that the particle status for CB-1.0 and CB-2.0 disappeared, and only a fibrillary assembly was generated. These findings indicated that CB-0.5

had many free amino groups that maintained good dispersibility. However, CB-1.0 and CB-2.0 were reconstructed clearly by fusion among the particles. In other words, these findings indicate that CB-0.5 synthesized by adding chitosan in an amount equivalent to 0.5 of boric acid was the best in terms of dispersibility and stability.

Figure 9 presents the results of the moisture retention evaluation of solid chitosan particles obtained from freeze dried chitosan particle dispersion after dialysis and the results of DSC. For distilled water, the endothermic peak of the melting point was observed at 0 °C. The endothermic peak of the melting point of water in the chitosan particles shifted to a lower temperature than the peak of the melting point of water in chitosan powder, and shifted to -4.3 to -6.9 °C, by the order of CB-2.0 > CB-1.0 > CB-0.5. These findings indicated that the chitosan particle had a higher affinity to water than chitosan powder, and a form that makes it easy to bind water molecules in the chitosan molecule.

Based on the results of the zeta potential in Figure 7, there were many free amino groups that carried a positive electrical charge. The order of the electrical charge was CB-0.5 > CB-1.0 > CB-2.0, and the interval among molecular chains expanded in response to electrostatic repulsion, allowing water molecules to easily penetrate the particles. These factors resulted in the melting point being shifted to a lower temperature in the order CB-2.0 > CB-1.0 > CB-0.5.

3.2. Antimicrobial activity

We examined the antibiotic action of chitosan particles against the gram-negative bacterium, *E. coli*, the gram-positive bacterium, *S. aureus*, and the filamentous fungi *A. niger* and *F. solani*. Commercial chitosan powder was used for comparison.

Figure 10 shows the results of the thermacogenesis examination conducted using a microcalorimeter. When chitosan powder was added to *E. coli*, *S. aureus*, *A. niger*, and *F. solani*, the thermacogenesis patterns were almost the same as those of the control sample pattern, indicating that it had almost no antimicrobial activity (Fig. 10a-d). However, the chitosan particles (chitosan-borate complex: CB-X) induced obvious changes (delayed, decreased, or absent thermacogenesis peak) in the thermacogenesis patterns of the *E. coli*, *S. aureus*, *A. niger*, and *F. solani*, indicating high antimicrobial activity. It is well known that chitosan exerts antimicrobial activity against gram-negative bacteria that occurs via positively charged residues in the glucosamine unit attacking the phosphate moiety in Lipid A in the bacterial cell structure in these organisms. However, the effects of chitosan against gram-positive bacteria have not been thoroughly investigated.^{29,30} Nevertheless, CB-X chitosan particles exerted antimicrobial activity against both gram-negative and gram-positive bacteria in this study, as shown in Figure 10. It was presumed that the positive charge of the amino group on the surface of the chitosan particle was more likely to interact with negatively charged residues such as the moiety of teichoic acid in gram-positive bacteria because CB-X chitosan particles have high dispersibility and provide effective adsorption (porosity) to the bacteria cell wall to drive high antimicrobial activity. CB-X chitosan particles were also shown to have antimicrobial activity against the fungi *A. niger* and *F. solani*.

4. Conclusion

We successfully prepared chitosan particles ranging from several microns to submicrons in size through a mixture of chitosan-lactic acid solution and sodium metaborate solution. The mean diameter of particles and their dispersibility in water were

shown to be dependent on the amount of sodium metaborate. The antibacterial properties of the obtained composite particles were evaluated using *E. coli* and *S. aureus*, while the antifungal properties were evaluated using *A. niger* and *F. solani*. The most effective antimicrobial activity properties were observed for the compound particles that had a comparatively low content of boric acid. However, this effect was not observed for chitosan powders prepared simply by crushing. Overall, these results indicate that chitosan particles have high dispersibility and provide effective adsorption (porosity) to the bacteria cell wall to drive high antimicrobial activity.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Regional New Consortium Projects from the Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan. We would like to thank Mr. Seitaro Kobayashi for the preparation of chitosan particles.

Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.carres.2011.12.017](https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.12.017).

References

- Tharanathan, R. N.; Kittur, F. S. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2003**, 43, 61–87.
- Tanuma, H.; Kiuchi, H.; Kai, W.; Yazawa, K.; Inoue, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 114, 1902–1907.
- Meng, Q.; Hu, J.; Ho, K.; Ji, F.; Chen, S. *J. Polym. Environ.* **2009**, 17, 212–224.
- Xie, Y.-L.; Wang, M.-J.; Yao, S.-J. *Langmuir* **2009**, 25, 8999–9005.
- Rashidova, S. S.; Shakarova, D. S.; Ruzimuradov, O. N.; Satubaldieva, D. T.; Zalyalieva, S. V.; Shpigun, O. A.; Varlamov, V. P.; Kabulov, B. D. *J. Chromatogr., B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2004**, 800, 49–53.
- Dong, F.; Li, P.-J.; Zhuang, Q.-F. *J. Chromatogr., A* **2009**, 1216, 4383–4387.
- Feng, T.; Du, Y.; Yang, J.; Li, J.; Shi, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 1334–1339.
- Andrich, L.; Esti, M.; Moresi, M. *Enzyme Microb. Technol.* **2010**, 46, 397–405.
- Denkbass, E. B.; Odabasi, M.; Kiliçay, E.; Özdemir, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 3035–3039.
- Adachi, T.; Ida, J.; Wakita, M.; Hashimoto, M. Elimination of endotoxin, J. P. Patent, 3569927, 2003.
- Li, H.; Yan, G.; Wu, S.; Wang, Z.; Lam, K. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 1928–1937.
- Yuan, X.; Li, H.; Yuan, Y. *Carbohydr. Polym.* **2006**, 65, 337–345.
- Lee, S.; Choi, H.; Suh, S.; Doo, I.; Oh, K.; Choi, E. J.; Taylor, A. T. S.; Low, P. S.; Lee, Y. *Plant Physiol.* **1999**, 121, 147–152.
- Strand, S. P.; Vårum, K. M.; Østgaard, K. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* **2003**, 27, 71–81.
- Ikinci, G.; Senel, S.; Akincibay, H.; Kas, S.; Ercis, S.; Wilson, C. G.; Hincal, A. A. *Int. J. Pharm.* **2002**, 235, 121–127.
- Aiedeh, K.; Taha, M. O. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2001**, 13, 159–168.
- Jae, H. P.; Yong, W. C.; Hesson, C.; Ick, C. K.; Seo, Y. J. *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1087–1091.
- Tsai, G. J.; Su, W. H. *J. Food Prot.* **1999**, 62, 239–243.
- Helander, I. M.; Nurmiaho-Lassila, E. L.; Ahvenainen, R.; Rhoades, J.; Roller, S. *Int. J. Food Microbiol.* **2001**, 71, 235–244.
- Liu, X. F.; Guan, Y. L.; Yang, D. Z.; Li, Z.; Yao, K. D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79, 1324–1335.
- Adachi, T.; Ida, J.; Wakita, M.; Hashimoto, M.; Ihara, H.; Hirayama, C. *Polym. J.* **1999**, 31, 319–323.
- Denkbass, E. B.; Odabasi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 76, 1637–1643.
- Takahashi, H.; Chen, R.; Okamoto, H.; Danjo, K. *Chem. Pharm. Bull.* **2005**, 53, 37–41.
- Mohanraj, V. J.; Chen, Y. *Trop. J. Pharm. Res.* **2006**, 5, 561–573.
- Gimeno, M.; Ventosa, N.; Boumghar, Y.; Fournier, J.; Boucher, I.; Veciana, J. J. *Supercrit. Fluids* **2006**, 38, 94–102.
- Dawber, J. G.; Green, S. I. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1986**, 82, 3407–3413.
- Capelle, K. *Anal. Chim. Acta* **1961**, 24, 555.
- Yamada, K.; Shimizu, T.; Deguchi, K.; Ando, S.; Kamada, K.; Kobayashi, T. *Polym. Prep. Jpn.* **2011**, 60, 654.
- Choi, B. K.; Kim, K. Y.; Yoo, Y. J.; Oh, S. J.; Choi, J. H.; Kim, C. Y. *Int. J. Food Antimicrob. Agents* **2001**, 18, 553–557.
- No, H. K.; Park, N. Y.; Lee, S. H.; Meyers, S. P. *Int. J. Food Microbiol.* **2002**, 74, 65–72.

Preparation of Dispersible Chitosan Particles with Borate Crosslinking for Antimicrobial and Antifungal Application

Shoji Nagaoka,*¹ Kanako Saita,^{1,2} Seitaro Kobayashi,² Maki Horikawa,¹
Tomohiro Shirosaki,¹ Makoto Takafuji,² and Hirota Iihara*²

¹Kumamoto Industrial Research Institute, 3-11-38 Higashimachi, Kumamoto 862-0901

²Departments of Applied Chemistry and Biochemistry, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555

(Received June 16, 2010; CL-100564; E-mail: nagaoka@kmt-iri.go.jp, iihara@kumamoto-u.ac.jp)

This paper introduces a facile preparation method using chitosan lactate with borate crosslinking for creation of dispersible chitosan submicron spheres and its excellent antimicrobial and antifungal activities.

Chitosan as a cationic biopolymer has been deployed for various applications due to avirulence, biocompatibility, biodegradability, etc.¹ For example, in biomedicine, items in which chitosan and its derivatives have been incorporated are micro-particles and are used as packings for chromatography,² carriers for enzyme immobilization,³ affinity adsorbents,⁴ endotoxin adsorbents,⁵ drug carriers,⁶ elicitors for plants and antimicrobial agents in pesticides or food products.⁷ Among these, an application that has been attracting particular attention recently is its use as an antimicrobial agent that is biofriendly, but its range of use is limited because of the fact that the antimicrobial activity is restricted to acidic conditions since the electric charge is lost at a pH of 6.5 or above and the fact that its solubility is remarkably degraded in the neutral region due to the production of strong hydrogen bonds.⁸ The use of dispersible chitosan particles has been considered as a method to solve these kinds of chitosan problems. For example, the suspension evaporation method is known for preparation of spherical microparticles,⁵ but a submicron size particulation, which is thought to be more highly dispersible, has not been achieved. In addition, a particulation method using spray drying is also known,⁹ but the control of the particle diameter is difficult with this method and control at 10 μm or less is particularly difficult.

In this paper, a new and facile method for the production of dispersible particles of chitosan from several microns to submicron size will be introduced. This method is one in which boric acid forms a complex with a sugar chain and particulation is done by a crosslinking reaction.¹⁰ This method does not require heating and, moreover, does not use any surfactant or organic solvent, which are burdens on the environment. In addition, the chitosan particles that are obtained exhibit superior antimicrobial activity toward not only bacteria but also fungi even near neutrality.

The chitosan–boric acid complex particles (CB-*X*) were prepared by the addition of an aqueous solution of sodium metaborate to a lactic acid solution of chitosan.¹⁴ The amount of added boric acid was adjusted such that it became 0.5, 1.0, and 2.0 equivalent (*X*) per unit of glucosamine in the chitosan, and three types of complex particles (CB-0.5, CB-1.0, and CB-2.0) were produced in this study. It was possible to track the production of the particles from the chitosan solution by the fact that the solution becomes cloudy together with the addition of the sodium metaborate. Figure 1 is the UV–visible spectrum one

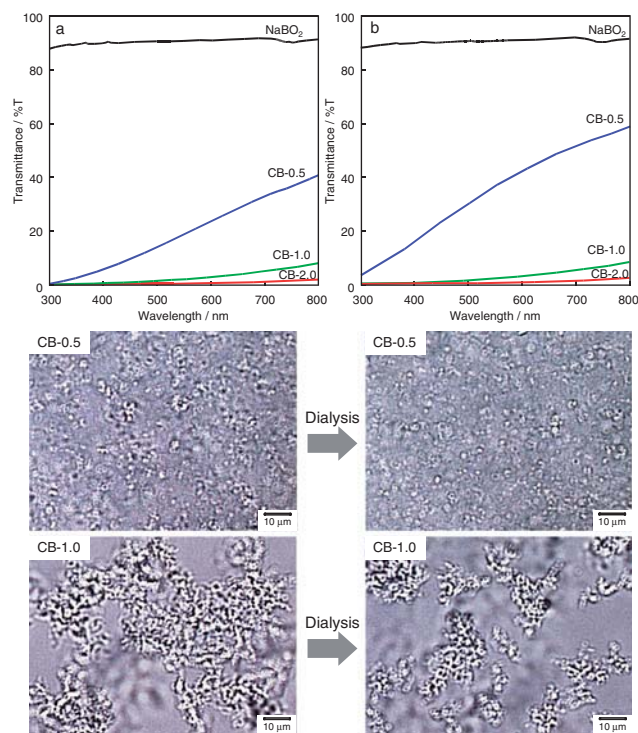


Figure 1. Optical transmittance for CB-*X* aqueous dispersion and NaBO₂. (a) Before and (b) after dialyzing. Boric acid addition: CB-0.5, 0.5 equiv for glucosamine unit of chitosan; CB-1.0, 1.0 equiv for glucosamine unit of chitosan; and CB-2.0, 2.0 equiv for glucosamine unit of chitosan. Microscope images: CB-0.5 and CB-1.0 aqueous dispersion.

hour after the addition, and it shows that the transmittance becomes lower (the cloudiness increases) the greater the amount of sodium metaborate added. Figure 1 shows that even after the lactic acid and metaboric acid that are present in excess have been removed by dialysis, a low degree of cloudiness is maintained resulting from the particulation.

The thermal stability of the chitosan–boric acid complexes for CB-0.5, CB-1.0, and CB-2.0 was investigated. Virtually no change in both the apparent degree of cloudiness and the transmittance after heat treatment at 80 °C for 12 h was observed. On the other hand, for comparison, chitosan particles that were ionically crosslinked using multivalent anions without covalent bonds were prepared,¹¹ and it was ascertained that their suspension became clear and finally dissolved in water by the same heat treatment. This is a distinct advantage of the borate crosslinking.

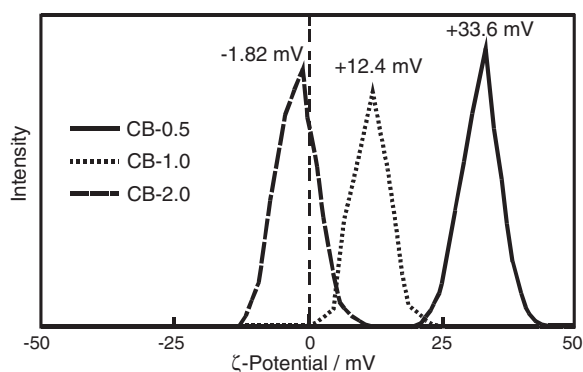


Figure 2. Zeta potential of aqueous chitosan-boric complex dispersion. Zeta potential were determined by laser Doppler method.

Figure 1 includes stereomicroscope photographs of the chitosan-boric acid complexes. In the case of CB-0.5, for which the degree of cloudiness is lowest, it is well-dispersed independent of the dialysis, and the average diameter was around 100 nm to 1 μ m. On the other hand, in the case of the CB-1.0, agglutination between particles was seen prior to the dialysis, and the fact that dispersion is promoted by the dialysis was concluded. The average particle diameter after dialysis was around 1 μ m. From the above, it was ascertained that the greater the amount of boric acid added, the greater the particle diameter and, in addition, the more likely agglutination becomes.

The particle diameter distribution of CB-0.5, CB-1.0, and CB-2.0 was evaluated using dynamic light scattering (DLS).¹⁴ The tendency of the average particle diameter of all of the particles to be somewhat smaller with the dialysis was observed. It was found that the average particle diameter after dialysis is around 0.7 μ m for CB-0.5, 2.6 μ m for CB-1.0, and 1.9 μ m for CB-2.0. However, it should be noted that because there is a tendency for CB-1.0 and CB-2.0 to agglutinate, it is presumed that the actual particle diameters are smaller.

Figure 2 shows the zeta potential of the chitosan particles after dialysis. The zeta potential increases in the order of CB-2.0 < CB-1.0 < CB-0.5 and it was observed that the zeta potential tended to shift toward the plus side the smaller the amount of boric acid added. In the stereomicroscope observations, the fact that the CB-0.5 dispersibility is higher than that of CB-2.0 and CB-1.0 was shown, but when inferred together with the zeta potential results, it is thought that free amino groups become most prevalent in CB-0.5. Because of this, the electrostatic repulsion between the particles themselves as well as hydration was promoted and the dispersibility has been increased. Incidentally, the amount of borate in the chitosan particles was ascertained by means of optical density employing azomethine H.¹² It was ascertained that the amount of contained borate increases in the order CB-0.5 (0.15 wt %¹³) < CB-1.0 (0.30 wt %¹³) < CB-2.0 (0.38 wt %¹³) in conformance with the preparation ratio.¹⁴

Using *E. coli* as a gram-negative bacterium and *A. niger* as a fungi, antimicrobial tests were performed. Commercially available chitosan powders ($M_w = 70\text{--}100$ kDa, deacetylation degree: 85 mol %, Hokkaido SODA Co., Ltd., Japan) were used for comparison. Figure 3 shows the results of pyrogenicity tests that

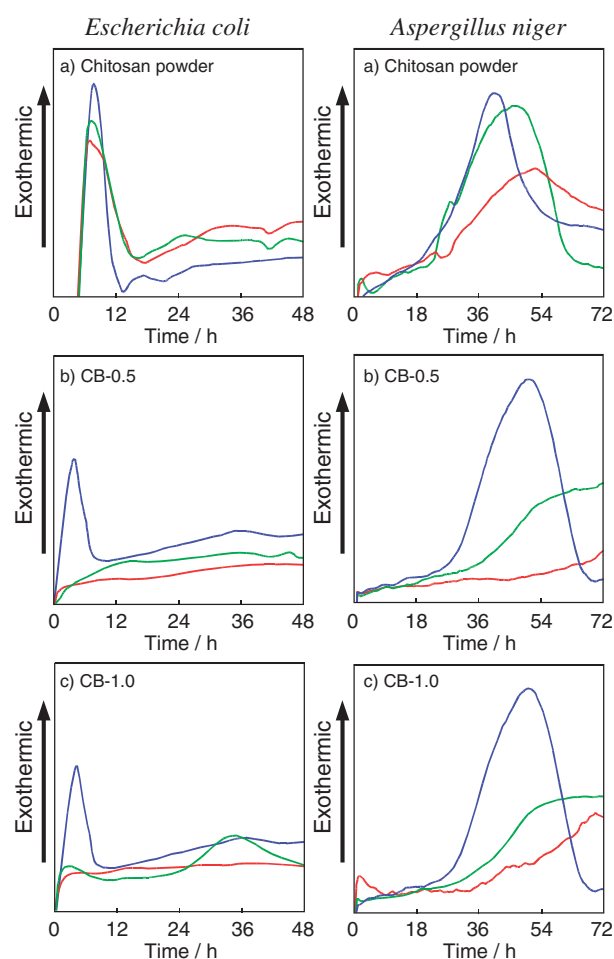


Figure 3. Antimicrobial activity for *E. coli* and *A. niger* of CB-0.5, CB-1.0, and chitosan powder. a) Chitosan powder (crushed products), b) CB-0.5, and c) CB-1.0. (—): 0 mg mL⁻¹ for media, (—): 5.0 mg mL⁻¹ for media, and (—): 10.0 mg mL⁻¹ for media.

employed a microcalorimeter. The calorific value that is released with the cellular growth is proportional to a number of growing cellular. The change of calorific value with cellular growth is the differential form of growth curve and is provided as thermogram. Therefore, the exothermic peak in thermogram does not appear if the cellular growth is inhibited by antimicrobial materials. When the chitosan powders were added, there was no significant change in the pyrogenic pattern for both *E. coli* and *A. niger*: it is ascertained that there were almost no antimicrobial properties. In contrast to this, with the chitosan particles (CB-0.5 and CB-1.0) prepared in the present study, a distinct pyrogenic pattern change (a delay, reduction, and disappearance of the pyrogenic peak), in other words, a high degree of antimicrobial ability, was ascertained with regard to *E. coli* and *A. niger*.

In general, the positive charge of the amino groups of the chitosan is said to disturb the cell wall structure of the bacteria and fungi that are negatively charged. In other words, because the pK_a of the chitosan is 6.5, the chitosan has a sufficiently positive charge, and an acidic environment having a pH of 6 or less is necessary for ammonium ions to develop.⁸ Since the results of the antimicrobial tests shown in Figure 3 are from

those carried out under conditions of a near neutral pH of 6.5, it is thought that antimicrobial activity was not obtained with the chitosan powders because of an insufficient amount of ammonium ions. In contrast to this, with the CB-*X* particles, more effective antimicrobial ability was exhibited despite the fact that the antimicrobial tests were under the same conditions. This difference is conjectured to be related to the fact that while on the one hand it is thought that perhaps the chitosan powders are almost nonporous and that the specific area for contact with the microbes is deficient, in the case of the CB-*X* particles, a reticular structure in which the specific area is large is formed (CB-0.5: 16.43 m² g⁻¹, CB-1.0: 8.52 m² g⁻¹, CB-2.0: 10.6 m² g⁻¹ and chitosan powder: 0.65 m² g⁻¹).¹⁴ In other words, it is thought that because the sites for adsorption of the microbe cell walls become most prevalent, this leads to a high degree of antimicrobial activity.

In conclusion, we succeeded in the production of dispersible chitosan particles from several microns to submicron size by the making of a complex using an aqueous solution of chitosan lactate with an aqueous solution of sodium metaborate. The antibacterial and antifungal activities of the obtained complex particles were evaluated and compared with that of commercially available chitosan powders. As a result, it was ascertained that highly efficient antibacterial and antifungal activities at a neutral pH solution were exhibited only by our dispersible complex particles.

References and Notes

- 1 a) H. Tanuma, H. Kiuchi, W. Kai, K. Yazawa, Y. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 1902. b) Q. Meng, J. Hu, K. Ho, F. Ji, S. Chen, *J. Polym. Environ.* **2009**, *17*, 212. c) Y.-L. Xie, M.-J. Wang, S.-J. Yao, *Langmuir* **2009**, *25*, 8999.
- 2 a) S. S. Rashidova, D. S. Shakarova, O. N. Ruzimuradov, D. T. Satubaldieva, S. V. Zalyalieva, O. A. Shpigun, V. P. Varlamov, B. D. Kabulov, *J. Chromatogr., B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2004**, *800*, 49. b) F. Li, P.-J. Dong, Q.-F. Zhuang, *J. Chromatogr., A* **2009**, *1216*, 4383.
- 3 a) T. Feng, Y. Du, J. Yang, J. Li, X. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 1334. b) L. Andrich, M. Esti, M. Moresi, *Enzyme Microb. Technol.* **2010**, *46*, 397.
- 4 E. B. Denkbaz, M. Odabasi, E. Kiliçay, N. Özdemir, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 3035.
- 5 T. Adachi, J. Ida, M. Wakita, M. Hashimoto, J. P. Patent 3569927, **2003**.
- 6 a) H. Li, G. Yan, S. Wu, Z. Wang, K. Y. Lam, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 1928. b) X. Yuan, H. Li, Y. Yuan, *Carbohydr. Polym.* **2006**, *65*, 337.
- 7 S. Lee, H. Choi, S. Suh, I. Doo, K. Oh, E. J. Choi, A. T. S. Taylor, P. S. Low, Y. Lee, *Plant Physiol.* **1999**, *121*, 147.
- 8 J. H. Park, Y. W. Cho, H. Chung, I. C. Kwon, S. Y. Jeong, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1087.
- 9 V. J. Mohanraj, Y. Chen, *Trop. J. Pharm. Res.* **2006**, *5*, 561.
- 10 a) J. G. Dawber, S. I. E. Green, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1986**, *82*, 3407. b) S. Z. Ackloo, P. C. Burgers, B. E. McCarry, J. K. Terlouw, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 2406.
- 11 R. Tamoto, S. Nagaoka, K. Saita, M. Takafuji, H. Ihara, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2007**, *31*, 1135.
- 12 K. Capelle, *Anal. Chim. Acta* **1961**, *24*, 555.
- 13 The content of borate is ratio for weight of chitosan particles.
- 14 Supporting Information is available electronically on the CSJ-Journal Web site, <http://www.csj.jp/journals/chem-lett/index.html>.

編集委員会

委員長	河	北	隆	生
委員	黒	田	修	平
	松	尾	英	信
	濱	嶋	英	樹
	甲	斐		彰
	城	崎	智	洋
	大	城	善	郎
	山	戸	陸	也
	齋	田	佳	菜
				子

熊本県産業技術センター研究報告 第 50 号 平成 23 年度

編集・発行 熊本県産業技術センター

〒862-0901 熊本市東区東町 3-11-38

TEL: 096-368-2101 (代表)

FAX: 096-369-1938

発 行 者：熊本県

所 属：熊本県産業技術センター

発行年度：平成24年度