熊本県産業技術センター

研　究　報　告

第 55 号　　令和元年度

REPORTS OF
KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH
INSTITUTE
No.55 2019.4-2020.3

令和 2 年（2020 年）12 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55号 （令和元年度）

目　　次

【技術資料】

デザイン思考によるニッチ市場創出のための研究開発 …… 石橋伸介 …… 1
佐藤達哉
黒田修平
松尾英信
森山芳生
永岡昭二

ゲームニクス活用による競争力強化に向けた研究開発 …… 佐藤達哉 …… 7
石橋伸介
黒田修平
渡辺秀典

製造業のIoT利活用のための技術考察 …… 黒田修平 …… 11
渡辺秀典
佐藤達哉
石橋伸介

プレス成形と選択的拡散接合技術を複合した３次元流路構造体作製技術の開発 …… 百田寛 …… 16
上村誠
濱嶋英樹

三次元測定機における偏荷重が測定値に及ぼす影響 …… 川村浩二 …… 22
村井満

3Dプリンタと3Dスキャナの精度検証に関する取り組み …… 村井満 …… 27

県産農産物の機能性を維持する殺菌技術の開発 …… 白尾謙典 …… 31
－ 晩柑シロップ漬けにおける殺菌および剝皮技術の検討 － 峯田絵理
友田幸利

【研究ノート】

画像の異常検知を活用したピッキング箇所推定技術の検討 …… 山口良一 …… 35
渡辺秀典
道野隆二

マイクロ流体機械に適応できる新しいAM技術の開発 …… 甲斐彰 …… 37
－ 下面照射型光造形における金属インサートの適用 －

スパースモデリングの制御応用に関する調査研究 …… 道野隆二 …… 39

- 少量データからのモデル推定 -

ワイヤレス給電における伝送効率の簡易シミュレーション …… 山口良一 …… 41
前田和輝

β-フェネチルアルコール生産能を高めた酒造用酵母の開発 …… 田中亮一 …… 43
荒木眞代
中川優

【転　　載】
PEDOT/硫酸化セルロースナノクリスタル複合材料の電気特性とその結晶性評価 …… 堀川真希 …… 45
高分子論文集, Vol. 74, No. 6, pp. 565-571 (2017)　城崎智洋
龍直哉
大城善郎
櫻井英夫
永岡昭二
伊原博隆

アキラルな有機架橋シリカ前駆体を原料とする
キラルハイブリッドナノマテリアルの創製 …… 龍直哉 …… 52
財団法人日本板硝子材料工学助成会成果報告書, Vol. 37, pp. 245-250 (2019)

Preparation and Characterization of Maltose-Pendant Polymer/Mica Nanocomposites and
Their Application to Oxygen Gas Barrier Films
SAKURAI Hideo, NAGAOKA Shoji, HORIKAWA Maki, SHIROSAKI Tomohiro,
KUBOTA Shuzou, HAMADA Kazuhiro, TAKAFUJI Makoto and IHARA Hirotaka …… 58
Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, Vol. 5, No. 3, pp. 146-152 (2014)

発酵大豆食品の発酵による抗酸化性変化の評価 …… 藤野加奈子 …… 65
平成30年度バイオテクノロジー研究推進会助成研究成果報告書, pp. 14-20 (2019)

REPORT OF
KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
Vol.55(2019.4-2020.3)

CONTENTS

【Technical Reports】

Research and Development to Creating a Niche Market with Design Thinking
ISHIBASHI Shinsuke, SATO Tatsuya, KURODA Shuhei, MATSUO Hidenobu,
NAGAOKA Shoji and MORIYAMA Yoshio ····· 1

a Study of Gamenics Introduction for Competitiveness Enhancement
SATO Tatsuya, ISHIBASHI Shinsuke, KURODA Shuhei and WATANABE Hidenori ····· 7

Technical Consideration of IoT Utilization in the Manufacturing Industry
KURODA Shuhei, WATANABE Hidenori, SATO Tatsuya and ISHIBASHI Shinsuke ····· 11

Development of manufacturing technology for 3D fluidic structures
using press forming and selective diffusion bonding
MOMOTA Hiroshi, UEMURA Makoto and HAMASHIMA Hideki ····· 16

Effect of unbalanced load on measured values in Coordinate Measuring Machine
KAWAMURA Koji and MURAI Mitsuru ····· 22

Approach to accuracy verification of 3D printers and 3D scanners
MURAI Mitsuru ····· 27

Development of Sterilization Technology Utilizing the Functionality of
Prefecture-produced Agricultural Products
- Examination of Sterilization and Husk Technique in Pickled Sugar of Citrus Grandis -
SHIRAO Kensuke, MINEDA Eri and TOMODA Yukitoshi ····· 31

【Technical Note】

A Study on Estimation of Picking Locations Using Image Anomaly Detection
YAMAGUCHI Ryoichi, WATANABE Hidenori and MICHINO Ryuji ····· 35

Development of Additive Manufacturing Applied for Micro Fluid Machinery
- Application of Metal Insert for Inverted SLA -
KAI Akira ····· 37

A Study on the Sparse Modelling Technique for Control Theory
- Model Identification from few data -
MICHINO Ryuji ····· 39

A simple simulation of transmission efficiency in wireless power transfer
YAMAGUCHI Ryoichi and MAEDA Kazuki ····· 41

Development of a shochu yeast with Improved beta-Phenethyl alcohol Productivity

TANAKA Ryoichi, ARAKI Masayo and NAKAGAWA Masaru ····· 43

【Reprinting】

PEDOT-Sulfate Nanocrystalline Cellulose Composites and Their Characterization
HORIKAWA Maki, SHIROSAKI Tomohiro, RYU Naoya, OHGI Yoshiro,
SAKURAI Hideo, NAGAOKA Shoji and IHARA Hirotaka ····· 45
Japanese Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 74, No.6, pp. 565-571 (2017)

Development of Chiral Hybrid Nanomaterial from Achiral Organic-Linked Silica Precursor
RYU Naoya ····· 52
Nippon Sheet Glass Foundation for Materials Science and Engineering report,
Vol. 37, pp. 245-250 (2019)

Preparation and Characterization of Maltose-Pendant Polymer/Mica Nanocomposites and
Their Application to Oxygen Gas Barrier Films
SAKURAI Hideo, NAGAOKA Shoji, HORIKAWA Maki, SHIROSAKI Tomohiro,
KUBOTA Shuzou, HAMADA Kazuhiro, TAKAFUJI Makoto and IHARA Hirotaka ····· 58
Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, Vol. 5, No. 3, pp. 146-152 (2014)

Evaluation of changes in anti-oxidand activity during soybean fermentation
Fujino Kanako ····· 65
Research report of the Grant-in-Aid from Biotechnology Research Development
Association 2018, pp. 14-20 (2019)

デザイン思考によるニッチ市場創出のための研究開発

石橋　伸介*・佐藤　達哉*・黒田　修平*・松尾　英信*・永岡　昭二**・森山　芳生***

* 技術交流企画室、** 材料地域資源室、*** ものづくり室

Research and Development to Creating a Niche Market with Design Thinking

ISHIBASHI Shinsuke*, SATO Tatsuya*, KURODA Shuhei*, MATSUO Hidenobu*,
NAGAOKA Shoji** and MORIYAMA Yoshio***

筆者らは、新規事業の創出に取り組む中小企業が、デザイン思考の考え方やプロセスを活用し、低コストかつ短いサイクルでのデザイン開発を実現するために必要な手法やツールの開発を行った。まず、ユーザー視点から市場のニーズを分析し、新たなビジネスモデルを構築するための手法、および自社の技術を見直し、自社の強みを再認識することで新たなシーズを発掘するための手法についても開発し検証を行った。また、デザイン開発した商品を試作・評価するための手法として、3Dスキャナ、3Dプリンタの活用についても検討を行った。

１．はじめに

BtoBが主要の県内企業が新規事業に取り組む際、経験不足からどのようなプロセスで取り組めば良いかわからない、人手不足から専任の担当者を置くことが出来ない、またそもそも自社の強みがわからないなど多くの課題を抱えている。

そのため、新たなニッチ市場へ進出し、競争力を発揮するために必要な以下の技術が不足している。

- 顕在化していないニーズを発掘する技術
- 自社シーズをユーザー視点で再構築し、展開可能性を拡大する技術
- アイディアを素早く評価・検証するための試作・評価技術

本研究では、上記の現状や課題を踏まえ、県内中小企業が、低コスト、短いサイクルでのデザイン開発を実現するために必要な手法の確立やツールの開発に向けた研究を行った。具体的には、以下のようなプロセスで取り組んだ。①自社シーズで競争力を発揮することができる市場を選定するために必要な情報を収集、分析、評価する手法を確立する。②自社シーズの異分野展開や新規ビジネスモデル構築の可能性を拡大するための手法を確立する。③より的確に、強いユーザーニーズを実現するために、設計やシミュレーション、3Dプリンタなどを活用した、試作・評価手法を確立する。

２．市場ニーズの収集・分析手法

一般的に市場ニーズを分析し、新たな市場を発掘していくためには、ユーザーインタビューやモニター調査、テスト販売などマーケティング的なアプローチがあり、これには多くの時間とコストが必要であるため、中小企業で実施することは難しい。また、近年では上記のような調査で得られるニーズは顕在化しており、すでに競合が多く存在していることも少なくない。このため、中小企業が競争力のある商品を開発するには、あまり時間とお金をかけることなく潜在的で、競合が少ないニーズを探り当てる開発手法が求められる。

そこで近年注目を集めているのが「デザイン思考」[1)、2)]であり、ユーザーを深く観察し共感することで潜在的ニーズを探し出し、課題定義することに重きを置く。そして、その課題を解決するために商品やサービスを発想するユーザ志向な開発手法である。たくさんのデータを集めて分析するマーケティング手法とは異なり、少ないサンプルを深く掘り下げて分析するため、比較的低コストかつ短期間で実施することが可能となっている。

本研究では、このデザイン思考の考え方やツールを活用して、ユーザーの潜在的ニーズの発掘や中小企業ならではの強みを再構築し、ニッチ市場の創出につなげることのできる手法の開発を行っている。

2.1 デザイン思考のプロセス

デザイン思考は「共感」「課題定義」「アイディア創出」「試作」「評価」の５つのプロセスで実践される。この中でも特に時間をかけて取り組むのが共感と課題定義のプロセスであり、デザイン思考において最も重視される部分である。共感のプロセスでは、

対象となるユーザーを深く理解することからスタートする。その方法はアンケートなどで大量のデータを集めて数値化するのではなく、少数の特徴的なユーザー（エクストリームユーザー）に対してインタビューや行動観察を行い、生活の中の実際の行動などの事実を収集し、理解を深める。課題定義のプロセスでは、ユーザーと同じ視点、同じ立場に立って物事を見つめ直し、これまで気付いていなかった困りごとや問題点など、潜在的なニーズを掘り起こすことで、真に解決すべき課題の定義を行う。

アイディア創出のプロセスでは、様々な切り口から課題解決のアイディアを出来るだけたくさん出すことから始める。さらにそのアイディアの収束と発散を繰り返しながら絞り込んでいく。

試作と評価のプロセスは、アイディア創出のプロセスと同時並行的に行う。出てきたアイディアを簡易的な試作で評価し、さらに改善した案を試作して評価する。短いサイクルで試作と評価を繰り返すことで、ユーザーニーズとの親和性の高い商品開発が可能となる。

2.2 ユーザーへの共感によるニーズの分析

ニーズの分析を行うにあたり、ターゲットとなるユーザーを設定し、そのユーザーが普段どんな行動をして、何を考えているのかについて詳しく知る必要がある。そのためにはまず、想定されるターゲットユーザーに対して、インタビュー調査や行動観察調査を実施する必要がある。調査対象の数が多いほど、幅広い意見やニーズが得られる可能性が高いが、多くの場合、十分な数のユーザーを確保することは難しい。そこで、本研究では、ユーザー調査にフレームワークを組み合わせることで、少ないモニター数でもニーズ分析が可能な手法について検討を行った。

【共感マップ】[3] ユーザーの行動や発言、考え、感情からユーザーへの理解を深め、共感することで強いニーズを考察するためのフレームワーク。

【バリュープロポジションキャンバス（VPC)】ユーザーのニーズと商品やサービスを通じて提供しようとしている価値を照らし合わせて、ニーズにマッチしているかどうか、足りない価値は何かなどを可視化・検証するためのフレームワーク。

【ペルソナ】ターゲットとなるユーザーを年齢や性別といった"層"でイメージするのではなく、仕事や家族構成、住居、趣味、休日の過ごし方、好きな雑誌など"リアルな人物像"がイメージできるレベルまで細かく設定することで、よりユーザー中心の開発が可能となり、さらにはチーム内でのユーザー像に対する認識を統一させることができる。

【カスタマージャーニーマップ】ユーザーと商品とのタッチポイント（関心・認知・コンバージョン）における行動や感情の動きなどを可視化して、より満足度の高いタッチポイントの設定やタイミングなどを検証するためのフレームワーク。

方法としては、まずユーザー調査をもとに共感マップおよびVPCを作成する。ただし、調査結果から全てを埋めることは難しいため、ユーザーが何を考えているか、また、何に対して不満や喜びを感じるかを、そのユーザーになりきって想像することで考えていく。これは一人で行うよりも複数名のワークショップ形式で行うことで、多様な意見を引き出すことが出来るため、より完成度の高い分析が可能となる。次に共感マップ、VPCによって可視化した、ユーザーの考え方や価値観をもとにペルソナを作成する。特に、ユーザーが何を大事にしているか、何かを選択する際の判断基準などに着目して考えると、よりリアルなペルソナを作ることができる。また、カスタマージャーニーマップを作成することによって、開発しようとしている商品・サービスだけでなく、その前後におけるユーザーの行動や感情についても俯瞰することができるため、課題の設定や差別化ポイントの検討も行うことができる。

以上のようなフレームワークは、多少の慣れが必要となるが、特別な設備やソフトウェアは不要で、誰にでも使うことが可能であり、繰り返し行うことで時間の短縮や精度を上げることができる。また、これらのフレームワークは一度作ったら終わりではなく、開発の途中で見直しながら、必要であれば修正を加えていくことも重要である（図1)。

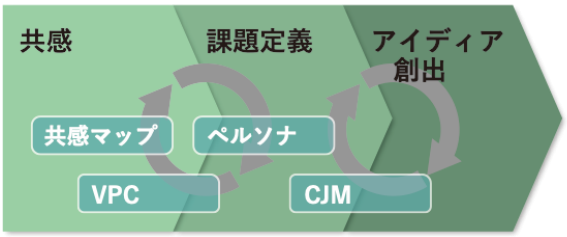


図1　デザイン思考にフレームワークを
組み合わせたデザインプロセス

3．自社シーズの再構築手法の検討

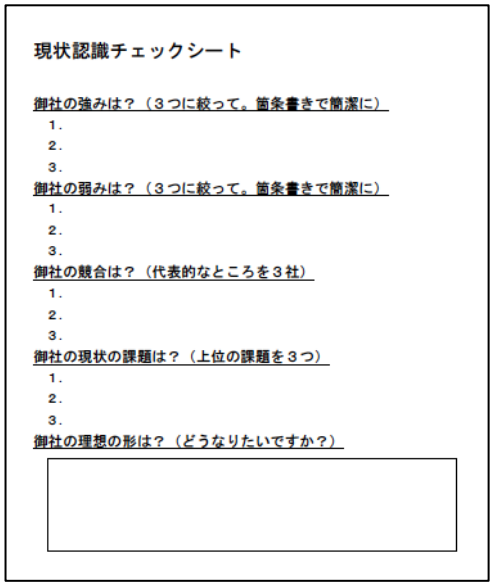
中小企業において、自社の強みは何か？と聞かれて、明確に答えられる企業は実は少ない。事業内容やこれまでの実績などはパンフレットなどでよくま

とめられているが、同業他社と比較した場合の差別化できるポイントについては明確でないところが多い。そして、ほとんどの企業が、特定の業種、分野の中で長年培ってきた技術であるため、その業種の業績が悪化した場合に、うまく事業転換できずに共倒れする状況も少なくない。様々な変化への対応が求められる今の時代においては、他社と差別化できる強みを明確にし、自社技術の価値を改めて見直すことで、新たな業種、異なる分野へと可能性を広げていく視点が必要となる。

本研究では、各企業が持つ技術や人材などの自社シーズを、ユーザー視点の評価軸で見直すことで、異分野展開や新規ビジネスモデル構築の可能性を拡大するための手法について検討を行った。また、ケーススタディとして新規事業の立ち上げに取り組む県内企業に手法を適用し、検証を行った。

3.1 自社シーズの掘り起こし

自社シーズを再構築するにあたり、自社にどのようなシーズがあるのかを整理する必要がある。そのため、現状の認識を書き出し、自社を客観的に把握するためのチェックシートを作成した（図2）。チェックシートは、「強み」、「弱み」、「競合」、「現状の課題」、「理想の形」の５項目について、３つに絞って箇条書きで書き出してもらうことで、現時点で自社をどのように捉えているのかを把握することができる。それに対して我々のような外部のアドバイザーがヒアリングを行い、客観的に分析を行うことで、これまで強みや弱みだと思っていたことが違っていたり、本当の課題に気づくなど、開発の土台となる自社シーズの掘り起こしおよび見直しが可能となる。


現状認識チェックシート

御社の強みは？（３つに絞って。箇条書きで簡潔に）
1.
2.
3.
御社の弱みは？（３つに絞って。箇条書きで簡潔に）
1.
2.
3.
御社の競合は？（代表的なところを３社）
1.
2.
3.
御社の現状の課題は？（上位の課題を３つ）
1.
2.
3.
御社の理想の形は？（どうなりたいですか？）

図2　現状認識チェックシート

3.2　自社ブランドの構築

次に重要となるのが、他社との違いを社内外に対して明確に打ち出すことであり、そのためには自社のブランドを構築する必要がある。自社ブランドで核となるのはブランドコンセプト[4)、5)]と呼ばれるもので、社内における行動規範や働くモチベーションとなる存在であり、顧客やユーザーにとっては、会社の考え方や姿勢、想いを知る最初の手がかりとなる。

ブランドコンセプトを考えていくためのフレームワークとしてグランドマップがある（図3）。このフレームワークに必要となるのが、「環境」「強み」「意思」の３つで、環境はニーズ分析の結果を当てはめる。強みは、自社シーズの掘り起こしで検討した自社の強みがそれにあたる。意思については、現状認識チェックシートの「理想の形」をベースに自分たちは本当は何がしたいのかを素直に表現する。これら３つの要素を重ね合わせ、突き詰めていくことで、会社の存在意義や使命を短い一言や文章としてまとめていく。これが会社のブランドコンセプトとなる。

さらに、業界におけるポジションや目指すゴールを明確に設定しておくことで、社内での共有がより具体的に行える。

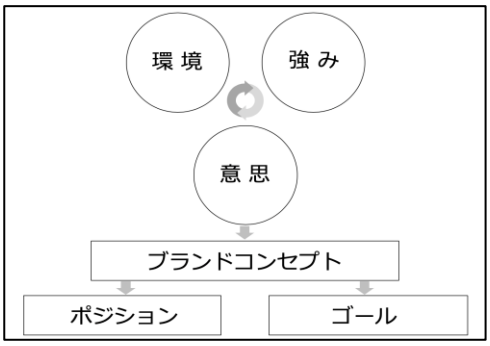


図3　グランドマップ

3.3　自社シーズの再構築に向けて

ここまでに、自社の強みや課題を掘り起こし、また自社の想いや目指す方向を掘り下げて考えることで、自社のブランドを構築してきた。新しい事業を立ち上げる場合や異業種への参入を行う場合にも、ブランドコンセプトを軸に据えて考えることで、進むべき方向や、やる事とやらない事を決める判断基準とすることができる。

ここからさらに、自社技術の可能性を広げていくために、デザイン思考におけるアイディア創出のプロセスを実践することで多角的な視点から検討することができる。このプロセスでは、グループワークが推奨され、ブレーンストーミングやKJ法などを使

って、発散と収束を繰り返しながら、アイディアを磨き上げていく。グループワークのポイントとして、多様な視点からの意見を出すため異なる専門分野のメンバーで構成すること、出てきたアイディアへの批判はしないことなどがある。

3.4　ケーススタディによる手法の検証

小国町の株式会社秋吉における新規事業創出に向けた技術支援をケーススタディとして、ここまでに検討してきた市場ニーズの分析手法及び自社技術の再構築手法の有効性について検証を行った。

株式会社秋吉は、創業120年を超える畳の製造販売を行う企業で、機械化による大量生産と九州全域への配送可能エリアを強みとして、これまで大手のゼネコンや旅館、大型施設等をターゲットに事業を拡大し、九州での販売量はトップシェアを誇っている。しかし、畳市場全体で見ると、生活様式の変化や若者の畳離れ、高齢化社会におけるバリアフリー化などにより減少を続けていることから、既存事業継続への不安が高まっている。そこで、第二の柱となる事業の創出に向けて、市場ニーズの分析と、自社技術の見直しを行った。

まず、共感マップやVPCを用いて、ユーザー分析を行い、新規事業でターゲットとなるユーザー像をペルソナとして設定した（図4）。

ペルソナ設定						
年齢	性別	住所	家族構成	職業	年収	趣味
40代	女性	東京	4人(子二人)	パート	700万(夫と合算)	スキー
購入プロセス						
注意	楽天、アマゾンなどをネットサーフィンしていると置き畳というあまり聞きなれない商品を見つける。					
興味	今、住んでいるマンションには和室がないが洋間に置くだけで簡易的な和室が作れる置き畳に興味がわく					
欲求	い草のいい香りが広がる空間をイメージする。一度サンプルを取り寄せてみて確認してみる。					
記憶	カットサンプルが届く、小さいものだがい草のいい香りがする。添付されていた説明書に騒音防止にも効果があると記載がありマンションの下の部屋の人が子供が走り回る音を気にしているのではと不安があったので好材料だと判断する					
行動	インターネット通販のサイトから商品を購入する。					

図4　ペルソナ設定の一部

次に、現状認識チェックシートをもとにヒアリングやワークショプを行い、自社の本当の強みは何か、本当に作りたいもの、提供したい価値は何かについて分析し、それらをグランドマップにまとめることでブランドコンセプトの構築を行った（図5）。最終的には、畳本来の使い心地や気持ちの良さを伝え、暮らしの中にほっとできる場所や時間を提供することで、畳文化を未来につないでいくという志から、「すわる　ころがる　ほっとする」を株式会社秋吉のブランドコンセプトとして構築することが出来た。

今回のケーススタディでは、チェックシートやフレームワークを使うことで、情報の整理と共有がスムーズに行うことができ、そのことでより活発な意見交換やアイディア創出につなげることが出来た。

現在では、BtoC向けの商品開発、会社ホームページのリニューアル、Webショップの開設等、新規事業の創出に向けた新たな取り組みが始まっている。また、これまでコストやスピード重視で畳を製作してきた現場の技術者にとっても大きな意識改革のきっかけとなっている。

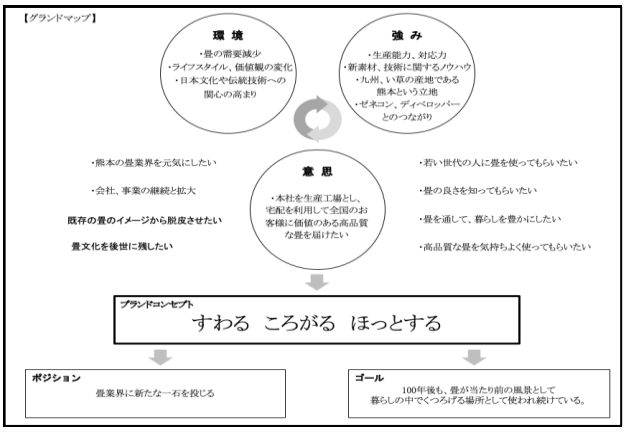


図5 グランドマップとブランドコンセプト

4．商品開発ための試作・評価手法の検討

デザイン思考では、出てきたアイディアに対し、試作と評価を何度も繰り返すことで、ユーザーニーズとの親和性を高め、新たなアイディア創出へと繋げていく。そこで本研究では、3Dスキャナや3Dプリンタを活用することで、簡易的な試作や3Dデータを作成し、低コストかつ短時間で試作と評価が行える手法について検討した。また、モデルデータとして、震災によりダメージを受けた熊本城の修復に取り組む県内企業の課題（瓦の効率的な型作り）を取り上げ、手法の検証を行った。

4.1 3Dスキャナの活用に関する検討

3Dスキャナは、大きく分けて接触式と非接触式があり、接触式は非常に高精度である一方、測定できるサイズに制限があり、また測定にも時間を要する。一方で非接触式は、精度はやや落ちるものの、対象物から離れた位置から短時間で広範囲の測定が可能なため、様々なタイプが開発・販売されている。今回は、ハンディタイプの非接触式スキャナArtec3D社 ArtecSpiderを使用し、測定のための環境整備から、実際の測定、取得したデータの編集作業までについて検討を行った。

【測定環境】ArtecSpiderは対象を1秒間に15ショットという速さで連続撮影しながら特徴形状を自動認識し、点群データの取得と合成処理を行うことのできるスキャナで、レーザーを使用しないため、人体への影響もなく安全に使用することができる。ただし、薄暗い場所や一方向からの光が強い場所ではうまく測定できないため、対象物を均一に照らす必要がある。そのため、写真撮影用の照明を設置し、出来るだけ影ができないようにライティングしたところ、綺麗な測定結果が得られた。

【測定】実際の測定では、一度にすべての面を測定するのは難しいため、複数回に分けて行う。ArtecSpiderは、被写界深度が浅く、ピントがずれるとエラーが出るため、測定では対象物からの距離を常に一定に保つことが重要となる。それには、パソコンのアプリケーションの画面を見ながら測定する必要があるため、非常に作業性が悪い。そのため、市販のアタッチメントを使ってスキャナに小型モニターを設置し、画面を常に手元で見ながら測定ができるように改良を行った（図6)。また、連続的に測定をしていると、精度が落ちてくるため、定期的に簡易なキャリブレーションを行う必要がある。

図6　設置した小型モニター

【データ編集】測定で得られたスキャンデータはそのまま使うことは難しく、編集ソフトを使って加工する必要がある。編集には大きく3つの流れがある。

1つ目は、ゴミの除去。スキャンした際に、光やホコリ等の影響からたくさんの細かなゴミが読み込まれるため、それらを除去する必要がある。

2つ目は、分割データの座標合わせ。角度を変えてスキャンした複数のデータをひとつのデータにするため、座標を合わせて位置を揃える必要がある。それぞれのパーツに共通する特徴的な部分をスキャンしておくことで、位置合わせが容易になる。

3つ目は、分割データの統合。位置合わせしたデータをひとつのデータに統合する。エッジの処理や穴の処理、解像度の高さなど複数のパラメータがあり、それらを調整することで、より高精度なモデルデータを得ることができる。

以上のプロセスにより、物体をスキャンして3Dモデルを作成することが可能となる。しかし、高精度なモデルデータを得るためには、作業者の高い習熟度が求められる。また、透明なものや光沢のあるもの、黒いものについてはスキャンできないなど、いくつかの機能の制限はあるものの、有機的な形状のものや文化財、人体モデルなどをデータ化する場合には有効な手段となる可能性があることがわかった。

4.2 3Dプリンタの活用に関する検討

3Dプリンタは、すでに幅広い分野で普及してきており、造形方式や精度、造形可能サイズ、材料など様々なバリエーションで販売されている。今回は、その中でも熱溶融積層（FDM）方式と光造形（SLA）方式の2種類の3Dプリンタについて試作モデルの製作における活用方法について比較検討を行った。

【熱溶融積層（FDM）方式】FDM方式は、細い棒状の樹脂を熱で溶かしながら積層して立体物を造形する方式で、廉価な3Dプリンタのほとんどがこの方式のものである。特徴をまとめると以下のようになる。

・造形精度：　低い（最小ピッチ0.1mm）
・造形コスト：　安い（材料費約5千円／kg）
・材料の種類：　非常に多い（40種類以上）
・造形可能サイズ：　大きい(W250×D250×H250)

FDM方式の注意点として、樹脂を熱で溶かしながら積層するため、熱収縮による変形が起こりやすいという特徴がある。その対策としては、プリンタヘッドやテーブルの温度設定、造形スピード、ラフト、サポートの有無といったパラメータの調整に加えて、分割する位置や造形する際のレイアウトなどを工夫することで歪みを抑えることが可能である。

【光造形（SLA）方式】SLA方式は、紫外線硬化樹脂と呼ばれる特殊な液体状の樹脂に、レーザー光を照射することで硬化させ立体物を造形する方式である。SLA方式の特徴について以下にまとめる。

・造形精度：　高い（最小ピッチ0.01mm）
・造形コスト：　高い（材料費約100千円／kg）
・材料の種類：　多い（約15種類）
・造形可能サイズ：　小さい(W150×D150×H200)

SLA方式のプリンタの特徴として、レーザーによる高精細な造形が可能で、FDM方式の欠点である積層痕がほとんど無く寸法精度が高い。ただし、造形可能サイズが小さいことや重量物（100g以上）は造形不良が出やすいことなどから、スケールモデルや小さいオブジェクトの造形に限られる。また、造形する際の配置やサポートの付け方によっても造形に必要

な時間と造形結果に大きな違いが出てくる。

次に、同じ形状のモデルデータをFDMとSLAの両方で造形した場合の造形時間やコスト、造形結果などについて比較を行った。比較にあたっては、造形条件はそれぞれの方式に適したパラメータを設定し、コストについては当センターで造形した場合の設備使用料を参考とした（表1）。使用したモデルデータは、瓦の一部を3Dスキャナでデータ化したもので、大きさは縦50㎜×横160㎜×高さ10㎜で、造形した際の重さは約80gとなった（図7、図8）。

図7　モデルデータ

図8 造形結果（左：FDM、右：SLA）

表1　造形方式による比較

	積層ピッチ	造形時間	コスト	造形結果
FDM	0.2	3.0h	7,400円	△
SLA	0.04	8.0h	43,000円	◎

比較の結果から、FDM方式のプリンタは、大まかな形状確認やサイズの検討など精度を求めない目的で使用する場合に有効である。造形コストが低いため、初期の試作でも気軽に使うことができる。また、試作以外にも、作業効率を上げるための治具やオリジナルのカスタムパーツ作成などにも有効である。

一方、SLA方式のプリンタは、造形精度が高いため、細かい描写が必要なモデルや簡単な機能モデルの試作に適している。また、透明な材料や柔軟性のある材料などを使うことで様々な表現が可能となる。ただし、造形時間や造形コストの面から考えると、最終段階でのプロトタイピングなど使う場面は限られてしまう。

以上、3Dプリンタの活用について検討した結果、造形方式による特徴やデメリットをきちんと把握して使い分けることで、幅広い場面において活用できることが示唆された。ただし、実際の運用にはノウハウの蓄積が求められるため、現場に合わせたマニュアルの作成や専属のオペレータを配置するなどの周辺環境の整備も重要であることがわかった。

５．まとめ

本研究では、顕在化していない市場のニーズを掘り起こし、自社の技術や強みを再構築することで、新規事業につなげるための手法について検討を行った。その結果、デザイン思考の「共感」「課題定義」のプロセスに対して、共感マップやペルソナといった複数のフレームワークを組み合わせながらユーザーへの深い共感や考察をすることで、市場ニーズへの新たな気づきを得られることが示唆された。

また、ブランド構築の手法を用いて、市場のニーズと自社の強み、ものづくりへの想いを改めて見直し、掛け合わせることで、自社のシーズを再構築することができた。

さらに、試作・評価手法に関する研究では、3Dスキャナと3Dプリンタの2種類のツールについて実際に機器を使い、その有効性について検討を行った。その結果、それぞれのメリット、デメリットを把握することができた。また、3Dプリンタについては、方式の違いによる比較を行い、目的に応じた使い分けについて具体的に検証することができた。

今後さらに多様なケーススタディを繰り返すことによって、課題の抽出と改良を進め、効果的な企業支援につなげていきたい。

参考文献

1) 齊藤滋規，大内孝子，エンジニアのためのデザイン思考入門，翔泳社，2017
2) 棚橋弘季，デザイン思考の仕事術，日本実業出版社，2009
3) アレックス・オスターワルダー，イブ・ピニュール，ビジネスモデル・ジェネレーション，株式会社翔泳社，2012
4) 西澤明洋，中川淳，ブランドのはじめかた，日経BP社，2010
5) 水野学，「売る」から、「売れる」へ。 水野学のブランディングデザイン講義，誠文堂新光社，2016

ゲームニクス活用による競争力強化に向けた研究開発

佐藤　達哉*・石橋　伸介*・黒田　修平*・渡辺　秀典*

*技術交流企画室

a Study of Gamenics Introduction for Competitiveness Enhancement

SATO Tatsuya*, ISHIBASHI Shinsuke*, KURODA Shuhei* and WATANABE Hidenori*

筆者らは、県内企業のサービス向上等に貢献することを目指し、初めての使用でも目的の操作が行える、使い続けたくなる様な仕掛けを施す、使用を続けるうちに機能に習熟することを実現するユーザーインターフェイスの構築手法について検討。これらの項目を実現する手法として、ゲームニクスに着目し、県内企業が自社のユーザーインターフェイスを診断し、ゲームニクスを活用したユーザーインターフェイスを構築、効果測定するための手法の確立をおこなった。

１．はじめに

近年の技術の発展により、県内企業が製造する装置や製品類は機能が高度化、多様化してきている。また、ホームページなどを活用したWebサービス等においても、複雑で高度なサービスが提供可能となってきている。そして、多様で複雑な機能・サービスの提供が実現していくに伴い、それを操作するためのユーザーインターフェイス（以下、UI）上には情報窓やボタン・スイッチ類が増加、限られた範囲に複雑に配置されるようになってきた。UIが複雑となったことで、操作性や使い勝手は悪化し、本来、提供されている機能を十分に使いこなせていない、目的の機能になかなか辿り着けない等の事例が増えてきている[1)]。Webサービス等で速やかに目的を達成できないことは、利用途中にホームページから離脱するなどの一因となり、顧客離れの問題に直結している。また、海外の製造現場では、保守部門を持たず、故障した装置が放置されている、県内企業においても、人材不足や育成に係る問題が深刻化してきていることなどから、誰でも容易に操作できることや、操作ミスにより故障等を減らせることは、今後、同様の製品やサービスと比較した時に付加価値となり、競争力の強化へと繋がると考えられる。

そこで、本研究では、UI向上により、県内企業のサービス向上、市場拡大、作業負担軽減や人材育成等に貢献することを目指し、以下を実現するUI構築を目標とする。

・初めての使用でも目的の操作が行える。
・使い続けたくなる様な仕掛けを施す。
・使用を続けるうちに機能に習熟する。

そして、この様なUI構築を実現する手法として、ゲームニクスに着目し、県内企業が自社のユーザーインターフェイスを診断し、ゲームニクスを活用したユーザーインターフェイスを構築、効果測定するための手法の確立を目的とする。

1.1 ゲームニクスについて

ゲームニクスは、任天堂のゲーム開発に関わりの深かったサイトウ・アキヒロによって提唱された[2)]。よく作り込まれたゲームを体験すると、本来、飽きっぽいはずの子供が何時間も夢中になってゲームを続けている、説明書も読まずに使いこなしているなど、ゲームは、『人を思わず夢中にさせる仕組み』や『快適で使いやすいユーザーインターフェイス』を実現することに長けている。この様なゲーム制作のノウハウを、製造装置などの業務用機器、Webサービス、教育やヘルスケアなどゲーム以外の分野にも活用するために体系化した理論が「ゲームニクス」である。子供から大人まで、男女、人種の区別なく、誰にでも興味を持ってもらい、知らず知らずのうちに夢中になっている。そしてゴールにたどり着く。ゲームニクスは、この様なユーザー体験（以下、UX）を実現し、ユーザーを企画者の意図した通りに誘導するUI構築の方法論となっている。

２．ゲームニクス導入によるUI構築手法の確立

本研究では、自社で抱えるサービス等のUIについて、ゲームニクスに導入により改善を行いたい県内企業を募り、実際に導入していく中で生じる課題等を把握。その改善案を検討していくことでUI構築手法の確立を行った。

2.1 技術検討会による導入実践と課題抽出

まず、ゲームニクス導入を試みる県内企業を募る

ために、ゲームニクスの提唱者であるサイトウ・アキヒロ氏を招き、概要と事例を紹介するセミナーを開催。併せて、セミナー参加企業が抱えるUIに関する個別相談会も実施した上で、RIST（くまもと技術革新・融合研究会）に、自社で取り扱うサービス等のUIについてゲームニクスの導入を実践し、その課題を持ち寄るゲームニクス技術検討会を設置した。技術検討会では、県内企業３社の４事例を取り扱いながら、ゲームニクス導入を実践するにあたり発生する課題の抽出と解決を試みた。

2.2 UI 構築における課題

ゲームニクス技術検討会で導入実践を進めてみた結果、全事例共通で抱えた課題は、「自社製品のUIの使い勝手が悪いのは分かっているが、どこから改善を始めて良いか分からない」だった。どの事例においても、UIの操作性や使い勝手の悪さを漠然と感じているが、その原因を客観的に把握できておらず、また、修正すべき方向性を定めることができていなかった。

この様な課題の原因について分析したところ、大きく３つの原因があることが分かった。

(1)製品やサービスを利用するUXにおいて、開発者がユーザーに到達して欲しいゴールや、そこまでの行程が明確でない。

(2)画面を構成するパーツ（ボタン類や情報窓等）が何となく配置されており、UXにおける各パーツの機能が明確でない。

(3)UI上の改善が必要な箇所や問題点が客観的に把握できていない。

そこで、これらの課題を解決するために、開発者が想定するUXと、それを導き出すUIの要素、UIに誘われたユーザーの行為や課題などを一覧するマトリクスの開発を行った。

2.3 ゲームニクスと UX×UI マトリクス

ゲームニクスでは、直感的な操作[3)]を実現するために、UIを構成する要素を、(1)状況情報の表示、(2)操作情報の表示、(3)操作の入力部位の大きく３つに分類する。この時、直感的な操作というのは、UI内の情報でユーザーが操作方法を連想したときに、その予想と実際の操作が同じであるということである。従って、ゲームニクスを実践するためには、ユーザーがサービスを利用することによって得られるUXのゴールと、ゴールに至るまでの手順（ストーリー）を、開発者があらかじめ明確にイメージできていることが必須である。

次に、ユーザーに操作方法を連想させるためには、現在、ユーザーがどの様な状況にあるかを提示する情報状況の表示と、次に、どの様な操作を行えば良いかを提示する操作状況の表示が必要である。これら状況情報、操作情報を適切に与えることができれば、ユーザーは現状と次に行うべき操作を容易に想像することが可能となる。

また、UI上には、次の操作の選択肢となる操作の入力部位が複数配置されることが多い。例えば、次の画面に遷移するためのボタンが６つ配置されているとする。このとき、全てのボタンが同じ形状、色、大きさであった場合、６つ全てのボタンの中から次にどのボタンを押すかを探したり、迷ったりする原因となる。しかし、６つの中で最もよく選択される画面に遷移するボタン２つを大きくする、色を変える、動きを付けるなど強調することができれば、ユーザーの選択の負担を軽くし、よりスムーズに次の操作へと誘導することができる。

このように、ゲームニクス導入では、UXのストーリーを明確にした上で、そのストーリーを直感的に実現させるために、状況情報の表示、操作情報の表示、操作の入力部位が適切に機能しているかを評価していくことが重要となってくる。

そこで、UXのストーリーとUIに表示される状況情報、操作情報、操作の入力部位を関連付け、一覧できるUX×UIマトリクスを作成、実際の操作における改善が必要な箇所や問題点を見える化した上で、ゲームニクス導入によるUI構築に取り組めるようにした。図1に、UX×UIマトリクスの概要を示す。

UX×UIマトリクスの左側には、ユーザーがサービスを利用することによって得られるUXのストーリーを記載し、その右側に、各手順に該当する操作を記述する。さらに、その右側には、操作を連想させるための状況情報、操作情報を記載。また、入力部位に次の操作を促す工夫を行った場合は、その工夫も操作情報の欄に記載する。ここまでを作成することで、開発中のUIの構成要素が、どの様にUX実現に貢献しているかを関連づけることができる。

次に、そのUIを用いて、実際のユーザーがどの様な操作を行ったかの評価（タスク評価）を行った際には、その右側に、その操作内容と結果を記載することができる。この欄に記載された内容が、一番左側のストーリーと異なる場合、その箇所は直感的な操作を実現できていないということになる。

さらに、その右側にタスク評価で得られた課題や改善点を記載することで、今後のUI改善のポイントを見える化することができる。

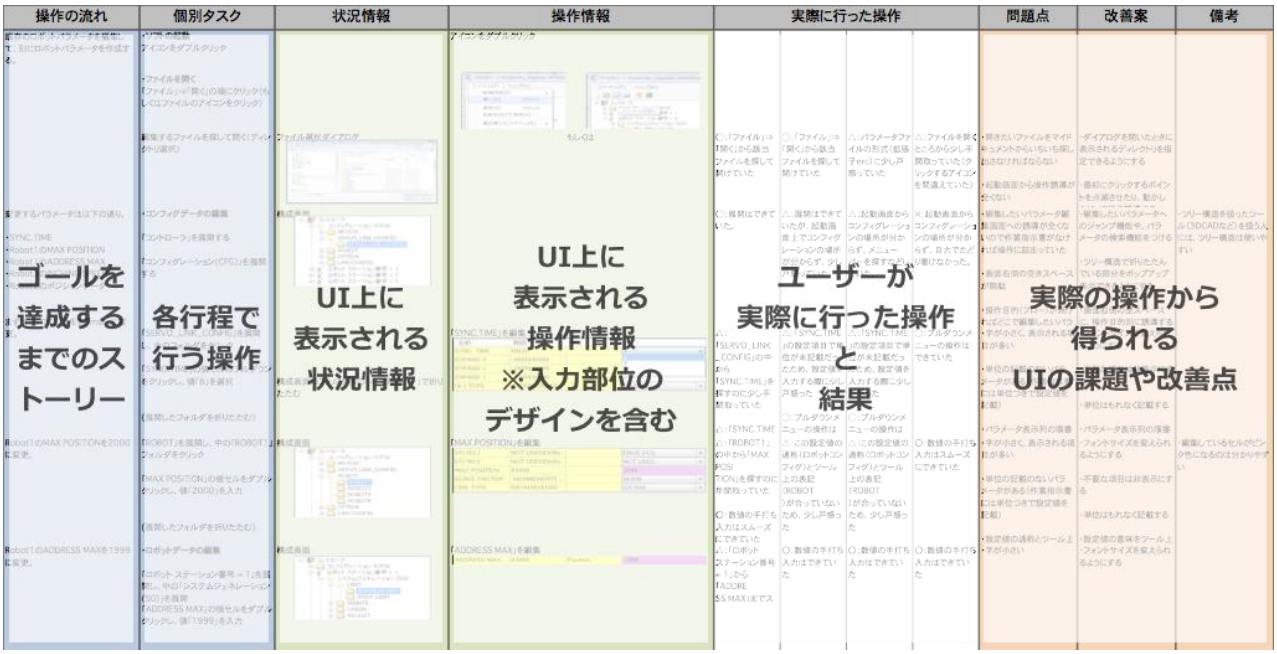


図 1 UX×UI マトリクスの概要

３．UX×UI マトリクス有効性の検証

本研究で開発したUX×UIマトリクスについて、実際の導入事例を考察することで、その有効性の検証を行った。その一例として、バス時刻表・運賃検索システムのUI改善事例を記す。

3.1 バス時刻表・運賃検索システムの UI 改善事例

九州産交ホールディングス株式会社では、Web上で路線バスの出発、到着先のバス停を入力して、時刻表や運賃を検索するサービスを提供している。開発担当者は、既に運用されているシステムは使い方が分かりにくい、操作が煩わしいと感じており、UIの改善を実施したいと考えていたが、具体的にどこを改善すれば良いか分からなかった。また、複数の開発メンバーでUI改善について議論する時も、主観的な議論に陥りやすく、共通の目標を持って改善にあたることができていなかった。

そこで、既存のバス時刻表・運賃検索システムについてUX×UIマトリクスを作成。作成することによって、ストーリーや、UXとUIを構成する要素の関連について、開発メンバー全員が客観的に把握することができた。

次に、既存のバス時刻表・運賃検索システムを用いてタスク評価を実施。既存のUIで直感的に操作するための課題の把握を実施した。その結果、ストーリーに不明確な部分があること、UI中の情報に業界用語や分かりにくい言葉遣いがあるため、ユーザーには状況や次の手順が連想しづらいこと、説明が長く、必要な情報が読み飛ばされていること、その結果、次に操作すべきボタンが見つかりづらくなっていることなどの課題を明確にすることができた。

また、マトリクスにすることで、これらの課題と関連する改善箇所を一覧することが可能となり、開発メンバー全員で共通の認識を持って、改善に取り組むことができるようになった。このとき用いられたUX×UIマトリクスの一部や改善されたUIの様子を図2-1、図2-2に示す。

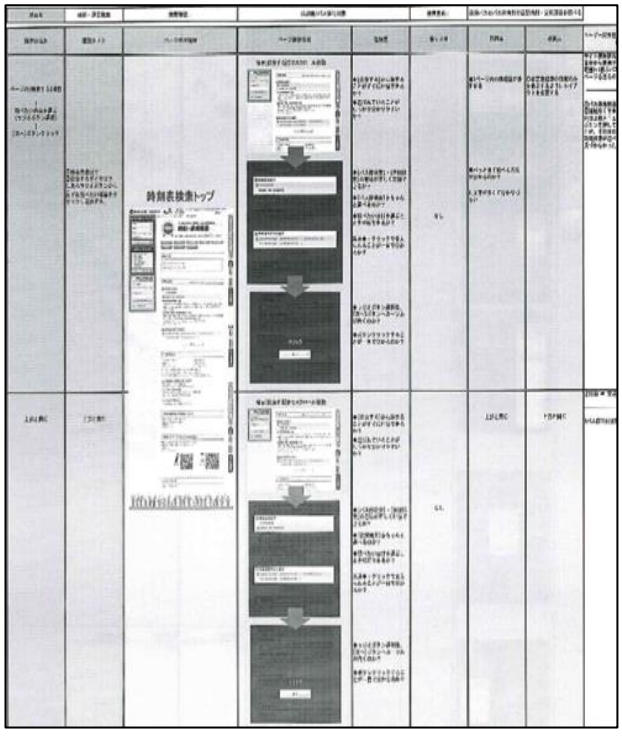


図 2-1 作成した UX×UI マトリクスの一部

図 2-2 改善前の UI（上）と改善後の UI（下）

3.2 事例からの考察

この事例では、既存のバス時刻表・運賃検索システムの改善に UX×UI マトリクスを用いることで、開発メンバー全員が、既存の UI に対して直感的な操作を実現するための課題や改善点を明確に認識することができた。また、これらの結果を基に、改善、評価を繰り返した結果、システムからの離脱率は 10%程改善し、利用者の増加に貢献することができた。

なお、ゲームニクスでは、直感的で快適な UI やマニュアル不要の操作理解等を実現するためのノウハウが体系化されている。しかしながら、実際に導入を図ろうとすると、全ての導入事例において、どこから改善を初めて良いか分からないという状況に陥り、ノウハウをうまく適用することができないという問題が表面化した。ゲームニクスを導入するためには、ストーリーの明確化と UI を構成する要素と UX の関連付けが必須である。本研究で作成した UX×UI マトリクスは、利用者の利便性向上やシステムが提供するサービス品質向上のための UI 改善に一定の効果を発揮した。さらに、その後のタスク評価と組み合わせることによって、効果測定の手法に成り得ると考えられる。

4. おわりに

県内企業が自社のユーザーインターフェイスを診断し、ゲームニクスを活用したユーザーインターフェイスを構築、効果測定するために、「UX×UIマトリクス」の開発を行い、実際のゲームニクス導入事例を用いて、その効果について検証を行った。その結果、以下のことが得られた。

(1) UX×UIマトリクスを用いることで、ゲームニクス導入による直感的な操作を実現するUI構築のための課題や改善点を明確にすることができた。

(2) UX向上に必要なUI上の課題や改善箇所等が一覧できたことで、開発メンバー全員が共通の認識を持って課題解決にあたることができた。

(3) ゲームニクスを導入したバス時刻表・運賃検索システムにおいて、操作性の向上によるシステムの離脱率を改善し、利用者の増加に貢献した。

近年の製造業においては、著しい技術開発の結果、高機能で、多機能な製品が販売されている。その一方で、ユーザーは使い方がよく分からない、全ての機能を使いこなせないといった理由から製品に対して不満を抱くようになってきた。現在、多くの企業において、操作性や使い勝手の向上は競争力に繋がるとは捉えられていない。しかしながら、多機能が当たり前となった製品やサービスにおいては、直感的に使用できることがより重要な価値になってくることから、今後、県内企業に対してUI構築に関する啓発や支援を積極的に図っていく予定である。

最後に、本研究はサイトウ・アキヒロ氏の指導、及び九州産交ホールディングス株式会社を会員とするRISTゲームニクス技術検討会（平成27～29年度）の協力を基に行われました。この場を借りて、謝意を申し上げます。

参考文献

1) 樽本徹也，ユーザビリティエンジニアリング ユーザー調査とユーザビリティ評価実践テクニック，オーム社，pp. 2-4，2005

2) サイトウ・アキヒロ．ゲームニクスとは何か 日本発、世界基準のものづくり法則．幻冬舎，2007，207p

3) サイトウ・アキヒロ，ビジネスを変える「ゲームニクス」，日経BP社，pp. 36-81，2013

製造業の IoT 利活用のための技術考察

黒田　修平*・渡辺　秀典*・佐藤　達哉*・石橋　伸介*

* 技術交流企画室

Technical Consideration of IoT Utilization in the Manufacturing Industry

KURODA Shuhei*, WATANABE Hidenori*, SATO Tatsuya* and ISHIBASHI Shinsuke*

県内の中小規模の製造業では、生産効率化等のためIoTに取組むことが求められているが、導入には経済的、技術的な障壁がある。本報告では、県内の中小規模の製造業においてIoT利活用の促進するため、通信、ハードウェア、ソフトウェアの各々に関するコストと技術障壁を抑えつつIoTを導入するに至るまでの技術及び事例について示す。

１．はじめに

製造業が工程やものの流れを把握するため、IoTを導入したシステム（以下、IoTシステムと呼ぶ）を自社で開発するには、自社の製品製造に関する知識や技術に加え、情報技術、組込み技術を習得する必要があり、技術的なハードルが高い。また、各社で製造工程や設備・装置の利用法が大きく異なるため、一様なソフトウェアやハードェアデバイスではIoTシステムは実現できないことが多く、ITベンダー等に委託すれば多大なコストが掛かってしまう。特に、中小規模の製造業においては、生産体制や分業体制の未確立、人員不足、資金調達などの他の課題が重なり、IoTシステム実現はより困難になる。[1)]そこで、本稿では、県内の製造業がこれらの課題を克服しつつ、IoTシステムの導入に積極的に取り組めるように、安価かつ技術障壁の低い手法を検討する。さらに、検討により試作したシステムを、県内企業における構築、運用事例として紹介する。

２．IoT システムの機能検討

IoTシステムを機能的に分割する場合、センサから通信を経てデータを取得するセンサネットワーク機能と、取得したデータを蓄積し可視化するデータ蓄積・可視化機能に大別できる。本章では、これらの機能を安価かつ簡易に実現するために、2.1にてセンサネットワーク機能、2.2にてデータ蓄積・可視化機能について検討する。

2.1 センサネットワーク機能

従来、センサからデータを取得するには、センサ単体またはセンサを制御するためのセンサモジュール（以下、センサ等と呼ぶ）の仕様や特性を読み解いたうえで、センサ等の制御プログラムを実装する必要があり、組込み技術に関する知識や技術、経験が必須であった。[2)]

近年、Arduino、ESP32、RaspberryPiといったセンサ等を制御できる制御デバイスが普及し、センサ等を安価かつ簡単に制御できるようになった。デバイスと組合せて提供される開発環境やライブラリ群の充実に加え、センサ等の制御プログラムがインターネット上に広く公開されており、これらを利用することでプログラミングを最低限に抑えつつ、データ取得が可能となっている。

次に、センサから取得したデータの通信機能について検討した。制御デバイスがESP32やRaspberryPiであれば、有線、無線のTCP/IPネットワークがそのまま利用できる。Arduinoは、単体ではデータ通信の機能を持たないため、PCやRaspberryPiとRS-232C規格のシリアル通信を行う。最近のPCはRS-232Cポートが無いことが多く、その場合はUSB-シリアル変換モジュールを経てUSBにて接続する。加えて、Arduinoにはシールドと呼ぶ拡張ボードにより、IEEE 802.15.4、無線/有線LAN、3G/4G携帯電話回線網など、有線や無線の各種通信を実現できる。

また、別のアプローチとして、センサ等の制御プログラミングをすることなくデータ取得を実現でき、かつ、無線通信機能を持つ製品もある。モノワイヤレス社が提供するTWELITEシリーズ[3)]は、無線通信機能を持つ32bitマイクロコントローラデバイスである。電波強度やアンテナ形状、接続インターフェイスによっていくつかの派生型が存在するが、ここではそれらの総称としてTWELITEと呼ぶ。ファームウェアにより切替えられる通信モードがいくつか存在するが、基本的にはTWELITEシリーズの製品に親機、子機、必要に応じて中継機として設定することで、無線通信網の構築が可能となる。TWELITEは、内部に通

信やセンサ制御に用いられるインターフェイス（UART、I2C、SPI、ADコンバータ等）を持つが、メーカーがアプリケーションとして提供するTWELITE APPS[4]を利用すれば、これらを意識せずにプログラミングなしでセンサネットワーク機能を実現できる。このため、ユーザは、アプリを書込み、パラメータを設定したTWELITEに、センサモジュールの簡単な配線を行えばIoTデバイスを実装できる。

以上の技術を活用することで、工程やものの流れを把握するための安価かつ簡易なセンサネットワーク機能の実現が以下のような手順で検討できる。

(1) 変化を捉えられる現象を検討し、それに応じたセンサ等を探す。センサの使用条件、価格等を検討し、センサ等を複数選ぶ。

例）現象：温度・湿度の変化、温度帯：-20～80℃、湿度帯：0～100%RH、センサモジュール候補：センシリオン社製SHT31モジュール、テキサスインスツルメンツ社製HDC1080など

(2) 選定した温度センサモジュールの制御プログラムと制御デバイスをインターネット上で探し、制御デバイスを検討する。

例）SHT31:Arduino/ESP/RaspberryPi(C, Python)/TWELITE(APPS)利用可、HDC1080:Arduino/ESP/RaspberryPi(C, Python)利用可

(3) 設置する場所、拠点数、データ取得周期等により、通信機能の要件を検討する。

例）設置場所・数：装置１箇所、データ取得周期：1秒毎、通信環境：有線LANのみ

(4) 上記3項および価格等を考慮したうえで利用するデバイスを決定する。

例）センサモジュール：HDC1080、デバイス：RaspberryPi

上記の例で、本研究において最終的にHDC1080を選定しているのは、HDC1080がSHT31と比較して安価で販売されていることが多いためである。将来的に拠点数を増やすのであれば、SHT31にTWELITEを選択して良いが、まずは安価なセンサネットワーク機能の実現を優先している。

2.2 データ蓄積・可視化機能

センサネットワーク機能で取得したデータを蓄積するには、データ蓄積機能が必要である。加えて、蓄積されたデータを、値やグラフ等で可視化するデータ可視化機能が必要となる。各々の機能は独立しているが、ソフトウェアによりこの機能を実現するため、クラウドサービスのようにパッケージングされていることも多い。

クラウドサービスは、データを蓄積・可視化するハードウェアを別途用意する必要がなく、ソフトウェアも新たに開発する必要がないため、最も手軽である。しかし、インターネットに接続できない場合や測定データを機密にしたい場合は、ローカル環境として構築する必要がある。以下、2.2.1にてクラウドサービスの活用、2.2.2にてローカル環境におけるシステム構築について述べる。

2.2.1 クラウドサービスの活用

クラウドサービスを利用することで、データ蓄積機能とデータ可視化機能が手軽に実現できる。アンビエントデーター社が提供するIoTクラウドサービスAmbient[5]はIoTによるデータを蓄積・表示するためのサービスを謳っており、複数のチャート機能(グラフ）による可視化が可能で、かつ、一部の機能を除き無料で利用できる。Ambientにデータを蓄積するには、Ambientが指定する形式でデータ送信する必要があるが、ArduinoやPythonなどのライブラリが公式に提供されており、これを利用すればプログラミングに必要な知識や技術習得にかかるコストを大きく低減できる。

一方で、Ambientの無料で利用できるサービスの範囲には以下のような制限がある。

－1ユーザ8チャンネル、1チャンネル8データまで
－アップロードするデータの送信間隔は5秒以上
－データの登録件数は1チャンネル3,000件まで
－チャートは、1チャネルあたり8個まで

2.2.2 ローカル環境におけるシステム構築

インターネット環境が無い場合や外部にデータを出せない場合、またクラウドサービスの制限を超えた機能が必要な場合には、ローカル環境にデータ蓄積機能とデータ可視化機能を実現する必要がある。実現方法は１つに限られないが、ここでは、データの蓄積機能はリレーショナルデータベース管理システム（Relational Database Management System, RDBMS)、データ可視化はWEBアプリケーションによって、それぞれ実装することについて検討する。

RDBMSとWEBアプリケーションによる構成は、IoTシステムのみならず、様々なアプリケーションで用いられる。データの追加、更新、削除、バックアップといったデータに関する作業を効率よく行えるRDBMSの仕組みと、様々なデバイスでアクセスが可能なWEBの仕組みがそれぞれ優れており、かつ、組合せによる相乗効果が高いためである。

中小規模の製造業のIT環境にも依存するが、セン

サ等の比較的小さなデータを蓄積していくことを考慮すると、RDBMSはPostgreSQL、MariaDB等、オープンソースソフトウェアとして著名なソフトウェアを利用すると良い。また、WEBアプリケーションの開発には、PHP、Java、Ruby、Pythonなどのプログラミング言語を利用すると良い。RDBMSを利用するライブラリが充実しており、インターネット上にサンプルプログラムが多く公開されている。

さらに効率よくWEBアプリケーションを開発できるツールとして、WEBアプリケーションフレームワークがある。WEBアプリケーションフレームワークの中には、WEBアプリケーション開発とデータベース管理と併せて利用するツールも存在するが、利用には技術習得やアップデートへの対応など、手間がかかる場合も多い。中小規模の製造業の従業員が利用することを考慮すると、これらのツールは推奨しないこととした。

3．試作システムによるデータ取得

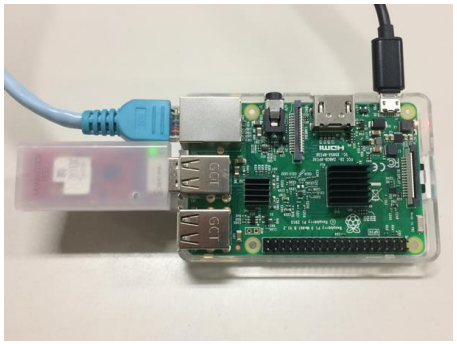
本研究におけるIoTシステムの例として、県内の雑節を生産する企業の工程を見える化することを目的とし、センサネットワーク機能とデータ蓄積・可視化機能を実現するシステムを試作した。さらに、実際に試作システムを企業の現場の工程に設置・構築し、システムを運用した。本章では、3.1にて試作したシステムについて、3.2にて試作システムの構築・運用について述べる。

3.1 システム試作

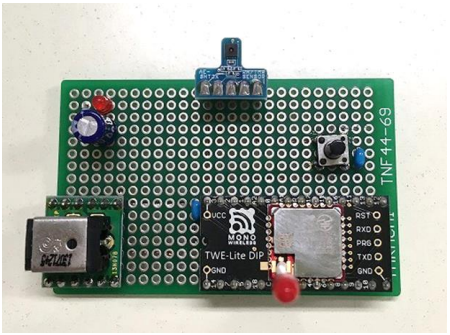
本研究では、雑節を生産する工程のうち、乾燥工程と燻製工程を対象に温度や湿度の見える化に取り組んだ。この企業で保有するインターネット接続環境を利用し、乾燥工程で取得したデータの蓄積・可視化はクラウドサービスAmbientを利用する。また、燻製工程では、ローカル環境にシステムを構築する。

乾燥工程の条件として、計測が必要な乾燥室の温度帯は外気温～最大70℃程度であり、データ取得周期は5分程度であった。複数個所の計測で乾燥室内の温湿度のばらつきを計測したい希望があった。そこで、TWELITEとSHT31を用いて温湿度計測モジュールを試作し設置している。

乾燥工程で利用するために試作したセンサネットワーク機能を図1に示す。(a)親機は、USB接続型のTWELITEであるMONOSTICKをRaspberryPiに接続している。(b)子機はTWELITEシリーズの基本形となるTWELITE DIPに、温湿度センサモジュールとしてSHT31をはんだ付けで接続している。TWELITE DIPとSHT31の間ではI2Cプロトコルを利用してデータをやりとりするが、TWELITE APPSを利用することでI2Cプロトコルを意識したSHT31用のプログラムを開発することなく、温度、湿度データを無線通信で取得できるようになる。



(a) 親機（RaspberryPi、MONOSTICK）



(b) 子機（TWELITE DIP、SHT31 温湿度センサ）

図1 TWELITEを利用したセンサネットワーク機能

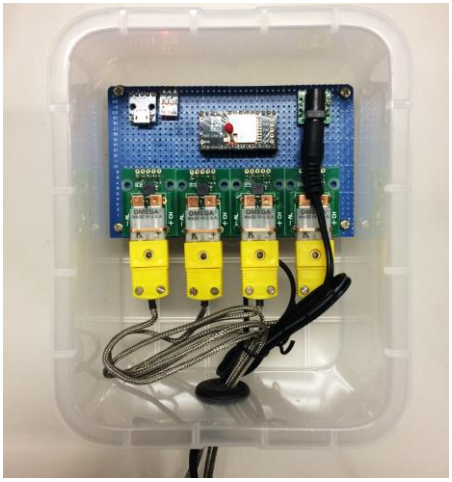


図2 温度計測モジュール（TWELITE DIP、MCP9600 温度センサ）

また、燻製工程の条件として、上限200℃程度の燻

製棟内の温度計測であり、データ取得周期は1分程度であった。複数個所の計測で燻製棟内の温度のばらつきを計測したい希望があった。温度計測により、製品品質の向上に役立てることに加え、高温による火事等の事故を防ぐ安全上の目的があった。そこで、TWELITE DIPとK型熱電対プローブおよびK型熱電対用ADコンバータであるマイクロチップ社製MCP9600の組合せにより温度計測モジュールを試作した。

この燻製工程で利用したセンサネットワーク機能部分を図2に示す。TWELITE APPSがMCP9600用のソフトウェアを提供していないため、TWELITEのファームウェアにはTWELITE標準アプリを利用し、TWELITEとMCP9600がI2Cプロトコルによってデータのやり取りを行うプログラムを開発した。使用したMCP9600は最大8個のI2Cアドレスが設定できるため、1コントローラに対して4モジュールを並列に実装している。

ローカル環境におけるデータベースの実装には、PostgreSQLを用いた。PostgreSQLは代表的なRDBMSの一つであり、さまざまなOSやLinuxディストリビューションに標準で採用されている。さらに、PostgreSQLは、集計や分析を実施できるような機能[6]も備えている。計測モジュールから送られてきたパケットからデータを抽出し、PostgreSQLにデータを保存するソフトウェアは、プログラミング言語Rubyを用いて実装している。Rubyを用いた理由は、筆者らがこれまで開発してきたプログラムを一部流用するためである。[7]

ローカル環境におけるデータ可視化機能は、プログラミング言語にPHPとJavaScriptを用いて、WEBアプリケーションとして実装した。PHPプログラムは可読性と柔軟性を持たせるため、なるべくシンプルかつ短い構成とした。グラフ機能はJavaScriptのオープンソースライブラリであるChart.js[8]を採用した。

3.2 試作システムの構築、運用

雑節製造を行う県内企業の乾燥室、燻製棟に試作した計測モジュールを設置し、LAN上にデータ蓄積・可視化を行うシステムを構築、運用した。乾燥工程で取得したデータは、企業で保有するインターネット接続環境の利用許可を得て、クラウドサービスAmbientに送信した。また、燻製工程で取得したデータは、ローカル環境に構築したデータベースに蓄積した。データベースに蓄積したデータを表示するために試作したWEBアプリケーションを用いて、温度データを可視化した様子を図3に示す。

設置後数ヶ月間運用したところ、試作したシステムで継続的にデータを取得できた。企業内の利用者からは、乾燥や燻製の工程において、装置等は勘による操作が行われていたが、データによる裏付けのもと、装置等の操作が可能になったとの所感があった。

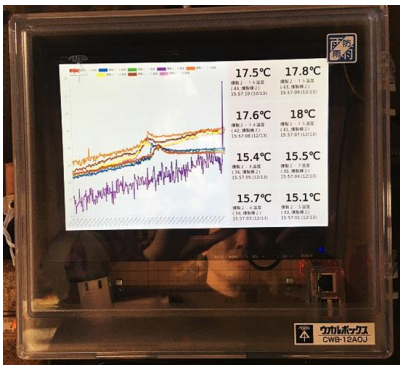


図 3 県内企業で実現したローカル環境でのデータ可視化

4. おわりに

本研究では、中小の製造業が工程やものの流れを把握するIoTシステムを導入する際に直面する経済的、技術的な障壁を下げるため、各機能を実現する方法について検討した。見える化したい現象に応じてセンサやセンサモジュールを選定し、近年充実してきたセンサ制御デバイスとインターネット上に公開されているプログラム等を用いることで、センサネットワーク機能は安価かつ簡易に実現できることがわかった。また、これらの測定データを無料のクラウドサービスを利用することで、データの蓄積や可視化を実現することができた。さらに試作したシステムを県内の企業に構築し、クラウドサービスの利用が制限される場合を想定し、データの蓄積、可視化機能をローカル環境に構築し、数ヶ月間運用した。

中小企業に IoT を簡易かつ安価に実現するためには、なるべく汎用なハードウェアやソフトウェアを駆使し、初期コストを抑えつつ、技術ハードルを下げる必要がある。集まったデータを適切に蓄積し、可視化や分析に応用することで、工程やものの流れを把握し、生産効率化や技術伝承などの多様な課題を解決できる可能性がある。

参考文献

1) 総務省平成30年版情報通信白書 第3章 第2節 ICTによる生産性向上方策と効果, pp. 108-116
2) 太田 公廣（監修), 産業技術連携推進会議情報電子部

会組込み技術研究会（編集），組込みシステム開発事例集，2006
3）モノワイヤレス株式会社，モノをつなぐ無線マイコンTWELITE，https://mono-wireless.com/jp/products/TWE-LITE/index.html
4）モノワイヤレス株式会社，すぐに使えるアプリ各種TWELITE APPS，https://mono-wireless.com/jp/products/TWE-APPS/index.html
5）アンビエントデーター株式会社，IoTクラウドサービス「Ambient」，https://ambidata.io
6）青木峰郎，10年戦えるデータ分析入門 SQLを武器にデータ活用時代を生き抜く，2015
7）石橋伸介，黒田修平，道野隆二，ユーザビリティに配慮した「情報の見える化」に関する研究開発，熊本県産業技術センター研究報告書第53号（平成27年度），pp. 6-11，2017.3
8）Simple yet flexible JavaScript charting for designers & developers「Chart.js」，https://www.chartjs.org

プレス成形と選択的拡散接合技術を複合した3次元流路構造体作製技術の開発

百田　寛*・上村　誠**・濱嶋　英樹*

* ものづくり室、** 技術交流企画室

Development of manufacturing technology for 3D fluidic structures

using press forming and selective diffusion bonding

MOMOTA Hiroshi*, UEMURA Makoto** and HAMASHIMA Hideki*

革新的な小型流路部品の実現に向けて、３次元流路構造体の作製技術の開発を目的に、金属薄板の拡散接合とＶ曲げ加工による立体形状付与を組み合わせた工法について研究を行い、微細流路の実用的な設計指針を得た。得られた指針を基に、市場にある小型流路部品を模した微細流路を試作して評価を行ったところ、流路の断面積減少や接合部の欠陥などは発生せず、実用的に充分な性能を有することが確認できた。現在、小型流路部品はインクジェットプリンタヘッドに代表される積層型の２．５次元形状が主流であるが、３次元形状である本技術は積層材料を減らすほか、単体で機械構造部品として使える可能性があり、軽量化・省資源化が期待できる。

１．はじめに

フォットエッチングした金属薄板を積層して拡散接合する技術は、内部に３次元流路構造を有するデバイスへ適用できることから、近年脚光を浴びている[1)]。本研究は、拡散接合後の積層体にプレス成形を行うことによって、従来法より遥かに少ない積層数で３次元流路構造を付与し、製品の大幅な小型化及び省資源化を実現するという企業ニーズの達成を目的とする。我々のこれまでの研究において、拡散接合後の積層体に対して、成形による応力集中箇所近傍の適切な箇所に未接合部を設けることによって、成形による応力を低減できることを見出している。しかしながら、現状では、接合部と未接合部を意図的に選択できる技術を確立できていない。そのため、本研究では、まず接合部と未接合部を意図的に選択できる手法を確立し、次に３次元流路構造体の設計指針を得る。さらにその設計指針を適用し、市場にある小型流路を模した部品の試作を実施する。

２．実施内容

2.1 選択的拡散接合技術の開発

2.1.1 レーザ照射による選択的酸化被膜形成技術の検討

接合面における酸化被膜の存在は、接合を阻害することが分っている[2) 3)]。このことを利用して、接合前の金属薄板(SUS304H-TA)の接合面にレーザ照射を行い、照射部に酸化被膜を形成することによって、その照射部のみが未接合部となることを狙った。本開発で用いたファイバレーザ照射装置システムの構成及び仕様を表１に示す。レーザ照射実験は、レーザ出力を変化パラメータとして実施した。レーザ照射条件を表２に示す。表２のレーザ照射条件は、フォーカスサイズを考慮の上、事前の予備実験によってレーザ照射による変形を緩和できる条件を得、選定したものを用いた。また金属薄板は、表面を鏡面までバフ研磨したものを用いた。

レーザ照射によって酸化被膜がどの程度形成されたかを調査するために、極表層部における酸素の深さ方向分析をマーカス型高周波グロー放電発光分析装置（㈱堀場製作所　GD-Profiler 2、以下 GD-OES）を用いて実施した。図１にレーザ照射部及び未照射部の極表層部における酸素の深さ方向分析結果を示す。レーザ出力を 16 %よりも強い強度とすると薄板の反りが確認された。そのため、レーザ出力は 16 % 以下を選定している。未照射部については表面から 1 nm 付近で大きく落ち込み、2 nm 付近ではほぼバルクの濃度となっていた。一方、照射部については、レーザ出力８ %では未照射部の結果に近いが、レーザ出力 10、12、14、16 %とレーザ出力が増すにつれて表面から深くまで酸素が存在しており、レーザ出力 16 %では 10 nm 付近でバルクの濃度となっていた。

以上のように、レーザ照射の出力条件によって形成する酸化被膜の厚みを制御することに成功した。

表１ レーザ照射装置システムの構成及び仕様.

ファイバーレーザ発振器	ガルバノスキャナ	加工ステージ
住友重機械工業㈱ 型式：JK200FL 波長：1.07～1.09μm 最大出力：200W 発振動作：CW、Sin波、 任意(50 kHz,1μsec)	住友重機械工業㈱ fθレンズ：f=254 mm スポット径：35μm スキャンエリア： 150×150 ㎜	住友重機械工業㈱ 型式：SJL400R X：450 ㎜ Y：500 ㎜ Z：500 ㎜ レーザのon/off制御可

表２ レーザ照射条件.

レーザ出力	雰囲気	発振動作	走査速度	走査方向	走査ピッチ	走査数
最大(100%)200W	常圧／空気	CW	0.2m/s	X方向 (1方向のみ)	Y方向に0.1	10ライン
レーザ照射ユニットと加工ステージの連動動作						
レーザ照射→ステージによりY方向に0.01ピッチで移動を10回繰り返す。 (最終的に0.01ピッチで100ライン、照射幅は1㎜)						

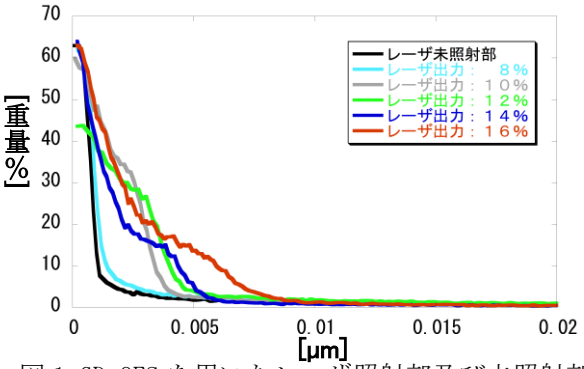


図１ GD-OES を用いたレーザ照射部及び未照射部の極表層部における酸素の深さ方向分析結果

2.1.2 被覆形成技術の検証と最適化

2.1.1 で検討した手法を用いて酸化被膜を形成した金属薄板を用い、接合実験を実施した。拡散接合の条件は、最高熱処理温度が T_1、T_2、T_3 ($T_1<T_2<T_3$) の３種類、熱処理時間や加圧圧力等のその他の条件は同一とした。図２(a)に実施した接合実験によって積層した薄板の超音波顕微鏡写真及び光学顕微鏡による断面写真を示す。超音波顕微鏡写真において赤点線枠がレーザ照射部（レーザ出力：8～16 %）を表している。また同写真内の黄色実線部は、図２(a)右部の断面写真に対応している。超音波顕微鏡写真において黒色部が未接合部、白色部が接合部を示しており、レーザ出力 16 %の照射部の未接合部（黒色部）を断面写真で確認したところ、1 ㎜程度の空隙が確認され、レーザ照射部と一致した。また、レーザ出力 14 %の照射部も未接合であるが、レーザ出力 12 %では照射部において接合部の面積が増え、レーザ出力 10 %以下の照射部は、ほぼ接合部となった。さらに最高熱処理温度 T_2 及び T_3 の接合条件において実施した接合実験結果を図２(b)、(c)にそれぞれ示す。最高熱処理温度 T_2 の接合条件では、レーザ出力 12 %以上の照射部は全面接合部であり、最高熱処理温度 T_3 の接合条件においては、レーザ出力 16 %の照射部を含め、全てのレーザ照射部が全面接合部であった。

以上のように、レーザ照射部を未接合部、未照射部を接合部とする選択的拡散接合技術を実現し、その技術を適用できるレーザ照射条件及び拡散接合の条件を把握することができた。

2.2 ３次元流路構造体の設計指針の確立

2.2.1 各種接合条件における接合性、金属薄板の機械的性質の変化、気密性確保に関する調査

前項と同様の３種類の接合条件において接合実験を行い、接合後の積層薄板について断面組織観察を実施した。最高熱処理温度だけでなく、2.1 において実施した薄板の表面処理が接合性に与える影響についても調査した。それぞれの条件における断面組織写真を図３に示す。表面処理を実施していない場合、全ての条件において接合界面が消失していない。また最高熱処理温度 T_1 の接合条件においては、部分的に未接合部が確認された。表面処理を実施した場合については、最高熱処理温度 T_2 及び T_3 の接合条件においては、接合界面が完全に消失し、良好な状態で接合していることがわかった。さらに超音波顕微鏡検査によってその接合面積については接合部全域に渡っており、接合面の気密性が確保されていることが確認された（接合部の気密性は、大橋らの研究によると接合面積 40 %以上で確保される [4]。）。最高熱処理温度 T_1 の接合条件においては、界面を越えてオーステナイト粒界が成長している箇所が大半で

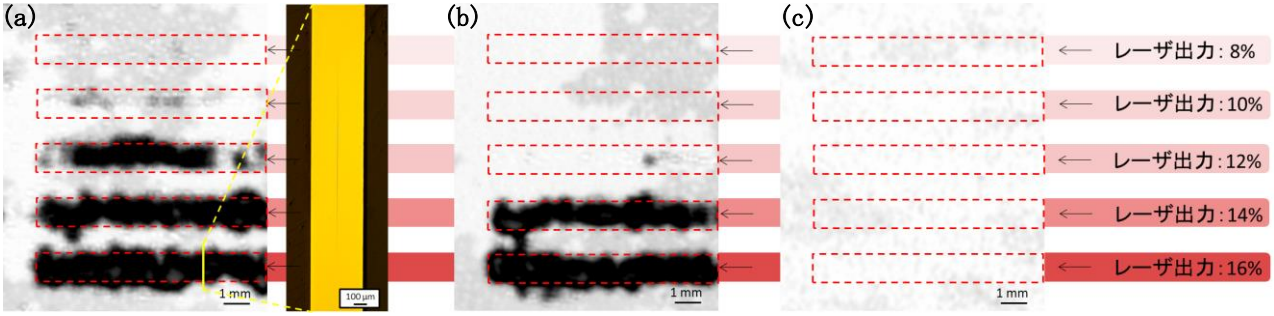


図２ 接合実験による積層薄板の超音波顕微鏡写真及び光学顕微鏡断面写真.
最高熱処理温度(a)T_1、(b)T_2、(c)T_3 ($T_1<T_2<T_3$) の接合条件.

あったが、一部、接合界面が完全に消失していない箇所があった。

次に次項で実施する CAE 解析に用いる材料パラメータを収集するために、拡散接合時と同一条件の熱処理を行った薄板について引張試験を実施した。拡散接合で用いられる金属薄板はエッチングによる変形を抑えるためにテンションアニーリング処理を行っている材料であり、さら拡散接合時の熱処理によっても機械的特性が大きく変化する。そのため本実験では CAE 解析をより精緻に実施するために、既存の材料 DB を使用するのではなく、拡散接合時と同一条件の熱処理を行った薄板について、試験の引張方向に対して材料の圧延方向が 0°、45°、90° の 3 種類を準備し、異方性を考慮した引張試験を実施した。また、最高熱処理温度 T_2 の接合条件を選定した。

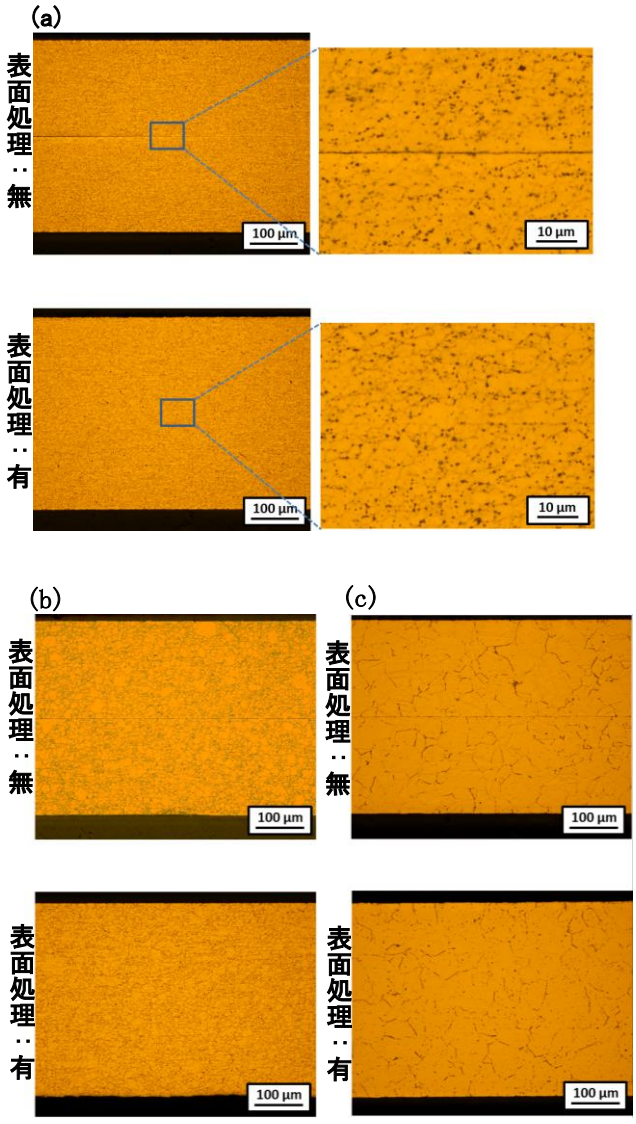


図３　接合実験による積層薄板の断面組織写真.
最高熱処理温度(a)T_1、(b)T_2、(c)T_3の接合条件.

材料パラメータの収集は、図４に示す引張試験結果から材料の圧延方向が 0°、45°、90° の 3 種類それぞれについて、弾性域のパラメータとしてヤング率及びポアソン比を算出し、塑性域の挙動については応力 - 歪線図をフィッティングすることにより得た。

以上のように、接合部全域に良好な接合状態を得る拡散接合条件を把握できた。またその接合条件毎の金属薄板について、CAE 解析を精緻に実施するための材料パラメータを得ることができた。

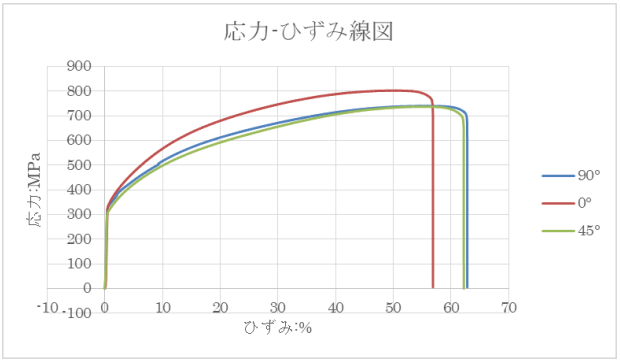


図４引張り試験結果（応力 - 歪線図）

2.2.2 実証モデルによる実証試験

内部流路を有する積層薄板に曲げ加工を行う場合、曲げによって内部流路が変形し、流路断面積が変化するため、流路として機能しないことが懸念される。そのため、曲げ加工によってどの程度、流路断面積が変化するのかを調査し、設計の指針とした。本研究においては、接合後の積層薄板に対して実施する立体成形は、単純な成形法である V 曲げとした。また事前に、2.2.1 で得た接合部全域が良好な状態で接合する接合条件で作製した積層薄板に対して 180 度曲げ試験（板厚 0.2 ㎜の薄板を３枚積層、曲げ内側半径 1.2 ㎜）を実施しても当初想定していた積層部の剥離や湾曲部におけるしわや割れ、その他の欠陥が無いことが確認できた。

図５に実際に実施した V 曲げ加工の様子と CAE 解析に用いたモデルを示す。実際の V 曲げ加工は、㈱島津製作所製精密万能試験機（型式：AG-Xp 1 us 250kN）に図６(a)に示すパンチ及びダイを設置し、積層薄板の板厚 0.6 ㎜に対してクリアランス 0.6 ㎜の位置を加工終了点とし、成形速度 0.5 ㎜/min で実施した。積層薄板は、外形については同寸法の板厚 0.2 ㎜の薄板を３枚積層しており、上板及び下板は内部にパターンが無い平滑材を使用し、中板については、図６(b)に示すように内部にエッチングによってパターンを形成し、積層薄板の内部流路としてい

る（橙色は流路を示す）。パンチ溝に対して垂直な流路を板中心位置に配置し、その流路幅を 0.2，0.4，0.6，0.8，1，3，5，10 ㎜とした（以下、流路パターン A とする）。また、パンチ溝に対して平行な流路は、曲げ中心位置から 0，1，2，3 ㎜オフセットし、それぞれに流路幅を 0.2，0.5，1，2，4 ㎜とした（以下、流路パターン B とする）。曲げ加工前後の積層薄板の内部流路の断面積（図 6（b）の赤点線部）は、テスコ製マイクロフォーカス X 線 CT 装置（型式：TXS320-ACTIS）を用いて測定を行った。図 7 に実際の V 曲げ加工及び CAE 解析による加工前後の流路断面積の比率を示す。流路パターン A については、全体として実際の曲げ加工及び CAE 解析の結果は、ほぼ一致しており、流路幅ℓ＝0.6 ㎜で 80 %以上、ℓ＝0.2 ㎜でほぼ 100 %を確保している。ところで、実際の曲げ加工のℓ＝10 ㎜において 15 %となっており、ℓ＝5 ㎜における 9 %より増加している結果となっており、ℓが大きくなると流路断面積の加工前後の比率が低下する傾向である解析結果と異なる。これは、実際の接合後の積層薄板は、内部流路の上下部に若干の撓みが生じており（流路幅が大きいほど大きな撓みが生じていることを確認済み）、曲げ加工の際にパンチが撓み部を十分に押すことができずに撓み部の上板と下板が密着しなかったためであると推定される。流路パターン B についても、全体として CAE 解析及び実際の曲げ加工の結果は、ほぼ一致しており、加工前後の流路断面積の比率を 80 %以上確保するには、流路幅ℓ＝0.5 ㎜以下もしくは、流路幅ℓ＝1 ㎜であればオフセット量 m=3 ㎜が必要であることがわかった。

以上のように、拡散接合後の積層板に V 曲げ加工を実施する実加工による調査に加えて、引張試験より得た材料パラメータを適用した CAE 解析を合わせて実施し、加工前後の流路断面積の変化を調査することによって、３次元流路構造体の流路設計に関する指針を得ることができた。

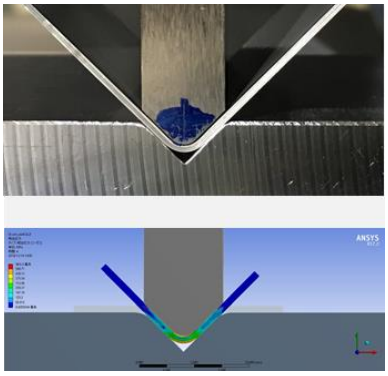


図５　実際の V 曲げ加工の様子（上）と CAE 解析モデル（下）

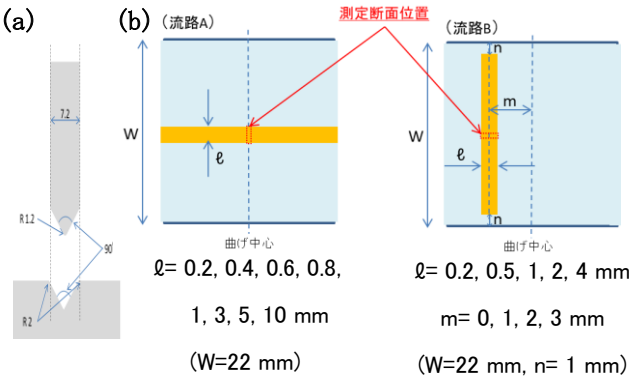


図６（a）パンチ及びダイの寸法、
（b）積層薄板の中板の形状

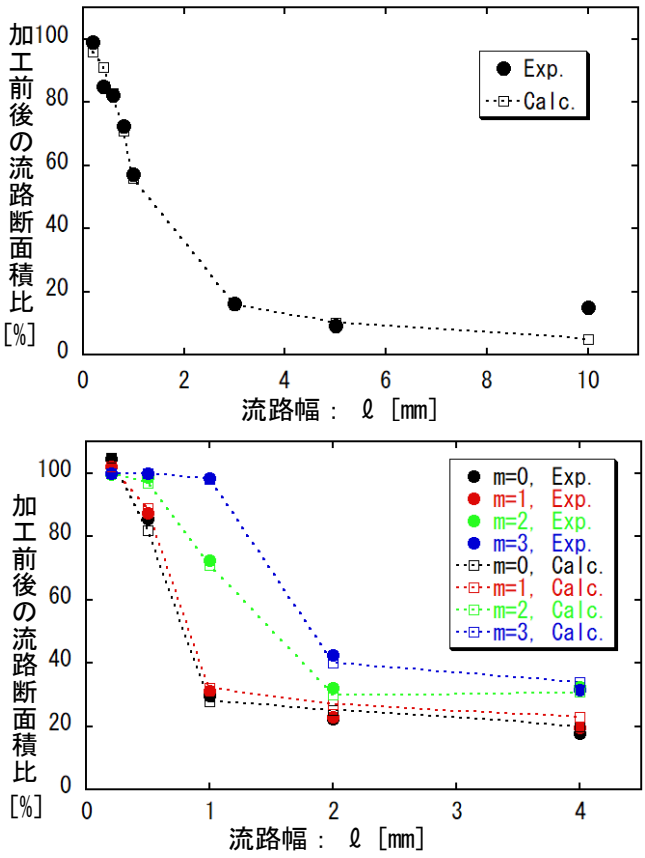


図７　実際の V 曲げ加工及び CAE 解析による加工前後の流路断面積の比率
（上：流路パターン A、下：流路パターン B）

2.3 ３次元流路構造体の設計指針の適用

2.3.1　３次元流路構造体の試作

2.2 で得た内部流路に関する設計指針を適用して、図８（a）に示す３次元流路構造体を試作した。

図８（b）に作製した構造体をマイクロフォーカス X 線 CT 撮影によって内部構造を可視化した３次元像を示す。積層薄板は、2.2.2 と同様に外形については同寸法の板厚 0.2 ㎜の薄板を３枚積層しており、

上板及び下板はパターン無しの平滑材を使用し、中板については、図８(ｃ)に示すように内部にパターンを形成し、積層薄板の内部流路としている。流路幅は全て曲がり部も含めて ℓ=0.2 ㎜とし、曲げ中心からのオフセット量は m=1 ㎜、流路中心間の距離は全て 0.5 ㎜間隔とし、インクジェットプリンタのヘッド部やマスフローコントローラに実装する内部流路を想定した流路の寸法及び流路間隔を採用した。曲げ加工は、(ｃ) の①～③の 3 箇所について行い、①と③については図５と同様の V 曲げを行い、②については曲げ角度が 120° となる位置をパンチの下死点位置とし、曲げ加工を行った。試作品の内部流路形状を X 線 CT 撮影によって確認したところ、流路断面積は図７の流路パターンＡ及びＢの流路幅 ℓ=0.2 ㎜ の結果と同様に成形前後でほぼ一定であることが確認できた。

以上のように、2.2 で得た設計指針を適用して、インクジェットプリンタのヘッド部やマスフローコントローラに実装する内部流路を想定した流路寸法及び間隔で３次元流路構造体を試作し、成形前後で流路断面積がほぼ一定であることが確認できた。また試作品は、曲げ加工を行わない従来法と比較して遥かに少ない積層数で３次元流路構造を実現しており、大幅な省スペース化及び軽量化を達成している。

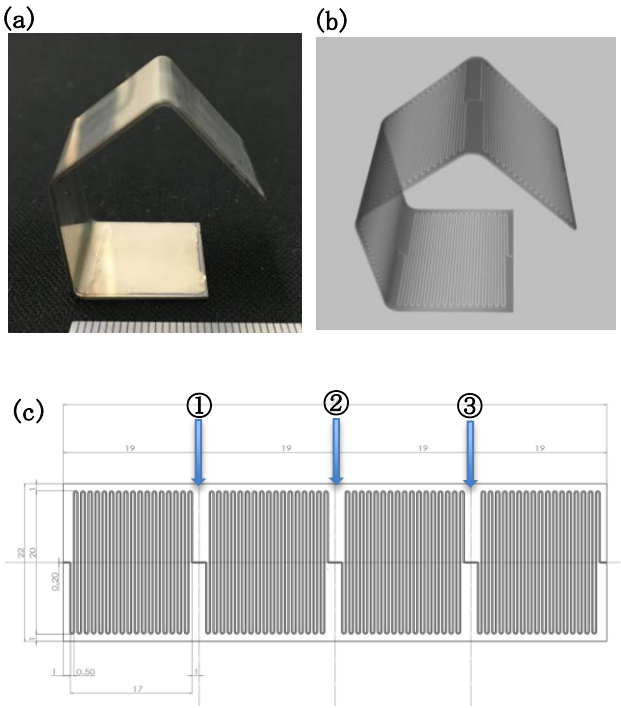


図８　試作した３次元流路構造体（(a) 外観写真、(b) 内部構造（X-CTによる3次元画像の中実部を半透明処理した画像)、(c) 中板の図面）

2.3.2　３次元流路構造体の信頼性評価

2.3.1で試作した３次元流路構造体の平面部は超音波顕微鏡検査によって接合部全面が接合していることが確認できているが、応力集中部である曲げ部については、超音波顕微鏡による検査は困難である。そのため、図９に示すように曲げ加工による応力の分布をCAE解析により求め、応力が集中する部位を特定し、試作品からサンプルを抽出して樹脂に包埋し、断面観察を行った。断面観察は、研磨とＸ線透過観察を交互に繰り返すことで任意の断面を割り出している。断面観察結果を図１０に示す。応力が集中している部位の流路近傍の断面①～⑤全てにおいて接合部に空隙や亀裂等は一切確認されなかった。

平面部は超音波顕微鏡検査によって全面接合していることが確認され、曲げ部の応力集中箇所については断面観察結果から内部流路の気密性は確保されているとみられ、試作した３次元流路構造体は、充分に信頼性を有すると考えられる。

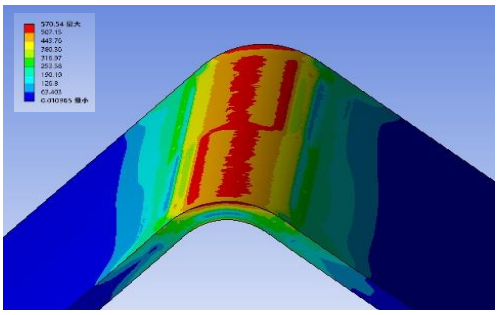


図９　曲げ部における応力分布

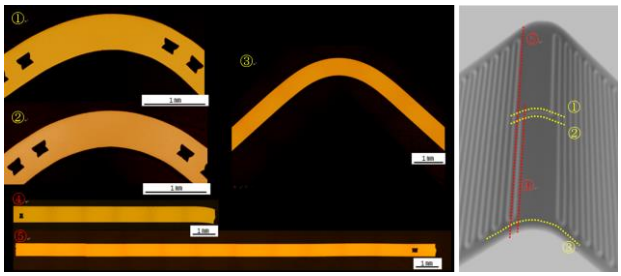


図１０　試作した３次元流路構造体についての断面観察結果(左:断面観察写真、右:観察箇所の模式図)

３．　おわりに

開発当初は、拡散接合後の積層薄板に対して曲げや絞り等の成形を行う際に応力集中箇所にしわや割れが発生したり、積層部において剥離等の問題が発生すると想定していたが、2.2.1で見出した良好な接合状態が接合部全域に渡っていることを確認できた接合条件で接合した積層薄板については、曲げ加工を行っても当初想定した問題は起こらなかった。そ

のため、流路としての機能を確保することについて考慮すれば良いと判断し、曲げ加工前後の流路断面積の変化を調査し、設計の指針とした。本研究では、上記指針を適用し、支援を行っている企業のニーズを満たす試作品を作製することができた。しかしながら、より厚い積層板に対する曲げやコイニングによる曲げや曲げ以外の成形法によって、外形の自由度がさらに増した３次元流路構造体を作製するためには、成形による応力を低減するための2.1で開発した技術を導入した設計指針の構築が必要と考える。

参考文献

1) 大橋,拡散接合のメカニズムと接合のポイント、接合部の評価方法および最新技術動向,TH 企画セミナーセンター,2017.

2) N.F.Kazakov, Diffusion Bonding of Materials, Pergamon Press.

3) 大橋,Q&A 拡散接合,ハイテク文庫,2012.

4) 大橋, 海江田, SUS304ステンレス鋼拡散接合部のHIP処理, 溶接学会論文集, Vol. 6, No. 4, pp. 493-499, 1988.

三次元測定機における偏荷重が測定値に及ぼす影響

川村　浩二・村井　満

ものづくり室

Effect of unbalanced load on measured values in Coordinate Measuring Machine

KAWAMURA Koji, MURAI Mitsuru

本研究は、産業技術連携推進会議 知的基盤部会 計測分科会 形状計測研究会で取り組んだ内容の一つで、国立研究開発法人産業技術総合研究所 計量標準総合センターと全国公設試験研究機関の担当者が参加して実施した。研究の詳細は、製造業の検査工程で重要な役割を担っている計測機器である三次元測定機のノウハウを集めたユーザ向け教科書「CMMの都市伝説」の共同執筆のため、各機関が測定精度に影響を及ぼす各種要因を抽出し、実験による検証を実施した。筆者らは、CMMの定盤上に600 kgの重りを載せて、配置を変えながら偏荷重を与えた際の測定精度に及ぼす影響を検証した。

１．はじめに

三次元測定機（Coordinate Measuring Machine：以下CMM）の原型は、1956年に英国の工作機械メーカであるフェランティ社が開発したとされる[1)]。日本で最初のCMMは、1968年にミツトヨ社が開発したバーニヤで読み取る方式のA1型三次元測定機である[2)]。その後、1970年代にはタッチプローブが開発され、1980年代に入るとCMMは製造業の検査工程に不可欠な装置の一つになった。現在のCMMは、サーボモータで駆動するCNC制御方式になるなどの様々な改良が加えられ、高精度および高効率の両立が求められる製造業の現場で重要な役割を担っている[3)]。

熊本県産業技術センター(以下当センター)では、生産技術の高度化・効率化に向けた様々な取り組みを行っており、その一つとして高性能・高品質なものを製作する上で、欠くことのできない計測技術の高度化にも取り組んでいる。これら計測技術のなかで、CMMを利用した寸法・形状測定には、地域企業から数多くの依頼がある。その被測定物には、積載重量が重いものも存在するが、CMMの定盤上にそのまま載せて測定した際に、測定結果がカタログスペックどおりの精度を保持できているか検証した技術資料はほとんど見られない。

このため、本研究ではCMMの定盤上に重りを載せて、配置を変えながら偏荷重を与えた際の測定精度に及ぼす影響を検証する。

２．装置概要

使用したCMMの概要を**表1**に、外観を**図1**に示す。本測定に使用したプローブはレニショー製SP25Mで、スタイラスは当センター依頼試験で頻繁に使用する直径5 mm、長さ31 mmのものを使用した。CMMの設置環境は、20 ± 1 ℃、50 ± 10 %の恒温室で、測定期間中の温度変化は0.35 ℃（最高19.91 ℃、最低19.56 ℃）であった。

CMMは、平成26年3月に導入したものである。納入時にJIS B 7440に準拠したメーカの検査要領に基づく受入検査を実施して以降、年１回のメーカによる精度検査によって精度管理をしている。直近の精度検査日は、測定日の5カ月前である。

表１　CMM の概要

メーカ名	株式会社ミツトヨ
型式	LEGEX9106
構造	門固定テーブル移動型
測定範囲（X,Y,Z）	900×1000×600 mm
最大積載質量	800 kg
指示精度	MPE_E = 0.30+L/1000 μm
プロービング誤差	MPE_P = 0.6 μm MPE_{THP} = 1.2 μm

図１　使用した CMM の外観

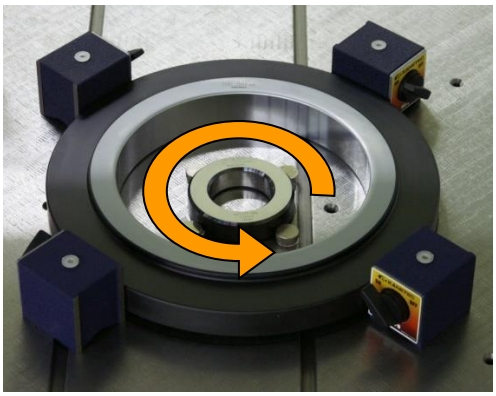
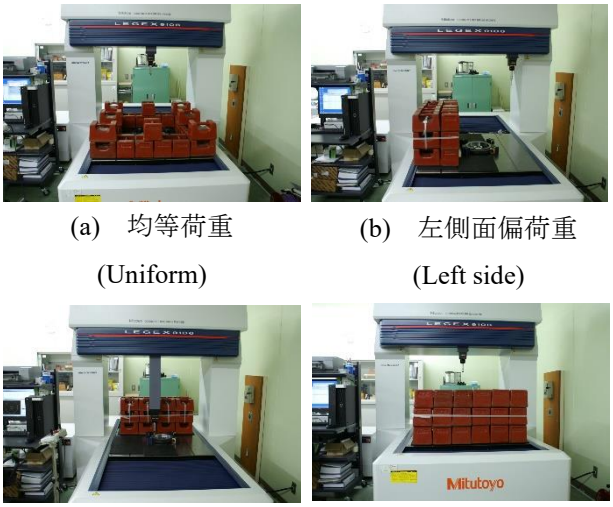


図２　測定対象物および固定方法



(a)　均等荷重 (Uniform)　(b)　左側面偏荷重 (Left side)

(c)　後方偏荷重 (Back side)　(d)　前方偏荷重 (Front side)

図３　重りの設置状況

３．検証方法

測定対象物は鋼製のリングゲージで、呼び寸法がφ50 mmとφ200 mmの2種類を使用した。リングゲージの精度は、φ50 mmが寸法許容差± 20 μm、真円度1.0 μm以内、φ200 mmが寸法許容差±20 μm、真円度2.5 μm以内である。また、固定方法は**図2**に示すように、定盤上にリングゲージを設置して挟み込むように4カ所を磁石で固定した。

実験は、測定速度3、10、200 mm/sの3条件のスキャニング測定を行い、φ50 mmとφ200 mmの2種類のリングゲージを0.5 mmピッチで5回繰り返し測定をして、得られた直径と真円度の平均値を評価した。また、重りを載せていない場合と**図3**に示すような4つのポジションに1個20 kgの重りを合計30個載せて、600 kgの荷重をかけた場合の5つの条件について、重りによる偏荷重が測定精度に及ぼす影響を検証した。

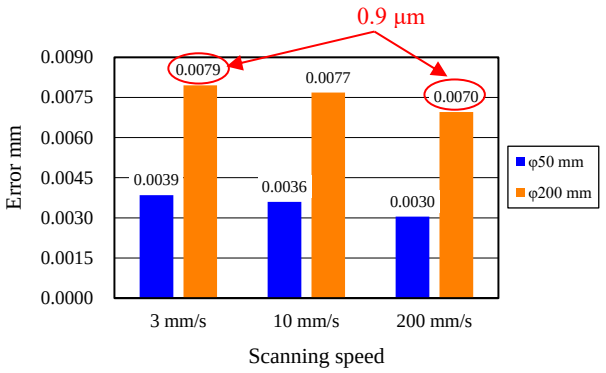


図４　呼び寸法との差と測定速度の関係

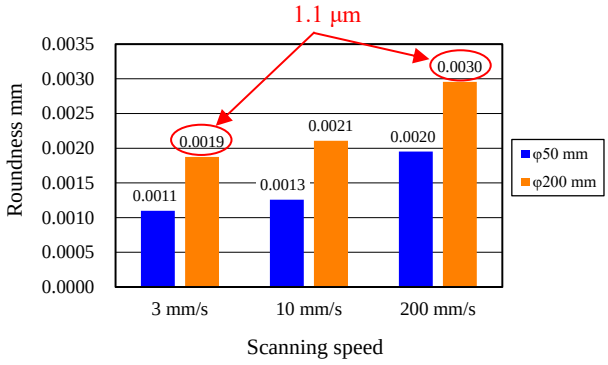


図５　真円度と測定速度の関係

４．実験結果

4.1 測定速度が測定精度に及ぼす影響

スキャニング測定において、測定速度が測定精度に大きな影響を与えることは、これまでの報告書で確認されている[4)]。本実験においても、スキャニング測定における測定速度の影響を事前に確認した。測定速度を3、 10、 200 mm/sと3種類変化させた際のリングゲージ直径に及ぼす影響を**図4**に示す。縦軸はリングゲージ直径の測定結果から呼び寸法を引いた値（以下直径測定差）を示し、横軸はスキャニング速度を示す。また、同様に測定速度を変化させた際のリングゲージ真円度に及ぼす影響を**図5**に示す。図中の青色はφ50 mm、橙色はφ200 mmのリングゲージ測定結果を示している。なお、φ200 mmのリングゲージを測定速度200 mm/sに設定して測定しても、実際の測定速度は70 mm/s程度であった。

図4より、測定速度を上げていくと直径測定差が小さくなることがわかる。直径測定差の最大差は、φ50 mm、φ200 mmのリングゲージともに、0.9 μmであった。

図5より、測定速度を上げていくと真円度が大きくなることがわかる。真円度の最大差は、φ50 mmのリングゲージで0.9 μm、φ200 mmのリングゲージで1.

図 6　軸ガイド部の外観

1 μmであった。従って、測定速度が直径および真円度に及ぼす影響は1 μm程度あり、スキャニング測定を実施する際は、測定速度を十分に検討しておく必要がある。なお、スキャニング測定時に偏差が生じた原因は、測定時のスタイラスとワークの接触圧やスタイラスの剛性によるものと考えられる。

以降の章では、測定結果に影響が現れやすいφ200 mmのリングゲージ測定についての結果をまとめた。

4.2 定盤上の重りが測定精度に及ぼす影響(1)

CMMの定盤上に重りを載せて実験をする前に、CMMの構造を調査した。当センター所有のCMMは、軸ガイド部が各軸ともエアベアリングになっている。**図6**にY軸ガイド部の外観を示す。図より、定盤は両端2本のY軸ガイドレールで支える構造になっている。

まず、測定は重りを載せていない場合、重りを均等に載せた場合(図3 (a))、重りをガイド部上の左側面に載せた場合(図3 (b))の3条件で実施した。なお、測定時の座標系は、重りを載せる前に作成したものをすべての条件で用いた。φ200 mmのリングゲージ直径と重りの設置状況の関係を**図7**に示す。図より、測定速度を3 mm/sから200 mm/sに変化させると、重りの設置状況の3条件すべてで直径が1 μm程度小さくなることがわかった。また、重りの設置状況を変化させた際の直径の最大差は0.1 μmであった。従って、図7に示す3条件において、重りの設置状況を変化させても、リングゲージ直径の測定結果に及ぼす影響は小さいことがわかった。

φ200 mmリングゲージ真円度と重りの設置状況の関係を**図8**に示す。図より、測定速度を3 mm/sから200 mm/sに変化させると、重りの設置状況の3条件すべてで真円度が1 μm程度大きくなることがわかった。また、重りの設置状況を変化させた際の真円度の最大差は0.1 μmであった。従って、重りの設置状況を

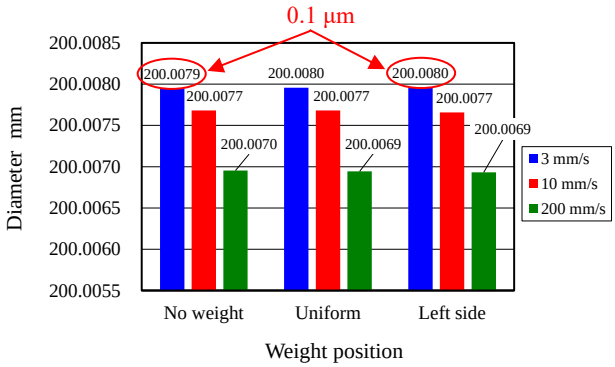


図 7　直径と重りの設置状況の関係

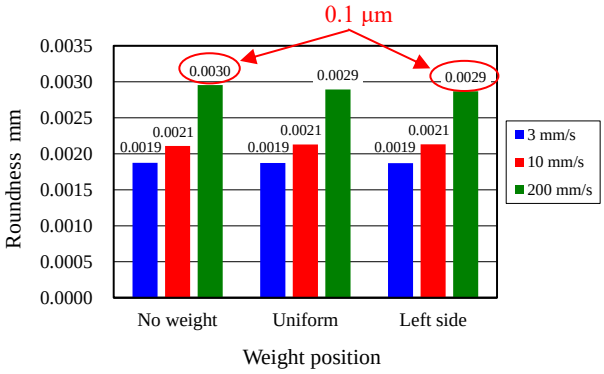


図 8　真円度と重りの設置状況の関係

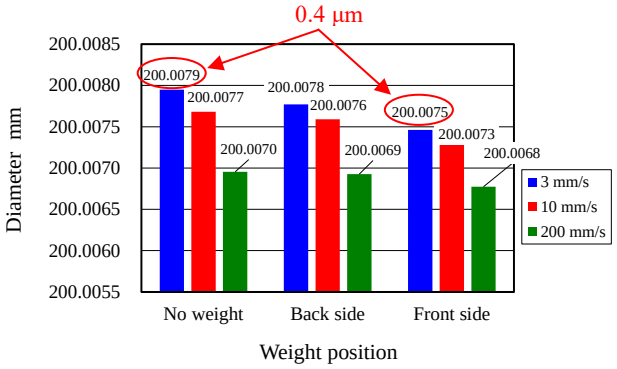


図 9　直径と重りの設置状況の関係

変化させても、リングゲージ真円度の測定結果に及ぼす影響は小さく、当センターで通常行う業務においては、特に問題にならないことがわかった。

4.3 定盤上の重りが測定精度に及ぼす影響(2)

次に、Y軸ガイド部と直角方向に重りを載せた場合の実験を行った。重りを載せていない場合、重りを後方に載せた場合(図3 (c))、重りを前方に載せた場合(図3 (d))の3条件の測定を実施した。φ200 mmリングゲージの直径と重りの設置状況の関係を**図9**に示す。図より、測定速度が3、10 mm/sの時、重りを載せていない場合と重りを前方に載せた場合を比較すると最大で直径が0.4 μm小さくなることがわかっ

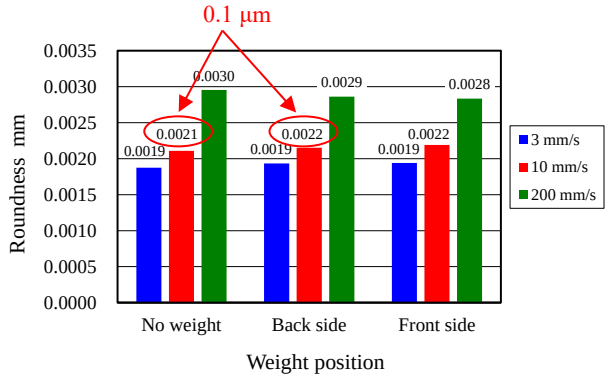


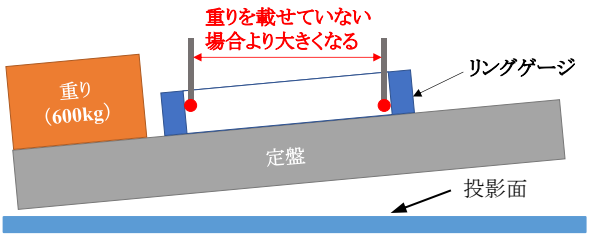
図 10　真円度と重りの設置状況の関係

た。つまり、Y軸ガイド部と直角方向に重りを載せると、直径の測定結果にわずかに影響を与えることがわかった。

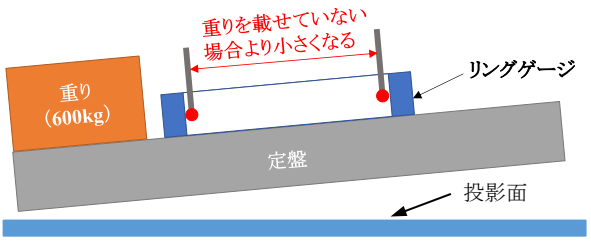
φ200 mmのリングゲージ真円度と重りの設置状況の関係を**図10**に示す。図より、測定速度が3、10 mm/sの時、重りの配置を変化させても、真円度の測定結果に大きな影響を及ぼさないことがわかった。これらの配置における真円度の最大差は0.1 μmであった。

5．考察

重りを載せていない場合と図3（d）に示す前方に乗せた場合を比較すると、図9に示したとおり最大で直径が0.4 μm小さくなる。この場合のCMM側面の定盤挙動モデルを**図11**に示した。まず、定盤のみが重りによって傾いたのであれば、図11（a）に示すとおり

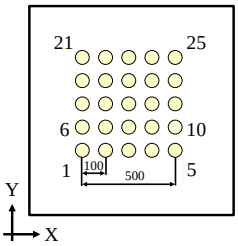


（a）　定盤のみが傾いた場合の挙動



（b）　CMM 全体が傾いた場合の挙動

図 11　重りを載せた時の定盤の挙動モデル

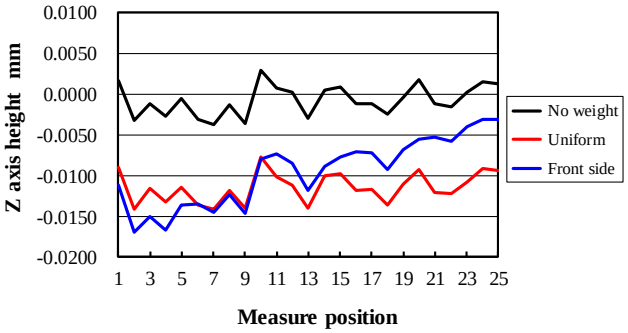


（a）　測定位置

定盤の平面度

No weight	0.0070
Uniform	0.0068
Front side	0.0071

（c）　定盤の平面度



（b）　定盤の Z 軸高さと測定位置の関係

図 12　重りの有無による定盤の挙動

傾斜したリングゲージを測定することになり、直径は重りを載せていない場合より大きくなると考えられ、結果と一致しない。

次に、図11（b）に示すようにCMMが全体的に傾いた場合、直径は重りを載せていない場合より小さくなると考えられる。そこで、重りを載せていない場合、均等に載せた場合および前方に載せた場合の定盤の傾きを測定した。測定は、**図12**（a）に示すように定盤上の500 mm角を100 mmピッチで25点測定した。測定結果を図12（b）に示す。横軸は測定位置を示し、縦軸は重りを載せていない場合の25点平均平面からの差分を示す。重りを載せていない場合と均等に載せた場合の結果を比較すると、Z軸の座標値が11.5 μm低くなる。また、重りを前方に載せた時の平面の傾きを測定した結果、0.0012° の傾きがあることがわかった。前方に重りを載せた場合のリングゲージ直径が0.4 μm小さくなるには、二次元的な計算上約0.1° の傾きが必要であるため、定盤の傾きが直径の小さくなる主要因とは考えられない。なお、この時に定盤のたわみがないか確認するために平面度も測定したが、図12（c）に示すように3条件で定盤の平面度に大きな違いは確認できなかった。

最後に、CMM全体を支えている除振台の影響を検証した。当センターのCMMは、前方1カ所と後方2カ所に配置された除振台で支持されている。前方に重りをのせた場合の除振台の影響を調査するため、**図13**に示すように電気マイクロメータでCMMの前方下面の

図 13　CMM 全体の挙動

挙動を測定した。重りを前方に載せた状態で、定盤をY軸の前後方向に移動すると、CMM前方下面のZ軸高さが100 μm変化した。つまり、除振台が重りの重量と配置の影響を受け、図11 (b)に示すようにCMM全体が傾き、リングゲージ直径が0.4 μm小さくなったと推測される。

6．おわりに

本実験では、CMMの定盤上に600 kgの重りを載せて、配置を変えながら偏荷重を与えた際の測定精度に及ぼす影響を検証した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) 本実験条件において、測定速度の違いが直径および真円度に及ぼす影響は1 μm程度であった。また、測定速度の違いと重りの有無が直径値に及ぼす影響を比較すると、測定速度の影響の方が大きい。

(2) 重りを載せていない場合と重りを載せて配置を変更した場合の直径の測定結果を比較すると、重りを前方に配置＞重りを後方に配置＞重りを軸ガイド部に沿って配置＞重りを均等に配置の順で誤差が大きくなった。重量物を高精度に測定するには、定盤上で均等荷重になるように配置すると良い。

(3) 本実験条件において、CMMの定盤上に600kgの偏荷重をかけても、CMMカタログスペックの保証精度範囲内であった。

謝　辞

今回の検証にあたり、有益なご助言、ご協力をいただいた株式会社ミツトヨの萩野 健氏、西川 克利氏に心より感謝申し上げます。

参考文献

1) 須賀信夫, 精密測定入門, 株式会社ミツトヨ計測学院, pp. 16-4, 2014.4
2) 村岡芳和, 接触/非接触座標計測の動向と素形材の計測事例, 素形材, Vol. 51, No. 5, pp. 27-28, 2010
3) 大澤尊光, 高辻利之, 佐藤理, ものづくり産業を支える高精度三次元測定, シンセシオロジー, Vol. 2, No. 2, pp. 101-102, 2010
4) 木村勝典, 野嶋賢吾, スキャニング測定における測定精度向上に関する研究, 鳥取県産業技術センター研究報告, No. 13, pp. 11-16, 2010

3D プリンタと 3D スキャナの精度検証に関する取り組み

村井　満

ものづくり室

Approach to accuracy verification of 3D printers and 3D scanners

MURAI　Mitsuru

製品の設計・製造・検査などの一連の工程において、デジタルデータを使って効率化する試みがデジタルエンジニアリングとして取り組まれている[1)]。国立研究開発法人産業技術総合研究所では、2015年に3Dプリンタと3Dスキャナの高度化を目指す研究プロジェクト「3Dスキャナと3Dプリンタの連携によるクローズドループエンジニアリングの実証（3D2プロジェクト)」を立ち上げた。熊本県も本プロジェクトに参加し、粉末床溶融結合方式の3Dプリンタ、非接触レーザスキャン方式の3Dスキャナについて検証を実施した。その結果、3Dプリンタについて、器物の設置位置・姿勢により造形精度・経年変化の様子が異なることが明らかになった。また、3Dスキャナについて、形状偏差は長さ寸法と比較して測定誤差が大きいことが分かった。

1．　はじめに

熊本県では、自動車産業や医療・福祉機器産業を中心に 3D プリンタや 3D スキャナを活用した製品開発・製品検査の試みが増えてきている。これらの装置は従来の加工法・測定法では難しかった複雑形状製品の製造・検査を可能とするため、次世代のものづくり技術として期待されている。そのため、この技術の普及とともに要求精度が高まっている。

しかし、3D プリンタの技術課題として 12 の課題に体系化される中、精度向上が一番に挙げられている [2)]ように、最終製品として使用するには精度が不足している。また、光学式 3D スキャナの抱える問題点は、ワンショットのスキャン精度と比較して、多方向からのスキャンにおいて精度が著しく低下する場合があることである [3)]。

そこで、3D プリンタの造形精度、3D スキャナの測定精度の向上を目的に 3D2 プロジェクトに参加した。本稿では、3D 造形器物を用いた 3D プリンタの造形誤差及び経時変化と、3D スキャナの測定誤差を評価した結果を報告する。

2．　3D プリンタによる器物の造形

2.1 器物の形状

図1に器物の形状を示す。コーナに球を、球と球の間に円柱と直方体を配置した形状である。この形状は3D2プロジェクトより提供されたものである。

2.2 3D プリンタの概要と造形条件

器物の造形に使用した3Dプリンタの概要を表1に示す。主な造形条件は、積層ピッチが0.1mm、走査線の間隔が0.14mm、レーザ径のオフセットが0.18mm、である。レーザビームの走査方向は1層ごとに90° 回転する設定となっている。また、SLS法の3Dプリンタは造形後の収縮量が大きいため、X方向に102.98%、Y方向に103.40%、Z方向に102.50%拡大をした。これは、メーカー推奨の倍率校正用器物を測定し、計算した値である。造形時期は2016年1月16日である。

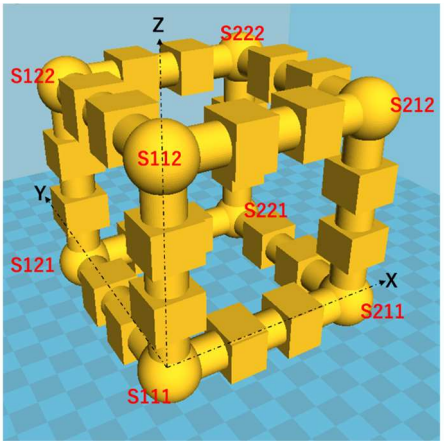


図1　器物の形状

表 1　3D プリンタの概要

型式	(株)アスペクト SEMplice300
造形方式	粉末床溶融結合方式（SLS 法）
造形材料	ナイロン 12
レーザ、ビーム径	CO_2 レーザ(30 W)、350 μm
最大造形サイズ	X290×Y290×Z370 mm

2.3 器物のレイアウト

器物の設置姿勢が造形精度に与える影響を検証するために、図2に示すレイアウト①とレイアウト②という2姿勢を造形エリア中央付近に配置し、造形を行なった。レイアウト①は、円柱の軸が装置のXYZ軸に平行となる配置である。レイアウト②はレイアウト①をX、Y、Z軸周りに、それぞれ45°傾けた配置である。また、器物の設置場所が造形精度に与える影響を検証するために、レイアウト①と同じ姿勢の器物を、造形が可能なエリアの最外周に配置した。これをレイアウト③とする。

3. 測定方法

3.1 3Dスキャナの概要

測定精度の検証を行なった3Dスキャナの概要を表2に示す。測定で得られた点群データの解析にはspGauge2013.1 SP3((株)アルモニコス)を使用した。

3.2 接触式測定機の概要

3Dプリンタの造形精度検証と、3Dスキャナの測定精度検証のために、器物の接触式測定を実施した。接触式測定に使用した三次元測定機の概要を表3に示す。また、測定時の固定方法を図3に示す。器物の直方体部分を3点で支持して固定している。

3.3 測定時期

器物の経時変化を評価するために、時間をおいて3回測定を実施した。表4に測定実施日を示す。なお、造形器物は空調管理されていない部屋（温度11～32℃、湿度30～84%）で保管した。

4. 結果と考察

4.1 3Dプリンタの造形誤差

器物の設置姿勢が造形精度に与える影響を検証するために、接触式測定におけるレイアウト①と②の球間距離と平面度の比較を行なった。その結果を図4、図5に示す。なお、図4の球間距離の値は設計値との差である。図4から、レイアウト①と比較して、②は各軸方向の距離の差が小さいという結果になった。また図5から、平面度はレイアウト②が良いという結果になった。これはレイアウト②が造形装置の各軸から45°傾いた配置になっており、各軸で異なる収縮や反りの影響を受けにくいためだと考えられる。このことから、器物を配置する際は斜めに傾けた方が良好な結果が得られることが分かった。

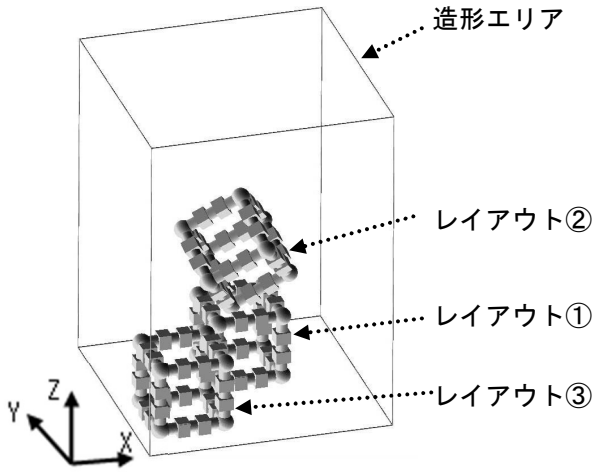


図2　器物のレイアウト

表2　3Dスキャナの概要

型式	東京貿易テクノシステム(株) VECTRON　VMC6666MPls
測定範囲	X3500×Y3500×Z3360 mm
測定精度	接触式　2σ　0.04 mm 非接触式　±0.07 mm

表3　三次元測定機の概要

型式	(株)ミツトヨ　LEGEX9106
測定範囲	X900×Y1000×Z600 mm
測定精度	0.30+L/1000 μm

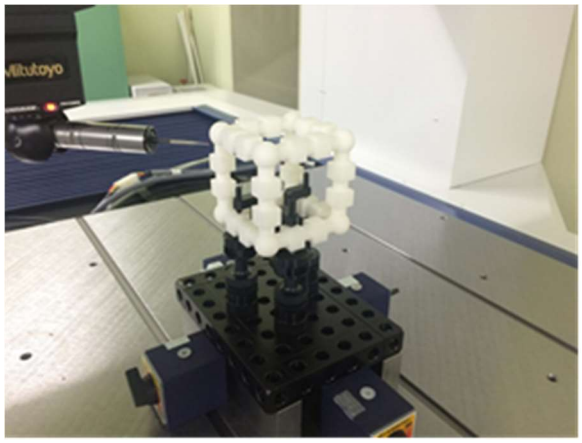


図3　接触式測定時の固定方法

表4　測定実施日

	非接触式測定	接触式測定
1回目	2016年 1月 21日	2016年 2月 4日
2回目	2016年 11月 15日	2016年 12月 14日
3回目	2017年 9月 15日	2017年 8月 17日

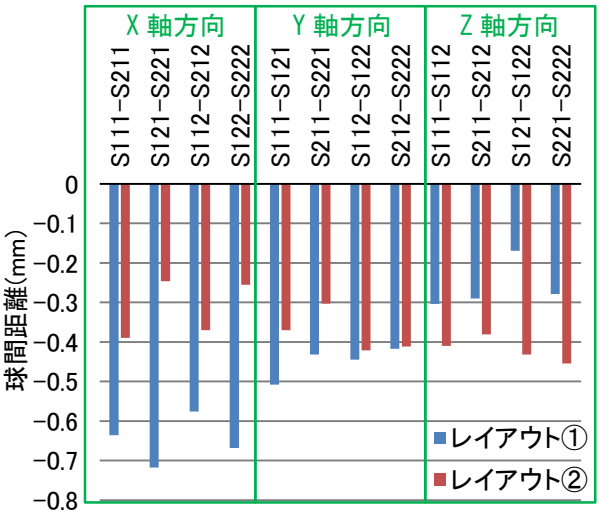


図4　球間距離(設計値との差)の比較

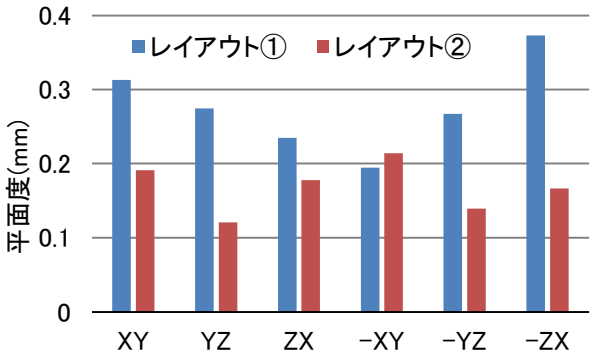
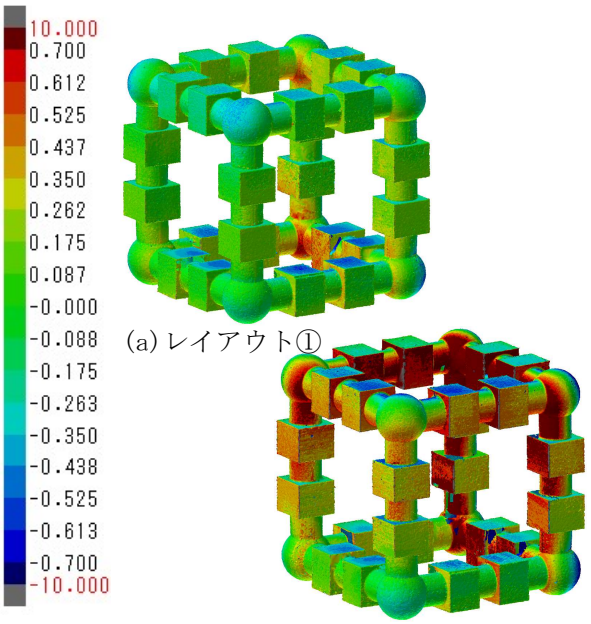


図5　平面度の比較

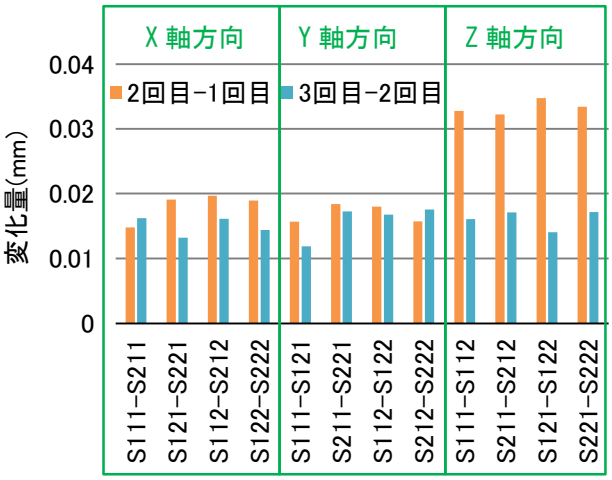


(a) レイアウト①

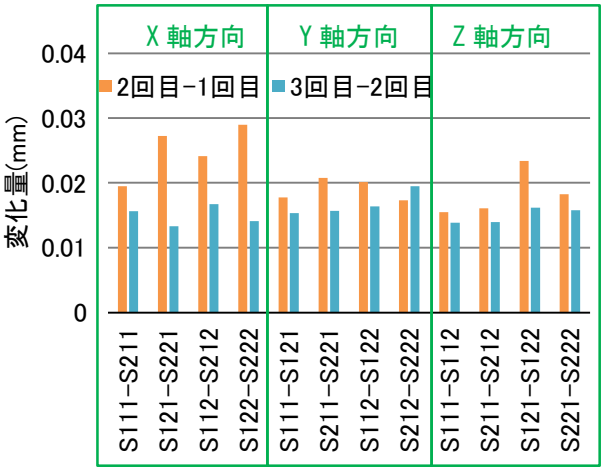
(b) レイアウト③

図6　設置場所による造形精度の違い

次に、器物の設置場所が造形精度に与える影響を検証するために、レイアウト①と③をカラーマップで比較した。その結果を図6に示す。分割範囲は±0.7㎜である。このカラーマップからレイアウト①に比



(a) レイアウト①



(b) レイアウト②

図7　球間距離の経年変化量

べて、レイアウト③の造形誤差が大きいことがわかる。これは、レーザを走査するガルバノスキャナの誤差や造形材料の加熱時・冷却時の温度のばらつきなどが原因と考えられる。このことから、造形エリアの外周部よりも、中心付近に器物を配置した方が造形精度に良好な結果が得られることが分かった。

4.2　器物の経時変化

図7に接触式測定における球間距離の経年変化量を示す。レイアウト①の2回目と1回目の差は、Z軸方向の伸びがX、Y軸方向と比較して大きかった。しかし、3回目と2回目の差はZ軸方向の変化量が半分程度に減少したのに対しX、Y軸方向はあまり変化がなく、各軸同程度の変化量に落ち着いた。このことから、造形後はまず積層方向（3DプリンタのZ軸方向）に大きく膨張し、時間が経過すると、どの方向も同じような変化量になることが分かった。

レイアウト②は、造形装置のX、Y、Z軸に対してそれぞれ45°傾いているため、各軸方向の球間距離の差がレイアウト①と比較して小さかった。このこと

からも、造形モデルを配置する際は積層方向に対して斜めに傾けた方が造形精度に良好な結果が得られることが分かった。

4.3　3Dスキャナの測定誤差

3Dスキャナの精度検証のために、レイアウト①について、3Dスキャナと三次元測定機の測定結果の比較を行なった。表5にそれぞれの測定結果の差を示す。球の直径や中心座標の差が最大0.069㎜であるのに対し、真球度の差は0.244～0.468㎜である。これは、長さ寸法よりも形状偏差の方が測定点群の持つ厚みの影響を受けやすいためだと考えられる。このことから、3Dスキャナで測定を行う場合、形状偏差の評価には注意を払う必要があることが分かった。

表5　3Dスキャナと三次元測定機の測定結果の差

	直径	中心座標(mm)			真球度
	(mm)	X	Y	Z	(mm)
S111	0.003	0.002	−0.012	0.005	0.318
S211	0.019	0.035	−0.003	0.004	0.414
S121	0.036	0.027	0.053	0.011	0.307
S221	−0.011	0.047	0.010	0.006	0.468
S112	0.012	−0.016	0.010	0.069	0.327
S212	0.003	0.013	0.011	0.028	0.419
S122	0.063	0.042	0.029	0.024	0.244
S222	−0.042	0.052	0.053	0.017	0.362

５．　おわりに

3Dプリンタについて、造形精度を悪化させる要因を確認できた。これらの性質に十分注意して、造形倍率を設定する必要があると感じた。また、3Dスキャナについて、接触式測定機との測定結果の比較を行なうことで、精度検証に向けた基礎データを取得することができた。今後も3Dプリンタと3Dスキャナの精度向上に向けた取り組みを継続する予定である。

謝　　辞

本研究に使用した 3D プリンタは、公益財団法人 JKA の補助を受けて取得したものである。ここに記して謝意を表す。

参考文献

1) 産総研地域連携戦略予算プロジェクト，「3Dスキャナと3Dプリンタの連携によるクローズドループエンジニアリングの実証」ガイドライン，2015
2) 独立行政法人工業所有権情報・研修館，製造業を進化させるラピッドプロトタイピング
3) 大竹豊，産業応用における3Dスキャニング技術の活用，精密工学会誌，Vol. 79，No. 10，pp. 908-912，201

県産農産物の機能性を維持する殺菌技術の開発

-晩柑シロップ漬けにおける殺菌および剥皮技術の検討-

白尾　謙典*・峯田　絵理**・友田　幸利***

* 食品加工技術室、** 上益城地域振興局農業普及振興課、*** 農林水産部団体支援課

Development of Sterilization Technology Utilizing the Functionality of Prefecture-produced Agricultural Products

- Examination of Sterilization and Husk Technique in Pickled Sugar of Citrus Grandis -

SHIRAO Kensuke*, MINEDA Eri** and TOMODA Yukitoshi***

果実加工品への利用が期待される晩柑について、クエン酸と重曹を用いた剥皮方法ならびにシロップ漬け晩柑果実の品質・機能性が低下しない殺菌条件について検討した。その結果、クエン酸と重曹による晩柑果実を崩すことなく剥皮する条件を得た。また、剥皮後のシロップ漬け果実を60℃40分で殺菌し冷蔵保存することで品質が3か月間保持された。

1　はじめに

近年、生鮮果実類の消費が伸び悩んでいる。その背景の一つに食べる前の剥皮や生ごみの処理といった手間の問題から、消費者から敬遠されることが指摘されている。このため、剥皮を必要としない果実加工品の消費が近年拡大を続けている。しかし、果実加工の中でも剥皮の工程は人手に頼るところが大きく、多くの労力を要している。そのため、果実を傷つけることなく効率的に剥皮を行う技術が必要となっている。

また、主要な果実加工品としてシロップ漬け果実があげられる。剥皮後に酵素活性失活のためのブランチングと容器密封後に加熱殺菌処理をすることで保存性を高めることは必須の工程である。しかし、殺菌は重要な過程ながらも、果実がもつ機能性、物性や色の低下など品質の悪化を招くことがある。そのため、果実の種類や加工の条件によって品質を損なわない条件設定が必要となる。

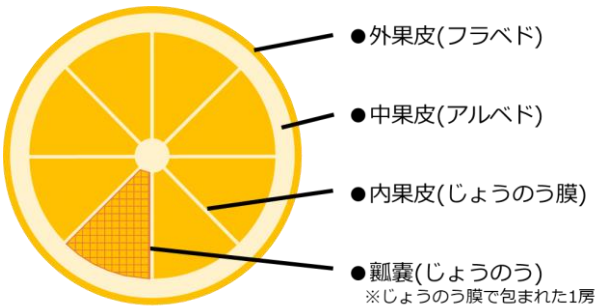
そこで本研究では、果実加工品の利用が期待される県産晩柑（ばんかん）について、6次産業化に取り組む小規模農業法人などでも活用可能な、食用のクエン酸と重曹を用いた果実が崩れない剥皮方法ならびにシロップ漬け果実の品質・機能性が低下しない殺菌条件および保存条件について検討した。

2．方法及び結果

2.1　方法

(1)剥皮方法

市販の県産晩柑を外果皮（フラベド）および中果皮（アルベド）の大部分を手作業で取り除き、クエン酸と重曹（ともに食品添加物）を用いた内果皮(じょうのう膜）および中果皮の除去（剥皮）を行った。温州ミカンの缶詰では、希塩酸溶液に浸漬し水洗15分、そして希水酸化ナトリウム溶液に浸漬した後、水さらしを60分行うという方法[2, 3]がとられている。これを参考に、60～80℃に加温したクエン酸溶液（0.5%）および重曹溶液（0.3%）にそれぞれ40～60分浸漬し、その後流水で洗い流す処理を行った。その後、濃度、温度および浸漬時間の組み合わせを変えて、じょうのうが崩れることなく中果皮および内果皮が剥皮可能な条件を試した。



(2)シロップ漬けの製造条件

剝皮処理後の晩柑果実を果実と同重量のシロップ（糖度40%水溶液）または果汁シロップ（糖度40%調整晩柑果汁)の2種のシロップに浸漬した。糖度の調整にはグラニュー糖を用いた。

(3)殺菌および貯蔵条件

スタンドパウチに封入後、湯煎による60℃40分間および80℃20分間の殺菌を行い、冷蔵（4℃）および常温（25℃）で貯蔵した。

(4)菌数、色調、破断強度の測定

貯蔵したシロップ漬けの晩柑果実について、1週間後、1か月後および3か月後における一般生菌数、大腸菌群の測定、色調および破断強度を測定し比較を行った。

ここで、菌数測定は食品衛生検査指針に従って実施し、色調の測定には、測色色差計（日本電色㈱製ZE-2000）を用いた。また、破断強度の測定にはクリープメーター(㈱山電製RE2-3305B）を用いた。なお、直径8 mm の円筒形プランジャーを使用して圧縮速度0.5 mm/sec、歪み率99%とし、サンプルは4℃の冷蔵庫から取り出し直後の状態で果実を測定した。

(5)フラボノイド含量の測定

3か月冷蔵貯蔵したシロップ漬け果実をフリーズドライ後に粉砕し、DMSO:MeOH（1:1）混合溶液で抽出した。測定は林田ら[1)]の方法に従って、HPLC(㈱島津製作所製)を用いて行った。

2.2 結果

(1)剝皮条件

まず、温州ミカンの缶詰を参考に、じょうのう毎に分けた晩柑果実を60～80℃に加温したクエン酸溶液（0.5%）および重曹溶液（0.3%）に40～60分浸漬し、その後流水で洗い流した。本方法では薄い内果皮の除去は可能だが、厚い内果皮および中果皮をじょうのうから剝皮させることは出来なかった。なお、無理に手作業で除去を試みるとじょうのうに崩れが生じた。

そこで、じょうのう背面の中果皮とじょうのう側面の内果皮に対して浸漬条件を変えるため、始めに外果皮を除去した球状の状態で浸漬した後、じょうのう毎に分ける2段階方式でクエン酸処理をした。その結果、部位の違いによる剝皮のバラツキをなくすことが出来た。さらに、クエン酸および重曹溶液の濃度、温度と浸漬時間の組み合わせを変えて試した。その結果、濃度と温度が上がれば、剝皮の効果は高まるが、浸漬中の温度が高く浸漬時間が長い場合は、じょうのうが崩れやすくなることがわかった。

なお、クエン酸は低温で長時間、重曹は高温で短時間の処理が剝皮に効果的だった。これらの条件を精査した結果、以下の条件でじょうのうを崩すことなく剝皮を行うことが可能であった。

【工程1】
外果皮と大半の中果皮を剥いた球状で5%クエン酸溶液に24時間浸漬（図1）

【工程2】
じょうのう毎に分けて常温で1時間浸漬（図2）

【工程3】
2%重曹溶液を90℃まで加熱し30秒間浸漬（図3）

【工程4】
氷冷後に流水で剥皮（図4,5）

【工程5】
果実と同量のシロップに浸漬（図6）

図1 クエン酸の処理（球状）

図2 クエン酸の処理（じょうのう毎）

図3 重曹による処理

図4 氷冷と流水

図5 剝皮後の晩柑果実

図6 シロップ漬けの果実

(2)菌数測定

剝皮後にシロップ漬けした晩柑果実を湯煎による60℃40分間および80℃20分間の殺菌処理を行った。1週間後、1か月後、3か月後に一般生菌数および大腸菌群の測定を行った結果、いずれの殺菌条件および貯蔵条件下においても一般生菌および大腸菌群は検出されなかった（表１）。

表1 一般生菌数と大腸菌群の推移

シロップ	殺菌条件	保存条件	1週間後		1か月後		3か月後	
			一般生菌（個／g）	大腸菌群（個／g）	一般生菌（個／g）	大腸菌群（個／g）	一般生菌（個／g）	大腸菌群（個／g
	60℃-40min	冷蔵	未検出	陰性	未検出	陰性	未検出	陰性
	80℃-20min		未検出	陰性	未検出	陰性	未検出	陰性
	60℃-40min	常温	未検出	陰性	未検出	陰性	未検出	陰性
	80℃-20min		未検出	陰性	未検出	陰性	未検出	陰性
	60℃-40min	冷蔵	未検出	陰性	未検出	陰性	未検出	陰性
	80℃-20min		未検出	陰性	未検出	陰性	未検出	陰性
	60℃-40min	常温	未検出	陰性	未検出	陰性	未検出	陰性
	80℃-20min		未検出	陰性	未検出	陰性	未検出	陰性

(3) 色調

貯蔵したロップ漬け晩柑果実（1週間後、1か月後、3か月後）の明度(L*）の色相と彩度を示す色度の赤方向（a*）と黄方向（b*）を測定した結果を、図7および図8に示した。常温での貯蔵では、シロップの種類および殺菌の条件に関わらずa*値の上昇（赤味の増加）による品質低下がみられた。L*値およびb*値は、シロップの種類、殺菌条件および貯蔵条件に関わらず変化が見られなかった（データ省略）。このことから、以降の試験では、常温保存品の評価は行わず、冷蔵保存品のみを評価対象とした。

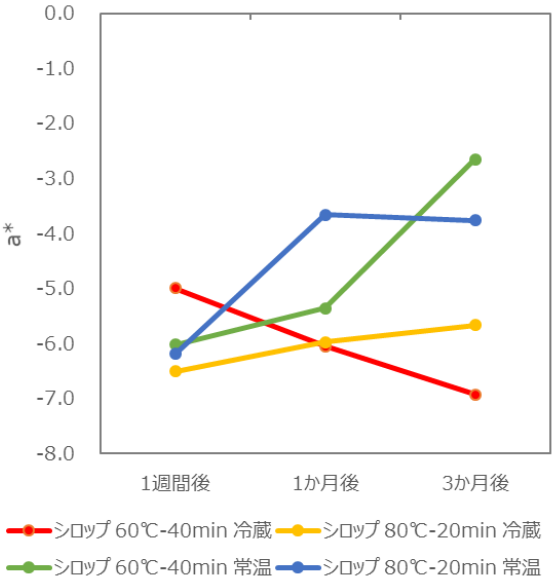


図7 シロップ漬け晩柑果実の色調(a*)の変化

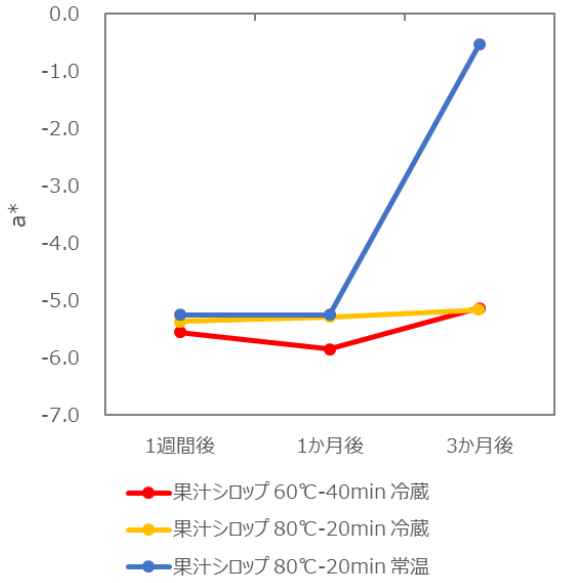


図8 果汁シロップ漬け晩柑果実の色調(a*)の変化

(4) 破断強度

冷蔵保存1週間後、1か月後および3か月後のシロップ漬け晩柑果実の破断強度をクリープメーターで測定した結果を図9に示した。殺菌温度が80℃では、シロップの種類に関わらず60℃よりも柔らかくなる傾向がみられた。

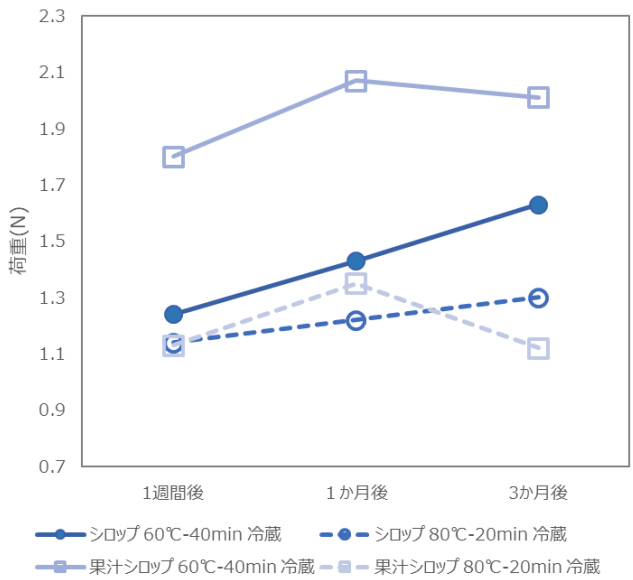


図9 シロップ漬け晩柑果実の物性変化

(4) フラボノイド含量の変化

冷蔵保存1週間後、1か月後および3か月後のロップ漬け晩柑果実のフラボノイド(ナリルチン、ナリンギン、ヘスペリジン、ノビレチン、タンゲレチン、オーラプテン）含量の測定結果を図10および図11に示した。ナリルチンとナリンギンが全体の90%を占め

、シロップに果汁を用いることでフラボノイド含量が平均で1.3倍に増加した。なかでもナリンギンは1.4倍、オーラプテンは1.6～2.7倍となった。これはシロップ漬けに用いた果汁を搾汁する際に果皮の成分が果汁に移行したことが要因と考えられる[4)]。殺菌条件の違いでは、果実中に含まれるフラボノイド含量に大きな差はみられなかった。

3か月間の冷蔵貯蔵期間では、60℃40分と80℃20分ともにシロップ漬けでは増加する傾向、果汁シロップ漬けでは減少する傾向がみられた。ただし、その関係性は判然としなかった。

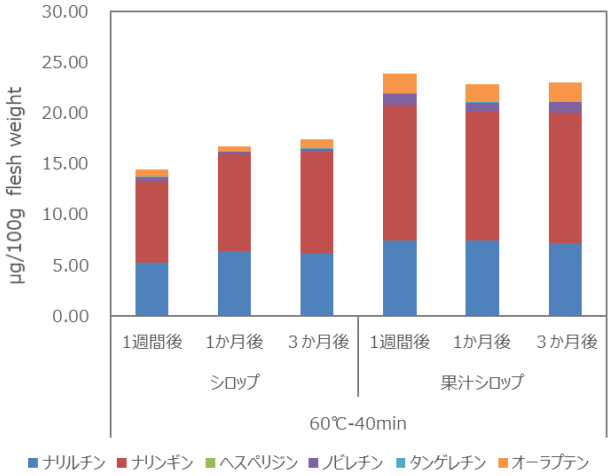


図10 シロップ漬け晩柑果実のフラボノイド含量変化(60℃-40min殺菌)

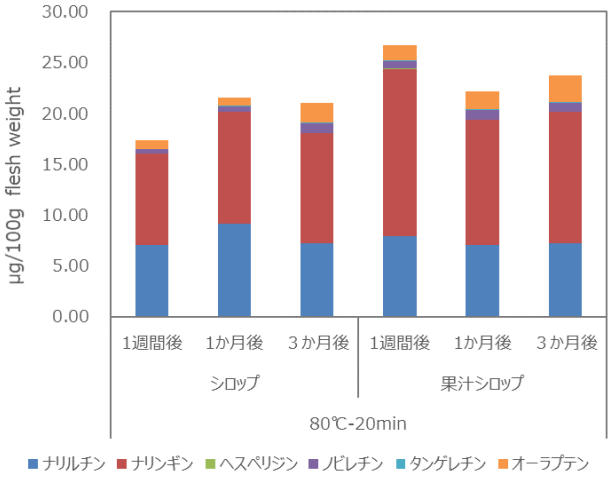


図11 シロップ漬け晩柑果実のフラボノイド含量変化(80℃-20min殺菌)

3. おわりに

本研究の結果、以下の知見を得ることができた。

(1)(工程 1)外果皮を剥いた球状で 5%クエン酸溶液に 24 時間浸漬、(工程 2) じょうのう毎に分けて常温で 1 時間浸漬、(工程 3)2%重曹溶液を 90℃まで加熱し 30 秒間浸漬、(工程 4)氷冷後流水する、という条件でじょうのうを崩すことなく晩柑の剝皮を行うことが可能であった。

(2)シロップ漬け晩柑果実は 60℃40 分および 80℃20 分の湯煎で殺菌効果が得られた。なお、どちらの殺菌条件でも、常温保存では 1 か月程度で褐変が進み、色調が保持できなかった。また、80℃20 分の処理では、60℃40 分よりも果実が柔らかくなる傾向がみられた。これらのことから、60℃40 分の殺菌を行い冷蔵保存する必要がある。

(3) シロップ液に果汁を用いることでオーラプテン[5)]をはじめとするフラボノイドが増加した。

(4)今後は、じょうのうが崩れやすく手剥き作業が困難な晩白柚等カンキツ類への本研究成果の応用が期待される。また、果汁シロップを用いることで増加する風味に対して官能評価等の分析データを用いた科学的根拠を明らかにしていく。

参考文献

1) 林田誠剛, 井出勉, 徳嶋知則, 近年育成された中晩生カンキツ数種類に含まれる糖, 有機酸, アミノ酸およびフラボノイド類の組成, 長崎農林技セ研報, 第8号, pp. 67－68, 2016

2) 戸谷義明, 実験教室で実施可能な柑橘類の薄皮剥き実験の開発と実践, Bullentin of Aichi Univ.of Education,66(Natural Sciences),pp. 35-44, 2017. 3

3) 沢山幸二郎, 下田富夫, 林尚子, 硬水のみかん瓢嚢薬品剥皮に及ぼす影響について, 東洋食品工業短大･東洋食品研究所 研究報告書, pp. 104-110, 1963

4) 稲葉元良, 杉山泰之, 濱崎櫻, 久松奨, 中晩柑類に含まれる機能性成分オーラプテン, 静岡県柑橘試験場研究報告,31, pp. 7-10, 2001

5) 小川一紀, カンキツの加工・機能性, 日本食品科学工学会誌 第60巻 第10号, pp. 603-608, 2013

画像の異常検知を活用したピッキング箇所推定技術の検討

山口　良一*・渡辺　秀典**・道野　隆二*

*ものづくり室、**技術交流企画室

A Study on Estimation of Picking Locations Using Image Anomaly Detection

YAMAGUCHI Ryoichi*, WATANABE Hidenori** and MICHINO Ryuji*

通常、ランダムピッキングを実現するためには、多くの教師画像が必要であり、かつピッキング箇所を人が１つ１つ指示する必要があり、たいへん手間がかかる。本研究では、人の手間を減らしたランダムピッキングを、異常検知の技術を活用して実現する手法を検討した。結果、実用には更なる検討が必要であるが、異常検知技術を活用することで容易にピッキング箇所の指定ができることが分かった。

１．　はじめに

生産性向上や人手不足解消に対応するためロボットや自動機の導入に力を入れていきたいと考える企業が増えている一方で[1)]、ピッキングや箱詰めの工程で自動化が進んでいないことが報告されている[2)]。この背景にはこれらの工程の自動化が技術的に容易ではないという要因が存在する。例えば、ピッキング対象の形状が不揃い、角度により見え方が異なる場合など、既存技術であるテンプレートマッチングなどで適切な位置を特定するのは専門の技術者でないと困難である。その解決策として、機械学習によるティーチングが注目されているが、膨大な学習が一つの課題となっている[3)]。例えば、大量の教師画像が得られたとしても、画像に対しピッキング箇所を１つ１つ指示する必要があり手間がかかる。実際、ピッキングは、対象を認識させた上でどの位置に対して作業（掴む、吸着するなど）を行うのかも指定する必要がある。また、対象の回転などを考慮すると、画像もさらに膨大になるため、人為的なミスも懸念される（図1上）。

本提案では、従来法よりも教師画像が少なく、人の手間を減らしたランダムピッキングを、画像の異常検知を活用して実現する手法を検討する。

具体的には、まず対象物のピッキング箇所にマーキング（シールの貼付等）をした画像を用意し、教師画像として学習させる。実作業時にはマーキングがない対象物に対し異常検知を行い、異常（マーキングが無くなった部分）として認識された場所をピッキング箇所として認識させる。複雑な形状の対象物の場合、PC 上でもピッキング箇所の指示は困難であるが、本提案手法であれば対象物にシールを貼るといった簡便な方法で指示が可能となる（図１下）。

２．実験内容

本研究では、異常検知手法としてVAE[4)]（Variational Autoencoder）を利用する。VAEはDeep Learning技術を活用して構成される技術で、学習時にはなかったデータが入力されても補間によってデータを生成する性質を有することから、異常検知の他にモーフィング（例えば顔の表情が徐々に、連続的に変化するような画像生成技術）などに使用される。今回は対象物の画像が回転など様々な変化を伴うため、VAEに備わる補間能力によりマーカ位置の検出精度が高くなると予想し、VAEを採用した。

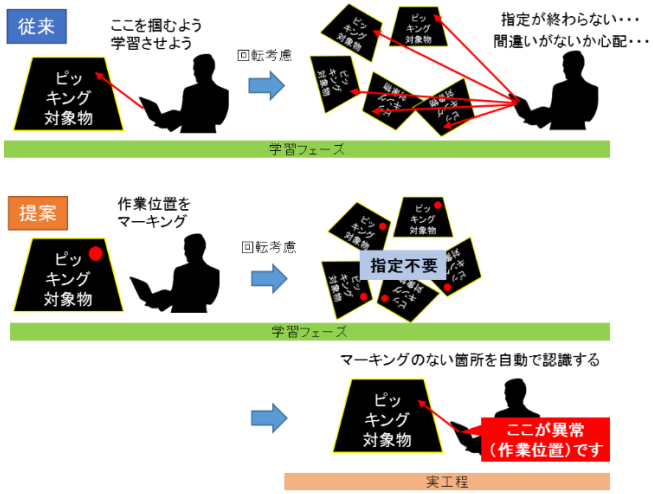


図１作業位置の推定フロー

2.1 実験手順

今回の実験では、まず教師画像としてマーキング（シール貼付）済の画像を用意しVAEにより学習済パラメータを作成する。さらに、マーキング無しの評価画像を用意し、学習済パラメータでエンコードすることで、マーキング済み画像が生成される。そ

こから、生成された画像と評価画像の差分を取ることで、マーキング位置が特定でき、その位置が教師画像のマーキング位置と同じであれば、位置推定成功とする。これが実現できれば、対象物の把持位置にマーキングした後、複数枚撮影して学習するだけで、マーキングが無い実作業時に把持位置を推定できることとなる。

2.2 学習フェーズ

今回、評価に用いる画像としてステープラの針の箱を用いた。学習に用いた教師画像を図2に示す。教師画像は、箱の左上をピッキング箇所と想定し赤丸のシールを貼り付け、回転・移動を加え200枚撮影した。サイズは320×240のカラー画像であり、これを、ソフトウェアでランダムに回転・移動をかけることで、合計4997枚のサンプル画像を生成した。このサンプル画像から、VAEにより250回学習した学習済パラメータを作成した。

2.3 実験結果の分析・評価

30枚のサンプル評価画像を、学習済パラメータによりエンコードし評価を行った。評価画像は、シールを貼り付けずに、回転・移動したものであり、図3は3枚のサンプル評価画像の評価結果例である。なお、1、2枚目は成功例、3枚目は失敗例である。成功例を見ると、評価画像を学習済パラメータでエンコードすることにより、シールを貼り付けた画像を生成できたことがわかる（図3生成画像）。さらに、評価画像と生成画像の差分を取ることで、シールを貼り付けた位置が白く強調され（図3差分画像）、その位置をピッキング箇所として推定した（図3位置推定画像）。ここで、差分画像は評価画像と生成画像を、局所的にPSNRと呼ばれる類似度を表す評価方法で表した画像である。画像が類似している場所は黒く、そうでない場所は白く表される。位置推定画像は差分画像内の最も白い部分を推定位置とし、評価画像に推定位置（＋マーク）を付加した画像である。推定位置が教師画像で使用した箱のマーキング位置と合致していれば成功と判断する。

結果として、30枚中25枚の画像は教師画像で使用した箱のマーキング位置と推定位置が合致した。

図3の3枚目の失敗例を見ると、生成画像の箱の形に明らかな歪みが発生している。これにより、差分画像では箱の歪んだ部分が類似していないと判断されてしまい、位置推定でもその部分を推定し失敗している。失敗したいくつかの画像では、箱が画像の端にあることが多く、学習画像において類似する物が少なかったのではないかと考えられる。

図2教師画像の一部

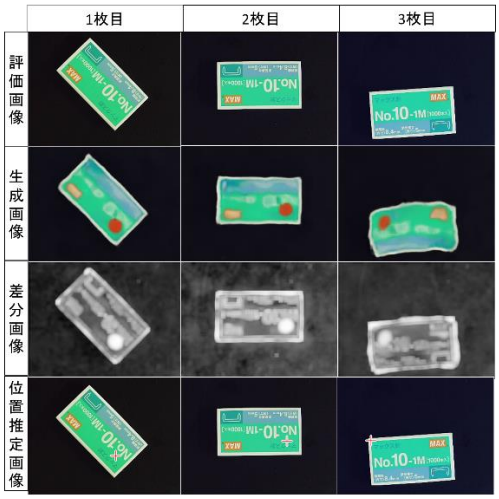


図3位置推定結果

3． おわりに

今回、VAE による異常検出手法を用いて、ピッキング位置の推定を行い 30 枚中 25 枚成功した。すなわち、今回の検証から異常検出手法を用いることで、一つ一つの学習画像にピッキング位置を指定する必要はなく、非常に簡単にピッキング位置を学習させることが可能であることがわかった。ただし、今回の成功率ではまだまだ実用には不十分である。さらに、成功率を上げるためには、学習画像の複製などによる枚数の増加や、生成画像に対して画像処理を行うことなどさらなる工夫が必要と考える。

参考文献

1) 経済産業省．我が国ものづくり産業が直面する課題と展望．2018 年版ものづくり白書．2018，p.5-81.

2) 近畿経済産業局． 平成 27 年度産業用ロボットの新分野展開における導入阻害要因調査事業．2016，p.1-4.

3) 堂前幸康．産業用ロボットマニピュレーション：パタン認識・機械学習編． 計測と制御． 2017， 56(10)，p.776-781.

4) Diederik P. Kingma and Max Welling. Auto-Encoding Variational Bayes. Proceedings of the International Conference on Learning Representations (ICLR), 2014

マイクロ流体機械に適応できる新しいAM技術の開発

－下面照射型光造形における金属インサートの適用－

甲斐　彰*

*ものづくり室

Development of Additive Manufacturing Applied for Micro Fluid Machinery.

- Application of Metal Insert for Inverted SLA-

KAI Akira*

現在様々の手法が開発されているAM法（Additive　Manufacturing、３Dプリント）のうち下面照射型光造形法（Inverted　Stereolithography Apparatus；Inverted SLA）について、著者は成形品に金属インサートを封入するために金属接合の一つである「冷やし嵌め」の適用を試みた。本研究は、流体機械における部品点数の減少、摺動部の耐摩耗性の向上、シール性を向上させるために利用されているインサート射出成形部品の金属要素の機能をAM法によって実現しようとするものであり、試作のみならず最終製品への適用を目指している。これに先立ち、「冷やし嵌め」について工法ならびに得られる接合強度について検証を行ったので報告する。

１．　はじめに

AM法は多様な手法が考案されており、３Dプリンタとして一般家庭でモデルを造形する廉価な樹脂用装置から金属製の航空機部品を作る高価なものまで存在する。しかしながら、ほとんどすべての装置が試作品の製作に用いられ、高精度のものでも仕上げレスで組立加工できる部品の製造までに至っていないのが現状である[1)]。これは、積層によって生ずる独特な表面性状（図1）や寸法精度[2)]の影響が大きい。

著者らのグループはIoTデバイスとして流体機械の適用を試みており（図2）、mmオーダーへの小型化に取り組んでいるなかで、樹脂のAM法による筐体の試作を行ってきた。一般的にAM法は積層方向に対して機械的特性が大きく異方性を持つこと[3,4)]から機械部品としての性能はあまり期待できない。また、成形条件が同じであっても強度のばらつきが大きいため、製品信頼性の確保は難しい。

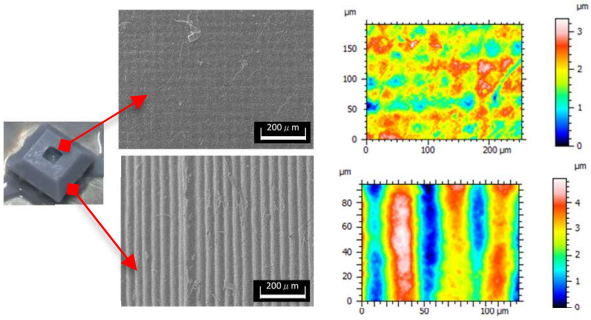


図１ 成形体の微視的観察および高さ分布

このような状況に鑑み、インサート射出成形を参考にAM法成形体に金属部品を封入して部品単体で機能を複合化（金属による耐摩耗性向上、アセンブリ化など）の手法が考案されている。熱可塑性樹脂を用いる熱溶解積層法（FDM）では、成形後に熱した金属を埋め込む手法、造形を一時中断して接着剤を用いて仮固定する手法などがあるが、ウェットな光造形法（SLA法）では不可能である。さらに精密小型成形体に適したInverted SLA法では、積層が下向き方向、成形中の樹脂供給に必要なワークの上下方向揺動、レーザ照射時の槽の底面と積層面のクリアランスが1層（約 40μm）程度、の理由によりインサートは確実に成形体にとどまっておく必要がある。

そこで本研究では、金属の熱収縮と膨張を利用して接合する「冷やし嵌め」によって積層途中の成形体の穴にインサートを固定する手法を考案し、適用する際に必要な基礎データを取得することを目的とし、検証を行った。

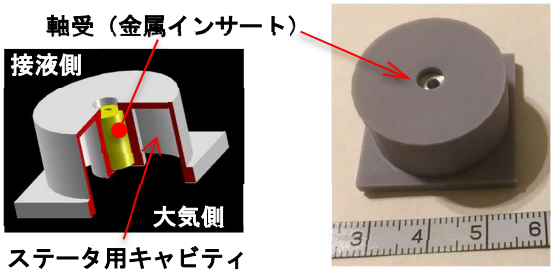


図２　流体機械ケーシング試作品

2．実験及び考察

2.1 試験片の作成

試験片は当センターの装置（DWG社028J）を用いて作成し、樹脂は同装置において汎用的なDL260を使用した。図3に嵌合穴となる樹脂部品の製作中の様子と完成後のものを示す。基準となるものの穴（試験片番号末尾3）はCAD上でφ6.000㎜に設定し、これに対して直径を-100、-50、+50μmで設定したものを同時成形でそれぞれ4組作成した。実際に成形された基準穴はφ6㎜のハイス製ドリルのシャンク部が全く入らず、φ5.9(-0, +0.02)㎜で製作したアルミ軸が軽い力で挿入できる程度であった。

上記のアルミ軸（熱膨張係数　24×10^{-6}/℃）を液体窒素で冷却し、基準の穴より設計上50μm直径が小さい試験片に「冷やし嵌め」を行ったものを図４に示す。一般的な熱膨張を利用した「焼き嵌め」と同じく、接合する両者の温度が一瞬で馴染むため、迅速に押し込まなければ、軸は途中で止まる。

図5には、嵌合中に破断した試験片を示す。これは基準穴にφ6㎜の軸を嵌合したもので、途中までは軸が挿入できている痕跡が見られた。

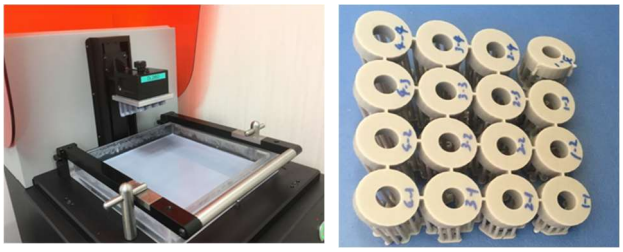


図３　下面照射型光造形法による試験片の作成

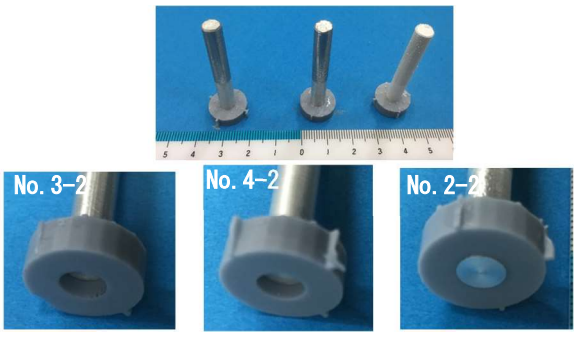


図４　嵌合した基準穴（-50μm）試験片

図５　嵌合作業中に破断した穴試験片

2.2 引抜荷重

万能引張試験機（島津　オートグラフAG-250kNX-plus）を用いて、図４に示すNo.4-2および3-2の試験片について引抜荷重を測定した結果を図６に示す。挿入が浅いNo.3-2は最大値で6N程度であるが、自重で落下しない程度の保持力は有していることがわかる。両試験片に見られたピーク到達前の負荷初期に荷重の増加は、引抜の挙動よりも試験機と試験片のアライメントの影響が大きいと考えられる。一方、ピーク後の著しい荷重減少から、締結力となる樹脂の弾性による反力は小さいと推定される。

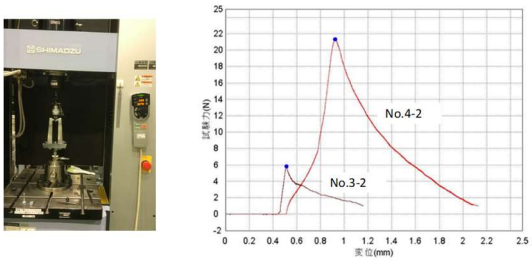


図６　引抜荷重-変位測定

3．　おわりに

本研究ではマイクロ流体機械の試作にInverted SLA法を適用することを目的として、冷やし嵌めによるアルミ製インサートの固定を提案し、検証した。

その結果、樹脂からの反力が小さいため接合強度は期待できないが、造形中のインサート保持は可能であることが見出された。このことから、下面照射方式であっても成形途中で金属を封入することは可能であり、嵌合部の形状・寸法最適化により軸受けや締結用などの金属製インサートを組み込める可能性があることが示された。

参考文献

1) 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構　技術戦略研究センター, TSC Foresight 金属積層造形プロセス分野の技術戦略策定に向けて, Vol. 32, 2019.

2) 太田崇文ら, 3Dプリンタで造形したゲルとプラスチックの機械的特性の積層方向依存性, 日本機械学会論文集, Vol. 83, No. 850, pp. 16-00567, 2017.

3) 阿部顕一ら, 3Dプリンタを用いた製造支援技術に関する研究（第2報）, 神奈川県産業技術センター研究報告 No. 20, pp. 52, 2014.

4) 和合 健ら, 3Dプリンタによる立体器物の寸法補正に関する考察, 岩手県工業技術センター研究報告 第22号, pp. 14, 2019.

スパースモデリングの制御応用に関する調査研究

－ 少量データからのモデル推定 －

道野　隆二

ものづくり室

A Study on the Sparse Modelling Technique for Control Theory

- Model Identification from few data -

MICHINO Ryuji

本研究では、近年注目を集めている「スパースモデリング」という技術について調査および制御応用について検討した事項を報告する。本技術は、大量のデータがなくても、スパース性という条件下のもとで事象の本質を捉えることができることから、制御モデリングやパラメータの削減などにおいて、大変有効な技術である。

１．はじめに

スパースモデリングは「事象に内在するスパース性に着目して､データ構造などをモデル化する技法」であり､ブラックホールの全体像の予測やMRI撮影の時間短縮など、近年目覚ましい成果を上げている[1)]。

本研究では、このスパースモデリングの紹介および制御応用について検討する。ここでは、制御モデルにおける「スパース性」を､「制御モデルの特徴を決定づける要素はわずかである（制御モデルのパラメータの多くは0)」としている。数値シミュレーションでは、スパース性をもつモデルに対して少量データでの精度の高いモデル推定の例を示している。

２．線形回帰モデルの推定手法

スパースモデリングは、線形回帰モデルのパラメータを推定する正則化法の一つである。ここでは、スパースモデリングの特徴をわかりやすく示すために、線形回帰モデルを推定する基本的な手法である最小2乗法とリッジ回帰も紹介する[2)]。

2.1 最小２乗法

目的変数Yと説明変数$\boldsymbol{x}=(x_1,\cdots,x_p)^T$に関して、$n$個の観測データ$\{(y_i,\boldsymbol{x}_i):i=1,\cdots,n\}$が得られたとする。このとき、線形回帰モデル

$$y_i=x_{i1}\beta_1+\cdots+x_{ip}\beta_p\ (i=1,\cdots n) \tag{1}$$

を考える。ここに､$\beta_1,\cdots,\beta_p$は回帰係数を表すパラメータである｡ここでの問題はn個の観測データ$(y_i,\boldsymbol{x}_i)$から線形回帰モデル(1)のパラメータ$\beta_1,\cdots,\beta_p$を推定することである。

いま、$\boldsymbol{\beta}=(\beta_1,\cdots,\beta_p)^T$、$X=(\boldsymbol{x}_1,\cdots,\boldsymbol{x}_p)$、$y=(y_1,\cdots,y_n)^T$、とおくと(1)は

$$\boldsymbol{y}=X\boldsymbol{\beta} \tag{2}$$

と表すことができ、誤差2乗和は

$$S(\boldsymbol{\beta})=\|\boldsymbol{y}-X\boldsymbol{\beta}\|_2^2 \tag{3}$$

と表すことができる。ここで、$\boldsymbol{y}$とXは観測データであることから、(3)を最小化する$\boldsymbol{\beta}$を見つける問題となる。

最小2乗推定法では$S(\boldsymbol{\beta})$をベクトル$\boldsymbol{\beta}$について偏微分することで得られる推定方程式

$$\frac{\partial S(\boldsymbol{\beta})}{\partial\boldsymbol{\beta}}=-2X^T(\boldsymbol{y}-X\boldsymbol{\beta})=0 \tag{4}$$

を解くことで得られる。すなわち$\boldsymbol{\beta}$の推定量は

$$\widehat{\boldsymbol{\beta}}=(X^TX)^{-1}X^T\boldsymbol{y} \tag{5}$$

として得られる。

2.2 リッジ回帰

リッジ回帰では$S(\boldsymbol{\beta})$を

$$S(\boldsymbol{\beta})=\frac{1}{2n}\|\boldsymbol{y}-X\boldsymbol{\beta}\|_2^2+\frac{\mu}{2}\|\boldsymbol{\beta}\|_2^2 \tag{6}$$

とおき、(6)が最小となる$\boldsymbol{\beta}$を見つける。第2項目は正則化項である。解は最小2乗法と同様、$S(\boldsymbol{\beta})$を$\boldsymbol{\beta}$について偏微分した

$$\frac{\partial S(\boldsymbol{\beta})}{\partial\boldsymbol{\beta}}=-\frac{1}{n}X^T(\boldsymbol{y}-X\boldsymbol{\beta})+\mu\boldsymbol{\beta}=0 \tag{7}$$

を解くことで得られる。すなわち実際の推定量は

$$\widehat{\boldsymbol{\beta}}=(X^TX+n\mu I_p)^{-1}X^T\boldsymbol{y} \tag{8}$$

として得られる。ここにμは正則化パラメータとよばれ、逆行列の存在を保証するものである。また、I_pは$p\times p$の単位行列である。

2.3 スパースモデリング

スパースモデリングでは$S(\boldsymbol{\beta})$を

$$S(\boldsymbol{\beta}) = \frac{1}{2n}\|\boldsymbol{y} - X\boldsymbol{\beta}\|_2^2 + \mu\|\boldsymbol{\beta}\|_1 \quad (9)$$

とおいて解$\boldsymbol{\beta}$を求める。スパースモデリングでパラメータを推定すると、正則化項$\|\boldsymbol{\beta}\|_1$が1ノルム（絶対値ノルム）であることから、いくつかのパラメータの推定値は0に縮小する。このようにデータ発生の疎構造を表すモデルを推定する方法がスパース推定もしくはスパースモデリングと言われている。スパースモデリングでは、最小2乗法やリッジ回帰のように代数的に解を求めることができないため、コンピュータにより解析的に解を求める必要がある。

3． 数値シミュレーションによる検証と制御応用に関する検討

つぎの線形回帰モデルを考える。

$$y = \boldsymbol{a}^T\boldsymbol{\theta} \quad (10)$$

ここに$\boldsymbol{a}^T = [a_0, a_1, \cdots, a_{10}]$は11の要素をもつ定数ベクトルであり$\theta^T = [1, \sin(t), \cdots, \sin(10t)]$は時間関数である。すなわち(10)は

$$y = a_0 + a_1\sin(t) + \cdots + a_{10}\sin(10t) \quad (11)$$

と表される。また、モデルに含まれる関数ベクトル$\boldsymbol{\theta}$と$t=1$から$t=7$まで1秒間隔でのyの値$[y_{t=1}, y_{t=2}, \cdots, y_{t=7}]$は測定可能とする。

本検証では上記測定データから11の要素をもつ定数ベクトル$\boldsymbol{a}$を推定することが目的である。

表1に$\boldsymbol{a}$の真値とそれぞれの手法によるパラメータ推定結果、また図1に推定結果をグラフ化したものを示す。図1のlsqは最小2乗法、ridgeはリッジ回帰、sparseはスパースモデリングで推定した結果であり、originalは推定したい真値の信号である。

今回は推定パラメータが11点、測定データが7点という、測定データよりも推定パラメータの方が多い状況での結果である。結果から、対象がスパース性（今回は推定パラメータの5点が0）を持っていればスパースモデリングにより少量のデータで精度の高いモデル推定が可能である。

表 1 パラメータ推定結果

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}
真値	0	0.5	0	0	-0.4	0	0.3	0.4	0.2	0	0.2
最小2乗法	-0.2885	-0.1796	0.1307	-0.6096	-1.1527	-0.2589	0.1034	0.5772	0.0535	0.8672	0.0697
リッジ回帰	-0.0639	0.3664	0.121	-0.0757	-0.2775	-0.0987	0.236	0.4462	0.0917	0.0516	-0.2095
スパースモデリング	0	0.5	0	0	-0.4	0	0.3	0.4	0.2	0	0.2

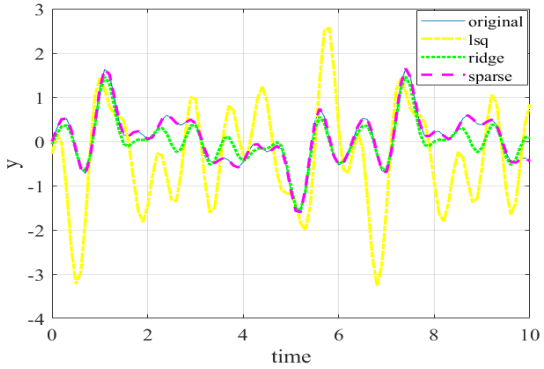


図 1 推定結果

3.1 システム同定への応用

制御対象を線形回帰モデルで表現して、パラメータ推定することはシステム同定の基本[3]のため、スパースモデリングをそのまま応用可能である。現場では大量にデータを取得できないことも多く、少量データでのシステム同定は大変有用である。

3.2 コントローラ設計への応用

脇谷らの研究[4]ではPID制御系をニューラルネットワークの一種であるGMDH(Group Method of Data Handling)で近似する際にスパースモデリングを利用しており、最小2乗法を利用した手法に比べ80%以上のパラメータ削減に成功している。そのようなことから、制御コントローラの簡易化にも有効である。

4． おわりに

本研究では、近年注目を集めている「スパースモデリング」という技術について調査および制御応用について検討を行った。スパース性を持つ対象においては、少量のデータで精度が高い推定が可能であり、システム同定やコントローラの簡易化といった制御応用に期待できる。

参考文献

1) 日高昇治，松下亮祐，楠田哲也，スパースモデリングって何だ？，カットシステム，2017
2) 川野秀一，松井秀俊，廣瀬慧，スパース推定法による統計モデリング，共立出版，2018
3) 足立修一，システム同定，東京電機大学出版局，2009
4) 脇谷伸，山本透，LASSOに基づくデータ駆動型スパースGMDH-PID制御系の設計，計測自動制御学会論文集，Vol. 54，No. 12，pp. 886-893， 2018

ワイヤレス給電における伝送効率の簡易シミュレーション

山口　良一・前田　和輝

ものづくり室

A simple simulation of transmission efficiency in wireless power transfer

YAMAGUCHI Ryoichi and MAEDA Kazuki

近年、ワイヤレスで電子機器に給電する技術が広がっており、持続的な成長分野となっている。ワイヤレス給電において磁界共振方式と呼ばれる電力伝送方式は、従来の電磁誘導に比べ伝送距離を飛躍的に伸ばせることが特徴である。一方で、コイルの各種パラメータの評価や、伝送効率の算出が容易ではない。本研究では、ワイヤレス給電の設計を開始する際に、簡易的に伝送効率のシミュレーションができることを目指す。

１．　はじめに

近年、ワイヤレスで電子機器に給電する技術によりRF-IDやQi規格に準拠した携帯電話の充電が普及し、さらには、電気自動車へのワイヤレス給電の開発も進んでいる[1)]。市場規模としても、2017年は1,223億円であるのに対し、2023年には約3倍の3,590億円という予測[2)]がでており、持続的な成長分野である。一方で、ワイヤレス給電の成長を支える技術として、磁界共振方式と呼ばれる電力伝送方式がある[3)]。本方式は、従来の電磁誘導方式ではミリメートルのオーダーであった伝送距離を飛躍的に伸ばすことができ、今後、本技術を用いた製品が増えていくと考えられる。しかし、その開発は容易ではなく、ワイヤレス給電の基礎的な部品といえるコイルの各種パラメータの評価なども行っていく必要がある。そこで、本研究では、開発の際にコイルの評価や伝送効率のシミュレーションができるよう、簡易的な測定器や無償のシミュレータなどを用いて実験を行った。

２．測定とシミュレーション

本実験では評価やシミュレーションの対象として図1に示すコイルを使用した。本コイルは単線の熱融着線を使用した単層の円形スパイラルコイルである。表1にそれぞれの仕様を示す。

2.1 インダクタンス計算

はじめに、本コイルのインダクタンスを計算する。スパイラルコイルの計算式は以下の式で示される[4)]。

$$L = 0.03937\frac{n^2 \cdot a^2}{8a+11c}, a = \frac{DI+DO}{4}, c = \frac{DO-DI}{2} \ldots (1)$$

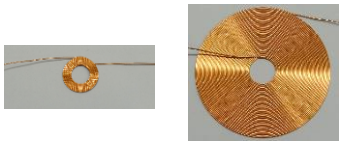


図１ 評価コイル

表１コイル仕様

－	内径(mm)	巻き数	線径(mm)	外径(mm)
コイル１	10	10	0.45	19.8
コイル２	10	44	0.45	52.0

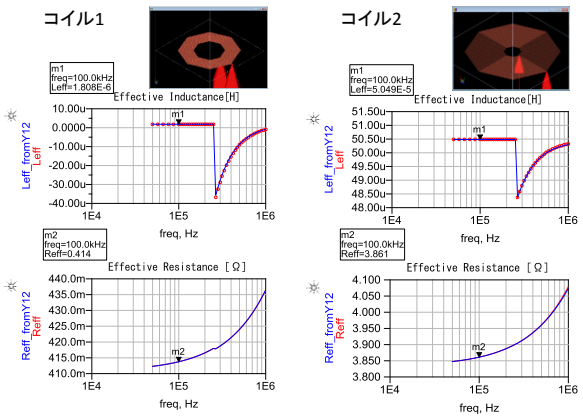


図２電磁界シミュレータ結果

nは巻き数、DIは内径、DOは外径を表す。0.03937はinchからmmへの変換係数である。式(1)及び表1より各コイルのインダクタンスの設計値は、コイル1はL=1.93uH、コイル2はL=51.6uHとなる。また、高周波回路シミュレータ（Keysight Advanced Design System 2011 ver.3.0）を用い、コイルの高周波回路解析を行った。結果を図2に示す。上段の図は解析したコイルの物理モデルであり、中段の図はインダクタンス、下段の図は抵抗を表す。周波数100kHzでの解析結果は、コイル1はL=1.80uH、R=0.41Ω、Q=2.8、コイル2はL=50.5uH、R=3.86Ω、Q=8.2となった。

2.2 コイル測定

ここから実際に、LCRメータ（Lutron LCR-9183）とベクトルネットワークアナライザ（SDR-Kits DG8SAQ VNWA3E、以下、VNAとする）を用いてコイルの各種パラメータの評価を行う。なお、測定周波数はLCRメータの測定限界値であった100kHzとする。

LCRメータを使用した測定結果について、コイル1はL=1.97uH、R=0.06Ω、Q=20.6となり、コイル2はL=51.2uH、R=0.67Ω、Q=48.0となった。どちらもインダクタンスは式(1)と約2%の誤差となり、計算通りの結果であった。解析結果と比較すると、コイル1は8.6%、コイル2は2.0%上昇しており、巻き数が多いほど誤差の少ない結果となった。一方で抵抗値は大きく減少しており、それに伴いQ値は上昇している。インダクタンスは設計に使用できるレベルであると考えられるが、抵抗とQ値は大きく異なるため、解析に関わるパラメータやモデルの調整が必要である。

次にVNAによる測定結果は、コイル1はL=1.97uH、R=0.07Ω、Q=16.8となり、コイル2はL=51.53uH、R=0.66Ω、Q=48.9となった。コイル1についてはLCRメータとインダクタンスは同じであるが、抵抗が高いためQ値が低下した。これは、コイルとVNAの同軸ケーブルを圧着による接続としており、接触抵抗が発生したためと考えられる。コイル2については、コイル1より元々抵抗が高いため、接触抵抗の影響が少なくLCRメータとほぼ同等の結果となったと考えらえる。なお、周波数が上がるにつれて抵抗が上昇しているが、これは交流による表皮効果によるものと考えられる。今回は単線を使用しているが、リッツ線を使用することで改善する可能性がある。

2.3 結合係数の測定

磁界共振方式の伝送効率には kQ 積が大きく影響しており、前節で測定した値に加え 2 個のコイル間の k（結合係数）を測定する必要がある。今回は LCR メータを用いてオープンショート法で測定を行った。

オープンショート法とは受信側のコイルをオープンかショートの状態にし、送信側のコイルのインダクタンスを測定すると実現できる。測定した値を用いて結合係数は式(2)で求められる。Loはオープン時、Lsはショート時のインダクタンスを示す。

$$Lo = L, Ls = L - L \cdot k^2, k = \sqrt{(Lo - Ls)/Lo} \ldots (2)$$

2個のコイル2を用いてkの測定を行ったところ、0、10、20、30mmの各距離で、0.854、0.383、0.169、0.087となり、距離が長いほどkが大きく低下した。

2.4 LTSpice による伝送効率評価

測定した値を用いて回路シミュレータLTSpiceにより回路を設計し、伝送効率の評価を行った。LTSpiceによる回路図を図4（距離0mm時）に、表2にシミュレーション結果を示す。さらに、結果の妥当性を検証するため、同様の共振回路を作成しVNAで測定を行った。各距離で1.18～1.67の差はあるものの、相関が取れている。VNAの方が低めに出る理由については、LTSpiceでは理想状態であるため、実回路での部品間の接触抵抗やコンデンサの誘電正接の影響が出ているものと考えられる。LTSpiceでもこれらのパラメータを検討する必要がある。

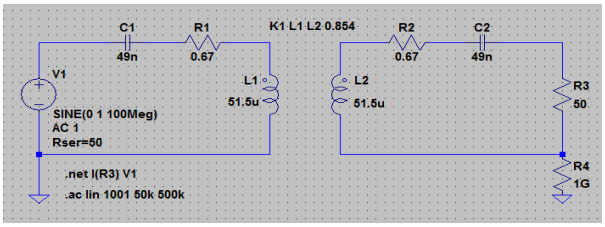


図 4 回路図

表2 シミュレーション結果とVNAとの比較

距離(mm)	LTSpice S21(db)	VNA S21(db)	差
0	-1.63	-2.84	1.21
10	-6.91	-8.45	1.54
20	-13.62	-14.80	1.18
30	-19.32	-20.99	1.67

3． おわりに

今回、単層スパイラルコイルを対象として、測定とシミュレーションを行い、その結果、LCR メータと LTSpice を使用すれば伝送効率のシミュレーションの相関が得られることが分かった。ただし、LCR メータは周波数が固定されている場合が多いため、任意の周波数では VNA が必要となることに注意が必要である。

参考文献

1) 篠原真毅. ワイヤレス給電の最前線(普及版). シーエムシー出版, 2016, 279p.

2) 株式会社矢野経済研究所 ワイヤレス給電世界市場に関する調査を実施（2018年）https://www.yano.co.jp/press-release/show/press_id/1964

3) André Kurs. et al. Wireless Power Transfer via Strongly Coupled Magnetic Resonances. Science. 2007, Vol. 317, no. 5834, p. 83-86.

4) 実用マイクロ波技術講座 理論と実際 第4巻, 日刊工業新聞社, 2001

β-フェネチルアルコール生産能を高めた酒造用酵母の開発

田中　亮一*・荒木　眞代*・中川　優*

* 食品加工技術室、

Development of a *shochu* yeast with Improved beta-Phenethyl alcohol Productivity

TANAKA Ryoichi*, ARAKI Masayo*, NAKAGAWA Masaru*

我々は、吟醸香の一つであるβ-フェネチルアルコールを高生産する焼酎酵母の開発に成功した。新規開発酵母は、親株にKF 3を用い、エチルメタンサルフォネイト（EMS）処理後、p-フルオロフェニルアラニン耐性株として分離され、親株の約2倍量のβ-フェネチルアルコール生産能を持つことが明らかとなった。

１．　はじめに

米焼酎の販売量は、飲酒人口の減少や食生活の変化などが原因で､年々減少している｡このような中、球磨焼酎では、他の原料焼酎との差別化、製品の多様化を目的に、品質を改善したいという技術ニーズが高まっている。加えて、国内の酒類消費の減少を打開するため、海外への輸出、それに合わせた品質の改良が喫緊の課題となってきている。

当センターでは、これまでに蔵付き酵母（S-4:KF 1)、熊本酵母とKF 1の融合酵母（KF 3)[1)]、カナバリン耐性のある酵母（CAN-1)[2)]、蔵付き酵母KF 6を親株としたカプロン酸エチル高生産株（KF 7）を開発し、県内企業の焼酎製造の高品質化に貢献してきた。しかし、近年、日本酒の吟醸香をはじめ、他の酒類において香りに特徴を持つものが増えてきたが、米焼酎では香の酒質を変えるツールが少ない。そこで、新しい酒質を持つ焼酎を製造する酵母の強化を図るため、p-フルオロフェニルアラニン耐性株であるβ-フェネチルアルコール高生産株の開発を行った。

２．β-フェネチルアルコール高生産酵母の開発

本研究は、吟醸香に特徴持つ酵母の取得を目的として､吟醸香の一つであるβ-フェネチルアルコールを高生産する酵母の開発を行った。

親株としてKF 3酵母を用い、β-フェネチルアルコール高生産酵母開発を行った。酵母は、変異剤（エチルメタンサルフォネイト:EMS）で処理し、選択培地にp-フルオロフェニルアラニン(2 mg/ml)添加YNB培地を用い、アナログ耐性株を130株分離した（図1）[3), 4)]。

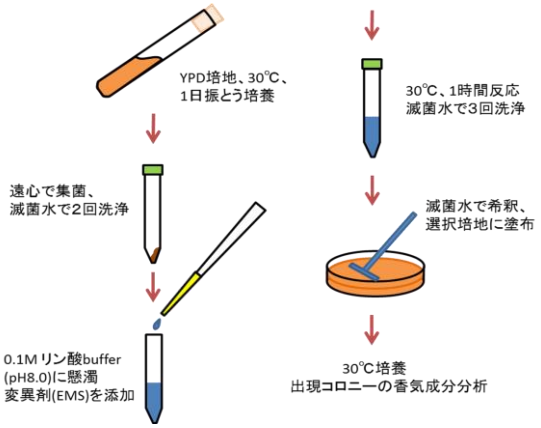


図1 EMS変異剤を用いたアナログ耐性株の分離

得られた変異株は、麹汁培地（Brix.10 %）とダーラム管を用いた発酵能による選抜によって10株に絞り込み、300 mL容の小仕込試験（二段仕込み，麹歩合40 %，汲水歩合160 %，25 ℃，15日間）にて香気成分をガスクロマトグラフ（図2, SHIMADZU GC-2010 Plus, Agilent Technologies DB-WAX, 温度プログラム：50 ℃ 5min, 3 ℃/min, 200 ℃ 25 min, 線速度：30 cm/sec, 全流量：16.8 mL/min, スプリット比：10.0）で解析し、3株(A, G, H)まで絞り込んだ（表1)。

図 2 ガスクロマトグラフ（SHIMADZU GC-2010 Plus)

表 1 もろみ中のβ-フェネチルアルコール濃度
(250 mL 容仕込み)

	β-Phe(ppm)	増加率(倍)
KF3(親株)	173	1.0
A	391	2.3
C	210	1.2
D	258	1.5
E	313	1.8
F	260	1.5
G	423	2.5
H	423	2.5
I	297	1.7
J	220	1.3
K	370	2.2

β-Phe：β-フェネチルアルコール

次に、候補3株(A, G, H)はスケールアップを行い、2 L容の仕込試験（二段仕込み，麹歩合 40 %，汲水歩合160 %，25 ℃，15日間）にてその発酵能、香気成分を分析した（図3，表2)。最終的に発酵経過がよく、β-フェネチルアルコール高生産する焼酎酵母1株が得られた。

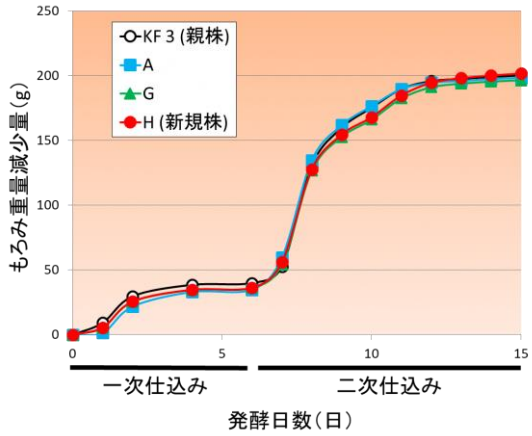


図 3 重量減少量による発酵能測定(2 L 容仕込み)

表 2 もろみ中の香気成分とアルコール濃度
(2 L 容仕込み)

	KF 3(親株)	H(新規株)	A	G
n-プロピルアルコール	119	86	131	89
イソブチルアルコール	209	331	230	330
イソアミルアルコール	331	421	364	423
カプロン酸エチル	0.1	0.1	0.1	0.1
酢酸イソアミル	4.5	5.4	5.9	6.3
β-フェネチルアルコール	227	441	357	413
				(ppm)
アルコール濃度	17.6	17.7	17.8	17.6
				(%)

図3から開発した酵母は、1次仕込み、2次仕込みの発酵経過を親株（KF 3）と比較しても、その発酵能は大きく変わらないことがわかる。また、表2に示したようにもろみ中のアルコール濃度もほぼ同等の収率であった。

なお、もろみ中の香気成分は、n-プロピルアルコールが減少し、酢酸イソアミル、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールの増加がみられるが、その変化は大きくない。開発酵母は、目的の香であるβ-フェネチルアルコールを約2倍に増加させることがわかった（表1)。

３． 総括

吟醸香β-フェネチルアルコールを従来と比較して約 2 倍高生産する酒造用酵母の開発に成功した。

今後の課題は、麹汁培地を使用した 1 次スクリーニング時、β-フェネチルアルコール量が親株に比べ約 5 倍量の生産量であった(資料未記載)が、小仕込み試験においては約 2 倍量であったことから、①β-フェネチルアルコール生産量の違いを生み出すファクターを検証し、仕込み条件を検討すること、②醸造場の仕込みにおいてもβ-フェネチルアルコール量が親株より増加するかの検証試験を行うことである。加えて、③減圧蒸留と常圧蒸留の蒸留法の違いによる焼酎内の香気成分分析と適正な蒸留方法を検討することも課題と考えている。

今後、実用化に向け、上記技術的課題を明らかにし、酵母普及に努める予定である。

参考文献

1) 土谷紀美，木田健次，中川優，西村賢了，園田頼和，吟醸香生成能の高い焼酎酵母の育種，日本醸造協会誌，Vol. 88，No. 9，pp. 701-707，1993

2) 林田安生，酵母の育種による米焼酎（減圧）の香気改良，日本醸造協会誌，Vol. 93，No. 7， pp. 504-509，1998

3) Ichikawa Eiji, Hosokawa Naomi, Hata Yoji, Abe Yasuhisa, Suginami Koji, Imayasu Satoshi, Agricultural and Biological Chemistry, Breeding of a Sake Yeast with Improved Ethyl Caproate Productivity, Vol. 55, No. 8, pp. 2153-2154, 1991

4) Fukuda Kazuro, Watanabe Makoto, Asano Kozo, Ueda Hiroyuki, Ohta Shigenori, Breeding of Brewing Yeast Producing a Large Amount of β-Phenetyl Alcohol and β-Phenethyl Acetate, Agricultural and Biological Chemistry, Vol. 54, No. 1, pp. 269-271, 1990

〔原 著 論 文〕

PEDOT/硫酸化セルロースナノクリスタル複合材料の電気特性とその結晶性評価

堀川 真希*1,*3・城崎 智洋*1,*3・龍　直哉*1・大城 善郎*1
櫻井 英夫*1・永岡 昭二*1,*2,*3・伊原 博隆*2,*3

（受付 2017 年 6 月 2 日・審査終了 2017 年 7 月 23 日）
（早期公開 2017 年 9 月 14 日・DOI:10.1295/koron.2017-0048）

要　旨　硫酸基導入率の異なる硫酸化セルロース (CS) を PEDOT のドーパントに用いて，導電性高分子 PEDOT/CS の調製を行った．DS 値が 1.0 の CS を用いた PEDOT/CS-2 において，最も高い導電性である 0.57 S/cm を示し，TEM 観察によりセルロースナノクリスタルに由来する構造を確認した．XRD 測定により，DS 値が高い程，CS の結晶性は低下したが，結晶性の高い CS を用いた場合に導電性が高くなる傾向を示した．PEDOT/PSS および PEDOT/CS-2 のラマン分光分析の結果，PEDOT/CS-2 では，C_α=C_β 非対称伸縮振動に由来するピークが 1566 cm^{-1} から 1562 cm^{-1} へシフトして，C_α=C_β 対称伸縮振動に由来する吸収が 1437 cm^{-1} から 1433 cm^{-1} へシフトした．このことから，PEDOT がキノイド構造を形成することにより，導電性が向上したことが示唆された．

1 緒　　言

これまでに，ポリピロールやポリアニリン，ポリチオフェンなどの導電性高分子が無機系透明電極であるインジウムスズ酸化物 (ITO) の代替材料として盛んに研究されてきた[1)〜3)]．最近では，導電性高分子，ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) の導電性の向上が検討されており，タッチパネル，コンデンサなどに利用されるまでになってきた[4),5)]．PEDOT は水や溶媒に難溶であるため，ドーパントの役割をもつポリスチレンスルホン酸 (PSS) と静電相互作用によって形成される PEDOT/PSS として，水分散液の状態で利用されている．

Ouyang らは，PEDOT/PSS に二次ドーパントとして，エチレングリコールを添加することにより，PEDOT が極性基であるヒドロキシ基の影響で，ベンゾイド構造よりもキノイド構造を形成しやすくなり，導電性が 0.4 S/cm から 200 S/cm に向上することを報告している[6)]．奥崎らは，PEDOT/PSS 水溶液にグリコールやソルビトールなどのヒドロキシ基を有する有機化合物を添加することにより，PEDOT/PSS 膜の導電性が二桁上昇 (600 S/cm) することを報告している[7)]．二次ドーパントの双極子と PEDOT の双極子もしくは正電荷との相互作用によって，PEDOT の結晶化が促進されたことが要因であると考えられている．一方，Zhang らは多糖類に着目して，カルボキシメチルセルロース，ヒアルロン酸，キサンタンガムおよびペクチンなどを用いて，PEDOT と多糖類の複合材料を調製し，電気化学的な特性および形態などについて評価を行っている[8)]．

本研究では，分子内にヒドロキシ基と硫酸基を併せもつ硫酸化セルロース (CS) に着目し，PEDOT のドーパントとして用いることにより，PEDOT/CS の導電性と結晶性について検討した (Figure 1)．セルロースは，グルコースが連続的に β-1,4 結合することにより直鎖状の構造をとっている．筆者らは，PEDOT がセルロースの規則的な構造に沿って配列することにより，PEDOT の結晶化が促進し，導電性が向上すると考えた．セルロースを原料に用いてクロロスルホン酸と反応させることにより，硫酸基導入率 (DS) の異なる五種類の CS を調製した．得られた CS 水溶液中で，EDOT の酸化重合を行うことにより PEDOT/CS を調製し，PEDOT/CS の導電性と CS の DS 値および結晶性の影響について検討を行った．

2 実　　験

2.1 試薬

セルロースおよびクロロスルホン酸は，シグマアルドリッチジャパン社製を使用した．PEDOT のモノマーで

*1 熊本県産業技術センター材料・地域資源室 (〒 862−0901 熊本市東区東町 3−11−38)
*2 熊本大学大学院先端科学研究部 (〒 860−8555 熊本市中央区黒髪 2−39−1)
*3 くまもと有機薄膜技術高度化支援センター (〒 862−0901 熊本市東区東町 3−11−38)

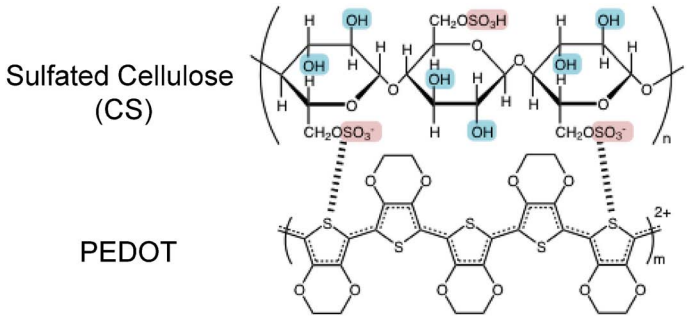


Figure 1. (Color online) Structure of PEDOT/CS.

ある 3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) は，東京化成工業 (株) 製を使用した．開始剤として用いたペルオキソ二硫酸カリウムは，東京化成工業 (株) 製を使用した．レドックス剤として使用した硫酸鉄 (III) は，和光純薬工業 (株) 製を使用した．DMF は，ナカライテスク (株) 製を用いた．PEDOT/CS の比較品として用いた PEDOT/PSS は，シグマアルドリッチジャパン社製を使用した．

2.2 測定

CS の赤外分光分析は，日本分光 (株) 製の赤外分光光度計 FT/IR-6300 により，ATR 法を用いて測定した．CS の元素分析は，エレメンター・ジャパン (株) 製の全自動元素分析装置 vario MICRO cube により測定した．CS の分子量の測定は，日本分光 (株) 製の示差屈折検出器を使用した．昭和電工 (株) 製 Shodex OHpak SB-806M HQ カラムを用いて，溶離液は硝酸ナトリウム水溶液 0.1 M を用いて，0.5 mL/min の流速で行った．検量線は，昭和電工 (株) 製のプルラン標準品 p-82 (M_w＝0.58×10^4, 1.22×10^4, 2.37×10^4, 4.80×10^4, 10.0×10^4, 18.6×10^4, 38.0×10^4, 85.3×10^4) を用いて作成した．PEDOT/PSS および PEDOT/CS の粒径は，スペクトリス (株) 製の動的光散乱法による粒度分布測定装置 Zetasizer Nano により測定した．

PEDOT 薄膜の膜厚の測定は，ブルカーエイエックスエス (株) 製の表面形状測定装置 Dektak-150 を用いた．PEDOT 薄膜の透過率は，日本分光 (株) 製の紫外可視分光光度計 V-560 を用いて測定を行った．表面抵抗値の測定は，(株) 三菱ケミカルアナリテック製の低抵抗計 Loresta-GP と高抵抗計 Hiresta-UP を用いた．PEDOT 薄膜の表面観察は，ブルカーエイエックスエス (株) 製の走査型プローブ顕微鏡 Icon-ES1001 を使用した．また，グルコースと硫酸化グルコースをモデル化合物として，密度汎関数法 B3LYP により構造の最適化を検討した．水素原子，炭素原子および酸素原子は 6-31G(d) を用い，硫黄原子は Lanl2DZdp を用いて，GAMESS により行われた．CS の結晶性は，(株) リガク製の X 線回折装置 SmartLab を用いた．PEDOT 薄膜の TEM 観察には，日本電子 (株) 製の透過電子顕微鏡 JEM-1400Plus を用いた．ラマン分光分析は，日本分光 (株) 製のレーザラマン分光光度計 NRS-5100 を用いて測定した．

2.3 CS の調製

セルロース 15.0 g を DMF750 mL に分散させて，室温にて 14 時間かき混ぜた．DS 値の異なる CS を調製するため，セルロースのグルコース単位に対して，それぞれ 1.30，1.50，1.85，2.25 および 4.50 モル当量のクロロスルホン酸を用いて，セルロースを分散させた DMF 溶液中へ加えた後，50°C で 5 時間かき混ぜた．セルロースの硫酸化反応に用いたクロロスルホン酸の量を Table 1 に示す．硫酸化反応の終了後，反応溶液を飽和酢酸ナトリウムのエタノール溶液に加えて，再沈殿を行った．得られた沈殿物を回収して，飽和酢酸ナトリウムのエタノール溶液を用いて，3 回洗浄を行った．さらに，回収した沈殿物をエタノールに加えて洗浄し，沈殿物を分散させたエタノール溶液が pH7 になるまで，洗浄を行った．沈殿物を水に溶解させて，スペクトラムラボラトリーズ (株) 製の分画分子量 3500 である透析膜 Spectra/por3 を用いて，72 時間透析を行った．透析後，凍結乾燥により生成物を得た．

2.4 PEDOT/CS の調製

CS-1，-2，-3，-4 および -5 をそれぞれ 0.20 g ずつ水 20 mL に溶解させ，濃塩酸を加えて酸性に調整した．EDOT 0.20 g を CS 水溶液へ加えて，超音波を照射して EDOT を分散させ，開始剤であるペルオキソ二硫酸カリウム 0.38 g およびレドックス剤である硫酸鉄 (III) を 1.4 mg 加えて，室温にて 24 時間かき混ぜた．反応終了後，PEDOT/CS の精製を行うために，透析膜 Spectra/por3 を用いて，反応液の透析を 72 時間行った．透析後，得られた溶液を用いて水を減圧留去することにより，PEDOT/CS の固形分濃度が 0.6 wt% になるように調整した．比較品として市販の PEDOT/PSS 1.3 wt% 溶液についても，水を加えて，0.6 wt% になるように調整した．

Table 1. DS value and molecular weight of CS

Sample	Cellulose (g)	Chlorosulfonic acid (mL)	OH:SO_3H (mol)	DS value	$M_w \times 10^{-3}$
CS-1	15.0	7.00	3.00:1.30	0.90	8.46
CS-2	15.0	9.23	3.00:1.50	1.03	9.76
CS-3	15.0	11.5	3.00:1.85	1.28	8.15
CS-4	15.0	13.9	3.00:2.25	1.53	10.0
CS-5	15.0	27.8	3.00:4.50	2.06	8.98

2.5 PEDOT/CS薄膜の作製

PEDOT/CS薄膜は，Crispinらと同様のスピンコート法[9]により，ガラス基板を用いて調製した．ガラス基板を水に浸漬して，超音波を15分間照射して洗浄した後，さらに溶媒をアセトン，水およびエタノールの順に変えて，それぞれ超音波洗浄を15分間行った．乾燥後，UVオゾンクリーナーにより洗浄した．

洗浄処理されたガラス基板上にPEDOT/CS 0.6 wt%の水分散液を300 μL滴下して，1000 rpmにてスピンコートを行った後，得られたPEDOT/CS薄膜を120°Cで20分間加熱して，乾燥させた．スピンコートを3回繰返して，透明性のあるPEDOT/CS薄膜を作製した．

3 結果と考察

3.1 CSの調製

Table 1には，CSの元素分析により算出したDS値を示した．DS値は，元素分析による炭素含有量および硫黄含有量を用いて，グルコースのモル数に対する硫黄のモル数の比を算出することにより求めた(式(1)).

$$DS = \frac{S\ (\%)/32.07}{C\ (\%)/12.01/6} \quad (1)$$

DS : The degree of substitution of sulfuric groups per glucose unit
S : Sulfur content (%)
C : Carbon content (%)

硫酸化反応において，クロロスルホン酸の添加量が多い程，DS値は増加した．CS-1，-2，-3，-4および-5のDS値は，それぞれ0.9，1.03，1.28，1.53および2.06であった．CS-1，-2，-3，-4および-5のFT-IRスペクトルをFigure 2に示す．セルロースには見られなかったS-O伸縮振動に由来するピークが813 cm^{-1}に確認され，S=O伸縮振動に由来するピークが1240 cm^{-1}に確認された．水の変角振動に由来するピークが1640 cm^{-1}付近に見られ，CSのDS値が高くなるほど，ピーク強度が増加していることが確認された．CS中の硫酸基が多い程，親水性が高くなり，水の吸着量が多くなったことが考えられる．CH伸縮振動は2895 cm^{-1}に見られたが，CSのDS値が大きい程，ピーク強度は減少する傾向

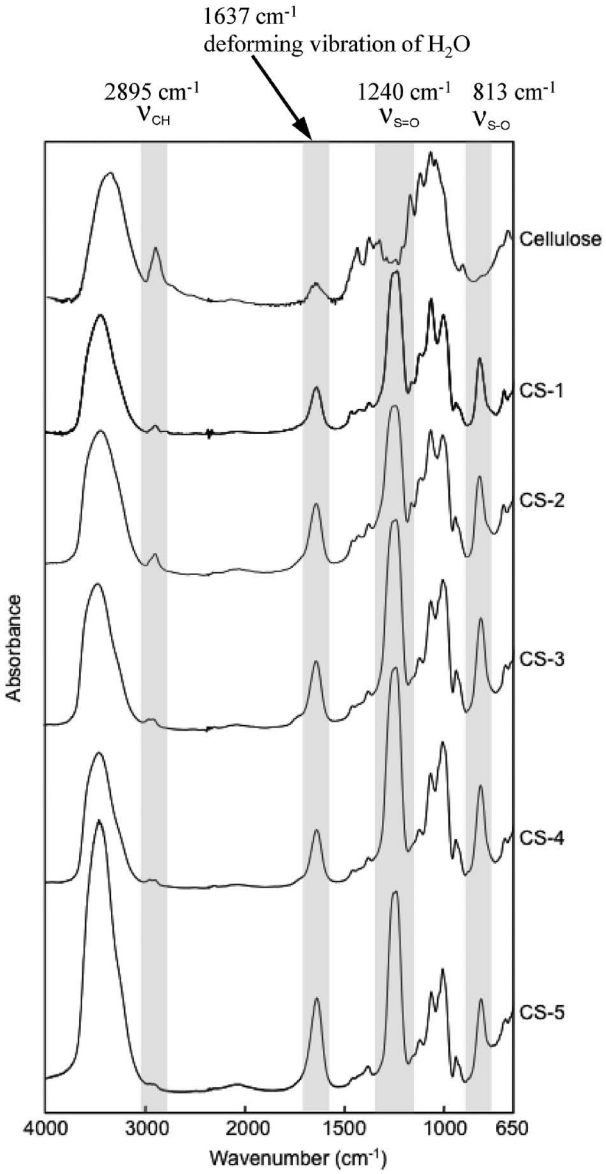


Figure 2. FT-IR spectra of cellulose and CS.

が確認された．CH伸縮振動は，グルコース単位における6-*O*もしくは2-*O*への電子吸引性の硫酸基の導入によって減少することが考えられる．これらの現象は，グルコースと硫酸化グルコースをモデルに用いたB3LYP

Table 2. Zeta potential and Z average of PEDOT/PSS and PEDOT/CS

Sample	DS value	Zeta-potential (mV)	Z average (nm)
PEDOT/PSS	—	−73.8	977
PEDOT/CS-1	0.90	−39.9	330
PEDOT/CS-2	1.03	−40.3	264
PEDOT/CS-3	1.28	−40.9	343
PEDOT/CS-4	1.53	−47.5	331
PEDOT/CS-5	2.06	−36.2	281

Table 3. Thickness and electric conductivity of PEDOT thin films

Sample	DS value	$\rho\times10^{-6}$ (Ω/sq.)	t (nm)	$\sigma\times10^{3}$ (S cm^{-1})
PEDOT/PSS	—	8.77	74	15.3
PEDOT/CS-1	0.90	0.29	79	436
PEDOT/CS-2	1.03	0.25	59	576
PEDOT/CS-3	1.28	0.90	44	253
PEDOT/CS-4	1.53	13.1	53	14.0
PEDOT/CS-5	2.06	21500	32	0.014

においても証明された．

CS の重量平均分子量をプルランの検量線より算出した．Table 1 に CS の重量平均分子量を示した．CS-1, -2, -3, -4 および -5 の重量平均分子量は，8×10^3 から 10.0×10^3 Da であり，分子量分布はブロードであった．Zhang らによれば，硫酸基ははじめに 6-*O* に導入され，順次 2-*O*，3-*O* へ導入されることが報告されている[10]．したがって CS-1，CS-2 は，6-*O* の位置に硫酸基が導入されたものが多く含まれていることが考えられる．

3.2 PEDOT/CS 分散液の調製

Table 2 には，PEDOT/PSS 分散溶液および PEDOT/CS 分散溶液のゼータ電位および Z 平均による平均粒径を示した．PEDOT/PSS 分散液のゼータ電位が −73.8 mV であったのに対して，PEDOT/CS 分散溶液のゼータ電位は −40 mV 付近の値を示した．これらの結果から，PEDOT/CS と比較して，PEDOT/PSS の方が粒子表面での硫酸基の量が多いことが考えられる．DLS 測定より，PEDOT の平均粒径は 977 nm であったのに対して，PEDOT/CS は 250 nm から 350 nm の範囲に観察された．

3.3 PEDOT/CS 薄膜の作製

表面形状測定装置 Dektak-150 を用いて触針法により PEDOT 薄膜の膜厚を測定したところ，30 nm から 80 nm の範囲であった (Table 3)．PEDOT の透過率の測定結果を Figure 3 に示した．PEDOT/PSS では，PSS のフェニル基に由来する吸収が 200 nm から 300 nm に見られたのに対し，CS には紫外領域で吸収を示す官能基がないため，本領域において高い透明性を示した．PEDOT/CS 薄膜および PEDOT/PSS 薄膜の表面抵抗値は四端子法により測定した．Table 3 には，PEDOT 薄膜の表面抵抗値と膜厚および式 (2) より算出した導電率の値を示す．

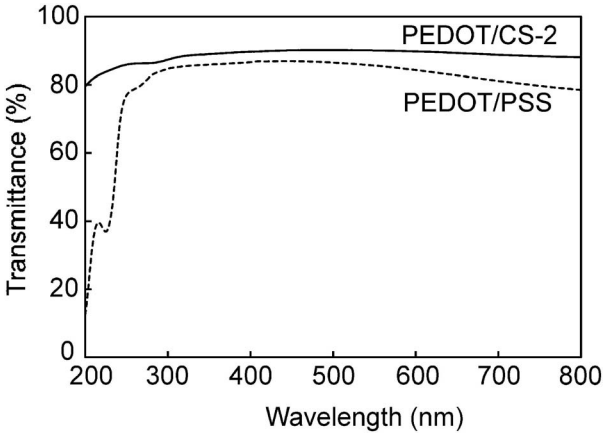


Figure 3. Transmittance of PEDOT/PSS and PEDOT/CS-2 films.

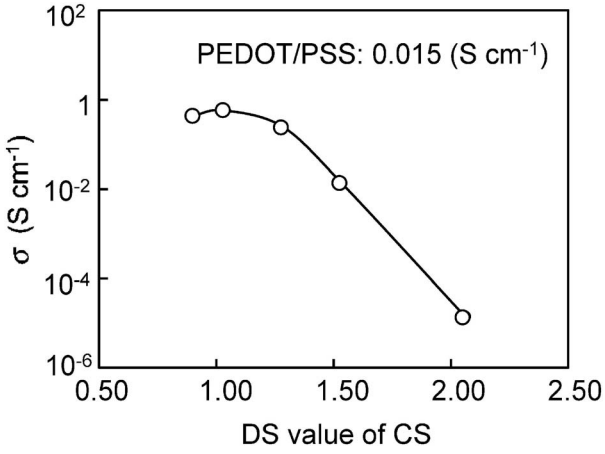


Figure 4. Relationship between electrical conductivity and the degree of substitution of sulfuric groups.

$$\sigma = \frac{1}{\rho_s \times t} \tag{2}$$

σ : Electrical conductivity (S/cm)
ρ_s : Surface resistivity (Ω/cm^2)
t : Thickness (cm)

Figure 4 には導電性と DS との関係を示した．CS の DS が増加するに伴い，導電性は低下した．Qin らによると，糖の硫酸化は，位置選択的に C6＞C2＞C3 の順番で反応が進行し，DS が増加するほどアモルファスな構造をとる[11]．グルコース単位当たりに二個以上の硫酸基が導入された CS をドーパントに用いて，EDOT の酸化重合を行った場合，CS のまわりに PEDOT が配列しにくくなることが考えられる．結晶性の低い CS-5 では，PEDOT が配列しにくくなり，導電性が低くなったこと

が考えられる．CS-5と比較してCS-4ではセルロースの結晶性が高いため，PEDOTが配向して，導電性がより高くなったことが考えられる．Table 3に示すように，今回調製したものの中では，PEDOT/CS-2 (DS＝1.03)が最も高い導電性を示し，PEDOT/PSSと比較して38倍高くなった．

SPMを用いて，PEDOT/PSS薄膜とPEDOT/CS-2薄膜の表面形状の観察を行ったところ，PEDOT/PSSはPEDOT/CS-2と比べて，表面が平滑であることがわかった．PEDOT/CS-2では凹凸が見られ，PEDOT/CS-1，-3，-4および-5についてもPEDOT/CS-2と同様の表面形状が確認された．PEDOT/PSSのR_aは1.26 nm，R_{max}は20.3 nmであるのに対して，PEDOT/CSではR_aは8.51 nm，R_{max}は71.6 nmであった．PEDOT/PSSと比較して，PEDOT/CS薄膜の表面形状が粗いにもかかわらずPEDOT/PSSよりも38倍高い導電率を示した．このことについて，XRD測定による結晶性との関連を検討した．Figure 5には，PEDOT/PSSとPEDOT/CSのX線回折のパターンを示す．2θ＝25.9°には，PEDOTの(020)に由来するピークが見られ，2θ＝15.2°，17.1°，22.9°，34.7°には，セルロースの($1\bar{1}0$)，(110)，(200)，(004)に由来するピークがそれぞれ見られた．CS-1，CS-2を用いた場合，PEDOTが複合化されているにもかかわらず，セルロースの結晶性が保持されていることが確認された．このことは，PEDOTが剛直なセルロース鎖に沿って，複合化されていることを示している．Figure 6には，PEDOT/CSの導電性およびセルロースの結晶化度との関係を示した．セルロースのX線結晶化度は，式(3)に示すシーガル法により求めた[12]．

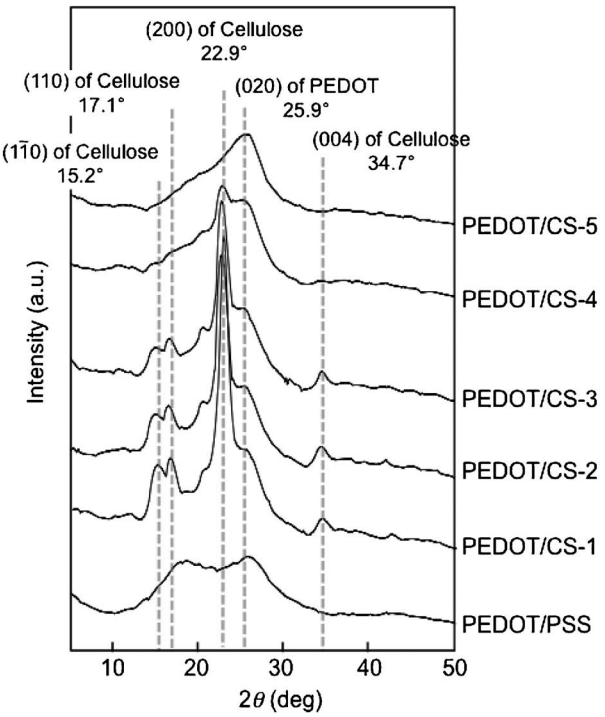


Figure 5. XRD patterns of PEDOT/PSS and series PEDOT/CS.

$$\chi c = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad (3)$$

χc : Crystallinity index (%)
I_{200} : The height at the 200 peak ($2\theta = 22.6°$)
I_{am} : The minimum height between the 200 and 110 peaks ($2\theta = 18.5°$)

セルロースの結晶性が高いCSを用いた場合にPEDOTが配列しやすくなり，高導電性を示している．Figure 7に

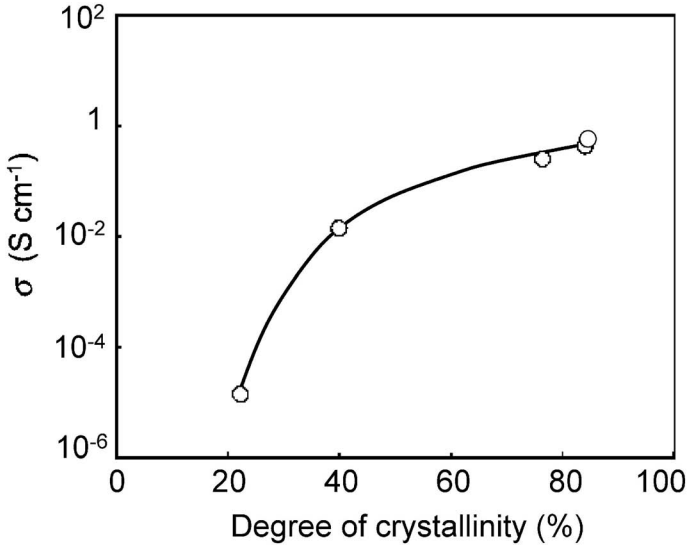


Figure 6. Degree of crystallinity for cellulose dependence of electrical conductivity of PEDOT/CS.

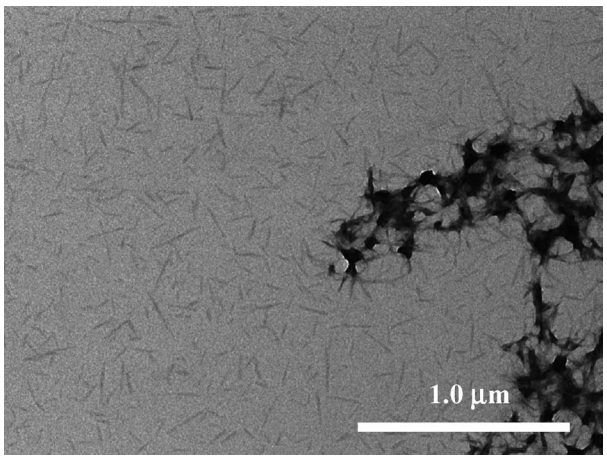


Figure 7. TEM image of PEDOT/CS-2.

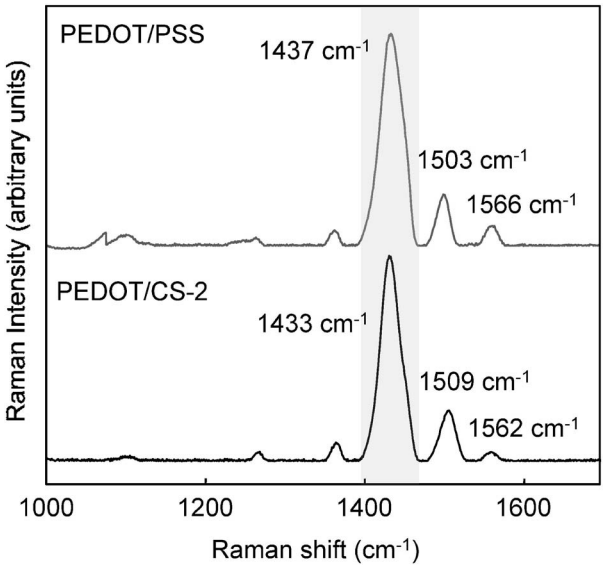


Figure 8. Raman spectra of PEDOT/PSS and PEDOT/CS-2 films.

は，PEDOT/CS-2 の TEM 画像を示す．CS に由来すると考えられるセルロースナノクリスタルの形態を確認し，セルロースの結晶性が保持された状態で PEDOT が複合化されていることが示唆された．PEDOT/CS-1 と PEDOT/CS-2 は，それ以外のものと比較して，高い導電率を示した．DS が約 1.0 のものを CS を用いた場合に最も高い導電性を示すことが確認された．

Figure 8 には，PEDOT/PSS 薄膜および PEDOT/CS-2 薄膜のラマン分光分析の結果を示す．1509 cm^{-1} と 1503 cm^{-1} には，C_α=C_β 非対称伸縮振動に由来するスペクトル吸収が見られた．1400 cm^{-1} から 1470 cm^{-1} にかけて，C_α=C_β の対称伸縮振動に由来するスペクトル吸収が確認された[13),14)]．PEDOT/PSS と比較して，PEDOT/CS-2 では，C_α=C_β 非称伸縮振動に由来するピークが 1566 cm^{-1} から 1562 cm^{-1} へシフトして，C_α=C_β 称伸縮振動に由来する吸収が 1437 cm^{-1} から 1433 cm^{-1} へシフトした．また，PEDOT/CS-2 では，PEDOT/PSS と比較して，吸収幅が狭くなった．Ouyang らによると，ラマンスペクトルのこのような変化は，PEDOT のキノイド構造が高い割合で含まれていることを示している[6)]．PEDOT/CS-2 薄膜では，キノイド構造が含まれる割合が高いため，高導電性を示したことが示唆された．PEDOT/CS-2 では，セルロース分子鎖に規則的に並んだヒドロキシ基と PEDOT のジオキシ環の相互作用により，キノイド構造を形成しやすくなっていることが考えられる．Figure 5 と 6 に示すように，硫酸基の導入量の増加に伴ってヒドロキシ基が消失するとともに，アモルファス状になり，セルロース骨格上にて EDOT の配向が乱れたと考えられる．

4 結　　論

セルロースの硫酸化により，さまざまな DS 値の CS を調製した．PEDOT/CS 薄膜は，CS 水溶液中にて EDOT を酸化重合して調製した PEDOT/CS 分散液をガラス基板上にスピンコートすることにより得られた．PEDOT/CS-2 薄膜は表面粗さが粗いにもかかわらず，PEDOT/PSS よりも 38 倍高い導電性が得られることを確認した．

PEDOT/CS の導電性はセルロースの結晶性が高い程向上した．PEDOT がセルロースの直鎖状の構造に沿って配列しており，PEDOT の結晶化が促進されていることが考えられる．Zhang ら[10)] と Qin ら[11)] によると，DS 値が 1.0 以下では硫酸基が 6-*O* の位置に導入されていると考えられるため，セルロースが規則的な構造を保持していると考えられる．PEDOT/CS-2 の TEM 観察では，セルロースナノクリスタルの形状が見られ，セルロース由来の結晶性が保持されていること確認した．

ラマン分光分析により，PEDOT/CS-2 は PEDOT/PSS と比較して，1437 cm^{-1} から 1433 cm^{-1} へとレッドシフトして，ピーク幅が狭くなった．これは，PEDOT がより電気を流しやすいと考えられるキノイド構造の割合が多くなっていることを示唆している．

以上の結果から，PEDOT は結晶性を保持している CS (DS 値：1.0) によってドーピングされることにより，高い導電性が得られることが確認された．DS＝1.0 の CS を用いた場合，最も高い導電性が得られた．

謝　辞　本研究を行うにあたり，PEDOT/CS の一部を調製していただいた藤木孝憲氏，砂田一成氏および小川正紘氏に深く感謝いたします．

文　　献

1) T.-M. Wu, H.-L. Chang, and Y.-W. Lin, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 639 (2009).
2) Y. Ma, S. R. Ali, A. S. Dodoo, and H. He, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16359 (2006).
3) S. Kirchmeyer and K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077 (2005).
4) S.-F. Tseng, W.-T. Hsiao, K.-C. Huang, and D. Chiang, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **112**, 41 (2013).
5) A. V. Murugan, C. S. Gopinath, and K. Vijayamohanan, *Electrochem. Commun.*, **7**, 213 (2005).
6) J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, *Polymer*, **45**, 8443 (2004).
7) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, *Macromolecules*, **45**, 3859 (2012).
8) R. Lv, Y. Sun, F. Yu, and H. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 855 (2012).
9) X. Crispin, F. L. E. Jakobsson, A. Crispin, P. C. M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. V. Auweraer, W. R. Salaneck, and M. Berggren, *Chem. Mater.*, **18**, 4354 (2006).
10) K. Zhang, E. Brendler, A. Geissler, and S. Fisher, *Polymer*, **52**, 26 (2011).
11) Z. Qin, L. Ji, X. Yin, L. Zhu, Q. Lin, and J. Qin, *Carbohydr. Polym.*, **101**, 947 (2014).
12) L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, *Text. Res. J.*, **29**, 786 (1959).
13) S. Garreau, G. Louarn, J. P. Buisson, G. Froyer, and S. Lefrant, *Macromolecules*, **32**, 6807 (1999).
14) A. Schaarschmidt, A. A. Farah, A. Aby, and A. S. Helmy, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9352 (2009).

[Original Papers]

PEDOT-Sulfate Nanocrystalline Cellulose Composites and Their Characterization

Maki Horikawa[*1,*3], Tomohiro Shirosaki[*1,*3], Naoya Ryu[*1], Yoshiro Ohgi[*1], Hideo Sakurai[*1], Shoji Nagaoka[*1,*2,*3], and Hirotaka Ihara[*2,*3]

[*1]*Kumamoto Industrial Research Institute (3−11−38 Higashi machi, Higashi-ku, Kumamoto 862−0901, Japan)*

[*2]*Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Kumamoto University (2−39−1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860−8555, Japan)*

[*3]*Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics (PHOENICS) (3−11−38 Higashi machi, Higashi-ku, Kumamoto 862−0901, Japan)*

Some kinds of sulfated cellulose (CS) with various degrees of substitution of sulfate groups (DS) were prepared through direct sulfation of cellulose. PEDOT/CS were prepared *via in situ* chemical oxidative polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) in aqueous solution of CS. The PEDOT/CS films were formed on glass substrates by spin-coating. The electrical conductivity of the PEDOT/CS film with a DS of 1.03 was 0.576 S cm^{-1}. Through TEM images of PEDOT/CS, the nanocrystalline morphology depending on CS was observed. Using X-ray diffraction, we studied the crystallinity of cellulose chains in the PEDOT/CS. The electrical conductivity of PEDOT/CS tended to increase with the crystallinity of the cellulose. Thus, EDOT molecules can polymerize and form a complex, lining up around the nanocrystalline cellulose. Using Raman spectroscopy, we studied the conformation of PEDOT chains in the PEDOT/CS and PEDOT/PSS films. We attributed the increased electrical conductivity of the PEDOT/CS film to an increase in the proportion of the quinoid structure in the PEDOT.

KEY WORDS　Sulfated Cellulose / 3,4-Ethylenedioxythiophene / Conductive Polymer / Nanocrystalline Cellulose /

(Received June 2, 2017: Accepted July 23, 2017: Advance Publication September 14, 2017)　[*Kobunshi Ronbunshu* (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan

アキラルな有機架橋シリカ前駆体を原料とするキラルハイブリッドナノマテリアルの創製

熊本県産業技術センター　材料・地域資源室　龍　直哉

Development of Chiral Hybrid Nanomaterial from Achiral Organic-Linked Silica Precursor

Naoya Ryu
Materials Development Department, Kumamoto Industrial Research Institute

本研究では、キラル有機テンプレートを用いたゾル－ゲル法による有機色素架橋型シルセスキオキサンのキラリティ誘起について検討した。機能性前駆体として非キラルな4,4'-ビス(トリエトキシシリル)-1,1'-ビフェニルを用い、酒石酸をカウンターイオンとするカチオン性ジェミニ型界面活性剤の形成したツイストリボン状自己会合体の存在下、ゾル－ゲル重合を行った。得られたビフェニル－ポリシルセスキオキサンハイブリッドは、ビフェニル部分の吸収波長域に円二色性シグナルを示し、またビフェニルのエキシマーに由来する発光波長域に円偏光発光シグナルを示した。これらの結果は、ビフェニル－ポリシルセスキオキサンハイブリッドのビフェニル部分がねじれた配向を有していることを明確に示しており、すなわち、ゾル－ゲル重合過程において、ジェミニ型界面活性剤のキラル会合体から、元来、非キラルなビフェニル－シルセスキオキサンへ、キラリティが伝達されたことを意味している。

In this paper, we demonstrate that the chiral arrangement is induced in organic dye-linked silsesquioxane hybrid through a sol–gel transcription method. An achiral sol–gel precursor, bis (triethoxysilyl) biphenyl, was sol–gel polymerized on the chiral template based on the twisted ribbon-like self-assemblies of cationic gemini surfactants with enantiomeric tartrate counterions in pyridine. The obtained biphenyl–polysilsesquioxane hybrid dispersed in ethanol showed circular dichroism and circularly polarized luminescence signals in the regions of the absorption and fluorescence bands of the biphenyl moieties, respectively, indicating that the biphenyl moieties were arranged chirally in both the ground and excited states in spite of the fact that it has no asymmetric atom. These results mean that the template-based chirality was transferred to the biphenyl–polysilsesquioxane hybrid during the sol–gel process.

1．はじめに

キラルな形状を有する無機材料を作製する代表的な手法は、キラルな有機テンプレートと無機前駆体を用いたゾル－ゲル転写法であろう。我々のグループでは、酒石酸をカウンターイオンとするカチオン性ジェミニ型界面活性剤(以下、GSと略記する、Fig.1a)の会合体をテンプレートとしたゾル－ゲル重合により、ツイストまたはヘリカルリボン状シリカの作製できること[1－5]、また得られたキラルシリカが1000–1150 cm^{-1} の赤外波長域に大

きな振動円二色性シグナルを示すことを見出だしている[3)]。これは、キラルシリカが単にキラルな形状を有しているだけでなく、シロキサンネットワークがキラルに配向していること、つまり、有機テンプレートのキラリティがシロキサンネットワークレベルでシリカへ伝達されていることを示している。

このようなキラル構造を有するシリカは、一般的な有機系キラル構造体よりも熱的安定性に優れており、またキラル分離／認識などへの応用が期待されている[6－10)]。キラルシリカの機能性および応用性を向上させるために、有機官能基または機能性分子を導入することは非常に効果的である。一般的には、一つのアルコキシシリル基を有する有機シリカ前駆体[X–Si（OR）$_3$: X = 機能性有機基、R = CH_3 または C_2H_5]を用い、キラルシリカ表面をグラフト化により修飾する（Post-synthesis 法）。導入された有機官能基または機能性分子は、キラル特性を発現しうる[11)]。しかしながら、機能性有機基はキラルシリカ表面のみに存在することになるため、シリカに対してその導入量は非常に少ないものとなる。

複数のアルコキシシリル基を有する有機分子[X–（Si（OR）$_3$）$_n$: n ≥ 2]は、高濃度の有機機能性部位をもつ有機－シリカ（正確にはシルセスキオキサン）ハイブリッドを作製できる魅力的なゾル－ゲル前駆体である。その有機機能性部位は密に配向し、またシルセスキオキサンネットワークにより固定されるため、特に有機色素を有するシルセスキオキサンハイブリッドは、通常とは異なる光学特性を示すことがある[12－16)]。しかしながら、これまで、非キラルな前駆体から明確なキラル光学特性を示す有機色素架橋型シルセスキオキサンハイブリッドを作製した例はない。

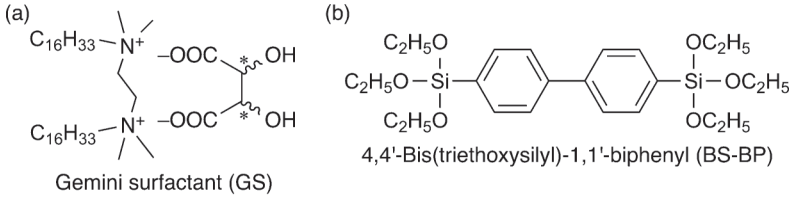


Fig.1 Chemical structure of（a）cationic gemini surfactant with enantiomeric tartrate counterion and（b）biphenyl-linked silsesquioxane precursor used in this study.

本研究では、両末端にトリアルコキシシラン基をもつ有機色素ビフェニル（以下、BS-BP と略記する、Fig.1b）を前駆体として用い、GS キラルテンプレート上でのゾル－ゲル重合を行い、得られたビフェニル－ポリシルセスキオキサンハイブリッド（以下、BP–PSQ と略記する）の光学特性およびキラリティについて調査した。

2. 実験方法および結果・考察

2.1 BP–PSQの調製およびナノ構造評価

L- または D- 酒石酸をカウンターイオンとするジェミニ型界面活性剤（L-GS および D-GS）を 5.0mM となるようピリジン（水 5% 含有）に加熱溶解し、20℃で 24 時間静置すると、溶液はゲル状態となった。このとき、Fig.2a に示すように、L-GS は右方向に、D-GS は左方向にねじれたツイストリボン状ナノ構造体を形成していることを走査型透過電子顕微鏡（STEM）観察により確認した。このゲルに BS-BP と触媒として *n*- ブチルアミンを加えて十分に混合した後、20℃で 24 時間静置した。生じた沈殿物（BP–PSQ と GS の複合物）は、STEM 観察の結果、ツイストリボン状のナノ構造体を維持していることがわかった（Fig.2b）。これをメタノールで十分に洗浄し、さらに超音波照射すると、キラルな形状は崩壊してナノファイバー状となり（Fig.2c）、エタノールに高い分散性を示した。

Fig.3a に凍結乾燥した BP–PSQ の X 線回折（XRD）パターンを示す。1 : 2 : 3 : 4 の比をもつ四つのピークが 7.6°、15.6°、22.8°、30.6° に現れたことから、BP–PSQ は Fig.3b に示すような約 1.17nm の周期性をもつラメラ構造を形成していると考えられる。また、19.9°（約 0.45nm）のピークは、隣接するビフェニル間の距離を示していると思われる。これらの値は、MM+ 力場により最適化された分子モデリングの結果とおおよそ一致していた。

2.2 BP–PSQの光学特性評価

この BP–PSQ のエタノール分散液を用いて、各種光学スペクトルを測定した。Fig.4a の紫外－可視吸収スペクトルに示すように、261nm に吸収ピークをもつ分子分散状態の前駆体 BS-BP と比べ、BP–PSQ の吸収ピークは減少し、263nm へわずかに長波長シフトした。これら結果は、BP–PSQ のビフェニル部分が基底状態において互いに作用していることを示唆している。これらの吸収極大波長にて励起したところ、Fig.4b の蛍光スペクトルに示すよう

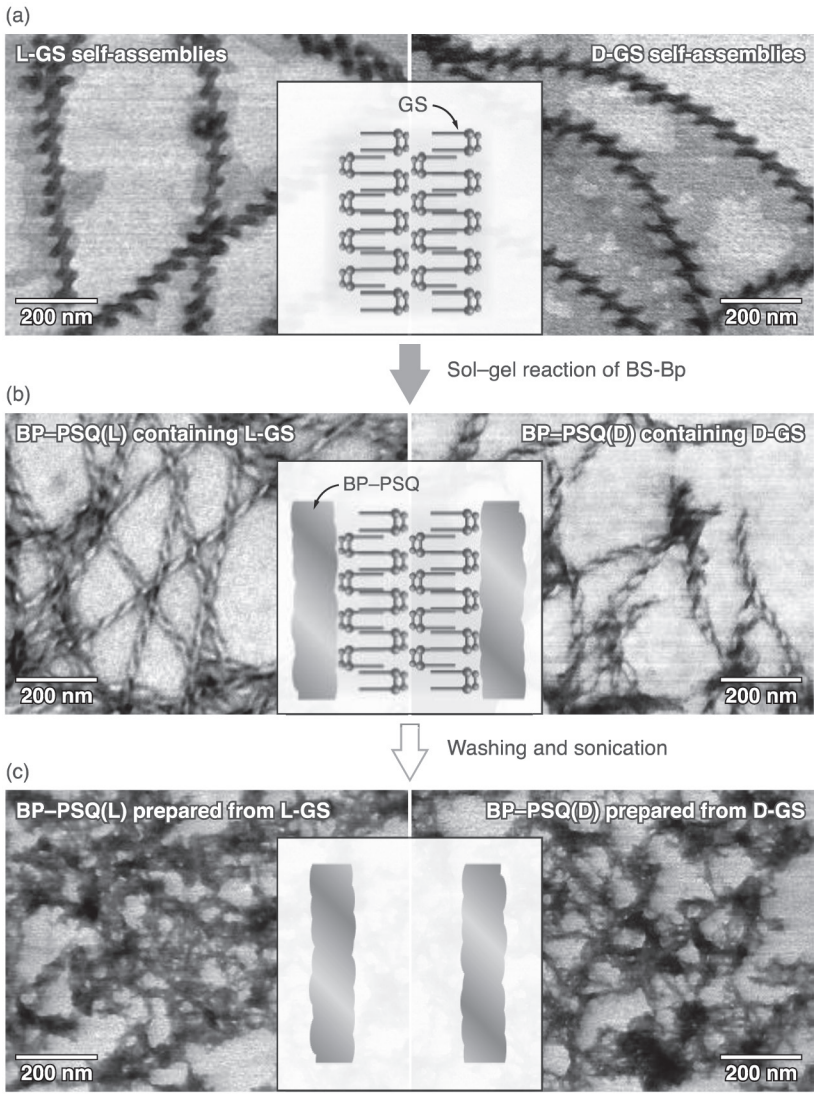


Fig.2 STEM images of (a) GS self-assemblies at 5.0 mM in pyridine–water mixture (19:1 v/v) post-stained with osmium tetroxide, (b) unstained BP–PSQ containing GS assemblies, and (c) unstained BP–PSQ after washing and sonication; left: prepared from L-GS right: prepared from D-GS. Inset shows schematic illustrations of each cross-sectional surface.

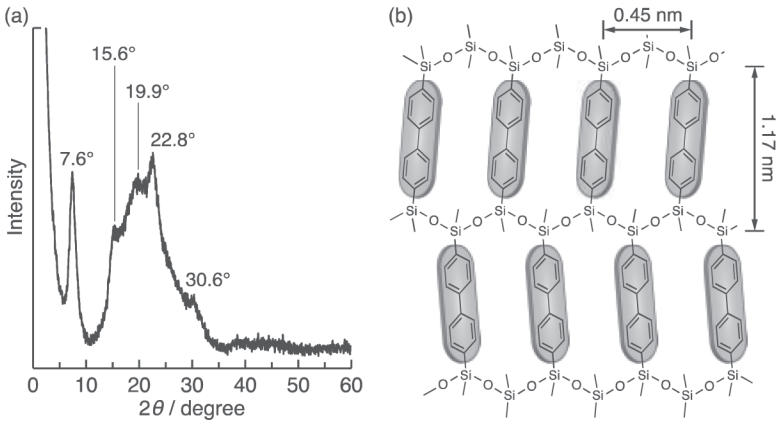


Fig.3 (a) Powder XRD pattern and (b) schematic illustration of BP–PSQ.

に、BS-BP の発光帯（発光波長：312nm、半値全幅：3,360 cm^{-1}（34 nm）、ストークスシフト：6,260 cm^{-1}（51nm））に比べ、BP–PSQ はより長波長側にブロードな発光ピーク（発光波長：384nm、半値全幅：4,840 cm^{-1}（71nm）、ストークスシフト：12,000 cm^{-1}（121 nm））を示した。また、この BP–PSQ の発光は、BS-BP よりも長い寿命（τ）をもっていた（τ_{BP-PSQ} = 27ns、τ_{BS-BP} = 5ns）。これら発光ピークの長波長シフトやブロード化、および発光の長寿命化は、BP–PSQ のビフェニル部分がエキシマー（励起子二量体）を形成していることを示している。一般的に、ビフェニル分子は、フェニル基の回転運動により立体障害を生じるため、エキシマーを形成しにくい化合物である。BP–PSQ の場合、ポリシルセスキオキサンネットワークによりビフェニル部分が密な状態で固定されるため、エキシマーを形成したものと考えられる。また、エキシマーの形成は、通常、発光量子収率（ϕ）の減少を引き起こす。一方で、BP–PSQ のエキシマー発光は、分子分散状態の BS-BP の発光よりも高い量子収率を示した（ϕ_{BP-PSQ} = 0.31、ϕ_{BS-BP} = 0.23）。この量子収率の増大は、密に配向したビフェニル間の立体障害による回転運動の抑制に起因するものと考えられる。

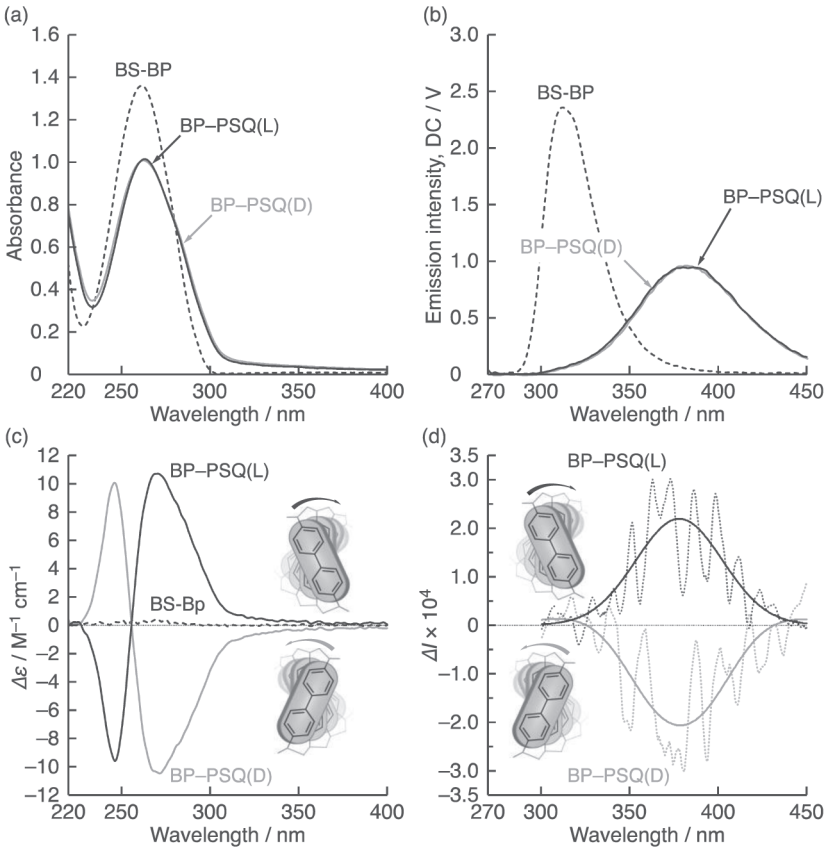


Fig.4 (a) UV–visible absorption, (b) fluorescence, (c) CD, and (d) CPL spectra of BS-BP (0.05mM) and BP–PSQ (L) and (D) (0.05mM as biphenyl-bis (silsesquioxane) unit) in ethanol at 20℃ ; path length = 1.0 cm. For (c) and (d) , the BS-BP and BP–PSQ were excited at 261 and 263nm, respectively. The CPL spectra in (d) were fitted using Voigt functions and the original spectra are shown as dotted lines. Inset in (c) and (d) shows schematic illustration of chirally arranged biphenyl moieties of BP–PSQ (L) and (D).

BP–PSQ は不斉原子をもっていないにもかかわらず、またキラルな形状ではないにもかかわらず、Fig.4a と d に示すように、BP–PSQ は、吸収波長域に円二色性（CD）シグナルを示し、発光波長域には円偏光ルミネッセンス（CPL）シグナルを示した。また、これらのシグナルは、L-GS から作製したハイブリッド（BP–PSQ (L)）と D-GS から作製したハイブリッド（BP–PSQ (D)）との間で鏡像関係にあった。非対称因子（g 値）は、CD シグナルについては 246 nm と 271 nm でそれぞれ $|7.8 \times 10^{-4}|$ と $|5.6 \times 10^{-4}|$、CPL シグナルについては 378 nm で $|2.1 \times 10^{-4}|$ と見積もられた。これらの結果は、Fig.4a と d の挿入図に示すように、ビフェニル部分が BP–PSQ（L）の場合は右方向に、BP–PSQ（D）の場合は左方向

にねじれたキラル配向状態を形成していることを示している[17－21]。つまり、GS に由来するキラリティの情報が、ゾル－ゲル過程において、有機色素架橋型シルセスキオキサンハイブリッドへ伝達されたことを意味している。

媒体中における色素分子のキラル配向体は、ほとんどの場合、加熱により崩壊する[22－26]。これは、キラル構造がファンデルワールス力や水素結合、疎水効果のような弱い分子間力により維持されているためである。一方、今回の系の場合、70℃まで加熱しても、ビフェニル部分のキラル配向構造はほとんど変化なく維持された。また、20℃で一ヶ月放置した後でも変化は見られなかった。このキラル配向構造の高い安定性は、ビフェニルを固定している無機ポリシルセスキオキサンネットワークによるものであることは明白である。

3. 結論

本研究は、キラル有機テンプレートを用いたゾル－ゲル法により有機色素架橋型シルセスキオキサンにキラル配向特性を誘起できることを明らかにした。たとえマクロレベルでキラルな形状を有していなくとも、色素分子は無機ポリマーネットワークにより局所的キラル配向状態を維持していた。これは、明らかなキラル光学特性（CD および CPL）を示す有機色素架橋型ポリシルセスキオキサンを非キラルな前駆体のみから作製したはじめての例である。本成果が、ゾル－ゲル転写法によるキラリティ伝達に関する新たな知見、および有機－無機ハイブリッドのデザインに関する新たな戦略をもたらすことを期待する。

4. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝の意を表する。

5. 参考文献

1）R.K. Das, O.F.Zouani, C.Labrugère, R.Oda, and M.-C.Durrieu, ACS Nano, 7, 3351–3361 (2013).
2）Y.Okazaki, J.Cheng, D.Dedovets, G.Kemper, M.-H.Delville, M.-C.Durrieu, H.Ihara, M.Takafuji, E.Pouget, and R.Oda, ACS Nano, 8, 6863–6872 (2014).
3）Y.Okazaki, T.Buffeteau, E.Siurdyban, D.Talaga, N.Ryu, R.Yagi, E.Pouget, M.Takafuji, H.Ihara, and R.Oda, Nano Lett., 16, 6411–6415 (2016).
4）N.Ryu, Y.Okazaki, K.Hirai, M.Takafuji, S.Nagaoka, E.Pouget, H.Ihara, and R.Oda, Chem. Commun., 52, 5800–5803 (2016).
5）Y.Okazaki, N.Ryu, T.Buffeteau, S.Nagaoka, E.Pouget, S.Nlate, H.Ihara, and R.Oda, Chem. Commun., 54, 10244–10247 (2018).
6）P.Paik, A.Gedanken, and Y.Mastai, ACS Appl. Mater. Interfaces, 1, 1834–1842 (2009).
7）H.Qiu, Y.Inoue, and S.Che, Angew. Chem. Int. Ed., 48, 3069–3072 (2009).
8）P.Paik, A.Gedanken, and Y.Mastai, Micropor. Mesopor. Mater., 129, 82–89 (2010).
9）P.Romero, S.Lacasta, V.Sebasti, C.Casado, E.Vispe, L.Pilar, S.Uriel, and J.Coronas, Chem. Mater., 23, 1280–1287 (2011).
10）C.Casado, J.Castán, I.Gracia, M.Yus, Á.Mayoral, V.Sebastián, P.López-Ram-de-Viu, S.Uriel, and J.Coronas, Langmuir, 28, 6638–6644 (2012).

11）T.Yokoi, S.Sato, Y.Ara, D.Lu, Y.Kubota, and T.Tatsumi, Adsorption, 16, 577−586 (2010).
12）M.Ohashi, M.Aoki, K.-i.Yamanaka, K.Nakajima, T.Ohsuna, T.Tani, and S.Inagaki, Chem. Eur. J., 15, 13041−13046 (2009).
13）S.Inagaki, O.Ohtani, Y.Goto, K.Okamoto, M.Ikai, K.-i.Yamanaka, T.Tani, and T.Okada, Angew. Chem. Int. Ed., 48, 4042−4046 (2009).
14）N.Mizoshita, M.Ikai, T.Tani, and S.Inagaki, J. Am. Chem. Soc., 131, 14225−14227 (2009).
15）H.Takeda, M.Ohashi, T.Tani, O.Ishitani, and S.Inagaki, Inorg. Chem., 49, 4554−4559 (2010).
16）N.Mizoshita, K.-i.Yamanaka, S.Hiroto, H.Shinokubo, T.Tani, and S.Inagaki, Langmuir, 28, 3987−3994 (2012).
17）R.V.Person, K.Monde, H.Humpf, N.Berova, and K.Nakanishi, Chirality, 7, 128−135 (1995).
18）N.Berova, Chirality, 9, 395−406 (1997).
19）L.-C.Lo, J.-Y.Chen, C.-T.Yang, and D.-S.Gu, Chirality, 13, 266−271 (2001).
20）L.-C.Lo, C.-T.Yang, and C.-S.Tsai, J. Org. Chem., 67, 1368−1371 (2002).
21）M.Simonyi, Z.Bikádi, F.Zsila, J.Deli, Chirality, 15, 680−698 (2003).
22）N.Ryu and H.Hachisako, Chem. Lett., 44, 211−213 (2015).
23）Y.Okazaki, T.Goto, R.Sakaguchi, Y.Kuwahara, M.Takafuji, R.Oda, and H. Ihara, Chem. Lett., 45, 448−450 (2016).
24）H.Ihara, M.Takafuji, and Y.Kuwahara, Polym. J., 48, 843−853 (2016).
25）N.Ryu, Y.Okazaki, E.Pouget, M.Takafuji, S.Nagaoka, H.Ihara, and R.Oda, Chem. Commun., 53, 8870−8873 (2017).
26）T.Goto, Y.Okazaki, M.Ueki, Y.Kuwahara, M.Takafuji, R.Oda, and H.Ihara, Angew. Chem. Int. Ed., 56, 2989−2993 (2017).

Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2014, 5, 146-152
Published Online July 2014 in SciRes. http://www.scirp.org/journal/jbnb
http://dx.doi.org/10.4236/jbnb.2014.53017

Preparation and Characterization of Maltose-Pendant Polymer/Mica Nanocomposites and Their Application to Oxygen Gas Barrier Films

Hideo Sakurai[1,2], Shoji Nagaoka[2,3*], Maki Horikawa[2,3], Tomohiro Shirosaka[2,3], Shuzou Kubota[4], Kazuhiro Hamada[4], Makoto Takafuji[1,2], Hirotaka Ihara[1,2]

[1]Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto, Japan
[2]Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics (Phoenics), Kumamoto, Japan
[3]Kumamoto Industrial Research Institute, Kumamoto, Japan
[4]KOHJIN Film & Chemicals Co., Ltd., Kumamoto, Japan
Email: [*]nagaoka@kmt-iri.go.jp

Received 6 April 2014; revised 25 May 2014; accepted 10 June 2014

Copyright © 2014 by authors and Scientific Research Publishing Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

Abstract

Maltose-pendant polymer/mica nanocomposites were prepared by a solution intercalation method. For organic composite part, 1) maltose-pendant polymer (homopolymer) and 2) the copolymer of maltose-pendant monomer and a small amount of *N,N*-Dimethylamino propylacrylamide, methyl chloride quartenary were used. The morphological studies (XRD and FE-SEM) revealed that the hybrid of maltose-pendant polymer was a conventional phase separated composite. On the other hand, the hybrid using the copolymer exhibited exfoliated structure. Both the conventional composite of maltose-pendant polymer and the nanocomposite of copolymer were applied to a coating material for oxygen gas barrier layer on a nylon-6 film, and oxygen transmission rates of the films were evaluated. Maltose-pendant polymer had a good oxygen barrier property under dry condition, and the barrier property under wet condition was improved by the hybridization with mica. In contrast, the barrier property of copolymer was slightly inferior to that of maltose-pendant polymer. However, under dry condition, it can be seen that the nanocomposite of copolymer improves the barrier property more effectively than the case of conventional composite of maltose-pendant polymer.

Keywords

Maltose-Pendant Polymer, Nanocomposite, Mica, Oxygen Gas Barrier Film, Food Packaging

[*]Corresponding author.

How to cite this paper: Sakurai, H., *et al*. (2014) Preparation and Characterization of Maltose-Pendant Polymer/Mica Nanocomposites and Their Application to Oxygen Gas Barrier Films. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, **5**, 146-152. http://dx.doi.org/10.4236/jbnb.2014.53017

1. Introduction

Oxygen gas barrier films have been widely used for food and pharmaceutical packaging in order to protect their contents from oxidation and denaturation. However, since these films have been produced in large quantities and have been disposed by incineration, development of materials must be attempted with considering the reduction of environmental load after use as well as the improvement of their barrier properties. Biodegradable polymer-based materials are, therefore, suitable for these packaging applications [1].

Cellulose (Cellophane), one of the most abundant natural resources, exhibits an oxygen gas barrier property under a dry condition. But the poor processability and the low solubility in common solvents originated from the tight inter- and intra-molecular hydrogen bonding have prevented the commercial applications of this material. Previously, in order to improve these drawbacks, our group synthesized water-soluble oligosaccharide-pendant polymers [2] [3]. These polymers are expected to retain the biodegradability, biocompatibility and the oxygen gas barrier property of cellulose.

In the present paper, we synthesized maltose-pendant polymer (**Figure 1(a)**), and applied to a coating material for an oxygen gas barrier layer on a nylon-6 film. Amongst oligosaccharides, maltose was employed because of its availability in large quantities. Subsequently, we hybridized maltose-pendant polymer with mica in order to improve the barrier property under a high humidity condition.

Polymer/clay nanocomposites, where nanometer-thin clay platelets are dispersed in polymer matrices, possess enhanced gas barrier properties, and hence they have been investigated in many laboratories [4]-[12]. The mechanism of barrier improvement is explained by using the tortuous path model [13] [14]. Clay platelets are naturally impermeable, and then diffusing gas molecules are forced to follow the tortuous path created by clay platelets. For this reason, clays having high aspect ratios are preferable for the effective retardation of gas penetration through polymer films [15].

In the present study, we used mica as inorganic filler, considering its high aspect ratio, over 1000. However, the charge density of mica platelets is high (about 1 equiv/mol), and platelets are tightly held together by electrostatic forces. Therefore, for the purpose of exfoliating mica platelets individually, we utilized the maltose-pendant polymer containing cationic groups as well (**Figure 1(b)**). The morphology of prepared hybrids was characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis and field emission scanning electron microscope (FE-SEM) observation. The oxygen transmission rate (OTR) of hybrid-coated films was evaluated at three humidity conditions (0%, 50% and 90%), and the effect of mica loading and the influence of polymers were investigated.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Maltose monohydrate and ammonium hydrogencarbonate were obtained from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan). 2-isocyanatoethyl methacrylate (2-IEM) was obtained from Showa Denko K. K. (Tokyo, Japan). *N*,*N*-Dimethylamino propylacrylamide, methyl chloride quartenary (DMAPAA-Q) was obtained from KOHJIN Film & Chemicals Co., Ltd. (Tokyo, Japan). Ammonium peroxodisulfate (APS) and *N*,*N*,*N*',*N*'-Tetraethylethylenediamine (TEEDAm) were obtained from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan) and KANTO CHEMICAL CO., INC. (Tokyo, Japan), respectively. Synthetic mica dispersion (NTS-10) was obtained from TOPY INDUSTRIES, LIMITED (Tokyo, Japan). All were used without purification.

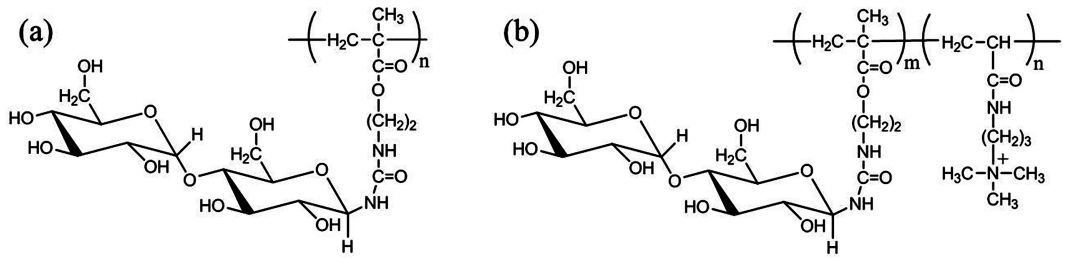


Figure 1. Chemical structures of a series of maltose-pendant polymers: (a) maltose-pendant polymer; (b) the copolymer of maltose-pendant monomer and DMAPAA-Q.

2.2. Synthesis of Maltose-Pendant Polymers

Previously, our group prepared and characterized oligosaccharide-pendant polymers [2] [3]. In the present study, maltose-pendant polymer (MPP) was synthesized by the same method (**Figure 2**) [2]. A typical procedure is as follows.

Maltose monohydrate (10.53 g, 29.22 mmol) was dissolved in water (150 cm^3), and ammonium hydrogencarbonate (28.5 g) was added at intervals of 24 h, and was stirred at 37˚C for 4 days. The solution was diluted with water (200 cm^3) and concentrated to 50 cm^3. This procedure was repeated until the ammonia odor had disappeared. HPLC showed that the purity of freeze-dried product was 64.6%.

The obtained maltosylamine (5.00 g, 9.50 mmol) was dissolved in a 1.0×10^{-3} M KOH aqueous solution (100 cm^3). 2-IEM (3.67 g, 23.7 mmol) was added to the solution and stirred at 3˚C for 12 h with producing white precipitate as a by-product. This precipitate was removed by filtration. The filtrate was washed with diethyl ether in order to remove unreacted 2-IEM, and then freeze-dried. The crude product was dissolved in water/methanol and recrystallized from acetone/diethyl ether. The yield was 5.44 g (purity 76.4%).

The synthesized maltose-pendant monomer (3.80 g, 5.85 mmol) was dissolved in water (20 cm^3). Air was degassed from the solution by nitrogen gas, and APS (13.3 mg, 0.0585 mmol) and TEEDAm (100.8 mg, 0.585 mmol) were added to the solution. The mixture was stirred at 0˚C under nitrogen gas atmosphere for 3 h. The obtained crude polymer was purified by dialyzing in a dialysis tube (Spectra/por 3, Spectrum Laboratories, Inc.) for 3 days in order to remove unreacted monomer. The product was finally freeze-dried, giving a white powdery polymer. The yield was 2.21 g.

The maltose-pendant polymer containing cationic groups, that is, the copolymer of maltose-pendant monomer and a small amount of DMAPAA-Q was also synthesized by the similar method. The mole percent of DMAPAA-Q in polymerization process was chosen to be 5 mol% and 10 mol%. Hereafter, these synthesized copolymers are termed CP5 and CP10, respectively.

2.3. Preparation of Maltose-Pendant Polymer/Mica Hybrid-Coated Films

We prepared maltose-pendant polymer/mica hybrids by a solution intercalation method. Maltose-pendant polymer/mica hybrid solutions were prepared by mixing of a 5 wt% maltose-pendant polymer aqueous solution and a 5 wt% mica dispersion in a determined ratio, and after which sonic was irradiated for 5 min. Each obtained hybrid solution was cast on a corona-treated nylon-6 film. The thickness of solution was controlled by the wire bar (wire diameter = 0.75 mm). After drying at 100˚C for 30 s, the films were heat-treated at 210˚C for 15 s.

2.4. Characterization

The morphology of maltose-pendant polymer/mica hybrids was studied by using XRD analysis and FE-SEM observation. The basal spacing of hybrids was evaluated by Rigaku diffractometer with CuKα radiation operated at 45 kV and 200 mA. Samples for XRD analysis were prepared by freeze-drying of hybrid solutions. The surfaces of hybrids were observed by Hitachi SU8000 scanning electron microscope using an acceleration voltage of 5 kV. Samples for FE-SEM observation were prepared by drying of hybrid solutions at 100˚C in petri dishes. The OTR of hybrid-coated films was evaluated using Oxygen Permeation Analyzer 8001 (Systech Illi-

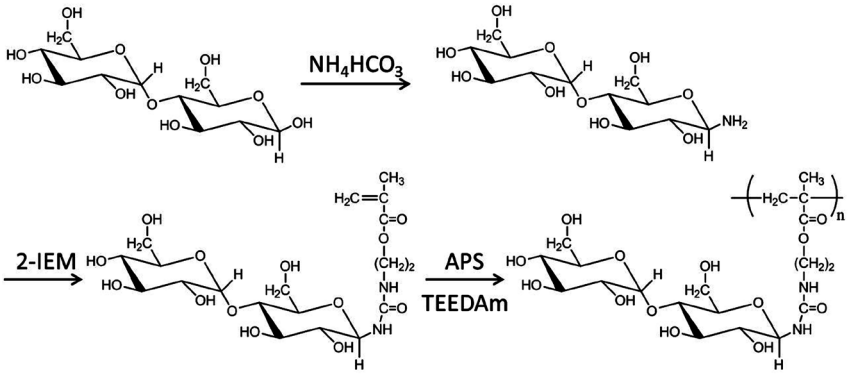


Figure 2. Synthesis of maltose-pendant polymer (MPP).

nois) at three relative humidity conditions, 0%, 50% and 90%.

3. Results and Discussion

3.1. Molecular Weights of Maltose-Pendant Polymers

The molecular weights of synthesized maltose-pendant polymers were determined by size exclusion chromatography (SEC) using a Shodex SB-806M HQ column. The SEC calibration curve was prepared by a pullulan standard (Shodex STANDARD P-82). We used 10 mM lithium bromide (LiBr) aqueous solution as an eluent in order to prevent aggregations of the polymers. As shown in **Table 1**, synthesized polymers have weight-averaged molecular weights of 280,000 - 960,000 and number-averaged molecular weights of 46,000 - 210,000. The molecular weights of CP10 couldn't be obtained, because of the adsorption toward the column packing. Instead, we synthesized the copolymer CP1 and evaluated the molecular weights of this copolymer. These values indicate that the molecular weights of maltose-pendant polymers decrease with increasing the ratio of DMAPAA-Q.

3.2. Morphology

Figure 3 shows the XRD patterns of mica powder and a series of maltose-pendant polymers hybrids with mica at 10 wt% loading. MPP/Mica10[1] hybrid has a diffraction peak at $2\theta = 6.73^{\circ}$ (d spacing = 13.1 Å), which is almost the same as that of mica powder ($2\theta = 7.07^{\circ}$, d spacing = 12.5 Å). This indicates that mica is dispersed as tactoids within the MPP matrix. In contrast, the copolymer hybrids, CP5/Mica10 and CP10/Mica10 don't show any diffraction peak in $2\theta = 3^{\circ}$ - 10°, suggesting that ammonium cations of these copolymers promote the exfoliation of negatively charged mica platelets.

The FE-SEM observation supports the result of XRD analysis. **Figure 4** compares the surfaces of MPP/Mica10, CP5/Mica10 and CP10/Mica10 hybrids. The dark regions represent polymers, and grey parts are micapla-

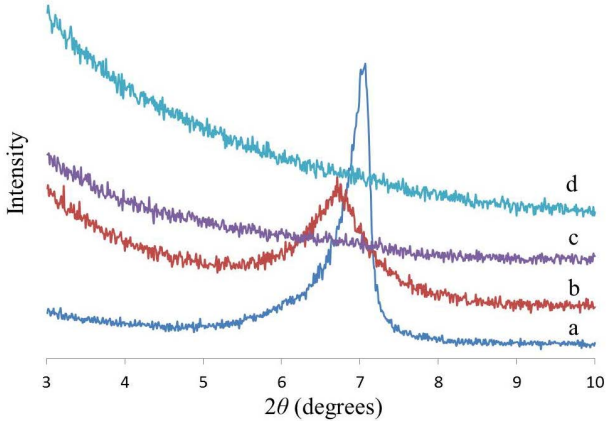


Figure 3. XRD patterns of (a) mica powder; (b) MPP/Mica10; (c) CP5/Mica10; and (d) CP10/Mica10.

Table 1. Molecular weights of maltose-pendant polymers.

Compound code	M_w ($\times 10^5$)	M_n ($\times 10^5$)	M_w/M_n
MPP	9.59	2.09	4.59
CP1	5.25	1.39	3.77
CP5	2.84	0.46	6.12
CP10[a]	-	-	-

[a]The peak of chromatogram was very weak, and molecular weights of CP10 couldn't be evaluated.

[1]The number at the end of word represents the loading of mica (wt%). For Example, CP1/Mica5 is the hybrid of copolymer (DMAPAA-Q, 1 mol%) with mica at 5 wt% loading.

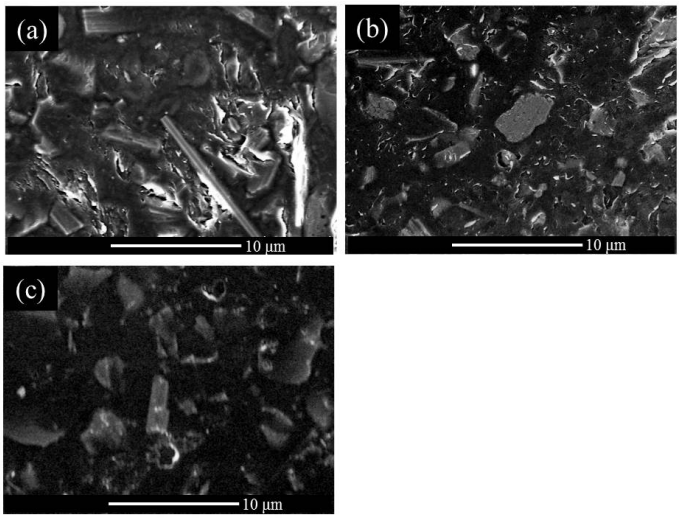


Figure 4. FE-SEM images of the surfaces of (a) MPP/Mica10 hybrid; (b) CP5/Mica10 hybrid; and (c) CP10/Mica10 hybrid.

telets. The surface of MPP/Mica10 is coarse, and which can be attributed to the phase separated structure as confirmed by XRD. On the other hand, the CP5/Mica10 and CP10/Mica10 reveal the smooth surfaces, suggesting that mica platelets are remarkably compatible with these positively charged copolymers. In conclusion, MPP/Mica10 belongs to a conventional phase separated composite, and we expect that exfoliated nanocomposites are obtained for CP5/Mica10 and CP10/Mica10 hybrids.

3.3. Oxygen Gas Barrier Properties of Maltose-Pendant Polymer/Mica Hybrid-Coated Films

In general, oxygen gas barrier properties of polymer films are correlated to their crystallinity. Since water molecules act as a plasticizer, their barrier performance decrease with the increase of humidity level. Therefore, we observed the OTR of prepared films at three relative humidity conditions, 0%, 50% and 90% (**Table 2**).

First, we evaluated the OTR of non-coated nylon-6 film. The tolerable value of OTR in the food packaging application is considered to be 10 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$. **Table 2** shows that the OTR of non-coated nylon-6 film is 119 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$ at RH 90% condition, revealing that the demand level of food packaging is not satisfied by the nylon-6 film alone. Another feature is that this nylon-6 film has its minimum OTR value at RH 50% condition (21.8 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$). This humidity dependence was already studied (e.g., [16]), and can be explained in terms of the extent of interaction between water molecules and molecular chains of nylon-6. That is, under RH 50% condition a small amount of water molecules suppress the motion of molecular chains, and hence oxygen gas permeation is reduced.

For the hybrid of MPP, we employed the loading of mica a little higher (10 wt% - 30 wt%), because this hybrid took a conventional phase separated structure as confirmed in morphological studies. For simplification, the supersonic irradiation process of a mixed hybrid solution was omitted. As shown in **Table 2**, MPP coating improved the oxygen barrier property of nylon-6 film under dry condition, and the OTR was 0.93 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$ at RH 0%. The barrier property of MPP can be explained by the inter- and intramolecular hydrogen bonding between adjacent maltose units. Under wet condition, the barrier property is improved by the hybridization with mica. Especially, the OTR of MPP/Mica20 and MPP/Mica30-coated films are reduced to less than 10.0 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$ even at RH 90% condition. This indicates that these films have a potential to be usable in the food packaging field.

The barrier properties of polymer/clay hybrids are enhanced by finely dispersed impermeable clay particles. The extent of enhancement depends on the interfacial area between polymer matrix and clay particles. We introduced the cationic groups into maltose-pendant polymer in order to exfoliate negatively charged mica platelets individually. The morphological studies suggested that the exfoliated structures were obtained for these copolymer hybrids. **Table 2** shows that the oxygen gas barrier properties of copolymer coated films were not bet-

Table 2. Oxygen transmission rate (OTR) of maltose-pendant polymer/mica hybrid-coated films.

Coating agent	OTR in each humidity ($cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$)		
	0%	50%	90%
-[a]	48.8	21.8	119
MPP	0.93	14.2	Over 70
MPP/Mica10	0.56	0.54	12.7
MPP/Mica20	0.19	0.59	9.52
MPP/Mica30	0.13	0.10	7.63
CP5	3.60	4.20	86.5
CP5/Mica5	0.50	1.40	81.4
CP5/Mica10	0.10	0.80	75.8
CP10	5.40	10.1	103
CP10/Mica5	2.40	5.30	101
CP10/Mica10	0.60	1.60	73.9

[a]Nylon-6 film. The drying and heat-treatment processes were abbreviated.

ter than that of MPP coated film except for RH 50% condition. In addition, under RH 90% condition, these barrier properties were not improved by the hybridization with mica. For example, the OTR of CP5 coated film was 86.5 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$ under RH 90% condition, and that of CP5/Mica10 coated film was 75.8 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$. These results can be attributed to the lowering of crystallinty and the increase of hygroscopy brought by copolymerization with DMAPAA-Q. In contrast, under dry condition, the oxygen gas barrier property was remarkably improved by the hybridization with mica. For example, the OTR value of CP5 coated film, 3.60 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$ was reduced to 0.10 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$ by the hybridization with mica at only 10 wt% loading. Considering the corresponding values of MPP system (0.93 and 0.56 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$), we can conclude that the exfoliation of mica platelets enhances the gas barrier property efficiently under dry condition.

4. Conclusions

In this study, maltose-pendant polymer/mica nanocomposites were prepared, and their oxygen gas barrier properties were investigated. The XRD analysis and FE-SEM observation revealed that the hybrid of maltose-pendant polymer (homopolymer) was a conventional phase separated composite, and that nanocomposites with exfoliated structures were achieved by using the copolymer of maltose-pendant monomer and DMAPAA-Q. This result indicates that introduction of cationic groups into polymer chains is an effective method for exfoliating negatively charged mica platelets individually. The oxygen gas barrier films were prepared by casting these conventional composite or nanocomposite on a nylon-6 film. Maltose-pendant polymer improved the oxygen gas barrier property under dry condition. The barrier property under wet condition was improved by the hybridization with mica. The OTR at RH 90% condition was reduced to 7.63 $cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot atm^{-1}$ at 30 wt% mica loading, indicating that this material has a potential to be applied to the food packaging field. The barrier properties of copolymers were not better than that of maltose-pendant polymer. However, the effects of dispersion at nano level were confirmed under dry condition.

References

[1] Park, H.-M. and Ha, C.-S. (2009) Barrier Properties of Biodegradable Nanocomposites. In: Mittal, V., Ed., *Barrier*

Properties of Polymer Clay Nanocomposites, Nova Science Publishers, Inc., New York, 231-256.

[2] Satoh, T., Nagaoka, S., Sakurai, T., Takafuji, M. and Ihara, H. (2005) Preparation of Spherical Nano Particles Using Novel Oligosaccharide Pendant Polymers and Their Characterization. *Transactions of the MRS-Japan*, **30**, 1139-1142.

[3] Satoh, T., Nagaoka, S. and Ihara, H. (2005) Self-Assembled Nanoparticles from Oligosaccharide-Pendant Amphiphilic Polymers. *Proceeding of the* 8*th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies*, Budapest, 13-16 September 2005.

[4] Park, H.-M., Lee, W.-K., Park, C.-Y., Cho, W.-J. and Ha, C.-S. (2003) Environmentally Friendly Polymer Hybrids. Part I Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Thermoplastic Starch/Clay Nanocomposites. *Journal of Materials Science*, **38**, 909-915. http://dx.doi.org/10.1023/A:1022308705231

[5] Park, H.-M., Misra, M., Drzal, L.T. and Mohanty, A.K. (2004) "Green" Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay: Effect of Eco-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer. *Biomacromolecules*, **5**, 2281-2288. http://dx.doi.org/10.1021/bm049690f

[6] Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M., Ogami, A. and Ueda, K. (2003) New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 3. High-Performance Biodegradable Materials. *Chemistry of Materials*, **15**, 1456-1465. http://dx.doi.org/10.1021/cm020953r

[7] Cabedo, L., Feijoo, J.L., Villanueva, M.P., Lagarón, J.M. and Giménez, E. (2006) Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on aPLA/PCL Blends for Food Packaging Applications. *Macromolecular Symposia*, **233**, 191-197. http://dx.doi.org/10.1002/masy.200690017

[8] Messersmith, P.B. and Giannelis, E.P. (1995) Synthesis and Barrier Properties of Poly(ε-Caprolactone)-Layered Silicate Nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A*: *Polymer Chemistry*, **33**, 1047-1057. http://dx.doi.org/10.1002/pola.1995.080330707

[9] Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Pollet, E., Lepoittevin, B., Alexandre, M. and Dubois, P. (2003) Vapor Barrier Properties of Polycaprolactone Montmorillonite Nanocomposites: Effect of Clay Dispersion. *Polymer*, **44**, 2271-2279. http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00108-3

[10] Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Pollet, E., Alexadre, M. and Dubois, P. (2004) Physical Properties of Poly(ε-Caprolactone) Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Controlled Grafting Polymerization. *Journal of Polymer Science Part B*: *Polymer Physics*, **42**, 1466-1475. http://dx.doi.org/10.1002/polb.20042

[11] Xu, R., Manias, E., Snyder, A.J. and Runt, J. (2001) New Biomedical Poly(Urethane Urea)-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, **34**, 337-339. http://dx.doi.org/10.1021/ma0013657

[12] Osman, M.A., Mittal, V., Morbidelli, M. and Suter, U.W. (2003) Polyurethane Adhesive Nanocomposites as Gas Permeation Barrier. *Macromolecules*, **36**, 9851-9858. http://dx.doi.org/10.1021/ma035077x

[13] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. (1993) Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid. *Journal of Polymer Science Part A*: *Polymer Chemistry*, **31**, 2493-2498. http://dx.doi.org/10.1002/pola.1993.080311009

[14] Pavlidou, S. and Papaspyrides, C.D. (2008) A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, **33**, 1119-1198. http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008

[15] Cussler, E.L., Hughes, S.E., Ward III, W.J. and Aris, R. (1988) Barrier Membranes. *Journal of Membrane Science*, **38**, 161-174. http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80877-7

[16] Khanna, Y.P., Day, E.D., Tsai, M.L. and Vaidyanathan, G. (1997) Re-Examining the Oxygen Barrier of Nylon 6 Films. I. Role of Moisture and Processing Induced Variables. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, **13**, 197-211.

発酵大豆食品の発酵による抗酸化性変化の評価

熊本県産業技術センター
食品加工技術室　藤野　加奈子

1. 背景および目的

生体内過酸化物質と動脈硬化などの生活習慣病との関連が明らかになるとともに、食事由来の抗酸化物質による生活習慣病の予防に強い関心が寄せられている。特に、日本人にとって馴染み深い食材である大豆は、含有成分のイソフラボンやサポニンが抗酸化能を有することが報告されており、抗酸化物質を含む食品として注目されている。

大豆はトリプシンインヒビターを含むため、生食には不向きであり、豆腐や納豆、味噌などの加工品として摂取される。大豆を微生物で発酵させて得られる納豆や味噌などの大豆発酵食品は、発酵工程を経ない大豆加工食品と比べて抗酸化能が高いことが知られるが、その報告の多くは親水性成分の評価が主体である。製造工程中の抗酸化能の推移、親油性成分由来の抗酸化能の寄与の程度、および親油性抗酸化能に関与している成分については明らかでない。

そこで本研究では、大豆発酵食品である納豆および麦味噌の製造工程中の抗酸化能の推移と親油性成分由来の抗酸化能の変化を調べ、親油性抗酸化能に関与している成分について考察した。

2. 方法

2-1　試料

1)　納豆

平成 29 年度産フクユタカで調製した納豆を用いた。38℃で 15 時間発酵後、0℃で 48 時間熟成させ、賞味期限を想定して 4 ℃で 13 日冷蔵保存した。サンプリングは蒸煮大豆、納豆菌噴霧・充填直後、発酵中 2 時間毎、熟成中 12 時間毎、冷蔵 13 日後に行い、凍結乾燥後粉砕して供試試料とした。

2)　麦味噌

平成 29 年度産カナダ産大豆を原料に麹歩合 20 歩で仕込み後、27 ℃で 6 週間発酵させた。蒸煮大豆、仕込直後、発酵中 1 週間毎にサンプリングし、凍結乾燥後粉砕して供試試料とした。

抽出には高速溶媒抽出装置を用いた。ヘキサン-ジクロロメタン混液 (1 : 1) にて親油性成分を抽出後、 MWA (メタノール：水：酢酸= 90：9.5：0.5) で親水性成分を抽出した [1)]。親水性抗酸化能を評価する H-ORAC の測定には MWA 抽出液 (親水性分画) を、

親油性抗酸化能を評価する L-ORAC にはヘキサン-ジクロロメタン抽出液 (親油性分画) から窒素気流下で抽出溶媒を留去後、残渣をジメチルスルホキシドで溶解した溶液を用いた。親油性分画の高速液体クロマトグラフ分析には溶媒留去後に 2-プロパノールで溶解した溶液を使用した。

2-2　測定

1)　抗酸化能の評価

親水性および親油性の抗酸化能の評価は、Watanabe らの方法 [1,2] に準じて H-ORAC および L-ORAC の測定を行った。ORAC 法は、Fluorescein がラジカル発生剤 AAPH (2,2'-Azobis (2-amidinopropane) Dihydrochloride) から生じるペルオキシラジカルと反応すると蛍光を失う性質を利用し、試料が Fluorescein の蛍光の消失をどれだけ抑制できるかを経時的に測定することでペルオキシラジカル消去活性能を評価する方法である。X 軸に反応時間、Y 軸に蛍光強度を取ったグラフを作成し、各測定時間の蛍光強度をプロットすると、その曲線下面積 (AUC) は試料のペルオキシラジカル消去活性能に比例して大きくなる。 試料の ORAC 値は、既知濃度の Trolox または試料を添加した際の AUC から抗酸化物質非存在下の AUC を差し引いた netAUC を求め、Trolox の netAUC に対する試料の netAUC の相対値から、Trolox 当量 (Trolox Equivalent : TE) として示した。単位は凍結乾燥試料 1g あたりの μmol Trolox 当量 (μmol TE) とした。

高速液体クロマトグラフィーで分離分取したフラクションの抗酸化能の評価は、L-ORAC と同様の手順で行い、抗酸化能の強さは netAUC の値を用いて比較した。

2)　総ポリフェノールおよび褐変度の測定

親水性分画の総ポリフェノール定量はフォーリン-チオカルト法を一部改良して行った [3]、褐変度は抽出液を 96well plate に入れプレートリーダーで 450 nm の吸光度を測定した。

3)　親油性分画の高速液体クロマトグラフィー分析および分取

前述した測定溶液を高速液体クロマトグラフで分析、分取した。カラムは Poroshell 120 EC-C18 を 用いた。アセトニトリル : 2-プロパノール (88 : 12)を移動相とし、ダイオードアレイ検出器および蛍光検出器で検出した。タイムスライス 1 分間隔で試験管に分取し、窒素吹付下で乾固させたのち、再度 L-ORAC 分析に供した。

3. 結果および考察

納豆の抗酸化能の推移を図 1 に示した。発酵 15 時間後において H-ORAC、L-ORAC ともわずかに増加する傾向がみられたが、納豆菌を噴霧・充填した直後から発酵 14 時間後までの抗酸化能に顕著な変動は見られなかった。熟成工程中の抗酸化能は発酵 15

66 平成30年度バイオテクノロジー研究推進会助成研究成果報告書, pp. 14-20 (2019)

時間後とほぼ同じであったが、13 日間冷蔵保存した試料は充填直後の試料を比較して H-ORAC は約 1.9 倍、L-ORAC が約 1.8 倍まで上昇した (図 1) 。このことから、納豆では納豆菌の発酵に伴い生成された酵素が冷蔵保存期間中に作用し、親水性抗酸化成分と親油性抗酸化成分をともに増加させた可能性が示唆された。納豆の総 ORAC 値 (H-ORAC 値と L-ORAC 値の合計) に対する L-ORAC 値の寄与は、発酵 15 時間後で約 6.7 %、熟成 48 時間後および冷蔵保存 13 日目では約 7.5 %であった。

麦味噌は仕込時に麦麹と塩を配合するため、大豆の配合割合の減少によって蒸煮大豆よりも仕込時の方が H-ORAC は低値を、L-ORAC は高値を示したが、総 ORAC 値は、ほぼ同値であった (図 2) 。H-ORAC は発酵 1 週間での変化が最も大きく 1.7 倍程度まで上昇し、5 週目まで微増したが 5 週間後と 6 週間後の間では変化が認められなかった。L-ORAC は仕込時が最も高く、発酵 1 週間で約 10%減少した。その後、発酵とともに微減傾向がみられたが、4 週間後以降の変化は少なかった。総 ORAC 値は発酵とともに増加し、6 週間後は仕込日の約 1.4 倍に上昇した。麦味噌の総 ORAC 値への L-ORAC 値の寄与は、仕込時で約 27.6 %、発酵 6 週間後で約 13.1 %を示した。

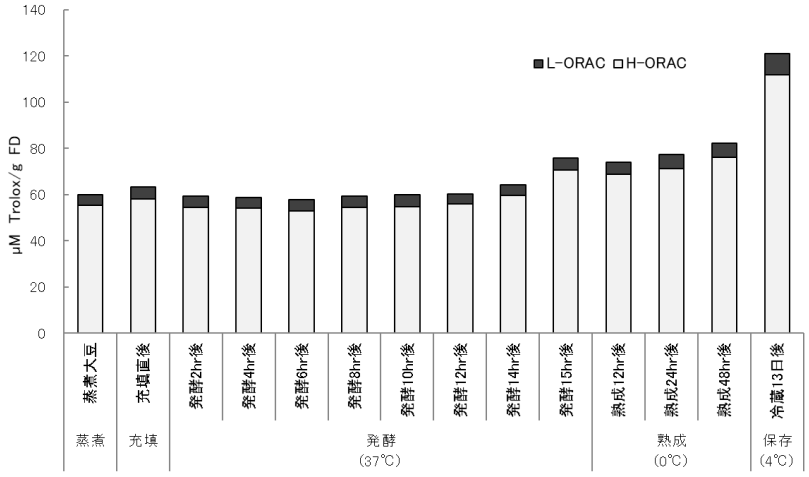


図 1　納豆の抗酸化能の推移

親水性分画中のポリフェノール量の推移は、味噌、納豆ともに H-ORAC 値の挙動に類似しており(図 3)、H-ORAC とポリフェノールの相関は納豆 R=0.9796、麦味噌 R=0.8921 と正の相関を示した (図 4)。一方、親水性分画の褐変度は納豆、麦味噌とも H-ORAC 値の挙動と異なっていた (図 5)。納豆の褐変度はばらつきが大きく、発酵に伴う変化を確認することは出来なかった。麦味噌の褐変度は発酵 1 週間での急激な変化は起こらず、発酵期間を通して段階的に上昇した。H-ORAC と褐変度の相関は、納豆 R=0.007、麦味噌 R=0.726 であった (図 6)。このことから、納豆の親水性抗酸化能の上昇には大豆中のイソフラボンなどポリフェノール類の関与が高く、麦味噌の親水性抗酸化能の上昇には

ポリフェノールとともにアミノカルボニル反応生成物の関与が示唆された。

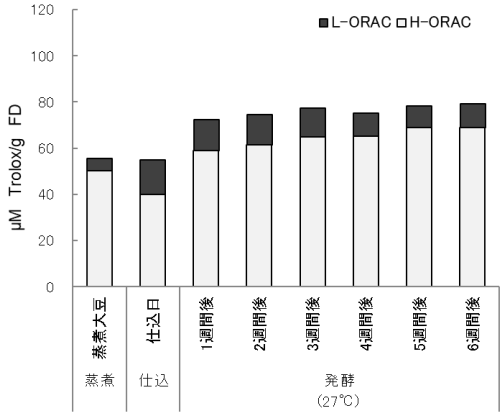


図 2　麦味噌の抗酸化能の推移

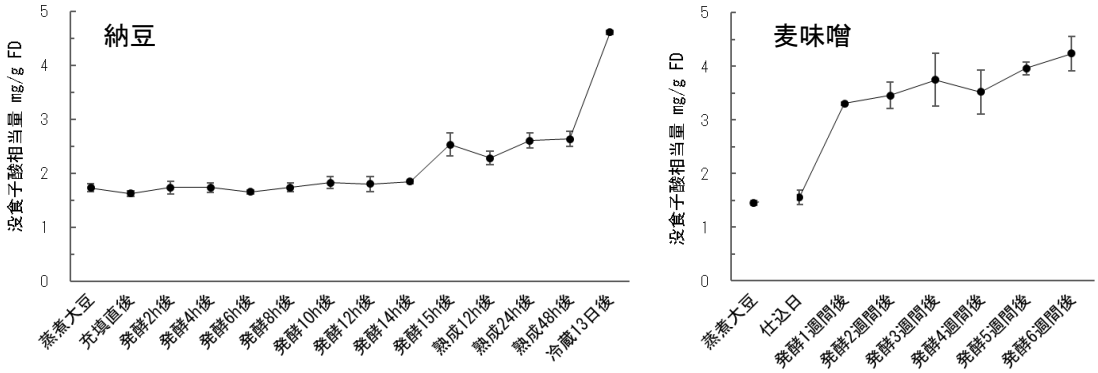


図 3　総ポリフェノール量の推移

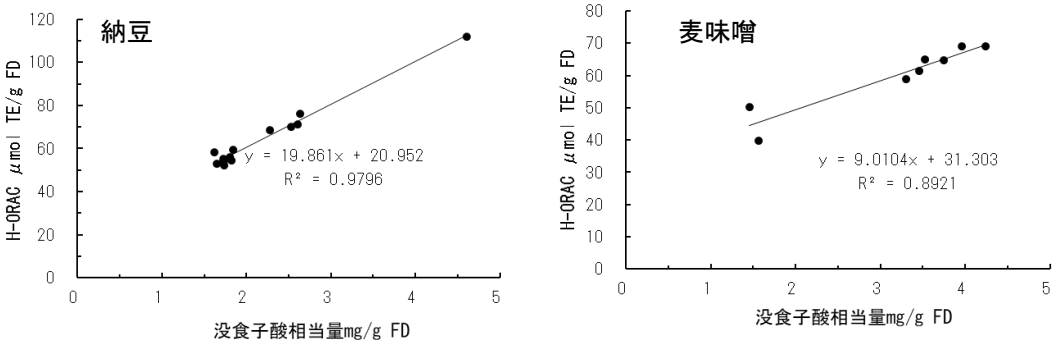


図 4　H-ORAC と総ポリフェノール量の相関

68 平成30年度バイオテクノロジー研究推進会助成研究成果報告書，pp. 14-20 (2019)

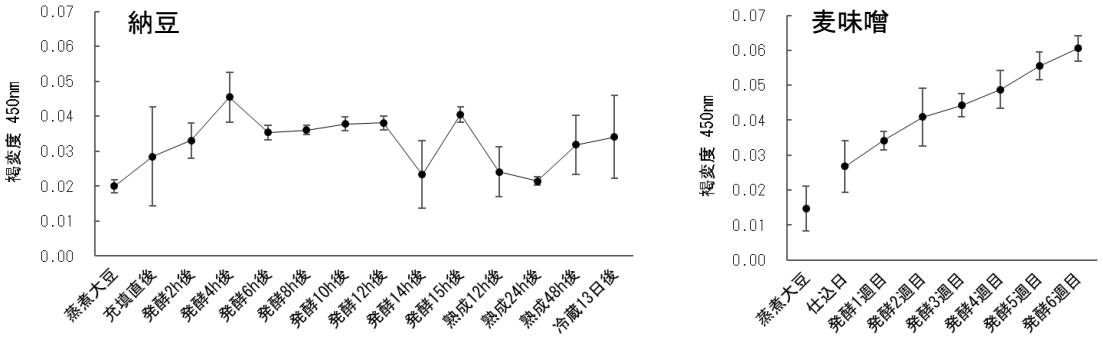


図 5　褐変度の推移

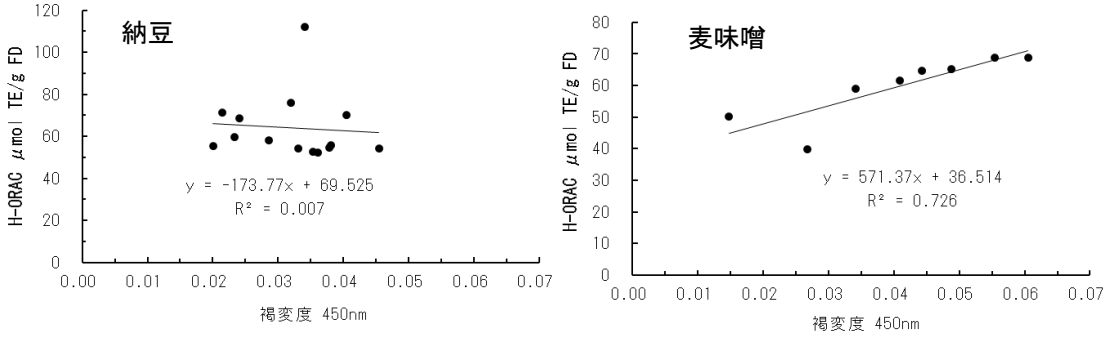


図 6　H-ORAC と褐変度の相関

L-ORAC 値の差が最も大きかった納豆の充填直後と冷蔵 13 日後、麦味噌の仕込日と発酵 6 週間後の試料についてクロマトグラムを比較し、L-ORAC 値が最も高かった納豆冷蔵 13 日後と麦味噌発酵 6 週間後の各フラクションの抗酸化能を評価した。これらの測定結果を重ね書きしたグラフを図 7 および図 8 に示した。クロマトグラムの比較には、ダイオードアレイ検出器で得たスペクトル情報から、検出ピーク数が多かった 210 nm のクロマトグラムを用いた。

充填直後と冷蔵 13 日後の納豆を比較すると、冷蔵 13 日後では 1 分から 3 分にかけてのピークが数、高さとも増加しており、1.06～1.76 分のピークの高さは約 1.5～2.3 倍に上昇した (図 7) 。フラクションの netAUC の値から、L-ORAC への寄与が高い成分は 1～5 番目のフラクション内に存在すると推察した (図 7B) 。麦味噌では、仕込日に比べて発酵 6 週間後で検出されたピークは数、高さともに減少しており、特に 1.52 分のピーク高さは約 3 分の 1、1.78 分のピーク高さはおよそ半分に低下していた (図 8) 。フラクションの抗酸化能は納豆と同様に 1～5 番目の値が高く、2 番目のフラクションの値が最も高値を示した (図 8A) 。またスペクトル情報から、納豆と麦みそに共通して、1.8 分付近のピークが 450 nm、3.7 分～4.8 分の間に検出された複数のピークが 285 nm

に吸収極大を有することがわかった。285 nm に吸収極大を有するピークは蛍光を有しており、励起波長 298 nm、測定波長 325 nm での検出感度が良好であったこと、標準試薬のピークとリテンションタイムが一致していたことから 4 番目と 5 番目のフラクションにはトコフェロール類が存在すると推察した。また、納豆では充填直後よりも 13 日後の方が L-ORAC 値が高値を示したが (図 1) 、4 番目と 5 番目のフラクション中のピーク形状にほとんど変化が見られないことから (図 8)、冷蔵保存後に上昇した L-ORAC 値にはトコフェロール類以外の成分が関与している可能性が高いことが示唆された。

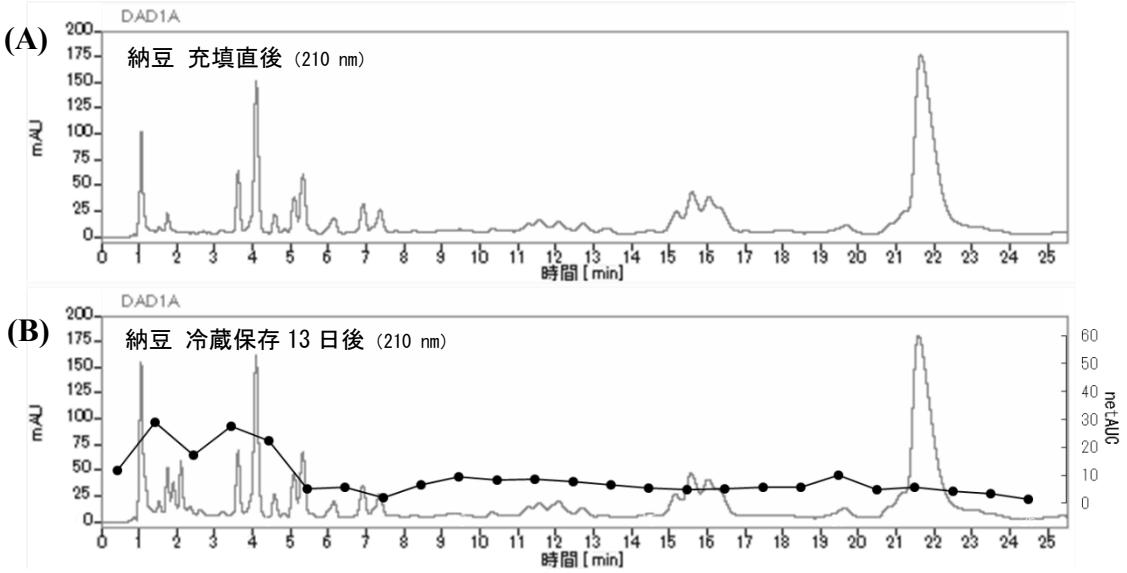


図 7　麦味噌の親油性分画のクロマトグラムおよび各フラクションの netAUC

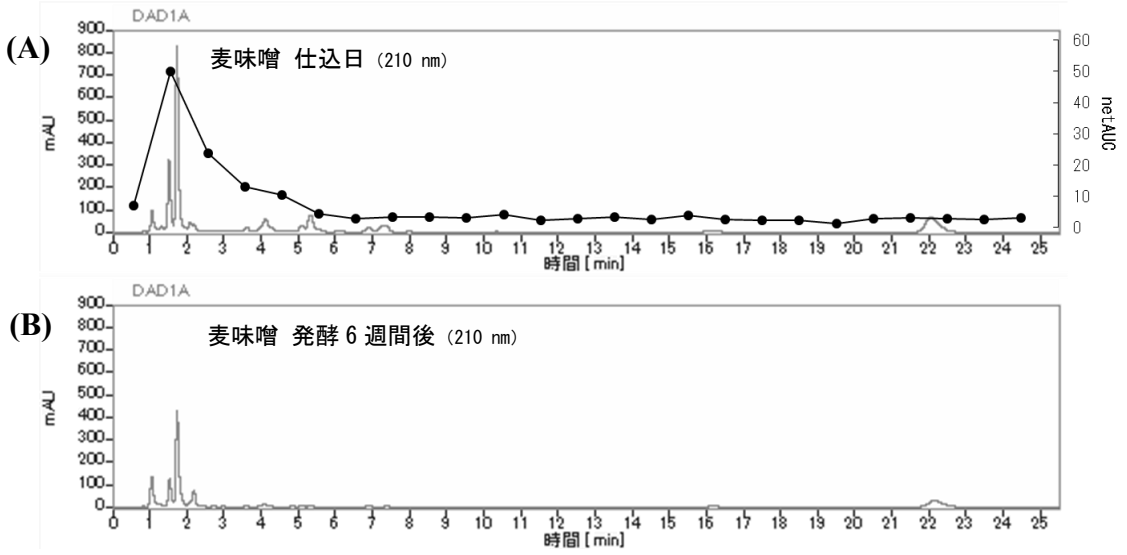


図 8　麦味噌の親油性分画のクロマトグラムおよび各フラクションの netAUC

70 平成30年度バイオテクノロジー研究推進会助成研究成果報告書, pp. 14-20 (2019)

3. まとめ

納豆および麦味噌の製造工程中の抗酸化能の推移をORAC法を用いて評価した結果、納豆は発酵、熟成工程を終えた後の冷蔵保存中にも親水性および親油性の両抗酸化能が上昇することが明らかとなった。一方、麦味噌は発酵により親油性抗酸化能が減少し、親水性抗酸化能が上昇すること、その変化は発酵初期の1週間で起きることが明らかとなった。総 ORAC 値への L-ORAC の寄与は納豆で約 7.5 %、麦味噌で約 13.1%であった。L-ORAC 値への影響が高いと推察したフラクション中には、トコフェロール類以外にも抗酸化成分の存在が示唆されたことから、今後これらの未知成分についてさらに解析を進める予定である。

【謝辞】

本研究は、バイオテクノロジー研究推進会からの研究助成による支援を受けて実施したものであり、ここに厚く御礼申し上げます。また、実験に際しまして試料を提供いただきましたマルキン食品株式会社 宇土工場 松永政弘工場長、同経営企画室開発部 上村正純次長、ホシサン株式会社 品質管理室 久吉貴博様、測定に協力いただきました熊本県産業技術センター 食品加工技術室 佐藤崇雄研究主任に深く御礼申し上げます。

【参考文献】

1. J. Watanabe, T. Oki, J. Takebayashi, K. Yamasaki, Y. Takano-Kshikawa, A. Hino and A. Yasui, Analytical Sciences, 28, 159-165 (2012)
2. J. Watanabe, T. Oki, J. Takebayashi, K. Yamasaki, Y. Takano-Kshikawa, A. Hino and A. Yasui, Biosci. Biotechnol. Biochem., 77, 857-859 (2013)
3. 鶴田裕美, 柘植圭介, 吉村臣史, 江口良寿, 小金丸和義, 佐賀県工業技術センター研究報告書, 36-38 (2007)

編集委員会

委員長　土村 将範
委　員　松尾 英信
渡辺 秀典
松枝　寛
前田 和輝
吉田 恭平
龍　直哉
水上 浩之
藤野 加奈子

熊本県産業技術センター研究報告　第 55 号　令和元年度

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：令和２年度