

ISSN 1883-2350

CODEN : SKGKBP

REPORTS
OF THE
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
OF SHIZUOKA PREFECTURE
No.12 OCTOBER 2019

静岡県工業技術研究所研究報告

第 12 号
令和元年10月

静岡県工業技術研究所
静岡市葵区牧ヶ谷2078番地

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHIZUOKA PREFECTURE
2078 Makigaya, Aoi-ku, Shizuoka city, Shizuoka, 421-1298 Japan

目次

静岡県工業技術研究所（静岡）

I 報 告

- 1 溶浸法による高比強度複合材料の開発
.....松下五樹、石田公一、北村 仁 1
- 2 ポリプロピレンのめっき特性に及ぼす添加剤の影響
.....田中宏樹 4
- 3 ホットメルト接着剤のトラブル事例とその接着特性
.....本間信行、渥美博安、片桐誠一郎、岩本 里 9
- 4 赤外分光イメージング技術を活用したPP/CNFコンポジットのCNF分散性評価
.....菅野尚子、志田英士、田村克浩、青木憲治 14
- 5 柑橘の機能性に着目した加工食品の開発
.....松野正幸、浅沼俊倫、三宅健司、杉本芳邦、油上 保、濱崎 櫻、
山家一哲、池ヶ谷篤、片岡良充、伊藤 篤、小鍋彰久 18
- 6 静岡県の自然界より分離された乳酸菌の健康機能性評価
.....袴田雅俊、三宅健司 22
- 7 廃石膏ボードを利用したリン回収システムの研究開発
ー 回収したリンの肥料としての評価 ー
.....中島大介、松下和弘、一家崇志 28
- 8 セルロースナノファイバーを活用したバラ化粧品の開発
.....石橋佳奈、山下里恵、前田研司、佐藤 真、柏木 敏、高田勝己 32
- 9 介護・福祉用クッションの改良支援
ー クッションビーズの耐熱化 ー
.....村松重緒 38

II 研究ノート

- 1 プログラミング教材活用による中小企業のIoT導入支援事例
.....岩崎清斗、橘川義明 41
- 2 照明シミュレーションのための屋外光環境データ化技術（第1報）
.....豊田敏裕 43

3	茶の実搾油残渣を利用した茶の実澱粉の開発	渡瀬隆也、大塚喜美江、武田好訓	45
4	酪農作業における負担の検討		
	－ 実働時間及び姿勢の安定性に着目して －	大賀久美、船井 孝、易 強、多々良哲也、小林広人、片山信也	47
5	セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化		
	－ モルタルへのCNF添加試験 －	村松重緒、前田研司、渡邊雅之、長澤 正	49
6	セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化		
	－ 水性塗料への応用 －	渡邊雅之、前田研司、村松重緒、長澤 正、西村佳幸、加藤千博	51

Ⅲ 再 報

1	メラミンフォームとグラスウールの非音響パラメータと音響特性の比較	木野直樹	53
---	----------------------------------	------	----

Ⅳ 抄 録

1	X線CTを用いたウレタンフォーム製マットレスの変形状計測手法の検討	船井 孝、鈴木敬明、横田秀夫、深作和明、姫野龍太郎、 中村佐紀子、袴田恭正、前嶋文明	55
2	セルロースナノファイバーを添加した酢酸ビニル樹脂接着剤の接着性能	前田研司、櫻川智史、山田雅章	56
3	セルロースナノファイバーによる香り徐放性の挙動評価	石橋佳奈、山下里恵、前田研司	57

沼津工業技術支援センター

Ⅰ 研究ノート

1	しずおか有用微生物ライブラリを活用した静岡サワーエールの開発 (第1報)		
	－ 最適乳酸菌株の選抜 －	望月玲於、勝山 聡、鈴木雅博、岩原健二	59
2	葛の花から分離した酵母によるプラント規模の試験醸造	黒瀬智英子、鈴木雅博、勝山 聡、岩原健二	61
3	難加工材の鍛造成形に必要な設計支援技術の開発	本多正計、是永宗祐	63

- 4 加工シミュレータの解析精度の評価
竹居 翼、本多正計 64
- 5 生体適合性材料（チタン合金）の高温圧縮試験による材料特性データの取得
是永宗祐、本多正計 66

II 抄 録

- 1 EMA-PCR-DGGE法によるフルーツ缶詰製造工場からの耐熱性菌探索
高木啓詞、太田俊也、松村英功、望月光明、加藤雄成 勝亦正浩 68

富士工業技術支援センター

I 報 告

- 1 セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化
 - CNFの内添紙への利用 -
山口智久、白井 圭、齊藤将人 69
- 2 茶葉CNFの調製法と塗工布の特性評価
河部千香、齊藤将人、佐々木香織、濱田仁美 76
- 3 異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発（第3報）
高木 誠、稲葉彩乃、井出達樹、真野 毅 83
- 4 異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発（第4報）
 - プラズマ照射による接着強度向上 -
稲葉彩乃、高木 誠、井出達樹、真野 毅 87
- 5 牛の分娩検知システムの開発（第2報）
中山 洋、井出達樹、真野 毅、赤松裕久、小林信明、一言貴則 91

II 研究ノート

- 1 セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化
 - CNFの微細化処理回数の違いが紙の引張強さに与える影響 -
山口智久、齊藤将人 94
- 2 水に解けないトイレットペーパーの原因追及と対策（第2報）
齊藤和明、深沢博之、山口智久、木野浩成 97
- 3 セルロースナノファイバーの地域産業の活性化
 - 産業用特殊紙への応用 -
白井 圭、齊藤将人、河部千香、大竹正寿、 100
 山口智久、鮫島徳義、佐野浩之

4 異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発 (第5報)	
- プラズマ照射における接着力向上効果と表面自由エネルギー変化との相関評価 -	
.....井出達樹、高木 誠、稲葉彩乃、真野 毅	103

Ⅲ 抄 録

1 セルロースナノファイバー添加パルプ繊維シートにおける歩留まりと引張強さの関係	
.....山口智久、齊藤将人、小瀬亮太	105

浜松工業技術支援センター

Ⅰ 報 告

1 マイクロチップレーザー試用プラットフォームの構築	
.....鷺坂芳弘、川崎泰介、平等拓範、佐野雄二	107
2 各種金属腐食生成物及び表面処理工程液の元素及び化合物情報のデータベース化	
.....吉岡正行、植松俊明、菊池圭祐、望月智文、伊藤芳典	111
3 研究開発用公共施設の経済波及効果	
.....大川勝正	117

Ⅱ 研究ノート

1 分光計測による表面粗さ推定 (第1報)	
.....中野雅晴、太田幸宏	127
2 シミュレーションを用いたヒートシンクの放熱性に対する設計パラメータの寄与	
.....針幸達也、長津義之、岩澤 秀、渥美博安	129
3 イオンミリングを用いためっき薄膜の金属組織観察	
.....望月智文、田光伸也、谷口 諒、仲山昌宏	131

Ⅲ 抄 録

1 フェムト秒レーザーピーンフォーミングによる薄板曲げの効率向上	
.....鷺坂芳弘、植田浩安、山下清光	133
2 超短パルスレーザーピーンフォーミング	
.....鷺坂芳弘	134
3 過熱水蒸気により作製した竹由来活性炭の細孔構造と電気二重層キャパシタ特性	
.....菊池圭祐、山下里恵、櫻川智史、蓮見啓悟、向井康裕、 小早川浩也、若林正二郎、斎藤幸恵	135
4 酸添加によるコーヒー抽出残さの高収率炭素化とメソポア活性炭製造	
.....菊池圭祐、山下里恵、櫻川智史、斎藤幸恵	136

分野別目次

バイオ分野

I 研究ノート

- 1 しずおか有用微生物ライブラリを活用した静岡サワーエールの開発（第1報）
 ー 最適乳酸菌株の選抜 ー
望月玲於、勝山 聡、鈴木雅博、岩原健二 59
- 2 葛の花から分離した酵母によるプラント規模の試験醸造
黒瀬智英子、鈴木雅博、勝山 聡、岩原健二 61

II 抄 録

- 1 EMA-PCR-DGGE法によるフルーツ缶詰製造工場からの耐熱性菌探索
高木啓詞、太田俊也、松村英功、望月光明、加藤雄成 勝亦正浩 68

食品分野

I 報 告

- 1 柑橘の機能性に着目した加工食品の開発
松野正幸、浅沼俊倫、三宅健司、杉本芳邦、油上 保、濱崎 櫻、
 山家一哲、池ヶ谷篤、片岡良充、伊藤 篤、小鍋彰久 18
- 2 静岡県の自然界より分離された乳酸菌の健康機能性評価
袴田雅俊、三宅健司 22

II 研究ノート

- 1 茶の実搾油残渣を利用した茶の実澱粉の開発
渡瀬隆也、大塚喜美江、武田好訓 45

環境分野

I 報 告

- 1 廃石膏ボードを利用したリン回収システムの研究開発
 ー 回収したリンの肥料としての評価 ー
中島大介、松下和弘、一家崇志 28

光分野

I 報 告

- 1 マイクロチップレーザー試用プラットフォームの構築
鷺坂芳弘、川崎泰介、平等拓範、佐野雄二 107

II 研究ノート

- 1 分光計測による表面粗さ推定（第1報）
中野雅晴、太田幸宏 127

III 抄 録

- 1 フェムト秒レーザーピーンフォーミングによる薄板曲げの効率向上
鷺坂芳弘、植田浩安、山下清光 133

2 超短パルスレーザーピーンフォーミング鷺坂芳弘	134
----------------------	-----------	-----

材料分野

I 報 告

1 溶浸法による高比強度複合材料の開発松下五樹、石田公一、北村 仁	1
2 ポリプロピレンのめっき特性に及ぼす添加剤の影響田中宏樹	4
3 ホットメルト接着剤のトラブル事例とその接着特性本間信行、渥美博安、片桐誠一郎、岩本 里	9
4 赤外分光イメージング技術を活用したPP/CNFコンポジットのCNF分散性評価菅野尚子、志田英士、田村克浩、青木憲治	14
5 各種金属腐食生成物及び表面処理工程液の元素及び化合物情報のデータベース化吉岡正行、植松俊明、菊池圭祐、望月智文、伊藤芳典	111

II 研究ノート

1 イオンミリングを用いためっき薄膜の金属組織観察望月智文、田光伸也、谷口 諒、仲山昌宏	131
---------------------------	--------------------------	-----

機械電子分野

I 報 告

1 異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発 (第3報)高木 誠、稲葉彩乃、井出達樹、真野 毅	83
2 異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発 (第4報)稲葉彩乃、高木 誠、井出達樹、真野 毅	87
- プラズマ照射による接着強度向上 -		
3 牛の分娩検知システムの開発 (第2報)中山 洋、井出達樹、真野 毅、赤松裕久、小林信明、一言貴則	91

II 研究ノート

1 プログラミング教材活用による中小企業のIoT導入支援事例岩崎清斗、橋川義明	41
2 照明シミュレーションのための屋外光環境データ化技術 (第1報)豊田敏裕	43
3 難加工材の鍛造成形に必要な設計支援技術の開発本多正計、是永宗祐	63

4	加工シミュレータの解析精度の評価	竹居 翼、本多正計	64
5	生体適合性材料（チタン合金）の高温圧縮試験による材料特性データの取得	是永宗祐、本多正計	66
6	異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発(第5報) ー プラズマ照射における接着力向上効果と表面自由エネルギー変化との相関評価 ー	井出達樹、高木 誠、稲葉彩乃、真野 毅	103
7	シミュレーションを用いたヒートシンクの放熱性に対する設計パラメータの寄与	針幸達也、長津義之、岩澤 秀、渥美博安	129
Ⅲ 再 報			
1	メラミンフォームとグラスウールの非音響パラメータと音響特性の比較	木野直樹	53
製紙分野			
I 報 告			
1	セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化 ー CNFの内添紙への利用 ー	山口智久、白井 圭、齊藤将人	69
2	茶葉CNFの調製法と塗工布の特性評価	河部千香、齊藤将人、佐々木香織、濱田仁美	76
II 研究ノート			
1	セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化 ー CNFの微細化処理回数の違いが紙の引張強さに与える影響 ー	山口智久、齊藤将人	94
2	水に解けないトイレットペーパーの原因追及と対策（第2報）	齊藤和明、深沢博之、山口智久、木野浩成	97
3	セルロースナノファイバーの地域産業の活性化 ー 産業用特殊紙への応用 ー	白井 圭、齊藤将人、河部千香、大竹正寿、 山口智久、鮫島徳義、佐野浩之	100
Ⅲ 抄 録			
1	セルロースナノファイバー添加パルプ繊維シートにおける歩留まりと引張強さの関係	山口智久、齊藤将人、小瀬亮太	105

ユニバーサルデザイン・工芸分野

I 報 告

- 1 セルロースナノファイバーを活用したバラ化粧品の開発
.....石橋佳奈、山下里恵、前田研司、佐藤 真、柏木 敏、高田勝己 32
- 2 介護・福祉用クッションの改良支援
ー クッションビーズの耐熱化 ー
.....村松重緒 38

II 研究ノート

- 1 酪農作業における負担の検討
ー 実働時間及び姿勢の安定性に着目して ー
.....大賀久美、船井 孝、易 強、多々良哲也、小林広人、片山信也 47
- 2 セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化
ー モルタルへのCNF添加試験 ー
.....村松重緒、前田研司、渡邊雅之、長澤 正 49
- 3 セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化
ー 水性塗料への応用 ー
.....渡邊雅之、前田研司、村松重緒、長澤 正、西村佳幸、加藤千博 51

III 抄 録

- 1 X線CTを用いたウレタンフォーム製マットレスの変形形状計測手法の検討
.....船井 孝、鈴木敬明、横田秀夫、深作和明、姫野龍太郎、
中村佐紀子、袴田恭正、前嶋文明 55
- 2 セルロースナノファイバーを添加した酢酸ビニル樹脂接着剤の接着性能
.....前田研司、櫻川智史、山田雅章 56
- 3 セルロースナノファイバーによる香り徐放性の挙動評価
.....石橋佳奈、山下里恵、前田研司 57
- 4 過熱水蒸気により作製した竹由来活性炭の細孔構造と電気二重層キャパシタ特性
.....菊池圭祐、山下里恵、櫻川智史、蓮見啓悟、向井康裕、
小早川浩也、若林正二郎、斎藤幸恵 135
- 5 酸添加によるコーヒー抽出残さの高収率炭素化とメソポア活性炭製造
.....菊池圭祐、山下里恵、櫻川智史、斎藤幸恵 136

その他

I 報 告

- 1 研究開発用公共施設の経済波及効果
.....大川勝正 117

REPORTS
OF THE
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
OF SHIZUOKA PREFECTURE

静岡県工業技術研究所研究報告

静岡県工業技術研究所
静岡市葵区牧ヶ谷2078番地

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHIZUOKA PREFECTURE
2078 Makigaya, Aoi-ku, Shizuoka city, Shizuoka, 421-1298 Japan

溶浸法による高比強度複合材料の開発

金属材料科

松下五樹*

アドバンスコンポジット株式会社

石田公一 北村 仁

Development of composite materials with high specific strength using an infiltration technique

Itsuki MATSUSHITA, Kouichi ISHIDA and Hitoshi KITAMURA

Magnesium-aluminum oxide based composite materials were developed using an infiltration technique. Firstly, porous precursors were molded by compressing the aluminum oxide powder and fiber. Then, pure magnesium was infiltrated into each precursor in an argon-flow atmosphere. It was found that the aluminum oxide fiber enhanced the bending strength of the composite materials up to 432.6 MPa.

Keywords : composite material, magnesium, aluminum oxide, infiltration technique

キーワード：複合材料、マグネシウム、酸化アルミニウム、溶浸法

1 はじめに

近年、車体の軽量化による省エネルギー化を目指す自動車業界をはじめ、多くの分野において軽量かつ高強度な材料が求められており、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）やガラス繊維強化プラスチック（GFRP）などの複合材料が実用化され、様々な分野において利用が広がっている。

軽量高強度材料が必要とされている分野の1つであるロボット産業では、特に半導体などの製造装置において精密な動きの制御が必要とされており、強度のほか吸振性などの特性も要求される。マグネシウム（以下Mg）は密度が 1.74g/cm^3 とアルミニウム（以下Al）の $2/3$ 程度、鉄の $1/4$ 程度であり他の構造材料として利用される金属と比較して非常に軽量である上、他の素材に比べて吸振性が高いという特徴がある。しかしながらMgおよびMg合金はAl合金や鉄鋼材料と比較して強度が低いという問題を抱えている。

本研究では軽量金属であるMgを基とした複合材料を開発することにより、密度を抑えつつ強度の向上を図った。複合材料の作製方法としては、比較的簡単な設備で複合化が可能な溶浸法を選択した。溶浸法は粉末を圧粉するなどにより作製した多孔質のフォーム材に対し、融点以上に加熱して溶解させた金属を染み込ませることで複合化を行う。本研究では、外圧は加えずにフォーム材と熔融金属の反応や毛細管現象などを利用して金属を浸透させる自己溶浸法を採用した¹⁾。自

己溶浸法はプレス機などの設備が必要無いため、電気炉等の比較的簡単な設備で複合材料が作製できるという利点があるが、一方で金属が浸透していくかどうかは境界面の状態や使用する材料の相性に大きく左右されるという欠点がある。

これまでの研究により、フォーム材に酸化アルミニウム（以下 Al_2O_3 ）粉末を使用することでMgの自己溶浸による複合材料が作製可能なこと、複合化によって密度の上昇を抑えつつ硬さを大きく向上させることが可能であることが分かっている²⁾。本研究ではフォーム材の Al_2O_3 について一部を粉末から繊維に置換することにより複合材の機械的性質の向上を目指した。

2 方法

図1に自己溶浸法によるMg- Al_2O_3 複合材料の作製方法の概略を示す。フォーム材としては、粉末状 Al_2O_3 をベースとし、フォーム材のうち所定の質量割合を繊維状 Al_2O_3 に置き換えた組成比で混合後、50MPaで $\Phi 10\text{mm}$ 、高さ3mm前後に圧粉することでフォーム材を作製した。作製したフォーム材の上に、フォーム材と体積が同程度になるように切り出した金属Mgを置き、高純度アルゴン（以下Ar）をフローさせた電気炉中に設置した。均熱性を保つために一度 500°C で保持した後、 700°C まで加熱することで溶浸をさせた（図2）。作製した複合材料は表面を研磨して酸化物などを除去した。

*) 現 沼津工業技術支援センター 機械電子科

機械的性質の評価においては、ビッカース硬さ試験（荷重：98.17N）および、セラミック材料の強度試験として広く使用されている3点曲げ試験を行った。

3 結果

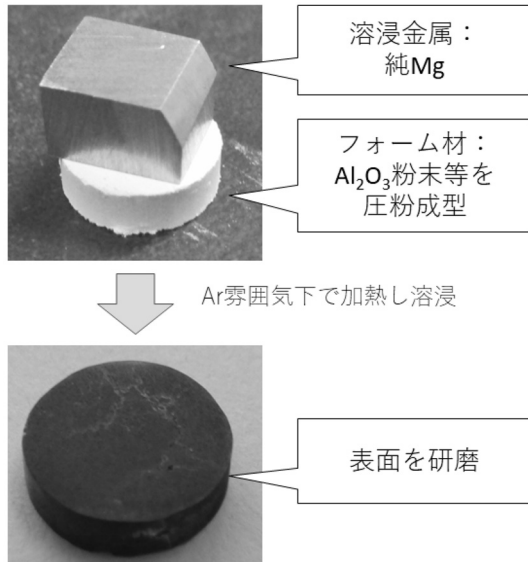


図1 自己溶浸法による複合材料の作製方法

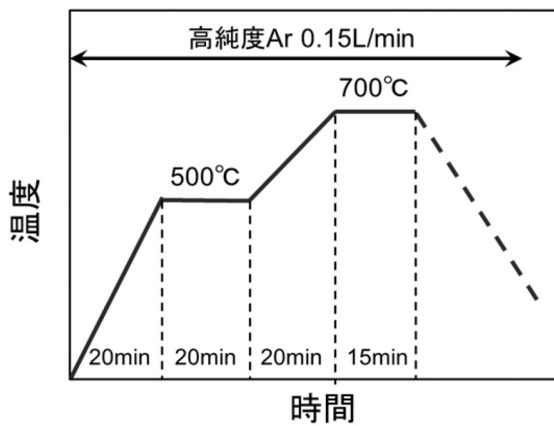


図2 溶浸熱処理条件

図3に、 Al_2O_3 繊維の添加量を0-100wt%で変化させた際の曲げ強さの変化を示す。 Al_2O_3 繊維添加量を25wt%とした際に最大値である432.6MPaの曲げ強さを得ることが出来た。しかし Al_2O_3 繊維添加量をさらに増やしていくと曲げ強さは低下傾向を示し、 Al_2O_3 繊維添加量が75wt%で最低値となった。なお、同様の条件で測定した金属Mg単体の曲げ強さは300MPa程度であり、複合化により曲げ強さが向上することが確認された。

図4に、 Al_2O_3 繊維の添加量を0-100wt%で変化させた際のビッカース硬さの変化を示す。ビッカース硬さも曲げ強さと同様の傾向を示し、 Al_2O_3 繊維添加量が

25wt%で最大値となる285HVとなり、 Al_2O_3 繊維添加量75wt%において最低値となった。金属Mg単体のビッカース硬さは30HV程度であり、複合化により硬さが大きく向上することが分かった。

4 考察

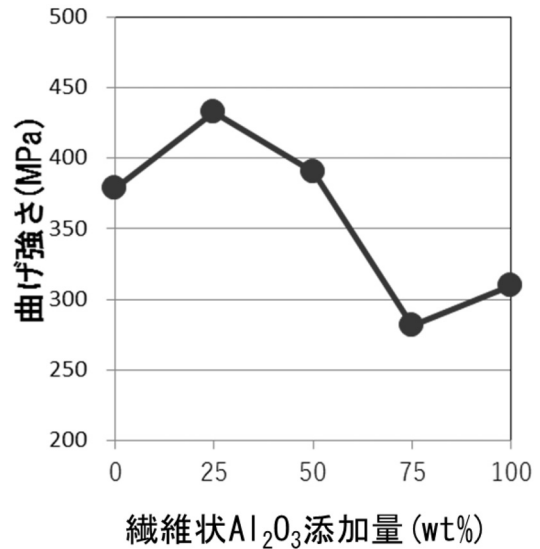


図3 Mg- Al_2O_3 複合材の繊維状 Al_2O_3 添加量に対する曲げ強さの変化

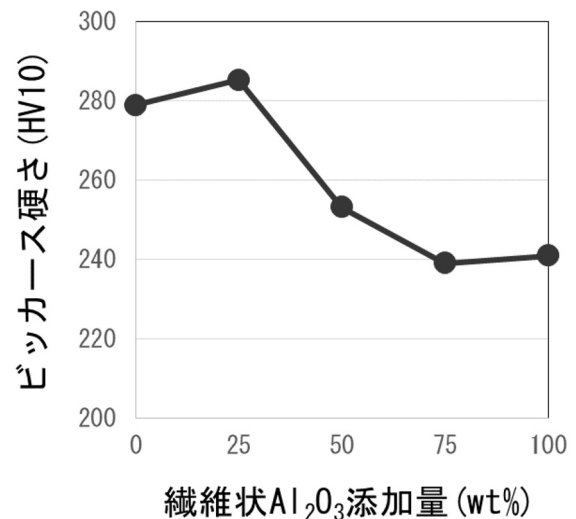


図4 Mg- Al_2O_3 複合材の繊維状 Al_2O_3 添加量に対するビッカース硬さの変化

純Mgに対し機械的性質が向上したMg- Al_2O_3 複合材料であるが、いくつかの問題点を抱えている。1つ目は、溶浸前のフォーム材が非常に脆くて崩れやすく、サンプルの大型化が困難なことである。対策としては圧粉時のバインダーの使用、溶浸前の焼結などが考えられ、強度を維持しつつ大型のサンプルが作製出来るフォーム材の作製技術の開発が必要である。2つ目は、今

回溶浸させた金属は純Mgであるため、耐食性が低いという点である。図5に塩水噴霧試験による耐食性の調査結果を示す。(b)に示すように、Mg合金の一つであるAZ91では180minの塩水噴霧試験後も概観上大きな腐食は認められなかったが、(a)に示すMg-Al₂O₃複合材料では塩水噴霧後に表面が腐食している様子が観察された。耐食性を向上させつつ、溶浸させた際の強度を低下させないようなMgへの添加元素の調査が必要であると考えられる。

5 まとめ

今回、自己溶浸法によりMg-Al₂O₃複合材料の作製を行い、繊維状Al₂O₃の添加により曲げ強さの向上が確認できた。しかし今回作製された複合材料は溶浸前のフォーム材が非常に脆く、サンプルの大型化が難しいこと、純Mgを溶浸させているため耐食性に劣るといった問題点を抱えており、実用化のためには更なる研究、改良が必要であると考えられる。

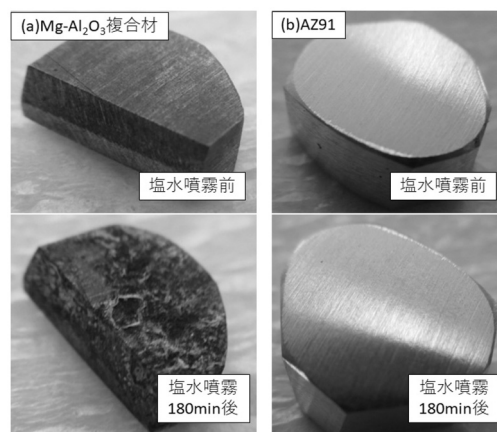


図5 塩水噴霧180min前後の外観写真 (a) Mg-Al₂O₃複合材 (b)AZ91単体

参考文献

- 1) 大蔵明光：金属基複合材料（MMC）の製法と性質．日本金属学会誌，29巻2号，91－100（1990）
- 2) 増井裕久：溶浸法による複合材料の作製技術の開発．平成29年度静岡県工業技術研究所研究発表会，グランシップ（2018）

ポリプロピレンのめっき特性に及ぼす添加剤の影響

金属材料科 田中宏樹

Effect of additives on the adhesion of polypropylene to plating

Hiroki Tanaka

In this research, we evaluated the effects of additives, namely, cellulose nanofibers (CNF) and dispersants for CNF dispersion, on the mechanical properties of plating on polypropylene containing the additives. As a pretreatment method for plating, the surface of a sample was roughened by UV irradiation after being caused to swell with an organic solvent (xylene). Subsequently, the electro-less nickel plating and the electrolytic copper plating were applied to the samples, and measured the adhesion strength of the plating. As a result, it was found that the adhesion strength of the plating was improved when a dispersant with a high solubility parameter was added to the polypropylene. The reason may be as follows. As the solubility parameter of the polypropylene approaches xylene due to the addition of the dispersant, the swelling property of the material caused by the organic solvent in the pretreatment step of plating increases. Irradiating the sample whose swelling amount has increased with UV introduces fine irregularities in the sample, and the physical adhesion strength between the resin and the plating film is improved consequently.

Keywords : plating, cellulose nanofiber, polypropylene

キーワード : めっき、セルロースナノファイバー、ポリプロピレン

1 はじめに

ポリプロピレン (PP) は、低比重性、機械物性、優れた成型加工性を持つことから、自動車部品用の樹脂材料のうち約半分を占め、自動車用プラスチック材料の主流となっている¹⁾。一方で、PPはクロム酸によるエッチングがされにくいことから、めっきを施すことが難しく、自動車部材などで用いられる場合の加飾は塗装や材料着色などによる場合が多い²⁾。しかし、めっきには独自の意匠性を付与できることや、電磁波シールド性、耐食性、機械強度などの耐久性を付与できるなどの利点があり、PPの用途展開のためにはめっき性の評価は重要と考えられる。また、近年、自動車業界からはPPのさらなる機械特性の向上やCO₂排出源の削減による環境適応性の向上などの要求がある。その対応策の一つとして、自然由来であり、鉄鋼に対して5倍程度の引っ張り破断強度を持つとされる、セルロースナノファイバー (CNF) をPPに複合化する技術への取り組みが盛んになっている³⁾。PPに対してCNFを複合化する際には、分散剤を必要とする場合が多く、CNFの効果と合わせて分散剤が樹脂の特性へ与える影響についても考慮すべきである。本研究ではPPにCNFおよび分散剤を添加することによる樹脂とめっきの密着性への影響

を調査した。

2 材料と方法

2.1 樹脂試料作製

本研究で評価した各試料の材料を表1に示す。試料①～⑥全てについて、PPは日本ポリプロ(株)製ポリプロピレン (ノバテックPP) を用いた。PPと混練するCNFは水分散タイプ (CNF-A) と粉末タイプ (CNF-B) の2種類について検討した。試料②についてはエチレン系コポリマー (分散剤I) のみを添加し、試料③については分散剤IとともにCNF-Aの配合比率を2 wt%として添加し、試料を作製した。

表1 各試料に用いた材料

試料①	PP
試料②	PP、分散剤 I
試料③	PP、分散剤 I、CNF-A
試料④	PP、CNF-B
試料⑤	PP、分散剤 II
試料⑥	PP、分散剤 II、CNF-B

CNF-Bについては、分散剤を選択する予備試験として、マレイン酸変性ポリプロピレン2種（分散剤IIおよび分散剤III）に対してCNF-Bを添加した試料を作製し、パーキンエルマー社製赤外分光イメージング装置（Frontier Spotlight 400）を用いて分散性を評価した（図1）。この結果から、分散性の高かった分散剤IIIをCNF-Bの混練時の分散剤として採用した。樹脂試料の作製工程を図2に示す。試料④～⑥での材料の配合比率は、それぞれ重量でPP：CNF=97：3、PP：分散剤=97：3、PP：分散剤：CNF=94：3：3とした。樹脂混練にはテクノベル(株)製2軸混練押出機（KZW20TW-45MG-NH-1100SKG）を用いて押出を行い樹脂フィラメントとし、ペレタイザを用いてペレットを調製した。ペレットは80℃、4hrで乾燥したのちに、樹脂プレス機を用いて、180℃、4.1kPa、5min（保持時間）の条件でプレス成型を行って樹脂板とした。

試料サイズは30mm×90mm、厚さ2mmとし、試料の表面状態を統一する目的で、耐水研磨紙を用いて最大高さRz=5～6μm（算術平均粗さRa=0.8～1.0μm程度）に調製し、めっき用の試料とした。試料の表面粗さについてはアメテック(株)製触針式表面粗さ形状測定機（フォームタリサーフ PG1840）を用いて計測し、評価した。

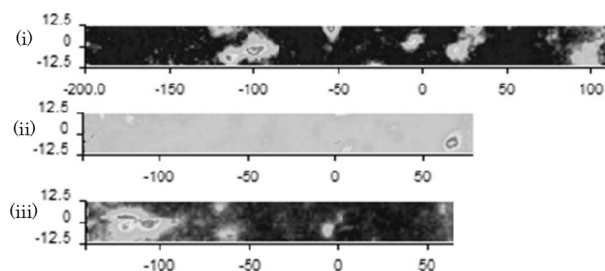


図1 試料断面における赤外分光イメージングによるCNF濃度分布

(i)CNF-Bのみ添加、(ii)CNF-B、分散剤II添加、(iii)CNF-B、分散剤III添加
（画像はカラーをモノクロ変換して記載）

大 ■ 小
濃度分布の表示方法

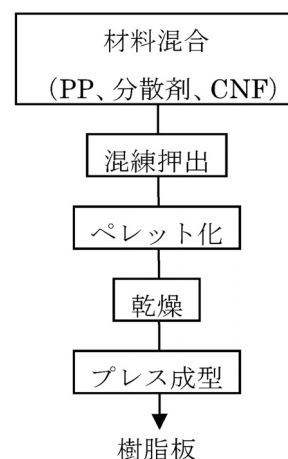


図2 樹脂試料作製工程

2.2 めっき工程

めっき工程及び評価方法を図3に示す。めっきの密着性には前処理工程が大きな影響を及ぼすと考えられる。本研究では、めっきの前処理（表面粗化工程）として、環境負荷物質であるクロム酸などを用いず、PPへのめっき手法として実例のある、膨潤（有機溶剤浸漬）後にUV照射を用いる手法について検討した⁴⁾。有機溶媒はキシレン（特級）を用い、浸漬条件は70℃、30minとした。また、UV照射には、江東電気(株)製小型紫外線表面処理装置（KOL1-300）を用い、UV照射強度および処理時間はそれぞれ60mW/cm²、15minとした。めっき工程には、キザイ(株)製化学ニッケルめっき液（ナイコプレートプロセス）を用い、パラジウム触媒を用いた無電解ニッケルめっきののちに銅置換処理を施し、奥野製薬工業(株)製硫酸銅めっき用光沢剤（トップルチナ870）を用い、電気銅めっきを行った。電気銅めっきの電流密度は1, 2, 3 A/dm²の3条件とし、膜厚が20μmになるようめっき時間を調整した。

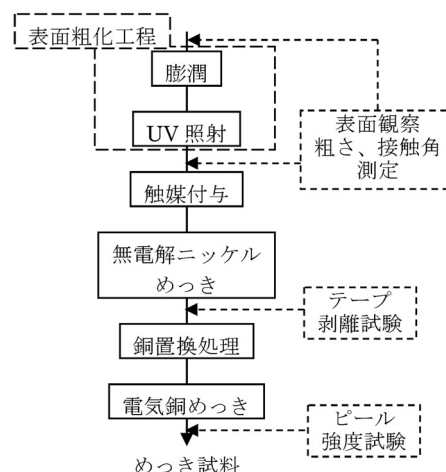


図3 めっき工程および評価方法

2.3 評価方法

無電解ニッケルめっきの密着性を定性的に確認するために、無電解ニッケルめっき後の試料について、セロハンテープ（3M社製Scotch Brand Tape）を密着させたのちに引き剥がす簡易的なテープ剥離試験を行い、剥離した無電解ニッケルめっきの様子から、めっきの表面粗化工程を評価した。さらに定量的にめっきの密着性を評価するために、電気銅めっき後の試料について、(株)島津製作所製精密万能試験機（オートグラフ AG-X plus）を用い、専用の治具により90°剥離時のピール強度（引きはがし強度）の測定を実施した（図6）。また、表面粗化工程による表面粗さと水滴接触角（試料表面ぬれやすさ）の変化を評価した。接触角はAttension社製微小面積接触角計（Theta）を用いて計測し、評価した。また、表面性状は(株)日立ハイテクノロジーズ製走査型電子顕微鏡（S3700-N）を用い、加速電圧15kVとして観察した。

3 結果および考察

3.1 前処理条件（溶剤による膨潤およびUV照射処理）の有効性の確認

試料①についてテープ剥離試験の結果を図4に示す。膨潤およびUV照射により、めっきと樹脂との密着性が改善し、テープによる剥離量が少なくなる傾向が見られ、膨潤およびUV照射を行った試料では剥離が見られず、めっきと樹脂との間に良好な密着性が得られた。これより、PPに対しては膨潤ならびにUV照射がめっきの表面粗化工程として有効であることが確認された。

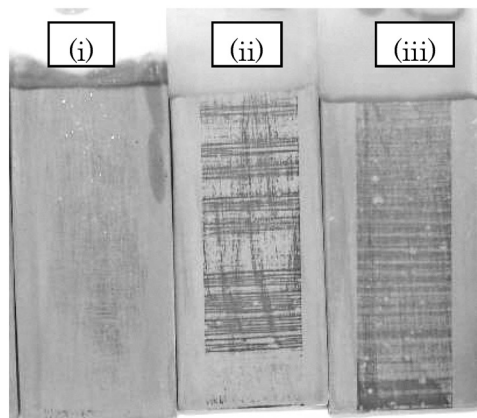


図4 表面粗化工程の有無によるめっき密着強度の変化
 (i)膨潤+UV照射 (ii)UV照射のみ (iii)表面粗化なし

3.2 めっき条件の検討

試料①における電流密度とピール強度との相関を図5に示す。ピール強度は1 A/dm²から2 A/dm²においては上昇するが、2 A/dm²以上の電流密度では変化しないことがわかった。そこで、各試料のめっき時の電流密度は2 A/dm²に統一して試料を作製した。

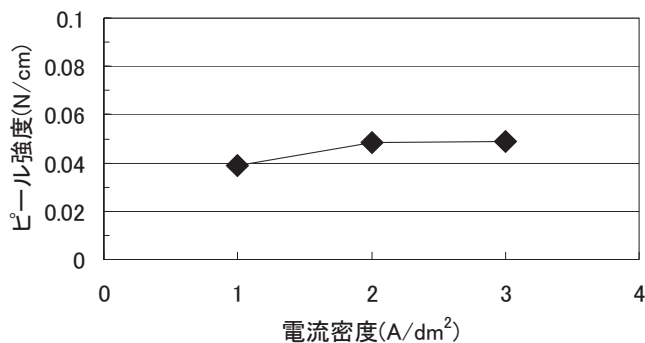


図5 電流密度によるめっきのピール強度

3.3 CNFおよび分散剤添加効果の評価

各試料に対するめっきのピール強度を図6に示す。各試料の測定数は3とした。試料①、④～⑥についてはピール強度は0.1N/cm前後であったが、試料②、③については0.2N/cm前後であり、CNF-Aを加えた試料のみならず分散剤のみ加えた試料にも、1.8倍程度のピール強度の上昇が見られた。この要因を検証するために、物理的な接着効果に関しては表面粗化工程の前後における表面性状および表面粗さを評価し、化学的な接着効果に関しては水滴接触角の変化を評価した。その結果を次節に示す。

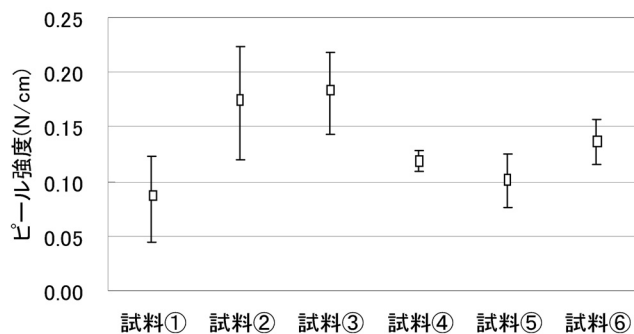


図6 試料によるめっきのピール強度

3.4 表面粗化工程における添加剤の効果の評価

表面粗化前後の接触角および表面粗さの変化を図7、8に示す。接触角については、試料①～⑥のいずれの試料も表面粗化工程後の接触角が大きくなり、疎水性が上昇する傾向を示していた。これは、膨潤に

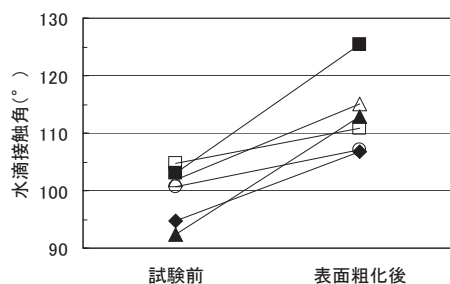


図7 表面粗化による水滴接触角の変化

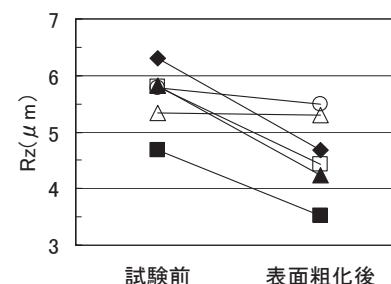
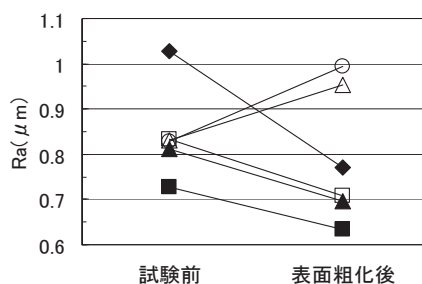


図8 表面粗化による粗さの変化

○：試料① □：試料② ■：試料③ ◆：試料④ △：試料⑤ ▲：試料⑥

使用したキシレンが疎水性であることの影響と考えられる。

表面粗さについて、CNF-A、CNF-B、および分散剤Iを添加した試料はいずれも表面粗化工程により算術平均粗さおよび十点平均高さについて、減少する傾向が見られた。また、電子顕微鏡による表面観察により、試料①、④～⑥と比較して試料②および③は表面がより細部まで粗化されている様子が観察された（図9）。表面粗さ計測は $2.5\mu\text{m}$ 間隔以下の粗さは評価できないことから、表面粗化工程により表面の間隔の大きな粗さは消失し、試料②、③においては表面粗さ計測で評価できない $2.5\mu\text{m}$ 以下の細かさの構造が出現したと考えられる。また、分散剤Iを添加した試料②、③の特徴として、膨潤時の重量変動が1.7倍程度に増加していることがわかった（図10）。これには材料の溶解度パラメータ（SP値）が関係している。SP値とは、樹脂および有機溶媒の極性を表す指標であり、樹脂と有機溶媒のSP値が近いほど、膨潤性が向上すると考えられる⁵⁾。表2にキシレンおよびPPのSP値の理論値を示す。試料②、③の膨潤量が大きい理由については、分散剤IのSP値が高く、試料②、③がキシレンにより近いSP値であったためと考えられる。また、CNF-Bの分散に用いた分散剤IIIはPPを無水マレイン酸でグラフト処理することで疎水性をやや増大する処理を行った樹脂であるが、PPに対するSP値の変動は少なく、試料の膨潤性に大きく寄与しなかったと考えられる。

これらの結果から、試料②、③については、膨潤による樹脂の膨張の影響によりその後のUV照射過程で平均的な表面粗さの高さは減少する一方、 $2.5\mu\text{m}$ 以下のより細かい凹凸が発生し、樹脂とめっき皮膜の間のアンカー効果が強化され、めっきの密着性が上昇した可能性が示唆された。また、CNFが密着性向上に直接的に寄与しなかった原因としては、CNFは親水性が高いため有機溶媒の膨潤性は向上せず、その結果

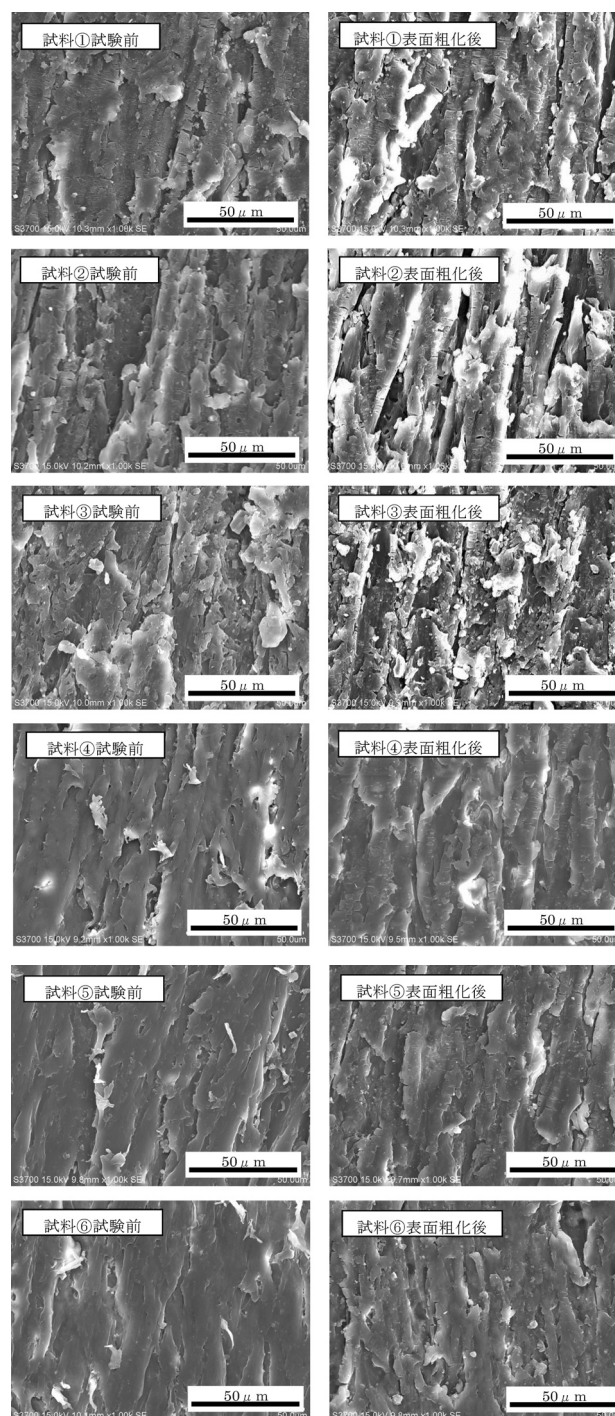


図9 試料の表面粗化工程による表面性状の変化

として密着強度の向上に寄与しなかったと考えられる。本研究の結果より、複合化した樹脂に応じて膨潤に用いる溶媒や膨潤時の温度や時間を最適化し、膨潤量を調整することで、よりめっき密着性を向上させる可能性が示唆される。

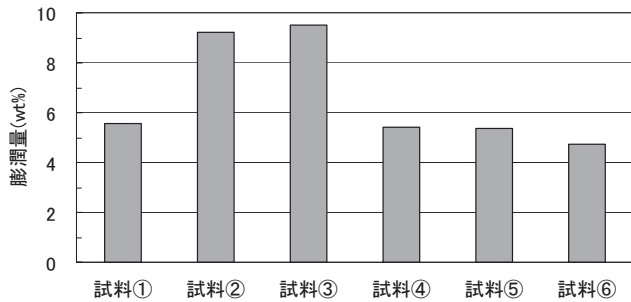


図10 膨潤工程での重量変動

表2 溶解度パラメータ (SP値)

PP	8.1
キシレン	8.8

4 まとめ

本研究では、PPのめっき特性に及ぼす添加剤 (CNFおよびCNF分散剤) の影響を評価した。その結果、溶解度パラメータの高い分散剤を添加した場合にめっき密着性が向上する現象が観察された。この要因としては、分散剤の添加によって、めっきの前処理工

程における材料の有機溶剤への膨潤性が上昇することで、UV照射工程において微細な凹凸が導入され、物理的なめっき密着強度が上昇した可能性が示唆された。

謝辞

本研究を進めるにあたり、試料提供および試料調製にご協力いただいた東洋レジン株式会社に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 藤田祐二：自動車用ポリプロピレンの開発現場。Polyfile, 46 (539), 32-34 (2009) .
- 2) 株式会社東レリサーチセンター：自動車分野，加飾部材と加飾方法。「材料の加飾技術」，(株黎明社，静岡) p.325 (2017) .
- 3) ナノセルロースフォーラム：複合材料化，ポリプロピレンとセルロースナノファイバーの複合方法，「図解よくわかるナノセルロース」，(株日刊工業新聞社，東京) p.158 (2015) .
- 4) 鈴木友貴 他：ポリプロピレン樹脂成形体表面への無電解Niめっき方法．特開2016-160506 (2016.9.5) .
- 5) 本間精一：プラスチックの基礎，熱可塑性プラスチック，「プラスチック材料大全」，(株日刊工業新聞社，東京) p.47 (2015) .

ホットメルト接着剤のトラブル事例とその接着特性

化学材料科
株式会社ジャパン・スリーブ

本間信行* 渥美博安**
片桐誠一郎 岩本 里

Investigation into the cause of peeling problems and the bonding property thereof

Nobuyuki HONMA, Hiroyasu ATSUMI, Seiichiro KATAGIRI and Satoru IWAMOTO

Hot melt adhesive is suitable for use in automation and mass production in manufacturing since it solidifies in a few seconds, and as such it is used in a wide range of industries such as the manufacturing of packaging materials and disposable diapers. However, there are also risks entailed in its use in mass production. In case of a failure to bond, a large volume of defects are produced and it is very difficult to identify the part of the production line where the problem has occurred without stopping the line. An example of such problems is an incident in which the adhesive peels off at the interface of the papers of the paper cases for storing optical disks, e.g. music CDs and movie DVDs, after shipment of that products. In this study, a relationship between the processing conditions and the adhesion quality for making the paper cases was investigated, and a cause of the defects was identified.

First, the variations in the temperature of the adhesive in the manufacturing process were large when it was measured in a factory for an entire day. Next, the result of a laboratory experiment to reproduce the incident on the production line was that the peeling area of the bonded zone greatly increased when the adhesion temperature of bonding was near the melting point of the hot melt adhesive. Furthermore, it was found that interfacial peeling was promoted by thermal shock after adhesion. These results suggest that the interfacial peeling was mainly caused by a lowering of the adhesion temperature of the hot melt adhesives in the manufacturing process.

Keywords : hot melt adhesives, peeling, melting point, thermal shock

キーワード : ホットメルト接着剤、剥離、溶融点、熱衝撃

1 はじめに

ホットメルト接着剤は数秒程度で接着が完了できるため、自動化や大量生産に向いており、包装や紙おむつ等の幅広い分野で使用されている。しかし、短時間で大量に生産されるため、トラブルが発生すると影響が大きく、また原因を特定することも非常に難しい。その具体的事例として、DVD等の光ディスクを収納する紙ケースにおいて、商品の保管中や納品後に、接着剤と紙材の表面で剥離する不良がある。この部分の製造工程では、予め裁断された紙材にホットメルト接着剤を塗布して折り曲げ、箱型に接着しており、剥離の原因は不明であった。そこでこの事例について、接着条件と剥離状態等を評価することで不良原因を探るとともに、

その接着特性を明らかにすることで同種のホットメルト加工分野への知見波及を目指した。

2 方法

2.1 製造工程のモニタリング試験

工程の概要を図1に示した。予め裁断された紙材料にホットメルト樹脂を塗布し、型で曲げ、最後に圧縮して完成する。モニタリングは図2に示した塗布工程のノズルからサンプルへ吐出した直後のホットメルトの温度を測定した。放射温度計1及び放射温度計2(共にジャパンセンサー(株) TMHX-CN0500)はホットメルト温度を測定し、熱電対1及び熱電対2はホットメルトを吐出するノズルの温度、熱電対3は製造ライン

*) 現 富士工業技術支援センター 技術支援担当

**) 現 浜松工業技術支援センター 機械電子科

の中央、上側付近の空気温度を測定した（熱電対は全て理化工業(株) ST-50）。測定した信号はデータレコーダー（日置電機(株) LR8431）にサンプリングタイム10msで記録して接着剤の塗布動作に相当する測定記録の平均値、最高温度、最低温度を算出した。

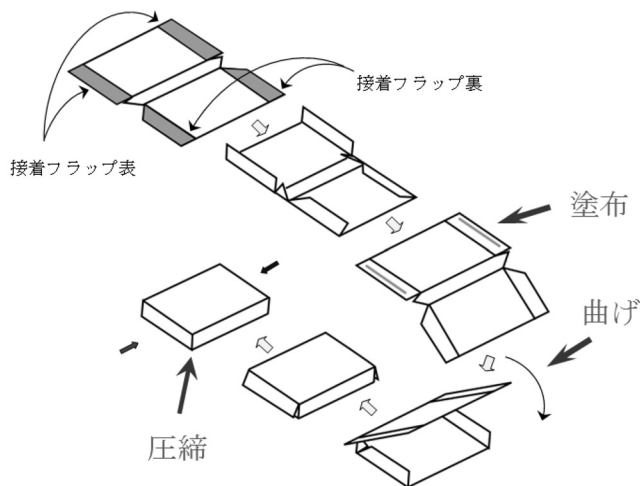


図1 工程の概要

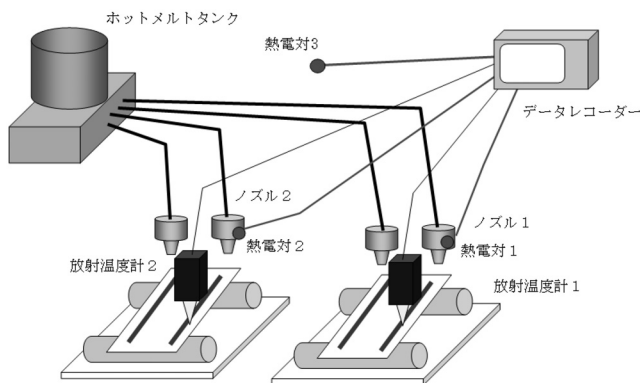


図2 塗布工程のモニタリング

2.2 要因の再現調査

(1) 接着試料の作製と剥離方法

工場内の製造設備で条件を変えて調査試料を作製すると生産作業の障害となるため、実験室内で条件を再現して試料を作製し、調査するための実験機（写真1、表1）を製作した。本機器は、部品を交換することにより、ホットメルト接着剤を特定の温度に加熱して溶融した後、紙を貼りあわせる接着動作と、その接着試料を剥離しながら強度を測定する剥離動作が一台の機器で実行できるように設計されている。

接着用試料は、予め工場設備で塗布を行った未製箱の紙材料から、接着剤つき紙材料（接着フラップ表）

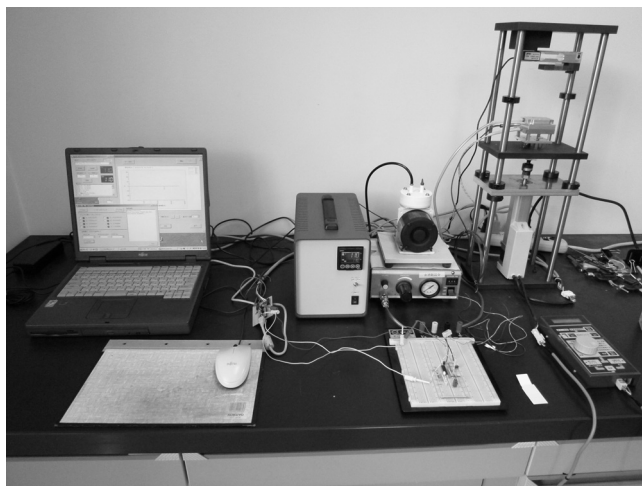


写真1 実験機の装置全景

表1 実験機的主要仕様

項目	仕様
加熱容量	200W (最高加熱温度 600℃)
温度センサ	K 熱電対
制御方式	(温調) ON/OFF または PID (動作制御) 電子制御シリンダによる精密位置決め、推力制御
可動長	100mm
制御力範囲	15N ~ 60N (最大推力 100N)
ロードセル	定格容量 300N (引張圧縮両用)
データ取込	デジタルデータ (周期可変 最小 10ms)
付随機能	<ul style="list-style-type: none"> ソフトウェアによる連続ステップ動作 ステップ間のタイマー機能 エアージャックのオンオフ動作制御

を塗布長20mmで裁断し、被接着側の紙材料（接着フラップ裏）についても幅25mmで裁断した。接着動作は接着フラップ裏を、化粧面を表にしてロードセルのプラットホームにテープで貼り、接着フラップ表は化粧面を裏にしてヒーターヘッドにエアージャックで吸着させた。接着フラップ表の接着剤を設定温度で加熱溶融させた後、ヒーターヘッドを上昇させ、プラットホームに貼った接着フラップ裏に押し当てて接着し、0.5秒保持後にエアージャックを解除してヒーターヘッドを退避させた。なお、接着フラップ表と接着フラップ裏の相対的な接着位置は、実際の製箱加工に近くなるよう位置を微調整して接着している（写真2、左）。

作製した接着試料は24時間以上経過後、剥離動作を行った。剥離動作では接着フラップ表を緩やかに曲げ、接着面から間隔5mmでチャックし、接着フラップ裏を剥離ジグで固定して電子制御シリンダの設定値、

速度0.1cm/秒で剥離した（写真2、右）。

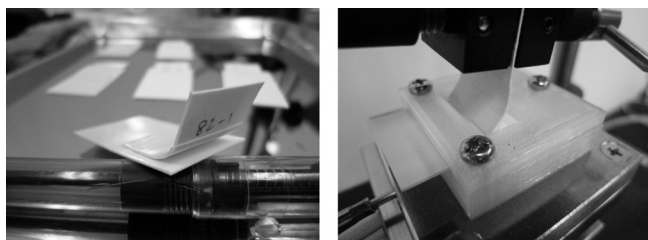


写真2 接着試料と剥離動作の写真
(左から 接着試料、剥離動作)

(2) 剥離状態の評価

剥離状態の評価は、界面剥離の発生を定量的に評価するため、界面剥離が発生した面積を全接着面に対する比率として画像計測から求め、界面剥離比率として算出した。なお、接着面を画像化するには、長さ既知のスケールを同時に画像化して基準とし、面積を算出した。

(3) 紙の表面加工と接触角測定法

ポリプロピレンシート貼りの表面加工紙（PP貼り）は接着性が悪いため、化粧加工として貼り付けられているPPシートには予めコロナ処理が施された材料が用いられている。一般的にコロナ処理の効果（活性）は時間が経過すると徐々に失われる¹⁾ことが知られており、工程ではコロナ処理の活性低下に配慮した材料管理が行われているが、ホットメルト接着剤の接着についての影響は定かでない。そこで各種実験の準備段階としてコロナ処理の程度が異なった紙材料の接触角を測定して活性を確認した。測定装置と条件を写真3と表2に示した。試料採取は製箱前の紙材料から接着フラップ裏の部分を採取して測定試料とした。測定した紙材料

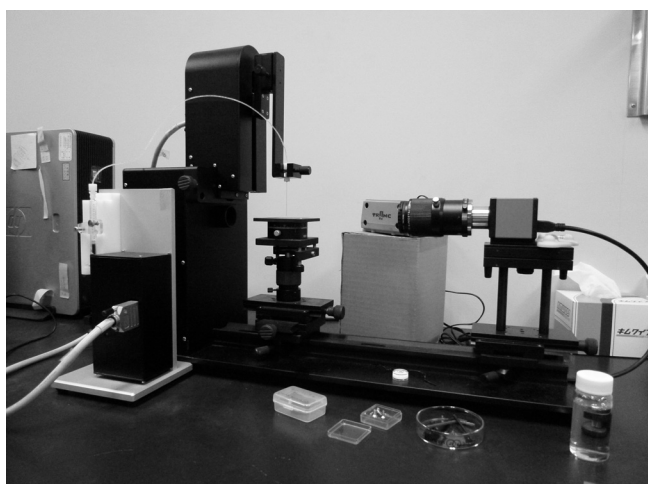


写真3 接触角測定装置

表2 接触角の測定条件

装置	KSV Instruments Ltd CAM200
滴下量	2 μ L（蒸留水）
測定時間	滴下から5秒間（画像測定による）

※ 測定開始から終了まで除電装置を使用。

はPP貼りーコロナ弱とPP貼りーコロナ強の2種類で、各5試料を測定し、1試料あたり5点測定して平均した。

(4) 接着温度を変えた剥離試験

剥離試験の試料を（1）の操作で作製し（紙材料：PP貼りーコロナ弱、接着温度：160～82℃ 各n=3）、室温で剥離操作を行って剥離状態を評価した。なお、接着に関する温度の表記は全て設定温度で記した。

(5) コロナ処理の強弱を変えた剥離試験

剥離試験の試料を（1）の操作で作製し（紙材料：PP貼りーコロナ弱、PP貼りーコロナ強、接着温度：86℃、82℃ 各n=3 計12）、室温で剥離操作を行って剥離状態を評価した。

(6) 環境温度を変えた剥離試験

剥離試験の試料を（1）の操作で作製し（紙材料：PP貼りーコロナ弱、接着温度：140℃、90℃ 各n=12）、実験機を恒温恒湿槽（エスペック(株) PDL-4SP）内に設置して、槽温度を変えた条件（5,25,35,45℃、湿度は50%に設定、各n=3）で、剥離操作を行って剥離状態を評価した。なお、槽温度の条件を変更する際は、設定温湿度で5分以上安定させてから剥離操作を行った。

(7) 熱衝撃を与えた剥離試験

剥離試験の試料を（1）の操作で熔融点以下の温度で接着して作製し（紙材料：PP貼りーコロナ弱、PP貼りーコロナ強、接着温度：82℃、74℃、各n=3 計12）、チャックつきポリエチレン袋に入れて-15℃の冷凍庫と40℃の乾燥炉を1時間ごと交互に移動させ、合計8サイクルの熱衝撃を与えた。その後、剥離操作を行って剥離状態を評価した。

3 結果および考察

3.1 製造工程のモニタリング

塗布直後におけるホットメルト接着剤の温度を、1日分の工程作業全体にわたって放射温度計で計測して記録した。その計測値について、吐出動作時の温度を平均してプロットし、最大値と最小値をエラーバーで

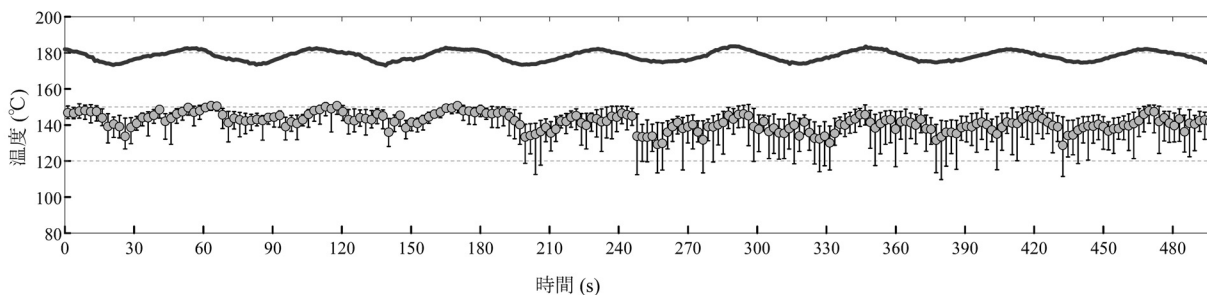


図3 工程のモニタリング結果（塗布直後のホットメルト温度）

放射温度計1（●：平均 I：最大値 - 最小値） —：熱電対1

表して連続的に解析した結果（放射温度計1、熱電対1）を図3に示した。ノズルの温度は、約60秒周期で変動しており、接着剤の吐出温度の平均値もその変化に追従していた。また、210秒前後で接着剤の温度変動が大きくなっており、バラツキが大きいことが判明した。この結果から、接着剤の温度に着目して、再現実験を進めた。

3.2 要因の再現調査

(1) 接着温度を変えた剥離試験

接着温度を変えて界面剥離の状態を評価した。その界面剥離比率の結果を図4に示した。接着温度が低下すると界面剥離が増大する傾向が見られ、界面剥離比率が最大となる接着温度はホットメルト接着剤の溶融点付近となった。接着温度の低下は大きく界面剥離を増加させることが判明した。

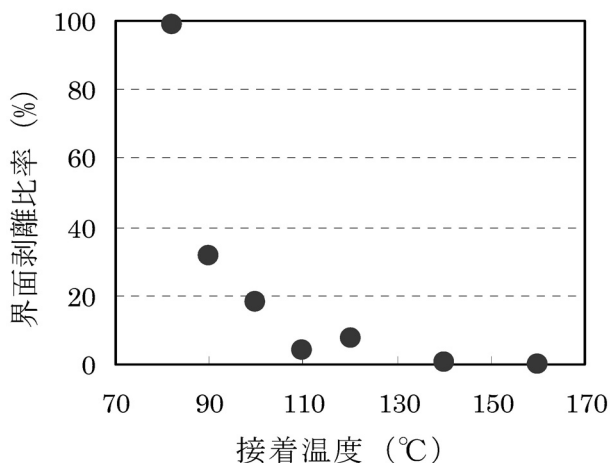


図4 接着温度と界面剥離比率

(2) 紙の表面加工と接触角

接触角の測定結果を、表3に示した。PP貼り-コロナ強はPP貼り-コロナ弱に比べて約20°小さい結果であった。PP貼り-コロナ強はコロナ処理の活性が保持されている状態が確認された。

表3 接触角の測定結果

番号	平均接触角 角度 (°)	
	PP貼り- コロナ弱	PP貼り- コロナ強
1	84.9	61.2
2	84.3	66.7
3	84.8	64.0
4	86.3	58.4
5	84.2	57.8
全平均	84.9	61.7

(3) コロナ処理の強弱を変えた剥離試験

接触角を確認したPP貼り（コロナ強とコロナ弱）について、界面剥離が最大になる溶融点付近で接着して、剥離の状態を比較した。結果を図5に示した。溶融点付近の接着温度では界面剥離の比率が高く、コロナ強の方がやや高い結果となったが明確な差はなく、コロナ処理の強弱は界面剥離にほとんど影響が無いと判断された。

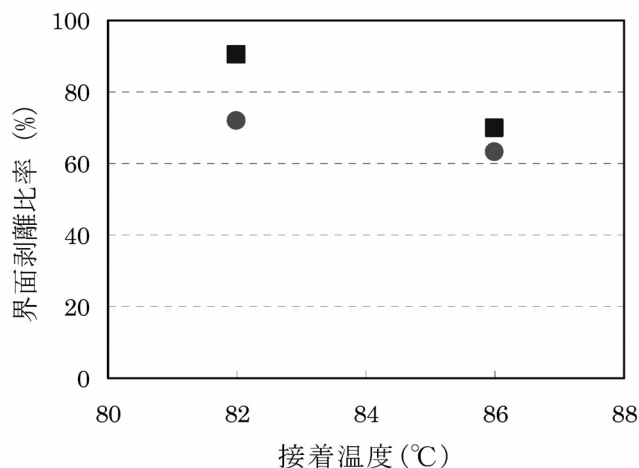


図5 コロナ処理の強弱と界面剥離

●：PP貼リ-コロナ弱 ■：PP貼リ-コロナ強

【報告】

(4) 環境温度を変えた剥離試験

PP貼り-コロナ弱の試料を、接着温度90℃と140℃で接着し、環境温度を変えて剥離した。接着温度90℃の試料について環境温度ごとに剥離状態を面積比率で表した結果を図6に示した。剥離動作による主な破壊状態が35℃以上で材料破壊から凝集破壊に変わっており、この状況は接着温度140℃の試料でも同じであった。また、接着温度140℃の試料では界面剥離は発生しなかったが、接着温度90℃の試料では環境温度25℃以上の条件で界面剥離が発生し、剥離の環境温度が上がっても、接着温度の低下で発生した界面剥離は残る結果となった。

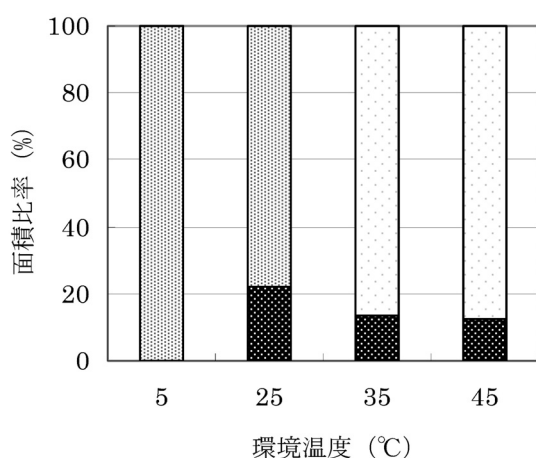


図6 環境温度の変化による剥離状態
(接着温度90℃)

■ 界面剥離 □ 凝集破壊 □ 材料破壊

(5) 熱衝撃を与えた剥離試験

剥離が発生しやすい溶融点以下の温度（接着温度：82℃、74℃）で接着したPP貼り（コロナ強とコロナ弱）の試料に、熱衝撃を与えて界面剥離の状況を評価した。熱衝撃なしの試料と比較した結果を表4に示した。接着温度82℃では、熱衝撃なしの条件でも約70～90%の剥離が発生していたが、熱衝撃を受けるとさらに

剥離が促進され、約5～10%の剥離の増加が見られた。また、接着温度74℃では、熱衝撃なしの条件では界面剥離が発生していなかったが、熱衝撃後は界面剥離が発生し、約10～30%の変化が見られた。この結果から、熱衝撃は界面剥離を促進すると考えられた。

表4 熱衝撃による界面剥離の変化

接着温度	紙材	界面剥離比率(%)		
		熱衝撃なし	熱衝撃あり	差
82℃	PP貼り-コロナ弱	72	85	13
	PP貼り-コロナ強	90	96	6
74℃	PP貼り-コロナ弱	0	11	11
	PP貼り-コロナ強	0	33	33

4 まとめ

- ・界面剥離は、接着温度の低下で増大し、溶融点付近で最大となった。
- ・コロナ処理の強弱は、界面剥離の状況に影響が見られなかった。
- ・剥離の環境温度が35℃以上の条件では材料破壊から凝集破壊に変わるが、接着温度の影響（界面剥離）は残る結果であった。
- ・熱衝撃は剥離を促進する作用が認められた。

これらの結果から、ホットメルト接着剤の剥離を防止するには、接着を適正な温度範囲で完了し、保管環境にも注意を払うことが重要と考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、御助言と試料の提供をいただいた積水フーラー株式会社、鈴木様に感謝いたします。

参考文献

- 1) 羽田正紀：プラスチックフィルムの表面改質．日本印刷学会誌，47（2）.78-83（2010）.

赤外分光イメージング技術を活用したPP/CNFコンポジットのCNF分散性評価

化学材料科

静岡大学農学部ふじのくに寄附講座

菅野尚子 志田英士 田村克浩*

青木憲治

CNF-dispersibility evaluation of PP/CNF composites by means of infrared microscopic imaging analysis

Naoko KANNO, Eiji SHIDA, Katsuhiko TAMURA and Kenji AOKI

The dispersibility of polypropylene (PP)/cellulose nanofiber (CNF) composites was evaluated by means of infrared microscopic imaging analysis, and the results were examined in terms of the relationship with their mechanical property.

The powdery CNF added PP/CNF composite revealed an aggregation of cellulose, which would suppress increases in mechanical strength. On the other hand, the including of a commercially available dispersing agent in the above composite showed the potential to improve the dispersibility of CNF and the elongation of the composite.

In addition, the PP/CNF composite with a master batch was found to have enhanced mechanical strength and rate of elongation. Infrared microscopic imaging analysis suggested that the dispersing agent improved the bonding strength between CNF and PP.

These results will lead us to next step of study into high-performance PP/CNF composites.

Keywords : composite, cellulose nano-fiber, polypropylene, infrared microspectroscopic imaging, mechanical property

キーワード : コンポジット、セルロースナノファイバー、ポリプロピレン、赤外分光イメージング、力学的特性

1 はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) を樹脂に添加して複合化する取組が進む中で、当研究所においてもCNF複合材 (コンポジット) の性能を評価する機会が増えている。CNFコンポジットでまず問題になるのは、樹脂中にCNFが均一に分散しているかであり、CNFが凝集し、マトリクス樹脂との間に界面が存在すると、機械的強度の低下につながる事が懸念される。

そこで、以前から当科で取り組んでいる赤外分光イメージング技術¹⁾を利用して、ポリプロピレン (PP) /CNFコンポジット中のCNF分散性を評価することを試み、強度試験と関連付けた検討を行ったので報告する。

2 方法

2.1 試料

(1) 粉末CNFを添加したPP/CNFコンポジット

PP (日本ポリプロ(株)製 ; ノバテックPP MG03BD、MFR30g/10min、密度0.90g/cm³) に粉末CNFを重量比3%及び1%の割合で添加し、二軸混練押出機 (株

テクノベル製KZW20TW) により、温度180℃、軸回転数200rpmで混練した。なお比較対照として、CNFを添加しないPPも同条件で混練した。

(2) 粉末CNF及び分散剤を添加したPP/CNFコンポジット

(1)と同様に、PPに粉末CNF及び市販分散剤 (主成分: 無水マレイン酸変性PP; MAPP) をそれぞれの重量比が3%となるように添加し、混練した。使用した市販分散剤は、分散剤A及び分散剤Bの2銘柄とした。これらの分散剤はともに、ウッドプラスチックの製造に広く用いられており、PPに対する無水マレイン酸のグラフト量が高いが、分散剤Aに比べ分散剤Bは2倍以上の分子量となっている。なお比較対照として、CNF及び分散剤を添加しないPPも同条件で混練した。

(3) PPにCNFマスターバッチ (CNF-MB) を混練したPP/CNFコンポジット

PP (商品名非開示、アイソタクチック) に、静岡大学が調製したCNF-MBを、PPに対するCNFの重量比

*) 現 環境衛生科学研究所

が1%となるように混合し、二軸混練押出機（株テクノベル製KZW20TW）により、温度230℃、軸回転数150rpmで混練した。ここでCNF-MBとは、CNFと分散剤の混練物を言う。なお比較対照として、CNF-MBを混合しないPPも同条件で混練した。

2.2 試験方法

(1) 赤外分光イメージング測定及び解析

2.1の試料から厚さ250～500 μm のフィルム状試料を作成した。このフィルムから厚さ約50 μm の断面試料を調整し（図1）、ATRイメージング測定（装置Perkin Elmer社製Frontier-Spotlight400、スペクトルの分解能4 cm^{-1} 、積算回数4回、ピクセルサイズ1.56 μm 、測定領域400 μm ×25 μm 等）を行った。解析はケミメージ*¹処理を行い、1050 cm^{-1} 及び896 cm^{-1} 吸収帯を指標とした、試料領域のセルロースの分布を画像化した。なお、2.1（3）のみエステルカルボニル（1734 cm^{-1} ）の分布も画像化した。

*¹PerkinElmer社装置における解析用語

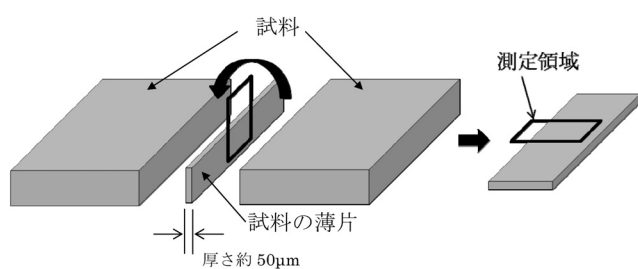


図1 試料の調整

(2) 引張特性及び曲げ特性

2.1の試料を用いて180℃のヒートプレス装置（テスター産業（株）製SA-302）により、厚さ2mmの平板を作成し、カッター（ホーザン（株）社製K-210）で短冊形試験片（引張試験用：20mm×80mm、曲げ試験用：25mm×40mm）を切り出した。

引張特性はJIS K 7161を参考に、精密万能試験機（（株）エー・アンド・デイ製RTC-2410）を用いて、試験条件：ロードセル5kN、試験速度50mm/min、支点間距離40mmにより行い、応力、ひずみ、弾性率及び伸びを評価した。また、曲げ特性は、同装置を用いてJIS K 7171を参考に、試験条件：ロードセル250N、試験速度5mm/min、支点間距離32mmにより行い、応力及び弾性率を評価した。

3 結果および考察

(1) 粉末CNFを添加したPP/CNFコンポジット

図2に、CNF添加量が3%及び1%のコンポジット試料断面の赤外分光イメージング画像を示した。図に示したイメージング画像は、カラースケールをグレースケールに変換したため、白黒の濃淡とカラーとの相違があるが、分布の強い箇所と背景とのコントラストの違いを目安として、CNF分散性を判定した。画像から、CNF添加量3%及び1%ともにコントラストの強い箇所が散見され、コンポジット断面にセルロースの凝集が確認された。

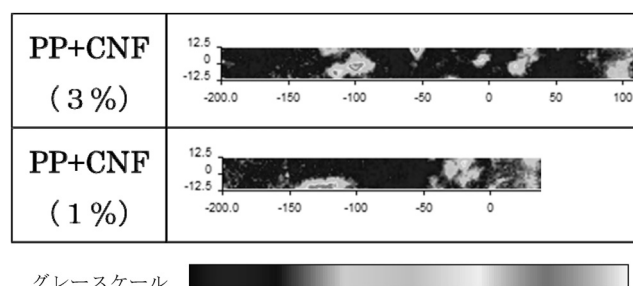


図2 粉末CNFを添加したPP/CNFコンポジット試料断面の赤外分光イメージング画像（セルロースの分布）

また図3に、対照試料と比較した上記コンポジット試料の引張特性を示した。CNFを添加した試料はいずれもPPそのものと比較し、引張強度及び引張弾性率ともにほとんど変わらなかった。

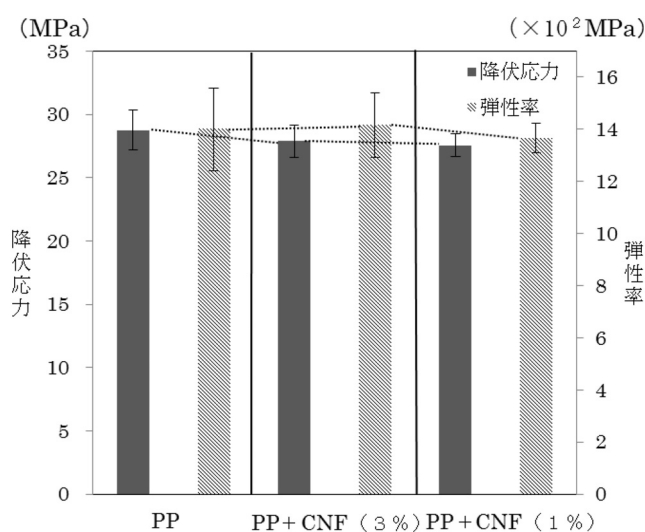


図3 粉末CNFを添加したPP/CNFコンポジットの引張特性

このことから、粉末CNFをPPに混練しただけでは機械的強度の向上は難しいと考えられる。

(2) 粉末CNF及び分散剤を添加したPP/CNFコンポジット

図4に、市販分散剤を用いたコンポジット試料断面の赤外分光イメージング画像を示した。分散剤Bを用いた③は、分散剤を添加しない①や分散剤Aの②に比べて、セルロースの凝集が低減している。

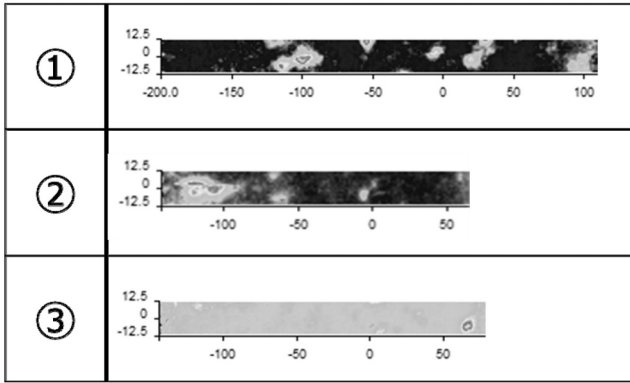


図4 市販分散剤を用いたPP/CNFコンポジット試料断面の赤外分光イメージング画像 (セルロースの分布)

① : PP+CNF (3%)、② : PP+CNF (3%) + 分散剤A (3%)、③ : PP+CNF (3%) + 分散剤B (3%)

図5は、CNF及び分散剤ともに無添加のPPと比較した上記3試料の応力-ひずみ曲線である。PPと比較し上記3試料は、降伏応力がほとんど変らなかったものの、③は①や②に比べて伸びが大幅に改善した。

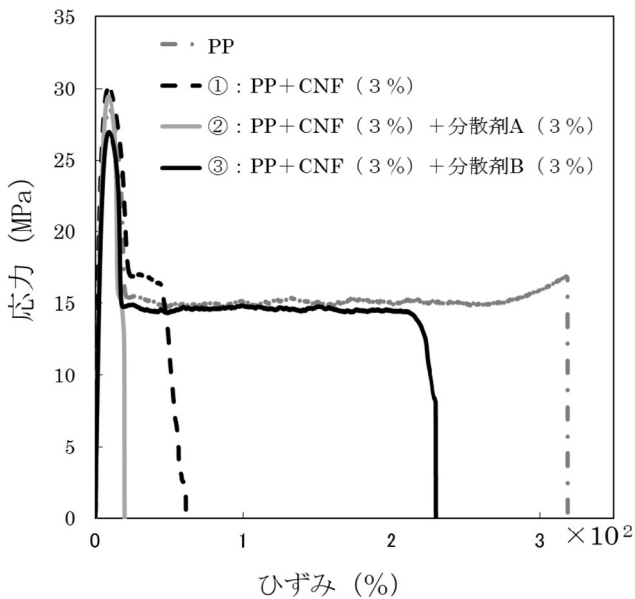


図5 市販分散剤を用いたPP/CNFコンポジットの引張応力-ひずみ曲線

前述したように、分散剤Aと分散剤Bの違いは分子量

であり、分散剤Bは分散剤Aの2倍以上の分子量を有する。CNF分散性や機械的強度の向上を目的として分散剤を選択する場合には、グラフト量や分子量といった性状の違いを考慮する必要があると考えられた。

(3) PPにCNF-MBを混練したPP/CNFコンポジット

得られたコンポジット試料について、赤外分光イメージングによる200 μm \times 200 μm の範囲のセルロース及びエステルカルボニルの分布を図6に示した。双方の図を比較すると、セルロースとエステルカルボニルはほぼ同じ位置に分布しており、CNFは分散剤の親水性部分とエステルを介して結合している可能性が考えられた。また、これらの分布の弱い箇所ではPPとわずかなカルボン酸残基が存在するが、セルロースはほとんど存在しないことを個々の赤外吸収スペクトルから確認した。

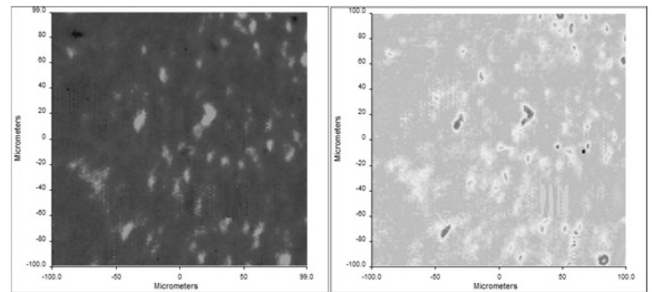


図6 CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジットの赤外分光イメージング画像 (左:セルロースの分布、右:エステルカルボニルの分布)

そこで、上記コンポジット試料について、引張特性及び曲げ特性の評価を行った。引張特性(図7)では、CNF-MBを混合しないPPと比較し強度13%、弾性率31%向上し、曲げ特性(図8)では、強度14%、弾性率24%向上した。また、引張応力-ひずみ曲線(図9)においてもPPと比較し、強度、伸び双方の向上が期待できる結果となった。

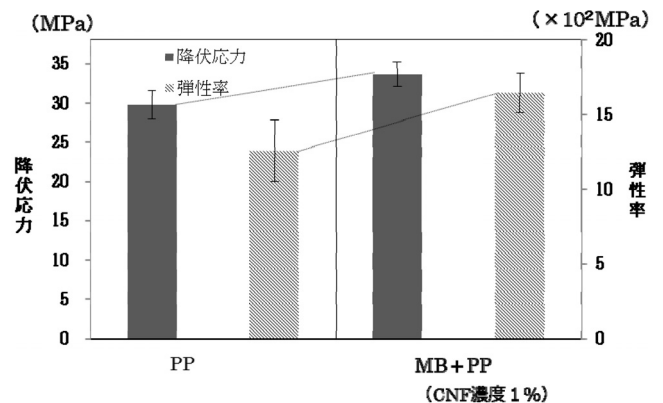


図7 CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジットの引張特性

【報告】

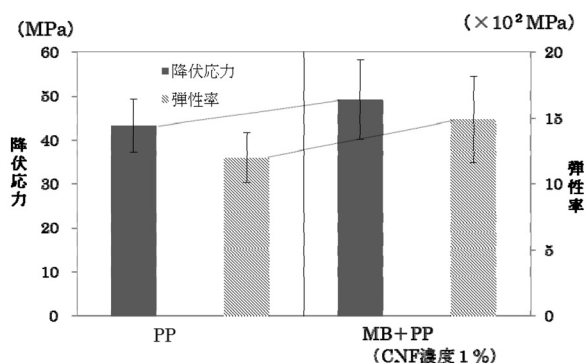


図8 CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジットの曲げ特性

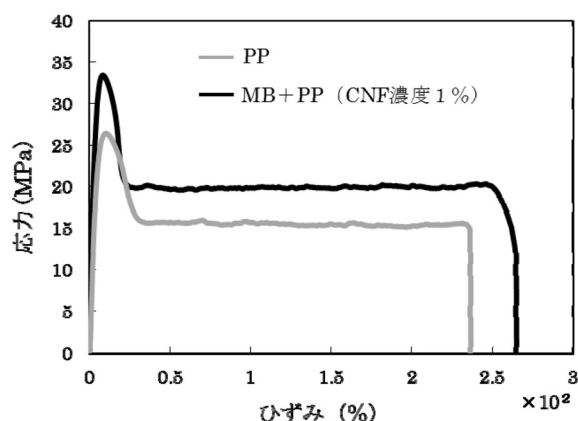


図9 CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジットの引張応力-ひずみ曲線

今回、CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジット化において、機械的強度や伸びの向上が見られたのは、CNFとPPの界面での分散剤による接着性向上の効果²⁾があったためと考えられる。

5 まとめ

赤外分光イメージング技術を利用して、PP/CNFコン

ポジット中のCNF分散性を評価することを試み、強度試験と関連付けた検討を行った結果、以下のことがわかった。

- (1) 粉末CNFを添加したPP/CNFコンポジットではセルロースの凝集が確認され、粉末CNFをPPに混練しただけでは機械的強度の向上は難しいと考えられた。
- (2) 上記(1)に市販分散剤を添加した場合には、分散剤の種類によりCNF分散性や伸びの向上が期待できるものがあつた。分散剤を選択する場合には、グラフト量や分子量といった性状の違いを考慮する必要があると考えられた。
- (3) CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジット化においては、機械的強度や伸びの向上が見られた。赤外分光イメージングによる解析の結果から、CNFとPPの界面における、分散剤による接着性向上の効果があつたことが示唆された。

今後は、CNF-MBやCNF/PPコンポジットの作成条件等の検討を重ねる中で、コンポジットにおけるCNF分散性や力学的特性の評価を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 菅野尚子 他：顕微赤外分光イメージングを用いた樹脂製品の評価。静岡県工業技術研究所報告，第11号，59-60 (2018)
- 2) 青木憲治：無水マレイン酸変性PPによるフィラーの表面処理，配向制御，「樹脂/繊維複合材料の界面制御、成形加工と評価」(株技術情報協会) pp. 105-112 (2018)

柑橘の機能性に着目した加工食品の開発

食品科	松野正幸	浅沼俊倫	三宅健司	杉本芳邦*	油上 保**
農林技術研究所	濱崎 櫻	山家一哲	池ヶ谷篤		
静岡ジェイエイフーズ	片岡良充				
三ヶ日町農業協同組合	伊藤 篤				
マコジャパン株式会社	小鍋彰久				

Development of processed food focused on citrus functionality

Masayuki MATSUNO, Toshimichi ASANUMA, Kenji MIYAKE, Yoshikuni Sugimoto, Tamotsu YUGAMI, Sakura HAMASAKI, Ittetsu YAMAGA, Atsushi Ikegaya, Yoshimitsu KATAOKA, Atsushi ITO and Akihisa KONABE

Shizuoka prefecture has various agriculture, forestry, and marine products. However, systematic information has not been disseminated on these products. In addition, since the start of the system of Foods with Functional Claims in recent years, functional foods have attracted the attention of the market again, and functional information of agriculture, forestry, and marine products in Shizuoka prefecture has been required. Therefore, we built a database that accumulated information on these products, and at the same time, we also developed functional foods using foodstuffs from Shizuoka prefecture.

We focused on β -cryptoxanthin (BCR) and nobiletin, which is contained in citrus fruits produced in Shizuoka prefecture. Since Citrus unshiu is rich in BCR, we used it to develop orange beverages. We investigated the decrease rate of BCR in canned beverages using a storage test, and based on the results, set the target value of the required BCR content. Since the residue discharged in mandarin orange juice manufacture is rich in BCR, this was added to the beverage, and an experimental orange juice containing a sufficient amount of BCR was produced. In addition, the BCR content in the mandarin orange beverage prepared in this way was stable for one year at normal temperatures.

Furthermore, since the Hedatachibana and Ohta Ponkan produced is rich in nobiletin, we developed a fruit sauce for yogurt using these as ingredients.

Keywords : Foods with Function Claims, citrus, β -Cryptoxanthine, Nobiletin

キーワード : 機能性表示食品、柑橘類、 β -クリプトキサンチン、ノビレチン

1 はじめに

静岡県総合計画では次世代産業を創出するため、フーズ・サイエンスヒルズプロジェクトの推進、産学官連携による食品の機能性に関する研究、及び豊かな地域資源を総合的に活かした研究推進に取り組むこととしている。一方、国では国民の健康志向の高まりを背景に平成27年4月から新たな「機能性表示食品」制度が始まり、これを機に機能性食品開発が全国的に活発化している。

以上の背景から本県においても新たな機能性食品産業の創出を目指した取組みとして、平成28～30年度の3年間にわたり、「健康長寿静岡の新たな機能性食品産業の創出」をテーマに研究を進めてきた。研究全体としては、農林技術研究所（本所）が中心となり、県内5研究所、県新産業集積課および静岡県産業振興財団らが連携し、①「静岡県農林水産物データベースの構築」、②「機能性表示食品制度を活用した商品開発」の2本立てで計画を進めてきた。

*) 現 富士工業技術支援センター 製紙科

***) 現 企画調整部

①では、本県の主要農林水産物の機能性や生産状況等に関する情報を蓄積したデータベースを構築し、平成31年3月にインターネット上で公開された*（図1）。



図1 静岡県農林水産物データベースの検索トップページ

②では、本県特産品である柑橘類や茶に着目し、機能性を有する新商品開発を実施した。本稿では、このうち本所が担当した柑橘類の機能性食品開発について詳細を報告する。具体的には、温州みかんを活用したβ-クリプトキサンチン（以下BCR）高含有飲料と、太田ポンカンおよび戸田香果橘（へだたちばな）を活用したノビレチン含有ヨーグルトソースの開発について記載する。

2 方法

2.1 BCR高含有温州みかんジュースの開発

静岡ジェイエイフーズ㈱および三ヶ日町農業協同組合と共同で、BCR高含有の温州みかん飲料開発に取り組んだ。後者が販売する「三ヶ日みかん」は、1日に可食部270gを摂取することでBCRを3mg摂取でき、機能性表示食品としての届出が消費者庁に受理されているため、商品パッケージに「骨の健康維持に役立つ」旨の表示が記載されている。よって、これを原料として三ヶ日みかんと同様の機能性表示が可能な濃度までBCRを強化した温州みかんジュースを目標に開発を進めた。

(1) 温州みかんジュース製造における工程別のBCR含有量

まず、現行の「うんしゅうみかんジュース（ストレート）」について、各加工過程における果汁および固形副産物（果皮等）のBCR濃度を測定した。試料は静岡ジェイエイフーズ㈱興津工場で稼働中の製造工程ライン（図2）から平成28年1月に採取した。試料は図2に①～⑤で示した5か所で採取した。これらについて、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）によりBCR濃度を測定した。

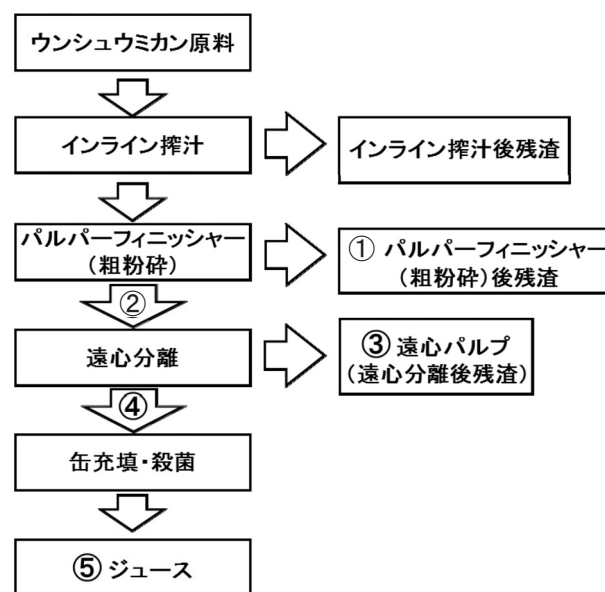


図2 温州みかんジュース製造工程

（①～⑤は採取した試料）

(2) 温州みかんジュース保存試験

平成28年産現行品について、5、25、37℃の三温度帯で1年間保存試験を実施し、保存試料のBCR濃度分析は（一財）日本食品分析センターに依頼した。この結果を踏まえ、平成29年産現行品については、25℃のみで1年間保存試験を実施し、同様にBCR濃度測定を依頼した。

(3) BCR強化温州みかんジュース試作試験

（1）および（2）で得られたBCR濃度データと、平成29年産遠心パルプのBCR濃度（（2）と同様に依頼して測定）を元に、ジュースに対する加工過程（遠心分離）で生じた残渣（遠心パルプ）の添加量を検討し、決定した。これを踏まえ、静岡ジェイエイフーズ

* 静岡県：静岡県農林水産物データベース，http://www.fsc-shizuoka.com/dMNUNYzb5/agriculture_search.php（2019年5月15日）

㈱において平成29年産温州みかんジュースに遠心パルプを4 % (w/w) 添加した後、スチール缶に充填して殺菌した試作品を製造した。これについても、25℃で保存試験を1年間実施し、BCR濃度を調査した。製造当初の試料は(2)同様外部に依頼し、保存1年後の試料は所内で測定した。

2.2 ノビレチン含有ヨーグルトソースの開発

マコジャパン㈱と共同でノビレチン高含有の柑橘類を活用した商品開発に取り組んだ。平成28年度、筆者は戸田香果橘ヨーグルトソースの開発について報告した1)が、原料の希少性から、商品の製造量を増加させることが難しいという問題点が残されていた。一方、本県では静岡市清水区を中心に太田ポンカンが盛んに栽培されており、こちらもノビレチン高含有である。よって、製造量の問題を解消するために、戸田香果橘と太田ポンカンをあわせたヨーグルトソースを開発することとした。

平成28年度に開発したレシピを応用し、同社と共同でヨーグルトソースを試作した。まずは整腸効果のある機能性素材イヌリンをショ糖と十分に混合した後、熱水を加え、ダマがなくなるまで攪拌した。そこへ同社が予め製造しておいた戸田香果橘の低温濃縮果汁および太田ポンカン果汁を加えて攪拌した。ここまでの原料配合比を表1に示す。さらに、ノビレチン含有量および柑橘の爽やかな香りを強化するため、粉碎・ろ過した戸田香果橘の果皮を1.5 kg添加し、十分に攪拌した。試作品を本所発表会において市販のヨーグルトにかけて提供し、意見を聞き取った。

表1 戸田香果橘・太田ポンカンヨーグルトソースの配合比

原料名	配合量(kg)	配合比(%)
戸田香果橘低温濃縮果汁	4.21	19.5
太田ポンカン果汁	1.80	8.3
ショ糖	4.07	18.9
イヌリン	6.31	29.2
熱水	5.20	24.1
合計	21.58	100.0

3 結果および考察

図3に、現行の温州みかんジュース加工過程試料のBCR濃度を示す。BCR濃度が突出して高かったのは、③の遠心パルプであった。よって、これをジュースに添加することでBCR濃度を効果的に高められると判断した。

続いて表2に平成28～30年産温州みかんジュース

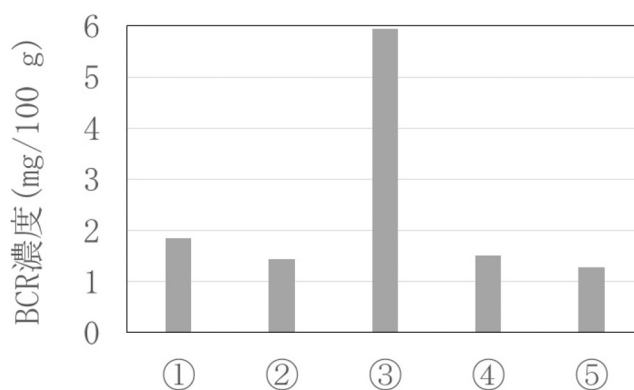


図3 平成28年産温州みかんジュース加工過程試料のBCR濃度

(①パルパーフィニッシャー後の残渣、②パルパーフィニッシャー後の果汁、③遠心分離後の残渣、④遠心分離後の果汁、⑤ジュース)

の保存試験によるBCR濃度経時変化を示す。平成28年産試料の結果から、5℃と25℃ではBCR減少率がほぼ変わらないため、開発商品は常温流通を前提とした設計が可能であると判断した。よって、平成29、30年産試料は25℃のみの試験を行い、結果として1年後のBCR残存率が毎年異なる結果であったことから、年次変動があることが分かった。

表2 温州みかんジュース保存試験によるBCR濃度の経時変化

区分	H28年産試料			H29年産試料 25℃保存	H30年産試料 25℃保存
	5℃ 保存	25℃ 保存	37℃ 保存		
0か月後のBCR濃度 (g/280g)		5.04		3.92	3.25
12か月後のBCR濃度 (g/280g)	4.27	4.33	3.93	3.89	2.99
12か月後のBCR残存率	85%	86%	78%	99%	92%

ここまでの結果を踏まえて、開発するみかんジュースの設計を行った。1本の容量は280g、賞味期限を1年とし、製造1年後におけるBCR残存率は85% (3年間で最も変動の大きかった平成28年の結果) で設定した。平成30年産のジュースおよび遠心パルプのBCR濃度 (後者は4.25 mg/100g) から、1年後までBCR濃度を3 mg/280g以上に保たせるための遠心パルプ添加率を4% (w/w) と算出した。

この条件で静岡ジェイエイフーズ㈱において試作したBCR強化みかんジュース (写真1) は、1本 (280g) 当たりBCR濃度が想定値以上でありながら、

遠心パルプのざらつきがほとんどなく、風味も遠心パルプ無添加のものと遜色ないおいしさであった。



写真1 BCR強化みかんジュース試作品

次に、マコジャパン(株)と試作した戸田香果橘・太田ポンカンヨーグルトソースを写真2に示す。配合比については、製造量を高めるために太田ポンカン果汁の比率を高めることを試みたものの、その強い甘味が前面に出やすいため、検討した結果表1の配合比となった。

試作品を30名程度に提供した結果、概ね良好な評価を得た。懸念していた甘味の強さについて否定的な意見はなく、ヨーグルトの酸味とのバランスが良いとの意見が多く寄せられた。



写真2 戸田香果橘・太田ポンカンヨーグルトソース試作品

4 まとめ

- (1) 機能性表示食品を目指し、BCR強化温州みかんジュースを開発し、試作品を製造した。
- (2) 機能性成分ノビレチン高含有の戸田香果橘および太田ポンカンを活用したヨーグルトソースを開発し、試作した。試作品は、近日試験販売を予定している。

参考文献

- 1) 松野正幸 他：機能性を有する戸田香果橘（へだたちばな）ヨーグルトソースの開発，静岡県工業技術研究所研究報告，第10号，19-20（2017）

静岡県の自然界より分離された乳酸菌の健康機能性評価

食品科 袴田雅俊 三宅健司

Health functional evaluation of lactic acid bacteria isolated from natural environment in Shizuoka prefecture

Masatoshi HAKAMATA, and Kenji MIYAKE

In order to extend healthy life expectancies, it is important to prevent dementia and lifestyle-related diseases such as cardiovascular diseases, obesity, and diabetes. Lactic acid bacteria (LAB) are widely recognized as probiotics that are effective in intestinal regulation, immune function improvement, anti-allergic effect, antitumor activity, reduction of cholesterol level, prevention of metabolic syndrome, etc. Therefore, LAB are expected to contribute to increases in healthy life-spans. We have isolated LAB from the natural environment in Shizuoka prefecture for the development of fermented foods. With regard to certain LAB, four health-related effects were tested using cells killed with heat.

First, in the suppression test of advanced glycation end products, an evaluation by binding inhibition of human serum albumin and glucose showed that *Lactobacillus* genus strains had a greater inhibitive effect than the other genus. Second, in the inhibition test of amyloid-beta aggregation involved in dementia, an inhibitory effect was observed in four LAB strains. Third, in the evaluation of nitric oxide (NO) production in macrophage RAW264.7 cells, which are involved in anti-inflammatory, the suppression rate of NO production changed in a LAB dose dependent manner. Finally, in the suppression of fat accumulation, which is involved in obesity, most of the tested strains inhibited the adipogenesis in mouse fibroblast 3T3-L1 cells. Further work is required to elucidate components and the mechanism of action that bring about those inhibitory effects.

Keywords : lactic acid bacteria (LAB), advanced glycation end products (AGEs), amyloid-beta, anti-inflammatory, adipogenesis
キーワード : 乳酸菌、終末糖化産物、アミロイドβ、抗炎症、脂肪蓄積抑制

1 はじめに

少子高齢化が進む中、健康寿命を延ばすことも重要な課題となっている。平成29年の日本人の死因上位は、がん、心疾患、脳血管疾患となっており*¹⁾生活習慣病が上位を占めていることから、健康を維持するためには生活習慣病の発症及び重症化を予防する必要がある。

生活習慣病は食生活の乱れや運動不足により引き起こされ、高血圧、脂質異常症、糖尿病、肥満は死の四重奏とも言われ、認知症リスクを高めることも報告されている^{1,2)}。

認知症の発症率は高齢になるほど増加するため、健康寿命を延ばすうえでも予防は重要となる。高齢者が増える中で認知症高齢者の数も増加しており、2025年には65歳以上の5人に1人（約700万人）が認知症になると試算されている*²⁾。

メチニコフがヨーグルトによる不老長寿説を唱えて以来、乳酸菌の機能性研究が盛んになり、整腸作用、免疫調整、ピロリ菌への効果等さまざまな機能が報告されている³⁾。

今回の研究では自然界から単離した新たな乳酸菌が健康寿命の延伸に役立つことを期待して *in vitro* 試

* 1 厚生労働省：平成29（2017）人口動態統計月報年計（概数）の概況 結果の概要. <https://www.mhlw.go.jp/toukei/saikin/hw/jinkou/geppo/nengai17/index.html> (2019. 04. 25アクセス)

* 2 内閣府：平成29年版高齢社会白書（概要版） 高齢者の健康・福祉

https://www8.cao.go.jp/kourei/shitepaper/w-2017/html/gaiyou/s1_2_3.html (2019. 04. 25アクセス)

表 1 評価に用いた乳酸菌株の詳細

TIG株					
No.	菌種	由来	No.	菌種	由来
TIG-0009	<i>Pediococcus sp</i>	カキ果実	TIG-0446	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実
TIG-0051	<i>Enterococcus faecalis</i>	カキ果実	TIG-0451	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実
TIG-0052	<i>Enterococcus faecalis</i>	カキ果実	TIG-0456	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0053	<i>Enterococcus faecalis</i>	カキ果実	TIG-0457	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0062	<i>Lactobacillus plantarum</i>	カキ果実	TIG-0460	<i>Pediococcus pentosaceus</i>	カキ果実
TIG-0156	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実	TIG-0461	<i>Pediococcus pentosaceus</i>	カキ果実
TIG-0161	<i>Enterococcus faecalis</i>	カキ果実	TIG-0462	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0227	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実	TIG-0463	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0239	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実	TIG-0469	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0284	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実	TIG-0481	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実
TIG-0295	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実	TIG-0496	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実
TIG-0296	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実	TIG-0546	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0297	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実	TIG-0554	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0323	<i>Lactobacillus plantarum</i>	カキ果実	TIG-0555	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0325	<i>Lactobacillus plantarum</i>	カキ果実	TIG-0556	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0348	<i>Lactobacillus plantarum</i>	カキ果実	TIG-0571	<i>Lactobacillus brevis</i>	トマト果実
TIG-0349	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実	TIG-0576	<i>Lactobacillus brevis</i>	トマト果実
TIG-0355	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実	TIG-0596	<i>Lactobacillus brevis</i>	トマト果実
TIG-0356	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実	TIG-0597	<i>Lactobacillus brevis</i>	トマト果実
TIG-0357	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実	TIG-0622	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実
TIG-0358	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実	TIG-0625	<i>Lactobacillus paracasei</i>	カキ果実
TIG-0359	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カキ果実	TIG-0664	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0361	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実	TIG-0692	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0370	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実	TIG-0693	<i>Leuconostoc pseudomesenteroides</i>	カキ果実
TIG-0371	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実	TIG-0702	<i>Leuconostoc pseudomesenteroides</i>	カキ果実
TIG-0372	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実	TIG-0708	<i>Leuconostoc pseudomesenteroides</i>	カキ果実
TIG-0373	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実	TIG-0710	<i>Leuconostoc pseudomesenteroides</i>	カキ果実
TIG-0374	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実	TIG-0713	<i>Leuconostoc pseudomesenteroides</i>	カキ果実
TIG-0383	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実	TIG-0734	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実
TIG-0391	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実	TIG-0832	<i>Leuconostoc pseudomesenteroides</i>	カキ果実
TIG-0416	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実	TIG-0833	<i>Leuconostoc pseudomesenteroides</i>	カキ果実
TIG-0429	<i>Lactobacillus casei</i>	カキ果実	TIG-0866	<i>Leuconostoc pseudomesenteroides</i>	カキ果実
TIG-0431	<i>Lactobacillus brevis</i>	カキ果実	TIG-0868	<i>Leuconostoc pseudomesenteroides</i>	カキ果実
TIG-0445	<i>Lactobacillus pentosus</i>	カキ果実	TIG-0871	<i>Enterococcus faecalis</i>	カキ果実
SUG株			KOG株		
No.	菌種	由来	No.	菌種	由来
SUG-0070	<i>Lactococcus lactis</i>	アオシマ腸管	KOG-0142	<i>Tetragenococcus halophilus</i>	醤油諸味
SUG-0081	<i>Lactococcus lactis</i>	サギフエ腸管	KOG-0152	<i>Tetragenococcus halophilus</i>	醤油諸味
SUG-0137	<i>Lactococcus lactis</i>	ヒメ腸管	KOG-0157	<i>Tetragenococcus halophilus</i>	醤油諸味
SUG-0144	<i>Lactococcus lactis</i>	サンゴイワシ腸管	KOG-0161	<i>Tetragenococcus halophilus</i>	醤油諸味
SUG-0215	<i>Lactobacillus fermentum</i>	カツオ内臓	KOG-0175	<i>Tetragenococcus halophilus</i>	醤油諸味
SUG-0222	<i>Lactobacillus fermentum</i>	駿河湾深層水	KOG-0183	<i>Tetragenococcus halophilus</i>	醤油諸味
SUG-0230	<i>Lactobacillus fermentum</i>	ヘラツノザメ腸管	KOG-0190	<i>Tetragenococcus halophilus</i>	醤油諸味
SUG-0236	<i>Lactobacillus fermentum</i>	ナマコ腸管	KOG-0203	<i>Tetragenococcus halophilus</i>	醤油諸味

験にて機能性評価を行った。

2 方法

2.1 使用乳酸菌について

実験に使用した菌株について表 1 に示す。これは平成27年度から29年度にかけて県内各地から収集し構築した「しずおか有用微生物ライブラリー」の一部である。

2.2 乳酸菌液の調製

TIG株とSUG株については、M.R.S.ブイオン培地（OXOID社製）10 mLに接種し、30 °Cで2日間培養した。KOG株はMRS培地では増殖しないため、トリプトンソーブイオンU.S.P.培地（OXOID社製）10 mLに接種し、30 °Cで7日間培養した。培養菌株は、3,500 rpmで10分間遠心分離を行い、上清を除去した。5 mLのリン酸緩衝生理食塩水（PBS）で菌体を懸濁後、同様の条件で遠心分離、上清除去を2回繰り返して乳酸菌体を洗浄した。この菌体を2 mL のPBSで再懸濁し、600 nmの吸光度から菌液濃度を推定した。その後、乳酸菌懸濁液を沸騰水中に5分間浸漬して殺菌し、PBSを加えて、およそ 1×10^{10} 個/mLに調製した。

調製した乳酸菌液は使用するまで-80 °Cに保存した。

2.3 蛍光性終末糖化産物（AGEs）生成抑制試験

本試験は堀らの報告⁴⁾をもとに、ヒト血清アルブミンとグルコースの結合阻害を利用して評価した。96wellプレートに、表 2 に示す容量で各試薬を混合した (a)。(a) に対するブランクとしてグルコースを水に置き換えたもの (b)、(a) に対するネガティブコントロール (c)、(c) に対するブランク (d) を調製した。60 °C、40時間静置した後、励起波長370 nm、測定波長440 nmで蛍光強度を測定した。溶液a、b、c、dそれぞれの蛍光強度をA、B、C、Dとし、以下の計算式により蛍光性AGEs生成抑制率を評価した。

表 2 抗糖化試験条件

	試薬	容量	a	b	c	d
①	0.1 mol/L リン酸緩衝液	118 mL	○	○	○	○
②	40 mg/mL ヒト血清アルブミン水溶液	40 mL	○	○	○	○
③	2 mol/L グルコース水溶液	20 mL	○	×	○	×
④	滅菌水	20 mL	○	○	○	○
⑤	乳酸菌	2 mL	○	○	×	×
	合計	200 mL				

蛍光性AGEs生成抑制率(%)

$$= \{1 - (A - B) / (C - D)\} \times 100$$

2.4 アミロイドβ凝集阻害試験

アミロイドβ凝集阻害試験は、「Thioflavin T Beta-Amyloid (1-42) Aggregation Kit」(ANASPEC社製)を用い、凝集したアミロイドβとThioflavin Tが結合して生じる蛍光強度により評価した。

96wellプレートに2 mmol/LのThioflavin T (ThT) 溶液10 μL、乳酸菌液5 μL、0.25 mg/mL アミロイドβ(1-42)タンパク質溶液85 μLを混合し、37 °Cに保ちながら5分おきに180分間、励起波長440 nm、測定波長484 nmで蛍光強度を測定した。

2.5 抗炎症試験

本試験はマウス単球由来マクロファージRAW264.7細胞をリポポリサッカライド(LPS)で刺激した際に放出される一酸化窒素(NO)量により評価した。培地は非働化FBS10%を含むRPMI培地を用いた。

RAW264.7細胞を4 × 10⁵ cells/mLに調製し、96 wellプレートに200 μL播種した。2時間後に各濃度の評価サンプル2 μLを添加し、さらに2時間後に10 ng/mLのLPSを添加した。24時間培養後、培養上清100 μLとGriess試薬100 μLを混合し、540 nmの吸光度から上清中のNO量を測定した。

Griess試薬は精製水に2.5%のリン酸、0.5%のスルファニルアミド、0.05%のN-1-ナフチルエチレンジアミンを溶解して調製した。またNO量は亜硝酸ナトリウム水溶液を用いて検量線を作成した。

2.6 脂肪蓄積抑制試験

本試験は三上らの方法⁵⁾をもとに、マウス胎児由来繊維芽細胞3T3-L1細胞を脂肪細胞に分化誘導し、蓄積された脂肪量で評価した。細胞の分化誘導及び染色に使用する試薬はEnzo社製Adipogenesis assay kitを用いた。細胞の継代培地には10%FBS含有DMEM培地を用いた。

3T3-L1細胞を1 × 10⁵ cells/mLに調製し、48wellプレートに250 μL播種した。3日間培養後、上清を除去し、分化誘導培地(継代培地にinsulin、dexamethasone、3-isobutyl-1-methylxanthineを添加したもの)250 μLを入れた。2日間培養後、250 μLの分化培地(継代培地にinsulinを添加したもの)に替えた。2日間培養後、同量の継代培地に替え3日間培養し、さらに新しい継代培地に替えて2日間培養した。なお分化誘導培地、分化培地、継代培地には評価サンプルを2.5 μL(1%)混合した。培養終了後、培

養上清を除去し、3.7%ホルムアルデヒド溶液100 μLで30分間処理し、Oil Red O染色液100 μLで30分間処理して脂質を染色した。蒸留水で3回洗浄後、イソプロパノール100 μLで30分間処理することで細胞から染色液を溶解させ、490 nmで吸光度を測定した。

3 結果および考察

3.1 蛍光性終末糖化産物(AGEs)生成抑制試験

乳酸菌を添加した結果を図1に示す。今回使用した乳酸菌60株のうち58株で抗糖化活性が見られた。効果の強いものでは阻害率が40%程度を示した。活性が30%以上の乳酸菌は、*Lactobacillus fermentum*(TIG-358、TIG-622)、*Lactobacillus plantarum*(TIG-062)、*Lactobacillus brevis*(TIG-554)であり、活性が低いものには、*Lactococcus lactis*(SUG-070、SUG-081)や*Leuconostoc pseudomesenteroides*(TIG-713、TIG-832)といった球菌が多い傾向が見られた。

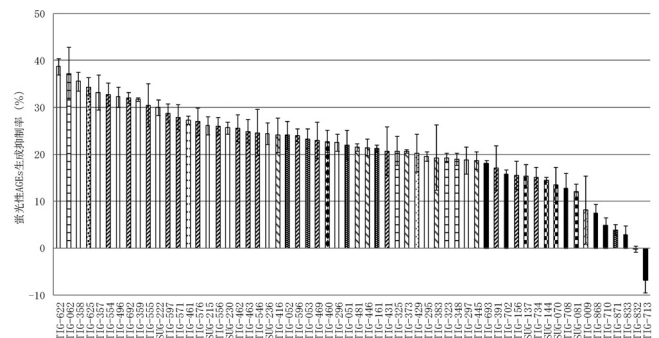


図1 乳酸菌液の蛍光性AGEs生成抑制

□: *Lactobacillus fermentum*, ▤: *Lactobacillus plantarum*, ⊞: *Lactobacillus paracasei*, ⊞: *Lactobacillus brevis*, ⊞: *Pediococcus pentosaceus*, ⊞: *Lactobacillus pentosus*, ⊞: *Enterococcus faecalis*, ⊞: *Lactobacillus casei*, ⊞: *Leuconostoc pseudomesenteroides*, ⊞: *Lactococcus lactis*, ⊞: *Pediococcus sp.*
 エラーバーは標準偏差 n=3

今回の試験では詳細な作用機序の解析には至っていないが、活性の違いの要因としては菌株を構成する成分の違いが考えられた。抗糖化の作用機序としては、アルブミンとグルコースの反応部位を物理的に阻害している可能性や、乳酸菌を構成するタンパク質がアルブミンよりも速くグルコースと反応することで、異なるAGEsが生成している可能性などが考えられた。

3.2 アミロイドβ凝集阻害試験

コントロールとしてPBSを入れたときの蛍光強度の最大値を100%として12株の乳酸菌を用いた評価結果を図2に示す。TIG-297株とTIG-349株では80%、SUG-222株では70%、SUG-070株では60%まで相対蛍光強度の最大値が減少した。これらの結果から、乳酸

【報告】

菌の何らかの成分がアミロイドβの凝集を抑制する可能性があることが分かった。ただし、入手できたアミロイドβが少量で試験数に制限があったため、反復試験、再試験、乳酸菌の濃度を変えた検討等を行うことができていないことから、今後、詳細な検証が必要だと考えられる。

3.3 抗炎症試験

結果を図3に示す。RAW264.7細胞にLPSを接種す

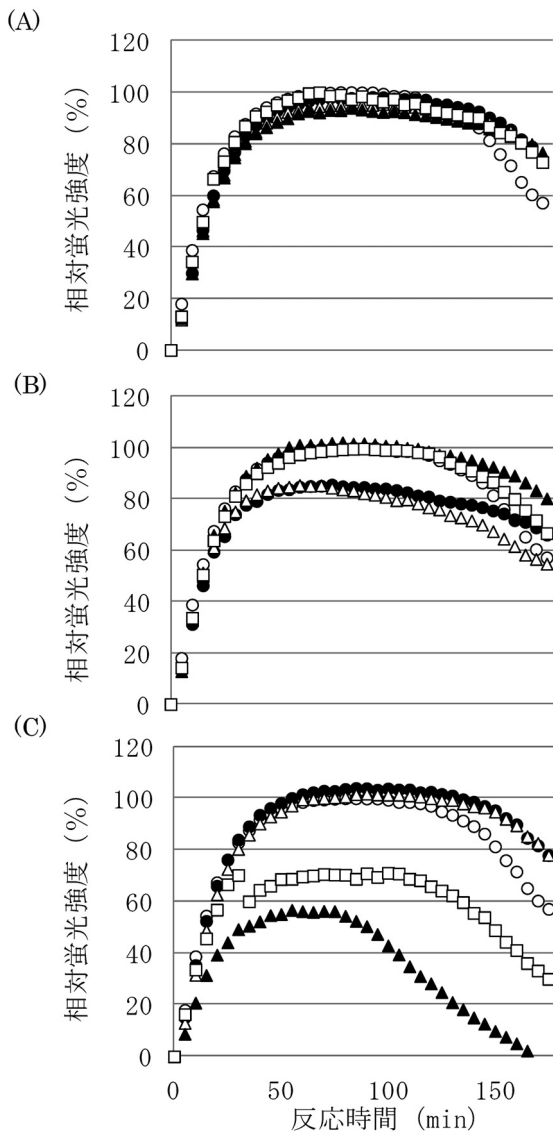


図2 乳酸菌液のアミロイドβ凝集阻害効果

- (A) ○ : PBS、● : TIG-009、△ : TIG-052、
▲ : TIG-062、□ : TIG-156
(B) ○ : PBS、● : TIG-297、△ : TIG-349、
▲ : TIG-429、□ : TIG-832
(C) ○ : PBS、● : KOG-161、△ : KOG-203、
▲ : SUG-070、□ : SUG-222

ることで培養上清中のNO量が増加した。LPS投与前に調製した乳酸菌液の10倍希釈液を接種すると、TIG-

445株のようにNO産生量を10%程度抑制する株が見られた。その一方でTIG-596株のようにNO産生を促進するものも存在した。

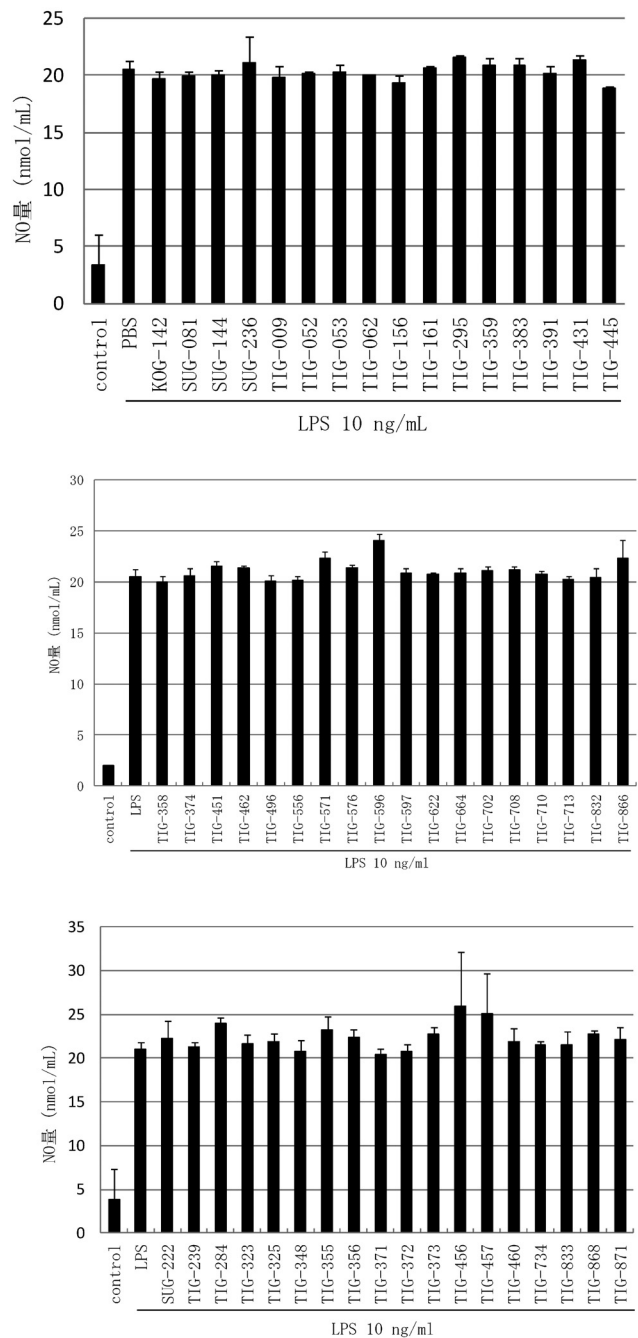


図3 乳酸菌液のNO産生抑制効果

エラーバーは標準偏差 n=3

この結果から、乳酸菌液の状態や濃度によってRAW264.7細胞のNO産生へ与える影響が異なるのではないかと考え、乳酸菌体懸濁液とその懸濁液を遠心分離して得られた上清について、原液、10、100、1000倍希釈の条件で試験を行った。

その結果を図4に示す。乳酸菌懸濁液では、乳酸

菌濃度が高いとNO産生量が増える傾向が見られた。また乳酸菌液上清のほうがNOを抑制する効果が高い傾向が見られた。LPSはグラム陰性細菌の細胞壁に存在する成分であるが、乳酸菌を含むグラム陽性菌の細胞壁の構成成分であるペプチドグリカンもマクロファージを活性化する成分として知られている。したがって、乳酸菌懸濁液でNO産生量が増えた現象もペプチドグリカンによるものであると考えられた。

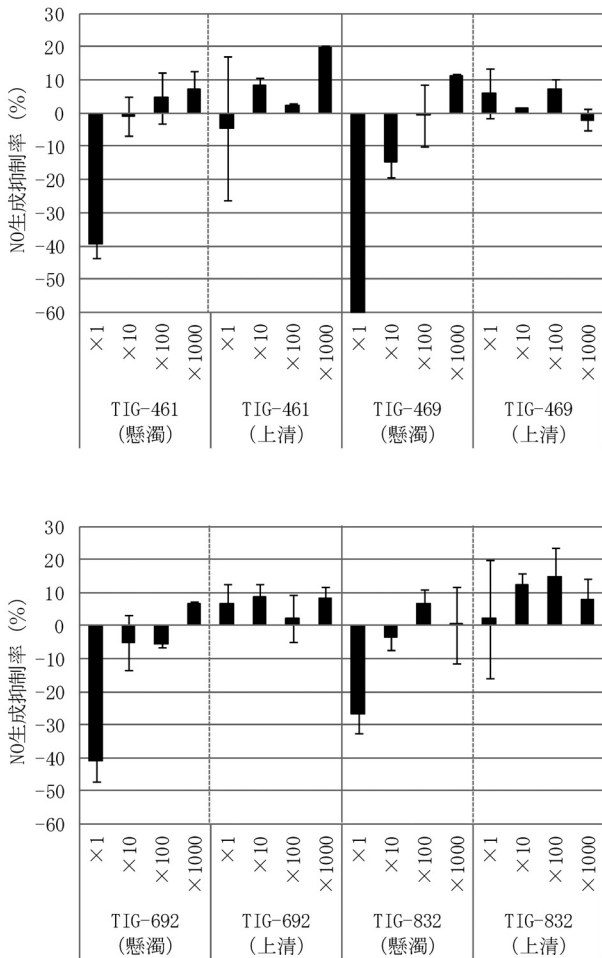


図4 各濃度乳酸菌液のNO産生抑制効果
エラーバーは標準偏差 n=3

またTIG-461株やTIG-832株の上清を使用した結果、乳酸菌の不溶性成分を取り除くことで、NO産生量が20%程度抑制できたことから、細胞質成分が抗炎症効果に有効となるかもしれない。

3.4 脂肪蓄積抑制試験

乳酸菌懸濁液を接種することで多くの菌株に脂肪蓄積抑制効果がみられた (図5)。一部の菌株ではばらつきが大きく出たが、60株を試験に供し、15株で脂肪蓄積抑制率が80%以上であった。菌種で見ると、*Lactobacillus fermentum*、*Lactobacillus pentosus*、

Lactobacillus brevis、*Enterococcus faecalis* では効果が高く、*Leuconostoc pseudomesenteroides*、*Lactococcus lactis*、*Tetragenococcus halophilus*では効果が低い結果となった。報告ではキムチ由来の乳酸菌 *Lactobacillus plantarum* KY1032株の細胞質成分でも同様に3T3-L1細胞の脂肪蓄積効果が報告されており、脂肪細胞へ分化する段階のシグナル伝達に影響を与えている⁷⁾ことから、今回の乳酸菌についても細胞質成分が3T3-L1細胞の分化の段階から関与していると予想している。

今回は *in vitro*での試験であり、食品等として機能性を追求していくためにはさらなる試験が必要となるが、それぞれの試験で効果を示す乳酸菌を見つけることができた。今回の試験は乳酸菌を殺菌して評価していることから、食品への配合も容易になると考えられる。

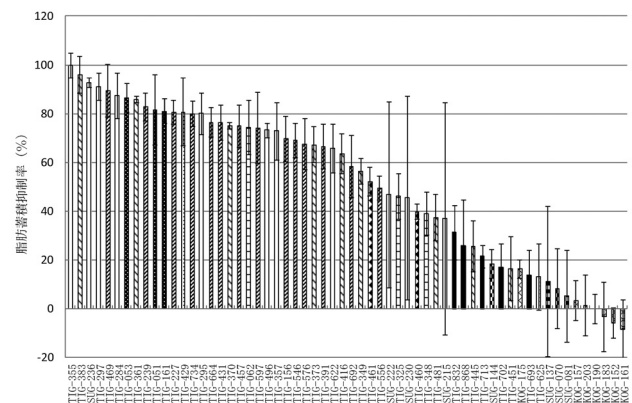


図5 乳酸菌の脂肪蓄積抑制率

□: *Lactobacillus fermentum*, ▨: *Lactobacillus plantarum*, ▩: *Lactobacillus paracasei*, ▤: *Lactobacillus brevis*, ▥: *Pediococcus pentosaceus*, ▦: *Lactobacillus pentosus*, ▧: *Enterococcus faecalis*, ▨: *Lactobacillus casei*, ▩: *Leuconostoc pseudomesenteroides*, ▪: *Lactococcus lactis*, ▫: *Pediococcus sp.*

5 まとめ

健康寿命の延伸にはプロバイオティクスとして広く利用されている乳酸菌が有効であると考え、その健康機能性の評価を行った。自然界等から新たに分離された乳酸菌は、老化に関与する終末糖化産物生成抑制、認知症に関与するアミロイドβ凝集阻害、炎症やがんに関与する抗炎症、及び肥満に関与する脂肪蓄積抑制に対してそれぞれ効果を示した。これら阻害効果は乳酸菌の属種の違いにより差が生じることが推察されたが、乳酸菌のどのような成分が有効であるかについてはさらなる検討が必要である。今回の試験では殺菌した乳酸菌で評価していることから、食品への配合により健康食品への応用も期待される。

【報告】

謝辞

本研究は、静岡県新成長戦略研究チャレンジ研究費で実施した。

今回の研究を行うにあたり、愛知医科大学分子標的医薬寄付講座 梅澤一夫教授に抗炎症試験の方法をご指導いただいた。

参考文献

- 1) 小原知之 他：地域高齢住民における認知症の疫学，九州神経精神医学，60（2），83-91（2014）
- 2) 橋本道男：食事・運動と認知症予防，老年期認知症研究会誌，20（4），26-31（2016）
- 3) 辨野義己：プロバイオティクスとして用いられる乳酸菌の分類と抗能，モダンメディア，57（10），277-287（2011）
- 4) 堀未央 他：クマイザサ（*Sasa senanensis* Rehder）の蛋白糖化最終生成物（AGEs）生成抑制作用の研究．同志社大学理工学研究報告，52（3），223-229（2011）．
- 5) 三上一保 他：平成21年度農林水産省補助事業食品機能性評価マニュアル集第I集（改訂2版），115-122
- 6) Sato M. et al. : Site-specific Inhibitory Mechanism for Amyloid beta42 Aggregation by Catechol-type Flavonoids Targeting the Lys Residues. The journal of Biological chemistry, 288（32），23212-23224
- 7) Do - Young P. et al. : The Inhibition of *Lactobacillus plantarum* KY1032 Cells Extract on the Adipogenesis of 3T3-L1 Cells. Journal of medical food, 14（6），670-675（2010）.

廃石膏ボードを利用したリン回収システムの研究開発

— 回収したリンの肥料としての評価 —

環境エネルギー科 中島大介*
三和建商株式会社 松下和弘
静岡大学 一家崇志

Research on phosphorus recycling system using waste gypsum boards

— Evaluation of recycled phosphorus as a fertilizer —

Daisuke NAKASHIMA, Kazuhiro MATSUSHITA and Takashi IKKA

Waste gypsum boards, which are used for walls and ceilings, are discharged while dismantling a building. It is required that waste gypsum boards are disposed of at a controlled landfill site. The running costs for such sites are relatively high. Demands for the recycling of waste boards are increasing as the remaining lifetime of the sites decreases. On the other hand, phosphorus is one of the elements used for producing fertilizers. Japan depends on imports for its phosphate ore supply because it is not produced domestically. However, its production area is limited worldwide, so the stability for the world supply depends on the economic situation of each producing country. Therefore, there is a need for a technological method of procuring phosphorus without relying on imports. We have been studying how to recover calcium phosphate. For the purpose, we applied two elements (phosphorus extracted using alkaline solution from ash incinerated of sewage sludge, and calcium contained in waste gypsum boards). Consequently we succeeded in recovering calcium phosphate by use of the ash and hemihydrate gypsum derived from the boards. It was confirmed that the quality of the fertilizer satisfied "the fertilizer official standard" and that it would meet the demand for the stable supply thereof. Besides it was confirmed that aluminum extracted simultaneously with phosphorus did not significantly affect the quality of the fertilizer up to 1 wt% of itself although it was supposed to inhibit assay plants from growing by contact with calcium phosphate.

Keywords : waste gypsum board, phosphorus, recycling

キーワード : 廃石膏ボード、リン、リサイクル

1 はじめに

1.1 廃石膏ボードの現状

石膏ボードは断熱性、防火性、遮音性に優れた建築資材であり、建物の壁や天井などに広く使用されている。しかし、建物を解体する際にはこれが廃石膏ボードとして排出されることになり、その処理方法が問題となっている。

廃石膏ボードは2018年で97万t発生しているとされており、2038年には220万tまで増加するとみられている¹⁾。処分する際には管理型最終処分場での埋立てが義務付けられているが、その埋立て費用は高額であり、不

法投棄の要因になっている。管理型最終処分場の残余年数もひっ迫しているため、積極的なリサイクルが求められている。しかし、現状での再利用率は全体の40%程度だと言われており¹⁾、新たな再利用方法の確立が求められている。

1.2 リンと下水汚泥焼却灰

リンは肥料として利用される元素であるが、これを含む鉱石は日本では産出されない。そのため、調達をほぼ輸入に頼っており、平成30年で約22万tのリン鉱石が輸入されている²⁾。しかし、リン鉱石の産出地は世界的にも限られている。世界全体の生産量のうち上位3カ

*) 現 新産業集積課

【報告】

国で約7割を占めると言われ³⁾、今後もリンの安定供給は産出国の経済状況によって左右される。限りある資源であるため将来的には枯渇すると考えられており、日本国内でリン資源を循環利用する手段が求められている。そのひとつとして注目されているのが、下水処理場からの汚泥焼却灰に含まれるリンの抽出である。

下水処理場から発生する汚泥は全体の73%はなんらかの方法で再利用されているが⁴⁾、再利用されないものは焼却された後に埋立て処分される。この汚泥焼却灰には20~35wt% - P₂O₅のリンが含まれているとされており、リン鉱石35wt% - P₂O₅と比較しても遜色がない³⁾。しかし、汚泥焼却灰に含まれる重金属や、リンの含有量が安定しないことなどにより、十分な利用がされていない現状がある。

1.3 灰アルカリ抽出法

こうした状況を打破すべく、汚泥焼却灰からアルカリ溶液でリンのみを抽出し、水酸化カルシウム（消石灰）等のカルシウム源でリン酸カルシウムとして固定化・回収する技術（灰アルカリ抽出法）が検討されている。しかし、リンとともに抽出されるアルミニウム（Al）は植物の生育阻害⁵⁾や肥料中のく溶性リン酸含有量を低下させることが知られている。く溶性リン酸とは2%くえん酸溶液に溶けるリンのことであり、植物が根から分泌する根酸（有機酸）で溶出するリンを想定した指標である。く溶性リン酸含有量の低下は、りん肥料としての品質の低下を意味する。さらに、灰アルカリ抽出法は一般的に採算性を確保することが難しく、実用化例は未だ2例のみである。

1.4 廃石膏ボードの灰アルカリ抽出法への応用

そこで我々は、廃石膏ボードの主成分である硫酸カルシウムをカルシウム源として利用する方法を検討した。こうすることで、廃石膏ボードの処分費が収益となり、灰アルカリ抽出法の採算性が改善する。また、低迷する廃石膏ボードのリサイクル率も向上すると考えられる。これまでの検討から、廃石膏ボードの主成分である二水石膏よりも、それを加熱して生成する半水石膏のほうがリン回収用資材として優れていることを見出した⁶⁾。そこで、本研究では実際の廃石膏ボードと汚泥焼却灰を利用してリン酸カルシウムを回収し、リン肥料として利用した場合の品質を評価した。

2 方法

2.1 原料の採取

試験に用いた廃石膏ボードは実際に解体現場で発

生したものを粉砕し、表面の紙をとりのぞいた後に200℃、30分で加熱処理し、半水石膏に加工したものを使用した（以下、廃石膏粉）。汚泥焼却灰は平成30年6月から平成31年1月までの期間に下水処理場で発生したものを月に1度採取し、105℃で乾燥したものを使用した。

2.2 リン抽出

汚泥焼却灰を60℃に加温した1N水酸化ナトリウム溶液に120g/Lになるように添加した。ホットスターラーで攪拌しつつ60±5℃を20分間維持した。攪拌後ただちに流水で放熱し、吸引ろ過（アドバンテック東洋(株)定量ろ紙No.5B）してリン抽出液を得た。

得られたリン抽出液は希釈し、pH3程度に調節した上で発色試薬（バナジン（V）酸アンモニウム1.12g、セモリブデン酸六アンモニウム50g及び硝酸150mlを混合し蒸留水で1Lとしたもの）を10ml加えて発色させ、50mlにメスアップして吸光光度計でリン濃度を測定した。

2.3 リン酸カルシウム回収

あらかじめ廃石膏粉を蒸留水に106g/Lになるように添加し、石膏懸濁液とした。2.2で測定したリン濃度をもとに、石膏懸濁液にリン抽出液をリンとカルシウムがモル比でP/Ca=0.66となるように添加し、20分間攪拌した。攪拌後、反応液を吸引ろ過（アドバンテック東洋(株)定量ろ紙No.5B）して固形物を回収した。固形物を十分量の蒸留水で水洗いした後、ろ紙ごと105℃で乾燥してリン酸カルシウムを得た。

得られたリン酸カルシウムについて、肥料等試験法⁷⁾に従って有害金属（Cd、As、Cr、Pb、Ni、Hg、Al）、リン酸全量、く溶性リン酸の含有量を分析した。Cd、Cr、Pb、Niの分析は肥料等試験法の中からICP発光分光分析法に従って行った。同じくAsの分析は肥料等試験法5.2.a 水素化物発生原子吸光法、Hgは肥料等試験法5.1.a 還元気化原子吸光法に従って分析した。AlはCd、Cr、Pb、Niと同時にICP発光分光分析装置 iCAP 7400（サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製）にて分析した。また、リン酸全量、く溶性リン酸含有量とはともに肥料等試験法の中からバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法に従って行った。さらに、植物の生育への害の有無を調査するため、「植物に対する害に関する栽培試験の方法」（59 農蚕第1943号農林水産省農蚕園芸局長通知）に基づき害害試験を行った。

2.4 アルミニウムがく溶性リン酸に与える影響

蒸留水にアルミン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを添

加し、液中のAlが0.4wt%、Naが1 mol/Lになるように調整した。不純物の鉄分を取り除く目的で遠心分離を行い、回収した上澄み液にリン酸二水素カリウムを添加し、7,500ppm-Pに相当するAl添加リン溶液を調整した。このAl添加リン溶液と試薬の半水石膏を2.3と同様に反応させ、吸引ろ過をしてAlを1 wt%含んだリン酸カルシウムを得た。同様にしてアルミン酸ナトリウムを添加せずにリン溶液を調整し、半水石膏と反応させてAlを含まないリン酸カルシウムを作成した。

得られたリン酸カルシウムについてく溶性リン酸含有量を行った。また、Alを含んだものについては、植害試験も行った。

3 結果および考察

3.1 有害金属含有量

月毎の有害金属及びAlの分析結果を表1に示す。

表1 各月リン酸カルシウムの有害金属含有量

採取月	項目						
	Cd	As	Cr	Pb	Ni	Hg	Al
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	wt%
6	<5	-	<5	<9	<6	-	0.4
7	<5	-	<5	14.2	<6	-	0.6
8	<5	9	<5	14.6	<6	0.03	0.4
9	<5	-	<5	35.8	<6	-	0.6
10	<5	-	5.0	17.5	<6	0.03	0.6
11	<5	8	<5	14.3	<6	-	0.5
12	<5	-	<5	15.0	<6	-	0.2
1	<5	-	<5	15.8	<6	-	0.3
定量下限値 ^{※1}	5	-	5	9	6	-	0.0019
規格値 ^{※2}	45	1200	500	100	300	2	-
適応規格	副産リン酸	副産リン酸	焼成汚泥	焼成汚泥	焼成汚泥	焼成汚泥	-

※1 JIS K 0116「発光分光分析通則」より算出

※2 く溶性リン酸 30wt%-P₂O₅として算出

肥料公定規格の中から、副産リン酸肥料及び焼成汚泥肥料に指定されている項目と比較した結果、期間中はどの項目についても規格値を大きく下回った。このことから、今回の条件で得られるリン酸カルシウムに関して、肥料取締法が肥料公定規格の中で求める有害金属含有量を上回る可能性は低いと考えられる。

またAlについては、期間を通して約0.5wt%程度含まれていることがわかった。後述の3.3、3.4でく溶性リン酸含有量への影響、植物の生育への影響を検討する。

3.2 リン含有量とリン肥料としての性質

月毎のリン酸全量、く溶性リン酸の分析結果を図1に示す。

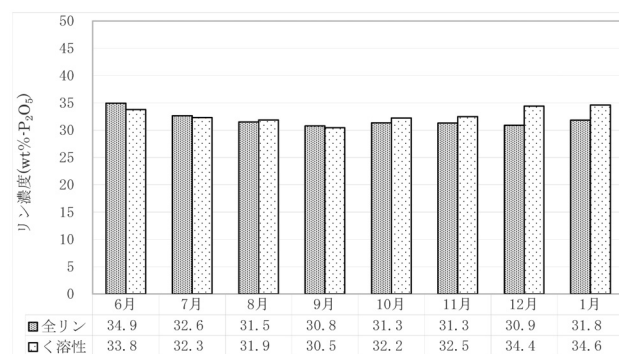


図1 各月リン酸カルシウムのリン酸全量、く溶性リン酸含有量

各月ともリン酸全量、く溶性リン酸ともに30wt%-P₂O₅以上

どの月に得られたリン酸カルシウムも、リン酸全量、く溶性リン酸ともに30wt%-P₂O₅程度であり、両者の数値はほぼ一致した。このことから、得られたリン酸カルシウムに含まれるリンはく溶性リン酸であると考えられる。このことから、今回得られたリン酸カルシウムに含まれているリンは、根酸が作用して初めて溶出する遅効性のリン肥料として有効であると言える。ところで、先行事例より、灰アルカリ抽出法で得られたリン酸カルシウムは副産リン酸肥料として肥料登録されている。副産リン酸肥料の規格ではく溶性リン酸含有量が15wt%-P₂O₅以上となるように定められており、試験期間中に得られたリン酸カルシウムはこの規格を満たしている。この結果と3.1の結果から、今回の条件を適用することで肥料公定規格を満たすリン酸カルシウムが安定して得られると考えられる。

3.3 アルミニウムがく溶性リン酸に与える影響

Alを添加したものと未添加のもので、得られたリン酸カルシウムのく溶性リン酸はそれぞれ31.1wt%-P₂O₅、34.7wt%-P₂O₅だった。

Al未添加のものよりAlを添加したもののほうが若干低くなったものの、どちらもく溶性リン酸は30wt%-P₂O₅以上であり、肥料公定規格（副産リン酸肥料）が求める15wt%-P₂O₅を大きく上回っている。このことから、Alの含有量が1 wt%以下であれば、肥料として使用するのに十分なく溶性リン酸含有量が得られると考えられる。

3.1より、各月のAl含有量は0.5wt%程度であり、1 wt%に達したものはなかった。また3.2で示した通り、

どの月においてもリン酸全量、く溶性リン酸ともに30wt% - P₂O₅以上だった。この結果から、今回の条件で得られるリン酸カルシウムに関して、Alによるく溶性リン酸含有量への影響は小さいと考えられる。

3.4 植害試験

2.3で実際の廃石膏と汚泥焼却灰を使って作成したリン酸カルシウムと、2.4でAlを添加したリン酸カルシウムについて小松菜を用い植害試験を実施した。「植物に対する害に関する栽培試験の方法」に従い、標準～4倍量の肥料を施肥して試験を行ったところ、どの条件でも3週後の生育状況に目立った悪影響は見られなかった(図2)。このことから、今回の条件で得られるリン酸カルシウムに関して植物への悪影響がないことが確認できる。また、Alを1wt%添加したものでも目立った悪影響は見られず、3.1で示す通り、各月のAl含有量はおおよそ0.5wt%程度であったことから、植物の生育に影響を及ぼす程のAlが含まれる可能性は低いと考えられる。

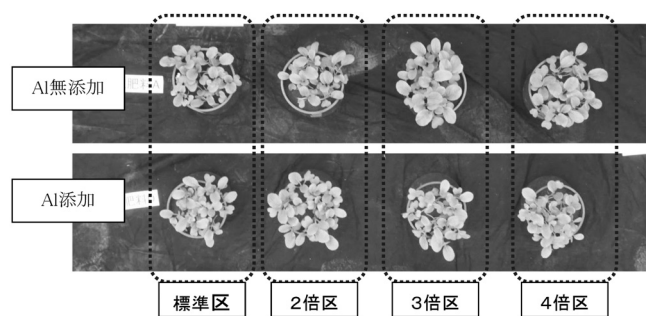


図2 植害試験の様子

Alが1wt%含まれたものであっても生育に異常はなかった。

4 まとめ

廃石膏ボードの安定した再利用方法とリンの経済的な循環方法を確立するため、廃石膏ボード由来の半水石膏と汚泥焼却灰を利用した灰アルカリ抽出法によるリ

ン酸カルシウム回収システムを検討した。

実際に廃石膏ボードと汚泥焼却灰から得られたリン酸カルシウムについて、肥料等試験法にならってリン肥料としての品質を評価したところ、肥料公定規格(副産リン酸肥料)が求める品質を十分に満たすリン酸カルシウムが得られた。灰アルカリ抽出法で懸念される製品へのAlの混入も、リン肥料としての品質に対して問題ない程度であることを確認した。今後は下水処理場、中間処理業者、肥料メーカー等関連企業と連携しながら、本技術を利用した新たなリン肥料製造・販売のためのビジネスモデルを確立していく。

謝辞

本研究の一部は平成30年度 地域課題に係る産学共同研究委託事業により支援を受けて実施いたしました。ご協力いただいた全ての皆さまに、この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献

- 1) (一社) 石膏ボード工業会：石膏ボードハンドブック環境編 (2016.4公表)
- 2) 財務省：財務省貿易統計
- 3) 中島謙一 他：リン鉱石の採掘量と枯渇問題、「リンの事典」, 第2版 (榊朝倉書店, 東京), 大竹久夫 他 編集, pp.68-69 (2017) .
- 4) 国土交通省：下水道データ室 都道府県別下水汚泥リサイクル率 (平成29年度末)
- 5) 国土交通省：下水道におけるリン資源化の手引き (2010.3公表)
- 6) 中島大介 他：リン回収資材としての半水石膏と二水石膏の比較. 第28回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, pp.223-224, 東京 (2017) .
- 7) (独法) 農林水産消費安全技術センター：2018年版 肥料等試験法 (2018.6 公表)

セルロースナノファイバーを活用したバラ化粧品の開発

工芸科 石橋佳奈* 山下里恵* 前田研司**
株式会社コーヨー化成 佐藤 真 柏木 敏
一般社団法人 静岡バラ振興会 高田勝己

Development of rose cosmetics using cellulose nanofibers

Kana ISHIBASHI, Rie YAMASHITA, Kenji MAEDA, Makoto SATO,
Satoshi KASHIWAGI, and Katsumi TAKADA

We developed cosmetics using cellulose nanofibers (CNFs) and Shizuoka Roses. They were performed on fragrance components analysis, physical property evaluation, and moisture retention. The perfumes were three types.

The evaluation testing revealed the following:

- (1) The three perfumes include, in addition to the characteristic aroma components of rose, (i) citrus-like D-Limonene, (ii) green floral-like Linalool, Cinnamic alcohol, and Cyclamen aldehyde, and (iii) woody Cedrol. In addition, the emission of DMT was confirmed from all development cosmetic solutions.
- (2) Carboxymethyl cellulose nanofibers showed greater thickening and thixotropic properties than xanthan gum. The physical properties of the developed cosmetic fluid were similar to the indicator cosmetic fluid.
- (3) The moisture content in the corneal layer was higher in the case of the developed cosmetic than the control after sixty minutes application. The moisture content in the case of the cream and serum were higher than before application.

Keywords : Cosmetic, Rose, Cellulose nanofiber

キーワード : 化粧品、バラ、セルロースナノファイバー

1 はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) は、木材などの植物繊維から得られ、幅が数nm～数十nm程度のバイオマス素材である。CNFは、保水性、乳化安定性、増粘性、チキソトロピー性など様々な特長を持っている¹⁻³⁾。これらの特徴は、化粧品開発にとって有利である。

一方、静岡市のバラは、地域産業資源に認定され、県内で最も多く栽培されている。そこで、「静岡産バラ」のブランド力強化を目指し、規格外のため出荷されないバラ花卉を化粧品原料とすることとした。減圧水蒸気蒸留法を用いて、数種混合した「静岡産バラ」の花びらからバラ抽出エキスを採取した。得られたバラ抽出エキスを分析した結果、3,5-Dimethoxytoluene (DMT) が主要な成分であることが分かった⁴⁾。DMT

は、鎮静効果や美肌効果等が期待されており⁵⁾、高付加価値な化粧品開発が可能であると考えた。

そこで、「CNF」と「静岡産バラの抽出エキス」を活用して高付加価値化粧品の開発を目指し、化粧水、美容液及びクリーム of 3タイプを作製した (以下、開発化粧水、開発美容液及び開発クリームと示す)。添加するCNFには、カルボキシメチル化CNF (CM-CNF) を使用した。本報では、開発した3種の化粧品に使用した香料及び開発化粧品の香気成分分析、物性評価、保湿評価について報告する。

2 方法

2.1 開発化粧品の香気成分分析

(ア) 測定試料

開発した化粧品には、「No.3」、「No.7」及び「No.

*) 現 食品科

***) 現 富士工業技術支援センター CNF科

【報告】

76」の3種類の香料が用いられている。この3種類の香料及び開発美容液について香気成分の分析を行った。

(イ) 測定方法

開発化粧品に使用した各香料をエタノールにておよそ500倍、5000倍に希釈し、その1 μ Lをgas chromatography – mass spectrometry (GC/MS) にマイクロシリンジにて注入して成分分析を行った。また、各香料の分析で得られたTICクロマトグラムの検出ピークの総面積を100%とし、各成分ピーク的面積割合を求めた。

また開発美容液「No.3」「No.7」「No.76」については、香り成分の測定及び、DMTの放散を確認するため、美容液を5 μ L取り出し、バイアル瓶内に注入、30分間瓶内にて香りを放散させた。放散された香りをSPME-GC/MS法にて評価した。表1にて開発美容液の測定条件を示す。

表1 開発美容液の香り成分の測定条件

捕集：SPME (SUPELCO社製)
捕集剤 100 μ m PDMS(Polydimethyl siloxane)
分析：GC/MS(Perkin Elmer社製)
カラム HP-5ms, 0.25 μ m, L60m, id0.25mm ϕ
温度 40 $^{\circ}$ C (4 min)- 4 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C (6min)
解析：NISTライブラリ

2.2 開発化粧品の粘度計測

(ア) 測定試料

化粧品の伸び指標として、増粘剤として用いるCM-CNF及び、開発美容液の粘度を計測し、それぞれキサンタンガム、市販美容液と比較した。濃度は0.8wt%になるように配合し、ホモジナイザー (IKA製：T18 digital) を用いて十分に攪拌した。

(イ) 測定方法

粘度計 (Merlin VR、レオシス社製) を用いて物性評価を行った。粘度測定には、コーンプレート (2度30mmコーン) を用いた。

CM-CNF及びキサンタンガムについては、プレートに各試料を滴下し、測定温度を25 $^{\circ}$ Cに設定し、スピンドルの回転数1~230rpmで測定した。また、チキソトロピー性については、次式によりTI値 (Thixotropic Index) 算出し評価した。

$$TI = \eta_a / \eta_b$$

本研究では、 η_a は10.5rpm時の粘度、 η_b は106rpm

時の粘度を用いて算出した。TI値は1に近いほどニュートン流動になり、TI値が大きくなるほど構造粘性があることを示す⁶⁾。

開発美容液及び指標とした市販美容液 (指標美容液) は、測定温度を35 $^{\circ}$ Cに設定し、100~200rpmで測定した。

2.3 開発化粧品の保湿評価

開発化粧品の保湿評価は、DRC(株)に委託して行った。対象者、試薬、使用機器、測定条件及び方法は、以下に示す。

(ア) 対象者

年齢が20歳以上60歳未満の男女 10名

(イ) 測定試料

開発化粧水、対照として市販化粧水、開発美容液、開発クリーム、精製水について行った。

(ウ) 使用機器

皮表角層水分量測定装置 (株ヤヨイ製：SKICON-200EX) を用いて、皮膚のコンダクタンス (電気伝導度、単位： μ S) を角層の水分量 (以下、角層水分量) として評価⁷⁾した。

(エ) 測定条件

21 \pm 1 $^{\circ}$ C、50 \pm 5%R.H.に保った環境試験室で、座位にて測定を行った。

(オ) 方法

試験参加者は、測定部位を洗浄後、測定室内で20分間馴化時間を過ごした。その後、各試料塗布前の角層水分量を測定した。試料塗布及び水分測定部位は、左右の前腕内側部に、肘窩部から末端側に5cm離れた点を基点として、1cm以上の間隔を設けて設定した。各試料の塗布位置は、試験参加者毎に無作為に割付けた。なお、塗布部位の設定に際しては、担当者が周辺部位を観察し、体毛、痤瘡、丘疹、炎症部位などを避けることとした。塗布面は、各試料につき、3cm四方の正方形で、塗布量は20 μ Lとした。試料塗布5、15、30、60分経過時における皮膚の水分量を測定した。測定方法は、各経過時間で同一部位を5回反復測定した。角層水分量は、最大値と最小値を除く3回の測定値の平均値を解析に採用した。

3 結果

3.1 開発製品の香り分析と品質評価

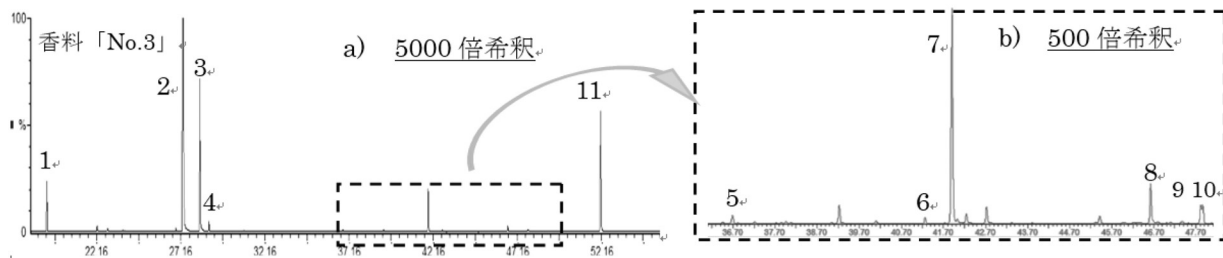
3.1.1 製品に用いた香料の香気成分の分析

図1に香料「No.3」のGC/MSチャート、表2に香料「No.3」定性分析結果を示す。香料「No.3」の主

成分は、バラ様の香りである、Citronellol (40.7%)、cis-Geraniol (18.5%) であった。またその他の特徴的な香気成分として、柑橘様の香りであるD-Limonen (4.8%) が含まれていた。また、バラ様、柑橘様以外の成分として、Musk (20.2%) 系の甘くやわらかな香りが含まれており、バラと柑橘に甘くやわらかな香りを利かせたものとなっていた。

図2に香料「No.7」のGC/MSチャート、表3に香

料「No.7」定性分析結果を示す。香料「No.7」の主成分は、バラ様の香りである、Citronellol (38.2%)、Cis-Geraniol (43.8%) であった。またその他の特徴的な香気成分として、ラベンダー様のLinalool (1.1%)、ヒヤシンス様のCinnamic alcohol (0.5%)、シクラメン様な香りであるCyclamen aldehyde (0.2%) が含まれており、バラとグリーンフローラル系の香りを利かせたものとなっていた。

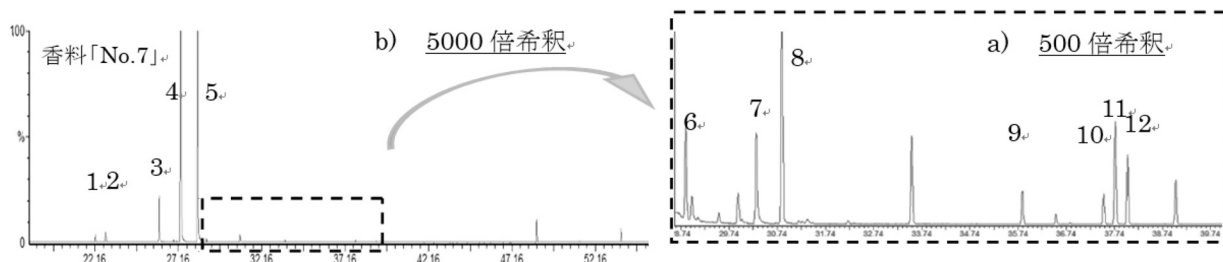


(a) 香料「No.3」5000倍希釈 (b) 香料「No.3」500倍希釈

図1 香料「No.3」のGC/MSチャート

表2 香料「No.3」定性分析結果

No.	name	Cas-No	Area(%)	No.	name	Cas-No	Area(%)
1	D-limonene	5989-27-5	4.8	7	Methyl dihydrojasmonate	24851-98-7	6.7
2	Citronellol	106-22-9	40.7	8	Myristic acid	110-27-0	1.3
3	Cis-Geraniol	106-25-2	18.5	9	C18H26O (Muskシリーズ)	-	0.5
4	3,5-Dimethoxytoluene	4179-19-5	1.0	10	C18H26O (Muskシリーズ)	-	0.5
5	GermacreneD	23986-74-5	0.2	11	MuskT	105-95-3	20.2
6	Cedrol	77-53-2	0.2				



(a) 香料「No.7」5000倍希釈 (b) 香料「No.7」500倍希釈

図2 香料「No.7」のGC/MSチャート

表3 香料「No.7」定性分析結果

No.	name	Cas-No	Area(%)	No.	name	Cas-No	Area(%)
1	Linalool	78-70-6	1.1	7	Cinnamic alcohol	104-54-1	0.5
2	Phenylethyl alcohol	60-12-8	2.1	8	α, α -Dimethylphenethyl acetate	151-05-3	1.1
3	Dihydrocitronellol	106-21-8	8.9	9	Cyclamen aldehyde	103-95-7	0.2
4	Citronellol	106-22-9	38.2	10	Myrac aldehyde 1	52475-89-5	0.2
5	Cis-Geraniol	106-25-2	43.8	11	Myrac aldehyde	37677-14-8	0.5
6	3,5-Dimethoxy toluene	4179-19-5	0.4	12	Lilial	80-54-6	0.3

表4 香料「No.76」定性分析結果

No.	name	Cas-No	Area(%)	No.	name	Cas-No	Area(%)
1	Phenyl ethyl alcohol	60-12-8	11.9	8	Cedrol	77-53-2	22.1
2	Citronellol	106-22-9	0.9	9	Methyl dihydrojasmonate	24851-98-7	22.0
3	Cis-Geraniol	106-25-2	2.6	10	Myristic acid	110-27-0	2.9
4	3,5-Dimethoxytoluene	4179-19-5	1.0	11	C18H26O (Muskシリーズ)	-	1.5
5	α, α -Dimethylphenethyl acetate	151-05-3	0.4	12	C18H26O (Muskシリーズ)	-	1.6
6	Citronellol acetate	150-84-5	0.6	13	Musk T	105-95-3	1.3
7	α -Ceton	127-51-5	3.1				

図3に香料「No.76」のGC/MSチャート、表4に香料「No.7」定性分析結果を示す。香料「No.76」の主成分は、木質様のCedrol (22.1%)と花様のMethyl dihydrojasmonate (22.1%)であり、「No.3」、「No.7」とは異なっていた。また、バラ様の香りであるPhenylethyl alcohol (11.9%)、Citronellol (0.9%)、Cis-Geraniol (2.6%)も含まれており、バラとウッド系の香りの

構成となっていた。

各香料の香りの主成分、及び特徴的な香りをまとめ、表5に示した。

3.1.2 開発美容液の香気成分分析

図4、5、6に開発美容液「NO.3」、「No.7」、「No.76」についてのGC/MSチャートを示す。すべての開発美容液において、DMTの放散が確認された。

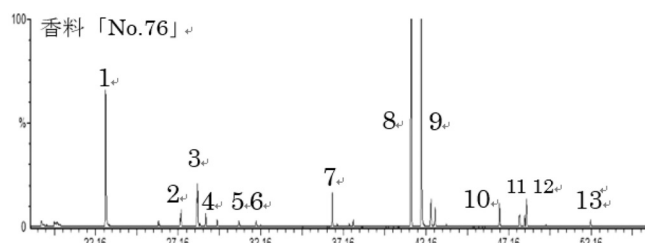


図3 香料「No.76」5000倍希釈のGC/MSチャート

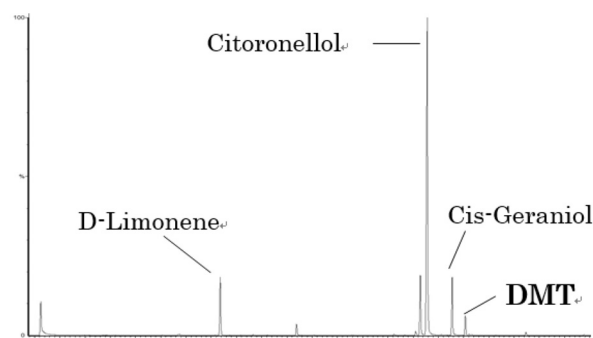


図4 開発美容液「No.3」のGC/MSチャート

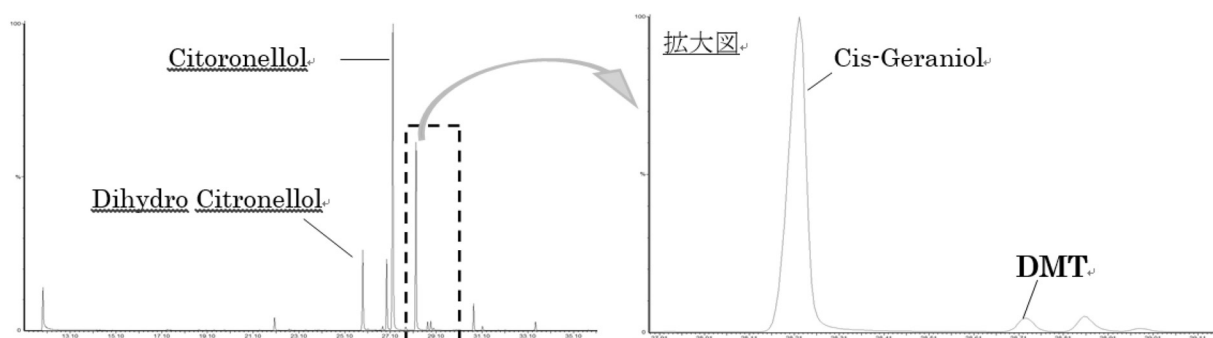


図5 開発美容液「No.7」のGC/MSチャート

表5 各香料の香りの主成分及び特徴的な香り

	No.3	No.7	No.76
主成分	<ul style="list-style-type: none"> • Citronellol (バラ様) • Cis-Geraniol (バラ様) 	<ul style="list-style-type: none"> • Citronellol (バラ様) • Cis-Geraniol (バラ様) 	<ul style="list-style-type: none"> • Cedrol(木質様) • Methyl dihydrojasmonate(花様)
その他特徴的な香り	<ul style="list-style-type: none"> • D-limonene (柑橘様) 	<ul style="list-style-type: none"> • Linalool(スズラン様) • Cinnamic alcohol (ヒヤシンス様) • Cyclamen aldehyde (シクラメン様) 	<ul style="list-style-type: none"> • Phenylethyl alcohol(バラ様) • Citronellol(バラ様) • Cis-Geraniol(バラ様)
香り	バラ + 柑橘 様	バラ + グリーンフローラル 様	バラ + 木質 様

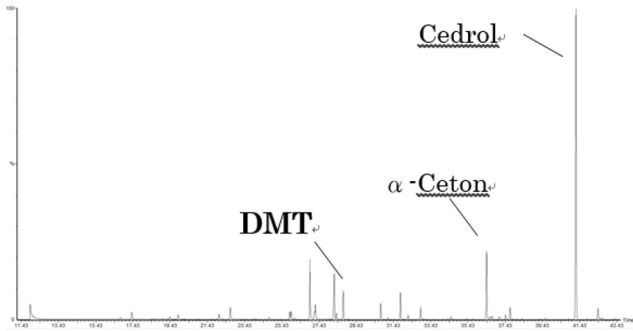


図6 開発美容液「No.76」のGC/MSチャート

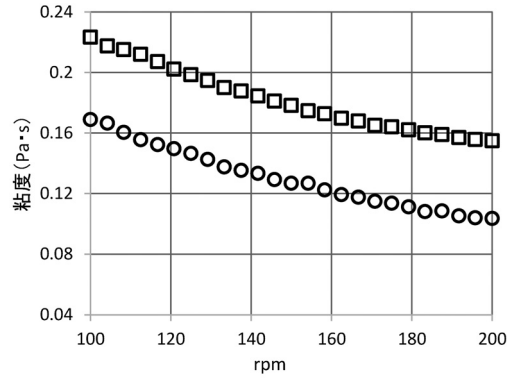


図8 開発美容液と指標美容液の粘性比較

□ 開発美容液 ○ 指標美容液

3.2 物性評価

3.2.1 CM-CNFとキサンタンガムの粘性比較評価

測定結果を図7に示す。回転初期CM-CNFの粘度は、17.3Pa・sであり、キサンタンガムの1.24倍となった。また、TI値(10.5-106rpm)は8.63とキサンタンガムの1.36倍となった。CM-CNFは、キサンタンガムより高い値を示した。これらのことからCM-CNFは、手に取った際は垂れず、塗布時に塗りやすいといった高い流動性を付与する増粘剤であると考えられた。また、回転数の増加に伴い粘度が低下する化粧品は、塗布速度の増加に伴い「伸びの良さ」を感じると言われており⁸⁾、CM-CNFを使用することで、伸びの良い化粧品についても開発が可能であると考えられる。

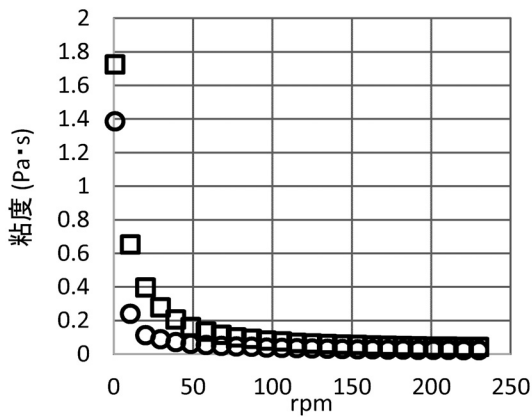


図7 CM-CNFとキサンタンガムの粘性比較

□ CM-CNF ○ キサンタンガム

3.2.2 開発美容液と指標美容液との物性評価

測定結果を図8に示す。開発美容液と指標美容液については共にシュードプラスチック性の傾向を示した。開発化粧品へのCNFの添加は少量であったものの、市販品の美容液に近い物性を示すことができた。

3.3 保湿評価

図9、10に各試料の保湿結果を示す。開発化粧水は、対照化粧水に比べ、塗布5分後の角層水分量が大きく、60分後の水分量も対照を上回った。また開発クリーム、開発美容液は、塗布60分後の角層水分量が、塗布前よりも高い状態を示した。

またCM-CNFについて、少量の添加で水分が保持されることが報告⁹⁾されており、開発化粧品では、CM-CNFの水分保持性が発揮されたと考えられた。

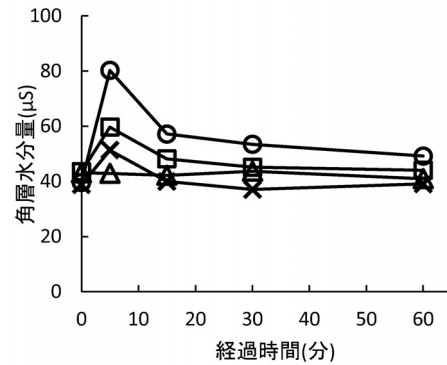


図9 開発化粧水の保湿効果

○開発化粧水 □対照化粧水 ×精製水 △無塗布

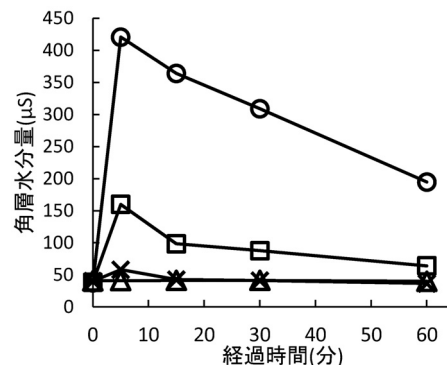


図10 開発クリーム、開発美容液の保湿効果

○開発美容液 □開発クリーム ×精製水 △無塗布

【報告】

4 まとめ

開発した化粧品について、化粧品に使用した香料及び開発化粧品の香気成分分析、物性評価、保湿評価を行った。

その結果以下のことが明らかになった。

(1) 3種の香料には、バラの特徴的な香気成分に加え、①柑橘様のD-Limonene、②グリーンフローラル様のLinalool、Cinnamic alcohol及びCyclamen aldehyde、③木質様のCedrolが含まれていた。

また開発美容液「No.3」、「No.7」及び「No.76」のいずれの製品からも、DMTの放散が確認された。

(2) CM-CNFは、キサントタンガムよりも、高い増粘性、チキソトロピー性を示した。

開発美容液の物性は、指標美容液に近い物性であった。

(3) 塗布60分後の角層水分量は、化粧水では開発品が対照よりも高く、クリーム及び美容液では塗布前よりも上昇していた。

謝辞

製品開発にあたり御尽力いただきましたバラ農家の皆さまに深く感謝致します。

参考文献

1) 小瀬亮太, 松下明裕, 岡山隆之: 浸透圧を利用したセルロースナノファイバー分散水の濃縮. 繊維学

会論文誌 (JFST), 73 (12), 368-372 (2017).

2) 後居洋介: 化粧品原料としてのセルロースシングルナノファイバーの研究. 第一工業製薬社報拓人, No577, pp 11-14 (2016夏).

3) セルロース学会編: 期待のセルロース編, 「セルロースのおもしろ科学とびっくり活用」, 第二刷 (講談社, 東京) セルロース学会 編集, pp134-152

4) 山下里恵 他: 静岡産バラの香り素材の開発. 静岡県工業技術研究所報告, 第10号, 31-32, (2017)

5) 蓬田勝之, 黒澤早穂: 現代バラとその香り. におい・かおり環境誌, 41 (3), 164-174 (2010).

6) 上田隆宣: 塗料の基礎特性. 鉄と鋼, 79 (11), 768-773 (1993)

7) Tagami H, et al: Evaluation of the skin surface hydration in vivo by electrical measurement. J. invest. Derm, 75 (6), 500-507 (1980).

8) 秋山 庸子, 泉 佳伸, 西嶋 茂宏: 触動作の特長抽出による化粧品の使用感評価〜スキンケア製品の塗布動作〜. 日本化粧品技術者会誌, 第2号, 95-100, (2009)

9) 石橋佳奈 他: セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化 -化粧品への利用-. 静岡県工業技術研究所報告, 第11号, 52-56, (2018)

介護・福祉用クッションの改良支援

— クッションビーズの耐熱化 —

工芸科 村松重緒

Support of improvement of cushions for nursing care and welfare

— Heat resistance improvement of forming beads —

Shigeo MURAMATSU

At nursing care and welfare sites, positioning cushions are used to support postural changes and comfortable posture for patients. The forming beads used in conventional products have low heat resistance, and have a problem in that they shrink or melt during high temperature treatment such as drying.

We supported improvement by the following steps. 1) Change to heat resistant forming beads. 2) Confirmation of appearance, weight, and volume due to high temperature treatment. 3) Confirmation of feeling of use of cushions after the conversion to forming beads.

The developed forming beads did not change in appearance and weight even after a high temperature treatment at 121 C. Although the volume shrinks on the first occasion, the shrinkage after the second time is slight, and it has been confirmed that the problem of the increase in shrinkage is less likely to occur if the treatment temperature is protected.

Based on the results of this experiment, a positioning cushion with a heat resistant temperature raised to 105 C was completed by changing the forming beads.

Keywords : forming beads, heat resistance, nursing care, welfare, cushion

キーワード : クッションビーズ、耐熱化、介護、福祉、クッション

1 はじめに

介護・福祉の現場では、腰が伸びにくい、寝返りが打ちにくい、全く動けない、という患者の体位変換・快適な姿勢づくりの支援に、ポジショニングクッションが用いられている。

従来品クッションに用いられるビーズは、耐熱温度が80℃と低く、高温処理で収縮・融着する、という問題があった。そのため、乾燥温度が80℃以下に設定されており、121℃の滅菌処理は不可能である。メーカーによると、ポジショニングクッションのクッション性・フィット性等の優れた機能を期待して、医療現場からの使用要望は多いものの、耐熱性の問題で導入を見送られるケースが多く生じている、とのことである。

そこで、本報告では、クッションビーズの耐熱化を中心に、ポジショニングクッションの改良支援を行った。具体的には、ビーズの変更、ビーズの高熱処理に伴う重量・容量・形態の変化、ビーズを変更したクッショ

ンの使用感、を確認したので、結果について報告する。

なお、本研究は、株式会社丸井商事（静岡市清水区）からの相談に対応して実施したものである。

2 方法

2.1 材料

ビーズは、従来品クッションのビーズと、開発品クッションのビーズ（新たに調達した高耐熱性ビーズ）の2種類を試験に供した。

2.2 外観・重量・容量変化

オートクレーブ（三洋電機㈱自動式高圧蒸気滅菌器ラボオートクレーブMLS-3750）にて、105℃/60分・110℃/45分・115℃/30分・121℃/15分にてビーズを処理し、処理前後の外観・重量・容量の変化を確認した。

2.3 外観・重量・容量変化（複数回処理）

開発品クッションのビーズについて、オートクレーブ

にて、105℃/60分・121℃/15分の処理を最大10回行い、処理前後の外観・重量・容量の変化を確認した。

2.4 クッション性

ビーズ変更に伴い、ウレタンとの混合比率を最適化した開発品クッションについて、新家具総合試験機（楨ボールドウィン）にて、JIS K6400-2²⁰¹²軽質発泡材料—物理特性—第2部：硬さ及び圧縮応力—ひずみ特性の求め方6.8E法（圧縮たわみ係数及びヒステリシスロス率を求める方法）を参考に行った。

3 結果および考察

3.1 形態変化

高温処理後ビーズを図1、図2に示す。図1、図2より、処理前の従来品クッションのビーズ、開発品クッションのビーズはともに発泡ビーズで、外観は同様だが発泡倍率が異なり、開発品クッションのビーズの方がやや柔らかい感触であった。従来品ビーズは、高温処理するにつれ収縮し、121℃処理で融着したことから、高温処理に適していないことが確認された。開発品クッションのビーズは、121℃処理でも外観に変化はなかった。

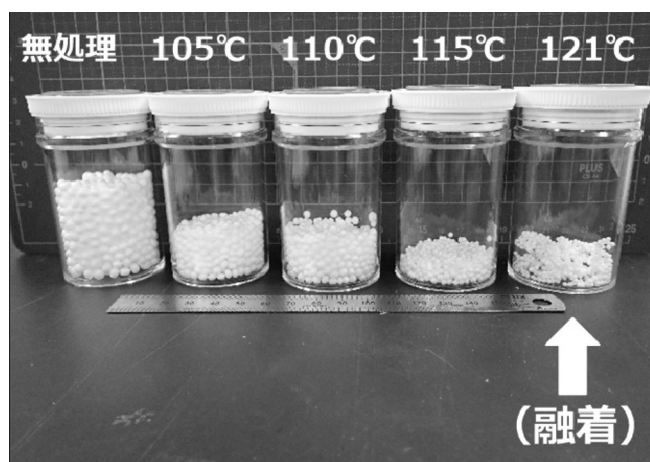


図1 高温処理後ビーズ
(従来品クッションのビーズ)

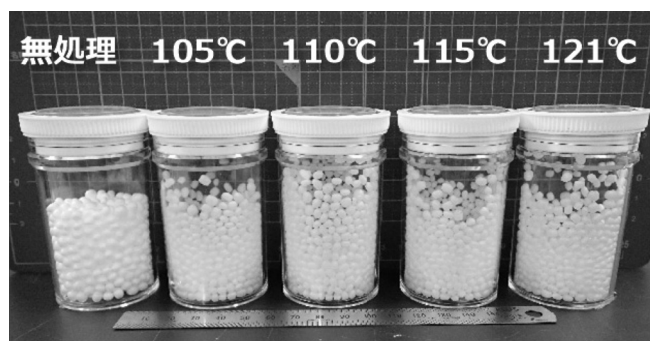


図2 高温処理後ビーズ
(開発品クッションのビーズ)

3.2 重量・容量変化

高温処理後ビーズの重量保持率・容量保持率を図3、図4に示す。図3、図4より、重量は従来品クッションのビーズ・開発品クッションのビーズとも変化はなかった。容量は、従来品クッションのビーズは、105℃処理で42%低下、121℃処理で約80%低下した。開発品クッションのビーズは、105℃処理で25%低下、121℃処理で36%低下した。したがって、従来品クッションのビーズは105℃以上の高温処理は不可、開発品クッションのビーズは36%収縮するものの、121℃までの高温処理が可能であることが確認された。

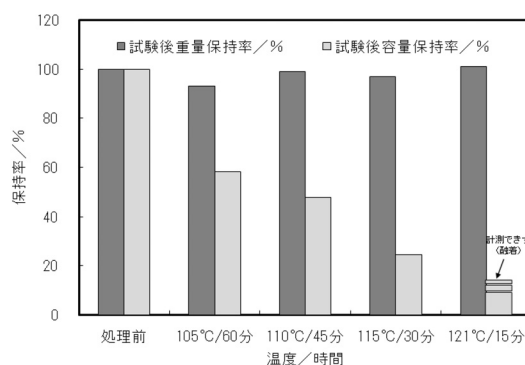


図3 高温処理後ビーズの重量保持率・容量保持率
(従来品クッションのビーズ)

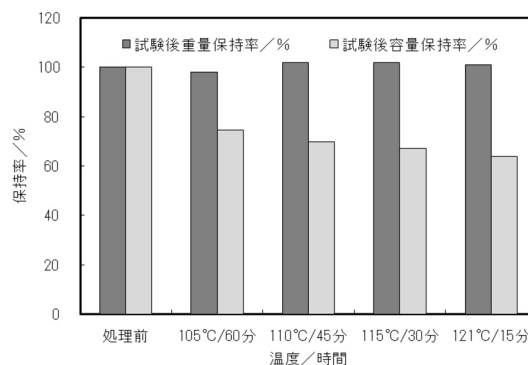


図4 高温処理後ビーズの重量保持率・容量保持率
(開発品クッションのビーズ)

3.3 重量・容量変化（複数回処理）

複数回処理後ビーズの重量保持率・容量保持率を図5に示す。図5より、開発品クッションのビーズは、1回目に収縮（105℃：25%、121℃：36%）するものの、2回目以降の収縮はわずかで、10回目での収縮は105℃：34%、121℃40%であった。今回は10回目までだったが、処理温度を遵守すれば、収縮が増加する問題は発生しにくいことが確認された。

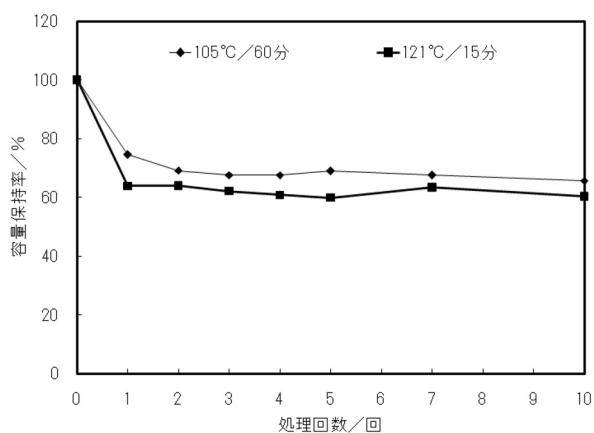


図5 複数回処理後ビーズの重量保持率・容量保持率 (開発品クッションのビーズ)

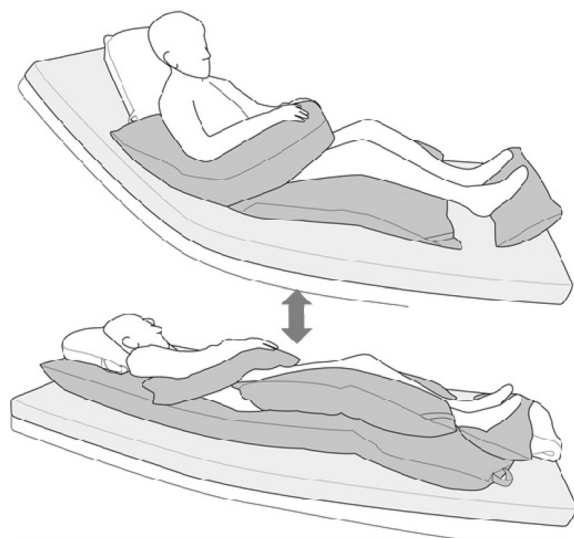


図7 使用例

(ギヤッチアップ姿勢)

※イラスト作成 ユニバーサルデザイン科 多々良哲也

3.4 クッション性

開発品クッションのカー変位曲線を図6に示す。図6より、最大荷重を解放した直後の復元が若干遅かった。メーカーによると、反発や硬さの特性は従来品並の結果が得られている、とのことであった。

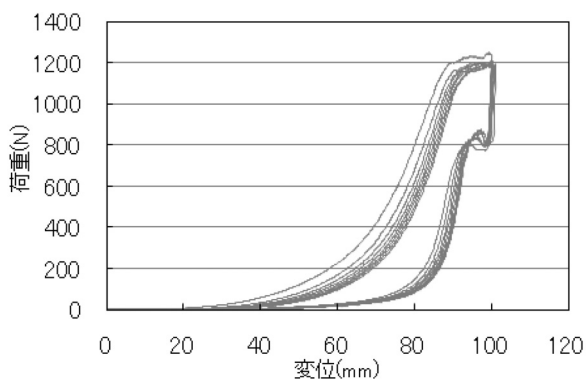


図6 開発品クッションのカー変位曲線

3.5 新商品の完成

株式会社丸井商事（静岡市清水区）は、「中素材の耐熱性向上」・「高齢者の体格変化に伴うサイズの拡大」・「取っ手の追加」・「カバー色の変更」といった改良を加え、丸洗い・乾燥が可能で医療現場でも使いやすい『ポジクッションT』（耐熱タイプ）を完成させた（平成31年（2019年）4月販売開始）。使用例を図7、商品集合写真を図8に示す。当所で測定した高温処理後ビーズの容量保持率の実験結果をふまえ、耐熱温度は105°Cとして販売する、とのことであった。



図8 ポジクッションT（耐熱タイプ）集合写真

4 まとめ

介護・福祉用ポジショニングクッションについて、ビーズを耐熱性を有するものに変更、ビーズの高温処理に伴う形態・重量・容量の変化を確認、ビーズ変更後のクッションの使用感を確認、といった段階を踏みながら、改良支援を行った。その結果、従来品より高い温度である105°Cで洗浄処理可能な、ポジショニングクッションの完成・販売につなげることができた。耐熱温度が向上したことから、今後は、介護・福祉分野だけでなく、医療分野での利用も期待される。

プログラミング教材活用による中小企業のIoT導入支援事例

機械電子科 岩崎清斗 橋川義明

Case Study on IoT Introduction for Small and Medium Enterprises Utilizing a Programming Learning Tool

Kiyoto IWASAKI, and Yoshiaki KITSUKAWA

Keywords : IoT (Internet of Things) , MESH™, visualization, plating process, press working

キーワード : IoT (Internet of Things)、MESH™、見える化、めっき工程、プレス加工

1 はじめに

近年、県内企業のIoTへの関心は、非常に高くなっている。しかし、資金不足や導入メリットが分からない、どのツールを選べば良いか分からない等の理由から、実際の現場にIoTが普及しているとは言い難く、IoT導入のための支援が必要となっている。

2 方法

企業自らがIoTに取り組むための第一歩として、プログラミング教材であるソニー(株)製のMESH™ (写真1)を活用したIoT実践手法を提案する。MESH™は、各ブロックに温湿度、加速度、照度や人感等のセンサを有し、Bluetooth通信によりタブレット等から容易にデータ取得やシステム構築が可能である。本研究では、県内企業を対象に、県IoT活用研究会が提唱するPDCAサイクル(図1)を基に、現場の困りごと改善活動の一環としてMESH™を活用したIoTシステムを構築し、その有効性について検証を行った。

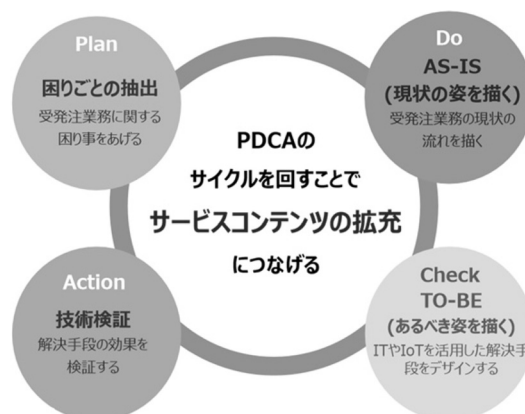


図1 IoT活用研究会が推奨するIoT導入の進め方

3 結果および考察

3.1 めっき生産現場の見える化による支援事例

めっき生産を行う現場では、品質維持のためめっき槽の液温や液面の管理が不可欠である。しかし、定期的な検温や給水作業には、多くの労力を要していた。そこで、これらの作業を自動化するためのめっき槽遠隔監視システムを、MESH™活用により構築した(図2)。標準のMESHブロックでは測定できない液温・給水器

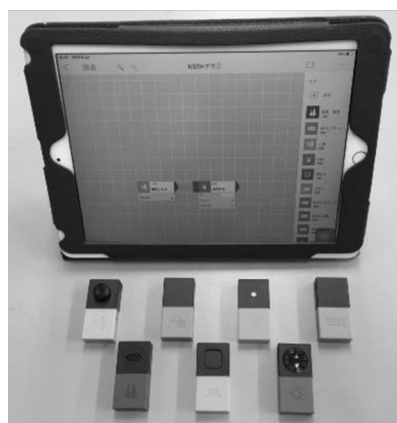


写真1 開発環境(上)とMESHブロック(下)

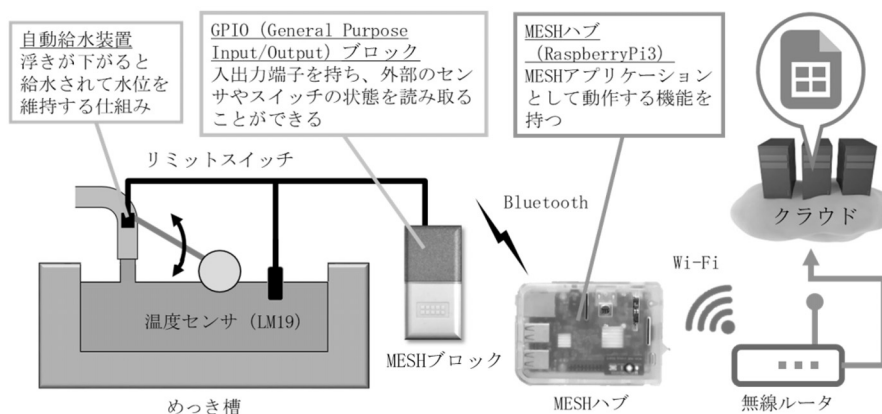


図2 既存めっき槽に設置した遠隔監視システムの概要

のON/OFF検知については、入出力端子を備えた拡張性の高いGPIO (General Purpose Input/Output) ブロックに防水の温度センサとリミットスイッチを接続した。その結果、めっき槽管理の自動化が可能となり、労力軽減や異常検知によるトラブル防止等の効果が得られた。

3.2 プレス加工現場の見える化による支援事例

プレス加工現場では、加工機のカウンターに表示された数字を読み取り、日別の生産実績を管理している。Just In Time生産方式の下、生産効率化が求められており、加工機の詳細な稼働状況を把握する必要があった。そこで、プレスするたびに加工機から出力される接点信号をGPIOブロックへ入力する検出回路を製作し、生産状況の監視システムを構築した (図3)。その結果、一時間あたりの稼働状況の見える化が可能となり、稼働率低下となる要因の特定に役立つことができた。

4 まとめ

MESH™活用によるIoT実践手法は、現場の作業員が自らの手で比較的容易かつ安価にシステムを構築できることから、現場の困りごと改善のためのツールとして有効であることが分かった。一方、MESHブロックは、センサの条件設定の自由度が低く、検出可能な対象が制限される。また、通信環境や設置状況によっては、データの遅延や欠損が発生するため、信頼性が求められる場面には不向きであることが考えられ、別途対応策を検討する必要がある。

謝辞

本研究に御協力いただいた丸長鍍金株式会社、宮川工業株式会社に感謝致します。

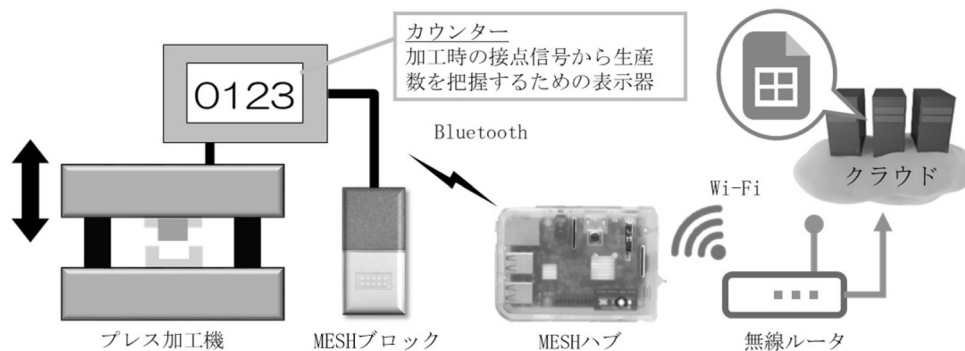


図3 既存プレス加工機に設置した生産状況監視システムの概要

照明シミュレーションのための屋外光環境データ化技術（第1報）

照明音響科 豊田敏裕

A study on a measurement and digitization method of outdoor lighting environments for use in lighting simulation (1st Report)

Toshihiro TOYOTA

Keywords : Lighting Simulation, HDRI, Image Based Lighting, IBL, Light Probe

キーワード：照明シミュレーション、ハイダイナミックレンジ画像、イメージ・ベースド・ライティング、ライト・プローブ

1 はじめに

無限に大きい球体の内壁にハイダイナミックレンジ (HDR) 画像を貼り付け、画素値を光源の色や明るさとするImage Based Lighting (IBL) は、照明シミュレーションにおいて実際の光環境を再現する照明手法である (図1)。

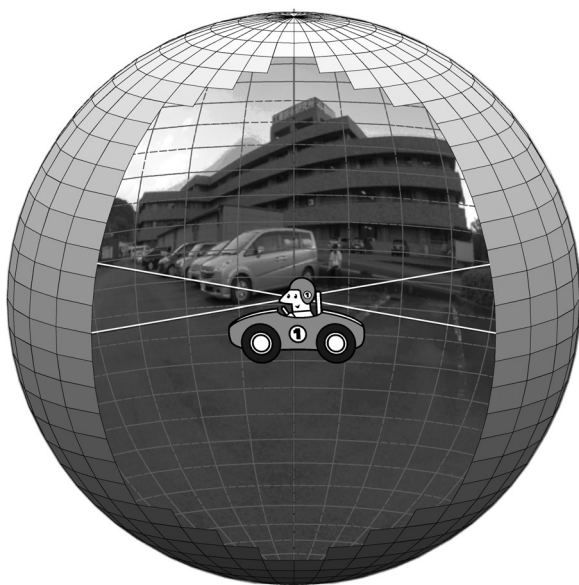


図1 Image Based Lighting の概念図

本稿では、現在開発を進めている、IBLに必要な光源情報のデータ化技術について報告する。

2 方法

画像撮影には、一度に全方位を撮影できるカメラ (リコー社製THETA V) を用いた。電子撮像機器は、一度に取得できる明るさの範囲 (輝度ダイナミックレンジ) に制限があるため、多重露光法¹⁾を参考に、複数の画像を合成し、輝度ダイナミックレンジを拡張した。

まず、カメラの露光時間 t_i を操作して取得できる屋外の明るさの範囲をシフトさせながら、 N 枚の原画像 I_i

(x, y, c) を撮影した (図2 (ア))。 i は画像番号 ($1 \leq i \leq N$)、 x および y は画素位置 ($1 \leq x \leq 5376$ 、 $1 \leq y \leq 2688$)、 c はカラーチャンネルを番号で表している ($1 \leq c \leq 3$)。

次に、画素値が実際の明るさに比例するよう、露光時間に応じて式 (1) により原画像の画素値を補正した画素値補正画像 $I'_i(x, y, c)$ を作成した (図2 (イ))。

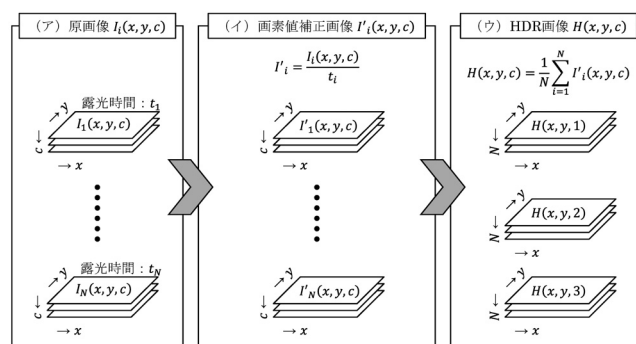


図2 HDR画像の作成手順

$$I'_i(x, y, c) = I_i(x, y, c) / t_i \quad \dots \quad (1)$$

そして、式 (2) により画素値補正画像の各画素の画素値を平均することで、HDR画像 $H(x, y, c)$ を作成した (図2 (ウ))。

$$H(x, y, c) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I'_i(x, y, c) \quad \dots \quad (2)$$

なお、カメラ出力の線形性や白飛び及び黒つぶれを考慮し、すべてのカラーチャンネルの画素値が下限値 I_{min} から上限値 I_{max} の範囲にある画素のみを計算に用いた。

作成したHDR画像は、各カラーチャンネル32bit、約42億階調を表現可能なRadiance形式で保存した。

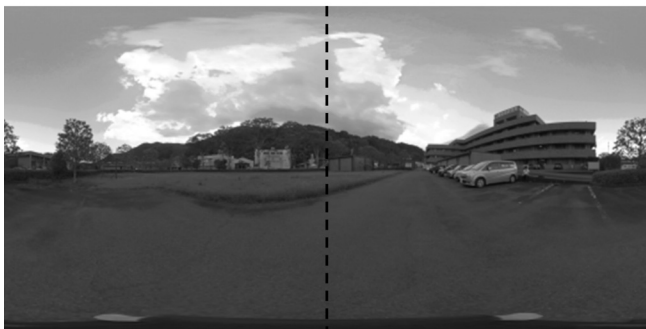
3 結果

屋外の風景を、露光時間 t_i を1/2秒から1/1600

秒の間で変化させて原画像 ($N = 11$) を撮影した。図3 (ア) は、原画像 I_9 ($t_9 = 1/320$ 秒)、図3 (イ) は、作成したHDR画像である。図4は、図3の各画像内に点線で示した断面での相対輝度²⁾である。原画像 I_9 では、空の部分で画素値が飽和している (図4破線) が、HDR画像では、地面から空に至るまで輝度変化がデータ化されていることがわかった (図4実線)。



(ア) 原画像 $I_9(x, y, c)$



(イ) HDR 画像 $H(x, y, c)$

図3 原画像の一例と開発した技術で作成したHDR画像

4 まとめ

多重露光法を参考に、照明シミュレーションに利用可能な屋外の光環境のデータ化技術を開発した。取

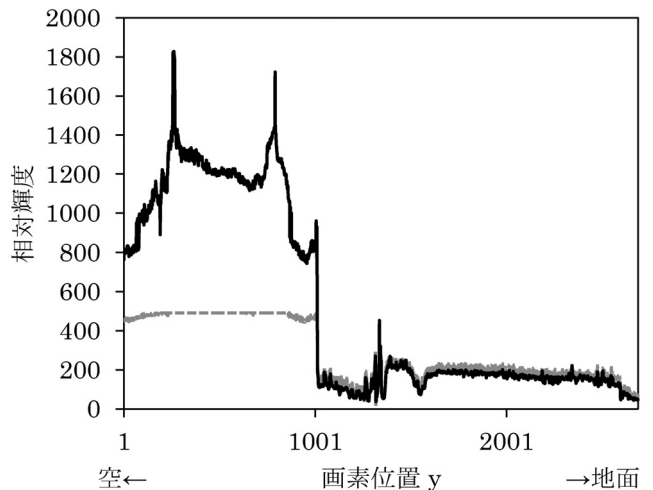


図4 原画像 $I_9(x, y, c)$ とHDR画像 $H(x, y, c)$ の輝度変化 (破線：原画像、実線：HDR画像)

得したHDR画像は、今後実施予定の絶対輝度の値付けにより、照明シミュレーションによる、屋外の光環境下でのHUD (Head-Up Display) の表示性能予測などに活用できる。

参考文献

- 1) Reinhard E. et al. : 05 HDR IMAGE CAPTURE, In "High Dynamic Range Imaging, Acquisition, Display, and Image-Based Lighting", 2nd ed. (Morgan Kaufmann Publisher), eds. Reinhard E., pp.145-202 (2010).
- 2) IEC 61966-2-1 : 1999 : Multimedia systems and equipment - Colour measurement and management - Part 2-1 : Colour management - Default RGB colour space - sRGB.

茶の実搾油残渣を利用した茶の実澱粉の開発

食品科

渡瀬隆也

株式会社白形傳四郎商店

大塚喜美江 武田好訓

Development of tea seed starch from tea seed residue after oil extraction

Takaya WATASE, Kimie OTSUKA, and Yoshinori TAKEDA

Keywords : tea seed oil, starch

キーワード：茶の実油、澱粉

1 はじめに

静岡県内で採取される茶の実を圧搾して得られる茶の実油の商品化が、2016年から本格的に始まった。これまでに、茶の実を搾油した加工残渣は1t以上蓄積されている。この茶の実搾油残渣を有効活用するため、茶の実搾油残渣から澱粉を調製し、これを用いた食品として「茶の実くず餅」を試作したので報告する。

2 方法

静岡県内で収集された茶の実搾油かすから、谷口らの実験室的調製および精製¹⁾を参考に、図1の方法で茶の実澱粉を調製した。電子顕微鏡TM-1000（(株)日立ハイテクノロジーズ社製）により、この澱粉粒の形

態を観察し、付属の画像解析ソフトウェアを用いて澱粉粒の直径を計測した。

また、食品への利用の一つとして茶の実澱粉を用いた「茶の実わらび餅」を図2の方法で試作した。

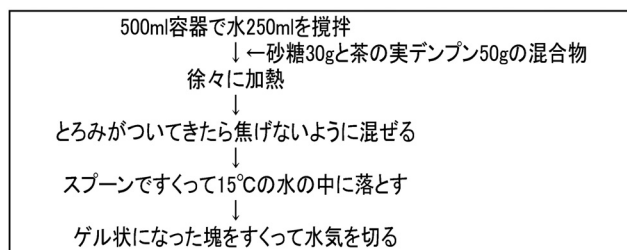


図2 茶の実わらび餅の作成手順

3 結果および考察

3-1 茶の実澱粉の形態観察



写真1 茶の実の搾油残渣から調製した茶の実デンプン

調製した茶の実澱粉を写真1に示した。白色のきめの細かい粉末が得られた。写真2に茶の実澱粉粒の電子顕微鏡写真を示した。澱粉粒の形状は丸く、粒

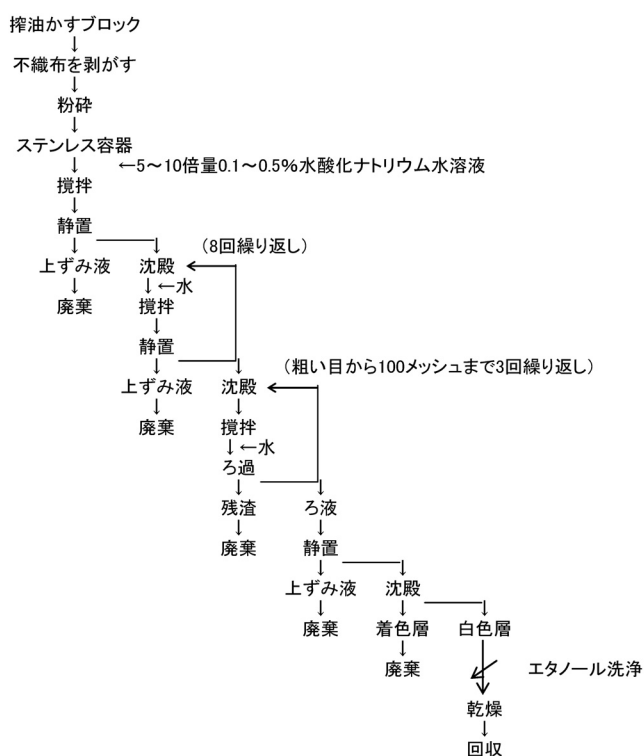


図1 茶の実デンプンの調製方法

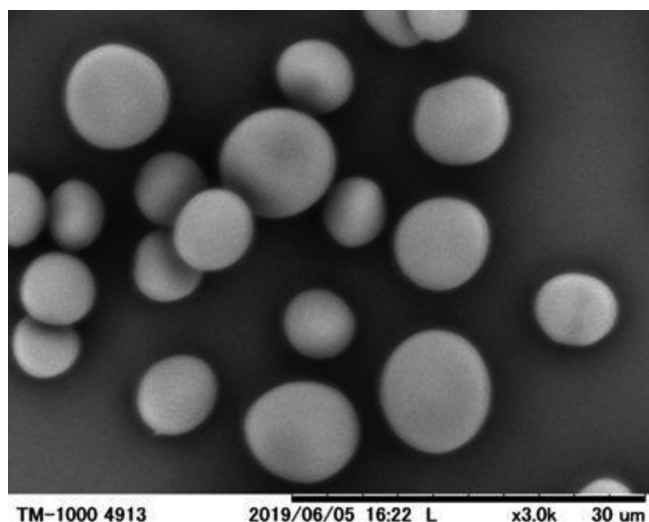


写真2 茶の実デンプン粒の電子顕微鏡写真

径は3.5~11.6 μm (平均7.1 μm , n=10) であった。この値は水野らによる報告の粒径3~10 μm ²⁾ と同等であった。

茶の実澱粉は、一般的に澱粉原料に利用されるじゃがいも、さつまいも、とうもろこし及びびくずの澱粉に比較して粒径が細かい(表1)³⁾ことが分かった。

表1 各種デンプン粒の平均粒径

デンプンの種類	平均粒径(μm)
茶の実	7.1 ^{※1}
くず	10.6
とうもろこし	13.6
さつまいも	14.2
かたくり	19.9
じゃがいも	35.9

文献3)より引用

※1 計測値

3-2 茶の実澱粉を用いた「わらび餅」の試作

調製した茶の実澱粉を用いて、澱粉と砂糖だけを原料として作られる「わらび餅」を試作した(写真3)。調理時の糊化温度は約80℃で、他の澱粉と比べると高かった。糊化した茶の実澱粉をスプーンですくって水に落とし、白色でゲル状の「茶の実わらび餅」を得た。試食すると、『プルッ』とした弾力のある食感が得られた。

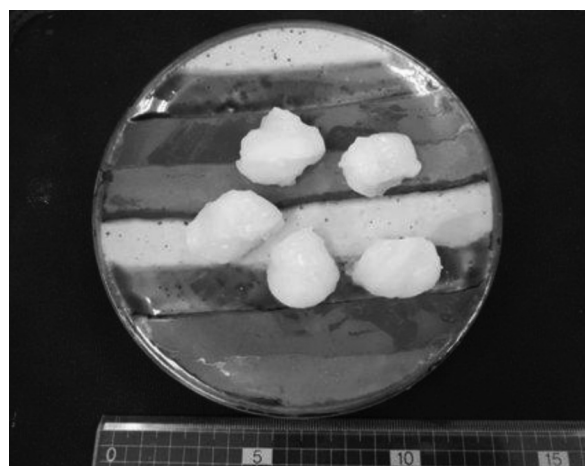


写真3 お茶の実デンプンで試作した「わらび餅」

4 まとめ

茶の実を搾油した加工残渣から澱粉の調製を行い、澱粉粒の観察及びこれを活用する食品として「わらび餅」の試作をしたところ、以下のとおりであった。

- 1) 茶の実澱粉の粒径は平均7.1 μm であった。
- 2) 茶の実澱粉の糊化温度は約80℃で、他の澱粉と比べると高かった。
- 3) 試作した「茶の実わらび餅」は白色でゲル状の、『プルッ』とした弾力のある食感が得られた。

5 参考文献

参考文献

- 1) 谷口肇：澱粉およびグリコーゲンの分離、定量、調整、「澱粉・関連糖質実験法」、初版3刷(株式会社学会出版センター、東京都文教区本郷6丁目2番10号)、中村道徳 他、pp.18-21 (1998)
- 2) 水野卓 他：茶種子の遊離糖類および澱粉粒について、農産加工技術研究会誌、3(4)、207-209 (1956)
- 3) 金谷昭子：「食べ物と健康 調理学」、(医歯薬出版株式会社、東京都文京区本駒込1-7-10)、pp.152 (2004)

酪農作業における負担の検討

— 実働時間及び姿勢の安定性に着目して —

ユニバーサルデザイン科 大賀久美 船井 孝 易 強 多々良哲也
 静岡県畜産技術研究所 飼料環境科 小林広人 片山信也*

Consideration of dairy work load

— Focusing on working time and postural stability —

Kumi OGA, Takashi FUNAI, Tsuyoshi Yi Yoto, Tetsuya TATARA,
 Hiroto KOBAYASHI, and Nobuya KATAYAMA

Keywords : dairy, assist suit, milking, actual work hours, base of support

キーワード：酪農、アシストスーツ、搾乳、実働時間、支持基底面

1 はじめに

現在、日本の農業就業者の平均年齢は66.4歳と高齢である¹⁾。農業就業者の中でも、搾乳牛を飼養する酪農家は、搾乳を主とした酪農作業（以下、作業という）を1日あたり7.58時間²⁾実施している。このことから、作業の負担軽減策を講じることが求められている。

本研究では、酪農家の負担軽減策が必要な作業を、実働時間及び姿勢の安定性から検討した。具体的には、実働時間の長い作業を抽出し、その作業時の姿勢を安定性の観点から考察した。

2 方法

静岡県内の牧場4軒の夕方の作業を調査した。調査対象者は、パイプライン方式の牛舎内で作業を担当する者とし、各牧場から1名選定した。作業の開始から終了までの様子をビデオカメラにて動画撮影した。

動画データから、調査対象者が実施した作業を作業目的で分類した。また、負担軽減策を講じる必要のある作業は、全実働時間にしめる割合が最も大きなものとした。さらに、その作業時の調査対象者の姿勢を分類し、牛6頭に対し各姿勢をとった回数を積算した。

3 結果

作業を作業目的で分類した結果を表1に示す。搾乳は、全ての調査対象者の全実働時間にしめる割合が平均66.0%と最も大きかった（表2）。

調査対象者の搾乳中の姿勢を抽出し、各姿勢をとつ

表1 作業目的による分類

作業目的	作業の詳細
除 糞	糞尿を集める溝へ落とす
	石灰・おがくずを撒く
給 餌	餌を準備する
	餌を牛に与える
餌寄せ	飼槽に餌を寄せる
搾乳準備 片付け・ その他作業(記帳など)	ミルクカー洗浄
	タンク洗浄
	搾乳機移動
搾 乳	前搾り
	プレディッピング
	乳頭を拭く
	ミルクカー装着
	ポストディッピング

表2 搾乳の作業時間と全実働時間にしめる割合

調査対象者	搾乳作業時間 (時間)	夕方作業時間 (時間)	搾乳作業時間 の割合(%)
A	2.33	3.23	72.1
B	1.22	2.23	54.7
C	2.25	2.93	76.8
D	1.27	2.33	54.5
平均	1.77	2.68	66.0

*) 現 志太榛原農林事務所 家畜衛生課

た回数を積算した結果を表3に示す。搾乳中の姿勢はしゃがみ姿勢と中腰であり、しゃがみ姿勢をとる回数が最も多かった。

表3 搾乳中の牛6頭分の調査対象者の姿勢

調査対象者	しゃがみ姿勢 (回)	中腰 (回)
A	24	6
B	16	1
C	11	2
D	12	9

4 考察

搾乳の実働時間は、全作業の中で最も長い時間、搾乳は負担軽減策を講じる必要のある作業である。

搾乳中に最も多くとる姿勢は、しゃがみ姿勢であった。しゃがみ姿勢の中でも、「踵を上げるしゃがみ姿勢」または「膝を床につけない片膝立ちのしゃがみ姿勢」が観察された(写真1)。これら2つの姿勢は、突然の牛の蹴りの対策に有効だが³⁾、姿勢の安定性の観点で課題がある。姿勢が安定している状態とは、支持基底面内に重心が保持されている状態のことをいう。踵や膝を床につけていない姿勢は、つけているときよりも支持基底面は小さくなる(図1)。そのため、重心から離れた位置である手に道具を持ち作業する搾乳では、姿勢が不安定になりやすいと考えられる。



写真1 踵を上げるしゃがみ姿勢(左)と膝を床につけない片膝立ちのしゃがみ姿勢(右)

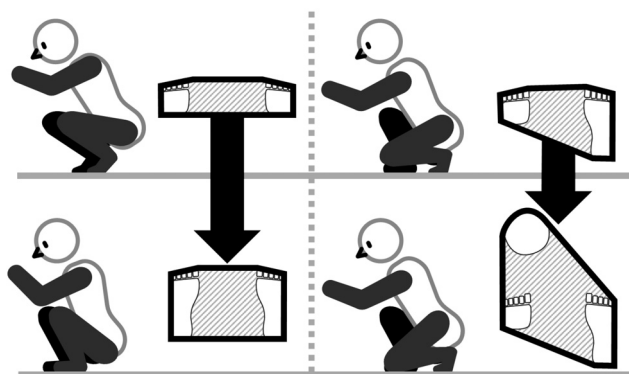


図1 しゃがみ姿勢の支持基底面の大きさ比較

5 まとめ

搾乳中は、「踵を上げるしゃがみ姿勢」または「膝を床につけない片膝立ちのしゃがみ姿勢」が見られた。これら2つの姿勢は、踵や膝を床につける姿勢よりも支持基底面が小さく、姿勢は不安定になりやすいと考えられる。

謝辞

調査を快く引き受けてくださいました酪農家の皆様と多大なご協力をいただきました畜産技術研究所の職員の皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 農林水産省：2015年農林業センサス。(2016.6.24公表)
- 2) 一般社団法人中央酪農会議：平成29年度酪農全国基礎調査結果の概要。(2018公表)
- 3) 柏村文朗 他：牛の行動特性と作業事故、「乳牛管理の基礎と応用2012年改訂版」, 初版(榊リー・ジャパン社, 東京) 柏村文朗 他 監修, pp. 258-261 (2012)

セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化

— モルタルへのCNF添加試験 —

工芸科 村松重緒 前田研司* 渡邊雅之 長澤 正

Development of utilization technology of cellulose nanofibers for stimulation of regional industry

— Tests of adding cellulose nanofiber to mortar —

Shigeo MURAMATSU, Kenji MAEDA, Masayuki WATANABE and Tadashi NAGASAWA

Keywords : cellulose nanofiber, CNF, mortar

キーワード：セルロースナノファイバー、CNF、漆喰、コンクリート、モルタル

1 はじめに

各メーカーから供給されるセルロースナノファイバー（以下、CNFと略記する）は、解繊方法、繊維長、解繊度、樹種および原料パルプが異なる。本研究では、インフラ材料として大量に使用されるコンクリートへのCNF利用を目指し、CNF添加モルタル試料を作製して、曲げおよび圧縮強さを測定し、添加したCNFの性状が強度に及ぼす影響を調べた。

2 方法

2.1 供試体の作製

試験に用いたセルロース・CNFを表1に示す。供試体は、普通ポルトランドセメント、セメント協会の標準砂、イオン交換水およびセルロース・CNFを用いて、JIS R5201²⁰¹⁵セメントの物理試験方法に準じて作製した。

表1 試験に用いたセルロース・CNF

試料名	製造会社	解繊方法	繊維長	解繊度	樹種
MFC-A	D社	微細繊維状	-	-	A
MFC-B		微細繊維状	-	-	A
CF-A	E社	化学的解繊	-	-	A
CF-B	A社	化学的解繊	標準	-	A
CF-C		化学的解繊	短繊維	-	A
MF-A	F社	機械的解繊	-	-	A
MF-B	B社	機械的解繊	-	低解繊	A
MF-C		機械的解繊	-	中解繊	A
MF-D		機械的解繊	-	高解繊	A
MF-E		機械的解繊	-	低解繊	B
MF-F		機械的解繊	-	高解繊	B
MF-G		機械的解繊	-	低解繊	B
MF-H		機械的解繊	-	-	A
MF-I	C社	機械的解繊	-	-	C
MF-J		機械的解繊	-	-	A (TMP)

セルロース・CNF分散液は、セルロース・CNFをセメントと標準砂の合計重量の0.01%相当量を分取した後、水セメント比が50%となるよう算出した必要量のイオン交換水を加え、自転公転攪拌機（共立精機(株)HM-200WD）にて、攪拌を10分間行った後に脱泡を10分間行い、調製した。

セルロース・CNF分散液にセメント（450g）を投入して3分間混合後、標準砂（1,350g）を投入して5分間混合しモルタルペーストを得た。続いて、モルタルペーストを型枠に詰め、20℃/65%の恒温恒湿室中で24時間養生後、型枠を外し、同じく20℃/65%の恒温恒湿室中に用意した水を張った容器中で最大28日間の水中養生を行い、供試体（40mm×40mm×160mm）を得た。

2.2 供試体の評価

供試体の曲げ強さと圧縮強さは、オートグラフ（株）島津製作所AG-25TA）にて、専用治具を用い、曲げは50N/s、圧縮は2,400N/sの載荷速度で測定した。

3 結果および考察

供試体の曲げ強さ試験結果を図1、圧縮強さ試験結果を図2に示す。材齢7日より材齢28日の方が強度が増した。以下の評価は材齢28日で行った。

供試体の曲げ強さ及び圧縮強さは同様な傾向が認められ、いずれもブランク材に比べて、CNFの添加は、全体的に強度低下をもたらした。

微小繊維状セルロースの添加は、ブランク材と比較して、大幅な圧縮強さの低下は認められなかった。化学的解繊CNFの添加は、機械的解繊CNFの添加

*) 現 富士工業技術支援センター CNF科

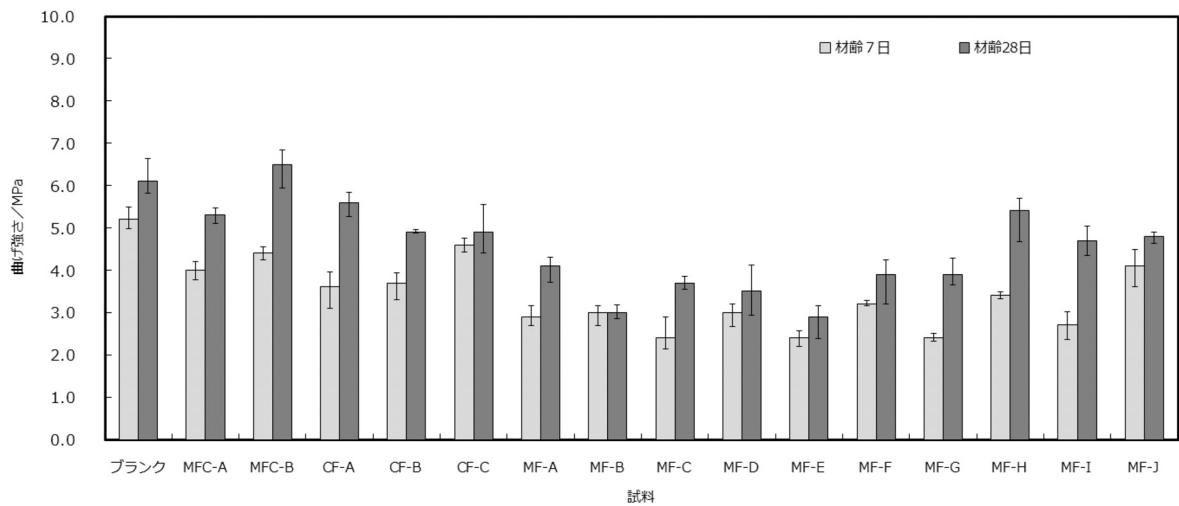


図1 曲げ強さ測定結果

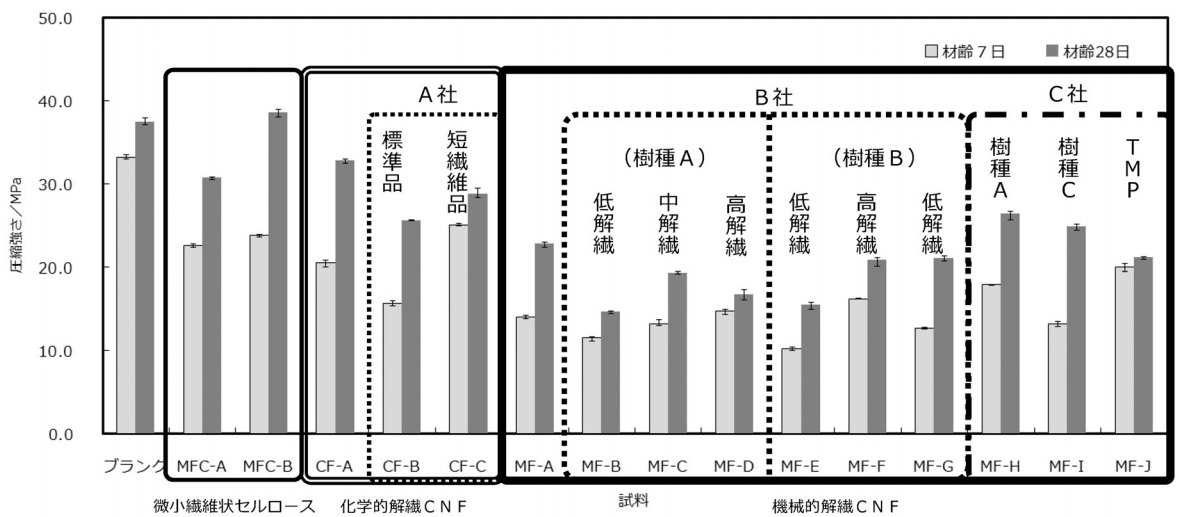


図2 圧縮強さ測定結果

に比べ、強度低下が抑えられた。同一メーカーの化学的解繊CNFを比較すると、標準品よりも短繊維品の添加の方が、強度低下を抑えられた。同一メーカーの機械的解繊CNFでは、樹種の違いによる圧縮強さへの影響はほとんど認められなかった。解繊度を増すにつれ、強度低下が抑えられる傾向であった。

4 まとめ

6社15種のセルロース・CNFをモルタルに添加したところ、本実験条件では強度向上への効果は認められなかった。原因として、モルタルスラリー中では、セメント粒子とCNFとの化学吸着が予想され、CNFの均一分散が妨げられたことが原因と考えられた。

セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化

— 水性塗料への応用 —

工芸科 渡邊雅之 前田研司* 村松重緒 長澤 正
和信化学工業株式会社 西村佳幸 加藤千博

Development of utilization technology of cellulose nanofibers for stimulation of regional industry

— Application to water based paint —

Masayuki WATANABE, Kenji MAEDA, Shigeo MURAMATSU, Tadashi NAGASAWA,
Yoshiyuki NISHIMURA and Chihiro KATO

Keywords : CNF, Cellulose Nanofibers, water based paint

キーワード : CNF、セルロースナノファイバー、水性塗料

1 はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) は、鋼鉄の 1/5 の軽さで 5 倍以上の強度、ガラスの 1/50 の低熱膨張性を有する高性能材料と言われており、樹脂への混練による強度向上や軽量化などが期待されている。このような特性は、塗料への添加により、耐摩耗性、鉛筆硬度などの性能の向上に結びつく可能性がある。そこで本研究では、水性塗料への添加に適した CNF の選定及び塗膜物性の評価を行った。

2 方法

2.1 塗料への分散性の評価

メーカー、原料、解繊方法や解繊度の異なる CNF を、水性塗料 (塗料①) に塗料の固形分に対し CNF が各 1 wt% となるように添加し、自転公転式攪拌機 (共立精機 (株) 製) で混合した。これをアプリケーション (125 μ m) で黒色アート紙に塗布し、室温で乾燥後、表面性状を目視及びデジタルマイクロスコープ (オムロン (株) 製) により観察し、分散性の評価を行った。

2.2 塗料への添加と物性測定

塗料に CNF を添加し、粘度測定、塗膜の耐摩耗性試験 (テーバー摩耗試験機 (テスター産業 (株) 製)、摩耗輪 : CS-17、荷重 9.8N)、鉛筆硬度試験等を行い、添加効果を検討した。塗料は強度特性が異なる 3 種を用いた。使用した塗料をフィルム化した際の応力-歪み曲線を図 1 に示す。塗料①は床用の比較的硬い塗料、塗料②は①よりも柔らかい木部用の汎用塗料、

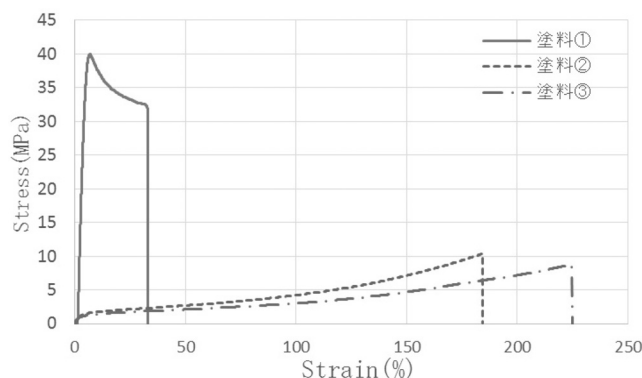


図 1 各塗料のフィルム引張試験結果

塗料③はウッドシーラーで、すべて 1 液ウレタンエマルジョン塗料である。また、一部の CNF については、添加による塗料固形分の低下の抑制を目的に、遠心分離による濃縮後の添加を試みた。

3 結果および考察

3.1 塗料への分散性の評価

デジタルマイクロスコープの観察画像の一例を図 2 に示す。塗工後の塗り肌は、CNF の種類により異なることが判明した。2 種類の CNF (A 社製機械的解繊 CNF (低解繊)、B 社製化学的解繊 CNF) は、塗膜に粒子状の物質がみられるなど表面性状が悪く、分散性の不良、あるいは乾燥時の CNF 凝集などが考えられた。また、A 社の機械的解繊 CNF (高解繊) も表面性状は悪かった。

C 社の両親媒性を持つとされている CNF 及び D 社と E

* 現 富士工業技術支援センター CNF 科

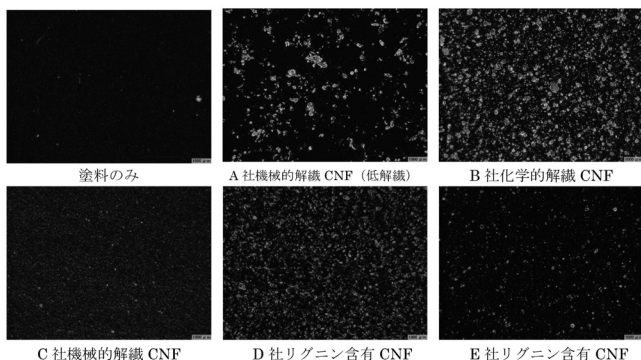


図2 CNF添加塗膜のデジタルマイクロスコープ100倍画像例

社のリグニン含有CNFを添加した塗料で、比較的表面的の良い傾向があり、これらが水性エマルジョン塗料へ分散性が良いと推測された。

3.2 塗料への添加と物性測定

水性塗料（塗料③）に対して、A社CNF（低解繊）、C社CNF、D社CNF（全て機械的解繊）をそれぞれ塗料固形分に対しCNF 1 wt%で添加した。添加塗料の粘度の測定結果を図3に示す。D社のリグニン含有

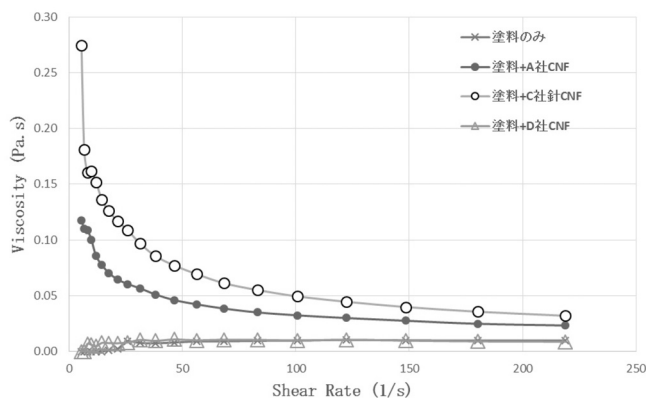


図3 CNF添加塗料の粘度測定結果（塗料③、添加量1 wt%）

CNFの添加では、粘度の上昇が比較的少なかった。また、D社CNFは、遠心分離で10wt%に濃縮した後に添加した場合でも、濃縮しないで添加した場合と同等の表面性となった。これはCNFの添加による水性塗料の固形分の低下抑制に、有効であると考えられた。塗料①③に添加した場合、耐摩耗性はいずれのCNFでも向上しなかった。鉛筆硬度試験の結果を表1に示す。比較的軟らかい塗料②では、CNF添加により鉛筆硬度の向上が見られた。

表1 鉛筆硬度試験結果（塗料②への添加）

	CNF	添加量 (wt%)	鉛筆硬度
1	無し（塗料のみ）	-	4B
2	D社リグニン含有CNF	1.0	4B
3	D社リグニン含有CNF	2.5	2B~B
4	D社リグニン含有CNF	5.0	2B
5	E社リグニン含有CNF	1.0	3B
6	E社リグニン含有CNF	2.5	2B
7	E社リグニン含有CNF	5.0	HB

4 まとめ

水性エマルジョン塗料へ種々のCNFを添加し、表面性状を観察した結果、両親媒性があるとされているCNF、リグニン含有CNFの分散性が良好であった。塗膜物性を比較した結果、リグニン含有CNFの添加により、比較的軟らかい樹脂で鉛筆硬度の向上が見られた。また、リグニン含有CNFは遠心分離で濃縮して添加することもできるため、塗料固形分の減少を抑えることが可能である。

メラミンフォームとグラスウールの非音響パラメータと音響特性の比較*

○木野直樹（静工研）

1 はじめに

ヨーロッパにおいて、メラミンフォームは、吸音目的で、自動車内外装材料や建築内装材料に使用されている。Illburuck社（英国）とBASF社（ドイツ）のホームページには、両社のメラミンフォームilltecとBasotectがそれぞれ紹介されており、自動車のフードカバーやエンジンカバー、ホテル・レストラン・工場・体育館や水泳場の天井への施工例を見ることができる。

本発表では、メラミンフォームとグラスウールの吸音率シミュレーションの値を比較することで、軽量で高い吸音性能を示すメラミンフォームの特長を示す。メラミンフォームについては、圧縮した場合も示すことで、その特長を明示する。

2 実験方法と結果

多孔質材料中の粘性減衰を考慮した空気の密度と熱交換を考慮した体積弾性率から成るJCAモデルとTables1-4に示す非音響パラメータ（flow resistivity (f.r.)・porosity・tortuosity・viscous and thermal characteristic lengths (v.c.l. and t.c.l.))の計測値を使って、吸音率を計算した。

Table 1 [1] Measured non-acoustical parameters of the glass wool sample 1 with bulk density 28.0 kg m⁻³ and thickness 25.0 mm.

f.r.(pa s m ⁻²)	11900
porosity	0.989
tortuosity	1.0108
v.c.l.(μ m)	143
t.c.l.(μ m)	302

2.1 定義に基づく非音響パラメータの計測

F.r.は、ISO 9053に基づいて微差圧を計測した。Tortuosity・v.c.l.・t.c.l.は、高周波帯域のJCAモデル（asymptotic high frequency limit of the JCA model）に基づいて超音波帯域の音速を計測した。

グラスウールのかさ密度は、illtecの2倍であるが、Tables 1と2に示す様に、f.r.の値は、同等である。

illtecのかさ密度は、Basotect TGよりも1.4倍大きく、Tables 2と3に示す2社のメラミンフォームのf.r.の値は、異なる。Tables2と4に示す様に、illtecと7/10倍の厚さに圧縮したBasotect TGの非音響パラメータの値は、同等である。

Table 2 [2] Measured non-acoustical parameters of the illtec melamine foam sample 51 with bulk density 12.39 kg m⁻³ and thickness 22.58 mm.

f.r.(pa s m ⁻²)	10943
porosity	0.992
tortuosity	1.0090
v.c.l.(μ m)	230
t.c.l.(μ m)	460

Table 3 [2] Measured non-acoustical parameters of the Basotect TG melamine foam sample 61 with bulk density 8.77 kg m⁻³ and thickness 19.74 mm.

f.r.(pa s m ⁻²)	6197
porosity	0.994
tortuosity	1.0101
v.c.l.(μ m)	271
t.c.l.(μ m)	572

Table 4 [2] Measured non-acoustical parameters of the compressed Basotect TG sample 65 with bulk density 12.85 kg m⁻³ and thickness 13.89 mm.

f.r.(pa s m ⁻²)	12252
porosity	0.992
tortuosity	1.0151
v.c.l.(μ m)	181
t.c.l.(μ m)	350

2.2 メラミンフォームとグラスウールの吸音率シミュレーションの比較

圧縮していないオリジナルのメラミンフォームとグラスウールの垂直入射吸音率の比較をFigs.1と2に示す。Fig.2より、両者の面密度を700gm⁻²とした場合、メラミンフォームの厚さがグラスウールの約3.2倍となり、明らかに優れた垂直入射吸音率を示す。

* Comparisons between non-acoustical parameters and acoustical properties in melamine foam and glass wool materials, 日本音響学会2018年秋季研究発表会講演論文集, 1459-1460, 2018年9月.

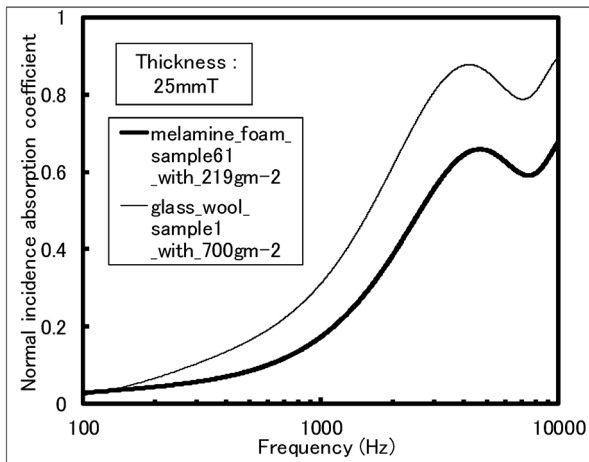


Fig.1 Comparison between predicted absorption coefficients with thickness 25 mm for the glass wool sample 1 and the melamine foam sample 61.

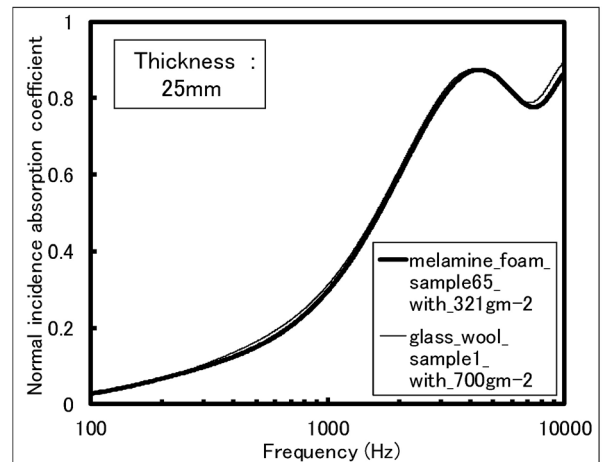


Fig.3 Comparison between predicted absorption coefficients with thickness 25 mm for the glass wool sample 1 and the compressed melamine foam sample 65.

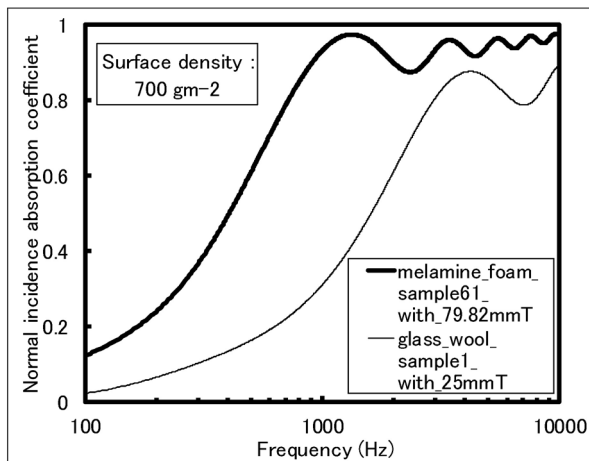


Fig.2 Comparison between predicted absorption coefficients with surface density 700 gm⁻² for the glass wool sample 1 and the melamine foam sample 61.

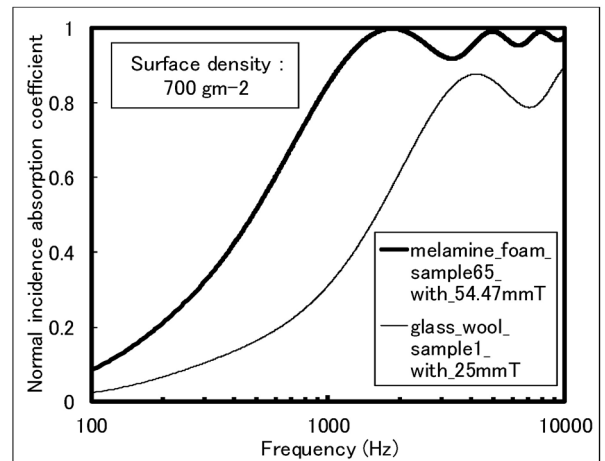


Fig.4 Comparison between predicted absorption coefficients with surface density 700 gm⁻² for the glass wool sample 1 and the compressed melamine foam sample 65.

2.3 圧縮したメラミンフォームとグラスウールの吸音率シミュレーションの比較

7/10倍の厚さに圧縮したメラミンフォームとグラスウールの垂直入射吸音率の比較をFigs.3と4に示す。Fig.3より、両者の厚さを25mmとした場合、メラミンフォームの面密度がグラスウールの1/2倍の値にも関わらず、吸音率が等しいことが分かる。Fig.4より、両者の面密度を700gm⁻²とした場合、メラミンフォームの厚さがグラスウールの約2.2倍となり、明らかに優れた垂直入射吸音率を示す。

3 おわりに

ヨーロッパにおいて、次世代自動車や建築物に、メラミンフォームが使用されている。その理由が、メラミンフォームの特長である軽量と吸音性能と考え、圧縮に

よってさらなる効果を生むことを定量的に示した。

謝辞

本発表で使用したメラミンフォームの非音響パラメータは、(株)イノアックコーポレーションとの研究 [2] で計測したものであり、牧野浩氏と鈴木靖宏氏に感謝致します。The author is grateful to Prof. Keith Attenborough for his valuable comments on this work.

参考文献

[1] Kino et al., Appl. Acoust., 69 (4) , 325–331, 2008.
 [2] Kino et al., Appl. Acoust., 70 (4) , 595–604, 2009.

X線CTを用いたウレタンフォーム製マットレスの変形状計測手法の検討

静岡県工業技術研究所 船井 孝 鈴木敬明
国立研究開発法人理化学研究所 横田秀夫 深作和明 姫野龍太郎 中村佐紀子
ソフトプレ工業株式会社 袴田恭正 前嶋文明

Novel measuring method of urethane-foam mattress deformation using X-ray CT

Takashi FUNAI, Hideo YOKOTA, Yasumasa HAKAMATA, Kazuaki FUKASAKU,
Ryutaro HIMENO, Taka-aki SUZUKI, Fumiaki MAEJIMA, and Sakiko NAKAMURA

日本機械学会論文集 2018年 84 巻 859 号 17-00443,
<https://doi.org/10.1299/transjsme.17-00443>

Keywords : Mattress, Measurement, Accuracy, X-ray CT, Biomedical engineering

キーワード : マットレス、計測、精度、X線CT、バイオメディカルエンジニアリング

本研究では、X線CTを用いてウレタンフォームの変形状態を計測する新しい手法を提案した。提案手法は以下の2つの手順からなる。まず、X線CTで撮影可能な造影剤をウレタンフォームの上下および内部に格子状に塗布し、X線CTによる断層撮影を行う。次に、得られた断層画像に撮影された造影剤の位置を、画像処理ソフトウェアを活用して所定の座標における数値に変換する。これらを実施した結果、造影剤はウレタンフォームの変形を良好に可視化することができ、さらにその位置を数値化することができた。計測誤差を評

価したところ、二乗平均平方根で0.3mm程度であることが示された。さらなる検証のため、人体の形状を再現した模型をウレタンフォーム製マットレスに乗せた際のマットレス変形状態の計測を試みた。その結果、提案手法を用いることで、マットレスの表面およびマットレス内部の変形状態を可視化、数値化することができた。以上のことから、本研究で提案した手法を用いることで、これまで困難であったウレタンフォーム内部の変形状態の計測が可能となり、また人が寝た状態のマットレスの変形状態が計測可能であることが示唆された。

セルロースナノファイバーを添加した酢酸ビニル樹脂接着剤の接着性能

静岡県工業技術研究所 前田研司* 櫻川智史
静岡大学 山田雅章

Adhesive Properties of Cellulose Nanofibers added Poly(vinyl acetate)

Kenji MAEDA, Satoshi SAKURAGAWA and Masaaki YAMADA

Proceedings of the 2018 Society of Wood Science and Technology/
Japan Wood Research Society International Convention, 577-582

Keywords : Adhesive, Poly(vinyl acetate), CNF, Dispersion, Mechanical properties

キーワード : 接着剤、酢酸ビニル樹脂、CNF、分散、機械的特性

酢酸ビニル樹脂エマルジョン (EPVAc) におけるセルロースナノファイバー (CNF) の添加効果の解明を目的に、CNFとEPVAcの複合化を試みた。CNFの種類や添加量及び混練方法を変えた複合材を作成し、フィルム物性と木材接着性能について検討したところ、以下のことが明らかとなった。

- 1) CNFの添加量に伴いEPVAc/CNF複合フィルムの引張強度が向上した。特に、機械的解繊CNF (M-CNF) で顕著な向上がみられた。一方、CNFを添加することにより延性は大幅に低下した。
- 2) 3本ロールミルを用いてEPVAcとCNFを混練した場合、自転公転式の攪拌装置と比較し引張強度が若干向上した。また、赤外分光イメージングにてフィルム中のCNFをマッピングしたところ、3本ロールミルでよりCNFが分散している様子がみられた。
- 3) 木材引張せん断強度は、常態強度耐水強度ともにCNFの添加効果がみられた。特に耐水強度が5倍以上向上し、フィルム同様M-CNFでより高強度となる傾向を示した。

*) 現 富士工業技術支援センター CNF科

セルロースナノファイバーによる香り徐放性の挙動評価

工芸科 石橋佳奈* 山下里恵* 前田研司**

Cellulose nanofibers effect on sustained release behavior of fragrance components

Kana Ishibashi¹, Rie Yamashita and Kenji MaedaProceedings of the 2018 Society of Wood Science and Technology/
Japan Wood Research Society International Convention P488-495(2018)

Keywords : Cellulose nanofiber, cosmetic, Fragrance, sustained release

キーワード : セルロースナノファイバー 化粧品 香り、徐放性

セルロースナノファイバー (CNF ; Cellulose Nano Fiber) は化粧品分野においても注目されており、近年 CNFを活用した新たな化粧品開発が行われている。我々は、CNFの特長を活かした更なる化粧品への展開として、化粧品の香り持続性へのCNFの添加効果について着目した。

本研究では、香り成分を油相とするO/Wエマルジョン溶液へのTEMPO酸化CNF (以下TOCN) を添加した時の、香り成分の放散特性を調べた。香りの放散試験では、Field and Laboratory Emission Cell (FLEC) システムを用い、試料溶液表面からの香り成分の放散量の経時変化を測定し、放散速度係数を求めた。また、ミセル形態の位相差顕微鏡による観察と共に、吸光度を指標とした試料エマルジョンの安定性を評価し、それらと香り成分の放散特性との関係を考察した。

- 1) 香り成分の放散特性については、TOCNの濃度に伴って、香りの放散を抑制する傾向があった。
 - 2) 位相差顕微鏡により、TOCNを0.3wt%添加することで粒径の小さいミセルが観察され、TOCN0.3wt%の添加により、乳化が安定することが分かった。吸光度測定については、試料エマルジョンが安定していた順に高い吸光度を示していた。
 - 3) TOCNの濃度の異なる試料エマルジョンの500nm吸光度とd-Limoneneを用いた試料溶液の放散速度係数及び初期の気中濃度には、負の相関が見られた。すなわち、乳化物の安定化により、香り成分の放散を抑制することが示唆された。
- 以上のことから、CNFの添加が乳化を安定化させ、かつ香りの放散を抑制することが示唆された。

*) 現 食品科

**) 現 富士工業技術支援センター CNF科

REPORTS
OF THE
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
OF SHIZUOKA PREFECTURE
NUMAZU TECHNICAL SUPPORT CENTER

静岡県工業技術研究所
沼津工業技術支援センター研究報告

静岡県工業技術研究所
沼津工業技術支援センター
沼津市大岡3981番地 1

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHIZUOKA PREFECTURE
NUMAZU TECHNICAL SUPPORT CENTER

3981-1 Ohoka, Numazu city, Shizuoka, 410-0022 Japan

しずおか有用微生物ライブラリを活用した静岡サワーエールの開発（第1報）

— 最適乳酸菌株の選抜 —

バイオ科 望月玲於 勝山 聡 鈴木雅博 岩原健二

Development of Shizuoka sour ale using the Shizuoka Useful Microbial Library (1st Report)

— Selection of optimal lactic acid bacteria strains —

Reo MOCHIZUKI, Satoshi KATSUYAMA, Masahiro SUZUKI and Kenji IWAHARA

Keywords : craft beer, sour ale, Shizuoka useful microbial library, lactic acid bacteria

キーワード : クラフトビール、サワーエール、しずおか有用微生物ライブラリ、乳酸菌

1 はじめに

中小企業が製造する「クラフトビール（地ビール）」の販売数量は年々増加している¹⁾。そのような中、県内業界からは他県や大手メーカーとの差別化を図るために商品開発において独自性および地域性が求められている。近年、酸味を特徴としたサワーエールが注目され、県内業界からも開発の要望が寄せられている。しかし、サワーエール製造は自然発酵が主で、能動的な微生物制御による製造技術は確立していない。本研究では、当センター保有の「しずおか有用微生物ライブラリ」を活用し、能動的な微生物制御による静岡サワーエールの開発を目指した。本報では、サワーエールに適した乳酸菌株の選抜を行ったので報告する。

2 方法

2.1 高速液体クロマトグラフによる酸味に特徴のある市販ビール中の有機酸分析

表1に示した酸味に特徴のある市販ビール17点を、攪拌によるガス抜き後、10,000 rpmにて10分間遠心分離（（株）トミー精工製 MX-205）し、得られた上清を、既報²⁾に従い、ポストカラム法による高速液体クロマトグラフにて分析した。有機酸の標準物質として乳酸、

表1 高速液体クロマトグラフによる有機酸分析に供した酸味に特徴のある市販ビール

ビアスタイル	数
ランビック	8点
フランダース・エール	4点
バーレイワイン	1点
その他	4点

酢酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸を用いた。試料の各有機酸濃度は標準物質のクロマトグラムピーク面積との比較から算出した。

2.2 最適乳酸菌株の選抜

乳酸菌株は当センターが保有するしずおか有用微生物ライブラリの様々な属種49株を用いた。麦汁モデル培地（糖度約13%、Muntons社製 SPRAYMALT）へ植菌し、40℃で3日間培養後、2.1に示した方法に従い乳酸濃度を測定した。

3 結果および考察

酸味に特徴のある市販ビール17点の酸味について有機酸を分析したところ、乳酸、酢酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸が検出された（図1）。また、ほとんどの

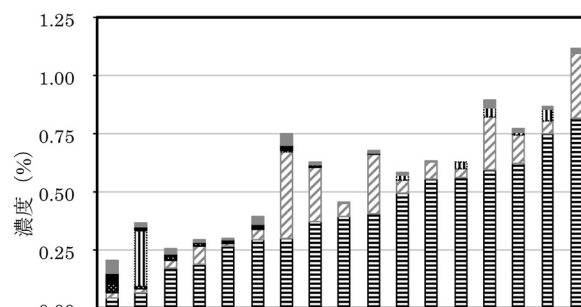


図1 酸味に特徴のある市販ビールの有機酸組成

■: コハク酸、■: リンゴ酸、▨: 酒石酸、▩: クエン酸、▧: 酢酸、□: 乳酸。

製品において乳酸が主体であり、乳酸濃度は0.25%未満が5点、0.25%~0.50%が7点、0.51%~0.85%が6点であった。そこで、サワーエールの酸味の付加は乳酸菌発酵によるものとし、製品設定に幅を持たせるために0.5%以上の乳酸を麦汁中で生産する乳酸菌株

の選抜を行った。しずおか有用微生物ライブラリの乳酸菌49株を麦汁モデル培地で培養したところ、8株が選抜基準を上回り、乳酸高生成株として選抜した(図2)。今後は、最適酵母株の選抜等も行い、より実製造に近い条件での発酵試験を実施する予定である。

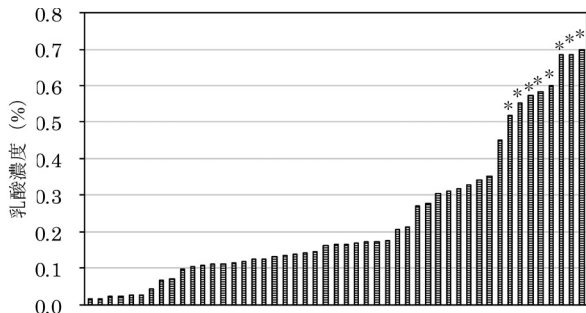


図2 麦汁中における乳酸菌の乳酸生成能評価
* : 選抜株 (乳酸濃度0.5%以上)

4 まとめ

酸味に特徴のある市販ビール17点の有機酸組成を分析したところ、ほとんどの製品において乳酸が主体であった。そのため、サワーエールの酸味の付加は乳酸菌発酵によるものとした。また、しずおか有用微生物ライブラリの乳酸菌49株から麦汁モデル培地中で乳酸0.5%以上を生成する乳酸高生成株8株を選抜した。

参考文献

- 1) 国税庁：地ビール等製造業の概況（平成29年度調査分）。（平成31年1月公表）
- 2) 鈴木雅博 他：静岡県オリジナルビール酵母の開発。静岡県工業技術研究所研究報告，第11号，77-81（2018）。

葛の花から分離した酵母によるプラント規模の試験醸造

バイオ科 黒瀬智英子 鈴木雅博 勝山 聡 岩原健二

Plant-scale brewing test of sake using yeast isolated from Kudzu flowers (*Pueraria montana*)

Chieko KUROSE, Masahiro SUZUKI, Satoshi KATSUYAMA and Kenji IWAHARA

Keywords : sake, *Saccharomyces cerevisiae*, isolation

キーワード：清酒、サッカロマイセス セレビジエ、分離

1 はじめに

掛川市では、伝統的な地場産業として栄えてきた「葛布」の振興を図るために、原料である葛の更なる利活用方法を増やすため、「掛川市葛利活用委員会」を発足し研究及び調査を実施している。当研究所では、平成27～29年度新成長戦略研究「食の都しずおかの微生物を用いた発酵食品ビジネスの創出」の一環として、前述の委員会より提供された葛の花から有用な酵母の分離を試み、2株の分離に成功している。本稿では、これら2株を用い、総米6kgのプラント規模で行った清酒醸造試験について報告する。

2 方法

2.1 供試酵母

供試酵母は、葛の花から分離した酵母NMZ-1110及びNMZ-1112を用いた。いずれの酵母も *Saccharomyces cerevisiae* である。なお、対照株には静岡県内の醸造メーカーに広く普及している吟醸酒醸造用酵母であるHD-1を用いた。

2.2 総米6kgのプラント規模での試験醸造

仕込みは3段仕込みで行い、仕込み配合を表1に示す。仕込み品温は添13℃、仲11℃、留8℃とした。最高品温は12℃とし、留後14日目以降は1日あたり0.5～1℃低下させた。掛米には静岡県産酒造好適米の誉富士（精米歩合60%）を使用し、麴米には市販の乾燥麴（徳島製麴製、1-60、精米歩合60%）を使用した。

留後5日目から上槽するまでの間のアルコール分（%）を、簡易アルコール分析器アルコメイト（㈱ウッドソン製）を用いて分析した。HD-1を使用したもろみは留後20日目に、NMZ-1110及びNMZ-1112を使用したもろみは留後21日目に遠心分離により上槽し、製成酒を取得した。

製成酒についてアルコール分及び日本酒度、酸度、

表1 仕込み配合

	酒母	添	仲	留	計
総米(kg)	0.12	0.96	1.92	3.00	6.00
掛米*(kg)	—	0.78	1.56	2.46	4.80
麴米**(kg)	0.12	0.18	0.36	0.54	1.20
汲水(L)	0.48	0.90	2.28	4.44	8.06
乳酸(mL)	1.44	0.90	—	—	2.34
酵母***(mL)	24.0	—	—	—	24.0

- * 掛米には精米歩合60%誉富士を使用
 ** 麴には乾燥麴（徳島製麴，1-60，精米歩合60%）を使用
 使用時に麴米重量の25%量の水を補填水として添加（汲水とは別）
 *** YPD培地で30℃2日間培養後、集菌し、汲水に懸濁して添加

アミノ酸度を国税庁所定分析法¹⁾に従い分析した。また、日本酒の主要な香気成分及び有機酸組成を表2及び表3に示す条件で分析した。

表2 香気成分分析条件

GC-MS 条件	
装置	ヘッドスペースサンプラー(アジレント・テクノロジー製、7697A) ガスクロマトグラフ(アジレント・テクノロジー製、7820A) 質量分析計(アジレント・テクノロジー製、5977B)
カラム	HP-5ms Ultra Inert(0.25 mm I.D.×30 m×膜厚0.25 µm、アジレント・テクノロジー製)
カラム温度	40℃(5 min)→(10℃/min)→200℃(5 min)
キャリアガス	He, 1.1 ml/min
注入量	1.1 µl
注入モード	スプリット(スプリット比=88 : 1)
注入口温度	250℃
イオン化モード	EI(電子エネルギー：70eV)
イオン源温度	230℃
四重極温度	150℃
測定モード	スキャン
ゲイン係数	1
質量範囲	m/z 40-300
ヘッドスペース条件	
バイアル加熱温度	60℃
バイアル加熱時間	15 min
注入圧力	15 psi
ループ温度	110℃
トランスファライン温度	160℃
注入時間	1.0 min

表3 ポストカラム法による有機酸分析条件

装置	液体クロマトグラフ(アジレント・テクノロジー製、1100シリーズ)
カラム	Rspack KC-811(昭和電工製、8 mm I.D.×300 mm)
カラム温度	55℃
溶出液	4.8 mM HClO ₄ (流速 1 ml/min)
反応液	0.1 mM B.T.B.、30 mM Na ₂ HPO ₄ ・12H ₂ O
検出波長	440 nm
注入量	20 μl

3 結果及び考察

各酵母の仕込み中のアルコール分の経過を図1に示す。発酵の経過はHD-1とほぼ同様で、最終的なアルコール分は15%を超えた。

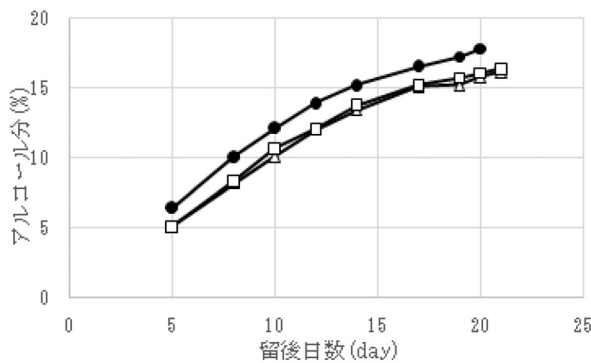


図1 アルコール分の経時変化

△ : NMZ-1110、□ : NMZ-1112、● : HD-1

製成酒の一般成分の分析結果を表4に示す。NMZ-1110及びNMZ-1112はHD-1と比較して、日本酒度はやや低いほぼ同等のアルコール生成能を持ち、酸度がやや高い結果となった。

表4 一般成分分析結果

	アルコール分(%)	日本酒度	酸度	アミノ酸度
NMZ-1110	15.9	-23	3.4	1.4
NMZ-1112	15.6	-21	3.7	1.5
HD-1	16.6	-12	2.7	1.4

香気成分及び有機酸組成を表5に示す。NMZ-1110及びNMZ-1112はHD-1と比較して、香気成分は酢酸イソアミルが少なく、カプロン酸エチルは同等かやや多くなった。イソアミルアルコールに差は見られなかった。有機酸はリンゴ酸及びコハク酸が多く、酢酸は少ない結果となった。乳酸に差は見られなかった。これらの結果から、NMZ-1110及びNMZ-1112はHD-1と比較して、香りは穏やかでやや華やかな印象を持ち、酸味のあるやや濃醇な酒質が得られ、HD-1とは香味の異なる特徴的な清酒となることがわかった。

表5 香気成分と有機酸の分析結果

	香気成分			有機酸			
	酢酸イソアミル	カプロン酸エチル	イソアミルアルコール	リンゴ酸	コハク酸	乳酸	酢酸
NMZ-1110	1.78	2.03	111.6	169	447	231	20
NMZ-1112	1.92	1.99	113.6	212	457	227	21
HD-1	3.22	1.84	106.4	148	329	244	154

4 まとめ

葛の花から分離した酵母NMZ-1110及びNMZ-1112を用いて、総米6kgの清酒醸造試験を行った。その結果、NMZ-1110とNMZ-1112の2株はHD-1とほぼ同等のアルコール発酵能を持ち清酒醸造に十分利用が可能であり、香気成分と酸組成が異なる特徴的な酒質の清酒を醸すことがわかった。

参考文献

- (財)日本醸造協会：酒母、合成清酒，「第四回改正国税庁所定分析法注解」，第四回改正版((財)日本醸造協会，東京)，注解編集委員会編集，pp.7-33 (1993) .

難加工材の鍛造成形に必要な設計支援技術の開発

機械電子科 本多正計 是永宗祐

Development of integrated CAE system for design of forging process for metallic biomaterials

Masakazu HONDA and Sosuke KORENAGA

Keywords : orthopedic implant, titanium alloy, forging, CAE

キーワード：整形外科用インプラント、チタン合金、鍛造、シミュレーション

1 はじめに

成長産業の一つである医療分野では、整形外科用インプラント（以下インプラント）のような難加工材（例えばチタン合金等）を使った製品が数多く製造されている。現在、これら製品の多くは切削加工によって作られているが¹⁾、材料歩留まりの向上によるコスト削減等の要求から鍛造加工を取り入れた新たな製造法への転換が求められている。しかし、鍛造加工は切削に比べて量産までの立ち上げ（設備選択や加工工程の設計ならびに金型開発等の生産プロセスの決定）に時間とコストが掛かることで知られており、特に高い機械強度が求められるインプラント製品では金属組織のコントロールが必要となるためその決定により多くの時間とコストを要する。

近年、このような生産プロセス検討時のリードタイム短縮やコストダウンを図るために、多くの鍛造関連企業でシミュレーション技術が導入され一定の効果を上げている。しかしこれらシミュレーション技術は鉄鋼材料を対象としたものが殆どであり、インプラント製品のような生体適合性材料を扱えるものは非常に少ない。また、製品の機械強度に影響を与える金属組織の変化を予測できる機能も十分に備わっていない。

そこで本研究では、インプラント製品の鍛造加工を実現させるうえで現在ボトルネックとなっている、最適な生産プロセスの決定を迅速かつ安価に行えるシミュレーション技術（設計支援技術）の開発を目指す。本報では、設計支援技術を実現させるために必要となる研究開発課題について述べる。

2 方法

インプラント製品の鍛造加工において、最適な生産プロセスを得るための設計支援技術には、生体適合性材料に加えた力や熱と変形量の間を関係を表す正確な材料特性データが必要となる。また、品質を左右する製

品の機械強度は金属組織状態に依存するため、強度低下部位を事前に評価できるような金属組織変化の予測機能も必要となる。これら材料特性データや予測機能は、汎用シミュレータには備わっていないため独自に開発していく必要がある。

3 結果及び考察

本研究では以下に示す二つの研究開発課題を設定し、インプラント製品の鍛造加工をシミュレート可能な独自の設計支援技術（図1）を開発する。

課題1：生体適合性材料（Ti-6Al-4V ELI）の高精度材料特性データの取得とデータベース化

課題2：金属組織変化を推定可能な予測技術の確立

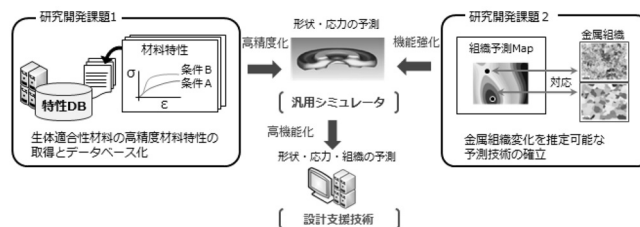


図1 設計支援技術の概略

4 まとめ

設計支援技術に必要な開発すべき要素技術（研究開発課題）を示した。現在、設計支援技術の実現に向け、生体適合性材料（Ti-6Al-4V ELI）に対する材料特性データの取得や解析、シミュレーション精度向上に向けた研究開発を進めている。

参考文献

- 1) 石川孝司：次世代産業に向けた鍛造技術の課題と展望. 型技術, 33 (5), 23-27 (2018).

加工シミュレータの解析精度の評価

機械電子科 竹居 翼 本多正計

Evaluation of analysis accuracy of processing simulator

Tasuku TAKEI and Masakazu HONDA

Keywords : processing simulator, analysis accuracy, CAE

キーワード : 加工シミュレータ、解析精度、CAE

1 はじめに

鍛造での製品開発の加速には加工シミュレータの活用が有効であるが、市販の加工シミュレータは材料特性データや設計支援機能が不足している。必要機能を補完し、設計支援技術を確認するための基盤として、市販の加工シミュレータ（米 Scientific Forming Technologies Corporation社DEFORM－SYSTEM™、以下DEFORM™）を導入した（写真1）。

正確な解析結果を得るためには、高精度な材料特性データや製品形状モデルとともに、適切な解析条件を設定する必要がある。加工シミュレータで用いられる有限要素法は、解析対象の形状モデルを解析要素に分割して解析するため、解析要素の数（以下、要素数）が解析精度に影響することが知られている。そこで、円柱形状を対象に、要素数が解析精度へ及ぼす影響について調査した。

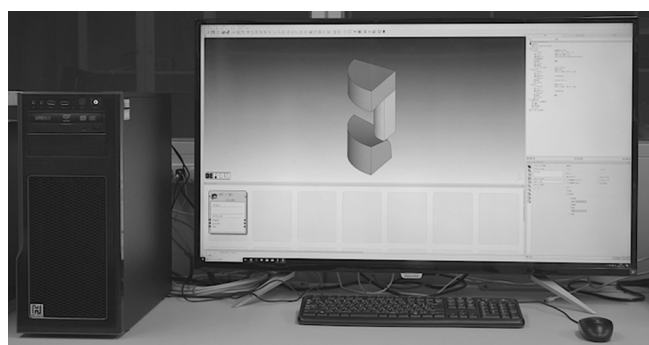


写真1 導入したシミュレーションシステム

(CPU: Intel Xeon W2133, Memory: DDR4 64GB)

2 方法

2.1 円柱の二次元解析での要素数の影響調査

垂直円柱（φ 8 mm、長さ12mm）の2D軸対称形状モデルの圧縮について解析し、円柱の応力値を取得した。DEFORM™に内蔵されているチタン材（Ti－6 Al－4 V）の応力値を理論値として比較することで、

要素数の影響を調べた。摩擦や熱の影響を除くために摩擦係数0、熱伝達なしで解析した。解析要素は、要素数1千から1万まで1千おきを目安にDEFORM™内蔵機能を用いて生成した。

2.2 円柱の三次元解析での要素数の影響調査

垂直円柱（φ 8 mm、長さ12mm）の3D形状モデルの圧縮について解析し、円柱の応力値を取得した。DEFORM™に内蔵されているチタン材（Ti－6 Al－4 V）の応力値を理論値として比較することで、要素数の影響を調べた。摩擦や熱の影響を除くために摩擦係数0、熱伝達なしで解析した。解析要素は、要素数1万から10万までを1万おき、10万から50万までを10万おきを目安にDEFORM™内蔵機能を用いて生成した。

3 結果および考察

3.1 円柱の二次元解析での要素数の影響調査

解析時間および応力値の結果を図1に示す。今回選択した要素数の範囲では、要素数に関わらず誤差0.02%程度であった。一方、要素数の増加とともに解析時間は増加するため、最低の解析要素数は1千以上とすればよいことが確認できた。

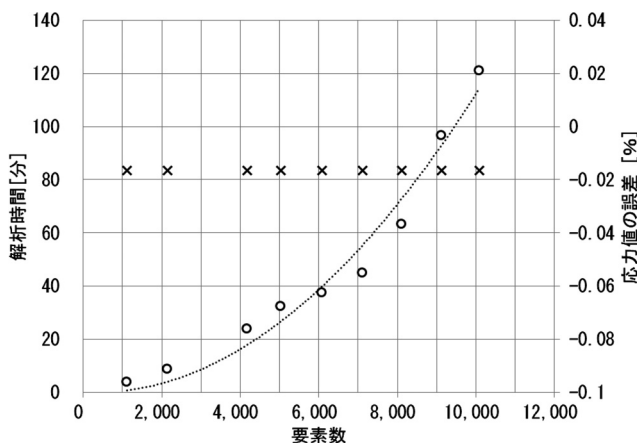


図1 円柱の2D軸対称形状モデルの解析結果

(○ : 解析時間 破線 : 解析時間の近似曲線 × : 応力値の誤差)

【ノート】

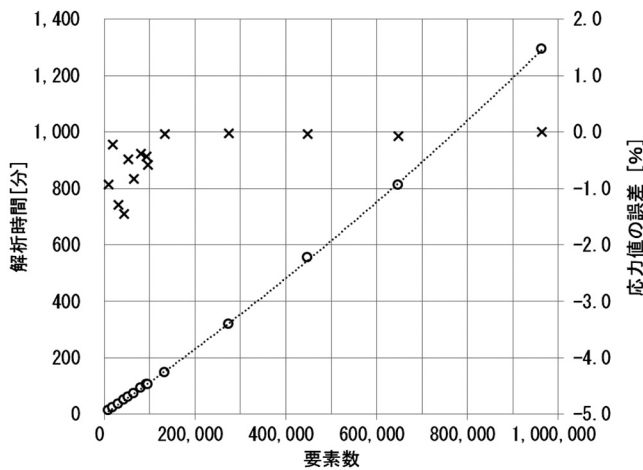


図2 円柱の3D形状モデルの解析結果

(○：解析時間 破線：解析時間の近似曲線 ×：応力値の誤差)

3.2 円柱の三次元解析での要素数の影響調査

解析時間および応力値の結果を図2に示す。要素

数10万未満では、最大2%近くの誤差が見られるが、要素数10万以上であれば大きな差は見られなかった。一方、要素数の増加とともに解析時間が増加するため、最低の解析要素数は10万以上とすればよいことが確認できた。

4 まとめ

どちらの解析でも要素数が多いほど解析時間も大幅に増大する傾向があり、3D形状モデルの解析は2D軸対称形状モデルの解析の数十倍程度の時間が必要であることを確認できた。今回選択した要素数の範囲では、2D軸対称形状モデルの解析では1千以上、3D形状モデルの解析では10万以上の要素数が必要であることがわかった。

生体適合性材料（チタン合金）の高温圧縮試験による材料特性データの取得

機械電子科 是永宗祐 本多正計

Measurement of stress-strain curves by hot compression testing for biomedical Ti-6Al-4V ELI alloy

Sosuke KORENAGA and Masakazu HONDA

Keywords : Titanium alloy Ti-6Al-4V alloy, hot compression testing, stress-strain curve

キーワード：チタン合金、Ti-6Al-4V、高温圧縮試験、材料特性データ

1 はじめに

日本は超高齢社会を迎え、整形外科用インプラントの使用量は年々増加しており、新たな市場として着目されている。しかし、安価な海外製品との市場競争が厳しく、低価格化が求められているものの、従来の切削加工法による製造では材料の歩留まりが悪く、低コスト化が難しいのが現状である。

このような整形外科用インプラントに熱間鍛造法が採用できれば、材料歩留まりの向上が期待でき、従来の切削加工法に比べて大幅な低コスト化が可能になる。しかし、熱間鍛造法を採用する際には、金型形状や鍛造条件の最適化のために多くの試作や実験が必要となり、初期の開発コストが高くなることが問題である。そこで、筆者らはシミュレーション技術を用いることにより、開発コストの低減を目指している。

金型に作用する負荷や鍛造後の製品形状等を正確に予測するためには、材料特性データと呼ばれる基礎データが必要となる。材料特性データは、材料に加えた応力、温度、ひずみ（変形量）、ひずみ速度（変形速度）の関係を表したものであり、高温圧縮試験を行うことによって求めることができる。そこで本研究では、生体適合性材料であるチタン合金の材料特性データを取得することを目的とし、同合金の高温圧縮試験を行った。

2 方法

試料には直径 8 mm、高さ 12 mm の円柱形状の医療用チタン合金（Ti-6Al-4V ELI, ASTM F136）を用い、試験機には図 1 に示す熱間加工再現試験機 THERMEC MASTOR-Z（富士電波工機㈱）を用いた。高温圧縮試験では、図 2 に示すように加熱された試料が上下に設置したアンビル（金型）によって圧縮される。試料を 800℃ に加熱した後、ひずみ速度 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} 、 1 s^{-1} の 4 条件で圧縮試験を行い、真応

力-真ひずみ曲線を求めた。その後、圧縮中の内部発熱による材料の軟化の影響を補正し¹⁾、材料特性データを求めた。



図 1 熱間加工再現試験機

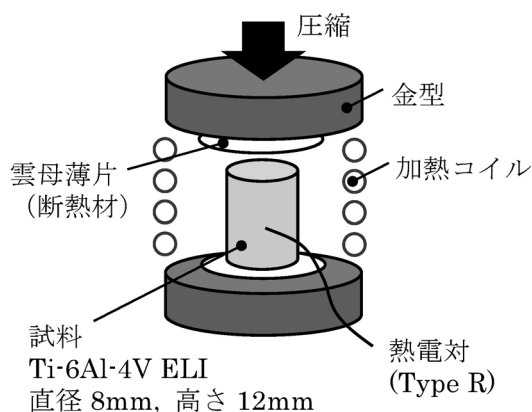


図 2 高温圧縮試験概略

3 結果

高温圧縮試験により求めた真応力-真ひずみ曲線を図 3 中の実線及び破線で示す。ただし、注意点として図 3 中の実線及び破線で示した真応力-真ひずみ

【ノート】

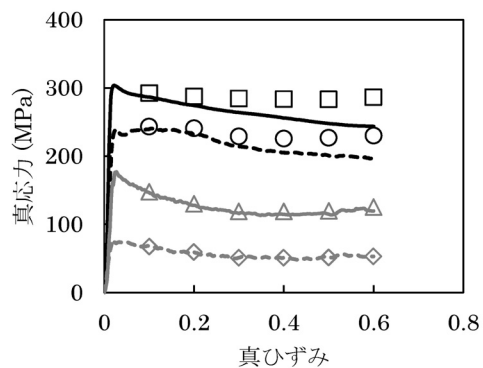


図3 真応力-真ひずみ曲線

線：補正前、プロット：補正後

ひずみ速度 □： 1s^{-1} 、---○： 10^{-1}s^{-1} 、
—△： 10^{-2}s^{-1} 、---◇： 10^{-3}s^{-1}

曲線は加工発熱によって生じる材料の軟化を考慮していない点が挙げられる。先行研究の手法¹⁾を用いて加

工発熱の影響を補正した結果を図3中のプロットで示す。補正後の結果を材料特性データと呼び、本データを鍛造シミュレーションソフトに内蔵することにより、さらに高精度な解析が可能になると期待される。

4 まとめ

加熱温度 800°C の条件下でチタン合金の高温圧縮試験を行い、鍛造シミュレーションで必要となる材料特性データを取得した。今後はさらに多くの条件で高温圧縮試験を行い、材料特性データの拡充を目指す。

参考文献

- 1) Li Y. P. et al. : Metall. Mater. Trans. A, 40A, 1203-1209 (2009) .

EMA-PCR-DGGE法によるフルーツ缶詰製造工場からの耐熱性菌探索

沼津工業技術支援センター 高木啓詞* 太田俊也**
山梨罐詰株式会社 松村英功 望月光明
はごろもフーズ株式会社 加藤雄成 勝亦正浩

Screening of Heat-Resistant Bacteria From Fruit Canning Factory by EMA-PCR-DGGE

Hiroshi TAKAGI, Toshiya OHTA, Hidenori MATSUMURA, Mitsuaki MOCHIZUKI,
Takanari KATO and Masahiro KATSUMATA

日本食品微生物学会雑誌, Vol.35, No.3, 143-148 (2018)

Keywords : EMA-PCR-DGGE, heat-resistant bacteria, food deterioration, heat sterilization

キーワード : EMA-PCR-DGGE法、耐熱性菌、食品変敗、加熱殺菌

加工食品において加熱殺菌処理は、微生物制御方法として広く利用されているが、加熱済み加工食品においても耐熱性菌による変敗事故がある。一般的に耐熱性菌の分離は、熱処理サンプルを培養することで実施されているが、耐熱性菌の種類ごとに培養条件が異なるため、耐熱性菌の網羅的な分離ができていない可能性が高い。そこで、加熱処理したフルーツ缶詰製造

工場内でのふきとりサンプル中の生残菌について、EMA-PCR-DGGE法で解析することで、耐熱性細菌のスクリーニングを検討した結果、耐熱性細菌として *Micromonospora* 属細菌を分離することができた。このため、EMA-PCR-DGGE法による耐熱性細菌のスクリーニングの有効性が示唆された。

*) 現 地域産業課

**) 現 退職

REPORTS
OF THE
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
OF SHIZUOKA PREFECTURE
FUJI TECHNICAL SUPPORT CENTER

静岡県工業技術研究所
富士工業技術支援センター研究報告

静岡県工業技術研究所
富士工業技術支援センター
富士市大淵2590番地1

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHIZUOKA PREFECTURE
FUJI TECHNICAL SUPPORT CENTER
2590-1 Ohbuchi, Fuji city, Shizuoka, 417-8550 Japan

セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化

— CNFの内添紙への利用 —

製紙科 山口智久*
 CNF科 白井 圭** 齊藤将人***

Activation of regional industry by utilizing cellulose nanofiber

— Utilizing CNF by adding to paper —

Tomohisa YAMAGUCHI, Kei SHIRAI and Masato SAITO

Cellulose nanofibers (CNF) are biomass materials obtained from plant fibers such as wood, and it is expected that they will be used as new materials in a wide range of industrial fields. However, little technical information on CNF has been published in each field, including the paper field.

In this study, we aimed to use CNF as paper making materials. We evaluated the effects when adding CNF to paper using different manufacturing methods and multiple manufacturers.

We measured freeness as an evaluation of papermaking materials, and tensile strength, burst strength, bend-resistance, tear strength, air permeability, brightness, opacity, and area of handsheet as an evaluation of paper. The results were that freeness reduced in accordance with increases in the addition rate of CNF. It was found that half of the added CNF remains in paper. It was also found that when CNF of about 4% of the weight of a handsheet is included, the tensile strength is increased by 10% or more over a handsheet without CNF, and the addition of CNF increased air permeability.

Keywords : Cellulose nanofiber (CNF), paper, freeness, tensile strength

キーワード : セルロースナノファイバー (CNF)、紙、ろ水性、引張強さ

1 はじめに

セルロースナノファイバー（以下、CNFという）は、木材などの植物繊維から得られるバイオマス素材で幅が数nmから数十nm程度で、長さが幅の100倍以上を有する繊維状物質であり、鉄の5倍以上の強度、ガラスの50分の1程度の低線熱膨張率という特性を持つ新素材として幅広い産業分野への利用が期待されている¹⁾。CNFの製造方法としては、大きく分けて化学的に解繊する手法と機械的に解繊する手法がある。化学的な解繊方法としてはTEMPO酸化触媒法²⁾やリン酸エステル化法³⁾などがあり、機械的な解繊方法としてはグラインダー法⁴⁾やウォータージェット法⁵⁾、高圧ホモジナイザー法⁶⁾などがある。

静岡県では、県内地域企業がCNFを用いた製品開発を行うための支援を推進しているが、種類の異なるCNFを利用した際の紙に対する添加効果の差などの公開された技術的データが少ないことなどから、企業が興味を持っているにもかかわらず、研究開発にはハードルが存在する。そのため、県内地域企業がCNFを用いた紙製品の開発にチャレンジするために必要な技術的情報を提供することや具体的な用途開発につながる基礎データ^{7,8)}を提供することは重要である。

本報では、製紙原料としてCNFを利用し、製造メーカーや製造方法の異なる複数のCNFを用いた。CNFを紙へ添加した際の引張強さや透気抵抗度などの紙の物性を評価したので報告する。

*) 現 環境衛生科学研究所 大気水質部

**) 現 新産業集積課

***) 現 機械電子科

2 方法

2.1 手すき紙の調製方法

(1) 原料

市販の広葉樹さらしクラフトパルプ（以下、LBKPという。）のパルプシートを用いた。

またCNFとして、メーカーや製造方法の異なる4種類を用いた（表1）。本報では、それぞれ化学的解繊A、機械的解繊B、機械的解繊C、機械的解繊Dとする。なお、CNF化するために化学的処理方法を用いたものを化学的解繊、機械的処理方法を用いたものを機械的解繊とする。

(2) 原質の調製

LBKPを大型パルプ離解機（熊谷理機工業㈱製）を用いてLBKP濃度3%（w/w）で離解し、JIS P 8221-1：1998に規定されているビーターでろ水度400mL CSFとなるようにLBKP濃度2.5%（w/w）でこう解した。その後、LBKP濃度1%（w/w）となるように水で希釈し、スラリーを調製した。LBKP濃度1%（w/w）スラリーに4種類のCNFを対LBKPでそれぞれ所定量添加し、原質とした。

なお、原質の調製時にLBKPの絶乾重量に対して添

加するCNFの絶乾重量の割合を、本報では添加率と表現する。

(3) 手すき紙の調製

JIS P 8222：2015パルプ一試験用手すき紙の調製方法一標準手すき機による方法に準じてシートを形成した。ただし、金網は目開き180 μ m（80mesh）、手すき機は角型シートマシン（熊谷理機工業㈱製）を用いた。原質は、次の①、②のとおり処方した。①歩留まりの評価に用いる手すき紙は、表2のとおり処方した。②引張強さ、破裂強さ、耐折強さ、引裂強さ、透気抵抗度、白色度、不透明度の測定に用いる手すき紙は、表3のとおり処方した。なお、CNFの添加率が10%（w/w）と20%（w/w）の際には、真空脱水装置付き角型シートマシン（熊谷理機工業㈱製）を用いて-70kPaまで減圧し、脱水開始10秒後から真空脱水を行った。①、②の方法で調製したシートは回転型乾燥機（熊谷理機工業㈱製）を用いて90 $^{\circ}$ Cで4分間乾燥した。

2.2 評価方法

(1) 原質の評価試験

JIS P 8121-2 パルプ一ろ水度試験方法一第2部：

表1 本報で用いた4種類のCNF

CNF種類	化学的解繊A	機械的解繊B	機械的解繊C	機械的解繊D
繊維幅*	3~10nm	数nm~80nm (一部~2 μ mの 繊維も含有)	数nm~50nm (一部~1 μ mの 繊維も含有)	数nm~50nm (一部~5 μ mの 繊維も含有)
重合度	357	549	571	814
粘度** (mPa·s)	2556	310	556	601

表2 歩留まりの評価に用いた手すき紙の処方

	CNFの添加率を変化させた場合	LBKPの絶乾坪量を変化させた場合
LBKPの絶乾坪量	64 g/m ²	32, 48, 64, 96 g/m ²
CNFの添加率	4~10% (w/w)	5% (w/w)

表3 評価に用いた手すき紙の処方

評価項目	引張強さ、破裂強さ、耐折強さ、 引裂強さ、透気抵抗度、白色度、不透明度
CNFの添加率	0~20% (w/w)
原質の投入量	絶乾坪量64g/m ²

【報告】

カナダ標準ろ水度法に準じてろ水度を測定した。

(2) 手すき紙の評価試験

ア 歩留まり測定

歩留まり測定では、①LBKPの坪量を64g/m²とし、CNFの添加率を4～10% (w/w) まで変化させた場合と、②CNFの添加率を5% (w/w) とし、LBKPの坪量を32～96g/m²まで変化させた場合における、CNFの紙中の歩留まりを測定した。①、②の評価に用いた手すき紙の調製方法を以下に示す。

①では2.1 (3) の方法で調製した手すき紙のうち、LBKP濃度1% (w/w) スラリーを原質とした手すき紙をブランクとした。LBKP濃度1% (w/w) スラリーにCNFを所定量添加した原質を、小型攪拌機により充分攪拌後、LBKPの坪量が64g/m²となるよう調製した手すき紙を歩留まり測定用CNF内添紙とした。

②では2.1 (3) の方法で調整した手すき紙のうち、LBKP濃度1% (w/w) スラリーを原質とし坪量が32g/m²、48g/m²、64g/m²、96g/m²となるよう調製した手すき紙をブランクとした。LBKP濃度1% (w/w) スラリーにCNF添加率を5% (w/w) とした原質を、小型攪拌機により充分攪拌後、LBKPの坪量が32g/m²、48g/m²、64g/m²、96g/m²となるよう調製した手すき紙を歩留まり測定用CNF内添紙とした。

なお、①、②でブランク及び歩留まり測定用CNF内添紙は各10枚調製した。

調製したブランク及び歩留まり用CNF内添紙各10枚を重ねて105℃の送風定温乾燥機 FC-610 (アドバンテック東洋(株)製) に入れ、絶乾状態になるまで乾燥した。そしてブランクと歩留まり用CNF内添紙の絶乾重量差を測定枚数の10で割った値を手すき紙に留まったCNF量とした。2.1 (3) の方法で手すき紙を調製する際の、角型シートマシンに投入したCNF量に対する手すき紙に留まったCNF量の割合を手すき紙への歩留まりとした。

イ 手すき紙の大きさ

隣り合う2つの角の中央から辺に対して平行に一辺の長さを測定し、それに直交するようもう一辺の長さを測定する。その値を測定値として手すき紙の大きさを求めた。この操作を手すき紙10枚に対して行い、その平均値を面積とした。

ウ 引張強さ

JIS P 8113 : 2006 紙及び板紙—引張特性の試験方法—第2部 : 定速伸張法により引張強さを測定した。

エ 破裂強さ

JIS P 8112 : 2008 紙—破裂強さ試験方法により破裂強さを測定した。

オ 耐折強さ

JIS P 8115 : 2001 紙および板紙—耐折強さ試験方法—MIT試験機法により耐折強さを測定した。

カ 引裂強さ

JIS P 8116 : 2000 紙—引裂強さ試験方法—エルメンドルフ形引裂試験機法により引裂強さを測定した。

キ 透気抵抗度

JIS P 8117 : 2009 紙及び板紙—透気度及び透気抵抗度試験方法 (中間領域) —ガーレー法—6 王研式試験機法により透気抵抗度を測定した。

ク 白色度

JIS P 8148 : 2001 紙、板紙及びパルプ—拡散青色光反射率の測定—室内昼光条件 (ISO白色度) の測定方法により白色度を測定した。

ケ 不透明度

JIS P 8149 : 2000 紙及び板紙—不透明度試験方法 (紙の裏当て) —拡散照明法に準じて不透明度を測定した。不透明度は、10枚の手すき紙についてドレイヤー一面を表として測定を行った。

3 結果及び考察

3.1 原質の評価試験結果

CNFを添加することで原質のろ水度に与える影響の試験結果を図1に示す。CNFの種類によらずCNF添加率の増加に伴い、ろ水度は低くなった。このことから

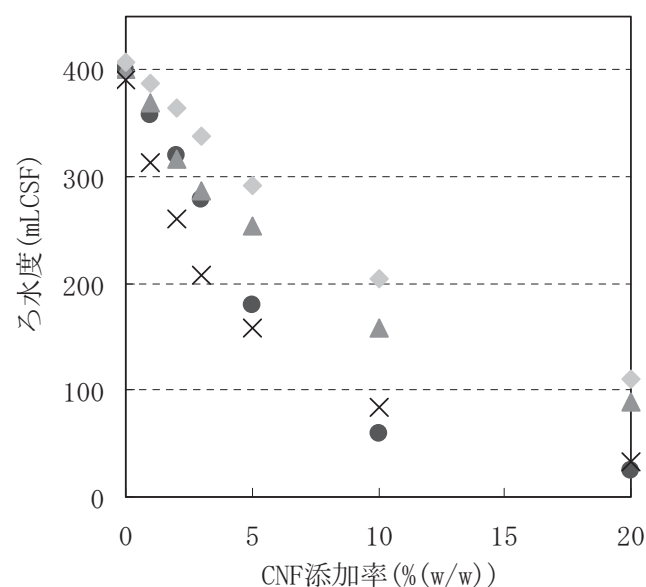


図1 CNFの添加に伴うろ水度の変化

●: 化学的解繊A、▲: 機械的解繊B、◆: 機械的解繊C、×: 機械的解繊D。

CNFを製紙原料として用いる際、多量に添加すると抄造時に抄紙ワイヤーからのろ水性が悪化する恐れがあり、注意を払う必要がある。

3.2 手すき紙の評価試験結果

手すき紙中のCNFの歩留まりの評価結果を図2、図3に示す。図2に近似直線を引くと、LBKPの坪量が一定であれば、CNFの歩留まりに大きな変化がなく、機械的解繊B、C、Dの手すき紙への歩留まりが4割～6割程度であった。図3からCNFの添加率が一定の際には、LBKPの坪量が増加するに伴いCNFの歩留まりが増加した。これらのことから、CNFの歩留まりはLBKPに対するCNFの添加率よりも、LBKPの坪量が支配的であることがわかった。

図3の各CNFについて近似直線を引き、その1次式から2.2 (2) イ～ケの試験に用いた4種類のCNFについて、CNFの歩留まりを考慮した手すき紙のCNF配合率を求めた(図4)。化学的解繊Aの配合率は、同じ添加率の機械的解繊B、C、Dの配合率に比べて2分の1から3分の1程度であった。なお、本報でいう配合率とは、手すき紙の重量に対する歩留まったCNFの重量の割合である。

CNFを添加した手すき紙の大きさの測定結果を図5に示す。CNFの配合率の増加に伴い調製した手すき紙は収縮した。CNF配合率による手すき紙収縮は、化

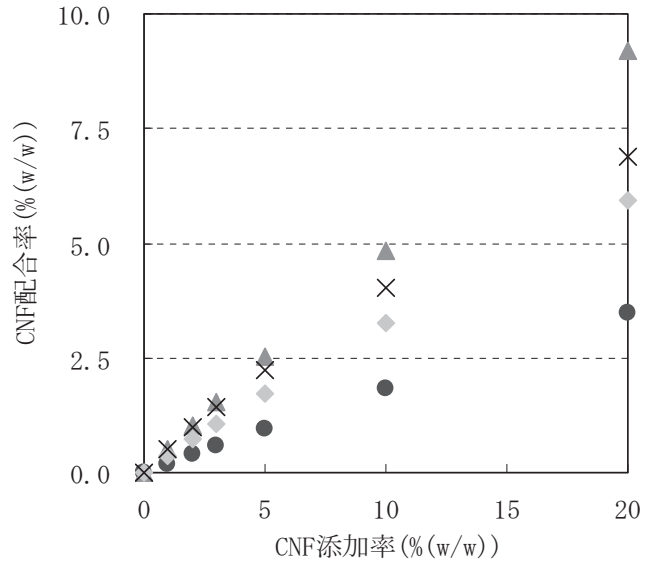


図4 歩留まりから求めた坪量64g/m²でのCNF添加率と配合率

●:化学的解繊A、▲:機械的解繊B、
◆:機械的解繊C、×:機械的解繊D。

学的解繊Aを添加した際が最も大きかった。

CNFを添加した手すき紙の比引張強さの測定結果を図6に示す。化学的解繊Aを添加した際の強度増加効果が最も大きく、4% (w/w) 程度の配合率でCNF未添加の手すき紙に比べて比引張強さが約30%増加した。機械的解繊B、C、Dを添加した際には同程度の配合率で10～20%の引張強さの増加となった。

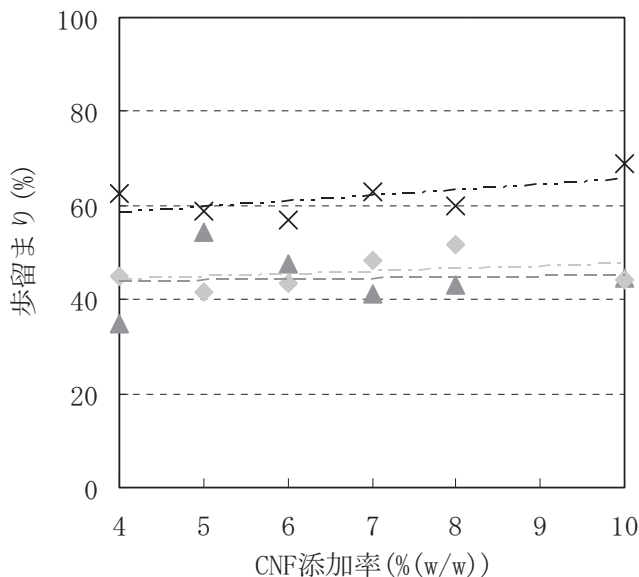


図2 LBKP坪量64g/m²でのCNF添加率による歩留まりの変化

*近似直線は、各CNFの添加による歩留まりの変化を表す。
▲:機械的解繊B、◆:機械的解繊C、
×:機械的解繊D。

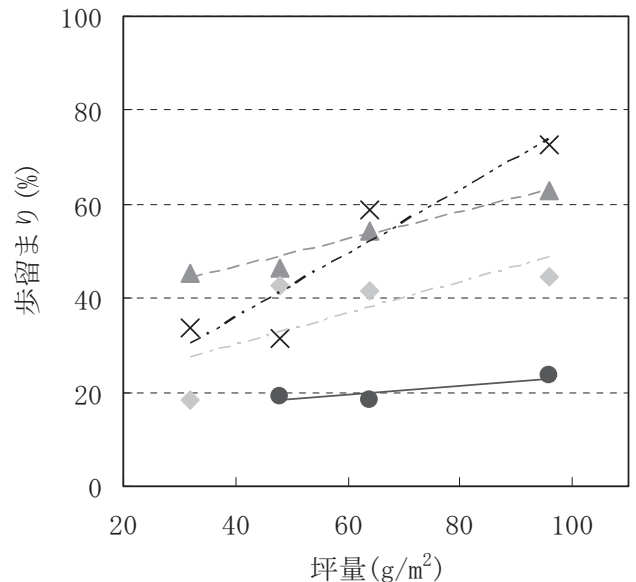


図3 CNF添加率5% (w/w) でのLBKPの坪量の違いによる歩留まりの変化

*近似直線は、LBKPの坪量変化に伴う各CNFの歩留まり変化を表す。
●:化学的解繊A、▲:機械的解繊B、
◆:機械的解繊C、×:機械的解繊D。

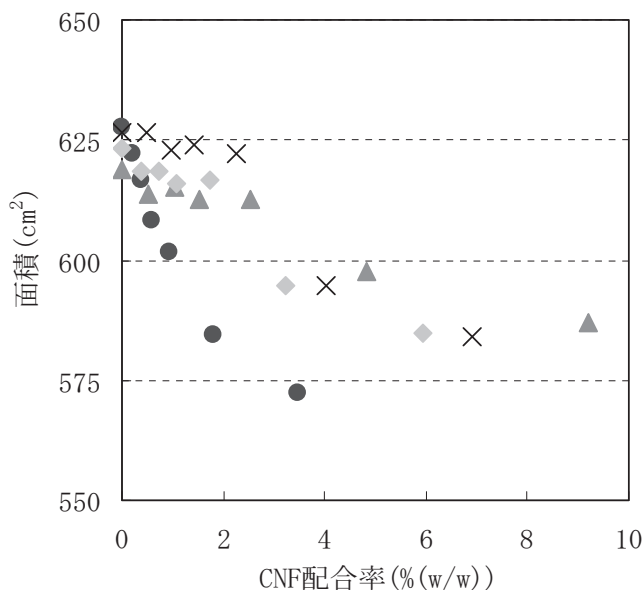


図5 CNFの添加による手すき紙の大きさ変化

●:化学的解繊 A、▲:機械的解繊 B、
◆:機械的解繊 C、×:機械的解繊 D。

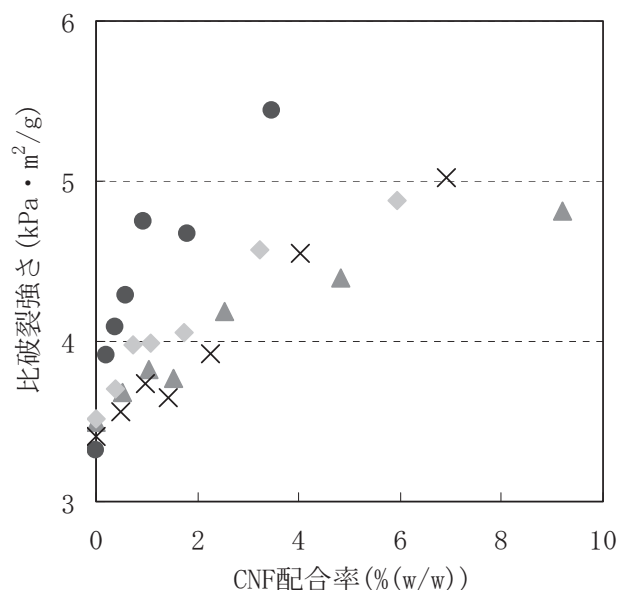


図7 CNFの添加による比破裂強さの変化

●:化学的解繊 A、▲:機械的解繊 B、
◆:機械的解繊 C、×:機械的解繊 D。

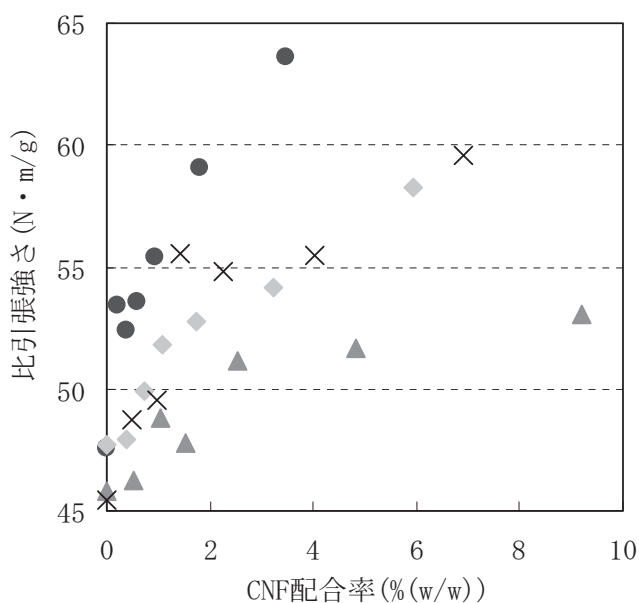


図6 CNFの添加による比引張強さの変化

●:化学的解繊 A、▲:機械的解繊 B、
◆:機械的解繊 C、×:機械的解繊 D。

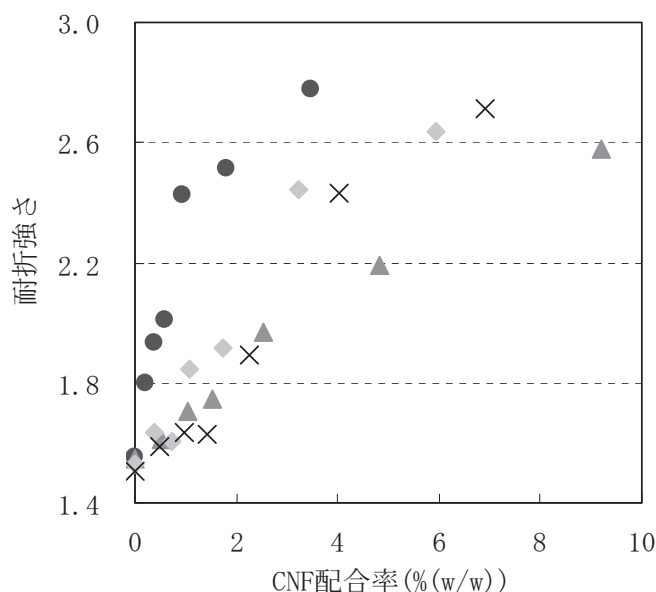


図8 CNFの添加による耐折強さの変化

●:化学的解繊 A、▲:機械的解繊 B、
◆:機械的解繊 C、×:機械的解繊 D。

CNFを添加した手すき紙の比破裂強さの測定結果を図7に示す。CNFの添加により比破裂強さは増加する傾向であった。比破裂強さの増加は化学的解繊Aが最も大きく、機械的解繊Bが最も小さかった。

CNFを添加した手すき紙の耐折強さの測定結果を図8に示す。CNFの配合率の増加に伴い、耐折強さは増加する傾向を示した。化学的解繊Aを添加した場合が最も増加効果が大きく、続いて機械的解繊C、D、増加効果が最も小さいのは機械的解繊Bであった。

CNFを添加した手すき紙の比引張強さの測定結果を

図9に示す。CNFの配合率の増加に伴い、比引張強さは減少する傾向を示した。シングルナノファイバーである化学的解繊Aの配合率に伴う比引張強さの減少割合が、機械的解繊B、C、Dに比べて大きかった。

CNFを添加した手すき紙の透気抵抗度の測定結果を図10に示す。TEMPO酸化CNFを添加した場合に透気抵抗度が大きく増加することが報告されている⁹⁾が、今回用いた4種類のCNFについても配合率の増加に伴い透気抵抗度は増加する傾向にあった。化学的解繊Aを添加した際の透気抵抗度の増加が顕著に大きく、

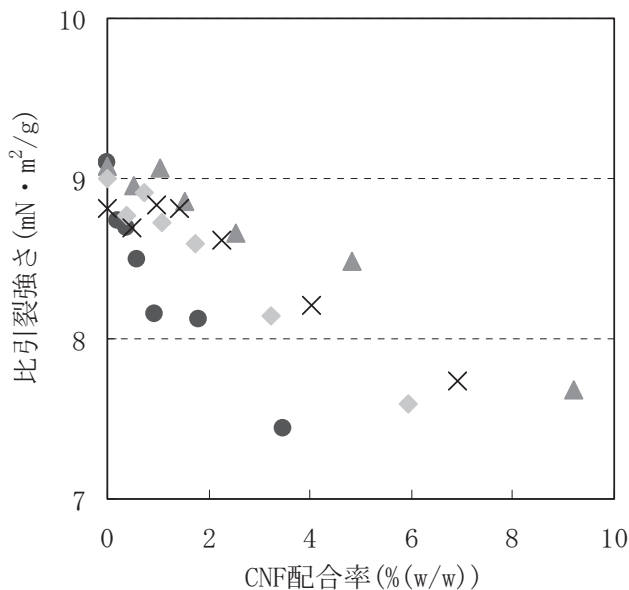


図9 CNFの添加による比引裂強さの変化
 ●: 化学的解繊A、▲: 機械的解繊B、
 ◆: 機械的解繊C、×: 機械的解繊D。

4% (w/w) の配合でCNF未添加の手すき紙より3,000倍以上増加した。

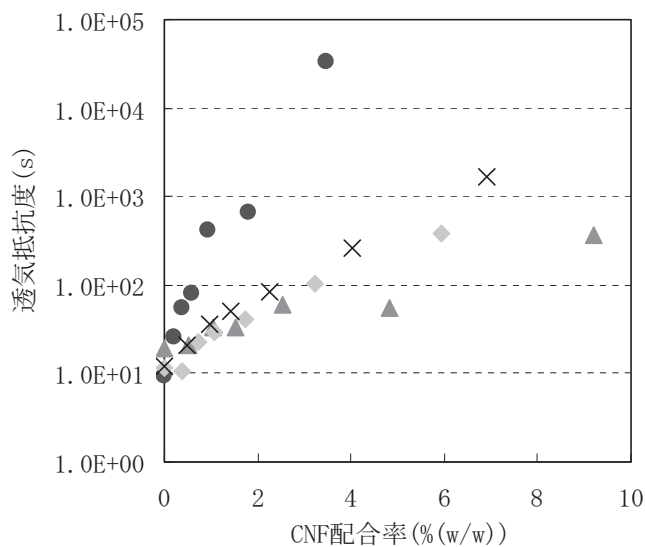


図10 CNFの添加による透気抵抗度の変化
 ●: 化学的解繊A、▲: 機械的解繊B、
 ◆: 機械的解繊C、×: 機械的解繊D。

CNFを添加した手すき紙の白色度の測定結果を図11に示す。CNFの配合率の増加に伴い白色度は低下した。機械的解繊Cは2% (w/w) CNFの状態を目視により淡黄色が確認されたため、白色度の低下が大きくなったと考えられる。

CNFを添加した手すき紙の不透明度の測定結果を図12に示す。CNFの配合率の増加に伴い不透明度は低下した。配合率による各CNFでの不透明度の低下

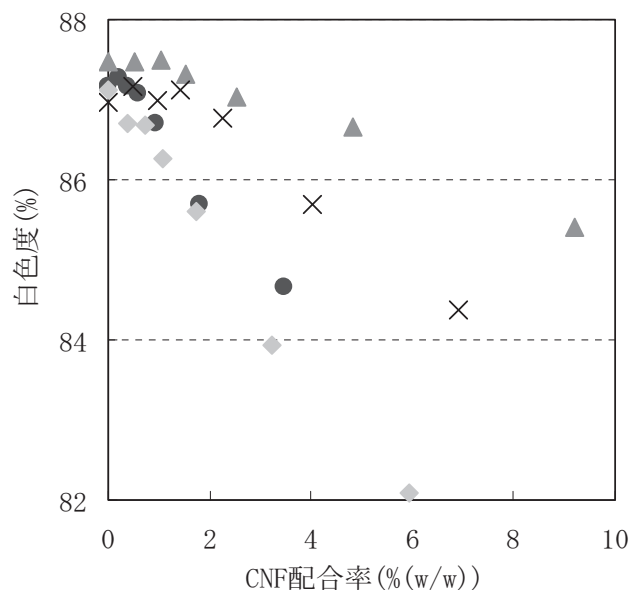


図11 CNFの添加による白色度の変化
 ●: 化学的解繊A、▲: 機械的解繊B、
 ◆: 機械的解繊C、×: 機械的解繊D。

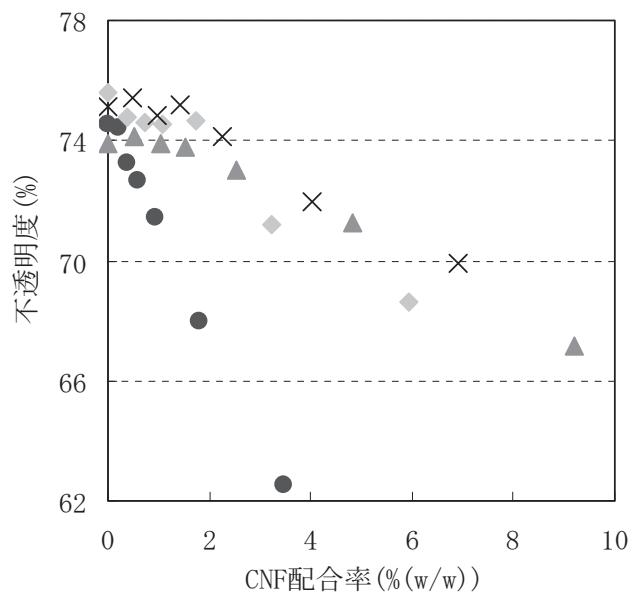


図12 CNFの添加による不透明度の変化
 ●: 化学的解繊A、▲: 機械的解繊B、
 ◆: 機械的解繊C、×: 機械的解繊D。

割合は、機械的解繊B、C、Dは大きな差が見られず、化学的解繊Aで大きく低下した。

4 まとめ

CNFを製紙原料として利用することを目的として、製造メーカーや製造方法の異なる4種類のCNFを添加した際の原質のろ水性への影響や、各種CNFの歩留まり、紙物性について評価を行った。

CNFを添加することでろ水度が低下することが明らかになった。CNFの手すき紙への歩留まりは坪量が64g/

【報告】

m²程度であれば機械的解繊CNFでは4割～6割で、化学的解繊Aはそれよりも歩留まりが低かった。このことから、本報で使用したCNFでは、少なくとも添加したうちの半分程度は網から抜け落ちてしまうことが確認された。CNFを添加することによる手すき紙の物性変化について、引張強さ、破裂強さ、耐折強さ、引裂強さ、透気抵抗度、白色度及び不透明度を測定した。CNFの種類によらず測定項目において増加、減少の傾向は同じであったが、増加、減少の割合に違いが見られた。4種類のCNFの中で化学的解繊Aの添加が引張強さ、破裂強さ、耐折強さ及び透気抵抗度を最も増加させ、手すき紙の収縮、引裂強さの減少、不透明度の低下が最大だった。また、機械的解繊B、C、Dの中でも増加、減少の割合が異なっていた。

これらの測定結果から紙に添加した場合、引張強さや耐折強さなどの強度を増加や透気抵抗度の増加効果は、化学的解繊CNFの添加効果が機械的解繊CNFより大きいことがわかった。しかしながら、化学的解繊Aの紙中への歩留まりは機械的解繊B、C、Dに比べて低く、取り扱い時には歩留まりを増加するための処方が必要だと考えられた。

参考文献

- 1) ナノセルロースフォーラム：「図解よくわかるナノセルロース」, 初版 (日本工業新聞社, 東京), 磯貝明 他 編集, pp.20-27 (2015).
- 2) 磯貝明：TEMPO酸化セルロースナノファイバーの

調製と特性解析, 東京大学農学部演習林報告, 126, 1-43 (2012).

- 3) 酒井紅 他：リン酸エステル化によるセルロースナノファイバーの製造とその応用展開, 紙パ技協誌, 72 (1), 55-58 (2018).
- 4) 矢野浩之：セルロースナノファイバーの製造と利用, 機能紙研究会誌, 49, 15-20 (2010).
- 5) 大塚和弘 他：第9節 超高压ウォータージェット技術を利用したCMCのナノファイバー化, 「セルロースナノファイバーの調製、分散・複合化と製品応用」, 第2版 (樹技術情報協会, 東京), 田崎裕人編集, pp.108-112 (2016).
- 6) 小野博文 他：第6章 ナノセルロースの製造, 「ナノセルロースの製造技術と応用展開」, 初版, (株シーエムシー・リサーチ, 東京), 磯貝明監修, ナノセルロースフォーラム編集, pp.42-51 (2016).
- 7) 齊藤将人 他：セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化－薬品レスタオルペーパーの開発－, 静岡県工業技術研究所研究報告, 第11号, 99-101 (2018).
- 8) 白井圭 他：セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化－CNF塗工紙の透気抵抗度、耐油性及び印刷特性の評価－, 静岡県工業技術研究所研究報告, 第11号, 87-94 (2018).
- 9) 川崎雅行 他：TEMPO酸化CNFの紙製品への適用, 紙パ技協誌, 71 (4), 30-34 (2017).

茶葉CNFの調製法と塗工布の特性評価

CNF科 河部千香 齊藤将人*
東京家政大学大学院 佐々木香織 濱田仁美

Method of Preparing Green-Tea-Derived Cellulose Nanofiber and Investigation into the Characteristics of a Cellulose Nanofiber Coating on Fabrics

Chika KAWABE, Masato SAITO, Kaori SASAKI and Hitomi HAMADA

To investigate the effect of green-tea-derived cellulose nanofiber (CNF) coating on fabrics, we studied the characteristics of the green-tea-derived CNF coating on cotton fabrics.

The CNF used in this study was derived from leaves and stems of the green tea cultivated in Shizuoka prefecture and, for comparison, hardwood bleached kraft pulps (LBKP). Because the CNF, which has high viscosity, was needed for a uniform coating, components excluding cellulose were extracted from leaves and stems of green tea and we successfully obtained high viscous green-tea-derived CNF. The CNF was prepared by two mechanical methods, the water jet method and the ball mill method.

The fiber diameter of green-tea-derived CNF obtained by a scanning probe microscope was seen to be smaller than that of hardwood derived CNF. The resistance to air permeation and the heat retention property increased after the CNF coating. The coated CNF was able to cover and fill in pores in the substrates and prevent the air permeation and heat diffusion. The green-tea-derived CNF coated fabrics showed the good deodorizing performance of ammonia. The deodorizing performance seems to be caused by the chemical component of green tea, not physical adsorption into pores in the CNF network. The other CNF coated fabrics did not show the deodorizing performance of ammonia even though the fiber diameter of CNF is as small as that of the CNF derived from green tea.

Keywords : Cellulose nanofiber, Coating, Fabric, Green tea

セルロースナノファイバー、塗工、繊維、緑茶

1 はじめに

セルロースナノファイバー（以下、CNFという。）は木材や綿花、柑橘系等の非木材などから作製され、様々な報告がなされている^{1, 2)}が、布又は不織布にCNFを塗工することにより、ガスバリア性や保温性などの機能性が向上することも報告されている³⁾。一方で、静岡県の特産品である茶は抗菌防臭性や抗酸化性など、多機能であることが知られている⁴⁾ことから、茶から作製したCNFを布や不織布の加工に適用することで高付加価値な製品の開発が期待できる。

本研究では、塗工が可能な高粘度の茶葉のCNFの作製に向けて、様々な条件の前処理法やCNF作製方法、作製したCNFの布や不織布への定着方法につい

て検討した。また、出来上がった塗工布の各種特性の評価を行ったので報告する。

2 方法

2.1 CNFの作製

(1) ボールミル法によるCNFの作製

ア 広葉樹漂白クラフトパルプ

市販の広葉樹漂白クラフトパルプ（以下、LBKPという。）に蒸留水を加えて3%（w/w）になるように調製し、1回の処理量を200～240gとして、特別な記載が無い限り750分間粉碎処理を行った。粉碎に用いた遊星ボールミル PM400（楦レッチェ製）は容量500mLで、内側がジルコニア製の円柱型容器4つから成り、この

*) 現 機械電子科

中に平均直径 2 cmのジルコニア製ボールを25個投入し、100rpmで粉碎処理をした。この方法により作製したCNFを以下「ボールミル法LBKP CNF」と表記する。

イ 茶葉CNF

市販の茶葉（静岡上煎茶 高級一番茶。(大井川茶園製)）に蒸留水を加えて 5 % (w/w) になるように調製し、2.1 (1) ア と同様の方法により500分間粉碎処理をした。この方法により作製したCNFを以下「茶葉CNF」と表記する。

ウ 抽出茶葉

A. 冷水可溶分抽出茶葉

室温の蒸留水 5 Lに 2 % (w/w) スラリーになるように茶葉を投入し、150分間攪拌した。ろ過 (No.1ろ紙 (アドバンテック製)) 後、残さを2.1 (1) ア と同様の方法により500分間粉碎処理をした。

B. 熱水可溶分抽出茶葉

約80℃の蒸留水 5 Lに 2 % (w/w) スラリーになるように茶葉を投入し、180分間攪拌した。ろ過後、残さを2.1 (1) ア と同様の方法により500分間粉碎処理をした。

C. 有機溶媒可溶分抽出茶葉

メタノール50mLとトルエン100mLの混合溶媒に約10gの茶葉を投入し、ソックスレー抽出器を用いて360分間還流を行った。

D. 無機・有機混合溶液可溶分抽出茶葉

メタノール680mLと蒸留水340mLの混合溶媒に1.5 % (w/w) スラリーになるように茶葉を投入し、60分間還流を行った。ろ過後、残さを2.1 (1) ア と同様の方法により500分間粉碎処理をした。

E. 熱水可溶分及び有機溶媒可溶分抽出茶葉

約80℃の蒸留水 5 Lに 2 % (w/w) スラリーになるように茶葉を投入し、180分間攪拌した。ろ過後、残さを沸点に近いエタノール 2 Lに投入し、180分間攪拌した。さらにろ過後、残さを2.1 (1) ア と同様の方法により、特別な記載が無い限り500分間粉碎処理をした。この方法により作製したCNFを以下「ボールミル法抽出茶葉CNF」と表記する。

(2) ウォータージェット法によるCNFの作製

ア LBKP

2.1 (1) ア と同様の方法により200分間粉碎処理を行ったLBKPのCNFスラリーを6倍に希釈し、全量を用いて、超高压湿式微粒化装置 スターバーストラボ HJP-25005W (株スギノマシン製) により15回の粉碎処理を行った。この方法により作製したCNFを以下「ウォー

タージェット法LBKP CNF」と表記する。

イ 抽出茶葉

2.1 (1) ウ E.の方法により抽出処理した茶葉をろ過した後、5 % (w/w) になるように調製し、2.1 (2) アと同様な方法により前処理後、15回の粉碎処理を行った。この方法により作製したCNFを以下「ウォータージェット法抽出茶葉CNF」と表記する。

2.2 ナノファイバー化評価

繊維幅は原子間力顕微鏡 AFM5500M ((株日立ハイテクサイエンス製)。以下AFMという。) で20本ずつ計測した。粘度は25℃の条件下で粘度計 DV 2 T (英弘精機(株)製) を用いて、特別な記載が無い限りせん断速度を79.2s⁻¹として、各粉碎処理後のCNFスラリー濃度で3回ずつ測定し平均値を算出した。

2.3 CNFの塗工

2.1の方法により作製した各CNFスラリーに蒸留水を加えて1 % (w/w) に希釈し、コットン製の布 (株色染社製で目付100g/m²、厚さ0.75mm) 及び不織布 (大三(株)製不織布を再度ウォータージェット処理したものの (目付106g/m²、厚さ1.30mm)) にコーティングロッド (ワイヤー径0.31mm、シャフト径12mm、ウェット膜厚24 μm) を用いて塗工後、乾燥した。乾燥は熱風又はヒートプレスにより行い、熱風乾燥は約20cmの高さから市販のドライヤー 2本を用いて6分間行い、ヒートプレス乾燥はヒートプレス機 158X (手動式) (INSTA GRAPHIC SYSTEMS社製) を用いて140℃で90秒間行った。塗工量は3.2~10.7g/m²とした。

2.4 各種特性評価

(1) ガスバリア性

通気性試験機 KES-F 8-AP 1 (カトーテック(株)製) により一定流量の空気を通させる際の圧力差を計測し、通気抵抗を測定した。測定は5か所で行い、その平均値を算出した。

(2) 保温性

サーモラボ II B型精密迅速熱物性測定装置 KES-F 7 (カトーテック(株)製) を用いて測定した。一定温度 (室温+10℃) に設定した熱板上に試料をセットし、空気と接触させ、試料面に一定速度の風を吹きつけた状態で熱源の温度が安定するまで5分間程度静置した。その後、一定時間内に試料を介して損失した熱量を求め、試料をセットせずに損失した熱量に対する割合から保温率を算出した。測定は3回行い、その平均値を算出した。

(3) 消臭性

10 Lテドラーバッグを外気で満たし、臭気濃度が約0.02%になるようマイクロシリンジで25% (w/w) アンモニア水溶液を注入した。約3時間放置し、テドラーバッグ内をなじませ0.02%のアンモニア臭気を作製した。2 Lテドラーバッグに試料1 gを封入し、アスピレーターでバッグ内の空気を抜き、作製した0.02%のアンモニア臭気で2 Lテドラーバッグ内を満たした。臭気注入直後を0分とし、5分、10分、15分、30分、60分経過時の2 Lテドラーバッグ内のアンモニア臭気濃度を測定し、試料の消臭性を評価した。本実験では検知管式気体測定器 GV-100S (楢ガステック製) を使用し、気体検知管は3 Lと3 Mを用いた。

3 結果および考察

3.1 CNFの作製

茶葉を前処理することなく粉碎処理した茶葉CNFの粘度は58.1 mPa・sと非常に小さく、塗工した際、塗工布に様にCNFスラリーを広げることができず、塗工できなかった。そこで、ボールミル法を用いた際の粘度を増加させるため、①粉碎処理時間の最適化、②超音波ホモジナイザーによる分散、③投入茶葉中のセルロースの割合の増加を検討した。①について、粉碎処理時間を0~1,000分間と変化させた際のCNFスラリーの粘度測定結果を図1に示す。処理時間が500分間までは徐々に増加したが、その後減少を始め、500分間の処理が適していると考えられた。②について、茶葉に含まれるセルロース以外の成分の影響により、作製したCNFが凝集してしまい、粘度が低下した可能性があると考え、作製したCNFスラリーに超音波をかけて分散させることを考えた。しかしながら、超音波をかけると溶液の色は黒くなり、液面には凝集物が現れた。

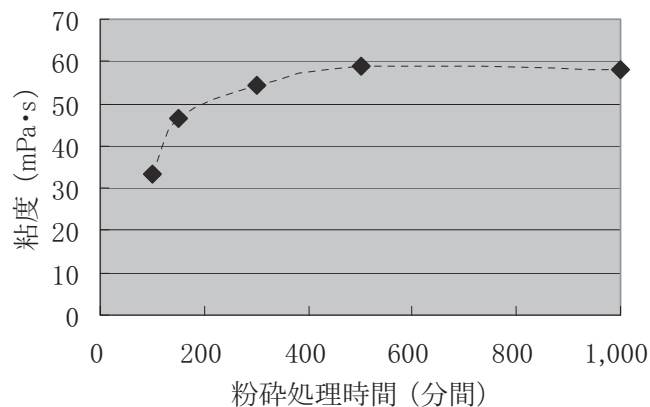


図1 茶葉のボールミル処理時間と粘度の関係
せん断速度：79.2s⁻¹。

粘度の測定結果を図2に示すが、超音波をかける時間が長くなるにつれて粘度は減少した。セルロース以外的高分子が超音波により変性したものと考えられ、超音波ホモジナイザーによる分散はできなかった。③について、用いる茶葉を粉碎処理にかける前に抽出処

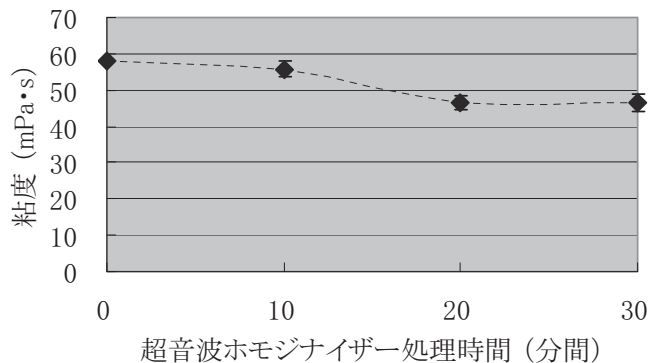


図2 茶葉CNFの超音波ホモジナイザー処理時間と粘度の関係

せん断速度：79.2 s⁻¹。

理し、セルロース以外の成分をできるだけ除去することとした。様々な条件の抽出方法で処理した抽出茶葉から作製したCNFスラリーについて、粘度が最も増加する最適な条件を検討した。各抽出処理条件と粘度の関係を図3に示す。AやB、Dの条件では粘度が増加したものの、あまり大きくは増加しなかった。一方で、有機溶媒のみで抽出したCの条件では粘度が増加した。さらに、熱水に可溶性成分を除去した後に、エタノールに可溶性成分を除去するという、二段階で抽出するEの条件では、粘度が大きく増加した。以上の結果から、粘度を増加させるためには、抽出処理をして原料

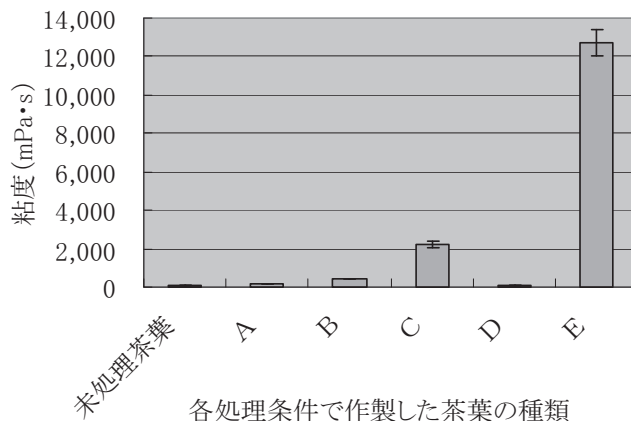


図3 茶葉の各処理条件と粘度の関係

(A：冷水可溶分抽出茶葉 (2.5時間)、B：熱水可溶分抽出茶葉 (3時間)、C：有機溶媒 (メタノール：トルエン=1：2) 可溶分抽出茶葉 (6時間)、D：水：エタノール=1：2 溶媒可溶分抽出茶葉 (1時間)、E：熱水・エタノール可溶分抽出茶葉 (3時間)。せん断速度：79.2s⁻¹ (A, B, D)、2,640s⁻¹ (C, E))

【報告】

中のセルロースの割合を増やすことが有効であり、さらに、抽出処理としては、今回検討した中では熱水可溶分を除去した後にエタノール可溶分を除去する方法が最も適していることが分かった。

続いて、熱水可溶分を除去した後にエタノール可溶分を除去する方法を用いた時の最適な抽出処理時間（熱水処理時間とエタノール処理時間は同じとする）について検討した。その結果を図4に示す。熱水とエタノールをともに180分間ずつ処理した時が、最も高い粘度を示すことが分かった。

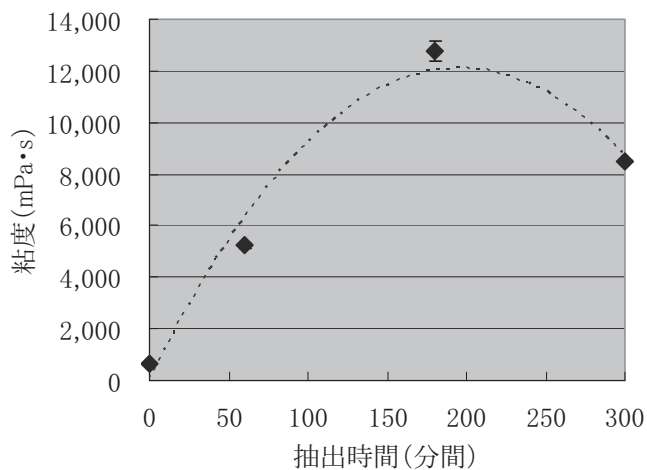


図4 茶葉の抽出処理時間と粘度の関係
せん断速度：2,640s⁻¹。

以上のことから、茶葉を熱水に180分間入れて可溶分を除去した後茶葉を濃縮し、さらにエタノールに180分間入れて可溶分を除去するという二段階の抽出処理の後、得られた茶葉を粉碎処理することで、粘度の高い茶葉のCNFが得られることが分かった。

3.2 CNFの形状測定

作製したCNFについて、AFMを使って繊維を観察した（図5）。ボールミル法LBKP CNFに比べて茶葉CNFやボールミル法抽出茶葉CNFの繊維幅は小さく、さらにボールミル法抽出茶葉CNFに比べて茶葉CNF中に繊維以外の成分が多く観察された。

繊維幅の測定結果を図6に示す。茶葉から機械的

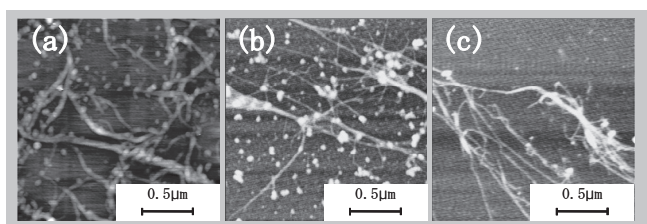


図5 各CNFのAFM観察画像

(a) LBKP CNF、(b) 茶葉CNF、(c) 抽出茶葉CNF。

解繊によりCNFを作製すると、どちらも4 nm程度で、化学的解繊CNFであるTEMPO酸化CNF（繊維幅約3 nm）と同等の細さのCNFが得られた。

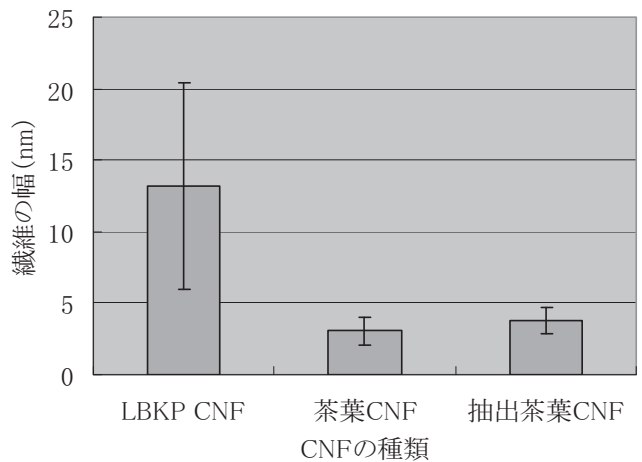


図6 ボールミル法により作製した各CNFの繊維幅

3.3 各種特性評価

(1) ガスバリア性

布と不織布にボールミル法LBKP CNFとボールミル法抽出茶葉CNFを塗工し、熱風により乾燥した際のガスバリア性の測定結果を図7に示す。布も不織布もCNFを塗工することでガスバリア性は向上した。これはCNFが布の糸間や不織布の繊維間の空隙を狭めるように定着したため、通気抵抗が高くなったのだと考えられる。ボールミル法抽出茶葉CNF塗工後の布及び不織布の表面写真を図8に示す。布の糸間の空隙は大きいいため、CNFを塗工しても空隙は狭まるものの大きな空隙も存在していることが観察され、空気の滞留が起こるほどは狭まらなかったものと言える。そのため、不織布に比べて布のガスバリア性は低かった。

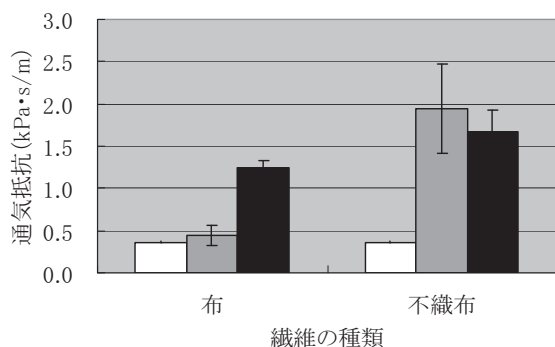


図7 各CNFを塗工した布・不織布のガスバリア性

□：未塗工布、■：ボールミル法 LBKP CNF 塗工布、■：ボールミル法抽出茶葉 CNF 塗工布。

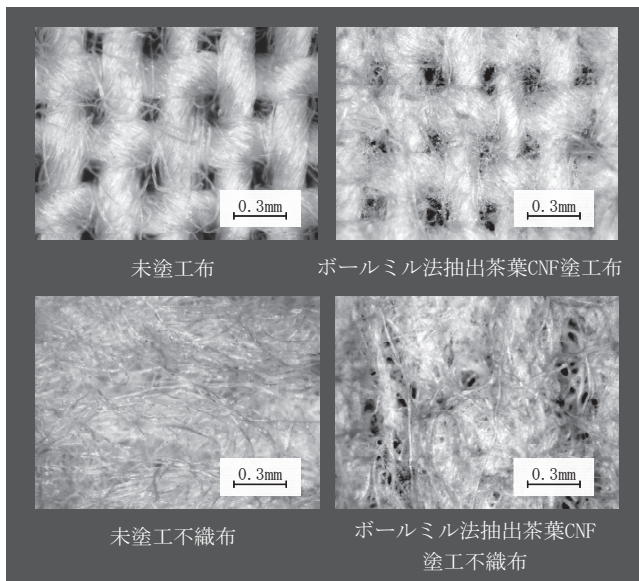


図8 布や不織布における未塗工布及びボールミル法抽出茶葉CNF塗工布のデジタルマイクロSCOPE観察画像

また、塗工布の乾燥方法と原料の粉碎処理方法の違いが、塗工布のガスバリア性に及ぼす影響を比較した(図9)。

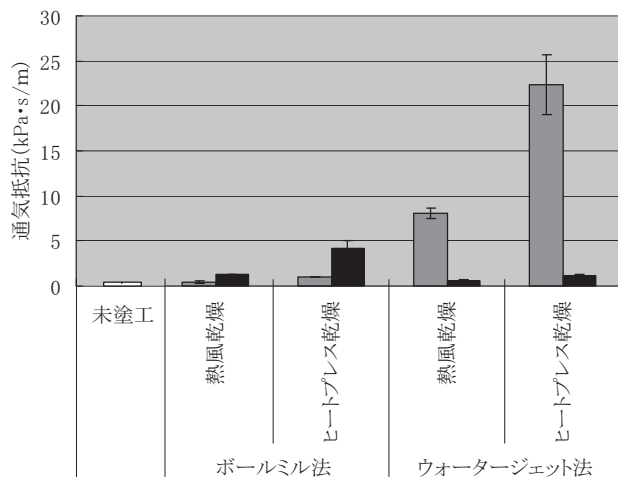


図9 布にボールミル法又はウォータージェット法により作製した各CNFを塗工し、熱風又はヒートプレスにより乾燥したもののガスバリア性
□：未塗工布、■：LBKP CNF 塗工布、■：抽出茶葉 CNF 塗工布。

まず、ボールミル法で作製したCNFについては、熱風乾燥に比べ、ヒートプレスにより乾燥した場合、LBKP CNF塗工布と抽出茶葉CNF塗工布のガスバリア性はどちらも向上した。熱風乾燥では乾燥時間が長く、水分の蒸発時にCNFが凝集してしまうが、ヒートプレス乾燥では繊維が固定された状態で急速に乾燥されるため、乾燥時のCNFの凝集を抑え、分散して均一に定着したものと考えられる。このため、滞留の起こる大き

な空隙が減少し、ガスバリア性が向上したと考えられる。また、中でもボールミル法抽出茶葉CNFのガスバリア性が最も高かったのは、ボールミル法抽出茶葉CNFの繊維幅が小さく、大きな空隙の少ない微細な網目状CNFネットワークを形成したためであると考えられる。

次に、ヒートプレス乾燥を行ったCNF塗工布において、原料の粉碎処理方法の違いを比較すると、ウォータージェット法LBKP CNFはボールミル法LBKP CNFと比べてガスバリア性が大きく向上したが、ウォータージェット法とボールミル法の抽出茶葉CNFでは大きな変化が見られなかった。ウォータージェット法では繊維長を短くすることなく1本1本独立したCNFが得られる⁵⁾。今回、AFMによる形状観察では明らかな差は観察できなかったが、ボールミル法LBKP CNFはウォータージェット法LBKP CNFより短く、凝集したものが多かったと考えられる。そのため、凝集の少ないウォータージェット法LBKP CNFの方が、基布上に均一な網目状ネットワークを形成し、布の空隙をより狭めることができたものと考えられる。

(2) 保温性

布に各CNFを塗工した際の保温性の結果を図10に示す。熱風乾燥CNF塗工布よりもヒートプレス乾燥CNF塗工布で、保温性が向上した。ヒートプレス乾燥により高温短時間で乾燥させることにより、CNFの凝集が抑えられ、CNFが均一分散して定着したため、CNFの網目状ネットワークに多くの微細な静止空気層が形成され、保温性が向上したものと考えられる。ガスバリア性及び保温性は布や不織布へのCNFの定着状態に大きく依存する。

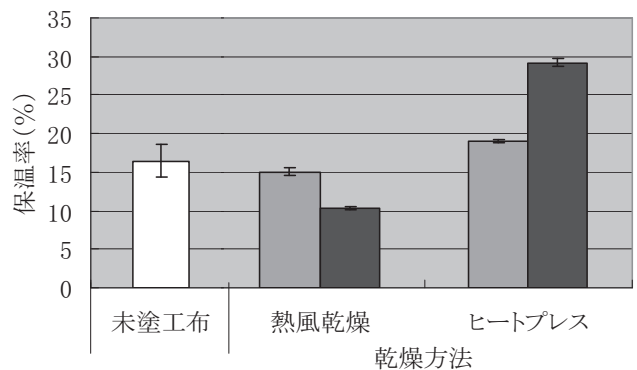


図10 布に各CNFを塗工し、熱風又はヒートプレスにより乾燥したものの保温性
□：未塗工布、■：ボールミル法 LBKP CNF 塗工布、■：ボールミル法抽出茶葉 CNF 塗工布。

(3) 消臭性

CNFを塗工した布及び不織布について、アンモニア臭気に対する消臭性を測定したところ、ボールミル法LBKP CNFでは消臭性を発現しなかったが、ボールミル法抽出茶葉CNFでは消臭性を発現した(図11)。テトラバック内の臭気濃度が減少するほど、試料にアンモニア臭気が吸着したことを意味する。消臭性を発現した要因として、①茶葉CNFの細さ(布の空隙にCNFが入り込むことで比表面積が広くなり、アンモニアが物理的に吸着)、②茶葉に残存する成分(アンモニアが茶葉に残存する成分に化学的に吸着)の2つが考えられる。

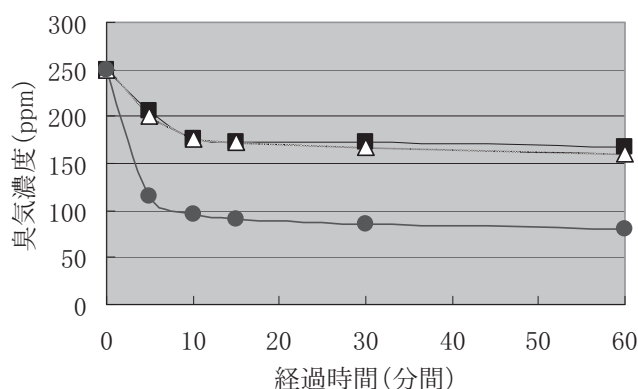


図11 各CNFを塗工した布のアンモニアの消臭性

■：未塗工布、△：ボールミル法 LBKP CNF 塗工布、●：ボールミル法抽出茶葉 CNF 塗工布。

①について、得られた茶葉CNFと同等程度の細さであると言われているTEMPO酸化CNF(レオクリスタ®(第一工業製薬(株)製)、繊維幅：約3nm)を同様に塗工し、消臭性を比較した結果を図12に示す。TEMPO酸化CNF塗工布では消臭性は発現せず、比表面積の増大による臭気の物理的吸着である可能性が低いものと考えられる。

②について、茶葉中に残留するカテキンが影響するものと考えた。しかしながら、茶葉の抽出前後のカテキンの量を高速液体クロマトグラフにより分析したところ、抽出前の茶葉に含まれるカテキンは13.2%(w/w)であったのに対し、60分間熱水で抽出処理しただけで、その残さにはカテキン成分がほぼ残っていないという結果になり、カテキンの影響も低いものと考えられた。カテキン以外の熱水やエタノール抽出では溶出しない茶葉中の他の成分とアンモニアとの化学結合による消臭効果であると考えられるが、消臭性を示した要因について、今後更なる研究を進める予定である。

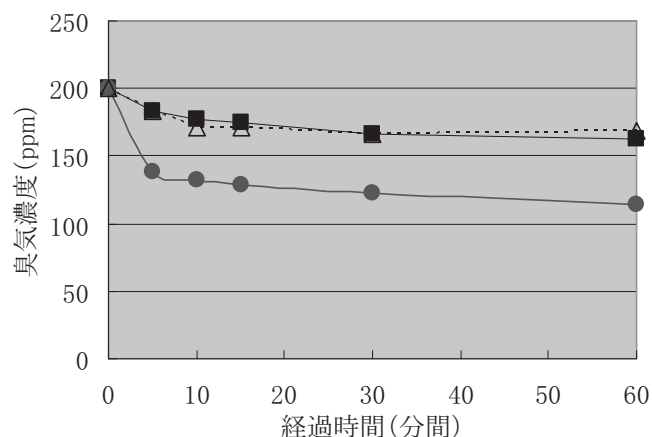


図12 各CNFを塗工した布のアンモニアの消臭性

■：未塗工布、●：ボールミル抽出茶葉 CNF 塗工布、△：TEMPO 酸化 CNF 塗工布。

4 まとめ

布や不織布に塗工することを目的に、茶葉から粘度が高いCNFの作製を目指した。また、布と不織布に茶葉から作製したCNFを塗工することで、各種特性を調べた。

①茶葉を機械的解繊処理することで、化学的解繊CNF並みの細さのCNFが作製できた。

②熱水及びエタノールに可能な成分を除去し、粉碎処理してCNFを作製することで、粘度が高い茶葉由来のCNFが作製できることが分かった。

③コットン製の布や不織布に今回作製したボールミル法及びウォータージェット法のLBKP CNF、抽出茶葉CNFを塗工すると、ガスバリア性が向上した。

④コットン製の布に今回作製したボールミル法LBKP CNFやボールミル法抽出茶葉CNFを塗工し、ヒートプレスにより乾燥することで、保温性が向上した。

⑤コットン製の布や不織布に今回作製したボールミル法抽出茶葉CNFを塗工すると、アンモニアに対する消臭性を発現することが分かった。

今後、茶葉から作製したCNFが消臭性を示した理由について明らかにするとともに、実用化も考慮した研究を進めていく予定である。

謝辞

不織布を御提供くださいました大三株式会社及び高知県立紙産業技術センターに深く感謝いたします。

参考文献

1) 北川和男：セルロースナノファイバー (CNF) の

- 基礎と応用技術. 情報機構セミナーテキスト, p. 1 - 200, 東京 (2018).
- 2) 福田直大: 柑橘由来セルロースナノファイバーについて. 産総研中国センターなのセルロース工房開設記念講演会資料, p. 60-74, 広島 (2018).
- 3) H. Hamada et al.: Effect of cellulose nanofibers as a coating agent for woven and nonwoven fabrics, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31 (2), 255-260 (2016).
- 4) 坂井千恵 他: 茶抽出物非カテキン成分の繊維への応用, 浜松工業技術センター研究報告, 10, 56-60 (2000).
- 5) 小倉孝太: ウォータージェット法によるセルロースナノファイバー, *森林科学*, 81, 7-10 (2017).

異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発（第3報）

機械電子科 高木 誠 稲葉彩乃 井出達樹 真野 毅

Development of new-style plasma irradiation equipment for bonding dissimilar materials
(3rd Report)

Makoto TAKAGI, Ayano INABA, Tatsuki IDE and Tsuyoshi MANO

There are expectations regarding the use of composite materials in next-generation vehicles. For the purpose of manufacturing composite materials, which is seen as a technology that requires bonding for simplicity and lightness. However, with regard to adhesive bonding for automobiles, the current technology does not satisfy the performance requirements. Plasma irradiation technology has promise for surface cleaning and activation, and it improves adhesion strength. Last year, we developed new-style plasma irradiation equipment to solve this problem. Currently, we are creating a database, measuring the operation of a prototype and the effect of irradiation. Sufficient performance was confirmed, namely, uniformity of plasma irradiation and the ability to follow the shape of an object.

Keywords : plasma, EV, Adhesive, dissimilar materials

キーワード : プラズマ、電気自動車、接着、異種材料

1 はじめに

昨年度の第1報に引き続き、新型プラズマ照射装置の開発を行なったので、その結果について報告する。

輸送機器関連産業の振興は静岡県的重要政策課題と位置づけられているが、今後電動自動車（EV）化が進む中では車体重量の大幅軽量化が必要で、それに用いられる複合材料の開発が望まれている。複合材料の製造・接合手段として接着が安価で早く面接合が可能という特長のため注目されているが、複合材料利用の信頼性がまだ充分ではない¹⁾。そこで簡便な接着強度向上手段と、その強度検証データが希求されている。この課題に取り組むことで、県内企業が複合材料部品開発を行うリスクを減らし、EV製造の優位性を得ることが期待できる。

プラズマ照射は放電で生じたイオンやラジカルを被接着物に照射し、表面の接着力向上（活性化）を図る前処理手段として利用されている。元来、半導体用途での利用が多かったが、その用途が拡がり、輸送機器関連産業にも一部導入され始めている。大気圧下で処理可能でインラインでの使用が可能な「大気圧プラズマ照射」が広く関心を集めているが、我々は、従来より利用されている真空（低圧）プラズマ照射に着目した。大気圧プラズマ照射装置では困難な、広範囲、複数物体への一括処理や複雑形状への処理が可能で、

一般的な真空（低圧）プラズマ照射装置で問題となる排気時間の短縮、装置の低価格化が実現できれば、多品種・少量生産や試作を行なう県内中小企業でも利用拡大が可能と考えた。当研究では、プラズマ照射装置の製品化と、それを利用した前処理事業の展開を見据え、実用的プラズマ処理能力を得るための実証装置開発と、試験データを企業へ提供するライブラリ構築を目的としている。

昨年度我々は、全固体型高周波発振器を利用した広範囲の真空領域で作動可能な新型プラズマ照射装置の実証装置を製作した²⁾。この実証装置の概要を写真1、写真2に示す。今年度は実証装置について、安定稼働の確認と性能検証を行った。

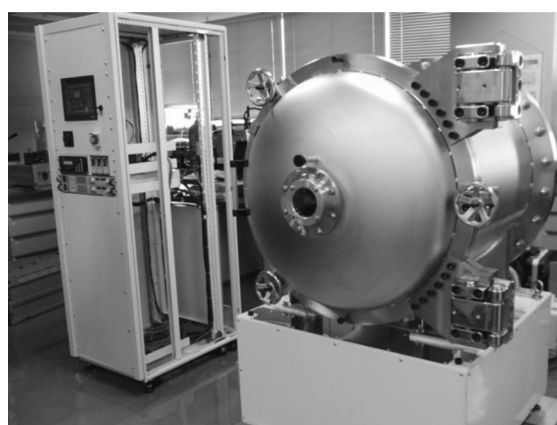


写真1 実証用プラズマ照射装置
左が制御系 右が真空チャンバー本体



写真2 実証用プラズマ照射装置内部
ステージ（バイアス電極）のサイズは幅420mm、奥行600mm。写真のガロン瓶は比較のために置いたもの。

2 方法

2.1 プラズマ照射評価法について

プラズマ照射実証装置を様々な条件で稼働させ、安定的稼働条件（真空度、高周波出力、バイアス出力）を求めた。この安定的稼働可能で最も放電電流の大きな条件でプラズマ照射を行なうことを決め、プラズマ照射対象物に均質な照射が可能であるか、について分析を行なった。

接着を行なう対象物は、その全体に十分なプラズマ照射が行われなくてはならない。小さくても複数の対象物に照射を行なう場合は重要な点である。特に、スリットや孔等の凹部など複雑な形状に追従して照射できるかは実用性で問題となる。このため、ステージ（バイアス電極）上全体にプラズマ照射が行われるかを調べる必要がある。そこで、写真3に示すようなプラズマに

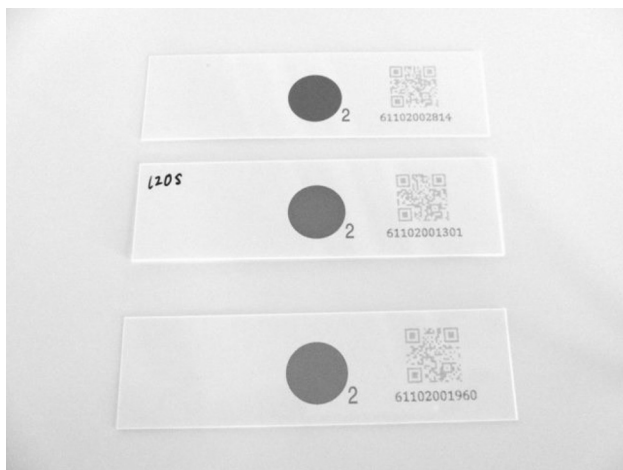


写真3 サクラクレパス社製のPLAZMARK®
上段：未使用、中下段：プラズマ照射後のもの。色が薄くなっている。

曝露されると変色するプラズマインジケータ（以下PIと略す サクラクレパス(株)製 PLAZMARK®）を用いて、均質性の評価を行った。一般的にプラズマ密度はラングミュアプローブによって定量的に測定されるが³⁾、チャンバー内の任意の各位置にラングミュアプローブを配置するのが困難であることと、プラズマ照射による表面処理はイオンだけでなく中性ラジカルの効果も大きいとされている⁴⁾。このため、ラングミュアプローブよりも簡便で、ラジカルによる影響も併せることが可能なPIの方が適していると判断した。PIはプラズマ密度の精密な測定を行なうには適さないが、照射量による変化を比較する目的には充分である。

PIの変色は色差計で数値化できるため、プラズマ照射量の多寡は色差（色の変化量）によって判断できる。つまり、より色差が大きい方がプラズマへ照射量が多いということである。

PIによる実験は、次の方法で行った。PI変色のプラズマ照射時間依存性を測定し、PIがプラズマ照射量の指標となるかを確認した。測定条件は、高周波（RF）電圧70V、直流印加（バイアス）電圧600V、真空度40Pa、使用ガス種は空気である。その後、均一性評価と形状追従性の評価を行なった。

2.2 均一性評価

バイアス電極上の四隅と中央部など全9カ所にPIを配置してプラズマ照射し、各位置における色差を確認した（写真4）。測定条件は、RF電圧70V、バイアス電圧600V、真空度40Pa、照射時間60s、使用ガス種は空気である。

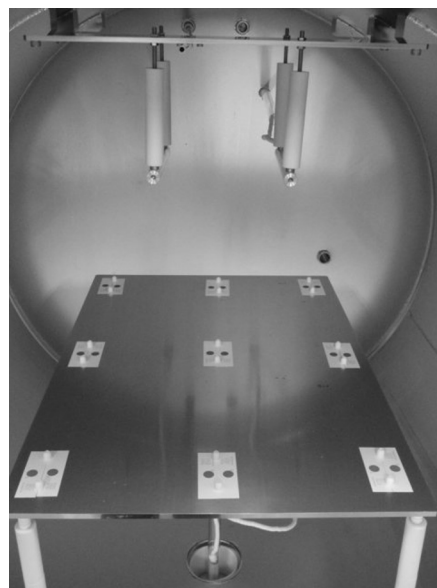


写真4 プラズマ照射均一性を測定するためステージ上に配置したPLAZMARK®
9カ所に配置してプラズマ分布を測定した。

2.3 形状追従性評価

次いで、スリットや孔等の凹部へ充分プラズマが到達するか、についても実験を行なった。物体の隙間や孔に侵入することを模して、バイアス電極板上にそれぞれ200mm角の板を配置し、板の四隅と中央部にPIを置き、8mmのスペーサを挟んでギャップを空けて板を載せる（写真5）。この状態でプラズマ照射を行ない、PIの色差を確認した。板中央部のPIは100mmの奥行で8mmのギャップにプラズマが侵入するか調べることができる。アルミ板とガラス板の二種について行い、導電体と絶縁体で違いがあるか、についても確認した。測定条件は、RF電圧70V、バイアス電圧600V、真空度40Pa、照射時間60s、使用ガス種は空気である。

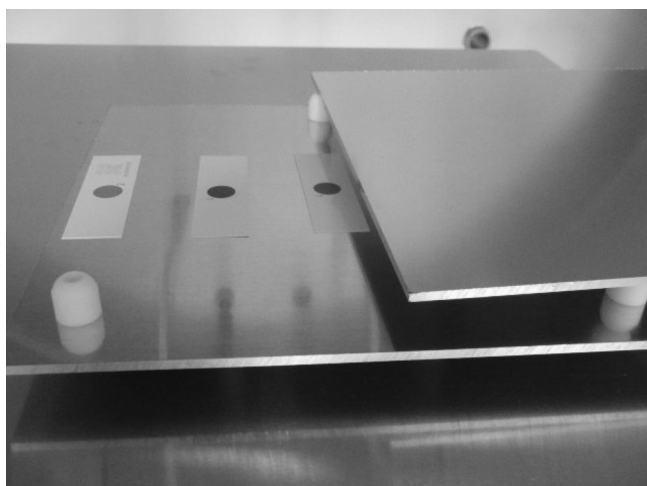


写真5 プラズマ照射の形状追従性測定
200mm角のアルミ、ガラス板に高さ8mmスペーサを挟み重ねて、隙間の各所にPIを配置した。

3 結果と考察

3.1 プラズマインジケータ色差時間依存性評価

PIをバイアス電極の中央部に配置し、時間を変えてプラズマを照射した。変色したPIを色差計（コニカミノルタ製 分光測色計 CM-700d）で測定、数値化した結果が図1である。照射時間を対数軸として色差が直線上に乗ることから指数的变化することが判る。これはPI表面に担持された色素が一定比率で減少している、と推測される。このことから、PIによる色変化はプラズマ照射量の測定に利用可能であると判断される。

3.2 均一性評価

バイアス電極上四隅と中央部を含めた全9カ所で色差を比較した結果が、図2である。四隅の色差の割合は中央部に比べて8割程度である。プラズマ照射の分布は中心部を中心として、面内でほぼ対称である。

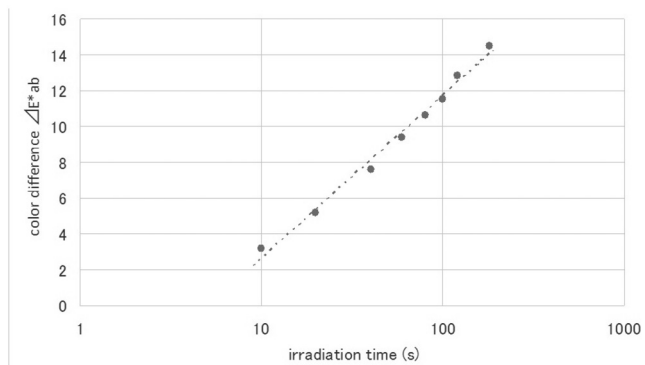


図1 PI変色のプラズマ照射時間依存性
縦軸は変色度（色差）、横軸は照射時間（対数表示）

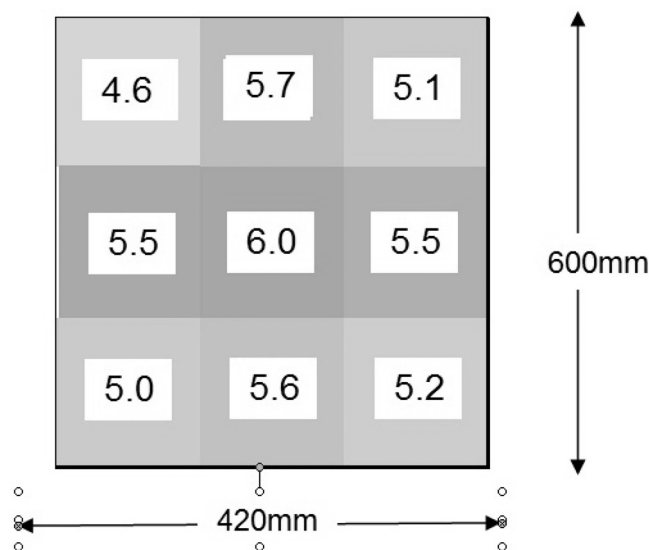


図2 プラズマ照射の均一性測定結果
ステージ上各所に配置したPIの色差を、各位置になぞらえて表示

配置高さを変えた場合も値は大きく変化することはなく、約8割程度の色差であった。バイアス電極上のプラズマは上部高周波電極間放電による生成だけでなく、チャンバー内壁とバイアス電極間での放電により生成されているために比較的均一だと考えられる。また、真空度40Paで室温下の気体分子の平均自由行程は約0.1mmであることから⁵⁾、イオンが衝突で再生成されることは少なく、PIを変色させる主体はイオンや電子によって励起され拡散しているラジカルだと推測される。

3.3 形状追従性評価

重ねた板のギャップにおける色差は、アルミ板では中央部は端部の8割程度であり、ガラスでは中央部は端部の5割程度である（図3）。バイアス電極上で電氣的に接触させず、離れた状態で配置した場合、対象物には浮動電位が生じる⁶⁾。この浮動電位は絶縁物と導電物では異なる。また、放電時に発生する紫外

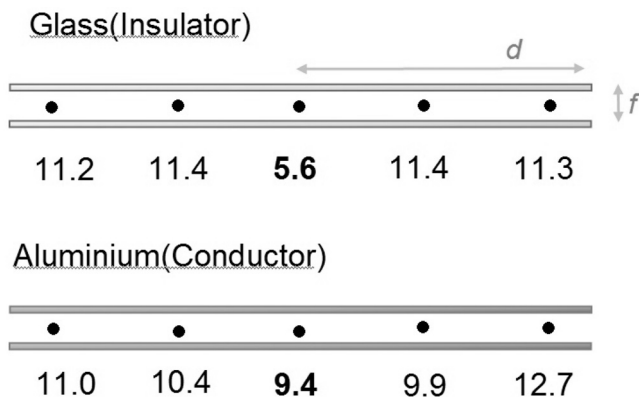


図3 プラズマ照射の形状追従性測定結果

上がガラス、下がアルミ。奥行dは100mm、隙間高さfは8mmをステージ上各所に配置したPLAZMARK®の色差を、各位置になぞらえて表示

(UV) 光もPIを変色させる可能性がある。このため、アルミとガラスに対して測定を行った。この両者とも浮かせた状態で配置したサンプルでも変色していることは、バイアス電位で加速されたイオンではなく、拡散するラジカルが変色の主因であることを示唆している。そして、色差が中央部ほど小さく、端部ほど大きいことから、ラジカルが拡散侵入し変色させていることをほぼ裏付けている。ガラスはある程度UV光を透過させるが、アルミはUV光を遮断するため、アルミとガラスでは放電で発生するUVの効果を確認できる。アルミ板のギャップ内で変色していることから、変色は大部分ラジカルの影響と考えられる。両者の結果から、奥行100mm、隙間8mmという狭隘部でもプラズマ照射効果があることがわかった。大気圧プラズマ照射などでは、狭隘部への処理効果はほぼ無いため、当実証機の照射効果は形状追従性において優れていると考えられる。

4 まとめ

大容量・高速排気・簡易的で低コストのプラズマ照

射装置を開発、試作した。そのチャンバー内部でプラズマは高い均質性を持ち、大サイズや、孔やスリット等の複雑形状を持つ被照射物に対しても十分な照射効果を持つ事を確認した。

今後、さらに装置の検証と改良を行い、各種材料に対するプラズマ照射効果を評価することで、県内中小企業がプラズマ照射装置を導入・使用しやすい環境を作り出していく方針である。

参考文献

- 1) 原賀康介,佐藤千明：第4章 自動車の材料多様化に対応する接着技術の課題 1. 接着接合に何を期待するか 2. 組立用接着剤に必要な性能と接着剤の現状 3. 車体組立における接着接合活用の方向性,「自動車軽量化のための接着接合入門」, 初版 (日刊工業新聞社,), P109-118 (2015).
- 2) 高木誠 他：「異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発 (第1報)」. 静岡県工業技術研究所研究報告, 第11号, P106-107 (2018).
- 3) 堤井信力：第3章 プラズマの診断1 プローブ法,「プラズマ基礎工学」, 初版 (内田老鶴圃), P121-207 (1986).
- 4) 市川幸美 他：1.1 半導体デバイス作製へのプラズマの応用 「プラズマ半導体プロセス工学」, 第一版 (内田老鶴圃), P1-2 (2003).
- 5) 小島啓安：2-4 平均自由行程とは何か? 「現場のスパッタリング薄膜Q&A」, 第一版 (日刊工業新聞社), P27-29 (2008).
- 6) 市川幸美 他：7. 8 プラズマ電位と浮動電位,「プラズマ半導体プロセス工学」, 第一版 (内田老鶴圃), P278-279 (2003).

異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発（第4報）

— プラズマ照射による接着強度向上 —

機械電子科 稲葉彩乃 高木 誠 井出達樹 真野 毅

Development of new-style plasma irradiation equipment for bonding dissimilar materials (4th Report)

— Improvement of adhesive strength by using plasma irradiation —

Ayano INABA, Makoto TAKAGI, Tatsuki IDE and Tsuyoshi MANO

Adhesion and technology to bond dissimilar materials using adhesive is required to reduce the body weight of electric vehicles. However, depending on the material, surface modification is essential to obtain sufficient bonding strength. Therefore, with a focus on plasma irradiation (which is known as a surface modification method), we have developed new-style plasma irradiation equipment for the manufacturing of a wide variety of products in small quantities.

In this study, we investigated trends in the plasma irradiation effect on certain materials and carried out an examination to find the optimum conditions for the new-style plasma processing system. As a result, an improvement of the adhesive strength effect was confirmed with regard to resin and metal materials using four kinds of adhesives. It was found that even if the irradiation was performed for 60 seconds or less, a high level effectiveness was obtained with epoxy adhesive. The plasma irradiation in the presence of low-pressure air produced a high level of effectiveness. On the other hand, the distance from the sample stage to the sample had no clear effect on adhesion.

Keywords : Electric vehicle, Plasma irradiation, processing system, Dissimilar materials, Surface process, Adhesive

キーワード : 電気自動車、プラズマ照射、異種材料、表面処理、接着

1 はじめに

接着剤による異種材料の接着・接合技術は、自動車の軽量化等様々な分野で注目されてきている。材料によっては十分な接合強度を得るために表面処理等の工程が欠かせない¹⁾。そこで、有望な表面処理方法の一つであるプラズマ照射²⁾に着目し、少量多品種を扱う中小企業等の生産現場向けの新型プラズマ照射装置の開発に取り組むこととした。これまでに、装置の開発と併せ、試作機を用いて予備実験を行ってきた³⁾。今回、引き続き各種材料に対するプラズマ照射の効果を試験するとともに、新たに開発した装置でのプラズマ照射条件に関して、照射時間、ガス種及び試料位置の最適な条件について検討を行った。

2 方法

2.1 樹脂材料へのプラズマ照射による接着剤を用いた接着の強度向上効果に関する検討

ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ポリ塩化ビニル (PVC)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合合成樹脂 (ABS) の試験片 (100mm×25mm×2mm) にプラズマ照射装置 (株式会社三弘による委託製作) によるプラズマ照射した。照射条件を表1 (I) に示す。照射後1分以内に、ウレタン系、アクリ

表1 プラズマ照射条件

照射条件	I	II	III
ガス種	空気	空気	空気
チャンバー内圧力 (Pa)	20	40	40
発振器電圧 (V)	100	70	70
照射時間 (秒)	180	180	60
試料位置 (mm)	8	8	8

ル系、エポキシ系、第二世代アクリル系 (SGA) 着剤を用いて2枚の試験片をそれぞれ接着しサンプルとした。接着面積は約312.5mm²とした。また、比較のため未照射の試験片を接着したサンプルも準備した。接着したサンプルは材料強度試験機 (株島津製作所: UH-500kNA) を用いてJIS K 6850に準拠し剛性被着材の引張せん断接着強さ試験を行った。それぞれのサンプル数は2とした。

2.2 金属材料へのプラズマ照射による接着剤を用いた接着の強度向上効果に関する検討

アルミニウム合金 (A5052) およびステンレス鋼 (SUS304) の試験片 (100mm×25mm×2mm) を用い、樹脂材料と同様に作製した接着サンプルで引張せん断接着強さ試験を行った。プラズマ照射条件を表1 (II) に示す。接着剤はエポキシ系、SGAの2種類を用いた。それぞれのサンプル数は2とした。

2.3 プラズマ照射時間による接着強度への影響に関する検討

PP試験片を用い2.1と同様の方法で、プラズマ照射時間の異なる8種類の接着サンプルを作製し、引張せん断接着強さを測定した。照射条件は表1 (II) とし、照射時間のみ10、20、40、60、90、120、180秒で変化させて検討を行った。接着剤はエポキシ系、SGAの2種類を用いた。それぞれのサンプル数は2とした。

2.4 ガス種の接着強度向上効果への影響に関する検討

プラズマを照射するチャンバー内のガス種として、空気、酸素または窒素の3種類を比較した。それぞれのガス種の雰囲気のもと、PPの試験片にプラズマを照射し作製した接着サンプルの引張せん断接着強さを測定した。照射条件は表1 (III) とし、ガス種のみ変更した。接着剤はエポキシ系、SGAの2種類を用いた。それぞれのサンプル数は2とした。

2.5 試料台高さによる接着強度向上効果への影響に関する検討

チャンバー内の試料を設置する位置を、ステージ上0mm (高さなし)、12mm、30mmの高さに設定し、PPの試験片にプラズマを照射した。照射条件は表1 (II) のとおりである。エポキシ系、SGAの2種類の接着剤を用い接着サンプルを作製し、引張せん断接着強さ試験を行った。照射条件は表1 (III) とし、試料位置のみ変更した。それぞれのサンプル数は3とした。

3 結果及び考察

3.1 樹脂材料へのプラズマ照射による接着強度向上の効果

プラズマ照射と未照射のサンプルの試験結果を図1に示す。ほとんどの樹脂でプラズマ照射による接着強度増加を確認した。今回検討した中で、最も高い接着強度が得られた組合せは、PVCとSGAであり、8.5MPaで材料破壊する結果となった。材料破壊の場合、接着強度が材料強度を上回り材料が破壊されているため、接着強度自体はより高い値が期待できると考えられる。一方アクリル系接着剤を用いた場合は照射により接着強度は向上したものの、接着剤自体の強度が低く、2~3MPaの範囲での凝集破壊となった。今回検討した4種類の接着剤の中では、エポキシ系接着剤、SGAを使用した場合に高い接着強度が得られたため、以降の検討では、この2種類を用いて検討を行うこととした。

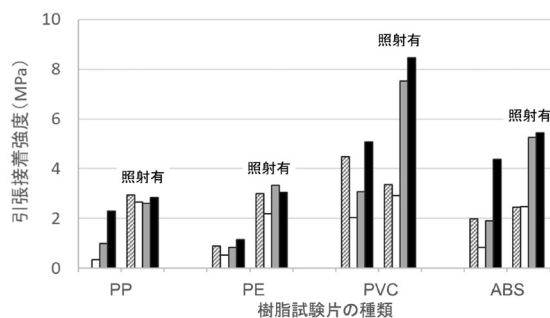


図1 接着サンプルの引張せん断接着強さ (樹脂材料)
アクリル系接着剤を用いたPPの接着サンプルの引張接着強度は0MPaであった
■アクリル系接着剤 □ウレタン系接着剤 ■エポキシ系接着剤 ■SGA

3.2 金属材料へのプラズマ照射による接着強度向上の効果

照射と未照射のサンプルの試験結果を図2に示す。エポキシ系接着剤、SGAいずれの場合も、アルミニウ

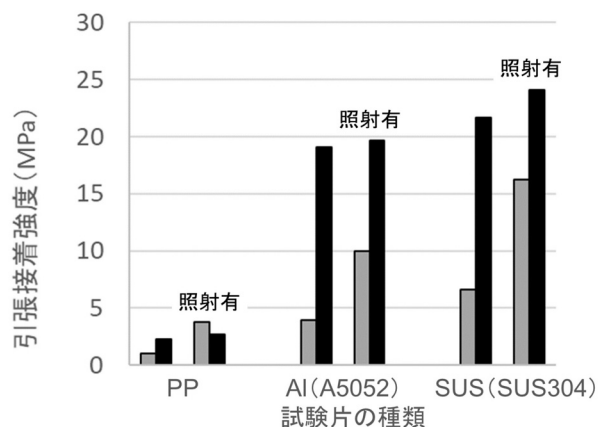


図2 接着サンプルの引張せん断接着強さ (金属材料)
■エポキシ系接着剤 ■SGA

【報告】

ム合金A5052、ステンレス鋼SUS304ともにプラズマ照射による接着強度上昇を確認できた。SGAよりもエポキシ系接着剤を用いた場合、プラズマ照射の効果がより顕著であった。これらの差は照射により改質された表面と接着剤との結合に由来するものと推測しており、今後照射前後の材料表面の元素分析等を行う予定である。

3.3 プラズマ照射時間による接着強度向上効果への影響

照射時間の異なる8種類の接着サンプルの引張せん断接着強さの試験結果を図3に示す。今回試験した範囲では照射時間と接着強度向上効果には相関は認められなかったが、エポキシ系接着剤を用いた場合は60秒以内の照射でも高い効果が得られた。そこで、次の検討では照射時間を60秒とした。一方、SGAを用いた場合は照射時間に関わらず、接着強度向上は認められなかった。

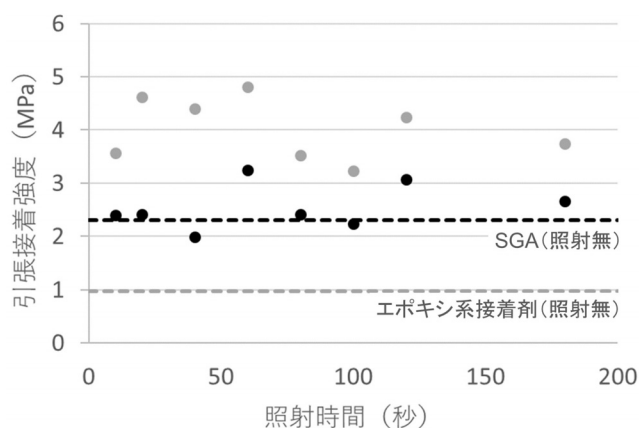


図3 プラズマ照射時間による引張せん断接着強さ変化
●エポキシ系接着剤 ●SGA

3.4 ガス種の接着強度向上効果への影響

空気、酸素、窒素の3種類のガス種について比較した結果を図4に示す。空気、酸素、窒素の順に高

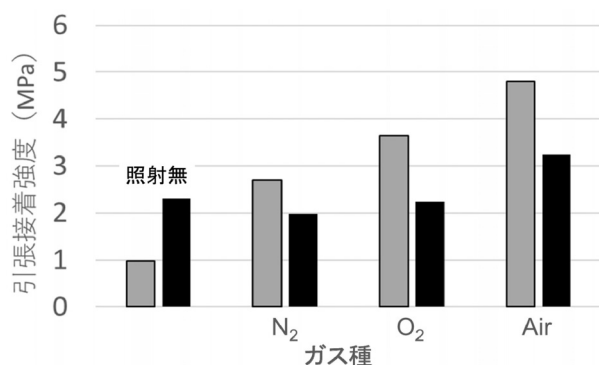


図4 ガス種による引張せん断接着強さの変化
■エポキシ系接着剤 ■SGA

い接着強度向上効果が得られた。SGAを使用した場合は、空気をガス種としたときのみプラズマ未照射時の接着強度を上回る結果となった。プラズマを照射するチャンバー内のガス種として空気をを用いると、PPに対して最も高い効果が得られるということが分かった。

3.5 試料台高さによる接着強度向上効果への影響

今回の検討ではSUS304の試験片をSGAで接着した場合に特に顕著な差が認められたが(図5)、試験片材質や接着剤によってそれぞれ異なる傾向を示したことから、試料台高さによる明らかな影響は確認できなかった。今後、様々な材料や接着剤を用いさらにデータを収集し傾向を調査する予定である。

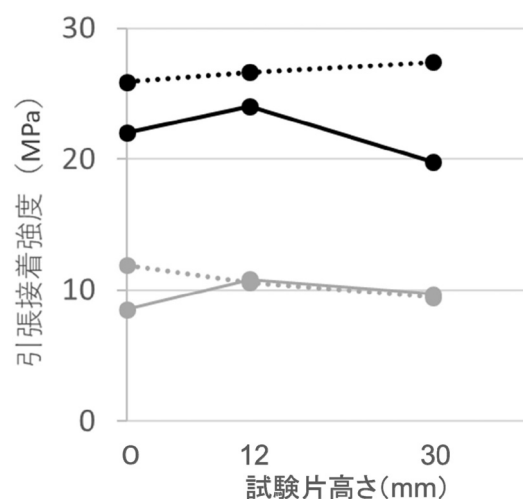


図5 試験片高さによる引張せん断接着強さ変化
●エポキシ系接着剤 ●SGA
破線：SUS304 実線：Al5052

4 まとめ

樹脂材料、金属材料に対するプラズマ照射による接着強度向上効果を確認できた。今回検討した接着剤の中では、エポキシ系接着剤、SGAの2種類を用いたとき、高い接着強度が得られた。

プラズマ照射条件に関して、照射時間、ガス種及び試料位置の3点について最適な条件を探る検討を行った。照射時間に関しては60秒以内の照射でも、エポキシ系接着剤を用いた場合には高い効果が得られることが分かった。ガス種としては空気を使用したときに最も高い接着強度が得られた。試料位置についてステージ上からの高さを変えて検討を行ったが、材料や接着剤によって異なる傾向を示した。

今後、他の照射条件についても検討を行い、新型プラズマ照射装置での最適な照射条件を探るとともに、

さらに多くの材料や接着剤を用い様々な組み合わせでデータを収集する予定である。

参考文献

- 1) 原賀康介, 佐藤千明: 「自動車軽量化のための接着接合入門」, 初版 (㈱日刊工業新聞社, 東京), 9-35 (2015).
- 2) 電気学会・プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会: 「プラズマイオンプロセスとその応用」, 初版 (㈱オーム社, 東京), 193-291 (2005).
- 3) 稲葉彩乃 他: 異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発 (第2報), 静岡県工業技術研究所研究報告, 第11号, 106-107 (2018).

牛の分娩検知システムの開発（第2報）

機械電子科 中山 洋* 井出達樹 真野 毅
 静岡県畜産技術研究所 赤松裕久**
 株式会社メディカルプロジェクト 小林信明 一言貴則

Development of a Labor Detection System in Cows during Delivery (2nd Report)

Hiroshi NAKAYAMA, Tatsuki IDE, Tsuyoshi MANO,
 Hirohisa AKAMATSU, Nobuaki KOBAYASHI and Takanori HITOKOTO

An monitoring system that does not use physical restraints for detecting respiration and pulse and when a cow lies down or gets up has been developed. The method for detecting labor in a cow through the application of the developed system has been investigated. A mat with an air pressure sensor (a sensor mat) was placed on the floor of the calving pen. Output signals obtained by the sensor mat were in accordance with the movements of the cow. An experiment was made in detecting labor from signals output from 20 cows in labor by using a machine learning technique. This method based on machine learning technique has been applied to 8 cows in labor. As a result, labor in these 8 cows was detected before they gave birth.

In this report, the prototype of a cow monitoring system with a sensor mat shows that e-mails with the time of labor and photographs are sent to a mobile phone at the time when cows are actually in labor.

Keywords : cow, Delivery, unrestraint, detection, machine learning

キーワード：牛、分娩、無拘束、検知、機械学習

1 はじめに

当センターでは、これまでに要介護者の状態（呼吸、脈拍、離床、在床、活動量等）を無拘束で見守ることのできる新たな介護用見守りシステムを開発し、製品化した¹⁻³⁾。ここで開発した技術は、介護分野だけでなく、他の分野にも応用可能であり、要望も寄せられている。そこで要望に基づき、昨年度までに静岡県畜産技術研究所と県内中小企業と共同で牛の分娩検知技術の開発を進め、牛の分娩兆候（陣痛）を検知する方法や分娩兆候を報知できるシステムの試作を行った⁴⁾。

本年度は、試作システムの実証試験や機械学習による手法を用いた陣痛検知方法の検討を行ったので報告する。

2 方法

2.1 試作した牛分娩検知システムの実証試験

牛の分娩房の床に設置したセンサマットとコントロー

ル装置と発信機及びカメラから成る試作牛分娩検知システム⁴⁾を用いて、分娩時における実証試験（11頭）を行った。

2.2 機械学習手法による陣痛検知方法の検討

牛分娩房の床に設置したセンサマットから得られる出力信号を記録する装置とカメラを用いて牛の動きを録画する装置により、時間的に同期したデータを収集した。

収集した実証データも増えたため、昨年度（9頭）および今年度（11頭）に得られた牛のビデオ映像とセンサデータを基に、機械学習手法であるサポートベクターマシン（SVM）を用いて、分娩兆候である陣痛を選択的に検知できる方法を検討した。

また得られたSVMによる陣痛検知プログラムを、未知の8頭分の実証データに適用した。

3 結果および考察

試作した牛分娩検知システムによる分娩時の実証試験の状況を図1に示す。分娩房において牛が分娩兆

*) 現 産業イノベーション推進課

**) 現 退職

候である陣痛の動きをした時に、センサマットから得られた信号をコントロール装置で検知し、発信機からスマートフォンにメールが送信された。送信メールでは陣痛検知時刻とその時の静止画像を確認できた(図1-①)。しかし、静止画像のみだと確実に陣痛の動きかどうかわからなかった。そのため、スマートフォン上で動画を確認することで確実に陣痛の動きを確認することができた(図1-②)。これによって、離れた場所でも牛が分娩兆候である陣痛があったかどうかを知ることが可能となった。しかしながら、11頭の症例のうち、2頭の症例で分娩前に陣痛を検知できなかったことが確認された。

そこで、昨年度(9頭)と今年度(11頭)合わせて20頭分の実証データ(1.4万データ)を用いて、機械学習であるSVMにより検討を行った。SVMは教師あり学習であり、マージンの最大化により識別境界を決定するため、コントロール装置への実装が容易である特徴を有する。一定時間(40秒間)内のセンサ信号の

クロス点時間間隔を計測し、長期間隔(2秒以上)と短期間隔(2秒未満)を特徴量とした。40秒間の時間窓を20秒ずつスライドさせて、順次特徴量を計測し、SVMに基づいた最適な判別式を検討・決定し、陣痛を検知するアルゴリズム及びプログラムを作成した。得られた陣痛検知プログラムにより、昨年度と今年度合わせた20頭でいずれの症例でも分娩前に陣痛を検知できた。

そこで、得られた機械学習手法による陣痛検知プログラムを未知の実証データ8頭分に適用した。その結果を表1に示す。牛の個体差にも対応し、すべての症例で分娩前に陣痛を検知できた。また正解率(正解データ/全データ)、適合率(正検知/全検知)、再現率(正検知/全陣痛)、F値(適合率と再現率の調和平均)ともに良好な汎化性能を示した。酪農現場の立場から分娩検知システムとして最も優先すべき点は、個体差にも対応し、分娩前に陣痛を検知できることである。その点に関して、すべての症例で分娩前に

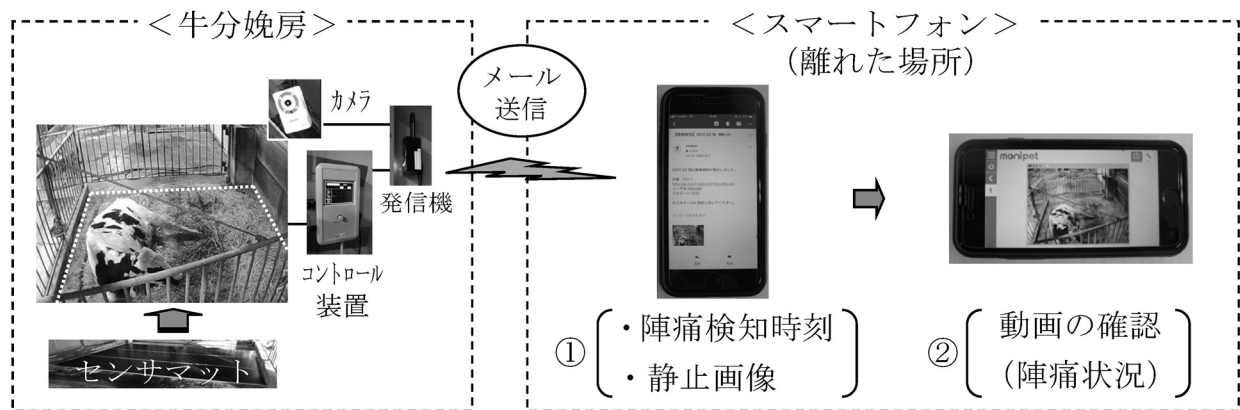


図1 試作した牛分娩検知システムの実証試験状況

表1 機械学習手法による未知実証データへの適用

牛 No.	陣痛 開始時刻	センサ 陣痛検知時刻	分娩時刻	正解率	適合率	再現率	F 値
A	02:16	02:26	04:34	0.978	0.903	0.667	0.767
B	22:07	22:07	02:41	0.984	0.889	0.706	0.787
C	14:57	14:57	15:21	0.982	0.714	0.500	0.588
D	13:23	13:23	14:35	1.000	1.000	1.000	1.000
E	05:06	05:06	07:57	0.987	0.267	0.667	0.381
F	12:41	12:41	14:04	0.986	1.000	0.704	0.826
G	16:40	17:02	17:56	0.992	0.700	0.638	0.667
H	02:38	02:42	03:11	0.992	0.571	0.444	0.500
合計				0.989	0.786	0.657	0.716

検知できたことは良好な結果といえる。通常、陣痛が始まってから1～2時間以内に子牛が生まれるため、分娩前に陣痛を検知することができれば、その後だけに注視して監視すれば良いことになり、昼夜を通した監視が軽減され、労働時間の短縮につながる。結果として、飼育者の肉体的・精神的負担の軽減に貢献できる。次に優先すべき点は、誤検知をできるだけ減らすこと、つまり適合率の向上である。そのため、さらに適合率を向上させるために今後症例数を増やし、機械学習手法による陣痛検知アルゴリズムの改良を行う余地があると考えられる。

4 まとめ

分娩房にて牛の陣痛があった時に、離れた場所にいる人のスマートフォンに陣痛を知らせるメール送信ができるとともに、その際の牛の画像や動画の確認も可能となる牛分娩検知試作モデルを開発した。

また累積した20頭分の実証データを用いて、機械学習に基づいた陣痛検知アルゴリズム及びプログラムを作成した。未知の8頭分の実証データに適用した結果、いずれの症例でも分娩前に陣痛を検知でき、良好な

汎化性能を示した。

今後、機械学習に基づいたアルゴリズムを導入した試作モデルによる実証試験及び改良を行うとともに、センサマットの低コスト化等の検討を行い、実用化可能なリーズナブルな分娩検知システムの開発を目指す予定である。

参考文献

- 1) 岡田慶雄 他：無拘束見守りセンサシステムの開発（第1報），静岡県工業技術研究所研究報告，第9号，64-66（2017）。
- 2) 白井圭 他：無拘束見守りセンサシステムの開発（第2報），静岡県工業技術研究所研究報告，第9号，67-70（2017）。
- 3) 中山洋 他：無拘束見守りセンサシステムの開発（第3報），静岡県工業技術研究所研究報告，第9号，71-74（2017）。
- 4) 中山洋 他：牛の分娩検知システムの開発（第1報），静岡県工業技術研究所研究報告，第11号，95-98（2018）。

セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化

— CNFの微細化処理回数の違いが紙の引張強さに与える影響 —

製紙科 山口智久*
 CNF科 齊藤将人**

Activation of regional industry by utilizing cellulose nanofiber

— Effects of the number of times cellulose nanofiber is subjected to a pulverizing process on the tensile strength of paper —

Tomohisa YAMAGUCHI and Masato SAITO

Keywords : cellulose nanofiber, retention, handsheet, tensile strength

キーワード : セルロースナノファイバー、歩留まり、手すき紙、比引張強さ

1 はじめに

セルロースナノファイバー（以下、「CNF」という。）の紙への添加は、一般的には紙の強度を増加させる。しかし、CNFは微細なため抄紙時に網から抜け落ちる量が多く歩留まりが低い¹⁾。また、CNFの微細化が進行するほど歩留まりは低下する。このため、紙の強度を増加させるには、微細化の途中段階に最も効果の高いCNFが存在すると考えた。

本報では、微細化処理回数の異なるCNFを作製し、添加した手すき紙を調製した。歩留まりと引張強さを評価し、微細化処理回数の異なるCNFが手すき紙の引張強さに与える影響を検討したので報告する。

2 方法

2.1 CNFの作製

CNFの作製条件などは表1のとおり。

作製したCNF及び原料のMFCに対して、表2の項目の評価を行った。

2.2 手すき紙の調製

手すき紙の調製条件などは表3のとおり。

調製した手すき紙に対して、表4の項目の評価を行った。

表1 CNFの作製条件

原料	セリッシュ [®] KY-100G(ダイセルファインケム(株)製) (以下、「MFC」という。)
湿式微粒化装置	Star Burst [®] Labo(株)スギノマシン製)
処理圧力	200 MPa
シングルノズルチャンバー	MFC(処理回数0回)を1回処理
ボール衝突チャンバー	1回~20回(シングルノズルチャンバーによる処理回数を含む)

表2 MFC及びCNFの評価項目と評価方法

評価項目	評価方法
繊維形態	デジタルマイクロスコープKH-8700(株)ハイロックス製)と原子間力顕微鏡AFM5500M(株)日立ハイテクサイエンス製) (以下、「AFM」という。)を使用して画像観察 0.001%(w/w)に希釈したCNF及びMFCをシリコン基板上に滴下し、真空乾燥
粒子径	レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-950V2(株)堀場製作所製)を使用し、メジアン径を測定 濃度0.01%(w/w)に希釈
粘度	デジタル回転粘度計DV2T(英弘精機(株)製)を使用 温度25℃、濃度1%(w/w)、剪断速度79.2 s ⁻¹

*) 現 環境衛生科学研究所 大気水質部

**) 現 機械電子科

表3 手すき紙の調製条件

原料	広葉樹晒しクラフトパルプ (以下、「LBKP」という。)
離解	大型パルプ離解機(熊谷理機工業(株)製)を用いて、完全に離解するまで
こう解	ナイアガラビーター(熊谷理機工業(株)製)を用いて、ろ水度400 mLCSF
原質の調成	ブランク(以下、「BL」という。)
	CNF及びMFC未添加
抄紙	CNF及びMFCの仕込み割合
	それぞれ対パルプ10%(w/w)
抄紙	シートの形成
	JIS P 8222に準じ、角型シートマシン(熊谷理機工業(株)製)にて目開き180 μm(80 mesh)の金網を使用。目標調湿坪量は、紙中のパルプ分を64 g/m ²
乾燥	回転型乾燥機(熊谷理機工業(株)製)にて、90℃で4分間

表4 手すき紙の評価項目と評価方法

評価項目	評価方法
MFC及びCNFの歩留まり	CNF内添紙とBLの絶乾質量差を紙中に留まったCNF量として、以下の式により算出した $R = (W_2 - W_3) / W_1 \times 100$ R:歩留まり(%) W ₁ :CNFの仕込み量(g) W ₂ :CNF内添紙絶乾質量(g) W ₃ :BL絶乾質量(g)
比引張強さ	各微細化処理条件10枚ずつ JIS P 8113に準じた

3 結果および考察

3.1 CNF及びMFCの評価結果

作製したCNF及びMFCの観察画像を写真1、粒子径の測定結果を図1、粘度の測定結果を図2にそれぞれ示す。

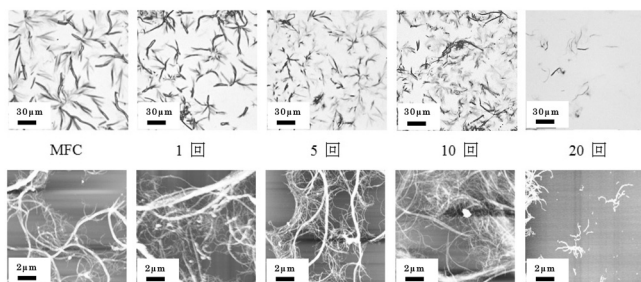


写真1 MFCの処理回数に対する観察画像 (上)デジタルマイクロスコープ (下)AFM

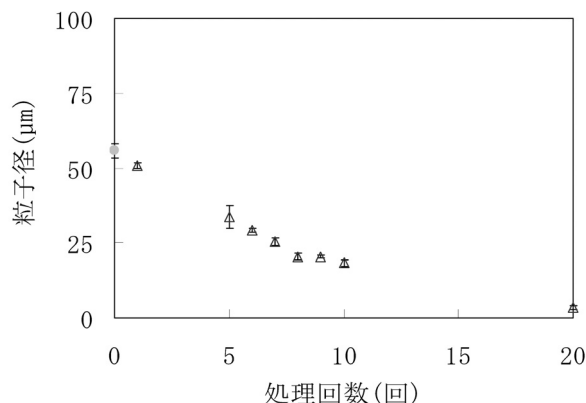


図1 MFCの微細化処理回数に伴う粒子径の変化 (n=3)

● : MFC、△ : 作製したCNF。

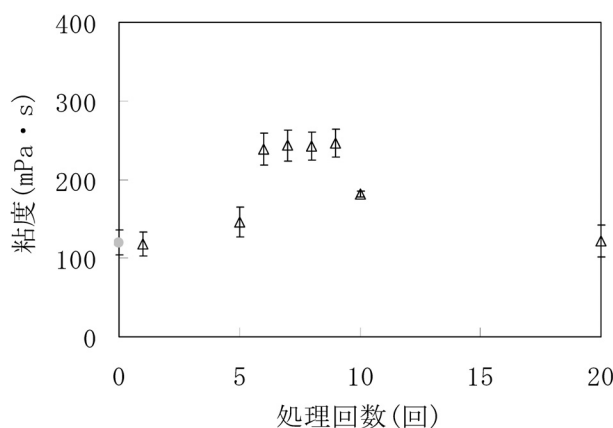


図2 MFCの微細化処理回数に伴う粘度の変化 (n=3)

● : MFC、△ : 作製したCNF。

それぞれ示す。

湿式微粒化装置による処理回数の増加に伴い繊維は微細化され、処理回数20回では、デジタルマイクロスコープで殆ど観察されなくなったと考えられる。粒子径は、処理回数の増加とともに減少することが報告されており²⁾、今回の検討でも同様の傾向が確認された。化学的処理方法で製造されるCNFについて、粘度は短繊維になるにつれて減少することが報告されている³⁾。今回の検討は、物理的な微細化処理であるが、処理回数8回以上での粘度の低下は、同様に短繊維化の影響が考えられた。

3.2 手すき紙の比引張強さとCNF及びMFCの歩留まり

手すき紙の比引張強さとCNF及びMFCの歩留まりの測定結果を図3に示す。

処理回数0回と8回以上の手すき紙中のCNF量と比引張強さを図4に示す。

手すき紙の比引張強さは、処理回数8回のCNFを添加した場合に最大となり、BLから30%以上の強度増加が確認された。CNFの歩留まりは処理回数の増加と

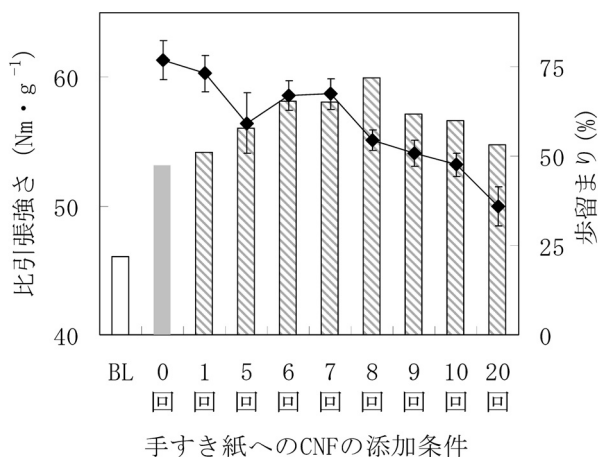


図3 手すき紙へのCNFの歩留まりと比引張強さ (n=10)

- ◆: 歩留まり。
- : 比引張強さ (BL)、■: 比引張強さ (0回)、
- ▨: 比引張強さ (1~20回)。

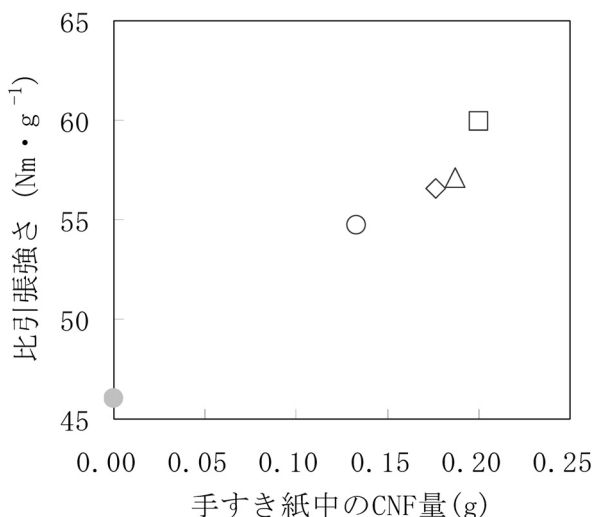


図4 手すき紙中のCNF量と比引張強さの関係 (微細化処理0回及び8回以上を抽出)

- : 処理回数0回、□: 処理回数8回、
- △: 処理回数9回、◇: 処理回数10回、
- : 処理回数20回。

ともに低下するにもかかわらず、比引張強さは処理回数8回までは増加しており、CNFによる比引張強さの増加効果が非常に大きいことが分かる。一方、処理回数8回以上では手すき紙中のCNF量が低下しただけ比引張強さも減少することが分かった。

4 まとめ

CNFの微細化は紙の比引張強さに大きな影響を及ぼすが、ある一定以上まで微細化されると、比引張強さの増加効果に影響を与えないことが示唆された。

参考文献

- 1) 山口智久 他: セルロースナノファイバー添加パルプ繊維シートにおける歩留まりと引張強さの関係, Journal of Fiber Science and Technology, 75 (2), 18-21 (2019).
- 2) 鈴木慎司 他: セルロースナノファイバー (CNF) の特性評価 2. 高知県立紙産業技術センター報告, 23, 39-43 (2018).
- 3) 磯貝明: 第2章 製紙用パルプのTEMPO酸化前処理で得られるセルロースナノファイバーの構造と特性, 「ナノセルロースの製造技術と応用展開」, 初版 (株シーエムシー・リサーチ, 東京), 磯貝明監修, ナノセルロースフォーラム 編集, pp.11-20 (2016).

2019/03/19(株)スギノマシンに連絡して、報告書でStar Burstの商標を使用する許可を得た。

2019/03/19ダイセルファインケム(株)に連絡して、報告書でセリッシュの商標を使用する許可を得た。

水に解けないトイレトペーパーの原因追及と対策（第2報）

製紙科 齊藤和明 深沢博之 山口智久* 木野浩成**

Study on the toilet paper hard to decompose into water (2nd Report)

Kazuaki SAITO, Hiroyuki FUKASAWA, Tomohisa YAMAGUCHI and Hironari KINO

Keywords : Toilet tissue paper, overdrying, decompositivity into water

キーワード : トイレトペーパー、過乾燥、ほぐれやすさ

1 はじめに

静岡県は国内の再生紙トイレトペーパーの全生産量の50%にも及ぶ一大生産地であり、その生産量の約9割は再生紙トイレトペーパーという特徴がある^{1,2)}。再生紙トイレトペーパーは、従来は上質古紙を用いて生産されてきたが、近年は原料古紙が品質低下し、様々な問題が発生している中で、原因不明な現象として水に解けないという問題の技術的対策を要望されている。本研究は、これらの原因を追及し、工場における対策を提案することが目的である。

本研究では、実際の製紙工場における検証と、パルプシートを用いて水に解けにくくする要因等を検討したので報告する。

2 方法

2.1 製紙工場の抄紙原料に対する実験

手すき紙の調製条件等は表1のとおりで、表2の試験項目につき各試験方法に準じて測定した。

表1 手すき紙の調製条件と方法

製紙原料	抄紙機直前で採取したパルプスラリー (6社分)
漂白前の原料	次亜塩素酸ナトリウム (以下、「ジア」という。) 漂白タワー直前で採取したパルプスラリー (1社分)
漂白後の原料	ジア漂白タワー直後で採取したパルプスラリー (1社分)
抄紙	シートの形成
	JIS P 8222に準じ、角型シートマシン (熊谷理機工業(株)製) にて、目開き180 μ m (80mesh) の金網を使用
	熱乾燥
	回転型乾燥機 (熊谷理機工業(株)製) にて約90 $^{\circ}$ Cで1分間
	高温乾燥
	高温用回転型乾燥機 (熊谷理機工業(株)製) にて150 $^{\circ}$ Cで1分間
熱処理	送風定温乾燥機FC-610 (アドバンテック東洋(株)製) にて、105 $^{\circ}$ Cで60分間

表2 試験項目と試験方法

試験項目	試験方法
坪量 [※]	JIS P 8124
ほぐれやすさ	JIS P 4501

※ 試料数が20未満の場合でもそのまま試験結果として採用した

2.2 製紙工場の原紙・製品に対する実験

原紙・製品の抄紙条件等は表3のとおりで、表2の試験項目につき各試験方法に準じて測定した。

表3 原紙・製品の抄紙条件と熱処理条件

原紙・製品	製紙会社から提供された原紙・製品 (6社分) (通常乾燥)
高温乾燥	抄き出し時の原紙・製品 (2社分)
未漂白の製品	ジア漂白してない製品 (1社分)
漂白した製品	ジア漂白した製品 (1社分)
熱処理	送風定温乾燥機FC-610 (アドバンテック東洋(株)製) にて、105 $^{\circ}$ Cで60分間

2.3 パルプシートに対する実験

手すき紙の調製条件等は表4のとおりで、表2の試験項目につき各試験方法に準じて測定した。

表4 手すき紙の調製条件と方法

製紙原料	広葉樹さらしクラフトパルプ (以下、「LBKP」という。)
	針葉樹さらしクラフトパルプ (以下、「NBKP」という。)
こう解	試験用ナイヤガラビーター (熊谷理機工業(株)製) にて、ろ水度 [※] 400mLCSFになるまで、または目途とするろ水度になるまで (0、45、65、73、90分間) こう解
抄紙	シートの形成
	JIS P 8222に準じ、角型シートマシン (熊谷理機工業(株)製) にて、目開き180 μ m (80mesh) の金網を使用
	風乾
	風力乾燥装置 (熊谷理機工業(株)製) にて60分間
	熱乾燥
	高温用回転型乾燥機 (熊谷理機工業(株)製) にて、70、90、110、130、150、160、180 $^{\circ}$ Cで4分間、または90、150 $^{\circ}$ Cで1分間
熱処理	送風定温乾燥機FC-610 (アドバンテック東洋(株)製) にて、105 $^{\circ}$ Cで15、30、60、120分間

※ ろ水度はJIS P 8121-2の方法で測定した

*) 現 環境衛生科学研究所 **) 現 工業技術研究所 化学材料科

3 結果および考察

3.1 製紙工場の抄紙原料に対する実験結果

手すき紙の坪量を図1、ほぐれやすさを図2に示す。
 今回の実験の範囲では、坪量とほぐれやすさは直接関係しないことが分かり、以下の結果でも同様である。
 製紙工場の抄紙原料で調製した手すき紙でも熱処理、高温乾燥でほぐれにくくなった。ジア漂白した抄紙原料の方がほぐれにくかった。

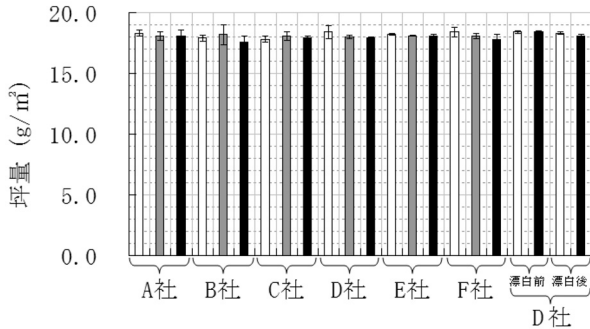


図1 製紙工場の抄紙原料で調製した手すき紙の坪量

□：熱乾燥、■：熱乾燥+熱処理、■：高温乾燥。

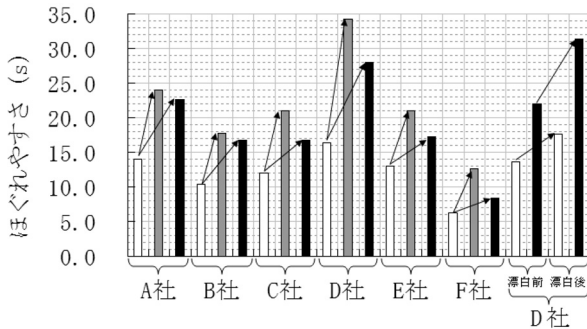


図2 製紙工場の抄紙原料で調製した手すき紙のほぐれやすさ

□：熱乾燥、■：熱乾燥+熱処理、■：高温乾燥。

3.2 製紙工場の原紙・製品に対する実験結果

原紙・製品の坪量を図3、ほぐれやすさを図4に示す。

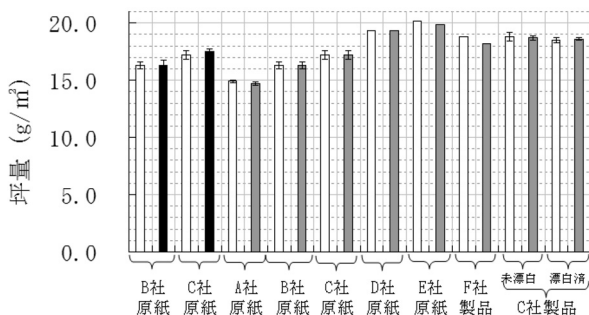


図3 製紙工場の原紙・製品の坪量

□：通常乾燥、■：通常乾燥+熱処理、■：高温乾燥。

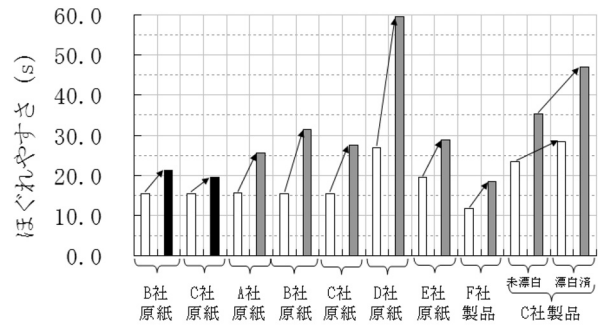


図4 製紙工場の原紙・製品のほぐれやすさ

□：通常乾燥、■：通常乾燥+熱処理、■：高温乾燥。

製紙工場の原紙・製品でも熱処理、高温乾燥でほぐれにくくなった。ジア漂白した製品の方がほぐれにくかった。

以上の結果と、ジアが再生紙の強度を増加させることもある³⁾ことから、ジアがほぐれにくくする要因の一つといえる。

3.3 パルプシートに対する実験結果

手すき紙の坪量を図5、7、ほぐれやすさを図6、8にそれぞれ示す。

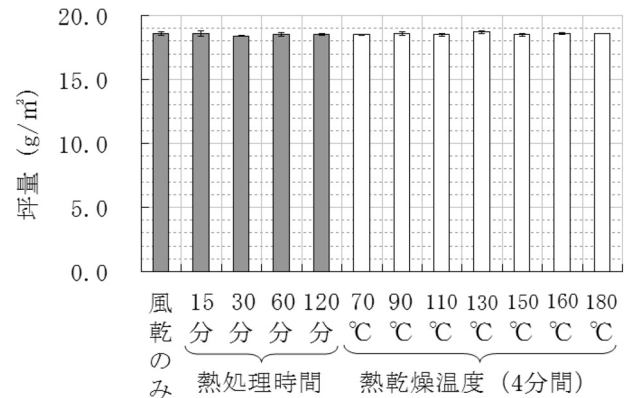


図5 ろ水度400mLCSFのLBKPで調製した手すき紙の坪量

■：風乾、□：熱乾燥。

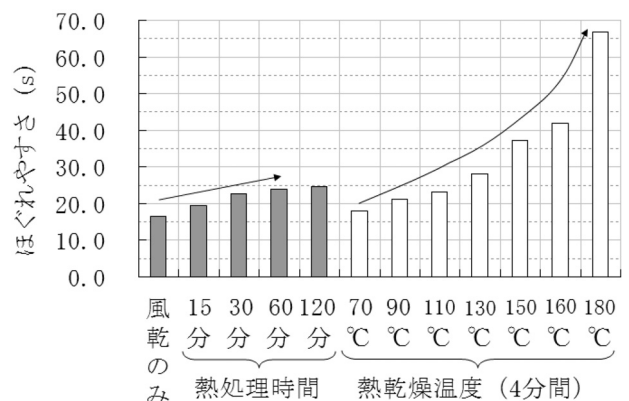


図6 ろ水度400mLCSFのLBKPで調製した手すき紙の乾燥温度等に対するほぐれやすさ

■：風乾、□：熱乾燥。

【ノート】

紙力剤等の製紙薬品を添加していないパルプシートを原料にしても、熱処理、高温乾燥でほぐれにくくなった。低ろ水度、長繊維長の方がほぐれにくくなった。

4 まとめ

これまでの実験結果からトイレットペーパーがほぐれにくくなる要因が分かった。発生状況と合わせて対策を立てることで効果的な提案が可能となる。

高温乾燥は、いずれの要因もよりほぐれにくくするため、乾燥温度を低く抑えることがほぐれやすさの安定化に効果的な対策といえる。

謝辞

本研究を進めるにあたり御意見をお聞かせいただいた静岡県紙パ技術研究フォーラムの会員の皆様に感謝いたします。サンプル提供いただいた製紙会社、製紙薬品会社の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 株日刊紙業通信社：平成30年版静岡の紙・パルプ。(2018.11.20発行)
- 2) 富士市：富士市の工業。(2018公表)
- 3) 深沢博之 他：再生紙の強度増加を目的とした古紙処理方法に関する研究。静岡県工業技術研究所報告,第5号,125-128 (2012)。

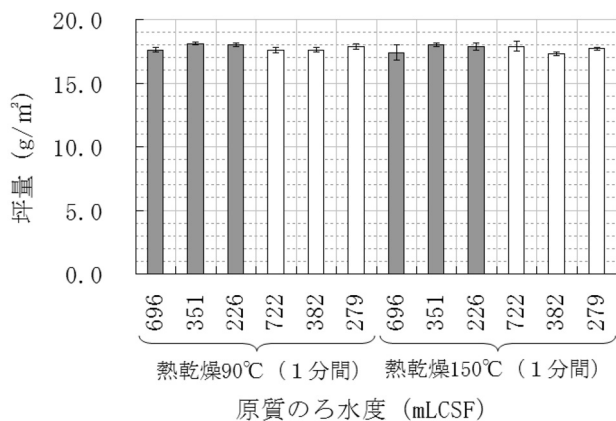


図7 パルプシートをこう解して調製した手すき紙の坪量
■ : LBKP、□ : NBKP。

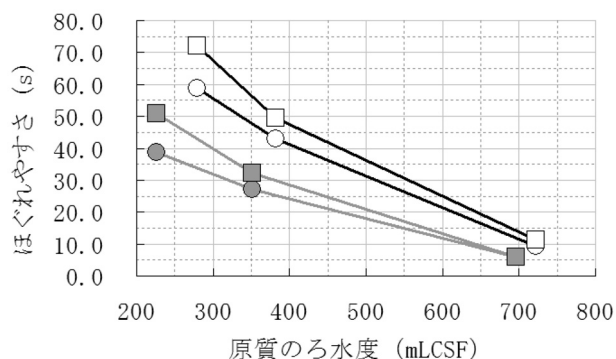


図8 パルプシートをこう解して調製した手すき紙のほぐれやすさ
● : LBKP熱乾燥90°C (1分間)、
■ : LBKP熱乾燥150°C (1分間)、
○ : NBKP熱乾燥90°C (1分間)、
□ : NBKP熱乾燥150°C (1分間)。

セルロースナノファイバーの地域産業の活性化

— 産業用特殊紙への応用 —

CNF科 白井 圭* 齊藤将人** 河部千香 大竹正寿
 製紙科 山口智久***
 大興製紙株式会社 鮫島徳義 佐野浩之

Stimulation of regional industry by utilizing cellulose nanofiber

— Application of industrial specialty paper —

Kei SHIRAI, Masato SAITO, Chika KAWABE, Masatoshi OTAKE, Tomohisa YAMAGUCHI,
 Tokuyoshi SAMEJIMA and Hiroyuki SANŌ

Keywords : cellulose nanofiber, specialty paper, internal bond strength

キーワード : セルロースナノファイバー、特殊紙、内部結合強さ

1 はじめに

静岡県では、セルロースナノファイバー（以下、CNFという。）を活用した産業振興を推進しており、県内企業のCNF利用製品の開発の支援を行っている。当センターでは、昨年度、共同研究企業と薬品レスタオルペーパー¹⁾を開発した。今年度は新たに産業用特殊紙へのCNF利用の検討を行った。

産業用特殊紙は、一般的に印刷時の紙切れや層剥がれといったトラブルが起こることがあり、紙力の増加が課題の一つである。紙力増強のためには、一般的に薬品添加量の増量（薬品の増添）が行われる。しかし、薬品の増添は、抄紙機のマシン汚れやドライヤー汚れによる紙切れの頻発等による生産性の低下等のリスクを伴い、薬品の増添量には限界がある。

共同研究企業にて、薬品増添の上限値によるテストを実施したが、十分な紙力向上が見られなかった。そこで、薬品の増添とCNFの添加を組み合わせることで、表1の目標値を満たす産業用特殊紙の開発を目指した。

表1 CNF添加産業用特殊紙の目標値

評価項目	内部結合強さ	排水時間	王研式透気抵抗度
目標値	1.2倍*以上	1.5倍*以内	200秒以内

*薬品通常量+0% (w/w) (ブランク) 比

2 方法

2.1 CNF添加産業用特殊紙の調製方法

手すき紙の原料として、共同研究企業により提供されたパルプシートを用いた。パルプシートを大型パルプ離解機（熊谷理機工業(株)製）にて離解後、ビーター（熊谷理機工業(株)製）でろ水度約350mLCSFまでこう解し、パルプ濃度2.5% (w/w) へ希釈することでパルプスラリーを調製した。表2に示す実験条件について図1の流れに従い、CNF及び各種薬品を添加し、シート形成用の原質とした。なお、CNFにはBiNF-i-s® WMa（(株)スギノマシン製）を用い、薬品の増添では紙力剤及び定着剤のみを増加させた。

表2 実験条件

薬品量	CNF添加率 (% (w/w)) *				
	0	1	3	5	10
薬品通常量	○	-	-	○	○
薬品20% (w/w) 増添	○	○	○	○	○
薬品30% (w/w) 増添	○	○	○	○	○
薬品40% (w/w) 増添	○	-	-	○	○

「○」：実施、「-」：未実施

*対セルロース (パルプ+CNF) 比

*) 現 新産業集積課

**) 現 機械電子科

***) 現 環境衛生科学研究所 大気水質部

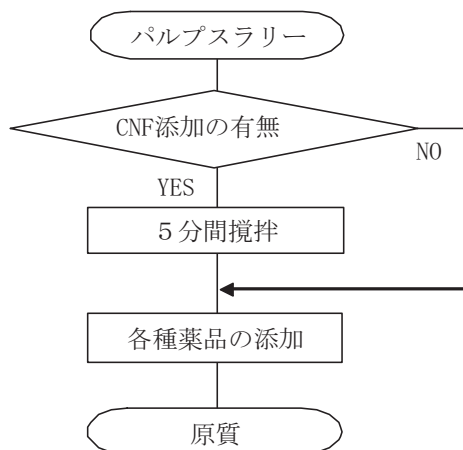


図1 原質調製の流れ

各実験条件の原質は目標坪量（絶乾）を50g/m²とし、表3の抄紙方法にて、手すき紙の作製を行った。

表3 抄紙方法

抄紙機	角形シートマシン (熊谷理機工業株製)
金網	106μm (150mesh)
乾燥機	回転式乾燥機 (熊谷理機工業株製)
乾燥条件	90℃、4分間

2.2 CNF添加産業用特殊紙の評価方法

各手すき紙に対し、排水時間、内部結合強さ及び王研式透気抵抗度を測定した。各評価項目の試験方法を表4に示す。

表4 各評価項目の試験方法

評価項目	試験方法
排水時間	角形シートマシンでの抄紙時に排水開始から金網上にシートが形成されるまでにかかる時間を計測し、10回の平均値を排水時間とした。
内部結合強さ	JAPAN TAPPI No. 18-2紙及び板紙—内部結合強さ試験方法—第2部：インターナルボンドテスト法に従い、内部結合強さを測定した。
王研式透気抵抗度	JIS P 8117:2009紙及び板紙—透気度及び透気抵抗度試験方法（中間領域）—ガーレー法の王研式試験機法に従い、王研式透気抵抗度を測定した。

3 結果

3.1 CNF添加産業用特殊紙の評価結果

各手すき紙の排水時間、内部結合強さ及び王研式透気抵抗度の結果をそれぞれ図2～4に示す。

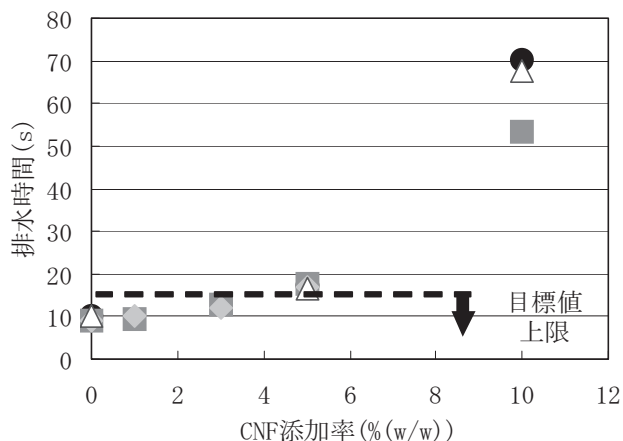


図2 各手すき紙の排水時間

●：薬品通常量、■：薬品20%(w/w)増添、◆：薬品30%(w/w)増添、△：薬品40%(w/w)増添。

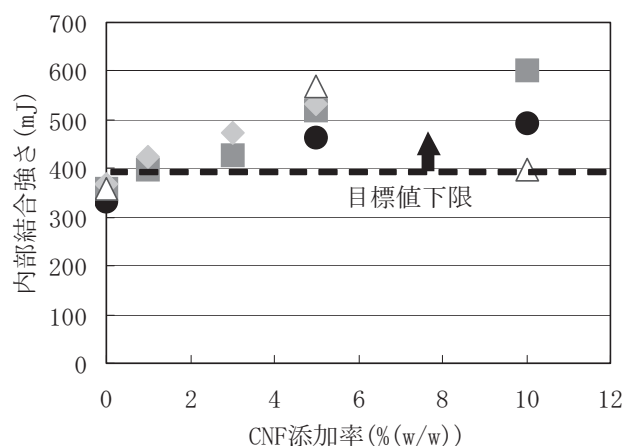


図3 各手すき紙の内部結合強さ

●：薬品通常量、■：薬品20%(w/w)増添、◆：薬品30%(w/w)増添、△：薬品40%(w/w)増添。

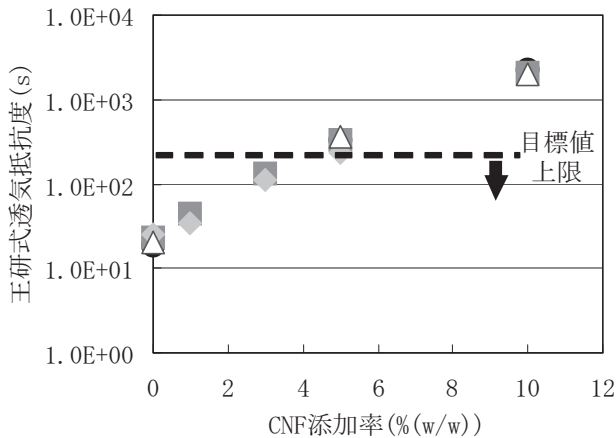


図4 各手すき紙の王研式透気抵抗度
 ●：薬品通常量、■：薬品20% (w/w) 増添、
 ◆：薬品30% (w/w) 増添、△：薬品40% (w/w) 増添。

図2～4より、排水時間ではCNF添加率は3% (w/w) 以下で、内部結合強さでは薬品増添20% (w/w) 以上かつCNF添加率1% (w/w) 以上で、王研式透気抵抗度では薬品増添30% (w/w) 以下かつCNF添加3% (w/w) 以下で表1に示す各評価項目

の目標値を満たすことが分かった。

また、図3から内部結合強さの向上には、薬品の増添よりもCNFの添加の方が効果が高いことが分かった。

4 まとめ

以上の結果から、表1に示す目標値を満たすのは、薬品20～30% (w/w) 増添かつCNF添加率1% (w/w) であることが分かり、CNFと薬品増添を組み合わせることで、目標とする産業用特殊紙が開発可能であることが分かった。また、CNFの新たな特性として、紙力増強剤よりもCNFを添加する方が内部結合強さの増加効果が高いことが分かった。

参考文献

- 1) 齊藤将人 他：セルロースナノファイバーの地域産業の活性化－薬品レスタオルペーパーの開発－. 静岡県工業技術研究所研究報告, 11, 99-101 (2018).

異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発（第5報）

— プラズマ照射における接着力向上効果と表面自由エネルギー変化との相関評価 —

機械電子科 井出達樹 高木 誠 稲葉彩乃 真野 毅

Development of new-style plasma irradiation equipment for bonding dissimilar materials
(5th Report)— Investigation of correlation between the improvement of adhesive strength
and change of surface free energy for plasma irradiation —

Tatsuki IDE, Makoto TAKAGI, Ayano INABA and Tsuyoshi MANO

Keywords : plasma, adhesive, contact angle, surface free energy, dissimilar materials

キーワード：プラズマ、接着、接触角、表面自由エネルギー、異種材料

1 はじめに

現在、導入した新型プラズマ照射装置のプラズマ照射による接着力向上の評価法として、引張せん断試験を用いている。接着力の評価を確実にできる反面、未知材料を用いた際の適切なプラズマ照射条件、適した接着剤を想定することは難しい。そこで、表面自由エネルギーをプラズマ照射効果の評価法として用いることを検討した。表面自由エネルギーと類似するハンセン溶解度パラメータの理論¹⁻³⁾では、物質毎に溶解度パラメータを水素結合、極性、分散の3成分に分類し、成分間距離が近い物質ほど親和性が高いとしている¹⁾。この理論を接着性評価に適用し、被着材と接着剤の表面自由エネルギーの成分間距離と接着力に相関性があれば、適切な接着条件が予想できると推察した（図1）。接着条件の予想が可能となれば、引張せん断試験の回数が削減でき、異種材料接合のためのデータベース構築の効率化が期待できる。

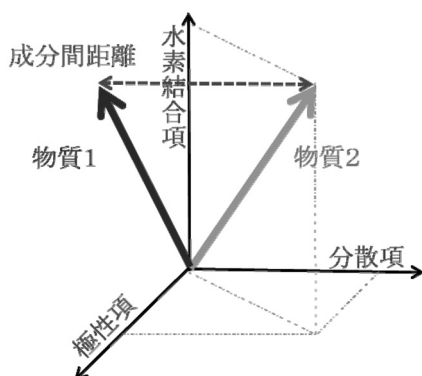


図1 ハンセン溶解度パラメータの模式図

成分間距離が近い物質ほど親和性が高いといわれている¹⁾。

2 方法

接触角の測定には接触角計（協和界面科学㈱製 PCA-11）を使用した（写真1、2）。ゲル状の接着剤は測定が困難なため、固化後、液体に対する接触角を計測することとし、PP試験片上全体に薄く塗布し、3日間放置して固化させ、はく離したものをを用いた。被着材は、ポリプロピレン（PP）、塩化ビニル（PVC）等、2×25×100mmの引張せん断試験片を用いた。



写真1 接触角計(協和界面科学㈱ PCA-11)

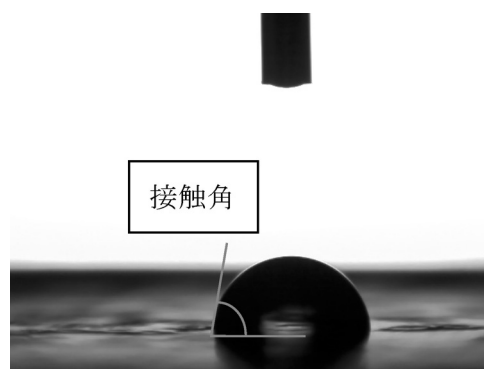


写真2 接触角測定の様子

滴下する液体として水、ジオードメタン、*n*-ヘキサデカンを2.0 μl 用い、各3回ずつ測定し、平均値を求めた。表面自由エネルギーは上記3種類の液体の接触角データを用いて、北崎・畑の理論式⁴⁾より算出し、表面自由エネルギーを水素結合、誘電、分散の3項に分類した。

3 結果と考察

各材料の表面自由エネルギー値を表1に示す。表からは、エネルギー値の近いPP-エポキシ系接着剤の組合せの方が、エネルギー値が離れたPVC-エポキシ系接着剤よりも接着性が高いと予測される。しかし、引張せん断試験では、前者が1.0Mpa、後者が3.1Mpaの重ね合わせせん断接着強さを示し、予測の反対の結果となった。

続いて、プラズマ照射時間による表面自由エネルギーと接着力の変化を確認した(図2)。被着材としてPPを用いた。プラズマ照射時間によって表面自由エネルギー

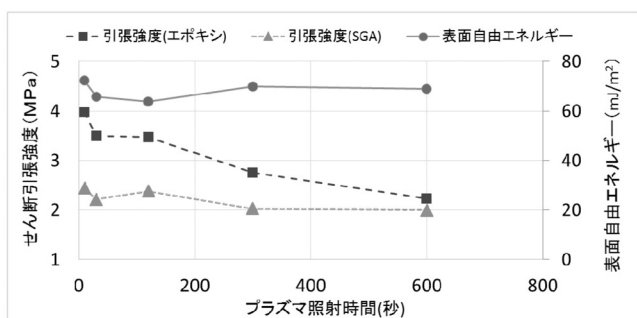


図2 プラズマ照射時間による表面自由エネルギーと接着力の変化

被着剤: PP 接着剤:エポキシ系、第二世代アクリル系 (SGA)

プラズマ照射条件

ガス種: N₂ チャンバー内気圧: 40Pa

高周波発振器電圧: 70V 直流印加電圧: -600V

表1 各材料の表面自由エネルギー値

	PP	PVC	エポキシ系 接着剤
表面自由エネルギー (mJ/m ²)	32.3	69.6	35.5
┆水素結合項 (mJ/m ²)	0.0	5.1	1.1
┆分散項 (mJ/m ²)	26.8	27.5	23.4
┆誘電項 (mJ/m ²)	5.5	37.0	11.0

ギーが大きく変化しない一方、接着力は照射時間が長いほど低下する傾向が見られた。結果として、表面自由エネルギーは接着力と明確な相関性が見られなかった。これにより、引張せん断試験による接着強度確認の重要性が示された。

4 まとめ

今回の実験結果からは、表面自由エネルギー、接触角は接着力と明確な相関性が見られず、指標として用いることはできなかった。実際に接着物の重ね合わせせん断接着強さを測定し、異種材料接合のデータベースを構築することが必須である。

参考文献

- 1) Charles M. Hansen, Doctoral Thesis "The three solubility parameter and solvent diffusion coefficient: Their importance insurface coating formation", (1967).
- 2) 山本博志 ハンセン溶解度パラメータ (HSP) の基礎と応用 (第1回). 化学工業, 61 (3), 235-239 (2010).
- 3) 豊増孝之 溶解パラメータ (SP値) を用いた材料の耐溶剤性評価. The TRC News, No.120 (2015)
- 4) 北崎寧昭 他: Forkes式の拡張と高分子固体の表面張力の評価. 日本接着協会誌, 8 (3), 131-141 (1972).

セルロースナノファイバー添加パルプ繊維シートにおける歩留まりと引張強さの関係

静岡県工業技術研究所富士工業技術支援センター

山口智久* 齊藤将人

東京農工大学大学院農学研究院環境資源物質科学部門

小瀬亮太

Relationship between Retention and Tensile Strength of Pulp Fiber Sheet with Cellulose Nanofiber

Tomohisa Yamaguchi^{*1}, Masato Saito^{*1}, and Ryota Kose^{*2, #}

Journal of Fiber Science and Technology, 75(2), 018-021 (2019)

Keywords : Cellulose nanofiber, retention, tensile strength, pulp fiber

キーワード : セルロースナノファイバー、歩留まり、引張強さ、パルプ繊維

紙の製造工程でパルプ繊維から生じる微細繊維の有効利用の観点から、微細繊維添加が及ぼすパルプ繊維シート物性への影響が検討されてきた。微細繊維にはパルプ繊維シートの力学的強度を向上させる効果があり、近年、新規ナノ素材として注目を集めるセルロースナノファイバー（CNF）も微細繊維の一種である。CNFよりもサイズの大きい微細繊維として、マイクロフィブリルセルロース（MFC）がある。MFCもCNF同様、パルプ繊維シートの紙力増強剤として機能するが、同じ微細繊維であってもパルプ繊維シートの構造に及ぼす影響が異なる。一方、紙に配合した際のCNFとMFCの歩留まりは不明確である。

そこで本研究では、パルプ繊維とCNFまたはMFCの2成分のみから成る懸濁液を用いて手すき機によりパルプ繊維シートを調製し、パルプ繊維シートへの歩留まりとパルプ繊維シートの引張強さとの関係を検討した。その結果、原料のパルプ繊維中に既に存在していた微細繊維の歩留まりに変化がないと仮定したとき、CNFの歩留まりは50%程度、MFCの歩留まりは90%程度であった。また、CNF添加によるパルプ繊維シートの強度増加効果は同じ歩留まりのMFC添加紙に比べて3倍以上であることが示された。その要因としては、CNFの繊維間結合強度指数の増加効果がMFCよりも大きいことが考えられる。

*) 現 環境衛生科学研究所

*¹Fuji Technical Support Center Industrial Research Institute of Shizuoka Prefecture, 2590-1, Obuchi, Fuji-shi, Shizuoka, 417-0801, Japan*²Division of Natural Resources and Ecomaterials, Institute of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8, Saiwai-cho, Fuchu-shi, Tokyo, 183-8509, Japan

#corresponding author

REPORTS
OF THE
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
OF SHIZUOKA PREFECTURE
HAMAMATSU TECHNICAL SUPPORT CENTER

静岡県工業技術研究所
浜松工業技術支援センター研究報告

静岡県工業技術研究所
浜松工業技術支援センター
浜松市北区新都田1丁目3番3号

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHIZUOKA PREFECTURE
HAMAMATSU TECHNICAL SUPPORT CENTER

1-3-3 Shin-miyakoda, Kita-ku, Hamamatsu city, Shizuoka, 431-2103 Japan

マイクロチップレーザー試用プラットフォームの構築

光科	鷺坂芳弘
分子科学研究所	川崎泰介*
理化学研究所・分子科学研究所	平等拓範
科学技術振興機構	佐野雄二**

Construction of microchip laser platform for trial

Yoshihiro SAGISAKA, Taisuke KAWASAKI, Takunori TAIRA and Yuji SANO

A high power pulsed microchip laser, which has a pulse duration of sub-nanosecond order, had been developed in the ImPACT program. The oscillator is very compact and is small enough to be mounted on a robot hand. When a new laser is released, certain facilities that promote application developments of the laser are necessary. Therefore, a microchip laser platform for trials was constructed in the Hamamatsu Technical Support Center. It allows anyone to use microchip laser free of charge. An application for metal forming was attempted using the platform. An outline of the platform and the results of metal forming are reported in this paper.

Keywords : microchip laser, platform for trial, laser peen forming, laser induced shock wave

キーワード：マイクロチップレーザー、試用プラットフォーム、レーザーピーンフォーミング、レーザー誘起衝撃波

1 はじめに

高出力のパルスレーザーは、導入時のコストが高いことが、その導入をためらわせる要因となっている。発振器の価格のみでなく、その設置スペースや空調等の環境整備、海外製では保守、修理に手間がかかる点も負担となる。そのため、国産で安価、小型、高出力かつ設置場所を選ばない発振器が望まれている。そこで、これらの要望を満たすべく、ImPACTプログラム「ユビキタス・パワーレーザーによる安全・安心・長寿社会の実現」では、パルスの光の持続時間（パルス幅）がサブナノ秒オーダーで尖頭値がメガワットを超えるジャイアントパルス光を持つ超小型のマイクロチップレーザーを開発した¹⁻³⁾。この発振器は、パルスレーザーの普及を促進するとともに、レーザーの新たな応用展開への起爆剤となることが期待されている。

ImPACTプログラムでは、発振器の製品化を推進すると同時に、その用途開発のための環境整備を目的として、マイクロチップレーザーの試用プラットフォームを構築し、平成30年7月から一般に無料で開放している。本報では、構築したプラットフォームの概要について報

告する。さらに、本レーザーがレーザー誘起衝撃波の発生源として有効なことから、衝撃波を加工力とした塑性加工として板曲げ加工を試みたので、その加工事例について報告する。

2 マイクロチップレーザー試用プラットフォーム

一般にレーザー光の転送方法としては光ファイバーが知られているが、パルスレーザーでは、パルスエネルギーが高くパルス幅が短いほどファイバー転送が困難となり、ミラー転送が採用されるようになる。しかしミラー転送はコンタミや振動の多い製造現場では採用することが難しい。そこで図1のように超小型の発振器自体をロボットハンドなどの先端に取り付け、励起光を光ファイバーで供給し、発振器から射出したパルスレーザーを直接照射させれば、転送の問題は解決され、設置場所の制限も大きく緩和される。このような効果を狙い、分子科学研究所ではマイクロチップレーザーの高機能化・高出力化を行ってきた。マイクロチップレーザーは小さなチップ状のNd:YAG結晶またはセラミックスを発振媒体としており、既存の固体レーザーに比べ

*) 現 理化学研究所

**) 現 分子科学研究所

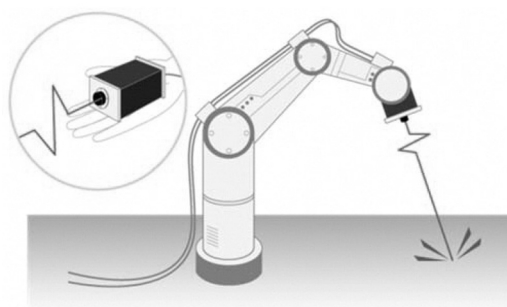


図1 ハンドヘルド型マイクロチップレーザーのイメージ³⁾

発振器を大幅に小型化できる。既に手のひらサイズのハンドヘルド型発振器も開発され、その製品化が進められている^{2,3)}。

一方、新開発のレーザーについてはその用途開発が重要であり、ユーザーが気軽にレーザーを試せる実験施設があることが望ましい。そこで浜松工業技術支援センター内に試作発振器を設置し、試用プラットフォームを開設した。設置した発振器(写真1)はハンドヘ

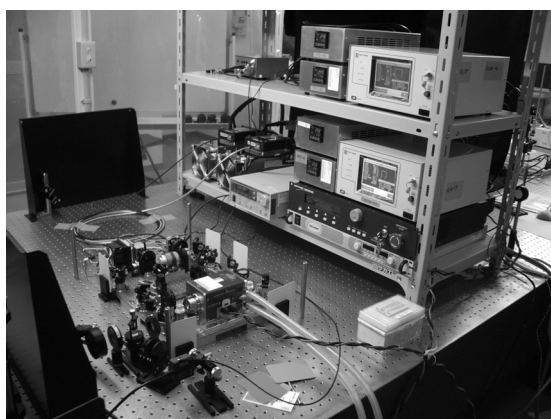


写真1 据置型マイクロチップレーザー発振器(マイクロMOPA)

ルド型より出力に余裕のある増幅器付の据置き型で、マイクロMOPA (Microchip laser based master oscillator and power amplifier) と呼ばれるものである。表1に示す標準仕様とオプションの2種類のレーザー光を発振でき、偏光はいずれも直線偏光である。

表1 マイクロチップレーザー(マイクロMOPA)の仕様

	波長	パルス幅	繰返し発振周波数	パルスエネルギー
標準仕様	1064 nm	700 ps	10 Hz	<100 mJ
オプション			100 Hz	<2.5 mJ

プラットフォームは、用途に応じて2箇所の照射場でレーザー光を照射できるようになっている。走査はい

ずれも3軸ステージにて行う。上方から光を当てる形式の縦型照射場(写真2)は水槽を備えており、水中での照射や液体を使った実験に対応できる。側方から光を当てる形式の横型照射場(写真3)は空気中での照射専用だが、光路上にスペースがあるため、途中で光学部品を置いて光を制御するのが容易となっている。

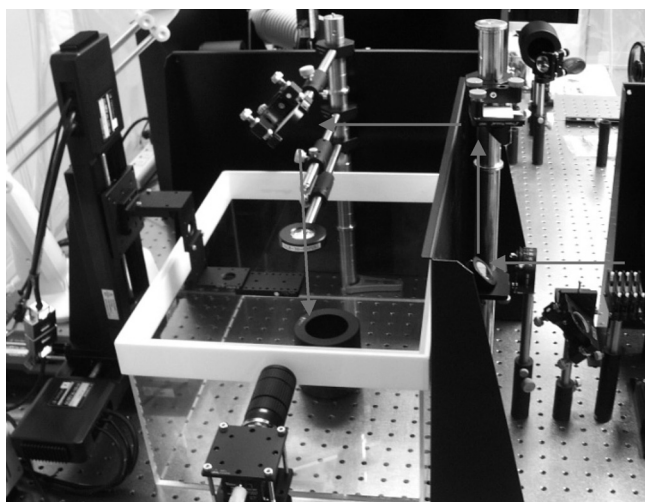


写真2 縦型照射場

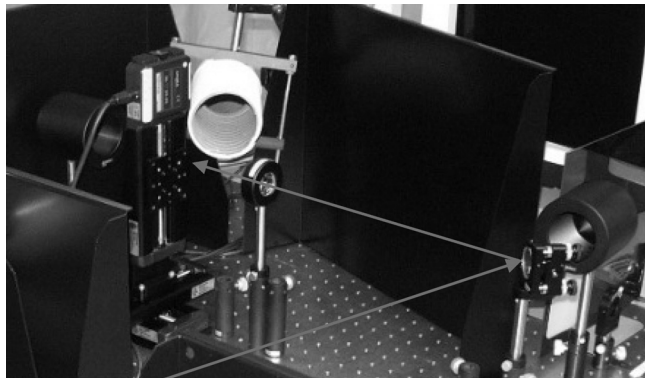


写真3 横型照射場

プラットフォームは誰でも無料で使用することができる。基本的な測定器やオシロスコープも設置してあるため、レーザーを照射しながらの計測などにも対応できる。オペレーターはセンターの職員が務めるため、レーザーの使用経験がなくても問題なく利用できる。照射後の観察には、センターの所有するレーザー顕微鏡とデジタルマイクロスコープを利用することもできる。

3 板曲げ加工への応用

このマイクロチップレーザーは衝撃波や超音波の発生源として有効であり、現在開発が行われている用途にもこれらを応用したのが多い⁴⁾。一方でこの衝撃波

は塑性加工の成形力としても有効である。そこでレーザー誘起衝撃波を利用した金属板の曲げ加工を試みた。

3.1 レーザーピーンフォーミング (LPF)

レーザーパルスを金属板表面に集光照射すると照射面は瞬間的にイオン化され高圧のプラズマが発生する。プラズマは急激に膨張しようとするが、雰囲気中の慣性が抵抗となって膨張が妨げられるため照射面にも圧力がかかり、板内には衝撃波が伝播する（レーザー誘起衝撃波）。雰囲気中の慣性が大きいほどプラズマの膨張が抑制されて衝撃波が強力になるため、水中で照射するのが有効とされている。

照射面は衝撃波によって板厚方向に圧縮されるとともに板面方向に延びるように塑性変形する（図2 (a)）。レーザーを走査してこの変形を蓄積させると板は逐次的に照射面を凸とする方向に湾曲していく（図2 (b)）。この挙動を利用した板材成形法をレーザーピーンフォーミング (Laser Peen Forming、以下LPF) と呼び、本報ではこれを板曲げに応用した。

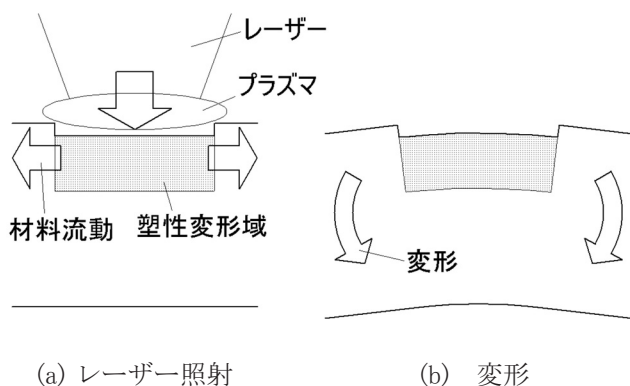


図2 レーザーピーンフォーミングの加工原理

浜松工業技術支援センターでは、以前からフェムト秒レーザーによるLPFを板曲げに用いてきた⁵⁾が、板厚が0.1mm程度の箔材までしか成形できず、実用性が低かった。一方、マイクロチップレーザーは、パルスエネルギーが高く、さらに強力な衝撃波を期待できる。そこでマイクロチップレーザーで、より厚い板材の成形の可否を検証した。

3.2 実験方法

プラットフォームの縦型照射場（写真2）で標準仕様（表1）のレーザーを用いた。試験片は金属板を

10mm×50mmにせん断したものである。図3のように試験片を片持ち固定して水中に設置し、焦点距離100mmのレンズで集光した光を水面を通して板表面に照射した。板表面はデフォーカス量 z だけ集光点から光源側にずらした。水面の位置は集光点から35mm上方とした。ステージの走査速度1mm/sにて、自由端側から0.1mmピッチでずらしながら試験片幅方向への線走査を複数回行った。

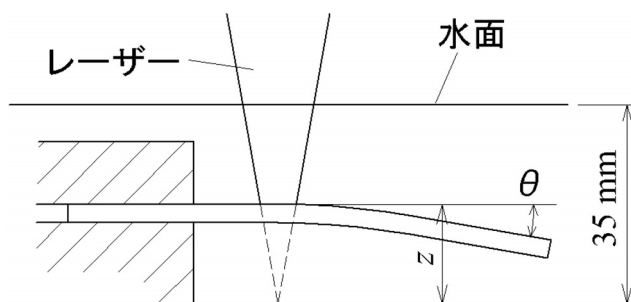
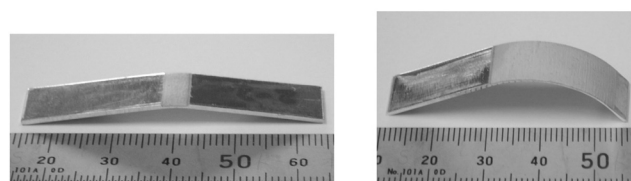


図3 実験方法概略

3.3 実験結果

LPFではビームを集光した方が、フルエンス（単位面積当たりのパルスエネルギー）が増大するため、変形量が大きくなる傾向がある⁵⁾。しかし水中では集光しすぎると光が水に吸収されてしまうため、逆に変形量が落ちることが判明した。最も変形効率が良いのは $z=6$ mmのときであった。そこで $z=6$ mm、パルスエネルギー30mJで曲げ加工した事例を写真4、5に示す。



(a) 走査回数41回 (b) 走査回数241回

写真4 純アルミニウムの曲げ加工例（板厚1mm）

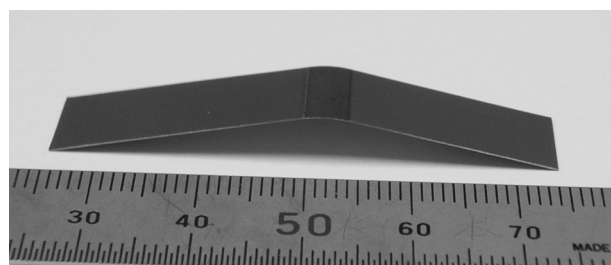


写真5 純チタンの曲げ加工例（板厚0.2mm）

写真4は板厚1 mmの純アルミニウム (A1100) に表記の回数レーザーを走査した例である。写真5は板厚0.2mmのJIS 1種純チタンを加工した例である。いずれも照射面を凸とする一方曲げができており、LPFでこれらの板材の成形が可能なのが確認できた。ある程度実用的な板厚の金属板に適用できる可能性が示されたといえる。

4 まとめ

ImPACTプログラムにて開発されたマイクロチップレーザーの試用プラットフォームについて報告した。平成30年度中にはパルスエネルギー>2.5mJのハンドヘルド型試作機も設置される予定であり、2台体制でより幅広い実験に対応できるようになる。

また、本プラットフォームを用いて板曲げ加工を行い、実用的な板厚を成形できる可能性が示された。本法は金型を用いない逐次成形法の一つで、将来需要が見込まれる多品種少量生産に対応できる加工法である。今後は本法の適用範囲の見極めを行っていく。

謝辞

本研究は総合科学技術・イノベーション会議が主導

する革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) の一環として実施したものです。

参考文献

- 1) Sakai H. et al. : >1 MW peak power single-mode high brightness passively Q-switched Nd³⁺ : YAG microchip laser. Optics Express, 16 (24), 19891-19899 (2008) .
- 2) Yahia V. et al. : High brightness energetic pulses delivered by compact microchip-MOPA system. Optics Express, 26 (7), 8609-8618 (2018) .
- 3) 平等拓範 : 100MWに迫る手のひらサイズのマイクロチップレーザーの開発. OPTRONICS, 436, 156-161 (2018) .
- 4) 佐野雄二 他 : ImPACTプログラムにおけるマイクロチップレーザー製品化と適用技術開発. 第90回レーザー加工学会講演論文集, p.139-143, 東京 (2018) .
- 5) 鷺坂芳弘 : 超短パルスレーザーピーンフォーミングによる薄板のダイレス曲げ. ぷらすとす, 1 (3), 180-184 (2018) .

各種金属腐食生成物及び表面処理工程液の元素及び化合物情報のデータベース化

材料科 吉岡正行 植松俊明 菊池圭祐* 望月智文 伊藤芳典

Creation of a database of information about elements and inorganic compounds in various metal corrosion products and surface treatment process liquids

Masayuki YOSHIOKA, Toshiaki UEMATSU, Keisuke KIKUCHI,
Tomofumi MOCHIZUKI and Yoshinori ITOH

Products with metal plating and/or surface treatment are rarely found to have a poor appearance due to corrosion and discoloration.

In general, causes of a poor appearance are investigated by means of element analysis.

So, in this research, we experimentally generated corrosion and discoloration on products with metal plating and/or surface treatment. In this regard, we carried out an element analysis using a fluorescence X-ray analyzer and compound analysis using an infrared spectroscopy analyzer.

As a result, a large amount of data on corrosion products of various metals was acquired and analyzed, and a database was created using this data.

Ultimately, we have been able to identify the cause of many cases of corrosion and discoloration brought in by customers.

Keywords : surface treatment, corrosion products, element analysis, compound analysis

キーワード : 表面処理、腐食生成物、元素分析、化合物分析

1 はじめに

輸送機器産業分野における世界的なEV化の流れを受け、モーター、バッテリー、電装品等に必要な各種電極材料（端子、接点等）用のめっきとして、Ag（銀）、Sn（錫）、Cu（銅）めっきの需要は増加傾向にあり、さらに構造材・筐体における軽量化の主役のひとつであるAl（アルミニウム）材の表面処理品の需要増も予測されている。

出荷前後のめっき等金属表面処理製品に発見される腐食・変色等の外観不良について、それらの生産ラインには多種多様な薬品・薬液等の腐食促進要因が存在するため、表面処理企業は原因の特定と対応・対策に苦慮している。

従来、それらの原因調査のアプローチ手法の一つである「元素分析」だけでは原因と思われる薬品・薬液等の特定には不十分なケースが多かった。理由として、工場内の工程には多種の薬品・薬液が存在し、それらに含まれる成分元素はCl（塩素）、S（硫黄）、Na（ナトリウム）、K（カリウム）等の元素が多いことか

ら、これらが検出されても特定に至らないためである。そこで我々は化合物に関する情報取得の必要性・重要性に着目し、FT-IR（フーリエ変換赤外分光分析）の利活用を試みることにした。

FT-IRは有機化合物だけに留まらず、無機化合物にも適用できる化合物分析の手法として優れた手法であることはあまり知られていない。それは、一般に無機化合物の赤外吸収スペクトルは有機化合物ほど半価幅が小さい明瞭な吸収ピークが得られないこと、また有機化合物のようにデータベースデータ・ライブラリが装置に附属していなかったり市販されていないことにより周知がされず、有効活用がなされていないのが現状である。

そこで、各種表面処理を施した試験片にそれぞれの処理工程の薬品・薬液を実験的に滴下し生じさせた腐食・変色箇所生成物について、XRF-EDXによる簡易元素分析データとFT-IRによる化合物分析データの取得、解析、データベース構築という複合的・多角的なアプローチによって、腐食・変色の発生原因の特定率を向上させることを目的として本研究を実施した。

*) 現 工業技術研究所 工芸科

2 方法

2.1 試料

輸送機器部品用として現時点で最も広く利用されている4種類のZn（亜鉛）系めっき（①アルカリ浴Zn：工程液9種、②塩化浴Zn：工程液8種、と高耐食性の③Zn-Ni：工程液6種、④Zn-Fe：工程液6種）、そして前述のとおり今後EV向けの需要増が見込まれる、⑤Agめっき×工程液6種、⑥Snめっき×工程液6種、⑦Cuめっき×工程液6種、合計でめっき7種類に対して工程液全47種類を実験に用いた。

また、今後軽量化の主役として期待されるAl基材用表面処理の代表である①装飾Crめっき（Cr/Ni下地）：工程液10種、②無電解Ni-P（中リン）めっき：工程液17種、③無電解Ni-P（中高リン）めっき：工程液17種、④白色アルマイト処理A5052（Al合金）：工程液8種、⑤黒色アルマイト処理A5052（Al合金）：工程液8種、⑥アルマイト処理ADC12（アルミダイカスト材）：工程液6種、合計でめっき・表面処理6種類に対して工程液全66種類を実験に用いた。

また、それらの表面処理品とは別に、表面処理基材として広く用いられている鉄鋼、Al、Cu、Zn等については、底部に水を張ったデシケーターにテストピースを入れ、それを70℃程度に設定したウォーターバスで保持することで簡易な「高温・高湿」環境を作り、薬品・薬液由来で無い腐食・変色を発生させるなど、現実的かつ汎用的な腐食原因調査のニーズへの対応が可能なデータ取得を試みた。

2.2 FT-IRによる化合物分析の有効性を示す事例

図1に、白色粉体サンプルのXRF-EDXによる元素分析結果を示す。本装置の分析対象元素は、原子番号が11：Na以上の元素である。Ca（カルシウム）の存在のみが認められている。

図2には、同じサンプルをEPMA（電子線マイクロ

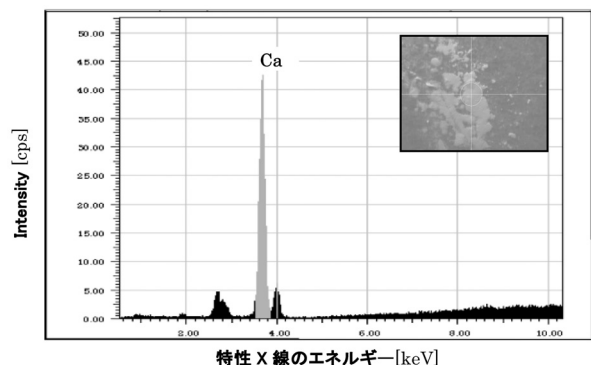


図1 XRF-EDX分析による未知白色粉体試料の元素データ

アナライザ) で元素分析した結果を示す。本装置の分析対象元素は、原子番号が5：B（ホウ素）以上の元素である。Ca以外に、C（炭素）、O（酸素）の存在が認められている。

以上の結果から、このサンプルはCaCO₃（炭酸カ

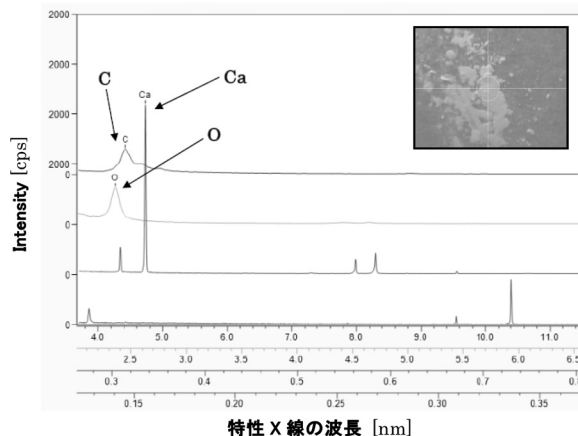


図2 EPMA分析による未知白色粉体試料の元素データ

ルシウム）単体、あるいはCaO₃（酸化カルシウム）と有機化合物、もしくはCa(OH)₂（水酸化カルシウム）と有機化合物と推測されるが、元素分析ではここまでの限界であり、特定することはできない。

図3に、同じサンプルをFT-IRで分析した結果を示す。試薬の炭酸カルシウムの赤外吸収スペクトルデータと酷似していることから、白色粉体サンプルは炭酸カルシウムであると考えられる。このように、波長2.5 μm～15 μmの範囲の中赤外域に、混ざりものが少なく特徴的な赤外吸収スペクトルを呈する化合物であるなら、特定まで可能ということがわかる。

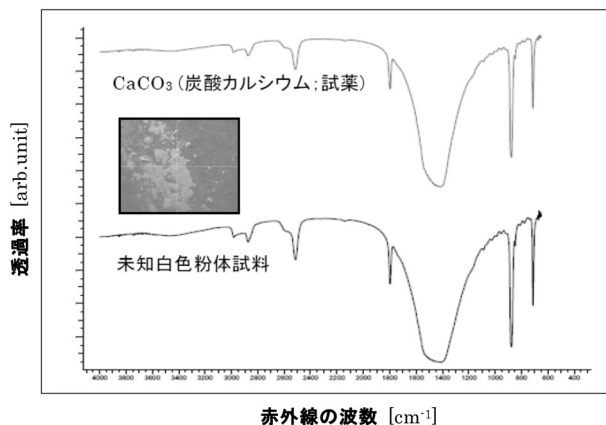


図3 FT-IR分析による未知白色粉体試料の赤外吸収スペクトル

参考までに、図4に同じサンプルをXRD（X線回折）測定した結果を示す。こちらも化合物としての情報が得られ、FT-IRと同様に試薬の炭酸カルシウムのデータとほぼ一致していることから、特定に活用できる。しかし、XRDで回折ピークを呈するのは結晶状態にあり、結晶性が高い化合物である必要があるため、一般に結晶性が低い金属の腐食生成物は回折ピークが得られないケースがほとんどである。それに対しFT-IRはその化合物の結晶性に関わらず赤外吸収スペクトルデータが取得できる。

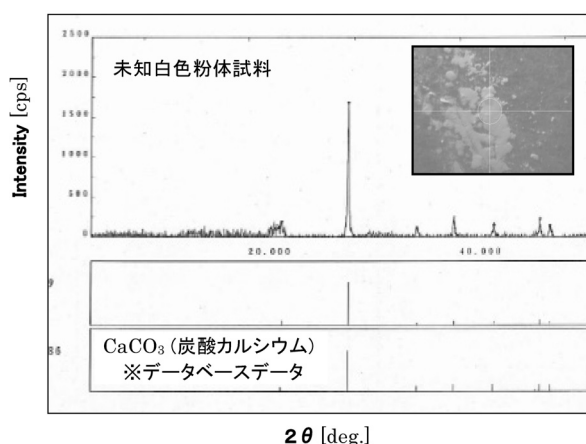


図4 XRD測定による未知白色粉体試料のX線回折パターン

スループット（＝一般的には単位時間当たりの処理能力の意味）の観点では、FT-IRが1測定あたり数分程度の所要時間に対してXRDは1測定あたり30分程度かかる。さらにデータの取り扱いの観点では、近年のFT-IRのソフトウェアには自身で測定したスペクトルデータをデータベースに登録することで、その後の未知試料の検索に利用できるというオリジナルデータベース機能が附属しているものがほとんどであり、その機能の活用が今回のポイントであることから、化合物データはFT-IRのみで取得することとした。

なお、FT-IRではほとんどの金属酸化物は中赤外域に吸収ピークが現れないため分析ができないが、金属の腐食生成物は一般に水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、塩化物等であることから特異な赤外吸収スペクトルが得られると予測した。

2.3 装置及び測定条件

<XRF-EDX：蛍光X線EDX分析装置>

(株)日立ハイテクサイエンス SEA5120A

- ・ X線管球電圧：50 kV（電流値は自動設定）
- ・ 分析面積：φ0.1mm、分析時間：180秒

<FT-IR：フーリエ変換赤外分光分析装置>

日本分光(株) FT/IR 4200、IRT-3000

- ・ 測定モード：KBr（臭化カリウム）透過法
- ・ 分析面積：100 μm × 100 μm
- ・ 測定波数域：4,000～650cm⁻¹
（波長域として：2.5 μm～15.3 μm）
- ・ 分解能：4 cm⁻¹
- ・ スキャン回数：32回

2.4 工程液滴下試験

2.1の各めっき・表面処理テストピースそれぞれに各工程液（図5）をガラス棒で滴下し、室内に放置した。そのほとんどが数日以内に反応（生成物の析出）もしくは水分だけが蒸発して乾固（乾燥固化）した（図6）。後者は反応が無い組み合わせ（例えばCrめっきやNiめっき上のアルカリ脱脂液等の滴下）のケースにあたる。



図5 工程・薬品

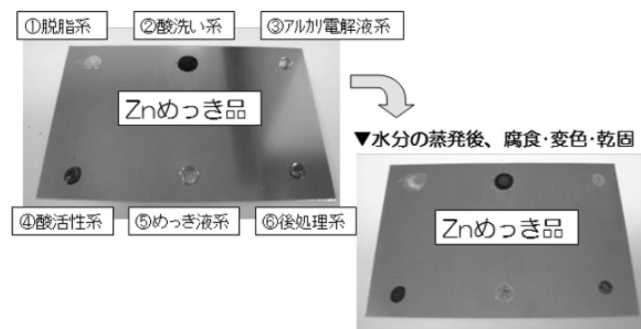


図6 工程液滴下試験の一例

ここで重要な現象として、工程液滴下後生成・乾固物について、元素は発生から経時変化によって変化は

無いはずであるが、化合物状態は変わることが予想される。しかしその経時変化を追っていくとデータ数が膨大になり過ぎてしまう懸念があった。これについては、協力企業における実際の現場で、腐食・変色が発見され問題になるのは出荷前後数日から1週間以内であることが圧倒的に多いとの情報から、今回は全て生成後数日から1週間以内に化合物データを取得することとした。

3 結果と考察

3.1 取得データ

XRF-EDXによる元素データ、FT-IRによる化合物データ共に、同一生成物（腐食・変色）内でも採取箇所による差異があること考慮し、複数箇所を分析し、有意な差異があった場合は別のデータ（ID）として登録した。

その結果、元素データ199点、化合物データ374点、合計で573点のデータを取得した。

また、前述の基材系金属材料の腐食生成物のデータ、さらに著者らがこの10年間に於いて本研究と関連する系統的な研究テーマ内で取得した金属腐食生成物データ約250点も併せると、800点を超えるデータを取得するに至った。

3.2 データ解析の流れ

図7～9に、本データベースを活用したデータ解析の流れを示す。

①サンプルは実体顕微鏡で観察しながら尖刃刀で採取し、各分析に供する（図7）。

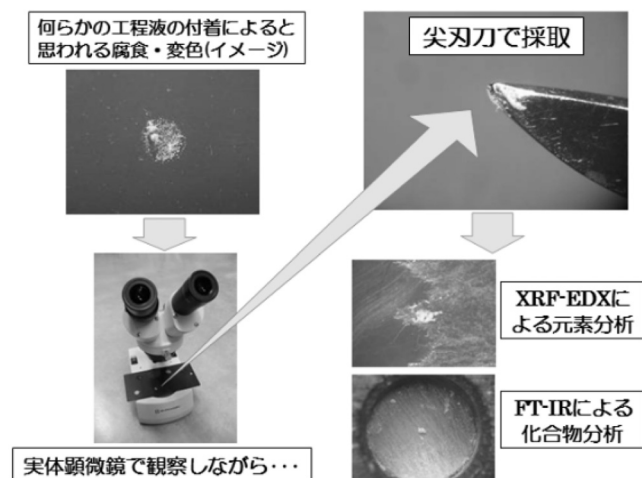


図7 解析の流れ①

②先にXRF-EDXによる元素分析を行い、その元素データ（MS-Wordファイル）をFT-IRのソフトウェアの

デスクトップに置いておく。続けて速やかにFT-IR分析を行う（図8）。

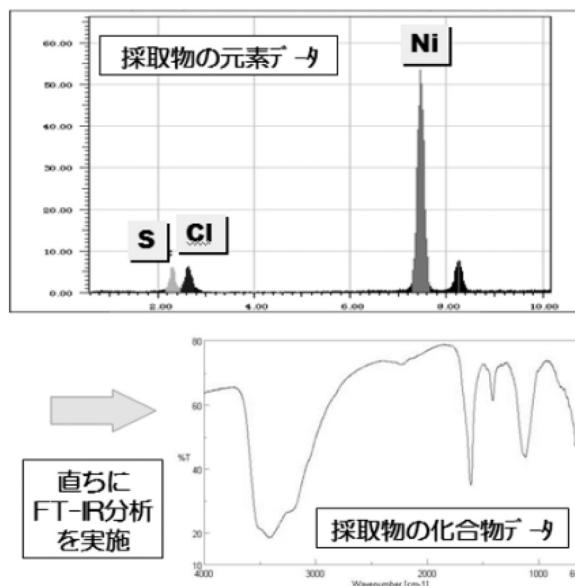


図8 解析の流れ②

③FT-IRのソフトウェアに附属するデータベース検索機能を利用し、コンピュータが独自の判定基準で類似度順にリストアップした候補の赤外吸収スペクトルデータのIDをチェックする（図9）。

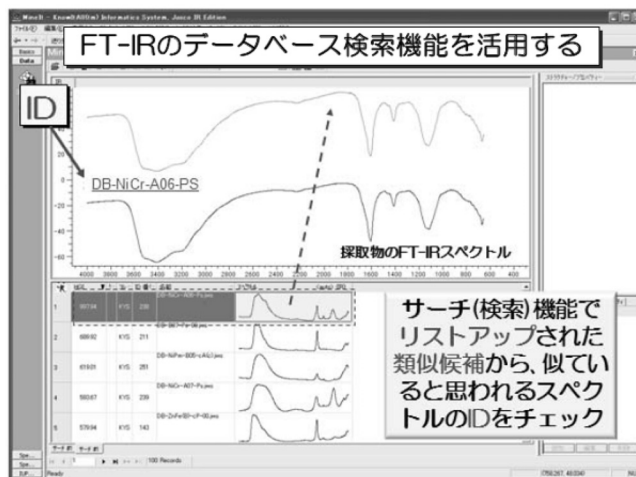


図9 解析の流れ③

④そのIDをFT-IRのデスクトップ上に置いたExcelファイルにまとめた表内のIDと照合し、Excelの機能でハイパーリンクをさせておいた元素データと、①で取得した元素データとを見比べ、類似しているか判断する。

そこで元素データが明らかに異なる場合は、FT-IRスペクトルデータが偶然類似していただけと考えられるため、データベース検索画面に戻り、他のIDを探す。

【報告】

妥当な判定に至るまで、この操作を繰り返す。

3.3 有効活用事例

以下に本研究が実際の場面で有効に活用された事例を記す。

本研究の協力企業から、めっき製品表面に図10のような素性不明の腐食・変色生成物（工程液が乾固しただけの可能性も含む）が発見され持ち込まれた。めっきは「装飾Crめっき（Cr／3層Ni下地／基材）」である。図11にこのめっきの3層構造のイメージ図を示す。中央の「トリニッケル」層の効果により、光沢層・半光沢層の2層Ni下地めっき品よりもさらに耐食性が高いめっきであるとされている。



図10 素性不明の生成物

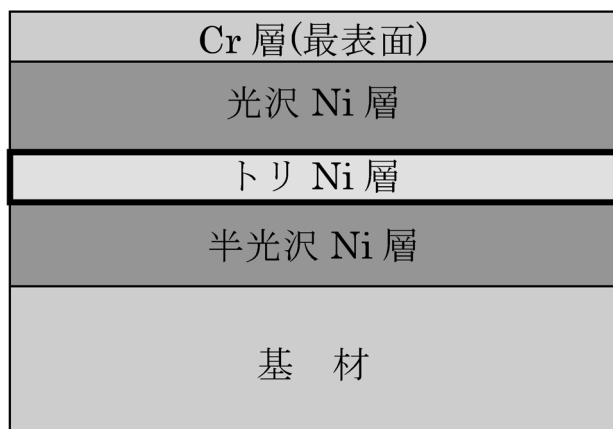


図11 3層Ni下地タイプの装飾Crめっきの層構造

図12に、素性不明生成物、半光沢Niめっき液滴下後生成物、トリNiめっき液滴下後生成物、光沢Niめっき液滴下後生成物の元素データを示す。全てNi、S、Clのみが検出されている。ここでSは、Niめっき液の主成分である硫酸ニッケルと、添加剤である光沢剤（一般にSを含む有機化合物）のどちらにも含まれている元

素であり、この結果だけではどちらの工程液の付着であるかの特定には至らないが、Sの存在がClよりも顕著であるという点で素性不明生成物は光沢Niめっき液もしくはトリNiめっき液のどちらかの付着によるものであることが推測される。

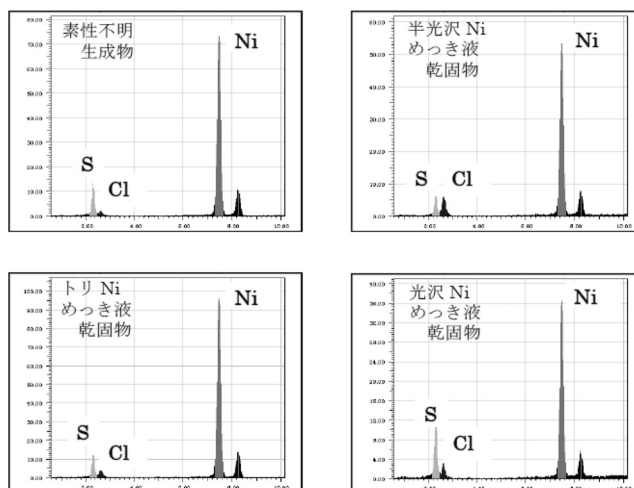


図12 素性不明生成物と3種Niめっき工程液乾固物の元素データ

そこで、続けてそれらをFT-IR分析したデータを図13に示す。この結果から今回の素性不明生成物はトリNiめっき液の滴下後乾固物に酷似していることがわかり、原因の特定に至った。

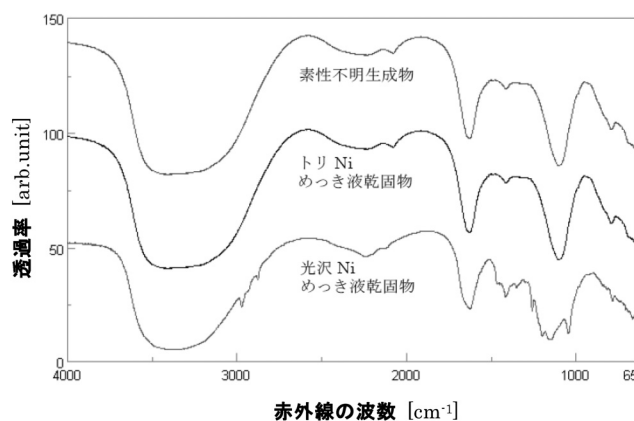


図13 素性不明生成物とトリNi・光沢Niめっき工程液乾固物のFT-IRデータ

本事例から、本研究における化合物分析の有効性・有用性が確認された。

4 まとめ

今後・将来、需要増が見込まれる、各種めっき等表面処理製品における腐食・変色の発生原因の特定

率を向上させることを目的として、「複合的・多角的なアプローチ」による腐食生成物の元素データ・化合物データに関するデータベースを作成した。

表面処理の工程液は他の薬品メーカー製でも成分や特徴は類似しているケースが多いので、協力企業以外の表面処理関連企業や金属部品製造企業で発生した不良への対応も可能となる。実際、既に協力企業以外の多数の企業における、めっき等表面処理製品及

び多くの金属製品の腐食・変色原因の特定に活用されている。

謝辞

本研究の実施にあたり、ご協力いただきました神谷理研(株)、(株)山田、三光製作(株)のご関係者の皆様に感謝申し上げます。

研究開発用公共施設の経済波及効果

浜松工業技術支援センター 大川勝正*

Economic Ripple Effect of Public Facilities for Stimulating Research and Development

Katsumasa OOKAWA

We estimated the economic ripple effect (primary effect) of public facilities for stimulating research and development using a multi-regional input-output table. As an example subject, an EMC (electromagnetic compatibility) test site for automobile electrical equipment was used.

The inter-regional trade coefficient is obtained by a non-survey method. Shizuoka Prefecture - Aichi Prefecture - Kanagawa Prefecture - country region between input-output tables (105 sector table) was created by Perfect separation method. It is possible to identify the repercussion effect of demands on production, such as "How much production will be induced directly/indirectly in each industry if one unit of demand in a certain industry is generated" by creating a coefficient $((I-TA)^{-1})$ based on the table.

Facilities services cause businesses to incur research and development expenses. These research and development expenses, which are paid by the private sector, are calculated from the estimated availability of facilities and private fees.

The Science and Technology Survey Report by the Ministry of Internal Affairs and Communications suggests what percentage of sales is represented by research and development costs. Production is expected to increase research and development costs from the estimated percentage calculated. The economic ripple effect is estimated from the increase in production and the Inter-Regional input-output table.

The economic ripple effect of the EMC test sites is expected to be 21 billion yen a year. In the 6,100 million yen obtained in Shizuoka Prefecture, bounding-buck effects obtained from Aichi Prefecture and Kanagawa Prefecture were 170 million yen.

Keywords : Economic ripple effect, cost benefit, multi-regional input-output table, public research organization, electromagnetic compatibility
キーワード : 経済波及効果、費用便益、産業連関表、公設試験研究機関、電磁両立性

1 はじめに

地方公共団体は、工業系の試験研究機関（以下、「公設試験研究機関」）を設置しているが、当該地域にどの程度の経済波及効果を及ぼしているか、具体的な数値を示して説明するのは難しく、課題となっている。

公設試験研究機関に関しては、これまで様々な調査や研究が進められてきた¹⁻⁷⁾が、この経済波及効果や費用便益を数値化している例はほとんど見られない。費用便益の数値化例には、佐脇の報告がある⁸⁾。佐脇は、主に代替法^{9,10)}を用いて費用便益を計算している。

経済波及効果の数値化は、利用者へのアンケート

調査による事例¹¹⁻¹⁴⁾が見られる。これらは最も実態に近いものと推察されるが、手間と時間がかかるとともに、生産誘発効果は配慮されない。また、新たな施設等を整備する場合、利用者が不明確である。

このような中、静岡県工業技術研究所は、新たに車載機器用EMC試験施設を整備^{15,16)}することとなった。本整備にあたり、経済波及効果（一次波及効果）の推計を試みることにした。

1.1 施設整備の背景

静岡県の輸送用機械器具製造業は、4兆2千億円¹⁷⁾を占める基幹産業であり、この内の自動車部品は66%¹⁸⁾を占めると推察される。

*) 現 沼津工業技術支援センター

近年、本業界では電装化が進み、国内で高い成長を示しており、世界市場も、車載電装システムは2025年には2014年の2倍となる29兆7千億円になると予想されている¹⁹⁾。

このような車載電装品は、国際規格やメーカーから要求される仕様、性能を満たしている必要がある。なかでも、電磁両立性 (Electromagnetic compatibility : EMC) 試験は、必須の項目である。この試験環境、測定機器等は高額なので中小企業が整備するのは難しい。中小企業は、民間や公設の試験施設を利用することになる。公設では、遠方4箇所に限られ、利便性が悪い。民間では、愛知県、神奈川県に集積しており、県内には2施設程度しかない。電磁ノイズに対する規制強化が進むなか、対応に苦慮している企業も出てきている²⁰⁾。EMC試験施設の不足は、製品開発の進捗を遅滞させ、競争力の低下を招く。試験施設の整備は、製品開発を進める中小企業等にとって有益であることが期待される。

1.2 経済波及効果

施設の試験サービスの経済波及効果は、直接的に企業にもたらされる生産額の増加分である直接効果と関連産業にもたらされる間接効果 (生産誘発効果) となる。想定される利用者の業種は、図1に示す。県

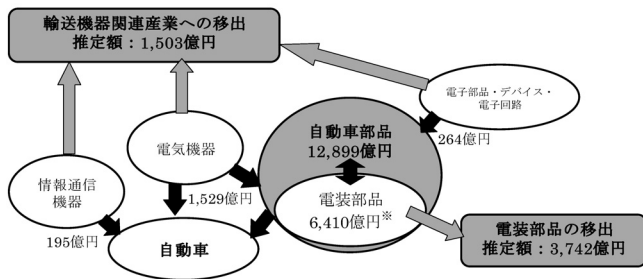


図1 次世代自動車対応機器開発支援拠点の利用者の想定

平成23年度静岡県産業連関表¹⁸⁾、平成23年度商品流通量調査¹⁴⁾等を参考に推計。ただし、推計できる統計データがなかった輸出額は、除く。

※ 自動車部品における電装部品関係の割合^{23~27)}から算出。

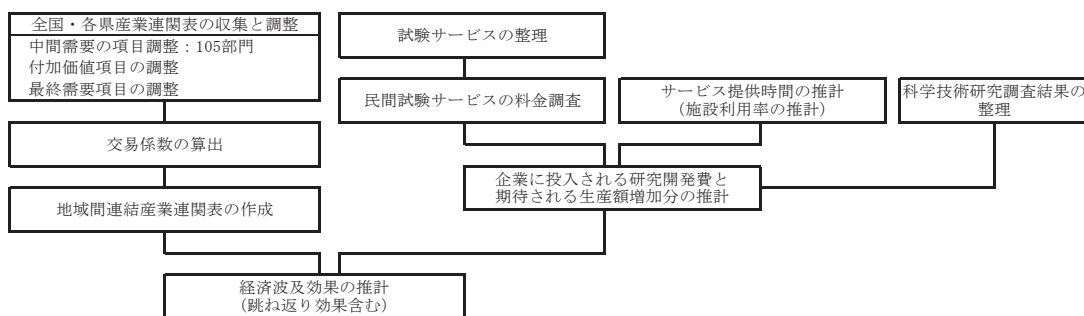


図3 経済波及効果推計の主要フロー

内外の利用者が想定され、近隣では愛知県²⁸⁾や神奈川県²⁹⁾があり、静岡県と密接な関係にある (図2)。隣接県の利用は、県内企業に受発注増をもたらし、跳ね返り効果が期待される。

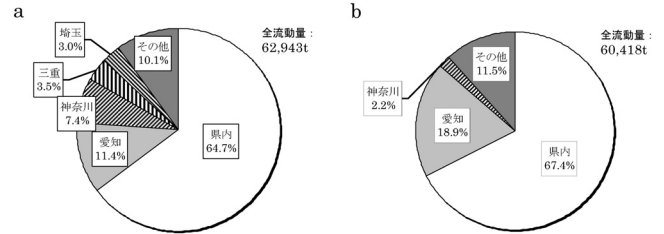


図2 静岡県における他地域との自動車部品流動量関係

a : 静岡県発自動車部品の流動量割合、
b : 静岡県着自動車部品の流動量割合。2010年第9回全国貨物純流動調査³⁰⁾から作図。

県内のみを対象とする時は、県の産業連関表¹⁸⁾を用いて分析³¹⁾できる。他の地域の影響が大きい場合、地域間産業連関表が有効となる。特に他地域からの跳ね返り効果を調べるには、完全分離法の並列的拡張による地域間産業連関表^{32~35)}が有効である。

そこで、静岡県-愛知県-神奈川県-その他 (全国) の地域間産業連関表を作成し、跳ね返り効果を含めた経済波及効果分析を試みることにした。

経済波及効果推計の主要フローは、図3に示す。

試験施設等について、産業連関分析を適用した例³⁶⁾は少ない。これは、研究開発費が企業等の生産額に及ぼす影響の数値化が難しいためと推察される。整備する施設は研究開発目的に限定されているため、このサービスは、企業が支出する研究開発費と見なすことができる。研究開発費が実際の生産額にどのように影響を及ぼすのかという課題に関しては、科学技術研究調査結果^{37~39)}を用いた推計を試みることにした。同調査では、総売上高に対する社内使用研究費比率を示している。この割合を用いて、投じた研究開発から期待される総売上高の増額分を推計できると考えた。た

表1 全国及び各県の中間需要（内生部門）統合中分類の項目と調整

全国 (105部門)	静岡県 (109部門)	愛知県 (110部門)	神奈川県 (108部門)	調整後 (105部門)
耕種農業	耕種農業	耕種農業	耕種農業	耕種農業
畜産	畜産	畜産	畜産	畜産
農業サービス	農業サービス	農業サービス	農業サービス	農業サービス
林業	林業	林業	林業	林業
漁業	漁業	漁業	漁業	漁業
金属鉱物	金属鉱物	金属鉱物	金属鉱物	金属鉱物
石炭・原油・天然ガス	石炭・原油・天然ガス	石炭・原油・天然ガス	石炭・原油・天然ガス	石炭・原油・天然ガス
非金属鉱物	非金属鉱物	非金属鉱物	非金属鉱物	非金属鉱物
食料品	食料品	食料品	食料品	食料品
飲料	飲料	飲料	飲料	飲料
飼料・有機質肥料（別掲を除く。）	飼料・有機質肥料（別掲を除く。）	飼料・有機質肥料（別掲を除く。）	飼料・有機質肥料（別掲を除く。）	飼料・有機質肥料（別掲を除く。）
たばこ	たばこ	たばこ	たばこ	たばこ
繊維工業製品	繊維工業製品	繊維工業製品	繊維工業製品	繊維工業製品
衣服・その他の繊維既製品	衣服・その他の繊維既製品	衣服・その他の繊維既製品	衣服・その他の繊維既製品	衣服・その他の繊維既製品
木材・木製品	木材・木製品	木材・木製品	木材・木製品	木材・木製品
家具・装備品	家具・装備品	家具・装備品	家具・装備品	家具・装備品
パルプ・紙・板紙・加工紙	パルプ・紙・板紙・加工紙	パルプ・紙・板紙・加工紙	パルプ・紙・板紙・加工紙	パルプ・紙・板紙・加工紙
紙加工品	紙加工品	紙加工品	紙加工品	紙加工品
印刷・製版・製本	印刷・製版・製本	印刷・製版・製本	印刷・製版・製本	印刷・製版・製本
化学肥料	化学肥料	化学肥料	化学肥料	化学肥料
無機化学工業製品	無機化学工業製品	無機化学工業製品	無機化学工業製品	無機化学工業製品
石油化学基礎製品	石油化学基礎製品	石油化学基礎製品	石油化学基礎製品	石油化学基礎製品
有機化学工業製品（石油化学基礎製品を除く。）	有機化学工業製品（石油化学基礎製品を除く。）	有機化学工業製品（石油化学基礎製品を除く。）	有機化学工業製品（石油化学基礎製品を除く。）	有機化学工業製品（石油化学基礎製品を除く。）
合成樹脂	合成樹脂	合成樹脂	合成樹脂	合成樹脂
化学繊維	化学繊維	化学繊維	化学繊維	化学繊維
医薬品	医薬品	医薬品	医薬品	医薬品
化学最終製品（医薬品を除く。）	化学最終製品（除医薬品）	化学最終製品（医薬品を除く。）	化学最終製品（医薬品を除く。）	化学最終製品（医薬品を除く。）
石油製品	石油製品	石油製品	石油製品	石油製品
石炭製品	石炭製品	石炭製品	石炭製品	石炭製品
プラスチック製品	プラスチック製品	プラスチック製品	プラスチック製品	プラスチック製品
ゴム製品	ゴム製品	ゴム製品	ゴム製品	ゴム製品
なめし革・毛皮・同製品	なめし革・毛皮・同製品	なめし革・毛皮・同製品	なめし革・毛皮・同製品	なめし革・毛皮・同製品
ガラス・ガラス製品	ガラス・ガラス製品	ガラス・ガラス製品	ガラス・ガラス製品	ガラス・ガラス製品
セメント・セメント製品	セメント・セメント製品	セメント・セメント製品	セメント・セメント製品	セメント・セメント製品
陶磁器	陶磁器	陶磁器	陶磁器	陶磁器
その他の窯業・土石製品	その他の窯業・土石製品	その他の窯業・土石製品	その他の窯業・土石製品	その他の窯業・土石製品
鉄鉄・粗鋼	鉄鉄・粗鋼	鉄鉄・粗鋼	鉄鉄・粗鋼	鉄鉄・粗鋼
鉄屑	鉄屑	鉄屑	鉄屑	鉄屑
鋼材	鋼材	鋼材	鋼材	鋼材
鋳造品	鋳造品	鋳造品	鋳造品	鋳造品
その他の鉄鋼製品	その他の鉄鋼製品	その他の鉄鋼製品	その他の鉄鋼製品	その他の鉄鋼製品
非鉄金属製錬・精製	非鉄金属製錬・精製	非鉄金属製錬・精製	非鉄金属製錬・精製	非鉄金属製錬・精製
非鉄金属加工製品	非鉄金属加工製品	非鉄金属加工製品	非鉄金属加工製品	非鉄金属加工製品
建設・建築用金属製品	建設・建築用金属製品	建設・建築用金属製品	建設・建築用金属製品	建設・建築用金属製品
その他の金属製品	その他の金属製品	その他の金属製品	その他の金属製品	その他の金属製品
はん用機械	はん用機械	はん用機械	はん用機械	はん用機械
生産用機械	生産用機械	生産用機械	生産用機械	生産用機械
業務用機械	業務用機械	業務用機械	業務用機械	業務用機械
電子デバイス	電子デバイス	電子デバイス	電子デバイス	電子デバイス
その他の電子部品	その他の電子部品	その他の電子部品	その他の電子部品	その他の電子部品
産業用電気機器	産業用電気機器	産業用電気機器	産業用電気機器	産業用電気機器
民生用電気機器	民生用電気機器	民生用電気機器	民生用電気機器	民生用電気機器
電子応用装置・電気計測器	電子応用装置・電気計測機	電子応用装置・電気計測器	電子応用装置・電気計測器	電子応用装置・電気計測機
その他の電気機械	その他の電気機器	その他の電気機械	その他の電気機械	その他の電気機器
通信機械・同関連機器	通信機械・同関連機器	通信機械・同関連機器	通信機械・同関連機器	通信機械・同関連機器
電子計算機・同附属装置	電子計算機・同附属装置	電子計算機・同附属装置	電子計算機・同附属装置	電子計算機・同附属装置
乗用車	乗用車	乗用車	乗用車	乗用車
その他の自動車	その他の自動車	その他の自動車	その他の自動車	その他の自動車
自動車部品・同附属品	自動車部品・同附属品	自動車部品・同附属品	自動車部品・同附属品	自動車部品・同附属品
船舶・同修理	船舶・同修理	船舶・同修理	船舶・同修理	船舶・同修理
航空機・同修理	航空機・同修理	航空機・同修理	航空機・同修理	航空機・同修理
その他の輸送機械・同修理	その他の輸送機械・同修理	その他の輸送機械・同修理	その他の輸送機械・同修理	その他の輸送機械・同修理
その他の製造工業製品	その他の製造工業製品	その他の製造工業製品	その他の製造工業製品	その他の製造工業製品
再生資源回収・加工処理	再生資源回収・加工処理	再生資源回収・加工処理	再生資源回収・加工処理	再生資源回収・加工処理
建築	建築	住宅建築	建築	建築
非住宅建築	非住宅建築	非住宅建築	非住宅建築	非住宅建築
建設補修	建設補修	建設補修	建設補修	建設補修
公共事業	公共事業	公共事業	公共事業	公共事業
その他の土木建設	その他の土木建設	その他の土木建設	その他の土木建設	その他の土木建設
電力	電力	電力	電力	電力
ガス・熱供給	ガス・熱供給	ガス・熱供給	ガス・熱供給	ガス・熱供給
水道	水道	水道	水道	水道
廃棄物処理	廃棄物処理	廃棄物処理	廃棄物処理	廃棄物処理
商業	商業	卸売	商業	商業
小売	小売	小売	小売	小売
金融・保険	金融・保険	金融・保険	金融・保険	金融・保険
不動産仲介及び賃貸	不動産仲介及び賃貸	不動産仲介及び賃貸	不動産仲介及び賃貸	不動産仲介及び賃貸
住宅賃貸料	住宅賃貸料	住宅賃貸料	住宅賃貸料	住宅賃貸料
住宅賃貸料（帰属家賃）	住宅賃貸料（帰属家賃）	住宅賃貸料（帰属家賃）	住宅賃貸料（帰属家賃）	住宅賃貸料（帰属家賃）
鉄道輸送	鉄道輸送	鉄道輸送	鉄道輸送	鉄道輸送
道路輸送（自家輸送を除く。）	道路輸送（除自家輸送）	道路輸送（自家輸送を除く。）	道路輸送（自家輸送を除く。）	道路輸送（除自家輸送）
自家輸送	自家輸送	自家輸送	自家輸送	自家輸送
水運	水運	水運	水運	水運
航空輸送	航空輸送	航空輸送	航空輸送	航空輸送
貨物利用運送	貨物利用運送	貨物利用運送	貨物利用運送	貨物利用運送
倉庫	倉庫	倉庫	倉庫	倉庫
運輸附帯サービス	運輸附帯サービス	運輸附帯サービス	運輸附帯サービス	運輸附帯サービス
郵便・信書便	郵便・信書便	郵便・信書便	郵便・信書便	郵便・信書便
通信	通信	通信	通信	通信
放送	放送	放送	放送	放送
情報サービス	情報サービス	情報サービス	情報サービス	情報サービス
インターネット付随サービス	インターネット付随サービス	インターネット付随サービス	インターネット付随サービス	インターネット付随サービス
映像・音声・文字情報制作	映像・音声・文字情報制作	映像・音声・文字情報制作	映像・音声・文字情報制作	映像・音声・文字情報制作
公務	公務	公務	公務	公務
教育	教育	教育	教育	教育
研究	研究	研究	研究	研究
医療	医療	医療	医療	医療
保健衛生	保健衛生	保健衛生	保健衛生	保健衛生
社会保険・社会福祉	社会保険・社会福祉	社会保険・社会福祉	社会保険・社会福祉	社会保険・社会福祉
介護	介護	介護	介護	介護
その他の非営利団体サービス	その他の非営利団体サービス	その他の非営利団体サービス	その他の非営利団体サービス	その他の非営利団体サービス
物品賃貸サービス	物品賃貸サービス	物品賃貸サービス	物品賃貸サービス	物品賃貸サービス
広告	広告	広告	広告	広告
自動車整備・機械修理	自動車整備・機械修理	自動車整備・機械修理	自動車整備・機械修理	自動車整備・機械修理
その他の対事業所サービス	その他の対事業所サービス	その他の対事業所サービス	その他の対事業所サービス	その他の対事業所サービス
宿泊業	宿泊業	宿泊業	宿泊業	宿泊業
飲食サービス	飲食サービス	飲食サービス	飲食サービス	飲食サービス
洗濯・理容・美容・浴場業	洗濯・理容・美容・浴場業	洗濯・理容・美容・浴場業	洗濯・理容・美容・浴場業	洗濯・理容・美容・浴場業
娯楽サービス	娯楽サービス	娯楽サービス	娯楽サービス	娯楽サービス
その他の対個人サービス	その他の対個人サービス	その他の対個人サービス	その他の対個人サービス	その他の対個人サービス
事務用品	事務用品	事務用品	事務用品	事務用品
分類不明	分類不明	分類不明	分類不明	分類不明

だし、売上高と生産額は、必ずしも一致しないが、付加価値の考え方から相互に関連しているものと見なし、直接代用することとした。

2 方法

2.1 産業連関表の調整

産業連関表は、平成23年の全国⁴⁰⁾、静岡県¹⁸⁾、愛知県²⁸⁾及び神奈川県²⁹⁾の生産者価格評価表（統合中分類表）を用いることとした。

全国、静岡県、愛知県及び神奈川県の内生部門は、表1のとおり調整することとした。また、粗付加価値部門及び最終需要部門等も表2及び表3のとおり調整することとした。

2.2 交易係数の算出

地域間産業連関表を作成するため、4地域の移出入を現わす交易係数を求める。交易係数の算出は、既存の統計データや産業連関表を利用するノン・サーベイ法³⁴⁾を用いることとした。なお、移出入のない全国を除き、表4に示すとおり3地域で共に移出入のない項目がある。これらの自給率は、1とした。

統計データは、全国貨物順流動量調査⁴¹⁾（以下、「物流センサス」という。）、航空輸送統計年報⁴²⁾、テレコムデータブック統計年報⁴³⁾、商品流通調査⁴¹⁾等を用いることとした。物流センサス等の数値は財貨ではない

表4 各県の産業連関表における移出入のない項目

中間需要（内生部門）項目	静岡県		愛知県		神奈川県		自給率：1
	移出	移入	移出	移入	移出	移入	
金属鉱物	0	0	0	0	0	0	
石炭・原油・天然ガス	0	0	0	0	0	0	
たばこ			0				
建築	0	0	0	0	0	0	○
建設補修	0	0	0	0	0	0	○
公共事業	0	0	0	0	0	0	○
その他の土木建設	0	0	0	0	0	0	○
ガス・熱供給	0	0	0	0	0	0	
水道	0	0	0	0	0	0	
廃棄物処理	0	0	0	0	0	0	
不動産仲介及び賃貸	0	0	0	0	0	0	
住宅賃貸料	0	0	0	0	0	0	○
住宅賃貸料（帰属家賃）	0	0	0	0	0	0	○
鉄道輸送			0				
航空輸送	0						
貨物利用運送及び自家輸送			0	0			
通信			0				
放送	0	0					
情報サービス			0				
映像・音声・文字情報制作			0				
公務	0	0	0	0	0	0	○
教育	0	0					
研究			0				
保健衛生			0			0	
社会保険・社会福祉			0	0			
介護	0	0	0	0			
その他の非営利団体サービス			0				
広告			0				
宿泊業			0				
飲食サービス			0				
事務用品	0	0	0	0	0	0	○
分類不明			0		0	0	

が、財貨として扱う考え方は他の例^{35), 45-46)}に従う。商品流通調査は、発地が地域ブロックとなっている。今回は、関東地域及び中部地域内に区分される。そこで、この交易係数算出には、各地域の都県の産業連関表^{18), 28-29), 47-59)}の生産額と移出額の構成比を用いる。統計データのないものは、産業連関表の域内需要計構成比から推計^{45,60)}することとした。

表5 交易係数の例

食料品						
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計
静岡			0.12	0.10	0.78	1.00
愛知		0.10		0.05	0.85	1.00
神奈川		0.04	0.04		0.92	1.00
その他		0.13	0.42	0.45		1.00

有機化学工業製品（石油化学基礎製品を除く。）							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.09	0.12	0.79	1.00
愛知			0.05		0.91	1.00	
神奈川			0.06	0.09		0.86	1.00
その他			0.22	0.48	0.30	1.00	

電子デバイス							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.02	0.09	0.89	1.00
愛知			0.01		0.09	0.90	1.00
神奈川			0.01	0.02		0.97	1.00
その他			0.26	0.24	0.50	1.00	

繊維工業製品							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.11	0.01	0.88	1.00
愛知			0.07		0.00	0.93	1.00
神奈川			0.00			1.00	1.00
その他			0.15	0.52	0.33	1.00	

医薬品							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.05	0.07	0.87	1.00
愛知			0.02		0.06	0.92	1.00
神奈川			0.03	0.05		0.91	1.00
その他			0.19	0.39	0.43	1.00	

その他の電子部品							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.21	0.11	0.68	1.00
愛知			0.05		0.06	0.89	1.00
神奈川			0.04	0.21		0.75	1.00
その他			0.12	0.64	0.23	1.00	

木材・木製品							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.12	0.13	0.75	1.00
愛知			0.15		0.05	0.80	1.00
神奈川			0.01	0.00		0.99	1.00
その他			0.19	0.50	0.31	1.00	

プラスチック製品							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.09	0.16	0.75	1.00
愛知			0.06		0.04	0.90	1.00
神奈川			0.07	0.09		0.84	1.00
その他			0.18	0.55	0.27	1.00	

産業用電気機器							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.23	0.08	0.70	1.00
愛知			0.07		0.05	0.88	1.00
神奈川			0.07	0.23		0.71	1.00
その他			0.17	0.61	0.22	1.00	

パルプ・紙・板紙・加工紙							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.08	0.14	0.77	1.00
愛知			0.03		0.00	0.97	1.00
神奈川			0.05	0.03		0.92	1.00
その他			0.26	0.39	0.35	1.00	

非鉄金属加工製品							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.17	0.13	0.70	1.00
愛知			0.20		0.10	0.70	1.00
神奈川			0.09	0.17		0.74	1.00
その他			0.27	0.46	0.28	1.00	

乗用車							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.47	0.07	0.46	1.00
愛知			0.07		0.07	0.86	1.00
神奈川			0.04	0.11		0.85	1.00
その他			0.08	0.60	0.32	1.00	

石油化学基礎製品							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.02	0.58	0.41	1.00
愛知			0.13		0.13	0.75	1.00
神奈川			0.01	0.02		0.98	1.00
その他			0.08	0.11	0.81	1.00	

生産用機械							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.07	0.11	0.82	1.00
愛知			0.03		0.04	0.92	1.00
神奈川			0.06	0.07		0.87	1.00
その他			0.18	0.49	0.34	1.00	

自動車部品・同附属品							
発	着	静岡	愛知	神奈川	その他	合計	
静岡				0.32	0.21	0.47	1.00
愛知			0.20		0.05	0.74	1.00
神奈川			0.16	0.06		0.79	1.00
その他			0.09	0.56	0.35	1.00	

2.3 地域間産業連関表の作成

2.1及び2.2から地域間産業連関表を作成する。手順は、教書³⁵⁾に従い実施することとした。地域間産業連関表の基本構造は、図4に示す。作成した地域間産業連関表から逆行列 $(I - TA)^{-1}$ 係数を求め、この列和を生産誘発係数とする。なお、Iは単位行列、Tは地域交易係数行列、Aは投入係数行列である。

2.4 生産増加額の推計

生産増加額の推計は、先に示した図3の手順で推計することとした。

利用想定時間は、車載機器用EMC試験施設と同様の条件にある既存試験施設の利用時間828時間（利用率43.6%）を適用することとした。利用者は、静岡県、愛知県及び神奈川県のみとした。3県の利用割合は、地域間交易の推計に用いられるグラビティ・モデル⁶¹⁻⁶³⁾を用いることとした。これによる3県の相対値は、静岡県1.0000に対して、愛知県0.1823、神奈川県0.0068となる。

科学技術研究調査結果は、自動車・同附属品製造業、従業員数299人以下及び300人以上999人以下の2区分を用いる。ただし、年度による変動があるため、直近3年間³⁸⁻³⁹⁾の平均値とした。従業員規模による製造品出荷額の割合は3県で異なるため、科学技術研究調査結果に対応する直近3年間の工業統計⁶⁴⁻⁷²⁾から従業員規模による平均割合を求めた。

以上から企業に投入される研究開発費と期待される

生産額増加分を推計する。

2.5 経済波及効果の推計

2.3及び2.4から、車載機器用EMC試験施設の経済波及効果（一次波及効果）を推計する。

3 結果

3.1 交易係数及び地域間産業連関表

算出した交易係数の一部は、例として表5に示す。静岡県から他2県に移出されている自動車部品・同附属品の割合が他の産業に比較して大きい。

地域間産業連関表の製造業の逆行列 $(I - TA)^{-1}$ の列和は、表6に示す。静岡県で域内の数値が大きかったのは、プラスチック製品、パルプ・紙・板紙・加工紙及び自動車部品・同附属品であった。

3.2 生産増加額の推計

試験内容、料金調査結果、これらにより代替して導き出した研究費総額は表7に示す。新規に付加される研究費の総額は、およそ67百万となった。

表7 想定サービス提供時間と新規に付加される研究費総額

利用施設	試験項目	施設数	平均金額 (円/時間)	想定サービス 提供時間 (時間)	新規に付加される 研究費総額 (千円)
電波暗室	放射電磁妨害波 (EMI) 測定	5	21,374	828	17,696
電波暗室	放射電磁妨害波耐性 (EMS) 試験	4	26,738	828	22,138
シールドルーム	伝導性妨害波耐性 (EMS) BCI 試験	6	16,096	828	13,327
シールドルーム	伝導性妨害波測定	3	21,620	276	5,967
	伝導性妨害波耐性試験	5	13,719	276	3,786
	静電気耐性試験	6	14,545	276	4,014
合計				3,312	66,929

	静岡県		愛知県		神奈川県		その他(全国)		中間需 要合計	地域間最終需要				輸出	生産額
	産業 1	産業 105	産業 1	産業 105	産業 1	産業 105	産業 1	産業 105		静岡県	愛知県	神奈川県	その他 (全国)		
静岡県	産業1 内生部門 105×105 (自給分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)		(自給分)	(移出入分)	(移出入分)	(移出入分)		
愛知県	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (自給分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)		(移出入分)	(自給分)	(移出入分)	(移出入分)		
神奈川県	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (自給分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)		(移出入分)	(移出入分)	(自給分)	(移出入分)		
その他(全国)	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (移出入分)	産業105 (移出入分)	産業1 内生部門 105×105 (自給分)	産業105 (移出入分)		(移出入分)	(移出入分)	(移出入分)	(自給分)		
輸入	産業1 内生部門 105×105 (輸入分)	産業105 (輸入分)	産業1 内生部門 105×105 (輸入分)	産業105 (輸入分)	産業1 内生部門 105×105 (輸入分)	産業105 (輸入分)	産業1 内生部門 105×105 (輸入分)	産業105 (輸入分)		(輸入分)	(輸入分)	(輸入分)	(輸入分)		
租付加価値															
生産額															

図4 地域間産業連関表の基本構造

表6 静岡県-愛知県-神奈川県-その他(全国) 連結産業連関表の逆行列 (I-T-A)⁻¹の列和

Table with columns: 製造業関連の産業分野 (綜合中分類), 静岡県, 愛知県, 神奈川県, その他(全国), 合計, 静岡県, 愛知県, 神奈川県, その他(全国), 合計, 静岡県, 愛知県, 神奈川県, その他(全国), 合計. Rows include categories like 食品, 飲料, 飼料, 繊維工業製品, etc.

各地域の従業員数別輸送用機械器具製造業の製造品出荷額等の平均と想定される研究費総額は、表8に示す。

表8 各地域の従業員数別輸送用機械器具製造業の製造品出荷額等と想定される研究費総額

地域	従業員数(人)	製造品出荷額等平均 (2012~2014)(千円)	総売上高に対する社内使用研究費 比率平均(2012~2014)(%)	想定研究費総額		
				総額(千円)	割合	合計(千円)
静岡県	~299	971,762,440	1.17	11,369,621	0.38	30,229,407
	300~999	1,077,702,077	1.75	18,859,786	0.62	95,924,575
	1000~	2,328,206,384	4.12	95,924,575	-	95,924,575
愛知県	~299	1,959,730,230	1.17	22,928,844	0.37	62,529,309
	300~999	2,262,883,710	1.75	39,600,465	0.63	761,091,827
	1000~	18,473,102,600	4.12	761,091,827	-	761,091,827
神奈川県	~299	674,346,333	1.17	7,889,852	0.41	19,377,925
	300~999	656,461,333	1.75	11,488,073	0.59	96,427,488
	1000~	2,340,473,000	4.12	96,427,488	-	96,427,488

3.3 経済波及効果の推計

経済波及効果の推計結果は、表9に示す。国内にもたらされる経済波及効果は、年間210億円と推定された。この内、静岡県にもたらされる経済波及効果は、61億円で愛知県及び神奈川県からの跳ね返り効果は、1億7千万円となった。

表9 経済波及効果

地域	試験施設により付加される 研究開発費(千円)	研究開発費投入による 生産額の増加(千円)	静岡県への経済波及効果 (千円)	国内への経済波及効果 (千円)
静岡県	56,285	3,815,958	5,925,898	17,899,384
愛知県	10,261	692,911	157,048	3,024,077
神奈川県	383	26,285	10,320	113,685
合計	66,929	4,535,154	6,093,266	21,037,146

4 考察

作成した地域間産業連関表では、静岡県、愛知県及び神奈川県それぞれで自動車部品・同附属品の地域内生産誘発係数は大きな値を示し、地域に与える経済波及効果が大きいものと推察された。

推計した経済波及効果は、これまで公設試験研究機関のアンケート調査結果と比べて、大きな値を示している。これは、生産誘発効果を加えたためと推察される。また、各地域の自動車部品・同附属品産業の静岡県に対する生産誘発係数は他に比べて大きな値を示し、跳ね返り効果が大きい産業であることが改めて確認できた。更に、パルプ・紙・板紙・加工紙産業も同様であることがわかった。

科学技術調査報告を用いた製造品出荷額の増額分の推計は、研究開発費の寄与を経済波及効果に、簡易、かつ標準的に数値化できる方法として、有効ではないかと考えられる。

5 まとめ

静岡県が整備した車載機器用EMC試験施設について、主に科学技術研究調査報告及び地域間産業連関表を用いて経済波及効果（一次波及効果）を推計し

た。

静岡県にもたらされる経済波及効果（一次波及効果）は、年間およそ61億円、この内愛知県及び神奈川県から静岡県に対しておよそ1億7千万円の跳ね返り効果があると推定された。

謝辞

本報告にあたり、静岡県自治研修所平成29年度政策実現能力向上講座Ⅲ（政策評価編）で御指導頂きました静岡大学の土居英二先生に感謝いたします。

参考文献

- 1) 鴨下隆志 他：地方公設試験研究機関の技術イメージ評価, 精密機械, Vol.46 (6) (1979.6) .
- 2) 経済産業省中小企業庁：公設試験経営の基本戦略～中小企業の技術的支援における公設試のあり方に関する研究会中間報告～ (2005.12) .
- 3) 福川信也：地域イノベーションシステムにおける公設試験研究機関の位置づけと戦略, 中小企業総合研究Vol.7, (2007.7) .
- 4) 西尾好司：工業系公設試験研究機関の現状に関する一考, 富士通総研経済研究所 研究レポート, No.328 (2008.10) .
- 5) (財)全日本地域研究交流協会：「地域イノベーション創出のための公設試験研究機関の役割等に関する調査」調査報告書 (2011.3) .
- 6) 内閣府政策統括官：公設試験研究機関等の科学技術関係活動状況に関する調査結果 (2017.4) .
- 7) (一社)中国経済連合会：公設試験研究機関（公設試）の活用に関するアンケート (2018.3) .
- 8) 佐脇政孝：公設試験研究機関の活動に関する現状分析, 研究・技術計画学会年次学術大会講演要旨集, Vol.18, 682-685 (2003) .
- 9) 国土交通省：公共事業評価の費用便益分析に関する技術指針（共通編）(2009.6) .
- 10) 森田学：非市場財の経済評価, Best Value, Vol.14 (2003) .
- 11) 大阪府立産業技術総合研究所：平成18年度研究所利用に関するアンケート報告書 (2007.1)
- 12) 群馬県立産業技術センター：平成20年度産業技術センターに関するアンケート調査結果報告書 (2009.11) .
- 13) (地独)東京都立産業技術研究センター：平成24年都産技研の利用に関する調査 アウトカム評価

【報告】

- 報告書（2013.4）。
- 14) 地方独立行政法人京都市産業技術研究所：平成27年度京都市産業技術研究所のご利用に関するアンケート調査結果（顧客満足度調査結果）（2016.10）。
- 15) 静岡県：静岡県条例第55号（2018.12.27）。
- 16) 静岡県：静岡県規則第64号（2018.12.28）。
- 17) 経済産業省：平成26年度工業統計調査（産業編）（2016.3）
- 18) 静岡県：平成23年静岡県産業連関表（2016.3.29）。
- 19) (株)富士キメラ：車載電装デバイス&コンポーネンツ総調査 2015（2015.8）。
- 20) (株)矢野経済研究所：2016版 EMC・ノイズ対策関連市場の現状と展望（2016）。
- 21) 静岡県自治研修所：平成29年度研修テキスト政策実現能力向上講座Ⅲ（政策評価編）（2017）。
- 22) 経済産業省：平成23年度商品流通量調査（2013.11.29）。
- 23) (一社)日本自動車部品工業会：平成23年度自動車部品出荷動向調査結果概要（2012.12）。
- 24) (一社)日本自動車部品工業会：平成24年度自動車部品出荷動向調査結果（2013.12）。
- 25) (一社)日本自動車部品工業会：平成25年度自動車部品出荷動向調査結果（2014.11）。
- 26) (一社)日本自動車部品工業会：平成26年度自動車部品出荷動向調査結果（2016.3）。
- 27) (一社)日本自動車部品工業会：平成27年度自動車部品出荷動向調査結果（2017.1）。
- 28) 愛知県：平成23年愛知県産業連関表（2016.3）。
- 29) 神奈川県：平成23年神奈川県産業連関表（2016.6）。
- 30) 国土交通省：全国貨物順流動量調査 第9回表 IV-2 都道府県間流動量（品目別）-重量-（2012.4）。
- 31) 高瀬浩二：静岡県経済の産業連関分析、SRI 2010.6 No.100（2010.6）。
- 32) 浅利一郎 他：地域間産業連関分析による地域間経済格差の分析方法について、静岡大学経済研究. 12（4），19-36（2008）。
- 33) 浅利一郎：全国-静岡県連結産業連関表による地域経済の構造分析、静岡大学経済研究センター研究叢書, 8, 48-66（2010）。
- 34) 浅利一郎 他：完全分離法の並列的拡張による多地域間連結産業連関表の理論と手順、静岡大学経済研究. 15（4），155-174（2011）。
- 35) 浅利一郎 他：地域間産業連関分析の理論と実際、(株)日本評論社（2016.2.20）。
- 36) 林山泰久：東北放射光施設による経済波及効果の計測（2012.10）。
- 37) 総務省統計局：平成24年科学技術研究調査結果（2012.12.14）。
- 38) 総務省統計局：平成25年科学技術研究調査結果（2013.12.8）。
- 39) 総務省統計局：平成26年科学技術研究調査結果（2014.12.12）。
- 40) 総務省：平成23年産業連関表（2015.6）。
- 41) 国土交通省：全国貨物順流動量調査（2012.4）。
- 42) 国土交通省：平成23年度航空輸送統計年報。
- 43) (一社)電気通信事業者協会：2016テレコムデータブック統計年報（2016）。
- 44) 経済産業省：平成23年商品流通調査（2013.11.29）。
- 45) (一財)アジア太平洋研究所：2005年関西地域間産業連関表の作成と活用（2012.6）
- 46) 井原健雄 他：中部圏地域間産業連関表の作成について、産業連関Vol. 22, No. 3（2015.4）
- 47) 茨城県：平成23年茨城県産業連関表（2016.3.31）。
- 48) 栃木県：平成23年栃木県産業連関表（2016.3.24）。
- 49) 群馬県：平成23年群馬県産業連関表（2016.10）。
- 50) 埼玉県：平成23年埼玉県産業連関表（2016.2.19）。
- 51) 千葉県：平成23年千葉県産業連関表（2016.6）。
- 52) 東京都：平成23年東京都産業連関表（2016.10）。
- 53) 新潟県：平成23年新潟県産業連関表（2016.3.31）。
- 54) 山梨県：平成23年山梨県産業連関表（2016.3.22）。
- 55) 長野県：平成23年長野県産業連関表（2016.6.6）。
- 56) 富山県：平成23年富山県産業連関表（2016.3）。
- 57) 石川県：平成23年石川県産業連関表（2016.12.27）。
- 58) 岐阜県：平成23年岐阜県産業連関表（2016.3.30）。
- 59) 三重県：平成23年三重県産業連関表（2016.11.3）。
- 60) 武者加苗：関西地域間産業連関表による関西経済の構造?経済学論究第65 巻第4 号, 199-222（2012.3.20）。
- 61) 大森けんいち：グラビティ・モデルのアナロジーによる農業構造動態統計の分析、農林業問題研究, Vol.150, 172-177（2003.6）。
- 62) 小谷田文彦：内生性、理論モデルを考慮したグ

- ラビティモデルに関する試算, 弘前大学経済研究, Vol.35, 77-79 (2012.12.26) .
- 63) 山田光男: グラビティ-RAS 法による地域間交易の推計 - 愛知県内地域間産業連関表を事例として -, Chukyo University Institute of Economics Discussion Paper Series (2013.4) .
- 64) 静岡県: 平成24年工業統計調査結果報告(2014.3.27) .
- 65) 静岡県: 平成25年工業統計調査結果報告(2015.4.20) .
- 66) 静岡県: 平成26年工業統計調査結果報告(2016.4.14) .
- 67) 愛知県: 平成24年工業統計調査結果報告(2014.2.3) .
- 68) 愛知県: 平成25年工業統計調査結果報告(2015.2.6) .
- 69) 愛知県: 平成26年工業統計調査結果報告(2016.2.9) .
- 70) 神奈川県: 平成24年工業統計調査結果報告(2014.2) .
- 71) 神奈川県: 平成25年工業統計調査結果報告(2015.2) .
- 72) 神奈川県: 平成26年工業統計調査結果報告(2016.2) .

分光計測による表面粗さ推定（第1報）

光科 中野雅晴 太田幸宏

Surface roughness estimation using spectroscopic measurement (1st Report)

Masaharu NAKANO and Yukihiro OHTA

Keywords : Surface roughness, spectroscopic measurement, dissimilar material welding, quality inspection, visual inspection

キーワード：表面粗さ、分光計測、異種材料接合、品質検査、目視検査

1 はじめに

機械加工面や、樹脂やめっきとの接合強度を高めるために界面を粗面化した金属面における表面粗さの評価では、測定機による形状計測や、人間による官能検査が用いられている。共焦点顕微鏡による測定では、高精度に3次元形状を測定できる反面、一度に測定できる領域が狭いことが課題である。また、大面積を評価できる目視検査等の官能測定では、専門的な技能を有する検査員が必要であるほか、定量的な品質管理が困難である。このことから、インラインでも表面粗さを大面積で定量評価できる検査方法が求められている。

本研究では、表面反射光の分光特性を測定することで表面粗さを定量的に推定する方法の確立を目指している。2次元色彩計等の分光イメージング装置を用いれば、自動車等の大型部品に対しても短時間で評価することができる。本報告では、表面粗さと反射光の分光特性との関係性を評価した結果について述べる。

2 方法

粗さ標準片を用いて、表面粗さと分光反射特性との関係性を評価した。3次元の表面粗さパラメータとして、二乗平均平方根高さ S_q を共焦点顕微鏡OPTELICS HYBRID（レーザーテック(株)製）で測定した。分光反射特性は、自記分光光度計UV-3150（(株)島津製作所製）にて測定した。

また、表面の仕上げ加工法による違いを評価するために、ショットブラストと放電加工で作製された粗さ標準片における反射光の分光測定も行った。

3 結果および考察

図1に、粗さ標準片における分光反射特性の測定結果を示す。 S_q が減少、または測定光の波長 λ が増加すると、 R_d/R_t が減少している。これは、 S_q/λ が減少

すると拡散反射光量が減るためである¹⁾。

図2に、図1に示した波長500nmにおける R_d/R_t と S_q との関係性を示す。 S_q が増加すると R_d/R_t は指数関数的に増加して1に漸近することが知られており¹⁾、図2でも同様な傾向が見られる。 S_q が $2\mu\text{m}$ 以下において、 R_d/R_t から S_q を推定できることを確認した。

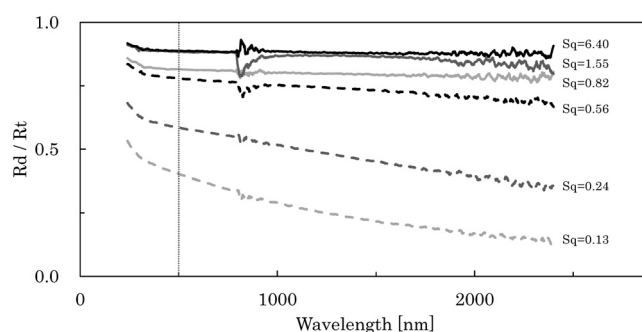


図1 粗さ標準片の分光反射特性

R_d は拡散反射率、 R_t は正反射率と R_d の和である全反射率。縦軸は、 R_d を R_t で除算しているため、材料による吸収の影響を取り除いた拡散反射率を表す。測定領域は、 $9\text{mm} \times 9\text{mm}$ 。800nm付近の変動は自記分光光度計に起因するノイズである。測定した粗さ標準片は、平面 R_{rms} アラサ標準片（日本金属電鍍社製）の平面研削面。

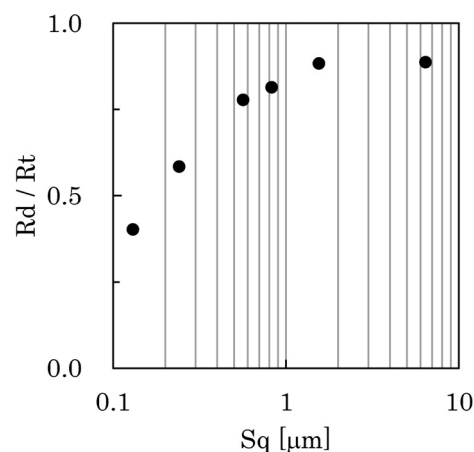


図2 表面粗さと拡散反射率との関係

表面粗さは、測定した5ヶ所の平均値とした。共焦点顕微鏡の測定領域は、 $S_q < 2\mu\text{m}$ で $0.8\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ 、 $S_q \geq 2\mu\text{m}$ で $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。

図3に、各仕上げ加工法における表面反射光の分光分布を比較した結果を示す。Sqは同程度であるが、加工法によって分光分布が異なっている。このことから、拡散反射光量は、高さ方向だけでなく面内方向の表面形状によっても変化すると言える。

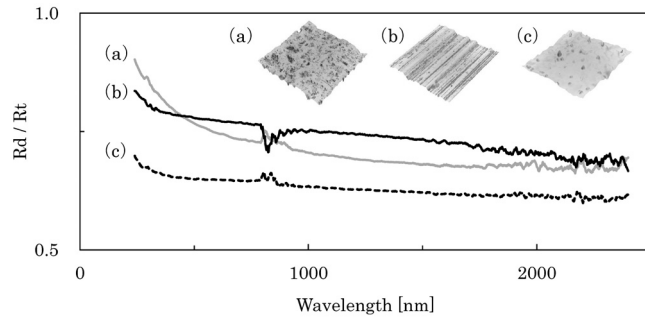


図3 表面形状による分光反射特性の違い

(a) ショットブラスト $Sq=0.61 \mu m$ 、(b) 平面研削 $Sq=0.56 \mu m$ 、(c) 放電加工 $Sq=0.64 \mu m$ 。ショットブラストと放電加工の粗さ標準片は、それぞれ、粗さ比較見本板ショットブラストKB-058 (Rubert社製)と放電加工アラサ標準片 (日本金属電鑄社製)。画像は表面の共焦点顕微鏡像 ($0.27mm \times 0.27mm$)。

4 まとめ

表面粗さと分光反射特性との関係について評価した。表面凹凸の大きさにより拡散反射光量が変わることを利用して、 Rd/Rt からSqを定量的に推定できることを確認した。また、Sqが同程度であっても仕上げ加工法によって分光分布が異なることを確認した。これは、拡散光量を測定しただけでは、高い精度でSqを推定できないことを意味する。推定精度の向上には、分光分布の違いを利用するなど、面内方向の表面形状を考慮した補正が必要である。

参考文献

- 1) Harvey J. E. et al.: Total integrated scatter from surfaces with arbitrary roughness, correlation widths, and incident angles. *Optical Engineering*, 51 (1), 013402 (2012) .

シミュレーションを用いたヒートシンクの放熱性に対する設計パラメータの寄与

機械電子科 針幸達也 長津義之 岩澤 秀 渥美博安

Contribution of Design Parameters to Heat Dissipation of a Heat Sink Using Simulation

Tatsuya HARIKO, Yoshiyuki NAGATSU, Shigeru IWASAWA and Hiroyasu ATSUMI

Keywords : QualityEngineering, Palameter Design, Heat Sink

キーワード：品質工学、パラメータ設計、ヒートシンク

1 はじめに

品質工学の手法であるパラメータ設計を熱流体シミュレーションによって行い、ヒートシンクにおける熱伝導率、放射率、形状の放熱性に対する寄与を調査した。また、シミュレーションに用いたモデルを実際に作製し、同じ実験を行うことでシミュレーションの精度を確認した。

2 方法

検討するヒートシンク図 1 に示す。アルミ製のブロックをヒータによって加熱し、ブロック上部にあるヒートシンクによって放熱する。この熱は、上部に取り付けたファンによって吸い上げる方向の風を発生させ、外部に放熱する。ヒートシンク部分は実験ごとに取り替える。ヒートシンクの熱伝導率、放射率、ベース部分の厚さ、フィンの厚さ、フィンの間隔、フィンの高さを直交表に割付け、平衡に達した時のヒートブロックの温度から放熱性を評価した。また同じモデルを実際に作製し、シミュレーション結果と実際の値を比較し、精度の確認をした。

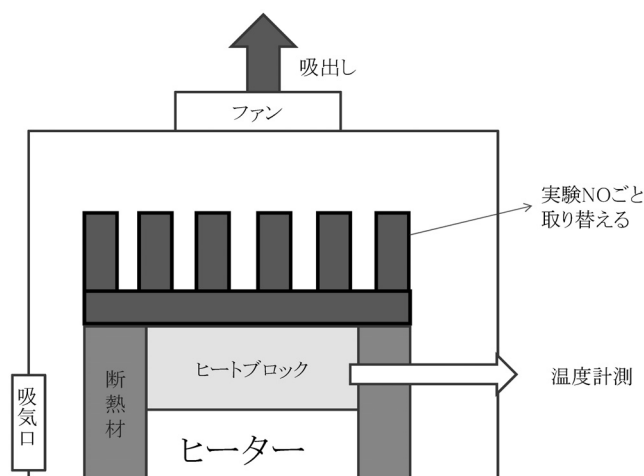


図 1 検討したヒートシンクモデル

3 結果

シミュレーションによる実験と実物での実験で平衡に達する温度を測定して、双方の温度を比較した (図 2)。散布図の近似式は $Y=1.2325X - 17.553$ 、相関を表す決定係数 R^2 は0.9388となり、シミュレーション結果と実物での結果は非常に相関が高いことが分かった。

次にヒートシンクの熱伝導率、放射率、形状の放熱性に対する寄与を求めた (図 3)。フィンの高さの寄与が全体の50%となり放熱性に対し大きな影響を及ぼしていた。一方熱伝導率の寄与は全体の約 2%で、影響が小さかった。

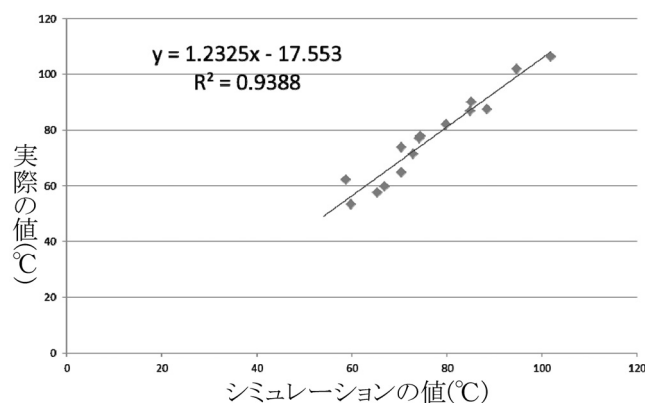


図 2 シミュレーション結果と実物による実験の比較

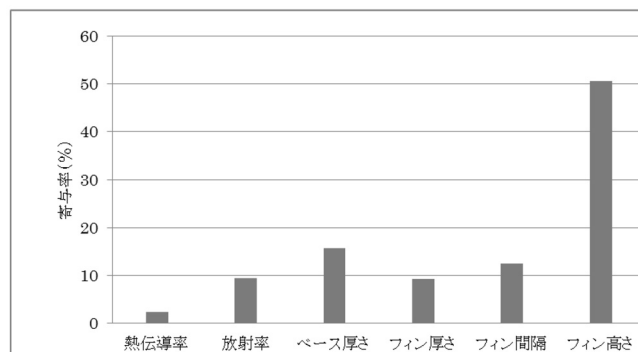


図 3 放熱性に対する寄与

4 考察

シミュレーションの結果と実際の値の相関は非常に高く、相対的な評価は可能である。

ヒートシンクの放熱性に対する寄与ではフィンの高さの寄与が大きく熱伝導率の寄与は小さい。このことからヒートシンクの設計では目的の放熱性に合わせてフィンの高さを設計し、素材は状況（コスト、入手の容易さ等）に合わせて自由に選ぶことができる。

5 まとめ

シミュレーションによるパラメータ設計からヒートシンク的设计パラメータの放熱性に対する寄与を求めた。同じ実験を実物のヒートシンクでも行った。結果を比較す

ると相関が高く、シミュレーションの信頼性が高いことが確認できた。

放熱性への寄与はフィンの高さの寄与が大きく、熱伝導率の寄与は小さかった。

謝辞

解析結果の検討をしていただいた浜松品質工学研究会会員の皆様に感謝いたします。

参考文献

- 2) 田口玄一：品質工学講座1，「開発設計段階の品質工学」，（日本規格協会，東京），吉澤正孝編集pp.73-90（1988）

イオンミリングを用いためっき薄膜の金属組織観察

材料科 望月智文 田光伸也
仲山貴金属鍍金株式会社 谷口 諒 仲山昌宏

Ion milling method as a specimen preparation technique for observing the metal structure of plated films

Tomofumi MOCHIZUKI, Shinya TAKO, Satoru YAGUCHI and Masahiro NAKAYAMA

Keywords : ion milling, plate, specimen preparation technique

キーワード：イオンミリング、めっき、顕微鏡観察用前処理

1 はじめに

イオンミリングとは、イオンビームにより表面を削り取る加工技術であり、走査型電子顕微鏡（SEM）用の試料調整方法として知られている。この方法は、従来の機械研磨法と比べ加工時の塑性変形を回避でき、微細な形状を変形させずに処理できる。¹⁾

断面ミリング法は、図1のように加工面に対し平行にイオンビームを照射する方法で、試料の断面の削り出しに適している。

今回、イオンミリングの有用性を確認するため、前処理で断面ミリング法を採用し、めっき薄膜の金属組織観察を実施した。また、比較として機械研磨法で作製した試料の組織観察も行った。

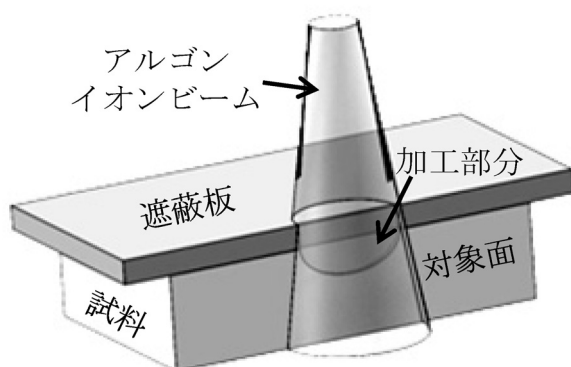


図1 断面ミリングの模式図

2 方法

2.1 試料

厚さ40 μm の白金めっき薄膜の熱処理品及び未処理品を試料とした。

2.2 断面ミリング法

図2のようにチタン板、試料、カバーガラスを瞬間接着剤で固定した。その後、ミリング処理面に試料が

露出するまで研磨し、断面ミリング装置 IB-09019CP（日本電子（株））を用いて加速電圧 6.0kV、6時間の条件で加工した。

2.3 機械研磨法

試料を樹脂で埋め込み、SiC耐水研磨紙を用いてP1200まで研磨した。その後、粒度9 μm 、3 μm 、1 μm の順にダイヤモンド砥粒でバフ研磨し、粒度0.5 μm のコロイダルシリカを用いて仕上げた。

2.4 SEM 観察方法

2.2及び2.3で作製した試料片は、脱脂洗浄後、SEM JSM-7610FPlus（日本電子（株））を用いて加速電圧15 kV、作動距離8.0mm、照射電流210pA程度の条件で、反射電子検出器を用いて組成像を観察した。機械研磨法で作製した試料片は、予めカーボンコーターEC-32010CC（日本電子（株））を用いて導電性処理を行った。

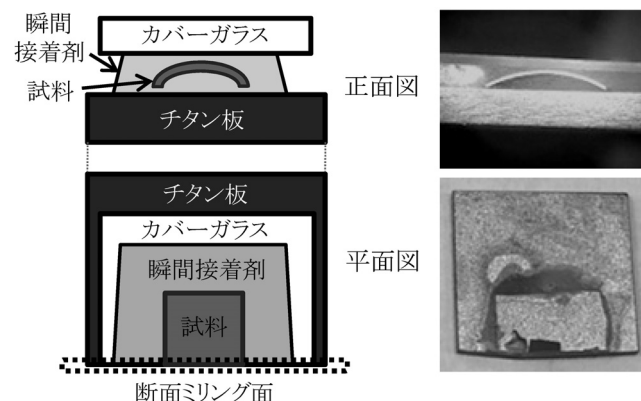


図2 断面ミリング法で作製した供試体（左：模式図、右：写真）

3 結果および考察

図3に熱処理前後の薄膜のSEM像を示す。組成が均一な結晶性試料に電子が入射すると、結晶の向きに

より反射電子強度が変わりコントラストが付く²⁾ので、結晶の大きさが分かる。熱処理前は、微細な針状の結晶を有していた。一方、熱処理により長さ数 μm 程度まで結晶が成長し、丸みを帯びたことが確認できた。

図3下段に示す機械研磨法では、研磨時に結晶が塑性変形し、結晶面が出ていないため、金属組織が不明瞭となった。

熱処理後の薄膜には、表面に深さ $1\mu\text{m}$ 未満の空洞部が確認できた。これは、熱処理前のSEM像では確認できないため、熱処理の影響で生成したと思われる。一方、機械研磨法で調整した試料のSEM像では、試料端部が研磨時の応力により変形し、空洞部の正しい形状が観察できなかった。

4 まとめ

今回、断面リング法により、めっき薄膜の金属組織を明瞭に観察できた。めっき内の金属組織より、熱処理条件等が検討できるため、高性能な機能性めっき薄膜の作製に繋がる。

参考文献

- 1) 金子朝子 他：イオンリング装置の機能紹介と応用事例, 表面技術, 66 (12), p.581-585 (2015).
- 2) 日本電子(株)：走査電子顕微鏡 A~Z, p.11

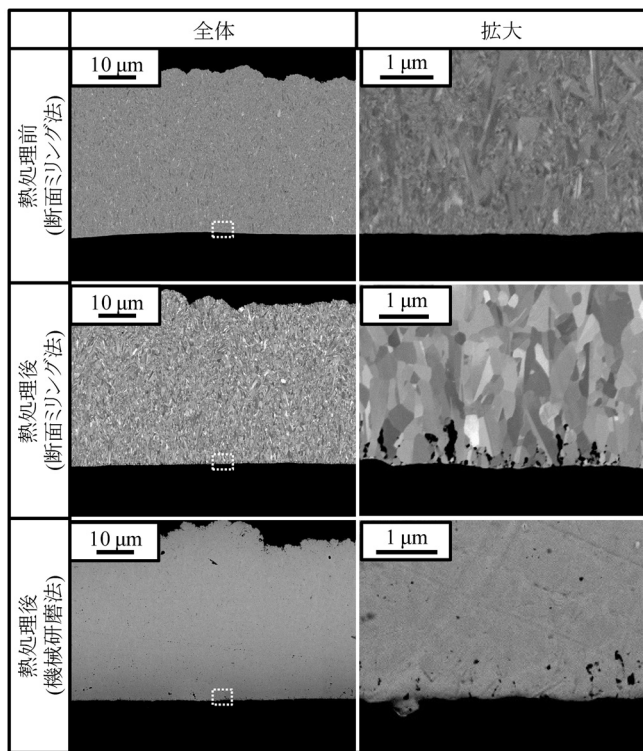


図3 各試料のSEM像(拡大像は、全体像中の点線内のものである。)

Efficiency improvement of thin-sheet-metal bending by femtosecond laser peen forming

Yoshihiro Sagisaka, Kiyomitsu Yamashita and Hiroyasu Ueta

フェムト秒レーザーピーンフォーミングによる薄板曲げの効率向上

浜松工業技術支援センター 鷺坂芳弘 植田浩安
静岡県 新産業集積課 山下清光

Procedia Manufacturing, Vol.15, 1314-1321 (2018)
(Proceedings of the 17th International Conference on Metal Forming)

Keywords : bending, laser peen forming, femtosecond laser, laser induced shock wave, thin-sheet-metal

キーワード : 曲げ、レーザーピーンフォーミング、フェムト秒レーザー、レーザー誘起衝撃波、薄板

超短パルスレーザーピーンフォーミングはレーザー誘起衝撃波を利用した薄板成形法である。著者らはこの加工法を薄板微細部品の曲げ加工に適用した。曲げ加工は線走査を繰り返すことで行われる。しかし、急激な曲率を要求された場合、本法ではレーザーアブレーションによって無視できない板厚の減少が発生する。この板厚減少を抑制するには、曲げ効率を向上させ、必要な照射パルス数を減らす必要がある。そこで著者らは走査方法の改善によって曲げ効率の向上を試みた。

総照射パルス数が一定という条件の下で、走査速度と走査ピッチを変更した。得られた結果から、従来よりも速い走査速度の方が曲げ効率の点では望ましいこと

が判明した。さらに、曲率半径を小さくするために走査ピッチの縮小を試みた。曲げ効率への走査ピッチの影響は走査速度のそれよりかなり小さかった。曲げ効率と照射面の表面性状の評価結果から走査速度20mm/sが最適と判断された。最適な走査条件では従来より40%小さい曲率半径が達成でき、寸法が40%小さい部品を成形することができた。

なお本論文は下記のURLから無料でダウンロードできる。

<https://www.sciencedirect.com/journal/procedia-manufacturing/vol/15/suppl/C?page=2>

超短パルスレーザーピーンフォーミング

浜松工業技術支援センター 鷺坂芳弘

Ultrashort-Pulsed Laser Peen Forming

Yoshihiro SAGISAKA

オプトニュース, Vol. 13, No. 2, 26-30 (2018)

Keywords : bending, incremental forming, laser peen forming, ultrashort-pulsed laser, micro parts

キーワード : 曲げ、逐次成形、レーザーピーンフォーミング、超短パルスレーザー、微細部品

超短パルスレーザー光を物質表面に集光照射すると照射部に衝撃波を発生させることが出来る。著者らはこの衝撃波を利用すると金属箔に有効な曲げ変形を与えられることを見出し、超短パルスレーザーピーンフォーミングと名づけて、これを薄板曲げに応用した。本稿では本法の特異な加工特性と微細部品の曲げ成形事例について紹介した。

超短パルスレーザーピーンフォーミングでは、照射面が衝撃波によって板厚方向に圧縮されるとともに板面方向に延ばされることで変形が生じる。レーザー光

の走査によってこの変形を蓄積させることで、照射面を凸とする曲げ変形が得られる。非接触で金型が不要であり、走査経路や照射条件で形状を変えることが出来るため、多品種少量生産を得意とする加工である。さらにスプリングバックが生じないため、薄板曲げに有効である。

薄板は微細部品に適した材料であるため、各種微細薄板曲げ部品の試作を行った。さらに走査方法の最適化によって、部品の寸法を全体に40%小型化することに成功した事例などを紹介した。

Pore structure and the properties of electric double layer capacitor electrode of bamboo-derived activated carbon prepared by superheated steam

Keisuke Kikuchi, Rie Yamashita, Satoshi Sakuragawa, Keigo Hasumi, Yasuhiro Mukai,
Hiroya Kobayakawa, Shojiro Wakabayashi, and Yukie Saito

過熱水蒸気により作製した竹由来活性炭の細孔構造と電気二重層キャパシタ特性

浜松工業技術支援センター

静岡県工業技術研究所

サンコール株式会社

東京大学大学院農学生命科学研究科

菊池圭祐*

山下里恵 櫻川智史

蓮見啓悟 向井康裕 小早川浩也 若林正二郎

斎藤幸恵

Journal of Wood Science, Vol. 64, Issue 5, 642-649(2018)

Keywords : Bamboo, Activated carbon, Steam activation, Electric double layer capacitor

キーワード : 竹、活性炭、水蒸気賦活、電気二重層キャパシタ

本研究では、過熱水蒸気を用いて竹由来活性炭(BAC)を作製し、その細孔構造と電気二重層キャパシタ特性を評価した。比較として、フェノール樹脂由来活性炭(MSP-20、関西熱化学株式会社)を用いた。窒素吸着測定により、BACは $1,268\text{g/m}^2$ のBET比表面積を有しており、MSP-20に比べてメソ孔が発達していることが分かった。メソ孔発達の要因は、竹に含まれる灰分が賦活反応の触媒として作用したためと考えられる。電流密度 5mA/cm^2 での充放電における電極質量あたりの静電容量については、BACが 67F/g となりMSP-20の 126F/g より低い値を示したが、電極体積あたりの静電容量に換算すると、BACが 52F/cm^3 、MSP-20が 74

F/cm^3 となり両者の差が小さくなった。これはBAC電極の密度(0.78g/cm^3)がMSP-20電極の密度(0.58g/cm^3)よりも大きいことによる。また、電流密度を大きくした時の静電容量の維持率について、MSP-20に比べBACが高い値を示したことから、BACの細孔構造が電解液イオンの出入りに適していると考えられる。IRドロップから算出した抵抗値については、BACが 9.7Ω 、MSP-20が 10.5Ω とBACの方が低い値となった。インピーダンス測定結果から、BACにおいては電解液イオンの電極内への拡散抵抗がMSP-10に比べて特に低いことが分かった。この結果もBACの細孔構造が電解液イオンの出入りに適していることを示唆している。

*) 現 静岡県工業技術研究所

酸添加によるコーヒー抽出残さの高収率炭素化とメソポア活性炭製造

浜松工業技術支援センター

菊池圭祐*

静岡県工業技術研究所

山下里恵 櫻川智史

東京大学大学院農学生命科学研究科

斎藤幸恵

High yield carbonization and mesoporous activated carbon production from acid-treated spent coffee grounds

Keisuke Kikuchi, Rie Yamashita, Satoshi Sakuragawa and Yukie Saito

炭素, 第2018巻, 第282号, 49—54 (2018)

Keywords : Spent coffee grounds, Activated carbon, Specific surface area, Yield, Mesopore

キーワード : コーヒー抽出残さ、活性炭、比表面積、収率、メソ孔

コーヒー抽出残さ (Spent Coffee Grounds, SCG) の炭素化収率を向上させ、より多くのマイクロ孔を発達させることで、SCG活性炭の比表面積の向上を図った。メタンスルホン酸、硫酸及びベンゼンスルホン酸によって前処理したSCGの炭素化収率は、それぞれ41.3wt%, 35.4wt%, 46.1wt%となり、未処理SCG (25.4wt%) よりも大幅に向上した。酸処理したSCG炭は未処理よりも長い時間の水蒸気賦活が必要であった。

窒素吸脱着測定により、酸処理したSCG活性炭は未処理 (5 nm) よりも大きなメソ孔 (数十nm) が発達することが明らかとなった。酸処理したSCG活性炭はいずれも比表面積・収率ともに未処理より向上し、特にベンゼンスルホン酸を用いたものでは1,500m²/g以上 (未処理に比べて15%以上増加) の比表面積を得ることができた。

*) 現 静岡県工業技術研究所

静岡県工業技術研究所研究報告 第12号

令和元年10月（2019年）

編集・発行 静岡県工業技術研究所
企画調整部・編集委員会

〒421-1298 静岡県静岡市葵区牧ヶ谷2078番地

電話（054）278-3028

FAX（054）278-3066

