

ISSN 0919-6676  
CODEN : SFHPFE

# 試験研究報告

平成15年度

福島県  
ノンテクノロジーセンター<sup>○</sup>  
FUKUSHIMA TECHNOLOGY CENTRE

# 平成15年度 福島県ハイテクプラザ試験研究報告

## 目 次

---

### 産官共同研究開発事業

---

1 亜鉛めっきのクロムフリー化成処理技術	1
－黒色・クロムフリー化成処理皮膜の開発－	
材料技術部 宇津木隆宏 大堀俊一 鈴木雅千 渡部修 大河原薰	
株式会社サンピックス 室井良一	
郡山チップ工業株式会社 斎藤敏雄	
2 有機赤外線センサーを利用したマイクロデバイスの開発（第2報）	5
材料技術部 伊藤嘉亮 三瓶義之	
生産技術部 本田和夫	
応用技術部 高橋 淳 大内繁男	
株式会社コンド電機 小林好之	
株式会社ホロニック 斎藤 宏	
3 スーパー繊維を活用した産業資材の開発	9
福島技術支援センター 菅野陽一 三浦文明 長沢浩	
伊藤哲司 吉田正尚 東瀬慎 佐々木ふさ子	
株式会社ニースプロダクト	
株式会社シラカワ二本松工場	
電材産業協同組合	
日本素材株式会社	
4 次世代プラスチックの製造技術の開発（第2報）	13
－ナノコンポジットによる剛性向上－	
材料技術部 長谷川隆 菊地時雄 高瀬つぎ子	
クニミネ工業株式会社 榎戸洋之	
宇部樹脂加工株式会社 秋山恵司	

---

## 受託研究事業

---

1 組込みシステム・オープンプラットホームの構築とその実用化開発	17
－組込みシステムのソフトウェア部品の開発－	
応用技術部 尾形直秀 高樋 昌 本田修啓	
財団法人みやぎ産業振興機構	
株式会社日立国際電気八木記念情報通信システム研究所	
株式会社中央製作所仙台設計事務所	
有限会社品川通信計装サービス	
有限会社エグゼキュートシステム	
株式会社北斗電子	
株式会社ヴィッツ	
名古屋大学	
豊橋技術科学大学	
仙台電波工業高等専門学校	
苫小牧工業高等専門学校	
北海道立工業試験場	
名古屋市工業研究所	
宮城県産業技術総合センター	
2 生分解性プラスチックの適正使用のための 分解菌データベース作成に関する研究	21
応用技術部 桑田 彰 池田信也 鈴木英二 渡邊 真	
3 ホームケアサービス支援システムにおける セキュア・モバイルインターネットに関する研究（2）	23
応用技術部 浜尾和秀 太田 悟 宮本武司	
会津大学 魏大名	
サクシード株式会社 松浦将文	
有限会社ジークルー 佐々木 陽	
4 光重合性含漆合成樹脂組成物を応用した宗教用具への装飾技術の確立と 新規デザインによる機能性付与の研究（第2報）	27
会津若松技術支援センター 須藤靖典 出羽重遠 福田寿寛	
株式会社小野屋漆器店 小野光典 赤城真弓 橘みゆき 弥勒典男	
伊坂重春（伊坂デザイン工房主宰）	

---

## 福島・山形・新潟三県公設試験研究機関共同研究事業

---

1 スギ等針葉樹材への機能性付与による新用途開発	31
－樹脂コーティング処理による機能性付与技術の開発（1）－	
会津若松技術支援センター 佐竹延明 橋本春夫	
2 スギ等針葉樹材への機能性付与による新用途開発	35
－表面圧密処理技術の開発（1）－	
林業研究センター 遠藤啓二郎 青砥裕輝 高信則男 安田茂隆 水野俊一	
会津若松技術支援センター 橋本春夫	

---

## 試験研究機関ネットワーク共同研究事業

---

1 県農林水産物の高次活用による健康維持・増進食品に向けた 素材化技術および食品加工技術の開発	39
会津若松技術支援センター	齊藤裕子 河野圭助 小野和広
衛生研究所	
農業試験場	
果樹試験場	
蚕業試験場	
林業研究センター	
水産試験場	
2 小規模プラントにおける有機質廃棄物の高速発酵処理技術の開発と 発酵生成物の製品開発について（第2報）	42
応用技術部	桑田 彰 池田信也 鈴木英二 渡邊 真
農業試験場	
たばこ試験場	
畜産試験場	
養鶏試験場	
林業研究センター	
水産試験場	
3 自然浄化作用のある水生植物と太陽光によって有機物を分解できる 酸化チタン光触媒を併用した水質保全技術の開発	46
材料技術部	大堀俊一 杉内重夫 大河原薰
農業試験場	中村孝志
環境センター	小野 延 八巻孝幸 町田充弥

---

## ニーズ対応型研究開発事業

---

1 環境材料の利用技術	49
生産技術部	佐藤善久 橋本政靖
材料技術部	杉内重夫
応用技術部	渡邊 真
いわき技術支援センター	藤井正沸
2 微細構造の寸法・形状評価技術の確立に関する研究	53
生産技術部	菅原康則 吉田智 富田大輔
3 大径・長尺ワーク用円筒度測定機の開発	57
生産技術部	遠藤勝幸 菅原康則 吉田智

4 電解砥粒研磨技術によるシャフトの仕上げ技術	59
いわき技術支援センター	緑川祐二　藤井正沸　安藤久人
東洋シャフト株式会社	奥田要一
5 福島県産ブランド清酒の開発	63
-山廃醸用微生物の検索と山廃醸および純米大吟醸酒の試験醸造-	
会津若松技術支援センター	鈴木賢二　高橋幹雄　根本　彩　佐藤寿昭
	根本秀夫　佐藤　正
6 伝統産業における製造技術の開発と新商品の開発	67
-大堀相馬焼の素地強度向上に関する研究-	
会津若松技術支援センター	佐竹延明　丸山泰仁　水野善幸

---

## 公募型ものづくり短期研究開発事業

---

1 アルミニウム合金鋳物A C 2 Aへの陽極酸化処理	70
いわき技術支援センター	齋藤 宏
株式会社鈴中電気化学研究所	酒井克幸
2 ステンレス材バフ研磨装置の開発	73
いわき技術支援センター	安藤久人　藤井正沸　緑川祐二
生産技術部	遠藤勝幸
日東金属工業株式会社	井上英行
3 プラスチック中に含まれるカドミウム、鉛の分析	76
いわき技術支援センター	中山誠一
材料技術部	大堀俊一　杉内重夫　宇津木隆宏
株式会社クレハ分析センター	柏館 健　田中英世　渡辺健一
4 通電加熱を利用した味噌漬け製造工程の微生物制御	79
会津若松技術支援センター	根本 彩　遠藤浩志
会津天宝醸造株式会社	渡部義則　新室裕子
5 双方向通信による酒造データの共有活用について	82
応用技術部	桑田 彰　高樋 昌
会津若松技術支援センター	佐藤 正　高橋幹雄　鈴木賢二
福島県酒造組合連合会	阿部 淳
6 小型ねじ精度測定機	85
生産技術部	遠藤勝幸　菅原康則
東洋シャフト株式会社	奥田要一

---

## 調査研究開発事業

---

1 音響解析による清酒もろみの発酵状態の判定	87
応用技術部 須藤尚子 高樋 昌	
会津若松支援センター 佐藤 正 高橋幹雄 鈴木賢二	
2 歯科材料粉体の開発	90
材料技術部 関根義孝 加藤和裕	
3 産業工芸分野におけるユニバーサルデザイン技術の研究	92
-木製漆塗りスプーンの開発-	
会津若松技術支援センター 出羽重遠 福田寿寛	

---

## 事例研究

---

1 在宅看護用昇降ベットの開発	94
-背上げ・足上げ機構部の開発-	
生産技術部 角田稔 斎藤俊郎 工藤弘行 安齋弘樹	

---

## 研修報告書（6ヵ月）

---

1 公開鍵を用いたセキュアなXMLデータベースの有効性と性能	98
応用技術部 太田 悟	
会津大学 林 隆史	

# 産官共同研究開発事業

# 亜鉛めっきのクロムフリー化成処理技術

Technology of chromium-free conversion treatment on zinc plating

材料技術部 宇津木隆宏 大堀俊一 鈴木雅千 渡部修 大河原薰  
株式会社サンビックス 室井良一  
郡山チップ工業株式会社 斎藤敏雄

黒色クロメートの代替皮膜として、バナジウム酸化物を用いた黒色皮膜の作製を行った。皮膜の黒色外観、密着性は良好であり、黒色皮膜の上層を有機皮膜でコートすることにより耐食性に關しても黒色クロメート相当のものが得られた。また、既存のタンニン酸皮膜の性能向上のため、天然素材からの有用タンニン類の分離精製と皮膜形成を行い、得られた皮膜の防錆効果を調べた。その結果カキタンニンなど数種類のタンニン類で、防錆効果がある皮膜形成の可能性が示された。

Key words: 亜鉛めっき、クロムフリー、化成処理、耐食性、タンニン酸、クロメート、黒色皮膜

## 1. 緒言

### 1. 1. クロメート皮膜と六価クロム規制

亜鉛めっき鋼板は耐食性向上などのために、一般的にはクロメート皮膜と呼ばれる六価クロムを含む酸化物・水酸化物の皮膜で表面を被覆して使用されている。この皮膜は水分を含む六価クロムの自己修復効果、三価クロムの不働態効果により高い耐食性を持つ。しかし六価クロムは水溶性であり、廃棄物から溶出した六価クロムが環境中の水を通じて、または製品と皮膚との直接的な接触を通じて人体に取り込まれた結果、アレルギーや潰瘍を引き起こす危険性が指摘されている。

そのためEUでは、ELV指令により2007年7月以降の新車について防錆目的の六価クロムを使用禁止、またWEEE指令・RoHS指令により2006年7月以降に上市する電気・電子製品について六価クロムなどを使用禁止という規制を発令し、関係する世界中の企業はその対応が求められている。

クロメート皮膜の代替として最も有力視されているのが三価クロム酸化物による皮膜であり、耐食性の点では既存のクロメートに匹敵する性能が報告されている。しかし、既存のクロメート処理と比較してpHなどの処理条件が非常にシビアで処理液の安定性が低いこと、処理時間が長く処理温度が高いため生産性が低いこと、薬剤が高価であることなど、様々な問題が表面処理業者を悩ませている。また三価クロム皮膜も、廃棄時の環境条件によっては六価クロムへ酸化される可能性があることから、近い将来、三価クロムも規制の対象に入ることも十分予想される。このような事から、クロムを全く含まない新たなクロムフリー皮膜の研究も活発になっている。

### 1. 2. 本研究の目的

クロムフリー化成皮膜としてはクロム類似の遷移金属酸化物による皮膜、コロイダルシリカ・シランカッピング剤などのケイ酸系の皮膜、有機樹脂皮膜など

が知られている。タンニン酸皮膜もこのクロムフリー系皮膜の1つであり、これはタンニン酸のフェノール性水酸基と亜鉛イオンとのキレート効果により形成される皮膜である<sup>1)</sup>。

近年、福島県内のめっき専業者がタンニン酸皮膜と遷移金属酸化物を複合化することにより、従来のタンニン酸皮膜よりも耐食性を向上させることに成功し<sup>2)</sup>、実用化に至っている。しかし、既存のクロメート皮膜と比較すると耐食性・耐候性の点で及ばないため、用途は室内の穏やかな環境下で使用される製品に限定されているのが現状である。

そのため、本研究では既存のタンニン酸防錆技術に加え、タンニン酸の改質や、天然素材からの新たな有用タンニン類の分離精製、またはタンニン酸をシリカや遷移金属酸化物と複合化することなどを通じて、皮膜の耐食性・耐候性を向上させ、亜鉛めっき品の主用途である自動車関連部品でも使用可能な新たな化成処理技術を開発することを目標とした。

またクロメート皮膜に銀酸化物を添加して作製される黒色クロメート皮膜は、光の吸収特性を生かして複写機などの精密光学機器の内部部品として需要が多いものの、一般的な有色・光沢系のクロメート代替と比べると黒色の代替の開発は遅れており、十分な黒色外観と耐食性を持った皮膜の開発は急務である。

筆者らは平成14年度の研究でタンニン酸を用いた黒色皮膜を開発し、黒色外観・皮膜の密着性に関しては既存の黒色クロメート相当の良好なものが得られたが、耐食性に関しては実用化するのに十分なものが得られなかつた<sup>3)</sup>。

そのため、タンニン酸を直接的に利用した黒色皮膜の研究は保留とし、クロム以外の遷移金属酸化物を用いた無機系の黒色皮膜を探索することに方針を変更した。その結果、バナジウム酸化物を用いることにより、今までに報告のない新規な黒色皮膜が得られることがわかつた<sup>4)</sup>。そのため、本研究ではその評価および複合化などによる性能の向上に取り組んだ。

## 2. 黒色皮膜の作製

### 2. 1. 実験

#### 2. 1. 1. 試料作製

試料作製の手順を図1に示す。鋼板(50×100 mm)へジンケート浴中で電気亜鉛めっきを行った。これを希硝酸に浸漬し活性化処理した後、化成処理を行い皮膜を形成させた。最後に60°Cで乾燥し各種評価に供した。

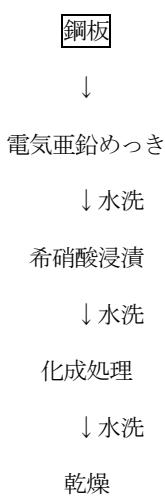


図1 試料作製の手順

#### 2. 1. 2. 化成処理

化成処理の詳細を表1に示す。今回はA、B、Cで示される3つの試料の作製を目的とし、これらはそれぞれ1~3回の処理工程を経て作製された。

試料Aは五価のバナジン酸+錯化剤+遷移金属などからなる処理液に40°Cで60秒亜鉛めっきした鋼板を浸漬することにより皮膜を形成させた。

試料Bは試料Aと同じ処理液に浸漬するのに加え、有機酸系の処理液に室温で30秒浸漬した後、水溶性の有機樹脂系の処理液に室温で30秒浸漬し有機皮膜を形成させた。

試料Cは五価のバナジン酸+錯化剤+三価クロムなどからなる処理液に40°Cで90秒浸漬し、皮膜を形成させた。

表1 化成処理の詳細

試料	試料A	試料B	試料C
皮膜	バナジン酸黒色	バナジン酸黒色 +有機皮膜	バナジン酸黒色 +三価クロム
処理 1	V <sup>5+</sup> +錯化剤 +遷移金属	V <sup>5+</sup> +錯化剤 +遷移金属	V <sup>5+</sup> +錯化剤 +Cr <sup>3+</sup>
処理 2	なし	有機酸	なし
処理 3	なし	有機樹脂	なし

### 2. 1. 3. 評価方法

作製した皮膜についてはミノルタ株製分光測色計CM-508dを使用したL\*a\*b\*表色系による黑色外観の評価、Xカットテープ法(JIS K 5400準拠)による密着性の評価、耐指紋性の評価、スガ試験機(株)製塩乾湿複合サイクル試験機 ISO-3-CY-Rを使用した中性塩水噴霧試験(JIS Z 2371準拠)による耐食性の評価、(株)堀場製作所製マーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置(GD-OES) JY-5000RFによる皮膜の深さ方向の元素分析、PHI社製X線光電子分光分析装置(XPS) QUANTUM2000による皮膜中の六価クロムの有無について分析を行った。

### 2. 2. 結果

#### 2. 2. 1. 皮膜の外観、密着性、耐指紋性

試料A、B、C、および比較用いた外観型黒色クロメートの皮膜の外観、密着性、耐指紋性の評価を表2に示す。いずれの試料においても、明度L\*は30前後であり、a\*、b\*も絶対値が2以下であることから、数値上「黒色」と判断し得る値であった。また、密着性についてはいずれの試料も評価点数が10点(=はがれが全くない)という結果であり、耐指紋性については試料Cにおいて指紋が残る結果になった。

表2 皮膜の外観、密着性、耐指紋性

評価 試料名	L*	a*	b*	密着性	耐指紋性
試料A	33	-1.6	0.2	10点	問題なし
試料B	33	-0.9	2.0	10点	問題なし
試料C	29	-0.6	0.7	10点	指紋残る
黒色 クロメート	30	-0.3	-0.2	10点	問題なし

#### 2. 2. 2. 中性塩水噴霧試験

試料A、B、Cにおける中性塩水噴霧試験の結果をそれぞれ図2、3、4に示す。試料Aでは12時間まで、試料Bでは72時間まで、試料Cでは24時間まで白錆が発生していないことが確認された。

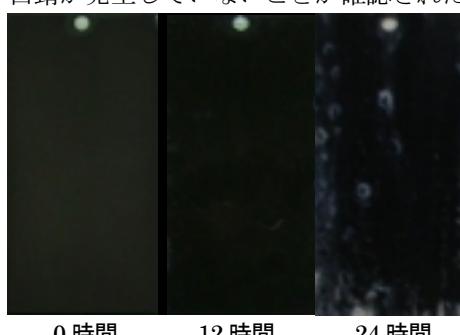


図2 試料Aの中性塩水噴霧試験の結果

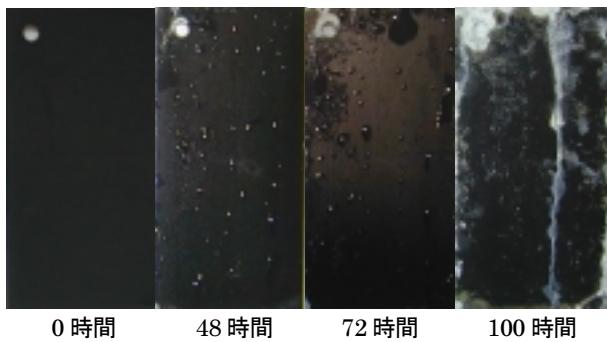


図3 試料Bの中性塩水噴霧試験の結果

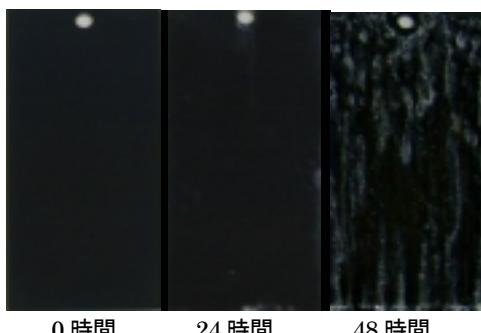


図4 試料Cの中性塩水噴霧試験の結果

## 2. 2. 3. GD-OESによる深さ方向の元素分析

試料A、B、CについてGD-OESによる深さ方向の元素分析を行った。結果をそれぞれ図5、6、7に示す。

本実験において基本的な皮膜である試料Aでは亜鉛めつきの上層にバナジウムを含む皮膜が形成されていることを確認した。

試料Bではバナジウムを含む皮膜の上層に厚い有機物の層が形成されていることを確認した。この有機物の層により試料Aよりも耐食性が大幅に向上したものと考えられる。

試料Cではバナジウムを含む皮膜の上層にクロムを含む皮膜が形成されており、1回の化成処理で二層構造を形成するという、特異な皮膜であることがわかった。このクロムを含む層の効果で試料Aよりも耐食性が向上する一方、手の脂分などが付着しやすく、耐指紋性に問題が生じたと考えられる。

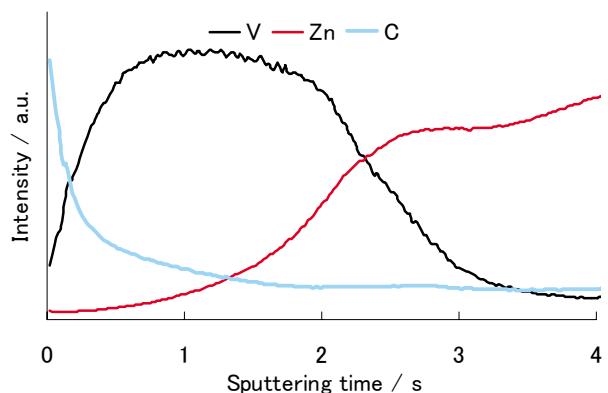


図5 GD-OESによる試料Aの深さ方向の元素分析

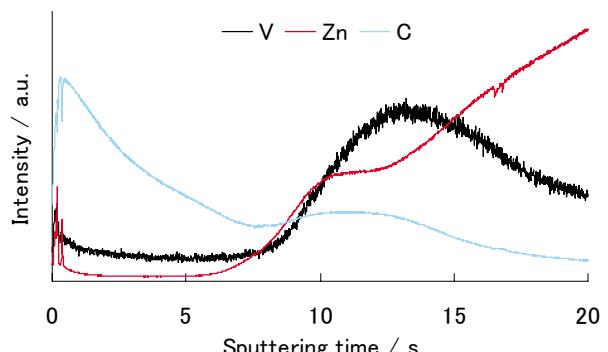


図6 GD-OESによる試料Bの深さ方向の元素分析

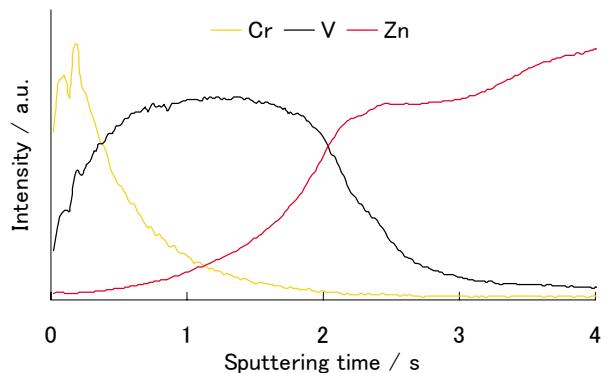


図7 GD-OESによる試料Cの深さ方向の元素分析

## 2. 2. 4. XPSによる六価クロムの確認

試料CについてはXPS測定を行った。これは処理液に使用した三価クロムが、五価のバナジウムにより酸化され、皮膜中に六価クロムとして存在することを懸念したためである。結果を図8に示す。これによると、一般的なクロメート皮膜に特徴的な579 eV付近の六価クロムに起因するショルダーピークが、試料Cにおいては測定されなかったことから、XPSの分析レベルでは六価クロムは含まれないと判断した。

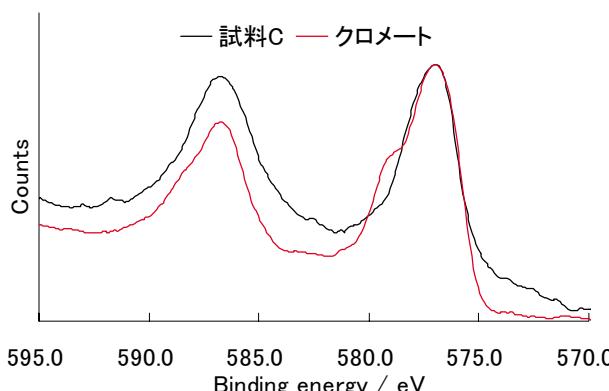


図8 試料CのXPS

### 2. 3. バナジン酸黒色皮膜についての総括

以上の実験で、バナジン酸をベースとした黒色皮膜を作製し、評価を行った。その結果、基本となるバナジン酸黒色皮膜の耐食性は12時間程度と低いものの、上層に有機皮膜を形成させることにより、耐食性の向上が可能であることがわかった。バナジン酸と類似のモリブデン酸皮膜の場合、黒色皮膜を形成するが<sup>5)</sup>、上層への有機皮膜の形成が難しく耐食性の向上が難しいことを考えると、バナジン酸皮膜は非常に有機物と相性の良い皮膜であるといえる。

また、三価クロムを添加することにより、1回の化成処理で二層の皮膜を形成するという非常に興味深い結果を示した。1回の化成処理は工程的にも非常に有利であり、今後クロム以外の元素において二層の皮膜を形成を探索することにより、バナジン酸黒色皮膜の更なる性能向上が期待される。

## 3. 有用タンニン酸の分離精製

### 3. 1. 実験

#### 3. 1. 1. タンニン類の分離精製

各種天然素材からのタンニン類の分離精製の手順を図9に示す。はじめに天然素材に含まれる有機系の不純物を有機溶媒で抽出・ろ過して除いた後、残さを温水で抽出・ろ過し、水溶性のタンニン類を分離精製した。



図9 タンニン類の分離精製手順

#### 3. 1. 2. 評価方法

図9の手順で分離精製したタンニン類の1%(w/w)水溶液を調製した。これに亜鉛めっきした鋼板を室温で60秒浸漬し、皮膜を形成させた。

この鋼板について、中性塩水噴霧試験(JIS Z 2371準拠)を行い、2時間後の白錆の発生面積により、皮膜の耐食性を評価した。

### 3. 2. 結果

各種タンニン類と塩水噴霧試験の結果を表3に示す。これによると、ワットル、ミモザ、チェスナットなど一般的に皮をなめして革にするのに使用されているタンニン類が良好な結果を示し、クワ、スギ、ビールかすなど比較的安価で入手しやすい素材のタンニン類は良好な耐食性が得られなかった。その中で、カキタンニンは良好な結果を示しており、福島県内資源の活用という点からも非常に注目すべき結果である。

表3 各種天然素材および分離精製したタンニン類を使用した皮膜の耐食性の評価

素材名	耐食性の評価	素材名	耐食性の評価
カキ	○	カゴソウ	△
カラマツ	×	ガンビア	○
キクカ	△	キンギンカ	△
クラウン	△	クワ	×
ケプラチヨ	○	ゴバイシ	○
ゴミシ	×	ジュウゾウ	×
シラック	×	スギ	×
スマック	△	タラ	△
ダルコタン	○	チェスナット	○
ナラ	×	ビールカス	×
フキ	△	フジミロバラン	×
ミモザ	○	ミロバラン	×
ヨモギ	×	ワットル	○

\* 白錆面積 ○ : 5%以下 △ : 5~30% × : 30%以上

### 参考文献

- 渡辺孝,垂水英一,門智;金属表面技術, **29**,38(1978).
- 公開特許公報,2001-98392
- 福島県ハイテクプラザ平成14年度試験研究報告,p.16
- 宇津木隆宏,大堀俊一,大河原薰;表面技術協会第109回講演大会講演要旨集,p.120(2004).
- O.P.Agnihotri,B.K.Gupta,A.K.Agarwal,V.P.Bhatnagar;Thin Solid Films, **109**,193(1983).

# 有機赤外線センサーを利用したマイクロデバイスの開発（第2報）

Development of Micro Device with Organic IR sensor (2<sup>nd</sup> Report)

材料技術部 伊藤嘉亮、三瓶義之

生産技術部 本田和夫

応用技術部 高橋淳、大内繁男

(株) コンド電機 小林好之

(株) ホロニック 斎藤 宏

現在研究中の有機焦電体薄膜の応用として、非冷却で体温付近の応答性のより赤外線画像センサーの開発を行っている。本年度の研究では、ポリ尿素を利用した赤外線素子の保護膜の開発と特性の評価、增幅回路の作製を行った。

Key words: 赤外線センサー、画像、MEMS、焦電、有機薄膜、蒸着重合、メジャリングインストルメンテーションアンプ

## 1. 緒言

近年、IT機器やコンピュータの高性能化に伴い、センサーなどの高機能素子の需要が増えている。従来工場などの工業的用途が主流であったが、一部の高機能センサーなどは一般家庭用として普及しつつある。特に赤外線センサーは防犯の点から注目されており、従来型の点センサーから物体の温度や動きがわかる画像センサーの開発が望まれている<sup>1)</sup>。

当所においては、低コストであり、次世代の機能性素材として期待されている真空蒸着法による機能性有機薄膜について、平成8年度より研究を行っており、ポリ尿素などの高い焦電性を持つ有機薄膜の製造に成功している。これを焦電型赤外線素子に利用した場合、従来のセラミックス型に比べて感度では劣るもの、低比熱であり、厚さも薄くできるため応答性に優れ、

被検体のより速い動きにも対応できると予想される。また、プロセス温度が200°C以下と低く、構成元素がポリイミドなどと変わらないため、作製時にIC作製装置を使用することができ、また信号増幅用の集積回路を素子内に作製できるというメリットを持つ<sup>2)</sup>。そこで、本研究においては、当所で研究を行っている有機焦電薄膜を利用して、非冷却で応答速度の速い赤外線画像素子の作製を行う。さらに、作製した素子をドライブする回路を作製し、赤外線画像装置の開発を行うことを目的とする。

平成14年度においては、小型素子の試作と評価法の検討、エッティング法の検討等を行った。その際に、従来の熱絶縁形成後に素子作製を行うプロセスでは歩留まりが悪い点、素子密度向上のため表面からのエッティング法において、熱酸化膜のみでは膜強度が足りず、素子部に穴があいてしまうなどの問題が生じた。そこ

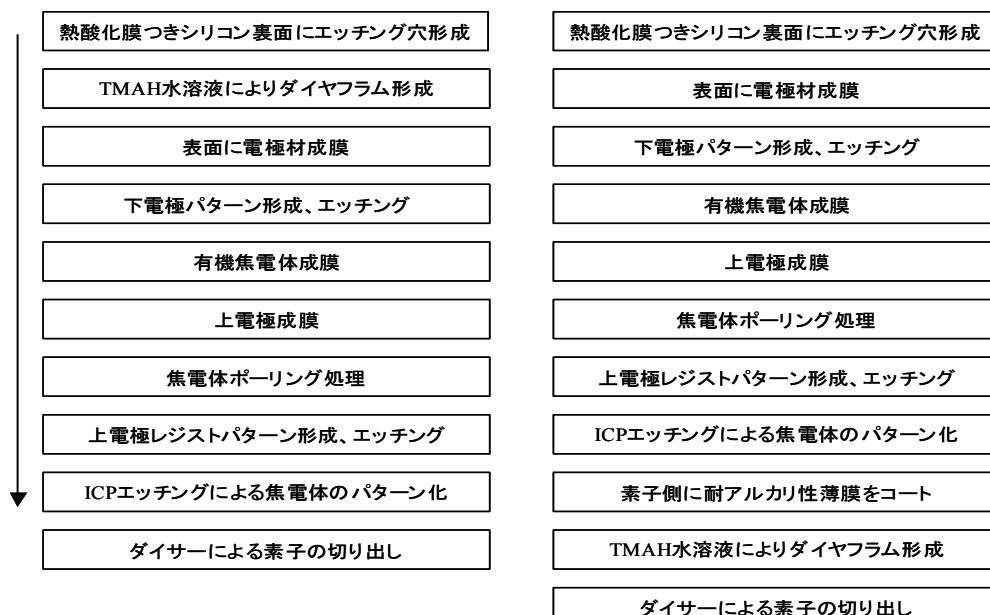


図1 焦電素子作製プロセス  
(a) 従来のプロセス (b) 新プロセス

表1 各薄膜のアルカリ水溶液耐性

薄膜の種類	膜溶解時間	基板温度	備考
酸化シリコン(スパッタ)	2時間で消失	120°C	
酸化シリコン(蒸着)	8時間以上	130°C	
窒化シリコン(CVD)	2時間程度	50°C	高硬質膜
窒化タンタル(スパッタ)	8時間以上	120°C	低抵抗( $10\Omega \cdot cm$ )
窒化チタン(IP)	8時間以上	400°C	
酸化チタン(スパッタ)	1時間以上	120°C	
酸化クロム(スパッタ)	30分	120°C	
金属クロム(スパッタ)	8時間以上	120°C	低抵抗( $\mu\Omega \cdot cm$ )
金属クロム(蒸着)	2時間程度	70°C	

で本年度では、膜成分等の見直しによる上記問題点の改善と、赤外線照射装置（黒体輻射炉）による素子の評価および焦電素子の信号增幅回路の作製を行った。

## 2. 耐アルカリ性薄膜の開発

従来、裏面から熱絶縁用のピットを形成する場合、有機焦電体のアルカリ耐性が低いため、アルカリエッチングによりピットを形成した後に、フォトリソグラフィと真空成膜により有機焦電素子を表面側に形成する方法を行っていた<sup>3, 4)</sup>。（図1(a)）しかしこの方法では、厚さ数 $\mu m$ しかない部分が多数存在するシリコンウェハについて、エッチングと成膜を繰り返すため破損が多く、素子の歩留まりが悪かった。また、保護膜がなかったため、素子の経年劣化という問題があつた。

そこで今回、耐アルカリエッチング性の高い薄膜（高温のアルカリ液で8時間以上の耐性）で素子表面を覆い、素子形成後にアルカリエッチングを行う方法を検討した。

### 2. 1 成膜方法

成膜は、当所所有の電子線蒸着装置（アネルバ製 VT-434N）およびヘリコン型スパッタ成膜装置（アルバック製 VEP1000）で行った。基板温度は、ポリ尿素が脱分極を開始する150°C以下とし、膜厚は200nmとした。

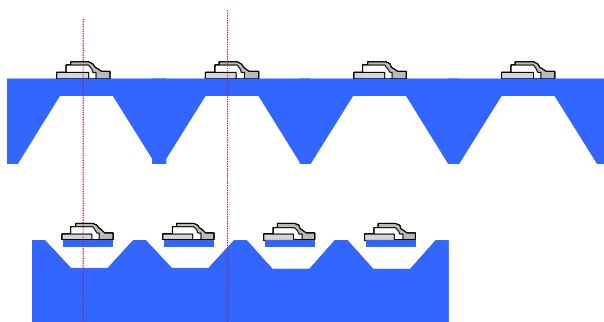


図2 ダイヤフラム位置による素子間隔の概念図  
上：裏面より形成 下：表面より形成

## 2. 2 エッチング方法

エッチングは、TMAH 2.5%水溶液(80°C)に浸漬し、所定時間経過後に段差計(Dektek 30)により残膜厚を測定した。

## 2. 3 結果

各薄膜のアルカリ耐性の結果を、表1に示す。これより、プロセスで必要な8時間以上の耐久性を持つ薄膜は、蒸着酸化シリコン、窒化タンタル、窒化チタン、金属クロムであった。その中で、150°C以下で成膜が可能な電気絶縁膜は、蒸着酸化シリコンであった。スパッタ酸化シリコンが蒸着に比べて約1/4の耐性しかないので、成膜方法による結晶構造等の違いによるものと考える。

この結果により、有機焦電素子形成後に表面に酸化シリコンを蒸着し、その後に熱絶縁構造を形成するプロセスに切り替えることができ、素子作製の歩留まりが飛躍的に向上した。

## 3. 素子密度の向上の検討

裏面から熱絶縁構造を形成する方法では、物理的に素子間隔が狭くならず、素子密度を上げることができない。（図2）そこで、上面からエッチングする方法が素子密度向上には有利であるが、エッチング速度が結晶方位に依存するため、エッチング用の穴形状に工夫が必要である。また、素子をエッチングマスク用の酸化シリコン膜のみで支持するため、強度が足りずに欠陥部が多くなってしまう。昨年度の結果を図3に示す。エッチング時間短縮のためエッチング穴が大きくなり、相対的に素子面積が小さくなってしまっている。また、指示膜に熱酸化膜のみを使用したため、欠陥が多くなっている。今回はその点を考慮し、エッチング穴形状の見直しと窒化シリコンによる支持膜の検討を行った。

### 3. 1 エッチング穴の形状の検討

今回、エッチング穴の形状とエッチングの進行度合いの検討には、Illinois大学 Urbana-Champaign校が開発したエッチングシミュレーションソフト(ACES:n-isotropic Crystalline Etching Simulation)を使

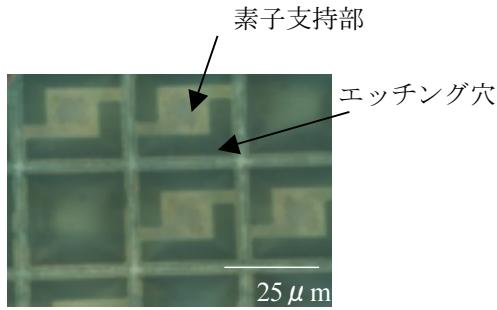


図3 昨年度設計のエッティング穴によるエッティング

用した。これにより、素子部の面積が大きく、かつ指示梁が太くなる構造を検討した。

### 3.2 支持膜の検討

支持膜には、酸化シリコンよりも剛性の高い窒化シリコン膜を使用した。成膜は、高速プラズマCVD装置（サムコインターナショナル研究所製 PD-270ST）により熱酸化膜付きシリコンウェハー上に行った。成膜後にICPイオンエッティング装置（エリオニクス製 EIS-700）により窒化シリコン膜、熱酸化シリコン膜にエッティング穴を形成し、TMAH水溶液によりエッティング（約3時間）を行った。

### 3.3 結果

今回検討したエッティング穴形状によるエッティング後の形態を図4示す。昨年度形態（図3）よりもエッティング穴面積が減少し、素子部の面積が広がっている。また図4（b）より、3時間で完全な熱絶縁構造が形成できており、従来の8時間と比較してかなりの時間短縮になっている。

支持膜の強度であるが、今回1枚のウェハーに320個のパターンを作製したが、エッティング直後の破損は1箇所も見られなかった。（図4に見られる破損は、観察のための割断時に発生したものである。）これより、窒化シリコン膜は支持膜として十分な強度を持つことがわかった。

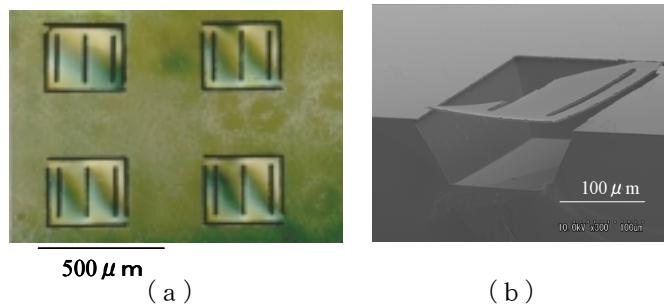


図4 新設計のエッティング穴によるエッティング  
(a) 表面のOM写真 (b) 断面のSEM写真

## 4. 素子の特性評価

図1（b）のプロセスにより作製した素子（図5）について、赤外線照射装置（東京精工（株）BFT-S11 AC）を用いて、赤外線照射時の電気特性の評価を行った。焦電型素子は熱を受け続けると表面電荷が飽和してしまうため、熱を断続的に遮断する必要がある。今回は装置付属のチョッパーを使用し、1Hzと2Hzで焦電流の評価を行った。電流計測にはアドバンテスト社デジタルエレクトロメータ R8240を使用した。今回作製した素子は、使用している測定器や赤外線照射装置、または人体より発生する電気ノイズの影響をかなり受けたため、剥き出しの状態では有意な信号を得ることができなかった。そのため、素子およびリード線をアースしたアルミ箔の箱で覆い、ノイズの影響を低減した。黒体炉温度300°Cの結果を図6に示す。これより、焦電流はチョッパーの周波数に対応していることがわかる。また、測定途中に赤外線照射口を断熱材で覆うと電流変動がなくなるため、この電流変動がチョッパーからの電気ノイズではなく、焦電流であると考えられる。感度やより周波数の高いチョッピングへの応答については、現在測定中である。

## 5. 素子駆動回路の設計

有機焦電素子はハイインピーダンス素子であり、無

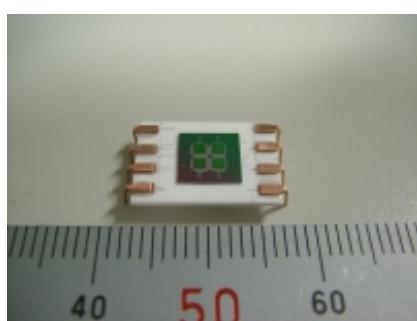


図5 作製した素子

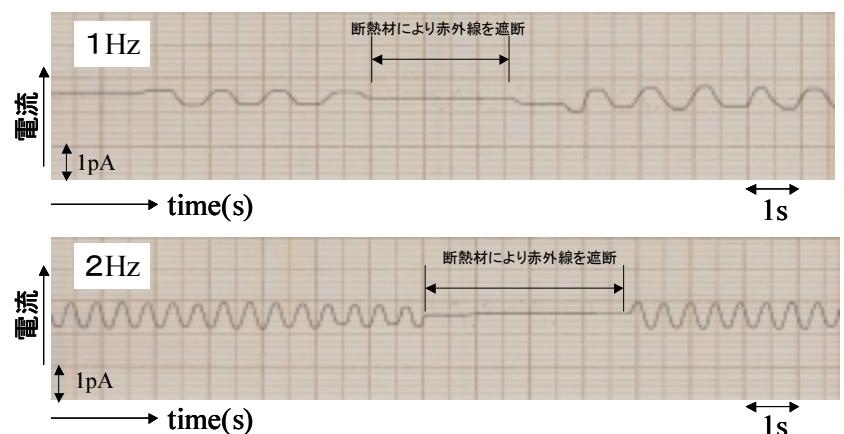


図6 赤外線照射時の焦電流の変化

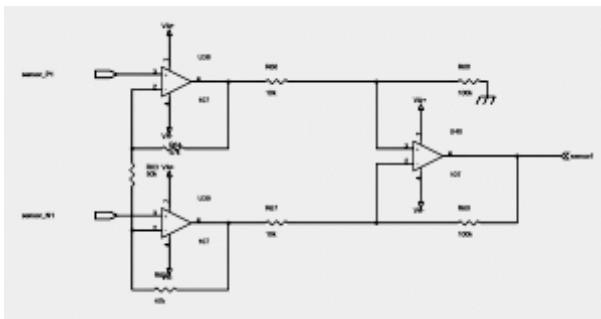


図 7 増幅回路の回路図

機焦電体と比べて信号強度が低いため信号増幅回路が必要となる。さらに、画像素子の場合、各素子の信号を順番に検知するドライブ回路やこれら信号を画像処理用 PC へ出力する回廊等が必要となってくる。信号増幅回路については、同相ノイズ除去と回路設計の省力化という点より、メジャリングインスツルメンテーションアンプ（計測器アンプ）を利用した。また、PC への出力回路については、FPGA を利用した。増幅回路の回路図を図 7 に、作製したボードを図 8 に示す。動作および PC への出力連動については、現在研究中である。

## 6. 結言

今回、有機赤外線素子の作製において、耐アルカリ性の高い薄膜をコーティングすることにより、工程の大幅な改善を行うことできた。また、シミュレーターの活用により、上方からのダイヤフラム形性においても有効な形状を得ることができた。さらに、作製した素子の電気特性の評価と駆動回路の作製を行い、素子としての駆動を確認した。現在、素子の特性評価と回路の動作について検討を行っている。また、 $4 \times 4$ 、 $8 \times 8$  素子について引き続き作製を行っている。

平成 16 年度としては、以下を予定している。

- ・  $4 \times 4$  素子の特性評価
- ・ マルチ素子のドライビング回路の検討
- ・  $8 \times 8$  素子の作製
- ・  $8 \times 8$  素子以上のマルチ素子対応回路の作製
- ・ 赤外線光学系の検討
- ・ 画像処理ソフトの作製
- ・ 増幅回路の小型化と素子とのハイブリット化
- ・ パッケージング法の検討
- ・ 樹脂フィルム基板等の脱シリコン化の検討

## 7. 謝辞

本研究の実施にあたり、プラズマ CVD による窒化シリコン膜の作製を快くお引き受けください、さまざまな助言をいただきました株式会社サムコインターナ

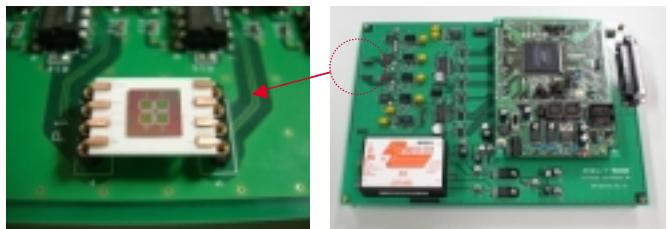


図 8 作製した素子駆動回路

左：素子を実装した状態 右：外観

ショナル研究所基盤技術開発部課長本山慎一氏はじめスタッフの方々に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 大森豊明：普及版センサ技術、(株)フジ・テクノシステム、平成 12 年
- 2) 産官共同研究事業（平成 8 年度～平成 10 年度）  
「金属一有機海面における膜利用技術」研究報告書
- 3) 平成 12 年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告書  
p 34-37
- 4) 平成 13 年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告書  
p 37-40

# スーパー繊維を活用した産業資材の開発

## Development of the industrial materials that utilized a super fiber

福島技術支援センター 普野陽一・三浦文明・長沢浩・伊藤哲司・吉田正尚・東瀬慎・佐々木ふさ子  
共同研究企業名 株式会社ニーズプロダクト・株式会社シラカワ二本松工場  
電材産業協同組合・日本素材株式会社

3次元織物は平面の織物より厚みが加わるために、より強度が増し、軽量、耐熱、強度の点から次世代の産業資材として航空、宇宙、自動車、機械、建築材料などの各分野で関心が高まっています。本研究では炭素繊維の積層技術を確立し、今後需要の増大が見込まれる産業資材分野への市場進出を図るのが目的です。15年度は産業用資材として開発したCFアンカーが共同研究企業を通じて大手建設メーカーで採用が決まり、今年度より試験施工を開始しております。また、3次元織物の開発も炭素繊維織物の製織技術を確立し最終年度へ向けての足がかりを作りました。

Key words:スーパー繊維、三次元織物、産業資材

### 1. 緒言

近年、炭素繊維を強化材に用いた複合材料は、産業用資材や航空宇宙用資材を中心に需要が拡大傾向にあります。しかし、炭素繊維は糸が折れやすく曲げ強度が弱いということから取り扱いや製織性に問題があるとされています。また、複合材料用プリフォームとして用いる場合、繊維を積層することにより所定の厚さに構成しますが、この場合は積層間の剛性が低く強度も劣るという欠点があり、これを克服する必要があります。これらの背景をふまえて本研究では、ストレッチシルク用素材の開発や自動リンクマシン開発で培った技術を駆使し、炭素繊維を活用した3次元織物の開発を14年度より3カ年計画で研究開発を行っております。15年度は産業資材の開発として炭素繊維によるCFアンカーの開発を行いました。また、炭素繊維織物の開発を行い製織技術の確立を図りました。最終年度になる16年度は、15年度に導入した特殊な縫合機を使い三次元織物を形成する積層技術を確立していきます。そして、試作したサンプルを企業に提案しながら産業資材の用途開発を図っていきます。

### 2. 研究内容

炭素繊維は糸が折れやすく繊維方向の強度は大きいが曲げには大変脆く弱いという欠点があり、織りの準備工程から製織工程まで繊維の取り扱いが極めて困難とされています。そこで、炭素繊維の折れやすさを抑制する方法として炭素繊維に適切な補強材で保護する加工方法を開発しました。これにより糸の折れやすさは改善され、また、補強材の効果により曲げ強度も向上しました。この加工方法や加工糸を用いてCFアンカーの開発や炭素繊維織物の開発を行いました。

#### 2. 1 炭素繊維加工糸の開発

従来の炭素繊維織物は炭素繊維が折れやすく、また、曲げに弱いために製織中に糸が折れたり、切断したりして製織が困難となっています。

この問題を解決するためにカバリング加工技術を用いて炭素繊維を芯糸に水溶性繊維を鞘糸にした炭素繊維織物用加工糸を開発しました。



図1 ダブルカバリング糸  
(芯糸:炭素繊維、鞘糸:水溶性繊維)



図2 自動変換送りカバリングマシン

このカバリング加工により炭素繊維が水溶性繊維に覆われるために準備工程や製織行程での糸折れがおきにくく、曲げにも強い炭素繊維加工糸が出来ました。また、同加工により炭素繊維の開織状態が収束され織

物を積層して縫合するときに縫い針が織物の地糸切れを防止する効果にもなります。

## 2. 2 CFアンカーへの応用

壁付き柱の耐震補強資材としてCFアンカー（炭素繊維の束）が採用されています。この壁付き柱の場合、従来のCFアンカーは独立性の巻き付けと違い、現場での作業が主になり人手も必要とすることから労力と時間がかかるかかるのが欠点です。これは、炭素繊維の収束性が悪いことから、施工効率が悪くなるためです。また、曲げ強度も弱いことから取り扱う際に特に注意が必要とされています。

そこで、曲げ強度と収束性の問題を解決するために共同研究企業と共同で炭素繊維を芯糸に他の繊維を鞘糸にしてカバリング加工したCFアンカー用加工糸の開発を行いました。

### CFアンカー試作加工糸の曲げ試験

#### 試験方法

炭素繊維からなる高強力繊維（第1試験片）と、高強力繊維をビニロン繊維で結束した比較用糸（第2試験片）と、今回共同で研究開発した高強力繊維にステンレス繊維を添わせてビニロン繊維で結束した複合糸（第3試験片）を準備して、タテ糸に綿糸を使いそれぞれの試験片をヨコ糸に使った織物を作成しました。そして、それぞれの織物試験片を下記の条件で曲げ試験を行いました。

#### 試験条件

- ・タテ糸 綿糸
- ・ヨコ糸 CFアンカー用炭素繊維  
炭素繊維（67 Tex、1000 f）  
水溶性繊維（31 dtex）  
ステンレス繊維（40 μm × 4本）
- ・組織 平
- ・ヨコ密度 13本/cm
- ・測定機器 曲げ試験（カトーテック（株）製）
- ・曲げ率 ±2.5/cm
- ・曲げ変形速度 0.5 cm/sec

表1（曲げ試験結果）

	第1試験片	第2試験片	第3試験片
第1試験片に対する曲げ固さ	1	1.3	1.7
平均 (gf-cm)	0.326	0.409	0.688

第1試験片 炭素繊維

第2試験片 炭素繊維+水溶性繊維

第3試験片 炭素繊維+ステンレス繊維+水溶性繊維

### 試験結果

表1の結果より共同研究で開発した第3試験片が極めて高い曲げ強度が得られ、カバリング加工の効果が顕著に表れました。さらに、カバリング加工により糸の収束性が良くなり糸の取り扱い易さも飛躍的に向上しました。

この加工糸の開発により、曲げ特性は向上し、工場でCFアンカー成形版を作つて直接現場に運び取り付けることが可能となるために工期の短縮、高品質の確保につなげることができます。

この共同開発した試作品を更に改良し、芯糸に炭素繊維、鞘糸にポリエスチル繊維を使ったCFアンカーを試作し大手建設メーカーに提案したところ、試作品の曲げ特性評価等が認められて採用が決まり、現在、製品化に向けて高速道路の橋桁に試験実施されています。

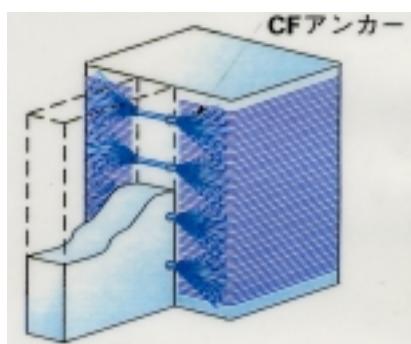


図3 CFアンカー概要図



図4 共同開発したCFアンカー



図5 試験施工中の高速道路橋桁



図6 橋桁に取り付けられたCFアンカー

## 2. 3 炭素繊維織物の開発

2. 1で開発した炭素繊維加工糸を用いて炭素繊維織物の開発を行いました。

### 炭素繊維織物規格

#### カバリング加工糸

芯糸 炭素繊維 三菱レイヨン(株)

パイロファイルTR30S 6L

鞘糸 水溶性繊維 (株)ニチビ

110dTex、31dTex

簇密度：炭素繊維 6.5(羽/cm)

水溶性繊維 13.0(羽/cm)

簇巾：全体 40.0(cm)

簇羽数：総羽数 239(羽)

地部 炭素繊維 156(羽)

水溶性繊維 53(羽)

耳部 全体 80(羽) (空羽 2羽)

引込み本数 地部 1(本/羽)

耳部 2(本/羽)

タテ糸総数 炭素繊維 312(本)

地部 156(本)

耳部 156(本)

水溶性繊維 53(本)

整経長	10(m)
ヨコ糸打込数	16.5(本/吋)
組織	平
糸配列	タテ 炭素繊維3本、水溶性繊維1本の繰り返し ヨコ 炭素繊維2本、水溶性繊維1本の繰り返し

タテ糸に水溶性繊維を入れることにより三次元織物の開発で織物を積層し、積層縫合機でZ軸糸を挿入する際のカメラで認識する目標ポイントになります。

耳部に隙間を設けることにより積層縫合機へ織物をセットする際に縫合機のピンへ差し込みやすくなります。またセットした織物は固定され縫合中でも動きません。

織物を積層する際、最上部の織物へ目標ポイントになるタテ糸及びヨコ糸の水溶性繊維を挿入します。

水溶性繊維は、積層縫合機で三次元織物になった後に仕上げ工程で溶かしてしまいます。水溶性繊維が溶けた後に炭素繊維が均一に開織するように織機の簇羽の間隔を図10、図11のように工夫しました。

これにより、仕上げ加工後は隣接する炭素繊維の間隔が均一になり隙間のないきれいな織物に仕上がります。

耳部を厚くすることにより縫合機へセットする際にしっかりと固定することができて、織物を積層した時に重なった上下の織物の組織が合い、縫合時の地糸切れ防止にもつながります。



図7 炭素繊維織物

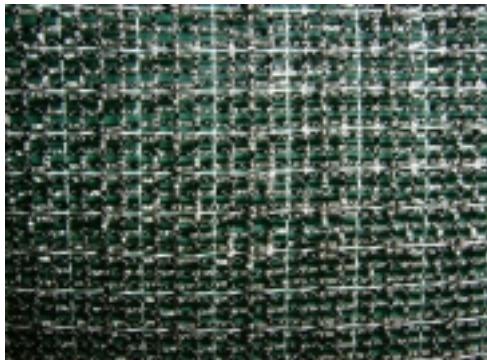


図 8 炭素繊維織物



図 9 図 8 の炭素繊維織物の拡大写真



図 10 炭素繊維織物用筋



図 11 図 10 の拡大写真で筋の羽間隔が広い部分に炭素繊維が入り、狭い部分に水溶性繊維が入ります。

### 3. 結言

炭素繊維の折れやすさや曲げに弱いという欠点をカバリング加工技術を用いて炭素繊維を加工し、折れや曲げに強い加工糸を開発することができました。

産業資材用として開発したCFアンカーも共同研究企業を通して大手建設メーカーに採用され試験施工が始まり、製品化に向け大きく前進しました。

炭素繊維織物の開発は炭素繊維加工糸を用いることにより製織性の効率が良くなり、製織技術の確立を図ることが出来ました。

最終年度になる16年度は、炭素繊維織物を所定の厚さまで積層し、地糸切れのない3次元織物を形成する積層技術の確立を図ります。このことにより従来の欠点である積層間の剛性力の弱さを克服できると考えられます。

さらに、試作した3次元織物を産業用資材として企業に提案し、フィードバックを繰り返しながら産業資材の用途開発を行っていく予定です。

### 参考文献

- 1) 日本複合材料学会誌 Vol.26.No.5 2000  
「三次元織物技術の動向」安居義治
  - 2) 資料 SR-CF工法による壁付き柱の耐震補強
  - 3) SR-CF工法
- [http://www.shimlab.com/cmn/MakeFrame.asp?path\\_name=/cts/sck/sckt.html](http://www.shimlab.com/cmn/MakeFrame.asp?path_name=/cts/sck/sckt.html)

# 次世代プラスチックの製造技術の開発（第2報）

## —ナノコンポジットによる剛性向上—

### Nano-Composite Polymer

#### -Influence of Nano Filler upon Tensile Modulus of Polypropylene-

材料技術部 長谷川隆 菊地時雄 高瀬つぎ子  
クニミネ工業（株） 榎戸洋之  
宇部樹脂加工（株） 秋山恵司

ポリプロピレン／クレーナノコンポジット材料について材料の試作を行ない、フィラー添加による弾性率向上の効果について検討を行なった。クレーと核剤を複合配合し、弾性率向上における複合効果を確認した。

Key words: ナノコンポジット、クレー、結晶化、弾性率、核剤

## 1. 緒言

環境保全、高性能、経済性を命題として、構造材料として成形が容易でありリサイクルが可能なポリオレフィン系の材料が今まで使用されなかった分野で採用されている。その際単体の樹脂では達成できない強度、剛性、耐熱性といった性能を向上させるため、ガラス・カーボン繊維に代表されるフィラーを添加することが一般的に行われているが、これらはコストが高くかつリサイクルが難しいといった欠点を持つ。また材料の持つ軽量というメリットが失われる。

近年、ナノコンポジット材料と呼ばれるフィラーの分散をナノメートルオーダーで制御する超微細分散系の材料が注目を集めている。均一な分散が実現できれば少量の配合で性能が著しく向上するため経済的に有利であり、軽量というメリットも失うことなく、なおかつ超微細構造が壊れにくいという性質からリサイクルにも耐える材料であるといわれている。

本研究ではナノフィラーとして粘土鉱物（クレー）、ポリマーとしてアイソタクチックポリプロピレン（i-PP）を用いたナノコンポジット材料について、製造工程から微細構造観察、物性評価、構造材料への応用といった分野までの研究を行う。

第1報では、数種の材料について微細構造観察および結晶化度の測定を行い、微量の核剤とクレーの複合配合が機械的物性に支配的な因子である結晶化度の上昇に有効であるという結果が得られた。

本報では第1報の結果をもとに二軸混練押出機を用いて異なる配合比の試料を数種試作し、材料の強度測定を行なったのでその結果について報告する。

## 2. 実験

### 2. 1. 試料作製

i-PPにクレー、および核剤を配合した試料を表1の

組成で作製した。

i-PP：サンアロマー（株）PM600A（射出成形用グレード）

クレー：クニミネ工業（株）クニピアD

核剤：大日本インキ化学工業（株）AL-PTBBA

表1 作製試料

試料	クレー含有量(wt%)	核剤(wt%)
A02	-	0.2
D50	5	-
D100	10	-
D50A02	5	0.2
D100A02	10	0.2

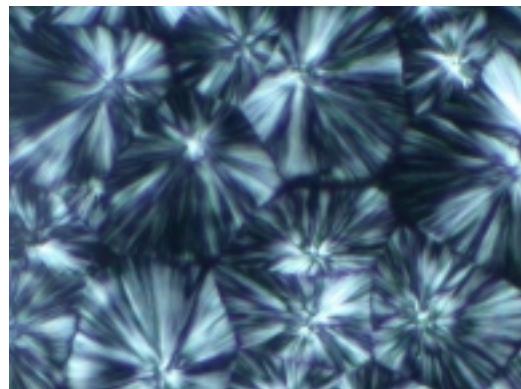
完全噛合型同方向回転二軸混練押出機( $L/D = 4/5$ )（図1）で温度 210～220°Cに設定し、混練押出してシート状の試料を作製した。



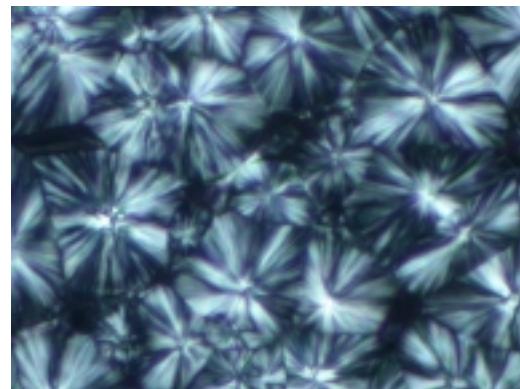
図1 二軸混練押出機

## 2. 2. 微細構造観察

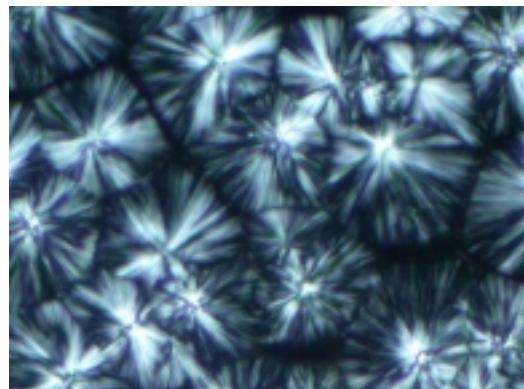
試料数m gをスライドガラスに挟み、200℃に設定したオーブン中で溶融させた後、徐冷したものを偏光顕微鏡で観察した。



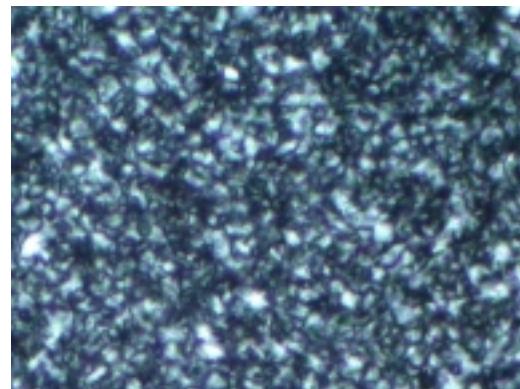
(a)i-PP



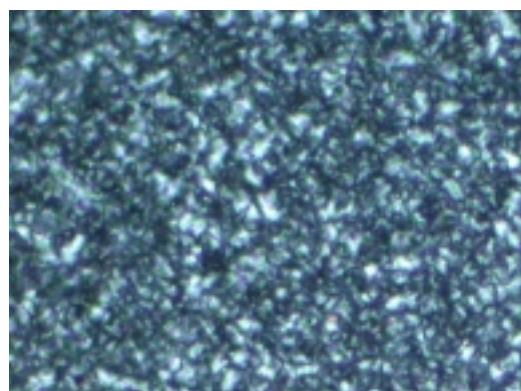
(b)D50



(c)D100



(d)D50A02



(e)D100A02

100  $\mu\text{m}$

図2 偏光顕微鏡による結晶観察

## 2. 3. 熱特性

示差走査熱量計(DSC)を用いて、融点および融解熱を測定した。試料5mgをアルミニウム容器に密閉し測定試料とした。シート作製時に受けた熱履歴を解消するため、サンプルを200°Cまで昇温させ溶融させた後、5°C/minで50°Cまで降温し、結晶化ピーク温度および転移熱を測定した。

## 2. 4. 引張弾性率

2. 1. で作製したシート状の試料(厚さ0.11~0.12mm)を打ち抜き、テストピースとした。JIS K 7113に準拠し、試験速度10mm/min、ひずみ量0.3~0.6%において引張弾性率を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 結晶観察

i-PPおよび試料の偏光顕微鏡による観察結果を図2に示す。

球晶のサイズはクレーの配合ではあまり変化していない((b), (c))、核剤の添加により非常に微小化していることがわかる((d), (e))。これらは前報と同様の傾向を示している。

### 3. 2 DSCによる結晶化温度および結晶化度測定

DSCによる試料の測定結果を図3に示す。

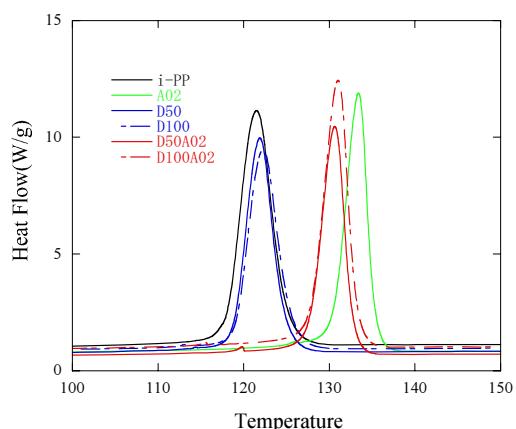


図3 DSC曲線

クレーのみの配合では結晶化温度に大きな変化はないが、核剤の配合により大きく上昇している。図4にクレーの含有量と結晶化温度の上昇量の関係を示す。

図3で得られた結晶化転移熱から試料の結晶化度( $\chi$ )を算出し、これをi-PPの結晶化度( $\chi_{pp}$ )を基準として図5に示した。核剤のみの配合では結晶化度は変化なかったが、クレーの添加により結晶化度は増大し特にクレーと核剤の添加による複合効果がみられる。

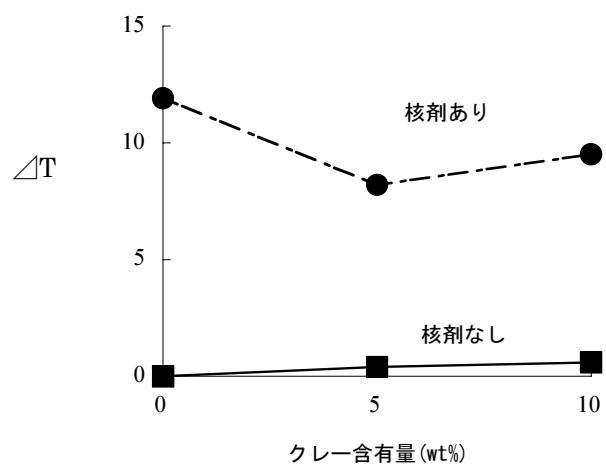


図4 結晶化温度の上昇

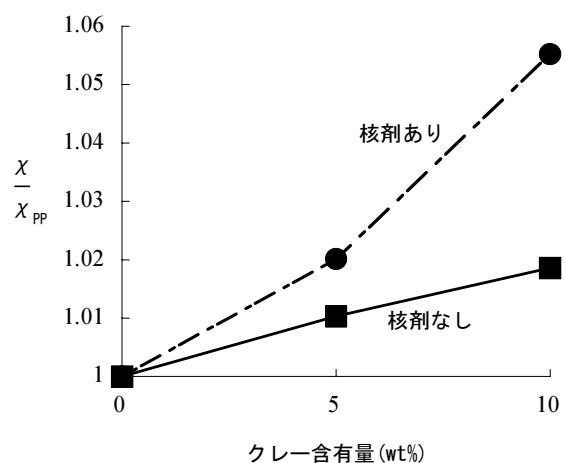


図5 結晶化度の増大

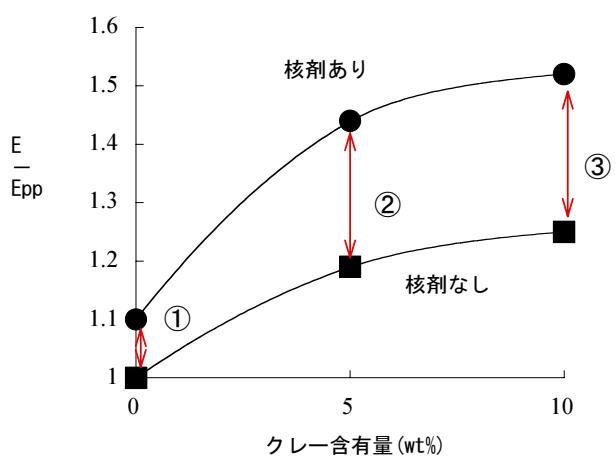


図6 弾性率の上昇

引張弾性率 (E) を i-PP の引張弾性率 (Epp) を基準として図 6 に示した。クレーのみの配合で約 1.2 倍、クレー・核剤の複合配合で 1.5 倍以上の剛性の向上が得られた。

同等の効果をガラス纖維により行なう場合は、通常 2.5 wt% 以上の配合を必要とする。本材料の目標とした「少量添加での物性向上」が実現されているのがわかる。

図中の矢印①～③は弾性率上昇への核剤の寄与分を示しており、それぞれ 0.10, 0.25, 0.27 という値が得られた。クレー、核剤を両方添加することにより単体の添加による効果を上回る弾性率上昇が起こっていることがわかる。

#### 4. 結言

ポリプロピレン／クレーナノコンポジット材料について材料の試作を行ない、構造材料としての使用に重要な指針となる弾性率について測定を行なった。クレー・核剤の複合配合によりガラス纖維の効果を大きく上回る 1.5 倍以上の弾性率向上効果が得られた。

前報で得られたクレーと核剤の添加による結晶化度上昇における複合効果と同様の傾向が、弾性率においても得られた。

今後の研究では同系統の材料について成形加工性等の検討を行なったうえで、各種構造物の試作を行ない、構造材料としての適合性を検討する予定である。

#### 参考文献

- 1) 白岩信裕, 内海秀樹, 後藤洋輝, 松本茂, 雨宮晶子：“顔料を添加したポリプロピレン系コンポジットの物性と微細構造”, DIC Technical Review, No. 7, 2001
- 2) 日本熱測定学会編: 热量測定・熱分析ハンドブック, p232
- 3) 第 36 回纖維材料研究会講座：“熱分析で纖維・高分子の微細構造を観る”講演要旨集, p28
- 4) 文部省科学研究費補助金・特定領域研究 (B) 「高分子の結晶化機構」: 第 4 回公開シンポジウム講演要旨集, p1
- 5) 文部省科学研究費補助金・特定領域研究 (B) 「高分子の結晶化機構」: 第 4 回公開シンポジウム講演要旨集, p56
- 6) 栗谷裕：高分子材料の偏光顯微鏡入門, p121
- 7) Edith A. Turi : THERMAL CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MATERIALS 2nd EDITION, p573
- 8) プラスチック成形加工学会編: 成形加工におけるプラスチック材料, p60
- 9) 日本熱測定学会: 第 38 回熱測定討論会講演要旨集, p114

- 10) 市原祥次：“高分子の結晶化度と弾性率”, 高分子論文集, 55(1), 7 (1998)

# 受託研究事業

# 組込みシステム・オープンプラットホームの構築とその実用化開発

## —組込みシステムのソフトウェア部品の開発—

Building and practical application of open platform resources for development embedded computer system

-Development of free software components for embedded computer-

応用技術部 尾形直秀 本田修啓 高樋 昌

(財)みやぎ産業振興機構

(株)日立国際電気八木記念情報通信システム研究所 (株)中央製作所仙台設計事務所  
(有)品川通信計装サービス (有)エグゼキュートシステム (株)北斗電子 (株)ヴィッツ  
名古屋大学 仙台電波工業高等専門学校 苫小牧工業高等専門学校  
北海道立工業試験場 名古屋市工業研究所 宮城県産業技術総合センター

近年、オープンソースソフトウェアの商用利用が広まっており、組込み分野においてもLinuxを利用した製品が市場に現れつつある。しかし、本来パーソナルコンピュータ用であるLinuxは一般的な組込み用のOSに比べ大規模であることやタスクスケジューリングがリアルタイムではないことなど利用が困難なケースも少なくない。そのような中で2000年4月に公開されたTOPPERS/JSPカーネルは、国内で組込みOSの事実上の標準仕様といえるμITRON仕様のオープンソース実装ということで大きな関心を集めている。しかし、Linuxでは豊富に用意されている開発環境やデバイスドライバ、通信スタックといったソフトウェア部品の不足がμITRON仕様OSの弱点として指摘されており、TOPPERS/JSPにおいても、それらのリソースは十分とはいえない状況である。

本研究は平成14～15年度の2年間にわたり、東北経済産業局の地域新生コンソーシアム研究開発事業による受託研究として実施したもので、TOPPERS/JSPカーネルを利用するための開発環境やデバイスドライバ、通信スタックなどソフトウェア部品の開発、それらの成果を製品に応用するための実証化開発を行った。

Key words:組込みコンピュータ、マイコン、μITRON、オープンソースソフトウェア

## 1. 緒言

近年、オープンソースソフトウェアが注目を集めしており、OSのLinuxやデータベースのPostgress、MySQLなど商用利用も広く行われるようになってきている。これらのソフトウェアの利用により、基本ソフトウェアは開発する必要がないこと、アプリケーションのみ開発するだけで済むことから開発効率が向上する。また、オープンソースであるため、必要があればこれらのソフトウェアに手を入れることも可能である。

組込み分野においてもオープンソースソフトウェアには注目が高く、組込みLinuxとしてさまざまなCPUに移植が行われ、家電製品など市場に出回り始めている。しかし、UNIXベースのOSであるLinuxは規模が大きいために16ビット以下CPUには対応が難しいこと、また、タスクスケジューリングがリアルタイムではないなど利用が困難な場合も多い。

日本国内では組込み製品は約4割がμITRON仕様OSを採用しており、これが事実上の業界標準となっている。2000年4月に公開されたTOPPERS/JSPカーネル<sup>1)</sup>はμITRON仕様OSのオープンソース実装として注目を集めている。しかし、開発環境やデバイスドライバ、通信スタックなどのソフトウェア部品の不足はμITRON仕様OSの弱点として指摘されており<sup>2)</sup>、TOPPERS/JSPにおいても同様な問題があった。

本研究は、平成14年度から2年間にわたり東北経

済産業局の地域新生コンソーシアム研究開発事業による委託研究として、TOPPERS/JSPの開発環境やデバイスドライバ、通信スタックなどソフトウェア部品を開発し、さらに、これらの成果の実証化開発として製品開発を行ってきた。本プロジェクトでの当所担当分内容について報告する。

## 2. 開発内容

### 2. 1. 開発目的

当所ではマイクロコンピュータで計測装置を開発するために必要となるソフトウェア部品の資源の拡充を目的として、デバイスドライバの開発とその実証開発を行った。平成14年度は汎用の計測器に多く搭載されているGPIB通信用のドライバを開発し、Linux上のシミュレータでの動作を確認した。本年度は、GPIBドライバの動作環境を実機上に移し、アナログ、デジタルの入力、キャラクタディスプレイ用のドライバ、PCMCIAドライバの開発を行い、それらの実証システムとして計測制御用プログラマブルコントローラを開発した。

### 2. 2. 開発環境

本年度はアドテックシステムサイエンス社のSH-4マイクロコンピュータボードαPCI-9041をターゲットとして開発を進めた。外部デバイスはPC/104カードに実装のものを用いて本ボードのPC/104インターフ

フェースで接続した。ハードウェア環境を図1に示す。

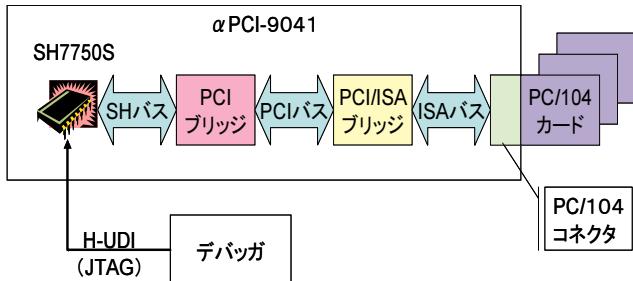


図1 開発ハードウェア環境

開発にはTOPPERS/JSP 1.3を $\alpha$ PCI-9041用に移植して使用した。平成15年12月に公開されたTOPPERS/JSP 1.4についてはSH-4をターゲットとした依存部が公開されておらず、今回は移植を行う時間がなかったため今後の課題事項とすることにした。

また、クロス開発環境にはTOPPERS/JSPで標準となっているGNUソフトウェアを使用しLinux機で開発を行った。各ツールのバージョンは、binutils-2.14、gcc-3.3.2、newlib-1.11.0であり、TOPPERS/JSP構築ツールにgcc-3.x用のパッチをあて使用した。

## 2. 3. デバイスドライバの開発

### 2. 3. 1 SILの開発

デバイスドライバの階層化にあたっては平成14年度と同様にμITRON4.0仕様研究会デバイスドライバ設計ガイドラインWG中間報告書—DICアキテクチャの提案<sup>13)</sup>をベースにした。今回の開発では、このガイドラインでは未検討事項として残されている同一デバイスが複数ある場合への対応のため、SIL (System Interface Layer) のAPIにデバイス番号を示すパラメータを追加した。

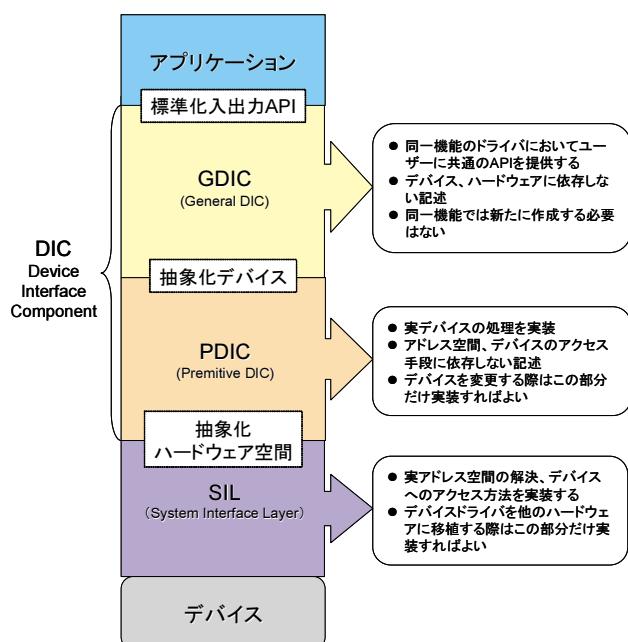


図2 DIC (Device Interface Component) 階層

今回開発するデバイスドライバは全てPC/104インターフェースカードであるため、マイコンボード名とインターフェース名から「pc104\_apci9041」という名称を識別子として開発した。このSILに昨年度にLinuxシミュレータ上で開発を行ったGPIBドライバを搭載した結果I/Oアドレス、割込みの設定変更のみでGDIC、PDICは変更することなしに移植できることが確認できた。

### 2. 3. 2 LCD ドライバ及びパラレルポートドライバ

LCDドライバ開発のターゲットに用いたLCDアセンブリはLCDコントローラに日立のHD44780互換チップを用いた20桁×4行のキャラクタディスプレイである。このチップはSH-4のCPUバスはもとより、PC/104(ISA)インターフェース上でもかなり低速なデバイスである。今回はパラレルポート用のデバイスドライバも行うため、LCDインターフェースとパラレルポートを一つのFPGA上に構成することにした。FPGAカードはALTERA社のFPGA、10K30Aを搭載したPC/104インターフェースカード、アリテック社のPC104-30Aを用いた。また、FPGAの開発にはALTERA社のQuartus IIを使用しVHDLで記述した。ブロック図を図3に示す。

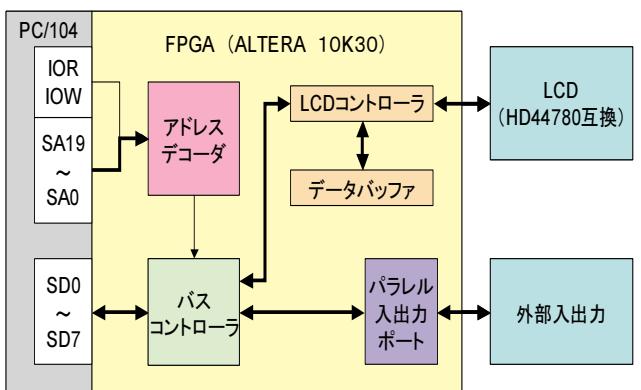


図3 FPGA 内部ブロック図

LCDインターフェースはLCDデバイスの低速性を補うためにFPGA内にデータバッファを設け独立してLCDデバイスとデータ転送を行えるようにしており、CPU側のパフォーマンスを損なわないようにした。

パラレルポートについては、入力ポート、出力ポートを固定とし必要なポート数を確保するようにした。

### 2. 3. 3 A/D、D/A デバイスドライバ

A/D変換ボードはマイクロサイエンス社のADM-614PC104とADM-616PC104の2種類を用いた。<sup>182)</sup>ADM-614PC104はA/DコンバータにANALOG

DEVICES の AD976A を搭載し、分解能 14 ビット、チャネル数 8、サンプル速度 1M サンプル/秒のスペックである。また、ADM-616PC104 は A/D コンバータに LINEAR TECHNOLOGY の LTC1414 を用い分解能 16 ビット、チャネル数 16、サンプル速度 100K サンプル/秒である。それぞれ、差動入力ではチャネル数は半分になる。これらは非同期 FIFO を持ち、FPGA によりインテリジェント化されている。ボードのブロック図を図 4 に示す。

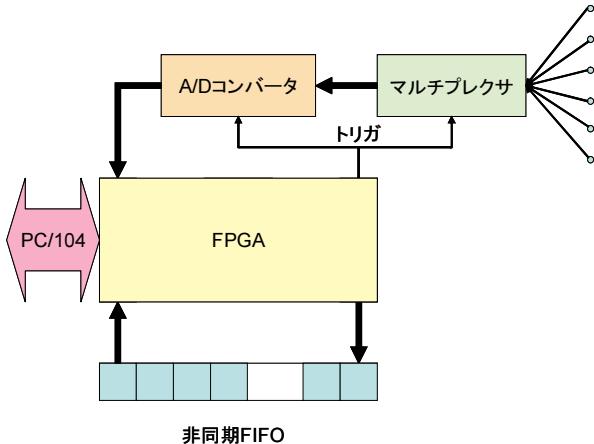


図 4 A/D ボードブロック図

これらのボードは複数台を接続することができ、クロックの動機が可能であるが、GPIB ドライバの移植の項にあるように、複数の同一デバイスに対する割込みハンドラは、それぞれ個別に結いする必要がある。

## 2. 4 PCMCIA インターフェースの開発

組込み機器にもネットワークなど通信機能や 2 次記憶装置などの付加機能を求められるケースがさらに多くなってきているが、PC/104 インターフェースカードには見当たらない機能のものも多い。このため無線 LAN、パケット通信などのモバイルカード、FlashROM やハードディスクのような 2 次記憶装置を利用するための環境を整備することを目的として PCMCIA インターフェース<sup>361)</sup>のファームウェアを開発した。

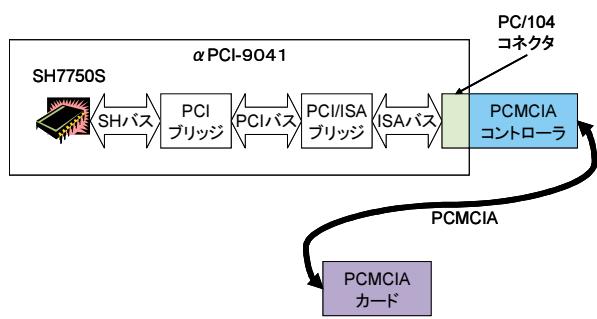


図 5 PCMCIA インターフェース

ハードウェア環境

PCMCIA コントローラカードは、梅沢無線電機(株)の HT3040 を使用することにした。このカードは PC/104 インターフェースを持ち、ソケットは PCMCIA Type I、II、III に対応している。図 5 にインターフェースカードの接続を示す。

PCMCIA コントローラには VADEM 社の VG-468 が使われている。このチップはインテル社の 82365 とレジスタ互換となっている。カードの電源は 5V のみ対応となっている。ブロック図を図 6 に示す。

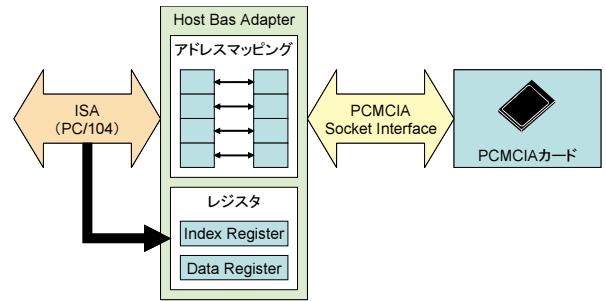


図 6 PCMCIA コントローラブロック図

PCMCIA コントローラは、それ自体が何らかの入出力を行うものではなく、PCMCIA 空間上のデバイスへインターフェースを提供するバスブリッジである。このため、ソフトウェアはアプリケーションから呼び出す形は取らずシステム初期化ルーチンで呼び出される拡張システム初期化ルーチンとして実装を行った。

実装したサービスは、ソケットサービス、イネーブラーで PCMCIA カードのデバイスごとに実装する必要がある。また、カードサービス、活線挿抜について、今回対応しなかったのは、組込みでの使用では動作途中でデバイスの取り外し、取り付けは好ましくないこと、TOPPERS/JSP では ITRON リソースが動的に生成できないことが主な理由である。ただし、動作中の挿抜にメリットのある FlashROM のような 2 次記憶デバイスもあるためこれらのサービスの実装については今後の検討課題としたい。

検証には平成 14 年度の GPIB ドライバと同様にナショナルインスツルメンツ社の TNT4882C を搭載した PCMCIA-GPIB により行った。この結果、PC/104-GPIB に移植したデバイスドライバはほとんど変更の必要がなく動作することが確認できた。

## 2. 5 自動計測用プログラマブルコントローラの開発

開発したデバイスドライバの動作検証と、計測制御機器開発への応用化手法の検討を目的としての計測用プログラマブルコントローラの試作開発を行った。これは、パーソナルコンピュータをホストとして複数の

計測器が GPIB で接続されている自動計測システムの一部を構成するもので、治具類の制御や GPIB に対応していない機器の操作を行うものである。このシステム構成は生産現場における検査工程も想定している。

コントローラ機能はラダー式の言語で自律的に動作するもので、そのラダー言語プログラムはユーザ自身が開発する。このためのラダー言語プログラミング環境を含め実装を行った。ハードウェアは上記デバイスドライバの開発で使用したものをそのまま使用した。ハードウェア構成を図 7 に示す。

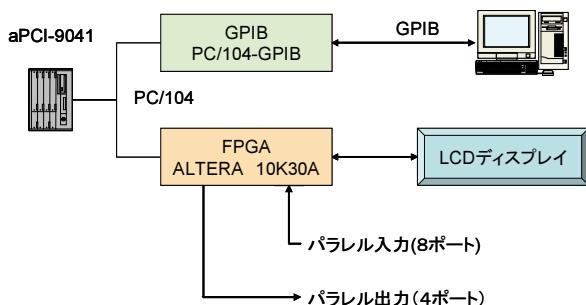


図 7 プログラマブルコントローラ構成

ソフトウェアはラダー言語インタープリタタスク、GPIB 通信タスク、タイマーリレー管理タスクの 3 つのタスクで構成した。

ラダー言語プログラミング環境について、今回はエディタを使用してアセンブリ形式で記述し、パーソナルコンピュータ等で中間コードに変換したもの[GPIB 通信によりプログラマブルコントローラへダウンロードするものとした。

### 3. 結言

本プロジェクトの成果は TOPPERS プロジェクトホームページ<sup>6)</sup>、宮城県産業技術総合センターホームページ<sup>7)</sup>において公開されている。当所でもホームページで当所担当分の公開を予定している。

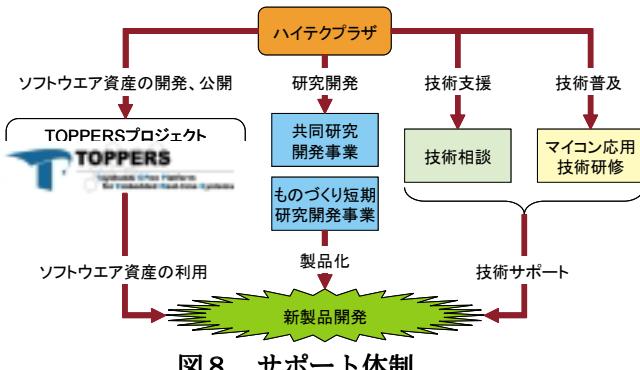


図 8 サポート体制

当所ではこれらの成果品および TOPPERS プロジェクトに関して図 8 にのようなサポート体制を取っていく。

- オープンソース資産の開発、公開  
当所は平成 15 年度から TOPPERS プロジェクトに参加しており、地域新生コンソーシアム研究開発事業の成果品や他の TOPPERS プロジェクトの成果品のサポート、また、新たなリソースの開発を継続していく予定である。

- 研究開発  
共同研究、ものづくり短期研究開発事業などの事業により、組込み製品の開発、製品化のサポートを行う。
- 技術支援  
TOPPERS プロジェクトの組込み関する先進的な技術は技術相談により県内に普及する。

また、当所では平成 16 年度より県内企業を会員とする組込み技術研究会を発足する予定であり、この中でより詳細に新技術の検討を行っていく。

- 技術普及  
当プロジェクトの成果品をテーマとした講習会を開催しており、平成 15 年度は TOPPERS/JSP による μITRON の開発手法と TINET を使用した ITRON TCP/IP プログラミングをテーマとして開催した。

### 参考文献

- 1)坂村健：μITRON4.0 標準ガイドブック、2001
- 2)TOPPERS プロジェクト：<http://www.toppers.jp>
- 3)μITRON4.0 仕様研究会デバイス設計ガイドライン WG：中間報告書、トロン協会、1999、<http://www.ertl.ics.tut.ac.jp/ITRON/GUIDE/FILE/devguide-9911j.pdf>
- 4)マイクロサイエンス：ADM-614PC104、ADM616PC104 取扱説明書、2002/3/14
- 5)Don Anderson 、 PCMCIA SYSTEM ARCHITECTURE、MIND SHARE inc.
- 6)TOPPERS プロジェクト／公的資金による開発成果：[http://www.toppers.jp/public\\_funding.html](http://www.toppers.jp/public_funding.html)
- 7)宮城県産業技術総合センター／組込みシステムオープンプラットホーム：  
<http://www.mit.pref.miagi.jp/embedded/consortium>

# 生分解性プラスチックの適正使用のための

## 分解菌データベース作成に関する研究

-ポリ L-乳酸とポリヒドロキシ・ブチレート／ヴァリレート及び  
ポリカプトラクトンとポリヒドロキシ・ブチレートの分解菌の計測-

Development on Distribution Map of Degrading Microorganisms

for Suitable Application of Biodegradable Plastics

応用技術部 桑田彰 池田信也 鈴木英二 渡邊 真

受託先：独立行政法人 産業技術総合研究所 関西センター

生分解性プラスチックを分解する微生物の検索や土壤の分解能を調査するため、埋設試験を行い、その土壤中の分解菌の計測を行った。

Key words: 生分解性プラスチック、データベース

### 1. 緒言

今年度は、平成 14 年度に行った実験に続き、平成 11 年度及び 12 年度に行われた埋設試験の地点の土壤と独立行政法人産業総合技術総合研究所関西センターの敷地内土壤（以下、産総研土壤という）を試料として、平成 14 年度とは異なる生分解性プラスチックを培地に用いて、分解菌の確認を行った。

### 2. 試料の調製及び前処理

試料の採取は、平成 15 年 6 月 2 日、及び 10 月 21 日の 2 回行った。第 1 回目の試験ではハイテクプラザ土壤のみ、2 回目の試験では産総研土壤とハイテクプラザ土壤の 2 試料を使用した。

採取した試料は、前報<sup>1)</sup>に従い処理までの保存は冷蔵庫（4 ℃）で行った。

試料の前処理及び含水率測定、試料混濁液の調整についても、前報<sup>1)</sup>に従った。

### 3. 培地の調製

#### 3. 1. 分解菌用培地について

第 1 回目の分解菌用培地の無機塩組成等は、前報<sup>1)</sup>と同様とした。

ポリマーは、ポリ L-乳酸（以下、PLLA という）2 種とポリヒドロキシ・ブチレート／ヴァリレート（以下、PHB/V という）を使用した。

PLLA については、産総研が合成したもの（分子量 1 万）を使用し、PHB/V はアルドリッヂ製を使用した。

第 2 回目の分解菌用培地は、ポリカプトラクトン（以下、PCL という）とポリヒドロキシ・ブチレート（以下、PHB という）を使用した。

PCL は和光製（分子量 4 万）、PHB はアルドリッヂ 363502（分子量不明）を使用した。

PCL は産総研作製の乳化液を利用し、PLLA、PHB/V および PHB は粉末をそのまま添加した。

粉末の PHB/V は粒子が粗く、下層に沈みやすいので、重層法による培地作製を行った。つまり、下層には寒天のみの培地を固化させ、上層に PHB/V を混合した培地を重ねて流しこみ、固化させた培地を用いた。

また、すべての培地において、塗末法による試験を行った。

### 4. 培養・計測

培養は 25 ℃で所定の日数培養し、出現したコロニーの数を計数した。

試験は、前報<sup>1)</sup>と同様分解菌は塗抹法で行った。

培養日数および計測日は、第 1 回目は 28 日間培養で、3、7、14、28 日目に計数をし、結果は 28 日目のものとした。第 2 回目は 14 日間培養で、3、7、14 日目に計数をし、結果は 14 日目のものとした。

### 5. 実験結果

#### 5. 1. 水分含有率

第 1 回目の試験の結果はプラザ土壤が 26.6%、産総研土壤が 17.8% であった。第 2 回はそれぞれ 29.6%、13.0% となった。

#### 5. 2. 菌数

まず、培地上に出現したコロニー数についての実験結果を表 1 に示す。

表中の数字は、水分換算を行っていない数字である。

また、全国平均は第 2 回目のデータのみである。

（PLLA、PHB/V は一回目、他は二回目となる。）

表1 コロニーの出現数 (cells/g)

	PLLA	PHB/V	PCL	PHB
P 土壤	$8.5 \times 10^4$	$1.0 \times 10^5$	$3.2 \times 10^6$	$1.4 \times 10^6$
S 土壤	$5.2 \times 10^4$	—	$1.7 \times 10^7$	$8.4 \times 10^6$
全国	—	—	$5.1 \times 10^5$	$8.2 \times 10^4$
平均				

※P 土壤：プラザ土壤 S 土壤：産総研土壤

次に、培地上のハロー数について表2に示す。表に示したとおり、PLLA および PHB/V を使用した第1回目の実験では、ハローを確認することはできなかった。

表2 ハローの出現数 (cells/g)

	PLLA	PHB/V	PCL	PHB
P 土壤	0	0	$1.1 \times 10^5$	$7.2 \times 10^4$
S 土壤	0	0	$1.6 \times 10^6$	$1.3 \times 10^6$
全国	—	—	$5.8 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$
平均				

※P 土壤：プラザ土壤 S 土壤：産総研土壤

## 6. 考察

第1回目の実験では、コロニーは観察されたものの、ハローは全く出現しなかった。原因として、プラスチックの粉末を用いたために、シャーレに分注した際には、分散しているように見える粉末も、固化する頃には下層に降りてしまい、塗末した試料混濁液中の微生物とほとんど接触しなかったためと思われる。

これらの結果をふまえて、第2回目には粉末の粒子をさらに細粒化したものを使用し、分散に注意したために、ハローが出現したと思われる。

コロニー数およびハロー数は産総研土壤とハイテクプラザ土壤を比較したが、大きな差はなかった。

また、第2回目の結果の全国データからみると、表1のコロニーの出現数についてはほぼ同じであるが、表2のハローの出現数では、PHB が全国平均より少ない結果となった。

今回、培地の濁度が高く、前回のように天井の蛍光灯の光だけでは、培地を透過する光量が少なく、通常とは逆の方法である培地の表面の方から計数することとなった。

また、ハローが出現してからも、一つのハローが他のハローと重り、確認しにくかったことから、明確にハローが形成されているものでも、図1のような、裏側から光を当てて計数する方法で観察した。これらの観察方法は、全国で統一されているわけではなく、また、個人個人によつても見やすい方法が異なるので、今回はカウントできなかつた不明確なハローの観察方法については、今後考慮すべきであると考えられる。



図1 ハローの計数  
(裏側から光をあてないと、ハローが見にくい)



図2 実際のハローの様子  
(第2回目の PHB のプレート  
赤と黒の斑点は計数用のペンによるもの)

## 7. 結言

全国土壤の生分解性プラスチック分解菌確認の担当県として、ハイテクプラザ土壤及び産総研土壤において、生分解性プラスチックの分解菌数を測定した。

- 1) 土壌の水分含量は、第1回目の試験の結果はプラザ土壤が 26.6%、産総研土壤が 17.8%であった。第2回はそれぞれ 29.6%、13.0%であった。
- 2) 分解菌培地に出現したコロニー数、及びハロー数は、二つの土壤で大きな差はなかった。
- 3) 粒子の大きい生分解性プラスチックの粒子を分散させて作製した第1回目の培地には、ハローは出現しなかつた。

なお、本研究は独立行政法人産業技術総合研究所関西センターからの受託研究として行ったものである。

## 参考文献

- 1) 池田信也他：“生分解性プラスチックの適正使用のための分解菌データベース作成に関する研究”福島県ハイテクプラザ試験研究報告 平成14年度

# ホームケアサービス支援システムにおける セキュア・モバイルインターネットに関する研究(2)

A study of secure mobile internet in the home care service support system. (2)

応用技術部 浜尾和秀・太田 悟・宮本武司

会津大学 魏 大名

サクシード(株) 松浦将文

(有) ジークルー 佐々木 陽

通信が大きく変動する PHS パケット交換方式の環境上で、通信の変動を少なくする送受信手法を検討し、安定した生体信号伝送が行えた。個人情報を IP 網で通信するため、接続を証明書ベースとする PKI による認証とし、成りすましを防御する構成とした。MPLS の実装のために IP 通信網の模擬環境による疎通実験を行ったが、提供される IP 通信網での実現が難しいことが分かった。

Key words: 訪問看護、モバイル、認証、スマートカード、MPLS、QoS、PKI

## 1. 緒言

本研究は平成 14 年 9 月から始まった福島県知的クラスター形成事業の中で、会津大学 魏大名教授をチームリーダーとする、医療・福祉情報システムの開発プロジェクト「ホームケアサービス支援システム」の一分担研究課題である。

本プロジェクトは図 1 に示すように、在宅側と看護センター間をモバイル通信で結び、看護記録等の記載をする訪問看護サービス支援システム、心電データの導出 12 誘導心電図を表示する生体信号テレモニタ、音声や画像で看護のやり取りを支援する医療福祉用テレコンファレンスシステム、訪問看護サービスのサブセット版である訪問看護サービス i-アプリ版、以上のサービスを提供するシステムを研究開発するものである。

当所の役割は、在宅側と看護センター側の IP 網を通じた通信上で、安全・安心な通信及び、変動の少ない通信品質機能をシステムに付加することである。

平成 14 年度は、IPsec の性能評価、既存インターネットの実用性評価、実用化時の通信品質（以下、QoS と呼ぶ）を保つための通信経路コントロールを行った。

上記の結果、TCP 及び UDP による各暗号化時（AES,3DES,DES）のスループット特性の把握、AirH"128k 通信による IPsec 通信路で生体データ送信が可能、構築した MPLS の帯域制御による通信の遅延が変動する、以上の結果を得た。

平成 14 年度の結果を踏まえ本稿では、AirH"128k 及び MPLS の QoS、成りすまし防御、IP 通信網での MPLS について報告をする。

実験の結果 AirH"128k で通信変動を少なくできるパラメータの組が絞り込め、MPLS の QoS コントロールの動作特性が把握でき、公開鍵基盤方式（以下、

PKI と呼ぶ）による認証方針の決定及び運用課題が分かり、IP 通信網への MPLS の実装が容易ではないことが分かった。

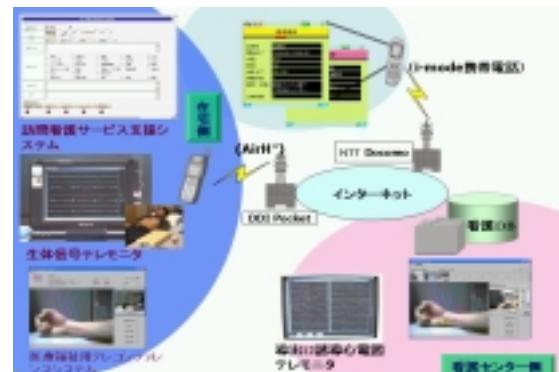


図 1 ホームケアサービス支援システム

## 2. QoS について

### 2.1 AirH"128k による QoS

モバイル環境、特にパケット交換方式を採用する AirH" 通信では、LAN 環境とは異なり通信が大きく変動することが体験的に知られている。生体信号テレモニタで通信する生体情報は、常に伝送し続けなければならぬため、通信変動の少ない通信が望まれる。当所では AirH" を用いて、通信変動の少ない通信手法を検討した。

ワイヤレス通信では、TCP による検討は多くされている<sup>1)</sup>が、UDP による通信については、有線も含め RTP による制御が一般的である。

当所では IP 網の通信プロトコルを変更したり、RTP 通信を行ったりせず、ユーザー側のパケットの送り出し量を工夫することで、通信の変動を少なくする方法について検討した。

QoS の技術要素としては多数<sup>3)</sup>あるが、その要素中のトラフィックシェーピングに着目することにした。

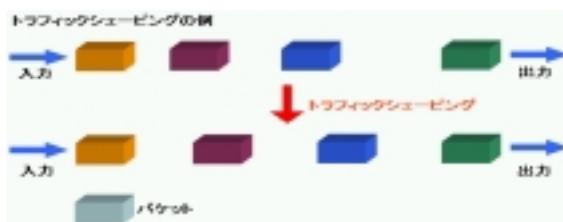


図 2 トラフィックシェーピング

トラフィックシェーピングは、送り出されるパケットの間隔を図 2 に示すように一定にすることである。

実験には、UDP の送信速度を任意に指定できるネットワークパフォーマンスツール iperf<sup>3)</sup>を用い、図 3 に示す環境で、クライアント-サーバ（以下、C/S と呼ぶ）通信による計測を行った。

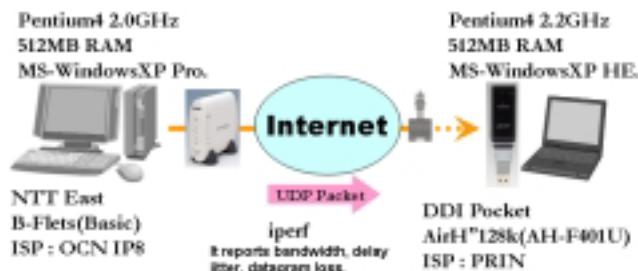


図 3 実験通信環境

初期実験から AirH'128k の UDP 通信は、当所の実験環境では最高 60kbps で頭打ちであることが分かり、余裕を見て 54kbps を送り出し速度と決定した。

図 4 に示す AirH' のパケット通信の特性上、タイムスロットを継続して得続けることが重要となる。54kbps で規則正しく常にデータグラムを送り出す事は、トラフィックシェーピング効果を発生し、タイムスロットを継続して得ることができると考えている。

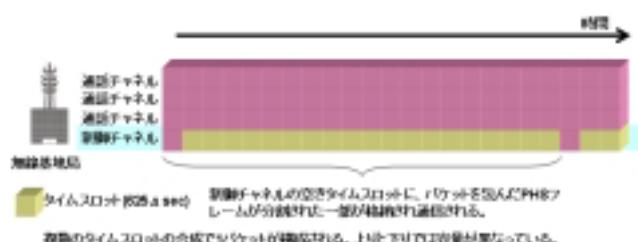


図 4 パケット通信の仕組み<sup>4)</sup>

次にデータグラム長、バッファサイズを可変させ、C/S 間での受信側の速度、ジッタを計測することにした。

実験の結果、上記の各パラメータの可変により、通信変動に差異が生ずることが分かった。図 5 及び図 6 に示すとおり、通信変動を少なくできるパラメータの

組をいくつかに絞ることができる。本手法は、AirH'128k による送り出し量を制御するパッシブ制御と我々は考えている。

通信変動を少なくできることは、ユーザー自身が同じ金額の通信コストで、より多くのデータ通信を可能とし、QoS が保てる事を意味する。

一つの基地局に対する他の端末の AirH'128k 同時使用率及び、フェージング等による無線環境の変動などの影響の評価は残っている。

IP 網の通信変動については、データ流量が少ないため影響は少ないと考えている。

実使用時評価は、平成 16 年度に実施することにしている。

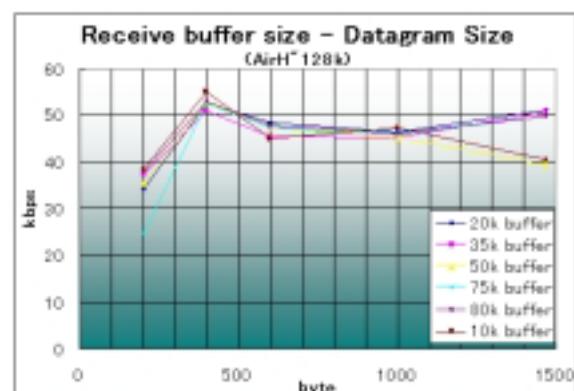


図 5 バッファサイズとデータグラムサイズの関係

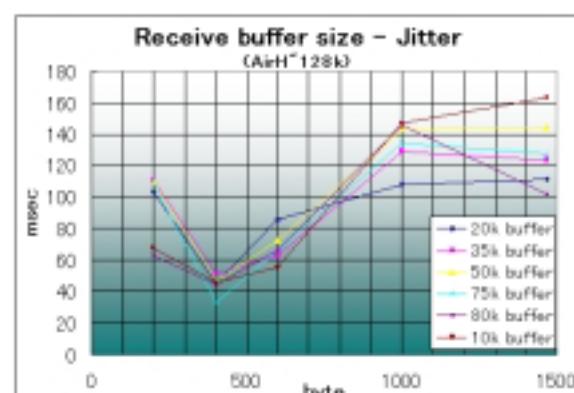


図 6 バッファサイズと遅延の関係

## 2.2 MPLS による QoS

構築した MPLS のラベルパスに張ったトンネルにおいて、実際に帯域制御を行っている機構は traffic control(以下、tc と呼ぶ)コマンドである。

tc は、tc adisc:Queue の動作設定及び I/F の設定、tc class:通信量の設定等、tc filter:通信パケットの分類の QoS 技術要素を、図 7 のように実行する。

QoS を記述する tc を用いたスクリプトの ds\_config

によって、RSVP で資源予約したラベルパス及び各トンネルに対し、当所が必要とする実際の QoS (図 8) が実際に設定されることになる。

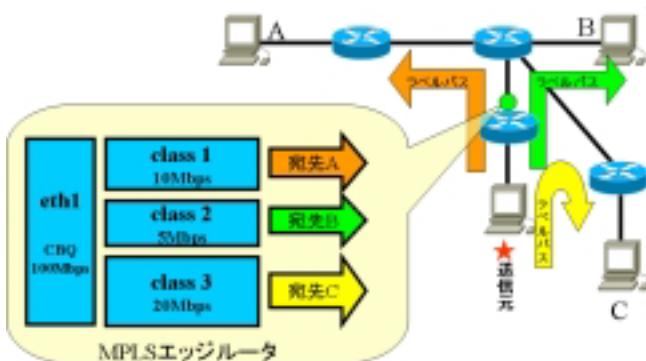


図 7 MPLS の TC(Traffic Control)について



図 8 QoS レベルに応じた経路割り当て

### 3. 認証の運用

本プロジェクト用に PKI の認証局(以下、fkc-ca と呼ぶ)を構築した。図 9 に示す構成に従って、ネットワークデバイス (IPsec ルータ／クライアント、Apache サーバ、Web ブラウザ) 及びユーザーそれぞれに fkc-ca から電子証明書を発行することで、不正な接続を排除するようにした。

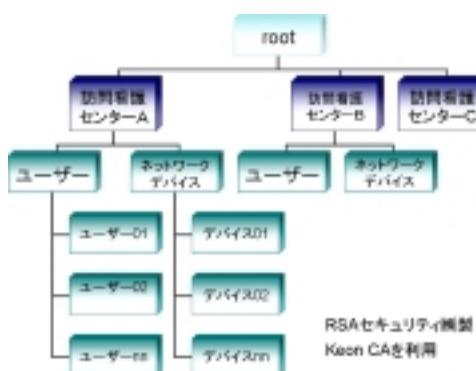


図 9 fkc-ca 構成

本 fkc-ca の基本方針は以下の三つである。

#### (1)種類別

- ・鍵を使用用途別に区分け

- ・CA ポリシーの簡素化及び限定化

#### (2)細分化

- ・万一秘密鍵が漏えいしても、他の訪問看護センタへ被害が及ばない

#### (3)情報共有

- ・訪問看護センターと担当医師等の間で、看護データ等へのアクセスをルート CA 経由で可能にする

スマートカードを図 9 の構成に従い各ユーザー（ここででは訪問看護師を想定）に配布する。カード内には、看護情報へアクセスするためのユーザー個々人の鍵が格納される。

当所では、ユーザー側にアクセス鍵を保持させる、鍵配布管理方式を取った。スマートカードを用いた認証システムを図 10 に示す。



図 10 スマートカードを用いた認証システム

スマートカード利用時の利点について説明する。

#### (1)複数のログイン情報や秘密鍵を一枚のカードに格納できる

- ・ユーザーにとって一元管理が可能になる
- ・利用マシーンに鍵情報を残さない

#### (2)各サービスのログイン情報を覚える必要がない

- ・訪問看護サービス支援システムのログイン名とパスワード
- ・生体信号テレモニタ接続時の秘密鍵情報

#### (3)物理媒体と PIN コードによる安全性の向上

- ・パスワードのように論理的なものだけではなくなる
- ・物理媒体と PIN コードによる二重の防御

IPsec 通信を行うネットワークデバイスについても同様に、図 9 の構成に従いクライアント証明書の実装を行った。

導入コストを考え、訪問看護センターの受動側に OMRON 社製ルータ MR104DV を、訪問看護師の始動側 PC に SSH 社の Sentinel という構成とし、クライアント証明書による IPsec の動的接続を行うことに

した。

相互認証の確認をした結果、図 11 に示すように、計画にはない I で接続は可能であるが、計画をしている II の接続が不可能であることが分かった。

メーカーの回答から II の現象は、MR104DV ファームウェアの現在の仕様による問題であると分かった。

計画には無い III の接続では、PIX 515UR がルート証明書のみ実装できることも分かった。

III の場合は、図 9 のネットワークデバイス部をルート CA とする構成変更の必要が生じ、fkc-ca の基本方針の再検討を要することになる。

平成 16 年度に、訪問看護サービス支援システムのユーザー毎のページアクセス権及び、IPsec 機器のクライアント認証の実装について、fkc-ca の基本方針を再検討することにする。

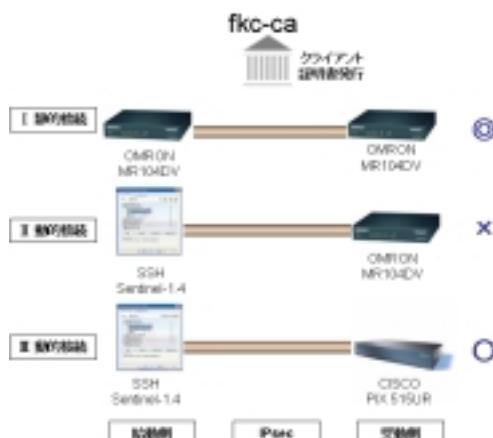


図 11 PKI の相互認証状態

#### 4. 福島県 WAN への MPLS の適用

MPLS でのトラフィックエンジニアリングの実験運用を目的に、福島県の WAN である世界樹上に、図 12 に示すモデルの展開を想定している。

IP 通信網の世界樹は、OSI 参照モデルの第 3 層以上を提供するネットワークサービスである。



図 12 県内広く在宅看護サービスを提供できるモデル

図 13 の右側に示すように、MPLS は第 2 層と第 3

層の間に MPLS 情報の SHIM ヘッダが挿入される。

当所の IP 通信網を模擬した環境での実験では、SHIM ヘッダが伝送できないことが分かった。

本実験から、現状の MPLS 実験環境をそのまま世界樹へ移行することは難しいと判断した。

対策として、イーサフレームをカプセル化して IP 通信網に載せてしまう、SHIM ヘッダの挿入位置を第 3 層以上に変更する事を考えている。

対応策は平成 16 年度に検討することにしたい。

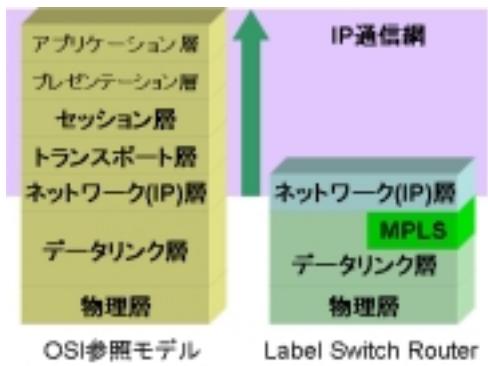


図 13 MPLS 対応ルータ

#### 5. 結言

本稿では、共同研究のホームケアサービス支援システムの内、PHS パケット交換方式 AirH"128k を利用した安全・安心な通信、変動の少ない通信方法、実証実験時の運用を想定している世界樹への MPLS の実装について報告した。

AirH"128k の QoS では、パッシブ制御による QoS の可能性を見出した。

MPLS の QoS では、QoS コントロールの動作特性の把握を行った。併せて、MPLS の IP 通信網への実装について検討を行った。

なりすましを防御するため、fkca を構築し、PKI による認証の運用実験を始め、アクセス鍵を各ユーザに保持させる鍵配布管理方式を取った。

平成 16 年度は、各共同研究機関のアプリケーションとの統合実験を行い、システムとしての各評価を実施し、実用化の研究を進めていくことにする。

#### 参考文献

- 1)<http://www.cs.ucla.edu/NRL/hpi/tcpw/>
- 2)戸田巖,“詳細ネットワーク QoS 技術”オーム社,2001.5
- 3)<http://dast.nlanr.net/Projects/Iperf/>
- 4)服部武,藤岡雅宣,“ワイヤレス・ブロードバンド教科書”IDG ジャパン,2002.6,p246

# 光重合性含漆合成樹脂組成物を応用した宗教用具への装飾技術の確立 と新規デザインによる機能性付与の研究（第2報）

Establishment of the decoration technology that used the ultraviolet cure coating materials  
which contained urushi and research of new religion equipment development (No. 2)

会津若松技術支援センター 須藤 靖典 出羽 重遠 福田 寿寛  
(株)小野屋漆器店 小野 光典 赤城 真弓 橋 みゆき 弥勒 典男  
伊坂 重春 (伊坂デザイン工房主宰)

紫外線硬化型含漆UV塗料の製造ノウハウを応用して、光重合性含漆合成樹脂組成物（含漆UVインキ）を開発し、新たな宗教用具への蒔絵用印刷インキとして活用を図りました。その活用方向としては「現代洋風家具」や「インテリア製品」感覚で使える仏壇・仏具の開発に伴い、ガラス素地をはじめ無機質素材など様々な素材を活用する製品開発に応用しました。同時に、含漆UVインキの粘度調整や硬化性、さらには紫外線照射後に金属粉等を蒔き付け、その固着性を確認するとともに新規装飾システムを構築しました。

Key words: 光重合性含漆合成樹脂組成物、UVインキ、シルクスクリーン、漆、蒔絵、仏壇、仏具

## 1. 研究の目的と背景

### 1.1 装飾性と市場背景

近年、仏壇業界では伝統的な仏壇の需要が低迷しつつも現代仏壇と呼ばれるインテリア家具風の仏壇・仏具が首都圏を中心に需要が伸びています。この様な現代仏壇を生産している企業は異業種からの転身、もしくは異業種とのタイアップにより情報量・技術力とも高く、自社独自の現代仏壇を開発し、新規ブランドとして業界に定着する傾向にあります。さらには、これらの現代仏壇は「デザイン性」・「機能性」・「安全性」・「環境性」に配慮した商品として製造販売されています。本受託研究では他社商品と差別化を図り、特徴ある自社オリジナルブランド製品の開発の一端を担う意味から、装飾性と作業効率の向上を図るため、新たに機能性を持った特殊印刷用インキの開発を目指しました。

### 1.2 含漆UVインキ開発目標

現在、市販されている印刷インキの組成構造は造膜機構と乾燥機構によって大別され、オイルベース、リキッドベース、UVベース、2液反応型樹脂ベースなどがあります。印刷インキの特性としては印刷時における見かけの粘度が低く、印刷後は

適当な塗膜厚を保ち、垂れがないという相反する性質が要求されることから、搖変剤を加えて二次結合による網目構造をつくる方法がとられています。これは印刷時に高せん断力によって低粘度化させ、印刷後は網目構造が復元して高粘度化する性質を持っています。本研究では平成10年に特許取得した含漆UV塗料（第2821110号）の技術のシーズを活用し、漆を搖変性付与剤とする光重合性含漆合成樹脂組成物\*（以下含漆UVインキとする）を開発するとともに、シルクスクリーン印刷が可能な高粘度インクに加工し、塗装面に直接或いは間接的に転写し一定量の紫外線の照射によって印刷膜を硬化促進させることを目標としました。また、その組成物の密着性、印刷再現性を客観的に検討して「新規装飾技術の確立」を目指すとともに、高硬度の塗膜が形成される含漆UVインキの作業性、コスト、耐久性などを総合的に判断したうえで実用的な活用を検討することにしました。

## 2. 研究の展開

### 2.1 含漆UVインキの変性と調合方法

含漆UVインキを調合するには3段階の手順で進めます。第一段階は、JIS K 5950による「なやり」工程を施したウルシオールオリゴマー40%以

上の「なやし漆」を精製します。次に、不揮発分95%以上の光重合性アクリレートプレポリマーとモノマーを加えて混合することを第2段階とし、最終段階では適量のフェニルビス(2,4,5-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシドを主成分とする光重合開始剤を加えて変性を完了しました。含漆UVインキの組成物である「なやし漆」は、平行板粘度計(スプレッドメーター)の傾斜勾配  $y = \tan \alpha$   $x + h$  の  $y$  値が0.4~0.6になる緩やかな搖変性を付与させ、粘性と流動性のバランスをとったものを使用しました。エナメル化する場合は第2段階で、キナクリドン系の顔料を加え、攪拌と潰しを併用した混練を行います。

## 2.2 含漆UVインキの硬化実験

含漆UVインキを平面スクリーン印刷機でガラス板に模様を描き、主波長250~400ナノメーターの紫外線照射するハンディUV照射器(アイグラフィックス㈱ UVMASTER UVPF-3)を使い、照射時間と塗膜硬化の関係を実験しました。紫外線を約10~15秒照射した時に目標とする硬化膜が得られました。この結果を理論的に構築すると、含漆UVインキの硬化システムは濾過生漆の「なやし」工程のみによって得られるウルシオールオリゴマーが光重合の活性母体となり、フェニルビス(2,4,5-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシドが作用して活性ラジカルの発生を容易にさせるようにしたと推測されます。さらに、紫外線照射直後の塗膜部分に金・銀粉などの微粉末を蒔きつけた場合は組成物中に含まれるウルシオールオリゴマーの作用で付着しやすくなっているため加飾が容易になり均一な光沢が得られます。



図-1 印刷実験試験片

その後は漆の自動酸化反応を経て完全に固着します。(図-1参照)

## 2.3 実験結果の分析

2.2の結果を基にハンディーUV照射器と大型含漆UV照射装置を使用し、金・銀粉などの微粉末の他、金・銀箔が固着出来る適正照射(時間と距離)と光量(積算とピーク値)の把握に努め、その結果を下記に示します。

照射距離 cm	時間 sec	光量 mj/c m <sup>2</sup>	ピーク光量 mw/c m <sup>2</sup>	固着性
15	13	393		×
〃	15	473	35	×
〃	17	505		×
〃	20	593	35	△
〃	22	713	35	○

表-1 ハンディーUV照射実験の結果表

照射距離 cm	コンベア スピード m/min	光量 mj/c m <sup>2</sup>	ピーク光量 mw/c m <sup>2</sup>	固着性
15	2.85	607	70	○
〃	5.00	358	70	○

表-2 大型UV照射実験の結果表

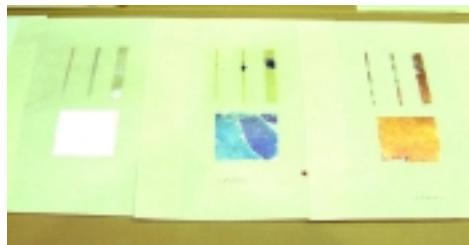


図-2 特殊紙への印刷実験結果

ハンディUV照射器を使用して紫外線照射した印刷塗膜は積算の光量が多くなることで強固な塗膜を形成します。しかし、広範囲な印刷面を硬化させようすると均一な積算光量が得られず、硬化斑が生じていることが解りました。また、搖変性付与剤として使用した「なやし漆」の割合比が多くなるほど硬化に必要な積算光量が必要とされます。ハンディUV照射器を使用する際の条件としては、積算光量が高く、均一な照射が必要であることが解りました。また、大型UV照射装置を使用した場合はハンディUV照射器より積算光量が低くても均一な硬化塗膜が得られる結果となりました。要因としては、単に積算光量が多くあることが硬化条件として良好とは言えず、ピーク光量が高い方が効率的に硬化していくことも解りました。

### 3. 試作

#### 3.1 新型仏壇への応用（試作条件）

平成14年度は、含漆UV塗料を活用した新型の「厨子」を開発しました。平成15年度では現代生活を反映した卓上組立式の簡易仏壇を企画し、含漆UVインキをガラス素地の光背加飾に応用しました。また、含漆UV塗装における平滑性、レベリング性、耐久性によりアルミニウム化粧合板を構造材して活用し、小型の仏壇を制作しました。その際の含漆UVインキの変性及び硬化条件は別

記(表-3)の通りです。

紗の種類	ナイロン紗 #150 モノモノ
スキージー	ゴム硬度 60A
インキの変性	光重合性含漆合成樹脂組成物エナメル（黄色） (ノンソルタイプ) ウレタンアクリルアクリレート化合物 50% ポリエステルアクリルアクリレート化合物 20% なやし漆 25% レベリング剤・光重合開始剤・他 5%
塗膜硬化条件	紫外線光源・・・メタルハライドランプ コンペアースピード 2.80m/min 積算光量・・・650mj/c m <sup>2</sup> ピーク光量・・・70mw/c m <sup>2</sup> 印刷膜厚・・・20~25 μ m
蒔絵材料	銀代粉・LGナイロン粉・四号本金箔 アルミニウム箔・本金箔・消金粉その他

表-3 仏壇試作加飾及び硬化条件

#### 3.2 仏壇の試作結果

表-3の条件の下、組立式簡易仏壇及び小型仏壇を試作しました。その完成品は下記(図-3, 4, 5)の通りとなりました。



図-3 組立式簡易仏壇(菊丸)



図-4 組立式簡易仏壇(鳳凰)



図-5 小型仏壇(宝相華・菊丸)

#### 3.3 装飾壁面パネルの制作

組立式簡易仏壇の試作は展示会などで一定の評価を得ることが出来ましたが、本試作品も平成14年度に試作した厨子同様、商品化に伴う価格の設定と市場性の検討を行うことにしました。含漆UVインキを使用した加飾は、素材に影響されることなく安定した装飾性と作業の効率化が図られることが確認され、その成果を踏まえてさらなる活用を検討した結果、委託先企業が葬祭場（セレモニーホール）を建設し、そのホールの壁面に含漆UVインキを使った装飾パネルを設置することになりました。設置する装飾パネルの文様（デザイン）の検討を行い、「白百合」を文様化することにしました。

#### 3.4 含漆UVインキの変性とデザイン

装飾パネルに使用する含漆UVインキの変性及び印刷条件は下記(表-4)の通りです。

紗の種類	ナイロン紗 #150モノモノ手張り（下記図参照）
スキージー	ゴム硬度 60A
インキの変性	光重合性含漆合成樹脂組成物エナメル（黄色） (ノンソルタイプ) ウレタンアクリルアクリレート化合物 70% なやし漆 25% レベリング剤・光重合開始剤・他 5%
塗膜硬化条件	紫外線光源・・・メタルハライドランプ コンペアースピード 3.00m/min 積算光量・・・570~600mj/c m <sup>2</sup> ピーク光量・・・70mw/c m <sup>2</sup> 印刷膜厚・・・20~25 μ m
蒔絵材料	銀代粉・LGナイロン粉・四号本金箔・常色箔 アルミニウム箔その他
パネル寸法	2450×4900×50

表-4 装飾パネル印刷条件表

装飾パネルは新型仏壇の塗装素地として使用したアルミニウム化粧合板を採用し、別記(図-6)に示す塗装デザインを決定し、文様化した白百合をシルクスクリーン印刷で加飾しました。その制作工程を図-7~11で示します。

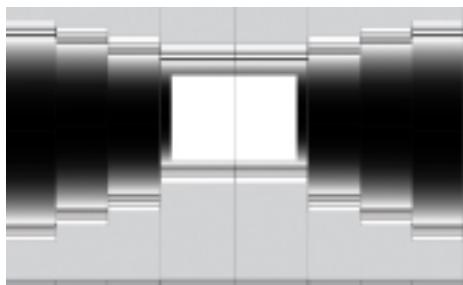


図-6 壁面パネル塗装デザイン



図-7 紗張り



図-8 印刷



図-9 紫外線照射

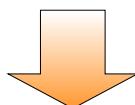


図-10 箔張り



図-11 粉蒔き



図-12 完成した装飾パネル

#### 4. 今後の展開

平成15年度は含漆UVインキの開発と印刷実験を兼ねた試作を行いました。その結果、作業を通じて委託先企業の担当者が含漆UVインキの扱い方、作業性、コスト、インキの利点と欠点などが把握できたと同時に実用化の手応えもあったと思われます。受託研究の最終年度である平成16年度は、具体的な商品と含漆UVインキの活用ポイントを絞り込んだ商品開発が必要不可欠であり、一方で、その活用ポイントに適合した含漆UVインキの機能性向上を図るために変性作業を行う予定でいます。今回、含漆UVインキの開発と実用化が確立しつつある現状で考察すると、他社製品と差別化を行うためのさらなる特徴付けを検討し

ていくことが必要です。「ものづくり」のノウハウが海外へ流出していく時代において、自社ブランド化することが生き残りを掛ける意味で非常に重要になっていることが受託研究を通じて肌で感じ取ることが出来ました。

最後に、本研究のみならず産官共同研究・地域コンソーシアムなど様々な研究開発に携わって頂いた客員研究員の永瀬喜助先生が本年4月にお亡くなりになりました。先生には永年当県の研究開発にご尽力頂いたことに厚く御礼を申し上げるとともにご冥福をお祈り申し上げます。

**福島・山形・新潟三県  
公設試験研究機関共同研究事業**

# スギ等針葉樹材への機能性付与による新用途開発 —樹脂コーティング処理による機能性付与技術の開発(1)—

New use development by the functional grant to needle-leaf tree material, such as a Japan cedar  
— Development of the functional grant technology by resin coating processing .(1)—  
会津若松技術支援センター 佐竹延明 橋本春夫

スギ材で最も軟質な早材部の表面硬さ向上を目指し、樹脂コーティング及び加熱圧縮処理による処理材の製造を試みました。また樹脂コーティング処理材の表面硬さ、曲げ強さ木ねじの保持性能及び吸湿特性についての評価を行いました。その結果は下記の通りでした。

- 1) 最も軟質な早材部表面硬さが約2倍程度まで増加を示し、ボールペン傷が付き難い表面改質が得られました。
- 2) 繊維直交方向（幅方向）の曲げ破壊荷重は増加傾向を示し、加熱処理による接着面の劣化や表面割れ等の材質劣化の少ない表面改質が得られました。
- 3) 高温環境における吸湿率や膨張率は、非常に小さな値を示し、樹脂コーティングによる寸法安定性の向上が得られました。

Key 表面改質、表面硬化、樹脂処理、圧密処理、樹脂圧密処理

## 1. 緒言

我が国のスギなどの針葉樹人工林資源は、蓄積量が増加して潜在的供給能力を高めつつありますが、安価な輸入木材の台頭などにより市場性を失い、林業経営への意欲が低下し、森林の適正な維持管理が困難な状況に陥っています。そこで、スギ等の針葉樹材による住宅の内外装部材や机等の家具部材としての利活用を目標として集成化・複合化技術の開発並びに材質改良処理技術の開発による新たな機能性付与を目的に、福島・山形・新潟の三県が連携し、技術開発の研究を実施しています。

そこで本報告では、スギ材の表面材質を改善し、住宅用内装材、学校用机やテーブル、収納家具等の材料を開発することを目的に、コーティング樹脂と加熱圧縮処理の組み合わせによる樹脂コーティング材料を製造し、その物性の評価に関する研究を実施しました。

## 2. 実験方法

### 2. 1. 供試材料

供試材料は、人工乾燥した県産スギ針葉樹材の二方柾目材 ( $L2000 \times W55 \times T25 \text{ mm}$ ) を水性ビニールウレタン系接着剤で柾目板材6枚幅接ぎし、プレーナ加工後、節等ひび割れや穴等をパテで補修、サンドペーパー仕上げをして、所定の寸法 ( $L380 \times W315 \times T20.5 \text{ mm}$ ) に切断して作製しました。

表1 供試材料の材質

平均含水率(%)	気乾比重	平均年輪幅(mm)
12.74	0.33	4.84

### 2. 2. 供試樹脂

市販樹脂のなかで、環境負荷の少ない水性ポリエスチル系樹脂3種類を選定して実験に供しました。

### 2. 3. 樹脂コーティング処理

本実験に先立ち、樹脂コーティング処理材の作製工程や加熱圧縮処理条件等を検討し、処理条件を統一し、実験を行いました。試験片の個数は、3種類樹脂のコーティング処理と無処理ごとに4個ずつ作製しました。

#### 2. 3. 1 樹脂コーティング処理材の作製工程

スギ幅接ぎ板材 ( $L380 \times W315 \times T20.5 \text{ mm}$ ) を用い、図1の工程に基づき供試樹脂を刷毛で両面塗布し、自然乾燥を行った後に、加熱圧縮処理、圧縮冷却処理を行い試験に供しました。

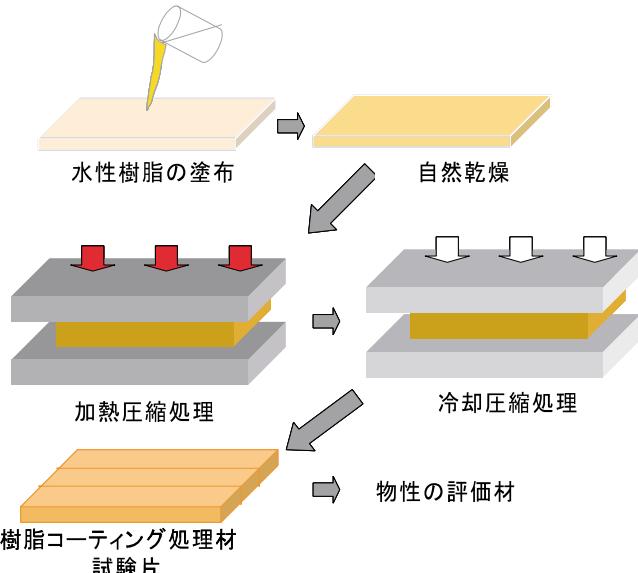


図1 樹脂コーティング処理材の製造工程

#### 2. 3. 3 加熱圧縮処理

蒸気加熱式ホットプレスP20-B（（株）太平製作所製）を用い、圧縮条件は、定盤両サイドにアルミ製部材を置き、 $0.5 \text{ mm}$ 圧縮量 ( $20.5 \rightarrow 20 \text{ mm}$ ) にし、圧縮力を $1 \text{ Mpa}$ 程度に設定、 $140^\circ\text{C}$ 加熱温度で、5分間加熱圧縮を行いました。加熱圧縮における材温の温度経過を図2に示します。

冷圧用プレス機を用い、3分間冷却圧縮を行い解放後、試験に供しました。

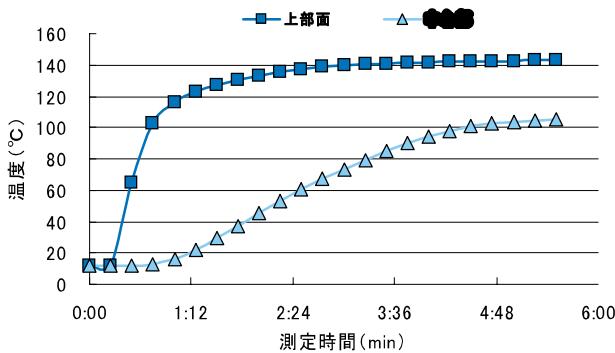


図2 加熱圧縮における材温経過図

### 2. 3. 4 板材の変形

スギ幅接ぎ板材 (L380 × W315 × T20.5 mm) を用い、樹脂コーティング処理材と無処理材における加熱圧縮処理直後の変形及び7日間養生後の変形を測定しました。

### 2. 4. 物性の評価

樹脂コーティング処理材の効果を比較するため、作製した試験片を、温度40℃湿度75%の恒温恒湿槽中に7日間放置後、各試験用形状に切断したもの用いました。

樹脂コーティング処理材の力学的性質では、万能試験機AG-2000E・トラペジウム（島津製作所製）を用い、スギ早材部（春材部）の表面硬さ、纖維長さ方向の曲げ強さ、幅方向の曲げ強さ、木ねじの引き抜き強さ等を以下のように求めました。

また、物理的性質では、恒温恒湿槽（タバイエスペック製 PR-2FT）を用い、処理面の吸湿性等を以下のように求めました。

#### 2. 4. 1 表面硬さ試験

無処理材及び樹脂コーティング処理材より L90 mm × W48 mm の寸法に切断し、直径3mmの鋼球を0.5 mm/min の速度で材表面（図3に示す）早材部に0.32 mm深さに圧入し、硬度を測定しました。

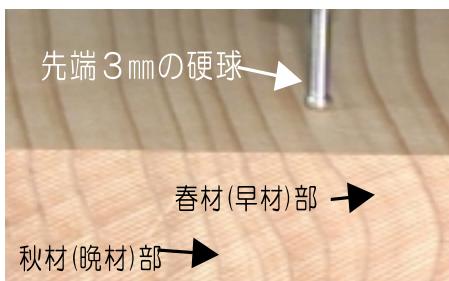


図3 直径3mm鋼球の圧入方法

#### 2. 4. 2 曲げ試験

無処理材及び樹脂コーティング処理材より L320 mm × W20 mm の寸法に切断し、JIS Z 2113に準じ、スパン280 mm、3 mm/min の速度で中央集中荷重による曲げ

試験を行い、曲げ強さを測定しました。

#### 2. 4. 3 幅方向の曲げ試験

無処理材及び樹脂コーティング処理材より L50 mm × W220 mm の寸法に切断し、木材の纖維方向に対して平行して荷重を加える纖維直交方向（幅方向）の曲げをスパン180 mm、3 mm/min の速度で中央集中荷重（半径10 mmの荷重点を採用）による曲げ試験を測定しました。

#### 2. 4. 4 木ねじの保持性能試験

無処理材及び樹脂コーティング処理材より L120 mm × W48 mm の寸法に切断し、板面中心線上に卓上ボルト盤ドリルで垂直に案内孔を穿孔し、呼び名5×25 mmの皿木ねじを15 mmねじ込み、その引き抜き試験を行い、保持性能を測定しました。

#### 2. 4. 5 吸湿性

無処理材及び樹脂コーティング処理材より L80 mm × W48 mm の寸法に切断し、温度40℃湿度75%の恒温恒湿槽中に7日間放置後、木口面及び側面をアルミ箔でシールしたものを用い、温度40℃湿度95%の恒温恒湿槽中に放置し、重量変化及び厚さ方向の寸法変化による膨潤率を測定しました。

## 3. 結 果

### 3. 1. 加熱圧縮処理と寸法変化

樹脂コーティング処理材と無処理材における加熱圧縮処理直後及び7日間養生後の寸法変化について、厚さ変化率を図4、幅変化率を図5、断面積変化率を図6に示します。

圧縮量の設定は、予備実験で圧縮量を1 mm以上及び0.5 mm以下について検討した結果、1 mm以上では材表面の割れ及び接着層のはく離等の発生しました。また、0.5 mm以下では平滑な材表面が得れないことから、材面損傷が少なく平滑な材面が得られ0.5 mmを目標圧縮量としました。

無処理材面での節等不良部においては、節周辺に脂（ヤニ）の溶出による汚れやパテ補修部の割れ等が見られました。また、幅及び厚さの変化率が小さい値を示し、断面積変化率で大きな値を示しましたことは、材面厚み方向に圧密化が得られたものと考えられます。

樹脂コーティング処理材面では、節周辺及びパテ補修部とも平滑な材面が得られました。また、幅方向の変化率では、無処理材の約3倍の膨張率を示し、断面形状が台形に変化しました。このことは、コーティング樹脂が温度で軟化し、材表面が圧縮状態で有ることから材面幅及び長さ方向への樹脂の押し出しが発生したためと考えられます。

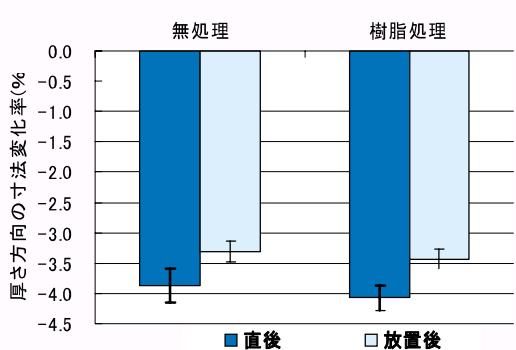


図4 加熱圧縮処理後の板材の厚さ変化率

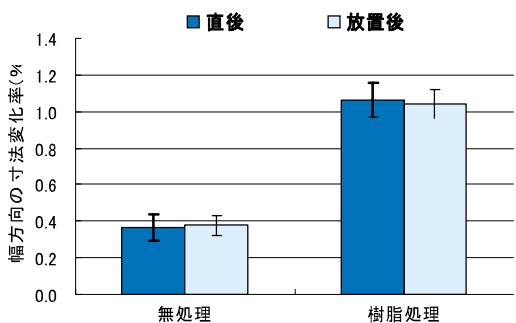


図5 加熱圧縮処理後の板材の幅変化率

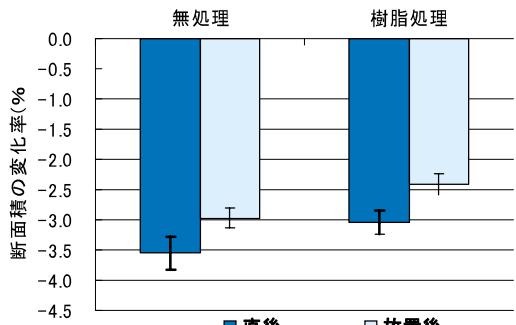


図6 加熱圧縮処理後の板材断面積変化率

### 3. 2. 表面硬さ

無処理材及び樹脂コーティング処理材より所定の寸法に切断したものに、直径3mmの鋼球を材表面（図3に示す）早材部に0.32mm深さに圧入した圧入荷重を表面硬さ比較として図7に示し、樹脂コーティング処理材断面拡大図を図8に示します。更に、表面硬度の比較のため、ボールペンによる材表面の傷比較を図9と図10に示します。

スギ材における最も軟質な早材部の表面硬さでは、樹脂コーティング処理材の圧入強さが無処理材より約2倍程度の増加を示し、樹脂間の有意さは認められなかったが樹脂2が最も効果が得られました。また、ボールペン傷においても樹脂コーティング処理材で傷付

き難い表面硬さが得られました。

このことは、コーティング樹脂加熱軟化と表面圧縮により、柔らかな早材部を圧縮しながら流れ込んだものと考えられます。図8に示す断面拡大図では、晩材部の約3倍程度の樹脂膜を形成しておりました。

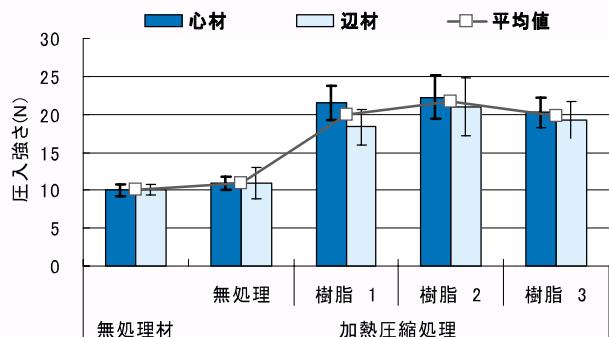


図7 表面硬さ比較

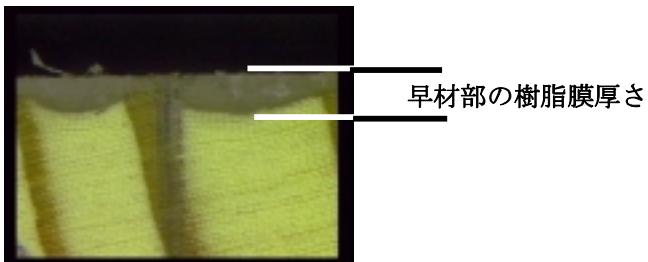


図8 樹脂コーティング処理材の断面拡大図

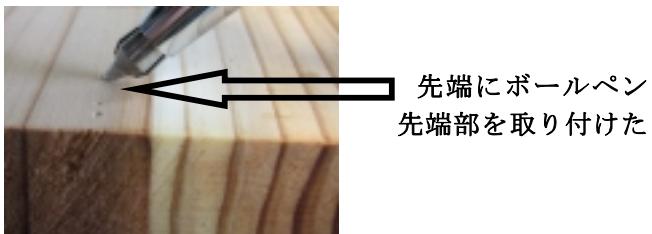


図9 ボールペン測定方法

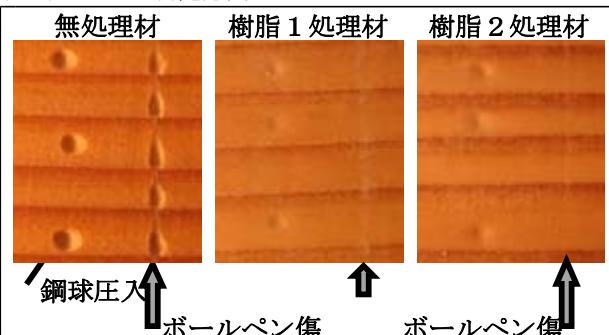


図10 無処理材及び樹脂コーティング処理材のボールペン傷

### 3. 3. 曲げ強さ

無処理材及び樹脂コーティング処理材より所定の寸法に切断したものを、JIS Z 2113に準じて測定した曲げ強さを図11に示し、繊維方向に対して平行して荷重を加える繊維直交方向（幅方向）の曲げ破壊荷重を

図12に示します。

繊維直角方向（長さ方向）の曲げ強さでは、無処理材と樹脂コーティング処理材において有意さは認められなかつたが、加熱圧縮処理の無処理が減少傾向を示しました。繊維直交方向（幅方向）の曲げ破壊荷重では、無処理材と樹脂コーティング処理材において有意さは認められなかつたが、樹脂コーティング処理材の強度が増加傾向を示しました。

このことにより、樹脂コーティング処理における加熱圧縮で材表面への悪影響がないことを確認できました。

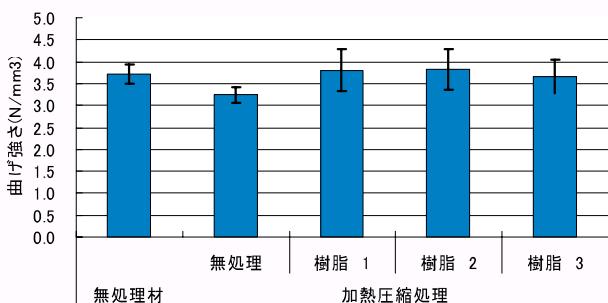


図11 曲げ強さの比較

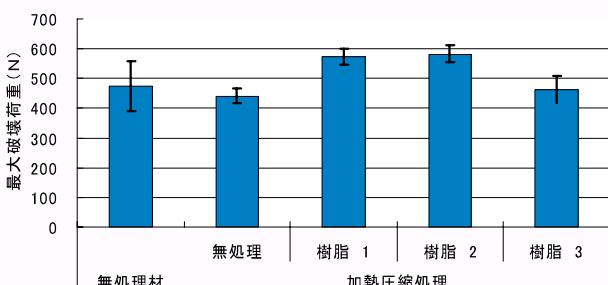


図12 幅方向の曲げ破壊荷重の比較

### 3. 4. 木ねじの保持性能

無処理材及び樹脂コーティング処理材より所定の寸法に切断したものに木ねじをねじ込み、それを引き抜く抵抗を保持性能として図13に示します。

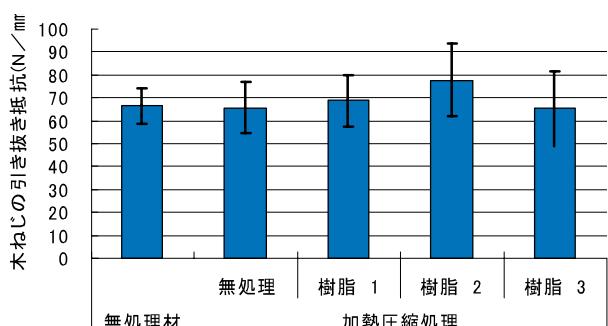


図13 木ねじの保持性能比較

無処理材と樹脂コーティング処理材において有意さは認められなかつたことから、樹脂コーティング処理

における加熱圧縮で材表面への悪影響がないことを確認できました。

### 3. 5. 吸湿性

無処理材及び樹脂コーティング処理材より所定の寸法に切断したものを、温度40℃湿度95%の恒温恒湿槽中に100時間放置した時の重量変化及び膨張率（厚さ方向）を図14に示します。

樹脂コーティング処理材は、無処理材の約1/3程度の吸湿性を示し、コーティング処理効果が得られました。しかし、加熱圧縮処理の無処理材では、大きな吸湿性と膨張率を示し、処理前の状態に回復したものと考えられる。

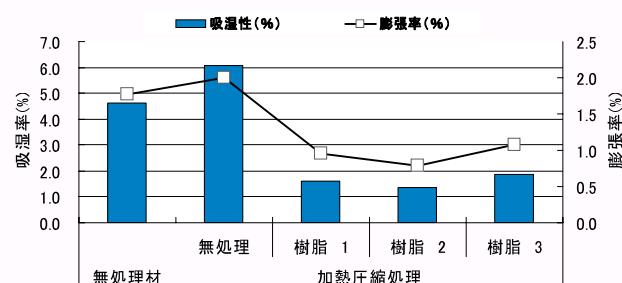


図14 吸湿性及び膨張率(温度40度湿度95%100時間後)

## 4. 結言

スギ材で最も軟質な早材部の表面硬さ向上を目指し、樹脂コーティング及び加熱圧縮処理による処理材の製造を試みました。また樹脂コーティング処理材の表面硬さ、曲げ強さ、木ねじの保持性能及び吸湿特性についての評価を行いました。その結果は下記の通りでした。

- 1) 最も軟質な早材部表面硬さが約2倍程度まで増加を示し、ボールペン傷が付き難い表面改質が得られました。
- 2) 繊維直交方向（幅方向）の曲げ破壊荷重は、増加傾向を示し、加熱処理による接着面の劣化や表面割れ等の材質劣化の少ない表面改質が得られました。
- 3) 高温環境における吸湿率や膨張率は、非常に小さい値を示し、樹脂コーティングによる寸法安定性の向上が得られました。

今後、樹脂コーティング処理材の長期安定性等製造工程の確立の検討を実施します。また、表面硬さ評価におけるJIS規格及び衝撃硬さ試験、鉛筆硬度試験等との相関を検討し、用途に対応した表面硬さを得るための処理方法を目指します。

## 参考文献

- 1) 木質新素材ハンドブック編集委員会・代表 原口隆英：“木質新素材ハンドブック”

# スギ等針葉樹材への機能性付与による新用途開発

## －表面圧密処理技術の開発(1)－

New use development by the functional grant to needle-leaf tree material, such as a Japan cedar

-The development of Surface Compression technology(1)-

福島県林業研究センター 遠藤啓二郎・青砥裕輝・高信則男・安田茂隆・水野俊一  
福島県ハイテクプラザ会津若松技術支援センター 橋本春夫

スギ材を対象として、表面硬度を付与するための表面圧密処理材の製造条件の検討と性能評価を行った。処理時間の短縮と圧密後の吸放湿による変形回復の抑制を図るため、従来より高温域(240℃以上)における表面圧密処理を行った結果、全乾状態の試料を用いた場合、280℃以上の温度条件において、回復率が顕著に低下する傾向が認められた。

280℃で処理した表面圧密処理材の表面性能(表面硬さ)は、無処理材と比較して大きく向上し、3mm程度の圧縮量で十分な表面性能が得られるものと判断された。

Key words: 圧密処理、スギ、表面硬化

### 1. 緒言

我が国のスギなどの針葉樹人工林資源は、蓄積量が増加して潜在的供給能力を高めつつあるが、安価な輸入木材の台頭などにより市場性を失い、林業経営への意欲が低下し、森林の適正な維持管理が困難な状況に陥っている。そこで、スギ等の針葉樹材による住宅の内外装部材や机等の家具部材としての利活用を目標として集成化・複合化技術の開発並びに材質改良処理技術の開発による新たな機能性付与を目的に、福島・山形・新潟の三県が連携し、技術開発の研究を実施している。

本県においては、スギなどの針葉樹材の表面が軟らかく傷がつき易い性能の改良を行っている。ただし、シックハウス問題等の観点から、化学物質等をできる限り用いずに表面硬度を確保することが望ましい。その観点に立った表面硬度を付与する手法としては、木材を水や熱の作用によって可塑化させ、厚さ方向(繊維直交方向)に圧縮し、比重を高めることによって硬度や強度性能を付与する圧密処理技術や表層部のみを圧縮させる表面圧密処理技術が挙げられ、実用化されつつある。<sup>1) 2)</sup>

しかし、圧密処理材の製造技術は、処理材の軟化や圧縮変形の固定に時間がかかり、大規模な施設による生産性の向上と低コスト化が課題となっている。また、表面圧密処理材の製造技術は、熱ロール圧延加工により長尺材を連続加工できるなど有効であるが、短時間の熱ロール加工処理だけでは、変形を完全に固定することは難しく、高い寸法安定性の付与が課題となっている。

これらの課題を解決するために、赤枝らは、圧密対象材料を薄いスギ単板にして、従来よりも高温域での圧密処理によって短時間に変形の固定が可能であることを明らかにしている<sup>3)</sup>。

以上のことから本研究では、スギ板材の表面圧密処理における、処理時間の短縮化と圧縮変形の回復率の

抑制を図るため、高温域における製造条件の検討及び変形の回復率等の表面性能について評価を行った。

### 2. 試験方法

#### 2. 1 平板ホットプレスによる表面圧密処理

赤枝らが行った圧密処理は、スギ単板(厚3mm、含水率7~8%)を用い、280℃、25~30秒の圧密処理条件が、煮沸によっても元に戻らず、ほぼ完全に固定できるとしている。この手法を用い圧密処理対象材料を板材にした場合は、当然単板よりも熱の伝わりは遅く、変形の固定に要する時間は長くなることが予想されるが、板材の高温下での表面圧密処理における固定に要する時間および温度、さらに含水率による圧密処理材の仕上がり材厚や回復率への影響を把握するため、平板ホットプレス装置による検討を行った。

##### 2. 1. 1 供試材料

県内産のスギ辺材から半径方向18mm、接線方向60mm、繊維方向60mmの試験片を採取して実験に供した。その試験片の含水率は、全乾および気乾(含水率約12%)状態に調整したものを作製した。

##### 2. 1. 2 圧密処理

平板ホットプレス(熱盤面積400×400mm)を用い、熱盤の温度条件を、240, 260, 280, 300℃として当該温度で20秒間余熱を行ってから、圧縮時間を、20秒~240秒とし、スギ辺材の半径方向に厚さ15mmまでの圧密(圧縮量3mm)処理を行った。圧縮量の調整は金属製のディスタンスバーにより行った。

#### 2. 2 熱ロールプレスによる表面圧密処理

平板ホットプレスによる表面圧密処理実験の結果をふまえ、熱ロールプレスによる表面圧密処理と変形の固定に要する温度および時間(ロール速度)条件による表面圧密処理の検討を行った。

##### 2. 2. 1 供試材料

県内産のスギ辺材(L3000×W100×T24mm)から、

4分割した長さ 700 mmの板材を採取し、それらを全乾状態に調整後、厚さ 18mm、幅 90 mmの寸法に切断して作製した。また、表面硬さを評価するため、厚さを19,20mmにしたものを一部用いた。

## 2. 2. 2 圧密処理

熱ロールプレス（圧縮ロール径 φ 400mm, 固定ロール径 φ 300mm、図1に示す）を用い、上下のロール間隔を 15mm に設定し、試験材をロール間に挿入し、表面圧密処理を行った。なお、熱ロールの温度条件は 280,300 °C とし、ロール速度は、5,10,20,50cm/分に設定した。

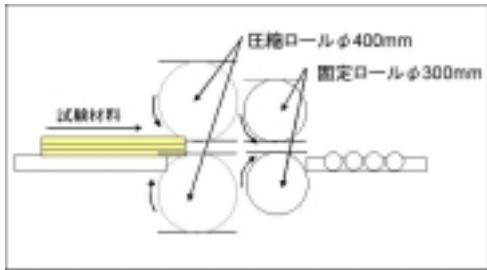


図1 熱ロールプレスの模式図

## 2. 3 表面圧密処理の評価

平板ホットプレス及び熱ロールプレスで作製した試験片の圧密処理の効果を下記により測定した。

### 2. 3. 1 煮沸→乾燥による回復率

あらかじめ材厚を測定した部位の試験片より、繊維方向に 1cm の試料を採取し、回復試験（3時間煮沸 → 105 °C 乾燥）に供した。なお、回復率は次式により求めた。

$$\text{回復率 (\%)} = (t_2 - t_1) / (t_0 - t_1) \times 100$$

t<sub>0</sub> : 圧密処理前の材厚 (mm)  
t<sub>1</sub> : 圧密処理後の材厚 (mm)  
t<sub>2</sub> : 煮沸→乾燥後の材厚 (mm)

### 2. 3. 2 表面硬さ試験

表面硬さは、早晚材の区別や圧密された表層部分の硬さの違いについて、反映しやすい直径 3 mmの鋼球圧入強さ試験<sup>4)</sup>を採用した。

熱ロールプレスによる表面圧密処理材（ロール温度 280 °C、ロール速度 5cm/分、圧縮量 3,4,5mm）から、長さ 90mm の試料を採取し、板目面表面における早材部と晩材部に分け、直径 3 mmの鋼球を深さ 0.3 mmまで圧入し、押し込み荷重値を測定した。

## 3. 結果

### 3. 1 平板プレスによる表面圧密処理

全乾、気乾材の圧密処理後の設定厚（ディスタンス

バーの厚さ）と仕上がり材厚の差について図2に示す。仕上がりの材厚は、全乾材、気乾材とともに圧縮時間を長くするほど、設定厚に近づく傾向が認められたが、全乾材では、設定温度による差が大きいのに対して、気乾材では、今回設定した温度範囲においては、温度による仕上がり材厚の差は認められなかった。また、気乾材の方が、全乾材と比較して圧密後のスプリングバックは小さく、設定厚に近い仕上がりが得られる結果となった。

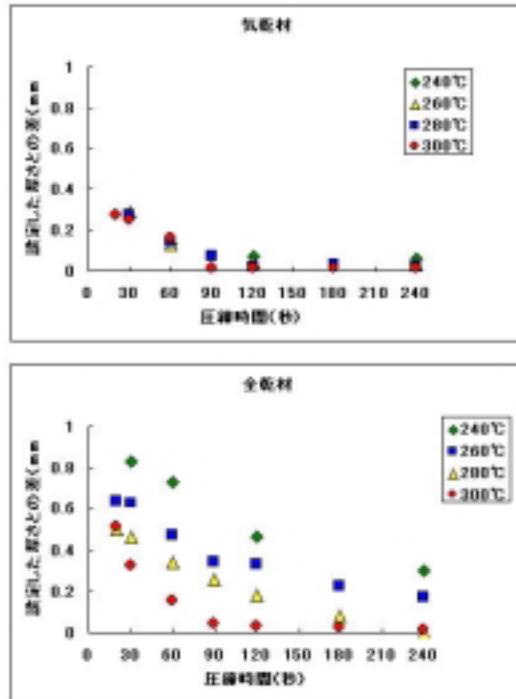
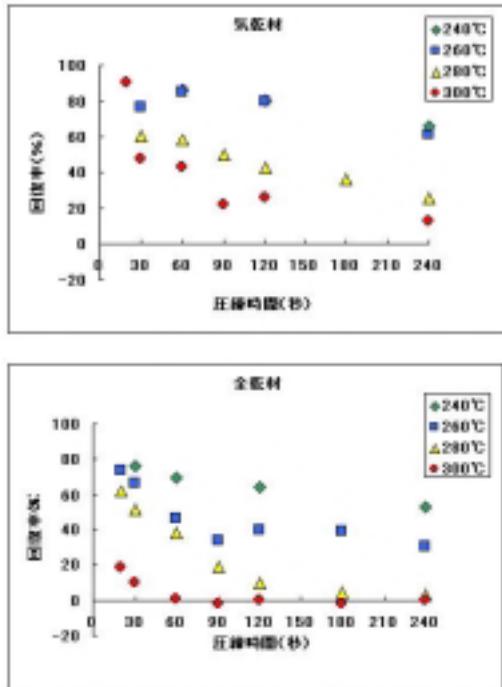


図2 全乾、気乾材における圧密処理後の仕上がり材厚

煮沸→乾燥による回復率を図3に示す。回復率においては、仕上がり材厚と同様に、温度や圧縮時間の増加によって回復率が低下する傾向が認められた。しかし、280 °C以上の温度域においては、仕上がり材厚とは異なり、全乾材と気乾材を比較すると、全乾材の方が著しく回復率が低下しており、280 °Cにおいては、180 秒以上（余熱時間も含めると 200 秒以上）、300 °Cにおいては、60 秒以上（80 秒以上）の条件において、回復率は 5 %以下となり、圧縮変形はほぼ固定されている結果が得られた。それに対して、気乾材における回復率は、300 °Cで 240 秒の処理においても、変形は固定されなかった。これは、材内水分の蒸発により、材温の上昇が抑制されたことが原因と考えられる。

以上の結果から、板材の表面圧密処理においては、単板よりも変形の固定に時間は要するものの、高温条件下での処理が短時間で回復率を低下させるために有効であることが確認された。また、固定に要する時間は、280 °Cでは、余熱時間を含めると単板の 6～7 倍程度必要であったが、300 °Cでは、280 °Cの半分以下にまで短縮されており、処理温度を高くすることによ

つて、さらに短縮化が図れる可能性が示唆された。材の含水率は、乾燥によるドライングセットが形成される気乾材の方がスプリングバックは小さいものの、今回行った処理時間内で変形を完全に固定することは難しかった。さらに、全乾材においても、回復率が低い条件では、スプリングバックも小さいことから、高温条件下での圧密処理によって短時間に圧縮変形の固定を図る場合には、含水率はできるだけ低い方が望ま



しいと判断された。

図3 全乾材、気乾材における煮沸（3時間）→105°C乾燥による材厚の回復率

### 3. 2 热ロールプレスによる表面圧密処理

各ロール温度、速度条件における圧密処理材の仕上がり材厚と回復率を図4に示す。仕上がり材厚は、平板プレスの結果と同様に温度が高く、圧縮されている時間が長くなる（ロール回転速度が遅くなる）ほど設定したロール間隔に近づく傾向があった。しかし、設定間隔まで圧密された材料を得るために回転速度を低下させる必要があった

また、回復率についても、回転速度を低下させることによって顕著に低下し、最も高温かつ低速の条件である 300 °C, 5cm/分の条件においては、回復率は約 5 %となり、ロールプレスを用いた表面圧密処理においても圧縮変形をほぼ固定できることが確認された。

ただし、生産性を考慮した場合、回転速度は現状よりも高速にする必要があり、今後、ロール温度と回転速度について、さらに温度条件を拡大した上で、被加工材の材表面および材内温度との関係を明らかにするとともに、変形の固定を促すための前処理、後処理も視野に入れた検討が必要と考えられる。

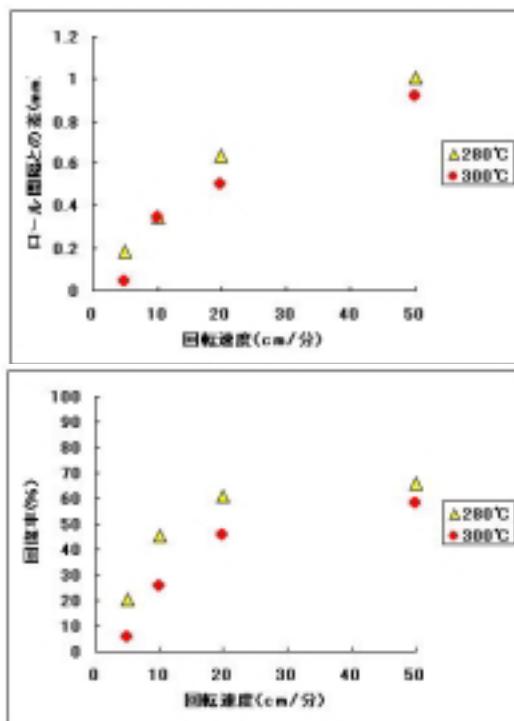


図4 ロールプレスによる圧密処理材の仕上がり材厚および回復率

また、今回は材の寸法安定性の評価として、より厳しい条件として煮沸→乾燥による回復率を用いているが、これは、材の厚さ方向についてのみの検討である。しかし、本研究で作成した圧密材は全乾状態であり、変形が固定されていたとしても、使用時の吸湿による膨潤によって、表面割れなどの利用上の問題が生じる可能性も否定できない。また、表面圧密処理材については、圧縮変形を完全に固定しなくても、通常の使用環境においては、塗装処理を施すことによって実用上問題となる寸法変化は発生しないという報告<sup>2)</sup>もあり、今後は、実際の使用環境における実大試作品による性能評価を行う必要がある。

各処理温度別のロールプレスによる表面圧密処理材を図5に示す。材色は高温での処理に伴い暗色化し、特に 280 °C 以上の処理において、その傾向は著しい。



図5 処理温度別の表面圧密処理材の材色

これらの材色変化については、木材成分の熱分解によ

る構造変化、成分変化が関与していると考えられるが、詳細は明らかにされていない。これらの原因の特定、暗色化の防止技術については今後検討が必要と思われる。

### 3. 3 表面硬さ

目的とする硬さをどの程度にするかということに関しては判断が難しい。したがって、あらかじめ最も軟質と考えられる無処理材と圧密処理材の柾目面早材部における荷重値を測定し、その結果をもとに目標値を定めた。その結果を図6に示す。

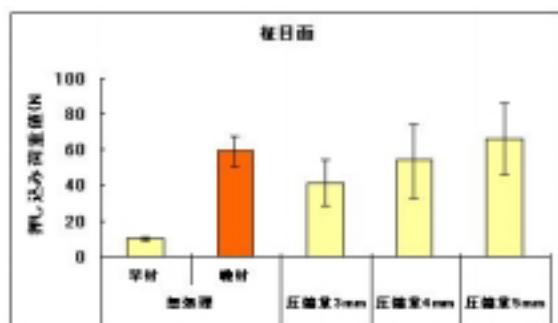


図6 柾目面早材部における押し込み荷重値

柾目面早材部における荷重値は、圧縮量とともに増大し、圧縮量 5mmにおいて、無処理の晩材部の値と同等以上の結果が得られていた。したがって、無処理材の柾目面晩材部における硬さ（約 60N）を目標値として定め、フローリング等の内装材に実際に使用される板目面における表面硬さを圧縮量を 3,4,5mm の条件において比較した。板目面における  $\phi$  3mm 鋼球押し込み試験の結果を図7に示す。

板目面における結果では、柾目面とは異なり、圧縮量 3,4,5mm の比較において、圧縮量の増加に伴う荷重値の顕著な増加は認められず、図7に示した無処理材の柾目面晩材部の値をほぼ上回る結果が得られた。また、フローリング材として一般的に用いられているナラ材には及ばないものの、クリ材の値は上回っていた。なお、板目面においては、早材部と晩材部の差はいずれの圧縮量においても認められなかった。

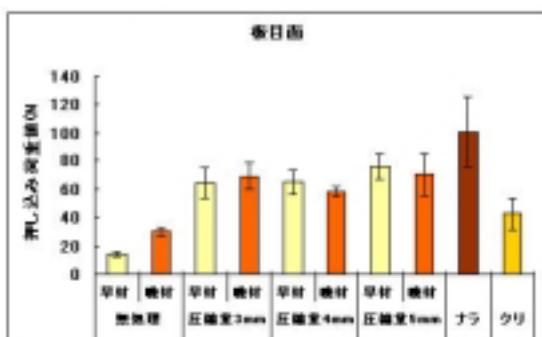


図7  $\phi$ 3mm鋼球押し込み試験結果

これらの結果から、板目面においては、圧縮量による違いがほとんど認められること、さらに、圧縮量の増加は、加工時の割れの発生や回復率への影響も懸念されることから、スギにおいては圧縮量は 3mm 程度が適当であり、十分な表面性能が付与できるものと判断された。

### 4. 結言

スギ材の表面圧密処理材の製造条件の検討と性能評価を行った結果、以下のことが明らかとなった。

1. 表面圧密処理においても処理温度の上昇に伴つて圧縮変形の回復率は低下する。特に、280 °C以上の処理によって、その傾向は顕著となり、圧縮変形の固定に要する時間は短縮可能である。
2. 高温による回復率の低下を図る場合には、被加工材の含水率は、全乾状態の方がより短時間で変形の固定が可能となる。
3. 表面硬さは、板目面においては圧縮量 3mm 程度で十分に付与可能である。

### 謝辞

本研究を進めるにあたり、産業総合技術研究所中部センター 金山公三グループ長、ならびに、赤枝幸一氏（現：永大産業）には、多大なるご指導、ご助言をいただきました。ここに感謝いたします。

### 参考文献

- 1) : 井上雅文、児玉順一、山本康二、則元京、木材学会誌、44(6)、p410-416、1998
- 2) : 徳田迪夫・内迫貴之、鈴木直之、木材工業 58(3)、p112-118、2003
- 3) : 赤枝幸一、金山公三ら、第 53 回日本木材学会大会講演要旨集、2003
- 4) : 橋本春夫、福島県ハイテクプラザ研究報告、2003、p79-81

# 試験研究機関ネットワーク共同研究事業

# 県農林水産物の高次活用による健康維持・増進食品に向けた 素材化技術および食品加工技術の開発

The development of food processing technology for the preservation of human health  
by practical use of prefectural crops, forest and marine produce

会津若松技術支援センター 斎藤裕子 河野圭助 小野和広

県産農林水産物のうち、海藻ヒトエグサについて、乾燥方法による成分の違いを調べた結果、従来行われている天日乾燥でカロテノイド類を保持していることを確認した。また、14年度の研究成果をもとに素材化した、桑の葉・柿の葉の乾燥粉末を用いて、食品等への加工を検討した結果、デザート、菓子、飲料等への利用加工が可能になった。

Key words:ヒトエグサ、カロテノイド、ルテイン、 $\beta$ -カロテン、総食物繊維、桑の葉、柿の葉

## 1. 緒言

食品に対して「安全、安心、健康」志向が高まり、健康の維持・増進等に寄与する食品や高齢者向け機能性食品の開発が求められている。そこで本研究では県産農林水産物の生理機能特性を把握し、それらの生理活性機能を強化した食品素材化・食品開発を目指す。

15年度は、松川浦産の海藻ヒトエグサについて、機能性成分を効率的に得られるような素材化の方法について検討した。また、14年度の研究成果<sup>1)</sup>をもとに、桑の葉・柿の葉を機能性を保持する素材化法で乾燥粉末化し、その乾燥粉末を用いて食品等への加工試作を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1. 供試原料

ヒトエグサは、松川浦で16年1月および3月に採取したもの、また、産地で天日乾燥したものを用いた。

桑の葉は、県農業試験場梁川支場で栽培された「改良鼠返」を15年6月に採取したものを用いた。

柿の葉は、県果樹試験場で栽培された「平核無」を15年7月に採取したものを用いた。

### 2. 2. 原料の処理

#### ①ヒトエグサの乾燥

A. 天日乾燥：採取後、水洗浄し、屋外で2～4時間乾燥した。

B. 真空凍結乾燥：採取後、水洗浄し、凍結温度-40℃、棚温20℃で45時間、真空凍結乾燥機(TFD-550, 宝製作所)で乾燥した。

#### ②桑の葉の乾燥

採取後、水洗浄し細切りしたものを庫内温度20℃で48時間、除湿乾燥器(IHR-06-4, 稲葉屋冷熱産業)で乾燥した。

#### ③柿の葉の乾燥

採取後、水洗浄し、庫内温度-40℃、棚温20℃で48時間、真空凍結乾燥機(TFD-550, 宝製作所)で乾燥した。

### 2. 3. ヒトエグサの分析

#### ①総食物繊維

プロスキー法<sup>2)</sup>で定量した。

#### ②カロテノイド類 (ルテイン、 $\beta$ -カロテン) 東尾の方法<sup>3)</sup>で定量した。

### 2. 4. 桑の葉・柿の葉乾燥粉末を用いた試作

県立農業短期大学校および県内食品企業数社に委託し、試作を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1. ヒトエグサの総食物繊維

各乾燥粉末の総食物繊維定量結果を表1に示す。食物繊維には、便通改善、血中コレステロール改善、血糖値上昇抑制などの機能があり、成人ひとり1日20～25gを摂取することが望ましいと言われている<sup>4)</sup>。ヒトエグサには乾燥重量100gあたり37～43g含まれ、食物繊維の供給源として有用であることが分かった。採取時期で見ると、1月より3月の方が総食物繊維が多く含まれている。これは、1月は葉先を採取しているのに対して、3月は根元に近い硬い部分を採取することが原因と推測される。

### 3. 2. ヒトエグサのカロテノイド類

各乾燥粉末のカロテノイド類 (ルテイン、 $\beta$ -カロテン) 定量結果を図1に示す。ルテインは440nm付近の青色光を吸収し、抗酸化作用を持つ<sup>5)</sup>。また、加齢性黄斑変性症を予防する機能がある<sup>6)</sup>。 $\beta$ -カロテンは体内でビタミンAに変換される。ルテイン、 $\beta$ -カロテンとともにヒトの体内では合成されないため、食事で摂取する必要がある。結果より、従来、産地で行わ

表1 ヒトエグサの総食物繊維(水分0%換算)

採取時期	乾燥方法	総食物繊維(g/100g)
平成16年1月	天日乾燥	37.06
	真空凍結乾燥	38.76
平成16年3月	天日乾燥	43.44
	真空凍結乾燥	42.44

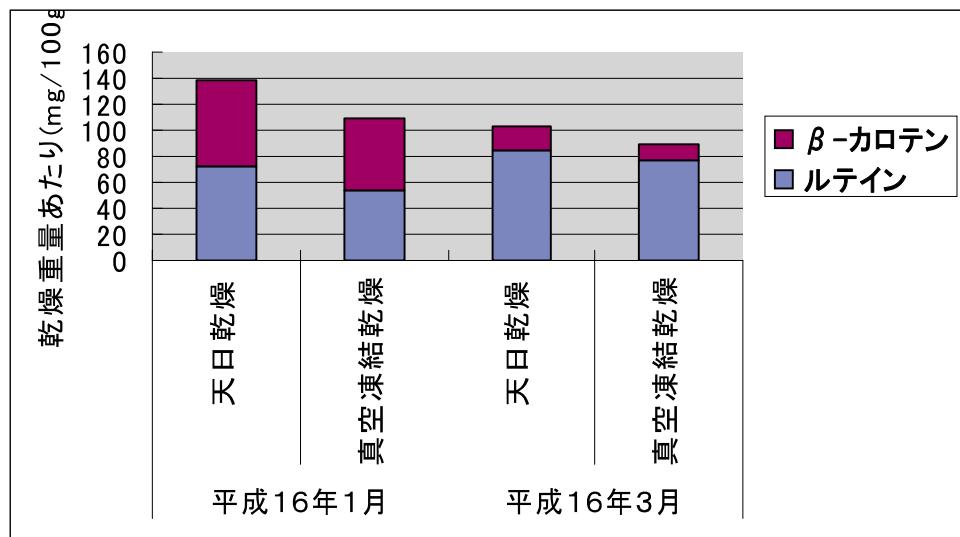


図1 ヒトエグサのカロテノイド類(水分0%換算)



図2 桑の葉・柿の葉乾燥粉末を用いた試作品  
(左上；柿の葉ゼリー・桑の葉ゼリー、  
右上；桑の葉粉末ジュース、左下；桑の葉チョコレート)



れている天日乾燥でカロテノイド類は保持されていることが分かった。

### 3. 3. 桑の葉・柿の葉乾燥粉末を用いた試作品

チョコレート、飴などの菓子類、茶、粉末ジュースなどの飲料、ゼリー、ソフトクリームなどのデザート類などを試作した。試作品の写真を図2に示す。

## 4. 結言

松川浦産の海藻ヒトエグサは、主に海苔佃煮の原料として三重県に出荷されているが、その他は地元の民宿で食材とされる程度で、余剰分が年間数十トンも廃棄されており、その利用用途の拡大が求められている。

今回、食物繊維やカロテノイド類が多く含まれていること、従来の天日乾燥法でカロテノイド類が保持されていることが明らかになったことから、今後は天日乾燥粉末を利用した加工食品の開発について検討する。

また、桑の葉、柿の葉の機能性を生かした素材を用いて加工食品の試作を行った。試作品の中には、商品化予定のものもあり、今後、桑の葉、柿の葉の有効利用につながると期待される。

## 参考文献

- 1) 斎藤裕子ら：平成14年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告, p63-65(2003)
- 2) 倉沢新一ら：新食品分析ハンドブック, p133-135, 建帛社(2000)
- 3) 東尾久雄：食品の機能性評価マニュアル集, p1-2, (1999)
- 4) 森文平：五訂食品成分表, p416, 女子栄養大学出版部(2001)
- 5) Landrum JT, et al. :Arch Biochem BioPhys, 385, p28-40(2001)
- 6) Seddon JM, et al. :JAMA, 272, p1413-1420(1994)

# 小規模プラントにおける 有機質廃棄物の高速発酵処理技術の開発と 発酵生成物の製品開発について（第2報）

Development of the high-speed fermentation processing technology of the nature waste of organic  
and the product development of a fermentation generation thing in a small-scale plant

応用技術部 桑田 彰 池田信也 鈴木英二 渡邊 真  
農業試験場 佐々木麻衣  
たばこ試験場 吉田辰雄  
畜産試験場 柳田和弘  
養鶏試験場 岡崎充成 関澤春仁  
林業研究センター 青砥裕輝 古川成治  
水産試験場 斎藤 健

鶏糞及び魚介類のあらについて、生ゴミと混合して発酵が可能かどうかについて検証を行った。

平成14年度に行なった試験では、牛糞をのぞくすべての廃棄物で単独での発酵が可能であった。

今回、生ゴミとの混合では、魚介類のあらについては良好な発酵が継続したが、鶏糞では混合比を変えても、投入期間中には温度の上昇が見られなかった。

key words: 有機性廃棄物、発酵槽

## 1. 緒言

平成14年度は、法律の範囲内での排出量のため、排出される小規模経営の農家において、少量でも効率よく低コストで処理する手法を開発することとし、発酵生成物の利用に関する技術開発を進め、資源の循環利用の促進を図ることを目的として研究を行った。その結果、牛糞、鶏糞、サンマの加工残さ、鮭について単独で発酵できるかどうか試験したところ、牛糞をのぞく廃棄物では、適正な発酵が行われた。

平成15年度は、牛糞をのぞく各廃棄物に生ゴミを混合し、適正な発酵が行われるか実験を行ったので、その結果について報告する。

## 2. 実験内容

### 2. 1. 発酵試験

有機性廃棄物の攪拌型発酵槽における、それぞれの廃棄物と生ゴミの混合による発酵状態等の確認のため、発酵槽への投入試験を行った。各廃棄物の特徴は、前報<sup>1)</sup>のとおりである。

また、使用した生ゴミは、ハイテクプラザ内食堂から排出される廃棄物と、近隣の工場内食堂から排出される廃棄物を利用した。

投入試験の条件は下記のとおりである。

投入量：投入開始から3日間は1日混合物5kg、その後は混合物10kg

投入期間：各廃棄物10回（10日間、土、日曜を除く）。

投入期間終了後、二次発酵を目的として、1ヶ月間

運転をおこなった。

また、投入試験に使用した発酵槽の運転パターンは、前報<sup>1)</sup>と同じである。

表1に廃棄物と生ゴミの混合比を示す。鶏糞と生ゴミの混合については、混合する生ゴミの量によってアンモニアの生成量に差があるか否かについて知見を得ることを目標としていたので、混合比を2種類とした。

表1 廃棄物と生ゴミの混合比

投入物	混合比	実重量
①鮭+生ゴミ	1対1	5kg : 5kg
②サンマあら+生ゴミ	1対1	5kg : 5kg
③鶏糞+生ゴミ（鶏糞A）	1対3	2.5kg : 7.5kg
④〃（鶏糞B）	1対1	5kg : 5kg

発酵温度の測定は、前報<sup>1)</sup>同様とし、そのデータを基にグラフ化処理を行った。

### 2. 2. 成分試験

各有機性廃棄物による発酵試験後、処理物の成分を分析した。水分は前報<sup>1)</sup>同様の方法で測定し、試料は投入終了後3週間経過後の処理物を使用した。

全窒素及び全炭素の計測には、水分計測後の乾燥物を粉末化して使用した。分析方法は前報<sup>1)</sup>と同様である。

### 2. 3. 鶏糞発酵中のアンモニア濃度

鶏糞については、生ゴミの混合比の差による発酵槽雰囲気中のアンモニア濃度の差を調べるために、発酵槽

内の上部空間の気体を検知管で計測した。検知管は、ガステック検知管 3 M (測定範囲 10~1,000ppm) 及び 3 La (測定範囲 2.5~200ppm) を使用し、1 ストローク 100ml で 30 秒間計測した。

計測は午後 3 時頃、混合物を投入する直前に行った。そのため、投入していない日は計測を行わなかった。

## 2. 4. 製品化試作試験

処理物は、乾燥が進むと、粉末化し飛散しやすくなるため、平成 14 年度試験当初から、ペレット化への要望があった。

大量生産するには、装置が必要であるが、成分によってはデンプンなどの結着剤を添加する必要があり、コスト上昇の一因となる。

そのため、回転式造粒装置を用いて、水だけで造粒可能か試作を行った。

装置名：パン型造粒器 PZ-01 型

回転数：70~80rpm

## 3. 実験結果

### 3. 1. 発酵槽内の温度について

各有機性廃棄物による発酵試験中における、発酵槽内の温度の変化を図 1 ~ 図 4 に示す。

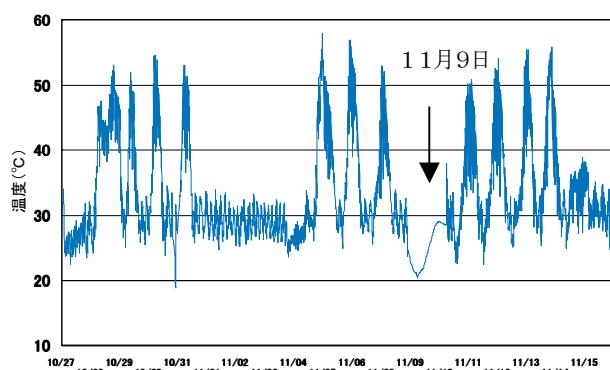


図 1 鮭と生ゴミの混合物の処理中の温度変化

図 1 及び図 2 の 11 月 9 日の時点で、急激な温度の低下がみられるが、これは停電により、発酵槽の保温が停止したためである。

また、図 1、2において、図 3、4 よりも表示されている実験期間が長いのは、11 月初旬の 3 連休によるものと、投入が終了してからも温度の上昇がみられたためである。

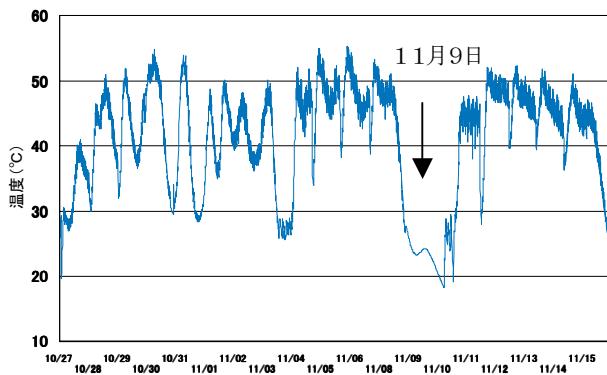


図 2 サンマのあらと生ゴミ混合物の処理中の温度変化

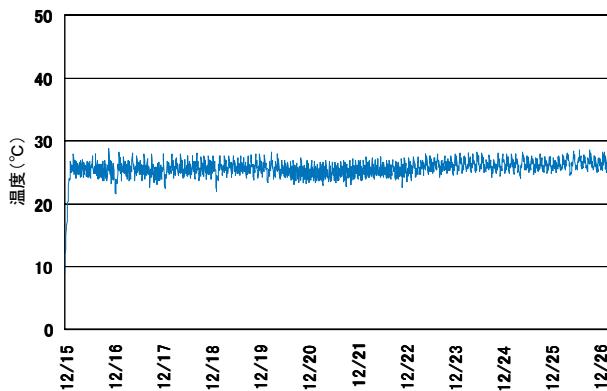


図 3 鶏糞と生ゴミ (1 : 3) の混合物の処理中の温度変化

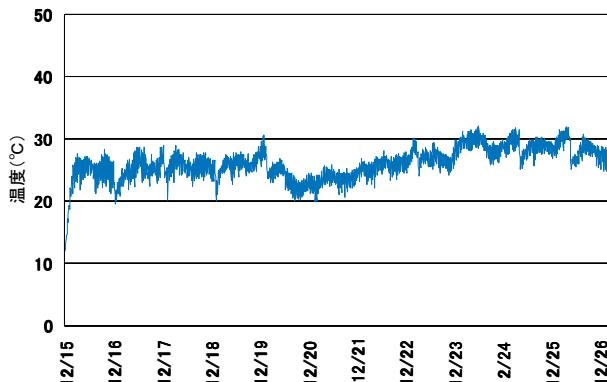


図 4 鶏糞と生ゴミ (1 : 1) の混合物の処理中の温度変化

### 3. 2. 処理物の成分について

発酵処理終了物（以下、処理物という）の成分を表 2 に示す。各成分は、乾物換算していない。

表 2 各処理物の成分 (単位: % ただし、C/N 比は除く)

	①	②	③	④
水分	27.49	27.66	32.34	25.21
全窒素	3.86	2.74	4.25	1.96
全炭素	34.89	32.14	40.69	33.56
C/N 比	9.04	11.73	9.57	17.12

※①等の番号は表 1 中の投入物を表す。

### 3. 3. 鶏糞発酵中のアンモニア濃度

鶏糞と生ゴミを混合して発酵させたときに発生するアンモニア濃度について計測したが、3 La (検出限界2.5ppm)で計測しても検知管に反応が無く、ほとんどアンモニアが発生していなかった。

## 4. 考察

### 4. 1. 鮭と生ゴミ混合物の発酵処理

鮭の場合は、前報<sup>1)</sup>の鮭単体の場合では、適正な発酵まで時間がかかり、適正な水分となってから発酵温度が上昇した。しかし、今回は、実験開始から順調に温度が上昇し、生ゴミ単体の場合必要であるpHの調整は必要なかった。

また、前回表皮については、分解時間がかかるなど問題があったが、今回はほとんど目視では問題点が確認できず、投入ごとに分解されていることが推測された。

しかし、骨については前報<sup>1)</sup>同様分解されず、問題点として残った。

これについては、ふるい掛けなどを行って粉碎したのち混合するか、切り身にする際に、3枚におろして加工の段階で骨を取り除くなどの前処理が必要であると考えられる。

処理物の成分は、C/N比が鮭単体の場合よりも下がり、4試料中最も低かった。前述した骨を適切に取り除くことができれば、前報<sup>1)</sup>で確認した、単品での処理と同様に処理することができるため、窒素含量が高いこともあり、有効な肥料としての利用が期待できると考えられる。

ただし、処理物中には、後述するサンマのあらほどではないが魚臭が残っており、使用の際には注意が必要と考えられる。

### 4. 2. サンマのあらと生ゴミ混合物の発酵処理

前報<sup>1)</sup>で、サンマのあらのみの実験では、投入開始から1週間は適正な発酵を維持できたが、その後発酵が不安定となり、発酵温度の上昇が小さい日が続いた。これは、サンマに含まれる脂質が攪拌性を悪化させ、発酵不良となつたためと考えられた。

今回、生ゴミとの混合では、図1のグラフでみられるように、投入期間中温度がほぼ混合物の投入ごとに上昇し、順調に発酵が進んでいた。

これは、生ゴミを加えることで、見かけ上の脂質の量が半減したため、投入開始から時間が経過しても、攪拌性が変化しなかつたためであると考えられる。

また、鮭と生ゴミ混合物と同様に、生ゴミだけでは、従来pHの調整などが必要になってくる事がわかつてゐるが、今回の実験で、そういった調整が必要ないこともわかつた。

処理物の発酵状態は、前報<sup>1)</sup>と明らかに異なり、さらさらとしていた。しかし、魚臭は強く感じられあまり変化はなかつたように感じられた。

C/N比は4サンプル中3番目に高いが、有機物量を示す全炭素の含有量が最も少なく、発酵が順調に進んだため、このような結果となったものと考えられる。

これらのことから、サンマのあらと生ゴミ混合物(1:1)はサンマのあら単体よりも発酵処理に適したものであるということがわかつた。

### 4. 3. 鶏糞の発酵処理

鶏糞の場合は、処理中に発生するアンモニアは、生ゴミの混合によって低減されるとの示唆が養鶏試験場からあつたため、混合比を2種類としたが、どちらもほとんど発酵温度が上昇せず、ほとんど発酵しなかつたためと考えられる。

特に生ゴミの比率が多い実験区では、適正に発酵している生ゴミ単品での処理中にはほとんどみられない、種子や野菜類の表皮などが残存し、目視でも、発酵状態が良くなかったことが判別できるほどの結果となつた。

また、成分の実験結果から全炭素の量をみると、有機物の分解が進んでおらず、4試料中最も多い値となっており、成分からも発酵が順調に進んでいなかつたことがわかる。

しかし、C/N比でみると、発酵状態が不良でも、鶏糞に含まれる窒素含量が高いため、C/N比は低くなり、発酵が順調に進んだ鮭と生ゴミの混合物との間で、あまり差が出ない結果となつた。

鶏糞と生ゴミの比率が1:1の試験区では、温度の変化が、1:3の区よりも判別できる状態となつた。

そのため、1:3の区よりも発酵は進んだと考えられ、成分値からみても、全窒素、全炭素の量が1:3の区よりも低くなつておらず、有機物の分解が進んでいたことが示唆される。

C/N比だけみれば、鶏糞と生ゴミの混合物は、適正に処理されているように見えるが、温度の上昇がほとんどないため、病原菌の殺菌の作用がほとんどなく、そのまま使用するには不安な面もある。

このことから、実際に製品化するに当たつては、鶏糞の比率を変更して、温度が上昇するよう工夫するか、最後に、殺菌処理をするなどの対策が必要であると考えられる。

### 4. 4. 鶏糞発酵中のアンモニア濃度

実験の結果、今回の試験中には、アンモニアが計測できなかつたため、生ゴミの混合比率の違いによるアンモニアの発生量の差については結論が出せなかつた。

## 5. 製品化試作結果

造粒試験の結果、そのままの処理物では造粒せず、粉碎機で細粒化した後、再度処理したところ、図5のような形で造粒することが可能であった。



図5 回転式造粒器で作製したサンプル

大量生産の場合には、押し出し式の造粒機が必要とされるが、水分を加えた処理物自体に結着性が多少あり、同様の処理が可能ではないかと推察された。

## 6. 結言

平成14年度に行った実験を基に、鮭、サンマのあら、鶏糞に生ゴミを一定の割合で混合した発酵試験を行い、以下のことを確認した。

- 1) 鮭、及びサンマのあらについては単体の時と同様に発酵が進み、特に、サンマのあらと生ゴミの混合物については、単体で処理したときよりも発酵が順調に継続できた。これら2つは、その処理物の成分からも、有効な肥料として使用できることがわかった。
- 2) 鶏糞と生ゴミの混合物は、鶏糞と生ゴミの比率が1:1及び1:3の2つの混合比で試験したが、どちらも発酵不良となった。特に、1:3の生ゴミの比率が多い試験区で不良が著しく、C/N比は低いものの、全炭素が多く有機物の分解が進んでいないことが成分の分析でも判明した。  
また、温度の上昇がなかったため、使用にあたっては、殺菌処理が必要であると考えられる。
- 3) 処理物について、回転式造粒器を使用し、処理物を更に細粒化した状態であれば、結着剤を添加せず造粒することが可能であることがわかった。

### 参考文献

- 1) 池田信也他：“小規模プラントにおける有機質廃棄物の高速発酵処理技術の開発と発酵生成物の製品開発について”福島県ハイテクプラザ試験研究報告 平成14年度

# 自然浄化作用のある水生植物と太陽光によって有機物を分解できる

## 酸化チタン光触媒を併用した水質保全技術の開発

Water quality preservation technology by combination Titanium Dioxide Photocatalysis and aquatic plants

材料技術部 大堀俊一, 杉内重夫, 大河原薰

農業試験場 中村孝志

環境センター 小野 延, 八巻孝幸, 町田充弥

家庭排水が流入する灌漑用ため池等の浄化技術として、水生植物の窒素やリンの固定化能力と酸化チタン光触媒の有機物分解能を組み合わせることを提案している。その浄化能力を把握するため、回分式装置で実験を行った。

その結果、酸化チタン光触媒の TOC 分解速度は  $9.2\mu\text{g}/\text{m}^2$  であった。また光触媒併用による植物の生育障害は観察されなかった。

Key words: 光触媒, 酸化チタン, 水処理

### 1. 緒言

県内には、急激な都市化に伴い、市街地に取り残された灌漑用ため池や沼が数多く存在している。このような池や沼には、一般家庭から排出される汚水等が流入するため、富栄養化をはじめとする水質汚染が進行し、地域住民の生活にも影響を及ぼしている。

このような池や沼の水質改善を行い、自然生態系の再生・回復させるため、水生植物と酸化チタン光触媒を組み合わせた、低コストで太陽光以外のエネルギーを加えない水処理システムを、農業試験場、環境センターとハイテクプラザの3機関の共同で検討している。

#### 試験研究機関ネットワーク共同研究事業

- ・ 農業試験場 → 各種水生植物による水質浄化能力の把握
- ・ ハイテクプラザ → 光触媒による生活排水処理能力及び問題点の把握
- ・ 環境センター → BOD, COD, 界面活性剤等の測定



#### 経済的で自然に優しい水質浄化システムの開発

著者らは、前報で<sup>1)</sup>、酸化チタン光触媒により、家庭排水を太陽光のみで有機物の分解が可能であることを報告している。

そこで、今回は、実際に水生植物と光触媒を組み合わせた実験装置を用い、家庭排水の分解実験を行ったので報告する。

### 2. 実験

#### 2. 1. 処理水および実験日

実験には、農業集落排水処理施設で一次処理された放流水を用いた。実験は9月、10月、12月（12月は水性植物は併用していない）に行った。

#### 2. 2. 実験装置

実験に用いた装置を写真1に示す。



写真1 水生植物-光触媒併用分解実験装置

光触媒は  $\text{TiO}_2$  を担持したセラミック多孔体 ( $225 \times 225 \times 30\text{mm}$ ) 9枚並べて使用した。

また、処理水はコンクリート製ピット ( $1000 \times 1000 \times 400\text{mm}$ ) に 300L 入れ、その中に水生植物であるボタンウキクサ 2kg を浮かせた。

処理水はポンプでピットから汲み上げ、光触媒反応槽に  $1.5\text{L}/\text{min}$  の速度で送り、処理後はまたピットに返す回分式である。

#### 2. 4. 評価法

分解の評価は、TOC、COD、BOD によって有機物の変化および陰イオン界面活性剤、全窒素量、全リン量の変化を観察した。

測定には、TOC は全有機体炭素計（島津製作所製 TOC-5000A），BOD、COD、陰イオン界面活性剤は JIS 法により測定した。

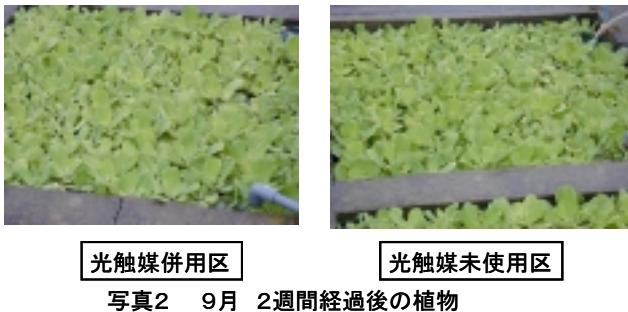
全窒素、全リンは環境庁告示法により測定した。

### 3. 結果

#### 3. 1. 光触媒の水生植物への影響

光触媒と水生植物を併用してする時、光触媒反応が

植物の生育に悪影響を与えてはいけない。今回、併用実験を行ったところ、光触媒併用区（以後併用区）と光触媒未使用区（植物のみ、以後未使用区）に特に大きな差ではなく、光触媒は植物の生育に影響を与えないことがわかった。実験後の植物の様子を写真2に示した。



### 3. 2. 有機物分解結果

9月の分解実験によるTOC, COD, BODの変化を図1に示す。分解開始2週間後（9月24日）の減少が大きいのは、雨により薄められたためである。

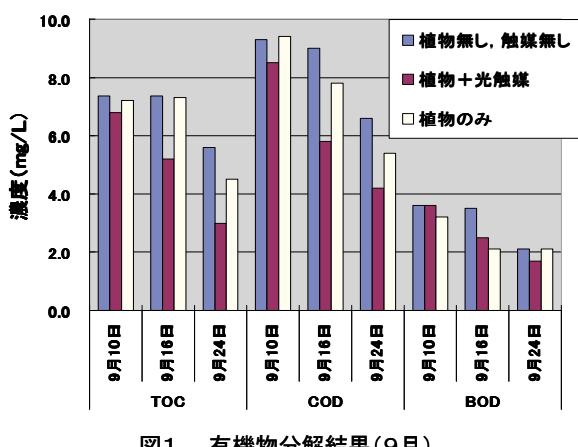


図1 有機物分解結果(9月)

また、併用区は、未使用区よりもTOC, CODで分解量が多いことがわかった。しかし、BODの変化は併用区、未使用区とも少ない。

### 3. 3. 有機物分解の季節変動

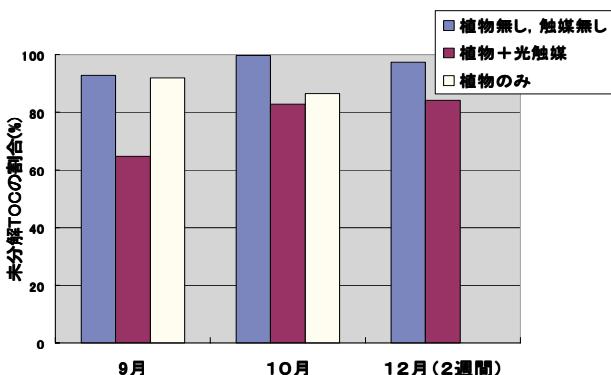


図2 TOC分解の季節変動(1週間)

9月、10月、12月の分解実験（1週間ただし12月のみ

2週間）によるTOCの変化を図2に示した。紫外線が強く気温が比較的高い9月に分解速度が速くなることがわかる。また、12月は紫外線が弱いため分解速度も遅い。

### 3. 4. 陰イオン界面活性剤の分解結果

陰イオン界面活性剤の分解結果を図3に示す。

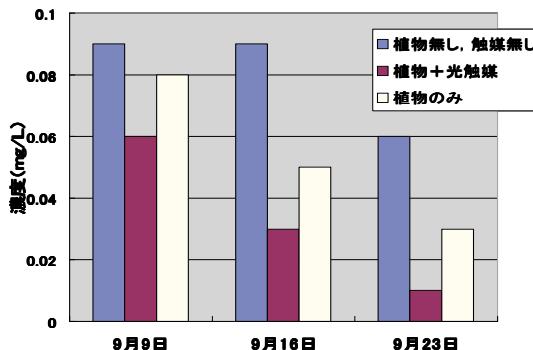


図3 陰イオン界面活性剤分解結果(9月)

難分解性有機物である陰イオン界面活性剤は、自然界での分解は大変遅い。未使用区ではほとんど分解されていない。しかし、併用区では1週間で約3割分解されている。このことから、COD源である難分解性有機物の分解には、光触媒は有効であることがわかる。

### 3. 4. 窒素、リンの変化

全窒素の変化を図4に、全リンの変化を図5に示す。

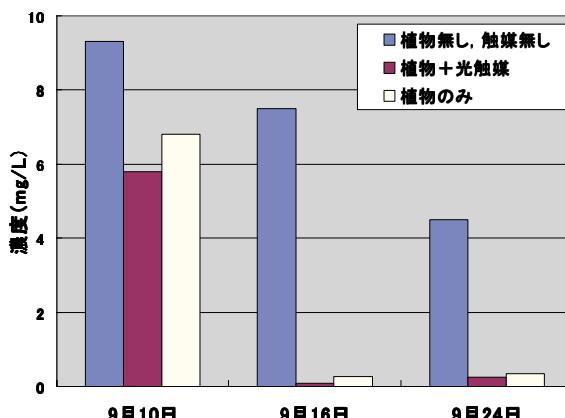


図4 全窒素の変化結果(9月)

窒素は1週間で、リンは1日でほとんど無くなっている。窒素の減少は、植物の吸収によるためであるが、リンについては、光触媒による吸着も考えられる。リンの吸着は光触媒活性を下げる要因であることから、触媒区に入る前に、植物に吸収させるシステムを考える必要がある。

### 4. 考察

今回の実験から、TOC分解速度を計算すると、9月の1週間でTOCは2.8mg/L減少している。処理水は300L、触媒の面積は0.46m<sup>2</sup>、有効日照時間を8時間とすると、分解速度は9.2μg/m<sup>2</sup>sであった。

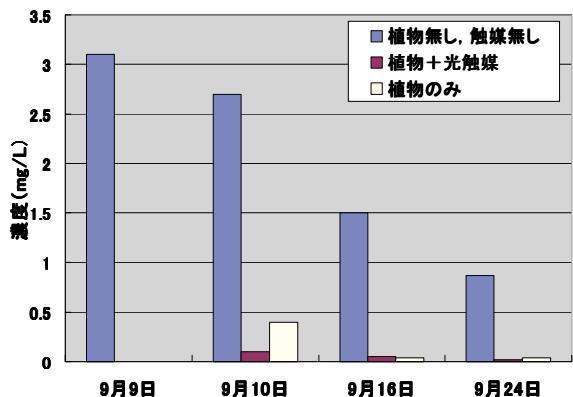


図5 全リンの変化結果(9月)

この廃水処理システムをスケールアップするときは、この分解速度とともに、排水の有機物濃度、流量から触媒区の面積を求めることができると考えられる。

## 5. 結言

- 1) 水性植物、光触媒併用により、植物のみの場合より排水浄化能力が高いことがわかった。
- 2) 9月の分解実験では、TOC 分解速度が  $9.2 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$  であった。
- 3) 光触媒併用による水生植物の生育障害は観察されなかった。

## 参考文献

- 1) 大堀、他：福島県ハイテクプラザ研究報告書「自然浄化作用のある水生植物と太陽光によって有機物を分解できる酸化チタン光触媒を併用した水質保全技術の開発」,pp72-74, 2002

# 福島県ハイテクプラザ試験研究報告

平成15年度(2003年度)

平成16年7月発行

発行

## 福島県ハイテクプラザ

〒963-0215 郡山市待池台1丁目12番地  
代 表 024-959-1741  
企画管理グループ 024-959-1736  
連携支援グループ 024-959-1741  
材料技術グループ 024-959-1737  
プロセス技術グループ 024-959-1738  
システム技術グループ 024-959-1739  
Facsimile 024-959-1761

## 福島県ハイテクプラザ福島技術支援センター

〒960-2154 福島市佐倉下字附ノ川1-3  
代 表 024-593-1121  
繊維・材料グループ 024-593-1122  
Facsimile 024-593-1125

## 福島県ハイテクプラザ会津若松技術支援センター

〒965-0006 会津若松市一箕町大字鶴賀字下柳原88-1  
代 表 0242-39-2100  
食品技術グループ 0242-39-2976・2977  
産業工芸グループ 0242-39-2978  
Facsimile 0242-39-0335

## 福島県ハイテクプラザいわき技術支援センター

〒972-8312 いわき市常磐下船尾町字杭出作23-32  
材 料 グ ル ー プ 0246-44-1475(代表)  
Facsimile 0246-43-6958

編集

福島県ハイテクプラザ 企画管理グループ

URL <http://www.fukushima-iri.go.jp>

E-Mail [info@fukushima-iri.go.jp](mailto:info@fukushima-iri.go.jp)

◆この報告書は再生紙100%を使用しています。