

目 次

1. 報 文

紀州鞣し革の製造技術	1
田口義章，元吉治雄	
皮革廃棄物の炭化処理法に関する研究	3
由良好史，山際秀誠，今西敏人，上野吉史，高橋好子，寶山大喜	
N C加工機を用いた立体成形技術の研究	7
古田 茂，花坂寿章	
環状ポリエーテル骨格を有するmy o-イノシトール-	8
ビスフェルラ酸エステル誘導体の合成とその性質	
細田朝夫，小林俊一，野村英作，三宅靖仁，名坂紀充，幸崎義一，谷口久次	
新規光硬化性高分子材料の開発	11
森 一，久保田静男，前田拓也	
微生物を用いた化学物質の有害性（変異原生）試験	12
阪井幸宏，高辻 渉	
汚泥付着固定化材を用いた染色廃水からの窒素除去	14
山際秀誠，高辻 渉，阪井幸宏，中岡元信，加藤久棋	
地域産業技術を活用した青果物整列装置の開発	17
坂下勝則，徳本真一	
2. ノ ー ト	
インクジェットプリントによる透かし模様表現	23
解野誠司，大萩成男	
給糸張力変動式柄作成装置の模様バリエーション多様化	24
鳥飼 仁	
凝固法を用いた機能性金属材料の開発	25
時枝健太郎，永坂博文，新山茂利，今西敏人	
不飽和ポリエステル樹脂の硬化及び物性に関する研究.....	26
前田拓也，森 一，久保田静男	

紀州鞣し革の製造技術

田口義章* 元吉治雄*

要 旨

県内皮革産業は、国内企業との価格競争及び海外からの輸入増加により市場が減少しており、生き残るには他産地に無い新素材の開発が必要である。そこで、和歌山特産である柿渋を利用した鞣製技術について検討した。

皮粉を用いて柿渋の鞣剤としての特性を調べた結果、耐熱性が生皮よりも10程度上昇し、鞣皮力を有することが認められた。皮片による鞣し試験から、鞣製処方の改良により、市場性のある革が得られる可能性が見いだせた。

1. 緒言

和歌山製革事業協同組合では和歌山ブランド創製に取り組んでいる。しかし、従来と同じ素材（クロム鞣し革）を用いて、デザインのアイデア性のみで独自性をアピールするのは困難であり、他産地にない新規な素材（仮称：紀州革）が必要である。そこで、組合と皮革分場が協力して柿渋で皮を鞣す技術の開発に取り組むこととなった。

本年度は、皮粉を用いて柿渋の鞣剤としての特性を調べた後、皮片による鞣し試験を行った。

2. 実験方法

2. 1 試料及び柿渋

石灰漬け成牛皮を3.0mmに分割してからアセトン脱水した後、粉碎機で粉碎して皮粉を調製した。皮片は5cm×10cmの小皮片と18cm×25cmの大皮片に裁断してランダムに4枚1組として1実験に供した。

柿渋はpH4.4-4.6、固形分は7.0-7.4%である。

2. 2 鞣し試験方法

皮粉の鞣し試験¹⁾は振盪機を用い、10gの皮粉を、各処理ごとに所定量の液とステンレス鋼球10個とともに400mlの容器に入れて振盪、水温25℃で行った。鞣し条件は、柿渋鞣pH（3、4.5=以後4と略す、6）後処理pH（3、4、6）を因子として、9種類の組み合わせで行った。pH上昇剤には10%炭酸ナトリウム、pH下降剤には10%硫酸を用いた。

鞣製処方は、以下のごとくである。

水戻し：100g水で30分間振盪。

柿渋鞣：目標pHに調整した150g柿渋液とともに7時間振盪。この間、1時間毎に所定のpHに調整。

後処理：一晩浸漬した後、所定のpH調整しながら

ら7時間振盪。

ろ過：ガラスフィルターで皮粉とろ液に分別。
乾燥：23℃で72時間。

溶脱試験：200g水で120分。

ろ過：ガラスフィルターで皮粉とろ液に分別。
乾燥：真空乾燥。

皮片の鞣し試験は、皮粉で最適と思われた条件で、ピックル、前処理、柿渋鞣、後処理、乾燥工程の条件を変化させて行った。

鞣製処方1及び2は、小皮片で洗濯試験機を用い、鞣製処方3は大皮片を用い、樹脂製の試験太鼓で行った。

鞣製処方1、2及び3は以下のごとくである。

鞣製処方 - 1

水戻し：300%水で15分間回転。

ピックル：70%水と10%塩化ナトリウムとともに15分間回転。その後、硫酸を添加して3時間回転してpH3-3.5に調整。

柿渋鞣：目標pHに調整した300%柿渋液で1時間回転。その後、硫酸を添加して4時間回転してpH3-3.5に調整。

後処理：2%加脂剤に硫酸又は炭酸ナトリウムを添加して7時間回転してpH3-3.5又はpH4-4.5に調整。

水洗：200%水で20分間を2回。

熟成：23℃で一晩

水絞り：3kg荷重を乗せる。ロールで絞る。

乾燥：60℃で20分間鉄板張り。30-45℃で温風乾燥。

なお、後処理以降の工程は、処方1～3でほとんど同一である。

鞣製処方 - 2

ピックル：5%酸性化剤（酸＋塩含有物）に10%ギ

* 皮革分場

酸を添加して2.5時間回転してpH3-3.5に調整.

前処理: ピックル後に8%前処理剤(無収斂性合成タンニン)を加えて6時間回転.

柿渋鞣: 前処理後に目標pHに調整した300%柿渋液と2%加脂剤とともに1時間回転. その後, 硫酸を添加して6時間回転してpH3-3.5に調整.

後処理: 柿渋鞣液に2.5%後処理剤(漂白用合成タンニン)を加えて40分間回転.

鞣製処方 - 3

ピックアップ: 4%酸性化剤で2.5時間回転してpH3.5に調整.

前処理: ピックル後に6%前処理剤を加えて6時間回転.

柿渋鞣: 前処理後に目標pHに調整した300%柿渋液と2%加脂剤とともに1時間回転. その後, 硫酸を

添加して6時間回転してpH3.5に調整.

後処理: 柿渋鞣液に2%後処理剤を加えて40分間回転.

2. 4 皮粉および皮片の評価

皮粉への柿渋吸着量は, る液を蒸発乾燥して固形物の量を測定し, この未吸着量から求めた.

皮粉の耐熱性は, 熱分析のDSCで測定し, 皮片は液中熱収縮温度測定装置で測定した.

感触及び色調については官能評価を行った.

3. 結果と考察

3. 1 皮粉の評価

皮粉試験の結果を表1に示した.

皮粉100gへの吸着量は最大でも40g以下で常用され

表1 皮粉試験の結果

試験 ^{*1}	吸着量 ^{*2}	吸着量 ^{*3}	耐熱性 ^{*4}	感触 ^{*5}	色調 ^{*6}	総合
3-3	27.4	37.1	63	○	○	
3-4	24.5	33.0	65	○		○
3-6	21.9	29.8	63	○	○	○
4-3	28.7	38.5	65	×	×	
4-4	21.8	29.6	62	○		
4-6	18.2	24.6	63	○	○	×
6-3	19.7	26.8	63	×	×	×
6-4	18.3	24.6	62		×	×
6-6	16.3	22.1	63	○		×

* 1 鞣 pH - 後処理 pH * 2 柿渋固形分の皮粉への吸着% * 3 皮粉100gへの柿渋吸着 g
* 4 水中加熱(生皮54) * 5 ○: フワット柔らかい ×: 硬い * 6 ○: 明るい ×: 暗い

ている植物タンニンの半分程度であった. 条件間で比較すると, 3-3, 3-4, 4-3が高い値を示した. 3-6, 4-4も比較的多く, 柿渋をpH6にすると値が低くなることが分かった. しかし, 吸着量によらず耐熱性は, 生皮よりも10 前後高い62~65 の範囲にあり, 明確な差異が認められない. 感触と色調も総合すると3-3が最も柿渋に適していると思われる.

3. 2 皮片の評価

皮粉で最適と認められた試験条件(3-3, 3-4)を中心に皮片による鞣し試験を行った.

耐熱性, 色調および感触の結果を表2に示した.

表2 耐熱性, 色調および感触の結果

鞣製処方	耐熱性()	色調	感触
1	60~65	黒い	硬い
2	72~75	良好	良好
3	74~79	良好	良好

耐熱性は, 鞣製処方を改良することで74~79 に上昇し, また色調及び感触も良好であった.

水絞り及び乾燥とも の方法が感触に良い結果を与えた.

4. まとめ

皮粉による予備試験で柿渋の鞣剤としての特性把握を行い, 皮片による試験では, 鞣し効果について検討した.

1) 皮粉の耐熱性は, 生皮よりも10 程度高い値が得られ, 柿渋が鞣皮力を有することが認められた.

2) 吸着量の高いのは, 柿渋鞣し, 後処理ともpH3 または4の条件であった.

3) 皮片による鞣製試験の結果, 耐熱性の向上が認められ, 色調および感触も良好であり, 市場性のある革の得られることが示された.

実用化に向けて半裁革を試作し, 官能特性を評価して補助鞣剤, 加脂剤の種類・量などについて検討する.

5. 参考文献

- 1) 川村 亮, 豊田 春和ら; クロム鞣革(ウェットブルー)の再鞣技術の開発研究報告書, 日本皮革技術協会, p37~p38(1982).

皮革廃棄物の炭化処理法に関する研究

由良好史^{*1}，山際秀誠^{*1}，今西敏人^{*2}，上野吉史^{*3}，高橋好子^{*4}，寶山大喜^{*4}

要 旨

近年、皮革廃棄物の処理法の一つとして炭化処理がある。容量及び重量が減量でき、6 価クロムやダイオキシンの発生も抑制できる¹⁾。しかしクロム革の炭化物の一部に溶出試験の規制値以上の 6 価クロムが検出され²⁾、また使用済み靴の炭化物から有害金属が検出³⁾されるなど問題がある。そこで本研究は非クロム革及びクロム革の皮革屑や使用済み靴を用いて窒素雰囲気中で炭化温度を変化させて処理を行い炭化物中の有害金属等から廃棄処分の可能性について検討を行った。更に炭化物の有効利用するための基礎的な知見を得るため物理的特性等を測定した。その結果、クロム革を窒素雰囲気中でいずれの炭化温度に変化させても 3 価クロムから 6 価クロムに変換を抑制できることが確認できた。そして皮革屑はいずれの条件で炭化処理を行っても土壤環境基準⁴⁾に適合できた。また元素組成では炭化処理温度を上昇する毎に炭素含有割合が増加傾向を示した。

1．はじめに

製革工場及び家庭等から様々な形態で廃棄皮革屑が発生する。現在の主な処理法は埋立或いは焚却処分であるが近年、処理法の一つとして炭化処理法が検討されてきた。炭化処理により容量が 1/10 に重量が 1/4 に減量することができ、6 価クロムやダイオキシンの発生も抑制できる有効な処理法であることが実証されている。しかし、クロム革の一部の炭化物には 6 価クロムを含有し溶出試験からも規制値以上、またクロム系揉剤を使用していない非クロム革の炭化物からは全クロムが検出され、使用済み靴の炭化物からは有害金属が検出されるなど、完全な処理法としての位置づけがされていない。本研究では非クロム革及びクロム革の皮革屑や使用済み靴を窒素雰囲気中で炭化温度を変化させて処理を行い、炭化物中の有害金属等から廃棄処分の可能性について検討した。また炭化物の有効利用するための基礎的なデータとして物理的特性等を測定した。

2．実験方法

2 - 1 炭化試料革

供試皮革屑は日本皮革技術協会平成 13 年度共同研究において安全靴用甲革と試作した非クロム革及びクロム革をカッティングミルで 20mm に粉碎した。また、使用済み靴は上記、試作革を用いて試履き試験用に仕上げた安全靴を約 20～50mm に裁断し供試革とした。

2 - 2 炭化物の調整

皮革屑を磁性ルツボに充填後、(株)モトヤマ製雰囲気高速昇温電気炉(MBA-2040D)に入れ、400

500、600、800 までそれぞれ昇温し、各温度で 1 時間保持後降温、また、皮革屑及び使用済み靴は 300 と 450 に昇温の二段階炭化処理後 1 時間保持後、降温させそれぞれを炭化物と調整した。なお、昇温は 4 /min、熱処理雰囲気は流速 1 L/min の窒素気流中で行った。

2 - 3 炭化物の化学的性質及び物理的性質の測定

減量率及び減容率は炭化処理後の重量及び炭化物を粒径 5mm 以下に粉碎し容量を測定し、炭化処理前と比較した。炭化物中の有害金属類は底質調査方法⁵⁾に準拠して行った。また、溶出試験は産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法⁶⁾に準拠して行った。元素組成分析はパナソニック製 2400 型 C,H,N 同時測定装置により測定した。体積抵抗率はアドバンステクニクス製の計測器 R8340A 型、レジスタティ R12702A を用い、JISK - 6911.5.13 (熱硬化抵抗率一般試験方法・抵抗率)に準拠した。結晶パターンはパナソニック製 X 線回折装置 RINT1400 で測定した。

3．結果及び考察

3 - 1 供試皮革の化学的組成

安全靴用甲革と試作した非クロム革及びクロム革の化学的組成を表 1 に示した。

表 1 皮革屑の化学的組成

	水分	全灰分	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	pH	Ts
	(%)	(%)	(%)	(%)		()
非クロム革	14.5	3.0	-	0.15	3.31	78.9
クロム革	16.7	4.3	4.1	-	3.37	107.2

水分、pH、Ts 以外の測定値は革の水分含有量を 14%に換算した値。

^{*1} 皮革分場，^{*2} 材料技術部，^{*3} システム技術部，

^{*4} 東京都立皮革技術センタ -

非クロム革は酸化アルミニウムとして0.15%検出し、酸化クロムは検出しない。クロム革は酸化クロムとして4.3%検出した。

3 - 2 減量率及び減容率

炭化温度及び撚製法等の変化による減量率及び減容率を表2に示した。

表2 皮革廃棄物の炭化処理による減容率と減量率

炭化温度 ()	減容率(%)		減量率(%)	
	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革
400	73.8	75.9	59.0	61.0
500	79.1	83.1	66.3	69.3
600	80.7	86.0	73.1	74.4
800	83.2	88.3	76.1	77.6
300-450	75.4	69.2	66.8	63.1
靴 300-450	65.7	67.0	63.1	64.9

減量率及び減容率は共に炭化温度が高くなる程増加傾向が認められる。また、クロム革は非クロム革と比較して高い傾向が認められた。しかし、300 - 450 で各1時間保持の二段階炭化ではクロム革より非クロム革が高い値が示した。

3 - 3 炭化物の有害金属

炭化物中の有害金属類の分析結果を表3に示した。非クロム革及びクロム革の炭化物はいずれの条件で炭化しても6価クロム、カドミウム、総水銀は検出限界以下であった。すなわちクロム革を窒素雰囲気中でい

ずれの炭化処理温度においても3価クロムから6価クロムへの変換を抑制できる事が認められた。全クロム、アルミニウム及び亜鉛が検出され、特にクロム革を用いた皮革屑の炭化物の全クロムは400で処理した場合70,000 mg/kg、800で処理した場合110,000mg/kg 検出し、炭化温度を上昇と共に高い値を示す傾向が認められた。アルミニウムも非クロム革を用いた皮革屑では1700~3000 mg/kg の範囲で検出され、炭化温度が上昇に伴い高い値を示す傾向が認められた。亜鉛は炭化温度等の変化に関係なくばらつきが大きかった。原因については今後検討課題である。

3 - 4 炭化物の溶出試験

炭化物中の溶出試験結果を表4に示した。

全クロムは靴を除くクロム革から0.03~0.26mg/l の範囲で検出された。6価クロムはクロム革の400 及び300 -450 の二段階炭化処理で土壤環境基準 0.05mg/l と同じ値を示し、その他は基準以下であった。鉛は非クロム革及びクロム革を用いた靴を300 -450 の二段階炭化処理からは土壤環境基準 0.01mg/l 以上の0.086 及び0.20mg/l 検出した。しかし産業廃棄物埋立基準⁷⁾0.3mg/l 以内であった。亜鉛は非クロム革及びクロム革を用いた靴を300 -450 の二段階炭化処理から97 及び89mg/l 検出した。皮

革屑の炭化処理では有害金属の溶出はいずれも土壤環境基準以下を示した。靴の炭化処理では亜鉛及び鉛が検出したのは靴の部材によると考えられる。

3 - 5 炭化物の元素組成分析

炭化物、市販活性炭及び市販備長炭の元素組成分析結果を表5に示した。

表5 炭化物の CHN 元素分析 (%)

炭化温度 ()	C (炭素)		H (水素)		N (窒素)	
	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革
400	64.37	55.94	4.62	4.43	13.00	13.76
500	67.72	55.80	3.25	3.22	11.92	13.19
600	70.27	57.02	2.50	2.45	11.18	12.57
800	74.05	63.33	1.11	1.36	9.01	7.85
300-450	66.58	55.90	3.60	3.98	11.53	13.78
靴 300-450	71.92	71.51	2.64	2.38	4.44	4.96
市販活性炭	90.40		1.08		0.31	
市販備長炭	80.67		0.84		0.49	

有機物を構成するC、H、Nは炭化温度が高くなるほど水素及び炭素が減少し、炭素の割合が増加した。非クロムの皮革屑を800で炭化した炭素割合が74.05%で最大であった。しかし市販活性炭及び市販備長炭の炭素割合はそれぞれ90.4%及び80.7%であり、皮革屑の最大と比較すると16.35%及び6.62%低く、有効利用するには更に高温で処理を行うか、または用途を選択する必要がある。

3 - 6 炭化物の体積抵抗率

炭化温度変化による体積抵抗率を図1に示した。

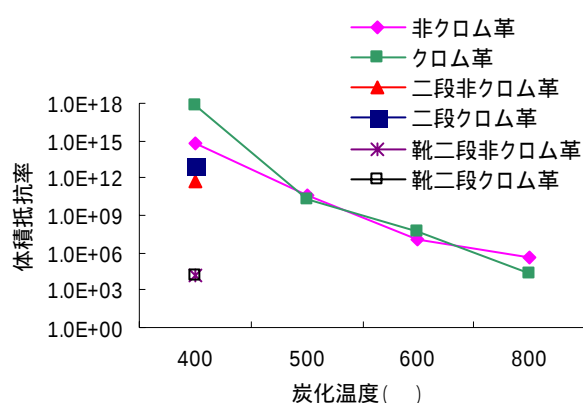


図1 炭化温度と体積抵抗率

炭化物の体積抵抗率は非クロム革及びクロム革いずれも炭化温度が上昇と共に低下した。炭化温度400では非クロム革がクロム革に比べ低い値を示した。炭化温度が800では逆に非クロム革はクロム革より高い値を示した。400における靴の二段炭化処理の炭化物は他の炭化処理に比較して著しく低い値を示した。

これは靴の部材によると考えられる。

3 - 7 炭化物の結晶パターン

非クロム革及びクロム革の炭化物の結晶パターンを図2及び図3に示した。

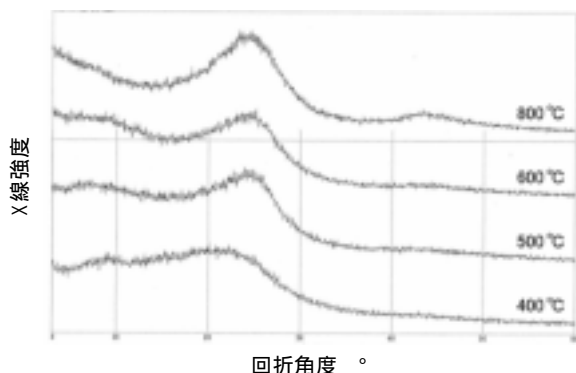


図2 非クロム革の結晶パターン

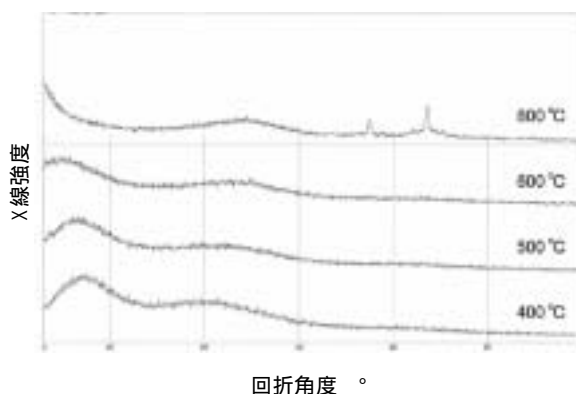


図3 クロム革の結晶パターン

非クロム革は炭化温度が上昇するにつれて結晶化が進み、ピークの高さが鋭くなる傾向が認められた。クロム革は非クロム革と比較して結晶化は認められない。

4 まとめ

非クロム革及びクロム革の皮革屑及び使用済み靴を用いて窒素雰囲気中で炭化温度を変化させて処理を行い、炭化物中の有害金属等から廃棄処分の可能性について検討、更に物理特性等を測定した結果以下のとおりであった。

1 皮革屑及び靴の減容率及び減量率はともに炭化温度が高くなるほど増加傾向を認められ、更にクロム革は非クロム革より大きな値を示した。

2 炭化物中の有害金属について非クロム革及びクロム革の炭化物はいずれの条件で炭化しても6価クロムは検出限界以下を示した。即ち3価クロムから6価クロムへの変換を抑制できることが認められた。クロム革を用いた皮革屑の炭化物の全クロムは400℃で処理した場合70,000 mg/kg、800℃で処理した場合110,000

mg/kg 検出し、炭化温度上昇と共に高い値を示した。アルミニウムも非クロム革を用いた皮革屑では1,700～3,000 mg/kg の範囲で検出され、炭化温度が上昇と共に高い値を示す傾向が認められた。カドミウム及び総水銀は検出限界以下であった。

3 炭化物の溶出試験は皮革屑を用いた炭化物はいずれの炭化温度においても6価クロム、鉛、カドミウム、総水銀は土壌環境基準以下であった。靴を用いた炭化物の鉛は土壌環境基準を超えているが産業廃棄物埋立基準以下であった。また、垂鉛は非クロム革及びクロム革を用いた靴の炭化物中にそれぞれ約90mg/l 検出した。これは靴の部材によるものと考えられる。全クロムはクロム革を用いた皮革屑の場合、炭化温度に関係なく0.03～0.26mg/l 検出した。その他の金属類はいずれの炭化温度においてもほとんど検出限界以下を示した。

4 炭化物の物性特性について元素組成は非クロム及びクロム革いずれも炭化温度が上昇に共ない炭素の含有割合が増加した。また、非クロム革はクロム革に比べ炭化含有割合が高い値を示した。体積抵抗率は非クロム及びクロム革いずれも炭化温度が上昇に共ない体積抵抗率が低下傾向を示した。炭化物の結晶パターンについて非クロム革は炭化温度が上昇と共にピークにシャープさが増す傾向が示した。クロム革にはいずれの炭化温度においてもピークが認められなかった。

本研究は日本皮革技術協会による共同研究であり、詳細は同協会から発行された。平成14年度「環境対応革開発実用化研究」報告に記載される。

参考文献

- 1) 日本皮革技術協会：平成12年度「非クロム系揉製技術の開発」報告書、p 108
- 2) 日本皮革技術協会：平成13年度「非クロム系揉製技術の開発」報告書、p 105
- 3) 日本皮革技術協会：平成14年度「環境対応革開発実用化研究」報告書、p 54
- 4) 土壌の汚染に係わる環境基準（平成3年8月環境庁告示第46号）
- 5) 社）日本環境測定分析協会：底質調査方法とその解説（丸善）
- 6) 産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法（昭和48年度環境庁告示第13号）
- 7) 金属等を含む産業廃棄物に係わる判定基準（1）埋立処分（陸上及び水面埋立）に係わる判定基準（平成7年10月改正総理府令第51号）

表 3 炭化物中の金属類

(mg/kg)

炭化温度 ()	全クロム		6 価クロム		アルミニウム		亜鉛	
	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革
400	61	70,000	<1	<1	1,700	<10	14	42
500	89	88,000	<1	<1	2,500	<10	660	<10
600	88	83,000	<1	<1	2,700	<10	<10	300
800	110	110,000	<1	<1	3,000	17	700	<10
300-450	85	68,000	<1	<1	2,100	<10	<10	<10
靴 300-450	1,200	21,000	<1	<1	950	410	8,400	8,800

炭化温度 ()	鉛		カドミウム		ニッケル		総水銀	
	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革
400	<10	<10	<0.5	<0.5	<10	<10	<0.1	<0.1
500	<10	<10	<0.5	<0.5	11	<10	<0.1	<0.1
600	<10	<10	<0.5	<0.5	<10	<10	<0.1	<0.1
800	16	<10	<0.5	<0.5	<10	<10	<0.1	<0.1
300-450	<10	<10	<0.5	<0.5	<10	<10	<0.1	<0.1
靴 300-450	190	150	<0.5	<0.5	<10	<10	<0.1	<0.1

表 4 炭化物の溶出金属類

(mg/kg)

炭化温度 ()	全クロム		6 価クロム		アルミニウム		亜鉛	
	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革
400	<0.01	0.26	<0.04	0.05	0.02	<0.01	0.02	0.03
500	<0.01	0.17	<0.04	<0.04	0.05	<0.01	0.02	0.08
600	<0.01	0.22	<0.04	<0.04	0.06	<0.01	0.01	0.01
800	<0.01	0.03	<0.04	<0.04	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
300-450	<0.01	0.19	<0.04	0.05	0.03	<0.01	0.02	0.04
靴 300-450	<0.01	<0.01	<0.04	<0.04	<0.01	<0.01	9.70	8.90

炭化温度 ()	鉛		カドミウム		ニッケル		総水銀	
	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革	非クロム革	クロム革
400	<0.005	<0.005	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	<0.0005	<0.0005
500	<0.005	<0.005	<0.05	<0.05	<0.01	0.01	<0.0005	<0.0005
600	<0.005	<0.005	<0.05	<0.05	<0.01	0.01	<0.0005	<0.0005
800	<0.005	<0.005	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	<0.0005	<0.0005
300-450	<0.005	0.006	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	<0.0005	<0.0005
靴 300-450	0.086	0.200	<0.05	<0.05	0.01	<0.01	<0.0005	<0.0005

NC加工機を用いた立体成形技術の研究

古田 茂*, 花坂 寿章*

要 旨

ものづくりにおける試作開発において、NC加工機を用いた試作モデルの作製について検討を行った。試作モデルの作製を行うにあたり、3通りの加工方法にてジグを作製しモデルの作製を行った。その結果、試作モデルとしての立体形状物の加工が行えた。

1. はじめに

ものづくりのプロセスにおいて、和雑貨（家庭日用品）、プラスチック漆器、成形部品等の企画開発は、多様化・複雑化への対応から迅速化の時代に移行している。設計のデジタル化においても、設備や人材不足により、中小企業やベンチャー企業にとっては設計・試作の負担がそのまま開発リスクとして存在する。そこで、設計と試作に対して3次元モデルを核とするデジタルエンジニアリング機器を活用した試作開発のシステム化について検討を行う。今回、デジタルエンジニアリング機器を活用した試作モデルの作製において、NC加工機による立体加工技術の構築を行い、ものづくりにおける高速化と効率化を図る。

2. 試作

NC加工機には3軸加工機の大阪機工(株)製 NCフライス盤 VM5- を使用した。試作モデルの形状には、図2のモデルを(株)セイジ ャン製3次元CAD φ ステーションにより3次元データを作成し、試作用材料として新日本石油化学(株)・UMG ABS(株)製 ケミカルウッドを使用した。

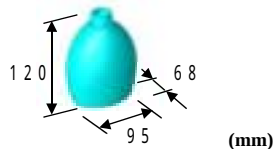
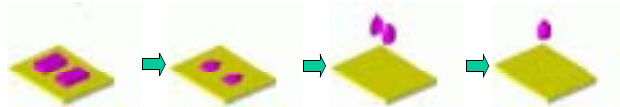


図2 試作モデル (CADモデル)

試作方法としては、成型品等を試作する場合立体的な形をしているため、裏表を加工する必要があり、次の3通りの加工方法にて、それぞれに応じたジグを作成し、切削加工による試作を行った。

パーティングラインで半分ににして、それぞれ加工を行い後で張り合わせる半割加工。



材料の周囲に枠を残して、その枠と切削形状をつないでおくサポートをつけ、つながれた状態で裏表を加工する両面加工。



材料を回転させて、その周囲を削りだしていく回転加工。



3. 結果と考察

NCフライス盤による試作モデルを製作することができた (図3)。形状寸法等は通常工具のオフセット等での調製となるが、今回の場合使用したジグの把持力によるものが大きいと思われる。最終的には手仕上げが必要であるが、試作品としては十分なものであると思われる。よって、試作したいモデル形状に一番最適な姿勢で行える加工方法を選択し加工を行えばよい。



半割加工

両面加工

回転加工

図3 試作モデル(切削モデル)

また、光造形装置のように積層して試作を行うのではなく、材料を削り出していく方法であるため形状的には不可能な物もある。しかし、光造形モデルでは試作品の大きなモデルを作る場合、強度を必要とする場合などに問題があり、これらを立体加工により試作モデルを作製することで補うことができる。今後は、立体形状物を作製する立体加工技術をいかして、医療・福祉関係など個人にあった形状を必要とするような既存製品からの複製を行うリバースエンジニアリング技術の確立に努めたい。

*システム技術部

環状ポリエーテル骨格を有する *myo*-イノシトール- ビスフェルラ酸エステル誘導体の合成とその性質

細田朝夫 ^{*1}, 小林俊一 ^{*2}, 野村英作 ^{*1}, 三宅靖仁 ^{*1},
名坂紀充 ^{*2}, 幸崎義一 ^{*2}, 谷口久次 ^{*1}

要 旨

myo-イノシトール-1,3,5-オルトフェメートにフェルラ酸 2 分子を対面する形で結合させ、さらにフェルラ酸のフェノール性ヒドロキシル基をポリエーテル鎖で連結した新規化合物 **1** を合成した。化合物 **1** とアルカリ金属イオンとの錯体形成について NMR,ESI-MS を用いて検討した。その結果、化合物 **1** は、カリウムイオンと 1:1 のモル比で錯体を形成することが明らかとなった。

1. はじめに

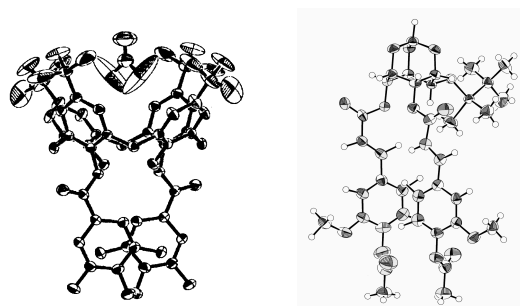
myo-イノシトールおよびフェルラ酸は、いずれも米糠から大量に得られる物質であり、環境にやさしい再生可能資源として、その利用がおいに期待されている。そこで、本研究では、これらの物質を機能性材料に応用するための研究の一環として、*myo*-イノシトールとフェルラ酸からなる新規なホスト化合物を設計し、その合成とアルカリ金属イオンに対する錯体性能に関する検討を行った。

・分子設計について

我々のグループでは、*p*-*t*-ブチルカリックス[4]アレーンのヒドロキシル基に没食子酸を導入した 1,3-ジエステル誘導体(図 1a)が、銀イオンと特異的に錯体を形成することを明らかにしている。¹⁾ この化合物は、没食子酸 2 分子が近距離で対面する分子構造を有することが特徴である。

一方、フェルラ酸と *myo*-イノシトールからなる新規化合物の合成研究の過程においては、*myo*-イノシトールオルトフェメート誘導体にフェルラ酸 2 分子を結合させた化合物を合成している。²⁾ この化合物は、図 1b に示した通り、フェルラ酸 2 分子が近距離で対面する分子構造を有することから、カリックスアレーン誘導体と同様に、金属イオンなどに対し特異的な錯形成能を発揮することも期待できる。

ところで、Sureshan らは *myo*-イノシトールオルトフェメートの 4 位と 6 位のヒドロキシル基にポリエーテル鎖を導入した化合物を合成し、

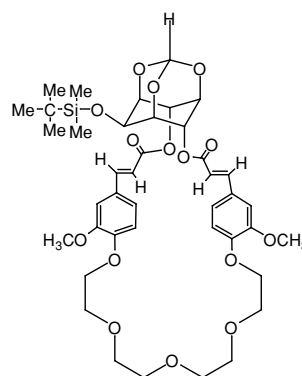


(a) カリックスアレーン誘導体 (b) ビスフェルロイル *myo*-イノシトール誘導体

図1. カリックスアレーン誘導体およびビスフェルロイル *myo*-イノシトールオルトフェメート誘導体の構造

この化合物がリチウムイオンと選択的に錯体を形成することを報告している。³⁾

そこで、今回の検討では、これらの化合物の特徴を取り入れた新規化合物 **1** を設計した。



^{*1} 化学技術部, ^{*2} 南海化学工業株式会社,

この化合物はフェルラ酸のフェノール性ヒドロキシル基をポリエーテル鎖で連結した環状構造を有することが特徴であり、我々は、特定のアルカリ金属イオンに対する選択的な錯体形成能を期待した。

2. 実験

2-1. 化合物 1 の合成

化合物 1 は Scheme 1 に従い既知化合物 2²⁾ から合成した。得られた化合物の構造は NMR, IR 単結晶 X 線回折により確認した。単結晶 X 線回折による構造は図 2 に示した通りである。

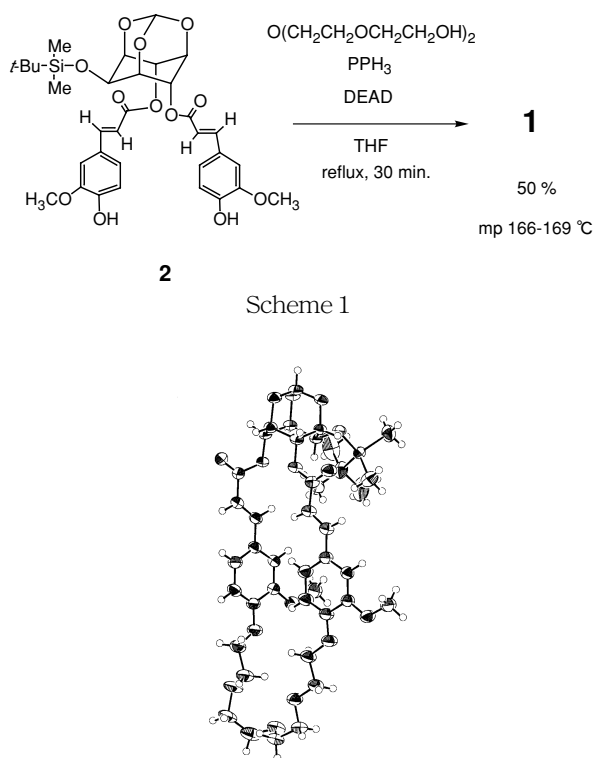


図 2. 化合物 1 の構造 (ORTEP 図)

2-2. アルカリ金属イオンとの錯体形成能の評価

2-2-1. NMR による評価

化合物を重アセトンに溶解し、各種アルカリ金属のピクリン酸塩（リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム）を添加し室温で NMR スペクトルを測定した。

2-2-2. エレクトロスプレーイオン化-質量分析による評価 (electrospray ionization mass spectrometry; ESI-MS)

化合物および 5 種類のアルカリ金属のピクリン酸塩（リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム）をアセトンに溶解し、直接導入法により測定を行った。

3. 結果および考察

今回合成した化合物 1 および原料である化合物 2 について、まず、NMR による検討を行った。

その結果、化合物 1 は図 3 に示したとおり、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムイオンの添加によるケミカルシフトの変化が観測された。一方、ポリエーテル鎖の無い化合物 2 はアルカリ金属イオンとの相互作用が確認されなかった。

そこで、化合物 1 について、カリウムイオンの添加量とケミカルシフトの変化を調査した。

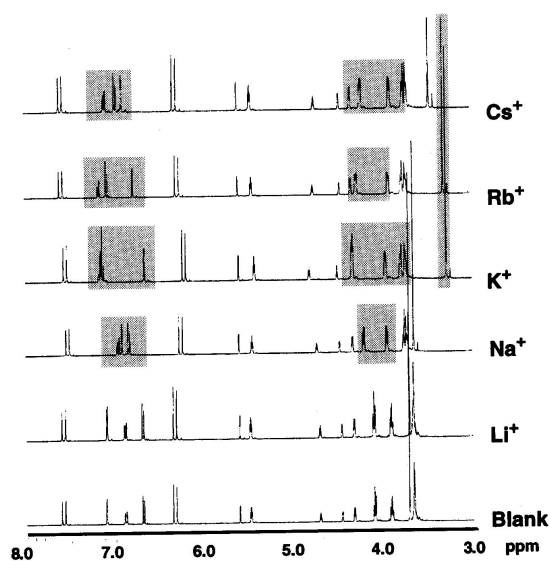


図 3. アルカリ金属ピクレート存在下での化合物 1 の ¹H NMR スペクトル(400 MHz, 室温)

その結果、図 4 に示した通り、ピクリン酸カリウムの添加に伴い、芳香環に結合した OCH₃ (3.6 ppm) と Ha (7.0 ppm) が高磁場へ、エーテル鎖のプロトンが低磁場へ大きく変化することが明らかとなった。このようなスペクトルの変化は、ナトリウム、ルビジウム、セシウムイオンを添加した場合も同様に観測されたが、その変化はカリウムイオン添加時が最も顕著であることが分かった。また、いずれの場合もスペクトルの変化は、モル比が 1:1 のところで停止することも明らかとなった。

さらに、金属イオンとの相互作用によるスペクトルの変化が、既報⁴⁾ のフェルラ酸誘導体とアルカリ金属イオンとの相互作用で見られた変化と同様であることが分かった。従って、化合物 1 はアルカリ金属イオンと 1:1 で錯体を形成し、その際の構造は、図 5 に示した様に CH- π 相互作用により安定化された構造であることが推察された。

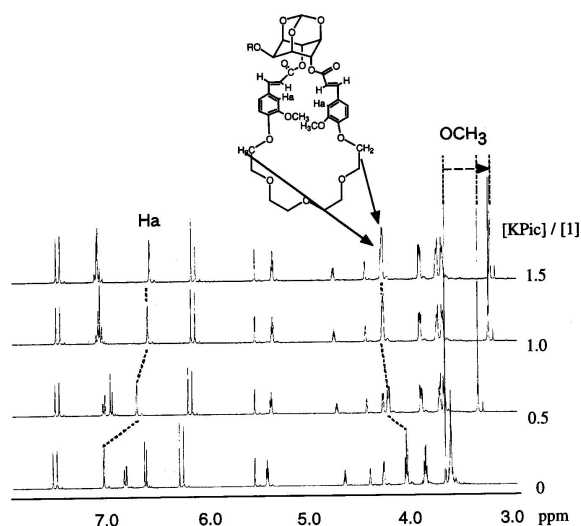


図4. ピクリン酸カリウム添加による化合物 **1** の ^1H NMR スペクトルの変化 (400 MHz, 室温)

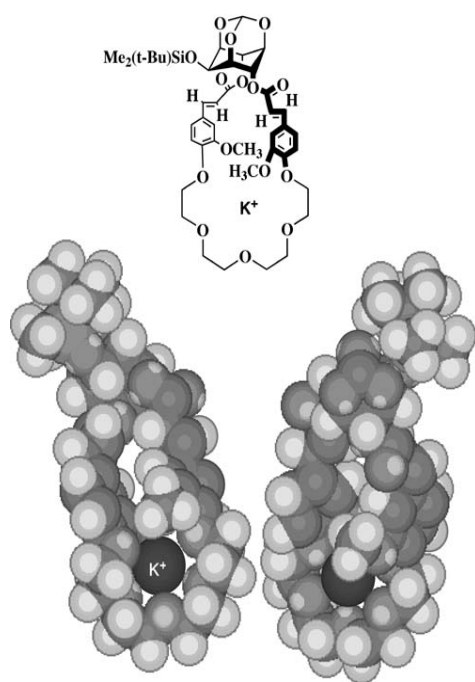


図5. カリウムイオンとの錯体 (予想図)

次に, ESI-MS を用いて化合物 **1** とアルカリ金属イオンとの錯体形成について検討した.

ESI-MS は, ソフトなイオン化を特徴とする質量分析法の一種であり, 金属錯体や分子会合体などの分析にも用いることができる有用な方法である. そこで, この方法を用い, アセトン中での化合物 **1** と各種アルカリ金属イオンとの錯体形成について検討を行った.

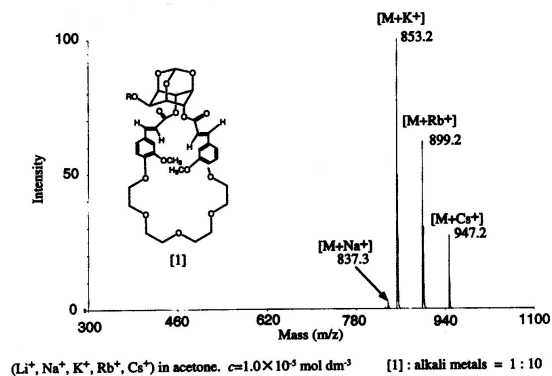


図6. 化合物 **1** およびアルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) を含有するアセトン溶液の ESI-MS スペクトル

その結果, 図 6 に示した通り, それぞれのイオンとの 1:1 錯体のピーク ($\text{M}+\text{Na}^+=837.3$, $\text{M}+\text{K}^+=853.2$, $\text{M}+\text{Rb}^+=899.2$, $\text{M}+\text{Cs}^+=947.2$) のみが観測されることが明らかとなった. そして, カリウムイオンとのピークが最も強く観測され, 次にルビジウム, セシウム, ナトリウムの順であることが分かった.

以上の結果および NMR 測定の結果から, 今回設計/合成した新規化合物 **1** は, アルカリ金属イオンの中ではカリウムイオンと選択的に 1:1 のモル比で錯体を形成しやすいことが強く示唆された.

4. 参考文献

- 1) E. Nomura, A. Hosoda, H. Taniguchi, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 779–781.
- 2) A. Hosoda, Y. Ozaki, A. Kashiwada, M. Muthoh, K. Wakabayashi, K. Mizuno, E. Nomura, H. Taniguchi, *Bioorg. Med. Chem.*, **2002**, 10, 1189–1196.
- 3) K. M. Sureshan, M. S. Shashidhar, A. J. Varma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 2298–2302.
- 4) Y. Miyake, A. Hosoda, M. Takagaki, E. Nomura, H. Taniguchi, *Chem. Commun.*, **2002**, 132–133.

新規光硬化性高分子材料の開発

森 一^{*1}, 久保田 静男^{*2}, 前田 拓也^{*3}

1. はじめに

感光性高分子材料は高付加価値の機能性材料として、半導体用レジストのみならず印刷用感光性樹脂、接着剤、歯科材料として多種多様な用途がある。今回新規な光硬化性高分子材料としてノルボルネン等の脂環式骨格を主鎖に有するポリマーの合成を検討した。脂環式骨格を有することで寸法安定性に優れた、ガラス転移点の高い材料が得られるものと期待される。¹⁾

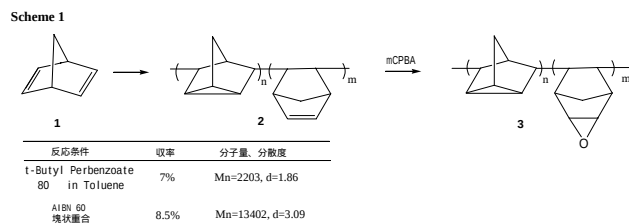
具体的には脂環式骨格を有するモノマーとして、ノルボルネン誘導体、2,5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエンを用い、それらの単独重合或いはまたはアクリル系モノマーとの共重合を検討することとした。

2. 実験

重合反応は封管中、開始剤を 0.1～1% 用いて行った。反応終了後、反応混合物を大量のメタノールに投入し、生成したポリマーを沈殿させた。沈殿物を濾過、減圧乾燥した後重量を測定し収率を算出した。

3. 結果

ベンゼン中、BPO (Benzoyl peroxide) を開始剤として 60 で、上記脂環式骨格を有するモノマーとアクリル系モノマーとの共重合を検討した。その結果、重合物の収率も低く、また残念なことにコポリマー中にはほとんど脂環式骨格が含まれていなかった。そこで、上記脂環式モノマーの中でも比較的反応性の高い 2,5-ノルボルナジエン 1 の単独重合を検討した結果、数平均分子量 2000 程度のオリゴ



マーが得られた (Scheme 1)。¹H NMR スペクトルにおける積分値の比較から合成オリゴマー中にはクアドリシクリン骨格とノルボルネン骨格を有する化合物が約 4:1 の比率で存在することが判明した。

重合条件についてさらに詳細に検討した結果、AIBN を開始剤に用い、60 で塊状重合を行うことにより数平均分子量で 10000 以上のポリマーが得られた。

また 2,5-ノルボルナジエンとアクリル系モノマーとの共重合についても、80 で t-Butyl perbenzoate) を開始剤として用い検討した。代表例として 2,5-ノルボルナジエン (ND) とメタクリロニトリル (MAN) の共重合の結果を Table 1 に示す。表より 2,5-ノルボルナジエンの仕込み比が大きい場合にはノルボルネン骨格が 20% 程度含まれたコポリマーが得られることがわかる。

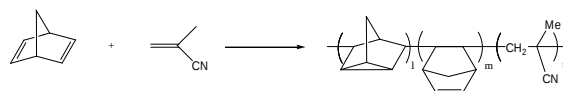


Table 1 2,5-ノルボルナジエンとメタクリロニトリルとの共重合の結果

MAN/mol	ND/mol	収率	重合物中のMANの割合 (mol%) ^a	Mn	d
0.03	0	9 %	100	— ^b	—
0.025	0.005	6 %	98	— ^b	—
0.02	0.01	9 %	97	— ^b	—
0.015	0.015	6 %	97	— ^b	—
0.01	0.02	6 %	88	7522 ^c	3.91
0.005	0.025	2 %	79	4388 ^c	2.46
0	0.03	7 %	0	2203 ^d	1.86

^a determined by NMR ^b 有機溶媒に難溶のため測定困難 ^c in DMF(1ml/min) PEO 標準 ^d in THF(1ml/min) PS 標準

続いて合成したポリマーへの反応性官能基 (エポキシ基) の導入を検討した。2,5-ノルボルナジエンホモポリマー 2 に対してジクロロメタン中、酸化剤として mCPBA を作用させることにより目的とするエポキシ化物 3 が得られた。

エポキシ化物 3 をフィルム状にすることは困難であったため、光硬化テストは溶液状態で行った。トルエン中で 3 に、光酸発生剤 (みどり化学製 DTS-102)、テトラエチレングリコールを加え、UV ランプ (365nm) を照射した後、80 に加熱することにより硬化物が得られることを確認した。

参考文献

- 1) A. Hakutani, M. Shishido, T. Ishihara, and H. Yashima, JP patent H8-134015(1996).

微生物を用いた化学物質の有害性(変異原性)試験

阪井幸宏* 高辻渉*

要 旨

化学物質などの変異原性(ガン原性)を調べる試験である変異原性試験は、化学物質などの遺伝毒性およびがん原性を予測することを目的として現在実施されている。Ames 試験は本邦の薬事法ガイドライン、農薬取締法ガイドラインにも変異原性試験として取り上げられ、また、労働安全衛生法ガイドラインでは、Ames 試験の結果を評価したうえで、変異原性の比較的高い物質について、染色体異常試験を追加するよう指導されている。

このように化学物質を製造・使用する場合、変異原性試験は欠かせないものであり、化学業界からの要望が高い試験であるため、当センターでの変異原性試験実施のための技術修得を行った。

1. はじめに

変異原性とは、遺伝子の質的变化による遺伝子突然変異ばかりでなく、染色体の形態的、数量的変化による遺伝情報の異常をも含む。遺伝的傷害の実体は、生殖細胞における突然変異の誘発である。

これら突然変異の多くは、その作用発現が個体の生存にとって有害であることが知られており、その観点から遺伝毒性として問題になる。すなわち、ヒトに対する化学物質のさまざまな影響のうちで、急性または慢性の毒性は機能障害や形態異常として身体的に直接目に見える形で現れてくるので、容易にその有害性を認識できる。しかし、遺伝的傷害についてはその影響が早くて子の代、大部分は数代から十数代にならないと実害として現れず、その発現は潜在的で、しかも緩慢である。このことから遺伝毒性に対して、我々は後代に憂いを残さないように対処する必要がある。

突然変異が生体の生殖細胞に生じた場合、遺伝毒性が、また、体細胞に生じた場合、がん化が誘発される原因と見なされている。この突然変異を誘起する化学物質などへの暴露に対処するため、各種の化学物質などの変異原性をあらかじめ

調べることは、ヒトの健康の保持・増進のために重要なことである。

2. 実験

2.1 Ames 試験

2.1.1 使用菌株

Salmonella typhimurium TA98
Salmonella typhimurium TA100
Salmonella typhimurium TA1535
Salmonella typhimurium TA1537
Escherichia coli WP2 *uvrA*

2.1.2 実験方法

Ames 試験については、労働省安全衛生部化学物質調査課編「新・微生物を用いる変異原性試験ガイドブック・がん原性のスクリーニング手法として」に従い行った。

陽性対照で用いる物質および廃水処理実験による処理水を用いて行った。

2.2 変異原性試験試薬キット・ウムラック

2.1.2 特徴

ウムラックの特徴として次のようなことが挙げられる。

・ウムラックは、医薬品・化学物質・食品・水など生

活・労働環境にある物質についての変異原性の有無を簡便に、多数迅速に測定できる。

・その結果は変異原性試験の主流として現在用いられている Ames 試験や癌原性試験の結果とよく相関している。

・菌体や S9-Mix を凍結乾燥してあり、マイクロタイタープレート上で反応が見られるようにキット化してあり、無菌操作も不要なので Ames 試験より更に短時間に簡便な試験が可能。

・試験菌株は一株のみで十分な結果が得られ、Ames 試験で数株以上の試験菌株を用いた結果と同等以上の成果が期待できる。

・現在、変異原性試験の主流は Ames 試験ではあるが、umu-テストはドイツにおいて排水中の安全性評価の方法として正式に採用 (DIN38415-3)され、また ISO においても排水の安全性試験に採用される予定となっている。

・ウムラックはすでに、大手製薬会社において製剤の安全性評価、国立の研究機関において生体材料設計などに使用されている。また大学においても各種研究に幅広く使われている。

2.2.2 実験方法

変異原性試験試薬キット・ウムラックについては、マニュアルの操作手順に従い行った。

陽性対照で用いる物質および廃水処理実験による処理水を用いて行った。

3. 結果

3.1 Ames 試験

5株全てにおいて優良な試験結果を得ることができた。陽性対照物質については、菌株によって感受性が異なるため、菌株によって適正濃度を把握しておかなければならない。また、この濃度は実験条件により異なってくるため、ある程度の経験を必要とするものであった。表1に *Salmonella typhimurium* TA98 TA100 を用いて陽性対照物質 2 アミノアントラセンの濃度検索試験を行った結果を示す。S9 Mix(-)が代謝活性化法によらないもので、S9 Mix(+)が代謝活性化法によるものである。この物質はそのままでは変異原性を示さないが、代謝活性化されて初めて変異原性を示す物質であり、試験結果は優良であることがわかる。

		TA98		TA100	
S9 Mix (-)	PO4	24 30	27	117 163	140
	0.5	28 30	29	137 149	143
	1	27 43	35	134 192	163
	5	49 69	59	255 264	260
	DMSO	19 20	19.5	122 140	131
S9 Mix (+)	PO4	28 29	28.5	115 122	119
	0.5	92 116	104	210 229	220
	1	284 301	293	362 380	371
	5	3268 3628	3448	2488 2694	2591
	DMSO	35 39	37	105 118	112

表1. Ames 試験結果

廃水処理水を用いた試験では変異原性が陰性であり、我々の行っている廃水処理実験では変異原性物質ができていないことが証明された。

3.2 変異原性試験試薬キット・ウムラック

陽性対照物質を用いた試験は優良な結果を得た。Ames 試験では4日ほどかかる試験が1日(朝はじめて夕方に結果が出る)と、結果が出るのが速く、かつ操作も Ames 試験ほど手間のかかるものではなかった。試験管やフラスコなどいっさい使わないので、洗い物や器具の汚染(陽性対照物質は強力な発ガン性物質であるため)がないのが、操作する側には魅力的である。廃水処理水を用いた試験でも変異原性が陰性であり、Ames 試験結果と同様であった。

4. まとめ

環境問題がクローズアップされ、化学物質の届出以外に排水処理にも変異原性物質等の規制が加えられる可能性もある。今後、変異原性試験が研究活動および県内企業への貢献ができるよう準備を進めているところである。

5. 参考文献

- 1) 労働省化学物質調査課編:「新・微生物を用いる変異原性試験ガイドブック」
- 2) 日本薬学会編:「衛生試験法・注解 2000」

汚泥付着固定化材を用いた染色廃水からの窒素除去

山際秀誠^{*1}, 高辻 渉^{*2}, 阪井幸宏^{*2}, 中岡元信^{*3}, 加藤久棋^{*4}

要 旨

曝気槽に汚泥付着固定化材を投入することにより、好気槽中での窒素除去が可能である廃水処理技術について、種々の因子が硝化に与える影響を模擬染色廃水を用いて検討した。この結果、染色廃水に馴養された汚泥を用い、かつ無機態炭素を添加した場合に最大の硝化能力 73%を達成した。しかし、染色廃水を用いた場合には運転開始後約 20 日前後で硝化能力が低下し、その安定性に課題を残した。

1. 緒言

瀬戸内海等の閉鎖性水域の水質保全を目的に、第 5 次水質総量規制において総合的な汚濁負荷削減対策を推進することになり、従来の COD に加え、窒素およびリンについても総量規制の対象になった。これにより尿素有大量に使用している和歌山市の染色業では、排水の窒素除去が大きな問題となっている。生物処理法による窒素除去では、汚泥滞留時間を長くする必要があり、このため固定化法^{1),2)}や膜分離法³⁾などが研究されている。また、硝化菌と脱窒菌を同時に固定化することにより、好気条件下で硝化・脱窒を同時に行う方法⁴⁾も研究されている。

我々は不織布を固定化担体として用いる固定化材を開発し、このシステムを曝気槽に投入することによって、模擬下水からの窒素除去が可能となる廃水処理システムを開発した^{5),6),7)}。ここでは、上記廃水処理システムを用いて染色廃水の硝化・脱窒を行い、硝化に与える因子(汚泥、無機炭素)について検討した。

2. 実験材料並びに方法

2. 1 供試汚泥

和歌山市終末処理場および染色業(A社)の返送汚泥をそれぞれ適当に希釈して使用した。

2. 2 不織布

日本バイリーン(株)製の不織布 MB-T9P(ポリエステル繊維を 4 ビニルピリジンスチレンコポリマー 4 級化塩に含浸、厚み 9 mm)を用いた。

2. 3 固定化材(SSC)

Fig. 1 に使用した固定化材を示した。不織布は固定化材の両面に 3 枚ずつセットし、フレームで保持体に固定した。固定化材側面に取り付けた不織布の面積は、 50cm^2 ($10\text{cm} \times 5\text{cm}$) である。固定化材の水平方向の内部断面積は 16.5cm^2 ($5\text{cm} \times 3.5\text{cm}$) である。廃水

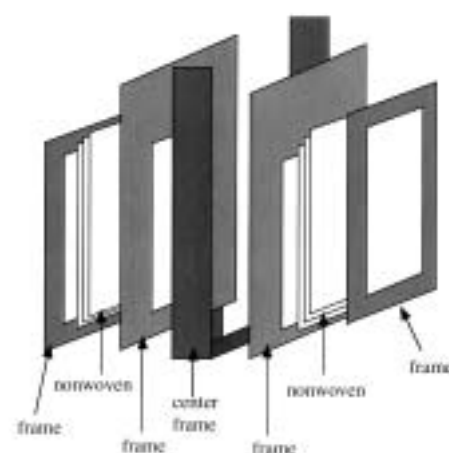


Fig. 1 Frame for nonwoven support-surrounded cell (SSC).

および空気は不織布を通してのみ固定化材内部に入る。

2. 4 供試廃水

Table 1 に使用した模擬染色廃水の組成を示した。無機態炭素源の量を変化させるために炭酸水素ナトリウムの添加量を変化させた。

• Urea	0.40 g
• NaHCO ₃	0 or 0.40 g
• Sodium Alginate (5%)	1.72 g
• Starch	0.40 g
• m-Nitrobenzensulfonic acid sodium (20%)	0.20 g
• Cibacron Red P-B (33%)	6.0 mg
• Procion Blue P-GR (40%)	5.2 mg
• Kayacron Yellow P-M3R (33%)	6.0 mg

Table 1 Composition of synthetic dyeing waste water.

2. 5 固定化材を用いた連続硝化・脱窒試験

適量の返送汚泥と模擬染色廃水を曝気槽(縦 9 cm, 横 29cm, 深さ 19cm, 容積 3.85 L)に添加し、そこに

^{*1}皮革分場, ^{*2}化学技術部, ^{*3}総務企画部

^{*4}中紀精機(株)

固定化材を投入し，1日間空気曝気（1.5～4 L/min）することで汚泥を不織布に付着固定化させた．その後，空気曝気を行いながら滞留時間1日で模擬染色廃水を供給した．試験装置の模式図を Fig. 2 に示した．廃水は固定化材内部に供給した．

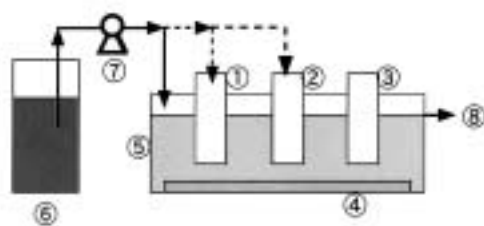


Fig. 2 Schematic diagram of bench scale reactor using SSC.

①～③：SSC，④：aeration instrument，⑤：aeration tank，
⑥：influent storage tank，⑦：feed pump，⑧：effluent

2. 6 分析方法

アンモニア態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）はインドフェノール青吸光光度法により定量した（Japanese Standards Association, 1998）．酸化態窒素（ NOx-N ，硝酸態窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）+亜硝酸態窒素（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ））は銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により定量した（Japanese Standards Association, 1998）．全窒素（TN），全炭素（TC）および無機態炭素（IC）は酸化触媒処理付属のガスクロマト装置（SUMIGRAPH GCT-12，（株）住化分析センター製）で測定した．有機態炭素（TOC）は TC から IC を差し引いて求めた．

3. 結果と考察

3. 1 模擬染色廃水を用いた硝化・脱窒

和歌山市終末処理場の汚泥を使用した模擬染色廃水の連続硝化・脱窒試験を行った（RUN 1）．初期 MLSS 濃度は 2500mg/L であった．また，原水の投入は2カ所（Fig. 2 の および ）であった．Fig. 3 に結果を示す．この結果，運転時間が 15 日目までは処理水中の各形態の窒素濃度は平均で全窒素（ TNeff. ）：199mg/L，酸化態窒素（ NOx-Neff. ）：32mg/L であった．また，初期全窒素量を TNinf. とすると $(\text{TNinf.} - \text{TNeff.}) / \text{TNinf.}$ で表される窒素除去率は平均 8 % であり，この時の硝化率 $(\text{NOx-Neff.} + (\text{TNinf.} - \text{TNeff.})) / \text{TNinf.}$ は平均 23 % であった．これらの値は我々の以前の模擬下水を用いて硝化・脱窒を行った場合の窒素除去率平均約 75 %，硝化率平均約 90 % を大きく下回る結果となった．さらに，15 日目以降， TNeff. および NOx-Neff. の値が共に減少しているが，脱窒によるものではなく，硝化能力が落ちたことにより処理液中のアンモニア濃度（ $\text{NH}_4\text{-Neff.}$ ）が

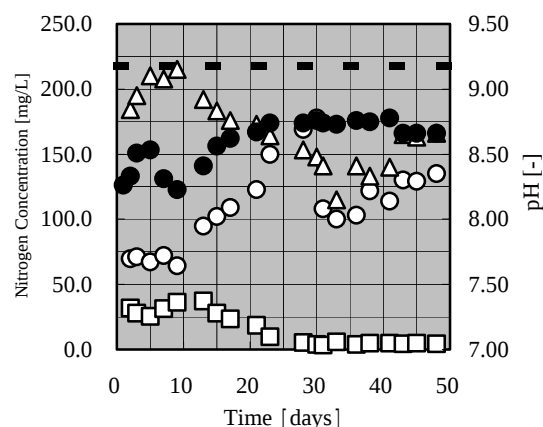


Fig.3 Changes in effluent nitrogen concentration during nitrification treatment of synthetic dyeing waste water (RUN1):30 ;InfluentTN = 218 mg/L.

Symbols: ○ , $\text{NH}_4\text{-Neff.}$; □ , NOx-Neff. ; ● , TNeff. ; ▲ ,pH.

増加すると共に，pH が上昇しアンモニアストリッピングが起こっているものと推測される．これらの原因としては使用した汚泥が終末処理場由来のものであるため，染色廃水に対する硝化活性および安定性が低いことが考えられた．

3. 2 汚泥による硝化・脱窒への影響

染色廃水に対する硝化・脱窒処理についてその効率と安定性を改善することを目的とし，染色廃水に馴養されている染色業（A社）の返送汚泥を用いて，連続硝化・脱窒試験を行った（RUN 2）．初期 MLSS は 5000mg/L であり，原水は2カ所（Fig. 2 の および

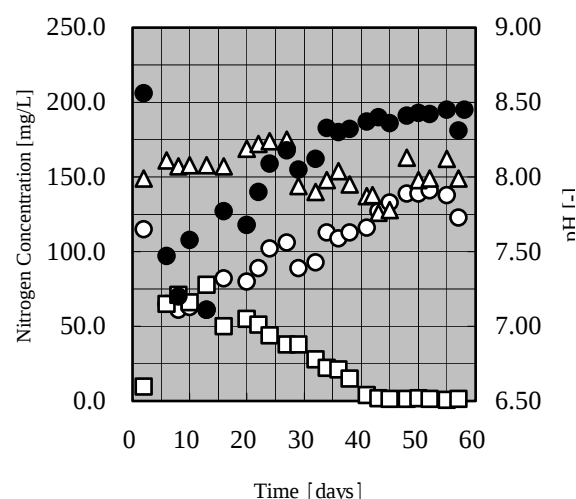


Fig.4 Changes in effluent nitrogen concentration during nitrification treatment of synthetic dyeing waste water (RUN2):30 ;InfluentTN = 211mg/L.

Symbols: ○ , $\text{NH}_4\text{-Neff.}$; □ , NOx-Neff. ; ● , TNeff. ; ▲ ,pH.

に投入した。結果を Fig. 4 に示す。この結果、運転時間が 20 日頃までは平均 $T_{Neff.}$ は 158mg/L で窒素除去率は 29%, $NOx-N_{eff.}$ は 64mg/L で硝化率は 56% でほぼ一定であった。20 日目以降の $T_{Neff.}$ の減少は、RUN 1 と同様に硝化能力が落ちて、アンモニアストリッピングが起こっているものと考えられる。このことから、染色廃水に馴養された汚泥を用いることにより、硝化率および窒素除去率は改善されるが、その安定性はほとんど改善されないことが確認された。

3. 3 無機態炭素添加による硝化・脱窒への影響

さらなる硝化・脱窒の効率アップと安定性の向上を目指し、模擬染色廃水に硝化菌の栄養源となる無機態炭素(炭酸水素ナトリウム)を添加した系での連続硝化・脱窒試験を実施した(RUN 3)。初期 MLSS は 4000mg/L であり、原水の投入は 1 力所 (Fig. 2 の) であった。結果を Fig. 5 に示す。この結果、運転時間が 25 日頃までは平均 $T_{Neff.}$ は 144mg/L で窒素除去率は 12%, $NOx-N_{eff.}$ は 99mg/L で硝化率は 73% であった。RUN 2 と比較して、硝化率が高くなっているにもかかわらず、窒素除去率が低くなったのは、原水の投入箇所が RUN 2 では 2 力所であるのに対し、RUN 3 では 1 力所であるためである。25 日目以降、 $T_{Neff.}$ および $NOx-N_{eff.}$ とともに徐々に減少した。この点についても、 $NH_4-N_{eff.}$ が上昇していることから、これまでの試験結果と同様にアンモニアストリッピングが起こっているものと考えられた。

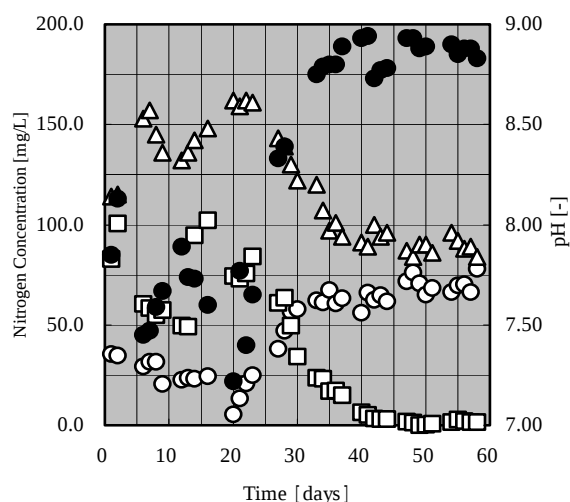


Fig.5 Changes in effluent nitrogen concentration during nitrification treatment of synthetic dyeing waste water (RUN3): 30 ; Influent TN = 169mg/L.

Symbols: ○, $NH_4-N_{eff.}$; □, $NOx-N_{eff.}$; ●, $T_{Neff.}$; △, pH.

4. まとめ

模擬染色廃水を用いて硝化・脱窒を行った場合、の

結果をまとめると以下ようになる。

終末処理場の活性汚泥を用いると、硝化能力が 2 割程度と低く、またその安定性も悪かった。

染色廃水に馴養されている染色業 A 社の活性汚泥を用いると、硝化能力が 5 割程度と改善されたが、その安定性には効果はなかった。

硝化菌の栄養源となる無機態炭素を添加することにより、硝化能力はさらに高くなり、73% の硝化率が得られたが、やはりその安定性についての効果はなかった。

以上、ここでは生物処理法により窒素除去を行う場合に最大の課題となる硝化について検討を行ってきたが、今後もさらに効率よく、かつ安定性の高い硝化が可能となる運転条件の確立を目指す。

参考文献

- 1) K. Furukawa, A. Ike, S. Ryu and M. Fujita : Nitrification of NH_4-N Polluted Sea Water by Immobilized Marine Nitrifying Sludge (AMNS). J. Ferment Bioeng., 76, 6, 515-520 (1993)
- 2) T. Yu-Li : Inhibitor Evaluation with Immobilized Nitrobacter agilis Cells. Appl. Environ. Microbiol., 52, 1, 231 (1986)
- 3) T. Tashiro, Y. Suwa and T. Yamagishi : Ammonium oxidation by an activated sludge process with cross flow filtration. Hakkokogaku, 68, 31-34 (1990)
- 4) E. Kokufuta, M. Yukishige and I. Nakamura : Coimmobilization of Nitrosomonas europaea and Paracoccus denitrificans Cells Using Polyelectrolyte Complex-Stabilized Calcium Alginate Gel. J. Ferment. Technol., 65, 6, 659-664 (1987)
- 5) 高辻渉, 阪井幸宏, 中岡元信 : 和歌山県工業技術センター平成 12 年度研究報告, p23
- 6) 高辻渉, 阪井幸宏, 中岡元信 : 和歌山県工業技術センター平成 13 年度研究報告, p23
- 7) W. Takatsuji, M. Nakaoka, Y. Sakai and K. Furukawa : Novel Nitrogen Removal Process Using Attached Activated Sludge. Japanese. J. Wat. Treat. Biol., 38, 4, 211-218 (2002)

地域産業技術を活用した青果物整列装置の開発

坂下勝則^{*1}，徳本真一^{*2}

要 旨

本研究では，振動搬送による青果物を搬送・整列させる自動装置の開発を行った．振動搬送には，斜め上方向に伸びたゴム柱が一面に配置された，特殊ゴムシートの搬送板を用いて，ある程度密集した物体を，任意の方向に分離・整列・搬送する手段について検討し提案した．さらに，振幅，周波数などの条件の変化による，搬送速度の変化を計測し評価を行った．

1．はじめに

和歌山県において，農産物の生産における作業の効率化は重要な課題である．ここ 10 年来，農作物における消費者への安全性が叫ばれており，従来までは農協が行っていた，農作物の搬送・選別・パック詰めなどを生産者自身が行い，管理することが必要となった．これにより生産者の負担が増加し，これらの作業の自動システム化が望まれているようになった．

本研究では，青果物を搬送・整列させる自動装置の開発である．本研究では，具体的にシントウの振動搬送・整列を目標とし，安価な装置の開発を目指す．振動搬送には，斜め上方向に伸びたゴム柱が一面に配置された，特殊ゴムシートの搬送板を用いる．

本研究の目標として，（１）特殊ゴムシートを用いた振動搬送の測定および評価，（２）民生部品流用による振動発生機構の試作開発，（３）振動搬送のメカニズムの理論化，（４）振動搬送による，ししとうの分離・整列システムの開発を設定する．

2．方向性を持つ特殊ゴムシートを用いた振動搬送

はじめに，振動搬送に用いる方向性を持つ特殊ゴムシートについて説明する．Figure.1 に，横から見たシートのイメージ図を示す．図のようにシートの表面に無数の突起が形成されている．さらにその突起は，一定の方向に傾いて形成されており，このゴムシートを上下方向に振動させると上に乗っている搬送物は突起が向いている方向へ跳ねながら移動する．この物挙動の原理としては，突起のたわみ，座屈，摩擦，衝突などが，密着に関わって生じていると推測できる．しかし現在のところ，その現象を定式的に示している資料は数少なく 1)，その現象の定式化についても今後の課題として挙げられる．

この振動搬送については，振動の周波数，振幅，シートの材質や突起の傾きや長さ，大きさ，数などの変化により搬送速度が変化する．また，搬送対象物の重量や形状などによっても搬送速度は変化する．目的の搬送物に対して，

最適な搬送速度を得るためには，これら条件のデータによる搬送速度の計測・解析を行い，データとして蓄積する必要がある．またこのデータは，今後振動搬送現象の定式化（モデル化）の際には非常に有益な資料となる．

そこで本研究では，振動搬送に関する定量的データ取得のため，振動発生機を用いた振動搬送実験を行った．



Figure.1 Concept illustration of vibrational transfer

2．1 振動搬送実験装置

振動搬送実験には，質量の異なる試料として，ケミカルウッド，光硬化性樹脂，アルミ，ステンレスの 4 種類を準備した．大きさに関しては，Table.1 に示すサイズをそれぞれ準備した．これらの試料を搬送対象として，振動の周波数や振幅を変更し，その際の搬送速度を計測し解析を行う．振動発生機はセンターにあるものを用いた．振動発生機の上に CCD カメラを取り付け，それにより物体の軌道を計測した．振動発生機には特殊ゴムシートを接着したアルミ板を装着し，ゴムシートの上下振動を実現している．装置は Figure.2 に示す．

Table.1 Test piece size

Length×width[cm]		
2×2	3×3	4×4
2×3	3×4.5	4×6
2×4	3×6	4×8

Height[cm]		
0.5	1.0	1.5



Figure.2 Experimental device of vibration

なおそれぞれの比重に関しては, ステンレス 7.8[g/cm³], アルミ 2.7[g/cm³], 光硬化性樹脂 1.2[g/cm³], ケミカルウッド 0.26[g/cm³] である.

2. 2 振動搬送解析

前節の振動試験システムから取り込んだ画像を Figure.3-(a)に示す. CCD カメラから取り込む動画はビデオフレームレートで保存されるため, 1 秒間に約 33 フレームの画像が取り込める. それら連続画像から搬送物体の位置をトレースするためには, 画像処理を行う必要がある. Figure.3-(b)に示す画像は2値化処理により物体だけを抽出したものである. 物体が抽出できれば, 下記に示す重心計算により, 各画像ごとに物体の重心を求めていけば, 物体の位置変化が時系列に求められる.

【重心計算】

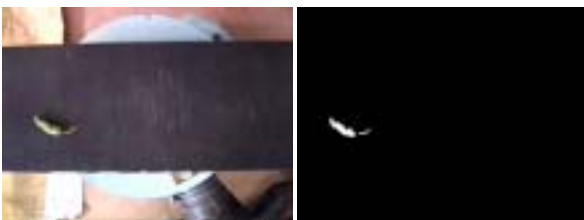
点 (i, j) における輝度値を $mat(i, j)$ とする. 重心座標 (x_g, y_g) は次式で計算できる.

$$x_g = \frac{m_x}{w}, \quad y_g = \frac{m_y}{w}$$

ここで,

$$m_x = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \sum_{i=1}^{i_{\max}} i \times mat(i, j), \quad m_y = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \sum_{i=1}^{i_{\max}} j \times mat(i, j),$$

$$w = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \sum_{i=1}^{i_{\max}} mat(i, j)$$

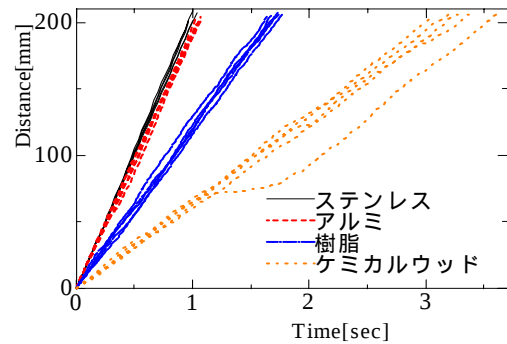


(a) (b)
Figure.3 Image processing

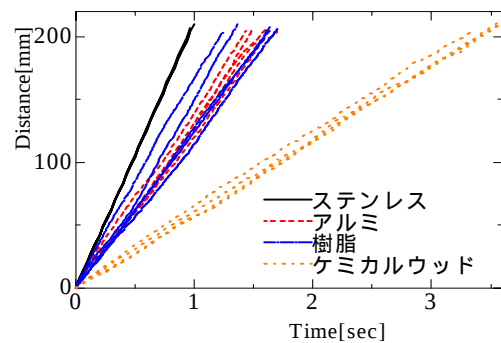
3. 振動搬送実験結果

Figure.4に計測したデータの一部を示す. 縦軸は, 試

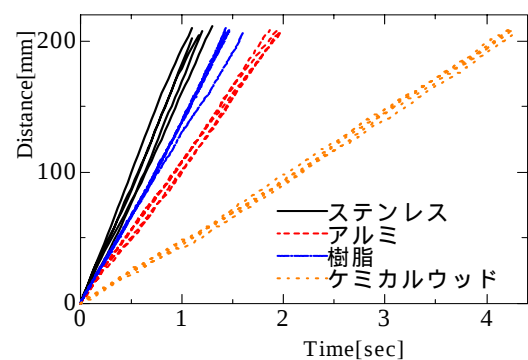
料重心の画像におけるピクセル位置を示し, 分解能は約 1.04[pixel/mm]である. 横軸は時間を示す. 試料の大きさは (a)は $3 \times 6 \times 1.5$ [mm], (b)は $3 \times 6 \times 1.0$ [mm], (c)は $3 \times 6 \times 0.5$ [mm], 振動の周波数は50[Hz], 振幅は0.5[mm-p]である. Figure.5は, 試料の大きさ(a)は $2 \times 4 \times 1.5$ [mm], (b)は $2 \times 4 \times 1.0$ [mm], (c)は $2 \times 4 \times 0.5$ [mm], 振動の周波数は50[Hz], 振幅は0.5[mm-p]での計測データを示す.



(a) $3 \times 6 \times 1.5$ [mm]

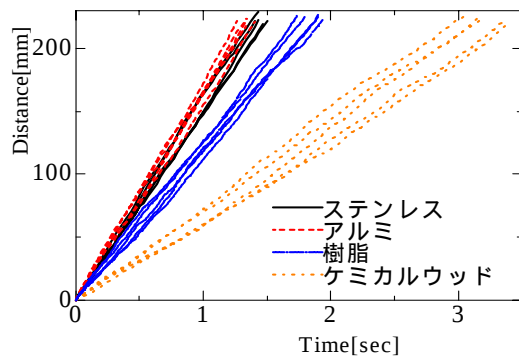


(b) $3 \times 6 \times 1.0$ [mm]

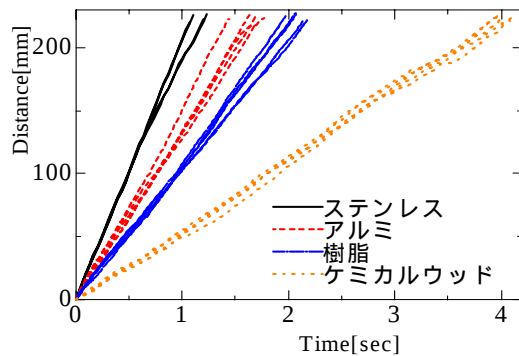


(c) $3 \times 6 \times 0.5$ [mm]

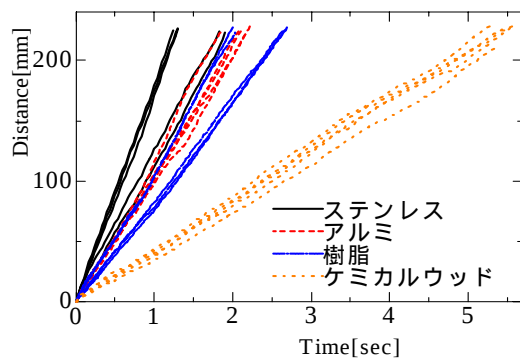
Figure.4 Result of measurement data
(Measurement condition: 50Hz, 0.5mm-p)



(a) $2 \times 4 \times 1.5$ [mm]



(b) $2 \times 4 \times 1.0$ [mm]

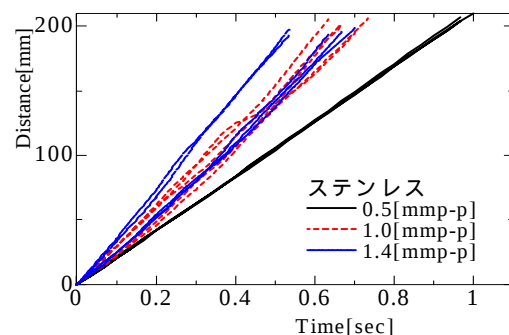


(c) $2 \times 4 \times 0.5$ [mm]

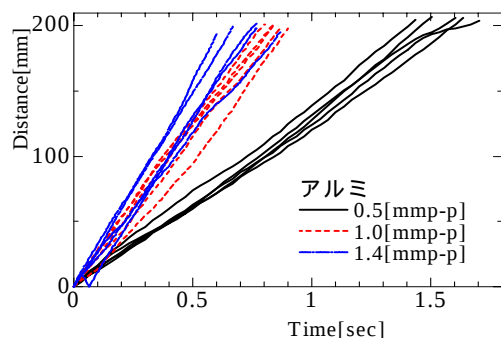
Figure.5 Result of measurement data
(Measurement condition: 50Hz, 0.5mmp-p)

これらの結果から、比重の大きい物体ほど搬送速度が大きいことがわかる。また物体の厚みが大きい（つまり重量が大きい）ものほど、搬送速度が大きいことがわかる。基本的にこの法則が成立するが、Figure.4-(a)、Figure.5-(a)に示すように厚みが大きく、なおかつ比重の大きい物体は一定の速度以上にはならない。（ステンとアルミの搬送速度がほとんど変わらない）これが生じる原因として、特殊ゴムシートの搬送力の限界が挙げられる。本ゴムシートは、傾斜した突起の部分に搬送物が接触し、搬送物の荷重が、摩擦などの釣り合いから、突起の曲げ力と圧縮力に

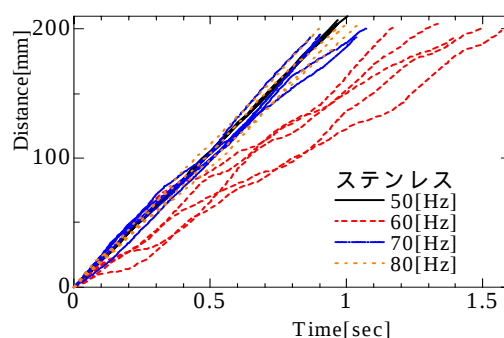
変換され、それが搬送物を跳躍する力に変わり、物体が搬送される。しかし計測結果から、搬送物体の荷重がある程度大きくなれば、搬送力は大きくなることがわかる。それは、1) 荷重が大きくなることで物体のたわみが大きくなり、そのたわみの角度の変化で摩擦と曲げのバランスが変わり、一定以上の搬送力を得ることができないため、2) 隣り合う突起の干渉によって一定以上曲がらないために搬送力が一定の大きさに収束する、3) 物体の荷重が大きくなると変形している突起と変形していない突起の高さの差より、物体が引っかかってしまい搬送力を得ることができないため、などの原因が推測できる。これらの仮説のどれかによってこの現象が生じているのか、それともそれぞれが同時に作用して現象が生じているのか、検証していないため断定することは出来ない。この原因についての検証も今後の課題といえる。またFigure.4-(b)のように比重の小さい硬化性樹脂のほうが、アルミよりも早く搬送されているなどの逆転現象が起こっている。これは試料の精度の問題がある。経験的に、より重量の大きなもののほうが、搬送速度は大きくなる。（当然先に述べたように、搬送速度はある程度で打ち切る）当然重量の軽いもののほうが搬送速度は小さくなるが、もし搬送物のシートに接触する面積が小さい場合、搬送物の全重量は接触する部分のみにかかるため、実質シートにかかる重量は大きくなる。そのため搬送速度が大きくなったのではないかと推測できる。またFigure.6は振幅の違いによる搬送を示す。 $3 \times 6 \times 1.0$ [mm], 50 [Hz] で共振搬送する。(a)はステン、(b)はアルミ、(c)は硬化性樹脂、(d)はケミカルウッドである。振幅が大きいほうが、搬送速度が大きいことがわかる。しかしながら、振幅を大きくすれば搬送物が上下方向に暴れながら動くため、それほど搬送速度は大きくならず、効率のよい搬送ではない。



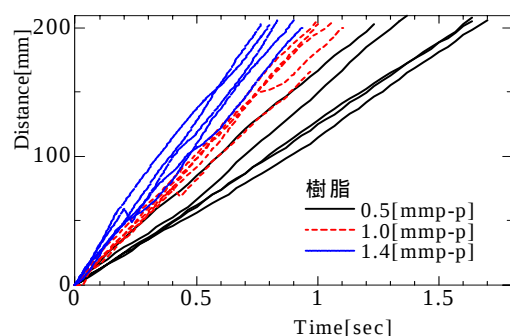
(a) Stainless



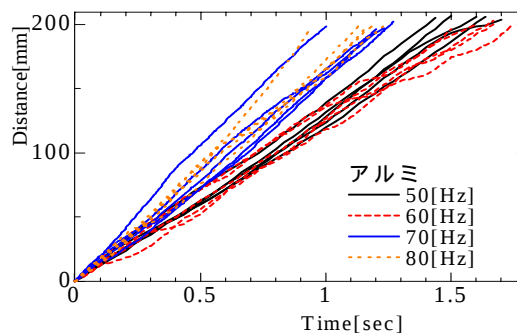
(b)Aluminum



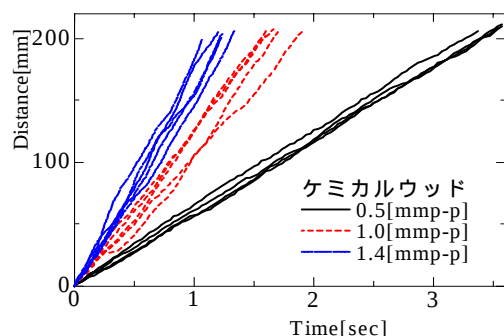
(a)Stainless



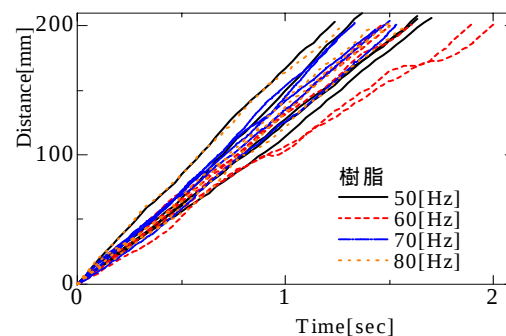
(c)Photoresist



(b)Aluminum



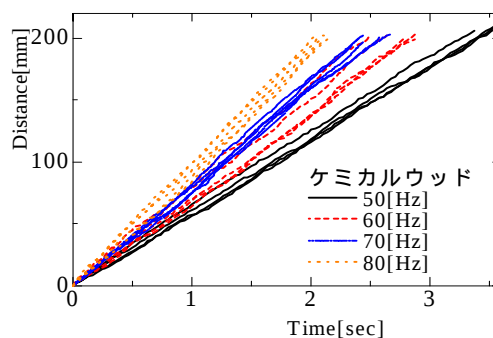
(d)Chemical wood



(c)Photoresist

Figure.6 Result of measurement data
(Measurement condition: 50Hz, $3 \times 6 \times 1.0$ [mm])

またFigure.7には振動周波数の違いによる搬送の比較を示す．基本的には周波数を大きくすれば，多少搬送速度は大きくなる傾向にあるが，物体が重いほどばたつきが大きくなり，搬送速度の変化は少ない．また(a)で顕著に表れるが，60[Hz]で搬送速度が最も低くなるが，これはシート，または振動試験機，または物体とシートとの衝突などの固有振動数がこの付近にあるため，搬送速度が下がったのではないかと推測される．



(d)Chemical wood

Figure.7 Result of measurement data
(Measurement condition: 0.5[mmp-p], $3 \times 6 \times 1.0$ [mm])
Figure.8には，計測時の画像の一部を示す．上記のよ

うに各試料の動きを、振動周波数・振幅を変更し計測を行った。これらの基礎実験により、本特殊ゴムシートを用いた場合、実験的にししとうの搬送には、50[Hz]、0.5[mm p-p]の振動があれば十分搬送できることがわかった。



Figure.8 Example of capturing image in experiments

4．分離・整列経路計画

本章では、具体的な青果物の分離と整列を行う経路の計画を行う。本研究の最終目標である、青果物の選別システム開発のためには、個々の青果物の大きさを認識し、その大きさによって選別する必要がある。しかしながら青果物の初期の状態としては、重なり合った状態で積まれている。カメラ、もしくはレーザーを使って物体の大きさを計測するためには、まずは個々の青果物を分離する必要がある。そこで1) 個々の青果物に分離、2) 個々の整列、が実現できるような搬送経路を計画する必要がある。本研究で用いている特殊ゴムシートは、突起の傾きの方向に搬送が可能であることから、適切な経路を設定することによって、非常に小さなスペースで分離・整列を実現できるというメリットがある。今回対象とする青果物はししとうであるため、ししとうの大きさ、形状に見合った搬送経路を計画する。

Figure.9 に設計した経路パターンを示す。右上が出口となる。

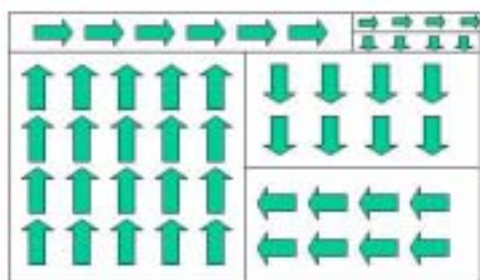


Figure.9 Example of transfer pass

上記に示した搬送経路で実験を行ったところ、経路中央上部の搬送方向が切り替わるとことにおいて、ししとうがくるくると回り出す現象が生じた。この現象は、搬送方向が90度以上異なる方向に搬送物がさし

かかった時、搬送物の異なる場所それぞれに、異なる方向に力が加わるため、搬送物が回転する形で安定してしまうからである。その周辺の搬送物も、回転している搬送物に接触しているため、同じような回転運動に引きずられてしまう。この渦のような現象を起こさないためには、その部分に壁を作る必要がある。しかしながら普通の壁を作った場合、その壁に搬送物が引っかかってしまい、搬送を妨げてしまう可能性が考えられる。壁が搬送を妨げないための一つの方法として、搬送方向に沿って動く壁を作るというのが挙げられる。壁が動けば、搬送物が引っかかることもなく、よりスムーズに搬送を行うことができる。

そこでFigure.10 に動く壁を含めた搬送経路の例を示す。

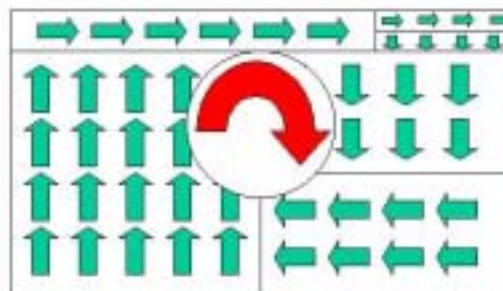


Figure.10 New transfer pass

これはFigure.9 に円形状のプラスチック製の円筒を載せた構造になっている。回転に関しては新たにアクチュエーターを取り付けたわけではなく、特殊シートの搬送力によって搬送方向に同期して動く。これにより渦の中心を消しただけでなく、重なって搬送される物体を一行に整列させながら搬送することが可能となる。

5．おわりに

本研究では、青果物を搬送・整列させる自動装置の開発を目標とし、(1) 特殊ゴムシートを用いた振動搬送の測定および評価、(2) 振動搬送による、シシとうの分離・整列システムの開発を行った。残念ながら、安価な分離・整列システムの開発や、振動搬送の定式化を行うことは時間の関係上出来なかったが、実験的手法による搬送の定性的解析や、またししとうを分離・整列するための搬送のパターンは出来ているため、この条件を満足できるハードウェアを作成することが今後の課題である。

参考文献

振動応用技術：横山 ほか共著、工業調査会

インクジェットプリントによる透かし模様表現

解野誠司*, 大萩成男*

1. はじめに

インクジェットプリントは、型捺染に比較して、無製版、小ロット対応可能、省スペース等の特徴がある。表現は、原則として、3原色および黒色のインクの定置混色により色を現出させるので、色数の制限がなく、多様な表現が可能である。一方、型捺染には、非色素系印捺薬剤による特殊な柄表現技術がある。防抜染、抜蝕捺染、収縮捺染などであり、主に手工業で行われており、直接捺染法では得られない高級捺染物が得られる。非色素系印捺薬剤をインクジェットインキ化し、印捺する技術を確立すれば、定置混色では表現不可能な表現と前述のインクジェットプリントの特徴の両立が可能であると考えられる。

本研究では、透かし模様表現を得る方法として、インクジェットプリントによる抜蝕捺染を取り上げた。

2. インキベースの調整

インクジェットヘッドからインキを塗出させるためにはインキの粘度、表面張力、比重を制御することが必要である¹⁾。インクジェットプリンタにはSIP-120(島精機製作所)を用い、図1に示すグリコール類等の水溶液の塗出試験を行った。表面張力6.2 mN/m以下の溶液が印捺可能であった。この試験の範囲内では、粘度は3.0 mPa・s以下、比重は1.04以下であり、塗出性には大きな影響を与えないと考えられる。

3. 抜蝕インキ調整とオパール加工用布帛への印捺

被印捺物として綿/エステル平織オパール加工用生地(田中直染料店)を用いた。抜蝕剤としては、綿を分解するために硫酸アルミニウムを用いた。硫酸アルミニウムをインキベースに溶解し、プリンタで印捺した。印捺試料を170²⁾で熱処理後、水中で揉み洗いし、分解した綿繊維を除去した。熱処理時間1分間では一部綿繊維の分解が不十分で抜蝕不良となった。熱処理3分間以上では良好な抜蝕が得られ、図2に示すように印捺部位が透けた模様が得られる。図3の抜蝕/非抜蝕境界の拡大像からは、写真左下1/4の印捺・抜蝕部位では綿繊維が除去され、ポリエステル系のみが残留していることが確認できる。

4. まとめ

以上から、従来のインクジェットプリントでは表現不可能な透かし模様表現が得られる可能性が示された。実用化のためにはインキのポットライフやヘッドの耐久性に関する影響などについても、検討する必要があると考えられる。

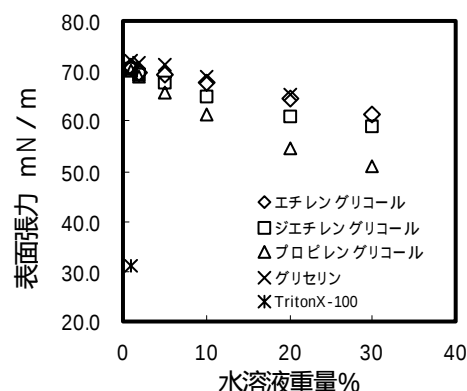


図1 インキベースの表面張力

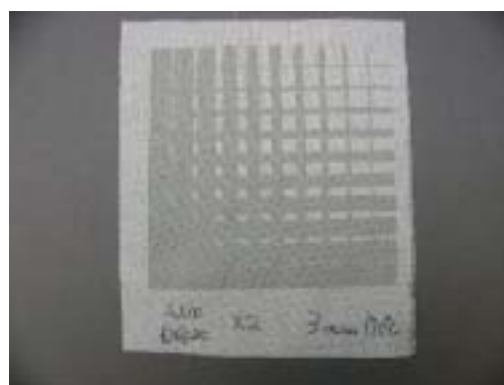


図2 インクジェット抜蝕を行ったオパール加工用生地
インキ 硫酸アルミニウム10%、ジエチレングリコール20%
熱処理 170 3分間

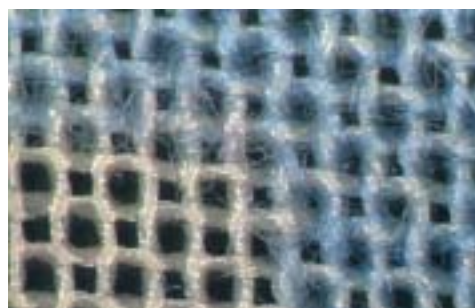


図3 抜蝕/非抜蝕境界の拡大像
インキ 硫酸アルミニウム10%、ジエチレングリコール20%
熱処理 170 3分間

参考文献

- 1) 塩澤和男, 「繊維加工」増刊捺染手帳, 51, 19(1999)
- 2) 三井BASF染料(株)テクニカルセンター, 加工技術, 34, 137(1999)

給糸張力変動式柄作成装置の模様バリエーション多様化

鳥飼 仁

1. はじめに

丸編みにおいて給糸張力を意図的に変動させることによって、生地上に柄を作成する方法等を開発した。この技術は、低コストで設備の導入が可能であり、柄の特徴から将来的には和歌山ニット業界の新商品となり得るものと期待されている。

しかし、現状可能な柄が格子等の単純かつ大柄なものにしか対応しておらず、また、生産性、強度・耐久性、操作性等の実用化に必要な諸性能を満たす装置の開発が可能か否かについては未知数である。

そこで、本技術についてすでに企業と実施契約締結済みであること等に鑑み、柄の多様化、および実用化に必要な諸性能を実現する装置を試作し、実用化が可能か評価する。

2. 装置概要

平成12年度研究報告に記載の装置からの変更点を以下に示す。

機能	変更前	変更後	効果
制御装置	シーケンサ	パソコン＋パルス発信機	柄多様化
動作タイミング	シーケンサ内蔵タイマ	ロータリエンコーダ	柄ズレ防止
メカ剛性	低剛性	高剛性	振動防止 サーボ化
モータ	ステップモータ	サーボモータ	脱調防止と 高速化
動力伝達	スライド	リンク	摩擦防止
制御口数	1	2～4	生産性

3. 柄の多様化

(1) アクチュエータ高速化による柄の精細化

制御装置の変更により、モータの高速化を図り、ステッピングモータで8mm、サーボモータで2mm幅の柄制御が可能となった。しかし、サーボモータの実動作が発振パルスに対して遅れを許容することにより誤動作なく運転を続けることが可能であるもので、高速動作では指令したストロークまで追従しない。したがって、狭い幅での柄の変化は小さくなる。しかし、現状、デザインとして問題となるか否かは不明である。なお、ゲインを上げることにより追従性の向上が可能と考えられるが、軸受け部のガタを極力小さい機構としなければ、モータの発振が起こる。

(2) 色濃度の多諧調化

制御装置の高度化により2階調から8階調制御が可能となった。したがって、紀の国コンソーシアムで開発したデザインシステムと組み合わせることで、写真や絵画等の複雑な柄を精度良く生地上に表現できる。

4. 実用化に必要な諸性能

(1) 生産性の向上

複数口について制御が可能である。4口まで確認した。生産機の開発計画では、16口制御を予定している。生産機の開発前に複数口制御での問題確認を実施した。各口の張力にバラツキが生じるとよこ段発生の危険がある。バラツキが生じる原因としては、糸のロット差による力学特性のバラツキ、油剤がテンサに付着することによる摩擦係数のバラツキ等が考えられる。今後原因調査し、対策を実施する必要がある。

(2) 強度耐久性の向上

部品の設計変更により剛性を高めた。また、ボールベアリング、リンク機構等により、摺動部の摩擦低減策を行なった。ステッピングモータでは、200時間動作後、部品破損、摩擦粉の発生等は認めない。

サーボモータでは、リンクのブッシュ付近で摩擦粉の発生を確認した。ガタの減少、アライメント等部品制度の改良が必要と考えられる。

5. 今後の課題

以上に示した問題点の克服の他、柄と糸物性等との関係を定量的に解明することにより、柄の再現性の確保が必要である。



図1 ブラッシュニットの試作例

参考文献

1) 平成12年度研究報告

凝固法を用いた機能性金属材料の開発

時枝健太郎*, 永坂博文*, 新山茂利*, 今西敏人*

1. はじめに

金属材料のほとんどは、原材料を溶解後、鑄造・凝固させることにより、用途に適した形状と種々の機能や特性が付与される。凝固および結晶成長現象は、組織・組成制御を通じた構造改善や機能材料の特性向上に対する有効な手法として重要であり、多様化する先端材料においても様々なプロセスが盛んに研究されている。

共晶系や包晶系といった実用上重要な多相合金系では、組成範囲と凝固条件によって一つの組成を持つ融液から複数の合金相からなる多様なモフォロジーの凝固組織が得られる。異なる特性を持つ合金相、例えば強磁性相と非磁性相や半導体相と金属相、が層状や網目状に配向した組織を形成させることも可能であり、そのような凝固材料はそれ自体が機能性を持ったマテリアルデバイスになると期待される。

二元系包晶合金の高温勾配下での一方向凝固において、二相が成長方向に垂直に交互に晶出したバンド状組織の形成が報告されている。^{1) 2)} バンド状組織は局所平衡を保ちながら形成された熱的に安定な $10\mu\text{m}$ ~ 数 mm 程度の層間隔を持つ多層構造である (図1)。この組織形成を、強磁性相と非磁性相の双方が晶出し得る Fe-Tb 包晶合金で実現できれば、外部磁場によって駆動するアクチュエータやフィルターとして利用できる機能性材料となり得る。

本事業では、Fe-Tb 包晶合金のバンド状組織形成を応用した機能性材料の試作を中心として、凝固法を用いた新しい機能性材料作製プロセスについて検討する。平成14年度は、バンド状組織を初めとした種々の凝固モフォロジーの形成を実現するために必要な高温勾配一方向凝固装置の作製を行った。

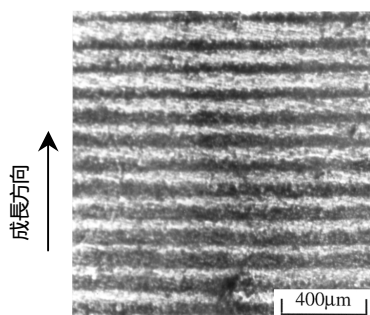


図1 Pb-Bi 包晶合金のバンド状組織²⁾

2. 実験

組織制御方法を調べるために、まずは図2に示すような低融点 ($200 \sim 600$) 包晶合金用の一方向凝固装置を試作した。装置の基本構成は、炉全体の温度コントロールを行うヒーター、凝固界面直上を局所加熱するヒーター、および凝固界面直下を水冷する水冷ブロックからなる。合金試料は内径 $1 \sim 4 \text{ mm}$ の石英管中に真空封入され、装置の中を鉛直に引き下げられることによって方向凝固する。

バンド状組織の形成報告がある Pb-Bi 包晶合金²⁾を試作した装置で一方向凝固させた。水冷ブロックの形状と、水冷ブロック-ヒーターの位置関係を変えて何回か実験を行ったが、セル状の組織が図3に示す網目状の組織が観察され、バンド状組織は得られなかった。これは、試作した装置においてバンド状組織の形成に必要な十分な温度勾配 ($> 20\text{K/mm}$) が得られていないことを示す。

平成15年度は、本装置の改良と、Fe-Tb 包晶合金用の高温 (~ 1700) 凝固炉の開発を行う予定である。

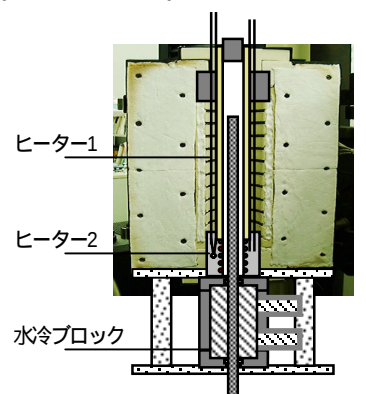


図2 一方向凝固装置概観

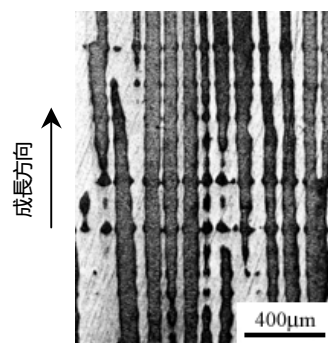


図3 Pb-Bi 包晶合金で得たメッシュ状組織

3. 参考文献

- 1) R. Trivedi, Metall. Trans. A 26(1995) 1583.
- 2) K. Tokieda, H. Yasuda, I. Ohnaka, Mater. Sci. Eng. A262 (1999) 238.

不飽和ポリエステル樹脂の硬化及び物性に関する研究

前田拓也^{*1}、森 一^{*1}、久保田静男^{*2}

1. はじめに 不飽和ポリエステル樹脂は、熱硬化性樹脂であり、熱で溶解せず、耐熱性があり、透明性、装飾性、造形性にも優れている。しかし、熱を加えれば、固まるため圧縮成形、注形成形が一般に行われ、押出成形はできないと考えられていた。長年の基礎研究より不飽和ポリエステルをマクロモノマーで硬化させることにより、架橋間距離が大となり、架橋樹脂の脆さが改善され、架橋ゲルの脆さもなくなり流動性が増すため押出成形が可能となった^{1, 2)}。また、マクロモノマーは二重結合の占める割合が小さいため、必然的に重合による収縮も小さくなり、架橋時間が長く、硬化温度幅も大きくなることより、亀裂が防止できると考えられる。しかし、押出樹脂の成形状態は、押出圧力、温度などにより異なると考えられる。そこで、マクロモノマー架橋不飽和ポリエステル樹脂の押出成形性を向上させるために押出成型時の押出圧力、温度が成形性におよぼす影響を検討した。

2. 実験 原料は、以下のものを各試験において表1の組成比で用いた。不飽和ポリエステル樹脂（ポリライト TG-120，ポリライト B S-220（大日本インキ株

表1.組成比

不飽和ポリエステル	64.0%
不飽和ポリエステル	15.0%
マクロモノマー	16.0%
増粘剤	5.0%
開始剤(カヤエステル)	1.0%
開始剤(トリゴノックス)	0.4%

式会社製) マクロモノマー（アロニックス M6200（東亜合成化学株式会社製））これらを、ブレンドしたのち、ゲル化剤、開始剤（カヤエステル、トリゴノックス（化薬アクゾ株式会社 製））を加えて空気が入らないように攪拌した後カップに吐出した。

得られた材料をフローテスター（島津製作所株製）により成形比100（シリンダー径10mm、ダイス径1mm）押出圧力（1.96Pa, 4.90Pa）、昇温速度2 /minの昇温法によりモデル的に押出し、押出し時の粘度、流動率測定し、押出された樹脂の成型状態をマイクロウォチャー（400倍）により確認した。

3. 結果と考察 フローテスターによる各温度での粘度、流動率の結果を表2.に、各温度での樹脂状態を表3, 4.に示す。

押出圧力1.96Paでは30～70までは乱流で変形した状態で押出され、80より高い温度では変形せずに押出され、透明性を持っていた。4.90Paでは30～50までは乱流で60より高い温度では変形は小さく槽流であったが、透明性は少なく100付近での押出して透明性は向上したが、1.96Paの80以上の樹脂と比較して

表面に粒状の荒れが見られた。この温度に対応して流動率は、減少に変位し、粘度はこの温度前に一度低下し再び増加する傾向を示す。これは、押出成形性は、硬化剤の開始温度だけでなく、押出圧力、温度の相互的に影響を受けていると思われる。

4. 参考文献

1) 久保田静男, 前田拓也, 和歌山県工業技術センター平成11年度研究報告, P4～6(2000)

2) 「不飽和ポリエステル樹脂の合成方法および装置」, 特許第3035273号

表2.各温度での流動粘度、流動率

温度() 押出圧力 (Pa)	FlowRate(cm ³ /S)		Viscosity(Pa·S)	
	1.96	4.90	1.96	4.90
30	0.01299	0.2560	370.5	47.01
40	0.04903	0.5798	62.83	20.76
50	0.07662	0.9920	98.18	9.706
60	0.08635	0.7605	55.75	15.82
70	0.08889	0.5393	91.48	22.31
80	0.05262	0.5800	54.15	20.75
90	0.05000	0.4069	96.28	29.58
100	-	0.0637	-	189

表3.押出圧力1.96Paで30, 70, 80, 90 における樹脂状態

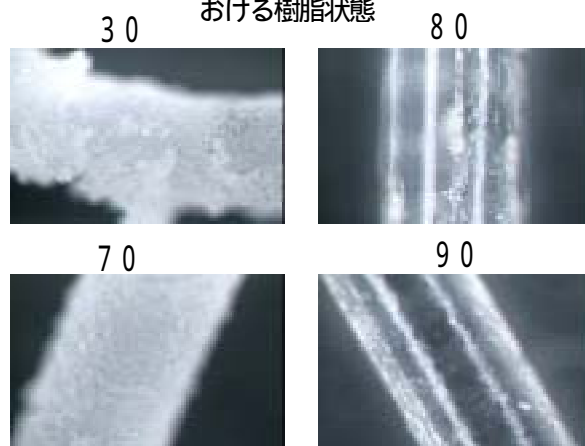


表4.押出圧力4.90Paで30, 40, 60, 100 における樹脂状態

