

平成10年度

# 研究報告

REPORTS OF THE INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF  
WAKAYAMA PREFECTURE



WINTEC

和歌山県工業技術センター



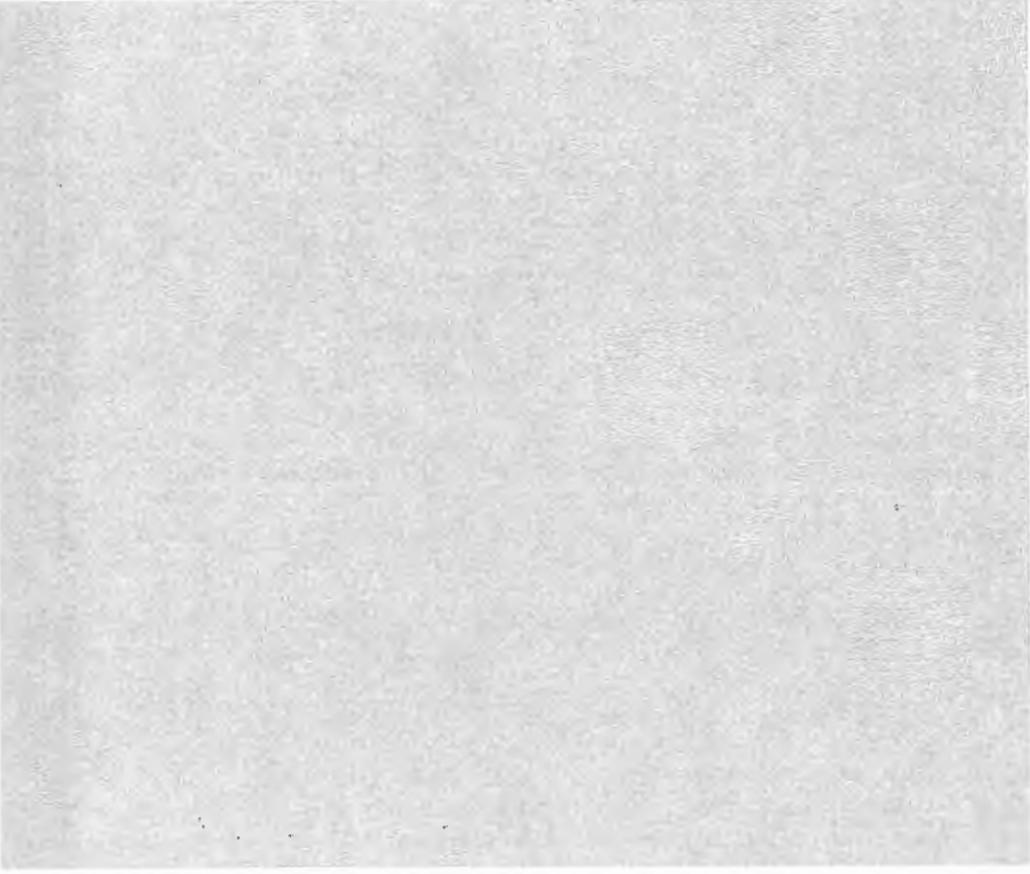
# 目 次

## 1. 報 文

脂肪族ポリエステル類の土中・海水中での分解性 .....	1
前田育克 中山敦好 川崎典起 林 和子 相羽誠一 山本 襄	
複合セラミックスの製造及び特性評価に関する研究 .....	4
今西敏人 小畑俊嗣 中岡元信	
励磁コイルから発する磁場分布 .....	6
中本知伸	
フェルラ酸誘導体のフリーラジカル捕捉活性および活性酸素産生抑制能 .....	9
細田朝夫 野村英作 谷口久次	
FT-IRによるカリックスアレーン誘導体とNa <sup>+</sup> との錯体形成における 分子内水素結合挙動の解析 .....	12
高垣昌史 野村英作 中岡忠治 前田龍一 谷口久次	
機械システムの異常診断及び工具破損・寿命予知システムの開発（第1報） .....	15
—SDPとマハラノビス・タグチ・システム法を応用した音響信号に よる工具損耗診断法—	
上野吉史 森 和男 笠島永吉	
機械システムの異常診断及び工具破損・寿命予知システムの開発（第2報） .....	18
—アコースティック・エミッションによる小径ドリルの折損予測—	
上野吉史 前田裕司 中村 嵩	
機械システムの異常診断及び工具破損・寿命予知システムの開発（第3報） .....	21
—ウェーブレット変換を応用した小径ドリルの折損予知について—	
上野吉史 前田裕司 中村 嵩 笠島永吉 森 和男	
梅果の外観良否自動選別装置の開発 .....	24
前田裕司 辻 正吾 大松 繁	
根来塗漆器の商品開発（第1報） .....	27
—根来寺遺跡出土木器の形状復元—	
酒井宏直 岩橋 巧 沖見龍二 旅田健史 池際博行 吉川孝貴 石原茂久	
根来塗漆器の商品開発（第2報） .....	30
—根来寺出土品に基づく器の商品化—	
酒井宏直 岩橋 巧 沖見龍二 旅田健史	
ゼラチン乾燥膜の改質 .....	34
—紫外線照射したゼラチン・キトサン複合膜の溶解特性—	
前田拓也 元吉治雄	
天然高分子複合型尿素樹脂に関する研究 .....	35
—ゼラチンとの複合体の合成と性質（Ⅱ）—	
伊藤 修 元吉治雄	
皮革の堅ろう染色法に関する研究— 1 .....	38
—反応性染料による染色の予備的検討—	
田口義章 元吉治雄	

## 2. ノート

省尿素系捺染加工技術 .....	42
由良好史    解野誠司    大萩成男    谷 正博	
染色整理機械等に用いられる耐久性に優れたロールと軸の接合技術 .....	43
永坂博文    新山茂利    坂下勝則    中村 嵩	
高分子化合物を含浸した難燃木質材料の開発に関する研究 .....	44
梶本武志    北口 功	
水溶性アゾカリックスアレーンの芳香族化合物との錯体形成 .....	45
松本明弘    野村英作    中岡忠治    谷口久次	
高濃度アンモニア条件下における硝化汚泥の馴養 .....	46
中岡元信	
酵素による染料の脱色に関する研究 .....	47
坂井幸宏    中岡元信    高辻 渉	
磁性流体を用いた粘性ダンパによる位置制御系の動特性改善 .....	48
古田 茂    坂下勝則    東本暁美    渡辺俊明	



報 文



# 脂肪族ポリエステル類の土中・海水中での分解性

前田育克\* 中山敦好\*\* 川崎典起\*\* 林 和子\*\* 相羽誠一\*\* 山本 襄\*\*

## 要 旨

無水コハク酸とエチレンオキシドの開環共重合で合成したコポリ（無水コハク／エチレンオキシド）からなるコポリエステルやコポリエステルエーテルの土中および海水中での分解試験を行い、それらの結果と酵素加水分解および活性汚泥試験結果と比較した。フィールドテストでの分解結果と酵素加水分解や活性汚泥による分解試験結果が概ね一致し、実験室レベルでの生分解性試験結果がフィールドテスト結果をある程度反映するものと考えられる。

## 1. 緒言

生分解性評価試験方法に関する検討は、生分解性ポリマーの材料開発と並行して重要な研究課題である。最近、活性汚泥を用いたJIS法が制定されが、実験室レベルの試験方法である。環境下での分解挙動を評価するためには、実際にフィールドテストする以外に方法がない。しかし、自然環境中での分解試験には、試験日数、フィールドの確保、必要試料量の調整、条件の統一などの課題がある。また、フィールドテストからの結果は、試料周辺を取りまく土または海水からの物理的負荷、試料表面での土中および海洋生物およびそれらの死骸などの付着物の除去に伴う破損、さらには植物の根による試料の貫通など無視できない要因も多い。

我々は以前から、無水コハク酸(SA)とエチレンオキシド(EO)との開環共重合体であるコポリ(SA/EO)を基に重縮合法にてコポリエステルやコポリエステルエーテルを合成し、それらの酵素加水分解性や活性汚泥による分解性について検討してきた<sup>1)2)</sup>。

本研究では、コポリエステルおよびコポリエステルエーテルの土中埋設試験および海水浸せき試験結果について報告するとともに、それらと酵素加水分解試験や活性汚泥による分解試験結果を比較し、フィールド試験における分解挙動について検討した。

## 2. 実験

SAとEOの開環共重合、コポリ(SA/EO)の鎖延長反応<sup>1)</sup>およびコポリ(SA-EO)とポリプロピレングリコール(PPG)との重縮合反応<sup>2,3)</sup>についてはすでに報告した。同時に、酵素加水分解試験と活性汚泥による分解試験についてもすでに報告した<sup>1)</sup>。土中埋設試験と海水中浸せき試験用試料として、鎖延長後のコポリ(SA/EO)を板状(厚さ0.5ないし0.9mm)にプレス成形し、15×22mmに切断したものをを用いた。ブロックコポリエステ

ルエーテルは、フィルム(厚さ0.05mm)のものを使用した。それぞれの試料の分子量、熱特性をTable1に示す。土中埋設試験は、各試料をプラスチック製容器<sup>4)</sup>に入れ、大阪工業技術研究所敷地内の比較的日当たりのよい場所に地表から5ないし10cmの深さに埋設した。海水浸積試験は、土中埋設試験と同様に試料をプラスチック容器に入れ、和歌山県串本湾(県水産試験場管理)内の深さ2ないし3mのところ浸せきした。フィルム試料のものに限り、プラスチック容器を不織布で覆った状態で海水中に浸せきした。試験前後の試料の特性評価は、ポリマー組成を<sup>1</sup>H-NMR(Varian製 UNITY

**Table 1.** Characterization of copolyesters and copolyesterethers used for the degradation tests in soil or in sea.

Notation	Copolymer				
	Thickness (mm)	[SA] / [EO] (mol%)	Mn/10 <sup>4</sup>	Tm (°C)	Tg (°C)
CE277	1.0	40/60	1.6	67	-22
CE272	0.5	43/57	1.5	87	-21
CE281	1.0	43/57	3.0	86	-4
CE276	1.0	44/56	2.1	91	-17
CE278	1.0	47/53	1.9	96	-11
CE310	0.05	34/60/6 <sup>1)</sup>	7.3	33,94	-41
CE321	0.05	37/48/11 <sup>1)</sup>	8.6	93	-14,45
CE313	0.05	45/40/15 <sup>1)</sup>	5.9	94	-14
CE275	0.05	48/52	4.7	86	-15

1) [SA] / [EO] / [PG]

Plus-400) で、分子量をGPC(日本分光製PU-980)で、熱特性をDSC(Du Pont製DSC2910)でそれぞれ行った。また、回収試料の表面観察を走査型電子顕微鏡(明石製作所製ISI-40)で行った。

\* 材料技術部 \*\* 大阪工業技術研究所

### 3. 結果と考察

コポリ(SA/EO)の鎖延長反応にて合成したコポリエステル(CE276)の土中埋設試験後の回収試料の写真をFig.1に示す。また、亀裂部のSEM写真をFig.2に示す。試験開始2ヶ月後の試料は、開始前のつやがなくなり変色し、試験日数経過に伴い色が濃くなった。その後、試

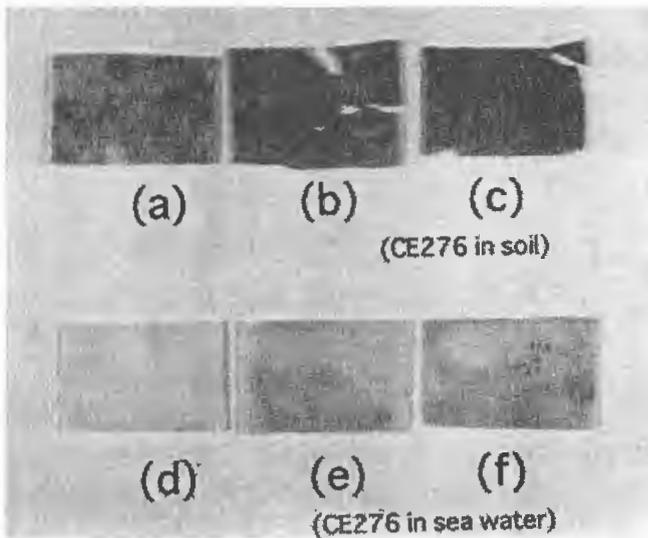


Fig. 1 Photograph of the copolymer CE276 after the biodegradation tests in soil or in sea.

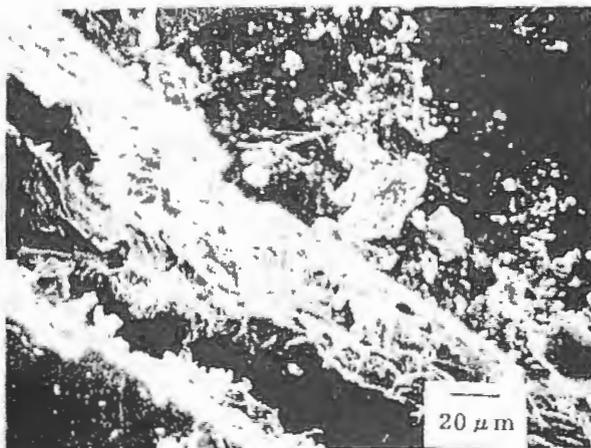


Fig. 2 Scanning electron micrograph of the copolymer surface, CE276 after the biodegradation test.

料表面に亀裂が見られるようになり小片化した。亀裂部のSEM観察から、分解されない部が隆起したような状態が観察された。結晶領域が分解されにくく残存したものと考えられる。土中埋設試験による経過時間と重量減少率の関係をFig.3に示す。1年経過時の重量

減少率は、15から25%の範囲でポリカプロラクトンと比較して小さかった。埋設期間が夏季からの1年間であったため、試験期間中期に冬季を迎え分解速度の低下が観測された。一方、海水浸せき試験では、土中埋設に比べすべての試料で重量減少率が小さくなった。このことは、海中での分解速度が土中に比べ小さいことを意味している。

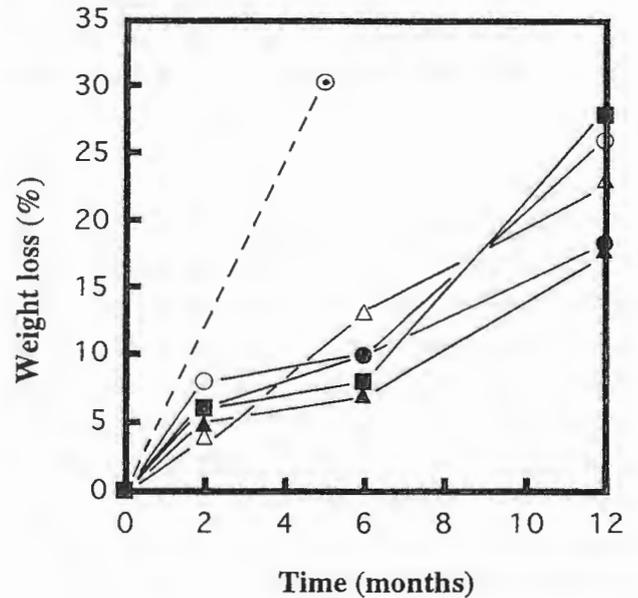


Fig. 3 Weight loss(%) of the copolyesterether after the biodegradation test in soil. CE272(O), CE281(●), CE276(△), CE278(▲), CE277(■), Poly(ε-caprolactone)(◎).

Table 2. Characterization of CE276 copolymer after the biodegradation tests in soil or in sea.

Specific	Before test	After test			
		In soil		In sea	
		2month	12 month	2month	12 month
Comp.					
[SA]/[EO] (molar%)	44/56	44/56	44/56	44/56	44/56
Mn/10 <sup>4</sup>	2.1	2.2	2.0	2.0	2.0
Mw/Mn	2.1	2.3	2.4	2.2	2.2
Tm(°C)	91	90	92	92	92
ΔH(J/g)	45	46	46	49	48
Tg(°C)	-17	-15	-11	-17	-10

CE276のフィールドテスト前後のポリマー組成、分子量および熱特性変化をTable2に示す。フィールドテストによる重量減少が観測されるものの組成、分子量、および熱特性の変化は小さいことが判明した。重量減少がみられ分解が確認されるがポリマー特性の変化がほとんどないことから、分解は試料表面から徐々に進行しているものと考えられる。

コポリエステルエーテルのフィールドテストは、フィルム状試料で行った。回収試料の写真をFig.4に示す。用いた試料の重量減少率をTable3に示す。前述のコポリエステルでの試験結果との比較のため、CE275を用いた。コポリエステルエーテルの分解試験では、フィルム試料を用いたため、重量減少率は、コポリエステルの板状試料による結果と比較して大きくなった。また、海水浸せき試験でも重量減少が確認され、分解が進行していることが確認された。土中埋設による重量減少率が海水中のものと同様に、土中で分解速度が大きいことが確認された。コポリエステルのフィルム状試料(CE275)の重量減少率が板状試料のものと同様に土中および海水中の分解試験で大きくなることから、形状による効果が大きいことが確認された。コポリエステルとコポリエステルエーテルでの分解性を比較すると大きな差異は観測されなかった。

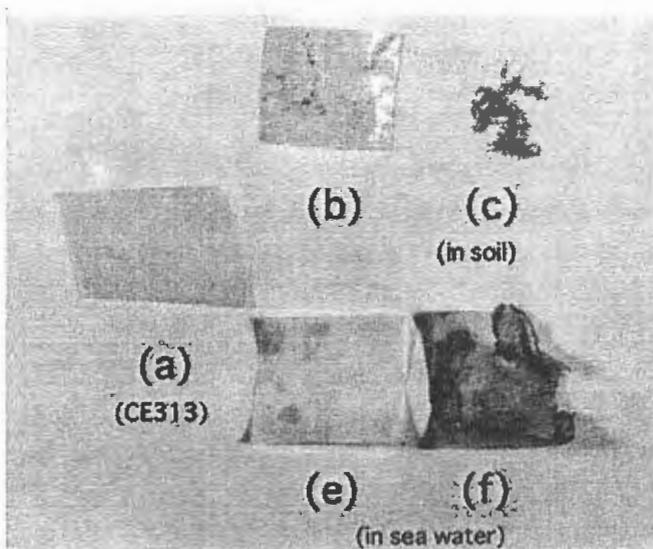


Fig. 4 Photograph of the copolyesterether CE313 after the biodegradation in soil or in sea.

以前に、コポリエステルやコポリエステルエーテルの酵素加水分解試験や活性汚泥による分解試験で、SA含量が小さいものほど分解性が大きいことをすでに報告した<sup>2)3)</sup>。本研究でのフィールドテストでも板状試料であるコポリエステルの場合には概ねSA含量の小さ

いものほど分解性が大きいことが確認された。しかし、フィルム状試料であるコポリエステルエーテルでは、土中埋設と海水中での分解性傾向が異なった。土中埋設試験結果と活性汚泥による分解試験結果が良く一致し、海水浸せき試験結果と酵素加水分解試験結果が比較的一致した。しかし、その理由は明確でない。

コポリエステルエーテルの海水浸せき試験では、フィルム試料を入れたプラスチック容器を不織布で包装した後浸せきした。これは、海水の流動による物理的負荷の低減と微生物以外の容器内への進入を防ぐ効果があり、回収時に試料を必要以上に傷めない長所を有する。また、分解速度への影響も小さいことから有効な方法と考えられる。

Table 3. Weight loss(%) of copolyesterethers after the biodegradation tests in soil or in sea.

Notation	Weight loss(%)			
	In soil		In sea	
	2 month	6 month	2 month	6 month
CE310	13.8	51.5	16.5	54.5
CE321	9.5	48.6	7.9	17.6
CE313	12.6	85.5	4.5	17.5
CE275	13.1	36.3	0.5	20.9

#### 4. まとめ

生分解性フィールドテスト結果から、無水コハク酸とエチレンオキシドの開環共重合体を基にしたコポリエステルおよびコポリエステルエーテルが生分解性であることが裏付けられた。土中埋設試験での重量減少率が海水浸せき試験と比較して大きくなり生分解速度が大きいことを示した。板状とフィルム状試料では、フィルム状での分解速度が大きいことが明確になった。

#### 謝辞

本研究を行うに当たり、終始ご指導頂きました和歌山県水産試験場の研究員の方々に厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) Y.Maeda et al., *J. Environ. Polym. Degrad.*, **4**, 225 (1996).
- 2) Y.Maeda et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 2095-2106 (1998).
- 3) Y.Maeda et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 303-313 (1998).
- 4) 前田ら、*高分子論文集*, **55**, 145-151(1998).

# 複合セラミックスの製造および特性評価に関する研究

今西 敏人\* 小畑 俊嗣\*\* 中岡 元信\*\*\*

## 要 旨

染色廃水の脱色処理に対する光触媒の応用について検討を行った。処理水との分離や回収が容易で、連続処理が可能なシリカゲル担持二酸化チタン光触媒を用いて脱色試験を行った。酸性染料の脱色に顕著な効果が認められたが、反応染料については脱色が困難であった。

しかし、シリカゲル担持二酸化チタン光触媒を改良することで（シリカゲルの内部まで酸化チタンをコーティングする）反応染料の脱色にも顕著な効果が認められた。

## 1. 緒言

二酸化チタンは白色顔料として広く使用されている無毒で安価な物質であるが、光を当てると強い酸化還元力を生じ<sup>1)</sup>、有機物を炭酸ガスと水まで分解することができる。しかし、光触媒反応は表面反応であるため、比表面積の大きな微粉末を用いる必要があり回収などの取り扱いが難しいという欠点があった。

本研究では、ゾルゲル法によって、多孔質シリカゲルに二酸化チタン薄膜<sup>2) 3)</sup>を形成した、比表面積の大きいシリカゲル担持二酸化チタン光触媒（以下光触媒と称す）を用い、染色廃水の脱色処理への応用について検討を行った。

## 2. 実験

### 2-1. 光触媒の調整

0.5molのチタンテトライソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ )と0.25molのジエタノールアミン( $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ )をエチルアルコール1lに溶解し、十分に攪拌し、コーティング溶液とした。つぎに、白色大粒シリカゲル（3～6mesh）を、コーティング溶液に浸せきしてディップコーティング法により薄膜を形成し、真空乾燥した後、大気中550℃で2時間加熱処理を行った。

ディップ操作から加熱処理までを3回繰り返して行い以下の実験に供した。

### 2-2. 染料の脱色試験

酸性染料については、硫酸ナトリウムを2wt%で含む染料50ppmの水溶液を実験用廃水として調製した。また、反応染料については、硫酸ナトリウムを1500ppmで含む染料50ppmの水溶液を実験用廃水として調製した。使用した染料は、表1に示す。

φ25cmのシャーレに実験用廃水250mlを入れ、光触媒を160g投入し、廃水に対して100ppmになるように過酸

化水素を添加した。シャーレ内の排水を循環させながら、液面に対し垂直方向から20cmの距離で理工化学産業(株)製100W高圧水銀ランプ（ピーク波長365nm）を照射した。原液、光照射0.5,1,2,3,4,5,6時間の実験用廃水をそれぞれ採取し紫外可視分光光度計で吸光度を測定した。

表1.使用染料

C.I.Name	
C.I. Acid Orange 7	酸性染料
C.I. Acid Black 26	酸性染料
C.I. Acid Blue 113	酸性染料
C.I. Acid Green 25	酸性染料
C.I. React Orange 16	反応染料
C.I. React Red 3:1	反応染料
C.I. React Blue 19	反応染料

## 3. 結果および考察

### 3-1. 光触媒

得られた光触媒の比表面積は500 $\text{m}^2/\text{g}$ （コーティング前のシリカゲルでは700 $\text{m}^2/\text{g}$ ）であった。これは、550℃で熱処理することでシリカゲルの比表面積が変化したためである。また、走査型電子顕微鏡による観察から、二酸化チタンはシリカゲルの表面層約100 $\mu\text{m}$ に存在しそれより内部には担持されていなかった。これらのことから、光触媒中の二酸化チタンの比表面積は約50 $\text{m}^2/\text{g}$ であると推定できる。二酸化チタン部分の比表面積をより大きくするためコーティング方法について検討する必要がある。

### 3-2. 脱色試験

図1に酸性染料についての、図2に反応染料についての光の照射時間と実験用廃水の吸光度の変化を示す。縦軸は、可視最大吸収波長における原液の吸光度を100としたときの光照射後の吸光度を、横軸は光照射時間をプロットした。図1から明らかなように酸性染料

\*材料技術部 \*\*化学技術部 \*\*\*企画調整部

については、光照射により廃水の吸光度は減少し、各染料共に6時間の光照射でほとんど無色になったことがわかる。しかし、反応染料については、6時間の光照射の後でも40%程度しか吸光度は減少せず、脱色は困難と思われる結果であった。

参考文献

- 1) 藤嶋 昭, 応用物理, 第64巻, 第8号 (1995)
- 2) 埜田 博史, 環境管理, Vol32, No.8 (1996)
- 3) 埜田 博史, 渡辺 栄次, 加藤 一実, 用水と廃水, Vol38, No.4 (1996)

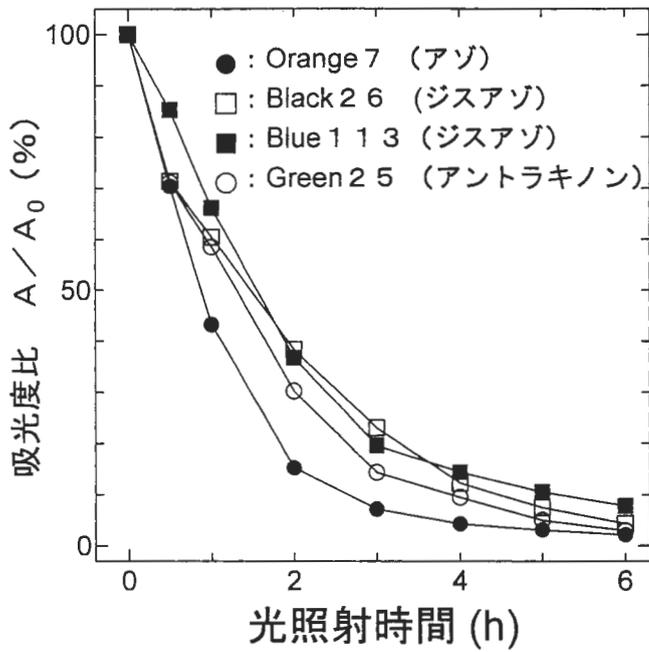


図1 酸性染料の脱色試験

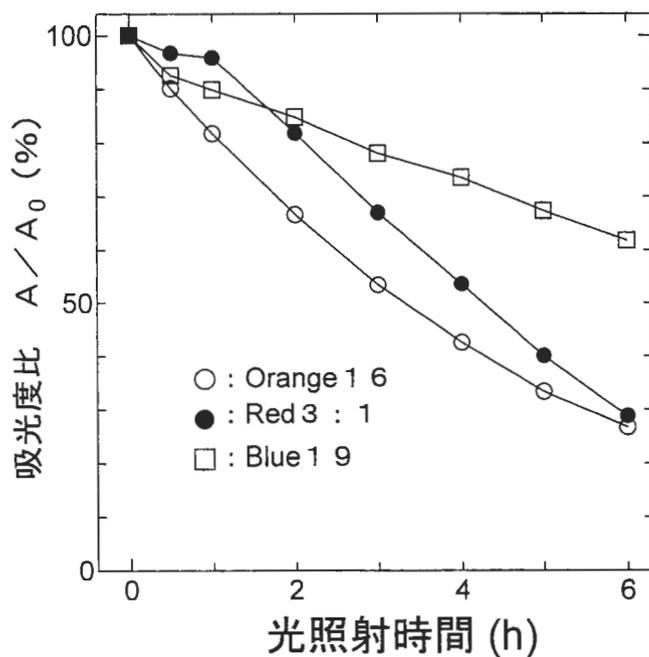


図2. 反応染料の脱色試験

# 励磁コイルから発する磁場分布

中本 知伸

## 要 旨

励磁コイルについて1ターンコイルと2つのコイルを中心軸を共通にして直径の間隔で対置させた励磁コイルについて磁場の分布について実験的・理論的な検討を行った。サーチコイル（ループプローブ、内径55mm、外径65mm）を用いて磁場分布測定し、Biot-Savartの法則をもとに数値計算により磁場分布を見積もった。実験値と理論値を比較すると実験値は理論値の1/5から1/2となったが、定性的には同じ傾向が得られ、理論的に磁場の分布を予想することができた。

### 1 はじめに

癌細胞は正常細胞に比べ高温に弱く、43℃で癌細胞の生存確率が1/1000になることが知られている。癌患部の局所だけを43℃以上に加温し治療を行うシステムが重要となってくる。

癌の温熱治療として、低キュリー温度を持つ感熱磁性体をインプラント材として体内に埋め込み、外から高周波変動磁場を印加することで誘導加温する方法がある。この方法では、昇温過程でキュリー温度に到達すると、インプラント材は強磁性体から常磁性体に相転移し、その温度以上では発熱しにくくなる。外からセンサー等のモニターが不必要な自己温度制御性を持った方法である。

高周波変動磁場を発生させる励磁コイルには、深部癌に対しても有効に発熱させるため、均一な磁場分布が得られる形状が求められる。本稿では、コイルから生じる磁場の強さの分布を実験及び理論的な解析を行った。

### 2 理論

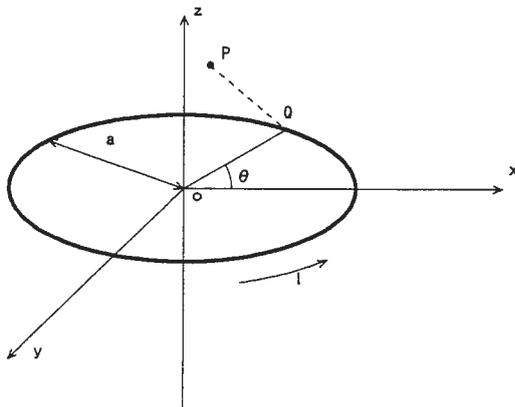


図1

図1のように半径aの円コイルに電流Iが流れている場合を考える。点Q (acos(theta)、asin(theta)、0) における

電流方向を正とすると微少部分 ds (dx, dy, dz) は  $\theta$  を用いて

$$dx = -a \sin(\theta) d\theta \quad \dots (1-1)$$

$$dy = a \cos(\theta) d\theta \quad \dots (1-2)$$

$$dz = 0 \quad \dots (1-3)$$

と表すことができる。

微少部分 ds が、点Qから変位rの任意点P (x, y, z) に発生する磁界の強さ dH (dHx, dHy, dHz) はBiot-Savartの法則より

$$dH = I ds \times r / (4\pi r^3) \quad \dots (2)$$

と表すことができる。

よって、点Qの微少部分から点Pに生じる磁界の強さ H (Hx, Hy, Hz) は

$$H_x = \int_0^{2\pi} \frac{I}{4\pi r^3} az \cos(\theta) d\theta \quad \dots (3-1)$$

$$H_y = \int_0^{2\pi} \frac{I}{4\pi r^3} az \sin(\theta) d\theta \quad \dots (3-1)$$

$$= 0$$

$$H_z = \int_0^{2\pi} \frac{I}{4\pi r^3} \{ a^2 - ax \cos(\theta) - ay \sin(\theta) \} d\theta \quad \dots (3-3)$$

と表すことができ、Hy=0となるためx, z座標系で考えればよいことがわかる。

変動磁場中にサーチコイルを置くとそれを貫く磁束(Φ)の時間変化によって起電力が生じる。磁束Φはμを空気の透磁率として、次のようになる。

$$\Phi_i = \mu \int_{S_i} H_i ds \quad i=x, z \quad \dots (4)$$

起電力Veは

$$Ve = -d\Phi/dt \quad \dots (5)$$

で表される。

### 3 実験

図2-1のように配置した半径50mm、75mm、100mmの円コイルと、図2-2のように直径が同じ2つのコイルを中心軸を共通にして直径の間隔で対させコイルを用意した。それぞれのコイルに発振器から100kHzの正弦波を発生させコイルに1Aの電流が流れるよう調整し、コイルに磁界を発生させた。

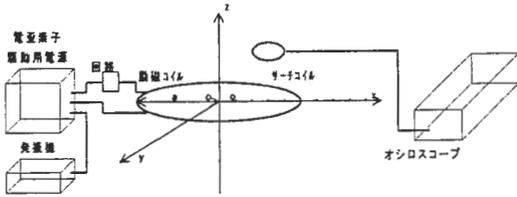


図2-1

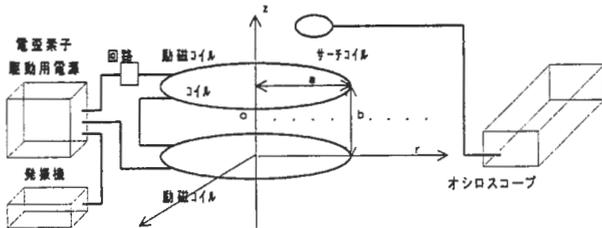


図2-2

磁界の計測は、サーチコイル（ループプローブ、内径55mm、外径65mm）を用い、サーチコイルに発生する起電力をオシロスコープで測定した。励磁コイル面に対し垂直と平行方向の磁場を測定するため、サーチコイルを励磁コイル面に対し垂直および平行方向で置き磁場の強さを起電力として測定した。

### 4 結果と考察

サーチコイルを励磁コイルに対して平行、垂直に置いた場合、 $i=x, z$ となる。(3)式より求められる磁場の強さ $H$ をパーソナルコンピュータによる数値積分を行うことで、(4)式の解を求め磁束とした。電流 $I$ を $I=I_0 \sin(2\pi \omega t)$ 、 $\omega$ :周期、 $t$ :時間、とすれば(5)式から起電力が求まり、このピーク値を理論値とした。

各励磁コイルにおける、各測定位置の起電力のピーク値と、理論計算から予想される起電力を図5～8に示す。

各実験値と理論値は、相対的には同じ結果が得られた。理論的な磁場の分布が実際の磁場の分布を相対的に表すことができることがわかる。しかし、絶対値では各励磁コイルとも誤差が生じている。励磁コイルに対しサーチコイルを平行、垂直に置いたとき、実験値は理論値の約1/5、1/2になっている。実験値と理論値の差が、平行より垂直に置いたときの方がより小さくなっている。この理由は、励磁コイルとサーチコイルの間に起

こる相互インダクタンスを理論計算を行う際に考慮しなかったためだと考えられる。

励磁コイルに対しサーチコイルを平行に置き磁場を測定した図5、7から、半径( $a$ )が50mmと75、100mmの励磁コイルでの最大値を示す $x/a$ の位置がちがうことがわかる。半径75、100mmの励磁コイルで最大値を示す位置 $x/a=0.8$ では、半径50mmの励磁コイルに対するサーチコイルは励磁コイル内外にわたって位置するため、磁束が打ち消しあっているためである。最大値は、サーチコイルが励磁コイル内に収まり励磁コイルに一番近い位置に置かれた場合であることがわかった。

また、図3の $Z=0.0$ 、 $x/a=0$ や図5の $z/a=0.0$ 、 $2.0$ 、 $x/a=0.0$ 等の励磁コイルの中心部の起電力は、励磁コイルの半径が小さくなるほど大きくなり、理論計算でも同様の結果が得られた。

### 5 まとめ

実験値と理論値を比較すると相対的には同じ傾向を示すことが確認でき、理論計算により、任意のコイルの形状で磁場の強さを予想することができることがわかった。

### 参考文献

- 1) W.C.Dewey et al. *Radiology*, 123, 462 (1977)
- 2) T.Kobayashi, Y.Kida, M.Ohta, T.Tanaka, N.Kageyama, H.Kobayashi, Y.Amamiya, *Neurol. Med. Chir.*, 26, 116 (1986)
- 3) L. Hamada, R. Wang, K. Ito, *Jpn. J. Hyperthermic Oncol.*, 14, 117 (1998)
- 4) L. Hamada, R. Wang, K. Ito, *Jpn. J. Hyperthermic Oncol.*, 14, 259 (1998)
- 5) 中本知伸、小畑俊嗣、中村嵩、中西豊、乙井崇史、宮井伸亮、渡辺俊明、東本暁美：和歌山県工業技術センター 平成8年度研究報告書、p.46 (1997)
- 6) 砂川重信：理論電磁気学、紀伊国屋書店(1973)
- 7) 後藤憲一・山崎修一郎編：電磁気学演習、共立出版(1970)

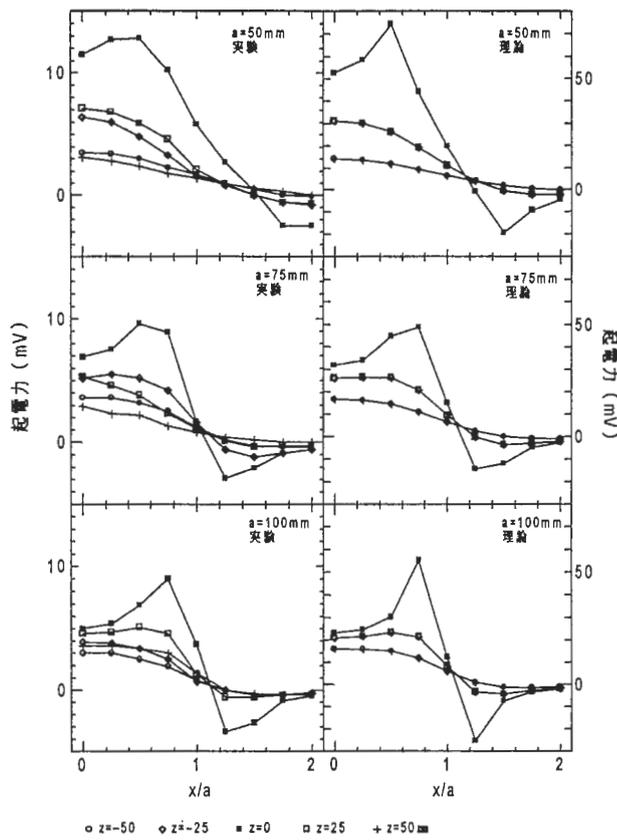


図3 1ターン励磁コイルに対しサーチコイルを平行に置いたときの各位置における起電力、 $x$ は励磁コイルの半径 $a$ で規格化した。

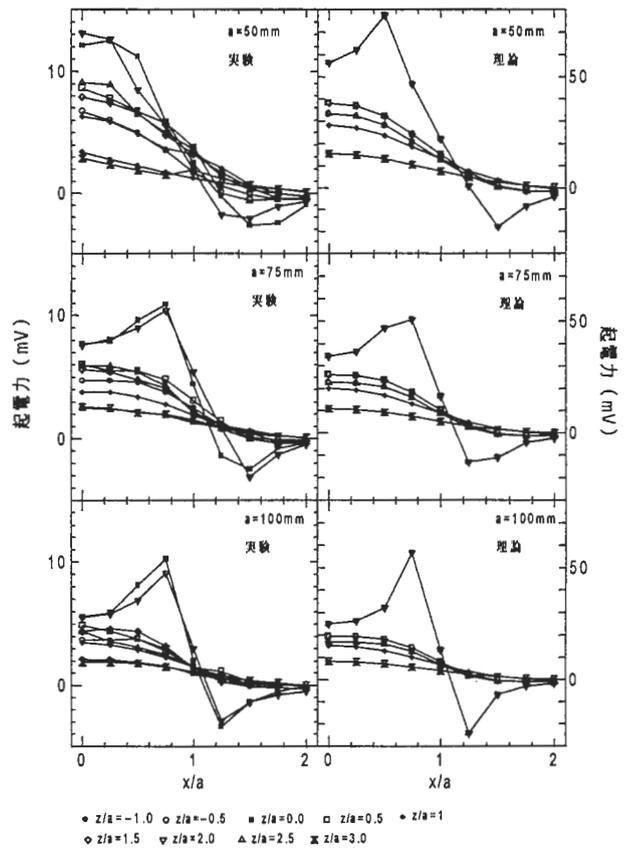


図5 1ターンコイルを中心軸を共通にして直径の間隔で対置させ励磁コイルに対しサーチコイルを平行に置いたときの起電力、 $x$ と $z$ は励磁コイルの半径 $a$ で規格化した。

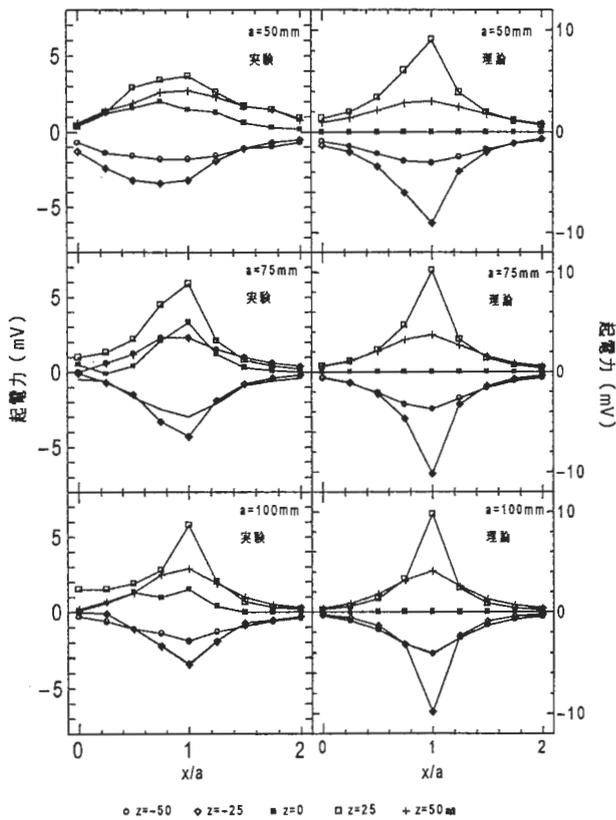


図4 1ターン励磁コイルに対しサーチコイルを垂直に置いたときの各位置における起電力、 $x$ は励磁コイルの半径 $a$ で規格化した。

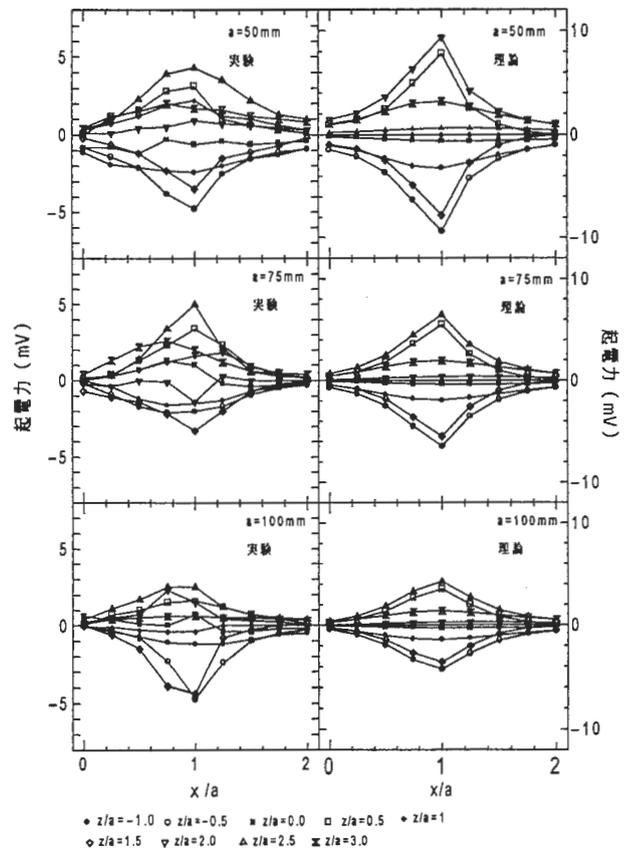


図6 1ターンコイルを中心軸を共通にして直径の間隔で対置させ励磁コイルに対しサーチコイルを垂直に置いたときの起電力、 $x$ と $z$ は励磁コイルの半径 $a$ で規格化した。

# フェルラ酸誘導体のフリーラジカル捕捉活性 および活性酸素産生抑制能

細田朝夫\* 野村英作\* 谷口久次\*

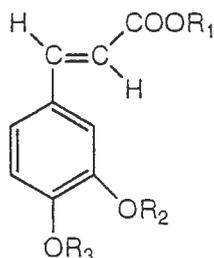
## 要 旨

フェルラ酸誘導体 1~4 について、フリーラジカル捕捉活性および活性酸素(O<sub>2</sub>·)産生抑制能の検討を行った。フリーラジカル捕捉活性については  $\alpha, \alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl (DPPH·) をモデルとして用い、活性酸素産生抑制効果は、キサンチン(XA)/キサンチンオキシダーゼ(XOD)系 (NBT還元法) で検討した。その結果、DPPHラジカル捕捉ではコーヒー酸 4 が最も強い活性を示し、フェノール性ヒドロキシル基を持たない化合物 3 は捕捉活性を示さないことが明らかとなった。一方、活性酸素産生抑制能については、5.0mMの濃度でフェルラ酸エチルエステル 2 が最大75%の抑制率を示し、DPPHラジカル捕捉活性を示さなかった化合物 3 においても5.0mMの濃度で65%の抑制率を示すことが判明した。このように、フェルラ酸誘導体が酵素反応系に作用し、活性酸素の生成を抑制していることが示唆された。

## 1. 緒言

近年、生体内における活性酸素種やフリーラジカルによる生体分子の酸化反応が酸化傷害を誘発し、これが種々の疾病、発癌、老化につながるということが明らかにされるにつれ、酸化傷害を抑制する物質の役割が注目されている。このような機能を有する物質としては抗酸化物質が代表的であり、抗酸化物質により活性酸素種を消去あるいはフリーラジカルの捕捉を行うことで生体防御(発病予防)を行う研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。

今回は、米糠由来の抗酸化性物質であるフェルラ酸とその誘導体について、モデル反応を用いてフリーラジカル捕捉活性および活性酸素消去能について検討を行った結果を報告する。



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1 :	H	CH <sub>3</sub>	H
2 :	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H
3 :	H	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>
4 :	H	H	H

## 2. 実験

フェルラ酸 1 およびフェルラ酸エチルエステル 2 は築野食品工業(株)から提供されたものを用いた。コーヒー酸 4 は市販品をそのまま使用した。また、フェルラ酸のフェノール性ヒドロキシル基をアセチル基で保護した化合物 3 はフェルラ酸から合成した。溶媒類は常法により精製した。 $\alpha, \alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl (DPPH·) は和光純薬(株)製を使用し、キサンチン/キサンチンオキシダーゼ系での活性酸素産生抑制の検討には和光純薬(株)製SODテストキットを用いた。

融点測定は柳本(株)製 Micro-Melting Point apparatusを用い、電子スペクトル測定は日立製作所製 556spectrophotometerまたは島津製作所(株)製 UV-2200を用いた。1H-NMR測定はバリアン社製unity-plus400(400MHz)により行った。

3-(4-acetyloxy-3-methoxyphenyl)-2-propenoic acid 3 の合成 : 水 200ml に NaOH 25.4g (0.52mol) を溶かした溶液に窒素気流下でフェルラ酸 38.8g (0.2mol) を溶かし、続いて室温で無水酢酸 25.4g (0.25mol) を約10分間で滴下した。室温でさらに20分間攪拌した後、氷冷下で反応液に10%硫酸水溶液を加えpHを3~4にし、析出した固体をろ別/水洗した。乾燥後エタノールで再結晶すると無色針状結晶が 37.7g (収率77%) 得られた。Mp 197~200°C。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\sigma$  2.28(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.84(s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.61(d, 1H, J = 15.6Hz, CH =), 7.12-7.49(m, 3H, ArH), 7.61(d, 1H, J = 15.6Hz, CH =), 12.45(s, 1H, COOH) ppm.

D P P Hラジカル捕捉活性試験<sup>2)</sup>: 0.1 mM DPPH 95% EtOH溶液 3.0 mlを試験管にとり、これに試験試料の95% EtOH溶液 0.5 mlを加え全量を 3.5 mlとした。この溶液を25°Cで10分間インキュベートした後に、516nmの吸光度(ES)を測定することでDPPHラジカルの残存量を求めた。ブランク実験は、上記の試験試料溶液の代わりに95% EtOH 0.5mlを加えて行い、この吸光度(EB)を測定した。そして、次式に従って算出した値をDPPHラジカル捕捉活性とした。

$$\text{DPPHラジカル捕捉活性(\%)} = 100 - [(ES/EB) \times 100]$$

活性酸素産生抑制試験<sup>3)</sup>: 下記の1)～3)の溶液を混合し37.0°Cで20分間インキュベートした後にドデシル硫酸ナトリウム溶液(69mmol/l) 2.0mlを加え反応を停止した。そして、この溶液の560nmの吸光度を測定し、この値を吸光度E<sub>s</sub>とした。次にこのブランク実験として溶液2)の代わりにDMSOのみを添加し、上記と同様の操作を行い、この吸光度をE<sub>B1</sub>とした。

さらに、酵素反応のブランクとして、酵素液3)の代わりにブランク液4)を用い上記と同様の実験を行い、それぞれの結果を吸光度E<sub>S-B1</sub>、E<sub>B1-B1</sub>とした。

1)発色試薬 1.0ml

(0.1M リン酸緩衝液 pH8.0、キサンチン 0.40 mmol/l、ニトロブルーテトラゾリウム 0.24mmol/l)

2)試験試料のDMSO溶液50μl(0.5mM,1.0mM,5.0mM)

3)酵素液 1.0ml

(Butter milk由来のキサンチンオキシダーゼ0.049U/ml)

4)ブランク液 1.0ml

(0.1M リン酸緩衝液 pH8.0)

活性酸素産生抑制能は以上の測定により得られた吸光度から次式により求めた。

$$\text{抑制率(\%)} = \frac{(E_{B1} - E_{B1-B1}) - (E_S - E_{S-B1})}{(E_{B1} - E_{B1-B1})} \times 100$$

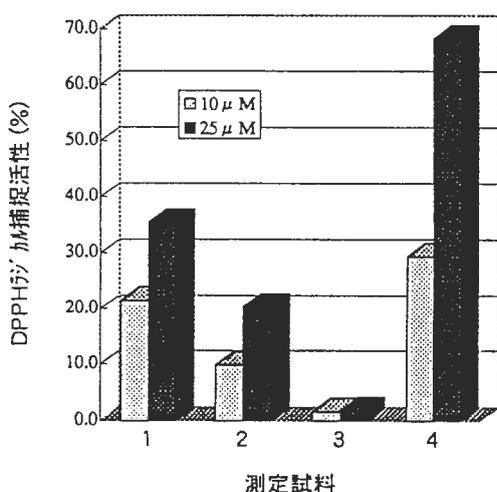


図1. フェルラ酸誘導体のDPPHラジカル捕捉活性

### 3. 結果および考察

#### D P P Hラジカル捕捉活性

図1にフェルラ酸誘導体1～4のDPPHラジカル捕捉活性の測定結果を示した。また、図2、3には化合物1および4の25μMでのDPPHラジカル捕捉による吸収スペクトルの経時変化を示した。

図1に示した結果から、ベンゼン環のメタおよびパラ位にヒドロキシル基を有するコーヒー酸4が最も強いラジカル捕捉活性を示し、フェノール性ヒドロキシル基を持たない化合物3では捕捉活性を示さないことが明らかとなった。また、フェルラ酸よりもフェルラ酸エチルエステル2の方が消去活性が低いことも判明した。さらに、図2、3に示したDPPHラジカルに起因する516nmの吸収スペクトル経時変化の比較から、フェルラ酸1に比べコーヒー酸4の方がDPPHラジカル消去速度も速いことが示唆された。

以上の結果から、フェルラ酸誘導体のDPPHラジカルの捕捉活性についてはエステルよりも酸の方が高い捕捉活性を示し、ラジカル捕捉にはフェノール構造が寄与し、特にortho dihydroxyl構造<sup>4)</sup>が重要であることが確認された。

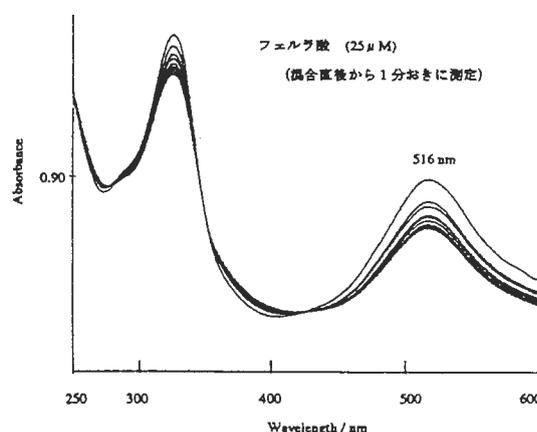


図2. フェルラ酸によるDPPHラジカル消去の経時変化

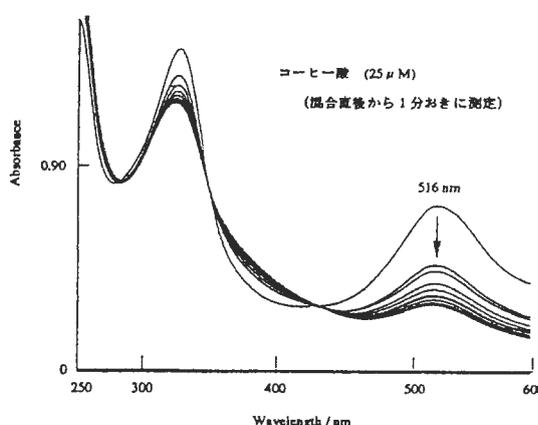
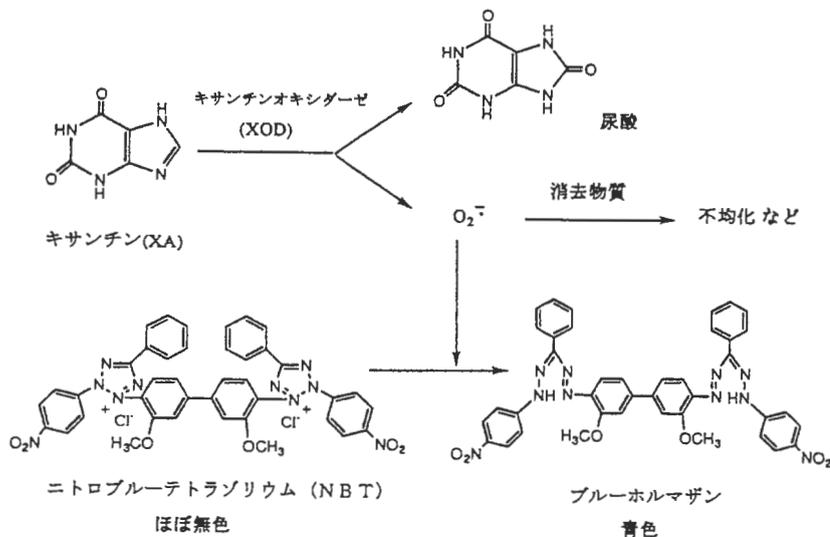


図3. コーヒー酸によるDPPHラジカル消去の経時変化



Scheme 1. XA/XOD系による活性酸素産生とNBT還元反応

### 活性酸素産生抑制試験

図4にフェルラ酸誘導体1～4の活性酸素産生抑制能について0.5mM, 1.0mM, 5.0mMの濃度で検討した結果を示した。また、Scheme 1には今回用いたモデル反応を示した。

この結果から、5.0mMの濃度でフェルラ酸エチルエステル2が最大75%の抑制率を示し、DPPHラジカル捕捉活性を示さなかった化合物3でも5.0mMの濃度で65%の抑制率を示すことが判明した。一方、フェルラ酸1の活性はこれらの化合物と比較して低活性であることが判明した。

ところで、この系においてもコーヒー酸4が最も高い活性を示している。しかし、実際にはコーヒー酸4の強力な還元能力により酵素を添加しないblankにおいてもNBTが還元され青色に着色しており、正確な測定結果が得られていないと考えている。従って、今後はこのような物質にも適応可能な測定方法での比較検討が必要である。

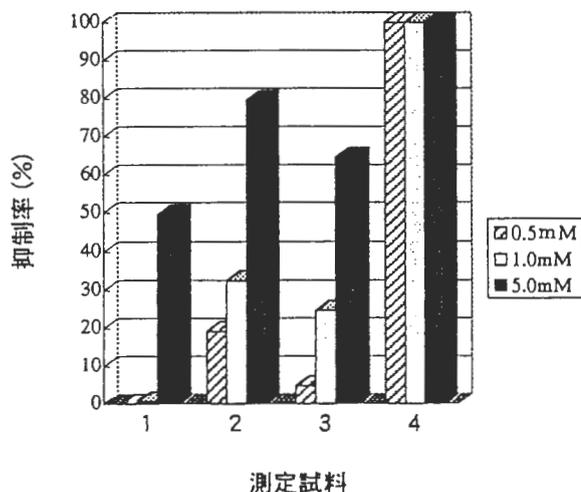


図4. フェルラ酸誘導体の活性酸素産生抑制能

以上の結果から、XA/XOD系での活性酸素産生抑制能はフェノール性ヒドロキシル基を保護した化合物においても認められ、またフェルラ酸1よりも高い活性を示すことが明らかとなった。従って、今回用いたXA/XOD系での活性酸素産生抑制はフェノール性ヒドロキシル基による活性酸素の消去のみに依存するものでないことが示唆された。特に今回の検討ではScheme 1に示した通り酵素反応系を利用していることから、フェルラ酸誘導体が酵素反応系に作用し活性酸素の生成を抑制していることが推察された。

### 4. 結論

今回行ったDPPHラジカル捕捉活性とXA/XOD系での活性酸素産生抑制能の検討から、フェルラ酸誘導体のラジカルの捕捉にはフェノール性ヒドロキシル基の存在が重要であることが確認され、特にortho dihydroxyl構造が重要であることが確認された。

また、フェルラ酸誘導体のXA/XOD系での活性酸素産生抑制能ではフェノール性ヒドロキシル基による活性酸素の消去効果だけでなく、酵素反応系に作用し活性酸素の生成を抑制していることが推察された。

### 参考文献

- 1) 例えば 二木鋭雄、島崎弘幸、美濃真 編 “抗酸化物質”，1994年，学会出版センター
- 2) M. Ohnishi, H. Morishita, H. Iwahashi, S. Toda, Y. Shirataki, M. Kimura and R. Kido, *Phytochemistry*, **36**, 579-583 (1994).
- 3) A. Murakami, S. Ohura, Y. Nakamura, K. Koshimizu, H. Ohigashi, *Oncology*, **53**, 386-391 (1996).
- 4) Y. Nakamura, Y. Ohto, A. Murakami, and H. Ohigashi, *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 4545-4550 (1998).

# FT-IRによるカリックスアレーン誘導体とNa<sup>+</sup>との錯体形成における分子内水素結合挙動の解析

高垣昌史\* 野村英作\* 中岡忠治\* 前田龍一\* 谷口久次\*

## 要 旨

*p-tert*-ブチルカリックス [4] アレーンにアミド結合によりアミノ酸 (グリシン、L-アラニン、L-バリン) を導入した誘導体とナトリウムイオンとの錯体形成についてFT-IRにより検討した。その結果、アミドおよびN-Hに基づくIRスペクトルが錯体形成によって大きく高波数へ移行することが認められた。これは、誘導体の分子内水素結合の変化を反映したものと考えられ、特にアミノ酸の側鎖に嵩高い置換基を有するバリンを結合させた誘導体は、分子内水素結合が弱く、ナトリウムイオンを取り込むことで切れやすいことがわかった。

## 1 諸言

カリックスアレーンは、環状の包接化合物であり、その化学修飾による多くの誘導体が合成され、これらの性質について盛んに研究されている<sup>1)</sup>。これまで、我々のグループでは、種々のアミノ酸をカリックスアレーンに導入し、そのアルカリ金属イオンとの錯体形成について、溶媒抽出、NMRおよびCDスペクトルにより検討し、カリックスアレーンの分子内水素結合の挙動を明らかにした<sup>2)</sup>。すなわちこれらの誘導体は、Scheme 1に示したようにアルカリ金属イオンとの錯体形成において、分子内水素結合の切断が重要な役割をしていることを報告した。従って、アルカリ金属イオンに対する溶媒抽出能は、酢酸エチルのような極性のある溶媒を用いることで、分子内水素結合が弱

められ、抽出能を向上させることができる。また、嵩高い置換基をもつCA-Valは、ナトリウムイオンに対し、高い抽出能が認められた。今回は、金属イオンの取り込みに大きく関与する分子内水素結合について、ピクリン酸ナトリウムとカリックスアレーン誘導体との錯体形成を、さらに詳しくジクロロメタン溶液中のIRスペクトルから検討した。

## 2 実験

### 2.1 試薬

カリックス [4] アレーン誘導体CA-Gly、CA-Ala、CA-Valを文献記載の方法によって合成した<sup>3)</sup>。ピクリン酸ナトリウムは、水酸化ナトリウムでピクリン酸水溶液を中和し、減圧乾燥後エタノールから再結晶して十分乾燥させたものを使用した。溶媒は、モレキュラーシーブで脱水した。

### 2.2 測定方法

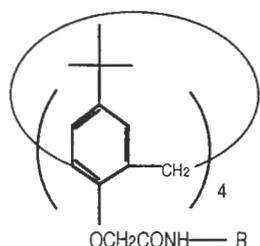
カリックス [4] アレーン誘導体とピクリン酸ナトリウムをジクロロメタン中に1:1のモル比で溶かし、ナトリウムイオンとの錯体を形成させた。試料濃度は、 $6.1 \times 10^{-5}$  mol/mlで、0.1 mm厚さの液体用KBrセルを用い、20°Cで測定した。

分析装置は、島津フーリエ変換赤外分光光度計FTIR-8200Dを使用した。

## 3 結果と考察

カリックスアレーン誘導体のみと、それにピクリン酸ナトリウムを加えた場合のIRスペクトルを図1~3に示した。

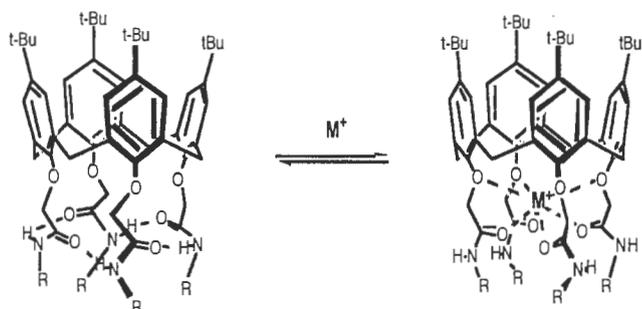
図1に示したCA-GlyのIRスペクトルにおいて、錯体形成により $\nu_{N-H}$ は、 $3362\text{ cm}^{-1}$ から $3404\text{ cm}^{-1}$



CA-Gly: R=CH<sub>2</sub>COOBn

CA-Ala: R=CH(CH<sub>3</sub>)COOBn

CA-Val: R=CH(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)COOBn



Scheme 1

\* 化学技術部

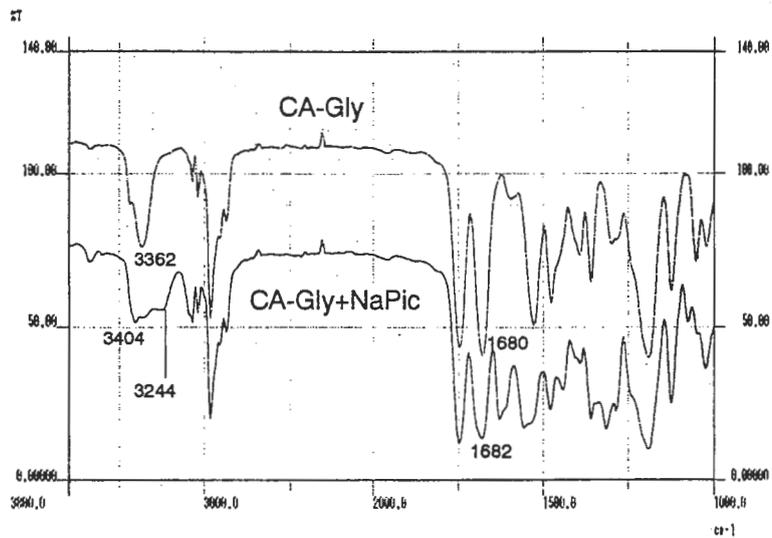


Fig. 1 Infrared spectrum of CA-Gly in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 20° C

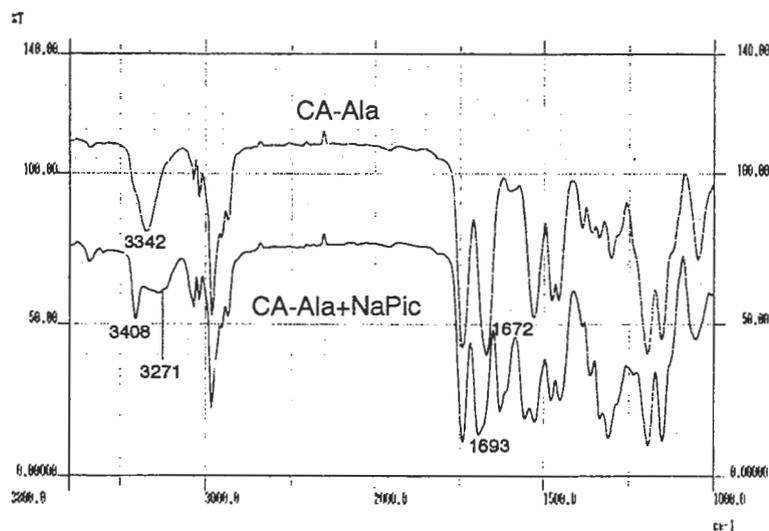


Fig.2 Infrared spectrum of CA-Ala in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 20° C

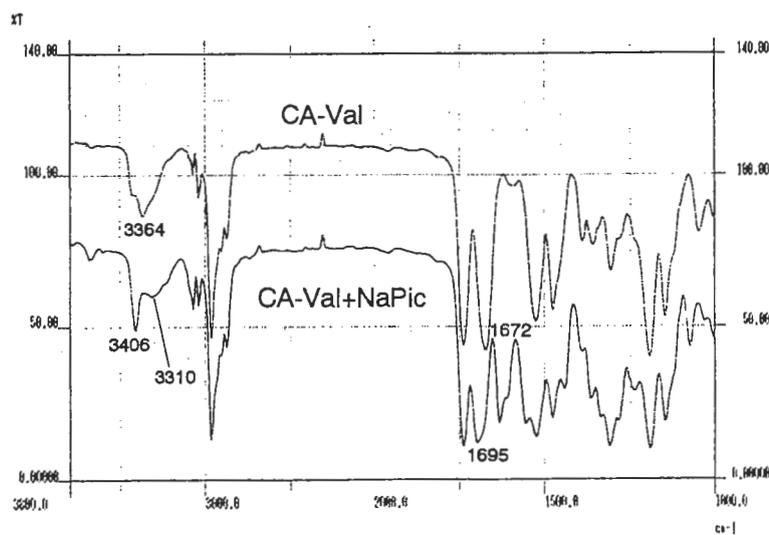


Fig. 3 Infrared spectrum of CA-Val in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 20° C

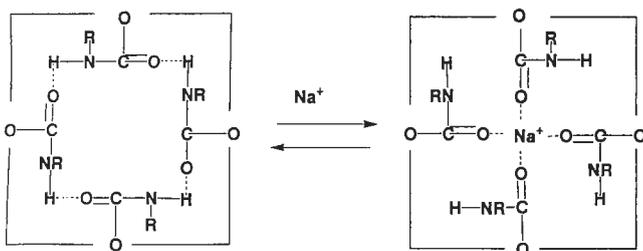
へ $42\text{cm}^{-1}$ 高波数側に移行し、 $3358$ と $3244\text{cm}^{-1}$ にショルダーが認められた。

$\nu_{\text{N}-\text{C}=\text{O}}$ も $1680\text{cm}^{-1}$ から $1682\text{cm}^{-1}$ へ $2\text{cm}^{-1}$ 高波数側に移行した。次に、図2のCA-A1aのIRスペクトルにおいても $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ は、 $3342\text{cm}^{-1}$ から $3408\text{cm}^{-1}$ へ $66\text{cm}^{-1}$ 高波数側に移行し、 $3271\text{cm}^{-1}$ にショルダーが認められた。 $\nu_{\text{N}-\text{C}=\text{O}}$ は、 $1672\text{cm}^{-1}$ から $1693\text{cm}^{-1}$ へと $21\text{cm}^{-1}$ 高波数側に移行した。さらに、図3のCA-Valについても同様に $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ は、 $3364\text{cm}^{-1}$ から $3406\text{cm}^{-1}$ へ $42\text{cm}^{-1}$ 高波数側に移行し、 $3310\text{cm}^{-1}$ にショルダーが認められ、 $\nu_{\text{N}-\text{C}=\text{O}}$ は、 $1672\text{cm}^{-1}$ から $1695\text{cm}^{-1}$ へと $23\text{cm}^{-1}$ 高波数側に移行することが認められた。

Table 1 Summary of infrared absorption spectral data.

	$\nu_{\text{N}-\text{H}} (\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{N}-\text{C}=\text{O}} (\text{cm}^{-1})$
CA-Gly	3362		1680
adding Naptic	3404	3358 3244	1682
$\Delta \text{cm}^{-1}$	42		2
CA-Ala	3342		1672
adding Naptic	3408	3271	1693
$\Delta \text{cm}^{-1}$	66		21
CA-Val	3364		1672
adding Naptic	3406	3310	1695
$\Delta \text{cm}^{-1}$	42		23

いずれの変化も錯体形成によって $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 、 $\nu_{\text{N}-\text{C}=\text{O}}$ の吸収帯は、大きく高波数へ移行することが認められScheme 2に示した平衡が右へずれることに基づくものと考えられる。特に錯体形成における $\nu_{\text{N}-\text{C}=\text{O}}$ の変化の大きさがCA-Val > CA-Ala > CA-Glyであること。N-Hの吸収帯に認められるショルダーの位置が、最も高波数側にCA-Val、次にCA-Ala、最も低波数側にCA-Glyであること。その強度比の大きさは、CA-Val < CA-Ala < CA-Glyであること。



Scheme 2

以上の結果から、ジクロロメタン溶液中で分子内水素結合の強さはCA-Val < CA-Ala < CA-Glyとなり、錯体形成のしやすさは、CA-Val > CA-Ala > CA-Glyとなる。

このことは、Table 2に示したNMR測定結果から支持される。

すなわち、CA-GlyのNHプロトンは、 $7.87\text{ppm}$ で最も低磁場にあり、水素結合が強いことを示している。さらに、ピクリン酸ナトリウムを加えた状態においても $7.29\text{ppm}$ と最も低磁場にピークを示す。このようにNMRからも水素結合の強さは、CA-Val < CA-Ala < CA-Glyと矛盾なく解釈できる<sup>2)</sup>。

Table 2  $^1\text{H}$  NMR spectral data of the calix [4] - arenes and its complex with Na-picrate.

	chemical shift, $\delta$ (ppm)	
	calixarenes	NH
CA-Gly		7.87 (t)
adding Naptic		7.29 (s)
CA-Ala		7.74 (d)
adding Naptic		6.90 (br s)
CA-Val		7.45 (d)
adding Naptic		6.55 (d)

$^1\text{H}$  NMR spectra were measured in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at  $20^\circ\text{C}$ .

#### 4 結論

カリックス [4] アレーンにアミノ酸を導入したCA-Gly、CA-Ala、CA-Valについて、ジクロロメタン溶液中では、分子内水素結合の強さがCA-Val < CA-Ala < CA-GlyとなっていることがIRスペクトルからわかった。

アミノ酸の側鎖に嵩高い置換基があると、カリックスアレーンに存在する分子内水素結合が、金属イオンとの錯体形成する方向へ平衡が移行しやすくなるものと考えられた。

#### 参考文献

- (a) Gutsche, C.D. *Calixarenes Revisited, Monographs in Supramolecular Chemistry*; Stoddart, J.F., Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1998. (b) *Calixarenes: Aversatile Class of Macrocyclic Compounds*; Vicens, J. and, Böhmer, V., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1991.
- Nomura, E.; Takagaki, M.; Nakaoka, C.; Uchida, M.; Taniguchi, H. *J. Org. Chem.* 1999, **64**, 3151-3156.

# 機械システムの異常診断及び工具破損・寿命予知システムの開発(第1報)

## 「SDPとマハラノビス・タグチ・システム法を応用した 音響信号による工具損耗診断法」

上野 吉史\* 森 和男\*\* 笠島 永吉\*\*

### 要 旨

機械加工時の音響信号に、SDP(対象化ドット・パターン法)とマハラノビス・タグチ・システム法を応用することにより、加工中の工具に発生する損耗の検出をインプロセスで行うことを試みた。エンドミルによる切削加工時に発生する音響信号に対してSDP処理を施し、その結果得られるパターンより信号の特徴値として複数個の値を抽出する。この特徴値を使用し、加工初期のデータを基準値としたマハラノビス距離を算出、加工の進行に従ってその推移を観察することにより、エンドミルの刃の1枚に発生したチッピングが検出できた。

### 1. はじめに

異常診断に必要な機器情報のモニタリングにおいては、振動法や音響法、AE法等多くの手法が存在しているが、扱いに優れ、効果が高いことから実際の現場においては振動法が圧倒的に多く用いられている。しかし、被対象物に対して非接触で使用できる、1個のセンサーにおいて機器の広い範囲の情報を検出でき、複数の機器を同時に監視することが可能である、等の利点により音響法が注目されている<sup>1)~5)</sup>。そこで、稼働中の機械システムから発せられる音響信号をマイクロフォンにて検出し、この音響信号から機器の稼働状況に対応する特徴を抽出することを試みた。

エンドミルによる切削加工時に発生する音響信号に対してSDP処理<sup>6)</sup>を施し、その結果得られるパターンより信号の特徴値として複数個の値を抽出する。この特徴値を使用し、加工初期のデータを基準値としたマハラノビス距離<sup>7)~9)</sup>を算出、加工の進行に従ってその推移を観察することにより、エンドミルの刃の1枚に発生したチッピングが検出できたので報告する。

### 2. データ収集実験

#### 2.1 実験装置及び方法

実験は、直径10mmのエンドミルを使用して端面切削を行い、その時に発生する切削音を情報源として収集した。実験は、工具の摩耗量を音響データよりモニタリングすることを目的とし、新しいエンドミルを使用して最初の加工よりデータを取り始め、出来る限り多くの回数の加工を行った。

図1に実験装置の概要を示す。

マイクロフォンによって検出された音響信号は、アンプによって増幅され、データレコーダに記録される。記録さ

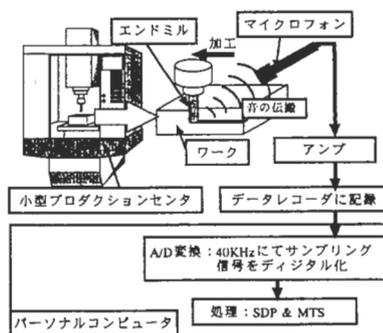


図1 実験装置

加工条件	ワーク材料	S50C材
	主軸回転数	6400rpm
	送り	quick (1920mm/min) normal (3840mm/min) fast (7680mm/min)
	径切り込み	1mm
	軸切り込み	10.0mm
	刃	三菱マテリアル製(高硬度鋼用φ10超硬 6刃)
	クーラント	使用
データサンプリング条件	加工 25 回に 1 回の割合で加工音を計測、記録する 1 回の加工は、上記の quick/normal/fast を 1 セットとする 刃の状況を観察し、摩耗量を測定する 刃先より 25MM の位置でレーザ変位計により計測	

表1 加工条件

れた音響データは、パーソナルコンピュータに内蔵された変換ボードにより40kHzのサンプリング周波数でAD変換され、デジタル化されたデータはコンピュータのハードディスク内に記録される。主な加工条件を表1に示す。データ収集時の刃の状況観測において550回目の加工で6枚ある刃の内の1枚にチッピングの発生が認められた。データ収集には、825回の加工を行い34組の加工音データを記録した。

#### 2.2 収集データ

実験によって収集した、エンドミルによる切削加工の音響信号データの代表的なものを図2に示す。観測された加工音の波形は、加工当初から加工が進むに従って、その振幅がやや増加する傾向にあるものの、規則性は見

\* システム技術部 \*\* 機械技術研究所

られず、チップングの発生した、550回目とその前後の音響信号からもチップングを顕著に現した特徴は見いだせない。

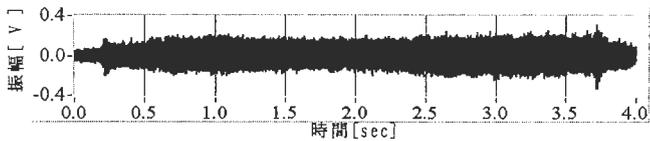


図2 加工音の信号

### 3. 信号処理方法

#### 3.1 SDP法

SDPは、Symmetrized Dot Patterns(対称化ドット・パターン)と言い、検討の対象となる時系列データの特徴、微小な変化、局所的な視覚的相関を統合して、大局的知覚が形成されるような刺激をもたらす信号の変換表示手法である。対象となる時系列データから任意の時間間隔(t,t+L)にてデータ(X(t),X(t+L))を抽出し、そのデータを極座標系の始線に対して線対称となるようにプロットし、更に始線を対称軸数分だけ回転させる。一定の時間間隔Δtにてサンプリングされた対照となる時系列データX(i)の極座標系における半径A(i)と線対称になる偏角θ(i)とΦ(i)は式(1)(2)(3)によって変換され、極座標系上の対称となる1組(s1,s2)のドットは、式(4)によって得られる。

図3は、SDPによる変換結果の一例である。

$$\begin{aligned}
 A(i) &= \{X(i) - X_{\min}\} / \{X_{\max} - X_{\min}\} \dots\dots\dots (1) \\
 \theta(i) &= \theta + \{X(i+L) - X_{\min}\} / \{X_{\max} - X_{\min}\} \times \xi \dots (2) \\
 \Phi(i) &= \theta - \{X(i+L) - X_{\min}\} / \{X_{\max} - X_{\min}\} \times \xi \dots (3)
 \end{aligned}$$

ここに、X(i): 離散化された音響信号  
i: データ番号 (i=1, N:Nはデータ数)  
Xmax: サンプリングされたデータの最大値  
Xmin: サンプリングされたデータの最小値  
L: プロットのための時間幅 (τ/Δt)  
θ: 始線の回転角 [deg], (360/n×j, j=1, 2, ..., n)  
n: 対称軸の数 (通常: 6)  
ξ: 偏角成分に対する基準化ごのゲイン  
s1の座標: (A(i)×cos(θ(i)), A(i)×sin(θ(i)))  
s2の座標: (A(i)×cos(Φ(i)), A(i)×sin(Φ(i)))

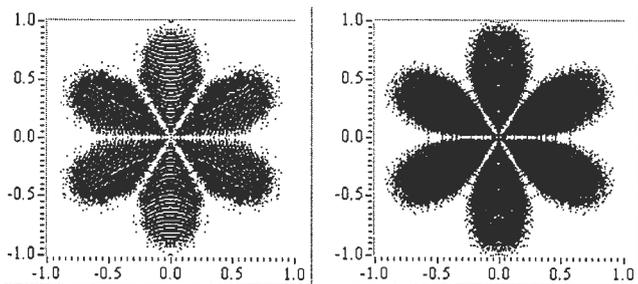


図3 SDPによる変換結果の一例

#### 3.2 マハラノビス・タグチ・システム法

マハラノビス・タグチ・システム法(MTS法)は、対照パターンの持つ特徴量を微分特性、積分特性として抽出し、マハラノビス距離の算出により判定対称パターンの正常

(基準)データ空間への帰属度を求める方法である。

#### 3.2.1 相関行列の計算

データの次元(特徴量の数)がk、基準データ群のデータ数をnとすると、このk次元、n組のデータyijから平均値m1,m2,...mk、標準偏差σ1,σ2,...σkを求めて、式(5)による基準化値を求め、式(6)による相関行列Rを計算する。式(8)は、対照となる任意のデータ組であり、式(7)によって式(9)のとおり基準化し、式(10)によってマハラノビス距離が求められる。

$$x_{ij} = (y_{ij} - m_j) / \sigma_j \quad (i=1, 2, \dots, k; j=1, 2, \dots, n) \dots (5)$$

$$R = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & \dots & r_{1k} \\ r_{21} & 1 & \dots & r_{2k} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ r_{k1} & r_{k2} & \dots & 1 \end{bmatrix} \dots\dots\dots (6)$$

$$r_{ij} = (\sum (x_{iL} \times x_{jL})) / n \quad (L: 1 \sim n) \dots\dots\dots (7)$$

$$y = (y_1, y_2, y_3, \dots, y_k) \dots\dots\dots (8)$$

$$Y = (Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_k) \dots\dots\dots (9)$$

$$D_2 = Y^T R^{-1} Y / k \dots\dots\dots (10)$$

### 4. マハラノビス・タグチ・システム法への適用

#### 4.1 SDPパターンよりの特徴量の抽出

マハラノビス・タグチ・システム法は、対称パターンから特徴量を抽出し、マハラノビス距離の算出により正常(基準)データ空間への帰属度を求める方法であることから、SDPのパターンより特徴量の抽出を行う。SDPの結果としては、図3に示すように花びら又は雪の結晶のようなパターンが得られるが、実際には図4に示す1つの水滴状のドットパターンを6本の軸に対称に描画することによって得られている。

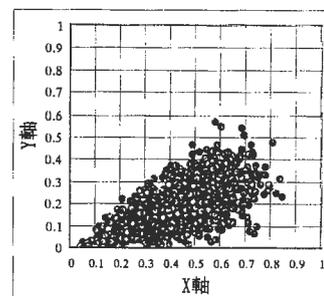


図4 SDPの最小パターン

SDPからの音響信号の特徴量を次のようにして抽出した。ドットの原点からの距離自体に信号の持つ積分特性が現れていると考えられることから、グラフのX軸を0~0.1, 0.1~0.2, ..., 0.9~1.0の領域に10等分し各領域内に含まれるドットの数を情報とする。情報の抽出には、便宜上0~0.1を0以上、0.1未満としている。i番目の信号のSDPパターンより得られた特徴量をXiとし、式(11)の様に表す。

$$X_i = (X_{i1}, X_{i2}, X_{i3}, \dots, X_{i10}) \dots\dots\dots (11)$$

今回対照としたエンドミルによる切削加工では、高速

回転 (6400rpm)している刃の切削音であり、加工時間が約3.5秒の間、約370回転分の切削情報が含まれている。計測された音響信号波形を観察すると、加工開始時と終了時に急峻で大きな変化があり、また材料的に原因があるのかは不明であるが、加工の後半部分の音響信号に非常に不安定な要素が多く含まれている。これより、特徴量の抽出には、加工音データの加工開始直後の振幅が大きくなっている部分と後半部分を除いた部分を使用し、尚かつ残った部分を10分割して1加工から10組の特徴量の抽出を行った。これより、1組の特徴量には、エンドミル約18回転分の切削音情報が含まれることになる。切削音の情報は、34個であるから全体で340個のデータに対するマハラノビス距離の検出を行うこととなる。

#### 4. 2 マハラノビス距離値の算出

エンドミル加工音情報より340個の特徴値を抽出する。正常データ (基準となる特徴量)として最初から2回分の音響信号を使用した。つまり、この2回分の特徴値によって得られる正常 (基準) データ空間への他の音響信号の帰属度を求めることとなる。

式(5)~(9)によって示される式により基準データに対するマハラノビス距離を計算したものを図5に示す。グラフ化する際には、特徴値抽出の際に10個に分割した1つの加工音情報のマハラノビス距離を逆に、10個の平均値として1加工音に対する情報としている。

特徴値を抽出する際の、SDP処理におけるパラメータL(時間間隔)と $\xi$ (ゲイン)については、 $\xi$ は50とし、Lの値を1.5msecとしている。

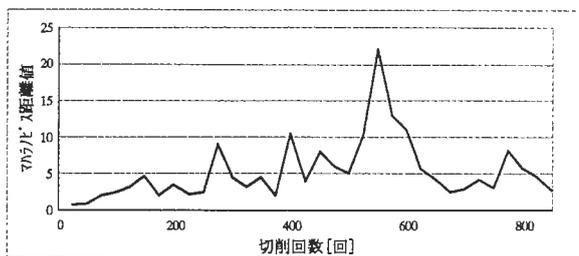


図5 マハラノビス距離値の変化

#### 4. 3 チッピングの検出

図5より、加工回数が22回、つまり550回目(チッピングの発生が確認された時点)での加工時の音響信号のマハラノビス距離が、他に比べて非常に大きく変化していることが判る。つまり、加工初期の状態から大きく異なる状態がこの時点で発生し、加工音にそれが現れたものと考えられる。音響データの計測時に刃の状態についても検査し、550回目の加工時に刃の一枚に発生したチッピングを確認しており、この時期がこのマハラノビス距離の急激な変動と合致していることからこの距離の急激な変動は、チッピングの発生を検出しているものと考えられる。

## 5. 考察

今回開発した手法をインプロセス処理に適用する場合、重要となることは、処理に要する時間である。音響信号のサンプリングからマハラノビス距離値の算出という一連の処理を行うシステムをコンピュータ上に構築し処理速度を検討した。サンプリングは、40kHzにて80000個のデータを検出するものとした。

• データのサンプリング = 2.0秒

• 80000個のデータ処理 = 1.8秒

となり、サンプリングから処理を行い、判断を行うまでに約3.8秒必要とする。サンプリング時間は加工によって異なるので処理に必要な時間からは除いて考えると処理時間は約1.8秒となる。データ数が80000個と非常に大きかったこともあり、処理には考えていたよりも多くの時間を必要としている。しかし、サンプリング時間の最適化によるデータ数の削減及び、処理ルーチンの改善により処理時間はこの場合より短くすることが可能であり実際のインプロセスシステムとして充分適用することが可能であると考えられる。

## 6. まとめ

加工音に対して、SDPとMTS法を適用することにより、人間の耳や音響データの波形からだけでは判断の難しいエンドミルの刃に発生する微小なチッピングを検出する手法を開発した。今回の場合では、マハラノビス距離の急激な変化がチッピングの発生を検出していたと思われるが、実際の場合ではチッピング以外の種々の損耗や異常を検出することとなり現段階では、異常が何であるかを特定することは困難であり、データと異常の種類の間関係性を考慮することが今後の課題となる。

## 参考文献

- 1) 河合 潤, “破壊予知予防のための先端技術”, 安全工学, vol.32, No.6(1993), pp 384-390
- 2) 鈴木英男, “音による機械診断”, 情報処理, vol.36, No.3 (1995), pp 231-236
- 3) 木戸健一, “音響と情報”, 情報処理, vol.36, No.3 (1995), pp 213-216
- 4) 岡田 健, “機械系の音響診断”, 日本音響学会誌, 43巻6号 (1987), pp 402-407
- 5) 渡辺, 豊田, “異常音による機械の診断”, 計測自動制御学会論文集, vol.29, No.1 (1993), pp 94-101
- 6) クリフォード・A・ピックオーバー著, 高橋時市朗・内藤昭三訳, “コンピュータ・カオス・フラクタル”, 白揚社
- 7) 田口玄一, “パターン認識のための品質工学”, 品質工学, vol.3, No.4 (1995), pp 2-5
- 8) 田口玄一, “音声のパターン認識”, 品質工学, vol.3, No.5 (1995), pp 3-7
- 9) 手島, 板東, 金, “マハラノビス・タグチ・システム法を適用した外観検査の研究”, 品質工学, vol.5, No.5 (1997) pp 38-45

# 機械システムの異常診断及び工具破損・寿命予知システムの開発(第2報)

## 「アコースティック・エミッションによる小径ドリルの折損予測」

上野 吉史\* 前田 裕司\* 中村 高\*

### 要 旨

製品の信頼性や生産効率の向上、加工コストの低減を計る上で生産システムの自動化は必要不可欠である。信頼性の高いシステムを構築するには、システムに発生する不具合や構成部品の寿命等を管理し、常に最高の状態で稼働させる必要がある。本稿では予知保全を行うことを目的とし、機械加工での小径ドリルによる加工に着目し、その折損発生の予測を試みた。小型のマシニングセンタを使用し、加工時に発生するアコースティックエミッション(以下AE)を測定する。発生したAE信号をフィルターによって分離し、高周波成分と低周波成分の含有割合を時系列を追って比較した。折損発生前には、AE信号の高周波成分と低周波成分に変化が現れ、わずかではあるが折損発生を事前に予測することができた。

### 1. はじめに

近年、生産システムの自動化への動きは、非常に活発になっている。この自動化を推進して行くには極めて信頼性の高いシステムの実現が課題となる。しかし、システムを構成する機械、部品、工具等の寿命又は、予期せぬ外来要因によって発生する不具合がシステムの信頼性に大きな影響を与える。このことから、不具合による生産システムへの影響を最小限に押さえようと各種の保全が行われている。近年では不具合の発生を事前に予測する予知保全への動きが活発となっている<sup>1)</sup>。しかし、部品や工具寿命のばらつきが大きく、統計データ等からだけでは寿命予測は非常に難しい。そこで、インプロセスモニタリングによって機器の状態を監視し、その寿命を予測することが必要となる。

本稿では機械加工における小径ドリルによる穴あけ加工時に発生する工具折損の発生を予知することを目的とし、加工時のワークに伝わるアコースティックエミッション(AE)を検出することにより折損の発生を予測することを試みている。AEは欠陥モニタの手段として広く認識され、回転工具やプロセスの監視を目的とした応用研究が数多く行われている<sup>1)~9)</sup>。

AEセンサーにより、加工時に発生するAEを測定する。発生したAE信号をフィルターによって分離し、高周波成分と低周波成分の含有割合を時系列を追って比較した。折損発生前には、AE信号の高周波成分と低周波成分に変化が現れ、わずかではあるが折損発生を事前に予測することができた。

### 2. データ収集実験

#### 2. 1 実験装置及び方法

直径2mmの小径ドリルを用いて折損を生じるまで連続

で穴あけ加工実験を行い、被削材より発生するAE信号の収集実験を行った。実験は新しいドリルを使用し、最初の加工から折損が発生するまで行い、AEを計測する。センサによって検出されたAE信号は、プリアンプによって増幅され、パーソナルコンピュータに内蔵されたAD変換ボードに入力される。AE信号は、500kHzのサンプリング周波数で変換され、デジタル化されたデータはコンピュータのハードディスク内に記録される。AD変換は、加工終了時点がデータとして含まれる様にして4秒間行われ、1加工当たり200万個のデータが記録される。主な加工条件を表1に、図1に実験システムの概要を示す。

ワーク	S55C(縦250×横150×厚さ25[mm])
ドリル	φ2.0mm(材質:高速度鋼)
主軸回転数	2000rpm
加工深さ	10mm
加工条件	ドライ

表1 加工条件

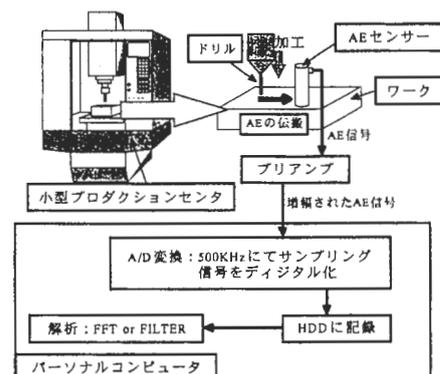


図1 実験システムの概要

#### 2. 2 収集データ

通常の加工時に発生する代表的なAE信号を図2に、折損が発生する時のAE信号を図3に示す。通常の加工

\* システム技術部

では、発生するAEが微少であったり、割合安定したAEが発生しているが、折損が発生する場合には非常に大きく、不規則なAEが発生していることが判る。しかし、通常の加工においても折損前の様な大きなAE信号が突発的に観測される場合があり、AEの振幅の大きさや発生頻度からだけでは折損の前兆を予測することは困難と思われる。そこでFFTによりAE信号の周波数分析を行い、加工初期から折損発生に至るまでに信号の周波数成分がどのように変化するか解析を行った。

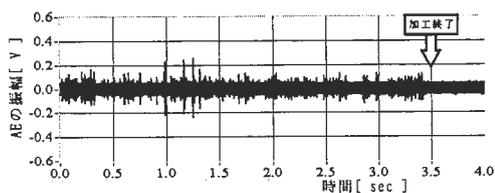


図2 通常加工時のAE信号

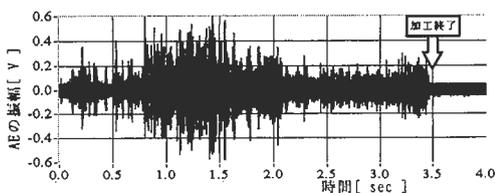


図3 折損発生前のAE信号

### 2. 3 FFTによる解析

観測されたAE信号をFFTによって解析した結果を、図4に示す。縦軸にはAEの振幅、横軸には周波数をそれぞれ示している。これらの解析結果より、正常加工時では、100kHz前後の周波数成分をもったAE(低周波成分とする)が多く発生しており、逆に折損発生時では、低周波成分が減少し、150kHz~250kHz付近の周波数をもったAE(高周波成分とする)の増加の傾向が観られる。このことから表1の条件による小径ドリルの切削加工では、加工初期においては100kHz前後の周波数をもったAEが多く発生しているが、加工が進み折損発生が近くなるにしたがい、150kHz以上のAE信号が増加する傾向にあると思われる。

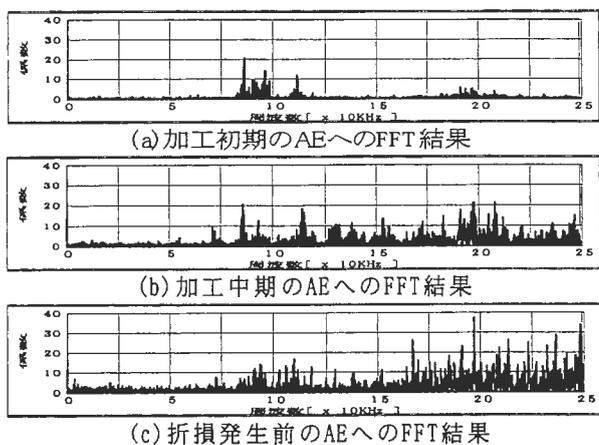


図4 FFT解析結果

### 3. フィルター処理および工具破損予知

#### 3. 1 フィルター処理

FFT解析によって解った、AE信号の低周波成分と高周波成分変動傾向をより明確に把握するため、バンドパスフィルターにより、信号の60kHz~140kHzの低周波成分として、170kHz~250kHzを高周波成分として分離抽出を行った。計測した信号より5000個ずつデータを切り出し、加工の進行に合わせて連続してフィルター処理を行う。処理された結果を絶対値変換した後、低周波域のAE信号の振幅の平均値、高周波域のAE信号の振幅の平均値をそれぞれ計算、加えてそれぞれ過去9個の平均値データとの平均値を計算し、計測時点のデータとしてその傾向を観測した結果を図5に示す。

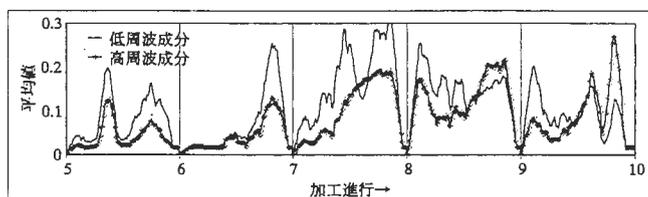


図5 高周波、低周波成分の傾向

図5は、切削開始から折損発生までの間観測したAE信号に対して、フィルター処理を行い、高周波成分と低周波成分に分離した結果である。この場合、6個目から10個目の穴加工時のAE信号に対しての傾向であり、10個目の加工時において折損が発生している。

図5より、6、7番目の加工では、低周波成分を持ったAEが多く発生しているが、加工後半では、高周波成分を持ったAEの発生が増加するという逆転した現象が現れている。

#### 3. 2 AEを用いた小径ドリルの折損発生予知法

これらより、ドリルによる切削加工時に発生するAEを検出し、低周波成分と高周波成分とに分離、それぞれの成分の含有割合の変化を観測し、低周波成分と少ない高周波成分の大きさが逆転する時点を折損予測ポイントとすることにより、小径ドリルに発生する折損を事前に予測できるものと考えられる。

ある計測時間  $t$  において計測されたAE信号に対して低周波・高周波成分を抽出し、絶対値変換を行った後その大きさの降順に並べ替えた信号をそれぞれ  
 低周波成分： $ft=(ft,1 ft,2 ft,3 ft,4 \dots ft,m)$   
 高周波成分： $gt=(gt,1 gt,2 gt,3 gt,4 \dots gt,m)$   
 ( $m$ =サンプリング数)

とする。これらより、時間  $t$  における低周波成分:  $ft$ 、高周波成分:  $gt$  の最大値より100個の値の平均値  $Ft$ 、 $Gt$  を式(1)(2)により計算する。いま、最新の測定に対する代表時間を  $t=t_0$  とし、その場合の平均値をそれぞれ  $Ft_0$ 、 $Gt_0$  とする。この  $t_0$  より  $m$  番前の測定代表時間を  $t=t-m$ 、

そのときの各平均値をそれぞれ  $F_{t-m}$ 、 $G_{t-m}$  として式(3)(4)のように  $t=t_0$  における平均値の過去10点平均を求め、次に、式(3)(4)によって計算される低周波成分と高周波成分の比  $R_{t_0}$  を式(5)によって計算する。

$$F_t = \sum_{i=1}^{100} f_{t,i} / 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$G_t = \sum_{i=1}^{100} g_{t,i} / 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$V_{f,t_0} = \sum_{m=-9}^0 F_{t_0-m} / 10 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$V_{g,t_0} = \sum_{m=-9}^0 G_{t_0-m} / 10 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$R_{t_0} = \frac{V_{g,t_0}}{V_{f,t_0}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

AEの低周波成分の大きさと高周波成分の大きさが逆転する時点を折損発生予測ポイントとすることから、式(5)による  $R_{t_0}$  の値が1を超えた時点を折損予測ポイントとなる。

#### 4. 折損予測

図6は、折損の発生した場合のAE信号に対して、この予測手法を適用した結果である。

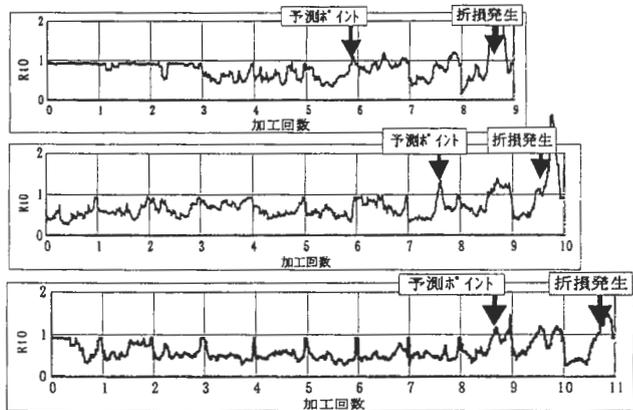


図6  $R_{t_0}$ の推移

全ての場合で、 $R_{t_0}$ の値が事前に1を超え（低周波数成分と高周波数成分の逆転現象）、折損発生を予測出来ており、小径ドリルの加工時に発生するAE信号に対してフィルター処理を行い、低周波成分と高周波成分を観測することによって、ドリルの折損発生前にその前兆を予測できることがわかった。

#### 5. 考察

インプロセスシステムへの応用を考えた場合、システム化した上での処理時間が大きな問題となる。前述の予測システムをパソコン上に構築して、その動作速度を測り、インプロセスシステムとして応用が可能かを検証した。但し、Pentium II 300MHz、メモリー128MB、OS (Windows95)、LabView Ver.4.0.1/Jのシステムによる。

先ず、データのサンプリングには、500kHzのA/D変換にて5000個のデータを取得するため、約10msecの時間を必要とする。次に、AD変換された5000個のデータにフィルター処理を行い平均値の計算を行い、判断を行うのに約10msec必要であることがわかった。これらより、計測してから判断を行うのに約20msec必要とし、4秒間では200回診断が行えることとなり、インプロセスシステムとして十分応用が可能であると考えられる。

#### 6. まとめ

本報告では、小径ドリル刃先の折損予測のために、ドリルによる切削加工時にワークから発生するAE信号からの情報の抽出方法の一つを提案した。フィルター処理により、加工中のAE信号の周波数成分に現れる変化を低周波成分と高周波成分とに分離して抽出し、絶対値変換された値の平均値比を算出し、その比較値の変化を観測する。当初大きかった低周波成分の値より高周波成分の値の方が大きくなる時点、つまり比較値の値が1を超える時点を折損予測時間とすることにより、小径ドリルの折損発生を予測することが可能であることを示した。

現在の状態においても、折損予測システムとして実用することは困難ではないと思われる。しかし、実用性の高いシステムとするには解決すべき課題も多く、より研究を進める必要がある。

#### 参考文献

- 1) 河合 潤, “破壊予知予防のための先端技術”, 安全工学, vol.32, No.6(1993), pp384-390
- 2) “AE講習会テキスト”, (株)エヌエフ回路設計ブロック
- 3) 萱場, 稲崎, “アコースティックエミッションセンサを用いた回転工具損傷の検知”, 日本機械学会論文集(C編), 60巻580号(1994-12-4374)
- 4) 高津戸光雄, 高田昇, “AEを用いた旋削工具の寿命予知に関する研究”, 精密工学会誌, 56巻10号(1990-10-1900)
- 5) 森脇俊道, “AEによる切削状態認識の現状と将来”, 日本機械学会誌, 89巻807号(1986-2-145)
- 6) 森脇, 樋野, “AEを用いたコーティング工具の寿命検出に関する研究”, 精密工学会誌, 57巻07号(1991-07-1259)
- 7) 小島, 稲崎, 三宅, “アコースティックエミッションを利用した旋削プロセスの監視”, 日本機械学会論文集(C編), 52巻474号(昭61-2)
- 8) 稲崎一郎, “アコースティックエミッションによる切削プロセスの監視”, 日本機械学会論文集(C編), 51巻466号(昭60-6)
- 9) 森脇俊道, “AEによる切削状態認識の現状と将来”, 日本機械学会誌, 第89巻 第807号(昭61-2)

# 機械システムの異常診断及び工具破損・寿命予知システムの開発(第3報)

## 「ウェーブレット変換を応用した小径ドリルの折損予知について」

上野吉史\* 前田裕司\* 中村 嵩\* 笠島永吉\*\* 森 和男\*\*

### 要 旨

小径ドリルによる加工では、折損が大きな問題となってくる。そこで、離散ウェーブレット変換と線形判別解析法を用いた小径ドリルの折損予知方法を開発した。まず、高速演算が可能な離散ウェーブレット変換を用いて、スラスト力の時間一周波数分析を行い、スラスト力の局所的及び大局的な差異を抽出する。次に、インデックス関数を用いて求められたウェーブレット係数の分布パターンを特徴化する。ここで得られたインデックス関数値に線形判別分析を適用することにより折損の発生を事前に検出することができた。

### 1. はじめに

多くの切削加工の中で、ドリルによる穴あけ加工での工具折損は製品に致命的な影響を与えることが多い。したがって、多くの企業においては、折損の発生以前に刃を新しく交換するなどの方法にて被害の発生を回避している。特に小径ドリルによる加工では、要求される穴あけ個数も非常に多く、ドリル自身の剛性が小さいことから、異常発生の前兆が顕著ではなく、また急激に発生することから折損が大きな問題なる。小径ドリルに関する折損予知法として多くの手法が報告されているが、折損の発生を検出することを目的としているものが多く、発生を防ぐことができない。

機械加工では、加工状態の情報を得るための信号源として切削力を用いることが多い。これは、切削力が切れ刃付近の加工状態を最も良く反映している信号の一つだからである。小径ドリルでは、折損が発生する直前にスラスト力に2種類の特徴的な変動パターンが現れることが報告されている<sup>1)2)</sup>。これらの変動パターンの差異を定量的に識別することができれば折損予測が可能になると考えられる。

本報告では、離散ウェーブレット変換と線形判別解析法を用いた小径ドリルの折損予知方法を開発した。離散ウェーブレット変換を用いて、スラスト力の周波数分析を行い、スラスト力の局所的及び大局的な差異を抽出する。次に、インデックス関数を用いて求められたウェーブレット係数の分布パターンを特徴化する。ここで得られたインデックス関数値に線形判別分析を適用することにより折損前兆の検出をおこなう。

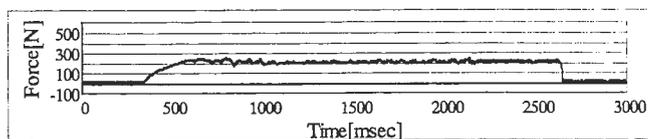
### 2. スラスト力データ解析

直径2mmのドリルを用いて折損が生じるまで穴あけ加工を行い、被削材にかかるスラスト力信号のデータを収集した。縦型マシニングセンタを用い、スラスト力信号はテーブルと被削材間に設置した圧電型切削動力計により検出し、スラスト力の信号はデータレコーダに記録さ

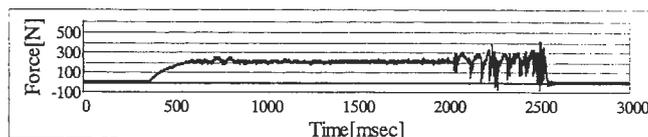
れる。主な加工条件を表1に示す。

使用ドリル	2mm Straight Drill
被削材	SUS316
加工深さ	4mm
回転数	2000rpm
送り量	0.06mm/rev
加工状態	Dry Cutting

表1 主な加工条件

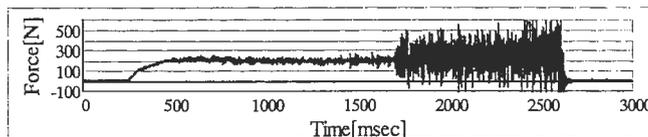


a) 正常な加工でのスラスト力信号



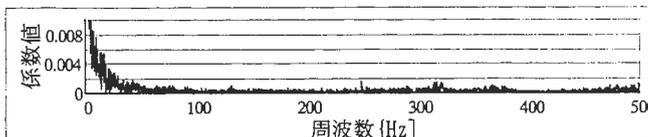
b) 鋸刃状パターン

スラスト力が鋸刃状のパターンを示し折損に至る場合

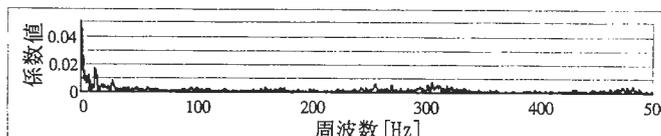


c) スクリーニングパターン

スラスト力に高周波成分が現れて折損に至る場合

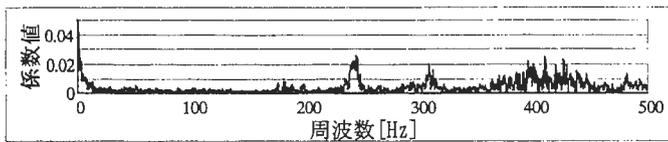


d) 正常加工パターンのFFT解析結果



e) 鋸刃状パターンのFFT解析結果

\* システム技術部 \*\* 機械技術研究所



f) スクリーニングパターンのFFT解析結果

図1 スラスト力変化のパターン

解析は、1kHzの周波数でA/D変換し、パソコンにデータを入力して行った。折損が発生する直前と正常加工の状態では図1のような特徴を持つ3種類の振動パターンが認められた。

図1から、スクリーニングパターンでは250Hz～450Hz付近に特徴が現れており、フーリエ変換のスペクトル形状比較でも他との識別が行える。しかし、正常状態及び、鋸波状パターンは、全体的な特徴を見てもスペクトル形状比較からだけでは識別が難しい。正常状態と鋸波状パターンとの大きな差異である、鋸波状に急峻に変化する特徴は、フーリエ変換のスペクトルには現れていないことが判る。3種類のパターンを明確に識別するには、鋸波状パターン波形の局所的に見られる急峻な特徴も識別できる機能を持った信号処理方法が必要となる。その目的に適合するものとしてウェーブレット変換を適用した。

### 3. 離散ウェーブレット変換による解析

3種類のパターンに対して離散ウェーブレット変換処理を行った。スラスト力信号は、1kHzでサンプリングし、256個のデータを用いている。図2にウェーブレット係数の時間-周波数分布を表す。縦軸はウェーブレット係数の絶対値を表しており、値が大きい程その周波数成分が多いことを表している。Resolutionは、周波数成分を現しており、1が高周波、6が低周波の成分を示している。

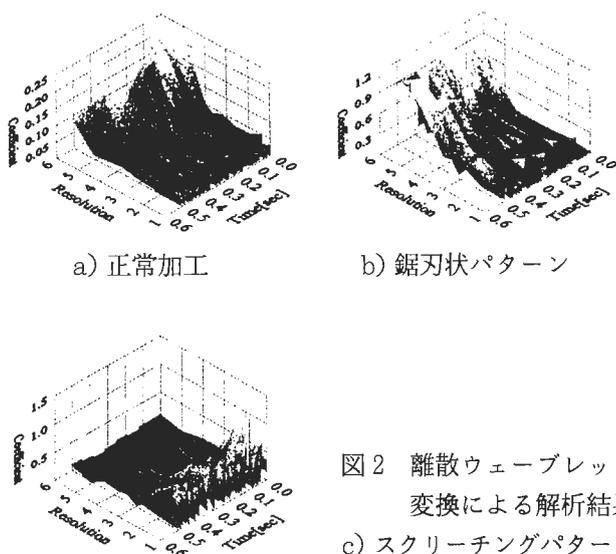


図2 離散ウェーブレット変換による解析結果  
c) スクリーニングパターン

3種類の波形は、ウェーブレット係数の分布パターンより・正常加工時の特徴は、低周波領域にのみ分布した係

数、・鋸波状パターンは、低周波領域と高周波領域に分布した係数、・スクリーニングパターンは高周波領域のみに分布する係数によって特徴付けられる。

これらより、離散ウェーブレット変換による解析によって係数値分布の差異としてパターンの特徴が明確に現れることがわかる。

### 4. インデックス関数による特徴抽出

3種類のパターンのウェーブレット係数分布状態の特徴を効率よく抽出するために、3種類のインデックス関数を考え、式(1)(2)(3)の様に定義する。

・Iergy; エネルギーインデックス関数: スクリーニングパターンの特徴抽出

$$Iergy = \sum_{j=1}^{256} (X^1(j) + X^2(j) + X^3(j)) / 256 \quad \dots\dots\dots (1)$$

・Iwave; うねりインデックス関数: 正常時における低周波の検出

$$Iwave = \sum_{j=4}^{256} (\text{Max}(x^i(j))) / 3 \quad \dots\dots\dots (2)$$

・Iirr; 不規則性インデックス関数: 鋸刃状パターンの検出

$$Iirr = \sum_{j=1}^2 (X^1_j + X^2_j + X^3_j) / 6 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$x^i(j)$  は解像度  $i$  におけるウェーブレット係数の絶対値  
 $x^1, x^2, x^3$  は解像度  $i$  におけるウェーブレット係数の絶対値の大きい方から3番目まで

これから正常加工と、折損の前兆である鋸波状パターン、スクリーニングパターンの2つの状態を判別するために、多変量解析の手法の一つである線形判別分析法を適用した。

### 5. 線形判別分析

判別分析とは、 $p$ 変量の観測値にもとづいて、目的とする判別を行うための方法であり、線形判別関数は、そのような判別を  $p$ 変量  $x_1, \dots, x_p$  の線形式(1次式)にもとづいておこなおうとする。この場合のように正常状態と異常発生前兆の様に2つの集団に分類する場合は、式(4)の様な線形判別関数を適用することによって状態を判別することが出来る。

$$Z = \{ X - (\bar{X}^{(1)} + \bar{X}^{(2)}) / 2 \}' S^{-1} (\bar{X}^{(1)} - \bar{X}^{(2)}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 $X = (Iergy, Iwave, Iirr)'$ 、であり  $\bar{X}^{(1)}, \bar{X}^{(2)}$  はそれぞれ折損前兆、正常時の標本平均ベクトルであり、 $S$  は両母集団の群内分散共分散行列である。

正常時、折損発生前兆時の  $(Iergy, Iwave, Iirr)$  を標本データとして抽出し、式(4)による計算をおこない、式(5)の線形判別関数を得た。

$$Z = 0.3710 \times Iergy - 0.1397 \times Iwave + 0.2099 \times Iirr - 0.7051 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式(5)を用い、 $Z=0$ をしきい値として正常時 ( $Z < 0$ ) と折損前兆時 ( $Z \geq 0$ ) を判別することが可能であるかの検証を行った。

ドリルによる切削実験を行い求めたスラスト力信号に対して、得られた識別関数を適用し、開発した手法の評価実験を行った。図3は判別関数による計算値の変化を表したものである。

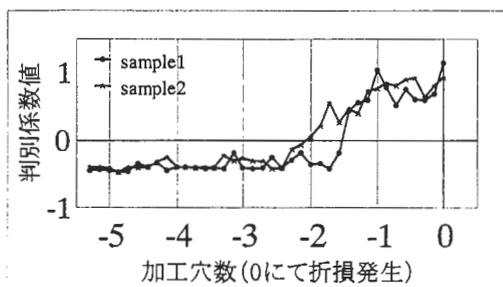


図3 関数値の推移

このグラフより、折損発生に近くなるにしたがって計数値が上昇しており、折損発生の予測が可能であることが判る。

## 6. 考察

### 6.1 判別感度について

この判別関数に対して特性を詳細に検討すると、判別式を算出する際に使用する折損前兆のサンプルデータ内に含まれる鋸波状パターン、スクリーニングパターンの情報の割合が、識別関数の感度に影響を与え、誤判別が発生する場合がある。サンプルデータの中に鋸波状パターンのデータが多く含まれた場合、鋸波状パターン検出感度は非常に良くなり、スクリーニングパターン検出の感度が低くなる。逆に、サンプルデータ中のスクリーニングパターンのデータが多くなると、スクリーニングパターン検出の感度は非常に良くなり、鋸波状パターン検出感度が低くなる。

この解決手段としては、

- ・経験的なものとしてであるが、どのような割合にてスクリーニングパターン、鋸波状パターンをサンプルデータ内に含ませると良いかを決定しておく。
  - ・スクリーニングパターン用の判別式、鋸波状パターン用の判別式を別々に用意して使用する。
- などが考えられる。

### 6.2 システム動作時間について

システムの動作時間については、1kHzサンプリングによる256データ検出による予知システムとした場合、パソコン上に構築したシステムでは、サンプリングに約260msec、ウェーブレット変換による解析と判別に約40msecであり、検出から判別までが約300msecとなり、実際の折損予知法としてインプロセスシステムへの適用が十分可能である。但し、Pentium II 300MHz、メモリー128MB、OS(Windows 95)、LabView Ver.4.0.1/Jのシステムによる。

## 7. まとめ

本報告では、小径ドリル刃先の折損予知のために、切削力からの情報の抽出方法の一つを提案した。離散ウェーブレット変換を適用することにより、スラスト力信号から信号の時間的に局所的な現象の詳細な情報を抽出し、インデックス関数を用いることにより、3種類の異なっ

た工具の状態(正常状態、鋸波状パターン、スクリーニングパターン)の特徴を示す値を算出し、ウェーブレット変換によって得られた情報を3個に減らす。さらに、判別式を用いることによって加工状態を1つの判別値として現し、加工状態を表現する。この手法では、サンプリングに256msec、離散ウェーブレット変換による解析と判別に約40msecの時間しか要していないことから、インプロセスへの適用が十分可能である。また、本手法の精度は、インデックス関数が離散ウェーブレット変換結果から工具状態を示す情報を抽出する能力に大きく依存している。また、折損前兆のサンプルデータ内に鋸波状パターン、スクリーニングパターンの情報がどの様な割合にて含まれるかによって識別関数の感度に影響を与える。

現在の状態においても、折損予知システムとして実用することは困難ではないと思われる。しかし、実用性の高いシステムとするには解決すべき課題があり、より研究を進める必要がある。

## 参考文献

- 1) Tansel, I.N., "Identification of the Prefailure Phase in Microdrilling Operations Using Multiple Sensors", International Journal of Machine Tools Manufacturing, Vol.34, No.3, pp.351-364, 1994.
- 2) Thangraj, A. and Wright, P.K., "Computer-assisted Prediction of Drill-failure Using In-process Measurements of Thrust Force", Journal of Engineering for Industry, Vol.110, pp.193-200, 1988.

# 梅果の外観良否自動選別装置の開発

前田裕司\* 辻 正吾\*\* 大松 繁\*\*\*

## 要 旨

NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）からの受託研究開発事業として、平成9年度と10年度の2カ年にわたり、中小企業創造基盤技術研究事業<sup>1)</sup>に取り組んだ。正和産業（株）とアイレス電子工業（株）の県内2企業及び大阪府立大学工学部と和歌山県工業技術センターの2機関による産学官共同研究体制で、2種の画像処理システムを開発した。本稿ではそのうち、アイレス電子工業（株）がプロトタイプ製作を担当した、梅果の外観良否自動選別装置について、病斑や傷を検出するための画像処理手法と良否判別の一端を紹介する。

### 1. まえがき

和歌山県の南部町は全国有数の梅の産地であるが、その集果・選果作業は各農家が行うことが多く、人の目視検査と手作業選果によって行われている。収穫期が集中することや、近年の高齢化によって、廉価な自動選果機の開発が望まれていた。

本研究では、当選果作業を自動化するため、工業用CCDカメラで梅果の表面を撮像し、コンピュータ処理によるニューロ・ファジィ技術を用いた病斑や傷の検出手法を研究開発する。まずシステム概要と梅果の不良項目を説明し、各種画像処理による幾何学的特徴抽出を行い、ニューラルネットワークを用いた良否判別手法を述べる。

### 2. システム概要

本装置はFig.1のメカニズム部とそれらの制御機器部及び、CCDカメラから得られた梅果原画像から良

否判別までのコンピュータ処理部で構成される。メカニズム部と制御機器部は文献1)に詳述されている。CCDカメラは512×512画素の白黒カメラであり、A/D変換後は1画素8ビット（512階調）のモノクロ画像データとしてコンピュータの共有メモリに読み込まれる。

梅果の外観良否検査における欠陥項目は、スレ傷、病斑、打痕、虫食い、異形、過熟等がある。

現在それら欠陥について定量的には把握されて無く、経験的な判断で概ね、

- ・秀品：ほとんど欠陥が無く最高級品、
- ・優品：少し欠陥がある準最高級品、
- ・B級品：多少欠陥がある梅干し用中級品、
- ・C級品：かなり欠陥がある梅干し用下級品、
- ・格外品：欠陥が多くジュース等の加工用、

の5ランク程度に分類されている。Fig.2に“秀品”と“C級品”の原画像の一例を示す。

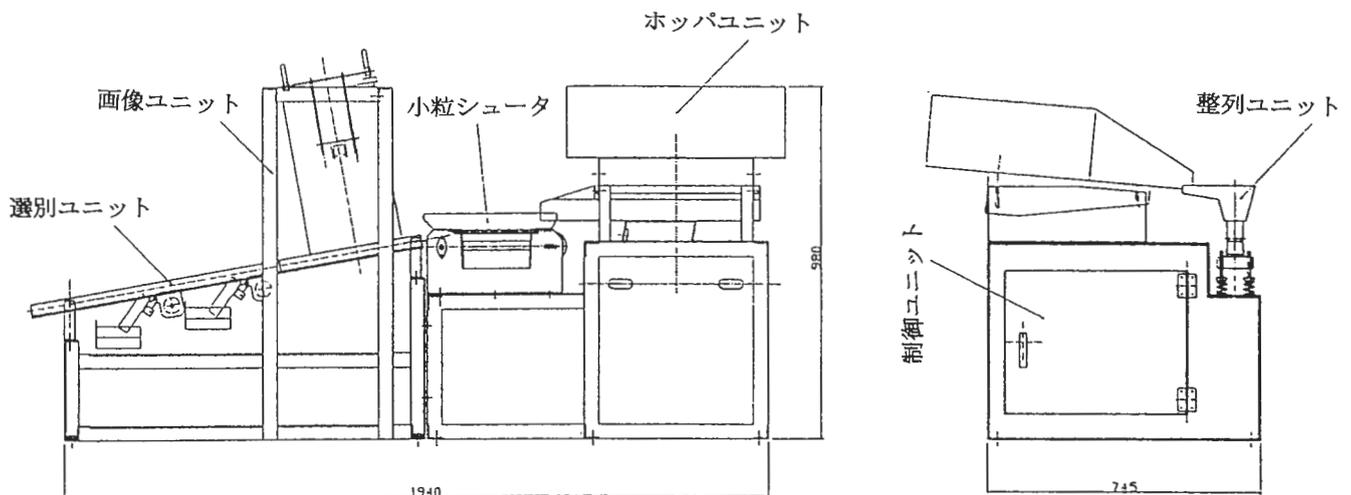


Fig.1 装置のメカニズム部

\* システム技術部 電子システム担当 \*\* アイレス電子工業（株） \*\*\* 大阪府立大学工学部

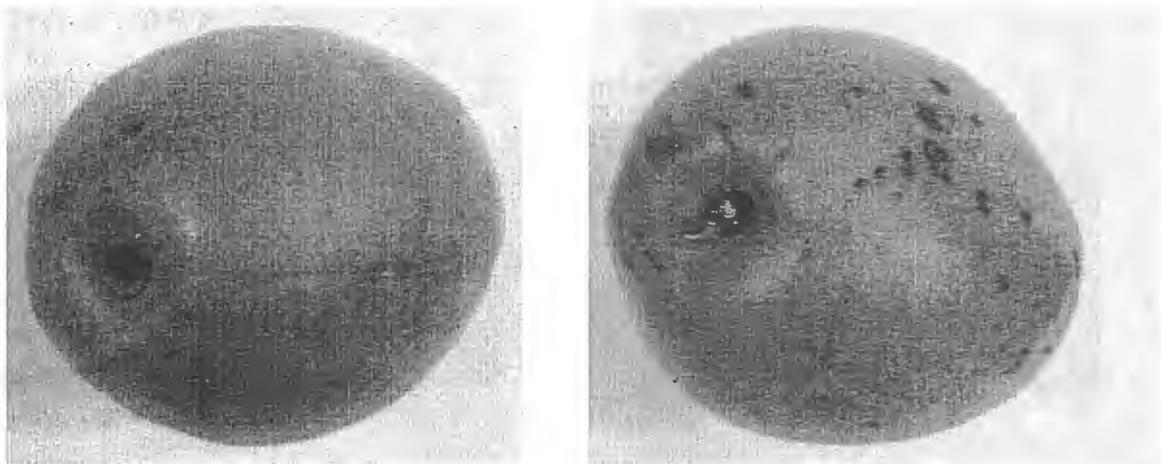


Fig.2 “秀品” (左) と “C級品” (右) の原画像の一例

### 3. 画像処理と良否判別

CCDカメラで撮像した原画像に対し、以下で述べる画像処理<sup>2), 3)</sup>の手順を用いて、良否判別用の幾何学的パラメータを求める。

- a) 閾値処理により背景と梅果像とを切り分け、梅部分の面積を求める。
- b) 照り返し（梅果皮による照明の反射）部分を検出し、通常梅画像の平均値に置き換えることで照り返し除去を行う。
- c) 欠陥部分は正常部分に比べ輝度値が異なるため、エッジ（輝度変化部分）を検出するための Sobel オペレータにより画像微分を行う。
- d) 梅の外周と背景とのエッジより周囲長を求め、それを24等分した地点より Fig.3 のような周囲角度を計測し変形量の尺度とする。
- e) 外周と背景とのエッジを除き、Fig.4 のように欠陥のエッジ部分だけを検出する。
- f) 梅部分の輝度を面積で正規化し、梅全体の欠陥の多さの尺度とする。

- g) 10×10画素ごとのブロックの平均値から有意な欠陥部分を検出し、周囲2ブロック距離の連結処理により欠陥の塊を認識する。処理結果の一例を Fig.5 に示す。
- h) 各欠陥の塊の面積を求め、大きい方から4個の塊面積を求める。

以上から梅果の外観を数値表現する各種のパラメータが得られた。

次に階層型ニューラルネットワーク<sup>4), 5)</sup>を用いて良否判別を行う。上記のパラメータのうち6個（輝度合計、塊个数、塊面積の上位4個）を入力層に選び、中間層も6個とした。出力層は4個で、外観良否検査項目の5ランクの内、欠陥の少ない秀品と優品をAカテゴリーに、他はB級品、C級品、格外品をそれぞれB, C, Dのカテゴリーに対応付けた。閾値ユニットも含め Fig.6 のような3層構造ニューラルネットワークを構成した。学習パラメータは学習率  $\eta = 0.00001$ 、 $\alpha = 0.0$ （慣性項は付けない）とした<sup>3), 6)</sup>。

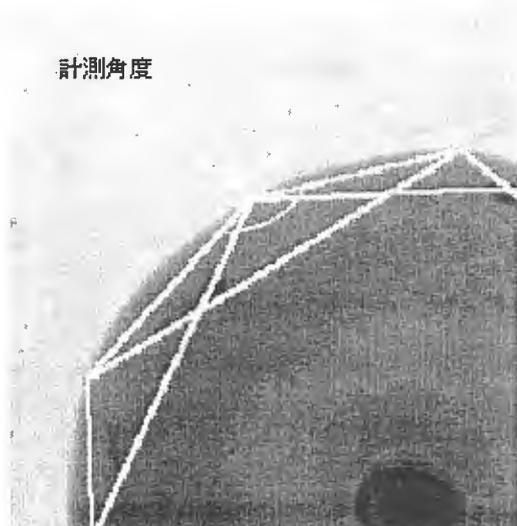


Fig.3 周囲角度の計測

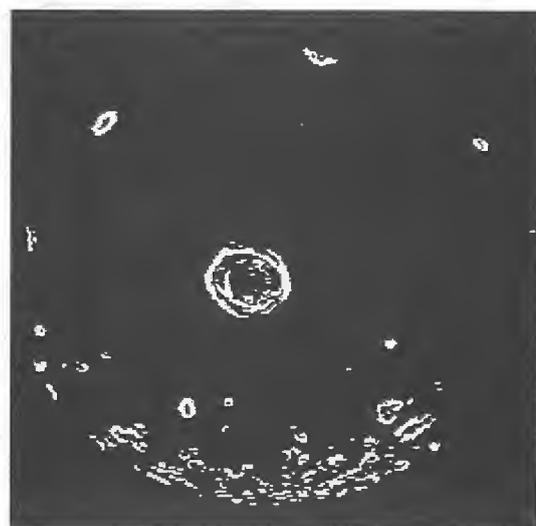


Fig.4 欠陥のエッジ画像

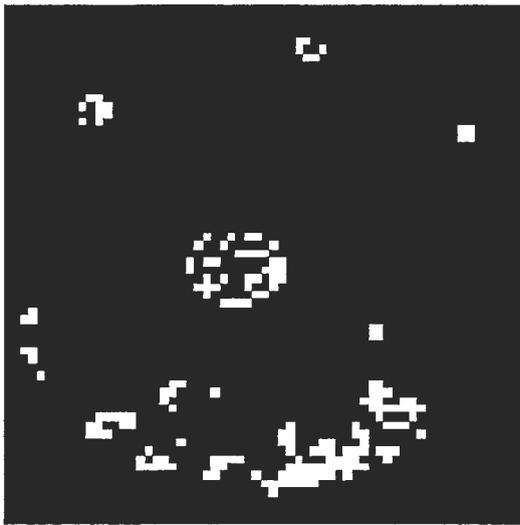


Fig. 5 欠陥塊の抽出

#### 4. 結果と考察

Fig. 6 のニューラルネットワークに対し、梅果原画像 104 枚から自動算出される上記パラメータを教師データとし、BP（誤差逆伝搬）法によって 10,000 回の学習をさせた。学習させた後、学習に用いた画像と別の未学習画像 104 枚を合わせた 208 枚について分類を行

うと、188 枚の画像を正しく分類できた。誤判断はすべて B カテゴリーの画像が C カテゴリーとなったことである。BP 法では B, C の分離が困難と思われる。他の判別手法として自己組織化マップ等があり今後検討したい。

#### 参考文献

- 1) 大松, 前田, 青山, 辻: 「ニューロ・ファジィ術を統合化した工業用画像処理装置の開発」, 平成 9 年度中小企業創造基盤技術研究事業研究成果報告書.
- 2) 安居院, 中嶋: 「画像情報処理」, 森北出版, (1991).
- 3) 岡本, 吉岡, 大松: 「ニューラルネットワークを用いた梅果の外観良否選別手法の研究」, 第 4 2 回システム制御情報学会研究発表講演会予稿集, PP.131, (1998).
- 4) 合原: 「ニューラルコンピュータ」, 東京電機大学出版局, (1989).
- 5) 坂和, 田中: 「ニューロコンピューティング入門」, 森北出版, (1997).
- 6) 平野: 「C でつくるニューラルネットワーク」, パーソナルメディア, (1992).

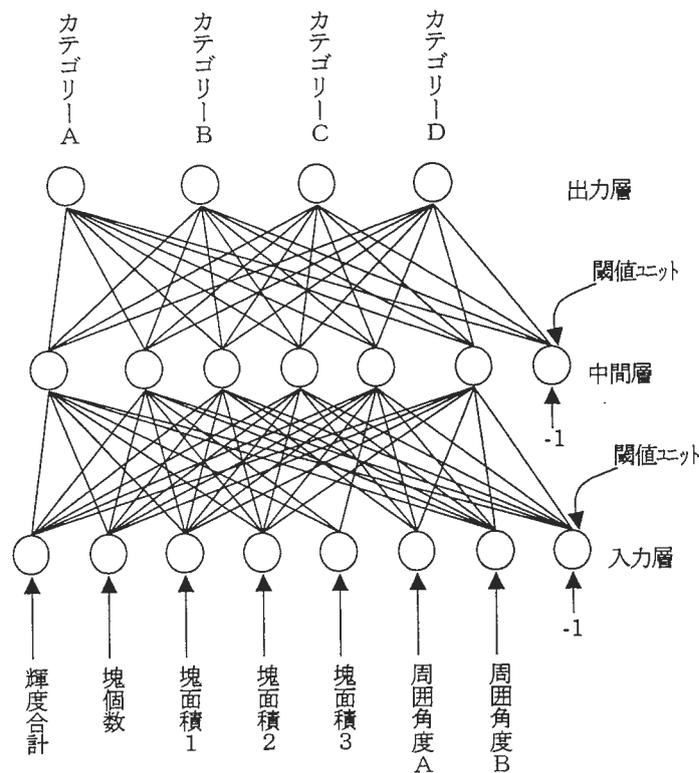


Fig. 6 階層型ニューラルネットワーク

# 根来塗漆器の商品開発

## (1) 根来寺遺跡出土木器の形状復元

酒井宏直\* 岩橋 巧\* 沖見龍二\* 旅田健史\*\* 池際博行\*\*\* 吉川孝貴\*\*\* 石原茂久\*\*\*\*

### 要 旨

和歌山が発祥の地である根来塗に基づいた漆器の商品開発を行うため、根来寺の発掘調査で得られた資料に基づいて、コンピュータ・グラフィックス処理により根来塗漆器の形状の再現を行った。その結果、当時根来寺で作られ、使われていた椀類の素地は厚く丈夫に作られていた。また、現在の椀の形は、その当時に確立されたものと推測される。

#### 1. はじめに

根来塗といわれる朱塗りの漆器があり、各地で「根来塗展」が開催されると、多数の人が訪れ、黒と朱が醸し出す微妙なコントラストが神秘性をおび、人々に深い感銘を与えている。これは、人為的に作られた色彩ではなく、人が長年使っているうち、表面に自然に出来たものである。また、根来塗は丈夫な素地、シンプルで使い易い形状と朱色の色艶が融けあった「用と美」がさらに人々を引きつけるのであろう。

漆器研究開発室では、和歌山が発祥である根来塗による色々な商品開発をおこない、和歌山ブランドの確立を図っている。現在、一般的に根来塗とは、黒漆による中塗りをし、その上に朱漆を塗り、乾燥後、所々に黒漆を研出して模様をつけた漆器を総称している。

根来塗の名称は、明治11年黒川真頼博士が「工芸志料」<sup>1)</sup>の中で「根来塗」と名付けたのが最初といわれる。根来塗は、和歌山県那賀郡岩出町根来にある真義真言宗の総本山である一乗山大伝法院根来寺で作られ、使われていた朱塗りの漆器を江戸時代の前期に「根来」、「根来もの」と珍重されたことより広く伝わったとされているが、名称は根来寺に由来するものである<sup>2)</sup>。

正応元年(1228年)に高野山から大伝法院と密厳院を移し真義真言宗として益々根来寺は隆盛を誇り、室町の末期には山内の寺院数は2700以上、僧約5900名、領地72万石に発展していた。そのため、膨大な什器を必要とするため大規模な工房と工人を擁していたと思われる。しかし、天正13年(1558年)秀吉の紀州攻めにより大塔とその他二三を残して全山総て焼失した。その時に、什器として使われていたほとんどの漆器や漆器を作る工房も消滅した。

根来寺で、作られていた漆器は、日常的に使うため

の生活に密着した実用品的な漆器であり、大量生産されていた。木を素材として挽物、くり物、指物で作られた素地に下地を施し、黒漆を塗り、仕上げに朱漆を刷毛で塗ったまま仕上げる方法でつくられている。研いだり、磨いたりしないのが、本来の根来塗である。

そのため、丈夫であるが、毎日使っている内に、表面が磨耗し、下塗りの黒漆が表面に出て、自然に朱と黒の模様が出来る、これが現在の根来塗といわれる基になったと思われる。

根来の山内で作られた漆器は、覚鑿上人が高野山から根来に移った保延6年(1140年)から天正13年(1558年)の秀吉による根来攻略のときまでであるが、実際には、大伝法院と密厳院を高野山から根来山に移して新義真言宗の本拠と定めた正応元年(1228年)以降と考えられる<sup>3)4)</sup>。

従って、根来産漆器は約300年の間に盛んに作られ、根来寺の周辺には多くの工房ができ、組織だった工程から丈夫で使い易い漆器が大量生産され、山内はもとより山外にも出荷され、根来で作られなくなっても根来塗として今日まで残ったのである。

根来寺の発掘調査で工房跡から漆器の塗りに使われる刷毛が発見されている。この、遺跡は天正以前のもので推測されていて、それ以降の遺跡からは漆器の製造にかかわるものは発見されていない。また、それ以降、現在まで根来の地では漆器製造の事実も伝聞もなく、根来で作られた漆器はない。

中世の3大遺跡の一つといわれている根来寺坊院遺跡の発掘調査は、1976年に着手され、現在も引き続き行われていて<sup>5)</sup>、遺跡の出土品中には漆塗装が施されている漆器とみられる木器が出土している。特に1993年～1995年に行なわれた調査で大量の漆塗りの椀とみられる木器が出土した。

しかし、破片は細かく分かれており、器の全体を復元するのは困難である。そこで、コンピュータ・グラフィックス処理により出土木器の破片の中で椀の特徴

\* 漆器研究開発室 \*\* デザインセンター \*\*\* 和歌山大学教育学部 \*\*\*\* 京都大学木質材料研究所

を持ついくつかの破片をもとに形状の再現を行った。

## 2. 資料

県道泉佐野岩出線道路改良工事に伴う根来寺坊院遺跡発掘調査出土木器破片の図面（提供 和歌山県文化財センター） 13点

岩出町発掘調査出土木器破片図面（提供 岩出町教育委員会） 3点

## 3. 画面表示

出土木器の中で高台等の特徴を持つ破片の図面をスキャナーで読み取り、パソコン（Power Macintosh 9600/300 Apple社）で修正、寸法を入れ、平面図を作成した。この図面に基づいて、3次元形状のワイヤーステイクで表示した。

表示に使用したソフトは、①製図・編集 CANVAS Ver.5.0j（Deneba Systems社）②スキャニング・ラスター編集 Adobe Photoshop Ver.4.0j（Adobe Systems社）③3次元表示 Shade Professional R2 Shade III Ver.1.40（Expression Tool社）である。

## 4. 結果及び考察

出土木器の寸法を表1、三次元形状のワイヤーステイク図を図1に示す。

表1 出土木器の寸法

番号	直径 cm	高さ cm	高台高さ cm	形状分類
1	9.1	5.3	1.3	豆子 ①
2	14.3	3.3	1.5	椿皿 ①
3	11.4	5.5	1.5	豆子 ①
4	13.8	7.4	1.7	椀 ②
5	9.7	7.2	2.0	豆子 ②
6	14.4	7.3	0.9	椀 ②
8	13.6	6.2	1.1	椀 ②
11	15.1	8.2	2.6	椀 ②
12	14.6	5.9	1.6	椀 ②
14	13.8	9.2	2.8	椀 ②
15	15.2	8.4	2.5	椀 ②
19	14.3	3.3	1.5	椀 ②
32	13.6	10.0	3.0	椀 ②
33	13.5	6.4	1.1	椀 ②
34	15.8	8.8	2.7	椀 ②
35	13.0	5.7	1.0	椀 ②

① 岩出町教育委員会資料

② 和歌山県文化財センター資料

木を素材とした器の歴史は、約5000年前の縄文時代にさかのぼり、当時の器の底は尖っていたといわれている。その後丸くなり、平安時代には、高台の付いた形になったが、当時の高台の部分は現在の椀より低く、その後高くなり、鎌倉・室町時代には高台の内部が削られ現在の椀の形になったといわれている<sup>6)</sup>。

根来寺の出土木器の破片を基に復元した結果、岩出町教育委員会提供の資料に基づいて復元したものは3点とも器の厚さも比較的薄く、複雑な形状をしているので、寺の儀式用に使用され、年代も比較的新しいのではないかと考えられる。

県文化財センター提供の資料に基づいて復元したなかで5番の豆子は厚みも薄く、形状も比較的バランスがとれているので年代的に新しく、1、2、3番と同年代に作られた物ではないかと考えられる。5番以外の器の中で19番は皿の形をしているが、椀の蓋とも考えられるので椀類と分類した。ほとんどの椀の素地は厚く、丈夫に作られているが、高台の高さは2種類に分類され、作られた年代が異なるものと考えられる。種々な形状の椀が作られ、椀の形も変化していて、現在の形に近づいている。特に高台の高い椀の形状は現在使用している椀の形状類似していて、現在の椀の形はこの時代に確立していたものと推察できる。

## 5. おわりに

今回は、根来寺の発掘調査で得られた椀類の木器の破片をコンピュータ・グラフィックスにより形状復元を行うことでディスプレイ上で当時の形状の検討が可能になった。この結果に基づいて、実際に器をろくろで成形し、当時の形状を復元することにより、根来塗椀の再現が容易にできると考えられる。今後は、出土漆器破片の下地、表面分析等を行い、当時の技法を解明し、新たな根来塗漆器の開発を行い、和歌山ブランド商品の確立を図りたいと考えている。

## 参考文献

- 1) 黒川真頼、前田泰次校注 「工芸志料」 平凡社（昭和49年）
- 2) 河田 貞 「根来」 紫紅社（昭和60年）
- 3) 岩出町 「根来山誌」 晃洋書房（1986年）
- 4) 林 真次 「根来塗推考」 林真次根来山史研究所（昭和46年）
- 5) 和歌山県教育委員会 根来西部地区遺跡発掘調査概報（昭和56年）
- 6) 宮崎清、青木弘行編集 「漆器の再発見」 伝統的工芸品振興協会（平成元年）

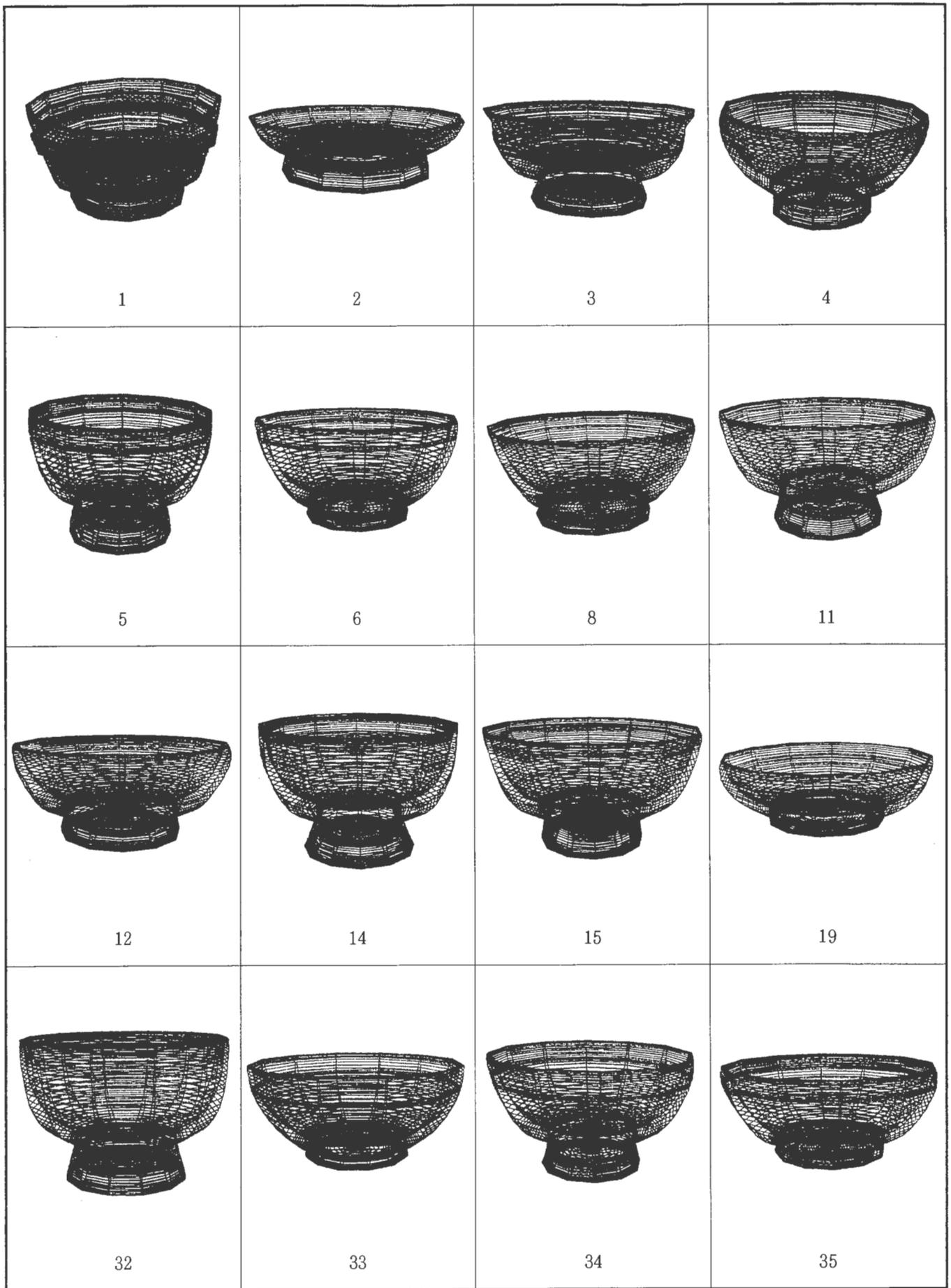


図1 ワイヤーフレーム図

# 根来塗漆器の商品開発

## (2) 根来寺出土品に基づく器の商品化

酒井宏直\* 岩橋 巧\* 沖見龍二\* 旅田健史\*\*

### 要 旨

今回は、根来寺で使われていた器に基づいて商品開発を行った。根来寺遺跡出土木器の形状復元で得られた形状をケヤキを素材としてろくろで素地を作成した。

下地は蒔地の方法、上塗りは柿合わせ、刷毛目塗り、立て塗りの方法で根来塗の器を試作した。

試作品を展示会で発表し直接消費者の意見を聞き商品開発のため情報を得た。

### 1. はじめに

和歌山県の海南市には紀州漆器（黒江塗）といわれている長い歴史を持つ伝統的漆器の生産を行ってきた地場産業が存在する<sup>1)</sup>。その起源は室町時代で、根来寺の炎上にもとまぬ、根来の漆器工人がここに移りさらに発展したといわれている。

昭和30年代には漆器素材の多くが木材からプラスチックに転換され、塗装方法も刷毛塗りから吹き付け塗装、塗料は漆からカシュー、ウレタン塗料等の合成塗料へと変化したため、伝統的技法による漆器の生産は減少している。また、漆かぶれ、作業環境等の問題で伝統的技術を引き継ぐ後継者も少なくなっている。

しかし、消費者の本物嗜好や高級志向にもとまぬ伝統的工芸品の漆器が見直されるようになり、紀州漆器も昭和53年2月に伝産法に基づき伝統的工芸品として指定された。

また、合成高分子による汎用食器や調度品が環境汚染や環境ホルモン等の面で問題化しているのに対して、伝統的な手法で作られている漆器は木材の木地に塗料として天然素材である漆を使用しているので人や環境にやさしい器として注目をあびてきている。

全国的に知名度が高く、那賀郡岩出町にある根来寺が発祥といわれている根来塗を再現し、現在の生活様式が洋風化に進みつつあるなかでも日常的に使用されるような食卓用品を中心に和歌山ブランド商品の確立、伝統的技術の保存、後継者の育成、漆器製品の需要の拡大を図るため根来塗漆器の商品開発を行った。

今回は根来寺の発掘調査により得られた試料に基づき、ろくろで成形した挽物素地を使用し、下地は蒔地による方法を用いた。また、塗装方法については基本的には黒の中塗りをして朱の上塗りを行ったが、現在の消費者の嗜好等を考慮して、漆を調整して変則的な根来塗の器を試作した。また、試作品を展示会で発表し、直接消費者の意見を聞く試みも行った。

### 2. 試作

#### 2. 1 素地

根来寺遺跡出土木器の形状復元で得られた形の中で<sup>2)</sup>、今回は1（小鉢 理性院型）、2（椿皿）、5（小鉢）、8（汁椀）、19（皿）、34（大椀）の6点について素地を作成した。素材としてケヤキを用いて木工旋盤で荒挽し、約1年間乾燥後、木工ろくろで成形加工した。成形工程は原木製材、荒挽き、乾燥、仕上げの順で行った。

6種類の器の成形は、素地の厚みは、縁の1～5mm、底部10～15mm、高台部3～13mmに削り、根来塗漆器の特徴である厚みのある頑丈な形で成形した。

#### 2. 2 塗装

6点の素地に表1に示す蒔地による法法で下地を施し、黒漆、赤と朱の2色り顔料を使い柿合わせ、刷毛目塗り、通常の立塗り等の塗装方法<sup>3)</sup>を組合わせて試作を行った。

### 3 結果及び考察

試作した器を写真1～16に示す。

試作品を「紀州漆器・根来塗展」（開催期間：平成11年1月29日～2月10日 場所：全国伝統的工芸品センター・東京都港区南青山3-1-1）、「漆器研究開発室試作展」（開催期間：平成11年3月15日～19日 場所 県工業技術センター・和歌山市小倉60）に展示して試作品について形状、塗装方法、色彩等で意見を聞き、商品化のための情報収集を行った。

#### 3. 1 形状

大椀は男性が使ってみたく希望多く、特に50才台には要望が強い。しかし、女性には持ち安さ、手入れ、収納の点で汁椀に人気があり、毎日使う器としては大椀より汁椀のほうが便利であると考えられる。

皿より椿皿が形状的に好まれた。皿の高台の部分が必要としないような要望もあった。又、皿の使用方法について質問があり、食卓用のみならず他の用途を踏まえて提案をする必要がある。

小鉢については、最近の食卓では、殆ど陶磁器やガ

\* 漆器研究開発室 \*\* デザインセンター

ラスを使用しているので具体的な使用方法を示し、商品名を付けることが必要である。また、大きさを変えらることにより用途が広がり、食卓用以外の分野への展開が期待できる。小鉢1の形状は2に比較して人気が高かった。1の形状がシンプルで用途としての広がりがあるのかもしれない。

今回試作した器の形状は根来寺出土品を参考したもので、椀、皿、豆子に分類される。本来の根来塗の素地は、一般的な素地と比較して、厚く、丈夫であるが繊細さに欠ける点がある。しかし、日常的に使用する点では無駄のない頑丈な形状である。また、椀を椀以外の用途として商品提案を行えば、漆器を使う年齢層の幅を拡大できると考えられる。

### 3. 2 塗装方法

柿合わせ塗りは木目の美しさを生かした塗装方法であり、又、素材が木製であることが直接消費者が確認できる塗装方法の一つである。製造方法も下地を施した製品と比較して、価格的にも安くできる。柿合わせ塗りは木製品であると判断できるので一般の人に好評であった。しかし、展示会には伝統的なものを求めて来る人が多いので下地を施したのも好評ではあったが、漆器を使う人を増やすためには柿合わせ塗りは有効な手法である。

黒の刷毛目塗りの上に朱の立塗りを施した方法が好まれた。これは中塗りの刷毛目の黒の部分が薄く線状に浮きだして自然な感じが表現されていたためと考えられる。また、刷毛目塗りの方法は、刷毛目を付けるための刷毛の素材を検討することにより趣のある刷毛目塗り商品の開発が可能である。

今回は、刷毛目塗りによる方法を中心にして塗装した。漆に卵白等のタンパク質を添加して粘度を高くした漆を黒漆だけに使用したが、卵白を使用すると漆自体に艶がつき、現在の消費者に好まれている落ちついた艶にならない。そのため、写真3に示すような刷毛目を生かしながら艶を抑える塗装方法を開発し、根来塗の基本である黒と朱の塗装方法にも応用できる可能性を見いだした。

今回の試作には、半艶の漆を使用した。以前は、漆器は光沢のあるものとのイメージを持っている人が多かったが、今回の展示会で艶をある程度抑えたものを好む傾向がみられた。これは、光沢が高いと「取扱いの煩雑さ」等の感覚が消費者に心理的な影響を及ぼしていると考えられる。

色彩については、赤より朱色が好まれていた。これは、食卓用を使用するときは食欲をそそる色彩が朱色であるのかもしれない、しかし、他の用途も含め広範囲に商品開発を進めるためには朱だけでなく他の色も検討する必要がある。

### 4. おわりに

今回の根来塗の商品開発では発掘調査に基づいた器の製品を作成し、開発商品の成果を把握するため展示会を開催し、直接消費者に提示し意見を聞いたが、器の形状、塗装方法、色彩等はその時代、年代、好み等により変化すると考えられるが、今後の商品開発の参考になる情報が得られた。

又、最近の若年層の漆器離れの原因として、生活様式の洋風化、漆器の取扱い及び収納の煩雑さ等があるといわれている。そのためには、現代の生活様式にあう丈夫な漆器を目指して商品開発に取り組む必要がある。

今後も、得られた情報を参考にして、食卓用の器を中心として日常的に使用するための商品開発を行い、展示会等を開催して試作品の発表を行い、伝統的漆器の需要の拡大と根来塗による和歌山ブランド商品の開発を進めたいと考えている。

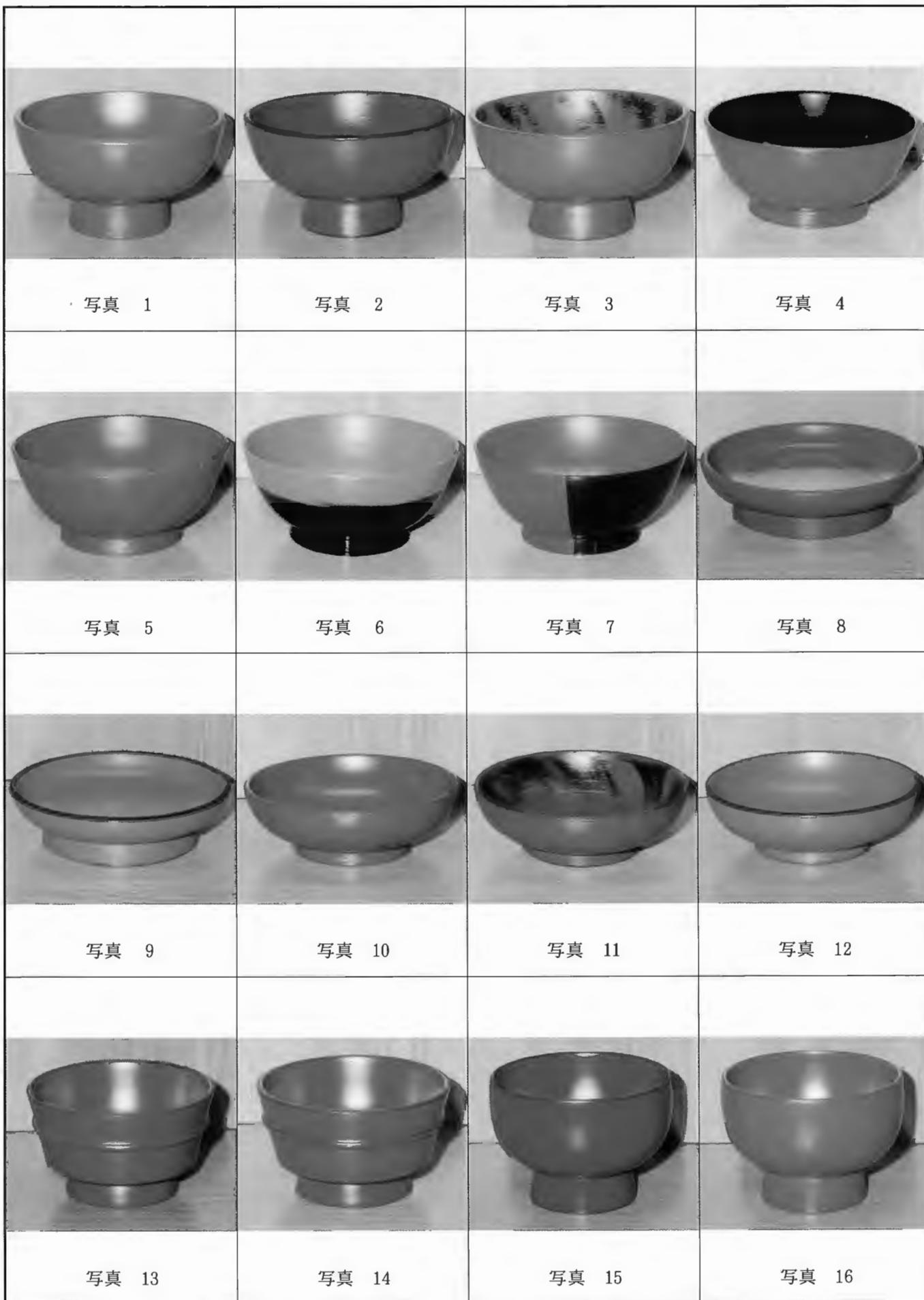
### 参考文献

- 1) 和歌山県漆器商工業協同組合編集 「紀州漆器のあゆみ」(昭和61年)
- 2) 酒井、岩橋、沖見、池際、吉川、石原 平成10年度和歌山県工業技術センター研究報告 (1999)
- 3) 沢口吾一 「日本漆工の研究」 丸善 (昭和8年)

表1 形状別下地及び塗装方法

形状	下地方法	写真	塗 装 方 法
大椀 34 φ16*8cm	蒔地	1	外：赤の柿合わせ 内：赤の立塗り
	蒔地—錆地	2	外内：黒の刷毛目塗り、朱の立塗り
		3	外：赤の立塗り 内：黒の刷毛目塗り、赤の立塗り
汁椀 8 φ13.5*5.5cm	蒔地	4	外：赤の柿合わせ 内：黒の立塗り
	蒔地—錆地	5	外：赤の柿合わせ 内：赤の立塗り
		6	外：縦に赤と黒の刷毛目塗り 内：赤の刷毛目塗り
		7	外：黒と朱で塗り分け 内：朱の刷毛目塗り
椿皿 2 φ15.3*3cm	蒔地	8	外：柿合わせ 内：赤の立塗り
	蒔地—錆地	9	外：赤の刷毛目塗り 内：赤の刷毛目塗り、アクセント
皿 19 φ13.6*3.5cm	蒔地	10	外：柿合わせ 内：赤の立塗り
	蒔地—錆地	11	外内：黒の刷毛目塗り、赤の立塗り
		12	外：赤の刷毛目塗り 内：赤の刷毛目塗り、アクセント
小鉢① 1 φ9.1*4.5cm	蒔地—錆地	13	外内：黒の中塗り、朱の立塗り
		14	外内：黒の中塗り、赤の立塗り
小鉢② 5 φ9.7*6.3cm	蒔地—錆地	15	外内：黒の中塗り、朱の立塗り
		16	外内：黒の中塗り、赤の立塗り

- 1) 形状の中の数値は器の寸法を示す。
- 1) 柿合わせ：素地の木目を表現するため漆を数回塗布後上塗り、下地は木地固め。
- 2) 立塗り：漆を塗ったままで仕上げる方法。
- 3) 黒の刷毛目塗り：粘度を高くするため無油黒漆に卵白を混合。
- 4) 赤、朱の刷毛目塗り：粘度を高くするため無油漆に朱と赤の顔料を多めに入れ混合。
- 5) 赤：無油漆に黄口の顔料を混合。
- 6) 朱：無油漆に赤口の顔料を混合。





# ゼラチン乾燥膜の改質

## —紫外線照射したゼラチン・キトサン複合膜の溶解特性—

前田 拓也 元吉 治雄

### 要 旨

ピーク波長254nmの紫外線照射により改質したゼラチン・キトサン (GE・CH)複合乾燥膜について、各pH (1.8、6.8、8.3) の水に対する溶解性を評価した。

CH単独膜は、pH、照射時間によらず数時間で全て溶解した。GE単独および複合膜は照射時間、pHおよび仕込比により異なる溶解性を示した。pH1.8では、1hr照射で48時間、16hrでは72時間ですべて溶解した。他のpHでは96時間後でも、pH6.8で40%、pH8.3で50%が溶解せずに残存した。

### 1. はじめに

ゼラチン (GE) は、生体吸収性に優れたタンパク質であり、食用や医用材料として利用されているが、機能が限定されること、また水に溶けやすい、接着性が強い、硬くて脆いことなどから、用途に応じて架橋処理あるいは異素材の添加が行われている。キトサン (CH) は、生体適合性および生分解性に優れた多糖で、GEへの添加効果が期待され、多くの研究がなされている。これらの研究では、GE・CH複合膜の改質を、混合液に架橋剤を添加あるいは乾燥膜の加熱などによって行っている。著者らは、GE乾燥膜の紫外線照射による改質およびGE・CH複合膜のアルデヒド蒸気による改質を試み、他の方法に対する利点を報告した<sup>1) 2)</sup>。本研究では、ピーク波長254nmの紫外線照射により改質したGE・CH複合膜の各pHに対する溶解性について検討を行った。

### 2. 実験

GEに希ギ酸に溶解したCHを、両成分合計20gの0、25、50、75および100wt%添加した。これに蒸留水を加えて全重量を180gに調整してから20℃で1時間GEを膨潤させた後、60℃で溶解した。融液をガラス板にキャストし、10℃で3時間静置してゲル化した後、10℃で72時間送風乾燥した。得られた複合膜を23℃相対湿度50%の雰囲気下で紫外線ランプ (ピーク波長254nm、9000 μW/cm<sup>2</sup>) を用いて0、1および16時間照射して仕込比および改質度の異なるGE・CH複合膜を調製した。

溶解特性は、試料10mgとpH1.8、6.8、8.3の緩衝液2mlを入れた各試験管を40℃で静置して所定時間後に溶出した全有機炭素量を測定し、溶解性の評価を行った。

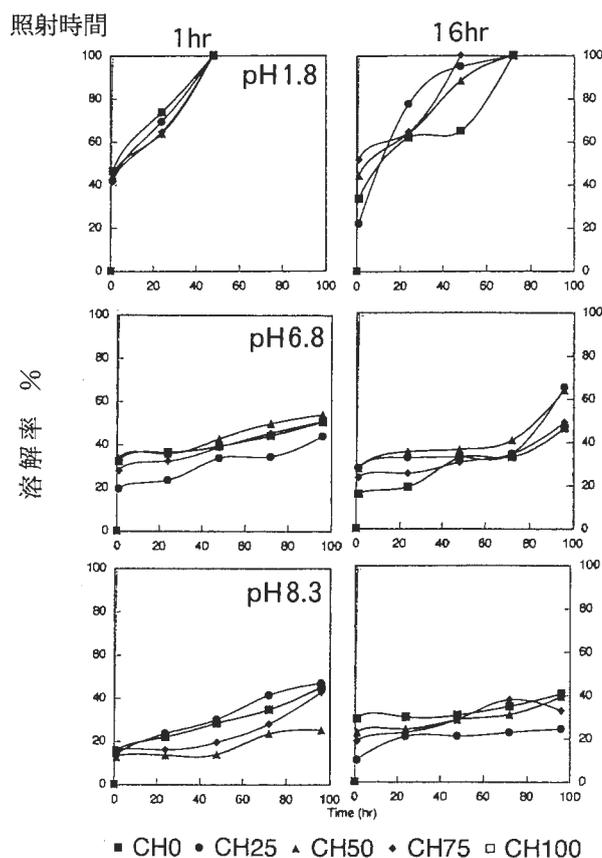
### 3. 結果と考察

得られたGE・CH複合膜は、厚さがいずれも約0.2mmの透明な膜で、CH量が増すと濃黄色に、照射時間が増すと褐色になる。CH単独の膜は、照射時間によらずすべて溶解するが、GE単独膜およびGE・CH複合膜は照射時間により異なる溶解性を示した。照射0時間の膜は、すべて溶

解するが、照射した膜は照射時間の増加とともに溶解率は低下した。pH1.8では、1hr照射で48時間、16hrでは72時間ですべて溶解した。他のpHでは96時間後でも、pH6.8で40%、pH8.3で50%が溶解せずに残存した。また、仕込比による明確な溶解性の差異は認められなかった。紫外線照射によって、GEでCOOH基の消失<sup>2)</sup>、GE・CH複合膜でCHのOH基とGEのNH<sub>2</sub>基との間の水素結合およびCHO基とNH<sub>2</sub>基との間のメイラード反応による分子間架橋が起き溶解性を低下させた。また、pH1.8での溶解率が高いのはGEが酸分解したためと考えられる。

### 4. 文献

- 1) T.Maeda, H.Motoyoshi, Polymer Preprints, Japan, 45, 2, 302 (1996)
- 2) T.Maeda, H.Motoyoshi, Polymer Preprints, Japan, 46, 10, 2211 (1997)



図、複合膜の溶解率におよぼす照射時間、仕込比、pHの影響

# 天然高分子複合型尿素樹脂に関する研究 —ゼラチンとの複合体の合成と性質（Ⅱ）—

伊藤 修\* 元吉 治雄\*

## 要 旨

ゼラチン30部を含む尿素樹脂（ゼラチン複合体）と尿素樹脂成形材料の硬化挙動をディスクキュアテスト及びDSCで検討した。その結果、ゼラチン複合体の硬化は尿素樹脂に比べて、緩やかに進行していることがわかった。さらに調製方法を変えてゼラチン複合体を合成したところ、初期縮合物とゼラチン水溶液を均一に混合し、ゲル化させることにより、十分な強度を持ち、かつ透明性や光沢性等の光学的性質が優れている複合体が得られることがわかった。

### 1. 緒言

一般に尿素樹脂のような熱硬化性樹脂は橋架け密度が高いため脆くなる性質があるので単独で使用されることはほとんどない。この問題点を解決するために、近年、複合化による改質が研究されている。これは一種類の高分子では多様化する要求特性に対応できないため、数種類の高分子を複合してより高度な機能を持つ高分子材料を作り出そうとするものである<sup>1)</sup>。エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂では、ゴムによる変性または熱可塑性樹脂やエラストマーのブレンドなどが研究され、多くの成果が得られている。尿素樹脂の場合、従来よりセルロースを複合化させているが、他の樹脂との複合化についてはほとんど報告されていない。

一方、皮革産業副産物から得られるゼラチンは強い接着性能を持つ天然高分子で、食用をはじめ医用・写真フィルムなどに利用されているが、単独では機能が限定されることから、用途によっては架橋などによる改質<sup>2)</sup>、さらに異素材、たとえばキトサンやカゼインのような天然高分子との複合化およびPVC<sup>3)</sup>やMMA<sup>4)</sup>のような熱可塑性樹脂との複合化など多くの研究例がある。しかし、熱硬化性樹脂との複合化に関しては、酵素の固定化担体としてフェノール樹脂との報告などしかない<sup>5)</sup>。

尿素樹脂は低分子の初期縮合物（オリゴマー）を加熱することにより、3次元硬化する。このオリゴマーとゼラチン水溶液とは容易に混ざり合い、得られた複合体は、天然物のもつ風合いを兼ね備えた新規な材料になると期待される。このような観点からわれわれは尿素樹脂にゼラチンを複合化させることを試みた。前報において<sup>6)</sup>、ゼラチンを低温でゲル化させることにより、複合体の強度が向上し、オリゴマー溶液とゼラチン水溶液を均一に混合することにより光学的性質の

優れた硬化物が得られることを報告した。

今回、成形材料の硬化挙動を検討し、さらに調製方法の異なるゼラチン複合体を作成し、硬化物物性について検討した。

### 2. 実験

使用した試薬はすべて市販品をそのまま使用した。ゼラチンを含む尿素樹脂（ゼラチン複合体A）は前報と同様にして複合化した。ゼラチン複合体Bは、硬化剤の入ったオリゴマー溶液にゼラチン水溶液を加え、攪拌混合して均一な混合液を得た後、この液をゲル化させないですぐに真空乾燥し、粉碎して得た。ゼラチン複合体Cは、均一な混合液を40℃で一晩放置した。この時ゲル化物は得られなかった。これを真空乾燥し、粉碎した後、硬化剤を添加して得た。ゼラチン複合体Dは、濃縮により得られたオリゴマー溶液に硬化剤と粉末状のゼラチンを加えた後、複合体Aと同様な処理をして得た。

成形材料の硬化挙動はディスクキュアテストによる流動性及び示差走査熱量測定（DSC）により評価した。流動性はディスクキュアテスト（試料量：5g, 2次加圧力：10トン, 試験温度：140℃）による円板延びから評価した。DSCはセイコー電子製DSC120を用いて、昇温速度5℃/minで測定した。他の物性値は前報<sup>6)</sup>と同様の方法で測定した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 成形材料の硬化挙動

図1に尿素樹脂とゼラチン複合体のディスクキュアテストチャートを示す。尿素樹脂の初期の円板延びは直径140mmであるが、3秒後には約80mmに低下している。尿素樹脂中のメチロール基は加熱によって縮合反応をおこし、より高分子量体となるために流動性、すなわち円板延びは低下すると考えられる。このチャー

\* 皮革分場

トから、尿素樹脂の硬化は、硬化初期の流動性低下のおそい誘導期という段階がなく、急速に進行している。これは実際の成形工程では金型充填中に硬化が進行する可能性がある。これに対し、ゼラチン複合体は加熱時間に対する円板伸びの低下が少ないため、硬化が緩やかに進行し、成形工程中で十分な硬化が期待できる。

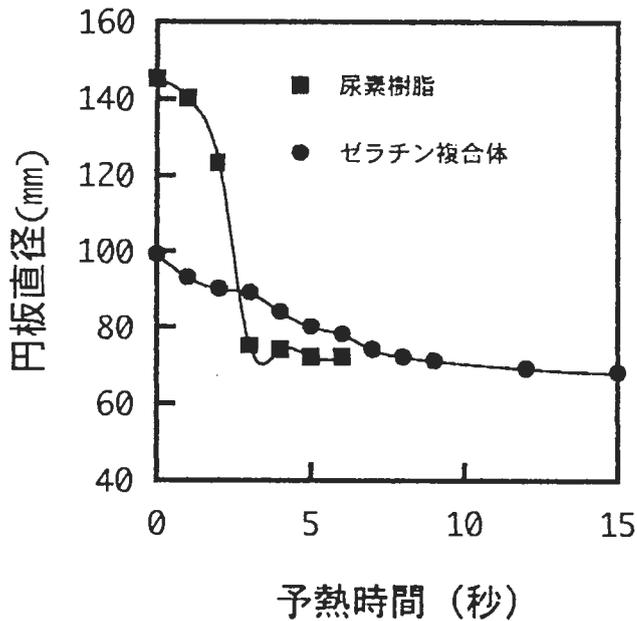


図1 成形材料のディスクキュアチャート

図2に尿素樹脂とゼラチン複合体のDSCチャートを示す。尿素樹脂の硬化に伴う発熱温度範囲は90℃から130℃と狭く、硬化が短い温度域で進行している。これは硬化が低分子のオリゴマー相互間の反応で一度に起こるため、急速に進行すると考えられる。ゼラチン複合体の発熱温度域は99℃から163℃と広く、長い温度域で緩やかに硬化が進行している。ゼラチン複合体の場合、オリゴマー間の反応はゼラチンの添加によって抑制される。さらにゼラチンはホルムアルデヒドによってアミノ基がメチロール化され、これと別のアミノ基が縮合反応することによって架橋することは知られている。複合体でも同様の反応が起こり、オリゴマー中のメチロール基はオリゴマーとゼラチンの両方に反応すると考えられる。従って、オリゴマー間の反応はゼラチンの添加によって抑制され、同時にゼラチンとオリゴマーの反応が起こるために、硬化反応が緩やかになると考えられる。

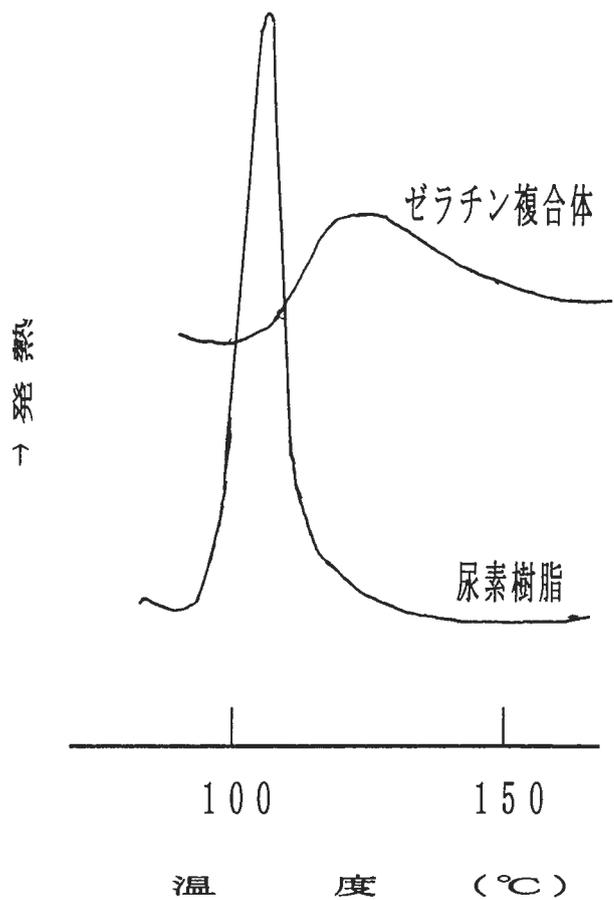


図2 成形材料のDSC曲線

### 3.2 ゼラチン複合化条件の影響

前報<sup>6)</sup>においてゼラチン複合体を合成する時、均一に混合しさらにゲル化させることにより、透明性があつかう強度の優れた複合体が得られることを認めた。そこで次に、ゼラチン複合体を合成するときの調製方法を変えて作成した複合体の諸性質を表に示す。複合体Cは複合体Aに比べて、流動性、重量減少率、光学的性質および曲げ強度が著しく低下している。これはオリゴマーとゼラチンの混合液を40℃で乾燥している間に、縮合反応に伴う架橋反応が進行し、流動性が低下すること、及び後硬化による放出成分が少なくなるため、重量減少率が低下する。また流動性が低下して成形時の硬化が不十分になるため、光学的性質や曲げ強度が低下すると考えられる。複合体DはAに比べて全光線透過率が劣りしかも曲げ強度も低い。これは複合体を調製する時、ゼラチンを粉末状で混合するため、ゼラチンが尿素樹脂に均一に分散しないためであり、さらにゼラチン分子が繊維状に広がらないために強度も低下すると考えられる。一方、均一に混合してもゲル化させずに真空乾燥して得られた複合体Bは、複合体Dより透明性・強度は高いが複合体Aに比べると低い。この場合も、ゼラチンが十分にゲル化しないため、ヘリックス構造をとらないのが原因と考えられる。こ

これらの知見を総合すると、複合体を合成するとき、均一に混合しかつゲル化させることによって物性の優れた複合体が得られることがわかった。

#### 4. 結論

尿素樹脂及びゼラチンを複合させた尿素樹脂成形材料の硬化挙動を検討したところ、尿素樹脂の硬化反応は速く進行し、ゼラチン複合体では遅いことがわかった。また調製方法の異なるゼラチン複合体を作成した結果、ゼラチン複合体を低温でゲル化させることにより、複合体の強度が向上し、オリゴマー溶液とゼラチン水溶液を均一に混合することにより光学的性質の優れた硬化物が得られることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 秋山三郎：ポリマーブレンド、シーエムシー (1979)
- 2) 前田拓也、元吉治雄：高分子論文集、53(2),155 (1996)
- 3) 安井三雄：高分子加工、37(6),31(1988)
- 4) G.Xu and, E.Ruckenstein: *J.Appl.Polym.Sci.*46, 683(1992)
- 5) 中本義章：熱硬化性樹脂、8(1),1(1987)
- 6) 伊藤修、元吉治雄：和歌山県工業技術センター平成9年度研究報告、P22

表 ゼラチン複合体の性質

	A	B	C	D
円板のび (mm)	1 0 6	1 1 6	5 0	1 1 5
比重	1. 4 4	1. 4 6	1. 4 5	1. 4 5
重量減少率 (%)*	0. 9 8	0. 9 7	0. 5 6	0. 9 4
吸水率 (%)	0. 8 1	0. 8 5	0. 9 2	0. 9 6
光沢度Gs(60)(%)	8 8	8 0	4 2	8 1
全光線透過率 (%)	7 0	6 7	4 3	6 2
曲げ強度 (MPa)	1 2 1. 6	1 0 5. 4	7 4. 3	1 0 0. 5
曲げ弾性率(GPa)	6. 1	6. 0	6. 9	6. 1

ゼラチン含有量：30部

\*110℃、2時間加熱

# 床革の堅ろう染色法に関する研究— 1

## 反応性染料による染色の予備的検討

田口義章\* 元吉治雄\*

### 要 旨

反応染料は、繊維・羊毛の染色に広く用いられ、高い染色堅ろう性を付与している。しかし、染色条件（温度・pH）が過酷であるため、皮革の染色にはほとんど使用されていない。今回は、床革の染色堅ろう性向上を目的として銀付き革では実施不可能と思われる染色条件（pH）で黒色反応染料により染色試験を行った。その結果、染色pH10に調整した染色革は色濃度が濃色になり、染色堅ろう性の向上が認められた。

### 1. 緒言

床革は銀付き革のように、仕上げで染料や顔料による着色を行うことが少なく、ドラムでの染色結果が製品革の染色堅ろう性に最も影響を及ぼす因子となる。

染色堅ろう性は高いが、染色条件が過酷なため<sup>1) 2)</sup>皮革染色にはほとんど使用されていない繊維・羊毛用の反応性染料を床革に応用できれば、染色堅ろう性の向上が期待できる。本報告ではまず、pH条件が反応性染料の皮革染色に及ぼす影響を調べた。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 試料革

床革のような起毛革は、繊維の方向および長さによって光の分光反射率が変化するので<sup>3)</sup>、分光測色計を用いて染色堅ろう性を評価する試料には適さない。そこで、クロム鞣し銀付き中牛革をモデル試料革として用いた。試料革は、1.2mmにシェービングしてからアセトン脱水した後、縦4.5cm、横10cm、重量約3gの革片を採取し、ランダムに4枚1組として1実験に供した。

試料革はクロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)含有量5.5%、DSCによる熱変性温度103℃、pH3.0であった。

#### 2. 2 染色試験方法

反応染料は、Drimarene Black K-ES (Clariant社製)を用いた。染色試験は、洗濯堅ろう度試験機を用い、4枚1組の供試革を、各処理ごとに所定量の液とステンレス鋼球20個とともに500mlの容器に入れて回転速度毎分40回転、水温35℃で行った。

染色条件は、前処理pH（無調整、7、10）染色pH（無調整、7、10）定着pH（処理無し、pH3.2 = 以後3と略す、pH7）を因子として、表1に示すT1-T14の組み合わせで行った。

試験処方は、以下のごとくである。

水戻し：250ml水で10分間回転。

前処理：200ml水に所定量の炭酸水素ナトリウムまたは炭酸ナトリウムを添加（無調整は無添加）して60分間回転し、pH7またはpH10に調整。

染色：100ml水に染料1g、硫酸ナトリウム3gとともに30分間回転。その後、所定量の炭酸水素ナトリウムまたは炭酸ナトリウムを添加（無調整は無添加）して更に60分間回転し、pH7またはpH10に調整。

定着処理は染色浴に所定量の10%ギ酸溶液を添加して30分間回転し、pH3またはpH7に調整して行った。なお、定着無しの条件設定もした。

水洗：200ml水で10分間を2回。

水切り：ろ紙に挟み、3kgの荷重下に10分間。乾燥：80℃で3時間。

味入れ：40℃・80%RHの条件下に24時間。

延ばし：ろ紙に挟み、40℃、200kgf/cm<sup>2</sup>で2分間を2回。

再乾燥：40℃で3時間。

#### 2. 3 染色性の評価

分光光度計を用いて、染色排液と水洗液の350~750nmの吸光度を測定して面積計算により染料残存量を算出し、染料の革への染着率(%) = 100 × {(添加量 - 残存量) / 添加量} を求めた。ミノルタ製CM1000型分光測

表1 染色条件

試 験	目 標 pH		
	前処理	染色	定着
T 1	—	—	—
T 2	—	7	3.2
T 3	—	7	—
T 4	—	10	3.2
T 5	—	10	7
T 6	—	10	—
T 7	7	7	3.2
T 8	7	7	—
T 9	7	10	3.2
T10	7	10	7
T11	7	10	—
T12	10	10	3.2
T13	10	10	7
T14	10	10	—

\* 皮革分場

色計を用いて、光源：D65、視野：10度、波長：600nmで測色した染色革の分光反射率（R%）から、革の色濃度（K/S）=  $\{(100-R)^2/2R\}/100$  を求めた。染色革の色調は、JIS Z8729によるCIE L\*a\*b\*表色値で表した。

## 2. 4 染色堅ろう性の評価

摩擦堅ろう度試験は、JIS K6547によりクロックメーターを用いて乾燥、湿潤、汗（酸性・アルカリ性）を行った。洗濯試験は、JIS L0860、ドライクリーニングA法とJIS L0844ウェットクリーニングB法を行った。耐光試験は、JIS L0842の紫外線カーボンアーク灯光により20時間露光した。等級付けは、試験前後の革および添付白布の色調を2.3の条件で測色し、その色差（ $\Delta E^*ab$ ）をJIS L0804およびJIS L0805に準じて換算した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 染色試験結果

染色試験の結果を表2に示した。実測pHは目標値に対して一般的な工場での管理限度内にあり、得られた染色革は染色堅ろう性試験に適していると認められた。前処理条件に関係なく、染色浴をpH10に調整し、pH3で定着する条件（T4、T9、T12）は染着率が高く、濃色が得られることがわかった。染色浴をpH10に調整しても、定着pHが7あるいは定着無しの条件（T5、T6、T10、T11、T13、T14）では染着率がかなり低下し、色濃度も薄くなった。pH7で染色し、定着無しの条件（T3、T8）では染料が40%程度しか吸着されず、色が著しく薄かった。革と染料間にイオン結合および共有結合がほとんど形成されないためと考えられる。pH3で定着すると（T2、T7）、イオン結合が生じるため

染着率は倍近くなるが、色濃度は低かった。前処理と染色pHが無調整で定着無し（T1）は、試料革自身のpHが3であるため、イオン結合により高い染着率を示すが、共有結合が生成しないためか、濃色とはならなかった。色調についてみると、L\*値はK/S値が大きい条件では低く、黒色が増しており、両数値の相関を反映していた。極端に色の薄いT3とT8を除いても、a\*が0.4~1.2そしてb\*が-1.7~-4.4と、条件により染色革の赤味と青味に相違があるが、染色条件との関係は明確でなかった。T1、T2、T3、T7、T8は実際の染色には不適であることがわかったが、染色堅ろう性の評価結果を参考までに掲載した。

### 3. 2 染色堅ろう度試験結果

摩擦堅ろう度試験における変退色と汚染の等級を図1に示した。乾燥摩擦は、全ての染色条件で変退色と汚染が4級以上と高い堅ろう性が得られた。湿潤・酸性汗・アルカリ性摩擦も変退色は4級以上とJIS規格の基準値を上回っていた。汚染は3級以下と堅ろう性がやや低い条件が認められるが、汐崎<sup>4)</sup>が調査した市販革のピーク値（2-3級）よりは大きであった。

洗濯試験の変退色と汚染の等級を図2に示した。ドライクリーニングでは変退色と汚染が4級以上とJIS規格の基準値を上回っているが、ウェットクリーニングでは汚染は全てが4級以上であったが、変退色3級と低くなるものもあった。

耐光試験の変退色の等級を図3に示した。未仕上げの起毛革は3級以上が一般的に受け入れ可とされているので、概ね良好であるといえる。

表2 染色試験結果

試験	前処理 pH	染色 pH	定着 pH	染着率 (%)	色濃度 (K/S)	色調 L* a* b*		
T1	—	(3.7)	—	86	17.5	19.9	1.1	-4.0
T2	—	6.9	3.6	73	18.3	19.3	0.6	-3.9
T3	—	7.1	—	35	5.2	35.3	2.4	-5.4
T4	—	10.0	3.6	89	27.8	14.5	0.7	-2.3
T5	—	10.0	6.6	72	25.3	15.6	0.8	-3.7
T6	—	10.0	—	69	24.2	15.5	0.9	-2.8
T7	6.8	7.1	3.3	76	20.4	18.2	0.4	-3.5
T8	6.8	7.2	—	41	6.3	32.4	2.0	-5.5
T9	6.7	9.9	3.2	89	25.0	15.5	0.5	-2.7
T10	6.7	9.9	6.9	73	22.9	16.5	0.7	-3.9
T11	6.7	9.9	—	71	22.0	17.3	0.4	-4.4
T12	10.0	9.8	3.0	86	26.3	14.7	0.9	-1.7
T13	10.3	9.8	6.9	68	23.7	15.9	0.7	-2.9
T14	10.2	9.9	—	66	22.9	16.0	1.2	-2.4

( ) は無調整の値

### 3. 3 染色堅ろう性の総合評価

染色堅ろう度試験の等級を、可 (◎: 4-5、5)、一般的に可 (○: 3-4、4)、品種により可 (△: 2-3、3)、一般的に受け入れ不可 (×: 1、1-2、2) の4段階に分けて総合評価し表3にまとめた。濃色に染まり、変退色が堅ろうなT4、T9、T12は湿潤下での摩擦汚染が

やや劣る。T5、T6は色濃度がやや劣り染料残量が多いが、染色堅ろう性は概ね良好である。T13、T14は、ウェットクリーニングの変退色とアルカリ汗の汚染以外は良好である。なお、染色性から不適とした条件は、染色堅ろう性も低くこの点からも不適といえる。

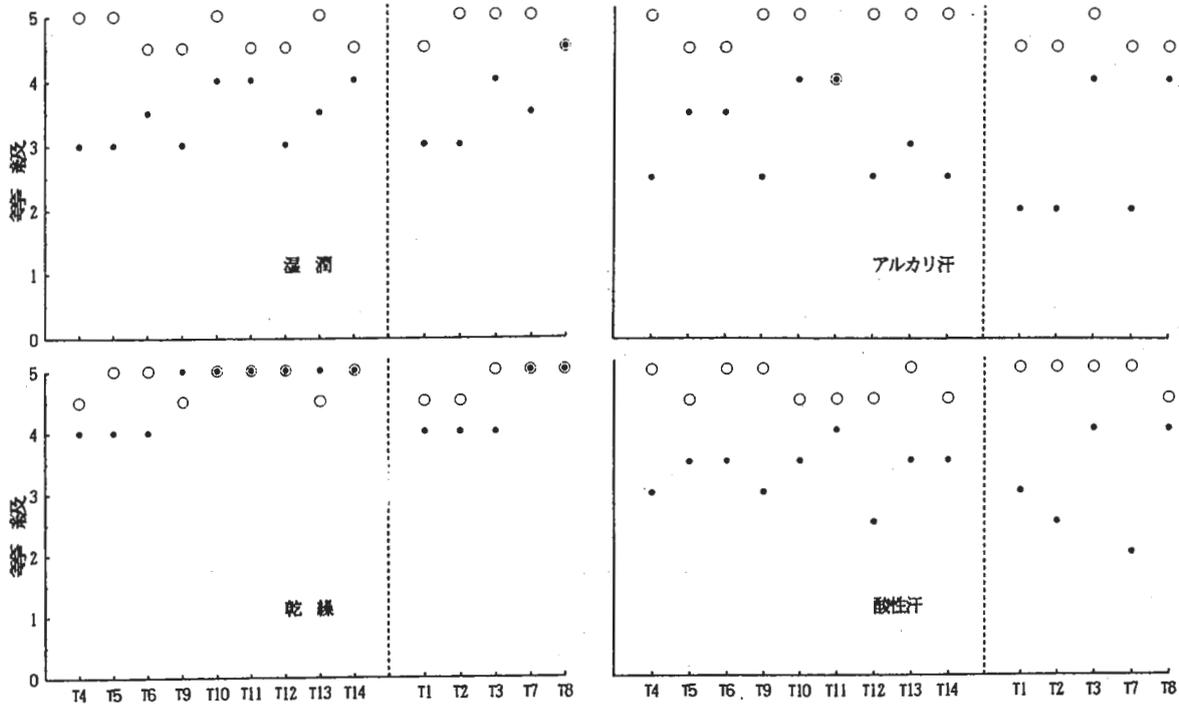


図1 摩擦堅ろう度結果 (○ 変退色、● 汚染)

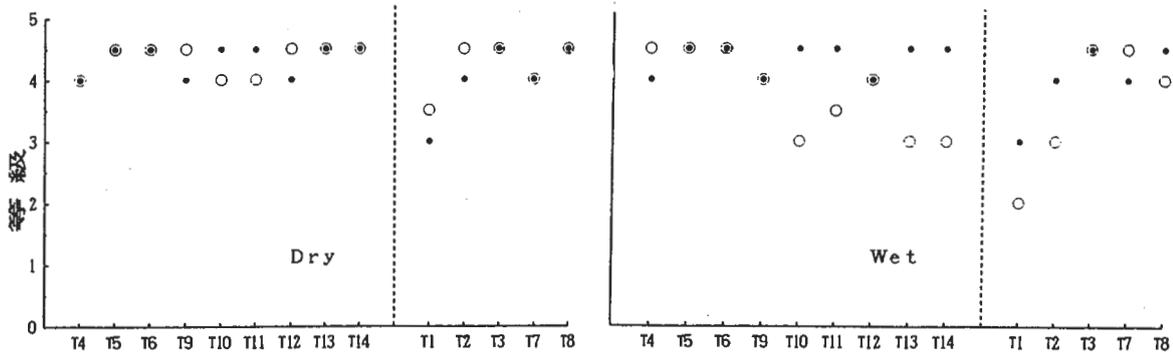


図2 洗濯試験結果 (○ 変退色、● 汚染)

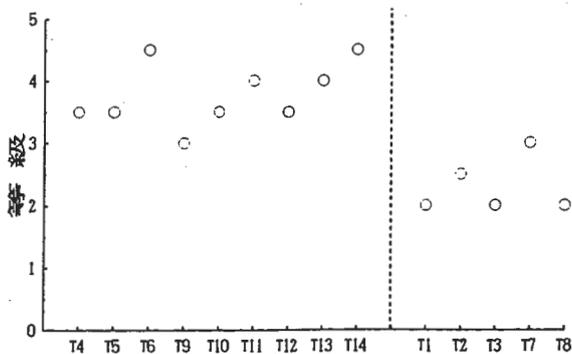


図3 耐光試験結果 (○ 変退色)

表 3 染色堅ろう度試験の総合評価

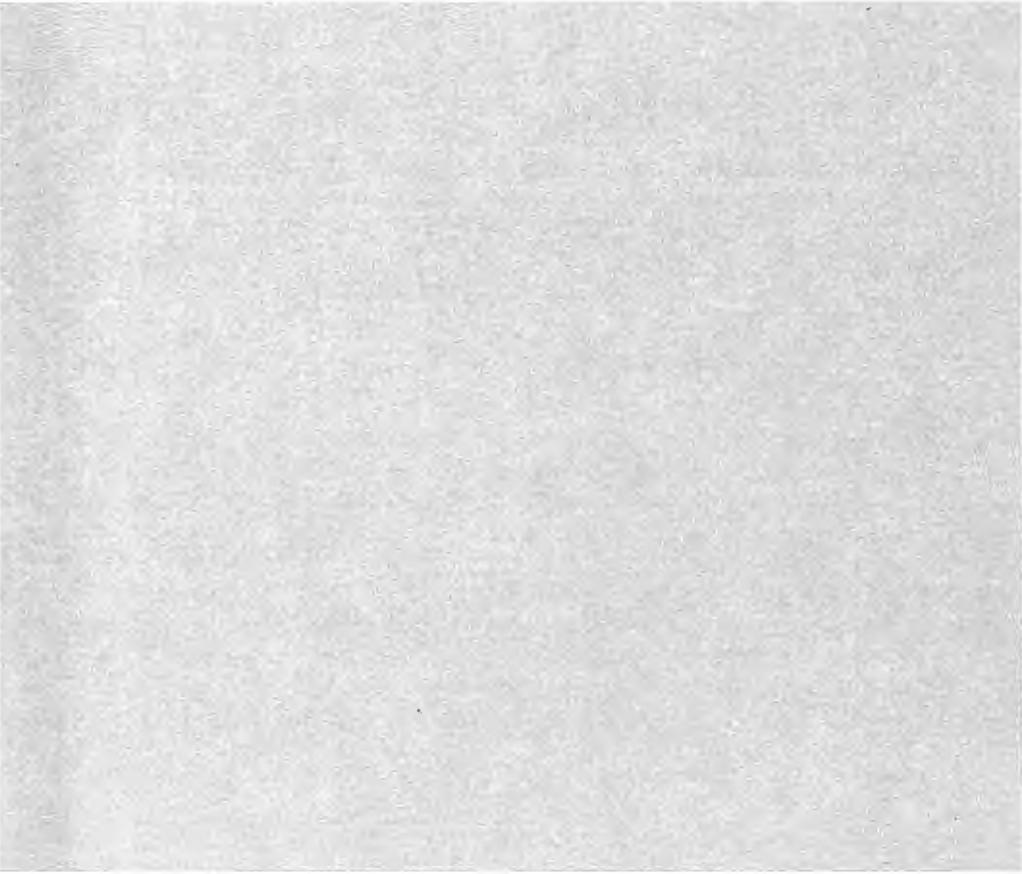
試 験	変 退 色							汚 染					
	乾燥	湿潤	酸性	アルカリ	Dry	Wet	耐光	乾燥	湿潤	酸性	アルカリ	Dry	Wet
T 4	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	△	△	△	○	○
T 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○	○	◎	◎
T 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○	○	◎	◎
T 9	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	△	△	△	◎	◎
T10	◎	◎	◎	◎	○	△	○	◎	△	○	○	○	◎
T11	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	○	○	○	◎
T12	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	△	△	△	○	○
T13	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	◎	○	○	△	○	◎
T14	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	○	○	△	○	◎
T 1	◎	◎	◎	◎	○	×	×	○	△	△	×	×	△
T 2	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○	△	△	×	×	○
T 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	○	○	○	○	◎
T 7	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	◎	○	×	×	△	○
T 8	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	◎	◎	○	○	◎	◎

4. まとめ

本報告では、皮革で最も一般的な色調であり、そして最も染色堅ろう性が問題となる黒色について試験し、反応性染料を用いることにより、床革の染色堅ろう性向上の可能性を認めた。今後、他の色調においても同様の結果が得られるか検討を行う。

参考文献

- 1) 白井邦郎、石井泰博、久保知義：皮革化学、32. 75 (1986).
- 2) 寺嶋真理子、今井哲夫、岡村 浩：皮革科学、39. 202 (1993).
- 3) 白山琢持、宇津木久芳、上原孝吉、岡村 浩：皮革化学、33. 69 (1987).
- 4) 汐崎久芳：皮革化学、31. 77 (1985).



ノート



# 省尿素系捺染加工技術

由良 好史\* 解野 誠司\* 大萩 成男\* 谷 正博\*

## 1. はじめに

反応染料によるセルロース系繊維の捺染において、尿素は発色性、均染性、再現性等を高めるために不可欠な染色助剤として多量に用いられている。しかし廃水中の窒素濃度規制強化に伴い、尿素的添加量を削減する捺染加工法等に関心がよせられている。本報告では尿素添加量、固着前印捺布の吸湿状態及びスチーミング条件を変化させ、発色性の挙動等から適切な尿素添加量に関する技術情報を得るための検討を行った。

## 2. 実験

被染布には綿ブロードを用いた。色糊は、元糊としてアルギン酸ナトリウムハーフエマルジョンを使用し、染料濃度 (Kayacion Turquoise P-NGF liq. 33%) を10%とし、尿素添加量を0~20%と6段階に変えて調整した。印捺には、試験用フラットスクリーン印捺機及び1000メッシュのスクリーンを使用した。印捺後105℃で5分間乾燥した。

印捺布のスチーミング前の状態として次の3条件を設定した。1) 乾燥 (100℃、10分)、2) 標準 (20℃、65%RH、20時間) 及び 3) 加湿 (30℃、90%RH、20時間) の各条件でそれぞれの所定時間放置した。

固着のためのスチーミング処理として、飽和蒸気 (蒸熱) 処理 (101~102℃、10分) および加熱蒸気 (HT) 処理 (107~108℃、10分) を行った。スチーミング後、水洗、ソーピングを行い、糊、未染着染料を除去した。

発色性は、分光測色計で捺染布の反射率を測定し、K/Sを用いて評価した。裏通り性評価には、印捺表裏面のK/Sの相違を用いた。ブリード (色泣き) の有無は目視により評価した。

## 3. 結果及び考察

図1に発色性と捺染糊中尿素濃度の関係を示した。

尿素添加量が5%以下では、添加量の増大と共に発色性が向上する傾向が認められた。安定した発色性が得られる尿素量添加量は、加湿-蒸熱処理を行った場合を除き、5~10%程度であった。加湿-蒸熱処理及び加湿-HT処理の場合は尿素添加量15%以上において発色性の低下が認められた。

スチーミング前に加湿条件に放置した場合の裏通りと捺染糊中尿素濃度の関係を図2に示した。発色性の

低下した尿素添加量15%以上の条件において、印捺面と裏面のK/Sの差は小さくなり、裏通りが生じていることが認められた。図2中のプロット近傍の“B”は、ブリードの発生を示す。尿素添加量15%以上で明かなブリードの発生が観察された。すなわち、尿素添加量が多く、且つ高湿度条件でスチーミングを行った場合、発色性の低下、裏通り、ブリードの発生を生じる。これは、色糊の飽和含水量以上の水分が印捺布上に存在し、染料のマイグレーションが生じるためであると考えられる。

## 4. 結論

尿素添加量5~10%で、安定した発色性が得られた。また、15%以上の尿素添加は、高湿度条件でスチーミングが行われた場合、発色性の低下、裏通り、ブリードの発生を生じる危険性が認められた。

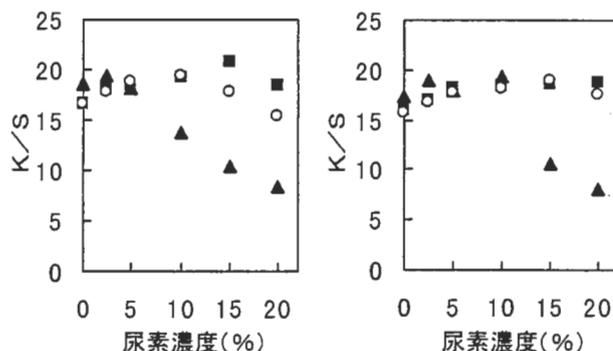


図1 発色性と捺染糊中尿素濃度の関係  
グラフ左 蒸熱、グラフ右 HT  
■ 乾燥、○ 標準、▲ 加湿

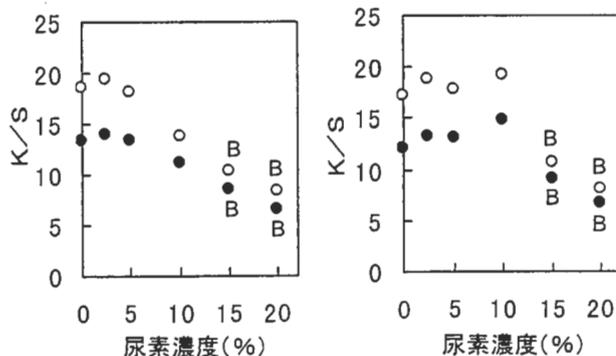


図2 裏通り、ブリードと捺染糊中尿素濃度の関係  
グラフ左 加湿-蒸熱、グラフ右 加湿-HT  
○ 印捺面、● 裏面、B ブリード発生

\*生活産業部

# 染色整理機械等に用いられる耐久性に優れた ロールと軸の接合技術

永坂博文\* 新山茂利\* 坂下勝則\*\* 中村 嵩\*\*

## 1. はじめに

染色整理機械は、布帛（織物、編物）反物を連続的に加工するため、1台の染色整理機械には多数のガイドロールが用いられている。これらは布帛製品に接するのでサビ・汚れ等をきらい、主として配管用ステンレス鋼管の両端にステンレスあるいは軟鋼の軸を接合して製造し、ロール表面はバフ研磨仕上げが主流となっている。つまりそれぞれの目的、用途、使用条件等に合わせた設計が必要である。しかしロールと軸の異種金属接合部が疲労、腐食、摩耗等により破壊され易いという問題点を有しており、これを解決するため接合部材、形状、溶接技術について調査・検討を行ったので報告する。

## 2. 使用条件と要求性能

染色整理機械は、その加工内容と稼働形状によってガイドロールに要求される機能が大幅に異なっている。即ち24時間連続で高速加工したい場合でも、機械中の布の滞留時間（加工時間）の短縮には限度があり、加工中の布長を長くし布速を上げることで対応している。このような高速機は大量生産型の大規模な工場稼働しているが、昨今の多品種少量生産や零細工場では、少ない設備投資で各種の加工が可能な少量汎用加工機が求められ、軽量で安価なガイドロールが必要となっている。

### 2-1 ガイドロールのバランス精度

布速度150m/minの場合、φ125のガイドロールで382rpmの回転である。機械フレームの剛性にもよるが、同一フレームに多数の回転体がある場合は共振の恐れがありバランス精度が要求される。

### 2-2 ガイドロールの回転抵抗

加工中の布長が長くなることはガイドロールの本数が増えることを意味し、駆動源を持たず布張力で回転するガイドロールの増加によって、フィードロール直前に積算される布張力が最大となる。特に、起動時は慣性力による抵抗が大きく、布への影響を軽減するには起動トルクを小さくする必要がある。

### 2-3 ガイドロールの耐荷重

ガイドロールに加わる荷重は自重と布張力である。布が下向きに180°巻き付いている状態で最大となり、[自重+布張力×2]の荷重が加わる。この時のたわみをどの程度許すかによって使用鋼管の肉厚や軸径設計、軸受け（ピローブロック）の選定を行う。負荷荷重は設計布

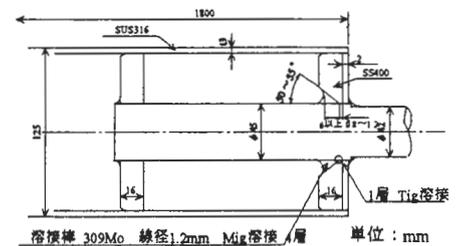
張力、巻付き角度によって異なり、たわみ量はロール長（布幅）により異なる。実際には最大荷重箇所での計算値と実績を基に同一規格で製造される場合が多い。

### 2-4 ガイドロールの表面

染色整理機械では布帛が湿潤状態での加工と乾燥状態での加工がある。ガイドロールの腐食環境として、薬剤による湿潤状態と乾燥状態が繰り返される部位での腐食性が最も大きい、これは酸やアルカリ等の薬剤が乾燥によって濃縮されるためである。ステンレス鋼の耐食性でもこのような環境においては腐食事例が数多くあり、ロールと軸での溶接部分の腐食（すきま腐食、孔食、粒界腐食）の問題が発生している。

## 3. 結果と考察

数多くの破面観察の結果、フランジと軸の溶接部からの破断で、アンダカット等溶接不良による欠陥発生が原因と判明、Fig 1に示す様にフランジ部に50~55°のレ型開先を施し1層目をTig溶接、残りの層をMig溶接



し、後凹凸除去のためフィレット仕上げとする。Tig溶接の裏波部を機械加工で除去後2mmのステンレスライニング加工を行う。また、アーク中心を軟鋼（フランジ側）に若干振る方法（異種材料溶接の融合改善）とし、完全溶込みは基より、周方向に均一肉盛りが望ましい。2層目以降のMig溶接条件として、溶接電流240~260A、溶接電圧27~29V、溶接速度は20~23cm/min、入熱量を20,000~30,000Jとすることにより良好な結果を得ることができた。

## 4. まとめ

染色整理機械の使用条件は、一般の機械装置に比べると非常に厳しいものがある。比較的規模の大きい染色整理工場では、工場内に営繕管理部を設けているため予防保全が可能であるが、小規模な工場ではコストダウンのための保全をせずに故障時のみ機械メーカーに修理を依存している。ロール等の高性能化は、これらの使用条件も考慮に入れて、ただ単にロールの問題だけでなく、求められている染色整理機械の機能全体に対応することが重要で、今後破損を未然に防ぐ異常診断予知手法を取り入れたシステム開発を検討したい。

\* 材料技術部 \*\* システム技術部

# 高分子化合物を含浸した難燃木質材料の開発に関する研究

梶本武志\* 北口 功\*\*

## 1. はじめに

木材は、加工に必要なエネルギーが少ない材料として利用されてきた。第2次世界大戦後、木材は「燃える、狂う、腐る」という性質があるため、工業的な利用の用途は狭くなる一方であった。現在、規制緩和措置と、人間工学的な見地から木材が見直され、用途が拡大されつつある。しかし、従来の課題が克服されたためではなく、問題は依然として残っている。難燃化には注入処理が良いとされているがほとんど行われていない<sup>1)</sup>。

そこで、簡便な処理により注入性を向上させた木質材料を作成し、表面には難燃性能を備えた単板をセメントで貼付することにより、難燃木質系材料を調製した。この試料を建築物の壁面に利用可能かどうか検討するため、本試料、石膏ボード、無処理スギ材を炎に暴露し、時間ごとの温度変化を調べた。

## 2. 実験

### 2-1. 原材料

表面単板として、米松 (*Pseudotsuga menziesii*, 気乾含水率9.6%) 単板、心材としてスギ材 (*Cryptmeria japonica*, 気乾含水率10.2%) を用いた。

### 2-2. 難燃薬剤

表面単板用の難燃薬剤は、リン酸 (キシダ化学製) と尿素 (片山化学製) 水溶液を作成し、アルコールを混入させた。心材処理用難燃薬剤としてリン酸 (キシダ化学製) トリメチロールメラミン水溶液に尿素 (同社製) を加えたものを作成した。(PTMMと略記する)

### 2-3. 表面単板処理

厚さ1mmの単板を上記で調製したリン酸・尿素水溶液に1昼夜浸漬し室温で風乾した。

### 2-4. 心材処理

難燃薬剤の浸透性を向上させるために、Cold Isostatics Pressing 処理 (CIP処理と略記する) を行った後、難燃薬剤に浸漬した。

### 2-5. 試験体調製

2-3, 4で処理をした表面単板と心材とを、セメント、水、接着剤を混合した材料で接着した。

表 心材処理後の重量増加率と及び試験体調製後の比重

	難燃薬剤で処理後の心材重量増加率(%)	試験体調製後の比重
CIP処理(PTMM)	134.0	0.84

## 2-6. 耐火実験

調製された試験体を1昼夜室温で放置し、耐火実験を行った。調製した試料の単板表面にトーチの炎が当たるように設置し、10分間の加熱を行った。温度測定は、試験体裏面の中心部分に、直径3mmの穴を2mmの深さで開け、その部分にセンサーを差し込んで、10秒ごとの温度測定を行った。比較試料として、石膏ボード、無処理スギ材を用いた。

## 3. 結果

### 3-1. 難燃処理による重量増加率と比重

表面単板を薬剤で処理した後の重量増加率は33.9%、心材処理後の重量増加率及び試験体調製後の比重を表に示す。

### 3-2. 耐火実験結果

耐火実験終了時の試験体裏面温度を比較すると、石膏ボードや、無処理スギ材と異なる温度上昇曲線となり、加熱10分後でも裏面温度は約60°Cであった。

## 4. 考察

簡便な処理によって、木材への薬液浸透性を向上させるために、CIP処理による方法を試みた。

CIP処理の場合は、試料が元の形状に回復する際に薬剤が浸透し定着することで難燃性が付与された可能性が考えられる。

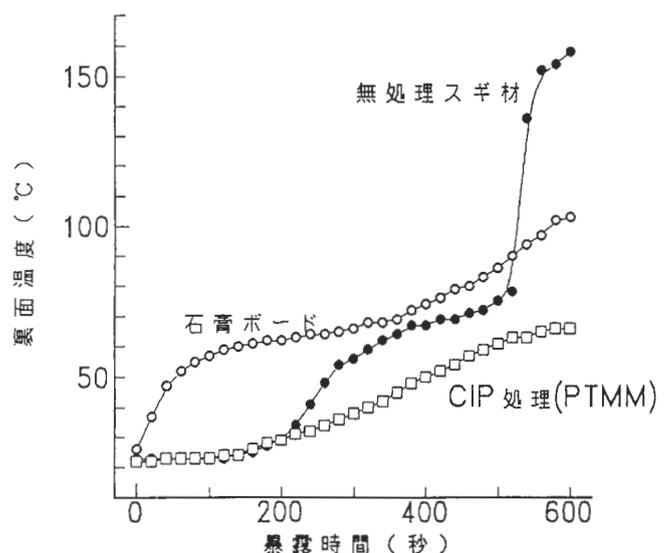


図 耐火実験結果

## 参考文献

1) 林業試験場編：木材工業ハンドブック，P.824 (1973)

\* 材料技術部 \*\* 企画調整部

# 水溶性アゾカリックスアレーンの芳香族化合物との錯体形成

松本明弘\* 野村英作\* 中岡忠治\* 谷口久次\*

## 1. 緒言

カリックスアレーン類のイオンや有機化合物に対する選択的な取り込みに関しては、これをいかに制御できるかを明らかにすることが重要であると考えられる。

我々はこれまでアゾ基を有するカリックスアレーンについて金属イオンに対する選択的な取り込み<sup>1)</sup>、また、アミノカリックスアレーンを作るのに優れた中間体となること<sup>2)</sup>を報告してきた。今回は、大きなキャビティーをもつと考えられる水溶性のアゾカリックス [6] アレーン誘導体を合成し、その化合物について水溶液中での芳香族化合物の取り込みについて検討した。

## 2. 実験

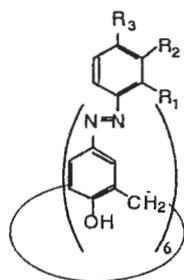
### 2. 1 アゾカリックス [6] アレーン 1 a - c の合成

脱ブチル化したカリックス [6] アレーン (1 g, 1.57 mmol) を THF : ピリジン (5 : 1) に溶解させ、さらにジアゾニウム塩の水溶液 25 ml (10 mmol, o-, m- および p-アミノ安息香酸と亜硝酸ナトリウムと塩酸から調整したものを) を氷冷しながら徐々に加え、3 時間攪拌した。攪拌終了後、0.25 % HCl 150 ml を加え、60 °C で 30 分攪拌、沈殿物をろ過し、水洗後、乾燥させた。

アゾカリックス [6] アレーン 1 a - c をそれぞれ 57, 82 および 90 % の収率で得た。

### 2. 2 固-液抽出試験

アルカリ水溶液に溶解した 1 a - c (1.0 mmol/L) に固体状態の芳香族化合物を加え攪拌した後、ろ過し、そのろ液に含まれる芳香族化合物をヘキサンにより抽出した。その抽出液を UV 法により芳香族化合物の濃度を定量した<sup>3)</sup>。



1a: R<sub>1</sub>=COOH, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H  
 1b: R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=H, R<sub>2</sub>=COOH  
 1c: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=COOH

## 3. 結果と考察

1 a - c とピレンの錯体形成について連続変化法によるモル比に対する蛍光強度をプロットしたところ、モル比がいずれも 0.5 の時に屈曲した。この結果から、1 a -

c とピレンは 1 : 1 で錯体を形成していると考えられる。カリックスアレーン 1 a - c と芳香族化合物の 1 : 1 の錯体形成について、会合定数を以下の式により求めた。



$$K_a = \frac{[\text{H}\text{G}\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}\text{H}_2\text{O}][\text{G}\text{H}_2\text{O}]}$$

K<sub>a</sub>: Association Constant (L/mol)

[HGH<sub>2</sub>O]: Complex concentration in aqueous solution (mol/L)

[HH<sub>2</sub>O]: Host concentration in aqueous solution (mol/L)

[GH<sub>2</sub>O]: Guest concentration in aqueous solution (mol/L)

図 1 に、芳香族化合物 13 種に対する固-液抽出試験から求めた会合定数をゲストの分子量に対してプロットした。1 a はヘキサン抽出の際にエマルジョン化が生じたため、UV 法では会合定数を求められなかった。

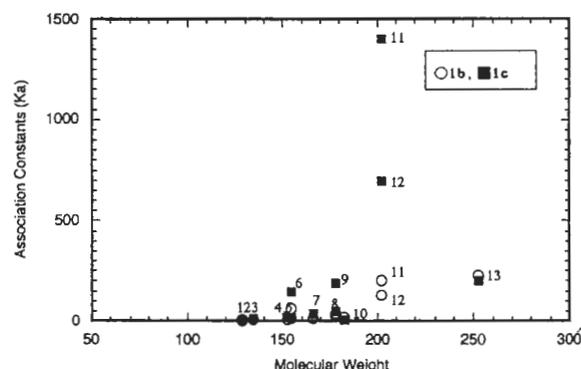


Figure 1 Plots of Association Constants (K<sub>a</sub>) against Molecular Weights of Aromatic Compounds  
 2, naphthalene: 3, azulene: 4, duren: 5, acenaphthylene: 6, biphenyl: 7, acenaphthene  
 8, fluorene: 9, anthracene: 10, phenanthrene: 11, benzophenone: 12, pyrene: 13 fluoroanthene  
 14, perylene

図 1 より、1b, 1c のゲストに対する会合定数は、ゲストの分子量の増加により大きくなることが認められ、ピレンのような比較的大きな分子に対して錯体形成をしやすいことがわかった。パラ位にカルボキシル基をもつ 1c が芳香族化合物を取り込む能力が優れていることがわかった。また、分子鼠が同じピレンとフルオランテンにおいて会合定数が大きく異なることから、ゲスト分子の構造の違いにより選択性が異なることが推察された。

## 4. 文献

- 1) E. Nomura, H. Taniguchi, and Y. Otsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3797 (1993)
- 2) Y. Morita, T. Agawa, E. Nomura and H. Taniguchi, *J. Org. Chem.*, **57**, 3658 (1992)
- 3) F. Diedrich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8024 (1984)

\* 化学技術部

# 高濃度アンモニア条件下における硝化汚泥の馴養

中岡 元信\*

## 1、はじめに

平成10年11月から三ヶ月間、中小企業国際交流促進事業の制度により、米国農務省ARSの地方研究所において、標記タイトルの内容で研修する機会を得た。現在環境技術担当で取り組んでいる研究テーマと関連づけた内容であり、その研修概要を報告する。

## 2、実験方法

研究所近辺の土壌（畜産排水によって高度に汚染されている）から分離した菌体と、畜産排水処理プラントの菌体を種汚泥として馴養して、研究所において以前から馴養し300 mg NH<sub>4</sub>-N/L程度の濃度では高い硝化活性を持つ微生物群を対照として、硝化能力を比較した。さらに馴養を進め、600~900 mg NH<sub>4</sub>-N/L程度の高濃度のアンモニアを硝化する微生物を得て、それらを固定化し、固定化菌体を用いて実際の養豚排水を対象として回分と連続での処理を行った。

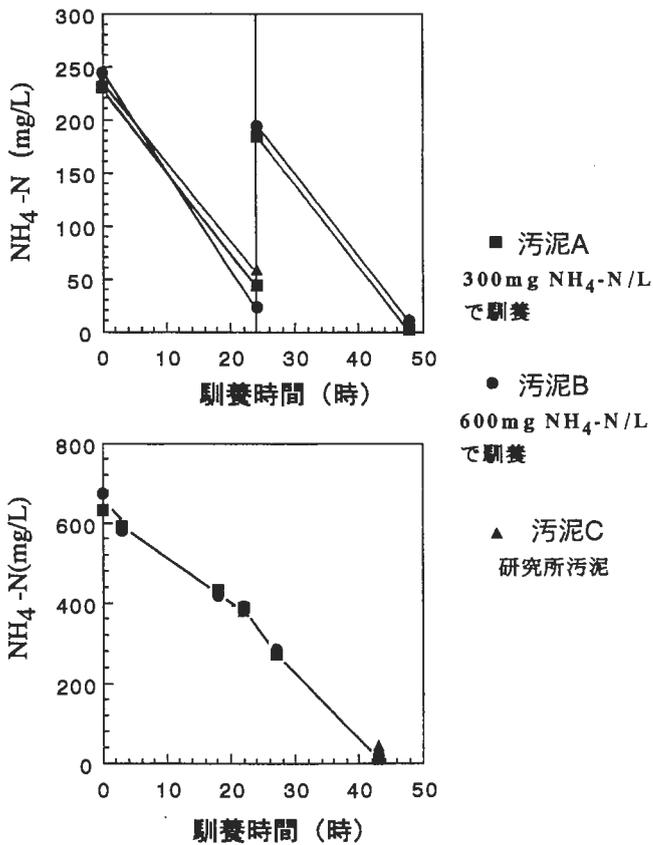


図1 養豚排水に対する馴養と硝化活性

## 3、結果と考察

期間が限定されていたことなどから、土壌から硝化菌を得ることはできなかった。処理プラントからは、3.7~5.5 mg/g/hrの硝化能力（研究所汚泥の50%程度）を持つ汚泥を得ることができた。それをPVA-冷凍法により固定化したが、固定化により3~12%まで活性が低下した。しかし、二週間程度で固定化前の活性に戻すことができた。固定化菌体による硝化は亜硝酸型であり、遊離アンモニアによる*Nitrobacter*への阻害に起因していると考えられる。固定化菌体と研究所汚泥による養豚排水の処理では、回分処理、連続処理とも、700 mg/LのNH<sub>4</sub>-Nを含む全窒素900 mg/L程度でも良好な硝化が達成された（図1および図2）。しかし、CODの低下は認められなかった。

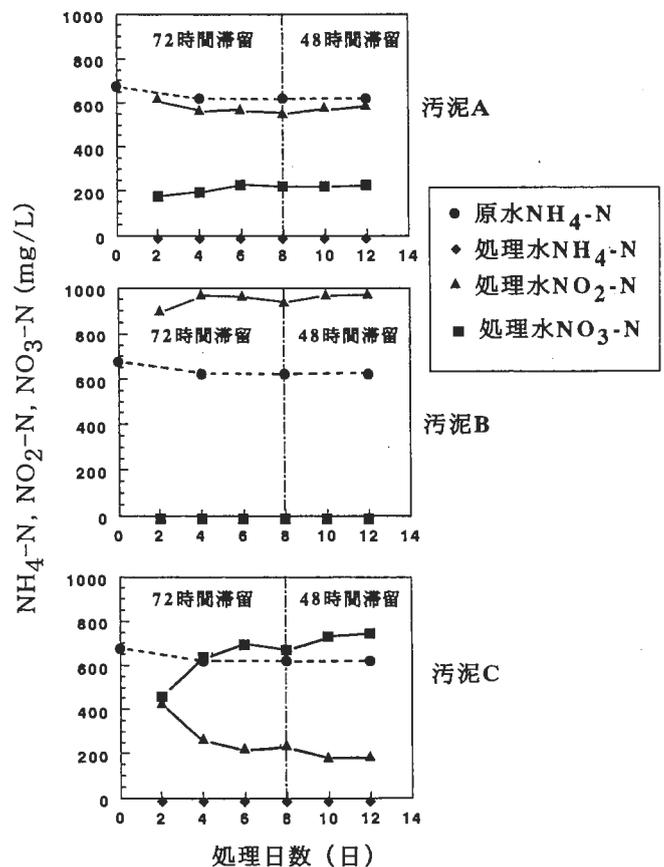


図2 初期NH<sub>4</sub>-N濃度を高めた養豚排水の連続処理結果

## 参考文献

) K. Furukawa, I. Ike and M. Fujita: *J. Ferment. Bioeng.*, 76, 515 (1993)

\* 企画調整部

# 酵素による染料の脱色に関する研究

阪井 幸宏\* 中岡 元信\* 高辻 渉\*

## 1. はじめに

Peroxidaseは過酸化水素を酸化剤として基質の酸化反応を触媒する酵素で、最近ではパルプ廃液の脱色や廃水中の有毒なフェノール化合物の除去などで有用性が報告されている。

本研究は、着色廃液の脱色処理への応用を目的とし研究を進めている。今回はPeroxidaseの最適活性条件を求め、反応染料、酸性染料、直接染料の脱色試験を行い、その有用性を検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 実験材料

酵素はPeroxidase (PodA、PodB : 1860U/ml)を使用した。染料は反応染料6種、酸性染料4種、直接染料4種の計14種を用いた(表2参照)。

### 2.2 実験方法

反応条件は最初、染料500ppm、リン酸buffer(pH6.0)10mM、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>300ppm(10分おきに30ppmずつ添加)、Peroxidase50U/ml、反応時間100分、反応温度37℃(PodA)、50℃(PodB)で行った。

1.5ml容のマイクロ遠心チューブに反応液1ml入れ、COOL BLOCK BATHで静置保温、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を10分おきに添加し、手で激しく上下反転させ攪拌した。反応終了後、15,000rpm×5minで遠心分離し、上清を適宜希釈して最大吸収波長の吸光度を測定し脱色率を求めた。

各条件の検討は反応染料3種(表2の1番上から3番目まで)を使用して行った。まず反応時間の検討を行い、リン酸bufferの濃度・pH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度、反応温度の検討を順次行い、最適活性条件を決めた。

その最適活性条件で14種全ての染料について脱色試験を行った。

## 3. 結果と考察

最適反応条件は下記のようになった(表1)。

表1. 最適活性条件

(最終濃度)		
H <sub>2</sub> O	852 μl	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 μl	180 ppm
Dye	100 μl	500 ppm
Peroxidase	30 μl	50 U
Total	1000 μl	

(10分おきにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を3 μl添加。49.5℃、60分。)

リン酸bufferを入れないほうが活性が高くなったことは予想外であったが、富栄養化の原因となるリンを除去する手間が必要ないことから、喜ばしい結果であった。PodA、PodBどちらも耐熱性がよく、特にPodBは温度が高いほど高い活性を示した。また、どちらも酸性側(pH5~6)に至適pHがあった。PodAはほとんど沈殿物が出ないのに対して、PodBは高い活性を示したものの沈殿物が大量に出る傾向があった。おそらくこれら2つの酵素には反応機構に違いがあり、PodBのほうは染料の酸化とともに不溶化させる性質も持ち合わせているものと思われる。

この最適活性条件で14種全ての染料について脱色試験を行った(表2)。

表2. 脱色試験結果

染料	化学種	PodA 脱色率(%)	PodB 脱色率(%)
Reactive Red	Azo	10.5%	98.3%
Reactive Blue	Anthraquinone	95.4%	98.1%
Reactive Black	Diazo	86.6%	98.3%
Reactive Blue	Phthalocyanine	93.6%	96.7%
Reactive Blue	Anthraquinone	74.8%	99.7%
Reactive Yellow	Azo	94.8%	98.0%
Acid Blue	Anthraquinone	5.84%	88.9%
Acid Red	Azo	97.2%	99.3%
Acid Red	Xanthene	99.3%	99.9%
Acid Yellow	Azo	58.8%	88.0%
Direct Blue	Phthalocyanine	0.01%	92.9%
Direct Blue	Phthalocyanine	48.6%	94.8%
Direct Black	Polyazo	23.3%	86.4%
Direct Yellow	Thiazole	6.04%	88.7%

PodBは、どの染料に対しても90%前後の高い脱色率を示したが、PodAは、ほぼ100%脱色するものから全く脱色しないものまでと、染料によって大きく異なる基質特異性の高いものであった。その特異性は染料の種類や発色団、色に関して共通性は見あたらなかった。

PodBは、その活性の高さや耐熱性などから実廃液での応用に期待の持てる酵素であった。現在はこの酵素を用いて実用化に向けた研究を進めているところである。

\* 化学技術部

# 磁性流体を用いた粘性ダンパによる 位置制御系の動特性改善

古田 茂\* 坂下勝則\* 東本暁美\*\* 渡辺俊明\*\*

## 1. 緒言

工作機械のテーブルなどの高精度な位置制御用の送り駆動機構の直動案内には、摩擦抵抗が小さく、スティックスリップを生じない転がり軸受、空気や油を用いた静圧軸受が用いられている。しかし、これらの案内面はすべり案内面に比べ運動方向の粘性減衰性能が低い<sup>1)</sup>、加工中にびびり振動が発生したり<sup>2)</sup>、位置制御システムの応答性を高めるのに必要な動特性が得られない<sup>3)</sup>などの問題がある。そこで、本研究は一般に用いられているサーボ制御の送り駆動機構に、磁界に応答し見掛けの粘度が変化する磁性流体<sup>4)</sup>(MF:Magnetic Fluid)を用いた粘性ダンパ(VDA:Viscous Damping Adapter)を装着し、位置制御系の動特性改善効果を検証する。本報ではVDAをボールねじ軸端に取り付けたときの、送り駆動機構の共振周波数での応答ゲインの減衰効果を実験的に確認を行った。

## 2. 実験方法

VDA (Fig. 1) は、マグネットに保持されたMFが非磁性のボス部とマス部のギャップに液体の層を形成し、マス部を浮上させている構造である。MFは粘度の異なる2種類(27℃のとき粘度が2,500cpと30,000cp)を用いた。測定方法はFFT(Fast Fourier Transform)アナライザから指令信号をサーボコントローラに送り、0~500Hzまで周波数掃引する。そのときのテーブルの動きを加速度ピックアップで振動計からFFTアナライザに取り込み、位置制御系の周波数応答の伝達関数より共振周波数のピーク値を比較し、振動減衰効果を評価する。

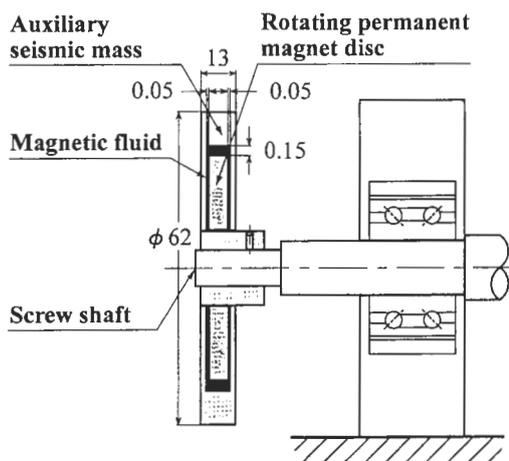


Fig. 1 粘性減衰ダンパ (VDA)

## 3. 結果及び考察

Fig. 2に、VDAなし、2,500cpのMFを用いたVDA、30,000cpのMFを用いたVDAの位置制御系のそれぞれの周波数応答結果の伝達関数を示す。

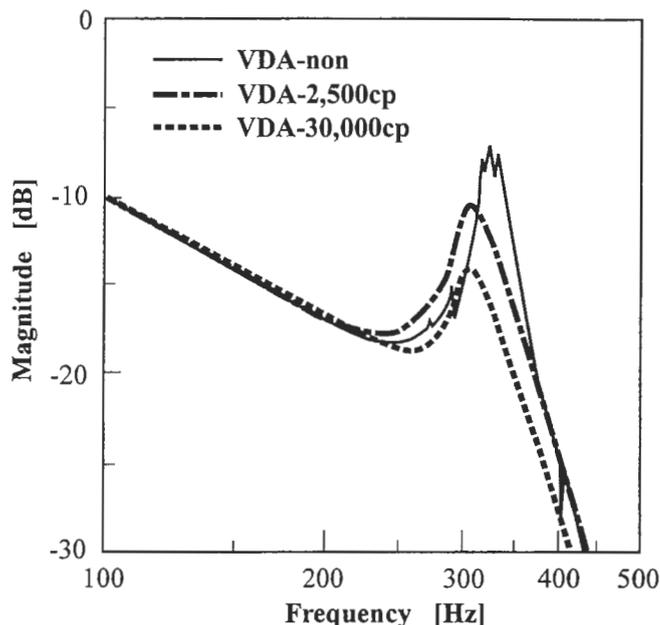


Fig. 2 伝達関数

このグラフから、①のとき送り駆動機構の共振周波数は330Hz付近で、ピーク値は-7dBである。②のとき3dB、③のとき7dBの低下が認められた。

以上の結果から、VDAをボールねじ軸端に取り付けることにより、送り駆動機構の共振周波数の多少の減少が認められるが、振動減衰効果が確認できた。このことから、位置偏差に対する比例係数( $K_s$ :システムゲイン)を大きくすることができ、位置制御系のハイゲイン化が達成できると思われる。

## 4. まとめ

磁性流体を用いた粘性減衰ダンパをボールねじ軸端に取り付け、位置制御系の周波数特性を検討した結果、共振周波数でのピーク値が減少した。このことにより、サーボ制御系のハイゲイン化が可能となり、位置制御系の動特性が改善されることがわかった。

## 参考文献

- 1) 東本暁美他, 精密工学会誌, 41-12, 1134-1140, (1975)
- 2) 青山藤詞郎, 計測と制御, 34-9, 712-714, (1995)
- 3) 桶井伸二, 精密工学会誌, 60-2, 211-214, (1994)
- 4) 神山新一, 「磁性流体入門」, 産業図書, 37-48, (1989)

\* システム技術部機械システム担当 \*\* 近畿大学生物理工学部



---

---

平成11年 8 月25日印刷

平成11年 8 月27日発行

**和歌山県工業技術センター研究報告（平成10年度）**

**編集・発行** 和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉60番地

TEL (073) 477-1271

FAX (073) 477-2880

**皮革分場**

和歌山市雄松町3丁目45番地

TEL (073) 423-8520

FAX (073) 426-2074

**デザインセンター**

海南市南赤坂11 和歌山リサーチラボ 2階

TEL (073) 483-4590

FAX (073) 483-4591

**印刷所** 初田印刷株式会社

TEL (073) 423-1929

---

---



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋  
和歌山県工業技術センター