

平成11年度  
研究報告

REPORTS OF THE INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF  
WAKAYAMA PREFECTURE



和歌山県工業技術センター



# 目 次

1. 報 文	
コロナ放電処理による繊維改質·····	1
解野誠司    大萩成男    由良好史    石徹白博司    山東幸司    上田充夫	
不飽和ポリエステル樹脂のマクロモノマーによる硬化及び押出成形·····	4
久保田静男    前田拓也	
<i>m y o</i> -イノシトールフェルラ酸エステル誘導体の合成および·····	7
活性酸素産生抑制能	
細田朝夫    野村英作    村上 明    小清水弘一    谷口久次	
固定化菌体による染色排水中の脱窒素·····	10
高辻 涉    阪井幸宏    中岡元信	
産業用CTスキャナによる異物検出·····	12
古田 茂    坂下勝則	
自己画像参照型欠陥検査法に関する研究·····	15
前田裕司    青山克夫    大松 繁	
碗の形状開発 (1) -漆器碗形状のデータベース化-·····	18
旅田健史    沖見龍二    岩橋 巧    酒井宏直	
碗の形状開発 (2) -歴史的資料に基づく試作-·····	21
岩橋 巧    旅田健史    酒井宏直	
漆の改質による塗装技術の開発研究-漆の熱分析-·····	24
沖見龍二    前田育克    梶本武志    田嶋秀起	
天然高分子複合型尿素樹脂に関する研究·····	27
-ゼラチンとの複合体の合成と改質 (Ⅲ) -	
伊藤 修    元吉治雄	
床革の堅ろう染色法に関する研究-2 反応染料による染色堅ろう性の改善·····	30
田口義章    元吉治雄	

2. ノート

省尿素捺染加工技術—染料濃度変化と必要尿素添加量の関係·····	33
由良好史    大萩成男    解野誠司    谷 正博	
ウメペクチン分解物のヒト前骨髄性白血病細胞由来細胞株·····	34
HL-60の増殖に及ぼす影響	
尾崎嘉彦    中内道世    山西妃早子    池本重明	
無水コハク酸—エチレンオキシド共重合体存在下でのラクチドの開環重合·····	35
前田育克    前田拓也    山口和三    久保田静男    中山敦好    川崎典起	
山本 襄    相羽誠一	
ゼラチン複合膜の複合改質—熱による改質·····	36
前田拓也    前田育克    中本知伸    元吉治雄	
二酸化チタン光触媒担持体の開発·····	37
今西敏人    小畑俊嗣	
C C A 処理木材のヒ素残留率に及ぼす加熱温度の影響·····	38
梶本武志	
酵素を用いた染料の脱色に関する研究·····	39
阪井幸宏    中岡元信    高辻 渉	
産業用C T スキャナによる三次元測定技術に関する研究·····	40
—断層像の寸法測定精度—	
古田 茂    坂下勝則	
狭帯域動画通信法に関する研究·····	41
—画像QoS設定機能の開発—	
井口信和	





報 文



# コロナ放電処理による繊維改質

解野誠司\* 大萩成男\* 由良好史\* 石徹白博司\*\* 山東幸司\*\* 上田充夫\*\*\*

密閉系を必要とせず、放電処理効果が得られることが特徴であるコロナ放電を利用し、染色仕上加工工程の種々のプロセスにおいて、低環境負荷、省エネルギーが期待できる乾式処理技術としての応用あるいは新規な繊維加工法への展開の可能性について検討した。実験には、拡布状連続処理が可能な線対円筒型電極型式のコロナ放電処理装置を用い、綿生機に対する親水化効果と種々の放電処理条件との関係の把握し、また、羊毛ニット生地インクジェットプリント前処理としての発色性向上および堅ろう性向上効果を確認した。

## 1 緒言

放電電離気体を利用した表面処理技術は、水および化学薬品を用いずに乾式系で各種材料表面を改質する事が可能であり、省エネルギー、低公害技術として注目されている。放電電離気体中の活性種が基質表面と反応し、被処理物表面を物理的、化学的に改質する。真空放電であるグロー放電や大気圧放電であるコロナ放電などにより、系の温度が常温程度の放電電離気体状態が得られる。これを用いる処理技術が、高分子材料の表面特性の改質に利用されている。繊維加工分野においても、使用されている用水、加工薬剤および染色助剤の低減の要求が強く、放電電離気体の利用はこの要求に対する有効な解決策の一つになると期待されている。

コロナ放電は、大気圧下において狭い電極間にかげられた電気が、大気の絶縁を破って放電する際に生成する部分的に電離した放電である。放電のスパークが

小さく、スパークの空間的な分布密度や時間的な頻度が低いと、大気圧下で雰囲気温度が常温程度の有機材料処理に適した放電電離気体を得ることが出来る。放電下ではオゾンやラジカル、電子、紫外線など高エネルギーの物理的環境が生成している。このような環境下に高分子を通過させる事で、表面改質が可能で、高分子フィルムの接着性や印刷特性の改善などにすでに実用化されている。繊維についても天然繊維の表面改質を中心として検討されている<sup>1)</sup>。コロナ放電処理装置は、真空系の放電処理装置等と比較して、装置が簡便であり、連続処理も容易に行うことが出来る事が特徴である。

## 2 綿生機織物の親水化

### 2.1 綿の精練に対する放電処理の応用

綿繊維の主成分であるセルロースは優れた親水性を有しているが、原綿繊維には綿ろう等の疎水性夾雑物が含まれており、綿生機織物は非常に水になじみにくい性質を有している。精練によって疎水性夾雑物を除去し、セルロース本来の高吸水性を引き出すことは加工性能および消費性能において重要な意味を持つ。従来のアルカリ水溶液による精練に代わり、真空系グロー放電処理により精練効果を得る方法はすでに検討されており、実用的規模の綿生機織物前処理用グロー放電処理装置として、パッチ式処理機<sup>2)</sup>あるいは連続式処理機<sup>3)</sup>が提案されている。未精練綿繊維に対するコロナ放電処理に関しては、紡績性の向上と糸の強度向上の効果に主眼を置いた検討例が多く、精練や染色に関連する検討例は少ない。特に、綿生機布帛のコロナ放電による連続処理に関する報告例は見受けられない<sup>1)</sup>。

### 2.2 実験

図1には本研究で用いたコロナ放電処理装置の放電部の概念図を示した。電極の形態は、線対円筒型コロナ放電であり、放電領域に被処理物を通過させること

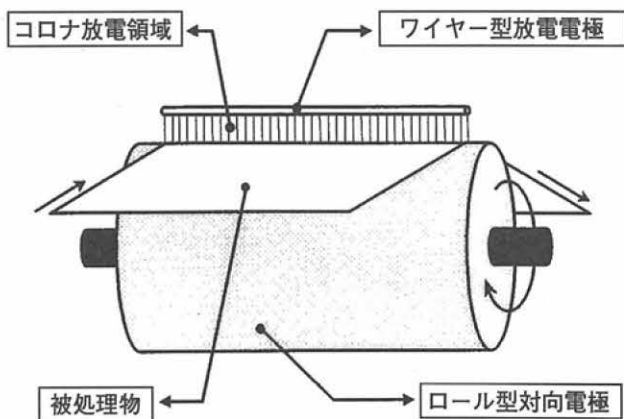


図1 線対円筒電極型連続式コロナ放電処理装置概念図

\*生活産業部 \*\* (株)山東鐵工所 \*\*\*京都工芸繊維大学

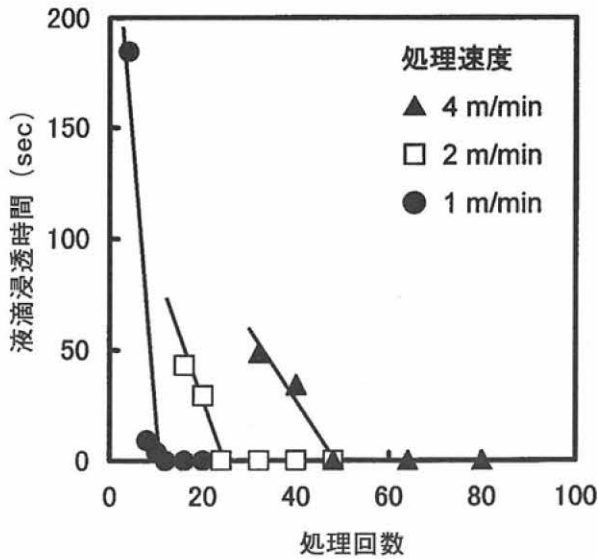


図2 コロナ放電処理綿生機織物の吸水性  
放電出力 0.67kW/m 電極間隙 5mm

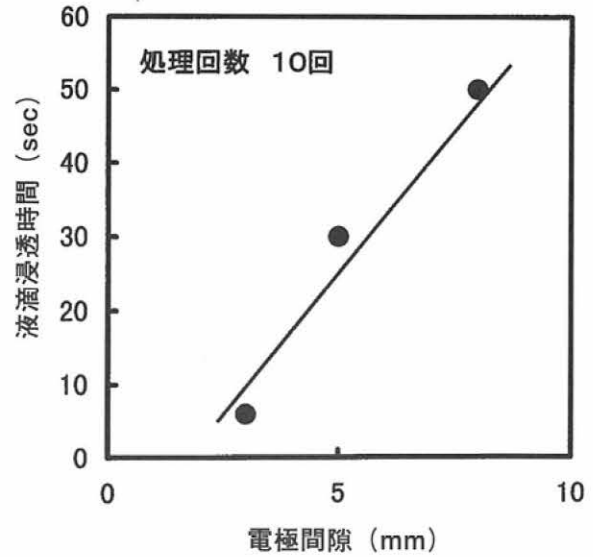


図3 コロナ放電処理綿生機織物の吸水性  
放電出力 0.67kW/m 処理速度 2mm/min

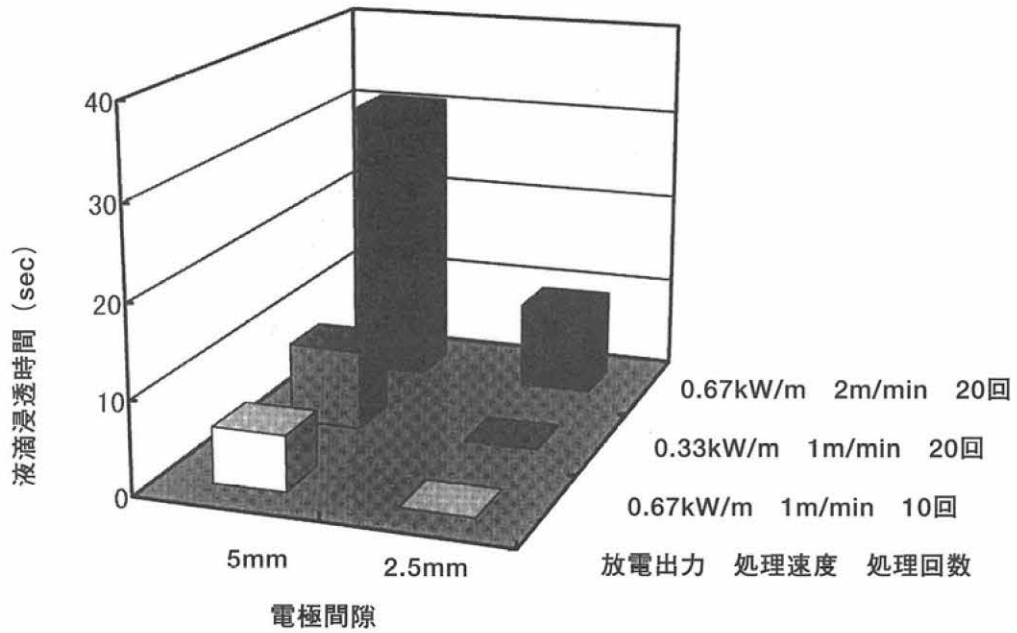


図4 同一投入放電電力での処理条件と液滴浸透時間の関係

で連続処理を行うことが可能である。処理条件として、放電出力、処理速度、電極間隙が可変である。被処理物には綿ブロード生機を用いた。親水性は、JIS L1096 6. 26に準じて、水液滴浸透時間により評価した。

### 2. 3 結果と考察

図2には処理速度を変えてコロナ放電処理を行った綿生機織物の液滴浸透時間を示した。水液滴浸透を示さず吸水性の低い未処理綿生機織物に対して、放電処理により吸水性が向上し、処理を繰り返すことで瞬間濡れまで吸水性の改質が可能であることが認められた。

図3には電極間隙を変えてコロナ放電処理を行った綿生機織物の吸水性を、図4には同一の投入放電電力で処理を行った綿生機織物の種々の処理条件と液滴浸透時間の関係を示した。図2～4から、電極間隙が狭いほど、また処理速度が遅いほどエネルギー効率の良い処理が可能であると認められる。繊維材料用コロナ放電処理機設計の指針として、エネルギー効率を求めるとすれば、放電処理段数を増やすよりも、処理速度を落とすことが効率的であると考えられる。また処理の高速化が必要であれば処理段数の多段化が必要であると考えられる。

### 3 羊毛製品のインクジェットプリントの前処理への応用

#### 3.1 水性ピグメントレジジン系インクジェットプリントの問題点

水性ピグメントレジジン系インクジェットプリントは染料系インクジェットプリントと比べて、再現できる色領域が狭く、発色性が劣る欠点を有しているものの、印捺固着工程後の水洗工程が不必要な特徴があり、洗浄設備を持たない染色加工業者以外への導入も容易である。和歌山県下では、ニット製造業者が製品の付加価値向上のために水性ピグメントレジジン系インクジェットプリントを導入するケースが多い。水性ピグメントレジジン系インクを疎水性繊維に適應する場合、特に発色性の低さ、堅ろう性の低さが顕著であるとの指摘を受ける。この問題の対策としては、浸透剤や架橋剤の添加等のインク処方改良による対応も考えられるが、エマルジョンの安定性やヘッドでの目詰まり等の問題も解決しなければならない。そこで、コロナ放電処理による繊維の表面改質による検討を行った。

#### 3.2 実験

試料には未精練の羊毛天竺を用いた。インクジェットプリントには120dpiピエゾ型ヘッドのプリンタを用い、綿ニット用ピグメントレジジンインクを印捺した。表面改質効果は水液滴浸透時間とXPSスペクトルにより確認した。発色性は分光測色計により、分光反射率を測定し、K/S値および色彩パラメーターを算出した。堅ろう性評価は、特に低堅ろうであると指摘されているドライクリーニングに対する堅ろう度を、JIS L0860に準じて評価した。

#### 3.3 結果と考察

図1には、コロナ放電処理した羊毛のC<sub>1s</sub>スペクトルを示した。コロナ放電処理によって285eVより高エ

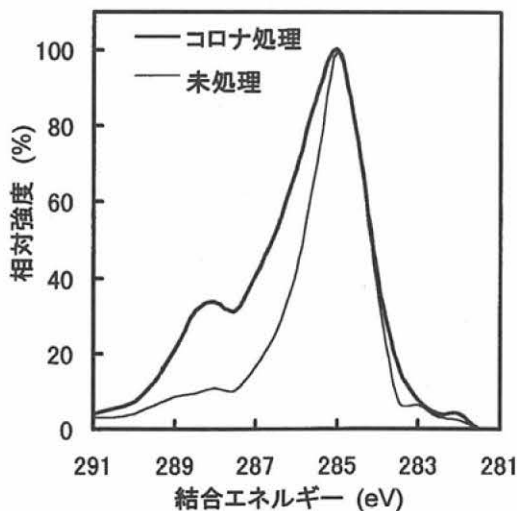


図5 コロナ放電処理羊毛のC<sub>1s</sub>スペクトル  
放電出力 1.33kW/m 電極間隙 10mm  
処理速度 3m/min 処理回数 12回

ネルギー側のスペクトル強度が相対的に大きいことが認められる。これはコロナ放電処理によって羊毛繊維表面において水酸基、カルボキシル基等の官能基が増加している事を示唆しており、繊維表面が親水性に改質されていると考えられる。表1にコロナ放電処理羊毛ニット生地のピグメントレジジン系インクジェットプリントにおける発色性と堅ろう性を、表2には色彩パラメーターを示した。処理により液滴浸透性が改良され、発色性も向上している。またドライクリーニングに対する堅ろう性向上も認められる。よって、羊毛製品の水性ピグメントレジジン系インクジェットプリントにおける問題解決にコロナ放電前処理による親水化は有効であり、簡便な乾式系の表面改質法であるので、実用性は極めて高い応用技術であると考えられる。

表1 コロナ放電処理羊毛ニットのピグメントレジジン系インクジェットプリントにおける発色性と堅ろう性

	未処理	コロナ放電処理
液滴浸透時間	浸透せず	10秒
発色性 K/S <sub>560nm</sub>	2.0	4.6
ドライクリーニング (石油系) 堅ろう度 変退色	2級	3-4級
放電出力 1.33kW/m 電極間隙 10mm		
処理速度 3m/min 処理回数 12回		

表2 コロナ放電処理羊毛ニットのピグメントレジジン系インクジェットプリントにおける発色性

処理回数	CIELAB表色系パラメーター				
	L*	a*	b*	c*	h
0	59.4	38.8	8.5	39.7	12.3
4	53.7	48.7	8.4	49.5	9.7
12	52.8	51.0	8.7	51.7	9.7
24	53.0	51.3	8.6	52.0	9.5
放電出力 1.33kW/m 電極間隙 10mm					
処理速度 3m/min					

#### 参考文献

- 1) 上田充夫, 解野誠司, 染色工業, 45, 24 (1997) .
- 2) 後藤徳樹, 脇田登美司, 中西藤司夫, 太田泰史, 繊維学会誌, 48, 133 (1992) .
- 3) 石徹白博司, 繊維加工, 49, 28 (1997) .

# 不飽和ポリエステル樹脂の マクロモノマーによる硬化及び押出成形

久保田静男、前田拓也

不飽和ポリエステルのマクロモノマーによる硬化をレオメーターを用いて検討し、硬化及び三次元網目構造の制御を試みた。そして三次元網目構造の硬化樹脂の物性に及ぼす影響を検討した。ポリエステルマクロモノマーは市販品4種類、合成品2種類の合計6種類を用いて検討した。その結果、スチレン単独による硬化よりもマクロモノマーが硬化に要する時間が長くなり、硬化温度幅も大きくなった。マクロモノマー硬化不飽和ポリエステル樹脂はスチレン硬化樹脂に比して、曲げ破断たわみが大きくなり、 $T_g$ は $10\sim 30^\circ\text{C}$ 低くなり、橋かけ点間平均分子量はスチレン硬化樹脂の193より大きくなった。

## 1. 緒言

最近、ビニル系ネットワークポリマーにおける網目構造制御を目的に、多官能ビニルモノマーのラジカル重合での三次元化機構が研究され、ビニルモノマーの長鎖アルキル基の立体効果及び極性効果を利用した架橋反応の制御が報告されている<sup>1, 2)</sup>。そして以前に、不飽和ポリエステル(ポリエステルフマレート)のスチレンによる硬化がFT-IR<sup>3)</sup>、DSC<sup>4, 5)</sup>を用いて研究されている。

従来より、不飽和ポリエステルは一般にスチレンにより硬化(架橋)して三次元網目構造の熱硬化性樹脂としている。そして脆いと言う欠点があるため、繊維強化プラスチック(FRP)として使用される。またこの樹脂は熱可塑性樹脂のように熱で流動しなく、硬化ゲルは脆いために押出成形は行われていない。そして硬化時の収縮、注型成形での亀裂も問題である。

不飽和ポリエステルをマクロモノマーで架橋(硬化)させることにより架橋間距離が大きくなり、硬化樹脂の脆さが改善され、硬化ゲルの脆さも無くなり流動性が増すため、押出成形が可能となると考えられる。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、硬化時間が長くなれば、亀裂が防止できると考えられる。

このようなことから、不飽和ポリエステルのマクロモノマーによる硬化をレオメーターを用

いて検討し、硬化及び網目構造の制御を試みた。そして網目構造の硬化樹脂の物性に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験

不飽和ポリエステルは大日本インキ化学工業(株)製のスチレンを含まないポリエステルフマレート( $\bar{M}_n=2,054$ ,  $\bar{M}_w=5,953$ )を用いた(表1)。モノ及びビスビニルベンジルポリプロピレンフタレートはポリエステルのカルボキシ末端のクロロメチルスチレンでのエステル化<sup>6)</sup>により合成した。カルボキシ両末端ポリエステルはヒドロキシ末端にピリジン中で無水フタル酸を反応させて合成した。そしてIR, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMRにより同定した。他のマクロモノマーは市販品を用いた。表1にポリエステルマクロモノマーの分子量を示す。分子量は $40^\circ\text{C}$ 、THF溶媒でGPCにより測定した。

硬化挙動は(株)レオロジ社製MR-300レオメーターにより測定した。硬化樹脂の動的粘弾性はセイコーインスツルメンツ製DMS210により測定した。ガラス転移点( $T_g$ )は $\tan \delta$  (10Hz)のピーク温度より求めた。

表1 実験に用いたポリエステルマクロモノマー

No	化学構造	会社	名称	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$
1	ポリエステルジメタクリレート	東亜合成	アロニックスM6300	470	679
2	ポリエステルジアクリレート	東亜合成	アロニックスM6400	1,636	2,868
3	ポリエステルウレタンジメタクリレート	新中村	NKオリゴU122M	2,610	3,949
4	ポリエステルウレタンジメタクリレート	新中村	NKオリゴU200MX	5,629	11,026
5	モノビニルベンジルポリプロピレンフタレート			1,330	2,114
6	ビスビニルベンジルポリプロピレンフタレート			1,271	2,246
7	ジアリルフタレートプレポリマー	ダイソー	ダイソーダップ	8,665	42,570
8	ジアリルイソフタレートプレポリマー	ダイソー	ダイソーイソダップ	10,469	153,769
9	不飽和ポリエステル	大日本インキ	MR8141	2,054	5,953



表2 不飽和ポリエステルのマクロモノマーによる硬化挙動<sup>a)</sup>

No	時間分散, 80°C			温度分散, 25°C→125°C, 2°C/分			貯蔵弾性率 Pa	硬化温度幅 °C
	開始時間 秒	貯蔵弾性率 Pa	終了時間 秒	開始温度 °C	貯蔵弾性率 Pa	終了温度 °C		
1	142	5.07x10 <sup>3</sup>	852	74.7	4.78x10 <sup>3</sup>	90.8	1.01x10 <sup>8</sup>	16.1
2	152	4.34x10 <sup>3</sup>	3,992	88.8	3.62x10 <sup>3</sup>	124.7	9.06x10 <sup>7b)</sup>	35.9
3	552	8.78x10 <sup>3</sup>	2,172	72.7	7.00x10 <sup>3</sup>	100.8	1.00x10 <sup>8</sup>	28.1
4	732	9.53x10 <sup>3</sup>	4,002	80.7	4.23x10 <sup>3c)</sup>	108.7	1.04x10 <sup>8</sup>	28.0
5	202	8.05x10 <sup>3</sup>	822	76.8	6.41x10 <sup>3</sup>	98.7	1.02x10 <sup>8</sup>	16.0
6	252	5.15x10 <sup>3</sup>	842	76.8	6.41x10 <sup>3</sup>	94.7	1.02x10 <sup>8</sup>	17.9
7	112	8.44x10 <sup>3</sup>	1,742	80.8	8.34x10 <sup>3c)</sup>	104.7	1.03x10 <sup>8</sup>	23.9
8	32	4.69x10 <sup>3</sup>	1,672	66.7	3.16x10 <sup>3</sup>	102.7	1.02x10 <sup>8</sup>	36.0
9	222	1.15x10 <sup>3</sup>	802	80.6	6.34x10 <sup>3</sup>	94.7	1.09x10 <sup>8</sup>	14.1

- a) 不飽和ポリエステル35.0g (0.1g-当量), マクロモノマー20.0g (No. 5, 6; 10.0g), スチレン20.8g (0.2モル) 開始剤BPO 0.5g+t-BPB 0.5g, No.9 不飽和ポリエステル30.0g, スチレン20.0g, スチレン/(不飽和ポリエステルのフマレート単位) モル比=2.24  
 b) 10<sup>8</sup>オーダーにならなかった。  
 c) 次のプロットが10<sup>8</sup>オーダーになる。

(Tg+40)°Cの貯蔵弾性率より(E')次式のゴム弾性理論式を用いて橋かけ点間平均分子量<sup>7)</sup>( $\bar{M}_c$ )を求めた,

$$E' = 3 \phi dRT / \bar{M}_c$$

$\phi$ : フロント係数, d: 密度, R: 気体定数,

T: 絶対温度

樹脂の押出成形の予備試験は田端機械工業(株)

のラム押出試験機(プランジャー型)で行った。

### 3. 結果と考察

マクロモノマーによる不飽和ポリエステルの硬化挙動を, 80°C一定での時間分散及び25°Cから125°Cまで2°C/分で昇温した温度分散により測定した。その結果を表2に示す。貯蔵弾性率G' (Pa) が10<sup>8</sup>のオーダーになる手前のプロットを硬化開始時間, 硬化開始温度とし, 10<sup>8</sup>のオーダーになるプロットを硬化終了時間, 硬化終了温度とした。

表2より, スチレン単独による硬化よりもマクロモノマーによる硬化の方が硬化に要する時間(硬化時間)が長くなり, 硬化温度幅も大きくなった。合成したNo.5, 6のスチレン末端ポリエステルマクロモノマーは他のマクロモノマー20.0g

に対して10.0g用いたので, 硬化時間, 硬化温度幅の増加は小さいが, 効果があった。またジアリルフタレートプレポリマー, ジアリルイソフタレートプレポリマーもスチレン硬化に比して硬化時間が長くなり, 硬化温度幅も大きくなった。これらの効果はマクロモノマーの排除体積効果によると考えられる。

不飽和ポリエステル35.0

g (0.1g-当量), マクロモノマー20.0g (No.5,6は10g), スチレン20.0g (0.2モル) の樹脂組成で開始剤にBPO 0.5g+t-BPB 0.5gを用いて, プレキュア70°Cx2時間, ポストキュア120°Cx2時間で注型成形した。なお, スチレン硬化樹脂No.9は不飽和ポリエステル30.0g, スチレン20.0g, スチレン/(不飽和ポリエステルのフマレート単位) モル比=2.24である。表3にプレキュア後, ポストキュア後の曲げ強度を示す。

表3より, プレキュアの樹脂の曲げ強度はNo.2,5,6の樹脂では破断たわみが大きく測定できず, 他の樹脂も破断たわみが大きくなり, 硬化ゲルの脆さがマクロモノマー硬化により改善されていると考えられる。

ポストキュア後の樹脂の曲げ強度はマクロモノマーの性質を大きく反映した。そしてマクロモノマーの分子量が大きくなると, 破断たわみが大きくなった。

ジアリルフタリート, ジアリルイソフタレート樹脂は架橋間距離が小さく脆いと言われている。やはりこのプレポリマーでの硬化樹脂は破断たわみは1.28,2.15mmと小さく, 曲げ強度も小さかった。

表3 マクロモノマー硬化不飽和ポリエステル樹脂の曲げ強度

No.	プレキュア後の強度			ポストキュア後の強度		
	曲げ強度 MPa	曲げ弾性率 GPa	破断たわみ mm	曲げ強度 MPa	曲げ弾性率 GPa	破断たわみ mm
1	31.4	0.571	4.26	100.0	3.806	4.88
2	たわみが大きく、破断せず、測定不能			44.1	1.553	5.49
3	38.7	0.443	8.06	51.9	0.637	8.15
4	11.4	0.121	11.24	15.3	0.176	16.76
5	たわみが大きく、破断せず、測定不能			79.0	4.390	3.32
6	たわみが大きく、破断せず、測定不能			114.0	4.680	4.89
7	8.5	0.502	1.11	11.9	0.618	1.28
8	13.6	0.512	2.03	21.5	0.825	2.15
9	—	—	—	92.0	4.350	4.13

表4にマクロモノマー硬化不飽和ポリエステル樹脂のT<sub>g</sub>, 25°C, (T<sub>g</sub>+40)°Cでの貯蔵弾性率, 橋かけ点間平均分子量を示す。

表4 硬化樹脂のT<sub>g</sub>, 動的粘弾性特性値 (10Hz), 橋かけ点間平均分子量

No	T <sub>g</sub> °C	貯蔵弾性率 (E') Pa		橋かけ点間 平均分子量
		25°C	(T <sub>g</sub> +40)°C	
1	109	7.03x10 <sup>9</sup>	4.28x10 <sup>7</sup>	246
2	115	3.49x10 <sup>9</sup>	4.92x10 <sup>6</sup>	2,169
3	118	4.98x10 <sup>9</sup>	2.44x10 <sup>7</sup>	440
4	127	2.43x10 <sup>9</sup>	1.67x10 <sup>7</sup>	940
5	121	5.88x10 <sup>9</sup>	3.56x10 <sup>7</sup>	304
6	122	6.29x10 <sup>9</sup>	3.01x10 <sup>7</sup>	361
7	143	5.21x10 <sup>9</sup>	3.77x10 <sup>7</sup>	301
8	132	5.67x10 <sup>9</sup>	1.04x10 <sup>8</sup>	107
9	138	6.54x10 <sup>9</sup>	5.82x10 <sup>7</sup>	193

表4より, T<sub>g</sub>はスチレン硬化樹脂の138°Cより10~30°C低くなり, 橋かけ点間平均分子量はスチレン硬化樹脂の193より大きくなった。25°Cの貯蔵弾性率はマクロモノマーの分子量に少し影響されるが, ゴム領域では大きく影響され, 特にアクリル系では大きく減少した。

ジアリルフタレート, ジアリルイソフタレートでは, T<sub>g</sub>は143, 132°Cと高く, 橋かけ点間平均分子量はジアリルイソフタレートでは107と小さくなった。

マクロモノマー配合不飽和ポリエステル樹脂の押出試験を田端機械工業(株)ラム押出試験機で試験した。その結果を表5に示す。

表5より, シリンダー径28mmでノズル径6mmの場合は押し出しができず, ノズル径2mmの場合はできた。速度は遅い方が良好に押し出せた。シリンダー温度は室温, ノズル温度は50, 60, 70, 75, 80°Cのいずれの場合も押し出せた。

#### 4. 結論

不飽和ポリエステル樹脂のマクロモノマーによる硬化は, スチレン硬化に比して硬化に要する時間が長く, 硬化温度幅も大きくなった。この硬化の制御により注型成形での亀裂は防止できると思われる。

そして硬化ゲルの脆さが改善され, 不飽和ポリエステル樹脂の押出成形が可能となった。棒状に押し出し, カットしてボタンを製造すれば, 従来の遠心成形法での打ち抜き屑が出なくなり, ボタン製造時の産業廃棄物の80%は削減できる。また不飽和ポリエステル樹脂の押出成形は全く新しい成形法であり, この押出成形

表5 プランジャー型押出成形試験<sup>a)</sup>

押出速度 (mm/sec)	押出ノズル径 (mm)	
	6	2
55	×	×
29	×	○
14	×	◎

a) 28mmシリンダー, 圧力26.97MPa,  
シリンダー室温, ノズル50, 60, 70, 75, 80°C  
× 押し出しできない  
○ 押し出しできる  
◎ きれいに押し出しできる

により, 新製品の開発ができる。

マクロモノマー硬化不飽和ポリエステル樹脂はスチレン硬化樹脂に比べ, 曲げ破断たわみが大きく, T<sub>g</sub>はスチレン硬化樹脂の138°Cより10~30°C低くなり, 橋かけ点間平均分子量はスチレン硬化樹脂の193より大きくなった。これにより硬化樹脂の脆さは改善された。

マクロモノマー硬化ゲルの流動性はフローテスターにより, 硬化樹脂の破壊靱性 (K<sub>1c</sub>) については三点曲げ試験により今後測定の予定である。

ジイソプロピルフマレート (M<sub>2</sub>) とスチレン, メチルアクリレート, メチルメタクリレート (M<sub>1</sub>) のラジカル共重合反応性比はそれぞれr<sub>1</sub>=0.40, r<sub>2</sub>=0.055; r<sub>1</sub>=1.9, r<sub>2</sub>=0.091; r<sub>1</sub>=23, r<sub>2</sub>=0.17であり, 今後共重合性の良いスチレン末端ポリエステルマクロモノマーを合成し, 更に不飽和ポリエステルのマクロモノマーによる硬化を研究する予定である。

#### 文献

- 1) 松本昭, 高分子加工, 45, 347 (1996)
- 2) A. Matsumoto et al., Eur. Polym. J., 27 (12), 1417 (1991)
- 3) Y. S. Yang, L. J. Lee, Polym. Process Eng., 5 (3&4), 327 (1987-88)
- 4) K. Horie, I. Mita, H. Kambe, J. Polym. Sci., A-1, 8, 2839 (1970)
- 5) H. Kubota, J. Appl. Polym. Sci., 19, 2279 (1975)
- 6) M. Akashi, I. Kirikihira, N. Miyauchi, Angew. Makromol. Chem., 132, 81 (1985)
- 7) 長谷川喜一, 日本接着学会誌, 29, 75 (1993)

#### 付記

本研究は高分子学会予稿集, 47 (2), 341 (1998); 第36回日本接着学会年次大会講演要旨集, p. 179 (1998) において発表した。



# myo-イノシトールフェルラ酸エステル誘導体の合成および活性酸素産生抑制能

細田朝夫\* 野村英作\* 村上明\*\* 小清水弘一\*\* 谷口久次\*

## 要 旨

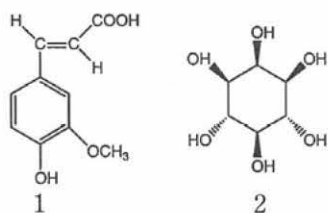
こめぬかから得られるmyo-イノシトールとフェルラ酸を利用し、7種類の新規なmyo-イノシトールフェルラ酸エステル誘導体を合成した。これら7種類の化合物について、分化HL-60細胞を用い、発がんプロモーターである12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate(TPA)により誘起される活性酸素(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)産生の抑制効果を検討した。その結果、3,4,5,6-tetra-O-acetyl-1,2-di-O-[3-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propenoyl]-myo-inositol(5)が最も強い抑制効果を示すことが明らかとなった。また、フェルラ酸、フェルラ酸エチル、フェルラ酸メチルでは効果がないことから、O<sub>2</sub><sup>-</sup>産生抑制の効果は、フェルラ酸とmyo-イノシトールとの結合が重要な要素であることが示唆された。

## 1. 緒言

近年、多様な天然・合成化合物に発がんを抑制する可能性のあることが明らかにされ、発がん予防に有効な化合物の探索研究が活発に行われている。

発がんは、イニシエーション、プロモーション、プログレッションの少なくとも3段階からなることが報告されている<sup>1)</sup>。発がん予防の手段としては、これらの過程のうち、可逆性を示し、その成立に長期間を要するプロモーション過程を抑制することが有効な方法と考えられている<sup>2)</sup>。そして、このような発がんプロモーション抑制物質としては、活性酸素(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)の産生を抑制するか、あるいは生成したO<sub>2</sub><sup>-</sup>を消去する抗酸化物質が有望であり、これまで多くの化合物が報告されている<sup>3)</sup>。

そこで、我々は、こめぬかから得られる抗酸化物質であるフェルラ酸(1)に着目し、同じくこめぬかから得られ、生体内で重要な働きを担っているmyo-イノシトール(2)との組み合わせにより、抗酸化性を有する新規な生理活性物質の創製を目的とする検討を開始した。今回はmyo-イノシトールの1,2位、3,6位のヒドロキシル基にフェルラ酸を導入した化合物をターゲットとし、これらの合成と、O<sub>2</sub><sup>-</sup>産生抑制能について検討を行った。



## 2. 実験

### 2. 1 合成

フェルラ酸(1)およびmyo-イノシトール(2)は築野食品工業(株)より提供された物を用いた。合成用試薬は市販品を購入し使用した。溶媒類は常法により精製した物を使用した。合成により得られた化合物はNMR,IRにより構造を決定した。NMR測定はバリアン社製unityplus400(400MHz)を用い、IR測定には日本分光IR-810を用いた。

### 2. 2 O<sub>2</sub><sup>-</sup>産生抑制試験<sup>4)</sup>

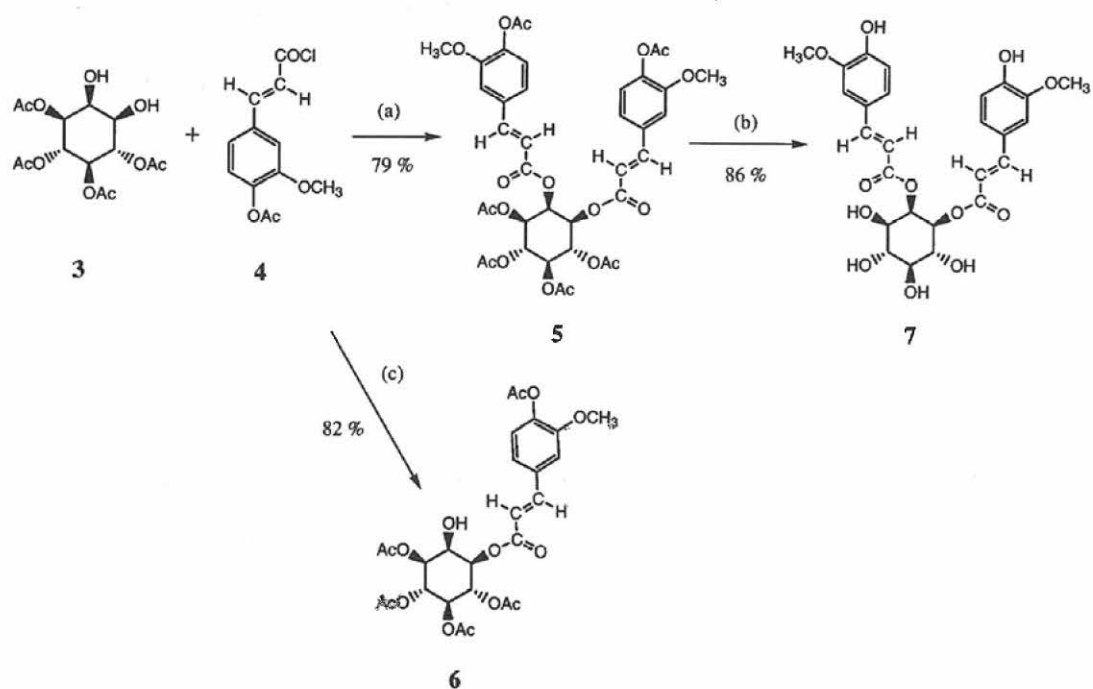
ヒト前骨髄性白血病細胞HL-60はジメチルスルホキシド(DMSO)処理によって顆粒球用細胞へと分化し、分化したHL-60細胞は、発がんプロモーターである12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate(TPA)の刺激によりO<sub>2</sub><sup>-</sup>を産生する。この系に100 μMの試料溶液を添加し、30分後のO<sub>2</sub><sup>-</sup>量をシトクロームc法により測定し、O<sub>2</sub><sup>-</sup>産生抑制率(inhibition)を算出した。細胞毒性(Cell viability)測定は、トリパンプルー色素排除法を用いた。

## 3. 結果と考察

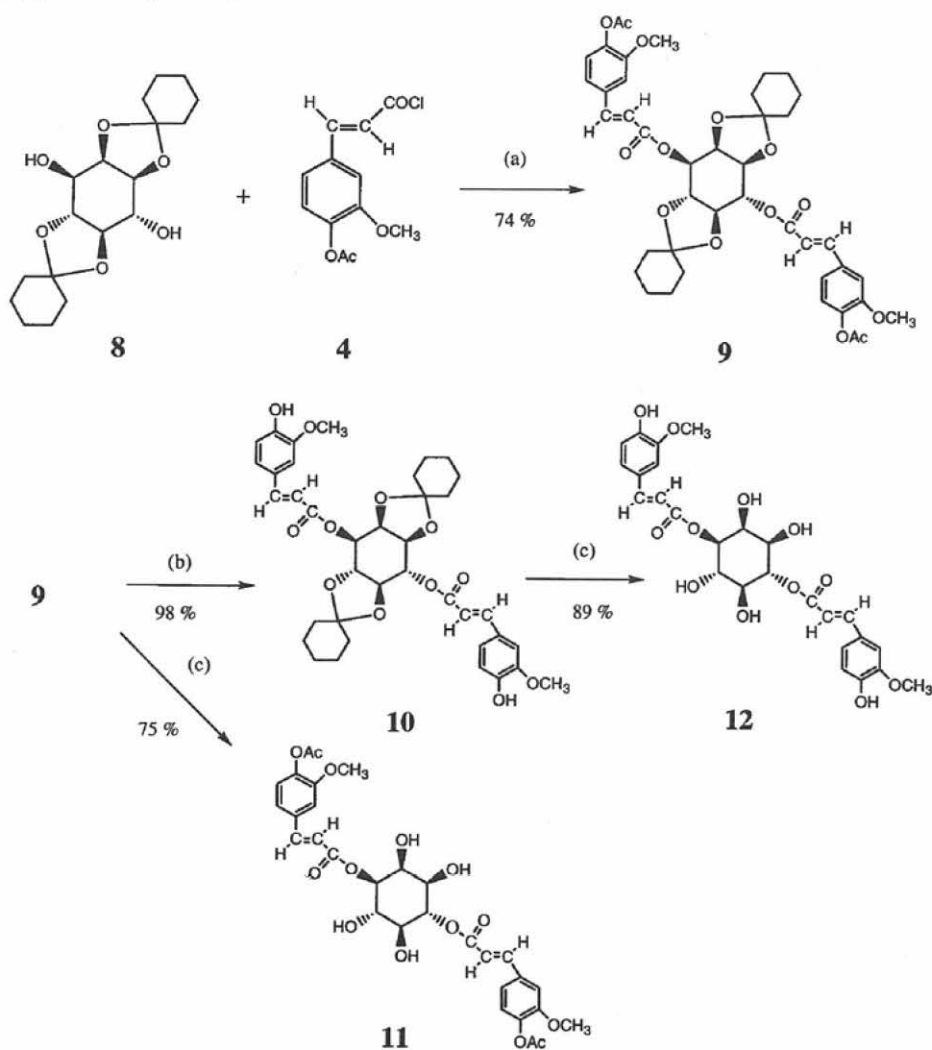
### 3. 1 myo-イノシトールフェルラ酸エステル誘導体の合成

まず、合成の鍵となるmyo-イノシトール誘導体3, 8を文献<sup>5), 6)</sup>に従い合成した。次に、フェルラ酸は2段階の反応により酸クロリド誘導体4へと変換した。これらの化合物を用い、Scheme 1, 2に従い、新規な7種類のmyo-イノシトールフェルラ酸エステル誘導体5,6,7,9,10,11,12を合成した。これらの構造はNMR, IRにより確認、決定した。収率はScheme 1, 2に示した通りで、いずれも良好な収率であった。

\*化学技術部 \*\*近畿大学生物理工学部



Scheme 1. Reagents and conditions: (a) Et<sub>3</sub>N, 4-DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt; (b) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, MeOH, rt; (c) Py, 4-DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt.



Scheme 2. Reagents and conditions: (a) Et<sub>3</sub>N, 4-DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt; (b) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, MeOH, rt; (c) 80% CH<sub>3</sub>COOH aq, reflux.

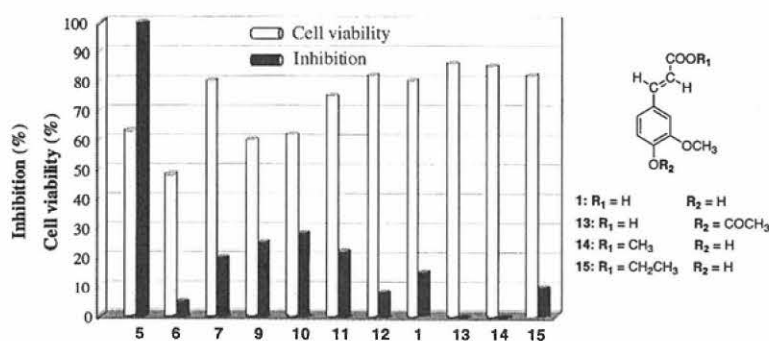


Figure 1. Inhibitory effects of feruloyl-myoinositol compounds on TPA-induced  $O_2^-$  generation in differentiated HL-60 Cells (test compounds were added at a concentration of  $100 \mu M$ ). Data are shown as the mean value of duplicate experiments.

### 3. 2 $O_2^-$ 産生抑制試験

今回合成した新規な7種類のmyo-イノシトールフェルラ酸エステル誘導体5,6,7,9,10,11,12について、分化HL-60細胞を用いたTPA誘起 $O_2^-$ 産生の抑制効果および細胞毒性の実験を行った。その結果をFigure 1に示した。

この結果から、7種類のmyo-イノシトールフェルラ酸エステル誘導体のうち、3,4,5,6-tetra-O-acetyl-1,2-di-O-[3-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propenoyl]-myo-inositol (5) が最も強い $O_2^-$ 抑制効果を示し、 $100 \mu M$ ではほぼ100%生成を抑制することが明らかとなった。そして、フェルラ酸(1)およびフェルラ酸誘導体13~15<sup>7)</sup>では効果がないことから、 $O_2^-$ 産生抑制の効果は、フェルラ酸とmyo-イノシトールとの結合が重要な要素であることが示唆された。

さらに、myo-イノシトールフェルラ酸エステル誘導体の構造相関活性については、

- 1) myo-イノシトールの2位にフェルラ酸を有する
- 2) ヒドロキシル基が全てアセチル基で保護されていることが活性発現に関与することが示唆された。

以上から、今回の実験系での活性発現には、分子の疎水性に連動した細胞内への分子の取り込みがポイントであること、そして、取り込まれた化合物の分子構造が活性に大きく寄与することが推察された。

さらに、これまでフェルラ酸誘導体の抗酸化機能については、生成した $O_2^-$ の消去が中心であったが、今回我々が合成した化合物は $O_2^-$ の生成を抑制するのでもあり、非常に興味深い結果が得られたと考え、現在さらに詳細な検討を進めている。

### 4. まとめ

7種類の新規なmyo-イノシトールフェルラ酸エステル誘導体を合成し、これらについて、 $O_2^-$ 産生の抑制効果を検討した。その結果、myo-イノシトール

ルの1,2位にフェルラ酸がエステル結合し、ヒドロキシル基がすべてアセチル基で保護された化合物5が最も強い抑制効果を示すことが明らかとなった。そして、 $O_2^-$ 産生抑制の効果は、フェルラ酸とmyo-イノシトールとの結合が重要な要素であり、その構造相関活性にも興味ある知見が得られた。

### 5. 謝辞

本研究にご助言、ご指導を頂いた京都大学大学院農学研究科 大東肇教授、大阪府立大学工学部 水野一彦教授に深く感謝いたします。また、本研究は、科学技術庁の平成11年度科学技術振興調整費による地域先端研究「こめぬかを原料とする環境に適合した有機工業化学に関する基礎研究」の一環として行った。関係者各位に感謝致します。

### 6. 参考文献

- 1) 黒木登志夫編、発がんが細胞、1991、東京大学出版会
- 2) A. Murakami, H. Ohigashi, K. Koshimizu, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 60, 1-8 (1996)
- 3) Ho, C.-T., Huang, M. -T., Osawa, T., Rosen, R.T., eds., *Food Phytochemicals for Cancer Prevention II*, ACS Symposium Series 547 (1994)
- 4) Murakami, A.; Kuki, W.; Takahashi, Y.; Yonei, H.; Nakamura, Y.; Ohto, Y.; Ohigashi, H.; Koshimizu, K., *Jpn. Cancer Res.*, 1997, 88, 443.
- 5) Angyal, S.J.; Tate, M.E. and Gero, S.D. *J. Chem. Soc.*, 1961, 4116.
- 6) Massy, D.J.R. and Wyss, P. *Helv. Chem. Acta*, 1990, 73, 1037.
- 7) Taniguchi, H.; Hosoda, A.; Tsuno, T.; Maruta, Y. and Nomura, E. *Anticancer Res*, 1999, 19, 3757.

# 固定化菌体による染色排水中の脱窒素

高辻 渉、阪井幸宏、中岡元僿

## 要 旨

染色排水中の窒素の形態を調べた結果、初期に有機態窒素であったものが排水処理施設での生物処理により、ほとんどがアンモニアに変換されていることが判明した。そこで我々は硝化能力の優れた菌体を固定化し、アンモニアを硝酸に変換し、さらに脱窒素まで行う処理方法を検討した。その結果、固定化菌体は好気条件下で排水中の窒素を効率よく硝酸に変換できることが明らかになった。さらに嫌気条件を付加することにより、処理液中からの脱窒効果が認められた。

## 1. 緒 言

1995年の瀬戸内海環境保全特別措置法に基づく第4次総量削減基本方針により、御坊市日ノ御崎以北の紀伊水道に排出される工場排水に対して窒素・磷規制が実施された。これにより尿素を大量に使用している染色業では、排水の色規制に加え、窒素除去も大きな課題となった。さらに2001年には窒素・磷に対し総量規制が実施される予定であり、染色業では排水の脱窒素がますます重要となってきた。

我々は現有排水処理施設を有効に活用し、最小の投資で窒素規制に対処できる処理技術の開発を行っている。今回は固定化微生物を利用した窒素除去について報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1. 菌体

和歌山市塩屋終末処理場の返送汚泥をpH6.8のバッファーで洗浄したものを使用した。この菌体を槽内での初期MLSSが100ppmになるように投入した。

### 2-2. 固定化担体

日本バイリーン(株)製の不織布MB-T9(ポリエステル繊維)およびMB-T9-P(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)を用いた。共に目付250g/m<sup>2</sup>、厚み9mm、空隙率99.5%である。

### 2-3. 人工排水

表1の合成培地を200倍希釈したものを使用した。

### 2-4. 流動槽型リアクター

縦15cm、横15cm、最大深さ34cmの槽に4.8Lの排水と不織布MB-T9を9mm角のキュービック状にしたもの250cm<sup>3</sup>を入れた。その中に菌体を加え、1日間空気バッキを行った。その後空気バッキを行いながら滞留時間1日で排水を供給した。

表1. 合成培地の組成(g/l)

ポリペプトン	40.0
肉エキス	60.0
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2.0
CaCl <sub>2</sub>	1.4
NaCl	1.0
KCl	1.4
NaHCO <sub>3</sub>	21.0

### 2-5. 膜型リアクター

縦9cm、横20cm、深さ19cmの槽に3.85Lの排水、不織布(5×10cmを5枚または6枚)および菌体を入れ、空気を送り1日間保持した。その後空気バッキしながら滞留時間1日で排水を供給した。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 流動槽型と膜型リアクターの比較

図1および図2に流動槽型および膜型リアクターによる人工排水の硝化脱窒素実験の結果を示した。

両方とも7日間で30ppmの硝酸態窒素を生成し、炭素も順調に除去することができた。槽内での固定化担体の保持および取り扱いに関しては、膜型リアクターの方が流動槽型より操作性が優れていた。

膜型リアクター(図2)において7日目以降、空気および排水の供給を止め、リアクター内を4日攪嫌気状態に保った結果、液中の窒素が77ppmから40ppmまで下がり、脱窒素菌による脱窒素が確認できた。さらに12日目からの空気および排水の再供給により、排水中の窒素は全て硝酸態窒素に変換され、60~70ppmの硝酸態窒素を生成した。

また不織布MB-T9およびMB-T9-Pの間には顕著な差が認められなかった。

### 3-2. 膜型リアクターによる実廃水の硝化脱窒素

図3に捺染廃水の処理結果を示した。廃水中の硝酸態窒素の割合は全窒素の70%程度に留まり、硝化が完

全に進まなかった。これは廃水に含まれているターペン類等により、液中の硝化菌がダメージを受けたものと考えられる。また有機炭素の分解効率も悪かった。

図4は塩化第一鉄による凝集沈殿処理を行った捺染廃水を供給した場合である。運転18日目以降、廃液中の窒素は全て硝酸態窒素に変換された。有機炭素も順調に分解した。また、この操作中、嫌気条件を加えると全窒素が減少し、脱窒素が起こっていることが確認できた。

#### 4. 結言

今回の実験により、取り扱いおよび現行の排水処理システムへの応用を考えた場合、膜型リアクターが有利であることが判明した。また実廃水においても硝化および脱窒素が可能であることが確認された。

固定化の特徴である菌体の高密度保持および保護効

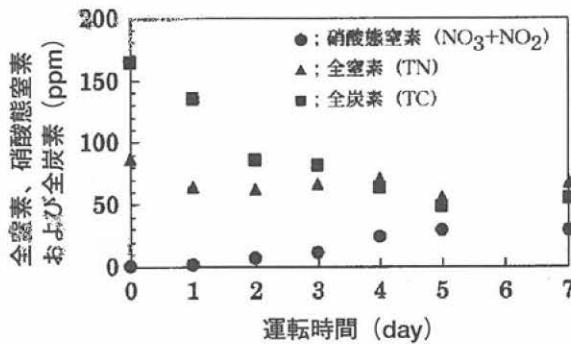


図-1 流動槽型リアクターによる連続硝化脱窒実験

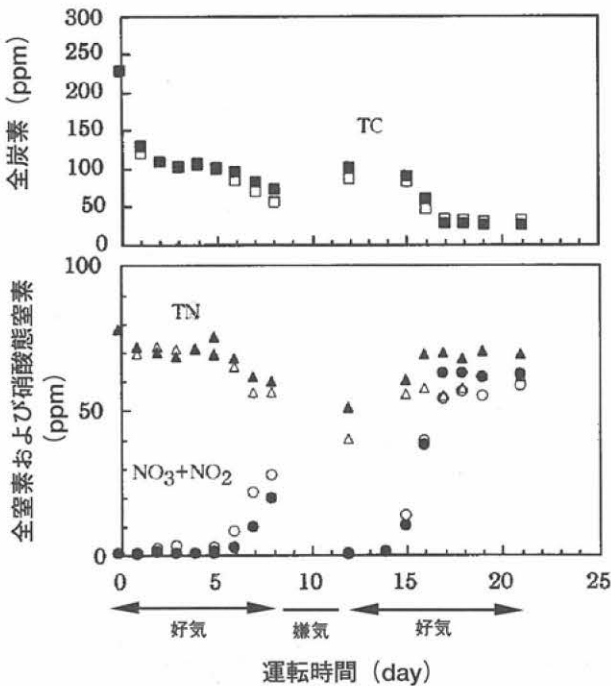


図-2 膜型リアクターによる連続硝化脱窒実験  
膜数; 6枚

全窒素 (TN) ▲:MB-T9    硝酸態窒素 (No3+NO2) ●:MB-T9    全炭素 (TC) ■:MB-T9  
△:MB-T9-P    ○:MB-T9-P    □:MB-T9-P

果を考えた場合、固定化方法を改良することにより、硝化効率のアップおよび凝集沈殿不要の実廃水対応型の膜型リアクターが構築できるものと期待できる。今後さらに固定化菌体による硝化脱窒素実験を進めていく予定である。

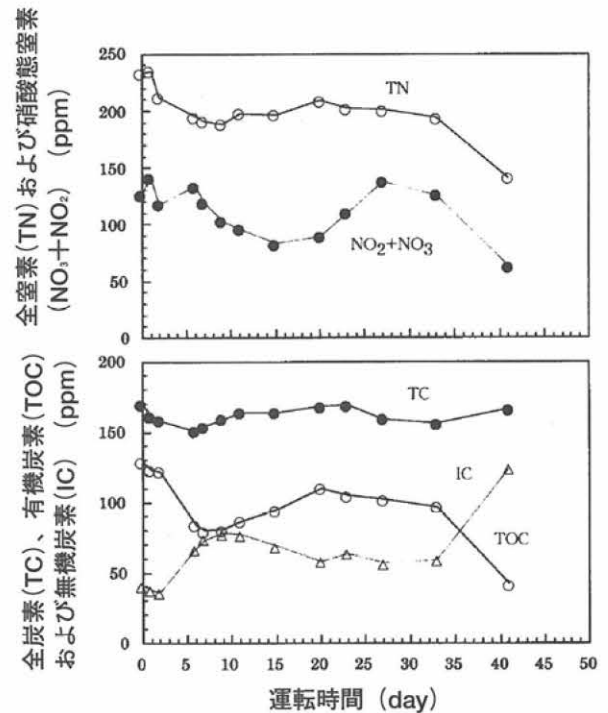


図-3 膜型リアクターによる実廃水の連続硝化脱窒素実験 (膜数;5枚)

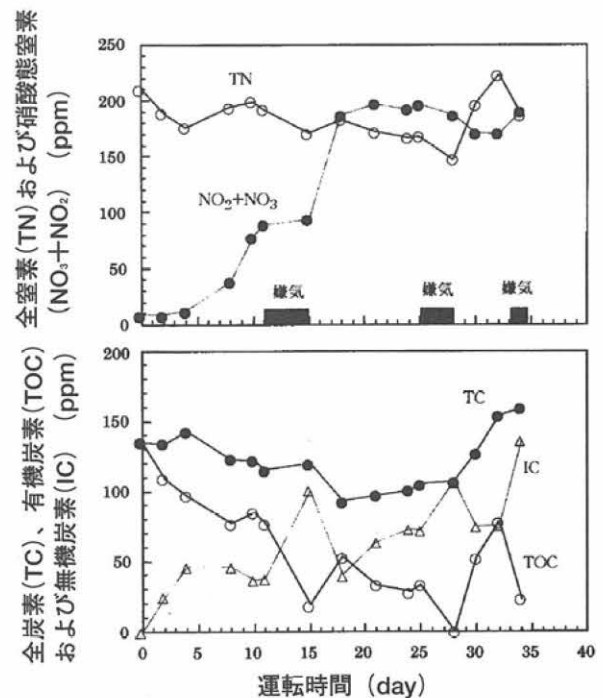


図-4 膜型リアクターによる凝集沈殿処理した実廃水の連続硝化脱窒素実験 (膜数;5枚)



# 産業用CTスキャナによる異物検出

古田 茂, 坂下 勝則\*

## 要 旨

産業用CTスキャナを用いて、物体内部の異物検出に関する検討を行った。アクリル板の間に銅を入れた異物試料を作成した。この試料を3通りのスライス厚で撮影し、銅を異物とした検出を行った。その結果、スライス厚が最小の1mmのとき、最も検出する確率が高いことと、異物直径が0.3mmでもスライス厚の半分以上を占めるとき、検出できることがわかった。

## 1. 緒 言

産業用CT (Computer Tomography) スキャナは物体を破壊することなく任意の位置の断層像を得る装置である。この装置は物体を透過したX線を検出し、人が直接観察できない製品や材料の内部を画像化する非破壊検査のX線透視技術の一種であり、物体内部の欠陥・異物検出などができる。<sup>1)</sup>そこで、この産業用CTスキャナを用いて異物検出に関する検討を行ったので報告する。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 異物試料

図1に示すように、放電加工用銅パイプ電極φ0.3, φ0.4, φ0.5mm (株KHS, Cuパイプ) を異物とし、アクリル板 (100×60×5mm) の間に入れた。異物の長さは1,2,3,4mmの4種類とし、配置は撮影断層方向に対して、①垂直 ②30° ③45° ④60° ⑤水平の5方向とした。また、4mmの間隔をおいて、その上部にも同様に異物を配置した。さらに、撮影はこの試料を2個並べて行った。

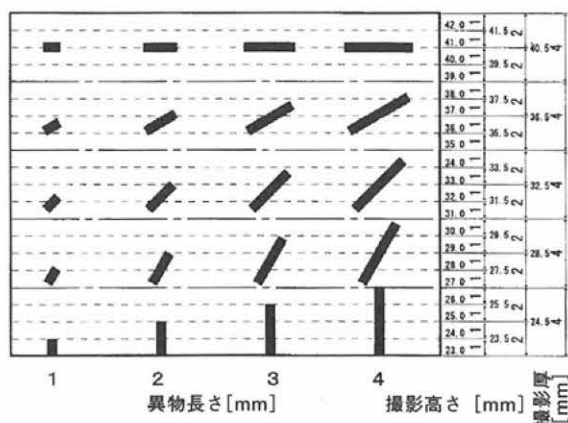


図1 異物試料と撮影高さ

### 2.2 装置及び撮影条件

産業用CTスキャナの主仕様を表1、撮影条件を表2に示す。スライス厚は1,2,4mmとした。スライス厚1mmで撮影高さの設定を行った結果、初期の撮影高さはそれぞれ、23.0, 23.5, 24.5mm (上部47.0, 47.5, 48.5mm) の位置とし、1,2,4mmのピッチで図1に示すように連続撮影した。また、断層像の表示設定は、表示階調レベルを300、範囲を500とした。

表1 産業用CTスキャナの主仕様

スキャンエリア	φ150/300/600mm, 高さ600mm		
スキャンモード	スキャンモード	ノーマルスキャン	ファインスキャン
スキャン時間	ハーフスキャン (180°)	60秒	180秒
	フルスキャン (360°)	120秒	360秒
スライス厚	1, 2, 4mm 3段切り替え		
画像再構成マトリクス	1024×1024, 512×512 画素 切替可能		
画像表示	1024×1024 画素		
最大過能力	アルミニウム300mm, スチール100mm		
画像記憶	磁気ディスク : 512×512画素2000枚		
	光磁気ディスク : 512×512画素1000枚		

表2 撮影条件

管電圧・管電流	400kv・2mA
フィルタ関数	FC1
スキャンエリア	φ150mm
スライス厚	1,2,4mm
スキャン速度	MORMAL
画像再構成マトリクス	512×512 画素
データモード	HALF
ウインドウレベル	300
ウインドウ幅	500

\* システム技術部 機械システム担当

### 3. 結果と考察

検出結果は、断層像を目視で明確に異物と判別できるものを検出：○，異物と見分けがつきにくいものを不明：△，検出できないものを未検出：×，スライス厚範囲外のものゝ範囲外：－と表示。また、異なった結果の場合は2試料の下部と上部のすべてを示す。

#### 3.1 スライス厚1mmの検出結果

スライス厚1mmの検出結果を表3に示す。また撮影高さ23.0mm，40.0mmの断層像を図2，3に示す。

表3から、異物がスライス厚の大部分を占めるときは配置方向に関係なくすべて検出でき、直径の影響は認められなかった。異物がスライス厚の半分を占める配置方向45度・撮影高さ31.0(55.0)mmは、検出することができたが、撮影高さ34.0(58.0)mmの長さ4mmは結果が分かれた。また異物がスライス厚の半分に満たない、配置方向30度・撮影高さ28.0(52.0)mmと配置方向45度・撮影高さ32.0(56.0)mmの長さ1mm，配置方向60度・撮影高さ37.0(61.0)mmの長さ2mm及び撮影高さ38.0(62.0)mmの長さ4mmでは結果が分かれ、検出する確率は低かった。

配置方向水平では、撮影高さ40.0(64.0)mmで検出することができた。またスライス範囲外の撮影高さ35.0(59.0)mmでも検出された。このことから、実際の撮影高さは目標よりすこし上にズレていたと考えられる。これらのことから、異物がスライス厚の半分以上を占める場合、検出できる確率は高いと思われる。

表3 スライス厚1mmの検出結果

配置方向	撮影高さ [mm]	直径 [mm]	長さ [mm]			
			1	2	3	4
垂直	23.0, 47.0	0.3,0.4,0.5	○	○	○	○
"	24.0, 48.0	0.3,0.4,0.5	-	○	○	○
"	25.0, 49.0	0.3,0.4,0.5	-	-	○	○
"	26.0, 50.0	0.3,0.4,0.5	-	-	-	○
30度	27.0, 51.0	0.3,0.4,0.5	○	○	○	○
"	28.0, 52.0	0.3	×××△	○	○	○
"	"	0.4	×	○	○	○
"	"	0.5	×	○	○	○
"	29.0, 53.0	0.3,0.4,0.5	-	-	○	○
"	30.0, 54.0	0.3,0.4,0.5	-	-	-	○
45度	31.0, 55.0	0.3,0.4,0.5	○○○△	○○○△	○○○△	○
"	"	0.4	○	○	○	○
"	"	0.5	○	○	○	○
"	32.0, 56.0	0.3,0.4,0.5	××△○	○	○	○
"	"	0.4	×○△△	○	○	○
"	"	0.5	×○×△	○	○	○
"	33.0, 57.0	0.3,0.4,0.5	-	-	○	○
"	34.0, 58.0	0.3	-	-	-	×××○
"	"	0.4	-	-	-	××△○
"	"	0.5	-	-	-	×○×○
60度	35.0, 59.0	0.3	△○××	-	-	-
"	"	0.4	△×××	-	-	○×××
"	"	0.5	○×○×	○×○×	○×○×	○×○×
"	36.0, 60.0	0.3,0.4,0.5	○	○	○	○
"	37.0, 61.0	0.3	-	×××○	○	○
"	"	0.4	-	×××○	○	○
"	"	0.5	-	×○×△	○	○
"	38.0, 62.0	0.3	-	-	-	×
"	"	0.4	-	-	-	×△××
"	"	0.5	-	-	-	×○×○
水平	39.0, 63.0	0.3,0.4,0.5	-	-	-	-
"	40.0, 64.0	0.3,0.4,0.5	○	○	○	○
"	41.0, 65.0	0.3	×××○	×××○	×××△	×××△
"	"	0.4	×○×△	×○×○	×○×○	×○×△
"	"	0.5	×○×○	×○×△	×○×○	×○×○
"	42.0, 66.0	0.3,0.4,0.5	-	-	-	-

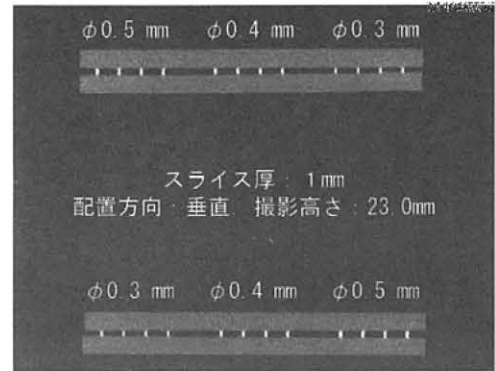


図2 スライス厚1mm，撮影高さ23.0mmの断層像

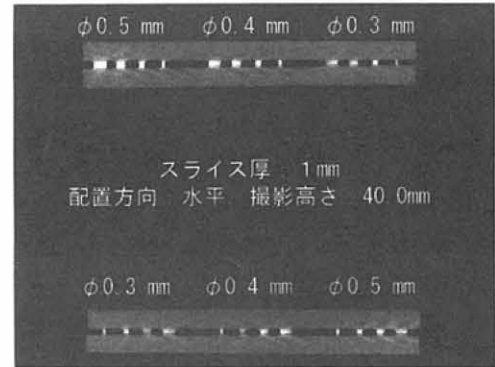


図3 スライス厚1mm，撮影高さ40.0mmの断層像

#### 3.2 スライス厚2mmの検出結果

スライス厚2mmの検出結果を表4に示す。また撮影高さ23.5mmと39.5mmの断層像を図4，5に示す。

表4から、異物がスライス厚の半分以上を占めるときは直径及び配置方向に関係なくすべて検出できた。異物がスライス厚の半分を占める長さ1mmは、配置方向水平以外すべて検出できた。異物がスライス厚の半分に満たない、配置方向30度，45度，60度・撮影高さ29.5(53.5)，33.5(57.5)，37.5(61.5)の長さ3mmでも検出できる確率が高かった。配置方向水平では、撮影高さ39.5(59.5)mmに検出が多かったが、半分程度の検出率であった。

表4 スライス厚2mmの検出結果

配置方向	撮影高さ [mm]	直径 [mm]	長さ [mm]			
			1	2	3	4
垂直	23.5, 47.5	0.3,0.4,0.5	○	○	○	○
"	25.5, 49.5	0.3,0.4,0.5	-	-	○	○
30度	27.5, 51.5	0.3,0.4,0.5	○	○	○	○
"	29.5, 53.5	0.3	-	-	○○△○	○
"	"	0.4	-	-	○○△○	○
"	"	0.5	-	-	×○×○	○
45度	31.5, 55.5	0.3,0.4,0.5	○	○	○	○
"	33.5, 57.5	0.3	-	-	△×△○	○
"	"	0.4	-	-	△○△○	○
"	"	0.5	-	-	△○○○	○
60度	35.5, 59.5	0.3,0.4,0.5	○	○	○	○
"	37.5, 61.5	0.3	-	-	△△○○	△○○○
"	"	0.4	-	-	○	○
"	"	0.5	-	-	○	○
水平	39.5, 63.5	0.3	△	△△△○	△△△×	△△△×
"	"	0.4	△×○×	△×○×	△×○×	△×○×
"	"	0.5	○×○×	○×○×	○×○×	○×○×
"	41.5, 65.5	0.3	×△×○	×△×○	×△×△	×
"	"	0.4	×××△	×××△	×××△	×××△
"	"	0.5	×	×	×	×

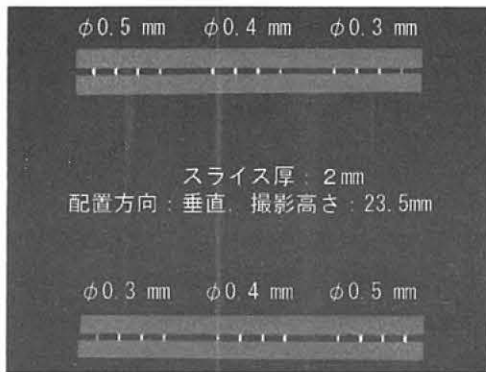


図4 スライス厚 2 mmの撮影高さ23.5mmの断層像

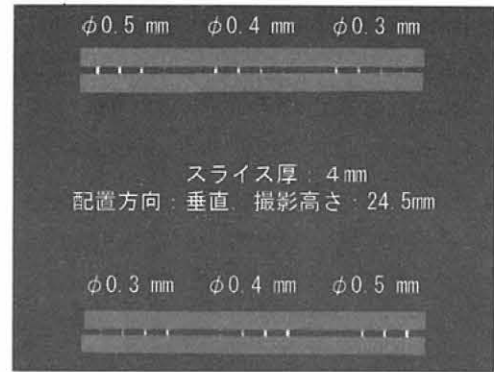


図6 スライス厚 4 mmの撮影高さ24.5mmの断層像

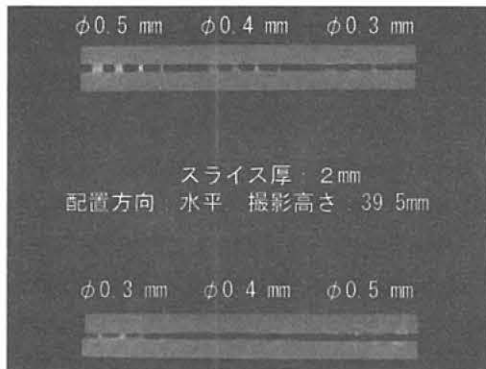


図5 スライス厚 2 mmの撮影高さ39.5mmの断層像

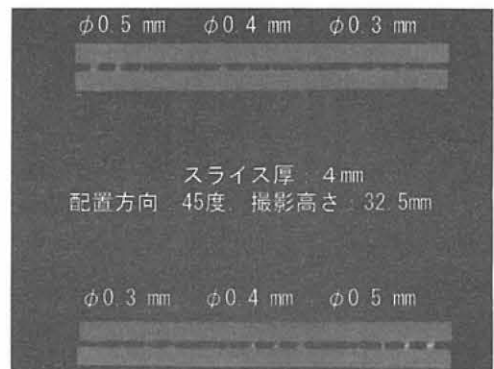


図7 スライス厚 4 mmの撮影高さ32.5mmの断層像

### 3.3 スライス厚 4 mmの検出結果

スライス厚 4 mmの検出結果を表5に示す。また撮影高さ24.5(48.5)mmと32.5(56.5)mmの断層像を図6, 7に示す。表5から、配置方向垂直, 30度の長さ2,3,4mmは検出できた。配置方向垂直でスライス厚の1/4を占める長さ1mmは検出する確率が高かったが、それ以外配置方向ではほとんど検出できなかった。配置方向45度は、直径0.4,0.5mmの検出する確率が高かった。配置方向60度, 水平は検出できなかった。

表5 スライス厚 1 mmの検出結果

配置方向	撮影高さ [mm]	直径 [mm]	長さ [mm]			
			1	2	3	4
垂直	24.5, 48.5	0.3	○○△△	○	○	○
"	"	0.4	○○△△	○	○	○
"	"	0.5	○○△△	○	○	○
30度	28.5, 52.5	0.3	×	○	△○○○	△○○○
"	"	0.4	△△××	○	○	△
"	"	0.5	△○××	○	○	○
45度	32.5, 56.5	0.3	×	△×××	△△××	×
"	"	0.4	×△××	△○△△	△○△△	△△△△
"	"	0.5	△△××	△○○○	△○○○	△○○○
60度	36.5, 60.5	0.3	×	×	×	×
"	"	0.4	×	△×××	△×××	△×××
"	"	0.5	×	△×××	△×××	△×××
水平	40.5, 64.5	0.3	×	×	×	×

### 4. 結 言

アクリル板の間に銅を入れた異物試料を作成し、産業用CTスキャナを用いて、3通りのスライス厚により撮影した結果、以下のことがわかった。

- (1)異物がスライス厚の半分以上を占めるとき、配置方向、異物の直径に関係なく検出可能である。
- (2)スライス厚が1 mmのとき、最も異物を検出する確率が高くなる。
- (3)スライス厚が1 mmのとき、直径0.3mm, 長さ1 mmの異物が水平方向のときも検出可能である。

異物としての検出限界は、材質及びスライス厚に占める体積が大きな要因と考えられ、今後検討していきたい。

### 参考文献

- 1)藤井正司, 宇山喜一郎, 「産業用X線CTの動向」, 非破壊検査, 第43巻第5号, p273-p281



# 自己画像参照型欠陥検査法に関する研究

前田 裕司\* 青山 克夫\*\* 大松 繁\*\*\*

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、中小企業創造基盤技術研究事業[1],[2] に取り組んだ。正和産業(株)とアイレス電子工業(株)[3]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。本稿ではそのうち正和産業(株)がプロトタイプ製作を担当した、合成ゴムシールパッキングの自動欠陥検査装置の開発について、円形物の特徴を生かした画像処理による欠陥検査の一手法を述べる。

## 1. はじめに

従来、合成ゴムシールパッキングの検査工程は、作業者の目視検査と手作業選別によって行われてきた。本研究では当検査工程を自動化するため、ベルトコンベヤー上で整列や分離された、合成ゴムシールパッキングを工業用CCDカメラで撮像し、プレスミスや気泡による欠陥の検出方法を研究開発した。

一般に画像処理技術を用いた欠陥検出手法として、予め良品サンプル画像をデータベースに準備しておき、実際の検査時に検査対象画像と良品サンプル画像との比較による検査法がある[4],[5]。しかし多品種の場合多くのデータが必要であるし、良品サンプル画像撮像時の照明条件と実際の検査時の照明条件を同じにする必要がある。また搬送による位置のバラツキから、位置ズレ検出にかなりの処理時間を要することもある。

本報告では検査対象物である合成ゴムシールパッキングが円形である特徴を利用した効率の良い欠陥検出手法を提案する。

## 2. 問題の記述

合成ゴムシールパッキングにおける各々の欠陥項目について、その原画像を観察すると、欠肉、凹み、異物混入等多くの場合欠陥部分は全体の一部であり、他の部分は良品と同等である。よって画像処理[6],[7]を用いた欠陥検出手法として、良品サンプル画像の代わりに自己画像の良品部との比較による検出法を検討した。本手法における原画像から欠陥検出までの処理の流れをFig.1に示す。

原画像からメディアンフィルタでノイズを除去後、合成ゴムシールパッキングの中心位置を求める。中心に対して180°回転した画像を求め、その画像とメディアンフィルタ後の画像との画像間演算(フィルタ後の画像とのシフト差)を行う。結果的に2枚の画像の比較となり、欠陥が有れば正常部分との違いが出てくる。その後強調処理と2種の2値化を行った。凹みがある画像に対し、画像処理の途中経過をFig.2に、結果をFig.3示す。

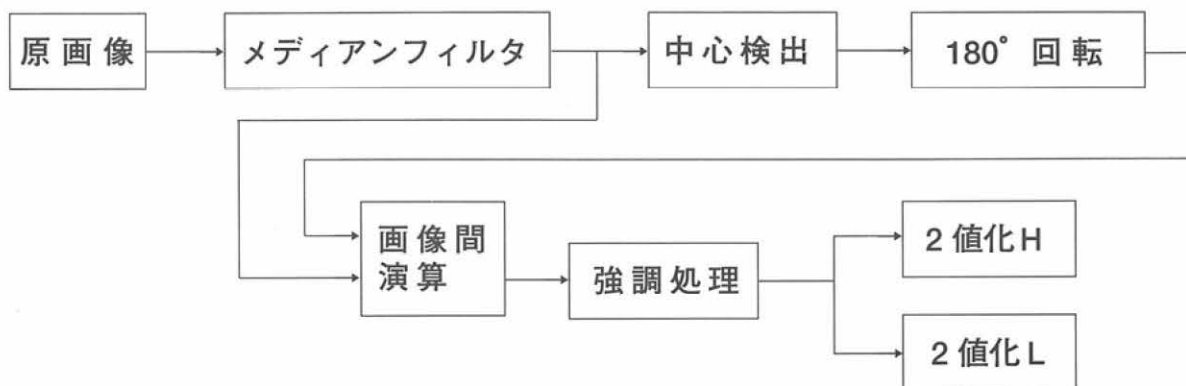
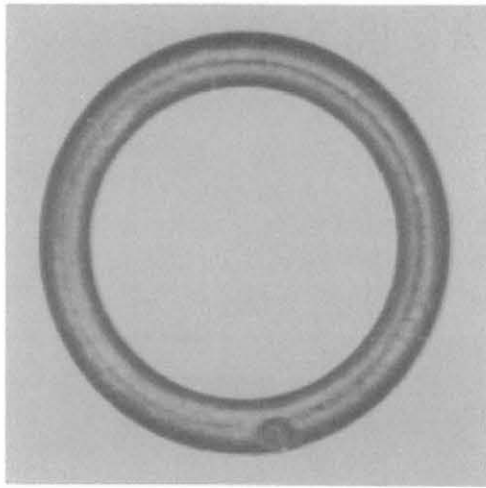


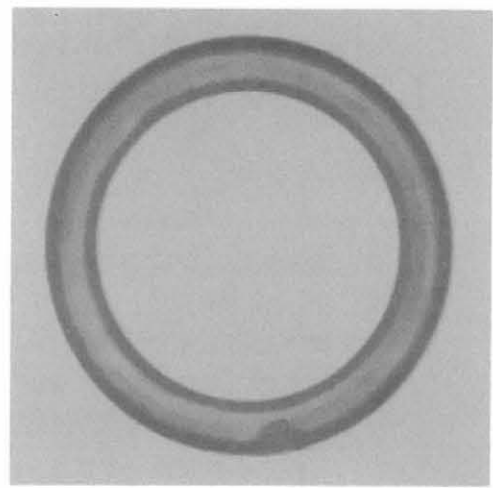
Fig.1 自己画像参照型欠陥検出手法の画像処理フロー

\* システム技術部 電子システム担当

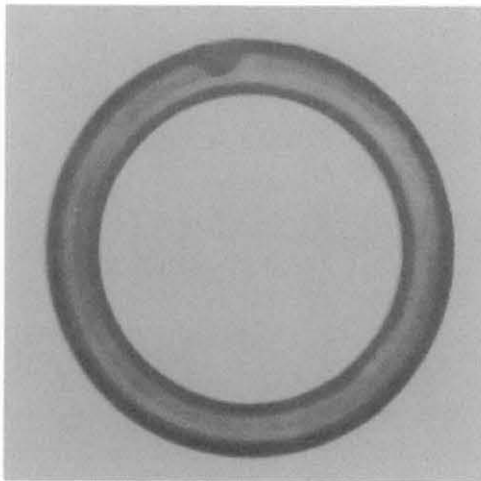
\*\* 正和産業(株) \*\*\* 大阪府立大学工学部



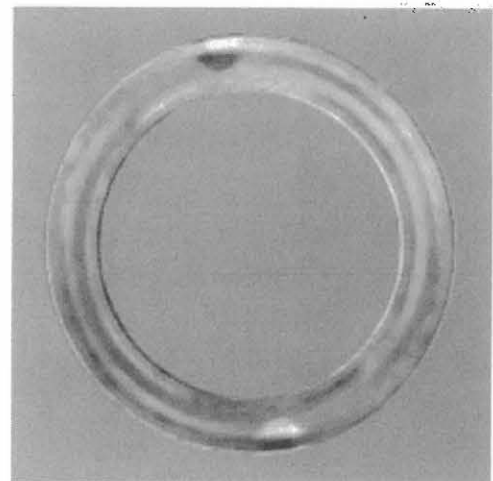
(a) 原画像



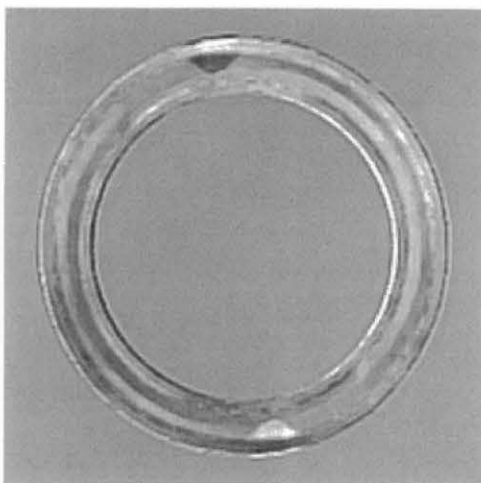
(b) メディアンフィルタ



(c) 180° 回転

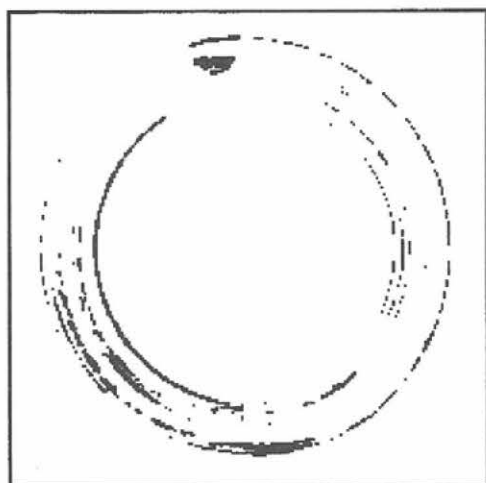


(d) 画像間演算

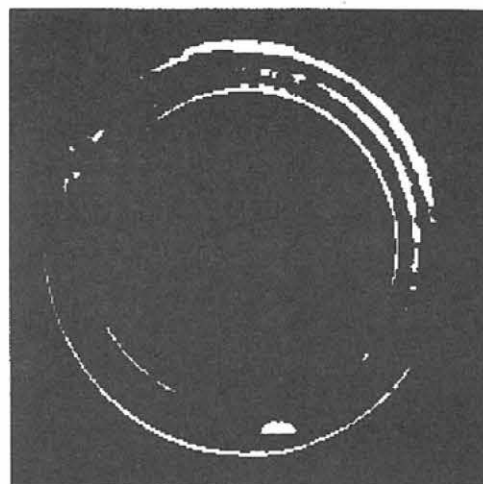


(e) 強調処理

Fig. 2 自己画像参照型欠陥検出手法の画像処理経過



(a) 2 値化H



(b) 2 値化L

Fig. 3 自己画像参照型欠陥検出手法による結果

### 3. 結果と考察

強調処理の後、ここでは単純2値化を行った。2値化Hは背景を白く黒領域を検出するように、2値化Lは背景を黒く白領域を検出するようにスレッシュホールドを設定しており、本質的には同じである。画像間演算の後、円周方向差分を行えば円弧状の線領域を除くことができる。円周方向差分の検出法として扇形領域を矩形領域へトポロジカル変換し、直交系差分演算を行ってもよい。

実際の検査装置における画像間演算はFig. 4のように、上方からの走査データと下方からの走査データとの類似性同期を施したシフト差で実時間処理が可能である。

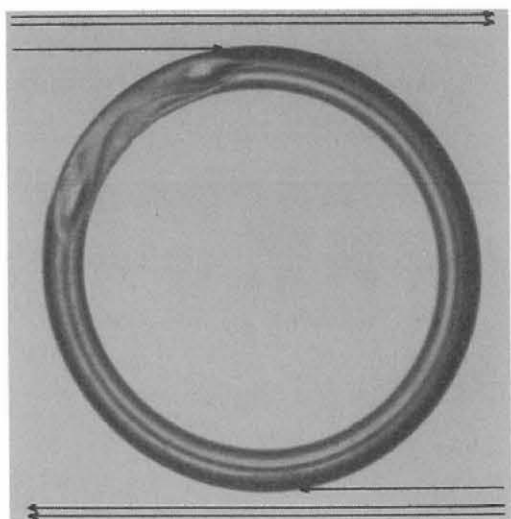


Fig. 4 上方と下方からの走査

### 4. 結論

本報告では円形物の中心点対称性を利用し、自己画像における良品部位との比較により、欠陥部位を検出できることを示した。本手法では多くの良品サンプル原画像のデータベースが必要でなく、照明系や搬送系の変動にロバストな欠陥検査が行える。

#### 参考文献

- [1] 大松, 前田, 青山, 辻: ニューロ・ファジィ技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] 大松, 前田, 青山, 辻: ニューロ・ファジィ技術を統合化した工業用画像処理装置の開発, 平成10年度中小企業創造基盤技術研究事業研究成果報告書.
- [3] 前田, 辻, 大松: 梅果の外観良否自動選別装置の開発, 和歌山県工業技術センター, 平成10年度研究報告.
- [4] 恒川尚: 応用を広げる産業用画像処理, 計測と制御, Vol.31, No.9, 1992.
- [5] 西出明彦: 産業用画像計測, システム制御情報学会誌, Vol.38, No.1, 1994.
- [6] 安居院, 中嶋: 画像情報処理, 森北出版, (1991).
- [7] 尾上守夫: 画像処理ハンドブック, 昭晃堂, (1987).

# 椀の形状開発(1)

## —漆器椀形状のデータベース化—

旅田健史\* 沖見龍二\*\* 岩橋 巧\*\* 酒井宏直\*\*

### 要 旨

日常的に使用する漆器製品の開発を促進するため、歴史的資料に基づき椀形状のデータベース化を行った。データベース化を行った結果形状の比較、手法等を視覚的に確認出来るようになった。また、入力したデータベースを利用して、椀の寸法等を簡単に算出出来、試作が容易になり、新製品の検討・開発が迅速に出来るようになった。

#### 1. はじめに

現在、日常の食生活の中で馴れ親しまれ、よく使われている食器に椀がある。椀は食事する際に手で持ち直接唇が触れる器で、日本独特のものである。漆塗り椀は長い年月かけて、形状、色彩、模様等に改良や工夫が施され芸術性を帯びているものもある。また、使い方や用途も多岐にわたり日本の食文化を形成している。

日本人が漆塗りの椀を使い始めたのは、縄文中期といわれている。<sup>1)</sup> 当時の形状は底が丸く、高台がついた現在の形が現れるのは奈良時代で、現在使われているの椀の原型は鎌倉・室町までにはほぼ完成されていたと推定される。また、根来寺遺跡の発掘調査でも椀の破片が大量に出土している。<sup>2)</sup> 高台の部分がついていて、根来寺で作られ、使われていた椀は現在の形に類似している。

椀は、素地、形、塗り、加飾、用途、人名、産地等に分類され、名称がつけられている。<sup>3)</sup> 特に食事作法が確立されるにつれて椀は用途別に使われるため、多くの種類が作られるようになった。また、蒔絵や沈金等が施された椀も沢山作られ、江戸時代に最盛期になり、大量の椀が生産され各地に漆器産地が形成された。

海南市の黒江も漆器産地として大いに栄え、大量の椀を日本各地に出荷していて三大産地の一つといわれていた。明治時代には大量生産を行うため製造工程は分業化され、黒江の街全体が漆器工場の様相を帯びていたといわれている。しかしながら、終戦後、学校給食の導入や洋風の食生活に変わるにつれて、椀の使用は減少し、日本の食文化も衰退しつつある。

和歌山の伝統的地場産業である紀州漆器は現在、盆を中心とした製品を生産している。しかし根来塗や黒江塗の発祥当時から椀が作られており、歴史的にも大

きな資産といえる。<sup>4)</sup> 今回は根来寺から出土された椀、江戸時代の試料や椀の歴史的形状等の資料を有効的に活用し、現在の食生活に合う食卓用品の開発に利用する目的で椀形状のデータベース化を行った。

#### 2. 試料

今回、下記の試料を入力してデータベースを作成した。

- ①根来寺遺跡出土漆器の形状<sup>2)</sup>
- ②商要録<sup>5)</sup>
- ③時代椀大観<sup>6)</sup>
- ④時代変遷に伴う椀の形状<sup>1)</sup>

#### 3. データベース作成

##### 3. 1 データ形式及び使用ソフトウェア

本データベースはUNIX, Windows, Macなど利用環境を選ばず、汎用的に利用できるものとするためHTML (hyper text markup languageの略、wwwページを記述するための言語) により作成した。これによりインターネットブラウザソフト等で容易にデータベースを利用できる。また、データベース中で使用している画像についてはGIF、ダウンロード用ファイルについては汎用性の高いAI, IGES, DXFのフォーマットを使用した。

なお、データ作成に使用したソフトウェアは以下の通りである。

- Rhinoceros・・・形状入力、データ出力、体積計算等
- Illustrator・・・形状図面
- Photoshop・・・各種画像編集・変換、スキャニング
- Shade・・・形状確認用画像レンダリング
- Animation GIF Maker・・・アニメーション作成
- Notepad・・・HTML作成・編集

##### 3. 2 構成

一つの椀形状に対し索引用のサムネイル画像(縮小画像)と、そこからリンクされた詳細情報という形式で作成した。構成は、入力資料別に分け、商要録・時代変遷に伴う椀形状の変化・時代椀大観・根来寺出土漆器の形状の4部構成とした。

\*デザインセンター \*\*漆器研究開発室

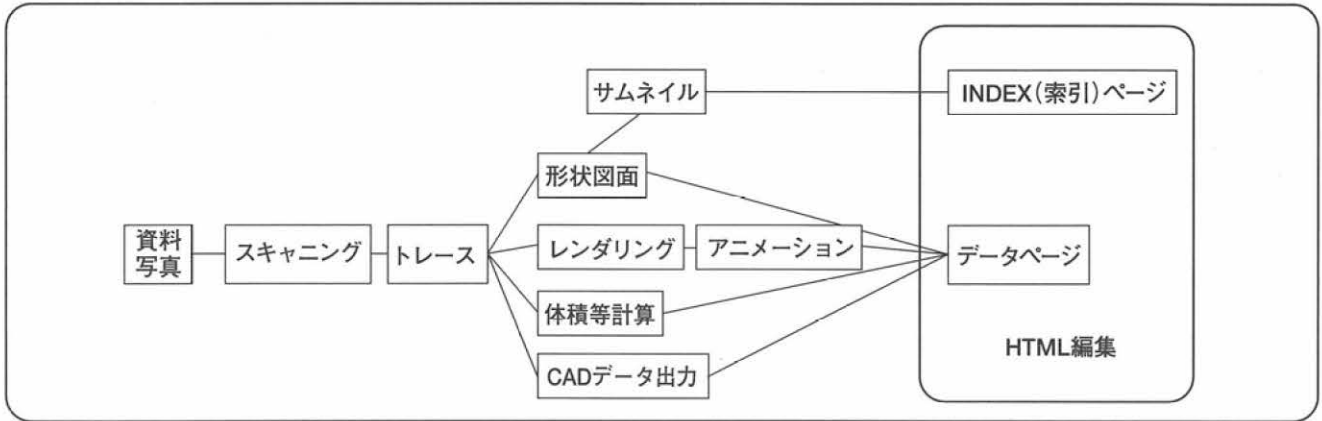


図1 作業フロー図

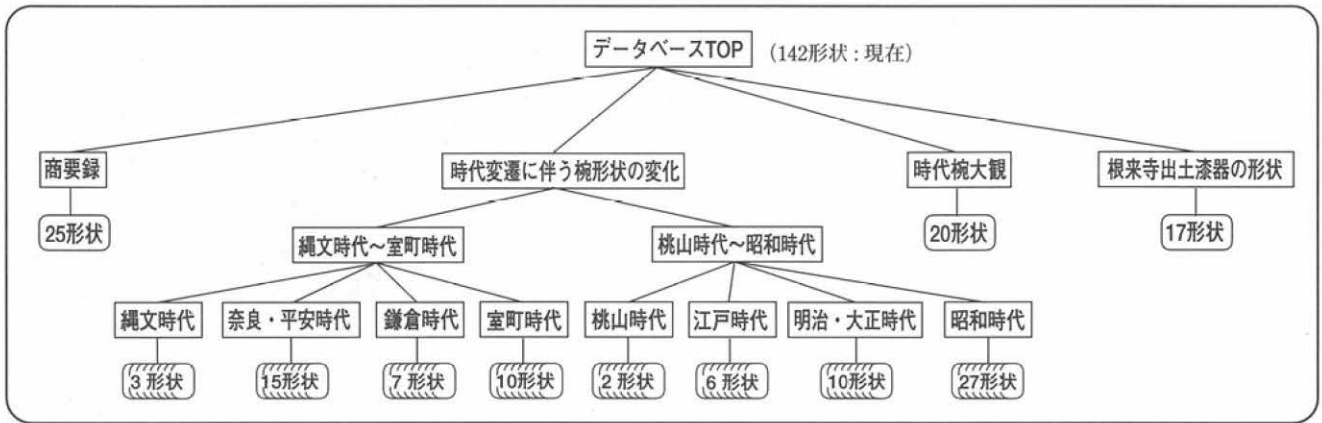


図2 構成図

### 3. 3 データベース作成工程

既存の調査資料・写真などをスキャニングし、トレースして形状入力を行った。得られたデータから、形状の把握に必要と思われる寸法記載図面と色・質感を設定したレンダリング画像を作成した。

レンダリング画像については立体的な確認を可能とするため前面・斜め上方・斜め下方の3視点からの画像を生成し、一定時間ごとに視点を切り替えるようにアニメーションを作成した。

また今回は形状の確認を目的としたため全ての形状において同じ朱色の質感で統一している。図1に作業フロー図を示す。

根来寺出土漆器については形状データから体積・容積・重量を記載した。容積については椀の上端最上部から内側、重量についてはケヤキ材の比重0.69で計算を行った。

ユーザがデータベース内の任意形状をサイズ変更・形状編集を可能とするために、IGES・DXF・AIの3種類のデータを作成し、ダウンロード出来る様にした。

### 4. 入力結果及び表示

今回、商要録25点、時代変遷に伴う椀形状の変化80点、時代椀大観20点、根来寺出土漆器の形状17点を入力、合計142個の椀形状をデータベース化した。図2に構成図を示す。

画面表示は、図3に示すトップページ、図4、図5に示す各分野別のインデックスページ、図6、図7、図8に示すデータページで構成している。

形状データの検索は、トップページの分野別項目でインデックスページを開き、椀の形状を直接クリックして行う。

### 5. おわりに

今回の入力により、歴史的な椀の形状変化、各時代の椀の形状等が把握でき、試作する際に必要な寸法も簡単に算出出来るようになった。このデータベースを使い、商要録椀及び時代椀大観等に記載されている椀の試作が簡単に出来るようになり、実際に試作も行った。

今回作成したデータベースにVRML (virtual reality modeling language: 3次元グラフィックスデータの記述言語)形式のデータを追加して、ユーザが見たい任意の視点から形状確認出来るようにするとともに、色・質感等を変えて見ることが出来る様に機能を追加していきたい。

また、椀以外の酒器等の器についても入力を行い、食器のデータベースとして充実し、使いたい器を使いたい人が直接形状デザインし、注文出来るようシステムを構築し、漆器産業の発展と食文化の向上に貢献していきたい。

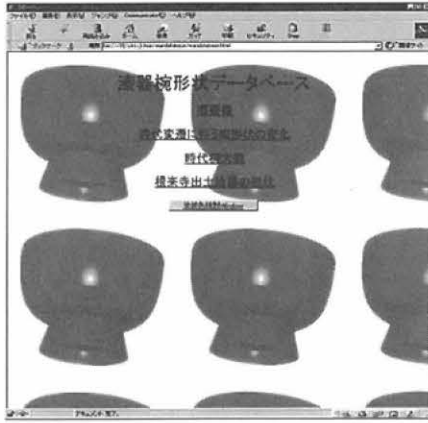


図3 トップページ

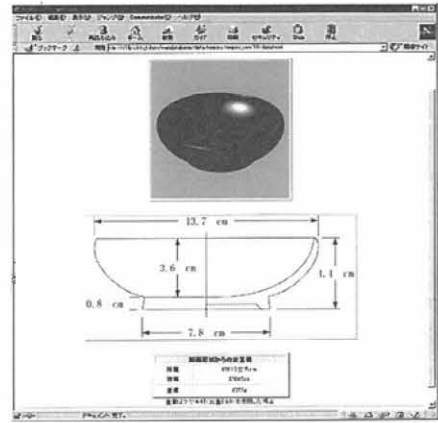


図6 形状データ (根来塗)

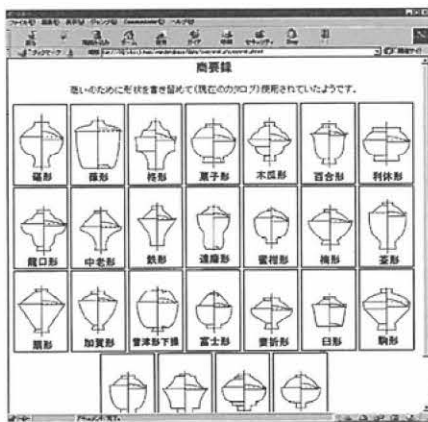


図4 インデックスページ (概要録)



図7 形状データ (商用録)

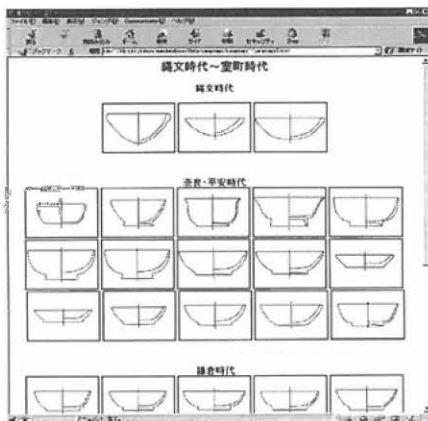


図5 インデックスページ (時代碗大観)

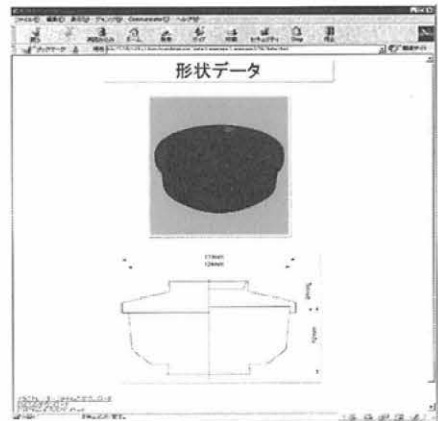


図8 形状データ (時代碗大観)

参考文献

- 1) 宮崎清, 青木弘行編集 「漆器の再発見」伝統的工芸品産業振興協会 (平成元年)
- 2) (財)和歌山県文化財センター編集「根来寺坊院遺跡—県道泉佐野岩出線道路改良工事に伴う根来工区発掘調査報告書— (1997)
- 3) 荒川浩和「碗百選」光琳社出版 (昭和50年)
- 4) 和歌山県紀州漆器商工業協同組合「紀州漆器のあゆみ」(昭和61年)
- 5) 輪島市史編集専門委員会「輪島市史資料編第6巻」(昭和46年)
- 6) 松田権六, 羽野眞三編「時代碗大観」寶雲社 (昭和14年)



# 椀の形状開発(2)

## — 歴史的資料に基づく試作 —

岩橋 巧\* 旅田健史\*\* 酒井宏直\*

### 要 旨

椀は伝統漆器の中でも最も使用頻度の高い器である。今回は長い歴史の中で椀が生活の必需品であり、盛んに使用されていた江戸時代の椀の形状の試作研究を行った。江戸時代の資料より形状をデータベース化し、これに基づいて実際に椀の復元を行った。その結果、椀に内包された立体形状・手ざわり感・厚さ・成形加工する上での各種要件を把握することが出来た。

#### 1.はじめに

和歌山県の伝統工芸品である漆器の起源は洪地椀が始まりと云われている。又、根来塗も起源とも云われていて、江戸時代は黒江塗りとして大きく発展して全国に出荷されていた。<sup>1)</sup>現在は和歌山県の地場産業として紀州漆器は伝統的工芸品に指定されている。

椀は数ある漆器製品の中でも、食文化の変遷の中で歴史的にも長く現在に至るまで、受け継がれてきた器である。

しかし、時代の流れとともに変遷し、現在は、輸出量も減少し、外国からの低価格の製品など出回るようになり、昔からの本来の木製漆器に触れることも更に減少してきている。今日の食生活において洋風化が一段と進み、歴史の中で鍛えられてきた伝統漆器の中でも最も使用頻度の高い椀の需要も低迷状態にある。こうした状況の中、現在では椀の形状は小さく共通化し、椀が必需品であった時代ほど差が認められなくなっている。このことが椀の普及に影響を及ぼしていると思われる。

そこで、歴史の中で椀が盛んに使用されていた江戸時代の漆器の全貌を伝える資料<sup>2)</sup>を基に、様々な漆器の椀の形状を試作し、復元を行った。

#### 2. 資料

今回は「商要録」<sup>3)</sup>及び「時代椀大観」<sup>4)</sup>に基づいて試作を行った。

##### 2.1 「商要録」(輪島市史資料編第6巻)

安政7年(1860年)に作成された古文書で、当時の漆器の種類を図入りで記載されているので、その時代の概要を把握する資料である。

図1に試作した「商要録」記載の椀の名称と形状を示す。

##### 2.2 「時代椀大観」(賓雲社刊)

江戸期頃に製作された、優れた椀の実物を実測したものである。

図2に試作した「時代椀大観」の形状を示す。



図1. 試作した「商要録」の椀の形状と名称

\*漆器研究開発室 \*\*デザインセンター

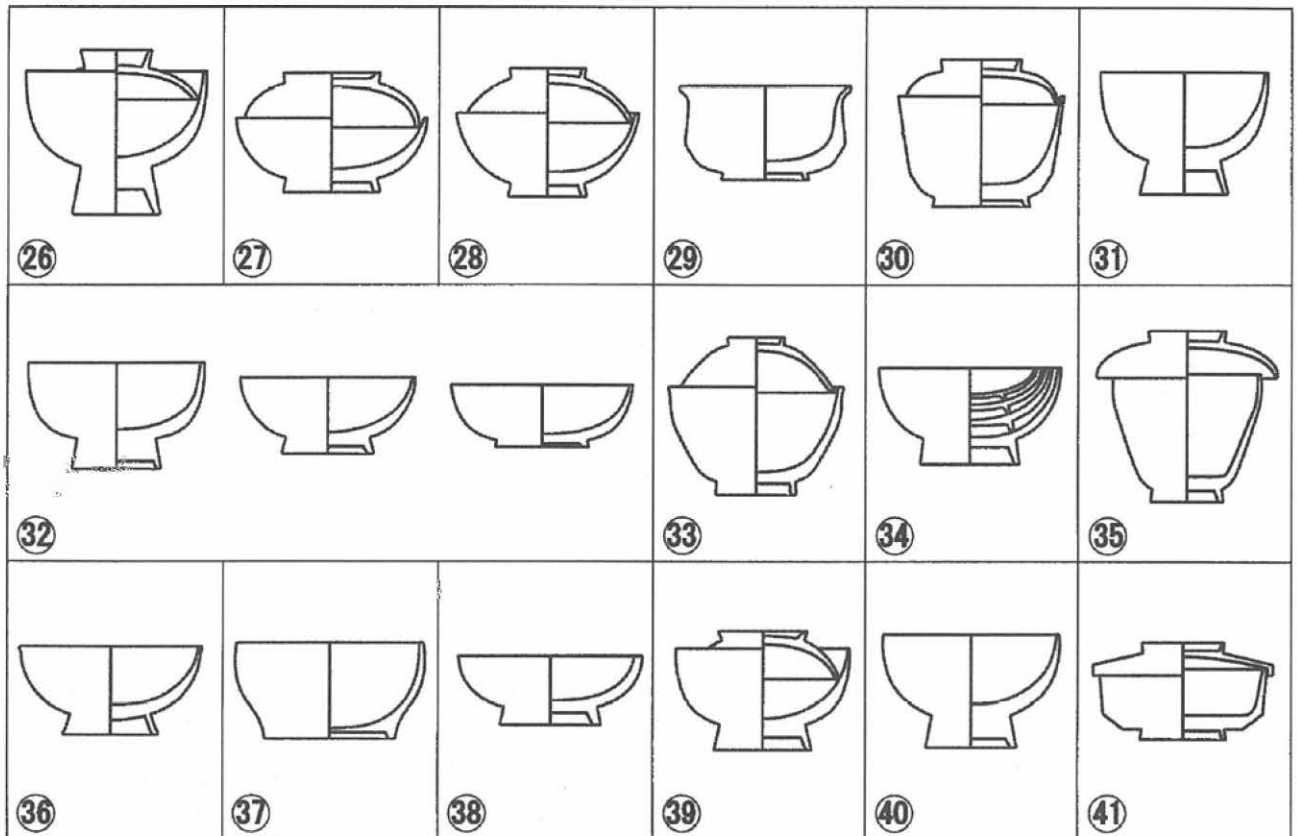


図2 試作した時代碗の形状

### 3. 試作

図1については寸法が不明であったため、データベースに入力されている図面を出力し、碗の実用寸法を描きながら、実物大の図面作り、寸法を算出した。次に、碗の大きさに荒挽きした木地を約6ヶ月以上乾燥させ、その後、外側及び内側を挽き、仕上げ加工した。

『商要録』の試作では、用途別分類碗3点、人名分類碗2点、自然や物の形の分類碗14点、家紋による分類碗1点、その他の碗5点の合計25点を製作した。

図2の「時代碗大観」の試作では、蓋つき碗の落とし蓋が6点、被せ蓋2点、蓋なし碗が6点、重ね碗が2点の合計16点を製作した。

碗の素地としてケヤキを使用し、加工は木工ろくろを使用した。

### 4. 結果及び考察

#### 4.1 「商要録」に基づく試作

試作品を写真1)~25)に示す。

自然から取り入れた形として、3)柊形、6)百合形、12)蜜柑形、13)梅形、18)富士形、25)牡丹形。物の形から取り入れた形として2)蕨形、5)木瓜形、8)龍口形、

11)達磨形、14)釜形、15)扇形、20)白形、21)駒形、などは直径や高さを調整してその物の形に見えるよう工夫が必要であった。更に、安定感を出すために高台も調整し所要時間も多くなかった。人名による分類では、7)利休形、23)元宗形などは比較的図面通り加工できた。用途別分類による4)菓子形、22)茶碗形などは台の縁を大きくがっしりとした形に作り上げた。各地方で好まれた形の分類として16)加賀形、17)曾津形などは高台が抉れているので加工に難があった。

#### 4.2 「時代碗大観」に基づく試作

試作品を写真26)~41)に示す。

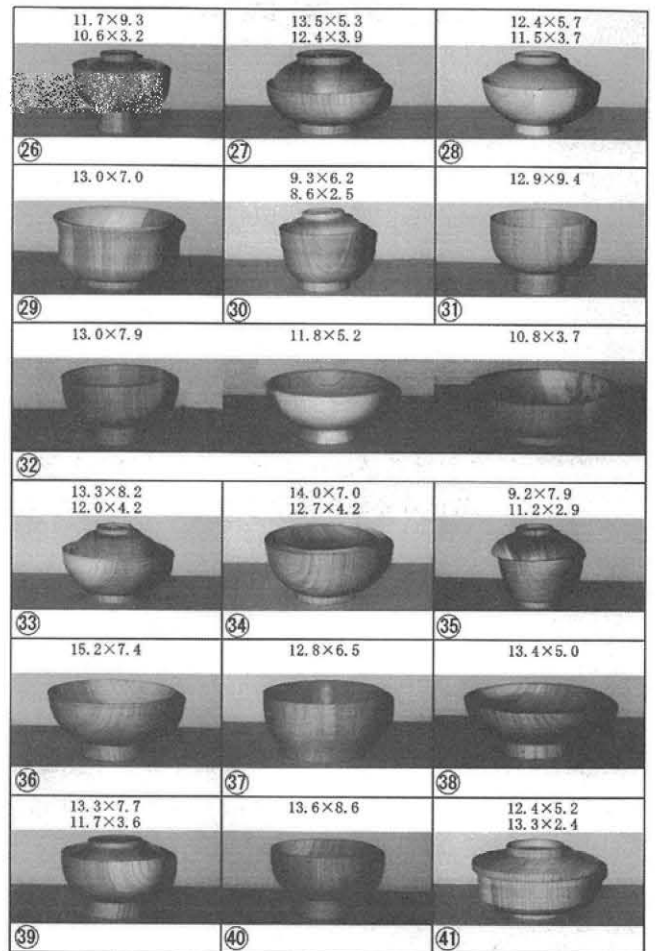
34)の重ね碗は、まず外側の大きい碗を作成し、2組目から4組目までの碗は外側を挽き上げ、重ね合わせて1組目の高さに揃うように加工した。32)34)の重ね碗は加工に時間を要したが収納しやすい実用的な碗となった。蓋つき碗の中には用途による分類として27)33)39)41)の煮物碗と26)28)30)35)の吸い物碗に分けられる。煮物碗は頑丈で厚手の造りに加工した。吸い物碗は高台が厚く蓋や縁が薄く仕上げるようにした。蓋付き碗の中でも35)41)は被せ蓋となっている。一般





寸法上段：身径 下段蓋径 単位：cm

写真1.「商要録」に基づいた試作品



寸法上段：身径 下段蓋径 単位：cm

写真2.「時代碗大観」に基づいた試作品

的には落ち込み蓋が多いが被せ碗は珍しいものである。被せ蓋でも広口の碗は汁碗ではなく、煮物などに使用し、用途に応じて使い分けられていたと思われる。蓋なし碗は一般的に汁碗として使用され、37)のように高台のない碗は僧侶碗と言われ、寺で使用されていたと考えられる。

#### 5. おわりに

今回の商要録、時代碗大観の試作をとおして、実用的な器を開発するための要件である器の厚さ、寸法、安定感、手触り、造形感等が把握できた。さらに試作品に漆塗装を施し、展示会等で発表して直接消費者の意見を把握して、根来塗の商品開発に役立てていきたい。

現在使用されている碗は、浅い碗と深い碗などで形状は均一化されているものが多い。江戸時代にはいろいろな用途に応じて様々な形状や大きさの多種多様な碗が使用され、現在社会にも応用できるものがある。今後は、更に歴史を遡り古代からの漆碗についても、研究を行っていきたいと考えている。これらを基に現在の生活様式のニーズに応えるような碗の形状開発を行っていきたいと考えている。

#### 謝辞

本研究を行うに当たり、「商要録」の資料を提供して頂きました輪島市漆器観光課の島口慶一氏に厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 和歌山県漆器商工業協同組合「紀州漆器のあゆみ」(昭和61年)
- 2) 荒川浩和「漆碗百選」光琳社出版(昭和50年)
- 3) 輪島市史編纂専門委員会編(輪島市史資料編第6巻)(昭和46年)
- 4) 松田権六、羽野幀三共編「時代碗大観」寶雲社(昭和14年)

# 漆の改質による塗装技術の開発研究

## — 漆の熱分析 —

沖見龍二\* 前田育克\*\* 梶本武志\*\* 田嶋秀起\*\*\*

### 要 旨

乾燥時間が大きく異なる3種類の中国産漆の示差熱分析を行い、乾燥工程（硬化）における漆液中の水の熱的挙動の差異について検討した。乾燥時間が短い生漆には、70℃前後で揮発する成分が含まれていることがわかった。

#### 1. はじめに

漆は古来より接着剤として、また、優れた塗料として生活の営みの中で活躍してきた。今、生活様式も変化し漆器があまり日常的に使用されなくなってきた。しかし、最近の環境問題等から消費者の本物嗜好という意識が高まり天然物である漆が脚光をあびるようになった。

漆は国内では岩手県をはじめ数カ所で採取されている。全国の漆器産地で消費される漆の97%は中国産である。中国で採取される地域は広大で採取地によって水分、ウルシオール、ゴム質等の比率に差があり粘度、乾燥時間などの違いがみられる。漆の乾燥する仕組みについては他の合成塗料とは異なり漆液中に含まれるラッカーゼという酵素が水分の多い空気中から酸素を取り込んで酸化して硬化するが、採取時に於いては25%~30%の水分が含まれている。この水分が漆の硬化過程に大きく影響しているといわれる<sup>1)</sup>。今回、本研究は、中国産の生漆及び精製漆の示差走査熱量分析を行い漆液中に含有する水の熱的挙動に関する基礎的な検討を行った。

#### 2. 実験

##### 2.1 材料・分析機器

表1に示す(前)田嶋漆店より提供された中国産生漆の乾燥時間が異なる毛ぼ、湖北小木、泰嶺の3点を試料とした。

##### 2.2 実験方法

熱分析した試料は次のように調整した。

①漆の状態として原液の生漆。②ガラス板上に塗布した漆を25℃湿度80%の条件で24時間乾燥硬化し塗膜を形成。③ガラス板上に塗布した漆を100℃で12時間熱硬化し塗膜を形成。④生漆を約70℃で10分間程度くろめた漆。

熱分析装置は(デュポン2000/2100 T A・インストルメント・ジャパン(株))を使用した。温度測定範囲として-100℃~200℃昇温速度は20℃/1分とした。(くろめた漆は35℃~235℃の範囲で20℃/1分とした。)

表1 生漆の成分及び乾燥時間

漆名	加熱減量 (%)	ウルシオール (%)	ゴム質 (%)	含窒素物 (%)	乾燥時間 (分)
96403畢節	31.94	49.62	6.47	2.28	87
97101毛ぼ	18.89	70.96	6.19	2.40	156
98906嵐阜	29.15	59.61	6.36	2.40	87
98381竹溪	29.21	59.82	6.27	2.00	90
98531城口	29.92	59.64	6.30	1.87	79
98681巫溪	18.95	71.51	3.61	2.34	131
98081湖北小木	18.23	72.32	5.91	2.05	101
98281山大木	25.55	65.18	6.59	2.36	67
98601泰嶺	26.18	64.72	6.35	2.00	67
98901漢中	28.54	60.80	6.59	1.91	68

乾燥条件20℃、湿度80% (石川県工業試験場調べ)

#### 3. 結果及び考察

測定結果を図1~6に示す。

原液については毛ぼ産、湖北小木産は特に変化は見られないものの最も乾燥の早い泰嶺産については70℃付近で他の漆とは異なったピークが認められた。(図

\*漆器研究開発室 \*\*材料技術部 \*\*\*田嶋漆店

Sample: URUSHI9/16A2FIRST  
 Size: 2.1000mg  
 Method: URUSHI2  
 Comment: URUSHI9/16A2FIRST

DSC

File: C: URUSHIOL.004  
 Operator: MAEDA  
 Run Date: 16-Sep-99 15: 49

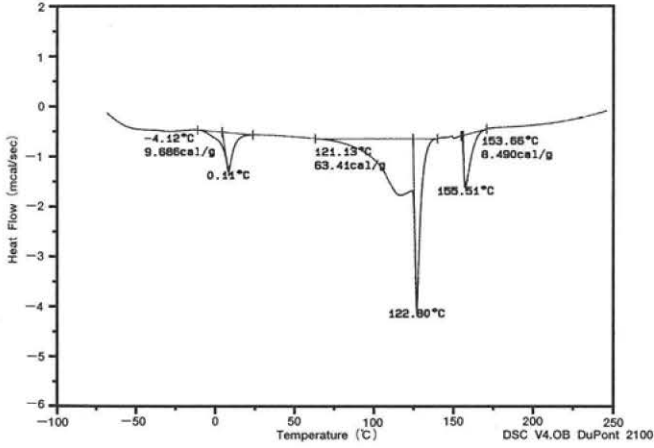


図1 毛ぼ産 (原液) DSC

Sample: URUSHI9/13A25D80%F  
 Size: 1.6000mg  
 Method: URUSHI2  
 Comment: URUSHI9/13A25D80%F

DSC

File: C: URUSHIOL.009  
 Operator: YMAEDA  
 Run Date: 13-Sep-99 09: 04

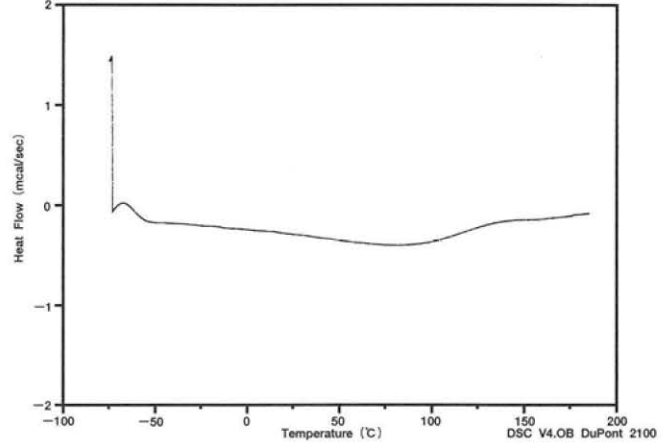


図4 毛ぼ産 (25°C80%)

Sample: URUSHI9/16B2FIRST  
 Size: 3.4000mg  
 Method: URUSHI2  
 Comment: URUSHI9/16B2FIRST

DSC

File: C: URUSHIOL.005  
 Operator: MAEDA  
 Run Date: 16-Sep-99 16: 22

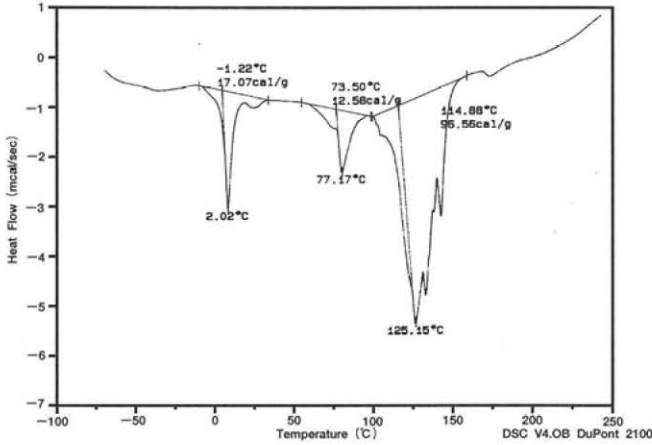


図2 泰嶺産 (原液) DSC

Sample: URUSHI9/13B25DF  
 Size: 1.2000mg  
 Method: URUSHI2  
 Comment: URUSHI9/13B25DF

DSC

File: C: URUSHIOL.013  
 Operator: YMAEDA  
 Run Date: 13-Sep-99 11: 42

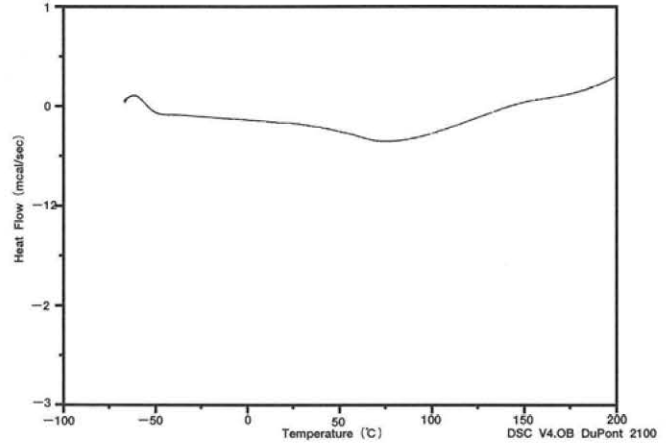


図5 泰嶺産 (25°C80%)

Sample: URUSHI9/16C FIRST  
 Size: 2.2000mg  
 Method: URUSHI2  
 Comment: URUSHI9/16C FIRST

DSC

File: C: URUSHIOL.004  
 Operator: MAEDA  
 Run Date: 16-Sep-99 13: 42

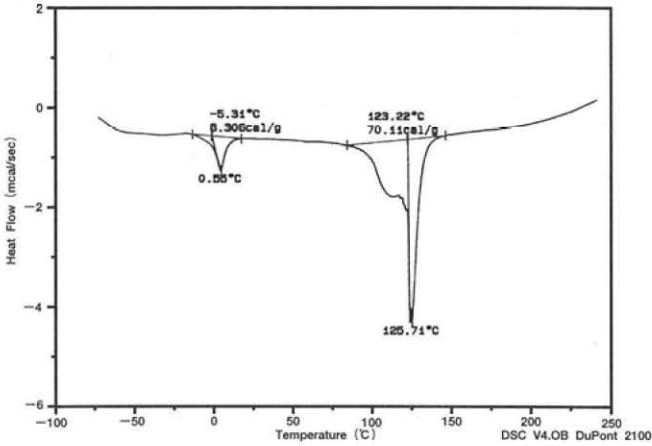


図3 湖北小木 (原液) DSC

Sample: URUSHI9/17C25D80%F  
 Size: 2.2000mg  
 Method: URUSHI2  
 Comment: URUSHI9/17C25D80%F

DSC

File: C: URUSHIOL.006  
 Operator: MAEDA  
 Run Date: 17-Sep-99 10: 33

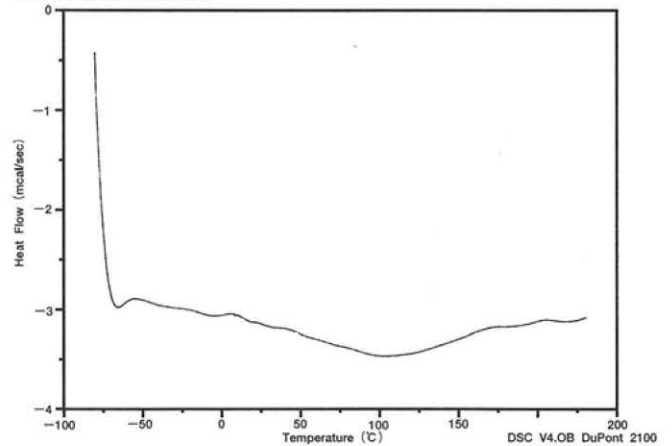


図6 湖北小木産 (25°C80%)

2) これは温度域からみて水分ではなく何らかの揮発性の物質ではないかと推測される。また乾燥の早い漆だけに見られるピークであるため乾燥を促進している一つの要因になっているのではないかと考えられる。従来から乾燥硬化された漆の塗膜中に僅かの水分が残っているといわれている。今回、25℃80%で形成した塗膜に於いても微量の水分が残存しているためか100℃付近において小さい吸熱ピークが認められた。(図4, 5, 6)これが水分だとすれば時間の経過とともに減少し完全硬化するものと思われる。

100℃で熱硬化した塗膜では変化は認められず、くろめた漆についても同様に変化は認められなかった。

また、今回の生漆の成分及び乾燥時間のデータで、基本的には主成分ウルシオールが多いものは乾燥が遅いということが言える。しかしこれは、あくまで生漆の段階で精製するとまた違った結果が出るかもしれない。ただ、主成分の量が70%~75%ぐらいのものが一般的に乾燥時間が標準的な範囲に収まることも言えるのではないか。秦嶺漆は乾燥が早い、熱分析の結果70℃前後でピークがでていいるのと漆の色が標準より黒いのと関係があるかもしれない。山大木漆の色は良かっ

た。また、巫溪漆がゴム質が異常に低い。この理由は不明であるが、この漆を精製すると意外と乾燥が早い漆である。このような熱分析のデータをもっと積み重ねて、同時にIRのデータなどと突き合わせながら定性的なものを調べれば望ましいと思っている。

#### 4. おわりに

漆の乾燥硬化のメカニズムについてはまだまだ未知の部分が多く残されている。実際、現場に於いての漆の塗装は経験の長い技術者でも勘に頼る部分が多い。

今回の実験で乾燥の早かった生漆について70℃前後で反応する物質が漆の乾燥に深く関わっていると考えられる。この物質が漆に対してどういった働きをしてどのような影響をあたえているのか今後の課題としていきたい。

#### 謝辞

表1の生漆の成分及び乾燥時間のデータの提供につきましては石川県工業試験場の協力を頂きました。厚くお礼申し上げます。

#### 4. 文献

- 1) 永瀬 喜助 漆の本 研成社(昭和61年)

# 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 (Ⅲ)—

伊藤 修\* 元吉 治雄\*

## 要 旨

尿素とホルムアルデヒドの反応条件を変えてゼラチンを含む尿素樹脂(ゼラチン複合体)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、60°C、1時間以上反応すると、複合体の混合液は白く濁った不均一な液になった。そしてこの混合溶液から得られた複合体のDSC曲線は複数のピークを示した。一方、均一な混合溶液から得られた複合体のDSC曲線は、単一のピークを示し、ゼラチンとの相溶性が良好であることが示された。

### 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大きいため、強度が高くなる反面脆くなるという二律背反的な性質がある。このように一種類の高分子では多様化する要求特性に対応できなくなっているため、高分子材料の多くは単独で使用されることは少ない。このような理由から、近年、複数の高分子との複合化に関する研究が行われている<sup>1)</sup>。エポキシ樹脂については、エラストマーによる変性<sup>2) 3)</sup>や熱可塑性樹脂<sup>4)</sup>との複合化などの改質がなされ、多くの研究が報告されている。

尿素樹脂を得るには、尿素とホルムアルデヒドの付加反応によって水溶性で低分子量のメチロール化合物(オリゴマー)を初めに合成する。このようにして得られるオリゴマーは尿素とホルムアルデヒドのモル比、反応温度、時間、pH、濃度によって性質が変化することが既に述べられている<sup>5)</sup>。成形材料の場合、モル比が1近傍だと完全な3次元構造をとり難く、2以上では残存メチロール基の多いオリゴマーとなり、成形時にガスが多量に発生し、成形が困難になる。また、反応初期のpHが7.5以下のように低いと、縮合反応が起こり、不溶性の沈殿物が得られる。このため通常、モル比：1~2、反応温度：40~70°C、反応時間：1時間、反応初期のpH：約9前後の条件で反応を行い、透明なオリゴマー水溶液を得る。このオリゴマーにセルロースを混合した後、乾燥、粉碎して適度な流動性を持った状態で圧縮成形機内で縮合反応、すなわち硬化させて樹脂が得られる。しかし、セルロースは水に不溶であるため、オリゴマー水溶液と不均一系となる欠点がある。しかしながら、オリゴマー水溶液と均一に混合できる水溶性高分子は少ないため、現在のところ他の

高分子との複合化に関する報告はほとんどない。

一方、皮革産業副産物から得られるゼラチンは水溶性でゲル形成能を有する天然高分子であり、古くから食用、医用、写真フィルムなどに利用されているが、同様に単独では機能が限定されることから、用途に応じて架橋などによる改質<sup>6)</sup>、キトサン<sup>7)</sup>やでんぷん<sup>8)</sup>などの天然高分子との複合化およびPVC<sup>9)</sup>やMMA<sup>10)</sup>のような熱可塑性樹脂との複合化など多くの研究がなされ、実用化もされている。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<sup>11)</sup>との報告などしかみない。ゼラチンは水に可溶である。従って、オリゴマー水溶液とゼラチン水溶液は容易に混合でき、両者の混合溶液から得られる複合体は、ゼラチンの特性を備えた新規な尿素樹脂として期待できる。

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>12)</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、尿素樹脂の反応温度及び時間を変えて得られた種々のオリゴマーとゼラチンを混合して複合体を調製し、硬化挙動について検討した結果を報告する。

### 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。攪拌棒、還流冷却器を装備した三口フラスコに尿素80g、37%ホルムアルデヒド水溶液150ccと28%アンモニア水4ccを入れ、pH9.1に調整し、種々の条件で反応を行った。反応終了後、オリゴマー液のpHを測った後、ゼラチン水溶液を混合し、アスピレータで濃縮した。この濃縮液を前報と同様に処理して、ゼラチンを含む

\*皮革分場



表 尿素/ホルムアルデヒドの反応条件の違いによるオリゴマー及びオリゴマー/ゼラチン混合液の状態

反応条件	反応終了後の pH	オリゴマー液	オリゴマー/ゼラチン混合液
40°C,1時間	8. 8 3	透明	透明
50°C,1時間	8. 2 1	透明	透明
60°C,1時間	7. 1 3	透明	透明
70°C,1時間	6. 0 4	透明	不透明
80°C,1時間	5. 7 9	不透明	不透明
60°C,2時間	6. 5 2	透明	不透明
60°C,3時間	6. 2 6	透明	不透明

尿素樹脂（ゼラチン複合体）を得た。

成形材料の硬化挙動はディスクキュアテスト及び示差走査熱量測定（DSC）により評価した。ディスクキュアの試験方法は、5gの成形材料を140°Cの試験機熱板で1mm厚に圧縮しながら加熱時間を種々変化させた。さらに、これら加熱時間の異なる試料に対して、それぞれ10トンの高荷重をかけると伸びの異なった円板状成形品（ディスク）が得られたので、この円板伸びの違いを見掛けの硬化速度として評価した。DSCはセイコー電子製DSC120を用いて、昇温速度5°C/minで測定した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 尿素樹脂合成条件の違いによる混合液の状態

尿素とホルムアルデヒドの反応はpHに左右され、pHが下がるとメチレン化反応（縮合反応）が起る不溶性の沈殿物が得られることは成書に述べられている<sup>5)</sup>。

この事実から、表に種々の反応条件で得られた尿素とホルムアルデヒドの反応終了後のpH値とオリゴマー及びオリゴマー/ゼラチン混合液の状態を示した。表から尿素とホルムアルデヒドの反応が80°C、1時間の場合、反応終了後のオリゴマー液は白く濁り、その時のpHは5.79まで低下した。この反応条件では、pHの降下に伴い不溶性のメチレン化合物が得られ、不透明になったと思われる。

次に反応条件が70°C、1時間及び60°C、2時間の場合、反応終了後のオリゴマー液は透明であるが、ゼラチンと混合後、濃縮すると白濁し不透明な溶液となった。この場合、反応終了後のpHは約6であるため、若干のメチレン化反応が起り、ゼラチンとの相溶性が悪くなったことが原因と考えられる。

反応条件が40,50,60°Cで1時間の場合、透明で均一な複合体の混合液が得られた。これらの結果から、反応を60°C、1時間以下の条件で行うと、最終pHが中性またはアルカリ性に遷移し、ゼラチンとの相溶性が良好な複合体が得られることがわかった。

#### 3.2 複合体の硬化挙動

得られた複合体のディスクキュアテストの結果を図1、2に、DSCによる硬化発熱曲線を図3に示す。熱硬化性樹脂は、オリゴマーを成形機内で加熱することにより、三次元化した硬化物が得られるため、再び溶融することはない。従って、加熱によるオリゴマーの流動性の変化、すなわち硬化特性を把握することが不可欠である。成形材料中のメチロール基は加熱によって縮合反応して三次元硬化するために流動性は加熱時間と共に低下する。そして、約10秒後には80mmの円板伸びを示し、その後円板伸びは一定になる。また初期の円板伸びは、尿素とホルムアルデヒドの反応温度が高くなるほど、また反応時間が長くなるほど低下する傾向を示した。

図3のDSCの結果から、反応が40°C、50°C、60°C 1時間から得られた複合体の硬化曲線は1つのブロードなピークを示す。しかし、それ以外の反応条件から得られた複合体の硬化曲線には極大を示すピークが2または3個存在し、複合体の相溶性が悪いことを示唆している。つまり、表で示したように、ゼラチン/オリゴマー水溶液が均一であれば、極大のピークは一つになるが、不均一系になると複数のピークが現れ、発熱量も小さくなる。これらの結果から、尿素樹脂を合成する条件が60°Cかつ1時間以下であれば、そのオリゴマーから得られる複合体の相溶性は良好であることがわかった。

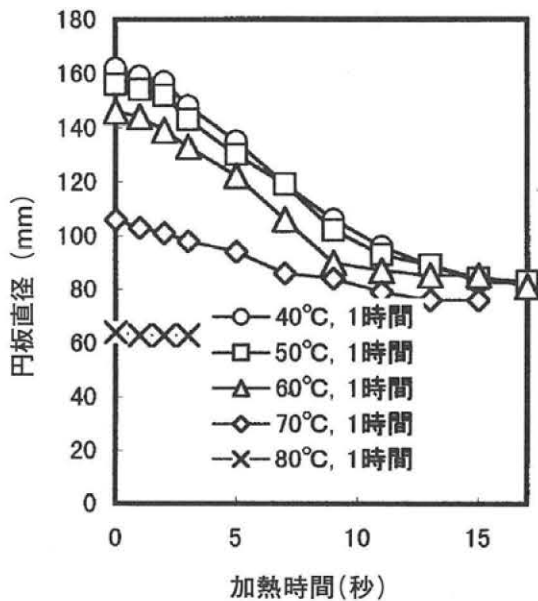


図1 尿素/ホルムアルデヒドの反応条件を変えて得られたゼラチン複合体のディスクキュアチャート (140°C)

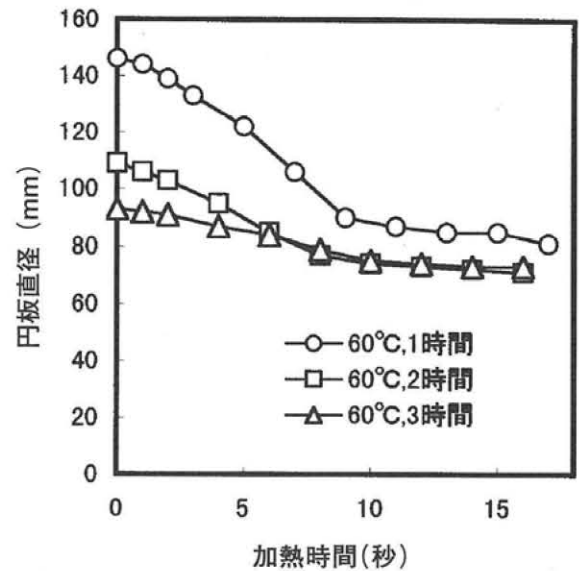


図2 尿素/ホルムアルデヒドの反応条件を変えて得られたゼラチン複合体のディスクキュアチャート (140°C)

#### 4. 結論

尿素とホルムアルデヒドの反応条件を変えて得られた種々のオリゴマーとゼラチン複合体を合成した結果、反応温度及び時間は60°C、1時間以上になると相分離した混合液が得られ、硬化ピークが分離することがわかった。一方、60°C、1時間以下の反応条件では、ゼラチンとの相溶性が良好な複合体が得られた。

#### 5. 文献

- 1) 井出文雄, “ポリマーアロイ設計” 工業調査会(1996)
- 2) 新保正樹, 越智光一, 日本接着協会誌, 16,7,271 (1980)
- 3) R.A.Pearson, A.F.Yee, J.Mater.Sci., 26,3828(1991)
- 4) C.B.bucknall, A.H.gilbert, polymer, 30,213(1989)
- 5) “高分子学会編” 熱硬化性樹脂のその加工(1969)
- 6) Fakirov S, Evstatiev M, Apostolov A: Colloid polym Sci, 274(4), 307(1997)
- 7) Kang De Yao, Mei Xuan Xu, Yu Yin, Jin Ying Zhao, Xiu Lan Chen: Polymer International, 39,333(1996)
- 8) N.A.Abdulmola, M.W.N.Hember, R.K.Richardson, E.R.Morris: Carbohydrate polymer, 31., 53(1996)
- 9) 安井三雄: 高分子化工, 37(6), 31(1988)
- 10) G.Xu and, E.Ruckenstein: J.Appl.Polym.Sci. 46, 683(1992)
- 11) 中本義章: 熱硬化性樹脂, 8(1), 1(1987)
- 12) 伊藤修, 元吉治雄: 和歌山県工業技術センター平成10年度研究報告, p 35

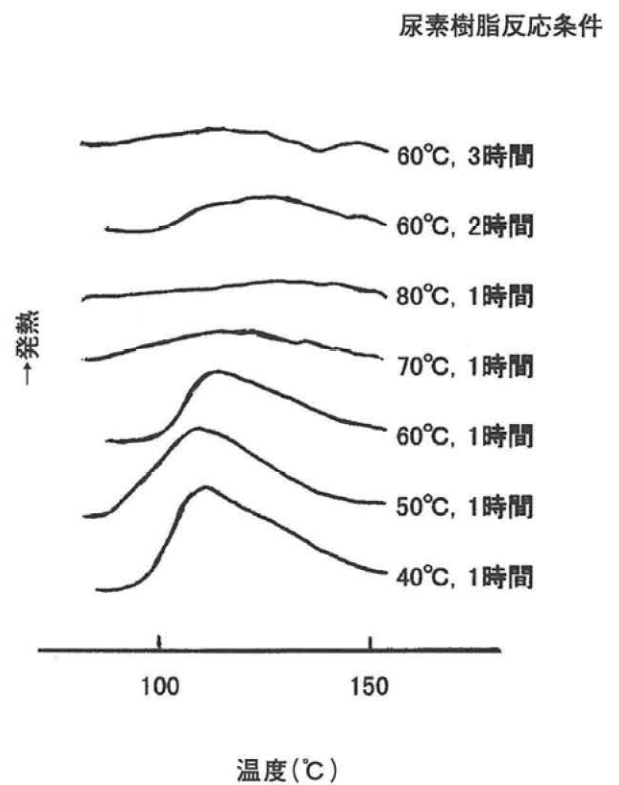


図3 複合体のDSC曲線

# 床革の堅ろう染色法に関する研究— 2

## 反応染料による染色堅ろう性の改善

田口義章\* 元吉治雄\*

### 要 旨

反応染料は、染色条件（温度・pHなど）が銀付きクロム革にとって過酷であるため、ほとんど使用されていない。先に、黒色反応染料を用いて、pH条件が床革の染色性に及ぼす影響を検討した。今回は、黒色で良好と認められた条件について、他の色でも同様の結果が得られるか検討した。その結果、本実験においても前処理pHに関係なく、染色pH10そして定着pH3に調整した染色革は、色濃度が大きき染色堅ろう性も良好であった。

### 1. 緒言

床革は、銀付き革のように仕上げで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する。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反応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。先に、pH条件が黒色反応染料の染色に及ぼす影響を検討し<sup>3)</sup>、前処理pHに関係なく、染色pH10・定着pH3.2の条件が、染色性および染色堅ろう性が良好となることを認めた。本報では、黄、赤そして青色反応染料について、黒色反応染料で良好と認められた染色条件に従って染色し、染色性および染色堅ろう性について同様の検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 試料革

床革のような起毛革は、線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>4)</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、前報同様に<sup>3)</sup> クロム鞣し銀付き中牛革をモデル試料革として用いた。試料革を、1.2mm にシェーピングしてからアセトン脱水した後、4.5cm×10cmの革片を採取し、ランダムに4枚1組（重量：約12g）として1実験に供した。

#### 2. 2 染色方法

反応性染料は、ピリミジン系のDrimarene Yellow K-3GL, Red K-4BL, Blue K-BL (Clariant社製)を用いた。染色は、前報同様<sup>3)</sup> 水温35℃で行った。染色条件は、前処理pHを無調整、7、10、染色pH10、定着pHを3.2（以後3と略す）、5、7にそれぞれ変化させ、表1に示す組み合わせで行った。

染色処方は、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して60分間回転しpH7またはpH10に調整。無調整の場合は200mlの水で60分間回転した。染色：100ml水、染料1g、硫酸ナトリウム3gで30分間回転。所定量の炭酸ナトリウムを添加して更に60分間回転し、pH10に調整。

定着処理：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、pH5またはpH7に調整。

水洗：200ml水で10分間を2回。

水切り：ろ紙に挟み3kg加重下に10分間静置。

乾燥：80℃で3時間。

味入れ：40℃・80%RHの条件下で24時間。

延伸：ろ紙に挟み、40℃/20MPa/2min加圧を2回

再乾燥：40℃で3時間。

#### 2. 3 染色性の評価

染料の染着率は、染色排液と水洗液について、分光光度計により、黄色は350-600nm、赤色は350-650nm、青色は350-750nmの吸光度を測定し、面積計算により染料残存量を求め、染着率(%) =  $100 \times \{ (添加量 - 残存量) / 添加量 \}$  を算出した。革の色濃度は、分光測色計により光源:D65、視野:10度、波長：黄色は450nm、赤色は550nm、青色は600nmにおける染色革の分光反射率(R%)から、 $K/S = \{ (100 - R)^2 / 2R \} / 100$  を算出した。

#### 2. 4 染色堅ろう性の評価

摩擦堅ろう度試験：クロックメーターを用いて乾燥、湿潤、酸性汗、アルカリ性汗を行った。洗濯試験：ド

表1 染色条件

試験No	目標pH		
	前処理	染色	定着
T1	—	10	3.2
T2	—	10	5
T3	—	10	7
T4	7	10	3.2
T5	7	10	5
T6	7	10	7
T7	10	10	3.2
T8	10	10	5
T9	10	10	7



ライクリーニングとウェットクリーニングを行った。  
耐光試験：紫外線カーボンアーク灯光を20時間露光した。試験は全てJISに基づいて行った。

革の変退色ならびに添付白布の等級の測定は、試験前後の革と添付白布を分光測色計により2.3の条件で測色し、試験前後の色差 ( $\Delta E^*ab$ ) を求め、それをJIS L0804およびJIS L0805に準じて換算した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 染色性の結果

染色性の結果を図1に示した。染着率が高く、濃色が得られる染色条件は、黄、赤および青色のいずれにおいてもT1, T4, T7であった。即ち、いずれの染料においても定着pHを3に調整することにより、高い染色性と濃色が得られることが認められた。なお、青色反応染料におけるT8とT7では、染着率が低いにもかかわらず、染色濃度が高くなるという結果になっている。

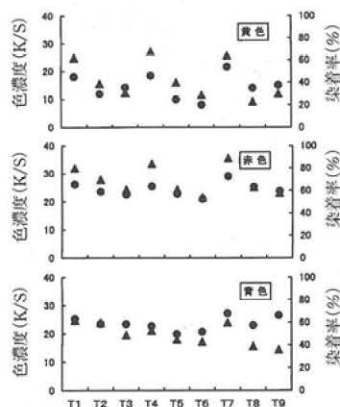


図1 染色性の結果

(●：色濃度、▲：染着率)

#### 3.2 染色堅ろう性の結果

摩擦堅ろう度試験の結果を図2, 3, 4, 5に示した。

乾燥摩擦は、黄、赤および青色においてT1, T4, T7の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・アルカリ汗の変退色は3-4級以上であった。湿潤における汚染は、T1, T4, T7の条件においても、2または3級であった。汗試験における汚染は、赤色において1-2級という結果が一部であった。しかし、その他においては2から3-4級の範囲であった。T1, T4, T7以外の条件で染色した革の摩擦堅ろう度が高いのは、染色性において染着率が低く、K/S値も低いためと考えられる。

洗濯試験の結果を図6, 7に示した。ドライクリーニングでは、赤色の変退色と黄色の汚染は全ての条件が4級以上であった。青および黄色の変退色は3級と低いものもあった。ウェットクリーニングでは黄、赤および青色の汚染は全ての条件が4-5級以上と非常に良好であった。変退色は3級以下と低いものも認められた。

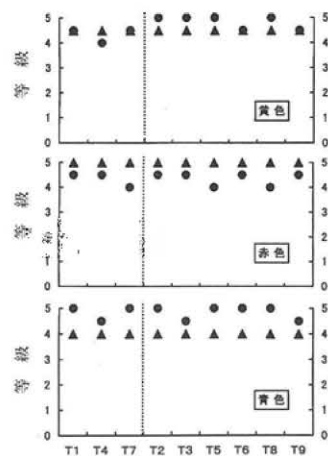


図2 摩擦堅ろう度試験(乾燥)結果  
(●：変退色、▲：汚染)

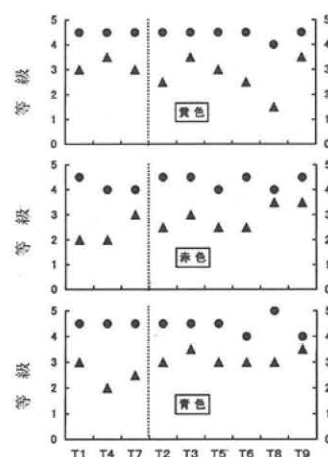


図3 摩擦堅ろう度試験(湿潤)結果  
(●：変退色、▲：汚染)

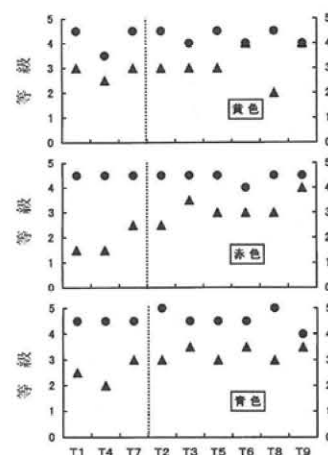


図4 摩擦堅ろう度試験(酸性汗)結果  
(●：変退色、▲：汚染)

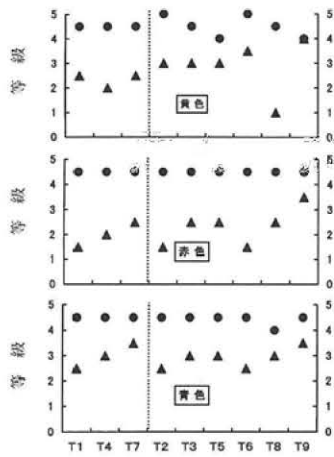


図5 摩擦堅ろう度試験（アルカリ汗）結果  
（●：変退色、▲：汚染）

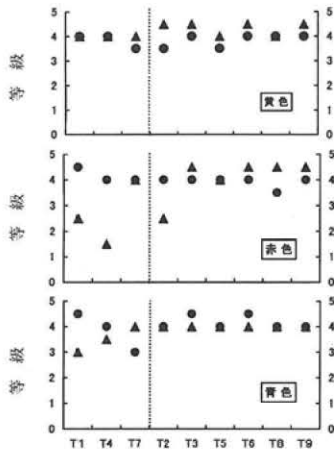


図6 ドライクリーニング試験結果  
（●：変退色、▲：汚染）

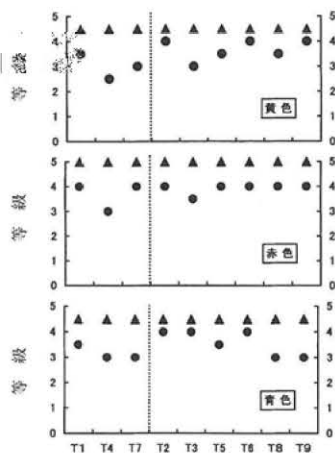


図7 ウェットクリーニング試験結果  
（●：変退色、▲：汚染）

耐光試験の結果を図8に示した。赤色の変退色は全ての条件で3級以上であった。青および黄色では2級以下と低い等級を示した。耐光性は、染色条件よりも染料の構造、即ち、光分解性に依存しているためと考えられる。

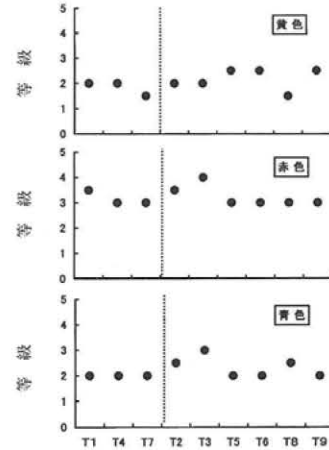


図8 耐光試験結果  
（●：変退色）

#### 4. まとめ

本報告では、先の黒色に引き続いて赤、青および黄色の反応染料について検討し、以下のことを認めた。

- 1) 前処理pHに関係なく、定着pH3の染色条件により、黒色染料と同様に染着率が高く濃色が得られた。
- 2) この条件で染色した革の摩擦堅ろう性は高い等級を示した。
- 3) 洗濯試験の変退色および汚染は、前処理pHの選定により高い等級が得ることができた。

今後、最適と認められた染色条件で半裁床革の染色試験を行い、実用化の予備的な検討を行う予定である。

#### 5. 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) 田口義章, 元吉治雄：和歌山県工業技術センター平成10年度研究報告書, P.38 (1999)
- 4) 白山琢持, 宇津木久芳, 上原孝吉, 岡村 浩：皮革化学, 33, 69(1987)



ノート



# 省尿素捺染加工技術 — 染料濃度変化と必要尿素添加量の関係

由良 好史<sup>\*</sup> 大萩 成男<sup>\*</sup> 解野 誠司<sup>\*</sup> 谷 正博<sup>\*</sup>

## 1.はじめに

セルロース系繊維のプリント加工では、多量の尿素が捺染糊中に固着助剤として添加されている。これらの尿素は加工後不要となり、排水中の窒素濃度の増加をもたらす。規制強化が想定される今日、関係各社における分別処理・他排水との混合希釈などの低減化努力は限界に達している。これまで、尿素使用量をその発生源で低減化することを目的として、1)捺染糊に添加される尿素の働き・吸湿効果、2)固着プロセス前における加工布の状態の影響等について検討してきた。本報告では、異なる染料濃度における安定発色のために必要な尿素添加量について検討した。

## 2.実験

プリントに常用される染料から、溶解度等の異なった4種を選択した。また、下記の条件で色糊を調製、常法により印捺・過熱蒸気(HT)処理・洗浄を行い、その発色結果から両者の関係について検討を行った。

### 2.1.試料作成

・使用染料

- 1) Cibacron Red P-B (C.I.Reactive Red 24)
- 2) Cibacron Blue P-3R (C.I.Reactive Blue 49)
- 3) Kayacion T.Blue P-NGF(C.I.Reactive Blue 15)
- 4) Kayacion Blue P-GR (C.I.Reactive Blue 5)

・染料濃度

0.1~4% (固形分相当) で5~6段階を設定

・尿素濃度

0~20%で4~5段階を設定

・固着条件

HT108℃×10分、染料2)については、湿度条件を変化させその影響を検討した。

### 2.2.発色性評価

分光測色計により反射率を測定し、各染料の最大吸収波長におけるK/S値を算出した。

## 3.結果

染料濃度および尿素添加量の異なる捺染布の発色性(K/S)を、図1に示す。最も染料濃度が高い場合(4%)、5~10%程度の尿素添加に

よる発色効果と安定性が認められる。それ以上の添加は、この固着条件においては、発色低下をもたらす。しかし、2%以下の染料濃度にあつては、同様の効果が認められない。こうした発色性と尿素添加量との関係は、全ての染料に共通した傾向である。図2は、HT固着における湿度条件を変化させたときの発色について、尿素添加量との関係を示したものである。固着環境湿度の低下に従って、尿素添加の効果が現れており、特に高染料濃度において発色効率と安定化に必要な尿素量の増加が顕著である。また、図1に示した捺染布の固着条件では認められなかった、染料濃度2%における発色にも尿素添加の効果が現れている。ただ、0.5%程度の染料濃度にあつては、こうした過酷な固着条件であっても、尿素添加の効果が認められない。

## 4.まとめ

染料濃度の増減により、安定発色を得るための必要な尿素量が変わることが確認され、湿度などの固着条件とも関連するが、染料濃度1%未満では現行尿素量の削減が可能と考えられる。また、尿素の作用機構に関しては、固着プロセスにおける吸湿・染浴の形成だけではなく、染浴内での染料溶解への寄与についても考慮する必要がある。

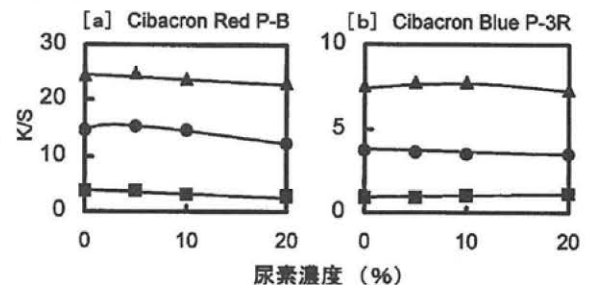


図1 HT固着による発色 (K/S) と尿素濃度との関係  
染料濃度 ▲ 4% ● 2% ■ 0.5%

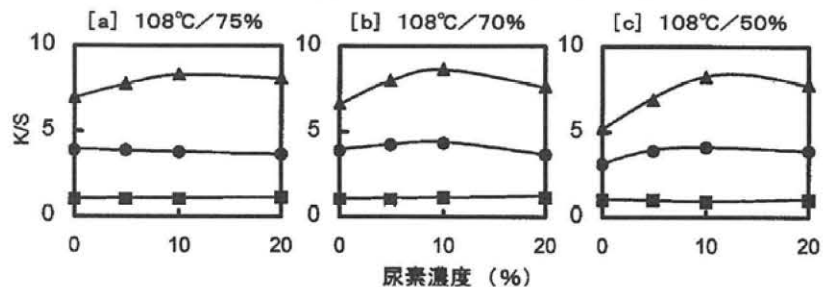


図2 HT固着 (湿度を変化させた場合) による発色 (K/S) と尿素濃度との関係  
染料 Cibacron BlueP-3R 染料濃度 ▲ 4% ● 2% ■ 0.5%

\*生活産業部

# ウメペクチン分解物のヒト前骨髄性白血病細胞由来細胞株HL-60の増殖に及ぼす影響

尾崎嘉彦<sup>\*</sup> 中内道世<sup>\*</sup> 山西妃早子<sup>\*</sup> 池本重明<sup>\*</sup>

## 1.はじめに

ウメ果実に含まれるペクチン質の生理的機能の開発についての研究の一環として、ウメペクチン質の酵素分解物がヒト前骨髄性白血病細胞より樹立されたHL-60細胞株<sup>1)</sup>の増殖に及ぼす影響についての検討を行った。

## 2.実験

1999年産ウメ果実(南高種)からペクチン質を酸熱水抽出し、市販のペクチン質分解酵素を作用させて、分解物を調製した。使用した酵素は pectinlyase (シグマ社製, *Aspergillus japonicus* 由来精製酵素)および polygalacturonase (合同酒精製 Pectinase-GODO, *Trichosporon penicillatum* SNO-3 株由来精製酵素)であり、polygalacturonaseを作用させる場合には、ウメペクチンにあらかじめ pectinesterase (シグマ社製 オレンジ果皮由来精製酵素)を作用させ、メトキシ基を解離させたものを基質とした。酵素反応後、HiLoad 16/60 Superdex 75 pgカラムを使用し、ゲル濾過による分画を行い、平均分子量の大きい順に、polygalacturonase分解物はPG-I, PG-II, PG-III, pectinlyase分解物はPL-I, PL-II, PL-IIIのそれぞれの画分を得た。

ヒト前骨髄性白血病細胞由来細胞株HL-60 (RCB 0041)は理研細胞バンクより分譲を受けたものを、10%FBS含有RPMI-1640培地中で、37°C, CO<sub>2</sub>・5%の環境で培養して、実験に用いた。1×10<sup>5</sup> cells /mLの濃度に細胞を播種し、3~4日毎に継代した。また、並行してマウス胎児線維芽細胞由来細胞株Balb/c 3T3-A31-1-1 (IFO50070)を用いて細胞毒性の評価を行った。

HL-60細胞は10%FBS含有RPMI-1640培地に懸濁し、96穴マイクロプレートに5×10<sup>3</sup> cells/wellとなるように播種した。またBalb/c 3T3-A31-1-1については、10%FBS含有DMEM培地に懸濁し、96穴マイクロプレートに3×10<sup>3</sup> cells/wellとなるように播種した。細胞懸濁液100 μLに対して、それぞれ5 μLのサンプルを加えて、37°C, CO<sub>2</sub>・5%の環境で3日間培養した後、細胞数の変化をMTT法<sup>2)</sup>により測定した。

## 3.結果および考察

Pectinlyaseによる分解物PL-I, PL-II, PL-IIIは培養液中の濃度が1000 μg/mLの場合には、いずれも

HL-60に対して20~30%程度の増殖阻害を示したが、それ以下の濃度では、ほとんど増殖に影響を与えなかった。また、Balb/c 3T3-A31-1-1に対しては、PL-II, PL-IIIで1000 μg/mLの場合に10~20%程度の増殖阻害を示したが、それ以下の濃度では、ほとんど増殖に影響を与えなかった。PL-Iは1000 μg/mLの場合にも殆ど増殖阻害を示さなかった。

一方、Polygalacturonaseによる分解物では、PG-II, PG-IIIは1000 μg/mLの場合に20~30%の増殖阻害を示したが、それ以下の濃度では増殖には殆ど影響を与えなかった。これに対して、PG-Iはいずれの濃度でも20%程度の増殖阻害を示した(図)。またBalb/c 3T3-A31-1-1に対しては、PG-I, PG-II, PG-IIIのいずれのサンプルも1000 μg/mLで20%程度の増殖阻害を示したが、それ以外の濃度では、殆ど増殖に影響を与えなかった。

PG-Iが有するHL-60増殖抑制効果はpolygalacturonase処理により発現するものなのか、あるいはその前段階のpectinesterase処理により発現したものかは、これまでの実験では結論づけることができない。この後さらなる検討が要求される。

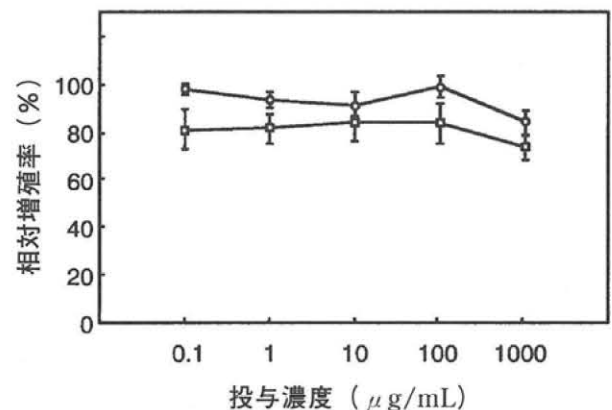


図 PG-IがHL-60およびBalb/c 3T3 A31-1-1細胞の増殖に及ぼす影響 (□, HL-60; ○, Balb/c 3T3 A31-1-1)

## 4.参考文献

- 1) Collins, S. J. *et al.*: *Nature*, **270**, 347 (1977).
- 2) Denizot F *et al.*: *J. Immunol. Methods*, **89**, 271 (1986).

\*生活産業部



# 無水コハク酸-エチレンオキシド共重合体存在下でのラクチドの開環重合

前田育克<sup>1</sup>, 前田拓也<sup>1</sup>, 山口和三<sup>1</sup>, 久保田静男<sup>1</sup>,  
中山敦好<sup>2</sup>, 川崎典起<sup>2</sup>, 山本襄<sup>2</sup>, 相羽誠一<sup>2</sup>

**緒言** 循環型社会構築を背景として、生分解性ポリマーへの期待が高まっている。軌を一にするように自然環境下での炭素サイクルの重要性が増し、天然資源の有効利用が叫ばれている。生分解性ポリマーであるポリ乳酸（ポリラクチド）は、天然由来のグルコースの発酵で合成される乳酸を原料とすることから、リサイクル型生分解性ポリマーとして脚光を浴びている。しかし、ポリ乳酸にも欠点が残る。例えば、柔軟性、加工性、生分解性などが乏しい。ポリ乳酸の改質は、やがて来るポリ乳酸の大量生産、大量消費に向けて重要な研究課題と言える。

一方、（無水コハク酸-エチレンオキシド）共重合体（PES）は、生分解性制御を目的に開発されたマクロモノマーで分子量3000から20000程度で、片末端に水酸基を、もう片末端にカルボエトキシ基を有するポリエステルである。<sup>1-2)</sup>

本研究は、ポリ乳酸の改質を目的に、PES末端の水酸基を重合開始点に乳酸の二量体であるラクチドの開環重合について検討した。

**実験** PESの合成法はすでに報告した。<sup>3)</sup>（分子量4000~7000, 組成 [E] / [S] =52/48,51/49モル%。）重合管にPES(1g)と所定量のラクチド(0.5~4g), 0.05gのオクチル酸スズを入れ、液体窒素中で冷却し減圧下で封かんした。重合温度110~170°Cで2.5~19hで重合させた。重合終了後、重合物をクロロホルムに溶解させ、濾過し、濾液をエバポレートし、石油エーテルにより沈殿させた後、沈殿物を真空乾燥させた。

**結果と考察** 各重合条件下での開環重合収率は、75~95重量%であった。比較的分子量ポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトルから、PESとポリラクチドとの連結部のメチルプロトンシグナルが観測され、合成ポリマーが両者のブロックポリマーであることが確認された。また、GPC曲線は、原料ポリマーのPESのGPC曲線と比較して高分子量側にシフトし、前述のことを裏付けた。各重合温度(110,145,170°C)で合成したポリマーのDSC曲線を図に示す。重合温度の上昇に伴い、重合時間を重合温度110と145°Cでは、結晶化(110°C前後)と結晶融解(140~160°C)のピークが観測された。また、

それぞれのピークはシャープであるのに対し、重合温度170°Cでは、結晶化及び結晶融解ピークがブロードとなり、しかも、融解ピークが低温側にシフトした。このことは、重合温度の上昇に伴い、エステル交換反応等が進行し、ブロック鎖長が短くなったことが原因と考えられる。また、重合温度110°Cでは、ラクチドの開環重合の進行に伴い、ポリラクチドの結晶化するため、重合系が不均一化する。重合温度145°Cでは、融解温度に近くなることから、均一系で重合が進行する。これらのことから、オクチル酸スズ触媒によるPES末端でのラクチドの開環重合は、140-150°Cで最も安定した状態で進行するものと考えた。

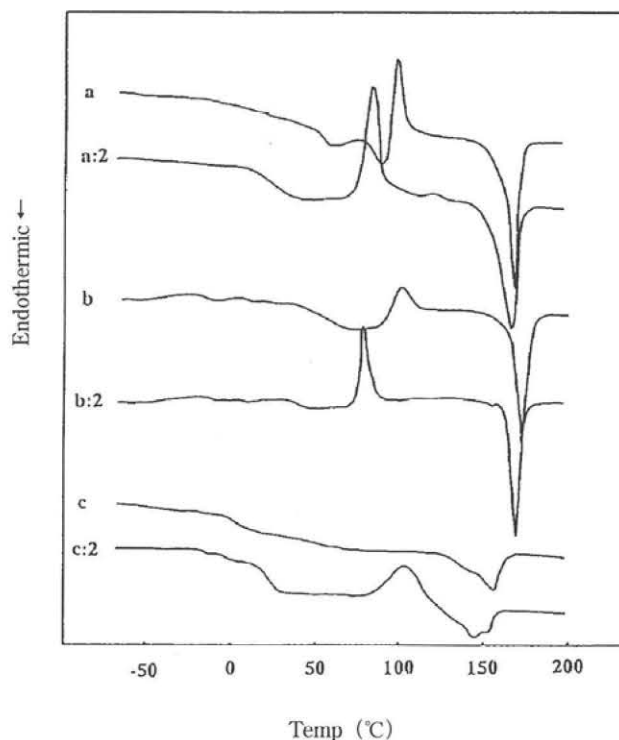


Figure. DSC scans of block copolymers:a;110°C,19h,b;145°C,5h,c;170°C,2.5h.(2;second run.)

## 参考文献

- 1) Y. Maeda, et al., Polym. J., 29, 836 (1997).
- 2) Y. Maeda, et al., J. Appl. Polym. Sci., 69, 303 (1998).
- 3) Y. Maeda, et al., Polymer, 38, 4717 (1997).

<sup>1</sup>材料技術部, <sup>2</sup>大阪工業技術研究所 有機機能材料部

# ゼラチン複合膜の複合改質—熱による改質

前田 拓也\* 前田 育克\* 中本 知伸\* 元吉 治雄\*\*

## 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との複合化が行われている。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への複合化効果が期待され、多くの研究がなされている。著者らは、GE乾燥膜の紫外線照射による改質<sup>1)</sup>およびGE・CH複合膜のアルデヒド蒸気による改質<sup>2)</sup>を試み、他の方法に対する利点を報告した。本研究では、食品、医薬用新規材料の開発を目的に、仕込量を調整したGE・CH複合膜を複合改質した膜の耐水性、接着性などの性状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。得られた複合膜を各温度 (60,90,120及び150℃) 1分間および10分間1tonでプレス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。

膜の耐水性、接着性は、30秒間水に浸漬した後紙の間に挟んで200gの荷重をかけ、膜と紙との接着の有無および膜の外観変化により調べた。膜の化学特性は、紫外線スペクトル測定器 ((株) 島津製作所製,UV220) による紫外線吸光度測定を行った。

## 3. 結果と考察

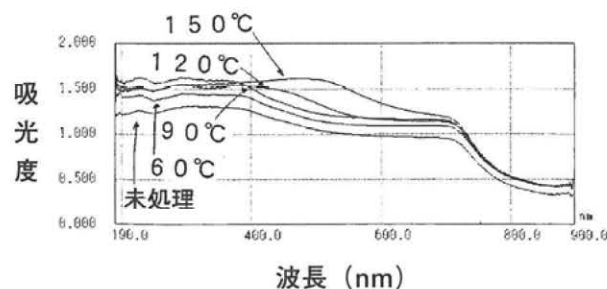
得られたGE・CH複合膜は、厚さがいずれも約0.2mmの透明な膜で、CH量が増すと濃黄色になる。GE・CH複合膜は、未処理では紙との高い接着性を示し、さらに、水に直ちに解けて耐水性が認められなかった。60および90℃で1分間プレスした複合膜は、外観、耐水性、接着性ともに変化は認められなかった。120および150℃で1分間プレスした膜は、赤褐色となり紙との接着性

が低下し、耐水性を発現した。CH単独膜は、60および90℃で1分間プレスでは、外観、耐水性、接着性ともに変化せず、120および150℃で1分間プレスでは、外観、接着性は変化しないが、耐水性は発現した。各温度で10分間プレスした複合膜は、60℃では変化が認められなかったが、90℃では、外観変化を伴わず紙との接着性が低下し、耐水性を発現した。熱改質によって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カルボニル基とアミノ基との間のメイラード反応による分子間架橋が起き接着性が低下し、耐水性が発現したものと考えられる。また、赤褐色化はメイラード反応およびGEの変成によるものと考えられる。

紫外線吸光度測定により90および120℃で改質した複合膜は480nm付近に特有のピークを持つことを認めた。これは、GE・CH間の水素結合およびメイラード反応による複合膜の変化と考えられる。

## 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、改質温度が複合膜に及ぼす紫外線吸光度変化 (プレス1分間)

# 二酸化チタン光触媒担持体の開発

今西 敏人\* 小畑 俊嗣\*\*

## 1. はじめに

本研究では、ゾルーゲル法によって、多孔質シリカゲルに二酸化チタン薄膜<sup>1) 2)</sup>を形成した、シリカゲル担持二酸化チタン光触媒を用い染色廃水の脱色について研究を行ってきた。しかし、光触媒を染色廃水の脱色に利用するためには、時間がかかるという問題があった。この光触媒について分析電顕で観察すると二酸化チタンはシリカゲルの表面層約100 $\mu$ mに存在しそれより内部には確認されず、担持体の中の二酸化チタンの比表面積は約50 $\text{m}^2/\text{g}$ であると推定できた。そこで、①シリカゲルの内部にまで光触媒を担持させる、②比表面積を増やす、を目標として効率を向上させるためシリカゲルへの二酸化チタンの担持方法について検討を行った。

## 2. 実験

### 2-1. シリカゲルの前処理

シリカゲルに二酸化チタンをコーティングする工程においてアナターゼタイプの二酸化チタンを得るために約500 $^{\circ}\text{C}$ での熱処理が必要となってくる。そこで、市販のシリカゲルに熱履歴を与えることで、その比表面積の変化について検討した。

### 2-2. コーティング

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、2-1で準備した4種類のシリカゲルを、コーティング溶液に浸せきして真空容器に入れシリカゲルからの気泡発生が無くなるまで真空に保持し溶液を含浸した。溶液から取り出して真空乾燥した後、大気中500 $^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱処理を行い薄膜を形成した。この操作を3回繰り返して行った。

## 3. 結果および考察

### 3-1. シリカゲルの前処理

500,600,700 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理したときのシリカゲルの比表面積の変化をを表1に示す。

表1. 熱処理温度とシリカゲルの比表面積

処理温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	未処理	500	600	700
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	650	550	500	300

### 3-2. コーティング

得られたシリカゲル担持二酸化チタン光触媒の比表面積を表2に示す。表1と比較すると前処理を行っていないものを除きコーティングの過程における比表面積の増減は見られなかった。これは、未処理のものは光触媒をコーティングするときの熱処理でシリカゲルが形状変化したためで、それ以上の熱履歴を前処理において与えていたものは、その後のシリカゲルの形状変化が無かったものと思われる。また、走査型分析電顕で観察したところ、未処理のものはその表層部でTiの分布が観察できたが、内部ではTiは分布していなかった。シリカゲルの表層にのみ二酸化チタンがコーティングされていると思われる。しかし、前処理を行ったものは、その内部にまでTiは分布していた。シリカゲルの前処理を行いコーティング液を真空含浸することで比表面積が約500 $\text{m}^2/\text{g}$ で内部まで光触媒をコーティングした担持体を得ることができた。

表2. 担持体の比表面積

前処理温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	未処理	500	600	700
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	550	550	500	300

しかし、反応染料(Blue5)を用いた染料の脱色実験では、脱色に要する時間は、比表面積に相関が見られずポア径による影響も受けられる結果であった。

## 4. 文献

- 1) 埴田 博史, 環境管理, Vol32, No.8 (1996)
- 2) 埴田 博史, 渡辺 栄次, 加藤 一実, 用水と廃水, Vol38, No.4 (1996)

\*材料技術部 \*\*化学技術部

# CCA処理木材のヒ素残留率に及ぼす加熱温度の影響

梶本武志

## 1.はじめに

CCA処理（クロム、銅、ヒ素加圧注入処理）された建築解体材が、土台だけで今後、20万m<sup>3</sup>排出される事が予想されている。<sup>1)</sup> 再利用あるいは、安全廃棄の必要性が高まってきている。多くの処理方法が検討されているが、<sup>2)</sup> 日本では、CCA処理木材の廃棄処理技術が確立されているとは考え難い。

CCA処理木材の熱に対する挙動は、不活性ガス中では、無処理木材と比べると、熱分解されやすく、炭化残さが多いという結果が得られている。<sup>3)</sup> 廃棄処理の手法として熱による減容化は一般的に行われている手法である。しかし、CCA処理木材を焼却すると、薬剤成分であるヒ素が大気中に揮散するおそれがある。大気中での燃焼挙動は、初期の段階でヒ素の揮散は終了し、残さ中に安定な形となって残存する事が報告されている。<sup>4)</sup>

そこで、今回は、ヒ素揮散を抑制するため、試料室を不活性ガス雰囲気として、CCA処理木材の燃焼にもなうヒ素残留率について検討を行った。

## 2.実験方法.

### 2-1.原材料.

原材料は通常に処理されたCCA処理木材（樹種：米ツガ、*Tsuga heterophylla* sarg.CCA2号）を、ウイレー式粉碎機にて粉碎し、ふるいの目の開きで1.68mm以下のものを使用した。また、重量減少率の比較のため、無処理木材（樹種及び粒の形状は上記と同じ）を用いて同時に加熱処理を行った。

### 2-2.加熱条件.

加熱には電気炉(HATA ELECTRIC MFG CO.Ltd 製)を用い、温度は300℃、600℃、800℃に設定した。室温から設定温度まで昇温し、到達した時点で加熱を終了した。試料室の雰囲気は、不活性ガス（窒素ガス、純度99.95%）とした。

### 2-3.ヒ素定量.

加熱後に得られた残さを、JIS A 9106 付属書木材防腐剤の吸収量の測定方法に従い、ヒ素を原子吸光分析装置（ジャーレルアッシュ製、水素化物発生装置を使用）で定量した。

## 3.結果と考察.

### 3-1.重量減少率

CCA処理木材及び無処理木材の重量減少率を図1に

示す。重量減少率は300℃ではCCA処理木材の方が、また800℃では無処理木材の方が大きくなっている事が確認できた。

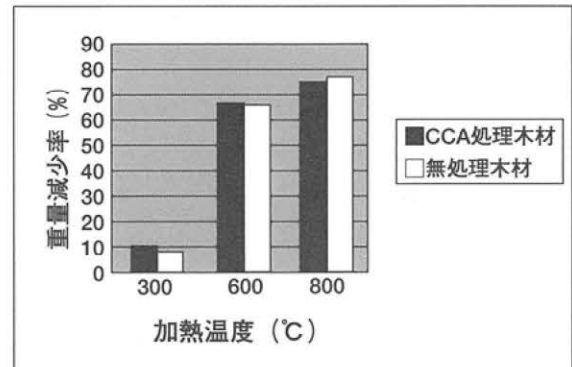


図1. 重量減少率

### 3-2.ヒ素残留率.

加熱温度別のヒ素残留率を図2に示す。大気中において800℃で燃焼実験を行った文献のヒ素残留率と比較すると、本実験の方が高い値を示した。不活性ガス中では木材自身の燃焼が抑制されたため、ヒ素残留率が高くなったのではないかと予想される。しかし、今回の実験では、加熱条件が昇温加熱であり、また、ヒ素全体の収支に基づく結果ではないため、さらに検討が必要であると考えられる。

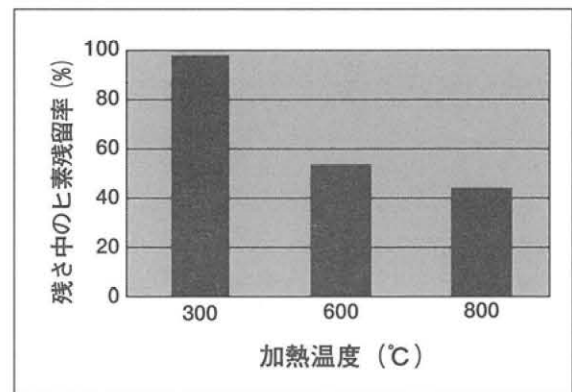


図2. 加熱温度とヒ素残留率との関係

## 4.文献

- 1) (社)日本木材保存協会, 保存処理廃材のリサイクル利用技術ならびに安全廃棄技術, P3-16. (1994)
- 2) 例えば, (社)日本木材保存協会: 第15回年次大会研究発表論文集, P43-54, (1999)
- 3) 平田利美: 木材工業, Vol44-6, P.14-17. (1989)
- 4) 西谷隆司ら: 大阪市立環科研報告, 平成5年度, 第56集, 46-52 (1994)

材料技術部.

# 酵素を用いた染料の脱色に関する研究

阪井 幸宏<sup>\*</sup> 中岡 元信<sup>\*</sup> 高辻 渉<sup>\*</sup>

## 1. はじめに

現在、染色工場における廃水処理は活性汚泥法による生物処理が多く取り入れられているものの、凝集剤による凝集沈澱や塩素系の薬品による脱色など化学処理も併用されている。今後、凝集沈澱でできた大量のスラッジや余剰汚泥が処理施設の問題等で処分できなくなる可能性があり、業界でもスラッジの処理や余剰汚泥のでない廃水処理技術が期待されている。また、化学薬品を大量に使うことによる工場やその周辺に悪臭がたちこめたり、人体や生態系への影響も懸念されている。そうした問題を解決するため、本研究では酵素による脱色を廃水処理の一工程に取り入れた処理法を検討している。

昨年までの研究でペルオキシダーゼ(Peroxidase)が染料の脱色に有用であることを報告した。そこで、遺伝子組換え技術を用いてこの酵素を大腸菌内で大量発現させ機能解析を行い、大量生産の可能性を探ることを目的とし研究を進めている。

今回は、2種類のペルオキシダーゼ様遺伝子がクローニングできたので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 菌株

クローニング用に *Escherichia coli* MV1184 JM109を、大量発現用に *Escherichia coli* BL21(DE3)を用いた。

### 2.2 ベクター

クローニング用にpUC119を、大量発現用にpET11aを用いた。

### 2.3 試薬

PCR(Polymerase Chain Reaction)用ポリメラーゼは TaKaRa Ex Taq (宝) を、制限酵素は *Bam*HI, *Eco*RI, *Nde*I, *Pst*I (宝) を、ライゲーション用試薬としてDNA Ligation Kit Ver.2 (宝) を使用した。

### 2.4 方法

すでに配列が明らかになっているペルオキシダーゼ遺伝子のDNA塩基配列をインターネット検索により入手し、その配列を元にPCR用プライマーを作成した(図1)。

Upper primer  
 1U TTCCAAGAATTCTAACATATGGGAAAGTCT  
 2U CCAAGAATTCTAACATATGACGAAGAACTACCCAA  
 3U ACGAGCTGCAGACATATGAAGTCTTTCCATCTC  
 4U CCCGAATTCGCACATATGGGTAGCCAGAGT  
 5U GAAGAATTCAGCATATGGCTCCCAAGGGTTTAA

Lower primer  
 1L CAAGGATCCCCTAAACGTTGCTTAGGCA  
 2L CAAGGATCCCCTAAACGTTGCTTAGGCT  
 3L TCAAGGATCCACAGCTTAAGCATCAGCAAA  
 4L CTATGGATCCTAATCCATTTAGATTG  
 5L AAAGGGATCCTTAGTTTATTAATCT  
 6L AAGCGGATCCAAITTAAGGCTCTCTC  
 7L AAGGGGATCCAAITTAAGGGTCTCTG

ACGTはヌクレオチドの塩基を表している。  
 A: アデニン, C: シトシン,  
 G: グアニン, T: チミン

図1 PCR用プライマー配列

\* 化学技術部

これらのプライマーを用いてPCRによりDNAを合成し、pUC119でクローニングを行った。さらに、大量発現用ベクターpET11aに必要領域を組み込んだプラスミドを構築し、*E. coli* BL21(DE3)に導入し大量発現用大腸菌を作成した。また、取得したDNA断片が目的の配列を有しているかの確認をDNAシーケンサーで塩基配列の決定を行っているところである。

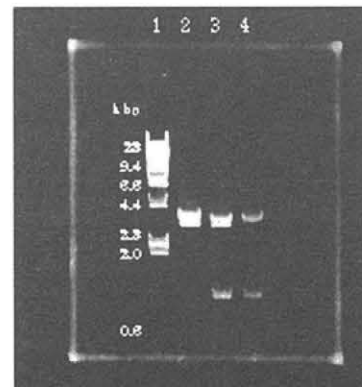
## 3. 結果と考察

インターネット検索したところ、目的の生物由来のペルオキシダーゼについて、8つの酵素の全塩基配列が報告されていた(表1)。

	DNA塩基数 (bp)	アミノ酸残基数 (aa)	Upper primer	Lower primer
Ascorbate peroxidase	753	250	1U	1L
Ascorbate peroxidase (Apx1)	753	250	2U	3L
Ascorbate peroxidase (Apx2)	753	250	1U	2L
Peroxidase (GMIPER1)	1065	354	3U	4L
Peroxidase (PC7)	993	330	4U	5L
Cationic peroxidase 2 (Prx2)	996	331	5U	6L
Peroxidase (Prx2b)	1011	336	5U	7L
Peroxidase (Ep)	2983(1059)	352		

表1 検出したペルオキシダーゼ

上記8つの酵素のうち7つ(上から7つ)の遺伝子を取得するためPCRを行ったところ、2つの遺伝子を含むと思われるDNA断片が取得できた(図2)。



レーン1: サイズマーカー( $\lambda$ /HindIII)  
 2: pUC119/*Bam*HI  
 3: pUC119-Prx2/*Bam*HI+*Eco*RI  
 4: pUC119-Prx2b/*Bam*HI+*Eco*RI

図2 1%アガロース電気泳動結果

これらのDNA断片をpUC119とpET11aを用いてクローニングし、塩基配列決定用プラスミドと大量発現用プラスミドを構築した。現在、塩基配列の決定を行っている最中である。



# 産業用CTスキャナによる三次元測定技術に関する研究

## — 断層像の寸法測定精度 —

古田 茂, 坂下 勝則

### 1. 緒言

産業用CTスキャナ(東芝FAシステムエンジニアリング(株)TOSCANER-24200AV:以下CT)は物体を破壊することなく任意の位置の断層像を得る装置である。これは物体を透過したX線を検出し、人が直接観察できない製品や部品の内部を画像化するもので、欠陥・異物検出や寸法測定ができる。X線透過量は物体の材質と密度及び厚さにより異なるため、CTの断層像から寸法測定する場合、撮影条件および画像表示の最適な設定が必要となる。そこで、材質及び形状の異なる試料をCTで撮影し、寸法測定精度の検討を行ったので報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 段差試料

鋼(S45C)、黄銅(C3604)、アルミニウム(A5052)の棒材を旋盤で外径10~70mm(10mmピッチ)に段差加工した。次に、細穴放電加工機で試料の中央に0.3mmのホール加工を行った。この試料をCTで撮影し、ホールの検出と外径測定を行う。また外径は三次元測定機(株)ミットヨ製FJ704)でも測定し、CTとの測定値の差を誤差とする。

#### 2.2 ホール径測定試料

金属・木材・樹脂など19種類の材料にボール盤と細穴放電加工機で、直径1,2,5,10,15mmのホール加工を行った。これらの試料をCTで撮影し、ホール径と外径の寸法測定を行う。また、三次元測定機及び万能投影機でも測定し、CTとの測定値の差を誤差とする。

#### 2.3 CTでの寸法測定

CTでの寸法測定は、撮影した断層像で階調レベルと範囲を設定し、目視によりマウスで境界をクリックして行う。なお、すべての寸法測定値は5回測定の実値と最大値を省いた3個の平均値とする。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ホールの検出と外径測定誤差

図1に段差試料のホール検出と外径測定誤差を示す。0.3mmのホール検出では、鋼・黄銅がφ60mmまで、アルミニウムが最大のφ70mmまで確認できた。外径測定誤差では正方向がアルミニウムのφ30で

+0.39mm、負方向が鋼のφ70mmで-0.51mmとそれぞれ最大であった。外径が大きくなるに従い、負方向誤差が大きくなる。これは外径が大きくなるとX線の透過量が減少し、CT値が低くなり、同じ階調レベルと範囲では試料の表示が暗くなるためと思われる。

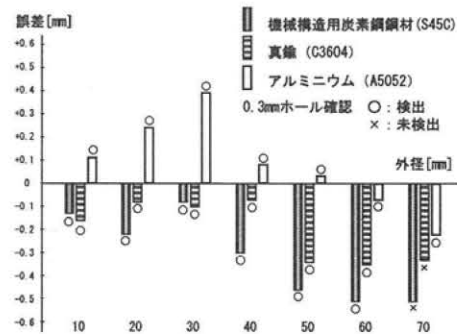


図1 ホールの検出と外径測定誤差

#### 3.2 ホール径測定試料の寸法測定誤差

図2にホール径測定試料の寸法測定誤差を示す。寸法測定誤差は、19種類すべて±0.4mm以内であった。

ホール径が大きくなるに従い、正方向に誤差が移動する傾向となった。これはホール径が大きくなると肉厚が薄くなり、X線の透過量が増え、CT値が高くなり、同じ階調レベルと範囲では明るく表示されるためと思われる。CTでの寸法測定では、階調レベルと範囲の設定により、画像の明るさが変化し、境界が移動するため測定寸法が異なる。このことから、さらに測定精度を高めるためには、より最適な表示設定が必要である。

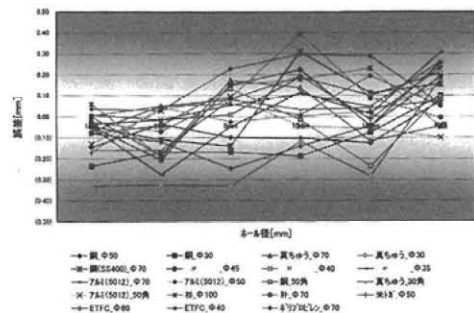


図2 ホール径測定試料の寸法測定誤差

以上、各種試料を産業用CTスキャナを用いて撮影した結果、以下のことがわかった。

- (1) 金属の内部欠陥(0.3mmホール)検出限界
- (2) 各種材料19種類のホールと外径の寸法測定精度

\* システム技術部 機械システム担当



# 狭帯域動画像通信法に関する研究

## —画像QoS設定機能の開発—

井口信和\*

### 1. はじめに

本研究では、狭帯域回線上での動画像通信のための画像QoS設定機能（以下、本機能）を開発した。開発した機能では、一画面を注目領域と非注目領域に分け、それぞれの領域について異なるQoSを設定する。本研究では、変化の大きな画像に対応するために、条件付画素補充方式の設定をQoSの項目とする。開発した機能により、変化の大きな画像による観察においても、注目領域の画像のQoSを確保した狭帯域回線上での動画像通信が可能となる。この機能をビデオツールに実装し、機能を評価するための実験を行った。実験結果より、開発した機能が良好に働き、狭帯域回線上での動画像通信に有効であることを確認した。

### 2. 画像QoS設定機能

本機能は、注目領域と非注目領域について、異なる設定の条件付画素補充方式を適用する機能であり、一画面中に異なる設定の条件付画素補充方式による画像を混在させて転送することが可能となる。本研究では、それぞれの領域に対して以下のように条件付画素補充方式を設定する。注目領域については、変化の大きな部分が重要な情報である場合が多いので、ビデオ会議ツールなどと同様な設定の条件付画素補充方式で転送する。つまり、変化の大きな部分は有意画像として転送する頻度を上げるが、変化の少ない部分は非有意画像として転送する頻度を下げる。一方、非注目領域に関しては、変化の大きな部分が観察に不要であると受信側が判断した場合、変化の少ない部分は転送するが、変化の大きな部分は転送しないようにする。以上により、注目領域のQoSを維持した画像転送が可能となる。条件付画素補充方式は、インターネットでのビデオツールとして広く利用されているvic, nv, CU-SeeMeなどに実装されている画像符号化方式である。

本機能の動作は、受信側からRTP(Real-time Transport Protocol)によってコントロールされる。RTPには、RTPとコントロール用プロトコルであるRTCPが含まれている。本研究では、コントロール情報を管理するRTCPを用いて受信側からQoSを制御する。具体的には、受信側のユーザがコントロールインターフェイスを操作すると、その設定内容がRTCPによって、

受信側から送信側ビデオツールに通知される。送信側ビデオツールでは、その設定内容に応じたQoSを設定する。

### 3. 機能の評価

開発した機能をビデオツールに実装し、本機能の実用性と有効性の確認を目的として、実験を行った。帯域、フレームレートおよび受信側に表示されるまでの表示時間について、vicおよびこれまでに開発した注目領域のみ詳細機能（以下、詳細機能）と比較し、評価した。観察の対象には、オプティカルエンコード部分に亀裂の発生したサーボモータを用いた。サーボモータを分解し、亀裂が確認できるまでの様子を撮影した。

表1 帯域とフレームレート

	本機能	vic	詳細機能
帯域(kbps)	54.2	57.6	55.6
フレームレート(fps)	4.0	2.3	3.9

表2 表示時間

	本機能	vic	詳細機能
表示時間(sec)	2.0	4.5	2.0

実験結果より、本機能の実装は詳細機能と同程度の効果があることが分かった。また、非注目領域の変化の少ない部分が注目領域と同じ画質によって観察できることに関して利用者から良好な評価を得た。

### 4. まとめ

本研究では、狭帯域回線上での動画像通信のための画像QoS設定機能を開発した。この機能をビデオツールに実装し、実験を行った。実験結果より、提案した機能が有効に働き、非注目領域に動きの大きな対象が含まれていても、その部分を転送しないことで、注目領域の画像のQoSを確保した狭帯域回線上での動画像通信が可能となることが示された。本機能は、これまでに開発してきた機能と組み合わせることで利用することができるため、観察内容や場面に応じて、本機能と既に開発した機能とを使い分けることによって、より多くの分野への対応が可能となる。

(本研究は基本技術研究開発事業として実施した。)

\*システム技術部



---

---

平成12年7月31日印刷

平成12年8月3日発行

**和歌山県工業技術センター研究報告（平成11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 有限会社 阪口印刷所**

TEL (073) 431-5517

---

---



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋  
和歌山県工業技術センター