

平成2年度

研究報告

REPORT OF THE INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER
OF WAKAYAMA PREFECTURE

技術情報別冊



未来に結ぶ技術の架け橋
Technoridge to the future

和歌山県工業技術センター

工業技術センター研究報告の発刊に際して

当センターでは、従来の依頼分析対応中心の工業技術センターから技術指導・研究開発中心の提案型の工業技術センターとすべく諸種の現代化・充実に努めてきております。

職員の研究は、いわゆるプロジェクト研究（中小企業庁・日本自転車振興会補助を受けた大型研究）、産官共同研究（平成２年度よりスタート、公募によって企業と共同して２年間以内に試作品をつくる）、経常研究に大別されます。

なお、平成３年度からはこれらに加えクリエイティブ・リサーチ（所員の提案に基づき従来行っていない分野の研究を将来の糧として週に１日さくようなイメージ）を開始しました。

従来研究報告は当センターのいわゆる年報の中の一部を構成する形でまとめられていましたが、研究重視の中、その実態を皆様にお伝えすべく又、成果発表会等での利用の便等も考慮し、今回から研究報告を独立した形で発刊することといたしました。

本小冊子が皆様方企業と私ども工業技術センターなかんずく個々の職員をつなぐよすがの１つとなり新たな相互交流が生まれであることを期待いたします。

平成３年９月

和歌山県工業技術センター

所長 横 山 勝 雄

目 次

A T F K（メリヤス生地編立フレキシブル生産システム）に関する研究	1
－多給糸編機による自動度目調製装置の開発－	
上川二三雄 岡本 良作 角谷 秀昭 平田 重俊 山本 芳也	
C G プリント加工支援システム	6
大萩 成男 田村 禎男 中岡 元信	
再織製織自動化研究（概要）	10
戴内 武 角谷 秀昭 平田 重俊 神前 寿	
端末機のデザイン検討	11
由井 徹 山本 芳也	
家具デザインの提案	14
北口 功	
木材加工技術に関する研究（概要）	15
－木材加工における接合法に関する研究－	
浦野 健三 平田 重俊	
皮革の染色技術改善に関する研究Ⅱ	16
－酸性染料及び含金属染料による床革の染色堅ろう性改善試験－	
谷 正博 元吉 治雄	
ウェットホワイトの副産物利用に関する研究Ⅱ	22
－酸性域での脱アルミニウム条件の検討－	
元吉 治雄 谷 正博	
ドライホワイトの製造条件に関する検討	26
由良 好史	
ウェットブルーの実用化試験Ⅹ	30
元吉 治雄 石原 矩武	
皮革の風合い改善（国際的に通用する皮革素材の研究開発）	31
－市販革の機械的性質－	
石原 矩武 由良 好史	
省クロム鞣し実用化試験	32
元吉 治雄 石原 矩武	
低温プラズマを利用した繊維の耐久性難燃加工	33
久保田静男 伊藤 修	
アミノホスファゼン化合物の合成及びエポキシ樹脂硬化剤への応用	37
久保田静男 伊藤 修 前田 育克	

尿素樹脂—ジメタクリレート系ポリマーアロイの合成（概要）	41
伊藤 修 久保田静男	
カリックスアレーンの機能化に関する研究：	
アゾカリックスアレーンのソルバトクロミズム	42
野村 英作 谷口 久次	
カリックスアレーンの誘導体に関する研究：	
タコ型カリックスアレーンを触媒とするエステル生成反応（概要）	45
谷口 久次 川口 章一* 大辻吉男**	
梅酒の高品質化に関する研究（１）	46
—最適発酵条件の検討—	
高辻 渉 池本 重明 坂口 幸平*** 南 広己	
梅酒の高品質化に関する研究（２）	49
—梅果汁からの酵母の分離—	
池本 重明 高辻 渉 坂口 幸平*** 南 広己	
清酒中に残存するグルコアミラーゼの除去に関する研究	51
—キトサン樹脂によるグルコアミラーゼの吸着—	
高辻 渉 吉田 弘之****	
メリヤス針曲がり修正機の開発	54
前田 裕司 藪内 武	
画像処理に関する調査研究	58
石野久美子 前田 裕司	
視覚処理技術による外観検査システムの研究	60
—パソコンを利用した傷検査装置用画像処理プログラム—	
松山 浩 岡本 良作	
ゴムリングの外観システムに関する研究（概要）	63
—パソコンを利用した画像処理の開発環境の構築—	
岡本 良作 松山 浩	
ニューセラミックスの評価技術研究	64
田口 義章 澤田 俊彦 小畑 俊嗣	
セラミックス原料の調整法の研究	67
小畑 俊嗣 澤田 俊彦	
素材加工における高度表面処理技術の研究	70
—金属と皮膜の接合—	
田口 義章 岩鶴 昭	
ベルトコンベヤーのプーリー破壊原因の一考察	73
中村 嵩	
* 三木理研工業 (株) ** 大阪府立大学	
*** 木の国酒造(株) **** 大阪府立大学	

ATFK（メリヤス生地編立フレキシブル生産システム）に関する研究

ー多給糸編機による自動度目調整装置の開発ー

システム技術開発プロジェクトチーム 上川二三雄、岡本 良作、角谷秀昭
平田 重俊、山本 芳也

要 旨

丸編生地製造業界において、編目度目の設定作業は熟練のいる大変重要な仕事である。システム技術開発事業の一環として丸編機による度目調整を自動的に行うシステムの開発を実施した。

本年度は、セントラルステッチ方式の丸編機を利用した度目調整方法についての開発を実施した。試作に係るシステムは、アイロクオリティプリー径変更装置、セントラルステッチカムルン駆動装置、給糸張力表示装置およびコントロール部から成り、編目長を指示するとアイロクオリティプリー径を自動的に調整し、カム位置を給糸張力値をもとに自動調整するものである。

このシステムを使用して編成した結果、2本のアイロテープを使用したにも関わらず、度目設定の基礎となる編み込み長の設定が簡単にかつ正確に行えることがわかった。

1 はじめに

NIES 諸国の台頭により、本県ニット業界は高付加価値製品の生産、多品種少量生産体制を余儀なくされている。それに対するため、工程の合理化、システム化が重要であるとともに編成作業等の自動化が望まれている。しかしながら、編立工程のほとんどが技術者の経験と勘に頼っているのが現状である。例えば、度目調整作業、検反作業等は、大変時間と熟練のいる工程であり、自動化、省力化が望まれるところである。

本研究は、これらに応えるための自動度目調整システムの開発を目標としている。前報においては、コース密度、ウェール密度とループ長の関係、ループ長とアイロテープ送り量の関係、カム位置と給糸張力の関係、ループ長、給糸張力と風合い値の関係を予めコンピュータに入力しておき、キー入力された密度、給糸張力および許容範囲により、自動的にアイロテープによる給糸量を調整するシステムを報告した⁽³⁾。本年度は、全給糸口の移動を可能にしたセントラルステッチカムを有する編機を使用して多給糸口による自動度目調整シ

ステムの開発を実施した。なお本システムは、実用に即した物にするためアイロテープを2本使用する様にした。

2 開発目標

本システムの開発にあたり、以下の条件を目標にした。

1) 編機を運転しながら、クオリティプリーの径を変更することができる。

すなわち、クオリティプリー径を変更すると、糸張力、アイロテープ張力を一定に保ちながらステッチカムが連動する。

2) モータードライブにより、スイッチ操作で簡単にクオリティプリー径を設定できる。クオリティプリー径の設定はデジタル表示する。

3) 知りたいデータをデジタル表示する。

すなわち、編機1回転当りの給糸量、累積給糸量、クオリティプリー径、編機回転数、編機累積回転数等を表示する。

4) クオリティプリーを2個以上使用可能とする。

5) プリーの最小直径を90mmとする。

6) 張力が適正値を逸脱すると警告すると共にそれにより、カム位置の変更を行う。
7) 将来のトータルシステムへの対応のためパソコンへの通信機能を備えておく。

3 システムの構成

試作機器の構成は、図1に示すように、自動速度調整コントロールユニット、テープ速度調整装置（アイロテープクオリティプリー径変更装置）、アイロテープ、給糸張力表示装置、セントラルステッチカムリング、及び駆動装置から成っている。

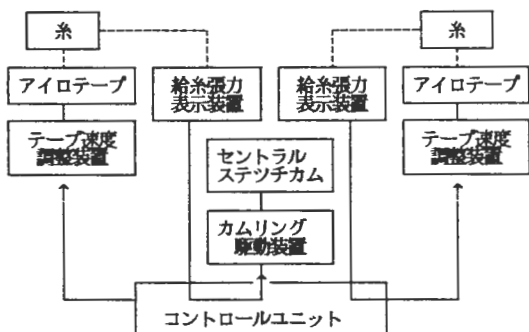


図1 システムの構成

4 使用機器

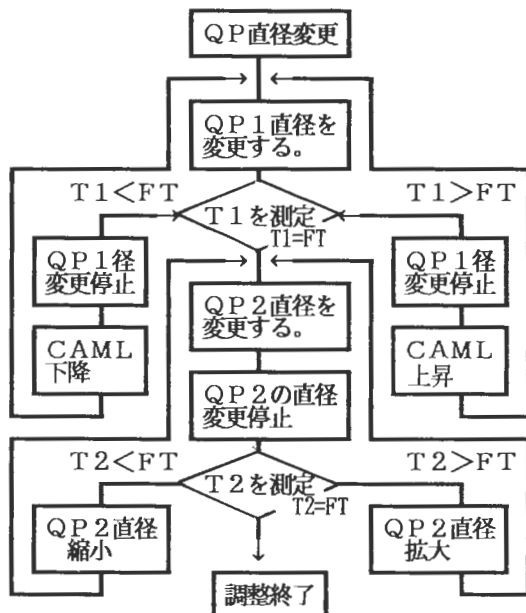
福原精機製作所製丸編機3FA（セントラルステッチ方式20G.給糸口30.アイロテープ2本使用）に、試作機器を取り付けた。

5 度目調整方法

本システムによる度目調整の方法を概説する。図2に度目設定手順を示した。

図1の様に本システムには、2組のアイロテープ、アイロクオリティプリー、張力表示装置を有している。まず、度目を粗くする場合、クオリティプリー1の直径を大きくする指示または編機1回転当りの糸長を長くする指示をコントローラを通じて入力する。すると、クオリティプリー1が徐々に回転して径を大きくする。その結果、給糸張力が減少し、張力表示装置の過小領域へ入る。次に、セントラルステッチカムリングが下降して、給糸張力を増大させて張力表示装置1が適正値になるまで移動する。その場合、張力表示装置2は、クオリティプリー2に依存する糸群の給糸張力の影響で過大領域を表示しているのでクオリティプリー2は直径を徐々に大きくし

て、張力表示装置2の適正値を呈するまで変化させて調整する。この動作を順次繰り返し、調整を終了する。



QP1: クオリティプリー1
QP2: クオリティプリー2
T1: 張力表示1
T2: 張力表示2
IRO1: アイロテープ1
IRO2: アイロテープ2
CAML: カムリング
FT: 適正編成張力

図2 度目調整手順

6 各ユニットについて

6-1 アイロプリー径調整装置

本装置は、速度制御機構部とテープの張力補正機構部から成っている。速度制御機構部は、クオリティプリーの上蓋と下蓋を制御モーターで駆動する差作動ギア機構にて相対的に回転させてテープの作業径を変更させ、これにより送りテープ速度を変更させて給糸速度を変える機構としてゐる。また、テープ張力の張力補正機構部は、クオリティプリーに連動してクオリティプリーの作動径の変化により生じたテープの張力の変動を補正するように構成されている。その概要は写真1に示す通りである¹⁾。



写真1 アイロクオリティブリー径調整装置

6-2 給糸張力表示装置⁽²⁾

本装置は、針に給糸される糸の張力に応じて給糸具を変位させる給糸具変位部と、変位を電気信号として取り出す給糸具変位検出部と検出部から出力される検出信号を受信して糸張力を表示する給糸張力表示部と、張力の過大もしくは過小を知らせる給糸具変位検出部の検出信号を受信して張力を正常値に復帰させるための指令信号を発生する制御部と、制御部の指令信号に基づき編成中の編糸の張力を正常値に補正する編糸張力補正部とを備えている。給糸張力変位検出部は図3に示すように鋼線ばね製のアームの基端部にねじりばね部を一体的に形成し、このねじりばね部の端部を固定しており、アームの先端に環状の糸ガイドを取着して構成している。編糸の張力に応じて下方へ弾性変形し、正常な張力の時にはほぼ水平にたわみ過大張力になると下方へたわむ。変位検出部はアームの中間部に小型の永久磁石を取り付け、永久磁石の軌動と対応する部位にこれに反応する複数個の検出用ホール素子を列設してある。正常な張力の場合、中間部のセンサーが反応して正常を知らせる検知信号を出力し、張力が過大の場合、

下方に位置するセンサーにより知らせるものである。

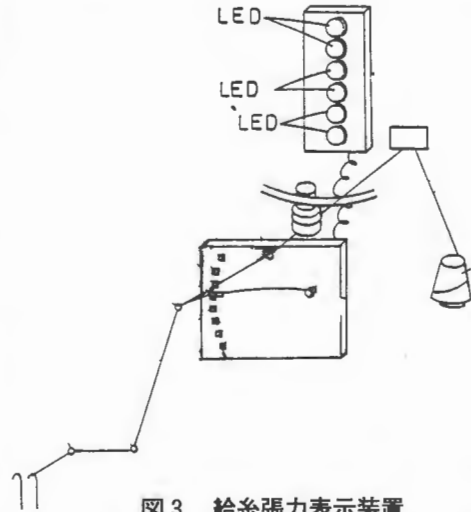


図3 給糸張力表示装置

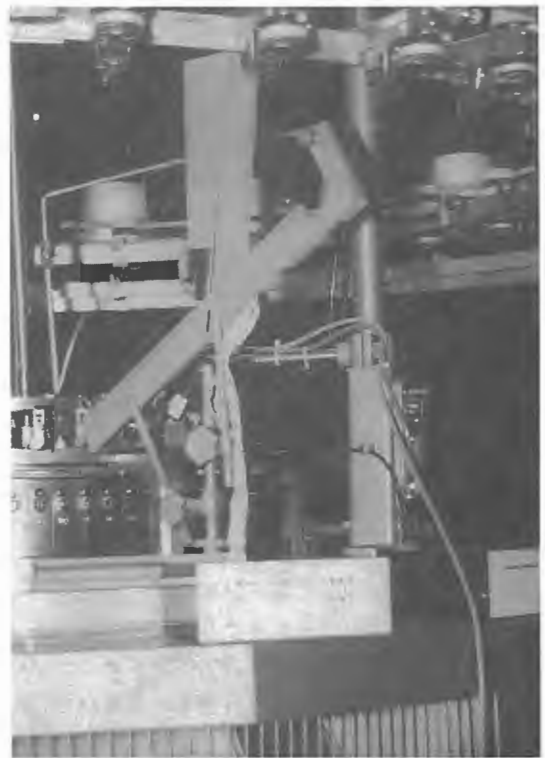


写真2 給糸張力表示装置

6-3 セントラルステッチカムリング駆動装置⁽⁴⁾

本機のセントラルステッチ方式は、30 給糸の編目度目制御のためカムリングを垂直方向に最大 0.7 mm 上下に移動させることにより針が連動して同方向に移動可能な機械機構からなっている。

アクチュエーターにリバーシブルモーター (ORIENTAL, MOTOR-3 PK 15 GK-42) をもちいて、アジャストスクリューの正転、逆転の制御をコントロールユニットから行えるようにしている。本装置の概様は写真3に示した。



写真3 セントラルステッチカムリング駆動装置
6-4 コントロールユニット

写真4に本装置の概様を示した。本装置は、アイロクオリティプリーからの信号、カムリングへの信号、給糸張力表示装置からの信号等の制御とコントローラー表示及び操作部から成っている。

図4の表示に関するチャートに示すように、パネル上に、編機回転数 (rpm)、回転数累積 (回)、給糸量/回転 (m)、累積給糸量 (m)、クオリティプリーの選択 (1, 2, 3, 4)、クオリティプリー径設定スイッチ、クオリティプリー径セットスイッチ、クオリティプリー径マニュアル操作スイッチ、クオリティプリー校正スイッチ、累積リセットスイッチ、ステッチカム位置マニュアル操作スイッチ等から成っている。

7 編成

本システムを使用して編成試験を実施した。

30/1 綿糸によりアイロクオリティプリー1および2主導で編成した結果、アイロクオリティプリー径に3目盛りから5目盛りの差異が見られた。また、それにつれて、プリー1で供給される糸長とプリー1で供給される糸長の間にも差異が認められた。この原因は、2つの給糸張力表示装置の検出能力の差に原因しているのではないかと考えられる。写真5は、本システムで編成した生地の一部である。



写真4 コントロールユニット

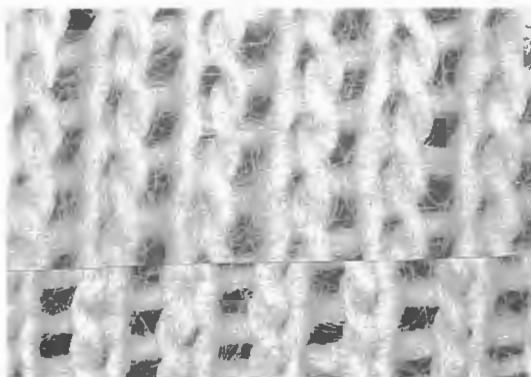


写真5 密度大、小の生地

8 おわりに

本システムは、先に開発した1給糸口編機による自動目調整装置をもとに30口編機についての自動目調整システムを開発した。セントラルステッチカム方式を採用すること、給糸張力をカム位置決定の指標とすることで簡便なシステムにすることができた。熟練者でなくても簡単に度目の調整を行うことが可能となった。しかしながら、2つのプリーのバラツキの原因と思われる張力センサーの改良等問題点が多く残されている。本

研究は、本システムをパソコンから制御できるようにし、将来の全自動編成工場へとつなげていきたい。

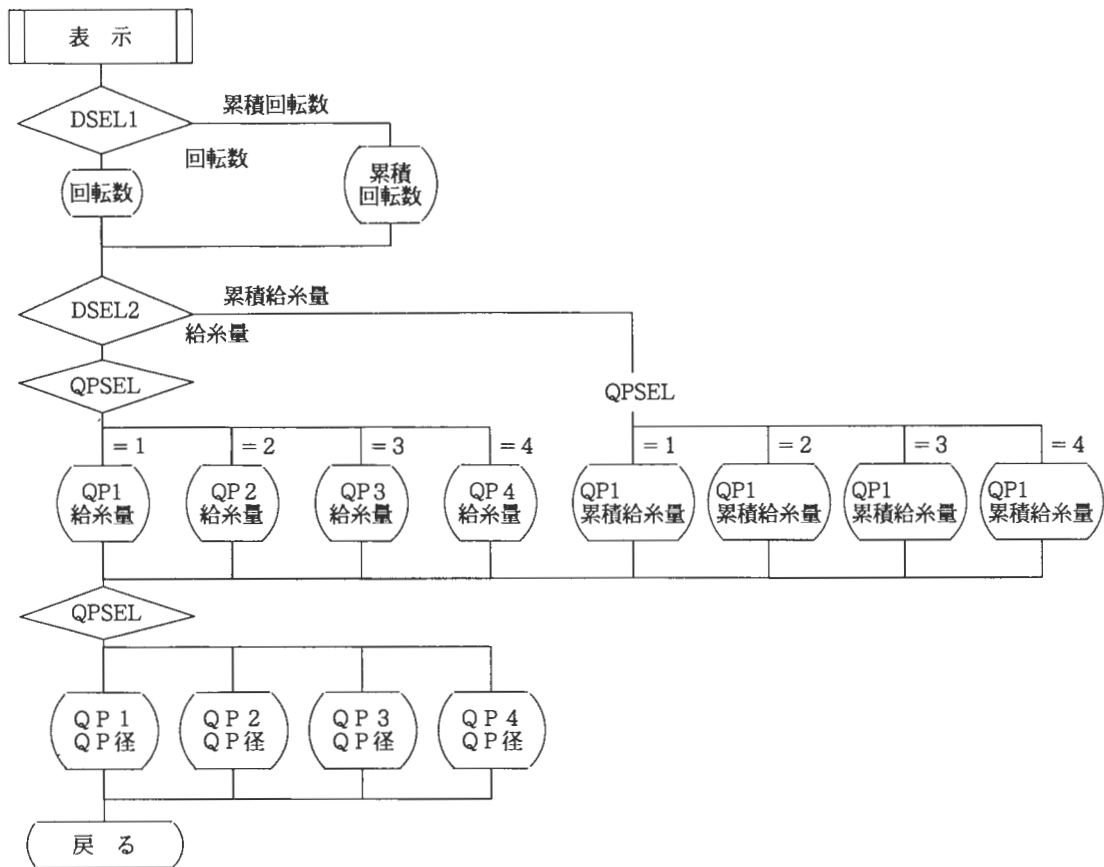


図4 表示チャート

文 献

- 1) 送りテープの速度制御機構 (特願 63-252506)
- 2) 丸編機の給糸張力表示装置 (実願平 2-110045)
- 3) 神前寿他 ATFK (メリヤス生地編立フレキシブル生産システム) に関するシステム概要和工技報告 (平成元年度)
- 4) 岡本良作他 パソコンによるメリヤス編機のセントラルステッチカムリングの位置制御和工技報告 (平成元年度)

* 本システムの製作プログラムの開発は、アイレス電子工業(株)により実施しました。ここに深謝いたします。

CG プリント加工支援システム

システム技術開発プロジェクトチーム 大萩 成男、田村 禎男、中岡 元信

要 旨

プリント染色加工の各作業をより合理的かつ迅速に遂行するため、CG ワークステーションと従来のプリント技術（CCM・CCK）および印刷技術（版下作成）を利用した新しいシステム構築を試みた。このCG プリント加工支援システムは次の各サブシステムから構成される。

- 1) 配色加工マス刷り代替見本作成システム
- 2) 版下フィルム出力システム
- 3) CG-CCM-CCK 連動調色調糊システム
- 4) 版下フィルム作成専用システム
- 5) プリント加工データ管理システム

1 緒 言

CG システムの繊維工業における利用は、当初物理的なデータによる解析や加工が中心であった。それが今日では、テクスチャー表現や入出力機器間での色彩的な取り扱いなど、心理的な要素までもが処理の対象となってきた。このような技術的背景と業界全体の期待や要請のもとに注目を集めてきたのが、プリント加工へのCG システムの応用である。

こうした経緯をたどりつつ、本格的なプリントデザイン設計、配色加工（替え）の効率化とハードコピーの利用によるマス刷り代替見本作成、システムで生成された色彩データ情報の調色への適用、スクリーン用版下フィルム作成なども、魅力ある応用分野として研究が進められ、ようやく実用域に近づいてきた感がある。

ことような状況下、当チームもCG の応用について検討を重ねてきたが、「CG プリント加工支援システム」としてある程度の使用出来る可能性を確認し得る段階に至った。本稿は、その検討経過とシステムの概観を記述するものである。

2 システムの開発

2-1 開発上の重要課題

CG 応用化システムの開発は、単にCG 技術の進化だけに依拠して成立するものとは考えにくく、プリント加工については、次の諸点に関して考慮

する必要があった。

基本的に、この種のシステムがCG という道具を中心に据えて展開された技術であっても、プリント加工特有の基本的な従来技術と問題点についての正確な認識が欠けていれば、両者の特徴が十分に活かされた新しい方式を考案することは不可能である。

第2に、システムを構成する複数の色再現メディアでは、対象となる1つの「色」について異なる色彩表現（数値）が在存し、相互の心理物理的対応の考え方や、具体的処理について統一された方式がなかったのである。

もう一点、システムによって作成される配色・色見本の画像カラープリントや色・柄（版下用画像）データであっても、目的や適用の範囲についての確に判断されるならば、プレゼンテーション用あるいは加工情報・加工原図として使用可能とする考え方が、今のところそれほど一般化されていないという事実についても考慮する必要がある。

確かに、カラープリントによる配色見本は紙製の写真や印刷物であり、色材の種類も色再現の方法も実際のプリント製品とは異なる。かつ、サイズの面から見ても、製品としてのより正確な総合評価を行う時には不満が残るかもしれない。それでも、色柄の構成と全体のバランスやイメージについて確認し、配色選択と修正の材料とするプレ

また、色分解を基本とするプリント独自の版下用モノクロ画像フィルム作成システムについても、重色や種々のボカシ技法など作業者自身のノウハウが多様なものを、今のところ完全（従来のトレーシング方法と同様）に再現するとは言い切れないかもしれない。しかし、現時点のシステム機能でも対応可能な原図色柄も在存し、その迅速性は従来方法と比較して充分効果的である様に考えられる。

本システムは捺染加工の原図入力、色分解・版下処理・配色替えを経てプレゼンテーション用見本作成・版下フィルム作成、データ転送による調色・調液（糊）にいたる各加工段階の FMS 化と実生産への応用を目指して導入し、検討・開発に

3 システムの概要と機能

3-1 CG プリント加工支援システムの機能

1) 入力原図色分解機能

二次処理可能な色分解画像の効率的作成（自動色分解、色選択の色分解、入力ノイズ除去、色分解画像確認）



2) 色補正変換機能

本体と入出力機器間の色補正（呈示用配色見本・色見本作成）

3) 色彩の数値表現機能

カラーチャート・色彩値ファイルの作成（XYZから導出される常用表色系相当値〔HVC、HDL**C*、HDL**Br**〕による表示と選択）

4) 配色加工機能

プリント配色替え特有の修正・指示（段落ち等の色彩変換、色のトーン表示、各種表色値による表示と選択、物体色及び光源色の理論的色彩表現限界の表示）

5) プリント版下編集機能

スクリーン版下フィルムの効率的作成（版下用柄分解と加工、ファイル作成、調糊量計算）

6) データ管理機能（継続検討中）

色分解原画像、版下画像、配色画像、色彩数値、調糊量、処方、調液（糊）データ等の総合管理

3-2 システムにおける色彩の取り扱い¹⁾

従来、CGシステムで扱われる色彩情報はスキャナー入力やモニター出力電圧であるRGB（HLSやHCRL色空間モデル）または、プリンター出力されるCMYに限定されていた。しかし、こうした色彩値は染色物のような物体色としての色の取扱いや、各種の色彩表現手段との相互変換が困難である。

本システムではXYZ（物体色相当値）および補間によって算出されるマンセル表色値を基本としており、例えばCCM計算等にもそのまま使用可能である。ただし、現時点で与えられるXYZ値には色空間としての歪が局在しており、色領域を実用レベルまで拡大するためにマンセル色票とその実測色彩値とを用いた、2次補正とシステム改良を併行して行っている。

こうした色数値表現を基に構成された3種類のカラーチャートは、配色加工等の目的に使用される。

また、ディスプレイ上の色についても視感あるいは機器測色によって、物体色と対応した評価を与えるべくいくつかの検討を試みた。しかし、作業照明環境による見えの変化やディスプレイ自体の経時変化あるいは位置的差異が大きく、今のところ画面観測条件を固定した場合の参考色にとどまるものと思われる。

3-3 色柄分解²⁾と版編集

捺染加工においては、その成否の過半数部分がスクリーンの出来如何に依存しており、かつその製作が律速段階となっている。版下を作成するためにまず必要なことは原図を何色に分解するかを決定することである。次に、決定された色数へ効率よく柄を分解することになる。言い替えれば、これらの作業は原図が有しているイメージと色相互のバランスを保ったまま、できるだけ少ない色数で、最終的には布上で再構成することが目的となる。

まず最初に、スキャナー入力された原図（原図の状態や色材、素材によって異なるが1000色以上の色が含まれているのが普通）について色分解を、所定の色数に従って行う。この作業は、自動またはマニュアルにより入力原図構成色の中から特定の色またはその色領域で指定することで色選択を行う。

現在、この色数はプリント加工機の構成等を考慮して量高16色に設定されているが、版下編集作業の中でそれ以上の色数が必要になることも考えられる。原図入力に際して発生し色分解後にも残留するノイズ除去についても、自動ノイズ除去機能の付加によりかなり効率化された。

版編集上所定の色数以加の色分解をした場合には、配色加工のための色の統合（整理）を行う。こうして作成された分解版画像は、さらに画像単位の微小拡大・縮小などの必要な版下編集を施して版下用画像フィルムとして保存される。また、版分解された各画像毎の色存在領域の面積及び比率が計算され、調糊量データファイルとして各版の色彩数値と共に保存される。

3-4 配色加工（詳細は文献2）参照）

当機能は、それ自体サブシステムとして独立したものではないが、色分解された画像に対してカラーチャートおよび色変換機能を適用することで、プリント独自の配色替えにも対応できるものである。処理を終えた画像と各配色毎の構成色データは、ファイルとして格納され、配色見本代替プリント作成とCCM調色計算に供される。

3-5 CCM・CCKとの連結

本システムでは、基本表色系としてXYZ表色体を採用しており、配色加工済み画像ごとのデータファイルとしてタイトルやコメントと共に保存

される。この色彩数値データファイルは、CG 本体（ワークステーション）とオンラインで結ばれた CCM・CCK 用パソコンから参照可能なタイプのデータファイルに変換・転送され、計算に供される。CCM で作成された処方ファイルは、同じパソコン上の CCK コントロールシステムにより調糊データに変換され、調糊量データと共に CCK 本体に送られるというプロセスを経ることで、CG-CCM-CCK が連結される。

色彩数値の原図やディスプレイ画像に対する再現性については、上記したようにいまのところ完全とは言えないが、システム改良により精度向上が図られるものと考えられる。さらに、配色という色彩構成のイメージとバランスを布上で再現するというプリント本来の目的について再考するならば、1 連の色彩を新しく再現するといった目的の基にシステム運用を進めて行くことも、1 つの考え方になりうるのではなかろうか。

ここで示した CG-CCM-CCK の連結という考え方は、それほど目新しいものではないが、従来の CCM で必要とされた測色の手順を除き、測色困難な対象をも扱えることが 1 つのポイントである。

3-6 版下フィルム作成と専用システム

版下編集によって、できあがった版下用画像をファイル化して、版下フィルム作成装置（レーザーイメージセッター）で出力するシステムである。また、専用システムとは、原図読み込みから版下フィルム作成作成にいたる作業を独立して遂行するシステムであり、第 1 図の点線で囲まれた部分に相当する。

上記したシステムにおいては難しかった、サイズが大きい原図（A3）に対応するフィルムを作成すること、限られたメモリー容量の効率的利用（スキャナー読み込みと色分解を同時に行う）、ノイズ除去・特定柄部分の拡大縮小等の修正の効率化などがこのシステムの目的である。さらに、版下画像表現の方法として網点・点描等が使用できるなどかなりの改良が加えられている。また、版下の特定色部分の面積からそれぞれの色領域に対応する調糊量が、より精度高く推定できるようになった。

このシステムは、それ自身 1 つの独立した機能として、他の業種における版下作成にも応用が十

分可能であろうと推察される。

現在このシステムを用いた版分解一版下フィルム作成一実加工試験を継続しており、結果については別途報告の機会を持ちたい。

4 あとがき

以上述べたように、CG プリント加工支援システムが具備すべき機能とそれを使用する意識環境において、本来の目標と現実の到達点との間にはまだまだ落差があるように見受けられる。

CG システムを、プリント加工の支援機器として利用することの効用は、色彩と柄とを必要に応じて同時、あるいは別々に取り扱い、また確認できるという点に集約される。これは、プリント加工の支配的な要素技術である色糊の調製とスクリーンの作成に対応するものであり、本システムが少しでも適切な機能を発揮するとすれば、それは、プリント加工のノウハウや特質のなかにも、近似的かつ実用的に定量化され得るものがあることの証明でもある。

このように考えれば、先のギャップは現在試みられている先進的な研究を通じて、徐々にではあるが確実に埋められつつあることも事実であり、そうした前向きの取り組みと応用への意欲が、結果的にシステムの改良と一般化を招来するものと考えられる。

個々のサブシステムについての詳細な報告については、現在使用試験を継続しており各々機会を改めて設けたいと考えている。

5 謝 辞

本システムの検討をすすめる上で、次の方々には終始指導と協力をいただいております。稿末ではありますが、深く感謝申し上げます。

シャープ(株) 田崎厚治氏、K・ジョーンズ氏、他
日本化薬(株) 松村征吾氏、鈴木範男氏
太陽工業(株) 田村良夫氏、他
フジボウ和歌山(株) 川村氏、北畑氏、他
宝塚造形芸術大学 寺主一成教

文 献

- 1) 田崎ら;第6回NICOGRAPH論文コンテスト
(平成2年9月6日、東京)
- 2) 大萩・田村;第7回色彩工学コンファレンス
論文集(平成2年10月30日、東京)
- 3) 大萩・田村;「繊維加工」増刊捺染手帳
28、Vol.42、58、('90)

再織製織自動化研究（概要）

機械電子部 藪内 武

繊維木工部 角谷 秀昭、平田 重俊、神前 寿

1 目的

再織は、明治10年高野口町の前田安助氏により創案された特殊な織物で、手織機による手工業的製織技術で開始され、現在もこの状況が維持されている。この方法はよこ糸の製織を行う「下織り」を行い、その製織した布をよこ糸に用いて「上織り」を行い目的の布を製織するものである。「下織り」は、原図用の紐状にした柄紙糸をゲージにして、製織した布をたて方向に数mm間隔に切断し、モール状のよこ糸を作る。そのよこ糸を用いて「上織り」を行うが、よこ糸による柄構成は、柄がズレをよこ方向に手でずらしながら柄を合わせて製織している。この作業を自動化する装置の開発を目的とした。

2 装置の概要

装置の概要は、「上織り」に使用するよこ糸に一定の間隔で異径糸を付与し、その異径糸を基準にして自動的に柄合わせを行うもので、モール状よこ糸の異径糸を検知するセンサーの開発、エアによらない光センサーの風綿対策、極端なよこ糸径の変化に対応するレピア把持部の開発、よこ糸の伸縮に対応するレピア部分の機械装置を開発した。また、センサー・機械装置の総合的な制御にはコンピュータを用いた総合システムである。

3 製織条件法

地 タ テ 糸 : 綿糸 30/2s 糸

地 ヨ コ 糸 : 綿糸 30/2s 糸

モ ー ル 糸 : 図案化された配色柄糸 (図1)

パイル長 5 mm

織 幅 : 1670 mm

地タテ糸総本数 : 2360 本

打ち込み本数 : 36 本/inch

(内モール状よこ糸 12 本/inch)

使 用 織 機 : 津田駒工業製 ER レピアルーム
1800mm幅

4 結果

目的の自動化が達成され、生産能率を同一条件で比較すると

従来方式は 60 cm/h (常時 2 人が作業)

開発した装置 240 cm/h (人手不用)

となり、実用に十分対応できる装置を完成することができた。

5 おわりに

本装置の試作加工にあたり高瀬製作所の高瀬英雄氏の多大なご協力に深く感謝いたします。

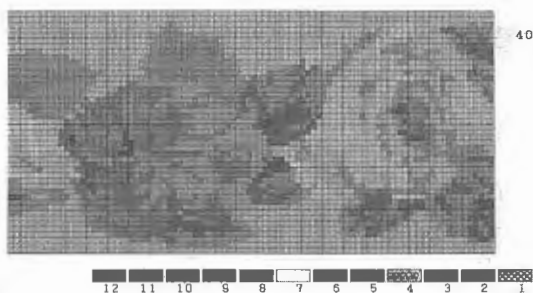


図1 多配色モール糸柄原図

端末機のデザイン検討

繊維木工部 由井 徹、山本 芳也

要 旨

システム技術開発事業において、ニットの工程管理システムの開発を実施している。普及を目的にした場合、各装置の機能、性能とともに、使い勝手や外観、設置の容易さ等も考慮されなければならない。このような観点から、編立・検反・計量の各端末装置のデザインについて検討してみた。

1 試作1号機（動作確認用）

装置及びソフトウェアが設計通りに作動するかを確認し、また、さらに改良する点はないか検討する為の試作機であり、市販の汎用型ケースを使っている。そのため全体に大きく、操作盤面が直立しており操作がややしづらい。

2 イメージスケッチ

とりあえず製造上の制約をあまり考えずに、射出成形で造る場合と板金加工で造る場合を考えてみた。ただし電子部品については市販の部品を用いてできる範囲で考えた。

A案（図1）、B案（図2）とも端末本体部分とキーボード部分に分離した。こうすることにより最も頻繁に操作すると考えられる検反端末の傷原因ボタンを、本体から切り離して最適の位置に配置でき、また本体部分を、編立・検反・計量端末に共通で使えるため、金型を起す際にコストダウンになる。

A案のキーボードは、ボタンの手前の部分に表面の手触りの違う布などを取り付けられるようにしてあり、使い慣れてきたときに目でみなくともボタンの位置がわかるようになっている。（図3）

図1

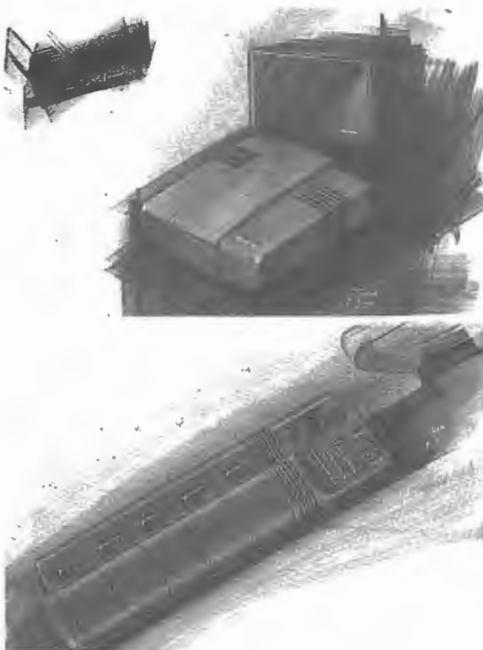


図2

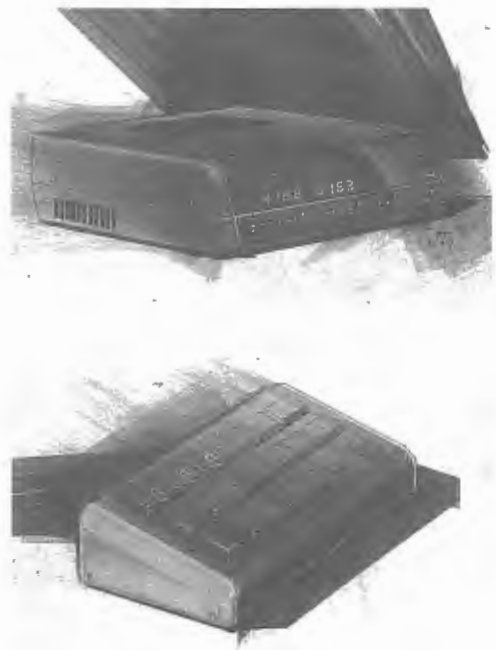
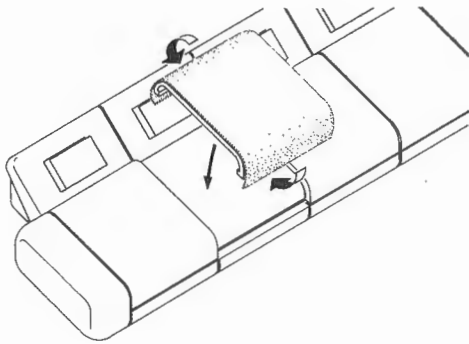


図3



3 試作2号機（運用試験機）

実際には見込まれる生産数量が、金型やプリント基板を新たに起こせるだけのまとまった数にならないので、上記AB案のようなものはつくれない。また、工場の現場で調査した結果、検反端末の傷原因ボタンの操作はそれほど頻繁ではなく、一反に付きせいぜい3～4回なので、わざわざキーボードを分離する必要も無いことがわかった。

これらの事に基づいて、工場で実際に動かしてみるのが試作2号機を作るにあたり、現在既にある1号機をできるだけ有効に使いながら、上にあげた問題点を改良するという方針を立て、山本さんのアイデアをいただいて、各端末機とそれを置く台を一体化したものをデザインした。（図4）

4 試作3号機（市販用プロトタイプ）

システム技術開発事業はここまででその目的を終えたことになるが、このシステムを一般に販売する場合を考慮し、商品としての完成度を上げたいという要望があったため、試作3号機を作ることとした。

【検反端末】

各工場とも検反作業は検反機の前に立って（或は座って）作業するため、基本的には2号機の考え方で良いが、2号機は1号機に合わせて専用台を作ったものであるため、専用台に組み込んだ状態でなければ一つの商品としての体裁が整わない。

3号機ではユーザーのニーズに合わせて、専用台付き、または、ユーザー自作の台に取り付け可能な端末装置単体での販売が出来る形態とした。

（図5）

【編立・計量端末】

各工場によって作業する位置が必ずしも同じであると言えないので、テーブルの上や床の上等、いろいろな高さに置かれて使用されることを想定し、専用台に取り付けるタイプではなく、通常のデスクトップ型とした。

できるだけ小型化すると同時に、別個のものとしてケーブルで接続していたバーコードリーダーのコントローラー部を、端末装置背面に取り付け、これへの電源を端末装置から供給して、一体の装置として使用できるように改良した。

図4



これによってデスクトップ型とする場合の設置・配線・使用上の煩わしさをなくし、商品としての体裁を整えることが出来る。(図6)

5 おわりに

諸般の事情から必ずしも満足のいく物が出来たとはいえなかったが、これからいろいろな物についてデザインの提案をして行きたい。

試作機の製作にあたり多大なご協力を頂いた、(株)山東鐵工所、石徹白博司技術部長に深謝いたします。

図5

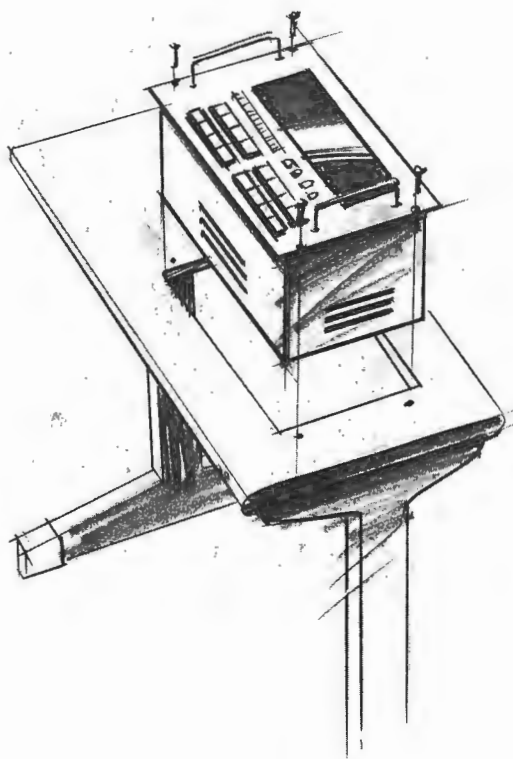
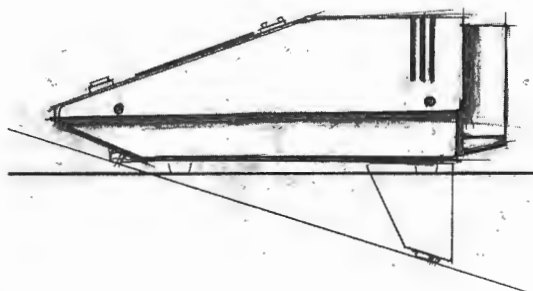


図6



家具デザインの提案

繊維木工部 北口 功

1 はじめに

我が県は有数の家具産地であり、昭和 61 年に桐箆笥が国の伝統的工芸品として指定を受けるにいたっている。これらの伝統的技術、技法に新しい感覚を一つとしての家具の提案を試みた。

2 背景

我々日本人は、古来より数々の外国文化の影響を受けながら新しい生活様式を育んできている。しかし、これらは日本独特の感性を失うものではなく、むしろこれらをうまく日本の住生活に取り込んできてさえいる。

明治時代になって「洋風」と称する住宅様式が入ってきて、伝統的な住宅様式がいまだに「和風」、あるいは「和室」といった形で生き残っている。最近の住宅の様に鉄筋コンクリート造りと言った従来よりの日本の様式とは違った建築の中にさえも「和室」・「座敷」は存在する。また、近年、生活様式の多様化と生活水準の向上には眼を見張るものがある、そしてそれらは又いろいろな方面に影響を与えている。建築においても、従来より大きさや耐久性等といった基本的な性能を求めているニーズが、室内の環境の向上等に向けられてきており、インテリアにおいても家具や調度品にも多様でしかも高級化が求められてきている。

家具はインテリアエレメントの中でも最も身近なものであり、室内空間と人を結びつけるものである。

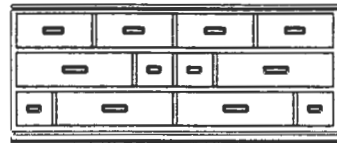
3 材料

伝統的工芸品としての、桐箆笥の技術・技法と桐材の持つ、柔らかな質感・色調・木目の美しさなどと併せて狂いや割れが少なく、吸湿・吸水性が良い。また、熱伝導性が小さいため、桐の箆笥は火事に遭遇しても表面が炭化し焦げるだけで、内部までは熱気を通さず、燃えにくいなどの特性を持っているため、材料として桐を想定した。

4 Aタイプ

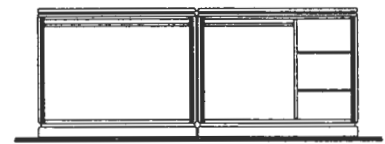
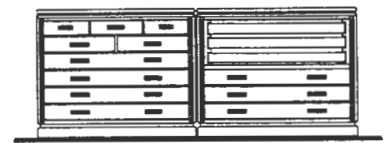
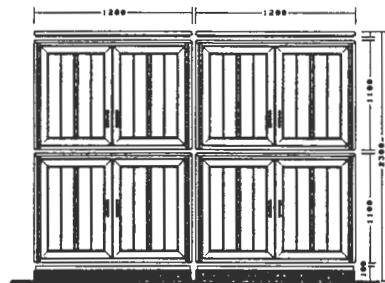
伝統的な技術と桐の特徴を活かし、若い人たちにも受け入れられやすい様にフロアタイプの低いスタイルとして、また、「洋風」・「和風」どちら

の室内にも使用できる引出し形式とした。



5 Bタイプ

現在市場には、隙間家具・上置き箆笥と称し空きスペースを埋めるための家具はあるが、箆笥の多くは、室内に設置した場合上部にデッドスペースができる。そのスペースをすこしでも少なく出来るよう、積み重ねて使用できる形式とした。



※出力データは、(株)島精機製作所寄贈 SDS-380による。

木材加工技術に関する研究（概要）

－木材加工における接合法に関する研究－

繊維木工部 浦野 健三、平田 重俊

1 目的

従来、建具に関する接合には接着剤による方法、釘などの器具を利用する方法、及び組木、組接ぎを利用する方法がある。図1に示す太柄（だば）を使用する接合は重要な手段である。しかしながら、従来の太柄の底面形状は、円形であったので次のような欠陥があった。すなわち材料力学上円柱形側面応力が非常に小さいのでそれを補うために側面に縦すじを入れたり、スパイラル圧縮溝を施したりしている。また強度をカバーするために太柄の材質を基材より強いものを使用するのが常であるので、応力の負荷により、基材を痛める等の欠陥があった。また、円形の中心を決めることが困難であるので正確な位置ぎめが難しい。さらに円形は回転により動くので樹脂等を施さないといふことがあった。

そこで、建具枠の接合において、複数の木材に角柱形または底面が楕円の楕円柱形の穴部を設け、角柱形または楕円柱形の太柄を挿入することにより接合する加工方法および生産現場への展開を提案した。

2 概要

従来の太柄を使用した接合法の場合、図1に示すように単に打ち込まれた太柄で接合するか、基材の穴部に樹脂を注入することによりより強固にしていた。しかしながら、太柄と穴の側面が密着していれば樹脂の回りが悪く効果が薄いものであった。以上の問題を解決するために、本研究を行った。

本研究は特殊な角太柄（図2）、楕円太柄（図3）を使用した木材の接合法に関するものであり、使用時には、強度が大きくなり、基材と同質の太柄を使用することにより応力の負荷に基材を痛めることなく耐えられることが出来ること、接合部が強固になり接着剤なしで充分の安方した接合が得られる。製作時の位置ぎめが容易になり、精巧

な接合が可能になる。また、作業の容易さにより、製作に要する時間が大幅に短縮できることも際だった効果の一つであると考えられる。

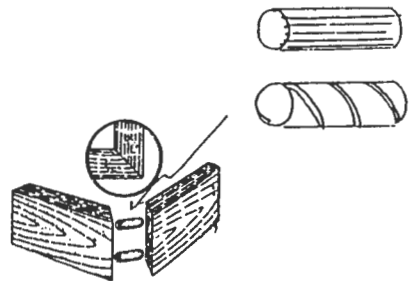


図1 従来の太柄

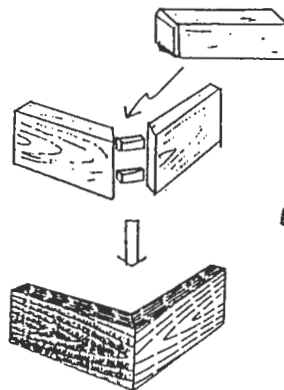


図2 角太柄

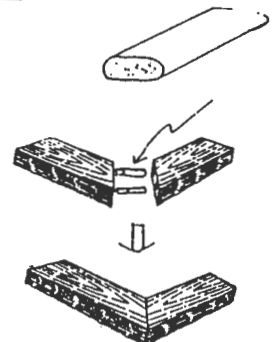


図3 楕円太柄

3 結果

この方法を使用して、建具、家具、椅子、ベッド等を製作すれば、耐久性のある狂いの少ない品物を得ることができ、家具、インテリア、建具、襖等の高品質化に貢献でき、産業上価値の高いものであると思われる。

皮革の染色技術改善に関する研究Ⅱ

－酸性染料及び含金属染料による床革の染色堅ろう性改善試験－

皮革分場 谷 正博、元吉 治雄

要 旨

革の染色堅ろう性改善に関する研究は膨大な量になるが、ほとんどが現在皮革工場で使用されている染色装置や作業条件を考慮して行われたものであり、因子の設定が限られている。また、銀付革を対象としたものが多く、肌荒れや銀浮きなどの品質上の問題から、過酷な条件での試験は少ない。しかし、床革ではこの制約は比較的穏やかであると考えられる。

そこで本試験では、現在の皮革工場の染色環境では実行不可能と思われる因子も取り上げ、有効性の認められた因子は後から実用化方法を検討することとして、酸性染料及び含金属染料による床革の染色堅ろう性改善試験を行った。

1 試験方法

1-1 試料床革の調整

クロム鞣し後に分割した成牛の床革を、5%のクロム鞣剤で再鞣をし、3日間熟成後、2mmにシェーピングして、アセトン脱水、パフィングを行ったものを試料革とした。この試料革のバット部より4.5×7cmの革片を採取し、ランダムに5枚を1組として1実験に用いた。この試料革の化学組成は、無水物換算で皮質分87%、酸化クロム含有量7.1%、脂肪分0.3%、pH3.7、DSCによる熱変性ピーク温度は117℃であった。

1-2 染色試験方法

染色試験は、中和pH(5.5, 9, 10)、染色浴の種類(水, メタノール)、染色浴温度(50,

90℃)、定着pH(3.5, 2.6)、乾燥温度(40, 90℃)、キュアリング(無, 150℃)を要因として、表1に示したT1～T10の条件で行った。

中和pH5.5、水浴、染色温度50℃、定着pH3.5、乾燥温度40℃、キュアリング無しの一般的な条件を組み合わせたT1をコントロールとした。T2～T10はT1の条件のうち表1中の○印部分を変更した。

染色試験は表2の方法で行った。なお、供試染料は酸性染料は、CI.Acid Red 18、Brown 4、Black 1、そして含金属染料は、CI.Acid Red 216、Brown 298、Black 132とした。添加量は両染料ともRedとBrownは2.5%、Blackは5%とした。

表1 試験条件

実験 No.	中和 pH			染色浴		染色温度℃		定着 pH		乾燥温度℃		キュアリング 無処理 150℃
	5.5	9	10	水	メタノール	50	90	3.5	2.6	40	90	
T 1	○			○		○		○		○		○
T 2	—			—		—		—			○	—
T 3	—			—		—		—		—		○
T 4	—			—			○	—		—		—
T 5	—			—			○		○	—		—
T 6	—			—		—			○	—		—
T 7		○		—		—		—		—		—
T 8			○	—		—		—		—		—
T 9		○		—			○	—			○	—
T 10	—				○	—		—		—		—

表2 試験方法

水洗し：	1000 %	水 (30℃)			60 分間
中和：	500 %	水 (30℃)			
		最終浴 pH	5.5	9	10
		ギ酸ナトリウム %	2.5	2.5	2.5
		重炭酸ナトリウム %	2.0	—	—
		炭酸ナトリウム %	—	8.0	25.0
洗浄：	500 %	水 (30℃)			90 分間
	500 %	水、メタノール (30℃)			10 分間
染色：	500 %	水 (50℃、90℃)			10 分間
		メタノール (30℃)			
	X %	染料			60分間
	Y*1 %	ギ酸			10 分間隔
					2 回分注
洗浄：	1000 %	水、メタノール)			15 分間×2 回
水切り→乾燥	40℃、90℃	→キュアリング	無処理、150℃		

*1 浴 pH を 3.4～3.6 または 2.5～2.7 に調整する量

1-3 染色試験の評価方法

染色革の色調は、ミノルタ製分光測色計 CM 1000 を用いて測色し、JIS Z 8729 により CIE L*a*b* 表色値を求めた。洗たく試験は JIS K 6552 に準じて、ウェットクリーニング法とドライクリーニング甲法を行った。摩擦試験は JIS K 6547 によりクロックメーターを用いて乾燥と湿潤試験を行った。耐光試験は JIS L 0842 カーボンアーク灯光により 20 時間照射を行った。変退色の判定は、試験前後の革の色差 ($\Delta E^* ab$) を JIS L 0804 の表 1 により等級付し、添付白布の汚染の判定は汚染が不均一な場合もあるため、機器測定によらず汚染用グレースケールで判定した。

T 1 を基準として T 2～T 10 の評価結果を比較し、染色堅ろう性改善の効果を検討した。

2 結果

2-1 染色革の色調

酸性染料、含金属染料による、染色革の色調を表 3 にまとめて示した。

酸性染料については、各染料とも T 1 のコントロールと比較すると T 10 以外は大部分が明度、彩度に低下傾向すなわち濃色化が認められ、特に T 5, 9 はその程度が顕著である。なお、Red 18 の色相は全般に黄味に振っている。T 10 は Red 18 の彩度以外は、明度、彩度とも大きく上昇して淡色化した。

含金属染料も、酸性染料と同一の傾向を示し、T 5, 9 は濃色化が大で、T 10 は淡色化した。

これらの結果から、染色温度が高いと革は濃色化し、メタノール浴染色は、芯通りが良く淡色化することが認められた。

2-2 洗たく試験

酸性染料の洗たく試験結果を図 1 に、含金属染料の洗たく試験結果を図 2 に示した。

酸性染料のウェットクリーニングについては、Brown、Black の T 5 で変退色が T 1 よりも 1 級向上し、Red の T 10 で汚染が 1 級低下した以外は、変退色、汚染の等級は T 1 と同程度であった。ドライクリーニングについては、Brown、Black の T 5 で変退色、汚染の等級が向上する傾向を示した。T 10 の変退色は各染料において低下する傾向を示した。その他染料により傾向の異なるものが見受けられる。

含金属染料のウェットクリーニングについては、Black の T 10 で汚染の等級が向上し、T 5 で汚染、T 10 で変退色の等級が低下した以外は、変退色、汚染の等級は T 1 と同程度であった。ドライクリーニングについては、変退色、汚染の等級は Red の T 10 の変退色以外は、T 1 と同程度か向上する傾向を示した。

2-3 摩擦試験

酸性染料の摩擦試験結果を図 3 に、含金属染料

表3 染色革の色調

実験 No	Acid Red 18			Acid Brown 4			Acid Black 1		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
T 1	37.6	42.0	13.3	17.3	7.7	3.5	16.8	-2.7	-10.7
T 2	32.7	40.4	13.9	16.8	7.4	3.2	14.5	-2.0	-8.6
T 3	31.7	40.4	14.5	18.1	8.1	3.1	16.3	-2.5	-9.5
T 4	31.9	42.0	17.0	12.7	6.0	3.5	14.2	-2.6	-9.3
T 5	25.9	36.9	16.8	10.9	1.8	1.8	9.6	0.2	-3.9
T 6	31.9	40.1	14.7	16.5	7.5	3.6	15.4	-1.9	-8.6
T 7	31.3	39.2	14.4	16.9	7.6	6.1	12.9	-1.7	-6.8
T 8	26.9	36.0	13.9	14.8	6.6	4.7	14.1	-1.8	-7.4
T 9	25.7	39.0	18.7	10.6	3.0	2.2	10.0	-0.8	-5.0
T 10	41.0	42.5	12.0	29.6	11.9	6.6	24.5	-6.0	-13.8

実験 No	Acid Red 216			Acid Brown 298			Acid Black 132		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
T 1	28.3	34.5	21.5	16.5	4.4	6.0	13.7	0.2	-2.1
T 2	27.8	33.4	20.6	15.9	4.0	5.9	14.2	0.1	-1.0
T 3	26.3	33.2	20.2	18.4	4.2	6.1	13.5	0.2	-0.3
T 4	20.9	31.1	18.3	12.5	4.7	4.8	10.9	1.4	-0.3
T 5	20.8	31.0	18.1	11.6	3.9	3.8	9.2	2.3	-1.0
T 6	27.6	33.8	21.7	17.2	4.4	6.2	13.6	0.7	-0.5
T 7	27.7	33.7	18.8	15.8	4.2	5.2	11.1	1.1	-1.3
T 8	25.4	34.6	21.0	12.6	3.3	4.2	9.3	1.6	-1.1
T 9	19.7	29.4	16.1	12.1	2.5	2.6	9.4	1.3	-2.5
T 10	35.9	33.3	13.6	29.2	7.8	6.2	21.6	-2.1	-5.2

の摩擦試験結果を図4に示した。

酸性染料の乾燥試験については、各染料とも変退色の等級はT1と同程度か低下する傾向を示した。汚染はBrownのT8以外はT1と同程度か等級が向上する傾向を示した。湿潤試験では、T9, 10の変退色の等級低下が顕著であった。他は一部を除き変退色、汚染の等級はT1と同程度か向上する傾向を示した。

含金属染料の乾燥試験については、各染料とも変退色の等級はT1と同程度か低下する傾向を示した。汚染はT9, 10で等級が向上する傾向を示した以外は、T1と同程度であった。湿潤試験については、各染料とも、T9, 10の汚染の等級が向上し、T10の変退色の等級が低下する傾向を示した以外は、一部を除き変退色、汚染の等級はT1と同程度であった。

2-4 耐光試験

酸性染料、含金属染料の耐光試験結果をまとめて図5に示した。

酸性染料は、各染料ともT1と同程度か等級が向上する傾向を示し、特にT5, 9で耐光性が大きく向上した。含金属染料については、一般的な染色条件でも高い耐光性が得られており、試験条件による大きな変化は認められなかった。これは染料の構造に起因するものと考えられる。

2-5 堅ろう度試験の総合判定

染色革の堅ろう度試験の結果について、T1と比較して、0.5級の変化を1点、1級以上の変化を2点として、5段階評価した結果を表4にまとめた。

その結果、中和pHを高くしたT7, 8, 9、染色温度を高くしたT4, 5, 9、定着pHを低くしたT5, 6、そして乾燥温度を高くしたT2において、程度の差はあるが、染色堅ろう性改善

の傾向が認められた。T 5, 9 では多くの染色堅ろう性改善がみられたが、他に比べて風合いが幾分硬くなった。T 10 のメタノール浴染色では、

汚染に改善の傾向が、変退色は等級が低下する傾向が認められた。

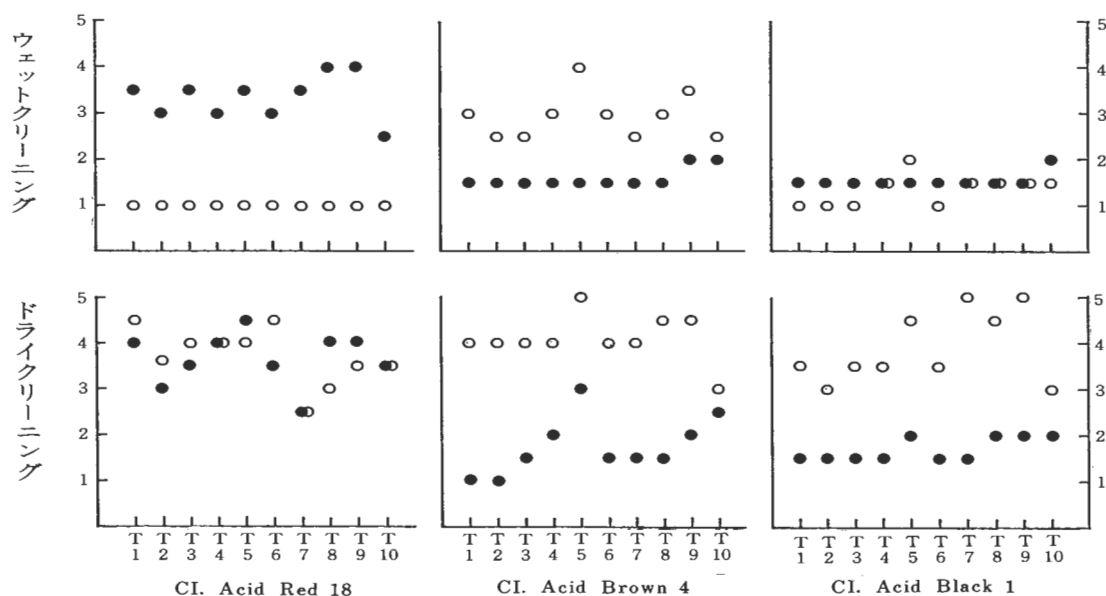


図1 洗たく試験結果 (酸性染料)

○ 変退色 (級) ● 汚染 (級)

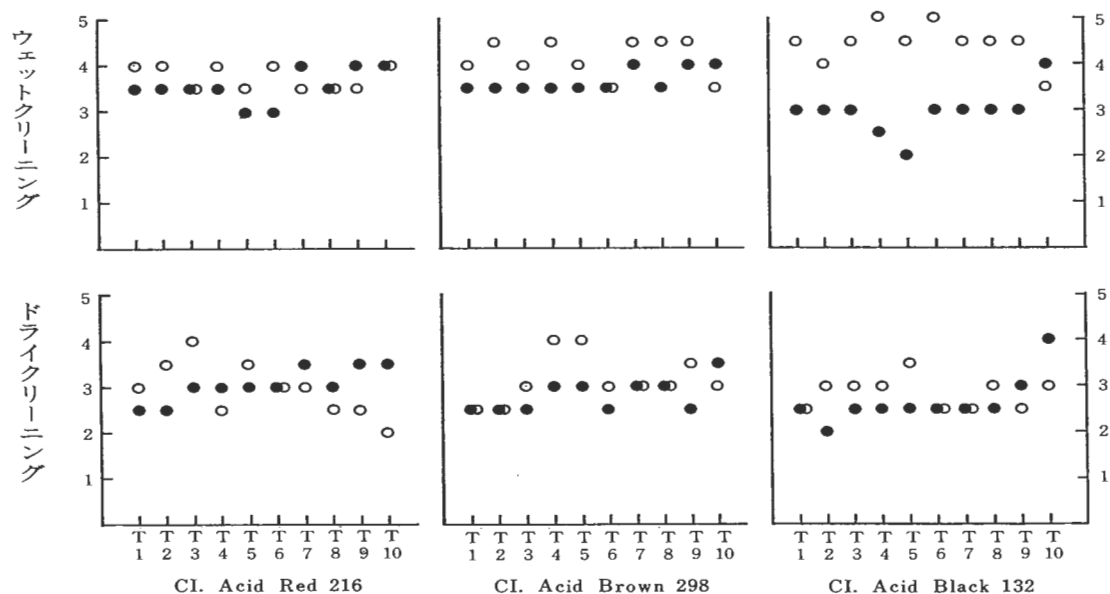


図2 洗たく試験結果 (含金属染料)

○ 変退色 (級) ● 汚染 (級)

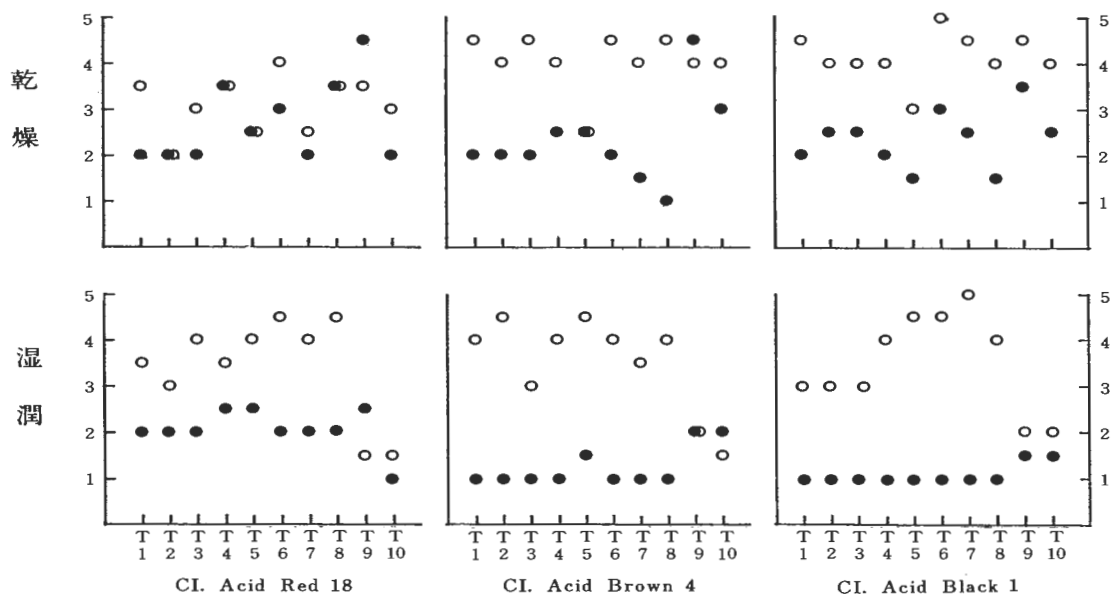


図3 摩擦試験結果(酸性染料)

○ 変退色(級) ● 汚染(級)

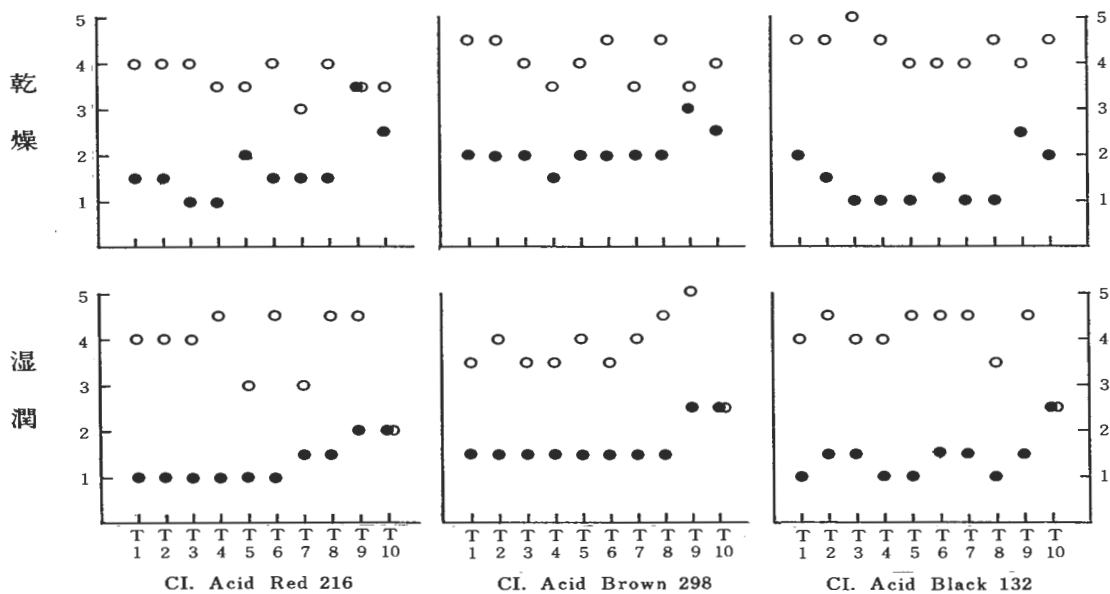


図4 摩擦試験結果(含金属染料)

○ 変退色(級) ● 汚染(級)

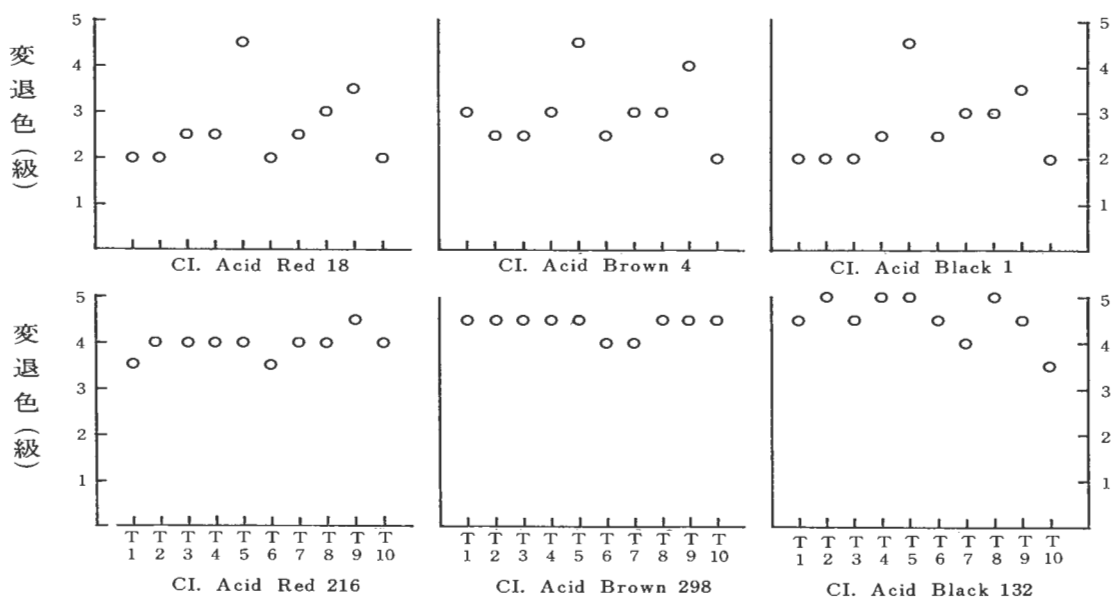


図5 耐光試験結果

表4 堅ろう度試験の総合判定

実験 No.	酸性-変退色					酸性-汚染					含金属-変退色					含金属-汚染				
	摩 (乾)	擦 (湿)	洗 (W)	濯 (D)	耐光	摩 (乾)	擦 (湿)	洗 (W)	濯 (D)		摩 (乾)	擦 (湿)	洗 (W)	濯 (D)	耐光	摩 (乾)	擦 (湿)	洗 (W)	濯 (D)	
T1	コントロール																			
T2	×	-	-	△	-	-	-	-	△	-	○	-	○	○	-	-	-	-	-	-
T3	△	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	◎	-	-	×	-	-	-	-
T4	△	○	-	-	○	○	-	-	○	△	-	○	○	○	-	×	-	-	○	-
T5	×	◎	○	○	◎	-	○	-	◎	△	-	-	◎	○	-	-	-	△	○	-
T6	○	◎	-	-	-	◎	-	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T7	△	○	-	-	○	-	-	-	-	×	-	-	-	-	-	△	○	○	○	-
T8	-	◎	-	-	◎	-	-	-	○	-	○	-	-	○	-	△	-	-	○	-
T9	-	×	○	○	◎	◎	◎	○	○	×	◎	-	-	○	-	◎	◎	○	○	-
T10	△	×	-	×	△	○	-	-	○	△	×	△	-	-	-	○	◎	◎	◎	-

◎：向上 ○：やや向上 -：同程度 △：やや低下 ×：低下

3 まとめ

皮革の染色堅ろう性改善を目的として、現在の皮革工場の染色環境では実行不可能と思われる因子も取り上げて試験を行った。今回の酸性染料、含金属染料による試験において得られた知見では、染色浴温度90℃で染色し、pH2.6に定着する方法及び、pH9に中和して、90℃で染色した後、90℃で乾燥する方法において染色堅ろう性が改善

された。しかし、風合いに幾分問題が認められた。また、今回取り上げた染色条件のうち、中和pHを高く、染色温度を高く、定着pHを低く、或いは乾燥温度を高くするという単独の条件変更でも僅かではあるが、染色堅ろう性の改善がみられた。したがって、これらの条件の組合せを検討することにより、革の風合いを悪化させずに、染色堅ろう性を改善することが可能と思われる。

ウェットホワイトの副産物利用に関する研究－Ⅱ

－酸性域での脱アルミニウム条件の検討－

皮革分場 元吉 治雄、谷 正博

要 旨

ウェットホワイトから得られるシェービング屑をゼラチン原料として有効利用するため、先ずシェービング屑の脱アルミニウム条件の検討を行った。今回は酸浸漬における、酸浸漬液のpH、pH調整剤、塩化ナトリウム添加量を要因とした。熱水によるゼラチンの抽出は脱アルミニウム後のシェービング屑をpH 7 に調整してから行った。その結果、塩化ナトリウムを添加したpH 2 の液に浸漬する条件がアルミニウム除去率が大で、蛋白質回収率も高いことが認められた。pH 4 付近ではアルミニウム除去率が低かった。酸浸漬条件によるゼラチンの収率、分子量分布などの差異は少なかった。

1 はじめに

アルミニウム塩で鞣したウェットホワイトから得られるシェービング屑は、クロム鞣されたものよりも処理が容易であり、ゼラチン原料としてより有効利用できると考えられる。先に、シェービング屑の脱アルミニウム方法について予備的な検討を行い¹⁾、酸処理温度を高くすると蛋白質の回収率が低下すること、アルカリ処理と酸処理の脱アルミニウム効果は分離して検討する必要があること、脱アルミニウム処理後のシェービング屑のpHが抽出したゼラチンの性状に影響することを報告した。

そこで今回は、アルカリ処理は行わず、酸性域だけで各種脱アルミニウム処理を施し、各処理後のシェービング屑を中和してからゼラチンを抽出した。

2 実験方法

2-1 脱アルミニウム処理条件

ウェットホワイトのシェービング屑(WWSと記す)は前報¹⁾に記載した方法により調製した。得られた試料はAl₂O₃含有量2.6%、皮質分87%、Td 67℃であった。脱アルミニウムの処理条件と実験操作は図1に示す方法によって行った。酸浸漬条件は、浸漬液のpH、pH調整剤および塩化ナトリウム添加量を要因としたT1～T10と30℃の水に浸漬するだけでpH調整を行わないTWとした。

シェービング屑^{*1}

酸浸漬^{*2}

水 洗^{*3}

中 和^{*4}

脱アルミニウム シェービング屑

^{*1}乾燥重量換算 20 g

^{*2}酸浸漬浴(400ml)で2時間攪拌

^{*3}蒸留水中(300ml)で20分間洗浄

^{*4}中和浴(300ml)で18時間攪拌(最終pH 7)

各処理温度 30℃

各処理後遠心分離(10,000rpm・20min)

処理	酸浸漬 pH	pH 調整剤	塩の 添加量
T 1	2	硫酸	0 %
T 2	2	硫酸	8 %
T 3	3	硫酸	0 %
T 4	3	硫酸	8 %
T 5	2	ギ酸	0 %
T 6	2	ギ酸	8 %
T 7	3	ギ酸	0 %
T 8	3	ギ酸	8 %
T 9	4	— ^{*5}	0 %
T 10	4	— ^{*5}	8 %
TW	水に浸漬(pH調整せず) ^{*6}		0 %

^{*5}少量の水酸化ナトリウムを添加

^{*6}2時間後のpH 3.8

図1 WWSの脱アルミニウム処理条件と実験操作

2-2 ゼラチンの抽出条件

脱アルミニウム処理したWWSは、実際のゼラチンの製造工程を想定し、60、75 および 90℃の熱水を用いて各2時間ずつ分別抽出を行った。各温度での抽出液は、遠心分離（10,000 rpm-20 min）→ろ過（G2-ガラスフィルター）を行った後、ろ液を凍結乾燥させた。

2-3 アルミニウムと全窒素の定量

脱アルミニウム処理液（酸浸漬～中和）とゼラチン抽出液について、原子吸光法でアルミニウムそしてケルダール法で全窒素を定量し、WWSのアルミニウム除去率と蛋白質回収率およびゼラチンの収率とアルミニウム含有量の目安とした。

2-4 抽出ゼラチンの分子量分布の測定

抽出ゼラチンの分子量分布は高速ゲルクロマトグラフィーを用いて調べた。試料および標準物質は45℃で30分間展開溶媒と同じ組成の液に溶解して用いた。カラムはAsahipack GS 520、GS 620、GS 710のいずれも内径7.6mm、長さ250mmのものを直列に連結して用い、0.1M Tris-HCl/0.2M NaCl/1 M Urea、pH 7、温度30℃、流量0.7ml/minで展開し、溶出液を230 nmでモニターした。

2-5 抽出ゼラチンの粘度とゲル強度の測定

抽出ゼラチンを45℃で30分間加温して5%溶液とし、同温度で回転振動型粘度計を用いて粘度そして10℃で18時間エージングしてからフォーUAGEを用いてゲル強度をそれぞれ測定した。

3 結果及び考察

3-1 脱アルミニウム効果の比較

各処理条件での脱アルミニウム効果を比較するために、WWSのアルミニウム除去率、蛋白質回収率およびTd低下を測定した結果を表1にまとめて示した。

塩化ナトリウムを添加し、pH 2に保った液にWWSを浸漬することにより（T2、T6）、アルミニウムの99%が除去できた。この場合、蛋白質は90%以上回収されており、脱アルミニウム効果が大きい。pHを3にすると（T4、T8）、アルミニウム除去率が多少低下することが認められる。pH 2と3のいずれの場合も、塩無添加では（T1、T3、T5、T7）アルミニウム除去率が低下するが、ギ酸の方が硫酸よりも低下が大きい。塩の添加の有無による蛋白質回収率の差

異は明確でない。T9、T10およびTWにおけるアルミニウム除去率は40%前後であり、T1～T8に比べて著しく低い値を示した。これは、pH 4近傍ではコラーゲンとアルミニウムの結合がまだ強い、ため、鞣し効果のあるものは溶出せず、吸着あるいは弱く結合したものだけが除去されるためと考えられる。このことはTd低下がpH 2と3の処理よりも小さいことから推定できる。

表1 脱アルミニウム効果の比較

処 理	アルミニウム 除去率(%)	蛋白質 回収率(%)	Td低下 (℃)
T1	92	96	5
T2	99	93	11
T3	88	97	4
T4	95	96	7
T5	89	93	11
T6	99	93	7
T7	84	97	5
T8	96	98	5
T9	43	99	2
T10	39	99	2
TW	45	99	2

3-2 抽出ゼラチンの性質

3-2-1 アルミニウム含有量

抽出ゼラチンのアルミニウム含有量を表2に示した。アルミニウム除去率の高いWWS（T2、T6）からは、各抽出区分ともAl₂O₃が0.2mg/g以下と低い値のゼラチンが得られる。塩無添加で処理したWWS（T1など）では低温区分のゼラチンほどアルミニウム含有量が大きくなった。酸膨潤のためにコラーゲンに取り込まれていたものが、中和と熱変性により順次WWSから溶脱するためである。しかし、各処理条件における未除去のアルミニウムの大部分は残渣に含まれることが認められる。これは、クロム鞣シェービング屑からのゼラチン製造において、未除去のクロムが残渣に残留するのと同じく²⁾コラーゲンとの架橋結合が強いと考えられる。

表2 ゼラチンのアルミニウム含有量

処 理	60℃区分	75℃区分	90℃区分	(残渣)
T 1	1.0	0.6	0.2	6.5
T 2	0.2	0.2	0.1	1.6
T 3	0.8	0.5	0.2	6.9
T 4	0.2	0.9	0.3	3.2
T 5	0.8	0.5	0.3	7.7
T 6	0.2	0.2	0.1	1.3
T 7	1.6	1.0	0.3	8.0
T 8	0.4	0.1	0.2	2.7
T 9	0.3	0.6	0.3	36.7
T10	0.6	1.6	0.7	36.4
TW	0.4	0.7	0.4	37.2

数値は Al_2O_3 (mg) / 乾燥ゼラチン (g) を示す

3-2-2 収率と分子量分布

各抽出区分におけるゼラチンの収率と分子量分布をそれぞれ図2と図3に示した。

酸浸漬条件による収率の差異はわずかで、いずれも概ね60%と前回¹⁾よりも低い値を示した。今回は酸浸漬後にWWSをpH7に中和したため、酸による加水分解が起こらなかったことによる。熱水抽出時のpHを7と同一にすると、分子量分布についても酸浸漬条件による差異がほとんど認められなくなる、いずれも60℃区分は分子量10～20万の成分が主体で分布が狭いが、高温区分になると高分子および低分子の成分が増加して不均一な組成となる。

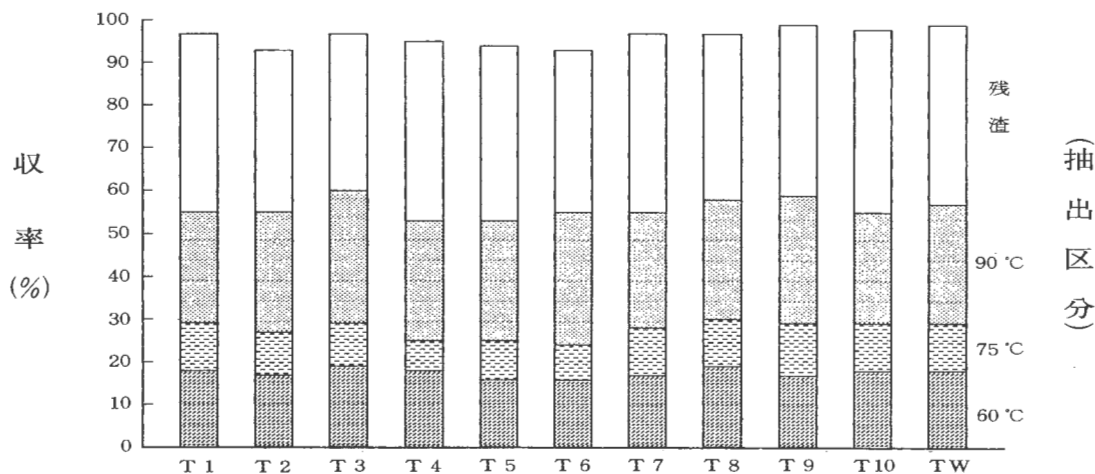


図2 脱アルミニウム処理WWSからのゼラチンの収率

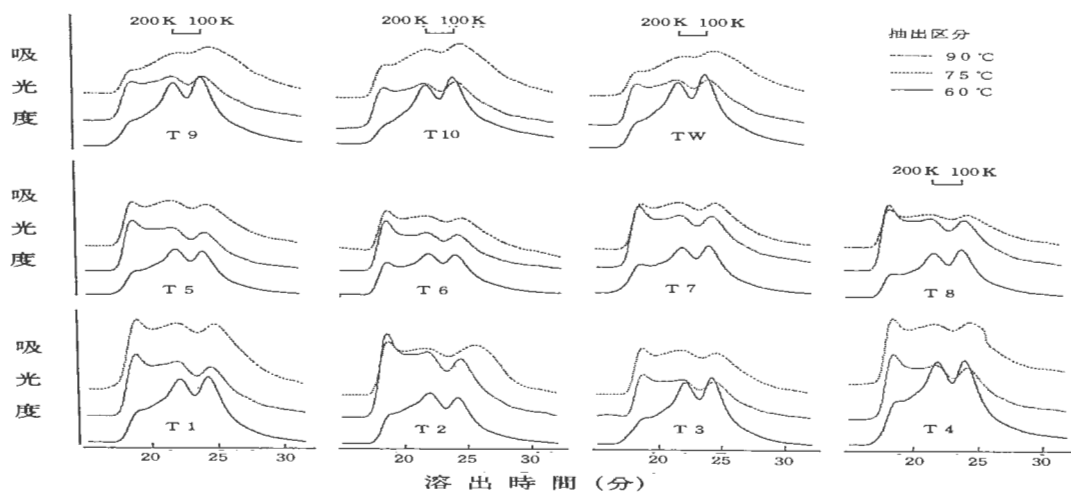


図3 ゼラチンのゲルクロマトグラフィー

3-3-3 粘度とゲル強度

抽出ゼラチンの粘度とゲル強度を表3にまとめて示した。

粘度、ゲル強度とも一部を除いて酸浸漬条件に

よる差異は少ない。各処理とも、粘度は75℃区分が60℃および90℃区分よりもやや高い値を示し、ゲル強度は90℃区分が他の区分の値の半分程度と著しく低い値を示した。

表3 ゼラチンの粘度とゲル強度

処 理	粘 度* (mp)			ゲル強度* (g/cm ²)		
	60℃区分	75℃区分	90℃区分	60℃区分	75℃区分	90℃区分
T 1	58	71	54	500	508	244
T 2	52	68	62	510	510	253
T 3	50	64	55	491	541	274
T 4	53	71	60	506	476	273
T 5	46	75	57	452	472	265
T 6	48	68	55	515	557	248
T 7	55	73	57	523	500	297
T 8	52	69	55	531	498	231
T 9	53	65	44	527	516	240
T10	52	64	46	498	484	233
TW	53	64	41	500	464	235

4 まとめ

ウエットホワイト・シェービング屑をゼラチン原料として利用することを目的に、酸浸漬による脱アルミニウム条件について検討し、次の結果を得た。

- 1) 塩化ナトリウムを添加してpH 2で脱アルミニウムを行うことにより、アルミニウムの99%が除去でき、蛋白質の回収率も高い。
- 2) pH 4付近ではアルミニウム除去率が40%程度にまで低下する。
- 3) 熱水抽出のpHを7に調整した場合は、酸浸漬条件によるゼラチンの収率、分子量分布、粘度そしてゲル強度の差異は少ない。

文 献

- 1) 元吉 治雄、谷 正博、石井 泰博、白井 邦郎、久保 知義：皮革化学、36, 107 (1990)
- 2) 隅田 卓、岡本 和吉、安井 三雄、山本 忠弘：皮革化学、33, 21 (1987)

ドライホワイトの製造条件に関する検討

皮革分場 由良 好史

要 旨

硫酸アルミニウムで前鞣しした厚鞣し革の取扱い並びに水戻しが容易なドライホワイト調製する目的で検討した。その結果、強制でドライホワイト調製し、手べら工程を行った場合、柔軟で、また短時間で水戻しができる革が得られた。

1. はじめに

省クロム、原料皮の保存並びに副廃物の高度利用を図るためウェットホワイト並びにドライホワイトの検討を行い報告した。¹⁾ その結果、厚鞣しのドライホワイトは硬く、変形し積み重ねて保存しにくく、またウェットバックも困難であった。

今回、硫酸アルミニウムで前鞣しした厚鞣し革の取扱い並びにウェットバックが容易なドライホワイトを調製することを目的として、加脂量、活性剤、ドライホワイト調製及び手べら工程を変化させて検討した。

2 実 験

2-1 原料皮

北米産塩蔵成牛皮の半裁皮3枚を常法によりアップパー用に脱毛石灰漬、浸酸し夫々を17×40 cmに16分割し、3枚1組として用いた。

2-2 実験計画

要因と水準を表1に示した。

表1 要因と水準

要 因	水 準 I	水 準 II
A アニオン性加脂剤	2 %	5 %
B ノニオン活性剤	0.2%	1 %
C ドライホワイト調製	自然	強制
D 手べら工程	無	有

* 自然はネット上で乾燥、強制は温度40℃、相対湿度50%、7時間乾燥後、1夜間吊り乾燥

2-3 ドライホワイト調製、保存及び水戻し方法

前鞣し: 12% 硫酸アルミニウム

A % 加脂剤

B % ノニオン活性剤

乾 燥: C ドライホワイト調製

自然—ネット上で乾燥

強制—温度40℃、湿度50%、7時間

乾燥後、1夜間吊り乾燥

D 手べら工程

保 存: 40日間

水戻し: 1時間静止、1時間回転を2.5回繰り返す

水絞り、分割、1.1 mm にシェーピング

以下は前報¹⁾と同様に行った。

2-4 製品革の試験方法及び官能検査

前報¹⁾と同様に行った。

3 結 果

3-1 ドライホワイトの保存前後の化学組成及び物性試験

ドライホワイトの保存前と40日間保存後の化学組成及び物性試験結果を表2に示した。

ドライホワイトを40日間保存を行った場合、剛軟度は保存前より少し高い値を示した。これはドライホワイトの含水率によるものと考えられる。その他、保存前と保存後いずれの実験条件、いずれの項目においても差を認めない。また、40日間保存後のドライホワイトの分散分析を行ったところ脂肪分の場合、要因として加脂剤及び活性剤は1%有意であった。

剛軟度の場合、要因としてドライホワイト調製及び手べら工程は1%有意であった。以上の結果、剛軟度は強制でドライホワイト調製し、手べら工程を行った場合、低い値を示す傾向を認めた。

表2 ドライホワイトの保存前後の化学組成及び物性試験

実験 No.	可溶性窒素 (%)		脂肪分 (%)		見掛け比重 (kg/cm ³)		剛軟度 (×10 ³ mg)	
	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後
1	0.1	0.2	2.6	2.4	0.75	0.76	228	247
2	0.1	0.2	2.5	2.4	0.71	0.70	41	49
3	0.1	0.1	2.9	3.2	0.74	0.77	135	162
4	0.1	0.2	2.8	2.9	0.69	0.73	39	51
5	0.1	0.2	4.3	4.3	0.72	0.74	126	261
6	0.1	0.2	4.6	4.5	0.64	0.67	17	27
7	0.1	0.2	4.4	4.2	0.71	0.77	87	109
8	0.1	0.1	4.2	4.2	0.67	0.70	33	43
9	0.1	0.1	7.6	7.5	0.74	0.74	151	179
10	0.1	0.1	6.4	6.7	0.71	0.73	23	33
11	0.1	0.1	8.1	8.3	0.82	0.83	108	119
12	0.1	0.1	6.5	6.5	0.74	0.75	55	91
13	0.1	0.2	8.8	8.5	0.76	0.77	144	186
14	0.0	0.1	8.5	8.5	0.71	0.73	21	51
15	0.1	0.1	10.5	10.3	0.78	0.81	78	98
16	0.1	0.1	9.8	9.0	0.70	0.69	16	19

* 無水物換算

3-2 ドライホワイトの水戻しの重量変化

ドライホワイト保存終了時の重量を基準とした水戻しの重量変化を表3に示した。

手べら工程を行った場合、静止1時間で200%以上となり、手べら工程を行わない場合より高い値を示した。その後、回転1時間(2時間)後までその傾向が認められた。しかし、次の静止1時間(3時間)後は手べら工程における差は認めない。

また、経時変化の分散分析を行ったところ静止1時間(1時間)後の場合、要因として手べら工程は1%有意であった。そして回転1時間(2時間)後の場合、要因としてドライホワイト調整は1%有意であった。以上の結果、水戻しは強制でドライホワイト調整し、手べら工程を行った場合、短時間で高い値を示す傾向を認めた。

表3 保存終了時の重量を基準とした水戻しの重量変化

実験 No.	保存 終了時	静止 1時間	回転 1時間	静止 1時間	回転 1時間	静止 1時間
1	100	163	221	232	235	239
2	100	204	227	228	233	234
3	100	188	246	249	249	251
4	100	208	253	244	247	250
5	100	168	232	237	243	236
6	100	228	244	243	241	241
7	100	175	243	246	246	252
8	100	213	246	250	250	249
9	100	154	216	212	224	222
10	100	198	225	228	234	237
11	100	162	235	239	239	247
12	100	206	244	247	247	250
13	100	156	231	231	238	237
14	100	203	240	241	238	246
15	100	175	257	254	255	263
16	100	212	249	249	247	250

★ 百分率で示す

3-3 製品革の化学組成及び機械的性質

製品革の化学組成及び機械的性質結果を表4に示した。

製品革の厚さは1.3～1.6mmとなった。しかし

シェービング厚さは1.1mmに調製したものである。その他、製品革のいずれの実験条件、いずれの項目においても差を認めない。

表4 製品革の化学組成及び機械的性質

実験 No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
水分	%	16.4	16.4	16.7	16.6	16.5	14.8	16.7	13.5	17.0	17.5	16.7	17.0	17.7	16.7	16.4	16.7
クロム含有量	%	4.3	4.3	4.3	4.2	4.1	4.1	4.2	4.0	3.9	4.0	3.9	3.9	4.0	4.0	3.8	3.9
アルミ含有量	%	1.3	1.8	1.5	1.6	1.3	1.1	1.5	1.5	1.5	1.2	1.3	1.5	1.3	1.6	1.5	1.5
皮質分	%	69.3	66.6	67.9	67.3	66.6	67.4	66.9	65.7	69.9	73.3	67.5	68.7	67.7	68.7	63.9	67.7
脂肪分	%	8.3	10.3	9.4	9.8	10.3	9.3	9.4	9.1	10.0	7.2	10.7	8.3	10.0	10.0	12.0	10.0
Ts	℃	116	115	115	114	116	116	115	116	114	114	114	114	114	115	114	114
厚さ	mm	1.4	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.4	1.6	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
引張強さ	kgf/mm ²	1.2	0.9	1.0	0.9	1.0	1.3	1.0	1.1	1.2	1.0	1.2	1.1	1.1	1.3	1.0	1.1
切断時の伸び	%	40	38	34	42	35	39	42	39	50	39	49	51	45	48	39	49
引裂強さ	kgf/mm	2.4	2.0	2.0	1.5	1.8	2.5	2.2	2.2	2.3	2.5	2.6	3.1	2.4	2.9	2.7	2.5
銀面割れ荷重	kgf	23	19	21	16	16	27	23	21	23	22	28	21	21	25	16	21
銀面割れ伸び	mm	10.7	9.9	10.1	97	9.9	9.6	9.9	9.7	10.1	9.2	10.3	8.8	10.0	9.2	8.3	9.5
見掛比重	g/cm ³	0.51	0.50	0.4	0.49	0.47	0.5	0.49	0.49	0.51	0.49	0.49	0.49	0.5	0.5	0.46	0.51
剛軟度	mg	1094	748	809	808	908	1060	1017	1184	1016	1155	901	1298	1441	1246	1310	1156
吸質度	mg/cm ³	52	43	42	40	40	39	43	39	51	49	46	41	40	38	35	35

* 無水物換算

3-4 製品革の官能検査

官能検査結果を表5に示した。

加脂剤が多い場合、充実性が高い値を示す傾向を

認めた。その他、いずれの実験条件、いずれの項目においても差を認めない。

表5 製品革の官能検査結果

実験 No	柔軟性 (硬さ)	充実性 (ふくらみ)	しば (内折りじわ)	きめ (毛孔大きさ)	しわ (しわののび)	染色性 (色の濃度)	吸水性 (銀面の水の吸込み)
1	3.3	2.0	3.0	3.0	3.0	2.0	3.0
2	3.7	1.7	2.0	4.7	3.7	2.3	3.3
3	3.3	1.0	3.0	3.0	4.0	3.0	2.7
4	3.0	2.0	4.0	3.3	2.0	4.0	2.7
5	2.0	2.3	4.0	3.0	3.0	4.0	3.3
6	2.0	3.0	4.0	4.0	3.0	2.3	2.3
7	2.0	2.7	4.0	3.7	3.0	4.7	3.0
8	2.0	4.0	4.3	2.0	2.0	4.0	3.3
9	2.0	2.7	5.0	2.0	4.0	4.0	2.0
10	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	2.0	2.7
11	2.0	3.7	2.7	2.0	3.3	2.3	2.3
12	2.0	4.7	1.3	2.0	2.0	3.0	3.0
13	2.0	3.7	2.0	3.0	3.7	4.0	2.3
14	2.7	2.7	1.0	4.0	3.3	3.0	3.3
15	1.3	4.0	2.0	4.0	2.3	3.0	3.0
16	1.0	3.0	2.0	5.0	3.3	3.7	3.0

評価法： 5 (優れている) - 3 (普通) - 1 (劣る)

4 おわりに

ドライホワイトの取扱い並びに水戻しが容易なドライホワイトを調製する目的で検討し、その後、製品革とした結果以下のとおりである。ドライホワイトの保存前と保存後では差を認めない。強制でドライホワイト調製し、手べら工程を行った場合、柔軟で、水戻しが短時間で高い値を示す傾向を認めた。また、製品革は JIS 規格と比べても良好な結果が得られた。しかし、官能検査は今後より一層評価を上げるため水戻し等検討が必要である。

文 献

- 1) 由良：和歌山県工業技術センター報告
(平成元年度) P.67-71

ウェットブルーの実用化試験 X

皮革分場 元吉 治雄、石原 矩武

1 緒 言

本試験は通商産業省の補助事業として、(社)日本タンナーズ協会が中心となって実施している。今年度は北米産ステアのウェットブルーについての試験が行われ、全国の中小タンナー 12 社が協力し、和歌山地区からも A 社が参加した。本報告は、A 社で試作した製品革の化学分析と機械的性質の測定結果をとりまとめた。

2 試 験

試験に用いたウェットブルー（以下、ブルーと記す）は、アメリカのフット社とプライム社より輸入した。和歌山地区から参加した A 社は、それぞれのブルーから鞣用革と甲革を試作した。得られた製品革について化学分析と機械的性質の測定を行った。

3 結 果

製品革の化学分析値と機械的性質の測定値をまとめて表に示した。

フット社のブルーから試作した鞣用革は、プライム社からのものに比べて脂肪分が著しく大となっているが、これは両者の色が異なるため考えられる（染料の一部が脂肪とともに抽出されてくる）。その他の化学分析値の差異は僅かである。剛軟度はフット社の値が小さくプライム社のものよりも柔軟性のあることが認められる。その他の機械的性質についてはブルーに起因すると思われる差異は認められない。フット社のブルーから試作した甲革も、プライム社のものより剛軟度が小さいことから、ブルーの違いが革の柔軟性に影響してく

ると考えられる。その他の項目については鞣用革と傾向が逆あるいは差が小さく、ブルーの影響は明確でない。鞣用革と甲革との間に差異があるのは、用途により再鞣方法や加脂方法が異なっているためである。

製品革の化学分析値と機械的性質

会社名		フット		プライム	
製品革 (色)		鞣用 (茶)	甲革 (黒)	鞣用 (黒)	甲革 (黒)
水	分 (%)	17.3	19.0	17.1	16.5
灰	分 (%)	5.7	5.1	5.5	4.3
Cr ₂ O ₃	(%)	3.7	4.1	3.5	4.0
皮 質	分 (%)	66.5	72.2	62.9	74.6
脂 肪	分 (%)	7.9	5.3	4.9	5.8
pH		3.3	3.8	3.6	3.8
Ts	(°C)	115	111	116	114
厚	さ (mm)	2.1	1.6	2.2	1.8
引 張 強 さ	(kg/mm ²)	1.9	1.6	1.6	1.5
引 裂 強 さ	(kg/mm)	3.2	3.8	3.2	3.1
切 断 時 伸 び	(%)	48	53	52	60
銀面割れ荷重	(kg)	43	36	36	28
銀面割れ高さ	(mm)	9.7	10.4	9.5	10.0
見 掛 比 重	(g/cm ³)	0.69	0.72	0.72	0.70
剛 軟 度	(mg)	3723	2655	5340	3946

なお、本試験の全体の結果は、(社)日本タンナーズ協会より事業報告書として発表される。

皮革の風合い改善 (国際的に通用する皮革素材の研究開発)

－市販革の機能的性質－

皮革分場 石原 矩武、由良 好史

ヨーロッパで生産された革は、国内で生産された革よりも官能特性が優れているといわれている。わが国で使用している牛原皮はほとんどが北米産のものであり、ヨーロッパ原皮とはおのずと品質が異なるため厳密な比較検討には無理な点が存在している。しかし、わが国で生産される革の品質向上を図っていくためには、海外製品の素性を把握しておかなければならない。

そこで、(株)日本皮革産業連合会が通商産業省の補助を受け「皮革の風合い改善（国際的に通用する皮革素材の研究開発）」を実施することになった。本事業には、公設皮革試験研究機関および日本皮革技術協会が協力し、本年は、国内、海外で生産された用途の異なる成牛革、カーフ、シープおよびキッド革を収集し、これらの機械的性質を測定した。あわせて14～15名の熟練者により判定された官能試験結果との関連性についても検討した。

収集した市販革は、国内産が48点、海外産が19点計67点、これらを用途別に分類すると婦人

用甲革17点、紳士用甲革4点、袋物用革22点、衣料用革22点、その他2点、そして革種別に分類するとカーフ5点、成牛40点、シープ18点、キッド4点であった。機械的性質の測定はJIS K 6550に従って厚さ、引張強さ、7 Kgf 荷重時の伸び、切断時の伸び、引裂強さ、銀面割れ荷重、銀面割れ高さ、そして6 mm 高時の荷重を測定し、JIS L 1096 に従ってガーレー剛軟度を測定した。

機械的性質は、ほとんどの革がJIS K 6551 靴用革の基準以上の値を示しており、国内産と海外産の間には差がなかった。柔らかさが要求される衣料用革において、7 Kgf 荷重時の伸びが大で、6 mm 高時の荷重ならびにガーレー剛軟度が小となる傾向が認められた。また、機械的性質と官能試験の間には、7 Kgf 荷重時の伸びが大であると柔らかい、腰・弾力性がない、そして6 mm 高時の荷重ならびにガーレー剛軟度が小であると柔らかい、腰・弾力性がないという相関性が認められた。詳細については、(株)日本皮革産業連合会から事業報告書として発表される。

省クロム鞣し実用化試験

皮革分場 元吉 治雄、石原 矩武

本試験は排水中のクロム含有量の削減による無公害化ならびに省資源を目的として、研究段階では完成されている省クロム鞣し技術を業界に普及するため、(株)日本タンナーズ協会が通産省の補助を受けて実施したものである。

和歌山地区からはB社が参加し、袋物用革の製造において省クロム鞣し試験を浸酸浴への活性剤と加脂剤の添加量を変化させた2方法により実施した。省クロム鞣しにおけるクロム鞣剤の使用量は4%で、在来法の7%に対して43%の節減率であった。

青革のクロム含有量は、在来法が4.3%、省クロム鞣しが3.4と3.5%で減少しているが熱収縮温度は98℃以上あった。

第1の方法により省クロム鞣した青革の品質は柔軟性、平滑性、充実性、肌理、そしてクロム浸透性の全ての検査項目で普通または良好と判定された。第2の方法による青革の品質は、柔軟性と充実性で76%が普通、これら以外の項目では普通または良好と判定された。

省クロム鞣しによる袋物用革の機械的性質は、在来法によるものと差がなく、外観品質は、在来革と比較してしば染色性が同等、これら以外の柔軟性、充実性、肌理、そしてしわについては優れていると評価された。

なお詳細については(株)日本タンナーズ協会から事業報告書として発表される。

表1 省クロム鞣し廃液および青革の分析結果

	鞣 し 廃 液		青 革	
	クロム含有量(%)	pH	クロム含有量 (%)	Ts (°C)
在来法	0.13	3.8	4.3	109
1回目	0.12	4.0	3.4	98
2回目	0.09	4.6	3.5	99

表2 省クロム鞣しにより得られた袋物用革の化学分析結果

	水分 %	全灰分 %	皮質分 %	脂肪分 %	クロム含有量 %	pH	Ts °C
在来法	17.3	5.6	73.4	6.3	3.9	3.6	110
1回目	17.4	4.2	76.1	5.0	3.0	3.5	109
2回目	17.7	4.4	76.5	5.0	2.8	3.5	107

表3 省クロム鞣しにより得られた袋物用革の機械的性質

	厚さ mm	引張強さ kgf/mm ²	引裂強さ kgf/mm	7 Kg _f 時 伸び %	切断時 伸び %	銀面割れ 荷重 kgf	高さ mm	見掛比重 g/cm ³	剛軟度 mgf
在来法	1.8	1.6	3.4	20	55	35	9.2	0.61	965
1回目	1.5	1.4	3.2	24	53	18	8.5	0.67	996
2回目	1.7	1.9	4.2	19	58	33	9.7	0.66	1201

3 結果と考察

Fyrol 76-アクリルアミド (AAm) 等の種々モノマー及び化合物の溶液に綿サテンを浸漬し、乾燥後、13.56 MHzの窒素低温プラズマにより処理した。これらの処理結果は昭和 61 年度年報を参照されたい。³⁾

これらの結果より、Fyrol 76 単独の加工では付着率が少なく、LOI も小さいが、Fyrol 76-AAm 系による加工では、高い付着率が得られ、加工後

の LOI は 32.0 と高く、そして中温ワッシャー法 5 回洗濯後も LOI は 30.7 と高く、耐久性難燃加工布が得られた。粗製 AP、精製 AP による加工では、加工後高い LOI 値が得られたが、耐洗濯性は不十分であった。CEVP、CEVP-AAm、3 PNC、4 PNC では十分な難燃性が得られなかった。

次にこれらのモノマーでの 20 KHz 窒素プラズマ処理結果を表 1 に示す。

表 1 低温プラズマによる綿サテンの難燃加工 (20 KHz)^{a)}

モノマー濃度 ^{b)} (%)	付着率 (%)	照射時間 (分)	照射後付着率 ^{c)} (%)	LOI	
				L = 0	L = 5
Fyrol 76 50	94.4	6.5	0.5	21.1	21.1
Fyrol 76 25 AAm 25	88.6	8.5	50.6	38.2	36.8
CEVP 50	83.9	8.5	21.9	22.8	22.8
CEVP 80 AAm 10	82.3	5.4	20.5	26.3	23.7

a) 窒素ガス 1.5 Torr, 150 W

b) メタノール溶液

c) 65°Cx 5 分 湯洗い後

表 1 より、20 KHzにおいても、13.56 MHzと同様の結果が得られた。しかし 20 KHz では 13.56 MHzより重合速度は遅かった。CEVP は Ce (IV) -セルロース開始剤では重合しなかったが、プラズマ重合した。

従って以下では、13.56 MHz による Fyrol 76-AAm の処理を検討した。綿ブロードを Fyrol 76 30%-AAm 30%水溶液に浸漬し、105°Cx 5 分乾燥し、13.56 MHz、窒素ガス 1.5 Torr、150 W 処理した時の時間-重合率曲線を求めた。時間と共に重合率が増すが、頭打ちがあった (図省略)。次に E/C ブロードに Fyrol 76 40%-AAm 40%を付与し、上記条件で、時間-重合率曲線を求めた。上と同様な曲線が得られた。(図省略)。

次いで、重合速度に及ぼす放電電力の影響を調べた。綿ブロード、Fyrol 76 40%-AAm 40%、13.56 MHz、窒素ガス 1.5 Torr にて放電電力を 100 から 225 Wまで変化させると、重合速度は放

電電力に比例して増加した。(図省略)。

重合速度に及ぼす窒素ガス圧力の影響を調べた。綿ブロード、Fyrol 76 40%-AAm 40%、13.56 MHz、150 W にて、窒素ガス圧力を 0.6 から 3.0 Torr に変化させると、重合速度は 0.6 Torr で大きく、3.0 Torr で、小さかった (図省略)。

次いで、モノマー組成、他のモノマーの添加を検討した。Fyrol 76 50%-AAm 10%、Fyrol 76 40%-AAm 20%では重合速度は遅くなるが、LOI 値は大きくなった。しかし耐洗濯性はそれほど大きくなかった。2, 3-ジブロモプロピルアクリレート 15%-AAm 15%-Fyrol 76 30%系では、重合速度はやや遅くなり、LOI は少し大きくなったが、耐洗濯性はそれほど増加しなかった。ホスマー CL 15%-AAm 15%-Fyrol 76 30%系では重合速度は変わらないが、LOI はやや減少した (表省略)。

図1に綿ブロード (Fyrol 76 40 % - AAm 40 %) の付着率に対する LOI のプロットを示す。

図1より、付着率が増すにつれて LOI が増加し、約 22 % 付着率にて LOI 30 が得られた。

Fyrol 76 40 % - AAm 40 % の綿ブロード、E/Cブロード加工布の難燃性を表2に示す。

表2より、家庭洗濯10回後も十分な難燃性を有した。

表3に加工布の物性を示す。

表3より、綿ブロードの場合付着率 22.0 % LOI 29.4 の時、引裂強度保持率はタテ 62.1 %、ヨコ 68.1 % となり、剛軟度は大きくなった。しかしアミノシリコンを 2 % 用いると引裂強度低下、剛軟度は改善される。そして E/Cブロードの場合、付着率 13.1 %、LOI 25.0 で引裂強度保持率タテ 72.7 %、ヨコ 71.4 % となり、剛軟度は大きくなった。この場合もアミノシリコンを 2 % 用いると引裂強度は原布よりも大きくなり、風合いも柔らかくなった。

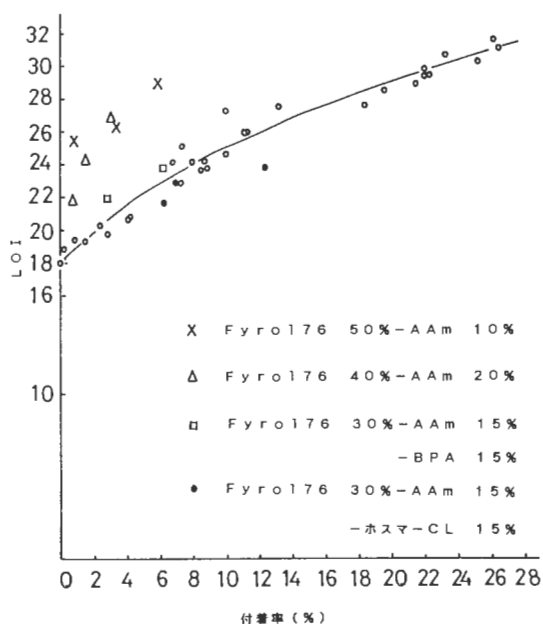


図1 付着率に対する LOI のプロット
綿ブロード, Fyrol 76 40% - AAm 40%

表2 加工布の難燃性

繊維	モノマー組成 (%)	付着率 (%)	照射時間 ^{a)} (分)	照射後付着率 (%)		LOI		炭化面積 (cm ²)	
				L=0	L=10	L=0	L=10	L=0	L=10
綿ブロード	Fyrol 76 40 AAm 40	60.2	7.3	26.4	22.3	31.1	29.4	17	34
E/Cブロード	"	47.1	8.3	16.0	12.6	25.4	25.0	15	15

a) 13.56 MHz, 窒素ガス 1.5 Torr, 150 W

表3 加工布の物性

繊維	モノマー組成 (%)	付着率 (%)	LOI	引裂強度 (gf)		剛軟度 (mm)
				タテ	ヨコ	
綿ブロード 原布	-	-	18.0	1030		45
"	Fyrol 76 40 AAm 40	22.0	29.4	640	490	150
"	"	11.2	25.9	700	520	145
"	Fyrol 76 40 AAm 40 アミノシリコン 2	11.9	27.2	720	720	106
E/Cブロード 原布	-	-	18.0	990	700	47
"	Fyrol 76 40 AAm 40	13.1	25.0	720	500	130
"	"	11.4	24.6	920	660	130
"	Fyrol 76 40 AAm 40 アミノシリコン 2	11.6	25.4	1540	880	102

加工布の走査型電子顕微鏡の観察より、綿ブロードの場合、繊維の表面にポリマーが付着していた。なお、Ce (IV) 開始剤の場合は繊維内部でグラフト重合して、繊維は太く膨らみ、繊維表面には付着していなかった¹⁾。そしてE/Cブロード加工布の観察から、ポリエステル繊維にもポリマーが付着していた (写真省略)。

文 献

- 1) 久保田静男ら, 繊維学会誌, 43, 263 (1987)
- 2) S.Kubota et al., Pacific Polymer Pre - prints, 1, 145 (1989);
繊維学会予稿集, 1990, S-222
- 3) 久保田静男ら, 昭和 61 年度和歌山県工業試験場報告, P.31 (1987)

付 記

本研究は平成 3 年度繊維学会年次大会 (東京) にて発表した。繊維学会予稿集, 1991, S-110. なお本研究は敷島紡績(株)からの委託研究として行った。

アミノホスファゼン化合物の合成及び エポキシ樹脂硬化剤への応用

化学食品部 久保田 静男、伊藤 修
情報企画部 前田 育克

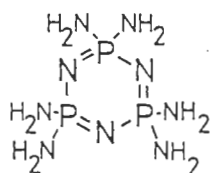
要 旨

アミノホスファゼン化合物—ヘキアサニリノシクロトリホスファゼン、ジアミノテトラフェノキシシクロトリホスファゼン、ジアミノテトラ(2, 3-ジブロモプロポキシ)シクロトリホスファゼン—を硬化剤に用いて、エポキシ樹脂を改質した。いずれのアミノホスファゼン化合物もエポキシ樹脂に難燃性を付与した。そしてジアミノテトラフェノキシシクロトリホスファゼンによりエポキシ樹脂のガラス転移温度が約 10℃上がった。

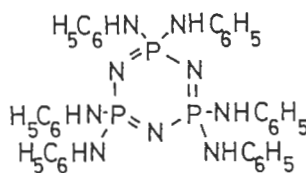
1 緒 言

先に、アミノホスファゼン化合物による繊維の耐久性難燃化について報告した¹⁾。そしてKumarらはp-アミノフェノキシシクロトリホスファゼンをエポキシ樹脂硬化剤に用いて耐熱性樹脂を合成している²⁾。また山本らは、りん原子にアミノ基が結合したジアミノテトラフェノキシシクロ

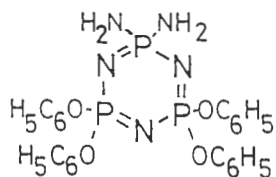
リホスファゼンによるエポキシ樹脂の硬化を報告している³⁾。しかし、難燃化については報告していないので、エポキシ樹脂の難燃化を目的として、種々アミノホスファゼン化合物を硬化剤に用い、エポキシ樹脂の改良を検討した。用いたアミノホスファゼン化合物を下図に示す。



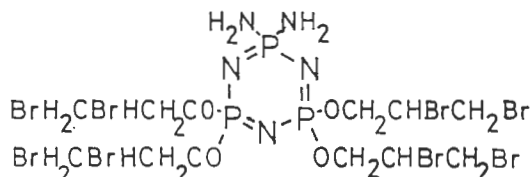
amino phosphazene



hexaanilino-
cyclotriphosphazene (HAP)



diaminotetraphenoxy-
cyclotriphosphazene (APP)



diaminotetra(2,3-dibromopropoxy)-
cyclotriphosphazene (ABPP)

2 実験

ヘキサアミノシクロトリホスファゼンは日本曹達(株)製成品を、ジエチルアミンとクロロホルム中で反応させて、58%含まれる塩化アンモニウムを除去、精製⁴⁾して用いた。しかしこの化合物は水以外の溶媒には難溶で、硬化剤には用いることができなかった。

ジアミノテトラフェノキシシクロトリホスファゼン (APP) は日本曹達(株)製成品を用いた。

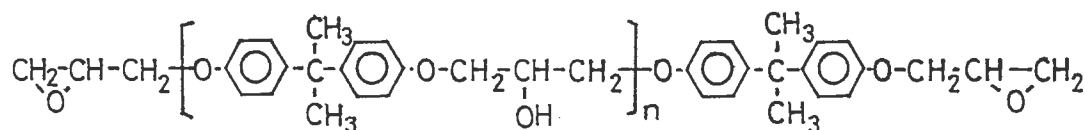
ヘキサアニリノシクロトリホスファゼン (HAP) は文献⁵⁾によって合成し、用いた。

ジアミノテトラクロロシクロトリホスファゼンは文献⁶⁾により合成し、そしてピリジン中で2,3-ジブロモプロパノールを反応させて、ジアミノテトラ (2, 3-ジブロモプロポキシ) シクロトリ

ホスファゼン (ABPP) を得た。

エポキシプレポリマーはビスフェノールA-エピクロロヒドリン型 (エピコート 828、エポキシ当量 188 g/eq.、下図参照)、及び比較のため臭素化ビスフェノールA型 (エピコート 1045 .B 80、エポキシ当量 462 g/eq. 共に油化シエルエポキシ(株)製) を用いた。硬化剤はアミノホスファゼン化合物とジアミノジフェニルメタンを1/2当量ずつ1:1に混合して用いた。エポキシ樹脂の硬化はプレキュア 80°C x 4 時間、ポストキュア 150°C x 4 時間で行った。

難燃性は限界酸素指数 (LOI) 法により測定した。動的粘弾性は岩本製作所製高周波粘弾性スペクトロメーター VHS-HCにより測定した。



Epikote 828 n=0.122

3 結果と考察

3-1 ジアミノテトラ (2, 3-ジブロモプロポキシ) シクロトリホスファゼンの合成

ジアミノテトラクロロシクロトリホスファゼンは Feistel らの方法⁶⁾により合成した。無色の粉末が得られ、収率は 40.4%, mp 164-5°C (文献⁶⁾ 163-5°C) であった。そして、これに、ピリジン中で、2, 3-ジブロモプロピルアルコールを室温で、2 日間反応させ得られた生成物をジエチルエーテル、水で洗い、その後、メタノール溶液にてワコーゲル C-100 (Silica Gel) を通して精製した。淡黄色粘着性個体が収率 77.0% で得られた。

この元素分析結果を下に示す。りんはりんバナドモリブデン酸法により測定した。

ABPP の赤外吸収スペクトルは以下の様であった。1230 cm⁻¹ 付近に環状 P=N 伸縮吸収、1560 cm⁻¹ に NH₂ ベンディング、3200 cm⁻¹ 付近に N-H 伸縮吸収が表れ、2950、2880、1460 cm⁻¹ に C-H₂、1050 cm⁻¹ に P-O-C 伸縮吸収が表れた。

¹H、¹³C NMR を測定した。¹H

δ (-CH₂-) = 4.42、δ (-CHBr-) = 3.31、
δ (-CH₂Br) = 3.90、

¹³C δ (-CH₂-) = 68.12、

δ (-CHBr-) = 48.08、

δ (-CH₂Br) = 33.87

元素分析結果 (カッコ内は計算値)

P, %	H, %	C, %	N, %
8.80 (8.98)	2.46 (2.34)	14.01 (13.93)	6.60 (6.77)

3-2 アミノホスファゼン硬化エポキシ樹脂の物性

種々アミノホスファゼン化合物により硬化させ

た生成エポキシ樹脂のLOI、貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'')、 E'' のピーク温度、損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度を表 1 に示す。

表 1 生成エポキシ樹脂のLOI、 E' 、 E'' 及び $\tan \delta$ (10 Hz)

エポキシ樹脂 (部)	硬化剤 (部)	LOI	E' 30℃ dyn/cm ²	E'' 30℃ dyn/cm ²	E'' peak tem.℃	$\tan \delta$ peak tem.℃
エポコート 828 (10)	DDM (2.64)	25.4	1.73×10^{10}	4.08×10^8	162	174
エポコート 1045 (10)	DDM (1.07)	28.1	5.70×10^9	3.40×10^7	154	162
エポコート 828 (10)	DDM (1.32) ABPP (6.88)	48.2	1.28×10^{10}	1.35×10^8	109	110, 177
エポコート 828 (10)	DDM (1.32) AAP (3.59)	28.1	8.49×10^9	2.24×10^8	174	189
エポコート 828 (10)	DDM (1.32) HAP (3.05)	28.1	9.19×10^9	9.98×10^7	123	143

DDM : ジアミノジフェルメタン

ABPP : ジアミノテトラ (2, 3-ジブロモプロポキシ) シクロトリホスファゼン

AAP : ジアミノテトラフェノキシシクロトリホスファゼン

HAP : ヘキサアニリノシクロトリホスファゼン

表 1 より、DDM硬化エポコート 1045 は LOI 28.1 と難燃性であるが、 E'' 、 $\tan \delta$ のピーク温度は、エポコート 828 に比べて 10℃程低くなった。ABPP を 1/2 当量用いた樹脂では LOI は 48.2 と難燃性になった。そして AAP を 1/2 当

量用いると LOI は 28.1、 E'' 、 $\tan \delta$ のピーク温度は 174℃、189℃と DDM硬化エポコート 828 樹脂より高い値が得られた。

図 1 に DDM 硬化エポコート 828 樹脂、図 2 に ABPP を 1/2 当量用いた樹脂、図 3 に AAP を 1/2 当量用いた樹脂の動的粘弾性を示す。

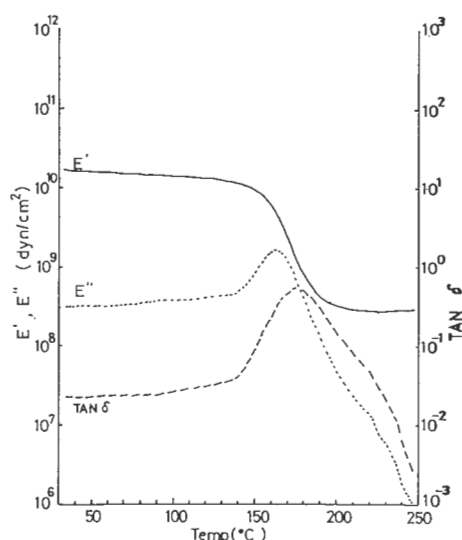


図 1 生成エポキシ樹脂の動的粘弾性 (10 Hz)
エポコート 828.硬化剤 DDM

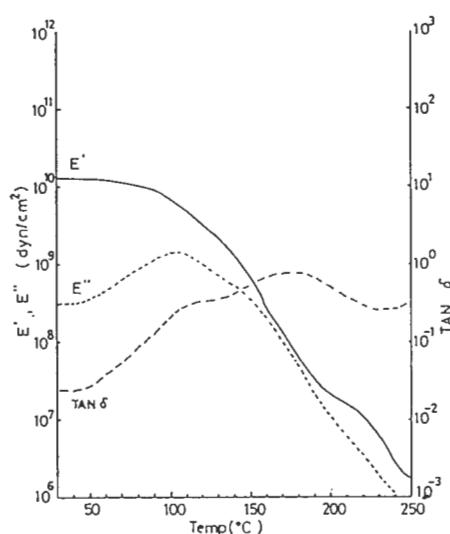


図 2 生成エポキシ樹脂の動的粘弾性 (10 Hz)
エポコート 828.硬化剤 DDM-ABPP

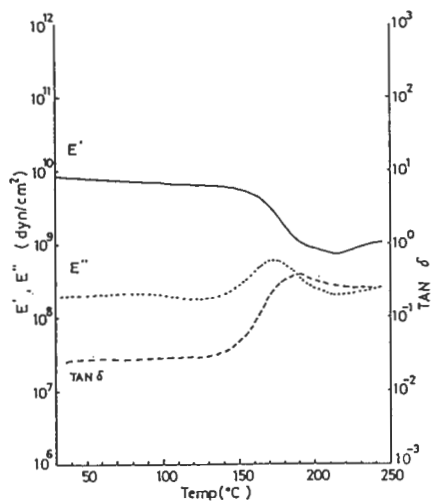


図3 生成エポキシ樹脂の動的粘弾性 (10 Hz)
エピコート828.硬化剤 DDM

図4に種々硬化剤で得られたエポキシ樹脂のE''のピークを示す。

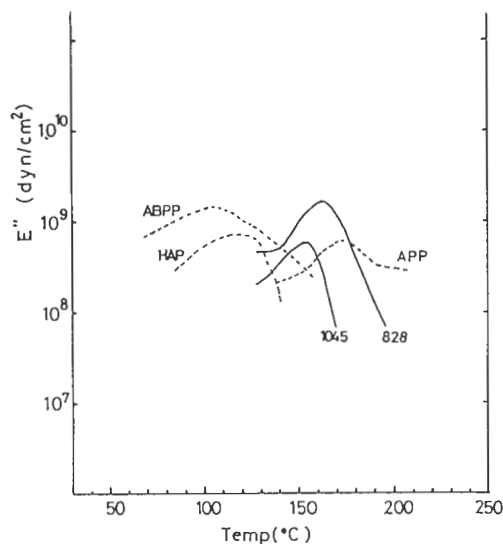


図4 生成エポキシ樹脂の動的粘弾性－
損失弾性率 (E'') のピーク

図5に種々硬化剤で得られたエポキシ樹脂の $\tan \delta$ のピークを示す。

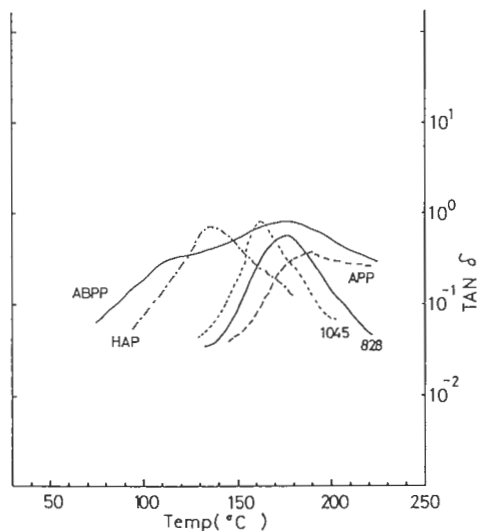


図5 生成エポキシ樹脂の動的粘弾性－
損失正接 ($\tan \delta$) のピーク

4 結 論

アミノホスファゼン化合物を硬化剤に用いたエポキシ樹脂はいずれも限界酸素指数 (LOI) が高く、難燃性であった。そして特にジアミノテトラ (2, 3-ジブロモプロポキシ) シクロトリホスファゼン (ABPP) では高い LOI 値が得られた。

ジアミノテトラフェノキシシクロトリホスファゼン (APP) を硬化剤に用いたエポキシ樹脂は難燃性であり、そのガラス転移温度はジアミノジフェニルメタン (DDM) 硬化エピコード 828 より約 10°C 高かった。

文 献

- 1) S.Kubota et al., *pacific Polymer Preprints*, 1, 145 (1989.12) Maui, hawaii; 繊維学会予稿集, 1990, S-222.
- 2) D.Kumar et al., *J.Polymer Sci., Part A: Polymer Chem.*, 24, 2415 (1986).
- 3) 山本ら, *高分子論文集*, 45, 851 (1988)
- 4) R.A.Shaw et al., *J Polymer Sci.:Part A*, 3, 3343 (1965).
- 5) 梶原鳴雪, 「ホスファゼン化合物の合成と応用」, P.43 ('86) CMC・東京.
- 6) G.R.Feistel et al., *Inorganic Syntheses*, 14, 23 (1972).

付 記

本研究は日本化学会第 60 秋季年会講演予稿集 II, P.520 (1990.10) 広島において発表した。

尿素樹脂—ジメタクリレート系ポリマーアロイの合成 (概要)

化学食品部 伊藤 修、久保田 静男

1 目的

尿素樹脂初期縮合物をn-ブチルアルコールで変性することにより水溶性から油性の尿素初期縮合物を合成した。さらに、この化合物に可とう性と架橋構造を与える二官能性モノマーであるポリエチレングリコール600 ジメタクリレート (14 G) を混合し、重合反応と縮合反応を同時に行わせることによって、新しいタイプの尿素樹脂を創製することを目的とし、得られた硬化物の物性を検討した。

2 実験

アルコール変性尿素は次のようにして合成した。三口フラスコに尿素と37%ホルマリン・アンモニア水を加え、80℃で90分間反応させた後、n-ブチルアルコールとリン酸を加えさらに5時間半還流下で反応させた¹⁾。反応後、加熱脱水し得られた樹脂液を変性尿素として使用した。変性尿素/14 G系における硬化は重量比1:1になるように混合したのを使い、ラジカル重合開始剤として過酸化ベンゾイル (BPO) および過酸化ジクミル (DCP) を使用した。硬化過程の測定は、レオロジ社ソリキッドメータ MR 300 で、パラレルプレート上に所定の混合物を注ぎ、昇温速度5℃/minで200℃まで系の弾性率Gの変化を測定した。また反応における熱の出入りを測定するために、熱分析を行った。装置はセイコー電子工業(株)SSC 5200を使い、昇温速度5℃/minで測定した。

3 結果

図にはBPO および DCP を開始剤とした場合の変性尿素/14 Gにおける弾性率Gの変化を温度を横軸にとって示してある。図から、BPO を開始剤として使用した場合約80℃でGが急激に大きくなっていることがわかる。これはBPOの分解が60~80℃であるため、重合により系全体の弾性率が上がったためであろうと思われる一方、DCPを開始剤とした場合、Gの上昇は約110℃にある。熱分析による最大発熱ピークはBPOの場合100℃、DCPの場合130℃であった。また、変性尿素的縮合反応を熱分析により分析した結果、反応は160℃で吸熱反応であった。次に、変性尿素/14 Gにおいて硬化物A (BPOを開始剤とした場合) および硬化物B (DCPを開始剤とした場合) を作成し、それらの物性を検討した。

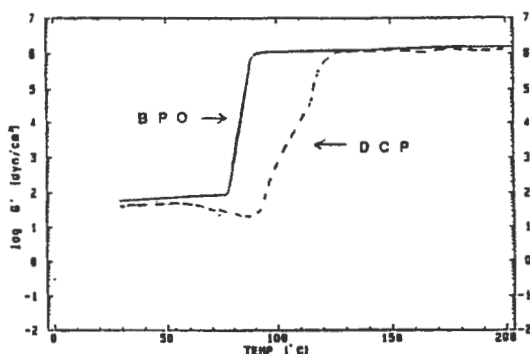


図 変性尿素/14Gの硬化曲線

文 献

- 1) 高分子実験学第5巻、455 (1980)

カリックスアレーンの機能化に関する研究: アゾカリックスアレーンのソルバトクロミズム

化学食品部 野村 英作、谷口 久次

要 旨

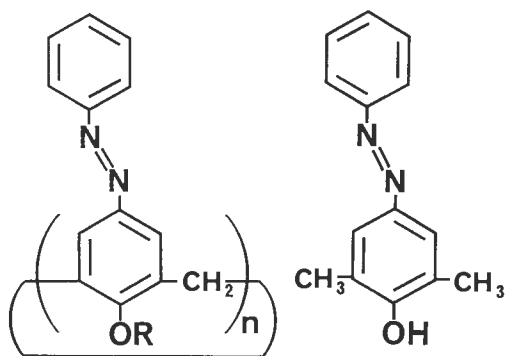
カリックスアレーンにアゾ基を導入した p-フェニルアゾカリックス〔n〕アレーン (n=4, 6) (1aおよび1b) およびそのモノマーモデルである 2,6-ジメチル-4-フェニルアゾフェノール (3) を合成した。さらに、1aおよび1bのヒドロキシル基をメチル化した誘導体 (2aおよび2b) を合成した。1aおよび1bの電子スペクトルは溶媒の極性パラメーターである E_T^N 値が 0.3 において急激な深色移動することが認められた。一方、2aおよび2b、3においては、そのような現象は示さなかった。これらのことは、カリックスアレーンのヒドロキシル基間に存在する強い分子内水素結合と溶媒との相互作用から説明できた。

1 緒 言

カリックスアレーンは、パラ置換フェノールとホルムアルデヒドの縮合によって得られる環状オリゴマーである。その空孔をもつ構造から、ホスト-ゲストケミストリーの分野におけるシクロデキストリンやクラウンエーテルに匹敵する機能を持つことが可能である。¹⁾ カリックスアレーンの特徴の一つは数多くの誘導体を得ることができることである。すなわち、カリックスアレーンには機能性基の導入箇所が、芳香環のパラ位とフェノール性ヒドロキシル基の2箇所あり、機能化が容易である。このようにして得られた導誘体には包接、イオノホア、触媒などの種々の化学的性質を有する。²⁾ アゾ基を有するカリックスアレーンもその一つで、色素としての有用性のみならず機能性色素の分野への新しい展開が期待できる。さらに、アゾカリックスアレーンのアゾ基を還元することによって、p-アミノカリックスアレーンを得ることができ中間体としても有用である。

³⁾ また、我々は、p-フェニルアゾカリックス〔6〕アレーンの選択的な金属イオンの抽出についてもすでに報告した。⁴⁾ アゾカリックスアレーンは、脱ブチル化カリックスアレーンへのジアゾカップリング反応によって容易に得ることができる。⁴⁻⁷⁾ 本報告においては、アゾカリッ

クスアレーンの電子スペクトルにおける溶媒効果を調べた結果、その特異な深色移動が認められたので報告する。



	n	R
1a:	6	H
b:	4	H
2a:	6	CH ₃
b:	4	CH ₃

3

2 実験方法

p-フェニルアゾカリックス〔n〕アレーン ($n=4, 6$) (1aおよび1b) は脱ブチル化したカリックス〔n〕アレーンにベンゼンジアゾニウムクロリドをカップリングさせて得た。さらに、1aおよび1bのヒドロキシル基にヨウ化メチルを作用させて2aおよび2bを得た。2,6-ジメチル-4-フェニルアゾフェノール (3) は2,6-ジメチルフェノールにベンゼンジアゾニウムクロリドをカップリングさせて得た。電子スペクトルは日立556形分光光度計を使用した。溶媒はすべてスペクトル用純溶媒を用いた。

3 結果と考察

溶媒の極性パラメータである E_T^N ⁸⁾ に対する1aおよび1bの最大吸収波長のプロットを図1に示した。1aおよび1bは E_T^N の値が約0.3において急激な深色移動を示した。一方、モノマーモデル3はそのようなスペクトル変化は認められなかった。これらのことは、1aおよび1bの深色移動がアゾカリックスアレーンの環状構造から生じているということを示している。しかし、図2に示したようにヒドロキシル基をメチル化した2aおよび2bは図1のような変化は示さなかった。このことは、1aおよび1bの深色移動はアゾカリックスアレーンのヒドロキシル基と深い関連を示唆する。すなわち、カリックスアレーンは、よく知られているようにそのヒドロキシル基間に

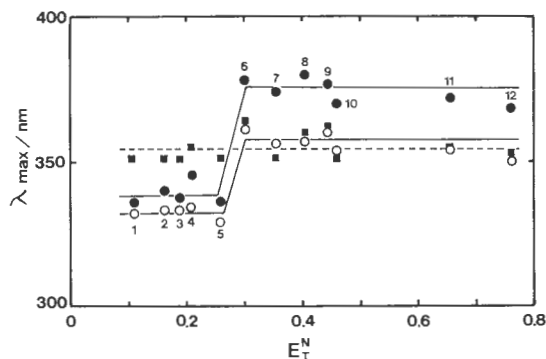


図1 溶媒の E_T^N 値に対するアゾカリックスアレーンの最大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) の変化:

1a (●)、1b (○)、3 (■):

溶媒、1,ベンゼン; 2,ジオキサン; 3,クロロベンゼン; 4,THF; 5,クロロホルム; 6,ピリジン; 7,アセトン; 8,DMF; 9,DMSO; 10,アセトニトリル; 11,エタノール; 12,メタノール

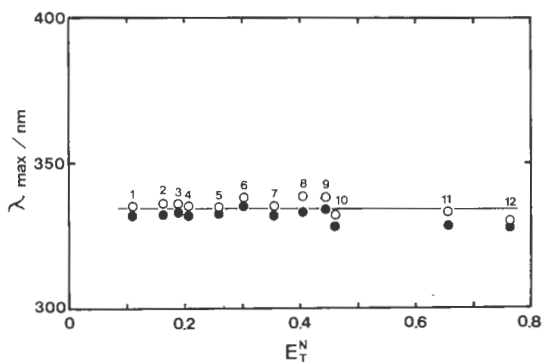
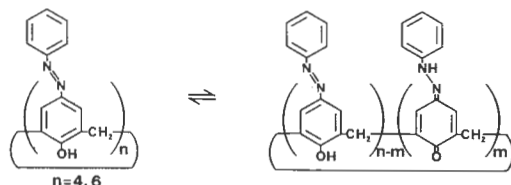


図2 溶媒の E_T^N 値に対する0-メチル化アゾカリックスアレーンの最大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) の変化:

2a (●)、2b (○); 溶媒は図1と同じ

強い分子内水素結合を有する。溶媒の極性が低い領域 ($E_T^N < 0.3$) においては、これらの分子内水素結合は強く保持される。一方、溶媒の極性が高い領域 ($E_T^N > 0.3$) においては、ヒドロキシル基と溶媒との分子間水素結合を含む溶媒分子との相互作用によって、アゾカリックスアレーンの分子内水素結合は弱められると考えられる。

4-フェニルアゾ-1-ナフトールは溶媒の極性の増加によって、互変異性平衡がキノノーヒドラゾン形に移行することが知られている。⁹⁾ また、新海らは、水溶性のp-(4-トリメチルアンモニオフェニルアゾ)カリックス〔4〕アレーンは互変異性を伴ったpHに依存したスペクトル変化を示すことを報告した。⁷⁾ アゾカリックスアレーン1aおよび1bもスキーム1に示したようなアゾ/ヒゾラゾン互変異性平衡が可能である。しかし、溶媒の極性に依存した互変異性に基いたスペクトル変化は起こらず、図1に示したような最大吸収波長の深色移動のみが認められた。モノマーモデル3においてもDMFをのぞいて互変異性に基くスペクトル変化は示さなかった。



Scheme 1

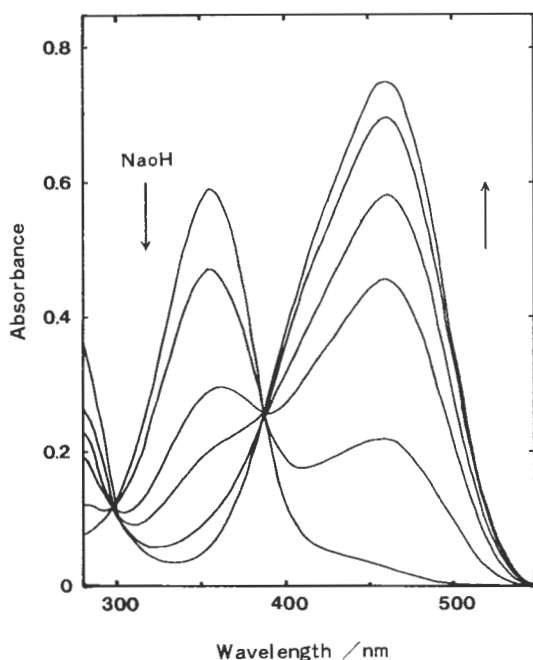


図3 3の電子スペクトルにおけるNaOHの添加効果:
溶媒、ジオキサン-水 (1:1, w/w)

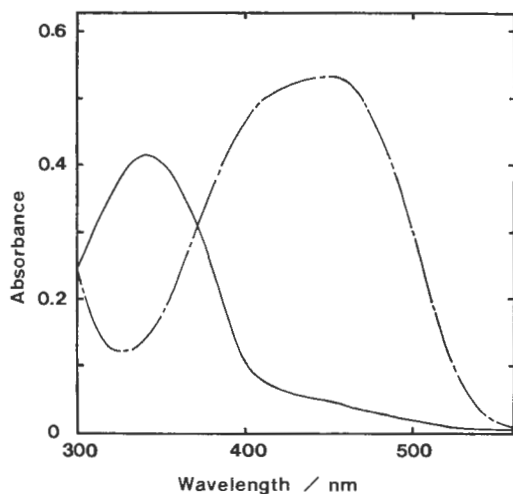


図4 1aの電子スペクトルにおけるNaOHの添加効果:
溶媒、ジオキサン-水 (1:1, w/w)、NaOHなし(—)、添加(---)、

しかしながら、図3に示したように1aの電子スペクトルはNaOHの存在化で変化した。また、モノマーモデル3も図4に示したようにNaOHの添加で356 nmの吸光度が減少し、460 nmの吸光度が増加した。さらに、388 nmに等吸収点が存在した。この3のスペクトル変化はアゾ (356 nm) /ヒドラゾン (460 nm) 互変異性平衡に基づくものである。したがって、1aのスペクトル変化も同様に互変異性によるものと考えられる。1aの450 nmにおける吸光度の増加はアゾ形からヒドラゾン形への移行を示すものである。

文 献

- 1) C.D.Gutsche, "Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry", ed by J.F. Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Great Britain (1989).
- 2) 野村、谷口、和歌山工業技術センター技術情報、No 162-163, 1989.
- 3) Y.Morita, T.Aagawa, Y.Kai, N.Kanehisa, N.Kasai, E.Nomura, and H.Taniguchi, Chem.Lett., 1989, 1349.
- 4) E.Nomura, H.Taniguchi, and S.Tamura, Chem.Lett., 1989, 1125.
- 5) S.Shinkai, K.Araki, J.Shibata, and O.Manabe, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1989, 195.
- 6) S.Shinkai, K.Araki, J.Shibata, D.Tsugawa and O.Manabe, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1990, 3333.
- 7) S.Shinkai, K.Araki, J.Shibata, D.Tsugawa and O.Manabe, Chem.Lett., 1989, 931.
- 8) C.Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry", 2nd ed, Verlag Chemie, Weinheim (1988), pp 365-371.
- 9) S.Kishimoto, S.Kitahara, O.Manabe, and H.Hiyama, J.Org.Chem., 43, 3882 (1978).

カリックスアレーン誘導体に関する研究: タコ型カリックスアレーンを触媒とする エステル生成反応 (概要)¹⁾

化学食品部 谷口 久次、野村 英作
三木理研工業(株) 川口 幸一
大阪府立大学 大辻 吉男

カリックスアレーンはp-置換フェノールとホルムアルデヒドの縮合反応によって合成される大環状化合物である。²⁾ これまでに、種々のカリックスアレーンが合成されてきた。³⁾ カリックスアレーンはその分子内にシクロデキストリンのような空孔を有する。そのため、酵素類似体としての可能性が示唆されている。⁴⁾

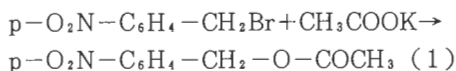
一方、多くの修飾クラウンエーテルがホスト-ゲスト化学の新しい種類の機能を展開するために、合成されてきた。⁵⁾

カリックスアレーンとクラウンエーテルを結合した化合物は優れた酵素類似体になるばかりでなくホスト-ゲスト化学の分野の新しいホスト化合物になり得るに違いない。この考えのもとで、われわれは、カリックスアレーンにトリエチレンジグリコールを結合させた化合物(「タコ型カリックスアレーン」と呼ぶことにする)を選んだ。

今回は、ハロゲン化アルキルと有機酸の塩の反応において、タコ型カリックスアレーン(図1)

が優れた触媒となるかどうかを検討したので、ここにその概要を報告する。

タコ型カリックスアレーンの触媒能力を他の種々の触媒と比較検討するため、式(1)の反応を用いて、生成するエステルの収率を測定した。



その結果、タコ型カリックスアレーンは式(1)の反応において、四級アンモニウム塩やクラウンエーテルと同等かそれ以上の触媒能力を有することが認められた。また、タコ型カリックスアレーンは高温においても分解することなく、回収して、何回も使用できることがわかった。

文 献

- 1) 特許出願中(和歌山県と三木理研工業(株)の共同出願):特願平3-000000
- 2) C.D.Gutsche, "Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry," ed by J.F. Stoddart, the Royal Society of Chemistry, Cambridge (1989), vol. 1.
- 3) a) E.Nomura, H.Taniguchi, and S.Tamura, Chem.Lett., 1989, 1125;
b) Y.Morita, T.Agawa, Y.Kai, N.Kanehisa, N.Kasai, E.Nomura, and H.Taniguchi, Chem.Lett., 1989, 1349;
c) S.Sinkai, K.Araki, M.Kubota, T.Arimura, and T.Matsuda, J.Org.Chem., 56, 295 (1991).etc
- 4) C.D.Gutsche, Acc.Chem.Res., 16, 161 (1983).
- 5) F.Vogtle and F.Weber, "Host Guest Complex Chemistry Macrocycles," Springer-Verlag, Berlin (1985).

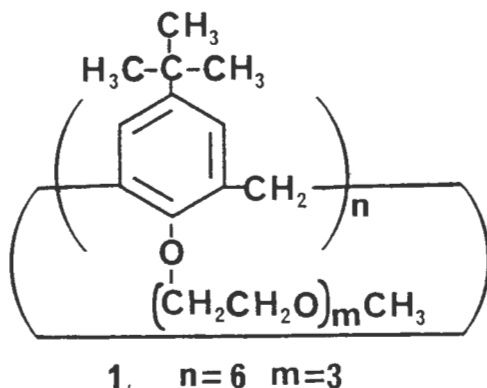


図1 タコ型カリックスアレーン

梅酒の高品質化に関する研究（１）

－最適発酵条件の検討－

化学食品部 高辻 渉、池本 重明、南 広己
木の国酒造㈱ 阪口 奉平

要 旨

バイオリアクターを使って梅酒（リキュール）を発酵させ、ワイン風味の梅酒を開発する研究を行った。まず最適発酵条件を調べるために、使用酵母、原料梅酒（以下基質という）、発酵温度について検討した。酵母の発酵力は、P-1, OC-2とも優れていた。

酵母を固定化した場合、酵母P-1は発酵温度が高くても官能的に優れた発酵梅酒を作ることができた。基質となる梅酒は、市販梅酒を1.5～2倍に希釈したものが適していた。発酵温度は低温の方が、発酵速度は遅いが官能的に優れたものが出来た。しかし、固定化酵母を用いた場合には、25℃で発酵させても良好な梅酒が出来た。

1 緒 言

梅は昔から保存健康食品として親しまれており、その代表的な加工品に梅干しと共に梅酒がある。この梅酒は、梅の持つヘルシーさとフルーティーさを兼ね備え、甘く、主に食前酒として飲まれてきた。しかし近年の健康食品ブーム、また本県においてはオレンジの自由化によるみかん農家の転作などにより梅の生産が増大し、今後は梅の供給過剰の状態になると思われるため梅酒にもその市場拡大が必要となってきた。女性層が好む梅酒の香味と甘味は、酒飲層には量が飲めない最大の原因である。そこで我々は、固定化酵母を充填したバイオリアクターを使って、従来の梅酒を適当な濃度に希釈して発酵を行うことにより、糖分の減少とアルコール生成による相乗のドライ化をはかり、発酵酒の持つワイン風味を付与した梅酒の開発を行った。今回は、梅酒発酵に関する最適条件について報告する。

2 実験方法

(1) 酵 母

本センターが糖抽出梅果汁より分離した酵母P-1, 清酒酵母協会7号(K-7)、ワイン酵母OC-2の3種類を用いた。

(2) 固定化酵母の調整

酵母1白金耳を麹汁（ボーリング10）50 ml に加え、48時間、25℃、振とう培養を行った。こ

の前培養液1 mlを2%-アルギン酸溶液100 mlに懸濁し、この懸濁液を0.5 M塩化カルシウム溶液1000 ml中に滴下して酵母を包括した粒子を作った（ $\phi=2$ mm）。さらに粒子を完全にゲル化させるためにこの塩化カルシウム溶液と4時間接触させた。その後ゲル粒子20 mgを150 mlの麹汁（ボーリング10, 0.18 M塩化カルシウムを含む）に入れ、48時間、25℃、振とうし、本培養を行ったものを使用した。

(3) 発酵試験

バッチ法で行った。三角フラスコに入れた梅酒の希釈液に上記の酵母または固定化酵母を加え、1日に2回程度振りまぜる以外は恒温器中に入れて静置した。

(4) 分析方法

アルコール：酸化法によった。

直接還元糖：フェーリング・レーマン・ショール法によった。

グルコース：YSI-モデル27シュガーアナライザーにより測定した。

酸 度：試料10 mlを中和するのに必要な0.1 Nの水酸化ナトリウム量 (ml)

Brix：アタゴ手持屈折計により測定した。

生 菌 数：平板培養法で測定した。ただし、固定化酵母はpH 6.9のリン酸緩衝液中に入れ溶解し測定した。

3 結果及び考察

(1) 梅酒の希釈率と酵母の発酵力について
Table 1 に示した梅酒を希釈倍数 1, 1.5, 2.0, 3.0, 倍に調整したもの 500 ml に、各酵母を 1 白金耳加えて 20℃、バッチ法で発酵させた。その結果を Fig. 1 に示した。

Table 1 Composition of Ume Sake

Alcohol (ml/100 ml)	14.8
Direct Reducing Sugar (g/100 ml)	18.1
Glucose (g/100 ml)	9.4
Brix (%)	23.8
Acidity (ml/10 ml)	13.0
pH	2.75

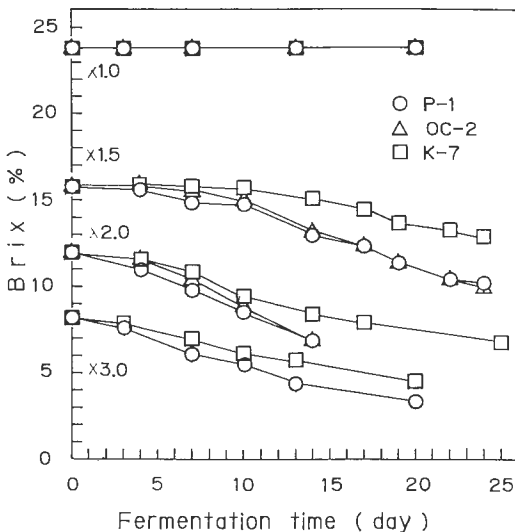


Fig. 1 Comparison of Fermentation Ability of Yeasts in Diluted Ume Sake (T = 20°C)

梅酒原液では、アルコール、糖、酸が高すぎるためにいずれの酵母でも発酵することが困難であった。3 倍希釈液では、梅本来のフルーティーさが薄まり、発酵が進むにつれて水っぽさが強くなった。基質としては、梅酒の 1.5~2 倍希釈液が適当であると思われる。酵母の発酵力を比較すると、P-1 と OC-2 がほぼ同程度の発酵力を示したが、K-7 は他の 2 株に比べ劣っていた。

(2) 発酵温度の検討および遊離酵母と固定化酵母の発酵力の比較

3 種類の酵母液 10 ml (生菌数 4.8×10^9 個) および 2 種類の固定化酵母 10 g (生菌数 3.4×10^9 個) をそれぞれ 2 倍希釈の梅酒 600 ml に入れバッチ法で発酵試験を行った。その結果を Fig. 2 に示した。また、発酵試験終了後の梅酒をミリポアデプスフィルターで濾過し、本センター研究員 4 名により官能試験を行った結果を Table 2 に示した。

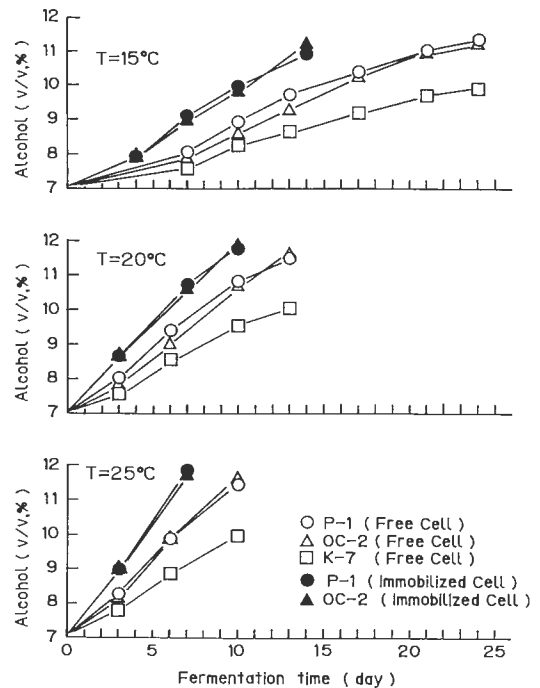


Fig. 2 Effect of Fermentation Temperature

Table 2 Sensory Test of Developed Ume Sake

Yeasts	Fermentation Temperature (°C)		
	15	20	25
P-1 (Free Cell)	A	A	B
OC-2 (Free Cell)	B	A	B
K-7 (Free Cell)	A	B	B
P-1 (Immo. Cell)	B	B	B
OC-2 (Immo. Cell)	C	C	A

A : good, B : ordinary, C : bad

基質のアルコール分を7 (v/v, %) から11 (v/v, %) まで増加させるのに要する日数は、遊離酵母 (P-1, OC-2) では、15℃ の場合に20日以上、20℃ では11日、25℃ では9日であった。K-7 はいずれの温度においても発酵力が他の2株より劣っていた。固定化酵母ではその必要発酵日数は、15℃ で14日、20℃ で8日、25℃ で6日と遊離のものに比べて発酵力 (1日当りの生成アルコール量) が1.5倍程度強くなった。このように生菌数が同程度にもかかわらず固定化酵母の発酵力が優れている原因として、固定化することにより酵母が外部条件の影響を受けにくくなり、高アルコール、高酸度と通常では発酵しにくい条件下でもその能力を十分発揮できたものと考えられる。

官能的には、遊離の酵母を用いた場合は15、20℃ で発酵させた方が梅の持つフルーティーさが

残り香味が優れていた。しかし、固定化酵母を用いた場合には25℃ で発酵させた場合でも、ワイン風味に梅の良香が加わった香味の優れたものが得られた。逆にOC-2の固定化酵母においては、15、20℃ で発酵させたものは、酵母臭、ムレ香等が感じられた。

3 まとめ

- 1) 発酵梅酒の基質としては、市販梅酒を1.5～2倍希釈したもの (アルコール分が10 v/v, %未満) が良い。
- 2) 固定化酵母は遊離酵母より発酵力が強いので、バイオリクターにより発酵生産効率がアップできるものと考えられる。
- 3) バイオリクターによる発酵温度は、25℃で行い、原料と酵母の接触時間をできるだけ短くした方が官能的に優れたものができる。

梅酒の高品質化に関する研究 (2)

— 梅果汁からの酵母の分離 —

化学食品部 池本 重明、高辻 渉、南 広己
木の国酒造(株) 阪口 奉平

要 旨

梅酒を発酵させ、ワイン風味の新しい梅酒造りの検討を行っている。今回このような発酵条件に適した酵母を得るため、梅果汁から新しく酵母の分離を試みたので報告する。

梅果汁原液及びその2倍希釈液から、それぞれ6株、10株の酵母を分離した。原液から分離した株はすべて同じような性質を示し、梅酒の発酵力は微弱であった。2倍希釈液から分離した10株も同じような形態、性質を示したが上記の6株とは異なり、強い発酵力を示した。このように分離源によって異なった菌株を分離することができ、それぞれ新しい製品開発に利用できる可能性がある。

1 緒 言

発酵によって新しい製品を得る場合、その使用する酵母の選択は重要である。今回最終製品の目標は梅のもつ爽やかさを残し、発酵によるドライ化とマイルド感を付与することと位置づけ、前報では当センター保存菌株を用いて最適発酵条件の検討を行った。今回はさらに目的にあった菌株を得るため、梅果汁から新しく酵母の分離を試みた。

2 実験方法

(1) 酵母の分離

麹汁培地（ボーリング10）とTTC下層培地（ぶどう糖1%、ペプトン0.2%、酵母エキス0.15%、 KH_2PO_4 0.1%、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.04%、寒天2%、pH 5.5～5.7）の2種類の培地を用いた。

(2) 同 定

形態の観察は主に麹汁培地を用い、子嚢胞子の観察には改良Gorodkowa寒天培地（ペプトン1%、NaC 10.5%、ぶどう糖0.1%、寒天3%）を用いた。子嚢胞子の染色はマラカイトグリーンによる染色法を用いた。

糖質の資化性試験はぶどう糖、ガラクトース、ショ糖、麦芽糖、乳糖の5種類について行った。

1、2)

(3) 発酵試験

梅酒の2倍希釈液（Brix 12.8%、酸度 5.7、直

接還元糖 10.1%、アルコール 7.4%）を用いて分離株の発酵試験を行った。20℃で静置培養を行い、Brixの値の変化を観察した。

3 結果及び考察

梅果汁原液（Brix 54.9%、酸度 34.2、直接還元糖 57.8%）がやや濁り、ガスの産性が認められたので、この原液から酵母の分離を試みた。TC下層培地に出現したコロニーは非常に小さなコロニーばかりで、検鏡により形態観察を行ったところ、すべて酵母であった。この原液からは6株単離した。

2倍希釈液からも同じように分離を試み、ごく普通の酵母様コロニーを得た。コロニー形態は2種類みられ、半レンズ状（convex）で周縁が全縁（entire）、輝光（glistening）、半透明のコロニーを選び、10株単離した。もう1種類の白い不透明（opaque）な鈍光（dull）の光沢のコロニーは産膜酵母であった。

麹汁培地には産膜酵母だけが生育し、目的とする酵母を分離することができなかった。

このようにして分離した16株は、検鏡による形態観察では球形ないし楕円形で、多極出芽方式によって増殖する。この栄養細胞を見る限りでは差はない。（写真 a, b）マラカイトグリーンによる子嚢胞子染色では2倍希釈液から分離した10株は球形の子嚢胞子の存在を確認することができ

た。原液から分離した6株については確認することができず、子嚢胞子の存在は不明である。

糖類の資化性試験では原液から分離した6株はぶどう糖のみに生育し、他の4種類の糖は資化しなかった。2倍希釈液から分離した10株は乳糖を除いた他の4種類の糖を資化した。これは清酒酵母やP-1酵母³⁾の資化性パターンに一致した。

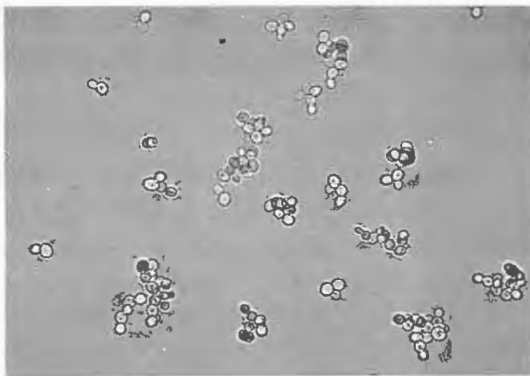
これらのことから2倍希釈液から分離した10株は球形の子嚢胞子を形成して、強い発酵能を有し、乳糖を資化しないことから *Saccharomyces* 属の酵母であると考えられる。原液から分離した6株については現在検討中である。

梅酒の2倍希釈液を用いた発酵試験では原液から分離した株は約1ヶ月の培養でBrixの値を2割減じる程度の弱い発酵力であった。一方2倍希釈液から分離した株は、対照株として用いたP-1酵母やワイン酵母のOC-2と同じような強い発酵力を示した。(図1)

分離酵母の形態(写真)

麹汁培地で30℃、1晩培養した栄養細胞
(400倍、スケールは20μm)

a. 梅果汁原液から分離した酵母(K1-P1)



b. 2倍希釈液から分離した酵母(K2-R2)

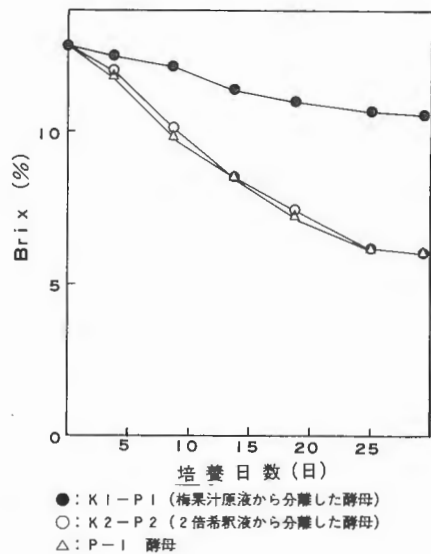
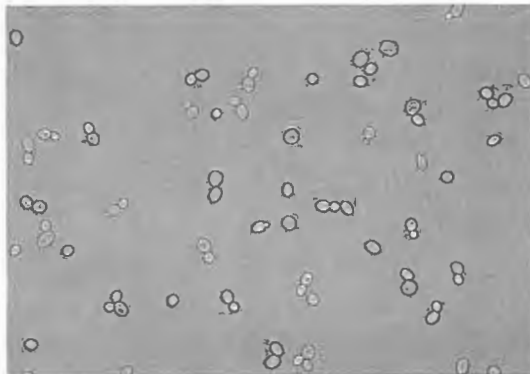


図1 分離酵母による発酵比較試験

2 まとめ

梅果汁原液及びその2倍希釈液から合計16株の酵母を分離した。原液から分離した6株は発酵力が弱く、糖質の資化性も弱い一群であった。

2倍希釈液から分離した10株は、P-1酵母などと同じような性質を示し *Saccharomyces* 属の酵母であると考えられる。

文 献

- 1) 飯塚 広、後藤昭二：酵母の分類同定法、第2版、東京大学出版会、(1973)
- 1) 長谷川武治：微生物の分離と同定、東京大学出版会、(1975)
- 3) 池本重明、南 広己：和歌山県工業試験場報告(63年度)P.49

清酒中に残存するグルコアミラーゼの除去に関する研究

—キトサン樹脂によるグルコアミラーゼの吸着—

化学食品部 高辻 渉
大阪府立大学 吉田 弘之

要 旨

清酒中に残存する酵素グルコアミラーゼを除去するためにタンパク吸着剤として利用されているキトサン樹脂を使用した。まず、キトサン樹脂に対するグルコアミラーゼの吸着特性を調べる目的として、清酒と同じ pH におけるグルコアミラーゼ溶液の平衡吸着実験をおこなった結果、キトサン樹脂はグルコアミラーゼを良く吸着することがわかった。しかし、アルコールによって吸着力はかなり影響を受けアルコール濃度 20 % では、その飽和吸着量は 10 分の 1 にまで低下した。

1 緒 言

清酒は一般に火入れ処理後貯蔵されるが、近年ブームとなっている生酒はこの火入れ処理を行わないため、貯蔵・流通時に酒質が変化し、「ムレ香」、「甘ダレ」等の香味の劣化が問題となる。

これは主に清酒中に存在する酵素グルコアミラーゼの作用による。またこの酵素は、清酒の蛋白混濁の主体でもあると秋山¹⁾が報告している。

生酒中の残存酵素を除去する研究として、近藤ら²⁾、岡本ら³⁾は限外濾過処理 (UF 処理) を行うことにより各種酵素活性が高率で除去できると報告している。しかし、UF 処理は、コストが高くつくこと、アミノ酸度が低下するため酒質が淡麗化するなどの問題がある。原ら⁴⁾は、高压処理を行った結果プロテアーゼ、酸性カルボキシペプチダーゼは、加圧失活されやすいが、グルコアミラーゼは失活しにくいと報告している。

筆者らは、吸着法により生酒中のグルコアミラーゼを酒造時期の温度である 10℃ 前後において、低コストで効率よく除去することを目的に研究を行った。今回は、グルコアミラーゼ純粋溶液における吸着特性について報告する。

2 実験方法

1) グルコアミラーゼの定量

バイオラッドプロテインアッセイキットを使い、

試料 4 ml に染色液 1 ml を加え 10 分後、595 nm の吸光度を測定し検量線よりグルコアミラーゼ量を求めた。ただし、清酒中のグルコアミラーゼの定量はその活性より換算した。活性の測定法は、岩野ら⁵⁾の方法に従って測定した。グルコースの定量は、YSI—モデル 27 シュガーアナライザーにより測定した。

2) 吸着剤

使用したキトサン樹脂 (富士紡績) および醸造用活性炭白鷺 (武田薬品) の諸物性を Table 1 に示した。

Table 1 樹脂の諸物性値

RESIN	直径 (cm)	見掛け密度 (kg/dm ³)	空間率(—)
スルホンカ SU 03	0.0273	1.107	0.921
CC-T 05	0.0504	1.280	0.694
BCW 3510	0.1150	1.060	0.862
カッセイタン	POWDER	0.180	****

3) キトサン樹脂のコンディショニング

スルホン化 SU 03、CC-T 05 を直径 1 cm のカラムに 10 cm の高さに充填し 0.5 N-HCl 溶液を 2 日間で 5ℓ 流し樹脂を H⁺型に調整した。その後蒸留水を流し、洗液が中性になるまで洗浄した。

BCW 3510 は水洗のみ行った。

4) 吸着平衡実験

平衡実験はすべてバッチ法で行った。吸着剤を溶媒と24時間接触させた後、グルコアミラーゼ溶液と10℃、4日間以上反応させた。

3 結果及び考察

1) 清酒中に残存するグルコアミラーゼの定量

平成2年度の清酒鑑評会出品酒14点について、残存するグルコアミラーゼ活性を測定した結果をTable 2に示した。

Table 2 清酒中の Glucoamylase 活性

№	Activity (U/ml)	№	Activity (U/ml)
1	0.44	8	0.22
2	0.44	9	0.61
3	0.88	10	0.11
4	1.54	11	0.77
5	0.44	12	0.28
6	0.11	13	0.61
7	0.33	14	0.39

グルコアミラーゼ活性の高い清酒では、1 ml 当り 1.54 U の活性があった。この活性量は、今回我々が使用した試薬（グルコアミラーゼ活性: 66.84 U/mg）の濃度に換算すると、0.023 g/dm³ に相当する。

2) 酢酸バッファーの中でのグルコアミラーゼの吸着平衡

Table 3 に示したグルコアミラーゼを 0.05 M の酢酸溶液 (pH 4) に溶解し、3 種類のキトサン樹脂 (BCW 3510, CC-T 05, スルホン化 SU 03) および活性炭と接触させ吸着平衡関係を求めた。その結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。各曲線は Langmuir 式に基づく等温線であり実験値と良く一致している。得られた平衡定数 K と飽和吸着量 Q を Table 4 に示した。K の値はスルホン化 SU 03、CC-T 05、活性炭と同程度で、低濃度のグルコアミラーゼでも良く吸着できることがわかる。Q の値はスルホン化 SU 03 が他の樹脂より 10 倍程度大きい値を示したが、グルコアミラーゼ溶液濃度が 0.03 g/dm³ より高いところで吸着

Table 3 Glucoamylase の特性

最適 pH	4.5-5.0
最適温度	60℃
安定 pH 範囲	4.0-8.5
安定温度範囲	45℃ 以下
等電点	8.5
分子量	約 70,000

Table 4 平衡定数および飽和吸着料の比較

RESIN	CO(g/dm ³)	K(dm ³ /g)	Q(g/dm ³)
スルホン化 SU 03	0.10	100	91
CC-T 05	0.10	100	10.8
BCW 3510	0.10	10	7.67
スルホン化 SU 03	0.05	350	70
CC-T 05	0.05	300	8.96
カッセイタン	0.05	430	3.83

量が低下する傾向が現れた。

3) グルコアミラーゼ吸着におけるアルコール濃度の影響

グルコアミラーゼ酢酸溶液 (pH 4) に醸造用アルコールを添加した場合の吸着平衡関係を Fig. 3 に示した。アルコール濃度が高まるにつれて吸着力が低下し、アルコール濃度 20 % の飽和吸着量はアルコール濃度 0 % 時の 10 分の 1 にまで減少した。

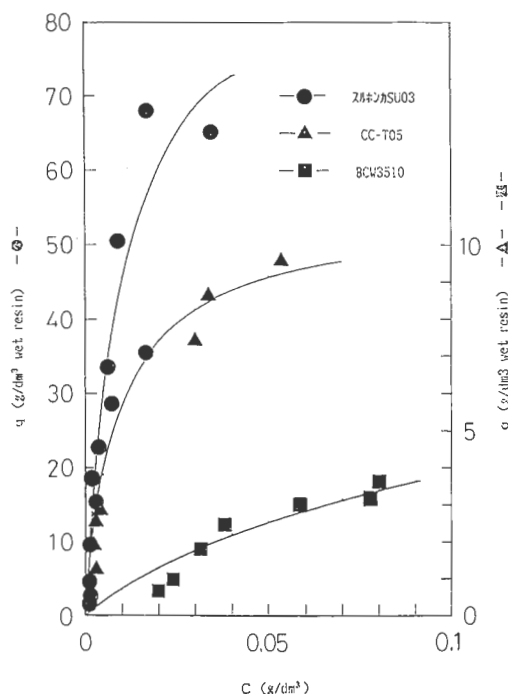


Fig. 1 キトサン樹脂に対するグルコアミラーゼの吸着平衡関係
グルコアミラーゼ初濃度: 0.1 g/dm^3

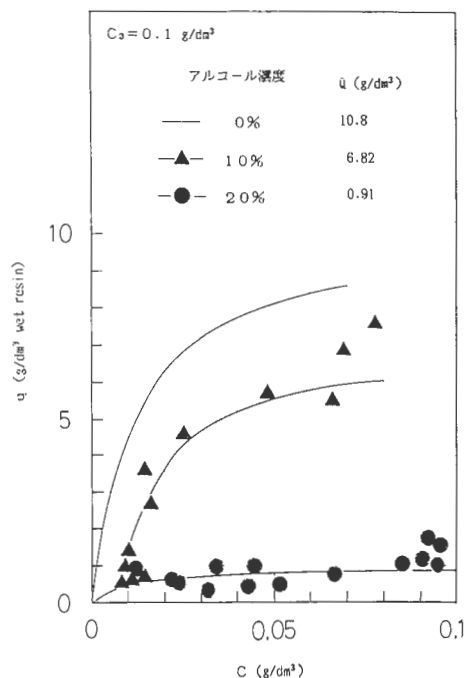


Fig. 3 CC-T05樹脂に対するグルコアミラーゼの吸着平衡に及ぼす濃度の影響

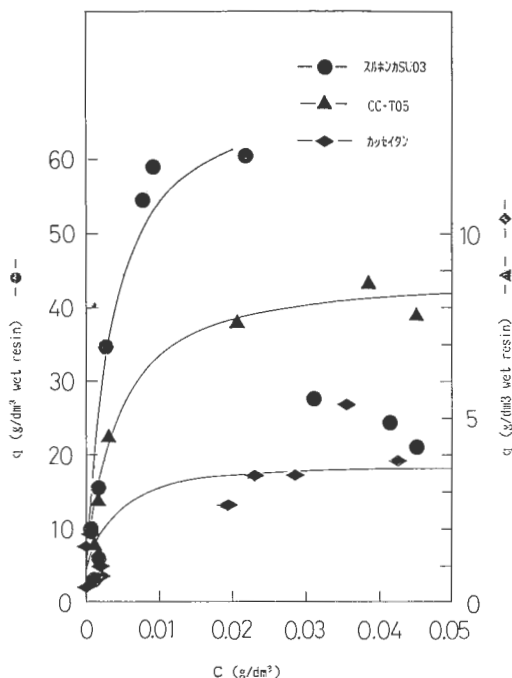


Fig. 2 キトサン樹脂および活性炭に対するグルコアミラーゼの吸着平衡関係
グルコアミラーゼ初濃度: 0.05 g/dm^3

4 まとめ

キトサン樹脂は、グルコアミラーゼを良く吸着することがわかった。しかしその吸着力はアルコール濃度にかなり影響を受け、アルコールが20%程度含まれている原酒では、キトサン樹脂のグルコアミラーゼ吸着力はかなり低下するものと思われる。

文 献

- 1) 秋山裕一; 農化, 36, 10, 825 (1962)
- 2) 近藤恭一, 大場俊輝, 中村欽一; 醸協, 79, 4, 267 (1984)
- 3) 岡本竹巳, 小林有一, 湯田定利, 田代道夫; 栃木県食品工業指導所研究報告, P.34, (1987)
- 4) 原 昭弘, 長浜源壮, 大林 晃, 林 力丸; 農化, 64, 1025 (1990)
- 5) 岩野君夫, 風間敬夫, 布川弥太郎; 醸協, 71, 5, 383 (1976)

メリヤス針曲がり修正機の開発

機械電子部 前田 裕司、藪内 武

要 旨

本装置はメリヤス針の曲率データを基に、コンピュータプログラム、2個のステッパ（ステッピングモーター）、修正メカニズム等によって、針の微小な曲がり自動修正するものである。焼き入れ等の熱処理を済ませた針には弾性があり、曲がりを修正する場合、塑性領域において微小な曲がりに応じた微妙な変形を与え、その残留歪によって結果的に曲がりを修正しなければならない。針に変形を与える操作部は弾性領域において高速移動をし、塑性領域内において微小な変位をするが必要である。針の長さ方向に移動させるステッパと、その地点での曲がりに応じた変形量を与えるステッパの、2軸協調制御をさせる新たなステッパ用パルス発生器を開発した。

1 まえがき

和歌山県の地場産業の一つであるメリヤス生地製造業で使用されている工業用編針、すなわちメリヤス針はメーカー側でもユーザー側でも大抵目視検査と手作業による修復が成されている。しかし数十ミクロンの微小な曲がり検査であるため個人差による品質のバラツキ、同一検査者でも疲労によるバラツキがあり、更に人手による腐食の問題も生じる。近年熟練者の不足、人権費の高騰等により検査修正工程の自動化省力化が望まれていた。我々はメリヤス針の曲がり検出自動修正装置のプロトタイプを開発し昭和60年に発表した。その装置によって評価試験を行い欠点を拾い上げ、その後実用化に向けて曲がり検出器の高機能化及び修正動作の高速化の開発を行ってきた。曲がり検出器の高機能化については以前に報告した¹⁾。本報告では、修正動作の高速化について述べる。

2 修正機構と修正動作の概要

Fig. 1に示す修正機構において、メリヤス針本体の一端をクランプで把持し針を固定する。次に上下2対のニップローラーと1対の修正ローラーで針を挟みローラー全体を針の方向に掃引させる（引っ張る）。更に修正ローラーは針の曲がりを修正するために、ニップローラーに対しFig. 2のごとく針の曲がりに応じて上下にも移動させる。これらローラー全体の掃引と修正ローラーの上下

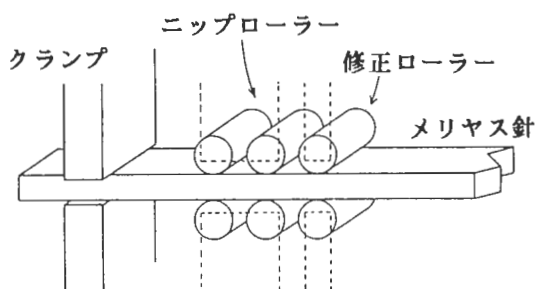


Fig. 1 修正機構

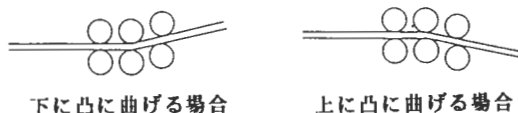


Fig. 2 修正ローラーの変位

運動は、ステッピングモーターの回転運動をボールネジ等で並進運動に変換することで成されており、その動作は基本的には2次元座標位置決め技術に基づく。例えばメリヤス針本体の形状がFig. 3の上のグラフのようになっている場合、曲がり検出装置によって曲率に相等する数値が下のグラフの様に求まる。被測定針が修正装置に供給されクランプが針を固定した後ローラー全体を左から右に掃引させる。曲率がゼロなら修正ローラーは上下変位せず縦軸の原点で留まったままとし、針が下に凸に曲がっている地点に来ると曲率は正の値

であるから、その量に応じて修正ローラーを下に移動させる。曲率がゼロになるにつれて修正ローラーを原点にもどし、曲率が負の地点に来ると修正ローラーを上を移動させる。Fig. 3 の場合では

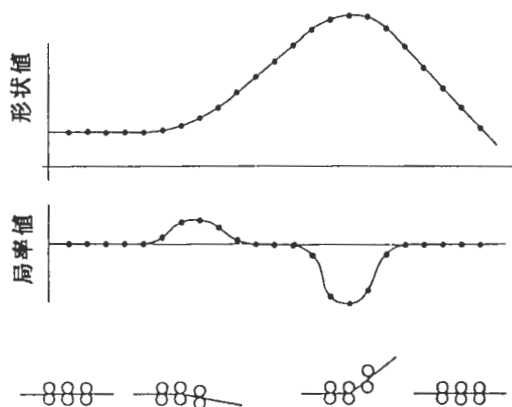


Fig. 3 修正動作

上に凸に曲がっている地点の曲率の絶対値の方が、下に凸に曲がっている地点のものより大きいので、修正ローラーの上下の変位位置もそれだけ大きい。この様にして一回の掃引でメリヤス針本体の曲がりを修正する。

ところで本修正装置にかけるメリヤス針は焼き

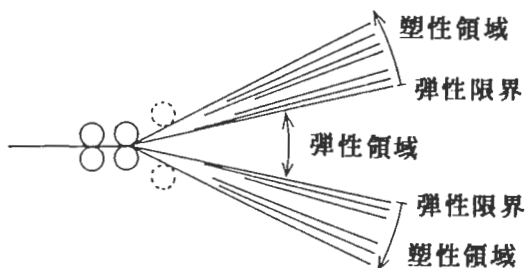


Fig. 4 弾性領域の存在

入れ等の熱処理を済ませた針であるため、修正ローラーで修復する場合 Fig. 4 で示す様な弾性領域が存在することに注意しなければならない。すなわち針の修正のための変形が弾性領域内であれば、ニップローラーを解除すると針は元の状態にもどり、修正できたことにならない。換言すれば修正のための変形は塑性領域内で成さねばならない。弾性領域と塑性領域の境界を弾性限界とすれば、修正ローラーは常に曲率の正負に応じて弾性限界に当たる正負のバイアス分（フックバイアスと呼ぶ）の変位をした後、塑性領域内で曲率の値に応じた変形を加えねばならない。結局 Fig. 5 の上のグラフに示す様な曲率に対し、修正ローラーは下のグラフのごとく掃引と共に上下変位の動作をすることになる。

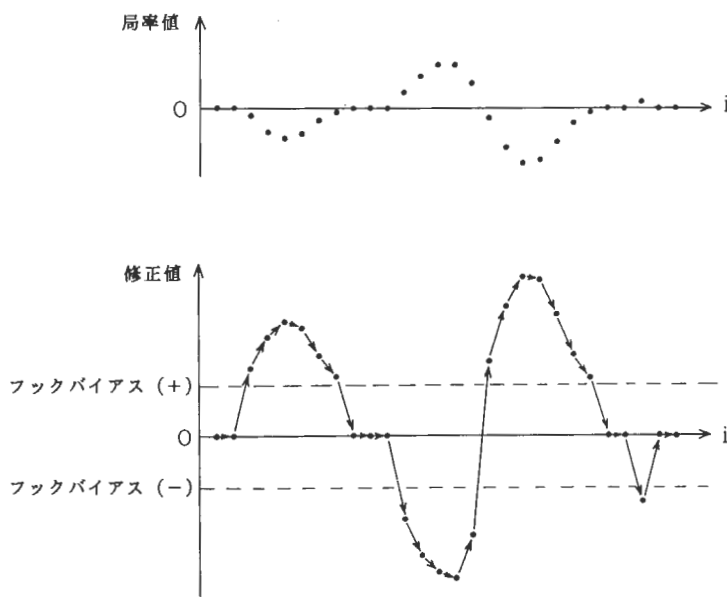


Fig. 5 フックバイアスを考慮した修正ローラーの動き

3 修正動作の高速化

ローラ全体の掃引と修正ローラーの上下運動は2個のステッパ（ステップモーター）の回転運動で成される。また各ステッパは適合するドライブユニット（市販品）によって電力が供給され、パルス列を入力するとそのパルス数に応じた回転角度（I-II相励磁なら1パルス当り0.9度）をステッパに回転させる。また1秒間に入力するパルス数を多くすると回転角も大きくなりそれだけ回転角速度が大きいことになる。

2個のステッパ（ローラ全体の掃引用と修正ローラーの上下変位用）を回転させるためのパルス列ジェネレータ（パルス発生器）の要件を考えよう。修正ローラーは2次元平面上でプロッターの様に、Fig. 5 の様な曲線（折れ線近似）上を動く必要がありDDA（Digital Differential Analyzer）²⁾ による補間演算を行わねばならない。更に局率の正負が変わる場合は弾性領域を横切るが、そこは曲がり修正に対して不感帯であるため、掃

引用に比べ修正用ステッパはなるべく速く弾性領域をスキップしなければならず台形駆動（スタート時とストップ時に加速と減速をし定速回転数を大きくする方式）による高速化が必要である。量産化された安価な市販のユニットまたはボードを使用すると、DDA機能が無かったり針を修正するためのデータバッファが少ない等の原因で、両ステッパの協調性が悪く間欠動作となる、あるいは負荷の性質を盛り込みにくいためパルス列の周波数を上げるとステッパの回転がパルス列に追従できずにスベリが生じる。またホストコンピュータとの通信が頻繁に起こりホストコンピュータの通信負荷が大きい等の欠点があった。

以上の理由から本修正機構を高速に動作させるために、DDAモードと台形駆動モードをデータによって適時切り換えることのできる新たなパルス列ジェネレータを開発することにした。Fig. 6 にその構成図を示す。

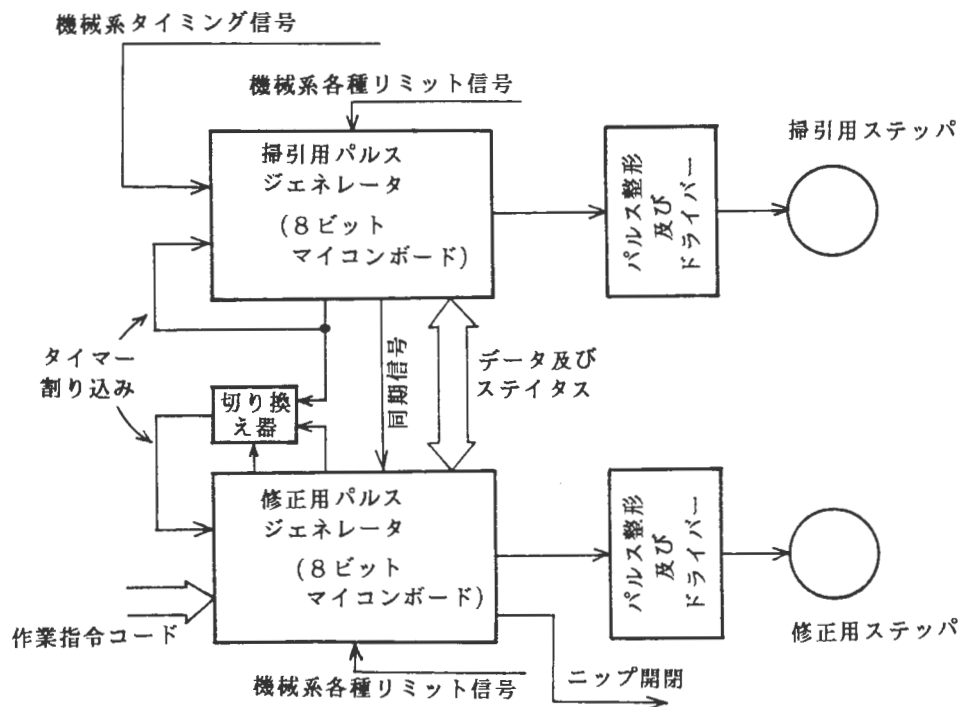


Fig. 6 操作部のブロック線図

掃引用と修正用にタイマー LSI 付きの 8 ビットマイコン（マイクロコンピュータ）ボード 2 台を使い、お互いにデータ及びステータス情報のやり取りができるようにした。まず修正用マイコンは、針の修正に必要な 1 mm ピッチごとの動作を示す作業指令コードを、ホストコンピュータから受取り掃引用マイコンに掃引長を送る。機械系からのタイミング信号によってニップローラーが閉じ修正工程がスタートする。掃引用ボードはスタート時の 2 mm 間（80 パルス）で台形駆動による加速用パルス列を発生し、続けて同周期となるような定速動作用パルス列を固定的な DDA により発生する。それと同時に DDA の基本クロックを切り換え器に、1 mm ごとの同期信号を修正用マイコンに送り、掃引停止の 2 mm 手前から台形駆動による減速用パルス列を発生し掃引が停止する。修正用ボードは掃引の 1 mm ごとに作業指令コードを解読し、台形駆動モードか DDA モードかによってタイマー割り込みの切り換え器を制御する。また上下変位の方向あるいは DDA の偏差量などの情報をもとに修正用パルス列を発生する。修正が完了するとニップローラーを解除し針を取り出す。同時に両ステップとも台形駆動モードによって付加的な動作もしながら機械系原点に復帰し次の針の作業指令コードを待つ。両ボードとも台形駆動モードでは非線形差分方程式 式（1）から求める周期を使い可変周期タイマー割り込みによって精密な一定加速が行なわれる。

$$pT_i T_{i+1}^2 + T_{i+1} - T_i = 0 ,$$

p : 加速パラメータ ,

T_0 : 初期値（自起動周期）

(1)

その時の自起動周期と加速度は実際に多品種多数本のメリヤス針を使ってステップのスベリ限界テストを行いその結果に安全率を考慮して予め設定している。また DDA モードでは DDA 演算のできる条件の元で最大の基本周波数を使って掃引用マイコンボードから修正用マイコンボードにタイマー割り込みをかけ DDA 時の周波数変動を抑えている。さらに針 1 本を修正するのに十分なデータバッファを設け、ホストコンピュータから 1 回の通信で 1 工程分のデータを送れるように設計した。

4 あとがき

掃引用ステップは間欠動作すること無くスタート時とストップ前の台形駆動時を除けば定速回転となり、市販ボードの物に比べ 2 倍以上の高速化が達成できた。またホストコンピュータの通信負荷が軽減できたため、ホストコンピュータでより高度なデータ処理が可能となった。

文 献

- 1) 前田 : 第 33 回システム制御情報学会研究発表講演会, 217/218, ('89-5)
- 2) 山口 : コンピュータディスプレイによる図形処理工学, 54/56, 日刊工業新聞社

画像処理に関する調査研究

機械電子部 石野 久美子、前田 裕司

要 旨

近年、人手によって行っている各種の外観検査を、画像処理を用いた検査システムに置き換えたいという県内の企業からの希望が多い。そこで、画像処理全般に関する調査を行った。

具体的には、画像情報の表現方法、確認のための表示技術、特徴抽出、雑音除去、尖鋭化を目的とした画像の変換技術、画像の伝送や蓄積を目的とした符号化方式、画像のパターン認識などに有効な画像の解析アルゴリズム、コンピュータによる画像認識手法、画像工学で取り扱っている画像情報機器について調査した。

1 はじめに

県内企業からの画像処理に対する要望に対応すべく、画像処理技術全般に関する調査を行った。

調査した技法に関して紙面の都合上、簡単に以下に示す。

2 調査結果

2-1 画像の表示

画像の表示については、階調画像の表示技法、擬似階調表現手法について調査した。

階調画像の表現技法には、濃度ヒストグラムの形状情報を利用して与えられた階調画像を極力忠実に表現する濃度変換、線形変換、濃度補正、ヒストグラム平滑化法などの手法と、少ない階調レベル数で階調画像を表現する、2値表示、いき値処理などの手法がある。

少ない階調数の画像出力装置を用いて、極力、原画像らしくみせるための擬似階調表現手法には、2値ディザ法、平均誤差最小法や平均値決定法などの条件付決定法、ランダムディザ法や組織的ディザ法などの独立決定法、多値ディザ法、誤差配分法、濃度パターン法がある。また、カラー画像に対する擬似表現技法には、カラーディザ法、擬似カラー表示、偽カラー表示、色圧縮、RGB空間の分割方式などがある。

2-2 画像の変換

2次元画像の数学的な変換処理には、デジタル画像に直接画像変換操作を施す方法と、スペクトル領域へ変換した後フィルタ操作を施す方法が

ある。前者に当たるのが、空間フィルタ処理で、後者に当たるのがフーリエ変換やウォルシュ変換を用いたものである。空間フィルタは、極めて直観的で作成が容易であるが、逆に、そのフィルタ領域の広さの決め方や構成指針があいまいである。また、その領域の広さを大きくすると計算時間が膨大になるという欠点がある。そこでスペクトル領域でのフィルタ操作が計算コストの面からも有利になってきている。スペクトル領域でのフィルタ操作のなかでは、離散的データとして与えられるサンプル値系のスペクトル解析にウォルシュ関数系が適している。

2-3 画像の伝送

次に、画像の伝送や蓄積のための符号化方式について述べる。

ディジタル信号の汎用的な符号化法には、パルス符号化(PCM)、デルタ変調方式、差分パルス符号変調方式、線形予測法などがある。

また、テレビジョン信号の特殊性に着目した高能率符号化は、空間的冗長度、時間的冗長度を除去することにより実現される。空間的冗長度の除去には、はじめに述べた汎用的な符号化法が用いられる。時間的冗長度の除去には、フィールド間予測方式、コンポーネント符号化法、直交変換符号化方式、ベクトル量子化法などがある。

原稿を誤りなく確実に伝送することに主眼がおかれているファクシミリ装置の符号化技法には、ランレングス符号化法、Wyleの符号化、2ビット

ト区切り方式、Shannon-Fano の符号、Huffman 符号、拡張ハフマン (Modified Huffman) 符号 (MH 符号)、複数ライン一括符号化法がある。

次に、文字、図形などの 2 値図形に対する符号化法について述べる。線図形の符号化法は、線の形状をできるだけ忠実に符号化するチェーンコード符号化法と、誤差を多少は許容するが、できるだけデータ情報圧縮を実現する直線近似化法がある。チェーンコード符号化法には、フリーマン (Freeman) のチェーン符号、方向差分コード化法などがあり、直線近似化法には、直線近似アルゴリズムによる方法、ベクトルトレースを用いる方法、最小 2 乗法による方法などがある。

2-4 画像の解析

画像解析手法には、静止画を対象とするものと動画画を対象とするものがある。

前者には、与えられた画像を 2 値の図形へ変換した後、その 2 値図形を対象として解析を行う。線対応の解析と、各画素の持つ濃度情報を直接利用する領域対応の解析がある。また後者には、オプティカルフローやレーベンシュタインの距離が利用されている。

2-5 画像の認識

パターン認識技法は、画像認識だけでなく音声認識から、さらに各種の社会データへまでも適用されている。パターン認識システムの構成は、入力データから雑音除去、正規化などの前処理を行い、そのデータに対する特徴を抽出し、その特徴をあらかじめ設定した特徴と照合し、合致しているかどうかを判定することからなりたっている。

産業応用としては、医用画像、自動検査・診断、

コンピュータビジョン、計測・検出、OA・FA などがある。

2-6 画像処理装置

最後に、画像処理装置について述べる。画像情報機器には、画像入力装置、画像出力装置、画像記録装置がある。画像入力装置には、ITV カメラ、FSS、ドラムスキャナ、イメージスキャナ、固体イメージセンサ、サーモグラフなどの文字、図形、画像データを自動的に入力する装置と、ディジタイザ、ライトペン方式、タッチパネルなどの対話式で図形データや各種の位置データを入力する装置があり、3 次元の立体入力についても試みられている。画像出力装置には、機械的走査、放電記録方式、静電記録方式、インクジェットプリンタ、プロッタなどのハードコピー装置、CRT ディスプレイ、ラスタ走査形ディスプレイ、フレームバッファ、ベクトル走査形ディスプレイなどのディスプレイ装置などがある。

また、画像の記録装置には、フィルムレコーダ、コマ撮りビデオ、電子スチルカメラ、テレシネフィルム録画などの動画画の記録装置、ディジタル画像記録システム、光磁気ディスクなどのディジタル画像記録装置がある。

3 おわりに

以上、調査内容の簡単な概略を示した。実際の実用化のためには、メカ設計、照明などの画像処理に入るまでの段階が難しいようである。この調査結果を今年度の省力化促進事業に生かしていきたいと思う。

文 献

「画像工学の基礎」昭光堂 安居院猛 中嶋正之 共著

視覚処理技術による外観検査システムの研究

ーパソコンを利用した傷検査装置用画像処理プログラムー

機械電子部 松山 浩、岡本 良作

要 旨

256 * 256 画素の CCD カメラおよび、市販の安価なパーソナルコンピュータ用画像処理ボードを利用した、黒色特殊用途ゴムリング用外観検査システムを開発するための基礎研究として CCD カメラにより取り込んだ全画像中から傷部位の抽出を行う画像処理アルゴリズムの検討とプログラム化を行った。

パソコンはその普遍性と価格を考慮し NEC 社製の PC 9801 VM 2 を使用し、プログラム言語には同社の N 88 日本語 BASIC を使用した。

開発機用プログラムのため処理結果はテキストまたはグラフ形式で CRT 及び X-Y プロッターに出力するものとした。

1 緒 言

近年、画像処理技術は CCD カメラの普及や解析技術の向上等により、製品の外観検査や外形測定といった様々な分野において利用されるようになってきている。しかし、それら自動検査装置の多くは専用の CPU や処理システムを使用したものであり、複雑で高価なものとなっている。また処理対象物については、単純な形状でコントラストがはっきりしているものが多く、コントラストの少ないものに関しては自動化が行われていないのが多くの場合である。そこで今回、「視覚処理技術による外観検査システムの研究」の一端として安価なパーソナルコンピュータ（以下パソコンとする）用画像処理ボードを利用した、黒色特殊用途ゴムリングの傷検査装置用画像処理アルゴリズム及びプログラムの検討をおこなった。

2 機器構成及びプログラムについて

今回使用した処理システムは、市販の廉価なパソコン用画像処理ボードを用いて構成した。

パソコンは NEC 社製の PC-9801 VM 2 を、画像処理ボードはフォトン社製イメージデジタイザ FDM 4-256（以下、処理ボードとする）を、画像取り込みには、ソニー社製 CCD ビデオカメラモジュール（モデル XC-57）にニコンの 60 mm レンズを取り付けて使用した。また、画像

モニターとしてソニー社製 14 inch トリニトロンカラー CRT を、処理データ出力用に HP 社製 X-Y プロッター（7475A）を使用している。（図 1 参照）

尚、モニター CRT 及びプロッターなどはシステム開発中のみ必要なものであり、実稼働時には必要としない。またプログラミングにあたって用いた言語は、開発システムであるため、実効速度等は問題にせず、言語の扱い安さから NEC 社製の N 88 日本語 BASIC を使用した。

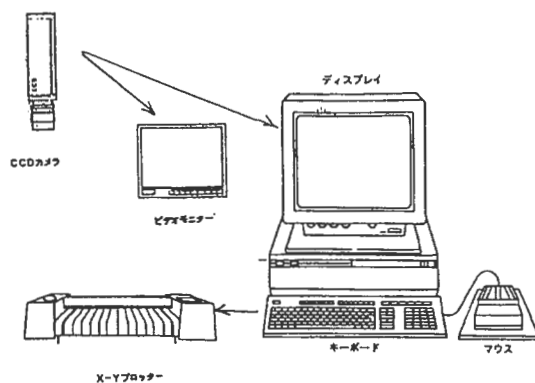


図 1

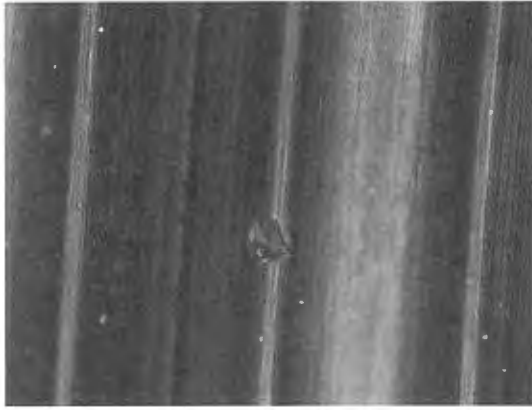


写真 1

3 結果及び考察

写真 1 に示すような黒色特殊用途ゴムリング上の欠点部位は肉眼においても判別が難しいものであり、通常の処理法では照明の反射による光むら等により傷部位を機械的に抽出をすることは難しいと考えられる。

そこで今回は、照明を左右 45 度からに固定し取り込んだ、画像データの画素間の輝度差に着目し、それにより傷部位の抽出を行う以下のような処理プログラムを作成した。

プログラムは全体として以下の 4 つの部位からなっている。

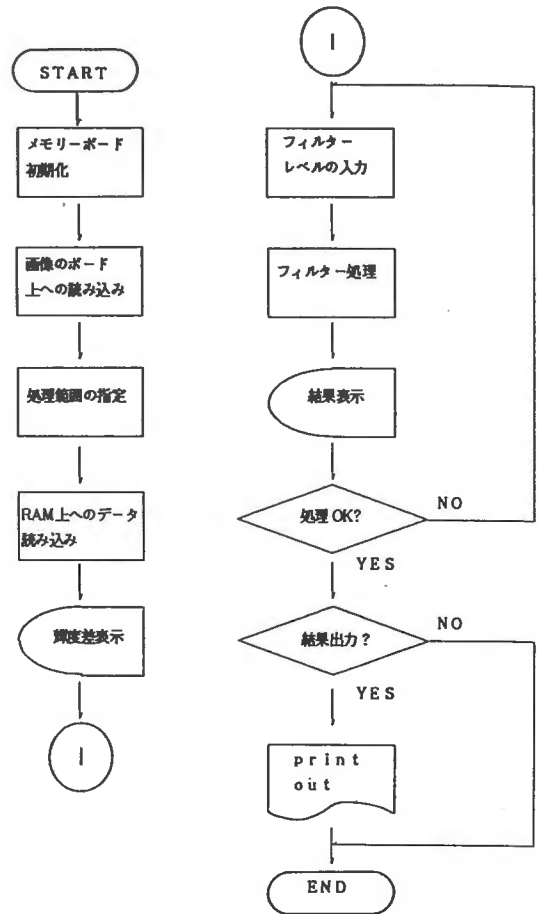
- 1 画像データの処理ボード上への取り込み
- 2 処理範囲内画像データのパソコンメモリ上への取り込み
- 3 データのフィルタリング及び CRT への結果出力
- 4 最終結果の CRT 出力及びプロッター出力

プログラムの流れ及び各プロセスの関連についてはフローチャート 1 に示すとおりである。

フィルターの構築に当たっては、初め処理速度を求め、近傍点を考慮しない点処理方式のものを構築したが、この方法ではチャート 2 に示すように、画像にノイズが残ってしまうなど期待した結果が得られなかった。そのため、新たに近傍点を考慮することを検討し、線処理と面処理を併用する方式に改め、さらにフィルターで、処理を行うレベルを可変なものに改めた。

各フィルター処理結果をチャート 1-3 に示す。

チャート 1 は未加工の輝度分布データを示したものの、チャート 2、3 はそれぞれ同データに点処理を行ったもの、近傍処理を行ったものである。



フローチャート

このことから明らかなようにこの方式による傷部位に抽出はかなりのレベルで有効性をもつと考えられる。しかしながら現段階での問題点として以下の様な2点が存在している。

a 処理速度が遅く一画面分の処理を行うのはかなりの時間が必要である。

b 照明に当たる傷の角度により実際の大きさよりもかなり小さく評価されたり、使用するフィルターのレベル等によっては傷が認識されない。

aの処理速度については使用する言語を変える、グラフィック表示をなくすなどの方法で、かなり改善されると考えられる。しかしbの問題については、カメラで取り込む範囲の検討、照明方法の検討などを行い、今後のメカニズムを開発の際にも合わせて取り組まなくてはならない課題と考えられる。

4 まとめ

今後、外観検査システムの構築を行うに当たり、今回構築した傷部位抽出用のフィルターは、十分実用性を持つものであり、コントラストの少ない画像中で二値化や面積計算を行う場合の、基本的な処理のひとつとなると思われる。

しかしながら、今回解決されなかった問題も含め、今後視覚処理技術を利用するため、照明、カメラなど多くの因子について、続けて検討しなければならないと考える。

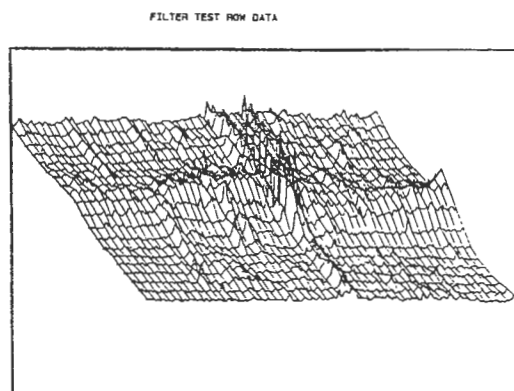


チャート 1

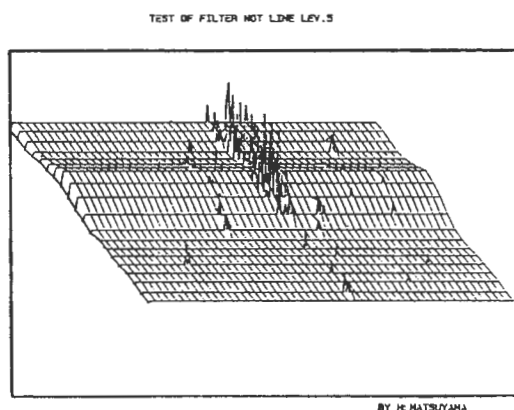


チャート 2

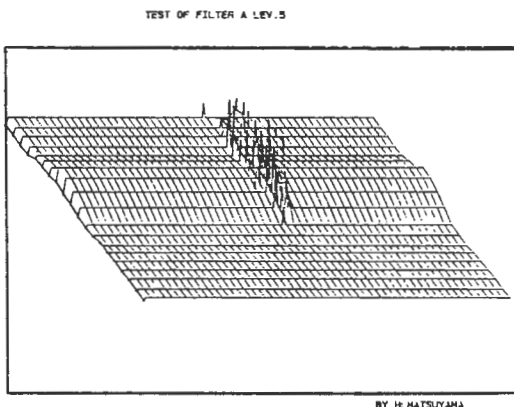


チャート 3

ゴムリングの外観システムに関する研究（概要）

（パソコンを利用した画像処理の開発環境の構築）

機械電子部 岡本 良作、松山 浩

要 旨

画像処理システムは、パソコンの拡張スロットに挿入し直接使用できる市販の画像処理ボード、CCD カメラ、照明装置等で構成した。ソフトウェアの開発環境は、MS-DOS 上で、C 言語、アセンブラを用い基本的な画像処理ソフトの開発をし、各処理時間を測定し、外観システムの構築に適正かどうか検討した。

1 ハードウェア構成

パソコンは、NEC 製の PC 9801VX 2、50 Mハードディスク、4 Mバイトの RAM DISK のハードウェアで構成した。

画像処理ボードは、フォトロン製の FRM-512、CCD カメラは、ソニー製の FDM 77、ビデオモニタは、ソニー製の KX-14 HDI で構成した。光学系は、AF MICRO NIKKOR 60 mm/m レンズに中間リング C-N NIKKOR ADAPTOR を CCD カメラとの接続した構成で使用した。画像処理速度は、デジタルオシロスコープ（2430 型テクトロニクス）と I/O ボード（ネオローグ電子㈱）を併用し測定した。

2 ソフトウェアの開発環境

OS は、MS-DOS（3.3 B）、メインの記述言語には、MS-C（Ver 5.1 A）、画像処理のモジュールの記述には、マクロアセンブラ（Ver 5.1 A）で行なった。エディター、コンパイル、リンク（C とアセンブラ）は、すべて RAM DISK 上でこなった。

3 結果及び考察

メモリ・モデルのデータ領域は、入力原画像の保存に 256 K バイト、ワーク領域に 64 K バイト確保するのにヒュージ・モデルを選択した。

4-40 mm/m の O リングを対象にした光学系の実測値は、50 mm/m（40 mm/m のゴムリングを十分に包括）の被処理物を水平走査方向の 512 画素に納めると、10 画素/mm/m となる。同様に、6.3 mm/m の被処理物を水平走査方向に納めると、81 画素/mm/m の結果を得た。

水平走査方向の 512 画素を 0 FFH データで描写し、2 個のキーボードで上下に移動するプログラムから割り出すと、モニター CRT に表示される有効画素は、512×462 であった。

画像メモリは、VX 2 の 4 バンク 256 K バイトの配置になっている。4 バンクに任意の画像データを書き込む処理、キー入力した値で画像を 2 値化する処理、1 バンク（64 K バイト）の画像データをグラフィック VRAM にブロック転送する処理は、703、1924、144 ms の実行時間を要した。O リングを 1 秒間に 2 個程度処理するには、すべてソフトウェアで処理する現状のボードでは、困難であると思われる。

文 献

「パソコンによるメリヤス編機セントラルステッチカムリングの位置制御」P.27～30
和歌山県工業技術センター報告（平成元年度）

ニューセラミックスの評価技術研究

機械電子部 田口 義章、澤田 俊彦、小畑 俊嗣

要 旨

セラミックス原料 (ZrO_2) を円柱型に成形して、各温度で常圧焼結及び HIP 処理をおこなって、機械的性質及び物理的性質について検討した結果、HIP 処理後の収縮率は焼結温度 1400, 1500°C が 100 % と良い結果であり、また常圧焼結した成形体と常圧焼結及び HIP 処理した成形体のどちらも焼結温度 1500°C が最もよかった。

1 緒 言

ニューセラミックスは、先端材料の一つとして脚光を浴びてから金属などの即存材料では使用不能な高温などの厳しい環境に耐えるとともに、多くの機能を持つ材料として注目を集めている。

近年、高温強度、高硬度や、耐摩耗性を利用した新しい用途開発が盛んになった。

他方、セラミックスのもつ機能性として強誘電性、圧電性、絶縁性、磁性等があり、これらの特性に優れた材料が開発されエレクトロニクスを支える重要な素材となってきた。

本研究は、ジルコニア (ZrO_2) を主体とした構造材セラミックスの開発をするために、高精度成形による焼結をおこない機械的性質、物理的性質等の評価方法について検討を行う。

今報告では、1300°C ~ 1600°C の温度範囲内で常圧焼結および HIP 処理を行って収縮率、密度、曲げ、硬度、ヤング率などについて検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 原料

使用した原料は、イットリアージルコニアで表 1 に化学分析値を示す。

2-2 成形

原料粉体を冷間等方加圧装置 (㈱神戸製鋼所製 Dr-CIP) で図 1 のような形状のニトリルゴム型 (円柱) に充填し、成形条件は、圧力:294 MPa で加圧して成形品を作成した。

2-3 常圧焼結

2-2 により作成した成形品を超高温雰囲気炉

表 1 ZrO_2 の分析値

成 分	分析値 (%)
ZrO_2	90.5
Y_2O_3	4.76
SiO_2	<0.01
Al_2O_3	0.26
Fe_2O_3	<0.01
Na_2O	<0.01
Igloss	4.43

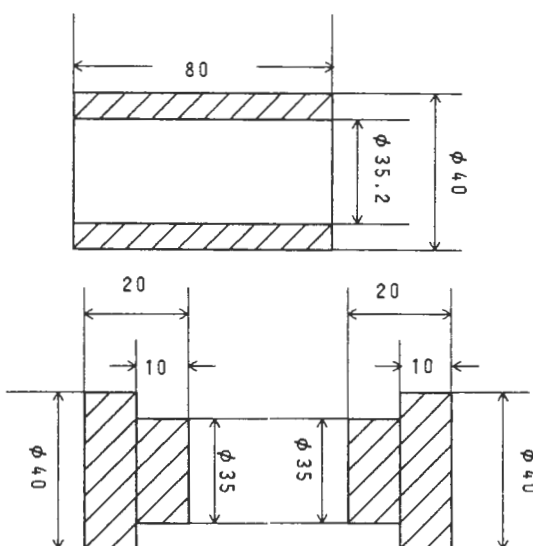


図 1 ニトリルゴム型の形状

(株)モトヤマ製 KL-2030 D) で温度:1300、1400、1500、1600℃、保持時間:2 時間、昇温速度: 5℃/min の条件で常圧焼結を行った。

2-4 HIP 焼成

2-3 により常圧焼結を行った焼結品を熱間等方加圧装置 (株)神戸製鋼所製 O₂-Dr-HIP) で 1300℃、保持時間: 1 時間、圧力:100 MPa 雰囲気ガス:Ar の条件で処理を行った。

2-5 評価試験

2-5-1 密度試験

常圧焼結及び HIP 焼成を行った成形品を JIS-R-2205 により水中重量、飽水重量、乾燥重量を測定し、理論密度 6.05 (g/cm³) を用いて密度を求めた。

2-5-2 曲げ試験

常圧焼結及び HIP 焼成を行った成形品を JIS-R-1601 に適合した試験片 (3 mm×4 mm×36 mm) に作成し、曲げ試験は、オートグラフ (株)島津製作所製 AG-100 KND (W)) を使用して試験方法はクロスヘッドスピード 0.5 mm/min、支点間距離 30 mm の条件で 3 点曲げで各試験を行った。

2-5-3 硬度試験

曲げ試験に供した試験片を鏡面研磨した後、ビッカース硬度計 (株)明石製作所製 AVK-A) を使用して、荷重 100 N の条件で測定をした。

2-5-4 ヤング率測定

常圧焼結及び HIP 処理をおこなった成形品を試験片 (3 mm×6 mm×36 mm) に作成して、ヤング率測定には、新素材特性評価装置 (日本メカトロン(株)製 MS-Fyme) を使用してヤング率を求めた。

3 実験結果と考察

3-1 成形体の収縮

CIP 成形を行った円柱のジルコニア粉末成形品の常圧焼結による線収縮率は、焼結温度 1400℃、1500℃が 19%であり、HIP 処理による線収縮率は、焼結温度 1500℃が 2%であった。

CIP による成形品を 1500℃で常圧焼結をすると線収縮率が 19~21%の範囲であった。

3-2 成形体の密度

常圧焼結の相対密度は、焼結温度 1400℃が相対密度 96%と高い値を示し、HIP 処理後では、焼結温度 1400、1500℃が 100%と良好な結果が

得られた。

また、HIP 処理を行った結果、全体的に相対密度が焼結温度に関わらず上昇した。

3-3 評価試験

3-3-1 曲げ試験

常圧焼結及び HIP 処理後の焼結温度と曲げ強さの関係を図 2 に示した。

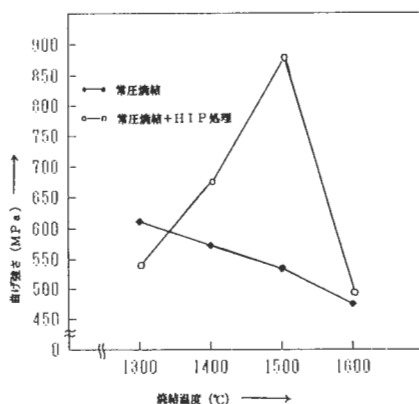


図 2 焼結温度と曲げ強さの関係

この結果、常圧焼結した材料は焼結温度 1300℃の曲げ強さが 610 MPa と高くなり、焼結温度が上昇するに従って曲げ強さが低下した。

また、常圧焼結後 HIP 処理をした材料は、焼結温度 1500℃の曲げ強さが 880 MPa と非常に高い値が得られた。

3-3-2 硬度試験

常圧焼結と HIP 処理後の焼結温度と硬度の関係を図 3 に示した。

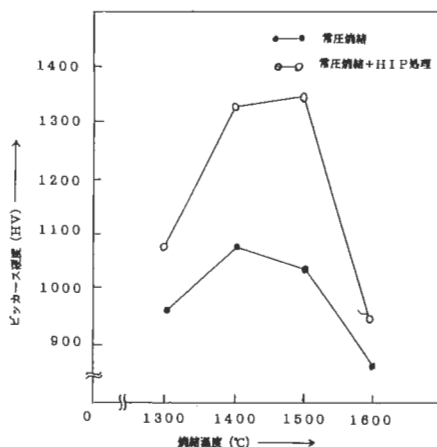


図 3 焼結温度と硬度の関係

この結果、常圧焼結後の硬度（Hv）は、焼結温度 1400℃が 1078 と高い値を示し、HIP 処理後の硬度（Hv）は、焼結温度 1500℃が 1345 と高い値を示した。

3-3-3 ヤング率測定

常圧焼結及び HIP 処理後の焼結温度とヤング率との関係を図 4 に示した。

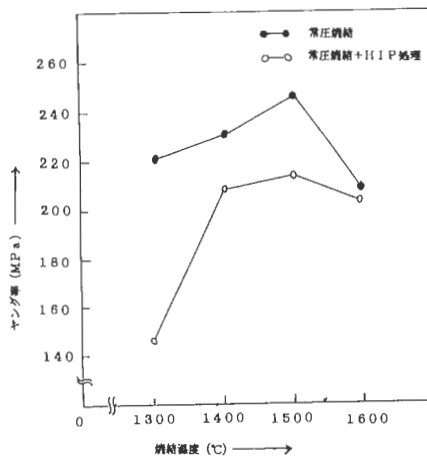


図 4 焼結温度とヤング率の関係

この結果、常圧焼結では、焼結温度 1500℃が 246 GPa、HIP 処理後では、焼結温度 1500℃が 214 GPa と高い値を示した。

4 まとめ

① 焼結温度と曲げ強さの関係は、常圧焼結では、焼結温度 1300℃が曲げ強さが高く、焼結温度が上昇するに従って低下したが、常圧焼結および HIP 処理を行った結果は、焼結温度 1500℃が非常に高い値を示した。これは、HIP 処理後の相対密度が 100 % であり、また気孔率も少なく強さを上げた原因と考えられる。

② 焼結温度と硬度の関係は、常圧焼結後の焼結温度が 1400℃、HIP 焼成後の焼結温度が 1500℃と高い値を示した。又、常圧焼結後と HIP 処理後の硬度を比較してみると、全体的に HIP 処理後の硬度の方が高い値を示した。

③ 焼結温度とヤング率の関係は、常圧焼結後の焼結温度が 1300℃、HIP 処理後の焼結温度が 1500℃と高い値を示した。又、常圧焼結後と HIP 処理後を比較してみると、全体的に常圧焼結後の方が高い値を示した。一般に、焼結体のヤング率は、138 GPa 程度であるので一応の目的が達せられた。以上から、焼結温度 1300℃～1600℃の範囲内で試験を行った結果、温度 1500℃で常圧焼結後 HIP 処理を行った材料が良好であった。

今回の試験研究に使用した設備機器は日本自転車振興会の競輪の収益により補助を受け購入設置を行った設備である。

セラミックス原料の調整法の研究

機械電子部 小畑 俊嗣、澤田 俊彦

要 旨

酸化マグネシウム-酸化アルミニウム系スピネル原料粉末合成において、硝酸マグネシウム-硝酸アルミニウムを出発原料とする水系合成と、マグネシウムエトキシエトキシド-アルミニウムイソプロポキシドを出発原料とする有機溶媒系合成を試み、それぞれの反応によって合成した水酸化物混合粉体を仮焼し、酸化物混合粉体を得た。

これらの酸化物混合粉体の粉度分布は、700℃で仮焼したものが最も微細であった。

また有機溶媒系合成反応においては、界面活性剤の添加により生成粉体粒子が微細化した。

1 緒 言

近年、新しい素材としてのニューセラミックス利用技術の発展により、原料の調整が焼成されたセラミックスの特性に大きく影響を及ぼすことが明らかになり、種々の原料調整法の研究が精力的に進められる中で、化学反応を利用したゾル-ゲル法が注目されている。

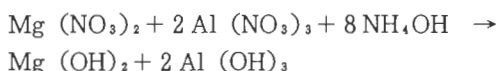
酸化マグネシウム (1) - 酸化アルミニウム (2) 系スピネルセラミックスは、透光性に優れているという特性を持っている。しかし、厳密な組成管理と微細な原料粉末が必要であり、成形、焼成等製造には困難を極めている。

当研究においては、この 1-2 系スピネルセラミックスの製造の容易化のため、原料粉末を水系、有機溶媒系の湿式法により、微細な原料粉末を合成することを目的とした。今報告では、合成方法、焼成温度及び添加物による 1-2 系スピネルセラミックスの粒子径の大きさの差異について報告する。

2 実 験

水系の合成は、硝酸マグネシウム 6 水和物と硝酸アルミニウム 9 水和物の水溶液 (1:2 mol.) をセパラブルフラスコ中約 60℃ にマントルヒーターで加温し、機械的に攪拌しながら 2 倍当量の希アンモニア水 (3) をゆっくり滴下した。滴下終了後も加温攪拌を続け反応を完結させた。

式 1.



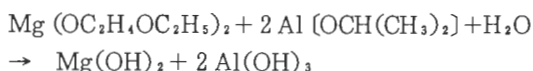
生成した水酸化マグネシウム (4) と水酸化アルミニウム (5) の共沈物は桐山ロータで吸引濾過し、得られたケーキを超音波ホモジナイザーとマグネチックスターラーで水に再分散させ攪拌洗浄し濾過した。

同様の洗浄操作を洗液にアンモニアがほとんど無くなるまで繰り返した後、アセトンとトルエンで充分洗浄し、吸引濾過後エバポレーターでケーキを乾燥させ、さらに真空乾燥機を用いて 110℃ で乾燥し粉末とした。

このとき凝集した粉体を乳鉢でかるく解砕しながら 150 μm 開きのナイロンふるいを通し、4-5 混合粉体を得た。

有機溶媒系の合成はマグネシウムエトキシエトキシド (6) のエチレングリコールモノエチルエーテル溶液とアルミニウムイソプロポキシド (7) をトルエン溶液 (1:2 mol.) とし、水系合成と同様加温攪拌しながら 3 倍当量の 3 を一度に滴下した。

式 2.



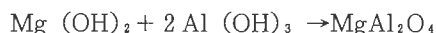
加水分解反応が完了した事を確認後、生成した

4-5 共沈物を吸引濾過し、トルエンに再分散して洗浄した。

1 部の試料についてはこのとき、添加物としてノニオン系界面活性剤を加えた。

その後トルエンで充分洗浄し、水系合成と同様の操作で粉末を処理し、4-5 混合粉体を得た。このようにして合成した4-5 混合粉体を、電気炉を用いて大気雰囲気下で500℃、600℃、700℃で仮焼し1-2 系スピネル粉体を得た。

式3.



これらの粉体については、X線回析装置で分析した結果1-2 系スピネルの回折線が認められ3 式の反応が起こっていることが確認された。

なお高温で仮焼した物の方が結晶化が進んでいた。

これらの試料をレーザー回折式粒度分布測定装置で粒子径測定を行った。なお、4-5 混合粉体は水に溶解するためヘキサンを分散媒とし、1-2 系スピネル粉体は水を分散媒とした。

3 結果及び考察

粉体の粒度分布測定結果を表1 に示す。

今回の実験では、粉体はミル等を用いた機械的粉砕をせず、乳鉢によるかるい解砕のみで粒度分布測定を行ったため、一次粒子がある程度集合凝集した状態での結果であり、表1 に示すモード径平均粒子径は、一次粒子の真の大きさよりかなり大きな値となっていると思われる。

4-5 混合粉末についても、阻-OH 性のヘキサンを測定分散媒として用いたため親水性基を持つ4-5 の粒子はたがいに凝集し、この値も一次粒子径よりも大きな値を示していると考えられる。

このような測定方法の影響による粒度分布測定結果の誤差はかなりあると思われるが、全体的な傾向についてはこの結果よりいくつか考察できる。

すなわち、粉体の仮焼温度と粒子の大きさの関係では、仮焼温度が高いものの方が粒子径は小さくなっている。

これは、4-5 混合粉体を1-2 系スピネル粉体末に仮焼する時高温履歴を受けた粒子の方が熱収縮が進行したためであろう。

No	Source	S-A Agent	Temp/h	Mod.d.	Med.d.
1	Inorganic Salt	NONE	600/1	8.53	10.17
2	"	"	700/1	8.68	9.46
3	Organic Metal	"	OH	32.75	30.11
4	"	"	500/2	23.29	17.84
5	"	"	600/2	15.00	14.71
6	"	"	700/2	14.19	13.69
7	"	Sorbitan-	OH	27.25	24.90
8	"	mono-	500/2	15.42	14.35
9	"	stearate	600/2	14.25	13.27
10	"	"	700/2	12.18	11.29
11	"	Sorbitan-	OH	29.92	27.04
12	"	mono-	500/2	15.60	14.63
13	"	palmitate	600/2	14.31	13.24
14	"	"	700/2	14.55	13.02
15	"	Sorbitan-	OH	16.81	14.57
16	"	mono-	500/2	20.43	18.23
17	"	laurate	600/2	14.92	15.33
18	"	"	700/2	14.64	13.99

Temp/h :

仮焼温度 (℃) / 保持時間 (h)
昇温速度 5℃/min

OH :

水酸化マグネシウム
- 水酸化アルミニウム混合粉末

S-A Agent :

ノニオン系界面活性剤

Mod.d. :

モード径 (μm)

Med.d. :

平均粒子径 (μm)

次に、洗浄の際の添加物として界面活性剤を添加することにより粒子の微細化がみられたが、界面活性剤の組成による影響では、親油性側鎖の長さにより効果に差がでた物と思われる。

すなわち今回使用した中では、親油性側鎖の最も長いソルビタンモノステアレートが粒子の微細化に最も効果をおよぼしており、ソルビタンモノパルミレート、ソルビタンモノラウリレートと側鎖が短くなるほど効果が薄れている。

また、合成方法による違いでは、水系合成の方が有機溶媒系合成よりモード径、平均粒子径とも小さくなっているが、有機溶媒系合成では、6のエチレングリコールモノメチルエーテル溶液と7をトルエン溶液とし3を加えて加水分解しているため、6の安定化溶媒であるエチレングリコールモノメチルエーテルが系内に存在し、また加水分解反応の副生成物としてイソプロピルアルコールとエチレングリコールモノメチルエーテルが生成している。

これらは、洗浄にも関わらず微細粒子の表面に吸着残留し、ケーキの乾燥時においても、イソプロピルアルコールは、沸点82℃とトルエンの110℃よりも低くまたトルエンと共沸混合物を形成するため除去されるが、エチレングリコールモノエチルエーテルは沸点135℃とトルエンより高くかつ

トルエンと共沸混合物を形成しないので、真空乾燥でも除去されず、これにより粒子の凝集が起こったと考えられる。

従って、表1の結果からそのまま比較は出来ない。実際表には示さなかったが、最小粒子径は水系合成の方が有機溶媒系合成より大きくなっており、また比表面積は有機系合体が大きくなっている。

このことから実際の一次粒子の大きさは有機溶媒合成方が小さくなっているものと思われる。

4 まとめ

今回の結果は、高密度焼成体の製造法の検討の一環として、原料の合成方法、焼成温度及び添加物による影響について小規模での実験を行い、粉体の微細下についての検討を行ったが、今後この結果を踏まえ、原料粉体の大量合成を行い、成形法や焼成法により焼成体自身の特性の検討を行う基礎となった。

文 献

- 1) 浜野健也, 他, 窯協, 85, 225-30 (1977)
- 2) 中川善兵衛, 他, 窯協, 90, 312-19 (1982)
- 3) 神崎修三, 他, 窯協, 91, 81, 86 (1983)
- 4) 中川善兵衛, 他, 窯協, 91, 297-303 (1983)
- 5) J.G.M.BECHT, et al, Solid State Ionics, 32/33, 436-39 (1989)

素材加工における高度表面処理技術の研究

—金属と皮膜の接合—

機械電子部 田口 義章、岩鶴 昭

要 旨

金属（ステンレス鋼）表面にセラミックスコーティング原料（ホワイト・アルミナ）を使用してプラズマ溶射を行い、そのコーティング材料の機械特性などについて試験した結果、皮膜の厚みは 315 μm 、表面粗さは、平均粗さで 3.99 μm と全体的に均一であった。ビッカース硬度は、800～840 の範囲であり、この溶射材料の硬度も 820 前後であるため、一様目的に達したと考えられる。

1 緒 言

現在、構造材料として使用されている金属、プラスチック材料では使用環境がますます厳しくなっている。耐熱性、耐腐食性、耐磨耗性等より厳しい環境に耐えることができる材料の開発が期待されている。

ある材料がより厳しい環境におかれたとき金属の場合、大気中では、ただちに酸化される。この酸化はより高温ほど激しくなる。大気中の酸素等のガスによる金属の腐食は表面に形成される皮膜の性質により大きく左右される。

軟鋼の場合、腐食は継続され表面に生成する皮膜が脆く多孔質であるため内部まで達する。

ステンレス鋼の場合、緻密な皮膜が形成されるため表面のみに生じ内部まで深く進行しない。

しかし、腐食環境が厳しくなるとその皮膜が破壊され内部まで進行する。そこで、材料表面を人為的に制御、改質し、外界との接触に耐える表面をつくる表面改質技術が注目されている。

当センターにおいては、金属材料等の素材産業の活性化を図るために、これら素材表面に機械的機能等の表面機能を付与することにより素材を高度化、高付加価値化させるため金属表面にセラミックス溶射皮膜を作り金属と皮膜の接合について報告する。

2 実験方法

2-1 原料

ホワイト・アルミナ（第一メテコ（株）製 105 SF）を使用した。

2-2 材料

基材は、寸法（2.5 mm×3.0 mm×100 mm）のステンレス鋼板（SUS 304）を使用した。

2-3 溶射

大気プラズマ溶射装置（第一メテコ（株）製 9 M）を使用して表 1 に示すようなブラスト、溶射機、溶射条件でセラミックス皮膜を作成した。

2-4 表面粗さ

サーフテスト 201（（株）三豊製作所製）を使用して、測定間隔:10 mm、カットオフ値:0.8 mmで、 R_a （平均粗さ）、 R_z （十点平均粗さ）、 R_{max} （最大高さ）を求めた。

2-5 厚み

顕微鏡断面試験方法を用いて厚みを測定した。

2-6 硬度

マウクロビッカース硬度計（（株）明石製作所製 MVK 型）を使用して、皮膜表面を荷重 3 KNで測定をした。

3 実験結果

3-1 表面粗さ

皮膜の表面粗さ結果を表 2 に示した。

この結果、表面粗さ R_a 、 R_z 、 R_{max} は、あまり変化がなかった。

3-2 皮膜の厚み

皮膜の厚み結果を図 1 に示した。

測定した結果、あまり厚みに変化がなく良好であった。

3-3 硬度

マイクロビッカース硬度の結果を図 2 に示した。

この結果、硬度 (Hv) は 800 ~ 840 の範囲であった。

表 1 ブラスト、溶射機及び溶射条件

項 目	
1. ブラスト条件	
(1) 方式	吸引式
(2) 材料	#0.8アルミナ+チタニア
(3) 圧力 (MPa)	35
(4) 角度 (°)	200
(5) 距離 (mm)	90
(6) 時間 (sec)	10 ~ 15
2. 溶射機	
(1) 製造メーカー	第一メテコ(株)
(2) 粉末供給位置	外部
(3) 定格電力 (KW)	90
(4) 粉末供給装置 (方式)	流動床式
3. 溶射条件	
(1) プラズマガス(1次)	
種類	Ar
流量 (l/min)	55
(2) プラズマガス(2次)	
種類	H ₂
流量 (l/min)	10
(3) 粉末搬送ガス	
種類	Ar
流量 (l/min)	26
(4) 入力エネルギー	
電力 (KVA)	39
電圧 (V)	65
電流 (A)	600
(5) 配置	
距離 (mm)	75
角度 (°)	90
移行方式	AuTo
移行速度 (cm/sec)	33
(6) ブラスト後の時間	—
(7) 予熱の有無	—

表 2 表面粗さ

番号	測定値 (μm)		
	Ra	Rz	Rmax
1	3.98	23.1	27.0
2	4.29	23.1	24.8
3	3.65	22.8	27.6
4	4.40	23.8	26.8
5	3.61	21.9	24.8
平均	3.99	22.9	26.2

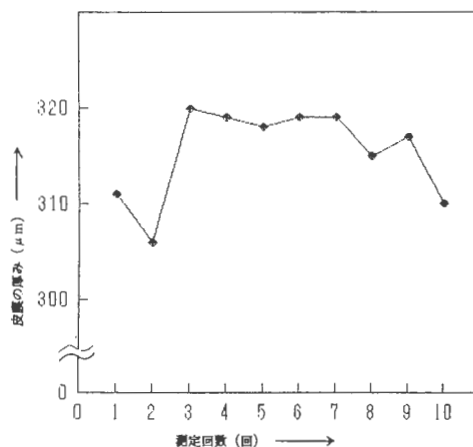


図 1 皮膜の厚み

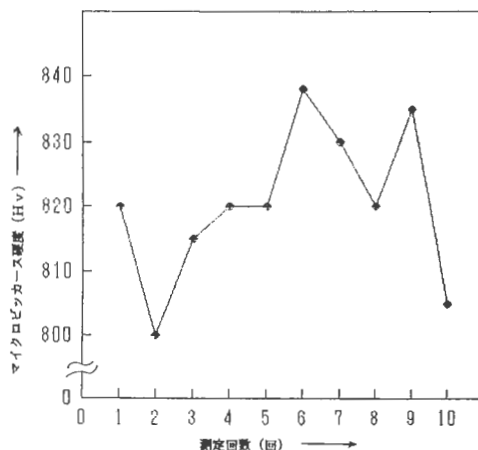


図 2 マイクロビッカース硬度

4 まとめ

1) 表面粗さは、全体的に均一であり良好であった。

2) 厚みは、315 μm 前後であり均一に溶射されていた。

3) 硬度 (Hv) の結果は、800 ～ 840 の範囲内であった。使用したホワイト・アルミナの溶射膜硬度 (Hv) は、800 前後であるので一様目的に達したと考えられる。

以上の結果から、表1に示した条件で溶射を行った場合、表面粗さおよび厚みは、均一化しており硬度 (HV) も目的の範囲内であったので良好な結果が得られた。

最後に、溶射を行うにあたり第一メテコ(株)の皆様方のご協力に感謝します。

ベルトコンベヤーのプーリー破壊原因の一考察

機械電子部 中村 嵩

1 はじめに

本件は、土砂運搬用ベルトコンベヤー用プーリーの破壊原因調査で、プーリーのシェル部と鏡板部の間の溶接部からの破断で、破面も観察するには困難な状態にあったが結果を得ることができたので報告する。

2 結果

2-1) プーリーの形状は図1に示すとおり。

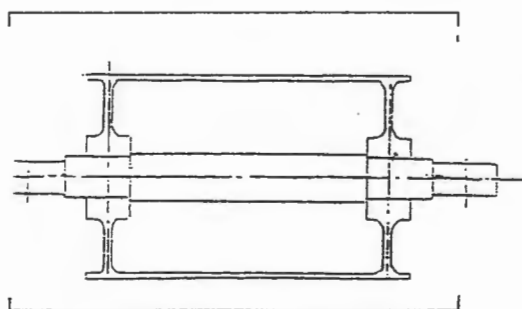


図1 プーリー

2-2) 破断面の全景



写真1 破断面全景 (シェル部)



写真2 破面 (シェル部)

2-3) シェルと鏡板の断面図および破断箇所

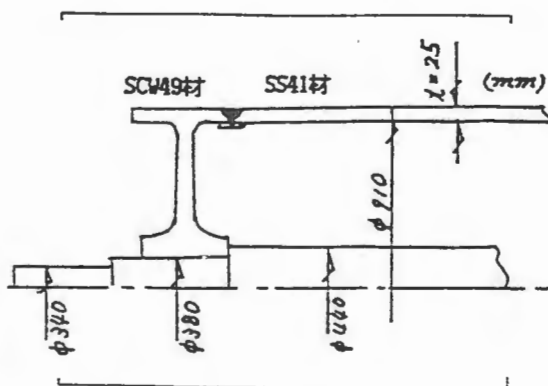


図2 シェルと鏡板の断面図

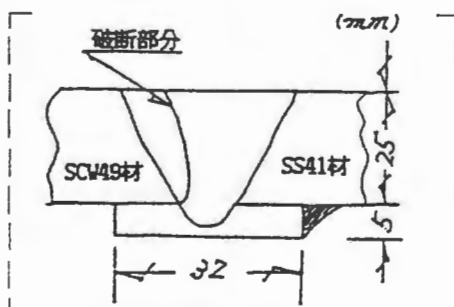


図3 破断箇所

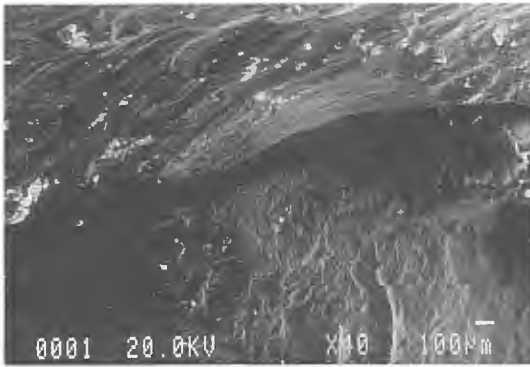


写真3 シェル部SEM像

2-4) 化学成分分析値

(wt%)

Na	C	P	S	備 考
1	0.17	0.019	0.007	シェル部 SS 41
2	0.12	0.013	0.008	鏡板部 SCW 49

2-5) 材料試験結果

Na	寸法 mm	降伏点 kgf/mm ²	最大荷重 kgf	引張強さ kgf/mm ²	伸び %	備 考
1	13.96	27	29,050	44	38	シェル部 SS 41
2	13.64	27	7,280	50	29	鏡板部 SCW 49

2-6) 金属硬さ試験結果

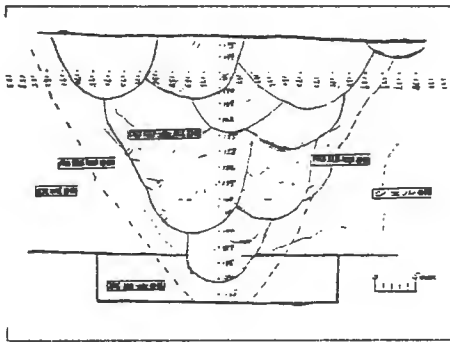


表1 鏡板・シェル溶接部硬さ分布

2-7) マクロ試験結果

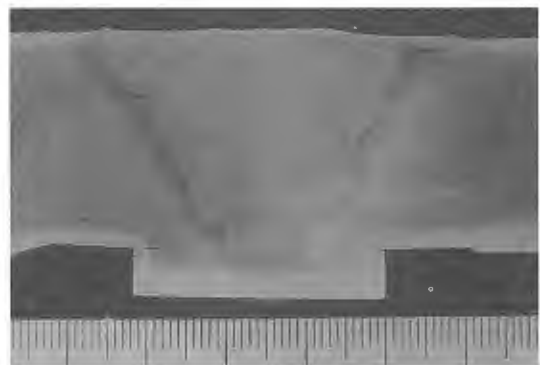


写真4 鏡板・シェル溶接部マクロ組織

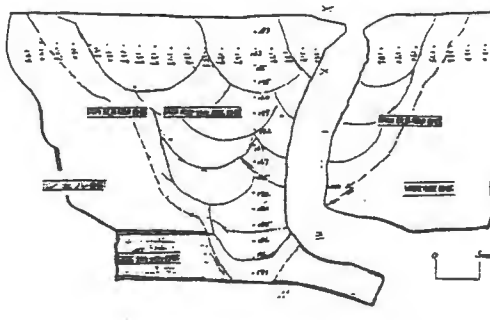


表2 破断部分の硬さ分布

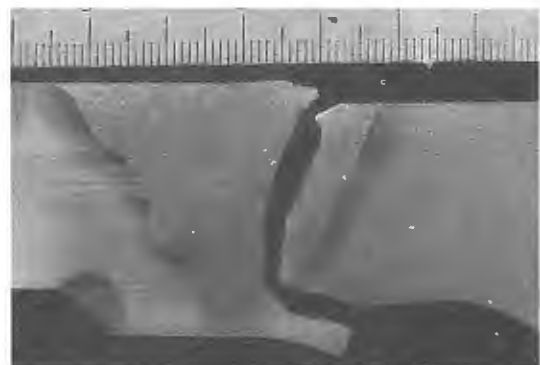


写真5 破断部分のマクロ組織

2-8) ① 化学成分、材料試験等から推測するに材料欠陥は考えられない。

② マシロ組織及び破面観察からプーリーのシェル部と鏡板の溶接部の破壊と断定。

3 破壊原因の考察

本件原因究明に当たっては、破壊原因の因子として次の3つの要因が考えられる。

3-1 ルート部の応力集中

き裂発生点のルート部A点(図4ルート部の応力集中参照)は鏡板と裏当金によるスリットが自然き裂に等しいシャープな亀裂となっている。

この部分はプーリーの回転により半回転毎にこのスリットを引き裂くように外荷重を受ける。

曲げ応力は設計計算によれば 1 kg/mm^2 以下の応力であるがスリット先端部の応力集中は考慮されていない値と思われる。

この集中応力は少なく見積っても2倍以上と考えられる。

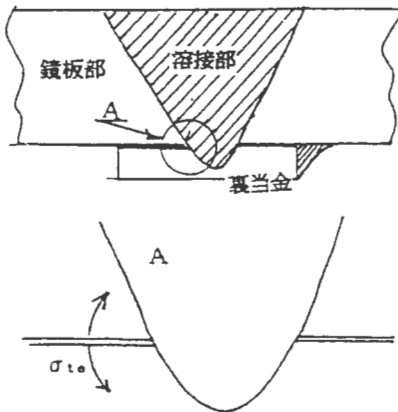


図4 ルート部の応力集中

3-2 動荷重(振動)に対する因子

設計における強度計算は静的荷重による計算結果であって、動的ないしは衝撃的荷重の考慮は計算にはいれられていないようである。

非常に単純な例ではあるが、図5のように天井に取り付けられた丸棒に荷重Wを負荷とする場合、ポテンシャル $h=0$ の場合でも時間 $t=0$ で負荷した場合には丸棒にかかる応力 σ は静荷重の時の応力 σ_0 の2倍となる

$$\sigma = 2\sigma_0 \quad \sigma_0 = \frac{W}{A_0}$$

ベルトコンベヤーにかかる荷重は非常に激しい

動的荷重であるから少なくとも静荷重の時の2倍と考えた方が安全である。

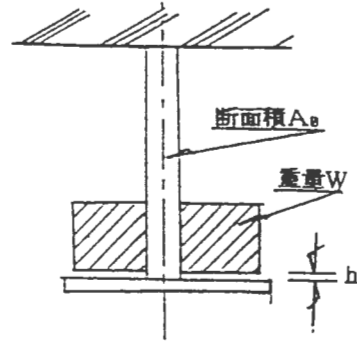


図5

3-3 溶接残留応力

シェルと鏡板の溶接部の板厚は25mmであり当然多層溶接となっている。

従って溶接部の残留応力はかなり高い値と推測される、溶接部は収縮により円周長が短くなろうとしその結果直径が小さくなる。

即ち、収縮が自由にできれば溶接部の近傍の状態は図6-aのようになる。

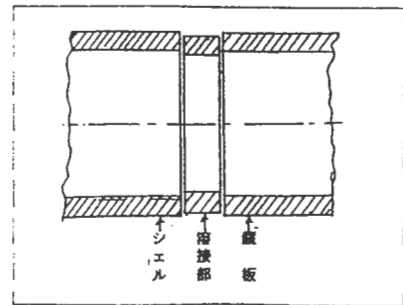


図6-a

しかし、実際には溶接部の直径は両側の部分の拘束により小さくならないから溶接部の円周長は短くならない。

結果として溶接部は円周の溶接方向に大きな引張応力が発生し、隣接する鏡板及びシェル部分には圧縮応力が発生し、残留応力分布は図6-bのようになる。

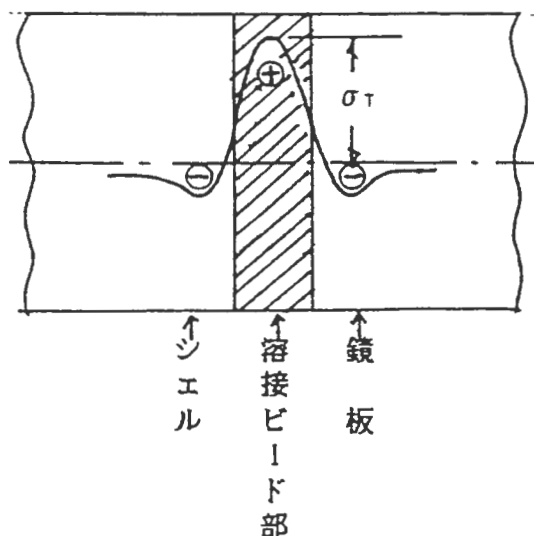


図6-b

この引張残留応力は非常に大きい値である。

同時にこの応力のためにそれに直角な2方向、即ちプーリーの軸方向と半径方向にも引張応力が発生し、3軸性応力状態となる。

さらに、溶接部を拡大して図示すると図6-cのようになり、プーリー板厚の内面には軸方向に引張、外面には圧縮の応力が発生する。

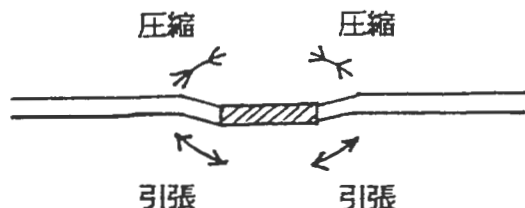


図6-c

3-4 き裂発生部のルート部A (図2) の応力状態

き裂発生部A点には裏当金と母材によるシャープなスリットが形成されている。

外荷重による曲げモーメントによりこのスリットには引き裂きの力 σ_{te} が働き、自然き裂に等しいスリットが疲労き裂として溶接金属内に進展

し、疲労破壊の開始となる。

1) ルート部Aには図7に示すように外荷重による引き裂き応力 σ_{te} が発生する。

このA点の応力集中はかなり大きいと考えられる。

2) プーリーにかかる外荷重は動荷重であるから3-2の項で述べたように、静的荷重によりすくなくとも2倍以上の応力が発生する。

3) 上記1) 2) の外に溶接残留応力の影響は無視することはできない。

溶接残留応力の中でも、最も大きいものは図6-bに示した溶接ビード上の円周に対する接線方向の応力 σ_r である。

この応力はルート部Aのスリットの引き裂き応力 σ_{te} に直接重畳しないが、溶接部はこの大きい σ_r により3軸性応力状態となるから、溶接部には半径方向応力 σ_r も発生し、これがルート部Aの引き裂き応力 σ_{te} に重畳される。

疲労においては、これら溶接残留応力は平均応力として作用するから疲労破壊を促進する。ルート部Aの応力状態は図7のようである。

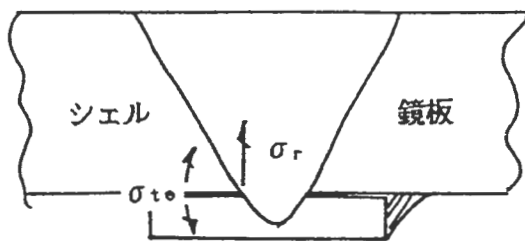


図7 ルート部Aの応力状態

σ_{te} : 曲げモーメントによるルート部Aの引き裂き応力

σ_r : 溶接部に発生する半径方向の引張残留応力

τ : トルクによるせん断応力 (これは非常に小さいと考えられる)。

最後に、大阪産業大学工学部小川清六教授のご指導に感謝申し上げます。

平成3年9月25日 印刷

平成3年10月1日 発行

和歌山県工業技術センター研究報告

(平成2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

T E L (0734) 77-1271

F A X (0734) 77-2880

印刷所 (株) 福本印刷

