

平成4年度

研究報告

技術情報別冊

REPORTS OF
WAKAYAMA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER



WINTEC

和歌山県工業技術センター

目 次

1. 報 文

ウェットホワイトシェーピング層のゼラチン原料への利用— 3 —ゼラチンの抽出実験—	1
元吉 治雄、石原 矩武、白井 邦郎	
画像処理による面積測定	4
古田 茂、岡本 良作、大萩 成男	
紫外線応用による新染色技法	7
山本 芳也	
中空セラミック ZnO の徐放材料への利用	10
久保田静男、伊藤 修	
尿素樹脂の改質に関する研究 (II) —尿素樹脂—ジメタクリレート系ポリマーアロイの合成—	13
伊藤 修、久保田静男	
単純 “Up-Down” コンホメーションによる p-tert-ブチルカリックス [6] アレーン誘導体の溶液中における コンホメーションの決定	16
谷口 久次、野村 英作、日元 徹	
p-フェニルアソカリックス [4] アレーンの温度可変 NMR スペクトルにおける溶媒効果：分子内水素結 合挙動とコンホメーション	19
野村 英作、谷口 久次	
嫌気性微生物による合成染料の脱色	22
中岡 元信、前田 育克、田村 禎男	
カチオン化木粉及びセルロース粉の染料吸着性について	26
前田 育克、中岡 元信	
微小機械部品の曲がり測定に関する研究	29
岡本 良作	
センサから得られるデータ列の欠損データの推測法に関する研究	32
前田 裕司	
電力制御用ボードにおける雑音の測定とその対策に関する研究	35
前田 裕司、上野 吉史	
メリヤス編み針の寸法検査選別装置に関する研究開発	38
新山 茂利、前田 裕司、林 健太郎、那須 一雄	
3次元 CAD (リソッドモデル) による機械装置のアセンブリ設計に関する報告	41
坂下 勝則	
テクスチャジェネレーターに関する研究	44
井口 信和	
科学的思考を促進する IES の構想	47
石野久美子、前田 裕司、岡本 良作、池田 満、溝口理一郎	
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—	50
田口 義章	
ニューセラミックスの成形評価の研究 (I 報)	53
田口 義章、澤田 俊彦	
セラミックス原料の調整法の研究 (III)	56
小畑 俊嗣、澤田 俊彦	

2. ノート

皮革の風合い改善Ⅲ（国際的に通用する皮革素材の研究開発）	59
—革の官能特性と化学組成及び機械的性質との関連性—	
石原 矩武、元吉 治雄	
皮革着色における調色・調液の合理化	60
—仕上げ工程における色合わせ精度確保の可能性—	
大萩 成男、古田 茂、堀端 常隆	
リグノセルロースを含む高分子材料の研究開発	61
山口 和三、内田 昌宏	
建具生産管理システムについて	62
平田 重俊	
枕の温度変化について —梅種枕とそばがら枕の場合—	63
梶本 武志、小畑 俊嗣、平田 重俊、浦野 健三	
酵母 <i>Hansenula mrakii</i> におけるメチルグリオキサール代謝：NADH依存型アルデヒド還元酵素によるメチルグリオキサールのメチルグリオキサールのアセトールへの還元	64
井上 善晴、池本 重明、北村 晃司、木村 光	

3. 外部発表リスト 65

報 文

ウェットホワイトシェービング屑のゼラチン原料への利用—3

—ゼラチンの抽出実験—

元吉治雄* 石原矩武* 白井邦郎**

要 旨

脱アルミニウム処理した後のウェットホワイトシェービング屑のpHが、ゼラチンの抽出性に及ぼす影響を調べた。その結果、pH 7の場合にゼラチンの収率が最も低く、これよりも酸性またはアルカリ性になるほど収率が大きくなった。この傾向は酸性側の方が顕著で、pH 3では60℃と75℃の熱水で処理屑の全てがゼラチンとして回収されたが、pH 11では90℃の熱水で抽出した後も10%近い残渣が認められた。一方、アルカリ側ではゼラチンの分子量の分布範囲が狭く成分組成がかなり明確であるが、酸性側ではpHが低くなると共に低分子量成分が増加し、ゼラチンの組成が不均一となった。

1. はじめに

アルミニウム (A 1) 塩で予備鞣したウェットホワイトは、クロム塩で鞣したウェットブルーに比べて脱鞣しが容易で、後から行う本鞣しにより製品革の多様化が図れ、また分割やシェービングが可能なので本鞣しでの薬品が節減でき、さらにこれらの処理で発生する床や屑などの副産物がクロムを含まないことは、高度利用にとって大きな利点となる¹⁾。

著者らは、ウェットホワイトシェービング屑 (WWS) のゼラチン原料への利用を目的とし、既報において脱A 1方法について検討を行った。その結果、酸浸漬温度を高くしないことが脱A 1処理後のWWS (DAS) の蛋白質の損失を抑制するために重要であること²⁾、塩化ナトリウムを添加したpH 2の液に浸漬する条件がA 1の除去率およびDASの回収率が大きいこと³⁾などを認めた。

今回は、A 1除去後のDASのpHが熱水によるゼラチンの抽出性に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 DASの調整

北米産塩蔵成牛皮を常法⁴⁾により脱毛石灰漬け処理まで行った後、図1に記載した条件により脱灰、ピッキング、A 1鞣し、機械的処理を行って調製したWWS (A₁2O₃含有量2.6%、蛋白質含有量89%)を実験材料に用い、以下の操作で脱A 1処理を行った。

WWS 20 gを8%塩化ナトリウム溶液 (30℃) 400 mlに浸漬し、10分毎にpHを2に調整しながら2時間攪拌した後、蒸留水 300 mlで20分間洗浄した。得られたDASはA 1除去率は99%以上、蛋白質回収率93%であ

Material	: Limed pelts of steer hides (av. 60lbs)	
Washing	: 300% water(33℃)	20min
Rinsing	:	10min
Deliming	: 300% water(33℃)	
-bating	1% ammonium chloride]	10min
	+0.7% ammonium sulfate	20min
	+0.8% enzyme product	60min(pH8.7)
Rinsing	:	20min
Picking	: 100% water(20℃)	
	8% sodium chloride]	10min
	+ 1% formic acid	30min
	+0.8% sulfuric acid	90min(pH2.6)
Aluminium	: + 10% aluminium sulfate	4hrs
tanning	over night, next morning run 1hr	
	+0.5% sodium formate	30min
	+ 2% sodium bicarbonate	90min(pH4.2)
Pile for 3 days, sammying, shaving, natural drying the shavings, screen out the shavings (20-60mesh).		

Fig. 1. Preparation of wet white shavings

った。なお、次のゼラチン抽出実験を含め、各操作後の屑と液の分離・回収は、10,000回転/20分間の遠心分離によって行った。

2.2 ゼラチン抽出実験

ゼラチンの抽出実験は以下の条件で行った。

2.1のDASを300 mlの蒸留水に浸漬し、硫酸または水酸化ナトリウムを用いて所定のpH (3,4,5,7,9,10,11)に調整しながら18時間攪拌した後、実際のゼラチン製造工程を想定して60, 75および90℃の熱水 300 ml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、ついでろ過 (G2-ガラスフィルター)を行った後、ろ液を凍結乾燥させてそれぞれのゼラチンを得た。

2.3 ゼラチンの収率および分子量分布

各pHのDASからのゼラチンの収率は、ゼラチン抽出液の全窒素をケルダール法で定量し、元のWWS中の全窒素量に対する割合 (%)として算出した。

ゼラチンの分子量分布は高速ゲルクロマトグラフィ

* 皮革分場 ** 東京農工大学

一を用いて調べた。試料は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 G S 520、G S 620、G S 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 / 1M Urea、pH 7、温度30℃、流量0.7ml/minで展開し、溶出液を230nmでモニターした。

3. 結果および考察

3.1 ゼラチンの収率

種々のpHに調整したDASを熱水により抽出して得られたゼラチンの収率を図2示した。

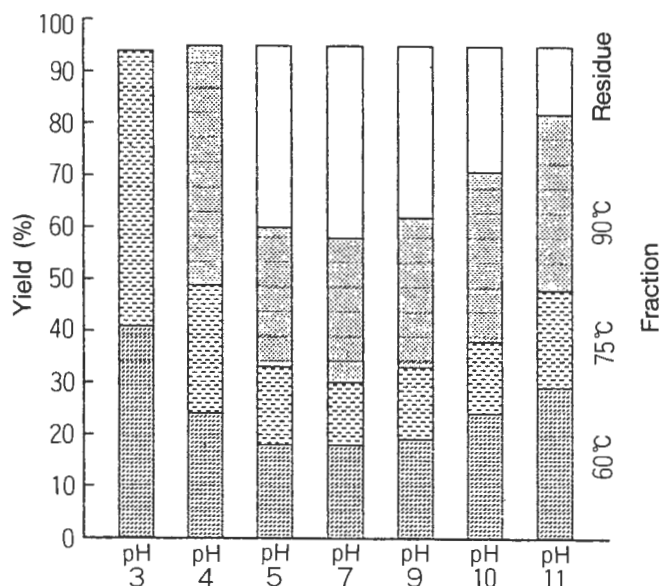


Fig.2. Yields of gelatin fractions

pH 3では、60℃と75℃の熱水でDASの全てがゼラチンとして回収され残渣は認められなかった。しかも

60℃区分の収率が40%と高い値を示した。これは酸によるコラーゲンの加水分解が強く起こったためである。pH 4の場合も残渣はないが、酸による加水分解が弱くなるため60℃と75℃区分の収率が低下し、約50%は90℃でゼラチン化した。pH 5.7とpHが高くなると加水分解が急激に弱くなるため、全収率が約60%にまで低下する。pHを9、10、11とさらに高くしていくと、アルカリによるコラーゲンの加水分解が起こるため再び収率が増加していくが、低温区分および全収率は酸性側よりも低く、pH 11でも10%近くがゼラチン化せずに残った。したがって、DASのコラーゲンに対するアルカリの分解作用は酸よりも弱いと考えられる。

3.2 ゼラチンの分子量分布

種々のpHに調整したDASを熱水により抽出して得られたゼラチンの分子量分布を図3に示した。

pH 3では熱水抽出途中でDASのゼラチン化と同時に、抽出されたゼラチンに対する酸の加水分解が急速に進行するため、分子量分布の範囲が低分子側に広がりピークが不明瞭になり、不均一な成分組成となっている。pH 4の場合、75℃および90℃区分ではまだ抽出ゼラチンに対する加水分解が強いが、60℃区分ではやや弱くなり分子量分布の範囲が狭くそしてピークが明確になっている。pH 5ではさらに分布範囲が狭くピークがより明確となる。pH 7~11のパターンはほぼ相似形となっており分布範囲、ピーク位置にほとんど差異が認められず、抽出後のゼラチンに対してもアルカリの作用は弱いといえる。

4. まとめ

ウェットホワイトの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、脱アルミニウム処理後

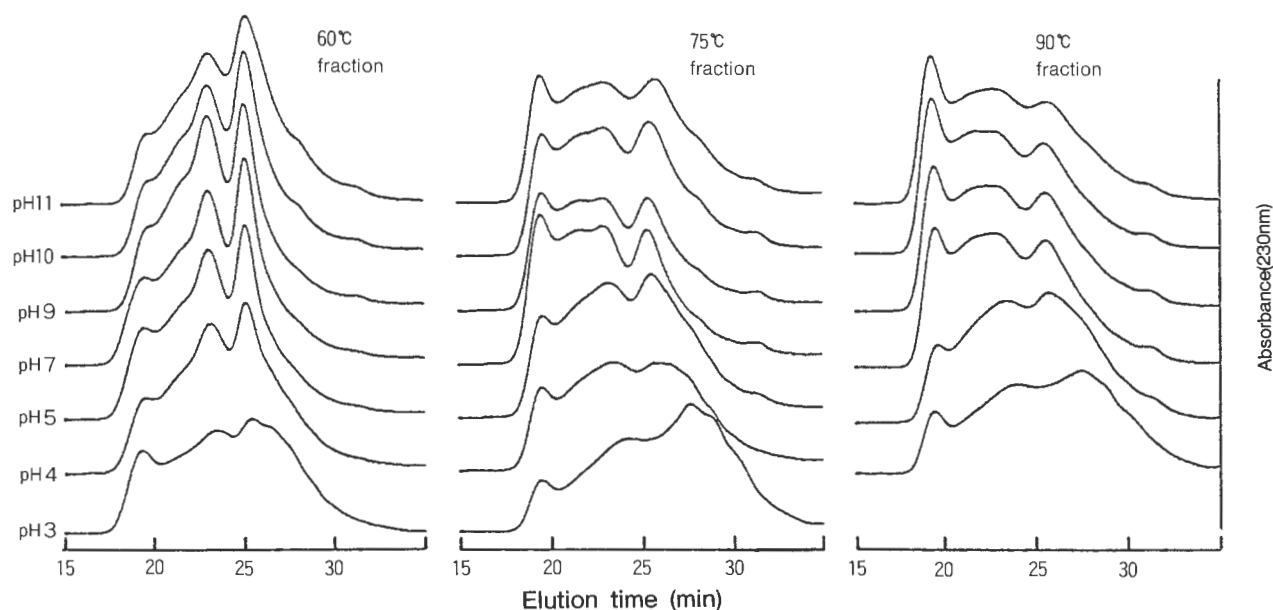


Fig. 3. Gel chromatograms of gelatin fractions

の屑のpHが熱水による抽出性に及ぼす影響を検討した。
その結果、以下のことが認められた。

pH 7 に調整した場合にゼラチンの収率が最も低くなり、これよりも酸性およびアルカリ性になるほど抽出性が高まるが、酸性側の方が顕著でありpH 3 では60℃と75℃の熱水で全てゼラチン化した。しかし、アルカリ側ではゼラチンの分子量分布が狭くピークも明確である。酸性側ではpHが低くなると共に酸による加水分解により低分子量成分が増加し組成が不均一となる。したがって、収率だけでなく分子量分布を考慮してpHを設定する必要がある。

文 献

- 1) Heidemann, E. and Ziogas, E. : *Das Leder*, **38**, 71 (1987)
- 2) 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)
- 3) 元吉治雄, 谷 正博, 白井邦郎 : 第21回国際皮革技術者化学者協会研究発表講演要旨 (1991, バルセロナ)
- 4) 例えば, 岡村 浩, 白井邦郎, 長南康正, 丹羽行夫 : 皮革化学, **29**, 73, (1983)

画像処理による面積測定

古田 茂* 岡本良作** 大萩成男*

要 旨

パソコンを使った画像処理システムによる面積測定の精度と処理速度について検討した。測定範囲は、最大1400×1350mmである。ソフトウェアの開発は、工場に設置することを前提にパソコン上でセルフ開発の方式を採用した。面積は、CCDカメラから得られた画像データにいき値処理による2値化を行い、測定物画素数の合計から算出した。言語は、C言語を主体とし一部アセンブリ言語である。画像周辺での面積測定誤差の最大の原因は、レンズの収差によるものと考えられ、焦点距離の大きいレンズほど誤差は少なかった。面積測定の処理時間は、約0.9秒が得られた。

1. 緒 言

生産工程の自動・省力化に画像処理の技術が取り入れられるようになり、いままで人間の視覚によって行われていた工程が機械に置き換えることができるようになってきている。しかし、中小・零細企業が、この画像処理技術を応用し生産工程に導入するためには価格、環境、スペース等の問題がある。

そこで、当センターではパソコンを使用した安価な画像処理システムの研究¹⁾²⁾を数年前より行っている。また、平成3年度の省力化促進研究事業³⁾ではカラー画像処理システムを導入している。

今回の実験では、測定範囲を最大1400×1350mmと設定し、CCDカメラに4種類の広角レンズを取り付け、画像周辺での面積測定誤差を検討した。また、面積測定の処理時間についても検討した。

2. 実験方法

2.1 システム構成

主な仕様を以下に示す。

*パソコン

NEC/PC-9801DA, CPU: 80386D&CX486DL,
クロック: 20MHz

*画像処理ボード

(株)フォトン/FRM1-512イメージデジタイザ

*画像モニタ

ソニー製/KX-14HDI

*CCDビデオカメラ

ソニー製/model, XC-77, 画素数: 510×492

*レンズ

焦点距離 8, 10, 16, 25mm

*デジタルオシロスコープ

ソニーテクトロニクス製/2430

*照明ステージ

2.2 ソフトウェア

2.2.1 開発環境

画像処理ソフトの開発は、専用画像処理装置のパッケージを活用し、画像処理手順のアルゴリズムを開発するのが一般的に効率の良い開発方法である。

しかし、本研究の画像処理は、複雑な処理アルゴリズムの必要はなく、高価な専用画像処理装置も必要としない。そこで、ソフトウェアの開発は、実際の工場レベルでも開発・設置することを前提にパーソナルコンピュータ上で、セルフ開発の方式を採用した。

OS環境は、MS-DOS (Ver. 3.3C)、開発言語は、MS-C (Ver. 5.1 ラージモデル) を使用した。

画像データのDISKアクセスについては、一部アセンブリ言語 (MASM Ver. 5.0) を使用した。

2.2.2 プログラム

面積測定処理プログラムは、10項目のモジュールからなり、メニュー形式で各処理マウスにより選択できるようにした。メモリ容量は182Kバイトである。

開発したプログラムのメニュー画面を図1に示す。

- | |
|-------------------|
| 0: 終了 |
| 1: カメラの映像表示 |
| 2: 画像データの取り込み |
| 3: 画像メモリの表示 |
| 4: 面積画素数の表示 |
| 5: 面積の測定 |
| 6: 面積測定時間の処理時間 |
| 7: CRTに水平・垂直ライン描写 |
| 8: 面積測定データのプリント |
| 9: 画像データをDISKに保存 |
| 10: DISKの画像データを表示 |

図1 メニュー画面

*皮革分場 **研究開発部

2.3 測定方法

CCDカメラからえられた映像信号は、画像処理ボードの画像メモリに256階調のデジタル信号(メニュー画面2)として取り込まれる。画像メモリの容量は、256 Kバイトである。この画像メモリの内容をパソコンにより、あるレベル(いき値)により2値化⁴⁾を行い、試験片のシルエットの合計画素数から面積を算出する。

現場では、最大測定範囲1400×1350mmの照明ステージが必要である。しかし、最初の実験では500×500mmの照明ステージを用いた。次に目標の測定範囲1400×1350mmでの可能性を検討するために研究室の壁を使って実験を行った。

2.3.1 照明ステージ

画像の撮影は、照明を背光系とし、標準試験片のシルエットをCCDカメラで捕らえる方法で行った。

標準試験片には、100×100mmの黒色の厚紙を使用した。レンズは、焦点距離8, 10, 16, 25mmの4種類を用いた。

レンズの測定距離(CCDカメラと測定面の距離)と測定範囲の関係を表1に示す。

面積の測定は、標準試験片が画像中央に映し出されるように置いたときの面積を基準に、その周辺8ヶ所の測定位置に標準試験片を移動させて行った。なお、測定結果は、5回繰り返して行いその平均値で示した。

表1 レンズの測定距離と測定範囲

焦点距離 (mm)	測定距離 (mm)	測定範囲 (mm)
8	400	350×300
10	500	350×300
16	800	350×300
25	1000	280×240

2.3.2 壁

照明ステージでは測定面の大きさに限界があるため、目標の1400×1350mmの範囲は、研究室の壁を測定面に利用した。写真1に示す。また、生産工程に導入するためには、測定距離が短ければ短いほど実用的であるため、レンズは焦点距離の小さい8mmを使った。そのときの測定距離は、1600mmであった。

画像の撮影は、照明に写真撮影用のレフランプを使った順光系とし、2.3.1と同じ標準試験片をCC

Dカメラで捕らえる方法で行った。

面積の測定は、画像周辺24ヶ所で2.3.1と同様に行った。



写真1 壁を使った実験

実験の準備として、測定面の中心部と周辺部の照明強度が一定になるようにレフランプの方向を調整した。なお、そのときの照明強度(測定波長420nm)は、中心部4.7mWで周辺部16ヶ所の平均値3.54mWであった。そこで、レンズの絞りを8.0、プログラム2値化レベルのいき値を0A0Hとした。

2.3.3 面積測定の処理時間

2.2.2項の6)を実行し、デジタルオシロスコープにより処理時間を測定した。パソコンのCPUは、本来の80386D(32ビット)とCX486DL(米国サイリック社製32ビット)を使った。

3. 結果及び考察

3.1 照明ステージでの面積測定誤差

照明ステージを使った画像周辺での面積測定結果を図2に示す。これは、中央での面積を100としたときの画像周辺での面積を表している。

この図より、焦点距離8mmのレンズの画像周辺での面積は、中央に比較して7~13%小さくなっている。他のレンズも同じように画像周辺での面積は、小さくなっている。また、レンズの比較では、焦点距離が小さいものほど画像周辺での面積は小さくなっている。

これらの結果から、画像周辺での面積測定誤差を少なくするためには焦点距離の大きいレンズ、すなわち画角の狭いレンズを使う必要があるといえる。また、

誤差の最大の原因は、レンズによる理想結像からの偏差すなわちレンズ収差⁵⁾によるものであると考えられる。しかし、現場に設置するシステムを考えた場合には、画角の広いレンズを使う方が測定距離が短くなり小型化できる。

93 96 92	99 99 86
95 100 95	98 100 98
88 88 87	91 92 94
8mmレンズ	10mmレンズ
99 99 98	99 98 98
98 100 100	99 100 100
94 93 94	95 95 95
16mmレンズ	25mmレンズ

図2 照明ステージでの面積測定誤差

3.2 壁での面積測定誤差

焦点距離8mmのレンズでの面積測定結果を、図3に示す。この図は、中央での面積を1000としたときの画像周辺での面積とその差を表している。

1400MM					1350MM
964	965	968	954	957	
-36	-35	-32	-46	-43	
960	992	995	965	950	
-40	-8	-5	-35	-50	
982	999	1000	984	962	
-18	-1	0	-16	-38	
968	988	997	970	941	
-32	-12	-3	-30	-59	
974	964	966	958	957	
-26	-36	-34	-42	-43	

図3 壁での(8mmレンズ)面積測定誤差

この図より、面積は画像周辺になるほど小さくなり、中央に比べ3～6%小さかった。

以上の結果から、パソコンを使った画像処理システムにより、1400×1350mmの測定範囲にある試料の面積測定が可能であることがわかった。なお、問題点としては、照明ステージの測定面とCCDカメラの測定距

離である。そのため、次回の実験では、鏡を利用し測定距離を短縮する方法について検討する予定である。また、面積測定誤差を少なくするために、補正方法を検討する必要がある。

3.3 面積測定の処理時間

面積測定処理時間は、パソコンのCPUが本来の80386Dのとき約1.4秒で、CX486DLでは約0.92秒であり、CPUを交換することにより約34%処理速度が向上した。写真2に面積測定処理時間の測定結果を示す。

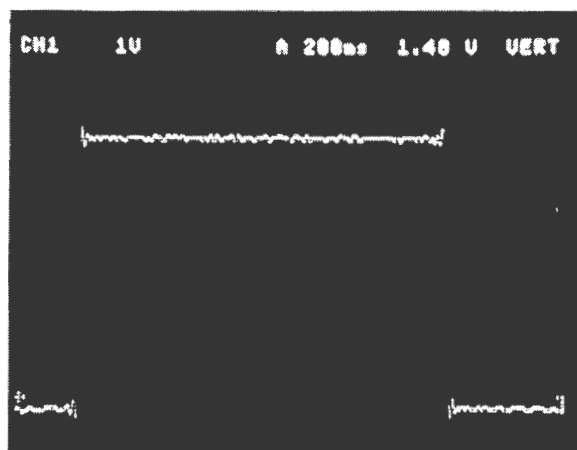


写真2 面積測定処理時間の測定

4. まとめ

今回の実験では、パソコンを使った画像処理システムによる面積測定の精度と処理速度について検討した。これら検討の結果、次のことがわかった。

- 1) 面積測定範囲は、レンズの種類(画角)と測定距離により決定し、焦点距離の大きいレンズほど画像周辺の面積測定誤差は少ない。
- 2) 画像周辺での面積測定誤差の最大の原因は、レンズ収差によるものと考えられる。
- 3) 面積測定時間は、パソコンのCPUを交換することにより34%短縮できた。

文 献

- 1) 岡本良作, 平成3年度和歌山県工業技術センター研究報告, P.32(1992)
- 2) 新山茂利, 平成3年度和歌山県工業技術センター研究報告, P.37(1992)
- 3) 岡本ら, 平成3年度省力化促進研究事業研究成果報告書, 和歌山県工業技術センター, (1992)
- 4) 画像工学の基礎, 安居院猛 中嶋正之, 昭晃堂
- 5) 画像入力技術ハンドブック, 木内雄二編, 日刊工業新聞社(1992)

紫外線応用による新染色技法

山本 芳也*

要 旨

セルロース繊維（綿）に対する紫外線による改質作用（漂白）を利用して、漂白部分と非漂白部分において濃淡柄を作り出し、その後染色加工（無地染め）を施すことにより、最終的に濃淡柄のカジュアル・トレーナーを作り出す試作を行った。

1. 結 言

繊維生地における色柄とは、一般的に編織段階で行うものと編織後の染色段階で行うものの2つの方法があると考えられる。編織段階で柄出しを行う方法としてよく知られているものとしてはジャガード、あるいは先染め糸をボーダーやストライプに編織するものがある。また編織後の染色加工工程で色付けを行って色柄を出すいわゆる捺染や、ウレタン等の樹脂を生地に添付するものがある。しかしながら、編織段階で柄を作り出すには柄毎にまずデザインパターンを製作し、それに伴って各色の先染め糸を準備しなければならず、手間と経費と時間のかかる作業である。同様に染色加工によって色柄を作り出す捺染においても、色柄毎に版を製作しなければならず、また柄ズレ等が発生する危険もある。無地の生機生地を用いて手間や経費がかからずに柄出しが行える方法はないかと考え、今回の試作を行った。紫外線のもつ漂白作用に着眼して、漂白された部分とそうでない部分との組合せによって作られる柄を利用して、無地染め染色加工を施すことにより、例えばブルーのダイスタッフを使用したならば、ネイビーとライトブルー、あるいはグリーンダイスタッフを用いたならばダークグリーンとライトグリーンといった具合に、濃淡のみの色差に限られるが、十分な柄出しが行えるのが確認できた。

2. 実験方法

未漂白の生機生地のある部分にのみ紫外線が照射され、その他の部分には紫外線が照射されないように厚紙を数箇所長方形に切り抜き、生機生地の上に隙間ができないように配置して耐光試験機（アトラス・フェイド・オメーター）で約30時間紫外線を照射した（写真1）。この写真からわかるように切り抜かれた部分が他の部分に比べ、漂白が促進されているのが明白である。そ

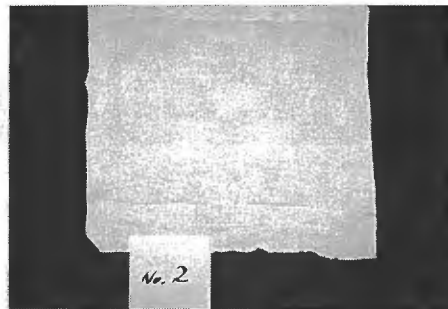


写真 1

表 1

1) 前処理

- ・エマルゲン910(非イオン界面活性剤)にてソーピング

2) 湯洗い/水洗

- ・60℃で20分間湯洗い—浴比 1 : 20

3) 染料/薬品

- ・染料/薬品

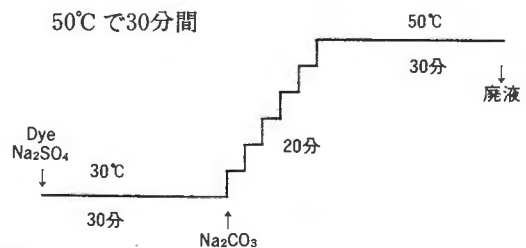
Diamira Brilliant Blue R 1% OWF

硫酸ナトリウム 30 g / 1

炭酸ナトリウム 10 g / 1

浴比 1 : 20

50℃で30分間



- ・湯洗い

- ・1 g / 1 のエマルゲン910にて、染色後のソーピング（80℃で20分間—浴比 1 : 20）

- ・湯洗い

- ・水洗い

- ・乾燥

* 造形技術部

の後、下記のレサンプ（表1）に従ってこの生地に染色加工（通常の無地染め染色操作）を施した。そうすると紫外線によって漂白された部分はその他の部分よりも淡く染色され、紫外線で漂白されていない部分はその他の部分よりも濃く染色されることとなり、濃淡柄が作成された（写真2）。

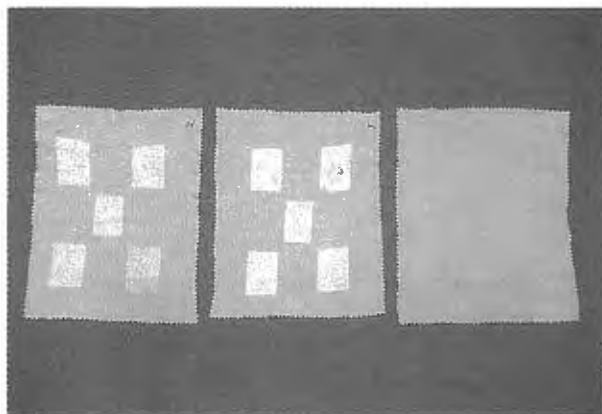


写真 2

これらの実験結果をもとに、カジュアルトレーナーにおける柄出しの試作を行った。まず吊り編み機で編成した生機生地（裏毛生地、糸使い；30/z, 30/s, 20/s）を編成した後、生地に付着している油分等を除去するため、軽いソーピング処理を行った。その後、柄部分を切り抜いた図柄を生地上に隙間のないように配置し、その上に重しの役目となる無色透明なガラスを置き、柄以外の部分には紫外線が照射しないようにアルミ фольで覆ったのち、一定時間紫外線下に放置した。その後の生地を見ると、前途の実験結果と同様に紫外線で照射された部分が紫外線で照射されていない部分よりも漂白されているのがわかる。

最終的にこのカジュアルトレーナーは上述と同様のレサンプによって無地染め染色加工を施すと濃く染まった部分と淡く染まった部分とで濃淡柄が作り出された（写真3）。



写真 3

3. 結 果

紫外線の照射方法として太陽光、カーボンアーク、日焼け用装置、あるいは高圧紫外線ランプを試用したが、操作性、簡便性あるいは計画的生産性の見地からすれば、日焼け装置が最良であると考えられる。しかしながら、消費エネルギーや量産を考慮した場合太陽光の利用を検討すべきであると考ええる。農業用のビニールハウス（ガラス）等をうまく改良して利用すればエネルギーの節約となると考えるが、天候によって左右されるので余裕のある計画をたてる必要がある。柄作成用の枠についてであるが、今回は紙やフィルムを用いたが耐久性のある素材を試用すれば何度も使用ができる。

紫外線に照射された部分の劣化については、未照射部分に比べ劣化が進むことは否定できないが、糸引っぱり試験においては別表に示すとおり、強度（g）にお

別表 糸引っぱり強度

	紫外線未照射		紫外線照射	
	強度 (g)	伸度 (%)	強度 (g)	伸度 (%)
1	280	7.5	260	6.5
2	300	6.5	240	6.5
3	280	7.5	220	7.5
4	280	7.0	240	6.0
5	300	7.5	220	8.0
Av.	288	7.2	236	6.9

いても伸度（%）においても10%強の弱化がみられるにとどまり、着用や洗濯等によって照射部分が破れたりする心配はまずないと考えられる。また、染色堅牢度試験の対光、洗濯、汗試験についての劣化は認められなかった。

また本試作品の特徴としては下記の事項が考えられる。

1. 無地染め染色技法によって簡易に濃淡柄が作成できる。
2. 湖剤や樹脂等の使用しないので着用の際して通気性や風合い面において生地面すべてが均一であり、柄部分のみがゴワゴワしたりムレたりすることがない。
3. プリントによる色柄やウレタン等の樹脂を使ったものにおいては、着用や洗濯を繰り返すことにより、色落ちや柄のはがれが生じるケースがあるがその心配はない。

紫外線を綿ニット生地に照射させ、その後無地染めを行うことにより濃淡柄が作成できたが、照射に数十時間を要した。また濃淡による柄出しが行えたとはいえ、そのコントラストが予定していたよりも少なかった。紫外線を綿ニット生地表面に照射させることによ

って染着性を変えることによって濃淡を表現するのには限界があるのか、あるいは照射方法や染色過程の工夫によって、強いコントラストが出るものであるのかを探る必要があると考えるものである。

中空セラミックZnOの徐放材料への利用

久保田静男* 伊藤 修*

要 旨

超音波噴霧熱分解法により合成した中空微粒子ZnOの徐放材料への利用を検討した。香料成分として α -ピネンを用いた。 α -ピネンを減圧法によって、中空ZnOの中空部分に浸透させた。そして窒素流20ml/分中に置き、その後、窒素流をメタノール中に通し、 α -ピネンをメタノールに吸収させ、ガスクロマトグラフにより α -ピネンを定量して、徐放性を試験した。通常のZnOの微粒子と比較した結果、明らかに中空ZnO微粒子の方が徐放性を示した。

1. 緒 言

コントロール・リリース機能を有する材料としてマイクロカプセルがある。この材料は農薬、肥料、香料・化粧品等の分野で広く利用されている¹⁾。そして中原ら²⁾は無機質のマイクロカプセルを合成し、殺虫剤の持続性、徐放性を研究している。

大島ら³⁾は、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を出発原料として、噴霧熱分解を用いて、中空状の凝集粒子である $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ のZnOの微粒子を合成している。酸化亜鉛は、古くから、おしろい、ほうろう、うわぐすり等に用いられてきた。そして近年、ゴムの加硫促進剤、触媒、医薬、電気抵抗値の高い光伝導性を利用して樹脂の光に対する安定剤、電子写真感光材料、バリスター、蛍光体等に利用される。

本研究では、上記中空状ZnO微粒子の香料徐放性材料への利用を検討した。香料としては、森林浴で話題になった森林大気中での香り成分テルペン⁴⁾の代表的な α -ピネンを用いた。

2. 実 験

中空ZnO微粒子は花王(株)大島氏ら³⁾が合成した試料を用いた。中空ZnO微粒子の粒子径は $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 、平均径は $0.8 \mu\text{m}$ の試料を用いた。比較品として通常の気相法で合成した三井金属製ZnO、平均粒子径 $0.80 \mu\text{m}$ を用いた。

α -ピネンはナカライテスク(株)製試薬特級品を用いた。

中空ZnO微粒子及び比較試料ZnO微粒子は 150°C で3日間減圧乾燥した。

中原ら²⁾と同様に、減圧下での含浸法を用いて中空ZnOに α -ピネンを含浸させた。図1のように、ガラス鐘内のシャーレに約 0.1g のZnO微粒子を入れ、真空ポンプを用いて、 10^{-2}Torr にて2時間減圧にする。減圧下で足長分液ロートより、 10ml の α -ピネンを滴下する。注入後、1時間放置し、大気圧に戻した後、余分の α -ピネンをデカンテーションにより取り除く。

α -ピネン放出速度の測定は、図2に示すように、デシケーター中のシャーレに α -ピネンを含浸させたZnO微粒子を薄く置き、 $20\text{ml}/\text{分}$ の速度で窒素を通過させ、通過窒素中に揮発した α -ピネンをメタノール中に捕集し、所定時間ごとにガスクロマトグラフにて α -ピネン濃度を定量し、放出速度を求めた。

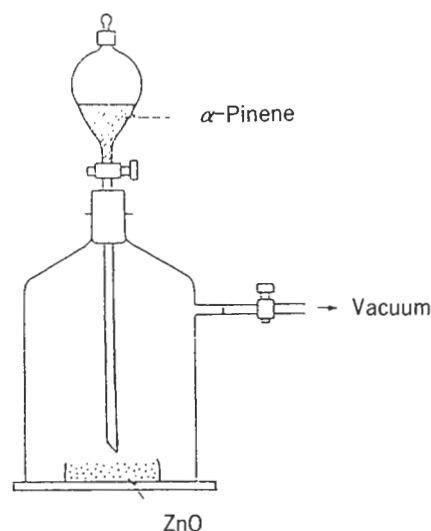


図1 α -ピネン含浸装置

* 研究開発部

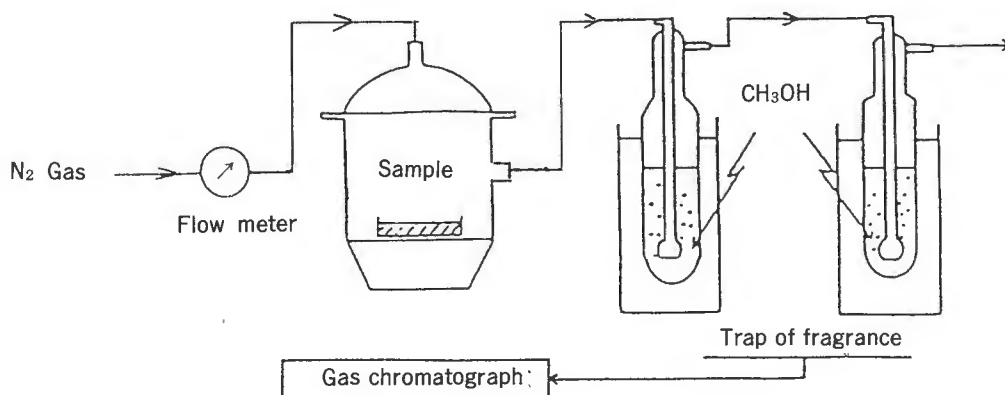


図2 香料徐放性測定装置

メタノール中の α -ピネンの濃度は島津ガスクロマトグラフGC-9Aを用いて測定した。充填剤はSilicone SE-52 5%、Chromosorb W AW-DWCS、60~80メッシュを用い、5℃/分で、50℃から100℃に昇温して測定した。

3. 結果と考察

硝酸亜鉛六水塩、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を出発原料として、超音波噴霧熱分解法によって、反応管温度873~1223Kで、合成したZnO微粒子は、図3のTEM写真に示すように、粒子は中空状で、一次粒子の大きさが20~100nmのものからなる凝集体であった。

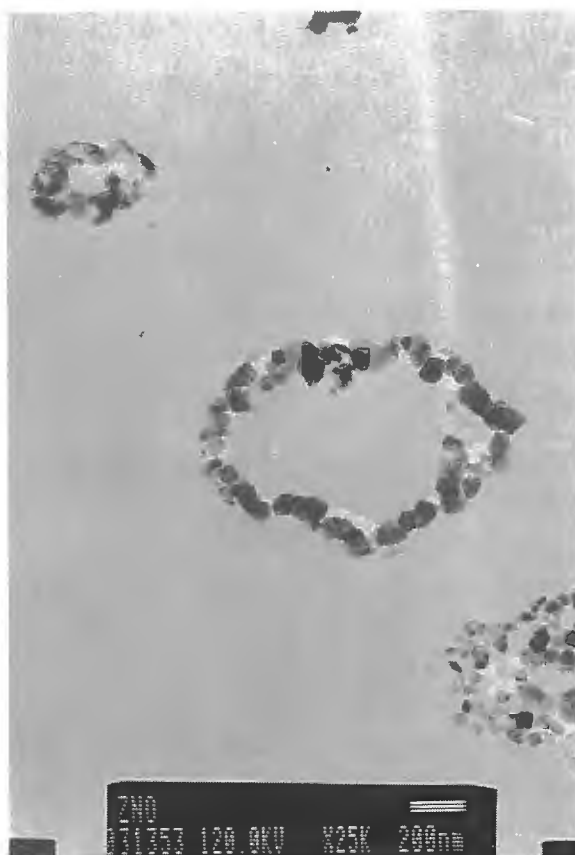
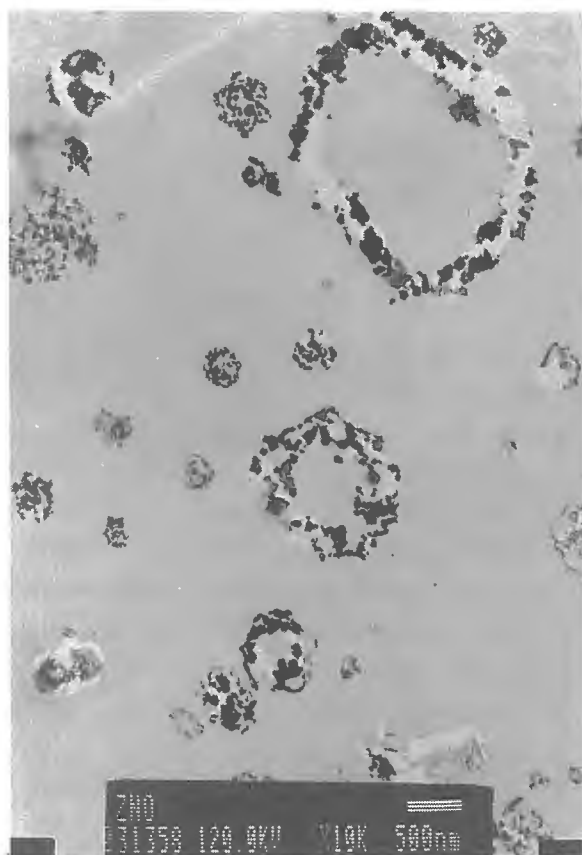


図3 中空ZnO微粒子のTEM写真

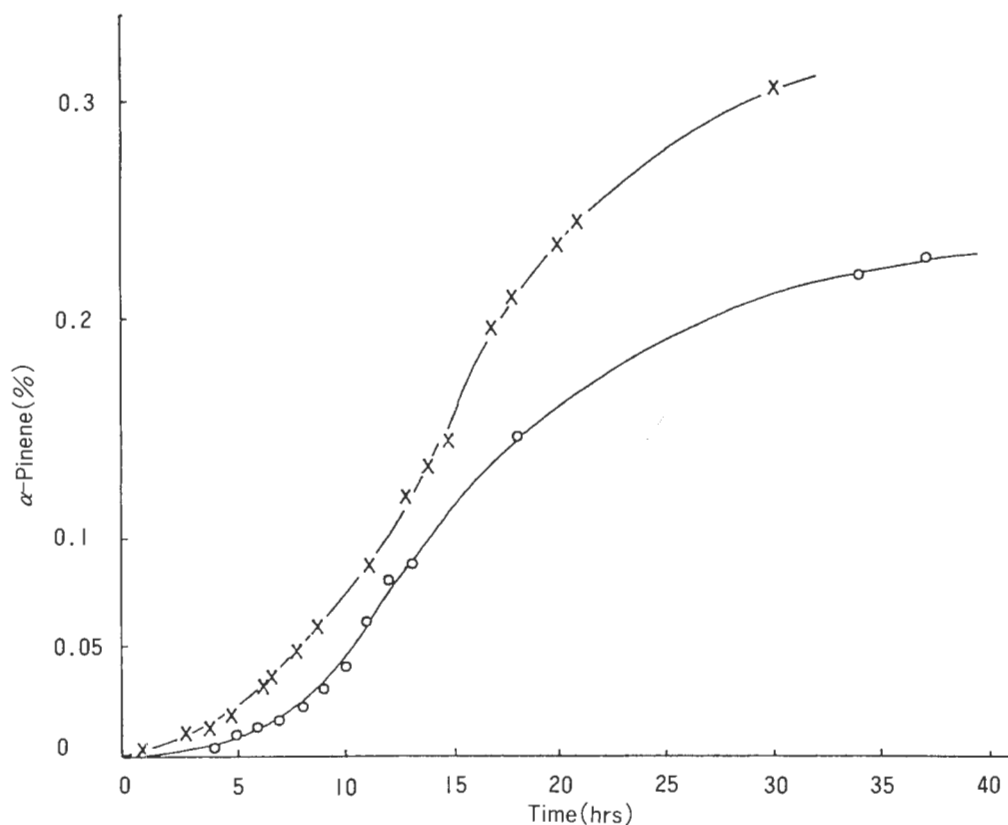


図4 中空ZnO微粒子からの α -ピネンの放出速度

(O: 中空ZnO粒子 X: 通常ZnO粒子 N_2 ガス 20ml/分)

図3より、これらの粒子は、中原ら²⁾が報告している無機質マイクロカプセル（シリカ・中空・球状粒子）と同じ形状をしており、従って無機質マイクロカプセルとしての利用が考えられる。

本研究では香料の徐放材料としての利用を検討した。香料としては、森林大気中での香り成分のテルペンの代表的な α -ピネンを用いた。

徐放性の試験結果を図4に示す。

図4の放出カーブより中空ZnO微粒子は、通常のZnO微粒子に比べて明かに徐放性を示した。すなわち、 N_2 を20ml/分で37時間流した後も、中空ZnO微粒子は α -ピネンの臭いが十分残っているが、通常の中実ZnO微粒子は、試験後全く臭いは残ってなかった。従って香料以外の農薬、肥料等の徐放材料もとして利用出来ると思われる。またこのセラミック中空微粒子は化粧品、繊維製品、家庭用品等への広い利用が考えられる。

文 献

- 1) 中村昌充、樹下基孝、貴山健太郎、粉体と工業、22(8)、46 (1990)。
- 2) 中原佳子、蔭山博之、中原藤也、土井幸夫、大阪工業技術試験所季報、40(4)178 (1989)；中原佳子、宮田謙一、化学工業、46(10)、541 (1982)；宮田謙一、中原佳子、日本化学会誌、1976(5)、727；中原佳子、橋本和則、田中裕子、宮田謙一、色材、51(9)、521 (1978)；中原佳子、田中裕子、江原泰子、中原藤也、色材、61(9)、488 (1988)。
- 3) 大島賢太郎、傅慶一、奥山喜久夫、峠 登、化学工学論文集、18(3)、288 (1992)。
- 4) 谷田貝光克、臭気の研究、21(4)、249 (1990)。

付記

本研究は花王(株)基礎科学研究所 主席研究員 傅慶一氏、研究員 大島賢太郎氏との共同研究として行った。

尿素樹脂の改質に関する研究(Ⅱ)

—尿素樹脂—ジメタクリレート系ポリマーアロイの合成—

伊藤 修* 久保田 静男*

要 旨

尿素初期縮合物にn-ブチルアルコールを反応させてアルコール変性尿素初期縮合物を合成した。これに14Gを混合し、14Gのラジカル開始剤としてBPO及びDCP、尿素樹脂の硬化剤としてPTSを使用した系と、硬化剤と開始剤なしの硬化挙動の違い三つの系から得られた硬化物の曲げ強度による評価を行った。BPOを開始剤とした場合、不透明で強度の弱い材料となった。DCP系の場合、14G含量が20wt%までは透明で強度の強い樹脂であったが30wt%になると強度が低下した。また触媒なしの系でもDCP系と同様の傾向を示した。

1. 緒 言

和歌山県において、熱硬化性樹脂（尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等）を取り扱っている企業数は大変多く、製造している製品の種類も多い。とりわけその中でも尿素樹脂を取り扱っている企業数の割合が全国に比べて多いのが特徴である。尿素樹脂は、一般に尿素とホルマリンの反応によって得られた尿素初期縮合物にセルロース繊維などを混合し、圧縮成形法により製品が得られている¹⁾。しかし、尿素樹脂は比較的成形が容易であるが、主として圧縮成形だけしかできない。さらに強度は強いが大変脆く耐久性の面で問題があるため、材料としての使用に限界があり、新しい改質方法が検討される時期にきている。

近年 高分子の改質方法としてポリマーアロイ化による改質方法が注目を浴びるようになってきている^{2,3)}。これは一種類の高分子では多様化する物性に対応できないため、数種類のポリマーを混合してより機能的な高分子材料を作り出そうとするものであり、たとえば熱可塑性樹脂やエラストマーのブレンドまたは共重合、ゴムによる変性さらに研究が進んだ相互侵入網目 (IPN) などが挙げられ、現在盛んに研究されている。

このような観点から我々は、まず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としてポリエチレングリコール600ジメタクリレート (14G) を混合し、重合反応と縮合反応を同時に行わせる事によって、新しいタイプの尿素樹脂を創製するこ

とを目的として研究を進め学会などに発表してきた^{4,5,6,7)}。今回はこれらの系の硬化物の曲げ試験の結果について報告する。

2. 実 験

2-1 試薬

重合開始剤としての過酸化ベンゾイル (BPO)、過酸化ジクミル (DCP) 及び尿素樹脂の硬化剤であるパラトルエンスルホン酸 (PTS) は市販品をそのまま使用した。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 (14G) は、新中村化学工業株式会社製のものをそのまま使用した。

2-2 試料調製

アルコール変性尿素の合成は還流冷却管及びかきまぜ棒を付した1000mlの三口フラスコに尿素72 g、37%ホルマリン水溶液200ccとアンモニア水2 ccを入れ、pH 7.5~8.5にして80℃までゆっくりと加熱しその後80℃に保つ。1時間半後、n-ブチルアルコール500ccとトルエン50cc続いてリン酸を加えpH6.0にする。この状態でさらに5時間半還流下で攪はんを続ける。反応終了後、生成物をアスピレータで加熱脱水し、無色透明のn-ブタノール変性尿素初期縮合物を得る⁸⁾。このようにして得られたn-ブチルアルコール変性尿素初期縮合物にメタノールを加え、樹脂成分65wt%の樹脂液を調製した。この樹脂液と14Gを所定の割合で混合し、14Gモノマーのラジカル重合開始剤としてBPO及びDCPをモノマーに対して1 wt%尿素樹脂の硬化剤としてPTSを1 wt%加えた系と、硬化剤と開始剤なしの系を調節し、減圧下で脱溶媒化した。これを150℃30分間圧縮成型し、さらに140℃で数時間後硬化して尿素樹脂硬化物を得た。

* 研究開発部

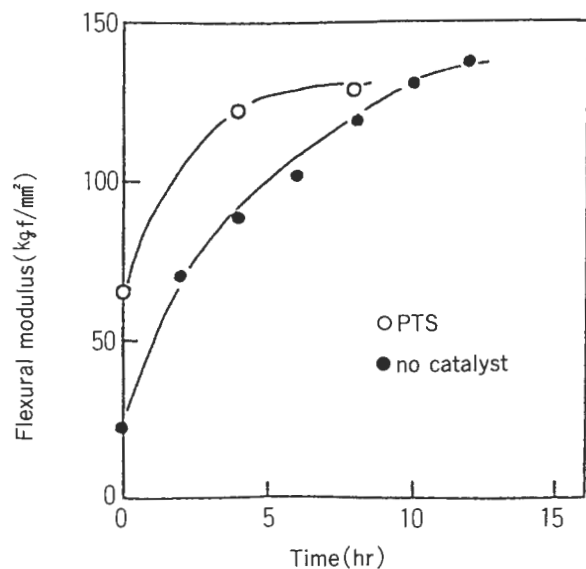


図1 尿素硬化物の140°Cにおける
後硬化時間と曲げ弾性率の関係

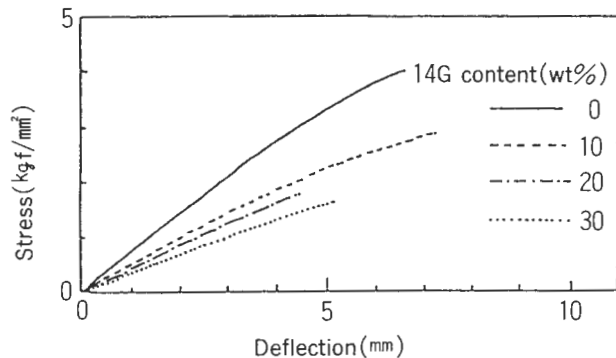


図2 変性尿素/14G/BPO系硬化物の
応力-たわみ曲線

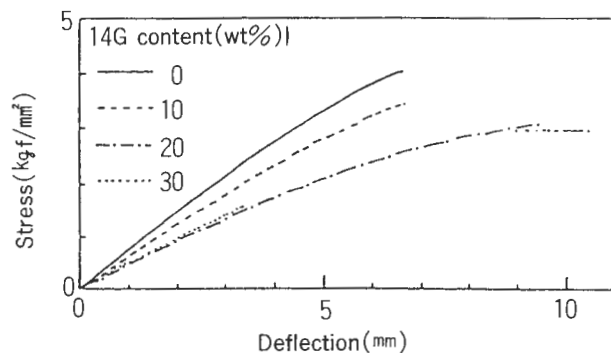


図3 変性尿素/14G/DCP系硬化物の
応力-たわみ曲線

2-3 曲げ試験

曲げ強度は100×10×4 mmの短冊型試験片を切削加工して測定した。なお、支点間距離は64mm、荷重速度は2 mm/分とした。

3. 結果及び考察

図1に圧縮成型法で得られた尿素硬化物を140°Cで後硬化した時の硬化時間と曲げ弾性率の関係を示した。曲げ弾性率は時間と共に高くなりPTSを硬化触媒として使用した場合約4～5時間で弾性率は130kgf/mm²と一定になっている。また硬化触媒なしの場合、14～15時間後硬化ではほぼ一定の弾性率になっていることがわかる。この結果から硬化触媒ありの系では後硬化時間7時間、触媒なしの系では14時間後硬化を行い、次の評価サンプルとした。

アルコール変性尿素/14G硬化物の応力-たわみ曲線についてBPO系の場合図2に、DCP系の場合図3に、触媒なしの系の時図4に、また14G含量20wt%について、図5に示しその結果を表にまとめた。図2によりBPOを開始剤とした場合曲げ強度及び応力-たわみ曲線の勾配から得られる曲げ弾性率は14G含量が増えるに従って低下していることがわかる。

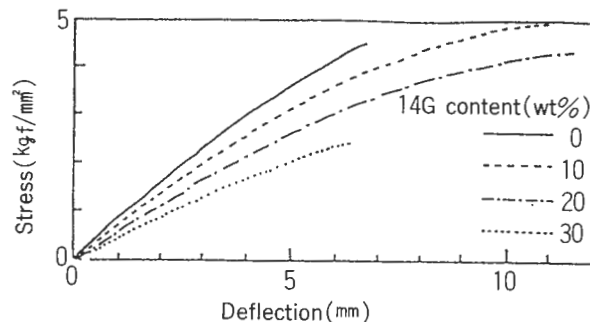


図4 変性尿素/14G系硬化物の
応力-たわみ曲線

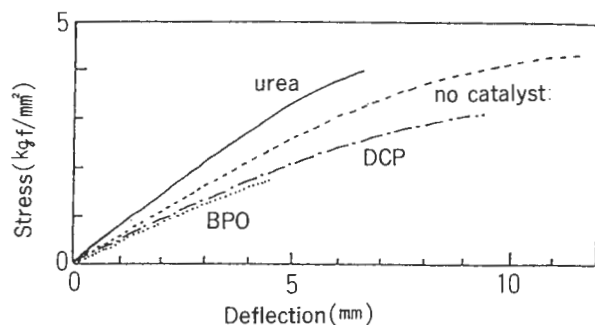


図5 14G (20wt%) を含む変性尿素
硬化物の応力-たわみ曲線

そしてたわみ量も14Gが20wt%以上になると極端に小さくなっている。

図3よりDCPを開始剤として使用した場合の硬化物の曲げ強度、曲げ弾性率は14G含量が増えるに従って小さくなっている。この場合14G含量20wt%の時たわみ量も大きくこの樹脂が一番強靱な材料となっていることがわかる。しかしながら30wt%以上の14G含量となると強度もたわみ量も小さくなり弱い材料となっている。

触媒なしの場合、図4に示されるように曲げ弾性率は14G含量の増加に伴って小さくなるが曲げ強度は10wt%の時尿素硬化物より大きくなっている。そしてたわみ量の方も14G含量が10~20wt%の時、大きく強靱な樹脂であることがわかる。しかしながら30wt%になるとたわみ量も小さく逆に弱い樹脂となっている。また、14Gを20wt%含んだ尿素樹脂を比べてみると図5に示されるように曲げ強度、曲げ弾性率は触媒なしの系、DCP系、BPO系の順に大きくなっていることがわかる。

表 変性尿素/14G系硬化物の曲げ強度

14G (wt%)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	たわみ (mm)	破壊までの エネルギー (kgf/mm)
0	3.92	127.5	6.58	5.28
10	2.81	85.0	7.16	4.25
20	1.73	77.8	4.48	1.46
30	1.60	62.9	5.14	1.59

開始剤：BPO

14G (wt%)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	たわみ (mm)	破壊までの エネルギー (kgf/mm)
0	3.92	127.5	6.58	5.28
10	3.37	108.1	6.65	4.52
20	3.01	80.6	9.41	6.05
30	1.53	81.6	3.40	0.99

開始剤：DCP

14G (wt%)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	たわみ (mm)	破壊までの エネルギー (kgf/mm)
0	4.43	141.0	6.74	5.93
10	4.94	139.5	11.03	10.63
20	4.30	115.4	11.53	9.68
30	2.36	84.0	6.29	2.68

開始剤なし

この曲げ応力-たわみ曲線から得られた結果を表にまとめた。この表からBPO系では強靱性は発揮されず14G含量とともに強度、弾性率は低下し特に14G含量20wt%以上では極端に弱くなってしまう。DCP系では14G含量が20wt%まで強靱であるが30wt%になると、弱い材料となっている。

またBPO系の材料と比べると強度、弾性率両方とも高くなっている。さらに触媒なしの系では強度、弾性率の傾向はDCP系の場合とほぼ同じであり、強靱性はさらに良くなっている。前回 尿素樹脂/14G系の硬化挙動でBPO系では14Gの重合反応が先に進行し尿素樹脂の縮合反応が後におきる系である事、DCP系では重合反応と縮合反応がほぼ同時機に進行している事を述べた⁹⁾。また、触媒なしの系では重合と縮合が同時機であることがわかった。この事から重合が同時に進行した方が14Gと尿素の相溶性も良く強度が高くなったものと思われる。

4. まとめ

尿素樹脂に14Gを加えて硬化挙動の異なる3つの系について曲げ試験による検討を行った結果次のことがわかった。

- 曲げ強度は同時重合、縮合系の方が重合と縮合が異なっている系よりも優れている。
- 同時重合縮合系の場合14G含量が30wt%以上になると不均一で弱い材料が得られる。

文 献

- 1) 高分子学会編、“熱硬化性樹脂とその加工” p186~271 地人書館 (1969)
- 2) 秋山三郎、井上隆、西敏夫、“ポリマーブレンド”、シーエムシー (1979)
- 3) 高分子学会編、“ポリマーアロイ基礎と応用”、東京化学同人 (1981)
- 4) 伊藤修、久保田静男、第37回高分子研究発表会 (神戸)、p24 (1991)
- 5) 願平 3-215061
- 6) 伊藤修、久保田静男、第38回高分子研究発表会 (神戸)、p101 (1992)
- 7) O,Ito,S,Kubota,Polymer preprints,Japan Vol. 42,No.4 (1993)
- 8) 高分子実験学第5巻、455 (1980)
- 9) 伊藤修、久保田静男、和歌山県工業技術センター研究報告 (平成3年度)、p22

単純“Up-Down”コンホメーションによるp-tert-ブチルカリックス 〔6〕アレーン誘導体の溶液中におけるコンホメーションの決定

谷口久次* 野村英作* 日元 徹**

要 旨

溶液中におけるp-tert-ブチルカリックス〔6〕アレーンのヘキサキス(3, 6, 9-トリオキサデシル)誘導体の単純“Up-Down”コンホメーションが1, 4-アンチコンホメーションであるということをNMR測定によって初めて決定した。

1. 緒 言

カリックスアレーン類の化学ではカリックス〔4〕アレーンに関する研究が主に行われてきた。それはそのコンホメーションの取扱い安さのためである¹⁾。しかし、カリックス〔6〕アレーン類に関する研究は、そのコンホメーションの複雑さのためほとんどなされていない²⁾。

カリックス〔6〕アレーン類のコンホメーションに関する研究を促進させるために、図1に揚げた単純“Up-Down”コンホメーションの使用を提唱したい。p-tert-ブチルカリックス〔6〕アレーンのヘキサキス(3, 6, 9-トリオキサデシル)誘導体(たこ型カリックスアレーンと呼ぶことにする)には9つの“Up-Down”コンホメーションが存在し得る³⁾。この9つのコンホメーションをカリックス〔4〕アレーンの命名にちなんでコーン、パーシャルコーン、1, 2-アンチ、1, 3-アンチ、1, 4-アンチ、1, 2, 3-オールターネート、1, 2, 4-オールターネート、1, 3, 4-オールターネートと呼ぶことにする。これらのコンホメーションのうち、1, 2, 4-オールターネートと1, 3, 4-オールターネートは互いに鏡像体である。

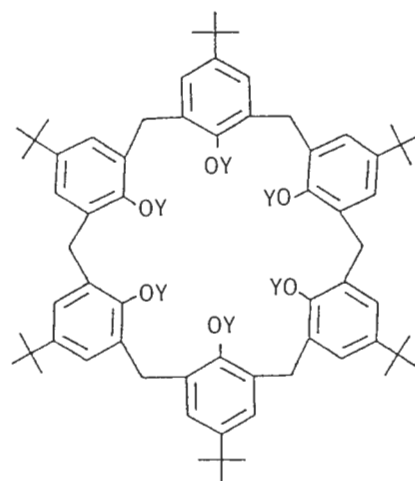
p-tert-ブチルカリックス〔6〕アレーンのコンホメーションが上述したように単純化されるならば、各々のコンホマーは表1に示すように異なったH NMRパターンを示すはずである。

表1を参照することによって、CD₂Cl₂溶液中でカリックス〔6〕アレーン1のコンホメーションを決定したので報告する。

2. 結果と考察

p-tert-ブチルカリックス〔6〕アレーン2と3, 6, 9-トリオキサデシル p-トルエンスルホネートをDMF中でNaHの存在下、60℃で24時間反応させるとカリックス〔6〕アレーン1が60%の収率で単離できた⁴⁾。EtOHで再結晶すると1は無色プリズム晶としてゆっくり析出した。その熱分析では融点を示す131℃に吸熱ピークが現れた。薄層クロマトグラフィー(TLC)(シリカゲル、移動層CHCl₃-EtOH(10:1 v/v))では一つのスポットとして現れた。(R_f=0.52)。しかしながら、H NMR(図2)から他の物質が少量混入していることがわかった。CHN元素分析から判断すると、この物質は主成分コンホマーの異性体であることがわかった。TLC分析でこの少量成分を検出することはできなかった。

一般的に、カリックス〔4〕アレーンのコンホメーションはそのブリッジメチレンのH NMRシグナルの



1 ; Y = (CH₂CH₂O)₃CH₃

2 ; Y = H

形によって決定される。ところが、カリックスアレーン1のブリッジメチレンシグナルは他のメチレンシグナルと重なるためコンホーメーションの判定には使えない。幸運にも、 CD_2Cl_2 溶液中、 -20°C でその ^1H NMRを測定することにより、その ^1H NMRパターン、特にtert-ブチル基と芳香族プロトンのパターンから主成分の溶液中におけるコンホーメーションが決定できた。p-tert-ブチル基のシグナルは1.050ppmと1.402ppmに現れた。その高磁場側のピーク面積と低磁場側のピーク面積は4 : 2であった。この比から主成分のコンホーメーションは図1に示したコンホーメーションのうち、1, 4-アンチか1, 2, 3-オールターネートのどちらかであることがわかる。1, 4-アンチコンホーメーションは二つのtert-ブチル基がDown側に他の四つがUp側にあるものである。1, 2, 3-オールターネートコンホーメーションは三つの隣合う芳香環がdown側に、残りの三つがUp側に存在するものである。高磁場側のp-tert-ブチル基のシグナルは向かい合うベンゼン環の磁気異方性効果によって、高磁場側に現れ、低磁場のものはその異方性効果がないものである。芳香族プロトンのシグナルは6.622 (Ha, d, $J=1.98\text{ Hz}$)、7.272 (Hc, s) 及び7.444 (Hb, d, $J=1.98\text{ Hz}$) ppmに現れた。テトラ-O-アルキル化 p-tert-ブチルカリックス〔4〕アレーン類の ^1H NMRスペクトルでは、コーンコンホマーのtert-ブチル基は1.0ppm付近にシングレットとして、パーシャルコーンコンホマーは1.0と1.3-1.4に三つのシングレットとして、また1, 2-と1, 3-オールターネートは1.3ppm付近にシングレットとして現れることが知られている⁵⁾。もし、カリックスアレーン1が1, 2, 3-オールターネートコンホーメーションを採るならば、tert-ブチル基は1.3-1.4ppm付近に現れねばならない。これらの知見とデータはカリックスアレーン1は CD_2Cl_2 溶液中で1, 4-アンチコンホーメーションを採ることを示すものである。

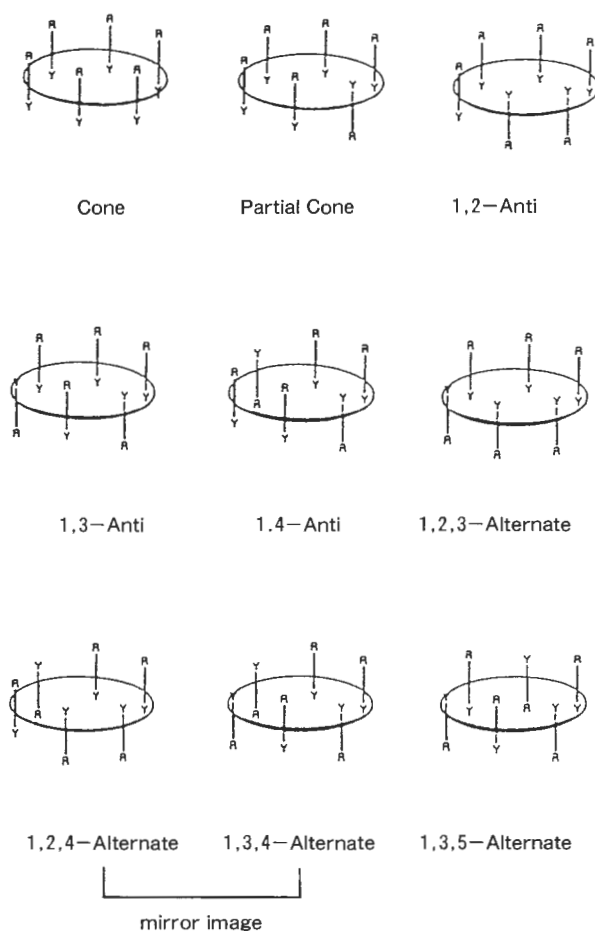


Fig.1. "Up-Down" representation of the conformers of calix〔6〕arene

Table 1. ^1H NMR spectral pattern for the up-down conformers of p-tert-butylcalix〔6〕arenes ^{a)}

Conformer	ArH	CH_2	t-Butyl
Cone	1×s	1×ABq	1×s
Partial cone	2×s&4×d	3×ABq	4×s (ratio1 : 2 : 2 : 1)
1,2-Anti	6×d	4×ABq	3×s (ratio2 : 2 : 2)
1,3-Anti	2×s&4×d	3×ABq	4×s (ratio1 : 2 : 2 : 1)
1,4-Anti	1×s&2×d	2×ABq	2×s (ratio2 : 4)
1,2,3-Alternate	1×s&2×d	1×s&1×ABq	2×s (ratio2 : 4)
1,2,4-Alternate	6×d	2×s&2×ABq	3×s (ratio2 : 2 : 2)
1,3,4-Alternate	6×d	2×s&2×ABq	3×s (ratio2 : 2 : 2)
1,2,5-Alternate	1×s	1×s	1×s

a) s : singlet, d : doublet, ABq : AB quartet

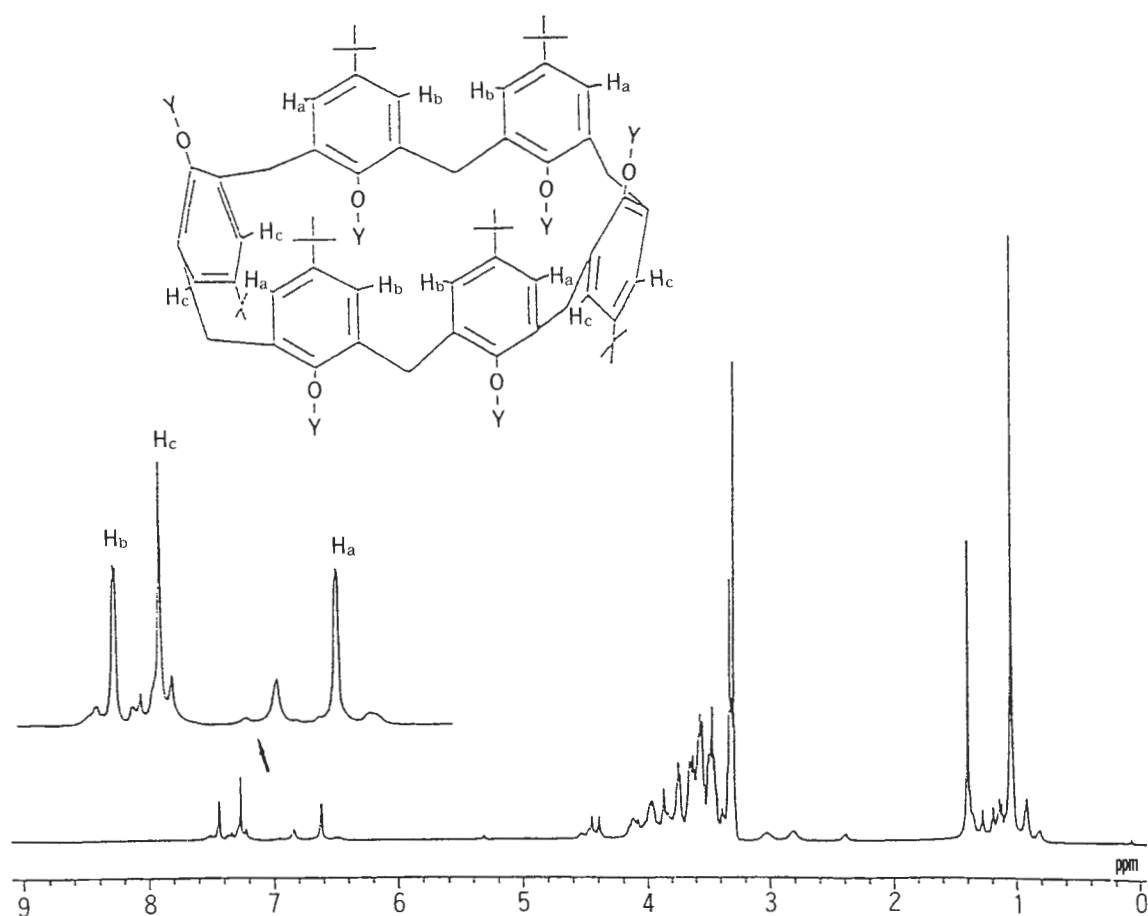


Fig.2. 270MHz¹H NMR spectrum of the calix[6]arene 1

文 献

- 1) C. D. Gutsche, "Calixarenes. Monograph in Supramolecular Chemistry," ed by J. F. Stoddart, RSC, Cambridge (1989) .
- 2) R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreetti and P. Domiano, *J Inclusion Phenom.* **3**, 35 (1985) ; A. Casnati, P. Minari, A. Pochini and R. Ungaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1431 ; C. D. Gutsche, J. S. Rogers, D. Stewart and K. -A. See, *Pure Appl. Chem.*, **62**, 485 (1990) ; J. S. Rogers and C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **57**, 3152 (1992) ; S. Kanamathareddy and C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **57**, 3160 (1992) .
- 3) It is described in chapter 4 in reference 1 that

calix[6]arenes can exist in eight 'up-down' conformations.

- 4) IR (KBr) 2950, 2920, 1600, 1580, 1480, 1460, 1110 cm⁻¹ ; Found : C, 69.94 ; H, 9.34%. Calcd for C₁₀₈H₁₆₈O₂₄ : C, 70.10 ; H, 9.15% : H. Taniguchi and E. Nomura, *Chem. Lett.*, **1988**, 1773 ; H. Funada, Y. Nakamoto, and S. Ishida, *Polymer Preprints, Japan*, **34**, 368 (1985) .
- 5) K. Iwamoto, K. Araki and S. Shinkai, *J. Org. Chem.*, **56**, 4955 (1991) ; L. C. Greenen, J. -D. van Loon, W. Verboom, S. Harkema, A. Casnati, R. Ungaro, A. Pochini, F. Uguzzoli, D. N. Reinhout, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2385 (1991) .

p-フェニルアゾカリックス〔4〕アレーンの温度可変NMRスペクトルにおける溶媒効果：分子内水素結合挙動とコンホメーション

野村英作* 谷口久次*

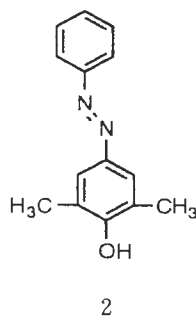
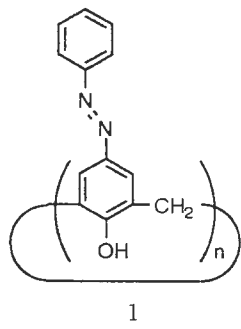
要 旨

p-フェニルアゾカリックス〔4〕アレーン (1) の温度可変¹H NMRスペクトルを種々の溶媒中で測定した。その結果、coneコンホメーションを持つ1は測定した水素結合供与性溶媒の中でピリジン-d₅を用いた場合に高いコアレッセンス温度 (26°C) を示した。このことは、1のヒドロキシル基間における分子内水素結合あるいはヒドロキシル基と溶媒との分子間水素結合のしやすさによって説明した。

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¹⁾。これまで、多くの誘導体が合成され、それに伴う機能によって包接化合物、金属イオンに対する選択的なイオノホア、さらに有機反応における触媒など幅広い展開がなされている¹⁾。

我々もその1つとしてアゾ基を導入したアゾカリックスアレーンを合成し、その重金属イオンに対する選択的な錯体生成能²⁾、個体状態における色変化 (ピエゾクロミズム)³⁾および電子スペクトルにおける溶媒効果⁴⁾について報告してきた。これらの諸性質を明らかにすることはカリックスアレーンケミストリーのみならず新しい色素材料すなわち機能性色素の分野への展開も期待されるところである。今回は、p-フェニルアゾカリックス〔4〕アレーンの¹H NMRスペクトルにおける溶媒効果について報告する。



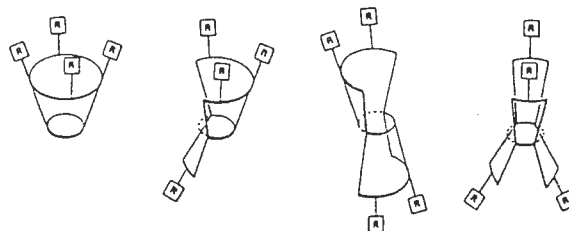
2. 実 験

p-フェニルアゾカリックス〔4〕アレーン (1) および 2、6-ジメチル-4-フェニルアゾフェノール (2) は前報に記載した方法で合成した²⁾。NMRスペ

クトルはJEOL FX-90A (90MHz) を用いて測定した。

3. 結果と考察

カリックス〔4〕アレーンは図1に示すようにcone, partial cone, 1,2-alternate, 1,3-alternateの4種類のコンフォメーションをとることが知られている¹⁾。これらのコンフォメーションはベンゼン環をつないでいるメチレンプロトンのNMRスペクトルを測定することによって、容易に区別することができる。



Cone Partial cone 1,2-Alternate 1,3-Alternate

図2に重クロロホルム中でのカリックスアレーン1のCH₂プロトンの温度可変スペクトルを示した。シグナルは-10°Cにおいて2本の2重線を示し、温度の上昇にともなってブロードになり34°Cにおいてシグナルは融合し単一のピークとなった。このスペクトル変化はconeコンフォメーションをもつ1の環の反転の速度に基くものと解釈される。これらの温度可変¹H NMRスペクトルデータから反転に関する活性化自由エネルギー ($\Delta G^\ddagger$) が次式によって求めることができる。

$$\Delta G^\ddagger = RT \ln \left(\frac{6.62 \times 10^{12}}{K_{\text{coales}} \right)$$

$$K_{\text{coales}} = \pi (\Delta \nu^2 + 6J^2)^{1/2} / (2^{1/2})$$

K coalesはシグナルの融合温度 (コアレッセンス温度、Tc) における反転の速度、 $\Delta \nu$ はCH₂プロトンから生じる2つの2重線の中心間のケミカルシフトの差 (Hz)、Jはカップリング定数である。種々の溶媒中における1

* 研究開発部

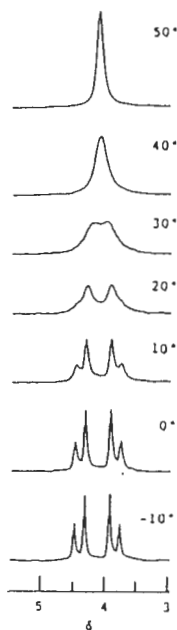


Fig. 2. Temperature Dependent ^1H NMR Spectra of **1** in CDCl_3

Table 1 Temperature-Dependent ^1H NMR Spectral Data and Energy Parameters of **1** in Various Solvents

Solvent	$E_T^{\text{Na)}$	$\text{DNN}^{\text{b)}$	$\Delta\delta^{\text{c)}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta G^*/\text{kJmol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$	0.188		0.66	28	61.3
THF-d_8	0.207	0.52	0.54	-29	50.3
CDCl_3	0.259		0.56	34	62.9
Pyridine-d_5	0.302	0.85	1.24	26	59.5
CD_2Cl_2	0.309		0.56	31	62.3
$\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$	0.324	0.21	0.49	20	60.3
DMF-d_7	0.404	0.69	0.64	-33	49.0

a) Reichardt's polarity parameter.⁷⁾ b) Donor numbers (donicities) c) The chemical shift between the high-and low-field pair of resonance arising from the CH_2 protons of **1**.

のNMRスペクトルデータおよびエネルギーパラメータを表1に示す。 CH_2 プロトンから生じる2つの2重線の中心間のケミカルシフトの差 ($\Delta\delta$) はカリックスアレーンのフェノールユニットの傾きの程度を反映している。すなわち、 $\Delta\delta$ は一般にconeコンフォメーションにおいて約 0.9 ± 0.2 の値であり、非極性媒体中よりも極性媒体中のほうが大きい値をとる¹⁾。

しかし、**1**の $\Delta\delta$ は表1に示すように溶媒の極性に依存した値を示していない。特にピリジン- d_5 は1.24と大きな値を示し、他の溶媒中では0.49–0.66の値で一般値 (0.9) よりも比較的小さい値である。このことは、ピリジン- d_5 を除く溶媒中では向かい合ったフェノールユニットが傾いていることを示している。

溶媒の極性は一般に、カリックス〔4〕アレーンの反転の速度に大きな影響を与える。クロロホルムやトルエンのような非極性溶媒中においては ΔG^* は57.3~65.7 KJ/molであり、アセトンやアセトニトリルのような極性溶媒中では著しい減少を示す⁵⁾。特に、カリックスアレーンの分子内水素結合を破壊するとされるピリジン中において顕著である。また、アミノ基を有したカリックス〔4〕アレーンはDMFやDMSO中の極性溶媒中においては例外的に高い T_c や ΔG^* を持つ⁶⁾。これは、極性溶媒中でこの化合物がzwitterionの性質を持つためと考えられた。

しかしながら、化合物**1**に対して得られたピリジン中における T_c や ΔG^* の値は他の溶媒中に比べて著しい減少は認められず、THFおよびDMF中において著しい減少が認められた。このことは次に述べるような溶媒の性質から説明できる。比較的小さい T_c や ΔG^* は酸素

や窒素原子を含んだ電子供与性の溶媒において得られている。電子供与性の強さ (DN)⁷⁾は次の順序である；ニトロベンゼン<<THF<DMF<ピリジン (表1)。これらの溶媒と電子受容体との相互作用も同じ順序に強くなる。したがって、電子受容体としての**1**のOH基は分子間水素結合を通して電子供与性溶媒と相互作用し、その結果、**1**のOH基間の分子内水素結合が弱められるか、あるいは切断され则认为られる。すなわち、 T_c の値は次の順序で減少しなければならない；ニトロベンゼン>>THF>DMF>ピリジン。しかし、表1に示したように実際には次の順序である；ピリジン>ニトロベンゼン>THF>DMF。なぜ、ピリジンにおける T_c の値が大きいのだろうか。これは次のように説明することができる。パラ位にOH基を有するアゾ化合物には、アゾ型とキノーンヒドラゾン型の互変異性平衡が存在する。アゾ型のOH基は一般にキノーンヒドラゾン型のNH基よりも水素結合供与性が強い。したがって、ピリジンは分子間水素結合を通してアゾ型を安定化する⁸⁾。化合物**1**も同様にピリジン中ではアゾ型として優先的に存在する。このことは、ピリジン中におけるIRスペクトルにCOの吸収が認められないことから明らかである。この強い分子間水素結合は表2に示すようにピリジンおよび他の溶媒中での**1**と**2**の ^1H NMRスペクトルにおけるOHシグナルの低磁場シフトの比較から認められる。すなわち、**1**のOH基とピリジンの分子間水素結合は他の溶媒よりも強いことがわかる。このような強い分子間水素結合は**1**の反転の速度に大きな影響を与えることになり T_c の上昇に寄与したと考えられる。

Table 2 The OH resonance on ^1H NMR spectra of 1 and 2^{a)}

Solvent	$\delta\text{OH/ppm}$	
	<u>1</u>	<u>2</u>
Pyridine- d_5	11.91	11.07
DMF- d_7	10.44	9.37
THF- d_8	10.12	7.98
$\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$	10.25	6.33

a) Spectra were measured at ambient temperature.

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) E. Nomura, H. Taniguchi, and S. Tamura,

Chem. Lett., 1989, 1125.

- 3) E. Nomura, H. Taniguchi, and Y. Otsuji, Chem. Express, **7**, 685 (1992)
- 4) 野村、谷口、和歌山県工業技術センター研究報告、**42** (1991)。
- 5) C. D. Gutsche and L. J. Bauer, Tetrahedron Lett., **22**, 4763 (1981) ; C. D. Gutsche and L. J. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **107**, 6052 (1985) .
- 6) C. D. Gutsche and K. C. Nam, J. Am. Chem. Soc., **110**, 6153 (1988) .
- 7) C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, 2nd ed, Verlag Chemie, Weinheim, 1988, p20.
- 8) S. Kishimoto, S. Kitahara, O. Manabe, and H. Hiyama, J. Org. Chem., **43**, 3882 (1978) ; M. Mitsuishi, R. Kamimura, M. Ieda, K. Shinohara, and N. Ishii, Seni-Gakkaishi, **32**, T-382 (1976) .

嫌気性微生物による合成染料の脱色

中岡元信* 前田育克* 田村禎男*

要 旨

4種類の反応性染料、実際の捺染廃水、浸染廃水を対象として嫌気性微生物による脱色を検討した。4種類の反応性染料のうち、モノアゾ結合を発色団とする染料は速やかに分解されたものの、発色団がアントラキノン系の染料では、空気に触れることで復色がみられた。供試染料の構造別にみた脱色性は、モノアゾ>ジスアゾ>アントラキノンの順であった。また、有機栄養源の共存で脱色率が大幅に向上することが明らかとなり、実際の染色廃水でも80%以上の脱色率が得られた。嫌気-好気の連続式生物処理システムでは、4種類の反応性染料と糊抜精練廃水の混合液を対象として脱色率85%、COD除去率65%が得られた。

1. 緒 言

和歌山市では公共用水域へ排出される化学、染色工場廃水に対する着色度などの規制条例が、平成6年4月から全面施行される運びとなっている¹⁾。これらの廃水の着色原因は様々であるが、多くはアゾ系合成染料に由来していると考えられる。元来、染料は非生物有機体であるため、微生物による分解が困難であり、²⁾⁻⁶⁾現在のところ、染色工場や染料製造工場からの染料を含む廃水の処理には、化学的、物理化学的方法が採用されている⁷⁾。しかし、それらの方法では、コスト、処理能力、処理にともなう産業廃棄物の発生などの問題点を抱えており、比較的安価な生物処理に大きな期待が寄せられている⁸⁾⁻¹⁰⁾。

そこで、本研究では、4種類の反応性染料と実際の染色廃水を対象として、嫌気性微生物による脱色特性と、嫌気-好気連続式生物処理による脱色-有機物除去特性について検討を行い、生物処理システムによる着色廃水処理確立のための基礎的な知見を得たので報告する。

2. 実験材料と方法

(1) 実験材料

(1)-1 微生物源

染色工場の活性汚泥処理からの返送汚泥に、終濃度5 g/lで酵母エキスを添加し、満水状態で密閉して2週間以上放置し、嫌気状態としたものを使用した。

(1)-2 培地

表1に示す無機塩培地を使用した。必要であれば、

補助栄養源として酵母エキスを加えた。また、実廃水処理を考慮して、補助栄養源として綿織物の糊抜精練廃水（以下、精練廃水という）も使用した。精練廃水は、でんぷん、PVA、界面活性剤を主に含む、COD 5000mg/l程度の廃水である。

(1)-3 染料及び実廃水

合成染料として表2に示す市販の4種類の反応性染料を使用した。実廃水として、捺染でのスチーミング後の湯洗い第1槽水、及び浸染でのウインス染色残浴水を使用した。湯洗い第1槽水はCOD 2000mg/l、推定染料濃度100mg/l程度であり、ウインス残浴水はCOD 500mg/l、推定染料濃度800mg/l程度である。

Table1 Composition of inorganic medium (g/l).

K ₂ HPO ₄	1.73 g
KH ₂ PO ₄	0.68 g
NH ₄ NO ₃	1.0 g
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	0.1 g
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	0.02 g
MnSO ₄ · H ₂ O	0.03 g
FeSO ₄ · 7 H ₂ O	0.03 g

pH7.3~7.4

* 研究開発部

Table2 Characteristics of used dyes.

Dye	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Inorganic component	Chromophore	Reactive group
Cl.Reactive Orange 12	+	+	4.6(%)	monoazo	monochloro triazinyl group
Cl.Reactive Red 31	++++	++	5.0(%)	monoazo	monochloro triazinyl group
Cl.Reactive Blue 5	+	+	4.9(%)	anthraquinone	monochloro triazinyl group
Cl.Reactive Black 5	-	++++	17.0(%)	disazo	vinylsulfonyl group

(2) 実験方法

(2)-1 注射器を使用した脱色実験

試験対象とした染料ならびに実染色廃水を含む無機塩培地（必要に応じて酵母エキス、精練廃水を含む）95mlに、微生物源として嫌気状態においた汚泥サンプルを5ml添加したものを培養液とし、まず、これを暖く攪拌し、30分静置した後、初発のサンプリングを行った。この残液を図1に示す100ml容注射器にいれ、先端にシリコンゴム片を付け、嫌気状態にした後、37℃で静置培養を行った。1日1回ガスの抜き取りと内部の攪拌を行い、一定期間毎に5mlの培養液を抜き取り、0.45μmのメンブレンフィルターで濾過し、適宜10mMリン酸緩衝液（pH7.2）で希釈し、可視吸収スペクトル測定した。そのスペクトルパターンを参考に波長を洗濯し、吸光度の減少率を求め、脱色率を算出した。また、必要に応じて培養液の紫外吸収スペクトルの測定も行った。

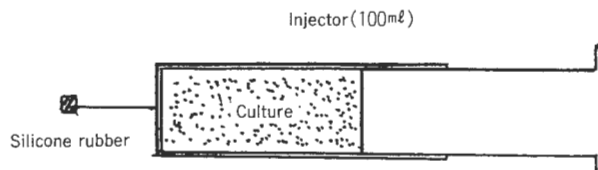


Fig.1 Culture is contained within medium, anaerobic cell and tested sample.

Cell concentration : 1500 ppm

Incubatio temp. : 37℃

(2)-2 連続式の嫌気脱色処理

連続式の嫌気脱色処理では、4種類の反応性染料等量混合物（各染料濃度100mg/ℓ）7に精練廃水3の割合で混合したものを処理対象廃水とし、容量4.3ℓのアクリル製の円筒処理装置（有効内径120mm×有効高さ380mm）にて反応槽での水理滞留時間2日、循環2回/日、温度30℃で処理実験を行った。図2にそのフローシートを示す。更に、この嫌気処理水に対して、水理滞留時間24時間、温度25℃、汚泥濃度2000mg/ℓ、通気量0.3vvm、汚泥令20日の条件で嫌気-好気連続式生物処理についても検討を行った。脱色率は上記方法で求め、CODの測定も行った。

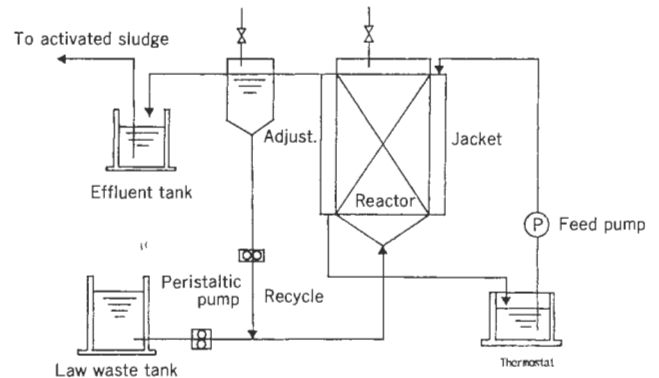


Fig.2 Schematic diagram of anaerobic reactor

(active volume 4.31)

3. 結果と考察

(1) 注射器による脱色試験

(1)-1 反応性染料の脱色

4種類の反応性染料のうち、モノアゾ型の発色団を持つC.I. Reactive Orange 12、アントラキノン型のC.I. Reactive Blue 5、ジスアゾ型のC.I. Reactive Black 5、の各染料がそれぞれ100mg/ℓの濃度で含まれる無機塩培地を使い、注射器による嫌気脱色試験を行ったところ図3の結果が得られた。図では590nm、450nm、400nmの3つの波長での残存率を示した。赤-オレンジの色相（450nm）で速やかな脱色がみられ、青の色相（590nm）では若干脱色が遅くなっている。

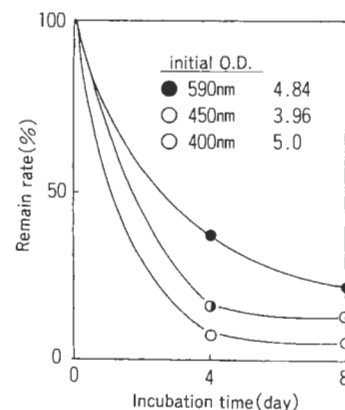


Fig.3 Decolorization characteristics of three reactive dyes mixing solution under anaerobic condition. Mixing ratio is same quantity.

以上の結果や、各染料単独の吸収スペクトルと培養液の吸収スペクトルのパターン変化の比較をも考え合わせた結果、発色団の構造別にみた脱色の程度は、アモノアゾ>>ジスアゾ>アントラキノンの順と推定される。モノアゾ染料の速やかな脱色は、アゾ基の還元開裂によるものであろう。嫌気状態に於て、微生物は酸素のかわりに NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} を電子受容体として嫌気呼吸を行っているが、Mayer や Zimmermann らは、これと同じようにアゾ染料のアゾ結合部分が電子受容体として利用され、アゾ基の還元的開裂が起こると推測している^{11)~12)}。C.I. Reactive Orange 12の脱色前後の吸収スペクトルを図4に示す。染料の可視最大吸収を示す415nmの吸光度が減少して、紫外の245nm付近の吸収が増加している。この付近には、Orange 12がアゾ結合の還元的開裂を受けて生じると考えられるナフチルアミンのスルホン酸誘導体の最大吸収波長があり、彼らの推測を裏付けている。

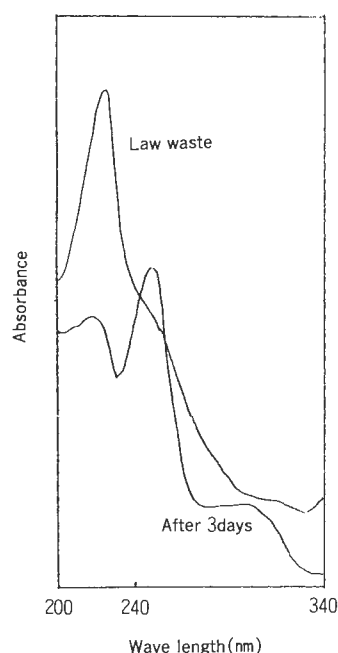


Fig.4 UV spectra of culture solutions of C.I. Reactive orange 12.

(1)-2 脱色に及ぼす共存有機栄養源の影響

アゾ基の還元開裂は、若干の有機栄養源の共存で有機物が電子供与体として働き促進されと考えられる。そこで、実際の捺染湯洗い廃水と酵母エキスを 5 g/l で含む無機塩培地と湯洗い廃水のみを含む無機塩培地について、注射器による脱色試験を行ったところ図5の結果が得られた。図では吸収パターンから代表的に3つの波長を選んでの残存率を示している。赤系統の色相(508nm)は脱色され易く、酵母エキスを含まない培養液中でも2日間で80%脱色されたが、青や黄色の

色相では4日間の処理でも50%の脱色率しか得られていない。一方、酵母エキスを含む培養液中では、すべての色相で3日間の処理で90%の脱色率が得られ、有機栄養源共存による大幅な脱色促進効果が観察された。

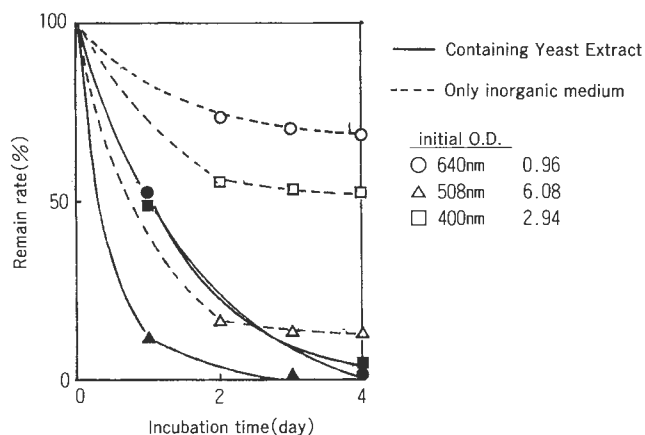


Fig.5 Effect of addition of organic nutrient on anaerobic decolorization.

酵母エキスカえて、10~40%の割合で精練廃水を含んだ培養液中での結果を示したのが図6である。ここでは代表的に540nmの波長での脱色率を示しているが、他の色相でもほぼ似たような結果が得られている。酵母エキスに比べ若干劣るものの、精練廃水の共存であっても、大幅な脱色促進効果が観察された。このことは、アゾ還元反応における電子供与体が、精練廃水を含む染色廃水その物から入手できることを示しており、嫌気性微生物による染色廃水の脱色への道が大きく開けてきたと言えるであろう。

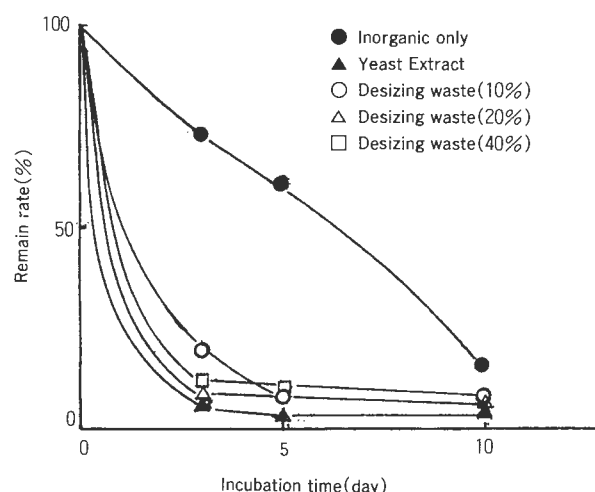


Fig.6 Effect of addition of desizing waste on anaerobic condition.

(1)-3 脱色に及ぼす塩分の影響

精練工程は強アルカリの下で、反応性染料による捺

染は弱アルカリの下で行われ、生物処理前に硫酸でpH調製を行うことで硫酸ナトリウムが生成する。一方、反応性染料による浸染工程では、それに加え、固着のために多量の硫酸ナトリウムを使用する。この多量の塩分が脱色に及ぼす影響を調べるため、ウインス染色残浴と酵母エキス 5 g/l を含む無機塩培地を使い、嫌気脱色試験を行った結果が図7である。ウインス染色での使用染料は、C.I. Reactive Yellow 37, C.I. Reactive Orange 16, C.I. Black 5 で全てアゾ系であり、吸尽率、浴比から推定して、培養液中の染料濃度は800mg/l程度で、中和によって生成する硫酸ナトリウムを含め、2.2%の硫酸ナトリウムが共存する。図から、青-赤の色相では3日間で80%近くの脱色率が得られており、ここでの染料濃度を考慮すれば、全てがアゾ系染料であれば、この程度の塩濃度では阻害は生じないものと考えられる。

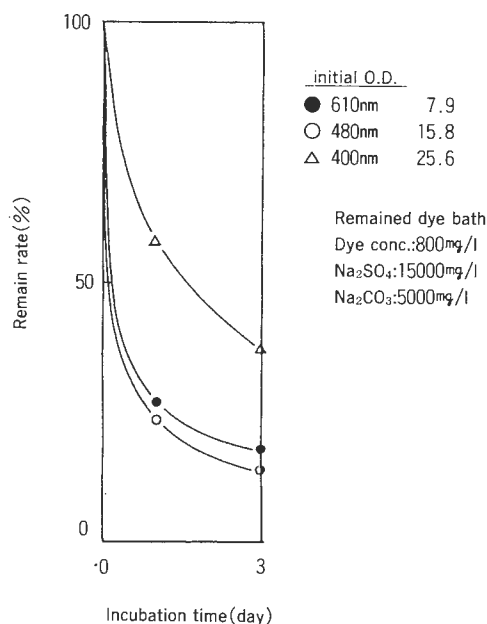


Fig. 7 Dedolorization characteristic of dye bath waste on winch dyeing under anaerobic condition.

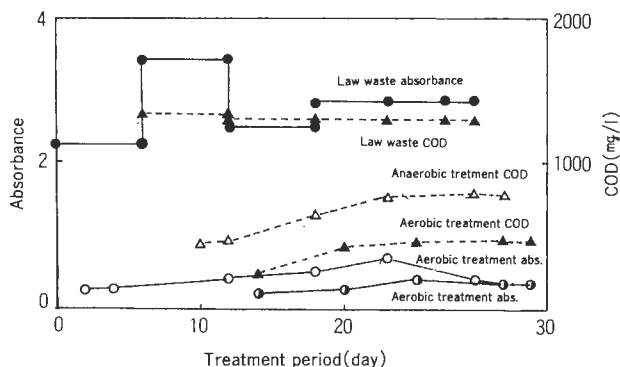


Fig. 8 Anaerobic - aerobic biological continuous treatment of four reactive dyes mixing solution containing with desizing waste.

(2) 連続式の嫌気脱色処理

30日間の嫌気-好気連続処理運転結果を第8図に示した。嫌気処理では反応槽の上部を開放系とし、通性嫌気に近い状態で運転した。また、COD成分の分解を目的とせず、脱色のために主眼をおいたため、スタートアップの期間は必要でなく、運転開始直後から70-80%の安定した脱色率が得られた。好気処理においても僅かな脱色がみられているが、これは嫌気処理水中の残存染料が、微生物による分解を受けたことによるのではなく、汚泥への残存染料の吸着と濁度の減少によるものと思われる。CODは嫌気処理で30%、嫌気-好気処理で65%の除去率で、嫌気処理水中の残存基質の主成分が染料分解代謝物、精練废水のPVAなどの難分解性物質であるということを考慮すれば、この程度の除去率が限界かも知れない。

参考文献

- 1) 和歌山市条例第44号、平成3年10月
和歌山市規則第54号、平成3年10月
- 2) 小川敏彦ら、繊維学会 34 No 5 T-212 (1978)
- 3) C. Yatome, et al.; SEN - 1 GAKKAISI 36 No 3 T-146 (1980)
- 4) K. Wuhrmann, et al.; European J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 9 325 (1980)
- 5) T. Ogawa, et al.; Bull. Environm. Toxicol. 26 31 (1981)
- 6) X. Haijun, et al.; Journal of Environm. Sciences 1 No 2 60 (1989)
- 7) 和歌山染色協会アンケート調査、未発表
- 8) 小川利彦; 繊維と工業, 36 No 11 p 468 (1980)
- 9) 角田潔和ら; 醸酵工学会誌, 70 No 5 387 (1992)
- 10) 尾崎博明ら; 土木学会第46回年次講演会要旨集 (1992)
- 11) U. Mayer, "Microbial degradation of xenobiotics compound" Academic press (1981)
- 12) T. Zimmerman, et al.; J. Biochem., 192, 197 (1982)

カチオン化木粉及びセルロース粉の染料吸着性について

前田 育克* 中岡 元信*

要 旨

木粉及びセルロース粉をカチオン化することにより、染料の吸着度は著しく増大し、活性炭と比べた場合、活性炭の染料吸着度の約50倍ないし150倍に達した。木粉及びセルロース粉を比べてみると、染料吸着度はセルロース粉が優れているが、カチオン化度の上昇に伴い、それ自身凝集しやすくなるためカチオン化度を大きくすることができれば木粉の方が有効である。また、カチオン化度を増大させ且つ吸着度の凝集を防ぐために、アルカリ処理などの前処理が有効であることが認められた。吸着後の後工程である凝集沈澱で使用する高分子凝集剤の添加量は木粉系の方が少量であることが認められた。

1. 緒 言

平成3年11月に施行された和歌山市の着色度等規制条例により、従来の廃水処理に加え脱色処理を行う必要が生じてきた。各種化学工業及び染色工場から排出される排水の中には従来の排水処理では到底脱色できない化合物が多く含まれている。脱色技術として考えられるものは、従来の廃水処理技術である凝集沈澱、活性汚泥法に加え、オゾン処理や嫌気性微生物による生分解などがあるがコストの面や研究開発段階のものであったりして一長一短であるのが現状である。既存の設備を利用（凝集沈澱と活性汚泥法）するにしても、排水中の有機物質が低分子量であるために容易に凝集されないことが予想される^{1~4)}。

筆者らは、上記問題解決の方法として、吸着性能に優れ且つ容易に凝集されやすい吸着剤を開発することを目的とした研究を行い、従来法でも、新規な濾過システム（セラミックス濾過）にでも適用できる排水脱色技術の確立を図ろうとした。今回はその出発の吸着剤としてカチオン化セルロース及び木粉を合成し、カチオン化度と吸着性能について検討し、同時に母材であるセルロース材料の構造との関連性についても触れることにした。カチオン化綿による脱色技術についてはすでに今井らによってなされていて染料の脱色性にすぐれていることが報告⁵⁾されているが染料以外の有機物質や母材の検討及びカチオン化度の検討を行うことにより興味ある結果が得られるものと考えられる。

2. 実験方法

母材として、セルロースの粉末として濾紙粉末（100

ないし200メッシュ 東洋濾紙製）を、木粉として、米とが及び米松材（100メッシュ）を用い、洗浄乾燥後カチオン化試料とした。また、カチオン化する前に前試料にアルカリ処理を行った。アルカリ処理条件は、16.7 WT-% NaOH 水溶液を試料に対し、18倍量加え室温にて15時間反応させた後、蒸留水にて洗浄後乾燥させた。

カチオン化反応用のカチオン化剤として、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド（昭和電工㈱製 パピロール Q）を用いた。カチオン化反応は、木粉又はセルロース粉5 g に対し、NaOH、5 g と蒸留水180mlを室温にて1時間放置後、20mlパピロール Q を加え室温にて反応させた。反応終了後水洗し乾燥させた。カチオン化度の評価試験として、試料中のアンモニウムクロライドを通常の塩素分析で行った。吸着度の評価試験として、モデル液（17.5 WT-% オレンジ12を20ml、硫酸ナトリウムを30 g、炭酸ナトリウムを15 g それぞれ蒸留水に溶かし、1000mlにした。）を各試料の吸着等温線は JIS K-1474（粒状活性炭試験方法）の参考1（液相吸着における吸着等温線の求め方）に基づき25℃で試験した。比較試料として、活性炭（ダイヤホープ 008 石炭系粒状活性炭 三菱化成製）を用いた。

これらの吸着系に対する高分子凝集剤による凝集テストとして、各吸着剤0.05 g に対し、モデル排水で染料濃度700ppmになるように調製した溶液を50ml加え0.5時間攪拌した後、100ppm濃度のアニオン性高分子凝集剤（住友化学工業㈱製 スミブロック FA-40）水溶液を凝集するまで加え、凝集状態を観察するとともに、凝集に必要な凝集剤の量を求めた。

* 研究開発部

Table 1 Ammonium chloride ion concentration of modified wood powder and modified cellulose powder

run	classification	pre-reaction condition	weight of substrate (g)	ammonium chloride ion conc. ($\times 10^3$ mol - equiv / g)	shape of reactant
1	cellulose	untreatment	5.0	0.110	powder + solid
2	cellulose	NaOH treatment ¹⁾	5.0	0.301	powder + solid
3	cellulose	NaOH treatment ¹⁾	0.5	0.421	solid
4	wood	untreatment	5.0	0.091	powder
5	wood	NaOH treatment ¹⁾	5.0	0.295	powder
6	wood	NaOH treatment ¹⁾	0.5	0.371	powder

1) 18.4 WT - % NaOH aq 15 hr at room temp.

3. 実験結果

各試料に直接カチオン化すると表1に示した通りカチオン化度は低く、アルカリ処理を施すとカチオン化度は上昇した。また得られた試料は、粒形を保ち、アルカリ処理しないものと比べて柔らかい物になった。セルロースでは、カチオン化が進むにつれ粉末状から塊状となり、粉碎を行う必要が生じてきた。しかしながら、木粉では、カチオン化が進むにつれ、凝集することが認められるもののすぐに粉末状となり非常に使いやすい材料であることがわかった。カチオン化がどの程度進行しているかについてはセルロースのグルコース単位100個に対し1ないし2個のカチオン基が付加されている⁶⁾。そして反応する水酸基は1級アルコール型のみであることが知られている。これをもとに表1の結果を計算してみるとアルカリ処理しない場合にグルコース単位100個に対し、1.6個、アルカリ処理すると6個反応していることになる。

次に、吸着度を測定するためにフロイドリッヒの吸着等温線を求めることにした。フロイドリッヒの実験式を以下に示した。

$$X/M = K C_i^{1/n}$$

X : 被吸着物質の吸着量 ($C_0 - C_i$)

M : 吸着剤添加量

X / M : 吸着剤単位質量あたりに吸着された被吸着物質質量

C_i : 平衡時の溶液中の被吸着物質濃度

K 及び $1/n$: 吸着剤と吸着系により決まる定数

C_0 : 空試験液中の被吸着物質濃度

染料として、反応染料のなかのオレンジ12を用いた。各染料系における吸着等温線の結果を図1に示した。一方、スミフロック CL-8 では、ある一定濃度以上すべての吸着系で直線性が得られた。しかしながら、ここに示した濃度範囲での直線性であり濃度が変化した

場合には直線性が得られないものもあった。図1より明らかなようにカチオン化したものの吸着度は活性炭

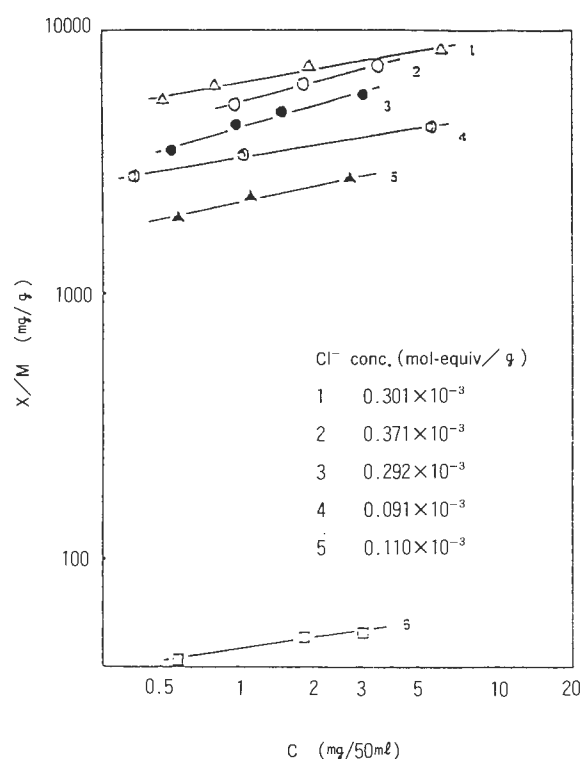


Fig. 1 Adsorption isotherm of various adsorption systems at 25°C. Adsorption materials are modified cellulose powder (1 and 5), modified wood powder (2, 3 and 4) and active carbon (6).

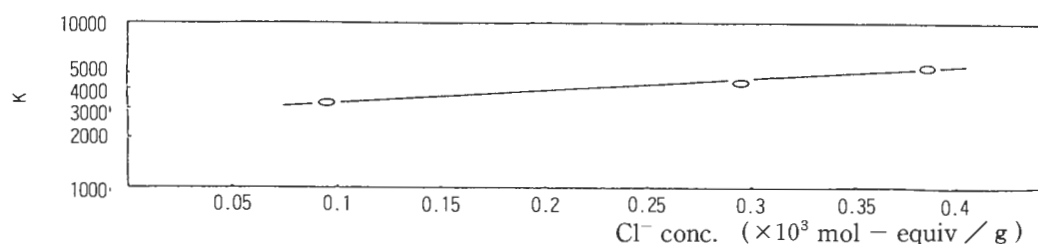


Fig. 2 Relationship between K and ammonium chloride ion concentration (Cl^- concentration of modified wood powder). K is constant of Freundlich adsorption equation.

Table 2 The value of constant K and $1/n$ of Freundlich adsorption isotherm in various adsorption systems at 25°C

run	classification	ammonium chloride ion conc. ($\times 10^3$ mol - equiv / g)	K	$1/n$
1	cellulose	0.110	2200	0.210
2	cellulose	0.301	6230	0.167
3	wood	0.091	3250	0.159
4	wood	0.292	4250	0.274
5	wood	0.371	5300	0.256
6	active carbon	—	46	0.144

の吸着度に比べて非常に大きい。また、セルロースと木粉では、アルカリ処理を行ったものでは、セルロースの方が吸着度は大きいアルカリ処理を行わないものは逆に小さくなった。これは、アルカリ処理をしないセルロース粉にカチオン化するとそれ自身凝集力が大きく粉末状になりにくくなることに原因しているものと考えられる。

一方、木粉は、アルカリ処理しない場合にも粉末状を維持することができるため、吸着力に優れているものと推定した。各吸着系の等温線における定数 K と $1/n$ の値を表 2 に示した。吸着度の目安となる K の値から単純に計算するとカチオン化したものの吸着度は活性炭の約 50 ないし 150 倍大きいことが認められた。また、カチオン化度（第 4 級アンモニウム塩濃度）と吸着度（K 値）の関係を図 2 に示した。

カチオン化度の増加に伴い、吸着度が指数関数的に増加することが認められた。しかしながら、カチオン化度の増加つまり第 4 級アンモニウム塩の増加は、それ自身の凝集を引き起こす原因にもなることが予想されるのでこれ以上の第 4 級アンモニウム塩の増加による吸着度の増加は期待できないものと考えられる。また、その対策として、セルロース及び木粉になんらかの処理を施すことによりその凝集を防ぐ必要がある。

高分子凝集剤における凝集テスト観察を行ってみると、高分子凝集剤を添加する前の吸着系において、セルロース粉と木粉を用いたので若干の差異が認められ

た。セルロース粉を用いたものでは、その上澄み液の濁りが大きかった。一方、木粉を用いた系では、上澄み液は透明に近いものであった。高分子凝集剤を添加してみると、セルロース系で 30 ないし 40 ppm、木粉系では 10 ないし 20 ppm で十分なフロックが形成された。

4. 結 論

染料の脱色に関しては、カチオン化したセルロース粉や木粉は大変有効であった。両者を比較すると吸着度としては、セルロース粉が優れているが、後工程で凝集沈澱を行うためには木粉が有効であった。また、両者とも、アルカリ処理を行うことが、カチオン化度を上昇させるだけでなく、吸着剤自身の凝集力を弱め、より吸着性を向上させることが明らかとなった。

文 献

- 1) 福嶋：環境創造 11, NO 12, p 183 (1981)
- 2) 東谷、松野ら：化学工業論文集 9, NO 5, p 543 (1983)
- 3) Gregory, J : Trans. Faraday Soc., 65, 2260 (1969)
- 4) Ishikawa, M. : J. Colloid Interface Sci., 56, 596 (1976)
- 5) 今井、藤井：染色研究 35, NO 4, p 26 1991
- 6) 白井：昭和電工(株)技報

微小機械部品の曲がり測定に関する研究

岡本 良作*

要 旨

本研究は、非接触で板針のフックの先端近傍部の曲がり画像処理で数値的に測定し、基準に合格しているかパーソナルコンピュータ上で判断を行った。今後、製品の高品質化や品質管理の省力化の可能性があるか検討するためのプロトタイプシステムを構成した。50本の板針の先端部の曲がりを板針のスライドする溝幅を実機に近い値で測定²⁾した結果、繰り返し精度は予想以上に悪く、最大値の振れと最小値の振れ幅の差の絶対値は、溝幅のほぼ2倍の数値を得た。室温による安定性は、実測換算では $\pm 2.7\mu$ の変動に納まった。強制的な温度変化に対する安定性の測定は、今後の課題である。

1. 結 言

微小機械部品の針は、一台の編機に多量に使用されている。そのため針の品質の良否が編地の価格を左右するため厳しい品質が要求される。優秀な薄鋼板材を素材としてつくられる編針は、精密工業の分野に属し、完成品に至るまでに、ほぼ60工程を要する。特に近年、編地の高級化、編機の高速度化により繊細かつ耐久性が要求されるため生産の中間の要所で入手によって補助道具を使用し、寸法及び外観検査がおこなわれている。特に、フック、ベラ部は、片持ち状態で使用されるため横にかかる力で容易に変形するため、人手による接触式の測定は、正確に測定することが困難である。そこで今後の拡張性と低価格性を考慮し、パーソナルコンピュータと市販の画像処理ボードから構成し非接触で測定を行い、実際の生産工程への可能性を検討した。

2. 測定方法

2-1 システム構成

曲がり測定システムの概略図は、図-1に示す。大きくは、画像処理部とパーソナルコンピュータ部から構成される。システムは、②~③の板針保持金具及びX-Y-Z- θ のメカニカル部と①、⑤~⑦の画像処理部から構成されている。映像信号の流れは、試料保持金具にセットされた板針は、蛍光灯で下部より照射され、板針の厚み・長さ方向が光を遮断する。その映像が顕微鏡で拡大された後、CCDカメラのCCD板に結像される。板針の先端部の映像信号は、画像処理ボードに入力され、A/D変換後に画像メモリーに256段階の輝度のデジタル量で記憶され、スルー状態では

33 ms ごとに1画面が更新される。この画像メモリーの物理的なアドレス空間は、COOOOH ~ CFFFFH 番地に配置されている。512×512画素を格納するために256バイトのメモリーを必要とする。COOOOH ~ CFFFFH 番地には、4バンクのメモリーが配置されている。1バンクは64 K バイトのメモリーからなりバンク切り替え方式により256 Kbytesのメモリーは、パーソナルコンピュータ側から各任意の位置の画像メモリーの値を自由に読み書くことが出来、その操作の結果は、画像処理ボードの出力端子に接続されているモニターで観測される。

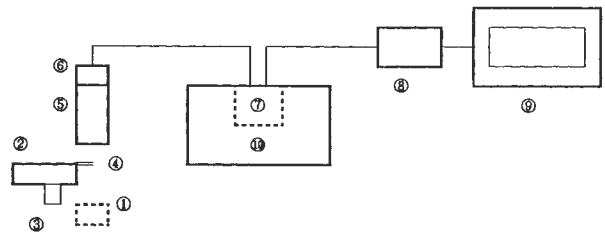


図-1 板針の曲がり測定システムの概略図

- ①：リング状の蛍光灯（外径／200mm）
- ②：板針保持金具（X-Y-Z- θ テーブルに保持）
- ③：DIGITAL LINER GAUGE
- ④：板針
- ⑤：顕微鏡（協和光学製／ズーム比 1：6.3）
- ⑥：CCDカメラ（ソニー製／MODEL XC-77）
- ⑦：画像処理ボード（㈱フォトリオン製／FRM 1-512）
- ⑧：VIDEO GRAPHIC PRINTER（ソニー製／MODEL UP-850）
- ⑨：映像モニター（ソニー製／KX-14 HDI）
- ⑩：パーソナルコンピュータ（日本電気／PC-9801 DA）

* 研究開発部

2-2 曲がり測定プログラムの概要

曲がり測定処理プログラムは、メニュー形式でマウスを活用し、各処理をマウスで選択できるようにした。各処理は以下の7モジュール⁵⁾から構成されている。

- (1) モニター上の左から板針までの画素数を bank 0、1、2、3の各メモリー空間の C 7000番地の位置から個々の画像メモリーの水平方向に512画素アクセスする。板針の初端、終端、板針の幅（<終端-初端>の距離）を画素数で表示する。
- (2) 板針の厚み方向のセンターが機械的センターに対しどの程度にずれているか数値的に表示する。
- (3) 板針が溝のセンターに対して、板針の厚みを除外した振れを ± 0.1 (mm) を実用的な許容とみなし、センターからその距離にモニター上に2本の黒いラインを描写した。
- (4) 板針が機械的センターに対してどの程度にずれているか数値的に表示する。
- (5) マウスボタンの左のボタンをクリックするごとに画像を取り込み、針の振れのデータをプリンターに出力する。
- (6) 3秒以上の任意の時間と出力回数の設定により、画像を一定時間ごとに取り込み、板針の振れのデータを自動的にプリンターに出力する。

2-3 ソフトウェア開発

ソフトウェア開発は、工場等に設置する画像処理装置より上位の性能を有し、画像処理パッケージを活用し画像処理手順のアルゴリズムを開発するのが効率的で一般的³⁾である。しかし、本研究の画像処理開発は、それほど複雑なアルゴリズムを要求されず、処理プログラムも限定されているため処理速度的に工場のラインに設置しても十分である。試験室、あるいは工場に設置するための高価な専用画像処理装置⁴⁾を必要としない。そのために、画像処理のソフトウェアの開発は、実際の工場レベルでも開発・設置することを前提にパーソナルコンピュータ上でセルフ開発¹⁾の方式を採用した。OS環境は、MS-DOS 3.30 D、開発言語は、Microsoft C Ver. 5.1を使用した。現状の画像処理ソフトは、プロトタイプのシステムを構成するため、プログラムサイズ及び実行速度を考慮せず、開発時間の短縮・保守の容易さ・移植性を優先してC言語を多用した。しかし、画像データを固定ディスクにSAVE、LOADするモジュールは、MASM Ver. 5.1アセンブラ⁵⁾を使用した。

3. 結 果

3-1 X軸の移動と画素

保持金具は、長さ×幅×厚み (142×50×25mm) の鋼

製のブロック、そのブロックに垂直に取り付けるガイド板 (130×22×10mm)、水平に取り付けるガイド板 (130×30×3.5mm) から構成されている。板針をY軸方向にスライドさせる溝幅の調整は、2枚のガイド板の隙間を3箇所の長穴に6角ボルトで固定される。光学的なセンターの割り出しは、0.50mmの厚みゲージを水平のガイド板で固定した。固定後、0.5mmの厚みゲージは180画素に相当するように顕微鏡のズーム比を調整する。そして、保持金具を乗せているX-Y-Z- θ テーブルのX-Y- θ の調整で光学的なセンターの割り出した。映像モニター左端からの画素数とX軸の移動距離の関係を測定した。

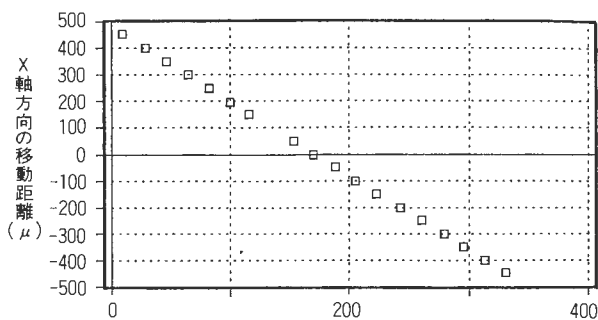


図-2 光学センターからの左端からの画素数

図-2は、横軸に画素数、縦軸にX軸のセンターからの移動距離をDIGITAL LINER GAUGEで読みとった値で、横軸と縦軸の相関計数の2乗の値が0.99であった。なお1画素は0.0027mmに相当する。

3-2 50本の板針の曲がり測定

溝を0.53mmに調整後、50本の板針をナンバリングして、50本の板針が光学的なセンターにたいしてどのように振れているか測定した。

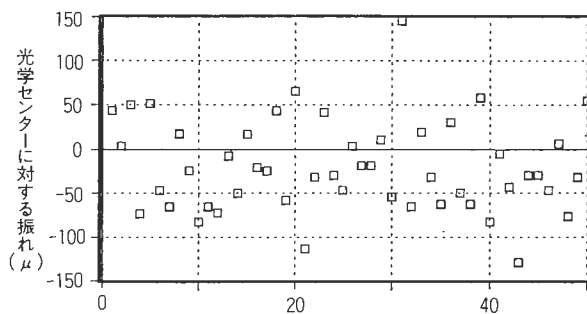


図-3 板針番号

図-3はその結果である。平均値は、0.020mmで、やや一側に振っている値である。振れも+側、一側に振れほぼに両側に分布している。最大+0.146mm、-0.129mmの振れに分布している。光学的なセンターに対して ± 0.1 mmの許容範囲に設定すると、50本中3本が許容範囲からはずれている。写真-1は、43の板針の固定画像、光学センター、および針の振れの許容範囲を表示する。

NO-43は、0.1mmの許容範囲を越えている。

3-3 繰り返し精度

更に、50本の板針から5番の整数倍(5、10、35)の6本を選別し、それぞれの板針の繰り返しによる先端部の曲がりを測定した。図-4(NO5→□、NO10→+、NO15→◇)、図-5(NO20→□、NO25→+、NO30→◇)にそれぞれの結果を示す。

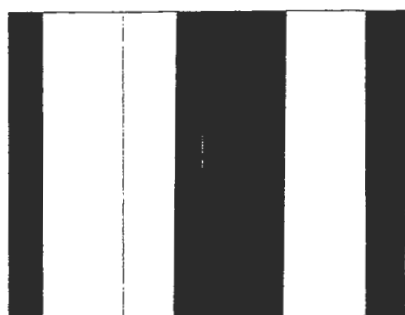


写真-1

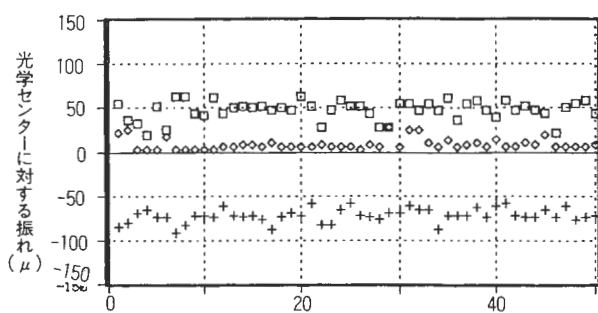


図-4 繰り返し数

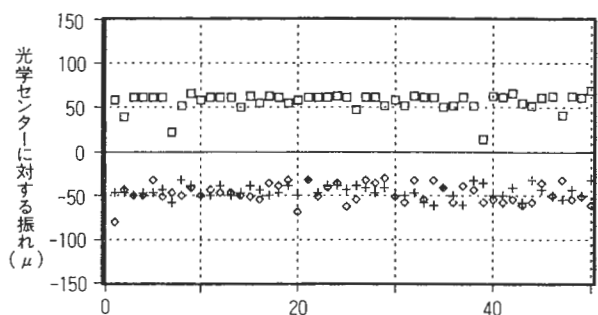


図-5 繰り返し数

図-6は、5番の整数倍(5、10、50)の10本とNO21、31、43のそれぞれの50回による繰り返しによる最大値(□)、最小値(◇)、平均値(+)をそれぞれしめす。変動すなわち最大値と最小値の差の絶対値は、板針の試料番号により異なり、最大63μ、最小22μの結果を得た。板針に対して30μクリアランスを有する溝を手動で移動させた場合、その時の停止状態により同一の板針にも関わらずNO43の板針のように限界の境界では不合格品でも合格品とみなす危険性がある。

そのような現象は、保持金具と板針の関係によるものと思われる。例えば、保持金具の溝が固定されている場合でも、溝自体が3次的に理想的ではない。板針がある精度のもとでうねりを有する断面ガイド内もスライドする。更に、板針が、完全な理想体の直線性⁶⁾⁷⁾も有していないことにも起因していると思われる。

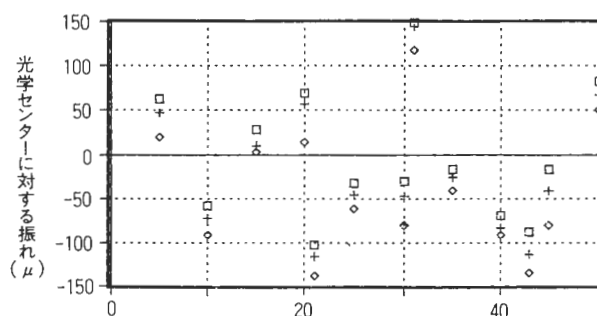


図-6 板針番号

3-4 安定性

測定のサンプル数は、板針のNO-5、10、15の3本について1時間ごとに、16回映像を取り込み先端部の曲がり測定を行った。経時時間に対する安定性は、±1画素の変動、すなわち±1×0.0027mmであった。強制的な温度変化にたいする安定性等の測定は今後の課題である。

4. まとめ

今後、溝幅を変えた状態、板針に接触するガイドの面積・形状を変えることにより繰り返し精度をあげる機構の研究が必要と思われる。

参考文献

- 1) 画像処理の基本技法：長谷川 純一、奥水 大和、横井 茂樹、技術評論社
- 2) 画像処理装置とその使い方：丸谷 洋二、若林 秀一、川本 哲己、日刊工業新聞社
- 3) FAのための画像処理技術、田村 進一編者、工学研究社
- 4) 画像処理ハンドブック、尾上 守上、昭晃堂
- 5) 新山 茂利：平成3年度「省力化促進事業研究成果報告書」
- 6) 前田 裕司 和歌山県工業試験場報告(昭和59年度) p34~35
- 7) 前田 裕司 和歌山県工業試験場報告(昭和60年度) p30~31

センサから得られるデータ列の欠損データの推測法に関する研究

前田 裕司*

要 旨

自動機等において、センサから得られる何らかの物理量を示すデータ列が、センサの計測範囲外の部分で一部データ欠損を起こした場合、欠損データを補間して作業を続けさせると稼働率が良い。データの推測法には種々考えられるが、本報告では欠損データ領域の左右それぞれ最近接2地点、合計4個のデータより当領域のデータを推測する一近似手法を述べる。両接続点の連続性は保証されるが1階微分(差分)からは近似となる。しかしセンサの飽和特性等のための計測範囲外に対する推測では非常に精度の良い近似となる。また計算式が漸化式のため、計算時間が欠損データの個数オーダーとなる。

1. 緒 言

生産機器の知能化における初段階はセンサから得られるデータの信号処理と言える。一方、生産現場では歩留まりや精度の向上のため多少無理なセンサの初期設定をする事があり、何らかの物理量を示すデータ列がセンサの飽和特性等によって欠損する事がよく起こる¹⁾。この様な時機械が止まるのではなく、欠損データを補間して作業を続けさせると稼働率が良くなる。補間法としてのデータの推測法には多種考えられ²⁾、4点フィックスな3次関数なら1階差分(連続関数なら1階微分)までの連続性が得られ、必要な欠損地点のデータを算出できる。しかしそれには欠損データ数によって多種類の推測関数を用意するか、各データ列ごとに4元1次方程式(付録参照)を解かねばならない³⁾。

本報告では欠損データ領域の左右それぞれ最近接2地点、合計4個のデータより当領域のデータを推測する一近似手法⁴⁾を述べる。領域両側の傾きの連続性から仮推測値を計算し、接続点での誤差を全体の仮推測値に等配分する手法であり、両接続点の連続性は保証さ

れるが1階微分(差分)からは近似となる⁵⁾。それでもセンサの飽和特性等のための計測範囲外に対する推測では非常に精度の良い近似となる。また計算式が漸化式のため、欠損データ領域が大きくても計算時間が欠損データの個数オーダーとなる。

2. 本 論

Fig. 1 のようにデータ列のうち $i=a+1$ 番目から $i=b-1$ 番目までの N 個のデータが、センサの飽和等(計測範囲外)により、欠損データとなったとする。まず正常な最近接4地点 $a-1$ 、 a 、 b 、 $b+1$ のデータより左右の差分

$$\alpha = f(a) - f(a-1), \beta = f(b+1) - f(b) \text{ の差}$$

$$\Delta = f(b+1) - f(b) - f(a) + f(a-1) \quad (1)$$

を $N+2$ 等分し1階差分の連続性によって仮の推測値 f^* (*) を計算する。 $(a+p)$ 番目は

$$f^*(a+p) = f(a) + p\alpha + p(p+1)\Delta / \{2(N+2)\} \quad (2)$$

となり2次関数による生成となる。 b 地点での仮推測値 $f^*(b)$ との誤差 ϵ は

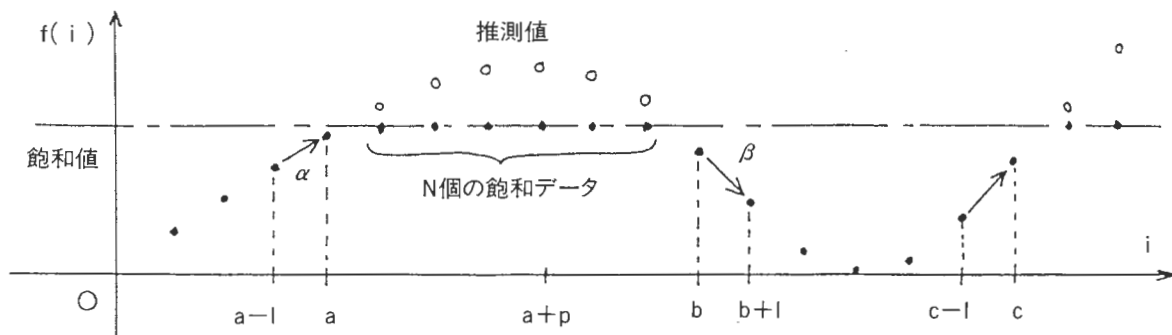


Fig. 1 飽和データと推測値

* 研究開発部

$\varepsilon = f(a) - f(b) + (b-a) \{f(a) - f(a-1) + f(b+1) - f(b)\} / 2$ (3)
 となる。この誤差を上記の仮推測値に等配分しb地点で連続化すると、目的の推測値は $f^-(*)$ は

$$f^-(a+p) = f^-(a+p-1) - p\varepsilon / (N+1) \quad (4)$$

となる。漸化式表現に書き換えると

$f^-(a+p) = f^-(a+p-1) + \{\alpha - \varepsilon / (N+1)\} + p\Delta / (N+2)$ (5)
 によって生成できる。当然 $f^-(b) = f(b)$ となり関数の連続性はあるが1階差分については $\varepsilon / (N+1)$ の誤差が生じ連続とは限らない。しかし本システムにおいては $f(a), f(b)$ は互いに飽和値に近いことと、左右の傾きが正負で絶対値が近い値であるから $f(a) \approx f(b)$, $f(a) - f(a-1) \approx -\{f(b+1) - f(b)\}$ となることが多く、 $\varepsilon \approx 0$ によって比較的良い近似となり、実際に人間が推測しそうな結果が得られる。また飽和領域の最近接4点が任意の放物線上に乗っている場合には $\varepsilon = 0$ が示され、この時は $f^-(*) = f^*(*)$ となり、もちろんa地点、b地点での1階差分までの連続性が保証される。

3. コンピュータによる推測計算

まずセンサから得られたデータ列より、欠損データの領域を調べる。欠損データがある場合は

$\{a, b, f(a-1), f(a), f(b), f(b+1)\}$ を入力変数にし、
 $N = b - a - 1, (b > a + 1)$ (6)

$$\Delta = f(b+1) - f(b) - f(a) + f(a+1), (\Delta < 0) \quad (7)$$

$$A = \Delta / (N+2) = \Delta / (b-a+1) \quad (8)$$

$$B = \alpha - \varepsilon / (N+1)$$

$$= \{f(b) - f(a)\} / (b-a) - \Delta / 2 \quad (9)$$

の各定係数をあらかじめ計算する。

次に初期値： $f^-(a) = f(a)$ の元で、漸化式

$$f^-(a+p) = f^-(a+p-1) + pA + B,$$

$$(p = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (10)$$

によって推測値をリカーシブに算出する。

4. クラッチディスク板の振れ測定に適用した事例

自動車用クラッチディスク板は鋳造ベースにコイルバネ、バネ支持板、板バネ、摩擦材等を3種類で数十個のリベットによりプレス留めされており、組立後の回転に対する振れ測定は重要な検査項目となっている。現在、作業者による目視検査を行っているが、自動測定選別システムの開発が望まれている。自動化の第1歩として、接触式ダイヤルゲージを用いてクラッチディスク板の振れ計測を行った。ディスク板は溝やリベット穴があり、24個のセクター(15°/セクター)に分かれている。各セクターの代表点の振れ量を1回転分24個のデータ列としてパソコンに取り入れグラフに書かせた。なおディスク板はテーパ付き丸軸に通され測定されるため、スプライン付き内径の精度によって位置決めが微妙にずれる。そのためまれに測定変位がゲージの計測不能領域に陥ることがある。欠損データに対しては本推測法によって推測値を算出し、補間データとして飽和データと取り替えた。結果を正常データと共にFig. 2のグラフに示す。

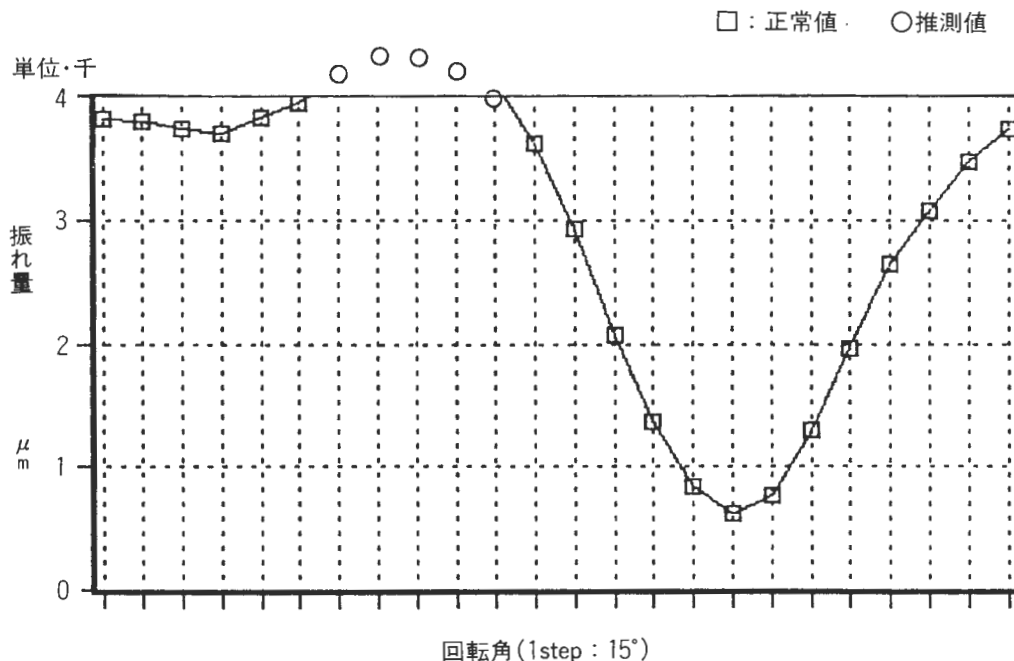


Fig. 2 クラッチディスク板の振れ測定と欠損データの推測

5. 結 言

センサから得られたデータ列がセンサの飽和等の原因で一部に欠損データを生じた場合、正常データから欠損部の推測データを算出する近似アルゴリズムを報告した。これは欠損データ領域の左右それぞれ最近接2地点、合計4個の正常データよりリカーシブに算出する手法で、両接続点の連続性は保証されるが1階微分からは近似となる。しかしセンサの飽和特性等のための計測範囲外に対する推測では非常に精度の良い近似となり、人間の推測しそうなデータを算出することができた。さらに自動車用クラッチディスク板の回転に対する振れ測定に適用しその有効性についても検証した。

参考文献

- 1) 前田：第33回システム制御情報学会研究発表講演会，('89-5)
- 2) 児玉，須田：システム制御のためのマトリクス理論，(社)計測自動制御学会
- 3) 佐武一郎：線型代数学，裳華房
- 4) 前田：第35回自動制御連合講演会，('92-10)
- 5) 赤坂隆：数値計算，コロナ社

《付 録》

一般に異なる4点 $\{(s, f(s)), (t, f(t)), (u, f(u)), (v, f(v))\}$ を通る最小次数の多項式は3次関数であり、
 $f(x) = k_0 + k_1x + k_2x^2 + k_3x^3$

$$= \sum_{i=0}^3 k_i x^i \quad (a-1)$$

と置くと、4点を通る条件より係数 k_i は次式の行列表現から求まる。 $(^T[\cdot])$ は行列 $[\cdot]$ の転置行列を示す。

$$f(x) = [f(s), f(t), f(u), f(v)]^T \begin{bmatrix} 1 & s & s^2 & s^3 \\ 1 & t & t^2 & t^3 \\ 1 & u & u^2 & u^3 \\ 1 & v & v^2 & v^3 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 1 \\ x \\ x^2 \\ x^3 \end{bmatrix} \quad (a-2)$$

これは平行移動による座標変換には不変である。しかし4点 that 本報告のように N 個隔てた両側2点ずつの場合変換行列 $P(N)$ は

$$P(N) = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & N+1 & (N+1)^2 & (N+1)^3 \\ 1 & N+2 & (N+2)^2 & (N+2)^3 \end{bmatrix}^{-1} \quad (a-3)$$

となり、欠損データの個数に依存することとなる。

電力制御用ボードにおける雑音の測定とその対策に関する研究

前田裕司* 上野吉史*

要 旨

平成4年度に当センターへ設置されたEMC測定システムを使って、自作した交流100V系の位相制御型電力調節器に対し、電源端子雑音及び放射妨害電磁波の測定を行いスペクトラム・アナライザーで周波数解析をする。まず位相制御型電力調節器の説明を行い、負荷の白熱電球を接続しない場合のスペクトル分析を行う。調節器内のクロック発振器とスイッチング電源のスイッチング周波数を割り出す。次に60W白熱電球を接続し、ノイズレベルが最大となる点弧位相角90°で点灯した場合の測定結果を解析する。さらに雑音対策を行った場合の結果との比較検討も行う。

1. 緒 言

産業用ロボットが世に出始めた10年ほど前、ロボットがプログラムとは異なる異常な動作をして、人身事故にまでつながったケースが度々聞かれた。調査の結果、継電器などの産業用機器が発する電磁ノイズが、マイクロコンピュータに進入し暴走させたことが分かってきた^{1),2)}。またパーソナルコンピュータが家庭にまで普及して久しいが、その近くではラジオに雑音が入ったり、テレビの画面が乱れる等の苦情がでてきた。その頃から電磁環境性が重要視され始め、電気・電子機器からは雑音を出さない、あるいは電磁環境が悪くてもその影響を受けにくい設計・製作をする等の意識が芽生えてきた^{3),4)}。現在では国際規格CISPRに準拠した形の国内自主規制VCCI規格が制定され、関連機器メーカーではEMC (Electromagnetic Compatibility) 対策が常識となってきている。

本報告では、平成4年度に設置されたEMC測定システムを使って、交流100V系の位相制御型電力調節器に対する、電源端子雑音及び放射妨害電磁波の測定を行い、スペクトラム・アナライザーで周波数解析をする。また雑音に対する対策を施し⁵⁾、結果の比較検討を行う。

2. 本 論

本報告においてEUT (供試装置) となる位相制御型電力調節器は自作した物であり、単相AC100V電源を、フォト・トライアックカプラ (光駆動双方向サイリスタ) を使用して、点弧位相角を制御し抵抗負荷 (白熱電球) の消費電力を設定通りに行う事ができるもので、そのブロック線図を図-1に

示す。まずAC100Vのゼロクロス検出器からの信号でバイナリ・カウンタをリセットし、発振器からのクロックパルス (3.579545MHzのクリスタルを使用) をカウントする。点弧角を与える位相設定ビットスイッチ (8ビット) とバイナリ・カウンタを2進数比較し一致すればパルスが発生しフォト・トライアックカプラを起動することにより投入電力を調整できる。なおこのボードはデジタルICにより作られており、AC100Vを直流5Vに変換する市販のスイッチング電流によって、DC5Vで動作する。

2-1. 電源端子電圧について

EUTで発生したノイズのなかで、供給電源線を逆に伝わり他の電気機器へ害を与えるノイズは、疑似電源回路網を用いて電源端子電圧を測定し、SPA (スペクトラム・アナライザー) で0.15~30MHzにわたって周波数解析して、各周波数に於ける電圧レベルで表現される。まずスイッチング電源と位相制御型電力調節器だけを接続し、白熱電球は接続しない場合の解析結果を、横軸に周波数の対数尺、縦軸は1 μ Vを基準としたデジベル値 (対数尺と同等で単位はdB μ V) によって図-2に示す。10MHzまでと10MHzから30MHzにおいて異なるタイプの高調波が存在することが分か

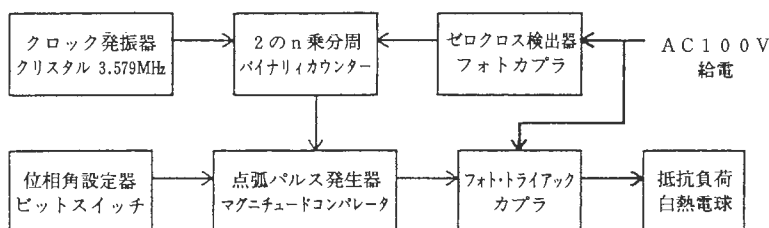


図-1 位相制御型電力調節器のブロック線図

* 研究開発部

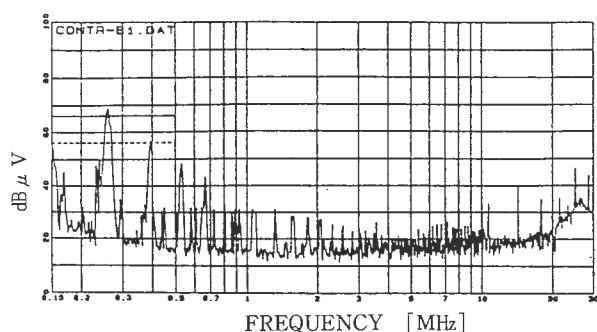


図-2 スイッチング電源と位相制御型電力調整器のみのチャート

る。10MHz～30MHzまでのピークの周波数を順番に読み取り、隣同士の周波数差を計算した結果の表を表-1に示す。

周波数差がほとんど等しく平均値が3.58MHzとなり、まさに本EUTのクロック発振器の周波数に一致する。よってクロック発振器とそのバイナリィ・カウンタによる分周信号の高調波が原因となっている。すなわちCISPRの規格内に納まっているものの、電力調節器で発生するDC 5Vの矩形波の高調波がAC 100Vの給電線を逆に伝わっていることを示している。同様に10MHzまでの帯域についても周波数差を計算した結果、平均0.136MHzとなりスイッチング電源から発生する約136KHzのスイッチング周波数の高調波が原因と思われる。

次に、60Wの白熱電球も追加接続し、AC 100Vの点弧位相角をいろいろ変えて実験した。位相角が90°の場合最大雑音レベルとなり、そのチャートを図-3に示す。これらはフォト・トライアックカップラの点弧

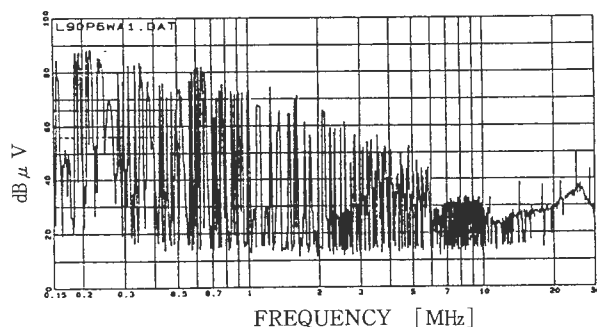


図-3 60W白熱球で点弧位相角が90°の時のチャート

表-1 周波数差の計算

周波数	周波数差
14.29	
17.87	3.58
21.44	3.57
25.00	3.56
28.60	3.60
平均	3.58

時点での電圧のステップ現象が影響しているものと思われる。よって90°の時は141.4Vの最大ステップ電圧が白熱電球にかかりそのサージ電流の影響が給電線を逆に伝わっているのである。

さて、EUTの給電線から入ってくる、あるいは出て行く雑音は一般に電源ライン用ノイズフィルターによって阻止される。給電点に当フィルターを挿入しワット数が60Wで点弧位相角90°の場合のチャートを図-4に示す。フィルターの無い図-3と比較すれば、5MHzまでの中低域において20～30dBμVの大きな抑制効果が働いていることが確認できる。

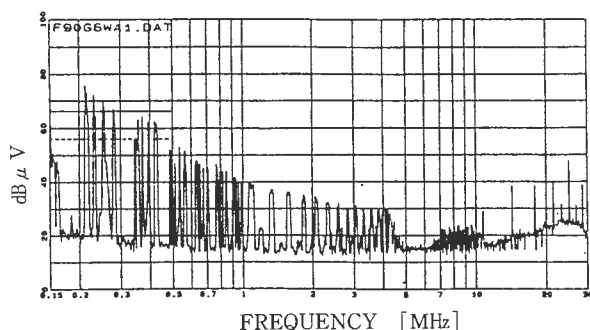


図-4 電源ライン用ノイズフィルターを挿入した場合のチャート

2-2. 放射電界強度について

EUTで発生したノイズの中で、電波となって空間に放射され他の機器にとって障害電磁波となるノイズについては電波暗室内にて測定する。規定場所に設置されたターンテーブル上にEUTを乗せ、周波数帯域にあったアンテナを規定された距離をおいて設置して放射電界強度を測定する。当センターに設置されているシステムは3m法に準拠しておりEUTとアンテナ間の距離が3mとして測定する。ターンテーブルは、360度回転してEUTの全周の放射電界強度を測定して最大値をその電界強度とする。

スイッチング電源と位相制御型電力調節器を接続し、白熱球については10, 20, 40, 60Wを使用し、点弧位相角も0, 30, 90°……,と変更して測定したが差は見られず白熱球と点弧位相角による妨害電力への影響は殆ど無いことがわかった。図-5はスイッチング電源と位相制御型電力調節器のみを持続して測定したものである。図においてスペクトラムが明確に観測できる100～200MHzの周波数帯でピーク周波数を順に読みとり周波数差を計算した結果を表-2に示す。周波数差の平均は3.58MHzでクロック発振器の周波数に一致しておりこのスペクトラムはクロック発振器とそのバイナリィ・カウンタによる分周信号の高調波が原因となっている。

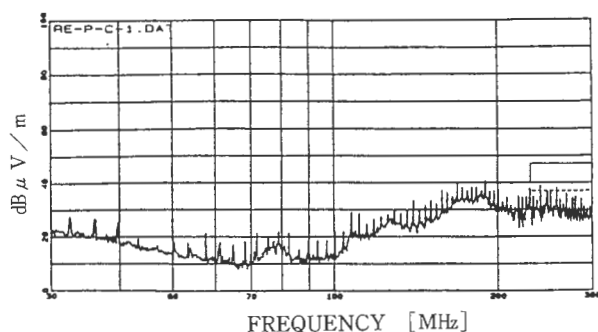


図-5 スイッチング電源と位相制御型電力調節器のみの電界強度

電界強度に影響を与えた要素として白熱球までの接続ワイヤーの配置がある。図-6は接続ワイヤーの配置を変えた場合の電界強度である。図-5に比べ50～90MHzにかけて10dB μ V/m程レベルが上がっている。これはクロック発振器の高調波が白熱電球のワイヤーに乗り、ワイヤーが放射アンテナの役割をしている⁶⁾ものと思われる。

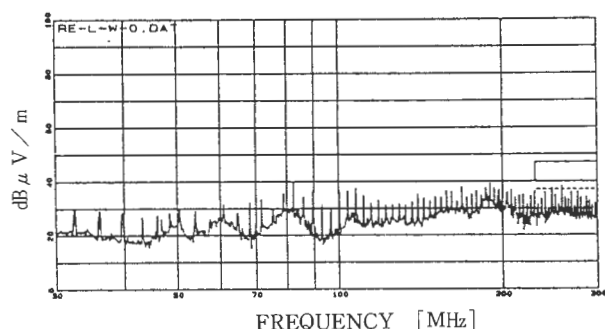


図-6 白熱電球のワイヤーの張り方を変えた場合の電界強度

さて放射妨害電磁波の防止対策としては、ノイズ源の全周囲を金属板で覆えばその電界波は殆ど遮断できる（磁界波は困難である）ことが知られているが部分的なシールドと磁性体シートの組み合わせにより全周囲をシールドしなくても効果が得られる⁷⁾。この測定では金属ボックスでシールド効果を確認した。スイッチング電源と電力調節器をボックス内へ入れて測定した。結果を図-7に示す。シールド効果が良く最大ピークでも規格に対し10dB μ V/mの余裕がある。

3. 結 言

EUTとして自作した位相制御型電力調節器を取り

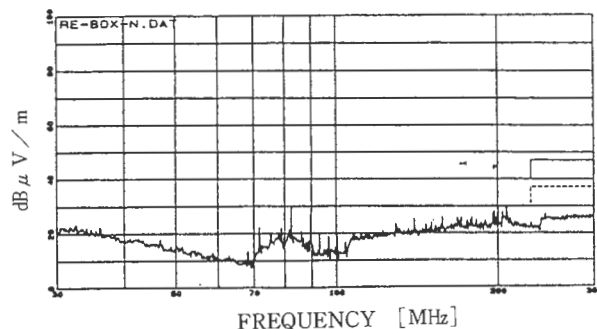


図-7 金属ボックスでシールドを施した場合の電界強度

上げ、センターに導入されたEMC測定システムを使って、EUTの電源端子雑音と放射妨害電磁波の測定を行い、スペクトラム・アナライザーで周波数解析し、両ノイズの原因分析を行なった。電源端子雑音については低い周波数から順に白熱電球の点弧、スイッチング電源、クロック発振器に原因があった。白熱電球ではフォト・トライアックカプラの点弧位相角、すなわち点弧時のステップ電圧の大きさによって、ノイズレベルが大きく変動した。またこれらのノイズに対し2種類の電源ライン用ノイズフィルターを挿入し、その効果を確認した。放射妨害電磁波については白熱電球の点弧やスイッチング電源には関係なく、クロック発振器のみに原因した空間放射ノイズがあった。ただしワイヤーの張り方によってノイズレベルが大きく変わることも分かった。またノイズ防止対策として金属ボックスによるシールドを施し、その効果についても確認した。

参考文献

- 1) 環境電磁工学の基礎, 赤尾保男, 電子情報通信学会
- 2) 電磁妨害と防止対策, 荒木庸夫, 東京電機大学出版局
- 3) こうすれば防げるノイズ防止の④作戦, 電気書院編集部, 電気書院
- 4) ノイズによる誤動作と対策, 酒井洋, 森武昭, 大矢征, 日刊工業新聞社
- 5) TDKのノイズ対策部品と世界のノイズ規格, TDK(株), オーム社
- 6) O. Wada, H. Sano, et al.: "Power-Sum Estimation of Electromagnetic Noise Radiated from High-Speed CMOS Printed Circuit Boards", IEICE Trans. Commun., Vol. E75-B, No.3(1992)
- 7) 畠山, 澤渡: "磁性体シートによるスイッチング電源筐体の電磁遮へい", 電子情報通信学会論文誌 Vol. J 75-B-II No.1(1992)

メリヤス編み針の寸法検査選別装置に関する研究開発

新山茂利* 前田裕司* 林健太郎* 那須一雄**

要 旨

産官共同研究事業の1テーマとして、県内メリヤス編み針の製造メーカーと共に編み針の寸法検査選別装置の開発を行ったので、その成果を中間報告する。まずシステムの概要とメカニズムの動作説明を述べ、メカニズム駆動を行うシーケンサー制御部と画像計測・合否判定を行うコンピュータとのハンドシェイクを説明する。次に画像処理を行うために使用したフレームメモリの構成とコンピュータからのアクセス法、及び編み針の寸法計測を行うに当たって今回新たに開発した各種のアルゴリズムを詳述する。また本装置の性能評価のために光学式精密投影機による測長との相関性を検討し、最後に結論と今後の研究開発課題を述べる。

1. 緒 言

現在、メリヤス編み針の製造メーカーにおける出荷時の検査工程においては、大抵人手による目視全数検査と手作業選別が行なわれている。しかし検査員の違いによる検査結果のばらつきが多く自社製品の信頼性向上のため、あるいは設計や管理部門から編み針品質評価のため、自動検査選別装置の開発が切望されていた。

本報告では、画像処理技術を用いたメリヤス編み針の自動検査選別装置を、県内編み針製造メーカーと共同開発した中間結果を報告する。本装置は被測定編み針の送り機構および選別機構とそれらの動作を制御するシーケンサー並びに画像撮影部とパーソナルコンピュータによる画像処理ソフトウェアで構成されている。開発に当たっては製造工程へ組み込み可能な実働タイプの検査選別装置を前提とし、メカニズムと駆動シーケンスプログラムは共同開発企業が担当した。画像処理部としてパーソナルコンピュータに装着できる比較的安価な市販画像入力ボードとCCDカメラで構成した。

2. システムの概要

被検査針は供給部の底から一本ずつ取り出され移動用ドラムに刻まれた縦溝に挿入される。モーター駆動によりドラムを90度回転させた後、針は前方に突き出されてフック部がカメラ視野内にセットされる。撮影が済むとドラムの元の位置に引き戻され、ドラムをさらに90度回転させ選別機構である針昇降部に送られる。撮影後コンピュータから送られてきたクラス選別信号を基に多段式のストッカーの一つが選ばれ、その位置

まで針を載せた昇降部が移動し、選別された針はそのストッカーに蓄積される。針の送りや選別等のメカニカルな動作の制御は市販のシーケンサーで行った。装置の概要を図-1に示す。

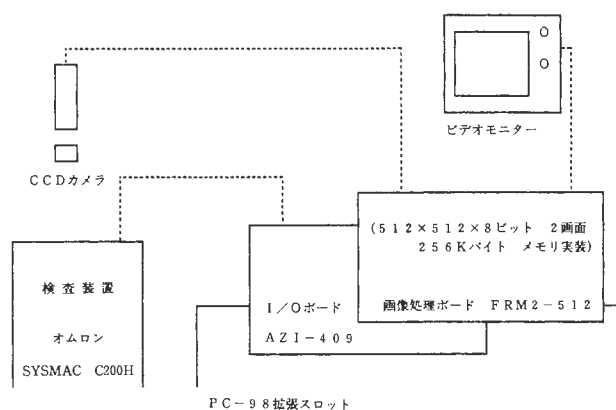


図-1 装置の概要

次に画像処理を行なうコンピュータと選別機構等のメカニカルな動作の制御を行なうシーケンサーとの同期方式として、針のフック部がカメラ視野に入った事をコンピュータ側に知らせる針セット信号線、及び画像処理が終了し選別信号を出力した事をシーケンサー側に知らせる計測終了信号線の2本で行なった。また計測した針のクラスをシーケンサー側に知らせる選別信号は4本用意した。コンピュータとシーケンサーとのハンドシェイクタイミングチャートを図-2に示す。

3. 検査方法

カメラ視野内にセットされた被検査針は市販の実体顕微鏡で拡大されその映像をCCDカメラで撮影される。その映像はパーソナルコンピュータに装着された画像入力ボードに取り込まれ、A/D変換された後、

* 研究開発部 ** 福原ニードル(株)

P10 (出力) 計測完了信号
P20 (入力) 針セット信号

ポート # P 0	Add.	0 0 D 8	下位 4 ビット	選別信号出力
# P 1	Add.	0 0 D A	下位 1 ビット	計測完了信号出力
# P 2	Add.	0 0 D C	下位 1 ビット	針セット信号入力

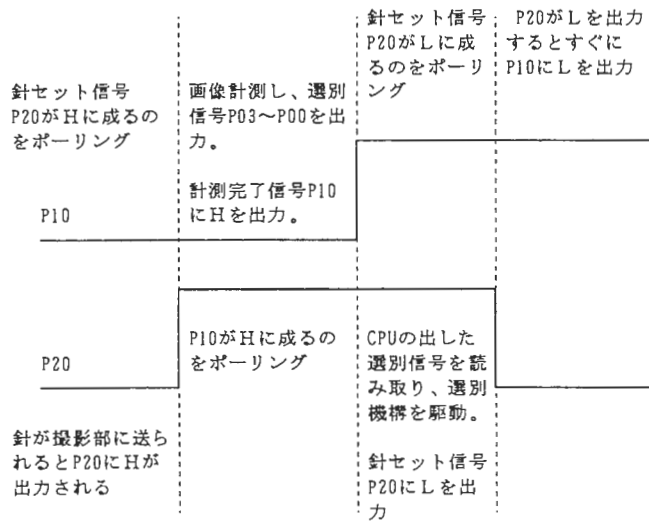


図-2 ハンドシェイクタイミングチャート

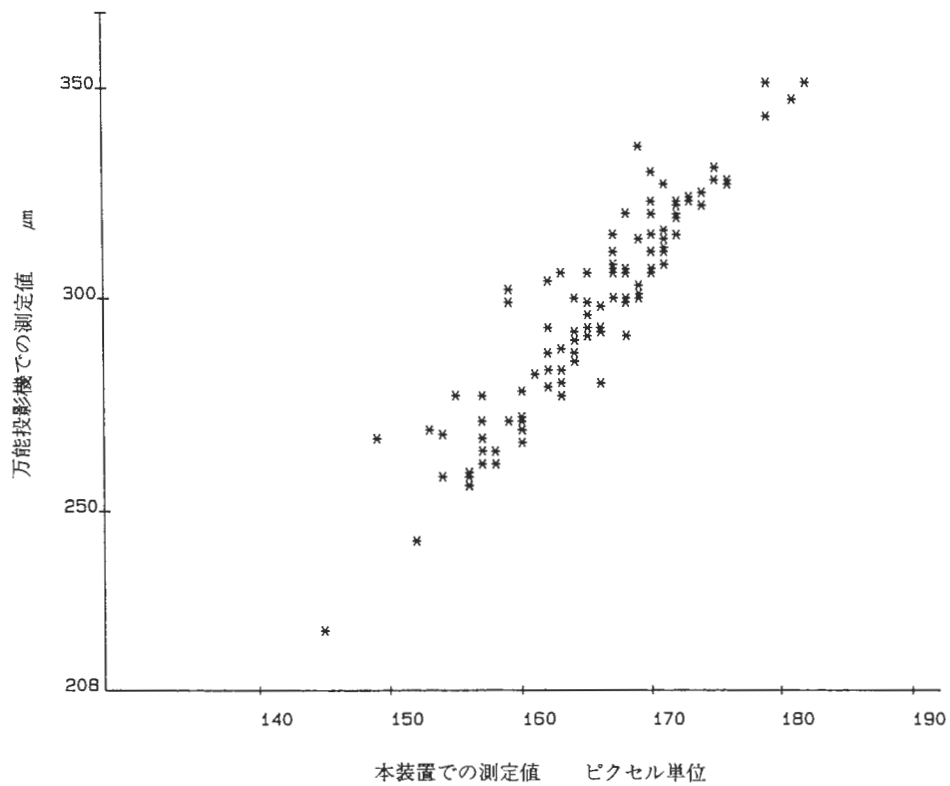


図-3 計測値の相関図

画像処理ボード上のフレームメモリに画像データとして記録される。画像入力ボードには512×512画素×8ビットの画面2枚分に相当する512 Kバイトのメモリが搭載されていて、I/Oバンク切り替え方式でコンピュータのメモリアドレスにマッピングされている。1画素当りの階調は8ビットで0～255の値をとり、画像の明るい部分は高い階調値を、暗い部分は低い階調値をとる。1画面256 Kバイトのメモリを4分割し、64 Kバイトを1バンクとしてバンク切り替えにより256 Kバイトの画像データを参照し画像処理を行なう。各種画像処理手法¹⁾によって編み針フック部分の計測基準点を探索し、そのアドレス差から寸法を割り出し、他の各種の条件を加えて合否判定及びクラス選択をし結果を選別部に送る。なお、形状測定であるため照明は外乱光の影響の少ない透過型を採用した。

画像情報はビデオ画面の左の画素から右画素へまた上から下のへと順番に連続してメモリに格納されている。測定点の探索は針の送りや選別等のメカニズムまたカメラの取り付け方向等に依存するが、画面の左から右へまた上から下のへと探索するようにC言語^{2),3),4)}を使用してプログラム開発した。

4. 装置の性能評価

編み針約50本を本装置と、センターの精密測定室に設置されている光学式万能投影機とにより針幅の寸法を測長し、その結果の相関図を図-3に示す。

X軸は本装置での測定値で数値はピクセル単位、Y

軸は万能投影機での測定値で数値はミクロン単位であるがスケールは同一に成るよう換算を行っている。

5. 考 察

図-3よりかなり高い相関性が認められるが、万能投影機での測定値の方が本装置の測定結果に比べ幾分高い値を示す。これは針をカメラ視野内に入れるための送り出し機構が専用のジグの形態をとるためであり、投影機への編み針のセットの形態が異なるためである。しかし実際に針を編機に装着された状態は本装置での測定状態に近いと、より現実の使用に即した測定方式であると思われる。

今後の開発課題として供給部より針を1本ずつカメラ撮影視野部に送り出す機構とクラス分けされた針をストックの一つに格納するための運搬機構の改良が必要である。また画像計測において仮定したいくつかの条件の評価を行なうための評価ツールの作成及び、計測にあたっての支援ユーティリティの充実が必要である。

参考文献

- 1) 安居院猛：中嶋正之：画像工学の基礎，昭晃堂
- 2) 石田晴久：プログラミング言語C，共立出版 1981
- 3) 河西朝雄：Microsoft C 初級プログラミング入門，技術評論社 平成元年
- 4) 河西朝雄：Microsoft C 実践級プログラミング入門，技術評論社 平成元年

- 41 -

次元形状が完全に表現されているから、活用範囲が広い。ソリッドモデルの仮想3次元空間における位置が定義されたものがアセンブリモデルである。

ソリッドモデルを製品開発に活用する事例としては、共通のエンジニアリングデータベースを構築して、各プロセスで同時活用することで、コンカレントエンジニアリングを実現するシステムがある⁽²⁾ (図1参照)。コンカレントエンジニアリングとは、概念設計、詳細設計、解析、試作・実験、製造のプロセスを統合化し、製品開発を効率化する概念である。

本報告のアセンブリ設計は、概念設計における装置全体の形状設計である。設計者は、ソリッドモデル化した部品を、コンピュータ内の仮想3次元空間で組み立てる。これは2次元での組立図作成に比べて容易であり、視覚的に分かりやすいので設計ミスが少ない。また、アセンブリモデルで十分に検討されることによって、各ソリッドモデルからの部品設計や詳細設計は円滑化される。さらに、開発推進者は、アセンブリモデルが完成予想図として高品位であるから、意志決定が容易にできる。

このように、ソリッドモデルを用いたアセンブリ設計は形状設計の完成度が高いため、設計方法によっては、必要な形状設計の大半が消化できる。たとえば、自動化装置を開発する設計では、市販部品やモジュールを効果的に組み込み、加工(設計)部品は少なくすると開発効率がよい⁽³⁾市販部品やモジュールのソリッドモデルは、細部が省略されていても不都合はない。ゆえに、これらを多用する機械装置の開発には3次元CADによるアセンブリ設計が効果的である。

3. 設計手順と設計例

3次元CADによるアセンブリ設計の前段階として、要求仕様の調査やラフスケッチ、市販モジュール部品の選定を行った。これらは、一般的に行われる設計手順である。以下に、今回3次元CADシステム上で行った手順について説明する。

①市販部品のソリッドモデル化

特徴的な形状、機能を表現している形状、外形寸法、取付け関係寸法などからモデリングする。

②加工部品のソリッドモデル化

シンプルな(加工の容易な)形状で仮設計し、モデリングする。

③アセンブリモデルの作成

機能に合わせて、仮想3次元空間で部品のソリッドモデルを組み立て、アセンブリモデルを作成する。

④フレーム類の設計

部品の取り付け方法や、調節範囲、剛性、全体のバランスなどを検討し、フレーム類を設計する。

⑤可動部分のチェック

可動部品を機構に合わせて移動させ、可動範囲と干渉をチェックする。

⑥加工部品の詳細設計

部品間の干渉や、組立状態、加工性をチェックし、追加設計する。

⑦アセンブリモデルのチェック

組立完成モデルの各部をチェックし、不具合箇所の手直しをする。

以下では、設計した2件のアセンブリモデル事例と、その機能について説明する。

写真1と図2はロボットコンクール用に設計したモデルである。支柱に沿って動く上下2個のスライダは、それぞれ減速機付モータのピニオンギヤと支柱のラックにより、上下動する。アームは平行クランクとスラ

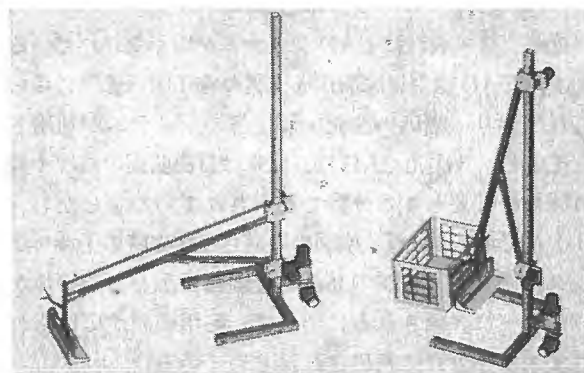


写真1 姿勢を変えたモデル

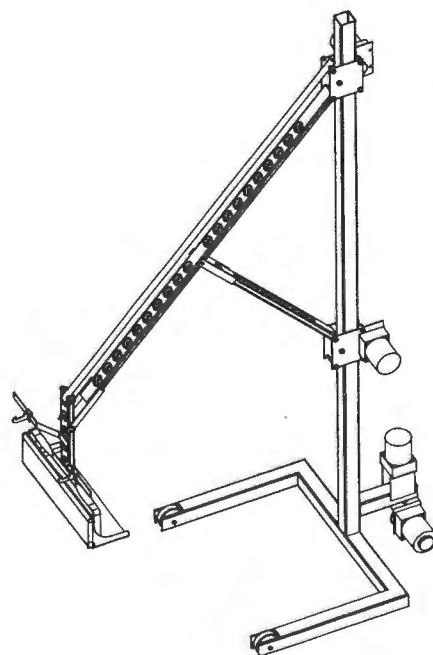


図2 プロッターによる出図

イダ-クランク機構で構成され、下側のスライダが固定状態の時、上側のスライダの上下垂直運動が、アーム先端の前後水平運動に変換される。上下のスライダを同時に上下動させると、アーム先端も上下動する。アーム先端にはフックとバケットが取り付けられ、バケットですくった物をコンテナに入れ、フックでコンテナを持ち上げ運搬することができる。写真1は、アームの姿勢を変えたモデルの影付けしていないシェーディング（陰影処理）画面である。図2はプロッターによる出図例であり、陰線処理が施されている。

写真2、3、4は、棚付台車からコンベアヘトレーを移載する装置のモデルである。トレーはエアシリンダのロッド先端に取り付けた真空パッドに吸着され引きよせられる。昇降テーブルは、リニアベアリングにガイドされ減速機付ブレーキモータで駆動されるローラチェーンを介して、位置決めされる。トレーは、昇降テーブル上面のベルトコンベアにより、目標のベルトコンベアへ送り出される。写真2と3は影付けなし、写真4は影付けを施したシェーディング画面である。

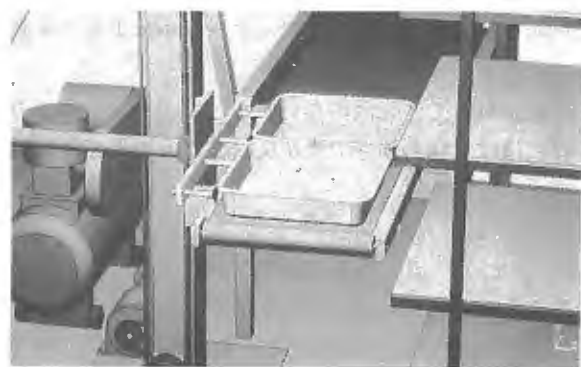


写真2 昇降テーブル部

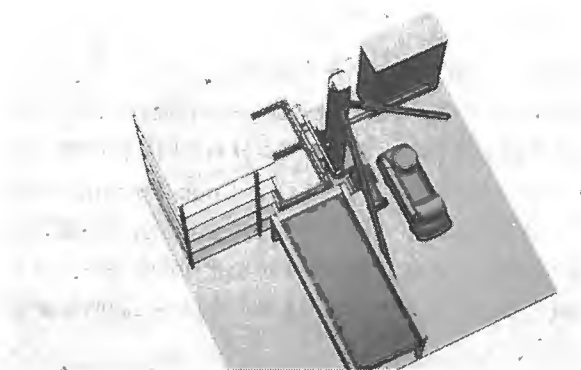


写真3 上方から見たモデル

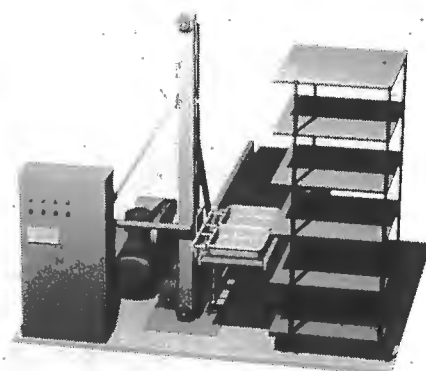


写真4 影付けしたモデル

4. まとめ

使用したシステムでは、データ量の増加に伴い、処理時間が長くなるため、データ量を意識したモデリングが必要であった。

しかし、アセンブリ設計における3次元CADの優位性は確認できた。今後、性能の向上や操作性、価格の改善がすすめば、アセンブリ設計は3次元化していくことが予想できる。その場合、製図規則の略図のように、規格化された機械要素の簡略モデルが必要である。また、部品の特徴をモデリングすれば、その部品に関する知識から機能を推測することも可能である。

現在、多種多様な伝動部品やメカトロモジュールなどが、汎用品として市販されている。これらを活用し、3次元CADを用いてアセンブリ設計を行えば、機械装置開発の効率化が達成できる。

この設計に使用したシステムは平成2年度に日本自転車振興会の補助により導入したシステムである。

参考文献

- (1)原田 衛 「使い勝手の改善を競う3次元CAD」、『日経メカニカル』、1993年1月25日号、P 26、SpecialReport
- (2)「機械設計自動化システム I- DEAS 紹介」富士通、1990
- (3)伊藤美光 「新しい機械設計法」、P 29、日刊工業新聞社、1991

テクスチャジェネレーターに関する研究

井口 信和*

要 旨

異方性反射モデルのパラメーターの一つである微小面の方向分析特性を実測から求めた。光沢の異なる二種類の人工大理石を試料として、表面粗さと光の反射率について計測を行った。表面粗さ測定の結果から微小面の法線方向の傾斜角を計算し、各傾斜角の割合すなわち面の方向分布特性を求めた。また、光の反射率の測定結果から、今回求めた面の方向分布特性の妥当性について検証した。

1. 緒 言

コンピュータグラフィックにおけるリアリティの研究は非常に進歩してきた。物体のリアルなイメージ生成のためには物体の形や動きとともに色・光沢の表現はたいへん重要な問題である。特に様々な素材の外観特徴を正確に表現することは製品シミュレーション作成において重要な課題となっている。

材質感の表現において、これまでに開発された代表的な技法として精密な反射モデルを用いた金属の表現、光線追跡法を用いた透明物体の表現などがある。これらの開発によって実物と見分けのつかないほどリアルなイメージが作られるようになってきた。現在、これらの研究をベースとして計算機に物体表面のテクスチャ（模様）を自動生成させるツールテクスチャジェネレーターの開発が進められている。計算機によってテクスチャを生成させるためには、いくつかのパラメータを含んだ生成手順が用いられる。この生成手順に含まれるパラメータをうまく組み合わせることによって物体表面の特徴の違いを表現している。しかし、このパラメータはよりリアルに見えることを目的に設定されていてそのパラメータ自体には物理的意味はなく、組み合わせは試行錯誤的に行われている。したがってこの方法によって作成された画像はリアルに見えるという以外に説明が難しくシミュレーションとして用いる時には信頼性に欠けることが問題とされている。

そこで、本研究では実際の人工大理石の表面粗さを計測し、光の反射モデルで用いるパラメータである面の方向分布特性を測定から求めた。また、光の反射率を測定し、この結果から面の方向分布特性の妥当性について検証した。

2. 異方性反射

金属や石の表面には特有の光沢やつやが見られる。同じ素材であっても表面の粗さの違いによって光沢やつやが異なっている。また、光源や視点の位置によっても見え方が異なる。これは、光沢やつやが表面の様々な方向を向いた微小面へ光があたってできるためである。このように光の散乱が表面の凹凸の分布によりある規則性をもって特有に反射パターンを示すものを異方性反射という。

これに対して、光沢のない紙などのようにすべての方向にはほぼ一様の強さで光が反射するものを拡散反射という。

3. 異方性反射モデル

異方性反射モデルは、表面を微小な面の集合と考える（Fig. 1）。光源の方向を L 、視線方向を V 、両者の二等分方向を H とすれば、正反射光は H 方向を向く微小面が反射した光である（Fig. 2）。反射光強度は H 方向を向く微小面の割合に比例する。この微小面の割合を微小面方向分布特性という（Fig. 3）。異方性反射モデルでは、微小面方向分布特性（関数）をパラメータとしている。

（長さ L は微小面の割合を示す）

Blinn のモデルでは、微小面の向きは面の法線ベクトルの方向を中心に、ガウシアン分布や回転楕円体状の分布をしていると仮定している。Cook-Torrance のモデルでは、微小面の分布関数に Beck-mann 分布関数を用いている。これらのモデルがなぜ有効なのかは、実験値とよく合うモデルであるという以外に説明が難しい。

本研究では実際の人工大理石の表面粗さを計測し、微小面の方向分布特性（関数）を測定から求めた。

* 研究開発部

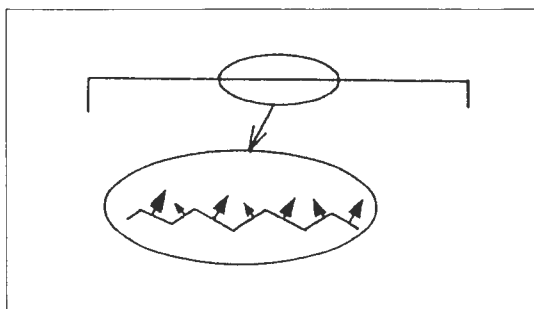


Fig.1

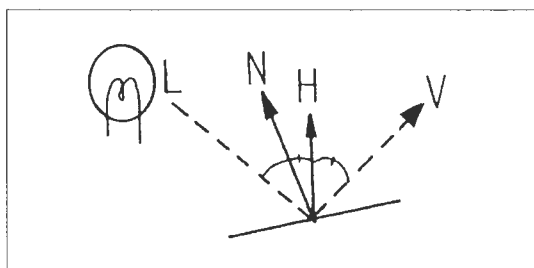


Fig.2

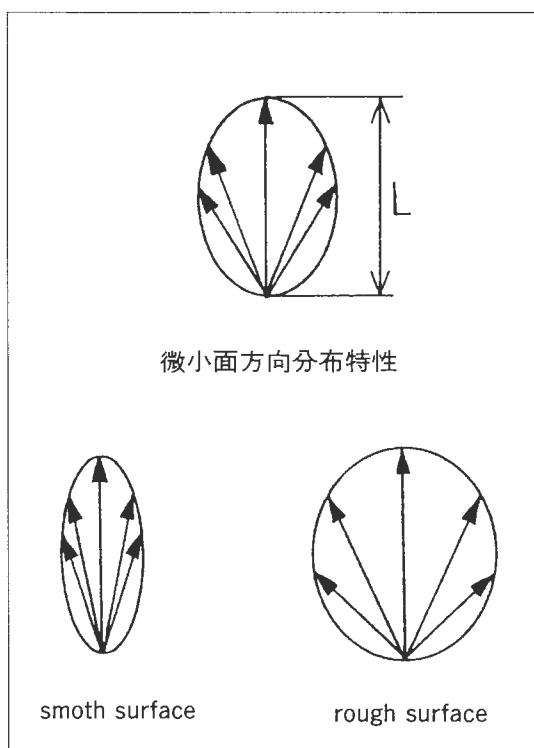


Fig.3

4. 測定

試料として人工大理石を用いる。人工大理石は、樹脂を押し型に入れ圧力と熱によって成形を行う。表面には質感を上げるために細かい凹凸がつけられている。この凹凸の状態、すなわち表面粗さの違いによって光の反射に特有のパターンが現れる。光の反射のパターン（光沢）の異なる二種類の人工大理石についてその表面粗さと光の反射率を測定した。

4. 1 表面粗さ測定

人工大理石の表面粗さを、表面粗さ測定器を用いて測定した。一種類の試料につき直交する二方向の表面粗さを測定した。

表面粗さ測定器は、被測定物の表面の粗さを二次元および三次元で測定し、豊富な測定曲線から多種のパラメータを解析する測定器である。検出器を非接触検出器に交換することで、同じシステムを使って、軟らかい材質や傷を嫌う超精密仕上面を非接触で測定できる。

メーカー：(株) ミットヨ

形 式：CS-701/3 DF

測定条件：測定長さ=0.8mm

分解能 =80 μ m

4. 2 反射率測定

試料表面の光の反射率を測定した。測定方向は表面粗さ測定と同じ方向とし、一種類の試料につき二方向の光の反射率を測定した。

測定器（カラーコンピュータ）

メーカー：スガ試験機株式会社

形 式：SM-2

測定条件：光沢度角度=60°

5. 測定結果

5. 1 表面粗さ

表面粗さ測定結果の一例を Fig. 4 に示す。この測定結果から、粗さのパラメータを計算した結果を Table 1 に示す。

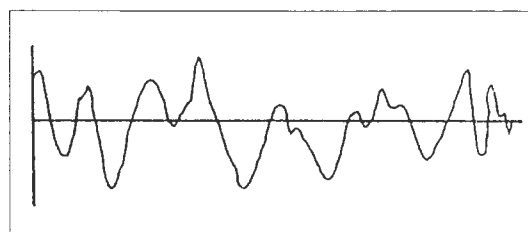


Fig.4

Table 1

	A 1	A 2	B 1	B 2
Ry	1.920	0.795	2.820	3.120

5. 2 反射率

反射率測定の結果を Table 2 に示す。

Table 2

	A 1	A 2	B 1	B 2
反射率	8.8	21.3	3.2	3.1

6. 微小面の方向分布特性

表面粗さ測定の結果から微小面の方向分布特性を求める。表面粗さ測定データを微小な区間 ($1 \mu m$) に分割し、各区間の法線の傾き (傾斜角) を計算する。水平面の法線の傾きを 0° とする。各傾斜角の存在率を求め、傾斜角分布図 (Fig. 5~ Fig. 8) に示す。傾斜角 0° の微小面の存在率 (%) を Table 3 に示す。

Table 3

	A 1	A 2	B 1	B 2
存在率	7.4	26.0	6.1	6.0

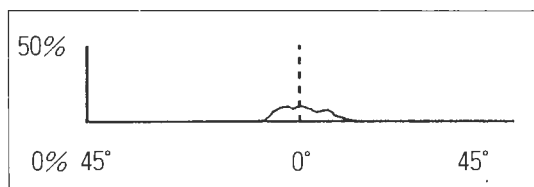


Fig.5

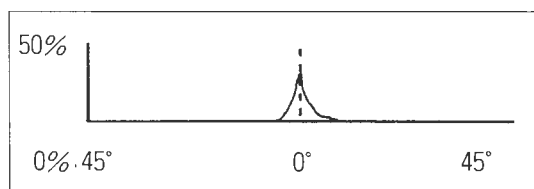


Fig.6

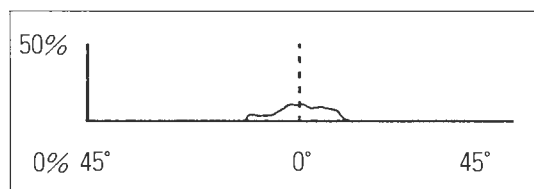


Fig.7

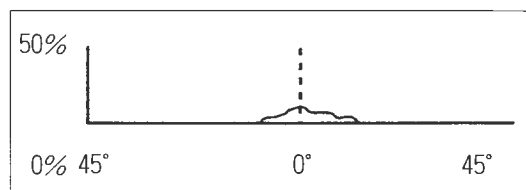


Fig.8

7. 考察およびまとめ

表面粗さ測定と反射率測定の結果から、

1. 傾斜角 0° の存在率が高い面は反射率が高い。
2. 傾斜角 0° の存在率が低い面は反射率が低い。

ことが確認された。このことにより、表面粗さ測定データから計算した微小面方向分布特性を異方性反射モデルのパラメータとして用いることができ、実測からパラメータの設定が可能であると考える。

今後は、このパラメータを用い表示をおこない本手法の有効性について確認したい。

参考文献

1. T.Yaduda, "A Shading Model for Cloth Objects", IEEE CG & A, Vol. 12, No. 6, Nov. 1992, pp. 15-24.
2. S.Westin, "Predicting Reflectance Functions from Complex Surfaces", Computer Graphics (Proc.Siggraph), Vol. 26, No. 2, July 1992, pp. 255-264.
3. 村上一彦、安田孝美、横井茂樹、鳥脇純一郎、稲垣勝彦、「布地の光反射モデルに関する実験的検討」、情報処理学会グラフィックスとCAD研究会、50-8, 1991.
4. G.Turk, "Generating Texture on Arbitrary Surfaces Using Reaction Diffusion, Computer Graphics, Vol. 25, No. 4, 1991, pp. 289-298.
5. 安田孝美、横井茂樹、鳥脇純一郎、鶴岡信治、三宅康治、「透明物体のための改良光線追跡法」、情報処理学会論文誌、Vol. 25, No. 6, pp 953-959, 1984.
6. 安田孝美、横井茂樹、鶴岡信治、三宅康治、「透明物体のための改良光線追跡法 (2)」、情報処理学会論文誌、Vol. 25, No. 6, pp 953-959, 1985.
7. 高木淳、横井茂樹、鶴岡信治、三宅康二、「異方性反射モデルに関する検討」、情報処理学会グラフィックスとCAD研究会、11-1、1983.

科学的思考を促進するIESの構想

石野久美子* 前田裕司* 岡本良作* 池田 満** 溝口理一郎**

要 旨

学習者は教育を受ける以前に直観的理解を行っている。これは、日常生活における経験や既に学習した内容に基盤を置くものであると考えられる。科学的思考をこの自分自身の直観的理解を自覚し、認識している世界モデルを拡張する中で科学法則を理解し、概念を形成するものであると定義する。この科学的思考は、知覚の拡張、世界の対比、視点の移動によって促進されると考えられる。

それ故、以上で述べた科学的思考を促進するための知的教育システム（Intelligent Education System）の構想について述べる。対象領域は、意味的に豊かな定式化された領域である物理学の領域を扱う。

1. 緒 言

ITS（Intelligent Tutoring System）の研究は人間の思考能力をその状況に応じて促進することを重要な目的の一つとしている。人間の思考には、科学的思考、情緒的思考などいろいろなパターンが考えられる。この中で、科学的思考の促進について考察する。科学的思考に関しては、システムが計算値のセットから科学法則を発見するBACON¹⁾、実験の構成から科学法則の発見までのモデル化を試みたSTERN²⁾などが存在する。

我々は、人間の科学的思考について、直観的理解から科学法則の理解に至る過程とその支援について考察し、そのためのIES（Intelligent Education System）の構想について述べる。

2. 直観的世界モデルと理解

学習者は教育を受ける以前に直観的理解を行っている³⁾⁴⁾⁵⁾。これは日常生活や以前に学んだ教育内容に基盤を置くものであると考えられる。

直観的理解には以下のようなものが存在する。

- ・物体は真下に落下する・軽いものはゆっくり落ちる
- ・面積の大きいものはゆっくり落ちる...

この直観的理解と科学法則の理解の隔たりは、学習者の直観的世界モデルを構成する要素が学習者自身によって認識されていないため、科学法則の成立している世界モデルと学習者の持っている世界モデルの差が認識できず学習者の持っている世界モデルの中で法則を導こうとすることや事実の誤認、概念の未分化によって起こると考えられる。

このため、学習者のもっている直観的世界モデル、

事実の誤認、概念を明確にさせることによって科学法則の理解が促進される。

3. 科学的思考の促進

科学的思考を促進するための教授モデルについて考察する。科学的思考は科学史を考察することにより図1のようにモデル化可能であると考えられる。

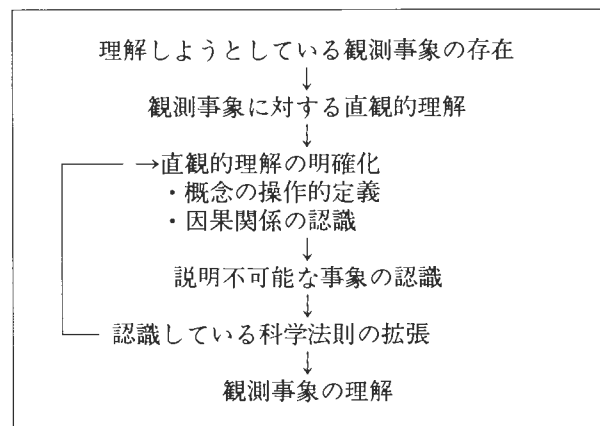


図1 科学的思考

次にこのような科学的思考を促進するためにどのような教授戦略を取り得るかについて考察した。この結果、教授モデルを図2のようにモデル化する。

このような教授モデルにおける学習の状況には次のものが考えられる。

- ・事象を理解するための環境を構成する状況
- ・事象を理解する状況
- ・事象の関係を考察する状況

そして以上の状況を構成し、動的に制御するための環境の要因としては以下のものが考えられる。

- ・世界を構成する要素

* 研究開発部 ** 大阪大学産業科学研究所

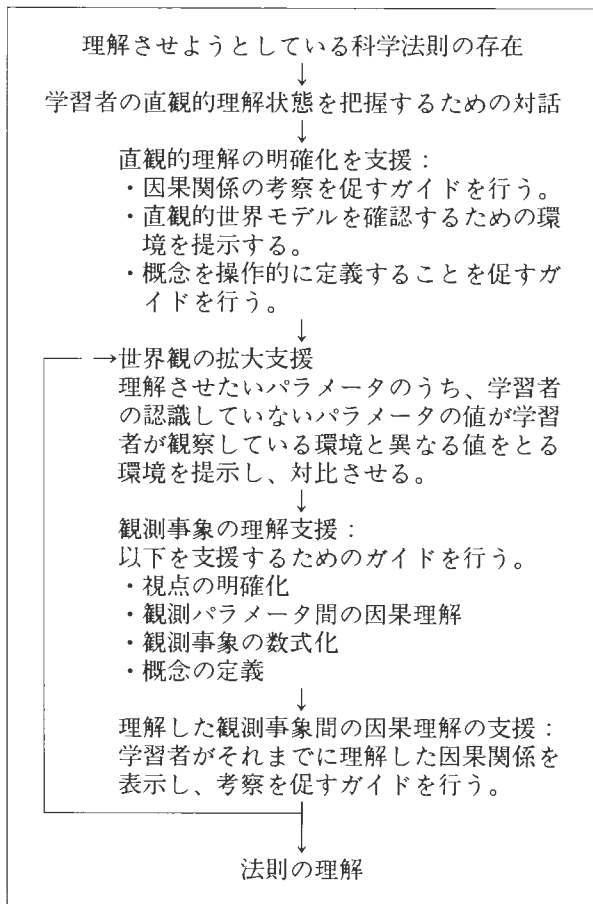


図2 科学的思考を促進するための教授モデル

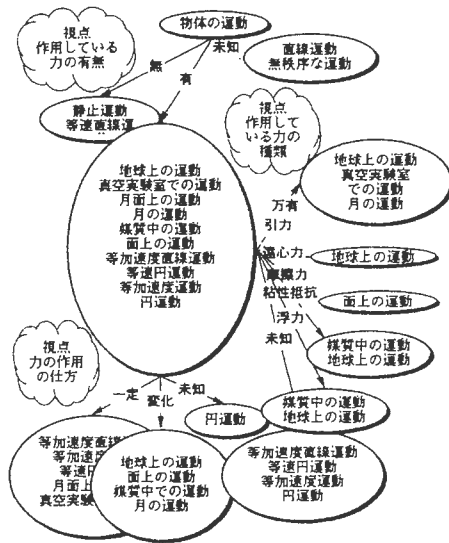


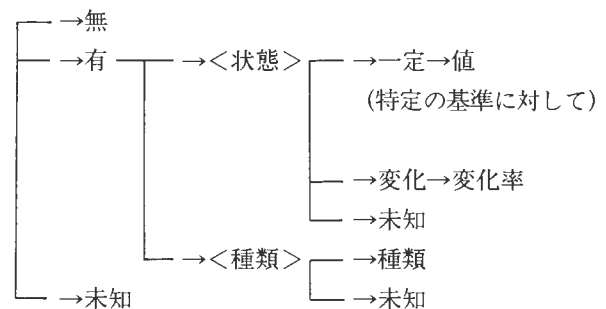
図3 物体の運動の種類と視点

- ・視点 ・媒質 ・働く力...
- ・道具の提示
 - ・概念に対応したもの ・知覚に対応したもの
- ・機能
 - ・異なる観測点から観察するための機能
 - ・異なるスケールで観察するための機能
 - ・異なる時間軸で観察するための機能
 - ・異なる世界及び状況を比較するための機能...

・ガイド（以下の目的で行う）

- ・目標の決定 ・目標の再認識 ・視点の決定
- ・物体や状況に対する具体性の調整 ・道具の選択
- ・観測事象と数式との関連づけ ・因果関係の考察
- ・数式と概念の関連づけ ・数式と概念の関連づけ

また、パラメータは、図3に示すようにその値の異なる事象の比較によって、視点が誘導され、認識され则认为。パラメータの値およびその構造を、次のように考える。



法則の理解のためには、それぞれの世界に存在する、その法則で理解させたいパラメータを認識しその因果関係を理解することが必要である。と同時にそれと同レベルのパラメータを認識し、これら2種類のパラメータ間の因果関係を理解することも必要となる。

これらのパラメータは、それぞれの世界に固有のものである。例えば、地球上で物体に働く万有引力は、物体間の距離が地球の半径に近似され、1物体の質量は地球の質量に固定される。これらのパラメータの制御により、物理概念の理解を支援する。パラメータは、学習者の直観的世界モデルを構成するパラメータ、学習者の認識しているパラメータ、教材知識に含まれる理解させたいパラメータやそれを類進させるためのパラメータによって決定する。

4. システムの構成

本システムは図4に示すように教材知識、教授モデル、教授戦略モジュール、対話管理モジュール、画像生成モジュール、学習者モデル、学習者モデルモジュールから構成される。このうち教材知識は科学的知識から構成する。学習者モデルは現時点の理解状態と学習履歴から構成する。また、教授戦略モジュールは環境合成モジュール、戦略知識ベース、環境プリミティブ、理解を困難にする要因から構成される。

学習者モデルモジュールは、学習者の応答から2章で述べた学習者の理解状態を推論し、モデル化を行う。図2の教授モデルを手続き的に記述した教授モデルは、教授戦略モジュールを制御することにより、学習者モデルと科学的知識から、3章の環境的要因知識ベース化した環境プリミティブを用いることによって、環境

を合成する。学習者はこの環境でアイコンなどを用いることによって自分自身の考えを確かめる実験をシステムからのガイドを受けながら行うことによって法則を理解する。

次に例として万有引力の法則の理解について順を追って述べる。予め、理解させたい科学的知識には、次の知識が存在するものとする。

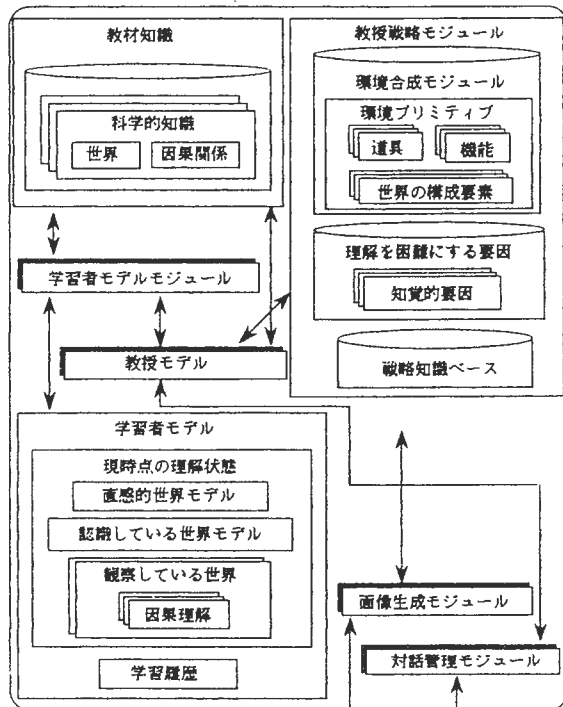


図4 システムの構成

- ・理解させたいパラメータ
 - ・物体Aと物体Bの間に働く万有引力： F_{AB}
 - ・物体Aの質量： m_A
 - ・物体Bの質量： m_B
 - ・物体Aと物体Bの距離： r_{AB}
- ・理解させたい因果関係
 - ・ $F_{AB} \propto 1/r_{AB}^2$
 - ・ $F_{AB} \propto m_A \cdot F_{AB} \propto m_B$

まず、教授モデルは、学習者の理解状態を推論するため対話管理モジュールを通して次のような対話をを行う³⁾。

システム：今2枚の同じ紙を持っています。1枚を丸め、もう1枚はそのままにしておきます。両方の紙を同時に手から離れたときこれらはどうなりますか？

学習者：丸めた紙の方がそのままの紙より先に落下する。

システム：物体はなぜ落下するのですか？また、なぜ丸めた方が先に落下するのですか？

学習者：物体は重量によって落下する、丸めた方の紙は重くなるため先に落下する。

システムはこの学習者の応答から学習者モデルモジュールによって図5に示すように科学的知識を用いることにより学習者の理解状態をモデル化する。

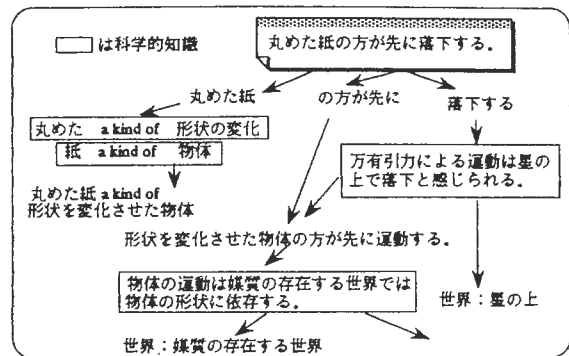


図5 学習者の直観的世界モデルの推論

システムはこれに応じて理解させたい科学的知識を学習者がすべて理解するまで適切な環境を提示する。この過程を通して学習者は科学的思考を促進すると考えられる。

5. おわりに

以上、科学的思考を促進するためのIESの基本構想について述べた。今後、より詳細人間の理解のメカニズムや教授戦略を考察するとともに、システムのメカニズムも詳細にモデル化し、システムをFITS⁶⁾をベースにして構築していく予定である。

参考文献

- 1) Langley et al., Scientific Discovery : Computational Explorations of the Creative process. Cambridge, Mass., MIT Press, 1987
- 2) Peter C-H. Cheng, Modelling Experiments in Scientific Discovery, 12TH INT. JOINT CONFERENCE on AI Aug. 1991 Vol. 2, 24-30
- 3) Reynoso, E. H. et al., The alternative frameworks presented by Mexican students and teachers concerning the free fall of bodies, INT. J. SCI. EDUC., VOL. 15, NO. 2, 127-138, 1993
- 4) Galili, i. et al., Motion implies force : where to expect vestiges fo the misconception ? INT. J. SCI. EDUC., VOL. 14, NO. 1, 63-81, 1992
- 5) Michael McCloskey et al., Intuitive Physics : The Straight-Down Belief and Its Origin, Journal of Experimental Psychology : Learning, Memory, and Cognition 1983, Vol. 9, No. 4, 636-649
- 6) 池田ら、ITSのための汎用フレームワークFITSの開発、電子情報通信学会論文誌, VOL. J75-A, NO. 2, 314-322, 1992

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—

田口義章*

要 旨

金属（一般構造用圧延鋼材）表面に原料（ホワイト・アルミナ）を使用してプラズマ溶射で皮膜を作成し、物理的性質、機械的性質について試験した結果、溶射皮膜の厚みは $160\mu\text{m}$ 、溶射皮膜の硬度（Hv）は700、溶射皮膜の表面粗さは最大高さ $39.16\mu\text{m}$ という結果が得られた。

1. 緒 言

溶射法は、表面被覆改質技術の中心的役割をなしており数十年の歴史を有する技術であり、処理の容易さ応用範囲の広さなどから近年、急速な発展を遂げて来ている¹⁾²⁾。

溶射技術は、その被覆された皮膜の特性（耐高温腐食、耐摩耗性、防錆、防食、電気絶縁性など）を生かして、ロケット、原子力機器、航空機、化学プラント、エレクトロニクス、橋梁などの各種構造物および製品などに導入され、その適用分野は拡大してきている。

なかでも、セラミックス溶射は、セラミックス自身の持つ耐熱性、耐摩耗性、耐食性、高機能性などの性質を材料表面に付与することができるため、その進展が特に注目されている³⁾⁴⁾⁵⁾。

当センターにおいては、金属の表面改質を行うために耐摩耗性、耐食性等の持つセラミックスを金属（SS材）表面に溶射したセラミックス皮膜について報告する。

2. 実験方法

2.1 原料

溶射原料は、ホワイト・アルミナ（日本ユテク^株製：メタセラム25010）を使用した。

2.2 材料

基材は、一般構造用圧延鋼材（SS41）で寸法は、 $5\text{mm}\times 50\text{mm}\times 80\text{mm}$ を使用した。

2.3 溶射

コンパクト・プラズマ装置（日本ユテク^株製）を使用して、表1に示すような溶射条件でセラミックス皮膜を作成した。

表1 溶射条件

項 目	
1. プラズマ条件 (1)材料 (2)圧力（MPa）	*36 ホワイト・アラシダム 0.4～0.5
2. 溶射機 (1)製造メーカー (2)粉末供給位置 (3)定格電力（kW） (4)粉末供給装置（方式）	日本ユテク ^株 外部 40 流動床式
3. 溶射条件 (1)プラズマガス（1次） 種類 圧力（MPa） 流量（l/hr） (2)プラズマガス（2次） 種類 圧力（MPa） 流量（l/hr） (3)入力エネルギー 電力（KVA） 電圧（V） (4)配置 距離（mm） 角度（°）	Ar 0.6 2500 H ₂ 0.6 450 26 65 100 90

2.4 評価試験

2.4.1 原料の粒度分布測定

試験に供したホワイト・アルミナ（Al₂O₃）原料を粉粒体原料測定装置（^株島津製作所製：SALD-1100）

* 研究開発部

で粒度分布を測定した。

2.4.2 表面粗さ測定

サーフテスト701（株三豊製作所製）を使用して、測定間隔：15mm、カットオフ値：0.8mmで、Ra（平均粗さ）、Rz（十点平均粗さ）、Ry（最大高さ）を求めた。

2.4.3 厚み測定

顕微鏡断面試験方法を用いて厚みを測定した。

2.4.4 硬度試験

マイ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 N で測定をした。

2.4.5 ヤング率測定

新素材特性評価装置（日本メカトロニクス製 MS - Fyme）を使用してヤング率を測定した。

3. 実験結果

3.1 粒度分布測定

溶射原料（ホワイト・アルミナ）の粒度分布の測定結果を図 1 に示す。

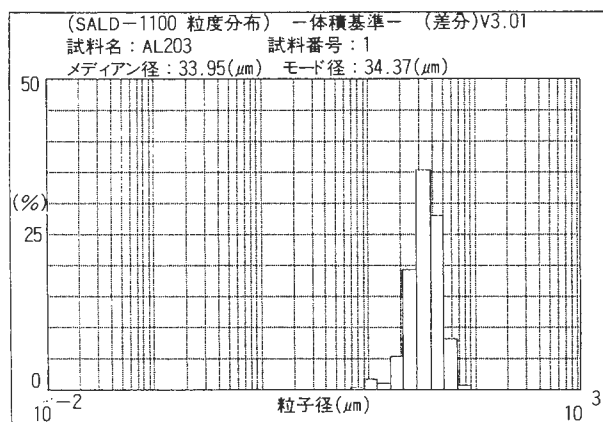


図 1 ホワイト・アルミナの粒度分布

3.2 表面粗さ測定

皮膜の表面粗さ結果を表 2 に示した。

表 2 表面粗さ

(単位：μm)

番号	Ra	Rz	Ry
1	6.51	22.59	39.16

この結果、Ra、Rz、Ryとも均一な粗さであった。

3.3 厚み測定

皮膜の厚み測定結果を図 2 に示した。

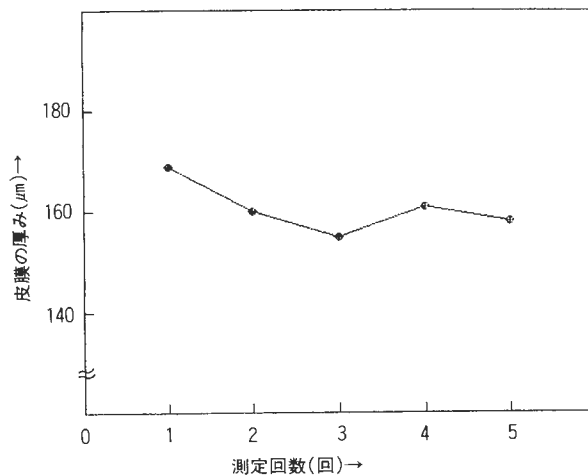


図 2 皮膜の厚み

皮膜の厚みは、手動溶射で行ったが160 μm前後と均一は皮膜が得られた。

3.4 硬度試験

皮膜の硬度測定結果を図 3 に示した。

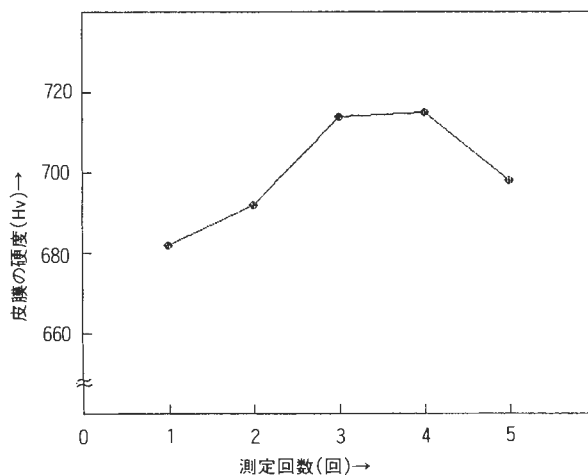


図 3 皮膜の硬度

皮膜の硬度結果は、溶射材料の同じ程度の HV 700 であった。

3.5 ヤング率測定

ヤング率測定結果は、表 3 に示した。

表 3 ヤング率測定結果

番号	測定値 (GPa)
1	263

ヤング率は、金属の値よりも溶射することにより263 GPaと高い値を示した。

4. おわりに

- 1) 皮膜の表面粗さは、全体的にはほぼ均一であり、 R_y は、皮膜厚みの $1/3$ 程度⁶⁾と言われているがそれ以上に細かい粗さであった。
 - 2) 皮膜の厚みは、手動溶射で行ったが厚みは均一に溶射されていた。
 - 3) 皮膜の硬さは、もとの溶射材料よりも硬くなるが測定した結果、同等の値であった。
 - 4) ヤング率は、金属単独の値(文献値⁷⁾: 195 GPa)よりも金属にセラミックスを溶射した材料の方が263 GPaと高い値を示した。
- 以上の結果から、この溶射条件で行った結果、硬度は低い値を示した以外は皮膜の粗さ、皮膜の厚み、ヤング率については良好な結果が得られた。
- 最後に、溶射を行うにあたり日本ユテック(株)の皆様方のご協力に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 丸尾大、上野和夫他
(株)化学工学学会セミナー
「最近の溶射技術とその応用」
- 2) 大森明、ESMMAP 第11回合同勉強会資料「厚膜表面改質における溶射技術の役割」
- 3) 竹田博光、セラミックコーティング
日刊工業新聞社
- 4) 荒田吉明、セラミックス溶射と応用
日刊工業新聞社
- 5) 光田章一、日本機械学会誌、第91巻、
1227~1231 (1988)
- 6) 溶射ハンドブック、日本溶射協会編
(株)新技術開発センター
- 7) 加藤誠軌他、ハイテク・セラミックス工学
(株)内田老鶴圃

ニューセラミックスの成形評価の研究(I 報)

田口義章* 澤田俊彦*

要 旨

構造用セラミックスは、耐摩耗性、切削性、高強度等の特性をもつため、耐摩耗材料、耐熱・耐食材料、切削工具、エンジン部品などの広い分野で使用されている。

本年度から、靱性、耐熱衝撃性が優れている窒化珪素粉末を使用して低コストで、これらの特性を満足できる材料を開発するため調査を開始した。

1. 結 言

従来のセラミックスは、主に天然に産する原料を用いて、陶磁器、ガラス等様々な形で発展して来たが、近年、焼結技術の進歩及び人工原料の使用により新しい分野への応用、開発が進められて来ている。

この中で、窒化珪素 (Si_3N_4) をはじめとする非酸化物セラミックスは高温材料としても注目されている。

構造用セラミックスの特性を充分発揮させるために最も重要なことは、粒径が小さく充分緻密であって、強度のバラツキが小さく均質で種々の欠陥が殆どない焼結体を作ることにある。

このためには、目的とする製品の形状、特性などに応じて、原料の選択から前処理、混合、成形、焼成、加工など製造の全プロセスを厳密に制御することにより、最終的に得られる製品の微構造を制御することが必要である。

本研究は、窒素化珪素 (Si_3N_4) を母体とした構造材セラミックスの開発をするために検討を開始した。

本報告は、窒素珪素 (Si_3N_4) について調査したので報告する。

2. 製造方法

窒化珪素は、 α 形と β 形があって、非常に類似した結晶構造をもっている。 α 形は低温形、 β 形は高温形であり、 1400°C 以上の熱により、非可逆的に β 形へ転移する。窒化珪素は融点がなく、約 1900°C で分解昇華する。

セラミックスは、高い機械的特性をもたらすためには、高温で熱処理をして高密度に焼き固めることが必要であるが窒化珪素などの非酸化物は一般的に共有結合性が強く、イオン結合性の強い酸化物に比べて、高密度な焼結体を得ることがむずかしい。

純粋な窒化珪素の焼結は困難で、酸化マグネシウム、アルミナ+酸化イットリウムを混じてホットプレスで行うとよく焼結できる。

3. 焼結方法

非酸化物セラミックスは難焼結セラミックスとも呼ばれ、焼結するのに非常に高温を要するとともに、様々な焼結手法が開発されている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。

表1にその原理と特徴を示す。

表1 窒化珪素の様々な焼結法

焼 結 法	焼 結 原 理	特 徴
反 応 焼 結	Si 粉末成形体を Ni で加熱し、Si を窒化しながら焼結する。	一般形状品、気孔率10~20% 寸法精度良好、低強度、密度低~中
常 圧 焼 結	焼結助剤を添加して、不活性雰囲気下1気圧で焼結する。	一般形状品、緻密質、低温高強度、 高温強度は低い
ホットプレス	MgO, Al_2O_3 , Y_2O_3 , などを焼結助剤として添加し、加圧しながら焼結する。	高密度、高強度、単純形状品、異方形
雰 囲 気 加 圧	焼成雰囲気 (N_2 など) を加圧して Si_3N_4 の分解を防ぎ焼結する。	一般形状品、高密度

* 研究開発部

4. 窒化珪素セラミックスの性質

4.1 熱的・機械的性質

セラミックスの優れた特性を活用するための第一歩は、その性質をできるだけ熟知することである。構造材セラミックスのように構造材料や部品としての用途

を目的とする場合には、熱的・機械的性質が重要である。

表2に窒化珪素の機械的性質、表3に窒化珪素の熱的性質を示す。

表2 窒化珪素の機械的性質

製 造 法	反応焼結	ホ ッ ト プ レ ス		常 圧 焼 結
助 剤		MgO	Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃
3点曲げ強さ (MPa)				
室 温	250	980	982	750
1000℃	230	840	950	630
1200℃	230	700	812	520
引張強さ (MPa)				
室 温	140	420	490	
ヤング率 (GPa)				
室 温	170	315	313	280
ビッカース硬度 (GPa)		17.0	18.5	16.0
破戒靱性 (MPam ^{1/2})	1.9	4.5	4.8	4.5

表3 窒化珪素の熱的性質

製 造 法	反応焼結	ホットプレス	常 圧 焼 結
助 剤		MgO	Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃
熱伝導度 (W/mK) 室温	9.6	46	27
熱膨張係数 (×10 ⁻⁶) /℃	3.0	3.3	3.3
耐熱衝撃性 ΔT ₁ (℃)	400	850	625

5. 評価方法

5.1 原料粉末の評価

セラミックスは出発物質である粉末を成形し、焼結を経てつくられる材料の一つである。

焼結過程では、加熱することによって粒子を構成している原子が粒子界面に移動してネックを形成し、粒子間に存在する気孔を除去しながら粒子どうしが収縮・緻密化する。この場合、大きな粒子は小さな粒子を吸収して粒成長することから、焼結粒子の形態は原料粉末粒子とは大きく異なる。しかし、原料粉末の特性はセラミックスの製造プロセス並びに焼結体の特性に大きな影響を与える。

微細な粉末に粗大な粒子が混入すると、粗大粒子が核となって異常粒成長や大きな気孔などの欠陥を生成する原因となる。また、形状が針状など異方性のある

粒子からなる粉末は成形密度が向上せず、大きな気孔を形成し、焼結後もその気孔が残存して焼結体特性を劣化させる原因となる。さらに、原料粉末に不純物が多く含有されると、焼結時に不純物が粒界に析出して異質物を形成するなど、粒界相の特性劣化がそのまま焼結体の特性劣化を引き起こす。

いずれにせよ、セラミックスの特性は、微細構造は大きく影響され、そして、その微細構造の形成は出発原料粉末の粒度、純度といった特性に影響される。

したがって、原料粉末の合成にあたっては、粉末特性の制御、管理がすべてであり、それに伴って粒度、比表面積などの評価が重要になってくる。

5.2 焼結体の評価

セラミックスは伸びが極めて小さい脆性材料である

ため、応力を緩和できないという本質的な性質をもっている。そのため、材料自体に期待されている事は、高靱性化であり、これを高精密かつ均質に仕上げることである。

窒化珪素等の高温構造材料として求められる評価項目は物理的、熱的、機械的性質など非常に多岐に及ぼす。その中で特に、引張強度あるいはそれに変わる曲げ強度、硬度、破壊靱性、耐摩耗性などが重要になってくる⁵⁾⁶⁾。

6. 応用分野

構造用セラミックスは、耐熱性、耐摩耗性、耐食性、耐薬品性などの優れた性質のほかに、軽量性、高弾性、低膨張性、電気絶縁性などの興味ある特性をもつため、表4に示すような広い分野で使用され、または実用化が進められている。

この中でも窒化珪素は、靱性と耐摩耗性の両者を兼ね備えた切削工具として炭化チタンを添加した窒化珪素や窒化珪素の表面に硬いアルミナを被覆したチップ等が開発されている⁷⁾。

表4 構造用セラミックスの応用分野

利用する特性	適 用 例
耐熱性を利用する用途	ガスタービンエンジン部品、ディーゼルエンジン部品、ローラー類、熱交換器
耐食・耐薬品性を利用する用途	溶融非鉄金属搬送ポンプ部品、浸漬ヒーター、流出ノズル、メカニカルシール、バルブ類
耐摩耗性を利用する用途	工具およびグイス類、ベアリングおよび軸受類、
軽量性を利用する用途	油圧機器の制御用バルブ、自動化装置部品
その他の特性を利用する用途	各種絶縁体、絶縁ローラー（電気絶縁性）、精密工作機器およびゲージ（高弾性、低膨張性）

7. おわりに

窒化珪素の硬度、高強度、高温材料としての将来の重点課題は、製造加工技術、高温での特性評価が挙げられる。

以上の調査を基にして、次回は窒化珪素に種々な原料粉末を添加をして高硬度、高強度材料の特性を生かすために低コストでできる材料を開発するために試験を実施する。

参考文献

- 1) ニューセラミックス, 板野久夫 パワー社
- 2) 構造用ファインセラミックス, 福長脩
(株)日本ファインセラミックス協会
- 3) 小田他, 日本セラミックス協会学術論文誌,
VOL 100, MaY, 714~719 (1992)
- 4) 小田他, 日本セラミックス協会学術論文誌,
VOL 100, August, 1032~1037 (1992)
- 5) エンジニアリングセラミックス, 柳田博明他
技報道出版株式会社
- 6) ファインセラミックスハンドブック
浜野健也 朝倉書店
- 7) セラミックス工学ハンドブック
(株)日本セラミックス協会編
技報道出版株式会社

セラミックス原料の調整法の研究(Ⅲ)

小畑俊嗣* 澤田俊彦*

要 旨

マグネシウム-アルミニウムスピネル原料粉体合成において、有機金属化合物のマグネシウムエトキシエトキシドと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によって、組成の異なる水酸化物混合粉体を合成し、これらの粉体を500, 700°Cでそれぞれ仮焼、スピネル原料粉体を得た。これらの原料粉体を、一軸加圧および静水圧等方加圧成形し、1500, 1700°Cで焼成した結果、高密度の焼結体を得た。

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、原料粉体の調整が、粉体の焼結性や、焼結体の特性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなり、種々の原料調整法の研究が精力的に進められている。

マグネシウム-アルミニウムスピネル (1) においても、無機硫酸塩を出発物質とする凍結乾燥加熱分解法¹⁾²⁾、硝酸塩を出発物質とする噴霧熱分解法³⁾、さらには水酸化物を出発物質とする水熱合成法⁴⁾等の原料粉体合成法が報告されている。

しかし、焼結添加材を加えない系での透光性スピネルの作成については、マグネシアとアルミナを原料とする反応ホットプレス法による報告⁵⁾がなされているだけである。

本研究においては、組成管理が容易で均一性の高い有機溶媒系の溶液法により、有機金属化合物を出発物質として、焼結性の良い微細で均一な (1) の原料粉体を合成することを目的とした。

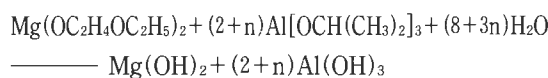
本報告では、(1) とアルミナの固溶体生成組成範囲の原料粉体の合成と、仮焼粉体の特性、及びそれらの焼結体の密度について報告する。

2. 実験方法

原料粉体の合成は、モル比 1 : 2, 1 : 2, 4, 1 : 3 の組成のマグネシウムエトキシエトキシド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を、それぞれトルエンに溶解した後、60°Cに加熱し、4倍当量の水を一度に加えて加水分解させ、水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムの共沈物 (2) を生成させ (式1)、脱水後溶媒を除去して

乾燥し、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、原料粉体とした。

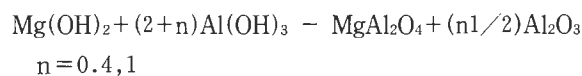
式 1



$n=0.4, 1$

このようにして合成した (2) の粉体を、電気炉を用いて大気雰囲気下で500°C及び700°Cでそれぞれ仮焼し (1) とアルミナ (3) の混合粉体を得た。

式 2



このようにして得られたそれぞれのスピネル粉体についてX線回折測定及び粒度分布測定を行った。

○X線回折分析

回転対陰極式X線回折装置 (リガク製 RINTI400) を用いて、管電圧50kV、管電流80mAで測定した。

○粒度分布の測定

レーザー回折式粒度分布測定装置 (島津製 SALD1000) により、水を分散溶媒として測定した。

これらの粉体のX線回折測定の結果、(1) の回折線が認められ2式の反応が起こっていることが確認されたが、(3) の回折線は認められなかった。なお、仮焼温度の高いものの方が結晶化が進んでいた。

表1に、それぞれの粉体の粒子特性を示す。

これらの原料粉体を、19.6KPa (200kgf/cm²) で一軸加圧成形し、さらにCIP装置により392KPa (4000kgf/cm²) で加圧後、昇温速度5°C/min、保持時間2時間で空気雰囲気中1500°C及び1700°Cでそれぞれ焼結した。

得られた成形体や焼結体について、見掛け密度と嵩密度を測定した。

* 研究開発部

○密度の測定

ヘリウムガスによる定容積膨張式密度測定装置（島津製 マルチボリュウム1305）により体積を測定し見

掛密度を求めた。

なお、焼結体については、水中重量法も併用した。結果を表2に示す。

表1 粉体の粒子特性

No	Composition	C. Temp/h	Max. Size	Min. Size	Mode. d.	Medi. d.
1	Mg : Al 1 : 2	500 / 2	59	< 1	16.44	15.69
2	"	700 / 2	59	< 1	13.61	11.54
3	Mg : Al 1 : 2.4	500 / 2	80	< 1	14.37	14.63
4	"	700 / 2	59	< 1	12.92	11.42
5	Mg : Al 1 : 3	500 / 2	80	< 1	15.76	15.46
6	"	700 / 2	43	< 1	13.87	12.15

C. Temp/h : Calcination Temperature (°C) / Keep Time (h) Heating Rate 5°C/min

Mode d. : Mode Diameter (μm) Med. d. : Medium Diameter (μm)

表2 成形体及び焼結体の密度

No	Composition	C. Temp/h	S. Temp/h	Be. Dens	A. Dens1.	A. Dens2.	Bu. Dens.	R. Dens.
1	Mg : Al 1 : 2	700 / 2	1700 / 2	3.042	3.208	3.494	3.493	97.46
2	"		1500 / 2	3.042	3.324	3.554	3.551	99.08
3	"	500 / 2	1700 / 2	2.697	3.246	3.548	3.522	98.27
4	"		1500 / 2	2.697	3.322	3.568	3.545	98.91
5	Mg : Al 1 : 2.4	700 / 2	1700 / 2	3.050	3.252	3.544	3.543	
6	"		1500 / 2	3.050	3.391	3.588	3.583	
7	"	500 / 2	1700 / 2	2.761	3.261	3.578	3.562	
8	"		1500 / 2	2.761	3.370	3.605	3.591	
9	Mg : Al 1 : 3	700 / 2	1700 / 2	2.997	3.246	3.541	3.540	
10	"		1500 / 2	2.997	3.445	3.588	3.583	
11	"	500 / 2	1700 / 2	2.689	3.301	3.574	3.563	
12	"		1500 / 2	2.689	3.357	3.603	3.586	

C. Temp/h : Calcination Temperature (°C) / Keep time (h) Heating Rate 5°C/min

S. Temp/h : Sintering Temperature (°C) / Keep time (h) Heating Rate 5°C/min

Be. Dens. : Before Sintering Apparent Density He Gas

A. Dens1 : After Sintering Apparent Density He Gas

A. Dens2 : After Sintering Apparent Density H₂O

Bu. Dens. : After Sintering Bulk Density H₂O

R. Dens. : Relative Density Bu. Dens. / 3.584 (%)

3. 結果及び考察

表1に示した粉体の粒子特性から次の事が考察できる。

粒子の大きさは、組成には影響されず、仮焼温度が700°Cの物が、500°Cの物より、メディアン径、モード径とも小さい値を示し、高温による粒子の焼き縮みが見られた。しかし、粒径は予想された値よりかなり大

きく、数個の一次粒子が凝集していると考えられる。

実際、見掛密度と比表面積から求めた値では全体にかなり小さな値を示した。

また、別に分級のための予備実験を行い、粒子の凝集はpH9.8程度では起こらないという結果を得ていたの、アンモニア水でpHを調節して測定を行ったが、純水中とほとんど変わらない値を得た。

このことから、この粉体は、測定時に分散溶媒中で凝集したのではなく、溶媒除去乾燥過程において一次粒子の集合凝集が起こったと考えられる。

表2に、それぞれの成形体と焼結品の密度を示したが、成形体の密度は、組成に関わらず、仮焼温度の高い原料粉体を用いた物の方が大きな値を示した。

これは、原料粉体そのものの密度が大きかったのと、粒子が小さかったためであると考えられる。

焼結体の見掛け密度においては、ヘリウムガスによる定容積誇式密度測定装置での値と、水中重量法による値が異なり、ガス置換の法が小さな値を示している。このことについては、ポアに浸入する粒子の大きさの差異で説明がつかず、今後の検討課題である。

焼結体の密度に体する焼結温度の影響は、組成に関わらず、水中重量法では1500℃焼結体が、1700℃焼結体より高い値を示した。すなわち、焼結体の見掛け密度については、焼結温度が高くなると密度が小さくなり、仮焼温度が高くなると密度が大きくなる傾向を示している。

嵩密度においては、仮焼温度の影響はまちまちであり、焼結温度が高くなると密度が小さくなる傾向を示している。

また、見掛け密度、嵩密度とも、マグネシウムとアルミニウムの出発原料組成1:2、4や1:3の、1中にアルミナが固溶状態となる組成の物の法が大きい値を示した。

相対密度においては、固溶体の真密度が未知である

ため、真密度を1の文献値である3.584として計算した。この値は、マグネシウムとアルミニウムの出発原料組成1:2の物については正当な値であるが、固溶状態となる組成のものについては、計算できなかった。

4. ま と め

今回報告した実験では、マグネシウム-アルミニウムスピネルや、アルミナを固溶したマグネシウム-アルミニウムスピネルの高密度な焼結体を作成ができた。

特に、マグネシウム:アルミニウム=1:2組成の常圧焼結において、凍結乾燥法や噴霧熱分解法により報告²⁾³⁾されている、相対密度97%を上回る結果を得た。しかし、常圧焼結では透光性は得られなかった。

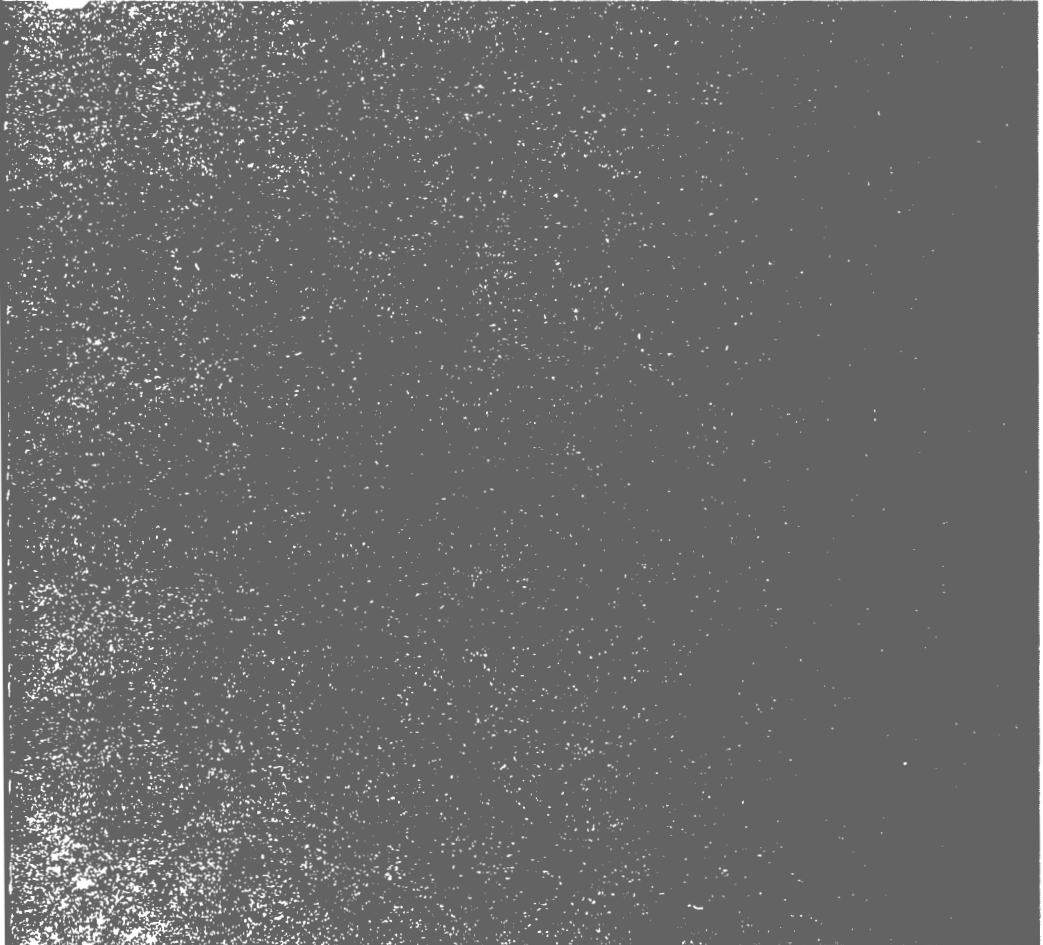
粉体の乾燥や、粉碎分球も含めた粉体合成と、その成形焼成法のより一層の検討が、課題として残った。

最後に、多大な助言をいただいた、名工試構造材料課の神崎課長をはじめとする皆様に感謝いたします。

また、本報告の実験に使用した設備機器類は、日本自転車振興会の補助を受け購入設置しました。

参考文献

- 1) 中川善兵衛, 他, 窯協, 91, 297-303 (1983)
- 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) J. G. M. BECHT, et al, Solid State Ionics, 32/33, 436-39 (1989)
- 5) 浜野健也, 他, 窯協, 85, 225-30 (1977)



ノート

皮革の風合い改善Ⅲ

(国際的に通用する皮革素材の研究開発)

—革の官能特性と化学組成及び機械的性質との関連性—

石原矩武* 元吉治雄*

1. はじめに

^{1),2)} 昨年度に引続き、38種の種々なタイプの牛革試料を、非常にソフトなグループ(SS)、ソフトなグループ(S)、ハードなグループ(H)、非常にハードなグループ(HH)に分類し、それぞれのグループから2種の革を選出し、計8枚を供試革とし、これらの供試革を一対比較法³⁾により5名の評価者によって官能評価を行い、化学組成と力学特性との相関性について検討した。

2. 試 験

官能特性は、柔軟性、腰・弾力性、ふくらみ、ぬめり感、銀面のしまり、そして銀面の平滑性について評価した。化学組成は、水分、全灰分、脂肪分、クロム含有量、無機物、皮質分、粗タンニン分、そしてpHをJIS K 6550に準じて測定した。力学特性については厚さ、引張強さ、引裂強さ、そして7kgf荷重時と切断時の伸びをJIS K 6550に、そして5mm高時の荷重と銀面割れ荷重、銀面割れ高さをJIS K 6548に準じて測定した。

3. 結 果

革のふくらみと化学組成間には、全ての項目において相関性が認められなかった。柔軟な革は全灰分とクロム含有量が多く、反対に腰・弾力性のある革は全灰分とクロム含有量が少ない。粗タンニン分の多い革は硬い方向に傾き、腰・弾力性が強くなる。しかし、銀のしまりや平滑性を高める傾向があった。今回の試験に供した革では、脂肪分と柔軟性、腰・弾力性との相関性は認められなかったが銀面の平滑性とは弱い相関性があり、革中の脂肪分が多いと銀面の平滑性は低下する傾向であった。

柔軟な革は引張強さ、引裂強さ、銀面割れ荷重等の強度を低下させ、革の低荷重時の伸びを増大させる傾向が強い。しかし、革の切断時あるいは銀面割れ高さ等過大な荷重を付加した時の伸び率とは相関性が認められ

ない。ぬめり感は革の表面のタッチの問題であり、力学特性との関連性も少ない。

4. まとめ

官能特性と化学組成の関連性ではふくらみの要素を除き、鞣工程の要因が大きく影響する。

柔軟性と腰・弾力性は革の強度及び伸びとの関連性が高い、しかし、革の伸びに関しては切断時の伸びなど絶対的な伸びよりも、低荷重時の伸びとの関連性が高く、これらの測定項目を更に追及することにより、より正確な評価を得ることができると判断する。

ぬめり感、銀面のしまりや平滑性は、力学特性との関連性が余りにも少なく、正しく評価するには、他の測定項目を検討しなければならない。

本事業には公設皮革試験研究機関及び日本皮革技術協会が協力した。詳細に付いては(社)日本皮革産業連合会から事業報告書として発表される。

文 献

- 1) 皮革の風合いの研究(I)報告書：日本皮革技術協会、(1991)
- 2) 皮革の風合いの研究(II)報告書：日本皮革技術協会、(1992)
- 3) 三浦 新他2名、工場における官能検査の進め方：(財)日本科学技術連盟、(1966)、p 168

* 皮革分場

皮革着色における調色・調液の合理化

—仕上げ工程における色合わせ精度確保の可能性—

大萩成男* 古田 茂* 堀端常隆**

1. はじめに

通常、皮革の着色プロセスは主染色である太鼓を用いる吸尽型バッチ染色(以下、染色)と、仕上げ工程で行われるスプレーガンを用いた1枚毎の表面塗装(以下、仕上げ)によって構成されている。この場合、前者の染色により目標色の近傍までの着色を行い、後段の仕上げによって色合わせを完了する。しかし、皮革の染色個体差や異なる処理バッチの混用などにより、仕上げ前ロット内にも色のばらつきが存在する。

本稿では、こうした染色後のロット内の色のばらつきの性格を着色の3属性として測定的に分析を行い、仕上げ工程における色合わせに対する有効な情報が得られる可能性について検討した。

なお、対象とした仕上げ革は「素上げ調」と呼ばれるもので、皮革本来の持ち味を残すため、透明性の高い色材を混入した薄い樹脂膜に塗装を行う手法が採用される。従って、染色工程によって発生した色ブレが残り易く色合わせが難しい。

2. 測 色

試料：測色対象は染色終了後の選別作業において同一ロットと判定された処理革(成牛革、靴・鞆用)をサンプルとした。

(グリーン80点、ブラウン51点)

測色：測色ポイントはJIS各試験試料採取部に準拠(ベリー部の背線沿い)

分光測色計(ミノルタCM-1000)

3. 結 果

得られた各試料群の測色値から着色の3属性(色濃度D*, 鮮明度Br、色相H)を求め平均値を計算し、これに最も近い試料を選択しロット内の平均試料とした。全試料について、平均試料との色の違いを先の3属性差の範囲毎に示すと図1のようになり、このことから次の点が明らかになる。

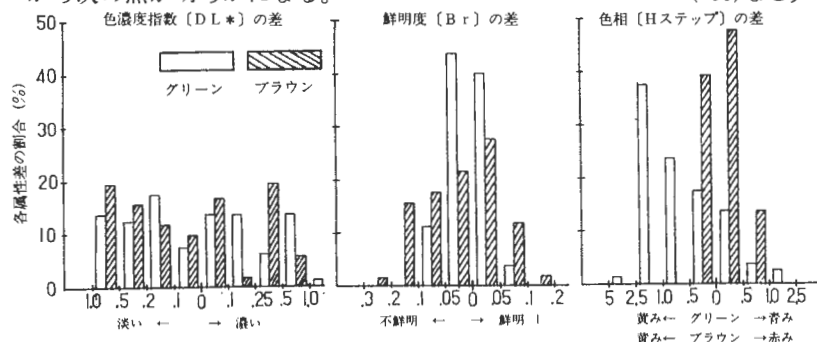


図1 各ロットにおける3属性のばらつき

ア) 両色共D*の差異の範囲が広い。この色濃度は、CIE L*a*b*表色系における明るさL*の大小ではなく、着色に使用する色材の量に関する属性値でもある。

イ) 鮮明度Brのばらつきはブラウンでは多少大きい、グリーンではほとんど無視できる。鮮明度は1種あるいは定まった混合比率で調色された色材の種類により、かなり一定した数値であるから、ばらつきの幅があまり大きいと修正する際に調色処方を複数用意しなければならない場合が生じる。

ウ) 色相差が比較的大きく特にグリーンでは顕著であるが、低彩度の色であることを考慮すれば実際の色差としては余り影響されない。

さらに、得られた測色値から色濃度指数DL* (色濃度値D*を1~10のスケールに対数圧縮した値)を求めマンセルクロマCとともに示すと、図2が得られる。グリーンについては、ほとんど等鮮明度線に沿った色濃度増減方向へのばらつきを示しており、通常仕上げ塗装による付与量の制御でロット内の色のばらつきを低減させ得る可能性を示している。

ブラウンでは、幾分鮮明度差に分散が見られ目標色が色濃度増加方向にあったとしても、染色終了段階でのばらつきは維持される可能性がある。この傾向は、クロームなめし素材の着色(青灰色)の影響を受け易い淡い色になるほど顕著になるものと予測される。

次段階として、本データと仕上げ後のばらつきおよび目標色との関係を分析していく予定である。

文 献

- 1) 皮革染色の色管理等：「日本皮革技術協会：平成元、2、3年度日本皮革連委託事業報告」
- 2) 色材着色の3属性：寺主らの報告【例えば、「色材色彩工学」('83、色染社)、色彩学会関西支部大会予稿集('87)、宝塚造芸大紀要('88)、コンパティック、No.6、

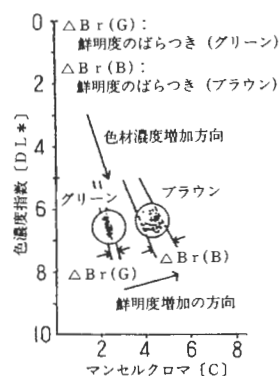


図2 各ロットの色濃度・鮮明度の広がり

リグノセルロースを含む高分子材料の開発研究

山口和三* 内田昌宏*

1. はじめに

木材はリグノセルロースと呼ばれるセルロース、ヘミセルロース及びリグニンの混合体からなり、不溶不融の物質として考えられてきたが、最近の研究により熱流動性を付加したり、溶液化することにより木質系高分子材料として利用できることが分かってきた。

リグノセルロースを含む種々の植物材料をポリエチレングリコール (PEG) に溶解して木質系ポリオールを調製し、イソシアネートと反応させて新規なポリウレタンを調製し、物性を測定した。

2. 実験

実験に用いた植物材料は木粉、樹皮、ウーロン茶抽出残渣、麦茶抽出残渣、ミカンジュース抽出残渣、もみから、やしの実、小麦でんぷん、さつまいもでんぷん、バレイショでんぷん、海藻等であった。これらの材料を粉碎機で粉碎後、ポリエチレングリコール (PEG, $M_w=400$) と高温高压法及び酸触媒法 (中温常圧法) を用いて溶液化し、木質系ポリオールを調製した。木質系ポリオールとジフェニールメタンジイソシアネート (MDI) を加えて攪拌後、120℃の熱プレスで12×12×0.5cmのシート状ウレタンを成形した。また、木質ポリオールとMDIの配合比を変化させて、シート状ウレタンを調製した。動的粘弾性はTAインスツルメント社のDMA測定装置で室温から200℃まで1.5℃/minで昇温した時の貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan \delta$ (損失弾性率/貯蔵弾性率) を共鳴周波数で測定した。

3. 結果及び考察

図1に高温高压法で木粉を液化して調製した木質ポリオールとMDIから調製した木質系ポリウレタンのDMA結果の一例を示す。

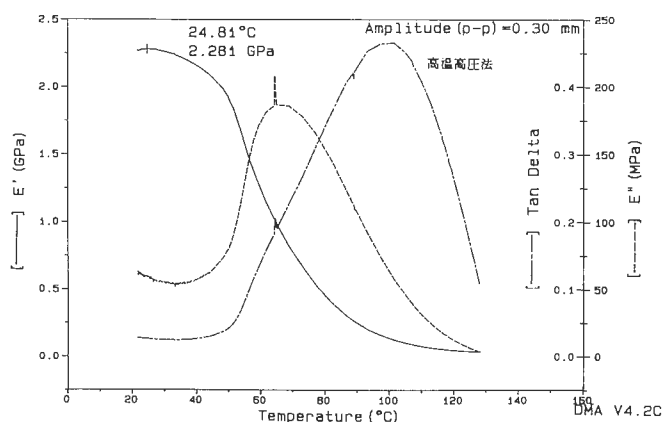


図1 木質ポリオールのDMA曲線

* 造形技術部

貯蔵弾性率は、室温 (約25℃) では約2.0 GPa程度の値を示している。しかしながら、温度の上昇と共に弾性率は減少の傾向にある。

図2に高温高压法、酸触媒法で調製した木質ポリウレタンとPEG400/MDI系ポリウレタンシート及び参考としてポリカーボネート (PC) の貯蔵弾性率—温度曲線を示す。

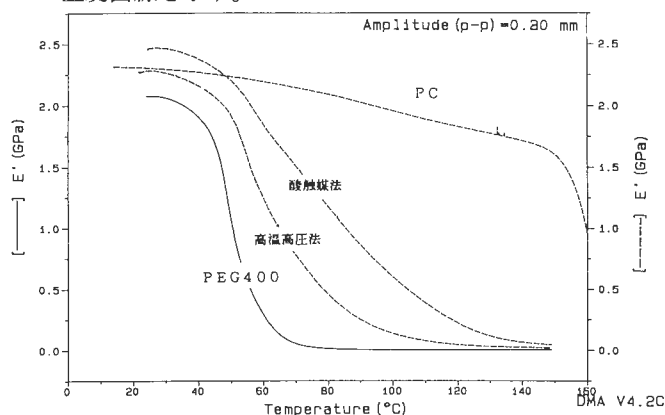


図2 各種ポリウレタンの貯蔵弾性率—温度

木質系ポリウレタンは室温から約40℃までPCと同程度の弾性率を示している。PEG/MDI系シートより高い弾性率を示している。

図3に高温高压法で液化して木質ポリオールとMDIの混合比を変化させて調製したシートの貯蔵弾性率—温度曲線を示した。

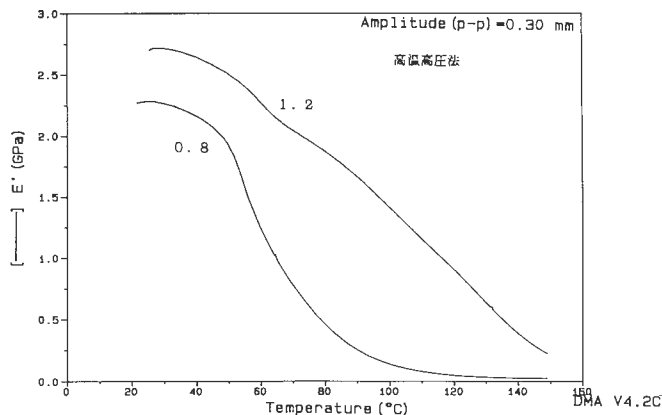


図3 混合比を変化させた貯蔵弾性率—温度

MDIの混合比が高くなるほど弾性率も高くなる傾向がみられた。配合比を変化させることによって柔らかいものから硬いものまで調製可能で、使用分野に最適な物性を与えることができるので、広い範囲の分野に有効利用できると考えられる。

文 献

- 1) 中村邦雄、畠山兵衛：紙パ技協誌 第44巻第8号 849—855 (1990)
- 2) 白石信夫：工業材料 vol.39No.9 40—44 (1991)

建具生産管理システムについて

平田重俊*

1. はじめに

和歌山県建具事業協同組合において、中央企業能力開発推進事業の助成を受けて、平成元年6月から平成4年3月まで事業を行い、その期間中、青年部を中心としたグループが平成3年7月、平成4年2月と3月にコンピュータ研修会を実施した。その活動の中で、当センターは建具業界のO A化支援を行った。

このような取り組みの結果、各事業所でコンピュータを導入し、事業用に利用する動きが徐々に広がってきた。さらに、研修会の成果を高度なものにまとめようと、平成4年4月から10数名のグループで、自主研究組織を発足させて、建具の製作仕様の作成、製品コストの計算、見積及び納品書に至る、建具生産管理システムのソフト開発を行い、普及する段階に入ったので報告する。

2. システムの概要

和歌山地域における建具業界が取り扱う木製建具、フラッシュ、襖に関する受注から製作に至るまでの事務、工場管理をトータルに捉えたもので、原材料・単価等及び建具デザイン図データベースを完備し、見積書、納品書及び製作仕様書の作成を行うものである。

画面構成を右図に示す。

マスターデータは、各社共通性のあると思われる項目を標準的に登録しておき、仕入方法により違いがあれば修正できるものとした。

さらに、建具デザイン図データベースは、建具組合編集の図案集を元にして編成し、市販C A Dにより作成・登録・修正可能なものとした。

製作仕様は、画面上で製品を作り上げるように受注時にデータをインプットすると製品出荷価格が出力され、同時に作業者に提示される製作仕様書も出力するものとした。作業には、製作仕様に関してできるだけ余計な指示を与えないように考慮した。

3. おわりに

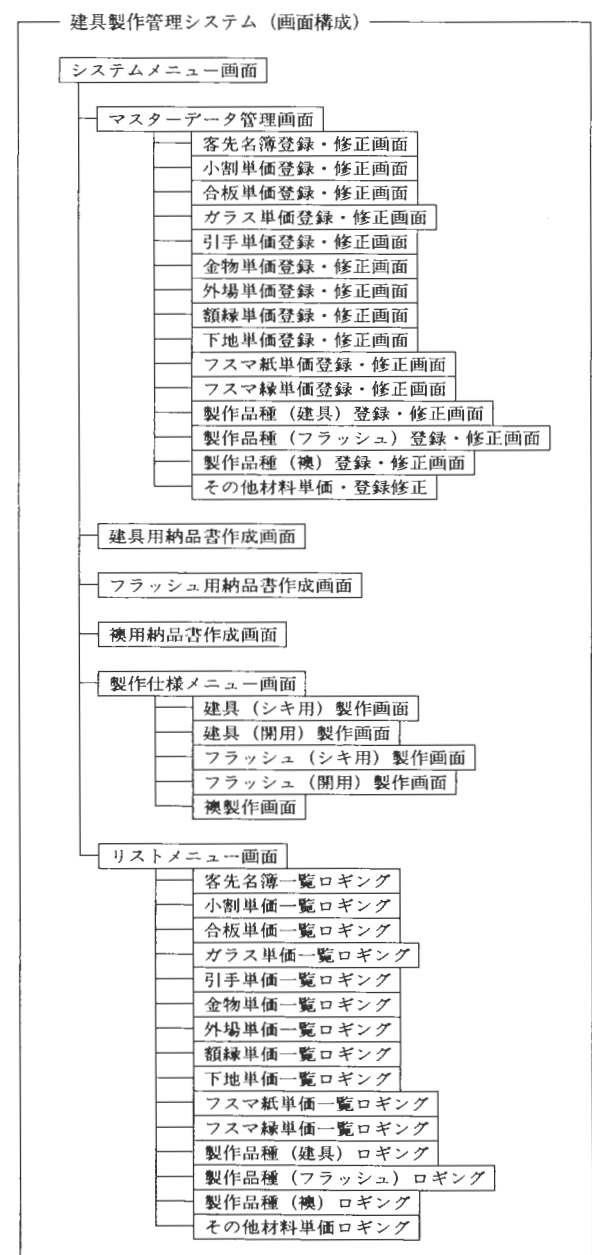
全産業が著しく発展している中で、和歌山県内のみならず全国的に建具業界も体質改善を余儀なくされるような状況になってきている。青年部有志で成り立っている当グループメンバーは、社会情勢に適應する技

術・経営を考慮し、本システムを構築する中で、現在の建具業（営業面、製造面、管理面及び福祉面等）を見直せると共に改善を行えると考えられる。さらに、簡単な操作で誰でも利用できるシステムとすることによって、切実且つ重大な問題である後継者対策にも波及効果はあると考えられる。

（システム開発発注者：和歌山県建具事業協同組合）

（システム開発委託先：住友金属システム開発㈱）

和歌山支社）



* 造形技術部

枕の温度変化について

—梅種枕とそばがら枕の場合—

梶本武志* 小畑俊嗣** 平田重俊* 浦野健三*

1. はじめに

充填物に梅種子を使用している枕（梅種枕）とそばがらを使用している枕（そばがら枕）を供試品として市販のホットカーベット（松下電工製 DR2820 R）により、一定温度の熱源を枕に与え、枕表面と枕内部について、温度変化を調べたところ、梅種枕の方が、枕内部での温度上昇が顕著にみられた。（下図）これらは、熱が枕表面から枕内部に拡散されたことが一つの原因ではないかと考えた。

文献によると、空気の熱伝導率は 0°C で、 $2.41 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ で、同じ 0°C でも、炭素（無定形）の $1.5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 0°C ではないが木材（マツ、水15%）が $0.14 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ などと比べてもきわめて小さい値を示している。そこで、枕内部に視点をおき、頭温の伝導に関与すると思われる、充填物と、枕内部に存在する空気との割合を調べることで、各枕における温度の違いを探ってみることにした。

2. 試験方法

過去の実験において、温度計測に用いた枕の充填物を取り出し、①かさ密度（ g/cm^3 ）、②みかけ密度（ g/cm^3 ）、③相対密度（%）を計算した。①、②、③各密度の方法については次の通りである。

①かさ密度 デシケーター内で乾燥させておいた充填物をビーカーに密に充填し 1000cm^3 の重量測定を行い密度（ g/cm^3 ）を算出した。

②みかけ密度 ヘリウムガスによる定容積ガス膨張方式密度測定装置（島津製作所製 マルチボリューム1305）により、体積を測定し、そのときの重量から密度を算出した。

③相対密度 内部に多少の密閉気孔が存在するとは思われるが、かさ密度をみかけ密度で除し、結果を百分率で相対密度（%）として表すことにした。

さらに、100（%）から相対密度を引けば、枕内部に存在する空気の割合が求められる。なお、取り出した各充填物に荷重をかけないで計測を行った。これは実際に枕の上に頭をおいた時、その荷重によって枕内部の充填物がつぶされて、梅種子やそばがら1粒1粒内にある空気がすべて押し出されてしまうとは考えがたいからである。

3. 結果と考察

結果を表に示す。表より、100（%）から相対密度（%）を引いた値が空気の占める割合であるということを考えると、梅種枕の方がそばがら枕よりも内部の空気の占める割合が少ないといえる。そのため、梅種枕の表面に受けた熱は、そばがら枕の表面に受けた熱よりも速く内部に拡散してしまっただのではないかと考えられる。つまり、枕表面に受けた熱の伝導を空気に依存する割合が高いと、空気の熱伝導率が非常に小さいために、枕内部までの熱の拡散速度が遅くなり、枕表面部分に蓄熱したのであろう。今後は、人間が実際に就床し、睡眠を取った時の温度変化について、検討していきたい。

表 梅種枕とそばがら枕の充填物における密度比較

	梅種枕	そばがら枕
①かさ密度（ g/cm^3 ）	0.471	0.132
②みかけ密度（ g/cm^3 ）	1.330	1.309
③相対密度（%）	35.41	10.08

文 献

- 1) 神沢 淳、架谷昌信 監修：多孔材料ハンドブック アイピーシー
- 2) 東京天文台 編纂：理科年表、丸善株式会社、昭和六十三年
- 3) 日本化学会編：化学便覧 基礎編Ⅱ 改訂2版、丸善株式会社

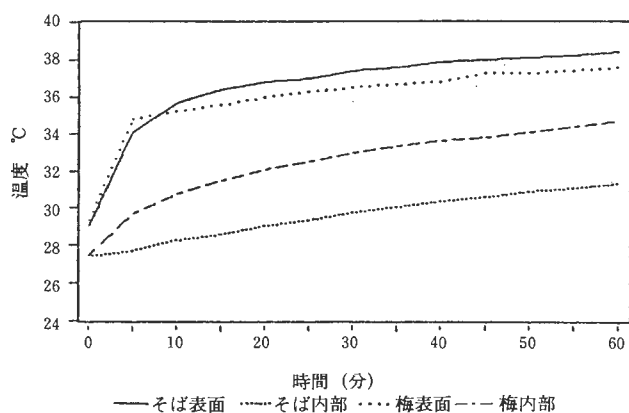


図 各枕の温度変化

* 造形技術部 ** 研究開発部

酵母 *Hansenula mrakii* におけるメチルグリオキサル代 謝：NADH依存型アルデヒド還元酵素による メチルグリオキサールのアセトールへの還元

井上善晴** 池本重明* 北村晃司** 木村 光**

1. はじめに

メチルグリオキサルは分子内にケト基とアルデヒド基を持つ2-オキソアルデヒドの1つであり、細胞内では解糖系中間体であるジヒドロキシアセトンリン酸などから生成される。このようにメチルグリオキサルは細胞内の正常な代謝によって合成されるにもかかわらず、微量で細胞の生育を致死的に阻害する。

その代謝は種々の微生物で検討され、グリオキサラーゼIとグリオキサラーゼIIからなるグリオキサラーゼ系、あるいはメチルグリオキサル還元酵素とラクトアルデヒド脱水素酵素からなる還元・酸化系によって乳酸に代謝される(FIG. 1)。

本研究では、高濃度のメチルグリオキサルに高い耐性を示す酵母 *Hansenula mrakii* IFO 0895株におけるメチルグリオキサル代謝について、従来の代謝系の他に、NADH存在下でアセトール(1-ヒドロキシ-2-プロパノン)に還元する酵素を中心に検討を加えた。

2. 実験方法

H. mrakii の無細胞抽出液をDEAE-セルロースカラムにより分画した結果(FIG. 2)、メチルグリオキサルに対して還元作用を示す活性区分は、NADH依存型(低塩濃度で溶出)のものと、NADPH依存型(高塩濃度で溶出)の2つのピークに分画さ

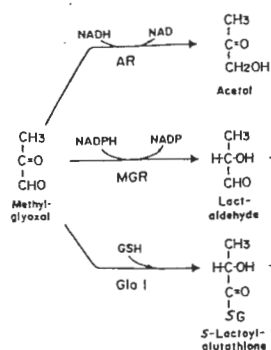


FIG. 1. Postulated routes for metabolism of methylglyoxal in *H. mrakii*. AR, Aldehyde reductase; MGR, methylglyoxal reductase; LALDH, lactaldehyde dehydrogenase; Glo I, glyoxalase I; Glo II, glyoxalase II; GSH, glutathione.

TABLE Summary of the purification of aldehyde reductase from *H. mrakii*

Step	Protein (mg)	Total activity (units)	Specific activity (units/mg-protein)	Yield (%)	Purification (fold)
Crude extract	13,000	3,120	0.24	100	1.0
DEAE-cellulose	2,500	1,250	0.50	40.1	2.1
Butyl Toyopearl 650M	400	520	1.3	16.7	5.4
Hydroxylapatite	110	374	3.4	11.9	14.2
DEAE-Sepharose CL-6B	38	152	4.0	4.87	16.7
Sephadex G-150	3.5	17.9	5.1	0.57	21.3
HPLC	0.2	3.40	17	0.11	70.8

One-third of the enzyme solution after Sephadex G-150 column chromatography was subjected to HPLC.

* 研究開発部 ** 京都大学食糧科学研究所

れた。後者はメチルグリオキサルをラクトアルデヒドに還元するメチルグリオキサル還元酵素である。今回は前者の酵素について精製を試みた。

各種カラムクロマトグラフィーの後、HPLCによって約70倍に部分精製した(TABLE)。

3. 結果

本酵素は、メチルグリオキサールの還元にはNADHのみを利用し、またメチルグリオキサル以外にも、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、グリセルアルデヒドにもよく作用した。メチルグリオキサルを基質にした時の反応生成物はアセトール(1-ヒドロキシ-2-プロパノン)であった。従って本酵素はメチルグリオキサル還元酵素とは異なる酵素であり、従来知られている代謝系とは別の、新たなメチルグリオキサールの代謝系が本菌には存在する可能性が示唆された。

文 献

- 1) Saikusa, T. et al. Agric. Biol. Chem., **51**, 1893, (1987)
- 2) Inoue, Y. et al. Eur. J. Biochem., **153**, 243, (1985)
- 3) Inoue, Y. et al. Eur. J. Biochem., **171**, 213, (1988)
- 4) Inoue, Y. et al. J. Ferment. Bioeng., **71**, 134, (1992)

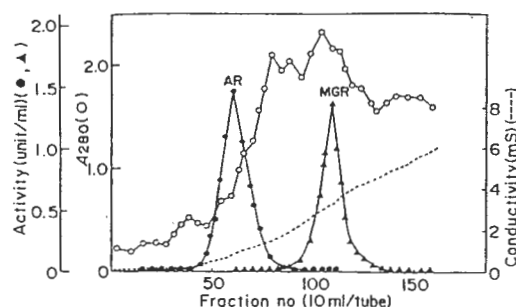
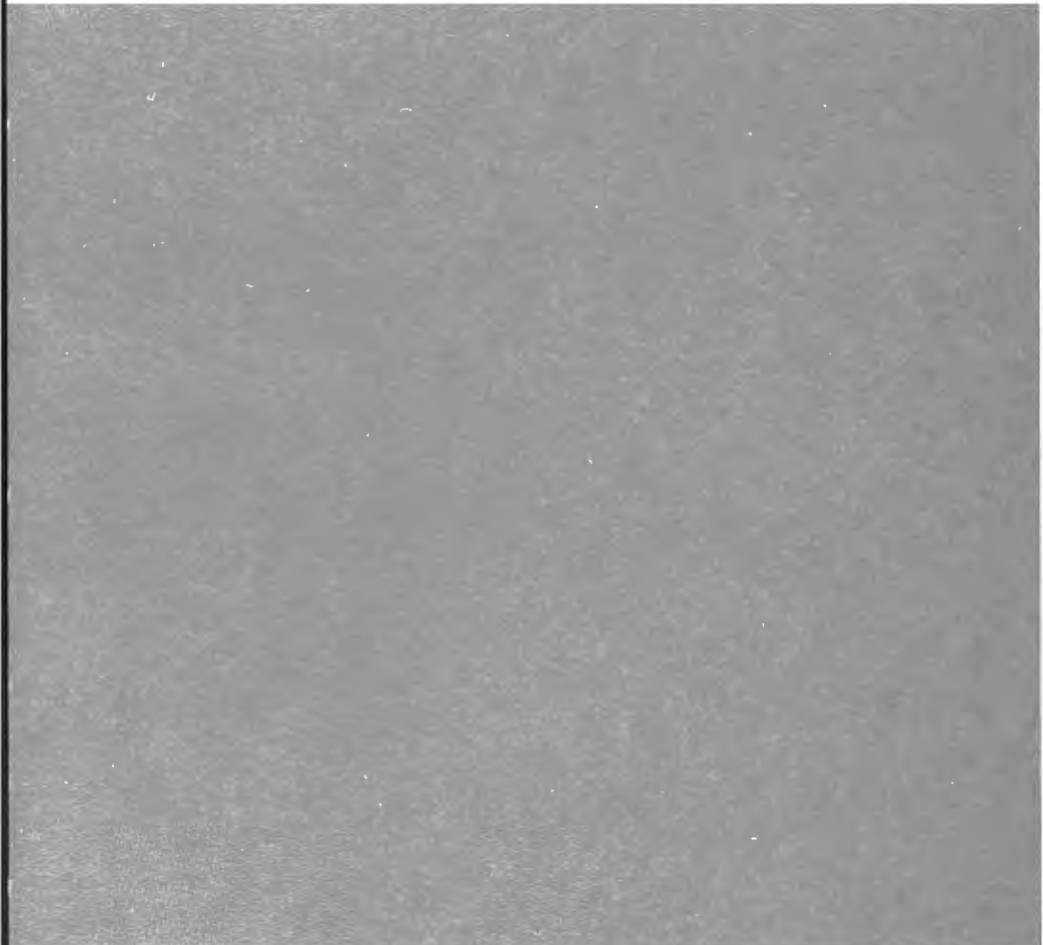


FIG. 2. Elution pattern of methylglyoxal-reducing activity on DEAE-cellulose column chromatography. Detailed conditions for chromatography are described in the text. Symbols: ●, NADH-dependent aldehyde reductase (AR); ▲, NADPH-dependent methylglyoxal reductase (MGR); ○, absorbance at 280 nm.



外部発表リスト

1) 誌上発表

① Synthesis and NMR Behavior of Calix[4]quinone and Calix[4]hydroquinone Yutaka Morita, Toshio Agawa, Eisaku Nomura, and Hisaji Taniguchi The Journal of Organic Chemistry, Vol.57, 3658-3662(1992) 〔要旨〕カリックス〔4〕キノンおよびカリックス〔4〕ヒドロキノンを異なる3つの経路によって合成した。カリックス〔4〕アレーンからカリックス〔4〕キノンへの第一の合成経路はアセチル化、Fries転移、アセチル化、Baeyer-Villiger酸化、加水分解、酸化の6つのステップからなる。同合成の第2の合成経路はアセチル化、Fries転移、アジ化ナトリウムとの反応、酸化の4つのステップからなる。さらに、同合成の第3の経路は最も優れておりジアゾカップリング、還元、酸化の3ステップである。また、カリックス〔4〕キノンおよびカリックス〔4〕ヒドロキノンのNMRスペクトルについても考察を行った。
② Chromotropic Properties of p-Phenylazocalixarenes Eisaku Nomura, Hisaji Taniguchi, Sadao Tamura, and Yoshio Otsuji Chemistry Express, Vol.7, 685-688(1992) 〔要旨〕ジメチルスルホキシド分子を含有したp-フェニルアゾカリックス〔6〕アレーンは、すり潰しや水分の添加でオレンジから赤への変化を示した。また、p-フェニルアゾカリックス〔4〕アレーンを種々の溶媒から再結晶すると溶媒の性質に依存した色と形を持った結晶が得られた。
③ The Determination of the Conformation of a p-tert-Butylcalix[6]arene derivative in Solution by Mean of Simplified "Up-Down" Conformations of Calix[6]arenes Hisaji Taniguchi, Eisaku Nomura, and Tetsu Hinomoto Chemistry Express, Vol.7, 853-856(1992) 〔要旨〕溶液中におけるp-tert-ブチルカリックス〔6〕アレーンのヘキサキス(3, 6, 9-トリオキサデシル)誘導体の単純"Up-Down"コンホメーションが、1, 4-anti-コンホメーションであるということをNMR測定によって初めて決定した。
④ NADHに依存したメチルグリオキサール還元系の存在: <i>Hansenula mrakii</i> から得られたアルデヒド還元酵素によるメチルグリオキサールのアセトールへの変換 井上善晴、池本重明、北村晃司、木村 光 J. Ferment. Bioeng., 74, 46-48, 1992 〔要旨〕高濃度のメチルグリオキサールに耐性を示す酵母 <i>Hansenula mrakii</i> IFO 0895株より、アルデヒド還元酵素を部分精製した。 本酵素は、既に同菌から得られているNADPH-依存メチルグリオキサール還元酵素とは異なり、メチルグリオキサールをNADH存在下でアセトール(1-ヒドロキシ-2-プロパノン)に還元した。

2) 口頭発表

題 目	著 者 名	開催地	日 時
酵母 <i>Hansenula mrakii</i> におけるメチルグリオキサールの代謝(2):メチルグリオキサールのアセトールへの還元	井上善晴*、池本重明、 北村晃司*、木村 光* (*京都大学食糧科学研究所)	日本農芸化学会 (仙台市)	4.4.01
低温プラズマによる綿繊維のウォッシュアンドウェア加工	久保田静男、伊藤 修、 鷹尾忠俊*、酒井美明*、 高村忠幸* (*敷島紡績㈱)	繊維学会 (国立教育会館)	4.6.18
定尺寸材料からの部品のきりだしを例とした木を利用した組み合わせ計算削除例	石野久美子	人工知能学会 (学習院大学)	4.6.26
アミノホスファゼンを硬化剤に用いたエポキシ樹脂の合成	久保田静男、伊藤 修、 下林則夫	第38回高分子研究会(神戸市)	4.7.10
メリヤス針曲がり修正機の開発	前田裕司	第35回計測自動制御学会(岡山市)	4.10.29
革の風合い改善に関する研究	石原矩武、元吉治雄	日本皮革技術協会 (姫路市)	4.11.07
高染色堅ろう性革の開発に関する研究	元吉治雄、石原矩武	日本皮革技術協会 (姫路市)	4.11.07
タコ形カリックスアレーン触媒によるジエン類へのジクロロカルベンの選択的付加反応	野村英作、谷口久次、 大辻吉男* (*大阪府立大学)	日本化学会 第65春季年会 (東京)	5.3.31

3) 総 説

① 和歌山市における着色度規制条例と工業技術センターの取り組み

著 者 : 中岡元信

雑誌名 : 「染色研究」 第36巻, No.4 (1992)

4) 出願した工業所有権

発明(考案)	発 明 者	出願日	出願番号	備 考
特許 セルロース繊維のウォッシュ アンド ウェア加工法	久保田静男、伊藤 修、 鷹尾忠俊*、酒井美明*、 高村忠幸* (* 敷島紡績株式会社)	4 . 6 . 12	4-153590	共同出願
特許 アミノホスファゼン系エポキシ 樹脂硬化剤	久保田静男、伊藤 修、 下林則夫、栢木 實*、 伊豫昌己*、堀内良雄* (* 新中村化学工業㈱)	4 . 7 . 06	4-178296	共同出願
特許 尿素樹脂-フェノール樹脂系成 形材料	久保田静男、伊藤 修、 土井久孝*、江幡秀人* (* ㈱台和)	4 . 10 . 26	4-287818	共同出願
特許 洗浄具	久保田静男、伊藤 修、 綿野富二*、森本善範* (* キクロン株式会社)	5 . 3 . 30	5-32204	共同出願

平成 5 年 9 月 30 日印刷

平成 5 年 10 月 10 日発行

和歌山県工業技術センター研究報告（平成 4 年度）

編集・発行 和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉 60 番地

TEL (0734) 77-1271 FAX (0734) 77-2880

皮革分場

和歌山市雄松町 3 丁目 45 番地

TEL (0734) 23-8520 FAX (0734) 26-2074

印刷所 株昇和印刷 (0734) 33-3462



未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター