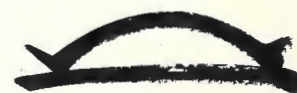


平成5年度

研究報告

技術情報別冊

REPORTS OF THE INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF
WAKAYAMA PREFECTURE



WINTEC

和歌山県工業技術センター

目 次

1. 報 文

エステル生成反応におけるタコ型カリックス [6] アレーンの触媒能とその構造特性	1
谷口 久次、野村 英作、川口 幸一、大辻 吉男	
タコ形カリックスアレーンを触媒とした有機反応	4
野村 英作、谷口 久次、大辻 吉男	
嫌氣的条件下での染料の生分解に及ぼす塩と初期濃度の影響	7
中岡 元信、南 広己、武尾 正弘、前田 嘉道	
変性フェノール樹脂との共縮合による尿素樹脂の改質	10
久保田静男、伊藤 修	
無水コハク酸と各種オキシランとの開環共重合物の酵素加水分解性	13
前田 育克、中山 敦好、川崎 典起、林 和子、山本 襄	
ゼラチンプラスチックに関する研究 (その1)	16
前田 拓也、元吉 治雄	
弱塩基性樹脂による梅酒中の有機酸の吸着：吸着平衡関係について	19
高辻 渉、吉田 弘之	
メリヤス編み針の寸法検査選別装置に関する研究開発	22
新山 茂利、前田 裕司、林 健太郎、那須 一雄	
画像処理によるソフト革用面積計量装置	25
古田 茂、岡本 良作、大萩 成男、藤本 良伸	
ニューラルネットワークによる機械部品の変形パターン分類に関する研究	28
前田 裕司、坂下 勝則	
固相セレン化法による高配向 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜の作成	31
中村 嵩、小畑 俊嗣、湯村 友紀、山口 利幸	
素材加工における高度表面処理技術の研究 — 金属と皮膜の接合の研究 —	34
田口 義章	
理解支援に関する調査研究	37
石野久美子、前田 裕司、岡本 良作	

2. ノ ー ト

転がり軸受けの破損検出に対する離散ウェーブレット変換の応用	41
上野 吉史、森 和男、笠島 永吉、吉岡 武雄	
桐材を用いた新製品開発に関する研究	42
北口 功、由井 徹、松山 光生	
300℃で加熱処理した木材の圧縮変形とその回復	43
梶本 武志、平田 重俊	
省クロム鞣及びウェットブルーの実用化試験	44
元吉 治雄	

3. 外部発表リスト

45



報 文

Table I. Reaction of Alkali Metal Acetate with p-Nitrobenzyl Bromide

CH ₃ COOM	catalyst	molar ratio 4/catalyst	solvent ^a	water content/wt ^b (%)	temp (°C)	reactm time(h)	yield of 5 (%)
3a	none		CH ₂ Cl ₂ ^c	0.0846	40	24	trace
3a	1	37	CH ₂ Cl ₂ ^d	0.0193	40	24	72
3a	1	37	CH ₂ Cl ₂ ^e	0.0398	40	24	100
3a	1	37	CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O(100:1) ^f		40	24	38
3a	1	37	CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O(20:1) ^f		40	24	27
3a	2	6	CH ₂ Cl ₂ ^e	0.0846	40	6	trace
3a	PhCH ₂ (Me) ₃ -N ⁺ Cl ⁻	2.3	CH ₂ Cl ₂ ^e	0.0846	40	24	94
3a	18-crown-6	4.4	CH ₂ Cl ₂ ^e	0.0846	40	6	99
3b	1	37	CH ₂ Cl ₂ ^e	0.0398	40	24	6.1
3b	1	37	CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O(20:1) ^f		40	24	12
3b	1	37	CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O(20:1) ^f		40	24	7.7
3a	none		benzene ^g		60	24	0
3a	1	37	benzene ^g		60	24	trace
3a	1	37	wet benzene ^h		60	24	7.0
3a	2	6	wet benzene ^h		60	24	trace
3b	1	37	dioxane ⁱ		80	6	trace

^aSolvent: 10mL. ^bWater contents in solvents were determined by the Kari-Fischer method before use. ^cGuaranteed reagent-grade solvent. ^dDried over CaCl₂ for 1 week and then over molecular sieve 4A. ^eDried over molecular sieve 4A. ^fVolume ratio. ^gDistilled before use. ^hSaturated with water. ⁱDried over molecular sieve 4A

テルとは大いに異なる点である。化合物 1 の触媒能は CH₂Cl₂ やアルカリ金属陽イオン中に含まれる水分 (湿気) の量にも依存する。例えば、3a と 4 の反応の場合、5 の収率は水分含量が 0.0398 % のとき、最高 (100%) に達する。化合物 1 の触媒能はクラウンエーテルや 4 級アンモニウム塩の触媒能に匹敵する。有機酸のアルカリ金属塩として 3b を用いた場合には、化合物 1 の触媒能は低下した。また、化合物 2 を触媒として使用したとき、反応はほとんど進まなかった。

2-2. アルカリ金属イオンに対する捕捉能

上記の結果は、アルカリ金属イオンに対する 1 の捕捉能が溶媒の性質やアルカリ金属イオンの性質に依存することを示唆している。そこで、われわれは種々の有機溶媒の中で化合物 1 の金属イオン捕捉能について検討した。その結果を表 2 に示す。ここで抽出平衡常数 K_e は次の式によって計算される。この計算式の詳細については、文献 1 を参照されたい。

$$K_e = \frac{[1 \cdot M^+, Pic^-]_{org}}{\gamma^2 [M^+]_{aq} [Pic^-]_{aq} [1]_{org} - [1 \cdot M^+, Pic^-]_{org}}$$

化合物 1 の金属イオン抽出能力は強く溶媒の影響を受けた。高い E_T^N 値を有する溶媒中では、1 の金属イオンの抽出能は大きい、低い E_T^N 値を有する溶媒中ではその能力は極端に下がる。また、金属イオン抽出能は、金属イオンの種類によって異なり、次の順序で触媒能は低下する: $Rb^+ > Cs^+ > K^+ > Na^+$ 。このことは、化合物 1 は小さなイオン半径をもつ金属イオンよりも大きなイオン半径をもつ金属イオンに対して、大きな抽出能を有することを示している。また、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ のイオン半径はこの順に増大するにも関わらず、これらの金属イオンに対する抽出能はその大きさがよく似ている。このことは、化合物 1 が金属イオンを捕捉するために使用されるフレキシブルな 3、6、9-トリオキサデシル基を有することに起因する。 K_e 値が $RCOO^-M^+$ の金属イオンに対する化合物 1 の捕捉能に比例すると仮定するならば、上記の結果は、エステル化反応における化合物 1 の触媒能は主に金属イオンに対する捕捉能によって決定されるということを示唆する。

2-3. カリックスアレーン 1 のコンフォメーション 化合物 1 の構造決定に関しては、われわれはその詳

Table II. Extraction Equilibrium Constants of Alkali Metal Picrates in the Presence of 1 at 25°C^a

solvent	E_T^N value ^b	$K_e (\times 10^{-4} M^{-2})$					$K_e(K^+)/K_e(Na^+)$
		Li(68)	Na ⁺ (97)	K ⁺ (133)	Rb ⁺ (152)	Cs ⁺ (170)	
benzene	0.111	0.0031	0.021	0.036	0.034	0.029	1.71
chlorobenzene	0.188	0.0069	0.045	0.11	0.11	0.11	2.44
chloroform	0.259	0.019	0.083	0.26	0.39	0.28	3.13
dichloromethane	0.309	0.36	0.06	5.52	9.82	5.98	2.68
1,2-dichloroethane	0.327	1.79	2.75	16.8	20.9	13.9	6.11

^aOrganic phase(5mL):[1]= $1.0 \times 10^{-3} M$. Aqueous phase(5mL):[metal picrate]= $(1.0-10.0) \times 10^{-3} M$. The two-phase mixture was shaken for 2.5h. ^bReichardt's polarity parameter for organic solvent(ref 12). ^cThe figures in parentheses represent ionic radii in pm.

細をすでに報告した。¹¹⁾ 図1に決定された立体構造式を示す。化合物1は9つの異性体の中で、溶媒中で1、4-anti構造を採っていることがわかっている。¹H NMRによる測定(270MHz)では表3に示す結果が得られた。表3からCH₂Cl₂中とベンゼン中では、化合物1の構造の空間配置が異なることが示唆できる。CH₂Cl₂中では図1に示すように化合物1の芳香環が互いに平衡に並んでいる。しかし、図2に示すように、ベンゼン中ではその芳香環が外側を向いている。

Table III H NMR Spectral Data for 1

proton ^a	chemical shift, δ (ppm)		
	in CD ₂ Cl ₂	in C ₆ D ₆	Δ CD ₂ Cl ₂ -C ₆ D ₆
H _a	6.622	7.117	-0.495
H _b	7.444	7.858	-0.414
H _c	7.272	7.387	-0.115
H _d	1.050	1.468	-0.418
H _e	1.402	1.492	-0.090

For assignment of protons, see Figure 4: H_a, doublet; H_b, doublet; H_c, singlet; H_d, singlet; H_e, singlet. ^b-20°C. ^c-10°C. ^dThe difference in the chemical shifts in the two solvents.: Δ CD₂Cl₂-C₆D₆ = δ CD₂Cl₂ - δ C₆D₆.

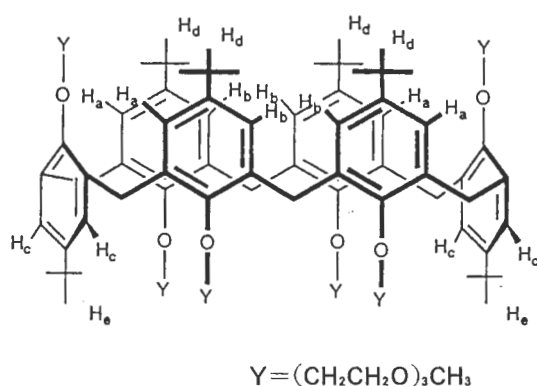


Figure 1. Representative 1, 4-anti conformation of 1 in which all the aromatic rings have a "vertical" orientation.

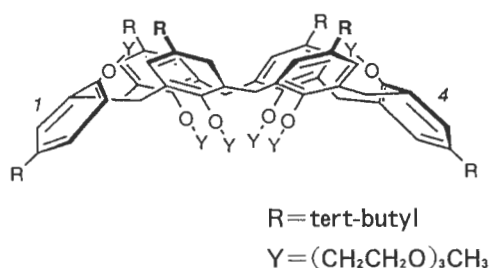


Figure 2. Representative 1, 4-anti conformation of 1 in which all the aromatic rings have a "out" orientation.

3. 実験

実験の詳細については、文献1にくわしく記載してあるのでこれを参照されたい。

参考文献

- (1) E. Nomura, H. Taniguchi, K., Kawaguchi, Y.

Otsuji, *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 4709.

(2) Gutsche, C. D. *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry*; Stoddart, J. F., Ed.; the Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1989; vol. 1.

(3) (a) Nomura, E.; Taniguchi, H.; Tamura, S. *Chem. Lett.* 1989, 1125. (b) Morita, Y.; Agawa, T.; Kai, Y.; Kanehisa, N.; Kasai, N.; Nomura, E.; Taniguchi, H. *Chem. Lett.* 1989, 1349. (c) (1) Morita, Y.; Agawa, T.; Nomura, E.; Taniguchi, H. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 3658. (d) Shinkai, S.; Araki, K.; Kubota, M.; Marimura, T.; Matsuda, T. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 295. (e) Shinkai, S.; Araki, K.; Shibata, J.; Tsugawa, D.; Manabe, O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1990, 3333. (f) Shinkai, S.; Arimura, T.; Araki, K.; Kawabata, H.; Satoh, H.; Tsubaki, T.; Manabe, O.; Sunamoto, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1989, 2039. (g) Shinkai, S.; Araki, K.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7214. (h) Arimura, T.; Nagasaki, T.; Shinkai, S.; Matsuda, T. *J. Org. Chem.* 1989, 54, 3766.

(4) (a) Nagasaki, T.; Shinkai, S.; Matsuda, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1990, 2617. (b) Shinkai, S.; Shirahana, S.; Shirahama, Y.; Satoh, H.; Manabe, O.; Arimura, T.; Fujimoto, K.; Matsuda, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1989, 1167.

(5) Amaud-Neu, F.; Collins, E. M.; Deasy, M.; Ferguson, G.; Harris, S. J.; Kaitner, B.; Lough, A. J.; McKerver, M. A.; Marques, E.; Ruhl, B. L.; Schwing-Weill, M. J.; Seward, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8681.

(6) Chang, S.-k.; Hwang, H.-S.; Son, H.; Youk, J.; Kang, Y. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 217. (7) Casnati, A.; Minari, P.; Pochini, A.; Ungaro, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 1413.

(8) Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; No, K. H.; Muthukrishnan, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 3782.

(9) Funada, H.; Nakamoto, Y.; Ishida, S. *Polymer Preprints, Japan* 1985, 34, 368; For other related work see: (a) Bocchi, V.; Foina, D.; Pochini, A.; Ungaro, R.; Andreotti, G. D. *Tetrahedron* 1982, 38, 373. (b) Ungaro, R.; Pochini, A.; Andreotti, G. D.; Domiano, P. *J. Inclusion Phenom.* 1985, 3, 35. (c) Ungaro, R.; Pochini, A.; Andreotti, G. D.; Ugozzoli, F. *J. Inclusion Phenom.* 1985, 3, 409.

(10) Nomura, E.; Taniguchi, H.; Kawaguchi, K.; Otsuji, Y. *Chem. Lett.* 1991, 2167.

(11) 谷口久次、野村英作、日元徹、和歌山県工業技術センター研究報告、平成4年度、16 (1993).

タコ形カリックスアレーンを触媒とした有機反応

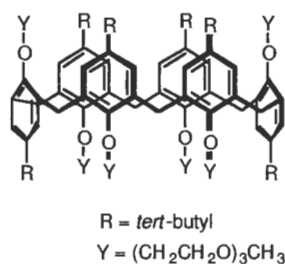
野村英作* 谷口久次* 大辻吉男**

要 旨

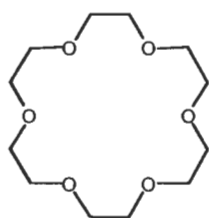
ジクロロカルベン¹の環化付加反応において、2種の異なるアルケンの存在する条件下での競争反応について検討した。その結果、p-t-ブチルカリックス [6] アレーンに3、6、9-トリオキサデシル基を導入したタコ形カリックスアレーン (1)は18-クラウン-6と比較して、反応の基質に対する選択性が大きいことがわかった。また、アルデヒド類のKMnO₄による酸化反応において、1は優れた触媒能を示した。

1. 緒 言

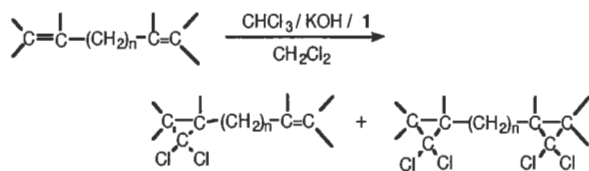
我々は、これまでに、p-t-ブチルカリックス [6] アレーンに3、6、9-トリオキサデシル基を導入したタコ形カリックスアレーン (1)が、種々の有機反応の有用な触媒となることを見いだした。¹⁻⁵⁾たとえば、ジクロロカルベン¹の反応においては、オレフィンへの付加、アミドからニトリルの生成反応において、クラウンエーテルに匹敵する触媒活性を有することを明らかにした。⁵⁾また、アルカジェン類へのジクロロカルベン¹の環化付加反応において、モノ付加体を優先的に生成させることを18-クラウン-6 (2)と比較することによって明らかにした。このように、1は選択的合成的触媒と



1



2



して有効であることが明らかとなったが、今回は、ジクロロカルベン¹の反応における基質選択性について検討した。また、過マンガン酸カリウムによるアルデヒド類の酸化反応における1の触媒効果についても検討を行った。

2. 実 験

2-1 試薬

触媒1は文献記載の方法によって合成した。³⁾水酸化カリウムは粉末化したものを110°Cで24時間乾燥した。ジクロロメタンはモレキュラーシーブ4Aで脱水したものを蒸留して精製した。過マンガン酸カリウムは市販品をそのまま使用した。他の試薬類は常法により精製した。

2-2 異種アルケンへのジクロロカルベン¹の競争的付加反応速度の測定

ジクロロメタン (5ml) 中にスチレン (0.5mmol)、1-オクテン (0.5mmol)、1 (0.5g)、クロロホルム (60mmol) を三ツ口フラスコにいれ30°Cで攪拌した。反応は、上記の混合物中に粉末の水酸化カリウム (60mmol) を加えることによって開始した。なお、GC分析のための内部標準として、ノナン (1ml) を添加した。生成物の定量は、一定時間に取り出した反応混合物 (0.1ml) にアセトンを加えて5mlとした溶液についてガスクロマトグラフィー (カラム: Silicon OV-17 (2%), 2mガラスカラム) で行なった。

生成物は蒸留によって精製したものをNMRおよびIR、GCMSのデータによって確認した。

2-3 過マンガン酸カリウムによる酸化反応

ジクロロメタン (30ml) 中にアルケン (20mmol) と1 (0.3mmol) を溶解した溶液に、過マンガン酸カリウム (30mmol) を加え、40°Cで4時間攪拌した。その後、冷却し、水 (30ml) とNaHSO₄ (5g) を加え、過剰のKMnO₄を除去した。さらに、HCl水溶液で酸性にして、NaHSO₄で処理することにより、生成したMnO₂を除去した。この溶液をエーテルで3回抽出したものをさらに、0.1NのNaOHで抽出した。この水溶液をろ過し、HCl水溶液により酸性にしてエーテルで3回抽出を行った。この抽出液をMgSO₄で乾燥させ、溶媒を留去することによって、高純度の生成

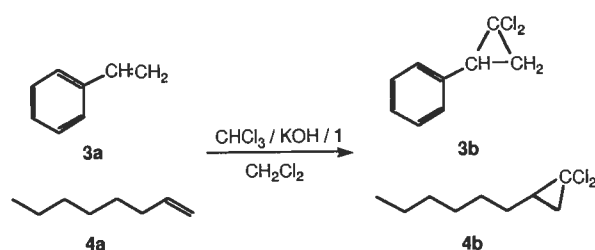
* 研究開発部 ** 大阪府立大学

物が得られた。

3. 結果と考察

3-1 ジクロロカルベンの特種アルケンへの競争的 反応

カリックスアレーン1の構造については、これまでに1、4-アンチコンホメーションをとることを明らかにしている。⁶⁾また、スチレン(3a)および1-オクテン(4a)へのジクロロカルベンの付加反応についてはこれまで1が有効な触媒となることを見いだしている。⁵⁾3aと4aの混合物に対するジクロロカルベンの付加反応について、触媒1と2の効果について検討した。図1および2に示したように、いずれの触媒を用いた場合にも4bより3bのほうが時間に関係なく優先的に生成することがわかった。しかし、その生成速度の差は



カリックスアレーン1を触媒とした方が18-クラウン-6を触媒としたものよりも大きいことが認められた。また、2つの触媒反応における3bおよび4bの生成に対する擬一次反応速度定数 k_{3b} および k_{4b} は、次のように求められる。

触媒	k_{3b}/S^{-1}	k_{4b}/S^{-1}
1	4.8×10^{-4}	2.2×10^{-4}
18-クラウン-6	1.5×10^{-2}	3.5×10^{-3}

このように、カリックスアレーン1を触媒とした反応の速度定数が非常に小さいことがわかる。これまで、ジクロロカルベンのアルカジェンへの付加反応における反応速度の検討から、1へのジェンの取り込みが示唆されている。⁵⁾したがって、この基質選択性も同様に1へ取り込みが4aより3aのほうが優先されるためと考えられる。

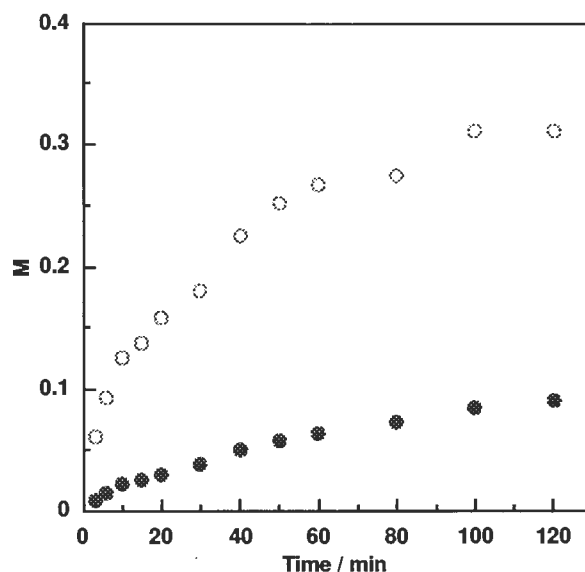


Figure 1 Concentration-time curves for formation of 3b (O) and 4b (●) in the calixarene-catalyzed dichlorocarbene addition to a 1:1 mixture of 3a and 4a.

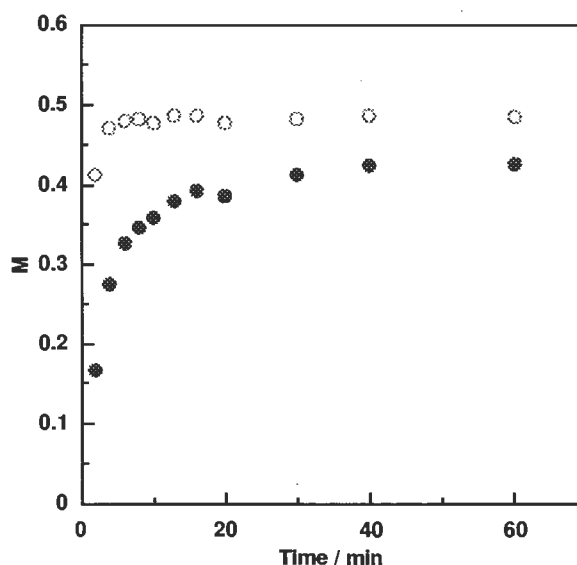


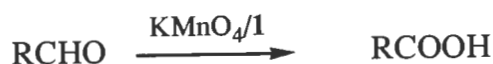
Figure 2 Concentration-time curves for formation of 3b (O) and 4b (●) in the 18-crown-6-catalyzed dichlorocarbene addition to a 1:1 mixture of 3a and 4a.

3-2 過マンガン酸カリウムによる酸化反応

これまで、カリックスアレーン1が KMnO_4 による酸化反応において、アルケン、アルキンおよび第1級アルコールをカルボン酸に、また、第2級アルコールをケトンに酸化する触媒として優れた効果を示すことを明らかにしている。⁴⁾そこで、各種アルデヒドについても同様にその効果について検討した。反応はジクロロメタンを溶媒として固体の KMnO_4 を用いた固-液の2相系で行った。表1にその結果を示す。芳香族および脂肪族アルデヒド(5aおよび6a)は触媒1を用いることによって KMnO_4 による酸化がほぼ定量的

Table 1 Calixarene-catalyzed oxidation of aldehydes and nitrile with KMnO_4

Compd	Catalyst	Solvent	Time/h	Temp/ $^{\circ}\text{C}$	Product	Yield%
5a	1	CH_2Cl_2	6	30	5b	100
5a	none	CH_2Cl_2	6	30	5b	39
6a	1	CH_2Cl_2	6	30	6b	99
6a	none	CH_2Cl_2	6	30	6b	55
7a	1	CH_2Cl_2	6	30	7b	82
8a	1	CH_2Cl_2	7	40	5b	33
8a	1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}(10:1)$	4	40	5b	50
8a	18-crown-6	$\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}(10:1)$	4	40	5b	52
8a	none	$\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}(10:1)$	4	40	5b	22
9a	1	CH_2Cl_2	6	40	5b	30
9a	none	CH_2Cl_2	6	40	5b	4

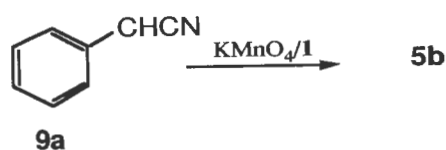
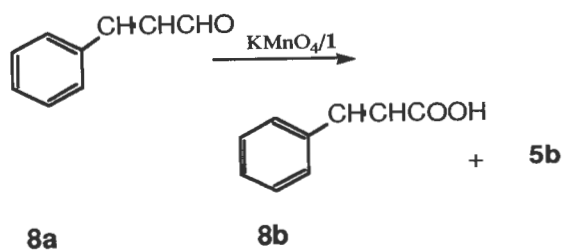
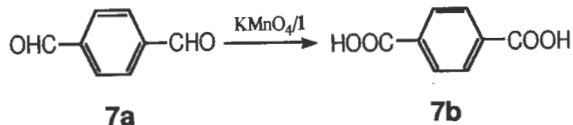


5a: R=Phenyl

5b

6a: R=hexyl

6b



4. 結 論

ジクロロカルベンの環化付加反応において、2種の異なるアルケンの存在する条件下での競争反応について検討した結果、タコ形カリックスアレーンは18-クラウン-6と比較して、反応の基質に対する選択性が大きいことがわかった。また、アルデヒド類の KMnO_4 による酸化反応において、1は優れた触媒能を示した。

参考文献

- 1) H. Taniguchi and E. Nomura, *Chem. Lett.*, 1988, 1773-1776.
- 2) E. Nomura, H. Taniguchi, K. Kawaguchi and Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, 1991, 2167-2170.
- 3) E. Nomura, H. Taniguchi, K. Kawaguchi and Y. Otsuji, *J. Org. Chem.*, **58**, 4709-4715 (1993).
- 4) E. Nomura, H. Taniguchi, and Y. Otsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 309-311 (1994).
- 5) E. Nomura, H. Taniguchi, and Y. Otsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 792-799 (1994).
- 6) H. Taniguchi, E. Nomura and T. Hinomoto, *Chem. Express*, **7**, 853-856 (1992).

に進行することがわかる。また、7aについても同様に高収率で7bを与える。8aの場合には触媒1および2ともにアルデヒドが酸化された8bは得られず、オレフィン部が酸化された5bのみが得られた。また、反応に用いる溶媒系はジクロロメタンのみよりもジクロロメタンに水を共存させた系(10:1)の方が収率が高くなった。

また、ニトリル9aの酸化においては30%の収率でカルボン酸5bを与えた。

嫌氣的条件下での染料の生分解に及ぼす塩と初期濃度の影響

中岡元信* 南 広己* 武尾正弘** 前田嘉道**

要 旨

嫌氣的条件下での反応染料の生分解に及ぼす塩濃度と初期濃度の影響を検討した。塩濃度は硫酸ナトリウムとして2%迄は影響を及ぼさずに脱色が進行し、脱色の受け易い染料であれば初期吸光度が50程度の高濃度の排水にも対応が可能であった。また、8種類の市販染料について、その分解生成物による阻害を検討したが、いずれも微生物活性の低下はみられなかった。

1. 緒 言

我々は先に、酸性アゾ染料^{1) 2)}及び反応アゾ染料³⁾が、嫌氣条件下で一様に良好な微生物脱色生を示す事を報告した。またその中で、腐水性有機成分(BOD成分)が共存すれば著しく脱色性が向上することや、塩濃度、初期染料濃度の影響についても言及したが、今回は、それらの点についてより詳細に検討を行うと共に、脱色生成物の阻害性についても検討し、若干の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1. 実験材料

2.1.1. 微生物源

和歌山市の染色工場排水が流入する河川から採取した底泥を微生物源とした。

2.1.2. 培 地

嫌氣的条件下での脱色実験には、11中にリン酸二ナトリウム12.8g、リン酸一カリウム3g、塩化アンモニウム1g、を含む無機塩培地に適宜酵母エキスを含ませて使用した。好氣的振とう培養には表1に示す無機塩培地に酵母エキスを0.5g/lで加え使用した。

2.1.3. 染料及び排水

反応染料として、C. I. Reactive Orange 12 (以下Orange 12 という) は市販品を浸透膜法で脱塩して使用し、C. I. Reactive Yellow 2、Yellow 17、Orange 1、Orange 13、Red 6、Blue 5、Blue 19、Black 1、は市販品をそのまま使用した。排水として直接染料製造工程排水とその中間体製造排水を in vacum で濃縮乾固し、メタノール抽出を行い、メタノールを追い出した後、蒸留水に溶解して使用した。

Table-1 Composition of Inorganic medium (g/l)

K ₂ HPO ₄	1.73
KH ₂ PO ₄	0.68
NH ₄ NO ₃	1.0
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.1
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.02
MnSO ₄ ·H ₂ O	0.03
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.03
pH	7.3-7.4

2.2. 実験方法

2.2.1. 注射器による脱色実験

Orange 12を80mg/lで、酵母エキスを0-1000mg/lで含む無機塩培地に微生物源を1g添加し、100ml容注射器に入れ、注射器の先端にシリコンゴム片を付け、嫌氣状態とした後30℃で静置培養を行った。一定期間ごとに2mlの培養液を抜き取り、遠心分離(10,000rpm、10min.)を行い、適宜10mMリン酸緩衝液(pH 7.2)で希釈し、最大吸収波長(λ_{max} 、413nm)での吸光度の変化を測定した。

また、中間体製造工程排水を400nmの λ_{max} で4.7の濃度で含み、酵母エキスを0.5g/lで、硫酸ナトリウムを0-10%で含む無機塩培地及び、染料製造工程排水を585nmの λ_{max} で1.0-50.0の濃度で含み、酵母エキスを0.5g/lで含む無機塩培地を調整し、同様の操作を行った。Orange 12以外の市販染料については、染料と酵母エキスを0.5g/lで含む無機塩培地を調整して行った。

脱色性の評価は、培養時間tにおける λ_{max} の吸光度をC(t)とし、初期吸光度をC(0)として染料残存率を「C(t)/C(0)」×100により算出して行った。

2.2.2. 振とう培養実験

Orange 12以外の市販染料の注射器による脱色実験終了後の培養上澄液を200mlの坂口フラスコに移し、表1の5倍濃度培地20mlと酵母エキスを0.5g/lで加

* 研究開発部 ** 姫路工業大学

え、25℃、125rpm で7日間の振とう培養を2度繰り返して行った。それぞれ、3日間と7日間の処理液を採取し、遠心分離(10,000rpm、10min)した後、CODと吸光度の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1. 酵母エキスの影響

嫌気条件下での染料の生分解で、Orange12を対象として電子供与体として働く酵母エキスの濃度の影響について検討を行った結果を図1に示した。酵母エキス添加量が200mg/l以下では、短時間での脱色は見られなかったが、同濃度が200mg/lを越えると速やかな脱色が観察された。これらの培養液の中で、酵母エキスを100mg/lで含む培養液を代表として、脱色前後の紫外吸収スペクトルの変化を図2に示した。図ではアミノJ酸との比較を行っているが、アミノJ酸は、Orange 12が分解を受け、その結果生成するであろうと予想される8-アミノ、1,3,7ナフタリントリスルホン酸ソーダから、7位のスルホン酸ソーダが脱スルホンした化合物である。図に示すように、Orange 12が脱色され生成した物質による紫外スペクトルとアミノJ酸のそれとが、220nm、250nm、285nm付近のピークスペクトルで一致していることから、対応するアミンの生成が予想され、脱色がアゾ基の還元的解裂によるものである事を裏付けている。

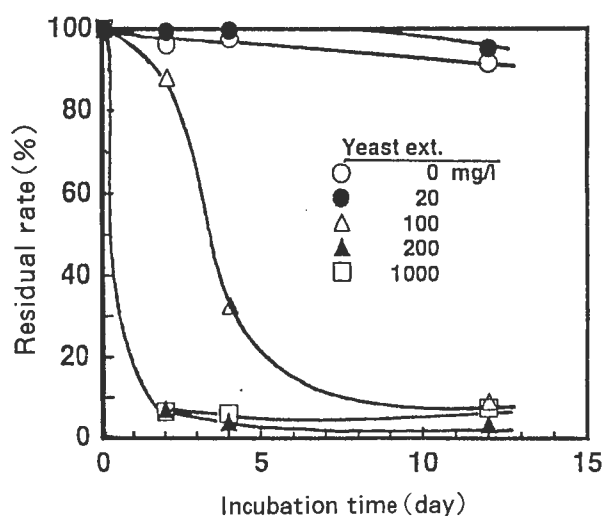


Fig. 1 Effect of addition of Yeast extract on decolorization.

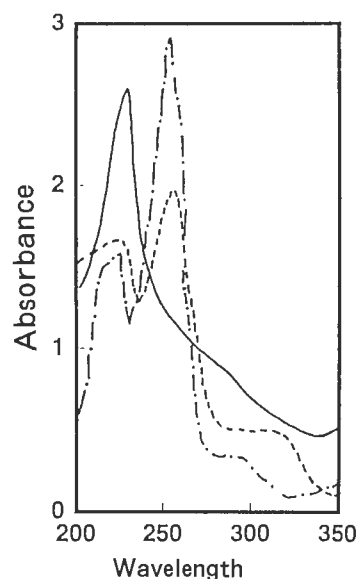


Fig. 2 Ultra violet spectra of culture solutions of C.I. Reactive Orange 12 [before treatment (—); after twelve days tretment (---)] and authentic sample (—•—).

3.2. 塩濃度及び初期濃度の影響

染料及び中間体製造工程の排水は、染色排水に比べ、塩濃度も基質濃度も10-20倍程度高い。このような排水に対して嫌気性生分解による脱色を適用するためには、処理限界濃度を知る必要がある。アゾ結合を有する直接染料の製造排水とその中間体製造排水を対象に、それらの影響を調べた結果を図3と図4に示した。塩濃度は図3に示すように、0.5%迄は0%とほぼ同じように進行するが、1-2%ではそれよりもかなり遅れてきた。処理時間が100時間を越えると、0-2%の間での差はなくなった。しかしながら、染料に起因しない着色が主体である中間体排水を対象としたため、最終的には着色の30-40%が残存した。一方、初期濃度の影響は染料製造工程の排水を対象としたため、図4に示すように初期吸光度が20(20倍希釈して1.0)迄は比較的速やかに脱色は進行し、処理時間が50時間を越えると、吸光度が50(50倍希釈して1.0)であっても90%の脱色が達成された。脱色を受け易い排水であれば、かなりの高濃度まで嫌気性生分解は対応できるといえる。

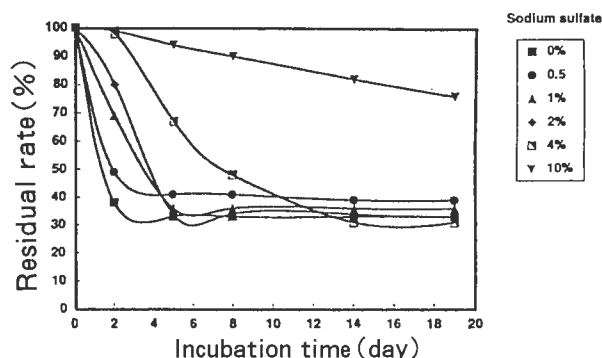


Fig. 3 Effect of adding sodium sulfate on anaerobic decolorization of intermediate products waste.

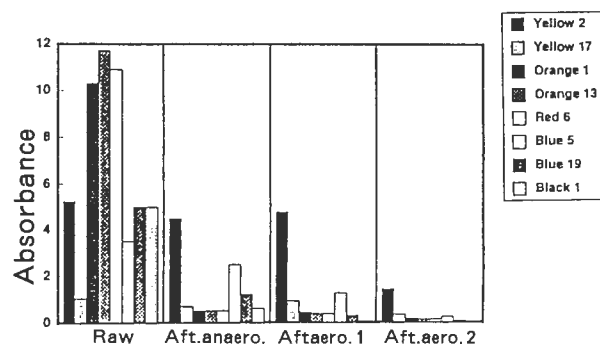


Fig. 6 Change of absorbance after anaerobic-aerobic treatment.

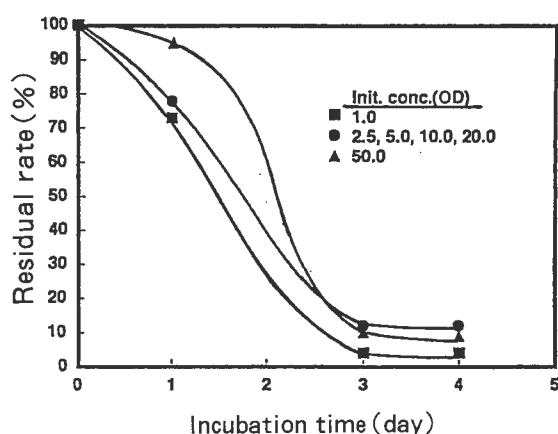


Fig. 4 Effect of initial concentration on anaerobic decolorization of Direct Yellow product waste.

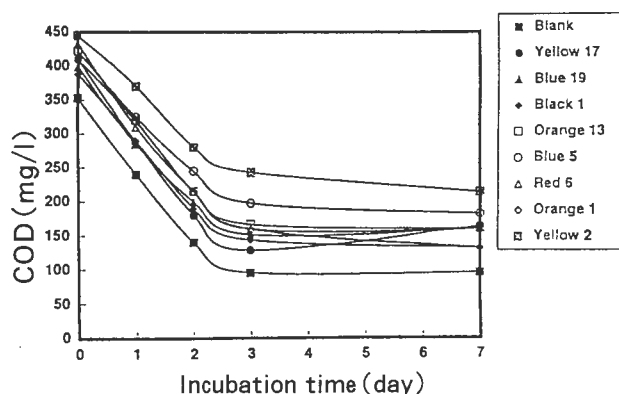


Fig. 5 COD removal of decolorized dye solution with in yeast extract by shaken culture.

3. 3. 分解生成物の阻害性

アゾ染料が還元的解裂を受けて、対応するアミンに分解された場合、もとの染料よりも生物阻害性が高まる恐れが生じてくる^{4) 5) 6)}。8種類の反応染料の分解生成物が好気条件で酵母エキスの分解資化に及ぼす影響を図5に示した。培養液中には通性嫌気性菌と染料分解生成物と酵母エキスが含まれているが、7種類とも菌体は染料の分解生成物によるダメージを受けることなく、コントロールと同様な酵母エキスに対する分解活性を有していることが示された。7日間の好気培養後に、新たに酵母エキスを加え、繰り返しての分解活性を検討した結果も、コントロールと同様な速やかな分解が観察された。図6にこれらの好気培養での吸光度の変化を示したが、酵母エキスの分解に伴う菌体の増殖と、そこへの染料の吸着とで、大幅な脱色がみられた。この作用を利用した新たな脱色プロセスの構築も、検討してみる価値はあると思われる。

参考文献

- 1) 花山、藤井、中岡、武尾、前田；平成4年度日本生物工学会大会講演要旨集 P172
- 2) M. Nakaoka, H. Minami, M. Takeo, Y. Maeda, ; Chem. Express, vol. 8 641 (1993)
- 3) 中岡、南、武尾、前田；平成5年度日本生物工学会大会講演要旨集 P172
- 4) D. Brown, P. Laboureur : Chemosphere, vol. 12 397 (1983)
- 5) 尾崎、寺島、山口、A. R. Rakmi ; 土木学会第46回年次学術講演会要旨集、II-178 (1991)
- 6) Y. Terashima, H. Ozaki, ; Bio. Industry, vol.19 239 (1992)

変性フェノール樹脂との共縮合による尿素樹脂の改質

久保田静男* 伊藤 修**

要 旨

尿素樹脂の表面平滑性、光沢を向上させる目的で、ノボラック樹脂による尿素樹脂の改質を検討した。ノボラック樹脂-尿素樹脂の混合樹脂はその反応性が十分でないために、成形時にホルムアルデヒドが多量に発生して、成形出来なかった。アミノあるいはアミド変性レゾール樹脂を混合及び混練することにより、ガスの発生無しにノボラック改質尿素樹脂成形品が得られた。この樹脂の成形品は表面が平滑で、光沢も優れていた。

1. 緒 言

和歌山の漆器素地業界は、昭和59年をピークに尿素樹脂製品の落込みが激しく、昨年は半分以上にまで低下している。これに追い討ちをかけるように中国製木製品の輸入が始まり、今年は更に影響を受けそうである。これに引き替え、フェノール樹脂は、その光沢の良さ、成形性の良さから需要が伸びている。しかしフェノール樹脂は収縮率が大きく、製品表面に細かいしわがよる（レモンスキン）、反りがでる、塗装性が悪い欠点がある。一方、尿素樹脂は光沢、表面の滑らかさは悪いが、反りが無く、塗装性も良い。

従って、フェノール樹脂-尿素樹脂の共縮合により、尿素樹脂の光沢を増加させ、併せてフェノール樹脂の反り、塗装性を改良することを目的として、本研究を行った。

フェノール樹脂-尿素樹脂の共縮合は一般に困難であると言われている。事実、メラミン樹脂-フェノール樹脂、尿素樹脂-メラミン樹脂成形材料は市販されているが、フェノール樹脂-尿素樹脂成形材料は市販されていない。しかし、石田ら¹⁾、富田ら²⁾は尿素樹脂-レゾール樹脂の共縮合を報告している。

本研究では、ノボラック樹脂-尿素樹脂系成形材料の開発を行った。

2. 実 験

アミノ変性レゾール樹脂を4種類、アミド変性レゾール樹脂を4種類合成した。

レオメーター（㈱レオロジ製MR-300ソリキッドメータ）により、これらのレゾール樹脂の硬化挙動、尿素樹脂あるいはノボラック樹脂との混合樹脂の硬化挙動、これらのレゾール樹脂-尿素樹脂-ノボラック樹脂の混合樹脂の硬化挙動を試験した。

尿素樹脂、ノボラック樹脂にアミノ変性あるいはアミド変性レゾール樹脂の割合を変えて混合し圧縮成形した。あるいは予めニーダーにて混練し、予備加熱をした後に粉碎し圧縮成形した。そして円盤成形法によるフローテスト、200gの盆の圧縮成形により、成形性、光沢、表面の平滑性等の成形品の品質を試験した。

成形品の表面粗さは表面粗さ計（MITUTOYO SURFTEST 201）を用いて測定した。また成形品の光沢はスガ試験機製デジタル変角光沢計UGV-4Kにより測定した。

3. 結果と考察

尿素樹脂初期縮合物及びノボラック樹脂のpHの硬化時間に及ぼす影響を円盤成形法（樹脂5g、150℃、50kg/cm²）により試験した。その結果を図1に示す。

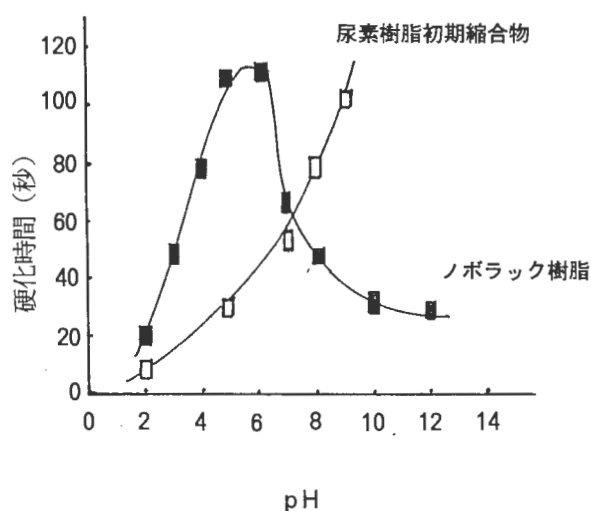


図1 尿素樹脂初期縮合物及びノボラック樹脂のpH-硬化時間曲線
円盤成形法、樹脂 5g、50kg/cm²、150℃

図1より、尿素樹脂初期縮合物はpHが低い程硬化が速くなった。一方、ノボラック樹脂はpH3以下、8以上で硬化が速く、中性では硬化は遅くなった。

一般的に尿素樹脂成形材料は加熱成形時のpHが4～6に調整されている。pH4～6では、通常の硬化条件で尿素樹脂は硬化しても、ノボラック樹脂は殆ど硬化しないと思われる。

以上のことから、樹脂のライフ、金型の腐食の問題があるが、できるだけpHの低い範囲で成形すれば、両方の樹脂の硬化が進むと考えられる。

尿素樹脂、ノボラック樹脂、合成したアミノ化レゾール樹脂、アミド化レゾール樹脂及びこれらの混合樹脂の硬化挙動をレオメーターにより試験した。昇温は3℃/分で行なった。その結果の一部を図2に示す。

A. ㈱台和製尿素樹脂(0.1%塩化アンモニウム含有)は118.7℃で硬化が始まり、122.6℃でG'は10⁶、127.7℃で10⁷のオーダーに達した。

B. ノボラック樹脂 0.5g-ヘキサミン0.08g-DMF 1mlは130℃で硬化が始まり、142.7℃でG'は10⁶のオーダーになった。

C. アミノ化レゾール樹脂 I 1.0g-DMF 1mlは145℃で硬化が始まり、156℃でG'は10⁶のオーダーに達した。

D. アミノ化レゾール樹脂 I 1.0g-ジメチロール尿素0.5g-塩化アンモニウム0.01g-DMF 1mlは127℃で硬化が始まり、145.7℃でG'は10⁶のオーダーに達した。

E. アミノ化レゾール樹脂 I 1.0g-ノボラック樹脂0.5g-ヘキサミン0.08g-DMF 1mlは125℃で硬化が始まり、144℃でG'は10⁶のオーダーに達した。

F. アミノ化レゾール樹脂 I 1.0g-ジメチロール尿素0.5g-塩化アンモニウム0.01g-ノボラック樹脂0.5g-ヘキサミン0.08g-DMF 1mlは115℃に硬化

が始まり、147℃でG'は10⁶のオーダーに達した。

G. アミド化レゾール樹脂 I 1.0g-㈱台和製尿素樹脂(0.1%塩化アンモニウム含有) 0.5g-DMF 1mlは145.7℃で硬化が始まり、160.7℃でG'は10⁶のオーダーに達した。

H. アミド化レゾール樹脂 I 1.0g-㈱台和製尿素樹脂(0.1%塩化アンモニウム含有) 0.5g-ノボラック樹脂0.5g-パラホルムアルデヒド(80%) 0.1g-DMF 1mlは122℃で硬化が始まり、149℃でG'は10⁶のオーダーに達した。

以上の結果、これらの混合樹脂の硬化には、通常の尿素樹脂より10～20℃高い160～170℃の温度が必要である。あるいはより長い硬化時間が必要であることが解る。

ノボラック樹脂-尿素樹脂の混合樹脂はその反応性が十分で無いために、成形時にホルムアルデヒドが多量に発生して、成形できない。しかし円盤成形法によるフローテスト、200gの盆の成形結果では、アミノ変性あるいはアミド変性レゾール樹脂を混合することにより、ガスの発生なく成形できた。

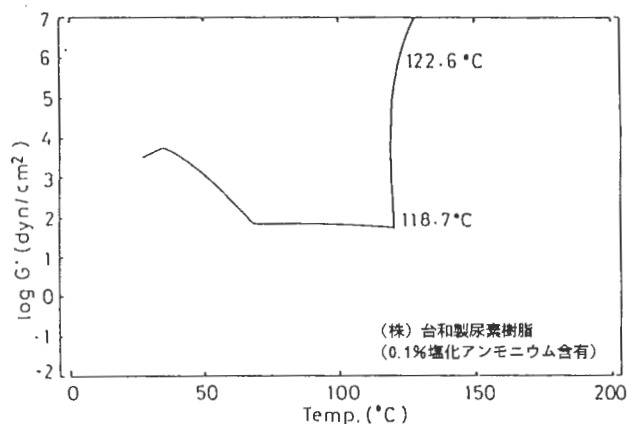
そして次の二方法により混合し、圧縮成形した。

① 尿素初期縮合物にアミノ化レゾール樹脂等とノボラック樹脂を一定の混合比でポットミルにて混合し、圧縮成形する。

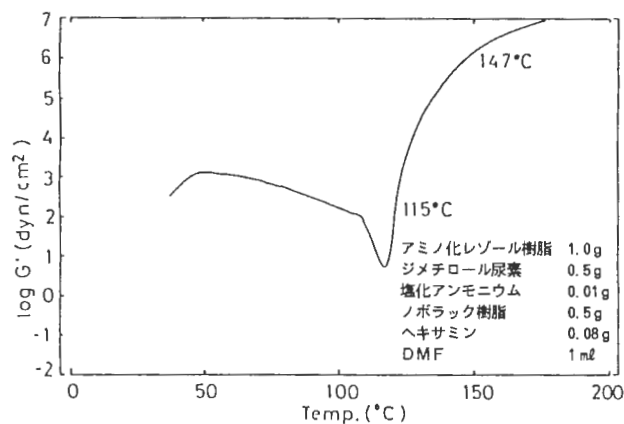
② 尿素初期縮合物にアミノ化レゾール樹脂等とノボラック樹脂を混ぜ、予めニーダーにて混練し、予備加熱をした後に粉碎し、圧縮成形する。

①の方法では、光沢のある成形物は得られなかった。しかし成形時に流動性が良く、表面の平滑な成形物が得られた。②の方法では表面が平滑で光沢のある成形物が得られた。

そしてこれらのレゾール樹脂を混合することにより、流動性はかなり良くなる特徴があり、大物成形、複雑



A



F

図2 尿素樹脂及びアミノ化レゾール混合樹脂の硬化挙動(動的粘弾性率)
(パラレルプレート、1.000Hz、3℃/分)

な形状の成形に適した成形材料が得られる。また硬化温度が比較的高いので成形熱幅改善に有利である。成形熱幅があるほうが、シビアな温度制御をしなくても、バラツキ無く製品に成形できる。

ノボラック樹脂を混練した尿素樹脂成形品と通常の尿素樹脂成形品の表面粗さを測定した。その結果を図3に示す。

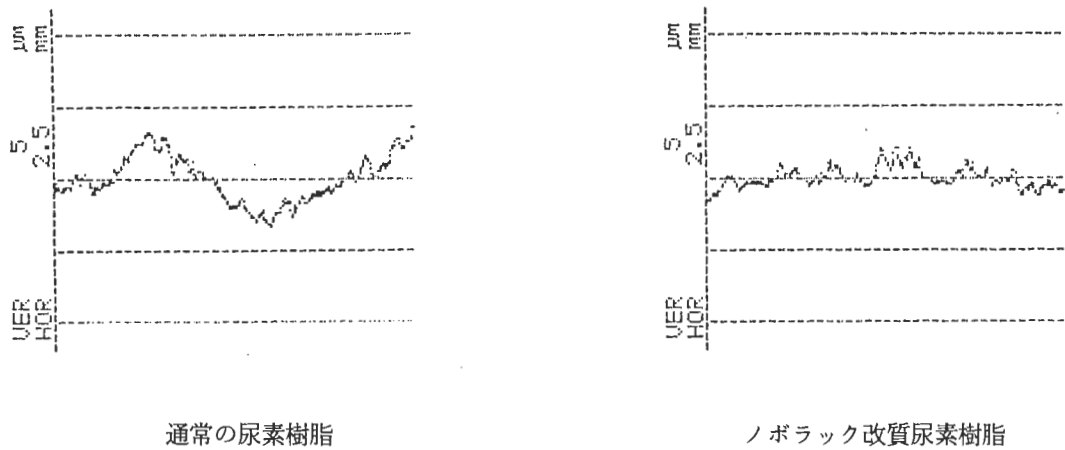


図3 成形品の表面粗さ

また、ノボラック改質樹脂成形品及び通常尿素樹脂成形品の光沢を測定した。光沢と表面粗さの結果を表1に示す。

表1より、ノボラック改質尿素樹脂の方が、通常尿素樹脂より、表面が平滑で、光沢もよい。

表1 ノボラック改質尿素樹脂成形品の光沢及び表面粗さ

試 料	光 沢 度	表面粗さ
		(最大凹凸距離、μm)
通常尿素樹脂	49.8	5.9
ノボラック改質 尿素樹脂	58.1	3.0

文 献

1) 石田慎一郎、倉康夫、金子曾政、工化、73、1206 (1970)
 2) B. Tomita, T. Matsuzaki, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, 1 (1985)

付 記

本研究は株式会社和歌山営業所 土井久孝氏、江幡秀人氏との産官共同研究で行なった。

無水コハク酸と各種オキシランとの開環共重合物の酵素加水分解性

前田育克* 中山敦好** 川崎典起** 林 和子** 山本 襄**

要 旨

無水コハク酸と各種オキシランとの開環共重合を行ない、得られた共重合体の特性、特に生分解性について調べた。無水コハク酸とオキシランとの交互共重合体であるポリエステルの分子量 (M_n) は10000から20000であった。オキシランを過剰に用いた場合には、分子量は10000から50000のコポリエステルエーテルが得られた。結晶性のポリエステルの酵素加水分解性は小さかった。脂肪族ポリエステルエーテルではエステル含率の高いものほど分解性が優れ、芳香環を側鎖に持つ共重合体はほとんど分解しなかった。

1. 緒 言

環境保全問題の解決法の一つとして考えられるものに生分解性高分子材料がある。生分解性材料は、すでに開発されているものや研究段階のものを含めると多岐にわたっていて、いくつか報告^{1~3)}されている。その中でも、脂肪族ポリエステルは代表的な素材であり、一部すでに市販されている。しかしながら開環共重合により生分解性ポリマーを設計し、化学構造等と生分解性との関係を検討した例は少ない。そこで、最も簡単な構造の酸無水物である無水コハク酸とオキシランとの開環共重合により各種ポリエステルまたはコポリエステルエーテルを合成し、主鎖および側鎖構造の生分解挙動に与える影響について検討した。

2. 方 法

無水コハク酸 (SA) は、試薬特級をそのまま用いた。エキレンキシド (EO) およびプロピレンオキシド (PO)、スチレンオキシド (STO)、フェニルグリシジルエーテル (PGE)、およびアリルグリシジルエーテル (AGE) は、水を除去したのち蒸留し用いた。亜鉛-アルミニウム-μ-オキソプトキシド $[(n-C_4H_9O)_4Al_2O_2Zn]$ (Zn-Al) は合成した。ジエチル亜鉛 (ZE) およびアルミニウムイソプロポキシド (AIP) は、市販品をそのまま使用した。共重合は、アンプル中に所定量のSAを入れ、EOまたはPOについては、Trap-to-Trap法にて、その他のものは注射器にて導入した。触媒は、AIP以外注射器にて所定量注入した。冷却しながら減圧下で封管し、所定の温度にて2時間ないし120時間で重合させた。生成物は、クロロホルムに溶解し、ろ過後、メタノール、エチルエーテルまたは石油エーテルにて再沈殿さ

せた。共重合物のキャラクタリゼーションは、FT-IR、GPC、¹H NMR、およびDSCにて行った。GPC測定装置は、日本分光(株)製807-I T (カラム shodex KD-80M、溶媒N-ジメチルホルムアミド、温度40℃)を用いた。¹H NMR 200MHzは日本電子(株)製 (FX200) を使用し、重クロロホルムを溶媒として用いた。DSCは、セイコー電子製DSC120を昇温速度5℃/minで-40℃から140℃まで測定した。生分解性は、酵素による加水分解試験にて評価した。試料(25mg)をpH7のリン酸緩衝液(2ml)にて24時間浸漬し、37℃に保った後、酵素を加えて24時間静置した。0.2μmのフィルターでろ過したろ液についてTOC測定装置(島津TOC10B型)を用いて水溶性分解生成物を定量し、これを生分解性の指標とした。酵素として、クモノスカビリパーゼ (*Rhizopus arrhizus* 50000 U/ml) を25μl用いた。同じ条件で、酵素の存在しない場合のTOCをブランク値として差し引いた。

3. 結果及び考察

3.1. 開環共重合

開環共重合は、重合温度80℃、オキシラン/SA比を0.5から4まで変化させバルク条件下で行った。開環共重合における収率は、表1に示したように60~80%であった。共重合体の分子量は、数平均分子量で10000から50000ぐらいのものが得られた。オキシランの仕込比が増加するにつれ分子量は大きくなる傾向が認められた。共重合体の分子量とSAとオキシランとの仕込比との関係をEO系について図1に示した。図より明らかなように、オキシランの仕込比が大きくなると分子量は増大することが認められた。特に、ZEを用いたときには、仕込比 (EO/SA) の増加とともに分子量の増大が顕著であった。またPOの場合も同様

* 研究開発部 ** 大阪工業技術研究所

Table-1 Content(%) and chain length of oxirane units in copolyester ethers

Run	Oxirane	Feed (mol%) (Oxirane/SA)	Initiator	Yield (%)	Mn** ($\times 10^{-4}$)	Polym.* ^b Comp.	Chain length* ^b Oxirane SA	
1	EO	80/20	Zn-Al* ^d	81	3.2	75/25	3.0	1.0
2	EO	75/25	Zn-Al	78	2.7	66/34	2.1	1.1
3	EO	67/33	Zn-Al	78	2.5	59/41	1.5	1.1
4	EO	50/50	Zn-Al	70	1.9	54/46	1.4	1.2
5	EO	33/67* ^c	Zn-Al	45	1.9	51/49	1.1	1.1
6	EO	75/25	AIP* ^e	53	1.7	56/44	1.3	1.0
7	EO	50/50	AIP	56	2.0	52/48	1.2	1.0
8	EO	75/25	ZE* ^f	80	2.8	68/32	1.2	1.0
9	EO	50/50	ZE	59	2.9	61/39	1.6	1.0
10	PO	80/20	Zn-Al	56	2.7	69/31	2.3	1.0
11	PO	75/25	Zn-Al	69	3.4	65/35	1.9	1.0
12	PO	67/33	Zn-Al	42	2.0	61/39	1.6	1.0
13	PO	50/50	Zn-Al	30	1.7	57/43	1.5	1.1
14	PO	67/33	ZE	82	3.8	66/34	2.4	1.0
15	PO	50/50	ZE	33	1.9	64/36	1.9	1.1
16	STO	50/50	Zn-Al	57	1.1	60/40	—	—
17	PGE	50/50	Zn-Al	83	2.0	56/44	—	—
18	AGE	50/50	Zn-Al	37	—* ^g	56/44	—	—

* a Solvent:N, N-dimethylformamide. Standard material:Polystyrene. * b From ¹H NMR
 * c Added 5ml dioxane as solvent. * d Al₂-Zn-μ-oxoalkoxide. * e Aluminium isopropoxide.
 * f Diethyl zinc. * g Insoluble in N,N-dimethyl formamide.

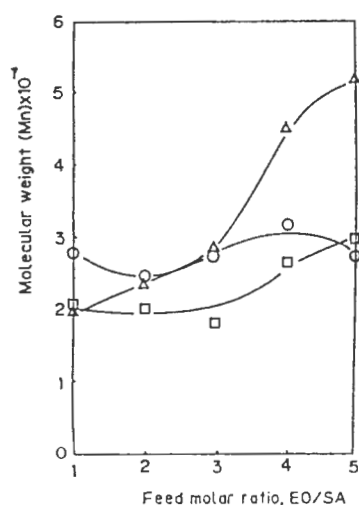


Fig. 1 The relationship between molecular weight (Mn) of the polymers and feed molar ratio of EO to SA. Polymerization temperature:80°C. Initiators:○, Zn-Al;△, ZE;□, AIP.

であった。生成ポリマーの構造は ¹H NMR データから決定した。

表1に主な重合系でのNMRより求めた各モノマー仕込比に対する共重合体中のモノマーユニット含率および各モノマー単位の平均くり返し連鎖長を示した。表1より、ZEを用いたときは、他の触媒と比較してオキシラン含量がどの仕込比の場合にも大きくなった。また、¹H NMRより、共重合体中にSAとSAが連続する結合が存在しないことから、オキシラン連鎖長の長いポリマーが得られやすいものと考えられる。また逆にAIPの場合は、オキシラン/SAの仕込比

を増加しても分子量の増大傾向が小さかった。この原因として、オキシラン連鎖がZEの場合に比べ長く成長しにくいことが考えられる。Zn-Alに関してはZEおよびAIPの特性を兼ね備えていると思われる。

3.2. 共重合体の示差熱分析(DSC)

DSC曲線より求めたガラス転移点(T_g)、融点(T_m)及び結晶融解熱の例を表2に示した。EO/SA系の共重合体の大部分は結晶の融解に基づく熱吸収ピークが認められた。一方、PO/SA系では、結晶の融解に基づく熱吸収ピークがほとんどの系で認められず非結晶性ポリマーであることが明らかとなった。そしてSTO系、PGE系、及びAGE系もPO系とほぼ同様に非結晶性であった。表2より、得られたEO/SA系共重合体の融点は、SA含量の多いもので80℃と高く、EO含量の増加に伴い低くなり40℃ぐらいまで低下した。結晶の融解熱(ΔH)は、EO含量の増加とともに減少し、EO含量が70%でほとんど0となった。さらにEO含量が増加すると融解熱が再び上昇した。これらのことより、SA含量の多い共重合体では、エステル結合による連続鎖に基づく結晶状態が存在し、EO含量の大きい共重合体では、EOの連続鎖に基づく結晶状態が生じているものと考えられる。¹H NMRおよび熱分析からのデータに基づき、触媒の種類による共重合体のモノマー組成やその結合状態についてまとめてみると、ZEを用いた場合では、オキシラン連鎖を多く含んだランダム共重合体であることが予想される。一方、AIPの場合は、オキシランの連鎖は得られにくく交互共重合体の可能性が極めて高いと思われる。

Table-2 Glass transition (T_g), melting point (T_m), and biodegradation (TOC, based on water soluble product after hydrolysis by *Rhizopus arrhizus* lipase) for copolyester ethers

Run	Oxirane	Feed (mol%) (Oxirane/SA)	Initiator	Polym. Comp.	T_g (°C)	T_m (°C)	Fusion heat (mJ/mg)	TOC (ppm)
1	EO	80/20	Zn-Al	75/25	-34	60	7.6	560
2	EO	75/25	Zn-Al	66/34	-28	46	19.4	60
3	EO	67/33	Zn-Al	59/41	-25	66	44.8	4,550
4	EO	50/50	Zn-Al	54/46	-35	80	58.2	4,340
5	EO	33/67**	Zn-Al	51/49	ND	87	63.3	2,110
6	EO	80/20	AIP	73/27	-32	38	1.8	50
7	EO	75/25	AIP	56/44	ND	88	49.4	2,610
8	EO	67/33	AIP	56/44	-31	90	88.5	250
9	EO	50/50	AIP	52/48	-22	91	57.1	1,910
10	EO	80/20	ZE	78/22	-35	35(45)* ^b	5.3	290
11	EO	75/25	ZE	68/32	-27	39	16.4	480
12	EO	67/33	ZE	65/35	-27	73	10.2	380
13	EO	50/20	ZE	61/39	-26	35(45)* ^b	24.9	2,970
14	PO	80/20	Zn-Al	69/31	-30	63	0.7	4,200
15	PO	75/25	Zn-Al	65/35	-26	ND	—	2,300
16	PO	67/33	Zn-Al	61/39	-31	ND	—	4,700
17	PO	50/50	Zn-Al	57/43	-20	ND	—	3,900
18	STO	50/50	Zn-Al	60/40	-8	ND	—	40
19	PGE	50/50	Zn-Al	56/44	15	93	2.2	60
20	AGE	50/50	Zn-Al	56/44	-10	ND	—	400

* a Added dioxane as solvent.

* b Two peaks were observed.

3.3. 生分解性試験

各種共重合体のクモノスカビリパーゼによる酵素加水分解を行い、その代表的な結果をTOC値として各共重合体の物性値とともに表2に示した。リパーゼにより生分解を受ける共重合体は、脂肪族構造のEO系、PO系、およびAGE系のものに限られ、側鎖に芳香族化合物を含むSTO系およびPGE系では、生分解をほとんど受けないことがわかった。また生分解性の三つの共重合体のなかで生分解の最も受けやすいものとしてPO系、続いてEO系、AGE系の順と考えられる。EO系およびPO系でのTOCの最高値は4000 ppmであった。この値から計算して、用いた試料の約30%がリパーゼにより生分解されていることが理解される。表2よりEO系において結晶化度の増大に伴い生分解性が大きくなった。この傾向は、高分子材料の生分解性で一般的に考えられている解釈とは相反するものでもあった。しかしながら、EO系での特徴として、EO含量の増加に伴い結晶化度が増大することから、EO含量の生分解性への影響度が結晶化度の影響度を大きく上回っていると解釈すれば理解できる。これらのことよりポリエステルエーテルの生分解性に影響を及ぼす因子として大きいものから列举すると、1) オキシラン鎖の化学構造（脂肪族と芳香族による相違）、2) 共重合体の組成（エステル結合含率）、3) 共重合体の分子量、4) 結晶性の有無と結晶化度となる。

4. まとめ

無水コハク酸と各種オキシランとの開環共重合により、分子量が1000~50000のポリエステルまたはコポ

リエステルエーテルが得られた。ZE触媒を用いるとオキシラン連鎖のながい共重合体得られるのに対し、AIP触媒では、交互共重合体得られた。共重合体の生分解性は、EO系、PO系、およびAGE系で顕著に認められるもの芳香族側鎖をもつSTO系およびPGE系では生分解はほとんど認められなかった。共重合体の組成による生分解性への影響は、無水コハク酸からなるエステル部分の増加に伴い生分解性が大きくなり交互共重合体が最も生分解性が優れているものと考えられる。

5. 文 献

- 1) 福田和彦、工業材料、39、18 (1991)。
- 2) 大阪ケミカルマッチングセンター、“第2世代に入った生分解性プラスチック”、リサーチシリーズ、3、No.140 (1993)。
- 3) 土肥義治編、“生分解性高分子材料”工業調査会、東京 (1990)。

この研究報告は高分子論文集に投稿したものである。
前田育克ら、高分子論文集、vol 50, No.10. 723 (1993)。

ゼラチンプラスチックに関する予備的検討

前田拓也* 元吉治雄*

要 旨

ゼラチンを生分解性プラスチックの素材として利用することを目的とし、まず予備的知見を得るためにゼラチンにグリセリンをブレンドしアルデヒド蒸気で鞣したゼラチンプラスチック (GEP) を調製し、その特性を調べた。その結果、ゼラチン単独のGEPは硬くて脆いが、グリセリンの添加によりこの欠点を改善できた。グリセリン添加量が増すと伸びと吸湿性が大きくなり、強度は低下した。鞣し時間を長くすると水への溶解速度が遅く、熱変性温度が高くなることが認められた。GEPの生分解性を鞣し時間でコントロールできる可能性が示された。

1. 緒 言

皮革製造工程で発生する床やシェービング屑などの副産物は、古くよりゼラチンや膠などの原料として利用されている¹⁾。しかし、近年になり合成高分子材料によって代替されるようになり²⁾、余剰の皮革副産物の処理が問題となってきた。一方、現在使用されているプラスチックは自然界では分解されにくく、埋め立て、投棄、燃焼処理にも問題があり、自然界で分解される生分解性プラスチックの開発が社会的要請となっている^{3), 4)}。ゼラチンは生分解性であり、コスト的及び量的にも原材料として問題がないと考えられる⁵⁾。これを利用した生分解性プラスチックを開発することができれば、皮革及びプラスチック廃棄処理問題の解決の一助となると考えられる。

そこで、本研究ではゼラチンとグリセリンとのブレンドによるGEPを調製し、グリセリン添加量及び鞣し時間が物性及び生分解性に与える影響を調べた。

2. 実験方法

2.1. GEPの調製

ゼラチン20 gを蒸留水120 mlに所定量のグリセリンを添加した液に浸漬し、20℃で1時間膨潤させた後、液温を60℃に上昇してゼラチンを溶解した。このゼラチン液をガラス板にキャスト、10℃で3時間放置してゲル化、ついで真空乾燥して乾燥フィルムとした。得られた乾燥フィルムを、ホルムアルデヒド蒸気雰囲気下 (10℃) で所定時間アルデヒド鞣しを行うことにより鞣し度の異なるGEPを調製した。

2.2. GEPの特性評価

評価は必要に応じて、GEP試験片を標準 (23℃ :

P H50%) 及び湿潤 (30℃ : R H80%) の条件下で72時間以上調製してから行った。

GEPの物理特性は、引張強さ、引裂強さ及び切断時の伸びを材料試験装置により測定した。吸湿度は、 $(\text{吸湿重量} - \text{乾燥重量}) / \text{吸湿重量} \times 100$ により算出した。

GEPの熱変性温度を、示差熱走査熱量分析装置でDSC測定 (昇温速度5℃/min) により調べた。

生分解性の評価には定まった方法が無く、我々が行った方法を以下に示す。Stanlakeの無機培地200 mlに酵母エキス0.1 gと好気性活性汚泥 (工場排水の返送汚泥をペプトン/肉エキス培地で1週間順養した後、菌体濃度をMLSSで200 mg/lに調製) 10 mgを添加したものを微生物源とした。GEP試験片0.5 gと微生物源を振とうフラスコに入れ、120 rpm/20℃で振とう培養を行った。所定時間後のCOD (JIS K 0101) を測定し生分解性の目安とした。また、微生物源の代わりに蒸留水を用いて上記試験を行い、水溶液中でのGEPの溶解速度 (耐水性) を調べた。さらに、自然界での分解性を調べるために、GEPを地表下15 cmの土中に埋没した。

3. 結果および考察

3.1. 物理的特性

グリセリン添加量20%で鞣し時間の異なるGEPの標準と湿潤での引張強さ、引裂強さ、伸び及び吸湿度を図1にまとめて示す。但し、湿潤での引裂強さは測定値が小さく正確な値を得ることができなかったので記載していない。

引張強さと引裂強さは湿潤では標準よりも値が低下し、伸びと吸湿度は大となる。引張強さ、吸湿度は鞣し時間による差異は相対的に小さく、また引裂強さも

* 皮革分場

1時間以上鞣したGEP間の差異は僅かである。伸びは湿潤では鞣し時間の影響が顕著である。これは標準ではゼラチン分子間の網目構造が強固であり、アルデヒド鞣しによる架橋結合形成の影響は小さいが、湿潤ではゼラチン分子間に水分子が入りこみ、網目構造が弛められて強度が低下し伸びが大となるいっぽう、鞣し度が高いほど相対的に架橋結合の影響が強まり、網目結合の自由度が小さくなるため伸びが低下すると考えられる。

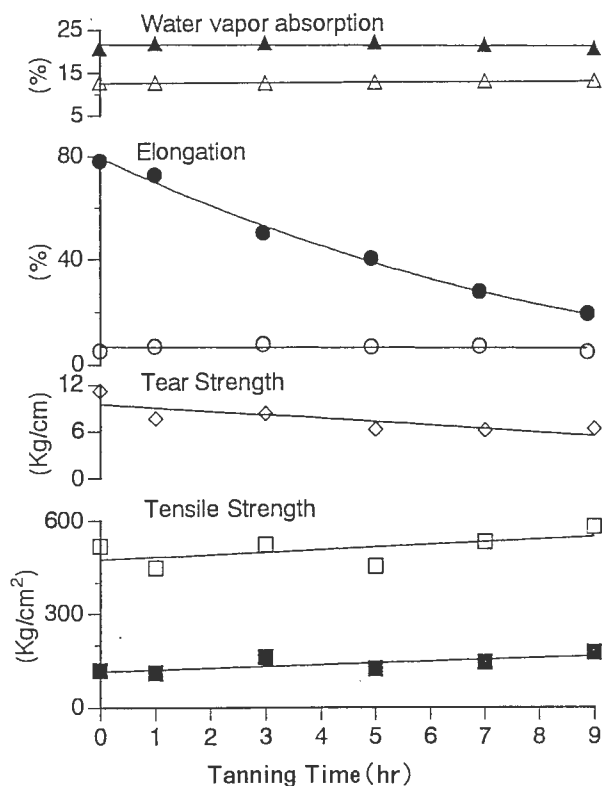


Fig 1. Influence of tanning time on properties of GEP (glycerol 20%)
White symbols : 23°C, RH50 %
Black symbols : 30°C, RH80 %

グリセリン添加量の異なる1時間鞣しGEPの引張強さを図2、引裂強さと吸湿度を図3に示す。

グリセリン添加量が増すと引張強さと引裂強さが低

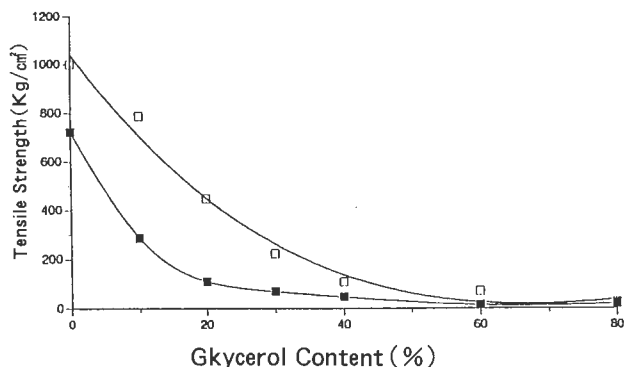


Fig 2. Physical properties of GEP tanned for 1 hr
White symbols : 25°C, RH50 %
Black symbols : 30°C, RH80 %

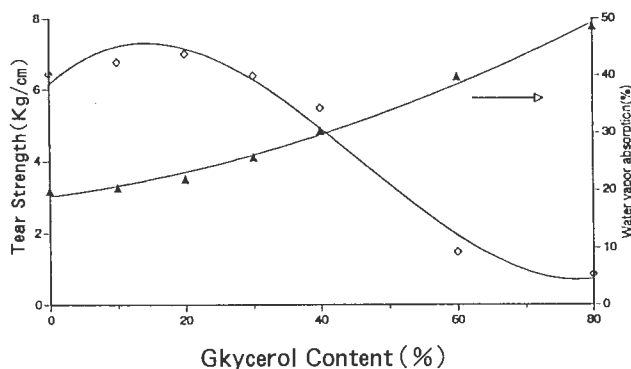


Fig 3. Physical properties of GEP tanned for 1 hr
White symbols : 23°C, RH50 %
Black symbols : 30°C, RH80 %

下し、吸湿度が大となる。グリセリンが水と同様に網目構造を弛めるあるいは網目構造形成を妨げるために強度が低下すると考える。吸湿度の増加はグリセリンが水分を吸収するためである。グリセリン添加量40%以上のGEPは、湿潤では水分が過剰となり試料が著しく膨脹し、表面に濡れが認められた。

伸びは鞣し時間が影響することから、グリセリン添加量と鞣し時間の異なるGEPについての結果を図4(標準)及び図5(湿潤)に示す。

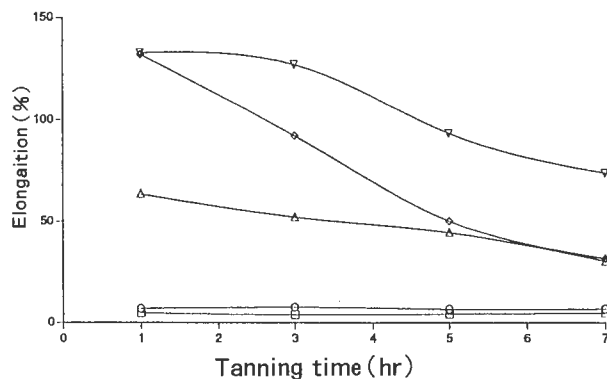


Fig 4. Effects of glycerol content and tanning time on elongation at 23°C, RH50 % glycerol content
□, 0 % ○, 20 % △, 30 % ◇, 40 % ▽, 60 %

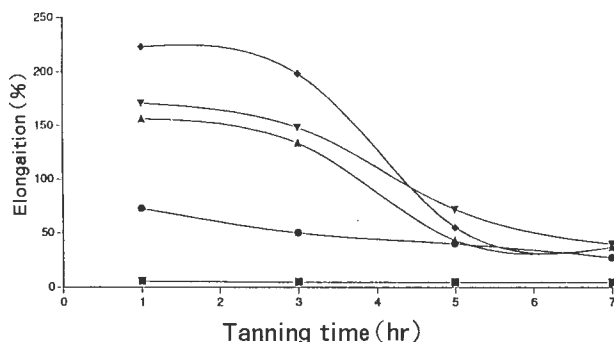


Fig 5. Effects of glycerol content and tanning time on elongation at 23°C, RH50 % glycerol content
■, 0 % ●, 20 % ▲, 30 % ◆, 40 % ▼, 60 %

標準ではグリセリン添加量が増すと伸びが大となる。先の考察のごとくグリセリンが水と同様に作用して網目構造を弛めるためと考える。鞣し時間が長くなると

伸びが小さくなるが、その変化の傾向はGEP間で差異がある。これはグリセリンによる網目構造の緩和と架橋形成による自由度の低下が複雑に影響するためである。湿潤では添加量が多くなると十分伸びる前に切断してしまうために低い値を示すようになる。

3.2. 熱変性温度

各種GEPの標準での熱変性温度(Td)の測定結果を表1に示す。

Tale 1. Tempratur of thermal denaturation

Kind of GEP	Td (°C)
Plasticizer 0%-1hr	85
Glycerol 20%-1hr	73
Glycerol 20%-5hr	87
Glycerol 60%-1hr	55
Glycerol 60%-9hr	76

グリセリンを添加したGEPのTdは無添加のものよりかなり低く、グリセリン添加量が増すと低下が著しくなることが認められる。これは、グリセリンが液状であり、水と同様の作用によりGEPの網目構造を弛めるためである。靱し時間が長くなるとTdが上昇しているのは、皮の靱しと同様に架橋結合が増加することによる。

3.3. 生分解性

蒸留水のみで溶解性を調べた結果を図6、微生物源を添加して生分解性を調べた結果を図7に示す。

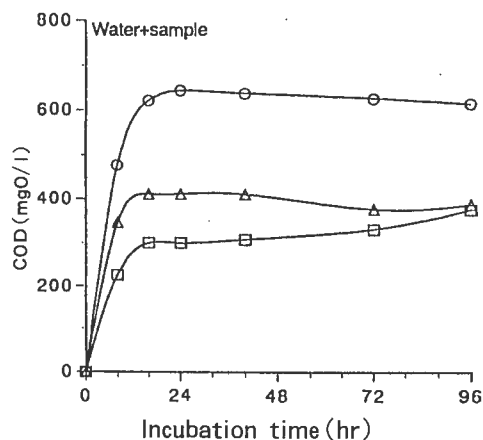


Fig 6. Time dependences of COD into Water at 25°C
□ plasticizer 0% - 1 hr △ glycerol 20% - 7 hr
○ glycerol 20% - 1 hr

グリセリンを添加したGEPが無添加のものより高いCODを示すのは、まずグリセリンの溶出が起これGEPの表面がポーラスになりゼラチンの溶解を進行させるためである。7時間靱しGEPは1時間靱しのものよりCODが小さいのは、架橋結合による網目構造が強固であり、ゼラチンの溶解とグリセリンの溶出が制御されることによる。すなわち靱しによりGEPの溶解性が低下し、耐水性が増していることが認めら

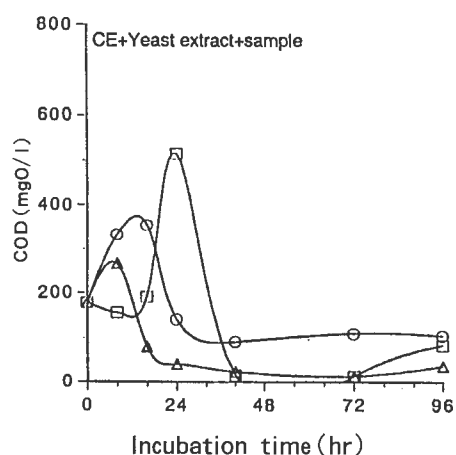


Fig 7. Time dependences of COD into medium with yeast extrac at 25°C

□ plasticizer 0% - 1 hr △ glycerol 20% - 7 hr
○ glycerol 20% - 1 hr

れる。

微生物源を添加した場合は、微生物によるGEPの直接分解と溶解ゼラチン及び溶出グリセリンの分解とが同時に起こる。グリセリン無添加のGEPは72時間後にはすべてが分解され残査が認められない。グリセリンを添加したGEPでは、グリセリンの分解が遅いためゼラチンの分解後にも溶液中に残る。グリセリン添加7時間靱しでは1時間靱しよりもGEPの溶解性の低下及び微生物に対する抵抗性の強化によるため、96時間後も試験片が残存していた。

土中埋没試験においても、1時間靱しのGEPは1週間後には完全に分解し残査なかったが、7時間靱しのもはグリセリンが解けだして薄くなったが、形は保たれていた。

以上のことから、靱し時間がGEPの生分解性速度に影響することが認められる。

まとめ

ゼラチン単独のGEPは硬くて脆いが、可塑剤の添加によりこの欠点は改善できた。グリセリンの添加量を増すと伸びが大となるが、吸湿性が強くなり強度が低下した。

靱し時間を長くすると耐熱性及び耐水性が向上した。GEPの生分解性を、靱し時間によりコントロールすることが可能かもしれない。

文 献

- 1) 白井邦朗：皮革工業、1、15 (1988)
- 2) 隅田 卓、安井三雄：
日本接着協会誌、25、280 (1989)
- 3) 常盤 豊：科学朝日、3月号、30 (1990)
- 4) 福田和彦：
工業材料、7月号、39 (8)、18、(1991)
- 5) 隅田 卓：
兵庫県工業技術情報、109、8 (1993)

弱塩基性樹脂による梅酒中の有機酸の吸着:吸着平衡関係について

高辻 渉* 吉田弘之**

要 旨

弱塩基性樹脂WA-10（アクリル系樹脂）、WA-30（スチレン系樹脂）およびCC-S（キトサン系樹脂）を用いて梅酒中のクエン酸およびリンゴ酸の吸着実験を行った。これらの樹脂は梅酒中のクエン酸およびリンゴ酸を特によく吸着した。その吸着平衡関係は Markham-Benton 式で相関できた。

1. 緒 言

食品工業、特に果実（果汁）を利用した飲料物において除酸、酸味の調整は重要な工程でありイオン交換膜電気透析法¹⁾⁻²⁾、イオン交換樹脂法³⁾⁻⁴⁾等が研究されている。しかし操作性および経済性の面からイオン交換樹脂法が実用化されている。また工業的にイオン交換樹脂を酸の吸着剤として用いる場合、樹脂の再利用および吸着物質の再利用が可能である弱塩基性樹脂を利用の方が有利であり、これに関する研究も報告されている⁵⁾⁻⁹⁾。しかし弱塩基性樹脂による有機酸の吸着の報告はない。著者らは梅酒中に含まれている有機酸の吸着実験を行った。今回は梅酒中に多く含まれているクエン酸およびリンゴ酸と弱塩基性樹脂との吸着平衡関係について報告する。

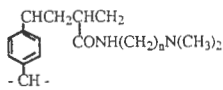
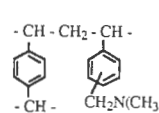
$$q = \frac{(C_0 - C) \rho V}{W} \quad (1) \quad q = \frac{q_0 K C}{1 + K C} \quad (2)$$

2. 実験方法

Table 1 に実験に使用した樹脂を示した。WA-10（アクリル系樹脂）、WA-30（スチレン系樹脂）およびCC-S（キトサン系樹脂）は梅酒中の有機酸を特によく吸着した樹脂である¹⁰⁾。平衡関係はバッチ法により測定した。実験はすべて293 Kで行った。平衡吸着量は(1)式により求めた。

ここで C_0 および C は液相初濃度および液相平衡濃度 (kmol/m^3) である。 q は樹脂相平衡濃度 ($\text{kmol}/\text{m}^3 \text{ adsorbent}$) である。 V および W は、溶液量 (m^3) および湿潤基準の樹脂重量 (kg) である。 q はみかけ密度 (kg/m^3) である。有機酸は島津製作所製有機酸システム（電気伝導法）により測定した。各樹脂の全交換容量は塩酸との平衡関係を測定することにより求めた。弱塩基性樹脂と塩酸との反応に質量作用の法則を適用すると(2)式の Langmuir 式が得られる。

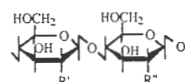
TABLE 1
Physical Properties of Ion Exchangers

Resin	Functional group	Diameter (cm)	Apparent density (kg/m^3)	Porosity (-)	Saturation capacity of HCl Q (kmol/m^3)
Chitosan Derivative (spherical particles)					
CC-S*		0.0475	1276	0.921	3.31
Acryl WA-10**		0.0536	1140	0.692	2.37
Styren WA-30**		0.067	1125	0.496	2.81

* ; FUJI SPINNING CO., LTD. , ** ; MITSUBISHI KASEI CO., LTD

PEI; poly (ethylene imine) of which the molecular weight is 10000.

Structure of Chitosan resin



* 指導評価部 ** 大阪府立大学

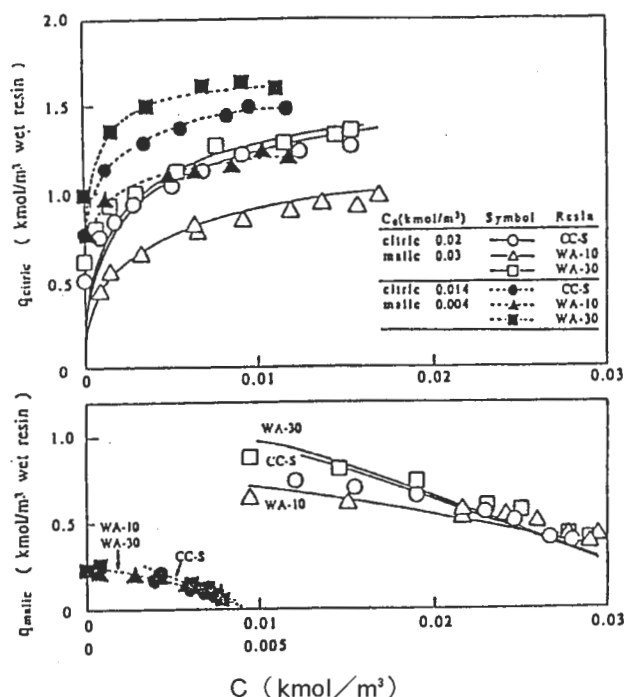


Fig. 1 Equilibrium isotherms for adsorption of binary system (citric and malic acids without ethanol) on CC-S, WA-10 and WA-30, $T=293K$.

ここで K および q_0 は吸着平衡定数 ($m^3/kmol$) および飽和吸着量 (= 全交換容量 $kmol/m^3$) である。

3. 結果および考察

Fig. 1 にクエン酸およびリンゴ酸 2 成分系水溶液中における吸着平衡関係を示した。実験は初濃度を変えて行った。クエン酸 $0.02 kmol/m^3$ 、リンゴ酸 $0.03 kmol/m^3$ の場合、クエン酸 $0.014 kmol/m^3$ 、リンゴ酸 $0.004 kmol/m^3$ の場合の 2 種類について行った。図中の実線および点線は Markham-Beneton 式 ((3) 式および (4) 式) に基づく理論線であり実測値を良く相関している。

$$q_A = \frac{q_0 K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (3) \quad q_B = \frac{q_0 K_B C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (4)$$

q_A および q_B はクエン酸およびリンゴ酸の樹脂相平衡濃度 ($kmol/m^3$)、 C_A および C_B はクエン酸およびリンゴ酸の液相平衡濃度 ($kmol/m^3$) である。 K_A および K_B はクエン酸およびリンゴ酸の平衡定数 ($m^3/kmol$) である。平衡定数および飽和吸着量は Table 2 に示した。各樹脂とも平衡定数は初濃度による影響がなかったが飽和吸着量は少し変化した。またクエン酸に対する平衡定数はリンゴ酸と比べてかなり大きくなった。

Fig. 2 にクエン酸およびリンゴ酸 2 成分系のエタノール水溶液中における吸着平衡関係を示した。図中の実線および点線は (3) 式および (4) 式に基づく理論線である。各樹脂のクエン酸およびリンゴ酸に対する平衡定数は

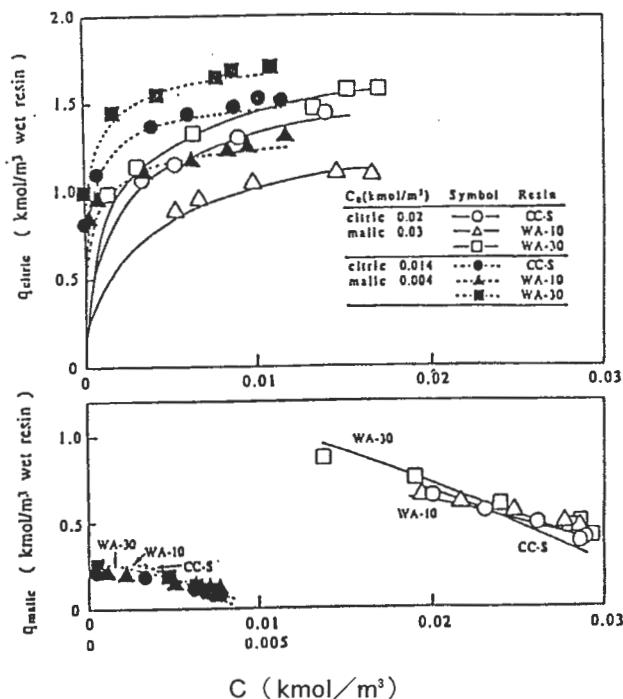


Fig. 2 Equilibrium isotherms for adsorption of binary system (citric and malic acids without ethanol-water solution) on CC-S, WA-10 and WA-30, $T=293K$. (Concentration of ethanol was $1.92 kmol/m^3$)

Fig. 1 で示した水溶液中の値と一致した。飽和吸着量はアルコール溶液中の方が水溶液中に比べて少し大きくなった。

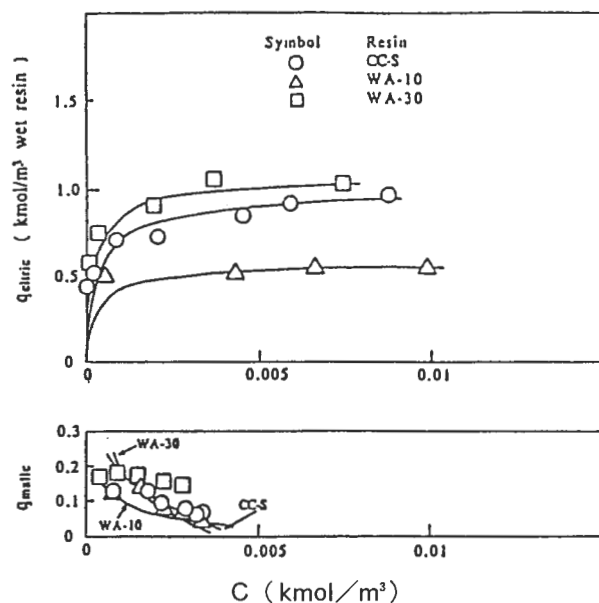


Fig. 3 Equilibrium isotherms for adsorption of citric and malic acids on CC-S, WA-10 and WA-30 from plum-wine, $C_{A0}=0.014 kmol/m^3$, $C_{B0}=0.004 kmol/m^3$

Fig. 3 にエタノール濃度が $1.92 kmol/m^3$ である梅酒中のクエン酸およびリンゴ酸の吸着平衡関係を示した。図中の実線は (3) 式および (4) 式に基づく理論線である。

TABLE 2

Experimental Markham-Benton Constants and Saturation Capacities in Binary system

Solution C_o (kmol/m ³)	Resin	K_A (m ³ /kmol)	K_B (m ³ /kmol)	K_{AB}^{**} (-)	q_o (kmol/m ³)	q_o/Q (-)
(Citric + Malic) - Water						
$C_{Ao}=0.02$	CC-S	5000	550	0.11	1.64	0.53
$C_{Bo}=0.03$	WA-10	5000	1000	0.20	1.35	0.57
	WA-30	7000	800	0.11	1.71	0.61
$C_{Ao}=0.014$	CC-S	5000	550	0.11	1.55	0.49
$C_{Bo}=0.004$	WA-10	5000	1000	0.20	1.30	0.55
	WA-30	7000	800	0.11	1.71	0.61
(Citric + Malic) - (Ethanol* + Water)						
$C_{Ao}=0.02$	CC-S	5000	550	0.11	1.75	0.56
$C_{Bo}=0.03$	WA-10	5000	100	0.20	1.50	0.63
	WA-30	7000	800	0.11	1.90	0.68
$C_{Ao}=0.014$	CC-S	5000	550	0.11	1.55	0.50
$C_{Bo}=0.004$	WA-10	5000	1000	0.20	1.35	0.57
	WA-30	7000	800	0.11	1.75	0.62

* The concentration of ethanol was 1.92kmol/m³. A: Citric acid, B: Malic acid* * $K_{AB} = K_B / K_A$

平衡定数はTable 2 の値を使い飽和吸着量を変化させた結果、WA-30のリンゴ酸との吸着平衡関係は実測値からはずれたが、全般的に理論線は実測値と良く一致している。飽和吸着量が小さくなったのは梅酒中のクエン酸およびリンゴ酸以外の成分も吸着したためと考えられる。

4. 文 献

- 1) H. Voss; J. Member. Sci., **27**, 165 (1986)
- 2) S. K. Adhikary, W. P. Harkare and K. P. Govindan; Indian J. Technol., **21**, 120 (1983)
- 3) 前田久夫; 日食工誌, **34**, 489 (1987)
- 4) 織田信博、佐藤重明、高島昭三、大塚将; Ionics, **10**, 263 (1992)
- 5) V. M. Bhandari, V. A. Juvekar, and S. R. Patwardhan; Ind. Eng. Chem. Res. **31**, 1060 (1992)
- 6) V. M. Bhandari, V. A. Juvekar, and S. R. Patwardhan; Ind. Eng. Chem. Res. **32**, 200 (1993)
- 7) M. G. Rao and A. K. Gupta; AIChE Symp. Ser., **78** (1982)
- 8) F. G. Helfferich and Y. L. Hwang; Ibid., **81** (1985)
- 9) V. M. Bhandari, V. A. Juvekar, and S. R. Patwardhan; Ind. Eng. Chem. Res. **31**, 1073 (1992)
- 10) W. Takatsuji; 和歌山県工業技術センター、クリエート・リサーチ事業報告書、**11** (1991)

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* 林健太郎* 前田裕司** 那須一雄***

要 旨

前年度に引き続き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報告する。検査針をカメラ撮影部への移動のための機構部分の精度を上げる改良を行った。また選別のためのメカニズムの駆動を行うシーケンサー制御部はほぼ前年度のままで使用した。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ならび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、編み針の寸法計測を行うに当たっての各種のアルゴリズム等はタイミングの変更を行う程度にとどめた。また本装置で測長を行うために必要な寸法校正用標準針の作成と校正を行うソフトウェアを追加作成した。

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われている。しかしこの検査は官能的であるため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結果を報告する。本装置の画像処理部は前年度と同じく画像撮影用のCCDカメラと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で構成した。被測定編み針の送り機構および選別機構並びにそれらの動作を制御するシーケンサーのプログラムについては若干の改良を行った。

画像処理を行うソフトウェアについては長さの校正部分の追加とマンインターフェースの改良を行った。

2. 検査システムの概要ならびに改良点

被検査針は画像撮影のため供給部の底から一本ずつ取り出され移動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。この時針はガイド部分のジクのベッドに上からの圧力で押さえつけられるためベッド部分の真直度不良が長さ計測誤差の原因である事が判明したため、この部分を改良した。改良前および改良後の真直度測

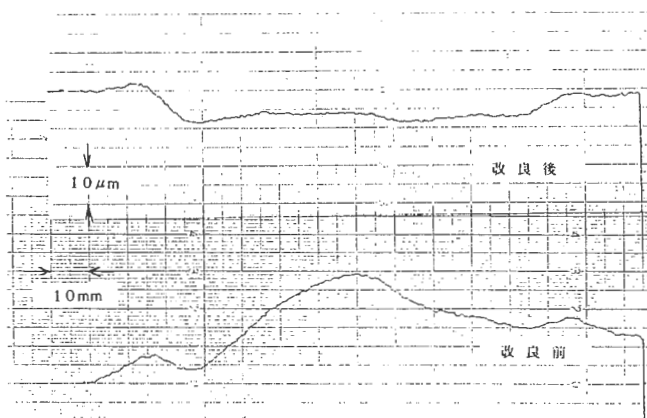


図-1 ベッド部 真直度測定結果

定の結果を図-1。さらに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。選別した針をストックするストッカーも形状等若干の改良を加えた。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。

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、前年度と同じく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プログラミングフローチャートを図-

* 指導評価部 ** 研究開発部 *** 福原ニードル㈱

2に示す。

検査方法の仕組みは前回と同じであるが処理のプログラムには改良を加えた。被検査針をカメラ視野内にセットし市販の実体顕微鏡で拡大して映像をCCDカメラで撮影する。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、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512Kバイトのメモリが搭載されていて、1画素当たりの階調は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256Kバイトのメモリを4分割し、64Kバイトを1

バンクとしてバンク切り替えにより256K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。

本装置のための校正用標準針として寸法の少しづつ違った標準針を複数個作成し、この校正用標準針を用いて本装置の校正を行うプログラムも追加作成した。なおこれら処理のプログラムはC言語^{2),3),4)}を使用し記述した。

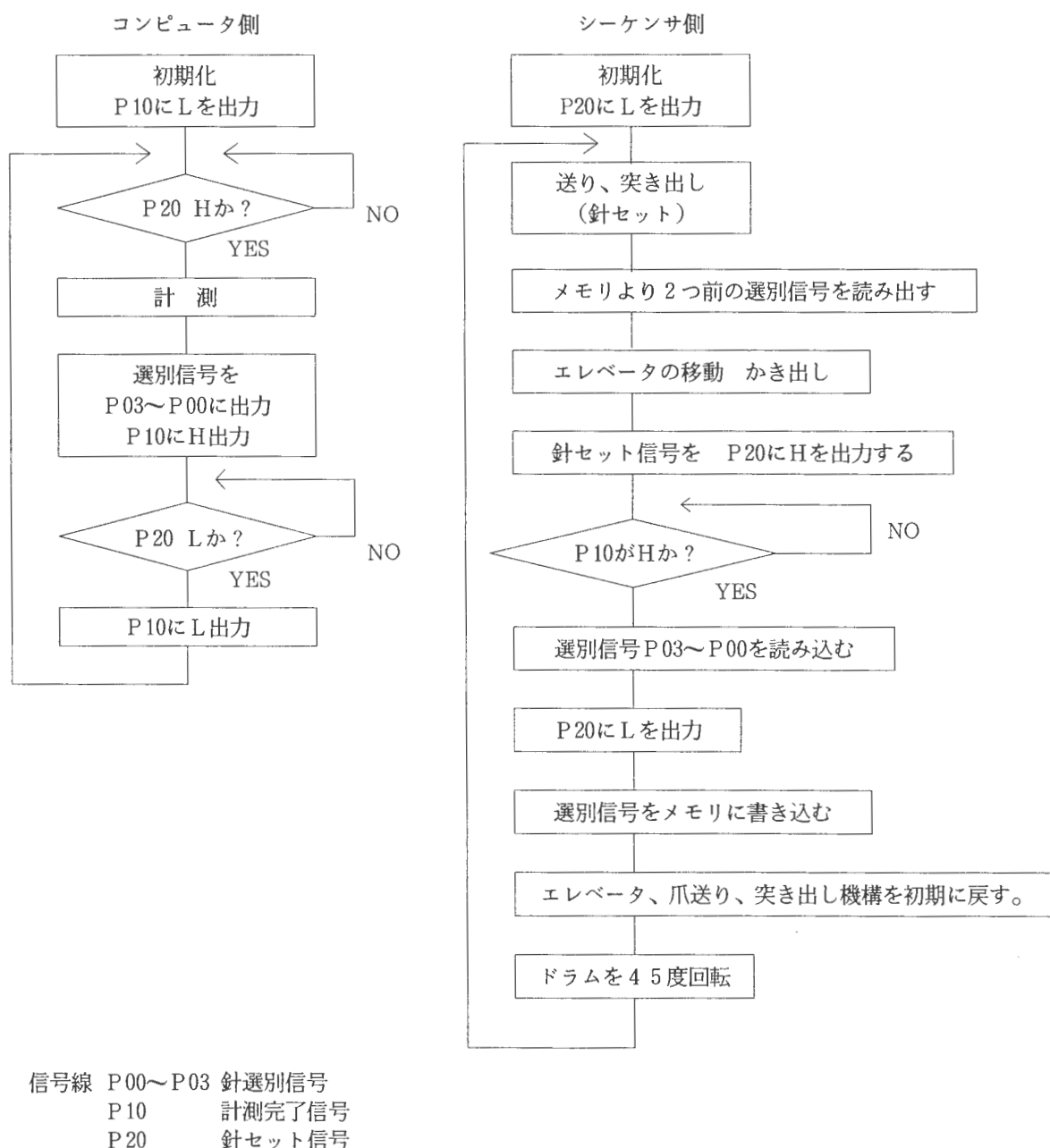


図-2 プログラミングフローチャート

3. 装置の性能評価及び考察

校正用標準針20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の幅方向の寸法を計測し、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。図-3よりかなり高い相関性が認められる。撮影部へのガイド部分のジクのベッドを改造する事により以前に認められていた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傾向が改善された。また長さの計測においても同様の高い相関が認められた。またこの校正用標準針で本装置を構成した後、実際の製品の中にマーキングを行った針を挿入して繰り返し計測を行った。マーキングを行った針について繰

り返し計測した幅方向の計測結果を図-4に示す。X軸は繰り返し回数、Y軸は本装置での測定値からある一定の値を差し引いた値で表示はミクロン単位である。図-4よりかなり高い繰り返し精度が得られた。また長さ方向についても同様に高い繰り返し精度が得られた。なお本装置は現在工場現場で長期使用の安定性や操作性についての試験運転中である。

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

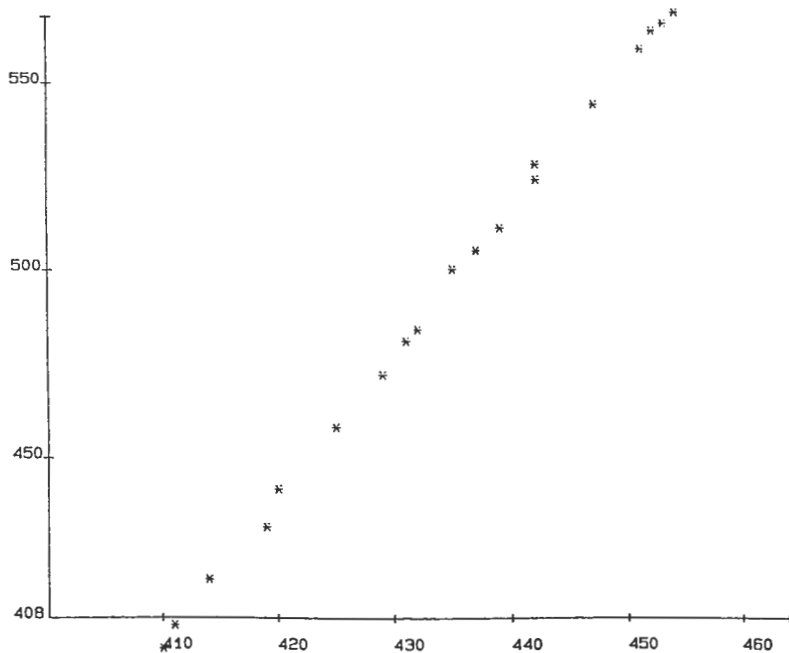


図-3 本装置と光学式万能投影機による幅方向の測定結果相関図

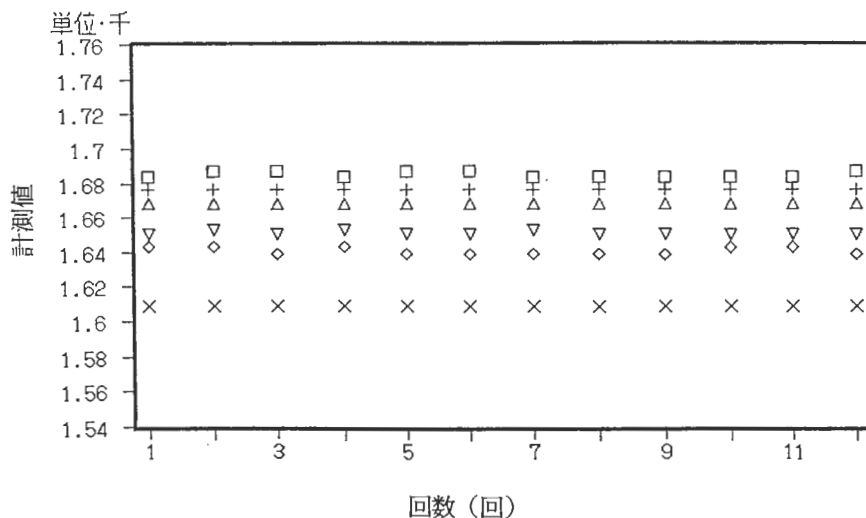


図-4 本装置による幅方向の繰り返し測定結果

画像処理によるソフト革用面積計量装置

古田 茂* 岡本良作** 大萩成男*** 藤本良伸****

要 旨

パソコンを使った安価な画像処理システムによるソフト革用面積計量装置を開発した。面積の測定は、背光系の照明により皮革のシルエットを鏡を介してCCDカメラで画像として捕らえ、パソコンと内蔵した画像処理ボードにより算出する方法とした。実用機の1/4のプロトタイプで実験を行った結果、試験片の大きさに対する測定精度は±0.5%が得られた。さらに、大きさの範囲を限定すればさらに高い精度の測定が可能であることがわかった。実用機では、既存の装置に比べ測定時間の短縮、作業の省人化が図られ、大きなメリットとしては面積測定と同時に目視による等級選別が行えることである。

1. 緒 言

一般に広く使われている皮革面積計量装置でソフト皮の面積を計量するとき、皮革が引き伸ばされたり、コンベアロープの間にたるんだ状態でセンサ部を通過して測定される可能性が高く、誤差が生じやすい。

そこで皮革を台の上に置いた状態で面積測定が可能な、パソコンを使った安価な画像処理システムによる高精度なソフト革用の面積計量装置の開発をした。

先に、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報告した。^{1), 2)}

今回は、面積測定台の内部に鏡を用い横方向からCCDカメラで画像を捕らえる方法により、測定距離を短縮し装置の小型化を図った。実験では、その面積測定精度の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 装 置

写真に実験装置、図1に装置概略図、主な仕様を以下に示す。

①面積測定台

外寸法: $W \times D \times H = 415 \times 440 \times 350$ mm

測定距離: 400 mm

面積測定範囲: 280×320 mm

測定面: 乳白色のアクリル板

②パソコン

NEC/PC-9801DA、CPU:Cx486D1

③画像処理ボード

(株)フォトン/FRM1-512イメージデジタイザ

④画像モニタ

ソニー製/KX-14HDI

⑤CCDビデオカメラ

ソニー製/XC-77

⑥レンズ

焦点距離 8 mm



写真 実験装置

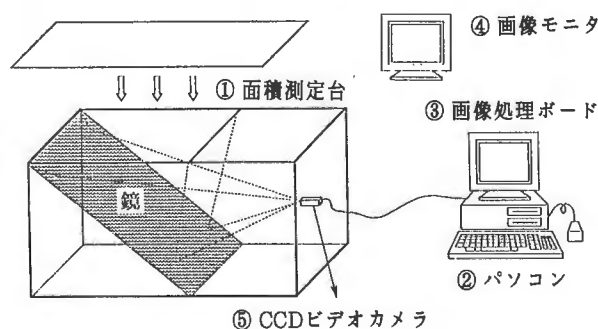


図1 装置概略図

*皮革分場 **研究開発部

造形技術部 *(株)フィスコ

装置は、上部照明の背光系とし測定台上の皮革のシルエットを下部の鏡を介して横方向からCCDカメラにより画像として捕らえる方式とした。CCDカメラからの画像信号は、パソコンの画像処理ボードのメモリに256階調のデジタル信号として取り込まれる。この内容のあるレベル（いき値）による2値化処理³⁾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。測定時間は、約0.9秒である。¹⁾ また、実験に使用した測定台は、実用機の1/4プロトタイプである。

2.2 ソフトウェア

2.2.1 開発環境

OSは、MS-DOS (Ver. 3.3D)、言語は、MS-C (Ver. 5.10 ラージモデル) と一部MASM (Ver. 5.10) である。

2.2.2 プログラム

前回の報告¹⁾に示したプログラムを用いた。

2.3 実験

予備実験により、測定面の照度、レンズの絞りそして2値化処理のいき値が変化するとシルエットの画素数も変化することが認められた。そこで、(1)照度に対するシルエットの画素数、(2)絞りといき値に対するシルエットの画素数、(3)絞りといき値に対する画像周辺誤差の測定を行った。

以上の結果に基づき、画像処理の最適条件を設定し以下の測定を行った。(4)画像周辺の面積測定誤差分布、(5)試験片の大きさによる面積測定誤差

測定結果は、各測定5回の平均値を用いた。

なお、(3)の画像周辺誤差と(4)の面積測定誤差は、試験片が中央に映し出されるように置いたときの面積を基準として、画像周辺での測定面積の差の百分率で表した。また、(5)の面積測定誤差は、円形50デシの面積を基準として、円形、正方形、長方形（辺の比5:4）のそれぞれ大きさでの測定面積との差を百分率で表した。測定に使用した試験片は、厚紙を実際の面積の1/16の大きさに切り抜いたものを用いた。また、この試験片の正確な面積を求めるために万能投影機により寸法を測定した。

3. 結果及び考察

(1) 照度に対するシルエットの画素数

図2に測定面の照度に対するシルエットの画素数を示す。この図より、測定面の照度の大きさに反比例して、シルエットの画素数は減少した。この結果から、シルエットの面積は、照度の大きさが増すにつれて小さくなるといえる。したがって、画像処理による面積測定において、照明が測定精度に影響を及ぼすことがわかる。

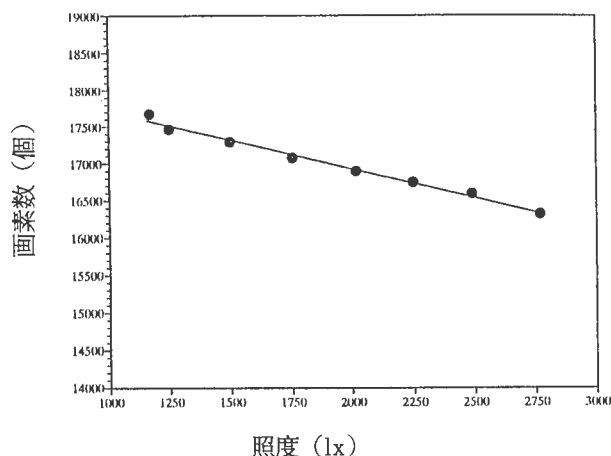


図2 照度に対するシルエットの画素数
試験片 10デシ、絞り F=5.6、いき値 f_e

3.2 絞りといき値に対するシルエットの画素数

図3にレンズの絞りの値と2値化処理のいき値 (f_e , d_0 , a_0) に対するシルエット画素数を示す。

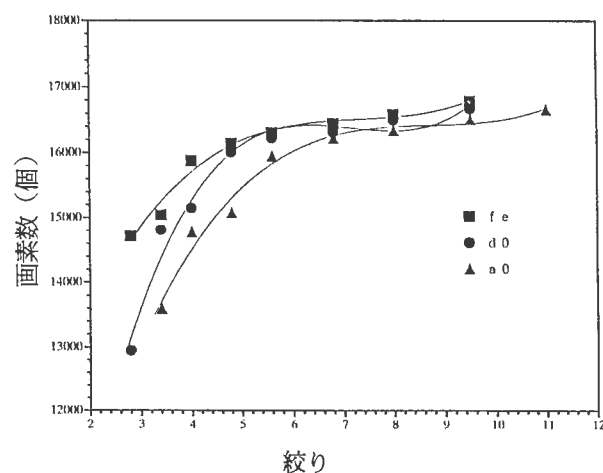


図3 絞りといき値に対するシルエットの画素数
試験片 10デシ、照度 2750 ± 50 lx

図3より、測定可能な範囲において、2値化処理のいき値に関係なくレンズの絞りの値が増すにつれて、シルエットの画素数は増加した。これは、レンズの絞りの値を増すほど光量が減少するため、3.1の照度が減少したのと同じ効果が生じたと考えられる。

3.3 絞りといき値に対する画像周辺誤差

図4にレンズの絞り値と2値化処理のいき値 (f_e , d_0 , a_0) に対する画像周辺4隅の誤差の平均値を示す。

図4より、測定可能な範囲において、2値化処理のいき値に関係なくレンズの絞りの値が増すにつれて、画像周辺4隅の誤差は減少した。これは、3.2の結果と同じように、レンズの絞りの値が増すほど画像周辺の光量が減少するのが原因と考えられる。⁴⁾

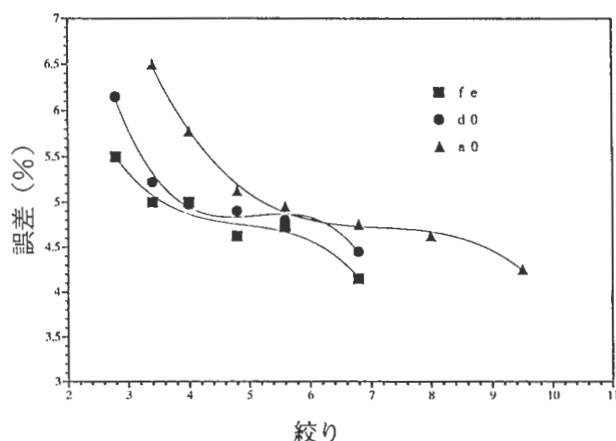


図4 絞りといき値に対する画像周辺誤差
試験片 10デシ、照度 2750±50 lx

3.4 画像周辺の面積測定誤差分布

図5に画像周辺の面積測定誤差の分布を示す。

図5より、画像中央から画像周辺になるほどシルエット

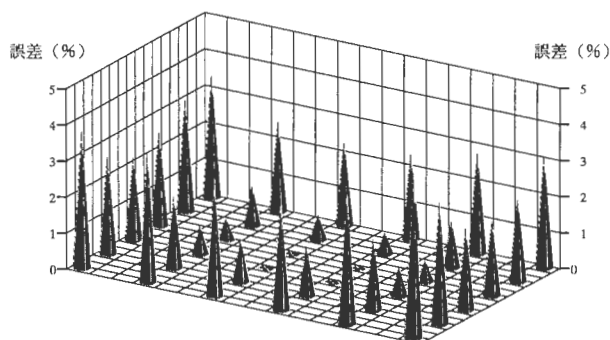


図5 画像周辺の面積測定誤差分布
絞リ F=5.6と8の間、いき値 fe
照度2750±50 lx

トの面積は小さくなり、誤差は増加した。画像周辺の4隅での誤差は4～5%であった。これは、レンズの歪(収差)による影響が大きいと思われる。この結果より、測定する試験片の大きさによる補正を行えば測定精度が高くなると考えられる。

3.5 試験片の大きさによる面積測定誤差

図6に試験片の大きさによる面積測定誤差を示す。

この図より、負の誤差の最大は、30デシのとき-0.5、正の誤差の最大が100デシの+1.5であった。また、試験片の面積が大きくなるにつれて、負の誤差から正の誤差へと移行した。試験片の形状による誤差の変化は、あまり認められなかった。これらの結果から、試験片の面積が10デシから100デシの範囲で±1%以内の面積測定誤差となることがわかる。また、3.2の大きさによる補正式をソフトウェアに組み込むと±0.5%と

2倍の測定精度が得られた。

さらに、測定する面積範囲を限定することで、この測定精度はより高めることができる。

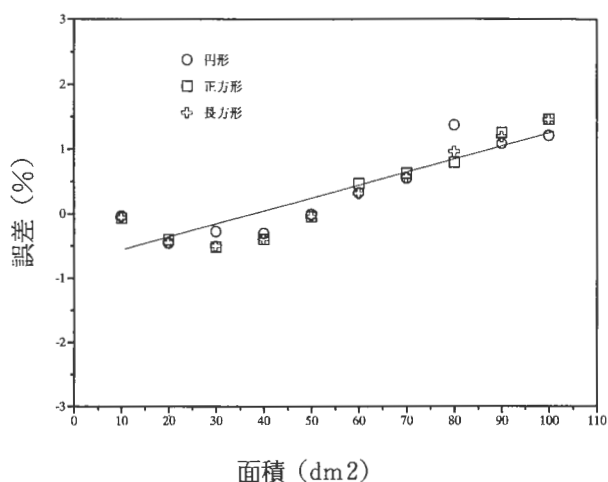


図6 試験片の大きさによる面積測定誤差
絞リ F=5.6と8の間、いき値 fe
照度 2750±50 lx

4. まとめ

パソコンを使った安価な画像処理装置によるソフト革用面積計量装置を開発した。大きさによる測定精度は、10から100デシの範囲で、補正式を使って±0.5%が得られた。

実験結果に基づいて、実用機を製作し、工場での評価を行っている。

実用機では、既存の装置に比べ測定時間の短縮、作業の省人化などが図られ、大きなメリットとしては面積測定と同時に目視による等級選別が行えることである。

文 献

- 1) 古田ら、平成4年度和歌山県工業技術センター研究報告、P.4 (1993)
- 2) 岡本ら、平成3年度省力化促進研究事業研究成果報告書、和歌山県工業研究センター、(1992)
- 3) 画像工学の基礎、安居院猛 中嶋正之、昭晃堂
- 4) 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)

ニューラルネットワークによる機械部品の変形パターン分類に関する研究

前田裕司* 坂下勝則*

abstract

This paper reports the development of the automatic lateral-strain corrector, which measures distance from a sensor to each point at clutch-disk surface for automobile use and corrects the lateral-strain of it automatically. First, the mechanism and it's fundamental motion are explained. Then, various data process i. e. bias canceller, zerocross detection, space-filtering, etc. are described. Last, the classification of clutchdisk deformation is discussed by using Neural-network.

1. まえがき

近年、AI技術（エキスパートシステム^{1), 2)}、ファジィ制御³⁾、ニューラルネットワーク^{4), 5)}等）が家電品や生産工程へ盛んに導入されている。当センターでも特に検査・修正工程への組み込みに関する研究開発を行ってきた。適用化の具体的な実証モデルとして自動車用クラッチディスクの組立後の、回転軸に対するディスク面の垂直性及びフラット性の検査工程を取り上げた。本工程は現在、テーパ付き丸軸にクラッチディスクを装着し、機械式ダイヤルゲージをディスク面に接触させた後、ディスクを手で回転させながらダイヤルゲージの目盛りを読み取る方式で、目視による全数検査を行っている。さらに良品基準を満足しない製品については専用工具を使って手作業により、基準内に納まる様な修正応力を加え、再度目視検査を行い歩留まり向上を計っている。しかしディスクは弾性を有するため、その微妙な修正応力は長年の経験を有する熟練作業であり、従来の固定的な動作をする自動化省力化技術では対応できない問題であった。それでも近年の熟練労働者の高齢化、人件費の高騰等により自動振れ修正選別システムの開発が望まれていた。

本報告では、上記自動機の開発に関し、レーザー式変位計から得られたクラッチディスクの振れ形状データの前処理、フーリエ展開、空間フィルター、及びスペクトルを基にしたディスク変形形態のニューラルネットワークによるパターン分類^{5), 6)}について述べる。

2. 装置のメカニズムと動作の説明

自動車用クラッチディスクはFig. 1に示すように、鋳造ベース、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、均一に組立てるのが困難で8割以上が修正

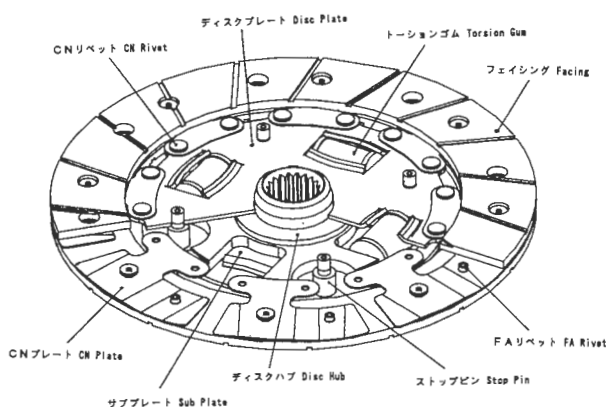


Fig. 1 クラッチディスク外観

を要し、一つの加工工程とも言える。現在のところ機械化されていない工程であるため、手作業工程を参考に自動機のメカニズム設計を行った。Fig. 2に自動検査修正選別装置の概略設計図を示す。

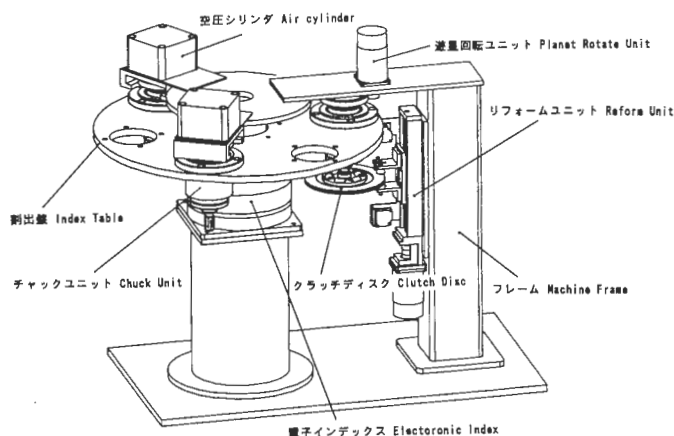


Fig. 2 自動機の機構概略設計図

まずクラッチディスクをストックから1枚取り出し検査修正用シャフトにマウント後、回転テーブル（インデックステーブル）で検査ステージに送る。ディスクは溝やリベット穴により、20〜30個程度のセクター

* 研究開発部

に分かれており、検査修正ステージではディスクを回転させ、各セクターでの振れ量（変位量）を変位センサで1回転分測定し、変位データ列としてコンピュータに取り入れる。データ列に対し平均値シフト、ゼロクロス検出、フーリエ変換による空間フィルタ処理、ニューラルネットワークによる修正パターンの決定、等の処理を経て、大まかなディスクの変形形態を抽出し、その位置、形状、大きさを基に修正すべき位置や修正のための操作量のデータを算出した後、修正メカニズムを動かす駆動ユニット（シーケンサ）に送る。ディスクの修正位置や修正分量の制御をモータの回転運動とメカニズムによって行ない、修正後再度1回転させディスク面の振れを検査する。出荷基準（変位量のピークからピークが0.5mm以内）に対する合格、不合格を判定した後、合格なら合格ステージへ送り、シャフトから取り出して合格ストッカーへ蓄積する。不合格のディスクは再修正再検査し合格となれば合格ストッカーへ、2回修正しても不合格な物は不合格ストッカーへ送ることにより合格・不合格を選別する。以上のようにディスクの取り出し、振れ量の測定・修正、選別等の動作はインデックステーブルによる分業で繰り返す。なお、Fig 2では機構を分かり易くするため、クラッチディスクの分離機構やストッカー部を省略している。また検査修正用シャフトへのマウントはコレットチャックとし、エアシリンダーで拡張する（圧力フリーで把持する）機構であるが、詳細は省略する。

3. 形状データの前処理

現在の手作業工程ではダイヤルゲージ（接触式）によって振れ量を測定しているが、自動機ではディスクの挿入・脱着の容易さから、反射型レーザー変位計（非接触式）を採用することとし、前もって確認実験を行った。24セクター（15° /セクター）に分かれているディスクに対し、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。一例のグラフをFig. 3に示す。横軸目盛りは15° ずつのステップ角、振れ量を表す縦軸の

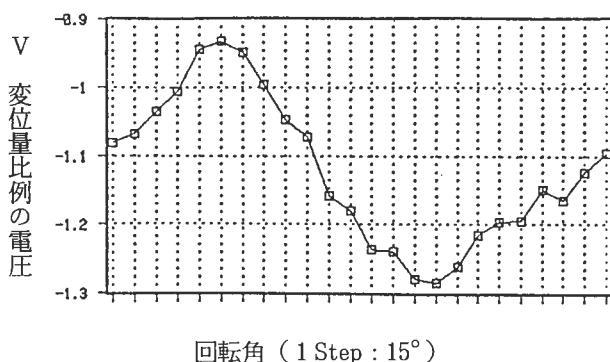


Fig. 3 レーザー変位計による測定

目盛りは変位量に比したレーザー変位計の出力電圧（V）を示す。傾向として、ダイヤルゲージからは滑らかな曲線データが得られるが、レーザー変位計では細かな変動が現れる。本修正装置では大まかな形状データのみが必要であるため、レーザー変位計からのデータは空間フィルタによって滑らかにする必要がある。ディスク1回転に対するデータであるから自と周期性があり、周波数領域でのフィルタリングを行うこととした。そのためのバイアス相殺とゼロ点検出及びフーリエ変換-逆変換（正弦展開-合成）プログラムを作成した。下記のニューラルネットワークに関するデータ処理も含めたフローチャートをFig. 4に示す。

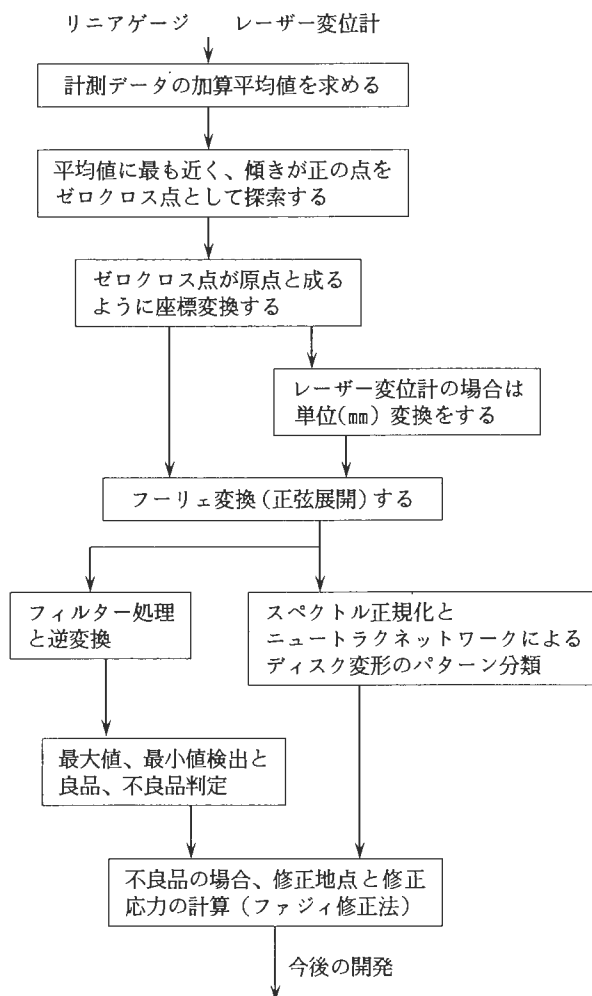


Fig. 4 データ処理フローチャート

Fig. 5にはレーザー変位計から得られたディスクの測定データを長さ（単位：mm）に変換したデータ(a)、バイアス相殺とゼロ点検出後の座標変換データ(b)、リニアゲージとレーザー変位計それぞれのフーリエスペクトル(c)のグラフの一例を順に示す。フィルターはスペクトルの9次以上をカットすることで行なっている。このディスクは典型的なサインカーブ型の変形である。その他、数種類の変形パターンが確認された。

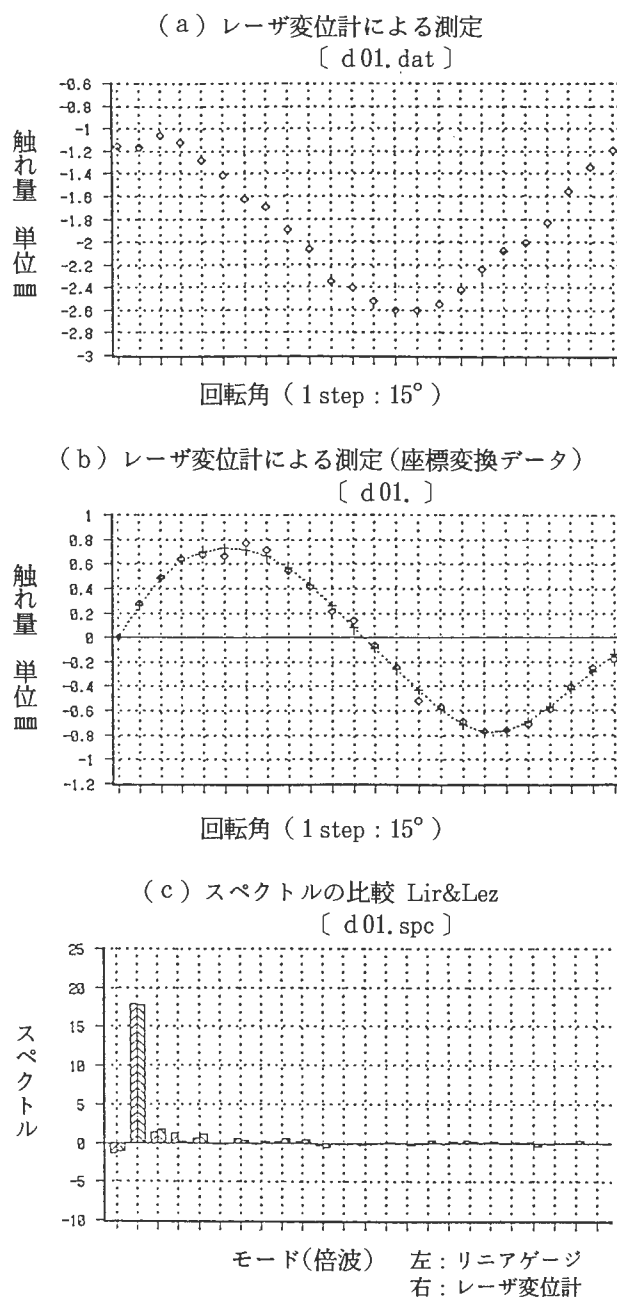


Fig. 5 各データ処理結果のグラフ

4. ニューラルネットワークによる変形 パターンの分類

クラッチディスクの変形パターンによって、修正方法もクラスタリングできるとの予想のもとで、ニューラルネットワークによるディスク変形モードのパターン分類⁶⁾を行った。ネットワークトポロジとしてはFig. 6で示すように教師付き3層エラーバックプロパゲーションモデルとした。長さ空間の情報を入力とすれば24点のノードが必要となるが、変形パターンはラフな形態でよいので、ここではフーリエ係数のSP1(第1項)からSP5までの5ノードの入力層とした⁵⁾。中間層は5ノードとし、飽和型非線形関数としてはよく用いられるシグモイド関数: $1 / (1 + \exp(-x))$ である。出力層として4種(サインカーブ型、前半飽

和型、中間持ち上がり型、後半へこみ型)の変形パターンを分類する事とした。

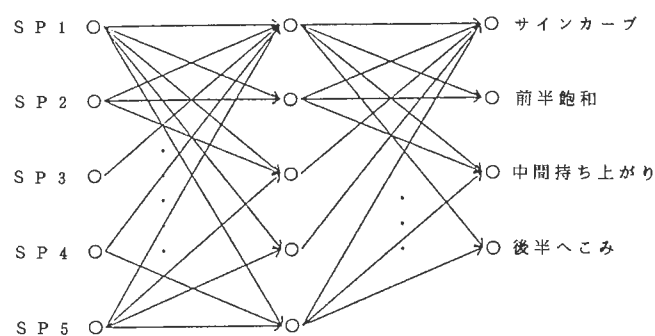


Fig. 6 ニューラルネットワーク

5. 結果と今後の課題

教師パターンはサインカーブ2個、他のパターン1個ずつの計5個を用い学習させた結果、Fig. 7に示す

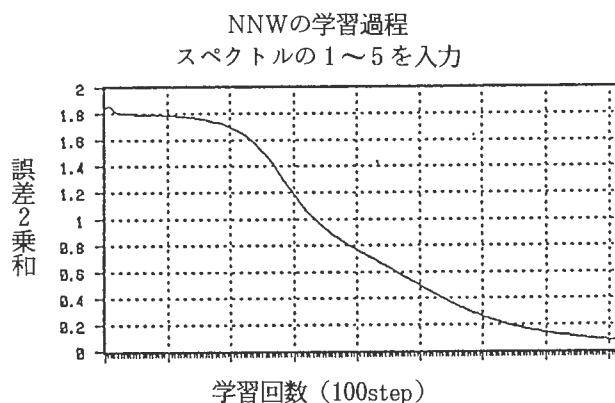


Fig. 7 学習の収束状況

ように820回程度の学習で誤差2乗平均が0.08以下となった。よく似たパターンは良好に分類できた。初期値の与え方や中間層の個数は未検討であり、また判断力を付けるには多くのデータが必要である。

参考文献

- 1) F. Hayes-Roth, et al. "エキスパートシステム" 産業図書。
- 2) 松田、他 設計例の理解に基づく知識獲得のインタビュシステム、人知学会、Vol. 7, No6 (1992)。
- 3) 水本、"ファジイ理論とその応用" サイエンス社。
- 4) M. Fukumi, S. Omatu, "A New Back-Propagation Algorithm with Coupled Neuron" IEEE Trans. Neural Networks, Vol. 3, No2 (1992)。
- 5) 山本、他"ニューラルネットワークによる切削工具磨耗状態の推定"機械学会(c編)、58巻、550号、(1992)。
- 6) 麻生、"ニューラルネットワーク情報処理"産業図書。

固相セレン化法による高配向 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜の作製

中村 嵩* 小畑俊嗣* 揚村友紀** 山口利幸**

要 旨

地球環境を汚染しない、新しいエネルギー源として注目されている太陽光発電において、低価格、高効率な、薄膜太陽電池材料として有望なCIGS薄膜の検討で、有毒なガスを用いない方法で薄膜を作製した。

今回の方法で、ほぼ化学量論組成で、深さ方向にも均一であり、スパッタ法と同等の優先配向度を持ち、直接遷移型半導体特有の光学特性を示す、薄膜が得られた。

1. 緒 言

近年、地球環境問題に対する関心が世界的に高まる中、クリーンで無尽蔵な太陽光を利用した発電が注目され、多くの研究がなされている。太陽光発電をより推進するためには、薄膜化による低価格化、高効率化が必要である。

CuInSe_2 は、薄膜太陽電池でアモルファス Si 太陽電池をしのぐ14.1%の変換効率を示す事が報告されており¹⁾、さらに光劣化が認められない等優れた特性を有する材料として注目され、その作製方法も種々検討されており、特にセレン化法は高効率の太陽電池を作製できることから広く研究されている。

このセレン化法では、基板上にCu、In 積層膜やアロイ膜を形成した後にSe蒸気²⁾または H_2Se ガス³⁾で熱処理したり、基板上にCu、In、Se 積層膜を形成した後に熱処理したり⁴⁾、 CuInSe 混合膜を熱処理する⁵⁾ことで薄膜を形成する方法等が報告されている。

私たちは、太陽電池用材料としてより適した特性を付与するために、Ⅲ族元素をInとGaの混晶にすると共に、毒性の高いSe蒸気や H_2Se ガスを用いない方法で薄膜を形成してきた。⁶⁾

これら従来のセレン化法では、基板上に始めにCu膜を形成している場合が多く、このような熱処理前の構造が薄膜の特性に大きな影響を与えと考えられる。

今回、私たちの行っているセレン化法における、基板面直上に存在する元素と結晶化させた薄膜の特性について検討したので報告する。

2. 実 験

真空蒸着材料として、真空中の熔融冷却法で作製した $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 化合物(以下CIGS)のIn含有量 $x=0.4$ を今回は用いた。真空度 2×10^{-6} Torr以下に

保ち、基板加熱を行わないで、タングステンボート加熱の真空蒸着装置を用いてプリカーサを作製した。用いたプリカーサの構造を図1に示す。

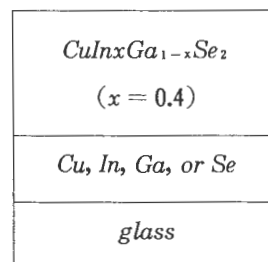


図1 プリカーサの構造

下地として基板上にCu、In、GaまたはSeのモノレイヤ層を厚さ約100~200 Åに形成させた後、 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 化合物からの真空蒸着によりアロイ層を形成した。また、比較のために従来のモノレイヤ層を挿入しないプリカーサも作製した。

基板として、コーニング7059ガラス、石英ガラス、及び青板ガラスを用い、作製したプリカーサを石英パイプ内に脱気封入し、電気炉を用いて500℃で60分間熱処理を行い結晶化させた。

このようにして作製した薄膜を、EPMA(電子線プローブマイクロアナライザー)及びXPS(X線光電子分光分析)を用いて組成分析を、XRD(X線回折装置)を用いて結晶構造を、紫外可視分光光度計を用いて光学特性を測定し、評価を行った。

XRDによる結晶性は、管電圧60 kV、管電流200 mA、で薄膜測定法で行い、入射角 θ を浅く固定し、 2θ 軸移動により測定した。しかし、試料によってはX線強度が弱いものもあり、このような試料については $\theta-2\theta$ 連動により測定した。

EPMAによる組成分析は、加速電圧20 kV、試料

* 指導評価部 ** 和歌山高等工業専門学校

電圧 2×10^{-8} A、プローブ径 $30 \mu\text{m}$ で、別途 ICP による組成分析を行った標準試料を用いて比較分析を行い、ZAF 計算で補正を行った。なお、試料については、前処理として約 $80 \text{ \AA}$ のカーボン膜を蒸着した。

紫外可視分光光度計による光学特性は、基板を保持

する測定治具を作製し、基板ごと試料室に挿入して透過率を測定した。

3. 結果と考察

EPMA による表面組成分析の結果を表 1 に示す。

$$(M=[\text{I}]+[\text{III}])$$

precursor	Cu	In	Ga	Se	X	$[\text{I}]/[\text{III}]$	$[\text{VI}]/\text{M}$
CIGS/Cu	25.15	9.98	15.70	49.17	0.389	0.979	0.967
CIGS/In	25.10	10.64	14.69	49.57	0.420	0.991	0.983
CIGS/Ga	25.08	9.87	16.03	49.02	0.381	0.968	0.962
CIGS/Se	24.85	9.62	15.37	50.16	0.385	0.994	1.006
CIGS	24.80	9.95	15.62	49.63	0.389	0.970	0.981

表 1 EPMA 分析による組成

表 1 から明らかなように、In 含有量 X は、In を下地層に用いた場合若干大きくなるが、ほぼ 0.4 に近い値が得られ、I 族元素と III 族元素の比や Se/M の比はほぼ 1 に近く、化学量論組成に近い薄膜が得られた。また、下地層の種類や挿入の有無にかかわらず、薄膜組成には大きな差異は認められない。これは、下地として挿入したモノレイヤ層に比べ、プリカーサの CIGS 層が非常に厚いため表面組成には影響を与えなかったためと考えられる。

下地として Se を挿入した試料と下地層を挿入しない試料についての XRD 測定による回折パターンを図 2 に示す。

このパターンの回折線は、カルコパイライト構造の CIGS に対応している。また、他の下地層を挿入し

た試料についても同様の回折パターンを示し、入射角を変えてもパターンに変化が見られないことから、今回の方法で作製した試料については、下地層の有無に関わらず、シングルフェイズの CIGS 薄膜が得られることがわかった。

しかし、n 型の窓材料として有望な CdZnS (以下 CIGS) と最も格子整合性の高い (112) 面への配向性については明らかな差異が見られた。この (112) 面への配向度を定量的に評価するため、優先配向度 $f(112)$ を計算した。 $f(112)$ は、無配向の CIGS のすべての X 線回折ピーク強度の和に対する (112) 面からのピーク強度の比 P_0 と、今回作製した薄膜の同様の比 P から次式で与えられる。

$$f(112) = \frac{P - P_0}{1 - P_0}$$

今回作製した薄膜の優先配向度 $f(112)$ は、下地によって異なり、Ga で 0.52 程度と最も低く、ついで In や Se の 0.57 程度となっている。下地に Cu を用いた場合には 0.79 と高くなるが、CIGS を直接基板上に形成した場合が最も高く 0.82 という値を示した。この値は、スパッタ法により作製した場合の値 0.83⁷⁾ ほぼ同等であり、優先配向度の点から下地層を挿入しないで CIGS アロイ層を基板上に直接堆積させる方法が有効であると考えられる。

XPS により、薄膜の表面をスパッタエッチングしながら測定した $\text{Ga}2p_{3/2}$ 、 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 、 $\text{In}3d_{5/2}$ 、 $\text{Se}3d$ のシグナルのカウント数を図 3 に示す。

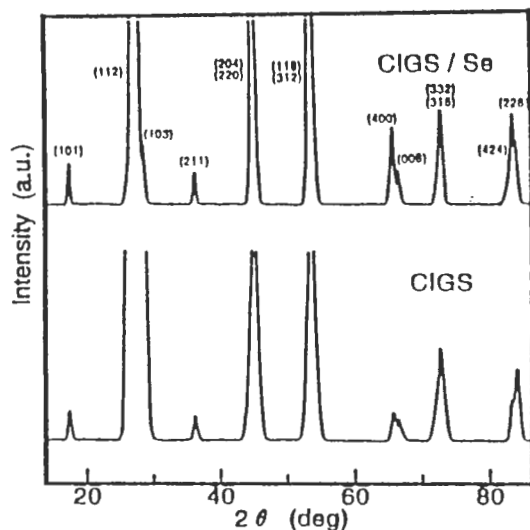


図 2 X線回折パターン

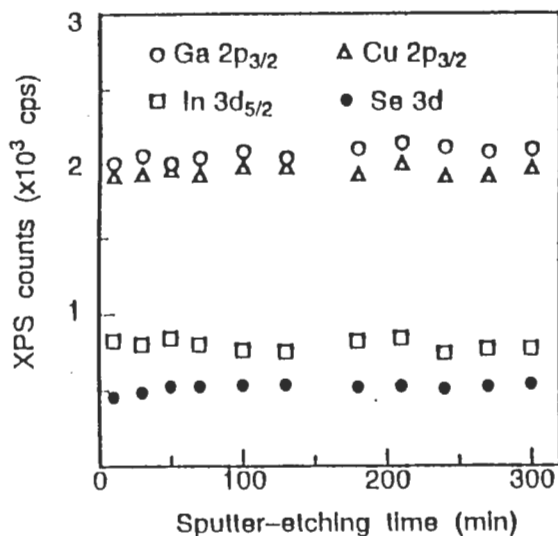


図3 XPSピークのカウント数

図3から明らかなように、それぞれのシグナルは深さに関係なくほぼ一定であり、薄膜の組成は深さ方向に一定であることが解る。

また、検出されたピークはすべてCIGSからのシグナルに対応づけられ、他のピークは観測されなかったことより、今回作製した薄膜は、すべてモノレイヤのCIGSであると考えられ、XRDによる測定結果とよく一致した。

透過率測定から吸収係数を計算すると、今回作製した試料は全て同様の挙動を示した。すなわち、バンド端付近で急激に立ち上がり、バンド端以上では 3×10^4 以上の値を示し、今までに報告された吸収特性⁹⁾と同様の变化を示した。

直接遷移型半導体では、吸収係数の2乗とフォトンエネルギーのプロットからバンドギャップを決定することができるが、今回の試料について図4に示す。

図4から、いずれも直線関係が認められ、直接遷移型半導体特有の傾向を示すことがわかる。 $h\nu$ 軸への外挿点からバンドギャップはIn下地で1.352、Ga下地で1.373 eVとなり、他の試料はこれらの間の値を示した。これは、試料のInとGaの組成比の違いにより、バンドギャップが僅かに異なった値を示したものと考えられる。

4. まとめ

ガラス基板上に、Cu、In、Ga又はSeの薄いモノレイヤ層を下地として挿入した $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ プリカーサと、下地を挿入しない $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ プリカーサを、熱処理により結晶化させた結果、次のことが明らかになった。

(1) いずれもシングルフェイズでカルコパイライト構造の $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜が得られた。

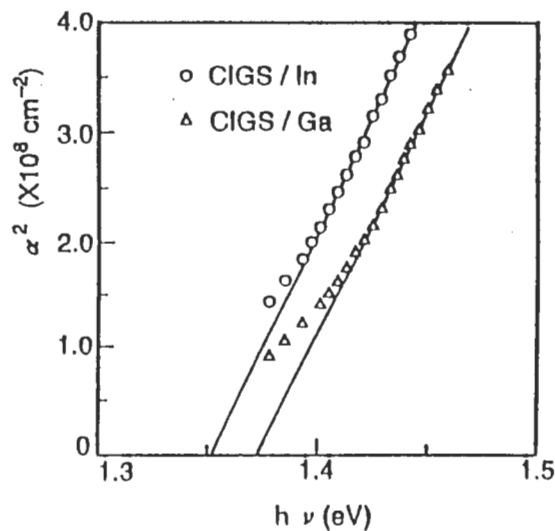


図4 α^2 対 $h\nu$ プロット

(2) (112)面への優先配向度は下地層の挿入により差異がみられ、下地層を挿入しない時に最も大きな優先配向を示した。

(3) 深さ方向の組成はほぼ一定な薄膜が得られた。

(4) 薄膜の光学特性は $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 特有の傾向を示した。

5. 文 献

- 1) K. Mitchell et al., Proc. 20th PVSEC (1988)
- 2) H. Dittrich et al., Proc. 8th Europ. PVSEC, Florence (1988)
- 3) B. M. Basol et al., IEEE Trans. Electron Devices 37, 418 (1990)
- 4) T. Nakada et al., 3rd PVSEC, Kyoto 553 (1987)
- 5) T. Yamaguchi et al., Phys. Stat. Sol. (a) 128, 455 (1991)
- 6) T. Yamaguchi et al., Applied Surface Science 70/71, 669 (1993)
- 7) T. Yamaguchi et al., J. Appl. Phys. 72 (12) 5657 (1992)

素材加工における高度表面処理技術の研究 — 金属と皮膜の接合の研究 —

田口義章*

要 旨

素材を高度化、交付加価値化するために、プラズマ溶射により金属（一般構造用圧延鋼材）の平板及び鋼管表面に、結合材にも効果がある Ni-Al 系合金粉末でアンダーコートを行い、高硬度、耐摩耗性、耐熱性等の特性を有するホワイ ト・アルミナ (Al_2O_3) で本溶射を行い、この溶射皮膜について試験した結果、表面粗さは、 R_y （最大高さ）が平板で $38.10\ \mu\text{m}$ 、鋼管で $37.70\ \mu\text{m}$ 、皮膜の厚みは、平板が $166\ \mu\text{m}$ 、鋼管が $186\ \mu\text{m}$ 、ビッカース硬度は、平板が 698、鋼管が 697 でヤング率は、268 GPa、鋼管が 200 GPa という結果が得られた。

1. 緒 言

表面改質技術としての溶射技術の歴史は古く、従来より多くの使用実績が報告されている。最近では特に、溶射機器の大出力化および高精度化に対する技術開発が進み、溶射できる材料が高融点のセラミックスまでに広がってきているのが現状です。^{2), 4), 8)}

そこで、当センターにおいては平成元年度から 5 年計画で、「素材加工における高度表面処理技術」をテーマに重要地域技術プロジェクト事業に参加して平成 5 年度で終了しましたので報告する。

2. 実 験

2.1 装 置

プラズマ溶射装置の原理は、プラズマジェットトーチを使用し、タングステンを陰極と陽極ノズル間に直流アークを発生させ、作動ガスをこれによって熱し、超高温プラズマジェットとしてノズルから噴出させる。溶射材料は、粉末で供給ガスに乗せてノズルの中に吹き込みプラズマジェットによって皮膜を形成する。^{3), 5), 6), 7)}

実験用プラズマ溶射は、日本ユテック(株)製コンパクト・プラズマ装置を使用した。

仕様：

使用ガス；Ar、 H_2 、 N_2 、He

粉末供給装置の容量；2.5 L

圧力；137 KPa

2.2 原 料

溶射原料には、ホワイ ト・アルミナ (Al_2O_3)（日本ユテック(株)製）を使用した。

2.3 基 材

平板（A）：一般構造用圧延鋼材（SS400）

（ $50\text{W} \times 5.0\text{t} \times 80\text{Lmm}$ ）

鋼管（B）：一般構造用圧延鋼材（SS400）

（ $45\phi \times 4.0\text{t} \times 40\text{Lmm}$ ）

2.4 ショットブラスト及び溶射

基材のショットブラストは、粒度 #36 Al_2O_3 を用いて吹力 0.40~0.50 MPa で行った。

基材は、地面に対して垂直になるように治具に取付け、溶射は、基材を 60°C に予熱を行い、耐食性、耐摩耗性に効果があり、また結合材にも非常に効果がある Ni-Al 系合金粉末を使用して基材の上に下地溶射を行い、¹⁾ 本溶射で Al_2O_3 皮膜を作成した。

溶射条件：

プラズマガス（1 次）；Ar（2500 L/hr）

プラズマガス（2 次）； H_2 （60 L/hr）

入力エネルギー；26 KVA

溶射距離；100mm

溶射角度；90 度

2.5 表面粗さ

溶射皮膜の表面粗さは、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 R_a （中心線平均粗さ）、 R_z （十点平均粗さ）、 R_y （最大高さ）を求めた。

2.6 厚み測定

顕微鏡断面試験方法を用いて皮膜の厚みを測定した。

2.7 硬度試験

マイクロビッカース硬度計（株）明石製作所 MVK 型）を使用して、皮膜表面を荷重 300 gr で測定した。

2.8 ヤング率測定

溶射前の基材及び溶射後の基材をヤング率測定用試験片（ $9\text{W} \times 3.0\text{t} \times 40\text{Lmm}$ ）に切断加工を行い、新素材特性評価装置（日本メカトロニクス(株)製 MS-Fyme）を使用してヤング率を測定した。

2.9 顕微鏡組織

皮膜表面の組織は、Table 1 に示すような研磨条件

* 指導評価部

で表面研磨を行い倍率100倍で観察を行った。

Table 1 研磨条件

項 目	研 磨	仕上げ研磨
円 板	ダイヤモンド 研磨円板	DPークロス 円板
ダイヤモンドスプレー 粒度 (μm)	6 (適量添加)	6 (適量添加)
ル ー プ リ カ ン ト (潤滑液)	青 (適量添加)	青 (適量添加)
円 板 回 転 数 (rpm)	200	200

3. 実験結果と考察

3.1 表面粗さ

皮膜の表面粗さ結果を Table 2 に示す。

Table 2 皮膜の表面粗さ (単位: μm)

記号	Ra	Rz	Ry
A	6.48	22.59	38.10
B	7.08	14.30	37.70

皮膜の表面粗さは、特に Rz の B が $14.30\mu\text{m}$ と細かくなっている。

3.2 皮膜の厚み

溶射皮膜の厚み結果を Table 3 に示し、皮膜の厚み写真を Fig. 1、2 に示す。

Table 3 皮膜の厚み

記号	測定結果 (μm)
A	166
B	186

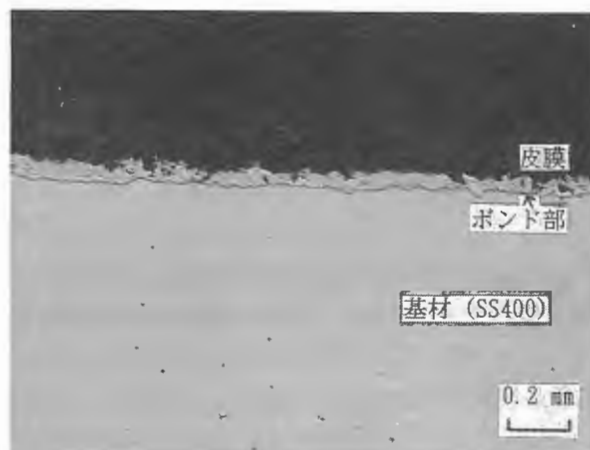


Fig. 1 Aの皮膜の厚み

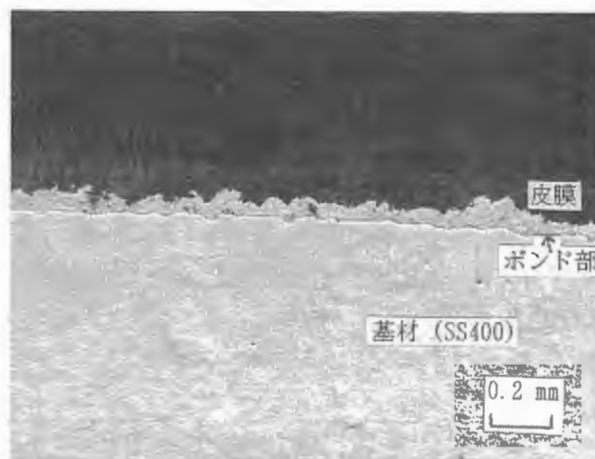


Fig. 2 Bの皮膜の厚み

溶射皮膜の厚みは、写真からわかるようにA、Bとも均一に溶射されていた。

3.3 皮膜の硬度

溶射皮膜の硬度結果は、Table 4 に示す。

Table 4 皮膜の硬度 (Hv)

記号	測定結果
A	698
B	697

皮膜の硬度は、A、Bとも同じ値であり、基材と比較すると5倍以上の硬度が得られた。

3.4 ヤング率測定

ヤング率測定の結果を Table 5 に示す。

Table 5 ヤング率の結果

記号	測定結果 (GPa)
A	268
B	200

ヤング率は、基材が、202 GPa であるのに対し A が 268 GPa と高く、B が 200 GPa と基材と同じ値であった。

3.5 顕微鏡組織

皮膜の表面組織写真結果を Fig. 3、4 に示す。

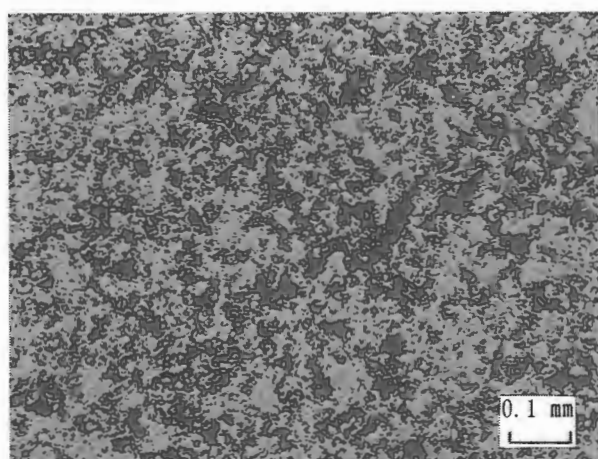


Fig. 3 Aの皮膜表面

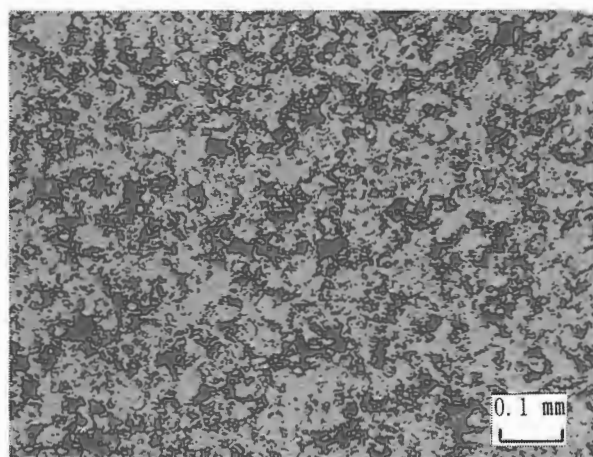


Fig. 4 Bの皮膜表面

4. おわりに

- 1) 皮膜の表面粗さは、溶射面の粗さを直接測定したが機械部材等に利用する場合には、研削・研磨加工を伴うため、これらの加工面についても粗さの測定が必要になってくる。
- 2) 皮膜の厚みは、写真 1、2 から見ても A、B とともに均一な厚みであった。
- 3) 皮膜の硬さは、基材の硬度 (Hv) が 127 であるが、これと比較すると溶射皮膜の硬度は、基材の硬度の 5 倍以上であった。
- 4) ヤング率は A (平板) が溶射することにより高い値が得られた。

参考文献

- 1) 丸尾大、上野和夫他 (独化学工学学会セミナー「最近の溶射技術とその応用」)
- 2) 竹田博光 セラミックスコーティング 日刊工業新聞社
- 3) 荒田吉明 セラミックス溶射と応用 日刊工業新聞社
- 4) 光田章一 日本機械学会誌 第91巻 1227~1231 (1988)
- 5) 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
- 6) 加藤誠軌 他 ハイテク・セラミックス工学 (株)内田老鶴園
- 7) 松永正久 他 表面改質技術 日刊工業新聞社
- 8) 石渡 裕 他 日本セラミックス協会学術論文誌 99「8」 681~685 (1991)

理解支援に関する調査研究

石野久美子* 前田裕司* 岡本良作*

要 旨

コンピュータ利用機器が増加する中で、この利用者を支援するための技術が必要とされている。人間の理解を支援するためには、支援すべき人間の理解様式がどのようなものであるかについて考察する必要がある。このため、本稿では、人間の理解様式について考察し、これに対して考え得る支援事例を示す。

1. はじめに

人間がどのように理解し、それに対しどのような支援が可能かについて研究することは、システム利用者の理解をコンピュータによって支援する上で重要な要因の1つであると考えられる。このため、人間が理解する過程を支援するシステム（Galileo）について研究を行っている^{1) 2)}。

理解の支援について研究するにあたって、何か具体的な領域を設定しなければならないが、現実には即した理解に対する支援について論じるための研究材料であるため、現実とあまりかけ離れたパズルや単純なゲームを研究対象とすると妥当性が失われる。多様な経験を通じて関連する多くの知識を獲得していくというのが現実の理解であるため、研究材料もまたそのような知識領域でなければならないと考える。

また、システムで制御が明確に扱える知識領域を選択したいと考えた。このため、知識領域として物体の運動を選択した。

本稿では、この知識領域の理解様式について調査し、考察を行う。

2. 日常的知識の理解と定式的知識の理解

人間には以下に示すような、日常生活に基づく素朴知識が存在することは多くの研究で明らかにされている。

- ・冷たさが移動する³⁾
 - ・物体は真下（後方）に落下する⁴⁾
 - ・移動している物体には力が働いている⁵⁾
 - ・物体はその重量や空気によって地球に落下する⁶⁾
- ：

この素朴概念は、定式化された世界における概念より適用範囲が小さく³⁾、学習者の理解状態には、パターンがある⁷⁾ことが調査の結果わかった。また、この学習者の理解状態は状況に応じて⁴⁾、因果関係とともに

変化する^{6) 8)}ことがわかっている。

つまり、学習者の理解様式は、状況ごとに細かく分化しており、状況ごとに、因果理解を行っていると考えられる。

また、理解は、知覚しているものに作用されやすく⁴⁾、人間は自分の理解状態を認識していないことが多いことが知られている。

このため、以下詳細に知覚と理解について考察する。

3. 知覚と理解

イメージ表象活動を必要とすると考えられる作業は、他の知覚活動が伴う場合、知覚活動が伴わない場合よりも約3倍の時間を必要とする⁹⁾ことがBROOKSの実験によって示されている。

また、視覚イメージを喚起すると推定される具象的な文の学習が干渉される度合いは、学習すべき刺激が呈示されたあと、続けて視知覚活動（数字を読む）を行う場合のほうが聴知覚活動（同じ数字を聞く）を行う場合よりも強い。また、イメージ表象活動に不向きな抽象的な文を学習する場合には、聴覚的錯乱の方が視覚的錯乱よりも干渉の度合いが強い¹⁰⁾ことがATWOODによって示されている。

一方、絵の学習について述べると、名詞の学習に対する絵の学習の優位性は、聴覚的錯乱（6桁の数字の反復）によってやや削減されるが、視覚的錯乱（無意味図形の複写）によると優位性が逆転することさえあり、しかも視覚的錯乱の干渉効果は、名詞の学習よりも絵の学習の場合が大きい¹¹⁾ことがWICKERによって示されている。

以上のような研究結果から、視覚とイメージを司るイメージ表象システムと聴覚と言語を司る言語システムなどのような比較的独立した機能が存在すると考えられている。

これら2つのシステムについて述べると、一方のシステムは他方のシステムの活動とは無関係に活動することが可能である。また、両者ともに活動することに

* 研究開発部

よって、同時に2種類の相異なる情報を処理することも可能である。たとえば、何らかのテーマに関する話を展開しながら同時に眼で何かを観察したり、話とは何の関係もない視覚イメージを想起することが可能である。このとき起こり得る干渉について述べると、この場合、言語活動は視覚活動を行っていない被験者のものより劣る可能性がある。また、視覚的想起は話をしていない被験者のものより不鮮明である可能性がある。しかしこうした干渉は、同時に2種類の情報を処理するために同一のシステムが機能するときに生じる干渉と比較すればとるに足らないものであると考えられている。

このように、人間の認知システムは、いくつかの独立的で相互に作用しあうシステムから構成され、これにより“理解”が行われているだろうと考えられる。¹²⁾

4. 理解の構成要素および思考のプロセス

次に、以上を考慮して理解に寄与すると考えられる構成要素について考察した。以下これを示す。

- 具体的事象の知覚的認識（存在の認識、定性的認識）
- 具体的事象の言語的認識（因果関係の認識）
- 具体的事象の数式的認識（値の認識、定量的認識）
- 概念（言語）に対する事象のイメージ化
- 内部表象の知覚的認識（存在の認識、定性的認識）
- 内部表象の言語的認識
- 内部表象の数式的認識（値の認識、定量的認識）
- 概念に対応するパラメータの適応範囲の拡張
- 概念に対応するイメージの抽象化
- 事象に対して理解している物理法則の拡張

また、より高次の理解に寄与すると考えられる構成要素を以下に示す。

- 認識しにくい事象を認識しやすくする方法（道具の使用）を考える。
- パラメータの状態を認識する
- 概念間の因果関係について仮説をたてる
- 測定可能な量を探す
- 概念を測定量と対応づけ、これにより定義する
- 観測事象の因果関係を数式で表現する
- 数式を展開して、必要な測定量を導く
- 数式によって、実験結果の予測をたてる
- 実験（シミュレーション）を行う
- シミュレーション結果を考察し、認識している物理法則で説明できない事象を認識する
- 説明できない事象があれば、事象ごとに今まで認識していた物理法則を再検討し、新しい仮説をたてる

以上から、直観的理解（素朴、理解）から定式化された知識の理解に到る思考プロセスについて図1のようなプロセスが考えられる。

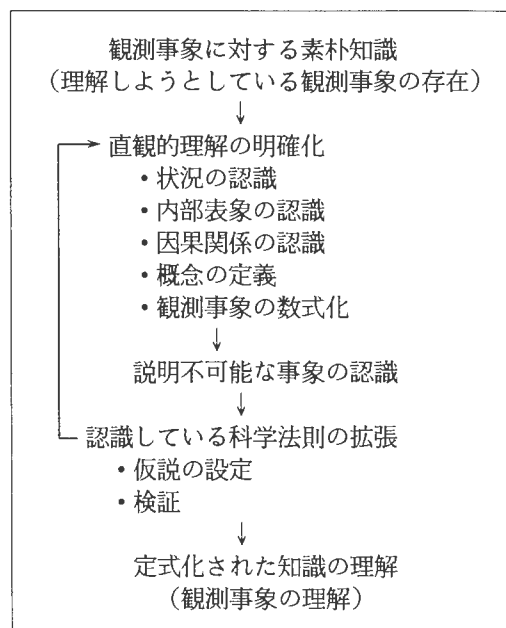


図1 思考プロセス

5. 理解の支援

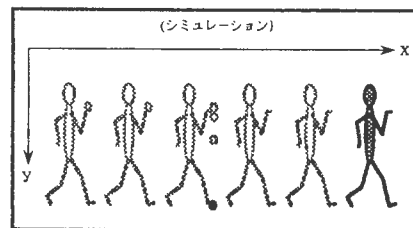
以上でみてきた理解についてどのような支援を行うことが考え得るかについて、以下、事例を示す。

Galileo : ある人が、地球上で手に金属球を持って、一定の速度で歩いています。この人が途中で金属球から手を放します。
この金属球はどのような運動をしますか？
軌跡を描いて下さい。

学習者 :



Galileo :



Galileo : このような事象が予測されるということですか？ (YES/NO)

学習者 : YES

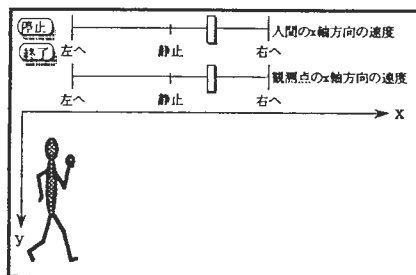
Galileo : この状況では、金属球のx軸方向の速度は何によって決まりますか？

学習者 : 人間の速度

Galileo : 人間が金属球から手を放したとき、人間のx軸方向の速度は存在しますか？ (YES/NO)

学習者：YES

Galileo：

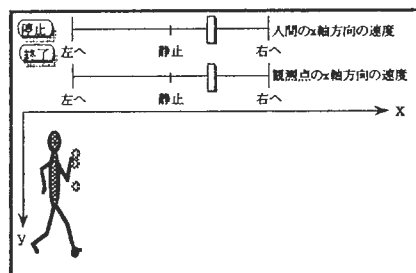


Galileo：次にあなたが初めにイメージした状況を示しましょう。

Galileo：人間をクリックして下さい。

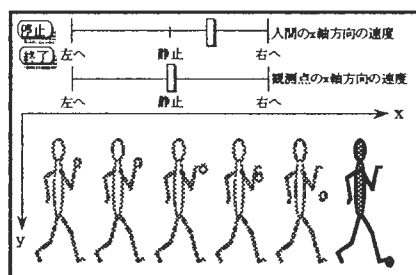
学習者：（人間をクリック）

Galileo：



Galileo：人間のx軸方向の速度と金属球のx軸方向の速度が等しいとき、人間の位置は移動せず、金属球が人間の手から真下に落下するように観測されます。

Galileo：次に、観測点のx軸方向の速度を0に設定して、人間をクリックして下さい。



Galileo：観測点のx軸方向の速度が0のとき、この現象は、このように観測されます。

Galileo：金属球のx軸方向の速度と観測点のx軸方向の速度の關係に着目して、自由実験して下さい。

：

6. おわりに

以上、理解の様式について考察し、支援事例を示した。今後、より多くの支援事例を収集し、このための支援戦略を考えていく予定である。

7. 文 献

1) 石野久美子、池田満、溝口理一郎：多元的理解に

よる科学的思考を促進する ITS の構想、人工知能学会全国大会（第7回）論文集、721-724（1993）

2) 石野久美子、池田満、溝口理一郎：科学的思考を支援する IES の設計、CAI 学会第18回全国大会講演論文集、67-70（1993）

3) Erickson G. L. : Children's Conceptions of heat and temperature, Science Education, 63 (2) , 221-230 (1979)

4) Michael McCloskey, Allyson Washburn, and Linda Felch : Intuitive Physics : The Straight-Down Belief and Its Origin, Journal of Experimental Psychology : Learning, Memory and Cognition, Vol. 9, No.4, 636-649 (1983)

5) I. Galili & V. Bar : Motion implies force : where to expect vestiges of the misconception?, INT. J. SCI. EDUC., VOL. 14, NO.1, 63-81 (1992)

6) Elaine Reynoso, H., Enrique Fierro, H. and Gerardo Torres, O. : 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)

7) ALFONSO CARAMAZZA, MICHAEL McCLOSKEY, BERT GREEN : Naive beliefs in "sophisticated" subjects : misconceptions about trajectories of objects, Cognition, 9, 117-123 (1981)

8) John Clement : Students' preconception in introductory mechanics, American Journal of Physics, 50 (1) , 66-71 (1982)

9) BROOKS L. R. : Spatial and verbal components of the act of recall, Canad. J. Psychol., 1968, 22, 349-368

10) ATWOOD G. : An experimental study of visual imagination and memory, cognit., Psychol., 1971, 2, 290-299

11) WICKER F. W. et HOLLEY F. M. : Distraction modality and stimulus modality in paired -associate learning, Psychon. Sci., 1971, 25, 218-220

12) Michel Denis : LES IMAGES MENTALES, Presses Universitaires de France (1979)

ノート

転がり軸受の破損検出に対する 離散ウェーブレット変換の応用

上野吉史* 森 和男** 笠島永吉*** 吉岡武雄****

1. はじめに

転がり軸受には、長期の使用によって発生する転がり疲れや摩耗粉等の異物によって生じる傷（圧痕等）により軸受や転動体の表面組織のはく離が発生して軸受が破損、その機械系に多大な損害を与えることがある。軸受に転がり疲れや傷が発生すると、軸受の振動や軸受から発せられる音響にその影響が現れることが知られている。このことから軸受から伝えられるAEを検出することにより転がり軸受に発生する損傷を事前に検出したり、発生メカニズムや損傷の位置を知ろうとする研究が多く行われている。しかし、実装置におけるオンライン異常診断システムを開発しようとする場合、取扱いに優れた振動センサーを用いたほうが有利と思われる。そこで、転がり軸受に取り付けた振動センサーから検出される振動波形のデータに離散ウェーブレット変換をほどこすことによって、振動加速度に現れる損傷等による影響の特徴を抽出し、転がり疲れの発生や傷の成長によるはく離の発生等による破損を予測することについて試みた。本報告では、その結果について報告する。

2. 実験装置

転がり軸受外輪上の転動体の軌道に、マイクロビッカースにより対角寸法 $328\mu\text{m}$ の圧痕を形成し、転動体の数を3個として軸受の加速寿命試験をおこなう。試験条件としては、内輪の回転数660rp（転動体330rpm）、軸受に加える加重は5.7Gpaである。圧痕は、転動体一回転のトリガ検出点から転動体の回転方向に135度の位置に1箇所形成した。加速度センサーは、外輪を固定するハウジングに転動体の回転の中心から80mmの位置に固定して軸受から伝えられる振動を検出し、ある時間間隔毎にデータレコーダーにて記録した。

3. 実験結果

転動体が外輪上を一周する間の振動データを3072個のデータとして離散化して離散ウェーブレット変換を行った。軸受外輪上に、表面はく離が発生する直前の振動を加速度センサーで検出したデータを図-2に示す。図-2は、図-1のデータにウェーブレット変換をほどこし、 $3072/2^1$ の解像度にてウェーブレット係数を表示したものである。等間隔に配置された3個の転動体にそれぞれが圧痕を形成した位置を通過する時にインパルス状の振動応答が現れ、こうした非定常波形の検出能力に優れたウェーブレット変換によりそれ

がより強調されているのがわかる。図-3は、はく離が発生するまでのデータに対してウェーブレット変換をほどこし、係数の最大値についてははく離発生までの時間軸上にプロットしたものである。はく離発生時間の数十秒前からの最大値の上昇が見られ、はく離発生時刻に近づくほど高くなる。

4. まとめ

加速度センサーによって検出された軸受の振動にウェーブレット変換をほどこすことにより、傷等による振動への影響を顕著に検出でき、はく離発生を数十秒前に予測できることがわかった。今回ははく離発生を予測するのに最大ウェーブレット係数値を使用した。AE等と同じくしきい値を設定した最大値の発生数をカウントすることによるはく離発生予測についても検討する予定である。

最後に、データの記録に協力してくれた東京農工大学の山本君に感謝いたします。

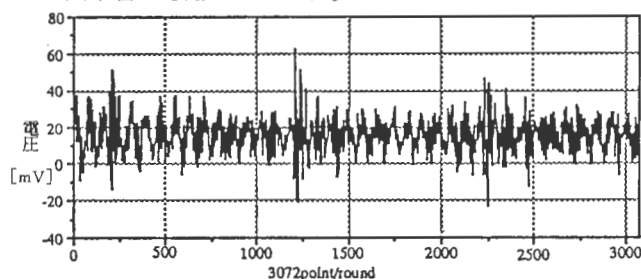


図-1 加速度センサーによって測定された振動波形
(転動体1周期分)

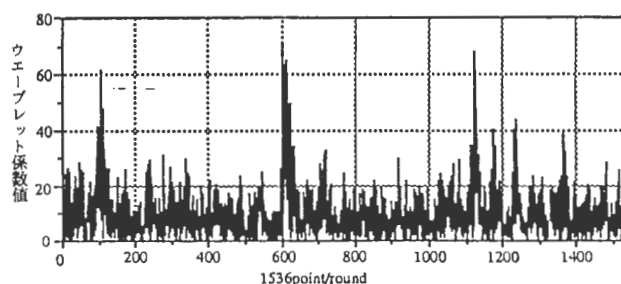


図-2 測定された振動波に対する離散ウェーブレット変換
(転動体1周期分)

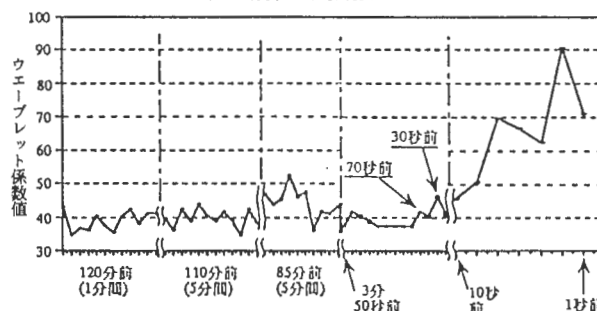


図-3 最大ウェーブレット係数値の変化

* 研究開発部 ** 機械技術研究所生産システム部工作機械課
*** 機械技術研究所生産システム部機械加工課
**** 機械技術研究所基礎機械部機械要素課

桐材を用いた新製品開発に関する研究

— 平成5～6年度産官共同研究中間報告 —

北口 功* 由井 徹* 松山光生**

1. はじめに

通産省より伝統的工芸品に認定されている紀州筆筒の材料である「桐」を用い、伝統的な和家具以外の製品を開発する目的で産官共同研究を平成5年度～6年度で行っている。

このなかで本年度はスピーカー1点、照明器具2点のデザイン・試作を行い、和歌山県家具産地展に出展した。

2. デザインのポイント

・スピーカー

桐は筆筒などの収納家具の他に、古来より琴や琵琶などの楽器に使用され、「和」の調べを奏でてきた。そこで、桐材の美しい表面を活かしたスピーカーをデザインした。

桐が木材という天然素材であることを強調するため、丸太のままくり貫き、樹皮もあえて残した。桐材の持つ独特の杢目と光沢のある美しい表面を見せるため丸太の一方の面を切り落とした形とし、そこのフルレンジのスピーカーユニットを取り付けた。

・つりさげ型ランプシェード

・卓上蛍光灯スタンド

木材としての桐材の持つ独特の質感、すなわちあたたかさ、軽快さ、柔らかさ、色合い、光沢のある表面

などを活かし、従来から桐筆筒や桐箱が馴染んできた「和」の居住空間にとけこむインテリアエレメントとして、照明器具2種をデザインした。

従来からこのような考えに基づいて、和紙がよく用いられてきたが、和紙はもともとコウゾ、ミツマタといった木材を数多くの工程を経て加工することにより得られる素材である。ここでは木材のなかでも、上記のような和紙にも通じる質感を持つ桐材をそのまま用いることにより、従来に無い照明器具とした。

つりさげ型ランプシェードでは、光が透過するように薄く削った桐材を使った。卓上蛍光灯スタンドではややもすると冷たい光になりがちな蛍光灯の特性を桐材が補い、和室になじむようにした。

3. まとめ

家具産地展に出展する事により、デモンストレーションとしての成果は得られたが、次年度にはより実際の商品となり得る製品として、収納家具・用具類を中心にデザイン開発を行う計画である。



300℃で加熱処理した杉材の圧縮変形とその回復

梶本武志* 平田重俊*

1. はじめに

わが国の人工林は近い将来、伐期に達する状況にある。¹⁾これらの人工林を有効に利用し、様々な木材の用途に利用していくことが、多様な木材需要に答えることであり、森林資源の適正な活用方法であると考えられる。しかし、人工林の中でも杉林は、材質として、木目が通直で、加工も容易といった利点をもっているものの、逆に、比較的軽軟で、割裂性が大きいという欠点も、もっている。²⁾そこで、有効利用の一つの方法として、杉材を熱処理した。さらに、針葉樹炭の利用の可能性を探るため熱処理後の木材に、圧縮力を加え、木材構成成分の熱分解と、水分の浸透性について検討した。

2. 実験

2-1 試料調整

試料は、和歌山県産の杉材を使用した。熱処理には、電気炉を用いた。処理温度は、300℃、処理時間は1時間、炉内の雰囲気は空気中とした。熱処理後の木材と、未処理材の寸法及び重量を以下の表に示す。

表 熱処理材と未処理材の寸法及び重量

	縦 mm	横 mm	高さmm	重量 g
熱処理材 1	16.37	19.93	27.41	2.62
熱処理材 2	16.33	19.94	27.03	2.69
未処理材	16.30	19.90	27.40	3.42

2-2 圧縮

300℃で熱処理した木材を、室内で1昼夜以上放置し、冷却した後、100℃の水中に浸せきした。次に、浸せき処理を行った木材を直ちに、年輪に対して垂直方向に荷重がかかるように圧縮をおこなった(横圧縮)。圧縮には、万力を用いた。圧縮に係る変位量は、杉材の飽水・100℃における放射方向の圧縮一応力ひずみ繰返し図³⁾から、ひずみが50%をこえると変形に必要な応力が著しく大きくなり、万力を用いた圧縮では試料に対して均一に加圧できないのではないかと考えた。そこで、本実験では30秒間で試料の放射方向のひずみが、50% (8.15mm) になるように等速度で加圧圧縮した。

2-3 乾燥と変形の回復

2-2で処理した木材を、変形を拘束したまま、あらかじめ105℃に保った送風低温乾燥機(東洋製作所製)内に、24時間放置した。次に、乾燥後の試料を、20℃の水に浸せきし、放射方向の回復度を測定した。

3. 結果と考察

回復度の結果を図に示す。本実験で、熱処理後、圧縮力を加えられた木材は、変形が瞬間的に起こった。圧縮による変形については、熱処理をしていない木材の圧縮変形が起こるのと同じ理論で説明できるのではないかと考える。つまり、高含水率高温の条件下では、

マトリックスがゴム状にあり小さな圧縮力により容易に変形し、マトリックス中に埋め込まれているマイクロフィブリルが座屈変形して、木材は大きく圧縮変形する。この状態で乾燥を行うと、マイクロフィブリル表面の、セルロースやヘミセルロースの分子内と分子間に水素結合が形成される。また、マトリックス成分分子内にも水素結合が形成されるとともに、分子はゴム状態からガラス状態へ転移するので、変形したマイクロフィブリルを充填した状態で変形が固定される。この変形を回復させるには、水熱処理を行うことが必要である。変形を固定する原因となっていた水素結合を切断することによって、マイクロフィブリルに蓄積されていた弾性エネルギーは解放され、マトリックスのエントロピー弾性も回復して、変形は回復する³⁾。井上氏らは、種々の温度で放射方向に圧縮し調整した杉セット材の水熱処理による回復度と水熱処理温度の関係を調査し、100℃で圧縮した木材も20℃の処理である程度の回復を証明している³⁾本実験では、20℃水中の浸せき時間を10分にしたため、未処理材のセット回復が遅れているように見えるのではないかと考える。さらに、熱処理を行った木材は、未処理材よりも比較的早い時間にひずみが回復を開始している。これは、昇温加熱によるヘミセルロースの熱分解温度は、180℃~300℃とされている⁴⁾ことから、本実験のように恒温加熱でも、ヘミセルロースが熱分解をおこしたためではないかと考える。

以上のことから、熱処理した木材を横圧縮することで水の浸透性が幾分向上することが示唆された。熱処理木材の場合、ドラインセットを行わなければ、水の浸透性はさらに向上するものと推察する。今後は、吸着・吸湿の観点から検討して行きたい。

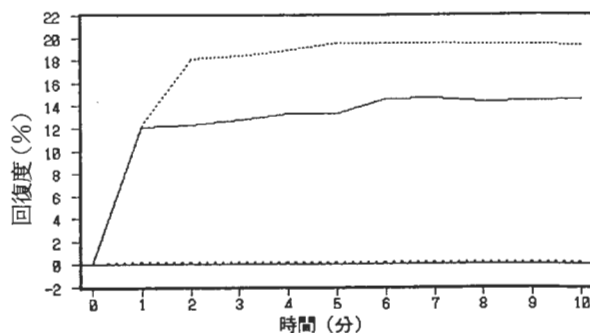


図 変形の回復と時間の関係

5. 文献

- 1) 森林林業を考える会編：よくわかる 日本の森林・林業、P.33
- 2) 林業試験場編：木材工業ハンドブック、丸善、P.246 (1973)
- 3) 則元 京：木材学会誌、39(8)、867-874 (1993)
- 4) 栗山 旭：材料、第16巻、第169号、P772

*造形技術部

省クロム鞣及びウェットブルーの実用化試験

元吉治雄*

1. 緒 言

両試験とも通商産業省の補助事業として、(株)日本タンナーズ協会が中心となって実施した。これらの事業の基本的な目的はクロム鞣排水の処理対策にあり、全国の中小タンナーが試験に協力した。和歌山地区からも各試験に1社ずつ参加した。当皮革分場では、和歌山地区での技術指導及び試作した製品革の化学分析と機械的性質の分析測定を行った。

2. 試 験

省クロム鞣試験：未分割の裸皮をフルクロム鞣する在来法でのクロム鞣剤使用量は概ね8～10%であることから、省クロム（Cr）法ではまずこの半量以下の4%で前鞣した後、分割・シェビングを行って厚度を薄くしてから再鞣処理を施すことにより製品革の品質調整を試みた。これにより、省Cr法では製品革として不要な部分へのクロム鞣剤使用量が削減できる。

ウェットブルー試験：試験に用いたウェットブルー（WB）はノルウェー（N）及びイタリー（I）より輸入した。WBでの両者の差異を再鞣によって調整し、同一品質の製品革を製造することを試みた。

両試験とも、塩蔵皮を原料とする通常のクロム鞣による革との品質差を小さくするため、中和・再鞣・加脂などの化学的処理及び空打ち・ステッキングなどの機械的処理の条件を一部変更した。しかし、その詳細な処方企業内資料であるため公表できない。

3. 結 果

両試験で試作された製品革の化学分析値と機械的性質の測定値のうち主要な項目を表に示した。

省クロム鞣試験：袋物革、靴用革とも省Cr法は在来法よりもやや高いクロム含有量を示しているが、通常のロット間変動程度であり、クロム含有量は再鞣により調整可能であることが認められた。その結果、Tsも在来法と同様にJIS規格を満たし、脂肪分の吸着量も同程度となった。省Cr法で皮質分が低い値を示しているのは、風合いあるいは色調を調整するために使用した含窒素薬品（皮質分として検出される）の影響と思われる。省Cr法で銀面割れ荷重が大であるのは、クロム鞣剤を2回に分けて作用させるので、在来法よりも表面吸着が穏やかになるため考えられる。

ウェットブルー試験：両WBからの靴用革の化学分析値及び機械的性質は同程度であり、再鞣によりWB間の差異は調整されている。しかし、カバン用革ではIの脂肪分がNよりもかなり少なかった。これはIのクロム含有量が少ないこと及びpHが低いことと関連していると思われる。また、引張強さ、引裂強さ、銀面割れ荷重などの機械的性質が低い値を示すのは、クロム含有量及び脂肪分が少ないためと考えられる。

両試験の詳細な結果は(株)日本タンナーズ協会から事業報告書として発表される。

製品革の化学分析値と機械的性質

試 験 項 目	省クロム鞣試験				ウェットブルー試験			
	在来法 袋物	省Cr 袋物	在来法 靴用	省Cr 靴用	N 靴用	I 靴用	N カバン	I カバン
Cr ₂ O ₃ (%)	3.5	3.8	3.5	3.7	4.3	4.4	4.1	3.7
皮質分 (%)	74.7	60.0	70.0	57.7	74.7	72.4	69.5	67.5
脂肪分 (%)	6.0	6.2	5.2	5.5	2.7	2.8	6.5	5.8
pH	3.6	3.8	3.6	3.7	4.0	3.8	4.1	3.6
Ts (°C)	107	107	112	110	108	113	108	111
厚 さ (mm)	1.6	1.5	1.6	1.6	1.7	1.6	1.8	2.0
引張強さ (kg/mm ²)	2.0	2.2	1.5	1.6	2.5	2.6	3.1	1.7
引裂強さ (kg/mm)	4.0	4.5	3.9	3.5	4.2	4.9	5.6	3.2
切断時伸び (%)	74	70	64	60	69	63	60	54
銀面割れ荷重 (kg)	23	40	26	36	39	35	52	42
銀面割れ高さ (mm)	8.9	9.0	9.4	10.2	9.9	10.1	10.8	10.0
見掛比重 (g/cm ³)	0.77	0.82	0.74	0.77	0.81	0.76	0.79	0.75

* 皮革分場



外部発表リスト

Modification of Cotton Fiber by Low Temperature Plasma

Shizuo KUBOTA and Kozo EMORI

Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 6 (3), 353-360 (1993)

Cotton fiber was modified by low temperature plasma of air, oxygen and argon. The modification speed with 13.56 MHz-waves was faster than it was with 20 KHz-waves. The modification speeds, in descending order, were as follows: oxygen > air > argon plasma.

When the cotton fiber was modified by low temperature Plasma treatment, flexural rigidity decreased and ductility increased. Water absorption increased, as did crease resistance, drying rate and degree of crystallinity. On the other hand, equilibrium moisture regain, K/S value of reactive dye and direct dye decreased.

Catalytic Ability of Flexible Octopus-Type Calix [6] arene in Ester-Forming Reaction and It's Structural Properties

Eisaku Nomura, Hisaji Taniguchi, Kouichi Kawaguchii, and Yoshio Otsuji

The Journal of Organic Chemistry, Vol.58, 4709-4715 (1993).

The ester-forming reaction of alkyl metal carboxylates with alkyl halides was catalyzed by the octopus-type calix [6] arene **1** which bears six 3, 6, 9-trioxadecyl substituents at the phenolic oxygens. The catalytic ability of **1** was significantly large in CH_2Cl_2 and CH_3CN , but negligible in less polar solvents such as benzene and dioxane. The catalytic ability is also affected by the amount of water present in the reaction system. A similar solvent effect was found in the alkali metal cation extraction by **1** from aqueous solutions to organic solvents. The conformation and a structural mobility of **1** in organic solvents were studied by ^1H NMR spectroscopy at varying temperatures. Compound **1** had a 1,4-anti conformation both in CD_2Cl_2 and C_6D_6 , but the orientation of the substituents on the aromatic rings of **1** varied with temperature. The reactivity features of **1** are discussed on the basis of its structural properties.

Binding Properties of p-(Phenylazo)calixarenes for Metal Ions

Eisaku Nomura, Hisaji Taniguchi, and Yoshio Otsuji

Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 66, 3797-3801 (1993).

The binding properties of p-(phenylazo)calix [n] arenes ($n=6$ and $n=4$) for metal ions have been studied. The calixarenes show a highly selective binding ability toward Ag^+ , Hg^+ , and Hg^{2+} . This property can be explained in terms of a metal ion-induced azo/hydrazone tautomerism. The Ag^+ ion forms complexes with the azocalixarenes by binding with their hydrazone tautomers.

Calixarene-Catalyzed Permanganate Oxidation of Organic Compounds

Eisaku Nomura, Hisaji Taniguchi, and Yoshio Otsuji

Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 67, 309-311(1994).

The calix[6]arene bearing six trioxadecyl groups on the phenolic oxygens served as an effective catalyst for the oxidation of alkenes, alkynes, and alcohols with KMnO_4 in CH_2Cl_2 . The reaction of alkenes, alkynes and primary alcohols gave carboxylic acids in high yields, but that of secondary alcohols gave ketones in high or moderate yields.

Calixarene-Catalyzed Generation of Dichlorocarbene and Its Application to Organic Reactions : The Catalytic Action of Octopus-type Calix[6]arene.

Eisaku Nomura, Hisaji Taniguchi, and Yoshio Otsuji

Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 67, 792-799(1994).

The dichlorocarbene generation reaction from CHCl_3 and solid KOH in CH_2Cl_2 was catalyzed by the *p*-*tert*-butylcalix[6]arene derivative which bears six 3,6,9-trioxadecyl substituents on the phenolic oxygens. Dichlorocarbene generated by this method reacted efficiently with alkenes and amides to give dichlorocyclopropane derivatives and nitriles, respectively, in high yields. The reaction with alkadiene having isolated double bonds gave mixtures of the mono- and bis-dichlorocarbene adducts, but the monoadduct formation always predominated. The catalytic action of the calixarene and the reactivity features of dichlorocarbene generated by the above procedure are discussed on the basis of kinetic measurements. They are also compared with those of the 18-crown-6 catalyzed reactions.

弱塩基性樹脂による梅酒中の有機酸の吸着 —吸着平衡関係について—

高辻 渉、吉田弘之

SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 29, 1473-1490 (1994)

弱塩基性樹脂WA-10（アクリル系樹脂）、WA-30（スチレン系樹脂）およびCC-S（キトサン系樹脂）を用いて梅酒に含まれる代表酸であるクエン酸およびリンゴ酸の吸着実験を行った。クエン酸およびリンゴ酸の1成分系における平衡関係はLangmuir式で相関することできた。クエン酸およびリンゴ酸2成分系における平衡関係はMarkham-Benton式で相関することができ、各樹脂ともクエン酸を選択的に吸着した。また水溶液中およびエタノール溶液（濃度：1920 mol/m³）中においてもこれらの樹脂の有機酸吸着能力は変化しなかった。さらに2成分系のMarkham-Benton式を用いて梅酒中の有機酸（多成分系）の吸着平衡関係を近似することができた。

Synthesis and Properties of Polymer-Supported Cyanoaromatic Compounds

Kazuhiko MIZUNO, Kazuhisa NAKANISHI, Toshitsugu KOBATA,
Yoshito SAWADA, and Yoshio OTSUJI
CHEMISTRY LETTERS, pp. 1349-1352, 1993.

The photoreaction of a styrene/4-tributylstannylmethyl-styrene (4 : 1) copolymer with di- and tetra-cyanoaromatic compounds in benzene-acetonitrile (1 : 1) gave polymers having cyanoaromatic functions in the side chain. These polymers were soluble in benzene and served as effective and recoverable sensitizers for three different types of photoinduced electron-transfer mediated organic photoreactions.

BIODEGRADATION OF METHYL RED AND IDENTIFICATION OF ITS METABOLITES

Motonobu NAKAOKA, Sadao TAMURA, Yuichiro HANAYAMA,
Masahiro TAKEO, and Yoshimichi MAEDA
Chemistry Express, Vol. 8, No. 8, pp. 641-644 (1993)

The degradation of methyl red was taken place rapidly under aerobic condition by a bacterium which was isolated from soil and identified as Enterobacter genus. Anthranilic acid and N,N-dimethyl-p-phenylenediamine were confirmed as the metabolites of methyl red by TLC and HPLC analyses.

無水コハク酸とオキシラン類との共重合体とそれらの生分解性

前田育克・中山敦好・伊与田 惇・林 和子・山本 襄

高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol. 50, No. 10, pp. 723-729 (1993)

要 旨 無水コハク酸と各種オキシランとの開環共重合を3種類の触媒にて行い、得られた共重合体の特性、特に生分解性について調べた。無水コハク酸とオキシランとの交互共重合体であるポリエステル分子量 (M_n) は10000から20000であった。オキシランを過剰に用いた場合には、分子量は10000から50000のコポリエステルエーテルが得られた。アルミニウムトリイソプロポキシドの場合には、モノマー仕込比に関係なく交互共重合体を得られた。またジエチル亜鉛では、ランダムコポリマーが得られた。リパーゼによる加水分解より、プロピレンオキシドとの共重合体の分解性が最も優れ続いてエチレンオキシド、アリルグリシジルエーテルとの共重合体の順となり、芳香環を側鎖に持つ共重合体はほとんど分解しなかった。また、エステル含量の多い共重合体ほど分解を受けやすく、分子量が大きくなるに伴い分解性が小さくなるがその影響は比較的小さかった。

2) 口頭発表(25題)

- * 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、元吉治雄、石原矩武、白井邦郎、日本皮革技術協会(東京)、5. 5. 28
- * 「再織り布」製織の自動化、藪内 武, その他, 日本繊維機械学会(大阪)、5. 6. 14-15
- * 尿素樹脂の改質に関する研究(I) 尿素-ジメタクレート系ポリマーアロイの合成、伊藤 修、久保田静男、高分子学会(京都)、5. 5. 31-6. 02
- * 工業用編み針の画像寸法検査選別装置の開発、前田裕司、その他、測定制御学会(東京)、5. 10月
- * 多元的理解による科学的思考を促進するITSの構想、石野久美子、池田 満、溝口理一郎、人工知能学会(東京)、5. 7. 26-29
- * 科学的思考を支援するIESの設計、石野久美子、池田 満、溝口理一郎、CAI学会(東京)、5. 8. 5-6
- * 科学的思考を支援するIES Galileoの設計、中垣史朗、石野久美子、池田 満、溝口理一郎、電気関連学会(大阪)、5. 11. 20-21
- * 低温プラズマによる綿繊維の減量改質加工、久保田静男、江守孝三、フォトポリマーコンフォレンス(東京)、5. 6. 24
- * p-アセチル- α -メチルスチレンの重合と生成ポリマーのキャラクタリゼーション、山田文一郎、久保田静男、青木修三、高分子研究発表会(神戸)、5. 7. 9
- * 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、高分子研究発表会(神戸)、5. 7. 9
- * 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、その他、低温プラズマ研究会(福井)、5. 7. 10
- * SYNTHESIS OF EPOXY RESINS CURED WITH AMINOPHOSPHAZENES, S. Kubota, O. Ito, オーストラリア, 5. 12. 13-17
- * ボタン用不飽和ポリエステル廃棄物の再利用、久保田静男、伊藤 修、宮本博行、日本化学会(東京)、6. 6. 30
- * 嫌気性微生物による合成染料の脱色に関する研究、中岡元信、南広己、武尾正弘、前田 道、日本生物工学会大会(つくば市)、5. 12. 7-9
- * 無水コハク酸と各種オキシランとの交互共重合による生分解性ポリエステル合成、前田育克、その他、高分子学会(神戸)、5. 7月

- *無水コハク酸と各種オキシランからの共重合体の酸素加水分解性、中山敦好、川崎典起、林 和子、山本 襄、前田育克、高分子学会（東京）、5. 10月
- *無水コハク酸と各種オキシランからなる生分解性高分子材料の開発、前田育克、その他、高分子学会（東京）、6. 1月
- *熱処理による $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜の作製Ⅱ、小畑俊嗣、中村 嵩、その他、応用物理学会（北海道）、5. 9. 27-30
- *熱処理による $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 蒸着膜の結晶化（Ⅱ）、小畑俊嗣、中村 嵩、その他、電気関係学会（大阪）、5. 11. 26-27
- *Structure and Catalytic Ability of Octopus-Type Calix[6]arene, H. Taniguchi, E. Nomura, and etc Workshop on Calixarenes and Related Compounds（久留米）、5. 6. 2-4
- *Catalytic Ability of Octopus-Type Resorcinol Calixarene in the Phase Trans Reactions, K. Kikukawa, E. Nomura, H. Taniguchi, and etc, Workshop on Calixarenes and Related Compounds（久留米）、5. 6. 2-4
- *HPDE（ダイオキシンの発生がない新規抗菌防臭剤）、谷口久次、中川和城、その他、日本繊維機械学会（大阪）、5. 6. 14-15
- *タコ型レゾルシノールカリックスアレーン類の相間移動触媒能、川口幸一、野村英作、谷口久次、その他、日本化学会（西宮市）、5. 9. 27-30
- *カリックス[6]アレーン誘導体存在下におけるジェンと I_2 とのCT錯体の形成、野村英作、谷口久次、大辻吉男、日本化学会（東京）、6. 3. 29-4. 1
- *機能性カリックスアレーンの合成と応用、川口幸一、野村英作、谷口久次、その他、日本化学会（東京）、6. 3. 29-4. 1

3) 総 説

ダイオキシンの発生がない新規抗菌防臭剤

中川和城*、谷口久次 *三木理研工業（株）

加工技術、Vol.28、248-250（1993）

2、4、4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテルは安全性に優れた抗菌防臭剤として繊維素材に利用されていたが、加工布を塩素処理して燃焼すると、ダイオキシンという強力な発ガン物質が生じることが判明したため、これに替わる抗菌剤の開発を行った。17種類の抗菌剤を新たに開発し、その中で、特に2-ヒドロキシルフェニル-2'、4'-ジクロロベンジルエーテル（HPDE）が優れた抗菌効果を示し、しかもダイオキシンが発生しないことが明らかとなった。

4) 出願した工業所有権

名 称	発明者	出願番号	提出日	出願区別
特許 超合金屑の粉体調整方法	沢田俊彦*、小畑俊嗣 田口義章 * 発明協会	特願平 5 - 108088	5 . 5 . 10	共同出願
特許 P - アセチル - α - メチル スチレン単位を含む重合体、 共重合体の製造法	久保田静男、伊藤 修	特願平 5 - 168237	5 . 7 . 7	共同出願
特許 高濃度カチオン化木粉から なる排水処理用吸着剤の製 造方法	前田育克、中岡元信 湯川恭啓*、小田原豊* * ヤマヒロ株式会社	特願平 6 - 9746	6 . 1 . 31	共同出願

平成 6 年 9 月 30 日

平成 6 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 5 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 銚土屋総合印刷
TEL (0734) 22 - 1830



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター