

平成7年度

研究報告

REPORTS OF THE INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF
WAKAYAMA PREFECTURE



WINTEC

和歌山県工業技術センター

目 次

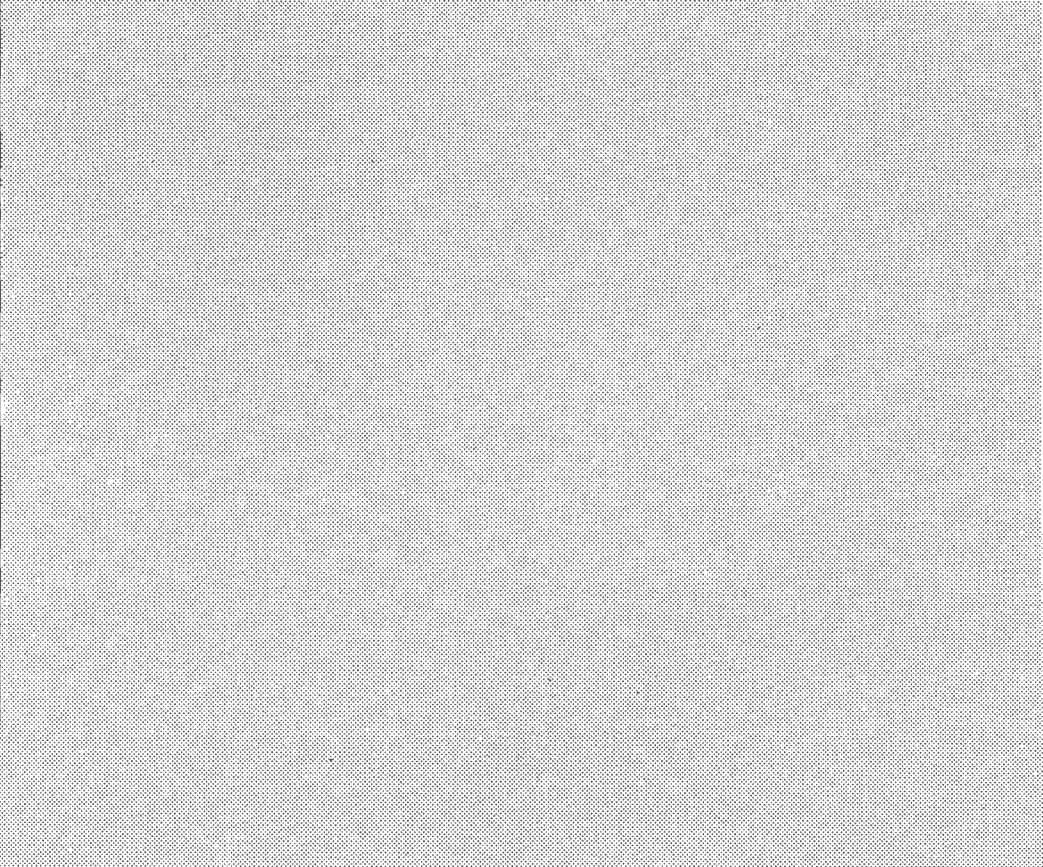
1. 報 文

- QoSコントロール機能を実装したビデオツールの開発 1
井口信和
- 皮革製造工程の合理化・省力化に関する研究 ―画像処理による半裁革の形状判別― 4
古田茂、石原矩武、東本暁美、渡辺俊明
- キチン・キトサン系抗菌剤による綿毛布への抗菌加工 7
谷口久次、池本重明、前田育克、野村英作
- 親水性-疎水性ブロック共重合体の合成及び防汚加工への利用 10
久保田静男、伊藤修
- ニット生地風の風合い評価に関する研究 13
山本芳也
- 果実に含まれる植物プロテアーゼを用いた食肉軟化用漬け液の開発 16
中内道世、小山和郎、平谷保子
- 紫外線によるゼラチンの改質-2 19
前田拓也、元吉治雄
- 弱塩基性陰イオン交換樹脂WA30のクエン酸吸着平衡関係 22
高辻渉
- 嫌気-好気生物処理ミニプラントによる染色廃水処理 25
中岡元信、武尾正弘、前田嘉道
- 尿素樹脂廃棄物の再利用に関する研究(1) 27
伊藤修、久保田静男

2. ノ ー ト

- インクジェットプリントのニット製品への応用 30
谷正博、大萩成男、山本芳也、高垣昌史
- 工業用微小部品の品質改良に関する研究 31
中村嵩、新山茂利、阿部集、竹崎誠
- 「色の深み」評価における色彩属性の寄与 32
大萩成男、狭間好彦、西村武、岡本良作
- 正反射配置における光沢感評価 33
大萩成男、狭間好彦、岡本良作
- 物体表面の鮮映性評価 34
大萩成男、岡本良作、坂下勝則
- 開口部材の機能性付与に関する研究 35
播摩重俊、大萩成男、梶本武志、東佐栄子、池際博行、石原茂久
- ルータによる切り屑-ビット周りの切り屑の挙動 36
播摩重俊、北口功、岡本良作、池際博行
- 分光測色計制御プログラムの開発 37
由井徹
- ティグ溶接時におけるバックシールドガス供給装置の改善 38
花坂寿章、中村嵩

3. 外部発表リスト 39



報 文

QoSコントロール機能を実装したビデオツールの開発

井口 信和*

要 旨

本稿では、マルチメディア型遠隔技術相談システム用に開発したビデオツールの新機能について述べる。新機能とは、受信者側からのQoSコントロール機能および画面の一部切り出し機能である。本研究では、これらの機能を実装したビデオツールを開発し、機能を確認するための実験を行った。実験の結果から、これらの機能により狭帯域でのビデオツールの利用が可能であることが確認された。

1. はじめに

コンピュータおよびネットワーク技術の進歩にともない、CSWおよびグループウェアに関する研究が盛んに行われている[1]。これらの成果により、地理的に分散した環境にある複数の組織による共同作業が可能となった[2]。

本格的なテレビ会議専用システムは高コストであるため、個人や中小企業が導入することは現実的には難しい。しかし、インターネットカンファレンスツールやパーソナルコンピュータ上で扱うことができるDVC((Desktop Video Conferencing)の開発によって、専用の環境を用意することなくビデオ会議を利用できるようになった。これらは、N-ISDNのような低速な回線での利用を考えているため、安価のコストでの導入が可能となり、様々な分野への利用が試みられている。

筆者らは、ビデオ会議システムの応用として、マルチメディア型遠隔技術相談システムを提案し、インターネットカンファレンスツールを用いて実験システムを構築した。この環境で技術相談実験を実施し、マルチメディア型遠隔技術相談システムに必要な機能について明らかにした[3]。

本研究では、マルチメディア型遠隔技術相談システム用に開発したビデオツールについて述べる。今回、開発したビデオツールは、インターネット(M-bone)で使われているvicを改造し、遠隔技術相談に必要な機能を追加したものである[4]。

2. 現在実施している技術相談の問題点

本センターでは、遠隔地の中小企業のために、電話、FAXまたは電子メールで技術相談を受け付けている。しかし、これらのメディアを用いた技術相談では現物を見ることができないため、機械部品等の形状、色などが相談の重要な要素になった場合適切な対応ができ

ない事がある。実物の写真を郵送してもらうかFAXで送ってもらうなどの方法もあるが、写真を郵送してもらう場合には、研究員が見たい個所が写っていない事や、郵送に時間がかかるといった問題がある。FAXの場合は画質の悪さなどの問題が指摘されている。また、電話と違いFAXや電子メールの場合、対話によって技術相談をすすめることはできない。

マルチメディア型遠隔技術相談システムは、これらの問題の解決を目指すものである。

3. マルチメディア型遠隔技術相談システム

3.1 システムの概要

マルチメディア型遠隔技術相談システムによる技術相談は次のように進められる。相談対象物の画像は、ビデオツールを使って伝送される。相談は、同じ画像を見ながら、相談者と専門家の間で音声による対話によって進められる。これは、音声会議ツールまたは電話の併用によって行われる。また、インターネット上のマルチキャストに対応させることで、相談内容によっては同時に複数の組織の専門家からの幅広いアドバイスを受けることも可能である。マルチメディア型遠隔技術相談システムのモデルを図1に示す。

対象としている利用者は、地方の中小企業と公設試である。地方の中小企業からのアクセスを考えると、現実的に導入できる環境は当面はN-ISDN, PHSなどの狭帯域回線である。この環境のなかで技術相談を円滑に進めるためには、遠隔技術相談に適した機能を持ったビデオツールが必要である。

遠隔技術相談用のビデオツールに必要な機能とは、画像の受信側である専門家が帯域を考慮し、画面のQoSを受信側からコントロールできる機能である。コントロールする画面のQoSは、画像の送信開始・停止、色数、解像度、量子化係数、フレームレートの最大値、画面を切り出す範囲、画像圧縮のlossy or losslessである。

今回、開発したマルチメディア型遠隔技術相談シス

*研究開発部

テム用のビデオツールは、インターネット(M-bone)で広く使われているvicを改造し、必要な機能とそれらを実行するためのインターフェイスを追加したものである。以下に、1) 受信側からのQoSコントロール機能、2) 画面の一部切り出し機能について述べる。

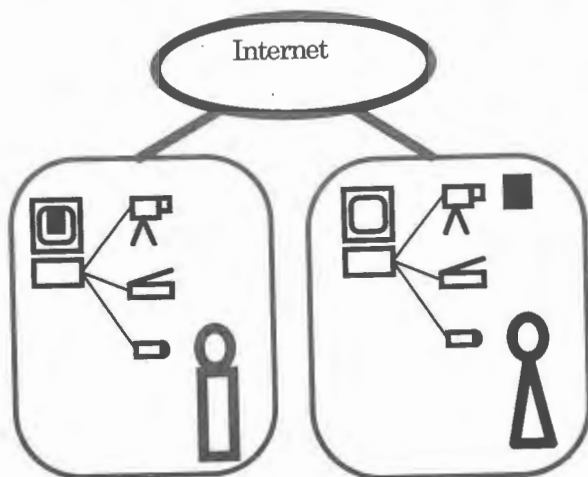


図1 マルチメディア型遠隔技術相談システムのモデル

3.2 受信側からのQoSコントロール機能

受信側からQoSをコントロールする機能を実現するために、vicがRTP(Real-time Transport Protocol)を実装していることに着目した。RTPは、マルチメディア通信のためのアプリケーションレベルのプロトコルとしてIETFによって開発されたプロトコルである[5]。IPおよびIPマルチキャストにおいては、UDPの上層となる。RTPは2つの要素から構成される。データ配送プロトコルとRTCPと呼ばれるコントロール用プロトコルである。データ転送プロトコルが実際にメディアデータの転送を扱う。RTCPはコントロール情報を管理する。このRTCPの機能を利用してQoSの受信側からのコントロールを試みた。

今回開発したツールは、画像の送信・停止、解像度、量子化係数(quality)、色数、slides、画像を切り出す範囲の選択についてコントロールできる。図2にvideo toolの全体の画面を示す。

3.3 画面の一部切り出し機能

技術相談を行っている様子を観察していると、相談内容によっては、画像の受信側である専門家は、画面のある部分にだけ注目していることがある。そこで、注目している部分だけを選択し、その範囲の画面についてQoSを操作する機能を実現した。この機能により、選択した範囲の画像について、例えば解像度を高く保ちながら高いフレームレートで画像を転送することが可能となる。この場合、帯域幅を抑えることができるため、PHSなどのより狭い帯域での使用を可能にする。vicは、テレビ電話、テレビ会議用ビデオ符号化標準で

あるITU-T H.261を扱うことができる[6]。H.261の画

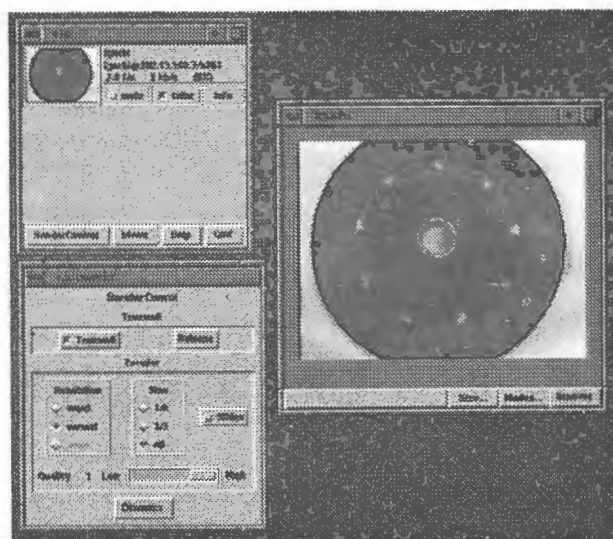


図2 New Video Tool の全体図

像フォーマットは、CIF(352X288)とQCIF(176X144)である。画像データは4つの階層で構成される。上位から、ピクチャ、GOB(group of blocks)、MB(マクロブロック)、ブロックとなる。ピクチャは、CIFに対しては12個のGOBに分割される。QIFに対しては3個のGOBに分割される。GOBは33個のMBに分割される。MBは、4個の輝度信号ブロックと2個の色差信号ブロックから構成される。

GOBには、GOB開始符号、GOB番号などをつけたGOBヘッダが必ず生成される。送るべきMBデータがない場合でも、GOBヘッダは送られる。送るべきMBデータは、その時選択されている条件でコーディングされるが、送る必要がないMBデータはコーディックルーチンをスキップする。これを利用して、選択した範囲にあるMBについてだけ、新たに選択した条件のQoSに変更できる機能を実現した。

今回は、例として、画像を切り出す(選択する)範囲を全体の1/3および約1/6とし、選択した範囲の画像の送信開始・停止、解像度、量子化係数、色数、slidesについて操作できるようにした。選択しなかった範囲に相当するMBは、すべて送る必要のないMBデータとした。図3に約1/6を選択した例を示す。

4. 実験

4.1 実験方法

4.1.1 受信側からのQoSコントロール機能

受信側からのQoSコントロール機能を確認するための実験を行った。この機能を追加したビデオツールと追加していないビデオツール(vic)を用いて技術相談を実施し、2つのツールによる比較から、今回開発したビデオツールの評価を行った。

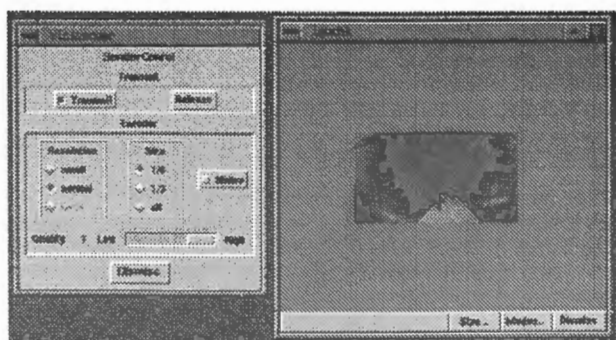


図3 1/6を選択した画面

4.1.2 画面の一部切り出し機能

画面の切り出しサイズと解像度およびqualityを変化させた時の帯域とフレームレートを記録した。実験は、2つの対象について行った。一つは秒針付きのアナログ時計とし、他の一つは実際の技術相談例として、布をゆっくりはぐしていく様子を観察した。

4.2 実験結果

4.2.1 受信側からのQoSコントロール機能

技術相談の進め方などについて評価を進めている。まだ、評価の途中であるが、現在までの主な主観的評価を簡単に示す。

A) 受信側（専門家）

- ・画像の解像度やqualityの変更をその都度伝える必要が無くなったため、効率よく技術相談を進めることができる。
- ・コントロールできる各項目を独立して操作し、最適な条件を見つけることが難しい。素人には、各項目の関係がわかりにくい。

B) 送信側（相談者）

- ・今までのシステムでは、ビデオツールの操作、カメラおよび対象物の操作など相談者側で行う作業が多かったが、この機能の導入でビデオツールは操作する必要がなくなり、相談者の負担が少なくなった。

4.2.2 画面の一部切り出し機能

切り出す画面サイズを小さくすると、帯域幅が狭くなり、フレームレートも高く保たれることがわかった。表1に実験結果の一例を示す。

表1 実験例（アナログ時計, quality=Max.）

5. 考察

利用者による評価から、受信者によるQoSコントロール機能によって、技術相談を効率良く進められることが分かった。相談内容、観察する対象によって受信者側がQoSを自由にコントロールすることで、狭い帯域を有効に利用し、必要な情報を得ることができる。

しかし、コントロールできる各項目を独立して操作しながら、最適な条件を見つけることは難しいという指摘があった。ここから、マルチメディア型遠隔技術相談システム用のビデオツールには、あらかじめ各項目の値を決めたモードを用意し、相談内容・対象によって使い分ける機能が必要であることがわかった。

画面の一部切り出し機能については簡単な実験を行ったにすぎないが、今回の実験結果から、小範囲の画面を切り出すことで、狭い帯域のなかで高い解像度およびqualityの画像を扱えることがわかる。この機能は、より帯域を有効に利用できるため、PHS、携帯電話などでの利用を可能にするほか、狭帯域の環境でも、HDTVの画像を用いることで、精細な画像情報を必要とする技術相談にも対応できる。

6. おわりに

本研究では、マルチメディア型遠隔技術相談システムに適した機能を有するビデオツールを開発した。開発した機能の確認のための実験を行い、利用者から良好な評価をもらった。今後は、多くの分野の技術相談に適用し、システムの評価を行っていく予定である。

参考文献

- [1] 松下温: グループウェア実現のために, 情報処理, Vol. 34, No. 8, pp. 984-993, 1993.
- [2] 渡部和雄, 坂田史郎ほか: マルチメディア分散在席会議システムMERMAID, 情報処理学会論文誌, Vol. 32, No. 9, pp1200-1209(1991).
- [3] 井口信和, 内尾文隆: マルチメディア型遠隔技術相談における画像情報の有効性, 情報処理学会グループウェア研究会, 14-6(1995).
- [4] Steven McCanne, Van Jacobson: vic: A Flexible Framework for Packet Video, In proceeding of ACM Multimedia 95 (San Francisco, CA, Nov. 1995)
- [5] H. Schulzrinne, R. Frederick, V. Jacobson: RTP: A Transport Protocol for Real-Time Applications, Internet Engineering Task Force, Audio-Video Transport Working Group, RFC1889, Jan. 1996.
- [6] 安田浩, 渡辺裕: デジタル画像圧縮の基礎, 日経BP出版センター, 東京(1996).

(本研究は、産官共同研究として実施した。)

皮革製造工程の合理化・省力化に関する研究

— 画像処理による半裁革の形状判別 —

古田 茂*、石原 矩武* 東本 暁美**、渡辺 俊明**

要 旨

製革機械への半裁革の搬入出作業の自動化を目的とし、市販のセンサと画像処理装置を使い半裁革の形状判別を検討した。その結果、表裏は色・光沢判別センサを使い、前後・左右は画像処理により判別できた。画像処理では、半裁革のシルエットの背線を水平に回転し、中点と図心の座標を比較して判別する方法を考案した。これにより、半裁革の8通りの置き方の形状パターンを判別できた。

1. 緒 言

皮革業界では若年労働者の確保が困難な状況にあり、高齢化が進み労働力不足が深刻な問題となっている。

またコストダウンを図り、海外の追い上げに対処するためにも、生産の合理化が重要である。しかし皮革工場では、革の工程間の搬送や製革機械への搬入出作業の自動化が遅れており、製革工程の連続化と自動化を目的としたロボットの開発が要望されている。¹⁾

工場では成牛革の場合、牛1頭分の革を背中の中央に沿って、左右半分に分割した半裁革と呼ばれる状態で各工程を移動する。その工程間の積み下ろしおよび製革機械への搬入出作業は、ほとんど人手によって行われているが、単純作業の繰り返しでかなりの重労働である。また工程間の運搬は、“馬”や“平台”と呼ばれる荷車にロットごと何枚か積み重ねて行われている。この積み方には、銀面合せ・背合せなどがあり、製革機械あるいは工程によって異なる。さらに、製革機械への搬入方向も異なる。そのためこれらの作業を自動化するためには、半裁革の表裏（銀面・肉面）、前後（頭・尻）、左右（腹・背）の形状判別が必要である。

著者らは製革工程の自動化の一環として、先にパソコンを使った画像処理による皮革の面積計量システムを開発した。^{2), 3), 4)}

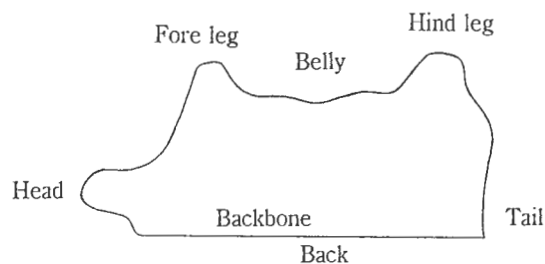
今回は、市販のセンサと画像処理装置を使い半裁革の形状判別を検討した。

2. 実験方法

2.1 半裁革の特徴

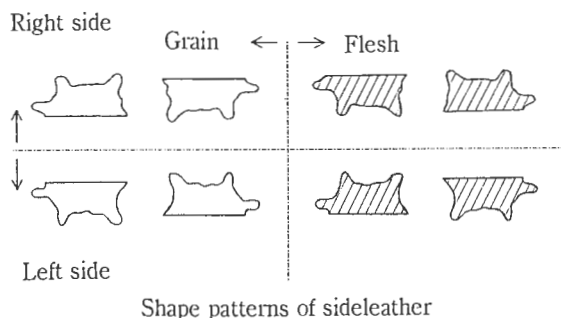
* 皮革分場 ** 近畿大学

Fig. 1に示すように、半裁革の特徴は背線が直線に近い、頭より尻の方が大きい、前足より後足が大きい、表裏・前後・左右の方向性があることである。またその置き方には、8通りの形状パターンがある。



- ① Backbone is approximately straight line
- ② Tail portion is larger than head portion
- ③ Hind leg portion is larger than fore leg portion

Characteristic shape of sideleather



Shape patterns of sideleather

Fig. 1 半裁革の特徴と形状パターン

2.2 画像処理装置

Table 1に画像処理装置の仕様、Fig. 2に概略図を

示す。画像処理の方法は、上部照明の背光系とし、円テーブル上の半裁革のシルエットを下部の鏡を介して横方向からCCDカメラを使って画像情報としてとらえた。形状見本は、実際の半裁革を写真撮影したもの12点を使った。

Table 1 画像処理装置仕様

Image processing system	C P U : intel486DX2(66MHz)
	main memory : 8MB
	harddisk : 528MB
	O S : MS-DOS 5.0/V
CCD camera	software : MS-C 7.0A
	2/3 type CCD
	768(H)×493(V)
	Lens: f = 8 mm, F = 1: 1.4
Image monitor	12 inch, monochrome
Video printer	95×72 mm, thermal head, monochrome

判別できた。

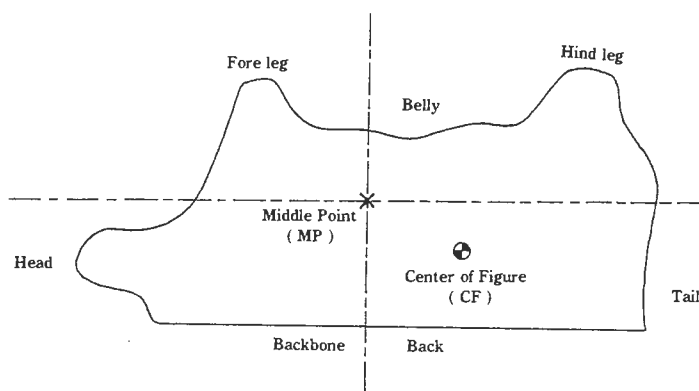


Fig. 3 形状の中点と図心

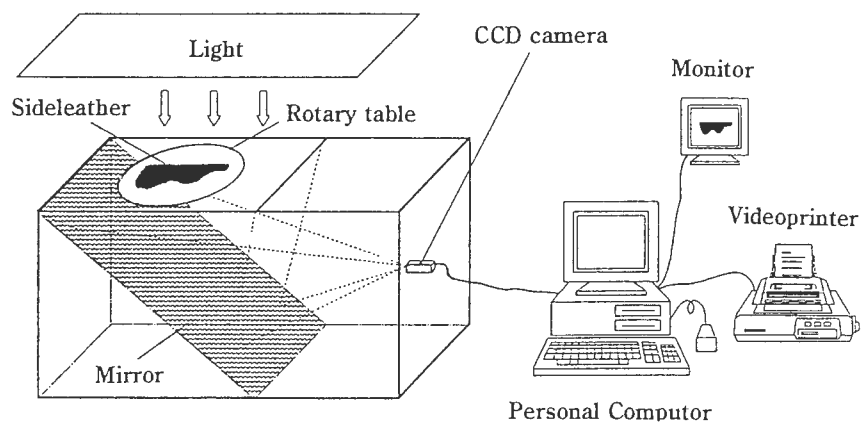


Fig. 2 画像処理装置概略図

3. 結果及び考察

3.1 形状判別方法

半裁革の表裏の判別には、市販の色・光沢判別センサを用いた。前後と左右の判別は画像処理装置を使い、形状判別のアルゴリズムを考案し、プログラムを開発した。Fig. 3に示すように、判別方法は、形状の中点と図心の座標を比較し、①左頭・上腹 (A TYPE) ②左頭・上背 (B TYPE) ③左尾・上腹 (C TYPE) ④左尾・上背 (D TYPE) の4通りに判別する方法である。また、背線が傾いている場合は、水平に回転して判別した。

プログラムフローチャートFig. 4より、CCDカメラから取り込まれた原画像に、収縮、ノイズ除去と膨張の前処理を行った後、2値化と反転処理を行い背線の傾きが水平になるように回転する。この画像から中点と図心の特徴値を抽出して4通りの形状パターンに

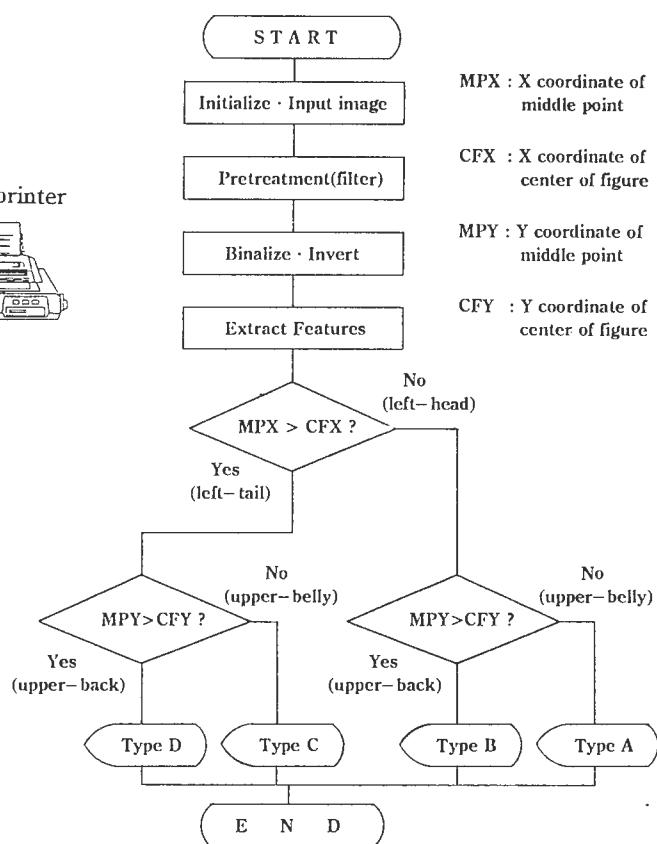


Fig. 4 フローチャート

2.4 画像処理結果

画像処理のビデオプリンタ出力結果をFig. 5 (A TYPE)、Fig. 6 (D TYPE) に示す。

Fig. 5より、aが原画像、bが前処理と反転2値化

した画像である。また、cに反転2値化画像の特徴値と半裁革の形状パターンを示す。dは、背線が傾いている場合の反転2値化画像である。eに回転処理した画像、fに特徴値と形状パターンを示す。

以上のように、半裁革のシルエットをCCDカメラで画像処理装置に取り込み、前処理、2値化・反転処理、回転処理等を行って特徴値を抽出することにより、前後・左右が判別できた。

回転し、中点と図心の座標を比較する判別方法を考案した。これにより、半裁革の8通りの置き方の形状パターンを判別できた。

参考文献

- 1) 皮革技術、日本皮革技術協会、VOL. 32, NO. 2, Mar.、(1991)p. 25
- 2) 古田茂、岡本良作、大萩成男、和歌山県工業技術センター平成4年度研究報告、(1992)p. p. 4-6
- 3) 古田茂、岡本良作、大萩成男、和歌山県工業技術センター平成5年度研究報告、(1993)p. p. 25-27
- 4) 古田茂、岡本良作、大萩成男、藤本良伸、日本皮革技術協会、第41回皮革研究発表会、(1994)p. 13

(本研究は皮革製造工程合理化研究事業として実施した。)

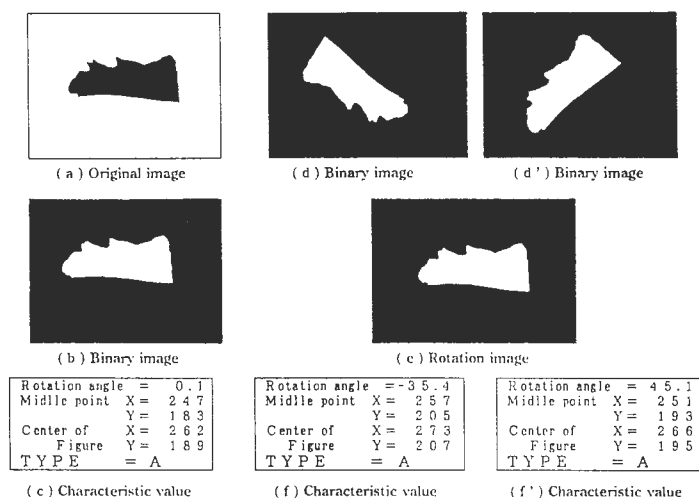


Fig. 5 画像処理結果 (A TYPE)

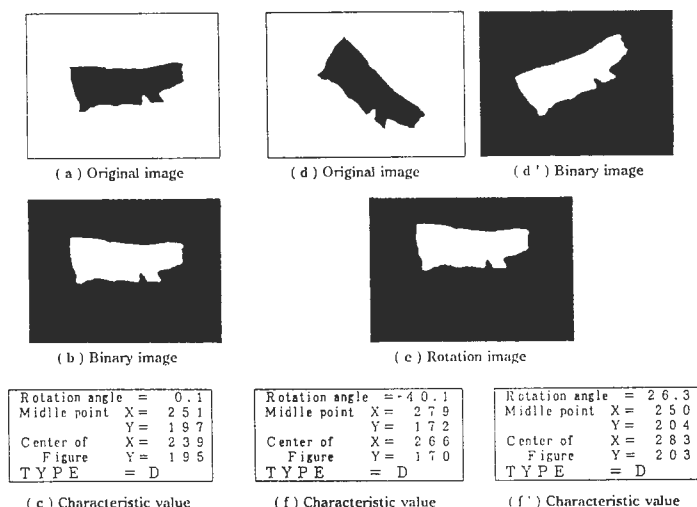


Fig. 6 画像処理結果 (D TYPE)

4. まとめ

市販のセンサと画像処理装置を使い、半裁革の形状判別を検討した結果、表裏は色・光沢判別センサを使い、前後・左右は画像処理により判別ができた。

画像処理では、半裁革のシルエットの背線を水平に

キチン・キトサン系抗菌剤による綿毛布への抗菌加工

谷口久次* 池本重明** 前田育克* 野村英作*

要 旨

綿毛布にキチン・キトサン系抗菌剤を加工し、その抗菌効果を黄色ブドウ球菌を用いて測定した。その結果、良好な抗菌加工綿毛布が得られた。

1. 緒 言

当集積地域で多用されている綿繊維、綿毛布を主眼に抗菌加工を行なった。

近年、健康志向、清潔志向の高まりに伴って抗菌防臭機能を備えた素材の開発が活発になってきている。その中に衣料、寝装品、インテリア、玩具など各分野での抗菌防臭機能繊維の開発がある。これは高齢化社会に伴う医療、福祉機関などでは不可欠な機能となりつつある。特に床ずれやMRSA（メチシリン耐性ブドウ球菌 *Methicillin-resistant Staphylococcus aureus*）などによる院内感染の制御対策として、毛布やシーツ類の抗菌防臭加工の必要性がますます高まってくるのが予想される。¹⁾

黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) は人の皮膚や粘膜に棲息する常在菌で、抵抗力の低い人には食中毒や化膿性疾患の原因となる病原菌であるが、それに対してペニシリンを始めとする多くの抗生物質（メチシリン、第一〜第三セフェム系など）がこれまで開発されてきた。しかし、その度に細菌は薬剤に対する抵抗性を獲得し、現在では、多くの薬剤に耐性を有すると言われるMRSAが出現している。これは、入院患者の黄色ブドウ球菌症例の中のMRSA分離率が20〜60%であること、また健康人には害がなく、抗生物質長期投与者は感染しやすいということから、MRSAは、いわゆる社会的弱者に対して害があるといわれている。そういったことから、抗菌防臭加工繊維の開発が重要となってきている。

ここで、その抗菌防臭加工繊維（MRSA増殖抑制生地）の製造法を考えると、二つの方法がある。²⁾

1. 抗菌剤を繊維中に練り込む。

2. 抗菌剤で繊維、また布綿を処理（吸着、付着）させる。

また、現在市販されている抗菌加工繊維で使用されている抗菌剤は、

1. 第四級アンモニウム塩（有機シリコン系、カチ

オン系）

2. 金属、また金属化合物

3. 天然物系（キトサン、ヒノキチオールなど）

4. 脂肪酸アミド系

5. その他

であり、主に従来から抗菌繊維用に使用されている薬剤から選択されている。しかし従来の抗菌繊維品の中には耐久性（紫外線、イオン性成分による性能の低下）や安全性の不足、および耐性菌の発生など様々な問題がある。

そこで、注目されるのが天然物系の抗菌剤である。天然物は、極めて人体に無害であり、また風合いも良いと考えられる。そのひとつに、松の樹液から抽出される物質がある。これには、細菌やダニの増殖の制御、アトピー性皮膚炎、MRSAの殺菌などに有効であることが知られている。³⁾ 昨年度においては、綿毛布に抗菌加工することを目的に、綿毛布へ加工する抗菌剤としてヒノキオイルをマイクロカプセル化したものを用い、それぞれその効果を検討した。4種類のヒノキオイルをカプセル化したものを用いて、綿毛布に抗菌加工を行った結果、抗菌効果が認められた。

今年度においては、同様に天然物系の抗菌剤であるキチン・キトサンを用いて綿毛布の抗菌加工を行った。キチン・キトサンは自然界に存在する唯一の塩基性の天然高分子であり、生体適合性、抗菌性、可食性などの特性を有しており、医用材料、生理活性物質、食品や工業材料などへの利用が幅広く検討されている。⁴⁾ 綿繊維における抗菌加工剤としての利用も活発に研究されており、多くの特許が出されている。平成2年から平成7年までのキチン・キトサンを抗菌剤として用いた特許が約40件出されている。そのうち、約65%が繊維の抗菌加工に関するものである。これは、人体に対する毒性がなく、極めて高い安全性を有する加工方法が望まれているためであろう。

2. 処理方法

(1) 綿繊維用抗菌加工剤としてのキチン・キトサ

*研究開発部 **指導評価部

ン

キトサンはキチンを脱アセチル化して得られる高分子で、脱アセチル化の程度によって、その性質を異にする。抗菌活性については脱アセチル化度の高い方がよいとされる。⁵⁾ また、繊維加工に用いるには水溶液等の溶液状にして用いる必要があるが、通常のキトサン水溶液は1%でも1000cps以上の高粘度になるという欠点を持つ。そこで、高分子量のキトサンを分解した低分子量のキトサンを用いることが適当であると考えられた。

(2) 綿毛布のキトサンによる抗菌加工

キトサンを繊維上に固定し、耐洗濯性を上げるためには架橋剤などを用いる必要がある。キトサンにはアミノ基およびヒドロキシル基が存在し、また、セルロース繊維にはヒドロキシル基が存在する。これらの官能基間に架橋させるためには、ポリイソシアネート化合物が有効であると考えられる。また、併せて、変性酸イミド樹脂についてもその効果を検討した。このとき、問題となるのが加工後の風合いである。パイル地の風合いを損なわないようにすることが必要になる。このため、柔軟剤を併用することが必要であると考えた。

以上のことから、以下の市販の処理剤を選定し、処理液を調整し、綿毛布への抗菌加工を行った。

〈処理液の調整〉

処理剤

(A) 大日精化工業(株)製 ダイキトサン W-10

キトサン水溶液

固形分 14.9%、pH4.3 (10倍希釈)

脱アセチル化度 86%、

粘度6.0cps (10倍希釈)

(B) 三木理研工業(株)製 リケンレジンMBX-10H

変性ウレタンエマルジョン-無ホルマリン架橋剤
白色分散液

pH7±1.0、粘度100cps以下

(C) 三木理研工業(株)製 リケンレジンRJ-28

変性イミド樹脂-低ホルマリン系防縮向上剤

透明粘長液状、pH8.5~9.5、

粘度1000~2000cps

(D) 三木理研工業(株)製 リケンフィクサー RC-S

有機アミン触媒、無色透明液状

(E) 三木理研工業(株)製 リケンソフナー AS-270

アミノ変性シリコン系柔軟剤

半透明液状、pH5~6

各処理剤を表1の通り添加し、全量を100mlとした。

表1 綿毛布処理液の調整

処理液 No.	処理剤					パイル No.
	A	B	C	D	E	
1	—	—	—	—	—	6-1,6-2
2	5ml	—	—	—	—	2-1,2-2
3	5ml	1ml	—	—	—	4-1,4-2
4	5ml	—	2ml	0.2ml	2ml	3-1,3-2
5	—	1ml	—	—	—	5-1,5-2
6	—	—	2ml	0.2ml	2ml	1-1,1-2

処理液No.2、3、4のキトサン濃度は0.75%である。

〈処理方法〉

1. 処理液100mlの入った300mlビーカーに一辺が10cmの正方形に裁断したパイル地を約1時間、室温で浸せきした。

2. 絞り率が約100%に遠心分離器で脱水した。

3. 約24時間、室温で乾燥し、150℃で2分間加熱処理(アドバンテック製FC-610型送風定温乾燥器を使用)を行った。

表2 抗菌処理による綿パイルの重量変化(g)

パイル No.	処理方法	処理前 ¹⁾	加熱処理前 ²⁾	加熱処理後 ³⁾
1-1	変性酸イミド樹脂のみ	4.468	4.567	4.505
1-2	変性酸イミド樹脂のみ	4.525	4.612	4.548
2-1	キトサンのみ	4.426	4.503	4.441
2-2	キトサンのみ	4.420	4.495	4.433
3-1	キトサンと変性酸イミド樹脂	4.349	4.483	4.410
3-2	キトサンと変性酸イミド樹脂	4.444	4.581	4.504
4-1	キトサンと変性ウレタン	4.498	4.694	4.559
4-2	キトサンと変性ウレタン	4.404	4.570	4.472
5-1	変性ウレタンのみ	4.439	4.523	4.439
5-2	変性ウレタンのみ	4.525	4.602	4.518
6-1	精製水	4.491	4.529	4.463
6-2	精製水	4.511	4.563	4.488

1) 24時間以上標準状態(温度20℃、湿度60%)に放置後の重量

2) 処理液に浸せき後24時間室内で乾燥後の重量

3) 150℃で2分間加熱処理をした後24時間標準状態に放置後の重量

3. 結果と考察

調整した各処理剤による処理において、綿毛布の重量がどのように変化するかを調べた結果を表2に示した。処理過程における繊維くずとしての重量損失が1%程度であることを考慮しても、キトサンを用いた処理においてはいずれも重量増加が認められた。

次に、シェークフラスコ法による加工綿毛布の抗菌試験を行った。用いたブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* IAM1011である。キトサンを含む処理液を用いた場合（処理液No.2、3、4）にはいずれも抗菌効果が認められた。この場合、振とう前においてもすでに抗菌効果を示し、振とう後においては生菌数はゼロとなった。このように、キトサンの優れた抗菌効果が認められた。今回の試験では、キトサンの濃度が0.75%の水溶液を用いているが、さらに低濃度の水溶液でも加工することが可能であると考えられる。

風合いについては、精製水処理をした場合と比較すると、キトサンを含んだ処理液で処理をした場合（処理液No.2、3、4）にやや繊維が堅くなる傾向を示した。これは、キトサンの有効濃度をさらに低下させることにより、改善することが可能と考えられる。

表3 シェークフラスコ法による加工綿毛布の
抗菌試験結果

処理液No	振とう前の生菌数 (/1ml)	振とう後の生菌数 (/1ml)
1	3.5×10^5	1.5×10^5
2	17	0
3	61	0
4	17	0
5	***	***
6	***	4.0×10^5

*** : 計測不能（生菌数が非常に多い）

以上のように、キトサンを用いて綿毛布の抗菌加工が可能であることがわかった。

参考文献

- 1) a) 信用情報、平成5年12月21日付記事
b) 紀州繊維産地活性化調査報告書
平成6年3月（株）産業立地研究所

- 2) 殺菌・抗菌技術の新展開（株）東レリサーチセンター（1995年11月）
- 3) 三木理研工業（株）H.O.レジン製品ビーフレット（1994）
- 4) a) 別冊フードケミカル キチン／キトサンの科学-1、食品化学新聞社（1987）
b) 食品工業、「キチンキトサンの開発現況 [I]」、33、（1990）
- 5) 公開特許公報 平4-82965

親水性-疎水性ブロック共重合体の合成及び防汚加工への利用

久保田静男* 伊藤修*

要 旨

テトラエチルチウラムジスルフィドを重合開始剤に用いて、イニファター法により、親水性-疎水性ブロック共重合体（オリゴマー）を合成し、この共重合体をポリエステル繊維、綿繊維の防汚加工剤に応用した。メトキシエチレングリコール1000メタクリレート-N-メチロールアクリルアミド-パーフロロオクチルエチルメタクリレート共重合体（ $M_w=1,883$ ）、パーフロロオクチルエチルメタクリレート-（メタクリル酸Na）₁₀-N-メチロールアクリルアミド共重合体（ $M_w=1,454$ ）はポリエステル繊維、綿繊維の油性、水性汚れの両方について防汚性があつた。

1. 緒 言

最近、ラジカル開始剤を用いるブロック共重合体合成法として、マクロアゾ開始剤¹⁾、ポリ過酸化物開始剤²⁾が報告されている。これらは主鎖中に存在する数個のアゾ基、ペルオキシ基を用いてブロック共重合体を合成する方法で、分子量の制御は困難と思われる。テトラエチルチウラムジスルフィド等を開始剤に用いたイニファター法³⁾は高分子鎖の末端に活性種が存在し、分子量の制御が可能である。そして繊維製品に防汚性を付与するためには、繊維製品への汚れの付着防止と洗濯時の汚れの落ち易さが考えられる。すなわち繊維の臨界面張力を28~30 dyne/cm以下の疎水性か、約42 dyne/cm以上の親水性にする必要がある⁴⁾。そしてパーフロロオクチル基側鎖を有するポリマーとテトラエチレングリコール単位をブロック重合させた共重合体が、空気中では油汚れをはじき、洗浄浴中ではぬれ易い親水性表面を現して汚れ除去能を発揮すると報告されている⁵⁾。先に私達はビニル重合により得られた種々親水性共重合体は繊維の防汚加工剤として効果があることを報告した⁶⁾。今回はイニファター法を用いたビニルモノマー重合による親水性-疎水性ブロック共重合体（オリゴマー）の合成及びその共重合体（オリゴマー）による綿及びポリエステル繊維の防汚加工について検討した。

2. 実 験

重合開始剤はテトラエチルチウラムジスルフィドを用いた。親水性モノマーとしてメトキシエチレングリコール1000メタクリレート（NKエステルM-2

30G、新中村化学工業（株）製）、メトキシエチレングリコール400アクリレート（NKエステルAM-90G、新中村化学工業（株）製）、メタクリル酸（Na）、N-メチロールアクリルアミド（Amと略す）、疎水性モノマーとしてパーフロロオクチルエチルメタクリレート（ライトエステルFM-108、共栄社油脂化学工業（株）製）を用いた。なおAmはセルロースへの反応性モノマーとしても用いた。ブロック共重合体は天津³⁾のイニファター法により、テトラエチルチウラムジスルフィドをビニルモノマーに、熱及び光により付加、次いで末端に結合したN, N-ジエチルジチオカルバメート基を光で解離させて、ビニルモノマーを付加重合させ、合成した。光重合には100W及び400W高圧水銀灯を用いて行った。生成ポリマーの分子量はウォーターズGPC150CVにより、ポリスチレンを標準としてTHF溶媒にて測定した。試験布は綿ブロード、ポリエステルタフタを用いた。加工はパッドドライ-キュア法により行った。合成した共重合体を防汚加工剤として10%水溶液、触媒塩化マグネシウム3%をパッド（ピック アップ 50~60%）、ドライ（100℃x3分）、キュア（150℃x3分）、水洗、乾燥して、加工した。加工布の帯電率はロータリースタティクテスターで測定した。防汚性は油性汚れとして汚れたモーターオイル、水性汚れとして墨汁を着け、洗濯後、ソイルリリース性をグレースケールにて判定した。

3. 結果と考察

先に親水性ポリマーによる綿及びポリエステル繊維の防汚加工を検討した。その結果を表1に示す。

*造形技術部

表1 加工布の帯電圧及び防汚試験結果

加工布 ^{a)}	SR 2	SR 3	SR 5	SR 6	SR 7	未加工布
帯電圧 (V) ^{b)}	65	700	2,100	2,100	2,200	3,400
ソイルリリリース性、汚れたモーターオイル						
綿布 加工後	1.5	1.5	2	2	2	2
10回洗濯後	1.5	1.5	2	2	2	
ポリエステル布 加工後	3	2	3	2	2	1
10回洗濯後	3	3	3	2.5	2.5	

a) SR2:AM90G-Am (モル比2:1) 共重合体、SR3:M230G-Am (2:1) 共重合体、SR5:AM90G-Am-アクリル酸Na (2:1:2) 共重合体、SR6:AM90G-Am-DMA PAAQ (2:1:2) 共重合体、SR7:AM90G-Am-DMAEAQ (2:1:2) 共重合体

b) ポリエステル布、10回洗濯後、65%RH

表1より、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩 (DMA P A A Q)、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル四級塩 (DMA E A Q) のカチオン親水性コポリマーはほとんど効果がなく、ノニオン、アニオン親水性コポリマーは綿繊維には効果がないが、ポリエステル繊維には効果があった。そしてポリエステル繊維の帯電防止にも効果があった。

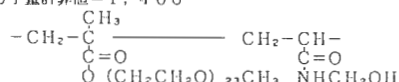
イニファター法によるブロック共重合体の合成では、テトラエチルチウラムジスルフィドのFM-108への熱付加反応は困難であったが、光では付加した。M-230Gへの熱付加は容易で、その後、Am、次いでFM-108を紫外線により重合させ、親水性-疎水性ブロック共重合体（オリゴマー）を得ることができた。すなわち、ジオキサン中、100℃で16時間攪はんし、M-230G (M) ヘテトラエチルチウラムジスルフィド (S) (モル比1:1) を付加させた。そして $M_n=1,597$ 、 $M_w=1,718$ (計算値1,365) の付加物を得た。これにAm (モル比1:1) をジオキサン中、室温、6時間、光反応させ、 $M_n=1,635$ 、 $M_w=1,739$ (計算値1,466) の共重合体SMAmを得た。さらにFM-108 (F) (モル比1:1) をジオキサン中、室温、13時間、光反応させ、 $M_n=1,777$ 、 $M_w=1,833$ (計算値1,998) の親水性-疎水性ブロック共重合体SMAmFを得た。同様にして他3種類の親水性-疎水性ブロック共重合体（オリゴマー）を得た。

これらの共重合体による加工布の防汚試験結果を表2に示す。

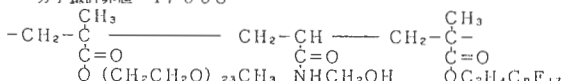
表2 ブロック共重合体加工布の防汚試験結果

ソイルリリース性	汚れたモーターオイル		墨 汁	
	綿	ポリエステル	綿	ポリエステル
未加工布	1	1	1	2
加工布 S M A m ^(*)	2	3	1	3
加工布 S M A m F ^(*)	3	4	3	4
加工布 S F A A m ^(*)	2, 5	3	1	3
加工布 S F A M A m ^(*)	3	4	1	2
加工布 S F M a A m ^(*)	4	4, 5	3	4

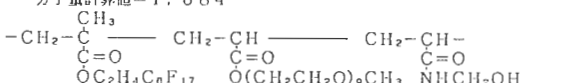
a) ブロック共重合体 $\overline{M}_n = 1,635$ 、 $\overline{M}_w = 1,739$ 、 $D = 1.06$
分子重計算値 = 1.466



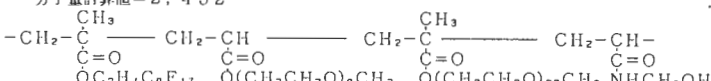
b) ブロック共重合体 $\bar{M}_n=1,777$ 、 $\bar{M}_w=1,883$ 、 $D=1.06$
分子重計算値=1.998



c) ブロック共重合体 $\bar{M}_n=914$ 、 $\bar{M}_w=947$ 、 $D=1.04$
分子量計算値=1.384



d) ブロック共重合体 $\bar{M}_n=1,709$ 、 $\bar{M}_w=1,833$ 、 $D=1.07$
分子量計算値=2,452



e) ブロック共重合体 $\bar{M}_n=1,303$ 、 $\bar{M}_w=1,454$ 、 $D=1.12$
分子重計算値=1.493

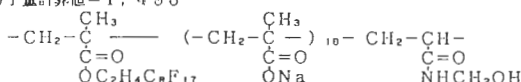


表2より、親水性コポリマー SMAMはやはりポリエステル繊維の油性、水性汚れに効果があるが、綿繊維には効果がなかった。そして親水性-疎水性ブロック共重合体SMAMF、SFMA Amは綿、ポリエステル布の油性、水性汚れの両方に防汚の効果があった。

表3にブロック共重合体SMAMFによる綿、ポリエステル加工布の物性を示す。

表3 ブロック共重合体加工布の物性

物性	撥水度 (%)		引裂強度 (gf)			
	綿	ポリエステル	綿		ポリエステル	
			W	F	W	F
未加工布	0	10	1,040	800	2,130	1,830
加工布 ^{a)}	40	30	520	460	2,380	2,470

a) ブロック共重合体

$M_n=1,777$ 、 $M_w=1,883$ 、 $P=1,909$ 、 $D=1.06$

分子量計算値=1,998

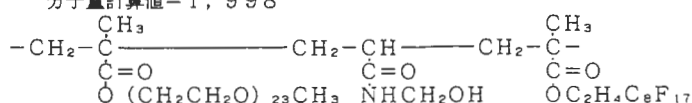


表3より、加工により、少し撥水性が付与された。綿加工布の引裂強度は、塩化マグネシウム触媒によるN-メチロール基のセルロースへの反応により、低下した。触媒量等の加工条件の検討により、強度低下は防げられると思われる。ポリエステル加工布の引裂強度は、加工剤の柔軟効果のために増加した。

参考文献

- 1) 上田明、海外高分子研究、41、68 (1995)
- 2) 山本隆ら、日本化学会誌、1992 (11)、1269
- 3) T. Otsu, T. Matsunaga, T. Doi, A. Matsumoto, Eur. Polym. J., 31, 67 (1995)
- 4) B. M. Latte, S. B. Sello, Text. Res. J., 51, 579 (1981)
- 5) P. O. Sherman, S. Smith, B. Johannessen, ibid., 39, 449 (1969)
- 6) 久保田静男、三浦博之、酒井美明、繊維学会予稿集、1995、G-64

付 記

本研究は敷島紡績(株)の依託研究として行った。下記の繊維学会発表、特許出願を行った。

繊維学会予稿集、1995、G-64 ibid., 1995、F-22

特願平7-335556 (7.12.22)

ニット生地の風合い評価に関する研究

—平成7年度ニット集積活性化—

山本 芳也*

要 旨

本県地場産業の丸編みニット生地製造及び染色加工において、生地風合いを評価／判定する方法としては、実際の手による触感で判断するのが最も一般的である。本報告は生地用途や季節等の条件を考慮せずに「良いと思われるニット生地」の官能検査結果と風合い測定機における測定データの相関の有無を検証する事を目的とした。

1. はじめに

ニット生地風合いの善し悪しを判定する方法としては手触りによって評価するのが最も簡易であり一般的でもある。ニット製造業、染色加工業、あるいはアパレル業界等のニット生地製造に携わる大半の専門家に於いても手触りによって風合いが判定されているのが実状である。ただ、一部の量販店などの受け入れ基準項目の一つとして、KES（生地風合い測定器）の測定結果が用いられているところもある。

今回の研究では、「風合い的に良いと思われるニット生地」とはニット精通者らが、手触りによる評価試験を行った場合、何らかの共通が見られるのか否か、もし共通点があるとすれば如何なる処に基準を置いているのか、またその基準はKESではどの物性値によって顕著に現れるのか否かを見いだすために行った。

2. 実験

県内ニッター及びダイハウスの協力を得て綿糸を主体とした染色加工上がり生地85点を収集した。そのうち風合い的に類似した生地や官能評価試験に不適な生地を削除し、計54点の生地について試験を実施した。なお、試料は県内地場産業である丸編みニット業界に主眼を置いたため、糸種、編み機ゲージ、生地密度、生地組織、アウターインナー等の生地使用用途等の制限は一切考慮せず、単に「和歌山県内で生産される綿を主体とした染色加工仕上がり済みの丸編みニット生地」としたうえで、サンプル収集を行った。官能評価は県内外の繊維染色業界のニットの専門技術者ら15名の判定者によって、手触りによる風合い官能判定を実施した。判定者には生地用途等前述の諸条件は一切考慮しない上で、ただ単に生地に触れて頂き、良

いと感じた風合いの順番に(1)良い、(2)普通、(3)悪いの3種類に区分して頂き、更に(1)良いの中から「非常に良い」ものを選別してもらい、同様に(3)悪いの中から「非常に悪い」を選別して頂いた。最終的に①「非常に良い」、②「かなり良い」、③「普通」、④「かなり悪い」、⑤「非常に悪い」の5つのランクに振り分けを行った。各ランクにはそれぞれ①：2点、②：1点、③：0点、④：-1点、⑤：-2点の配点を行った。54サンプル全ての官能評価試験の結果は[表-1]に示す通りである。表の最上段（No.1～No.85）はサンプルNo.、表の左端列（CO-1～MK-A）は判定者、最下段には合計点数を示す。また、「判定にあたり最も大きな基準を一つだけお聞かせ下さい」との質問を設け、その回答も同時に集計を行った。結果は[表-2]に示す。次に54点の全サンプルをKES-FB1～KES-FB4試験機により各生地の物性値を測定した。結果の一部は[表-3]に示す通りである。

3. 今後の研究予定

「風合い的に良いニット生地」とは現段階では、KESにおける曲げ剛性あるいは剪断剛性らに顕著な相関が見られる。[図-1]、[図-2]参照。今後、KESによる測定結果のデータ処理を継続し、官能検査結果との相関の有無を検証すると共に、一般消費者（女子大生等）による官能判定をも実施し、精通者との判定の相違点等の検証も実施してゆく予定である。

（本研究はニット集積活性化支援事業として実施した）

*指導評価部

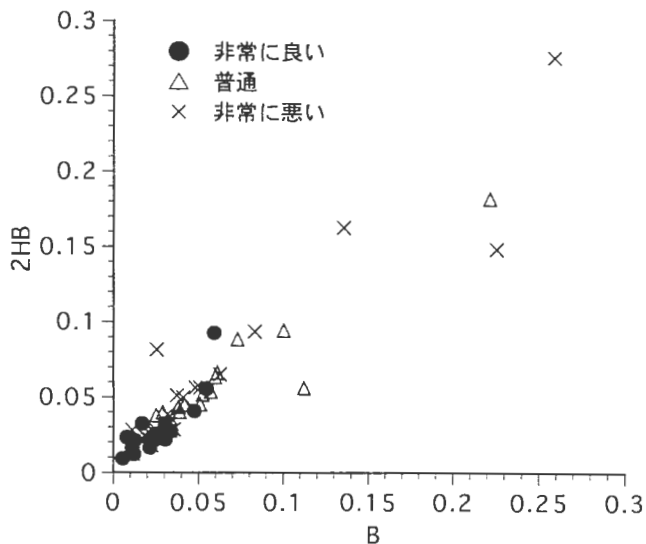
(表-1) 官能検査

NEW	13	4	9	11	27	16	17	31	26	53	49	10	30	22	6	1	25	28	19	2	18	5	52	15	12	14	38	23	24	7	54	51	48	41	46	43	32	29	36	21	42	20	34
OLD	1	2	3	4	6	7	10	21	33	34	35	36	38	39	40	41	42	43	45	48	49	50	51	52	53	54	56	57	58	59	60	61	62	64	65	66	67	68	69	70	71	72	74
CO-I	2	2	2	2	2	0	1	2	-1	-1	-2	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	1	0	-1	-1	1	1	0	0	2	-2	0	-2	1	0	-2	1	0	1	0	0	2	0	
SK-I	2	0	0	1	2	0	1	0	0	-1	0	0	0	-2	0	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	-1	-2	-1	0	-1	-2	-1	0	0	0	-2	-1	0	2	0	0	-1	
SK-T	2	0	0	0	1	0	0	0	1	0	-2	0	-1	1	-1	-1	1	1	-1	0	0	-1	0	0	-1	-2	-1	-1	0	-2	-2	0	-1	-2	-2	-2	-2	0	-1	0	0		
SK-D	2	0	1	0	2	0	-1	2	0	-1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	-1	0	-2	0	0	2	1	-2	0	0	-1	-2	1	2	-2	0	-2	1	1	0	0	2	-1	
KS-S	0	1	1	1	0	1	1	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	1	1	0	0	1	-2	0	-2	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	1	
KS-K	-1	0	1	1	0	1	0	0	-1	-1	-1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	0	0	-1	-2	0	-1	1	0	-2	0	0	1	0	0	1	2	0	2	2	
KS-O	1	1	-1	0	1	0	0	-2	0	-1	2	-1	2	0	0	-1	0	0	-1	-1	0	-2	0	0	-1	-1	-1	2	0	-1	0	-2	0	-1	-1	0	1	2	-1	0	1	2	0
MI-M	1	1	1	1	1	1	0	0	-1	0	-1	0	0	0	-2	0	-1	-1	0	-2	0	0	0	-1	0	-1	0	0	0	-1	1	-2	0	0	1	-1	1	0	1	-1	0	0	0
OK-C	-1	1	0	-1	-1	-1	-2	0	-1	-1	-2	0	-1	-1	0	-1	-1	0	-2	0	-2	0	0	-2	0	0	-1	-1	0	0	-1	0	-2	2	-2	2	2	2	2	0	0	-1	-1
FJ-T	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	-2	-1	-1	0	0	-1	0	0	1	0	0	0	0	0
OY-O	1	2	2	2	2	0	2	0	-1	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	1	0	0	2	1	0	2	1	0	1
KT-K	0	2	-1	2	2	2	1	1	0	0	0	0	-1	2	0	-2	0	0	0	1	0	-1	-2	0	0	-2	0	0	0	0	0	-2	0	-1	0	-2	-2	0	-1	0	0	0	
AO-S	0	1	-2	-2	-2	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	-1	-1	1	1	0	-1	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	-1	1	0	0	0	-1	0	1	0	0	
YM-K	0	0	0	0	2	-1	-2	1	0	-2	-2	-1	2	1	0	-2	0	0	1	0	0	0	-2	-1	2	0	-2	0	2	-2	0	0	0	-2	1	0	0	1	0	0	2	-1	
MK-A	2	1	2	2	1	1	1	2	-1	0	-2	0	1	0	0	-2	-1	0	-2	-1	0	0	-2	-1	-1	-2	0	1	-2	-1	-2	0	-1	-2	0	-2	1	-1	2	0	2	0	0
SUM	12	10	7	12	13	3	1	9	-3	-10	-9	-4	7	3	-5	-8	-2	-1	-4	-7	-1	-8	-9	-4	4	-4	-15	0	3	-13	-6	-20	-1	-2	-5	-7	-2	5	-1	9	2	9	0

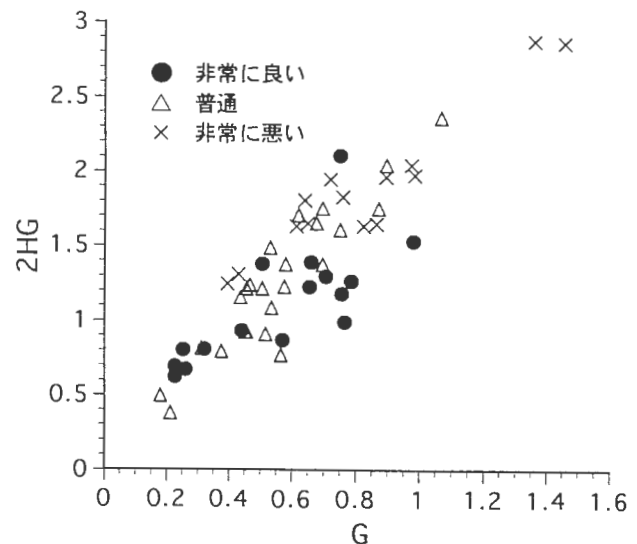
37	33	39	8	48	47	35	3	50	44
75	76	77	78	79	80	81	82	83	84
0	0	2	2	0	1	1	1	0	0
0	-1	0	1	0	0	1	0	-1	0
2	-2	0	0	1	0	0	-2	-2	-2
0	-1	-1	1	0	0	-2	1	-1	0
0	0	0	2	1	0	0	2	2	-1
0	2	0	0	0	1	0	0	0	1
-2	-1	1	0	-1	2	1	2	2	-2
-1	2	0	2	1	-1	0	-1	1	-1
0	-1	2	2	2	1	2	2	-2	2
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	0	1	1	1	0	0	0	0
-1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0
0	2	0	0	0	0	1	2	0	0
2	0	1	0	2	0	0	-1	-1	1
2	1	1	2	-1	0	0	-1	0	0
4	2	5	13	6	5	4	5	-2	-2

(表-2) 判定上最も大きな基準

CO-I	柔らかさ
SK-I	ふくらみ
SK-T	触り心地とボリュームとの一致
SK-D	ぬめり
KS-S	反発と光沢
KS-K	ドライタッチと反発
KS-O	さらり感
MI-M	生地面の善し悪し
OK-C	適度なコシ、シャリ、ソフト感
FJ-T	伸縮性／柔らかさ
OY-O	ソフト感／スムーズ感
KT-K	柔らかさ／表面のガサツキ
AO-S	反発力と伸び
YM-K	表面の柔らかさ
MK-A	ソフト感



(図-1) 曲げ剛性 Bと2HBの関係



(図-2) 剪断剛性 Gと2HGの関係

(表-3) 供試ニット生地のK E S データ

試料	判定	評価値	EM	LT	WT	RT	B	2HB	G	2HG	LC	WC	RC	MIU	MMD	SMD	T	W
8	1	3.9	0.86	0.74	1.59	54.00	0.034	0.025	0.64	0.94	0.57	0.05	51.30	0.14	0.008	2.64	0.65	13.20
27	1	3.9	0.66	0.68	1.12	43.60	0.016	0.024	0.36	0.77	0.52	0.06	39.00	0.15	0.009	2.55	0.97	16.40
11	1	3.8	0.61	0.63	0.95	45.50	0.009	0.014	0.31	0.67	0.45	0.05	44.90	0.17	0.009	6.02	0.90	13.80
13	1	3.8	0.73	0.76	1.40	25.40	0.024	0.038	0.27	0.69	0.66	0.05	48.20	0.23	0.024	2.49	1.08	16.40
4	1	3.7	2.64	0.79	5.19	56.70	0.006	0.030	0.42	0.89	0.54	0.06	41.70	0.23	0.019	5.74	0.88	13.40
20	1	3.6	0.45	0.81	0.91	39.90	0.094	0.090	0.67	1.47	0.58	0.08	43.90	0.20	0.007	2.23	1.08	21.70
21	1	3.6	0.89	0.70	1.54	63.00	0.014	0.013	0.71	1.25	0.49	0.03	52.30	0.17	0.019	4.97	0.54	16.70
31	1	3.6	1.35	0.57	1.93	33.00	0.032	0.057	0.27	0.68	0.81	0.22	42.60	0.23	0.008	3.27	1.54	19.90
9	1	3.5	2.66	0.60	3.97	41.50	0.115	0.180	0.25	0.58	0.44	0.04	45.50	0.16	0.008	7.63	0.83	12.80
30	1	3.5	0.57	0.75	1.06	47.80	0.041	0.034	0.80	1.09	0.59	0.08	45.20	0.18	0.008	2.47	0.86	14.80
40	1	3.4	0.81	0.81	1.64	41.20	0.044	0.043	0.72	1.38	0.59	0.06	51.40	0.17	0.010	3.09	0.76	17.50
3	1	3.3	0.88	0.81	1.79	56.40	0.035	0.034	1.01	1.47	0.53	0.07	48.00	0.15	0.011	2.25	0.94	17.40
12	0	3.3	0.92	0.71	1.62	40.20	0.042	0.040	0.65	1.62	0.59	0.07	44.70	0.21	0.010	3.41	1.02	19.80
29	1	3.3	1.03	0.71	1.84	56.90	0.038	0.028	0.76	1.15	0.54	0.05	47.70	0.13	0.011	3.66	0.76	17.50
35	0	3.3	1.40	0.76	2.66	43.20	0.035	0.037	0.76	1.60	0.52	0.06	43.00	0.22	0.019	7.32	1.07	19.20
37	1	3.3	0.75	0.76	1.43	39.20	0.037	0.035	0.54	1.34	0.57	0.07	47.70	0.20	0.009	2.65	0.92	16.30
39	1	3.3	0.72	0.78	1.39	45.70	0.070	0.055	0.70	1.20	0.55	0.06	51.50	0.16	0.011	3.49	0.83	17.60
47	1	3.3	0.90	0.83	1.86	46.30	0.030	0.028	0.74	1.23	0.57	0.07	49.20	0.16	0.010	3.42	0.73	14.90
16	0	3.2	6.37	0.79	12.51	61.10	0.015	0.042	0.21	0.40	0.55	0.09	39.70	0.25	0.013	2.10	1.22	16.40
22	0	3.2	1.17	0.69	2.01	39.90	0.059	0.081	0.49	1.19	0.57	0.12	41.40	0.24	0.008	3.23	1.49	21.00
24	0	3.2	1.09	0.76	2.07	42.70	0.021	0.032	0.29	0.69	0.55	0.10	40.10	0.24	0.010	3.08	1.41	16.40
17	0	3.1	1.81	0.80	3.60	35.80	0.228	0.285	0.23	0.51	1.04	0.28	42.60	0.28	0.014	3.05	2.71	23.70
33	0	3.1	0.68	0.87	1.47	44.30	0.034	0.036	0.90	1.63	0.58	0.07	41.50	0.17	0.038	4.90	0.74	15.20
42	0	3.1	0.65	0.78	1.26	37.90	0.036	0.033	0.67	1.36	0.58	0.06	45.50	0.17	0.010	2.48	0.72	13.40
23	0	3	0.81	0.79	1.60	41.10	0.092	0.098	0.49	1.14	0.54	0.09	42.00	0.22	0.011	4.37	1.47	24.80
26	0	3	2.00	0.74	3.72	47.30	0.077	0.100	0.46	1.25	0.62	0.15	48.60	0.34	0.010	3.13	2.24	30.00
34	0	3	0.76	0.79	1.50	39.20	0.028	0.027	0.62	1.33	0.60	0.07	46.30	0.18	0.011	4.11	0.75	13.20
45	0	3	0.83	0.79	1.63	32.20	0.061	0.074	0.53	1.15	0.55	0.10	41.50	0.24	0.009	2.61	1.47	22.20
18	0	2.9	1.20	0.64	1.92	48.40	0.015	0.013	0.54	0.96	0.61	0.11	44.40	0.23	0.014	4.72	1.02	13.80
25	0	2.9	1.36	0.80	2.72	52.80	0.096	0.098	0.60	1.09	0.61	0.13	40.20	0.27	0.008	2.66	1.74	26.50
28	0	2.9	1.30	0.61	1.98	41.10	0.052	0.035	0.48	0.98	0.53	0.09	43.70	0.22	0.012	5.82	1.29	23.40
32	0	2.9	0.58	0.85	1.23	34.30	0.044	0.052	0.96	2.05	0.59	0.06	42.50	0.18	0.010	3.26	0.71	14.60
36	0	2.9	1.41	0.65	2.30	55.30	0.027	0.022	0.58	0.83	0.56	0.05	55.90	0.18	0.014	4.62	0.87	20.00
41	0	2.9	1.12	0.85	2.36	36.10	0.044	0.045	0.51	1.44	0.62	0.14	41.20	0.22	0.013	6.66	1.43	20.00
44	0	2.9	0.71	0.89	1.59	30.90	0.272	0.306	0.70	1.40	0.65	0.18	54.30	0.27	0.029	5.49	2.64	31.00
48	0	2.9	0.56	0.92	1.28	42.30	0.183	0.229	1.06	2.29	0.57	0.12	45.70	0.24	0.011	4.45	1.62	27.20
50	-1	2.9	0.55	0.88	1.22	33.60	0.055	0.062	0.87	1.50	0.55	0.06	46.10	0.18	0.013	3.76	0.75	13.80
6	-1	2.7	1.40	0.76	2.64	38.30	0.029	0.045	0.39	1.13	0.55	0.08	45.40	0.25	0.010	3.99	1.37	18.50
10	0	2.7	1.26	0.68	2.14	45.60	0.040	0.038	0.45	0.88	0.61	0.12	48.20	0.26	0.013	4.85	0.12	17.13
14	0	2.7	1.97	0.74	3.65	42.40	0.011	0.126	0.40	0.85	0.61	0.13	44.30	0.29	0.009	4.19	1.91	24.60
15	0	2.7	0.89	0.67	1.48	34.70	0.026	0.026	0.72	1.80	0.54	0.06	44.40	0.24	0.024	4.31	1.04	17.20
19	0	2.7	1.72	0.81	3.49	62.70	0.063	0.076	0.56	1.10	0.56	0.07	41.80	0.25	0.016	2.76	1.38	22.00
46	-1	2.7	0.68	0.85	1.44	35.10	0.065	0.072	1.42	3.12	0.53	0.10	43.50	0.21	0.021	8.14	1.31	20.10
54	-1	2.6	0.70	0.84	1.46	41.00	0.043	0.045	1.02	2.06	0.55	0.09	45.30	0.20	0.021	5.32	1.01	17.30
1	-1	2.5	1.41	0.79	2.78	44.90	0.042	0.048	0.93	2.11	0.57	0.11	39.40	0.27	0.020	9.60	1.51	23.20
2	-1	2.5	0.90	0.79	1.78	42.80	0.304	0.261	0.77	1.86	0.63	0.09	42.00	0.27	0.011	3.98	1.70	26.70
5	-1	2.5	1.15	0.85	2.44	55.00	0.028	0.034	0.65	1.44	0.54	0.06	41.00	0.23	0.013	4.57	1.42	24.90
43	-1	2.5	0.66	0.93	1.53	45.40	0.059	0.057	0.96	1.77	0.60	0.09	43.30	0.22	0.013	5.10	1.19	24.80
49	-1	2.4	1.44	0.76	2.75	41.30	0.043	0.042	0.66	1.66	0.54	0.09	45.00	0.29	0.018	9.60	1.66	23.20
52	-1	2.4	1.62	0.71	2.86	38.20	0.044	0.060	0.47	1.37	0.58	0.08	48.20	0.27	0.014	6.69	1.73	25.90
53	-1	2.3	1.52	0.77	2.93	41.00	0.071	0.081	0.68	1.75	0.59	0.12	40.50	0.31	0.013	3.24	2.00	26.90
7	-1	2.1	0.62	0.91	1.42	42.70	0.126	0.108	1.40	2.70	0.61	0.10	40.30	0.23	0.017	5.67	1.41	34.50
38	-1	2	1.10	0.85	2.33	51.60	0.146	0.039	0.86	1.57	0.56	0.09	38.50	0.24	0.014	5.55	1.65	25.00
51	-1	1.7	0.86	0.75	1.61	39.10	0.060	0.057	0.73	2.02	0.67	0.12	46.20	0.23	0.014	4.13	1.41	17.50
最大		3.90	6.37	0.93	12.51	63.00	0.304	0.306	1.42	3.12	1.04	0.28	55.90	0.34	0.038	9.60	2.71	34.50
最小		1.70	0.45	0.57	0.91	25.40	0.006	0.013	0.21	0.40	0.44	0.03	38.50	0.13	0.007	2.10	0.12	12.80
平均		3.00	1.18	0.77	2.23	43.66	0.062	0.068	0.65	1.34	0.58	0.09	44.78	0.22	0.013	4.36	1.23	19.91

果実に含まれる植物プロテアーゼを用いた食肉軟化用漬け液の開発

中内道世* 小山和郎** 平谷保子**

要 旨

キウフルーツに含まれるタンパク分解酵素を利用した食肉軟化用漬け液の試作及びその調製方法について検討した。漬け液は調味液と酵素剤に分離して調製した。酵素剤はキウ搾汁液を塩析（食塩添加）して沈澱物を分離し、デキストリン添加後凍結乾燥した。また調味液は梅果汁とキウ果汁を主原料として調製した。得られた酵素剤を添加した漬け液に牛肉を浸し、冷蔵庫で一昼夜放置したところ、レオメーターでの圧縮強度の低下及び溶液中の窒素成分の増加がみられた。また、焼いた牛肉の食感による官能評価でも対照と比較して柔らかく感じられた。

1. 緒 言

県内企業では最近輸入果汁飲料の増加に伴い従来の主力製品である梅果汁飲料の販売量が低下してきた。そこで梅果汁の用途開発の一環として果実由来の植物プロテアーゼのタンパク分解作用を利用し梅果汁を用いた食肉軟化用漬け液を開発する事になった。

食肉の軟化の目的では、かなり古くからパパイアの汁液を水牛の肉に塗りつけることが原住民の間で行われていたようである。パパイアの汁液に含まれるパパインのような植物由来のプロテアーゼは細菌やカビなど微生物由来のプロテアーゼに比べてチラーゲンなど肉の熟成によって変化しない筋繊維タンパク質（硬タンパク質）によく作用するといわれている¹⁾。今回は地場産果実を対象としてスクリーニングを行なった結果、原料確保の容易な事、酵素活性が比較的高い事、また酵素活性発現の至適pHが開発目標製品のそれに近い事等からキウフルーツをとりあげそのタンパク分解酵素を利用することとした。キウフルーツはpH4付近で高いプロテアーゼ活性を有することはよく知られていて、そのプロテアーゼの性状等に関する報告は多くなされている^{2~5)}、が実用面での報告は少ない。そこで今回食肉軟化用漬け液の開発に向けてキウプロテアーゼの抽出、利用についての検討を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1. 実験材料

原料キウは和歌山県紀南産の比較的硬いものを購入し、冷蔵庫(3℃)で貯蔵して用いた。

キウ果汁は原料の可食部を冷却しながら緩やかにペースタイズし、6,000rpmで遠心分離した溶液部を用いた。果汁の収率は原料キウに対し約50%であった。

2.2. 漬け液用調味液の調製

主原料として梅果汁及びキウフルーツ果汁を用いた。

2.3. 酵素剤の調製

2.3.1. 噴霧乾燥

キウ果汁に乾燥助剤としてデキストリン(日澱化学(株))またはサイクロデキストリン(塩水港精糖(株))を生成品として80%になるように添加し入口温度130℃、出口温度53~55℃、乾燥風量0.45m³/min、送液量4ml/minで噴霧乾燥(ヤマトプレートドライヤー GS-24 ヤマト科学製)した。

2.3.2. 凍結乾燥

噴霧乾燥用と同様の試料について-20℃で予備凍結の後約30Paで18時間凍結乾燥(フリーズドライヤー FD-5 東京理化器製)した。

2.3.3. エタノール添加による酵素タンパク質の分離

キウ果汁に2倍量のエタノールを添加して酵素タンパク質を沈澱させ10,000rpmで遠心分離し沈澱物を得た。

2.3.4. 食塩添加による酵素タンパク質の分離

キウ果汁に食塩が24%になるように添加し酵素タンパク質を沈澱させ、10,000rpmで遠心分離し沈澱物を得た。

2.3.5. 透析処理

キウ果汁をセロファンチューブに封入し500倍容量の水で3時間透析した。

2.4. プロテアーゼの活性測定法

基質として2%(w/v)ヘキサミン0.8mlに0.05Mグリシン塩酸緩衝液(pH4.0)0.15mlと酵素液0.05mlを加え37℃で5分間反応させた後0.44Mのトリクロ酢酸1mlを添加し氷冷して反応を停止させる。30分間室温で放置後12,000rpm、10分間遠心分離し上清画分の吸光度(OD₂₈₀)を測定した。酵素1ユニットは酵素-基質混合液の1ml当たり280nmの吸光度を1分間に0.001変化させる量とした^{6,7)}。

2.5. 食肉軟化の評価法

2.5.1. レオメーターによる測定

3%酵素剤を含む漬け液50mlに牛肉片(40x30x10mm)を浸し、冷蔵庫(3℃)で24時間放置した試料に対し、レオメーター(ヤマト科学 CR-200D)を用いて5mm径の円柱を5mm進入したときの最大圧縮強度を測定した。対照には加熱失活

*指導評価部 **フリス食品(株)

させた酵素剤で処理した肉片を用いた。

2. 5. 2. 窒素成分の測定

3%調製酵素剤を含む溶液10ml (pH4 ケン酸緩衝液) にみじん切りした牛肉2gを浸し、冷蔵庫(3℃)で24時間放置した後溶液中の窒素成分を測定(カルダール法)した。

対照には上記と同様の方法を用いた。

2. 5. 3. 官能評価

ロメーター測定と同様の方法で得た試料についてワイパンで焼き食感による官能評価(パネラー5名)を行った。対照には上記と同様の方法を用いた。

3. 結果と考察

3. 1. 漬け液用調味料の調製

梅果汁、キウフルーツ果汁の他、糖類、発酵調味料等を配合して調製した調味料の一例を表1に示す。梅の風味を生かすためと酵素活性を高めるために調味料のpH値を調整した。食味感では口当たりは柔らかく、キウイに比べ梅の風味がやや強く感じた。

Table 1 A typical recipe of ume juice seasoning

Material	Content(%)
Kiwifruit juice	15.00
Ume fruit juice	14.50
Usukuchi-shoyu	6.00
Seasoning	6.00
Invert sugar	2.25
Salt	2.00
Amino acid	0.93
pH regulator	0.12
Water	53.20
	100.00

3. 2. キウイプロテアーゼ活性の反応条件の検討

プロテアーゼ活性測定の反応条件を検討した結果、図1、図2よりそれぞれで直線的に比例関係にある反応時間5分間、酵素量0.05mlを採用した。

3. 3. キウイプロテアーゼ活性に及ぼす影響

3. 3. 1. キウイ果汁保存中の温度の影響

原料キウイを搾汁してストックするためキウイ果汁の保存中のプロテアーゼ活性の温度の影響(試験期間14日間)について試験した結果、-20℃の凍結保存で活性の低下はみられないが、20℃や3℃では1~2日間で低下した。搾汁液のストックには凍結保存が必要である。

3. 3. 2. 酵素剤調製処理の影響

キウイ果汁から酵素を分離する各処理段階での残存プロテアーゼ活性について検討したところ、表2に示すように凍結乾燥処理では活性の低下はみられないが噴霧乾燥

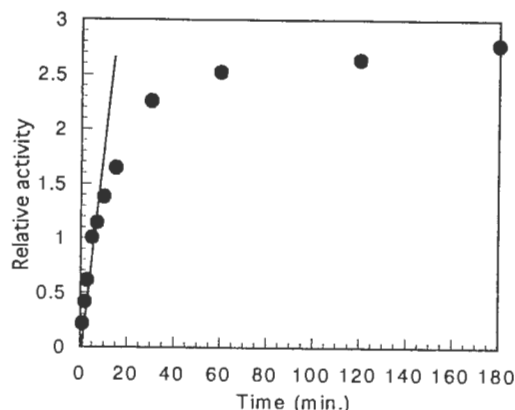


Fig.1 Determination of the optimal time of enzyme reaction

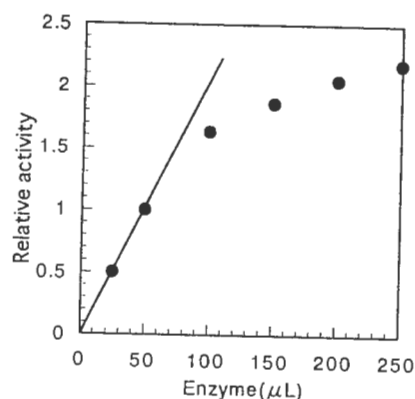


Fig.2 Determination of the optimal volume of enzyme solution

Table 2 Effect of preparation methods on the activity of kiwifruit protease preparation

Methods	Residual activity(%)
Freeze-drying	100
Spray-drying	50
EtOH precipitation	10
NaCl precipitation	70
Dialysis	70

処理で50%、イソール添加による沈澱生成処理で10%、食塩添加による沈澱生成処理及び透析処理で70%に低下した。今回酵素の分離は前記の結果及び串井ら⁵⁾の方法を参考に、酵素活性の維持と作業の簡便さから食塩添加による沈澱生成処理と凍結乾燥処理により行う事とした。

方法を図3に示す。なお酵素剤には食塩が含まれるが漬
け液として使用する場合は味覚的にはほぼ無視できる。

得られた酵素剤の力価は3,000ユニットであった。キウイ果
汁は300ユニットであるから果汁と比較して10倍の力価とな
った。なお酵素の回収率は原料キウイに対し約50%(酵素力
価換算)であった。

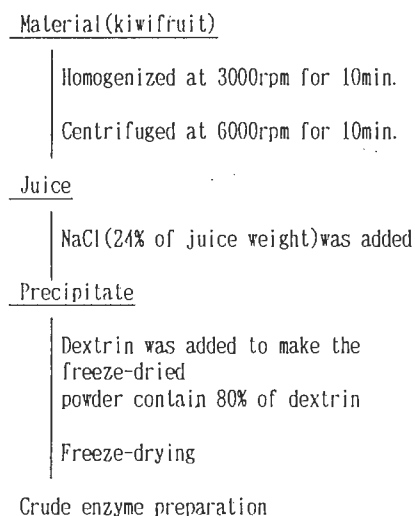


Fig. 3 Preparation of crude enzyme

Table 3 Digestion of beef protein by kiwifruit protease (ratio of released nitrogen)

Treated	48
Control	21

Two g of beef was dipped in the sample solution for 24hr at 3°C

3. 3. 3. 酵素剤の保存中の湿度の影響

得られた酵素剤保存中の湿度の影響(試験期間14日間、20°C)について試験した結果、湿度5%では活性の低下はみられないが50%では8日目、80%では3日目には活性が低下した。酵素剤は乾燥状態での保存が必要である。

3. 4. 食肉軟化の評価

3. 4. 1. オメーターによる圧縮強度試験

酵素剤を含む漬け液に浸した試料の圧縮強度試験による最大加重比は、対照試料を1とした場合0.6~0.8であり、食肉の軟化が認められた。

3. 4. 2. 溶出窒素成分測定

表3に示すように、酵素剤処理液中の窒素成分は対照に比べ約30%高い。これは試料牛肉中のタンパク質が分解され可溶性タンパク質、ペプチド、アミノ酸となって溶出されたものと思われ、食肉の消化が示された。なお、曾田ら⁴⁾はキウイ果汁及び凍結乾燥粉末を用いた効の足肉と鶏肉の消化実験で効果があったとしている。

3. 4. 3. 食感による官能評価

フライパンで焼いた牛肉の食感による官能評価では、酵素剤処理肉は対照と比較してパネラ5名共に柔らかいと評価した。

4. まとめ

キウイフルーツに含まれるタンパク分解酵素を利用した食肉軟化用漬け液の試作、検討を行い次の結果を得た。

(1). 漬け液は保存性確保のため漬け液用調味液と酵素剤とに別々に調製し使用時に混合した。調味液は梅果汁とキウイフルーツを主原料とした配合で、口当たりの柔らかい、梅の風味の高いものができた。

(2). 酵素剤はキウイ搾汁液を塩析して酵素タンパク質を分離し、デキストリン添加後凍結乾燥して得た。キウイ搾汁液は凍結保存、酵素剤は乾燥保存によりプロテアーゼ活性の低下を防ぐことができた。

(3). 酵素剤を添加した漬け液に牛肉を浸し冷蔵庫で24時間処理したところ、オメーターでの圧縮強度の低下及び溶液中の窒素成分の増加がみられた。また、焼いた牛肉の食感による官能評価でも対照と比較して柔らかく感じられ、酵素剤入り漬け液の食肉軟化作用が示された。

参考文献

- 1)小巻利章: 酵素応用の知識 幸書房, 210, 1986
- 2)A. C. Arcus: *Biochim. Biophys. Acta*, 33, 242(1959)
- 3)鮫島邦彦・崔一信・石下真人・早川忠昭: 日本食品工業学会誌, 38(9)817, (1991)
- 4)曾田功・金子美穂・佐藤隆英・中川弘毅・小倉長雄: 日本食品工業学会誌, 34(1), 36, 1987
- 5)串井光雄・屋久正文・別所康守: 愛媛県工業技術センター業務年報, 109, 1986
- 6)E. Doi, D. Shibata, T. Matoba, D. Yonezawa: *Agric. Biol. Chem.*, 44(2)435, 1980
- 7)鶴大典・船津勝: 蛋白分解酵素Ⅱ, 学会出版センター, 145, 1993

(本研究は産官共同研究として実施した。)

紫外線によるゼラチンの改質-2

前田拓也^{*}、元吉治雄^{*}

要 旨

ゼラチン乾燥フィルムに、250～550 nmを50 nmごと分光した紫外線を同じエネルギー量になるよう照射時間を変えて照射し、化学構造の変化による耐水性への影響を調べた。さらに、254 nmにピーク波長を持つUVランプおよび365 nmにピーク波長を持つUVランプを用いてGEFの改質を試み、照射時間および照射方法による化学構造への影響を検討した。250～350 nmの紫外線を照射したフィルムで耐水性が変化することを認めた。254 nmの紫外線を照射したフィルムは、濃黄色に変色し、両面から照射および照射時間が長くなると化学構造の変化は大となることが認められた。

1. 緒 言

ゼラチン(GE)は、食用¹⁾や医用材料²⁾として利用されているが、水に溶けやすいことから用途が限定されている。そのためGEを改質して水に溶けにくくすることが行われている³⁾。現在は、改質方法としてホルムアルデヒドやグルタルアルデヒドなどで化学的に架橋する方法⁴⁾が採られている。安全性がより高く、より安価な改質方法が開発されればGEの用途拡大になる。さらに、GE乾燥フィルム(GEF)に対して250～550 nmの紫外線(UV)を50 nmごと分光して同じエネルギー量になるよう照射時間を変えて照射し、波長による化学構造の変化について検討を行った⁵⁾。FT-IR測定結果から、波長によらずUVを照射したGEFは、アミドI、II吸収帯に変化の起きることを認めた。また、UV測定結果から波長250～350 nmのUVを照射したGEFは、270 nm付近に強い吸収ピークが発生すること、そして、XPS測定結果から、カルボキシル基が消失して、カルボニル基が増加することを認めた。

本報では、ゼラチンの新規用途開発を目的として、250～550 nmを50 nmごとに分光したUVを照射したGEFの耐水性試験を行い、化学構造の変化による耐水性への影響を調べた。さらに、254 nmにピーク波長を持つUVランプおよび365 nmにピーク波長を持つUVランプを用いてGEFの改質を試み、照射時間および照射方法による化学構造への影響を検討した。

2. 実 験

2.1 GEFの調製

実験には、市販のGE(ニッピゼラチン工業製：粘度49 mps、pH6.0、ゼリー強度209 g)を用いた。GE20 gを蒸留水120 mlに浸漬し、20℃で1時間膨潤させた後、液温を60℃にして溶解し、その溶液をガラス板にキャストした後、10℃で3時間放置してゲル化してから真空乾燥して膜厚約0.15 mmのGEFを得た。

2.2 分光UV照射GEF

GEFに分光老化試験器((株)スガ試験機製)により250～550 nmを50 nmごとに分光したUVを同じエネルギー量になるよう照射時間を変えて照射した。波長 $x \sim (x+50)$ nmのUVを照射したGEFをU x と記す。

2.3 分光UV照射GEFの耐水性評価

GEFの耐水性は、以下の方法で測定した。肩付き振とうフラスコに滅菌蒸留水150 mlと正方形に切り取った試料50 mgを入れ、120 rpm/30℃で振とうを行い所定時間後、溶液中に溶出した有機炭素量を全有機炭素濃度計TOC-500((株)島津製作所製)で測定し、溶出率を算出した。また、溶出したGEの分子量分布を、高速液体ゲルクロマトグラフィー((株)日本分光工業製)により、Asahipack GS520、GS620、GS710のいずれも内径7.6 mm、長さ250 mmのカラムを直列に連結して、0.1 M トリス-塩酸緩衝液/0.2 M 塩化ナトリウム/1 M 尿素、pH7.0、温度30℃、流量0.7 ml/minで展開し、溶出液を230 n

^{*}皮革分場

mでモニターして測定した。

2.4 特定波長UV照射GEF

GEFに254 nmおよび365 nmにピーク波長を持つUVハンドランプを用い、片面および両面から照射エネルギーが同じになるよう所定時間照射した。なお、波長x nmのUVをy時間片面から照射した試料をUVxOy、両面から照射した試料をUVxByと記す。

2.5 特定波長UV照射GEFの特性評価

化学特性は、X線光電子分光試験器（（株）島津製作所製ESCA850）によるXPS測定、紫外線スペクトル測定器（（株）島津製作所UV2200）によるUV透過率測定により調べた。

3. 結果と考察

3.1 分光したUVを照射したGEFの耐水性

GEFの耐水性測定結果を図1、試験開始24時間後の溶出液のHPLC測定結果を図2に示す。

未照射および350 nm以上のUV照射したGEFは、数時間で全てが溶解した。U250とU300は24時間後でもそれぞれ約30%、約40%が膨潤した正方形として残っていた。その後、徐々に溶出率は増加するが、2週間後でも約20%以上の残査が認められた。また、未照射および350 nm以上のUVを照射したGEFからの溶出したGEは、分子量約10万に明確なピークを示した。U250とU300は、同じ位置のピークがブロードになった。

これらはUVの照射により、親水性の高いカルボキシル基が消失し、カルボニル基が増加した影響によるものと考えられる（図3）。

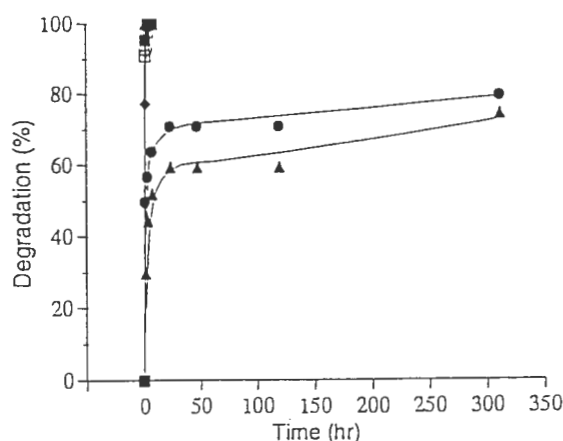


Fig1. Effects of wavelength of UV light on degradation of GEF. ■; Original, ●; U250, ▲; U300, ◆; U350, □; U400, ○; U450, △; U500.

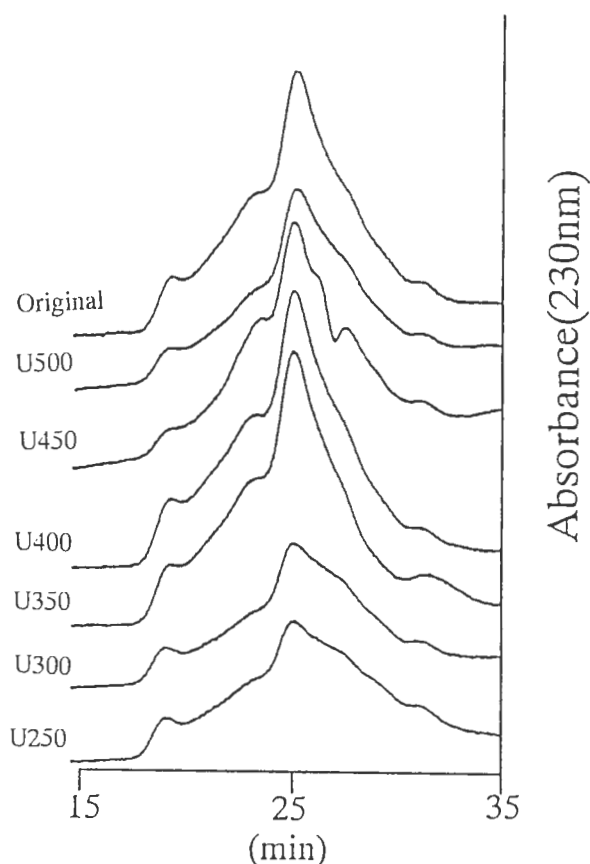


Fig2. Gel chromatograms of eluate by degradation test after 24hrs. Chromatographic condition: Asahipak GS520, GS620 and GS710 connected in series, column size 7.6 × 250mm; eluent, 0.1M Tris-HCl buffer (pH7.0)/0.2M NaCl/1M Urea; flow rate, 0.7ml/min; temperature 30°C detector, absorbance at 230nm.

3.2 特定波長UV照射GEFの化学構造

外観は、UV35B32では、未照射と同じGE特有の淡黄色を呈していたが、UV25B32はU250と同じ濃黄色に変色していた。

U250、UV25B32、UV35B32、および未照射のGEFのXPS測定結果を図3に示す。

UV35B32は、未照射と同一のピークを示すが、UV25B32は、カルボキシル基に起因するピークが消失し、カルボニル基に起因するピークが大となった。

これは、UV25B32で、共鳴構造をとりやすいカルボキシル基でラジカル形成が起こり、ラジカル間での会合、不均化が起こりカルボキシル基が消失したと考えられる。また、特定波長のUVを照射したGEFも分光したUVを照射したGEFと同様な変化が起こっていることが推測される。

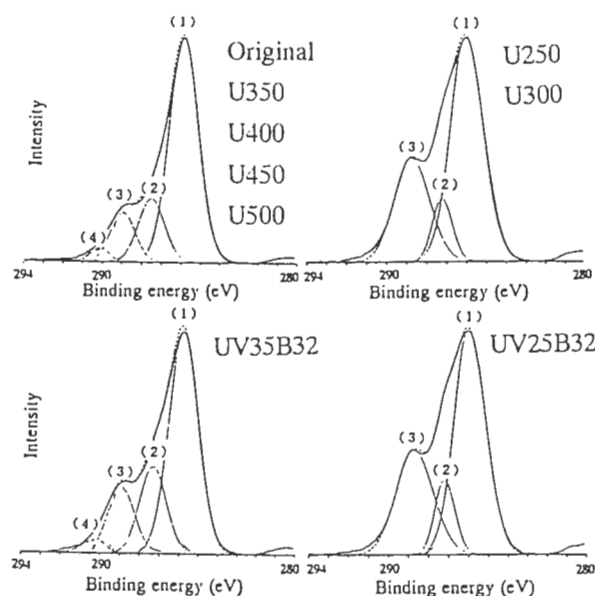


Fig.3. XPS spectra of GEF irradiated with UV light.
: (1);C-H , (2);C-O , (3);>C=O ,(4);-CO(O)H

照射波長、照射時間および照射方法が異なるGEFのUVスペクトル測定結果を図4に示す。

波長365nmのUVを照射したGEFは、照射時間および照射方法によらず未照射のGEFと同一の透過率スペクトルを示した。波長254nmのUVを照射したGEFは、300nm付近で透過率スペクトルに差異が認められ、照射時間が長くなるとスペクトルの変化が大となった。さらに、U25BのUV透過率スペクトル変化は、同じエネルギー量を照射したU25Oよりも大となることが認められた。

これは、波長254nmのUVを照射することにより、まずGEFの表面が改質され、照射時間の増加とともに改質が表面の改質進度よりゆっくりと内部へ進行するためと考えられる。

4. まとめ

250~350nmの分光したUVを照射したGEFは、耐水性が向上し、水に溶出するGEの分子量分布がブロードになった。また、特定波長のUVを照射したGEFは、波長254nmのUVを照射すると、GEFは濃黄色に変色し、親水性のカルボキシル基が消失してカルボニル基の増加が起り、分光したUVを照射したGEFと同様の化学構造の変化が観察され、照射時間が増加するとGEFの改質が進行することが示唆された。さらに、内部への改質進度より表面の改質進度が速いことから、同じエネルギー量を照射しても両面から照射する方法がGEFの改質に有効であることが認められた。

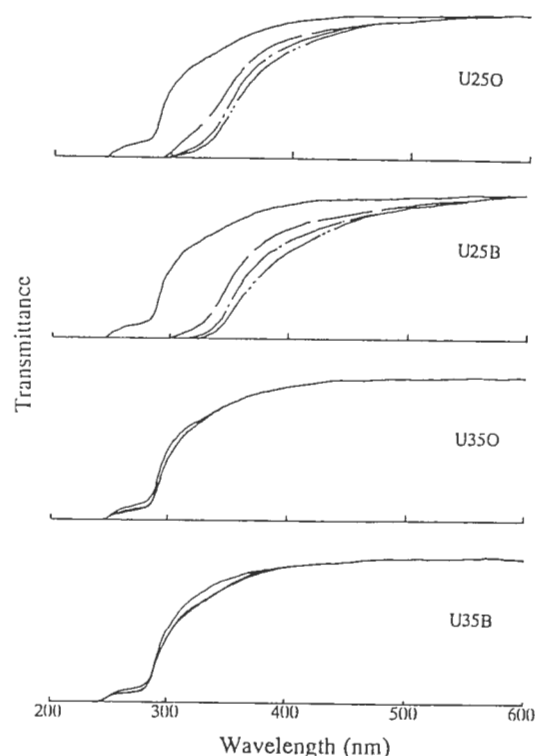


Fig.4. UV spectra of GEF irradiated with UV light.
irradiated time : Original—, 8h---, 16h---, 32h— · —.

参考文献

- 1) 高橋幸資：
皮革化学、40、3、121 (1994)
- 2) N. K. Jain, S. U. Naik：
J. Pharm. Sci、73、1806 (1984)
- 3) T. Miyata, S. Suzuki, A. L. Rubin, K. H. Stenzel：
Biochim. Biophys. Acta、229、672 (1971)
- 4) 豊田春和、長南康正：
皮革化学、30、1、3 (1984)
- 5) 前田拓也、元吉治雄：平成6年度
クリエイトリサーチ事業報告書、30 (1995)
- 6) E. J. Ambrose, A. Elliott：Proc. Roy. Soc,
(London), A206、206 (1951)

(本研究は研究テーマ創製事業として実施した)

弱塩基性陰イオン交換樹脂WA30のクエン酸吸着平衡関係

高辻 渉*

要 旨

有機酸を良く吸着する弱塩基性陰イオン交換樹脂WA30（スチレン系樹脂）とクエン酸 $R'-(COOH)_3$ との吸着平衡関係を詳細に調べた。平衡関係は初濃度による影響は受けないが、クエン酸の溶液中での解離状態により大きな影響を受けた。その吸着機構はクエン酸濃度の低い時(pH>5)、 $R'-(COO^-)_3$ イオンが主に吸着に関与し、濃度が高くなるにつれて $R'-(COOH)(COO^-)_2$ イオンおよび $R'-(COOH)_2COO^-$ イオンの関与が重要になってくる。

1. 緒 言

前回の報告¹⁾で弱塩基性樹脂WA30は、水溶液中およびアルコール溶液中（エタノール；1.92kmol/m³）のクエン酸を選択的に吸着することを述べた。その吸着平衡関係をLangmuir式で近似したが、低濃度での実験値と理論線とがずれたこと、飽和吸着量が理論値より低いことの問題点があった。今回、WA30の反応基（3級アミン）とクエン酸のカルボキシル基とが酸塩基中和反応によって吸着すると考え、それに質量作用法則を適用して理論式を求めた。さらに吸着平衡等温線および滴定曲線を用いて、この理論式の妥当性を検討した。

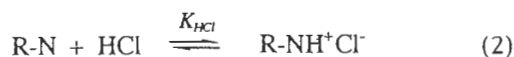
2. 実 験

2.1 吸着平衡実験

Table 1に実験に使用した樹脂の特性を示した。平衡関係はバッチ法により測定した。実験はすべて293Kで行った。平衡吸着量は(1)式により求めた。

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

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/m³)である。 q は樹脂相平衡濃度(kmol/m³)である。 V および W は溶液量(m³)および湿潤基準の樹脂重量(kg)である。 ρ はみかけ密度(kg/m³)である。飽和吸着量 Q_0 は、塩酸との平衡関係を求めることにより測定した。WA30と塩酸は(2)式に示すような反応を行う。



$$q_{HCl} = \frac{K_{HCl}QC_{HCl}}{1 + K_{HCl}C_{HCl}} \quad (3)$$

(2)式に質量作用の法則を適用すると(3)式が得られる。

Figs. 1および2に塩酸の吸着平衡等温線および滴定曲線を示した。図中の実線は(3)式から求めた理論線である。理論線は実験値をよく相関している。なお塩酸およびクエン酸との接触時間はそれぞれ5日間および7日間である。

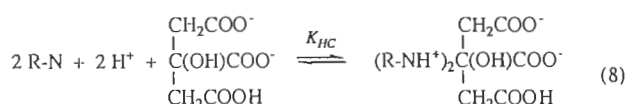
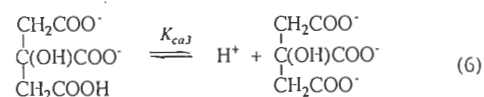
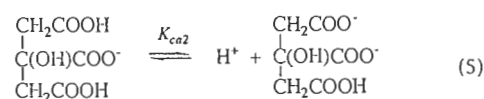
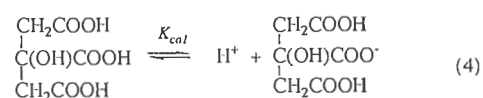
2.2 分析方法

pHは堀場製作所製pH計により測定した。有機酸は島津製作所製有機酸分析システム（電気伝導度法）により測定した。

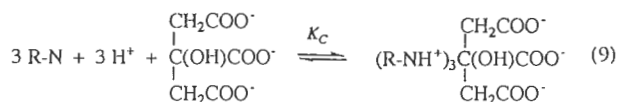
3. 結果と考察

3.1 吸着平衡関係

クエン酸はWA30と(4)-(9)式のような吸着反応を行う。



*指導評価部



上式に質量作用の法則を適用し整理すると、(10)式が得られる。

$$q_{C1}^3 + \frac{2K_{C1}K_{C3}[H_3C]q_{C1}^2}{3K_{C3}} + \frac{K_{C1}^2[H_3C](K_{C1}[H_3C] + 1)q_{C1}}{3K_{C3}} - \frac{K_{C1}^3[H_3C]^3Q}{3K_{C3}} = 0 \quad (10)$$

この3次方程式はカルダノの解法で解くことにより、(11)–(14)式が得られる。

$$q_{C1} = A - \frac{2K_{C1}K_{C2}[H_3C]}{9K_{C3}} \quad (11)$$

$$q_{C2} = \frac{K_{C2}q_{C1}^2}{K_{C1}^2[H_3C]} \quad (12)$$

$$q_{C3} = \frac{K_{C3}q_{C1}^3}{K_{C1}^3[H_3C]^2} \quad (13)$$

$$q_C = q_{C1} + q_{C2} + q_{C3} = \frac{Q}{3} + \frac{2K_{C2}}{27K_{C3}} \left(1 - 2K_{C1}[H_3C] + \frac{2K_{C2}^2[H_3C]}{9K_{C3}} \right) + \left(\frac{2}{3} - \frac{4K_{C2}}{27K_{C1}K_{C3}} - \frac{1}{3K_{C1}[H_3C]} \right) A + \frac{K_{C2}}{3K_{C1}^2[H_3C]} A^2 \quad (14)$$

$$A = \omega^r \sqrt[3]{-\frac{b}{2} + \sqrt{R}} + \omega^{-r} \sqrt[3]{-\frac{b}{2} - \sqrt{R}} \quad (r = -1, 0, 1, R = \frac{b^2}{4} + a^3, \omega = \frac{-1 + \sqrt{3}i}{2}) \quad (15)$$

$$a = \frac{K_{C1}^2}{3^2 K_{C3}} \left(K_{C1} - \frac{2^2 K_{C2}^2}{3^2 K_{C3}} \right) [H_3C]^2 + \frac{K_{C1}^2}{3^2 K_{C3}} [H_3C] \quad (16)$$

$$b = \frac{2K_{C1}^3 K_{C2}}{3^3 K_{C3}^2} \left(\frac{2^3 K_{C2}^2}{3^3 K_{C3}} - K_{C1} \right) [H_3C]^3 - \frac{K_{C1}^3}{3K_{C3}} \left(\frac{2K_{C2}}{3^2 K_{C3}} + Q \right) [H_3C]^2 \quad (17)$$

$$Q = [RN] + q_{C1} + 2q_{C2} + 3q_{C3} \quad (18)$$

ここで $[H_3C] = [R'(\text{COOH})_3] = [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$ 、 $q_{C1} = [\text{RNH}^+\text{H}_2\text{C}^-]$ 、 $q_{C2} = [(\text{RNH}^+)_2\text{HC}^{2-}]$ および $q_{C3} = [(\text{RNH}^+)_3\text{C}^{3-}]$ とおいた。また $K_{C1} = K_{ca1}K_{H2C}$ 、 $K_{C2} = K_{ca1}K_{ca2}K_{HC}$ および $K_{C3} = K_{ca1}K_{ca2}K_{ca3}K_C$ である。

Fig. 3 および Fig. 4 はそれぞれクエン酸の吸着等温線および滴定曲線を示した。実線は(14)式、点線は(11)式、一点鎖線は(12)式および二点鎖線は(13)式に基づく理論線である。Fig. 3 より(14)式に基づく理論線は初濃度に関係なく実測値を良く相関している。Fig. 4 から低濃度の場合(pH>5)、分子中のすべてのカルボキシル基が吸着に関与し、pH=3では2個のカルボキシル基がpH<1では1個のカルボキシル基のみが吸着に関与するものと考えられる。以上よりクエン酸の吸着反応はまず(9)式に従って進み、次に(8)式、さらに(7)式の反応が起こり平衡に達するものと考えられる。

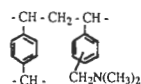
参考文献

1) 高辻渉、吉田弘之；和歌山県工業技術センター、平成5年度：研究報告、19(1994)

(本研究は研究テーマ創製事業として実施した)

Table 1. Experimental Physical Properties of WA30

unit molecular structure



particle diaeter (m) 6.505×10^{-4}
apparent density (kg/m³) 1131
saturation capacity of HCl (kmol/m³) 2.80

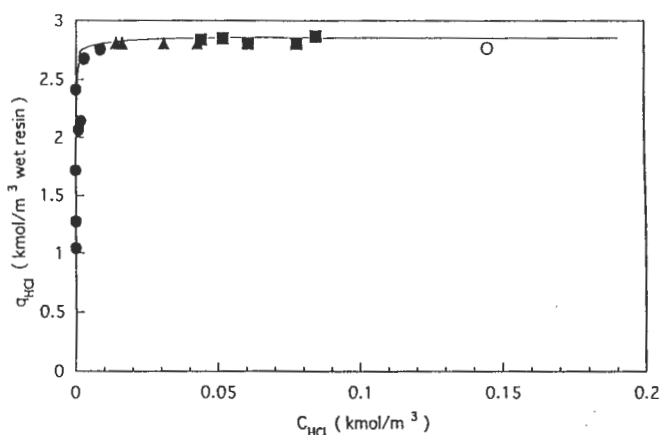


Figure 1. Experimental equilibrium isotherms for adsorption of HCl on WA30. (—) eq 3, (O) $C_{HCl0} = 0.2 \text{ kmol/m}^3$, (■) $C_{HCl0} = 0.1 \text{ kmol/m}^3$, (▲) $C_{HCl0} = 0.05 \text{ kmol/m}^3$, (●) $C_{HCl0} = 0.01 \text{ kmol/m}^3$.

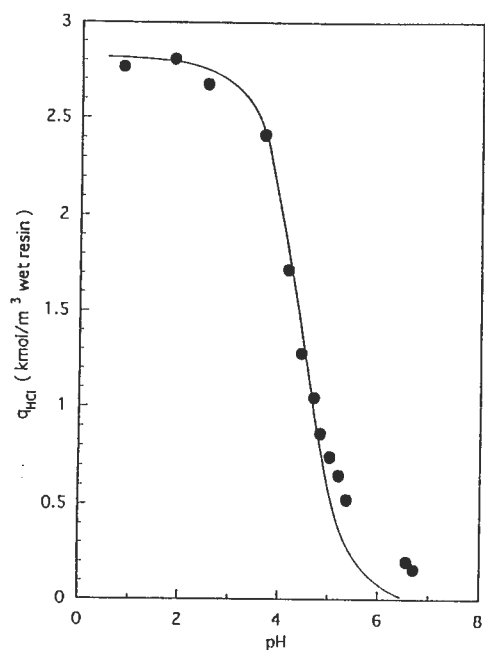


Figure 2. Titration curve for adsorption of HCl on WA30. (—) eq 3.

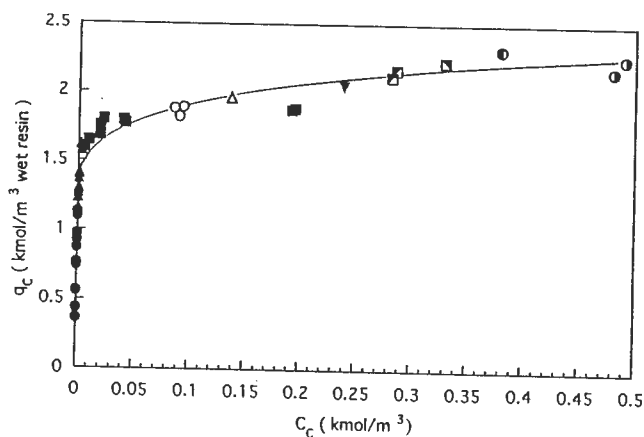


Figure 3. Experimental equilibrium isotherms for adsorption of citric acid on WA30. (—) eq 12, (●) $C_{C0} = 0.5 \text{ kmol/m}^3$, (◐) $C_{C0} = 0.4 \text{ kmol/m}^3$, (◑) $C_{C0} = 0.35 \text{ kmol/m}^3$, (◒) $C_{C0} = 0.3 \text{ kmol/m}^3$, (◔) $C_{C0} = 0.25 \text{ kmol/m}^3$, (◓) $C_{C0} = 0.2 \text{ kmol/m}^3$, (◕) $C_{C0} = 0.15 \text{ kmol/m}^3$, (◖) $C_{C0} = 0.1 \text{ kmol/m}^3$, (◗) $C_{C0} = 0.05 \text{ kmol/m}^3$, (◘) $C_{C0} = 0.01 \text{ kmol/m}^3$, (◙) $C_{C0} = 0.005 \text{ kmol/m}^3$.

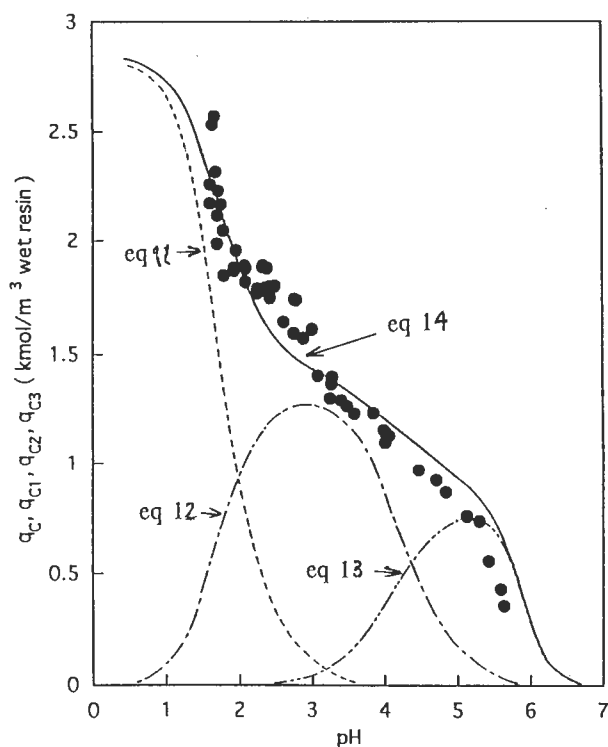


Figure 4. Titration curve for adsorption of citric acid on WA30. (—) eq 12, (---) eq 9, (····) eq 10, (— · —) eq 11.

嫌気-好気生物処理ミニプラントによる染色廃水処理

中岡元信* 武尾正弘** 前田嘉道**

要 旨

それぞれ200L容積の嫌気-好気生物処理ミニプラントを試作し、捺染廃水の処理を行った。好気処理水を嫌気槽に返送する循環系と、返送しない非循環系の処理で、滞留時間2日で70%の脱色率とCOD除去率が得られた。循環系、非循環系ともPVAは処理期間が長くなるに従って、除去率の低下する傾向が見られた。また、好気槽での硝化反応はほとんど進行しなかった。

1. 緒 言

これまで、我々は、処理困難な廃水である染色廃水の効果的な処理法の確率を目的に、シリンジ及びラボスケールのリアクターにより合成染料及び染色廃水の脱色について種々検討を行い、嫌氣的生物処理により反応アゾ染料及び染色廃水が良好に脱色されることを明らかとした¹⁾ここでは、さらに検討を進め、嫌気-好気生物処理ミニプラントを試作し、染色工場に設置して現場レベルでの脱色と有機物助除去について検討を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 ミニプラントと運転条件

図1にミニプラントのスキームを示す。嫌気槽、好気槽とも容量200Lで、沈降槽容量は70Lである。嫌気槽には処理液の均一化と污泥との接触のため緩速攪拌機を取り付け、出口には取り外し可能な邪魔板とORPセンサーを設けた。好気槽下部から散気管によって通気と内部攪拌を行った。沈降槽ではチャネリング防止のため、污泥レーキを設置し、5rpm程度で沈降污泥の攪拌を行った。

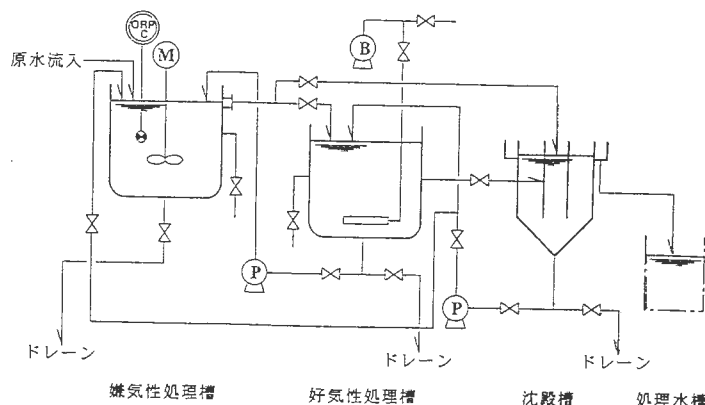
嫌気-好気の循環運転では嫌気槽出口の邪魔板を取り外し、好気槽から嫌気槽へ300%の返送を行い、沈降槽からの污泥は100%の返送率で嫌気槽へ返送した。非循環の運転では、嫌気槽出口に邪魔板を設け、好気槽から嫌気槽への返送を行わず、沈降槽からの污泥は100%の返送率で好気槽に返送した。

2.2 微生物源

染色工場廃水処理施設、及び和歌川終末処理場よりの返送污泥を嫌気槽、好気槽にそれぞれMLSSが3000mg

/L濃度となるよう投入した。

図1 嫌気-好気生物処理スキーム



2.3 処理実験

捺染廃水を200Lの原水貯留槽に導入し、リン源としてリン酸(60%)を1ml/100Lで加え、硫酸でpHを7に調整した後、200L/日の流量で嫌気槽に送り込み、嫌気-好気の循環運転、非循環運転で処理を行った。また、処理に伴うpHの上昇のため、嫌気槽、好気槽それぞれに0.1N硫酸を5L/日の流量で加え、pHを中性に維持した。

循環系、非循環系ともSRTは20日で運転した。

2.4 測定

処理の評価は、1日に1回、原水、嫌気処理水、好気処理水を採取し、遠心分離(10,000rpm., 10min.)した後、上澄液のPVA、COD、可視吸収スペクトルを測定することで行った。PVAはヨード-ハウ酸法で、CODはJISK-0102(1993)で測定し、可視吸収スペクトルは分光光度計(島津、UV-2200)を用いて測定した。嫌気性処理では、染料の分解によるアミンの生成が予想される²⁾が、その確認と、好気処理後の消長については、HPLCなどで確認中である。

*研究開発部 **姫路工業大学工学部

3. 結果と考察

非循環処理での、500nmを代表とする吸光度変化とORPの変化を図1に、CODの変化を図2に示す。嫌気槽でのORPは-500mvのレベルで安定し、それによって、嫌気処理で約60%の脱色率が得られた。好気処理によって、さらに30%程度の脱色率が得られているが、これは、好気処理によって染料が分解されたのではなく、濁度が減少し、清濁度が上昇したことによると思われる。また、CODは嫌気処理で30%、続く好気処理で初期値の70%まで減少した。捺染排水中には多くの難分解性物質が含まれていることから、更なる対策なしにはこれ以上の除去率を得ることは困難と思われる。図には示していないが、PVAは嫌気処理ではほとんど分解を受けないが、好気処理で、初期においては100%分解された。しかし、運転期間が10日を越える頃から分解率の低下が観察され、20日目には50%まで低下した。PVA分解菌は絶対好気性菌のため、沈降槽での汚泥の嫌気化により、活性が低下したことによると思われる。

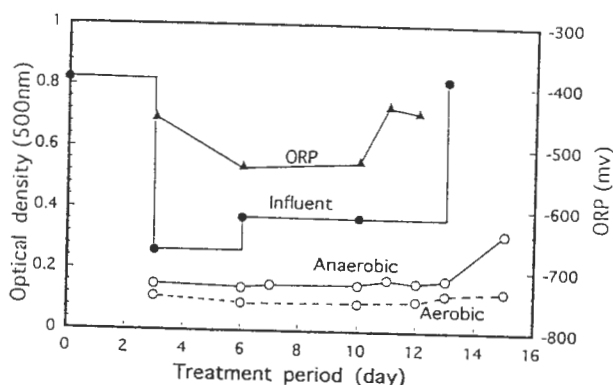


図2 非循環での嫌気槽ORPと500nmでの吸光度の推移

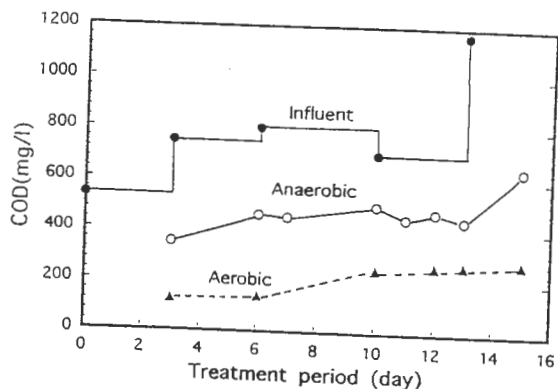


図3 非循環系処理でのCODの推移

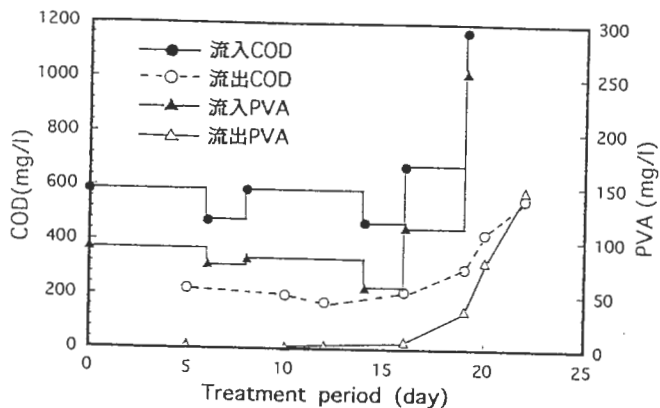


図4 循環系処理によるCODとPVAの推移

循環系、非循環系の運転に係わらず、捺染排水中の尿素は、全て分解され、化学量論的にアンモニアを生成した。それを固定しpHを中性に維持するためには、処理水1L当たり125mgの硫酸を必要とした。

一方、循環系運転での脱色率、PVA、COD、除去率は、ともに非循環系とほぼ同じレベルであった。

(図4) 循環系での処理では、好気槽でアンモニアの硝化が進めば、嫌気槽での脱窒素が期待される。現在のところ、好気槽で硝化反応まで進ませる条件が見い出せないため、系全体としての窒素除去は、汚泥生成に利用された量のみである。

今後、脱色的高速化、COD除去、窒素除去を高めていくための工夫に取り組んでいきたいと考えている。

参考文献

- 1) 中岡、南、武尾、前田；繊維学会誌、Vol. 51, No 1, 23 (1995)
- 2) M. Nakaoka, M. Takeo, Y. Maeda, ;Chem. Express, Vol. 8, 641 (1993)

(本研究は排水処理対策事業として実施した。)

尿素樹脂廃棄物の再利用に関する研究 (I)

伊藤 修* 久保田静男*

要 旨

尿素樹脂廃棄物を4つの方法で前処理を行いその物性を検討した。その結果、廃棄樹脂30部の場合曲げ強度は100MPaとJISで定められた値(60MPa以上)より高くなった。その中でも特にホルマリンで先に廃棄樹脂を処理するとバージン樹脂とほぼ変わらない曲げ強度を持つ成形物が得られた。さらにこれらの成形物のSEM観察から単純ブレンドでは粒子状の破断面を示したが、ホルマリンで前処理することによって界面の境界がわからなくなった。このことにより、廃棄樹脂は尿素樹脂の中に入り込み、強度が上がったものと思われる。

1. 緒 言

近畿地方にはプラスチック、ゴム、繊維、衣料等の高分子材料関連産業が集中し、その大半は中小企業が占めている。これら中小企業にとって、廃棄物の処理は経営の圧迫要因ともなり、深刻な課題となっている。和歌山県において、プラスチック材料・製品製造業が691企業と多く、特に尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を扱っている企業が多い。そのうち尿素樹脂は海南地方では漆器素地の原料として、御坊地方では漆器素地、マージャンパイ、真珠玉成形の材料として、さらに田辺地方では釘材料の原料として使用されている。そして漆器素地等に用いられる尿素樹脂は県下で約8,000トン/年使用され、その5%の400トン/年がバリ、不良品のような産業廃棄物として排出されており、これら産業廃棄物の再利用技術の開発が強く望まれている。このような観点から我々は尿素樹脂廃棄物の再利用に関する研究を行い^{1,2)}、得られた結果について報告します。

2. 実 験

使用した試薬はすべて市販品をそのまま使用した。尿素初期縮合物は500mlのフラスコに尿素120g、37%ホルマリン水溶液225ccとアンモニア水6ccを入れ、pH7.5から8.5にして50℃で1時間反応した。反応終了後、硬化剤として塩化アンモニウムを加え、減圧下で濃縮しさらに真空下で乾燥し粉末状の初期縮合物を得た。このようにして得られた初期縮合物を粉碎し300μm以下の粒子状としたものを圧縮成形(成形条件:160℃,2分,150kgf/cm²)し、尿素樹脂を得た。この尿素樹脂をさらに粉碎し、300μm以下の粉末状にし、廃棄

尿素樹脂として使用した。次に廃棄物を36g(尿素に対して30部)、尿素を120g、ホルマリンを225ccとアンモニア水6ccを三口フラスコに入れ50℃で1時間反応し、減圧化で濃縮・乾燥し粉末状の成形材料を得た。(以下この方法をA法と呼ぶ)また初期縮合物に廃棄樹脂を入れて減圧下で濃縮・乾燥し粉末状の成形材料を得た。(以下この方法をB法と呼ぶ)また粉末状成形材料に廃棄樹脂を混合した方法、いわゆる単純ブレンドによる方法も試みた。この場合、廃棄尿素樹脂の混合率は18.6wt%であった。(以下この方法をC法と呼ぶ)さらに廃棄樹脂を37%ホルマリンで50℃1時間前処理した後、尿素を加え50℃1時間反応し、減圧下で濃縮・乾燥して粉末状成形材料を得た。(以下この方法をD法と呼ぶ)このようにして得られた成形材料を圧縮成形(160℃、2分、150kgf/cm²)し、成形物を得、曲げ試験による評価を行った。成形物のラマンスペクトルはパーキンエルマ社製System2000FT-ラマンで測定した。曲げ試験はJISK6911に準じて行った。SEM観察は日本電子製低真空SEMで観察した。

3. 結果と考察

尿素樹脂は尿素にホルマリンが付加反応することによって得られる初期縮合物を加熱加圧することによってメチロール基が縮合反応をおこして3次元網目構造の高分子となる熱硬化性樹脂である。そのため、高分子化するためにはメチロール基が残存していることが必要となる。そこでまず最初に尿素樹脂の硬化前と硬化後のラマンスペクトルを測定し、そのスペクトルから硬化後に於いても3300cm⁻¹付近に吸収が存在することから、硬化後の尿素樹脂にもわずかにメチロール基が存在していることがわかった。そこで一度成型した樹脂を粉碎しさらに圧縮成型を試みたが、得られた成型物は強度も弱く実用的なものは得られなかつ

*造形技術部

た。これらのことから廃棄樹脂にさらにメチロール基

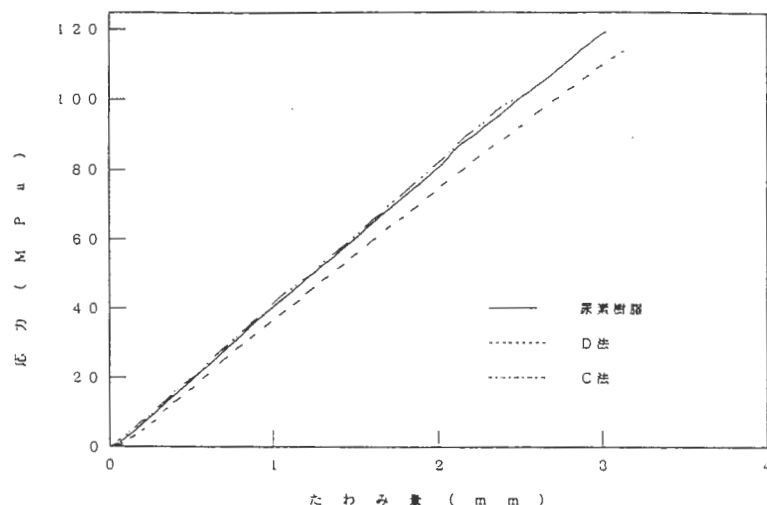


図1 尿素／廃棄尿素樹脂成型物の曲げ／たわみ曲線

表1 尿素／廃棄尿素樹脂の曲げ強度

	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)	たわみ量 (mm)	破壊までの エネルギー (N/mm)
尿素樹脂	121.3	6.35	3.04	74.4
A 法	104.0 (86%)	6.26 (99%)	2.74 (90%)	56.1 (75%)
B 法	110.3 (91%)	6.10 (96%)	2.90 (95%)	62.8 (84%)
C 法	100.8 (83%)	6.36 (100%)	2.49 (82%)	50.1 (67%)
D 法	113.4 (93%)	5.84 (92%)	3.14 (103%)	71.1 (96%)

() 内は、尿素樹脂に対する割合
廃棄樹脂30部

表2 尿素／廃棄尿素樹脂の曲げ強度

	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)	たわみ量 (mm)	破壊までの エネルギー (N/mm)
尿素樹脂	121.3	6.35	3.04	74.4
A 法	108.4 (89%)	6.46 (102%)	2.69 (88%)	60.0 (81%)
B 法	109.5 (90%)	6.27 (99%)	2.84 (93%)	62.3 (84%)
C 法	97.3 (80%)	6.80 (107%)	2.28 (75%)	43.3 (58%)
D 法	114.8 (95%)	6.31 (99%)	3.04 (100%)	70.6 (95%)

() 内は、尿素樹脂に対する割合
廃棄樹脂40部

を付与するため、AからDの前処理を行って成形材料を合成し、これを圧縮成形して成形物を得、曲げ試験

を行った。その結果を廃棄樹脂30部の場合を図1と表1に40部の場合を表2に示す。図1からバージン樹脂である尿素樹脂は120MPaの強度と3mmのたわみ量を示している。単純ブレンドのC法ではバージン樹脂に比べて弾性率は若干大きくなるが強度、たわみ量とともに低下していることがわかる。さらにホルマリンで先に前処理したD法では弾性率はバージン樹脂に比べて小さいが強度、たわみ量共にバージン樹脂と変わらない値を示している。さらに表1に示されるように尿素樹脂に廃棄樹脂を30部加えた場合、曲げ強度は80%から90%に低下しているがJISで決められた値（一般用で約60MPa）より高く実用的に満足いくものであると考えられる。またその傾向は単純ブレンドしたC法が最も弱く続いて反応中に廃棄樹脂を入れるA、B法さらにホルマリンで前処理したD法が最も高い値となっている。曲げ弾性率ではC法、A、B法、D法の順に低下し、曲げ強度と反対の傾向を示している。さらにたわみ量及び破壊までのエネルギー値これらの値は樹脂の脆さに関係する数値であるが、これらの値はC法、A、B法、D法の順に高くなっている。これらのことから廃棄樹脂をホルマリンで前処理することにより、バージン樹脂とほぼ同様の強度をもった成型物が得られることがわかった。また廃棄樹脂40部の場合も30部の場合と同様な傾向を示した。この場合廃棄樹脂を増やしていくと弾性率は高くなるが、たわみ量は小さくなるため、結果的に強度はほぼ同じぐらいの値となった。

次にこれらの樹脂の破断面のSEM写真を見ると尿素樹脂では層状に破断して界面の境界が明確でない。それに対して、単純ブレンド法（C法）では粒状になって破断しており、界面の境界が明瞭である。またホルマリンなどで前処理を行ったA、B、D法ではその中間的な性質を示し、破断面の界面の境界はわからなくなっている。これらのことから廃棄樹脂に前処理を行うことにより廃棄樹脂が尿素樹脂の3次元構造にうまく組み込まれ、その結果強度の高いものが得られたものと考えられる。

4. まとめ

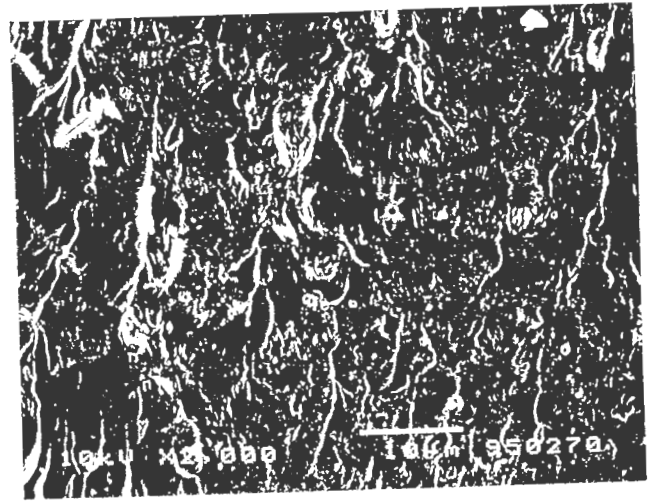
実際の成形物から得られる廃棄物を前処理した場合、成形物の曲げ強度は低下するがJIS値（60MPa以上）よりは高くなった。さらに廃棄樹脂をホルマリンで前処理することにより、バージン樹脂とほぼ変わらない曲げ強度を持つ成形物が得られた。

参考文献

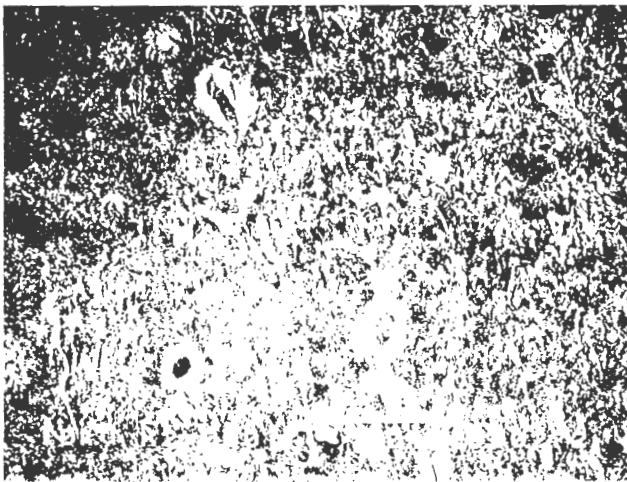
- 1) 伊藤修，久保田静男；第41回高分子研究発表会（神戸）講演要旨集p53
- 2) 伊藤修，久保田静男；特願平7-205566（本研究は広域共同研究として実施した。）



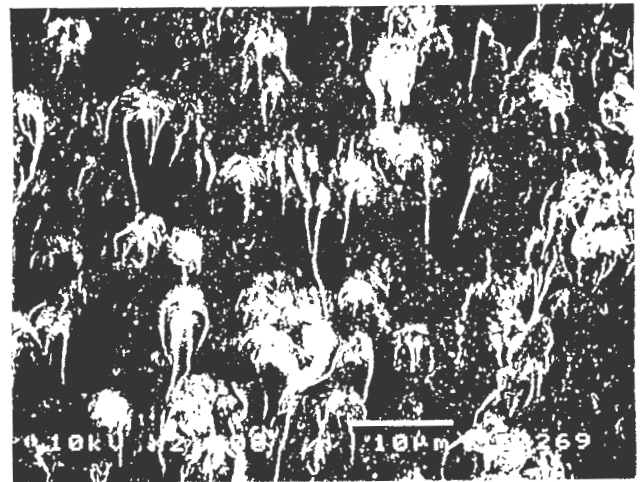
尿素樹脂



A 法



B 法



C 法



D 法

尿素／廃棄尿素樹脂成型物の破断面のSEM写真

ノート

インクジェットプリントのニット製品への応用

谷正博* 大萩成男* 山本芳也* 高垣昌史*

1. はじめに

ニット生地あるいは製品の高付加価値化の手段として、インクジェットプリントを取り上げた。ここでは、ニット関連業者が実施主体となることを想定し、次の検討方針を設定し顔料インクによる着色を試みた。

1) 原則として、固着に伴う複雑な染色技術の取得や大がかりな装置を必要としない方法であること。

2) ニット関連業者が、自社の製品として提案できるような対象（製品染め）であること。

本稿では、導入された試験用インクジェットプリンタのニット生地への応用適性の確認および若干の予備的検討の結果について述べる。

2. 実験方法

2.1. 試験用インクジェットプリンタ

試験用プリンタは、インク吐出量・使用インクのフレキシビリティ・印捺サイズ・画像解像度・ソフト原稿への適応性等を考慮して選択した。

機器・システム：エクセルジャパン製「画匠」

パソコン(NEC PC-98)、スキャナ(エプソン GT-6500)

システム：エクセルジャパン製

原画像入力 スキャナによる読みとり

吐出ヘッド DOD方式(シャープ)

ペイント速度 500mm/秒

ペイントサイズ 64.5 × 100cm

2.2. 試験用インク

基本的には従来の顔料プリントの処方に基づいており、原則としてその都度調製する。

1) インクの調製(基本配合)

顔料*1	10	y (小計)
バインダ*2	25	
架橋剤*3	4	
その他	x	
水	100-y	
合計	100	

*1 Ryudye・Dexcel (DIC)、Hibic (御国)

*2 Ryudye-W Binder GF (DIC)

Dexcel Clear conc (DIC)

*3 Ryudye-W Hixer 123 (DIC)

インクは、NH₃でpH=8.8に調整した。

2) インクの粘度

測定：E型粘度計(20℃) (トキメック製)

2.3. プリント試験

1) 試験柄 : 4原色(CMYK)の長方形柄

2) 被染布 : 綿ニット生地(スムース)

3) 固着条件:

a. ホットプレス [170℃×1.5, 3 min]

b. ベーキング [130℃×1, 3, 5 min]

c. スチーミング [103℃×3, 5, 10 min]

d. マイクロ波 [500W×1min 水分付与 有/無]

2.4. 着色布の評価

堅牢度試験(洗濯堅牢度 湿摩擦堅牢度)

3. 結果

3.1. インク粘度の経時変化

インク作成時と1カ月後の粘度の変化は認められない。

作成後の日数	1日	14日	30日
平均粘度[mpa・s]	1.81	1.76	1.78

3.2. 堅牢度試験

洗濯試験については、全ての原色・固着法方法で汚染(綿・羊毛)、変退色とも[4-5級]と良好であった。しかし、湿潤摩擦堅牢度は、Y原色が[3級]であることを除けば、全ての原色・固着法方法で[2級]程度であった。これは、顔料-バインダ系着色であることと、生地表面の編み構造の凹凸状態に依存した摩擦抵抗が関連しているものと考えられる。

4. まとめ

1) 本試験機に関して、インク吐出能力、柄際の鮮明さ、再現性は通常のニット生地に関して適性を有する。

2) 固着法としてはベーキング、スチーミング(常圧)が良好であり、後者は風合いが優れる。

3) 原色の表現能力として一般的に黒の濃色及び淡色部分の表現品位は劣る。(用途と柄構成の検討が必要)

4) 原色インクの種類に関わらず、湿摩擦堅牢度が劣る。洗濯堅牢度については問題がない。

5. 課題(事業2年度以降)

a. インク組成、バインダ・架橋剤・添加剤の組み合わせ

b. 湿摩擦の向上と風合い維持を考慮した固着方法(ベーキングとスチーミングの複合固着などの検討)(本研究はニット集積活性化支援事業として実施した。)

*指導評価部

工業用微小部品の品質改良に関する研究

— 産官共同研究最終報告 —

中村 嵩* 新山茂利* 阿部 集** 竹崎 誠**

1. はじめに

繊維工業関連の機械装置用微小部品に折損や異常摩耗等の不具合が報告された。これを防止し、製品の信頼性を向上させるため前年度に引き続きその原因調査研究を行った。また前年度の調査研究結果よりその対策材として新たな原材料と対策を行った現状材料を使用して試作した微小部品についてその適正を検討した。

2. 調査の概況

前回の中間報告で微小部品に発生した折損や異常摩耗等の発生は主に原材料に起因するものと考えられる事を報告した。素材のJIS-SK5相当材に脱炭層が発見された事、素材の清浄度に係わる問題すなわち非金属介在物等の存在が確認された事、これらの要因が微小機械部品の耐摩耗性或いは疲労強度に多大な影響を与えていた事が判明したため更に詳細に追跡調査を行った。調査の結果供給時の素材にすでに脱炭層や非金属介在物が存在していた事が判明した。

また今回、摩耗対策素材として期待できるJIS-SUJ相当の新素材と材料メーカーによって対策をほどこした現状素材をそれぞれ原材料として機械装置用微小部品を試作した。新素材で試作した微小部は耐摩耗性において大きな効果をもたらす事が予想されるが、硬化成分が過剰きみのため靱性の低下が考えられる。そのため繰り返し荷重に対しての多少の不安感はあるものの短期的な試験使用では良好な結果であった。

両素材ともそれぞれ長所短所があるため簡単には比較できないが、新素材は耐摩耗性重視、対策現状材は靱性を重視した耐衝撃材と位置付け、通常主力素材として不具合の発生に至るまでの時間的経過の長いと予想される対策現状材を用いる。また使用状況により微小機械部品の著しい摩耗が予想される場合などには新素材を使用する。今後この様に用途に応じて使い分けを工夫していれば不具合の発生を低く抑えられるものと思われる。

* 指導評価部 **福原ニードル株式会社

3. 考察

これらの事をふまえマクロ組織検査のみであった受け入れ検査体制を金属組織等の検査を含めその充実を計る事により不具合の発生率が激減した。

今回の折損や異常摩耗等の不具合の主要原因は脱炭により表面に生成した軟化層の影響により脆性破壊を起こした事と、大型の非金属介在物が数多く存在していたためその部分に使用時の衝撃による繰り返し応力が集中し疲労破壊を起こした事が考えられる。これら脱炭等は加工行程や熱処理行程以前すなわち原材料納入時にすでに存在していたものと思われる。これらの事により予想される寿命より早期に不具合が発生したものと思われる。今後耐摩耗性と耐衝撃性更に経済性も合わせ持った素材等模索したい。

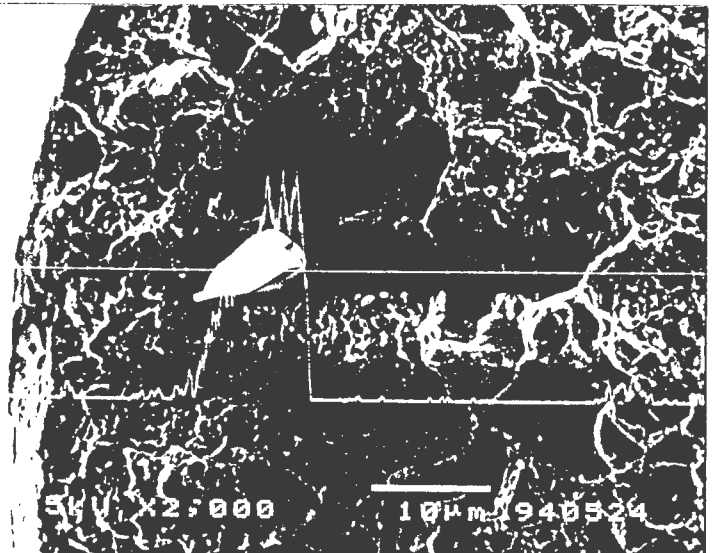


photo x2000
破断面に存在するSi系介在物

参考文献

菊池喜久男 金属材料学 共立出版
門間改三 鉄鋼材料学 実教出版
吉田 亨 金属破断面の見方 日刊工業
村上敬宣 金属疲労 養賢堂

(本研究は産官共同研究として実施した。)

「色の深み」評価における色彩属性の寄与

大萩成男* 狭間好彦** 西村武** 岡本良作***

1. はじめに

物体色に関する特徴的な「見え」として「色の深み」がある。筆者らが着色に関する専門家に対して行った「色の見え」に関する調査¹⁾では、「色の深み」について上述した着色構造に起因すると推測される光沢感や透明感の寄与以外に、着色物の色彩三属性の違いによっても「色の深み」を感じる程度が異なるとする回答を多く得た。

この点に着目し、筆者らは「深み感」を感じる色領域の概観を目的として主観評価を実施した²⁾。

本検討では、「色の深み」感覚に関する三属性の寄与を検討するため、系統的な色の選定を行い、一対比較法による主観評価を実施した³⁾。

2. 実験

2.1. サンプル色

紙製塗装色票「管理色票」(日本色研事業製)の中から、明度2~4、クロマ2~10にある23色を選定した。

2.2. 評価用サンプル色票

選定された23色の全ての組み合わせ(253対)を、灰色台紙(N5)に張り付け試料とした。

2.3. 観測条件

観測には図1の視感評価用ボックス⁴⁾を用いた。

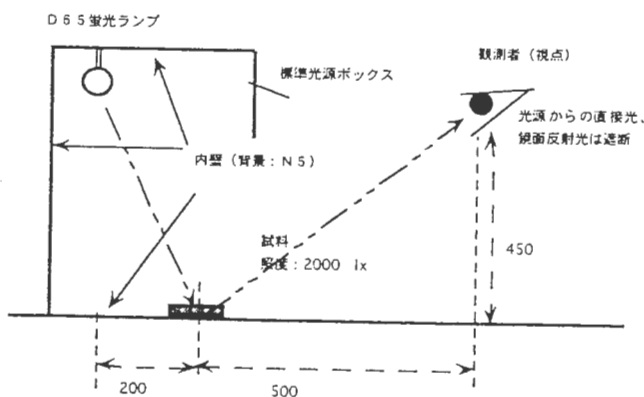


図1 試料観測装置

2.4. 被験者

色評価を専門としない色覚正常な男女学生14人

2.5. 評価手順

被験者に、全ての色対を1枚ずつ呈示し二者択一判断により「色の深み」評価を実施した。色票対の呈示順は、ランダムになるように予めセットし、左右を入れ替えたペアについても同様の評価を行った。

*指導評価部**京都工芸繊維大学***研究開発部

また、評価に先立ち試験者から「色の深み」の指標になるような示唆は与えなかった。なお、評価時間は被験者の判断に委ねたが、総数506評価を行うのほぼ70分程度の時間を要した。

3. 結果とまとめ (図2、図3)

今回用いた質感一定の塗装紙による「色の深み」感への色彩属性の寄与は、明度(マンセルバリュウ)の低下が最も大きい。また、彩度(マンセルクロマ)の低下も影響するが、その程度は小さい。色相については、試料の選定範囲内でG色相が最も高く、これと色相環上で対峙するP色相が最も低いと評価された。求められた色の深み尺度への色属性の寄与は、次のとおりである。

明度 : 等色相・等クロマ 2.8段階/1ステップ
クロマ : 等色相・等明度 0.2段階/1ステップ

すなわち、明度低下はクロマ低下の13~14倍の影響がある。従って、近似クロマ間での「色の深み」に対する影響はほとんど無視できるものと考えられる。

4. あとがき

結果に関する検討として、1)専門家等の評価と検証、2)「色の深み」に関係する他の光学的な要因(光沢感等)との関係、について検討を行っており、その結果については別途報告の予定である。

また、結果に基づく実用的な着色設計の道具として、色の深みスケールの試作についても考慮したい。

参考文献

- 1) 大萩ら;7年照明学会全国大会予稿、186、(4月6日95)
- 2) 狭間ら;6年度色彩学会支部大会予稿、8、(2月24日95)
大萩ら;7年色彩学会全国大会予稿、42、(5月27日95)
- 3) 狭間ら;7年電気関係学会関西支部連合大会予稿、(11月12日'95)
- 4) 大萩;63年度色彩学会支部大会予稿、8、(2月14日'89)
(本研究は、新地域技術おこし事業として実施した。)

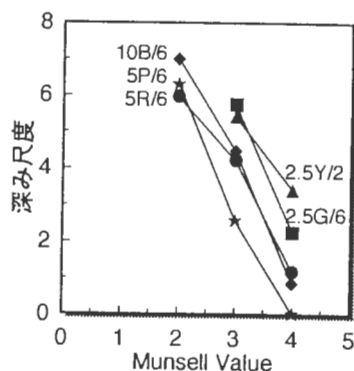


図2 明度と深み感の関係

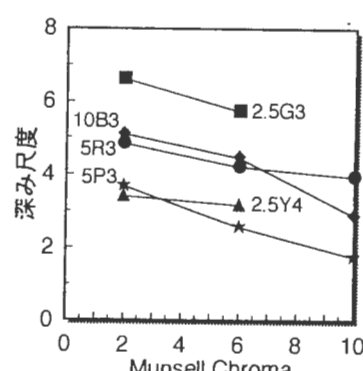


図3 彩度と深み感の関係

正反射配置における光沢感評価

大萩成男* 狭間好彦** 岡本良作***

1. はじめに

光沢感は、光沢を有する物体の表面形状や材料の光学的特性や観測条件により大きく左右されるため、一意的にその評価を行うことが困難な質感として認識されている。

本検討では、プラスチック試料を用いた場合の光沢感（鏡面）の距離尺度の構成を試みた。

2. 検討

通常、光沢感の大きさはその観測条件、すなわち試料を見る場合の光源と視点の空間的な配置、に大きく左右されるため、本実験では、正反射方向における観測角度の影響について検討を行った。

光沢変化試料として、P S（ポリエスチレン）樹脂の透明素材と不透明素材との配合品（6種）を使用した。この試料の全ての組み合わせ対を鏡面反射方向（ $\theta=20^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ の3条件：図1）から観測した時の光沢感を、一対比較法（被験者のべ80名）により評価し、その結果をもとに尺度構成を行った。

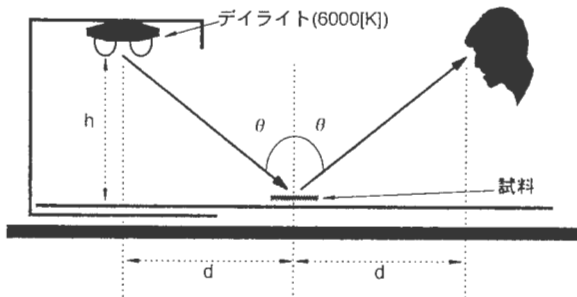


図1 観測条件図（照明・試料・視点の配置）

同一試料に対する光沢感評価値の距離的な構成は、角度の違いにほとんど依存しないことが確認された。（図2）また、採用された観測角度と試料の光沢度範囲（ $25 < G_s < 100$ ）で、両者が線形関係にある

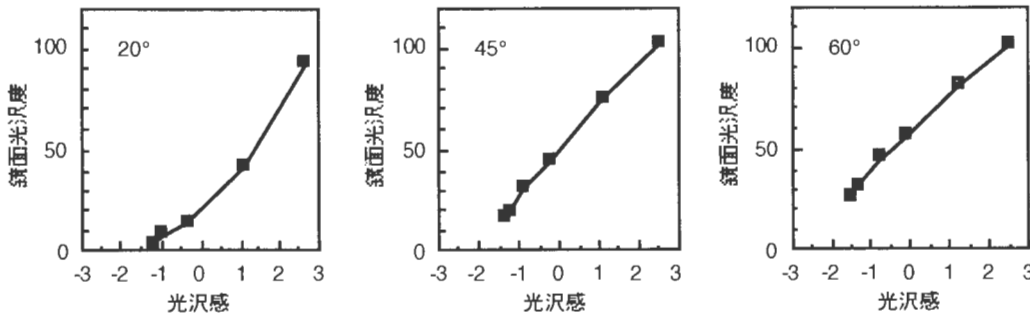


図2 光沢感と鏡面光沢度の関係

ことがわかった。（これは、おそらく本実験で採用したプラスチック成型加工法に起因する光学的特性によるものと考えられる。）

また、使用した光沢感変化試料の樹脂配合比、表面粗さ、色彩と光沢感との関係についても検討を行った。（図3、図4）

さらに、本方式による光沢感制御では、透明樹脂濃度とそれにより与えられる光沢感の関係が次の2次式の形で近似できるため、特定の角度における一定の光沢感の再現情報を算出することが可能になる。

$$\text{光沢感評価値} = 3.8 \cdot C^2 + 2.8C - 1.5$$

ここで、Cは透明性樹脂濃度（ $0 \leq C \leq 1$ ）

（本式の係数は、観測角度 60° の場合）

但し、光沢度が20以下になると光沢感そのものの判別が困難となり、さきの光沢度・光沢感の線形関係や上式の関係からは逸脱する。さらに、こうした加工情報は、プラスチックの種類や加工法が異なると基本的に成立しない。

参考文献

- 1) 狭間ら; 8年色彩学会全国大会予稿、20、(5月16日'96)
(本研究は、新地域技術おこし事業として実施した。)

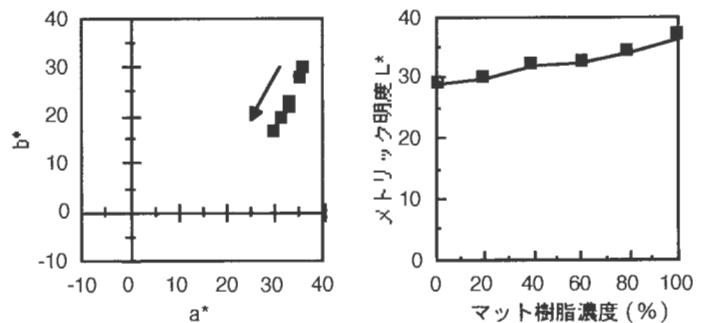


図4 試料の測色値

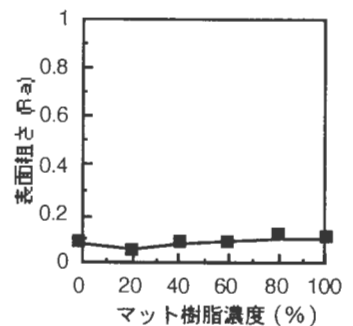


図3 試料の表面粗さ

*指導評価部**京都工芸繊維大学***研究開発部

物体表面の鮮映性評価

大萩成男* 岡本良作** 坂下勝則**

1. はじめに

鮮映性は、光沢現象の1形態として認識されているが、必ずしも光沢度と相関が有るとは言えない。むしろ、実質的な意味で光沢度より具体性があり複合的な質感としての総合判断に近いものと考えられ、特に塗装面の質感評価項目として多くの検討がなされてきた経緯がある¹⁾。

本検討では、特別の装置によらず簡便に鮮映性を評価する目的で、基本的な画像処理を応用したシステムを試作した(図1)。

また、当システムから得られる相対光強度分布から、鮮映性評価のパラメータを導き出す方法について考察した²⁾。

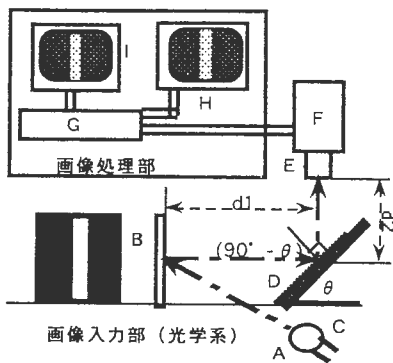


図1 鮮映性評価観測システムの構成

各部の構成

- A: 反射パターン用照明 (ハロゲンランプ×2)
(パターンと同じ水平位置で45°方向に設置)
- B: 反射パターン
- C: 試料設置台 (角度θは5°単位で可変)
(スコダ型アングルプレート)
- D: 試料
- E: Cマウントレンズ
(焦点距離: 50mm, f=1.4)
- F: CCDカメラ (白黒)
(画素数 512×512×8bit)
- G: パーソナルコンピュータ(画像処理ボード)
- H: 入力画像モニタ (リアルタイム)
- I: 処理画像観測用モニタ
- d1: 約200mm
- d2: 約150mm

2. 検討

本方法では、採用したストライプパターン（黒地に白の帯）の反射像が、試料毎に特有の相対光強度分布（プロフィール 図2）をとることに着目し、その水平方向の光強度変化率とパターンのコントラストの定量化を試みた。

前者は、反射画像の際の鮮明さ（歪の無さ）に対応

*指導評価部 **研究開発部

し、後者は反射画像のコントラスト（明るさ・目立ち）を反映したものである。両パラメータを設定するための実データとして調製した漆塗りによる光沢変化試料（5段階）を使用した。

現時点では、さきの水平方向の光強度変化率の最大値 [MaxS] を画像の鮮明性（歪の少なさ）の指標とし（図3における縦軸の最大値）、コントラストについては変化率が最大勾配を取る水平位置から10画素移動した位置における光強度との差 [d] および比 [MaxL/minL] を採用する。また、基準黒ガラスの黒色反射部分の光強度と、試料の反射像の同部分の光強度との差あるいは比から、表面からの拡散反射光を推定する。

3. まとめ

本法を用いることで、目視では明確さを欠いた鮮映性の評価を定量的に区分することが可能になった。こうした手法は質感評価だけでなく、これまで目視判定されていた各

種の検査、例えば金属研磨面、プラスチック金型の光沢制御のためのエンボス、化粧料用光拡散性材料の評価、などへの応用が期待される。技術的な課題は以下の通りである。

- a. 鮮映性の主観評価の実施
- b. 鮮映性評価における色彩の影響
- c. 鮮映性評価における観測角度の影響

参考文献

- 1) 森田; 鉄と鋼 第77年, No. 7, 1075, ('91)
- 2) 大萩ら; 8年色彩学会全国大会予稿, 22(5月16日'96)
(本研究は、新地域技術おこし事業として実施した。)

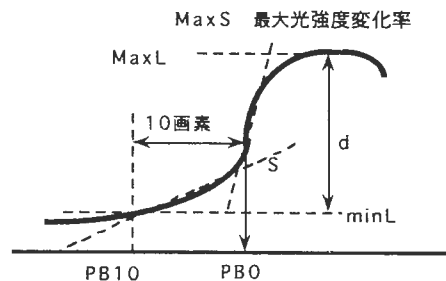


図2 反射光画像のプロフィール

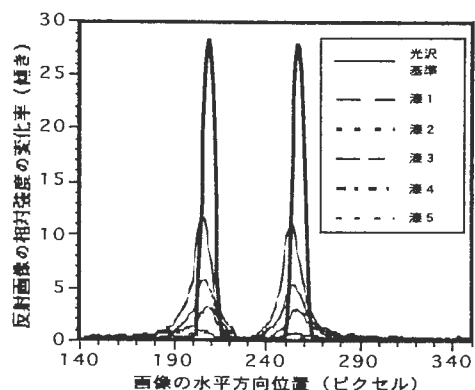


図3 反射光相対強度の変化率

開口部材の機能性付与に関する研究

(和紙の光環境特性について)

播摩重俊* 大萩成男** 梶本武志* 東佐栄子*** 池際博行*** 石原茂久****

1. はじめに

建築物における環境因子に対する開口部材がもつ計画・設計段階における工学的判断(透過・遮断機能)について解明を行うことを目的とし、本報告では障子に使用される紙類材料の基礎的な性能における光環境への影響について検討を試みた。

2. 実験

(1) 試験体: 和紙7種類、洋紙4種類

(2) 人工光源によるモデル光環境測定(図1)

A. 透過工の分光放射計による測定:

外光を完全に遮断した暗室内で、平滑な壁面上に投光された光の円の中心にホウロウ製標準白板を設置し、光源からサンプルを介した透過光を投光した。この光が白板に照射されたときの白板上の光を分光放射計により測定した。

B. 透過光の照度分布測定:

前測定と同様に壁面と光源の配置を行い、光源からサンプルを介した透過光が作り出す壁面上の照度分布を、壁面上に投光された光の中心を0点として水平方向と鉛直方向に測定した。

3. 結果と考察

(1) 紙による減光効果(照度 lx 、輝度 cd/m^2)

標準白板上の光の照度は、サンプル無しのダイレクト光では $2,300lx$ と $540cd/m^2$ であったが、サンプルを介すると $90\sim 280lx$ と $23\sim 73cd/m^2$ に下がった。

(2) 紙による光色の変化(色温度 K 、色度座標 (u, v))

標準白板上の光に色温度と色度座標 (u, v) は、ダイレクト光では $6,059K$ と $(0.2021, 0.4714)$ であったが、サンプルを介すると $5,352\sim 6,102K$ と $(0.2040\sim 0.2709, 0.4681\sim 0.4807)$ になった。

(3) 紙による空間的光拡散効果照度曲線から得られた結果として、サンプル無しのダイレクトな光で有れば投光円中心では $2,050lx$ 、中心から距離 $120cm$ では $201lx$ の照度が、サンプルを介すると投光円中心では $80\sim 2,60lx$ 、中心から距離 $120cm$ では測定不能 $\sim 30lx$ の照度となった。

*造形技術部 **指導評価部 ***和歌山大学
****京都大学木質科学研究所

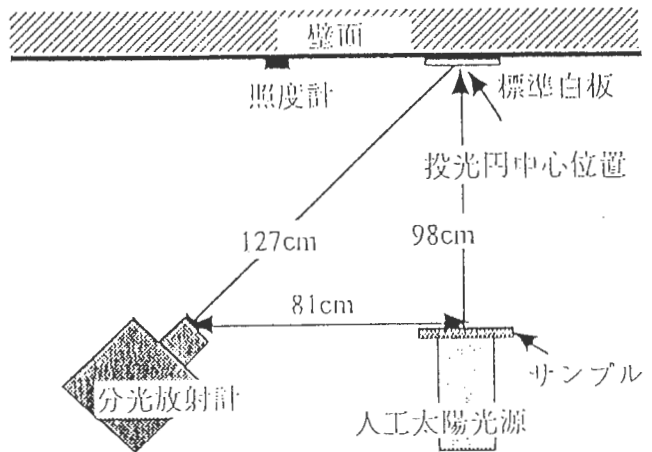


図1 人工光源によるモデル光環境測定

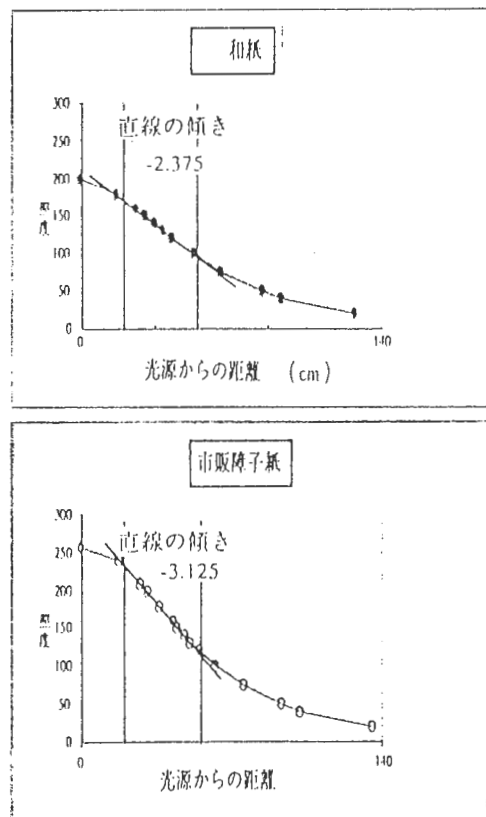


図2 サンプルの光拡散の度合

4. まとめ

(1)(2)の結果から和紙と洋紙、添加物の有無、変退色により光特性に差異が現れた。また、(3)より投光円中心からの距離 $20\sim 60cm$ の照度勾配を解析することによりサンプルの光拡散度が推定できた。

(本研究は試験分析事業として実施した。)

ルータによる切り屑

—ビット周りの切り屑の挙動—

播摩重俊* 北口 功* 岡本良作** 池際博行***

1. はじめに

ルータによる木質材料切削時に発生する切り屑は歯室から排出される時、質量の大きなものはビットの回転運動によって遠心方向に放出され、また、質量の小さな、微小な切り屑はビット周りに生じる空気の流れの影響を受けて拡散するだろうと考えられる。しかし、ルータ加工が高速で行われるため、技術的な問題からこれまで切り屑の挙動を具体的に視覚化した研究は見当たらない。

われわれは、視覚化装置として高速ビデオを採用し、これによって切り屑が映像に捕らえられるか、また、可能な場合にその挙動を把握できるかどうかを検討した。

2. 実験

ルータ加工には庄田鉄工(株)製NCルータ(NC-516U)を用い、これに直径20mmのストレートタイプビットを取り付け、主軸回転数10000rpmで垂直穴あけ加工を行った。被削材には合板、繊維板、パーティクルボードの3種の木質材料を用い、発生する切り屑の違いが映像として記録できるかどうかを検討した。また、微小な切り屑のビット周りの挙動を映像化するため、80メッシュの米ツガ木粉をトレーサとして採用した。

映像撮影記録に用いた装置はナック製ハイスピードビデオシステム(モデルHSV-1000)で、1秒間に1000コマ記録できる性能を持つ。

3. 結果

3種の木質材料のうち繊維板、パーティクルボードと合板とのあいだには、ビデオ撮影された放出される切り屑映像にはっきりとした違いがみられた。前2材料の切削時には追跡可能な切り屑粒子がほとんど撮影されず、ほとんどけむり状であった。(図1および2)米ツガ木粉をトレーサにした撮影実験、および、ビデオコマ送りによって追跡可能であった比較的大きな合板切り屑の挙動を観察した結果から、ビット周りには図3に示すような流れが存在すると推定された。

(本研究は試験分析事業として実施した。)

*造形技術部 **研究開発部 ***和歌山大学

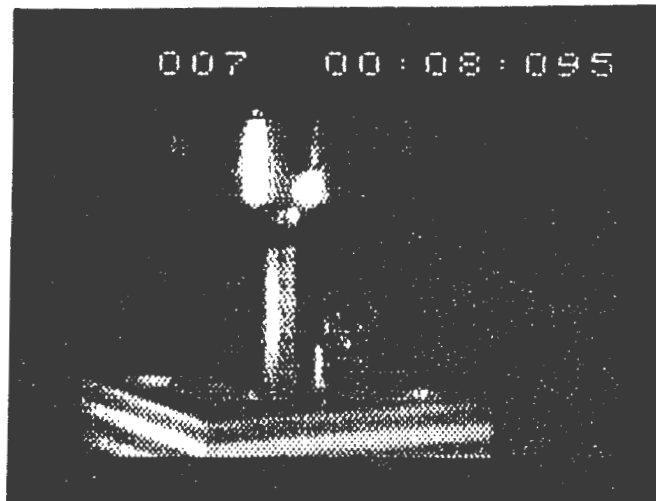


図1 合板切削時発生切り屑

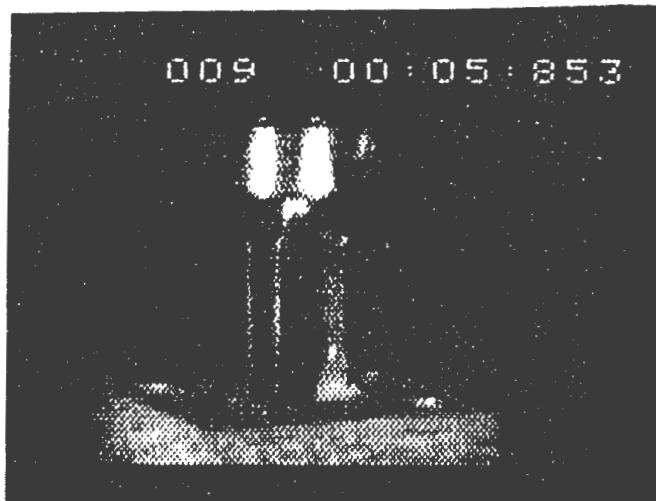


図2 パーティクルボード切削時発生切り屑

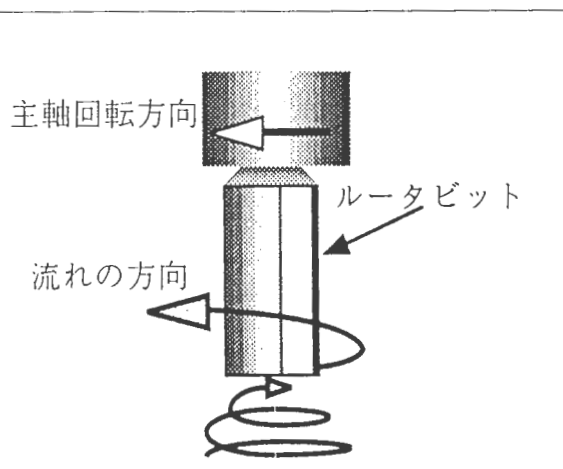


図3 ビット周りの空気の流れ(予測図)

分光測色計制御プログラムの開発

由井 徹*

1. はじめに

インクジェット捺染による色再現の評価を効率的に行うため、パソコンから測色計を制御し、直接データを取り込めるよう、プログラムの開発を行った。

2. 開発の背景

測色データを取り扱う場合、その意味するところを人間が直感的に把握するために、様々な形式のグラフを多用することになる。DeltaGraph は、そのような用途に用いる代表的なグラフ作成プログラムの一つである。

ミノルタ製分光測色計 CM-1000 には、シリアル接続したパソコンから各種制御を行わせる機能がある。

既存の方法は、PC9801 上の BASIC プログラムで、CM-1000 から分光測色値（テキストファイル）を取り込み、MS-DOS 上で動作する個別のプログラムで各種色彩値を算出しなければならない。

こうして処理されたデータ（テキストファイル）を、Macintosh 上で動作する Deltagraph で読み込み、グラフを作成することになるが、各機種ごとのデータ変換・整形など、本来的でない作業に多大の時間と労力を要求される作業となる。

この事態を改善するため、本来の作業の中心となる、Deltagraph と Excel が動作する Macintosh 上から直

接 CM-1000 を制御し、Excel～Deltagraph へとスムーズにデータを受け渡すことを目的として、本プログラムを開発した。

3. プログラムの開発

プログラムの開発には、Smalltalk/V 1.2 を用いた。Smalltalk/V には、シリアルポートを取り扱うクラスが用意されていないが、ユーザー定義によるプリミティブメソッドを、他の言語を用いてコードリソースとして記述することによって付加することが出来る。今回は THINK C 5.0 を用い、シリアルポート経由で CM-1000 と通信するコードリソースを作成し、組み込んだ。

Deltagraph は代表的な表計算プログラムである Microsoft Excel 形式のファイルを直接読み込めるようになっている。制御プログラムは取り込んだ測色データを、Excel のテキスト形式で書き出せるようにした。

このプログラムにより、最終的にグラフを作成する Macintosh 上から、マウス操作による測色、各種色彩データの書き出し、Excel 上でのデータの処理、Deltagraph でのグラフ作成までを、一貫して行うことが可能となった。

ただし、今回のプログラムでは、マンセル値による計算を行うようになっておらず、将来必要であればこの機能もつけ加えたい。

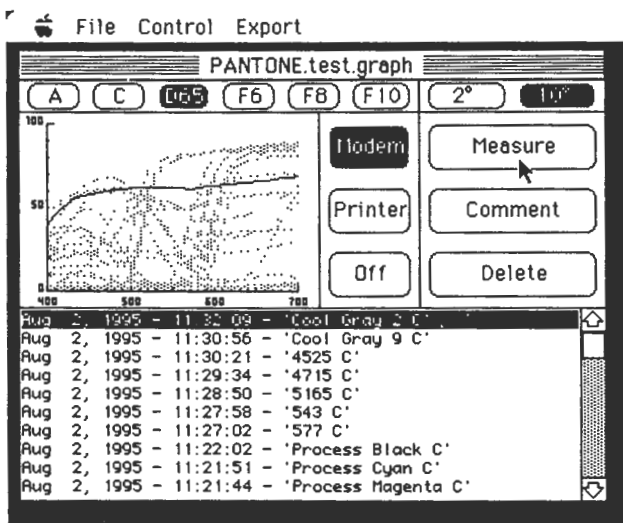


図1：CM-1000制御プログラムのウィンドウ

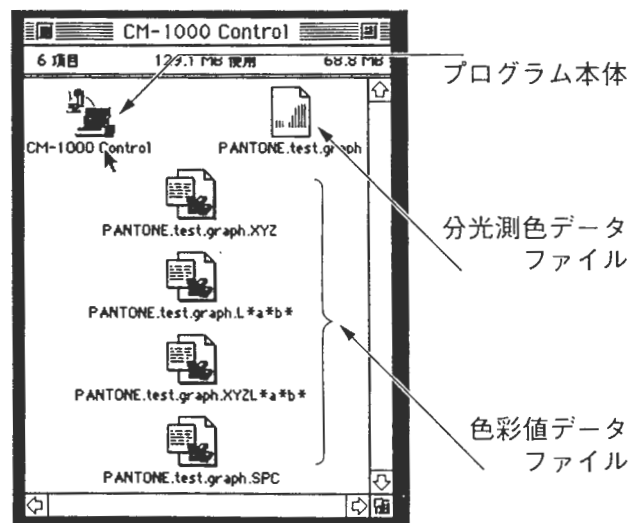


図2：プログラム及び各種ファイル
(本事業はネット集積活性化支援事業として実施した。)

*造形技術部

ティグ溶接時におけるバックシールドガス供給装置の改善

花坂 寿章* 中村 嵩*

1. はじめに

ティグ溶接は、不活性ガス雰囲気中でタングステン電極と母材との間にアークを発生させ、その熱で母材を溶融する。アーク及び溶融池は不活性ガスで保護されていなければ良好な溶接結果は得られない。ティグ溶接に用いる不活性ガスの多くはアルゴンが用いられアルゴンそのものは無毒、無害であるが、換気不良の場所やタンク内などの狭い場所である時間溶接するとアルゴンは空気より比重が重く低い所に滞留するので酸欠を生じ作業者を窒息させるおそれがある。また、裏波が必要な場合のバックシールドガスは、通常溶接中は垂れ流しの状態であるため、何らかの制御方法が必要である。

そこで、圧力センサを用いトーチ用シールドガスのホース内の圧力変化を測定し、電磁弁の開閉により供給を行う簡易型制御装置を試作した。

2. 実験

ティグ溶接装置として、a) 溶接制御器、b) 入力側配線、c) 出力側配線、d) 溶接用トーチ、e) 手元操作箱、f) バックシールド用治具、g) 冷却水循環装置、h) 溶接トーチ用ガス容器（ボンベ）、i) バックシールドガス用ガス容器（ボンベ）、k) 流量計付調整器を用いた。

これらの基本装置を構成し、今回シールドガスの圧力測定、制御出力するために（h）～（a）につながるホースに空気用継手ニップル等を用いて圧力センサを取り付けた。また、バックシールドガス開閉のために（i）～（f）までのホースに空気用継手ニップルにより電磁弁を取付けた。いずれもエアリークがないように取り付けた。電源は、コントロールユニットにより、圧力センサと電磁弁の電源供給を行う。

また今回は、溶接技術検定での薄板の溶接時を想定しておこなう。シールドガス流量は 5 l/min に、バックシールドガスを 2 l/min に設定した。

3. 結果と考察

試験の結果、図 1 のような制御を行う事ができた。

トーチスイッチ off 時、on 時の圧力センサの値

により圧力差が生じていることがわかる。これをもとに、0.15MPa の値を圧力センサの設定値として入力を行った。圧力センサは設定値以上で検出を行う。

また、シールドガス制御回路を利用するためプリフロー、アフタフローにより裏波溶接部の酸化を防ぐことが期待できる。

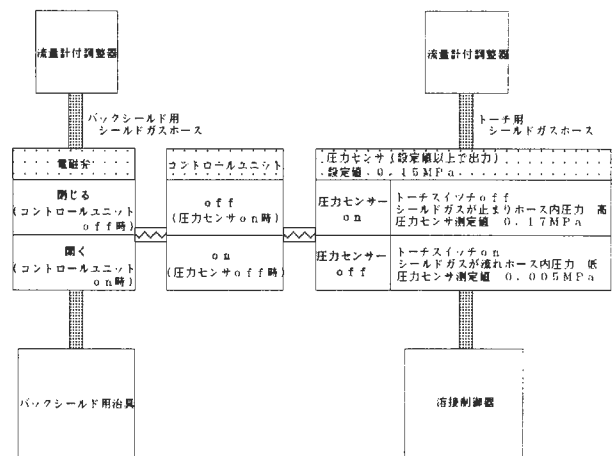


図1 装置の概要

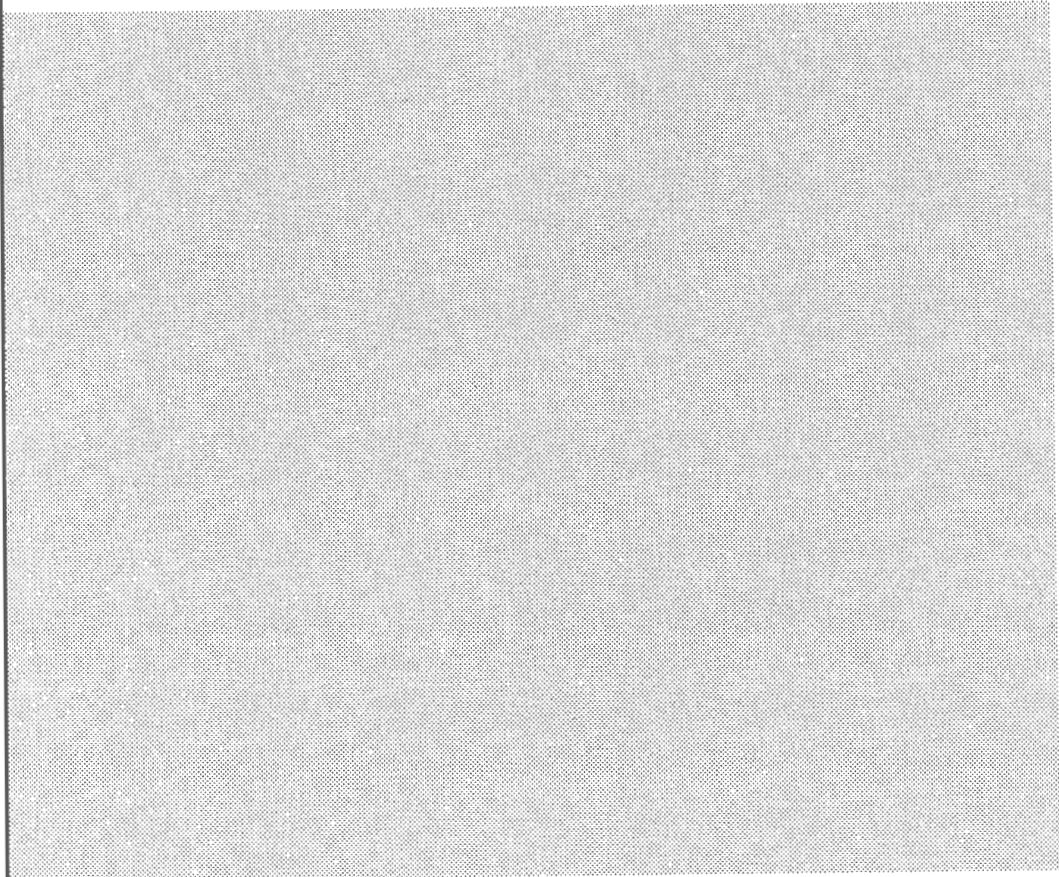
しかし、今回の実験により電磁弁を開いた後、バックシールド用治具にシールドガスが充満する時間が、治具によっては時間がかかりプリフロー内でバックシールドが間に合わない場合があるとおもわれる。このため、治具の容積をできるだけ小さくする必要がある。また、トーチスイッチ on 時バックシールドガスが治具に充満するのを作業者に認識させるような措置を講じなければならない。

また、シールドガスは換気には注意が必要であり、作業環境、経済性ということから考えると、こういった装置の必要性が伺える。

参考文献

- 1) ステンレス協会：ステンレス溶接士のための溶接作業教本 産報出版
- 2) 横尾尚志、三回常夫、渡辺潔：ティグ溶接入門 産報出版
(本研究は研究テーマ創製事業として実施した。)

*指導評価部



外部発表リスト

Encapsulating Property of a p-tert-Butylcalix[6]arene Derivative: Formation of Charge-Transfer Complexes of Alkadienes with Iodine in the Presence of Octopus-Type Calix[6]arene

EISAKU NOMURA, YOSHIO OTSUJI and HISAJI TANIGUCHI

Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 23:53-63, 1995.

Abstract. This paper deals with the ability of p-tert-butylcalix[6]arene derivative 1, which has six 3,6,9-trioxadecyl substituents at the phenolic oxygens, to encapsulate CT complexes of alkadienes with iodine. By adding I_2 to alkadienes in CH_2Cl_2 in the presence of 1, the absorbance at 363 nm, which was ascribed to I_3^- ion, increased in the order: 1,5-hexadiene < 1,9-decadiene < 1,7-octadiene. The reactivity features of CT complexes in the presence of 1 are discussed.

Catalytic Ability of Octopus-type Calixarene in the Formation of Ethers from Phenols and Alkyl Halides or 1-Chloro-4-nitrobenzene

Hisaji Taniguchi, Yoshio Otsuji, and Eisaku Nomura

Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 3563-3567 (1995)

The formation of ethers was catalyzed by 5, 11, 17, 23, 29, 35-hexa-p-tert-butyl-37, 38, 39, 40, 41, 42-hexakis (3,6,9-trioxadecyloxy)calix[6]arene (1). It was found that the calixarene-catalyzed reaction of phenol with benzyl bromide in the presence of KOH in CH_2Cl_2 yields only the O-alkylated product and this reaction proceeds according to Michaelis-Menten type kinetics. The calixarene 1 also catalyzed the reactions of phenols with dichloromethane and 1-chloro-4-nitrobenzene.

Fire Endurance of Surface Densified Wood of Albizzia Falcata Treated with Fire Retardant

Toshimitsu Hata, Takeshi Kajimoto and Shigehisa Ishihara

Wood Research, 84, 1995

Abstract-Bending strength and creep behavior under fire of solid wood, laminated veneer lumber (LVL) and glued-laminated timber of albizzia (Albizzia falcata Backer) coated with fire retardant and hot pressed (surface densified) at several temperatures were evaluated. Chemical used was trimethylolmelamine mixed with phosphoric acid coated at the amount of 100g/m². Results showed that the fire endurance (time to creep rupture) of surface densified albizzia treated with the chemicals was improved, compared to that of untreated ones. Temperature of hot pressing of 160°C resulted in the longest time to creep rupture. Bending strength of woods was not affected when pressed at the temperature below 200°C.

シュードモナス属細菌GA-1による3-ニトロベンゼンスルホン酸の脱スルホン化

中岡 元信、高谷 健、武尾 正弘、前田 嘉道

International Chemical congress of Pacific Basin Societies, Book of Abstracts(1995).

3-ニトロベンゼンスルホン酸(3-NBS)は捺染工程で還元防止剤として多用されるため、多くの染色工場廃水中に含まれてくる。この3-NBSの生分解性を明かにするため、その分解能を有する微生物の検索を試みた。化学工場廃水の流入する活性汚泥より、1種類の3-NBS分解能を有する菌株を単離しGA-1と命名した。この菌株は3-NBSを完全に無機化し、化学量論的に硫酸イオンを生成した。微量の亜硫酸イオンがE11man試薬で検出された。それ故3-NBSは亜硫酸として脱スルホンされ、亜硫酸イオンはその後速やかに硫酸イオンまで酸化されることが明かとなった。

Pressure dependence on the Flory-Huggins interaction parameter of poly(N-isopropylacrylamide) gels

Chikanobu Nakamoto, Tadayoshi Kitada & Eiji Kato

Polymer Gels and Networks 4(1996)17-31

Pressure dependence of the Flory-Huggins interaction parameter for poly(N-isopropylacrylamide)/water gel is obtained by measuring the swelling ratio of the gel in equilibrium under hydrostatic pressure up to about 100 MPa and by employing a mean field theory based on the Flory-type of the Gibbs free energy formula. The interaction parameter strongly depends on the volume fraction of a gel network and also on solvent pressure. In the swollen phase equilibrium of a gel under pressure, both the enthalpy and entropy increase with pressure, the second virial term decreases inversely and the interaction parameter is an increasing function of pressure. It can be seen that hydrostatic compression strengthens the hydrophobic interaction between polymer segments because of a loosening hydrogen-bond structure near the monomer unit.

ホルムアルデヒド架橋ゼラチン膜の形成とその特性評価

前田 拓也、元吉 治雄

高分子論文集(Kobunshi Ronbunshu)、Vol153, No. 2, pp155-157(Feb., 1996)

要旨：ゼラチン乾燥膜をホルムアルデヒド蒸気に暴露することにより架橋して耐久性を付与した生分解性プラスチックを調製し、蒸気との反応時間が膜の物理的特性、化学的特性および生分解性に及ぼす影響を調べた。架橋反応は膜表面から内部へ進行し、反応時間によって水に対する溶解性が変化した。生分解性を反応時間を変えることによってコントロールできる可能性が示唆された。物理特性は、架橋結合形成の影響をほとんど示さなかったが、吸湿により変化することが認められた。

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

日本畜産学会報 Vol. 66, No. 12, 1031-1036(1995)

要旨：ウェットホワイトシェービング屑(WWS)をゼラチン(GE)原料として利用するため、酸浸漬条件が脱アルミニウム効果に及ぼす影響を検討した。また、酸浸漬条件および脱アルミニウム処理屑(DAS)のpHがGE抽出に及ぼす影響も調べた。酸浸漬の要因として、pH、酸の種類、塩添加量を取り上げた。塩を添加しpH2に保つ条件によりWWS中のアルミニウムの99%、pH3では95%以上除去できた。塩無添加では除去率がかなり低下した。酸の種類の影響は明確ではなかった。pH4近傍では除去率が約40%にまで低下した。各条件でのDAS回収率はいずれも90%以上であった。酸浸漬条件がGEの収率と分子量分布に及ぼす影響は小さかった。脱アルミニウム処理後pH3に調整したDASは、60℃と75℃の熱水により全てがGE化した。pH5~9のDASからGE収率は60%前後、pH11では約80%であった。アルカリ側ではpHによるGEの分子量分布の差異は小さいが、酸性側ではpHが低くなると低分子量成分が増加し組成が不均一となった。

An Intelligent Education System: Galileo which supports scientific thinking - Guidance and modeling through verbal indication of situation -

石野 久美子、管井 勝雄、溝口 理一郎

教育システム情報学会誌, Vol.13 NO. 1, 原著論文, pp19-32, APR. 1996

This paper discusses an Intelligent Education System Galileo which facilitates learners' scientific thinking, especially about guidance and modeling through verbal indication of situation.

First, we discuss how to support scientific thinking. For this purpose, we discuss naive knowledge which has been formed by student's daily experiences.

The students who have naive knowledge cannot think about a given situation scientifically because the naive knowledge interferes with understanding situations appropriately. And students' recognition concern for these. Next we present a design of Galileo especially about a display of a scene by language and student models for it.

2) 口頭発表 (36題)

発 表 題 目	発 表 者 名	発 表 会 名 等	年月日	場 所
低温炭化処理木材の開発	池際博行 播摩重俊 梶本武志	第50回日本木材学会	H7. 4. 5	東京都
傾斜機能木質材料の開発 (V)	梶本武志 石原茂久 播摩重俊 畑俊充 月東秀夫	第50回日本木材学会	H7. 4. 5	東京都
傾斜機能木質材料の開発 (VI)	畑俊充 梶本武志 播摩重俊 石原茂久	第50回日本木材学会	H7. 4. 5	東京都
着色物体の物理的構造と色の見え	大萩成男 挟間好彦 西村武	第28回照明学会 全国大会	H7. 4. 6	福井市
省クロムなめし技術について	石原矩武	通産省皮革原料問題等研究会	H7. 5. 11	東京都
ゼラチンを用いた生分解プラスチックの開発-2	元吉治雄 前田拓也	日本皮革技術協会	H7. 5. 12	東京都
和歌山県工業技術センターにおけるインターネット活用事例	井口信和 渡辺健次 内尾文隆	電子情報通信学会オフィスシステム研究会	H7. 5. 26	松山市
色の深みと3属性及び色濃度との関係	大萩成男 挟間好彦 西村武	第26回日本色彩学会全国大会	H7. 5. 27	東京都
ゼラチンを基材とした生分解性プラスチックの開発-PEGとの複合化	前田拓也 元吉治雄	高分子学会	H7. 5. 29 ~31	横浜市
皮革ハンドリング用ロボットハンドの研究	東本暁美 渡辺俊明 古田茂	日本繊維機械学会	H7. 6. 7 ~8	大阪市
ボタン用不飽和ポリエステル樹脂廃物の再利用	久保田静男 伊藤修	第33回日本接着学会	H7. 6. 23	大阪府
科学的思考を支援するIESに関する	石野久美子 管井勝雄 溝口理一郎	教育システム情報学会 第53回研究会	H7. 6. 24	大阪大学
綿及びポリエステル繊維の防汚加工	久保田静男 三浦博之 酒井美明	繊維学会年次大会	H7. 6. 27	東京都
高分子系産業廃棄物に高度利用技術に関する研究 (V) 尿素樹脂廃棄物の利用に関する研究	伊藤修 久保田静男	広域共同研究事業	H7. 7. 7	兵庫県
熱硬化性樹脂廃棄物のリサイクル開発	久保田静男	和歌山県技術推進交流協議会 第1回環境保全技術協議会	H7. 7. 14	和歌山県
アミノホスファゼンによる綿繊維の難燃加工	久保田静男	和歌山テクノフェスティバル '95産学官交流の集い	H7. 7. 17	和歌山市
離散ウェーブレット変換を応用した転がり軸受のはく離発生予知	上野吉史	和歌山テクノフェスティバル '95産学官交流の集い	H7. 7. 17	和歌山市
インターネットによるマルチメディア技術相談	井口信和	和歌山テクノフェスティバル '95産学官交流の集い	H7. 7. 17	和歌山市
カリックスアレーン誘導体の有機物質のとりこみと有機反応における触	野村英作	和歌山テクノフェスティバル '95産学官交流の集い	H7. 7. 17	和歌山市

発 表 題 目	発 表 者 名	発 表 会 名 等	年月日	場 所
TiO ₂ /Pt触媒による油脂の光水素添加反応	久保田静男 今西敏人 傳慶一	化学工学会	H7. 7. 21	宇部市
理解を支援するIES : GalileoN0の概念ネットワークについて	石野久美子 管井勝雄 溝口理一郎	第9回人工知能学会全国大会	H7. 7. 26	学習院大
高周波スパッタ法による太陽電池ZnO薄膜の作製	山口利幸 中村嵩 新山茂利 小畑俊嗣 吉田明	第56回応用物理学会学術講演会	H7. 8. 27	石川県
Creep behavior under fire and fire endurance of japanese cedar	梶本武志 畑俊充 石原茂久 月東秀夫	XX IUFR World C	H7. 8. 8	フィンランド
県内産材を利用した建材化への取り組み	梶本武志 播摩重俊	一日工業技術センター	H7. 9. 22	新宮市
未利用天然物の資源化とその有効利用	谷口久次	一日工業技術センター	H7. 9. 22	新宮市
Characteristic of particles produced in routing of wood based materials	池際博行 播摩重俊 藤井義久 奥村正吾	第12回国際木工加工セミナー	H7. 10. 2	京都市
親水性-疎水性共重合体の合成及び防汚加工剤への応用	久保田静男 三浦博之 綿貫俊夫 酒井美明	繊維学会秋季研究発表会	H7. 10. 25	浜松市
マルチメディア型技術相談における画像情報の有効性	井口信和 内尾文隆	情報処理学会グループウェア研究会	H7. 10. 27	東京都
色の深み評価と三属性の関係	大萩茂男 挟間好彦 西村武	平成7年電気関係学会関西支連合大会	H7. 11. 12	京都市
「和歌山におけるインターネット」	井口信和	Internet Wave'95	H7. 11. 28	神戸市
皮革搬入出口ロボットシステムの開発	古田茂	通産省皮革原料問題等研究会	H8. 1. 26	和歌山市
皮革副産物の用途開発	元吉治雄	通産省皮革原料問題等研究会	H8. 1. 26	和歌山市
不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のリサイクル	久保田静男 伊藤修	テクノ大学 地球への提言	H8. 2. 29	和歌山県
合成染料の嫌気条件下での微生物分解生成物とその分解性	中岡元信	テクノ大学 地球への提言	H8. 2. 29	和歌山県
学習者の物理現象理解とその支援に関する考察	石野久美子 管井勝雄 溝口理一郎	第13回人工知能学会知的教育システム研究会	H8. 3. 24	群馬県
ジフェニルへの位置選択的クロロメチル化反応による4, 4' - (ビスクロロネチル) ジフェニルの合成	谷口久次 野村英作 内田昌宏 名坂紀充 土居篤 川島節男	日本化学会第70年春季年会	H8. 3. 28 31	東京

3) 職員の講師派遣

職 員 名	年月日	催し物名・主催	演 題
井口 信和	H7. 7. 20	日本機械学会中国四国支部 第65会講習会	和歌山県工業技術相談におけるインターネット活用法

4) 工業所有権
(1) 出願

発明（考案）の名称	出願番号	発明者	備考
不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用方法および再利用	特願平7-116111	久保田静男、伊藤 修、宮本博行* *宮惣ケミカ(株)	共同出願
生分解性高分子化合物の製造方法	特願平7-151544	前田育克、山本襄*、林和子* 中山敦好*、川崎典起* *大阪工業技術研究所	共同出願
キナ酸の精製方法	特願平7-154485	谷口久次、野村英作、 谷為正太郎*、中森敏晴* *富士化学工業(株)	共同出願
抗酸化剤、化粧品及び新規フェルラ酸エステル	特願平7-190672	谷口久次、野村英作 築野卓夫*、南晴康* *築野食品工業(株)	共同出願
アミノ樹脂廃棄物の再利用法	特願平7-205566	伊藤 修、久保田静男	県単独
ブロック共重合体オリゴマー、 その製造法及び防汚加工剤	特願平7-335556	久保田静男、三浦博之*、辻本裕* 綿貫俊夫* *敷島紡績(株)	共同出願
N-クロロこはく酸イミドの製造方法	特願平8-11057	谷口久次、野村英作、内田昌宏 名坂紀充*、土居篤*、川島節男* *南海化学工業(株)	共同出願
4, 4' -ビス (クロロメチル) ジフェニルの製造方法	特願平8-13471	谷口久次、野村英作、内田昌宏 名坂紀充*、土居篤*、川島節男* *南海化学工業(株)	共同出願
4, 4' -ビス (ヒドロキシメチル) ジフェニルの製造方法	特願平8-13472	谷口久次、野村英作、内田昌宏 名坂紀充*、土居篤*、川島節男* *南海化学工業(株)	共同出願
硬化不飽和ポリエステル樹脂 廃棄物の再利用法	特願平8-30570	久保田静男、伊藤修、宮本博行* *宮惣ケミカ(株)	共同出願

(2) 公開

発明（考案）の名称	公開番号	発明者	備考
浮き緯糸の抜き上げ装置	特開平7-3574	藪内武、林健太郎、角谷秀昭、播摩重俊 野上茂男* *野上織物(株)	共同出願
p-アセチル- α -メチルスチレン(共)重合体 及びその製造方法	特開平7-25944	久保田静男 山田文一郎* 松永籐尚** 谷津忠男**、熊木潔** *大阪市大 **本州化学(株)	共同出願
排水処理用吸着剤及びその製造方法	特開平7-213896	前田育克、中岡元信、湯川恭啓* *ヤマヒロ(株)	共同出願
ゼラチン樹脂の製造方法	特開平7-310056	前田拓也、元吉治雄	県単独

(3) 取得

発明（考案）の名称	公告番号	発明者	備考
アミノホスファゼン系難燃加工剤	特公平7-789	久保田静男、堀内良雄* *新中村化学工業(株)	共同出願
尿素樹脂-フェノール樹脂系成形材料	特公平7-8937	久保田静男、土井久孝*、江幡秀人* *台和(株)	共同出願

平成 8 年10月25日

平成 8 年10月31日発行

和歌山県工業技術センター研究報告（平成 7 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

T E L (0734) 77 - 1271

F A X (0734) 77 - 2880

皮革分場

和歌山市雄松町 3 丁目45番地

T E L (0734) 23 - 8520

F A X (0734) 26 - 2074

印 刷 所 水 口 孔 版 社

T E L (0734) 23 - 4506



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター