

平成8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

ニット生地の風合い評価に関する研究Ⅱ	1
山本芳也 谷 正博 大萩成男	
熱処理法による木質機能性材料の開発	4
播摩重俊 梶本武志 西尾仁志 池際博行	
ボタン用不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用	7
久保田静男 伊藤修	
尿素樹脂廃棄物の再利用に関する研究(Ⅱ)	10
伊藤修 久保田静男	
溶接による内部応力変化と耐久性能の相関に関する研究	13
永坂博文 花坂寿章	
鉋メッキ下地材のニッケル代替新素材に関する研究	16
田口義章 新山茂利	
フェルラ酸を原料とする抗菌剤の開発	19
谷口久次 野村英作 池本重明	
チタン錯体による非共役ジエンのヒドロボレーションにおける カリックスアレーン誘導体の添加効果	22
野村英作 大辻吉男 谷口久次	
染色工場排水の形態別窒素の挙動と生物学的硝化特性	25
中岡元信 高辻涉 阪井幸宏 内田昌宏	
複合セラミックスの製造及び特性評価に関する研究	27
今西敏人 小畑俊嗣	
プリント基板検査装置における位地決め技術に関する研究	29
前田裕司	
動的QoS機能を実装したビデオツールの開発	32
井口信和 内尾文隆	
染色整理機械等に用いられる耐久性に優れたロールと軸の接合部の研究	35
田村禎男 中村 嵩 坂下勝則 上野吉史 永坂博文 新山茂利 田口義章 小畑俊嗣 今西敏人	
ホルムアルデヒド架橋ゼラチン/キトサン複合膜の特性	37
元吉治雄 前田拓也	
ゼラチン乾燥膜への非水溶性可塑剤の添加-1 メタノール/水混合液によるゼラチンの溶解	40
前田拓也 元吉治雄	

2. ノート

反応染料プリント加工における尿素の作用機構 I	
-尿素を含むプリント用色糊の吸湿性-	43
大萩成男 由良好史 谷 正博	
薬剤処理による木材の難燃化	44
梶本武志 伊藤修	
myo-イノシトール誘導体の合成	45
細田朝夫 谷口久次 内田昌宏	
局部癌患部の組織内加温治療システムの研究開発	46
中本知伸 小畑俊嗣 中村 嵩 中西 豊 乙井崇史 宮井伸亮	
渡辺俊明 東本暁美	
反番印字システム (印字装置) の開発	47
坂下勝則 上野吉史	
機械システムにおける異常信号の検知に関する研究	48
上野吉史 中村 嵩	
皮革製造工程の合理化・省力化に関する研究	
-整列機能を備えたハンドリング・ロボットの開発-	49
古田茂 石原矩武 東本暁美 渡辺俊明	

3. 外部発表リスト	50
------------	----



報 文

ニット生地の風合い評価に関する研究Ⅱ

—平成8年度ニット集積活性化—

山本 芳也* 谷 正博* 大萩 成男*

要 旨

本県で編成された綿糸50%以上を含んだ、編み機ゲージや生地組織、または用途等は考慮せずに染色加工仕上がり済み丸編みニット生地54点について、ニット精通者15名及び一般消費者20名による風合い官能検査を実施した。その後全サンプルをKES-FBシステム¹⁾の引張、剪断、圧縮、曲げ及び表面特性に渡る全項目及びハンドロオメーター²⁾によって各物性値を計測した。官能検査結果と各測定結果データの相関の有無を検証する事を目的とし本研究を実施し、このたびそれらの結果が得られたのでここに報告する。

1 はじめに

「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支援事業—においてはニット精通者15名による官能評価判定結果並びにKES-FB1~KES-FB計測システム¹⁾における生地物性値の測定結果を示した。そこでは「風合的に良いニット生地」は曲げ剛性及び剪断剛性と相関がある、との報告を行った。今回は一般消費者として女子大生ら20名を対象として官能評価を実施した処、ニット精通者との判定の相違点が明らかになった。また、2種類の機器による測定結果の検証を行った。

2 実験

2.1 官能評価

ニット精通者に対して実施した官能評価と全く同じ方法²⁾で女子大生20名を対象として手触りによる官能検査を行った。配点は、「非常に悪い」;-2点、「かなり悪い」;-1点、「普通」;0点、「かなり良い」;1点、「非常に良い」;2点とした。ニット生地サンプルNo.1~No.54のそれぞれに対し女子大生20名とニット精通者15名による判定結果を図1に示す。それぞれを比較してみると、精通者の判定はAve.近辺に分布しているのに対し、女子大生のものはバラツキが大きい。同様に精通者と女子大生の生地風合いに於ける評価判定の偏差傾向差を図2に示す。ヨコ軸には女子大生(アマ)による評価値、タテ軸にはニット精通者(プロ)による評価値をとっており、右肩上がりの帯の外に位置する各点が各々の偏りである。また官能評価判定の後に「判定に当たり、最も大きな基準を一つだけお聞かせ下さい」との質問を設定し、その回答も同時に集計した。図3左部はニット精通者、同図の右部は女子大生に回答結果の集計である。

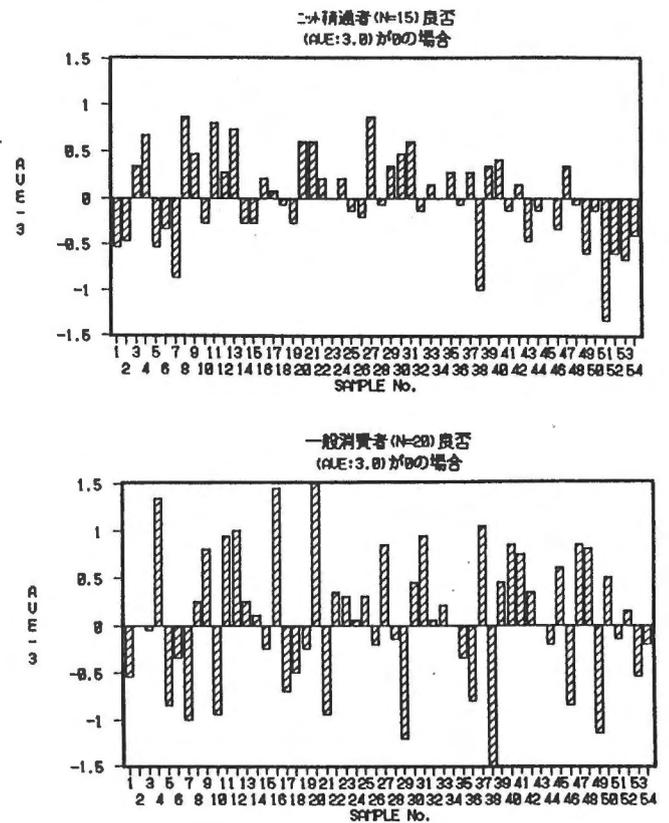


図1 官能判定結果

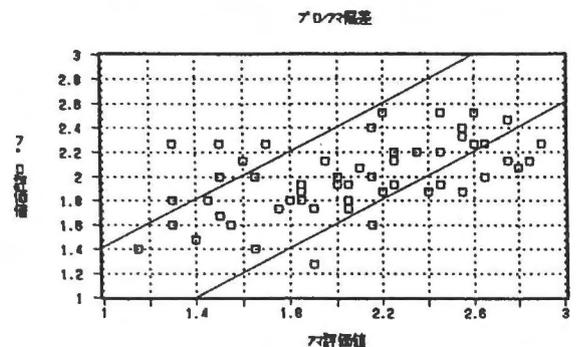


図2 判定結果の偏差傾向

*生活産業部

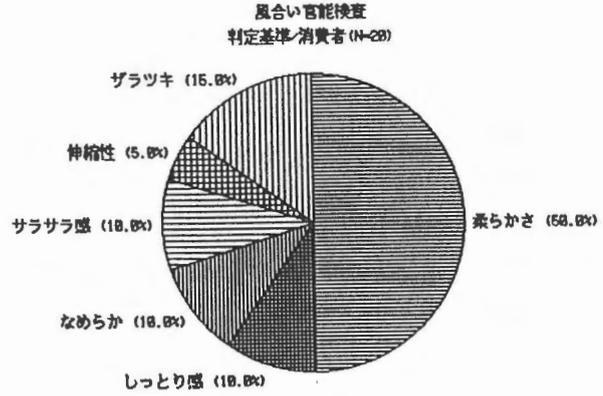
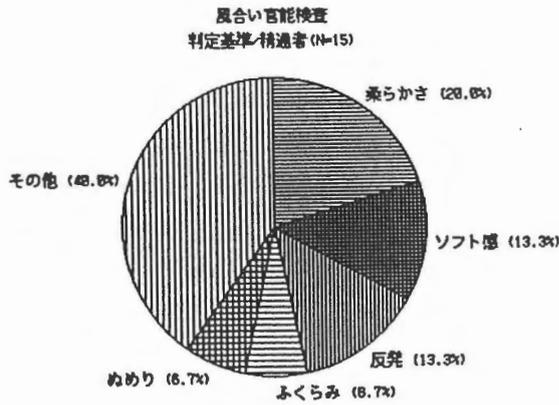


図3 判定上の最も大きな基準

2. 2 KES-FBシステムによる生地特性試験

まず、合計54点の評価用ニット生地を20cm×20cmに裁断した後、タテ方向及びヨコ方向において①引張、②剪断、③曲げ、④圧縮、⑤表面の各試験をニット高感度測定条件下で実施した。また、試験箇所並びに試験条件等による物性値のバラツキを排除するため、各試験項目の各方向に対しそれぞれ3回ずつ試験した。次に20cm×20cm大の各サンプルの厚さ(mm)と質量(mg/cm²)の計測を行った。全サンプルのヨコ方向における各物性値の最大値、最小値、平均値を図4に示した。(使用チャートは WOMEN'S THIN DRESS³⁾ である)

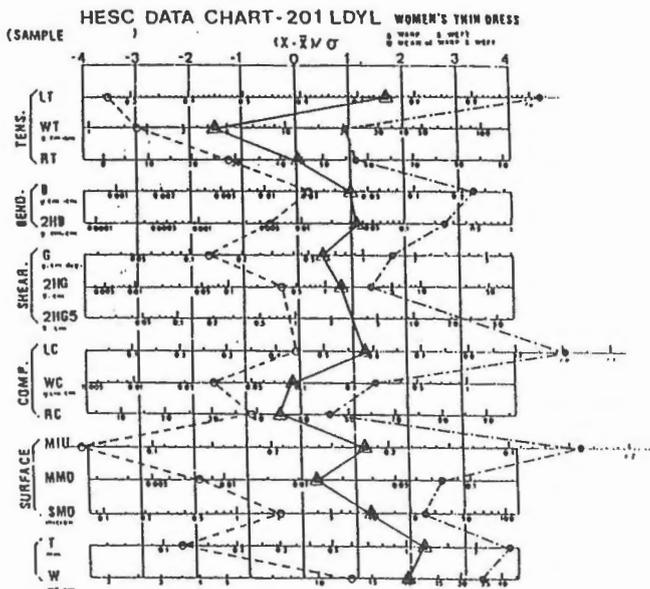


図4 ヨコ方向での各KES-FB物性値

ニット精通者 (P) と女子大生 (A) による官能検査結果を「良い」、「普通」、「悪い」に区分けした生地サンプルをKES-FBシステム計測結果と照合した場合、明らかに傾向が高いと思われるのが下記の3つ

であった。すなわち、①厚さと質量(T/W)を図5に、②曲げと厚さ(B/T)を図6に示した。そして曲げと表面摩擦係数変動⁴⁾ (B/MMD)である。(本報告では図は割愛した。)

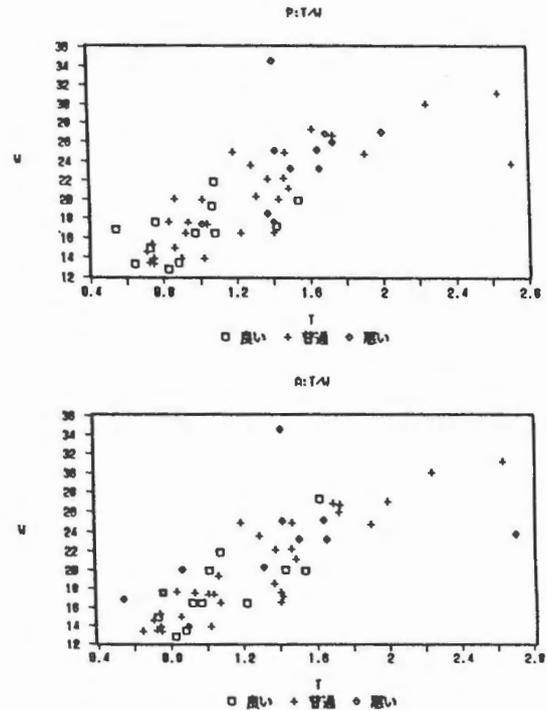


図5 厚さ/Tと質量/W

2. 3 ハンドロオメーターによる生地特性試験

ハンドロオメーター⁶⁾により、①表タテ、②表ヨコ、③裏ヨコ、そして④裏タテの順番で全サンプルの剛軟度を測定した。精通者による判定結果を「良い」、「普通」、「悪い」の3グループに分類し、上記①から④の中での相関を取った場合、ほとんど全てに渡ってある程度の相関が見受けられたが、中でも最も高いのは③裏ヨコに対してであった。図7を参照。

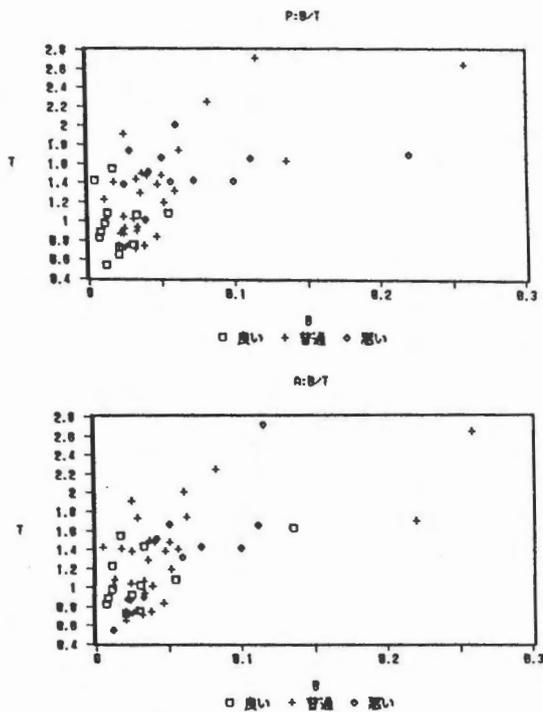


図6 曲げ剛性/Bと厚さ/T

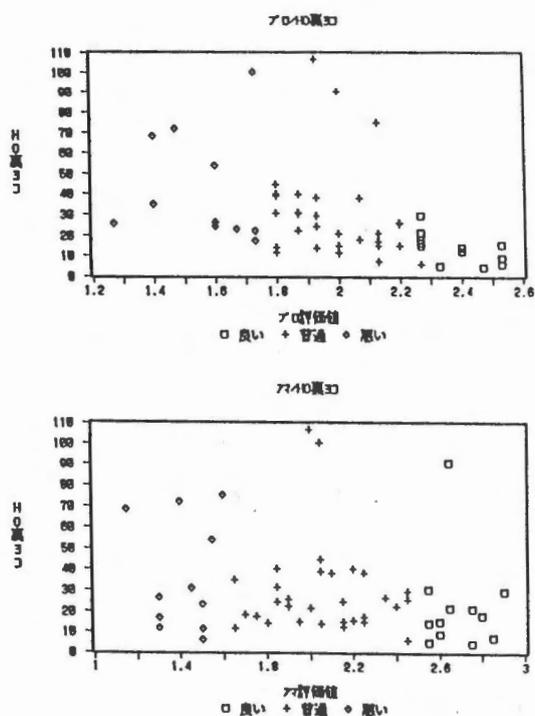


図7 裏ヨコハンドルオメーター値

上部は精通者、下部は女子大生による判定であり、特に「良い」に対する両者のバラツキの違いがうかがえる。

3 結果と考察

以上の実験から、ニット精通者と女子大生（一般消費者）による官能評価判定においては、共通の傾向が見られたが、精通者に比べ女子大生の方が「良い」生

地と「悪い」生地に対する評価が極端であると考えられる。これは、精通者は日頃「生地風合い」を常に意識しながら日常業務を行っており、一般消費者に比べて善し悪しの判定レベルが高度であり、微少な差をも判別できるため、Ave. 付近に多く配点したものと推測される。KES-FBシステムにおける生地物性値と官能評価判定との関連は、「厚さ」、「重さ」、「曲げ」並びに「表面摩擦」に対して顕著であったと思われる。特に「厚さ/重さ」に対する官能による良否と物性値との関連は、精通者では高い相関を示したが、女子大生では相関性が低い値にとどまった。

ハンドロオメーターによる計測結果と官能評価結果に関しては、生地のヨコ方向の物性値において相関が見られた。また裏面のヨコ方向において精通者と女子大生間の差のあることが確認された。

本研究について、当初ニット精通者15名によって判定を実施したが、女子大生については諸般の事情により20名となった事を付記しておく。また、使用したニット生地サンプルは用途や生地組織等を考慮した場合、余りにも多種にわたるため、本研究に於いてはそれらを一切考慮せずに実施した旨も記しておく。

4 まとめ

官能評価試験でニット精通者と一般消費者としての女子大生の判定結果では当初の予想以上の差異が確認できたのは興味ある収穫であった。また、生地風合い的に「良い」と思われる生地と「悪い」と思われる生地の物性値は何に起因しているかを2種類の機器を用いて検証した結果、基本的には①質量が小さく、②厚さが薄く、且つ、③曲げ剛性が小さい生地が風合い的に良いとの結果を得ることができた。換言すると「軽くて薄くそして柔らかい」生地がニット生地として風合い的に優れていると判断する傾向が強いということがわかった。

5 謝辞

今回の研究を遂行するに当たり、貴重なサンプルの御提供を頂いた和歌山県内のニット製造業、並びに染色加工業の皆様、または官能評価判定に御協力を頂いたニット精通者の方々、及び武庫川女子大学の方々のご好意に厚く感謝すると共に御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 川端季雄：繊維機械誌 26 P721(1973)
- 2) 山本芳也：ニット生地の風合い評価に関する研究 平成7年度和歌山県工業技術センター研究報告
- 3) 坂口、丹羽、川端 繊維機械学会誌 Vol. 39, No3 (1986) T38
- 4) 川端 季雄 繊維工学 Vol. 28, No. 9(1975) P505

熱処理法による木質機能性材料の開発

(未利用資源活用事業)

播摩重俊* 梶本武志* 西尾仁志** 池際博行**

要旨

木材に熱処理を行うために砂浴式回転電気炉を試作し、温度による経時的変化及び木材の変化を観察した。砂浴法での回転の有無において回転の効果は熱媒体の形状及び木材の変化に現れた。

1 緒言

近年、自然環境保護の立場から森林資源の有効利用が真剣に考えられるようになり、かつては石油に押され燃料としての利用の分野からも除外されていた木炭が、再び注目されるようになった。具体的には間伐材や建築廃材などの炭化による有効利用である。木炭は単に燃料としての利用ばかりでなく、土壤改質材や水質浄化材といった新たな用途を目指した素材としても注目されている。

木材の炭化法については、炭焼き窯（堆積炭化法）による方法が一般的である。簡易窯なども市販されるようになり窯の製作に必要な技能を有していなくても製炭は容易になったが、温度管理などは基本的には人間の勘（経験）に依存するところが大きく、生産方法は工業的とは言い難い。オガ屑や廃材等を利用して工業的に生産される木炭（粉炭）は総じてレトルト法、ロータリーキルン法によっている。その問題点は温度制御と連続製造手法にあり、製炭炉の改良にあたってはこれらの点が考慮されている。一方、実験室的には電気炉を用いることで温度制御が可能であるが、炭化には真空炉あるいは不活性ガスを充填できる炉が不可欠であり、連続的な製炭には向かないと言う点で実用的とはいえない。

本研究では、将来工業的生産の可能性を有する新たな熱処理法（砂浴法）を用いて比較的低温度域での熱処理法を検討し、薬剤処理における熱処理との関係を検討した。

2 実験

2.1 木材の炭化方法

木材を熱処理するためには、酸素の供給を断たなければならぬ。それには、真空容器を用いる方法、または不活性ガスを満たした容器中で熱処理させる方法が考えられるが、これらは特別な設備が必要である。そこで新たな熱処理方法として「砂浴法」を考案した。

「砂浴法」とは、耐熱性無機微粒子（砂）媒体中で木材を熱処理する方法である。無機媒体を詰めた容器中に処理する試料を投入することで酸素との接触を断ち、この容器を温度制御可能な電気炉により加熱するという方法である。

さらに、無機媒体を詰めた容器の中央部と容器内壁部における温度差を減少させるために容器自体を回転させる回転式電気炉を考案した。無機質媒体としては粒径が均一なガラスビーズを使用した。

回転式電気炉の構造は以下の通りである。

内径4インチ鉄製ガス管(A)にガラスビーズを投入し密閉する。ガス管(A)を内径6インチ鉄製ガス管(B)に挿入する（共に長さ500mm）。ガス管(B)は、4枚のバンドヒーターを巻き、短絡ユニットと接続することにより温度制御可能である。また保温のためガス管(B)の外部は、石膏で覆ってある。ガス管(A)は、変速操作可能なモーターと連結させ回転が可能である。（図1）

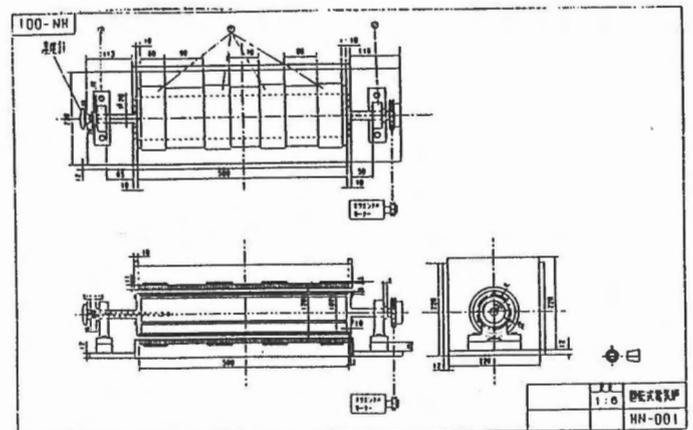


図1 回転式電気炉

熱処理の過程で生じる水蒸気は、ガス管(A)の蓋に微小の穴をあけることにより外部へ放出した。

2.2 回転式電気炉の温度測定

無機質媒体のガラスビーズとしては直径0.5mm、1.0mm、2.0mmの3種類を用いた。加熱温度は150℃、200℃、250℃の3通りで、回転有りと回転なしの場合について

*材料技術部 **和歌山大学教育学部

合について計18通りの実験条件で測定を行った。

測定は開始から30分までは5分毎に、30分以降は10分毎に、温度が上昇しなくなるまで行った。加熱温度は、ガス管(B)外側中心部に取り付けられた熱電対から電子温度調節器により表示された温度(TOH)を読みとった。ガラスビーズ内の温度は、熱電対をガス管(A)の中央に挿入し、温度(TOG)を読み取った(図2)。ただし、回転有りの場合は、測定時2分前に回転を止め同じ要領で行った。なお、ガラスビーズの容積は2.7リットル、回転速度は30回/分である。

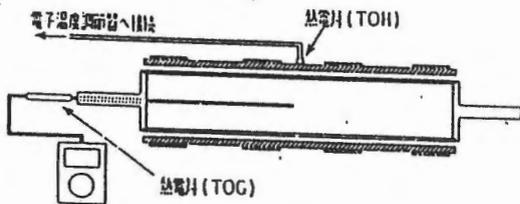


図2 温度測定

2.3 木材の熱処理

試料として40×40×400mmのスギを使用し、表1に示す計10通りの条件で熱処理を行った。熱処理時間はTOGが最高温度に達してからの時間である。

表1 熱処理条件

試料No	設定温度	ガラスビーズ	回転	熱処理時間
No1	250℃	0.5mm	なし	1時間
No2	250℃	0.5mm	あり	1時間
No3	250℃	1.0mm	なし	1時間
No4	250℃	1.0mm	あり	1時間
No5	250℃	2.0mm	なし	1時間
No6	250℃	2.0mm	あり	1時間
No7	250℃	0.5mm	あり	2時間
No8	250℃	2.0mm	あり	2時間
No9	250℃	0.5mm	あり	4時間
No10	250℃	2.0mm	あり	4時間

①試料をガス管(A)に挿入し、ガラスビーズを試料が没するように投入する。

②表1の条件で熱処理を行う。

③電源を切り自然冷却させ、試料を取り出す。

この10個の試料について、回転式電気炉により試料の熱処理前後の材質変化を観察した。また、試料中心部への熱の伝わり方を調べるために図3のように試料を切断し、その木口面の観察を行った。

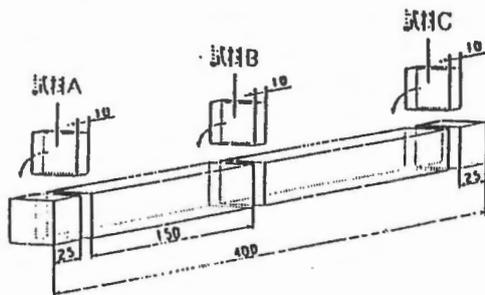
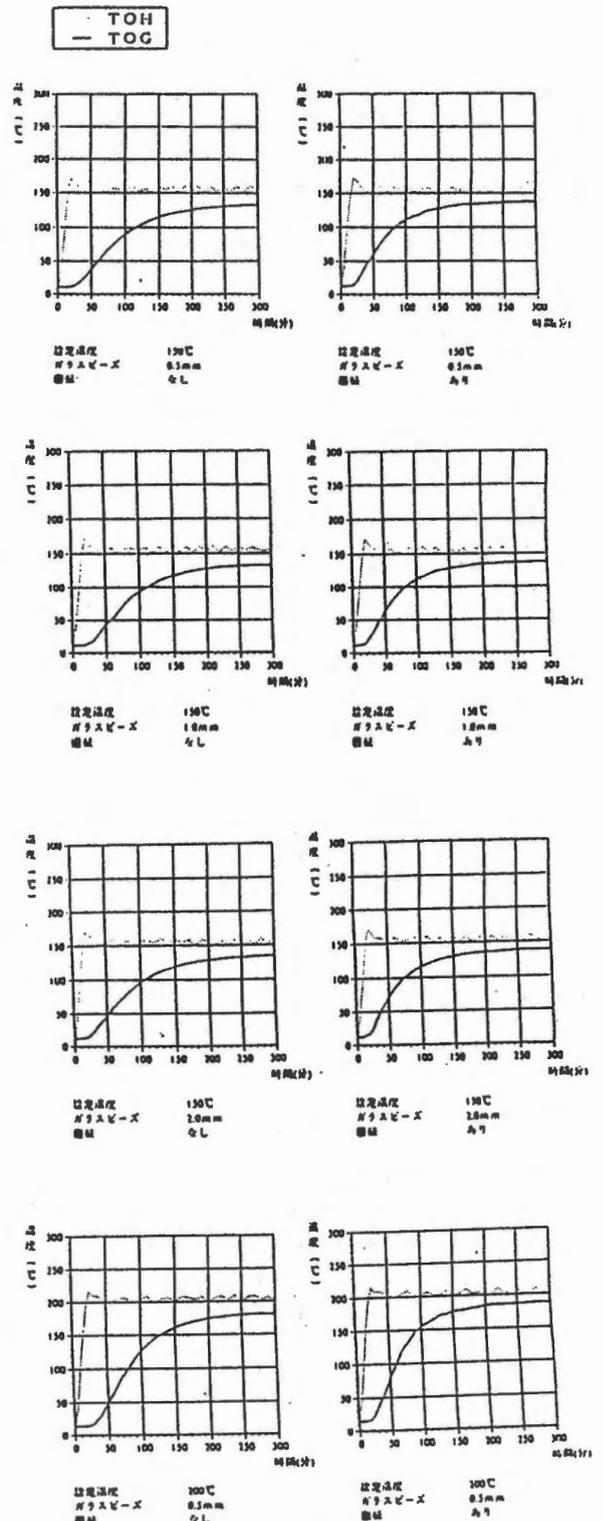


図3 試験片寸法

試料のスギ材の含水率は芯材部で21.63%、辺材部で19.79%、比重は芯材部で0.45、辺材部で0.44であった。

3 結果と考察

回転式電気炉内の温度測定は1条件につき2~3回行った。設定温度、回転有無、ガラスビーズ径など18種の実験条件について回転式電気炉内の温度変化を図4に示す。



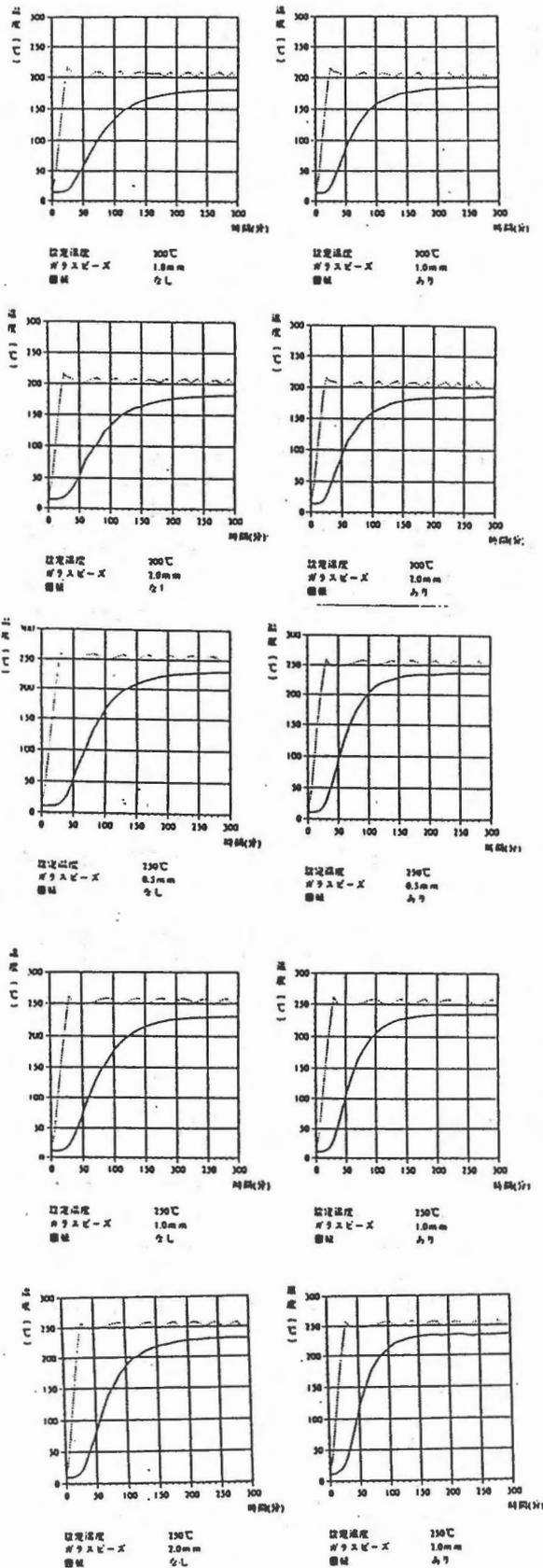


図4 回転式電気炉内の温度変化

回転式電気炉内の温度は回転有りの場合が回転無しの場合より常に高くなっている。また、設定温度に対し回転式電気炉内の最高到達温度(熱伝導率)は、回転有りの場合約91.9~94.8%、回転無しの場合約88.8~92.5%と回転により最高温度も2~3%高くなった。これによって、回転の効果が確認できた。ガラスビーズの粒子の大小による最高到達温度の差はほとんど見られなかった。しかし、10分毎の温度上昇(温度勾配)は開始から60~70分まではガラスビーズ粒子が大きい方が温度上昇は速く、その後約100分間はガラスビーズ粒子が小さい方が温度上昇が速くなった。また、回転の有無による温度勾配も時間的には多少ずれを生じるがほぼ同様な傾向が表れた。

回転式電気炉で熱処理した試料は、同じ条件で熱処理を行っても、ガラスビーズ粒子を小さくした方が試料表面はより黒くなった。また、回転有無についても同様に回転有りの場合の方が試料表面はより黒くなった。原因として、間接的に熱せられ高温になったガラスビーズと試料との接点がガラスビーズ粒子が小さくなるほど増すことが考えられる。また、回転有りの場合、回転無しの場合より電気炉内の温度が高いため、表面が黒くとも考えられる。また、熱処理の際に回転を施した試料にはガラスビーズがめり込んだ跡(傷)が確認できた。加熱時間が長くなるとさらにはっきりと確認できた。これは加熱により表面が柔らかくなった試料が、ガス管(A)の両蓋を締め付けるため貫通させたネジ棒、もしくは、ガス管(A)の内壁にガラスビーズを挟んで衝突していることが原因と考えられる。切断した木口面を観察すると試料の内部まで十分に熱処理されていることが確認できた。

4 結言

今回試作した回転式電気炉を使用することにより木材の低温域での熱処理が可能であることが明らかになった。しかし、熱処理の表面観察からは、回転による利点は十分には活かされているとは言い難い。また、今回試作の段階であり、密閉した電気炉内で熱処理を行っていないため、室温と接したガス管(A)の両端部(両蓋部)は中心より温度は低くなった。今後、実用化を目指すためには、回転式電気炉の改良が必要である。

ボタン用不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用

久保田 静男* 伊藤 修*

要 旨

ボタン用不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の再利用について研究した。粉碎しフィラーとして新しい樹脂に混入するマテリアルリサイクルとグリコール分解し、分解物を精製せずにそのままグリコール源として用い、二塩基酸（無水マレイン酸、無水フタル酸）と反応させて、不飽和ポリエステルを再合成するケミカルリサイクルについて検討した。マテリアルリサイクルでは廃棄樹脂量が増加するにつれて曲げ強度は減少した。しかし廃棄樹脂粉末にスチレンをグラフト共重合すると、強度低下は軽減できた。またケミカルリサイクルでは、得られた再合成不飽和ポリエステルにスチレンを加え注型成形により再生樹脂を得た。この方法により市販樹脂と同等の曲げ強度の再生樹脂が得られた。

1 緒 言

不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとしたガラス繊維強化プラスチック（FRP）廃棄物については、微粉碎しフィラーとして再利用するマテリアルリサイクル¹⁾、水蒸気雰囲気下、500℃の高温での熱分解によるケミカルリサイクル^{2, 3)}が研究されている。またブタノン/水系、260℃での加水分解が研究され、エポキシ樹脂へのケミカルリサイクルが報告されている⁴⁾。

田辺市はボタンの産地であり、不飽和ポリエステル樹脂製ボタンを多量に製造している。県下で不飽和ポリエステル樹脂は約千トン/年使用され、打ち抜き屑、削り屑として約500トン/年の産業廃棄物が排出され、現在、埋立、焼却処理しているが、最近埋立地の確保が困難になり、焼却では煙、悪臭の問題があるため、この廃棄物対策が急がれている。

本研究では、ボタン用不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を粉碎してフィラーとするマテリアルリサイクル、及びグリコール分解によるケミカルリサイクルについて検討した。

2 実 験

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物はワイシャツ用ボタン打ち抜き屑を用いた。(株)みやこ物産製DM-6粉碎機を用いて粉碎し、目の開き300 μ mのふるいでふるって用いた。不飽和ポリエステル樹脂は大日本インキ化学工業(株)のポリライトBS210M、スチレンを30~40%含有した樹脂を用いた。

開始剤はメチルエチルケトンパーオキシド(MEKPO) - ナフテン酸コバルトを用いた。成形は25℃、2時間、後硬化70℃、2時間の条件で、注型法により行った。曲げ試験には島津サーボバルサーを用いた。

グリコリスはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールで行い、触媒としてナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、水酸化ナトリウム、メタンスルホン酸、酢酸亜鉛等を用いた。分解率は不溶残存樹脂量を測定し、求めた。

常圧での分解はガラス製フラスコで行い、圧力下での分解は耐圧硝子工業(株)製ポータブルリアクターTVS-N2型を用いた。

分解物の分子量はウォーターズGPC150CVを用い、THF溶媒、40℃で、カラムはウルトラスタイラジェルLinear、10⁴A、500A、スタンダードは分子量580~21,900のポリスチレン5点を用いて、測定した。

3 結果と考察

不飽和ポリエステル樹脂ボタン打ち抜き屑を粉碎し、ふるいで分け、目の開き300 μ mを通る粉末をフィラーとして、新しい不飽和ポリエステル樹脂に混入した。新しい不飽和ポリエステル樹脂100部に対して、樹脂廃棄物粉末を20、60、80部入れ、開始剤MEKPO1部、ナフテン酸コバルト1部を加え、25℃、2時間、後硬化70℃、2時間で注型成形した。再生樹脂の曲げ強度を表1に示す。また電子線により粒子表面を照射した後、スチレンをグラフト共重合し、表面処理した場合の結果も示す。

*材料技術部

表 1 再生樹脂の曲げ試験結果^{*)}

廃棄樹脂 (部)	曲げ強度 (MPa)	たわみ (mm)	弾性率 (GPa)
0	92.1	4.48	3.68
20	73.9	3.46	3.87
40 ^{b)}	70.4(58.1) ^{a)}	1.03	6.48
60	48.2	2.33	3.53
80	37.9	1.95	3.49

- a) 不飽和ポリエステル 100部、MEKPO 1部
ナフテン酸コバルト 1部、プレキユア 25℃x2時間
後キュア 70℃x2時間
- b) 電子線 3Mrad、2回照射後、スチレングラフト重合
60℃x5時間、グラフトパーセント 3.25%
- c) グラフト重合無しの値(図 1からの推定値)

表 1 に示すように、廃棄樹脂粉末の量が増えるに従って曲げ強度が減少し、たわみが少なくなった。スチレンのグラフト共重合による表面処理は曲げ強度の減少を軽減した。表 1 中の () 内の曲げ強度の値は後に示す図 1 より求めた値であり、スチレンをグラフト共重合していない場合の曲げ強度を示している。

図 1 は、混入した廃棄樹脂量(重量%) に対して再生樹脂の曲げ強度をプロットした。x印はスチレンをグラフト共重合して表面処理した場合の結果を示す。

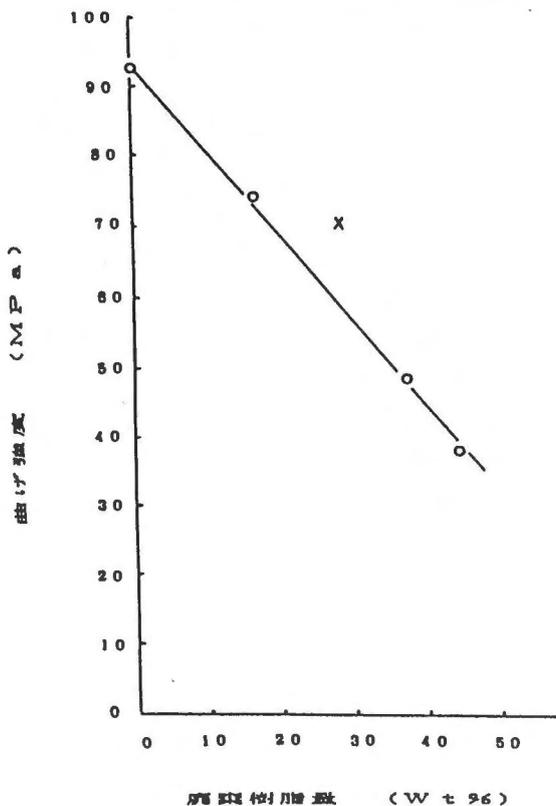


図 1 再生樹脂の曲げ強度

図 1 より、廃棄樹脂量が増えるにつれて、直線的に曲げ強度は減少する。このことは曲げ強度は新しい不飽和ポリエステル樹脂にのみ依存していることを示している。スチレングラフト共重合による表面処理により、強度低下が軽減された。

不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の種々触媒を用いたエチレングリコールによるグリコール分解の結果を表 2、3 に示す。

表 2 より、EtONa を触媒に用いて、エチレングリコール中、180℃x5時間+200℃x8時間処理すると、54.4%分解した。分解物の数平均分子量(Mn)=138であった。メタンスルホン酸では33.2%分解した。分解物のMnのピークは3つ表れた。酸触媒でのグリコール分解はアルカリ触媒より遅いと思われる。MeONa触媒、DMFを溶媒に用いて、150℃x5時間処理し、DMFを留去して後、200℃x8時間処理すると48.9%分解した。EtONa触媒、THF溶媒を用いて、70℃で13時間処理したが、2.3%しか分解しなかった。DMF、THFを溶媒に用いたのは、不飽和ポリエステル樹脂が膨潤するためであるが、分解速度にはあまり影響しないと思われる。従って、エチレングリコールによるグリコール分解には200℃近い温度が必要である。水酸化ナトリウム、酢酸亜鉛触媒でもグリコール分解した。

表 3 より、エチレングリコールによるグリコール分解において、処理温度が高くなるにつれて、分解速度は大きくなった。またMgO触媒等によっても分解した。分解物の分子量は温度が高いほど小さくなった。

プロピレングリコールによるグリコール分解の結果を表 4 に示す。プロピレングリコールでは、エチレングリコールより、グリコール分解速度は小さいと思われる。

エチレングリコール中、NaOH触媒、200℃で合計51時間処理すると54.0%分解した。そしてこの未分解残存樹脂をジエチレングリコール中、245℃で8.5時間処理すると、98.2%分解し、エステル部分のみならずスチレン架橋部分も分解することが解った。そして分解物を精製せずにグリコール成分として無水マレイン酸、無水フタル酸と反応させ、Mn=1,508(市販品Mn=1,646)の再生不飽和ポリエステルを得た。これにスチレン40%を加え注型成形により曲げ強度132.2MPa(市販品92.1MPa)の再生樹脂を得た。

4 まとめ

①不飽和ポリエステル樹脂廃棄物を粉砕し、フィルターとして新しい不飽和ポリエステル樹脂に混入して、再利用した場合、廃棄樹脂の増加につれて、曲げ強度

表2 不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のエチレングリコールによるグリコリシス^{a)}

触媒 (g)	廃棄物 (g)	エチレングリコール (g)	溶媒 (ml)	分解率 (%)	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
EtONa, 2	10	100	—	54.4	138	1.05
CH ₃ SO ₃ H, 2	10	100	—	33.2	288 153 106	1.08 1.01 1.01
					186	1.16
MeONa, 2 ^{b)}	20	40	DMF, 50	48.9		
EtONa, 1 ^{c)}	10	20	THF, 100	2.3	235 117	1.02 1.02
					195	1.10
NaOH, 2 ^{d)}	10	40	—	57.6		
酢酸亜鉛, 0.5 ^{e)}	10	40	—	41.3		

- a) 180°Cx5hrs+200°Cx8hrs
 b) 150°Cx5hrs+200°Cx8hrs
 c) 70°Cx13hrs
 d) 200°Cx9hrs
 e) 200°Cx7hrs

表3 不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のエチレングリコールによるグリコリシス^{a)}

触媒 (g)	廃棄物 (g)	エチレングリコール (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (hrs)	分解率 (%)	分解速度 (%/hr)	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
NaOH, 0.2	2	20	250	5	61.6	12.32	469 229 141	1.24 1.01 1.03
							182	1.39
NaOH, 0.2	2	20	270	2	64.1	32.05		
NaOH, 0.2	2	20	280	2	84.6	42.30	156	1.06
MgO, 0.2	2	20	250	5	57.7	11.54		
CaO, 0.2	2	20	250	5	55.4	11.08		
BaO, 0.2	2	20	250	5	55.2	11.03		
酢酸亜鉛, 0.2	2	20	250	5	52.0	10.39		

- a) 耐圧硝子工業 (株) 型ポータブルリアクターTVS-N2 (キャップボルト方式) 200ml
 メタルパッキング、max 200kg/cm²、max 300°C

表4 不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のプロピレングリコールによるグリコリシス^{a)}

触媒 (g)	廃棄物 (g)	プロピレングリコール (g)	分解率 (%)	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
EtONa, 2	20	40	23.2		
MeONa, 2 ^{b)}	10	40	23.0	293	1.03

- a) 190°Cx10hrs
 b) 190°Cx9hrs

が低下した。再生樹脂の曲げ強度は新しい樹脂にのみ依存した。しかし廃棄樹脂粉末表面にスチレンをグラフト共重合すると強度低下は軽減できた。

②不飽和ポリエステル樹脂はエチレングリコール等により、塩基性触媒を用い、230°C以上の温度で処理すると、エステル部分のみならずスチレン架橋部分(スチレン-フマレート共重合体)も分解した。この分解物を精製せずにグリコール成分として用いて、不飽和ポリエステルを合成して、再利用できることが解った。

参考文献

- 1) 福田宜弘、科学と工業、**68**(2)、60(1994)
- 2) 小林良生、ibid.、**66**(10)、452(1992)
- 3) 浜田和秀、細川純、西山昌史、高分子論文集、**49**(8)、655(1992)
- 4) G. Tesoro, Y. Wu, Adv. Polym. Technol., **12**(2), 185(1993)

付記：本研究は国庫補助事業広域共同研究(平成6年度~8年度)および宮惣ケミカル(株)との産官共同研究事業(県単独)において行った。

尿素樹脂廃棄物の再利用に関する研究 (II)

伊藤 修* 久保田 静男*

要 旨

尿素樹脂廃棄物をホルマリンで前処理した初期縮合物のラマンスペクトルを測定した結果、廃棄樹脂にメチロール基が付与されていることがわかった。これを圧縮成形して得られた再生尿素樹脂の曲げ強度は、バージン樹脂とほぼ同等の曲げ強度があり、単純ブレンドで得られたものより優れていた。これは、廃棄樹脂のメチロール基がバージン樹脂と反応し、界面の強度が強くなったためと思われる。次に、実用化を目指して、実際の廃棄樹脂にこの方法を適用し、漆器素地の成形を試みた結果、廃棄樹脂30部含まれても、素地の成形ができることがわかった。

1 緒言

和歌山県において、尿素樹脂は海南地方では漆器素地の原料、御坊地方では漆器素地・マージャンパイ・真珠玉の原料、田辺地方ではボタン材料の原料として使用され、毎年400トンがバリ、不良品として排出されている。そして、これら廃棄物の再利用技術の開発が強く望まれていることから、尿素樹脂廃棄物の再資源化について研究を行った。一般に、尿素樹脂のような熱硬化性樹脂は3次元網目構造をしているため、溶媒に溶けず、加熱しても熔融しない。したがって、熱可塑性樹脂のように再び熔融して成形物を得ることができず、現在では一部が充填剤として利用されているにすぎない。すでに筆者らは、尿素樹脂廃棄物をホルマリンで前処理して得られた樹脂の曲げ強度は、バージン樹脂と同等であることを報告した^{1, 2, 3)}。今回、これらの理由について検討を加え、さらに応用例として、実際の廃棄樹脂にこの方法を適用し、漆器素地の成形を試みた。

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。まず、500mlの三口フラスコに尿素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・乾燥し、粒子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300 μ m以下の粉末状としたものを圧縮成形(成形条件: 140℃、10分、150kgf/cm²)

* 材料技術部

し、尿素樹脂を得た。この樹脂を粉碎し、300 μ m以下の粉末状にしたものを廃棄樹脂とした。次に廃棄樹脂36g(尿素に対して30部)を37%ホルマリン(225cc)で50℃、1時間加熱した後、尿素(120g)を加え50℃、1時間反応し、減圧下で濃縮・乾燥して粉末状初期縮合物を得た(D法)。この方法と比較のために、廃棄樹脂と粉末状初期縮合物を混合した系も試みた(C法)。これら粉末を圧縮成形して成形物を得、評価を行った。また初期縮合物のラマンスペクトルは、パーキンエルマー社製System2000FT-ラマンで測定した。SEM観察は日本電子製低真空SEMで行った。

3 結果及び考察

前回の報告³⁾では、尿素樹脂をD法で再合成し再成形すると、バージン樹脂とほぼ同等の曲げ強度があり(廃棄物30部で曲げ強度はバージン樹脂に対して93%)、C法で得られた樹脂(廃棄物30部で曲げ強度はバージン樹脂に対して83%)に比べて、この方法の優位性を示した。今回、この理由を探るため、各種組成物についてラマンスペクトルを測定した。図1に初期縮合物、60部廃棄樹脂の含まれた初期縮合物(60C)、および廃棄樹脂のラマンスペクトルを示す。Hillらは尿素樹脂のラマンスペクトルについて、尿素樹脂の反応性を示すメチロール基のピークが1456cm⁻¹に、メチレン基のピークが1440cm⁻¹に存在すると報告している⁴⁾。今回の測定結果では初期縮合物のラマンスペクトルでは、メチロール基のピークである1456cm⁻¹のほうが1440cm⁻¹より強度が大きいことがわかる。初期縮合物に廃棄樹脂を添加していくと1456cm⁻¹のピークはほと

ど消滅している。

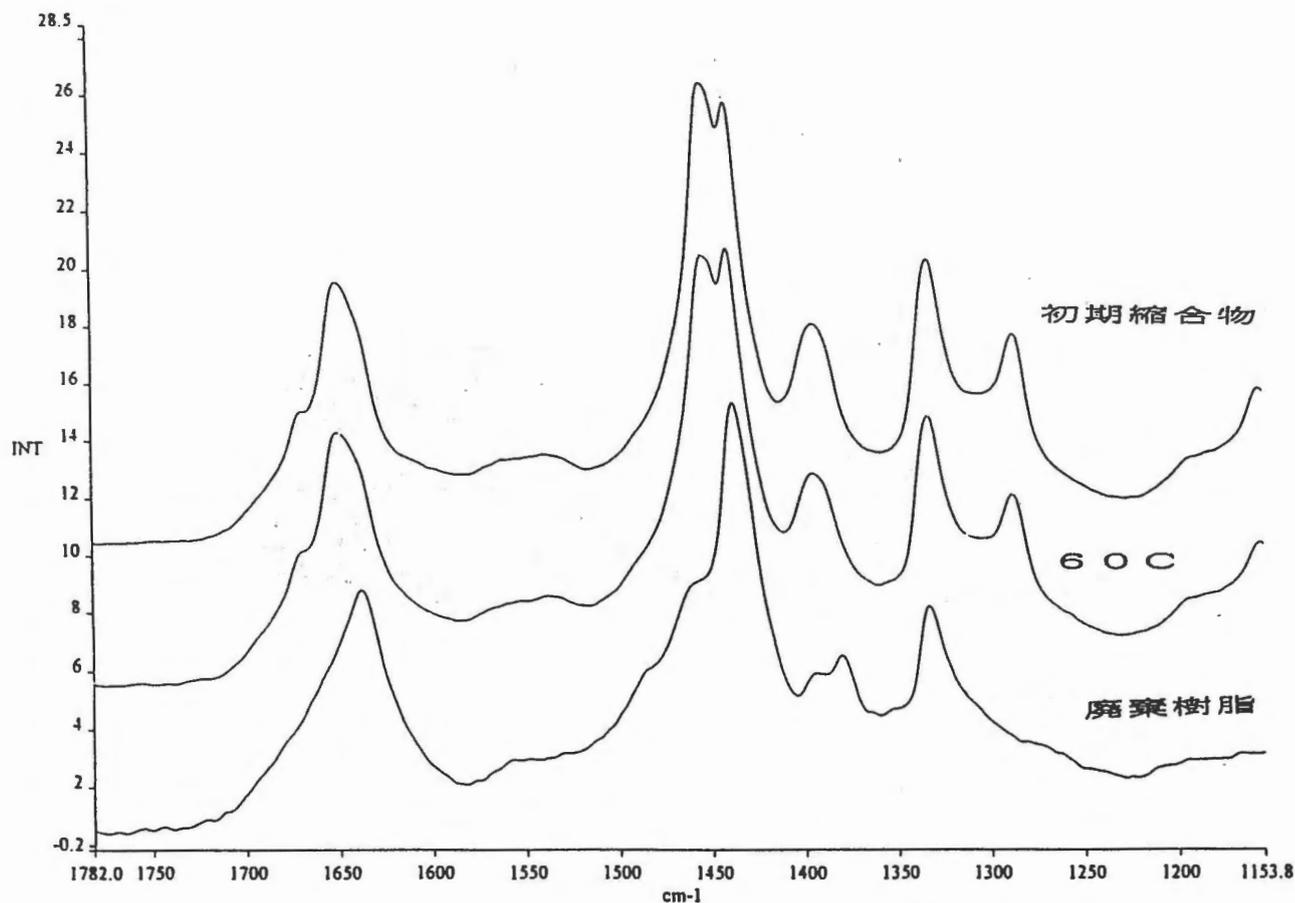


図1 尿素樹脂のラマンスペクトル

C法とD法で調整した試料について廃棄樹脂添加量に対するメチロール基とメチレン基のピーク強度比 ($INT 1456 / INT 1440$) の関係を図2に示す。この図からメチロール基のピーク強度比がC法では廃棄樹脂を添加するにつれて減少しているが、D法では廃棄樹脂量とともに大きくなっていることがわかる。また廃棄樹脂添加量30部の場合で比較すると、D法はC法の約1.1倍のピーク強度比を示し、メチロール基が多く含まれていることが示唆される。さらにこれらの樹脂の破断面のSEM写真を観察すると、D法の破断面は凹凸が激しく、C法の破断面は平滑なことから、廃棄樹脂と尿素樹脂の界面はD法の方がC法よりもかなり強いことがわかる。

これらのことから、廃棄樹脂をホルマリンで前処理すると、廃棄樹脂にメチロール基が付与され、それがバージン樹脂と反応して、結果的に廃棄樹脂が尿素樹脂の3次元構造にうまく組み込まれるため、強度が保持されたと考えられる。

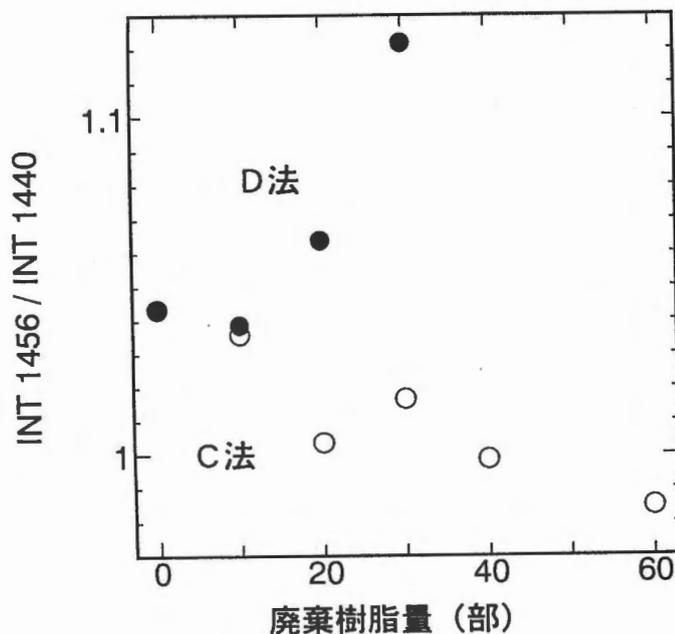


図2 尿素廃棄樹脂のメチロール基残量

さらに応用例として、漆器素地の廃棄物をD法で処理した後、再成形を試みたところ、廃棄樹脂30部含まれた場合でも漆器素地を成形することができた。得

られた再生樹脂を写真1に示す。

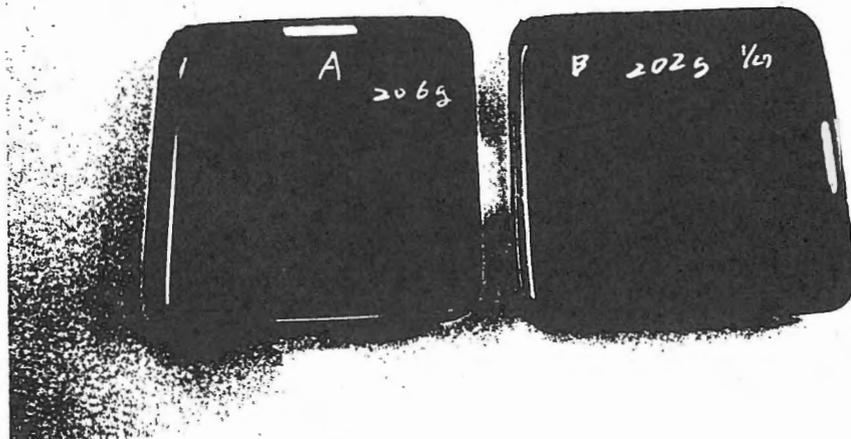


写真1 再生尿素樹脂成形品

4 結論

尿素樹脂廃棄物をホルマリンで前処理することにより、メチロール基が付与された廃棄樹脂が得られ、このメチロール基が尿素樹脂初期縮合物と反応する。その結果、この方法で再合成し再成形した尿素樹脂はバージン樹脂とほぼ同等の曲げ強度があり、廃棄樹脂と初期縮合物を混合した系で得られたものより優れていることがわかった。さらに実用化を目指して、実際の廃棄樹脂にこの方法を適用し、漆器素地の成形を試みた結果、廃棄樹脂30部の場合でも、素地の成形ができることがわかった。このように実際の廃棄物を同じ物に再利用できることは熱硬化性樹脂では初めての例であり、リサイクルを考える上で最も望ましいものであると考えられる。

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 p 53（1995）
- 2) 伊藤 修、久保田 静男：特開平9-52972
- 3) 和歌山県工業技術センター平成7年度研究報告 p 27
- 4) C. G. Hill, A. M. Hedren, G. E. Myers, and J. A. Koutsky : J. Appl. Polym. Sci. 29(9), 2749(1984)

溶接による内部応力変化と耐久性能の相関に関する研究

永坂博文*、花坂寿章*

要 旨

板厚差13mm～16mmというケースの突合せ溶接継手を行うにあたって、従来方法をもとに32mmと19mmでV型開先、レ型開先の試験片をCO₂半自動アーク溶接にて作成し、溶接変形、溶接欠陥、機械的強度特性について評価を行った。その結果、引張試験、衝撃試験とも規格値と比べても十分な値が得られた。また、曲げ試験およびマクロ、ミクロ試験による溶接部の組織等も特に異常がみられなかった。また、溶接層数による変形量の差がみられた。

1. 緒言

我々の身のまわりには多くの構造物や工業製品があり、これらの製作には溶接・接合は欠くことのできない重要な加工技術である¹⁾。しかし、溶接すると必然的に溶接変形、残留応力が生じる。溶接変形は鋼構造物の製作精度、各種強度、あるいは美観性などに大きな影響をあたえる。レーザ溶接や電子ビーム溶接のような板厚当たりの溶接入熱量が小さな溶接法によって溶接変形を少なくするとともにその量を的確に予測することができれば、全体機械仕上げ加工の低減ないし削除によって、材料費の低減と工作機械の小型化が可能になる²⁾。このように、溶接変形、残留応力の低減とその除去の具体的な対策を考えるにあたって、まずそれがどのように生じどのような大きさになりさらに、どのような因子に影響されるかを知る必要がある。そのため、板厚の異なる鋼板を溶接する場合における溶接変形、残留応力の及ぼす溶接条件、溶接順序等の影響を明確にすべく変形予測に寄与できるデータの採取を行う。

2. 実験

供試鋼材は、SN490C（建築構造用圧延鋼材）の32mmと19mmを使用した。

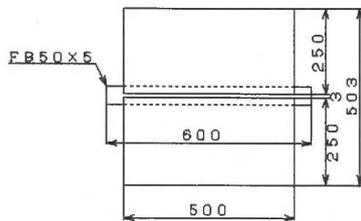


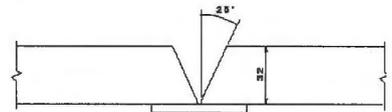
図1 試験片寸法

図1に示す試験体寸法にて、試験体No.1～No.7（図2）の開先形状でCO₂半自動溶接にて突合せ溶接を行い各溶接層数となった。

V型開先

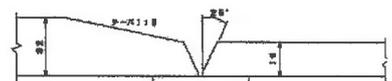
試験体No.1

溶接層数 14層



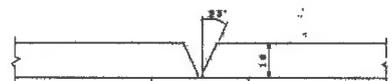
試験体No.2

溶接層数 6層



試験体No.3

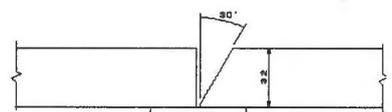
溶接層数 7層



レ型開先

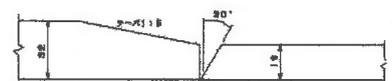
試験体No.4

溶接層数 9層



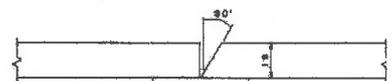
試験体No.5

溶接層数 5層



試験体No.6

溶接層数 5層



K型開先

試験体No.7

溶接層数 7層

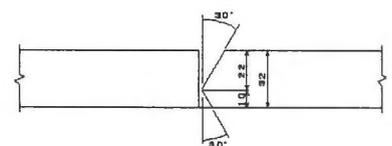


図2 試験体開先形状

*材料技術部

溶接材料は、YM-26(φ1.2)を使用する。溶接電流は200~300A、溶接電圧は30~40V、シールドガスはCO₂ 100% 25 l/分、ルートフェイスは2.0mm、ルートギャップは3.5mm±0.1の溶接条件にて、下向き溶接とする。

従来は、異厚継手の突合せ溶接を行う場合開先形状がV型にて厚板側に1:5のテーパをとる溶接で行われている。今回はV型開先、レ型開先にて比較検討を行う。これらの溶接・接合部の継手評価、溶接部の性能を左右する冶金的变化を調べるべく材質変化に伴う強度、延性など機械的性質、溶接欠陥、溶接変形の測定を行う。

表1は実施した試験項目を示す。

表1 試験項目

試験体 No.	項目	個数	試験片の形状	試験方法
1	引張試験	1	JIS Z 3121 1号	JIS Z 2241
	曲げ試験	2	JIS Z 3122	JIS Z 3122
	衝撃試験	9 (18)	JIS Z 2202	JIS Z 2242
~	マイクロ試験	1	—	—
	マクロ試験	1	—	JIS Z 2242 に準ずる
7	硬度試験	1	マクロ試験片併用	JIS Z 2242
	角変形量測定	3	—	—

※試験片の個数は、試験体一体当たりの個数
 ※衝撃試験片は、HAZ部 (No.2, No.5は両側)

3. 結果と考察

機械的特性試験

引張・曲げ試験結果を表2に、衝撃試験結果を表3に示す。

引張強さ、衝撃値とも規格値と比較しても十分な数値がでており良好な結果が得られた。

溶接すると溶接金属、熱影響部、母材といった材質の異なる材料の連続的な接合体となる。継手性能に及ぼす力学的要因として材質変化に伴う強度、延性、ボンド部の靱性の劣化など機械的性質には殆ど影響がないと思われる。

構造用鋼の突合せ継手では、一般に溶接金属および熱影響部の強度が母材より高く余盛止端部の応力集中や残留応力は延性強度に影響しないため、溶接線に直角に荷重が作用する場合破断は母材部で生じ、継手効率(溶接継手の強度/母材の強度)は100%となる溶接部近傍には、母材の降伏応力に近い溶接線方向の

残留応力がある。このような継手を溶接線方向に一樣に引っ張っても継手の引張強さは母材のそれとほぼ等しく、残留応力は継手の延性強度にはほとんど影響しない¹⁾。今回の突合せ溶接継手では、溶接線に垂直に作用する場合の延性強度は通常の母材強度と等しく、たとえ軟化部が存在しても、その板厚に比べて十分小さければ、塑性拘束のために大きな強度低下は生じず、継手強度が母材強度と同等になるといえる。

表2 引張試験結果

試験体 No.	引張試験			曲げ試験
	規格値 N/mm ²	引張強さ N/mm ²	切断箇所	
1	490N/mm ² 以上	561	溶接部	異常認めず
2		564	溶接部	異常認めず
3		565	溶接部	異常認めず
4		568	溶接部	異常認めず
5	610N/mm ² 未満	561	溶接部	異常認めず
6		569	溶接部	異常認めず
7		564	溶接部	異常認めず

表3 衝撃試験結果

試験体 No.	規格値 (J)	試験温度 (°C)	試験値 (J)	
1	溶着金属部 vE 0 ≥ 27	+20	平均 259	
		0	平均 235	
		-15	平均 206	
2		+20	平均 183	平均 202
		0	平均 182	平均 180
		-15	平均 150	平均 155
3		+20	平均 185	
		0	平均 163	
		-15	平均 142	
4	+20	平均 214		
	0	平均 230		
	-15	平均 175		
5	+20	平均 270	平均 194	
	0	平均 256	平均 165	
	-15	平均 268	平均 194	
6	+20	平均 246		
	0	平均 241		
	-15	平均 226		
7	+20	平均 249		
	0	平均 217		
	-15	平均 183		

※衝撃試験結果の試験体No.2, No.5は、32mm側(左)と19mm側(右)を示す。

マクロ兼硬さ試験結果を表4、マクロ試験片写真を写真1~7に示す。

マクロ兼硬さ試験では、欠陥の発生は見られず良好であった。マイクロ組織試験は1000倍の倍率にて試験を行ったが、異常な組織等は見られず良好であった。

表4 マクロ兼硬さ試験結果

試験体 No.	マクロ兼硬さ試験	
	マクロ試験	硬さ試験
1	無欠陥	Hvmax=314
2	無欠陥	Hvmax=287
3	無欠陥	Hvmax=306
4	無欠陥	Hvmax=294
5	無欠陥	Hvmax=283
6	無欠陥	Hvmax=281
7	無欠陥	Hvmax=262

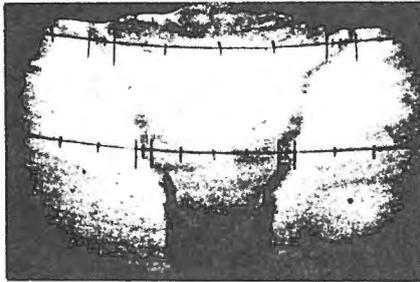


写真-1 試験体No.1

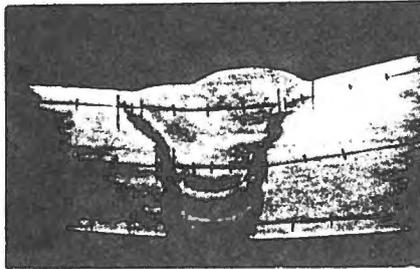


写真-2 試験体No.2

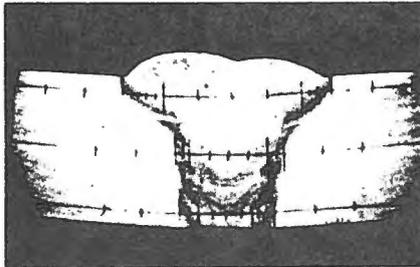


写真-3 試験体No.3

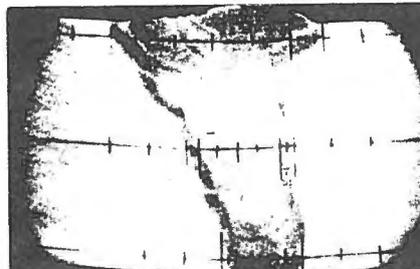


写真-4 試験体No.4

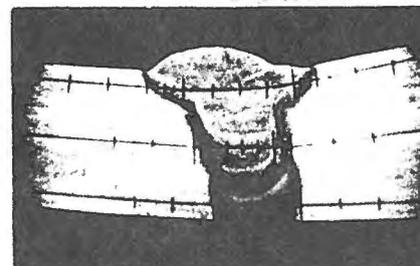


写真-5 試験体No.5

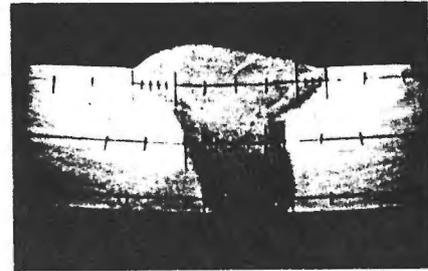


写真-6 試験体No.6

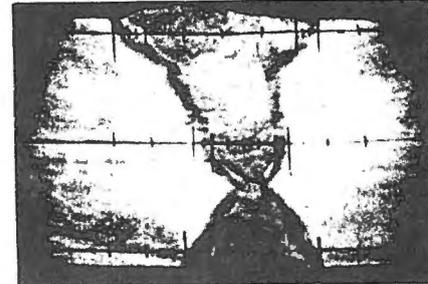


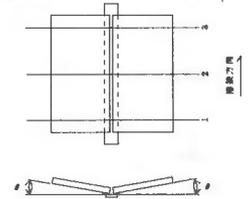
写真-7 試験体No.7

角変形量測定結果を表5に示す。

溶接変形において手溶接、半自動溶接で多層溶接する場合は、初層近辺のパス数より表面側のパス数が多いため表面側の横収縮が大きい。

表5 角変形量測定結果

試験体番号	角変形量測定記録		
	測定位置	測定値 θ	
1	1	11.5°	11.5°
	2	11.0°	11.0°
	3	11.0°	11.0°
2	1	7.5°	7.0°
	2	7.0°	7.5°
	3	8.0°	8.3°
3	1	8.0°	8.0°
	2	8.0°	8.0°
	3	8.0°	8.0°
4	1	7.0°	7.0°
	2	6.5°	6.8°
	3	6.5°	6.8°
5	1	5.0°	5.5°
	2	5.5°	6.0°
	3	5.5°	5.5°
6	1	5.5°	5.0°
	2	5.0°	5.0°
	3	5.0°	5.0°
7	1	2.0°	2.5°
	2	1.8°	2.0°
	3	1.8°	2.0°



4. まとめ

今回の実験は、外的拘束のない突合せ溶接継手である。継手性能としては良好な結果が得られた。実際の溶接では、溶接物は拘束された状態でありその時の残留応力が及ぼす継手性能を明確にしたうえで検討が必要である。

参考文献

- 1) 溶接学会編：溶接・接合工学の基礎，丸善出版（1993）
- 2) 金 裕哲：溶接変形の予測，溶接学会誌65-7（1996）

釦メッキ下地材のニッケル代替新素材に関する研究

田口義章* 新山茂利*

要 旨

ABS樹脂（ペレット状）を加温・加圧成形後、磁性のあるニッケルメッキに替わり磁性のない銅を使用して、無電解メッキを行い、このメッキ皮膜の厚み測定、硬度測定、組織観察を行った結果、厚み、硬度、組織が試料Aの浸漬時間5時間が最も良好であった。

1 緒言

メッキの目的は製品に美観を与えて商品価値を高めること、また耐食性あるいは耐摩耗性を向上させることであったが、最近では、電子部品、装飾用などの分野まで幅広く利用されるようになってきた。

装飾用に使用されている釦はプラスチックの上に密着性をよくするために、下地材としてニッケルメッキを、最終層に金めっきを行っている。

縫製加工業界では、折損針を検出するために磁性センサーを用いているが、ニッケルメッキは磁性があるため、磁気センサーによる折損針の識別が困難になる。このためニッケル下地材に代わる非磁性下地材の開発が求められている。そこで、ニッケルに代わるものとして銅メッキによる下地材の製造技術を開発するために試験を開始した。

2 実験方法

2.1 成形

装飾用釦に使用されているABS樹脂（サンタックMT-81：三井東圧化学㈱製）の粉末（ペレット状）を金型（100W×4.0t×60Lmm）に充填し卓上ホットプレス機により成形を行った。

成形条件：

温度； 170℃

圧力； 196N

2.2 メッキ

釦の材質が樹脂のため導電性がないので、無電解銅メッキが最適と考えられる。現在、Table. 1に示すメッキ浴が開発されているが、排水処理などの問題を考慮して硫酸銅メッキ浴を使用することとした。

実験に使用した硫酸銅メッキ浴の配合は、Table. 2に示すように標準的なメッキ浴（A）の組成とこれに対して使用薬品の量を30%ずつ増減させた組成（B、C）の三種類について、浸漬時間3、4、5時間と変化させてメッキを行った。

2.3 評価試験

2.3.1 メッキ皮膜の厚み測定

メッキ皮膜の厚みは、JIS-H-8501のメッキの厚さ試験方法の顕微鏡断面試験方法により測定を行った。

2.3.2 メッキ皮膜の硬度測定

メッキ皮膜の硬度測定は、マイクロビッカース硬度計を使用して荷重50gで測定を行った。

2.3.3 メッキ皮膜の顕微鏡組織

メッキ皮膜の顕微鏡組織を光学顕微鏡を用いて、倍率200倍で観察を行った。

*材料技術部

Table. 1 無電解銅メッキ浴の種類

	シアン化銅メッキ浴	ピロリン酸銅メッキ浴	硫酸銅メッキ浴
利 点	① 鉄素地に密着のよい銅メッキができる ② 被覆力がよい・ ③ メッキ速度が速い ④ 平滑なメッキ面が得られる	① 均一で電着性がよい ② ピンホールが少ない ③ 素材への侵食が少ない ④ 浸炭防止に有効である	① 主成分が安価 ② 排水処理が容易 ③ メッキ皮膜の内部応力が小さくて厚付けが容易 ④ 浴管理が容易
欠 点	① 排水処理が困難	① 鉄鋼素地に直接メッキが困難 ② シアン化銅メッキよりメッキ速度が遅い ③ 排水処理はやや困難	① 鉄鋼・亜鉛材料には直接メッキが不可能 ② メッキ液は腐食性が強い

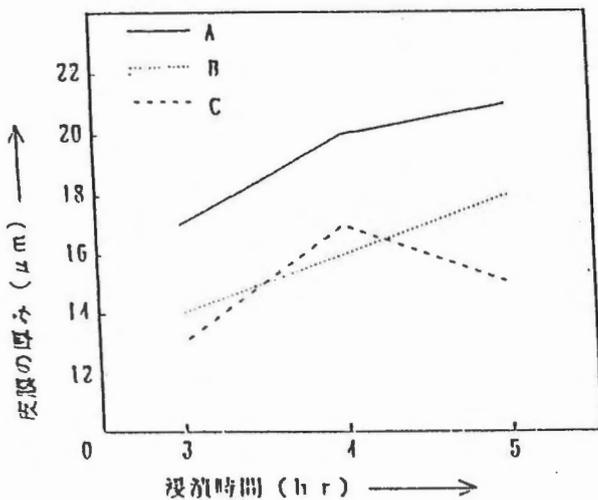
Table. 2 硫酸銅メッキ浴の配合

薬 品 名	A	B	C
硫酸銅 (g/l)	30	21	39
ロッシェル塩 (g/l)	100	70	130
ホルムアルデヒド (ml/l)	30	21	39
炭酸ナトリウム (g/l)	30	21	39
水酸化ナトリウム (g/l)	50	21	65

3 実験結果と考察

3. 1 メッキ皮膜の厚み測定

メッキ皮膜の厚み測定結果を、Fig. 1 に示す。



A, Bの配合では皮膜の厚みが浸漬時間が長くなるほど増加したが、Cの配合では逆に浸漬時間5時間で皮膜厚さがやや減少した。これは、メッキ浴の初期濃度が低いため16.5 μm程度の厚みで皮膜の成長が止まったことによるものと考えられる。

3. 2 メッキ皮膜の硬度測定

メッキ皮膜の硬度測定結果は、Fig. 2に示すようにA, Bの配合は徐々に増加したが、Cの配合については、浸漬時間の増加にもかかわらず殆ど変化がなかった。

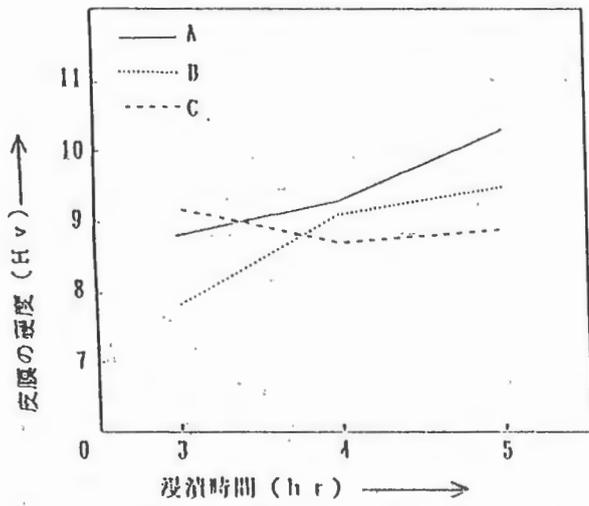


Fig. 2. メッキ皮膜の硬度

3. 3 メッキ皮膜の顕微鏡組織

メッキ皮膜の顕微鏡組織写真を、Fig. 3、4、5に示す。B、C配合の組織については使用薬品を標準より増減させた組成であったので、濃淡な模様の組織が現れたと考えられ、A配合の組織は、均一に分布した組織であった。

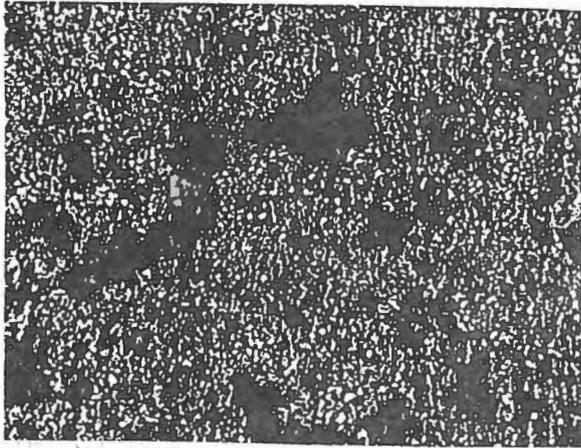


Fig. 3. Aの皮膜組織

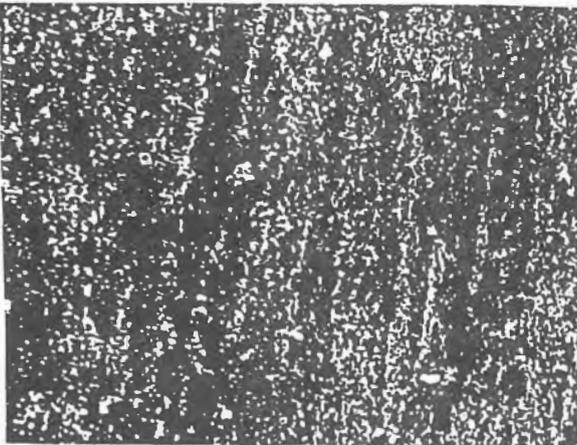


Fig. 4 Bの皮膜組織

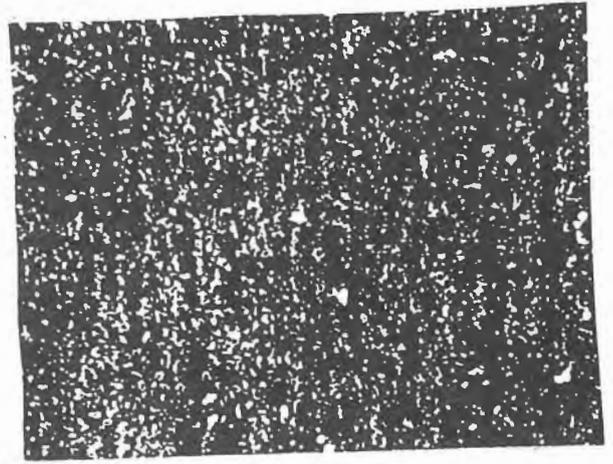


Fig. 5 Cの皮膜組織

4 まとめ

- 1) A、B配合のメッキ皮膜の厚みは、浸漬時間が長くなるほど増加した。
- 2) A、B配合のメッキ皮膜の硬度は、浸漬時間が長くなるほど硬くなった。
- 3) A配合のメッキ皮膜組織は、均一に分布している。浸漬時間3、4、5時間について実験を行った結果、A配合のメッキ浴で浸漬時間5時間が最適と考えられるので今後、このメッキ浴を使用して厚み測定、剥離試験などの評価試験を行い、詳細なデータを収集するとともに浸漬時間5時間以上についても検討を行う。

参考文献

- 1) 川崎元雄、榎本英彦：メッキ教本，日刊工業新聞社
- 2) 林 忠夫、松岡政夫、繩船秀美：無電解メッキ，日刊工業新聞社
- 3) 石原祥江、加瀬敬年ほか：めっきの基礎，槓書店
- 4) めっき技術便覧編集委員会編：めっき技術便覧，日刊工業新聞社

フェルラ酸を原料とする抗菌剤の開発

谷口久次* 野村英作* 池本重明**

要 旨

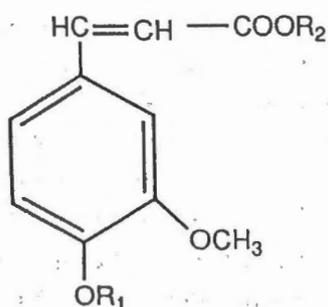
フェルラ酸のフェノール性ヒドロキシル基にはエーテル結合で、カルボキシル基にはエステル結合で修飾したケイ皮酸誘導体を数種合成した。これらのケイ皮酸誘導体の黄色ぶどう球菌に対する抗菌活性を調べた。その結果、3-(3', 4'-ジメトキシフェニル)プロペン酸メチルエステルが黄色ぶどう球菌に対して極めて強い抗菌活性を示すことがわかった。

1 緒言

これまでに非常に多くの抗菌剤が開発され、あらゆる分野で使用されている。これら抗菌剤は大別すると、銀、セラミックス等の無機系の抗菌剤と四級アンモニウム塩等の有機系の抗菌剤に分けられる。有機系の抗菌剤は石油のナフサを原料として製造されているものが多く、天然物由来の抗菌剤は数が少ない。

一方、他の植物を寄せ付けず大群落になるシダの一種、ウラジロには昆虫が寄りつきにくい傾向と病菌に負けない傾向があることに著者らは気づいていた。最近、このウラジロは極めて微量ながらケイ皮酸の誘導体を分泌しているということがわかった¹⁾。しかし、このケイ皮酸誘導体の抗菌作用については、未だに検討されていないのが現状である。

そこで、われわれは、天然物のフェルラ酸を原料にしたケイ皮酸誘導体を合成し、その抗菌活性について検討した。ここに、新知見を見いだしたので報告する。



1a: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$ 1b: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ 1c: $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{H}$

1d: $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$ 1e: $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{propyl}$

1f: $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{iso-propyl}$

1g: $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{octyl}$

1h: $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{dodecyl}$

* 化学技術部

** 生活産業部

2 実験

3-(3', 4'-ジメトキシフェニル)プロペン酸メチルエステル (1b): 三口フラスコの中にフェルラ酸 19.4 g と炭酸カリウム 29 g を入れ、アセトンで分散、溶解する。ジメチル硫酸 25.2 g を加え、一晚室温で攪拌する。その後、3時間攪拌しながら還流する。反応後、一晚放置し、生じた KSO_4CH_3 を濾別し、アセトンをロータリーエバポレーターで留去すると黄色の固体が析出する。これにはジメチル硫酸が残っている可能性があるため、クロロホルムに溶解し2回水洗する。クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥する。硫酸マグネシウムを濾別した後クロロホルムを留去する。MeOHで再結晶すると薄クリーム色のプリズム結晶が 20.0 g (収率 90%) 得られる。mp 69-70°C。

NMR (CDCl₃): δ 3.79 (3H, s, OCH₃), 3.90 (6H, s, OCH₃x2), 6.2-7.7 ppm (5H, m, CH=CH & arom).

IR (KBr): 1695 (C=O), 1625 (C=C), 1595 and 1510 (arom), 1250 (ester C-O-C) cm^{-1} .

分析値: C, 64.91%; H, 6.32%. 計算値: C, 64.85%; H, 6.35%.

3-(3', 4'-ジメトキシフェニル)プロペン酸エチルエステル (1d): 3-(3', 4'-ジメトキシフェニル)プロペン酸 20.8 g を 200 ml のエチルアルコールに溶解し、1 g のパラトルエンスルホン酸を触媒として加え5時間加熱還流する。反応混合物を 500 ml の氷水に注ぎ、得られたエステルを塩化メチレン (300 ml x 2) で抽出する。有機層を水で抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液から塩化メチレンを留去すると 21.4 g (収率 90%) の 1d が得られる。mp 50-52°C。

NMR (CDCl₃): δ 1.30 (3H, t, CH₃), 3.87 (6H, s, OCH₃x2), 4.22 (2H, q, CH₂), 6.27-7.59 ppm (5H, m, CH=CH & arom).

IR(KBr): 1700(C=O), 1630(C=C), 1600and1510(arom), 1260(esterC-O-C)cm⁻¹.

分析値: C, 66.15%;H, 6.72%. 計算値: C, 64.08%;H, 6.83%.

3-(3', 4'-ジメトキシフェニル)プロペン酸プロピルエステル(1e): 液体。収率93%。

NMR(CDC13): δ 0.96(3H, t, CH₃), 1.69(3H, t, CH₃), 3.87(6H, s, OCH₃x2), 4.12(2H, t, CH₂), 6.28-7.59ppm(5H, m, C_H=CH & arom).

IR(KBr): 1710(C=O), 1635(C=C), 1600and1515(arom), 1260(esterC-O-C)cm⁻¹.

分析値: C, 66.15%;H, 6.72%. 計算値: C, 64.08%;H, 6.83%.

3-(3', 4'-ジメトキシフェニル)プロペン酸イソプロピルエステル(1f): 液体。収率95%

NMR(CDC13): δ 1.28(6H, d, CH₃x2), 3.87(6H, s, OCH₃x2), 5.11(1H, m, CH), 6.26-7.58ppm(5H, m, C_H=CH & arom).

IR(KBr): 1700(C=O), 1635(C=C), 1600and1510(arom), 1260(esterC-O-C)cm⁻¹.

分析値: C, 67.32%;H, 7.21%. 計算値: C, 67.18%;H, 7.25%.

3-(3', 4'-ジメトキシフェニル)プロペン酸オクチルエステル(1g): mp37-38°C。収率90%

NMR(CDC13): δ 0.86(3H, t, CH₃), 1.27(10H, m, CH₂x5), 1.67(2H, m, CH₂), 3.88(6H, s, OCH₃x2), 4.61(2H, t, CH₂), 6.29-7.59ppm(5H, m, C_H=CH & arom).

IR(KBr): 1710(C=O), 1635(C=C), 1600and1510(arom), 1260(esterC-O-C)cm⁻¹.

分析値: C, 71.23%;H, 8.89%. 計算値: C, 71.22%;H, 8.81%.

3-(3', 4'-ジメトキシフェニル)プロペン酸ドデシルエステル(1h): mp55-57°C。収率95%

NMR(CDC13): δ 0.85(3H, t, CH₃), 1.24(18H, m, CH₂x9), 1.68(2H, m, CH₂), 3.98(6H, s, OCH₃x2), 4.17(2H, t, CH₂), 6.29-7.60ppm(5H, m, C_H=CH & arom).

IR(KBr): 1715(C=O), 1635(C=C), 1600and1510(arom), 1270(esterC-O-C)cm⁻¹.

分析値: C, 73.52%;H, 9.51%. 計算値: C, 73.36%;H, 9.64%.

抗菌試験: 得られたケイ皮酸誘導体の抗菌効果はハローテストによって測定した。pH7.0に調製し、オートクレーブで滅菌した普通寒天培地をシャーレ上に作り、この上に黄色ぶどう球菌の一種である *staphylococcus aureus* IAM 1011 を接種する。30分間の紫外線照射で滅菌した直径2cmの円形試験紙(濾紙)にケイ皮酸誘導体および3-(3', 4'-ジメトキシフェニル)プロペン酸(1c)を所定の乳化剤に5%の濃度に分散した液体を20μl滴下する。この

試験紙を上記寒天培地の上に滅菌ピンセットで張りつける。この培地を37°Cで48時間培養する。評価は、平板培地の底を通して(裏から)試験紙の周りの阻止帯を観察し、測定する。阻止帯の幅をハロー幅という。

3 結果と考察

3.1 ケイ皮酸誘導体

ここで使用したフェルラ酸は米糠から抽出された天然フェルラ酸(1a)である。このフェルラ酸にアルカリの存在下、有機溶媒中でジメチル硫酸を作用させて、1bを合成した。

1bをアルカリ水溶液中で加水分解すると3-(3', 4'-ジメトキシフェニル)プロペン酸(1c)が収率100%で得られた。

1cを酸触媒下、各種アルコール中で反応させると対応するエステルが得られた。

これらのエステルのうち、1b, 1d, 1g, 1hは融点は低いが取扱いが容易な結晶である。1e, 1fは室温で液体であるので、工業的には取扱いが容易である。これらの物質の化学構造はNMRスペクトルとIRスペクトルの測定により決定した。

3.2 抗菌試験

得られたケイ皮酸誘導体等の抗菌効果を黄色ぶどう球菌の一種 *staphylococcus aureus* IAM 1011 を用いて検討した。すなわち、普通寒天培地(シャーレ)に *staphylococcus aureus* IAM 1011 を塗布し、ケイ皮酸誘導体等を各種の乳化剤によって分散したものを試験紙に適量滴下し、この試験紙を寒天培地に置き、37°C、48時間培養後のハロー幅を測定した。その結果を表1に示す。

表1から、1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1fは何れも黄色ぶどう球菌に対して優れた抗菌効果を示すことがわかる。特に、分散剤としてトリトンXかまたはグリセリン脂肪酸エステル系を用いたとき、その効果は顕著である。1gと1hはどの分散剤を用いても抗菌作用を示さなかった。これは、ケイ皮酸エステルのアルコール部分のアルキル鎖が長くなると、分散剤によってうまく乳化しないことに起因していると考えられる。また、食品添加物として認可されている安息香酸はこの条件では抗菌作用を示さなかった。

4 まとめ

(1) 天然フェルラ酸から各種ケイ皮酸誘導体を収率よく合成することができた。

(2) 合成したケイ皮酸誘導体等のうち、1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1fは何れも黄色ぶどう球菌に対して安息香酸よりも優れた抗菌効果を示した。

表1 ハローテストによるケイ皮酸誘導体の抗菌試験結果

NO	化合物	Q-182S	Q-14S	Q-17S	Tween80	エマルジュー MM100	サンレシチン	トリトンX
1	1 a	—	—	—	++	—	—	++
2	1 b	+	+++	+++	++	+	+++	++
3	1 c	+	+++	+	++	++	+	++
4	1 d	—	—	—	—	—	—	+++
5	1 e	—	—	—	++	—	—	++
6	1 f	—	—	—	++	—	—	++
7	1 g	—	—	—	—	—	—	—
8	1 h	—	—	—	—	—	—	—
9	安息香酸	—	—	—	—	—	—	—
10	ブランク	—	—	—	—	—	—	—

1 a : Ferulic acid(フェルラ酸)

1 b : Methyl 3-(3',4'-dimethoxyphenyl)propenoate

1 c : 3-(3',4'-dimethoxyphenyl)propenoic acid

1 d : Ethyl 3-(3',4'-dimethoxyphenyl)propenoate

1 e : Propyl 3-(3',4'-dimethoxyphenyl)propenoate

1 f : iso-Propyl 3-(3',4'-dimethoxyphenyl)propenoate

1 g : Octyl 3-(3',4'-dimethoxyphenyl)propenoate

1 h : Dodecyl 3-(3',4'-dimethoxyphenyl)propenoate

ブランク : 乳化剤のみを滴下

+はハロー幅の大きさを表し、+が多いほどハロー幅は大きい。

Q-182S : 食品添加物グリセリン脂肪酸エステル

Q-14S : 食品添加物グリセリン脂肪酸エステル

Q-17S : 食品添加物グリセリン脂肪酸エステル

Tween80 : ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノオレエート

エマルジューMM100 : 蒸留モノグリセリド

サンレシチン : 食品添加物酵素分解レシチン

トリトンX : ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル

参考文献

- 1) 平成6年5月17日付け日刊工業新聞

付記

この論文はすでに特許出願したものに基づいている

谷口久次、野村英作、池本重明

築野卓夫、南晴康、特願平8-288464。

謝辞

本研究は平成8年度技術開発研究費補助金事業(国庫補助)の研究課題 指定課題:新しい木材処理技術を用いた木質系材料の開発 分担研究課題:新規木質処理剤の開発及び熱処理による木質機能性材料の開発、和歌山県の事業名:未利用資源活用事業による予算措置によって行われたものである。ここに関係当局に感謝する。

チタン錯体による非共役ジエンのヒドロボレーションにおける カリックスアレーン誘導体の添加効果

野村英作* 大辻吉男** 谷口久次*

要旨

チタン錯体触媒を用いたジエンのヒドロボレーションにおけるタコ形カリックスアレーン1の効果について検討した。NaBH₄-TiCl₃系を用いたジエンのヒドロボレーション/酸化反応において、モノオールとジオールの混合物が生成した。しかし、1の存在下ではモノオールが常に優先的に生成した。18-クラウン-6(2)-NaBH₄-TiCl₃系の場合にもモノオールが優先的に生成したが、前者の方がその生成比が大きかった。

1 緒言

これまで、p-t-ブチルカリックス [6] アレーン2のOH基に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 [6] アレーン1が種々の有機反応の触媒として有効であることを報告した^{1, 2, 3, 4, 5)}。なかでも、ジクロロカルベンを選択的ジエンへの付加反応においては、モノ付加体を選択的に生成させる触媒として有効であることを見いだした⁵⁾。このとき、ジエンが1のCavityの中に取り込まれていることが反応速度の測定から示唆されている。また、ジエンとヨウ素のCT錯体の形成から、カリックスアレーン1の存在下のみ1,3-イオンの生成が認められ、その生成は1,7-オクタジエンの場合に最大となり、取り込みのモデルを提案している⁶⁾。今回はチタン錯体触媒を用いたジエンのヒドロボレーションにおいてカリックスアレーン触媒がどのように作用するのかについて検討した。

2 実験

2.1 試薬

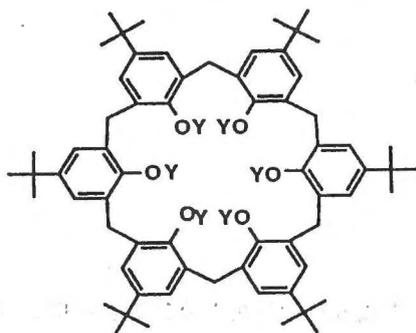
カリックス [6] アレーン⁹⁾ 1、文献記載の方法によって合成した。他の有機化合物については市販品を購入し、常法により精製した。

2.2 反応

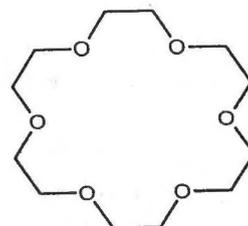
THF(10ml)にNaBH₄, 1およびTiCl₃を加え、30℃で1時間反応させたのち、ジエン (2.64mmol) を添加してさらに3時間反応させた。その後、2mlのCH₃ONa (28% eOH溶液) と5mlのH₂O₂ (30%水溶液) で酸化した。酢酸エチルで抽出、溶媒を留去し、生成物のアルコールを得た。アルコール類の定量は生成物を20mlのアセトンに溶解し、ガスクロマトグラフ (OV-17, 2mガラスカラム) を用いて行った。なお、測定には内部標準として、ノナンを用いた。

3 結果と考察

反応はScheme 1に示したように塩化チタン (TiCl₃) と水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) をクラウンエーテル等の相間移動触媒の存在下で反応させチタン錯体を得る。



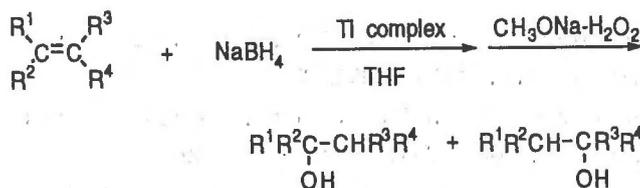
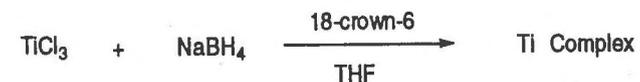
1 : Y = (CH₂CH₂O)₃CH₃
2 : Y = H



3

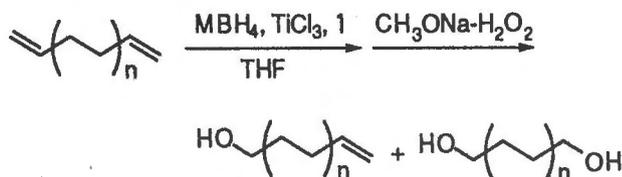
*化学技術部 **大阪府立大学名誉教授

そして、このチタン錯体がアルケンのNaBH₄との水素化反応を進行させ、さらに、アルカリ過酸化水素で酸化するとアルコールが生成する⁷⁾。この場合、生成物はアンチマルコニコフ則により水素原子の多い炭素に水素化反応が起こることが報告されている。



Scheme 1

今回は、非共役ジエンへの水素化反応について触媒1の効果について検討した (Scheme 2)。生成物としては、主にこのモノアルコールとジオールであり、この生成比について検討した。



Scheme 2

Table 1 に種々のジエンへの水素化反応におけるカリックスアレーン1の効果について示した。いずれのジエンにおいてもモノアルコールの生成が優先的に起こることが認められる。

Table 1 Hydroboration/oxidation reaction of alkadiene having isolated two double bond

Diene	Catalyst	Total Yield (%)	Molar ratio	
			Monool	Diol
1,9-Decadiene	1(0.2mmol)	73.0	67	33
	1(0.4mmol)	43.5	85	15
1,7-Octadiene	1(0.2mmol)	39.3	88	12
	1(0.4mmol)	56.6	79	21
1,5-Hexadiene	1(0.2mmol)	12.1	100	0

Reaction conditions: diene(2.64 mmol), NaBH₄(2.64 mmol), TiCl₃(0.5mmol), at 30 °C

以下1, 7-オクタジエンについて詳細な検討を行った。

カリックスアレーン1の添加量を増加させてもモノアルコールの生成比はあまり変化せず、また、塩化チタンの添加量を増加すると収率の増加とともにジオールの生成量が増加することが認められた (Table 2)。

Table 2 Hydroboration/oxidation reaction of 1,7-octadiene
Molar ratio

Catalyst (mmol)	TiCl ₃ (mmol)	Time (h)	Total Yield (%)	Molar ratio	
				Monool	Diol
1(0.2)	0.5	3	39.3	88	12
1(0.2)	0.5	5	62.4	73	27
1(0.4)	0.5	3	56.6	79	21
1(0.6)	0.5	3	44.6	85	15
1(0.2)	0.6	3	66.2	71	29
1(0.2)	0.7	3	70.0	54	46

Reaction conditions: NaBH₄(2.64 mmol), 1,7-octadiene (2.64 mmol), at 30 °C

Table 3 Hydroboration/oxidation reaction of 1,7-octadiene
Molar ratio

Catalyst (mmol)	MBH ₄ (mmol)	TiCl ₃ (mmol)	Time (h)	Total Yield (%)	Monool	Diol
1(0.2)	2.64(NaBH ₄)	0.5	3	39.3	88	12
1(0.2)	5.28(NaBH ₄)	0.5	3	51.9	83	17
1(0.2)	5.28(NaBH ₄)	1.2	7	97.4	11	89
1(0.2)	5.28(KBH ₄)	1	5	83.4	16	84
3(0.2)	2.64(NaBH ₄)	0.5	3	60.1	73	27
3(0.2)	5.28(NaBH ₄)	0.5	3	56.6	78	22
3(0.2)	5.28(NaBH ₄)	1.2	5	61.8	83	17

Reaction conditions: 1,7-octadiene(2.64 mmol), at 30 °C

3 : 18-crown-6

また、Table 3 に示したように水素化ホウ素ナトリウムの添加量を増やすと収率の増加が認められるが、モノアルコールの生成率はほとんど変化がなかった。さらに、塩化チタンの量を増やすとジオールの生成比が増大した。この傾向は水素化ホウ素カリウムの場合も同様であった。18-クラウン-6を触媒に用いた場合においても、水素化ホウ素ナトリウムの添加量の増加はモノアルコール

の生成率には影響がなかった。ところが、この場合、塩化チタンの量を増加してもカリックスアレーンのようにジオールの生成比の増大は認められなかった。

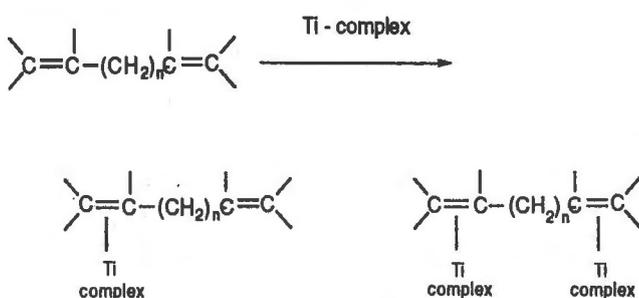
Table 4 Hydroboration/oxidation reaction of 1,7-octadiene

Molar ratio		TiCl ₄	Time (h)	Total Yield (%)	Monool Diol	
Catalyst (mmol)	MBH ₄ (mmol)					
1(0.2)	5.28(NaBH ₄)	1.5	5	96.1	45	55
1(0.2)	5.28(KBH ₄)	1	5	61.1	83	17
1(0.2)	5.28(KBH ₄)	1.5	5	79.3	72	28
1(0.2)	5.28(KBH ₄)	2	5	75.3	73	27
1(0.2)	5.28(KBH ₄)	3	5	99.0	2	98
3(0.2)	5.28(KBH ₄)	1	5	52.4	88	12
3(0.5)	5.28(NaBH ₄)	1.2	5	94.3	37	63
3(1.0)	5.28(NaBH ₄)	1.5	5	92.3	7	93
3(0.5)	5.28(KBH ₄)	1.5	5	71.7	68	32

Reaction conditions: 1,7-octadiene(2.64 mmol), at 30 °C

3: 18-crown-6

四塩化チタンを用いた場合にも添加した四塩化チタンの量によってモノオールとジオールの生成比が大きく変化することが認められた (Table 4)。また、18-クラウン-6の場合にも、触媒量と四塩化チタンの量を増加するとジオールの生成量が増加することが認められた。



Scheme 3

以上の結果から、当初期待したカリックスアレーンの特異なcavityを利用した反応は起こっていないのではないかと考えられる。すなわち、カリックスアレーン1はクラウンエーテルと同様に水素化ホウ素ナトリウムを溶媒中に可溶化しTiボロン錯体を形成し、それが

オレフィンと水素化ホウ素ナトリウムとのヒドロボレーションを引き起こしていると考えられる (Scheme 3)。チタン錯体の生成量の少ない場合にはこのようなジエンへの配位によりモノオールが、また、チタン錯体の量が増えるとこのような配位が起こりやすくなるため、ジオールが優先的に生成するものと考えられる。

参考文献

- 1) Taniguchi, H.; Nomura, E. Chem. Lett. **1988**, 1773.
- 2) Nomura, E.; Taniguchi, H.; Kawaguchi, K.; Otsuji, Y. Chem. Lett. **1991**, 2167.
- 3) Nomura, E.; Taniguchi, H.; Kawaguchi, K.; Otsuji, Y. J. Org. Chem. **1993**, **58**, 4709.
- 4) Nomura, E.; Taniguchi, K.; Otsuji, Y. Bull. Chem. Soc. Jpn. **1994**, **67**, 309.
- 5) Nomura, E.; Taniguchi, K.; Otsuji, Y. Bull. Chem. Soc. Jpn. **1994**, **67**, 792.
- 6) Nomura, E.; Otsuji, Y.; Taniguchi, H., J. Inclusion Phenom., **1995**, **23**, 53.
- 7) Lee, H. S.; Isagawa, K.; Toyoda, H.; Otsuji, Y. Chem. Lett. **1984**, 673.

捺染工場排水の形態別窒素の挙動と生物学的硝化特性

中岡元信* 高辻渉* 阪井幸宏* 内田昌宏*

要 旨

工場排水からの効率的な窒素除去技術の確立を目的に、捺染工場からの窒素源流出負荷の挙動把握を行った。捺染排水では、20~30%がアンモニアに分解されていた。染色排水の凝集処理では、窒素形態の変化も濃度変化もみられなかったが、生物処理によって60~90%がアンモニアに分解され、微生物の増殖に利用された窒素分が除去されていた。しかし、硝酸イオン、亜硝酸イオンは検出されず、酸化態窒素までの分解は進んでいなかった。染色排水に対しての硝化実験では、35%の硝化率が得られた。

1 はじめに

染色業界では、放流水に課せられている窒素、リンの規制が平成10年10月からは暫定基準より全国一律基準に移行する。県内の捺染加工事業所では、多量の尿素を使用しているため、この窒素規制に対する対策を早急に行う必要に迫られている。我々は、汚泥の発生を抑えた染色排水の効率的な処理法の確立を目指し、合成染料、染色排水の脱色について種々検討を行ってきた^{1,2)}。ここでは、それらの知見を生かして、脱色と有機物除去と窒素除去が可能な生物処理システムの構築を目的とし、綿織物捺染排水における形態別窒素の挙動調査と生物学的硝化特性について検討を行ったので報告する。

2 実験

2.1 実験材料

染色工場排水処理施設及び和歌川終末処理場（和歌山市）より採取した返送汚泥を0.1M磷酸緩衝液で洗浄し、それぞれ微生物源とした。

染色排水として綿織物スクリーン捺染工程の排水を使用した。硝化菌馴養培地はFurukawaらの培地³⁾に準じて調製した。

2.2 実験方法

2.2.1 形態別窒素の挙動調査

和歌山市内の綿織物捺染工場3社について、捺染の各水洗槽及び現有の処理施設において、水洗水及び処理排水を採取し、pH、COD、TOC、全窒素、アンモニア性窒素、酸化態窒素を測定した。

2.2.2 染色排水中の尿素のアンモニアへの変換実験

染色排水のpHを7.0に調整し、磷酸を20mg/l濃度で加え、それぞれの微生物源をMLSS濃度が2,000mg/lとなる

よう曝気槽に加え、温度を25℃に保ち、空気量0.3vvmで通気を行った。

2.2.3 硝化菌馴養と硝化実験

初期TOC濃度が100mg/lとなるよう希釈した硝化菌馴養培地に硫酸アンモニウムを NH_4 として30-100mg/l濃度で加え、またそれぞれの微生物源をMLSS濃度が3,000mg/lとなるよう加え、温度を25℃に保ち、24時間のFill and Draw方式にて馴養した。馴養期間中では、高い汚泥令を得るために汚泥の引き抜きは行わなかった。この馴養した汚泥を使用して、実験2.2.2で得たアンモニア変換液の硝化実験を、変換実験に準じた方法で行った。

2.2.3 測定

処理水の評価は、一定期間毎に処理液を採取し、遠心分離（10,000rpm, 10min.）し、0.1M磷酸緩衝液で洗浄した後、上澄液のpH、COD、TOC、全窒素、アンモニア性窒素、酸化態窒素を測定することにより行った。pHはpHメーター（堀場、F-22）にて測定し、TOC、全窒素はTN-TOC測定装置（住化分析センター、GCT-12N）を使用して測定した。COD、アンモニア性窒素、酸化態窒素はJISK-0102(1993)に従って測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1に捺染水洗工程の各水洗槽における形態別窒素の挙動を示す。

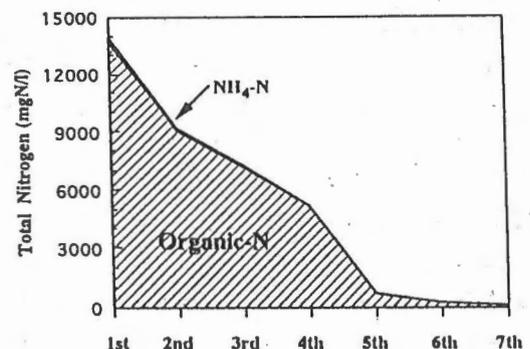


Fig. 1 Nitrogen forms in washing baths on printing process using reactive dye.

* 化学技術部

この水洗の段階では、窒素の形態は98%が有機態窒素(尿素)であり、ごく一部がアンモニアへの変換を受けているのみであった。この水洗水に他の排水が混合された染色排水は、調査各社により多少の差はあるが、20-30%の尿素がアンモニアに変換を受けていた。

染色排水の各種処理による形態変化では、凝集処理によっては窒素除去も形態変化も生じないが、生物処理を経ることで30-100%の尿素がアンモニアに変換を受け、微生物の増殖に利用された窒素分が除去されていた。また、調査した各社で、生物処理での硝化は殆ど生じていなかった。硝化菌は共存有機物の影響を受け易く、また活発な硝化活動を行わせるためにはpH、温度、DO、有機物負荷、汚泥令など多くの要因を満足させる必要があり⁹⁾、捺染排水の特性に起因して、現在の処理条件では、それらの要因を満足させることは困難であると思われる。

尿素は微生物のよって比較的容易にアンモニアへの変換を受ける。和歌川終末処理場の汚泥を微生物源として染色排水の活性汚泥処理を行ったところ、有機態窒素濃度が100mg/l以下では、8時間で100%がアンモニアに分解された。

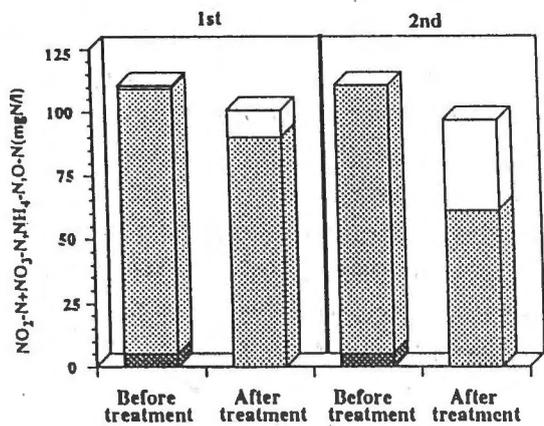


Fig. 2 Nitrification of biologically pretreated dyeing wastewater.

■ O-N ▨ NH₄-N □ NO₃-N+NO₂-N

硝化菌の馴養では、50mg/lのアンモニアを24時間の処理で、40%消化する汚泥群が得られ、それを用いて、有機態窒素がアンモニアまで分解された染色排水に対しての回分硝化実験を行った (Fig. 2)。ここでは、24時間処理で35%の硝化率にとどまっているが、対象排水を、染料、尿素、硫酸アンモニウム、でんぷん、グルコースから成る人工排水に変更し、嫌気-好気連続処理を行ったところ、硝化率60%、脱窒率50%が得られた (Fig. 3)。しかし、生物学的硝化脱窒

による産業排水の窒素処理を現実的なレベルまで高めるには、さらに硝化能力に優れた汚泥群の馴養が必要であるため、今後は微量栄養源の種類やアルカリ度の補給に工夫を加えながら、馴養を図っていきたい。

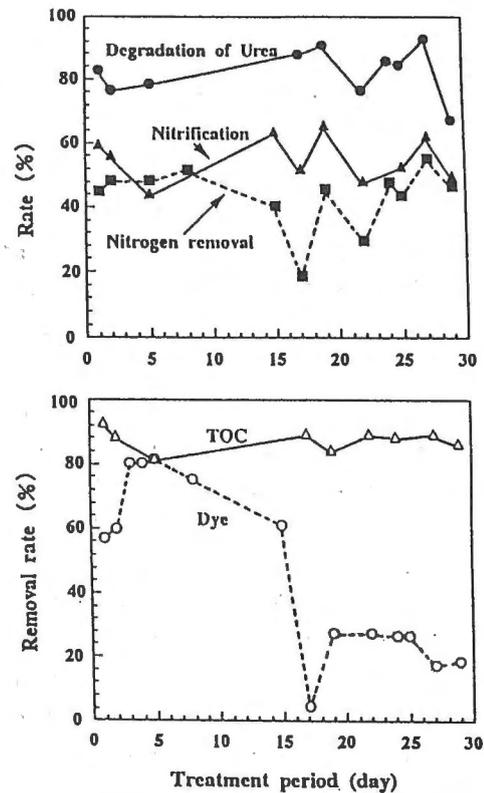


Fig. 3 Time course of TOC, Dye and T-N removal rate, nitrification rate and urea degradation rate during continuous treatment

参考文献

- 1) 中岡元信、南広己、武尾正弘、前田嘉道；織学誌、Vol. 51, 57 (1995)
- 2) M. Nakaoka, M. Takeo, and Y. Maeda；Chem. Express, Vol. 8, 641 (1993)
- 3) K. Furukawa, S. L. Ryu, M. Fujita, and I. Fukunaga；J. Ferment. Bioeng., Vol. 77, 413 (1994)
- 4) H. Gruttner, and M. W. Nielsen；Wat. Sci. Tech., Vol. 29, [9] 69 (1994)

複合セラミックスの製造及び特性評価に関する研究

今西敏人* 小畑 俊嗣*

要 旨

β -Si_(3-x)Al₂O₃N_(x-2) (Z=3) (β -サイアロン) に対し、TiN (窒化チタン) 粒子を分散させることによる機械的特性の向上について検討した。TiN 粒子を 10~30 vol% 分散させることで室温での 3 点曲げ強度は無添加の約 2 倍の 500 MPa まで上昇した。また、破壊靱性も TiN 添加量の増加にともない高くなり、TiN 添加量 30 vol% のもので無添加の約 2 倍の 6.0 MPa \cdot m^{0.5} まで上昇した。しかし、大気中での高温強度は TiN の酸化により低下した。

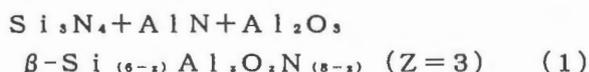
1 緒言

セラミックスは、金属材料に比較して常温はもちろん、特に高温においての比強度・弾性率・硬度が高く耐食性も優れているという特徴をもつ反面、脆くて材料としての信頼性にかけるという欠点を持っている。

しかし近年、焼結体に繊維や微粒子を分散させたり、焼結体の組織を制御することなどによって強度や破壊靱性を飛躍的に向上させ各種の用途に対応できるセラミックスが開発されている。その中の 1 つの Si₃N₄ (窒化珪素) は、ターボチャージャーのタービンローター等で利用され高温構造材料として成功しているが、1200℃以上の高温では粒界のガラス層の軟化のため強度が低下する問題などが指摘されている。我々は、Si₃N₄ に比較し、強度・破壊靱性では劣っているが耐食性に優れ、粒界にガラス層が無いため高温での強度劣化が少なく耐クリープ性に優れた β -Si_(3-x)Al₂O₃N_(x-2) (β -サイアロン)¹⁾ に対し、TiN (窒化チタン) 粒子を分散させることで機械的特性の向上について検討した。

2 実験

出発原料は、Si₃N₄ (宇部興産製、窒化珪素)、AlN (徳山曹達製、窒化アルミ)、Al₂O₃ (大明化学製、酸化アルミ)、TiN (CEREX 製、窒化チタン) を用い、焼結時に式(1)の反応で β -サイアロン (Z=3) の組成になるように各々 1 mol ずつ、重量比で Si₃N₄:AlN:Al₂O₃=49.5:14.5:36.0 の割合で配合した。TiN は、 β -サイアロン (Z=3) に対し 0, 5, 10, 15, 20, 30 vol% になるように添加した。



混合は、エタノールを媒体として Si₃N₄ ボールを用い 48 時間ボールミルで湿式混合した。エバポレーターを用いて溶媒を取り除いた後、解砕して 500 μ m のふるいを通して焼結原料とした。これらを 98 kPa の窒素雰囲気中、加圧圧力 19.6 MPa、1800℃・0.5 時間保持の条件でホットプレス焼結を行った。得られた焼結体は、相対密度 99% 以上であった。

焼結体の X 線回折測定を行ったところ Si₃N₄、AlN、Al₂O₃ のピークは認められず、これらが反応して得られる β -サイアロン (Z=3) と分散粒子の TiN のピークが確認された²⁾。

次に、焼結体を 3×4×40 mm の試験片に加工し、JIS R1601 に準じ、室温で 3 点曲げ強度試験 (支点間距離 36 mm) を行った。同様に、大気中・1000℃の条件下で高温の 3 点曲げ強度試験を実施した。

また、破壊靱性³⁾ は SENB 法で、硬度はマイクロビッカース硬度計で測定した。

3 結果および考察

図 1 に室温及び 1000℃における 3 点曲げ強度試験の結果を示す。室温での 3 点曲げ強度は、TiN 添加量の増加にともない高くなり、TiN 添加量 15 vol% の β -サイアロン (Z=3) 焼結体で 500 MPa まで上昇し、それ以上では一定になった。大気雰囲気中 1000℃における 3 点曲げ強度は、TiN 添加量が 10 vol% 以上のもので低下が見られた。これは、表層部の TiN の酸化により表面に欠陥が導入され、強度が低下したものである。

図 2 に破壊靱性の測定結果を示す。破壊靱性は、TiN 添加量の増加とともに高くなり、TiN 添加量 30 vol% で 6.0 MPa \cdot m^{0.5} まで上昇した。

*化学技術部

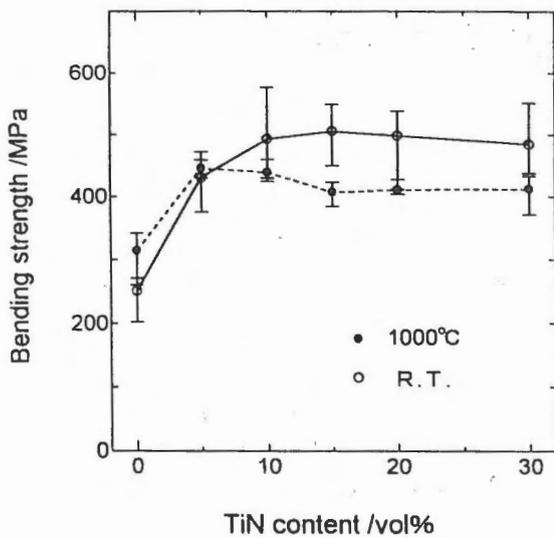


図1 β -Si₃Al₂O₇N₂ (Z=3)のTiN添加量と室温及び1000°Cにおける曲げ強度

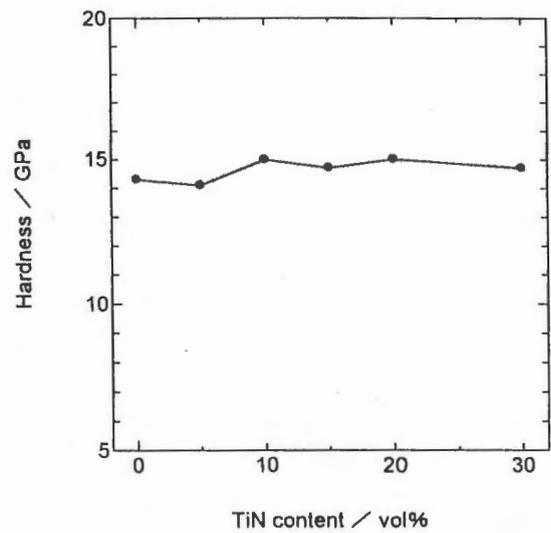


図3 β -Si₃Al₂O₇N₂ (Z=3)のTiN添加量とビッカース硬さ

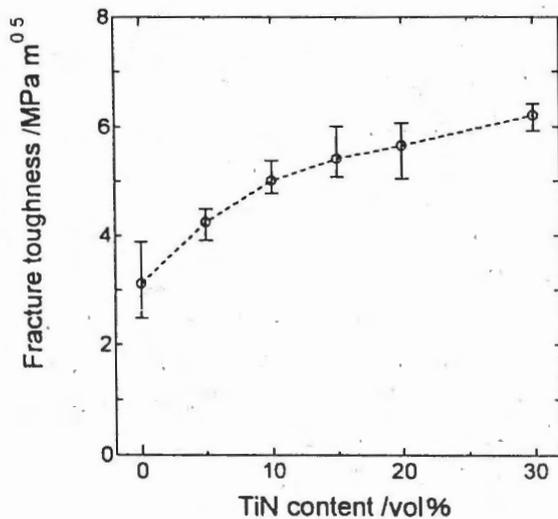


図2 β -Si₃Al₂O₇N₂ (Z=3)のTiN添加量と破壊靱性

図3にビッカース硬さの測定結果を示す。硬度は、TiNの添加量に関係なく14~15GPaでほぼ一定であった。これは、マトリックスのβ-サイアロンの特性が硬度を支配したためと思われる。

4 結論

β -Si₃Al₂O₇N₂ (Z=3) (β-サイアロン) に対し、TiN (窒化チタン) 粒子を10~30 vol%分散させることで、室温での3点曲げ強度は無添加のもの約2倍の500MPaまで上昇した。また、破壊靱性もTiN添加量の増加にともない高くなり、TiN添加量30 vol%のもので無添加のもの約2倍の6.0MPa・m^{0.5}まで上昇した。しかし、TiN添加量が10 vol%以上になるとTiNの酸化により大気中での高温強度が低下し、粒界にガラス層が無いため高温での強度劣化が少なく耐クリープ性に優れているというβ-Si₃Al₂O₇N₂ (β-サイアロン)の長所を損なう結果となった。耐酸化性の優れた材料を分散粒子として用いる等の耐酸化性向上の検討が課題である。

参考文献

- 1) L. J. Gaucklar, S. Prietzl, G. Bodemer and G. Petzow: "Nitrogen Ceramics," Ed. by F. L. Riley, Noordhoff International Publishing(1977) pp. 529-538.
- 2) JCPDS Card: 10-173, 34-679, 33-1160, 38-1420, 36-1333
- 3) "セラミックスの評価法" セラミックス編集委員会 基礎工学講座小委員会編(1993), 2章

プリント基板検査装置における位置決め技術に関する研究

前田 裕司*

要 旨

電子回路用プリント基板における銅箔パターンの絶縁・導通検査装置に対する位置決め技術について、その被検査プリント基板の新しい位置検出方法を提案する。現在、基板上に予め設けられた円形マークをCCDカメラで取り込み、マークの中心座標を画像処理手法で求め位置検出を行っている。本報告では、反転2進数の銅箔パターンを基板の隅に付加しておき、検査装置側では対応する位置にコンタクトプローブを設置しておく。通常の絶縁・導通検査と同等の技術で、反転2進数パターンとプローブとの接触情報から位置検出を行う。まず原理について説明しその特長を述べる。次に本位置検出法の適用条件について考察を加え、最後に具体例でその有効性を示す。

1. 緒言

近年、電子情報機器やハンディタイプの家電品は高機能化と同時に軽薄・短小化が進み、それらに使用される電子回路用プリント基板は、日進月歩で高密度実装への対応が迫られてきた。現在、銅箔パターンの線間ピッチが $120\mu\text{m}$ 、線幅は $50\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ となり、更に微小化に向かっている。多くのプリント基板メーカーでは、電子部品やLSIを実装する前の基板(ベアボード)に対し、全数検査体制の絶縁・導通試験を行った上で納入会社に出荷している。当該試験を自動的に行う計測機器としてプリント基板検査装置がある。被検査プリント基板の高密度化や微小化と共に、検査装置も高密度コンタクトプローブ治具や精密位置決めで対応してきた。高精度な検査装置では、被検査プリント基板上に予め設けられた円形マークを、CCDカメラを用いて検出し、画像処理手法による位置検出と、アライメントテーブルによる自動位置補正を行っている。しかしCCDカメラが高価なこと、微小な高密度コンタクトプローブ治具にCCDカメラを設置する物理的スペースが無くなりつつあること等により、新たな被検査プリント基板の位置決め技術が切望されていた。

本報告は、プリント基板検査装置における位置決め技術に関するもので、反転2進数パターンを被検査プリント基板に付加する新しい位置決め方式について述べる。まず原理について説明し、次にその特長を列挙する。また本方式の適用条件について解析的考察を加

え、最後にテスト用プリント基板を具体例に取り上げ本手法の有効性を示す。

2. 原理

CCDカメラを用いない方法として以下の報告¹⁾がある。まず被検査プリント基板の隅に矩形的銅箔パターンを付加し、検査装置側の対応した位置にコンタクトプローブを十字状に配置しておく。互いの接触情報から位置決めをする方法である。ただしこの方法では位置補正のための移動方向の情報しか得られない。

本報告では、修正方向と修正量が同時に得られる手法を述べる。Fig. 1は横方向のみの位置検出の原理を

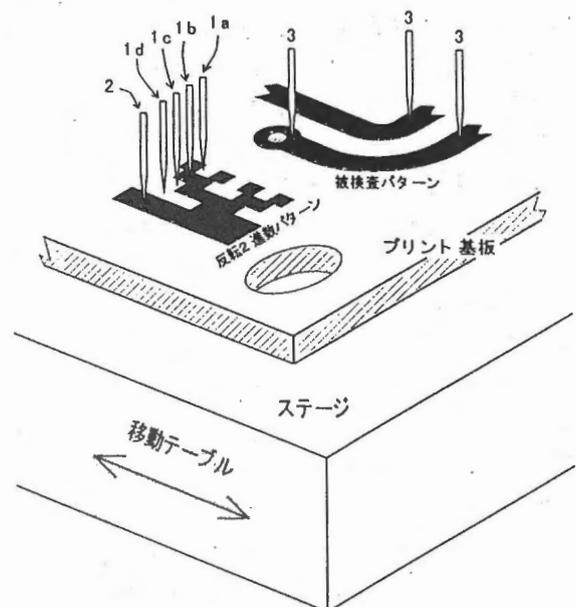


Fig. 1 原理図

* システム技術部

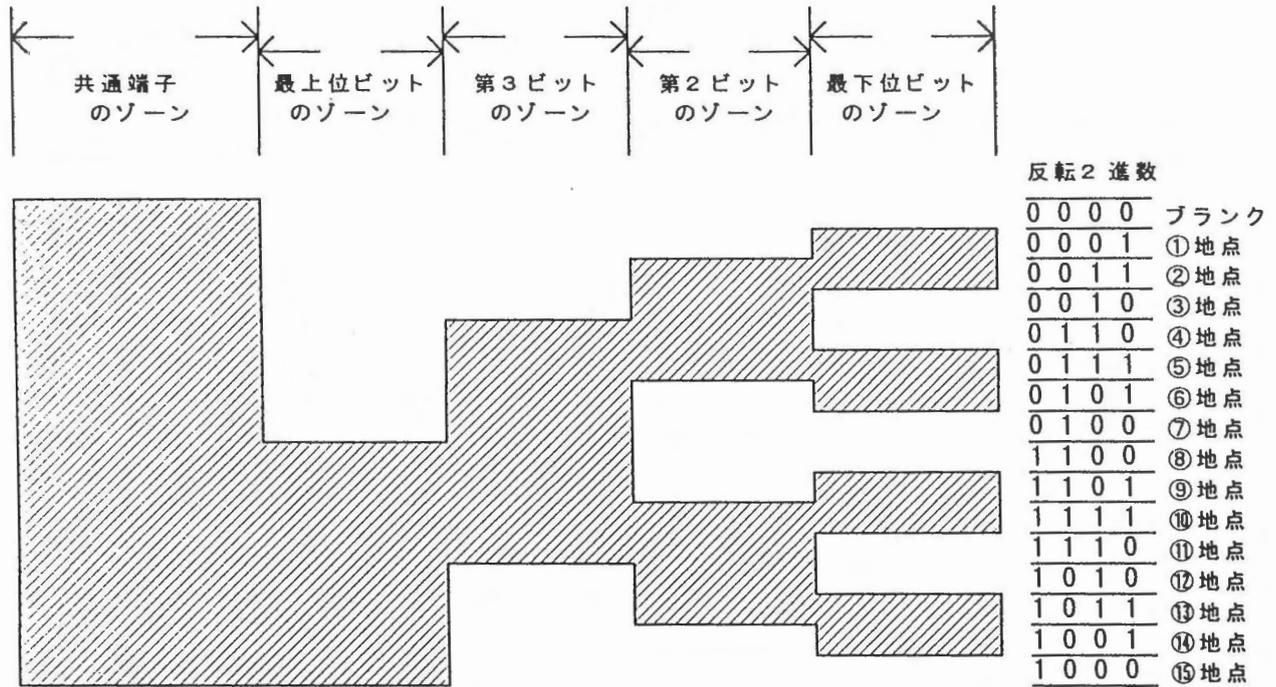


Fig. 2 反転2進数パターン

示す図である。図中の反転2進数パターンは、例えば4ビットの場合Fig. 2の様になり、15段階の位置ズレが検出できる。このパターン对各地点に対応する線幅は、被検査パターンの線幅の3分の1程度で、位置決めに必要な精度が得られるように決める。また各ビットのゾーン幅は縦方向の最大位置ズレをカバーできる幅とし、ビット数は横方向最大位置ズレをカバーできるように決める。他方、検査装置側には位置検出用パターンのゾーンと対応した所定の位置に、位置決め用検出器を取り付けておく。Fig. 1の2と1a~1dは位置決め用コンタクトプローブである。この内2はFig. 2の共通端子のゾーンと接触するための共通コンタクトプローブであり、また1a~1dは各ビットのゾーンと接触するための必要なビット数のコンタクトプローブである。

以上は横方向のみの位置検出であったが、縦方向の位置検出を行うには、同等な反転2進数パターンを縦方向に付加し、同様に検査装置側の所定の位置に縦方向の位置決め用検出器を取り付けておく。更に、被検査プリント基板の回転ズレを検出するには、その対角両隅にそれぞれ縦方向と横方向の位置検出パターンを付加し、検査装置側でも上記と同様な対応をしておく。まずプリント基板をステージ²⁾にセットし、基板とコンタクトプローブを接触させる。共通コンタクトプローブと各ビットのコンタクトプローブの電気的な導通状態を調べ、その反転2進数より現在の位置が分かる。ここで本来セットすべき基準位置とのズレが分かるので、移動テーブルを調整してステージを基準位置に補

正する。回転の調整は対角両隅の縦方向の差と横方向の差より逆三角関数の計算で求め、移動テーブルの回転機能で補正する。

3. 特長

- ①基板とコンタクトプローブの1回の接触で、修正方向と修正量が同時に得られる。
- ②反転2進数パターンであるから、数値の飛び現象が無い。
- ③反転2進数パターンの形態上、点接続や孤立導体が無いため給電が確実である。
- ④最小パターン幅が2ビットであるからパターン形成が容易である。
- ⑤大きい位置ズレに対しては、上位ビットで粗調整を行い、その後精密調整を行う等の多段階調整ができる。
- ⑥従来の絶縁・導通検査と同じ製作技術、検査技術で位置ズレ検出ができる。
- ⑦CCDカメラに比べ体積が小さく低価格である。

4. 適用条件に関する考察

本節では、被検査プリント基板の搬送・設置上の位置決め誤差に関する条件と、位置決め用コンタクトプローブ列が反転2進数パターンの1地点ピッチ幅内で接触するための回転ズレ条件について考察する。

第1の条件として、Fig. 3の様に長さ $(a + \Delta a)$ 、 $(b + \Delta b)$ の矩形外周拘束内で、長さ a 、 b の矩形プリント基板の位置ズレについて考察する。まず回転

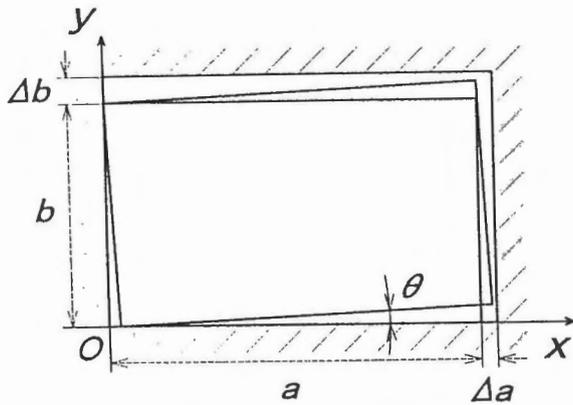


Fig. 3 位置ズレのモデル

ズレが無い場合には、 x 軸方向と y 軸方向の最大位置ズレ量は各々 Δa と Δb となることは自明である。

次に回転ズレがある場合、 y 軸方向の拘束に関する回転ズレ角を θ 、 x 軸方向の拘束に関する回転ズレ角を ϕ とすれば、幾何学的考察より次の条件式

$$\begin{aligned} a \sin \theta + b \cos \theta &\leq b + \Delta b, \\ a \cos \phi + b \sin \phi &\leq a + \Delta a \end{aligned} \quad (1)$$

が共に成り立たねばならない。 $\tan \alpha = b/a$ となる

α を用いて(1)式は

$$\begin{aligned} \sin(\alpha + \theta) &\leq \sin \alpha + \Delta b / \sqrt{a^2 + b^2}, \\ \cos(\alpha - \phi) &\leq \cos \alpha + \Delta a / \sqrt{a^2 + b^2} \end{aligned} \quad (2)$$

と表される。 θ と ϕ の最大値を θ_{max} 、 ϕ_{max} とすれば最大回転ズレ角は $\min(\theta_{max}, \phi_{max})$ と求まる。なお多くの場合 $\Delta a \approx \Delta b$ (縦及び横方向の最大位置ズレ量が同等)となるが、この時は短辺側の拘束条件が最大回転ズレ角を決定することが証明できる。

第2の条件として、位置決め用コンタクトプローブ列が反転2進数パターン³⁾の1地点ピッチ幅内に収まるための回転ズレ条件を考察する。ここでも $\Delta a \approx \Delta b$ とする。 k ビットの反転2進数パターンの場合、検出可能最大回転ズレ角を ξ とすれば

$$\begin{aligned} \tan \xi &= d / \{ (2^k - 1) d (k - 1) \} \\ &= 1 / \{ (2^k - 1) (k - 1) \} \end{aligned} \quad (3)$$

と求まる。ここで d は1地点ピッチ幅長であるが、結果的には d に因らず、ビット数 k のみの条件式となる。なお(3)式より k が大きくなると ξ が急激に小さくなる事が分かる。 $k=4$ では $\tan \xi = 1/45$ で約1.27度、 $k=6$ では $\tan \xi = 1/315$ で約0.18度となる。

5. 具体例

現在のプリント基板検査装置³⁾では、縦及び横方向の最大位置ズレ量は $\pm 0.50\text{mm}$ と言われている。ここでテスト用プリント基板(150mm×150mm)に対し本手法を適用する。 $a=b=150$ 、 $\Delta a=\Delta b=1.00$ であり $\alpha=45^\circ$ となる。(2)式より $\sin(45^\circ + \theta) \leq 151 / (150\sqrt{2})$ から、最大回転ズレ角は 0.383° と求まる。一方、当基板の回路線幅を $50\mu\text{m}$ とすれば60段階の位置決め精度が必要となり、6ビットの反転2進数パターン(最小線幅は $33.3\mu\text{m}$)で実現できる。このとき前節で述べたように $\xi \approx 0.18^\circ$ であり、コンタクトプローブ列が1地点ピッチ幅内から逸脱する可能性がある。しかし特長の⑤より、最初上位4ビットで粗調整を行い、その後全6ビット(下位2ビットまたは下位3ビットでも可能)で精密調整を行えば必要な精度の位置決めができることになる。

6. 結言

プリント基板検査装置に対し、反転2進数パターンを用いた新たな位置決め方式について述べた。原理について説明した後、その特長を列挙し、本方式の適用条件について解析的考察を加えた。最後にテスト用プリント基板を具体例に取り上げ、粗調整と精密調整の2段階位置決めについて言及し、本手法の有効性を示した。

今後は、位置ズレ(縦、横、回転)情報を元に、具体的な3軸アライメントステージの位置補正について、そのモータ駆動信号の発生アルゴリズムを構築する。

7. 文献

- 1) 橋爪, 細江; 特願平3-231197号公報.
- 2) 関沢, 林, 榎本; NTN TECHNICAL REVIEW, No. 64(1995), PP. 65~73.
- 3) 橋爪; エレクトロニクス実装技術, vol. 9, No. 12(1993).

動的QoS機能を実装したビデオツールの開発

井口信和* 内尾文隆**

要 旨

本論文では、狭帯域回線上でビデオ画像通信による遠隔技術相談システムに適した動的QoS制御機能を提案する。本論文で提案する機能の特徴は、画像の受信者側からの要求と技術相談の目的に応じて、注目領域の選択範囲と画像の量子化係数を動的に変更することである。提案する機能により、遠隔技術相談におけるQoSパラメータの調整作業が不要となる。さらに、使用している帯域を使い切るように、これらの値を動的に制御することで、与えられた帯域の中で可能な限り多くの情報の転送が可能となる。この機能を遠隔技術相談用ビデオツールに実装し、遠隔技術相談に適用する実験を行った。実験結果より、提案した機能が有効に働き、与えられた帯域の中で可能な限り多くの情報が転送でき、ネットワーク帯域を有効に利用できることを確認した。

1 はじめに

我々は、CSCW (Computer Supported Cooperative Work) の応用としてビデオ会議システムを利用した遠隔技術相談システム (以下、本システム) を提案してきた。本システムは、技術相談をコンピュータネットワーク上で実現するものである。本システムの利用者は地方の中小企業と公設試であるため、本システムは地方の中小企業が導入できる9.6kbps~128kbps程度の狭帯域回線上で実現しなければならない。現在の一般的な会議を目的としたビデオ会議システムを使用し、遠隔技術相談を実施した場合、帯域が不足してしまうため円滑な技術相談を実施するために必要な画像品質を得ることができない。そこで、我々は、本システムに適した機能を有する遠隔技術相談用ビデオツールを開発した。このビデオツールを用いて実際の技術相談事例を対象に実験を行った結果、狭帯域回線上で画像情報による技術相談が実施できることを確認した。しかしながら、相談対象および場面に適した画像を得るためのQoS(Quality of Service)の設定作業の困難さなどが指摘された。この場合、画像のQoSを動的に制御する機能が有効である。これにより、通信開始時のQoS設定や場面変更時のQoS設定作業が不要となる。さらに与えられた帯域の有効な活用が可能となる。このような背景から、本論文では、狭帯域回線上でビデオ画像通信による遠隔技術相談システムのための動的QoS制御機能を提案する。

2 遠隔技術相談システム

本システムは、画像と音声による技術相談を実現するものである。本システムの導入によって相談者の無駄な移動時間と費用を省くとともに地理的制約を克服することが期待される。

これまでの研究において、本システムに適した機能を装備するビデオツールを開発した。このビデオツールの特徴は、1)特別な装置を利用しない注目領域の選択機能、および、2)注目領域の選択範囲、画像の量子化係数(quality)および色数(カラーか白黒か)を画像の受信者側からコントロールできる機能である。さらに、注目領域と非注目領域の画像のQoSを独立に制御することができる。これらの機能をインターネットで広く使われているビデオツールであるvicに追加し、このビデオツールを使用した実験結果から、狭帯域回線での画像を使った遠隔技術相談が可能であることを確認した。同時に以下の課題が指摘された。

(1) コントロールできるQoSのパラメータは複数あり、それらは互いに独立して変更できる。このパラメータをうまく組み合わせることで、その時々技術相談の場面に適した画像を得ることができる。しかし、一般の利用者はもちろん、操作に慣れている利用者にとっても、QoS設定作業は複雑で困難である。各QoSパラメータを独立に操作しながら、それらをうまく組み合わせ、その時々技術相談の場面に適した画像を得ることは難しい。

(2) 技術相談では、相談・指導を進めていく段階によって、観察対象物の変更や観察するポイントの変更が

*システム技術部 **和歌山大学システム工学部

頻繁に発生する。相談・指導を進めながら、同時にQoSパラメータをその都度変更する作業は技術相談を進める上で負担となる。

(3) 相談開始時は、利用する帯域と相談対象物、観察するポイントなどから予測して、その技術相談・指導に適した画像が得られるようにパラメータをあらかじめ組み合わせることになる。しかし、技術相談は、対象物および観察するポイントが多種多様であるため、その技術相談・指導に適した画像が得られるようなパラメータの組み合わせをあらかじめ予測して見つけることは容易ではない。

(4) 開発した機能の効果により、狭帯域であっても相談内容の性質によっては帯域に余裕ができる場合がある。この場合には、帯域が許す範囲まで、QoSを操作し、注目領域の選択範囲を広げたり、画質を上げることが可能である。しかし、相談を進めながらのQoSの操作は面倒であるため、最初に設定したQoSのまま相談を進めることが多い。この場合、帯域を使い切らないため、ネットワークの利用が非効率となってしまう。

3 動的QoS制御

2章で述べた課題を解決するために、動的QoS制御機能を開発し、遠隔技術相談用ビデオツールに実装した。本論文で提案する機能の特徴は、画像の受信者側からの要求と技術相談の場面に応じて、注目領域の選択範囲と画像の量子化係数を動的に変更することである。

3.1 動的QoS制御機能の動作

本論文で提案する動的QoS制御機能の動作を以下に述べる。まず、画像送信側のプロセスに対して、あらかじめシステムが接続しているネットワークの帯域、およびフレームレートの最大値と最低確保値を設定しておく。動的QoS制御機能の利用が開始されると、送信側プロセスは、その時々フレームレートの値が、あらかじめ設定した最低確保値以上あるか否かを判断する。これにより以下の処理のいずれかを実行する。

1) フレームレートが最低確保値以上ある場合。

接続しているネットワークの帯域（以下、設定帯域）と、送信する画像が必要とする帯域（以下、必要帯域）の比較を実行し、必要帯域が設定帯域に対してある割合未満の場合に、あらかじめ利用者が選択したQoSパラメータを決められた手順に従って変更する。すなわち、

必要帯域 $< \alpha \times$ 設定帯域 （ただし、 $0 < \alpha < 1$ ）を満たす時、QoSの変更を行う。この場合、QoSは必要帯域を多くするように変更される。例えば、注目領域の選択範囲が選択されている場合、選択範囲を広くするように変更される。

2) フレームレートが最低確保値未満の場合

あらかじめ利用者が選択したQoSパラメータを決められた手順に従って変更する。この場合、QoSは必要帯域を少なくするように変更される。例えば、注目領域の選択範囲が選択されている場合、選択範囲を狭くするように変更される。QoSの変更は、フレームレートが最低確保値以上になるまで続く。

送信側プロセスは、上記の動作を繰り返し、QoSを動的に制御する。

3.2 動的QoS制御機能の実装

前述の動作を満足する機能を開発し、遠隔技術相談用ビデオツールに実装した。今回、開発した機能では、受信側プロセスから動的QoS制御に関する要求を全て設定することができる。受信側プロセスの要求を送信側プロセスに伝えるために、RTCP(Real-time Transport Control Protocol)を利用した。受信側から設定できる項目を以下に述べる。これらの項目は、動的QoS制御機能の利用が開始された後においても変更が可能である。

1) システムが接続している回線の帯域（設定帯域）

2) フレームレートの最大値と最低確保値

最大値はvicがもともと有している項目である。これを受信側から設定可能とした。最低確保値は、利用者が最低必要とするフレームレートを設定する。最小値として0を設定することができる。標準設定では、最大値を8fps、最低確保値を5fpsとした。

3) 前述の3.1の1)で述べた α の値

$0 < \alpha < 1$ の範囲で自由に設定できる。標準設定では、0.8とした。

4) 動的QoS制御機能の動作の開始・停止

5) 制御するQoSパラメータの選択

今回は、注目領域の選択範囲と画像の量子化係数の2つとした。

6) QoSの変更を判断する間隔

今回は、一定時間ごとにフレームレートの値を監視する。時間間隔は、約1秒に1回から約10秒に1回まで1秒間隔で自由に設定できる。標準では、5秒に1回とした。

7) 量子化係数を変更するステップ間隔

量子化係数は30（最低）から1（最高）まで30ステップの変更が可能である。変更する間隔を1ステップごとに変更する設定から10ステップごとに変更する設定まで1ステップ間隔で自由に設定できる。標準では、5ステップずつ変更する。

次に、今回設定したQoS変更のルールを示す。以下に示す(1)、(2)では、選択したパラメータのみを変更させる。(3)、(4)では、2種類のパラメータに優先順位を決め、その順位にしたがってQoSを希望値まで変更する。量子化係数の希望値は1、注目領域の選択範囲

画の希望値はCIF(Common Intermediate Format)とした。

(1) quality

量子化係数を30(最低)から1(最高)までの範囲で変更する。変更するステップ間隔は、受信者側から設定する。標準設定では5ステップずつ変更する。

(2) size

注目領域の選択範囲について、1/6CIF, 2/6CIF, 4/6CIF, CIFの4段階の変更を行う。1/6CIFとは、CIFに対して画像の中心部分の約1/6の範囲の画像をいう。2/6CIF, 4/6CIFも同様の画像を示す。

(3) quality → size

まず、量子化係数を1まで変更し、次に注目領域の選択範囲をCIFまで変更する。例として、量子化係数を30、注目領域の選択範囲を1/6CIFに設定して始めた場合、量子化係数を1まで5ステップずつ変更し、さらに帯域に余裕があれば、注目領域の選択範囲をCIFまで変更する。

(4) size → quality

上記の順序を逆にしたもの。

4 実験

提案した動的QoS制御機能の動作と有効性の確認を目的として、利用実験を行った。相談者側(送信側)にSGI Indy(200MHz MIPS R4400SC)を用い、画像入力用のビデオカメラを接続した。専門家側(受信側)にはSGI Indy(150MHz MIPS R5000)を使用した。実際の運用に近いネットワーク環境で評価するために、2台のワークステーションはISDNシミュレータを介してISDNによる接続を行い、PPP(Point to Point Protocol)およびMP(PPP Multilink Protocol)を用いて通信した。実験の対象には、椅子のキャスター(樹脂製)の破壊部分の外観観察とした。

実験の結果、提案した動的QoS制御機能は、狭帯域回線の上で有効に機能することが示された。通信開始時のQoS設定値が適当な値であっても、利用者の要求に応じて選択されたQoSパラメータを、ルールにしたがって変更し、可能な限り多くの情報を転送している。さらに相談場面の変化に対しても有効に機能していることが確認できた。

5 まとめ

本研究では、遠隔技術相談用ビデオツールに動的QoS制御機能を実装した。この機能を用いることで、利用者は、より多くの情報の獲得と、帯域の有効な利用が可能となる。この機能は、RSVP、IPv6などの帯域予約

ができる環境において、確保した帯域を有効に利用する手段としても期待される。本研究では、2種類のパラメータを動的QoS機能に実装したが、今後は、その他のパラメータについての検討を進めるとともに、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) 石井裕: CSCWとグループウェア, オーム社東京, 1995.
 - 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) Chung, I. and Nakajima, T.: A Continuous Media Network System Supporting Dynamic QoS Control, Multimedia Japan 96 Proceedings, pp. 6-13(1996).
 - 5) 山内長承, 河内谷清久仁, 串田高幸: インターネット上の動画転送を意識した動的QoSの制御, 情報処理学会マルチメディア通信と分散処理研究会75-4(1996).
 - 6) 藤田茂, 菅原研次, 木下哲男, 白鳥則郎: 分散処理システムのエージェント指向アーキテクチャ, 情報処理学会論文誌, Vol. 37, No. 5, pp. 840-851(1996).
 - 7) 井口信和, 渡辺健次, 内尾文隆: 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, 信学技報OFS95-13(1995).
 - 8) 井口信和, 高坂知子, 内尾文隆, 津田達: マルチメディア型遠隔技術相談システムにおけるQoSコントロール機能, 情報処理学会グループウェア研究会17-2(1996).
 - 9) 井口信和, 内尾文隆: 遠隔技術相談システムに適した画像制御機能, 情報処理学会論文誌(投稿中).
 - 10) Steven McCanne, Van Jacobson: vic: A Flexible Framework for Packet Video, ACM Multimedia 95 Proceedings(1995).
 - 11) 井口信和, 高坂知子, 内尾文隆: 遠隔技術相談システムにおける動的QoS制御, 情報処理学会グループウェア研究会20-9(1996).
 - 12) 井口信和, 内尾文隆: 遠隔技術相談システムに適した動的QoS制御, 情報処理学会論文誌(投稿中).
 - 13) H. Schulzrinne, S. Casner, R. Frederick, V. Jacobson: RTP: A Transport Protocol for Real-Time Applications, Internet Engineering Task Force, Audio-Video Transport Working Group, RFC1889(1996).
- (本研究は産学官共同研究として実施した。)

染色整理機械等に用いられる耐久性に優れたロールと軸の接合部の研究

(機械金属集積活性化支援)

田村禎男* 中村 嵩* 坂下勝則* 上野吉史* 永坂博文**

新山茂利** 田口義章** 小畑俊嗣*** 今西敏人***

要 旨

機械金属製造業では繊維加工業や染色整理業などで使われている機械装置の製造を行っている。染色整理機械装置には金属ロールが種々な目的で多数使用されている。前工程の毛焼き、糊抜き精練漂白加工、染色工程や固着工程、また水洗、幅だし、乾燥工程等様々な環境下で使われており破損事故も数多く報告されている。破損事故を起こしたロールを回収し、その原因を究明することにより耐久性・耐摩耗性に優れた、また高信頼性の有する製品を開発すべく検討を行った。

1 緒言

染色整理機械装置には金属ロールが種々な目的で多数使用されている。前工程、精練漂白加工、染色固着加工工程、また水洗、幅だし、乾燥工程等色々な環境下で使われており破損事故も数多く報告されている。

本事業は金属ロールの品質向上および高付加価値化製品の開発、製品の独自性の確立等を目指し、特に染色整理機械等に用いられる耐久性に優れたロールと接合部について研究を行うことによって、耐食・耐摩耗性等に優れたロールを製造し信頼度の高い装置の開発を目的とする。

2 実験

染色加工工程における各種ロールの形態、用途、形状を調査するとともに破損したロールを収集し、その破壊面の綿密な調査を行った。

破壊状況の調査に加え材料の強度、靱性、作用応力、使用条件、経年劣化の有無などの破壊に至る過程に係わる諸条件についても調査を行った。

ロールの最終的な破壊が脆性的な破壊であっても疲労による亀裂の発生や応力腐食割れなど種々の破壊原因が共存する場合が多い。これらの痕跡を詳細に調査するため走査型電子顕微鏡で破面観察を行った。

3 結果と考察

入手した糊抜き水洗機用ガイドロール、アルカリ処

理布帛水洗用ロール等はいずれも破損は軸部とロールの端のフランジの部分の接合部付近で破断している。

Fig 1にロールのフランジ接合部の構造を示す。

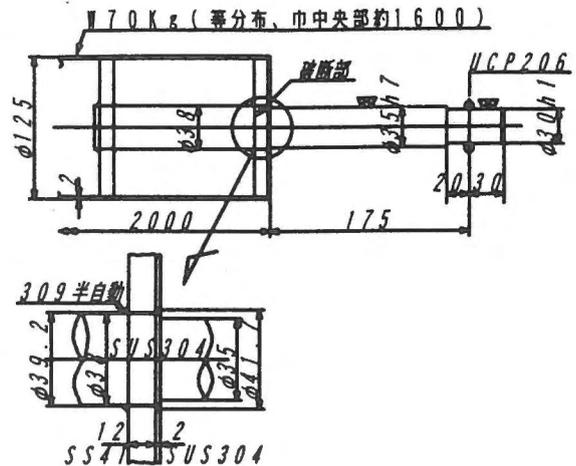


Fig 1 糊抜き水洗機ガイドロール

ロール幅は1.6~2m程度で、SUSの材平板を円筒状に加工し継ぎ目は溶接されています。

フランジは通常SS材で、継手加工なしに片側2枚軸に溶接されています。外側のフランジはロール表面に溶接されていますが内側のフランジはロール表面に溶接されておらずフリーな状態である。

Photo 1に軸とフランジの溶接部の写真を示す。フランジはプレスで打抜き、そのまま使用されるため内面及び外周の仕上げ精度は良好でない。

調査した糊抜き水洗機用ロールは軸部がSUS304材、フランジ部がSS400材、またアルカリ処理

*システム技術部 **材料技術部

***化学技術部

布帛水洗用ロールはSS400、SUS304、SUS316材が使用され水蒸気雰囲気で使用されるSUS316に破損が多く発生している。

ため、本研究では少数の破断例についての調査であって断定することは難しいが、溶接の欠陥が破断の要因の1つと考えられる。

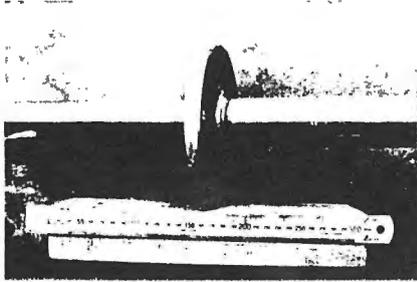


Photo 1 軸とフランジの溶接部

破損はこの軸とフランジの溶接部で発生している。破断面の写真をPhoto 2に示す。

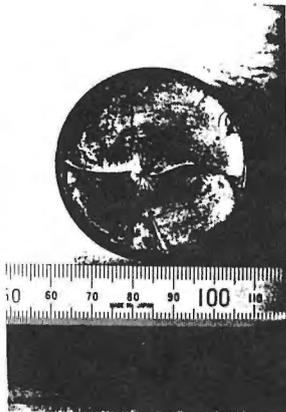


Photo 2 軸破断面

通常軟鋼溶接では熱による内部歪の影響はさほど大きくないがステンレス溶接においては内部応力によって応力腐食割れが生じることが多い。また開先加工を行わずにフランジと軸部の溶接加工を行っているため溶接欠陥の発生率が高くなる。破断した軸部を電子顕微鏡で観察した結果、軸円周部に多数の亀裂の発生が認められた。破面の電子顕微鏡写真（SEM像）をPhoto 3およびPhoto 4に示す。

これらの亀裂から複数個の破断起点が観察され、これが相乗効果を呈して破断したものと考えられる。また破面から延性、脆性及びストライエーションが確認できる。

破断直後のロールを多数入手することは困難である



Photo 3 軸破断面SEM像

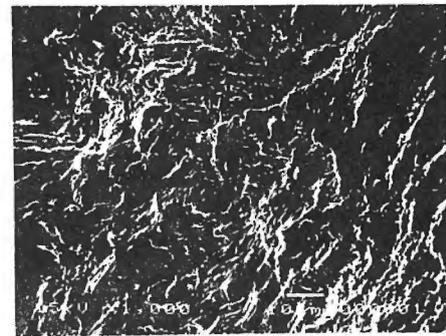


Photo 4 軸破断面SEM像
(擬碧開破面が確認される)

4 まとめ

上記の調査結果は氷山の一角であり、本年度報告時にすべてを論じることは困難である。今後の事例の発掘に努めると同時に、あらゆる角度から検討を加える必要がある。また次年度以降フランジ部の開先加工（継手形状）を含め異種金属間の溶接技術の検討と布帛走行時のテンションの軽減を計るためロール表面の改質（電解加工、プラズマ加工、マイクロ波加工等）を検討すると共に新たな素材（シームレスパイプ等）の適用も検討する。

参考文献

- 1) 佐藤知雄：鉄鋼の顕微鏡写真と解説（丸善）
- 2) 溶接学会編：溶接・接合技術概論（産報出版）

ホルムアルデヒド架橋ゼラチン/キトサン複合膜の特性

元吉治雄* 前田拓也*

要 旨

ゼラチン (GE) にキトサン (CH) を添加した複合膜を、ホルムアルデヒド蒸気で架橋し、CH量と架橋時間が膜の特性に及ぼす影響を検討した。複合膜は、GEとCHの混合溶液をガラス板に流延した後にゲル化、次いで真空乾燥して調製した。CH量の増加により；引裂強さと高湿度下の伸びが小さくなった。吸湿性は大きくなったが、吸湿による膨潤は抑制された。短時間の架橋処理で耐水性が向上した。架橋時間の増加により；引張強さは向上したが、引裂強さは低下した。高湿度下の伸びが小さくなった。吸湿性は変化しなかったが、吸湿による膨潤が抑制された。耐水性が向上した。

1 緒言

ゼラチン (GE) は、食品、医薬品や工業品などに利用されているが、水に易溶で接着性、膨潤性が強くそして硬く脆いこと、単独では機能が限定されることなどから、用途によっては架橋などの改質処理、あるいは異素材との複合化や可塑剤の添加などが行われている。甲殻類の甲羅などに存在するキチンを可溶化したキトサン (CH) は、生体適合性が高く、医薬、農業、食品などの分野で利用されており、GEとCHの複合膜はタンパク質と多糖類の両機能が期待できることから、多数の研究がなされている。これらの研究の多くは、両者の混合液に架橋剤を添加、あるいは膜を加熱することによって改質を行っている。

著者らは、既報¹⁾においてホルムアルデヒド蒸気 (FA) によるGE膜の架橋を試み、その利点を報告した。本研究では、FA蒸気によりGE/CH複合膜 (GCF) の改質を行い、CH量および架橋時間がGCFの特性に及ぼす影響を検討した。

2 実験

GE (ニッピゼラチン工業㈱：最大分子量ピーク；10万) に希ギ酸に溶解したCH (甲陽ケミカル㈱：脱アセチル化度；85%以上) を、両成分合計20gに対して0、10、20、40wt%になるよう添加した。可塑剤としてグリセリン6gを加えてから²⁾、蒸留水で全重量を180gに調整した後、20℃で1時間GEを膨潤させ、次いで60℃に加温して溶解し

た。この溶液をガラス板に流延し、10℃で3時間放置してゲル化した後、真空乾燥を行った。得られた乾燥膜を、10℃のFA飽和蒸気と0、1、5時間反応させ、CH量および架橋度の異なるGCFを調製した。得られたGCFの引張強さ、引裂強さおよび伸びを材料試験機で測定した。物理特性に対する湿度の影響を、低湿度条件 (LH)；23℃・50%RH、および高湿度条件；30℃・80%RHの条件下で72~96時間調整した試験片を用いて調べた。吸湿度 (%) = $100 \times (\text{吸湿重量} - \text{乾燥重量}) / \text{乾燥重量}$ 、そして膨潤度 (%) = $100 \times (\text{HH厚さ} - \text{LH厚さ}) / \text{LH厚さ}$ として算出した。耐水性は、GCF約100mgと蒸留水150mlを振とうフラスコに入れ30℃・120rpm/minで振とうし、所定時間後に溶出した全有機炭素量を測定し、残存率により評価した。

3 結果と考察

GCFは、いずれも厚さ約0.2mmの透明な黄色膜で、架橋時間による外観の差異は認められなかったが、CH量が増すとともに濃色となった。Fig. 1にGCFの物理特性、吸湿度および膨潤度を示す。引張強さは、CH添加の影響はわずかで、架橋時間が増すと大となった。CHもGEと同様に、製膜性およびFAによる架橋性を有するので、CHを添加した場合でもGE比率の低下によるGCFの網目構造 (NW) の減少を補完すると考えられ、また、架橋時間が増すと架橋密度が高くなったためである。引裂強さは、CH添加と架橋形成により小となった。これは、CHの応力緩和力がGEより低いこと、NWの自由度が架橋形成により低下したためと考えられる。両強度とも、HH

* 皮革分場

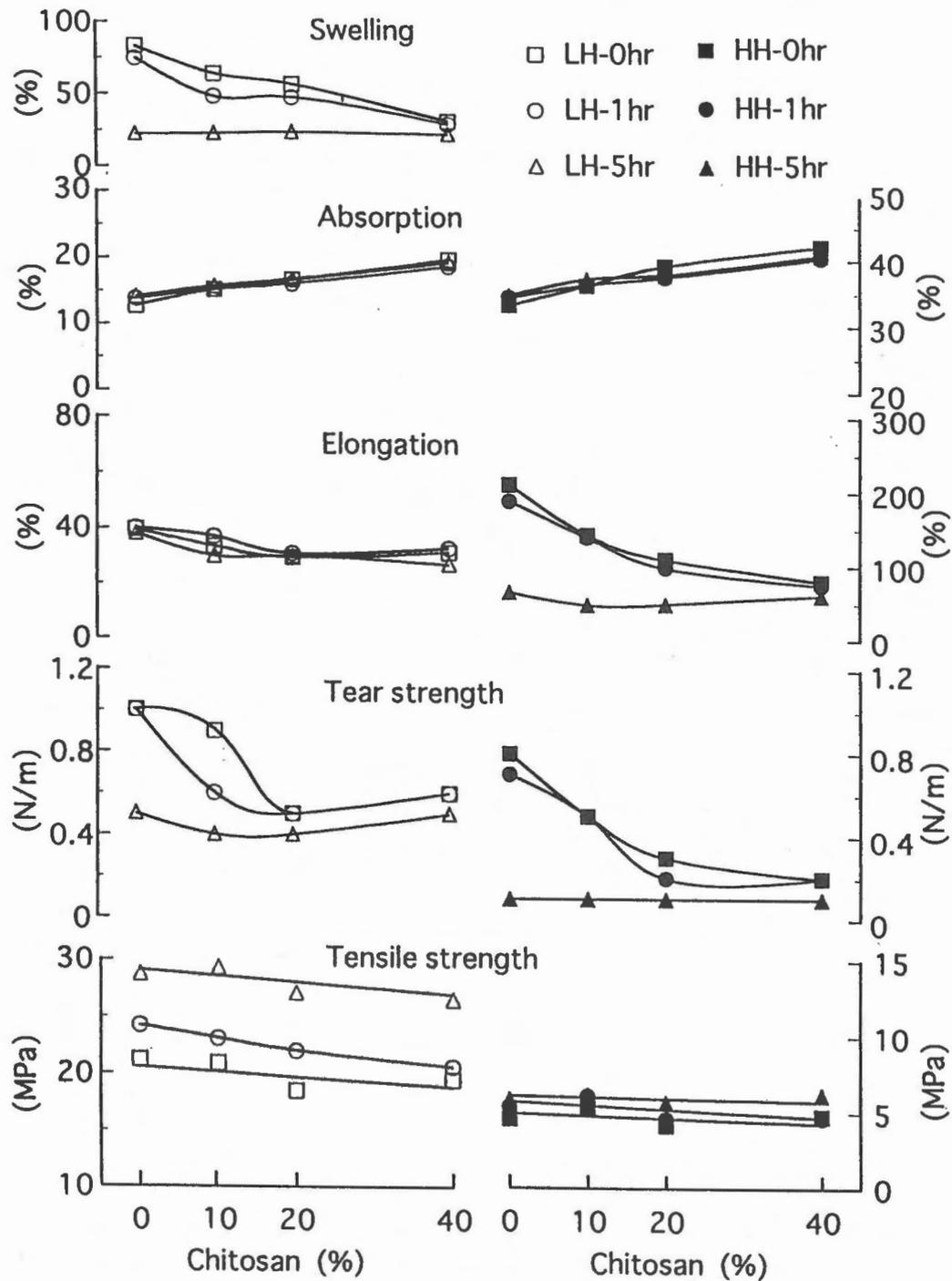


Fig.1 Effects of chitosan contents and reaction times on the properties of GCF

では水分子がNWに入り込んでこれを弛緩させるため、LHより小となった。伸びは、LHではNWが強固なので、CH添加および架橋形成の影響は小さいが、HHではNWが弛緩するため、LHよりも伸びが大となった。しかし、架橋時間が増すとNWの自由度の低下の影響が相対的に強くなるので、伸びは小さくなった。

また、CH量が増すと伸び率が低下することから、CHの伸びはGEよりも小さいといえる。吸湿度は、架橋時間による差は少なかったが、CH量が増すと増加した。これは、CHの吸湿能力がGEよりも高く、そして両者の吸湿能力は架橋形成により損なわれないことを示している。膨潤度は、CH量が増すと低下し、

吸湿による膨潤はCHの方が小さいことが認められた。このため、CH量の増加とともに架橋形成の膨潤抑制に対する寄与は相対的に低下した。

Fig. 2にGCFの耐水性を示す。

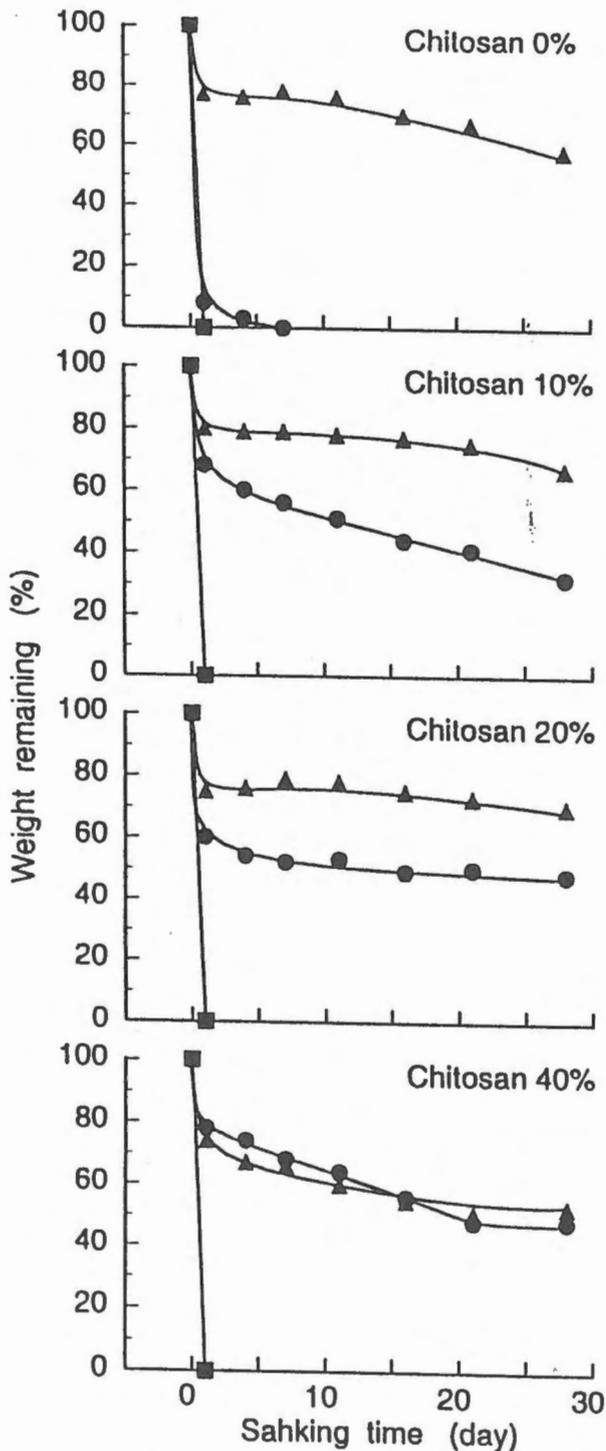


Fig.2. Effects of chitosan content and crosslinking time (■;0hr,●;1hr,▲;5hr) on the water resistance of GCF.

未処理のGCFは、CH量の多少によらず全て数時間で完全に溶解した。架橋時間が増すと溶解性が低下したが、CHを添加すると短時間で耐水性が大となり、架橋時間による差が小さくなることが認められた。CHとGEでは、FA蒸気による架橋速度が異なるため、あるいは両者の比率によりFA蒸気の膜内への浸透速度が変化するためか、あるいは架橋物の耐水性が両者で異なることによるものと考えられる。CH量と架橋時間により、溶解過程で、形状を保持(CH量:0、10%/架橋時間:0、5時間)、2層に分離(CH量:0、10%/架橋時間:1時間)、鱗状の薄片に分離(CH量:20、40%/架橋時間:0、1、5時間)、と異なる挙動を示すことが観察された。

4 結論

ゼラチン/キトサン複合膜をホルムアルデヒド蒸気で架橋し、キトサン量および架橋時間が膜の特性におよぼす影響を検討した結果、以下の知見が得られた。キトサン量が増すと;引張強さはほとんど変化しないが、引裂強さは弱くなる。高湿度下の伸びが小さくなる。吸湿性が大となるが、吸湿による膨潤は抑制される。短時間の架橋処理で耐水性が向上する。架橋時間が増すと;引張強さは強くなるが、引裂強さは弱くなる。高湿度下の伸びが小さくなる。吸湿性は変化しないが、吸湿による膨潤が抑制される。耐水性向上する。キトサン量および架橋時間により、複合膜の水への溶解挙動が変化することがわかった。

文献

- 1) 前田拓也、元吉治雄：高分子論文集、Vol. 53, No. 2, p155-157 (1996)
- 2) 前田拓也、元吉治雄：高分子論文集、Vol. 53, No. 8, p506-508 (1996)

ゼラチン乾燥膜への非水溶性可塑剤の添加-1

メタノール/水混合液によるゼラチンの溶解

前田拓也* 元吉治雄*

要 旨

水と接触した後に再乾燥しても靱性を示すゼラチン (GE) 膜を得るため、非水溶性可塑剤を膜に添加する研究を行った。メタノール (Me) に可溶な非水溶性可塑剤はあるが、GEはMeに不溶である。本報告では、Me/水混合液の両者の相溶化剤としての可能性を検討した。混合液にGEを浸漬し、膨潤、溶解、流延、ゲル化、真空乾燥した後、ホルムアルデヒド蒸気で膜を架橋した。Me : 水 = 1 : 1 までは膜を調製できたが、2 : 1 では正常な膜が得られなかった。1 : 2 では、水だけの場合よりも耐水性、引張強さ、引裂強さが大となった。このMe : 水 = 1 : 1 の混合液を相溶化剤とすることにより、非水溶性可塑剤をゼラチン膜に添加することが可能となった。

1 はじめに

ゼラチン (GE) は、生分解性で抗原抗体反応が弱く、医薬、農業、食品、工業などの産業で利用されているが、GE単独の乾燥膜は硬くて脆く、水に易溶であることから、用途によっては架橋などの改質処理¹⁾あるいはグリセリン²⁾やポリエチレングリコール³⁾などの水溶性可塑剤の添加が行われている。しかし、膜が水に接触すると可塑剤が溶出するため、再乾燥した膜は靱性が低下し硬く脆くなる。非水溶性可塑剤を膜に添加できれば、可塑剤が水に溶出しないので再乾燥後も靱性を有するGE乾燥膜 (DGF) の調製が可能と考えられる。本研究では、予備的検討として、メタノール (Me) と水の比率を変えた混合液でGEを溶解し、混合液がGEと非水溶性可塑剤の相溶化剤として利用可能であるか検討した。混合液を用いて調製したDGFをホルムアルデヒド (FA) 蒸気で架橋し、Meと水の比率および架橋時間がDGFの特性に及ぼす影響を調べた。

2 実験

Me : 水 (合計120g) を1 : 5、1 : 2、1 : 1、および2 : 1の4種類とし、これに市販のGE (ニッピゼラチン工業製 ; 粘度49mp s、pH6.0、ゼリー強度209g) を浸漬して20℃で1時間膨潤後、60℃に加温溶解してガラス板にキャストし

た。10℃に3時間保ってゲル化した後、真空乾燥を行った。得られた乾燥膜を10℃のFA飽和蒸気と0、1、5時間反応させ、Me比率および架橋度の異なるDGFを調製した。DGFの外観は、低真空電子顕微鏡 (日本電子製 ; JSM-5410LV) のSEM観察により行った。化学特性は、XPS測定をX線光電子分光試験器 (島津製作所製 ; ESCA850) で行った。物理特性については、引張強さ、引裂強さ、伸びを材料試験装置 (インストロン社製 ; 4501) で測定した。湿度の影響を、23℃・50%RH (低湿 ; LH) および30℃・80%RH (高湿 ; HH) の条件で72時間以上調整した試験片を用いて調べた。吸湿度 = $100 \times (\text{吸湿重量} - \text{乾燥重量}) / \text{乾燥重量}$ とした。耐水性は、試験片約50mgと蒸留水150mlを振とうフラスコに入れて30℃・120rpm/minで振とうし、所定時間後に溶出した全有機炭素量を全有機炭素量測定装置 (島津製作所製 ; TOCN-500) で測定し、試験片全体の数値に対する残存率を算出して評価した。また、溶出液の分子量分布を、高速液体クロマトグラフィー (日本分光工業製 ; LC-800) を使い、カラムはAsahipak GS520, GS620, GS710 (いずれも7.6×250mm) を直列に連結し、0.1Mトリス-塩酸緩衝液/0.2M塩化ナトリウム/1M尿素、pH7.0、温度30℃、流速0.7ml/minで展開し、溶出液を230nmでモニターした。

* 皮革分場

3 結果と考察

Me : 水 = 1 : 5, 1 : 2, 1 : 1では均一な膜が調製できたが、2 : 1ではゲル化に際してゲルが分離して均一な膜とならなかった。得られたDGFは水だけによる場合 (Control) と同じ、透明淡黄色を呈していた。

ControlとMe比率1 : 1のSEM観察写真をFig. 1に示す。

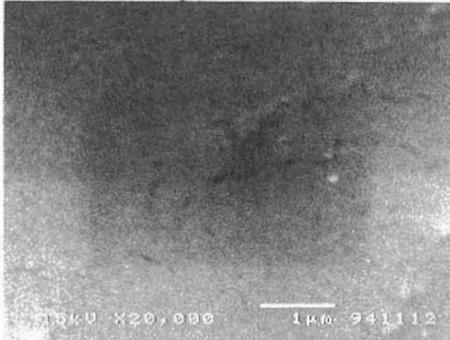


Fig. 1-1 SEM photograph of Control.

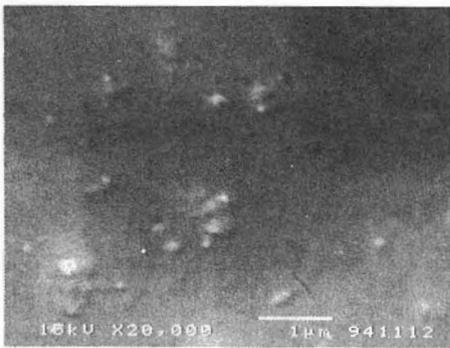


Fig. 1-2 SEM photograph of DGF(Me:H₂O=1:1).

Controlは平滑であるが、1 : 1では粒状の小突起が観察された。Me比率が増加すると粒状突起の数が増加した。これは、Me単独溶液はGEを溶解せず、MeによるGEの脱水反応が起こりGEが変質するためである。しかし、混合液は、Meと水の双極子-双極子相互作用によりMeが水に溶解混和するため⁴⁾、GEを溶解してその分子間水素結合力によりゲル化する結果、Meと水混和部の乾燥速度の差異により、混和部が粒状突起となったと考えられる。また、Me比率が増加すると、溶媒の水素結合供与能が大となり、GE分子の二次結合部位をMeが飽和的に覆ってゲル化を阻害したものと推測される⁵⁾。

DGFのXPS測定結果をFig. 2に示す。

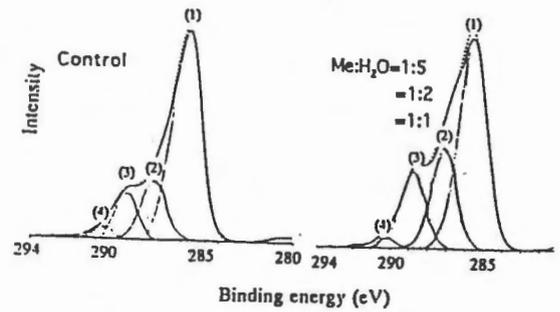


Fig. 2 XPS spectrums of DGF.
;(1):C-H, (2):C-O, (3):>C=O, (4):CO(O)H.

Me比率によらずControlと同一位置にピークが認められたが、強度が異なり、(2) -C-Oと(3) >C=Oに起因するピークの強度が相対的に増加した。Meと水が混和していることから、(2)と(3)の両基にMe混合の影響が生じたためと考えられる。

DGFの物理特性をFig. 3に示す。

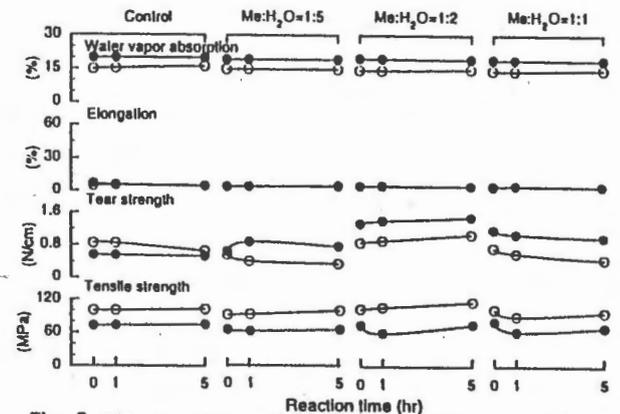


Fig. 3 Effects of Me ratio and reaction time on DGF.
Condition : ○ LH, ● HH

引張強さは、Me比率1 : 5ではControlより僅かに小、1 : 2では大、そして1 : 1では再び小となった。これは、Me/水混和部がGE分子間に入り込み、GEの網目構造 (NW) が緩められて強度が低下するが、1 : 2では溶媒の水素結合供与能の増加により、GE分子間水素結合力が強くなり、NWがより強固となるためである。HH条件では、吸湿による水分子がGE分子間に侵入してNWを弛緩するだけでなく、Meの水素結合供与能を阻害するのでLHよりも強度が低下した。Me : 水比が1 : 1とさらにMeが増加すると、GE分子の二次結合部位をMeが部分的に覆って、NWの形成を阻害したと考えられる。

引裂強さが、Me比率1 : 2で最大となったのは、MeのGE分子間への入り込み、水素結合供与能の増

加およびGE分子の二次結合部位への影響によるNWの変化の相互作用によると推察される。架橋時間の増加により架橋結合形成が進行すると、未架橋部分に働く応力緩和力が減少して値が小となった¹⁾。HHでLHよりも大であるのは、水分子が応力緩和に寄与したためである。

伸びは、Me比率、架橋時間、湿度条件による差異は少なく、全てのDGFで5~6%であった。Controlの伸びが小さいので、実験誤差との相対性からこれらの因子の影響を明確に検出できなかったものと思われる。

LHおよびHHでの最大吸湿度は、Me比率および架橋時間の影響は少なく、いずれも各条件下での飽和値を示した。このことは、Me混合およびFA架橋がGE分子の有する吸湿能を損なわないことを示唆している。

DGFの耐水性をFig. 4に示す。

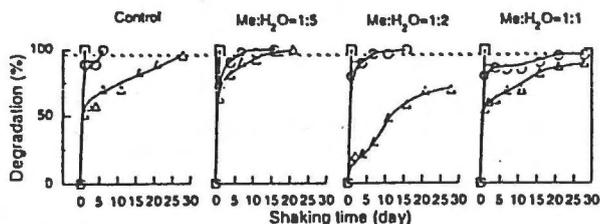


Fig. 4 Influence of Me ratio and reaction time on degradation of DGF. Reaction time; □ : 0hr, ○ : 1hr, △ : 5hr.

架橋0時間では、全ての試験片が数時間で溶解した。他は、Me比率および架橋時間により異なる耐水性を示した。架橋5時間では、Control(28日で残存率0%)と比較してMe:水比1:5では速く(21日で同0%)、1:2では遅く(28日でも同約25%)、そして1:1は同程度であった。架橋1時間では、1:1の耐水性が大で、28日後でも5%程度残存した。これは、1:2では溶媒の水素結合供与能が増加し、GEの分子間水素結合力が大となってNWが強固となること、GE分子の二次結合部位をMeが部分的に覆ってNWの形成を阻害することを示唆している。

耐水性試験の溶出液の分子量分布をFig. 5に示す(架橋0時間の図は省略)。

Me比率による差異は少なく、いずれもControlと同位置にピークが認められ、各振とう時間の溶出量に比例してピークがシャープになった。GEの分子量分布は、Meの混合および架橋時間の影響を受けないことが確認された。

Reaction time ;

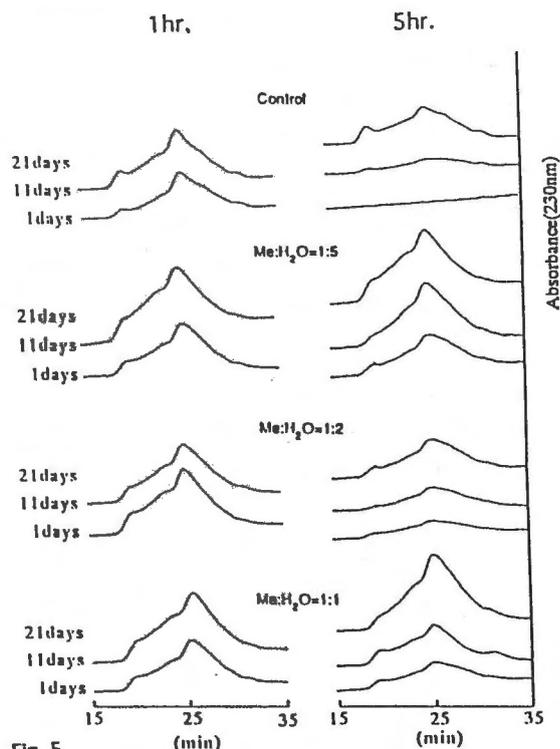


Fig. 5 Gel chromatograms of eluate by degradation test. Chromatographic condition: Asahipak GS520, GS620 and GS710 connected in series, column size 7.6 x 250mm; eluent, 0.1M Tris-HCl buffer (pH 7.0)/0.2M NaCl/1M Urea; flow rate, 0.7ml/min; temperature 30°C; detector, absorbance at 230nm

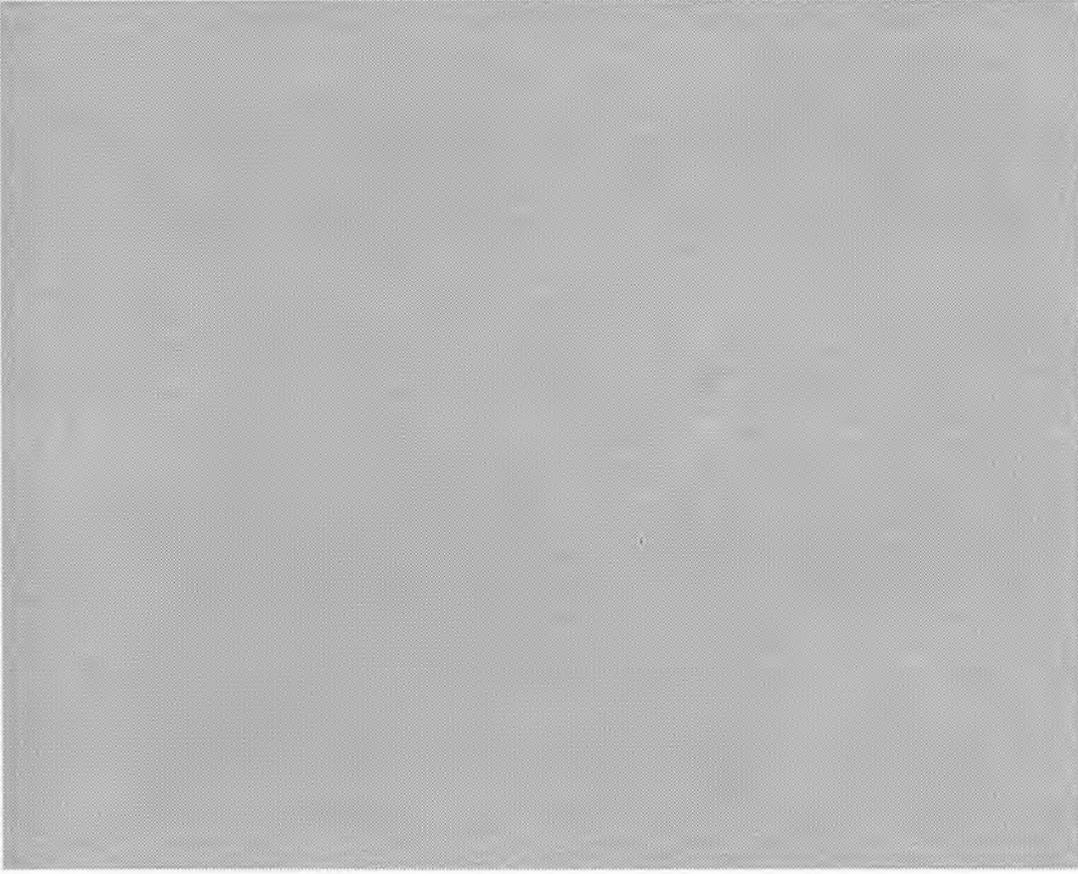
4 結論

非水溶性可塑剤をGEに添加するための予備的検討として、Me/水混合液によるGEの溶解を試み以下の知見を得た。

Meは、水と双極子-双極子相互作用により水に溶解混和するため、Me比率1:1までは混合可能である。Me比率とFA架橋時間により、DGFの化学特性、物理特性、耐水性が変化し、Me比率1:2で引張強さ、引裂強さ、耐水性がControlより大となった。また、伸びと吸湿度は、Me比率および架橋時間の影響をほとんど受けない。Me/水混合液を相溶化剤として、DGFに非水溶性可塑剤を添加できると考えられる。

参考文献

- 1) 前田拓也、元吉治雄：高分子論文集、53, 2, 155 (1996)
- 2) 前田拓也、元吉治雄：高分子論文集、53, 8, 506 (1996)
- 3) 前田拓也、元吉治雄：高分子論文集、54, 3, 138 (1997)
- 4) J. A. Pople : Proc. Roy. Soc. , A205, 163 (1951)
- 5) J. Q. Umberger : Phot. Sci. Eng. , 11, 385 (1967)



ノート

反応染料プリント加工における尿素の作用機構 1 (概要)

— 尿素を含むプリント用色糊の吸湿性 —

大萩 成男* 由良 好史* 谷 正博*

1 はじめに

本研究の目的は、綿-反応染料プリント系における尿素の使用量の削減を最終の目標として、尿素の作用機構を明らかにすることである。本検討では、従来指摘されてきた尿素の吸湿性能に着目して、その程度を把握するため、次の2つの実験を行った。

実験 1 加湿処理および固着時の尿素による吸湿効果

実験 2 固着プロセスにおける尿素の効果

2 実験

2.1 実験方法

1) 被染布：綿ブロードの標準試験布

2) 色糊：アルギン酸ナトリウム(4%)を元糊として尿素濃度が異なる色糊を調製した。

実験 1 0 5 10 15% (4段階)

実験 2 0~20% (2.5%刻み 9段階)

3) 印捺：試験用スクリーン捺染機 (条件は一定)

印捺後熱風乾燥 (100℃、3min)

4) 加湿処理 (恒温恒湿装置使用)

処理環境条件：30℃、4時間

雰囲気湿度：

実験 1 0, 50, 60, 65*, 80, 90% (6段階)

実験 2 65*, 80, 90% (3段階)

*1. 標準状態 温度20℃湿度65% (24時間)

5) 固着処理 (スチーミング)

HT固着 107~108℃ 10分間 (実験1、2)

飽和蒸気固着 101~102℃ 10分間 (実験2)

2.2 評価方法

加湿・固着処理の吸湿性：印捺布の重量変化

固着効果：表面先着濃度 (K/S)

3 結果

3.1 加湿・固着プロセスにおける尿素の吸湿作用

一般的な印捺布における吸湿媒体としては、被染布(綿)、糊料(アルギン酸ソーダ)、尿素が関与するものと考えられる。ここでは、吸湿に関する各成分間の相互作用が無いものとして、尿素による吸湿量だけを求め図1に示した。同図より、尿素の吸湿効果は、加湿雰囲気湿度が80%以上で現れることが確認された。ただ、今回の加湿では、温度を30℃一定としており、温度の影響については別途の検討を要する。

固着時の水分の授受については、4段階の尿素濃度で印捺された試験布上の、固着前後の吸湿変化量(差)を求めた。この変化量が正の場合、固着時に試

験布上の水分が失われたことになり放湿量に相当する。図2は、この変化を示したもので、全体的傾向として尿素濃度が増すと、放湿量がやや減じるという傾向が見られる。しかし、個々の尿素濃度についてばらつきが多いこともあり、今回の実験結果から直ちに尿素が水分保持性能を有するとは断定できない。

3.2 固着時における尿素の効果と水分との関係

ここでは、尿素量を2.5%刻みで変化させた色糊により調製された印捺試験布を、飽和蒸気とHTスチームにより固着した場合の比較を行った。図3に飽和蒸気、図4にHTの結果を示す。

飽和蒸気の場合、加湿の効果は大きく80~90%加湿を行えば、尿素を使用しなくても十分な固着が得られる。しかし、加湿を行わない場合(65%)の固着結果は、尿素の吸湿効果に大きく依存し、この時の必要尿素濃度は10~12%程度になる。

これに対して、HT固着では尿素濃度の効果が明らかに現れる。このことは、尿素の吸湿あるいは水分保持性能だけが固着に関与するものとの考え方に立てば、3.1で見たような吸湿性が確認されなかったことと矛盾する。これについては、固着時の尿素の保湿効果が印捺布上では何らかの原因で阻害されたか、水分の授受以外の働きを有している可能性についても考慮する必要がある。また固着前の加湿については、最高の表面染着色濃度を得るために必要な尿素濃度をほぼ30%程度減少できることが確認された。

(本研究は、平成8年度基本技術研究事業で実施)

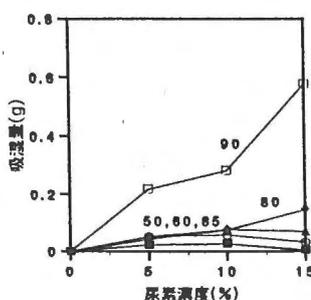


図1 尿素濃度と尿素のみによる吸湿量の関係 (図中の数字は前加湿雰囲気湿度)

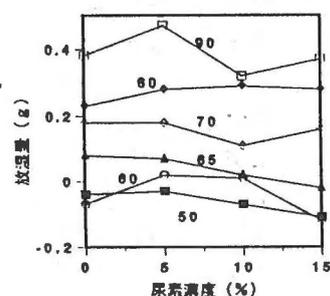


図2 尿素濃度と放湿量の関係 (図中の数字は前加湿雰囲気湿度)

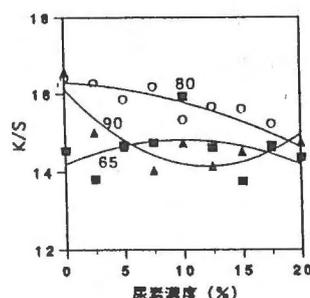


図3 尿素濃度と表面染着濃度(K/S)の関係 (飽和蒸気固着) (図中の数字は前加湿雰囲気湿度)

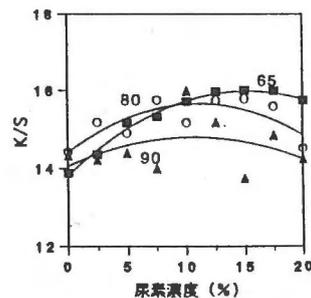


図4 尿素濃度と表面染着濃度(K/S)の関係 (HT固着) (図中の数字は前加湿雰囲気湿度)

*生活産業部

薬剤処理による木材の難燃化

梶本武志* 伊藤修*

1 はじめに

木材を建築物内で工業材料として利用するためには法律による規制や材料それぞれが不均一である、などの理由により利用用途が制限されている。特に、「火」に対しては、不燃もしくは、準不燃の石膏ボードやクロスが建築内装材料として利用されているのが現状である。わが国の防火に対する格付けは、不燃、準不燃、難燃であるが、木材も適切な処理によれば難燃化することができることが知られている¹⁾。従来より木材の難燃化は、薬剤の塗布あるいは、加圧・減圧による注入などの処理によって行われてきた。後者の方法が木材の難燃処理に最も適切と考えられるが、コストが高くなることと処理の工程で手間がかかるため実際には行われていない²⁾。近年セラミック含浸木材などの開発も進んでおり、注目されているが、簡便な処理で難燃効果を追求するならば、薬剤による処理が適当ではないかと考えた。そこで、本研究では、難燃の効果が高く、処理の方法が簡単な木材の難燃化方法を検討した。

2 実験

2.1 原材料

原材料は、単板(長さ300mm、幅120mm、厚さ1mm)を用いた。樹種は米松(学名Pseudotsugamenziesii)気乾比重0.55。

2.2 難燃処理

薬剤はリン酸・尿素を用い、薬剤濃度を一定(50%)とし、原材料への処理の方法を浸漬もしくは、塗布により検討した。浸漬の場合は、24時間室温(約25℃)で行い、塗布の場合は材料表面部分にムラないように処理を行った。

2.3 難燃試験

建築内装材料の難燃性能に関する性能試験はJIS(日本標準規格)以外にも多くあるが、本実験の場合試験体の厚さや難燃処理の方法を考慮すれば、繊維製品の試験方法が適当であろうと考えた。そこで、JIS L1091 繊維の燃焼性試験方法(マイクロパーナ法)に準じて行った。炭化長及び炭化面積を計測し、着火する試料については、着火までの時間を測定した。

*材料技術部

3 結果と考察

図1及び2に結果を示す。比較のため気乾比重に保った無処理単板を実験に供試した。この材料は、10秒で着火し燃焼が抑制されることはなかった。これらの結果から、薬剤による難燃処理の効果が確認できた。薬剤中のリンが、木材の構成成分であるセルロースと化学的に結合するためではないかと考えられる。セルロースに防火効果を発揮させるのに必要な元素の含有量は2.5~3.5%³⁾であると言われており、今回の処理試験体からリンを定量し、確かめておく必要があると思われる。今後の課題として、①難燃薬剤を長期間にわたって定着させる、②難燃薬剤を木材厚さに関係なく作用させることをさらに検討して行く必要があると考える。

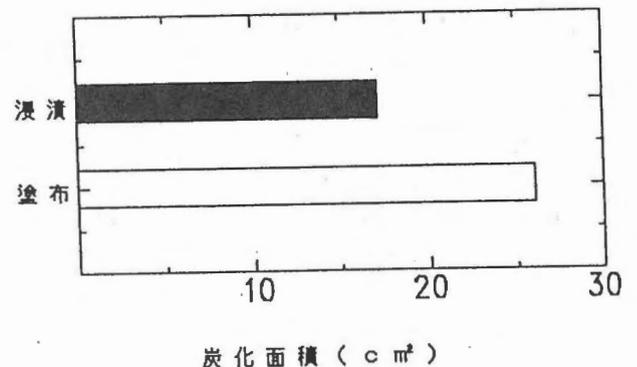


図1 燃焼試験における炭化面積

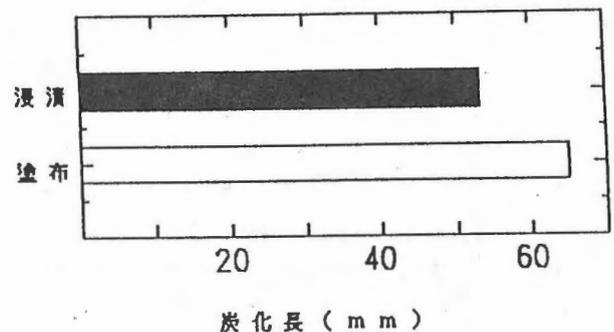


図2 燃焼試験における炭化長

参考文献

- 1) 石原茂久: 木材保存, Vol.13-4 P.151
- 2) 林業試験場編: 木材工業ハンドブック, P.824
- 3) 同上 P.817

myo-イノシトール誘導体の合成

細田朝夫* 谷口久次* 内田昌宏*

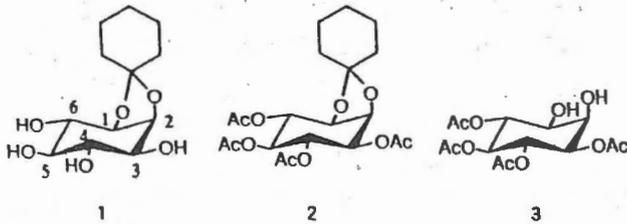
1 緒言

イノシトールはシクロヘキサン環に6個のヒドロキシル基を有する化合物で9種類の立体異性体がある。これらのうち、米から得られるのは2位のヒドロキシル基がアキシアル配置になっているmyo-イノシトールだけである。

最近、我々はmyo-イノシトールを原料とした新規化合物に関する合成およびその生理活性の検討を開始した。

この検討を進めるにあたり、myo-イノシトールの6個のヒドロキシル基のうち、特定のヒドロキシル基だけを反応に利用できる化合物へと誘導することが重要となる。特に、myo-イノシトールと各種化合物を反応させる場合、イノシトールの6個のヒドロキシル基のうち、反応したヒドロキシル基の位置や数により、得られる生成物の物性が大きく変化する可能性がある。

今回は、保護基を利用する方法を用いて、myo-イノシトールから、その反応点を1, 2位のヒドロキシル基に絞った化合物3を合成した。その結果について報告する。



2 実験

1,2-O-Cyclohexylidenemyo-inositol¹⁾ (1)の合成:

Dean-Starkトラップを付けた四つ口フラスコの中に、myo-イノシトール 47.0gおよびシクロヘキサン410 mlとDMF460 ml, トルエン200 mlを入れて懸濁させた後、10%パタルエンソルボン酸/DMF溶液12 mlを添加して150-155℃で11時間攪拌した。途中、2時間おきに10%パタルエンソルボン酸/DMF溶液を12 mlずつ4回添加し、生成水(27ml)を分離除去した。放冷のあと溶媒をロータリーエポレーターで留去し、残渣を少量のパタルエンソルボン酸を含んだエタノール約1Lに溶解し放置すると白色の固体が析出した。析出した結晶をろ別し、1%トリエタールシ/エタノール溶液で洗浄した後、乾燥すると白色綿状結晶が53.4g (収率 79%) 得られた。mp 179~181℃。

¹H-NMR(D₂O): δ 1.1~1.6(10H, m, cyclohexylidene), 3.05(1H, t, H-5), 3.35(1H, dd, H-6), 3.45(1H, t, H-4), 3.65(1H, dd, H-3), 3.85(1H, dd, H-1), 4.27(1H, t, H-2).

3,4,5,6-tetra-O-acetyl-1,2-O-Cyclohexylidene-

myo-inositol²⁾ (2)の合成: 三つ口フラスコの中に、1,2-O-シクロヘキシルデンmyoイノシトール40.0 gおよび無水酢酸270 ml, ピリジン230 mlを入れて、110-120℃で2時間攪拌した。放冷のあと反応液を碎氷中に入れて、析出した結晶をろ別し冷水で洗浄した。乾燥後エタノールで再結晶すると白色針状結晶が50.8g(収率77%)得られた。mp 114~122℃。
¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.1~1.6(10H, m, cyclohexylidene), 1.98(3H, s, acetyl), 1.99(3H, s, acetyl), 2.05(3H, s, acetyl), 2.10(3H, s, acetyl), 4.22(1H, dd, H-1), 4.45(1H, dd, H-2), 5.02(1H, t, H-5), 5.20(1H, dd, H-3), 5.29(1H, dd, H-6), 5.51(1H, dd, H-4).

3,4,5,6-tetra-O-acetylmyo-inositol²⁾ (3)の合成:

三つ口フラスコの中に3,4,5,6-テトラ-O-アセチル-1,2-O-シクロヘキシルデンmyoイノシトール 25.5 gおよび80%酢酸水溶液 50 mlを入れ100-110℃で2時間攪拌した。放冷のあとロータリーエポレーターで酢酸水溶液を留去したのち蒸留水を加え再度濃縮した。その残渣を熱水25 mlに溶かし、不溶物をろ別した後冷蔵庫で放置すると結晶が析出した。これをエタノールで再結晶すると白色針状結晶が9.1g(収率59%)得られた。mp 133~137℃。

¹H-NMR(DMSO): 1.92(3H, s, acetyl), 1.95(3H, s, acetyl), 1.98(3H, s, acetyl), 2.00(3H, s, acetyl), 3.76(1H, m, H-1), 3.93(1H, m, H-2), 4.93(1H, dd, H-3), 5.10(1H, t, H-5), 5.17(1H, t, H-6), 5.35(1H, t, H-4).

3 結果および考察

myo-イノシトールに酸触媒存在下でシクロヘキサンを反応させて、1,2位がシクロヘキシルデンケタルで保護された化合物1が得られた。収率は79%であった。

1にピリジン中で無水酢酸を反応させると、1の残り4つのヒドロキシル基がアセチル化された化合物2が収率77%で得られた。

2を80%酢酸水溶液中で加熱攪拌すると、1,2位のケタルが脱保護された化合物3が収率59%で得られた。

得られた化合物の構造はIRおよびNMRで確認、決定した。これらの化合物はいずれも白色結晶で、融点は文献値と良く一致していた²⁾。

参考文献

- 1) 尾崎庄一郎: 私信
- 2) S. J. Angyal, M. E. Tate; and S. D. Gero: *J. Chem. Soc.*, 1961, 4116.

*化学技術部

局所癌患部の組織内加温治療システムの研究開発

中本 知伸* 小畑 俊嗣* 中村 嵩**

中西 豊*** 乙井 崇史*** 宮井 伸亮*** 渡辺 俊明**** 東本 暁美****

1 はじめに

癌細胞は42℃から45℃で死滅するが、正常細胞は影響を受けない。この現象を利用した癌疾患の温熱治療法は副作用が小さく、その効果の確信性が高く評価されている。

本研究では、温熱治療システムのための基礎研究として、低キュリー温度を持つニッケル(Ni)とパラジウム(Pd)の合金を調整するとともに、高周波電源と電磁誘導コイルを用いた発熱状況について検討を行った。

2 実験

Ni/Pdの重量比が、15/85、14/86、13/87になるようNi(99.99%)とPd(99.95%)を10mgの精度で秤量し、遠心鑄造機を用いて約1600℃で融解し、円盤状の合金を調製した。これらを、約1mm×1mm×20mmの大きさに加工し試料とした。

試料を、約3gの水の入った発泡スチロール断熱容器の中に入れ、高周波電磁場中における発熱状況を測定した。このとき、試料の位置をコイル(1ターン、φ300mm)面に対して垂直または平行方向およびコイルの中心部または近傍部と変化させて発熱状況を測定した。

3 結果と考察

図1から、約60秒後に温度が一定となることが確認された。

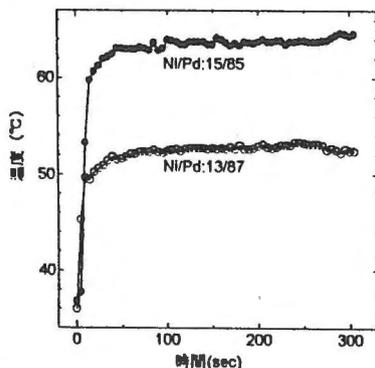


図1 Ni/Pd:15/85(●)と13/87(O)の合金をコイルから30mmの位置でコイル面に垂直に置いた時の温度変化。

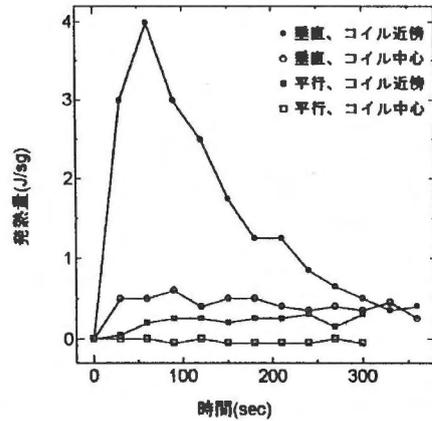


図2 Ni/Pd:15/85の合金のコイルの面に対する方向と、コイルからの距離による発熱量。

図2は、発熱量がコイルの近くでコイルの面に対して垂直に置く場合が高くなることを示している。これは、磁場の強さがコイル近傍が強く、垂直方法に置いた場合に渦電流が大きくなるためだと推測される。

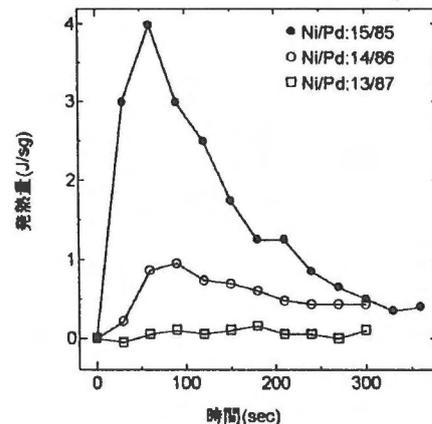


図3 Ni/Pd混合重量比の差による発熱量。

図3は、Niの混合重量比が増せば、発熱量が大きくなることを示している。これは、Niの重量比が増加するのにもなって透磁率が増加することに起因すると考えられる。

参考文献

- 1) H. Matsuki, K. Murakami and H. Niizuma: IEE Trans. Magn., Vol. MAG-18, 1788 (1982)
- 2) 小沼 稔、磁性材料、工学図書株式会社

*化学技術部 **システム技術部

*** (財) 雑賀技術研究所 **** 近畿大学

反番印字システム (印字装置) の開発

坂下勝則* 上野吉史*

要 旨

本開発は、反番の記入を機械化することで文字の視認性向上と記入の省力化を目的とする。防染性インクでニット生地に印字する上でインクジェット方式は普及に問題点が多くある。既存のマークペンを用いて、XY位置決め装置による印字実験を行った結果、XYプロッタのような高精度な装置でなくても支障ないことを確認した。今後の普及型印字装置試作開発に活かす。

1 緒言

反番は伝票及びコンピュータのデータと布帛 (現物) とを結びつける重要な記号番号であり、誤読トラブル防止と省力化につながる自動反番記入装置が求められている。製品出荷する一般工業製品ではインクジェット印字システムが一般的であるが、ニット生地では後加工の関係から特殊な防染性インクを用いる必要があり、保守性、装置コスト等の点で普及には問題点が多い。

2 実験

表1は各種記入方法による予備実験結果をまとめたものである。ニット生地は伸縮性があるため、生地に余分な力を加えないインクジェット等の方法が望ましいが、後加工の関係から市販の反番記入用防染性インクを用いた。そのため、インクの速乾性、隠蔽性、防染性等の機能と印字装置の機構との適性に課題を残した。

XYプロッタをそのままの精度でパワーアップし、マークペンを装着した反番印字装置がマークペンメーカーから発表されているが、高価なため普及に至っていない。そこで、低コスト化を目標として安価なXY位置決め装置を用いて簡易制御による文字記入実験を行った。制御はXYプロッタのように直線補間や円弧補間を行わず、通過点の指令だけで行った。

表1 反番記入方法と予備実験結果

印字方法	インクジェット	XYプロッタ方式		
		マークペン	ディスペンサー	ハンドピース
実験装置とインク	産業用インクジェットノズルでコンベア上走行生地に希釈インクを印字	市販マークペンを小型彫刻機に取付けて印字	定量吐出装置のシリンジでマークペン用高粘度インクを印字	デザイン用ハンドピースで低粘度インクを印字
印字状況	整備条件下で良好、目詰まり、ドット不良発生	良好 生地伸縮による文字変形発生	高粘度でインク浮き、引きずり 低粘度でにじみ	良好 目詰まり発生
評 価	ドット不良による文字くずれ、ノズルメンテに問題がある。	視認性が高く、手書きと同等以上の文字	生地への浸透性が悪く乾燥時間が長い。	固着性に難 周辺にインク飛散及び汚染

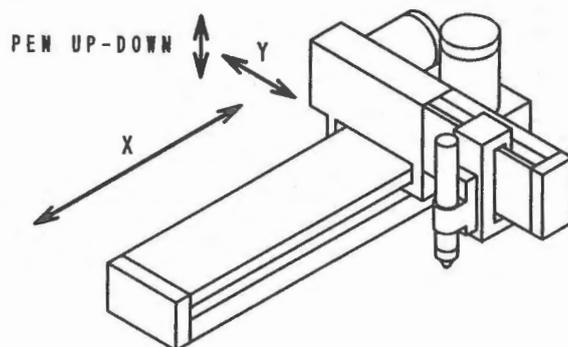


図1 印字装置

3 結果と考察

図2に印字サンプルを示す。補間制御を行った小型彫刻機による文字(上)も生地の伸縮により変形が避けられず、補間制御なしの位置決め装置による文字(下)と変わらない。特に漢字の場合は水平線垂直線が多く1軸だけの動作が多いためである。

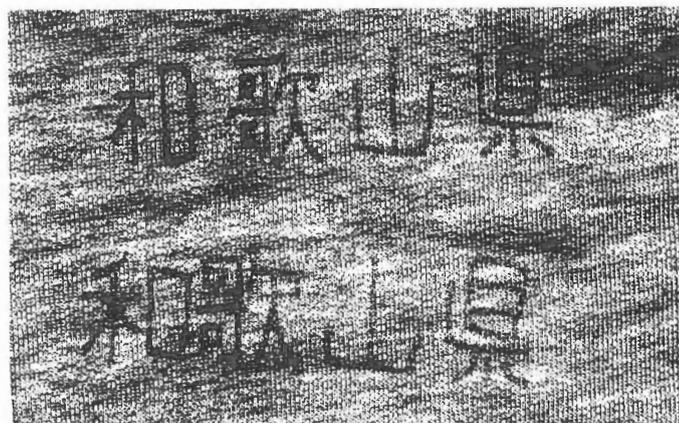


図2 印字サンプル

4 まとめ

反番印字装置に求められる機能を絞り込み、低コスト化することが普及条件と言える。スムーズで耐久性のある機構であれば再現性などの機械的精度や高度な制御の必要性は低いことがわかった。今後、低コストの機構を開発し、普及型印字装置を試作開発する計画である。

機械システムにおける異常信号の検知に関する研究

上野 吉史*

中村 嵩*

1 はじめに

機械システムの発する振動や音等を検出し、信号処理を加えることによりシステムの稼働状態を示す情報を抽出し、稼働条件の診断、異常の検出、異常発生の予知などに応用することを目標として研究を行った。本年度は、応用できる処理手法として、主に「SDP¹⁾」という信号処理手法をとりあげ、その特性について検討した。

2. 実験

SDP (Symmetrized Dot Patterns) は、検討の対象となる時系列データの特徴、微小な変化を視覚的に分かり易い形に変換して表現する方法である。式-1及び図-1、2、3は、その変換手法について示したものである。

対象となる時系列データから任意の時間間隔(i, i+1)にて複数のデータ(x(i), x(i+1))を抽出し、そのデータに式- (1) を適用することによって再構築した座標s1, s2から、各軸に対象に配置された点の集合として信号を変換表示する。ここでは、雪の結晶の様な形をした6軸の対称図形を描くこととした。この手法によって振動、音響信号などを観測できる計測システムをパソコン上に構築し、検討を行った。

$$A(i) = \frac{x(i) - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}$$

$$\Theta(i+1) = \theta + \frac{x(i+1) - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \times \xi \quad (1)$$

$$\Phi(i+1) = \theta - \frac{x(i+1) - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \times \xi$$

s1の座標: (A(i) × cos(Θ(i+1)), A(i) × sin(Θ(i+1)))

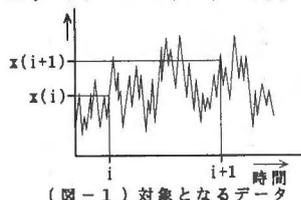
s2の座標: (A(i) × cos(Φ(i+1)), A(i) × sin(Φ(i+1)))

Xmax, Xmin: 作図範囲内における時系列データの最大値、最小値

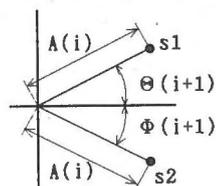
θ: 軸の角度 = (360/n)j, j=1, 2, ..., n, 通常n=6

ξ: 時間波形の基準化後のゲイン

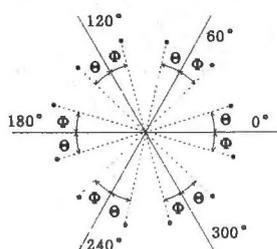
i, i+1: 2個のデータの間の任意



(図-1) 対象となるデータ



(図-2) SDPによる変換



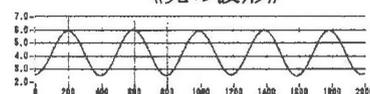
(図-3) 結晶型への配置

3 検討

ファンクションジェネレータにて周波数: 1KHz、波形のP-P: 3.5Vの正弦波を発生させ、これを基本波とした。この基本波に対して、各種の信号を重畳した信号をSDPによって処理することによってその表現にどのような違いが現れるかを検討した。

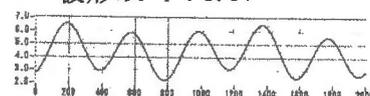
条件は、システムの入力データサンプリング周期: 40KHz、サンプリングデータ数: 2000個、ξ (ゲイン)=40, x(i)とx(i+1)は、サンプリング数で、6ポイントの間隔を取るものとする。

《元の波形》

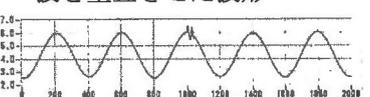


(図-4) 基準となる正弦波
周波数: 1KHz

波形のP-P: 3.5V

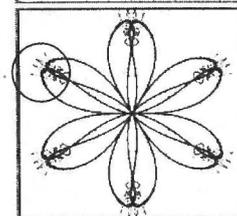
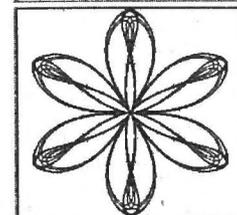
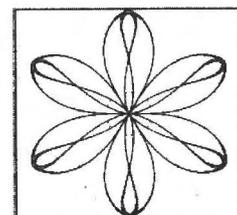


(図-5) 基本波全体に、周波数: 250Hz、波形のP-P: 0.5Vの正弦波を重畳させた波形



(図-6) 基本波の0.1周期に、周波数: 10KHz波形のP-P: 0.5Vの正弦波を重畳させた波形

《SDPによる変換》



4 考察

基本波形に、高周波成分や低周波成分をもった信号が重畳した場合、SDP処理でそれぞれの成分がどのように表現されるかを重点的に検討した。前記の各図では、高周波成分を持った信号と低周波成分を持った信号をそれぞれ基本波全体と一部に重畳している。これらの変換結果として得られる雪の結晶型をしたパターンから、信号の僅かな局所的な変化や、大局的な変化の特徴をSDPによって視覚的にとらえることが出来る。従来行われてきたFFTやウェーブレット変換では、スペクトラムや係数値の変動として数値的に信号の持つ周波数成分や非正常信号の時間、位置的な存在を示すことが出来るが、信号の僅かな変化を顕著に見いだすことは非常に難しい。又、図6において重畳された信号が正弦波の山部から谷部へと移動した場合、SDP変換によって得られる図形の○で囲んだ王冠状のパターンが図形の中心部へと移動することが判った。これよりある周期を限定して考えた場合には、SDPからも時間、位置的な情報が得られると考えられる。

参考文献

- 1) Clifford A. Pickover: "On the use of symmetrized dot patterns for the visual characterization of speech waveform and other sampled data" J. Acoust. Soc. Am. 80(3), Sept. 1986

* システム技術部

皮革製造工程の合理化・省力化に関する研究

— 整列機能を備えたハンドリング・ロボットシステムの開発 —

古田 茂* 石原 矩武* 東本 暁美** 渡辺 俊明**

1 はじめに

皮革業界では製革工程間の搬送や機械への搬入出作業を自動化するハンドリング・ロボットの開発を要望している¹⁾。先に著者らは画像処理による半裁革の形状パターン判別のアルゴリズムを考案し、8通りの置き方に分類する手法を提案した²⁾。

本報告では半裁革の整列機能を備えたハンドリング・ロボットシステムについて述べる³⁾。

2 ロボットシステム

2.1 構成と仕様

製革機械への搬入出作業を自動化するためには、ロボットの動作機能として以下のことが必要である。

- 1) 半裁革の搬送と表裏・前後の反転
- 2) 左右の背を分けて積む背合わせ (LR法) と革の表を合わせて積む銀面合わせ (GG法)

ロボット (Fig. 概略図) は、左側に半裁革積み台、中央部に円テーブル、右側にスライドテーブルを配置した。なお円テーブルは、CCDカメラで革のシルエットを鏡を介して下部からとらえるため、乳白色の亚克力板を用いた。試料には、一般的な半裁革と相似形の最大幅700×400mmに裁断した革を用いた。

2.2 機構と動作

(1) ロボット機構

ロボットは、X、Y、Z、W軸の直交座標系とb、c軸の回転運動系を組合わせた機構とした。直交座標系は搬送用、b軸の回転は表裏反転用、c軸の回転は背線を水平にする回転と前後を反転できる構造とした。

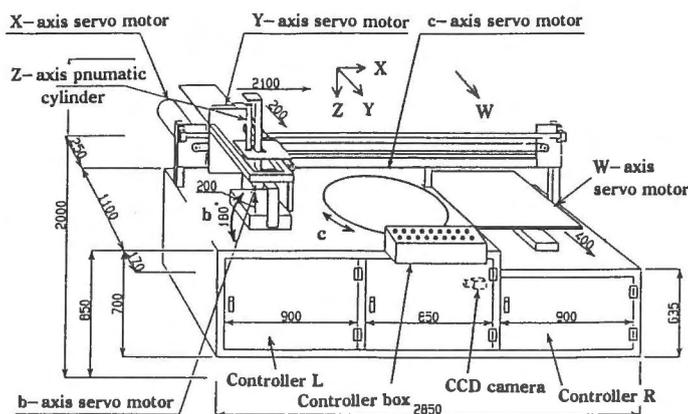


Fig. ロボット概略図

(2) ロボット動作

ロボットは画像処理装置の信号により、左側の台に積まれている半裁革を吸着パッドで吸い付け、円テーブルに搬送する。このとき、センサが表裏を見分け、半裁革をそのままX軸方向移動するかあるいはb軸回転・X軸方向移動する。

円テーブルでは、画像処理装置のデータを受け取り、背線を水平 (X軸に平行) にする修正動作と前後の反転動作を行う。このときLR法では、スライドテーブルが前後に移動する。画像処理装置との通信時、各駆動部は自動動作するが、シーケンサの命令により手動でも操作できるようにした。

2.3 ロボットハンド

ロボットハンドは負圧で革を吸い付ける方法とし、吸引力の低下を防ぐため、吸引ラインを中央と周辺の2系統に分けるとともに周辺のリセスの断面にテープを付けた。また、周辺には格子状にリセスを配置して革が端から垂れるのを防いだ。

3 まとめ

製革機械への半裁革の搬入出を自動で行うため、以下の動作ができるハンドリング・ロボットシステムを開発した。

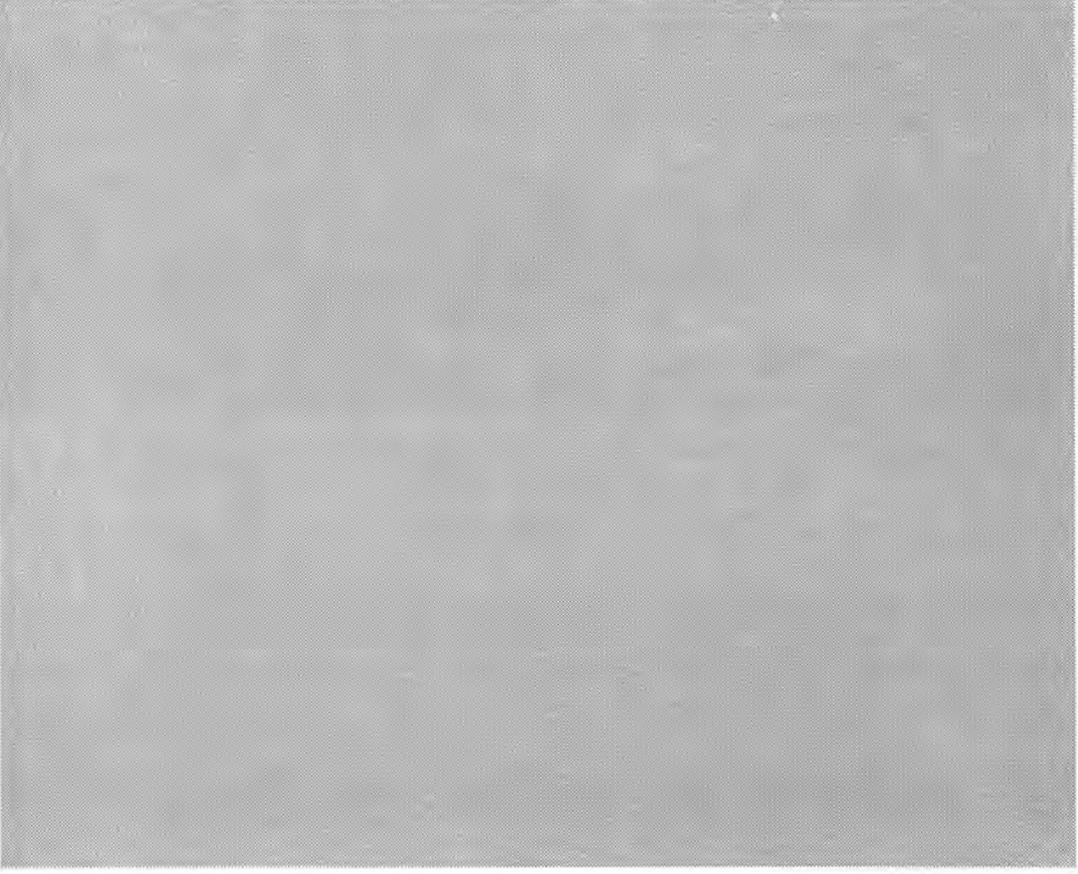
- ①半裁革の表裏反転
- ②背線の水平修正と前後の反転
- ③LR法とGG法の2種類の自動動作

なお、2系統吸着パッド、ロボットハンドの回転・移動機構、円テーブルの回転機構、スライドテーブル機構は、製革工程の自動化の要素技術として広範囲に応用できる。

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、石原矩武、東本暁美、渡辺俊明：和歌山県工業技術センター平成7年度研究報告、(1996)p. 4-6
- 3) Shigeru Furuta, Noritake Ishihara, Akemi Higashimoto, Toshiaki Watanabe: The 3rd Asian International Conference of Leather Science and Technology、(1996)p. 171-180

*皮革分場 **近畿大学生物理工学部



外部発表リスト

各国におけるセラミックス研究開発の現状

田端英世、鳥居保良

セラミックス 31巻9号, P.773-P.778 1996.9

1996年3月に愛知県内で開催された「先進セラミックス国際ワークショップにおいて招待講演された内容をもとに、ベルギー、中国、イタリア、韓国、オランダ、スウェーデン、米国における先進国セラミックス関連の研究開発並びに国家プロジェクトの動向などをまとめて紹介する。

非クロム系皮革屑からのゼラチン製造

元吉治雄

バイオポリマー 14号 P.5-P.12 1996.12

非クロム系皮革屑(ウェットホワイトシェービング屑)をゼラチン原料として利用するため、脱アルミニウム条件およびゼラチン抽出条件について検討した結果をとりまとめた。塩化ナトリウムを添加しpH2に保った液に浸漬することにより、屑からアルミニウムを99%以上除去できた。ゼラチン抽出のpHが3-4の場合に収率が低下するが、分子量分布は不均一であった。アルカリ側では収率が低下するが、分子量分布が狭くなった。

飽和ポリエステル樹脂のケミカルリサイクル技術

久保田静男

合成樹脂 43巻1号 P.70-P.71 1997.1

ボタン用不飽和ポリエステルじし廃棄物を粉砕した後、エチレングリコール中でアルカリ触媒によって分解した230°C-290°Cの温度ではエステル部分のみならず、スチレン架橋部分も分解した。2で2時間処理すると90%分解した。この分解物をグリコール成分として精製せずにそのまま、二塩基酸と反応させて、不飽和ポリエステルを再合成することができた。再生樹脂は、市販樹脂と同程度の強度を有した。

うるしによる木材(スギ)表面の改質

播摩重俊、酒井宏直、池際博行、中隆富

和歌山大学教育学部紀要 第47集1997.2 P.67-P.70

スギ材について、うるし塗布による表面改質を試みた。スギ材は辺材部と心材部、また、春材部と夏材部の比重差が大きく、春材部は特に柔らかい。スギ表面にうるしを塗布し、さらに擦り込む操作をおこなうことによりうるしの木固め効果により、比重の低い部位の表面硬度が上昇した。また、うるしによるはっ水効果により材表面からの水分の吸収量が減り、その結果材の変形割合が低下した。さらに、酸素の供給をおこなわない状況下で、300°C以下の温度で熱処理することにより、試験体表面からの吸水量の減少は顕著となった。

2) 口頭発表 (26題)

題名	発表者	発表会名	年月日	場所
科学的思考を支援するIES:Galileo —学習者の能力に応じた支援—	石野久美子	1996年度人工知能学会 全国大会	96.6.24	東京都
An On-Line Diagnostic Method to Predict the spalling on a Ball Bearing	上野吉史	1996 Japan-U.S.A Symposium on Flexible automation	96.7.8 ~10	米国ボ ストン
皮革ハンドリング・ロボットの研究 開発	古田 茂	和歌山テクノフェスティバル '96	96.7.15	和歌山市
色の深み評価における色彩属性の寄 与	大萩茂男	和歌山テクノフェスティバル '96	96.7.15	和歌山市
コンピューター利用者の理解状態を 知ることが可能か	石野久美子	和歌山テクノフェスティバル '96	96.7.15	和歌山市
3次元形状設計と光造形システム紹 介と事例	坂下勝則	和歌山テクノフェスティバル '96	96.7.15	和歌山市
QOSコントロール機能を装備した ビデオツールの開発	井口信和	和歌山テクノフェスティバル '96	96.7.15	和歌山市
タコ型カリックスアレーンの触媒作 用	谷口久次	和歌山テクノフェスティバル '96	96.7.15	和歌山市
ゼラチンからの生分解性プラスチッ ク	前田拓也	和歌山テクノフェスティバル '96	96.7.15	和歌山市
嫌気—好気生物処理・ミニプラント による擦染排水処理	中岡元信	和歌山テクノフェスティバル '96	96.7.15	和歌山市
半導体光触媒による不飽和脂肪酸エ ステルの水素添加反応	久保田静男 今西敏人	和歌山テクノフェスティバル '96	96.7.15	和歌山市
植物プロテアーゼの食肉軟化作用	中内道世	和歌山テクノフェスティバル '96	96.7.15	和歌山市
カンキツ加工廃棄物からの有用物質 の抽出とその応用(未利用天然資源 の有効活用の一例として)	尾崎嘉彦	第11回フェルラ酸ケミスト リー研究会	96.7.16	和歌山市
日本認知学会第13回大会、人工知 能学会全国大会(第10回)報告	石野久美子	知的支援システム研究会	96.7.25	和歌山市
嫌気条件下での微生物による染色排 水の脱色	中岡元信	日本化学工学会	96.7.31	九州工業 大学
開かれた公設試(工業技術センタ ー)を目指して	田端英世	第40回ラボ・フォーラム	96.8.6	海南市
An Intelligent Education System Which Supports Scientific Think ing:Galileo-Philosophy And Basic Architectutur-	石野久美子 菅井勝雄* 溝口理一郎* (* 大阪大学)	The Fourth Pacific Rim International Conference on Artificial Intelligence	96.8.26 ~30	Cairns, Australi a
ゼラチン乾燥膜に及ぼす異素材の添 加効果「1」キトサン	前田拓也 元吉治雄	第45回高分子討論会	96.10.1 ~3	広島大学

発表題目	発表者名	発表会名	年月日	場所
遠隔技術相談システムに適した動的Qos制御	井口信和 高坂知子*, 内尾文隆* (* 和歌山大学)	情報処理学会 グループウェア研究会	96. 10. 3	東京都
タコ型カリックスアレーンの触媒作用	谷口久次 野村英作	平成8年度秋期物質工学連合 部会近畿地方部会 化学専門	96. 10. 3 ~4	福井市
高密度高圧縮弾圧パイル編み物の用途開発	谷 正博 山本芳也	第14回繊維連合研究発表会	96. 11. 7	東京都
表面粗さ規格に基づくCGによる表面光沢の質感表現	五島康文* 安田孝美* 横井茂樹* 井口信和 鳥脇純一郎* (* 名古屋大学)	NICOGRAPH	96. 11. 20	幕張メッセ
溶液成長法による(Cd, Zn) S薄膜の作成と評価	小畑信貴* 北浦一辞* 山口利幸* 中村嵩 小畑俊嗣 新山茂利 吉田 明** (* 和歌山高専) (** 豊橋技大)	平成8年度電気関係学会 関西支部連合会	96. 11. 23	立命館 大学
セレン化法によるCu(In, Ga)Se ₂ 薄膜への熱処理条件の影響	中本 良* 元山智仁* 山口利幸* 中村嵩 小畑俊嗣 新山茂利 吉田明** (* 和歌山高専) (** 豊橋技大)	平成8年度電気関係学会 関西支部連合会	96. 11. 23	立命館 大学
グリコール分解によるFRPのケミカルリサイクル	久保田静男 伊藤 修	高分子学会 第5回ポリマ-材料フォーラム	96. 11. 28	大阪市
ヨーロッパ靴調査団に参加して	石原矩武	通商産業省皮革原料等問題研究会	97. 2. 11	和歌山市

平成9年10月31日

平成9年11月17日発行

和歌山県工業技術センター研究報告（平成8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 **井手印刷株式会社**

TEL (0734) 23-8265



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター