



和歌山県工業技術センター

<http://www.wakayama-kg.go.jp/>

ニット生地に関する最近のクレーム事例	1~2
アジアパシフィックレザーフェア'99紹介	3
電流から発生する磁界の強さの計算例	4
PZT振動子の高速駆動	5
アミノ酸を結合させたカリックスアレーン誘導体による 金属イオンの取り込みと環状分子内水素結合の挙動	6~8
設備紹介	8

ニット生地に関する最近のクレーム事例

生活産業部 繊維染色担当 主査研究員 山本 芳也

1. はじめに

地域産業であるニット丸編み業界は、従来綿糸を中心とした定番ニット生地的一大生産地であった。しかし、近年の輸入増大により、当産地を取り巻く環境は急変し、従来の綿糸中心の定番ニット生地の占める割合は年々縮小しつつあるのが現状である。多品種少量生産への移行に伴い、原糸素材構成の変更を余儀なくされ、産地内の綿糸の使用比率は、昨今では50%前後にまで低下している。綿糸に代わって使用されている素材の代表としては、ポリエステル糸、ナイロン糸、あるいは弾性糸であるポリウレタン等の合繊であり、これらの合繊が綿糸と共に使用され、生地編成が行われるケースが増えつつある。

当繊維染色担当で行っている試験分析のなかで、顕微鏡を使用した拡大観測によって欠点原因が究明されるものがある。異繊維（異繊維）混入の有無や繊維の鑑別、又は汚れ等が含まれる。ここ数ヶ月間における試験分析結果の中から、事例を挙げて紹介する。

2. 試験分析事例

(1) 綿糸とウレタンペアー糸との交編生地

当該生地を編成した編機の口数のピッチ毎に欠点箇所がコース方向に発生していた。依頼時の生地は未染色の生機（きばた）生地であったため、色差による判別は顕微鏡を使用しても困難であった。そのため、当該生地を染色した後、マイクロスコープにて拡大観察を行った。その結果、綿糸とポリウレタン糸が交互に各コースを構成するべ

きところ、欠点箇所においては、ポリウレタン糸が編成されていないのが確認できた。

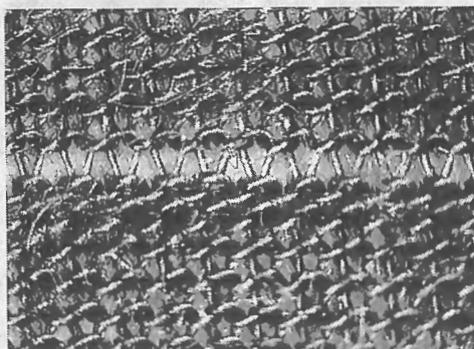


写真1 ポリウレタン糸が編成されていない部分

(2) 綿ニット生地中の汚れ

100%綿繊維によるニット生地の一部において、赤色の欠点箇所が肉眼で確認された。顕微鏡を使用し、拡大観測を行った結果、当該赤色箇所は、異繊維混入によるものではなく、原糸の汚れが原因であった。

原糸は綿双糸から構成されており、僅かに解燃したところ、各糸に汚れが確認できたため、双糸に加工された後に付着した汚れであることがわかった。

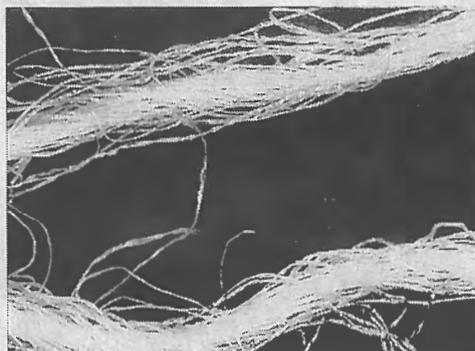


写真2 原糸汚れによる欠点箇所



(3) 異織糸混入による欠点生地

欠点箇所の原因が汚れによるものか、あるいは異織糸の混入によるものかを分析したところ、当該欠点は異織糸の混入によるものと判明した。なお、混入された風綿は、繊維鑑別の結果、綿並びにアクリルであった。

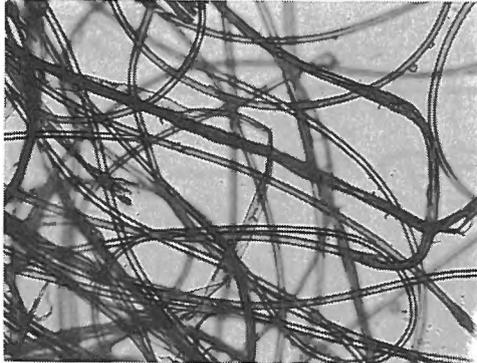


写真3 異織糸混入による欠点箇所

(4) ウレタンコアのナイロンフィラメントカバーリングヤーンの切断状況

表面がナイロン糸、裏面が綿糸で、両面の結束糸として、コアがポリウレタンでそのカバーリングとしてナイロンフィラメント糸が構成原糸として使用されているニット生地における欠点箇所の原因究明を依頼された。拡大観測したところ、結束糸のカバーリングヤーンには、全く異常は見られなかったが、コアであるウレタン糸の切断が確認できた。おそらく、編成工程中に切断したものと想像するが、それを証明する確たる根拠は見い出せなかった。

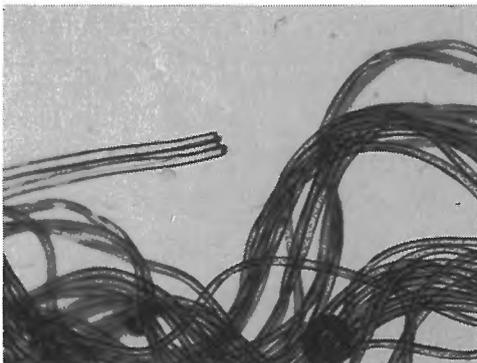


写真4 コアであるウレタン糸の切断状況

(5) 綿糸とフィラメント糸による交編生地

供試されたニット生地は、綿糸とポリウレタン糸が引き揃えられた状態で編成された生地であり、コース方向に数ヶ所正常箇所とは異なる欠点箇所が存在していた。正常部分と欠点部分の両者を同

倍率で拡大撮影し、比較した。写真中央から左半分は欠点箇所であり、右半分は正常部分である。綿の裏側に隠れる様にフィラメント糸が編み込まれているのが正常部分(右半分)である。一方欠点部分では、裏側のフィラメント糸が生地の表側に現れているのが確認できる。編成の際に給糸張力異常等が発生し、ポリウレタン糸が生地表面に現れたと考えられる。

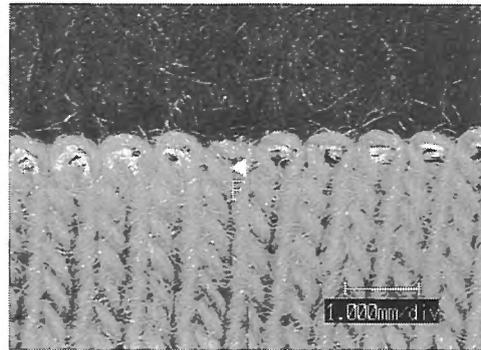


写真5 ウレタン糸の編成異常箇所

(6) 不均一なカバーリングによる欠点生地

白色糸と黒色糸が同比率で現れるように加撚されるべきところが、同一糸中において、白色部分が多く現れる部分と、黒色部分が多く現れる部分が混在し、生地編成後に色ムラとなってしまったケースである。色ムラがある生地部分を解舒して、糸の状態を観察した結果、原因は2色糸の撚りムラにあることがわかった。

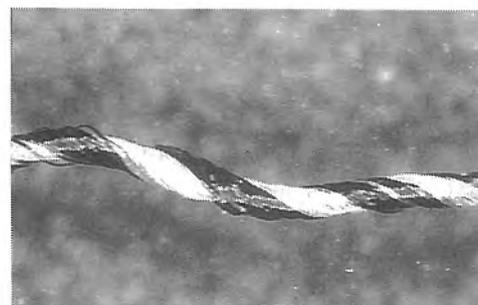


写真6 白色部分の多い箇所



写真7 黒色部分の多い箇所

アジアパシフィックレザーフェア '99 紹介

皮革分場 主任研究員 元吉 治雄

4月20～23日の4日間、香港コンベンション&エキシビジョンセンターで開催された「アジアパシフィックレザーフェア'99」に参加したので概要を紹介します。

参加国数は62（中国と香港を分けて）で、革製造、製革機械、革製品、ファッション等で世界の皮革産業をリードしていると自負するイタリアが最も参加企業が多く約580、次いで香港355、アメリカ・中国・スペイン・韓国・台湾が150～110、パキスタン・日本・オーストラリア・ドイツ・イギリス・ブラジル・フランス・タイが90～70でした。参加企業10以下の国も31あったが、各国とも国産の原料皮等を使用した特色のある素材を展示していた。中国は皮革産業が急成長しており、韓国は最近の低迷を盛り返すためか、両国ともに日本よりもかなり広いスペースで展示を行っていた。

日本のタンナーは、東京都、兵庫県、和歌山県の製革組合が共同ブースを設置し、そこに県ごとにコーナーを設けた。タンナー以外は分野別に各企業で出展した。和歌山県からは光陽産業、大星産業、トミタ工業、フィスコ、フジレザー、原田産業、森久工業が参加し、半裁革、皮革、ヌメ革、シープ、鹿革等の革素材や和歌山ブランドの靴、ベルト、小物等を出展し、多数の来場者から商品説明やサンプル提供を求められ、盛況であった。

分野別出展数は、タンナー650、薬品120、製革機械85、製靴機械18、革製品アクセサリ110、靴素材80、商社170、合成皮革40、貿易団体25、出版・情報15、その他（教育・研究機関、加工業）70で、タンナーが総出展数約1,400のほぼ半数を占めていた。

ヨーロッパ各国は、非・省クロム革、ノンメタル革や非溶剤仕上げ革等をエコフレンドリーあるいは環境に優しい革素材としてPRしていた。他分野でも、ISO9000および14000を特色とする

製品が目立った。トルコは革素材、革製品、副材料等を展示するだけでなく、靴・衣料革・毛皮等のファッションショーを催して会場の注目を集めていた。また、会場内外にトルコ製品をPRするポスターを掲示するなど、その売り込みの積極性に感心しました。



和歌山県コーナーで通訳と

革製造に使用する薬品を世界的に供給できる大手メーカーは限られ、各社が製革技術の後進国に市場を拡大するため、現地で積極的に技術指導を行っているので、展示されている革素材の品質に大差がなくなってきたように感じられた。

長年出展している企業の話によると、香港フェアの出展企業数および来場者数はここ数年減少傾向にあるそうです。香港フェアは出展費用が他国に比べて高額で、ホテル代など滞在費も高く、また今年に来場者数は昨年よりも少なく、これでは出展するメリットがなくなると述べていた。このため、香港を見限ってイタリアのボローニャのフェアに切り替えることを考慮している企業もあるそうです。

電流から発生する磁界の強さの計算例

材料技術部 金属無機材料担当 研究員 中本 知伸

局所癌患部の組織内加温治療システムの研究開発を近畿大学生物工学、(財)雑賀技術研究所の共同で行った。低キュリー温度を持つ磁性体をインプラント材として体内に埋め込み、外から励磁コイルを用い変動磁界を加えることでインプラント材に発生する渦電損失により患部を加温する。この方法は、インプラント材が持つキュリー温度以上には加温されることなく、自己温度制御機構を持ったものである。

実用化に対する問題点の一つは、励磁コイルから発生する磁界の強さ分布が均一な分布になるようなコイル形状の選択であった。そこで、任意のコイル形状に対する磁界の強さ分布を計算し、より均一な磁界が発生するコイルの形状を検討した。

今回、円コイルを例に挙げ、比較的簡単な方法で、任意の位置における磁界の強さを求める計算を紹介する。

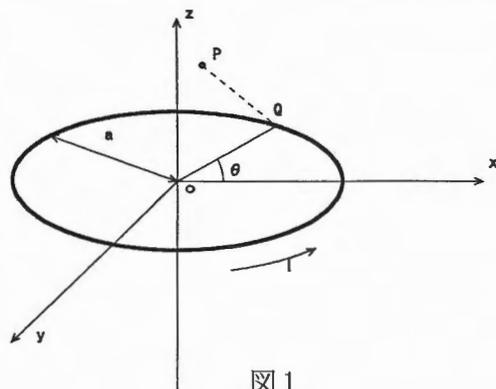


図1

図1のように半径 a の円コイルに電流 I が流れている場合を考える。点 Q における電流方向を正とすると微少部における電流方向を正とすると微少部分 ds (dx, dy, dz) は θ を用いて

$$dx = a \sin(\theta) d\theta \quad \dots\dots (1-1)$$

$$dy = a \cos(\theta) d\theta \quad \dots\dots (1-2)$$

$$dz = 0 \quad \dots\dots (1-3)$$

と表すことができる。

微少部分 ds が、点 Q ($a \cos(\theta), a \sin(\theta), 0$) から変位 r 任意の点 P (x, y, z) に発生する磁界の強さ dH (dH_x, dH_y, dH_z) は Biot-Savart の法則より

$$dH = I ds \times r / (4 \pi r^3) \quad \dots\dots (2)$$

となる。よって、点 Q の微少部分から点 P に生じる磁界の強さは

$$dH_x = I a z \cos(\theta) / (4 \pi r^3) d\theta \quad \dots\dots (3-1)$$

$$dH_y = I a z \sin(\theta) / (4 \pi r^3) d\theta \quad \dots\dots (3-2)$$

$$dH_z = I (a^2 - a x \cos(\theta) - a y \sin(\theta)) / (4 \pi r^3) d\theta \quad \dots\dots (3-3)$$

と表すことができる。3-1、2、3式において θ を 0 から 2π まで積分すれば円コイルから点 P に生じる磁界の強さが計算できる。

今回は磁界の強さを電流 I と半径 a で規格化し、Simpson則で積分計算を行った。 y 成分の磁界の強さ H_y は 0 となり、磁界の強さは円柱関数で表すことができる。今後 x (半径方向) と z 成分だけを考えればよいことがわかる。

図2は、 x, y, z 成分の磁界の強さ H_x, H_z を x, z それぞれ $-2a$ から $2a$ までの範囲で計算を行った結果を表している。

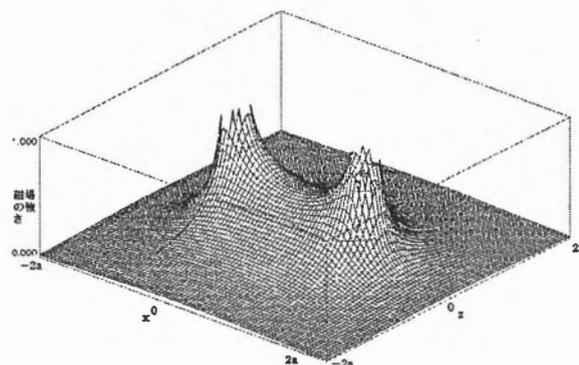


図2 磁界の強さ分布。磁界の強さは $|H| = (H_x^2 + H_z^2)^{0.5}$ とした。導線上 ($x = \pm a, z = 0$) で磁界の強さが発散しているのがわかる。これは、導線の太さを無視したためである。

図2から、コイルの内と外を比較すると、コイル内の方が磁界の強さが高くなっているのがわかる。また、 $z = 0$ 近傍の面と $x = 0$ 近傍の面を比較すると、 $z = 0$ の方が均一な磁界の強さ分布を示している。

電流の流れる形状がわかれば、そこから発生する磁界の強さを予想することができる。磁界の発生を抑えた回路・製品の設計や磁波遮蔽材等の開発に応用できると考えられる。

参考文献

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、東本曉美：和歌山県工業センター平成8年度研究報告書、p. 46 (1997)
 砂川重信：理論電磁気学、紀伊国屋書店 (1973)
 後藤憲一・山崎修一郎：電磁気学演習、共立出版 (1970)

PZT振動子の高速駆動

システム技術部 機械システム担当 研究員 伊東 隆喜

1. はじめに

PZT (Piezoelectric actuator) 振動子の制御はインクジェット、VTRヘッドトラッキング用アクチュエータ、光学用微小変位部品等の高速、高精度化のために重要な課題である。しかし、駆動のための印加電圧がPZT振動子の特性劣化（電界誘起歪み）の素因となる場合がある。特に、高応答速度を得るためにはPZT振動子の電界誘起歪みによる履歴特性と機械的共振周波数とが重要になってくる。そこで、PZT振動子の高速駆動方法について検討したので報告する¹⁾。

2. 装置構成

アルミミラーは平面鏡で、直径5mm、厚さ100 μ mと小型、軽量とした。このミラーを外径10mm、内径4mm、厚さ1mmの円形穴空きPZT振動子（PbTiO₃-PbZrO₃型）に接着した。図1に円環PZT振動子とアルミミラーを接着したミラー振動子を示す。このPZT振動子は機械的共振周波数が1MHzと高いために高速変調が可能であり、DC印加電圧に対する応答感度は2.7nm/Vであった。ミラー振動子の駆動電源は、最大パルス電圧DC250V、パルス繰り返し周波数が10Hzから2kHzまで可変、パルス立ち下がり時間500nsの低インピーダンススイッチング回路である。

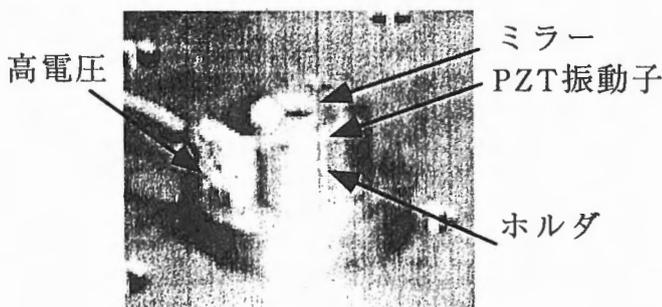


図1 ミラー振動子の外観

3. 結果

ミラー振動子の時間応答特性を求めるため、光源としてHe-Neレーザーを用いたマイケルソン干渉計の構成を図2に示す。印加パルス電圧に対する変位を測定した結果を図3に示す。PZT振動子に

電圧250V、立ち下がり時間500ns、パルス繰り返し周波数60Hzのパルス電圧を加えた場合、干渉縞の変化時間の遅れは1.5 μ sでミラー振動子の移動変速度は0.158m/sの値が得られた。また、ミラー振動子全体の機械的共振周波数は500kHzとなり、PZT振動子単体の値1MHzよりも低くなった。

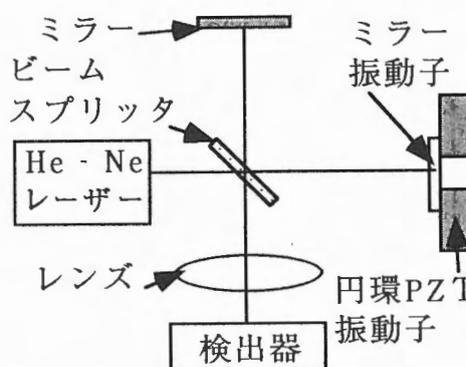


図2 応答特性測定のためのマイケルソン干渉計

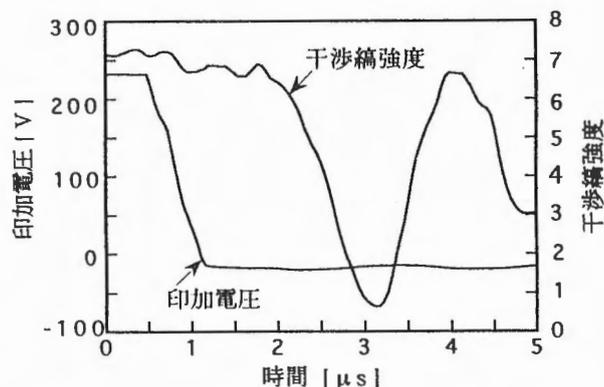


図3 ミラー振動子への印加パルス電圧とミラー振動子の干渉縞の変化

4. まとめ

PZT振動子の高速駆動について検討した。機械的共振周波数が1MHzのPZT振動子を低インピーダンススイッチング回路により機械的共振周波数500kHzで高速駆動できた。今後、安定した高速駆動のために電界誘起歪み量を低くする駆動方法を検討していく。

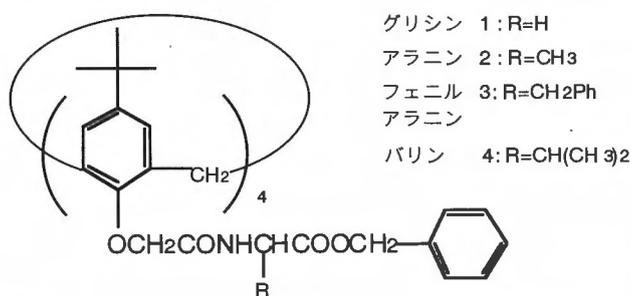
参考文献

- 1) 伊東隆喜、平等拓範、小林喬郎：「複合共振器型QスイッチEr, Yb：ガラスレーザーの出力特性」、レーザー研究, 27 (1998) 272.

アミノ酸を結合させたカリックスアレーン誘導体による金属イオンの取り込みと環状分子内水素結合の挙動

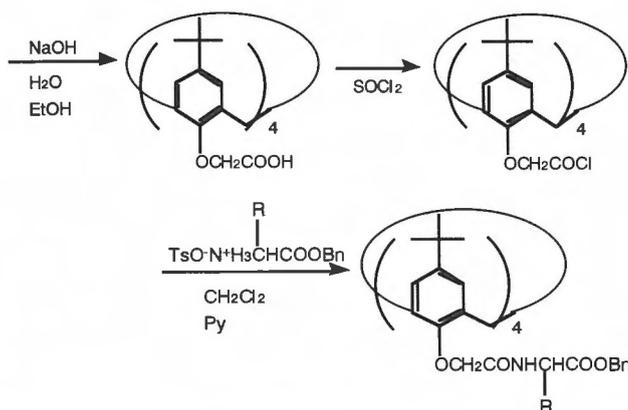
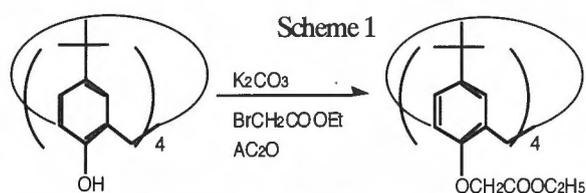
化学技術部 分析化学担当 研究員 高垣 昌史

カリックスアレーンは、環状の包接化合物であり、その化学修飾による多くの誘導体が合成され、これらの性質について盛んに研究されている¹⁾。これまで、我々のグループでは、カリックス [4] アレーンのフェノール性水酸基に導入したクロロホルミルメチル基にベンジル基で保護した各種L-アミノ酸を結合させ1~4の誘導体を合成した。アミノ酸は、たんぱく質、ペプチドの構成単位であり二次構造および三次構造の形成にその水素結合が大きく関与している。このような水素結合の形成に寄与するアミノ酸をカリックスアレーンに導入することにより、どのような性質が付与できるのか興味もたれる。特に今回は、得られたカリックスアレーン誘導体による金属イオンの取り込みと、錯体形成における分子内水素結合の挙動について検討した²⁾。



カリックス [4] アレーンへのアミノ酸の導入は、Scheme 1 に示す方法により行った。収率は、それぞれ 1 (60%)、2 (61%)、3 (52%)、4 (56%) であった。

得られた 4 種類の誘導体の NMR は、cone 型であることを示した。



これらのカリックスアレーン誘導体のアルカリ金属イオンに対する溶媒抽出実験の結果を表 1 に示す。ジクロロメタン中への 1~4 の抽出能は、Na⁺ に選択性を示すとともに、高い置換基を有するほど高い抽出能を示した (1 < 2 < 3 < 4)。また、溶媒に酢酸エチルを用いると Na⁺ に対する抽出能が向上した。

Table 1 Extractability (%) of Metal Picrate.

ionophore	Li ⁺		Na ⁺		K ⁺	
	CH ₂ Cl ₂	EtOAc	CH ₂ Cl ₂	EtOAc	CH ₂ Cl ₂	EtOAc
1	0	1	3	9	0	0
2	0	1	37	64	2	5
3	3	2	56	80	9	7
4	6	1	73	84	16	20

Extraction conditions: Organic phase; 1.0×10^{-3} mol/dm³ of ionophore, aqueous phase; 1.0×10^{-2} M of MNO₃ and 1.8×10^{-4} M of picric acid. The mixture of two solutions (5 ml each) was shaken and stored for 1h at 20°C. Ex (%) was determined by the absorbance of picrate ion in the aqueous phase.

次に、誘導体のアルカリ金属イオンとの錯体形成について、¹H NMR によって検討した。誘導体 4 とピクリン酸ナトリウムのモル比を変えた場合の重ジクロロメタン中での NMR スペクトルの変化を図 1 に示す。その比が 1 : 1 の場合 (図 1, (c)) には、NH のピークは、0.90ppm 高磁場側に新しいピークが出現し、カリックスアレーンの

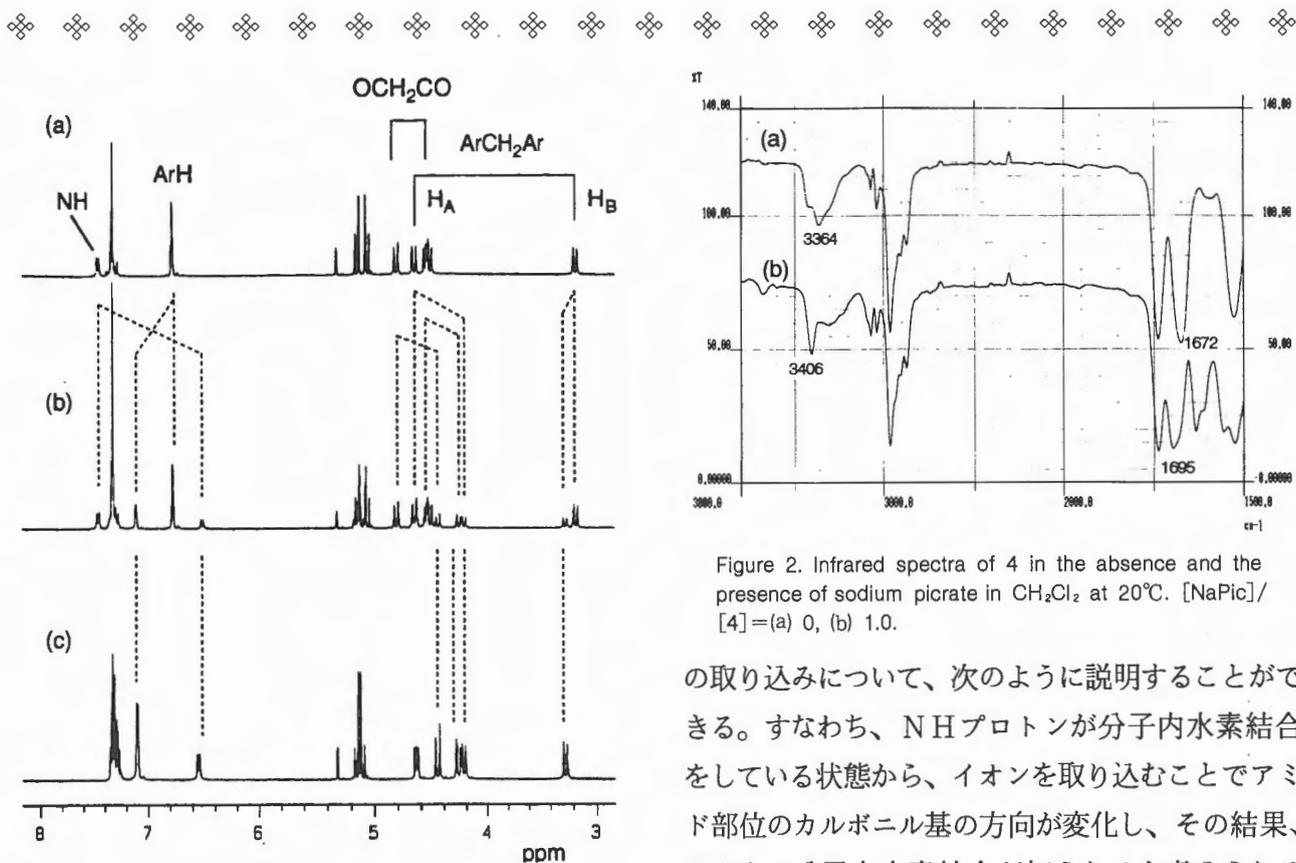


Figure 1. ¹H NMR spectra (400MHz) of 4 in the presence of sodium picrate in CD₂Cl₂ at 20°C. The molar ratio [NaPic]/[4]=(a) 0, (b) 0.35 and (c) 1.0.

ベンゼン環プロトンは、0.34ppm低磁場側に移行する。また、他のシグナルも大きく変化した。

さらに、カリックスアレーン誘導体4およびそれにピクリン酸ナトリウムを加えた場合のFT-IRスペクトルを図2に示す。ピクリン酸ナトリウムを加えることによりν_{N-H}は、3364cm⁻¹から3406cm⁻¹へ42cm⁻¹高波数側に、ν_{N-C=O}は、1672cm⁻¹から1695cm⁻¹へと23cm⁻¹高波数側に移行することが認められた。

以上のスペクトルの変化からナトリウムイオン

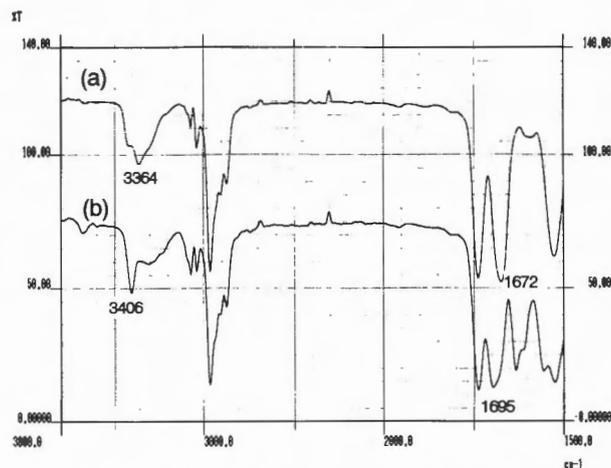


Figure 2. Infrared spectra of 4 in the absence and the presence of sodium picrate in CH₂Cl₂ at 20°C. [NaPic]/[4]=(a) 0, (b) 1.0.

の取り込みについて、次のように説明することができる。すなわち、NHプロトンが分子内水素結合をしている状態から、イオンを取り込むことでアミド部位のカルボニル基の方向が変化し、その結果、NHとの分子内水素結合が切られると考えられる(図3)。これらのことから、ジクロロメタンより極性の高い酢酸エチル中で抽出能が向上したのは、アミノ酸部位間での分子内水素結合が弱くなるためと考えられる。

これらの変化は、CDスペクトルの変化からも指示される。誘導体2、3、そして4には、キラル炭素があるため200~250nmにコットン効果が現れる。図4に示すように、カリックスアレーンにピクリン酸ナトリウムを加えた場合、負のコットン効果が、コンホメーションの変化を伴って正のコットン効果を示すことが認められた。

以上の結果から、アミノ酸を結合させたカリク

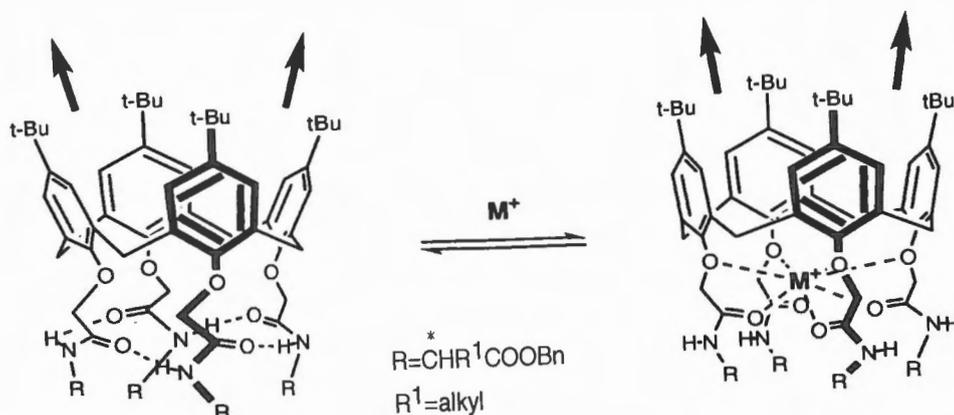


Figure 3. Schematic representation of binding mechanism of the calix[4]arenes.



スアレーンは、アルカリ金属でナトリウムイオンを選択的に取り込み、その能力は、溶媒の性質に依

存すること、また、アミノ酸に嵩高い置換基を有するほど高い抽出能を示すことが明らかになった。また、金属イオンの取り込み能は、カリックス[4]アレーンに導入したアミノ酸部分での分子内水素結合が大きく関与していることがわかった。

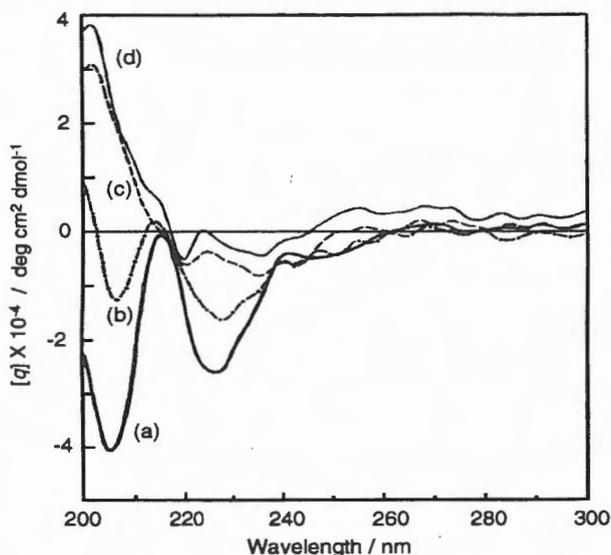


Figure 4. CD spectra of 4 in the absence and the presence of sodium picrate in CH_3CN at 20°C . $[\text{NaPic}]/[4] = (\text{a}) 0, (\text{b}) 0.3, (\text{c}) 0.6, \text{and } (\text{d}) 1.0$.

参考文献

- 1) (a) Gutsche, C. D. *Calixarenes Revisited, Monographs in Supramolecular Chemistry*: Stoddart, J. F., Ed.; the Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1998. (b) *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*; Vicens, J. and, Böhmer, V., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1991.
- 2) Nomura, E.; Takagaki, M.; Nakaoka, C.; Uchida, M.; Taniguchi, H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3151-3156.

設備紹介

(平成10年度日本自転車振興会補助設備)

X線光電子分析装置 (XPS)

化学技術部 分析化学担当 主任研究員 中岡 忠治

平成10年度、日本自転車振興会の補助事業により設置されましたX線光電子分析装置についてご紹介します。

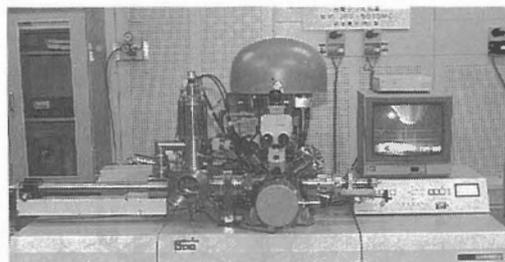
X線光電子分析装置は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) または ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) という名称で呼ばれている表面分析装置の一つです。

固体資料に軟X線をあて発生する電子の運動エネルギーを測定することで、物質の構成元素の定性分析や化学結合状態の解明を行います。化学結合状態測定、例えば炭素の場合、 CH 、 C-O 、 COO 等の違いなどが明らかになります。

測定できる厚さは、表面から数十Å (オングストローム) ですが、エッチング銃が付属していますので、測定、エッチング、測定、エッチングを繰り返すことで深さ方向の測定ができ、表面から深さ方向への変化を調べることができます。

水素以外の元素について、0.1%濃度以上含有されていれば測定可能ですが、超高真空 ($10^{-7} \sim 10^{-8} \text{Pa}$) 内での測定ですので、揮発性のある溶液や昇華性のある化合物の測定はできません。

表面に関する問題がございましたらご相談下さい。



平成11年7月16日印刷 平成11年7月19日発行

TECHNORIDGE 第236号

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

デザインセンター

海南市南赤坂11 和歌山リサーチラボ2階

TEL(0734)83-4590 FAX(0734)83-4591

印刷所/有限会社 土屋総合印刷

TEL (0734) 22-1830(代)

FAX (0734) 32-0095