

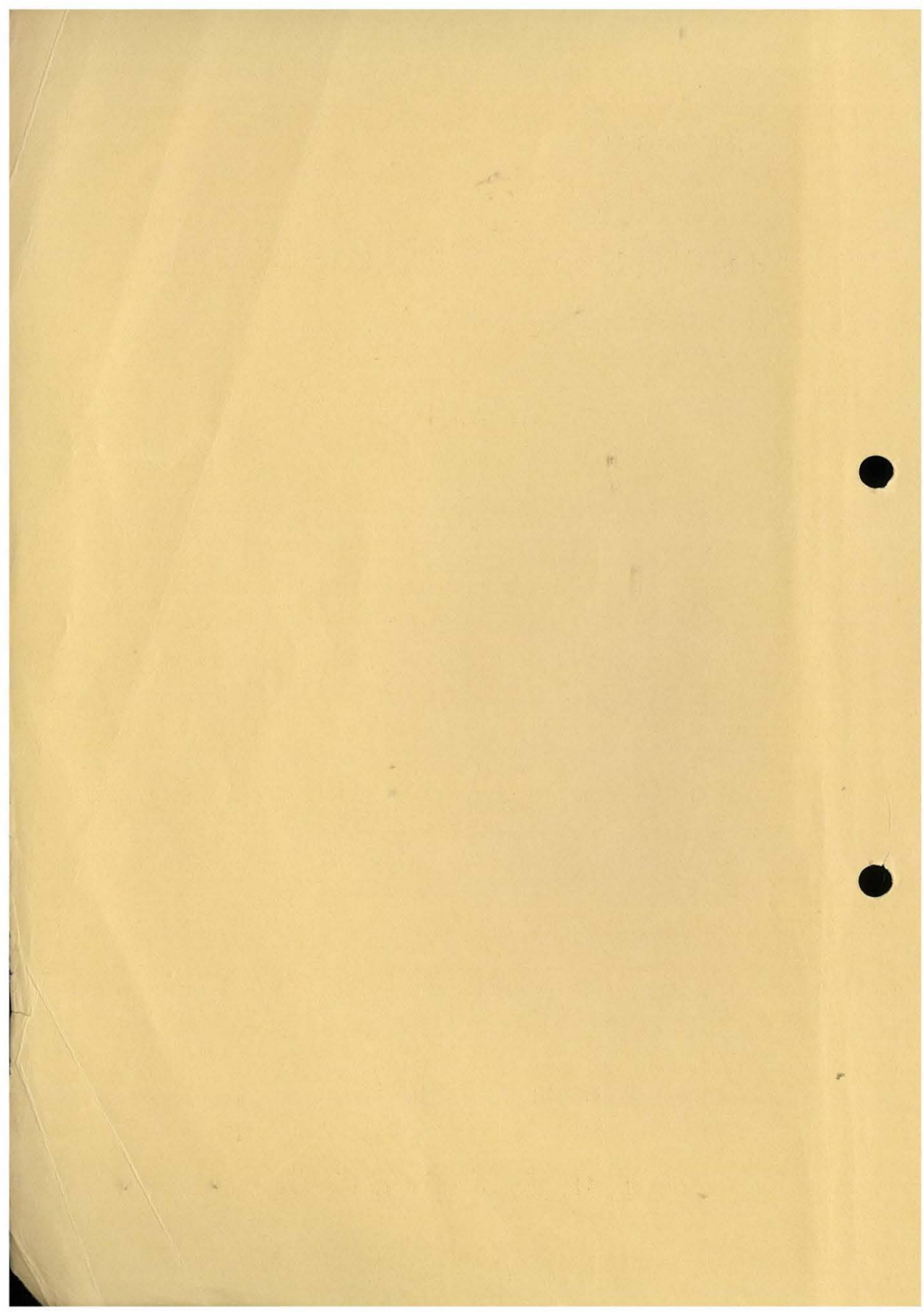
技術情報別冊

和歌山県工業試験場報告

昭和52年度

昭和53年10月

和歌山県工業試験場



は　じ　め　に

かねてから当場において発行しておりました、年報（沿革・敷地と面積・組織と職員・予算の執行状況・業務の概要・試験研究・依頼試験・技術相談・技術指導・研究会・講習会・講演会等）と、技術情報活動の一環としての研究報告特集号を、今回新たに一冊にまとめて、和歌山県工業試験場報告として刊行することになりました。内容といたしましては、従来の年報に掲載しておりました一般的なものを総括編とし、技術的なものと研究報告特集号を、試験・研究・調査編としてまとめました。試験場の業績は試験研究結果を基礎とする科学技術の指導、振興と社会文化の向上によって評価されるものと思われます。

特に情報化時代と言われるようになってから、ますます情報活動が活発になり、あらゆる情報伝達手段を駆使して、多くの情報をより速く伝達する手法が行われております。

このような情報をうまく活用することは中小企業の経営、技術にとって欠かせないものであります。

中小企業への日常の技術指導に必要な試験、研究、調査の成果を取りまとめて、試験場の使命にふさわしい研究報告書を刊行することは試験場の最も重要な責務の一つでもあります。

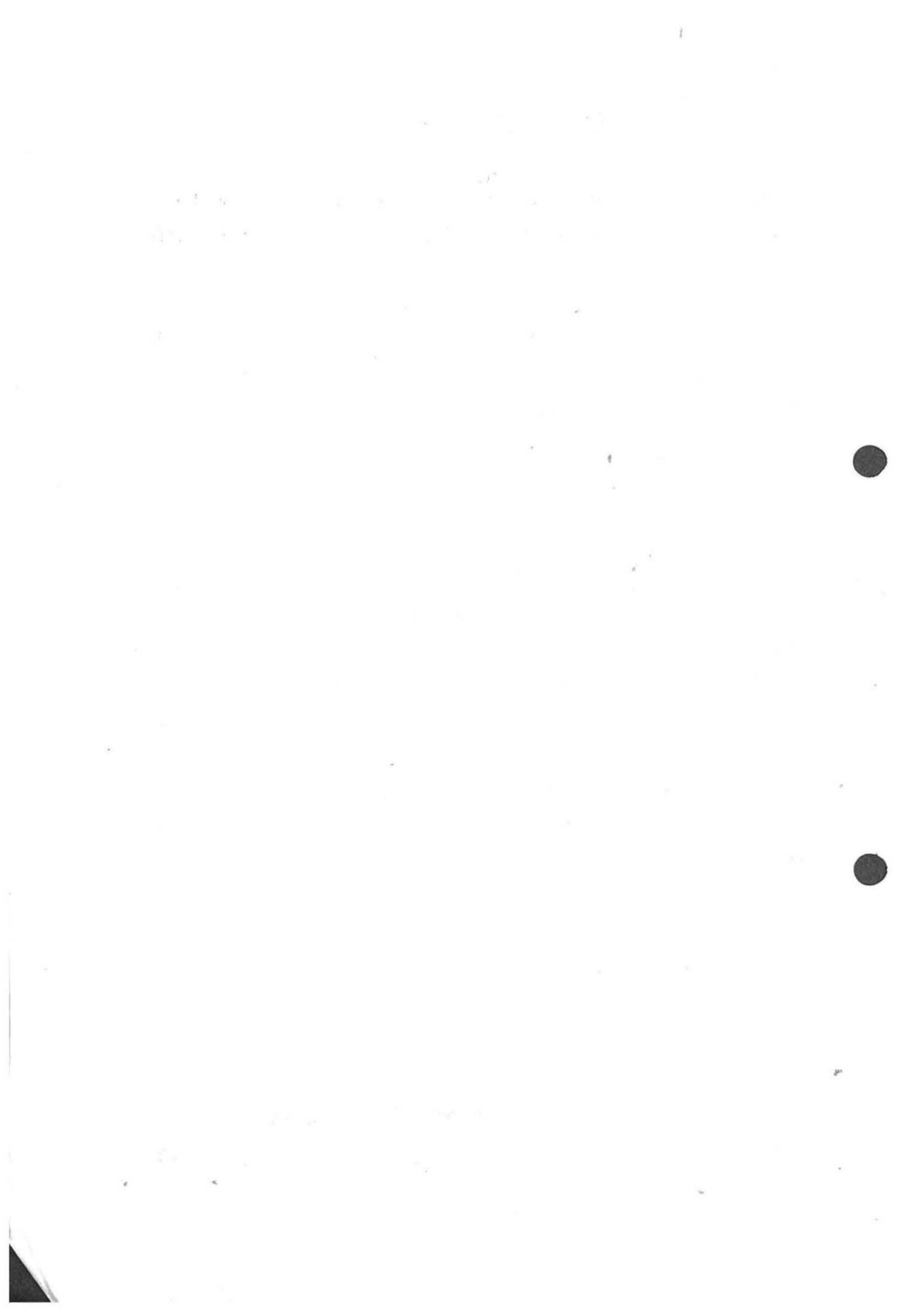
本報告書の対象年度は、昭和52年度であります。研究の企画、推進に当たっての基本的姿勢は勿論踏まえたものでありますので、皆様方にいささかなりともお役に立てていただければ幸いです。

今後は、英知を結集して内容の充実をはかり、全職員が一丸となって、本誌が名実共に当场業務活動の推進力にまで成長するよう努力いたす所存です、更にご支援とご協力をお願いいたしまして刊行のごあいさつといたします。

昭和 53 年 10 月

和歌山県工業試験場長

遠　北　若　彦



目 次

総 括 編

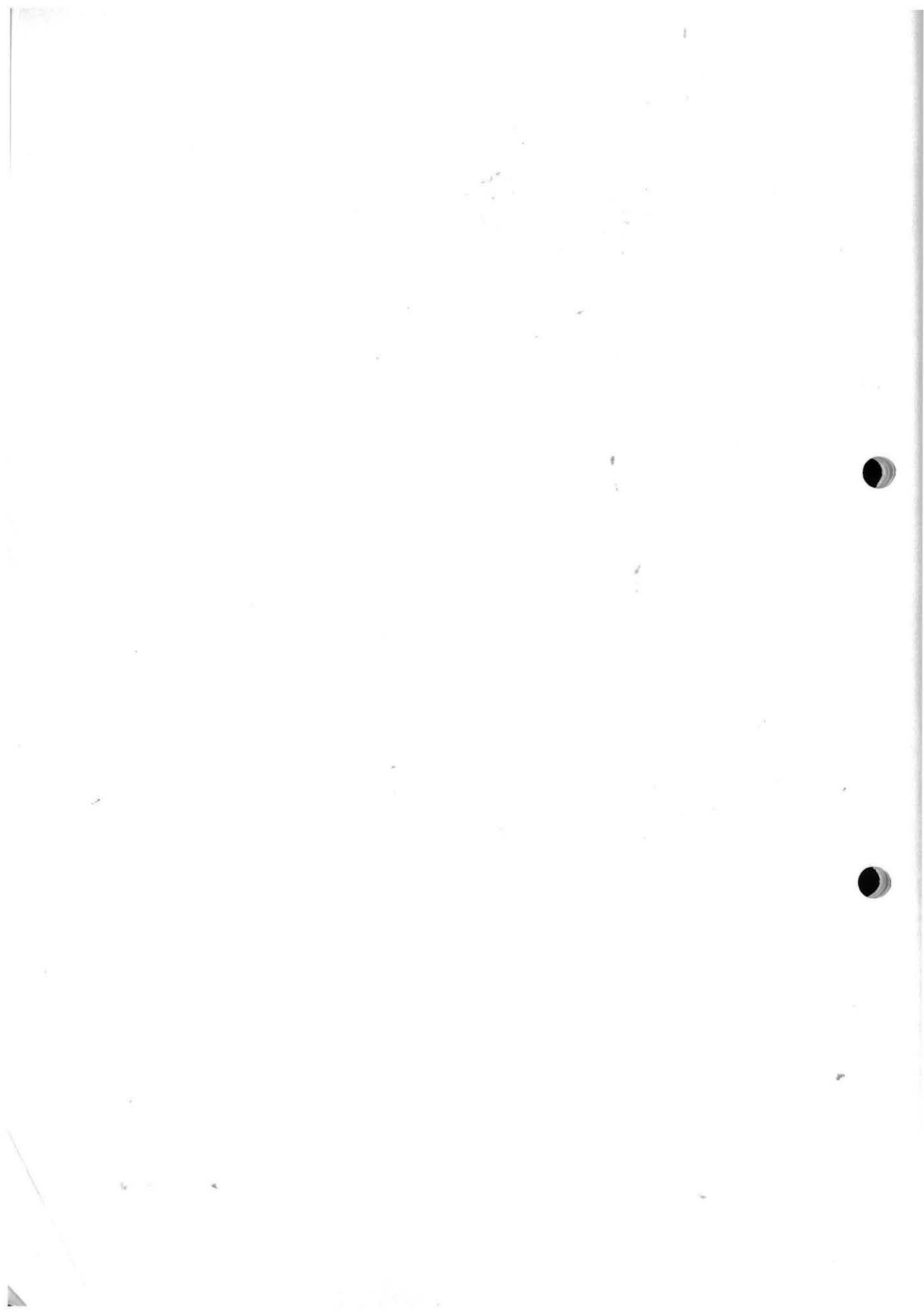
I 総 説	1
1 沿 革	1
2 敷地と建物	1
3 組織と職員	2
4 予算の執行状況	3
II 事業内容	4
1 業務の概要	4
(1) 国庫補助事業の概要	4
(2) 技術情報事業	4
(3) 繊維部	4
(4) 染色部	5
(5) 化学部	5
(6) 食品部	6
(7) 木材工業部	7
(8) 機械金属部	7
(9) 高分子部	8
(10) 皮革分場	8
2 依頼試験、技術相談、技術指導	9
3 研究会、講習会、講演会	11
III 試験研究備品購入一覧表	15

試験、研究、調査報告編

編成条件が染色性に及ぼす影響についての試験	17
繊維部 吉田米蔵 上川二三雄	
クレープ織物（特別タテ糸使用）の製織試験	20
繊維部 神前 寿	
メリヤス機用糸切れ停止装置の摩擦抵抗値の測定	20
繊維部 藪内 武	
製織条件がノバイル織物の物性に及ぼす影響について	21
繊維部 角谷秀昭 山口和三	
熱応力曲線に及ぼす加工糸因子についての試験	22
繊維部 上川二三雄 吉田米蔵 山口和三	
水洗過程のTOC値による検討	22
染色部 大萩成男	
セルロース繊維の非ホルムアルデヒド系防縮、防しわ加工の研究	28
染色部 久保田静男	

反応染料による綿捺染物の経時変化及び洗たくでの色泣きに関するクレーム対策の検討	32
染色部 久保田静男	
糊拔精練漂白廃水の循環再利用についての研究	37
染色部 谷 正博 中岡元信 大萩成男	
染顔料及びその中間体製造工場廃水の活性汚泥処理の研究	38
化学部 津田郁太郎	
発光分光分析法の金属検出感度	40
化学部 前田龍一 新山茂利	
染顔料及びその中間体製造工場廃水の活性汚泥処理(要約)	42
化学部 津田郁太郎 前田龍一 新山茂利 ナンスイ工業 岡田芳之	
排水分析技術の共同研究と検討(要約)	43
化学部 津田郁太郎 中岡忠治 前田昭二	
しょうゆ中の保存料定量試験	44
食品部 富岡 登 中内道世	
ろ過助剤の鉄溶出試験について	48
食品部 今井 武 南 広己 服部典子	
地下水の変動について	50
食品部 今井 武 南 広己 服部典子	
清酒分析調査	52
食品部 今井 武 南 広己 服部典子	
しょうゆの分析調査	53
食品部 富岡 登 中内道世	
しょうゆ製品の保管状態とその品質変化	54
食品部 富岡 登 中内道世	
米杉材のぬれ	55
木材工業部 平田重俊	
球状黒鉛鑄鉄におけるスズ、マンガン添加による焼入硬度の影響Ⅱ	57
機械金属部 岩鶴 昭 中村 嵩 永坂博文	
簡易自動化の調査研究	59
機械金属部 林 健太郎 鎌田健一	
金属材料試験の正確かつ迅速処理について(第1報)	61
機械金属部 中村 嵩 林健太郎 松原康雄	
バフ粉(buffing dusts)のプラスチック用充填材への利用に関する基礎的検討	62
皮革分場 宝山大喜 中城 真	
シェービング屑の保温性に関する研究(第2報)	71
皮革分場 中城 真 石原矩武	
シェービング屑の保温性に関する研究(第1報)(要約)	77
皮革分場 中城 真 石原矩武	
製革排水の再利用(要約)	77
皮革分場 中城 真	

總 括 編



I 総 説

1 沿革

大正5年4月	綿織物並びにその他染色布の輸出奨励を目的とし、農商務大臣より和歌山市本町9丁目に工業試験場設立認可を得て開設、工務・図案・庶務の三部を置く。
大正10年3月	試験場を廃止する。
大正15年4月	和歌山市1番町1番地に和歌山県醸造試験場を開設する。
昭和4年4月	和歌山県工業試験場と改称し、庶務・醸造・染色及び漆器（海南市）の四部を置く。
昭和7年4月	機械部を増設する。
昭和13年10月	化学部を設け染色部に併置する。
昭和14年11月	和歌山市宇須139番地に新築移転し、庶務部・染色部・醸造部・漆工部（在、海南市黒江）・機械部・応用化学部の六部で業務開始する。
昭和15年1月	漆工部が分離し、和歌山県漆器試験場として独立する。
昭和20年1月	和歌山県戦時工業指導所と改称し、総務部・繊維部・化学部・金属部・木工部及び機械工養成部を置き総力戦時体制をとる。
昭和20年10月	大東亜戦の敗戦にともない10月18日再び和歌山県工業指導所と改称し、庶務課・繊維部・木工部・醸造部・化学部・工作部・食糧加工部・機械工養成部の一課七部とする。
昭和21年11月	研究指導を強化するため、従来からの経済部長の当所所長兼務をやめ、専任所長制を採る。庶務課・繊維部・木工部・食品部・化学部・機械部の一課五部制とする。
昭和24年7月	和歌山県工業試験場と再び改称する。
昭和27年4月	繊維部を繊維部と染色部に分つ。
昭和29年7月	業務愈々拡大されるに併なって設置規則を定め、場長の外に次長を設け、総務課・繊維部・染色部・木材工業部・食品部・化学部・機械金属部の一課六部制とする。
昭和33年3月	化学部に皮革研究部門を設け、専任技師を置く。
昭和36年5月	木材工業部を木材工芸部と木材加工部に分つ。（一課七部となる。）
昭和41年5月	和歌山市雄松町3丁目に皮革研究所を新築する。
昭和41年8月	皮革部を新設し皮革関係業務の発展を期す。（一課八部となる。）
昭和42年4月	和歌山市小倉60番地に工業試験場新庁舎が完成し業務を始める。
昭和42年8月	機構改革を行ない、技監・副部長の職を新たに設ける。
昭和43年9月	機構改革を行ない、総務課に庶務係と管理係を置く。
昭和45年8月	機構改革を行ない、専門研究員の職を新たに置く。
昭和47年4月	機構改革を行ない、木材工芸部と木材加工部を合併して木材工業部とし、新たに高分子部を設ける。（一課八部）
昭和48年8月	技術情報業務を始める。
昭和49年7月	総務課を総務企画課に改め、技術情報主任を置く。皮革部を皮革分場とし企画員を置く。

2 敷地と建物

所在地 和歌山市小倉60番地 ☎649-62 電話 和歌山 (0734) 77-1271(内)

敷地 8,264.98㎡

但し、皮革分場については

和歌山市雄松町3丁目 ☎640 電話 和歌山 (0734) 23-8520

3 組織と職員

(1) 組織



(2) 業務内容

総務企画課	各種依頼試験受付、予算及び決算並びに会計、職員の身分服務、人事、文書の收受発送編さん保存、庁舎管理、総合調整及び企画、その他庶務一般。
技術情報	情報収集、提供。
繊維部	合成繊維の試験研究、編織の試作研究、編織工場の生産管理、編織布の仕上加工、編織工場の実地指導、繊維に関する物理的な依頼試験。
染色部	機械捺染技術研究、ニット加工技術の研究、合成繊維染色の研究、特殊仕上加工研究、糸染研究、精練漂白の合理化研究、計測管理研究。
化学部	有機合成研究、無機化学研究、機器分析法研究、公害防止技術研究、依頼分析。
食品部	清酒に関する試験研究、酒類、食酢の試験研究、醤油味噌の試験研究、食品加工、の試験研究。
木材工業部	デザイン研究、木製品生産技術（木材加工技術、接着、塗装技術）の試験研究、材料試験加飾技術の試験研究、依頼試験。
機械金属部	鋳物研究、機械加工の省力化、溶接の試験研究、精密測定、治具加工、振動騒音ばいじんの測定と対策調査、エネルギー管理技術、依頼試験、鉄鋼分析。
高分子部	合成樹脂、プラスチック成形加工、真空蒸着及び加飾の試験研究、分析、鑑定、物理試験
皮革分場	皮革及び副産物利用に関する試験研究調査、皮革に関する技術相談指導、皮革に関する分析、試験、鑑定。

(3) 職員現況

(昭和53年3月31日現在)

区分	場 長	次 長・ 技監	総務 企画課	技術 情報	繊維 部	染色 部	化学 部	食品 部	木材 工業部	機械 金属部	高分子 部	皮革 分場	合計
事務吏員	1	1	5									1	8
技術吏員		2	1	3	7	5	7	5	4	7	3	4	48
現業技能員			3		2				1	1			7
計	1	3	9	3	9	5	7	5	5	8	3	5	63

(4) 職員名簿

所属・職名	氏 名	所属・職名	氏 名	所属・職名	氏 名
場 次 技 師	長 井 晴 三 長 湯 川 広 一 監 泉 名 栄 一 " 今 井 武	技 師	山 口 和 三 " 角 谷 秀 昭 現 業 技 能 員 尾 藤 た み 子 紡 織 工 尾 崎 早 見	木 材 工 業 部	
総 務 企 画 課		染 色 部		部 長 師	小 川 幸 夫 副 部 長 浦 野 健 三 技 師 北 口 功 平 " 田 重 俊 現 業 技 能 員 前 川 鶴 太 郎
課 長 員 (庶務係長)	龜 岡 善 雄 堀 内 春 雄 中 川 静 枝 坂 口 迪 子 中 前 一 枝 森 功 功 岩 田 千 広 吉 岡 昭 兄 菅 野 熙 子	部 長 師	小 出 宏 久 保 田 静 男 谷 正 博 中 岡 元 信 大 萩 成 男	機 械 金 属 部	
用 務 員 (管理係長)		化 学 部		部 長 師	鎌 田 健 一 副 部 長 松 原 康 雄 專 門 研 究 員 岩 鶴 昭 技 師 中 村 嵩 " 林 健 太 郎 " 永 坂 博 文 " 古 田 茂 現 業 技 能 員 市 川 甚 三
技 術 情 報		部 長 師	前 田 昭 二 津 田 郁 太 郎 前 田 龍 一 三 原 英 子 沢 田 俊 彦 中 岡 忠 治 新 山 茂 利	高 分 子 部	
技 術 情 報 主 任 專 門 研 究 員 技 師	阪 上 俊 夫 高 橋 弘 一 酒 井 宏 直	食 品 部		副 部 長 師	田 村 禎 男 專 門 研 究 員 内 田 昌 宏 技 師 岡 本 良 作
織 維 部		副 部 長 師	富 岡 登 南 広 己 中 内 道 世 服 部 典 子	皮 革 分 場	
部 長 師	真 田 次 郎 藪 内 武 寿 神 前 三 雄 上 川 二 実 坂 崎 実 藏 吉 田 米 藏	技 師		分 場 長 事 師	中 城 真 田 中 彰 人 石 原 矩 武 宝 山 大 喜 由 良 好 史

4 予算の執行状況

昭和 52 年度

(収 入 の 部)

科 目	予 算 額	調 定 額	収 入 済 額
国 庫 支 出 金	10,873,000	10,934,000	10,934,000
使 用 料 及 び 手 数 料	13,271,000	22,697,400	22,697,400
財 産 収 入	1,266,000	1,677,800	1,677,800
諸 収 入	1,850,000	1,921,240	1,921,240
計	27,260,000	37,230,440	37,230,440

(支 出 の 部)

科 目	予 算 額	支 出 済 額	残 高
工 業 試 験 場 費	326,079,000	326,079,000	0

Ⅱ 事 業 内 容

1 業務の概要

(1) 国庫補助事業の概要

昭和52年度は次の諸項目について国庫補助事業を行った。

ア 技術開発研究費補助金（単独研究）

精練漂白排水の循環再利用の研究

担当：染色部、予算 17,450,000円

イ 巡回技術指導事業

(ア) 一般巡回技術指導事業

業 種	企業数	業 種	企業数
化 学 工 業	7	皮 革 製 造 業	4
捺 染 加 工 業	10	熱 使 用 工 場	14
鉄工構造物加工業	5	合 計	40

(イ) 簡易巡回技術指導事業

業 種	企業数	業 種	企業数
編 織 業	57	機械金属製品製造業	25
醸 造 業	83	プラスチック成形業	5
木製家具製造業	10	合 計	180

(ウ) 公害防止巡回技術指導事業

業 種	企業数	業 種	企業数
染 色 整 理 業	8	騒音振動関係工場	7
化 学 工 業	6	合 計	25
プラスチック成形業	4		

ウ 技術指導育成事業

(ア) 技術普及講習会

- 染料廃水のCOD成分除去法（指定テーマ）
 - 合繊加工糸編物の横段防止（指定テーマ）
 - マイクロコンピュータ講習会
 - 縫製講習会
 - 染色加工講習会
 - 繊維加工講習会
 - 醸造技術講習会
 - 木製建具講習会
 - 鋳物溶解技術講習会
 - 皮革副産物利用講習会
- 合 計 10テーマ

(イ) 全国技術指導研究会参加 1名

(ウ) 技術指導員養成研修

技術移転担当者コース（1週間）1名

エ 技術情報事業

技術情報誌発行 年間10回（No.38～47）

(2) 技術情報事業

中小企業における技術情報の必要性は益々増大していますが、各企業においてそれぞれ情報を収集し、選択することは可成り困難なことです。これに対処するため、昭和48年に国庫補助を受け、技術情報事業を開始し、情報の収集及び提供サービスを以下のとおり実施しています。

ア 技術情報資料の収集

専門図書、学術雑誌、文献速報（J I C S T）、中小企業情報センター発行物、国公立工試等の研究報告等を収集し、必要なものはカード化、マイクロフィルム化して保管しております。

イ 情報提供

県内業者から直接又は、各技術部を通じて技術情報の調査依頼があった場合、並びに工試内職員の研究等の要望に応じて、各種技術情報の調査を行っております（149件）。調査方法としては、カードセレクトによる文献カードの利用、J O I Sの利用、その他収集図書や他機関所蔵の図書の検索等多岐に及んでいます。その他蔵書の閲覧サービス、コピーサービス、クリアリングサービスも行っております。又51年度から設置しましたカタログコーナーの充実を図り、広く業者の利用に供しています。

ウ 刊行物出版

技術情報誌10回（内1回は研究報告特集号）別冊技術情報2回、化学工業情報1回

エ 一般巡回技術指導

指導企業：化学工業7社

指導テーマ：施設の化学工学的検討

オ 内部情報の収集、整理

工試内部で創作された技術情報の収集、整理。

カ 講習会、講演会

技術情報活用に関する普及講習会等5回

キ 会議 技術情報提供に関するもの18回

ク ネットワーク事業

研究抄録提供（中小企業振興事業団）1回15件

技術指導事例リスト提供（同上）1回40件

中小企業振興事業団との連絡 34回

他府県工試との連絡 20回

J I C S Tとの連絡 19回

(3) 繊維部

本県繊維業界を代表する丸編、パイル織物及び綿スフ織物の3業種は、長期的不況が続く中で、採算面の

悪化からその対策に追われている。又高級化指向及び需給のアンバランスに基く製品クレーム増加の対策も大きな問題となっている。そこでこのようなきびしい業界の現況に対処するため、県内業界の産地特性を生かした体質強化を図る目的で次の試験研究を実施した。

ア 編織物の品質向上に関する研究

(ア) 編成条件が染色性に及ぼす影響についての試験
吉田米蔵 上川二三雄

合織加工系を種々の条件で編み立て、生地での横段発生状況を観察し、次に染色してその横段の出具合及び変化について検討した。

(イ) 熱応力曲線に及ぼす加工系因子についての試験

上川二三雄 吉田米蔵 山口和三

合織加工系の製造条件のうち、仮撚温度、仮撚数、フィード率が熱応力曲線に及ぼす影響について知るため、ポリエステル系を用いて仮撚加工系をつくり、その熱応力曲線の変化を調べた。

(ウ) メリヤス機用糸切れ停止装置の摩擦抵抗値の測定
戴内 武

メリヤス機用糸切れ停止装置がメリヤス系に与える付加張力の程度と製編上の影響について検討した。

イ 編織物の生産性向上に関する研究

製織条件がパイル織物の物性に及ぼす影響について

角谷秀昭 山口和三

パイル織物の製織時における経糸張力の変化が布の物性に及ぼす影響について見るため、地糸、パイル糸の張力を変えて製織した生地の物性（収縮率、引張強さ、引裂強さ、密度等）を測定した。

ウ 編織物の新製品、新技術の開発

クレープ織物（特別タテ糸使用）の製織試験

神前 寿

特別経糸（マシン糸）使いのクレープの縮みは、経浮を8～10組織点に止める必要があり、これ以上にすると組織乱れ、風合低下をきたす。そこで、10Sスラブ20S、30S、40S糸に、撚数400～1600回/mの追撚をかけ、平織、アムゼン組織の試織を行った。

エ 依頼試験及び技術相談

オ 実地指導及び巡回技術指導

(4) 染色部

本県染色加工業界は、繊維産業の構造的不況の中で操業度の上昇によって損益岐点の引下げを図ったが業界をとりまく環境条件の悪化から加工賃が下降傾向を示したため、採算的に償却前赤字の状態が続き、加えて公害防止の諸対策実施による企業負担の増大等から、経営面で最悪の事態となった。そこでこのような業界の現況にかんがみ、本年度は公害防止技術及び加工品の管理技術を主に、下記の事業を行った。

ア 染色排水処理法の研究

糊拔精練漂白废水の循環再利用についての研究

谷 正博 中岡元信 大萩成男

染色加工において最も処理し難い汚濁物質（PVA界面活性剤等）を含む多量の排水を処理し、これを循環再利用するための方法を検討した。すなわちこれ等の排水をオゾン酸化により低分子量化し、その後、微生物処理、固液分離、吸着処理等による再利用の可能性について検討している。（継続中）

イ 無公害仕上加工法の研究

セルロース繊維の非ホルムアルデヒド系防縮防しわ加工の研究
久保田静男

前年度に引続き、トリアジン環をもった繊維素繊維反応型風合樹脂の合成及び加工について検討した。すなわち、ジェチレングリコールのビス（4、6-ジクロール-1、3、5、トリアジン-2-イル）誘導体、及びポリ酢ビ部分鹸化ポリマーのポリ（4、6-ジクロール-1、3、5-トリアジン-2-イル）誘導体について、水に乳化分散させて加工する方法について検討した。

ウ 加工工程の管理技術の研究

水洗過程のTOC値による検討
大萩成男

前年度に引続き、反応性染料を主体とする捺染布の洗浄効果を検討すると共に、炭素、顔料等繊維素繊維に対して親和性の少ないものについても検討した。その結果、これ等染顔料に対する洗浄効果の各種条件による限界を見出すことができた。

エ 染色物の品質管理及び排水分析等依頼試験

反応染料による綿捺染物の経時変化及び洗たくでの色泣きに関するクレーム対策の検討

久保田静男

反応染料使用綿捺染物の経時変化による湿潤堅ろう度の低下及び洗たくでの色の泣出しによるクレームが最近多くなっている。そこでこれに対する捺染加工上の技術的対策について検討した。

オ 実地指導及び巡回技術指導

(5) 化学部

本県の化学工業は、染顔料及び中間体製造業が中心産業で、他に医薬品、樹脂、染色助剤製造業がある。これら化学工業のほとんどは中小企業で、その製品は多品種少量生産規模であるが、かなり知識集約された製品を生産している。

化学工業界の現況は、長期にわたる景気の停滞、年々きびしくなる環境規制、排ガス、排水等による公害問題、産業廃棄物の処理問題等山積する諸問題をかかえて苦慮している。

そこでこれらの問題解決のため、この業界において最も困難な問題とされている工場排水のCOD負荷軽減については、昭和52年度も継続事業として排水中の

有機成分除去法の研究、指導を行うと共に、工場排水の分析技術向上のため、PH、COD、BOD測定についての共同分析、分析技術検討会を行った。

当部における業務の内容を大別すれば次の通りである。

ア 品質管理技術研究

(ア) 高速液体クロマトグラフィーによるアクリル酸エステルモノマー中の不純物質の定量

前田龍一

カラムに Zorbax ODS25cm、圧力 100Kg/cm²、キャリアー液に66%メタノール、検出器UV 254nmの条件で、不純物質である無水フタル酸とジアセチルグリコールとの縮合物を検出、定量した。

(イ) 高速液体クロマトグラフィーによるアスファルトピッチ中のゴム系添加剤の定量

前田龍一

GPC用カラムHSG40とHSG15を直列に用いて圧力30Kg/cm²、キャリアー液にテトラヒドロフラン、カラム温度50℃、検出器UV 254nm及び示差屈折計(RI)を用いて、ゴム系添加剤の分子量分布の測定を行った。

(ウ) 原子吸光分析法による塩素の間接定量法

沢田俊彦

定量操作法及び検量線の検討。塩素イオンに硝酸銀を加え、塩化銀の沈澱を完全に熟成するに必要な条件又原子吸光法の測定に対する酸濃度の影響、共存イオンの影響等の検討を行った。

(エ) ガスクロマトグラフィーによるP、P'-ジアミノジフェニルエーテルの定量法の検討

中岡忠治

内部標準物質にピレンを、充てん剤にSE-30 15%を使用してP、P'-ジアミノジフェニルエーテルのガスクロマトグラフ分析を行った。ピーク高さ比と面積比について夫々変動係数を求めた結果、高さ比では1.31%面積比では1.52%となり、大差ないことがわかった。

イ 産業公害防止技術研究

(ア) 高速液体クロマトグラフィーによる工場排水中のジメチルホルムアミド(DMF)の定量

前田竜一

カラムにイオン交換性のSAX50cm、圧力70Kg/cm²キャリアー液に0.05MKClO₄、検出器UV198nmの条件で、排水処理過程のDMF300ppmから30ppm以下までの減少状態を追跡分析した。

(イ) 染料及びその中間体製造工場廃水の活性汚泥処理の研究(アミノベンゼンスルホン酸類の活性汚泥処理第1報) 津田郁太郎

アミノベンゼンスルホン酸の3種類の異性体、オル

タニル酸、メタニル酸、スルファニル酸の夫々について活性汚泥法による分解性と、アミノ基の位置による分解性への影響について検討した。

ウ 依頼試験分析

(ア) 金属、有機化合物、無機化合物、燃料、用水、排水、その他

(イ) 発光分光分析法の金属検出感度

前田龍一、新山茂利

発光分光分析によるAs、P、Hg、Cd、Pb、Cr、の水溶液についての検出感度を検討した。装置は島津大型水晶分光写真器QL-170型、回転電極を使用し、アーク放電で検出限度As 5ppm、P 5ppm、Hg2.5ppm、Cd0.05ppm、Pb2.5ppm、Cr2.5ppmを得た。

エ 実地指導、技術相談

(6) 食品部

本県の醸造業界は、清酒、しょうゆ、みそ等を主体としている。経済不況の脱出に苦慮しているが、食生活の変化も著しいものがある。清酒業界は第三次近代化計画を実施し、注文生産のきびしい品質設計が指示され、経営の引締めをし、原料米特に古米の施策が問われ、またろ過方式の再検討がなされた。

しょうゆ業界は多様化される諸製品の品質基準とそれに対する品質保証、JASを更に重点指導して品質安定化の成果をあげている。

県内の醸造生産物の今年度生産数量を次表に示す。

清酒

年度 項目	昭和51BY	昭和52BY	増 減	前年対比
玄米数量(t)	7,592.9	8,105.5	+ 512.6	106.7%
95%アルコール 数量(kl)	1,534.5	1,583.9	+ 49.4	103.2%
製成(ア20%) 数量(kl)	16,778.7	17,803.5	+1024.8	106.1%

しょうゆ

年度 項目	昭和51年	昭和52年	増 減	前年対比
製成数量(kl)	4,560	4,009.1	- 550.9	87.9%

みそ

年度 項目	昭和51年	昭和52年	増 減	前年対比
白みそ(t)	601	520	- 81	86.5%
赤みそ(t)	713	505	- 208	70.8%
金山寺みそ(t)	211	225	+ 14	106.6%

業務の概要を次に記す。

ア 食品中の食品添加物の試験研究

(ア) しょうゆ中の保存料定量試験

富岡 登 中内道世

しょうゆに使用されている保存料の分離定量法をガスクロマトグラフ(FID付)で検討した。

(イ) ろ過剤の鉄溶出試験について

今井武、南広己、服部典子

市販されている清酒ろ過剤について、鉄含有量及び各種溶出用液による可溶性鉄を測定し、清酒との比較検討をした。

イ 醸造用水の水質調査

(ア) 県内酒造用水の水質調査

今井 武 南 広己 服部典子

醸造原料として重要な仕込用水の水質を、本年度は県内各地より224点の調査を行い、酒造技術指導の参考資料とした。

(イ) 地下水の変動について

今井 武 南 広己 服部典子

酒造組合内の新、旧井戸水の水質を経時的に分析しその変動について調査した。

ウ 醸造生産物の品質管理

(ア) 清酒分析調査

今井 武 南 広己 服部典子

今酒造年度の清酒研究会、清酒鑑評会の出品酒を喇酒審査の結果により、上中下各区分し、一般分析を行い指導の参考資料とした。

(イ) しょうゆの分析調査

富岡 登 中内道世

県内産しょうゆの市販品について、主としてJAS規格検査法により分析調査をし、県内工場技術指導の参考資料とした。

(ウ) しょうゆ製品の保管状態とその品質変化

富岡 登 中内道世

しょうゆ製品の店頭で、又直接消費される家庭での保管状態を考慮して、その品質に及ぼす変化の差異を調査した。

(7) 木材工業部

木製品の消費市場は生活環境の改善、製品の質的充実を求めて変化しつつあり、製品は多様化をさらに深めた。

需要不振の中であって、業界では製品開発力の充実品質の向上、多様化に対応する生産、工程管理などが当面する技術的問題点であった。当部では以上の諸点に基き次の事業を行った。

ア 品質の向上及びデザインに関する相談、指導

イ 木製品のデザイン、加工技術の調査

木製品に対するスクリーン印刷の応用

北口 功

家具類の中でも大衆商品に属する小家具には、すでにスクリーン印刷による加飾が一部で行われているが線画による単純な表現の加飾で技術的に初歩的なもの

が多い。それで今少しの高級化を図るため、デザイン的に写真の応用範囲の検討を行うと同時に、コンタクトスクリーンによるグラデーションがアミ点の拡大、縮小により視覚的な変化を起すので、家具への応用範囲を設定するため各種の大きさで試験した。

ウ 木材加工及び塗装技術に関する試験研究

(ア) 光沢と塗装効果 浦野健三

木材塗装における光沢は、色彩とともに視覚上重要な因子で、木製品に及ぼす影響は大きい。塗装表面の性質はユーザーの使用目的の適合性判断基準になるため、光沢度合の設定や光沢の管理も問題となる。本年は塗料の種類と光沢、光沢度と塗膜の耐久性、光沢度と平坦性、視覚的光沢感と物理的光沢度について検討した。

(イ) 米杉材のぬれ 平田重俊

桧緑材の塗装技術指導の一部として、米杉材の臨界面張力の測定と経時変化を、これらに影響すると思われる因子、即ち①臨界面張力を割り出すための表面張力の違った液体8種、②木材板目面における滴下位置(早材部と晩材部)2種、③ぬれ状態の経時変化を観察するため液体の滴下直後、1分後、2分後の3種における接触角について調べた。

エ 各種依頼試験の処理

オ 技術及び周辺情報の提供

(8) 機械金属部

本県の機械金属業界は、精密技研工業会に属して、特殊マシン、写真自動現像装置、平メリヤス、手袋自動編機、など自社開発製品を製造する数社をのぞいては、地場産業である染色工業に関連する染色整理機械及びその下請工場と、住金、三菱電機の関連工場、一般機械製造、鉄骨、製缶、鋳物工業等全般に長期不況のなべ底を這ったままであった。

一方納入条件など益々きびしくなり、従って特に当部では、依頼試験が急増している。又最近問題になっている鉄骨溶接部の安全性を確保する為の鉄骨加工工場資格認定規準に達する一方法とし、JIS溶接技術検定試験の受験者数が昨年度比1.77倍と急増した。当部の主な業務内容は次のとおりである。

ア 球状黒鉛鑄鉄に関する研究

球状黒鉛鑄鉄におけるスズ、マンガン添加による焼入硬度の影響Ⅱ 岩 鶴昭 中村 嵩 永坂博文

県内鑄造工場の技術指導にあたり、球状黒鉛鑄鉄の焼入れ性について試験を実施した結果、スズ0.05~0.10%、マンガン0.5~1.0%の添加が実用上最適であった。

イ 機械加工の簡易自動化研究

簡易自動化の調査研究(NC機の補助機能の拡大利用) 林健太郎 鎌田健一

NC工作機械の附属機器を自社内で簡易自動化する際に、テープ指令で作動できれば活用範囲が広がるそこでON、OFFの信号を送っている補助機能を利用して、一例としてテープにより空気圧による噴霧式給油機を組込むための調査を行った。

ウ 金属材料試験に関する研究

金属材料試験の正確かつ迅速処理について(第1報)
中村 嵩 林健太郎 松原康雄

金属材料の品質管理にともなう材料試験設備の自動化を図る一方、小型電子計算機導入を図り、試験検査システムの正確かつ迅速処理を行うための調査研究。

エ 各種依頼試験と鉄鋼依頼分析

オ 巡回技術指導

カ 技術講習会、講習会、見学会

キ 図による機械のデザイン巡回指導

ク J I S溶接工技術検定試験と準備講習会

ケ 溶接技術競技会

(9) 高分子部

本県プラスチック加工業の大半をしめる雑貨関連業者の集中している海南、田辺、御坊を主な対象として次の事業を行った。

ア 品質向上のための相談及び実地指導

イ 公害関連の相談及び指導

ウ 各種分析及び物理試験、鑑定

エ 情報の提供とその他技術相談

オ 試験研究業務

(ア) カゼイン樹脂成形材料について

岡本良作 田村慎男

近年公害対策等に関連し、蛋白質系プラスチックに関する公開特許が目立つようになってきた。このうち本県になじみの深いカゼインを選び、先行特許に詳細に示されていない薬剤配合率、条件等を実験し、成形品として雑貨商品とし、工業的に製造可能かを検討中である。

(イ) 環状化合物をもつ高分子の合成 内田昌宏

環状化合物をもつ高分子を合成する目的で、クマリンとパラアミノスチレンの重合反応を試み、合成、精製後、粘度測定を行ったが、期待された結果が得られなかった。更に重合反応について検討する予定である

(ウ) 表面接触角による各種材料の材料の試験

岡本良作

表面接触角の大小によるぬれやすさを知るため、写真的手法を用いるための装置を作り、実験段階に入った。

(10) 皮革分場

伝統的な地場産業である皮革業界も、好景気の恩恵に対しては徐々にしか吸収できないが、一方不況に対するショックは寸刻で打撃をこうむるといった軟弱体

質を持っている。

これは単に和歌山地区の問題でなく、皮革業界全体が色々な難問題をかかえているためで、不況が一段と深刻化し、業界の操業度は極度に落ち、円高にもかかわらず原料高の製品安という採算割れに苦しみ、市場は不安定で、低迷の状況にある。我々皮革分場としては、技術開発力、情報収集活動の強化につとめ、検査機能を充実して、分場としての主体的研究は勿論、業界との共同研究に努めた。

ア クロム鞣革の品質標準化に関する研究(継続中)

イ 皮革排水の利用に関する研究

製革排水の再利用(ピックルクロム鞣製における実施例) 中城 真

ピックルクロム鞣製の排水を次回のピックル用水として循環利用した場合、排水の組成の変動を調べ、並びにクロム革の性状について検討した。その結果、循環利用が可能であることをみいだした。

ウ シェービング屑の利用研究

(ア) シェービング屑の保温性に関する研究(第一報)
中城 真 石原矩武

シェービング屑を保温材あるいは断熱材として利用する目的で、市販の他の断熱材の熱伝導率及び保温性と比較検討した。その結果、種々の条件下における比較結果が得られた。

(イ) シェービング屑の保温性に関する研究(第2報)
中城 真 石原矩武

シェービング屑の熱伝導率及び保温性について検討した結果、木綿、合成繊維綿よりも熱伝導率はこれらより高いにもかかわらず、その密度が木綿等より高いために、保温性はそれらよりも大きいことがわかり、保温材として適していることがわかった。

エ レザーボート製造に関する研究(継続中)

オ バフ粉の利用に関する研究

バフ粉(buffing dusts)のプラスチック用充填材への利用に関する基礎的検討

宝山大喜 中城 真

現在全く利用価値のないバフ粉をユリヤ樹脂用充填材として利用する目的で、樹脂との混合割合、アルカリ剤の種類、セルロシンの混合割合及び成形温度について調べた。その結果バフ粉の成形品業地としての利用の可能性が認められた。

2 依頼試験、技術相談、技術指導

(1) 総 表

部 名	依頼試験	技術相談	技術指導
織 維 部	543	526	264
染 色 部	1,366	485	333
化 学 部	822	173	105
食 品 部	1,987	92	842
木材工業部	296	575	306
機械金属部	56,813	489	430
高分子部	49	103	84
皮革分場	1,459	964	302
合 計	63,335	3,407	2,666

(2) 各部内訳

織 維 部					
依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
織 維 鑑 定	42	織物組織について	103	織物技術指導	123
糸 物 性 試 験	208	メリヤス組織について	59	メリヤス技術指導	63
布 物 性 試 験	142	準備機械について	19	準 備 工 程	17
収 縮 率	115	織機について	22	工 場 管 理	21
そ の 他	36	メリヤス機について	29	公害防止対策	3
		織物欠点因について	42	そ の 他	37
		メリヤス欠点因について	104		
		糸布物理的性質	83		
		特許実用新案	5		
		そ の 他	60		
合 計	543	合 計	526	合 計	264
染 色 部					
依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
染色堅牢度試験、耐光	267	染料、顔料	10	染料、顔料	5
“ 耐洗濯	294	糊料、樹脂剤	31	染色薬剤分析	20
“ 耐摩擦	228	染色薬剤	25	糊剤、仕上加工剤	25
“ 耐汗	272	糊抜、精練、漂白	26	糊抜、精練、漂白	23
“ 耐水	92	浸染、捺染	50	浸染、捺染	30
“ 耐酸化窒素ガス	16	仕上加工	30	仕上加工	16
“ 耐昇華	14	染色堅牢度	58	排水処理	90
“ 耐ドライク	36	染色用水	10	染色堅牢度	40
“ 耐ソーニング	12	染色排水	120	染色機械	52
繊維残留ホルマリン	39	染色機械	62	不揚り原因	29
定量	26	不揚り原因	60	その他	3
繊維混用率	33	そ の 他	3		
用水廃水分析	3				
漂白、浸染、捺染試験	32				
機器分析	2				
物理測定					
合 計	1,366	合 計	485	合 計	333
化 学 部					

依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
燃 料	290	用水と廃水	42	製造化学	54
排 出 物	42	金 属	5	公害防止	12
用 水	154	廃棄物	12	分 析 法	32
無 機 化 合 物	157	無機化合物	7	そ の 他	7
有 機 化 合 物	113	有機化合物	9		
そ の 他	66	燃 料	21		
		試験分析	47		
		一 般	25		
		そ の 他	5		
合 計	822	合 計	173	合 計	105
食 品 部					
依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
清 酒	192	清 酒	42	清 酒	441
醬 油、味 噌、酢	1,468	醬 油、味 噌、酢	35	醬 油、味 噌、酢	81
水 、 排 水	252	水 、 排 水	6	水 、 排 水	240
その他食品及び薬品	75	その他食品及び薬品	9	その他食品及び薬品	80
合 計	1,987	合 計	92	合 計	842
木 材 工 業 部					
依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
ふ す ま 狂 い	63	家具デザイン	39	家具及び建具デザイン	26
木 材 乾 燥	79	雑貨デザイン	8	雑貨デザイン	10
紙 管 圧 縮	6	木材加工技術	167	木材加工技術	89
耐 水 性	5	木材強度	65	塗装技術	117
密 着	5	木材乾燥	23	材料管理	13
耐 候 試 験	85	塗装技術	189	工程管理	3
ダンボール耐圧	28	塗料に関すること	32	そ の 他	48
K J 規格建具品質	8	接着剤に関すること	23		
包装及び平面図案	3	そ の 他	29		
木工デザイン小工芸品	1				
か た さ	1				
ダンボール含水率	1				
引 張	7				
粘土かわら曲げ	2				
粘土かわら吸水	2				
合 計	296	合 計	575	合 計	306
機 械 金 属 部					
依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
金 属 材 料 試 験	11,347	金属材料	124	鋳物技術	167
金属成分分析試験	562	非鉄金属材料	29	機械工作	101
金 属 組 織 試 験	120	鋳物技術	69	染色機械	22
金属非破壊検査	118	溶接技術	56	産業機械	33
機械及び部品試験	22	機械工作	43	熱処理技術	31
動 釣 合 試 験	205	産業機械	13	そ の 他	76
精 密 測 定 試 験	20	機械設計	12		
建 築 材 料 試 験	44,279	自動化、省力化	82		
そ の 他	140	計測法	22		

		熱及び熱管理	23		
		その他	19		
合 計	56,813	合 計	489	合 計	430
高 分 子					
依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
分 析	44	成 形	26	成 形	23
検 査	2	加 飾	3	加 飾	3
物 性 試 験	3	樹 脂	28	樹 脂	20
		品質管理	23	品質管理	27
		公害関連	20	公害関連	10
		その他	3	その他	1
合 計	49	合 計	103	合 計	84
皮 革 分 場					
依頼試験項目	件数	技術相談項目	件数	技術指導項目	件数
厚 さ	108	ク ロ ム 鞣	201	ク ロ ム 鞣	94
引 張 強 さ	138	皮 革 染 色	56	染色、加脂	48
伸 び	123	加 脂	40	仕 上	82
引 裂 強 さ	135	仕 上	320	クロム鞣以外の鞣	53
銀面われ荷重	25	皮 革 製 品	217	そ の 他	25
摩擦堅ろう度	54	クロム鞣以外の鞣	48		
透 湿 度	12	そ の 他	73		
液中収縮試験	84				
P H	85				
脂 肪 分	54				
クロム含有量	167				
塩 基 度	45				
耐 寒 試 験	260				
耐熱圧試験	4				
そ の 他	165				
合 計	1,459	合 計	964	合 計	302

3 研究会、講習会、講演会

月 日	名 称	開催場所	内 容 及 び 講 師	受講者数
織 維 部				
52. 6. 3	織 友 会	織物工業協同組合、会議室	(1)繊維業界の現況について：和工試繊維部長真田次郎 (2)新しい織機の傾向について：和工試専門研究員 神前寿	13名
9. 7	縫製セミナー	県社会福祉センター	(1)オーバロックミシンの保全と調整 大和ミシン製造課検査部長 富田万次郎氏 (2)実習同社設計課長 池辺光雄氏	34名
10.13	織 友 会	織物工業協同組合、会議室	(1)繊維産業の現状と今後の動向：和工試繊維部長 真田次郎 (2)非衣料の需要動向について：和工試専門研究員 神前寿	13名
12.20	織 友 会	同 上	(1)合織の差別化素材について：和工試繊維部長 真田次郎 (2)ろ過布について：和工試専門研究員 神寿寿	13名

53. 2.14	メリヤス技術講習会	紀の国会館	(1)依頼試験よりみた横段欠点について 和工試 主任研究員 上川二三雄 (2)合繊ニットについて：カネボウエンジニアリング㈱ 常務 明石高一氏 (3)最近の編機開発方向と編成技術 神奈川県工試 繊維部長 相原英勝氏	41名
3.11	紀州繊維工業協同組合青年部会	紀州繊維センター	(1)パイル織物産地と工業試験場業務の関係 和工試 繊維部長 真田次郎 (2)質疑	18名
染 色 部				
52. 4.25	第153回 技術管理研究集会	社会福祉 センター	染色工場における省エネルギー 熱管理士 脇阪一郎氏	13名
4.28	講習会	県民文化会館	マイクロコンピュータ講座について 日本電子㈱電子デバイス事業部 五十嵐久芳氏	62名
7.22	講演会	こがね	繊維産業はどうなるか 帝人㈱社長室調査役 理事 吉岡政幸氏	40名
7.23	第154回 技術管理研究集会	社会福祉 センター	染色加工の今後について 帝人㈱社長室調査役 理事 吉岡政幸氏	10名
8. 2	省エネルギー 講習会	紀州織物 工業協同組合	染色における熱経済について 和工試 技監 泉名栄一	31名
8.11	技術開発 講演会	紀の国会館	情報無料論とJICSTの役割 日本科学技術情報センター大阪支所長矢部之男氏	25名
9.20	第155回 技術管理研究集会	社会福祉 センター	(1)技術情報の検察について 和工試技術情報主任 阪上俊夫 (2)染色工場における熱回収について 長瀬産業㈱機械部第二営業部副部長 立花光男氏 アルパラバルエンジニアリング㈱ 営業部長 北栄順之助氏	12名
10.3	染色加工講習会	社会福祉 センター	(1)最近の繊維加工の研究の動向 京工織大教授 野村元昭氏 (2)私のデザインの発想：フリデザイナー 西村進氏	26名
10.5	同 上	同 上	(1)固定床による排水処理：大阪大工学部 前田嘉道氏 (2)省資源、高付加価値化志向と加工薬剤 第一工業製薬㈱繊維薬第1研究部部長 浜村保氏	27名
10.6	同 上	同 上	(1)スクリーン捺染におけるスクリーンメッシュ 京工織大助教授 寺主一成氏 (2)これからの染色加工 日華化学工業㈱研究開発部副部長 黒川春寿氏	25名
10.7	同 上	同 上	(1)繊維化学の進歩：大阪市大教授 大津隆行氏 (2)商品開発のためのデザイン情報 伊藤忠ファッションシステム㈱ デザイン部長 中村勉氏	26名
53. 2.28	第157回 技術管理研究集会	社会福祉 センター	染色業界の今後2ヶ年の道筋と注意点について ㈱染織経済新聞社社長 佐々木一彦氏	17名
3.24	繊維加工 講習会	紀の国会館	(1)女性美とアパレルインダストリー ㈱ワコール顧問 下川長一郎氏	25名

			(2)繊維工業における省エネルギー 繊維高分子材料研究所第3部長 代田忠氏	
化 学 部				
52.12.15	技術検討会	和歌の浦 共済会館	(1)染料料中間物排水のCOD、BOD分析の 問題点について スガイ化学工業㈱分析センター前田民行氏 (2)共同分析試料のCOD、BOD基礎試験結果 和工試化学部副部長 津田郁太郎	46名
53. 2. 9	化学技術講演会	紀の国会館	(1)和歌山の染料今昔ものがたり スガイ化学工業㈱社長菅井康郎氏 (2)芳香族性の化学とスルホン化 関西大学工学部 教授 井本稔氏	58名
3.24 ～25	機器分析講習会	和工試化学部	(1)クロマトグラフィーのデータ処理について ㈱柳本製作所分析機器部主任課長 藤川衛氏 (2)化学物質の低毒性化を計る発想とその新展開 大阪府大工学部教授 北尾悌次郎氏 (3)イオンクロマトグラフの原理と応用 安部商事㈱技術部 野村哲夫氏 (4)機器分析実習	33名
食 品 部				
52. 4.20	杜氏自醸酒 研究会	兵庫県美方郡 美方町	(但馬杜氏組合主催) 今井武	
4.22	同 上	〃 村岡町	同 上	
7.13	しょうゆ製造 技術講習会	和歌山市	しょうゆ製麺及びもろみの管理について 和工試 食品部副部長 富岡登	25名
11.25	清酒研究会 (酒造部会)	和歌山市	酒造管理技術 和工試 技監 今井武	30名
11.30	同 上	那賀郡粉河町	同 上	25名
12. 6	同 上	御坊市	同 上	12名
12. 7	同上(幹部会)	那賀郡粉河町	同 上	16名
12. 8	同 上	海南市	同 上	25名
12. 9	同 上	有田郡湯浅町	同 上	10名
12.24	同 上	田辺市	同 上	10名
12.26	同 上	和歌山市	同 上	15名
12.21	税 務 署 若手研修会	和歌山市	酒造技術の基礎と実地指導 和工試 技監 今井武	25名
53. 1. 5	清酒研究会 (酒造部会)	和歌山市	新酒咽酒会と今後の酒造管理 和工試 技監 今井武	18名
1.11	同上(合同部会)	那賀郡粉河町	同 上	26名
1.15	同 上	海南市	同 上	28名
1.17	湯浅地区しょうゆ 技術講習会	有田郡 湯浅町	こうじ麦使用仕込及びそのもろみ管理について 和工試 食品部副部長 富岡登	8名
2.14	しょうゆ製麺の 品質管理講習会	和歌山市	原料処理の差異とそれに適合した製麺管理について 和工試 食品部副部長 富岡登	23名

2.20	清酒研究会 (合同部会)	御坊市	新酒酎酒会と今後の酒造管理 和工試 技監 今井武	10名
2.21	同 上	海南市	同 上	34名
2.24	同 上	有田郡湯浅町	同 上	12名
3. 1	和歌山県清酒 研究会 (合同部会)	和歌山市	酎酒審査	18名
3. 2	酒米研究会	和歌山市	酒米の調査と今後に対する検討：和工試技監今井武	20名
3. 6	清酒研究会 (酒造部会)	和歌山市	新酒酎酒研究会と今後の酒造管理 和工試技監 今井武	25名
3.14	和歌山県清酒 研究会 (合同部会)	和歌山市	酎酒競技会	86名
3.14	育成事業講習会	和歌山市	業界の現況と醸造分析：和工試技監 今井武	
木 材 工 業 部				
53. 2.11	技術講習会	和歌山県 建具事 業協組会議室	木製建具工作の新しい方向 職業訓練大学校 野田茂氏	50名
2.25	技術講習会	同 上	木製外部建具の塗装について 職業訓練大学校 野田茂氏	30名
機 械 金 属 部				
52. 5.15	溶接技術講習会	工業試験場	J I S 溶接技術検定試験のための準備講習会 (1) J I S 溶接技術検定試験制度と受験上の注意 (社)日本溶接協会西日本事務局長 立川四郎氏 (2)検定試験と溶接棒：住金溶接棒㈱ 北野三郎氏 (3)実技指導：住金溶接棒㈱指導員	45名
8.21	同 上	同 上	同 上	40名
10.13	同 上	田辺高等技 能学校	同 上	30名
10.30	同 上	工業試験場	同 上	50名
4.20	溶接技術競技会	同 上	和歌山県溶接技術競技会	15名
7.13	講演会	紀の国会館	新しいエネルギー：和工試 技監 泉名栄一	39名
9.14	講習会	県民文化会館	科学技術情報活用に関する講習会	70名
10.26	見学会	大阪国際 見本市会場	国際公害防止ショー、資源利用展ほか	30名
53. 2.15	講習会	紀の国会館	自動化のための空気圧技術講習会 (1)空気圧概論、機器の構造性能及び使用法 甲南電気㈱ 川地憲一郎氏 (2)基本回路自動化応用例 ㈱小金井製作所 大石明氏	29名
2.17	講習会	紀の国会館	省エネルギー並びに公害対策講習会	40名
52. 4.24	検定試験	工業試験場	J I S 溶接技術検定試験	20名
5.22	同 上	同 上	同 上	162名
8.28	同 上	同 上	同 上	76名
9. 4	同 上	同 上	同 上	95名

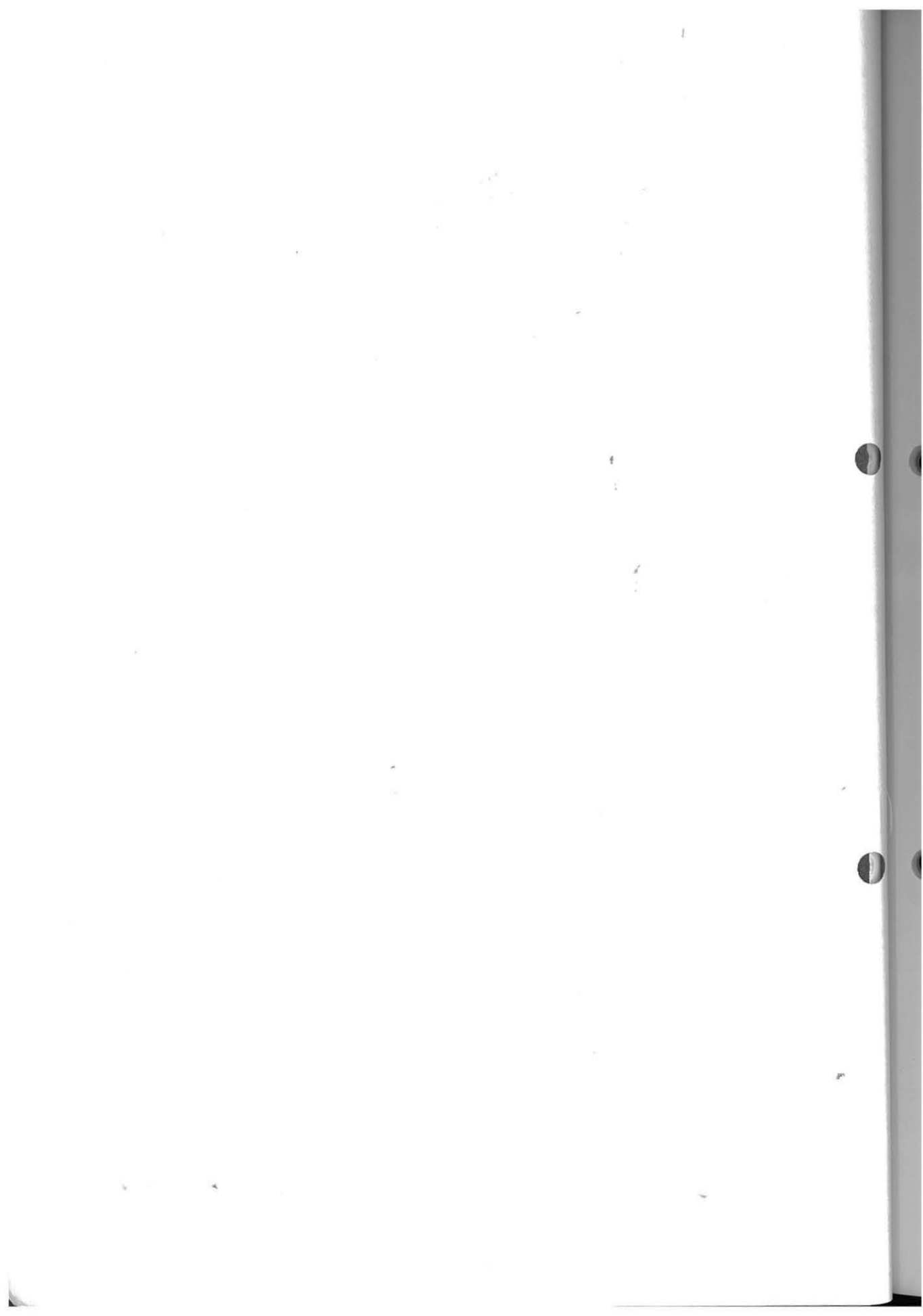
10.22	同 上	ユタカ工作所	同 上	32名
10.23	同 上	田辺技能学校	同 上	64名
11.13	同 上	住金和歌山製鉄所	同 上	160名
53. 1.29	同 上	工業試験場	同 上	94名
皮 革 分 場				
52.10.28	皮革技術講習会	芦原文化会館	ヨーロッパ旅行の感想と靴の研究所紹介 東京農工大 菅野英二郎氏	25名
11.28	同 上	同 上	牛の育成環境と原皮の品質との関係 北海道大 大杉次男氏	38名
53. 2.17	製革排水処理に関するシンポジウム	同 上	(1)製革排水の特性とその処理方向 東京農工大 久保知義氏 (2)製革排水の循環利用に関する工場の検討 朝ニッピ 丹羽行夫氏	64名
3.17	皮革技術講習会	同 上	IULTCS第15回大会に参加して：皮革の将来について 昭和女子大 岡村浩氏	35名
3.20	見学会		兵庫県皮革工業指導所別三工場見学	45名

Ⅲ 試験研究備品購入一覧表

(昭和52年度分)

設置部名	機 械 名	数量	型 式 仕 様	備 考
染 色 部	二波長自記分光光度計	1	X-Y記録計、デジタル表示部付	7,850,000 国 補
	試験用オゾンナイザー	1	オゾン発生装置 オゾン反応装置付	2,300,000 国 補
	試験用オートスクリーン	1	捺染有効面積 W300×L400% スケージイ 働巾300% 摺動巾400%	2,600,000 国 補
	ラウンダーオーメーター	1	16ヶ掛、恒温予備槽付	850,000 国 補
	恒温振とう培養器	1		1,000,000 国 補
	有機態窒素測定装置	1		650,000 国 補
	冷却装置付高速遠心器	1	20,000r.p.m	1,200,000 国 補
機 械 部 金 属 部	可搬型 データーレコーダ	1	ティアック製 R-410型、4チャンネル 周波数帯域DC-200KHZ	3,200,000 自転車振興 会補助

試験、研究、調査研究編



編成条件が染色性に及ぼす 影響についての試験

繊維部 吉田米藏 上川二三雄

要 旨

合繊加工糸編物において編成条件が染色に及ぼす影響を知るために、ローソンFAK試験編機を用いて、スプリング式テンショナーによるIRO式積極給糸装置への入力張力変化、カムの下げ量による給糸張力変化、積極給糸装置の糸送り出し量変化と横段欠点発生状況を調べ、染色に及ぼす影響を調べた結果を以下にのべる。

- (1) 平編組織においてループ長差が基準ループ長に対し、2.4%で横段が確認できた。
- (2) ループ長差が0.5%でも編成条件によっては横段となることがある。
- (3) 編成条件によって、編地の染色性は影響されないことがわかった。

1 はじめに

加工糸編物において発生する横段欠点の原因を追求するために、これまで系統的な試験を行ってきた。

横段を大別して、原糸に起因するもの、仮撚等加工条件に起因するもの、編成条件に起因するもの、染色仕上条件に起因するものに分けられる。しかし、試験を実施してゆくにつれて、編成条件が、染色に影響するのではないかという疑いが出てきた。そこで、編成条件と染色性について調べるために試験を実施した。

2 目 的

編地の性質は多くの因子により左右される。例えば糸の物性、組織、針の性質、ゲージ、カムの形状等の編成要素、給糸張力、巻取張力等の編成条件等である。一般的に、カムセット条件、給糸張力、巻取張力等の影響を受けて、編目の一次的形成がみられ、二次的形成課程において、糸の伸張状態、針と糸との摩擦、針構の摩擦により、robbing back現象が発生するといわれている。そこで、IROテープ方式積極給糸装置への入力張力、カムの下げ量による給糸張力、積極給糸装置による糸送り出し量を大きく変動させて横段の発生状況を調べた。又、染色に及ぼす影響を知るために、実際工場で染色して横段の発生、染色度合いを調べた。

3 実験方法等

3-1 供給糸

ポリエステル加工糸 150d

3-2 編機、ローソンFAK試験編機、給糸口数1

図-1のように、給糸送り出し量（送り出し速度）変化可能なIROテープ式積極給糸装置の前工程に、スプリング型テンショナー（張力調整装置）を、又編機とIROテープ積極給糸装置の間に、張力検出端をとりつけて試験に供した。

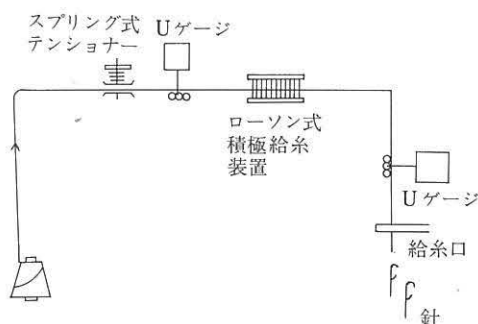


図-1 張力測定方法

3-3 実験方法

(1) IROテープ積極給糸装置への入力張力（以下IRO入力張力という）の変動がメリヤス横段発生に如何に影響するかを知るために、給糸張力を5gに調整して、IRO入力張力を10.0、0.1、(10.0) 24.0 (10.0)、50.0、0.1gと変化させて編成した。1つの条件のもとで編成し、もとの基準条件（IRO入力張力10.0g）に戻し編成したのは、各条件での横段発生状況を観察するためである。上記条件のもとで得た試料名を表-1に示した。

表-1 試料NO

IRO入力張力	10g	試料NO	1-1
"	0.1g	"	1-2
"	24g	"	1-3
"	50g	"	1-4

(2) IRO入力張力、IRO送り出し量を設定した場合、カム位置のバラツキと、メリヤス横段発生との関係を知るために、IRO入力張力10g、給糸張力を5gに調整しておき、カム位置を変動させて、給糸張力を

5g、1.5g (4.5g)、15.0g (6.0g)、33.0g、(7.0g)、57.0gのもとで編成した。

表-2 試料NO

カム位置変動による給糸張力	試料NO	カム位置変動による給糸張力	試料NO
5.0g	2-1	33.0	2-4
1.5	2-2	57.0	2-5
15.0	2-3		

(3) ループ長差が横段に与える影響を知るために、IRO入力張力を10g、給糸張力を5gに調整しておきIROテープによる給糸量を編機1回転当りの糸送り出し量を83.0、87.4、89.4、93.5、95.5、107.7cmに変えて編成(この時のカム位置変更は、ローソンFAK装備のテンション感知レバーにより自動的に作動)した。

表-3 試料NO

編機1回転当りの糸供給量	NO	編機1回転当りの糸供給量	NO
91.4cm	3-1	93.5	3-5
83.0	3-2	95.5	3-6
87.4	3-3	107.7	3-7
89.4	3-4		

(4) 編成条件が染色性に及ぼす影響を調べるために、(1)、(2)、(3)で得た試料について下記条件で染色した。

染色温度130℃、染色時間:45分

染浴: KP BLACK GSF 0.75% (o.w.f.)

Re N BLue GG 3.0% (o.w.f.)

YK 20 (分散剤) 1.0% (o.w.f.)

ナガノールL-300 1cc/ℓ

浴比 1:20

セット温度 107℃ 2分間 熱風乾燥

4 結果

4-1 IRO入力張力と横段について

IRO入力張力と給糸張力の関係は図-2に示すとおりである。又IRO入力張力とループ長の関係は図-3に示した。ここでループ長は次式により算出した

$$\text{ループ長} = \{(B-A) / A\} \times 100$$

但しA: 標準試料NO1-1のループ長

B: 各試料ループ長

又、各試料の標準試料に対する横段発生状況を図-4に示してある。

図-2、3、4 からIRO入力張力が0.1から50.0gまで増加すると、給糸張力は3.0gから12.0gまで上昇することがわかる。入力張力変化に対して給糸張力変化が小であるのは、いわゆる robbing back現象

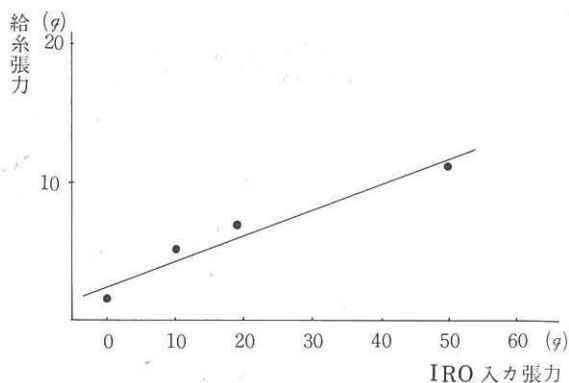


図-2 IRO入力張力と給糸張力

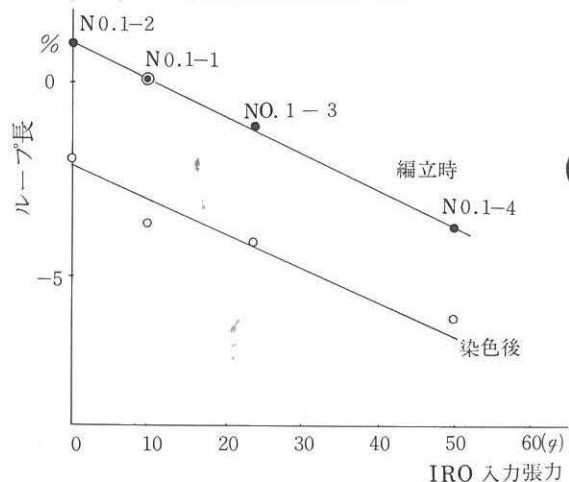


図-3 IRO入力張力とループ長

	1		2		3	
試料NO	編立時	染色後	編立時	染色後	編立時	染色後
1						
2	×	×	×	×	○	○
3	×	×	△	×	△	△
4	△	×	□	□	×	×
5	□	△	○	○	△	×
6			○	○	□	□
7					○	○
8					○	○

× 横段なし

□ 横段あり

△ 横段弱くあり

○ 横段強くあり

但し 1-5: 1-2と1-4を比較した結果

2-6: 2-2と2-5 "

3-8: 3-2と3-7 "

図-4 横段の発生状況

に原因するのではないかと想像される。図-4から肉眼による横段判別は、ループ長差3.8%で可能であった

4-2 カム位置変動による給糸張力と横段について

図-5にカム移動による給糸張力変化とループ長の関係を示してある。カム移動による給糸張力を1.5gから53.0g迄変化させると、ループ長は1.8%上昇する。又図-4からこの場合、横段として肉眼判別出来るのはループ長差0.3%で可能であることがわかる。

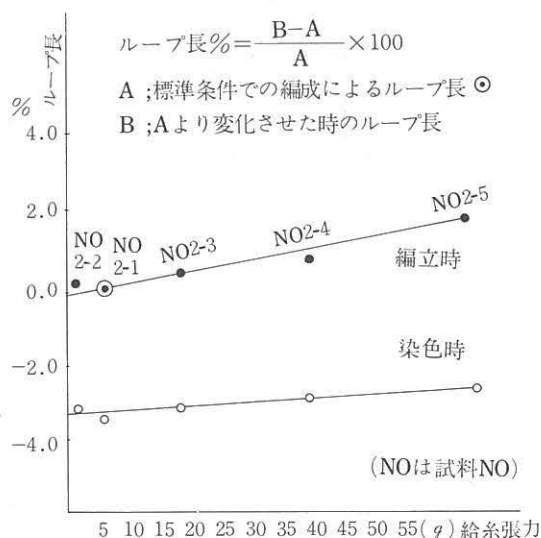


図-5 カム移動による給糸張力変化とループ長

4-3 給糸量によるループ長差と横段について

IROテープによる糸送り出し量とループ長の関係を図-6に示す。IROテープによる送り出し量を変化させて作ったループ長差-9.6%から+18.8%までの7種の編地について、横段発生状況をみた結果は図-4に示してある。これによるとループ長差2.4%で横

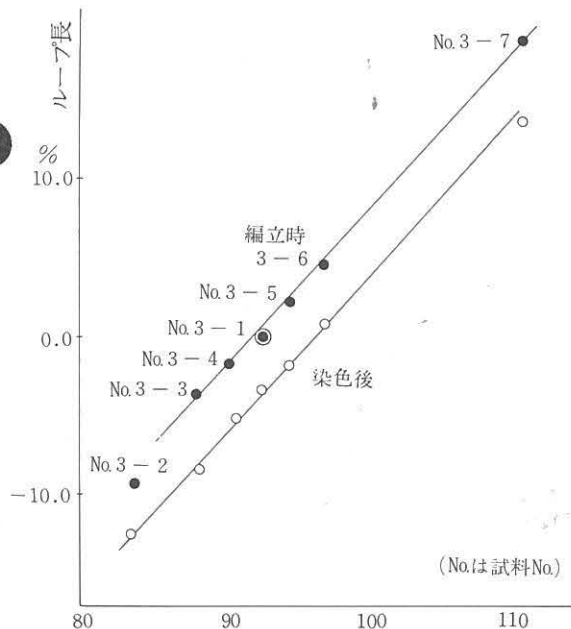


図-6 IROテープによる糸送り出し量とループ長

段がみられることがわかる。

4-4 編成条件が染色性に及ぼす影響

染色後の各試料のループ長変化は、図-3、4、6に各標準試料に対する割合で示してある。

又、デニール変化は表-4に示してある。これらの図表から染色することにより、ループ長が減少し、デニールが大きくなることがわかる。又図-4の染色前、後の横段発生状況に大きな差異が認められないことから、編み条件が染色性に影響しないことがわかる。又染色した生地を解きほぐし、再編成して横段を観察した結果を図-7に示す。NO2については、横段が確認できなかった。又、確認できた6試料についても、生地にテンションを加えて、編成高温セットによる編目固定を取り去って観察すると、横段を誘発する染着ムラを確認することができなかった。

試料NO	1	2	3
1			
2	×	×	□
3	×	×	□
4	△	×	×
5	□	×	×
6		×	□
7			○
8			○

図-7 染色後再編成した結果(無緊張状態)

表-4 編立、染色による糸の物性変化

原糸	強力	伸度	測定回数	デニール	D	測定回数
	636.8g	23.0%	30	159.2		
編立後	594.1g	21.6%	160	159.2		29回
染色後	582.3g	23.9%		165.5		

5 おわりに

以上の試験の結果以下のことが判明した。

5-1 平編組織において、ループ長差が基準ループ長に対して2.4%で、横段が確認される。

5-2 ループ長差が0.5%でも、編成条件によっては、横段の発生因になる。

5-3 編成条件によって編地の染色性は変わらない以上、限られた条件による編成、染色試験であるので、すべての場合にあてはまるとは考えられない。今後更に、この種の試験を進めたい。

クレープ織物(特別タテ糸使用)の製織試験

織維部 神前 寿

1 はじめに

近年我が国繊維業界を取り巻く環境条件は、益々きびしさを加え、あらゆる面での見直しが急務とされている。その対策の一つに多品種少量生産に適合する個性的新製品の開発があるが、今回この目的で試験を実施した。すなわち、従来夏季肌着用として愛用されているクレープ織物について、女性用外衣としての用途を開発するため、タテ糸に先染糸の特別タテ糸(マシン糸)を使用し、ヨコ糸に強撚糸加工糸を用いて製織しヨコ糸撚回数の変化による特別タテ糸の柄崩れ、収縮挙動、シボ立変化等各物性試験を実施した。

2 試験方法

2-1 強撚糸加工

ヨコ糸の追撚には今村式意匠撚糸機を用いた。

加工条件:

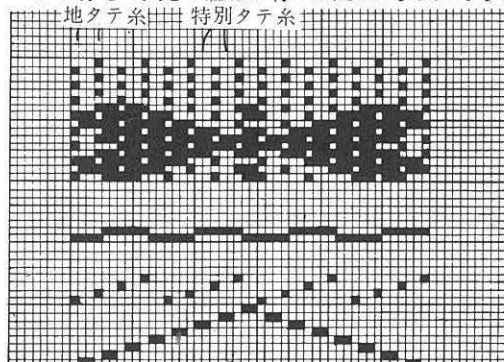
鍾数	40鍾
スピンドル回転数	5100rpm
フロントローラー	重量466g
(ゴム付ローラー)	直径 48mm
トラベラー	G型2号

2-2 製織条件を下表に示す。

試料	№1	№2	№3
条件			
タテ糸番手	20/1 綿糸	20/1 綿糸	20 S 綿糸
ヨコ糸番手	"	"	"
タテ糸密度 (inch)	82本	68本	72本
ヨコ糸密度 (inch)	44本	38本	44本
追撚撚回数 (m)	1000回	800回	600回
特別タテ糸 本数(inch)	11.4本	11.4本	11.4本

2-3 織組織

タテ浮きの大きい組織を特に選定した。図に示す。



2-4 物性測定法

- (1) 追撚ヨコ糸の引張強伸度: JIS L-1008, 6.5
- (2) 織縮み率 JIS L-1004, 5.7, B法

3 結果及び考察

物性測定の結果を次表に示す。

試料	№1	№2	№3
追撚ヨコ糸の引張強さ	291.0g	307.5g	346.5g
" 引張伸び	17.2%	13.9%	14.3%
織縮み率(ヨコ方向)	23.3%	19.0%	21.6%

表から次のことが考察される。

- (1) ヨコ糸の引張り強さは、撚回数の増加に従い低下する。
- (2) ヨコ糸の伸びと織縮み率には相関性がある。
- (3) ヨコ糸の撚回数が多い程織縮み率も大きい。(表では№2と№3が逆の結果を示しているが)又、製織結果について感覚的に考察すれば、
- (4) 追撚回数1000回/mは、柄(特別タテ糸)が大きく変形した。従って600~800回/mが良好と思われる
- (5) 製織能率は№2が良好であった。
- (6) 番手の均一な原糸を使用し、追撚加工で撚むらを生じないように管理することが必要である。

メリヤス機用糸切れ停止装置の 摩擦抵抗値の測定

織維部 藪内 武

1 はじめに

糸等の連続体が走行パス内に押入されたガイド等

接触しながら走行するとき、接触による摩擦力を生じガイドの入口側張力に比べて、出口側張力が増加する

そこで市販メリヤス機用糸切れ停止装置について、張力付加の程度と製編上の影響について検討した。

2 測定方法

コーン又はチーズから連続的に解じょされた糸が、糸切れ停止装置を通過するさい、付加される摩擦抵抗値を測定した。(ただし摩擦抵抗値 $=e^{\mu\theta}$ として)尚測定時の変動要因として、素材、糸速、入出角、カンチレバー重さをとりあげた。

3 結果及び考察

摩擦抵抗値測定結果を下表に示す。

糸切れ停止装置の糸切れカンチレバーは、ほとんど張力付加に影響なく、糸切れ停止装置のガイドに対する入出口角度が大きく影響する。入出口角度 30° の場合は、1.3~1.4程度張力が付加される。故に製編時には、各給糸口の糸切れ停止装置の入出口角度の管理が重要である。

表-1 測定値

カンチレバー重さ	素材 入出角 糸速	綿			ク リ ン ペ ル			エ ス テ ル		
		2°	30°	45°	2°	30°	45°	2°	30°	45°
カンチレバー なし	50m/分	1.088	1.477	1.700	1.019	1.422	1.716	1.167	1.650	1.833
	100	1.000	1.440	1.741	1.078	1.414	1.724	1.064	1.421	1.710
	150	1.006	1.351	1.594	1.053	1.357	1.667	1.083	1.421	1.733
	200	1.141	1.371	1.600	1.064	1.410	1.728	1.067	1.412	1.706
カンチレバー 0.3g	50	1.050	1.429	1.760	1.060	1.417	1.823	1.156	1.650	1.944
	100	1.100	1.429	1.741	1.078	1.490	1.742	1.061	1.547	1.789
	150	1.064	1.400	1.629	1.060	1.433	1.787	1.098	1.500	1.766
	200	1.067	1.389	1.709	1.110	1.505	1.813	1.054	1.442	1.765
カンチレバー 0.2g	50	1.086	1.538	1.647	1.032	1.422	1.620	1.156	1.650	1.944
	100	1.100	1.450	1.741	1.086	1.473	1.759	1.061	1.505	1.792
	150	1.023	1.392	1.570	1.074	1.404	1.727	1.098	1.515	1.820
	200	1.031	1.410	1.635	1.117	1.551	1.814	1.054	1.422	1.735
カンチレバー 0.1g	50	1.067	1.440	1.700	1.065	1.471	1.814	1.235	1.714	1.944
	100	1.125	1.440	1.750	1.094	1.533	1.837	1.095	1.505	1.792
	150	1.010	1.392	1.629	1.034	1.476	1.794	1.112	1.456	1.802
	200	1.055	1.410	1.635	1.091	1.514	1.814	1.073	1.485	1.736

製織条件がパイル織物の物性に 及ぼす影響について

繊維部 角谷秀昭 山口和三

1 はじめに

高品質なパイル織物を設計、製織することを目的として、まず製織条件の変化が布の物性に及ぼす影響を把握するために本実験を行った。

織物の物性に影響を与えると思われる製織条件として、(1)たて糸張力(2)よこ糸張力(3)開口運動等が考えられるが、本報では、影響の一番大きいと思われるたて糸張力の変動と、織物の物性を考察した。

2 実験と試験方法

シャットレスダブルピアパイル織機(グスケン社製)のウエイトレバーの荷重を30、64、120Kgに変

化させて製織した生機の物性を測定した。

2-1 使用原糸

地たて糸 20/2S (レーヨン)

地よこ糸 10/1S (レーヨン)

パイル糸 30/2S (アクリル)

2-2 物性測定法

(1)収縮率: JIS L1042 D法

(2)引張強さ、伸び率: JIS L1068、6.1

ストリップ法

(3)試料長: 20cm、試料幅 5cm

(4)引張速度: 200mm/min

(5)引裂強さ：JISL1004、5.14、A—1法

(6)密度：JISL1004、5.5

3 結果及び考察

試験結果を下表に示す。

	ウエイトレバー 荷 重	収 縮 率		引張強さ		伸 び 率		引裂強さ		密 度		
		たて 方向	よこ 方向	たて 方向	よこ 方向	たて 方向	よこ 方向	たて 方向	よこ 方向	たて	よこ	パイル
1	30 Kg	10.2%	2.8%	54.5 Kg	57.3 Kg	14.1%	21.7%	5.0 Kg	7.5 Kg	42本/2.54cm	35.1本/2.54cm	42本/2.54cm
2	64	8.7	2.5	56.6	56.8	14.7	22.1	4.4	7.9	43	35.7	43
3	120	9.2	3.5	61.7	52.1	15.6	23.0	4.5	7.7	43	36.3	43

以上の結果が得られたが、この結果は生機のものであり、仕上加工によりパイル織物の物性がどのように

変化するか、今後、生機の物性と仕上加工後の織物の物性の相関関係を把握する必要がある。

熱応力曲線に及ぼす加工糸因子 についての試験

繊維部 上川二三雄 吉田米蔵 山口和三

1 目的

加工糸製造時の条件のうち、仮撚温度、仮撚数、フールド率が熱応力曲線に及ぼす影響について知るために、帝人テトロン 150 Dを用いて仮撚加工糸を作り、その熱応力曲線の変化を調べた。又加工糸編物の編成条件の影響についても調べた。

2 結果

2-1 熱応力曲線に対し、仮撚温度の影響は顕著で

あったが、他の因子は複合的にあらわれる様に思えた。2-2 編成条件については、IRO方式積極給糸装置への入力張力、積極給糸装置の糸送り出し量、カムの下げ量調整による給糸張力等を変動させて製編し、それから得られた糸について熱応力曲線への影響を調べた。その結果、カムの下げ量調整による給糸張力の影響が熱応力曲線の低温領域（80～100℃）に顕著にあらわれることが確認できた。

水洗過程のTOC値による検討

染色部 大萩成男

要 旨

染色加工業において、水洗は不可欠かつ重要な工程である。しかし、その方法や条件のコントロールについては、今だに確立されたものがない。特に捺染布の洗浄については、脱糊性の問題も含め、「水洗効率」の評価法すら与えられていないのが現状である。そこで本報においては、糊料、助剤についてはTOC値、染料については吸光度を各々パラメーターとして採用し、個々の脱落について検討を試みた。その結果、脱糊性などの評価に吸光度等の光学的指標を用いる従来の方法には、少々問題があることが確認された。

1 はじめに

「水洗工程」と一口に言っても、糊抜、精練、漂白や浸染後の水洗と、捺染布の蒸熱後の水洗では、夫々実際に行われる操作や現象そのものも大きく変わっている。

前者が同一、類似、易溶性物質の除去を目的とするのに対し、後者は脱落速度の異なる多種の要除去物質を対象とする。しかも後者には、捺染品としての品質

評価につながる「汚染」や「風合い低下」の問題があり、前者程単純に把握できない。

捺染布の水洗の目的は、言うまでもなく過剰に存在する染料及び不要となった助剤・糊料の製品としての質に応じた除去である。しかし、水洗という工程自体付与条件として前工程の印捺による置糊、蒸熱による固着の状態を内包しているから、単なる一つの工程又は一つの物質の性質の理解だけで、「水洗の効率」を表

現することは困難である。例えば糊料の違いによる印捺状態の差だけに着目しても、製品としてはほぼ同一の質（カラーイールド等）の結果を与えると予測される元糊の組成、濃度、つまり常用濃度の糊について比較検討してこそ、脱糊性即ち脱落の難易度となり得るのである。単に同一固形分量の元糊又は同一厚糊膜層の試料の溶解性のみを測定しても、それは実際に印捺された布上の極く薄い糊皮膜の水洗工程中における糊料その他の溶解脱落とはかなり様相が異っていると予測される。

これらのことを考慮して、これまで数多く提出されてきた「水洗」関係の報告をみると、そこに採用されている「水洗効率」「脱落率」などに使用されたパラメーターは、忠実に実際の脱落を表現しているかどうか、いささか疑問の点もある。

そこで本報告では、そのパラメーターの代表的なものを概観すると共に、捺染布の水洗において、特に問題となり易い脱糊性を中心に、TOC値及び吸光度を用いて検討したので、その結果について記す。

2 実験及び結果

2-1 水洗パラメーター

まずこれまでのパラメーターの代表的なものについて整理すると次のごとくなる。

A：除去物質の浴内濃度についてパラメーターを規定するもの。

- (1) 吸光度＜染料、顔料＞
- (2) 電気伝導度¹⁾＜電解質＞
- (3) アルカリ濃度¹⁾
- (4) TOC値¹⁾＜炭素を含む有機、無機物質＞

B：被洗物内残量（濃度）をパラメーターとするもの

- (1) 反射率^{2,3,4)}、（色濃度、白度、L値、Y値）＜染料、顔料＞

- (2) 中和滴定値⁵⁾＜酸、アルカリ＞
- (3) ヨウ素でん粉反応の呈色度⁶⁾＜でん粉類＞
- (4) 吸光度＜染料、顔料＞

C：その他

- (1) 水洗前後の被洗布の重量差¹⁾
- (2) 元糊乾燥皮膜の完全溶解時間⁹⁾＜脱糊性＞
- (3) 標準汚染布との相対比較⁷⁾＜水洗の効果判定＞

いずれの方法が優れているかは判断し難いが、各々のパラメーターによって、どのような物質の脱落が確認されるかという点に注意しなければならない。またB(2)～(4)法のように、被洗布からの抽出液についての測定の場合、測定結果はより間接的な値とならざるを得ない。上記方法のうち、脱落物質の変化を直接定量したのはA(1)～(4)とC(1)である。

捺染布の水洗の場合に問題となり易い染料及び糊料の脱落を追跡するためには、TOC値と吸光度を併用

するのが、最も適しているように思われる。さらにB(1)の反射率についても、一見直接測定のような印象を与えるが、この反射率という光学的数値と、その布中の着色料の含有量とは直接的相関をもたない。しかも捺印布の状態で数秒から数10秒水洗を行った試料にはブリード現象が起り、測定のための技術的な面においても、いささか問題があるように思う。

これまで捺染関係の報告でとり上げられてきたにもかかわらず、いまだにその定量的判断の困難さが残されている脱糊性の測定についても、B(3)のヨウ素でん粉反応や、C(2)の乾燥糊皮膜の溶解時間を用いる方法では、実際の印捺布からの糊料脱落とは、やはり様子の異った現象把握といえる。

又、最も多用されてきた、繊維親和性の無い染料や顔料をインディケーターとして、この脱落を吸光度で測定する方法は、一番妥当であるように考えられてきたが、そのインディケーターと糊料の脱落の間に何らかの相関が確立されていなければ、この方法にもやはり無理があると思われる。

2-2 TOC値を用いた水洗パラメーター

前述のように捺染布の水洗に関するパラメーターとしては、その工程の目的から考えて、少なくとも糊料助剤及び染料という2つ以上の物質の追跡が可能でなければならない。この点TOC値は有機物の直接的な指標とすることができ、有機炭素を含む染料と糊料の挙動を定量的に、かつ厳密に示すことができる。また染料は吸光度でチェックできるので、吸光度とTOCの相関が得られれば、糊料（助剤）のみのTOC値が算出できる。

(1) 糊料及び若干の染料のTOCレベル

実験の前に、捺染に用いられる糊料（染料）が、大抵どの位のTOC値を有するのか調べておく必要がある。そこで、糊料及び染料の50、100、200PPM水溶液を調製し、各々のTOC値と濃度との関係を求め、次式の係数 k_1 でTOCの指標とした。

$$TOC = k_1 \text{Conc} \cdots \cdots i)$$

図1にみられるごとく、糊料の種類に関係なく、少数の例外を除いて0.3～0.4の値になっている。また染料については、かなり変動がみられるが、これは市販染料であるため、直接染料であればボウ硝等の塩類分散染料であれば分散剤等のいわゆる「増量剤」が各々の元の染料の純度に応じて配合されているためであらう。

(2) 染料のTOC値と吸光度との相関

先に述べた通り、染料、糊料等を合計したTOC値から各々のTOC値を得るためには、染料の吸光度とTOC値の相関がわかれば可能となる。

i) 式で求めたのと同様に、吸光度についても水溶

液の測定から次式の k_2 を求めた。

$$\text{Abs} = k_2 \cdot \text{Conc} \dots \dots \dots \text{ii)}$$

i) ii) 式から $\text{TOC} = (k_1/k_2)$

$\text{Abs} \dots \dots \dots \text{iii)}$

例えば、今回の実験で用いた染料 (Sky Blue 5 B、Orange II) では各々次のようになる。その他の染料についてもこの k_1/k_2 の値は 9 ~ 10 程度になるものと予測される。

Sky Blue 5 B : $k_1/k_2 = 9.5$

Orange II : $k_1/k_2 = 9.9$

2-3 水洗プロセスの定量的検討

水洗プロセスを定量的に把握するため、三種の模擬水洗浴を使用して水洗実験を行い、染料及び糊料その他の脱落を、吸光度と TOC 値とで測定し、捺染布の水洗、特にその初期水洗について基礎的検討をした。

(1) 実験

(a) あらかじめ調製された試験布をかくはん器の先に取り付け、恒温水槽中にある模擬水洗浴 (図-2 (a)) 中で継続的、断続的に浸漬、揺動させ残液の TOC 値と吸光度を測定したここにいう継続的の浸漬とは、同時に調製された幾枚かの試験布を別個に時間を変えて浸漬するものであり、断続的の浸漬とは、継続的浸漬と同じ試験布を、いくつかの槽に順次、一定時間ずつ浸漬することである。

i) 時間

継続的の浸漬 : 3、6、9、12、15、18、21、27、32、37 (秒)

断続的の浸漬 : 一槽での浸漬時間を 3 秒、槽から槽への移送時間を 3 秒とし、水洗時間は両者の合計とした。又移送時に水洗液の滴下はほとんど認められなかった。

ii) 温度 : 30℃ iii) 振とう : 手動

IV) 浴比 1 : 50 V) 試験布 : アル

ギン酸ソーダを用いたハーフエマルジョン元糊で調製した反応染料色糊を常法で綿ブロードに印捺し、蒸熱処理 (7 分) したものを。

(b) (a) の方法による振とうむらを避けるために、図-2 (b) のような円筒型的水洗浴を用いて、一定時間、一定速度で回転させ、その浸漬時間を変化させて、各々の洗液について TOC 値と吸光度を測定した。

i) 時間 : 5、10、15、20、25、30、40、60、120、

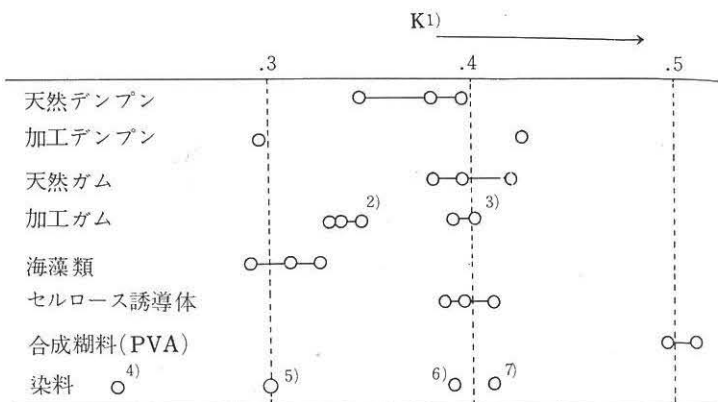


図-1 各種糊料の TOC レベル

1) $k : \text{TOC} = k \cdot \text{Conc}$

2) 加工ローカストビーンガム

3) 加工シラツガム

4) Kayaku Direct Sky Blue 5 B (C. I. Direct Blue 15)

5) " Benzopurpurine 4 B (C. I. Direct Red 2)

6) " Chrysophenine (C. I. Direct Yellow 12)

7) Orange II (和光純薬製)

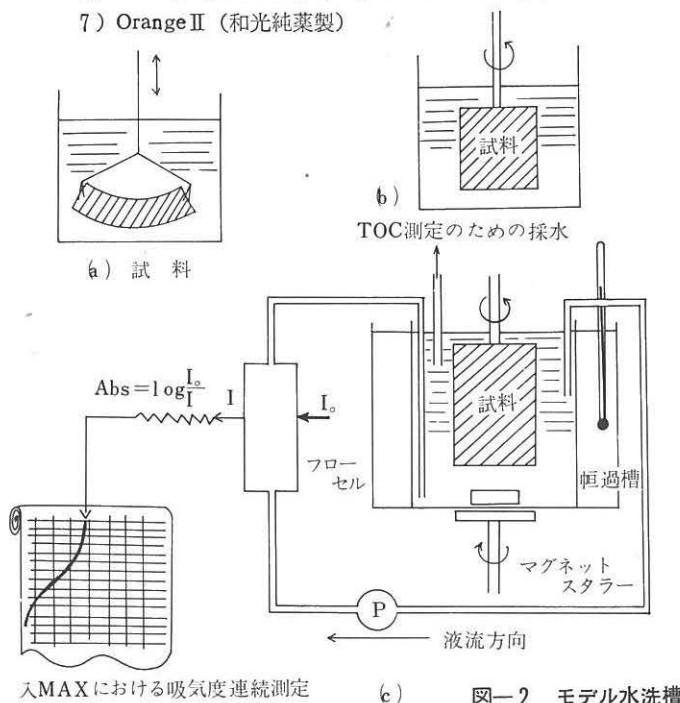


図-2 モデル水洗槽

240 (秒)

ii) 温度 : 30℃ iii) 回転速度 60rpm、IV) 浴比 1 : 100 V) 試験布 : フェインガム LV 62 の元糊に、直接染料 Sky Blue 5 B、Chrysophenine を混入し、綿ブロードに常法により印捺、蒸熱 (30 分) を処理したもの。

(c) (b) の方法にフローセルを用いて連続的に吸光度を追跡できるようにした。TOC 値は適時採取し、後で

測定した。(図-2(c))

i) 時間: 0~900 (1500) (秒) ii) 温度: 30℃
 iii) 回転速度: 60r、p、m IV) 浴比: 約1:500
 V) 試験布: ①アルギン酸ソーダを用いたハーフエマルジョン糊で調製した数種の反応染料糊を常法により印捺、蒸熱処理(7分)したもの。②ファインガムLV.46 2元糊に酸性染料(Orange II)を混入した色糊と白糊だけで印捺、蒸熱処理(30分)したもの。

尚、(a)については、各々の試験布を一定時間水洗したものを、直ちに後期洗浄(80℃×60分)し、前後期脱落の合計から初期水洗の各々の時間における脱落率を求めた。

又、試験布調製には、山口科学製スクリーン捺染試験機及び蒸気発生器付蒸箱を用いた。吸光度測定には日立分光光度計UV139及び日立製二波長分光光度計、TOC測定には、柳本製作所TOC測定器を各々用いた。

(2) 結果と検討

(a)継続的及び断続的浸漬振とうという二つの異った浸漬方法で水洗を行った場合のTOC脱落と吸光度脱落の結果を図-3に示した。断続的浸漬については、各

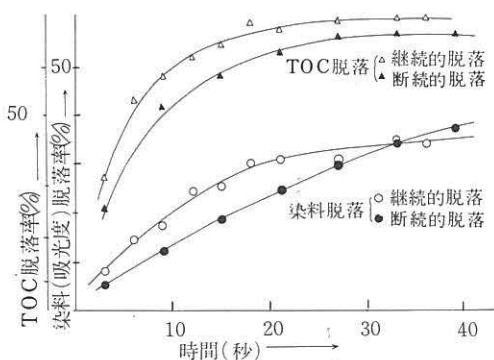


図-3 TOC及び染料脱落の水洗方法のちがいによる変化

槽に脱落した量を順に合計した値で脱落率を計算した継続的浸漬の場合はエアリング(airring)が無い代りに、時間が長くなるにつれて、洗浴内の汚濁度が増加し、脱落速度が鈍ってくると考えられる。しかし、図からも明らかなように、その現象が生じるのは染料脱落に関してだけであり、TOC成分(この場合は糊料以外に尿素や還元防止剤等の助剤も含まれる。)については、余り影響されないようにみえる。つまりTOC成分の溶解については、継続的、断続的浸漬両者の見かけの平衡に達するまでの時間がほぼ同じ位であることから、エアリングの間も、布が吸収している水により脱落が進行しているものと思われる。一方不要になった染料(加水分解染料、未反応染料)の水中への溶出については、断続的水洗の脱落率が継続的水洗

のそれを途中で追いつけていることから、洗浴内の汚濁物質濃度の上昇により溶出が著しく阻害される傾向を示すためと考えられる。

(b)(c)、図-4、5は二種の直接染料捺染布の水洗によるTOC値及び染料(吸光度)の脱落をみたものであり図-6、7は反応染料捺染布のそれである。他の反応染料についても同様の結果が得られた。両者共TOC値が、或る時間ではほぼ平衡に達しようとするのに対し、吸光度は増加する傾向を示している。図-4、5と図-6、7とのTOC値脱落の平衡に達するのに必要な時間差は、第1に浴比の違いに起因すると思われる。つまり大浴比である(c)の実験においては、汚濁度がさほど増加せず、(勿論染料個々の繊維に対する親和力の差にも関係するだろうか)染料は引き続き溶出可能な状態

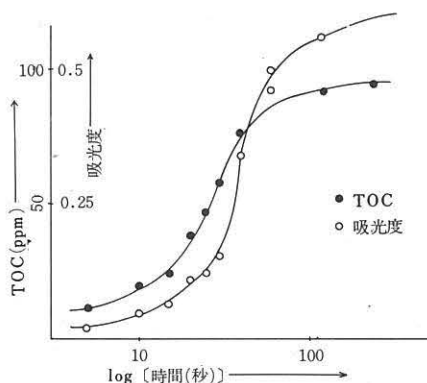


図-4 (b) 初期水洗における脱落 SkyBlue 5B (C.I. Direct Blue 15)

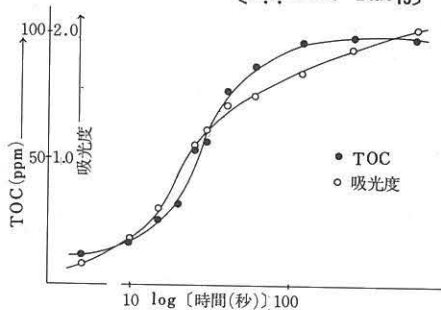


図-5 初期水洗における脱落 Chrysophenic (C.I. Direct Yellow 12)

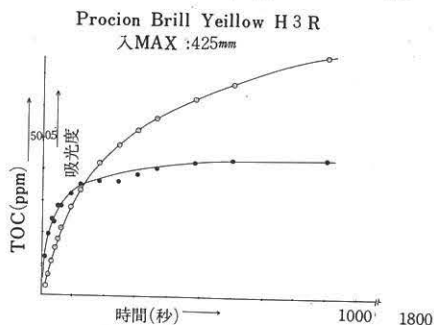
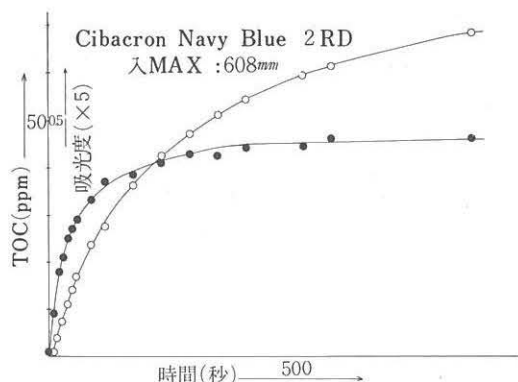


図-6 初期水洗における脱落 Procion Brill Yellow H3R

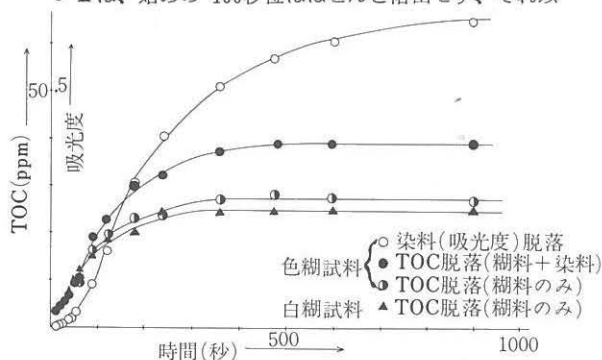


図一7 初期水洗における脱落Cibacron Navy Blue 2RD

であるため、その脱落染料自身のTOC値が全体のTOC値をすぐには一定させないためであると考えられる。又これだけ大きい浴比であれば、糊料等の脱落も促進されるものと思われる。

しかし、ここで注目しなければならないことは、図一3ですでに示されているが、染料の脱落と糊料等（図一4、5は糊料のみ）の脱落が全く一致していない点である。ただここで使用した染料は繊維親和性を有している。

そこで図一8は綿に対する親和性のほとんどない（若干汚染が残る）酸性染料(Orange II)を使用し、糊料（ファインガムLV62）との二者だけの系で試験布を調製したものであるが、これも図一3～7と全く同じ傾向を示している。すなわち着色料であるOrange IIは、始めの100秒位はほとんど溶出せず、それ以



図一8 色糊及び白糊試料の染料・TOC脱落

降長時間かけて少しずつ脱落していくのに対し、糊料の方は、極めて速く脱落をおえる。

こうした事実からも従来から脱糊性のパラメーターとして使われてきた染顔料の脱落による判定は、少々見直されるべきである。

次の表一1は後述の計算脱落量から計算された糊料についてのTOC値及び染料の吸光度の脱落率の推移である。

実験(c)①ではOrange IIとファインガムLV62の2成分だけを用いているので、先のTOC値と吸光度との相関を利用して糊料のみの脱落を算出できる。そ

表一1 TOC脱落と吸光度脱落の時間に伴う変化

時間(秒)	30	60	120	360	600	900
TOC脱落	17	32	67	93	94	93
吸光度脱落	0.8	4	23	73	86	93

(注) 脱落率は各々%で示す。

れはグラフ上●で示した脱落曲線になるが、白糊のみ印捺した試験布からの糊料脱落と、ほとんど同じ脱落を示すことがわかる。つまり糊料自体は他の混合成分であるOrange IIとは独立した脱落をしていると考えられる。

次にこの試験布について計算脱落量を算出した。使用した色糊の組成は下記の通りである。

元糊(10%)	70	(70)
Orange II	3	
水	27	(30)
	100	(100)

また、印捺量は15点の平均値から次のようになった
白糊: 98 (g/m²)、色糊102 (g/m²)

試験布の大きさ: 約90cm、水量: 約940ml

糊料のTOC値0.2g/l 82 (PPM)

Orange IIのTOC値0.2g/l 82 (PPM)

この値から算出したこの試験布の計算脱落量、即ち完全溶解した場合の脱落量及び吸光度は、次のようである。

白糊試験布: TOC約28

色糊試験布: TOC約29 (糊料のみ)

” 約13 (染料のみ)

吸光度約0.7

ただし糊料のTOC値には使用した水のTOC値1.5～2を含んでいる。この値から図一8でみた糊料の脱落平衡時の脱落率は、この実験において約93～94%程度と推定することが可能であり、染料については900秒経過時点で約93%位となる。

2-4 水洗パラメーターとしてのTOC値の応用例
水洗のパラメーターとしてのTOC値の有用性、特にこれが他のパラメーターと同時に使用された場合の価値は上述によって確認できたと思う。

TOC値についてのこうした使い方の例は、わずかに井上ら¹⁾の精練漂白後の水洗に関する報告にみるだけであるが、その直接性からみても、又汎用性、簡便性からみても、実に利用価値の高いパラメーターといえる。

一つの応用例として、捺染工場のオープンソーパー内の汚濁度について調査した結果を示す。

実際の捺染布洗浄は、多種の染料を一緒に洗う都合上、吸光度等ではその汚濁度をチェックすることは不可能である。しかし、その汚れの大きさばな確認であれば、TOC値で測定することが可能であると考えられる。

その測定結果を図-9 (1)(2)(3)に示す。これを見てもわかる通り同じ捺染布の洗浄でも、非常に異った洗浄効果を示し、B社の第1槽はTOC値7,000 PPM近くあるのに、C社では300未満であった。温度コントロールと水量の関係もさることながら、単に洗浄水の色だけを見ては、こうした事実はなかなか察知できないことから、TOC値の有用性がうかがわれる。

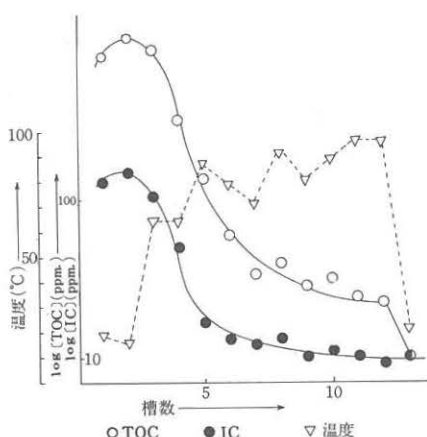


図-9 (1)染色工場のオープンソーパ-内のTOC、IC温度変化A社

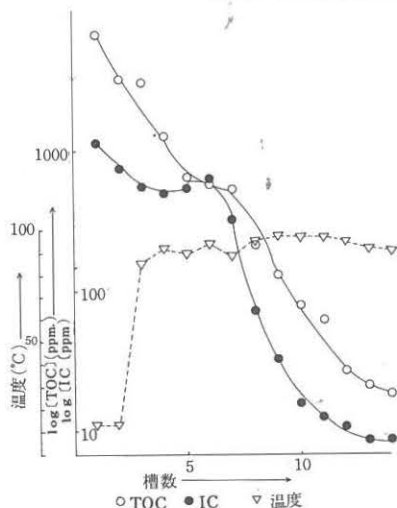


図-9 (2)B社

3 おわりに

水洗について現実的なアプローチをする場合、何はともあれ「機械」つまりハードを考えるべきだという風に言われてきたが、従来ハードという言葉で包括されてきた概念は、ほとんど抽象的ともいえる位、逆に現実味の希薄なものであったように思う。実際に「機

械」が着実に効果を上げるためには、水洗が一体どのようなメカニズムで起っているのか、又それら個々の因子がどのような重要度と機能を有しているかを、ある程度数値的の序列をもって把握する必要がある。

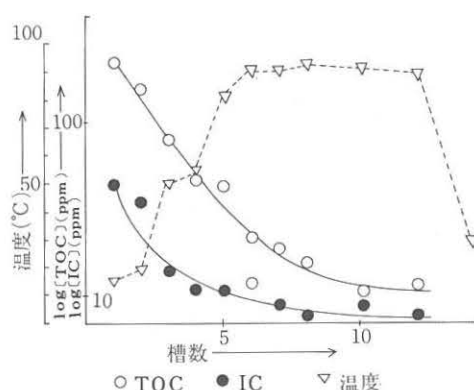


図-9 (3)C社

しかし実際には、「脱落率」という言葉で表わされている内容が何を意味しているのか、又それが水洗目的とどう関係しているのかという点について、我々は意外な程無頓着であり過ぎたように思われる。

そういったことを考えた場合、本報で使用したTOC値というパラメーターはかなりの効力を持って働くのではなかろうか。一つの確立された規準で水洗のプロセスをみても、現実に即した形でかなり厳密な解析が可能になるような気がする。

今後更に好ましいパラメーターが出現するかもしれないが、今のところ、この指標を用いて脱糊性能や水の清新さ(浴比)の問題とを考え合わせて、今後の課題としていくことが必要であろうと思う。

参考文献

- 1) 井上ら：染色研究 21 (4) 151 ('77)
- 2) 辻村：学振120委員会年次報告 16 177 ('64)
- 3) 浜村、佐藤：繊維加工増巻「捺染手帳」26 (12) ('74)
- 4) 細野ら：染色工業 24 (12) 42 ('76)
- 5) 松井ら：繊維機誌 25 (8) T108 ('76)
- 6) 吉田：繊維加工 16 (8) 687 ('64)
- 7) 伊藤、矢島：染色工業 26 (3) 138 ('78)

セルロース繊維の非ホルムアルデヒド系防縮、防しわ加工の研究

染色部 久保田 静男

要 旨

前年度に引き続き、反応基としてクロルー1、3、5-トリアジン核を持ったセルロース繊維反応型防縮、防しわ加工剤について検討し、2、2'-ビス(4、6-ジクロルー1、3、5-トリアジン-2-イルオキシ)ジエチルエーテルを水に分散させて木綿に加工した。また、市販のノンホルマリン、低ホルマリン加工剤の効果について試験した。

1 はじめに

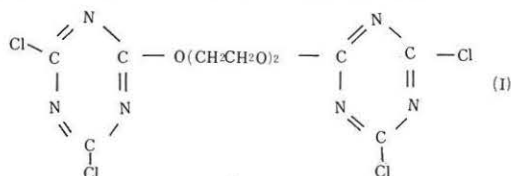
昭和50年10月より繊維製品の遊離ホルムアルデヒド規制が施行され、現在ホルムアルデヒドを遊離発生しない繊維加工剤の開発が急がれている。

先に、リン、ハロゲンを含む置換基を有するクロルー1、3、5-トリアジン化合物、例えば、2-クロルー4、6-ビス(ジ-2-クロルーエトキシホスフィニール)-1、3、5-トリアジンによるセルロース繊維の難燃化¹⁾、同様にクロルー1、3、5-トリアジン核を反応基として有する化合物、すなわちエチレンジアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールのビス(4、6-ジクロルー1、3、5-トリアジン-2-イル)誘導体によるセルロース繊維の防縮、防しわ加工²⁾について報告した。

今回はさらに、2、2'-ビス(4、6-ジクロルー1、3、5-トリアジン-2-イルオキシ)ジエチルエーテルの水系による綿ブロード、テトロン/綿(65/35)ブロードの処理を検討した。また、ポリ酢酸ビニル部分ケン化ポリマーのポリ(4、6-ジクロルー1、3、5-トリアジン-2-イル)誘導体による加工について検討した。

2 実験

2、2'-ビス(4、6-ジクロルー1、3、5-トリアジン-2-イルオキシ)ジエチルエーテル



は前報²⁾の方法により合成した。

処理布は常法により精練、漂白した40番綿ブロード、テトロン/綿(65/35)混紡ブロードを用いた。処理は触媒として炭酸ナトリウムを用い、パッドドライ-キュア法により行った。

処理布の防しわ率はJIS・L1004、5・20B法(

モンサント法)により、白度はハンター型色差計にてb値を測定した。ポリ酢酸ビニルは重合度1400~1600の和光純薬工業製のものを用いた。

3 結果と考察

3-1 (I)による処理

(I) 10gを非イオン界面活性剤(エマルゲン420、花王石鹼製) 2gで水 100mlに分散させ、さらに炭酸ナトリウム 3g、尿素 5gを加えて処理液とした。加工布は40番綿ブロード、テトロン/綿(65/35)混紡ブロード、テトロン/綿(65/35)混紡ブロードけい光増白布(White BRF 4g/l、White ERN conc 40g/l)を用い、浸漬絞りは2ディップス、2ニップス、予備乾燥は105℃×2分、キュアリングは150℃×3分、白度測定用T/Cけい光増白布は180℃×3分で行った。

結果を表-1にまとめたが、さらに分散剤、炭酸ナトリウム濃度等の条件を検討する必要がある。

表-1 (I)による綿ブロード、T/C(65/35)ブロードの処理

加工剤	防しわ度(°)		白度(b値)	
	40番ブロード		T/Cけい光増白布	
	タテヨコ合計	タテヨコ合計	150℃×3分	180℃×3分
(I)	92 102 194	142 143 285	-4.9	+0.9
ブランク	89 91 180	137 137 274	-14.0	-13.0

3-2 ポリ酢酸ビニル部分ケン化ポリマーのポリ(4、6-ジクロルー1、3、5-トリアジン-2-イル)誘導体

ポリ酢酸ビニル部分ケン化ポリマーは桜田らの方法³⁾に準じて合成した。すなわち、ポリ酢酸ビニル86g(1基本モル)をメタノール 500mlに溶解し、その溶液に、水 5mlに溶解したカ性ソーダ 0.4g(0.01モル)を、温度30℃でかくはんしながら、3分間で滴加した。そしてさらに30、20、10分間かくはん、反応した反応後多量の水中でポリマーを水洗後減圧乾燥した。

ポリマーのケン化度は重水素化クロロホルム溶液中のNMRスペクトル ($-\text{CH}-\text{CH}_2-$ のメチンプロト



ンの吸収 $\delta=4.92\text{ppm}$ と $-\text{OH}$ のプロトンの吸収 $\delta\approx 3\text{ppm}$ との面積比) によって求めた。また、J I S・K 6726の方法に準じて滴定で求めた。

結果を表-2に示す。

これらの部分ケン化ポリマーにアセトン溶媒、0-5℃で塩化シアヌルを反応させて、ポリ酢酸ビニル部分ケン化ポリマーのポリ(4、6-ジクロル-1、3、5-トリアジン-2-イル)誘導体を合成しよう

と現在試みている。

表-2 ポリ酢酸ビニル部分ケン化ポリマーのケン化度

ポリマー	方法	NMR	J I S 滴定法
No. 1 (30分反応)		39.39モル%	40.95:39.00モル%
No. 2 (20分反応)		20.31モル%	26.61モル%
No. 3 (10分反応)		0モル%	5.38モル%

3-3 市販のノンホルマリン、低ホルマリン樹脂試験

結果を表-3に示す。

表-3 ノンホルマリン、低ホルマリン樹脂試験a)

物性 樹脂c)	風合	白 場	引張強さ (kg)	引裂強さ (g)	防しわ率 (%)	遊離 ホルムアルデ ヒド (ppm)
1 Beckamine NF-5	良 い	悪 い	タテ 19.4(30.3) ヨコ 40.6(67.8)	タテ 980(950) ヨコ 1240(1275)	タテ 73.4(41.3) ヨコ 72.6(39.9)	0
2 Beckamine NF-10D	厚み有り やや かたい	悪 い	タテ 22.3(32.8) ヨコ 25.0(62.1)	タテ 553(953) ヨコ 470(1250)	タテ50.8(29.5)b ヨコ63.4(41.1)b	4
3 Beckamine LF-S	良 い	やや 悪 い	タテ 27.4(41.0) ヨコ 26.4(33.6)	タテ 957(1540) ヨコ 667(1283)	タテ53.3(28.8)b ヨコ50.5(27.7)b	87
4 Beckamine LF-K	良 い	良 い	タテ 29.0(41.0) ヨコ 22.7(33.6)	タテ 890(1540) ヨコ 500(1283)	タテ59.7(28.8)b ヨコ59.6(27.7)b	195
5 Sumitex Resin NF-113Special	良 い	良 い	タテ 25.8(32.8) ヨコ 43.3(62.1)	タテ 683(953) ヨコ 933(1250)	タテ36.7(29.5)b ヨコ38.9(41.1)b	0
6 Sumitex Resin SN-16	良 い	良 い	タテ 30.3(41.0) ヨコ 32.4(33.6)	タテ 1190(1540) ヨコ 913(1283)	タテ39.6(28.8)b ヨコ36.7(27.7)b	192
7 Sumitex Resin SN-15	良 い	良 い	タテ 26.2(41.0) ヨコ 24.0(33.6)	タテ 1107(1540) ヨコ 767(1283)	タテ43.1(28.8)b ヨコ48.8(27.7)b	268
8 UramineT- SL-58	やや かたい	良 い	タテ 22.0(32.8) ヨコ 37.9(62.1)	タテ 737(953) ヨコ 760(1250)	タテ43.4(29.5)b ヨコ44.9(41.1)b	0
9 リケンレジ NON-F	かたい 反発	黄 変	タテ 11.2(15.9) ヨコ 22.6(34.9)	タテ 1017(772) ヨコ 1453(1125)	タテ66.2(48.9) ヨコ64.9(49.7)	11
10 リケンレジNON-F Special	かたい	やや 悪 い	タテ 26.0(41.0) ヨコ 29.8(33.6)	タテ 1033(1540) ヨコ 950(1283)	タテ30.8(28.8)b ヨコ32.3(27.7)b	4
11 Minicare NF	柔らかい 反発	良 い	タテ 15.2(-) ヨコ 15.6(-)	タテ 827(-) ヨコ 758(-)	タテ65.6(-) ヨコ64.5(-)	0
12 パラレジ N-1	良 い	良 い	タテ 12.0(15.9) ヨコ 19.8(34.9)	タテ 1515(772) ヨコ 2360(1125)	タテ56.4(48.9) ヨコ60.3(49.7)	14
13 パラレジ N-2	良 い	良 い	タテ 12.0(15.9) ヨコ 27.7(34.9)	タテ 1480(772) ヨコ 2300(1125)	タテ56.2(48.9) ヨコ59.4(49.7)	19
14 アオバホルマレス A-7	柔らかい 反発	良 い	タテ 10.3(15.9) ヨコ 19.9(34.9)	タテ 1050(772) ヨコ 1412(1125)	タテ71.2(48.9) ヨコ74.8(49.7)	25

a) カッコ内の数字はブランクの値

処理布綿サテン (minicareNFは綿ブロード)

処理条件 1 ディップ、1 ニップ、120℃×3分乾燥、150℃×3分キュア測定遊離ホルムアルデヒド (アセチルアセトン法)、引裂強さ(J I S L1004 5.14C法 (ペンジュラム法) 引張強さ (J I S L1068ストリップ法)、防しわ率 (J I S L1004 5.20A法(針金法)、B法 (モンサント法)

b) 針金法で測定他はモンサント法

c) 樹脂組成は別表

次にホルムアルデヒド捕捉剤の効果の経時変化について試験した結果を表-4に示す

表-4 ホルマリンキャッチャー剤の経時変化試験a)

キャッチャー剤	日数 キャッチャー 剤なし	加工時	13日目	44日目	165日目	198日目	504日目
a. Finetex FC	195 ppm	51	0	5	80 74	76	100
b. Finetex FC・K	195	56	4	22	112 116	89	126

a 処理布 綿サテン

処理条件 1ディップ、1ニップ、95%絞り120℃×3分乾燥、150℃×3分キュア

測定条件 遊離ホルムアルデヒド、アセチルアセトン法

加工後 ポリエチレン袋に入れ、密閉する

樹脂組成 { Beckamine LF-K 15%
a { Catalyst 220 4.5%
Finetex FC 4%

(大日本インキ化学工業㈱製、エチレン
尿素、通常は2%以下)

b { Beckamine LF-K 15%
Catalyst 220 4.5%
Finetex FC-K 4%

(大日本インキ化学工業㈱製、通常は2
%以下)

表-4よりアミン系のホルマリン捕捉剤は加工時は
良い効果を示すが、5ヶ月ぐらいで多量のホルムアル
デヒドを遊離発生してくることがわかる。

参考文献

- 1) 久保田ら、日本公開特許公報 昭52-118094
- 2) 久保田ら、日本化学会第36春季年会講演予稿集II
4 C32、P716、(1977-4) 大阪
- 3) 桜田一郎、藤川正臣、高分子化学2 143 (1945)

付記

2、2'-ビス(4、6-ジクロロ-1、3、5-トリ
アジン-2-イルオキシ) ジエチルエーテルによる
処理を試験して頂きました住友化学工業㈱化成成品事業
部松本忠雄副課長に感謝致します。また、NMR測定
をして頂きました福井大学工学部本田格教授に感謝致
します。

別表 樹脂組成

1 Beckamine NF-5	20% (大日本インキ化学工業㈱製グリオキザール系 ノンホルベ ース樹脂)
Catalyst SWC	8% (複合金属塩)
Silicone 250	2%
パラジウム RH	1%
Sumitex Resin A-1 K	0.5%
Beckamine K-350	0.5%
2 Beckamine NF-10D	20% (大日本インキ化学工業㈱製ノンホルベース樹脂)
Catalyst G	8% (複合金属塩) 85%絞り
3 Beckamine LF-S	15% (大日本インキ化学工業㈱製グリオキザール系低ホルベース樹脂)
Catalyst 220	4.5% (金属塩) 95%絞り
4 Beckamine LF-K	15% (大日本インキ化学工業㈱製グリオキザール系低ホルベース樹脂)
Catalyst 220	4.5% 95%絞り
5 Sumitex Resin NF-113 special	10% (住友化学工業㈱製ノンホルベース樹脂)
Sumitex Accelerator MX	3% (MgCl ₂) 85%絞り

6 Sumitex Resin NS-16	10%	(住友化学工業㈱製低ホルベース樹脂変性グリオキザール樹脂)
Sumitex Accelerator MX	3%	95%絞り
7 Sumitex Resin SN-15	10%	(住友化学工業㈱製低ホルベース樹脂通常型グリオキザール樹脂)
Sumitex Accelerator MX	3%	95%絞り
8 Uramine T-SL-58	15%	(三井東圧化学㈱製ノンホルベース樹脂)
Catalyst CD-4	3%	85%絞り
9 リケンレジン NON-F	5%	(三木理研工業㈱製ノンホルベース樹脂、ポリスピロアセタール型)
リケンフィクサー FS-3	2%	(中性型複合金属塩)
リケンレジン SDX	8%	(ノンホルコントロール樹脂、天然タンパク系エーテル樹脂)
リケンレジン EX-5	3%	(ポリアクリル酸エマルジョン)
リケンラバー S-9300	1%	(反応性シリコンエマルジョン)
10 リケンレジンNON-F special	5%	(三木理研工業㈱製ノンホルベース樹脂ポリスピロアセタール系)
リケンフィクサー M	2%	
リケンレジン SDX	8%	
リケンレジン EX-5	3%	95%絞り
11 バンクロフト・ファーマー・インコーポレーテッド製 大同マルタ染工加工		
Sumitex Resin NF-113	special 使用	
12 バラレデン N-1	5%	(大原パラジウム化学㈱製、低ホル樹脂 ポリN-メチロール酸アミド)
Sumitex Accelerator MX	1.25%	
Sumitex Resin A-1 K	0.5%	
Silicone 250	2%	
パラジウム RH	1%	
Beckamine K-350	0.5%	
13 バラレデン N-2	5%	(大原パラジウム化学㈱製、低ホル樹脂 ポリメチロールアミド樹脂)
Sumitex Accelerator MX	1.25%	
Sumitex Resin A-1 K	0.5%	
Silicone 250	2%	
パラジウム RH	1%	
Beckamine K-350	0.5%	
14 アオバホルマレスA-7	5%	(青葉化学工業㈱製低ホルベース樹脂繊維素反応型)
アオバホルマレスカタリストBC	1.5%	
Silicone 250	2%	
Sumitex Resin A-1 K	0.5%	
パラジウム RH	1%	
Beckamine K-350	0.5%	

反応染料による綿捺染物の経時変化 及び洗たくでの色泣きに関する クレーム対策の検討

染色部 久保田静男

要 旨

最近、反応染料使用綿捺染物の経時変化による湿潤堅ろう度の低下及び洗たくでの色泣きに関するクレームが多い。そこで、これに対する捺染工場の対策について検討した。

1. はじめに

最近、反応染料使用綿捺染物特にニット、嵩高織物の経時変化による湿潤堅ろう度の低下が問題になっているすなわち、捺染工場からの出荷時の検査では良い堅ろう度を示すものが、家庭での洗たくで色泣きを起こす。これには製品が消費者にわたるまでの保存状態（空気中の酸性ガス接触濃度、温度、湿度）も問題となるが捺染工場での対策として次の点を検討した。

- 1) 染料（加水分解に強い染料の選択）
- 2) 色糊（組成と経時変化）
- 3) 水洗
- 4) フィックス剤（種類と濃度）
- 5) 樹脂加工（特に触媒）

ニット、嵩高織物、濃色捺染の場合に、水洗条件の検討は重要と思われるが、本年度の一般巡回技術指導で検討しており、ここでは省いた。

2. 実験

試験布綿ピッケに手捺染、乾燥後、12分間スチーミングし、水、更に熱湯（固形モノゲン2g/l）で十分に水洗した。フィックス剤処理は1ディップ、1ニップ、乾燥120℃×2分間で行った。

樹脂加工触媒処理は1ディップ、1ニップ、乾燥120℃×2分間、キュア150℃×2分間で行った。

水試験はJIS・L0846・A法に準じて行い。原布を添布白布として用いて、長時間試験後、添布白布の汚染等級により経時変化による湿潤堅ろう度の低下を判定した。

3. 結果と考察

3-1、染料の検討

表一に種々の反応染料による綿捺染布の長時間の水試験結果を示す。

表一 染料の検討 水試験結果（綿汚染等級）a)

No.	染 料	触 媒	時 間 (hrs)					
			4	12	15	18	27	30
1	Cibacron Brilliant Red BD	10% (PH8.5)	5	5	5	5-4	4	4-3
		3%	5	5	5	5	5-4	5-4
		ブランク（水通し）	5	4	4	4	4-3	4-3
		塩酸 1 ml/l (PH1.7)	5	5-4	4	4	4-3	4-3
2	Cibacron Red 3BP	10%	5	5-4	4	4	3	3
		3%	5	5-4	4	4	4-3	4-3
		—	5	5-4	5-4	4	3	3
		塩酸 1 ml/l	5	4	4-3	4-3	3	3
3	Cibacron Brilliant Scarlet RP	10%	4	4-3	4-3	3	3-2	2
		3%	5-4	4	4-3	3	3-2	2
		—	4	4-3	4-3	3	3-2	2
		塩酸 1 ml/l	5-4	4	4-3	3	3-2	2

4	Cibacron	10%	5	5	5	5	5-4	5-4
		3%	5	5	5	5	5-4	5-4
	Navy Blue 2 R D	—	5	5	5	5	5-4	5-4
		塩酸 1 ml / ℓ	5	5	5	5	5-4	5-4
5	Procion	10%	5	5	5	5	5-4	5-4
		3%	5	5	5	5	5-4	5-4
	Yellow H 3 R	—	5	5	5	5	5-4	5-4
		塩酸 1 ml / ℓ	5	5	5	5	5-4	5-4
6	Procion	10%	5	5	5-4	5-4	4	4
		3%	5	5	5-4	4	3	3
	Turquoise Blue H G F	—	5	5	5	5	5-4	4
		塩酸 1 ml / ℓ	5	5-4	5-4	5-4	4	4
7	Procion	10%	5-4	4	4-3	3	3	3
		3%	5-4	5-4	5-4	4	4-3	4-3
	Blue H 3 R	—	5	5-4	5-4	5-4	4	4-3
		塩酸 1 ml / ℓ	5	5-4	4	4	4	4-3
			4	12	20		30	
8	Levafix	10%	4	3			3	2
		3%	4	3			3	2
	Yellow E 3 G	—	4	3			3	2
		塩酸 1 ml / ℓ	4	4-3			3	3-2
9	Diamira	10%	5	5-4			4	4
		3%	5	5-4			5-4	5-4
	Black B	—	5	5-4			5-4	4
		塩酸 1 ml / ℓ	5	5-4			4	4-3
10	Cibacron	10%	5	4			4-3	3
		3%	5	4			3	3
	Orange G P	—	5	5-4			5-4	4
		塩酸 1 ml / ℓ	5	4			4	4-3
11	Cibacron	10%	5	5			5	5-4
		3%	5	5			5	5-4
	Brown 4 G R	—	5	5			5	5-4
		塩酸 1 ml / ℓ	5	5			5	5-4
12	Cibacron	10%	5	5-4			4	3
		3%	5	4			4-3	3

Black T R-D	—	5	5	5-4	4-3
	塩酸 1 ml/ℓ	5	5-4	4	4-3
13 Cibacron Navy Blue T 2 R-P	10%	5	5-4	4-3	3
	3%	5	5-4	5-4	4-3
	—	5	5-4	5-4	4
	塩酸 1 ml/ℓ	5	5-4	5-4	4
14 Cibacron Orange T 2 R-D	10%	5	4	4	4-3
	3%	5	5-4	5-4	4-3
	—	5	5-4	4	4-3
	塩酸 1 ml/ℓ	5	5-4	4	4-3
		4.5	12	19	21 30
15 Procion Olive Green H 7 G S	10%	5	5	5	5
	3%	5	5	5	5
	—	5	5	5	5
	塩酸 1 ml/ℓ	5	5	5	5
16 Procion Violet H-3 R	10%	5	5	5	5
	3%	5	5	5	5-4
	—	5	5	5	5
	塩酸 1 ml/ℓ	5	5	5	5
17 Procion Brown H 5 B R	10%	5-4	5-4	5-4	4
	3%	5-4	5-4	4	4-3
	—	5	5-4	4-3	4-3
	塩酸 1 ml/ℓ	5-4	5-4	4	4-3
18 Procion Blue H G R	10%	5	5	5	5-4
	3%	5	5	5	5-4
	—	5	5	5	5-4
	塩酸 1 ml/ℓ	5	5	5	5-4
19 Procion Turquoise Blue H A	10%	5	5-4	5-4	5-4
	3%	5	5-4	5-4	5-4
	—	5	5-4	5-4	5-4
	塩酸 1 ml/ℓ	5	5	5	5-4
20 Drimarene Navy R-2 R L	10%	5	5	5	5-4
	3%	5	5	5	5-4
	—	5	5	5-4	5-4
	塩酸 1 ml/ℓ	5	5	5	5-4

21	Procion	10%	5	5-4	4	4	4-3
		3%	5	5-4	4	4	4-3
	Yellow SP-8 G	—	5	5-4	5-4	4	4-3
		塩酸 1 ml/ℓ	5	5-4	4	4	3

a) 元糊	水	240ml
	BM-100 (還元防止剤)	20g
	尿素	60g
	重ソウ	40g
	ノイゲンDS-601(粉)	10g
	ソルビトールゼC-5(粉)	10g
	ターペン	450ml
	アルギン酸ソーダ(6%)	170g

色糊	染料	3%
	水	27%
	元糊	70%
	フィックス剤	
	センカフィックスPLコンク	5g/ℓ

触媒
スミテックスアクセレーターMX

表一より、経時変化による湿潤堅ろう度の低下を見ると、染料により著しく異なっている。悪い方から順にならべると№3、8>№2、12>№10、7>№2₁ 17、1、14>№6、13、9>№19>№4、5、20>№11、18>№15、16となる。しかし一番悪い№3 Cibacron Brilliant Scarlet RP(=Procion Scarlet HR)をCibacron Scarlet GPに変えると、酸加水分解堅ろう度(酢酸1%、水試験A法)は3級のものが3.5~4級へと半級から1級向上する。あるいはRedとOrangeの配合で色合せするとよい結果が得られる。樹脂加工触媒の影響はそれほどなかった。№6 Procion Turquoise Blue HGF、№19 Procion Turquoise Blue HAはソーピングが困難であるから

十分な洗浄が必要である。

3-2 元糊組織の検討

ソルビトールゼC-5はエーテル型でん粉糊剤なので糊剤と反応染料が結合し、湿潤堅ろう度の低下が考えられる。そこでソルビトールゼC-5を用いた元糊Aと用いない元糊Bを比較した。染料は表一で比較の結果の良かったCibacron Navy Blue 2RDと結果の悪かったCibacron Brilliant Scarlet RPを用いた。

経時変化による湿潤堅ろう度低下の結果を表一2に示す。

表一2より、元糊にソルビトールゼC-5を使わない方が湿潤堅ろう度はよかった。しかし、アルギン酸ソーダは粘性が低く、しかも高価なので、実用上併用せざるを得ない。

表一2 元糊組成の検討 水試験結果(綿汚染等級) a)

元 糊	フィックス剤	触 媒 スミテックス アクセレーターMX	染 料 Cibacron Navy Blue 2RD				染 料 Cibacron Brilliant Scarlet RP			
			時 間 (hrs)				時 間 (hrs)			
			3	6	9	12	3	6	9	12
A	ブ ラ ン ク	—	5	4	4-3	3	4	3	3	3-2
B	"	—	5	4	4	3	5-4	4	4	4-3
A	センカフィックス PLコンク 2g/ℓ	5%	5	5-4	4	4-3	4	4-3	4-3	3
B	"	"	5	5	5-4	4	5-4	4	4	4
A	"	2%	5	5-4	4	4-3	4	4	4-3	3
B	"	"	5	5	5-4	4	5-4	5-4	4	4
A	"	ブ ラ ン ク	5	5	4	4-3	5	3	3	3-2
B	"	"	5	5	5-4	4	5-4	4	4	4
A	センカフィックス PLコンク 0.5g/ℓ	5%	5-4	4	3	3-2	4	3	3-2	3-2
B	"	"	5-4	4	4-3	3	5-4	4	4	4-3
A	"	2%	5	5-4	3	3-2	4	4-3	4-3	3
B	"	"	5-4	4	4-3	3	5-4	4	4	4-3
A	"	ブ ラ ン ク	5-4	5-4	4-3	3-2	4	3	3	3-2
B	"	"	5	5-4	4	4-3	5-4	4	4	3

A	サンフィックス414	—	5	5-4	4	4-3	4	3	3	3-2
B	" 2g/ℓ	—	5	5-4	4	4-3	5-4	4	4	4-3
A	サンフィックス414	—	4	4-3	3	3-2	4	3	3-2	3-2
B	" 0.5g/ℓ	—	5-4	4	4-3	3-2	5	5-4	4	4-3

a)	水	240 ml	105 ml		
元糊 A	BM-100 (還元防止剤)	20 g	20 g	色糊	染料 3 % 水 27 % 元糊 70 %
	尿素	60 g	60 g		
	重ソウ	40 g	40 g		
	ノイゲンDS-601	10 g	10 g		
	ソルビトールゼC-5	10 g	—		
	ターペン	450 ml	450 ml		
	アルギン酸ソーダ(6 %)	170 g	330 g		
	元糊 B				

フィックス剤の検討において、センカフィックスP Lコンクとサンフィックス 414では、前者の方が湿潤堅ろう度は向上した。しかし、0.5g/ℓ程度の濃度では効果はない。第4級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物、すなわち、ポリアミン系フィックス剤であるスプラフィックスDFC（日本染化）は効果がよい¹⁾。しかしサンフィックス414約300円/Kgに対して約600円/Kgと値段も高い。また、フィックス剤を使用する場合は変色、耐光堅ろう度の低下に注意しな

ければならない。

3-3 色糊の経時変化の検討

反応染料は加水分解等により反応基が壊れ易いので色糊は何日も置かない方がよい。表-2の色糊を6日間放置した後捺染し、湿潤堅ろう度を調べた。その結果を表-3に示す。

表一3と表一2の結果を比較すると、やはり6日間の色糊放置により湿潤堅ろう度は低下を示した。

表一3 色糊の経時変化 水試験結果 (綿汚染等級) a)

元糊	フィックス剤 センカフィックス PLコンク	触媒 スミテックス アクセレレーター MX	染料 Cibacron Navy Blue2RD				染料Cibacron Brilliant Scarlet RP			
			時間 (hrs)				時間 (hrs)			
			3	6	9	12	3	6	9	12
A	ブランク	—	4	3	3-2	2	4	3	3	3-2
B	"	—	4	3	3	3-2	4	3	3	3
A	2g/l	5%	5	5-4	4	4	4	4-3	4-3	4-3
B	"	"	5	5-4	4	4-3	4	4-3	4-3	3
A	"	ブランク	5-4	5-4	4	4-3	4	4-3	4-3	3
B	"	"	5	5-4	4	4	4	4	4	4-3
A	0.5g/l	5%	4	3	3	3-2	4	4-3	4-3	3-2
B	"	"	4	3	3	3-2	4	4	4-3	4-3
A	"	ブランク	4	4	4-3	3	4	3	3	3-2
B	"	"	4	3	3	2	5-4	4	4	4-3

a) 表一2の色糊を6日間放置

3-4 フィックス剤、樹脂加工触媒の検討

表-4にフィックス剤、樹脂加工触媒の影響を示す
表-4より、センカフィックスPLコンクを30g/
ℓ使用すると、十分に湿潤堅ろう度は向上したが、反

面白場は悪くなった。また、樹脂加工触媒によりそれほど湿潤堅ろう度は影響を受けない。しかし、塩酸では、酸加水分解を受けやすいCibacron Brilliant Scarlet R P の湿潤堅ろう度は著しく低下した。

表一4 フィックス剤、樹脂加工触媒の検討 水試験結果（綿汚染等級）a)

フィックス剤 センカフィックス P Lコンク	触 媒 スミテックス アクセレレーター MX	染料 Cibacron Navy Blue 2 RD								染料Cibacron Brilliant Scarlet R P					
		時 間 (hrs)								時間 (hrs)					
		3	6	9	12	15	18	21	24	3	6	9	12	15	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32

30 g / ℓ	10%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5-4	5-4	5-4	5-4	
"	3%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5-4	5-4	5-4	5-4	
"	ブランク	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5-4	5-4	5-4	5-4	
"	塩酸 8 ml / ℓ (PH0.90)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5-4	3	3-2	2	2-1
5 g / ℓ	10%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5-4	4	4-3	3	
"	3%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5-4	4	4-3	4-3	3
"	ブランク	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5-4	4	4	4-3	3
ブランク	—	5	5	5-4	5-4	4	4	4	4-3	5	5-4	4	4-3	3	

a) 元糊、色糊表-1に同じ

4 おわりに

ここでは長時間の水試験によって、反応染料染色物の経時変化による湿潤堅ろう度の低下を調べたが、酸及びアルカリ加水分解堅ろう度によって調べてもよい。²⁾ また、染色布を*m*-ニトロベンゼンスルホン酸ソーダ20~40 g / ℓに浸漬乾燥後、130℃で2時間の蒸熱処理を行えば、この処理による加水分解の程度は室温で1~1.5年間放置した場合に匹敵する¹⁾ 染料としてはピリミジン系が加水分解に強い。ついでモノクロ

ルトリアジン系で、ジクロルトリアジン系は弱い。ビニルスルホン系は酸加水分解にはもっとも強いが、アルカリには弱い。²⁾ そこで経時変化防止対策としては、加水分解に強い染料を選び、色糊は速やかに使用し、十分な洗浄後にフィックス処理を行うことである。

参考文献

- 1) 染色加工仕上り年鑑 昭和52年版 P288 繊維社 (大阪)
- 2) 和歌山県工業試験場 技術情報 No. 41、P 4 (1977-9)

糊抜精練漂白废水の循環再利用についての研究

染色部 谷正 博 中岡元信 大萩成男

1 はじめに

我が国において各種産業に対する省資源、省エネルギー化がさげばれてから久しい。

染色工業においても、水使用の合理化、工場内での水の循環再利用の研究が各方面で行われている。

今回当部においても昭和52年度技術開発研究費補助事業として、染色加工の前工程である精練漂白をとりあげ、その废水の生物処理の可能性、及び循環再利用の可能性を検討した。

2 実験方法

実際に試験用ジグラーで常法に従って綿布の精練漂白を行ない、それから排出する水を前処理したのち、完全混合型の活性汚泥で処理し、残存する有機物を活性炭で吸着処理した。この処理水を用水として精練漂白の全工程に使用し、処理-循環再利用を4回繰り返

し行い、それによって加工された布について、その精練漂白効果の測定と、浸染及び捺染に及ぼす影響について検討した。

3 実験結果

前処理された精練漂白废水は、活性汚泥法によって90%以上のCOD除去率を示した。また活性汚泥で除去できなかった有機物は、活性炭吸着によりほとんど取り除くことができた。再利用水で加工された布の漂白効果の低下はほとんどみられなかったが、精練効果はやや低下する傾向があり、これは再利用水中に含まれている無機塩類の影響によるものと推測された。

また染色物の堅牢度及び色差には著しい相違はみられなかった。

なお、当研究の成果は、現在特許申請中であり、詳細は後日報告する。

染料料及びその中間体製造工場廃水の 活性汚泥処理の研究

アミノベンゼンスルホン酸類の活性汚泥処理(第1報)

化学部 津田郁太郎

要 旨

染料料及びその中間体製造工場の排水は活性汚泥処理が難しいものの1つとなっている。その理由として種々のことが考えられるが、含まれている有機化合物がその構造上生物分解が困難なものが多いこともあげられる。

本実験では、染料料及びその中間体として代表的なものであり、また広く使用されているアミノベンゼンスルホン酸の3種の異性体、オルソ体—オルタニル酸、メタ体—メタニル酸、パラ体—スルファニル酸のそれぞれについて、活性汚泥による分解を調べ、その結果、オルタニル酸、スルファニル酸は活性汚泥で分解処理することができるが、メタニル酸は分解処理されず、活性汚泥に対し安定であることが判明した。

1 まえがき

染料料及びその中間体製造工場の排水は、生物処理が難しいものの1つになっている。その理由として、多品種少量生産を回分式で行っているため排水の水質変動が激しい、重金属等生物妨害物質が含まれていることが多いなどの他に、含有有機化合物が化学合成品であり生物分解を受け難い構造を持つものが多いことが考えられる。事実筆者等の実験結果¹⁾にもその例があり、高いBOD除去率を示しながらCOD、TOCの除去率が低く、このような排水では原水中の有機物の一部が処理されるだけで、その他は分解されずにそのまま処理水中に残っていることが確認される。

しかし、これら有機化成品には比較的簡単に生物分解されるものも多く、その生物分解性については、まだ一定の法則が認められないようである。

本研究の目的は染料料及びその中間体について、置換基の種類、位置等により活性汚泥による分解がどのようになるかをすることである。今回の実験では染料料及びその中間体として最も基礎的なものの1つであり、また広く使用されているアミノベンゼンスルホン酸の3種の異性体、オルソ体—オルタニル酸、メタ体—メタニル酸、パラ体—スルファニル酸のおののについて、活性汚泥で分解処理されるかどうかについて調べた。これら物質の分解速度、呼吸速度等の各定数については、本実験で求めることができなかった。

このような実験の場合、活性汚泥の出所が変わるとその馴化の過程も変わると推定されるが、幸い当地には地場産業として染料料及びその中間体製造工場が数多く存在し、その排水のほとんどは下水処理場で家庭下水と混合処理されている。

この処理場の活性汚泥は有機化成品に対し十分馴化されていると考え本実験の種汚泥として使用した。

2 実験及び結果

2-1 試料

アミノベンゼンスルホン酸の3種の異性体、オルタニル酸、メタニル酸、スルファニル酸の工業用製品をそれぞれ水で再結晶1回し、表-1に示す組成で1000PPm原水を調製した。

表-1 1000PPm原水処法

アミノベンゼンスルホン酸	1000mg
NaOH	250mg
K ₂ HPO ₄	70mg
CaCl ₂	50mg
MgSO ₄ ·7H ₂ O	50mg
FeCl ₂ ·6H ₂ O	10mg
水で全量	1ℓ

2-2 実験方法

オルタニル酸及びスルファニル酸は連続式で、メタニル酸は回分式で実験をした。連続式の場合は、曝気槽1ℓ、沈降槽0.5ℓの処理槽を使用し、定量ポンプで曝気時間が14時間になるよう連続注入した。また曝気槽内のS.V(30分)が10~15%の範囲で管理し、それ以上の値を示した時は抜取りを行ったが、定期的な汚泥引抜きは行わなかった。

回分式の場合は、2ℓの立型ビーカーを使用し曝気液は1ℓとし、常法にしたがって1~3日の曝気を行った後、上澄液700mlを抜取り、同量のチャージを行った。いずれの方法の場合でも試料の活性汚泥馴化がほぼ完了したと思われるまで、合成下水と混合処理した。

合成下水の調製処法を表-2に示す。また1000PPm

試料原水を希釈する時は、この処法のうち、ぶどう糖ポリペプトン、肉エキスの有機栄養を除いた液を希釈液として使用した。

2-3 分析方法

分析用試料はすべてろ紙でろ過したものを用いた。

活性汚泥処理前後の測定は主として紫外吸収スペクトルで行い、馴化初期にはTOC測定も同時に行った。これら試料のスペクトル強度は、PH、特に酸性側で変化するので希釈水としてPH中性標準液を使用し、基準側にも同液を用い10mmセルで測定した。

各検量線はオルタニル酸 238 nm、スルファニル酸 250nmの吸光度から作製した。これらの検量線は 0 ~ 20PPmの範囲で直線となる。

2-4 実験結果

(1) オルタニル酸の活性汚泥処理

上述の通り下水処理場の活性汚泥を種汚泥とし、馴化の初期には合成下水と混合注入を行い、馴化が完了したと推定される時点から試料の希釈溶液を注入したその結果を図-1に示す。この結果からオルタニル酸の活性汚泥処理は、最初馴化の期間が必要であり、その後は順調に処理分解されていることがわかる。

(2) スルファニル酸の活性汚泥処理

スルファニル酸の活性汚泥処理実験は、オルタニル酸と並行して、同じ装置、同じ方法で行った。その結果を図-2に示す。この結果からスルファニル酸は、馴化開始直後から分解処理されており、この馴化は比較の簡単なことがわかる。しかし高い原水濃度では、処理後の結果が不安定となり、定常状態での運転には種々の検討が必要である。

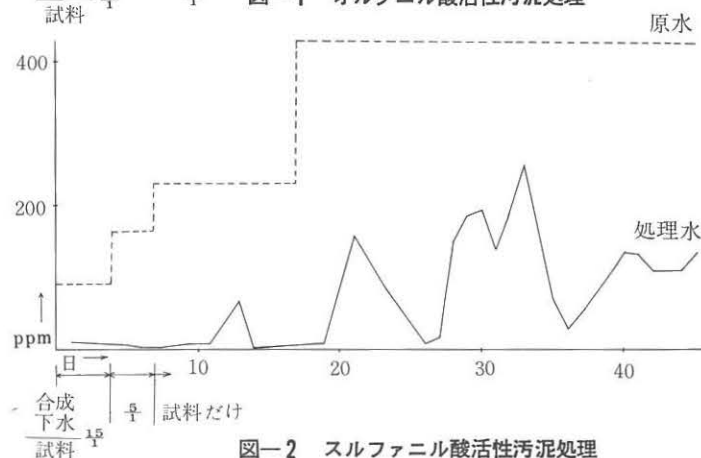
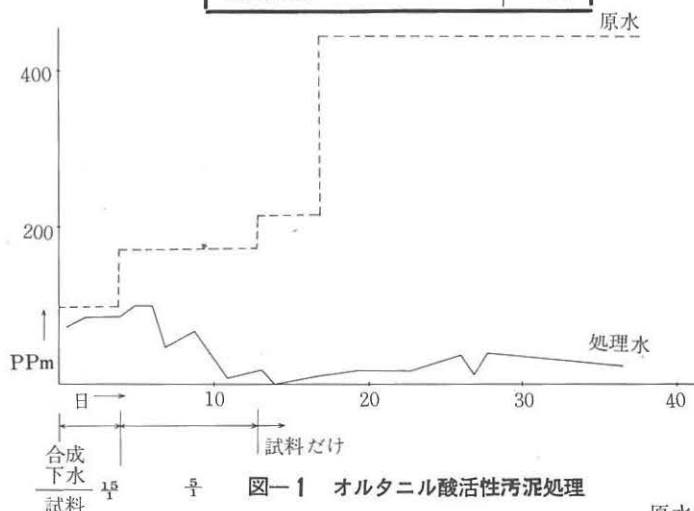
(3) メタニル酸の活性汚泥処理

メタニル酸の活性汚泥処理は2-2に示した通り回分式で行った。原水チャージの最初の10回は、1000PP

m試料液100ml、合成下水600mlの組成とし、その後は試料液200ml合成下水500mlとした。馴化は40日間続けその間、処理前後について、紫外吸収スペクトルとTOCの測定を行った。その結果処理前のTOC360PPmが、処理後155PPmと低下しているが、紫外吸収スペクトルはまったく変化がなく、メタニル酸は処理されなかったと考えられる。しかしTOCは減少してお

表-2 合成下水処法

ぶどう糖	500mg
ポリペプトン	300mg
肉エキス	200mg
K ₂ HPO ₄	1000mg
NaCl	50mg
CaCl ₂	50mg
MgSO ₄ ·7H ₂ O	50mg
FeCl ₂ ·6H ₂ O	10mg
水で全量	1ℓ



り、明らかに合成下水中の有機物は処理されたものと推定される。このことは馴化の全期間を通じ全部同じ結果であり、メタニル酸は活性汚泥に対して安定であり分解困難な性質を持つと考えられる。また混合処理された合成下水中の有機物は処理されることからメタニル酸は、活性汚泥に対し阻害性を持たないと推定される。

3 おわりに

アミノベンゼンスルホン酸の3種の異性体、オルタニル酸、メタニル酸、スルフェニル酸のそれぞれについて活性汚泥処理を試み、このうち、オルソ、及びパラ異性体は活性汚泥により処理分解されるが、メタ異性体は活性汚泥に対し安定であり分解されないことがわかった。

またメタニル酸の難分解性については、その構造上まったく生物分解が起らないのか、あるいは馴化がまだまだ不十分であったのかは速急に決めることは難しい。

今回の実験では、アミノベンゼンスルホン酸各異性体の活性汚泥処理に関する諸定数を測定することができなかったが、この結果をもとに、装置、運転条件の改良を行い現在実験を継続中である。

本実験に対し原料の提供その他、種々の御協力をいただいた和歌山県化学技術者協会加盟の各化学工場及び活性汚泥の提供をいただいた和歌山市塩屋下水処理場に対し感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 水処理技術 19〔2〕 131—142 (1978)

発光分光分析法の金属検出感度

化学部 前田龍一 新山茂利

要 旨

当工試の発光分光分析装置により、As、P、Hg、Cd、Pb、Crの水溶液についての検出感度を調べた。

発光分光分析装置は、島津QL-170型、黒鉛回転電極を使用し、アーク放電(170V—3.5A)

検出限度: As 5 ppm、P 5 ppm、Hg 2.5 ppm、Cd 0.05 ppm、Pb 2.5 ppm、Cr 2.5 ppmを得た。

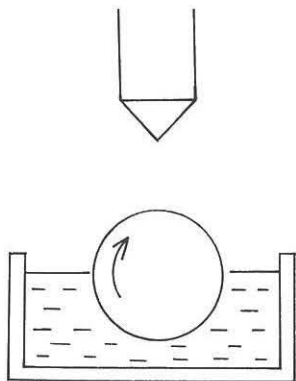
1 はじめに

本報は、当工試の発光分光分析装置、島津QL-170型の検出限界を調べると共に、最近、排水等の重金属の分析が多くなったので、この排水に発光分光分析法が適用できないものか、また適用できるとすれば、どの程度までか、と言うことについて調べた。

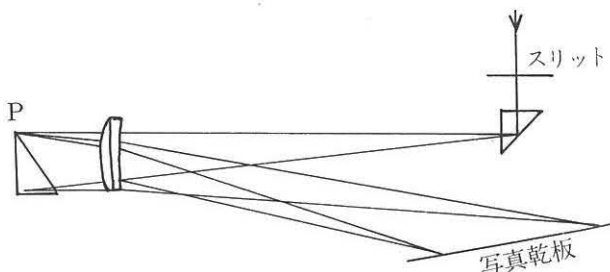
試料は、有害物質であるAs、P、Hg、Cd、Pb、Cr、を選び、水溶液での定性感度を調べた。

2 装置概略

島津大型水晶分光写真器 QL-170型



図一 黒鉛回転電極



図一 光 学 系

3 試薬

As 試薬特級 NaAs_2O_2 (亜ヒ酸ソーダ) より調製

P " KH_2PO_4 (リン酸1カリ) "

Hg " $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (硝酸第2水銀) "

Cd 原子吸光用標準液より調製

Pd " "

Cr " "

Ca 試薬特級 CaCl_2 より調製

Mg " MgCl_2 "

Na " NaCl "

4 分析結果

分析は、図一に示したように、黒鉛回転電極にサンプルを付着させ、電極間にアーク放電(170V—3.5A)を行い発光させる。励起光は、図二のスリットより入り、プリズムにより分光され、写真乾板を感光させる。放電は30秒づつ2回行った。放電時間を短くすると感度不足となり、また長くすると電極温度の上

昇により、電極等の不純物のスペクトルが強くなる。

写真乾板にはコダックの分光分析用ガラス乾板 No. 1 を使用した。

分析波長は2280 Å~5000 Å で、分析元素のスペクトル線を調べるため、鉄のスペクトルをサンプルとならべて撮影した。検出、不検出の判定は、肉眼で行い不検出(×)~検出(◎)の4段階とした。(×<△<○<◎)

転移確率が大きく、最も強いスペクトル線、すなわち共鳴線であっても、3500 Å~4200 Å 付近のシアンバンド内、またはバックグランドの中にある場合、このスペクトル線は使用できない。

この分析で使用した各元素の分析線はAs2288.120 Å、P2535.650 Å、Hg2536.519 Å、Cd2288.018 Å、Pb2614.178 Å、Cr2835.633 Å

A：各元素の検出限界

As50PPm、P20PPm、Hg100PPm、Cd1PPm、Pb20PPm、Cr50PPmから分析を始め、強く検出すれば随時希釈を行い、微弱検出の時の濃度を調べた。

その結果を表-1に示す。

表-1 各元素の検出限界 (PPm)

As 5	P 5	Hg 2.5
Cd 0.05	Pb 2.5	Cr 2.5

また、その時のスペクトルの強さを表-2のAに示した。

B：Na、Mg、Caが共存する場合

排水等については、アルカリ金属、アルカリ土類金属等多量に含まれる場合が多いので、それらについてNa、Mg、Caを選び、表-1の濃度にそれぞれNa、Mg、Caを100 PPm、500 PPmを添加し、その時の各元素のスペクトルの強さをみた。その結果を表-2のBに示す。

表-2 スペクトル強度

		A	B					
			Ca100PPm	Ca500PPm	Mg100PPm	Mg500PPm	Na100PPm	Na500PPm
As	2288.12 Å	△ △ △	△ △ △	◎ ○	○ △ △	◎ ◎	○ △ △	◎ ◎
	2349.84 Å	○ ○ △	○ ○ △	◎ ○	○ ○ △	◎ ◎	○ ○ △	◎ ○
P	2534.01 Å	× × ×	× △ ×	△ ○ ○	△ △ △	△ ○ ○	× × △	× × ×
	2535.65 Å	△ △ △	△ ○ △	○ ◎ ◎	○ ○ ○	◎ ◎ ◎	△ △ ○	△ △ △
	2553.28 Å	× × ×	× △ △	△ ○ ○	× △ △	○ ○ ○	× × △	× × ×
	2554.93 Å	× × ×	× △ △	△ ○ ○	× △ △	○ ○ ○	× × △	× × ×
Hg	2536.519 Å	△ △ △	◎ ◎ ○	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ○	◎ ◎ ◎
Cd	2288.018 Å	△ △ △	△ △ △	△ △ △	△ △ △	△ △ △	△ △ △	△ △ △
Pb	2614.178 Å	△ ○ ○	○ ○ ○	△ ◎ ○	○ ○ ○	○ ◎ ○	◎ ◎ ◎	○ ◎ ◎
	2833.069 Å	○ ○ ○	○ ○ ○	△ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ △	○ ○ ○	◎ ◎ ◎
Cr	2835.633 Å	△ △ △	△ △ △	△ △ △	○ ○ △	◎ ◎ ○	○ ○ △	◎ ◎ ○
	2843.252 Å	△ △ △	△ △ △	△ △ △	○ ○ △	◎ ◎ ○	○ ○ △	◎ ◎ ○
	4254.346 Å	△ △ \	△ △ △	△ △ △	△ ○ \	◎ ◎ ◎	△ ○ \	◎ ◎ △
	4274.803 Å	△ △ \	△ △ △	△ △ △	△ ○ \	◎ ◎ ◎	△ ○ \	◎ ◎ \

5 まとめ

- (1) Na、Mg、Caが比較的少量しか含まれない場合、検出限界は、ほぼ表-1の通りである。
- (2) As、Hgについては、Na、Mg、Caが多量に含まれることによって、検出限界が下る傾向にある。
すなわち、より微量まで検出できる。
- (3) Pについては、Mg、Caが多量に含まれることによって、検出限界が下る傾向にある。
- (4) Pbについては、Naが多量に含まれることによ

て、検出限界が下る傾向にある。

- (5) Crについては、Na、Mgが多量に含まれることにより、検出限界が下る傾向にある。
- (6) Cdについては、Na、Mg、Caの共存には、あまり左右されないようである。

以上より、各元素が検出されなければ、少くとも表-1の濃度以下であることがわかり、Cdについては排水基準に合い、他の元素も数倍~数十倍の濃縮により判定できるものと思われるが、Hgについては別途定量分析を行わなければならない。

染顔料及びその中間体製造 工場廃水の活性汚泥処理(要約)

化学部 津田郁太郎 前田龍一 新山茂利
ナンスイ工業 岡田芳之

1 まえがき

染顔料製造工場より排出される排水は、通常多量の有機化合物を含み、高いCOD、BODを示す場合が多い。これら有機化合物のほとんどは溶解性であるため、物理的、化学的方法では処理が困難であり活性汚泥法等生物処理が一番期待される。しかしながらこれら工場の排水は、次のような理由により生物処理が困難なものと想定されている。

- (1) 製品の大部分はバッチ式工程により多品種少量生産されており、また比較的短期間に製造品目が変わり、排水の水質変動が大きい。
- (2) 含有している有機物が化学合成品であるため生物で分解しがたい成分を含んでいることが多い。
- (3) 亜鉛その他の重金属類や、毒性物質を含んでいることがあり、生物の生育を妨げたり死滅させることがある。

以上のような不利な点があるにもかかわらず、生物処理が可能であれば、他の方法に比較してはるかに経済的に処理できるためその採用が望まれる。

和歌山市付近にはこの種の工場が地場産業として多数存在し、いずれも排水の処理を行う必要がある。

当試験場ではこれら実際に操業している工場11社を選び活性汚泥法による処理が可能かどうか、またその分解の経過について研究を行った。

なお本報告では、工場名、試料内容、化合物名等については発表をさしひかえることとした。

2 実験の概要

実験試料は各工場の排水口またはプラント出口から採取し、懸濁物を含有しているものについては自然沈降上澄を用い、有機濃度の高いものは水で適当に希釈した。

分析用試料はすべてろ紙でろ過した後、COD、BODはJIS法で、機器分析は、TOC(全有機炭素)、LC(高速液体クロマトグラフィー)、紫外分光

分析、蛍光分光分析を適当に使い分け、活性汚泥馴養の経過、処理前後の有機物の同定を行った。

処理実験は各工場排水それぞれについて、今回実験を行ったほとんどの工場排水と家庭下水との混合処理を行っている下水処理場の活性汚泥を種汚泥として2ℓのビーカーを用い、常法に従って回分式による活性汚泥馴養を行いその経過を測定した。

3 結果及び総括

実験の結果から、染顔料及びその中間体製造工場排水の活性汚泥処理について次の4種類に区分することができた。

- (1) 排水中の有機物のほとんどが処理され、BOD、COD、TOCの除去率が高く、また含有有機成分の分解消滅が確認される。(2社)

この種の排水は活性汚泥処理に最適である。

- (2) BOD除去率は高いが、COD、TOCの除去率は低く、生物処理では分解されない有機物が相当量処理水中に確認される。(4社)

この種の排水は活性汚泥処理に適しているが、なおCOD、TOCを低下させるためには、さらに高級処理が必要である。

- (3) 排水中の有機物はなんらかの影響を受け、その構造が変化していることを確認できるが、COD、TOC等有機物濃度はほとんど変化しない。(2社)

この種の排水は活性汚泥処理に適合しない。

- (4) 排水中の有機化合物にほとんど変化がなく処理効果が現れない。(3社)

この種の排水も活性汚泥処理に適合しない。

染顔料及びその中間体製造工場排水は生物処理の困難なものの一つであるが、この実験結果から処理可能なものも相当数あり、実際にあたっては一応試みる価値は十分あると考えられる。また処理困難な排水についても、なんらかの前処理を行うことにより生物処理可能となる実例もあり、今後の研究が望まれる。

原報：水処理技術 19〔2〕 31-42 (1978)

排水分析技術の共同研究と検討(要約)

化学部 津田郁太郎 中岡忠治 前田昭二

1 はじめに

PH、COD、BODについて共同分析及び基礎的な検討を行った。共同分析への参加者は県内化学工業事業所及び試験機関併せて24機関であった。

試料の調整及び結果の取りまとめは和工試が行い、52年10月13日同一時間に分析を行えるよう試料を配付し、また同一試料について基礎試験を行った。

2 共同分析試料

PH: PH6.88 (20℃) 標準液

COD及びBOD

試料A: グルコース、グルタミン酸各 150ppm水溶液 (BOD標準220±10ppm)

試料B: 精製スルファニル酸200ppmのNa塩水溶液

3 分析及び検定結果

3-1 PH

N=24 うち検定済PH計使用は12、 $\bar{X}=6.89$ 、 $\delta=0.05$ 、C.V=0.73%、R=7.0-6.8=0.2、信頼限界=0.02、この結果は優秀であり、PH計の管理は十分行われていることがわかった。

3-2 COD

N=24で酸化に要した1/40N KMnO_4 消費率範囲は、試料A: 27~56%、試料B: 17~60%、水浴の温度範囲は、83℃~100℃、使用水浴の種類は電気加熱12、ガス加熱10、蒸気加熱2であり、そのうち電気加熱の水浴温度は、低い傾向がみられた。

計算結果を表1に、度数分布を図-1に示す。検定した結果、試料A、B間の分散の差は、有意差がなく試料の種類による、バラツキに差のないことがわかる

40%を境とした KMnO_4 消費率による違いは、母平均、分散の差とも有意差がなく、ある範囲内における消費率の違いは、分析結果に影響を与えないことが判

明した。

3-3 BOD

試料Aの度数分布を図-2に示す。その計算結果はN=14、 $\bar{X}=215$ ppm、 $\delta=41.0$ 、C.V=19.0%、R=157ppm、信頼限界=±23.6ppm、母標準220ppmに対する検定では、母標準=母平均215ppmとなり、分析所間及び植種の違いにかかわらず、結果は標準

表-1 COD統計処理結果

統計値	試料 A	試料 B
N	24	23
$\bar{X}$ (ppm)	102	201
δ	13.0	14.1
C.V (%)	12.7	7.1
R (ppm)	145-78=67	230-167=63
信頼限界	102±5.5	201±6.1

(注)試料Bの3δを越えた値は除外した。

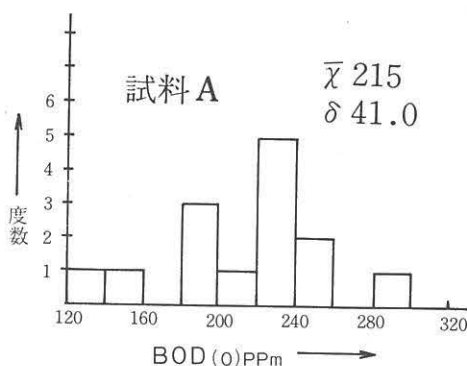


図-2 BOD度数分布

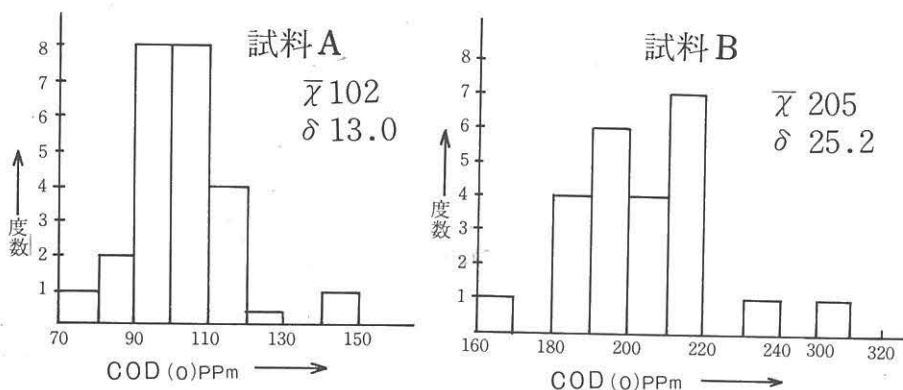


図-1 COD度数分布

値を示す。

試料Bの分析でも試料Aと同一植種液を使用したけどほとんど分析不能であり植種が不適当であったと考えられる。

4 基礎試験結果

4-1 COD

試料A、Bについて、それぞれKMnO₄消費率の違い3水準、加熱水浴温度の違い2水準による基礎実験を行った。その結果これらの違いは明らかに分析値に影響を与える要因であることが判明し、COD分析では十分管理する必要のあることがわかった。

4-2 BOD

共同分析で測定不能であった、試料Bについて通常の活性汚泥処理法により1ヶ月以上馴養を続け、その間槽内液を植種としてBODを測定した。馴養初期では一定したBOD値は得られなかったが、後期では200~223ppmの範囲で一定した結果が得られ、また試料Aの測定結果は220±10ppmで得られた。

このことから有機化成品のBOD測定では植種液を特別に馴養することが必要であり、また標準液の同時測定を行って異状の有無を検討することが望ましい。

原報：和歌山県工業試験場技術情報 No. 47(1978・3)

しょうゆ中の保存料定量試験

食品部 富岡 登 中内道世

要 旨

現在しょうゆに使用されている保存料で、安息香酸ナトリウム(BAN)、P-オキシ安息香酸isoブロピル(PHIP)、P-オキシ安息香酸isoブチル(PHIB)及びP-オキシ安息香酸nブチル酸(PHNB)等の各エステル類(PHE)の分離定量法をガスクロマトグラフィーで検討した結果(1)使用した充填剤(DEGS+H₃PO₄(5%+1%)ステンレスカラム2m)でBAN、PHE共に10分前後で、比較的シャープなクロマトグラムを得るには、キャリアーガス(N₂)流量30ml/分、H₂流量0.6Kg/cm²、空気流量1.3Kg/cm²、BANカラム温度145℃、PHEカラム温度170℃が最適であった。(2)検量線は、いずれも直線が得られ、回収率は、BANで90%以上、PHEで70%以上であった。(3)前処理である水蒸気蒸留においては、500mlの留液採取でBAN、PHE共に96%以上の回収であった。(4)BAN、PHE共、比較的安定な物質であったが、PHEの添加標準溶液は、約1ヶ月後にはほとんど分解していた。(5)得られたクロマトグラムで、最も接近して現れるPHIBとPHNBの分解能は約1.8で、又最も保持時間の長いPHNBで求めたカラムの理論段数は約1380段であった。

1 はじめに

ガスクロマトグラフィーにより、しょうゆ中の保存料BAN、PHIP、PHIB、PHNBの各エステル類(PHE)の分離定量法を、衛生試験法に準じて検討した。

2 試薬

BANの1gを水100mlに、又PHE各1gを各々4%NaOH100mlに溶かし、添加標準溶液とする。

アセトアニリド5gをアセトン50mlに溶かし、内部標準液とする。

3 装置

(1) ガスクロマトグラフ：日立製073型FID付

(2) クロマト管：内径2mm長さ300mm

(3) K-D濃縮器：テンマ製 3球

4 試験操作

4-1 試験溶液(G-C試料)の調製：図1に示す

4-2 ガスクロマトグラフィー

4-1で得られたG-C試料について各々2μl注

入し表-1の条件にてガスクロマトグラフィーを行う

表-1 ガスクロマトグラフィーの条件

カラム	ステンレス(3mmφ×2m)	
充填剤	DEGS+H ₃ PO ₄ (5%+1%)	
カラム温度	BAN	145℃
	PHE	170℃
試料注入口温度		220℃
キャリアーガス(N ₂)		30ml/min
H ₂ 流量		0.6Kg/cm ²
空気流量		1.3Kg/cm ²

5 検討事項

5-1 検量線及び回収率

添加標準溶液を加えて、BANの濃度(PPM)5、20、50、100、200、500、800、PHEの濃度(PPM)5、10、20、40、60、80、100、の試料を作り、4

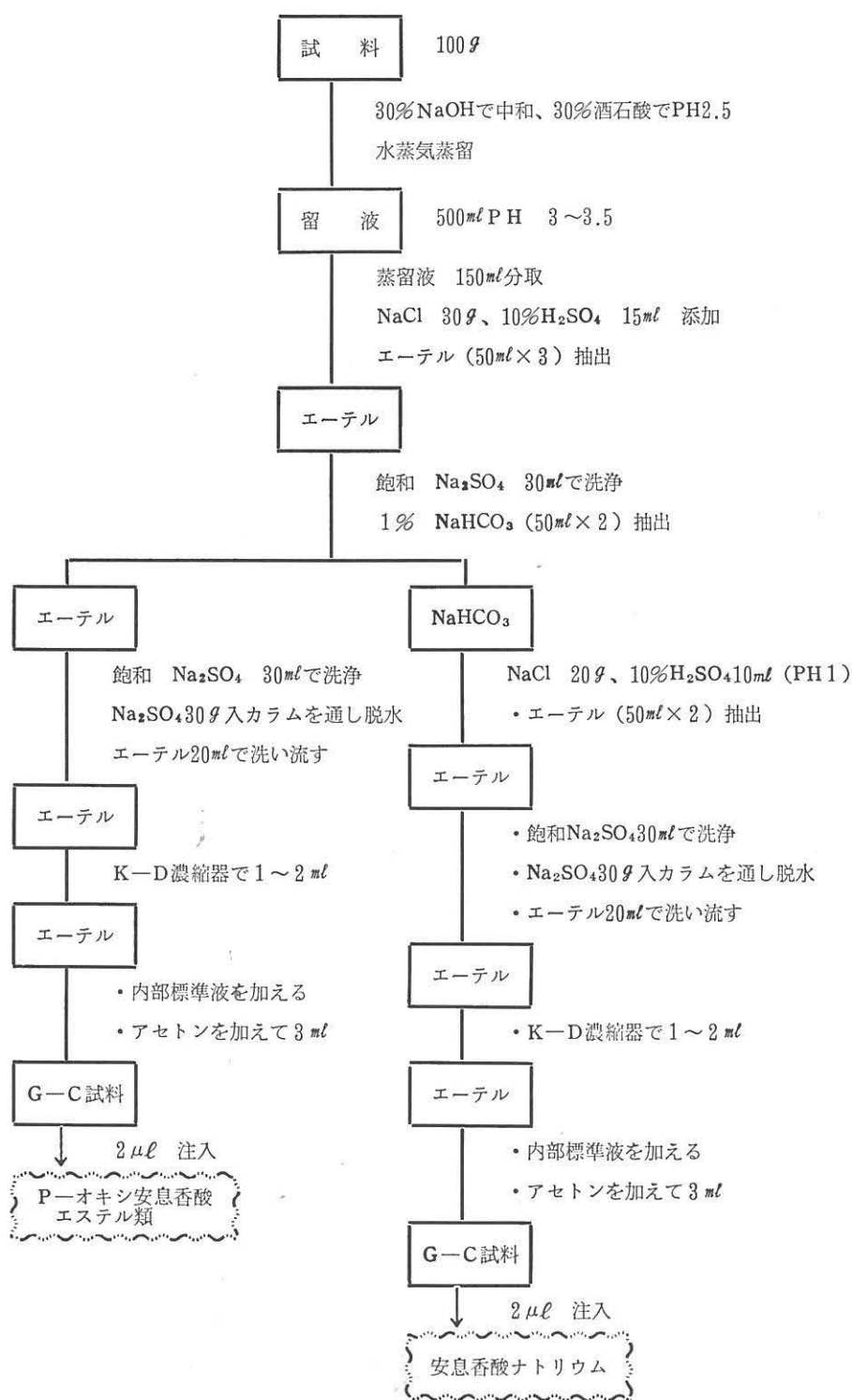
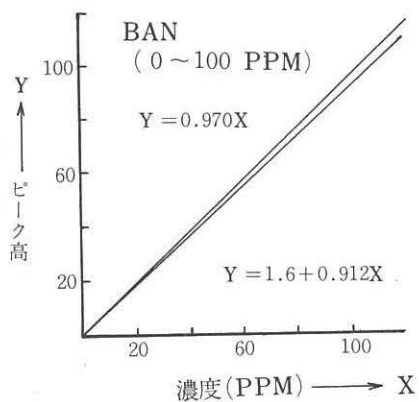
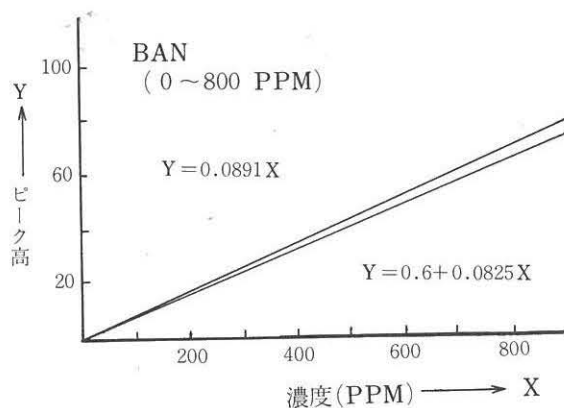


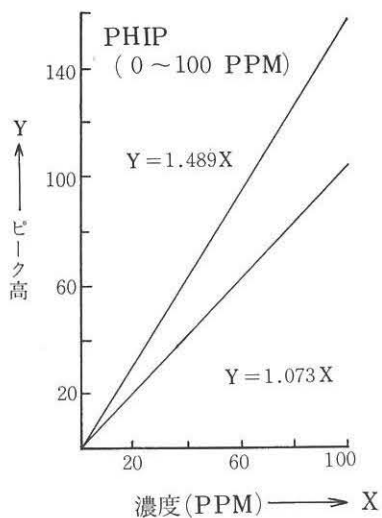
図-1 試験操作



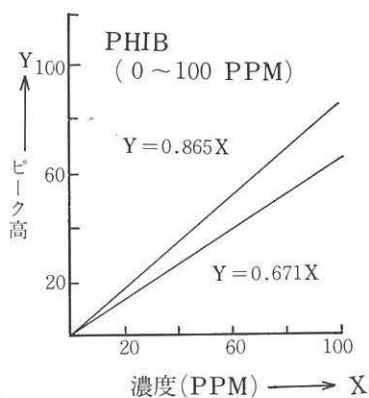
回収率 $0.912/0.970 \times 100$
= 94.0%



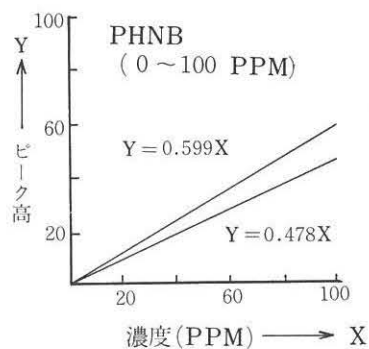
回収率 $0.0825/0.0891 \times 100$
= 92.6%



回収率 $1.073/1.489 \times 100$
= 72.1%



回収率 $0.671/0.865 \times 100$
= 77.6%



回収率 $0.478/0.599 \times 100$
= 79.8%

図-2 検量線及び回収率

—1、4—2に従って試験し、得られたクロマトグラムの値（ピークの高さ y ）に試料濃度（濃度 x ）についての関係を最小二乗法により求め図—2に示した。又回収率についても上記の濃度に相当するG—C試料を作り、同様の操作、計算をして x 、 y の関係を求めその結果を図—2に示した。又検量線の精度をみるため、分散値と標準偏差を求め、95%信頼限界での t 表の値とから簡易的に t 検定を行った。

5—2 各保存料の保持時間

表—1の条件における各保存料及びアセトアニリド（内部標準液）の保持時間を表—2に示す。

表—2 保存料の保持時間

カラム温度	145℃	170℃
BAN	1.5	—
アセトアニリド	5.7	2.2
PHIP	—	5.2
PHIB	—	8.4
PHNB	—	10.2

5—3 水蒸気蒸留及び液別保存料含有量

水蒸気蒸留において、蒸留開始より100mlずつ採取して、各々図—1に従って試験し、それぞれの値の割合を表—3に示した。ただし図—1における留液150ml採取を50mlに、NaCl 30gを10gに、10% H_2SO_4 、15mlを5mlに置き換えた。

表—3 水蒸気蒸留留液別保存量含有量

	BAN%	PHIP%	PHIB%	PHNB%
100	55.8	50.7	56.7	51.5
200	24.7	25.8	25.2	24.9
300	11.4	12.6	10.4	10.6
400	4.1	6.1	4.5	6.3
500	2.1	2.6	1.7	3.4
600	1.0	1.3	0.8	1.9
700	0.6	0.6	0.5	1.0
800	0.3	0.3	0.2	0.4

5—4 H_2 流量、空気流量の最適条件

機器の種類やキャリアーガスの流量などによって異なる H_2 流量と空気流量の最適条件（最高感度）を試験し、最高値を100%とした時の各々の割合を表—4に示した。

5—5 保存料安定度試験

試験は開始から終りまで出来るだけ速やかに行うの

表—4 H_2 流量、空気流量の最適条件

Kg/cm^2	Kg/cm^2	H_2 流量				
		1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
空気流量	0.4	54.1	60.2	56.2	49.0	47.8
	0.5	84.4	87.5	89.9	83.0	83.0
	0.6	99.5	99.7	100	92.3	92.1
	0.7	98.4	99.7	99.7	97.1	95.2
	0.8	89.9	93.1	89.6	89.9	87.2

が理想であるが、やむなく中断せざるを得ない場合、どの時点で中断すればよいかを検討するために、BAN濃度100PPM、PHE濃度各々40PPMの試料について①～③の状態での後図—1に従って試験した。

- ① 水蒸気蒸留々液で1ヶ月、室内、常温に放置。
- ② 試料のしょうゆをそのまま1ヶ月放置。
- ③ 添加標準溶液で1ヶ月放置。

又その各々について以下の④、⑤の値を求め、5—1で得られた検量線からの値と比較したものを表—5に示した。

- ④ G—C試料作製後ただちにクロマトグラフィーを行う
- ⑤ G—C試料作製後1ヶ月後にクロマトグラフィーを行う

表—5 保存料安定度試験

		BAN	PHIP	PHIB	PHNB
検量線	a	92.8	42.9	26.8	19.1
	b	100.0	100.0	100.0	100.0
①	④	a	99.0	43.2	26.4
		b	106.6	100.7	98.5
	⑤	a	98.9	42.5	26.5
		b	106.5	99.1	98.9
②	④	a	97.2	40.7	24.6
		b	104.7	94.9	91.8
	⑤	a	97.3	40.0	24.8
		b	104.8	93.2	92.5
③	④	a	91.4	0.8	0.6
		b	98.5	1.9	2.2
	⑤	a	91.0	0.6	0.6
		b	98.1	1.4	2.2

a: クロマトグラムピーク高

b: 検量線に対する割合(%)

5-6 ピークの分離程度及び理論段数

PHIBとPHNBのピークが比較的接近して現れるため、作図によりそれぞれの分解能及び最も保持時間の長いPHNBでカラムの理論段数を下記の通り求めた。

PHIBの保持時間: tR_1 (mm)

PHNBの保持時間: tR_2 (mm)

PHIBの幅: W_1 (mm) PHNBの幅: W_2 (mm)

$tR_1=42$, $tR_2=51$, $W_1=4.4$, $W_2=5.5$

チャートスピード 5 mm/min

相対分離度 $S = 2 (tR_2 - tR_1 / tR_1 + tR_2) \div 0.19$

相対先鋭度 $Q = tR_2 + tR_1 / W_1 + W_2 \div 9.4$

分解能 $P = 2 (tR_2 - tR_1 / W_1 + W_2) = S \cdot Q \div 1.8$

理論段数 $N = 16 (tR_2 / W_2)^2 \div 1380$

6 結果

6-1 使用した充填剤 ($DEGS + H_3PO_4$ (5% + 1%)) ステンレスカラム 2m でBAN、PHE共に10分程度で比較的シャープなクロマトグラムを得るには、キャリアーガス (N_2) 30ml/分、 H_2 流量 0.6Kg/cm²、空気流量 1.3Kg/cm²、BANカラム温度 145°C PHEカラム温度 170°C が最適であった。

6-2 検量線は直線が得られ、BAN低濃度で $y = 1.6 + 0.912x$ 、BAN高濃度で $y = 0.6 + 0.0825x$ 、PHIPで $y = 1.073x$ 、PHIBで $y = 0.671x$ 、PHNBで $y = 0.478x$ の関係が得られた。又回収率は、B

AN低濃度で94.0%、BAN高濃度で92.6%、PHIPで72.1%、PHIBで77.6%、PHNBで79.8%であり、大体良好な値が得られた。又 t 検定の結果、新たに試験して得られる値は、BAN低濃度で検量線の値 ± 1.78 、BAN高濃度で ± 0.61 、PHIPで ± 1.98 、PHIBで ± 1.22 、PHNBで ± 0.44 の範囲内に、95%の確率で入ることが期待される。

6-3 水蒸気蒸留においては、最初の 100ml で各保存料の約半分が留出され、500ml でそのほとんど (96~98%) が留出された。

6-4 保存料の安定度は、BANの場合、いずれの状態でも比較的安定であったが、PHEでは、しょうゆ添加の状態では若干減少し、添加標準溶液の状態ではほとんど分解する。これは放置する溶液のPHに関係し、アルカリ性で分解が促進されるように思われる。又、G-C試料として放置した場合、いずれも変化はみられなかった。

6-5 PHEのクロマトグラムで、PHIBとPHNBが比較的接近して現れるため、その分解程度を作図により計算した結果、相対分離度 0.19、相対先鋭度 9.4、分解能 1.8 であった。一般的には、分解能 2.5 以上で分離が完全であるといわれているから、若干近寄りぎみといえる。又、最も保持時間の長いPHNBで求めた理論段数は約1380段であり、カラムの劣化はみられなかった。

ろ過助剤の鉄溶出試験について

食品部 今井 武 南 広巳 服部典子

要 旨

清酒の着色現象の一要因としてろ過助剤の鉄溶出量があげられるので、現在使用している珪藻土、パーライト、セルロース繊維等の鉄含有量と水溶性の鉄分、並びに酸度 2.0 に調整した。清酒、モデル清酒、乳酸、塩酸等の溶出用液を用い溶出された鉄濃度 (試料 1.0g/100ml FePPM) を α 、 α' ジピリジル法で定量し、ろ過助剤を比較検討した。

(1) ろ過助剤中の鉄含有量は、セルロース繊維が最も少なく、珪藻土 (白)、パーライト、珪藻土 (赤) の順に多くなる。

(2) ろ過助剤の鉄溶出については水溶性の鉄分即ち蒸留水で溶出した場合の鉄濃度は、珪藻土 (赤) とパーライトの各一部を除いて他のものはほとんど 0.01 PPM 以下で少なかった。又酸度 2.0 の調製溶出用液 (清酒、モデル清酒、乳酸、塩酸等) で各々溶出試験をした結果、珪藻土 (赤) の一部を除いて珪藻土 (赤)、珪藻土 (白) は鉄含有量に余り関係なく、0.07~0.15 PPM で大差がない。セルロース繊維は 0.01~0.03 PPM で最も少ない。パーライトは 2.0~5.0 PPM で非常に多いろ過助剤として不適当である。

1 はじめに

清酒のろ過助剤として従来使用していた石綿は特定化学物質に指定され、労働安全衛生法で「……を製造

するもの」が、「……を取扱うもの」と改正されたので、業者は食品衛生面より考慮して自粛することが望ましいとされ、石綿に代るろ過助剤として、珪藻土、

パーライト、セルロース繊維等がろ過機の改良と共に見直されてきた。

清酒の着色現象の一要因として、ろ過助剤の鉄溶出量があげられるので、現在使用している硅藻土、パーライト、セルロース繊維等の鉄含有量と水溶性の鉄分並びに酸度 2.0 に調製した清酒、モデル清酒、乳酸等の溶出用液で溶出された鉄濃度（試料 1.0 g / 100 ml FePPM）を α 、 α' -ジピリジル法で定量した。

2 試料

硅藻土（赤）5 点、硅藻土（白）5 点、
パーライト 2 点、セルロース繊維 1 点、

3 ろ過助剤中の鉄含有量について

3-1 試験方法

試料から検体 1.0 g を 300 ml 三角フラスコにとり、HCl（1：3）50 ml を加え、ウォーターバス上で 2 時間加熱し冷却ろ過して 100 ml とする。これを α 、 α' -ジピリジルで発色して鉄分の定量をした。（表-1）

表-1 ろ過助剤の鉄含有量

ろ過助剤				ろ過助剤			
		NO	Fe%			NO	Fe%
硅藻土 (赤)	市販品	1	0.160	硅藻土 (白)	市販品	6	0.040
	"	2	0.200		"	7	0.035
	"	3	0.200		"	8	0.040
	"	4	0.180		"	9	0.055
	"	5	0.170		"	10	0.040
その他	パーライト	11	0.180	その他	セルローズ 繊維	13	0.001
	"	12	0.150				

4 ろ過助剤の鉄溶出について

4-1 溶出用液の調整

品 目	条 件
蒸留水	
清 酒	酸度 2.0 アルコール 20%
モデル清酒	酸度 2.0 醸造用活性炭規格試験法に準ずる。
乳 酸	酸度 2.0
塩 酸	酸度 2.0

4-2 試験方法

試料から検体 1.0 g を 300 ml 三角フラスコにとり、調整された溶出用液 100 ml を加え、密栓して室温で 20 時間放置後ろ過し、 α 、 α' -ジピリジルで発色して鉄分の定量をした。（表-2）

5 考察

5-1 ろ過助剤中の鉄含有量

硅藻土（赤）0.16~0.22%、硅藻土（白）0.035~

表-2 ろ過助剤の可溶性鉄（試料 1 g / 100 ml FePPM）

ろ過助剤	NO	溶 出 用 液				
		A 蒸留水	B 清酒	C モデル 清酒	D 乳酸	E 塩酸
硅藻土 （赤）	市販品	1	0.01>	0.14	0.13	0.14
	"	2	0.06	0.12	0.10	0.10
	"	3	0.01	0.12	0.07	0.12
	"	4	0.01	0.25	0.30	0.25
	"	5	0.06	0.28	0.30	0.35
硅藻土 （白）	"	6	0.01>	0.12	0.10	0.14
	"	7	0.01	0.10	0.09	0.12
	"	8	0.01>	0.10	0.07	0.12
	"	9	0.01>	0.13	0.15	0.15
	"	10	0.01>	0.13	0.13	0.15
その他	パーライト	11	0.01>	4.50	5.00	2.20
	"	12	0.02	5.00	4.00	2.40
	セルロース 繊維	13	0.01>	0.03	0.03	0.02

0.055% で硅藻土（白）の方が少ない。パーライトは 0.15~0.18% で硅藻土（赤）と同程度、セルロース繊維は 0.001% で最も少ない。

5-2 ろ過助剤の水溶性鉄

留蒸水で溶出した場合、水溶性鉄濃度（試料 1.0 g / 100 ml FePPM）は硅藻土（赤） $\#$ 2、 $\#$ 5 の 0.06 PPM とパーライトの $\#$ 12 の 0.02 PPM を除いて、ほとんど 0.01 PPM 以下であり、ろ過助剤中の鉄含有量と余り関係がない。

5-3 酸度 2.0 調整溶出用液（清酒、モデル清酒、

乳酸、塩酸等）で溶出した場合の溶出鉄濃度（試料 1.0 g / 100 ml FePPM）は硅藻土（赤）の $\#$ 4、 $\#$ 5 を除いて硅藻土（赤）（白）0.07~0.15 PPM でほとんど大差がない。硅藻土（白）の方が硅藻土（赤）より鉄含有量が少ないにもかかわらず、鉄溶出量には大差がない。セルロース繊維は 0.02~0.03 PPM で非常に少ないが、パーライトは 2.00~5.00 PPM と溶出する鉄濃度が非常に高いのでろ過助剤としては不適當である。

6 むすび

清酒のろ過助剤の石綿に代るものとして使用される硅藻土（赤）、硅藻土（白）、パーライト、セルロース繊維について鉄含有量と溶出する鉄濃度（試料 1 g / 100 ml FePPM）を蒸留水と調製溶出用液（清酒、モデル清酒、乳酸、塩酸）で溶出せしめ、 α 、 α' -ジピリジルで発色し鉄分を定量して、各々のろ過助剤を比較したが、ろ過助剤中の鉄含有量は、セルロース繊維が最も少なく、硅藻土（白）、パーライトと硅藻土（赤）

の順に多くなる。

蒸溜水による水溶性の鉄濃度は珉藻土（赤）とパーライトの一部を除いてほとんど0.01PPM以下と低い。

酸度2.0に調製した溶出用液による溶出鉄濃度は、

セルローズ繊維が最も低い。珉藻土は珉藻土（赤）の一部を除いて、珉藻土（白）と同程度で許容されるがパーライトは非常に高く、清酒のろ過助剤として不適である。

地下水の変動について

食品部 今井 武 南 広己 服部典子

1 はじめに

酒造組合の地下水について、昨年度の年報に「ビル工事による地下水の変動について」と題して、今までの経緯についてのべたが、今年も引続き分析を行い、水質の変動に備えるために経時的に調査をした。

2 実験

2-1 分析方法

国税庁所定分析法（201）による。但し定性分析はNO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺と外観の観察、色、濁りについて行った。

2-2 分析値

表-1 酒造組合（旧井戸）

No	月 日	色	濁	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻ PPM	PO ₄ ³⁻ PPM	Fe ³⁺ PPM	有機物(消) KMnO ₄ PPM	硬 度	
											CaOmg /100ml	Ca ²⁺ PPM
1	52 4.7	無	透	多	痕	不	19.6 ₆	0.5	0.01未満	1.9 ₀	8.3 ₀	59.4 ₀
2	5.9	"	"	"	不	"	20.6 ₄	"	"	2.2 ₁	7.5 ₀	53.6 ₃
3	6.7	"	"	"	"	"	19.6 ₆	"	"	1.9 ₀	7.7 ₃	55.2 ₇
4	7.12	"	"	"	少	"	29.4 ₉	"	"	1.2 ₆	7.2 ₃	52.0 ₅
5	8.10	"	"	少	痕	"	26.5 ₄	"	"	0.9 ₅	7.3 ₉	52.8 ₄
6	9.8	"	"	多	"	"	21.6 ₃	"	"	1.1 ₁	6.7 ₂	48.0 ₅
7	10.4	"	"	"	"	"	30.4 ₇	0.4	"	0.7 ₉	6.9 ₄	49.6 ₂
8	11.1	"	"	"	不	"	18.6 ₈	0.5	"	1.1 ₁	6.1 ₆	44.0 ₄
9	12.2	"	"	"	痕	"	27.5 ₂	"	"	1.2 ₆	7.6 ₂	54.4 ₈
10	12.20	"	"	"	"	"	28.5 ₁	"	"	"	7.5 ₀	53.6 ₃
11	53 1.6	"	"	"	"	"	"	"	"	1.4 ₂	7.3 ₉	52.8 ₄
12	1.19	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.6 ₂	54.4 ₈
13	2.3	"	"	"	"	"	29.4 ₉	"	"	1.2 ₆	7.8 ₄	56.0 ₆
14	2.17	"	"	"	"	"	30.4 ₇	"	"	1.4 ₂	8.0 ₆	57.6 ₃
15	3.3	"	"	"	"	"	31.4 ₆	"	"	"	7.6 ₂	54.4 ₈
16	3.17	"	"	"	微	"	30.4 ₇	"	"	1.7 ₄	7.9 ₆	56.9 ₁

表-2 酒造組合（新井戸）

No.	月 日	色	濁	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻ PPM	PO ₄ ³⁻ PPM	Fe ³⁺ PPM	有機物(消) KMnO ₄ PPM	硬 度	
											CaOmg /100ml	Ca ²⁺ PPM
1	52. 4. 7	無	透	少	不	不	24.0 _s	0.3	0.01未満	1.7 ₄	6.2 ₅	44.6 ₉
2	5. 9	"	"	多	"	"	28.5 ₁	"	0.01	1.9 ₀	7.3 ₉	52.8 ₄
3	6. 7	"	"	"	"	"	30.4 ₇	"	0.01未満	1.7 ₄	9.5 ₅	68.2 ₃
4	7.12	"	"	"	"	"	29.4 ₉	0.2 ₅	"	0.9 ₅	9.2 ₁	65.8 ₅
5	8.10	"	"	少	"	"	30.4 ₇	0.3	"	"	7.3 ₉	52.8 ₄
6	9. 8	"	"	多	"	"	32.4 ₄	0.2 ₅	"	"	7.6 ₂	54.4 ₈
7	10. 4	"	"	"	"	"	34.4 ₁	0.3	"	"	6.9 ₄	49.6 ₂
8	12. 2	"	"	"	"	"	17.6 ₉	"	"	1.1 ₁	4.9 ₃	35.2 ₅
9	12.20	"	"	"	"	"	18.6 ₈	"	"	0.9 ₅	4.7 ₀	33.6 ₁
10	53. 1. 6	"	"	"	"	"	20.6 ₄	"	"	1.1 ₁	4.4 ₈	32.0 ₃
11	1.19	"	"	"	"	"	21.6 ₃	0.4	"	"	4.7 ₀	33.6 ₁
12	2. 9	"	"	少	"	"	22.6 ₁	0.3	"	0.9 ₅	5.3 ₈	38.4 ₇
13	2.17	"	"	多	微	"	25.5 ₆	0.4	0.01	1.4 ₂	5.8 ₂	41.6 ₁
14	3. 3	"	"	"	不	"	27.5 ₂	0.3	0.01未満	1.2 ₆	6.1 ₆	44.0 ₄
15	3.17	"	"	"	"	"	32.4 ₄	"	0.01	1.4 ₂	7.6 ₂	54.4 ₈

注、11月1日はポンプの故障で採水が出来なかった。

3 考察

3-1 定性分析

旧井戸：無色透明であり、NO₃⁻は8月を除いてほとんど多量であった。NO₂⁻は不検出か或は痕跡で3月中旬に微量検出した。NH₄⁺は不検出である。

新井戸：無色透明であり、NO₃⁻は4月、8月、2月初旬が少量で他は多量であった。NO₂⁻は2月中旬が微量で他は不検出であり、NH₄⁺は不検出である。

3-2 定量分析

旧井戸：Cl⁻は約20~30ppm、PO₄³⁻はほとんど0.5ppm、Fe³⁺は0.01ppm未満で安定し、有機物は約0.8~2.2ppmで良好、硬度（CaOmg/100ml）は酒造期前の

9~11月で6.1~6.9、酒造期間中は7.4~8.0程度で安定している。

新井戸：Cl⁻は約18~32ppm、PO₄³⁻は0.25~0.4ppmで旧井戸より少ない。Fe³⁺は0.01ppm未満で安定し、有機物も0.95~1.90ppmで旧井戸より少ない。硬度（CaOmg/100ml）は4.5~9.6であるが、酒造期間中は4.4~6.1で旧井戸より低い値を示した。

4 むすび

今年度の分析値から考えて新井戸の方が旧井戸に比べて、やや軟水であるが、旧井戸のNO₂⁻が痕跡程度検出される以外はおよそ安定しており良水である。

清 酒 分 析 調 査

食 品 部 今 井 武 南 広 己 服 部 典 子

1 はじめに

昭和52酒造年度の清酒研究会、清酒鑑評会において
 酎酒審査した結果を上中下に区分して、それぞれ10点
 づつをランダムに抽出し、一般分析を行い、清酒品質
 管理指導の参考資料とした

2 実験

2-1 試料

	出品規格、 アルコール分	出 品 点 数
清酒研究会	18.0~18.9	普通酒 71点 三増酒 47点
清酒鑑評会	16.0~16.9	141点

2-2 分析項目及び試験方法

- (1) 日本酒度、アルコール分、総酸、アミノ酸、直接還元糖、着色度は国税庁所定分析法による。
- (2) PHはPHメータによる。
- (3) 緩衝能を第一酸度と第二酸度で表示する。
 検体10mlをとり、N/10NaOHを加えて滴定し、PH 7までに要したml数を第一酸度とし、更に滴下しPH 10までに要したml数を第二酸度とする。
- (4) 濃淡度、甘辛度は国税庁所定分析書付表による。

3 分析値

清酒研究会：表一1、表一2

清酒鑑評会：表一3

表一1 清酒研究会（普通酒）

	日本酒度	アルコ ール分	直接 還元糖	酸 度	アミノ 酸度	P H	緩 衝 能		着色度	甘辛度	濃淡度
							第一酸度	第二酸度			
上	-2.7 ₅	18.3 ₈	3.2 ₅	1.4 ₃	2.0 ₆	4.4 ₀	1.3 ₄	2.0 ₁	0.0047	+0.2	-0.2
中	-3.6 ₀	18.2 ₇	3.6 ₂	1.4 ₄	2.1 ₇	4.4 ₂	1.3 ₅	2.2 ₀	0.0086	+0.3	-0.2
下	-2.6 ₀	18.5 ₆	3.1 ₆	1.5 ₈	2.3 ₄	4.4 ₇	1.4 ₈	2.4 ₂	0.0072	+ 0	+0.1

表一2 清酒研究会（三増酒）

	日本酒度	アルコ ール分	直接 還元糖	酸 度	アミノ 酸度	P H	緩 衝 能		着色度	甘辛度	濃淡度
							第一酸度	第二酸度			
上	-9.0 ₅	18.2 ₁	5.1 ₀	1.0 ₁	1.1 ₇	4.3 ₉	0.9 ₅	1.2 ₃	0.0030	+1.3	-0.7
中	-9.3 ₀	18.4 ₅	5.2 ₇	1.0 ₈	1.3 ₉	4.3 ₃	1.0 ₀	1.4 ₃	0.0035	+1.2	-0.6
下	-10.8 ₀	18.6 ₉	5.5 ₁	1.2 ₄	1.3 ₇	4.3 ₁	1.1 ₆	1.3 ₇	0.0048	+1.2	-0.2

表一3 清酒鑑評会

	日本酒度	アルコ ール分	直接 還元糖	酸 度	アミノ 酸度	P H	緩 衝 能		着色度	甘辛度	濃淡度
							第一酸度	第二酸度			
上	+0.2 ₅	16.6 ₄	3.0 ₅	1.1 ₂	1.4 ₄	4.3 ₇	1.0 ₆	1.4 ₀	0.0044	+1.3	-0.9
中	-0.2 ₅	16.7 ₀	3.0 ₁	1.3 ₀	1.8 ₂	4.3 ₇	1.2 ₁	1.8 ₂	0.0050	+0.1	-0.6
下	-1.3 ₀	16.3 ₀	2.9 ₂	1.3 ₈	1.9 ₇	4.3 ₈	1.3 ₁	1.9 ₀	0.0074	+0.1	-0.4

4 考察

清酒研究会（普通酒、三増酒）、清酒鑑評会の何れも上位級は、酸度、アミノ酸度、第二酸度、着色度が

低い。甘辛度はやや高く、濃淡度は低い傾向を示している。日本酒度はやや辛口である。アルコール分は出品規格が指示されているため規定内にある。

しょうゆの分析調査

食品部 富岡 登 中内道世

要 旨

しょうゆの市販品について主としてJAS規格検査法によって分析調査した結果、昨年度の調査成績と比較すると、

- (1)食塩はこいくち（上級）及びうすくちでは明らかに0.4%昨年より低くなっているが、こいくち（標準）では変動がなかった。
- (2)無塩可溶性固形分及び全窒素は、こいくち（上級）では、それぞれやや高くなっているが、こいくち（標準）では反対に僅かながら減少している。又うすくちでは無塩可溶性固形分は減少しているが、全窒素は僅かに増加している。
- (3)色度については、僅かに濃化しているが、特にこいくち（標準）にその傾向がみられる。
- (4)（特級）については、本年度初めてこいくちについて調査したが、いずれの成分もJAS規格に適合している。

1 はじめに

県内しょうゆ工場の技術指導の参考資料とするため昨年度に引続き市販品こいくち（特級）7点、こいくち（上級）21点、こいくち（標準）23点、うすくち10点について分析調査した。但しこいくち（特級）については本年度が初めてである。

2 実験及び結果

2-1 分析方法

(1)食塩を除く他の項目はJAS規格検査法に基き分析

し、無塩可溶性固形分は屈折計の測定、全窒素はキールダール法、色度はしょうゆ標準色による比色、アルコールは重クロム酸カリ酸化法による。

(2)食塩はクロム酸カリの変色を利用した硝酸銀滴定法による。

2-2 実験結果

分析結果の平均値を次の表に、昨年度調査と比較したものを示す。

表一 調査結果（平均値）

種 別	年度	調査 点数	食塩(%)	無塩可溶 性固形物 (%)	全窒素 (%)	色 度	アルコ ール	備 考
こいくち (特級 本醸造)	昭52	7	16.94	21.36	1.60	5.1	2.13	昭51年度 実施せず
こいくち (上級)	昭52	21	17.39	17.78	1.51	4.6	—	
	昭51	18	17.82	17.10	1.49	5.5	—	
こいくち (標準)	昭52	23	17.83	15.60	1.36	4.2	—	
	昭51	21	17.82	15.99	1.42	5.9	—	
うすくち	昭52	10	18.68	13.83	1.17	26.0	—	
	昭51	9	19.11	14.15	1.15	28.0	—	

3 考察

3-1 こいくち（特級）は本年度初めて調査したが各成分ともJAS規格成分以上の成分を有し、食塩は（上級）、（標準）に比較して低いが、アルコール2%無塩可溶性固形分の高いことを併せてカビに対しての保存性があると考えられる。

3-2 しょうゆの食塩分は人体の健康、保存技術の向上によって年々減少の傾向があると云はれているが

このことは今回の調査でも表れており、特に昨年度と比較して、こいくち（上級）、うすくちで明らかである。

3-3 無塩可溶性固形分及び全窒素は、種別によって高くなったものも低くなったものもあって、明らかな変化はない。

3-4 色度については、全般的にみて、色の濃化の傾向を示しているが、これは昨年度までの傾向とは反対になっている。その原因については不明である。

しょうゆ製品の保管状態とその品質変化

食 品 部 富岡登、中内道世

1 はじめに

しょうゆ製品を、7月から翌年の4月にかけて下記の状態で保管し、その品質変化を調べた結果を別表に示す。

ただし、調査時期は①初発時、②1ヶ月後、③10ヶ月後の3回とした。保管状態については、④温度30℃前後の室内（窓側で明るい状態）、⑤温度30℃前後の室内（遮光した状態）、⑥温度18℃前後の室内（遮光

した状態）の3種類とした。

2 試験方法及び結果

2-1 試験方法

窒素、無塩可溶性固形分、及び色はJAS規格検査方法に基づいて、又比重はボーマ比重計により、食塩は硝酸銀滴定法、糖分はベルTRAN氏法によって各々試験した。

2-2 結果試験結果を次表に示す。

表-1 しょうゆの分析結果

		比 重	食 塩	窒 素	糖 分	無塩可溶性固形分	色	味	香
		Be	%	%	%	%			
④	①	21.70	16.85	1.47	1.95	35.4	4		
	②	21.70	16.85	1.47	2.42	35.4	2		老 香
	③	21.70	16.90	1.51	2.42	35.4	2 以下	酸 味	老 香
⑤	①	21.70	16.85	1.47	1.95	35.4	4		
	②	21.65	16.85	1.49	2.49	35.4	2 以下		老 香
	③	21.70	16.95	1.52	2.52	35.4	2 以下	酸 味	老 香
⑥	①	21.70	16.85	1.47	1.95	35.4	4		
	②	21.65	16.85	1.47	2.42	35.4	2		
	③	21.65	16.90	1.50	2.55	35.4	2 以下		老 香

3 考察

3-1 比重、食塩及び無塩可溶性固形分についてはほとんど変化がみられなかった。

3-2 色はいずれも濃くなるが、温度の高い条件下での④が最も早く、反対に温度の低い⑥が最も遅かった。

3-3 味は次第は劣化し、特に④、⑤の状態では酸味が感じられるようになる。又、香りは次第に老香を

おびてくるが、その傾向は⑥が最も遅い。

3-4 保存料（安息香酸ナトリウム 600 PPM、E オキシ安息香酸iso-プロピル 20 PPM、iso-ブチル 15 PPM、n-ブチル 15 PPM）が添加されているためもあり、いずれもカビの発生及び腐敗臭は見られなかった。

米 杉 材 の め れ

木材工業部 平田重俊

要 旨

襖縁材である米杉材の臨界表面張力の近似的な測定方法として、固液の接触角を測定した。接触角の測定は、写真撮影後フィルムによって角度を読み取った。その結果、米杉材の臨界表面張力は、早材部46.5dyn/cm、晩材部46dyn/cmとなった。

米杉材の表面における液体滴下後の表面張力の経時的変化は、 $\cos\theta$ (θ : 接触角) 値の毎分当りの増加数値で表わした。この数値の勾配と表面張力の弱い液体、強い液体の相互関係は、固体の化学性質と液体の化学性質であると考えられる結果を得た。

1 はじめに

木材という天然材料を保護、美化若しくはその他の効果を望むために塗装するということは、木材加工技術の上で非常に重要である。

塗装という表面処理技術の研究では、木材などの処理される材料についての研究（自然物である木材の表面の性質及び物性など）とそれについての対応策を考えることも必要である。

本報告は、和歌山県で生産されている襖縁材の塗装技術指導の一部として、米杉材の臨界表面張力の測定と経時的変化をこれらに影響すると思われる因子

- (1) 臨界表面張力を割出すための表面張力の違った液体 8種
- (2) 木材板目面における滴下位置、早材部と晩材部

表-1 接触角測定に用いた液体

液 体	表面張力dyn/cm: 20℃
水	72.75
アニリン0.045 molal	70.5
" 0.080 "	67.0
" 0.111 "	62.7
" 0.138 "	60.6
" 0.190 "	56.7
" 0.290 "	51.0
" 0.356 "	48.3

- (3) めれ状態の経時的変化を観察するため、液体の滴下直後・滴下1分後・滴下2分後

3種——における接触角について調べた。

2 実験

2-1 供試材料

使用した材料は、実際に襖縁として製品化されている米杉材（含水率8%）である。液体の滴下面は、板

目面で早材部と晩材部とした。

2-2 滴下液

表-1に木材の臨界表面張力を求めるための接触角測定に用いた液体の物性を示す。アニリン使用の理由は水溶液の濃度を変えることによって容易に幅広く表面張力が得られるためである。滴下量は、マイクロシリンジで0.02ml一定量とした。

2-3 現象測定

図-1に写真撮影測定装置を示す。

接触角の経時的変化を観察するために、滴下直後・滴下1分後・滴下2分後の接触角を測定し、 $\cos\theta$ 値の減少速度 ($\cos\theta/\text{min}$) を求めた。

3 結果

3-1 米杉材の臨界表面張力

表-2 表面張力の減少速度

液 体	減少速度($\cos\theta/\text{min}$)	
	早 材 部	晩 材 部
水	0.049	0.042
アニリン0.045 molal	0.046	0.026
" 0.080 "	0.025	0.025
" 0.111 "	0.017	0.021
" 0.138 "	0.017	0.022
" 0.190 "	0.016	0.016
" 0.290 "	0.008	0.014
" 0.356 "	0.007	0.007

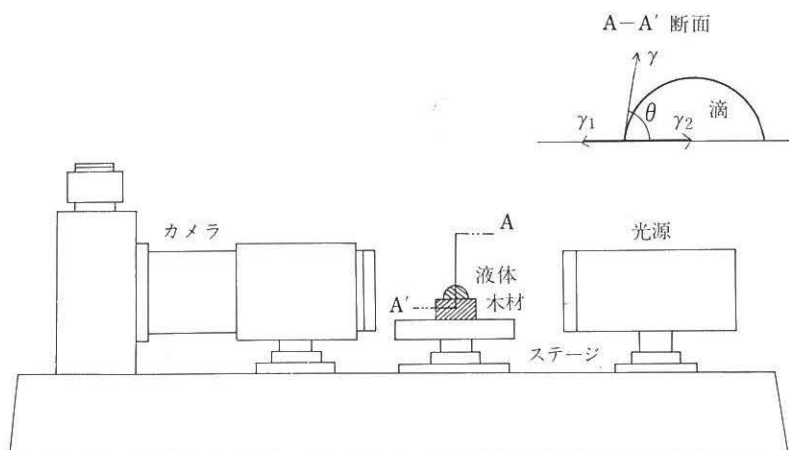
図-2に早材部における臨界表面張力値の決定と図-3に晩材部における臨界表面張力値の決定を示す。

3-2 表面張力の経時的変化

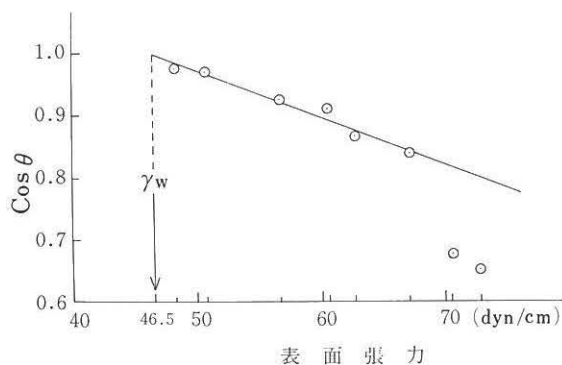
接触角の経時変化の減少速度は、表-2に示す。

4 考察

木材表面における液体の挙動を調べるために、表面張力46~46.5 (dyn/cm) を測定した。ポリマーハン



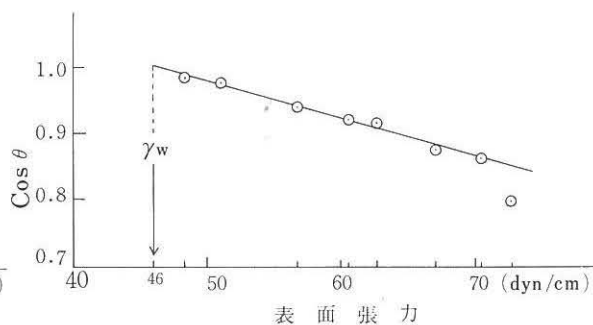
図一 1 接触角測定装置



図一 2 表面張力 (早材部)

ドブックによると、セルロースの表面張力は、 44 dyn/cm である。従って、近似的な値を得たといえる。

接触角の減少速度は、液・溶液によって差が生じている。水とアニリン水溶液の差について、基礎的な化学の知識で考えてみると、木材中のセルロースのグルコース残基 1 個あたり 3 個の遊離の水酸基をもってい



図一 3 表面張力 (晩材部)

ることに起因し、水とアニリンの木材中の OH 基との吸着能の違いから差が大きくあらわれたと考えられる。

木材のぬれ測定は、いろいろと尺度を考案して行われているが、木材の特性から接触角によるぬれ測定は難点が多い。

球状黒鉛鑄鉄におけるスズ、マンガン 添加による焼入硬度の影響 II

機械金属部 岩鶴昭、中村 嵩、永坂博文

要 旨

前回のスズ添加の焼入硬度に続いて、今回は、スズ、マンガンの併用添加による焼入硬さの影響について実験した結果、スズ少量の添加でマンガンのみを増加しても焼入硬度は上昇せず、スズ量0.05～0.10%、マンガン量、0.5～0.10 %の添加が最適であった。組織的にもマンガンの添加は良好でセメントタイトの粗大化を防止しレデブライト組織がマンガン量に比例して増大するので、焼入硬さも目的の硬度を得ることができた。

1 はじめに

スズ添加による焼入硬度については、和工試技術情報研究報告特集号（昭和50年度）及び年報にて報告しましたが、今回はマンガン添加による焼入硬度の影響について報告します。ねずみ鑄鉄ではマンガン添加の影響について図一2に示すごとく、引張強さと曲げ強さが、マンガン量0.6～1.2%で最高の強さを示し、これより増加しても減少しても弱くなる（全国中小企業団体中央会発行現場技術シリーズNo. 121）一般には引張強さと硬度は比例すると考えられるので硬度についても同様の関係があるものと推定されます。しかし球状黒鉛鑄鉄ではどのような関係を示すか特に焼入れ硬度にどのように影響するのかを究明するために今回の試験溶解を実施した。

2 試験方法

溶解には、サイリスタ式高周波誘導溶解装置を、定量分析には、けい光X線分析装置及び燃焼式炭素イオウ定量装置を使用した。これらの装置は、日本自転車振興会から競輪収益の一部である設備拡充補助金の交付を受けて購入したものである。

溶湯には目標にしたがって、スズ及びマンガンをト

リベにて添加した後Mg処理を行い、生型のVブロック型試験片に鑄込み試料を作成した。この試料を、機械試験及び定量分析を行った後、焼入れを実施した。

焼入硬度については、試料のバラツキを考慮して一試験片より3点の資料を採取し、焼入れ前と焼入れ後のおおのの硬さを測定してその平均値をとった。

焼入温度は $820 \pm 10^{\circ}\text{C}$ にて、1時間保持後、焼入れを行った。

3 試験結果

マンガン量は、0～1.0%を目的に添加した。試験結果は表一4に分析値、表一5に機械的性質を示した。

スズ量の少ない場合にはマンガンの添加量を増加しても一定の焼入れ硬さより得られなかったのでマンガンとスズを併用して添加した。

表一5に示すごとく引張強さでは、Sn 0.05%、Mn 0.55%が 69.8Kg/mm^2 で最強であり、焼入れ前の硬さでは、Sn0.11%、Mn 1.09%が最高の硬さであるのに対し焼入れ後の硬さでは、Sn0.11%、Mn0.89%が最高の硬さを示している。なお元湯の成分はC 3.81%、S 1.69%、Mn0.155%であった。

表一4 分 析 値

元素名 No	Sn%	C%	Si%	Mn%	P%	S%
3 — 1	0.05	3.60	2.43	0.36	0.105	0.025
3 — 3	0.05	3.53	2.47	0.55	0.102	0.034
3 — 5	0.05	3.55	2.40	1.02	0.107	0.027
4 — 1	0.11	3.55	2.38	0.36	0.107	0.021
4 — 3	0.11	3.58	2.37	0.54	0.095	0.025
4 — 5	0.11	3.59	2.57	0.72	0.100	0.017
4 — 7	0.11	3.45	2.17	0.89	0.105	0.021
4 — 9	0.11	3.49	2.35	1.09	0.075	0.012

表一五 機械的性質

試験 No	Mn%	引張強さ kg/mm ²	硬さHB	焼入硬さ HB
3 — 1	0.36	61.4	207	352
3 — 3	0.55	69.8	212	444
3 — 5	1.02	58.0	223	495
4 — 1	0.36	51.4	251	477
4 — 3	0.54	52.8	269	477
4 — 5	0.72	54.3	258	495
4 — 7	0.89	53.3	269	555
4 — 9	1.09	53.3	277	495

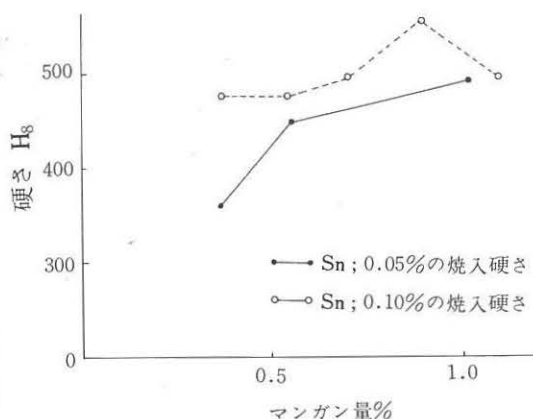
4 結果に対する考察

マンガンの添加量の増加のみでは、目的の硬さを得ることができなかった。スズとマンガンを用いて添加して試験を実施した結果、図一3に示すごとくスズ添加量を一定にしてマンガン添加量を増加することにより目的の硬さを得ることができた。

組織試験では（写真2参照）スズ添加量0.11%、マンガン添加量0.36%での焼入組織ではマルテンサイト状の組織であり少量のレデブライト組織しか認められないが、マンガン添加量を増加するとともにレデブライト組織が増加する。またマンガン添加によりセメントライト組織が粗大化せず割れの危険性も減少するものと思われる。

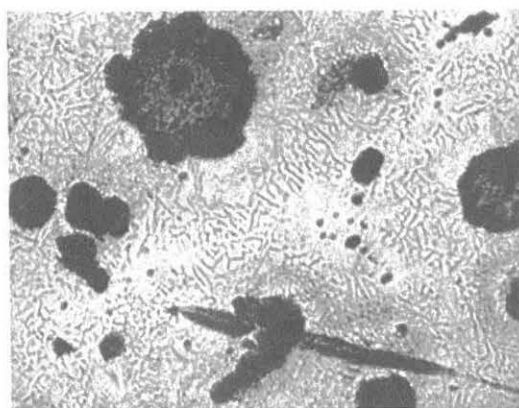
実用には、スズ0.05~0.10%でマンガン0.5~1.0%の添加が最適である。本試験では、試験片の都合で衝撃試験を実施できなかったため、明確な結論を得ることができなかった。今後は焼入硬さと衝撃値の関

係を究明するとともに、Ni、Cuの添加も含め今後の課題としたい。

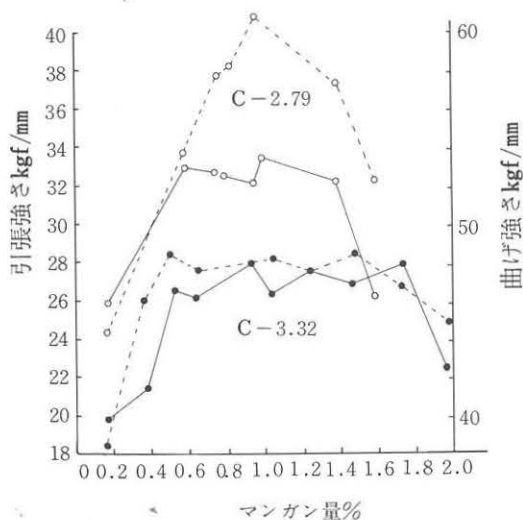


図一3 マンガン量と焼入硬さ

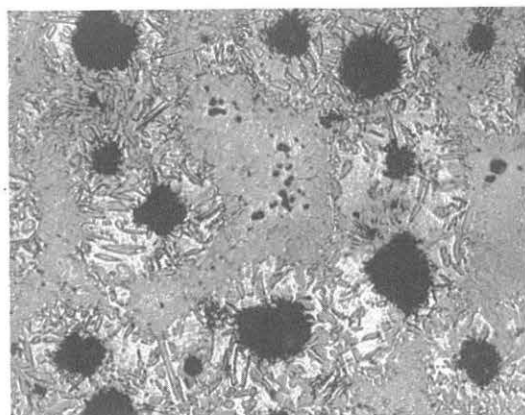
写真2 焼入組織



4-1 焼入組織



図一2 マンガン量と強さ



4-5 焼入組織

簡易自動化の調査研究

(NC機の補助機能の拡大利用)

機械金属部 林健太郎、鎌田健一

要 旨

未使用の補助機能を利用してテープ指令により附属機器を作動させるための調査をした所、強電制御箱内のリレーから信号がとりだせるので、一例として噴霧式給油機を組込みテープ指令による試し加工を行った。その結果一応目的の動きをしたので報告します。

1 はじめに

NC工作機の附属機器を自社内で簡易自動化する際にテープ指令で作動できれば非常に活用範囲が広くなり便利であると考えられる。そこで数値制御系から強電制御系にON、OFFの信号を送っている補助機能(M機能)を利用すれば、例えば、①何種類かのクーラントの切換、②品物の供給・着脱、③工具の交換、あるいは④切屑の排除、等の他の機器との連結制御がテ

ープ指令により作動させることが可能と思われるので一例として当該設備のNCタレットミラ(OKK TM-3 NCFANUC260A付)に現在ついているクーラント以外に空気圧による噴霧式給油機を組み込むための基礎的調査を行った。

2 調査

テープにより補助機能指令を読みこめば表-1の信号が強電制御箱内のリレーに働き横のラインが継がっ

表-1 補助機能指令によるリレー作動状態

入力信号 (M指令)	強電箱内リレー番号									出力信号 (出力リレー番号)
	rMF	r80	r40	r20	r10	r8	r4	r2	r1	
M00	ON									rM00
M01	ON								ON	—
M02	ON							ON		—
M03	ON							ON	ON	(rM03)
M04	ON						ON			(rM04)
M05	ON						ON		ON	rM05
M10	ON				ON					—
M99	ON	ON			ON	ON			ON	—

(ON以外はすべてOFF)

た位置のリレーが作動する。補助機能を指令した場合には補助機能動作の完了信号がでた時点で、また移動指令と同一ブロック内に指令した場合にはパルス分配の終了信号との両方の信号がでた場合に次のブロックの読み込みが開始するので、補助機能動作の完了信号をとりだし数値制御系に信号を送る必要がある。現在使用中のリレーの中で接点数に余裕あるものを調べてみると利用できるのは若い方から使うとしてM01、02、03、04、06等が使える。以上の調査をもとに、ここでは補助機能M03でON、M04でOFFとなるリレーを

作り、それを回路に組込めば機器を作動させることが可能である。

3 概要

このための電気回路略図を図-1、2、3に示す、図-1は補助機能M03により rM03のリレーが、M04により rM04のリレーが働くための回路で、図-2は切換スイッチを手動にすると SOL1に通電しOFFにすると切れ、テープにすると rM03により SOL1が入り rM04により切れるための回路で、図-3は補助機能指令が入った場合に動作が完了した信号を送る

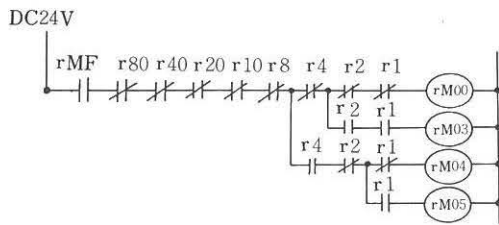


図-1 電気回路 (1)

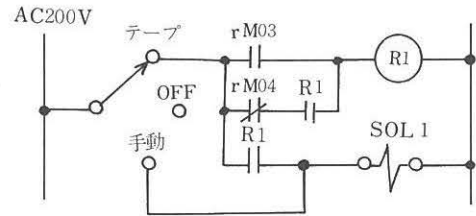


図-2 電気回路 (2)

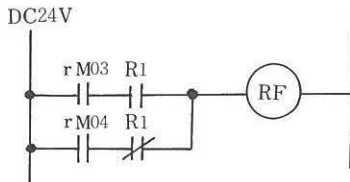


図-3 電気回路 (3)

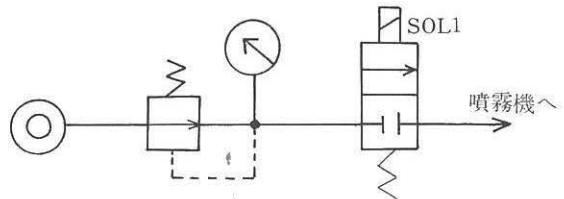


図-4 空気圧回路

ための回路である。空気圧回路を図-4に示す。

この結果を知るためにNCタレットミラで補助機能を使って加工したのが次の例である。

4 加工例

噴霧式給油機を作動させるにつき作用をチェックしたのが表-2である。通常超硬チップを使用した正面フライスの場合には切削油を用いると刃先の受ける温度差が大きくなりチップにき裂が入りやすく乾切削よりも工具寿命が短くなることが多いものであるが、今回は一例として直方体から図-5の品物を超硬正面フライスで加工するに当り表-2の条件で水溶性は、①冷却、②潤滑、不水溶性は、①潤滑、②冷却を主眼に噴霧液を使用して加工を行った。切削条件を表-3に、加工データを表-4に示す。

この結果噴霧した場合データ上は好結果がでているが水溶性のとき刃物8枚ともチップングが生じ深さは0.4mmであった。また機械の出力が小さくて送り量が少なかったり、加工物の取付が不安定であったりしてびびりが発生した時噴霧液使用量を多くしてびびりを防止することができた。また高温の切屑を吹き飛ばすこと等により品物の温度上昇防止などにも少しは役立ったものと思われる。

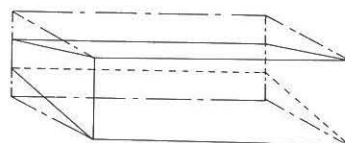
5 結果と考察

今回の加工例については切削試験を目的としたものではないので噴霧式給油機の効果は別として、NC機の未使用補助機能の拡大利用につき一応初期の目的を達したので、県内業者で現在稼働中のNC機につき、これを利用してテープ指令で前述の④～④等何かをしたい処に簡易自動化の一助として指導していきたい。

なお、今回使用したタレットミラは日本自転車振興会の補助を受けて購入したものである。

表-2 使用条件と冷却温度

	水溶性切削液	不水溶性切削液
空気使用圧力 (Kgf/cm ²)	5.0	←
" 使用量 (ℓ/min)	100	←
" 温度 (℃)	26	←
切削液使用量 (cc/h)	50	10
ノズル先3cmでの冷却温度	14	25



材質: S55C
かたさ: HB200
切削量: 550cm²(片面)
原寸: 50×105×630

図-5 加工物

表-3 切削条件

使用工具	100mm 正面フライス 8枚刃
チップ材種	P20
切削速度	72m/min(荒)106m/min(仕上)
1刃当りの送り	0.1mm (") 0.15mm (")
切込み	2.0mm、1.5mm (") 0.3mm (")

表-4 加 工 デ ー タ

枚目 切削 油剤の種類	荒切削直後の 被削材表面温度 ℃				正味切削動力（アンメータによる）A								逃げ面摩耗 （最終後）		びびり 振動の状態
					途中荒削り （巾80×切込2.0）				最終荒削り （巾100×切込1.5）						
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	チャン ファ	正面	
乾 切 削	79	92	②	／	3.1	3.9	／	／	3.0	4.9	／	／	0.2	0.4	2枚目途中より大
不水溶性	72	80	100	103	2.0	2.1	4.0	4.2	2.2	2.3	4.5	5.0	0.2	0.6	3、4枚目とも小
水 溶 性	60	66	70	79	1.7	2.0	2.4	2.9	1.8	2.2	2.7	3.0	チッピング大		なし

(注：乾切削は2枚目で中止した)

金属材料試験の正確かつ迅速 処理について(第1報)

機械金属部 中村 嵩、林健太郎、松原康雄

1 目的

金属材料の品質管理にともなう材料試験設備の自動化を図る一方、ミニコンピューター導入による試験検査システムにより正確かつ迅速処理を行う。

2 概要

機械金属工業における金属材料試験の必要かつ重要性は言うまでもない。

当場では、その処理件数は年々増加し依頼試験は昭和42年度に比べて今年度は約16倍の多きに至っている指導、研究、検定試験の処理本数を加算すれば約 1.6 万本/年に達している。これに対処するため、100 t 万能材料試験及びミニコンピューター処理装置が昭和

53年度に予算化されており、今年度はこの処理システムをいかにするか調査の内容を報じる。

まず、提供された試験材を規格に基づきおのおのの試験を実施し、これと同時に材料試験の試験成績書が発行されるもので、依頼試験を円滑かつ迅速に行うことが必要である。

また、引張試験の自動化は試験条件、操作等のバラツキ測定誤差等人的要因の排除による試験精度の向上に寄与し、材料試験、作業全般にわたる、システム管理と合わせ検査業務の信頼性を一層高めるものである。予想システムは図-1に示す。

つぎに設置予定装置は 100 t 万能材料試験機、ミニ

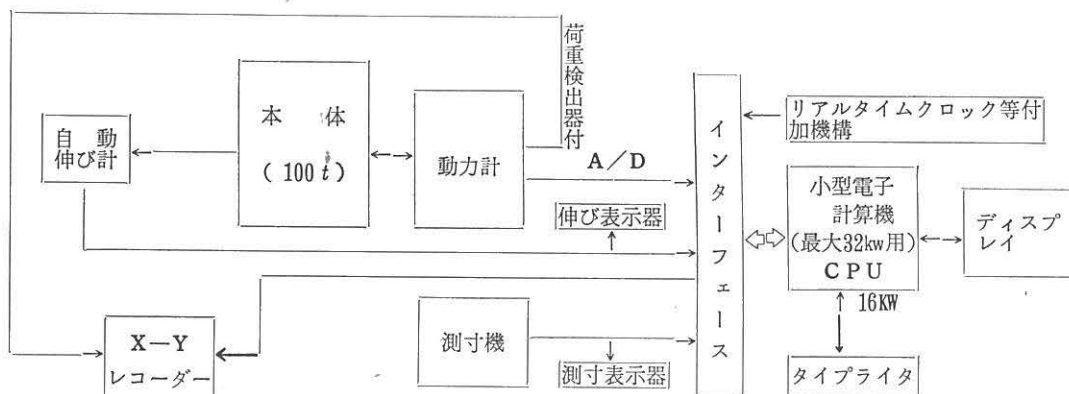


図-1 データ処理系統図

(100 t 万能試験機及びデータ処理装置)

コンピューター (16kw)、データタイプライター、キャラクターディスプレイ、テープ読取機、テープせん孔機、オプション拡張、経時時計、割込み拡張、自動再スタート、付加命令の各機構等。

なお、引張試験の現行の規格 (JIS) に見られる降伏現象の定義あるいは、突き合わせ法による破断伸び測定の規定など、問題点が数多く残されておる今日これらの特性値判定精度の一層進歩をもたらすために

も現行との二面的方法により調査研究を行うものである。

以上簡単に目標としているデータ処理装置付 100 t 万能試験機について紹介しました、今後上記装置設置後は金属材料試験の迅速かつ正確処理の方向で研究を続けたい。

なお、この装置の予算の半は日本自転車振興会の補助を受けるものである。

バフ粉(buffing dusts)のプラスチック用 充填材への利用に関する基礎的検討

皮革分場 宝山大喜、中城 真

要 旨

現在、全く利用価値のないバフ粉をユリア樹脂用充填材として利用する目的で、(1)バフ粉の樹脂液に対する混合割合の影響(2)バフ粉の中和に使用するアルカリ剤の種類の影響(3)バフ粉とセルロシンの混合割合並びに成形温度の影響について検討した。

これらの実験結果より、バフ粉の混分割合は樹脂液100部に対し20から30部が適当と思われる。またバフ粉の中和に使用するアルカリ剤の選択並びにバフ粉とセルロシンを混合することにより成形温度を上げ、成形品の物性を向上させることが可能であり、バフ粉のプラスチック用充填材としての利用は十分可能なものと考えられる。

1 はじめに

皮革工場より発生する廃棄物のなかにはニベ屑、シェーピング屑のようにある程度有効利用されているものもあるが、バフ粉については、その形状が微粉末であるため取扱上の不便さから有効利用どころかその処理に困っているのが現状である。

したがって、本試験においては、バフ粉のプラスチック成形用充填材としての利用の可能性について基礎的に検討した。

2 実験方法

バフ粉を充填材として利用するため、まずできるだけ成形温度が低く、また安価なユリア樹脂について検討し、成形品素地としての成形の可能性を検討した。

2-1 原材料

(1) ユリア樹脂液の調製方法

60℃の湯浴中に攪拌装置を備えた四つ口フラスコを固定し、37%ホルマリン 851.3g (ホルムアルデヒドとして10.5モル)とヘキサメチレンテトラミン19.3gを入れ、尿素420g (7.0モル)を徐々に添加し、さらに40分間反応を続けた。ついで、液温を45℃に下げ潜伏性硬化剤として塩化アンモニウム 6.0gを樹脂液のPHが7.0~7.5の値を保持するように5%水酸化ナトリウム溶液で調整しながら徐々に添加した。¹⁾なお液の最終PHは7.4とした。

(2) バフ粉の調整方法

バフ粉は和歌山県内の床ペロア製造工場より入手したものをを使用した。このバフ粉のJIS・K-6550による分析値は、水分：12.4%、脂肪分：9.9%、全灰分：5.9%、皮質分：70.7%、クロム含有量：4.9%、PH：4.0であった。

ユリア樹脂用充填材は中性あるいは弱アルカリの状態に樹脂液と混練される。そのためにバフ粉の中和に用いるアルカリ剤の種類として、炭酸ナトリウム、水

酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、ケイ酸ナトリウム及びケイ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを使用した。また、中和方法としては、バフ粉を前もって炭酸ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムで中和・風乾する方法と、風乾工程を省略する目的で混練前に播潰器中でアルカリ剤と共に1時間中和を行い、ついで樹脂液を添加し混練を行う方法について検討した。

(3) セルロシン

バフ粉の他にユリア樹脂用充填材として広く使用されているセルロシン(木粉)も使用した。

2-2 成形材料の調製

成形材料の調製はできるだけ一般的な方法に基づいて行ったが、機械設備などの都合によりつぎの方法で行った。

(1) 混練工程

石川式播潰器(池本理化学工業社製)を用い10分間行った。また、樹脂液 100部に対するバフ粉の混合割合は10、20、30並びに40部とし、さらに成形品の機械的性質を改良する目的でバフ粉の一部をセルロシンに置き換えて試験した。すなわち、樹脂液 100部に対し、セルロシンとバフ粉の混合割合を5：15、10：10及び15：5とした。

(2) 乾燥工程

ギヤー老化試験機(東洋精機社製)を使用した。乾燥温度は60℃とし、乾燥初期の30分間は密閉状態で、さらにつぎの30分間はダンパーを半開きに、以降は換気を行いながらさらに5時間乾燥を行った。乾燥物の最終水分含有量は約7%であった。

(3) 粉碎工程

2-2の(2)で得た乾燥物をウィレーミル(東洋精機社製)で粗粉碎し、ついでボールミルで7時間微粉碎を行った。なお、この工程では離型剤として乾燥物重量100部に対し、ステアリン酸亜鉛0.3部、ラウリン酸

亜鉛 0.1部を添加し、それ以外の可
塑剤などは添加しなかった。

(4) 成形工程

圧縮成形機（金藤金属工業所製）
を使用した。成形温度は 135℃並び
に 155℃とし、成形条件は図-1に
示した。

2-3 成形品中の遊離ホルマリン の定量方法

成形品中の遊離ホルマリンの定量
は、図-1で成形した曲げ試験片を
用い、これらの表面積を算出し、1
cm²当り 2 mlの温水（60℃）で30分間
抽出を行い、ついでこれらの抽出液
についてアセチルアセトン法により
遊離ホルマリンを定量した。²⁾

2-4 成形品の機械的性質

図-1で成形した曲げ試験片 7~12片について厚さ
長さ及び見掛比重を測定し、さらに J I S・K-7203
に基づいて曲げ強さ並びに弾性率を、また引張試験片
7~12片については J I S・K-7113に基づき引張
強さを測定した。なお、曲げ試験速度は 3 mm/min、
引張試験速度は 1 ± 0.5 mm/minとした。

2-5 成形性の評価

図-1で成形した印鑑入れふたあるいは引張試験片
及び曲げ試験片について経験者が表面のつや、平滑さ
成形時の流れ、充填性について A~E の 5 段階に評価
した。

2-6 成形品の塗装性について

各々の試験で成形した成形品（菓子鉢のふた、印鑑
入れのふた）について、ユリア樹脂成形品に広く使用
されているカシュー樹脂塗料で噴霧塗装を行って一般
成形品と比較した。

3 結果及び考察

3-1 バフ粉の混合割合が成形品の機械的性質に及 ぼす影響

炭酸ナトリウムを用いて中和・風乾したバフ粉を充
填材として使用した場合、成形温度（135℃）がちょ

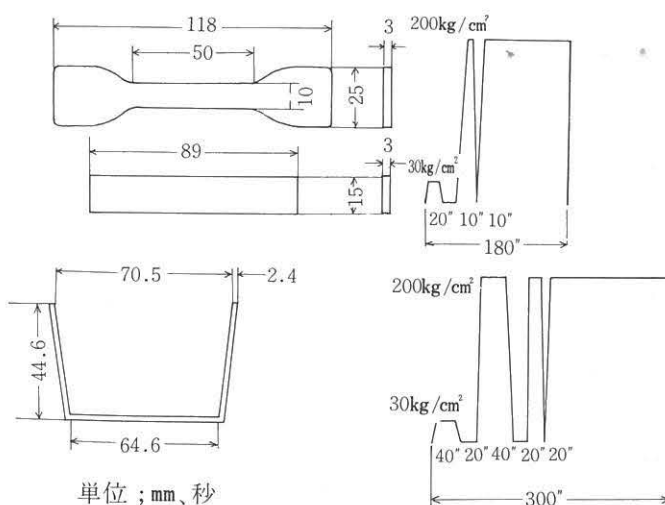


図-1 試験片並びに印鑑入れふたの大きさ及び成形方法

うど炭酸ナトリウムの分解温度に達しており、成形品
のガス膨れを起す原因となるためにバフ粉の中和に炭
酸ナトリウムを使用することは不適当と考えられる。

水酸化ナトリウムで中和・風乾したバフ粉を使用し
た場合の成形温度は、140℃以上では成形品が白っぽ
くなり、所々ガス膨れを生じた。また、130℃では成
形時の充填が不十分で流れも悪かった。したがって、
水酸化ナトリウムで中和・風乾したバフ粉を使用する
場合には成形温度を135℃と定めた。

樹脂液に対するバフ粉の混合割合が成形品の機械的
性質に及ぼす影響を検討する目的で樹脂液 100部に対
し水酸化ナトリウムで中和・風乾したバフ粉を10、20
30及び40部使用した場合の機械的性質を測定した。す
なわち、図-1に示した方法により成形した試験片に
ついて、厚さ、長さ、見掛比重、曲げ強さ、弾性率及
び引張強さを測定し、それらの結果の平均値並びに危
険率 5%での信頼区間及び標準偏差を表-1に示した
また測定値についてバフ粉の混合割合が成形品の機械
的性質に及ぼす影響について各水準の母平均の差の有
意差検定を分散分析により行った。

表-1 バフ粉の混合割合の差による機械的性質の変化

樹脂液に対 する充填材 の混合割合	厚さ (mm)	長さ (mm)	見掛比重 (g/cm ³)	引張強さ (kg/mm ²)	曲げ強さ (kg/mm ²)	弾性率 (kg/mm ²)
バフ粉 * 10	mean 3.45 ± 0.02	89.25 ± 0.05	1.414 ± 0.012	1.86 ± 0.33	6.05 ± 1.17	487.6 ± 14.8
	σ 0.069	0.079	0.012	0.50	0.404	16.30
20	mean 3.33 ± 0.02	88.90 ± 0.05	1.377 ± 0.012	2.19 ± 0.33	3.84 ± 1.17	443.6 ± 14.8
	σ 0.011	0.035	0.005	0.31	0.171	14.34

30	mean	3.36±0.02	89.08±0.05	1.352±0.012	2.10±0.33	4.46±1.17	369.3±14.8
	σ	0.018	0.075	0.008	0.53	0.159	17.55
40	mean	3.43±0.03	88.95±0.08	1.318±0.016	1.37±0.46	2.94±1.65	368.6±20.9
	σ	0.030	0.166	0.009	0.18	0.160	12.12
セルロシン * * 20	mean	3.32±0.02	89.59±0.05	1.378±0.012	2.97±0.33	8.80±1.17	674.7±14.8
	σ	0.017	0.080	0.037	0.80	1.169	40.41

* 成形温度135℃ mean 平均値及び危険率5%での信頼区間

* * " 155℃ σ 標準偏差

これらの結果からバフ粉の混合割合が10部並びに40部の場合、厚さ及び長さについて標準偏差が大きく、セルロシンを用い、155℃で成形した標準品と比べバラツキが大きかった。しかし、20部及び30部については大きな差はみられなかった。また見掛け比重は、樹脂液に対するバフ粉の混合割合が増加するほど低くなったが、バフ粉とセルロシンとでは、同量混合した場合にはほとんど差はみられなかった。

引張強さについては、図-2(A)に示すとおりセルロシンのみを使用し、155℃で成形した一般品と比べ強さは減少した。特に40部混合した場合に大きく減少したが、10、20及び30部混合した3者間では大きな差は認められず、分散分析の結果からも有意差はみられなかった。

曲げ強さについては、図-2(B)に示すとおりバフ粉を使用することにより強さは減少し、また全体にバフ粉の混合割合が多くなると減少する傾向がみられた。

また、弾性率についても曲げ強さとほとんど同じ傾向がみられ、バフ粉の混合割合が多くなれば硬さが減少する傾向が認められた。しかし、30部、40部ではほとんど差が認められず、分散分析結果からも有意差は認められなかった。

遊離ホルマリン量についての測定結果を図-3に示した。

すなわち、バフ粉を使用することにより、また混合割合を大きくすることにより抽出量は多くなる傾向がみられた。これは成形温度が低いためバフ粉の混合割合が大きいほど樹脂の硬化が不十分となり、抽出される遊離ホルマリン量が多くなるものと思われる。

3-2 バフ粉の中和に使用するアルカリ剤の種類並びに成形温度が成形品の機械的性質に及ぼす影響

バフ粉を水酸化ナトリウムで中和・風乾したものを充填材として使用する場合3-1に記載したように成形温度を135℃以上にすることが出来なかった。そのため物理強度が低く、また遊離ホルマリン量も多くなった。そこで中和に使用するアルカリ剤の種類を変え

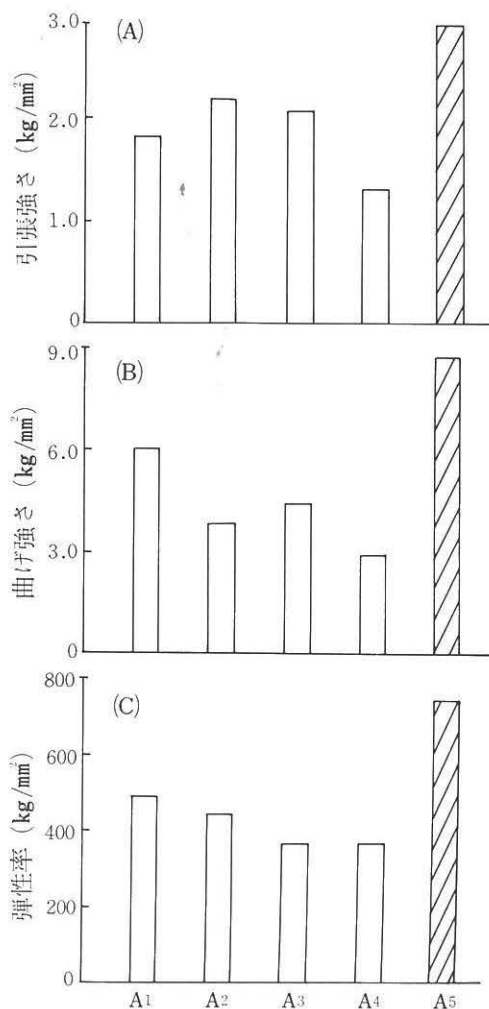
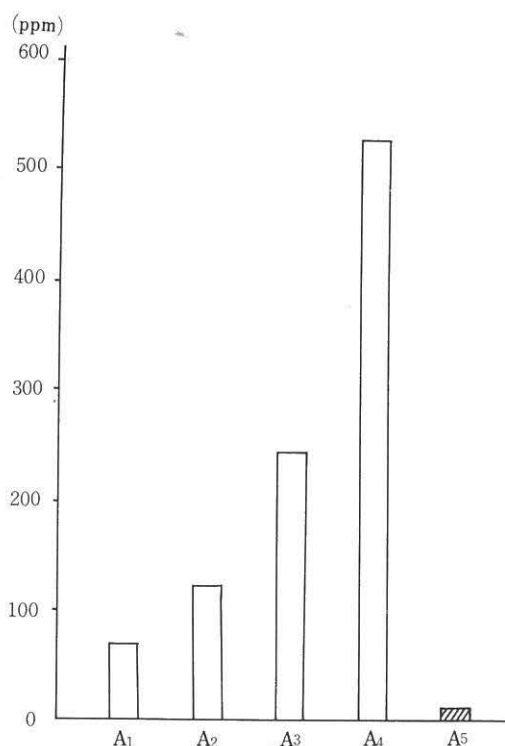


図-2 バフ粉の混合割合の差が引張強さ、曲げ強さ、弾性率に及ぼす影響

A₁: 10部 (バフ粉) A₂: 20部 (バフ粉)
A₃: 30部 (") A₄: 40部 (")
A₁~A₄: 成形温度135℃
A₅: 20部 (セルロシン)
A₅: 成形温度155℃
(各々の混合割合は樹脂液に対する値)



A1~A5: 図-2 参照

図-3 バフ粉の混合割合が遊離ホルマリウム量に及ぼす影響

て成形した結果、ケイ酸ナトリウムを使用した場合には155℃での成形も可能となったので、アルカリ剤の種類を変え、成形温度を135℃並びに155℃で成形した試験片について機械的性質を測定し、その結果を表-2に示した。

すなわち、水酸化カルシウム並びにケイ酸ナトリウムで中和し135℃で成形した場合には試験片の厚さ及び長さの標準偏差が大きく、成形品の寸法のバラツキがみられ、また成形品の充填むらが目立った。

引張強さについては、図-4(A)に示すとおりアルカリ剤の種類により大きな差がみられ、分散分析結果からも1%危険率で有意差が認められた。また、成形温度を高くすることにより、その強さは大きく改良されることも明らかとなった。

曲げ強さについても引張強さと同じ傾向が認められ、バフ粉の中和にケイ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを併用し、成形温度を155℃と高くすることにより強さは大きくなる傾向がみられた。

弾性率については図-4(C)に示すとおりアルカリ剤の種類により大きな差がみられ、また同じアルカリ剤を使用しても成形温度を高くすることにより低下し、硬さが減少する傾向がみられた。

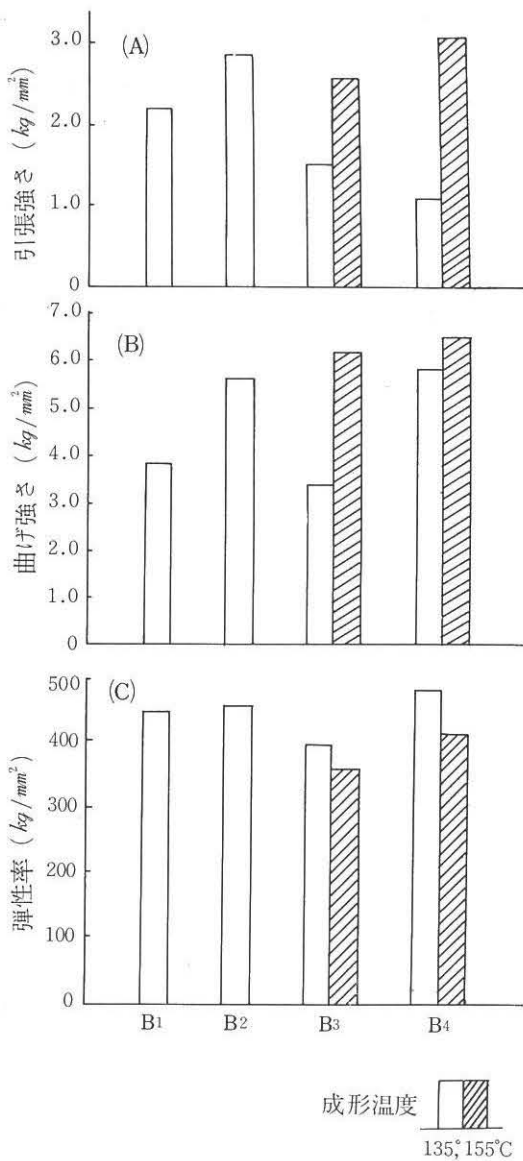
遊離ホルマリウム量の測定結果を図-5に示した。

すなわち、アルカリ剤の種類により大きな差がみられ、また成形温度を155℃と高くすることにより大きく減少することは明らかである。

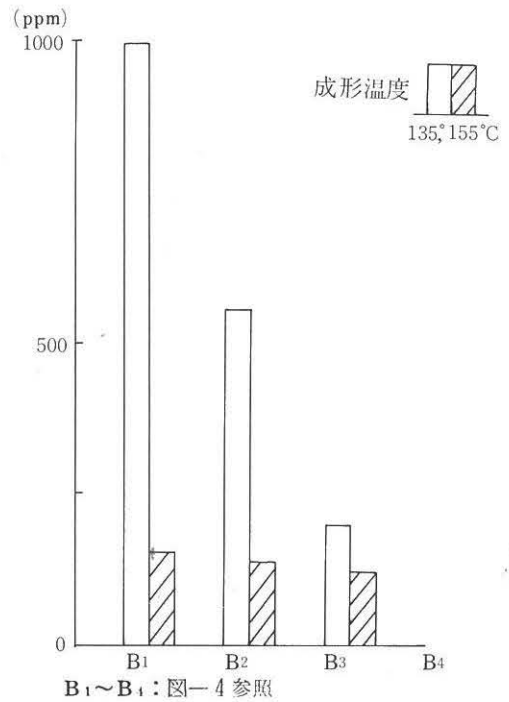
表-2 アルカリ剤の種類、成形温度の差による機械的性質の変化

アルカリ剤の種類	成形温度(℃)	厚さ(mm)	長さ(mm)	見掛比重(g/cm^3)	引張強さ(Kg/mm^2)	曲げ強さ(Kg/mm^2)	弾性率(Kg/mm^2)
NaOH	135	mean 3.33 ± 0.06	88.90 ± 0.09	1.377 ± 0.006	2.19 ± 0.23	3.84 ± 0.17	443.6 ± 14.4
		σ 0.011	0.035	0.005	0.31	0.171	14.34
Ca(OH) ₂	135	mean 3.54 ± 0.07	88.85 ± 0.10	1.380 ± 0.007	2.86 ± 0.27	5.64 ± 0.18	450.2 ± 15.2
		σ 0.180	0.596	0.009	0.35	0.289	16.18
Na ₂ SiO ₃	135	mean 3.32 ± 0.07	88.98 ± 0.10	1.373 ± 0.007	1.49 ± 0.26	3.38 ± 0.18	390.5 ± 15.2
		σ 0.063	0.216	0.021	0.26	0.251	13.91
	155	mean 3.33 ± 0.04	90.05 ± 0.07	1.315 ± 0.022	2.58 ± 0.30	6.23 ± 0.18	356.0 ± 24.3
		σ 0.016	0.119	0.003	0.35	0.203	9.72
Na ₂ SiO ₃ +NaOH	135	mean 3.51 ± 0.07	89.15 ± 0.11	1.399 ± 0.007	1.74 ± 0.27	5.83 ± 0.19	474.2 ± 16.10
		σ 0.068	0.079	0.006	0.46	0.268	37.88
	155	mean 3.68 ± 0.04	89.06 ± 0.07	1.378 ± 0.022	3.07 ± 0.27	6.52 ± 0.17	409.0 ± 24.3
		σ 0.091	0.070	0.005	0.43	0.220	6.15

mean: 平均値及び危険率5%での信頼限界 σ : 標準偏差



図—4 アルカリ剤の種類、成形温度の差が引張強さ、曲げ強さ、弾性率に及ぼす影響
 B_1 : NaOH B_2 : Ca(OH)₂
 B_3 : Na₂SiO₃ B_4 : Na₂SiO₃ + NaOH



図—5 アルカリ剤の種類・成形温度の差が遊離ホルマリン量に及ぼす影響

3—3 バフ粉とセルロシンの混合割合並びに成形温度の差が成形品の機械的性質に及ぼす影響

3—2の方法では一部のアルカリ剤を使用した場合に155°Cでの成形が可能となったが、曲げ強さなどの強度あるいは遊離ホルマリン量に問題点があった。そこでバフ粉の一部をセルロシンに置き換えることにより、これらの問題を検討し、その結果を表—3に示した。

これらの結果からバフ粉の一部をセルロシンに置き換えることにより155°Cでの成形も可能となり、また試験片の厚さあるいは長さの標準偏差からみても成形品の寸法に大きなバラツキはみられなかった。

引張強さ並びに曲げ強さは、図—6(A)、(B)に示すとおりセルロシンの混合割合を多く、あるいは成形温度を高くすることにより増大し、分散分析結果からも1%危険率で有意差が認められた。特に樹脂液 100部に

表—3 バフ粉—セルロシンの混合割合の差による機械的性質の変化

バフ粉—セルロシンの混合割合	成形温度 (°C)	厚さ (mm)	長さ (mm)	見掛比重 (g/cm^3)	引張強さ (Kg/mm^2)	曲げ強さ (Kg/mm^2)	弾性率 (Kg/mm^2)
15:5	135	mean	3.41	89.18	1.400	2.41	535.2
		σ	0.037	0.101	0.015	0.35	10.51
	155	mean	3.38	89.00	1.394	3.44	464.0
		σ	0.070	0.053	0.007	0.54	30.34

10 : 10	135	mean	3.66	89.34	1.419	2.92	7.59	579.8
		σ	0.123	0.082	0.010	0.42	0.47	11.46
	155	mean	3.65	89.20	1.416	3.06	9.32	533.7
		σ	0.104	0.068	0.006	0.60	0.46	10.32
5 : 15	135	mean	3.53	89.22	1.415	4.02	8.59	569.2
		σ	0.074	0.165	0.165	0.51	0.12	66.19
	155	mean	3.58	89.27	1.409	4.11	9.97	505.7
		σ	0.149	0.088	0.088	0.46	0.32	56.59

mean : 平均値 σ : 標準偏差

対し、バフ粉とセルロシンの割合を5部:15部とし、成形温度を155℃とした場合には、セルロシン単独で成形した場合の強度(引張強さ: $2.97 \pm 0.33 \text{ Kg/mm}^2$ 、曲げ強さ: $8.80 \pm 1.17 \text{ Kg/mm}^2$)と比べても高い値が得られた。

しかし、弾性率については図-6(C)にみられるようにセルロシン単独の場合($674.7 \pm 14.8 \text{ Kg/mm}^2$)と比べ低い値となった。すなわち、バフ粉とセルロシンを

併用し、成形温度を高くすることにより硬さが減少するものと考えられる。

遊離ホルマリン量の測定結果を図-7に示した。

すなわち、セルロシンの混合割合を大きく、また成形温度を高くすることにより減少する傾向が認められたが、セルロシンのみを用いた場合と比べ多くなったことは樹脂液に対するバフ粉の親和性がセルロシンよりも劣るためと考えられる。

表-4 成形品の成形性評価結果

充 填 材			成形 温度 ℃	評 価
バ フ 粉		セルロシン 混合割合		
アルカリ剤	混合割合			
NaOH	10	0	135	A：表面滑らか、極めて良好
	20	"	"	B：表面やや粗く、粒状物あり
	30	"	"	B："
	40	"	"	D：流れ悪く、充填不良
Na ₂ CO ₃	20	0	135	E：ふくれあり
Ca (OH) ₂	"	"	"	C：やや流れ悪く、充填しにくい
Na ₂ SiO ₃	"	"	"	E：ふくれあり、充填むら
"	"	"	155	C：表面滑らか、流れ良好、成形上りが軟弱
Na ₂ SiO ₃ + NaOH	"	"	135	C：" 角隅部白濁
"	"	"	155	C：" 角隅部やや白濁、流れ悪い
NaOH	15	5	135	B：表面やや粗く、角隅部やや白濁
"	"	"	155	B：表面滑らか"
"	10	10	135	B："
"	"	"	155	B："
"	5	15	135	A：" 極めて良好
"	"	"	155	A：" "

※樹脂液100に対する割合

A : (優れている) ~ E : (劣る)

3-4 成形品の評価

今回の試験で成形した全ての試験片並びに印鑑入れふたについて評価結果を表-4に示した。すなわち、アルカリ剤の種類あるいはセルロシンとの併用により高温での成形が可能となり成形性もよくなるものと考えられる。

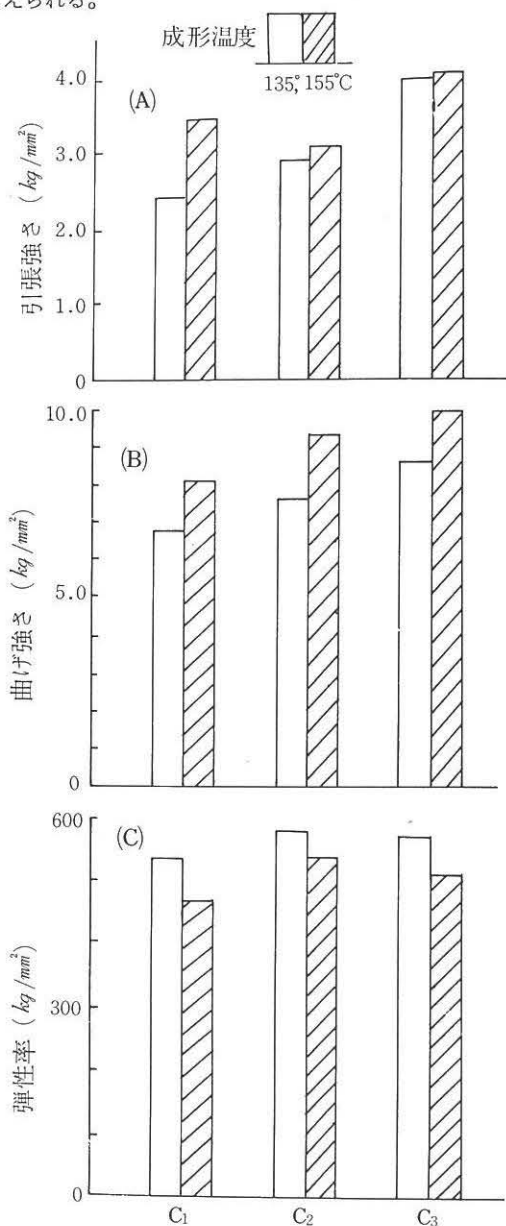


図-6 バフ粉セルロシンの混合割合の差が引張強さ、曲げ強さ、弾性率に及ぼす影響

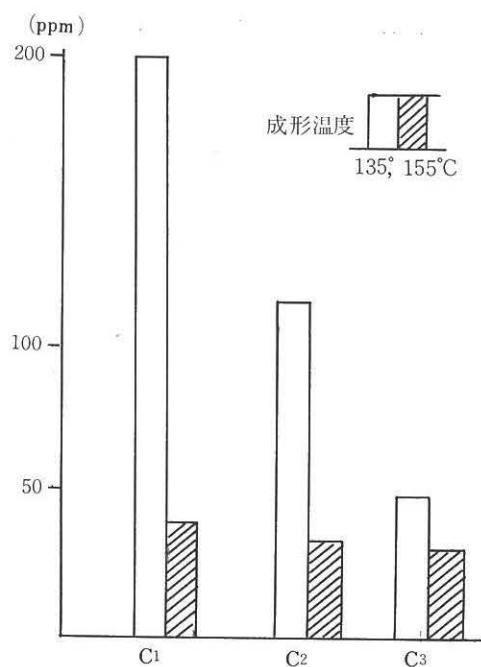
バフ粉：セルロシン

C1 15：5

C2 10：10

C3 5：15

(各々の割合は樹脂液100に対する値)



C1～C3：図-6 参照

図-7 バフ粉セルロシンの混合割合の差が遊離ホルマリン量に及ぼす影響

3-5 成形品の塗装性

セルロシンのみを使用した場合には、カシュー樹脂塗料では何ら問題点はなかったが、バフ粉を使用した成形品についてはシンナー拭きあるいはサンディング処理を行わなければ塗料のはじきがみられた。これはバフ粉中に含有されている加脂剤の影響によるものと思われる。

4 まとめ

現在、ほとんど利用価値のないバフ粉をプラスチック成形用充填材としての利用の可能性について検討した。すなわち、樹脂液に対するバフ粉の混合割合、バフ粉の中和に使用するアルカリ剤の種類及びバフ粉の一部をセルロシンで置き換えた場合などの影響について試験し、つぎの結果を得た。

1) 水酸化ナトリウムで中和・風乾したバフ粉を充填材として利用する場合、成形温度は135℃付近が最も良いものと思われる。しかし、セルロシンのみを用い、155℃で成形したものと比べ物理強度は低く、硬さも減少する傾向がみられた。バフ粉の混合割合については、樹脂液100部に対し20並びに30部の場合に、成形寸法のバラツキ及び引張強さに良い結果が得られた。しかし、曲げ強さ及び弾性率についてはバフ粉の混合割合が大きくなるほど減少する傾向がみられた。また遊離ホルマリン量については、バフ粉を使用することにより、また混合割合を大きくすることにより多

くなった。

2) バフ粉の中和に使用するアルカリ剤の種類によっては高温 (115℃) での成形も可能となり、物理強度並びに遊離ホルマリン量の減量にも改良がなされ得るものと思われる。また、弾性率については同じアルカリ剤を用いても成形温度が高い場合に低くなる傾向がみられた。

3) バフ粉の一部をセルロシンに置き換えることにより、高温での成形も可能となり成形性、成形品の寸法のバラツキ並びに物理強度は大きく改良された。しかし、弾性率は高温で成形する場合に低くなる傾向がみられた。また、遊離ホルマリン量についてセルロシンのみを使用した場合に比べ多くなっており、樹脂液

に対するバフ粉の親和性はセルロシンよりも小さいものと考えられる。

以上の結果より、バフ粉の中和に使用するアルカリ剤の種類を選択するか、あるいはバフ粉とセルロシンを併用することにより高い温度での成形も可能となり成形品用充填材への利用は十分可能なものと考えられる。

本試験を行うに当たり、高分子部の田村禎男、内田昌宏氏に多大の御指導を賜りました。

深く感謝致します。

参考文献

- 1) 岩井真次 高分子材料 83 (1968)
- 2) 厚生省令 34号 (1974)

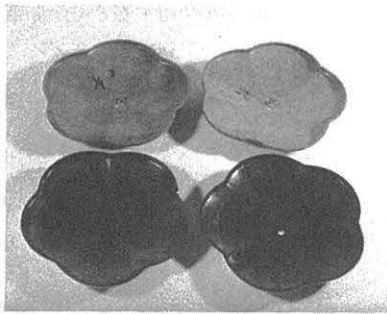


写真1

NaOHを用い中和・風乾したバフ粉を樹脂液100部に対し20部使用した場合の最適成形温度の検討

(上: 左から 150℃ 140℃)
(下: 左から 135℃ 130℃)

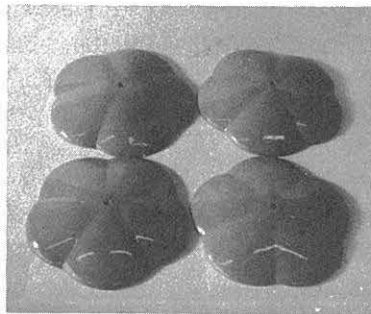


写真2

写真1をカシュー樹脂塗料で噴霧塗装

(150℃、140℃)
(135℃、130℃)

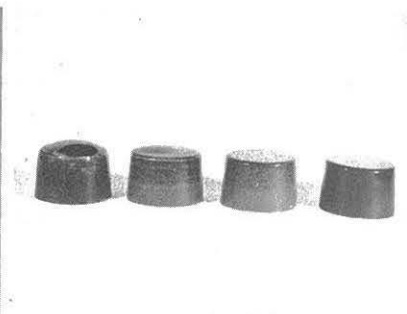


写真3

バフ粉の中和に使用したアルカリ剤の差が成形品に及ぼす影響

(左から Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 、標準品)

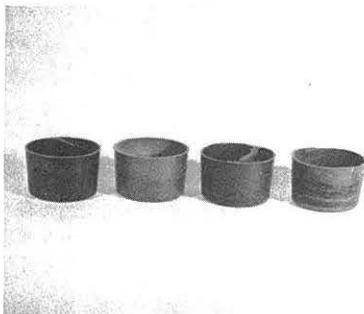


写真4

NaOHで中和・風乾したバフ粉の混合割合が成形品に及ぼす影響

但し (左から 10部、20部、30部、40部)
ユリア樹脂液100部に対する割合

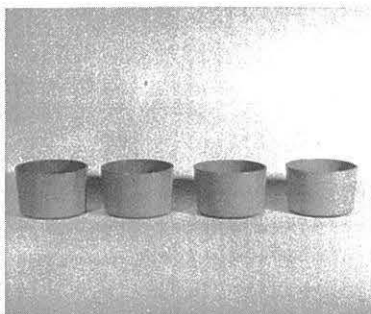


写真5

写真4をカシュー樹脂塗料で噴霧塗装

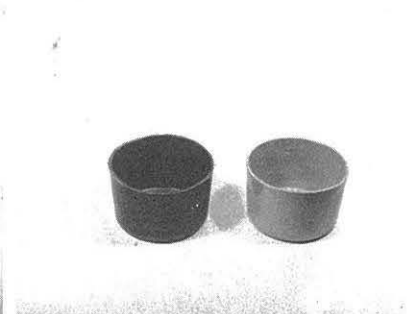


写真6

写真4、5のバフ粉40部使用の成形品

(塗装後でも表面の荒れが目立つ。)

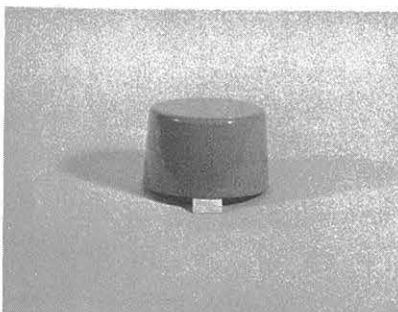


写真7

バフ粉を用い成形した場合の塗料のはじき

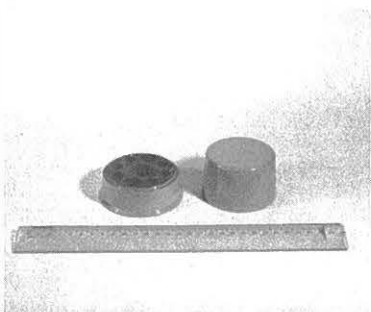


写真8

バフ粉を充填材として使用し、成形された印鑑入れ。

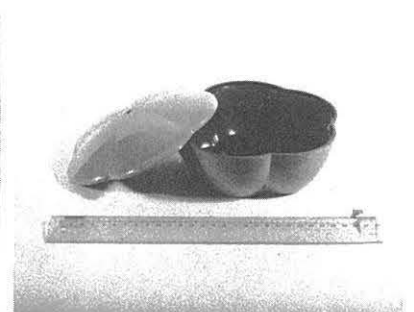


写真9

バフ粉を充填材として使用し、成形された菓子鉢

シェービング屑の保温性に関する研究(第2報)

皮革分場 中城 真 石原矩武

要 旨

シェービング屑を断熱材あるいは保温材として用いることを目的とし、その熱伝導率及び保温性について、木綿、合成繊維綿及び断熱材と比較検討した。その結果、シェービング屑は、熱伝導率が木綿、合成繊維綿よりも高いにもかかわらず、シェービング屑の密度が木綿、合成繊維綿よりも高いため保温性が木綿、合成繊維綿よりも大きいので初期の目的にかなうものと考えられた。

1 はじめに

シェービング屑は、レザーボードあるいは工業用ゼラチンの原料として古くから利用されている。そこで保温剤、断熱材としての高度な利用開発を目的としてシェービング屑の熱伝導性及び保温性につき、木綿、合成繊維綿、スチレンフォームなどと比較した結果をとりまとめる。

2 実験方法

2-1 試料

和歌山地区で生産されたシェービング屑を、表-1に示したごとく粉碎及び中和、加脂条件を変えて調製し試料とした。なお、表-1には試料をJIS・K-6550に準じて分析した結果もあわせて示した。

表-1 シェービング屑の調製方法及び分析結果

試料 No.	原料 シェー ビング屑	調 製 方 法			分 析 結 果		
		中和	PH	加脂 %	粉碎方法	PH	クロム含有量 % 脂肪分 %
1	クロム革より ひも状	—	—	—	—	3.2	3.1 0.1
2		—	—	—	ウィレーミル	3.2	3.1 0.1
3		—	—	—	クロス ピーターミル	3.2	3.1 0.1
4		5.0	—	—		4.8	3.0 0.2
5		7.0	—	—		4.5	3.2 0.1
6		5.0	1.0	—		4.2	3.1 6.3
7		5.0	5.0	—		5.8	2.8 12.8
8		7.0	1.0	—		5.8	3.2 6.2
9		7.0	5.0	—		5.9	2.8 8.7
10		5.0	5.0	—	ウィレーミル	5.8	2.8 12.8
11	粉 状	—	—	—	—	3.4	3.4 0.3
12	タンニン革 より	—	—	—	—	4.2	— 0.2

コラーゲン繊維は、岡村の方法¹⁾により床皮より回収した末鞣製のもの及びクロム鞣製処理を行ったいずれも綿状態のもの（以下単にコラーゲン綿と記載する）を試料とした。また、木綿はガテマラ綿、合成繊維綿はエクスラン、ボンネル及びスフを試料とした。

断熱材は、グラスウール、ロックウールダンネットスチレンフォームA（プレハブ住宅用）、スチレンフォームB（梱包用）、ウレタンフォームA及びB（保冷庫、冷凍船用）を比較のための試料とした。なお、これらは全て板状に加工されたものである。

2-2 熱伝導率の測定方法

熱伝導率は、京都電子工業株式会社製のTC-21型を用い測定した。

シェービング屑の熱伝導率は、標準状態20℃、65%RH及び高湿度条件20℃、91%RHの2条件下で測定した。すなわち、熱伝導率はシェービング屑を標準状態あるいは高湿度条件下に48時間以上静置した後、これを10×10×10cmの内容積のスチレンフォームの箱に均等になるように、同時に測定装置の加熱線がその中心部を通るように充填して測定した。

標準状態におけるシェービング屑の充填量は、その形状により異なるので、まず圧力を加えずに充填し、

その重量を測定し密度 ($g/10^3cm^3$) を求めた。次いでシェービング屑の充填量を100gと一定にした。高湿度条件の充填量は、圧力を加えずに充填した場合、その形状による差がなく約100gであったため、全てを100gと一定にした。

コラーゲン綿、木綿及び合成繊維綿の熱伝導率は、標準状態及び高湿度条件下におけるものをシェービング屑の場合と同様にして測定した。ただし、測定箱に充填した量は、木綿、合成繊維綿では圧力を加えずに充填した場合に20g、箱に可能なかぎり充填した場合に40gとなった。コラーゲン綿の充填量は、40gと100gの2段階に設定した。これは、コラーゲン綿の熱伝導率を同密度の木綿、合成繊維綿及びシェービング屑の熱伝導率と直接比較できるようにするためである。

断熱材の熱伝導率は、試料を $7 \times 10cm$ の大きさに切りとり、測定装置の加熱線の下上に3枚ずつ計6枚、厚さ、5cm以上になるように重ねて測定した。また、

熱伝導率は、標準状態及び高湿度条件の2条件下で測定した。

2-3 保温性の測定方法

シェービング屑の保温性は、標準状態及び高湿度条件の2条件下におけるものを測定した。すなわち、保温性はシェービング屑を標準状態あるいは高湿度条件下に48時間以上静置した後、図-1に示す装置を使用し、25g又は50gを500mlのガラス製大口試薬瓶に充填し、中心部に試験管をそう入したゴム栓で密封した後、試験管に温度計を付し、その試薬瓶を10℃の恒温槽に浸漬し、試験管内の温度が1℃降下するのに要する時間を測定した。

コラーゲン綿、木綿及び合成繊維綿の保温性もシェービング屑の場合と同様にして測定した。なお、充填量は、コラーゲン綿を20gと50g、木綿、合成繊維綿を20gとした。

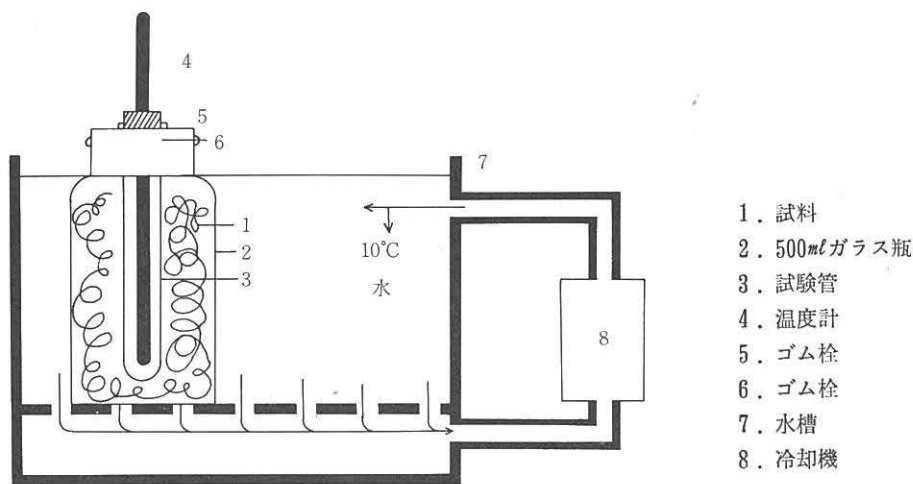


図-1 保温性測定装置の概略図

3 結果及び考察

3-1 熱伝導率

粉碎方法あるいは中和、加脂条件を変えて調製したシェービング屑の標準状態及び高湿度条件下における熱伝導率の測定結果及び含水量の測定結果をあわせて表-2に示した。

標準状態におけるシェービング屑の熱伝導率は、圧力を加えずに測定箱に充填した場合 $0.043kcal/m \cdot hr$ 、℃から $0.054kcal/m \cdot hr$ 、℃の範囲内にあり、測定時のシェービング屑の密度が高い場合に大きくなる傾向を認めた。なお、シェービング屑の密度は、クロスビーターミルで粉碎した場合 $42g/10^3cm^3$ から $46g/10^3cm^3$ で、他は $61g/10^3cm^3$ から $75g/10^3cm^3$ であった。熱伝導率は、密度を $100g/10^3cm^3$ と一定とした場合、約 $0.050kcal/m \cdot hr$ 、℃となり圧力を加えずに箱に充填

した場合よりも大きくなる。これは、シェービング屑の密度が高くなることに由来すると考えられる。この場合、熱伝導率は、粉碎方法あるいは中和、加脂条件の違いによる差が見出せなかった。さらに、クロム・シェービング屑とタンニン・シェービング屑との間にも熱伝導率の差は見出せなかった。

高湿度条件下におけるシェービング屑の熱伝導率は、約 $0.060kcal/m \cdot hr$ 、℃、密度は $100g/10^3cm^3$ であった。熱伝導率は、同密度の標準状態におけるものよりも大きくなる傾向を認めた。高湿度条件では、シェービング屑の含水量が、約25%あり標準状態における含水量より約10%多い。このことからシェービング屑の熱伝導率に含水量が影響を与えるものと考えられる。したがって、草の熱伝導率が含水量による影響を受け高水分の場合に熱伝導率が大きくなるという久保の報

表一 2 シェービング屑の20℃、65%RH及び20℃
91%RHにおける熱伝導率と含水量

試料 NO	熱伝導率 kcal/m.hr.℃			含 水 量	
	20℃、65%RH 20℃、91%RH			20℃ 65% RH	20℃ 91% RH
	A※	B※※	B※※		
1	0.054 (61)	0.052	0.061	15.2	25.5
2	0.047 (71)	0.049	0.059	14.3	24.9
3	0.048 (43)	0.050	0.060	13.9	27.5
4	0.047 (46)	0.051	0.060	14.5	26.6
5	0.046 (44)	0.050	0.061	15.2	25.0
6	0.043 (44)	0.050	0.059	14.3	22.2
7	0.045 (43)	0.052	0.060	14.3	24.9
8	0.043 (42)	0.051	0.061	14.2	26.0
9	0.044 (45)	0.051	0.058	13.8	22.8
10	0.043 (66)	0.052	0.060	14.4	25.1
11	0.047 (68)	0.052	0.059	14.2	25.0
12	0.047 (75)	0.051	0.054	14.6	21.5

※これらの測定箱に充填したときの密度は ()
に示す。

※※これは圧力を加えて測定箱に充填し、そのとき
の密度は100g/10³cm³に調整した。

告²⁾と一致している。高湿度条件においても熱伝導率は、粉碎方法あるいは中和、加脂条件の違いによる差が見出せなかった。しかし、タンニン・シェービング屑の熱伝導率は、クロム・シェービング屑のものよりわずかではあるが小さくなる傾向を認めた。

以上の実験により、シェービング屑の熱伝導率は、圧力を加えずに箱に充填した場合にその形状により差が生じるが、密度を一定とした場合にはその差が認められない。また、シェービング屑の熱伝導率は高湿度条件下で大きくなることが明らかとなった。

次にコラーゲン綿、木綿、合成繊維綿及び断熱材の標準状態及び高湿度条件における熱伝導率及び含水量の測定結果を表一 3 に示した。

コラーゲン綿の熱伝導率は、高湿度条件のもののほうが標準状態のものより大きくなり、またいずれの条件においても密度の高い場合に大きくなる傾向を認めた。なお、コラーゲン綿の熱伝導率は、標準状態及び高湿度条件のいずれにおいても未鞣製のものとクロム鞣製したものとに差が見出せなかった。

木綿及び合成繊維綿の熱伝導率は、標準状態及び高湿度条件のいずれの条件においても密度を高くした場

表一 3 各種綿及び断熱材の20℃、65%RH及び20℃
91%RHにおける熱伝導率と含水量

試 料	密度 g/10 ³ cm ³	熱伝導率 kcal/m.hr.℃		含水量 %	
		20℃ 65% RH	20℃ 91% RH	20℃ 65% RH	20℃ 91% RH
未鞣製	40	0.040	0.047	15.1	27.6
コラーゲン綿	100	0.050	0.059		
クロム鞣	40	0.041	0.047	14.5	26.8
コラーゲン綿	100	0.049	0.060		
木 綿	20	0.037	0.038	8.0	12.0
	40	0.041	0.042		
エックス ラン綿	20	0.035	0.040	0	0
	40	0.048	0.044		
ボンネル綿	20	0.036	0.041	0	0
	40	0.046	0.048		
ス フ	20	0.037	0.040	0	0
	40	0.046	0.048		
グラス ウール※	17	0.023	0.041	0	1.0
ロック ウール※	82	0.040	0.041	0	0
スチレン フォームA※	31	0.027	0.030	0	2.0
スチレン フォームB※	11	0.023	0.025	0	5.0
ウレタン フォームA※	39	0.029	0.032	0	4.0
ウレタン フォームB※	35	0.028	0.031	0	4.0

※これらは板状に加工されたものである。

合に大きくなる。また、熱伝導率は、標準状態よりも高湿度条件における場合にわずかではあるが大きくなる傾向を認めた。しかし、木綿、合繊維綿相互間の熱伝導率には差が見出されなかった。

標準状態における断熱材の熱伝導率は、ロックウールダンネットが他に比較して大きく、その密度も他に比較して高かった。その他の断熱材の熱伝導率には、差が見出されなかった。また、断熱材の熱伝導率は、標準状態よりも高湿度条件の場合に大きくなる傾向を示し、特にグラスウールにおいて著しい。

シェービング屑とコラーゲン綿及び木綿、合成繊維綿の熱伝導率を比較すると以下のとおりである。すなわち、標準状態において、圧力を加えずにシェービング屑及び木綿、合成繊維綿を測定箱に充填した場合の熱伝導率は、シェービング屑が密度 42g/10³cm³のとき 0.043kcal/m.hr.℃ であり、木綿、合成繊維綿が20

$g/10^3cm$ で $0.035kcal/m.hr.^{\circ}C$ となり、木綿、合成繊維綿のほうが小さい。しかし、木綿、合成繊維綿の熱伝導率は、密度を $40g/10^3cm$ とした場合に $0.041kcal/m.hr.^{\circ}C$ となりシェービング屑と差がなくなる。一方、コラーゲン綿の熱伝導率は、密度が $40g/10^3cm$ の場合、同じ密度のシェービング屑及び木綿、合成繊維綿と差がない。高湿度条件において、シェービング屑、コラーゲン綿及び木綿、合成繊維綿の熱伝導率は

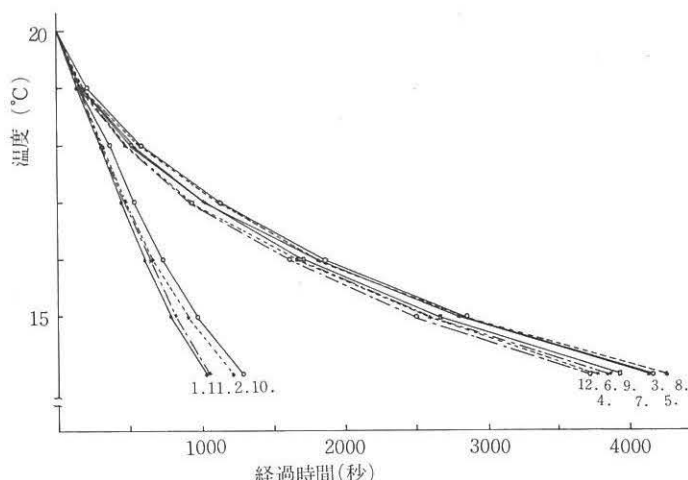
標準状態におけるものよりも大きくなるがその差はシェービング屑及びコラーゲン綿のほうが木綿、合成繊維綿よりも大きい。これは、シェービング屑及びコラーゲン綿の含水量が高湿度条件で約10%増加するのに対し、木綿、合成繊維綿の含水量増加が1~4%程度にすぎないことによると考えられる。断熱材については、その全てが板状に加工されているのでシェービング屑等と直接比較することはできないが、断熱材の密度が低く、そして熱伝導率も小さいといえる。

3-2 保温性

粉碎方法あるいは中和、加脂条件を変えて調製したシェービング屑を試料として図-1に示した装置により温度降下を経時的に測定した結果を図-2に示した。

図-2は比較的複雑な曲線になり試料間の差異を比較検討することが困難であった。したがって、保温性は2-3に記載したごとく1 $^{\circ}C$ の低下に要する時間を測定して求めた。

シェービング屑の標準状態及び高湿度条件における保温性の測定結果を表-4に示した。



図中の番号は試料No.を示す

図-2 シェービング屑の20 $^{\circ}C$ 、65%RHにおける保温性密度50 $g/10^3cm$

表-4 シェービング屑の20 $^{\circ}C$ 、65%RH及び20 $^{\circ}C$ 、91%RHにおける保温性 (秒)

試料 No.	密度 $g/10^3cm$	20 $^{\circ}C$ 、65%RH						20 $^{\circ}C$ 、91%RH					
		温 度 $^{\circ}C$						温 度 $^{\circ}C$					
		19	18	17	16	15	14	19	18	17	16	15	14
1	50	142	159	147	163	185	241	190	189	163	190	200	272
	100	279	242	275	267	315	423	280	285	258	286	348	449
2	50	150	172	161	187	235	315	200	200	170	182	206	263
	100	197	234	239	250	311	419	308	271	264	279	302	399
3	50	176	367	539	740	977	1322	145	147	157	167	189	226
	100	211	416	637	883	1187	1562	217	221	202	245	280	380
4	50	158	328	493	685	905	1205	151	149	149	182	171	249
	100	211	424	645	904	1203	1610	230	226	227	258	331	416
5	50	205	376	541	737	984	1310	178	167	153	175	201	258
	100	212	420	633	885	1188	1592	224	227	221	245	294	381
6	50	150	319	494	696	931	1258	176	157	155	173	205	257
	100	246	465	676	938	1234	1646	254	213	219	243	295	383

7	50	178	337	501	700	942	1261	146	157	146	168	189	256
	100	202	425	640	908	1226	1574	241	206	249	229	295	375
8	50	191	369	550	771	1039	1386	178	159	154	161	211	264
	100	246	465	640	938	1234	1646	231	206	219	264	294	392
9	50	148	319	487	696	947	1288	180	148	148	160	193	248
	100	228	440	670	924	1233	1692	260	221	220	246	294	381
10	50	195	172	160	200	235	322	205	205	174	201	223	288
	100	205	238	267	267	306	411	262	257	240	235	307	362
11	50	162	147	157	161	191	234	188	186	173	183	217	293
	100	202	218	219	244	276	393	312	335	267	284	318	385
12	50	157	314	468	662	891	1216	171	148	147	174	206	277
	100	262	495	715	969	1267	1665	238	203	208	243	304	409

標準状態におけるシェービング屑の保温性は、その形状による影響を受ける。すなわち、シェービング屑の保温性は、クロスビーターミルで粉砕した場合に他と比較して大きい。このことは、クロスビーターミルで粉砕したシェービング屑は繊維状となり表-2に示したように同一容積内に入る量が他のシェービング屑よりも少ない。すなわち、このものを試薬瓶に充填すると同一量の他のシェービング屑よりち密になることによると考えられる。

高湿度条件において、シェービング屑の保温性は粉砕方法による差が見出されなかった。このときの保温性は、標準状態におけるものより小さくなるが、この傾向は特にクロスビーターミルで粉砕した場合に著しい。また、シェービング屑は、高湿度条件におくことにより吸湿して柔軟となりその容積が減少する。クロ

スピーターミルで粉砕したものの容積は、他のものの容積と差がほとんどなくなるまで減少した。このことが高湿度条件において、粉砕方法による保温性の差がなくなる原因であろうと考える。

標準状態における保温性が高湿度条件の場合より大きいことは、3-1のシェービング屑の含水量が多いと熱伝導率が大きくなるという結果と一致していた。すなわち、シェービング屑は、高湿度条件におくことにより吸水して含水量が増加し、そのため熱伝導率が大きくなり保温性が低下するものと考えられる。

シェービング屑の保温性に及ぼす中和・加脂の影響は認められなかった。

次にコラーゲン綿、木綿及び合成繊維綿の保温性の測定結果を表-5に示した。

表-5 各種綿の20℃、65%RH及び20℃、91%RHにおける保温性 (秒)

試料	密度 $g/10^3cm^3$	20℃、65%RH						20℃、91%RH					
		温度℃						温度℃					
		19	18	17	16	15	14	19	18	17	16	15	14
未鞣製 コラーゲン綿	40	97	109	125	148	204	247	83	82	101	114	145	175
	100	223	232	231	280	324	391	144	153	169	191	223	325
クロム鞣 コラーゲン綿	40	102	114	135	171	203	250	91	90	116	138	151	203
	100	205	234	264	283	308	406	118	117	144	185	228	316
木綿 エクスラン綿 ボンネル綿 スフ	40	120	142	111	145	165	234	127	119	113	143	165	246
	40	126	119	130	135	172	210	145	129	138	166	195	280
	40	144	134	149	144	176	191	115	135	140	168	214	267
	40	133	122	136	127	177	246	121	110	108	117	140	190

コラーゲン綿の保温性は、標準状態のもののほうが高湿度条件のものより大きくなり、またいずれの条件においても密度の高い場合に大きくなることを認めた。なお、コラーゲン綿の保温性は、標準状態及び高湿度条件のいずれにおいても未鞣製のものとクロム鞣製したものとに差が見出せなかった。

木綿及び合成繊維綿の保温性は、試料間に差がなく標準状態と高湿度条件における差も見出せなかった。

シェービング屑とコラーゲン綿及び木綿、合成繊維綿の保温性を比較すると以下のごとくである。すなわち、シェービング屑とコラーゲン綿の保温性は、高湿度条件において標準状態におけるものよりも低下するが、木綿及び合成繊維綿の保温性は湿度条件による変化がない。シェービング屑の保温性は、標準状態及び高湿度条件のいずれにおいても木綿及び合成繊維綿よりも大きい。このとき、シェービング屑の密度は $50\text{ g}/10^3\text{ cm}^3$ と $100\text{ g}/10^3\text{ cm}^3$ で、木綿及び合成繊維綿の密度 $40\text{ g}/10^3\text{ cm}^3$ よりも高かった。コラーゲン綿の保温性は、標準状態において、密度 $40\text{ g}/10^3\text{ cm}^3$ のとき同密度の木綿及び合成繊維綿のそれと差がなく、密度を $100\text{ g}/10^3\text{ cm}^3$ とすると同密度の粉砕しないシェービング屑及びウィレーミルで粉砕したシェービング屑と差がないことが明らかとなった。しかし、高湿度条件におけるコラーゲン綿の保温性は、密度 $40\text{ g}/10^3\text{ cm}^3$ のとき、同密度の木綿及び合成繊維綿のそれよりもわずかではあるが小さくなる。そして、コラーゲン綿の保温性は、密度 $100\text{ g}/10^3\text{ cm}^3$ とすると同密度のシェー

ビング屑と差がない。以上の結果より、シェービング屑の保温性が木綿及び合成繊維綿よりも大きいのはシェービング屑の密度が他に比較して高いことによるものと考えられる。

4 まとめ

シェービング屑の保温材、断熱材としての高度な利用開発を目的として、その熱伝導率及び保温性について、粉砕方法、中和・加脂条件を変えて試料を調製し木綿、合成繊維綿などと比較した。

この結果、シェービング屑は、高湿度条件下で吸湿することにより熱伝導率が増加し、それにより保温性も低下した。シェービング屑は、クロスビーターミルで粉砕した場合、標準状態における保温性が他のものより大きい。しかし、高湿度条件では他と差がなかった。シェービング屑の熱伝導率は、標準状態及び高湿度条件のいずれにおいても木綿、合成繊維綿よりも大きく、これと逆現象ではあるがシェービング屑の保温性は木綿、合成繊維綿よりも大きくなり、シェービング屑が保温性の面で優れていることが明らかとなった。

なお、シェービング屑の熱伝導率及び保温性に及ぼす中和・加脂条件の影響は認められなかった。

参考文献

- 1) 岡村浩：高分子 17 888 (1968)
- 2) 久保知義：日本畜産学会報 43 116 (1972)
* 第一報は東京農工大学硬蛋白質利用研究施設報告第5号に発表 (昭和52年10月1日発行)

シェービング屑の保温性 に関する研究(第一報)(要約)

皮革分場 中城 真、石原矩武

1 目的

シェービング屑を保温材あるいは断熱材として利用するため、まず市販の木綿、合成繊維綿、コラーゲン綿及びスチレンフォームなどの断熱材の熱伝導率及び保温性を比較検討した。

2 方法

シェービング屑は、粉碎及び中和、加脂条件を変えて試料を調製した。綿は木綿、コラーゲン綿及び合成繊維綿として3種類を試料とした。

断熱材は板状に加工されたスチレンフォーム、グラスウールなど8種類を試料とした。

シェービング屑、各種綿及び断熱材の熱伝導率は、試料を標準状態20℃、65%RHまたは高湿度条件20℃91%RH中に48時間以上静置した後、熱伝導測定装置TC-21型を用いて測定した。

シェービング屑及び各種綿の保温性は、試料を標準状態または高湿度条件中に48時間以上静置した後、ガラス製広口試薬瓶に所定量を充填し、中心部に試験管をそう入したゴム栓で密封した後、試験管に温度計を付し、その試薬瓶を10℃の恒温槽に浸漬し、試験管内の温度が1℃低下するのに要する時間を測定して求めた。

3 結果

1) シェービング屑の熱伝導率は、圧力を加えずに箱

に充填した場合、その形状、粉碎方法による差が認められた。しかし、密度を $100\text{ g}/10^3\text{ cm}^3$ と一定にした場合には、その差はなくなる。

2) シェービング屑、各種綿及び断熱材の熱伝導率は高湿度条件において標準状態におけるものよりも大きくなる傾向がある。

3) シェービング屑の熱伝導率に及ぼす中和、加脂の影響は認められなかった。

4) シェービング屑は、各種綿よりも密度が高く熱伝導率も大きい。

5) シェービング屑の保温性は、形状が粗いと低くなり、高湿度条件におくと低下する。また、中和、加脂の影響は認められなかった。

6) 各種綿の保温性は、相互間の差が認められず、また高湿度条件においても低下は見られなかった。

7) シェービング屑は綿よりも熱伝導率が高く、これと逆現象であるが保温性は大きい。

原報：東京農工大学硬蛋白質利用研究施設報告第5号(1977-10)

日本皮革技術協会主催第24回皮革研究会において口頭発表(東京私学会館、1977-11)

通商産業省生活産業局発行「皮革情報」に要旨発表(1978-3)

製革排水の再利用(要約)

ピックル——クロム鞣製における実施例

皮革分場 中城 真

硫酸とギ酸を用いたピックルクロム鞣製を行い、その排水を次回のピックル用水として循環利用した場合の排水の組成の変動について検討した。

また、ピックルクロム鞣製を終えた革は、製品革まで仕上げ、この革の化学分析並びに物理試験を行いピックルクロム鞣製排水の循環利用が製品革の性状に及ぼす影響について検討した。

なお、できるだけ甲革鞣製工場の条件に近づけるためにピックルクロム鞣製以外の工程は実際の工場処理した。

結果よりみてピックルクロム鞣製排水を循環利用した場合、排水の組成の変動は4～5回でほぼ一定と

なり安定した。機械的性質については排水を5回以上循環利用した場合に引裂強さ及び銀面割れ試験に低い値がみられ、製品革において銀面に亀裂を生じているものもあった。

しかし、基礎的検討においては極端に低い値もみられず良好な結果が得られたので、さらに試験条件、試験規模あるいは原料皮についても数多く試験しなければ最終結論を出すことはできないが、今回の試験結果からみてピックルクロム鞣製排水の循環利用は可能であると思われる。

原報：皮革技術 19〔2〕34-39(1978)

昭和53年10月20日印刷
昭和53年10月25日発行

和歌山県工業試験場報告
(昭和52年度)

発行所 和歌山県工業試験場
和歌山市小倉60
TEL (0734) 77-1271

発行人 遠 北 若 彦
編集者 阪 上 俊 夫
印刷所 初 田 印 刷 株 式 会 社

