

技術情報別冊

和歌山県工業試験場報告

昭和53年度

昭和54年10月

和歌山県工業試験場

正 誤 表

頁	列	行	図表	誤	正
30	左	9		RCHOH	R $\dot{\text{C}}$ HOH
30			図-1		
32			図-5, 図-6, 図-7	[Cl ^{IV}]	[Ce ^{IV}]
33			図-8, 図-9, 図-10		
31			図-3	mol L	mol/l
31	右	2	図-4	[Ce ^{IV}] $\frac{1}{2}$	[Ce ^{IV}] $\frac{1}{2}$
31	右	14		$\begin{array}{c} \sim\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \sim\sim\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H} \\ \\ \text{X} \end{array}$
33			図-10	CH ₂ (NHCOH=CH ₂)	CH ₂ (NHCOH=CH ₂)
54			表-1	出口 100mm	出口 150mm

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	5
(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	16

試験、研究、調査報告編

カードセレクト利用による依頼試験の統計処理	17
技術情報室 酒井宏直 高橋弘一 阪上俊夫	
熱応力曲線について(第1報)	20
繊維部 上川二三雄 吉田米蔵	
製編時の風綿除去の研究	24
繊維部 藪内 武	
無撚糸織物の製織試験(製織技術の検討)	25
繊維部 神前 寿	
パイル織物の試験方法(摩耗試験)の検討	26
繊維部 坂崎 実 上川二三雄	
両面パイルメリヤスの研究	27
繊維部 吉田米蔵	
パイル織物の製織試験	27
繊維部 角谷秀昭 神前 寿	

セリウム (IV) イオンを開始剤としたグラフト共重合による綿織物の防しわ加工.....	28
染色部 久保田静男 谷口久次	
紙及び綿織物への難燃化剤のセリウム (IV) 塩を開始剤としたグラフト共重合.....	34
染色部 久保田静男 谷口久次	
糊抜精練漂白廃水の循環再利用について.....	40
染色部 谷 正博 中岡元信 大萩成男	
排水分析技術共同研究 (第2回共同分析)	50
化学部 津田郁太郎	
原子吸光分析法による砂に含まれる塩化物の間接定量法.....	53
化学部 沢田俊彦	
Head space 法による清酒香気成分の定量	56
食品部 富岡 登 南 広己 中内道世	
清酒上槽後のアミノ酸の消長について.....	60
食品部 南 広己 中内道世 今井 武	
清酒分析調査.....	63
食品部 南 広己 中内道世	
しょうゆの分析調査.....	64
食品部 富岡 登 中内道世	
木材の表面処理と耐候性に関する試験.....	65
木材工業部 浦野健三 平田重俊	
多品種少量生産における成形合板の試作.....	67
木材工業部 平田重俊	
球状黒鉛鑄鉄の焼入硬さと衝撃値.....	70
機械金属部 岩鶴 昭 中村 嵩 永坂博文	
金属材料試験の正確かつ迅速処理について (第2報)	72
機械金属部 中村 嵩 林 健太郎 古田 茂 松原康雄	
廃プラスチックの有効利用の研究.....	74
第1報ポリアミド (ナイロン6) 樹脂の再生利用	
高分子部 内田昌宏 岡本良作 山口和三	
シェービング屑と合成ゴムによる複合材料の利用に関する研究.....	78
皮革分場 中城 真 石原矩武 由良好史	
クロム革製造におけるクロム鞣剤の添加量が製品革の性状に及ぼす影響.....	84
皮革分場 宝山大喜 中城 真	
真空乾燥のためのクロム革の再鞣及び加脂技術 (要約)	89
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）・機織部・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つて設置規則を定め、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。

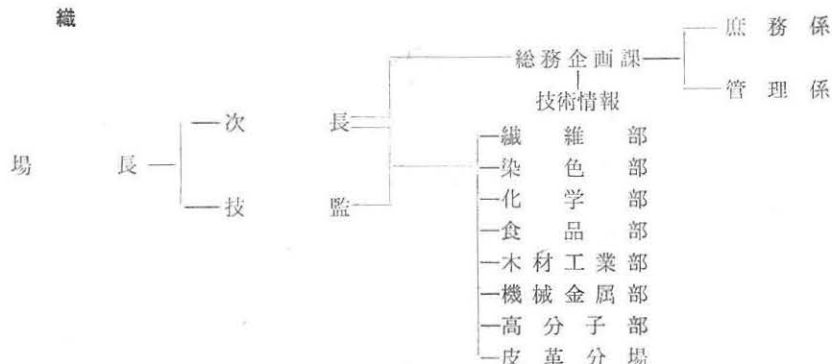
2 敷 地 と 建 物

所在地	本 場	和歌山市小倉60番地 ☎649-62 電話 和歌山 (0734) 77-1271(内)
	皮革分場	和歌山市雄松町3丁目 ☎ 640 電話 和歌山 (0734) 23-8520

	敷 地 (㎡)	建 物(延) (㎡)
本 場	8,264.98	4,869.92
皮 革 分 場	269.34	440.64
計	8,534.32	5,310.56

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、文書の収受発送編さん保存、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	編織物及び糸の精練漂白、染色、捺染、仕上に関する試験研究、分析、鑑定、依頼試験及び相談。染色仕上加工業関連の公害防止技術の研究及び相談、試験。
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	鋳物の試験研究、機械加工の自動化省力化、溶接の試験研究とJIS溶接技術検定試験、精密測定、治具加工、振動騒音の測定と対策調査、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54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	4									1	7
技術吏員		1	2	3	7	6	7	4	4	7	3	4	48
現業技能員			3		2				1				6
計	1	2	9	3	9	6	7	4	5	7	3	5	61

(4) 職員名簿

所属・職名	氏 名	所属・職名	氏 名	所属・職名	氏 名
場 長	遠 北 若 彦	技 師	角 谷 秀 昭	木材工業部	
次 長	湯 川 広 一	現業技能員	尾 藤 たみ子	部 長	小 川 幸 夫
技 監	泉 名 栄 一	紡 織 工	尾 崎 早 見	副 部 長	浦 野 健 三
総務企画課		染 色 部		技 師	北 口 功 俊
課 長	亀 岡 善 雄	副 部 長	田 村 禎 男	現業技能員	平 田 重 俊
企 画 員	堀 内 春 雄	技 師	久保田 静 男	機 械 金 属 部	
(庶務係長)	中 川 静 枝	"	谷 口 久 次	部 長	鎌 田 健 一
主 事	坂 口 迪 子	"	谷 中 岡 元 信	副 部 長	松 原 康 雄
"	中 前 一 枝	"	大 萩 成 男	副 部 長	岩 鶴 昭 雄
用 務 員	森 田 千 広	化 学 部		専 門 研 究 員	中 村 嵩 夫
専門技術員	岩 田 千 広	部 長	前 田 昭 二	技 師	林 健 太郎
(管理係長)	吉 岡 昭 兄	副 部 長	津 田 郁 太郎	"	永 坂 博 文
技 師	菅 野 熙 子	専 門 研 究 員	前 田 龍 一	"	古 田 茂
自動車運転手		専 門 研 究 員	沢 田 俊 彦	高 分 子 部	
電話交換手		技 師	三 原 英 子	副 部 長	内 田 昌 宏
技 術 情 報		"	中 岡 忠 治	技 師	岡 本 良 作
技術情報主任	阪 上 俊 夫	"	新 山 茂 利	技 師	山 口 和 三
専門研究員	高 橋 弘 一	食 品 部		皮 革 分 場	
技 師	酒 井 宏 直	部 長	富 岡 登 己	分 場 長	中 城 真 人
織 維 部		副 部 長	富 南 広 道	主 事	田 中 彰 矩
部 長	真 田 次 郎	技 師	中 内 部 典	専 門 研 究 員	石 原 山 大
副 部 長	藪 内 武 寿	"		専 門 研 究 員	宝 山 喜 史
専門研究員	神 前 三 雄			技 師	由 良 好
技 師	上 川 二 実				
"	坂 崎 実 蔵				
"	吉 田 米 蔵				

4 予算の執行状況

昭和53年度

(収入の部)

科 目	予 算 額	調 定 額	収 入 済 額
国 庫 支 出 金	2,922,000	3,362,000	3,362,000
使用料及び手数料	1,836,600	24,553,400	24,553,400
財 産 収 入	1,541,000	1,586,600	1,586,600
諸 収 入	17,750,000	17,579,200	17,579,200
計	34,049,600	47,081,200	47,081,200

(支出の部)

科 目	予 算 額	支 出 済 額	残 高
工 業 試 験 場 費	350,812,000	350,812,000	0

Ⅱ 事業内容

1 業務の概要

(1) 国庫補助事業等の概要

昭和53年度は次の諸項目について国庫補助事業等を行った。

ア 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
捺 染 加 工 業	10	機 械 金 属 工 業	5
化 学 工 業	5	熱 使 用 工 場	9
木製家具製造業	6	合 計	35

(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 工 業	23
醸 造 業	83	プラスチック成形業	5
木製建具製造業	36	合 計	204

(ロ) 公害防止巡回技術指導事業

業 種	企業数	業 種	企業数
織 物 業	7	機械金属工業他	5
染色加工業	8	プラスチック成形業	4
化学工業	10	合 計	34

イ 技術指導育成事業

(ア) 技術普及講習会

- a 合繊加工系編物の横段防止（指定テーマ）
- b 電気かとり用マットの薬液定量滴加包装連続製造機の試作（指定テーマ）
- c 染色排水処理技術講習会
- d 化学技術講習会
- e 醸造技術講習会
- f 木工技術講習会
- g インテリアデザイン講習会
- h 機械金属技術講習会
- i 皮革技術講習会
- j 皮革副産物利用講習会
- k 省エネルギー技術講習会

合 計 11テーマ

(イ) 全国技術指導研究会参加 1名

(ロ) 技術指導員養成研修

電算機利用技術コース（1ヶ月）1名

技術移転担当者コース（1週間）1名

ウ 技術情報事業

技術情報誌発行 年間10回（No.48～57）

和歌山県工業試験場報告発行 1回

エ 和歌山県工業試験場設備拡充補助事業

（日本自転車振興会補助）

担当：機械金属部、 予算 35,000,000円

(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るが、各企業においてそれぞれ情報を収集し、選択するのは、可成り困難である。これに対処するため、昭和48年に国庫補助を受けて技術情報事業を開始し、以来情報の収集及び提供を行ってきた。

53年度の事業の総括を下表に示す。

事業名	内 容	件数
資料の収集	購入図書（雑誌） 交換、寄贈誌、図書	7種 980冊
情報提供 (計 375件)	調 査 閲 覧 コピーサービス クリアリングサービス	182件 114 52 27
出版事業	技術情報誌 和歌山県工業試験場報告 別冊 技術情報	10回 1 1
巡回指導	一般巡回（化学工学）	5工場
依頼試験業務 実態調査	（内部調査）	6部
ネットワーク 事業	研究抄録提供 （中小企業振興 事業団） 技術指導事例リスト提供 （中小企業振興 事業団） 中小企業振興事業団 との連絡 他工試との連絡 J I C S T、J A P A T I C関係	21件 37件 37回 20回 20回
会 議	技術情報運営委員会 中小企業振興事業団関 係の会議	12回 5回

(3) 繊維部

本県丸編、パイル織物、綿スフ織物の3業界は、国内消費停滞と急激な円高による輸出減少傾向の中で、採算面の厳しさから夫々その対策に追われている。このため、製品の個性化、高級化指向とこれに伴う品質向上が重要な課題となっている。そこで、このような業界の現況に対処するため、夫々の業界特性に基づいた体質強化をはかる目的で、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) メリヤス生地の欠点原因の研究

(加工糸ニットの熱応力挙動について)

上川二三雄 吉田米蔵

合織加工糸編物から解じょした糸の熱応力挙動について検討し、低温領域で糸が受けた張力の差異を認めた。そこで低温領域における合織フィラメントの収縮と緩和について更に検討を加えた。

(イ) パイル生地の試験方法(摩耗試験)の検討

坂崎 実 上川二三雄

パイル生地の摩耗試験において、パイル部が摩滅し、地組織が現れた時点で、試験機を停止させる方法について検討した。

イ 編織物の生産性向上に関する研究

製編時の風綿除去の研究

藪内 武

製編時に編機たい積する風綿の確実な除去と、省エネルギー化をはかるため、必要な箇所すべてにエアノズルを配置し、間欠的に必要量の高压空気を送って風綿を除去する装置を試作し、試験を行った。

ウ 編織物の新製品、新技術の開発

(ア) 両面パイルメリヤスの研究

吉田米蔵

ダブル編機において、地組織を平編みにしてシリンダー側1衝程間にダイヤル側を2衝程させて2重パイルを作り、一方を表側へ返して両面パイルを編成する方法について研究した。

(イ) パイル織物の製織試験

角谷秀昭 神前 寿

パイル織物の地組織にサッカー組織織物を利用して新製品を開発する目的で、先づヨコ糸に熱収縮糸を用いて製織、収縮させたヨコサッカー調のパイル織物を試験した。その結果からある程度の予測が得られた。

(ウ) 無燃糸織物の製織試験

神前 寿

従来の綿織機で無燃糸タテ糸を用いて、ヨコパイル織物効果を得る方法について検討し、組織的に可能なが推定された。

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

有力な地場産業である染色整理業界を対象として次の事業を行った。

ア 無公害仕上加工法の研究

久保田静男 谷口久次

布帛のノンホルマリン加工を目標とし、セリウムイオンを開始剤としたグラフト共重合による綿織物の防しわ及び難燃化の研究

イ 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 田村禎男

PVA、界面活性剤等を含む精練排水の処理及びこれの再利用に関する研究を行った。

ウ 捺染布の洗浄効果に関する研究

大萩成男

標準捺染布を作成し、各工場の現場の水洗機で洗浄を行い、脱落状態を調査し、又、反応性染料捺染布の洗浄過程の調査のため、数工場にて洗浄中の水洗各槽の汚水を採取、比色による分析を行った。

エ 実地指導及び巡回技術指導

オ 依頼試験及び技術相談

(5) 化学部

本県の化学工業は、染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废水のCOD負荷軽減については、昭和53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。

又、産業廃棄物の処理法に関しては、本年度は、有機性産業廃棄物について熱処理法による各特性を調査した。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市販パラミン(パラフェニレンジアミン)中のO、m体の異性体の分離定量

前田龍一 新山茂利

パラミン中のO、m体の定量法及び純度測定法として、JISK4101にかわるものとして、高速LCにより、迅速簡便に定量出来るようになった。Zorbax SIL、Corasil II 等を使用したデータが報告されているが、今回は、Zipax、SCX を用いて分離能等種々検討した。

(4) 原子吸光分析法による砂に含まれる塩化物の間接定量法

沢田俊彦

砂中に含まれる塩化物を一定量の水で抽出する。抽出液の一部を採り、一定過剰の硝酸銀を加え、生成した塩化銀の沈澱をろ別する。ろ液の過剰残銀を原子吸光光度計で測定する。銀の実測値から塩化物を間接的に定量する方法について検討した。

イ 産業公害防止技術研究

(ア) 染料料及びその中間体製造工場排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）

津田郁太郎

スルファニル酸、オルタニル酸、メタニル酸の活性汚泥処理における有機物の除去速度、酸素呼吸速度、汚泥生成速度等を測定し、有機物の置換基の位置による生物分解の諸特性の相違について検討中である。

(4) 有機性産業廃棄物の熱特性の調査と処理について
前田昭二 前田龍一 中岡忠治

化学工場10社の産業廃棄物について、発熱量、灰分水分、示差熱特性、発光分光分析による含有金属、環境庁告示第103号 による有害金属、空気中で燃焼した場合の有害ガス、ヘリウム中での熱分解時の発生ガス等の測定、分析を行い、産業廃棄物の処理法及び再利用の研究のためのデータを得た。

ウ 依頼試験分析

金属、有機化合物、無機化合物、燃料、用水、排水その他。

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。経済不況の早期脱出をねらい清酒業界では10月1日を日本酒の日と定め、紀勢本線の電化完成を機に地酒振興、中びんの容器革命等進められたが、一方注文生産制は更に規制が加えられ、品質の詳細な評価の厳しい年であった。

しょうゆ業界は高級化をはかり、集約化による品質の安定化が推進され、更に品質保証のJAS規格に重点をおいて指導強化し成果を収めている。

みそ業界は、風土の味覚を生かし特に金山寺みそは定着している。

県内の醸造生産物の本年度生産数量を次に示す。

清酒

年度 項目	昭和52BY	昭和53BY	増 減	前年対比
玄米数量 (t)	8,105.5	6,232.0	-1,873.5	76.9%
95%アルコール 数量 (kl)	1,583.9	1,275.2	-308.7	80.5
製成 (ア20%) 数量 (kl)	17,803.5	14,094.9	-3,708.6	79.2

しょうゆ

年度 項目	昭和52年	昭和53年	増 減	前年対比
製成数量 (kl)	4,009	3,432	-567	85.6%

みそ

年度 項目	昭和52年	昭和53年	増 減	前年対比
白みそ (t)	520	615	+95	118.2%
赤みそ (t)	505	589	+84	116.6
金山寺みそ (t)	225	244	+19	108.4

業務の概要を次に記す。

ア Head Space 法による清酒香気成分の定量

富岡 登 南 広己 中内道世

Head Space法により清酒香気成分のうち、酢酸エチル等低沸点成分についてガスクロマトグラフィーを用いて定量的検討を行った。

イ 清酒上槽後のアミノ酸の消長について

南 広己 中内道世 今井 武

清酒上槽後のアミノ酸について、特に精密ろ過処理及び貯蔵温度による比較、火入後のアミノ酸度の変化について試験をした。

ウ 醸造用水の水質調査

南 広己 服部典子 今井 武

醸造原料として重要な仕込用水の水質を、今年度は県内各地より292点の調査を行うと共に、酒造組合内の新、旧井戸、及び周辺4ヶ所の水質を経時的に分析し、その変動についても調査をした。

エ 清酒分析調査

南 広己 中内道世

昭和53BYの清酒研究会、清酒鑑評会の出品酒について一般分析を行い、酒造技術指導の参考資料とした。

オ 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。

カ 依頼試験、実地指導及び巡回技術指導

(7) 木材工業部

最近の生活様式の変様は木製品に大きな需要と新製品の市場をもたらした。この需要は一方では大量化に対応する生産技術の近代化を求め、他方では多様化と高度化の性格をもつ産業分野として木製品産業を位置づけるにいたった。現実には高級品と普及品の二極分化が行われているなかで、生産技術的に柔軟な対応を迫られているが、加工技術、塗装技術の向上及び製品開発とデザイン改善の必要性が今までとまた違った形で要求されている。このような現況から品質向上と製品開発に関する事項を重点目標として次の事業を行った。

- ア 木製品のデザイン及び加工技術に関する調査
- イ 実地指導及び巡回技術指導
- ウ 技術相談及び技術情報の提供
- エ 依頼試験
- オ 試験研究業務

ア 成形合板家具のデザイン及び試作

小川幸夫 北口 功

多品種少量生産における曲線部品の試作研究を進行しているが、その目標は専用機を使用せず各種の形状を簡易な治工具で少量生産するところにある。この試作過程から冷圧成形の100%半径、20%厚の成形合板を利用した椅子及びテーブルをデザイン試作した。同一半径の部材で構成し、椅子においてはクッション材を用いず、できるだけ良好な座面を得られるようデザインした。今後同一形状部材で構成する家具デザインの可能性を数点の試作で検討する予定である。

イ 木材の表面処理と耐候性に関する試験

浦野健三 平田重俊

外部用木製建具の開発研究の表面処理部門試験の一つとして実施した。

素地と耐候性：材の含水率は低いほど、素地表面が平滑であるほど、素地表面が白色に近いほど変化進行が遅い。

塗膜と耐候性：素地より塗装（防腐剤含む）を施すほど、表面が粗面より鏡面に近いほど変色進行が遅い。

ウ 工芸製品の高級化に関する研究——ポリウレタン樹脂エナメル吹付塗装における平滑性の研究

浦野健三

ポリウレタン樹脂エナメル吹付塗装において、塗料粘度が塗膜表面の性状に及ぼす影響が大きいと思われる。吹付塗装基準を得るため粘度と吹付エア一圧との関係及び乾燥時間と流動性等について検討した。

エ 多品種少量生産における成形合板の試作

平田重俊

最近の木製品製造業界では木材のわん曲部材の利用が多くみられる。業界でのわん曲部材入手法は既製品の購入か専用機の購入による製造である。しかし、多品種少量の需要が多く、簡単な治工具によって要求する曲率半径で成形し得る方法があれば、多様な要望に答えることができる。合板の上に描かれた線に木材を簡単な治工具を使用して成形し、その作業性を観察した。

(8) 機械金属部

本県の機械金属工業は、精密技研工業会に属して、特殊ミシン、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は不況を知らない。一方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、住金と歌山製鉄所、三菱電機と歌山製作所などの関連工場、一般機械製造、鉄骨、製缶、鋳物などの工場は、年度後半頃からようやく長期不況のなべ底から立ち上がり気配が感じられるようになった。

一方品質管理思想の向上などにもない、当部では依頼試験の件数が年々増加し、工試移転の42年度より本年度迄の11年間に18倍に達した。又JIS溶接技術検定試験の受験者数が急増し、最近2年間で2.2倍になった。

当部の主な業務内容は次のとおりである。

ア 試験研究調査

ア 球状黒鉛鋳鉄の焼入硬さと衝撃値

岩鶴 昭 中村 嵩

基地組織の相違による衝撃値については研究がなされているが、同じパーライト系の基地組織でも、添加元素により焼入後の硬度和衝撃値の相違があるものと考えられるので、これ等について文献調査と、試験片採取位置を決定するための予備試験を実施した。

イ 金属材料試験の正確かつ迅速処理について（第2報）

中村 嵩 林 健太郎

古田 茂 松原康雄

データ処理装置付万能材料試験機を導入するにあたり、一連のデータ処理の方法としてソフトウェアの研究を行うと共に、試験成績書作成等を目的としたデータ処理方法の検討を行った。

イ 各種依頼試験と鉄鋼依頼分析

ウ 巡回技術指導及び実地指導

エ 技術講習会、講演会、見学会

オ 図による機械のデザイン巡回指導

カ JIS溶接技術検定試験と準備講習会

キ 溶接技術競技会

ク 技術情報の提供と技術相談

(9) 高分子部

本県プラスチック工業の対象業種は、漆器、ボタン和雑貨、釣竿関係の製造業が主体である。本年に入り原料樹脂事情の悪化を初めとして、業界を取り巻く環境は、一段と厳しさを加えてきた。このような情勢下において、現在用いられている樹脂に代る良質な樹脂の導入、原料樹脂の品質向上と管理、成形加工法の改良などの技術指導に主眼をおき、製品の多様化、高付加価値化、高品位化をはかるための事業を行った。又省資源化の問題が重要視されてきたのに伴い、当部においても廃プラスチックの有効利用の試験研究に努めている。次に業務の概要を記す。

- ア 品質向上のための相談及び実地指導
- イ 各種分析及び物理試験、鑑定
- ウ 情報の提供と技術相談
- エ 公害関連の相談及び指導
- オ 試験研究業務
- カ 天然高分子の開発とその利用

岡本良作

天然高分子の有効利用の一環として、蛋白質系プラスチックのカゼインと充填剤の配合比による力学的諸特性の測定と成形条件の検討を行っている。

(イ) 廃プラスチックの有効利用の研究

内田昌宏 岡本良作 山口和三

ポリアミド樹脂(フィルム)の再生利用に供するために、その劣化機構の究明をおこなった。種々の温度条件による極限粘度、引張り試験、紫外吸収スペクトルの測定などから熱的要因の大きいことが判明した。

(ウ) 高分子材料の複合化に関する研究

岡本良作 山口和三

ポリマー充填剤(木粉/PP、ナイロン系)の系に可塑剤の配合比による複合材の臨界表面張力を接触角によって測定する。同時に物性面の変化を検討中である。

(10) 皮革分場

伝統的な地場産業である皮革業界も、今日ほど色々な難問を抱えている時はいまだない。国内においては不況が一段と深刻化し、その上昨年来値上げを続ける原料皮が今年に入って急騰し、業界の操業度は極度に落ち製品安という採算割れに苦しみ、低迷の状況にある。我々皮革分場としては、皮革産業振興のため品質向上、基盤の拡充を図るべく、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もち論、業界との共同研究に努めた。

ア 生産技術の改善と向上技術

クロム革製造におけるクロム鞣剤の添加量が製品革の性状に及ぼす影響

中城 真 宝山大喜

現在、皮革業界は原料高の製品安、公害問題あるいは人件費の高騰など種々の問題を抱えており、工場では原材料費等の節約、特にクロム鞣製においては、鞣剤の節約が検討されている。本試験では、ライムスプリットを行わず、いわゆるクロム厚鞣におけるクロム鞣と再鞣のクロム使用量が革の性状に及ぼす影響について検討した。

イ シュービング屑の利用研究

シュービング屑と合成ゴムによる複合材料の利用に関する検討

中城 真 石原矩武

シュービング屑と合成ゴムとの複合材料の製造は、古くより試みられているが、いまだ実用化されているものはない。この原因として、第1に原料であるシュービング屑が容易な方法で単繊維状に粉碎できなかったこと。第2に遊離硫酸のため成型後経時変化による劣化が著しいことにある。したがって、シュービング屑を短繊維に回収する方法を開発し、このクロム・コラーゲン短繊維を利用して、合成ゴム材料との複合材料を調製する方法を検討した。

ウ 皮革排水の利用に関する研究(継続中)

ピックルークロム鞣製における排水の循環利用

中城 真

ギ酸と硫酸を用いたピックルークロム鞣製排水を循環利用した場合の排水の組成の変動並びにクロム革の性状について検討し、この排水の循環利用が可能であることをみだしたので、引き続き工場スケールによる循環利用がクロム革の性状に及ぼす影響について検討中である。

エ レザーボード製造に関する研究(継続中)

中城 真 由良好史

皮革産業廃棄物として、クロム革のシュービング屑とタンニン革のシュービング屑があり、クロム革屑を主体としたレザーボード製造へのタンニン革屑の利用、とくにタンニン革屑の併用による吸水時の変形に対する抑制効果の検討を第1の目的とし、さらに革屑に対するクラフトパルプの添加がレザーボードの性状に及ぼす影響の検討を第2の目的として行い、引き続き白革屑(ホルマリン鞣、合成鞣剤)の添加が、レザーボードの性状に及ぼす影響について検討中である。

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	469	552	258
染 色 部	1,710	503	342
化 学 部	862	245	164
食 品 部	1,759	74	827
木 材 工 業 部	455	662	354
機 械 金 属 部	62,868	498	456
高 分 子 部	94	120	94
皮 革 分 場	1,993	736	244
合 計	69,710	3,390	2,739

(2) 各 部 内 訳

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 部					
織 維 鑑 定	16	織物技術について	142	織物技術指導	118
糸 物 性 試 験	213	メリヤス技術について	190	メリヤス技術指導	54
布 物 性 試 験	111	準備機械について	25	準備工程	14
収 縮 率	120	編織機械について	17	工場管理	28
そ の 他	9	糸布物性について	150	公害防止対策	23
		特許、実用新案	8	その他	21
		その他	20		
合 計	469	合 計	552	合 計	258
染 色 部					
染色堅牢度試験、耐光	109	染料、顔料	11	染料、顔料	5
" 耐洗濯	421	糊料、樹脂剤	37	染色薬剤分析	25
" 耐摩耗	350	染色薬剤	24	糊剤仕上加工剤	32
" 耐汗	344	糊拔、精練、漂白	33	糊拔、精練、漂白	27
" 耐水	190	浸染、捺染	55	浸染、捺染	30
" 耐酸化窒素ガス	14	仕上加工	27	仕上加工	33
" 耐昇華	40	染色堅牢度	62	排水処理	91
" 耐ドライクリーニング	34	染色用水	9	染色機械	53
" 耐漂白剤	26	染色排水	98	不揚り原因	34
繊維残留ホルマリン定量	44	染色機械	61	その他	12
織 維 混 用 率	13	不揚り原因	83		
用 水、廃 水 分 析	8	その他	3		
漂白、浸染、捺染試験	39				
機 器 分 析	64				
そ の 他	14				
合 計	1,710	合 計	503	合 計	342

化 学 部					
物理測定	134	用水、排水	53	製造化学	34
化学分析	418	金属	9	公害防止	76
機器分析	76	廃棄物	27	試験分析	44
熱特性試験	205	品質管理	43	その他	10
その他の他	29	試験分析	81		
		無機化合物	18		
		有機化合物	9		
		その他	5		
合 計	862	合 計	245	合 計	164
食 品 部					
清 酒 分 析	178	清酒	15	清酒	417
しょうゆ、みそ、酢分析	1,249	しょうゆ、みそ、酢	28	しょうゆ、みそ、酢	76
水、排水分析	263	水、排水	12	水、排水	295
その他、食品、薬品 試験分析	69	その他食品、薬品	19	その他食品、薬品	39
合 計	1,759	合 計	74	合 計	827
木 材 工 業 部					
ふ す ま 狂 い	78	家具デザイン	46	家具及び建具デザイン	24
木 材 乾 燥	98	雑貨デザイン	7	雑貨デザイン	13
紙 管 圧 縮	22	木材加工技術	188	木材加工技術	91
耐 候 試 験	197	木材強度	46	塗装技術	149
ダンボール耐圧	6	木材乾燥	31	材料管理技術	24
引 張	3	塗装技術	194	工程管理技術	2
椅子荷重	4	塗料	52	その他	51
椅子繰返し衝撃	4	接着剤	40		
木材接着強度	2	その他	58		
その他の他	41				
合 計	455	合 計	662	合 計	354
機 械 金 属 部					
金 属 材 料 試 験	13,302	金属材料	131	鋳物技術	126
金属成分分析試験	412	非鉄金属材料	27	機械工作	87
金 属 組 織 試 験	108	鋳物技術	73	溶接技術	45
金属非破壊試験	110	溶接技術	62	染色機械	16
機械及び部品試験	44	機械工作	47	産業機械	27
動 釣 合 試 験	228	産業機械	8	熱処理技術	34
精 密 測 定 試 験	23	機械設計	7	自動化、省力化	30
建築材料試験	48,025	自動化、省力化	86	その他	91
その他の他	116	計測法	18		
		熱及び熱管理	15		
		その他	24		
合 計	62,368	合 計	498	合 計	456

高 分 子 部					
分 析	44	成形	30	成形	25
物 性 試 験	20	加飾	3	加飾	3
検 査、鑑 定	30	樹脂	35	樹脂	30
		品質管理	30	品質管理	25
		公害関連	20	公害関連	10
		その他	2	その他	1
合 計	94	合 計	120	合 計	94
皮 革 分 場					
厚 さ	106	準備工程	161	クロム鞣	84
引 張 り 強 さ	346	クロム鞣	158	タンニン鞣	21
伸 び	146	タンニン鞣	42	仕上	72
引 裂 き 強 さ	312	染色	38	染色、加脂	54
銀 面 わ れ 荷 重	40	仕上	74	その他	13
液 中 収 縮 温 度	110	皮革製品	102		
耐 寒 試 験	110	クロム、タンニン	32		
pH	119	鞣以外の鞣			
脂 肪 分	110	副廃物利用	56		
ク ロ ム 含 有 量	175	その他	73		
塩 基 度	27				
そ の 他	392				
合 計	1,993	合 計	736	合 計	244

3 研究会、講習会、講演会

年月日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受 講 者 数
織 維 部				
53.5.13	紀州繊維工業 協同組合青年部会	紀州繊維センター	織物の三原組織について 和工試専門研究員 神前寿	15名
54.3.10	同 上	同 上	染色加工と実用上の問題 和工試繊維部長 真田次郎 繊維製品の物性的実用性 和工試主任研究員 上川二三雄	18名
53.5.29	和歌山県織物工業 協同組合織友会	組 合 会 議 室	エアージェットルームについて 和工試専門研究員 神前寿	12名
54.3. 16.17	同 上		革新繊維機技術の産地調査 東洋紡績株式会社川工場 呉羽工場 津田駒工業株式会社工場	7名
54.2.6	メリヤス技術 講習会	紀の国会館	編成条件が染色性に及ぼす影響 和工試主任研究員 吉田米蔵	

			差別化素材とジャージ開発技術 ニットエンジニアリング㈱ 社長伊藤曉氏	28名
染 色 部				
53.6.15	染色研究会 講習会	こ が ね	繊維産業の今後の展望 東洋紡績㈱経済研究所 所長 渡辺馨氏	34名
9.7	同 上 染色排水処理 技術講習会	紀の国会館	精練漂白排水の再利用 和工試 中岡元信 染色排水の再利用に関する一考察 繊維高分子材料研究所 須田昌男氏	35名
10.25	同 上 染色仕上加工 講習会	紀の国会館	E C混布の転写捺染について 東洋紡績㈱染色研究室長 伊達雅和氏 ポリエステル繊維の加工工程における微細構造の変 化と染色性 大阪府立大学教授 黒木宣彦氏	27名
10.26	同 上	同 上	染色排水のCOD成分とその除去対策 京都市染織試験場 主任研究員 山田博氏 樹脂加工における風合について 住友化学工業㈱ 主任研究員 松井武夫氏	28名
10.27	同 上	同 上	染色評価の基本的視点 京都工芸繊維大学助教授 寺主一成氏 苦情から見た繊維製品の問題点 大丸消費科学研究所所長 下村寿氏	31名
54.1.25	同 上 化学講習会	和歌山商工会議所	反応性染料と高分子顔料 大阪府立大学教授 黒木宣彦氏 エマルジョンの化学 神戸大学教授 松本恒隆氏	34名
54.3.9	糸染技術研究会 染色加工講習会	和歌山県繊維 染色協同組合	染色加工と実用上の問題 和工試 染色部長 真田次郎	11名
53.5.16	技術管理研究 集会第158回	県社会福祉 センター	染色加工における洗浄の節水化 大阪府立繊維技術研究所 染色研究室長 加藤弘氏	11名
9.1	同上第159回	同 上	染色加工における品質のバラツキ防止の検討 日新染工㈱ 中島望氏	13名
11.14	同 上 160回	京 都 市	第一工業製菓、内外特殊染工見学会	13名
54.2.9	同 上 161回	大 阪 市	OMM、繊維シティー、トースタン、ストック見学会	19名
53.11.15	大阪国際公害防 止ショー見学会	同 上	大阪見本市会場、関西電力高石発電所見学会	60名
化 学 部				
53.7.13 14	機器分析講習会	工業試験場	最近の排水水質分析について 東亜電波工業㈱調査室長 松前鼎一氏	

			COD自動測定装置の技術説明 東亜電波工業㈱技術担当課長 長井一夫氏 流量計について ㈱東京計器産業事業部 小田忠勝氏 工業用pH計の維持管理 東亜電波工業㈱ 大阪営業所々長 山崎登志氏 実習	32名
54.1.26	化学技術講演会	和歌山商工会議所	反応性染料と高分子顔料 大阪府立大学教授 黒木宣彦氏 エマルジョンの化学 神戸大学教授 松本恒隆氏	86名
2.28	共同分析検討会	和歌ノ浦共済会館	COD、BOD分析について 日本環境測定分析協会水質部会長 大阪化学分析センター所長 小篠薫氏 第2回共同分析結果報告 和工試 化学部副部長 津田郁太郎 検討会	49名
54.3.15	成果普及講習会	紀の国会館	電気かとり用マットの薬液定量滴下包装連続製造技術に関する研究について キング化学㈱研究部長 大谷力三氏 殺虫剤メーカー(中小企業)の今後の研究に対する私見 和歌山県薬事指導所 所長 島田俊作氏	34名
53.11.15	見学会	大阪国際見本市会場	'78 O S A K A国際環境保全機器展 廃棄物処理と資源化技術展 '78表面処理総合展 高石市大阪ガス泉北製造所 (LNG基地)	23名
食 品 部				
53.5.16	しょうゆJAS品質管理説明会	南部町	しょうゆJAS製品の品質管理 和工試 食品部長 富岡登	21名
6.20 22	同上講習会	和歌山市	同上	33名
54.2.2	53年度技能検定	同上	清酒製造作業 和工試 食品部副部長 南広己	2名
2.9	土産品審査会	同上	和歌山県優良土産品審査 和工試 食品部長 富岡登	
3.2	酒米研究会	同上	酒米の調査と今後に対する検討 和工試 食品部副部長 南広己	15名
3.10	和歌山県清酒研究会(合同部会)	同上	酎酒審査	18名

3.13	同 上	同 上	啤酒競技会	75名
3.13	育成事業講習会	同 上	酒造業界の現況 岡本酒造社長 岡本芳郎氏 おり下げ試験について 和工試 食品部副部長 南広己	48名
木 材 工 業 部				
53.6.16 7.18 9.21	襖縁塗装 技術講習会	和歌山市 襖材塗加工共 同組合	襖縁下地及び上塗技術講習 和工試 木材工業部副部長 浦野健三	8名 8名 8名
8.25	木材加工技術 講習会	清水町民会館	木材の研磨技術講習 和工試 木材工業部副部長 浦野健三	60名
54.1.19 2.2	技術育成事業 講習会	洋家具組合 海南木製品組合	木製品デザイン 白石勝彦住空間設計室 白石勝彦氏	20名 23名
1.20	デザイン、製図 講習会	建具組合	建具デザイン、製図講習 和工試 木材工業部長 小川幸夫	30名
機 械 金 属 部				
53.4.17	講習会	紀の国会館	科学技術講演ならびに映画会 「ようこそ紀の国へ」「川端竜子、健剛の芸術」 科学技術と人類の将来 神戸大学 城野和三郎氏	27名
7.13	講演会	和歌浦 共済会館	和歌山県の経済情勢について 紀陽銀行調査部長 池田和夫氏	37名
7.22 23	講習会	紀の国会館	溶接管理技術者のための講習会	60名
11.2 11.10	見学会 講習会	大阪見本市会場 社会福祉センター	第9回日本国際工作機械見本市 機械デザイン講習会 製品デザイン研究所 知久篤氏	10名 26名
11.14	講習会	工業試験場	ゴムロールニップ特性について 大阪府立大学 辻尾昇三氏	24名
11.15	見学会	大阪ガス 泉北製造所	78OSAKA国際環境保全機器展と大阪ガスLNG 基地廃棄物処理と資源化技術展78表面処理総合展	52名
54.2.19	講習会	紀の国会館	省エネルギーと低公害化講習会 エネルギー情勢と省エネルギー政策 通産省 振興第2係長 喜多良一氏 我が社の省エネルギー 富士紡績和歌山工場 工務課長 清水一徳氏 ドレンの有効回収について	

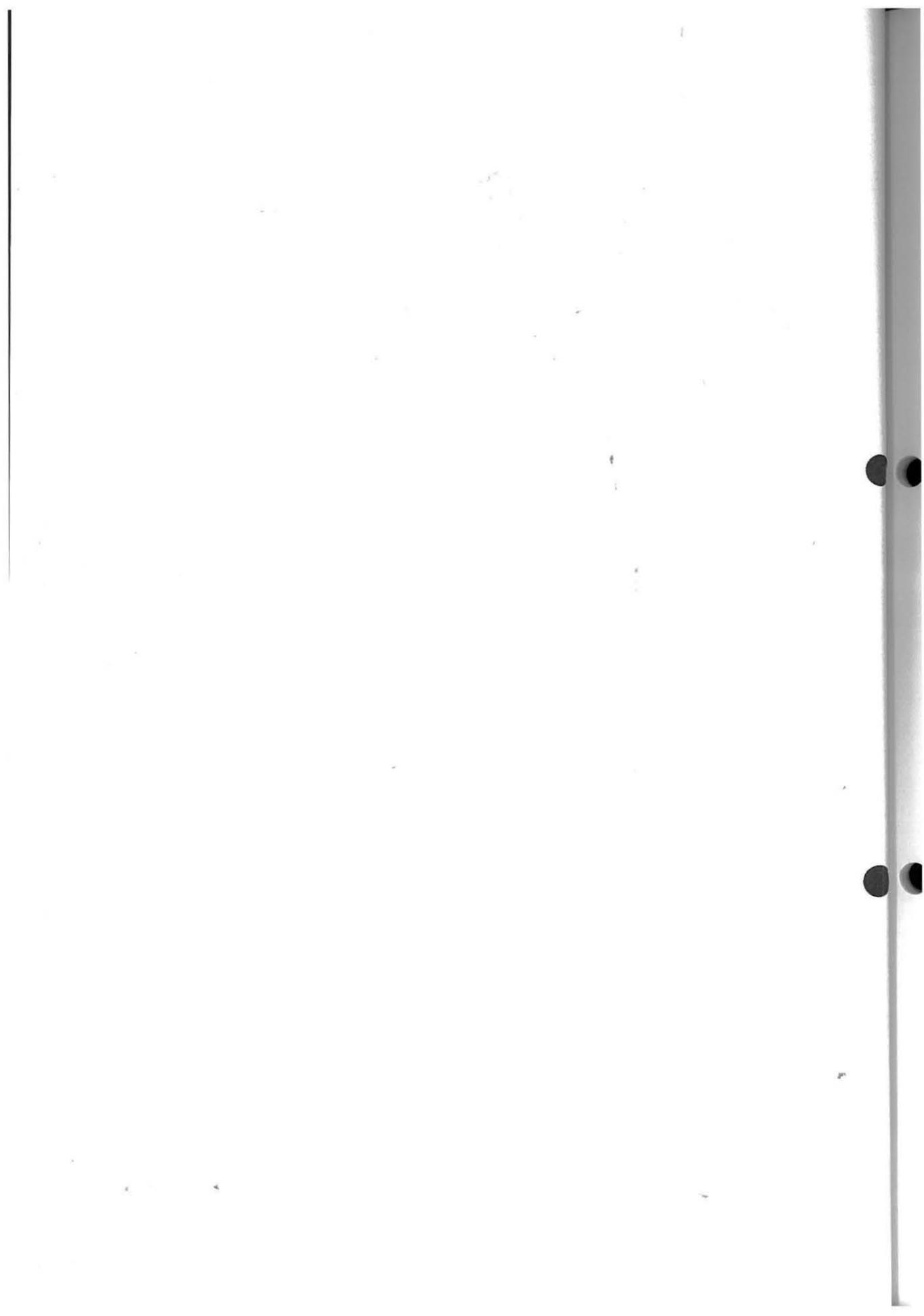
			平川鉄工所、省エネルギー課長 平田和弘氏 スチームアキュムレータについて 進栄通商株開発室長 安形明彦氏 中小ボイラーの水質管理 栗田工業大阪技術課 金子一郎氏 ガス焚ボイラーによる低公害化と省エネルギー 大阪ガス興営業部 吉田明生氏	51名
5.11	講習会	工業試験場	JIS溶接技術検定試験のための準備講習会 JIS溶接技術検定制度と受験上の注意 和工試 機械金属部副部長 松原康雄 溶接技術検定試験受験のための知識 和工試 機械金属部副部長 岩鶴昭 和工試 専門研究員 中村嵩	41名
7.28	講習会	新宮商工会議所	同 上	52名
8.20	同 上	日高総合訓練校	同 上	45名
10.29	同 上	工業試験場	同 上	43名
5.18	検定試験	同 上	JIS溶接技術検定試験	145名
6.24	同 上	住友金属工業	同 上	62名
9.29 30	同 上	新宮市 多喜本工作所	同 上	142名
8.27	同 上	工業試験場	同 上	82名
9.3	同 上	日高総合訓練校	同 上	51名
11.12	同 上	住友金属工業	同 上	136名
54.1.28	同 上	工業試験場	同 上	139名
1.30	同 上	住友金属工業	同 上	56名
3.11	同 上	工業試験場	同 上	25名
3.18	同 上	新宮市 多喜本工作所	同 上	36名
高 分 子 部				
54.1.26	和歌山地区 高分子講演会	和歌山 商工会議所	反応性染料と高分子顔料 大阪府立大学 黒木宣彦氏 エマルジョンの化学 神戸大学 松本恒隆氏	87名
皮 革 分 場				
53.11.7 9	皮革技術講習会	芦原文化会館	クロム革の製造技術について 株ニッピ 丹羽行夫氏	40名
54.2.10	皮革技術講演会	こがね	オーストラリア、ニュージーランドの原皮事情 東京農工大学 和田敬三氏	54名

2.26	同	上	同	上	製革工場における副産物の発生量 昭和女子大学 岡村浩氏	35名
3.13	同	上	同	上	アフリカの皮革事情について 神戸大学 近藤健次郎氏	32名
3.27	海外の皮革産業 における副産物 処理と利用に関 する調査報告会		芦原文化会館		東ヨーロッパ諸国並にデンマーク、 スイスの皮革事情 大阪技術振興協会 高橋威氏 海外における皮革産業副産物処理と利用の動向 東京農工大学 久保知義氏	28名

Ⅲ 試験研究備品購入一覧表

設置部名	機 械 名	数量	型 式 仕 様	備 考
繊維部	オートバランス式動歪測定機	1	シンコーDS-6005F	247,000
化学部	分光光度計	1	島津SP-20A	250,000
食品部	ミクロアミノ酸窒素定量装置	1		165,000
木材工業部	アッペ屈折計	1	アタゴ1型	915,000
機械金属部	低周波騒音計	1	ノード 2101型	299,500
	万能材料試験機	1	東京衡機RU-100特型	23,800,000
	小型電子計算機	1	X-Yレコーダー付日立製作所 HITAC-10IIA16KW	11,200,000

試驗、研究、調查報告編



カードセレクト利用による 依頼試験の統計処理

技術情報室 酒井宏直 高橋弘一 阪上俊夫

要 旨

地方公設試験研究機関の重要な業務の1つに依頼試験があり、この依頼試験には種々の情報が含まれている。この情報を収集、加工、分析する方法として依頼試験の統計処理がある。

当場の技術情報室では、依頼試験の統計処理を行う1つの方法としてカードセレクトの利用について検討した。

2年間の依頼試験の統計資料をもとにして、依頼試験カードを作成し、統計処理を行ったところ、カードセレクトが依頼試験の統計処理に十分役立った。

1 はじめに

昭和48年、カードセレクトが当場に設置され、当場独自の文献検索カードを作成した。また中小企業情報センターから文献検索カードが配布され、文献検索をカードセレクトで行って来た。¹⁾

しかし、日本科学技術情報センター(JICST)のコンピュータによる文献検索システムJOISが開発され、当場も予算を計上してJICSTと端末機の使用契約を結び、JOISを利用しはじめると、カードセレクトによる文献検索の利用度は減少した。

技術情報業務の実態を把握するため、カードセレクトを利用しているが、カードセレクトで検索するほど資料は集まっていない。

地方公設試験研究機関の重要な業務の1つである依頼試験の実態を調査する目的で依頼試験の統計処理をカードセレクトを利用して行った。

その結果、迅速かつ簡単に統計処理を行うことができたので、カードセレクトによる依頼試験の統計処理について述べる。

2 依頼試験の統計処理の目的

依頼者が試験依頼する理由は、経営的な面では、費用の点で公的機関の方が有利、公的機関のデータが必要、販売上必要、クレーム処置、また技術的な面では、測定器がない、測定器・技術のチェック、測定技術の確立等がある。²⁾

このように依頼試験は品質の向上あるいは商取引上の証明、法規上の試験検査データの確認等に利用されている。

また、地方の公設試験研究機関にとって依頼試験は企業現場の問題点を吸収する窓口でもあり、依頼試験には種々の情報が含まれている。

依頼試験を収集、加工して統計処理することにより、企業の動向や要望、消費者のニーズをつかみ、試験業務の計画・立案、分析及び試験機の購入、試験方

法の確立、試験・分析関連の研究テーマの選定、参考文献や図書の収集等を行い、企業や社会の要望にす早い対応をするための情報の収集、提供に資することができる。

3 カードセレクトの機種と仕様

当場に設置しているカードセレクトはタナック製の機種と仕様を表1に示す。³⁾

表1 カードセレクトの機種と仕様

機 種	タナック・780-22S
選 別 速 度	600枚/分
選 別 方 法	光学的読取、同時80欄照合方式
選 別 カード	IBMピッチカード(マーク又はパンチ)
読 取 範 囲	80欄(80×12列)、960ポジション
指 令 方 式	ストアード・プログラム方式
検 索 機 能	完全一致、包含、交差、否定、セグメント検索
ホッパー収容数	約900枚
スタッカー収容数	スタッカーA、B共約1000枚

4 カードの設計

カードセレクトを使用して情報処理を行う場合、カードに入力したもの以外は出力をしないので、どのような項目で統計を取るかを十分に検討してカード設計を行うことが必要である。

そのため、カードの設計をする前に、2年間分の依頼試験証明書の控をもとにして、手持ちのIBMカードを使用して統計処理を行い、カード設計のための資料を集めた。

4-1 カード設計資料収集方法

当場で発行している依頼試験証明書の記載項目は次の通りである。

- 1) 件名番号
- 2) 委託者住所

- 3) 氏名又は名称(会社名)
- 4) 試料名
- 5) 試料数量
- 6) 受付年月日
- 7) 試験項目
- 8) 分析、鑑定、測定結果
- 9) 担当者
- 10) 発行年月日

以上の項目の中で、件名番号を記入し、発行月、会社名、住所(市町村)、試料名、試料数、試験項目をIBMカードに1孔1意で入力し、統計をとってみた。繊維、染色、化学、食品、皮革の5部門について処理を行い、試料別、月別、業種別、地域別の統計表を作成し、カード設計のための資料を集めた。

4-2 依頼試験統計処理カード

2年間の統計処理の結果より得られた資料をもとにして設計したカード(依頼試験カード)を図1に示す。また、カードの記入及び入力項目を表2に示す。

4-3 設計方法及び入力方法

カードは業種、試料名、試験項目は、繊維、染色、化学、食品、皮革の5部門に分けて設計し、他は共通とした。また、他の部門でも使用できるように予備欄を設けた。

各項目について、設計方法及び入力方法を記す。

- 1) 受付年月日、会社名、住所、件名番号は依頼試験証明書の控から転記する。電話、予備欄は、このカードが統計処理だけでなく、依頼試験受付カードとしても利用できるように設計したため、予備欄には担当者名を記入する。
- 2) 年度の欄: 1~9、70、80で西暦の下2桁を入力する。
- 3) 月別欄: 4月~3月の会計年度順に配列し、成績書の発行月を入力する。

表2 記入及び入力項目と位置

位	置	項	目
1~2	27~80	受付年月日、会社名、住所 電話、件名番号、予備	
1~12	1	年	
"	2	月	
"	3~7	地区	
"	8~16	業種	
"	17~26	会社名	
3~12	27	試料数	
"	28~50	試料名	
"	51~79	試験項目	
"	80	和工試、各部門	

4) 地区欄: 県内の全市町村と依頼試験の比較的多い、大阪を入力できるように設計。設計資料は統計年鑑を参考にした。⁴⁾

5) 業種欄: 2年間の統計処理の結果より得られた資料をもとにして、各部門に分けて入力できるように設計した。

6) 会社名欄: アイウエオ50音、⁵⁾またはアルファベット⁶⁾を1-2-4-7でコード化して表示し、12字まで入力できる。また、1孔1意でも入力できるようにA-Xまでの予備欄を設けた。

7) 試料数: 1~10点まで1枚のカードに入力できる。10点以上の場合は、さらにもう1枚カードを作成する。

8) 試料名: 各部門別に2年間の統計処理した結果より得られた資料で、比較的依頼の多い項目を入力できるように設計した。試料名は年と共に変化するので予

荷重変換ロードセル

地区	業種	会社名	試料名	試験項目
14	繊維	山田	山田	山田
25	繊維	山田	山田	山田
36	繊維	山田	山田	山田
47	繊維	山田	山田	山田
58	繊維	山田	山田	山田
69	繊維	山田	山田	山田
70	繊維	山田	山田	山田
81	繊維	山田	山田	山田
92	繊維	山田	山田	山田
03	繊維	山田	山田	山田

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 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80

図1 依頼試験カード

備欄を設けた。

9) 試験項目：試料名と同様に設計した。各部門に分けて設計したので、同じ項目が25件できた。

10) 和工試各部門：当場の各部門別に検索できるように設計した。

5 実際にカードを使用した時の考察

依頼試験カードは統計処理のみに使用し、依頼試験受付カードとしては利用していない。

入力方法は入力ミスの訂正が容易なマーク方式を採用した。

統計処理は、技術情報室の職員が1年間の試験証明書の控をもとにして、カードへ入力し、各部門別に行った。

各項目で気付いた点を以下に記す。

1) 件名番号、受付年月日、会社名の記入は入力ミスの照合に役立った。

2) 年、月、地区については問題点はないが、年の項は、カードを統計処理だけに使用し、使用後のカードは廃棄処分するので入力しなかった。

3) 業種については、試験証明書の控だけでは、技術情報室の職員による入力は、困難なものが多く、完全な入力ができないので、入力はしなかった。

業種別の統計表は、会社名の項で得られた会社一覧表をもとにし、各部門の担当者の意見を参考にして作成した。

4) 会社名の入力は1-2-4-7コード化による方法は入力に時間がかかり、入力ミスが生じ易いので使用せず、1孔1意で入力した。

各部門とも年間依頼会社数は50~100社位でほぼ固定しており、1孔1意で行うほうが入力は容易で、また、統計処理もし易い。

5) 1試料1枚のカードで入力すれば、カードセレクトでカウントし、統計処理は簡単だが、入力に時間を要する。また、カードも大量に必要なので費用の点も考慮する必要がある。

当場では、500件以下の試料の場合には1試料1枚のカードへ入力し、件数の多い場合には、1枚のカードに数件の類似試料を入力して処理した。

6) 試験依頼される試料は、時代と共に変化してくるので完全な試験項目や試料項目の設計は不可能であり、補助欄を有効に利用すべきである。

7) 試料項目や試験項目で各部門に区別して設計したので同じ項目が約25件あり、入力ミスが生じ易いので、できれば各部門に区別せず統一したほうが良い。

カード全体としては、1孔1意方式は字が小さく、入力する時、目が疲れるので、できれば2孔で1意を表わすように設計するのが望ましい。

大量の同一試料、同一試験項目（当場の例では、コ

ンクリート圧縮試験）の統計処理は、カードを使用すると大量のカードが必要であり、また出力の割には入力に時間を大量に消費するので、他の方法で行った。

当場では、2年間の統計資料をもとにしてカードを設計したが、最低限3年間の資料を参考にして、設計したほうが良い。また、カードは5年サイクルで設計し直す必要があろう。

6 カード設計費用と統計処理時間

カード設計の資料を集めるため、2年間の統計処理に使用したカードは、5部門の合計で約2000枚であった。

5年毎にカード設計の更新を行う予定で5000枚のカードで見積りをしたところ、1枚の単価が高くなり、また、毎年依頼試験の件数が増加しているので10000枚作成した。

当場の依頼試験の統計内容は、月別、地区別、業種別、会社別（公表せず）、試料別、試験項目別で作成している。

統計処理に要する日数は、1部門につき試験項目が年間2000~3000件の依頼数でカード入力に2日、カードセレクトを使用する統計処理で2日かかる。また、時系列統計、図や表の作成で3日かかり、合計1週間位で処理をしている。

7 おわりに

ここに紹介した、当場におけるカードセレクトを利用する依頼試験の統計処理は、まだ統計の取り方、カードの設計等に検討するところが多い。しかし、始めてから3年になり、当場の技術情報室の業務に重要な役割を果たしている。

今後、カードセレクトの特長を生かした、指導相談の情報処理、アンケート調査の集計、県内企業名カード等を検討していきたい。

しかし、1枚のカードに入力できるデータ量が限られるので、大量のデータ処理や複雑な処理を行う時はコンピュータの導入を検討しなければならない。

カードセレクトによる情報処理は、あくまでコンピュータによる情報処理の前段階として考えて行くことが必要であらう。

参考文献

- 1) 中小企業情報センター発行：科学技術文献カードによる情報検索マニュアル（昭和52年）
- 2) 鴨下隆志、桜井慧雄、石田一、藤沼憲幾：精密機械 44〔12〕1529-1533（1978）
- 3) タナック：情報検索機取扱説明書
- 4) 和歌山県発行：和歌山県統計年鑑
- 5) (社)日本能率協会：技術情報管理の手引(1971)
- 6) 田中稔：医学図書館 22〔1〕43-48（1975）

熱応力曲線について (第1報)

繊維部 上川二三雄 吉田米蔵

要 旨

ポリエステルフィラメント糸及び仮撚加工糸を用いて、1段熱処理、2段熱処理及び付加荷重が熱応力曲線に及ぼす影響についての試験を行った。

1 緒言及び目的

合繊糸及び合繊加工糸の熱収縮応力（以下熱応力という）について従来いくつかの報告があり、収縮挙動は、一般に分子の配列、結晶化程度又は、加熱条件等に影響されることは周知のとおりである。又、仮撚加工糸における連続加熱に対する収縮応力変化（以下熱応力曲線という）は、撚数、張力、加熱時間等の仮撚製造条件により決まるという報告もある。^{1) 2) 3)} しかしその後工程における熱処理、付加荷重等が曲線に及ぼす影響についての報告は少ない。⁵⁾ 筆者らは、それを知ることにより、メリヤス等のクレーム対策の一資料とするために実験を行った。

2 試料

ポリエステルフィラメント糸150^d30fil（試料Aとする）ポリエステルフィラメント仮撚加工糸150^d30fil 第1ヒーター210℃、第2ヒーター220℃（試料Bとする）

3 実験方法

熱応力の測定はカネボウエンジニアリング社製熱応力測定機で行った。その構成系統を図1に示す。

試料長10cmをループ状にセットし、初荷重調整器により試験開始荷重（初荷重という）を掛け、2℃/secで加熱した際の熱応力曲線をレコーダーに記録した。図2は試料A及びBにつき、初荷重0.05g/d、0.03g/dもとの熱応力曲線である。試料Bの特徴は、低温側から第1極値、第2極値、第3極値が見られることである。

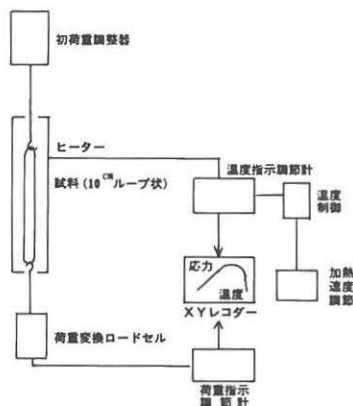


図1 熱応力測定系統図

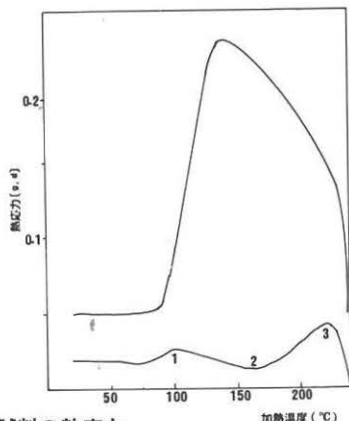


図2 各試料の熱応力

3-1 熱処理温度と熱応力曲線

熱処理温度と熱応力の関係を知るために試料Aにつき0.03 g/dの初荷重のもとで、加熱し、所定の温度（100、120、140、160、180、220℃）で1分間保持後、急冷し、再び室温から初荷重0.03g/dで加熱して出現する熱応力曲線について解析を行った。

3-2 2段階の熱処理と熱応力

2段階の熱処理温度及び張力が熱応力曲線に及ぼす影響を知るため試料A、Bにつき下表に示す条件で処理した。試料Aについては初荷重0.05 g/d、試料Bについては初荷重0.01g/d 加熱速度2℃/secでの熱応力曲線を測定した。

表1 前処理、後処理の条件及び試験試料 No (熱処理時間は1min)

試料	第1段処理	急冷	第2段処理	急冷	熱応力試料No
A	130℃ 0.1g/d	→	180℃ 0.2g/d	→	No 3182
	130℃ 0.1"	→	180℃ 0.1"	→	No 3181
	130℃ 0.2"	→	180℃ 0.1"	→	No 3281
	180℃ 0.1"	→	130℃ 0.2"	→	No 8132
	180℃ 0.1"	→	130℃ 0.1"	→	No 8131
	180℃ 0.2"	→	130℃ 0.1"	→	No 8231
B	130℃ 16mg/d	→	180℃ 26mg/d	→	No 3182
	130℃ 26"	→	180℃ 16"	→	No 3281
	180℃ 16"	→	130℃ 26"	→	No 8132
	180℃ 26"	→	130℃ 16"	→	No 8231
	180℃ 26"	→	130℃ 50"	→	No 8135
	180℃ 16"	→	130℃ 50"	→	No 8135

3-3 メリヤス編成条件と熱応力

前報⁴⁾に示した試験装置を使い、給糸張力を5gに調整し、アイロ積極給糸装置への入力張力を0.1gから50gまで変動させて編成した生地、アイロ入力張力を10gに、給糸張力を5gに調整したのち、カム位置を移動させて給糸張力を1.5gから5.7gまで変動させて編成した生地、アイロ入力張力を10g、給糸張力を5gに調整し、アイロテープ速度変化により糸送り出し量を83.0cm/1コースを作り107.7cm/1コースまで変化させて編成した生地を作り、それぞれから採取した糸について初荷重10g、昇温速度2℃/secでの熱応力曲線を測定した。

3-4 初荷重と熱応力

試料Bについて、初荷重が熱応力曲線に及ぼす影響を知るため、初荷重を0.01、0.02、0.03、0.04、0.05g/dの5水準についての熱応力曲線を測定した。

3-5 付加荷重と熱応力

試料Bにつき10cmループ状で0.05から2.6g/dまで8水準の荷重を常温で2分間付加し、除重後2分間放置し、0.016g/dの初荷重、昇温加熱の際、出現する熱応力曲線を測定した。又、試料Bにつき、初荷重0.01から0.26g/dまでの7水準のもとで80℃まで加熱し、80℃で2分間保持後、急冷放置し、再び初荷重0.005g/d 2℃/secで加熱して熱応力曲線を測定した。

4 結果

4-1 熱処理温度と熱応力

熱処理温度と熱応力の関係を図3に示す。これによりと極値、応力の直線の上昇開始点と処理温度とは強い相関があることが判る。又、処理温度が高くなるにつれて最大応力の減少、最大応力出現温度の上昇の傾向がある。

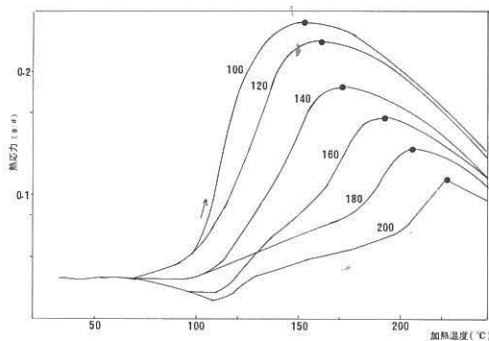


図3 熱処理温度と熱応力 (試料A)

4-2 2段階の熱処理と熱応力

試料Aについて、前熱処理、後熱処理における温度の高低、順序及び張力の大小と熱応力の関係を図4に示した。№8231と№3182、№8131と№3181、№8132と№3281を比較すると同じ形状であることから、前熱処理、後熱処理は熱応力曲線に寄与しないが、高温処理

により影響される。しかし熱処理時の張力の大小は、低温処理温度付近の熱応力曲線に微妙に影響する。即ち、低温、高温処理時の張力が同じであれば急激に応力緩和が生じるのに対し、№8132、№3281にみられるように低温処理時張力が高温処理時張力より大であれば熱応力の増大がみられる。又、試料Bについては図5に示すとおりである。これによると前熱処理、後熱処理の高低、順序、張力の大小は曲線形に影響しない。殊に高温処理することにより、低温時の影響は消去される。

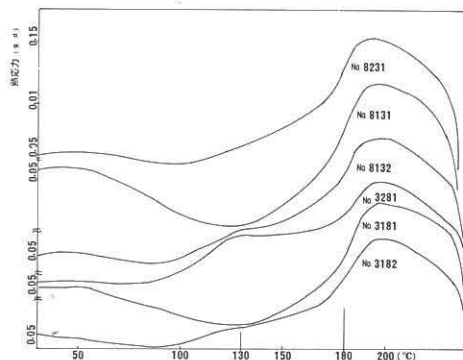


図4 2段階の熱処理と熱応力 (試料A)
(図中№は試料番号)

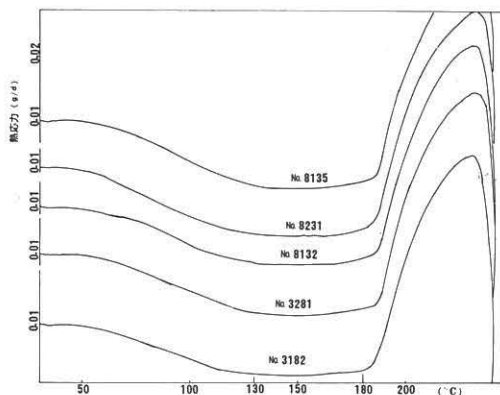


図5 2段階の熱処理と熱応力 (試料B)
(図中№は試料番号)

4-3 メリヤス編成条件と熱応力

図6に示す様に、給糸張力を5gに調整し、カム位置変動により給糸張力を、1.5gから5.7gまで変化させて編成した生地から採取した糸の熱応力曲線には差異が認められたが他の条件変動による差異は今回の試験の範囲で認められなかった。

4-4 初荷重と熱応力

試料Bにつき初荷重と熱応力の関係は図7に示すとおりである。第1極値、第2極値、第3極値の温度は初荷重が大きい程、低温側へ移行する。又、初荷重の小さい程、第1極値の現われ方が顕著である。さらに図8に示すように初荷重が大きい程、第1極値、第3極値の熱応力が大きく出現する傾向にある。

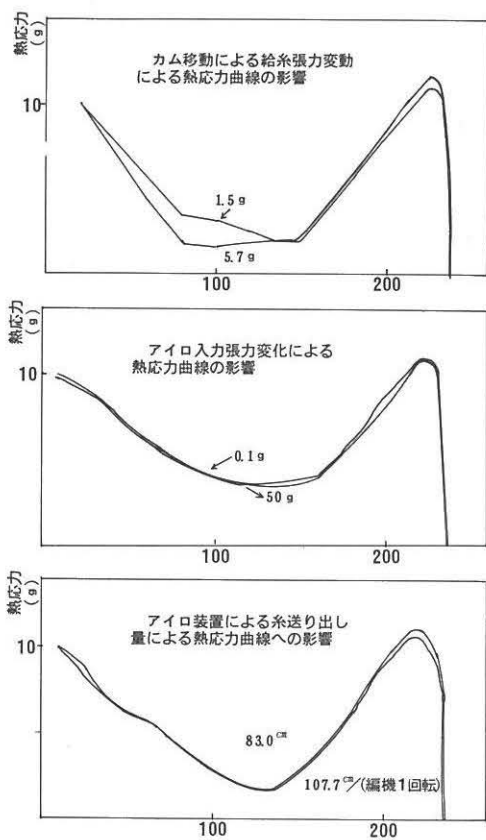


図6 編成条件と熱応力

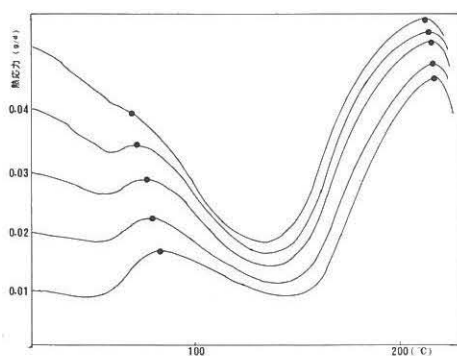


図7 初荷重と熱応力 (試料B)

4-5 付加荷重と熱応力

常温時の付加荷重と熱応力の関係を図9に、80℃まで加熱したものについての熱応力の関係は図10に示すとおりである。それぞれの第1極値の応力、第3極値の応力と付加荷重の関係は図11に示すとおりである。

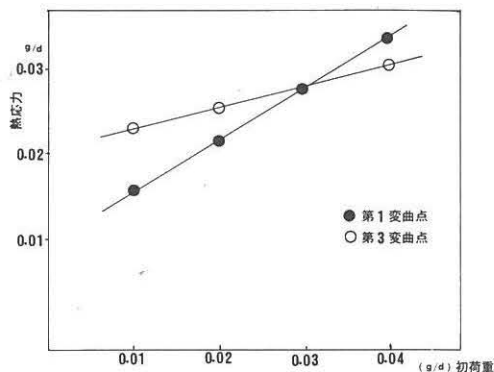


図8 初荷重と第1変曲点第3変曲点応力

これによると常温時の付加荷重と第1、第3極値の関係は特に低張力付加の場合、傾向は認めにくいだが、80℃で処理した糸についての熱応力曲線の第1、3極値の熱応力は、付加荷重増大と共に大になる傾向にある。

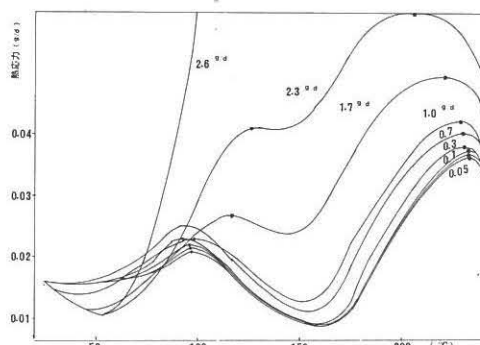


図9 付加荷重と熱応力

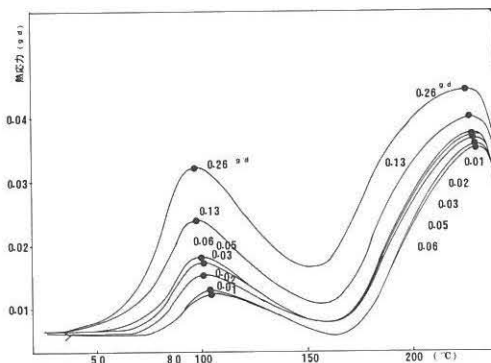


図10 付加荷重と熱応力 (80℃処理)

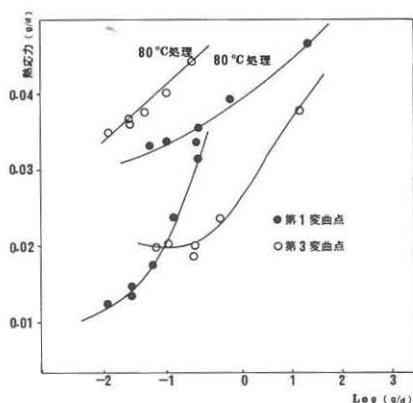


図11 付加荷重と熱応力曲線第1変曲点第3極値応力

5 おわりに

以上、ポリエステルフィラメント原糸、仮撚加工糸を用いて、処理温度、張力及び、付加荷重が熱応力曲線に及ぼす影響について調べた。このデータを実際の編織品にいかに応用するかが今後の課題である。今回の試験で得た結果を次に記す。

1) ポリエステルフィラメント原糸について熱処理温度付近で熱応力曲線に変化がみられる。

2) ポリエステルフィラメント原糸について2段階の熱処理をする場合、高温処理、低温処理の順序は熱応力曲線に影響しないが、処理時の張力は微妙に影響する。

3) ポリエステル加工糸の2段階の熱処理の熱応力曲線は高温処理条件により多く影響される。

4) ポリエステル加工糸について初荷重は熱応力曲線に影響を与える。

5) ポリエステル仮撚加工糸について常温時の付加荷重と熱応力曲線の第1極値の関係は認め難かったが、80℃熱処理したものの熱応力曲線の第1極値の応力については、付加荷重の増加につれて大になる傾向があると思われる。

参考文献

- 1) 松本ら：石川県工業試験場報告 4628(1979) P 1
- 2) D.R. Buchamanら：Textile Research Journal, 11 (1977) P 732
- 3) G.L. Hardegree：Textile Research Journal 11 (1976) P 828
- 4) 吉田ら：和歌山県工業試験場報告(52年度) P 17
- 5) 見谷ら：石川県工業試験場報告 4628(1979) P 20

製編時の風綿除去の研究

繊維部 藪内 武

1 丸メリヤス機、風綿除去の現況

現在、一般的な風綿除去の方法は、機台上に扇風機を設置し、風綿を除却する方法、又は、コンプレッサーエアーをノズルより出し、回転部分にあてる方法、回転ノズルによるもの、それらを組合せたものが主として用いられている。いずれの方法においても、除去される風綿は限定され、大馬力のコンプレッサーが必要である。

2 開発の目的

以上の方法の欠点を補うため、風綿付着箇所それぞれに、エアーノズルを配置し、コンプレッサーエアーを、適当な時刻に、必要な時間だけ放出し、風綿除去を行う方法を、開発の目的とした。

3 開発した装置の説明

図1に示すように、コンプレッサーエアーの吹き出し口を、チーズ6口×2、給糸口6口、給糸口6口とシリンダー針、ダイヤル針用の、4部分に分割し、制御部で順位を決め、エアー供給を行うようにした。図2は、ソレノイドバルブの作動ダイヤグラムである。Aバルブが、2秒間エアーを吹き出し、16秒間休止して、Bバルブが作動する、Dバルブの作動が終了すると、20秒間休止し、再び、Aバルブの作動が始まる、これを繰り返す。

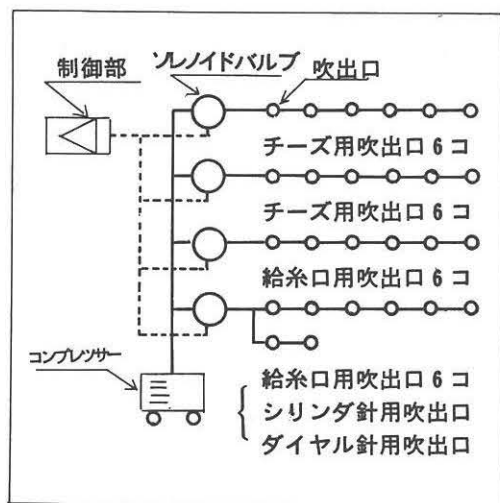


図1 装置の概要

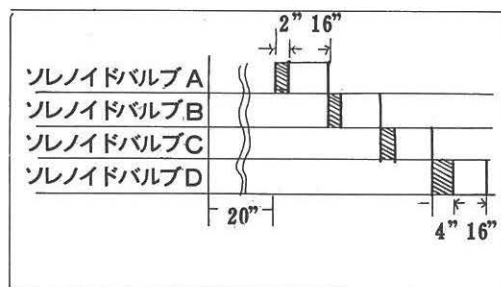


図2 ソレノイドバルブ作動ダイヤグラム

4 設置条件

設置機種	フライス機 15インチ、14G
	12口 回転数 18RPM
使用糸	30番 綿糸
コンプレッサー	400W MAX 7 KG/cm ²
	DISPIL 80ℓ/min

5 結果及び考察

上記の方法で、風綿除去を行うと、少量のエアーで極めて良好に、風綿除去を行うことが出来た。コンプレッサーの稼動時間を次の条件で算出してみると、メリヤス機運転時間 16時間/1日
コンプレッサーの始動より停止の時間 50秒
風綿除去装置、2循環で、コンプレッサー 1 回始動。
以上の条件で、コンプレッサーは、20分間（積算時間）稼動である。今後の課題は、複数台の制御方法、及び、風綿蓄積量感装置の開発である。

無撚糸織物の製織試験（製織技術の検討）

繊維部 神前 寿

1 試験の概要

衣服の流行は10年サイクルといわれているが、昨年来よりコールディ（ヨコパイル織物）の現われ方も、その例といえる。コールディは本県高野口地方のタテパイル織物と非常に似ている点が多いが、いずれも特殊な機械装置により製織されたものである。

本試験は、普通綿織機使用と、毛羽立ちの基となるタテ糸（太番手使用）に、製織可能な強度を保持させるための水溶性ビニロン（PVA）糸を合撚し、後加工の際一方の糸（ビニロン）を溶かし、毛羽立ちの基となる糸により効果的加工を施し、タテパイル、ヨコパイル織物に近づけるためにこの試験を実施した。

2 試験方法

2-1 撚糸加工

素材 テトロン35% 綿65% 10番糸
水溶性ビニロン糸 40番糸

撚糸機 今村式意匠撚糸機

スピンドル回転 4000rpm

トラベラーG型 4号、3号

表1 試料と撚回数

試料	1	2	3	4
撚回数	224T/M (5.7/ 2.54)	280T/M (7.1/ 2.54)	380T/M (9.6/ 2.54)	450T/M (11.5/ 2.54)

表1の撚回数は、通常、ヨリ数(T)＝定数(K)×√番手(N)式により算出、K=3.5とした。

2-2 強伸度試験

TOM500万能引張圧縮試験機

JIS・1071に準ずる

表2 強力及び伸度

試料	1	2	3	4
引張強さ(g)	650	782	830	848
伸び(%)	15.0	17.0	16.4	15.9

2-3 抱合力試験

表3 毛羽立結果

試料	1	2	3	4
回数				
500回傾斜5MM	不良	不良	やや良	良
1000" " "	不良 (切断)	不良	やや良	良

3 結果及び考察

強伸度試験について

懸念された異番手、異種繊維の場合の2段切れはあまり表われなかった

撚糸試験について

解撚加撚法で撚回数を見ると撚数は、一方をスライバーの状態にした場合でも強度、伸度の低下はなく抱合力試験における毛羽立ちも最も良好であった。

今後の注意点

均一な原糸を使用し、2～8番手程度の太糸でも可能である。

起毛可能な状態にするため織物の表面を凸にする組織の選定が重要である。

上記の試験結果を参考に、図1～図3の組織を作製した。今後この組織に基づいて研究をつづけたい。

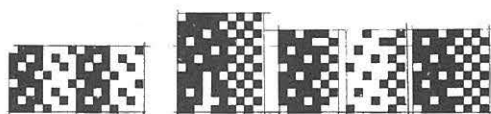


図1

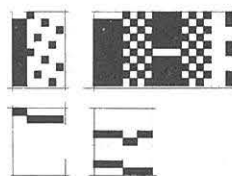


図2

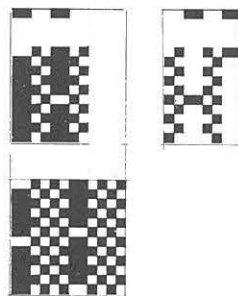


図3

パイル織物の試験方法（摩耗試験）の検討

繊維部 坂崎 実 上川二三雄

1 検討概要及び目的

パイル織物は織物の面（地組織）にパイル（輪奈またはフサ）を有した布であるため、摩耗強さの測定にはパイル部分の摩耗強さが対象になる。ユニバーサル形織物摩耗試験機（平面摩耗）は試験片を完全破壊することによって、自動停止するのであるが、パイル織物の場合パイル部分の破壊が主体となるため試験片の部分破壊による自動停止が望ましい。本検討はその自動停止を工夫しようとしたものである。

2 検討内容

当試験機の停止装置は図一1のとおりである。試料に摩耗穴が発生したときアジャスタブルピンとコンタクトピンの接神通電により停止する機構である。パイル織物の場合、パイル部分が破壊完了時においては一般織物（パイル織物以外のもの）摩擦開始時と同状況にあるので、当然停止しない。以上の欠点を除去するため、コンタクトピンを次のように改良した。改良点は図一2、3に示すようにコンタクト線に0.017mmφの銅線を用いヨコ地糸2・3本にわたり設置し、コンタクトピンの芯穴に通してコンタクトピンとの連結をはかった。又当機の場合試料の中央部のみが減摩されるため、ゴム膜中央に埋めこまれたコンタクトピンの中心点に穴をあけることによって、さらにアジャスタブルピンとコンタクト線との接触を確実にした。

3 結果及び考察

コンタクト線を用いることにより、従来の方法では不可能であったパイル部分摩耗时停止が可能になり目測による停止操作にくらべ、はるかに精度、能率向上をはかることが出来た。しかしコンタクト線に用いた銅線は糸等とくらべ剛軟性が劣るため、コンタクト線の接点の出し方に問題が残る。これについては今後コンタクト線に用いる線材についてさらに検討を加えた。

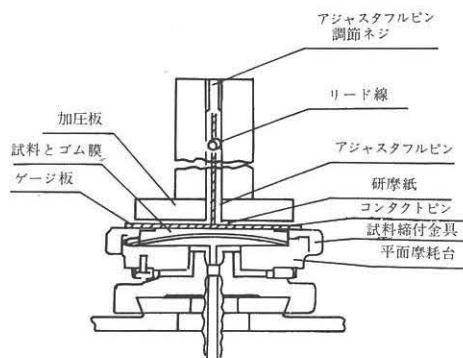


図1 平面摩耗用ユニバーサル形織物試験機

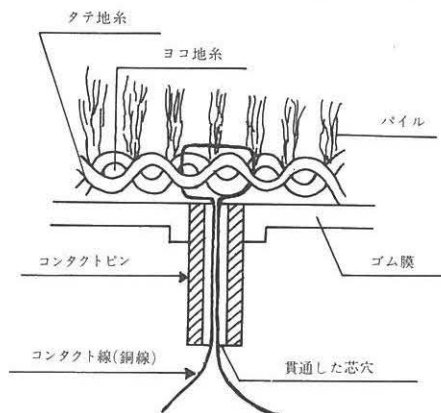


図2 コンタクト線（銅線）設置（側面図）

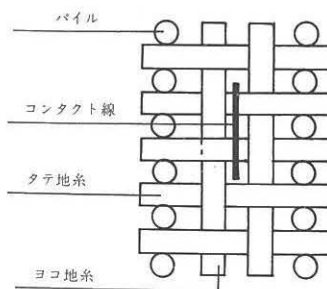


図3 コンタクト線の設置（平面図）

両面パイルメリヤスの研究

繊維部 吉田米蔵

1 概要

両面パイルは、今から約16年前にソデス社が両面パイル編機を発表し、日本では名古屋の某メーカーが購入し両面パイルが製造された。当産地においても、吊機による両面パイルが同時期に製造されていた。当試験場においても両面パイル組織の実用新案権を2件保有している（S、37年、S、48年）が、いずれも実用化するには問題があり、されていない。数年前にジャンペルカ社が両面パイル編機を発表し、パイルブームに乗って注目されているが、高価なものである。そこで当場においても、従来機の改良による高品質の両面パイル編成方法を研究した。

2 編成方法と結果

イ) 使用機械、樋口式、Wジャガード、19吋、16G

ロ) 使用素材、パイル糸、綿糸、30/1 S

地糸、ポリエステル加工糸、75D

ハ) 編成工程と結果、シリンダー側において地組織平編を編成し、ダイヤル側でパイルを編成する方法で、シリンダー側1衝程に対してダイヤル側が2衝程の編成方法で、従来あまり使用されていない編成方法である。この方法によりシリンダーにおいて1コース形成する間にダイヤル側は2個のパイルを編成し、一方を表側へパイル返しを行う方法である。なおパイル返しの方法は現在当産地での吊機による方法と似ているが1衝程、2衝程編成、編機のタイミング、カム位置等により、新製品の製造を可能にした。この技術は、一部地元企業との協同研究のため、詳報は控える。

パイル織物の製織試験

繊維部 角谷秀昭 神前 寿

1 概要

全国特殊織物生産の95%のシェアを占める特殊織物業界は、不況に強いといわれていたが、ここ数年不況のため減量生産、品種の多様化、高級化をはかり不況の脱出を図っている。このための一環として新製品の開発は業界から強く要望されているものである。そのため当試験場としては新製品の開発を目的として製織試験を行った。従来の製品はパイル表面がフラットであり、後加工によって表面に変化を与えているが、今回の方法では製織工程でこれらの効果を有する新製品の開発試験を行った。

2 試織方法と結果

イ) 使用織機

シャットルレス、ダブルレピア、パイル織機
(グスケン社製)

ロ) 使用組織

地組織 平 織

パイル組織 一越織

ハ) 使用原糸

地タテ糸、20/2 S (レーヨン)

地ヨコ糸、10/1 S (レーヨン) 600/2^D(テビロン)

パイル地、30/2 S (アクリル)

ニ) 密度、総本数

地タテ糸、密度43本/2.54cm、総本数2920本

地ヨコ糸、密度35本/2.54cm

パイル糸、密度21本1インチ、総本数1650本

本製品は、素材の物性差を利用して、製織工程でパイル表面に変化を与えるものである。そのため、後加工についての問題点を究明しなければならない。今回は試験サンプルについて、シャーリング等の後加工を行ってその問題点の究明を行った。その結果、従来の方法で後加工が可能であることが判明した。今後の課題として、市場性のある製品製造のため、組織及び製織技術について検討を行う。

セリウム(Ⅳ)イオンを開始剤とした グラフト共重合による綿織物の防しわ加工

染色部 久保田静男 谷口久次

要 旨

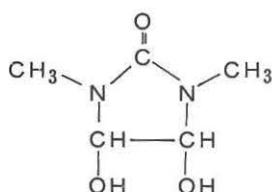
セリウム(Ⅳ)イオンを開始剤としてN,N'-メチレンビス-2-プロペンアミドのようなジビニルモノマーを綿織物にグラフト共重合して防しわ性を付与することを研究した。グラフト率は重合温度が上昇するにつれて、また重合時間が増すにつれて大きくなった。

$[Ce^{IV}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の時グラフト率は最大値を示し、その濃度以下ではグラフト率は $[Ce^{IV}]$ に比例した。硝酸濃度は0.2Nの時グラフト率は最大値を示した。グラフトした綿ブロードはグラフト率2.8%でしわ回復角(タテ+ヨコ)は乾184°(原布129°)、湿196°(原布165°)、11.7%では乾186°、湿227°、32.7%では乾216°、湿259°となり、このモノマーのグラフト共重合により綿織物の防しわ性が向上した。

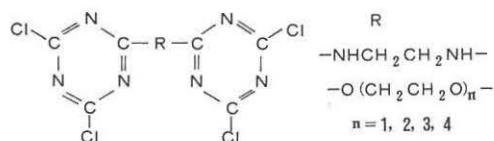
1 はじめに

昭和50年10月1日に繊維製品のホルムアルデヒドは厚生省により規制された。すなわち2才以下の乳幼児用製品には検出されないこと、そして一般用下着類には75ppm以下と規制された。¹⁾

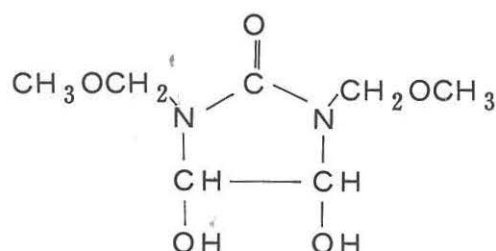
それにとまって、綿のノンホルムアルデヒド仕上加工に関する多数の研究が報告されている。Vailら²⁾ は下図のようなグリオキザール・アミド付加物の合成とセルロースの反応を研究しており、エポキシ化合物³⁾ ビニルスルホン化合物⁴⁾ 等が報告されている。



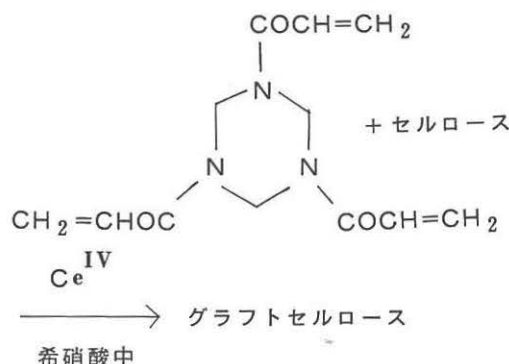
私達も先に下図のようなビス- (4,6-ジクロール-1,3,5-トリアジン-2-イル) 誘導体による綿のノンホルムアルデヒド仕上加工を発表した。⁵⁾ しかし、反



応性が低く加工効果が少ない。染色物に変色があり、強い触媒が必要なために加工布の強度が低下する等の理由で現在ノンホルムアルデヒド仕上加工剤は使用されず、従来のメチロール化合物をメトキシ化した下図のような化合物による低ホルムアルデヒド(150ppm程度)仕上加工が行われている。



本研究ではノンホルムアルデヒド仕上加工として、セリウム(Ⅳ)イオンを開始剤としたグラフト共重合による綿織物の防しわ加工について研究した。以前にNegishiら⁶⁾ は綿織物へのアクリル酸エステル⁷⁾のグラフト共重合を研究し、乾防しわ性の向上が困難であると認めている。乾防しわ性を向上させるために架橋しうるジビニルモノマーとしてN,N'-メチレンビス-2-プロペンアミド(MBPA)及びトリビニルモノマーとして1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン(TAHTT)のセリウム(Ⅳ)イオンによる綿織物へのグラフト共重合を研究した。これらのモノマーはグラフト共重合と架橋が同時に起こるので、綿織物に湿防しわ性ととも乾防しわ性も付与した。



2 実験

セルロースとしてろ紙、綿ブロードを用いた。常法により毛焼、糊拔、精練、漂白した目付 121.5 g/m² の40番綿ブロードを用いた。MBPAはメチルアルコール中より再結晶し、精製して用いた。硝酸セリウム(IV) アンモニウムは乾燥後使用した。

ろ紙へのグラフト共重合は脱気した封管中で行った。綿ブロードは 0.1N硝酸水溶液中に浸漬して処理した。処理中に生成したホモポリマーは水及びDMFで抽出し、その後ゆすぎ、処理ろ紙及び布から除去した。そしてグラフト率、モノマーのグラフト効率は次式により求めた。

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{グラフトしたモノマーの量(g)}}{\text{幹ポリマーの量(g)}} \times 100$$

$$\text{モノマーのグラフト効率は}\frac{\text{グラフトしたモノマーの量(g)}}{\text{重合したモノマーの量(g)}} \times 100$$

表-1 Ce^{IV}イオン開始剤による種々モノマーのセルロースへのグラフト共重合^{a)}

モノマー	重合率(%)
N,N'-メチレンビス-2-プロペンアミド ^{b,c)}	57.1
"	12.4 ^{d)}
"	2.3 ^{e)}
1,3,5-トリアクリロイルヘキサハイドロ-s-トリアジン ^{c)}	37.5
"	30.4 ^{d)}
"	0 ^{e)}
3,9-ジビニル-3,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン ^{c)}	0.6
"	~0 ^{d)}
"	~0 ^{e)}
1,2,4-トリビニルシクロヘキサン ^{f)}	0
"	0 ^{d)}
"	0 ^{e)}
アジピン酸ジビニル ^{f)}	0.4
"	0 ^{d)}
"	0 ^{e)}
トリメリト酸トリアリル ^{f)}	1.4
"	3.6 ^{d)}
"	0 ^{e)}
ジビニルベンゼン ^{f)}	0.6
"	0 ^{d)}
"	0 ^{e)}
トリアリルイソシアヌレート ^{f)}	0
"	0 ^{d)}
"	0.8 ^{e)}

a) セルロース 1.0 g、2 時間、40℃、[Ce^{IV}] = 4 × 10⁻³ mol/l

b) 105 分間

c) モノマー 0.5 g、0.1N-HNO₃ 10 ml 中

しわ回復角は J I S L 1004-1972-5・20 B モンサント法、収縮率は J I S L 1042-1959-D 法、引裂強度は J I S L 1004-1972-5・14 ペンジュラム法、引張強度は J I S L 1068-1964-5・2・1 ストリップ法により測定した。

3 結果と考察

3-1 種々のジビニルモノマー及びトリビニルモノマーの検討

種々のジビニルモノマー及びトリビニルモノマーの硝酸セリウム(IV) アンモニウム(CAN)によるセルロースへのグラフト共重合を 0.1N硝酸水溶液中で検討した。その結果を表-1 に示す。

表-1 より、MBPA は 40℃、105 分間で 57.1% 重合した。TAHHT は 40℃、2 時間で 37.5% 重合した。そしてセルロース不在下でもこれらのモノマー

d) セルロース不在下で重合

e) 熱重合

f) モノマー 2 ml、0.1N-HNO₃ 8 ml 中

はCANにより重合した。セリウム(IV)イオンによるアクリルアミドの重合は成田⁷⁾により報告されており、MBPA、TAHHTの結果は成田の結果と一致する。しかし下記的一般式によるセルロースとセリウム(IV)イオンとの反応でセルロース上に生じたラジカルによるグラフト共重合が主反応であることは表一1及び後に述べるモノマーのグラフト効率から明らかである。



そして熱重合はほとんど起らなかった。

使用した他のモノマー、3,9-ジビニル-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,2,4-トリビニルシクロヘキサン、アジピン酸ジビニル、トリメリト酸トリアリル、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレートはこの実験条件では重合しなかった。表一1からMBPA、TAHHTのような水に溶解するモノマーは重合するが、水に難溶性のモノマーはグラフト共重合が困難である。

3-2 種々の水溶性開始剤の検討

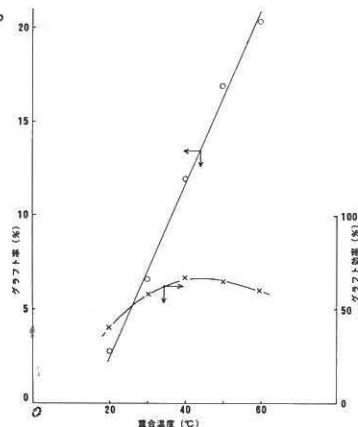
開始剤として、過硫酸カリウム(KPS)、過硫酸アンモニウム(APS)、硫酸セリウム(IV)アンモニウム(CAS)、CANを用いて、40℃で、MBPAのセルロースへのグラフト共重合を行った。その結果を表一2に示す。

表2からこの条件ではKPS、CASによりMBPAのセルロースへのグラフト共重合は起らなかった。そしてAPSにより1時間でグラフト率2.2%、CANにより15分間で12.2%、MBPAはセルロースへグラフト共重合した。そしてモノマーのグラフト効率はそれぞれ18.7%、69.8%であった。以上の結果か

らMBPAのセルロースへのグラフト共重合にはCANはすぐれた開始剤であり、以後の実験にはこの開始剤を用いた。

3-3 重合温度の効果

CANによるMBPAのセルロースへのグラフト共重合に及ぼす温度の効果について検討した。その結果を図一1に示す。



図一1 $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)_2$ のセルロースへのグラフト共重合に及ぼす温度の効果

モノマー0.5g、0.1N- HNO_3 10ml中、セルロース1.0g、 $[\text{CAN}] = 4 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 、30分間

図一1から20℃～60℃の温度範囲では、温度の上昇につれてグラフト率は直線的に大きくなった。しかしモノマーのグラフト効率は約40℃で最大値を示した。従って以後の実験は40℃で行った。

3-4 重合時間—グラフト率曲線

40℃でのCANによるMBPAのセルロースへのグラフト共重合における時間の効果を検討した。その結果を図一2に示す。

表一2 種々の開始剤による $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)_2$ のセルロースへのグラフト共重合^{a)}

開始剤	溶媒	重合時間(分)	重合率(%)	グラフト率(%)	グラフト効率(%)
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1N H_2SO_4	20	5.9	0	0
"	"	40	10.1	0	0
"	"	60	20.7	0	0
"	"	80	21.7	0	0
"	"	100	26.7	0	0
過硫酸カリウム	H_2O	60	25.6	0	0
過硫酸アンモニウム	"	60	25.8	2.2	18.7
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	0.1N HNO_3	15	32.2	12.2	69.8

a) モノマー0.5g、溶媒 10ml中、 $[\text{開始剤}] = 4 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 、セルロース1.0g、40℃

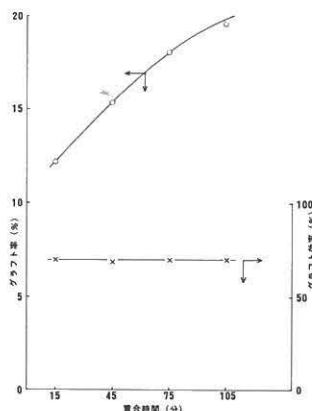


図-2 $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)_2$ のセルロースへのグラフト共重合

モノマー0.5g、0.1N- HNO_3 10ml中

$[\text{Ce}^{IV}] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 40℃

図-2から、重合時間—グラフト率曲線は通常の関係を示し、グラフト率は時間とともに上昇した。そしてモノマーのグラフト効率はほぼ一定値を示した。

3-5 開始剤セリウム(IV)イオン濃度の検討

40℃でのCANによるMBPA、TAHHTのセルロースへのグラフト共重合における開始剤セリウム(IV)イオン濃度の影響を検討した。その結果を前者は図-3 後者は図-4に示す。

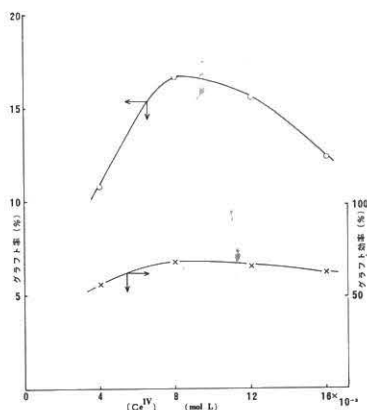


図-3 $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)_2$ のセルロースへのグラフト共重合に及ぼす Ce^{IV} 濃度の影響

モノマー0.5g、0.1N- HNO_3 10ml中

セルロース1.0g、100分間、40℃

図-3、4から、グラフト率に及ぼすセリウム(IV)イオン濃度の効果は、MBPA及びTAHHTの場合も同様であった。すなわち図-3に示すように、グラフト率は $[\text{Ce}^{IV}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ で最大値を示した。

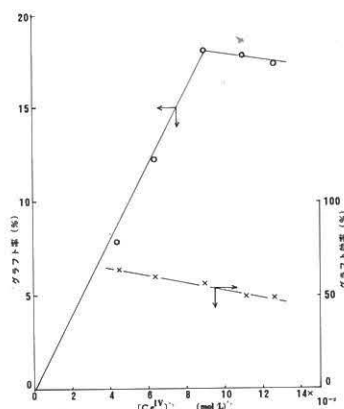
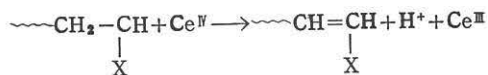


図-4 $[\text{Ce}^{IV}]^{\frac{1}{2}}$ に対するグラフト率のプロット

TAHHT 0.5g、0.1N- HNO_3 10ml中

セルロース1.0g、1.5時間 40℃

そして図-4に示すように、 $[\text{Ce}^{IV}] < 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ では、グラフト率は $[\text{Ce}^{IV}]^{\frac{1}{2}}$ に比例して増加した。そして $[\text{Ce}^{IV}] > 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ では、グラフト率は $[\text{Ce}^{IV}]$ と無関係になり直線的に徐々に減少した。このことは、 $[\text{Ce}^{IV}] < 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合にはセリウム(IV)イオンはセルロースとの開始反応に関与しており、停止反応は通常のポリマーラジカル同志の再結合及び不均化反応によっており、 $[\text{Ce}^{IV}] > 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合にはセリウム(IV)イオンはセルロースとの反応による開始反応と下記のような生長ラジカルとの反応による停止反応及びセルロース上の一次ラジカルとの反応に関与していることを示している。



そしてモノマーのグラフト効率はセリウム(IV)イオン濃度が高い側ではやや減少した。以上の結果からこれらのセルロースへのグラフト共重合において、セリウム(IV)イオン濃度に最適値が存在することがわかる。

3-6 硝酸濃度の影響

40℃でのCANによるMBPA、TAHHTのセルロースへのグラフト共重合に及ぼす硝酸濃度の影響を検討した。MBPAの結果を図-5、TAHHTの結果を図-6に示す。

図-5からMBPAの場合約0.2Nの時、グラフト率、モノマーのグラフト効率が最大となる。また図-6からTAHHTの場合約0.1Nでグラフト率は最大、そして約0.2Nでモノマーのグラフト効率は最大とな

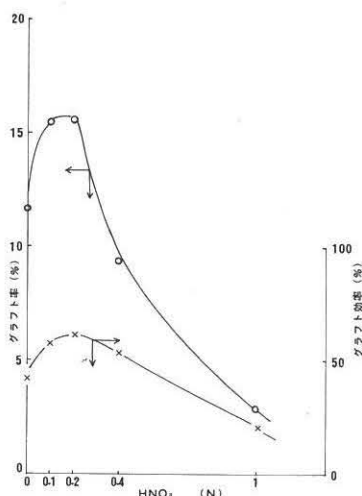


図-5 $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)_2$ のセルロースへのグラフト共重合における HNO_3 濃度の影響

モノマー 0.5 g, dil. HNO_3 10 ml 中

セルロース 1.0 g

$[\text{Cl}^{\text{IV}}] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 1.5 時間、40℃

る。このことよりセルロースの -OH 基と Ce^{IV} イオン

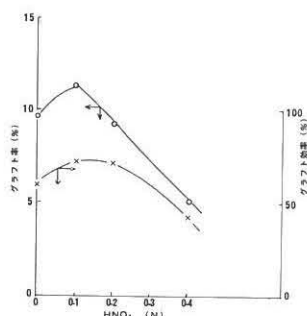


図-6 TAHTT のセルロースへのグラフト共重合に及ぼす HNO_3 濃度の影響

モノマー 0.5 g, dil. HNO_3 10 ml 中

セルロース 1.0 g

$[\text{Cl}^{\text{IV}}] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、2 時間、40℃

表-3 $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)_2$ をグラフトした綿ブロードの物理的性質

試料	グラフト率 (%)	収縮率 (%)		引裂強度保持率 (%)		引張強度保持率 (%)		伸び率 (%)	
		W	F	W	F	W	F	W	F
グラフトした綿ブロード	13.3	0.5	0.1	65	60	87	94	9.9	9.8
未処理綿ブロード	0	2.5	-0.5	100 1080 g	100 840 g	100 67.7 Kg	100 34.9 Kg	12.4	15.0

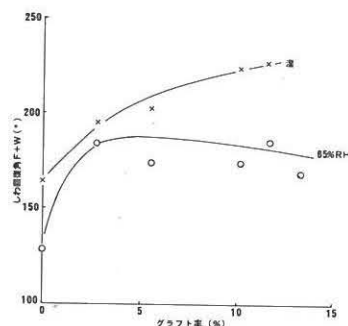


図-7 綿ブロードの防しむ性に及ぼす $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)_2$ のグラフト共重合の効果
モノマー 30 g/l, 0.1N- HNO_3 中

$[\text{Cl}^{\text{IV}}] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 浴比 = 1 : 20, 40℃との錯体生成に硝酸アニオンが影響していると思われる。

3-7 綿ブロードへのグラフト共重合

綿ブロードの乾湿防しむ性に及ぼす 40℃ CAN による MBPA のグラフト共重合の効果について検討した。その結果を図-7 に示す。

重合時間 10、20、30、60、90 分間でグラフト率は 2.8、5.6、9.2、11.7、13.3% となった。

図-7 から、グラフト率 2.8% では、しむ回復角 (タテ+ヨコ) は乾 184° (原布 129°)、湿 196° (原布 165°) が得られ、グラフト率 11.7% では乾 186°、湿 227° が得られた。そして湿防しむ性はグラフト率が増すにつれて増加したが、乾防しむ性はグラフト率につれて増加しなかった。

表-3 に MBPA を 13.3% グラフトした綿ブロードの物理的性質を示す。収縮率はタテ 0.5% (原布 2.5%) ヨコ 0.1% (原布 -0.5%) となり防縮性が付与された。引裂強度の保持率はタテ 65%、ヨコ 60% で、引張強度の保持率はタテ 87%、ヨコ 94% となり、引張強度の低下は少なかった。

乾防しわ性を向上させるために40℃でCANによりMBPA、TAHHTを綿ブロードにグラフト共重合した後、100℃で6分間キュアした。その結果をMBPAの場合は図-8に、TAHHTの場合は図-9に示す。

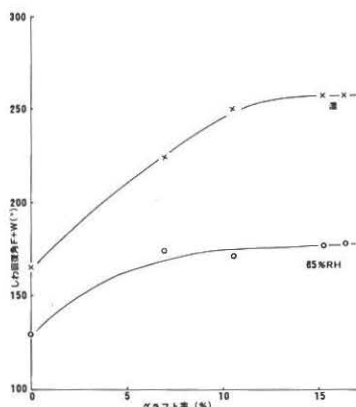


図-8 $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)_2$ の綿ブロードへのグラフト共重合

モノマー30g/l, 0.1N-HNO₃中
[Cl⁻] = 4×10^{-3} mol/l
浴比=1:40, 40℃
キュア 100℃×6分間

図-8、9から、グラフト率が大きくなるにつれて、乾、湿防しわ性が向上した。

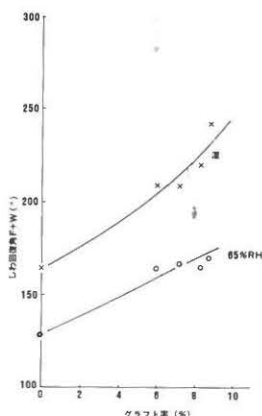


図-9 TAHHTの綿ブロードへのグラフト共重合

モノマー15g/l, 0.1N-HNO₃中
[Cl⁻] = 4×10^{-3} mol/l
浴比=1:40, 40℃、キュア100℃×6分間

次に40℃でのCANによるMBPAの綿ブロードへのグラフト共重合において2時間ずつ新しい浴で反応し、その後キュアを1回及び2回行った。その結果を図-10に示す。

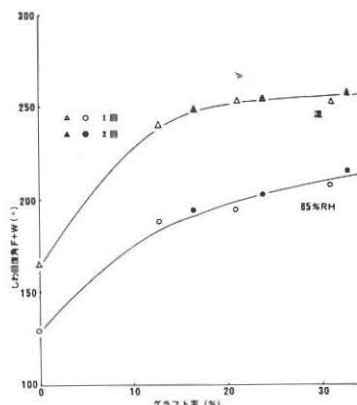


図-10 $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)_2$ の綿ブロードへのグラフト共重合

モノマー30g/l, 0.1N-HNO₃中
[Cl⁻] = 4×10^{-3} mol/l
浴比=1:40, 40℃、2時間×1,2,3回
キュア 100℃×6分間 1又は2回

図-10から、40℃で2時間×3回反応し、2回キュアするとグラフト率32.7%で、しわ回復角(タテ+ヨコ)乾216°(原布129°)、湿259°(原布165°)が得られた。そしていずれの処理布も風合は柔らかかった。以上の結果から、処理条件をさらに検討すると、さらに乾防しわ性のよい処理布ができると思われる。

参考文献

- 1) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則、昭和49年9月26日、厚生省令第34号
- 2) S.L.Vail et al., J.Org.Chem., 27, 2071(1962), 30, 1195, 2179 (1965), 31, 1642 (1966), Text. Res. J., 39, 86 (1969), 41, 336 (1971)
- 3) 例えば、大同マルタ染工機特開昭50-40896、40897、63094、94297
本宮達也、織学誌, 25, 502 (1969)、ibid., 26, 124, 226, 344 (1970)
田中芳雄、塩崎英樹、高分子加工, 22 (増刊別冊9), 219 (1973)
- 4) 例えば、G.C.Tesoro, Text. Res. J., 32, 189 (1962)
- 5) 久保田静男、小出宏、日本化学会第36春季年会講演予稿集II, P. 716 (1977) (大阪)
- 6) M.Negishi, Y.Nakamura, T. Kakinuma, Y. Iizuka, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2227 (1965)
- 7) 成田宏、大阪市立大学学位論文 (1973)

付記

本研究はThe ACS/CSJ Chemical Congress: 1979 (Honolulu) において発表した。

紙及び綿織物への難燃化剤のセリウム(IV)塩を開始剤としたグラフト共重合

染色部 久保田静男 谷口久次

要 旨

紙や綿織物に難燃性を付与するために、ビス(2-クロロエチル)＝ビニルホスホナート(CEVP)とアクリロニトリル(AN)または酢酸ビニル(VAc)の二元モノマー、及びCEVP-VAc塩化ビニリデン(VDC)の三元モノマーのろ紙へのグラフト共重合をセリウム(IV)塩を開始剤として行った。CEVPとANのモノマーを用いたときの結果は次の通りである。a) CEVP(M_1)とAN(M_2)のモノマー反応性比は $r_1=0.13$ 、 $r_2=6.38$ である。b) グラフト率は反応浴中におけるセリウム(IV)塩濃度が $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のとき最大になる。c) グラフト率は反応浴中の硝酸濃度に依存しない。d) 反応時間が長くなるほど、またモノマー濃度が増加するほどグラフト率は増加する。CEVPとVAcのモノマー混合物を用いたときの結果は上記の反応の結果と異なる。すなわち、a) CEVP(M_1)とVAc(M_2)のモノマー反応性比は $r_1=0.198$ 、 $r_2=0.071$ である。したがって、コポリマー中に占めるCEVPの比率はANの場合に比して大きい。b) グラフト率は酸が存在すると極度に落ちる。c) 反応時間が長くなるほどグラフト率は高くなるが、モノマー濃度が変化してもグラフト率はほとんど変化しない。d) 反応は室温においても進む。

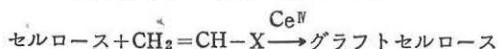
以上の事実を基にして、綿サテンにCEVP-VAc-VDCの三元コポリマーをグラフト共重合させ難燃性の綿サテンを得た。

1 はじめに

繊維による火災を防ぐため、カーテン、カーペット、寝具、寝衣類等の難燃規制に関する行政指導が消防庁から出されている。¹⁾ また、アメリカにおいても子供用寝衣、マットレス、カーペット等に日本より厳しい難燃規制が行われている。^{1) 2)} このような観点から、また和歌山県が綿製品の産地であるためあって、当染色部においてセルロース繊維の難燃化に関する研究が続けられている。³⁾

耐湿性のある難燃加工法として、従来、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート(TBPP)、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム＝クロリド(THPC)、ピロバテックスCP等を用いる方法があった。しかし、これらの方法は加工時に高濃度のホルムアルデヒドを発生すること、TBPPに発がん性の恐れのあること、及びTHPCは加工時に発がん物質を発生するということから、現在は使用されなくなっている。そこで、これらの方法に代わる新しい加工法が開発されねばならない。

ところで、セルロースをセリウム(IV)塩で処理するとセルロース上にラジカルが生成すること、及び生じたラジカルセルロースにビニルモノマーを作用させると幹ポリマーであるセルロースにビニルモノマーがグラフト共重合することが知られている。⁴⁾



本研究では上記のセルロースへのグラフト共重合に着目しビニルモノマーとして不燃性のビス(2-クロロエチル)＝ビニルホスホナート(以下CEVPと略記する)を用い、これを紙や綿織物にグラフトさせる条件や方法について検討した。その結果、難燃性の紙や綿織物が得られたのでこれらの性質を併わせて報告する。

2 実験

2-1 試薬

CEVPは大八化学工業所製の製品を中性になるまで水洗し、その後減圧蒸留した。b.p.126°C/1 mmHg
酢酸ビニル(VAc)は市販品を酸性亜硫酸ソーダ水溶液で洗ったのち、水洗し、炭酸カリウムで脱水後常圧で2回蒸留した。b.p.72°C。

アクリロニトリル(AN)は市販品を使用直前に減圧蒸留した。

塩化ビニリデン(VDC)は市販品を使用直前に蒸留した。b.p.32°C。

硝酸セリウム(IV)アンモニウム(CAN)は市販1級品を減圧下50~60°Cで乾燥した。

セルロースは、東洋ろ紙5Bを2mmに切って使用した。

綿生地は精練、漂白した綿サテン(目付125.8 g/m²)を使用した。

2-2 装置

熱分析装置は理学電機製示差熱分析装置を、防災試

験装置は大栄科学精器製作所のSFT-30防災試験装置を用いた。

2-3 ろ紙へのグラフト共重合

ろ紙を2mm平方に切り、110℃で2時間乾燥した。このろ紙1.0g (または0.4g) を重合管の中に入れ、モノマー、CAN水溶液、蒸留水を加えた。重合管をドライアイス-メタノール寒剤の中に浸し、脱気した。十分に脱気したのち、重合管を封じた。封管をアルミホイルでおおい、一定温度の浴に浸して規定時間振とうした。開封後、グラフトしたろ紙のみを取出すため、内容物を大量のアセトンあるいはメタノールに注いだ。ヒドロキノン水溶液を加えて反応を停止させた。グラフトしたろ紙をろ別し、洗浄した。そして乾燥後(110℃、2時間)秤量した。

2-4 綿サテンへのグラフト重合

1ℓのフラスコの中に綿サテン、CEVP、VAc、VDC、CAN水溶液、及び蒸留水を入れ、空気を窒素ガスと置換したのち室温で規定時間はげしく振とうした。フラスコからグラフトした布を取り出し、大量のアセトンの中に浸した(VAc、CEVP、及びVDCからなる三元コポリマーはアセトンに溶ける)。このコポリマーを完全にアセトンで抽出し、乾燥して秤量した。

2-5 CEVPとVAc、ANまたはスチレン(St)のラジカル共重合

規定量のモノマー混合物、CAN溶液、及びメタノール(0.5ml)を重合管の中に入れ、蒸留水を加えて内容物を10mlにした。モノマー濃度は50vol(%)にした。窒素ガスで十分に空気を置換し、その後脱気した。重合管を封じたあと、振とう式恒温槽中、40℃で重合させた。規定時間後に封管を開封し、ヒドロキノン水溶液を加えて重合を停止させた。生じたポリマーを十分水洗したのち乾燥した。精製は再沈法によって行った。

2-6 CEVP (モル組成34%)—VAc (24%)—VDC (42%) の三元コモノマーからなる三元コポリマーの元素分析

P、8.23%、Cl、40.47%。

2-7 用語の定義

グラフト率を次式のように表わす。

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{グラフトしたモノマー量(g)}}{\text{幹ポリマーの量(g)}} \times 100$$

3 結果と考察

3-1 CEVPのろ紙へのグラフト共重合の試み

反応に使用する媒体の種類、反応温度、重合時間を種々変えて検討したけれども、CEVPはろ紙にグラフトしなかった。CEVPの重合が困難であるのは、モノマーへの連鎖移動⁵⁾及び立体障害のためであろう

3-2 CEVPとVAc、ANまたはStとのラジカル共重合

3-1で述べた結果のため、CEVPと他のビニルモノマーのコポリマーをセルロースにグラフトさせる方法について検討することにした。そこで先ずCEVPとVAc、ANまたはStとのラジカル共重合におけるモノマー共重合体組成曲線を求めた。開始剤としてセリウム(IV)塩とメタノールから生成するヒドロキシメチルラジカルを用いた。その結果を図1に示す。図の中で[M₁]はCEVPの組成(mol%)を示す。図1から、山田らの方法⁶⁾によって得たモノマー反応性比を表-1に示す。

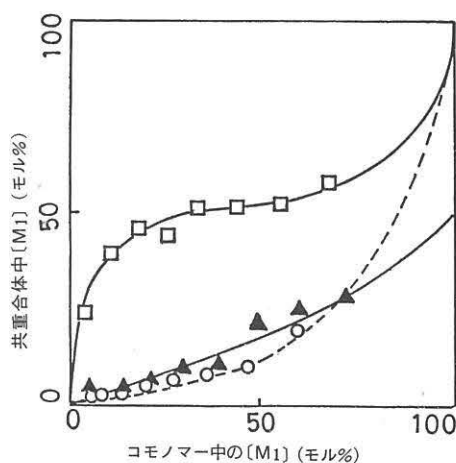


図-1 モノマー共重合体組成曲線

□: CEVPとVAcの共重合、▲: CEVPとStの共重合、○: CEVPとANの共重合、全ての場合に蒸留水は50vol%を用いた; Ce^{IV} : 4×10^{-3} mol/ℓ、温度: 40℃。

表-1 CEVP (M₁) とVAc、St、ANの共重合におけるモノマー反応性比

モノマー(M ₂)	r ₁	r ₂
VAc	0.193	0.071
St	0.000	3.493
AN	0.127	6.381

3種類のコポリマーの中でCEVPの組成の最も多いのはCEVPとVAcのコポリマーであることが図-1と表-1からわかる。したがって難燃化剤としてVAcとCEVPのコモノマーを用いるのが最もよい。

3-3 ろ紙へのグラフト共重合

3-3-1 触媒濃度の影響

コモノマーとしてCEVPとANのコモノマー(以下コモノマーAと略記する)とCEVPとVAcのコモノ

マー（モノマー-B）を用いた場合について、触媒濃度の重合に及ぼす影響を検討し、図-2のような結果を得た。重合条件は図-2の下に示した通りである。

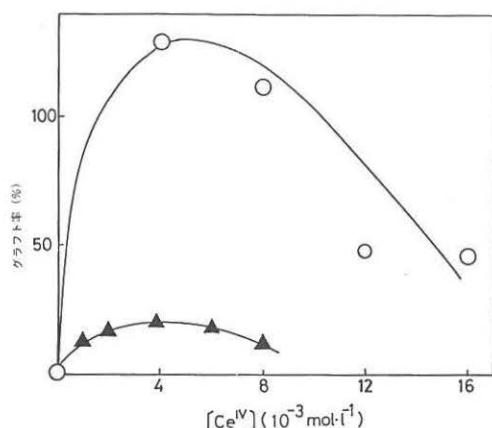


図-2 開始剤濃度とグラフト率の関係

○：CEVP (3 ml) + AN (2 ml)、ろ紙1.0 g、0.1N-硝酸水溶液 5 ml、温度40℃、時間120分。

▲：CEVP (3 ml) + VAc (2 ml)、ろ紙0.4 g、蒸留水 5 ml、温度40℃、時間120分

グラフト率はモノマーとしてAを用いたときも、Bを用いたときも、どちらも触媒濃度が $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のとき最大になった。

グラフト率に関して最適の開始剤濃度が存在するのは、セルロースラジカル並びにグラフト成長ラジカルとセリウム(IV)塩が反応してラジカルを酸化し、グラフト重合の開始点を消滅してしまうか、あるいは成長を停止してしまうことに起因する。

またBを用いた場合グラフト率は小さい。これは短時間で系内の粘性が大きくなることによって、モノマーの拡散速度が遅くなり、ろ紙とモノマーの衝突回数が少なくなるためであろう。そして粘性が大きくなったのはVAcとCEVPのコポリマーが生成したからである。このコポリマーはグラフト成長ラジカルがVAcに連鎖移動したために生じたものと考えられる。⁷⁾

3-3-2 重合時間の影響

モノマーとして、AとBを用いた場合について重合時間の影響を検討した。その結果を図-3に示す。

重合条件は図-3の下に示した通りである。

モノマー-Aを用いた場合には、初期の重合時間での曲線の勾配は極めて大きく、グラフトが短時間に進行することを示している。しかし、Bを用いたときはグラフト重合の速度は小さい。したがって、グラフト率を大きくするためには長時間を要する。

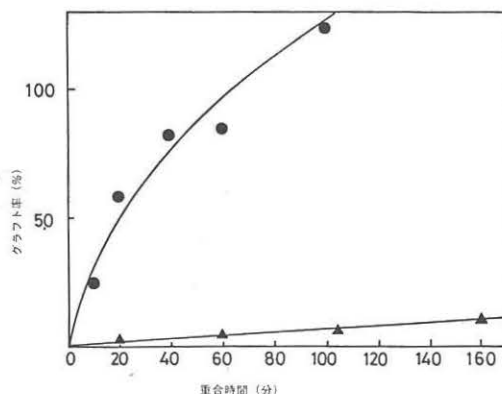


図-3 重合時間とグラフト率

●：CEVP (3 ml) + AN (2 ml)、ろ紙1.0 g、0.1N-HNO₃水溶液 5 ml、 $\text{Ce}^{IV} : 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、温度40℃

▲：CEVP (1.3 ml) + VAc (0.7 ml)、ろ紙0.4 g、 $\text{Ce}^{IV} : 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、温度40℃。

3-3-3 モノマー濃度の影響

モノマー-A、Bの両方についてモノマー濃度の影響を調べた。単純化のためにモノマー濃度を容量(%)で表わすことにした。結果を図-4に示す。また重合条件は図-4の下に示した通りである。

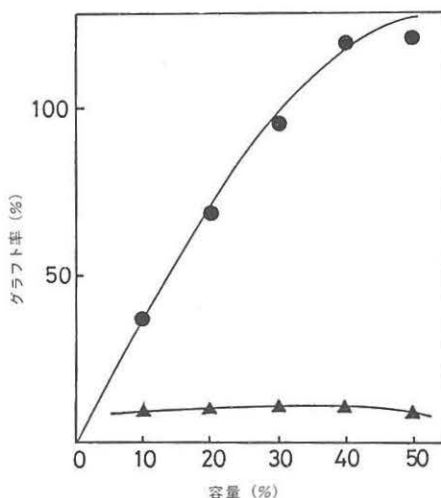


図-4 グラフト率とモノマー濃度 (%)

●：用いたモノマーのモル比 (%)

CEVP : AN = 28 : 72

$\text{Ce}^{IV} : 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、温度40℃、時間90分。

▲：用いたモノマーのモル比 (%)

CEVP : VAc = 51 : 49

$\text{Ce}^{IV} : 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、温度40℃、時間160分。

モノマーAを用いた場合は、モノマー濃度が増すにつれてグラフト率が增大する。しかし、Bを用いた場合は、モノマー濃度が増加してもグラフト率は増大しない。Bを用いた場合には、モノマー濃度が増えるにしたがって、短時間内に系の粘性が増大する傾向が観察された。そのため、結局のところモノマー濃度が増大してもグラフト率は増大しないのであろう。

3-3-4 硝酸濃度の影響

モノマーA、Bのそれぞれにおいて硝酸濃度の重合に及ぼす効果について検討し、得られた結果を表一2に示した。表一2はグラフト率と硝酸濃度の関係を表わしたものである。

表一2 硝酸濃度の影響

実験番号	モノマー混合物	HNO ₃ mol/ℓ	ろ紙 (g)	時間 (hr)	グラフト率 (%)
1	A	1.0	1.0	2	140
2	A	0.75	1.0	2	138
3	A	0.4	1.0	2	135
4	A	0.1	1.0	2	133
5	B	0.03	0.4	3	5.4
6	B	0.01	0.4	3	7.5
7	B	0.00	0.4	3	15.7

全容10ml、温度40℃、Ce^{IV}濃度 4×10^{-3} mol/ℓ、

A: CEVP (3 ml) + AN (2 ml)、

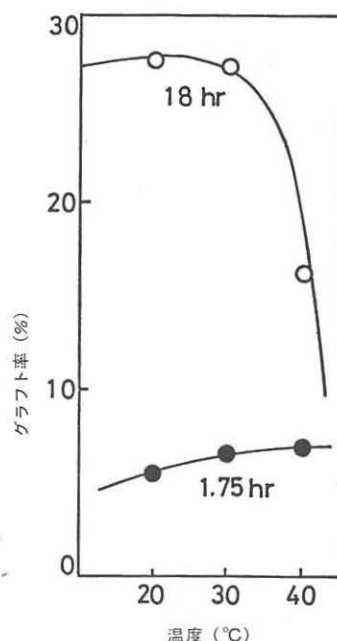
B: CEVP (3 ml) + VAc (2 ml)。

モノマーAを用いたときは、硝酸濃度の影響をほとんど受けないが、Bを用いたときは硝酸が存在するとグラフト率は低くなる。このような現象は酢酸ビニルのセルロースへのグラフト重合においても見られる。⁷⁾ このことは井手が考えているように、多分硝酸の存在下で酢酸ビニルが加水分解してアセトアルデヒドと酢酸を生成し、さらに生成したアセトアルデヒドの連鎖移動反応によってグラフトが阻害されたものであろう。⁷⁾

3-3-5 重合温度の影響

モノマーBを用いたときの重合温度の重合に及ぼす影響を長時間(18時間)反応させた場合と、短時間(1.75時間)反応させた場合のそれぞれについて検討した。その結果を図一5に示す。

反応時間が短いときは、グラフト率は温度が上がるとつれて、わずかに上昇する。しかし、反応時間が長く温度が高い(40℃)とき、グラフト率は20℃や30℃のときに比べて小さい。これは、VAcにはグラフト成長ラジカルが連鎖移動しやすいことに起因しているであろう。⁷⁾



図一5 温度の影響

CEVP: VAc=51:49 (モル比)

モノマー濃度20vol. %

Ce^{IV}: 4×10^{-3} mol/ℓ、ろ紙 0.4g。

3-3-6 ろ紙の熱分析

モノマーBで処理したろ紙の熱重量測定を行った。その結果を表一3に示す。

表一3 処理紙^{a)}の熱分析

グラフト率 (%)	P ^{b)} (%)	分解点 (℃)	残存重量 (%)	備考
0.00	0.00	320	14	未処理ろ紙
2.75	0.19	301	20	
4.56	0.30	294	23	
6.90	0.45	289	26	
10.6	0.64	286	—	
16.2	0.97	283	29	
27.5	1.50	282	38	

a) CEVP (3 ml) + VAc (2 ml) のモノマー混合物で処理したろ紙

b) $P\% = \text{グラフト率} \times \frac{(\text{CEVPの分子量}) \times (\text{組成比}) \times (\text{CEVPのP含量比})}{(\text{CEVPの分子量}) \times (\text{組成比}) + (\text{VAcの分子量}) \times (\text{組成比})}$

表-3 から次のことが導き出せる。すなわち、処理ろ紙のP (%)が多くなるほど、処理ろ紙はより低い温度で分解し、かつ残渣が増大する。これはP (%)が増大するほどより低い温度でろ紙が炭化することを意味する。⁸⁾ろ紙の炭化が速ければ速いほど燃えにくくなる。⁸⁾

3-3-7 三元コモノマーを用いたとき

コモノマーとして、CEVP、VAc 及びVDCの三元コモノマー (コモノマーC)、及びCEVP、AN及びVDCの三元コモノマー (コモノマーD)を用いてろ紙にグラフト共重合させた。その重合条件、グラフト率及び処理ろ紙の熱分析結果を表-4 に、また処理ろ紙の示差熱曲線を図-6 に示す。

表-4 3種のモノマーの混合物によって処理したろ紙^{a)}

モノ混合物	モノマー濃度 (%)	時間 (hr)	グラフト率 (%)	熱分析 残存重量(%)	分解点(°C)
CEVP-VAc-VDC (33 : 31 : 36) ^{b)}	20	18	59	25	298
CEVP-AN-VDC (24 : 42 : 34) ^{b)}	30	1	191	47	250 290

a) 温度20°C、全容量10ml、ろ紙0.4g、 $Ce^{IV} : 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、b) モル比、c) 400°Cにおける残存重量。

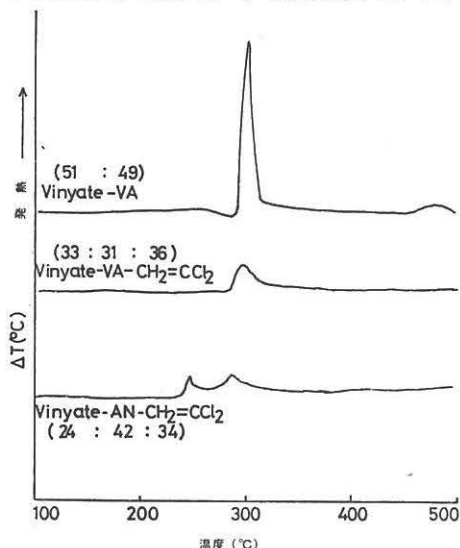


表4 から20°Cにおいても反応が進み、またそのグラフト率が高いことがわかる。そして、三元コモノマーDを用いたときのろ紙の熱分析では、分解点が二つに分かれる。三元コモノマーCを用いたときの発熱ピークは二元コモノマーBを用いたときより小さい(図-6)。したがって、VDCを含んだ三元コモノマーCの方が二元コモノマーBよりも難燃化剤として優れていることがわかる。

3-3-8 綿サテンへのグラフト共重合

前述した結果を考慮に入れて、綿サテンへのグラフト共重合を行った。重合条件、グラフト率、熱分析結果を表-5 に示す。

図-6 処理ろ紙の示差熱線曲

表-5 綿サテンへのグラフト共重合及び処理布の難燃性試験

モノマー混合物 ^{a)}	モノマー濃度 (%)	温度	時間 (hr)	Ce^{IV} (mol/l)	グラフト率 (%)	熱分解点 (°C)	残量 (%)	LOI	炭化面積 ^{b)} (cm ²)
なし					0	326	14	18.1	∞ ^{c)}
{CEVP(51) VAc (49)}	20	r.t.	24	4×10^{-3}	43	283	38	21.5	∞ ^{c)}
{CEVP(33) VAc (31) VDC (36)}	20	r.t.	25	4×10^{-3}	73	296	26	26.5	8.0 ^{c)} 99.6 ^{d)}
{CEVP(34) VAc (25) VDC (41)}	20	r.t.	25	4×10^{-3}	80	—	—	—	9.1 ^{c)} 30.7 ^{d)}
{CEVP(34) VAc (24) VDC (42)}	20	r.t.	43	4×10^{-3}	131	—	—	28.5	27.4 ^{d)}

a) () 内の数字は仕込みモノマーのモル組成 (%) b) 45° ミクロバーナー法 (JIS-L-1091-1973R) によって行った。 c) 着炎3秒後 d) 1分間加熱 e) 三元コポリマーのモル組成 (%) はC EVP (40)、VAc (15)、VDC (45)

表一5の酸素指数(LOI)及び炭化面積から、難燃性の綿サテンを得るには、二元モノマーBよりも三元モノマーCを用いる方がよいということがわかる。またモノマーCを用いても、VDCのモル比が多いときほど処理布はより燃えにくくなる。

これらの処理布のうち、グラフト率131%のものについて、その強度を調べた。結果を表一6に示す。

表一6から処理布の引張強度は原布より大きくなるが引裂強度は小さくなることからわかる。これは処理布の風合が硬くなるためであり、柔軟剤で処理すると引裂強度はやや回復できると考えられる。

表一6 処理布の強度^{a)}

	引裂強度 (タテ)	引張強度 (ヨコ)
原 布 ^{b)}	1673g	36.7Kg
処 理 布	557g	48.6Kg
強度保持率	33.3%	132%

a) 引裂強度はペンジュラム法(JIS-L-1004)、引張強度はストリップ法(JIS-L-1004)による。

b) 原布、綿サテンの目付125.8g/m²

参考文献

- 1) cf. 中島達哉、防災ニュース、52, 14 (1977)
- 2) cf. J.S. Byington, C.H. Harowitz, S.G. Halland D. Powderly, Am. Dyestuff Reporter, 67, 19 (1978)
- 3) 久保田静男、小出宏、和工試技術情報632、10 (1976)
- 4) 井手文雄、"グラフト重合とその応用" 高分子刊行会 (1976) P. 43
- 5) 紺屋栄、横山正明、工化、68, 1080 (1965)
- 6) B. Yamada, M. Itahashi, and T. Otsu, J. Polymer Sci. Polymer Chemistry Ed., 16 1719 (1978)
- 7) 井手文雄、工化、64, 925 (1961)
- 8) 稲垣訓宏、勝浦嘉久次、工化、72, 2303 (1969)

付記

本研究はThe ACS/CSJ Chemical Congress (Honolulu, Hawaii, April 1979) において発表した。

モノマー反応性比を計算して頂きました大阪市立大学工学部、山田文一郎先生に感謝致します。また、酸素指数を測定して頂きました大阪府立繊維技術研究所の森実弘司氏、大阪府立工業技術研究所の福田辰弥氏に感謝致します。

糊拔精練漂白廃水の循環再利用について

染色部 谷 正博 中岡元信 大萩成男

要 旨

染色整理業における使用水量の削減と廃水のクローズ化を目的として、糊拔精練漂白廃水の循環再利用の検討を行った。廃水処理は活性汚泥を中心とし、前後にオゾン酸化と活性炭吸着を併用した。

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、精練効果は加工布上に残存する無機塩類によって、若干の影響を受けることが判明した。

1 はじめに

近年における我が国の飛躍な産業の発展に伴って、工業用水の需要は著しい伸びを示し、地下水の過剰汲み上げによる地盤沈下や塩水浸入と水資源の不足をもたらしている。そのために各種産業における水使用の合理化や自然界以外から水資源を求めるという発想による“廃水の再利用”に対する研究の必要性が高まっており、現在、製紙工業や皮革工業等において一部実用化がなされている。¹⁾ また工場内での廃水のクローズドシステムは、廃水の放流による河川の汚濁を防止するという意味からも大きな期待が寄せられている。

染色工業においても水使用の合理化に対しては種々検討が加えられているが、現在のところ目立った効果を上げるところまでは進んでいないようである。一方の再利用システムであるが、現在2、3の繊維試験場において検討が加えられており、^{2), 3)} それらの成果によってある程度方向づけが示されている。しかし染色工業においては、①使用水量が多い。②廃水の汚濁成分が多様多様である。③製品と水とが直接接触する製品用水であるために高品位の水が要求される。⁴⁾ 等の理由により、実用化にはいまだ達していないのが現状であると思われる。

今回、当部においては染色工業の中で、染色の前加工である糊拔精練漂白工程の廃水を取り上げ、前報⁵⁾での結果をふまえて、その再利用の可能性の検討を行った。

2 実験方法

2-1 精練漂白

試験布は綿30S金巾を使用し、試験用ジグガーで表1に示すレサップにより精練25ℓ、漂白25ℓ、計50ℓの地下水及び再利用水を使用し、1回につき試験布1kgを加工した。

2-2 再利用のための廃水処理

図1に処理の概要図を示す。

廃水を精練廃水と漂白廃水に分け、精練廃水のみを硫酸でpHを7に調節したのち、O₃処理を行い漂白

廃水と混合した。この総合廃水に対して活性汚泥-活性炭吸着の2段処理を行い、循環再利用水として、試験布の精練漂白の全工程に使用した。

表2にこれらの処理工程における操作条件を示すが、以下各工程について詳述する。

表1 糊拔精練漂白方法

糊拔精練				
○湯通し 95℃×2往復				
○糊拔精練				
昇温 45分	95℃	NH ₄ S ₂ O ₈	0.4%	owf
	90分↓	NaOH	3%	"
		Na ₂ CO ₃	0.5%	"
		スコアロール900	0.3	g/ℓ
		" C-110	0.5	g/ℓ
○湯洗い 95℃×2往復				
○湯洗い "				
○水洗い 2往復				
漂 白				
○漂白				
昇温 30分	90℃	H ₂ O ₂ (35%)	3%	owf
	60分↓	Na ₂ SiO ₃	2%	"
		NaOH	0.5%	"
		サンドバンDTC	0.3g	/ℓ
○湯洗い 95℃×2往復				
○水洗い 2往復				
○ハイボ絞り Na ₂ S ₂ O ₃ —5H ₂ O 1g/ℓ				
常温 2往復				
○水洗い 2往復				

2-2-1 O₃処理

O₃発生装置は三菱電気製オゾナイザーOS-4を使用し、回分で、1回につき、25ℓの廃水を処理した。反応O₃量は反応前後のO₃を2%KI溶液に吸収させ、その濃度をヨウ素滴定法で求めることにより算出した。またO₃酸化による廃水の化学的变化を調べるために廃水の主成分であるPVAについて同一の条

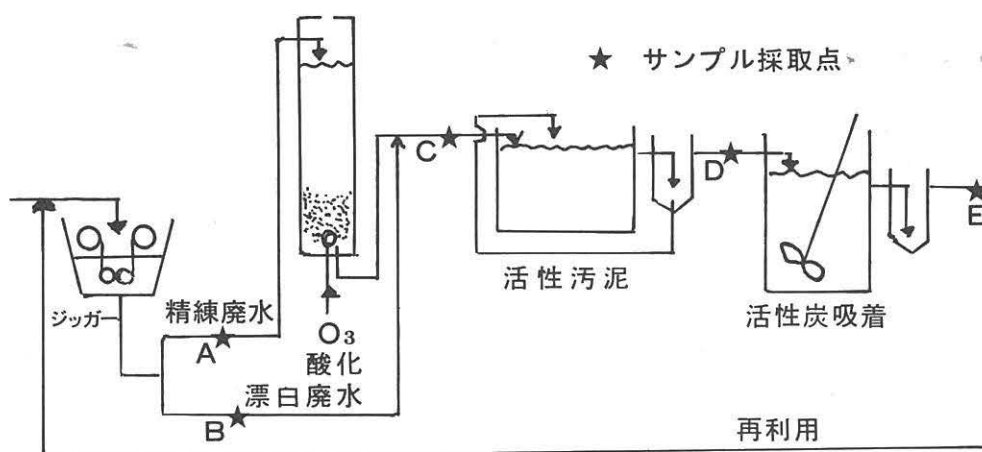


図1 実験装置の概要

表2 操作条件

O ₃ 酸化	活性汚泥	活性炭吸着
温度: 25℃	温度: 30℃	温度: 25℃
O ₃ 濃度: 40(mg/ℓ)	曝気量: 0.4vvm	活性炭濃度: 2g/ℓ
反応時間: 30min	流入速度: 16ℓ/day	接触時間: 30min
反応塔: 130φ×4000mm	滞留時間 (0.75day)	凝集剤: Al ₂ (SO ₄) ₃ 1000mg/ℓ
	汚泥採取速度: 1ℓ/day	
	(汚泥令) 12 day	
	曝気槽容量: 12ℓ	
	沈殿槽容量: 1.5ℓ	

件で実験を行った。

2-2-2 活性汚泥処理

活性汚泥は実際の精練漂白工場の生物処理装置からの返送汚泥を表3に示す合成廃水で、1ヶ月以上にわたって、図2に示す装置で連続系にて馴養したものを使用した。廃水の滞留時間は、合成廃水を回分処理し、その結果から滞留時間が基質除去の制限因子とならないように選択した。廃水中には窒素及びリンは含

まれていないものと考え、合成廃水に使用した無機栄養剤を、COD:N:P=100:10:2となるように添加した。曝気量は槽内での溶存酸素が、基質除去の制限因子とならないように過剰に送り込んだ。また別に、汚泥の性質を調べるために、汚泥を地下水で2回洗浄し、それを空曝気して、汚泥の減少を約2ヶ月間にわたって測定した。

曝気槽内の溶存酸素は東亜電波製DOメーターで測定し、MLSSは混合液100mlを遠心分離し(久保田商事製遠心分離機KB/200Bを使用)沈殿物を105°~110℃で5時間乾燥した固形物重量として求めた。またその乾燥固形物を500°~600℃で40分間加熱し、その灰分を求めた。

表3 人工下水

PVA	45 (g/ℓ)	KCl	3 (g/ℓ)
澱粉	75	CaCl ₂	3
尿素	30	MgSO ₄	2
NaCl	6	Na ₂ HPO ₄	3

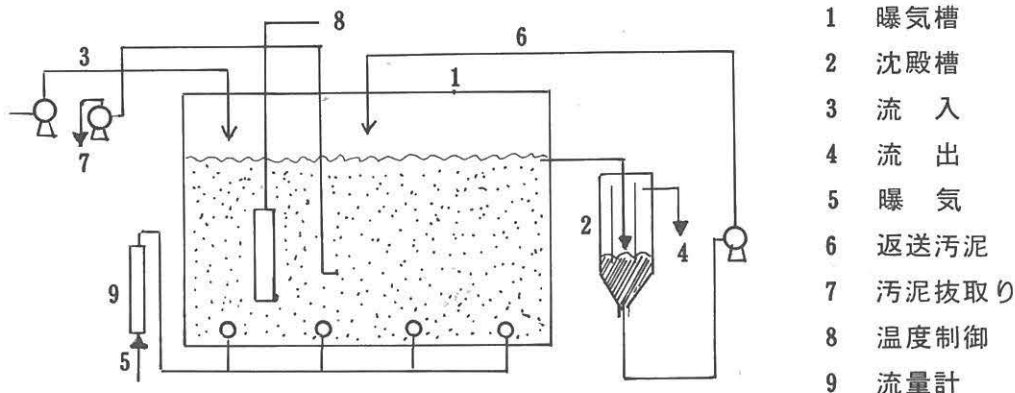


図2 活性汚泥装置

2-2-3 活性炭吸着処理

活性炭は和光純薬製の石炭系粉末活性炭を使用し、反応は容量55ℓのポリ容器で行い、反応後の固液分離に硫酸バンドとNaOHを使用した。予備実験として、活性汚泥処理水に、0.5g/ℓ～5g/ℓまで変化させた量の活性炭を加え、太平洋科学製振盪式恒温水槽を使用し、25℃で30分反応させた時の吸着量を求め、フレンドリッヒの吸着等温式に従って約70%の残存基質を吸着するのに必要な活性炭量を求めた。

2-3 水質分析

図1で示したサンプル採取地点A～Eでの水質分析、地下水の水質分析及び各工程での予備実験等における水質分析は次の方法により行った。

pH：東亜電波製pHメーターによるガラス電極法。

透視度：JIS-K-0102 (1971) 6.

COD： " 13. Mn法

NH₄⁺： " 17.1.2 宮本理研製水蒸

有機態-N： " 17.4 気蒸留装置使用

導電率：東亜電波製コンダクトメーターによる。

Mアルカリ度：JIS-K-0101 (1966) 12.

全蒸発残留物： " 15.1

全硬度： " 14.1

塩素イオン： " 25.2

全鉄及びマンガン：日本ジャーレルアッシュ製原子吸光分光光度計による。

油分：柳本製作所製油分測定装置による。

TOC：柳本製作所製TOC測定装置による。

澱粉：塩酸で加水分解しアンスロン法による。日立製作所製2波長

PVA：ホウ酸-I₂呈色法⁷⁾ 分光光度計使用

2-4 精練漂白効果試験

地下水及び再利用水で精練漂白された試験布について、JIS-L-1004に準じて、残脂量、残糊量、及び吸水性を測定した。また日立製作所製自記分光光度計及び自動表色積分計算機で三刺激値、X、Y、Z、を求め、ベルガーの式で白度を、ハンターの式で黄変度を算出した。また試験布の表面上に残留している有機物及び無機物の量を知るために煮沸して炭酸ガスを追い出した100℃の蒸留水を使用して、浴比1:20で30分間試験布の抽出を行い、この抽出液についてpH、導電率COD、TOCを前記方法で測定した。

2-5 浸染及び捺染方法

地下水及び再利用水で精練漂白された布に対して、Brilliant Red BD, Navy Blue 2RD, Yellow HR 3の三原色の反応性染料を用いて、表4に示すレサيبにより浸染を、表5に示すレサيبにより捺染を行った。なお捺染には、山口科学製オートスクリーン捺染試験機を使用した。

表4 浸染方法

一浴蒸熱固着法			
○パッデング	染料		40g
	尿素		50g
	アルギン酸ソーダ		2g
	パウダーMS		5g
	絞り		100%
	2 Pad		2 nip
○中間乾燥	100℃	3分	
○スチーミング	100℃	7分	
○水洗い		5分	
○湯洗い		5分	
○ソーピング	トライポールSR		1g/ℓ
	浴比		1:20
	80℃	5分	
○湯洗い		5分	
○水洗い		5分	
○乾燥			

表5 捺染方法

○元糊組成			
ヘキサメタリン酸ソーダ			10
アルギン酸ソーダ(5%)			200
ノイゲンDS601			12
ターベン			455
水			323
			1000
○色糊組成			
染料			40g
尿素			36
還元防止剤			12
NaHCO ₃			24
元糊			700
温水			188
			1000g
○洗浄条件			
トライポールSR			1g/ℓ
冷水	温水	湯洗	湯洗
5分	5分	2分	2分

2-6 染色堅牢度試験及び色差測定方法

上記方法で染色した試験布に対して、次の各項目の堅牢度試験を行った。

摩擦試験：JIS-L-0849 (1971) 6.2 乾及び湿

洗濯試験：JIS-L-0844 (1973) A-2号法

山口科学製 ラウンダーオメーター使用

水試験：JIS—L—0846(1969)B法、16時間

大洋科学製振盪式恒温水槽使用。

色差は前述した白度、黄変度の算出と同様の方法により、X、Y、Z、を求め、アダムスの色差式により算出した。

3 実験結果

3-1 廃水処理

表6に代表的な精練漂白廃水の特性を示す。この廃水は典型的な有機性廃水であり、そのCOD源として、PVAと澱粉が全体の75%程度を示めている。これらは共に強い水溶性を有し、一般的な凝集法による除去は期待できないし、SSが非常に低いことから残り25%のCOD源も除去できないのではないかと考えられる。そこで処理の主体を生物処理法におき、そのうちでも最も高い処理効果が得られると考えられている活性汚泥法を採用してそれによる浄化効果について検討した。

表6 糊拔精練漂白廃水の特性

pH	10.9
SS (mg/l)	3.5
TOC (mg/l)	860
COD (mg/l)	1132
PVA (mg/l)	807
澱粉 (mg/l)	420
油分 (mg/l)	24
透視度 (cm)	22
NH ₄ ⁺ (mg/l)	6.2
有機態 N (mg/l)	11.0

図3に合成下水を使って、回分試験を行った結果を、図4に、O₃による前処理を行わない精練漂白水を連続系で、2週間以上にわたり処理した結果を示す。回分系、連続系においてもCODの除去率は55%位で、PVAは回分処理の反応初期においてわずかに低下するが—これは微生物の初期吸着能によるものであると考えられる。^{8), 9)}—それ以後はほとんど低下していない。図4において、流入PVA濃度は示されていないが、ほぼ流出PVAと同一の値であり、連続系においてもPVAの除去は行われていない。しかし、澱粉は反応開始後約3時間で完全に消費されている。このPVAと澱粉の除去挙動の相違はこれらの物質の生分解性の差によるもので、このような生分解性に関して両端の性質を持つ有機物が、このような高濃度で含まれているような廃水は他に例をみないのでは

ないかと思われる。現在PVAの生物処理に関しては種々の報告がなされており、^{9)~12)} PVAのみが炭素源であるような廃水に対しては高い効果を上げている。しかし、鈴木らの報告¹⁰⁾によれば、澱粉のような高い生分解性を持つ有機物が、PVAに対して3割を越えて含まれてきた場合には、その処理効果は大幅に低下し、ついにはPVAを全く資化分解しなくなることが明らかにされており、このことから、表6に示すような廃水に対しては何らかの工夫をしなければ図3、4に示した結果以上のものは得られないのではないかと推論される。

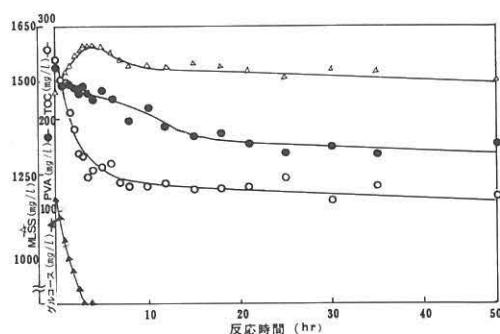


図3 活性汚泥の回分処理でのTOC、PVA、グルコースの除去挙動

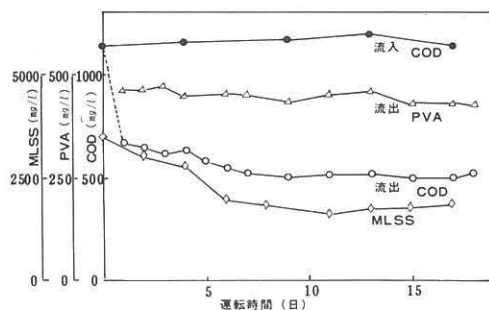


図4 連続運転の結果(オゾン処理前の廃水)

一般的に分子量の大きな物質よりも低分子量の物質の方が生分解性が高いということから、PVAをO₃処理して低分子量化し、生分解性を高めることによって、PVA—澱粉共存系での活性汚泥処理の処理効果を高めることができるのではないかと考え、その方法について検討を行い図5の結果を得た。この方法によれば、流出CODは処理5日目頃からずっと除去率90%以上の大幅な低下をみせている。また分解可能な基質の増加により、即ちF/M比の増加によりMLSSは図4の倍以上に増加している。これは明らかにPVAが澱粉分解菌により分解資化されたため、難生物

分解性有機物—易生物分解性有機物の共存系廃水の処理に対して、 O_3 処理併用による活性汚泥処理の可能性を示したものである。この O_3 処理においては処理水のCODはほとんど変化しなかったが O_3 処理されたPVAはその化学的性質が大きく変化し、ホウ酸— I_2 呈色を示さなくなり、メタノール、ベンゼン、 n -ヘキサン等の種々の溶剤に対しても完全に溶解した。

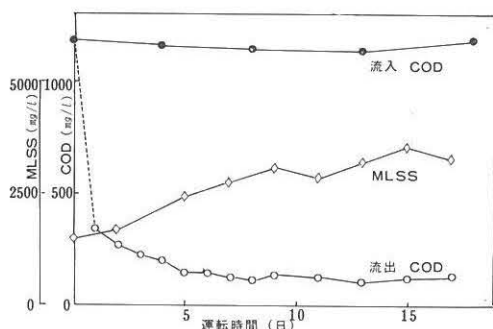


図5 連続運転の結果 (オゾン処理後の廃水)

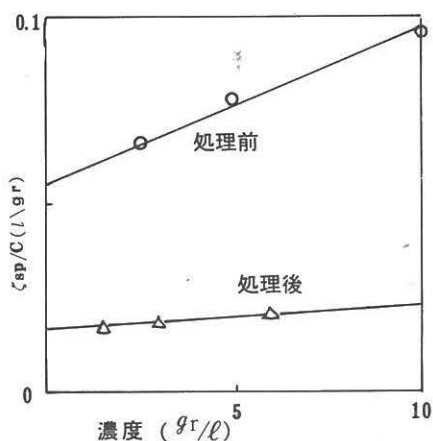


図6 η_{sp}/C 対 C
 $[\eta]$ の決定

O_3 処理前後のPVAの25℃における粘度をウペロー粘度計で測定した結果が図6である。この図より、濃度が0のときの η_{sp}/C を挿入法で求め、その値を極限粘度 $[\eta]$ として次式により分子量を求めた。

$$[\eta] = KM^{a/3} \quad (1)$$

ここで

$$\left[\begin{array}{l} K, a: \text{定数。各々 } 20 \times 10^{-3}, 0.76 \\ M: \text{分子量} \end{array} \right]$$

この結果、分子量は52624から2508に低下した。

この O_3 酸化併用の活性汚泥処理における汚泥の特性を調べた結果を図7に示す。

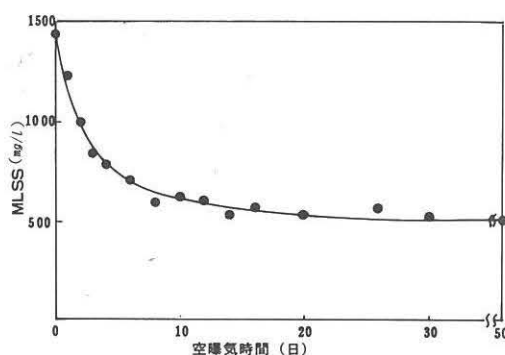


図7 汚泥の自己酸化の結果

この汚泥の自己酸化実験の結果から次式に従って K_d 及び fd を求めた。

$$\ln \frac{X_v - (1-x) X_{vo}}{x X_{vo}} = -K_d t \quad (2)$$

$$fd = \frac{x (D' + K_d)}{D' + K_d x} \quad (3)$$

ここで

K_d : 汚泥の死滅定数 (1/日)

fd : 活性菌体 (X_a) の分解可能な部分の割合

X_{vo} : 汚泥の初期濃度 (mg/l)

X_v : 反応時間 t における汚泥の濃度 (mg/l)

x : X_v の分解可能な部分の割合

D' : 汚泥の希釈率 (1/日)

またこれら (2) (3) 式は、汚泥の自己酸化での物質収支式より導いた。求めたパラメーターの値を表7に示す。

表7 汚泥の特性

灰分	: 11 (%)
MLVSS	: $MLSS \times 0.89$
K_d	: $0.17 (\text{day}^{-1})$
fd	: 0.84
X_a	: $0.78 \times X_v$
X_e	: $0.22 \times X_v$
ここで	$X_v = X_a + X_e$

また曝気槽内での連続系における基質、 X_a 、 X_e の物質収支をとると。

$$-V \frac{ds}{dt} = \frac{\mu m}{Y} \frac{S}{K_s + S} X_a V - F(S_o - S) \quad (4)$$

$$V \frac{dX_a}{dt} = \mu m \frac{S}{K_s + S} X_a V - F' X_a - K_d X_a V \quad (5)$$

$$V \frac{dx_e}{dt} = K_d (1 - f_d) X_a V - F' X_e \quad (6)$$

ここで

S : 曝気槽内の基質濃度 (mg/ℓ) — COD
 So : 流入基質濃度 (mg/ℓ) — ベース
 V : 曝気槽容量 (ℓ)
 μ_m : 汚泥の最大比増殖速度 (1/日)
 Y : 基質の汚泥への転換割合
 Ks : 飽和定数 (mg/ℓ)
 Xa : 活性菌体濃度 (mg/ℓ)
 Xe : 不活性菌体濃度 (mg/ℓ)
 F : 廃水の流入速度 (ℓ/日)
 F' : 汚泥の引抜速度 (ℓ/日)

ここでは、全汚泥量は、XaとXeの和で表わされ¹⁴⁾、沈殿槽においては生物活動は行われず、また汚泥の流出はないものとし、汚泥の増殖はモノードの式¹⁵⁾に従うものと考えている。定常状態においては(4)~(6)式の左辺は0となるから次式を導くことができる。

$$Y = \frac{D' + K_d}{D(S_o - S)} X_a \quad (7)$$

ここで、

D : 廃水の希釈率 = F/V (1/日)

D' : 汚泥の希釈率 = F'/V (1/日)

表7のパラメーターの値、及び操作条件を(7)式に代入して、Y=0.48の値を得た。このY及び回分試験からLineweaver—Buckプロットにより求めた μ_m 、Ks及び表7の値を使用して、(4)~(6)によりシュミレーションを行った結果を図8に示した。

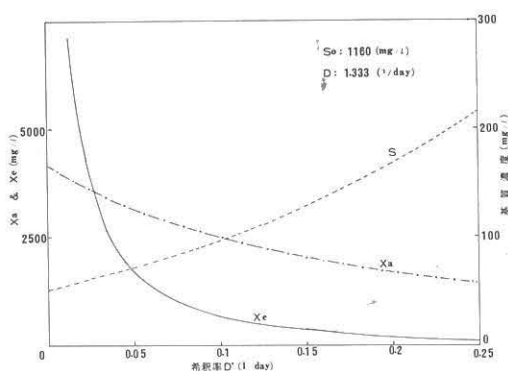


図8 定常状態におけるXa、Xe、Sのシュミレーションカーブ

図5から、O₃酸化併用の活性汚泥処理における処理水のCODは約100~120mg/ℓであり、この処理水をそのまま再利用水として使用することはできない。そこで、この残存有機物を処理するために活性炭吸着処理を検討した。

図9に次のフレンドリッヒの式に従った等温吸着線を示す。

$$X/M = K C_f \frac{1}{n} \quad (8)$$

ここで

X : 基質濃度 (g/ℓ)
 Cf : 残存基質濃度 (g/ℓ) — TOCベース
 M : 活性炭濃度 (g/ℓ)
 K、 $\frac{1}{n}$: 定数

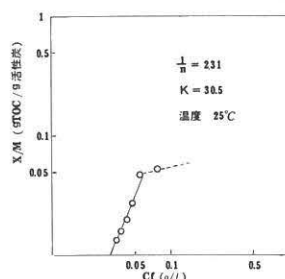


図9 吸着等温線

吸着線は高濃度と低濃度において、異った吸着性を示している。これは処理水中には被吸着性の異なる二種以上の成分が含まれているためと思われ、一般的には高度に処理された水中の残存物質は被吸着性が低いようである。(8)式での定数K、1/nは図中に示したとおりであり、処理に使用した活性炭量はこれらの値を使って算出した。

図1に示すように、活性汚泥処理を中心として、その前後O₃酸化と活性炭吸着を併用した処理系統において100%の循環再利用のサイクルを4回繰り返し行ったが、図1のサンプル採取地点A~Eでの水質を表8と表9に示す。これらの表で各サンプル採取地点での0~4のNaは再利用回数を示している。表8から精練漂白廃水とはいっても汚濁物はほとんど精練工程から廃出されていることがわかる。また地下水及び再利用水の用水としての水質を表10に示す。表9のサンプル採取地点EのNa 0~4が表10のNa 1~5に対応している。表9、10から明らかなように澱粉、鉄、マンガンを除くほとんどの汚濁物に対して再利用による蓄積がみられる。再利用回数と汚濁物の蓄積の関係を図示したのが図10である。この図から1回の再利用による各成分の蓄積量を求めるとCOD: 10mg/ℓ、TOC: 5mg/ℓ、Cl⁻: 22mg/ℓ、Mアルカリ度: 185mg/ℓ、全硬度: 7mg/ℓ、の値が得られた。今回の再利用システムにおいては、イオン交換法や逆浸透圧法のような無機イオン除去のための装置を組み込んでいないため、有機成分に比べ無機成分の蓄積の度合は非常に高くなっている。

表8 サンプル採取点A、Bでの水質

採取点	再利用回数	TOC (mg/l)		PVA (mg/l)
		IC (mg/l)	TOC (mg/l)	
A	0	270	1589	1600
	1	297	1452	1658
	2	341	1430	1577
	3	352	1760	1685
	4	352	1716	1577
B	0	58	101	16
	1	89	104	20
	2	119	92	12
	3	143	155	89
	4	177	163	98

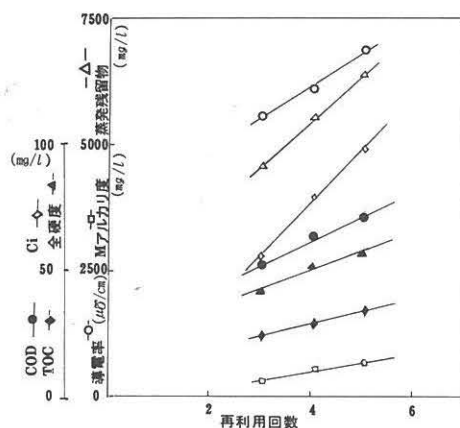


図10 汚濁物の蓄積量

3-2 精練漂白効果及び染色に及ぼす影響

精練漂白効果試験の結果を表11にまとめた。この表で、ブランクは表10のNo.0の水（地下水）を使用して加工した試験布で、1～4は表10のNo.1～4の水を使用して加工した試験布である。各々の試験布間にお

いて、漂白効果を表わす白度、黄変度はほとんど差はみられないが、精練効果を表わす残脂量、残糊量、吸水性においては明らかな相違がみられる。また各試験布の抽出液においては有機物量を示すCOD、TOCはほとんど同一の値を示しているが、導電率は再利用回数の増加とともに漸次増加しており、試験布の上に無

表9 サンプル採取点C、D、Eでの水質

採取点	再利用回数	pH	COD (mg/l)	TOC (mg/l)		澱粉 (mg/l)	油分 (mg/l)	透視度 (cm)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	有機態 N (mg/l)
				IC	TOC					
C	0	10.9	1162	121	847	394	24	25	6.2	11.0
	1	10.3	1263	143	957	457	33	22	6.4	10.7
	2	10.1	1212	165	869	441	28	21	6.6	12.1
	3	10.1	1212	198	869	435	31	21	7.6	13.9
	4	10.0	1212	220	836	365	32	22	10.4	13.3
D	0	7.8	102	188	83	0	4	30<	22.1	6.2
	1	8.4	111	212	85	0	4	30<	25.0	6.2
	2	8.4	137	235	92	2	7	30<	20.2	6.0
	3	8.3	141	270	106	1	10	30<	31.2	6.5
	4	8.3	179	270	121	1	11	30<	24.4	6.9
E	0	8.2	11	58	7	0	0	30<	1.6	1.6
	1	8.2	10	64	12	0	0	30<	4.8	1.4
	2	8.1	53	95	26	0	0	30<	11.7	1.6
	3	8.2	65	148	31	0	0	30<	28.0	1.5
	4	8.1	72	191	35	0	0	30<	21.4	1.6

機物質の蓄積がおこっていることを示している。この ているものと思われる。
無機物質が、各試験布間の吸水性の相違に影響を与え

表10 再 利 用 水 の 水 質

再利用率回数 測 定 項 目	0 ¹⁾	1	2	3	4	5
pH	6.9	8.2	8.2	8.1	8.2	8.1
TOC (mg/l)	1	7	12	26	31	35
COD (mg/l)	1	11	10	53	65	72
透視度 (cm)	30<	30<	30<	30<	30<	30<
吸光度 (400nm)	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.06
導電率 (μV/cm)	120	3300	3800	5700	6200	7000
Mアルカリ度 (mg/l)	35	215	245	355	605	738
全硬度 (mg/l)	0	32	47	42	53	57
Cl ⁻ (mg/l)	19	46	58	75	98	118
蒸発残留 (mg/l)	72	2988	3856	4658	6552	6992
Fe ⁺ , Fe ⁺ (mg/l)	0.23	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Mn ⁺ (mg/l)	Trace	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
全塩分 ²⁾ (mg/l)	72	1980	2280	3420	3720	4200

1) 地下水 2) 全塩分: 06×導電率

表11 各々の再利用水での精練漂白効果

		ブランク	1	2	3	4
白 度 ¹⁾		20.89	19.98	19.54	20.91	19.71
黄 変 度 ²⁾		0.322	0.326	0.331	0.320	0.329
残 脂 量 (g/g%)		0.34	0.47	0.44	0.46	0.54
残 糊 量 (g/g%)		0.48	0.68	0.59	1.08	1.10
抽出液	pH	9.5	9.4	9.4	9.3	9.2
	導電率 (μV/cm)	50	150	195	430	500
	全塩分 (mg/l)	30	90	117	250	300
	蒸発残留物 ³⁾ (mg/l)	36	63	82	173	208
	COD (mg/l)	97	96	98	108	107
	TOC (mg/l)	60	59	53	61	64
吸水率 (Cm)	ヨ コ 方 向	0.5	0.2	0.2	0.0	0.0
	タ テ 方 向	1.7	0.5	0.5	0.3	0.3

1) 白度=0.83Y+1.060Z-1.277X, (ベルガーの式)

2) 黄変度= (1.28X-0.212-0.847Z) / Y, (ハンターの式)

3) 蒸発残留物: 0.758×導電率^{0.984}

残脂量、残糊量等に示される精練効果の低下はMアルカリ度やICとして測定される使用水中の炭酸塩等の増加が、精練工程において添加するアルカリの働きを低下させていることに大きな原因があるように思われる。この精練工程に比べ、漂白工程においてはそう高い品位の水質は必要とされないのではないかと考えられる。

このような異った精練漂白効果を示す布が染色に及ぼす影響を調べた結果を表12に示す。色差はyellowH R 3の染料を使用した捺染において若干の相違がみられたが浸染及び他の染料を使用した捺染においては肉眼判定不可能な程度の差であった。堅牢度は捺染における乾摩擦に影響がみられるが、他の堅牢度や浸染の堅牢度に対しては全く影響を与えていない。

表12 染色堅牢度及び色差の比較

染色法	使用染料	再利用 回 数	摩 擦 試 験		洗 た く 試 験			水 試 験			アダムス 色 差	
			乾	湿	変退色	汚 染		変退色	汚 染			
浸	Brilliant Red BD	Blank	4～5	2	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	—	
		1	4～5	2	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	0.49	
		2	4～5	2	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	0.19	
		3	4～5	2	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	1.61	
		4	4～5	2	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	1.06	
	Navy Blue 2RD	Blank	4～5	2	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	—	
		1	4～5	2	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	1.34	
		2	4～5	2	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	1.56	
		3	4～5	2	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	1.99	
		4	4～5	2	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	1.39	
染	Yellow H3R	Blank	4～5	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	—	
		1	4～5	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	1.02	
		2	4～5	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	1.21	
		3	4～5	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	1.03	
		4	4～5	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	4～5	2.00	
	捺	Brilliant Red BD	Blank	4～5	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	3～4	4	—
			1	4～5	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	3～4	4	1.35
			2	3～4	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	3～4	4	1.33
			3	3～4	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	3～4	4	1.03
			4	3～4	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	3～4	4	1.14
Navy Blue 2RD		Blank	4～5	2～3	4～5	4～5	4～5	4～5	4	4～5	—	
		1	4	3	4～5	4～5	4～5	4～5	4	4～5	0.29	
		2	3～4	3	4～5	4～5	4～5	4～5	4	4～5	0.72	
		3	3～4	3	4～5	4～5	4～5	4～5	4	4～5	0.49	
		4	4～5	3	4～5	4～5	4～5	4～5	4	4～5	0.38	
Yellow H3R		Blank	4～5	3	4～5	4～5	4～5	4～5	3	4	—	
		1	4～5	3	4～5	4～5	4～5	4～5	3	4	2.16	
		2	3	3	4～5	4～5	4～5	4～5	3	4	2.39	
		3	4～5	3	4～5	4～5	4～5	4～5	3	4	2.52	
		4	3	3	4～5	4～5	4～5	4～5	3	4	2.35	

4 おわりに

従来まではCOD除去率として50~60%位が限界であったPVA-澱粉共存系の廃水をO₃酸化併用の活性汚泥処理により、90%以上の除去率まで高めることができた。これは難生物分解性有機物—易生物分解性有機物の共存系廃水に対する生物処理の可能性を示唆しており、染色工業における浸染廃水、捺染廃水等の

生物処理に対する一つの方向づけを示しえるものであると思われる。

また再利用システムにおける一番のネックは無機塩類であるという結論が得られた。今回の実験では活性汚泥—活性炭吸着のシステムで再利用を図ったが、活性汚泥処理水でCOD値を50mg/l程度まで低下させるならば、活性炭吸着法のかわりにイオン交換法を

使用して無機塩類の少ない再利用水を2段処理にて供給でき、安価で製品に影響を与えない再利用システムが完成されるのではないかと考えられる。処理水COD 50mg/l程度を得るための活性汚泥法であるが、図8のシュミレーションカーブに示されているように汚泥令を50日~100日に設定することにより、達成されるのではないかと考えられる。

おわりに本実験での水質分析、堅牢度試験において和歌山県染色技術振興会派遣職員の上野勝治氏、松田豊美氏に種々の御協力を頂きました。深く感謝致します。

参考文献

- 1) Advanced Wastewater Treatment J・R・G・W・P Seminar, October 11-12, 1976, Tokyo
- 2) 倉田ら 福井県繊維工業試験場 年次報告 第19号 1974
- 3) 秋山ら 東京都立繊維工業試験場 研究報告 No.24, 1976
- 4) 繊維学会編：繊維便覧 加工編 P740、丸善
- 5) 谷ら 和歌山県工試 技術情報 No.21, 1975
- 6) 日本化学会編：実験化学講座 23巻 生物化学 I P419
- 7) 林：高分子加工：Vol.18、No.12、1969
- 8) Busby：J.B.Andrews,JF：J.WPCF, Vol. 47, 1975, P1055
- 9) Quentin D.Wheatley.,etal,AATCC Vol.18, No.2、1976
- 10) 鈴木ら：醗工、Vol.51、No.9、1973、P692
- 11) 西川ら：日本農芸化学大会講演要旨集 3 J-3、P 363 (1973)
- 12) 阪大環工編：難生物分解物質の処理の実用化に関する研究 (1976)
- 13) P.J Flory,F Leutner,J Polymer Sci. 3
- 14) Goodman.,et.al J.,WPCF,Vol.47 1974、P313
- 15) Monod,Ann.Rer.Microbiol., 3、1949、P371

排水分析技術共同研究（第2回共同分析）

化学部 津田郁太郎

要 旨

前年度に引続いて第2回目の排水共同分析を行った。分析項目はCOD、BODであり、各項目とも調整試料、実排水の3試料とした。参加は27分析所で、同一試料についてはほぼ同一日時に分析を実施し、結果をとりまとめた。その結果から分析の各要因について、水準の違いは分析結果に影響をおよぼさないこと、又、第1回目と第2回目では分散に違いがなく、その精度が同じであることがわかった。

1 まえがき

COD、BODは環境水質項目の最も基本的なものとして、又、特にCODは瀬戸内海総量規制の実施にともない和歌山県における意味は大きい。一般にCOD、BODは比較的バラツキの大きい分析法であると理解されており、その精度の向上については、分析法の改良なり、各地での共同分析の実施なり、種々の報告がある。今回も前年度⁽¹⁾に引続いて共同分析を行ったのは、各分析者の技術研修を目的とするとともに、通常のJIS分析による各分析所間のバラツキの程度を知るためであり、第1回目、第2回目を通してその目的を達成したものとする。

2 共同分析及び結果

2-1 参加分析所

参加分析所は和歌山県内化学工場及び関連機関27である。

2-2 試料

分析試料は次のものを使用し、ほぼ同一日時に分析出来るよう参加分析所へ配付した。

COD

A：グルコース、グルタミン酸各180ppm水溶液

B：AにNaClを添加したもの

Cl⁻濃度 143mgCl⁻/10ml

C：実排水（数社排水を混合ろ過）

BOD

A：COD、Aと同じ。BOD標準264±12ppm

B：特級安息香酸アンモニウム200mmp水溶液

C：COD、Cと同じ

2-3 分析結果

分析結果の取りまとめたものを表-1に、そのヒストグラムを図-1～6に示す。異常値については、CODはGrobb's及びPerson-Stepensの方法で検定し、BODは異常に低い結果を植種不適合として、計算から除外した。

2-4 結果の解析

各分析所の報告をもとに、それぞれの要因について統計解析を行った。計算はJIS・Z9041～9057にし

たがい、検定は5%危険率である。

表-1 分析結果

	n	$\bar{X}$ ppm	R ppm	$\sqrt{V}$	C・V %	95% 信頼限界 ppm
COD A	30	117.6	80	16.87	14.32	±5.2
	30	118.7	90	21.72	18.30	—
	30	152.6	133	29.96	19.63	9.3
BOD A	19	232.4	110	30.69	13.20	12.2
	23	267.6	144	34.72	12.98	13.0
	21	166.1	255	63.77	38.38	—

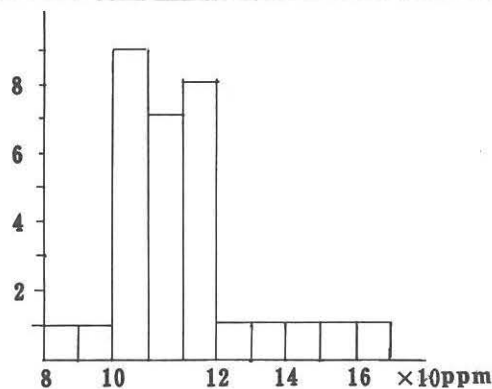


図-1 COD、A

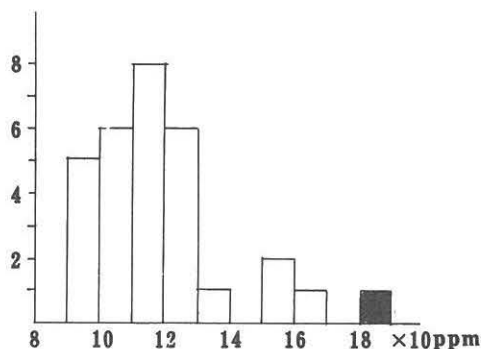


図-2 COD、B (■印：異常値)

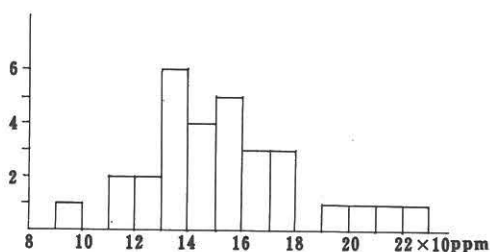


図-3 COD、C

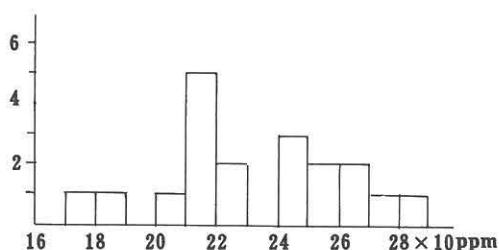


図-4 BOD、A

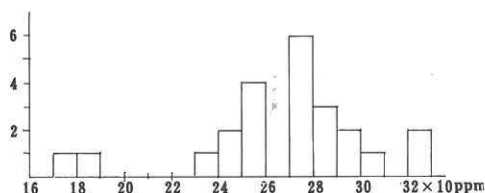


図-5 BOD、B

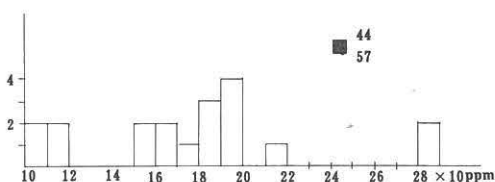


図-6 BOD、C (■印：異常値)

2-4-1 COD解析

1) 試料別の分散の違いの検定

調整試料A-B間には分散の違いが検出されないが、調整試料と実排水A-C、B-C間には分散の違いがある。この結果から調整試料と実排水とでは、バラ

ツキが明らかに異なり実排水の方が大きいことがわかる。

2) A-B平均値の差の検定 (Cl⁻の影響)

A: 118ppm、B: 116ppmの間では平均値に差があるといえない。この検定から同一試料で、塩素イオンのこの程度の有無は結果に関係しないことがわかる。

3) KMnO₄消費率による平均値の差の検定

各分析所とも1/40NKMnO₄消費率は16~67%の範囲で分析しており、39%以下と40~60%の消費率の間での平均値及びその検定結果は次表のとおりである

表-2

	39%以下		40~60%		検 定 結 果
A	$\bar{X}$ 125	N12	$\bar{X}$ 113	N17	差があるといえない
B	121	12	112	15	" "
C	160	11	151	16	" "

KMnO₄消費率の違いは有意差とならないが、消費率の低い方、すなわち残存KMnO₄の大きい方が高い平均値を示す傾向が見られる。

4) 加熱温度の違いによる平均値の差の検定

各分析所とも、水浴加熱時の検水最終温度は87℃~97℃で行われており、検水最終温度94℃以下と95℃以上の間での平均値及びその検定結果を表-3に示す。

表-3

	94℃以下		95℃以上		検 定 結 果
A	$\bar{X}$ 120	N12	$\bar{X}$ 116	N15	差があるといえない
B	118	12	115	15	" "
C	153	12	157	15	" "

水浴加熱温度の違いは、その結果に関係しないことがわかる。

5) 硫酸銀メーカー別による平均値の差の検定

各分析所で使用した硫酸銀のメーカーは4社であり、それぞれメーカー別の平均値及びその検定結果を表-4に示す。

表-4

	A 社		B 社		C 社		D 社	
A	$\bar{X}$ 117	N11	$\bar{X}$ 127	N9	$\bar{X}$ 110	N5	$\bar{X}$ 121	N2
B	115	11	124	8	119	5	113	2
C	153	11	174	9	133	5	148	2

検定結果、各メーカーの間には差があるとはいえない、但しD社は検定から除外した。

硫酸銀メーカーの違いは結果に関係しないが、メーカー別による傾向が見られる。

6) その他の検定

試料の保存日数の違いによる平均値の差、硫酸銀添加後の沈殿生成のためのかくはん時間の違いによる平均値の差の検定を行ったが、いずれも有意差が認められなかった。

2-4-2 BOD解析

1) 試料別の分散の違いの検定

CODと同様、調整試料間には差が認められなかったが、調整試料と実排水の間では有意差が検出された

2) 植種の違いによる平均値の差の検定

各分析所が使用した植種として、化学工場の排水を総合処理している下水処理場の活性汚泥を用いたものと、池水、河川水、自社処理活性汚泥を用いたものがある。植種の種類による平均値及び検定結果を表一5に示す。

表一5

	下水処理場	その他植種	検 定 結 果
A	$\bar{X}$ 224 N 7	$\bar{X}$ 228 N 8	差があるといえない
B	266 7	257 8	" "
C	178 7	165 8	" "

植種の種類の違いは平均値に関係ないことがわかる

3) 試料Aの平均値とその基準値との差の検定

試料Aの平均値232.4ppmと基準値264ppmとは、差があるといえない。すなわち試料Aの平均値はまちがいでない。

2-4-3 第1回目と第2回目との結果の比較

グルコース、グルタミン酸各等量水溶液を試料としたものについて表一6の結果を得た。

試料濃度 第1回目 各150ppm 水溶液

第2回目 各180ppm 水溶液

表一6

		$\bar{X}$	N	$\sqrt{V}$	C.V. %	R
COD	1回目	102	24	13.0	12.7	67
	2回目	118	30	16.9	14.3	80
BOD	1回目	215	14	41.0	19.0	157
	2回目	232	19	30.7	13.2	110

上表について1回目と2回目との分散の差を検定したが、COD、BODとも有意差なしであり、同じ精度で分析が行われたことがわかる。

3 むすび

多数の分析所が同じ試料について、COD、BODの分析を行い種々の結果を得ることができた。

CODでは、過マンガン酸カリウムの消費率の影響、加熱温度の影響、塩素イオンの影響等、数多くの結果から計算すると、ある傾向が見られるものの、予想と異なり統計計算上有意差を示さない。このことは分析所相互間の結果を考えると、分析の要因より、相互間のバラツキの方がより大きい影響を与えることを意味する。又、バラツキは調整試料に対して実排水の方が大きい値を示す。したがって実際のCOD分析を行い、その結果を比べると、まずバラツキについての考慮を払うとともに、結果の取扱には十分の注意が大切である。又硫酸銀についてはメーカーの違いにより有意差がなかったものの、ある傾向が見られ今後の検討が必要であると考ええる。

BODについてもCODと同様、試料の種類によってバラツキ方が違い、実排水の方が大きい。又植種の種類は測定結果に関係しないことがわかり、特に生物分解が難しく特別の植種馴化が必要な排水以外は、通常使用している植種で十分な結果を得ることができる。

COD、BODは法律、規則等で定められた分析であり、その及ぼす影響は大きい、実際の工場排水では分析所相互間のバラツキが他の分析に比べ相当大きく、その改良については今後の研究が望まれる。

注) 第1回共同分析報告

和歌山県工業試験場技術情報4647 (1978-3)

又は和歌山県工業試験場報告 (昭和52年度)

原子吸光分析法による砂に含まれる塩化物の間接定量法

化学部 沢田俊彦

要 旨

山砂、岡堀砂に含まれる塩化物の分析法として、従来から行われているモール法では、有機不純物、腐食土、それにともなう着色等で適用は難しい。

本法では砂に含まれる塩化物を一定量の水で抽出し、適宜希釈した試料溶液に一定過剰の硝酸銀を加え、生成したハロゲン化銀の沈殿をろ別し、ろ液に移った過剰残銀を原子吸光光度計で測定し、銀の実測値から間接的にハロゲンを定量する方法を検討した。実試料に応用し、他の分析法と比較して満足できる結果が得られた。

1 はじめに

コンクリートに関する J I S 試験方法は多くあるが、コンクリート材料の砂中に含まれる塩化物の定量法はいまだ J I S 分析法が制定されていない。現状は砂を一定量の水に浸出させた浸出液をモール法で定量する方法が一般に使用されている。¹⁾最近川砂の採取は諸般の事情で困難となり、コンクリートに使用される砂は海、山、岡堀砂等が大部分を占める。海砂には多量の塩分が含まれるため、なんらかの方法で塩分を少なくしなければ、残留塩分による鉄筋の腐食につながる。現在は海砂と山、又は岡堀砂を混ぜ合せ規格(塩分含有許容限度0.01%以下¹⁾)に適合するように配合調整されている。海砂の浸出液は前処理操作で比較的簡単に透明な検水が得られるが、岡堀砂、山砂は有機不純物、泥炭質、腐食土等により、前処理操作だけでは着色は除けない場合が多い。海砂との混合比率では山砂、岡堀砂が大半を占める。従って検水の浸出液は懸濁物、コロイド状浮遊物、着色等でモール法、比色法の適用は困難である。強いて定量すると誤差を生じる。ハロゲンの分析法には容量法、比色法、比濁法、その他に大別される。間接定量法として EDTA による方法²⁾、過剰の銀をジエチル・チオカルバミン酸銅一ベンゼン溶液で置換抽出し吸光度を求める方法、³⁾塩化銀をアンモニアに溶かし原子吸光光度計で銀量を求める方法^{4) 5)}、又一定過剰の硝酸銀を加え、生成したハロゲン化銀をろ別する。ろ液を原子吸光法で銀を求める方法^{6) 7)}等がある。本報文は検水を硝酸酸性として、一定過剰の硝酸銀を加え、生成したハロゲン化銀の沈殿をろ別する。ろ液に移った過剰の銀を原子吸光法で測定し、間接的に砂中に含まれるハロゲン化物を定量した。原子吸光法による銀の測定感度が良いため検水中に着色、懸濁物、コロイド等が多く含まれても、検水の希釈倍率の大きさと、塩化銀のろ別でこれら障害は解消された。本報を実試料に応用し他の分析法と比較して、満足できる結果が得られた。又従来法

に比べ分析所要時間の短縮ができたのでここに報告する。

2 試薬及び装置

2-1 試薬

塩化ナトリウム標準溶液：塩化ナトリウム(日本工業規格標準試薬・日本専売公社受託・受託者松永化学工業㈱)を J I S・K0101・25 に準じ $1\text{mg}/1\text{ml}$ の原液とした。使用のつど希釈して用いた。

臭化ナトリウム標準溶液：臭化ナトリウム(和光純薬試薬特級) 1.287g を水に溶かして 1l とした。これを原液として、使用のつど希釈して用いた。

ヨウ化ナトリウム標準溶液：ヨウ化ナトリウム(和光純薬試薬特級) 1.181g を水に溶かして 1l とし、これを原液とした。使用のつど希釈して用いた。

硝酸銀標準溶液：硝酸銀(和光純薬試薬特級)を 100cc で 1 時間乾燥したもの 0.1575g をはかり 0.1N 硝酸に溶かしたのち水で 100ml として ($1\text{mg}/1\text{ml}$) これを原液とした。使用のつどこれを希釈して用いた。

2-2 装置

原子吸光光度計：日本ジャーレル・アッシュ社製 A A-1 型原子吸光光度計を使用した。

光源ランプには浜松テレビ社製の中空陰極ランプ AgL233-47-NU

バーナーは水冷予混合式バーナー (100mm アセチレン-空気フレーム)を使用した。

3 定量操作

試料溶液の一定量 (Cl^- として 0.5mg 以下を含む) を採り水で約 50ml とする。硝酸 ($1:1$) 1ml を加え酸性としたのち、磁気かき混ぜ機を使用してよくかき混ぜながら硝酸銀の標準溶液 $1\sim2\text{mg}$ を正確に加え、塩化銀の沈殿を生成させる。20分間静置後、ガラスフィルター 1 G 4 にろ紙 $\phi 5\text{C}$ を重ね、吸引ろ別する。ろ液、洗液を合せ一定量に正確に希釈し (1l を希釈標準とする)、原子吸光光度計で過剰量の銀を求め間接的に塩素を定量する。原子吸光光度計の測定条件は表 1 に示す。

表 1 銀の測定条件

波 長	3281Å
ランプ電流	10mA
スリット幅	入口100mm 出口100mm
C ₂ H ₂ 量	2.3ℓ/min
空気量	7.5ℓ/min

4 実験結果

4-1 検量線の検討

塩素イオン (0.05mg/ml) 3、5、8、10mlを各々ビーカーに採り、3、定量操作に従って検量線を作成した。検量線は図-1に示すように 0.15mg~0.5mgの範囲で良好な直線性を示した。

上記検量線を理論値と比較検討した。すなわち銀の一定過剰量が塩素と反応し、塩化銀を生成した残存銀の理論値量の銀標準液を採り、硝酸濃度を検量線法と同様調製し銀の吸光度を測定した。両方法の測定結果は表-2のようになり良好な一致を示すことがわかる

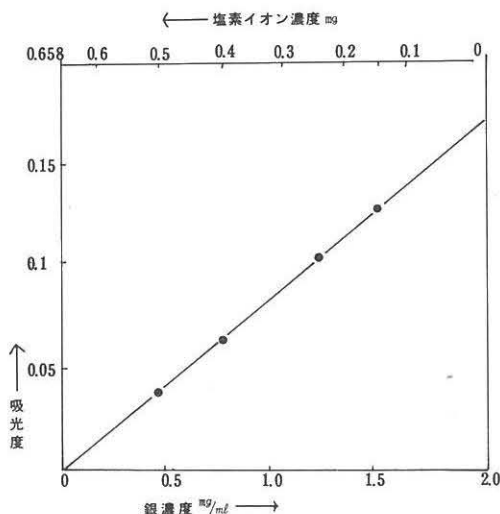


図-1 検量線

表-2 間接定量と理論値定量による検量線の比較

塩素イオン mg	銀添加量 mg	銀理論残量 mg	間接定量 (Abs)	硝酸銀標準液理論値 (Abs)
0.15	2.0	1.544	0.1278	0.1278
0.25	2.0	1.25	0.1007	0.1035
0.4	2.0	0.784	0.062	0.062
0.5	2.0	0.48	0.0386	0.0362

4-2 酸濃度の影響

原子吸光分析法による銀測定において、検水の酸濃度調製に使用した硝酸濃度の影響を調べた。硝酸銀標準溶液 (原水に硝酸 0.1N溶液10mlを含む) を用い銀濃度 0.48、0.78、1.54ppm の溶液に硝酸濃度 (N)

$2 \times 10^{-5} \sim 10^{-1}$ を添加した溶液について検討した。結果は図-2に示す。図からわかるように硝酸を添加しない標準硝酸銀溶液に比べ硝酸を添加した銀溶液はすべて正の増感干渉を示す。硝酸濃度 $2 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$ の範囲では上昇傾向を示し $10^{-3} \sim 10^{-1}$ では増感変動はほとんどない。硝酸濃度は最終溶液で 10^{-3} 以上に調整して測定を行うのが良いことがわかった。なお検量線に用いる硝酸銀の酸濃度も適宜試料と同条件に調整する必要がある。

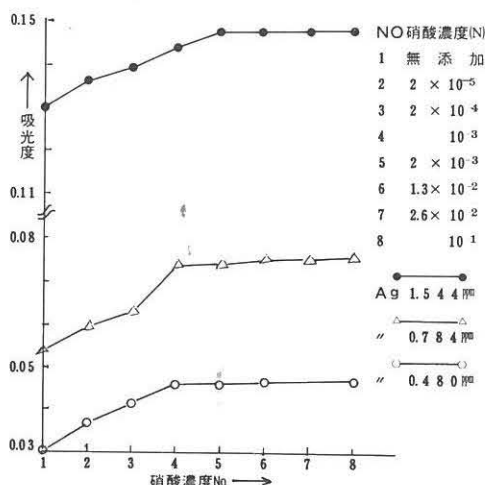


図-2 硝酸濃度の影響

4-3 共存イオンの検討

砂に含む塩化物の定量結果は、塩化物 (NaCl として) パーセントを求め報告される¹⁾。ハロゲン化合物の含量であるが塩素以外のヨウ素、臭素の挙動について若干検討した。(ふっ化銀は極めて水に溶け易いのでふっ素は省略) 測定方法は3、定量操作に準じて各々ヨウ素、臭素を測定し吸光度を求めた。これと過剰銀の理論値標準銀溶液の吸光度を比較した。結果は表-3及び図-3に示す。

図からわかるようにヨウ素、臭素とも銀との反応条件の不備か、又は洗浄中に沈殿が若干溶け出したのか、銀残量は理論値に対し、いずれも高い吸光度を示し両元素とも当量関係に結びつかなく低い値となる。本法ではハロゲン化合物中より塩素を分離定量することは出来ない。幸い海水中の平均組成 (%) は塩素 1.90 に対し臭素 6.5×10^{-3} 、ふっ素 1.4×10^{-4} 、ヨウ素 5×10^{-6} ²⁾ といずれも塩素に対する他ハロゲンの含有比率は極めて少く無視出来る数値で塩化物 (NaCl として) として求めても大部分は塩素イオンと考えられる。

4-4 実試料への応用

実試料として川、海、山、岡堀砂とこれらを組合せ配合したものを試料砂とした。試料の前処理方法は、

まず砂の絶乾重量を求めた砂 1 Kgをはかり、蒸留水500 mlを加え 5 分間隔で 3 回転倒、振とうをくり返し塩化物を抽出させたものを検水とした¹⁾。本法の操作は 3、定量操作による。又一方湿式分析用として、検水の一部を採り、にごりのあるものは、再度処理を行う。塩素の多いものはモール法、塩素の少ないものは Hg (II) - 滴定、ジフェニル・カルバゾンを示示薬とし、硝酸酸性の Hg (NO₃)₂ で滴定した。

これら試料砂中の塩素の定量結果は表-4 に示す。表でわかるように本法と湿式分析法との比較では、ほぼ一致した満足な定量結果が得られた。分析所要時間は従来の分析法に比べ前処理操作を含めると大幅に短縮出来た。湿式分析法と本法の分析所要時間の比較を表-5 に示す。

表-3 共存ハロゲンの検討

元 素 名	添加量 (mg)	銀の添加量 (mg)	銀残量 (mg/l)	測定値 (Abs)	No
I	1.0	2.0	1.15	0.1205	1
I	1.0	2.5	1.65	0.1675	2
Br	1.0	2.0	0.65	0.0605	3
Cl+ I	0.4+1.0	3.0	0.934	0.1046	4
Cl+ Br	0.4+1.0	3.0	0.435	0.046	5
Cl+ I + Br	0.4+1+1	4.0	0.584	0.0655	6

表-4 実試料の塩化物の分析結果

砂品名	分析方法	定量結果 (%)	砂品名	分析方法	定量結果 (%)
川	原	0.0001	川、海の混合	Mr	0.0105
川	Hg II	0.00009	海 2	原	0.0287
山	原	0.00003	"	Mr	0.0270
"	Hg II	0.00002	海 3	原	0.048
岡堀	原	0.00008	"	Mr	0.052
"	Hg II	0.00007	海、山の混合	原	0.0201
海(1回水洗)	原	0.0370	"	Mr	0.02015
"	Mr	0.0368	川	原	0.0055
川、海の混合	原	0.0108	"	Mr	0.0055

備考 原=原子吸光法、Mr=モール法、
Hg II = (Hg(II) - 滴定

表-5 分析所要時間

分析時間(分)	分析法		
	原子吸光法	モール法	Hg II 滴定法
前 処 理	20	120	120
分 析 操 作	40	5	5
計	60	125	125

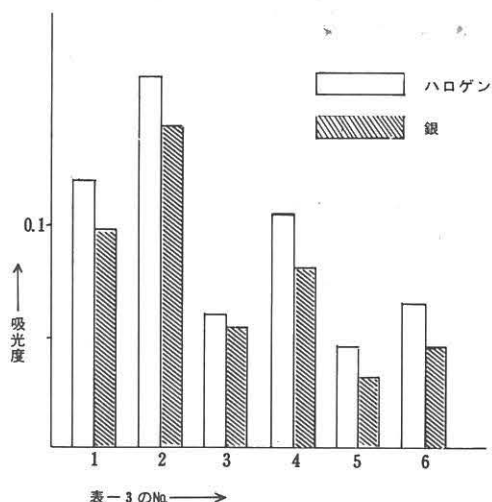


図-3 共存ハロゲンの検討

5 むすび

砂に含まれる塩化物を一定量の水で抽出する。適宜希釈した試料溶液を硝酸酸性として、一定過剰の硝酸銀を正確に加える。生成した塩化銀の沈殿を熟生後、ろ別し、ろ液中の過剰残銀を原子吸光度計で測定する。銀の実測値から塩化物を間接的に定量する方法について検討した。有機不純物、コロイド状浮遊物等を含んだ抽出液は湿式、比色分析法等では着色誤差をまねく、又モール法では試料の濃薄度においても多少の誤差が生じる。

本法はこれらの欠点もなく、高濃度の海砂から川砂に含む微量の塩化物を広範囲にわたり、定量でき、満足する結果が得られた。

参考文献

- 1) 近藤泰夫、坂 静雄 編集『コンクリート ハンドブック』183
- 2) 上野景平『キレート滴定法』210 350 (1961) (南江堂)
- 3) 服部只雄、黒羽敏明：分析化学 13 749 (1970)
- 4) 藤沼弘、笠松和彦、竹内賢志、平野四蔵：分析化学 19 1487 (1970)
- 5) 三井利幸、藤村義和：分析化学 23 3 (1974)
- 6) 喜谷喜徳、竹村洋、小池久：分析化学 22 187 (1973)
- 7) 東福義信、平野四郎：分析化学 20 142 (1971)
- 8) 社団法人日本工業用水協会編『工業用水便覧』133 (1960)

Head space 法による清酒香気成分の定量

食品部 富岡 登 南 広己 中内道世

要 旨

官能検査に近い香気成分試料採集の Head space法により清酒の香気成分を採取し、清酒香気成分のうち酢酸エチルなどの低沸点物質のガスクロ分析の検討を行い、一方官能検査によって分類された、優良酒、一般酒の香気成分を測定して、分析値と官能検査の結果とを比較した。その結果、清酒中に、酢酸エチル、iso-アミルアルコールなど10種の低沸点成分が確認された。優良酒では、酢酸エチル、酢酸iso-アミル等エステルが多く、特にカプロン酸エチルがほとんどの試料に確認されたのに比べ、一般酒ではそれらが少なく、逆にアセトアルデヒド等が比較的多く検出された。

1 はじめに

Head space 法による清酒香気成分の試験は、吉沢ら、¹⁾²⁾小嶋ら、³⁾佐藤ら、⁴⁾によってすでに多くの研究がなされ、その主成分は、酢酸エチル、酢酸 iso-アミル、iso-アミルアルコール、カプロン酸エチル等であるといわれている。

本実験では、その確認と、本機器に最適な測定条件を見い出すと共に、昭和53酒造年度清酒について、官能検査によって、優良酒、一般酒に分類した試料の香気成分を測定し、それらを比較検討した。

2 実験

2-1 ガスクロマトグラフィー

機種：日立製073型FID付

カラム、測定条件：表1に示す。

表1 ガスクロ測定条件

	カラム①	カラム②
充 填 剤	20%PEG6000	chromosorb101
カラム温度	65℃	150℃
カ ラ ム	ステンレス 3mmφ×2m	
注入口温度	200℃	
キャリアーガス (N ₂)	30ml/min	

2-2 Head space法

内部標準：吉沢ら²⁾は内部標準として、n-アミルアルコール、カプロン酸メチルを使用しているが、本実験条件下では保持時間が長すぎ適当ではない、そこで検討した結果、カラム①では酢酸n-アミル、カラム②では酢酸n-プロピルを内部標準液として使用した。

試験：試料 20mlと内部標準液とを入れた 100ml三角フラスコを、図-1のように恒温水槽にひたした後三角フラスコ内のガスを注射器にて採りその 2mlをガスクロに注入する。浸漬時間と浸漬温度についての試験は

表2、表3に示す、この結果浸漬温度は50℃、浸漬時間は15分とする。

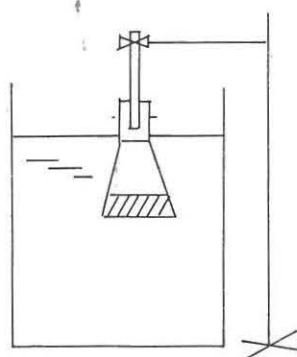


図1 試料の加温

表2 浸漬温度とピーク高 (浸漬時間は15分)

	酢酸エチル	iso-ブチル アルコール	iso-アミル アルコール
15℃	21.0	1.0	1.0
45℃	72.0	3.4	2.3
50℃	87.0	4.8	3.2
55℃	84.6	4.2	3.2
60℃	90.0	4.0	3.0

表3 浸漬時間とピーク高 (浸漬温度は50℃)

	酢酸エチル	iso-ブチル アルコール	iso-アミル アルコール
5分	61.5	4.0	3.1
10分	79.2	5.0	3.7
15分	87.5	5.0	3.5
20分	80.2	4.6	3.5

2-3 香気成分の定性、定量

定性：前述の2種類のカラムから得られたクロマトグラム（図-2）より、標準物質と保持時間（表4）の一致することによって成分の定性を行った。又エステルについては、加水分解することによりその確認を行った。

定量：標準物質を添加して求めた検量線（図3）により定量を行った。

2-4 官能検査と香気成分との関係

53酒造年度清酒について酎酒を行い、そのうち上位の酒（優良酒）15点、下位の酒（一般酒）15点を選びそれらについて Head space 法によるガスクロ分析を行い、得られたクロマトグラムと、さきに求めた検量線とから各香気成分を測定した。その結果を表5に示す。

3 結果

本実験では、試料の加温条件として50℃¹⁾、15分³⁾が適当であり、各香気成分の検量線も大体直線が得られ、定量可能といえる。

又清酒中より、低沸点成分として、アセトアルデヒド、アセトン、酢酸エチル、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-ブチルアルコール、酢酸 iso-アミル、n-ブチルアルコール、iso-アミルアルコール

カプロン酸エチルの10成分が検出された。

表4 香気成分の比保持時間

カラム 香気成分	PEG	chromosorb
	6000	101
(1) アセトアルデヒド	0.07	0.13
(2) アセトン	0.13	0.24
(3) 酢酸エチル	0.17	0.49
(4) エチルアルコール	0.23	0.18
(5) n-プロピルアルコール	0.41	0.33
(6) iso-ブチルアルコール	0.57	0.57
(7) 酢酸 iso-アミル	0.72	3.86
(8) n-ブチルアルコール	0.81	0.70
(9) 酢酸 n-アミル	1.00	4.68
(10) iso-アミルアルコール	1.21	1.28
(11) カプロン酸エチル	1.46	8.41
(12) n-アミルアルコール	1.61	1.51
(13) 酢酸 n-プロピル	0.29	1.00

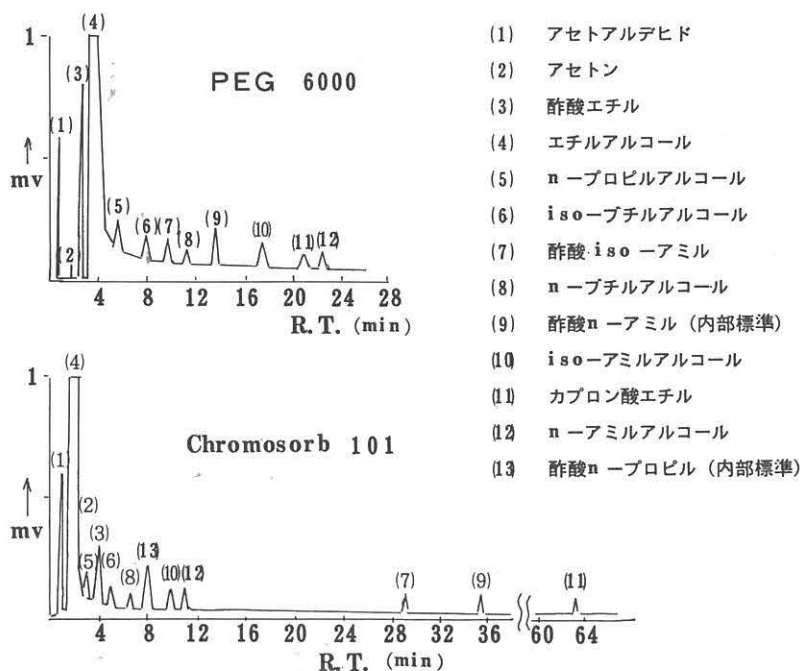


図2 清酒のクロマトグラフ

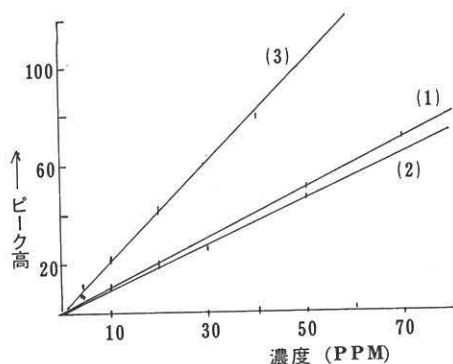
表5 官能検査で分類した清酒の香気成分

単位PPM

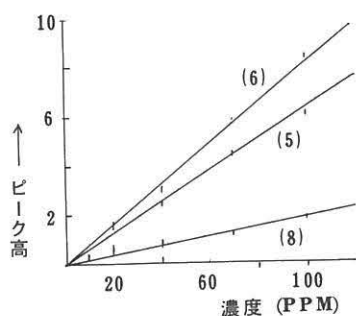
香気成分 試料		アセト アルデ ヒド	アセトン	酢酸 エチル	n-プロ ピルアル コール	iso-ブチ ルアルコ ール	酢酸 iso-アミ ル	n-ブチ ルアル コール	iso-アミ ルアルコ ール	カプロン 酸エチル
優良酒	1	32	1.5	45	43	46	1.5	—	108	0.7
	2	33	1.5	44	46	50	1.7	—	124	+
	3	32	1.5	42	43	45	1.6	—	92	+
	4	24	1.3	30	58	53	1.9	—	120	0.5
	5	23	1.3	34	50	53	2.3	—	112	0.5
	6	24	1.3	38	54	58	2.4	—	120	0.5
	7	29	1.5	64	59	51	1.9	—	120	0.5
	8	30	1.5	66	64	52	2.0	—	120	0.5
	9	29	1.2	16	45	30	1.4	+	64	—
	10	29	1.4	11	62	41	2.7	—	88	0.5
	11	36	1.4	14	72	50	2.4	—	92	0.5
	12	29	1.3	32	56	43	2.6	—	96	0.5
	13	37	1.1	38	72	41	1.7	—	92	0.5
	14	36	1.3	33	75	41	1.5	—	88	+
	15	13	1.2	11	21	14	2.0	—	44	+
一般酒	1	46	1.4	42	90	64	1.0	+	148	—
	2	27	1.1	23	101	51	+	+	80	—
	3	53	1.1	17	75	50	+	+	40	—
	4	19	1.1	13	35	32	+	—	40	—
	5	17	1.1	9	50	54	0.6	+	56	+
	6	58	1.5	17	75	40	+	+	40	—
	7	30	1.5	11	64	59	+	—	36	—
	8	28	1.4	17	43	63	+	+	128	—
	9	26	1.3	16	59	50	+	—	88	—
	10	46	1.1	45	64	53	1.5	—	116	+
	11	28	1.1	28	64	57	0.6	—	116	—
	12	46	1.4	41	83	67	0.6	—	160	—
	13	22	1.3	30	112	73	+	—	100	—
	14	31	1.5	26	54	50	+	+	100	—
	15	24	1.5	15	29	35	1.6	—	60	+

官能検査により、優良酒と一般酒とに分類した清酒のガスクロによる測定では、優良酒においては、酢酸エチル、酢酸iso-アミル等のエステルと、iso-アミルアルコールが多く、特に吟醸酒に多いとされているカ

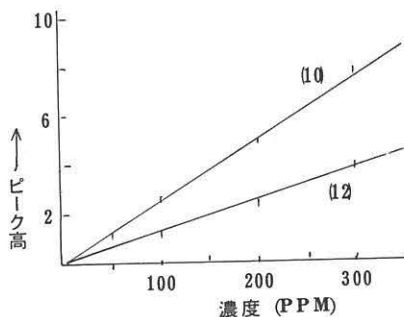
プロン酸エチルがほとんどの試料について0.5ppm程度検出された。一方一般酒では、それらエステル類は比較的少なく、カプロン酸エチルなどはほとんど検出されなかった。逆に刺激臭が強く、老香に関係あると



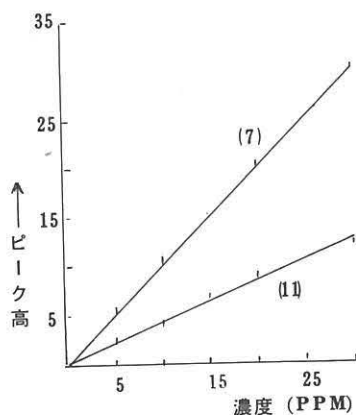
- (1) アセトアルデヒド
(2) アセトン
(3) 酢酸エチル



- (5) n-プロピルアルコール
(6) iso-ブチルアルコール
(8) n-ブチルアルコール



- (10) iso-アミルアルコール
(12) n-アミルアルコール



- (7) 酢酸iso-アミル
(11) カプロン酸エチル

図3 各香気成分の検量線

いわれるアセトアルデヒド、冷香のするn-プロピルアルコール、脂肪香のするiso-ブチルアルコールが比較的多かった。

優良酒、一般酒の各々について各香気成分相互の相関図を作成し考察すると、優良酒では、アセトアルデヒド 30ppm、酢酸エチル 35ppm、n-プロピルアルコール 60ppm、iso-ブチルアルコール 45ppm、酢酸iso-アミル 2 ppm、iso-アミルアルコール 100ppm、付近でまとまっているのに対し、一般酒ではiso-ブチルアルコール 50 ppm で比較的多まっている以外はそれぞれ香気成分相互の相関図は各試料のバラツキが多く、種々のそれぞれ特徴ある香気を示す試料の多いことが推定される。

官能検査では、試料の香りをはじめ、味、色、こく、又それらのバランスのよしあし、など数多くの因子により優良酒、一般酒に分類されたものであるから、香気成分の多少や相対量だけでは、試料の優劣はきめられないが、大体において、酢酸iso-アミル、カプロン酸エチル等の果実様芳香成分の相対的に多く認められる試料が優良酒とされているようである。

参考文献

- 1) 吉沢：醸協、68、59 (1973)
- 2) 吉沢ら：醸試報、144、38 (1972)
- 3) 小嶋ら：醸工、56、760 (1978)
- 4) 佐藤ら：醸協69、784 (1974)

清酒上槽後のアミノ酸の消長について

食品部 南 広己 中内道世 今井 武

要 旨

上槽後清酒のアミノ酸について、特に精密ろ過処理及び貯蔵温度による比較、火入後のアミノ酸度の変化について試験をした結果

- 1) 上槽後の生酒中のアミノ酸度は初期の約10日間で明らかに増加し、その後はあまり変化が認められなかった。
- 2) 上槽直後の生酒中の混濁物質を、メンブランフィルター (0.45 μ) で精密ろ過をしたが、未処理酒との差は認められなかった。上槽後の混濁物質はアミノ酸度の増加の要因とは考えられない。
- 3) 貯蔵温度10℃前後の低温と30℃の比較では、約10日間では同じ傾向で増加し、その後低温貯蔵はやや低い値をしめた。なお、90日前後で同程度となりその差はあまり認められなかった。
- 4) 火入温度65℃の加熱によりアミノ酸度の増加は止まり熟成が進むに従って減少した。これは生酒中に残留したカルボキシペプチダーゼ等の活性酵素が火入により失活し、熟成とともにアミノ酸がアセトアルデヒド等に変化したものと考えられる。

上槽後アミノ酸度の増加を防ぐには、上槽後なるべく早く火入を行う必要がある。

1 はじめに

清酒もろみ末期、特にアルコール添加後上槽前、及び火入後のアミノ酸の消長についての研究報告が多くみられ、その原因も明らかにされてきたが、上槽後の生酒についての研究報告が少い。

そこで上槽後の清酒のアミノ酸度の消長について検討を加え、精密ろ過の影響と、貯蔵温度、並びに火入後の変化について試験を行った。

2 実験及び結果

2-1 精密ろ過及び貯蔵温度

上槽直後の生酒は一般におりが多く混濁しているの、アミノ酸の増加の要因ではないかと考え、精密ろ過と貯蔵温度による変化について比較試験をした。

2-1-1 試料

表1 上槽直後の生酒の成分

成分 試料	日本酒度	アルコール	酸度	アミノ酸度
普通酒 A	-0.5	19.8	1.9	2.25
" B	+2.5	19.2	1.9	2.25
" C	-6.0	19.8	2.0	2.00
" D	-6.5	19.6	2.0	2.70

2-1-2 試験方法

表1に示した上槽直後の生酒(A~D)を、メンブランフィルター (0.45 μ) を用いて精密ろ過し、300mlの褐色瓶に採取したもの2組を作り、未処理のものと組合せ1組は冬期蔵内貯蔵を想定した冷暗室 (約10℃) に、他の組は30℃の恒温室に放置し、国税庁所定分析法、3-6-2の方法により経日的にアミノ酸度を測

定した。

2-1-3 試験結果

結果は、図1~図4に示した。

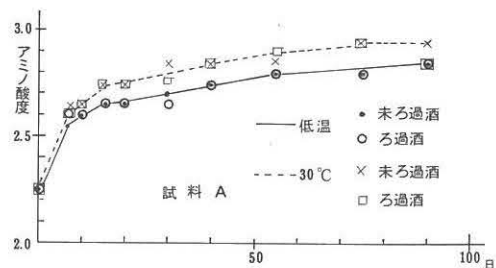


図1 生酒のアミノ酸度

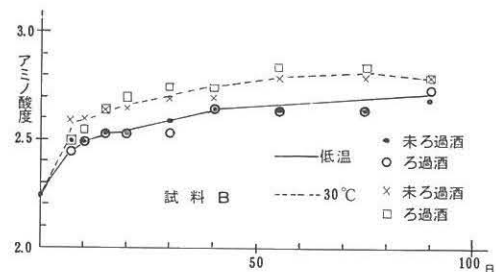


図2 生酒のアミノ酸度

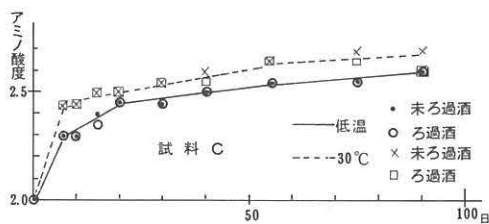


図3 生酒のアミノ酸度

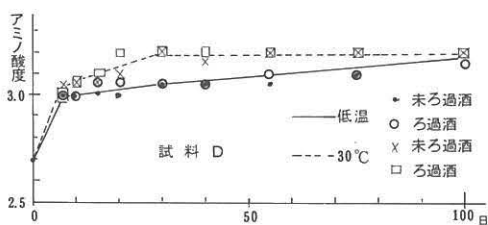


図4 生酒のアミノ酸度

上記の試験結果より、試料A～Dについてはろ過済みのものと、未処理のものは同一温度条件ではほとんど差が認められなかった、おりはアミノ酸度の増加の要因とは考えられない。アミノ酸度の変化は上槽後初期の約10日間程度で0.2～0.3の増加を示し、その後90日程度までの増加は緩やかであった。

貯蔵温度の低温と30℃を比較したとき、約10日間程度までは、両者に余り差が認められないが、20日前後より30℃の方が0.1～0.15高く示した。

2-2 火入によるアミノ酸の変化

2-2-1 試料： 試験2-1に用いた未処理酒

2-2-2 試験方法

試料を10間低温放置後85℃に加熱、約1時間後急冷し冷暗室に放置、2-1と同様に経日的にアミノ酸度を測定した。

2-2-3 試験結果

図5に示した。

火入後は何れもアミノ酸度の減少がみられ、約80日で上槽後3～5日目程度のアミノ酸度まで減少している。これは佐藤等の報告¹²³⁾にあるように、清酒の熟成と共にアミノ酸が分解され、アセトアルデヒド、ピルビン酸等に変化したためと考えられる。

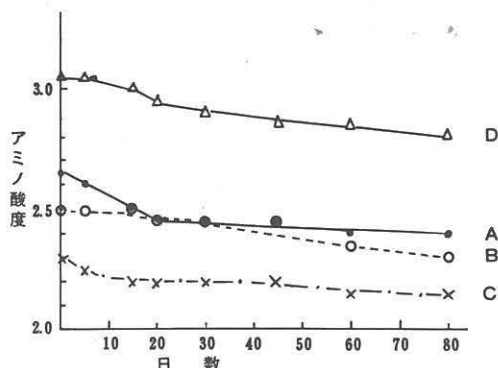


図5 火入後のアミノ酸度

2-3 上槽後初期の変化について

試験2-1により上槽後生酒中のアミノ酸度の変化は初期に大きいことが認められたので、試料を改めて初期の変化について検討した。

2-3-1 試料

表2 上槽直後の成分

成分 試料	日本酒度	アルコール	酸度	アミノ酸度
普通酒 E	-3.0	20.0	1.9	2.2
" F	+1.0	20.0	1.8	2.4
" G	-6.0	20.2	2.0	1.8
" H	-4.0	20.3	2.0	1.9

2-3-2 試験方法

試料(E～H)を冷暗室に放置し、2-2-2と同様に経日的にアミノ酸度を測定した。

2-3-3 結果

結果は、表3に示した。

表3 経過日数とアミノ酸度

試料	0	2	4	6	10	15	20
普通酒 E	2.2	2.3	2.35	2.4	2.4	2.5	2.55
" F	2.4	2.5	2.6	2.65	2.65	2.65	2.65
" G	1.8	1.9	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1
" H	1.9	2.0	2.1	2.15	2.25	2.3	2.4

試料E～Hは何れも6日間アミノ酸度は0.2～0.3の増加を示し、上槽後短期日での変化が大きいことが認められた。

これは上槽後の生酒中に残留している、カルボキシペプチダーゼ⁴⁵⁾等活性酵素の働きによるものと考えられる。

3 おわりに

上槽後の生酒中のアミノ酸度は、約10日前後までは明らかに増加し、その後の増加は緩やかである。

上槽直後の生酒中の混濁物質を、メンブランフィルター(0.45 μ)で精密ろ過をしたが、未処理酒との差が認めなかった。上槽後の混濁物質はアミノ酸増加の要因とは考えられない。

貯蔵温度は、低温と30℃の比較では、約10日間まで同傾向で増加し、その後低温貯蔵はやや低い値をしめしたが、90日前後で同程度となり、その差はあまり認められなかった。

火入温度65℃の加熱によりアミノ酸度の増加は止り熟成が進むに従って減少した。これは生酒中に残留する、カルボキシペプチダーゼ等の活性酵素が火入により失活し、熟成と共にアミノ酸が分解して、アセトアルデヒドやピルビン酸等に変化するためと考えられ

る。

以上の結果から、上槽後アミノ酸度の増加を防ぐには、上槽後なるべく早く火入を行う必要があると考える。

参考文献

- 1) 佐藤信、大場俊輝、高橋康次郎、蓼沼誠、倉沢正光、：日本醸造協会雑誌、72 662 (1977)
- 2) 佐藤 信、大場俊輝、高橋康次郎、
日本醸造協会雑誌 72 869 (1977)
- 3) 佐藤 信、大場俊輝、高橋康次郎、杉谷 守
日本醸造協会雑誌 73 473 (1978)
- 4) 原昌道、小幡孝之、下田高久
日本醸造協会雑誌 72 526 (1977)
- 5) 原 昌道、小幡孝之
日本醸造協会雑誌 72 530 (1977)

清 酒 分 析 調 査

食 品 部 南 広己 中内道世

1 はじめに

昭和53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、下に区分して一般分析
 を行い清酒品質管理指導の参考資料とする。

2 実験

2-1 試料

清酒研究会 97点（普通酒54点、三増酒43点）

清酒鑑評会 131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、アミノ酸度、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) 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1、表2

清酒鑑評会：表3

表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	pH	着色度	甘辛度	濃淡度
上	-1.38	17.76	3.53	1.26	1.79	4.48	0.0078	+0.2	-0.5
中	-2.60	18.03	4.09	1.42	2.08	4.51	0.0093	+0.3	-0.3
下	-2.75	17.65	3.98	1.56	2.18	4.47	0.016	± 0	+0.1
平 均	-2.24	17.81	3.87	1.41	2.01	4.49	0.0077	+0.2	-0.3

表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	pH	着色度	甘辛度	濃淡度
上	-7.30	17.69	5.23	1.04	1.07	4.37	0.0057	+1.1	-0.8
中	-8.32	18.05	5.36	1.13	1.13	4.34	0.0073	+1.1	-0.6
下	-12.35	18.67	6.06	1.29	1.29	4.33	0.0096	+1.2	± 0
平 均	-9.32	18.13	5.55	1.16	1.16	4.35	0.0075	+1.1	-0.4

表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	pH	着色度	甘辛度	濃淡度
上	+2.73	17.79	3.36	1.18	1.37	4.40	0.0075	-0.1	+0.6
中	-0.27	17.86	3.68	1.38	1.66	4.41	0.0089	± 0	-0.4
下	-0.76	17.51	3.73	1.70	1.95	4.33	0.0122	-0.3	+0.2
平 均	+0.57	17.72	3.59	1.42	1.66	4.38	0.0095	-0.1	-0.1

4 考察

清酒研究会（普通酒、三増酒）、清酒鑑評会のい
 ずれも上位級は、酸度、アミノ酸度、着色度が低く日本
 酒度はやや辛口である。

昭和52酒造年度に比べてアミノ酸度はやや低く、直
 接還元糖はやや高かった。又着色度が全般に高いのは
 分析時期が昨年に比べて約1ヶ月遅れたためである。

しょうゆの分析調査

食 品 部 富 岡 登 中内道世

1 目的

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、こいくち本醸造（特級）6点
、こいくち（上級）25点、こいくち（標準）25点、う

すくち14点について分析調査を行った。その結果の平
均値を次表に示す。但し分析法はしょうゆ J A S 検査
法によるものである。

表 1 調査結果

種 別	年度	調 査 点 数	食 塩 (%)	無 塩 可 容性固形 分(%)	全 窒 素 (%)	色 度	アルコ ール(%)	備 考
こいくち 本 醸 造 (特級)	昭 53	6	17.22	21.28	1.63	4.8	1.57	
	昭 52	7	16.94	21.36	1.60	5.1	2.13	
こいくち (上級)	昭 53	25	17.54	17.95	1.51	4.4		
	昭 52	21	17.39	17.78	1.51	4.6		
こいくち (標準)	昭 53	25	17.65	15.90	1.39	4.1		
	昭 52	23	17.83	15.60	1.36	4.2		
うすくち	昭 53	14	18.68	13.64	1.17	26.7		
	昭 52	10	18.68	13.83	1.17	26.0		

2 結果

同種類のしょうゆのそれぞれの分析項目を比較する
と本年度と昨年度では、ほぼ同じ数値を示し、昨年度
まで見られた食塩の低下、窒素成分の増加等の傾向は

ない。ただこいくち本醸造特級のアルコールが昨年度
より相当低くなっているのはアルコール濃度と防黴の
関係がは握され過剰のアルコール添加を差し控えるよ
うになったためと推定される。

木材の表面処理と耐候性に関する試験

木材工業部 浦野健三 平田重俊

要 旨

素地と耐候性について

- (1) 木材の含水率が低いほど変色進行がおそい。
- (2) 木材素地表面が平滑なほど変色進行がおそい。
- (3) 木材素地表面が白色に近い樹種ほど変色進行がおそい。

塗膜と耐候性について

- (1) 木材素地より塗装（防虫防腐剤を含む）を施すほど変色進行がおそい。
- (2) 木材の表面処理後の表面アラサが粗面より鏡面に近いほど変色進行がおそい。

1 はじめに

最近アルミ製外部建具の室内結露や耐久性が問題となり、木製外部建具の見直しが検討されているが木製の場合、木材の反狂、工作法、防虫防腐、気密性及び水密性、施工上の問題等解決しなければならない事項が少なくない。最初に問題となるのは木材の防虫防腐処理と塗装など表面処理の事項であろう。

ここでは次の試験を第一段階として実施し、木製外部建具の検討資料とした。

- (1) 木材防虫防腐剤による処理後の木材表面の耐候性
- (2) 木材防虫防腐剤及びポリウレタン塗装による木材表面の耐候性
- (3) 木材表面処理前、処理後の表面アラサと耐候性

2 試験

2-1 供試材料

樹種 米ヒバ、米松、スプルース、ノール、米松
含水率、10~14%

処理法

記号

- 1 無処理
- 2 木材素地強化剤（D社製）= K
- 3 防虫防腐剤A（D社製）= A
- 4 防虫防腐剤B（D社製）= B
- 5 K + A
- 6 K + B
- 7 K + A + ポリウレタン樹脂塗料
- 8 K + B + ポリウレタン樹脂塗料
- 9 素地
- 10 屋外暴露（素地）

2-2 耐候試験方法

耐候試験機

サンシャイン ウェザオメーター

WE-SUN-HC型（スガ試験機製）

ブラックパネル温度 63±3℃

湿度 65% 槽内温度 45℃

120分中 18分間スプレー

照射時間 200時間

色差測定機

カラーメーター AU-SUH2型

（スガ試験機製）

Hunter (L,a,b) NBS単位

屋外暴露時間

昭和54年1月26日PM2.00~2月8日PM2.00

塗装方法

刷毛塗2回 乾燥時間10時間（20℃）

塗装間隔 4時間（20℃）

表1 処理後変色（処理後—処理前）

樹種 記号	米ヒバ	米松	スプルース	ノール	米松
1					
2	3.3	3.1	3.3	6.0	4.2
3	2.6	3.9	3.5	3.7	2.4
4	4.1	5.4	6.5	5.0	4.3
5	3.1	2.9	3.1	4.0	1.7
6	3.6	3.4	5.6	4.7	4.1
7	8.3	7.8	8.0	11.0	7.6
8	7.4	7.5	8.0	8.8	5.8

表2 処理後耐候200時間照射後の変色
（暴露後—処理後）

樹種 記号	米ヒバ	米松	スプルース	ノール	米松
1	24.6	22.3	30.8	30.9	21.9
2	21.4	21.0	27.2	24.5	16.8
3	23.1	20.0	29.5	28.3	20.2
4	21.5	17.1	26.4	25.2	15.4
5	20.1	18.3	24.2	24.2	15.6
6	22.4	20.0	26.8	23.5	10.7
7	15.3	16.4	21.3	18.4	9.4
8	17.1	17.6	20.8	22.5	10.0
9					
10	6.4	6.8	11.9	9.3	5.9

表3 樹種別、処理別による耐候試験の表面あらさ

(単位 μ)

樹種 記号	米 ヒ バ			米 松			ス プ ル ース			ノ ー ブ ル			米 桧		
	処理前	処理後	暴露後	処理前	処理後	暴露後	処理前	処理後	暴露後	処理前	処理後	暴露後	処理前	処理後	暴露後
1	16		30	16		32	22		35	19		32	19		25
2	13	13	34	14	12	29	22	16	38	19	31	35	20	19	35
3	15	13	34	17	15	29	22	18	37	19	18	34	20	17	30
4	23	16	20	16	8	17	18	17	29	16	14	25	18	14	35
5	12	12	30	17	24	25	21	16	37	16	18	32	15	16	31
6	12	12	26	15	10	29	25	19	35	15	15	30	17	17	30
7	11	5	13	12	12	12	19	7	14	17	8	10	16	4	10
8	10	4	13	20	10	10	20	10	12	20	8	18	18	6	14
9	14			19			17			25			18		
10	13		12	15		24	19		23	19		22	18		16

多品種少量生産における成形合板の試作

木材工業部 平田重俊

要 旨

木工現場で機械を使用せずに、合板の上に描かれた線に木材を簡単な治工具を使用して、ラミナ厚 2.5mm、3.5mm、ラミナ幅34mmのラワン・ソード単板を外側曲率半径100~300mmの曲げ集成成形合板の試作を行い、その作業性を観察した。

1 緒言

最近の木製品製造業界では木材のわん曲部材の利用が多くみられるようになってきた。業界のわん曲部材の入手方法等は市販のわん曲部材を購入したり、多額の設備投資で得られた機械を使用して製造されている。しかし、多品種少量の需要が多く、簡単な治工具によって要求する曲率半径で成形し得る方法があれば多様な要望に答えることができる。

そこで、薄い板を重ねると板と板の間にすべりが生じ小さな曲率半径のものが得られるという理由で本試作実験を行った。

2 試験方法及び試料

供試材 ラワン

試料寸法 ラミナ厚 2.5、3.5mm
ラミナ幅 34mm
ソード単板

曲げ条件 成形合板の構成 木理通直平行張り
ラミナ厚 3.5mmのもの4プライ
ラミナ厚 2.5mmのもの6プライ
曲げ外側半径100、150、200、250、300mm

曲げ方向 180° 曲げ 板目曲げ

曲げ方法 固定L字金具とGクランプの圧縮方式であ
て板は横切ベニヤ板(厚2.7mm幅34mm)

接着剤 尿素：硬化剤：酢ビ=20：1：4(重量比)

圧縮放置時間 20時間

3 供試材の強度試験

強度試験はJIS規格に準じて行い、つぎの項目について実施した。

気乾比重 0.44g/cm³

圧縮強度 JIS, Z. 2111 縦圧縮 362Kg/cm²
横圧縮 49Kg/cm²

曲げ強度 2113 681Kg/cm²

引張強度 2112 843Kg/cm²

剪断強度 2114 78Kg/cm²

4 曲げ半径の限度推定

単純曲げ理論に従えば、板厚(S)2.5mm、3.5mmに対する曲率半径(R)100、150、200、250、300mmの比(S/R)は表1のようになる。

表1 板厚と曲率半径の比(S/R)

板厚 S 曲率半径 R	2.5mm	3.5mm
100mm	0.025	0.035
150	0.017	0.023
200	0.013	0.018
250	0.010	0.014
300	0.008	0.012

(参考)

- ① プナ気乾材で $S/R \leq 0.015 \sim 0.020$ 曲げられる。
- ② 蒸煮処理材で $S/R \leq 0.030 \sim 0.040$ 曲げられる。

5 成形作業

5-1 合板及び金具の取り付け方法

例えば、要求するわん曲部材の外側半径が 200mm であると、L字金具を取りつけるだけの強度に耐えるフラットな合板の上に、捨てベニヤ板2枚(2.7×2=5.5mm)を帯板として当てるため205.5mmのアールを描き、ここをL字金具の先端にする。(写真1、2、3)

5-2 木取り方法

市販のラワン板(長さ2000×厚さ34×幅300)を丸鋸盤にて小割りし、プレーナーで厚さをきめ、ソード単板を作る。プレーナー加工の際、切削面に逆目がないことが必要である。

5-3 接着剤の塗布方法

接着剤の塗布は均一にし、接着面は両面塗布する。

5-4 圧縮方法

おおその成形合板のフラットな側面を出すために枕木を置く。成形の構成として、外側ベニヤ板2枚を帯板、ラミナ厚によって積層数を4、6プライとし、内側にも帯板としてベニヤ板2枚を当てる。

枕木に全部の単板の側面が合わさるまで押えながら24mm角材をL字金具と向き合わせにし、圧縮する。

圧縮は内から外に進むようにする。(写真4.5.6.7)

5-5 予備圧縮

曲げにくくなってきたら、水に浸漬して、曲げやすくし、予備圧縮を行う。

5-6 幅ぎめ切削加工法

手押カンナ盤の定規に外側面をあてながら一面のむ

ら取りを行い、基準面を作る。昇降盤で幅をきめる。
(写真8)

5-7 面取り加工法

極く簡単な取り付け治具を作り、内側面をマキタ、
トリマ、モデル3700、ビット、ギンナン面で切削加工
した。(写真9、10、11)



写真
1

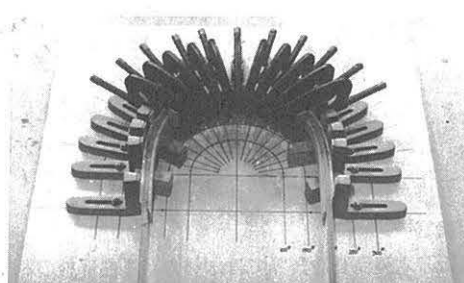


写真
6

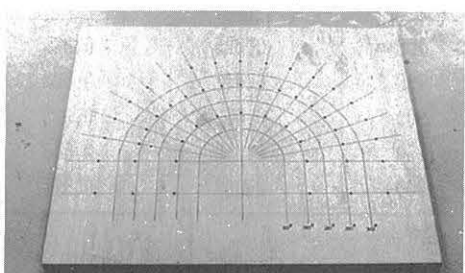


写真
2



写真
7

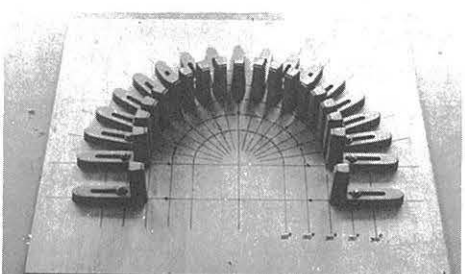


写真
3

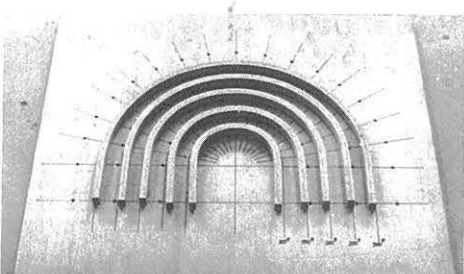


写真
8

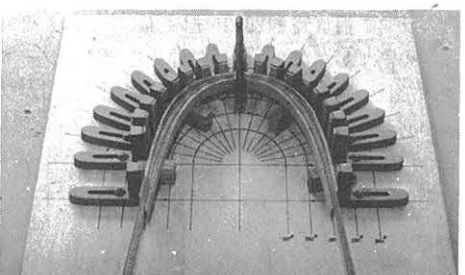


写真
4

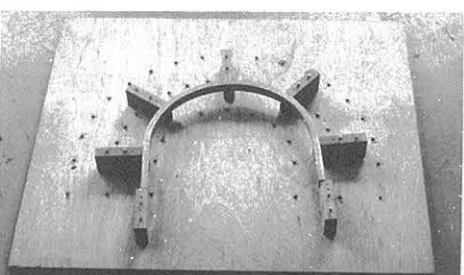


写真
9

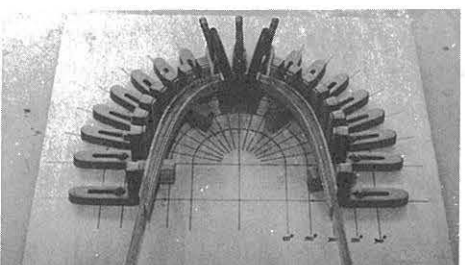


写真
5

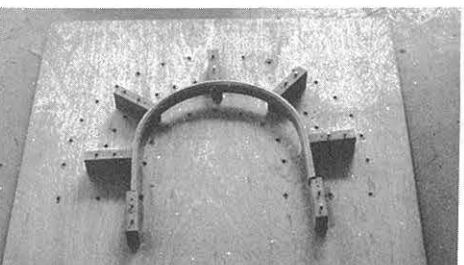


写真
10

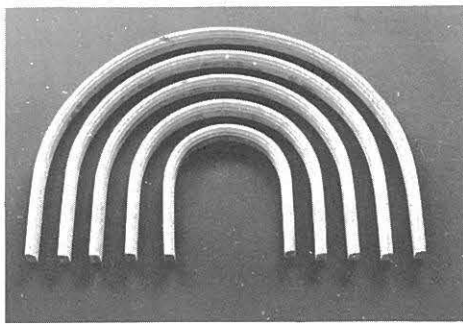


写真
11

表2 曲げ作業性

外側半径 (mm)	ラミナ 長さ (mm)	ラミナ 厚 (mm)	ラミナ 幅 (mm)	積層数 (枚)	作業性
300	1200	3.5	34	4	無理なく作業可能
"	"	2.5	"	6	"
250	1000	3.5	"	4	予備圧縮が必要
"	"	2.5	"	6	無理なく作業可能
200	850	3.5	"	4	ラミナを水に浸漬し予備圧縮が必要
"	"	2.5	"	6	予備圧縮が必要
150	700	3.5	"	4	ラミナを水に浸漬し予備圧縮が必要
"	"	2.5	"	6	"
100	550	3.5	"	4	"
"	"	2.5	"	6	"

6 治具より除去後のスプリングバック

成形したわん曲材を治具よりはずしたときのもどり（スプリングバック）を要求した外側の直径（ ϕ 。）と取りはずしたときの外側の直径（ ϕ 。）の差（ $\phi - \phi$ 。）で図1に示した。

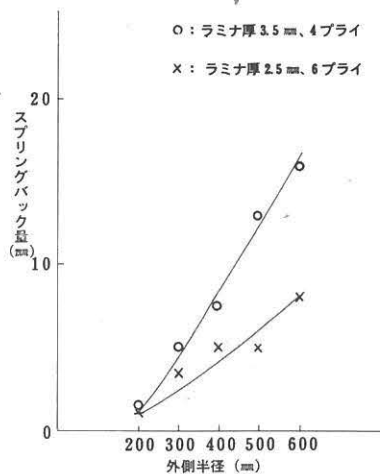


図1 スプリングバック

7 おわりに

本実験は成形合板として試作したが、ラミナ幅が34mmと狭いものであった。

成形合板の一般的な考え方、注意点は次のとおりである。

1) 成形合板の構成

2) 治具

① 構造材料が圧力に耐えなければならない。そして耐久性がよくないといけない。

② 形状、寸法が正確で品物に欠点を与えないこと。

③ 作業が容易であること。

3) 治具の設計

① 圧力のかけ方 ② 捨板 ③ 単板の厚みを考える ④ 圧縮方法 ⑤ 治具の形式 ⑥ 単板を均一にする。

4) 接着操作

① 塗布……接着面積を考えて適正な量を均等に塗布する。接着剤の粘度が高いと、塗布量が過多になる。接着剤の粘度が低いと、塗布はしやすいが、塗布量が少な目になりやすく、圧縮したとき流れ出したり、木材中に浸透しやすいため、欠陥になりやすい。

② 推積……推積時間が長過ぎると接着剤が乾燥して接着しなくなる。

③ 圧縮……各部分に均等な圧力を加えて、薄い接着剤層を形成するために行うこと。

以上の外に製造したわん曲部材は、要求する曲率半径のものを得るためにスプリングバックを考慮しなければならないし、接着剤中の水分を木材に与えてやることになり、被着材の含水率が多くなるから、初めから少な目しておかなくてはならない。それは、積層が多いときと少ないときに大きく関係する。

本試作のわん曲部材を製造することは、非常な労力長い圧縮時間と一品生産であるため、生産性はよくない。しかし、L字金具を合板の上に取り付けただけの簡単な治具でラミナ厚が3.4mmのものでも曲率半径が100mmまで十分、簡単に製造できることが可能なのでたとえば、ドアの中抜き窓、建築物の窓枠や変形曲線部材などの製造に非常に便利なものであると考えられる。

球状黒鉛鑄鉄の焼入硬さと衝撃値

機械金属部 岩 鶴 昭 中 村 嵩 永坂博文

要 旨

従来より球状黒鉛鑄鉄の焼入硬さと機械的性質についての研究を実施してきた。本年度は、焼入時の衝撃値について研究するために種々のデータを調査した。

組織的には吸収エネルギー、破壊荷重、変位量ともにパーナイト基地組織が最良であることが判明した。このため添加元素としてはCr、Mo、の添加より実施する。球状化剤としてはMg系処理剤を使用することに決め研究を実施することにした。

1 はじめに

一般に球状黒鉛鑄鉄は鋼に匹敵する引張強さと伸びを備えているため多方面で利用されている。しかし、この他にも耐摩耗材として利用されることもしばしばある。この意味では、一般に研究されているフェライト系の耐衝撃性の良好な球状黒鉛鑄鉄とは異なる硬度の高い焼入組織での研究が必要となる。

この優れた球状黒鉛鑄鉄の利用範囲の拡大の目的にも、この研究は有意義なものであると考え、本研究の調査を進めた。しかし、フェライト系又はフェライト、パーライトの混合組織に関する研究は多いが、焼入組織の研究は少ない。

当場では、焼入硬さについての研究を実施してきたが、耐衝撃性の研究なしでは実用上問題が多い。このため本年度より焼入硬さが高く、しかも耐衝撃性の良好な球状黒鉛鑄鉄を見いだす目的で研究を開始した。

本年度内では、結論を得るに到らなかったが、その調査過程を中心に報告する。

2 組織別による衝撃値

2-1 フェライト系基地組織

フェライト系基地組織では耐衝撃性に優れているが、硬さ、引張強さは低い。しかし、前処理組織をマルテンサイト基地組織とし、その後A₁変態温度以下で焼なましフェライト基地組織とした場合に、延性域の吸収エネルギーは減少するが、遷移温度を著しく低温側へ移行させることができるので低温での使用には有効である。

2-2 パーライト基地組織

引張強さは強く、焼入硬さも高いが、耐衝撃性が悪く、基地組織の微細化による耐衝撃性の向上もあまり期待できない。

2-3 ペーナイト基地組織

他の組織に比べて吸収エネルギー、破壊荷重、変位量ともに優れており、耐衝撃性では優れた性質を有している。硬さも高く、強度的にも優れている。

2-4 マルテンサイト基地組織

焼入硬度は高いが、耐衝撃性ではあまり期待できない。前処理組織がフェライトの場合に焼入れによりかなりの耐衝撃性が期待できる。

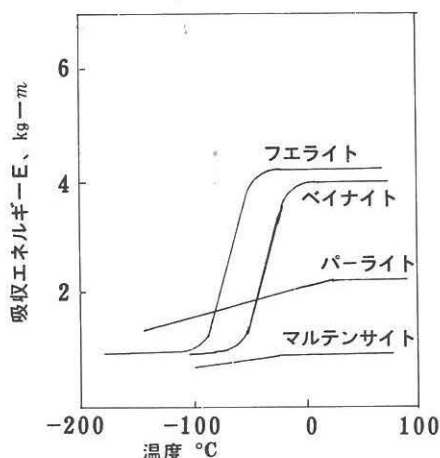


図1 衝撃遷移曲線と基地組織

3 添加元素による衝撃値

3-1 Sn（フェライト系）

Snは0.04%付近で常温衝撃値をやや増す傾向を示すが、それ以上では減少する。遷移温度はあまり変わらない。

3-2 Pb（フェライト系）

Pbは0.005%で常温衝撃値をやや増す傾向を示すが、それ以上では減少する。遷移温度はPbの増加により高温側へ漸増する。

3-3 Si（フェライト系）

Siの増加は衝撃値は変わらないが、遷移温度を高温側へ移行する。

3-4 Cu

Cuは衝撃値に対する悪影響は少ない。

3-5 Mn

Mn量の増加は衝撃値を低下させ、遷移温度は高温

側へ移行する。

3-6 C

C量の増加は衝撃値を低下させるが、遷移温度は低温側へ移行する。

4 おわりに

従来、研究されたデータの調査結果について簡単に要約したが、焼入組織でのデータは少ないが、組織的な面からみるとパーナイト組織が常温での耐衝撃性に対し良好な結果を得ているので、これを指針に研究を計画した。

パーナイト基地組織を得るために①一定の合金元素を添加した球状黒鉛鋳鉄の焼入条件の相異による方法と②種々の元素の添加量による方法とが考えられる。

まず、焼入条件を一定にして、添加元素の調整による焼入組織と衝撃値の測定より実施することにした。

添加元素としては一般的な考えにより

1) Cr

一般にはCrの添加は耐摩耗性を増すのでより効果的であり、またパーナイト組織も期待できるので焼入後の耐衝撃性も期待できる。

2) Mo

Moの添加はアシキュラ鋳鉄の例にもみられるようにオーステナイトの変化が遅いので、焼入後のパーナ

イト組織が期待でき、耐摩耗、耐衝撃ともに期待できる。

3) V

VはMo、Ni、Cu、Ti等と併用すれば耐衝撃性、耐摩耗性ともに期待できる。

その他、Zrも耐衝撃性の向上剤として知られているが、先ずはCr、Moの添加より実施することにした。

球状化処理剤はフェイデング効果よりみて、蒸気圧の低いCeの方が有効であるが、凡用性よりMg系の処理剤とした。

参考文献

- 1) 西成基 小林 青山：鋳物 50〔4〕223 (1978)
- 2) 西成基 小林 多賀：鋳物 48〔1〕9 (1976)
- 3) 池永明 岡林：鋳物 49〔6〕357 (1977)
- 4) 田中雄一 井川：鋳物 48〔11〕700 (1976)
- 5) 同 上：鋳物 48〔4〕227 (1976)
- 6) 倉井和彦 川野 山本：鋳物 47〔4〕229 (1975)
- 7) 同 上：鋳物 47〔5〕297 (1975)
- 8) 大出卓 大平：鋳物 48 411 (1976)

金属材料試験の正確かつ迅速処理について(第2報)

機械金属部 中村 嵩 林 健太郎 古田 茂 松原康雄

要 旨

データ処理装置付万能材料試験機を導入するにあたり、一連のデータ処理の方法としてソフトウェアの研究を行うと共に、試験成績書作成等、目的としたデータ処理が行えるよう検討した。

1 はじめに

前報¹⁾で報告したデータ処理装置付 100tf 万能材料試験機の導入が53年度予算化された。導入設置にあたりデータ処理装置を付けて、金属材料試験の半自動化がおしすすめられるよう検討した。

金属材料試験に欠かすことのできない試験片寸法、降伏点または耐力、最大値、伸び等のデータの読み取りを自動化し、これをもとに各種演算処理を行いかつ各々のデータの記憶及び正確かつ迅速な成績書様式に作表処理ができるように考慮した。

2 データ処理方法

プログラム作成にあたり下記の事項を考慮した。

- 1) 試験結果はその都度タイプアウトする。
- 2) 降伏点、耐力、最大値の判定を行う。
- 3) 破断時の伸びを検出する。
- 4) 依頼者(各社)ごとに各項について編集し、成績書が発行できるようにする。
- 5) キャラクターディスプレイにてデータの再確認ができるようにプログラムする。
- 6) 各事項にて試験成績書を発行するにあたり操作方法等についてできるかぎり簡略にする。

2-1 データの流れ

測寸データは試験片コード〔測寸機〕と共に計算機に読み取り、タイプアウトされ、測寸回数に応じた平均データがメモリにストアする。

荷重データ、伸びデータ、レンジ値は試験片コード〔操作卓〕と共に試験開始より 50ms 間隔でサンプリングし、荷重データはレンジ値より判断して実際の荷重値を求め表示し、伸びデータと共に 0.2%耐力用のデータとして更にサンプリングする。

降伏点、耐力、最大値及び試験片破断信号により読み取った伸び値を検出後メモリにストアし、また演算をして必要な結果をメモリにストアして、試験結果は即タイプアウトする。

試験後キャラクターディスプレイ表示用タスクをデータタイプライタより起動させ、ディスプレイより依頼者番号、試験片種類のパラメータ値をキーインすると計算機メモリより該当する試験結果をサーチし管面に表示する。データの確認、追加、変更をした後、表示データを計算機に読みこませば、SI単位に換算しkg単位と併せ成績書様式に作表する。試験結果の残りをサーチしなければ新たなパラメータ入力を要求するデータの流れ図を図1に示す。

検出器として、測寸データ及び伸びデータはマグネスケール、荷重データは指針と共に回転するロータリエンコーダを用い、試験片コードは4桁デジタルスイッチで、会社名、試験片種類、呼び寸法を表し

- 1) 測寸データと試験データの照合
- 2) 異形鉄筋の公称断面積のサーチ
- 3) 標点距離の計算
- 4) 成績書作成時の編集

等に利用している。

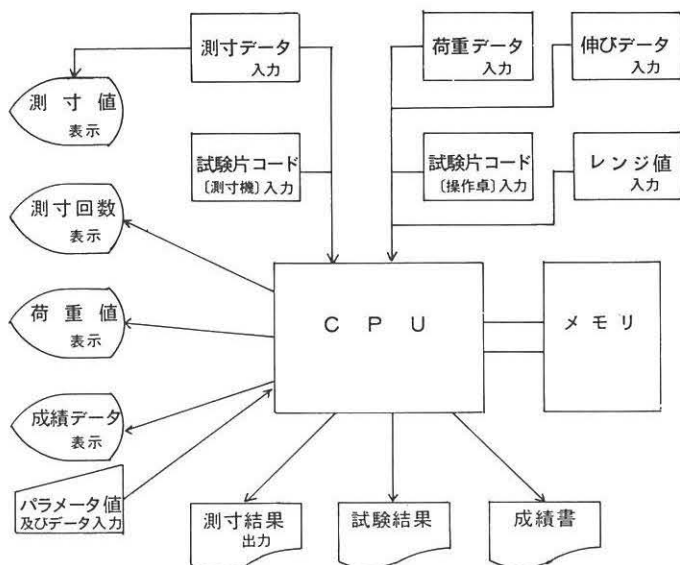


図1 データの流れ

2-2 ソフトウェアの構成

データ処理システムのプログラムは、試験機のデータ処理機能に対応した処理ルーチンをタスク単位とし、リアルタイム処理に対応すべく割り込み信号によりタスク起動が行われるよう考慮し、その管理をIOPS（入出力コントロールシステム）により行っている。

サンプリングデータのフォーマットを図2に示す。



図2 サンプルングデータのフォーマット

荷重データ、伸びデータに2W（1Wは16ビット）が最低必要で50ms毎にサンプリングを行うとすれば、試験開始から破断まですべてデータを残すには計算機

の容量からみると無理であるので、降伏点、耐力、最大値を後から検討するのは不可能である。

よって次の方法とした。

2-2-1 降伏点、最大値の判定

試験開始後50ms毎にサンプリングした荷重データより前回と今回データを比較し、今回データが前回データより下回ったり一致した場合に前回データの荷重値を降伏点とした。

試験開始時及びチャック滑り等による誤った判定をさけるために荷重レンジの1/10荷重以上の時で、しかも一定時間の降伏現象をとらえた上で正しい降伏点とみなした。最大値も同様な方法である。

2-2-2 0.2%耐力

応力値が予想耐力までの一定の範囲で荷重と伸びをサンプリングし、伸び-荷重の直線式として

$$y = ax + b \cdots \cdots (1)$$

を最小2乗法によりa及びbの値を求め、この直線をx方向に標点距離の0.2%だけ平行移動させた式

$$y = a(x - \text{標点距離} \times 0.2\%) + b \cdots \cdots (2)$$

を求める。

(2)式にサンプリングした伸び値を代入し、計算上の荷重値(A)を求め、同時にサンプリングした荷重データ(B)と比較し(A)≤(B)となった時の荷重値を耐力とした。

なお、キャラクターディスプレイは管面40文字×24行であるので成績書通りに表示できないので、曲げ結果、圧接引張試験の破断部等、人の判断による入力の一部記号を用いて表現し、成績書にはカタカナで出力させた。

記号	呼び寸	引 張 試 験					曲げ試験 結果	記事
		試験片寸法 直径又は厚さ ×幅(mm)	降伏点又は耐力 Kg _f /mm ² (N/mm ²)	引張荷重 Kg _f (KN)	引張強さ Kg _f /mm ² (N/mm ²)	伸び (%)	切断箇所	
SR	13	12.78	34 (333)	6350 (62.27)	50 (490)	27		
SR	13	12.73	36 (353)	6450 (63.25)	51 (500)	29		
SD	D16		38 (373)	11580 (113.56)	58 (569)	24		
SD	D16		38 (373)	11640 (114.15)	59 (579)	23		

図3 成績書出力例

3 結果と考察

以上をもとに試験データ処理を行った結果、各々のデータは目的通り自動検出され、成績書様式の出力も内部編集を行い、ディスプレイ表示が可能で、かつ各社毎にタイプアウトでき、人的要因によるミスがなく信頼性も一層高められた。

また、操作に関しても試験片のそう入、取り出し以外、ほとんどフートSWか押ボタン操作にて処理ができるようになった。出力結果の一例を図3に示す。

なお、試験機の納入設置が53年度末となったので、伸び（つき合せ及び伸び計による比較）、降伏点また

は耐力及び最大値の検出精度等検討すべき諸問題が残っているが一応目的が達せられた。

今後の課題の1つとして、ラム戻し時間の短縮、試験片長さの統一、チャック間またはラム間と伸び計の関係等メカニカル的な改良を行い、より一層の迅速処理を図りたい。

最後に、本装置は日本自転車振興会（機械工業振興補助）より1/2の補助を受け購入設置した。

参考文献

- 1) 中村 嵩 林 健太郎 松原康雄 : 和歌山県工業試験場報告 P61 (昭和53年)

廃プラスチックの有効利用の研究

第1報ポリアミド(ナイロン6)樹脂の再生利用

高分子部 内田昌宏 岡本良作 山口和三

要 旨

廃プラスチックフィルム(ナイロン6)を100~180℃、10~60分でそれぞれ熱処理して機械的物性としての引張り強さ、破断伸びを測定した。引張り強さは熱処理温度の上昇とともに減少する。破断伸びも同様に熱処理温度の上昇とともに減少し、高温になれば急激に減少している。無処理、160℃(30、60分)、180℃(10、60分)での各フィルムの引張り強さ—破断伸びの相関係数は0.93の高い値を示した。応力—ひずみ曲線からの初期弾性率は温度、時間に依存しないことが分った。

粘度測定は、無処理、150℃(120分)、160℃(30、60分)、180℃(10、60分)のそれぞれ処理したフィルムについて行った。引張り強さ、破断伸びの値が低下するにつれて、極限粘度—分子量の値も低下し、引張り強さ—分子量の相関係数は0.89の高い値を示した。

1 緒言

現場において廃プラスチックの再生利用の試みとして、溶融—ブロック—粉碎—ペレットの熱履歴2回受けたペレットを射出成形してみると、機械的物性としての引張り強さ、破断伸びが低下していた。本研究はその原因をポリマーの熱劣化により起るものと考え、廃プラスチックフィルムを熱処理温度—時間の条件を変えて処理し、機械的物性と分子量とどのような関係にあるか実験を行い、考察した。

2 実験

2-1 試料

試料としてナイロン6フィルムを20cm×30cmに切断し、100、120、140、160、180℃の温度で各々、10、20、30、60分間熱処理した。ダイヤルゲージ(シチズン時計K・K)で測定したフィルムの厚さは、 2.5×10^{-2} mmであった。

2-2 引張り試験

熱処理したフィルムを縦方向に幅2cm、長さ15cmのリボン状に切断して試験片とした。引張り試験はTOM/500型万能引張圧縮試験機(新興通信工業K・K製)を用いて、つかみ間距離10cm、引張り速度100mm/minで行った、室温は20℃、湿度は70%RHであった。

2-3 ナイロンフィルムの極限粘度の測定

廃ナイロンフィルムに付着している夾雑物、単量体及び低分子重合体の除去はJISK6810—1977の「ポリアミド樹脂(ナイロン)成形材料試験方法」に準じて行った。

前処理した廃ナイロンフィルムを自然乾燥後、あらかじめ150、160、180℃の温度に設定した恒温槽に入れ熱処理した。熱処理されたフィルムを直ちに約0.8gを50mlの容量フラスコに正確に量り採り、m-クレゾールで溶解した。溶液は測定前に3G2のガラスフィルターで減圧ろ過した。各濃度別の試料溶液10mlを

Ostwaldの粘度計(溶媒の落下時間: $t_0 = 118.9$ sec)にとり、25℃で測定した。

3 結果及び考察

図1に20分間熱処理したフィルムの応力—ひずみ曲線を示す。図中の数字は熱処理温度を示している。この図から明らかな様に熱処理温度が上昇すれば、引張り強さ、ひずみ率がともに減少している。特に高温側の160、180℃で熱処理したフィルムは大きく減少している。100、120、140℃で熱処理したフィルムはひずみ率が25%のところで変曲点がみられる。この応力—ひずみ曲線から求めた引張り強さ(フィルム破断時

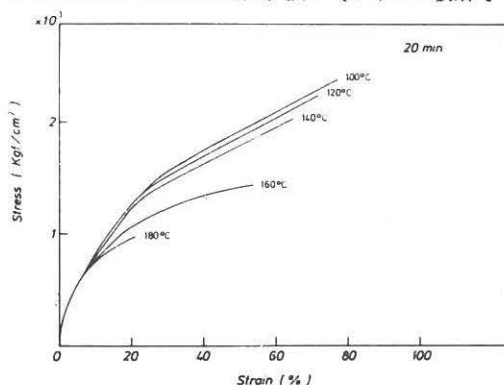


図1 20分間熱処理したフィルムの応力—ひずみ曲線
図中の数字は熱処理温度を表す

の応力)と破壊伸びを熱処理温度に対してプロットしたのが図2、3である。引張り強さ、破壊伸びともに熱処理温度の上昇とともに減少する傾向にあり、特に160℃以上で急激な減少が見られる。熱処理時間にも依存して、長時間熱処理すれば、引張り強さ、伸びともに減少しているが、熱処理温度の影響が大きい。

特に高温側では温度の影響が非常に大きい。また、応力—ひずみ曲線の立ち上がり部分に引いた接線の傾きより求めた初期弾性率を熱処理温度に対してプロット

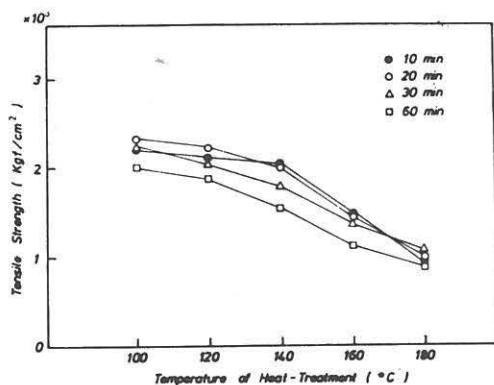


図2 熱処理温度による引張強さの変化

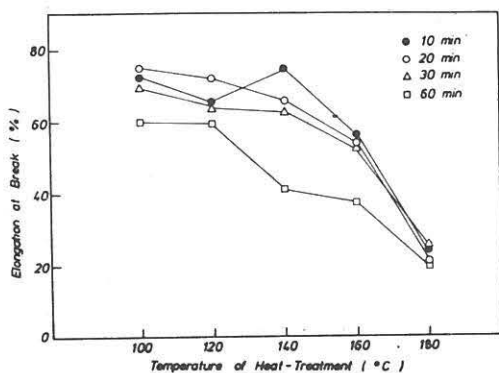


図3 熱処理温度による破断伸びの変化

したのが図4である。初期弾性率は熱処理温度、時間に依存しないでは一定である。

熱処理によってフィルムの引張り強さ、破壊伸びとともに減少し、フィルムの機械的性質の劣化がみられる。このように熱による劣化は以前より多く研究されており、引張り強さの減少は主鎖の切断等が考えられている。我々はまずフィルムの分子量的変化を検討するためにフィルムの粘度測定を行った。

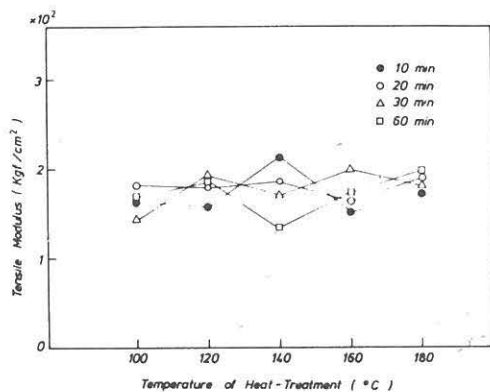


図4 熱処理温度による初期弾性率の変化

極限粘度 $[\eta]$ は、Hugginsの式¹⁾

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

あるいはMead—Fuossの式²⁾

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - \beta[\eta]^2 C$$

から $\eta_{sp}/C \sim C$ 、 $(\ln \eta_r)/C \sim C$ の関係をプロットして求めた。

分子量は、Mark—Houwink—Sakuradaの式³⁾

$$[\eta] = KM^a$$

の関係式で、 $K=32 \times 10^{-4}$ 、 $a=0.62$ の値で計算した。

図5は精製ナイロンフィルム(○)と廃ナイロンフィルム(⊖)のそれぞれの $\eta_{sp}/c \sim c$ の関係を示す。前者の $[\eta]$ は1.22で後者のそれは1.15でその差0.07で、みかけ上の分子量は1200小さくなっている。

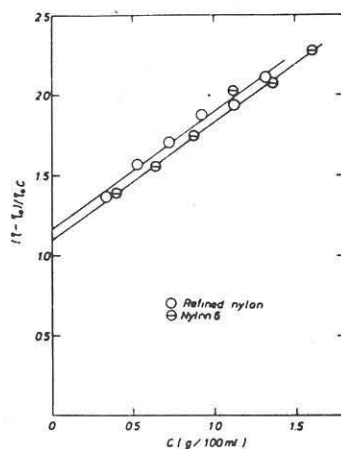


図5 ナイロンのm-クレゾール溶液の粘度と濃度の関係

○: JISK6810に準じて精製し、試料溶液を作る前に105℃、3時間

⊖: 廃ナイロンフィルムを乾燥せずm-クレゾールに溶解—減圧ろ過

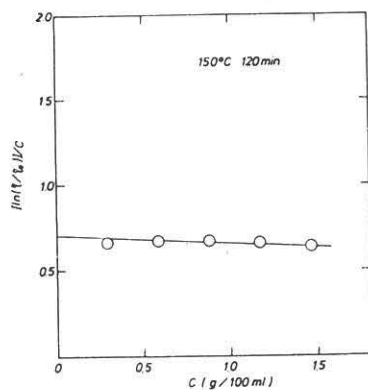


図6 120分間熱処理したナイロンのm-クレゾール溶液の濃度の関係

図6は精製ナイロンフィルムを150℃、120℃で熱処理した試料の $\ln \eta_r / c \sim c$ の関係である。

図7は精製ナイロンフィルム (105℃、180分乾燥) (○)、160℃、30分(⊖)それぞれ熱処理したフィルムの $\ln \eta_r / c \sim c$ の関係のプロットした図である。精製ナイロンフィルムの極限粘度に比較して明らかに極限粘度が低下している。

図8も同様に、精製ナイロン (○)、180℃で10分(⊖)、60分(⊕)熱処理したフィルムの $\ln \eta_r / c \sim c$ の関係の図である。

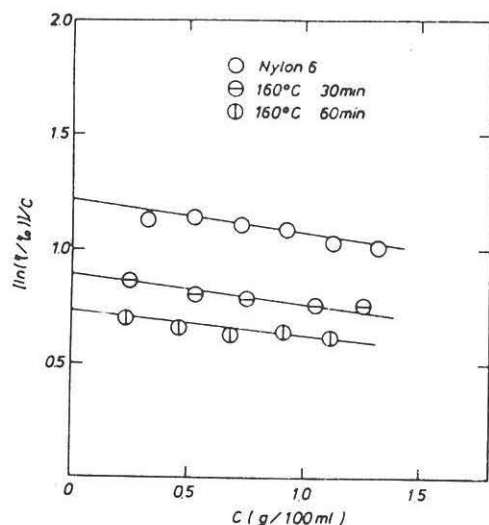


図7 160℃で熱処理したナイロンのm-クレゾール溶液の粘度と濃度の関係

直線関係から濃度 $c=1.0 \text{ g}/100 \text{ ml}$ での $\ln \eta_r / c$ の値を読み、相対粘度 η_r ($c=1.0 \text{ g}/100 \text{ ml}$) の値を計算すると表1のようになる。

表1 熱処理したナイロンのm-クレゾール溶液の相対粘度 ($C=1.0 \text{ g}/100 \text{ ml}$)

		$\ln \eta_r / c$	η_r
精製フィルム		1.07	2.92
廃フィルム (参考値)		1.04	2.83
150℃	120分	0.66	1.93
160℃	30分	0.76	2.14
160℃	60分	0.62	1.86
180℃	10分	0.73	2.08
180℃	60分	0.57	1.77

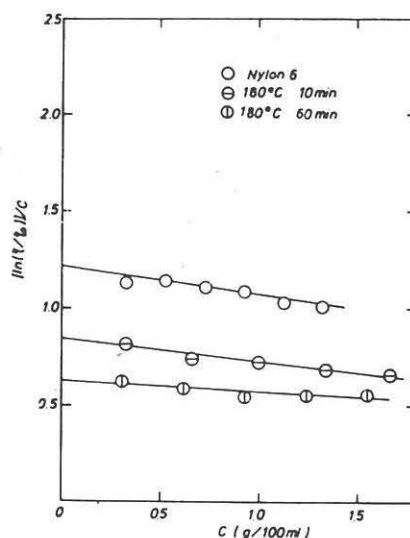


図8 180℃で熱処理したナイロンのm-クレゾール溶液の粘度と濃度の関係

それぞれ熱処理したナイロンフィルムの極限粘度から分子量を求めると、表2のようになる。処理温度一時間を変えることによる極限粘度の値を図9に示す。図9から、160、180℃では、 $[\eta]$ の低下率の値は処理時間の初期の方が大きい。

表2 熱処理したナイロンのm-クレゾール溶液の極限粘度と分子量の関係

		$[\eta]$	$M \times 10^{-3}$
精製フィルム		1.22	14.6
廃フィルム (参考値)		1.15	13.4
150℃	120分	0.71	6.0
160℃	30分	0.89	8.8
160℃	60分	0.73	6.4
180℃	10分	0.84	8.0
180℃	60分	0.63	5.0

注：廃フィルムの極限粘度測定は濃度補正をおこなっていないためあくまで他のデータとの比較のための参考値である。

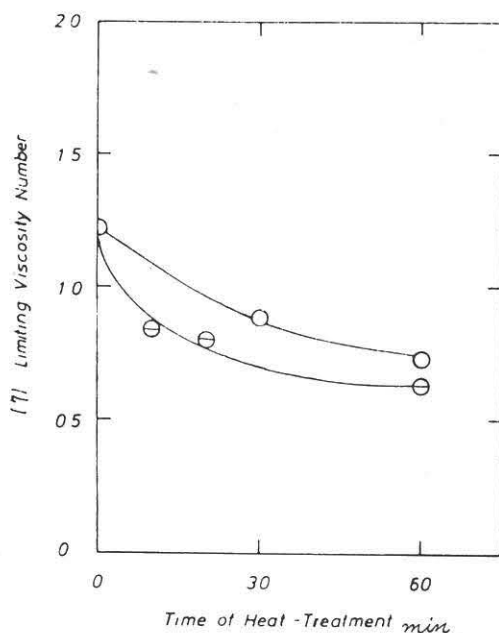


図9 ナイロンのm-クレゾール溶液の極限粘度と熱処理時間の関係

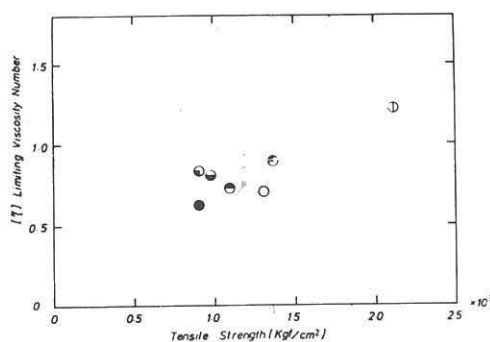


図10 引張り強さと極限粘度の関係

- ①：精製フィルム〔105℃、180分〕
- ：150℃、120分
- 、●：160℃ 30、60分
- 、●：180℃、10、20、60分

図10、11より熱処理によりフィルムの機械的性質の劣化は極限粘度値の低下—ポリマー分子量の減少—ポリマー主鎖の切断に起因すると考えられる。

一般に、ナイロンがプラスチックの実用可能な性質を有する分子量は10000以上でかつ成形加工の面から15000~30000、重合度にして、150~300 ぐらいがよいとされている。⁵⁾従って、廃ナイロンからペレットを製造するにあたり、加熱溶融時間を出来るだけ短くすることの必要性を示唆している。

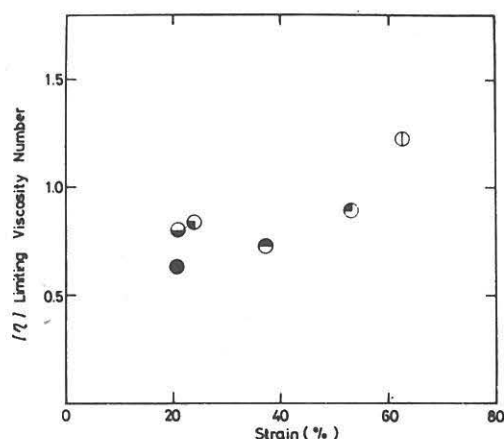


図11 破断伸びと極限粘度の関係

①：精製フィルム〔105℃、180分〕

●●：160℃ 130、60分

●●●：180℃、10、20、60分

参考文献

- 1) Huggins, M. L., J. Am. Chem. Soc., 64, 2712 (1942); Ind. Eng. Chem., 35, 980 (1943)
- 2) Mead, D. F., Fuoss, R. M., J. Am. Chem. Soc., 64, 277 (1942)
- 3) Polymer Handbook Second Edition
- 4) 星野孝平、渡辺正元、日化、70、24 (1949)
- 5) 編者 福本 修 プラスチック材料講座⑩「ポリアミド樹脂」

シェービング屑と合成ゴムによる 複合材料の利用に関する研究

皮革分場 中城 真 石原矩武 由良好史

要 旨

シェービング屑をクロム・コラーゲン短繊維として回収し、これと合成ゴムとの複合材料を調製し、主に熱伝導率、吸湿度、放湿度、摩擦係数及び音響透過損失から検討した。その結果、クロム・コラーゲン短繊維を主体とした複合材料は、遮音特性を有する床材としての利用が有望である。

1 はじめに

シェービング屑と合成ゴムとの複合材料の製造は、古くより試みられているが、いまだに実用化されているものは少ない。この原因として第1に原料であるシェービング屑が容易な方法で短繊維状に粉碎できなかったこと、第2に成形後遊離硫酸のために経時的老化が著しいことにある。したがって、シェービング屑を短繊維で回収する方法を開発し、このクロム・コラーゲン短繊維を利用して、合成ゴム材料との複合材料を調製する方法を検討した結果、シェービング屑の中和処理にマスク効果のある胃酸カルシウムあるいは胃酸ナトリウムなどを使用し、更に素練り時に水酸化カルシウムを合成ゴム100部に対し0.5部添加することにより耐老化性の良好なシート状物を製造することが可能になった。¹⁾このシート状物の床材及び遮音材としての利用につき検討した結果をとりまとめる。

2 実験方法

2-1 シェービング屑の短繊維化

クロム革のシェービング屑は、下記のごとく処理を行った。

シェービング屑→水漬→中和→乾燥→叩解→粉碎→溶剤分散→篩別

すなわち、シェービング屑の処理はパドル中に棚のついた二重金網製ドラムを備えた特殊装置を使用した。容量はシェービング屑重量（水分50%として）の800～1000%を使用し、40分間水洗した。ついでシェービング屑重量の3.0%の重炭酸ナトリウム及び1.5%の胃酸カルシウムを浴中に添加し、20分間回転して中和処理を行った。更に流水で20分間水洗し、その後遠心分離脱水機で脱水した。脱水したシェービング屑は、熱風循環式乾燥機で水分35～45%程度まで乾燥した。この乾燥処理後、スタンプミルを使用して2時間叩解し、引き続き粉碎した。この場合、叩解を省略すると粉碎工程で塊状となり短繊維状になり難く、単繊維に分離も不可能であった。粉碎には衝撃型ミルが効果的であり、刃は3～5枚よりなる回転式複合刃（大達式ミル）を使用した。粉碎物は、これが湿潤する程度にアセ

トンで溶剤分散を行い単繊維状に分離した。その後、メッシュの大きさを0.5mm、1.0mm、1.5mm及び2.0mmと変えて篩別を行い、4種類のクロム・コラーゲン短繊維をえた。

2-2 合成ゴムとの複合材料の製造

クロム・コラーゲン短繊維を合成ゴム混合物に対して10、20、40、70部を加え、素練りを15分間行い、更に混練りを20分間施した後、150℃で常法により加硫を行った。金型は、艶板で1300×1300×50mmの大きさのものを作製しこれを使用した。なお、混合物の組成は表1のごとくである。

表1 混合物の組成

添 加 物	添加量
スチレンブタジエンゴム (SBR)	30
ブタジエンゴム (BR)	20
クマロン樹脂	45
生ゴム	5
クロム・コラーゲン短繊維	所定量
亜鉛華	5
ステアリン酸	0.5
老化防止剤	1
活性剤 (アクティングSL)	1
イオウ	27
デイベンゾディアゾルディサルファイト	1.3
テトラメチルチウラムディサルファイト	0.7
水酸化カルシウム	0.5
ピグメント	適量

2-3 複合材料の性質の測定方法

シェービング屑と合成ゴムとの複合材料の物理的性質及び音響透過損失は、次の方法により測定した。

2-3-1 機械的性質と加熱による形状の変化の測定方法

引張強さ、伸びはJISK6550にしたがって測定した。

加熱による形状の変化は、試料のたて及びよこの2方向からそれぞれ1250×100mmの試料片を切り取り、80℃及び120℃の乾燥機内で30分間加熱処理後、室温

(22℃、65～68%RH)内に2時間放冷し、その長軸方向の長さと体積を測定し次式により求めた。なお、測定におけるたて方向は、混練りのロール方向とした。

加熱による長さ(または体積)の変化(%) = $(L_2 - L_1) / L_1 \times 100$

L_1 : 加熱前の長さ(または体積) (mmまたは mm^3)

L_2 : 加熱後の長さ(または体積) (mmまたは mm^3)

2-3-2 熱伝導率及び密度の測定方法

熱伝導率は、20℃、65%RHの標準条件、20℃、90%RHの高湿度条件、-10℃及び-15℃の低温条件における試料を熱伝導率測定装置TC-21型(京都電子工業株式会社製)を用いて測定した。熱伝導率は、試料を各条件下に48時間放置した後測定した。なお、熱伝導率は、90×70mmの大きさの試料2個を重ね、測定装置の加熱線がその中心部を通るように調製して測定した。

密度は、熱伝導率測定時のものを標準条件及び高湿度条件について次式により求めた。

密度(g/cm^3) = w/v

V : 標準条件あるいは高湿度条件における体積(cm^3)

W : 標準条件あるいは高湿度条件における重量(g)

2-3-3 吸湿による体積の変化の測定方法

吸湿による体積の変化は、標準条件と高湿度条件における体積から次式により求めた。なお、体積は2-3-2で密度の測定時に求めたものである。

吸湿による体積の変化(%) = $(V_2/V_1 - 1) \times 100$

V_1 : 標準条件における体積(cm^3)

V_2 : 高湿度条件における体積(cm^3)

2-3-4 吸湿度及び放湿度の測定方法

吸湿度は、試料を標準条件下に48時間放置した後高湿度条件下に移し1、2、3、6、24及び48時間経過時の重量を測定して次式により求めた。また、放湿度は、吸湿度の測定後直ちに試料を標準条件下に移し1、2、3、6、24及び48時間経過時の重量を測定し、次式により求めた。なお、試料は、熱伝導率測定に用いたものである。

吸湿度(mg/cm^3) = $(B_n - A) / V \times 1000$

A : 標準条件における重量(g)

B_n : 高湿度条件下で n 時間経過後の重量(g)

V : 標準条件における体積(cm^3)

放湿度(mg/cm^3) = $(C_n - A) / V \times 1000$

A : 標準条件における重量(g)

C_n : 吸湿させた試料を標準条件下に n 時間静置した後の重量(g)

V : 標準条件における体積(cm^3)

2-3-5 摩擦係数の測定方法

摩擦係数は、図1に示した装置により測定した。なお、測定時の温度と湿度は、7～20℃並びに44～88%RHの範囲内にあった。また、比較のため市販の床材

の中から材質の異なるニットタイル、ビニラート、リノリウムグレー及びリノリウムジャスぺの4種の摩擦係数も測定した。被試験体としては、底革A、B、合成底及びかかと底を使用した。

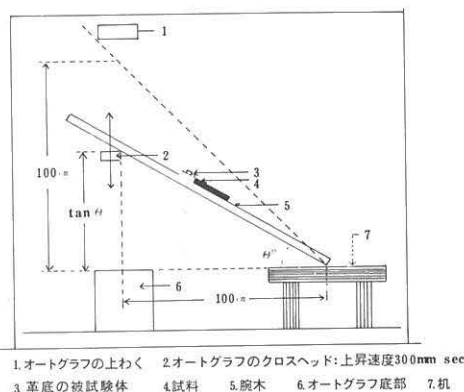


図1 摩擦係数の測定装置概略図

2-3-6 音響透過損失の測定方法

クロム・コラーゲン短繊維を40%含有する複合材料を使用し、残響室を用いる垂直入射方式による音響透過損失試験を行った。試験条件は、表2のごとくである。

表2 音響透過損失の測定条件

表面密度	断面	10.6Kg/ m^2
	全平均	10.6Kg/ m^2
試料の大きさ		1.00m×2.00m
音源室の容積		164 m^3
受音室の容積		68 m^3
開口部面積		4.0 m^2
音源		W.T
反響室温度		22℃
反響室湿度		75%
透過部面積		1.88 m^2

3 結果及び考察

3-1 機械的性質

クロム・コラーゲン短繊維と合成ゴムとの複合材料の引張強さ、伸びの測定結果を表3に示した。

引張強さは、クロム・コラーゲン短繊維の増加にしたがって増大する傾向を認めた。

伸びは、クロム・コラーゲン短繊維の含有量及び繊維長の増加にしたがって減少し、特に繊維長1.0mm、50.0%、繊維長1.5mm、41.2%及び繊維長2.0mm、33.3%以上の場合に減少が著しい。

引張強さ、伸び及び下記の加熱による形状の変化は、試料のたてとよこ両方向の差がなく、均一な複合材料が得られたことを示している。

これらのことから、複合材料は、クロム・コラーゲ

表3 クロム・コラーゲン短繊維と合成ゴムによる複合材料の機械的性質

試料 No.	コラーゲン繊維		厚さ mm	引張強さ kg/mm ²			伸び %		
	繊維長 mm	含有量 %		たて	よこ	平均	たて	よこ	平均
1	0.5	16.6	5.59	0.39	0.36	0.38	554	350	452
2		41.2	5.76	0.39	0.42	0.41	607	804	706
3		50.0	5.76	0.38	0.39	0.39	514	414	464
4	1.0	16.6	5.61	0.40	0.44	0.42	517	634	576
5		33.3	5.72	0.39	0.43	0.41	634	617	626
6		41.2	5.69	0.45	0.43	0.44	730	634	682
7		50.0	5.79	0.35	0.38	0.37	277	210	244
8	1.5	33.3	5.45	0.45	0.47	0.46	747	847	797
9		41.2	5.71	0.35	0.36	0.36	357	237	297
10	2.0	16.6	5.71	0.44	0.45	0.45	514	627	571
11		28.8	5.70	0.47	0.52	0.50	727	700	714
12		33.3	5.74	0.51	0.44	0.48	252	317	287
13		41.2	5.84	0.73	0.70	0.72	104	137	121
14		50.0	5.80	0.80	0.78	0.79	83	104	94
15		—	—	0.40	0.37	0.39	788	886	834

ン短繊維の繊維長の大きいものを多く含有した場合に引張強さが大でしかも伸びによる変形の少ないものが得られると考えられる。そこで、以下の試験は、主として繊維長1.0mmを使用した複合材料で行うことにした。

3-2 加熱による形状の変化

加熱による形状の変化の測定結果は、表4に示した。なお、結果は、試料のたてとよこ2方向の差がなかったため、これら2方向の平均値を示した。

加熱による長さの変化は、120℃の場合にクロム・コラーゲン短繊維の繊維長2.0mm、含有量41.2%以上のものがわずかではあるが収縮する傾向を認めた。加熱による体積の変化は、-4~4%の範囲にあり、120℃の場合に80℃の場合よりもわずかではあるが収縮が大きくなる傾向を認めた。なお、体積の変化が長さの変化に比較して小さいのは、試料の厚さ及び短軸方向の長さの変化がほとんどなかったため、このことが原因と思われる。

これらのことから、クロム・コラーゲン短繊維と合成ゴムとの複合材料は、床材として常温で使用する場合、熱による形状の変化がないものと考えられる。

3-3 熱伝導率及び密度

標準と高湿度並びに低温の各条件下における熱伝導率の測定結果を、表5に示した。

表4 クロム・コラーゲン短繊維と合成ゴムによる複合材料の加熱による形状の変化

試料 No.	加熱による形状の変化 %			
	長さ		体積	
	80℃	120℃	80℃	120℃
1	0	0	0	0
2	0	-1	4	-3
3	0	0	0	0
4	0	0	0	-2
5	0	-1	0	-4
6	0	-1	-1	-2
7	0	-1	0	-2
8	0	0	-1	-1
9	0	0	-1	-1
10	0	0	0	0
11	0	0	2	0
12	0	-2	2	-1
13	0	-5	1	-4
14	0	-5	1	-2
15	0	0	-1	0

表5 クロム・コラーゲン短繊維と合成ゴムによる複合材料の標準・高湿度並びに低温の各条件下における熱伝導率 (Kcal/m, hr, °C)

試料 No	20°C, 60% RH			20°C, 90% RH			-10°C			-15°C		
	最小値	最大値	平均	最小値	最大値	平均	最小値	最大値	平均	最小値	最大値	平均
15	0.075 (0.166)	0.079 (0.167)	0.075 (0.167)	0.075 (0.166)	0.082 (0.168)	0.079 (0.167)	0.073	0.081	0.078	0.074	0.081	0.076
4	0.075 (0.172)	0.085 (0.176)	0.083 (0.174)	0.080 (0.173)	0.089 (0.176)	0.086 (0.174)	0.062	0.078	0.072	0.068	0.082	0.074
5	0.098 (0.253)	0.104 (0.261)	0.100 (0.257)	0.105 (0.254)	0.114 (0.262)	0.109 (0.258)	0.083	0.093	0.088	0.078	0.104	0.089
6	0.112 (0.286)	0.117 (0.294)	0.114 (0.290)	0.118 (0.287)	0.125 (0.295)	0.121 (0.291)	0.099	0.109	0.102	0.098	0.112	0.105
7	0.112 (0.375)	0.134 (0.386)	0.126 (0.381)	0.123 (0.377)	0.137 (0.388)	0.129 (0.383)	0.118	0.135	0.129	0.117	0.134	0.128

() 内の数値は試料の密度を示す

クロム・コラーゲン短繊維を添加した場合、複合材料の熱伝導率は、標準・高湿度及び低温いずれの条件下においても、その添加量が増加するにともない大きくなる傾向が認められた。この傾向は高湿度条件>標準条件>低温条件の順であるが、-10°Cと-15°Cにおける熱伝導率には差が見出せなかった。熱伝導率は、クロム・コラーゲン短繊維を添加すると無添加に比較していずれの条件下においても大きくなる。

密度は、クロム・コラーゲン短繊維の添加量の増加にともない大きくなる傾向を認めた。また、密度は、高湿度条件のほうが標準条件よりも大きくなるが、この傾向は、クロム・コラーゲン短繊維の添加量の増加にともなって大きくなる。

以上のことから、熱伝導率がクロム・コラーゲン短繊維の増加にともない大きくなるのは、このことにより複合材料の密度が大きくなるためと思われる。

3-4 吸湿による体積の変化

吸湿による体積の変化の測定結果は、表6に示した。

表6 吸湿による体積の変化 (%)

試料 No	最小値	最大値	平均
15	0.1	0.5	0.3
4	-0.4	0.8	0.0
5	-1.0	0.1	-0.4
6	-0.3	1.4	0.3
7	0.3	0.6	0.4

吸湿による体積の変化は、平均値で-0.4~1.4%の範囲にあり、試料間の差が見出せなかった。

3-5 吸湿度及び放湿度

吸湿度及び放湿度の測定結果は、表7に示した。

いずれの試料においても、吸湿度は時間の経過にともない大きくなる傾向を認めた。また、吸湿度は、クロム・コラーゲン短繊維の添加量の増加にともない大きくなる傾向を認めた。また、吸湿度は、クロム・コラーゲン短繊維の添加量の増加にともない大きくなる傾向を認めた。

放湿度は、いずれの試料においても、時間の経過にともない小さくなる傾向を認めた。また、放湿後の残留水分は、クロム・コラーゲン短繊維の添加量の増加にともない大きくなる傾向を認めた。

更に、吸湿度の測定中、クロム・コラーゲン短繊維の無添加の複合材料の表面に水滴の付着が認められた。しかし、クロム・コラーゲン短繊維を添加した場合には、このような現象が見られなかった。

以上のことから、クロム・コラーゲン短繊維と合成ゴムによる複合材料は、クロム・コラーゲン短繊維の持つ吸・放湿性を失うことなく、その効果を保持していることが明らかとなった。

3-6 摩擦係数

摩擦係数の測定は、表8に示した。

摩擦係数は、被試験体の種類、クロム・コラーゲン短繊維とその含有量のいかにかかわらずクロム・コラーゲン短繊維との複合体が無添加の合成ゴムのみの場合よりも大きいことが認められた。一般的にクロム・コ

表7 クロム・コラーゲン短繊維と合成ゴムによる複合材料の吸湿度並びに放湿度

試料 No.		吸 湿 度 mg/cm^2						放 湿 度 mg/cm^2					
		時		間				時		間			
		1	2	3	6	24	48	1	2	3	6	24	48
15	最小値	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0
	最大値	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1
	平 均	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.0
4	最小値	0.3	0.3	0.3	0.4	0.7	1.0	0.8	0.7	0.7	0.6	0.4	0.4
	最大値	0.4	0.4	0.4	0.6	0.9	1.2	1.0	0.9	0.9	0.8	0.6	0.5
	平 均	0.4	0.4	0.4	0.5	0.8	1.1	0.9	0.8	0.8	0.7	0.6	0.5
5	最小値	0.5	0.6	0.7	0.8	1.1	1.4	1.1	1.1	1.0	1.0	0.8	0.8
	最大値	0.7	0.7	0.9	0.9	1.2	1.5	1.3	1.3	1.2	1.1	1.0	0.9
	平 均	0.6	0.7	0.8	0.9	1.2	1.5	1.2	1.2	1.1	1.1	0.9	0.9
6	最小値	0.9	1.0	1.1	1.2	1.7	2.1	1.8	1.7	1.6	1.6	1.4	1.3
	最大値	1.1	1.1	1.2	1.4	1.9	2.3	2.0	2.0	1.9	1.8	1.6	1.5
	平 均	1.0	1.1	1.1	1.3	1.7	2.2	1.9	1.8	1.7	1.7	1.5	1.4
7	最小値	1.3	1.5	1.5	1.8	2.4	2.9	2.5	2.5	2.4	2.3	2.1	2.0
	最大値	1.5	1.6	1.7	1.9	2.6	3.2	2.8	2.7	2.6	2.5	2.3	2.2
	平 均	1.4	1.5	1.6	1.8	2.5	3.1	2.7	2.6	2.5	2.4	2.2	2.1

ラーゲン短繊維の含有量が多すぎても逆に摩擦係数が小さくなる傾向を有するが、40%以上添加した場合でも無添加のものより大きな数値を示していた。複合材料の摩擦係数は、市販床材に比較するとリノリウム・ジャスベよりいずれも多少その値は低い、他の3試料に比較すると著しい差異がなく床材としての利用性が十分認められた。

3-7 音響透過損失

1.0mmのクロム・コラーゲン短繊維を41.2%含有する複合材料について音響透過損失を測定した結果を、図2に示した。なお、市販遮音材のものも比較のために図2に示した。

市販遮音材の場合、損失dBは1000Hz付近より平衡に達する。しかし、クロム・コラーゲン短繊維を使用した複合材料の場合、損失dBは2000Hzでも上昇が認められた。このような性質を有するものはまれであり複雑な構造と厚さを有するものに限られている。したがって、クロム・コラーゲン短繊維を使用した複合材料は、遮音材として特徴ある性質が認められ、遮音特性を有する床材としての利用が有望である。

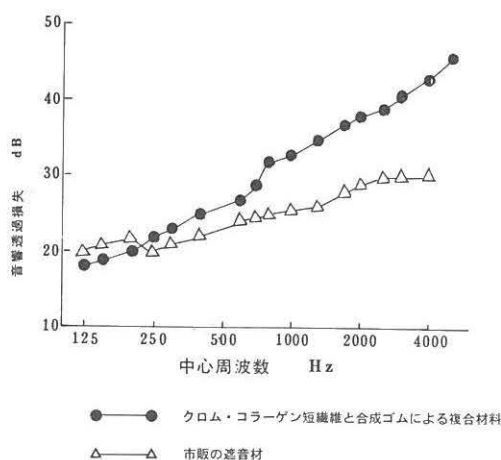


図2 クロム・コラーゲン短繊維と合成ゴムによる複合材料の音響透過損失

表8 クロム・コラーゲン短繊維と合成ゴムによる複合材料の摩擦係数

試料 No.	被 試 験 体											
	底 革 (A)			底 革 (B)			合 成 底			カ カ ト 底		
	最小値	最大値	平 均	最小値	最大値	平 均	最小値	最大値	平 均	最小値	最大値	平 均
1	47.5	100.0	72.4	54.6	100.0	72.0	55.6	100.0	77.1	58.3	91.6	71.2
2	41.1	73.2	54.5	52.7	85.6	66.5	39.2	78.6	60.8	56.8	91.9	78.2
3	40.0	75.6	51.5	47.0	81.9	62.5	45.8	79.6	61.0	43.6	65.6	54.9
4	50.0	100.0	77.2	59.9	100.0	78.7	51.9	100.0	78.4	54.6	100.0	73.0
5	50.6	97.6	71.9	60.0	89.6	74.0	64.6	100.0	84.0	60.3	85.3	73.8
6	38.1	70.0	54.2	49.4	79.3	63.6	45.8	92.0	66.0	49.0	93.5	62.6
7	39.6	73.9	54.8	54.1	85.6	69.6	70.9	100.0	86.3	31.5	82.4	50.9
8	43.9	67.2	55.4	55.6	78.6	63.3	51.5	80.9	64.4	45.9	70.0	55.8
9	37.5	73.4	57.6	53.4	89.1	69.1	53.2	100.0	83.3	44.8	73.1	60.5
10	34.4	82.5	61.1	55.6	100.0	70.7	46.7	88.1	65.6	71.3	100.0	87.0
11	34.6	75.1	54.3	54.1	82.8	64.8	39.6	100.0	67.2	68.0	100.0	88.4
12	38.1	92.9	61.9	61.3	91.0	72.4	49.4	100.0	73.6	73.0	100.0	86.4
13	39.8	75.6	51.3	50.3	78.6	64.0	45.8	72.8	59.9	38.6	69.5	51.1
14	40.1	58.4	49.3	42.9	73.7	62.1	36.8	81.3	58.1	43.6	68.6	51.7
15	33.1	55.7	45.7	48.4	72.9	60.9	37.6	62.0	49.8	35.0	65.9	43.7
16	33.7	72.0	52.0	41.1	83.8	51.9	33.5	100.0	77.3	26.0	62.9	42.9
17	34.1	58.2	43.0	39.8	73.3	57.6	45.1	100.0	67.6	25.5	100.0	41.6
18	46.7	81.6	64.0	58.4	87.8	71.6	62.5	100.0	92.1	43.2	77.5	55.8
19	40.2	86.6	61.4	63.4	100.0	84.3	73.5	100.0	94.5	46.1	100.0	82.7

ただし、No16、以下は市販の床材であり、各々No16はビニラート、No17ニットタイル、No18リノリウムグレー、No19リノリウムジャスぺである。

4 まとめ

シェービング屑をクロム・コラーゲン短繊維として回収し、これを利用して合成ゴム材料との複合材料を調製し、床材及び遮音材として主に熱伝導率、吸湿度、放湿度、摩擦係数及び音響透過損失から検討した結果は、次のとおりである。

1) クロム・コラーゲン短繊維を主材とした合成ゴムとの複合材料は、クロム・コラーゲン短繊維の添加量が多くなるにしたがい、また高湿度状態において熱伝導率が大きくなる。この複合材料は、吸放湿性を有し、しかも吸湿による体積の変化がほとんどない。更

に、その摩擦係数は、市販床材と比較して著しい差異がなく、床材としての利用性が十分認められた。

2) 複合材料の音響透過損失は、市販遮音材に比較して特徴ある性質が認められた。

3) そこで、クロム・コラーゲン短繊維を主材とした複合材料は、遮音特性を有する床材としての利用が有望である。

参考文献

- 1) 岡村浩、太田博文、諸橋悠紀治：皮革化学 15 122 (1969)

クロム革製造におけるクロム鞣剤の添加量が製品革の性状に及ぼす影響

皮革分場 宝山大喜 中城 真

要 旨

クロム鞣革の製造においては、使用する薬品代の約50%以上を占めるクロム鞣剤の節約が強く唱えられている。そこで本実験では、クロム厚鞣において鞣及び再鞣で使用するクロム鞣剤の添加量が製品革の性状に及ぼす影響をクロム吸収率、機械的性質、化学分析及び外観検査より検討した。

クロム吸着率は、クロム鞣に多くの鞣剤を使用するよりも、分割後に再鞣を行う方が効率がよく、また使用する鞣剤量も少なくすむ。引張強さ、引裂強さ、銀面割れ荷重及び外観検査結果については、再鞣を行った場合には良い結果が得られたが過剰に再鞣を行った場合には引張強さ及び銀面割れ荷重を低下さす傾向がみられた。

1 はじめに

現在、皮革業界は原料高の製品安、公害問題あるいは人件費の高騰など種々の問題を抱えており、工場では原材料費等の節約、特にクロム鞣製においては鞣剤の節約が検討されている。その方法としてはクロム鞣液の循環利用^{1)~8)}あるいは効率の高いクロム鞣製方法⁹⁾等が報告されている。しかし、クロム革製造におけるクロム吸着量が製品革の機械的性質に及ぼす影響についての報告は見当たらない。そこで本実験では、ライムスプリットを行わない、いわゆるクロム厚鞣におけるクロム鞣とクロム再鞣のクロム使用量が革の性状に及ぼす影響について検討した。

2 実験方法

2-1 クロム鞣及びクロム再鞣方法

タスマニア産カウハイド(30lbS~40lbS)を使用し、ライムスプリットを行わないでフレッシュを行い、常法で厚鞣用ピックル半裁皮12枚を調製した。これらのピックル皮を1試験に半裁皮4枚を使用し、下記の方法でクロム鞣以降の処理を行い、靴用甲材料、カバンあるいはハンドバックにも用い得る用途の広い革の下地として製造した。なお、薬品添加量はクロム鞣までは裸皮重量を、またクロム再鞣以降の工程ではシェービング革重量を基準とした。

クロム鞣：60%水(20℃)、2%塩化ナトリウムX%ベアクロム(X:4、8及び12%。塩基度33%、Cr₂O₃含有量25%、日本電工製)と共に2時間回転後、炭酸ナトリウムを添加し、pHを3.6~3.8に調整、5時間回転、1夜浸漬、翌朝液温を40℃としてさらに1時間回転した。その後1晩平積し、水絞り、分割さらにシェービングを行い、全ての革を1.4mmの厚さに調整した。次に、クロム再鞣でのクロム鞣剤の使用量は、クロム鞣での使用量との合計が12%となる量(Y=12-X)とした。

クロム再鞣：100%水(40℃)、Y%ベアクロムと共に30分間回転、炭酸水素ナトリウムでpH3.7に調整1時間回転、1夜浸漬、翌朝30分間回転した。

中和：150%水(40℃)、0.8%炭酸水素ナトリウムと共に40分間回転し、pHを5.3に調整した。

再鞣：150%水(40℃)、1%合成タンニンと共に10分間回転、4%植物タンニンを添加し30分間回転した。

加脂：200%水(60℃)、3%硫酸化魚油、1%生牛脚油と共に40分間回転した後、ギ酸でpHを4.2に調整し、1夜馬掛後真空乾燥機で乾燥した。これらのクロム革の半数をバッフィングし、ついで塗装仕上して製品革とした。

2-2 クロム鞣及びクロム再鞣でのクロム吸収率の比較

クロム鞣及びクロム再鞣廃液と、革を15分間つり下げて集めた液を合せ、廃液中の残存クロム量を定量し、次式よりクロム吸収率を算出した。

$$\text{クロム吸収率(\%)} = \frac{\text{添加クロム量} - \text{廃液中の残存クロム量}}{\text{添加クロム量}} \times 100$$

2-3 クロム鞣革のクロム分布の比較

分析用試料革片は、クロム鞣後一夜平積みした革の背線側の尾部(図1)より採取し、10分間流水で水洗した後室温で乾燥した。これらの試料革片を3層に分割し、JIS-K-6550に準じてクロム含有量を測定し、クロム鞣革のクロム分布を検討した。

2-4 製出革の性状の比較

外観検査は、製品革について経験者5名が、腹部の充実感、感触、しほの状態及び銀面の平滑性について、通常工場で生産されている同種の革と比較し、劣るもの1、等しいもの3、優れているもの5とする点数で評価した。

化学分析は、乾燥後の未塗装革について行った。す

なわち、図1に示した各半裁革の1、2、6、7、17及び18の6部位について機械的性質を測定した残りの革片についてJIS-K-6550に準じ、クロム含有量、脂肪分及びpHを測定した。

機械的性質は、製出革12枚について図1に示した21部位で、厚さ、引張強さ、伸び、引裂強さをJIS-K-6550に準じ、また銀面割れ荷重及びその高さをJIS-K-6548に準じて測定し、クロム鞣及び再鞣で使用するクロム鞣剤が、製出革の各部位の機械的性質に及ぼす影響を検討した。

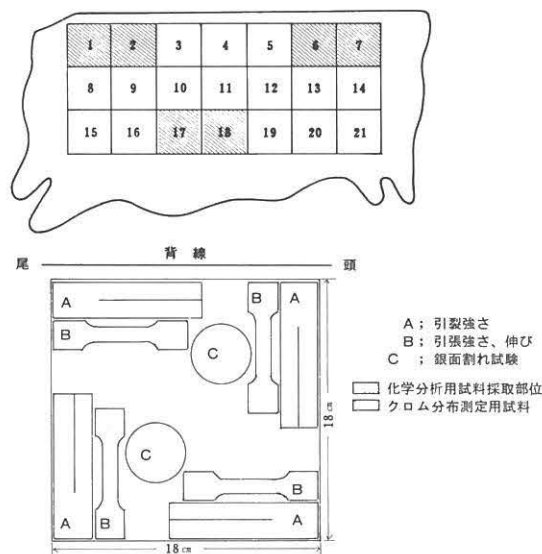


図1 物理試験及び化学分析用試料採取部位

3 結果及び考察

3-1 クロム鞣及びクロム再鞣におけるクロム吸収率の検討

クロム鞣及びクロム再鞣廃水の組成とクロム吸収率は表1に示すとおりであった。

クロム吸収率は、クロム鞣、クロム再鞣とも添加クロム量が多いほど小さくなった。したがって、クロム鞣剤の節約は、裸皮重量を基準とするクロム鞣での使用量をできるだけ少なくし、その不足分をクロム再鞣で補充する方法によるべきものと考えられる。

3-2 クロム鞣革中のクロム分布

クロム鞣革を3層に分割してクロム含有量を測定した結果は表2に示すとおりであった。

革中のクロム分布は、鞣剤の添加量を多くすることにより、表裏両面に対する中間層への吸着割合が高くなった。また、4%使用の場合には、鞣初期で皮へのクロムの浸透に時間がかかり、冬期には適当な加温が必要と思われる。

3-3 製出革の性状の比較

3-3-1 未塗装革の化学分析

未塗装革のクロム含有量、脂肪分及びpHは、図1に示した6部位について測定し、それらの結果の平均値を表3に示した。

革中のクロム含有量は、クロム再鞣処理を行う方が多くなる傾向が認められた。また、8-4%使用と4-8%使用ではほとんど差が認められず、クロム鞣でのクロムの不足分は再鞣で十分補充できるものと考えられる。

表1 クロム鞣及び再鞣廃水の組成とクロム吸収率

鞣—再鞣に使用する鞣剤量%				
単位		12—0	8—4	4—8
クロム鞣廃水：				
裸皮重量	Kg	37.5	36.4	33.9
添加クロム量 ¹⁾	g	1,125	728	339
廃水量	Kg	29.45	26.02	24.21
pH		3.65	3.62	3.64
残存クロム量 ¹⁾	g	437	245	99
クロム吸収率 ²⁾	%	61.1	66.5	70.8
クロム再鞣廃水：				
シェービング革重量 ¹⁾	Kg	11.7	12.1	11.2
添加クロム量 ¹⁾	g	—	121	224
廃水量	Kg	—	17.46	16.24
pH		—	3.70	3.59
残存クロム量 ¹⁾	g	—	26	56
クロム吸収率 ²⁾	%	—	78.5	75.0
クロム鞣—クロム再鞣廃水：				
添加クロム量 ¹⁾	g	1,125	849	563
残存クロム量 ¹⁾	g	437	271	155
クロム吸収率 ²⁾	%	61.2	68.1	72.5

1) Cr₂O₃としての換算値

$$2) \text{クロム吸収率}(\%) = \frac{\text{添加クロム量} - \text{残存クロム量}}{\text{添加クロム量}} \times 100$$

表2 クロム鞣革中のクロム分布

クロム粉末未鞣剤添加量 ¹⁾ %	クロム含有量 ²⁾ %				Ts℃
	銀面層	中間層	肉面層	全層	
12	4.43	3.23	3.85	3.84	97
8	3.42	2.33	2.74	2.84	89
4	2.05	1.29	1.59	1.64	79

1) 裸皮重量に対する割合

2) 革の水分量14%に換算した値

表3 革の化学分析結果

クロム粉末鞣剤添加量%		クロム含有量 ³⁾ %	脂肪分 ³⁾ %	pH
クロム鞣 ¹⁾ クロム再鞣 ²⁾				
12	0	4.22	5.16	3.36
8	4	4.39	4.47	3.34
4	8	4.43	4.50	3.37

1) 裸皮重量に対する割合 2) シェービング革重量に対する割合 3) 革の水分量14%に換算した値

3-3-2 製出革の機械的性質

クロム添加量の異なるクロム鞣及びクロム再鞣を終えた製出革（未塗装革6枚、塗装革6枚）について、

2-4に記載した方法により機械的性質を測定し、それらの結果を図2～図7に示した。

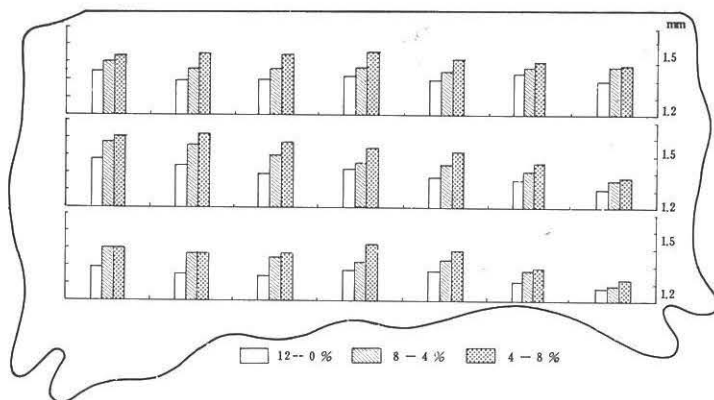


図2 鞣及び再鞣におけるクロム鞣剤の使用量が革の厚さに及ぼす影響

製出革の厚さについては、クロム鞣後のシェービング工程で同じ厚さに調整しても、クロム含有量の小さな革ほど、その後の工程による厚さの増加が大きくなり、この傾向は部位に関係なく革全体について認めら

れた。また、測定値について、それぞれ対応のある場合のデータ処理に基づいてt検定を行ったところ、12-0、8-4あるいは4-8%使用の間には1%危険率で有意差が認められた。

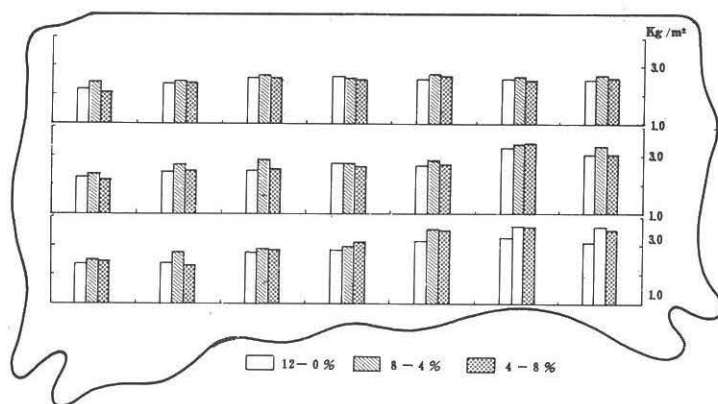


図3 鞣及び再鞣におけるクロム鞣剤の使用量が引張強さに及ぼす影響

引張強さは、クロム鞣で多量のクロムを一度に吸着させた場合（12-0%使用）に低い値を示しており、t検定の結果からも他の2者（8-4%あるいは4-8%使用）との間に5%危険率で有意差が認められた。また、部位的には背線近くより腹部側についてその傾向が著しかった。

引裂強さについては、引張強さと同じく、クロム鞣で12%のクロム鞣剤を使用した場合に測定値が低くなった。しかし、その傾向は、革の中央部から背線側で顕著であった。

伸びについては、革の腹部側で処理による差が認められ、4-8%使用の場合に12-0%使用と比べ高く

なり、5%危険率で有意差が認められた。

銀面割れ荷重は、クロム鞣及び再鞣に使用したクロム量が8-4%の場合に他の2つの処理方法と比べ高い値が得られた。特に革の中央部から腹部側での傾向が著しかった。これはクロム鞣あるいは再鞣における過剰なクロムの表面吸着により、銀面われ荷重の低下が起るものと考えられる。

銀面割れ高さは、銀面割れ荷重と同じ傾向がみられ、8-4%使用の場合に高い値がみられた。また、背線側については4-8%使用の場合に他の2者との間の差が大きく、t検定結果からも有意差が認められた。

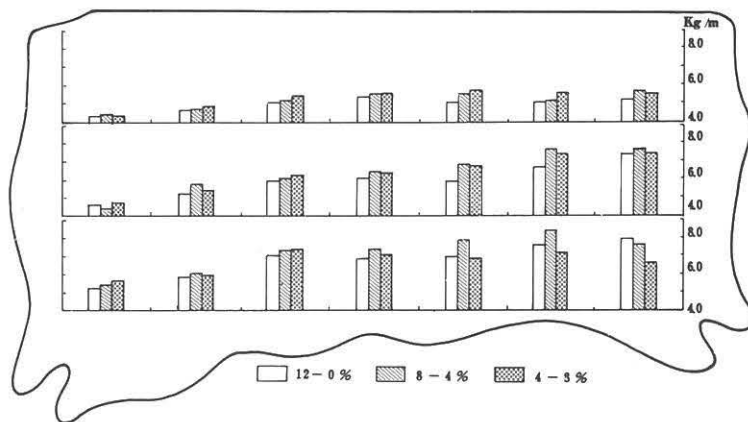


図4 綫及び再綫におけるクロム綫剤の使用量が引裂強さに及ぼす影響

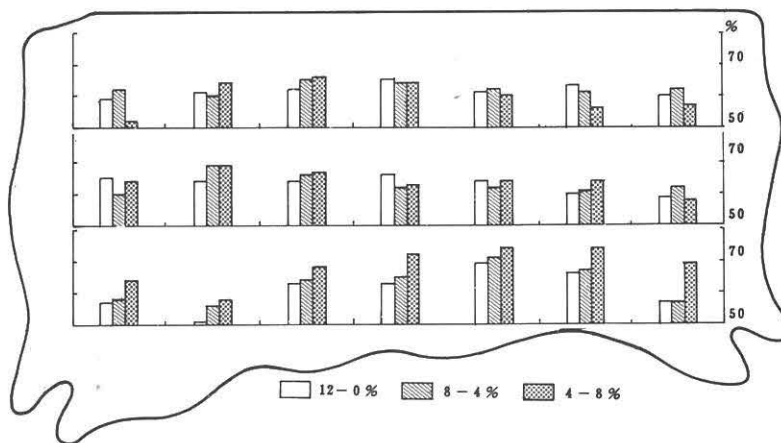


図5 綫及び再綫におけるクロム綫剤の使用量が伸びに及ぼす影響

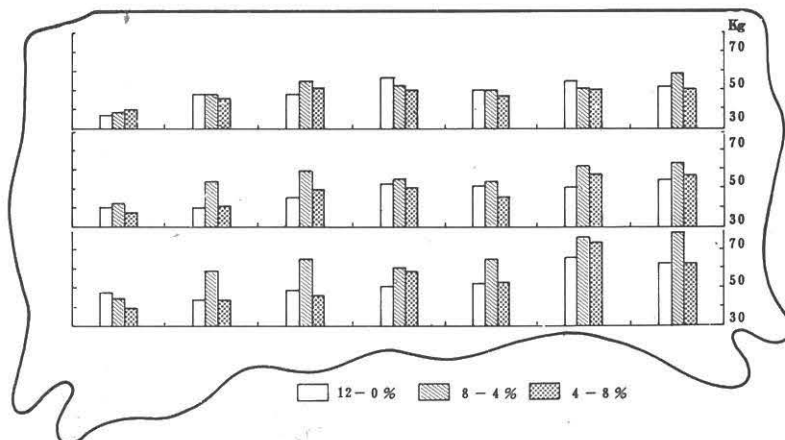


図6 綫及び再綫におけるクロム綫剤の使用量が銀面割れ荷重に及ぼす影響

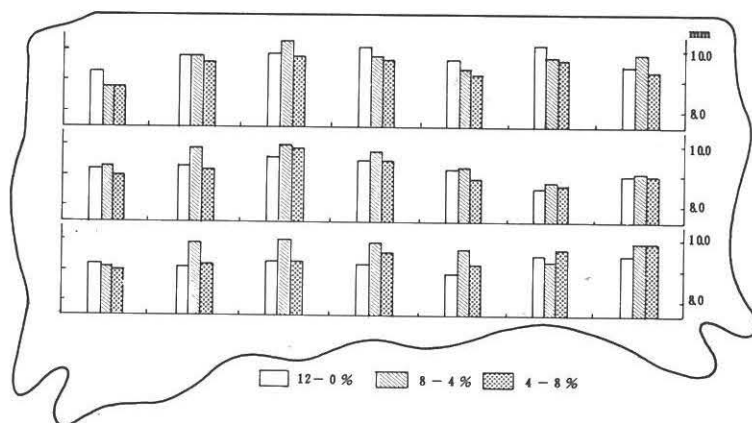


図7 鞣及び再鞣におけるクロム鞣剤の使用量が銀面割れ高さに及ぼす影響

3-3-3 製品革の外観検査の比較

クロム鞣及びクロム再鞣において使用するクロム量を変えて製造された革についての外観検査結果は次のとおりであった。

外観検査結果よりみて、クロム再鞣を行わずに一度にクロムを吸着させた場合（12-0%使用）にクロム再鞣を行った場合と比較して、腹部の充実感及び革の延びに劣る結果が得られた。

表4 製品革の外観検査結果

鞣剤使用 量%	鞣 再鞣	腹部の 充実感	風合	しぼ	銀面の 平滑さ	延び
12	0	3	5	5	4	3
		3	4	5	5	3
8	4	4	5	4	5	4
		5	5	5	4	5
4	8	4	5	5	4	4
		5	5	5	4	5

5（優れている）～1（劣る）

4 まとめ

クロム革の製造において、厚鞣を行い、その後クロム再鞣を行った場合、鞣及び再鞣での鞣剤の使用量が、革の性状に及ぼす影響を検討し、つぎの結果を得た。

1) クロム再鞣を行わずに、一度にクロムを吸着させた場合、クロムの吸収率が悪く、鞣剤の使用量も多くなった。また、機械的性質についても、再鞣を行った場合と比べ低い値を示し、特にその傾向は引張強さ及

び銀面割れ試験について著しい傾向がみられた。製品革の外観検査についても腹部の充実感及び革の延びに劣る傾向がみられた。

2) クロム鞣と再鞣の2工程に分けクロムを吸着させた場合、鞣での鞣剤の使用量を少なくする方がクロムの吸収率は高くなり効果的であった。また、再鞣での過剰なクロムの吸着は、機械的性質の低下の一因となり4%程度が良好と思われた。以上の結果より、クロム厚鞣においては、クロム鞣での鞣剤の使用量をできるだけ少くし、用途に応じて適当量のクロム鞣剤を使用する方が、クロム鞣も節約でき、機械的性質あるいは外観検査についても良い結果が得られた。

参考文献

- 1) Davis, M. H., and Scroggie J. G.: JSLTC, 57, 3, 53 (1973)
- 2) " : JSLTC, 57, 4, 81 (1974)
- 3) " : JSLTC, 57, 6, 173 (1973)
- 4) 丹羽行夫, 川上満和, 横川市次: 皮革化学, 20, 4, 232 (1975)
- 5) Schubert, B., Herfeld, H.: Das Leder, 26, 2, 21 (1975)
- 6) France, H. G.: JALCA, 70, 5, 206 (1975)
- 7) Burns, J. E., Colguitt, D. E., Davis, M. H., and Scroggie J. G.: JSLTC, 60, 4, 106 (1976)
- 8) Barlow, J. R., and Ip, H. S. W.: JSLTC, 61, 2, 29 (1977)
- 9) Chiffert, M.: JALCA, 72, 3, 110 (1977)

真空乾燥のためのクロム革の再鞣及び加脂技術(要約)

皮革分場 中城 真

1 目的

皮革製造工程には、種々の要因が影響するにもかかわらず一般に、経験的に行われている点が多いようです。特に乾燥工程においては、詳細な研究が少なく、経験的に行われている点が多々あります。真空乾燥機「VAKAMAT」を使用し、革の真空乾燥における再鞣及び加脂について要因効果を種々の条件で基礎的に検討した。

2 考察

再鞣、加脂条件の検討並びに板張乾燥との比較、クロム再鞣革及びタンニン再鞣革における加脂と乾燥条件の検討、真空乾燥における革の厚さと面積の変化に関する検討、真空乾燥による革の厚さと面積の変化に

及ぼす種々の再鞣及び加脂方法の影響に関する検討、真空乾燥における諸要因について考察を行った。

3 おわりに

皮革製造の重要な工程の一つである真空乾燥法について条件の検討を行った結果をまとめた。しかし、技術は日進月歩しており、それに対応するためには、さらに研究を進め、適応性の広い調製条件について検討しなくてはならないと考えている。もちろん現状の経験ばかりでなく、種々の要因効果を種々な条件で検討と考察を行い、それが現状において、実際に革を乾燥する場合の技術改良にいささかなりとも参考になればと思う次第である。

原報 皮革技術Vol20、No2、P1~24 (1979)

昭和54年10月12日印刷
昭和54年10月15日発行

和歌山県工業試験場報告
(昭和53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 林 式 会 社

