技術情報別冊

和歌山県工業試験場報告

昭和54年度

昭和55年10月

和歌山県工業試験場

目　　次

総　　括　　編

Ⅰ 総　　説……1
1 沿　　革……1
2 敷地と建物……1
3 組織と職員……2
4 予算の執行状況……3

Ⅱ 事業内容……4
1 業務の概要……4
(1) 国庫補助事業の概要……4
(2) 技術情報事業……4
(3) 繊　維　部……4
(4) 染　色　部……5
(5) 化　学　部……5
(6) 食　品　部……6
(7) 木材工業部……7
(8) 機械金属部……7
(9) 高分子部……8
(10) 皮革分場……8
2 依頼試験、技術相談、指術指導……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

特許情報からみた和歌山県の技術……17
第1報　出願件数及び公告公報による出願状況
技術情報室　酒井宏直
軍足編機のフック折れ、落下不良停止装置の開発……21
繊維部　藪内　武
無撚糸織物の製織試験……21
繊維部　神前　寿　角谷秀昭
熱応力曲線について（第2報）……23
繊維部　上川二三雄
1×1リブ編地の寸法変化について……26
繊維部　吉田米蔵　坂崎　実
パイル織物の製織研究（品質向上）……27
繊維部　角谷秀昭　神前　寿
セリウム（Ⅳ）イオンによるビニルモノマーのグラフト共重合を利用した綿繊維への転写捺染……29
染色部　久保田静男　大萩成男　田村禎男

染色堅ろう度判定における退色の評価……33
染色部　谷　正博　大萩成男
綿布の精練漂白・シルケット加工条件と捺染布の染め面の関係……38
染色部　谷口久次　田村禎男
余剰汚泥吸着法による染色廃水処理について……42
染色部　中岡元信　谷　正博　上野勝治　田辺豊美
メチルβ－ナフチルエーテル中のβナフトールの分析……46
化学部　前田龍一　新山茂利
有機産業廃棄物の処理……47
第1報　シェービング屑の脱クロム法
化学部　沢田俊彦　中岡忠治　前田昭二
みそ中の亜硫酸の分析……48
食品部　富岡　登　中内道世
しょうゆの分析調査……50
食品部　富岡　登　中内道世
清酒分析調査……50
食品部　南　広己　池本重明
酒造米調査……51
食品部　南　広己　池本重明
未利用材、難加工材の利用開発……53
木材工業部　浦野健三　平田重俊
カーテンフローコーターによる塗膜のピンホール、クレーターの原因について……56
木材工業部　浦野健三
球状黒鉛鋳鉄の焼入硬さと衝撃値Ⅱ……59
機械金属部　岩鶴　昭　中村　嵩　永坂博文　田口義章
金属材料引張試験における伸び計の信頼性についての研究……61
機械金属部　古田　茂　松原康雄　中村　嵩　林　健太郎
高分子材料の改質技術の研究……67
第1報木粉充てんポリプロピレンのγ_{ac}の測定
高分子部　内田昌宏　岡本良作　山口和三
高分子材料の複合化に関する研究……72
第1報木粉充てんポリプロピレンの力学的性質について
高分子部　内田昌宏　岡本良作　山口和三
クロム鞣製のクローズド化試験研究……76
皮革分場　中城　真　津田郁太郎　宝山大喜　由良好史
シェービング屑による複合材料の製造と利用……80
皮革分場　中城　真　石原矩武
クロム革の多様化について（要約）……86
皮革分場　中城　真　石原矩武　宝山大喜　由良好史

総　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って設置規則を定め、場長の外に次長を設け、総務課・繊維部・染色部・木材工業部・食品部・化学部・機械金属部の一課六部制とする。
昭和33年3月　化学部に皮革研究部門を設け、専任技師を置く。
昭和36年5月　木材工業部を木材工芸部と木材加工部に分つ。（一課七部となる。）
昭和41年5月　和歌山市雄松町3丁目に皮革研究所を新築する。
昭和41年8月　皮革部を新設し皮革関係業務の発展を期す。（一課八部となる。）
昭和42年4月　和歌山市小倉60番地に工業試験場新庁舎が完成し業務を始める。
昭和42年8月　機構改革を行ない、技監・副部長の職を新たに設ける。
昭和43年9月　機構改革を行ない、総務課に庶務係と管理係を置く。
昭和45年8月　機構改革を行ない、専門研究員の職を新たに置く。
昭和47年4月　機構改革を行ない、木材工芸部と木材加工部を合併して木材工業部とし、新たに高分子部を設ける。（一課八部）
昭和48年8月　技術情報業務を始める。
昭和49年7月　総務課を総務企画課に改め、技術情報主任を置く。皮革部を皮革分場とし企画員を置く。

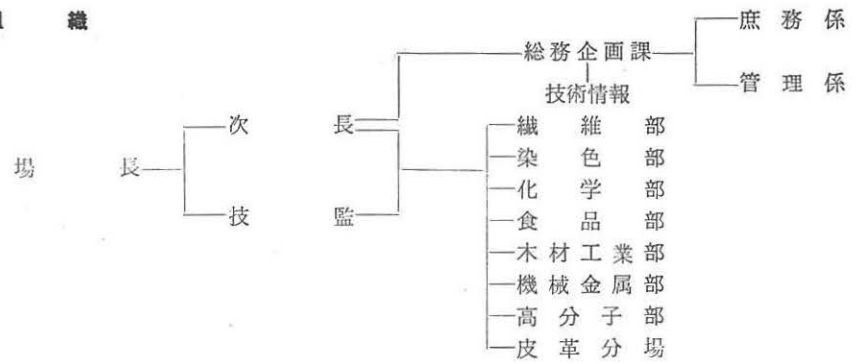
2 敷地と建物

所在地　本　場　和歌山市小倉60番地　〒649-62　電話 和歌山（0734）77—1271㈹
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、染白、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55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		2	2	3	6	6	7	4	4	8	3	4	49
現業技能員			3		2				1	1			7
計	1	3	9	3	8	6	7	4	5	9	3	5	63

（4）職員名簿

所属・職名	氏名
場長	遠北若彦
次長	湯川広一
技監	真田次郎
〃	中城真
総務企画課	
課長	栗本和雄
企画員	利光三樹男
主事（庶務係長）	中川静枝
〃	坂口迪子
用務員	中前一枝
専門技術員	森功
技師（管理係長）	岩田千広
自動車運転手	吉岡昭児
電話交換手	菅野熙子
技術情報	
技術情報主任	阪上俊夫
専門研究員	高橋弘一
〃	酒井宏直
繊維部	
部長	藪内武
副部長	神前寿
専門研究員	上川二三雄
技師	坂崎実
〃	吉田米蔵
技師	角谷秀昭
現業技能員	尾藤たみ子
紡織工	尾崎早見
染色部	
部長	田村禎男
技師	久保田静男
〃	谷正博
〃	谷口久次
〃	中岡元信
〃	大萩成男
化学部	
部長	前田昭二
副部長	前田龍一
専門研究員	沢田俊彦
技師	三原英子
〃	中岡忠治
〃	新山茂利
〃	小畑俊嗣
食品部	
部長	富岡登
副部長	南広己
技師	中内道世
〃	池本重明
木材工業部	
部長	小川幸夫
副部長	浦野健三
技師	北口功
〃	平田重俊
現業技能員	前川鶴太郎
機械金属部	
部長	鎌田健一
副部長	松原康雄
副部長	岩鶴昭
専門研究員	中村嵩
技師	林健太郎
〃	永坂博文
〃	田口義章
〃	古田茂
現業員	大久保保
高分子部	
副部長	内田昌宏
技師	岡本良作
技師	山口和三
皮革分場	
分場長兼	中城真
副分場長	津田郁太郎
専門研究員	石原矩武
専門研究員	宝山大喜
技師	由良好史
主事	中島克幸

4　予算の執行状況

昭和54年度　　（収入の部）

科目	予算額	調定額	収入済額
国庫支出金	21,702,000	20,934,000	20,934,000
使用料及び手数料	18,602,000	21,921,750	21,921,750
財産収入	1,361,000	1,433,560	1,433,560
諸収入	250,000	247,800	247,800
計	41,915,000	44,537,110	44,537,110

（支出の部）

科目	予算額	支出済額	残高
工業試験場費	370,281,124	370,281,124	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54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	皮革工業	5
木製家具製造業	10	熱使用工場	3
機械金属工業	5	合計	33

(イ) 簡易巡回技術指導事業

業種	企業数	業種	企業数
技術情報	10	木製家具製造業	10
編織業	71	機械金属工業	25
染色加工業	20	プラスチック成形業	15
醸造業	80	合計	231

(ウ) 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	6	機械金属工業他	5
染色加工業	10	プラスチック成形業	4
化学工業	10	合計	35

イ 技術指導育成事業

(ア) 技術普及講習会

a 合繊加工糸編物の横段防止（指定テーマ）
b 金属製多山ベローズ式伸縮継手の液圧成形技術の研究（指定テーマ）
c 染色技術講習会
d 化学技術講習会
e 醸造技術講習会
f 木製品加工技術講習会
g 機械金属技術講習会
h 皮革技術講習会
i 省エネルギー技術講習会
j デザイン講習会

合計 10テーマ

(イ) 全国技術指導研究会参加 1名

(ウ) 技術指導員養成研修

機器分析技術コース（1ケ月）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（№58～67）
和歌山県工業試験場報告発行 1回

（2）技術情報事業

中小企業における技術情報の必要性はますます増大しているが、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。

54年度の事業の総括を下表に示す。

事業名	内容	件数
資料収集	購入図書（文速等）	8種
	交換、寄贈誌、図書	1050冊
情報提供（計 418件）	調査	193件
	閲覧	117
	コピーサービス	62
	クリアリングサービス	46
指導相談	情報提供方法について	16
出版事業	技術情報誌	10回
	和歌山県工業試験場報告	1
巡回指導	簡易巡回	10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）	17件
	技術指導事例リスト提供（〃）	34
	中小企業振興事業団との連絡	31回
	他工試との連絡	20
	JICST、JAPATICとの連絡	30
講習会	JOIS普及講習会	6回
会議	技術情報運営委員会	12回
	中小企業振興事業団関係の会議	5
	JICST研究会	4

（3）繊維部

本県繊維関連業界のそれぞれの特性に基づいて、体質強化をはかる目的で次の試験研究及び事業を実施し

た。

ア　1×1リブ編地の寸法変化について

吉田米蔵　坂崎　実

1×1リブ編地の収縮挙動をタテ、ヨコ、厚さについて試験し、厚さの変化について検討を行った。

イ　パイル織物の製織試験

角谷秀昭　神前　寿

ダブル織機におけるパイル織物について、タテ糸張力差による凹凸及び風合について検討を行った。

ウ　無撚糸織物の製織試験

神前　寿　角谷秀昭

無撚糸を水溶性ビニロンにて補強して製織し、後、水溶性ビニロンを溶解除去し、スライバー状の糸を発生させた。さらにその生地に起毛加工を施し、物性試験を行い用途の検討を行った。

エ　熱応力曲線について（第2報）

上川二三雄

ポリエステルフィラメントの熱応力曲線について、荷重、加熱温度、応力、曲線の上昇開始点、最大応力発生点について検討を行い、それぞれの関係式を導き一般化することを試みた。

オ　軍足編機のフック折れ、落下不良停止装置の開発

薮内　武

軍足専用機（ＩＳＭ—35Ｃ）について、不良品発生防止用として、フック折れ、落下不良を光学的に監視し、発生と同時に機台を停止させる装置の開発を行った。この装置により大幅な監視作業の削減ならびに不良品発生防止をなしえた。

カ　依頼試験及び技術相談

キ　実地指導及び巡回技術指導

（4）染色部

染色整理業界を主対象として次の事業を行った。

ア　染色堅ろう度試験判定法の計測化

谷　正博　大萩成男　田村禎男

従来より行われていたグレースケールによる視感的な判断はある程度熟練が必要であり、かつ個人差も避け難い、我々は汎用性や簡便性を兼備した客観的評価法を見出す段階としての試験を行った。

イ　繊維加工の研究

久保田静男　谷口久次

Ce^{IV}を開始剤として繊維素繊維にグラフト重合を行い改質により染色仕上性改良を試みた。

ウ　捺染工場排水の生物処理

中岡元信　谷　正博　上野勝治※　田辺豊美※

（※和歌山県染色技術振興会派遣職員）

染料の生物分解性試験を、余剰汚泥吸着法により試みた。

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

染顔料及び中間体製造業を主体とする本県化学工業界は、そのほとんどが中小企業である。

これら化学工業界の現況は、資源、エネルギー問題発展途上国の追上げ、通貨問題や公害問題等中小企業をとりまく環境の変化により年々問題点が増加し業界発展の中にも苦悩が積み重なっている。そこで、これらの問題解決のため、知識集約化、省資源省エネルギー化の推進、品質管理の徹底、新製品の開発研究指導を行うとともに工場排水のＣＯＤ成分除去法についても継続事業として研究指導を実施した。また6月からの瀬戸内海環境保全特別措置法施行による水質総量規制制度の導入に対処するためＣＯＤの測定技術や工場排水の各種自動計測器と手分析のＣＯＤ測定値の相関関係を求める公害巡回技術指導も行った。

また、産業廃棄物の処理に関してはシェービング屑の脱クロム法について検討した。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)　メチルβ—ナフチルエーテル中のβ—ナフトールの分析法

前田龍一　新山茂利

洗剤の香料として使用されるメチルβ—ナフチルエーテル中には原料のβ—ナフトールが含まれる。

このものの品質管理のための迅速簡便なる分析法を確立するため高速液体クロマトグラフを用いて分析条件を検討した。

(ｲ)　フルオル酢酸エチル中の微量クロル酢酸エチルの定量

前田昭二

自動昇温ガスクロマトグラフを用いてフルオル酢酸エチル中に不純物として含有するクロル酢酸エチルの迅速分析法を検討した結果、試料を酢酸エチルに溶解し、カラム充てん剤、ＰＥＧ—20Mキャリヤー、窒素ガス、検出器、ＦＩＤ、カラム温度70～210℃、自動昇温で内部標準法によりクロル酢酸エチルの含有量200～4000ppmの範囲で精度よく定量できた。

イ　産業公害防止技術研究

化学工場排水におけるＣＯＤ（ＪＩＳ法）—ＣＯＤ（自動計測器）—ＴＯＣ—ＵＶ吸収間の相関関係について

前田龍一　中岡忠治　前田昭二

昭和54年6月施行された瀬戸内海環境保全特別措置法に水質総量規制制度が導入されＣＯＤ（ＪＩＳ法）、あるいはそれに代る計測器による水質計測が必要となったので今年度はＣＯＤ（ＪＩＳ法）と水質計測器4機種による測定値の相関を求めるため化学工業10社（1社当り25試料）の排水についての相関を各社ごと及び10社全体について求めた。

ウ　有機性産業廃棄物の処理研究

シェービング屑の脱クロム法

沢田俊彦　中岡忠治　前田昭二

国内の皮革工場より発生するシェービング屑及び皮革屑は約10万トンにも及ぶ。これらの副廃物の有効利用をはかる目的でクロムの除去方法について検討した

エ　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

オ　実地指導、技術相談

（6）食品部

県下の醸造業界は全国レベルの動きと変らず、景気は横ばい状態で、より一層の企業努力の要求される年であった。清酒業界は第3次近代化促進法の注文生産制にもとづく品質基準のあり方も年々厳しくなり特に本年は量的要因が加った。しかし他方地方色の生かされた手造りの地酒に種々改良、工夫が加えられている

しょうゆ業界はＪＡＳの改正によって使用原料の明示と品質表示の適正を強く要求されることになった。

みそ業界は異物問題とともに醸造のより良き環境づくりへの努力の動きがみられ、食酢業界は食酢ＪＡＳの施行、発足でＪＡＳに沿った品質管理がなされようとしている。

県内の醸造生産物の本年の生産量を次に示す。

清酒

項目＼年度	昭和53ＢＹ	昭和54ＢＹ	増　減	前年対比
玄米数量（t）	6,232.0	5,356.4	−905.6	85.9%
95%アルコール数量（kℓ）	1,275.2	1,057.8	−217.4	82.9
製成（ア20%）数量（kℓ）	14,094.9	11,997.3	−2,097.6	85.1

しょうゆ

項目＼年度	昭和53年	昭和54年	増　減	前年対比
製成数量（kℓ）	3,432	3,750	+327	109.2%

みそ

項目＼年度	昭和53年	昭和54年	増　減	前年対比
白みそ（t）	615	758	+143	123.2%
赤みそ（t）	589	512	− 77	86.9
金山寺みそ（t）	224	234	+ 10	104.5

業務の概要を次に記す。

ア　醸造用水の水質調査

南　広己　池本重明

醸造原料として重要な仕込用水の水質を、今年度も県内各地より213点の調査を行うとともに、酒造組合内の新、旧井戸及び周辺4ケ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。

イ　酒造米調査

南　広己　池本重明

今年度に県内酒造場に入荷された原料米の中、主なものの試料を採取し、粒形、千粒重、ふるい別、水分%を調査し検討した。

ウ　清酒貯蔵中の香気成分の変化

富岡　登　南　広己　中内道世

昭和53ＢＹの清酒4種類（普通酒、吟醸酒、純米酒、三増酒）の貯蔵温度別（5℃、15℃、30℃）の香気成分について、昭和54年4月から経時的にその変化を調べた結果、アセトアルデヒド等の減少がみられた。特に純米酒30℃貯蔵の試料について顕著であった。なお上記の試料について現在継続して検討中である。

エ　キレート樹脂による清酒の除鉄試験

南　広己　池本重明

鉄混入による着色酒をきよう正するため、キレート樹脂処理等の方法が報告されている。

そこでこの処理法を参考に、より有効的な利用法について検討を加えている。

オ　清酒分析調査

南　広己　池本重明

昭和54ＢＹ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

カ　みそ中の亜硫酸の分析

富岡　登　中内道世

淡色系みそに漂白料として使用されている亜硫酸の分析方法を検討するとともに、現在市販されている県内産みそ、県外産みその亜硫酸及び食塩の使用状況を調査し、みそ工場技術指導の参考資料とした。

キ　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。

ク　依頼試験、実地指導及び巡回技術指導

（7）木材工業部

本県の主たる木製品製造業である家具及び建具業界は合理化、近代化の遅れもあって多くは現在、多品種、少量の生産形態をとっているが、今日の木製品における需要傾向をみると多様化、高級化型と量産普及型の二極分化が進んでおり、本県の現状から多様化、高級型に合致した製品でしかも合理的生産形態をとることが望ましい。

またＪＩＳをはじめ消費生活用品安全法、品質推奨制度、優良住宅部品認定制度など木製品に関する品質規準の新設、増設が推進されつつある。以上の現況からみて品質の向上は本県木製品業界にとっては重要課題であるので当部では主に次の事業を行った。

ア　木製外部建具デザインの検討

小川幸夫　北口　功

本年度は木製建具がアルミ製建具に匹敵する普及率を得るためには部品化と取付方法の開発が優先するとの見方から検討を行った。

イ　間伐材による日用品デザイン

小川幸夫　浦野健三　北口　功

間伐材等小径木のうち杉小径木の利用について検討を行った。特に製材された杉小径木の漂白、着色塗装によりデザインされた日用品の商品価値がどれだけ高まるか、また、木材以外の材料とのコンビネーションが生む価値について研究した。

ウ　ポリウレタン塗料による表面効果塗装の研究

浦野健三

漆芸塗装における地模様や塗面の深みあるテクスチュアーは魅力ある漆工芸の基礎をなすものと思われるが、合成樹脂塗料によってどれだけこのような効果が期待でき、また新しいテクスチュアを開発できるか検討した。

エ　未利用材・難加工材の利用開発

浦野健三　平田重俊

有用輸入木材の枯渇化やその他の事情による木材の入手不足のために、それに代る未利用材・難加工材の利用開発は、世界各地で木材関係者が歩き回り、捜し回っているのが実状である。

そこで、我が県の中小木工業者の企業水準にあった現実的な利用開発を簡単に、安価におこなえる指導例を示した。

オ　カーテンフローコーターによる塗膜のピンホール及びクレーターの原因について

浦野健三

袴縁塗装においてカーテンフローコーターは広く用いられているところであるが、塗装時に発生する欠陥の原因及び発生の状態は多種多様である。

塗膜に起るピンホール、クレーターの原因を追求し、工場現場に必要な作業条件を検討した。

カ　フラッシュパネルの反狂防止に関する研究

前川鶴太郎

材料、コアー構成、接着等各種要因別に反狂因子を摘出するため試験した。

キ　技術指導及び技術相談

ク　依頼試験

（8）　機械金属部

本県の機械金属工業界は自社開発製品を有する数社は10数年来好況を保っているが、地場産業である染色工業に関連する染色整理機械製造業及びその下請工場は、国内の需要が設備投資の関係で多くは望めず輸出の好転を期待する現状である。住金、三菱電機の関連工場、鉄骨、製缶、鋳物工業等全般に長期不況時よりやや上向きの状態となった。一方依頼試験は年々増加しており、なかでも5m前後の長尺研磨用ブラシロール、モーターのローター等の動釣合試験は昨今激増している。またＪＩＳ溶接技術検定試験の受験者も多く数年前は年4～5回であったものが本年度は8回の検定試験を行った。当部の主な業務内容は次の通りである

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　永坂博文　田口義章

焼入硬さと衝撃値の動向を求めるため、Cr、0～2％を目標に添加し溶解した試料について、①鋳放しのまま、②945℃焼入、622℃焼戻し、③945℃より焼なました3条件の試料について、硬さ測定、衝撃試験を実施した。

(イ)　金属材料試験の正確かつ迅速処理について（第3報）

古田　茂　松原康雄　中村　嵩　林　健太郎

データ処理装置付100tf特型万能材料試験機購入設置後、各種データ処理及び試験方法について検討を行い、今回金属材料引張試験における伸び計の信頼性についての研究を行った。

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　ＪＩＳ溶接技術検定試験と準備講習会

カ　溶接技術競技会

キ　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。今般、原油価格の高騰によって、原料樹脂事情の悪化を来たしており、業界を取巻く環境は、一段と厳しさが増加している。当部においても、業界の技術的な諸情勢を正しくはあくするとともに、中小企業における基礎的技術特性（製品の品質管理、新製品の開発、製法の改善等）の発揚に努力している。

特に、品質改善による高付加価値化、高品位化をはかる事業を重点目標とするとともに、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　高分子材料の複合化に関する研究

内田昌宏　岡本良作　山口和三

混合系における流動性、相溶性ならびに力学的特性の測定を通じて、複合物性と種々の効果を検討している。

イ　高分子の改質技術に関する研究

内田昌宏　岡本良作　山口和三

複合材料において表面張力—接触角の関係を用いて基礎的な臨界表面張力を測定した。pp／木粉系における寄与度を考察した。

ウ　天然高分子の有効利用

内田昌宏　岡本良作　山口和三

動植物性蛋白質をプラスチック資源へと高度利用するための試みとして、既存樹脂とブレンドする方法、ならびにそれらの蛋白質の化学的修飾法を検討中である。

エ　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

ポリアミド樹脂の劣化機構の考察に引き続いて、実用化のために、廃ポリアミドのペレット化を行い、その物性を測定中である。

オ　品質向上のための相談及び指導

カ　各種分析及び物性試験、鑑定

キ　情報の提供と技術相談

ク　公害関連の相談及び指導

（10）　皮革分場

伝統的な地場産業である皮革産業は、かつてない原皮価格の大変動のため当業界は、じん大な影響を受けこの事態の解決と今後の未然防止を望む声が高まっており、操業度は極度におち低迷の状況にあった。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、皮革分場としての主体的研究はもちろん、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

「皮革製造工程のシステム化に関する研究」

クロム革の多様化について

中城　真　石原矩武　宝山大喜　由良好史

本研究は、技術開発研究費補助事業（共同研究）である。最近皮革製品のファッション的要求は、多品種少量生産が行われるようになった。また、皮革製造の合理化のため水漬からクロム鞣の終了までの工程を同一ドラム、ノバッチで単純化し、鞣の後初めて再鞣、加脂、染色、仕上げ工程で用途に応じた性質をもつ革をつくる方法がとられ、この方法によりクロム革の多様化が可能である。このような前提で特に再鞣は重要な意義を持つものである。

従って革の性状に及ぼす再鞣剤の影響、さらに再鞣革の染色性についても併せて検討した。

(ア)　クロム革の性状に及ぼすクロム再鞣の影響

(イ)　植物タンニン、樹脂鞣剤及びグルタルアルデヒド再鞣について予備的検討

(ウ)　クロム革の性状に及ぼす植物タンニン再鞣の影響

(エ)　クロム革の性状に及ぼす再鞣剤の影響

(オ)　染色性に及ぼす再鞣剤の影響ならびにカチオン処理の効果

イ　クロム鞣製のクローズド化に関する実用化試験

中城　真　津田郁太郎　宝山大喜

クロム鞣製排水の循環利用は、簡単な設備あるいは処理を行うことにより可能とされながらも和歌山地区ではいまだに実施されていないのが現状で、実際に工場規模で試験し、いかなる工場においても実施可能なことを立証すると同時に実用化の確立を図ることを目的とし、和歌山の一工場において約２ケ月間丸皮15枚をクロム鞣製排水の循環利用試験を20回繰返して行った。

ウ　シェービング屑による複合材料の製造と利用に関する研究

中城　真　石原矩武

シェービング屑に粉砕、中和などの処理を施さず、市販のラテックスとかくはん混合して複合材料を製造する基本的条件につき検討を行った。ラテックスの種類を選択することにより、シェービング屑を発生状態のまま混合し、断熱材に利用可能なボードを製造することができた。

2　依頼試験、技術相談、技術指導

(1)　総　　表

部　　名	依頼試験	技術相談	技術指導
繊　維　部	486	574	272
染　色　部	1,671	503	342
化　学　部	795	233	178
食　品　部	1,832	63	995
木材工業部	380	696	374
機械金属部	63,046	536	468
高分子部	198	207	143
皮革分場	2,424	938	250
合　計	70,832	3,750	3,022

(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
繊　維　部					
糸物性試験	244	原糸素材について	82	織物技術指導	82
布物性試験	218	製織技術について	152	メリヤス技術指導	75
その他	24	製編技術について	165	原糸及び準備工程	71
		繊維製品について	120	工場管理	26
		生産管理について	30	公害防止対策	12
		公害関係	15	その他	6
		その他	10		
合　計	486	合　計	574	合　計	272
染　色　部					
染色堅牢度試験耐光	188	染料、顔料	10	染料、顔料	5
〃　耐洗たく	316	糊料、樹脂剤	35	染色薬剤分析	25
〃　耐摩擦	514	染色薬剤	23	糊剤仕上加工剤	34
〃　耐汗	162	糊抜、精練、漂白	31	糊抜、精練、漂白	26
〃　耐水	110	浸染、捺染	54	浸染、捺染	29
〃　耐酸化窒素ガス	6	仕上加工	27	仕上加工	32
〃　耐昇華	25	染色堅牢度	66	排水処理	91
〃耐ドライクリーニング	40	染色用水	9	染色機械	53
〃　耐漂白剤	16	染色排水	98	不揚り原因	35
繊維残留ホルマリン定量	37	染色機械	61	その他	12
繊維混用率	17	不揚り原因	86		
用水、廃水分析	73	その他	3		
漂白、浸染、捺染試験	17				
機器分析	55				
その他	95				
合　計	1,671	合　計	503	合　計	342

化学部

物理測定	132	用水、廃水	48	製造化学	43
化学分析	580	金属	10	公害防止	68
機器分析	48	廃棄物	12	試験分析	41
熱特性試験	2	品質管理	57	その他	26
その他	33	試験分析	16		
		無機化合物	17		
		有機化合物	46		
		その他	27		
合計	795	合計	233	合計	178

食品部

清酒分析	246	清酒	14	清酒	651
しょうゆ、みそ、酢分析	1,202	しょうゆ、みそ、酢	25	しょうゆ、みそ、酢	70
醸造用水、排水分析	303	水、排水	10	水、排水	201
その他、食品及び薬品分析	81	その他、食品及び薬品	14	その他、食品及び薬品	73
合計	1,832	合計	63	合計	995

木材工業部

ふすま狂い	28	家具デザイン	48	家具及び建具デザイン	25
木材乾燥	94	雑貨デザイン	8	雑貨デザイン	14
紙管圧縮	5	木材加工技術	197	木材加工技術	96
耐候試験	200	木材強度	48	塗装技術	157
ダンボール耐圧	21	木材乾燥	33	材料管理技術	25
引張	4	塗装技術	204	工程管理技術	3
椅子荷重	1	塗料	55	その他	54
椅子繰返し衝撃	3	接着剤	42		
木材接着強度	2	その他	61		
その他	22				
合計	380	合計	696	合計	374

機械金属部

金属材料試験	13,602	金属材料	136	鋳物技術	126
金属成分分析試験	431	非鉄金属材料	38	機械工作	85
金属組織試験	106	鋳物技術	86	溶接技術	60
金属非破壊試験	121	溶接技術	86	染色機械	15
機械及び部品試験	56	機械工作	51	産業機械	19
動釣合試験	261	産業機械	6	熱処理技術	39
精密測定試験	24	機械設計	8	自動化、省力化	38
建築材料試験	48,330	自動化、省力化	71	その他	86
その他	115	計測法	16		
		熱及び熱管理	13		
		その他	25		
合計	63,046	合計	536	合計	468

高分子部					
分析	108	成形	31	成形	28
物性試験	43	加飾	5	加飾	4
検査、鑑定	47	樹脂	57	樹脂	35
		品質管理	45	品質管理	28
		廃棄物利用	48	廃棄物利用	35
		排水処理	15	公害関連	10
		その他	6	その他	3
合計	198	合計	207	合計	143

皮革分場					
厚さ	120	準備工程	186	クロム鞣	90
引張強さ	358	クロム鞣	192	タンニン鞣	24
伸び	159	タンニン鞣	83	仕上	68
引裂強さ	342	染色	42	染色・加脂	63
銀面割れ荷重	144	仕上	93	その他	5
液中収縮温度	98	皮革製品	96		
耐寒試験	132	クロム・タンニン鞣以外の鞣	38		
pH	118	副廃物利用	74		
脂肪分	134	その他	134		
クロム含有量	243				
塩基度	24				
その他	552				
合計	2,424	合計	938	合計	250

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
繊維部				
55.1.25	メリヤス技術講習会	県民文化会館	ITMA'79におけるニット機の印象と今後のニット技術革新 ニットエンジニアリング㈱ 代表取締役 伊藤 暁氏	31名
染色部				
54.6.15	染色研究会 特別講演会	こがね	繊維産業の今後の展望 センイジャーナル社 浅木 武彦氏	35名
10.3	同上 染色仕上加工講習会	紀の国会館	活性汚泥系におけるバルキング 大阪大学工学部講師 前田 嘉道氏 ポリエステル混紡織物のシルキーソフトpp加工について 住友化学工業㈱ 松井 武夫氏	28名

10.4	同　上	同　上	新しい染色 大阪府立大学工学部教授　黒木　宣彦氏 起毛について 金井重要工業㈱研究開発部　中野　　譲氏	28名
10.5	同　上	同　上	繊維素繊維の仕上加工について 和工試　久保田静男　谷口　久次 染色における色濃度の考え方と応用 京都工芸繊維大学工学部　寺主　一成氏	27名
55.2.16	同　上 省エネルギー 講　習　会	同　上	我国の省エネルギー政策について 大阪通産局省エネルギー対策室 室長代理　隈崎　　一氏 工場における省エネルギー対策の実際 熱管理士　脇阪　一郎氏	44名
2.26	同　上 技術指導育成 講　習　会	県社会福祉 セ　ン　タ　ー	染色仕上加工場の排水処理技術について 大阪大学工学部　前田　嘉道氏 省エネルギーを主題とした最近の繊物樹脂加工について 三木理研工業㈱　中川　和城氏	29名
3.25	糸染技術研究会 染色加工 講　習　会	こ　が　ね	染工場の省エネルギー実例 アクリル染色 和工試　田村　禎男	11名
54.4.25	技術管理研 究集会 第162回	紀の国会館	米国における綿の仕上加工について 和工試　久保田静男 谷口　久次	11名
6.19	同　上 第163回	県社会福祉 セ　ン　タ　ー	風合仕上機械について オーエムマシン㈱ 大西　喜夫氏	14名
9.4	同　上 第164回	同　上	工程管理 平井晴三郎氏	10名
11.21 ～23	テキスタイル デザイン展	ニ　チ　イ	全国繊維工業技術協会 デザイン部会作品展示即売	
11.19	大阪国際見本市 見　学　会	大　阪　市	ＡＰＥＸ―ＯＳＡＫＡ　見学会	31名
55.2.9	第165回技術管 理研究集会 見　学　会	大　阪　市	イースタンストッフ展 見学会	11名
		化　　学　　部		
54.6.13	化学技術 講　演　会	和歌の浦 共済会館	合成燃料について 工業技術院大阪工業技術試験所　第５部 燃焼化学研究室長　佐野　　實氏	35名
54.10.24 ～ 25	機器分析 講　習　会	紀の国会館	水質総量規制について 和歌山県公害対策室　主査　福本　秀樹氏	45名

		工業試験場	自動計測器の現状と使用方法 ㈱柳本製作所　水質計測機器部 部長代理　朝倉　教夫氏 栄養塩類の測定技術について 工業技術院大阪工業技術試験所　第5部 環境計測室長　日色　和夫氏 ＣＯＤ測定法の実際 日本環境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 ＣＯＤ測定実習	
55.3.5	技術情報講習会	工業試験場	ＪＩＣＳＴの情報提供業務とＪＯＩＳによる科学文献の検索について (特)日本科学技術情報センター大阪支所 支所長代理　栗田　　信氏 科学文献検索実習	21名
54.10.26	見学会	大阪国際見本市会場	ＡＰＥＸ－ＯＳＡＫＡ'79 '79大阪国際環境機器展 '79下水道設備産業展 '79廃棄物処理と資源化技術展 '79表面処理総合展	20名
		食	品	部
54.4.12	清酒研究会	工業試験場	清酒分析と貯蔵管理 和工試　南　　広己	14名
11.8	しょうゆＪＡＳ講習会	農協会館	しょうゆＪＡＳ改正について 和工試　富岡　　登	32名
55.2.13	しょうゆ品質管理講習会	田辺しょうゆ組合	しょうゆの品質管理 和工試　富岡　　登	15名
2.13	土産品審査会	紀の国会館	和歌山県優良土産品審査 和工試　南　　広己	
2.25	和歌山県清酒鑑評会	酒造組合	唎酒審査	
2.28	酒米研究会	同　上	酒米の調査と今後に対する検討 和工試　南　　広己	20名
3.3	和歌山県清酒研究会(合同酒造部会)	同　上	唎酒審査	18名
3.6	同　上	同　上	唎酒競技会	72名
3.6	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 清酒香気の研究　和工試　中内　道世 清酒上槽後のアミノ酸度の消長 和工試　南　　広己	43名

木　　材　　工　　業　　部				
54.11.1	デザイン講習会	和歌山洋家具団地	家具デザインの改善 日本産業デザイン振興会 業務第一部長　高薮　　昭氏	19名
55.1.23	デザイン、製図講習会	和歌山県建具事業協同組合	建具のデザインと製図 和工試　小川　幸夫	35名
2.2	建具加工技術講習会	同　上	建具加工技術 組子加工の基礎 全国建具組合連合会　特選理事　夏目　行男氏	50名
2.22	塗装技術講習会	日高家具工芸組合	家具塗装技術 和工試　浦野　健三	9名
3.10	同　上	同　上	建築物の外部塗装 和工試　浦野　健三	10名
機　　械　　金　　属　　部				
54.4.17	講演会	紀の国会館	水素エネルギーの将来 工業技術院大阪工業技術試験所　第5部 燃焼化学研究室長　佐野　　實氏	32名
54.5.12〜14	溶接技術講習会	同　上	WES溶接技術者資格認定のための講習会 ①溶接力学　②溶接冶金と材料　③溶接施行と管理 ④試験検査機器 大阪大学教授　工博　菊田　米男氏ほか	70名
6.3	同　上	工業試験場	JIS溶接技術検定試験のための準備講習会 和工試　岩鶴　　昭 住金溶接棒　　技術員	44名
10.28	同　上	同　上	同　上	19名
11.2	普及講習会	紀の国会館	技術改善補助事業普及講習会 金属製多山ベローズ式伸縮継手の液圧成形の研究 大洋工業　岡野　昭二氏 溶接の設計施行について 大阪府立大学　工博　小川　清六氏	15名
12.7	講習会	鋳物工業協同組合	現状鋳型の問題点と将来 山川産業㈱企画部長　浜田　繁之氏	13名
55.3.22	講習会	建築士会館	鉄骨建築溶接施行ならびに検査について 大阪府立大学　工博　小川　清六氏 超音波深傷について 中央検査㈱　永田　正男氏	130名
54.4.1	検定試験	田辺職業訓練校	JIS溶接技術検定試験	52名
4.8	同　上	工業試験場	同　上	86名
6.17	同　上	同　上	同　上	104名

7.1	同　上	田辺職業訓練校	同　上	52名
8.26	同　上	工業試験場	同　上	58名
10.14	同　上	海南工作所	同　上	28名
11.11	同　上	住友金属 和歌山工場	同　上	142名
55.1.27	同　上	工業試験場	同　上	73名
〃	同　上	和歌山総合 職業訓練校	同　上	28名
〃	同　上	海南工作所	同　上	49名
54.10.26	見　学　会	大阪国際 見本市会場	APEX—OSAKA'79 '79大阪国際環境機器展 '79下水道設備産業展 '79廃棄物処理と資源化技術展 '79表面処理総合展	44名
		高　分　子　部		
54.10.26	見　学　会	大阪国際 見本市会場	APEX—OSAKA'79 '79廃棄物処理と資源化技術展	18名
		皮　革　分　場		
55.1.25	皮革技術 講演会	こがね	東西ヨーロッパの皮革事情 神戸大学　伊藤　和彦氏	30名
3.8	同　上	同　上	ヨーロッパ諸国の皮革事情 昭和女子大学　岡村　浩氏	29名
3.14	同　上	芦原文化会館	製革における排水の汚濁負荷の削減と処理の方向 東京農工大学　久保　知義氏	32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
染色部	酸化窒素ガス染色堅牢試験器	1	DKS－2	430,000
食品部	pHメーター	1	日立一堀場　F7AD型	286,000
	亜硫酸定量装置	1	宮本理研　AR－1	200,000
木材工業部	自動平衡式指示計	1	新興通信　AS－8001	155,000
	小型圧縮引張用ロードセル	1	新興通信　U2M1	105,000
	ベーカーアプリケーター	1	上島製作所　SC－1201	74,000
	フイルムゲージ	1	ウエットフィルムウイール 〃　〃　コーム	92,000
高分子部	インストロン万能材料試験機	1	1123型　2.5 t	15,000,000
	エクストルージョンプラストメーター	1	上島製作所　JIS－K6760 ASTM－D1238	990,000
	テーバー式摩耗試験機	1	上島製作所　JIS－K7204 ASTM－D1044	723,000
	恒温恒湿装置	1	田葉井　LHL－110型	650,000
皮革分場	インストロン万能試験機	1	1122型	7,320,000
	ユーブコン	1	東洋精機　ATLAS	1,750,000
	デジタル測色色差計	1	日本電色　ND－504AA	1,700,000
	自記分光光度計	1	日本分光　UVIDEC－505型	3,000,000
	低温恒温恒湿室	1	田葉井　TBR－2型	3,500,000
	動的防水度試験機	1	東洋精機製	900,000

試験、研究、調査報告編

特許情報からみた和歌山県の技術
第1報 出願件数及び公告公報による出願状況

技術情報室　酒井宏直

要　　旨

近年、科学技術の進歩に伴い、特許の出願は年々増加し、特許情報は権利情報のみならず技術情報としても重要な情報源となっている。この特許情報から、和歌山県の技術の動向を探る試みを行った。

今回は、過去15年間の特許及び実用新案の出願件数と公告公報より出願状況を調査した。その結果、本県の出願は、産業分野では繊維、和雑貨関係が大半を占め、地域的には和歌山市とその周辺が大きな比重を占めている。

1　はじめに

近年、科学技術のライフサイクルは、科学技術の急速な進歩に伴い、著しく短縮され、特許や実用新案の出願は年々増加している。昭和54年12月末までに、日本国内で出願された総件数は、特許 3,065,017件、実用新案4,133,652件である。[1] このうち権利となり登録された件数は、特許889,422件、実用新案1,195,279件であり、特許、実用新案ともに約29%が権利として登録されている。

この膨大な特許情報には一般の技術情報と比べ、次のような特長があるといわれている。[2]

1）情報が粒ぞろいである。
2）情報として一定の形に整えられている。
3）特許情報は古くて新しい情報を提供している。
4）特許情報は、その年間発行量が正確である。

昭和51年12月に社団法人発明協会が行ったアンケート調査（11,480社）で、技術情報として何を一番にあげるかの問に、「特許情報35.4%、一般科学技術文献27.7%、カタログ・商品見本21.4%、ユーザ情報12.8%その他 2.7%」となっている。[3]

このように特許情報は権利情報としてだけではなく技術情報としても重要な情報源となっている。

特許情報は、権利情報の特長を生かし、出願の際の先行技術の調査、研究や設備の二重投資の回避、特許紛争の予防などの目的に使われている。

一方、技術情報としては、特定の技術分野の特許を収集し、基本特許、改良特許、応用特許や導入特許などに整理して、パテントマップを作成して技術開発に利用している。

また、特許や実用新案には、出願人が正確に記載されているので、ある会社の特許や実用新案を収集、整理し、分析を行えばライバル会社の技術動向の調査も可能である。

特許情報は種々の利用方法があり、今後、この特許情報を収集、整理、分析、統計処理等を行い、重要な技術情報として活用することが必要である。

2　目的

地方の公設試験研究機関は、重要な業務の１つとして、技術指導や技術相談を行っており、地域の技術水準のは握や技術動向の調査が必要である。

特許情報にはあらゆる技術が網らされており、有効な情報が数多く含まれている。また、形式が一定で、書誌的事項も正確に記載され、出願状況も明確である。この特許情報から地域の技術水準や動向のは握が可能ではないかと考え、和歌山県の技術水準、技術の流れをつかむ試みを行った。

今回は、県内より出願された特許及び実用新案の出願件数、公告公報を資料として、県内の出願状況を調査したので報告する。

3　資料及び調査方法

調査期間は特許、実用新案の出願件数及び公告公報とも昭和40年～昭和54年の15年間とした。

3－1　出願件数

国内及び県内から出願された特許及び実用新案の件数は、特許庁公報の中の特許庁年報Vol.18～32から資料を作成し、調査した。

3－2　公告公報

社団法人発明協会和歌山県支部で作成している特許及び実用新案の県内公告一覧表を資料とした。

一覧表に記載されている書誌的事項のうち、公告年、分類番号、出願人の住所（市町村）を、当工試で設計した依頼試験カード[5]を使用し、カードセレクターで統計処理を行った。

分類は日本特許分類[6]の主分類で行い、産業分野にまとめて集計を行った。分類表を表１に示す。

地域は県内を、和歌山市、海南市・海草郡、那賀郡、橋本市・伊都郡、有田市・有田郡、御坊市・日高郡、田辺市・西牟婁郡、新宮市・東牟婁郡の８ブロックに

分けて集計した。

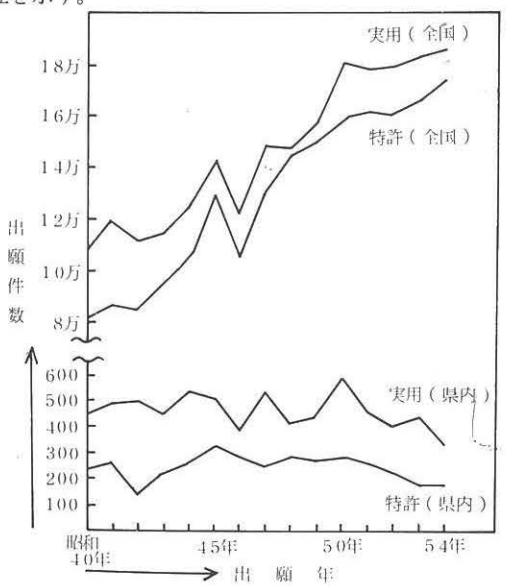
表１　産業分類表

	主分類番号	分　　類
A	1～8	農水産
B	9～15	採鉱・金属・物理化学・化学工業無機化学
C	16	有機化合物
D	17～26	製造化学工業・高分子化合物
E	27～38	薬品・食品・微生物工業
F	39～48	繊　維
G	49～54,136	原動機・機械要素・原子力
H	55～62	電　気
I	63～76	工作機・産業機械
J	77～85	運　輸
K	86～95	建設・衛生関係
L	96～101	電子・通信
M	102～115	光学・計測
N	116～120	印刷・事務用品・娯楽具
O	121～125	被服・身の回り
P	126～131	家庭用品
Q	132～135	包装・容器

4　調査結果

4－1　特許及び実用新案の出願状況

国内及び県内の出願の推移を図１に、表２に内国人出願に対する県内出願の比率と都道府県による全国順位を示す。



図－１　出願件数の推移

国内の出願件数は年々増加しているが、県内の件数は横ばい状態で、昭和50年以降は減少の傾向を示している。なお、昭和46年に特許及び実用新案とも出願件数が減少しているのは、特許法の改正により昭和46年に公開制度が導入されたためと考えられる。

県内の出願比率、全国順位も年々下がる傾向にあり特に全国順位では、特許は昭和52年以降、実用新案では昭和51年以降急激に下っている。

4－2　公告公報による出願状況

県内からの出願の大多数は中小企業または個人出願である。これは県内に工場を持つ大企業の出願は本社経由で出願するため、東京や大阪などの出願になっているためであろう。また、化学や繊維の分野においては、特定の会社が集中的に出願している。

県内から出願され、公告された件数を表３に示す。

総出願件数と総公告件数から、公告になった比率は特許で約27%、実用新案で約22%である。国内の登録された比率と比較すると、特許で約２%、実用新案で約７%低くなっている。

4－2－1　分類項目からみた出願状況

表４に産業分類別件数、図２に産業分類から広範囲にまとめた比率を示す。

特許で件数の多いものは、繊維関係、製造化学工業、高分子化合物関係であり、繊維関係の90%以上、製造化学工業、高分子化合物関係の80%以上は和歌山市からの出願である。また、繊維関係のうち約80%は漂白、染色、布はく処理で、約20%は編成に関するものである。

実用新案で件数の多いものは、建設・衛生関係、繊維関係、事務・家庭用品関係である。建設・衛生関係の大部分は、台所用品関係のたわし、ブラシ等に関するものであり、事務・家庭用品関係と合せると約50%を雑貨関係で占めている。雑貨関係の約50%は海南市、海草郡、約30%は和歌山市で占めている。繊維関係の約90%は和歌山市で占めている。

4－2－2　地域別出願状況

県内を８ブロックに分けた地域別比率を図３に示す。

特許は和歌山市が70%以上を占めている。特に昭和51年以降は80%以上を占め、年々和歌山市に集中する傾向にある。和歌山市の項目別比率は、繊維関係55%、金属、化学関係21%、雑貨関係10%、電気・機械関係10%、農水産関係４%となっている。

実用新案は、和歌山市と海南市、海草郡で約70%占め、特許と同様、年々比率は増加している。和歌山市の項目別比率は、繊維関係31%、雑貨関係30%、金属・化学関係12%、電気・機械関係23%、農水産関係４%となっている。特許と比較して、繊維、金属、化学関係が減少して、雑貨、電気、機械関係が上昇している。海南市、海草郡では、和雑貨関係が85%を占めている。

表２　出願率及び順位

年度		昭和40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
特許	出願率%	0.38	0.37	0.32	0.31	0.33	0.20	0.37	0.24	0.24	0.23	0.21	0.19	0.16	0.13	0.12
	順位	19	20	21	18	18	18	17	19	20	20	22	21	27	29	29
実用新案	出願率%	0.42	0.42	0.45	0.40	0.44	0.36	0.32	0.36	0.28	0.28	0.33	0.26	0.23	0.24	0.19
	順位	22	23	22	23	22	24	25	23	25	26	23	31	31	30	32

表３　公告件数

年度	昭和40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	計
特許	33	46	45	45	45	42	55	83	77	74	73	113	99	128	40	988
実用新案	117	55	27	63	53	72	83	121	131	133	146	150	111	130	98	1490

表４　産業分類別件数

分類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	計
特許	56	33	16	121	49	439	16	4	60	23	70	2	25	8	21	20	25	988
実用新案	140	17	0	69	34	226	20	5	113	60	301	25	37	32	128	224	59	1490

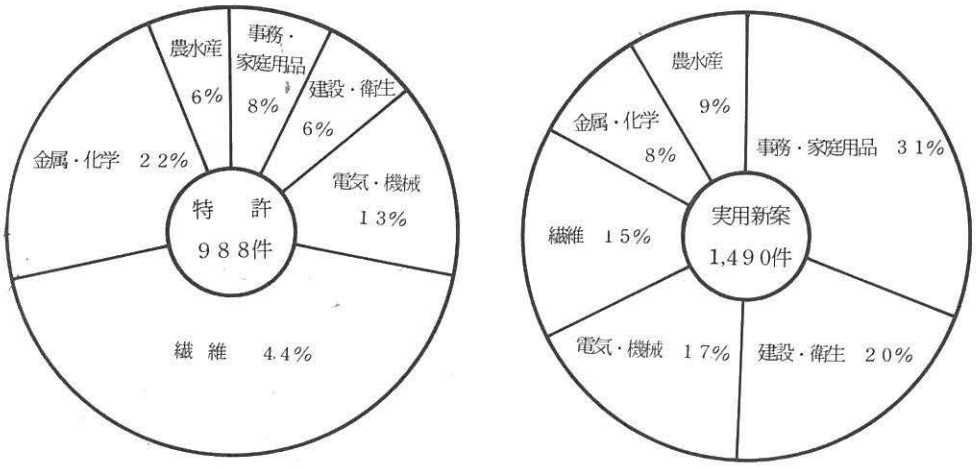


図２　産業分類別比率

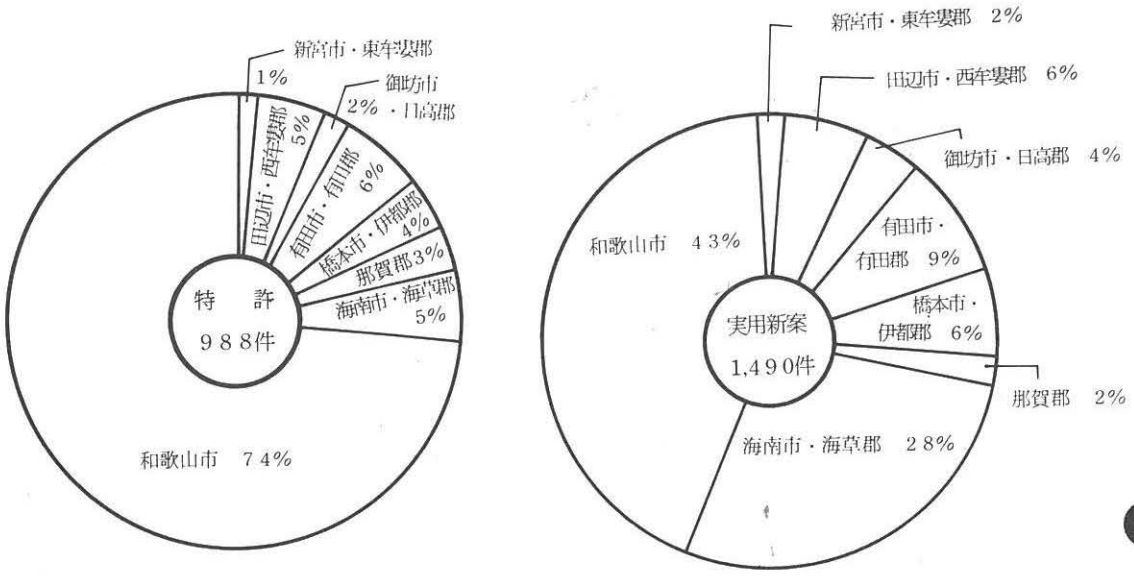


図３　地域別比率

５　おわりに

特許及び実用新案の出願件数、公告件数から本県の出願状況は、年々減少の傾向にある。また、地域的には、和歌山市とその周辺に集中している。特許は、和歌山市を中心に発達した染料及びその中間体製造、染色整理機械を含む繊維関係が大部分を占め、実用新案では、海南市・海草郡を中心として発達した和雑貨関係が大きな比重を占めている。

今回の調査で、本県の出願の傾向がつかめたので、次回は件数の多い公開公報を資料として、同様な調査を行い、詳細な分類項目や地域的な検討を加え、特許情報から本県の技術動向をは握したい。

おわりに、各種資料の提供及び数多くの助言を頂きました社団法人発明協会和歌山県支部、常務理事岡谷義文氏に深く感謝致します。

参考文献

1）特許庁、特許庁年報　31（1980）
2）大川晃、〝特許情報管理入門〟東京、発明協会（昭和49年）Ｐ20－22
3）中小企業情報センター編、〝特許情報を経営に生かそう〟東京、中小企業情報センター(昭和53年)
4）石井正、〝特許ビジネス〟東京、発明協会（昭和49年）Ｐ105－111
5）酒井ら、和歌山県工業試験場報告　53年版　Ｐ17～19（1979）
6）特許庁編〝特許・実用新案分類表〟東京、発明協会（昭和50年）

軍足編機のフック折れ、落下不良停止装置の開発

繊維部　藪内　武

1　緒言及び目的

軍足はその性質上、小品種大量生産方式で製造されている。そのため生産者の最大関心事は、高付加価値化の領域が限定されるため、欠点品の減少、省力化によるコストダウンである。先般開発された軍足機ＩＳＭ−35Ｃ（池永マシンセンター製）は、軍足専用機としては最新鋭の編機であるが、編針のフック折れによるタテすじ欠点の発生、落下不良に起因する機台の故障に対して何ら対策がなされていない。この欠点を補足するためそれぞれのストップ装置の開発を目的として試作研究を行った。

2　装置の概要及び作動原理

2−1　装置の概要

装置の概要は図１のブロックダイヤグラムのとおりである。

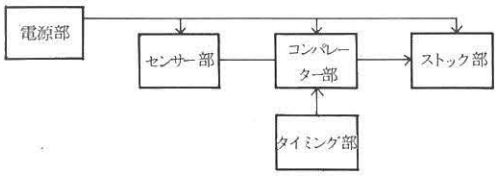


図１ブロックダイヤグラム

1）電源部　電源は機台の6.3V電源を整流して使用。

2）センサー　投光部は赤外発光ダイオード、受光部はホトトランジスターを使用。

3）コンパレーター部　コンパレーターＩＣを使用し受光量の変化を正常値と比較。

4）タイミング部　機台のタイミングドラムにリミットスイッチを設置し、センサーの作動タイミングを決定する。

5）ストップ部　コンパレーターの出力でストップ用リレーを作動さす。

2−2　装置の作動原理

1）フック折れの場合、編針のフックが折れた場合、折れた針の部分がたてすじとなり透過光量が変化する。その変化を正常時の透過光量と比較し機台を停止さす。

2）落下不良の場合、くつ下の落下不良が発生した場合はセンサー部の光が遮断され機台が停止する。

2−3　センサー作動タイミング

図２は作動タイミングを示したものである。フック折れと落下不良は透過光量が反転する。

2−4　装置の設置

装置の設置は図３に示すとおりである。

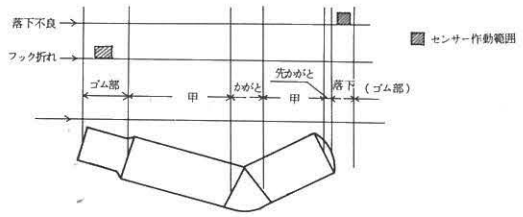


図２　センサー作動のタイミング

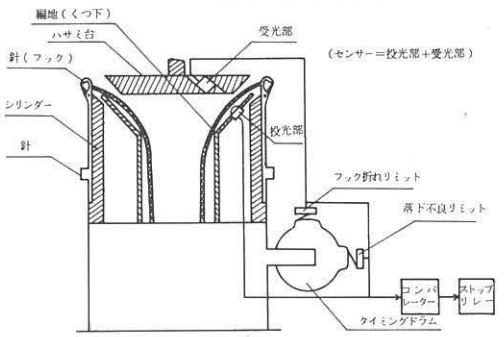


図３　装置の設置図

3　結果及び考察

本装置を設置することにより、巡回目視作業が皆無になり極めて大きな省力化が達成でき、たてすじ欠点品の連続生産が皆無になり、大きな成果をあげることができた。現在80台程度稼動中であるが、温度変化の大きな数社で感度設定のずれが生じている。この欠点を補うため、現在温度補償を研究中である。

無燃糸織物の製織試験

繊維部　神前　寿　角谷秀昭

1　試験の概要

第１報にひきつづき今回の試験は、組織並びにタテ密度の変化による毛羽立ち（起毛）の状況を調べることを主眼とした試験を行った。前回の試験結果より、使用糸は特別タテ糸に10番手綿糸×水溶性ビニロン糸40番手（強力添え糸）に綿20番手糸を地タテに使用し、特別タテ糸のより数は450T /Mに撚糸加工を施した。また、ヨコ密度を一定とし、タテ密度はネル生地の規格を標準とした。組織の選定は起毛可能な組織（５種作成）を選定し、一部オサ引込本数を倍とし、製織後

全自動常圧ジッカーで水溶性ビニロン糸を溶解し、後起毛を施し物性試験を行う。

2　試験方法

2－1　織物設計

使用糸　タテ糸10^S 綿×40^S 水溶性ビニロン

　　ヨコ糸　16^S 綿

密　度　タテ　　44本/2.54cm

　　ヨコ　　36本/2.54cm

織上巾　20インチ　長さ40M

タテ糸総本数　　880＋40(耳)＝920本

オ　サ　22#　4本、8本通（耳4本引込）

通　巾　53.4cm

2－2　織物組織

図1．2．3．4．5のとおり

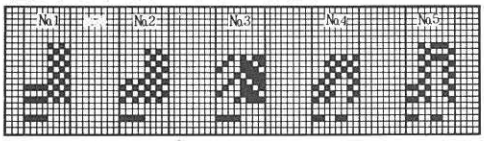


図1．2．3．4．5

2－3　織機及び加工条件

製織機　鈴木式片4丁ヒ　44インチ巾

溶解試験機　全自動式常圧ジッカー

溶解温度　95℃　15分　湯洗　40℃　15分

シリンダー乾燥機　温度　170℃～180℃

起毛機　　フランス式起毛機

表1　起毛試験の結果

タテ糸配列／組織	(No.1) 特別タテ2本 地タテ 2本 オサ4本引込	(No.2) 特別タテ4本 地タテ 4本 オサ4本引込	オサ8本引込
1	毛羽立ち　小	毛羽立ち　小	毛羽立ち　小
2	〃　小	〃　小	〃　小
3	〃　中	〃　中	〃　中
4	〃　中	〃　中	〃　小
5	〃　大	〃　大	〃　小

3　結果及び考察

3－1　起毛について

起毛の良否は毛羽立ちの多い方より大中小に区別し肉眼判定した。

1）表1の結果より組織1．2は特別タテ糸の浮きが小さいため起毛の出方はよくないと思われる。

2）組織3．4．5は特別タテ糸の浮きが8本飛びのため毛羽の出具合いが良好である。

3－2　強伸度および吸水性について

引張強伸度、吸水性試験は組織3．4．5で行った結果

1）試料5は、3．4に比べ強力、伸度共劣るが、表1の起毛状態から毛立ち過多に起因したものであると思考する。

表2　布強伸度

試験片の大きさは10cm×3cmとし引張速度、荷重等はJ1 SLI 004－4－12に準じた。

タテ糸配列／組織	(No.1) 特別タテ2本 地タテ 2本 オサ1羽4本引込	(No.2) 特別タテ4本地タテ4本 オサ1羽引込	オサ1羽8本引込
(試料) 3	強力　26.5kgf 伸度　13.5%	33.0kgf 18.0%	76.0kgf 14　%
4	強度　32.0kgf 伸度　16.7%	36.0kgf 19.0%	71.2kgf 20.5%
5	強度　22.5kgf 伸度　9.0%	31.0kgf 17.0%	76.0kgf 16.0%

2）No.2のオサ1羽8本引込の試料はタテ密度が倍加したため強力のみが大きい。

3）組織5は、起毛が多いため吸水性が他の3．4に比し大きい。

4）特別タテ糸の解撚とタテ浮きの多い組織5は、糸が無撚糸状態に近いため吸水率が増加したと思われる。

表3　吸水率

タテ糸配列／組織	(No.1) 特別タテ 2本 地タテ 2本 オサ1羽4本引込	(No.2) 特別タテ4本地タテ4本 オサ1羽4本引込	オサ1羽8本引込
3	63.9%	71.57%	71.2%
4	77.4	79.2	69.9
5	99.0	100.6	83.9

JIS－L1004－5－24－2A法による。

5）組織3．4は特別タテ糸の配列を変えたのみでタテ密度は一定のため吸水率の変動は少ない。

6）起毛状態を写真撮影した結果を示す。

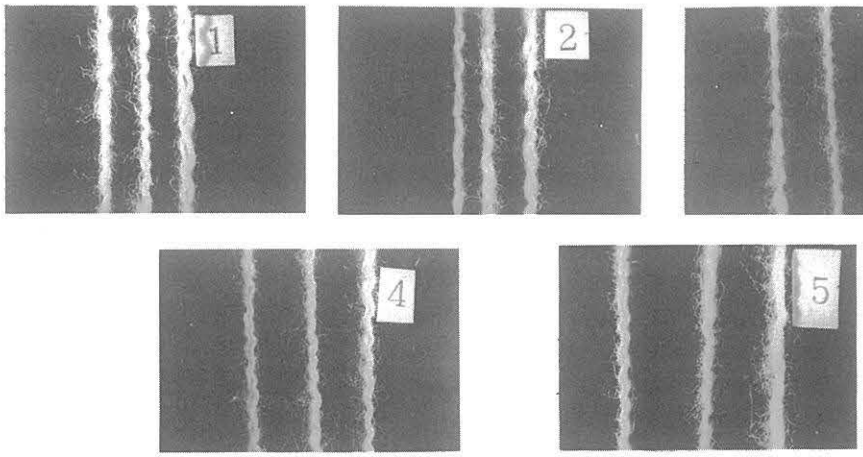
4　むすび

4－1　試験片試作にあたり特別タテ糸の撚数はあくまで計算値により割出し設定したため、撚糸機、原糸のバラツキにより起毛状態にかなり影響を及ぼしていると考えられる。

4－2　試験布をマス見本に製織したため、溶解、起毛工程は、縮み等の影響により困難を極めた。

4－3　起毛状態の良否の判定は、肉眼、感触により行っているのが現状であるため、今後客観的判定方法の検討が必要である。又、起毛布は用途により毛羽立ちが多く、物性の低下がないのが良とされている。

今後異種繊維の併用も検討し、さらに研究を進めたい。



熱応力曲線について(第２報)

繊維部　上川二三雄

要　　旨

荷重をかけて加熱、急冷したポリエステルフィラメント糸につき、荷重、温度が熱応力曲線に及ぼす影響について調べた。

（１）熱応力曲線の上昇開始点（ＴＡ）は、荷重（Ｗ）に影響されない。処理温度（Ts）はＴＡの一次式で表わされる。

（２）熱処理荷重（Ｗ）が、大きい程最大熱応力（Fp)が増加する。その温度(Tp)は低温側へ移行する。

（３）TpはＷよりTsに、より影響される。

１　緒言及び目的

合成繊維は、熱可塑性を有するため、種々の熱的影響を経て最終製品となる。それゆえ、クレーム発生因追究に熱応力曲線（熱することにより発生する収縮応力―温度関係曲線）も有効である。前報[1]では、試料を定長に保ち昇温、急冷した試料についての熱応力曲線の検討を行った。第２報は、荷重をかけて加熱、急冷した試料につき、荷重、処理温度が熱応力曲線の応力急上昇点、最大熱応力、最大熱応力発生温度に及ぼす影響について検討した。

２　試料

第１報と同様にポリエステルフィラメント糸 150^{D} 30filを使用した。

３　実験方法

第１報と同様、カネボウエンヂニアリング社製熱応力測定機を用い、ループ状試料（試料10cm）に0.1ｇ、10ｇ、30ｇ、50ｇ、70ｇ、100ｇの分銅を吊し、1.6℃/secで加熱し、所定の温度（50℃、70℃、90℃、110℃、130℃、150℃、 170℃）に達した時から２分間保持して後、急冷し、24時間放置の試料につき、初荷重10ｇ/30d、1.6℃/secで加熱した時発生する熱応力曲線につき検討した。又所定温度保持、急冷後の長さを測定し、その収縮率、延伸率を求めた。（図１）

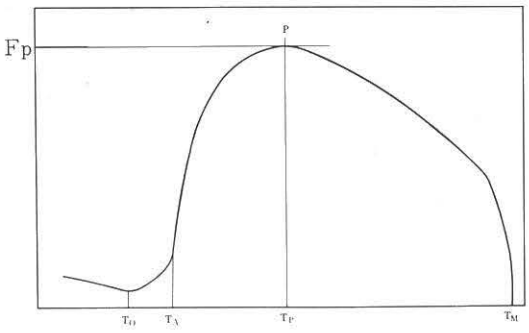


図１　記号の説明

4　結果

4－1　処理温度（Ts）、荷重（W）と熱応力急上昇温度（T_A）の関係について。

1例として、W＝30gについての熱応力曲線を図2に示す。T_AはTsが高い程、高温側へ移行することがわかる。

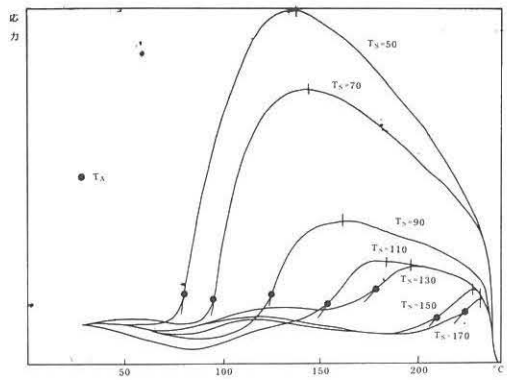


図2　荷重30gの熱応力曲線（W＝30g）

第1報における定長熱処理後の熱応力曲線では、熱処理温度付近でT_Aがみられると報告した。しかし、本実験のTs、W とT_Aの関係を示す図3によるとTsとT_Aは比例するが、Ts≒T_Aとはいい難い。又、Wに影響されない。TsとTAの関係は（1）式に示した。

$$Ts = 0.796T_A - 10.147 \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

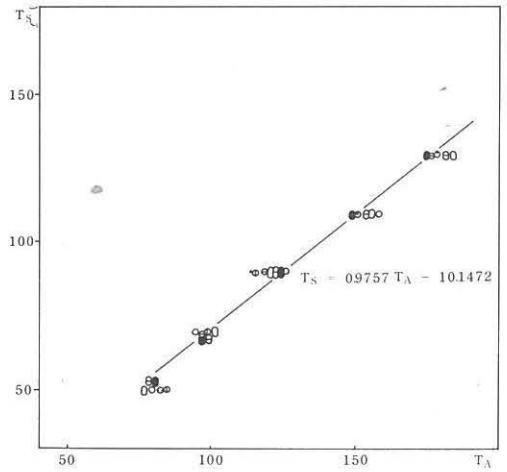


図3　処理温度(Ts)と荷重(W)とTAの関係

4－2　処理温度(Ts)、荷重(W)と熱応力曲線の最大値P（Tp、Fp)の関係について。

Ts、W、Pの関係を図4に示した。これからWが大きい程、Fpは大であり、Tpは低温側へ移行する。Tsが大きい程、Fpは小さくなり、又Tpは高温側へ移行する。又Tsが同じ場合、TpとFpの間には、二次式の関係がある。即ちFp＝α(Tp－T_M)^{2}に近似している。但しαは比例定数、T_Mは応力消失温度で、この試料では、238℃付近である。WとTsと収縮率(δ)、及び延伸率(φ)の関係を図5に示した。　W＝0.1gからW＝100g迄のδ又はφの変化率が大きい程、αが小さくなる傾向がある。

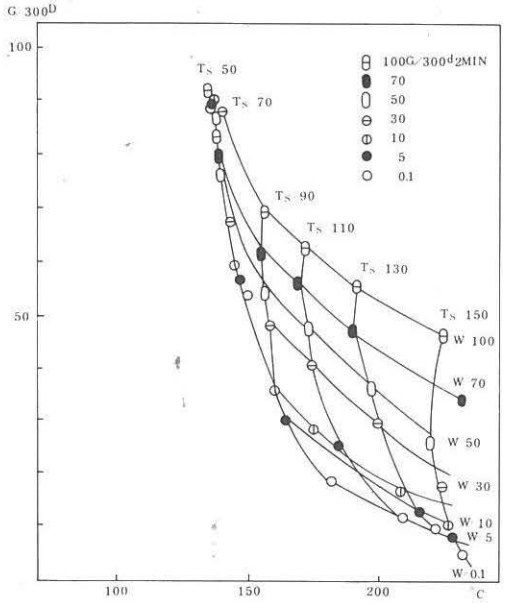


図4　処理温度(Ts)、荷重(W)とP(Fp、Tp)の関係

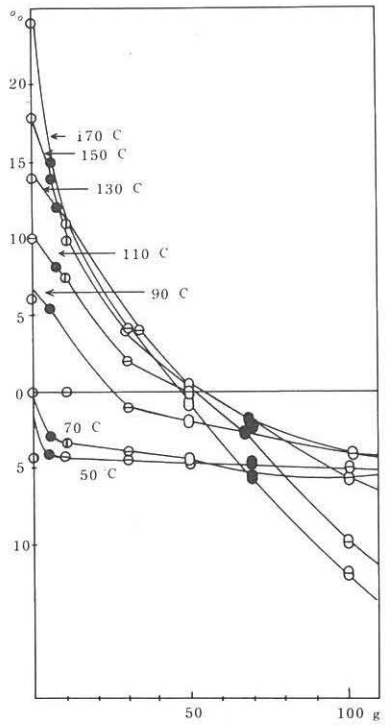


図5　荷重(W)、処理温度(Ts)と収縮率(δ)及び延伸率(φ)の関係

4－3　処理温度（Ts）、荷重（W）と最大熱応力（Fp）の関係について

TsとWとFpの関係を図6に示す。FpとWは直線関係にあると思われる。それぞれの関係式を最小二乗法で求めると、(2)～(7)式のとおりである。

Fp（Ts＝50）＝0.0463W＋88.91……(2)

Fp（Ts＝70）＝0.2635W＋58.69……(3)

Fp（Ts＝90）＝0.3184W＋34.04……(4)

Fp（Ts＝110）＝0.4020W＋24.89……(5)

Fp（Ts＝130）＝0.3963W＋14.15……(6)

Fp（Ts＝150）＝0.4201W＋4.99……(7)

又、各係数と温度の関係を図7に示してある。これによると、

a＝0.7543log Ts－1.17

b＝－0.8034Ts＋117.95

と表わすことが出来る。

但し、aは勾配、bは切片である。ゆえに

Fp＝(0.7543log Ts－1.17)W－0.8034Ts＋117.95……(8)

となる。

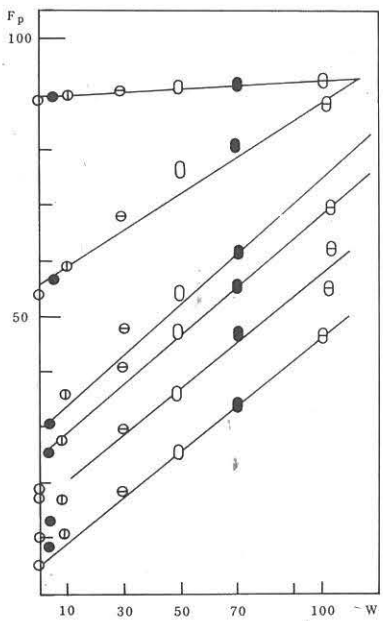


図6　処理温度(Ts)、荷重(W)とFpの関係

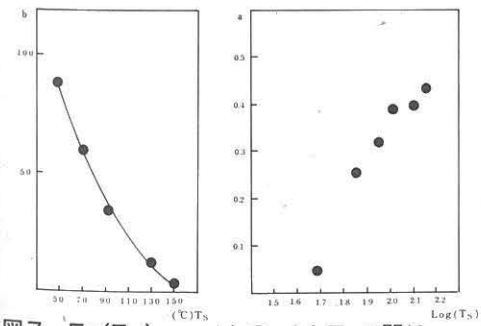


図7　Fp(Ts)＝aw＋bのa・bとTsの関係

4－4　処理温度(Ts)、荷重(W)とTpの関係について

Ts、WとTpの関係を図8に示す。これによると、TpはWに影響されない。又、Tsが大きい程、Tpは上昇する。関係式は(9)式に示した。

Ts＝1.104Tp－87.72……(9)

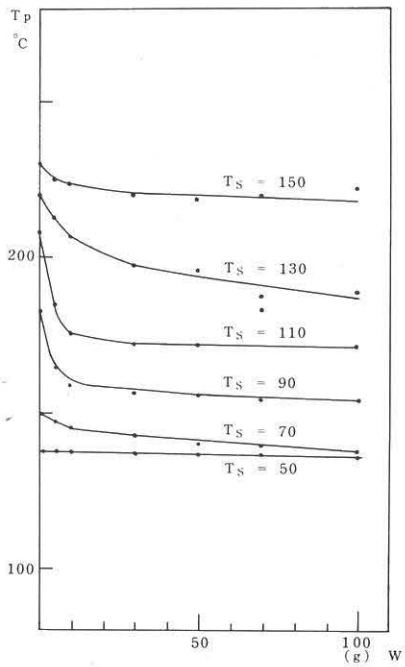


図8　処理温度(Ts)と荷重(W)とTpの関係

5　終りに

以上、ポリエステルフィラメント原糸を用いて処理温度、荷重と、熱応力曲線の関係を調べた。今回の実験で得た結果を記す。但し、各関係式は、実験試料が少ないので、実用に供するためには、データの積み重ねが必要である。

（1）ポリエステルフィラメント原糸の熱応力曲線の上昇開始温度（T_A）は、荷重(W)に影響されない。処理温度(Ts)とT_Aは一次式で表わされる。関係式は

Ts＝0.7957 T_A－10.1472

（2）熱処理荷重(W)が大きい程、最大熱応力(Fp)が増加する。又、最大熱応力発生温度は低温側へ移行する。さらにその応力と温度の関係は、二次の関数で表わすことが出来る。

（3）熱応力最大発生温度（Tp）は、荷重（W）より処理温度（Ts）に影響される。

参考文献

（1）上川、吉田：和歌山県工業試験場報告
昭和53年度

1×1リブ編地の寸法変化について

繊維部　吉田米蔵　坂崎　実

1　目的

編地収縮の起因解明を目的として、1×1リブ編地の染色仕上、収縮試験による編地寸法変化とリブ編地の幾何学的定数との相関性および編地寸法変化とループ長、厚さとの関係を試験した。

2　試験方法と結果

2－1　試料

試料として、綿糸30/1S 1×1リブ編地の編立後生地、染色仕上生地、収縮試験生地各6点、計18点を使用した。

2－2　試験方法

試験方法は、試料として編立後の生地、染色仕上した生地、染色仕上後JIS－LI 018、D法にて収縮試験をした生地を用い、それぞれの生地の100ループ間の糸長、100ウエール間の巾、100コース間の高さ、生地厚さ、糸番手を測定した。表1には組織の最小繰り返し単位（SKC）の糸長、1インチ間のウェール数、1インチ間のコース数、SKCと度目より算出したパラメーターUc、Uw、Usの測定値である。

Uc＝1インチ間コース数×SKC

Uw＝1インチ間ウェール数×SKC

Us＝Uc×Uw

表1　試料及び測定値

項目		試料No.	1	2	3	4	5	6	平均
SKC糸長単位インチ		編立後	0.1984	0.1980	0.1984	0.1984	0.1988	0.1988	0.1984
		仕上後	0.1969	0.1969	0.1965	0.1965	0.1969	0.1969	0.1967
		収縮後D法	0.1965	0.1969	0.1961	0.1965	0.1965	0.1965	0.1965
度目	編立後	W数	29.5	29.9	29.5	29.5	29.9	29.5	29.6
		C数	43.1	44.6	43.8	43.8	43.8	43.8	43.8
	仕上後	W数	32.2	31.8	31.8	32.6	32.2	31.0	31.9
		C数	43.8	44.6	43.8	43.8	45.4	43.8	44.2
	収縮後D法	W数	33.4	33.0	33.4	33.4	33.9	33.9	33.5
		C数	47.0	46.2	46.2	47.0	47.0	46.2	46.6
Uc		編立後	8.55	8.33	8.69	8.69	8.71	8.71	8.69
		仕上後	8.62	8.78	8.60	8.60	8.94	8.62	8.70
		収縮後D法	9.23	9.09	9.06	9.23	9.23	9.08	9.16
Uw		編立後	5.93	5.92	5.85	5.85	5.94	5.87	5.87
		仕上後	6.34	6.26	6.25	6.40	6.34	6.10	6.28
		収縮後D法	6.56	6.50	6.55	6.56	6.66	6.60	6.58
Us		編立後	50.7	52.3	50.8	50.8	51.7	51.1	51.2
		仕上後	54.7	55.0	53.8	55.0	56.7	52.6	54.6
		収縮後D法	60.5	59.1	59.3	60.5	61.5	60.5	60.2

表2は、ウェール巾およびコース高さより計算した編立から染色仕上にいたるそれぞれの収縮率、JIS－L 1018、D法による収縮率、厚さ、ループ長の変化率面積収縮率、体積収縮率を示す。

表2　試料及び測定値

項目		試験No.	1	2	3	4	5	6	平均
編立～仕上収縮率		タテ	1.7	0.0	0.0	0.0	3.4	0.0	0.85
		ヨコ	8.1	5.9	7.0	9.3	7.1	4.7	5.5
D法収縮率		タテ	7.4	5.8	6.1	5.8	6.0	6.0	6.2
		ヨコ	3.2	4.4	5.8	4.2	5.9	8.5	5.3
厚さ	編立～仕上変化率		1.6	1.6	0.0	1.6	1.6	3.3	1.6
	収縮試験D法による変化率		8.1	4.8	6.5	8.1	7.9	7.9	7.2
ループ長	編立～仕上収縮率		0.8	0.6	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9
	収縮試験D法収縮率		0.2	0.0	0.2	0.0	0.2	0.2	0.1
面積収縮	編立～仕上収縮率		9.7	5.9	7.0	9.3	10.3	4.7	7.8
	収縮試験D法収縮率		10.1	9.9	11.8	9.8	10.2	13.9	11.0
体積収縮	編立～仕上収縮率		8.2	4.4	7.0	7.8	8.8	1.5	6.3
	収縮試験D法収縮率		3.0	5.6	6.1	2.5	3.1	7.1	4.5

2－3　結果

1）編地幾何学的定数Uc、Uwと収縮率の関係

図1に幾何学的定数Uc、Uwを各生地ごとに示す。

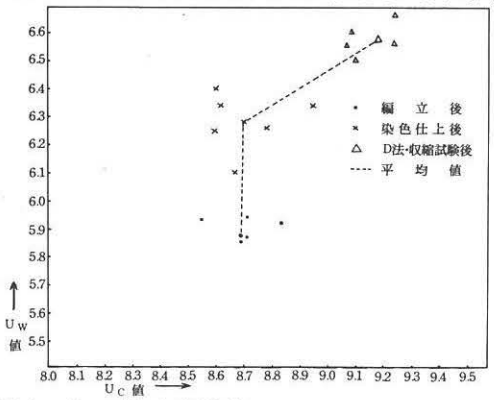


図1　Uc、Uwと収縮率

図1より編立後の生地と染色仕上後の生地においてUc、Uwの変化はUc＜Uwであり、染色仕上後の生地と収縮試験の生地ではUc＞Uwである。さらに収縮試験結果を見ると、編立後の生地と、染色仕上後の生地ではタテ方向の収縮率は0.85%、ヨコ方向5.5%であり、D法試験生地の収縮率はタテ方向6.2%、ヨコ方向5.3%となっている。以上よりUcはタテ方向、Uwはヨコ方向の収縮率と関係があるといえる。

2）面積収縮と体積収縮

図2にUsと面積収縮率と体積収縮率の平均値を示した。この図より面積収縮率より体積収縮率が小さい事が判明した。これはタテ、ヨコ両方向に収縮した生地は厚さに出て来ているといえる。

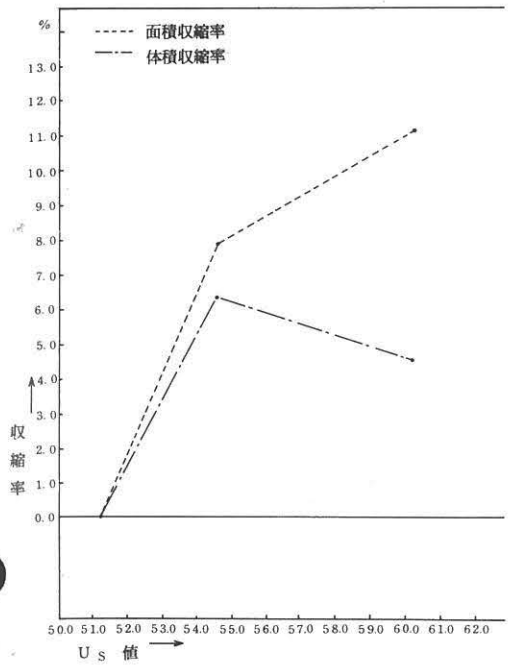


図2　Usと面積収縮および体積収縮

3　結び

今回の試験結果より次の事が判明した。

1）収縮試験D法による収縮率はタテ方向平均6.2%、ヨコ方向5.3%であるが、ループ長は0.1%である。これより収縮率には、ループ長変化は関係していない。

2）タテ、ヨコ方向に収縮した生地は厚さの増加をもたらす。

3）編地幾何学的定数Ucはタテ方向、Uwはヨコ方向の寸法変化と強い相関がある。今回の試験は素材、組織、度目等同一製品の試験であり仕上条件と収縮率、Usと面積および体積収縮率との関係等が判明出来なかった。今後この点を引きつづき試験する予定である。

パイル織物の製織研究(品質向上)

繊維部　角谷秀昭　神前　寿

1　緒言及び目的

本県特殊織物業界は、伊都郡高野口町を中心にかつらぎ町、橋本市が主産地となっている。生産品はモケット、シール、衣料インテリヤ、寝装具、玩具生地等が主製品でタテパイル織物として非常に高いシェアを占めているが、現在低成長下の中で業界をとりまく情勢はきびしく低迷を続けているのが現状である。当場としても従来からの製品を基本とし、品質向上のためにあらゆる手段を講じ、業界発展のため努力しなければならない。その一端として地タテ糸テンション差と地タテ糸シート本数の大小によりパイル生地表面の風合の良否を調べるために本試験を実施した。

2　試験方法

2－1　製織条件

織機、シャットルレス　ダブルレピア　パイル織機
（ドイツ、グスケン社）

使用糸、地タテ$2/2^{S}$ レーヨン、毛タテ$3/2^{S}$ アクリル、
ヨコ糸10^{S} レーヨン

密度、　タテ43本/2.54cm、ヨコ35本/2.54cm

タテ糸本数、　地タテ3450本、毛タテ1650本、総本数
5100本

開口装置、　ドビー

ヨコ入れ方式、レピア

オサ番、　40#、通し巾1016mm

織上巾、　97.8cm

回転数　　110r.p.m

2－2　組織図

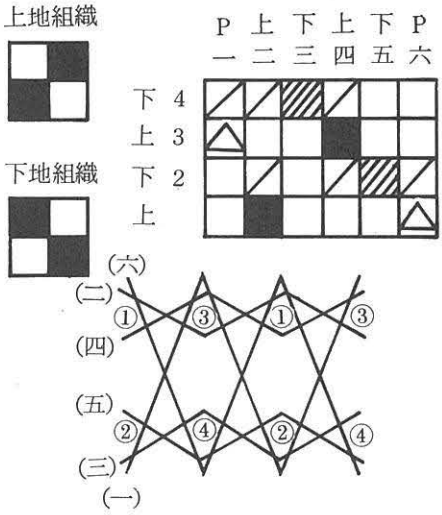


図1

2－3　しま割

しま割は2本の地糸用ビームを使用し、図2に示すようなしま割を行った。

2－4　タテ糸テンション

1）ビーム（B）のテンション変動を各々地タテ1本

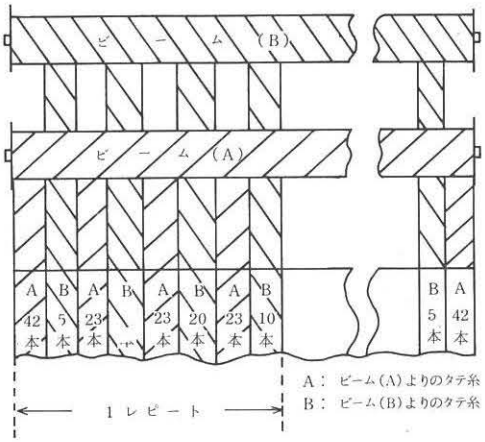


図2

当り15g、30g、50g、の3水準に設定。

2）ビーム（A）のタテ張力は72gとした。

3　結果及び考察

結果は表1及び写真A～Cのとおりである。

表1　ビーム（B）張力と波状量、ナイフ切れ、タテ切れ

張力＼水準	1波状の大きさ	波状量（10cm間）	毛タテのナイフ切れ	タテ糸切れ(1h)
15g	18mm	9	やゝ不良	3本
30	12	6	やゝ不良	1
50	8	2	良	0.5

3－1　タテパイル織物のタテ張力は毛タテ糸のナイフ切れをよくするため、使用番手、密度により、それぞれ最適値が存在する。規格品等はタテ糸1本当り50g～80gが一般的である。そのため本試験におけるタテ張力72gは妥当な値である。

3－2　張力が大きくなるほどタテ切れも少なく、ナイフ切れがよい。

3－3　タテ糸張力が弱い順に波状数が多く、波状も大きい。

3－4　製品の写真より判定の結果、ビーム（B）のテンションが弱い程毛タテの起伏が大きい。以上の結果から地タテ張力差により波状、凹凸を出すことが十分可能であることを確認できた。しかしこのパイル織物は上下2枚の織物を製織する関係上、タテ糸本数は5000本～8000本程度を有し、テンション差による織キズ、風合をそこなう可能性があるので、準備工程（整経）および製織中の工程管理をいかにするかが今後の課題である。

4　むすび

特殊織物は地タテ糸と毛タテ糸のテンション差により、パイルを形成するので、テンション差をなくすと上下地組織が密着し一重織物のようになる。そのためパイル糸と地タテ糸テンションに差をつけて製織するのが基本条件である。今回製織した結果、写真Aの場合波状部と他の部分のテンション差が大きいので組織しない危険性があり、また、これ以上差を大きくすると製織不可能となる。写真A、Bの波状部と他の部分では波状部がパイル断面が不良であり、写真Cはテンション差が少ないから波状が出ない。以上の結果から今回の試作品より、今後パイル断面が波状部と平坦部が同じ風合を有する試作研究を行う予定である。

製品写真

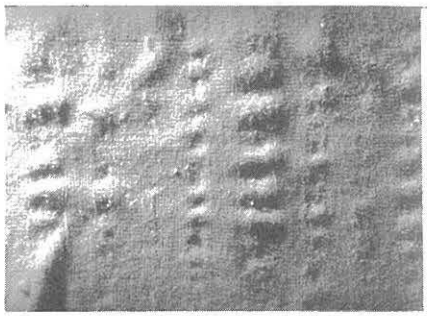


写真　A

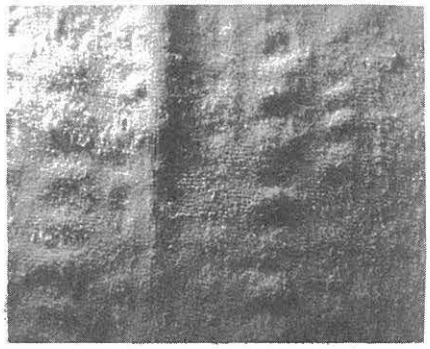


写真　B



写真　C

セリウム（Ⅳ）イオンによるビニルモノマーのグラフト共重合を利用した綿繊維への転写捺染

染色部　久保田静男　　大萩成男　　田村禎男

要　　旨

セリウム（Ⅳ）イオンによりポリエステル/綿（$\frac{65}{35}$）混紡繊維に、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、スチレン等のビニルモノマーをグラフト共重合した。そしてグラフト繊維に分散染料による転写捺染を行なった。その結果、メタクリル酸メチルを13.7%、19.1%グラフト共重合させるとK/S値はそれぞれ13.5、15.9となり、十分な転写捺染性が得られた。（ポリエステル100%。K/S＝17.9、未処理繊維K/S＝5.52）そしてグラフト処理布の引裂、引張強度保持率も良く、転写捺染布の洗たく、摩擦堅ろう度もよかった。

1　緒言

乾式転写捺染はスチーミング、水洗が不要で、省エネルギー、節水、排水がないため無公害の利点がありまた簡易加工性、微細こうちな柄を捺染できる利点を持つ。一般に、ポリエステル、アクリル繊維への分散染料の転写捺染はすでに工業化されている[1]。しかし、綿、絹、羊毛等の天然繊維は分散染料では染まらないので、繊維を改質するか染料を変えることが必要である。そしてアシル化反応[2]、樹脂[3]、膨潤剤[4]等を用いた綿への転写捺染に関する研究も多数報告されている。またTsujiら[5]はエレクトロンビームにより、綿へスチレンをグラフト共重合させ、分散染料による転写捺染が可能であることを報告している。

図1に示すように、先に、われわれはセリウム（Ⅳ）イオンを開始剤とした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及びトリビニルモノマーのグラフト共重合による綿のイージイ・ケア加工[6]、及びビス(2－クロロエチル) ビニルホスホナートのようなリン、ハロゲンを含むビニルモノマーのグラフト共重合による綿の難燃加工[7]について報告した。

本研究ではセリウム（Ⅳ）イオンによるメタクリル酸メチル（MMA）、アクリル酸メチル（MeA）、スチレン(St)等のビニルモノマーのグラフト共重合を利用したポリエステル／綿(E/C、$\frac{65}{35}$) 混紡繊維への分散染料の乾式転写捺染を詳しく検討した。その結果良好な転写捺染布が得られたので報告する。

2　実験

ビニルモノマーは市販品を常法により精製して用いた。セルロースは予備試験ではろ紙を用い、処理布は精練、漂白した目付111.0 g/m²のE/C($\frac{65}{35}$) ブロードを用いた。開始剤は市販の硝酸第二セリウムアンモニウムを50℃付近で減圧乾燥して用いた。染料はCiba－Geigy社の乾式転写捺染用分散染料Teraprintを用いた。グラフト共重合は前報[6,7]と同様に予備試験は脱気した封管中で、E/Cブロードの処理は水中での溶液反応で行った。転写紙は目付162.2 g/m²のケント紙に分散染料色糊〔染料3%、元糊(PiotexES－10 4部、ミネラルターペン30部、水66部) 70%、水27%〕を試験用オートスクリーン捺染機AUS Ⅲ型（山口科学産業(株)製、スクリーン120メッシュ、ゴムヘラスキージ圧6.2 kg－cm、スキージ速度4 m/min)で捺染して作成した。転写捺染は定置式転写プリント機タイプAA(A.Adkins & Sons Ltd., 英国)を用い205℃、3 kg/cm²で30秒間行った。

転写捺染布の測色は日立カラーアナライザー307により測定し、K/S値は次式により求めた。

$$K/S=\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

ここでR∞は最大吸収波長での反射率を用いた。洗たく堅ろう度はJISL－0844－1976A－2法により、耐光堅ろう度はJISL－0842－1971(カーボンアークランプ)により、摩擦堅ろう度はJISL－0849－1971により試験した。引張強度はJISL－1068－1964 5.2.1(ストリップ法）により、引裂強度はJISL－1004－1972 5.9により、収縮率はJISL－1042－1959D法（石けん液法）により試験した。

3　結果と考察

3－1　セルロースへのグラフト共重合

セルロースへのMMA、MeAのグラフト共重合に及ぼすセリウム（Ⅳ）イオン濃度の影響を検討した。その結果を図2に示す。

図2より、MeAは〔$Ce^{Ⅳ}$〕＝4×10^{-3}モル/ℓ以上ではセリウム（Ⅳ）イオン濃度が増加してもグラフト率はほぼ一定になった。そしてMMAの場合にこの重合条件では〔$Ce^{Ⅳ}$〕＝2×10^{-3}モル/ℓ付近でグラフト率は最大値を示した。次にSt、アクリルアミド(AAm)のセルロースへのグラフト共重合に及ぼすセリウム(Ⅳ)イオン濃度の影響を検討した。その結果を図3に示す。

図３より、St、AAmは図２のMMAと同様に、最適値〔Ce^{IV}〕＝2×10^{-3}モル/ℓを示した。従って、E/Cブロードへのグラフト共重合は〔Ce^{IV}〕＝2×10^{-3}モル/ℓで行った。

次にセルロースへのMMA、AAmのグラフト共重合に及ぼす硝酸濃度の影響を検討した。その結果を図４に示す。

図４より、MMAでは〔HNO_3〕＝0.1N付近に最適値が存在するが、水中でも容易にグラフト共重合する。そしてAAmの場合には、硝酸濃度増加とともにグラフト率は減少した。従ってE/Cブロードへのグラフト共重合は水中で行った。

そしてセルロースへのStのグラフト共重合での経時変化は図５に示すように、グラフト率は時間とともに増加した。

次にセリウム（Ⅳ）イオンーメチルアルコール系開始剤によるMMAとStとの共重合を検討した。その結果を図６に示す。

図６より、共重合組成曲線はやや下に下った逆S字曲線を示した。そして後に示すように、St単独ではセリウム（Ⅳ）イオンでセルロースにグラフト共重合しにくいが、MMAとの共重合ではすみやかにグラフト共重合は進む。

そしてセリウム（Ⅳ）イオンーメチルアルコール系開始剤によるMMAとAAmの共重合組成曲線を図７に示す。

図７より、コポリマー中にAAmは少ししかはいらなかった。MMAをセルロースにグラフト共重合すると疎水性になり、繊維の吸湿性が低下するが、AAmを入れることにより、後に示すように吸湿性を増すことができる。

３－２　E/Cブロードへのグラフト共重合

種々ビニルモノマーを、〔Ce^{IV}〕＝2×10^{-3}モル/ℓ、水溶液中で、E/C(65/35)ブロードにグラフト共重合した。その結果を表１に示す。

表１より、Stは空気中ではグラフト共重合しないが脱気した系で、40℃でグラフト共重合を行うと、40時間で18.7%グラフト共重合した。そして、MMA－Stの系では、Stはコモノマー中に46.0モル%はいっても、空気中で40℃、２時間重合すると7.2%グラフト共重合した。この場合、図６に示した共重合組成曲線よりStはコポリマー中に36.2モル%はいっている。MMA－AAm系では、AAmはコモノマー中に14.3モル%、27.2モル%はいっている場合は、図７の共重合組成曲線より、コポリマー中にはそれぞれ2.2モル%、5.1モル%AAmがはいり、どちらもすみやかにグラフト共重合した。MMA－P－スチレンスルホン酸ナトリウム（St－SO_3Na）系コモノマーもグラフト共重合し、後に示すように吸湿性が増加した。

３－３　グラフトE/Cブロードの転写捺染と物性

グラフトE/CブロードのK/S値を表１に示した。MMA、MeA、及びMMA－AAm、St系コモノマーのグラフト共重合によりK/S値は増加した。未処理E/CブロードのK/S値は5.52、ポリエステル 100%のK/S値は17.9である。MeAを41.0%グラフトした場合K/S＝19.7とポリエステル 100%のK/S＝17.9より大きくなった。これは布の厚さが異なるためと思われる。表１のK/S値をグラフト率に対してプロットすると図８が得られる。そして、ポリエステル(E)、未処理E/C綿(C)のK/S値も縦軸に示した。

図８よりMeAは上のスケールなので、下の横軸のスケールでプロットするとMMAより下に来る。従ってAAm、AN、St、MeA、MMAの順で分散染料による転写捺染で、分散染料が染りやすくなる。

MMAをグラフト共重合したE/Cブロードの物理的性質を表２に示す。

表２より、MMAを12.1%グラフトしたE/Cブロードは引裂強度保持率はタテ72%、ヨコ87%と良く、引張強度はタテ92%と良く、ヨコ 103%と強度は増加した。そして伸び率はやや減少した。収縮率は18.1%グラフトしたE/Cブロードではタテ0.1%、ヨコ０%と減少した。

図９にMMAを18.1%グラフト共重合したE/C(65/35)ブロードの走査型電子顕微鏡写真を示す。グラフト共重合した綿はこのように太く、ふくらんでおり、他の電顕写真からも表面にでた綿がよくグラフト共重合している。

表３に種々ビニルモノマーをグラフト共重合したE/C(65/35)ブロードの水分率を示す。

表３より、未処理のE/C(65/35)ブロードの水分率は2.5%で、MMA、MeAをグラフト共重合するにつれて水分率は減少した。そしてMMA－AAm、St-SO_3Na系コモノマーをグラフト共重合すると原布より水分率は増した。

表４にMMAを15.9%グラフト共重合したE/C(65/35)ブロード、ポリエステル100%、未処理E/Cブロード、綿にTeraprint Blue R(CINo. Blue 14)を転写捺染した捺染布の染色堅ろう度を示す。

耐光はいずれも悪いが、グラフトしたE/Cブロードの洗たく堅ろう度は変退色４－５、汚染綿５、ウール４－５と良く、摩擦堅ろう度も乾４、湿４と良い。なお綿は染着しておらず、汚染だけなので、洗たく堅ろう度は悪い。

参考文献

1) 技術情報No.27、28、29（1976）、No.56（1979）
2) 例えば、K.Nishida et al., Amer. Dyestuff Rept., **63**(２)、36（1974）、ibid., **64**(４)、39（1975）、敷島紡績㈱、特公 昭51－99185、Heberlein、特公

表２　MMAをグラフト共重合したE/C（65/35）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（%）	
		タテ	ヨコ	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ
グラフトE/Cブロード	12.1	−	−	72	87	92	103	18.5	12.0
	18.8	0.1	0	−	−	−	−	−	−
未処理E/Cブロード	0	1.0	0.1	100 (1357g)	100 (783g)	100 (90.1kg)	100 (39.8kg)	19.8	13.8

表３　種々ビニルモノマーをグラフト共重合したa) E/C（65/35）ブロードの水分率

試料		グラフト率	水分率(%)
E/C ブロード		0	2.5
MeA grafted		6.2	2.2
		17.0	1.9
		22.2	1.8
		25.1	1.6
MMA grafted		10.7	2.3
		19.3	1.8
		21.7	1.8
MMA−AAm grafted	2.2 mole%b)	19.2	2.7
	5.1 b)	7.8	2.8
MMA−$StSO_3Na$ grafted	5.4 mole%c)	4.6	3.2
	4.3 c)	7.6	3.1

a)　23℃、65% RH
b)　コポリマー中の〔AAm〕
c)　コポリマー中の〔St−SO_3Na〕

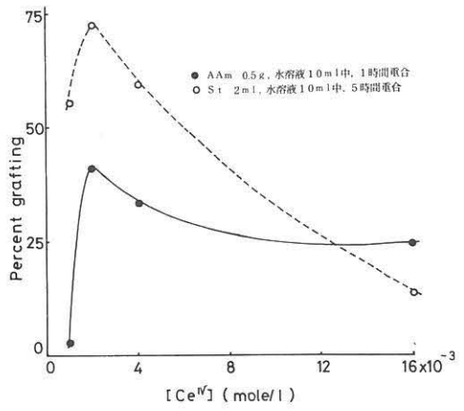


図３　セルロースへのSt、AAmのグラフト共重合に及ぼすセリウム（Ⅳ）イオン濃度の影響
セルロース0.5g、40℃

表４　Teraprint Blue Rで転写捺染した種々繊物の染色堅牢度

試料	耐光 カーボンアークランプ 10時間	洗たく 変退色	洗たく 汚染 綿	洗たく 汚染 羊毛	摩擦 乾	摩擦 湿
ポリエステル	1	5	5	5	5	5
E/C（65/35）ブロード	1	4−5	5	5	4−5	4−5
MMAをグラフト共重合したE/C a)	1	4−5	5	4−5	4	4
綿	1	1−2	4−5	3	4	4−5

a)　グラフト率 19.1%、　K/S = 15.9

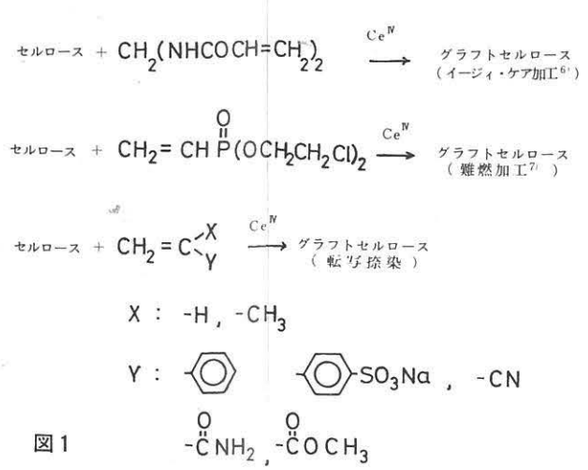


図１

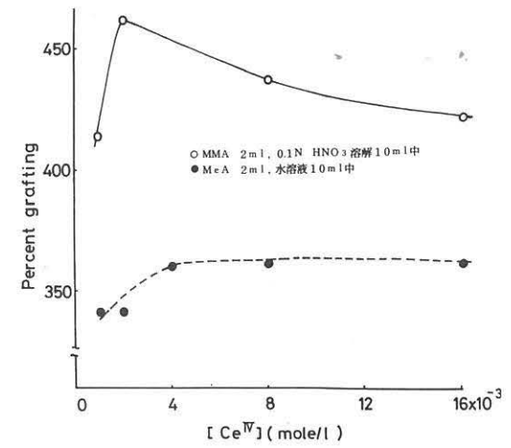


図２　セルロースへのMMA、MeAのグラフト共重合に及ぼすセリウム（Ⅳ）イオン濃度の影響
セルロース0.5g、40℃、30分間重合

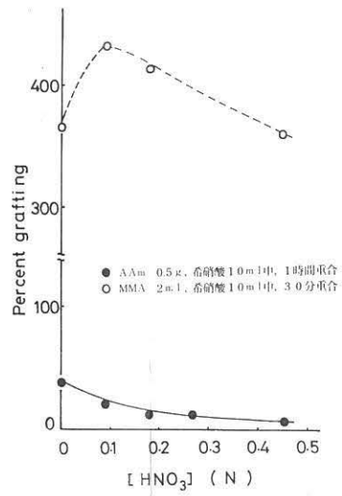


図４　セルロースへのMMA、AAmのグラフト共重合に及ぼす硝酸濃度の影響
セルロース0.5g、$[Ce^{IV}]=2\times10^{-3}$ モル/ℓ、40℃

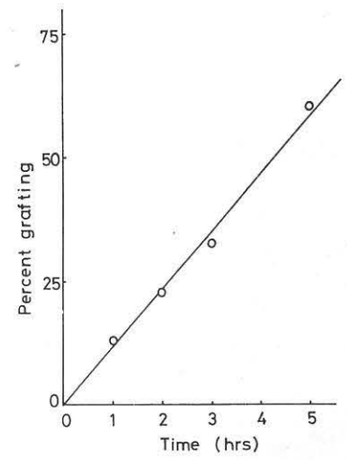


図５　セルロースへのStのグラフト共重合　セルロース0.5g　40℃、$[Ce^{IV}]=2\times10^{-3}$ モル/ℓ　St 2ml、水溶液10ml中

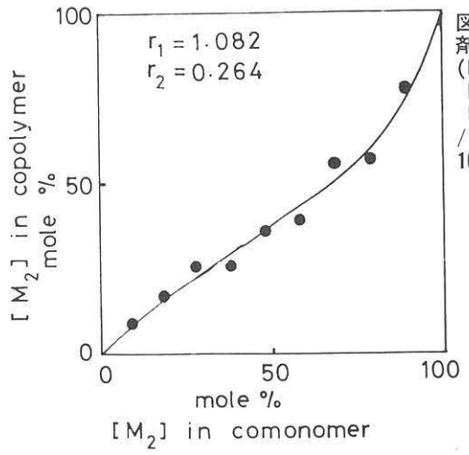


図６　$Ce^{IV}-CH_3OH$系開始剤によるMMA（M_1）とSt（M_2）の共重合
$[Ce^{IV}]=2\times10^{-3}$ モル/ℓ、$[CH_3OH]=2.5\times10^{-1}$ モル/ℓ　コモノマー−5ml、水溶液10ml中、40℃

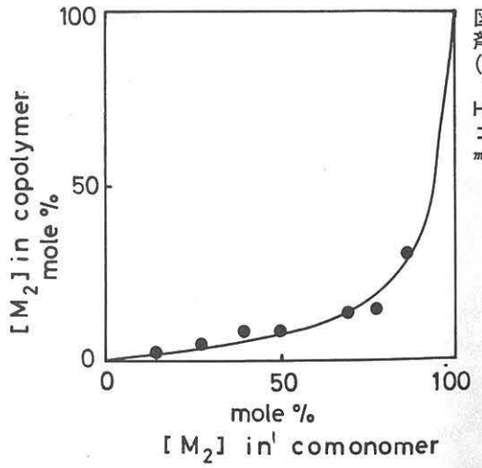


図７　$Ce^{IV}-CH_3OH$系開始剤によるMMA（M_1）とAAm（M_2）の共重合
$[Ce^{IV}]=2\times10^{-3}$ モル/ℓ、$[CH_3OH]=5\times10^{-1}$ モル/ℓ　コモノマー〜2g、水溶液10ml中、40℃

昭50－18778
3) 例えば、Sublistatic特公　昭50－25882、Ciba-Geigy特公　昭50－12389
4) 例えば、東洋紡績㈱、特公　昭50－29552 樹脂との併用では、Sublistatic 特公　昭50－90788 Heberlein 特公　昭50－38213、東洋紡績㈱　特公 昭52－42987、66786、81182、81183
5) W. Tsuji、N. Akita、A.Yokoyama、T.Nakao、繊学誌、**35**、T－492(1979)
6) S.Kubota、H.Taniguchi、Abstracts of Paper、ACS/CSJ Chemical Congress、Part Ⅰ、Cell、201(1979) Honolulu
7) S.Kubota、H.Taniguchi、Abstracts of Paper、ACS/CSJ Chemical Congress、Part Ⅰ、Cell 200(1979) Honolulu

付記

本研究は繊維学会昭和55年年次大会研究発表会講演要旨集、P.154(1979) 東京において発表した。

定置式転写プリント機をお貸し下さいました昭南工業㈱、日立カラーアナライザー307 を使用させていただきました京都工芸繊維大学の寺主一成助教授に感謝致します。

表1　E/C（65/35）ブロードへの種々ビニルモノマーのグラフト共重合 a)

モノマー		温度 (℃)	時間 (hrs)	グラフト率	K/S b)
MMA	5 Vol.%	20	2	6.9	8.27
			2.5	13.7	13.5
			3.5	19.1	15.9
MeA	5 Vol.%	20	1.5	35.8	16.8
			3.5	41.0	19.7
			5	59.1	20.5
St c)	10 Vol.%	40	40	18.7	9.04
AN	5 Vol.%	40	0.8	9.1	5.73
			1	10.1	5.79
AAm	3 Wt %	40	2	6.0	5.19
MMA－AAm d)	5 Wt %	40	1.1	19.1	14.8
			1.5	22.6	16.3
〃 e)	5 Wt %	40	1	16.5	10.5
			1.5	18.7	12.7
MMA－St f)	10 Vol.%	40	2	7.2	8.97
			2.5	8.9	9.09
			3	10.7	10.5
			6	13.6	12.5
MMA-St-SO_3Na g)	5 Wt %	40	1.4	2.8	5.79
			2.5	3.8	6.40
			3	5.9	8.25

a) 〔Ce Ⅳ〕$=2\times10^{-3}$ モル/ℓ　水中
b) グラフトE/Cブロードの K/S値、　Teraprint Blue R、$\lambda=650$ nm
ポリエステル100% K/S＝17.9、未処理E/Cブロード K/S＝5.52
c) 減圧下で重合
d) 〔AAm〕コモノマー中　14.3モル%、コポリマー中　2.2 モル%
e) 〔AAm〕コモノマー中　27.2モル%、コポリマー中　5.1 モル%
f) 〔St〕　コモノマー中　46.0モル%、コポリマー中　36.2モル%
g) 〔St－SO_3Na〕コモノマー中　5.4 モル%

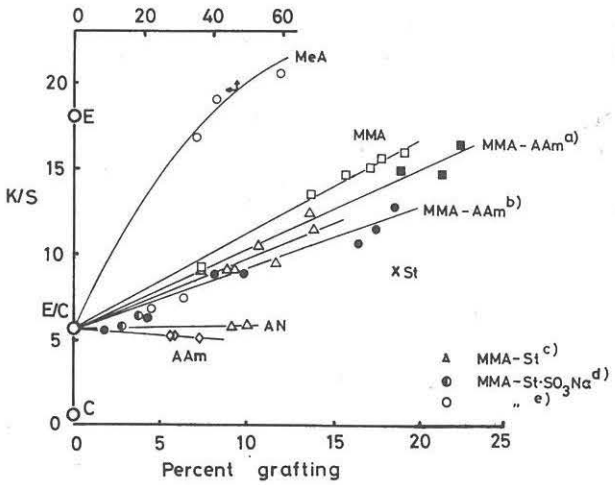


図8　グラフト率に対するK/S値のプロット

Teraprint BlueR、λ＝650nm

a)〔AAm〕コポリマー中2.2モル%

b)〔AAm〕コポリマー中5.1モル%

c)〔St〕コポリマー中36.2モル%

d)〔St−SO_3Na〕コモノマー中5.4モル%

e)〔St−SO_3Na〕コモノマー中4.6モル%

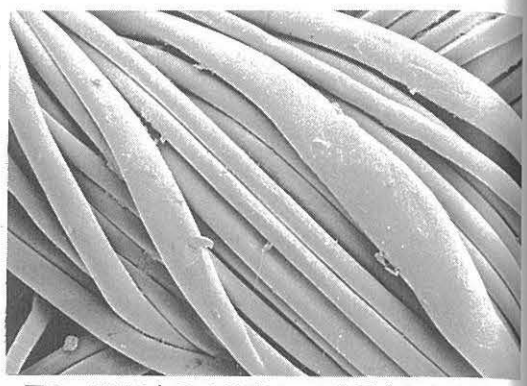


図9　MMAを18.1%グラフト共重合したE/C (65/35)ブロードの走査型電子顕微鏡写真

染色堅ろう度判定における退色の評価

染色部　谷　正博　　大萩成男

1，はじめに

染色堅ろう度判定における、現行の方法は、耐光試験に用いるブルースケールの場合を除き、すべて汚染（変）退色*という二通りのグレースケールによる視感的判断を基礎にしたものである[1]。

従来より指摘されてきた通り、この方法にはある程度の熟練が必要であり、かつ個人差も避け難い。この点を克服するため、いくつかその客観的評価を意図した試みが行なわれてきたが[2)~5)]、いまだに汎用性や簡便性を備えたものは現われず、根本的に手続きは改善されていないのが現状である。

筆者らはすでに汚染評価について、その判定レベルを表わす係数K_D値[6]を用いた例について紹介したが[7]、今報告では、汚染・退色・変色という3つの評価系統[7,8]のうち、退色について検討を試みた。そして、その評価が従来考えられていたような「（絶対）差」的概念では対処が困難であり、これには「（対）比」的なとらえ方が必要であることと、その判定評価には、ここで提案するK_R値が有用であること等、判定例の紹介とともに述べてみたい。

※：既存の変退用グレースケールで変色を判定することは筆者自身非常に困難と思われるので変色の方は（　）で囲んだ。

2　判定

まず、退色判定の傾向を知るため、普段それを業務とする8人にモデル試料を判定してもらった。モデル試料は、14色で各色10～11段階の染色濃度で染色されたポリエステル布で構成されており、あらかじめ測定された色濃度値C*[9,10]により、全体を4段階の色濃度の原布に設定したものである。また判定により1級よりも劣るとされるものについては、これを1級以下として除外した[7]。

判定された等級は、色濃度値C*及び色差値〔$\triangle E(Vx, Vy, Vz)$〕との関連から、色別、個人別、原布の色濃度別に比較検討した。

3　退色判定とK_R値

3－1　退色判定の取り扱い方

図1及び図2は、おのおの判定等級とそれに対応する原布と退色布との色差、及び色濃度値の差（$\triangle C^*$）を図示したものである。従来、色差がこのような客観化の試みにおいて多用され、対処し得てきたのは、そこで対象とされた色差がかなり小さく、また比較的良好

な等級(3−4級～3級以上)に限られていたためと考えられる。しかし実際に、1級～4−5級という幅広い等級についてみた場合、これら両者の「差」という概念は退色判定になんら重要な指針を与えないことが図より明らかである。つまり、判定を行なう時、我々の目は原布と退色布との色の開きを「(絶対)差」として感じるのではないであろうということになる。

図3は、判定等級に色濃度の変化率（減少率）を対応させてプロットしたものである。この色濃度変化率($R_{\triangle}C^*$)は次式で示される値であり、原布の色濃度が

$$R_{\triangle}C^* = (_{\triangle}C^* / C^*_{REF}) \times 100 \cdots\cdots 1)$$

$_{\triangle}C^*$：(原布の色濃度)−(退色布の色濃度)

C^*_{REF}：原布の色濃度

変化しても割合自体は変化しない。この場合、目は前述の色の開きを「(対)比」的に、グレースケール上の色の開きと等価とされる等級のものを選ぶ、という判断を行うと考えられる。このように考えると、現実の判定との相関は著しく改善される。

3−2　グレースケールとK_R値

汚染、(変)退色用グレースケールは規定上色差で表記されている。それ故、その色差自体が判定そのものとなんらかの理論・感覚的関連があるかのような印象さえ与えかねないが、先にみた通り実際にはそうなっていない。

そこで、(変)退色用グレースケールについても、色濃度変化率に着目し、各ペア一間の色濃度変化率の測定値（○印）及び補正線（実線）とその近似値（▲印）を図4に示した。この補正線への近似は次式で与えられ、1.385は定数、Nは等級(2−3級の場合等は2.5とする）をそれぞれ示すものとする。ここで、2.3をK_R

$$R_{\triangle}C^* = 2.3 \times 1.385^n \cdots\cdots 2)$$

$$n = 10 - 2N \cdots\cdots 3)$$

とおくと2)式は次のようになり、このK_Rは退色における判定レベルを表わす係数になる。この4)式の両辺の対数をとれば、$R_{\triangle}C^*$とNとは直線となり、K_Rは、5級

$$R_{\triangle}C^* = K_R \times 1.385^n \cdots\cdots 4)$$

の場合の切片を示すことになる。この関係は図5のとおりであるが、図で点線で示される4−5級・5級については視感判定の上でたいした問題にならないにしても、数値の上で等級を判定する場合、多少の配慮が必要かもしれない。

4)式に1)、3)式を代入しNについて解くと次式が得られ、この式にC^*_{REF}及び$_{\triangle}C^*$を代入し、最寄りの等級へスライドさせることで数値的な退色等級の算出が可能になる。

$$N = 5 - \frac{1}{2\log 1.385} \times \log\left(\frac{_{\triangle}C^*}{K_R} \times \frac{100}{C^*_{REF}}\right) \cdots 5)$$

さらに、$K_R' = K_R \times m$とおけば、5)式は次のように変形でき、この式はmが1.385、すなわち、元のK_Rが1.385倍されると、等級が半級上昇する（甘く判定する）ことを示している。

$$N' = N + \frac{\log m}{2\log 1.385} \cdots\cdots 6)$$

このようにK_Rをグレースケールの2.3から1.385倍づつしていった場合の$R_{\triangle}C^*$とNとの関係を示すと、図6のようになり、この等K_R線群図上に判定結果を展開することで、各種の検討が可能になる。

4　退色判定の実例

図7～9は14色の試料のうち、Grey、Blue、Yellowについて8人の判定結果を等K_R線上にプロットしたもの(A)と各判定者個々の判定レベルの4−5級～1級の間での変動をみたもの(B)である。ただし、Blueの図において、判定者B、C、Fの変化が欠けているのは、バラツキが大きかったためである。

また、図10は、ある判定者における、全色の判定結果を同様にプロットしたもの（A）と各色別に判定レベルの変化を図示したもの（B）である。

各グラフからも明らかなごとく、同じ試料を対象とした判定においても、最低0.5級、著しい場合は1.5級程度のバラツキがあるものと考える必要がある。このような判定の実際にもかかわらず、一般的には等級があたかも動かしようの無い数値のように考えられてしまう現実の見直しが必要と思われる。

また、この傾向はひとりひとりの判定者についても、同様に見受けられる訳で再現性といった点からも再考の余地がある。

色別の判定結果については、特に顕著な傾向はみられなかったがBlueについては(他にPurple, Red Purple)特にバラツキがひどく、逆に普通難しいとされているYellowについては比較的よくまとまった結果を示している。また、全体的な傾向として、先に紹介した汚染の場合[7,8]よりもバラツキはかなり小さいものといえる。これは我々の目が、同じ傾向（原布と退色布）の色については比較的判別しやすく、汚染のように添付布（白布）の無彩色と汚染布の有彩色との比較をしかも無彩色のグレースケールで判別することが困難であるような機能を有している様に考えられる。

以上述べた色別、個人別の判定の傾向から図11のような、退色判定の一般的K_Rレベルを誘導することができる。本来ならば、グレースケールで判定する訳であるので$K_R = 2.3$程度となるべきかもしれないがすべての傾向がそうであるように、それより約半～1級程度ゆるい判定を行っているのは、この退色の判定に色濃度変化率以外のなんらかのファクターが寄与しているものと思われる。しかし、いまの所このようなK_Rレベルによる退色の判定も十分に有効であり、8人の判定結果との比較によるこの範囲とのズレは約半級程度

であったことを付記しておく。

5　まとめ

今回の報告では、染色堅ろう度判定のうち退色変化のみを取り上げて検討した。

その評価は、（変）退色用グレースケールの変化系統を基本としたもので、判定レベルを示す係数K_R値の導入により、数値的表現が可能になった。

この等K_R線群図を用いた、判定結果の検討により、判定者個々の対象試料の相違に伴なう判定レベルの変動や、数人の判定者間での判定のくいちがい等をかなり具体的かつ厳密に解析しうるように考えられる。と同時に多くの判定結果を土台とした、退色に関する常用判定の目安を図11のように設定することも考えられた。

ただし、一般的な変退色試料には、変色の寄与がかなり含まれる場合も考えられ、これに対応した評価をなんらかのパラメーターにより行うようになって、初めて汚染・退色・変色という堅ろう度の全体的客観的はあくにつながるということも議論の余地の無い事実であり、今後早急に検討を要する課題といえる。

参考文献

1）染色堅ろう度試験方法通則：JISL－0801('78)
2）R.Mcdonald; J.Soc. Dyers & Col., **90**、189('74)
3）R.S.Sinclair; J.Soc. Dyers & Col.,**91**、188('75)
4）M.G.King; J.Soc.Dyers & Col.,**90**、284('74)
5）S.V.Vaeck; J.Soc. Dyers & Col.,**94**、301('78)
6）寺主; 染色研究、**23**、81('79)
7）大萩, 谷; 染色工業、**28**、41('80)
8）大萩; 繊維加工増刊「捺染手帳」、35('80)
9）寺主、大萩; 繊学誌、**35**、T－165('79)
10）寺主; 繊学誌、**35**、T－548('79)

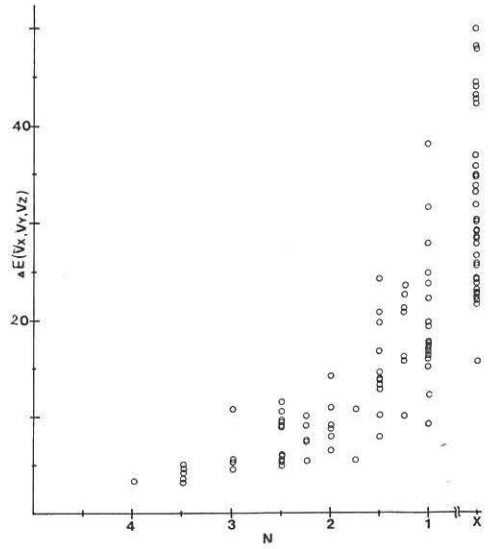


図１　判定等級と色差との関係

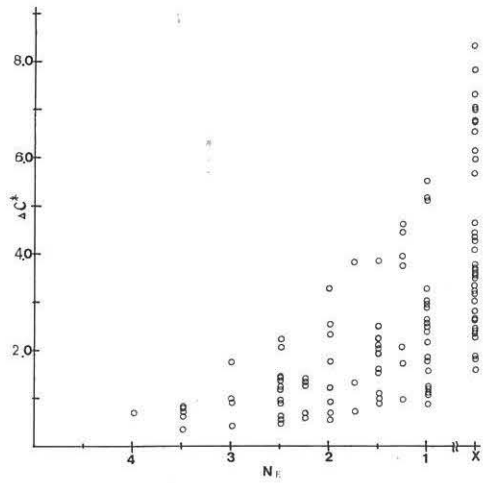


図２　判定等級と色濃度との関係

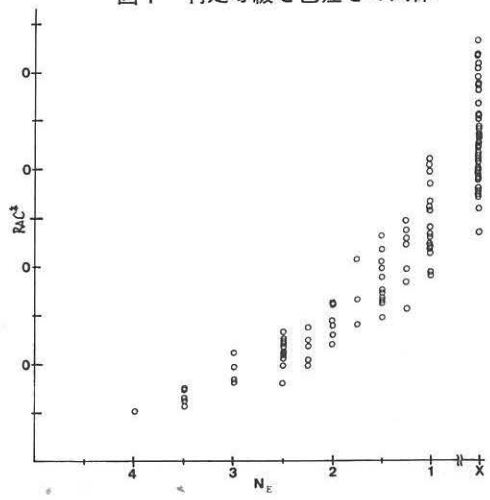


図３　判定等級と色濃度変化率との関係

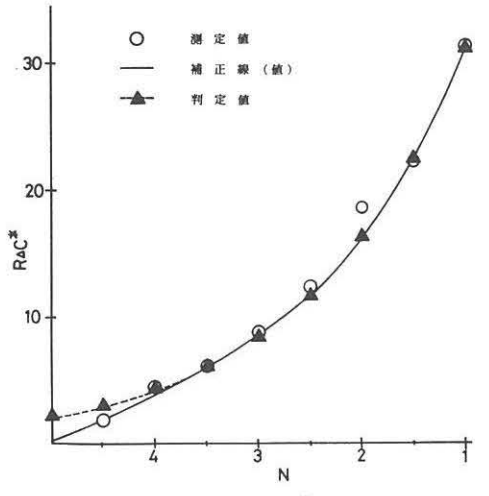


図４　等級と色濃度変化率との関係

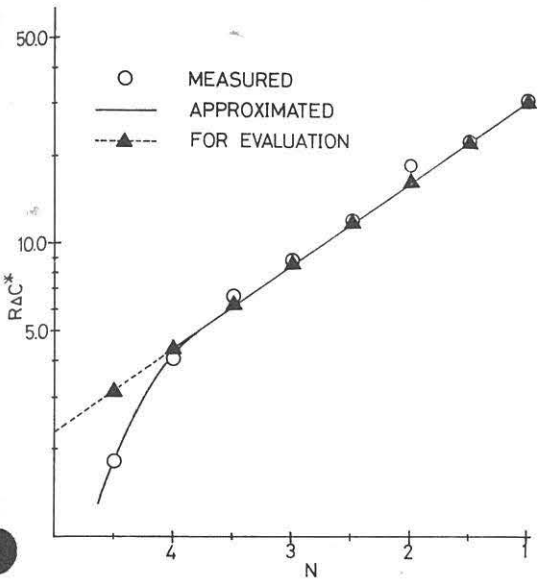


図5　等級と色濃度変化率との関係

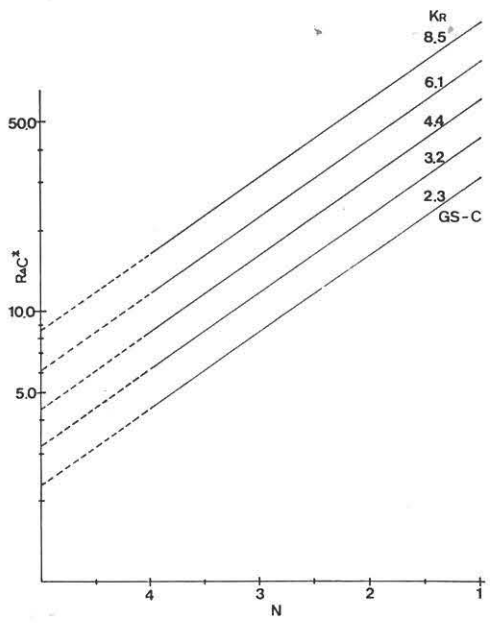


図6　等級と色濃度変化率との関係
(KR を変化させた場合)

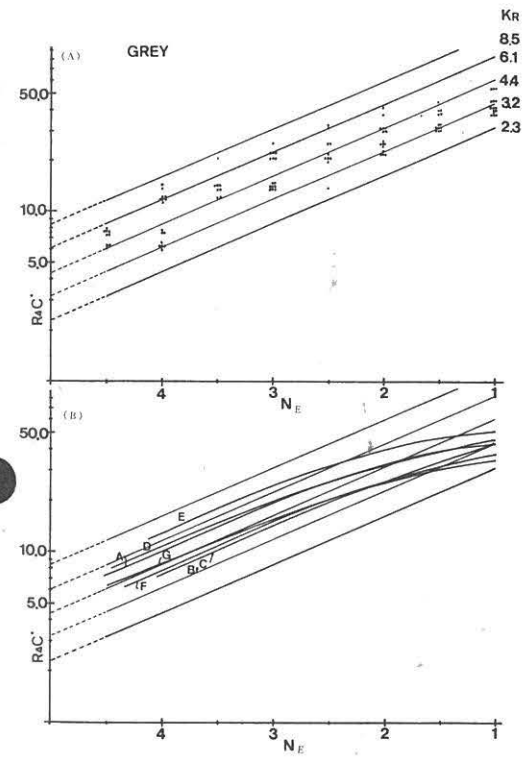


図7　色別判定結果 (Grey)

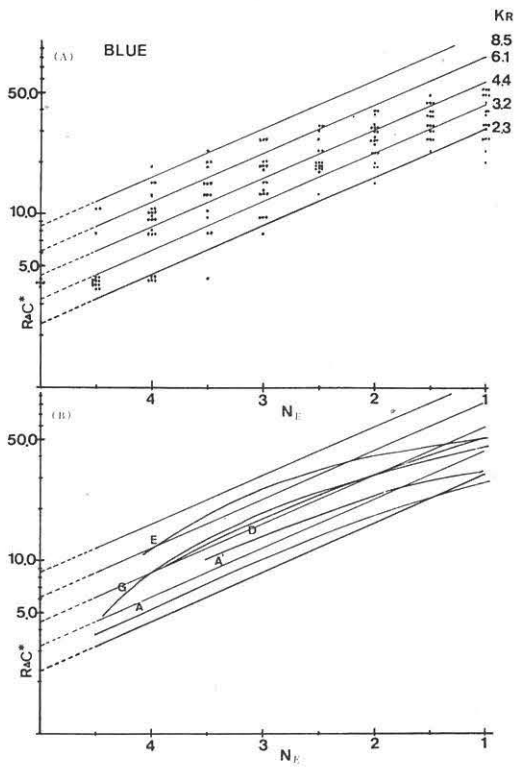


図8　色別判定結果 (Blue)

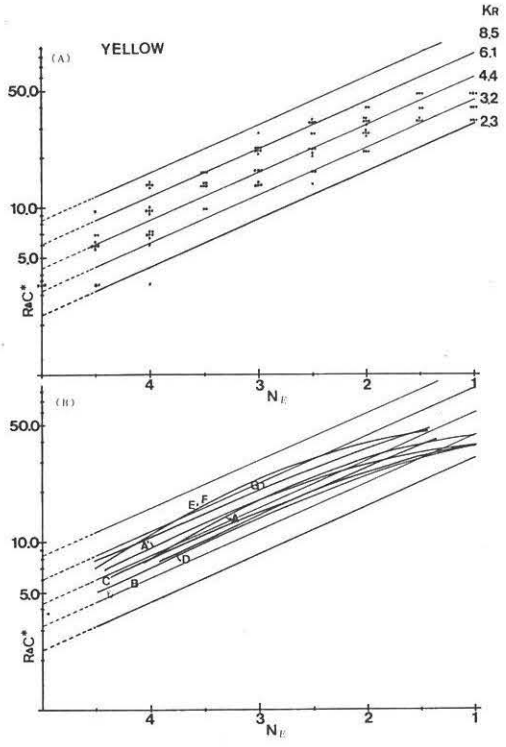


図9　色別判定結果（YelloW）

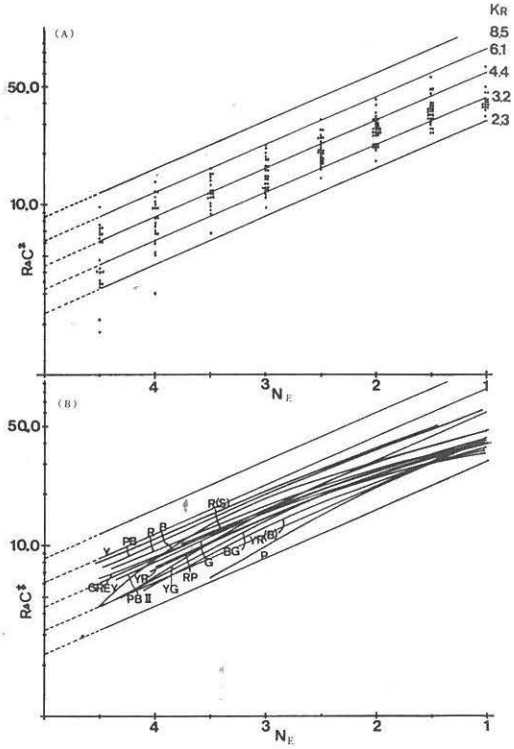


図10　判定者別判定結果

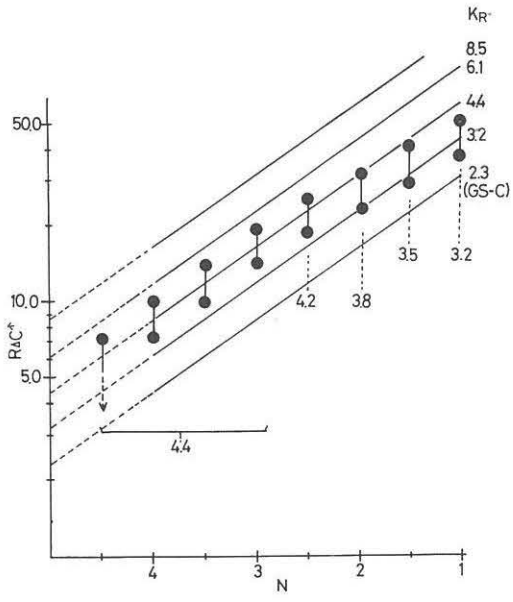


図11　KR 値による退色評価の目安

綿布の精練漂白、シルケット加工条件と捺染布の染め面の関係

染色部　谷口久次　　田村禎男

要　　旨

表題について検討し、綿布は、精練工程における蒸し器での滞留時間が長くなるにつれてその吸水性がよくなること、及びシルケット加工を毛焼のすぐ後に行っても捺染布の染め面は優れていることがわかった。

1　はじめに

綿布は精練漂白工程の後にシルケット加工を行うのが一般的である。しかし、毛焼のすぐ後にシルケット加工を行うと精練漂白後にシルケット加工を行う場合に比べて水洗と乾燥がそれぞれ一工程ずつ省くことができるので省エネルギーとなる。しかし、このような工程で前処理された綿布が捺染された場合、その製品としての品質が一般的な方法で前処理された綿布に比べて劣るかも知れない。そこで精練漂白工程の条件及びシルケット加工を行う順序を変えたとき、捺染布の染め面にどのような変化が現われるかを検討した。

2　実験

2－1　材料及び装置

試験布として38インチGポプリン生機綿布（目付195 g/m）を用いた。

糊抜精練剤はラクトーゲン（ラクト一化成）を助剤とともにNaOHアルカリ浴中で使用した。

漂白剤は$NaC\ell O_2$を使用した。

シルケット加工剤はNaOHを使用した。

装置はパープルレンヂ（山東鉄工）を使用した。

2－2　精練・漂白工程

A）精練前にシルケット（「前シル」と略記）を行う方法：長さが約3 mの試験布3枚を図1のフローシートにしたがって連続精練漂白し、それぞれの綿布が処理される時の薬剤の濃度及び蒸し器での滞留時間と蒸気圧を測定した。

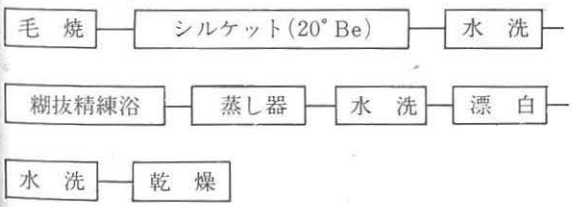


図1　前シルと精練漂白工程

B）精練漂白後にシルケット（「後シル」と略記）を行う方法：長さ3 mの試験布9枚を図2のフローシートに従って精練漂白し、A）と同じ項目について測定した。

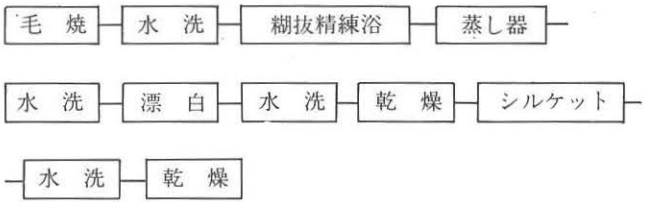


図2　後シルと精練漂白工程

2－3　捺染方法

種々の条件で精練漂白した試験布をつなぎあわせ、湯洗一幅出しの後、一定条件で自動スクリーン捺染機でプリントした。その後、通常の方法で発色固着させ水洗した。

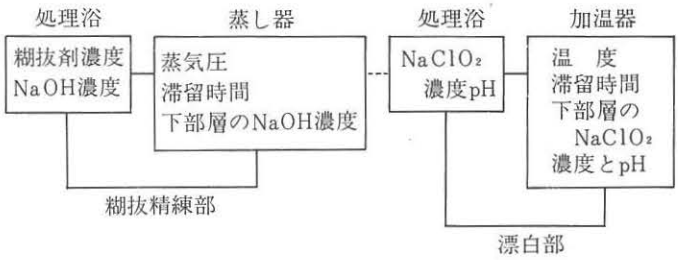


図3　各工程での測定項目

2－4　バリウム活性数

JISL−1004(1978) 5.30に従って行った。

2－5　吸水性試験

JISL−1004(1978) 5.24B法に準じて行った。

3　結果

3－1　試験布が精練漂白工程を通過したときの処理条件

試験布12枚に番号を付け、精練漂白を行った。各工程での測定項目を図3に、測定結果を表1と2に示す。

3－2　バリウム活性数

精練漂白・シルケット加工の各工程を経過し、その後、湯洗した試験布についてバリウム活性数を測定した。結果を表3に示す。

3－3　吸水性

精練漂白・シルケット加工を施した試験布の吸水性

を測定した。結果を表4に示す。

3－4　捺染布の染め面

スクリーン捺染機でプリントし、発色固着、水洗した捺染布の染め面を判定した。結果を表5に示す。

4　考察

4－1　吸水性と捺染布の濃度

表1と表4に示した結果から、精練工程の蒸し器における綿布の滞留時間とその吸水性には直線関係が成立することがわかる（図4）。また、表5に示した結果と図4から、吸水性がよい場合、捺染布の濃度が淡くなる。

4－2　捺染布の染め面

バリウム活性数を縦軸に、吸水性を横軸にとって、それぞれの試験布をプロットすると図5が得られる。

図5において、右上部にプロットされた試験布は捺染すると、いらつきがなくまた色が濃いため製品として優れていることがわかる。左上部にプロットされた試験布については、捺染すると色が濃すぎるし、いらつきもある。従って、後シルの場合にはバリウム活性数が126～130%で、吸水性（ヨコ）が40㎜～54㎜になるようにシルケット加工条件と精練条件を設定することが必要となる。

さらに、前シルの試験布については、バリウム活性数が110～120%、吸水性が40～50㎜の範囲であれば製品として優れていることがわかる。この場合、図1と2に示したフローシートを比較するとわかるように、乾燥工程と水洗工程が後シルの場合に比べて、それぞれ一工程ずつ省略でき、大いに省エネルギー効果がある。また表1から糊抜精練工程の処理浴のラクトーゲン濃度は約10 g/ℓ、水酸化ナトリウム濃度は45 g/ℓで十分であることがわかる。

4－3　漂白部のデータについて

漂白工程で得られたデータを検討したけれども、捺染布の染め面に直接影響を及ぼすような因子はみあたらなかった。従って、表2に示した条件下で漂白するかぎり、捺染布の染め面には漂白はなんの悪影響も及ぼさないだろう。

表1　糊抜精練工程における条件

試験布 No.	シルケット	処理浴 a)		蒸し器		
		ラクトーゲン (g/ℓ)	NaOH (g/ℓ)	蒸気圧 (kg/cm²)	滞留時間 (min)	下部層のNaOH (g/ℓ)
1	前シル	18.8	48.0	2.2	45	8.2
2	〃	20.0	50.4	2.2	42	9.4
3	〃	20.5	83.2	2.1	45	14.4
4	後シル	30.9	45.4	2.2	34	13.4
5	〃	21.0	50.7	1.9	52	11.8
6	〃	12.1	50.2	2.1	40	14.4
7	〃	22.6	47.4	2.1	50	14.0
8	〃	25.8	52.0	2.0	46	15.8
9	〃	25.8	65.0	2.2	45	14.4
10	〃	24.2	56.8	2.2	51	13.8
11	〃	17.4	55.0	2.0	42	17.8
12	〃	8.4	146	2.3	36	13.4

a)　処理浴を通過するときの布への処理液保持量：15% O.W.f。

表２　漂白工程における条件

試験布 No.	処理浴		加温器			
	$NaClO_2$ (g/ℓ)	pH	温度 (℃)	滞留時間 (min)	下部層 $NaClO_2$ (g/ℓ)	下部層 pH
1	27.1	3.2	86	35	4.3	5
2	23.8	3.2	87	46	3.5	5
3	19.9	3.4	86	33	5.0	7
4	21.5	3.4	86	49	5.2	4.5
5	24.7	3.2	88	27	5.1	6
6	19.9	3.4	81	53	4.0	6.2
7	31.9	3.4	81	35	4.7	5.2
8	28.3	3.4	81	41	5.2	6.2
9	23.3	3.4	80	50	4.6	6
10	20.4	3.4	80	40	4.8	6
11	33.7	3.0	80	47	5.1	6
12	19.4	3.4	90	53	6.3	7

表３　バリウム活性数

試験布 No.	シルケット条件	バリウム活性数
1	前シル	109
2	〃	102
3	〃	118
4	後シル	128
5	〃	127
6	〃	128
7	〃	129
8	〃	126
9	〃	126
10	〃	126
11	〃	126
12	〃	123

表４　吸水性 a)

試験布 No.	タテ (mm)	ヨコ (mm)
1	63	44
2	69	52
3	57	43
4	35	25
5	68	54
6	57	42
7	71	52
8	59	48
9	55	41
10	72	58
11	57	42
12	46	28

a)　測定時間：30分

表５　捺染布の染め面

試験布 No.	裏透り a)	布面の濃度 b)	布面のいらつき c)
1	A	A	A
2	C	C	A
3	A	A	A
4	A	A	C
5	A	A	A
6	A	A	A
7	A	A	A
8	A	A	A
9	A	A	B
10	A	B	A
11	C	A	A
12	B	A	C

a)　A：裏透り良、　B：やや良、　C：悪い
b)　A：濃い、　B：やや濃い、　C：淡い
c)　A：いらつきがない、　B：ややいらつきがある、　C：いらつきがある

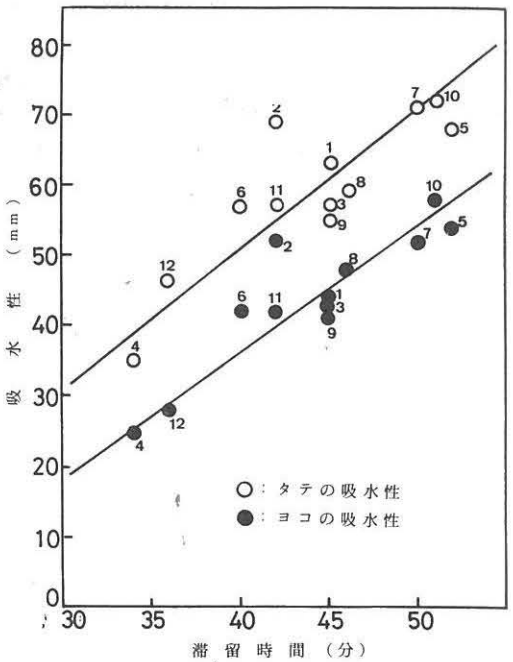


図４　吸水性と滞留時間

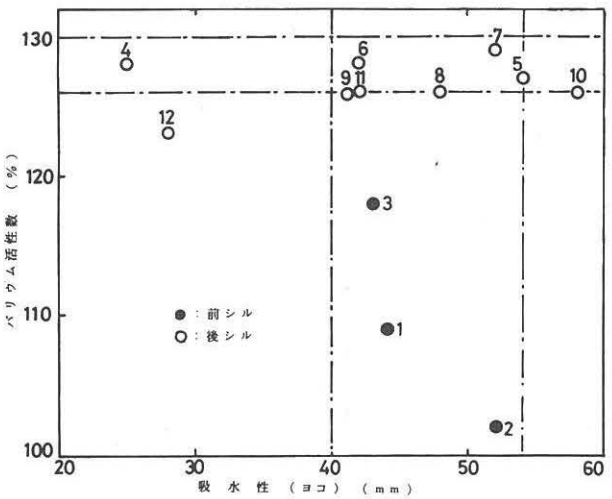


図５　バリウム活性数と吸水性の関係

余剰汚泥吸着法による染色廃水処理について

染色部　中岡元信　　谷　正博　　上野勝治*　　田辺豊美*

1　はじめに

昭和54年、水質汚濁防止法に追加された総量規制基準により、工場廃水の処理は、主にＣＯＤの低減を達成するということに重点がおかれている。

現在のところ染色工場廃水のうち、汚濁量の低い廃水は別として、多くは凝集法、活性汚泥法、またはそれらの組み合わせによって処理されているが、このＣＯＤの低減化が、現有の処理装置によりなされうるのか、より高次の処理が必要であるのかが、これからの染色工場の公害対策の問題点となってくるであろうと思われる。

我々は、当県の染色工場において、広く採用されている活性汚泥法について、当核方法における染料の分解、ＣＯＤの低減の可能性、の検討を行い、その研究の過程で、活性汚泥法とその余剰汚泥を利用した吸着法との組み合わせによる処理が、脱色、ＣＯＤ低減に有効であるとの知見を得たので、報告する。

2　試料及び実験方法

2－1　染料及び汚泥

染料は、表1に示すように、市販の酸性、反応、分散、カチオン、直接の各染料について、それぞれ構造別に３～５種類選択し、実験に使用した。ストック溶液として、200㎎/ℓ溶液を準備し、それぞれの吸光度に応じ、適宜希釈して、実験に供した。

汚泥は、下水処理場より採取した返送汚泥を、ペプトン、肉ニキス、無機栄養剤よりなる人工下水により１週間順養し、実験に供した。実験での汚泥濃度の管理はＳＶにより行った。

2－2　廃水

実際の捺染工場廃水として、T/C混紡布の捺染工程における水洗水を使用した。人工捺染糊として、アルギン酸ソーダを元糊とした、ハーフエマルジョンの捺染糊を作成した。この組成を表2に示す。この20ｇを水１ℓに溶かし（ＣＯＤ約2000㎎/ℓ）実験に供した。

2－3　生分解性及び吸着実験

300㎖のキルダールフラスコに、染料濃度が吸光度で、0.7～0.8、汚泥濃度1000㎎/ℓとなるように調整した混合液 100㎖を加え、エアレーションを続け、各染料の最大吸収波長での吸光度の減少を測定し、生分解性の検討を行った。また同様に調整した混合液50㎖を共栓付試験管に加え、N_2ガスをパージし、空気を追い出しけん気性状態下での生分解性についても検討を行った。

吸着実験は、汚泥濃度1000㎎/ℓ、染料濃度は吸光度で07～08の条件で、汚泥と染料溶液の混合液のpHを変化させ、汚泥への染料の吸着量を溶液の吸光度の減少を測定し求めた。また混合液のpHを３に保ち、汚泥濃度を変化させた時の吸着量を、各染料溶液及び実廃水人工捺染糊について求めた。これら一連の吸着実験は、反応温度25℃、反応時間20分にて行い、吸光度の測定は、混合溶液を10分間、3000回転で、遠心分離した後の上澄液について行った。なお、汚泥の影響、遠沈操作での吸光度の減少等については、ブランク補正を行った。

2－4　凝集及び活性汚泥処理実験

実廃水を約７倍に希釈し、凝集剤として、硫酸第一鉄を用い、Fe^{2+}として、300㎎/ℓとなるよう添加し、ＮａＯＨでpHを11にして、凝集させ、その上澄液について、硫酸で中和後図１に示す装置により連続式活性汚泥処理を行った。処理条件は温度25℃、空気量0.3ＶＶＭ、処理液の希釈率(Ｄ)2.0、汚泥の希釈率(Ｄ')0.14に設定した。また、実廃水に対して、汚泥濃度1500㎎/ℓ、温度25℃、混合液のpH３、反応時間20分、の条件で吸着処理を行い、その上澄液をＮａＯＨで中和後約7倍に希釈して凝集処理液と同一条件で活性汚泥処理を行った。

人工捺染糊については、油水分離後、同様の凝集、吸着の処理を行ったのち、捺染糊のＣＯＤ値１に対して人工下水$\frac{1}{8}$、デキストリン$\frac{1}{8}$、スコアロールＣ-110$\frac{1}{8}$となるよう加え、人工捺染廃水として活性汚泥処理を行った。

また、吸着汚泥について、環境庁告示の方法[1)]に準じて脱着の実験を行った。

これら一連の処理前後の試料について、規格に準じた方法でＣＯＤ、ＴＯＣ、四塩化炭素抽出物質、吸光度等を測定した。

活性汚泥処理におけるＭＬＳＳは乾燥固形物重量として求め、呼吸速度は溶存酸素計により求めた。

3　結果と考察

各種の染料の生分解性の結果を図２～図９に示す。染料と微生物とのかかわりにおいては、染料の染色法別分類との相関が強くでており、反応性、酸性染料は生分解性が低く、直接、分散の染料はそれよりも高い生分解性を示している。カチオン染料は微生物に対する毒性を有し、染料の中でも最も生分解の困難な物質であるが、反面、非常に吸着性が高く、物理的処理の容易な染料であるといえる。

染料の構造別にみた場合、染色法別ほど強い相関はでていないものの、アゾ系、アントラキノン系の構造

を持つものは生分解性が高い、また構造の簡単な染料（分散染料等）ほど生分解性が高い。

好気的条件下と、けん気的条件下との分解性を比較した場合、一部の染料を除いてけん気的条件下のもとでの分解性がはるかに高く、高濃度染色廃水のメタン発酵法による処理の可能性を示唆している。しかし、アントラキノン系構造を持つ染料においては、その後のエアレーションにより復色がみられた。

今回の生分解性の実験は、一般的な規格に示されている方法[2]と異なり、高い汚泥濃度で行ったため、汚泥の各染料に対する吸着能をも知ることができた。図２～10における反応時間０の残存率が100-吸着率を示している。

吸着能の高さは、カチオン＞分散＞直接＞反応、酸性の順で、ETADの実験[3]と同一の結果を示している。

この汚泥による吸着が廃水処理に応用可能かの検討を行った。一般的に汚泥の構成成分であるタンパク質に対する染料の吸着と、羊毛、絹の酸性染料による染着とは機構的に類似しているのではないかと考え、pHを変化させたときの吸着について調べた。図10～14にその結果を示す。

カチオン染料以外の染料はpHが低下するに従って被吸着性が高くなり、pH ３で急激に上昇する。カチオン染料はpH 11～3.5の広い範囲にわたって、100%吸着されている。

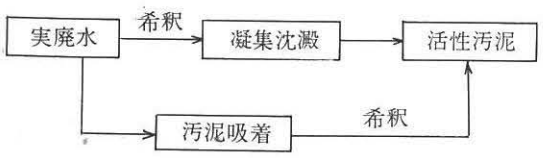
また実廃水においても、図15に示すように、カチオン染料以外の各染料と同一の傾向を示している。

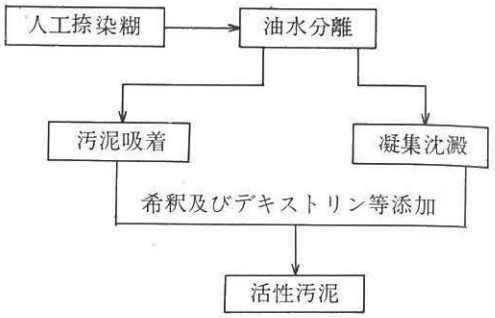
pH 3の条件下における各染料のフレンドリッヒプロットを図16～17に、実廃水、人工捺染廃水のそれを図18に示す。これらの吸着等温図から最少二乗法によって得たK、1/rの値を表３にまとめた。

一般的に1/nが0.1～0.5の間にある場合に被吸着性が高いとされているが、表３に示されているように、分散染料を除く各染料、実廃水とも被吸着性が高く、酸性条件下における吸着処理の可能性を示している。

一般的に採用されている凝集法と、当方法とを比較するため、実廃水、人工捺染廃水に対して、次に示すフローシートにより処理を行った。

その結果を表４、表５に示す。これら２つの表に示されているように、実廃水、人工捺染廃水とも汚泥吸着と、活性汚泥法の組み合わせによる処理は凝集法と活性汚泥法との組み合わせの処理と同様の効果を示している。





また汚泥吸着法での吸着汚泥からの染料の離脱は最大７%程度であった。

汚泥吸着処理の問題点は、吸着剤としての汚泥の入手方法にあると思われるが、活性汚泥処理での余剰汚泥をこれにあてることが考えられる。

表４に示しているように、実廃水の活性汚泥処理において、定常状態下では、ＭＬＳＳは1300mg/ℓ、D´=0.14、Ｄ＝２であり、実廃水を７倍希釈しているから、実廃水１ℓ当り生成する余剰汚泥は、

$$\frac{D \times 1300}{D \times \frac{1}{7}} = 637mg$$ となる。

この余剰汚泥を用いて、新たに採取した実廃水を汚泥吸着→希釈→活性汚泥のプロセスで、処理した結果を表６に示す。

表４の結果に比べ、吸光度の除去率はやや劣る。しかし、硫酸第一鉄を用いた凝集法の捺染廃水に対する一般的な脱色率と比べた場合、そう大きな差はないように思われる。

この余剰汚泥をリサイクルした汚泥吸着法の確立のためには、被処理水に人工下水等生物分解容易で、イールドの高い物質を加え、余剰汚泥の生成を高めねばならぬかもしれないという問題点は残るものの、汚泥吸着法が、凝集法にかわる処理方法として脱色、ＣＯＤの低減化ならびに汚泥の再利用という観点からも十分期待できるものであると思われる。

参考文献

1）産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法（昭和48年環境庁告示13）

2）JISK－3363(1976) 合成洗剤の生分解試験方法

3）H.R.Hitz et al：JSDC, Feb, 71(1978)

付記　※印は和歌山県染色技術振興会派遣職員

表1　使用染料

反応性染料	CI Reactive	Orange 1	モノアゾ	トリアジン
	〃	Blue 2	アントラキノン	トリアジン
	〃	Red 49	モノアゾ	ピニールスルホン
	〃	Blue 19	アントラキノン	ピニールスルホン
	〃	Yellow 17	ピラゾロンアゾ	ピニールスルホン
酸性染料	CI Acid	Orange 7	モノアゾ	
	〃	Yellow 29	ピラゾロンアゾ	
	〃	Blue 25	アントラキノン	
	〃	Red 52	キサンテン	
分散染料	CI Disperse	Yellow 7	アゾ	
	〃	Blue 26	アントラキノン	
	〃	Orange 13	ジスアド	
直接染料	CI Direct	Yellow 39	スチルベン	
	〃	Red 79	ジスアゾ	
	〃	Blue 90	ジスアゾ	
	〃	Orange 39	モノアゾ	
カチオン染料	CI Basic	Yellow 34	アゾ	
	〃	Black 2	アジン	
	〃	Blue 3	オキサジン	
	〃	Blue 22	アントラキノン	
	〃	Orange 22	ジスアゾ	

表2　捺染糊

○ 元糊組成		○ 色糊組成	
ヘキサメタリン酸ソーダ	10 g	反応性染料	40 g
アルギン酸ソーダ（5%）	200	尿素	36
ノイゲン DS601	12	還元防止剤	12
ターペン	455	$NaHCO_3$	24
水	323	元糊	700
	1000 g	温水	188
			1000 g

表3　吸着平衡定数

	酸性		反応		分散	
	Orange 7	Blue25	Yellow17	Blue 2	Orange13	Blue26
K	0.905	1.423	0.203	0.398	3.921	1.361
1/n	0.850	0.559	0.009	0.273	3.05	1.518

	カチオン		直接				
	Orange22	Black2	Yellow39	Orange39	混合物	実廃水	捺染糊
K	1.18	3.74	0.486	1.217	1.89	0.73	1.73
1/n	1.01	0.44	0.034	0.290	1.04	0.719	2.74

表4　実廃水の処理結果

処理前
吸光度　2.63
COD　1080 mg/ℓ

6.6倍希釈

汚泥吸着処理
吸光度：2.63 → 0.88
COD：1080 mg/ℓ → 850 mg/ℓ

7倍希釈

活性汚泥処理
吸光度：0.125 → 0.120
COD：122 mg/ℓ → 72 mg/ℓ
曝気槽内 MLSS：1300 mg/ℓ

凝集沈澱処理
吸光度：0.383 → 0.105
COD：164 mg/ℓ → 123 mg/ℓ

活性汚染処理
吸光度 0.105 → 0.10
COD 123 mg/ℓ → 89 mg/ℓ
曝気槽内 MLSS：1242 mg/ℓ

表5　人工捺染廃水処理結果

捺染糊
吸光度：7.86
COD：2157 mg/ℓ

油水分離

汚泥吸着処理
吸光度：7.86 → 2.64
COD：848 mg/ℓ → 790 mg/ℓ

10倍希釈
デキストリン、人工下水
スコアロール C−110 添加

活性汚泥処理
吸光度：0.29 → 0.28
COD：201 mg/ℓ → 74 mg/ℓ
TOC：138 mg/ℓ → 39 mg/ℓ
油分：18 mg/ℓ → 2 mg/ℓ
曝気槽内 MLSS：1134 mg/ℓ
〃 呼吸速度：590 mg/日/gr

油水分離

凝集沈澱処理
吸光度：7.86 → 2.02
COD：848 mg/ℓ → 477 mg/ℓ

10倍希釈
デキストリン、人工下水
スコアロール C−110 添加

活性汚泥処理
吸光度：0.21 → 0.22
COD：170 mg/ℓ → 55 mg/ℓ
TOC：127 mg/ℓ → 36 mg/ℓ
油分：26 mg/ℓ → 3 mg/ℓ
曝気槽内 MLSS：1076 mg/ℓ
〃 呼吸速度：622 mg/日/gr

表6　実廃水処理結果

処理前
吸光度：0.71
TOC：2500 mg/ℓ

汚泥吸着処理
吸光度：0.71 → 0.39
TOC：2500 mg/ℓ → 2460 mg/ℓ

10倍希釈

活性汚泥処理
TOC：275 mg/ℓ → 79 mg/ℓ
油分：16.5 mg/ℓ → 1.5 mg/ℓ
吸光度：0.041 → 0.044
曝気槽内 MLSS：1380 mg/ℓ

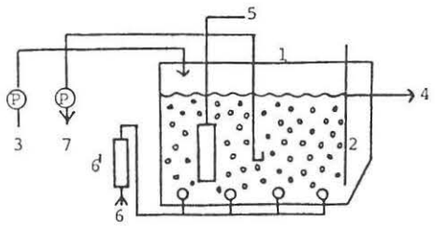


図1　活性汚泥処理槽

1　曝気槽（3.1ℓ）　2　沈澱槽（0.3ℓ）
3　流入（6.2ℓ/日）　4　流出
5　温度コントロール（25℃± 1℃）
6　送気（0.3VVM）　7　汚泥引抜（0.43ℓ/日）

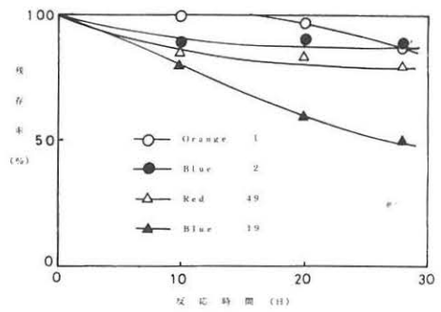


図2　好気条件下での反応性染料の分解

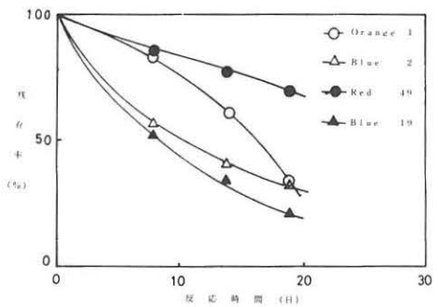


図3　けん気条件下での反応性染料の分解

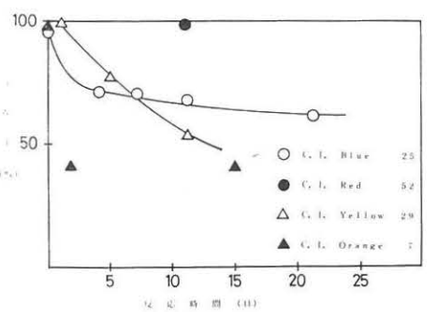


図4　好気条件下での酸性染料の分解

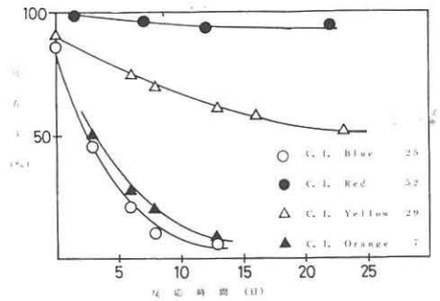


図5　けん気条件下での酸性染料の分解

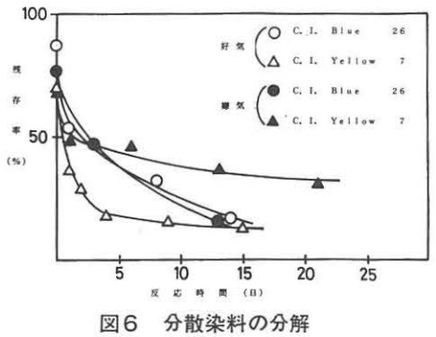


図6　分散染料の分解

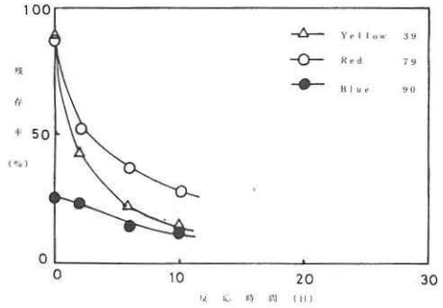


図7　好気条件下での直接染料の分解

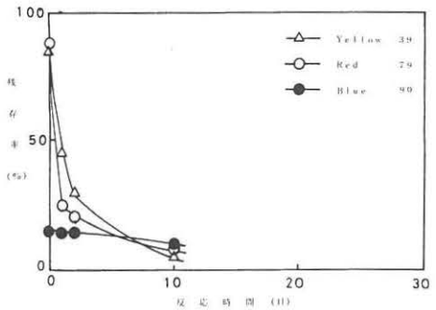


図8　けん気条件下での直接染料の分解

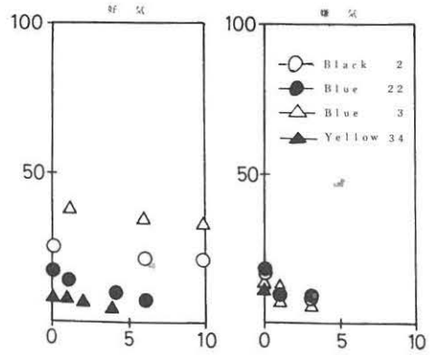


図9　カチオン染料の分解

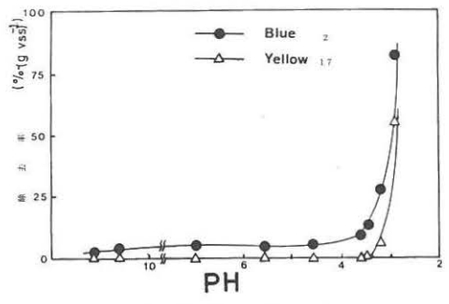


図10　反応性染料の吸着とpH の関係

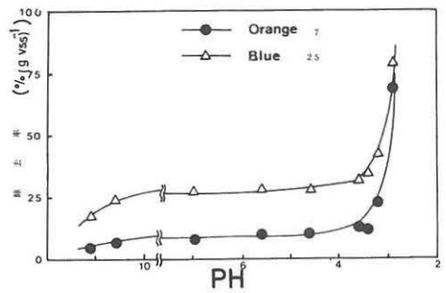


図11　酸性染料の吸着とpH の関係

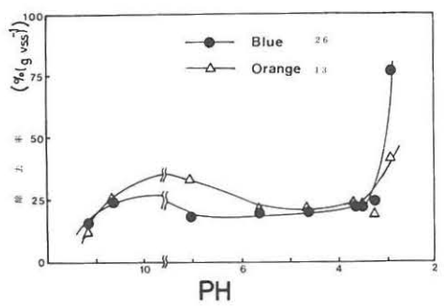


図12　分散染料の吸着とpH の関係

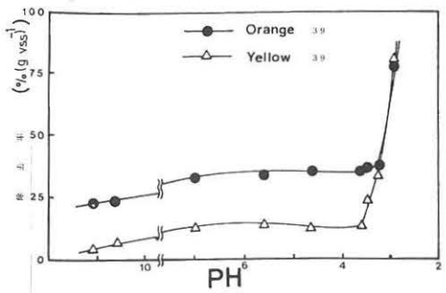


図13　直接染料の吸着とpH の関係

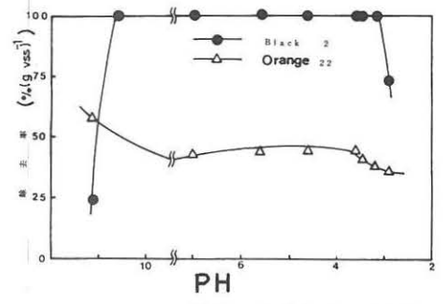


図14　カチオン染料の吸着とpH の関係

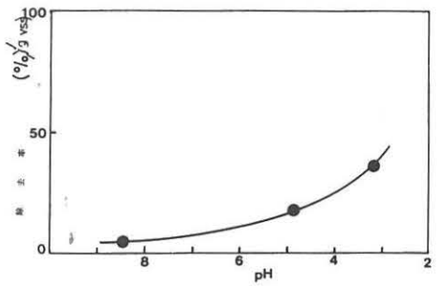


図15　実廃水の吸着とpH の関係

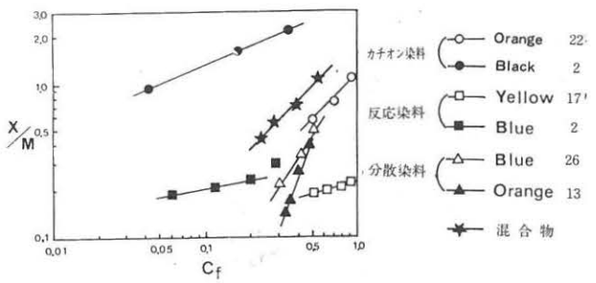


図17　吸着平衡

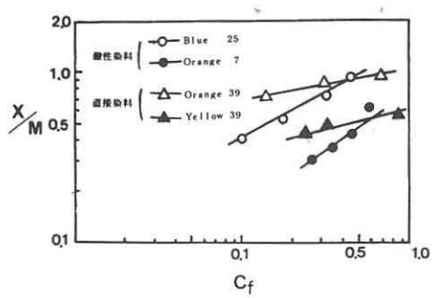


図16　吸着平衡

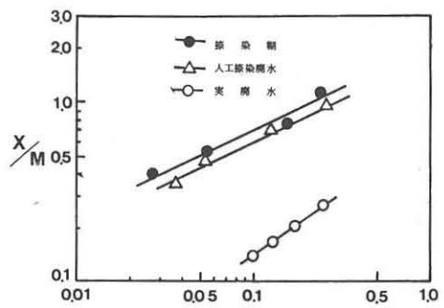


図18　吸着平衡

メチルβ－ナフチルエーテル中のβ－ナフトールの分析

化学部　前田龍一　新山茂利

1　はじめに

石ケン中に香料として、添加されているメチルβ－ナフチルエーテルは、原料のβ－ナフトールを水酸化ナトリウム水溶液中で、ヨウ化メチル、または硫酸ジメチルでメチル化を行い製造されている。製造工程中未反応のβ－ナフトールが不純物として含まれてくる。今回メチルβ－ナフチルエーテルの中に含まれるβ－ナフトールを液体クロマトグラフを用いて、分析法を検討した。

2　装　置

島津デュポン製　ＬＣ－830型
検出器　ＵＶ吸収　波長254㎚
クロマト管　内径4.6㎜　長さ250㎜　直管

3　試　薬

移動相に使用したメタノールは液体クロマトグラフ用、他は一般市販試薬を使用した。

4　実　験

移動相の水：メタノールの濃度比、カラム入口圧（流量）、温度等の変化による分離の状態をみた。

4－1　メタノールの濃度による影響

移動相のメタノールの濃度を50%、60%、70%、80%、90%に調整して分析を行い、メチルβ－ナフチルエーテル（Ｎ、Ｍ、Ｅ）とβ－ナフトールの分離の状態をみた。その結果70%、80%、90%の時に共に良好な分離が得られた。分析所要時間、圧力の点から80%を最適値とした。

4－2　圧力（流量）、温度その他

メタノールのそれぞれの濃度において良好な分離の状態が得られたので、操作性の面から60㎏／㎠（0.85㎖／min）に設定した。また、温度の上昇と共に分析時間は短縮されるが、今回は常温を採用し、注入量は2μℓとした。

4－3　内部標準物質

内部標準物質としてP－ヒドロキシ安息香酸エチル同プロピル、同ブチルを検討したが、ピークがシャープで、Ｒ、Ｔがβ－ナフトールのすぐ後にあるP－ヒドロキシ安息香酸ブチルを採用した。

4－4　検量線の直線性

検量線を作成するため、内部標準物質であるP－ヒドロキシ安息香酸ブチル0.25㎎及びβ－ナフトール（0.25～2.0㎎）をそれぞれメタノール10㎖に溶解して2μℓを注入した。内部標準物質とβ－ナフトールのピーク高さ比及び面積比のそれぞれの関係を求めたところピーク高さ比、面積比共に、それぞれ重量比と直線関係にあることがわかった。なおその回帰線からの誤差の標準偏差は、ピーク高さでは 0.382×10^{-3} で、面積比では 0.340×10^{-3} であった。

5　結　果

以上の実験結果からメチルβ－ナフチルエーテル中の不純物質であるβ－ナフトールを精度よく分析する条件は次の通りである。

装置　上記のもの
移動相　水：メタノール　20：80

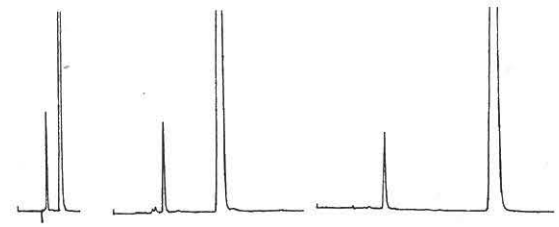


図1－1　図1－2　図1－3

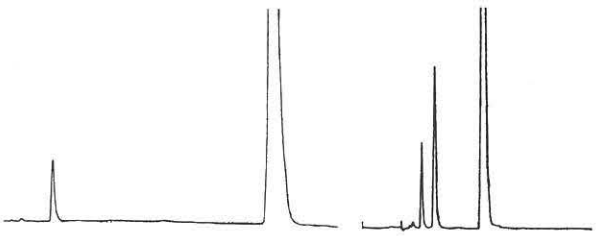


図1－4　図2

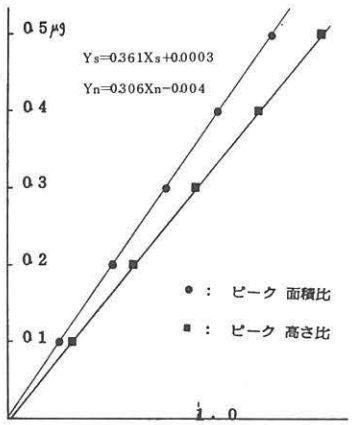


図3　検量線

試料注入量　2μℓ
内部標準物質　P－ヒドロキシ安息香酸ブチル

この条件でNME中のβ－ナフトールを変動係数2%以内で精度よく分析できる。

有機産業廃棄物の処理
第1報　シェービング屑の脱クロム法

化学部　沢田俊彦　中岡忠治　前田昭二

1　目　的

国内の皮革工場より発生するシェービング屑は6～7万t と推定されている。これに皮革屑を併せると約10万t にも及ぶ。

これら副廃物の有効利用をはかるため、ネックとなっているクロム(約3%前後含有)の除去方法について検討した。

除去方法としては種々の方法について試みたが、エチレン・ジアミン⟶過酸化水素⟶硫酸の順による三浴法で、クロムの除去率99.5%迄溶脱できた。

2　概要及び結果

2－1　供試シェービング屑の試験結果

発光分光分析装置による検出金属

Cr、Mg、Al、Cu、Na、Ca、Fe、Si、Pb、Mn、

強熱減量　91%、含水率　21%　PH　3.3

全クロム　2.9%

2－2　水による溶出

水に対してシェービング屑中に含むクロムの溶出実験を行った。試料を5W/V%に調製し、最初の6時間はかき混ぜ器でかくはんを行い、その後の経時変化では静置状態とする。溶出液のクロムの定量は表1の時間毎に採取して、原子吸光装置で分析した。

表1でわかるように、水に長時間浸漬するだけで、若干溶出された。

2－3　溶出実験

溶出操作条件は、使用した各々の試薬により多少の差異はあるが、全般に試薬濃度は数パーセント、浸漬時間2～5時間とした。表2には除去率60%以上のデータを列記した。

2－4結果

基礎実験を行った結果、多数の試薬中から良好な結果が得られたのは、表2に示したように、エチレン、ジアミン⟶過酸化水素⟶硫酸の三段階による溶出方法であり、除去効果が最も良く、再度、同じ操作のくり返しで除去率を高めることが可能である。

表1　水溶出の時間変化

浸漬状態	浸漬時間	クロム量(ppm)
かくはん	6	55.5
静置	1	55.5
〃	18	90.0
〃	26	103.5
〃	43	110.0
〃	67	130.0
〃	235	179.0
〃	283	191.0
〃	454	200.0

表2　脱クロム率

試薬	クロム残量(ppm)	除去率(%)
EDTA	9,800	67.33
エチレン・ジアミン	4,900	83.6
エチレン・ジアミン＋H_2O_2	1,200	96.0
エチレン・ジアミン＋H_2O_2＋H_2SO_4	530	98.2
同上　1回くり返し	145	99.5
Na_2S＋H_2SO_4	1,090	96.3
Ca(OH)$_2$＋H_2SO_4	4,100	86.3
HaOH＋H_2SO_4	610	97.9

注）原シェービング屑のCr含有量30,000ppmとして除去率を算出した。

みそ中の亜硫酸の分析

食品部　富岡　登　　中内道世

要　　旨

みそ、特に淡色系みそに漂白料として使用されている亜硫酸について、衛生試験法に準じて試験方法を検討し、また、県内産みそ、県外産みそ試料について亜硫酸の使用状況及び食塩含有量との関係を調査した結果、1）みそ中から亜硫酸を回収する場合は、不純物のあまり含まない水溶液中から回収する場合に比べて約70%の回収率であった。2）衛生試験法に定められているエタノールの添加は試料がみその場合、亜硫酸の回収率が低下し適当でなかった。3）みそに保存料として一般的に使用されている、ソルビン酸カリウムの防害等の影響はなかった。4）県内産みそ、県外産みそ試料中の亜硫酸の含有量は、県内品で1点が許容限度の0.03 g／kgをわずかに越えた他は、いずれも不検出あるいは許容量以下であった。5）淡色系甘みそ（白みそ）について、県内産は県外産に比べて、食塩が高く、糖分(直接環元糖)が低かった。

1　はじめに

現在淡色系のみそに漂白料として使用されている亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム等、これら亜硫酸塩（以下亜硫酸という）の適切な試験方法を検討すると共に、現在市販されている県内産みそ、県外産みそについて亜硫酸及び食塩の使用状況を調査し、みそ工場技術指導の参考資料とした。

2　試験及び結果、考察

2－1　装置

通気蒸留装置として、ランキン型に準じたもの。図1に示す。

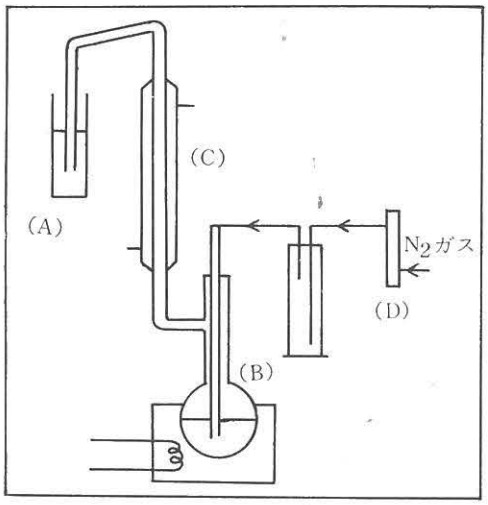


図1　通気蒸留装置

2－2　試験操作

衛生試験法（通気蒸留、アルカリ滴定法）[1]に準じて行う。すなわち、図1において受器（A）に0.3%H_2O_2水10mlとメチルレッドーメチレンブルー混合指示薬を3滴入れ、0.01N－NaOH溶液1滴を加えて色調をオリーブグリーンとする。フラスコ（B）に試料30 gを水30mlに溶かしたものと消泡剤1滴、25%H_3PO_4 20mlを加えて酸性とし、（D）よりN_2ガスを毎分0.5 lで通気しながら（B）のフラスコを加熱し、（C）の冷却管で還流し始めてから20分間蒸留した後、受器（A）を0.01N－NaoH で滴定する。

2－3　通気蒸留時間及び回収率

みそ及び蒸留水にSO_2としてそれぞれ0.03 g／kgに相当するように$NaHSO_3$を添加し、2－2の方法に従って試験した結果、試料が蒸留水の場合は10分間～15分間の蒸留で十分であるが、みその場合20分間の蒸留が必要であった。また、回収率は蒸留水中の場合98.2%、みそ中の場合で71.4%であった。

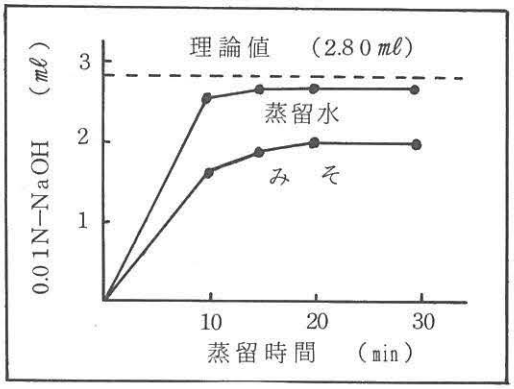


図2　通気蒸留時間

2－4　通気蒸留におけるエタノール添加の影響

衛生試験法では、蒸留の際エタノールを添加することになっているが、みそ（SO_2として0.015 g／kg含有）にエタノール2mlを加えて蒸留した場合、エタノール添加しない場合に比べて74%程度の回収率となり、エタノール添加は適当でない。

2－5　保存料の影響[2]

みそに保存料として一般的に使用されているソルビン酸カリウム(ソルビン酸としては1 g／kgみそ)を添

加して試験した結果、防害等の影響はなかった。

2－6　検量線の作成

$NaHSO_3$の標準液の適量をみそにおのおのSO_2として0.04、0.015、0.0075、0.00375 g／kgを添加して、2－2の方法に従って試験し、その結果を図3に示す。

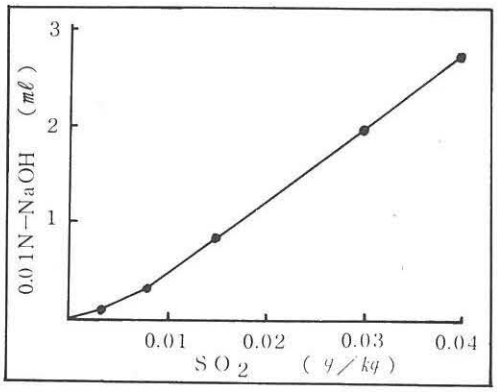


図3　検量線

これによると、0.0075 g／kg以上で大体直線が得られ、定量可能であった。

2－7　県内産みそ、県外産みそ中の亜硫酸含有量の調査

県内産の淡色系みそ[3](白みそ、信州みそ) 8点、赤色系みそ（赤みそ、豆みそ）5点、県外産の淡色系みそ13点、赤色系みそ2点について、おのおの2－2の方法に従って試験した結果、県内産淡色系みそでは、8点中4点に約0.006 g／kg～0.04 g／kg検出し、赤色系みそ5点はいずれも不検出であった。一方県外産品では、淡色系みそ13点中3点に約0.005～0.019 g／kgの間で検出し、赤色系みそ2点はいずれも不検出であった。

2－8　淡色系甘みそ（白みそ）における亜硫酸と食塩含有量との関係

県内産7点、県外産6点の淡色系甘みそについて亜硫酸と食塩含有量との関係を調べた結果、図4に示すように県内産、県外産品ともに、正、負いずれの相関関係もみられなかったが、県内産の食塩含有量（平均10.27%）が県外産のそれ（平均5.70%）に比べて相当多く、なかには辛みそに匹敵するものもみられた。これは、県内みそ製造業者が「加熱殺菌装置[4]」を持たないため、みその保存性を少しでも高めるための一つの方法であろうと思われる。

なお、県内、県外を合わせて淡色系辛みそ（信州みそ）の食塩含有量は平均12.35%、赤色系辛みそ（赤みそ）で11.75%であった。

2－9　淡色系甘みそ（白みそ）における食塩含有量と糖分との関係

2－8において県内産みその食塩含有量が県外産みそに比べて相当高かったため、参考のためそれらの糖分（直接還元糖）を調べた結果、図5に示すように、県内産（平均16.49%）は県内産（平均26.98%）に比べて食塩含有量が高い割には糖分が低く、分類では、県外産の甘みそに対し、淡色甘口みその様子を呈した。

なお、県内産みその糖分の低いのは、原料配合比、醸造過程での発酵状態のちがい、また、一つには加熱殺菌していないため、糖のアルコール発酵等による減少など種々の原因があげられる。

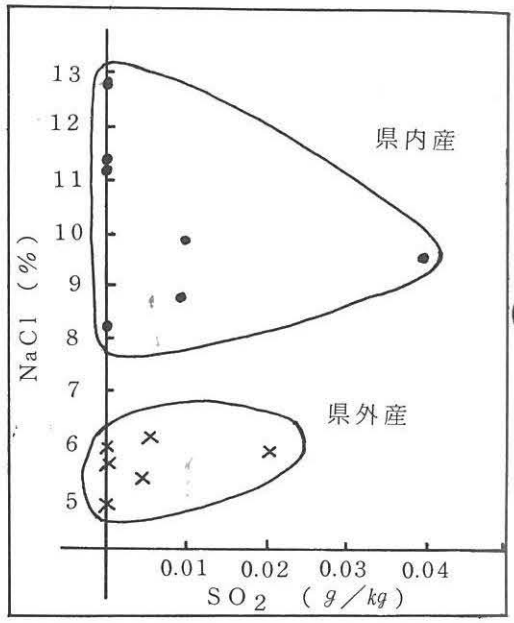


図4　淡色系甘みそのSO₂－NaOH相関図

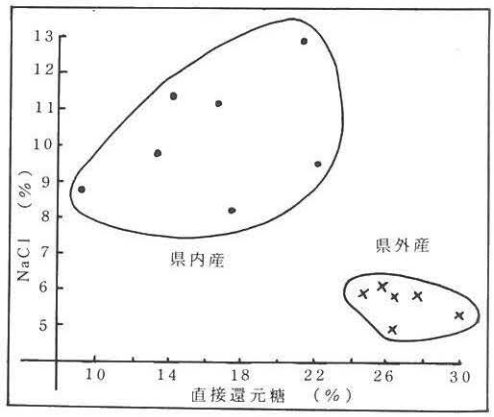


図5　淡色系甘みその直接還元糖－Nacl 相関図

3　むすび

衛生試験法（通気蒸留法）に準じて、みそ中の亜硫酸の分析を行った結果、検体がそれほど不純物を含まない場合、衛生試験法にそって試験することができ、回収率も約98%と良好であったが、試料がみその場合は、いろいろな不純物が含まれている関係もあり、通気蒸留時間の延長が必要であり、回収率も約71%とあ

まり良くなかったが、亜硫酸ガスとして0.075g／kgみそ、以上でおよそ直線的な検量線が得られた。

また、県内産みそ、県外産みそについて亜硫酸の含有量を調査したところ、県内産みそ1点が使用限度である0.03g／kgをわずかに越えたが、その他はいずれも使用限度内であり、ほとんど（淡色系みそに限り21点中14点）が不検出であった。

また、淡色系甘みそ（白みそ）について亜硫酸と食塩含有量、糖分（直接還元糖）との関係を調べた結果いずれの間にも相関関係はみられなかったが、県内産品は県外産品に比べて食塩含有量が高く、糖分が低かった。

参考文献
1）日本薬学会編：衛生化学　24(1)A 14－15(1978)
2）小倉元成：香川県発酵食品試験場報告　(70)51－54(1978)
3）西村敏蔵：日本醸造協会雑誌　64(1)44－48(1969)
4）大竹隆司：　同　上　60(8)650－655(1965)

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参考のため、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）15点、うすくち17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。分析方法はＪＡＳ検査法による。

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無塩可溶性固形分を除き、昨年度とほぼ同じ数値を示している。全体的に無塩可溶性固形分が昨年よりも減少の傾向を示す。その原因は明らかでないが、もろみの熟成度及び新式醸造においては、もろみの使用割合の変化によること等が考えられる。

しょうゆの分析調査

種　別	年度	調査点数	食塩（%）	無塩可溶性固形分(%)	全窒素（%）	色　度	アルコール（%）	備　考
こいくち本醸造（特級）	昭54	6	17.30	20.43	1.63	5.0	1.73	
	昭53	6	17.22	21.28	1.63	4.8	1.57	
こいくち（上級）	昭54	25	17.41	17.46	1.54	4.4		
	昭53	25	17.54	17.95	1.51	4.4		
こいくち（標準）	昭54	15	17.52	14.80	1.34	4.1		
	昭53	25	17.65	15.90	1.39	4.1		
うすくち	昭54	17	18.54	12.60	1.15	26.4		
	昭53	14	18.68	13.64	1.17	26.7		

清　酒　分　析　調　査

食品部　南　広己　　池本重明

1　はじめに

昭和54酒造年度の清酒研究会、清酒鑑評会において、喇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92点（普通酒50点、三増酒42点）

清酒鑑評会125点

2－2　分析項目及び試験方法

1）日本酒度、アルコール分、直接還元糖、酸度、アミノ酸度、着色度は国税庁所定分析法による。

2）緩衝能は試料10mlに対するPH7.0から10.0までの0.1NNaOHの滴定量（ml）である。

3）濃淡度、甘辛度は国税庁所定分析書付表による。

3　結　果

清酒研究会：表1、表2

清酒鑑評会：表3

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、緩衝能が低い。

昭和53酒造年度に比べて直接還元糖はやや低く、着色度は、普通酒、三増酒ともに中位より上位が高くなっているが、これは審査後分析日までの間に色もどりのものがあったためである。アルコール分は研究会は出品規定内にあるが、鑑評会は昨年に規定変更したので、まだ徹底していないようである。

表1　清酒研究会（普通酒）

分析項目 / 区分	日本酒度	アルコール分	直接還元糖	酸度	アミノ酸度	緩衝能	着色度 ×10⁻³	甘辛度	濃淡度
上	−1.41	18.49	3.57	1.46	1.84	2.16	7.95	−0.1	−0.2
中	−2.20	18.22	3.55	1.66	1.94	2.24	6.68	−0.2	+0.3
下	−3.85	18.36	3.63	1.46	2.14	2.45	11.83	+0.2	±0.0
平均	−2.49	18.37	3.58	1.53	1.97	2.28	8.82	±0.0	±0.0

表2　清酒研究会（三増酒）

分析項目 / 区分	日本酒度	アルコール分	直接還元糖	酸度	アミノ酸度	緩衝能	着色度 ×10⁻³	甘辛度	濃淡度
上	−7.25	18.15	4.95	1.01	0.98	1.34	7.59	+1.1	−0.8
中	−8.71	18.26	5.09	1.28	1.11	1.48	7.13	+0.9	−0.2
下	−9.90	18.87	5.28	1.25	1.13	1.53	8.48	+1.0	−0.1
平均	−8.62	18.43	5.11	1.18	1.07	1.45	7.73	+1.0	−0.4

表3　清酒鑑評会

分析項目 / 区分	日本酒度	アルコール分	直接還元糖	酸度	アミノ酸度	緩衝能	着色度 ×10⁻³	甘辛度	濃淡度
上	+2.15	18.32	3.18	1.32	1.41	1.71	7.06	−0.1	−0.7
中	−0.30	17.92	3.33	1.45	1.66	1.95	8.06	−0.2	−0.2
下	+0.85	17.83	3.26	1.51	1.68	2.01	9.53	−0.2	−0.3
平均	+0.90	18.02	3.26	1.43	1.58	1.89	8.22	−0.2	−0.4

酒　造　米　調　査

食品部　南　広已　池本重明

1 目 的

今年度県内酒造場に入荷された原料米の内、主なものの試料を採取し、粒形、千粒重、ふるい別、水分%を調査し、他府県米及び53年度産米との比較検討を行った。

2 むすび

今年の県産米は、台風16号と20号の直撃でかなりの被害を受けた。

特に和歌山県の醸造用玄米の福の花は、例年になく小粒で被害粒が多く、兵庫県産米や53年度産米に比べてやや劣っていた。

県内日本晴の粒形は、兵庫県産米や53年度産米と比較しても大差ないが、青米、発芽粒が目立った。

表1　酒造米調査（昭和53 BY）

種別			粒形（㎜）				1000粒重(g)	水分%	篩別（%）				
品種	県	等	A 長さ	B 巾	C 厚さ	A×B×C			2.4㎜	2.2㎜	2.0㎜	1.8㎜	1.8未満
五百万石	福井	2	5.26	3.31	2.17	37.78	25.17	13.7	0.5	47.0	43.0	9.3	0.2
〃	〃	〃	5.31	3.26	2.23	38.67	26.39	14.2	0.9	67.6	27.8	3.6	0.1
福の花	和歌山	2	5.33	3.30	2.23	39.22	27.32	14.5	0.8	75.7	19.6	3.5	0.4
〃	兵庫	3	5.32	3.22	2.17	37.17	26.67	13.8	0	44.8	40.4	10.0	0.8
日本晴	和歌山	1	5.31	2.96	2.15	32.65	23.03	14.9	0	24.1	63.5	11.5	0.9
〃	〃	1	5.35	2.99	2.05	32.80	24.17	13.5	0	12.0	75.2	12.4	0.4
〃	〃	2	5.35	3.00	2.10	33.70	23.13	15.1	0	3.9	58.9	34.2	3.0
日本マサリ	兵庫	1	5.33	3.10	2.26	37.34	24.74	14.1	0	49.2	46.0	4.8	0
たかね錦	〃	2	5.16	3.14	2.08	33.70	23.21	13.5	0	27.4	58.1	14.4	0.1
キンパ	福井	1	5.00	2.96	2.13	31.52	22.39	13.8	0	22.4	62.8	14.4	0.4
ヤマボウシ	兵庫	1	5.16	2.94	2.13	32.31	22.96	15.5	0	33.2	53.2	12.8	0.8

表2　酒造米調査（昭和54 BY）

種別			粒形（㎜）				1000粒重(g)	水分%	篩別（%）				
品種	県	等	A 長さ	B 巾	C 厚さ	A×B×C			2.4㎜	2.2㎜	2.0㎜	1.8㎜	1.8未満
五百万石	福井	1	5.22	3.27	2.17	37.04	26.99	14.3	1.2	80.8	17.7	0.3	0
〃	〃	2	5.27	3.25	2.20	37.68	26.35	14.2	0.2	82.2	17.2	0.4	0
福の花	和歌山	2	5.20	3.14	2.25	36.74	25.00	14.1	0.4	60.0	29.4	9.4	0.8
〃	〃	3	5.10	3.18	2.15	34.87	24.70	13.7	0.6	61.0	31.4	6.8	0.2
〃	兵庫	3	5.29	3.18	2.25	37.85	25.58	13.8	1.2	70.4	27.6	0.8	0
日本晴	和歌山	1	5.32	3.00	2.11	33.68	24.66	14.7	0	21.6	64.6	12.8	1.0
〃	〃	2	5.38	3.00	2.11	34.05	23.22	14.3	0	3.5	51.5	40.0	4.3
〃	兵庫	2	5.32	3,02	2.11	33.90	23.74	14.4	0	2.9	61.0	34.6	1.5
日本マサリ	〃	1	5.19	3.09	2.18	34.96	23.50	14.7	0	29.5	61.3	9.0	0.2
たかね錦	〃	3	5.13	3.03	2.08	32.33	23.28	14.0	0	27.5	60.0	12.5	0
金南風	〃	1	5.31	2.95	2.06	32.11	23.75	13.9	0	5.4	65.4	29.0	0.2

未利用材、難加工材の利用開発

木材工業部　浦野健三　平田重俊

1 はじめに

近年、国内産材は森林林業の生産作業の軽視により、マツ材におけるマツクイムシ、スギ材におけるスギノマダラカミキリムシなどの被害を受け徐々に工業材料としての資源が窮々と枯渇化してきているようである。よって、これからの将来、南洋材などにたよらざるをえなくなってくる。

しかし、南洋材の生産諸国においては、石油と同様の意味あいの資源として、輸出規制ならびに価格のアップに踏み切り出してきている。というわけで、木製品産業が好況をきわめた時に使用されたラワン材のように多量に安定した木質材料の入手が困難をきわめている。一口にラワン材と言っても、今日、数多くの種類の木質材料がラワン材として出回っている。その多くの種類のラワン材の性質（外観的、物理的、化学的性質）は、すべて同じでない。

そこで、高価で最も潤沢でない素材をむやみに追いかけることはしないで、より入手しやすいものへの転換や新しいものへの実験をしなければならない。

なぜなら、石油は掘りつくせばかれてしまうが、木材は循環素材であるので、適材適所の使用を行うようにすれば、また使用出来る時がかならず来るはずであるからである。そこでこの報告において、１つの未利用材であり、難加工材である材料（ジャカランダ）の利用開発を１つの指導例として試みるものである。

2 未利用材との出合い

我が県出身者であるブラジルで製材所を経営されている方より、ジャカランダという木について、以前より床柱として高知県の業者に利用してもらっているが、他に利用する場はないかという依頼があった。（供給者）また、同じ頃に県内業者（建築木製金物メーカー）より、桜、チーク、シタンなど貴重材に変わるべきものがないかという依頼があった。（需要者）

ここに、偶然、需要と供給の関係が成立し、そのパイプ役と私たちはなった。これがこの利用開発の原点である。

3 利用開発の考え方

木材の有効な利用を考える上で、それぞれの性質に見合った、最も適した用途を求めることは欠くことの出来ないことである。私達は長い経験の中で、自分の身の周りにある木材に、それぞれその性質に見合った用途を発見して使ってきている。

たとえば、現在、私達が洋風の建物の内装や家具の用材として使っているのは、ほとんど広葉樹材で、針葉樹材は、特殊な場合に限られている。一方和風の伝統的な建築においては、事情がまったく異なり、すべてが針葉樹材で、広葉樹材が用いられるのはむしろ例外に属する。というわけで、私達の知識の中には、長い経験からそのまま受け継いでいる部分が少なくない。

図１のように、あくまでも今日の情報ならびに知識で進める。また図２のように、熱帯産未利用材の利用については、たくさんの変化が生じている。

4 未利用材についての文献調査

ジャカランダ（Jacarandá　ブラジル名）
（Dalbergia nigra（Vell）Fr. All.）
分布、ブラジルの北東部（バイヤ州、リオデジャネロ州、エスピリットサント州、ミナスゼライス州）の降雨林中に散在して現われる。これらの州の近づきやすい地域ではすでに老令の樹木は非常に少なくなっているが、内部にはまだ相当量あるとされている。

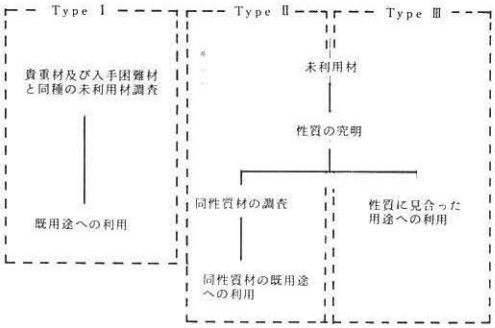


図１　利用開発のプロセス１

木材の性質；辺材と心材の区別はきわめてはっきりしているが不規則である。材色は心材で若木では褐色老令木では紫褐色、チョコレート色、濃赤紫褐色など変化の多い色調を示し、褐色の縞があって美しい。しばしば油状またはワックス状の外観、感触をもっている。光沢は中庸、新鮮な材はバラに似た温和な香りがある。濃い色をもった材は香りがあせない。肌目は中庸。木理は一般に通直である。気乾比重は0.75～0.90（樹木の生育環境により異なる）、堅くて強く、病虫害への抵抗も高い。木材組織について、導管は肉眼でも明らかに認められるほど大きく、その直径は300μに達するものがある。ほとんどが単独で散在し、分布の数も少ない。内容物を含むものが多い。柔組織は顕著でないが、周囲状のものや散在状のものが認められる。放射組織は導管要素とともに階層状配列をしているため、よく注意すればリップルマークが認められる。放射組織の細胞には着色内容物が多量に含まれている。

手工具による加工はかなり困難であるが、磨きは良好である。材料によっては高級磨きに油が多すぎるものがある。なお乾燥は割裂を防ぐためゆっくり行なう必要がある。

利用；ブラジルでは民族的木材として、非常に貴重な材とされている。色々なキャビネット、高級家具類、ベニア、ビリヤードのキュー、アルコール水準器、装飾品、事務机、上等函類、ブラシ、刃物の柄、引出しの手、ピアノなどの楽器の一部に使用されている。

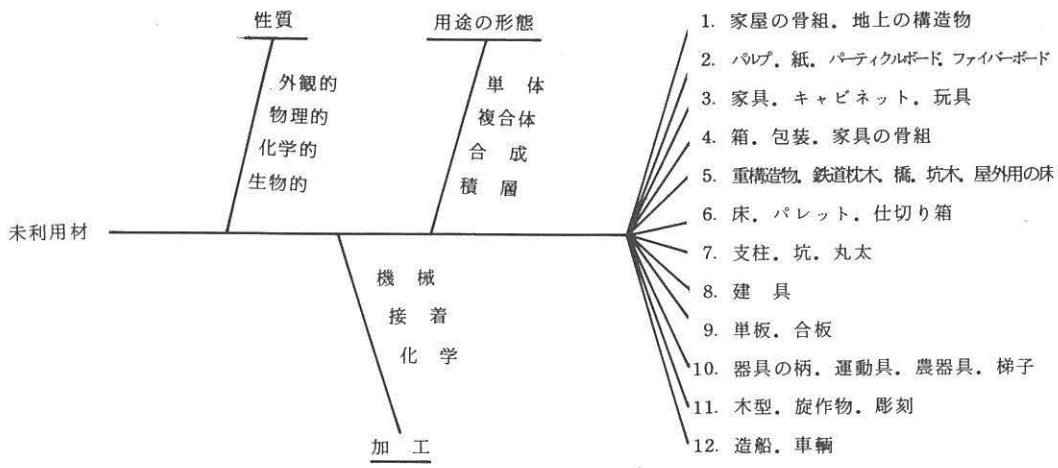


図2　利用開発のプロセス2

基礎的性質；

物理的性質

気乾比重（含水率15%）	0.98	
収縮性　接線方向	0.21～0.26%	
半径方向	0.10～0.13%	

強度的性質

曲げヤング係数	106～135×10^3	kg/cm²
曲げ強さ	1,091～1,330	kg/cm²
縦圧縮強さ	441～570	kg/cm²
せん断強さ	121～150	kg/cm²
板目面かたさ	3.9～	kg/mm²

加工適性

鋸断性（ひき材能率、切削抵抗の大小による）
悪い。

乾燥性（標準的な乾燥室において適正スケジュールにより乾燥するさいの所要日数）　15日～

鉋削性（切削抵抗、刃先の摩耗の大小による）悪い

接着性（ユリア樹脂接着剤により標準的な条件で接着したときのせん断接着強さ）　悪い

塗装性（塗装性の難易および硬化塗膜の良否による）
良い

5　乾燥

5－1　人工乾燥

当場に設置されているInternal fan type の乾燥室で、標準的な乾燥スケジュールにてサンプルボード乾燥テストを行った。

心材化学成分

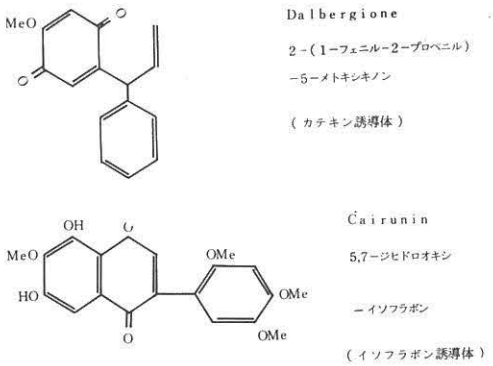


表1　サンプルボードの含水率変化

比　重	含　水　率　(%)		
	乾燥前	乾燥後	差
1．01	15．9	7．7	8．2
0．92	14．6	7．1	7．5

5－2　トリクロールエチレン（以下トリクレンと呼ぶ）による木材処理

トリクレン処理原理；トリクレンは塩素化炭素化水素の一種で、単独では87℃で沸騰するが、水が在存すると73.6℃で共沸し、そのときの蒸気の組成は、トリクレン94.5%、水5.5%となる。この原理を応用して木材をトリクレン溶液中に浸漬して行き、木材組織中に

浸透したトリクレンは73℃になると木材組織中の水分と共沸し、トリクレン94.5%、水5.5%の割合で蒸気となり、蒸発したトリクレンが水と置換し、更に共沸が起こる現象を反覆して水分は徐々に減少して行く。これがトリクレン処理の原理である。トリクレンは樹脂分を溶解するために人工乾燥中の水分移動が容易になり、表面割、木口割等の少ない乾燥材を得られる。

6 木口割れ防止対策

6－1　ポリエチレングリコール（以下ＰＥＧと呼ぶ）による木材処理法

木材は、含有水分の増減にともなって膨張収縮する。この木材の吸湿による膨張収縮を抑制するために、寸度安定剤として知られているＰＥＧの含浸を行った。

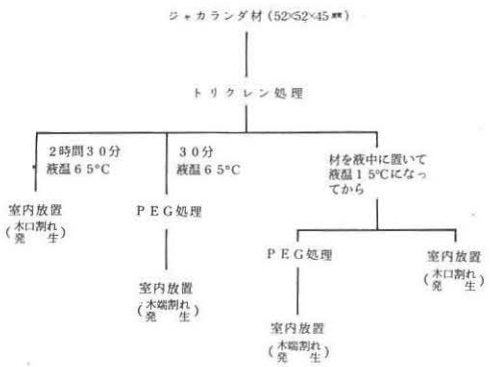


図3 処理プロセス

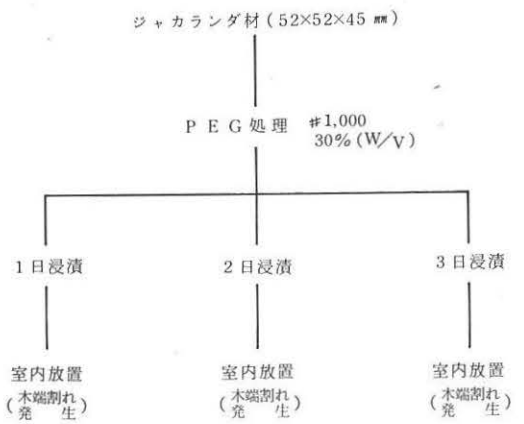


図4 ＰＥＧ処理プロセス

6－2　尿素による木材処理法

前述の人工乾燥トリクレン処理やＰＥＧ処理によって、満足な防止が出来なかったことについて、まったく逆の発想をもって、材中の含有水分を放出しないで、吸湿性及び保湿性のある薬剤の処理により木口割れ防止を考えてみることができる。

薬剤としては、繊維染色業界で吸湿剤として使用されている尿素を処理剤とした。

この処理薬剤の効果としては、木材が湿度によって敏感に反応することはわかっているから、木材中の自由水のように尿素を入れておくことによって、尿素の性質である吸湿機能を利用し、木材組織内へ空気中水分の影響を与えないようになると考えられる。

6－3　油による木材処理法

木材について、油を使用する目的としては、従来において、乾性油を薄層にして空気中にさらしておくと、酸素を吸収して樹脂状の個体に変化する性質による塗装的効果である。しかし、ここではあくまで木材が空気中の影響を受けないで木口割れを防ぐ目的で、不乾性油の乾燥性のない性質を得るために使用する。

表2 日光照射熱による品質検査

処　理　法	試料数	不良数
乾　性　油	9	4
不乾性油	9	0
尿素、短時間処理	4	3
尿素、長時間処理	4	0

7 問題点

これら問題点の多い材をなぜこの県内業者の生産工程に組み入れるかというと、建築金物に付属する木製部であるため、精密精度を要するところである。この業者の加工ルートは、天乾――製材――施盤切削加工――研削加工である。施盤切削加工は、金属機械加工で使う施盤、刃物も金属加工用バイトを使用するため、加工時の精度はきわめて高度である。

しかし、施削加工であるため、切削熱は高温度になる。さらに、仕上げ加工として研削加工するため、研削熱が生じる。

建築金物の部品である製品の複雑な形状により、中空でしかも肉厚部が薄いところがある。その部分において、加工熱により、組織内部応力、乾燥応力が生じ影響を受ける。製作時には、たまたま不良品が発生しなくても、納品、建物への取付けが終ってから、木口面に割れが発生し、不良品、返品となる。この品物が主に納められるところは、空調のきいたビル内装である。そこには、空気の乾燥と日光の照射がある。当然、不利な条件が重なるわけである。

熱帯産未利用材において、切削加工するにも、乾燥するにも、どうしても材質的に粘性のある樹脂分の取扱いが問題となる。その樹脂分によって保持されている組織状態が樹脂の変動によって割れなどの材料面の劣化となる。

8 加工工程のレイアウト

ジャカランダは、乾燥工程を心要とせずに、あくま

でこの製品の加工において、樹脂分に影響を与えないで加工を施さなければならない。このような考え方から、次のレイアウトが考えられる。工程の一つ一つの区切りに処理することにより、次の加工に供するまで、完全なものとして弊害が起きないように保存する必要がある。その保存期間は、一定しないため、一時的な保存、長期的な保存かで処理法を変えなければならない。

天然乾燥——ブロックに木取り——A——施盤加工——B——
研摩C　ワックスがけ——みがき——D——出荷

図5 加工工程

ドアのノブを製作するには、図5の工程で行なう。図中大文字アルファベットの工程部で割れが発生する可能性がある。Aにおいては、チップソーによるクロスカットでの切削熱、温度の急激な変化によると考えられる。Bにおいては、施盤切削加工による切削熱、温度の急激な変化によると考えられる。Cにおいては、研削加工による切削熱（約150℃）、温度の急激な変化によると考えられる。Dにおいては、布で高速回転の製品をこすりつけてつやを出すみがきによる熱、温度の急激な変化によると考えられる。

加工能率状況からみて、Bの保留時間が長いので、材を施盤加工がすみ次第、尿素処理を行い、ロットがそろうと液から引き上げ、室内に放置したまま次の加工を待つ。そして、Cにおいての発生を防ぐために、研削熱をおだやかに冷やすと同時に乾燥することを防ぐ、油に浸漬し、油から引き上げて、表面を拭う。

9 おわりに

現在まで利用されてきたある種の木材が不足すると、それに代る代替材を見付け出すことは非常に困難である。

未利用材の性質における機械加工適性は、刃物などの研究により、どんな材料、材質であっても高精度のものを得ようと思えば得られる。しかし材質的な面での代替は、針葉樹材のものを熱帯広葉樹材へと考えることは、あまりにも極端すぎるかもしれないがむつかしい。

未利用材が現在利用されている木材のように使われるまでには、まだ長い時間と多数の人々との研究が必要である。

カーテンフローコーターによる塗膜のピンホール、クレーターの原因について

木材工業部　浦野健三

要　旨

襖縁塗装においてカーテンフローコーターは広く用いられているところであるが塗装時に発生する欠陥の原因及び発生の状態は多種多様である。塗膜に起こるピンホール、クレーターの原因を追求し工場現場に必要な作業条件を検討した。

1 はじめに

素材は不均質な木材であるが、適当な塗料を塗装すれば問題はないはずである。しかし実際は考えられないトラブルが発生する。一般に低温から高温多湿になる季節の変り目にピンホール、クレーターの発生率は高い。

これは被塗材と塗料の温度差が大きく、また下塗剤の乾燥が不十分で充てん不良、高含水率や極端な厚塗がクレーター、ピンホールの原因ではないかと思われるので試験、検討を行った。

2 供試材及び試験方法

2－1　供試材

試験片　米杉
塗料　ポリウレタン樹脂塗料、オイルサフェーサー
　　カシュウ系樹脂塗料

2－2　試験片の製作

米杉試験片　含水率15%、天然乾燥
形状　20×15×1800㎜

2－3　塗装機器

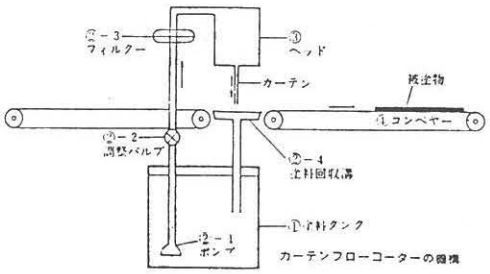
カーテンフローコーターFL－S3D（岩田塗装機工業KK製）　スリット幅 0.8㎜。
コンベアー速度　75m/分、調整バルブ　全開

2－4　塗装工程

1) ポリウレタン樹脂シイラーに松煙2%、粘度#4FC　20sec、1回刷毛塗り
2) オイルサーフェーサー　粘度#4FC 180sec　カーテンフローコーター塗り　1回
3) 研磨　#320　軽く空研ぎ
4) カシュウ系樹脂塗料、粘度#4FC　210sec　カーテンフローコーター塗り仕上げ

2－5　判定方法

肉眼判定



3 試験結果と考察

1)　季節によるピンホール、クレーターの発生状況

年間を通じ３月中旬より８月中旬までのピンホール、クレーターの発生率が高い。これは急激な温度変化に比例して温度が上昇し塗料や被塗物に影響し、導管内部に含まれた空気が膨張して塗膜中に入り、ピンホール、クレーターの原因になる。（図１）

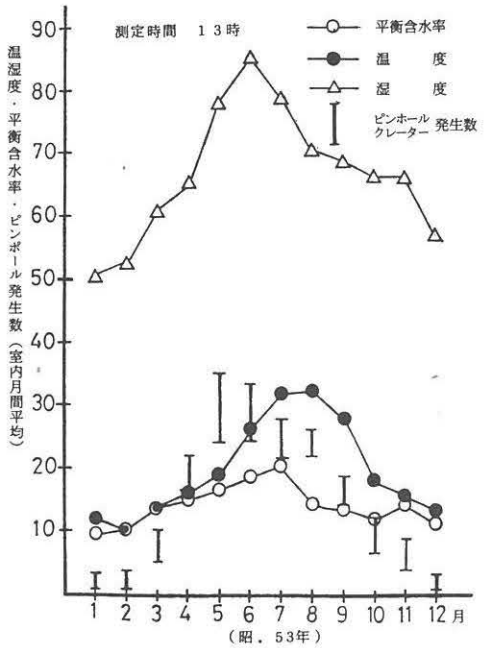


図１ 季節による、ピンホール、クレーターの発生状況

2)　作業時間中におけるピンホール、クレーター発生の原因

午前11時よりピンホール、クレーターの発生が始まり、15時～16時がピークである。これは塗膜より被塗物の温度が高くなる巣穴（導管よりサフェーサーを通した穴）内部より空気が膨張し塗膜中に気泡となり、また塗膜面が温度変化にともなう急激な乾燥によって粘度が上昇して内部からの空気が表面に上昇してピンホール、クレーターの原因になっている。（図２）

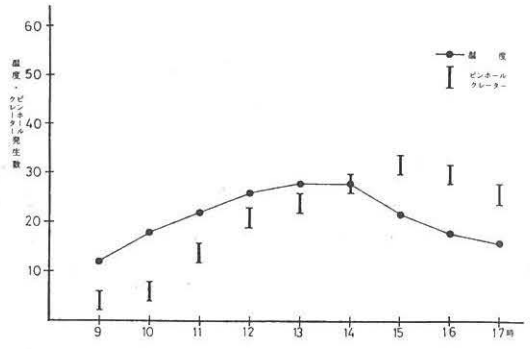


図２ 温度変化（作業時間帯）による ピンホール、クレーターの発生(５月)

3)　塗装工程（下塗）における試験

下塗りが完全に充てんされていない巣穴の多い上にカーテンフローコーターで塗装を施すと空げきに塗料がブリッディングし気泡となって塗膜中に上昇してピンホールが起き無数の巣穴になる。被塗面にゴミや手アカや塗料かくはん中に起きる気泡が混って塗膜面に現れはじけてクレーターとなる。（図３）

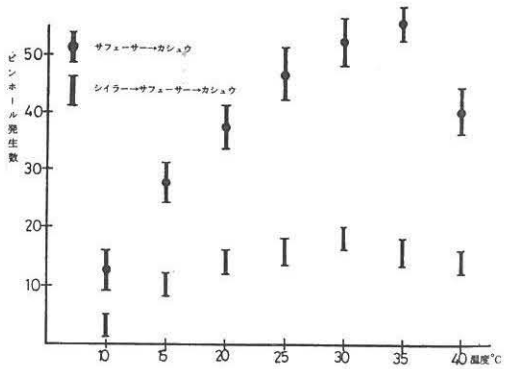


図３ 塗装工程における発生数

4)　コンベヤースピードによる試験

下塗り塗膜面に巣穴やゴミは必ずあるものでその上に上塗りを施すが、コンベヤースピードが早ければいほど巣穴やゴミに空気を巻き込み塗膜中に入りクレーターピンホールができる原因となる。（図４）

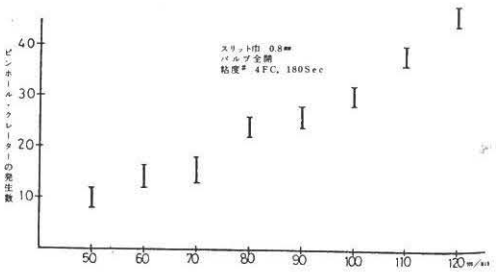


図４ コンベヤースピードによるピンホール、クレーターの発生数

4 おわりに

塗装室の環境は温度、湿度によって塗膜性質が微妙に変化するので年間を通じて温度15℃～20℃、湿度60%ぐらいがよく室内空気圧を上げ、排気は下部に設けるとホコリが減少した。また風速1m/sec以下が最もよかった。

下塗り（ウッドシイラー）は粘度の低い、浸透性のよい脱泡し易いウッドシイラーを用い、またオイルサフェーサーは5～6時間十分乾燥する。オイルサフェーサーは厚く膜づけするのが重要である。結論として下塗り、中塗りを完全に行えばピンホール、クレーターのトラブルを解決できることが判った。

温度変化による粘度cps

温度℃	カシュウ系樹脂	オイルサフェーサー
20	3500	1540
25	2800	1040
30	1960	790
35	1340	620
40	690	520
45	460	390
50	340	370
55	215	350
60	190	310

球状黒鉛鋳鉄の焼入硬さと衝撃値 II

機械金属部　岩鶴　昭　中村　嵩　永坂博文　田口義章

要　　旨

従来より球状黒鉛鋳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、焼入硬さと衝撃値について研究した。

添加元素としてCrを選んだ結果、組織的には、ベイナイト組織を目的としたがCrを添加した試料はほとんどパーライト組織になった。このため衝撃値は、目標値より低くかったが衝撃値と硬さの両面から考えると、945℃油焼入622℃焼戻したCr量1.16％のものが硬さ415（HB）衝撃値0.34kg·m／cm²で硬さ、衝撃値とも相対的に良好であった。

1　はじめに

フェライト系の球状黒鉛鋳鉄では、延性に優れている反面耐摩耗性や硬度では劣る。

このため耐摩耗性に優れ硬度の高い、しかも耐衝撃性の良好な球状黒鉛鋳鉄を目的に研究、溶解をはじめた。

前報（昭和53年度和歌山県工業試験場報告）では、この調査結果について報告したが、組織的にはベイナイト系基地組織がフェライト系の次に耐衝撃性が期待できるが、硬度をどこまで高めうるかが問題である。

添加剤としては、Cr、Moが考えられるが、現状では、Moは高価でしかも入手困難な時期であるので、一般に耐摩耗性の改良に使用されているCrの添加から実施することにした。

Crの添加は、適当な量ではベイナイト組織となると思われるので、耐衝撃性、硬度面でもかなり期待できる。

2　試験方法

溶解には、サイリスタ式高周波誘導溶解装置を、定量分析には、螢光X線分析装置及び燃焼式炭素硫黄定量装置を、衝撃試験は、シャルピー衝撃試験機を使用した。

これ等の装置は、日本自転車振興会から競輪収益の一部である設備拡充補助金の交付を受けて購入したものである。

溶湯には、目標にしたがってMn、Crを炉頂から添加した後、トリベにてMg処理を行った。

鋳型は生型により、試験片はJIS－G－5502規定のVブロック試験片A号を鋳造した。

引張試験片は4号試験片、衝撃試験片は3号試験片に加工、試験を実施した。

尚、試験に際しては、添加剤の提供や試験片の加工に御協力頂いたり、その他種々の御協力を頂いた業界の方々に御礼申し上げる。

硬さの測定に当っては、バラツキを少なくするために、同一試験片を熱処理前と熱処理後に測定した。

熱処理は、945℃より徐冷して焼なましをしたものと、945℃で油焼入後622℃で焼戻した試験片とした。

3　試験結果

3－1　Cr添加による焼入硬度、衝撃値について

Cr量、0～2.0％を目標に添加し、C、Si、Mn、P、Sについては、できるだけ一定になるように心がけた。Cr量の歩留りは80％を目標にしたが、当試験場の溶解炉は、120kg溶解炉でありスラグが多いため、歩留りは60％に止まった。

試料の機械的性質は表3－1に、分析値は表3－2に示す。図3－1は、焼入硬さとCr量の関係を表したものである。

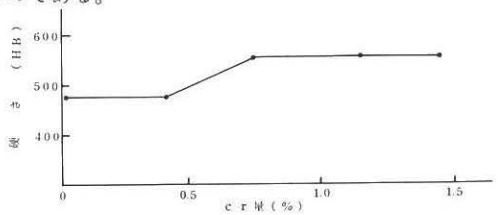


図3－1　Cr量と焼入硬さの関係

表3－1　機械的性質

試験No.	Crの目標値 %	引張強さ kg/mm²	伸び %	硬さ HB	焼入硬さ HB
1	0	57	8	207	477
2	0.5	60	2	235	477
3	1.0	57	4	269	555
4	1.5	43	2	302	555
5	2.0	39	2	321	555

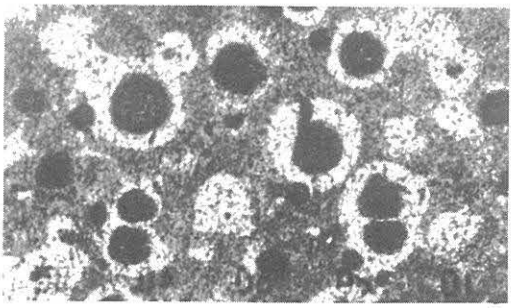
表3－2　分析値

元素名 No.	Cr %	C %	Si %	Mn %	P %	S %
1	0.02	3.57	3.56	0.780	0.095	0.021
2	0.42	3.57	3.53	0.825	0.090	0.019
3	0.75	3.58	3.57	0.780	0.045	0.020
4	1.16	3.57	2.85	0.805	0.075	0.028
5	1.45	3.48	3.11	0.810	0.042	0.020

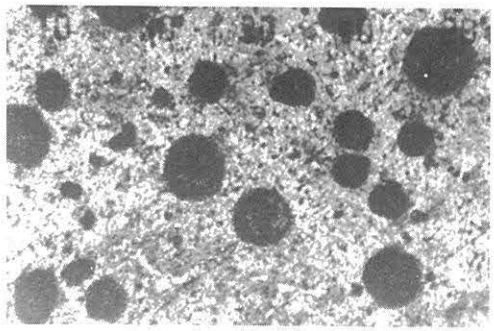
焼入硬さは、No.2、3とCrの増加に従って高くなっているが、No.3～5まで同じ値を示している。

これはCr量が一定以上増加すると焼入硬さは変化しないと思われる。

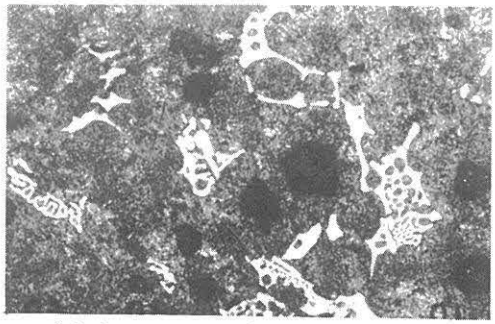
顕微鏡写真による組織試験の結果は、写真3－1に示す。(a) Cr0.02%の組織、(b) Cr0.75%、945℃油焼入、622℃焼戻しの組織、(c) Cr1.45%、945℃油焼入、622℃焼戻しの組織である。



(a)　Cr：0.02　鋳放し組織



(b) Cr：0.75、945℃油焼入、622℃焼戻し



(c) Cr：1.45、945℃油焼入、622℃焼戻し

写真3－1顕微鏡写真(倍率200倍、腐食剤5%ヒクラル)

衝撃試験の結果は、表3－3に、(I) 鋳放しのまま (II) 945℃で焼なまし (III) 945℃で油焼入、622℃で焼戻し、この3項の条件で熱処理をした衝撃値と硬さ、クロム量の関係を示す。

表3－3　衝撃値と熱処理、硬さ及びクロム量の関係

No.	熱処理	シャルピー衝撃値 (kg－m)	硬さ (HB)	Cr (%)
1	鋳放しのまま	0.34	197	0.02
	945℃で焼なまし	0.70	163	
	945℃ 油焼入 622℃ 焼戻し	0.34	197	
2	鋳放しのまま	0.34	241	0.42
	945℃で焼なまし	0.70	197	
	945℃ 油焼入 622℃ 焼戻し	0.34	302	
3	鋳放しのまま	0.17	255	0.75
	945℃で焼なまし	0.34	192	
	945℃ 油焼入 622℃ 焼戻し	0.34	311	
4	鋳放しのまま	0.34	269	1.16
	945℃で焼なまし	0.34	262	
	945℃ 油焼入 622℃ 焼戻し	0.34	415	
5	鋳放しのまま	0.17	341	1.45
	945℃で焼なまし	0.17	311	
	945℃ 油焼入 622℃ 焼戻し	0.34	302	

図３－２は硬さと衝撃値の関係を示し、図３－３はCr量と衝撃値を表したものである。

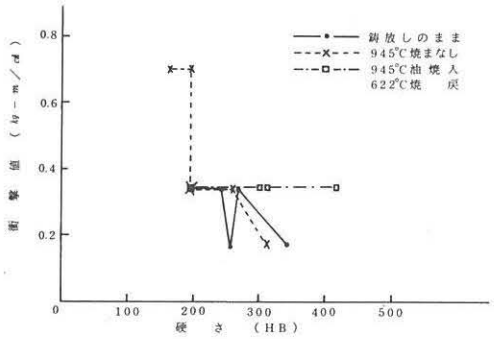


図３－２　硬さとシャルピー衝撃値の関係

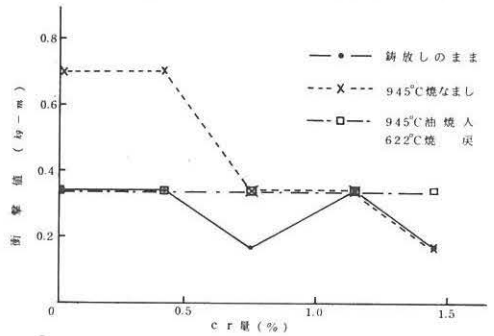


図３－３　Cr量とシャルピー衝撃値の関係

衝撃値では、No.１～３まで鋳放しのままより945℃で焼なましを行った方が値が約２倍になっている。No.4.5では、値は変化していない。

No.１、２では、945℃で焼なましを行ったものより945℃油焼入、622℃焼戻しを行った方が減少している。

4　結果に対する考察

Cr量と焼入硬さの関係は、図３－１に示す如くCr量0.42%の場合は焼入硬さがHB 477であり、Cr量0.75%～1.45%にCr量を増加して焼入硬さを測定した結果Cr量に関係なく焼入硬さHB 555の硬さが得られた。顕微鏡組織から見ると、基地組織はパーライト組織になっている。Cr量0.75%まではセメンタイトはほとんど見当らなかったが、Cr量0.75%になるとセメンタイトが析出し、Cr量1.16、1.45%となるにしたがってセメンタイトの量が増してくる。よってCr量の増加に従ってセメンタイトが増加し硬度は比較的高くなる。

衝撃値とCr量の関係は図３－３に示す如く、945℃焼なましでは、Cr量0.42%まで衝撃値は変化しないが、Cr量0.75%以上になると低下していく。

945℃で油焼入622℃焼戻しでは、Cr量に関係なく衝撃値がほとんど一定であった。

組織的には写真３－１に示すように、基地組織は、焼入、焼なましによってベイナイト組織を得ようとしたが、Crを添加したもののほとんどがパーライト組織になった。

表３－３と組織からCr0.75%になると少量のセメンタイトが析出し、Cr1.45%になると多量のセメンタイトが現れ、セメンタイト量の増加によって硬さは高くなるが、衝撃値は逆に低下する。

表３－３から衝撃値を目的とする場合は、Cr量0.42%以下の945℃で焼なましたもので、衝撃値は0.70kg m／cm²のものが良い。

硬さでは、Cr量1.16%の945℃で焼入622℃焼戻しの方が良好である。

衝撃値と硬さの両面から考えると、945℃油焼入622℃焼戻したCr量1.16%のものが硬さ415(HB)、衝撃値0.34kg・m／cm²で硬さ衝撃値とも相対的に良好であった。

金属材料引張試験における伸び計の信頼性についての研究

機械金属部　古田　茂　松原康雄　中村　嵩　林　健太郎

要　　旨

前２報はミニコンピュータ導入による、データ処理及び成績書作成システムについて、調査、研究を行ったが、昭和53年度末導入後、伸び計を用いた破断伸び（伸び）測定方法及び信頼性について研究を行った。

1　はじめに

金属材料引張試験方法において従来から破断伸び(伸び)測定は、試験片の両破断片の中心線が一直線にあるように破断面を突合せ、$\delta = \{(\ell - \ell_0) / \ell_0\}$ ×100式にて伸び測定値を求めてきたが、引張試験の自動化システムが進み、ＪＩＳでも伸び計による試験方法が見なおされた今日、当場設置のデータ処理装置付100tf 特型万能材料試験機を用いて、伸び検出器及び

突合せ伸びの比較、信頼性ならびに、クロスヘッドの移動による伸びの関連性（B、C点破断時の推定伸び）についても検討を行った。

2 方　　法

2－1　供試材

2号試験片　SR 24－13、3号試験片　SD 30－D 25、各60本。

標準長さ4.5mものを、それぞれの長さに切断した。鋼帯（SS 41）は、5号試験片に機械仕上げしたもので参考に試験を行った。

供試材の機械的性質、寸法、重量、JIS規格などを、表1に示す。

2－2　伸び検出器

伸び検出器は、引張試験機に試験片を取り付けた後に、予め設定してある標点距離にて試験片に伸び検出器をセットして、標点距離間の伸びの測定を目的とする自動追尾式の伸び計で、測定値はコンピュータに出力され、試験片の破断による油圧低下を破断検出器が検出し、破断信号によって、伸び検出器はリセットになる。

表1　供　試　材

種類	記号 呼び名	機械的性質 降伏点又は耐力 kgf/mm²	引張強さ kgf/mm²	試験片標点距離 mm	伸び %	寸法・重量・ふし 径 mm	長さ mm	重量 kg/m	重量 差%	ふし 平均間隔 mm	ふし 高さ mm	ふし すきまの和 mm	点数
熱間圧延棒鋼一種	SR24 13	34～35 (24以上)	47～49 (39～53)	2号 8D=104	22～34 (20以上)	12.66～12.95 (13.0±0.4)	430 ±10	1.01 (1.04)	－3 (±5)	—	—	—	60
熱間圧延異形棒鋼二種	SD30 D25	33～35 (30以上)	53～54 (49～63)	3号 4D=100	17～34 (18以上)	(公称直径 25.4)	400 ±10	3.89 (3.98)	－2 (±5)	17.1 (17.8以下)	1.7 (1.3～2.6)	6.0 (15.0以下)	60
一般構造用圧延鋼材二種	SS41	33～36 (25以上)	48～49 (41～52)	5号 50	33～37 (21以上)	鋼帯板厚 6 mm	(注)　（）内は、JIS規格 1)．2)．3)．4)						10

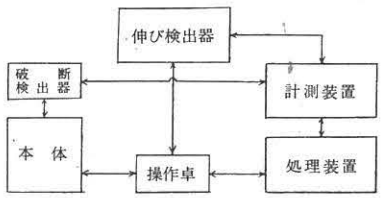


図1　模式図

この伸び計は、破断時における全伸びを測定し、破断伸びを求めるものである。

仕様[5]

伸び測定範囲	0～100 mm
追尾速度	≒10mm／Sec,. ≒1.2mm／Sec（2段）
分解度	1 μm
精度	伸び0.25mm迄　±5 μm
	伸び0.25mm以上±20μm
標示距離	50mm～205 mm無段階にて設定可

2－3　試験方法

引張試験を行う前に、伸び検出器の標点距離の校正伸び測定精度のチェック、ロードペーサー回転速度の確認をし、伸び検出器伸び（写真1）、突合せ伸び（写真2）、クロスヘッド間隔による伸び（写真3）の3方法から、伸びの測定を行った。

引張速度は、降伏点までの平均応力増加率（kg／mm／Sec）1～1.5、降伏点後のひずみ増加率（%／min）30～50とした。[6]

試験片のチャッキング状態を、図2に示す。

突合せ伸びの測定で標点のマーキングについては、伸び検出器の取付痕を標点に用いて測定した。

クロスヘッド間隔による伸び測定は、上部クロスヘッドに金尺を釣下げ、引張前後のクロスヘッド間隔の差を測定した。

破断後の標点間の長さで破断位置を、A、B、Cと区別し、B、C破断の場合標点から破断位置までの距離を測定した。

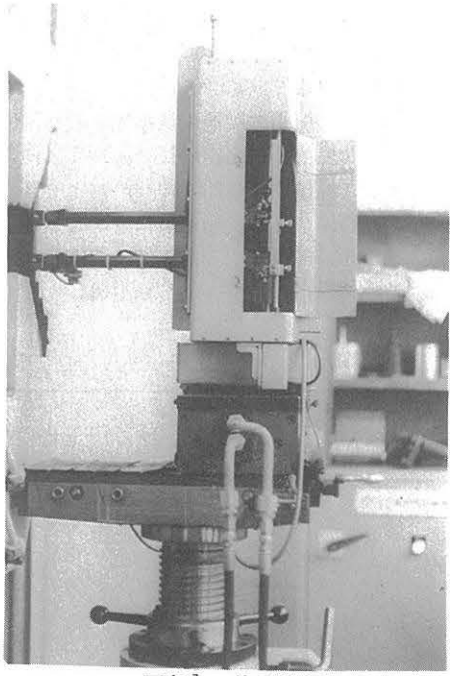


写真 1　伸び検出器

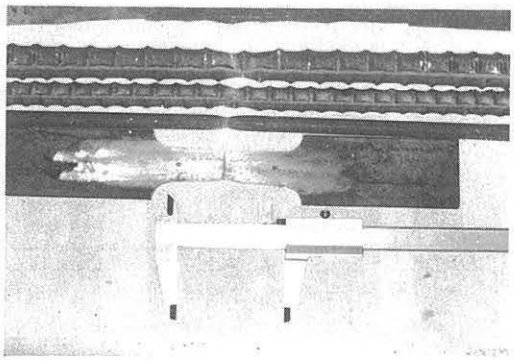


写真 2　突合せ伸び

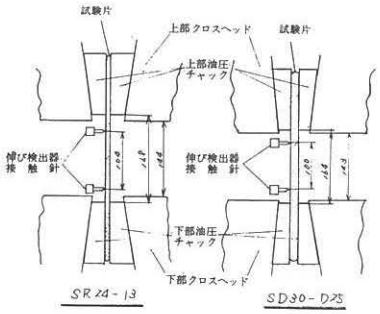


図 2　チャッキング状態

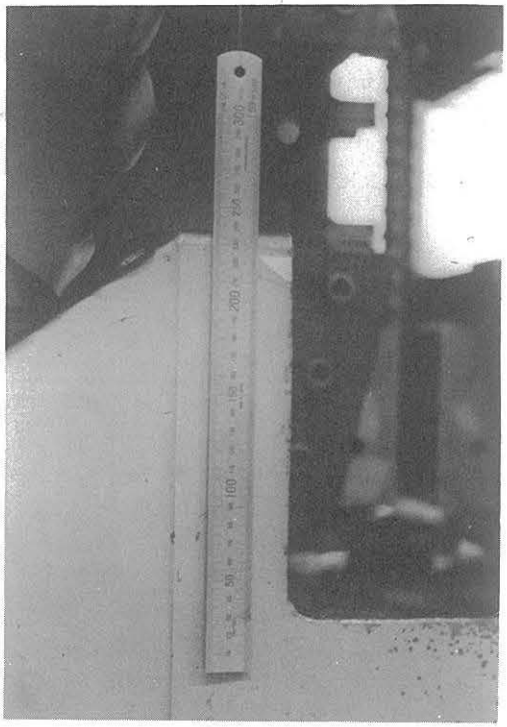


写真 3　クロスヘッドによる伸び

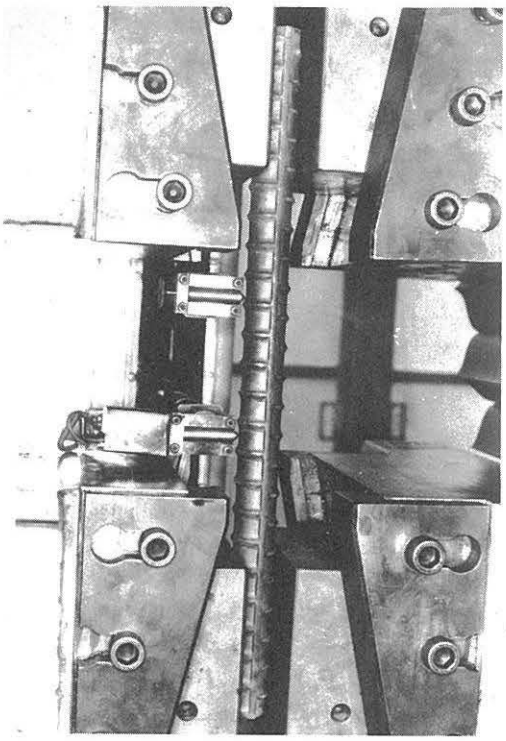


写真 4　伸び計装着による引張試験

3　結果及び考察

3－1　伸び検出器

伸び検出器の伸び精度チェックの結果を表2に示す

表2　伸び検出器精度チェック

	ノギス目盛差mm	ディジタル指示mm	差　mm
1	10．20	10．24	0．04
2	20．25	20．35	0．10
3	29．85	29．97	0．12
4	39．95	40．08	0．13
5	49．70	49．83	0．13
6	60．45	60．64	0．19
7	70．10	70．25	0．15
8	100．05	100．08	0．03

JIS[6]によれば、破断伸びを測定する場合に伸び計は、標点距離の±0.5%に相当する精度で伸びを測定できるものでなければならない事になっている。

標点距離の短い5号試験片（標点距離50mm）で、±0.25mmと、表2の結果と比較すれば、精度上問題がなく、むしろノギス目盛の測定誤差のほうが大きいと思われる。

3－2　伸び検出器と突合せ

伸び検出器と突合せ測定の伸びの差（伸び値%）で、度数表（表3）、度数分布グラフ（図3）を作成した。

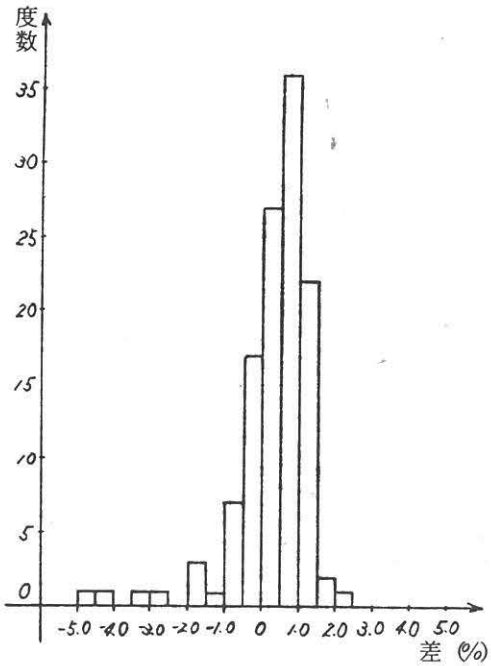


図3　度数分布グラフ

表3　度　数　表[7]

級区間	SR24－13			SO30－D25			計
%	破断位置			破断位置			
	A	B	C	A	B	C	
3.6～4.0							0
3.1～3.5							0
2.6～3.0							0
2.1～2.5					1		1
1.6～2.0	1			1			2
1.1～1.5	7	10		1	4		22
0.6～1.0	9	8		6	12	1	36
0～0.5	6	2	5	2	8	4	27
−0.1～−0.5	1	1	9		3	3	17
−0.6～−1.0			1		3	3	7
−1.1～−1.5						1	1
−1.6～−2.0						3	3
−2.1～−2.5							0
−2.6～−3.0						1	1
−3.1～−3.5						1	1
−3.6～−4.0							0
−4.1～−4.5						1	1
−4.5～−5.0					1		1
計	24	21	15	10	32	18	120

図3から、差は、−0.5～＋1.5のものが多く、それ以上差の大きいものはしだいに少なくなり、左右ほぼ対称で、−5.0%から+2.5%のバラツキを持っている。

負のほうに、大きいバラツキと離れ小島（とびはなれたデータ）があるのは、SD 30－25の破断位置C（表3参照）が、原因となっている。これは破断後、試験片の伸び検出器の取付痕が不明りょうで、突合せ伸び測定の誤差が、大きくなったものだと思われる。

図3で大体の分布状態をながめると、−1.0～＋1.5の範囲で急激に山が高くなっている。このことから、突合せ測定におけるバラツキの範囲（試験片の材質、形状、寸法及び測定者の熟練度によって異なる）を、伸び値で±0.2%程度を考慮すれば、伸び検出器の破断時の全伸びは、破断伸びとして求める事ができると思われる。

3－3　クロスヘッド間隔による伸び

この伸び値は、A破断による伸び（δ：伸び検出器と突合せ測定の伸び値の平均）に対して、クロスヘッ

ドの移動距離（ℓ：チャック間隔の試験材の伸びにチャックのすべり、しまりなどを含む）から、クロスヘッド間隔の標点距離（X）を仮定し、B 及びC 破断の伸び値の推定を行った。

$X = \ell / \delta \times 100$

破断位置が、標点間の中央から遠くなるほど、伸び値は小さくなる。この関係を当場の実験によりグラフ（図4（A、B））に示す。このグラフからB 及びC 破断の推定値を求めた。

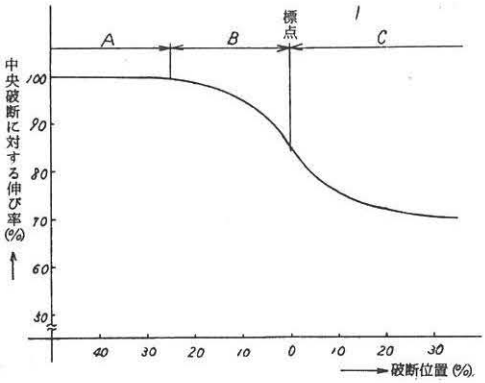


図4（A）破断位置による伸びの割合(SR−24−13)

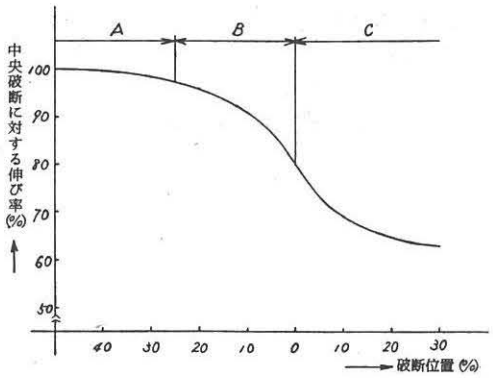


図4（B）破断位置による伸びの割合（SD30−25）

上記2方法の伸び推定値を、図5（A、B）に示す。このグラフにより、クロスヘッド間隔と破断位置の補正による推定伸びが、良く似た傾向を示している事から、破断位置B 及びC で、JIS に適合しない場合の参考にする事ができると思われる。

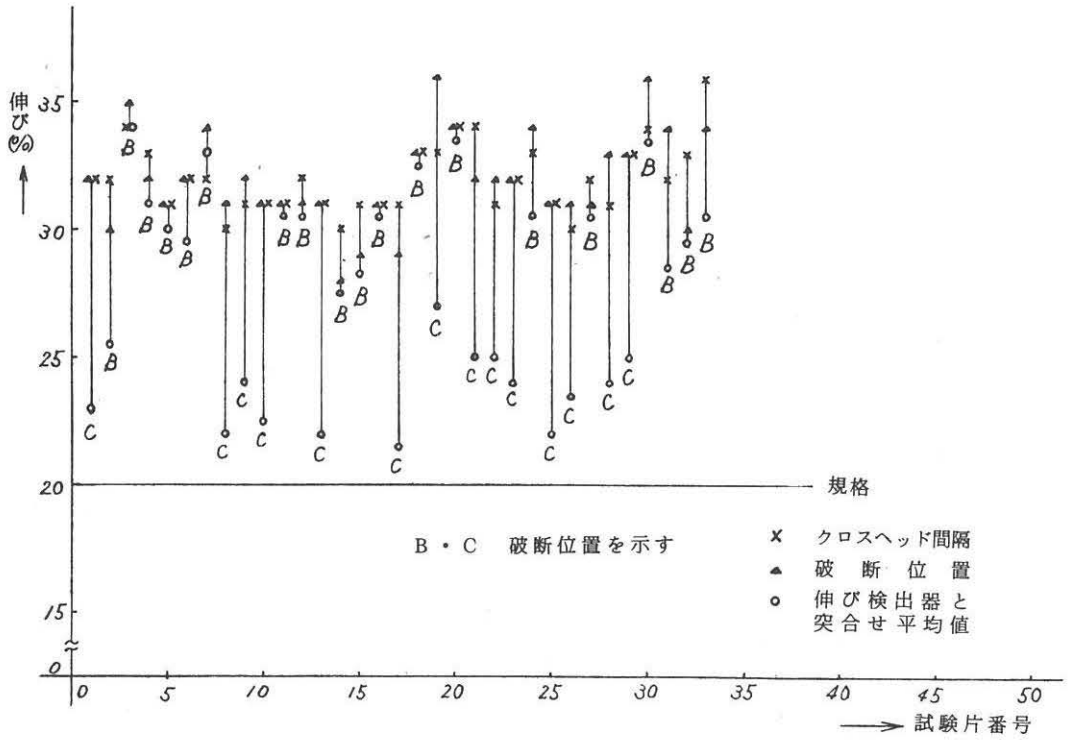


図5（A）伸び値の推定（SR24−13）

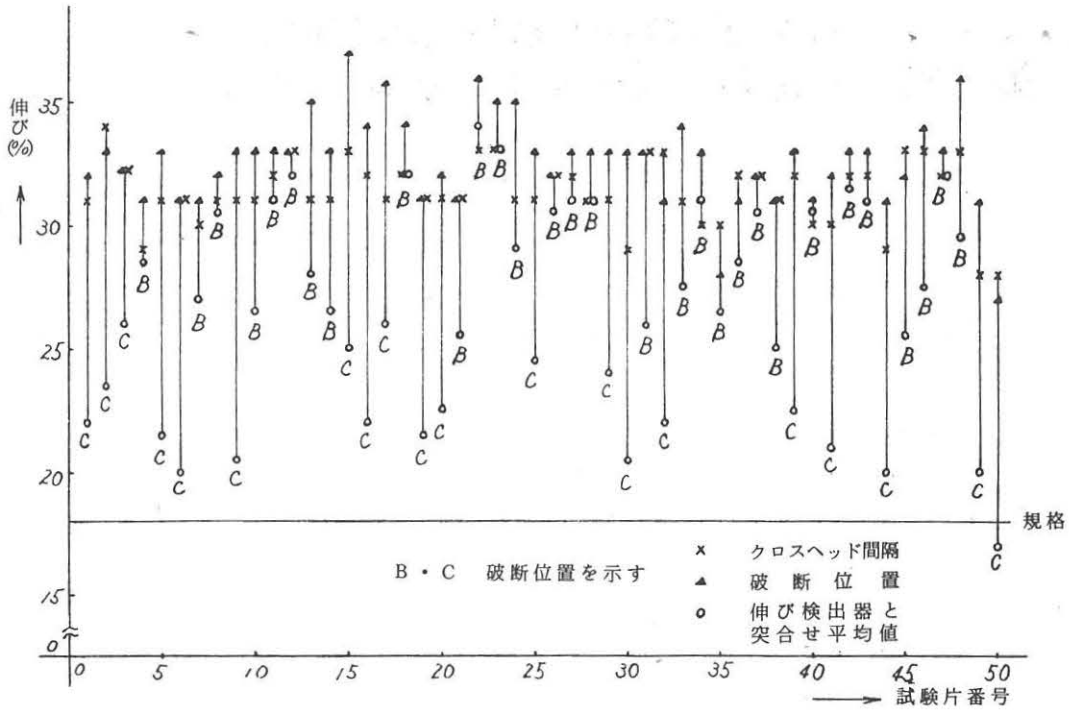


図5 （B）伸び値の推定（SD30−25）

4 おわりに

試験片に機械仕上した鋼帯（5号試験片）は、すべて平行部の中央、A破断で、伸び検出器と突合せの差も伸び値で−2.0〜＋1.0と、伸び検出器の信頼性を示す結果が得られた。

現行の伸び規格値がすべて試験片の突合せ測定に基づいているが、1980年のJIS Z 2241によれば、伸び計の使用が単体の所用精度規定のもとに許可されている。

当場の伸び検出器は、この試験研究により、破断時の検出システムの調整（破断検出器の時間的な遅れ）がなされており、突合せ測定のバラツキ（伸び値±1〜2%）を考えると、差がなく信頼性の高いものである事が確認できた。

今後の課題の1つとして、つかみ間隔の問題があり、伸び検出器のセット方向の転換、チャックのつかみ位置など、機械的な改良を行い、より一層の迅速処理を図りたい。

参考文献

1）JIS−G 3112（1975）鉄筋コンクリート棒鋼
2）JIS−G 3101（1976）一般構造用圧延鋼材
3）JIS−G 3191（1966）熱間圧延棒鋼とバーインコイルの形状、寸法および重量ならびにその許容差
4）JIS−Z 2201（1980）金属材料引張試験片
5）（株）東京衡機製造所　取扱説明書　自動伸び検出器
6）JIS−Z 2241（1980）金属材料引張試験方法及び解説
7）日科技連　現場のQC手法

高分子材料の改質技術の研究
第1報　木粉充てんポリプロピレンのrac の測定

高分子部　　内田昌宏　岡本良作　山口和三

要　　旨

ポリプロピレンに木粉を充てん剤として重量比30,50%を溶融混合してペレットを作成した。[1,2] ペレットから引張試験用ダンベルを射出成形し、ダンベル表面に表面張力の異なる液体をのせて写真撮影を1分間隔で12分間行い、表面張力－接触角の関係から[3]各時間における見かけ上の臨界表面張力rac の値を測定した。a) 3種類の試料で、液体の固体への接触角が時間とともに下り、時間と接触角の相関係数Rは、[4] －0.92～－1.0で、直線の傾きは、－0.32～－0.88度／分であった。b) 表面張力の小さい液体ほどその傾きが大きく、3種類の試料とも同じ傾向を示した。c) 3種類の試料の同じ時間から外そうして得られたracと時間経過のRは、0.998～0.999であった。d) 同一の時間におけるracと木粉の充てん率のRは、0.916～0.917であった。e) rac に及ぼすポリプロピレン－木粉のそれぞれの寄与度は、算術平均が成り立たず、25%以下ではポリプロピレンの寄与度が高く、25%をこえると木粉の寄与度が高くなる傾向がみられた。

1　緒言

ポリプロピレンは雑貨分野ではポリエチレンに比べて成形性がすぐれ、外観が良好なため、38年以降現在まで[5]耐衝撃の用途以外はポリエチレンを駆逐している。食器は学校、工場、病院などの集団給食用として広く使用されているが、[5] ポリプロピレンを漆器素地として直接塗装(絵付け)するには表面エネルギー、言いかえれば臨界表面張力[3][6,7,8][9,10] rcの数値がナイロンに比べて小さいため、塗装前に素地をなんらか物理化学的に処理するか、もしくは2回以上塗装する必要がある。

本研究は、ポリマーの改質の一環として、木粉の有効利用の観点から、造粒ユニットで木粉とポリプロピレンから均質なペレットを製造し、射出成形機で試験片を作成後、復合材料の表面物性の一つである見かけ上の臨界表面張力（rac)を測定した。空気中で固体表面に液滴を落すと、初期時間に急激に接触角θが小さくなり、低減率が小さくなって液体－固体の相互作用から平衡になるとされている。実際の作業工程では、rcの概念が重要なパラメータであるが、塗装の初期段階では、rcよりむしろracの方が実用性が高いと考える。このような点からみて、合成高分子のポリプロピレン、一方天然高分子の木粉の2種の相いれないと考える素材の複合化により、表面物性のパラメータ（rac)を媒介にして漆器、建材、農業資材などへの用途が妥当かどうか基礎的に検討する。

2 実験

2－1　試料

試料としてポリプロピレンは東燃石油化学（株）のメルトフローレイト（230℃)、ＭＩ15のＪ－215を、木粉は表1の物性値をもつものを使用した。ペレットは、ポリプロピレンと木粉を円筒型混合機で予備混合し、2軸連続混練機で混練排出後、空中切断して水中冷却後、風乾したのを用いた。

表1 木粉の物件

項　　目	
水　分　（%）	6.5～7.0
見掛け密度（g/cc）	0.165～0.175
80メッシュ　on	0%
100メッシュ　on	微量%
145メッシュ　on	20～25%
145メッシュunder	75～80%

試験片の作成は、射出成形機（(株)山城精機製作所、立型インライン・スクリュ式ＳＡＶ－60Ａ型）で、ペレットの予備乾燥を行わずに成形した。

充てん率の異なる3種類の成形条件は[21]極力木粉の劣化を防ぐように試行して条件を決め妥当と思われる条件を決め、その条件を一定にして連続成形した。成形した試料は20℃、ＲＨ65%の恒温恒湿槽に約1ヶ月保存したのを無処理のまま測定に用いた。

使用した薬品は酢酸（和光純薬工業(株)）特級を精製せずに用いた。水はイオン交換後、蒸留したのを用いた。異なる表面張力の値は表2に示す。

表2 酢酸－水の系での表面張力の値

酢　　酸	1.854	3.280	9.110	14.73
表面張力	53.5	48.5	38.3	31.6

濃度：mol/ℓ　　表面張力：dyn/cm

2－2　接触角の測定

接触角の測定は市販の1眼レフカメラNikon -F（日本光学工業㈱）のペンタプリズムをはずし、高倍率ファインダーをつけたカメラを用いた。レンズはマイクロニッコールを逆向きにつけるために中間リング（BR2）を用いベローズを中間にはさみこむ形式で使用した[11]。試料台は、X-Y-Z方向に移動可能にするため、X-Y方向はオリンパスTO型顕微干渉MI型のステージを転用し、Z方向は日本光学工業㈱のベローズを加工して用いた。光源は、カラーキャビン－II（キャビン工業㈱）をそのまま用いた。

撮影のためのフイルムは、高解像力のミニコピーHRII（フジフォートフイルム㈱）を用いて、ネガを高コントラストを現像するためコダックのD－72の処方で7分（20～22℃）現像をおこなった[12]。

現像したネガをニコン万能投影器モデル6Cでスクリーン上に10倍拡大し、投影された液滴の高さh、底面の半径rを測定して、$\theta = 2\tan^{-1} h/r$　の関係から接触角θを得た[13]。

3種類の試料表面に表面張力の異なる4種類の液体を乗せるにマイクロシリンダー（JINTAN　TERUMO　CO、LTD）で、10$\mu\ell$を2ヶ所に落した。1分間隔ごとに写真撮影をするときにのみ液滴に光があたるよう試料前に遮光板をもうけて、液滴の温度上昇を極力防ぐようにした。測定時の室温は、20～25℃であった。

3 結果及び考察

固体の表面張力は種々の方法で求められているが、測定法が安易でないため信頼性に欠ける[14]。表面張力は、固体、液体、蒸気の三相の界面における力の不均衡による特性の1つである。固体ポリマーの表面エネルギーは、各物質を知る重要なパラメータであるが、それを単独に測定することは非常に困難である。このパラメータも、ポリマーの分子量、分子量分布、表面あらさ及び接触角のひずみなどにより測定を困難にしている[15]。Zisman等[16]は固体表面に一連の同族体の液滴を置いた場合、液滴の表面張力γ_eと接触角θの余弦が直線関係のあることを実験的に求めた。一般に単一液体の表面張力は表面をつくってから短時間に平衡に達するが、なかには数時間にわたって変化するものもあるとされている[17]。

水－酢酸の系における動的表面張力の存在を認めながらも、本実験は、静的表面張力を文献値から求め、4種類の表面張力の異なる液体を用いた。この一連の液体を木粉を充てん剤として、木粉0、30、50%重量比を含有するポリプロピレン試験片を図1の40×10寸法内に液滴を置いた時間を0 minとして、経時時間による接触角の変化を測定した。表面張力が同じ液滴と試料片とのほぼ、12点の接触角を最少2乗法による回帰直線を求めた[4]。図2、3、4に示す。

$$\theta = \alpha t + \beta$$

θ：試料表面と液滴の接触角

θ_0、θ_{30}、θ_{50}：木粉0、30、50%含有

α：接触角の時間の変化率

α_0、α_{30}、α_{50}：木粉0、30、50%含有

β：t＝0の接触角θの外そう角度

β_0、β_{30}、β_{50}：木粉0、30、50%含有

3種類の試験片と4種類のγ_eのことなる液体の　組み合せから、12本の回帰直線が得られる。ここで、データは完全に線形型である確率が小さいから、データに合わせた線が実測定にいかに近似しているかの相関係数R_0、R_{30}、R_{50}をそれぞれ計算し表3に示す。その係数の範囲は、－0.917～－0.998で、平均－0.976 の高い値からみて、接触角は時間に高く依存している。液体を試料表面に滴下して12分間は、接触角がまだ平衡に達していない初期の段階と考える。平田[11]は米杉材の接触角の測定で、杉材表面での水－アニリンの表面張力の異なる8種の液滴の接触角αを測定している。それぞれのαはγ_eに依存している結果がでている。ポリプロピレン－木粉の複合材の系でも同様に、γ_eが31.6～53.5dyn/cm内で、図5から明らかなように接触角の時間変化率αがγ_eの小さい液体ほど大きくなっている。α_0とα_{30}、α_{50}の傾向はよく似ていて、α_0とα_{30}、α_{50}はそれぞれ明らかに差があると思われる。α_{30}とα_{50}はあまり大きな差があると考えない。

回帰直線$\theta = \alpha t + \beta$で、$\alpha$、$\beta$の値が$\gamma_e$、充てん率によってそれぞれ12個の数値をとる。いま、t＝0、2、4、6、8、10、12とおいたときの接触角の余弦値を表4にまとめる。表3で、t＝0、4、8、12minの余弦値をγ_eに対してプロットし、最少2乗法による回帰直線を図6、7、8、に示す。その方程式から$\cos\theta \to 1$、いわば液滴が試料表面でその接触角が零に収束するときのγ_{ac}を求めた。

それぞれの木粉の充てん率0、30、50%ごとに、γ_{ac}を経時時間に対してプロットし図9に示す。時間とγ_{ac}の相関係数R'は0.997、0.998、0.999（充てん率50、30、0%）でほぼ1.0となる。時間に対するγ_{ac}の変化率は、0.22、0.31、0.25（充てん率50、30、0%）dyn/cmで、このγ_{ac}の変化率は　充てん率によって大きな差はない。今回の実験では、連続射出成形した約200個の試験片から任意に1個サンプリングした各試験片について測定したので、同じ充てん率の試料間のバラツキを検定しなければ有意差があるかどうか断定できないが、充てん率によってγ_{ac}の値は明らかに3試料とも大きく異なっている。木粉の充てん率が高くなるにつれて、無充てん試料に比較してγ_{ac} の値が高くなって

いる。それだけ液体にぬれやすくなっている。ポリプロピレンの γ_c は[6,7,8]、29～34で、セルロースの γ_c は[18,19]、42～44を示している。これらの文献値の平均値31.5と比較するとポリプロピレンでは、γ_{ac}（t＝0）は22、γ_{ac}(t=12)は25である。ぬれにくい代表とされているテフロンの γ_c は[20]18～19と比べると、いわば仮想的にt＝0での γ_{ac} はテフロンの γ_c に近ずく。これゆえに、ポリプロピレン表面に塗装することがかなり困難であることが理解できる。

同一の時間t＝0、6、12minで、木粉の充てん率によって γ_{ac} がどう変化するか。直観的に考えてみて、ある固体Aの γ_{ac} を γ_{ac}(A)、固体Bの γ_{ac} を γ_{ac}(B)と仮定する。γ_{ac}(A)、γ_{ac}(B)は、時間tを媒介としたある種の関数であるが、tを一定として考える。固体A、Bが均一に溶融混合して、固体Cに複合化され、そのCは γ_{ac}(C)の値をもつならば、γ_{ac}(C)＝｛γ_{ac}(A)＋γ_{ac}(B)｝/2 と算術平均が成立すると考えられる。固体Aは、ある温度で溶融体になり、固体Bが不溶体ならば、上の算術平均が成立せずに、固体Cの γ_{ac}(C)は、A、Bの混合率 δ＝A/A＋B、B/A＋Bの変数を媒介とした関数になる。このことが、図10の3つの曲線についていえることで、木粉充てんが0～25%の間で、$\Delta\gamma_{ac}/\Delta t$ の値はt＝0、6、12minで、0.36、0.56であるのに対して、25～50%の間では、それは1.84、1.6、1.48である。平均として、$\Delta\gamma_{ac}/\Delta t$ の値で、後者は前者の3.4倍である。これから明らかのように、γ_{ac}(C)＝γ_{ac}(A)＋γ_{ac}(B)の算術平均式が成立せず、γ_{ac}(C)は δ を変数にもつ関数と考えられる。γ_{ac}(C)の実験式の算出は第II報にゆずる。

今回の実験で、液体は水－酢酸の2成分からなる液体の系での実験であるが、もし塗料などのように、液体が多成分、そこにポリマーが入ってくると、γ_{ac}(C)はどのようになり、実際の塗装工程で、どのような因子として作用するかの解明は今後の課題である。

最後に本研究で複合材料のペレットの作成にあたり御協力頂きました妻木増雄氏に紙面をかりて感謝します。

参考文献

1) Lamdolt -Bőrnstein Tadellen (1931)、(1935)(1956)
2) Shinoda,K; Yamagucni,T; Hori, R; Bull, Chem. Soc. Japan. **34** 237 (1961)
3) Fox, H. W; Zisman, W. A : J. Colloid Sci. **5** 514 (1950)
4) "パーソナルプログラミング" テキサス・インクツルメンツ V－36
5) 高木謙行、佐々木平三 "プラスチック材料講座 **7** プロピレン樹脂". 東京、日刊工業新聞社、P. 3、242－254 (1970)
6) Baier, R. E: Cornellel Aeronatical Laboratory CAL. Report # VH - 2801- P- 2、Feb. 15
7) Lee, L; -H: J. Polymer Sci., A-**25** 1103 (1967)
8) Olsen, D. A; Osteraas, A. J: J. Appl. Polymer Sci. **13** 1523 (1969)
9) Petke, F. D; Ray, B. R: J. Colloid Interface Sci. **31** 216 (1969)
10) erratum ibid **33** 195 (1970)
11) 平田重俊 "米杉材のぬれ" 和歌山県工業試験場報告 (1978)
12) 保積英次、村山 勇、"写真処理技術" 写真技術講座 **4** 東京、共立出版㈱ (1968)、P. 111
13) 角田光雄、千葉克義、福村勉郎、高分子論文集 **35** (4) 223－228 (1978)
14) 日本化学会、"化学便覧 基礎編" 東京、丸善㈱ (1972)、P. 537
15) Ewane- Ebele, F; Shreiber, H. P: J. Oil, Chem. Assoc. **60** 249- 255 (1977)
16) Fox, H. W; Zisman, W. A: J. Colloid Sci. **7** 109 (1952)
17) 日本化学会、"化学便覧 基礎編 "東京、丸善㈱ (1972)、P. 524
18) Luner, P; Sandell, M: J. Polymer Sci. **31** 248 (1969)
19) Ray, B. R; Anderson, J. R; Scholz, J. N: J. Phys. Chem. **62** 1220 (1958)
20) Toyama, M; Ito, T; Moriguchi, H: J. Appl. Polymer Sci. **14** 2039 (1970)
21) 内田昌宏、岡本良作、山口和三 "高分子材料の複合化に関する研究" (1980)

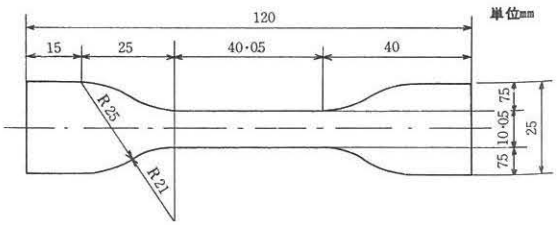


図1 試験片の各寸法

表3　接触角の時間依存性の係数

re　dyn/cm	α	β	R	備　考
53.5	α_0：−0.359	β_0：71.1	R_0：−0.967	木　粉
48.5	−0.346	67.0	−0.922	0　%
38.3	−0.428	50.7	−0.994	
31.6	−0.585	36.9	−0.988	
53.5	α_{30}：−0.376	β_{30}：79.4	R_{30}：−0.917	木　粉
48.5	−0.406	68.2	−0.985	30　%
38.3	−0.507	51.7	−0.976	
31.6	−0.836	39.7	−0.986	
53.5	α_{50}：−0.321	β_{50}：79.9	R_{50}：−0.990	木　粉
48.5	−0.390	58.5	−0.993	50　%
38.3	−0.520	49.9	−0.998	
31.6	−0.879	27.1	−0.996	

表4　回帰直線上における各時間の接触角の余弦

re ＼ t	0	2	4	6	8	10	12	備　考
53.5	0.324	0.336	0.318	0.359	0.371	0.383	0.394	木粉　0%
48.5	0.391	0.402	0.413	0.424	0.435	0.446	0.457	
38.3	0.634	0.645	0.657	0.668	0.679	0.690	0.700	
31.6	0.799	0.812	0.823	0.834	0.846	0.857	0.867	
53.5	0.184	0.197	0.210	0.223	0.236	0.248	0.261	木粉　30%
48.5	0.371	0.384	0.397	0.410	0.423	0.436	0.449	
38.3	0.620	0.634	0.648	0.661	0.674	0.687	0.700	
31.6	0.770	0.788	0.806	0.823	0.839	0.857	0.869	
53.5	0.176	0.187	0.198	0.209	0.220	0.231	0.242	木粉　50%
48.5	0.523	0.535	0.546	0.557	0.569	0.580	0.591	
38.5	0.644	0.658	0.671	0.684	0.698	0.710	0.723	
31.6	0.890	0.903	0.916	0.928	0.939	0.949	0.958	

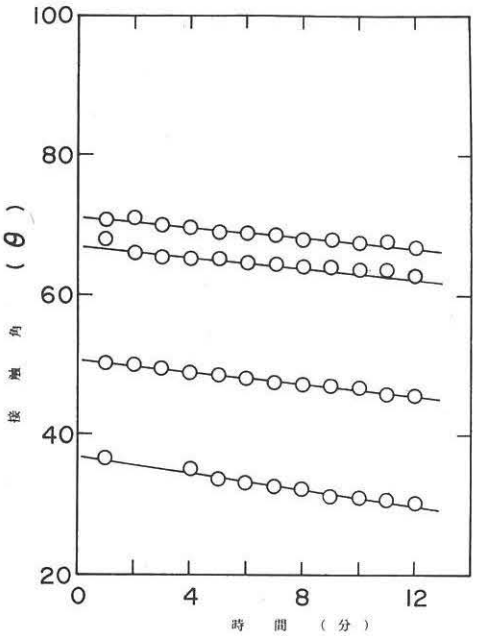


図2　ポリプロピレン上の液滴の接触角の時間変化
上から下へ、53.5、48.5、38.3、31.6〔dyn/cm〕

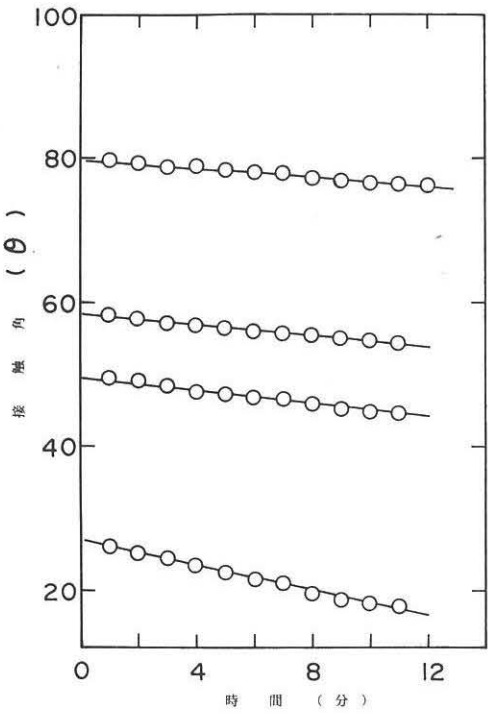


図4　木粉50%充てんのポリプロピレンの接触角の時間変化
上から下へ、53.5、48.5、38.3、31.6〔dyn/cm〕

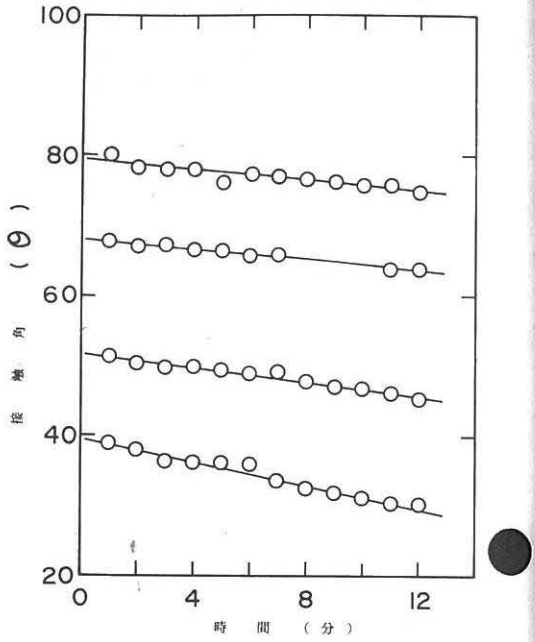


図3　木粉30%充てんのポリプロピレンの接触角の時間変化
上から下へ、53.5、48.5、38.3、31.6〔dyn/cm〕

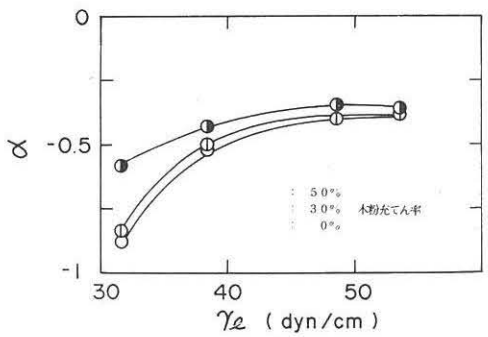


図5　接触角の時間変化率と表面張力の異なる液体の関係

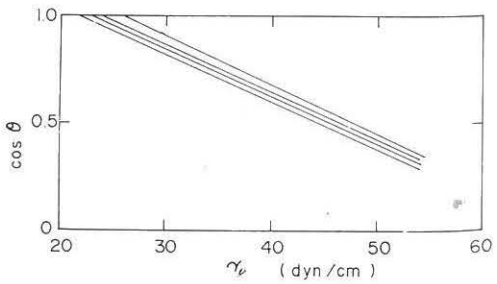


図6　同一の時間における表面張力の異なるγeとcosθの関係　木粉充てん率0%
上の回帰直線より　t=12、8、4、0min

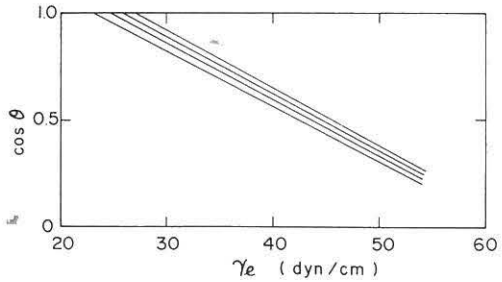


図7　同一の時間における表面張力の異なるγeとcosθの関係　木粉充てん率30%
上の線より　t＝12、8、4、0min

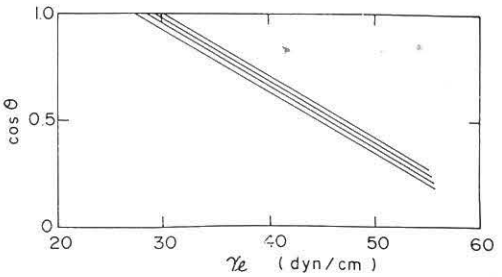


図8　同一の時間における表面張力の異なるγeとcosθの関係　木粉充てん率 50%
上の回帰直線より　t＝12、8、4、0min

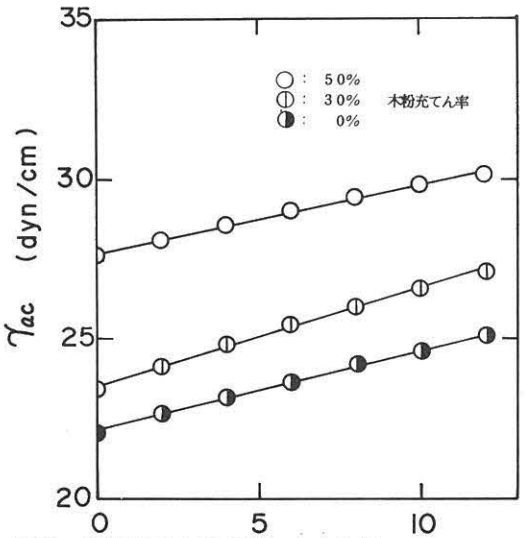


図9　木粉充てん率の差による時間による見かけの臨界表面張力の変化

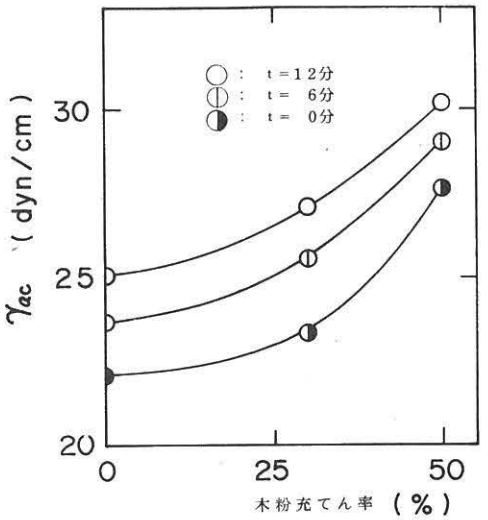


図10　同一の時間における充てん率とγacの関係

高分子材料の複合化に関する研究
第1報　木粉充てんポリプロピレンの力学的性質について

高分子部　内田昌宏　岡本良作　山口和三

要　旨

ポリプロピレンに木粉を30、50%ブレンドした複合成形材料を試作し、その射出成形品の力学的性質、引張強さ、引張弾性率及び曲げ強さ、曲げ弾性率を測定した。さらに成形品の力学的性質の温度依存性を検討するために50、60、70、80、90、100℃の試験温度で引張試験を行った。木粉充てん率の増加により引張強さは低下するが引張弾性率、曲げ強さ及び曲げ弾性率は向上した。試験温度の上昇により応力は減少する傾向にある。しかしながら木粉を充てんした成形品は低温側では伸びにくかったが、高温側ではより伸びやすくなる傾向にあった。

1　緒言

熱可塑性樹脂に木粉、炭酸カルシウム等の充てん材を充てんして複合成形材料を作る目的は次のようになる。

1)　増量のために充てんする場合でプラスチックに安価な充てん材を多量に充てんしてコストダウンなど経済面での効果を考える。また最近では石油資源の有効利用を目的として大量に充てん材が使用されている。

2) 品質改良のために充てんする場合で、強度、弾性率などの力学的性質と耐熱性などの熱的性質の改良さらに最近では電気的性質、光学的性質など一般物性の向上や新しい性質の付与が考えられる。

3) 公害防止の見地からは廃棄物の有効利用として考えられる。

充てん材には天然有機物の木粉、無機粉末のタルク、炭酸カルシウム、金属粉末、ガラスビーズなどいろいろあるが、我々は海南地区で漆器素地として利用されているポリプロピレンと木粉の複合成形材料に関する基礎資料を得るために複合成形材料の射出成形品の力学的性質について検討したので報告する。

2 実験装置及び方法

2－1 成形材料

A） 樹脂

ベース樹脂としてＭＩ15の射出成形用銘柄の一般用ポリプロピレンJ215(東燃)を用いた。

B）木粉

使用した木粉の物性を表1に示した。

表1 充てんした木粉の物性

項　　目	
水分(%)	6．5～7．0
見掛密度（g/cc）	0．165～0．170
80メッシュON	0%
100メッシュON	ビ%
145メッシュON	20～25%
145メッシュunber	75～80%

C）成形材料

成形材料はポリプロピレンに木粉を30、50%円筒型混合機でブレンドし、二軸連続混練機（樹脂温度220℃）で混練排出後空中切断により造粒し、水中冷却によってペレットに加工した。

2－2 成形装置

成形装置にはＳＡＶ－60Ａ型（㈱山城精機製作所）の立型インライン・スクリュ式射出成形機を使用した。

2－3 成形条件

成形品は図1に示す厚さ3㎜のダンベル型引張試験片を表2の射出条件で成形した。

2－4 実験方法

射出成形品の引張強さ、引張弾性率及び曲げ強さ、曲げ弾性率の測定にはインストロン万能材料試験機、ＭＯＤＥＬ1123型を使用した。

A）引張強さ及び引張弾性率

図1に示した厚さ3㎜のダンベル型引張試験片を用いて、つかみ間隔80㎜、試験速度5㎜/minで行った。

表2 射出条件

	ＰＰ 100%	PP+木粉 (30%)	PP+木粉 (50%)
型圧（kg/㎠）	75	75	75
射出ゲージ圧（kg/㎠）	20	40	430
射出圧（kg/㎠）	300	430	180
シリンダー湿度上(℃)	230	180	180
下(℃)	230	180	180
射出時間（sec）	4	4	4
冷却時間（sec）	25	16	14
金型湿度（℃）	40	40	40
外気温（℃）	25	25	25

引張弾性率の測定には試験速度1㎜/minを用いた。

B.) 曲げ強さ及び曲げ弾性率

成形品より長さ12cm、幅1cm、厚さ3㎜の試験片を作成し試料とした。試験片の支点間距離は40㎜、試験速度は2㎜/minであった。

C）力学的性質の温度依存性

ポリプロピレンと木粉充てんポリプロピレン成形品の力学的性質の温度依存性を検討するためにインストロン万能材料試験機に温度槽を取り付けて試験温度、50、60、70、80、90、100℃で引張試験を行った。

3 実験結果及び考察

3－1 引張強さ

図2にポリプロピレン100%成形品の引張試験のチャートを示す。図のように約10%ひずみで降伏が起り、ネッキングが進行し500%以上伸長しても切断に至らなかったので、張力－伸び曲線の極大点の強さを引張強さ及びその点のひずみを引張ひずみとして検討をした。木粉充てん率と引張強さの関係を図3に示す。この図より木粉充てん率の増加により引張強さの値は低下している。木粉充てん率30%では5.8%、木粉充てん率50%では10.2%値が低下している。木粉充てん率と引張ひずみの関係を図4に示す。このように引張ひずみも引張強さと同様の挙動を示し、木粉充てん率30%で57.2%、木粉充てん率50%では77.8%も値が低下している。

3－2 引張弾性率

木粉充てん率と引張弾性率の関係を図5に示す。引張弾性率は木粉充てん率の増加とともに上昇し、木粉充てん率30%で2倍、木粉充てん率50%で約3倍の値になっている。木粉を充てんすることにより成形品は硬くなっている。

3－3　曲げ強さ

木粉充てん率と曲げ強さの関係を図6に示す。曲げ強さは木粉充てん率30%で30%、木粉充てん率50%で32%その値が上昇している。曲げ強さは木粉充てん率の増加により上昇するが30%以上の充てん率ではほぼ平衡状態になると思われる。

3－4　曲げ弾性率

木粉充てん率と曲げ弾性率の関係を図7に示す。曲げ弾性率は引張弾性率と同様に木粉充てん率30%で約2倍、木粉充てん率50%で約3倍の値になっている。

3－5　力学的性質の温度依存性

ポリプロピレン100%成形品の種々の温度における応力－ひずみ曲線を図8に示す。図中の数字は試験温度を示す。試料は破断しなかったので約40%ひずみまでの曲線を示した。温度の上昇により曲線の立ち上り部分の傾斜もゆるやかになり、降伏応力も減少する傾向にある。図9、10に木粉充てん率30、50%成形品の応力－ひずみ曲線を示す。ポリプロピレン100%成形品と同様に温度の上昇によって曲線の立ち上り部分の傾斜もゆるやかになり降伏応力も減少している。20℃、50℃の温度においては極大点を越えるとすぐに切断しているが、高温になれば極大点を越えても伸長が起っている。これはポリプロピレンが熱により軟化したために伸びやすくなったと思われる。図8、9、10の応力－ひずみ曲線の極大点の応力を降伏応力として温度に対してプロットしたものが図11である。温度の上昇により降伏応力は減少する傾向にあるが、50℃以上の各温度においては、木粉充てんポリプロピレン成形品のほうがポリプロピレン100%成形品より高い降伏応力を示している。木粉を充てんすることにより耐熱性が向上したと考えられる。図12に極大点のひずみを降伏ひずみとして温度に対してプロットしたものである。ひずみは木粉充てん率の増加により減少するが、温度の上昇には依存しないで一定である。

4　まとめ

ポリプロピレンに木粉を30、50%充てんした複合成形材料を試作し、その射出成形品の力学的性質と力学的性質の温度依存性を検討した結果を要約すると次のようになる。

1)　木粉を充てんすることにより引張強さ、伸びが低下する。特に伸びの低下は著しい。しかしながら引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率は向上している。つまり木粉を充てんすることにより成形品は硬くなっている。

2)　試験温度の上昇により、ポリプロピレン100%、木粉充てんポリプロピレン成形品は応力が低下する傾向にあるが、各温度においては木粉を充てんさせたほうが強い傾向にある。

今回はポリプロピレンに木粉を充てんした複合成形材料の基本的力学特性を検討したが、今後は複合成形材料の物性が向上するよう研究を進めたいと思う。

最後に本研究で複合成形材料の製作にあたり御協力を頂きました㈱中西工芸に感謝致します。

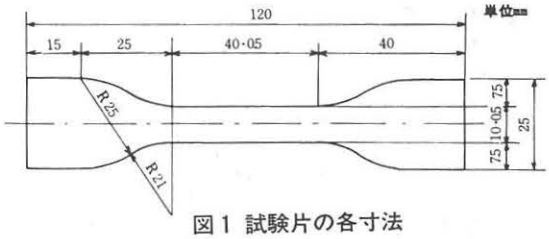


図1 試験片の各寸法

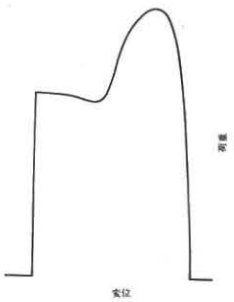


図2　ポリプロピレン100%成形品の荷重－変位曲線

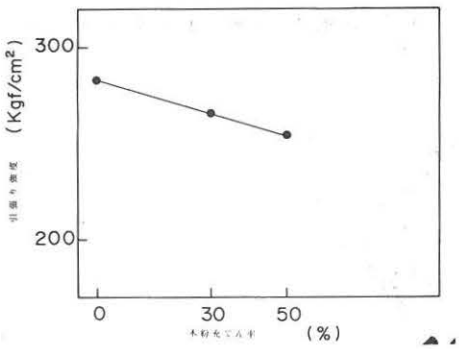


図3　木粉充てん率と引張強さの関係

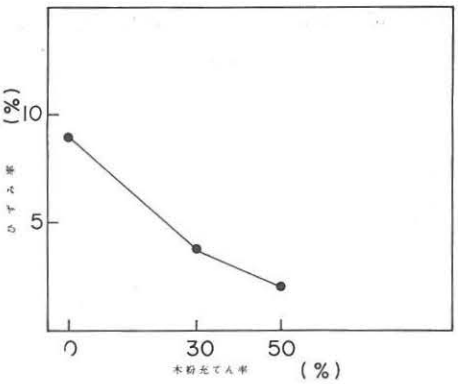


図4　木粉充てん率と引張ひずみの関係

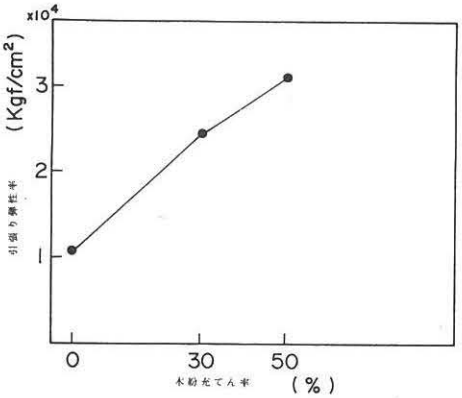


図5　木粉充てん率と引張弾性率の関係

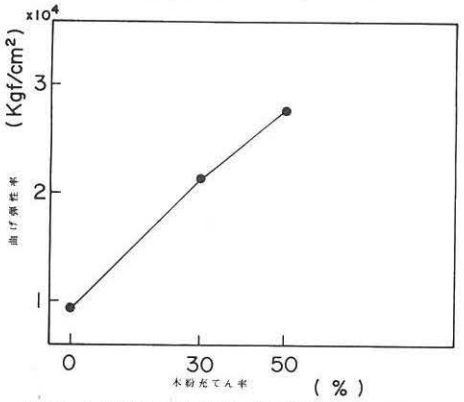


図7　木粉充てん率と曲げ弾性率の関係

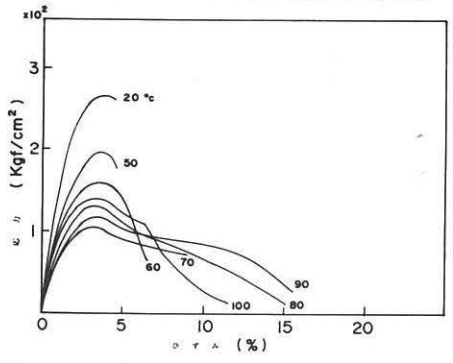


図9　種々の温度における木粉充てん30%成形品の応力ーひずみ曲線

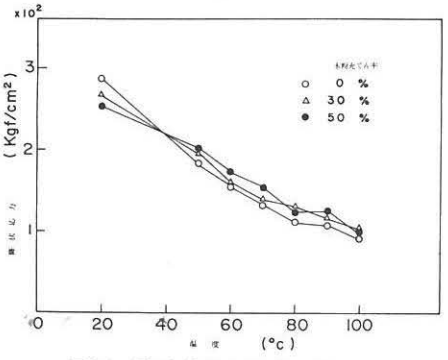


図11　降伏応力と温度の関係

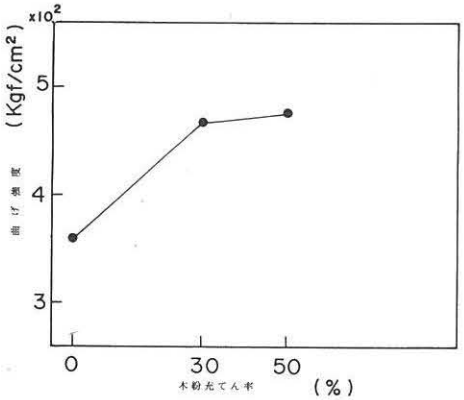


図6　木粉充てん率と曲げ強さの関係

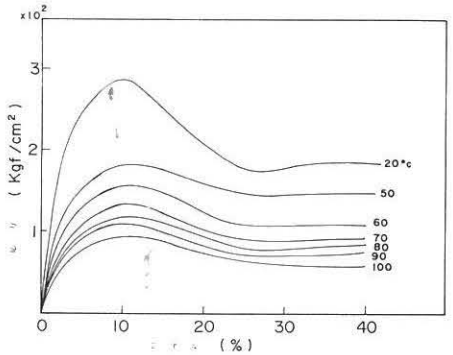


図8　種々の温度におけるポリプロピレン100％成形品の応力ーひずみ曲線

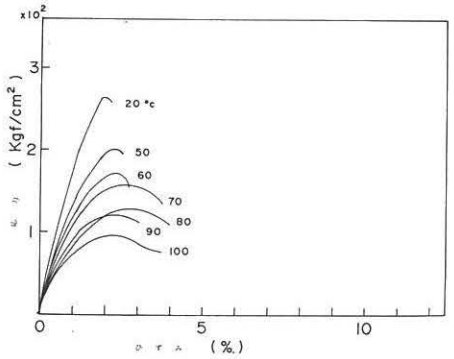


図10　種々の温度における木粉充てん50%成形品の応力ーひずみ曲線

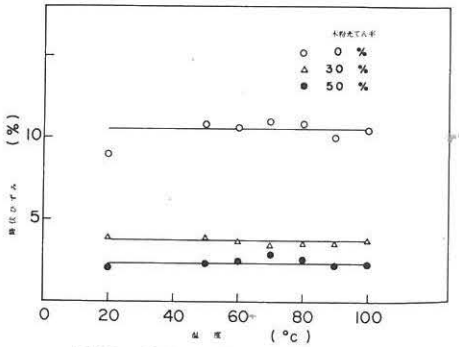


図12　降伏ひずみと温度の関係

クロム鞣製のクローズド化試験研究

皮革分場　中城　真　津田郁太郎
宝山大喜　由良好史

要　旨

最近の水資源の不足および排水規制の強化に対処して、製革排水の循環利用により用水の削減を図り、排水の無公害化を目的とする研究が行われている。[1)~3)]その中で排水処理上特に問題となるクロム鞣製排水についての循環利用を工場規模で試験した。すなわち、1試験にステァハイド20枚を用い、用水は未調製のクロム製排水を用い20回の繰返し使用を行った。このようにして製造された仕上革と従来より製造されている仕上革との性状の比較検討を行った結果、化学分析値についてはほとんど差異は認められず、機械的性質あるいは外観検査結果についても良好な結果が得られ、クロム鞣製排水の循環利用は、いかなる規模の工場においても十分可能であると考えられる。

1　はじめに

クロム鞣製排水の循環利用試験については、すでに実験室あるいは工場規模で行われており、大規模工場で実施されているところもある。しかし、わが国の大多数を占める中小規模工場においてもクロム鞣製排水の循環利用を容易に実施することが可能であるかどうかを、従来から製造されている製品革の性状と比較しながら検討した。

2　実験方法

2－1　クロム革の製造方法

試料皮は北米産塩蔵ステァハイド(60 Ibs ～65 Ibs)400枚を使用した。常法により水漬から脱灰、酵解まで行い、1試料に半裁皮40枚を使用し、内30枚は循環利用により、10枚は従来法によりクロム鞣製を行った。なお、従来法および循環利用法における浸酸クロム鞣製処法は図1に示すとおりである。

図1の処法によりクロム鞣製を行った革は、一夜平積、水絞り後1.7㎜にシェービングし、当工場で行われている方法により、靴用甲革として再鞣、染色、加脂および真空乾燥を行い仕上革とした。

2－2　分析試験方法

2－2－1　クロム鞣製排水の分析試験方法

A．全蒸発残留物、溶解性蒸発残留物およびそれらの強熱残分、ＰＨの測定はＪＩＳK0102によった。

B．残存クロム濃度および塩基度は、ＪＩＳK6506によった。

C．比重は比重計によった。

D．全窒素は、ケルダール法によった。

E．排水の回収率は、クロム鞣製後排水を5㎜および2㎜のスクリーンを通して回収し、その量と用水量とから回収率を算出した。

F．固形物は、排水回収において5㎜および2㎜のスクリーンにとどまったものを1夜水切りし、翌朝秤量してその重量を固形物重量とした。

2－2－2　クロム革の分析試験方法

循環利用法および従来法によって得られたクロム革を1夜平積し、翌朝これらの中から任意に3枚を選出した。これらの半裁革の背線側のバット部から分析に必要な試料を採取し、全灰分、クロム含有量、皮質分、pHおよび液中熱収縮温度(Ｔs)をＪＩＳK6550に基づき測定し、無水物換算値で示した。また、同時にこれらの試料革片を銀面層、中間層および肉面層の3層に分割し、全灰分、クロム含有量および皮質分を測定した。

2－2－3　仕上革の分析試験法

循環利用法により得られた半裁革のうち10枚および従来法により得られた半裁革のうち3枚についてＪＩＳK6550に規定された部位より分析試験および機械的性質測定用試料革片を採取した。

革の化学分析用試料は、機械的性質測定用試料採取後の革片から一定量を取り、各ロットごとに混合試料を調製した。これらの試料について水分、全灰分、脂肪分、クロム含有量、pHおよびTsをＪＩＳK6550の方法に基づいて測定し、3回の測定値の平均値で示した。

革の機械的性質については、厚さ、引張強さ、引裂強さ、伸び(切断時および7kg荷重時)をＪＩＳK6550に基づき、また銀面割れ荷重とその高さおよび7㎜高時の荷重をＪＩＳK6548に基づき測定した。

革の外観検査は、各ロットの仕上革の全数を経験者7名が銀面の状態を毛穴の締り具合、首部やダキ部のしわの多少およびシボの大少から、また革全体あるいは腹部の充実性の程度を検査し、従来法により得られた各ロットごとの仕上革と比較し、同等のものを3、それより優れたものを5、劣るものを1とし、これらの評価点数の平均点で示した。

3　試験結果と考察

3－1　クロム鞣製排水について

クロム鞣製排水を循環利用した場合の排水の組成、排水回収率およびクロム鞣剤の回収率を表1に示した。

これらの結果から、排水の回収率は平均87%となり、

次回の用水としての必要量は回収可能であった。

排水中の固形物は、5㎜のスクリーンでろ過されるものが、石灰裸皮重量300kgに対し約1.5kg（含水率約87%）、さらに2㎜スクリーンでろ過されるものが0.3kg（含水率約83%）産出した。

全蒸発残留物およびその強熱残分ならびにクロム濃度の変化について図2に示す。

図2にみられるように、クロム鞣製排水を循環利用した場合の排水中の全蒸発残留物とその強熱残分は4回目まで急激に増加するが、それ以降大きな変動はみられなかった。

クロム濃度については平均4.4g/ℓ（Cr_2O_3として）で大きな変動は認められなかった。

また、循環利用法は従来法と比べ残存クロム濃度が高く、逆に全蒸発残留物とその強熱残分については低い値を示した。これらは図1に示したように循環利用法と従来法でのクロム鞣製方法および鞣製時間の差によるものと考えられる。

3－2　クロム革の性状について

クロム鞣製排水を循環利用して得られたクロム革および従来法により得られたクロム革の対照革の組成変化は図3に示すとおりである。

これらの結果から、循環利用法により得られた革は、対照革と比べクロム含有量、pHおよびTsが低く、皮質分が高い値を示し、いずれもJISZ9049の二つの平均値の差の検定方法により検定を行った結果からも危険率1%で有意差が認められた。これらの差は前述のように鞣製時間の差によるものと考えられる。

また、クロム鞣製排水の循環回数がクロム革の成分に及ぼす影響については、クロム含有量でば大きな差は認められなかったが、全灰分については循環初期に比べ4回目以降でやや多くなる傾向が認められ、排水中の塩の増加と併せ考えると、革中への塩の移行が考えられる。しかし、4回目以降では大きな差は認められなかった。Tsについては、循環初期に比べやや高くなる傾向が認められた。

クロム革中のクロム分布については、層別分析結果（図4）にみられるように、循環利用法により得られた革は対照革と比べ、クロム含有量が全ての層について低い値を示したが、革の表裏両面に対する中間層へのクロムの吸着割合は高い値を示した（循環利用法：96%、対照革93%）。これらの原因は、前述のようにクロム鞣製時間の差によるものと考えられる。

3－3　仕上革について

3－3－1　化学分析値について

クロム鞣製排水の循環利用法および従来法により得られた仕上革（対照革）の化学分析結果を表2に示した。

これらの結果から、循環利用法により得られた革は対照革と比べクロム含有量と液中熱収縮温度に低い値がみられ、t検定結果からも危険率1%あるいは5%で有意差が認められた。しかし、他の分析値については大きな差は認められなかった。

以上の結果から、クロム鞣製排水の循環利用が仕上革の化学分析値に及ぼす影響はほとんどないものと思われる。

3－3－2　機械的性質について

クロム鞣製排水の循環利用法および従来法により得られた仕上革の機械的性質の測定結果を図5、6および7に示した。

引張強さおよび引裂強さについては、循環利用法により得られた革の方が高い値を示し、有意差検定結果からも危険率1%で有意差が認められた。しかし、伸び（切断時、7kg荷重時とも）は逆に対照革の方が高い値を示し、危険率1%で有意差が認められた。また銀面割れ荷重および7㎜高時の荷重とも循環利用法により得られた革の方が高い値を示したが、銀面割れ高さについては対照革が高い値を示し、有意差検定結果からも7㎜高時の荷重および銀面割れ高さに危険率1%で有意差が認められた。

以上の結果から、循環利用法により得られた革は、対照革と比較し物理的強度は高くなるが、やや硬くなる傾向が認められた。このことは、クロム鞣製終了時のpHあるいは仕上革中の脂肪分量の差によるものと考えられる。

3－3－3　外観的性状について

クロム鞣製排水の循環利用により得られた革の外観検査結果を表3に示した。

これらの結果から、循環利用法により得られた革は対照革と比べ銀面の平滑性、シボおよび腹部の状態とも大きな差はみられなかったが、機械的性質の伸びあるいは銀面割れ試験における7㎜高時の荷重などにみられたように革の感触がやや硬い傾向がみられた。

4 まとめ

クロム鞣製排水のクローズド化により、排水の無公害化、用水およびクロム鞣剤の節約を図ることを目的とし、北米産塩蔵ステァハイド400枚を用い20回のクロム鞣製排水の循環利用を行った。

そして、クロム鞣製排水の回収率、組成の変動および仕上革の性状について、従来より製造されている革を対照として比較検討し、次の結果を得た。

1)　クロム鞣製排水について

排水の回収率は平均87%で、次回の用水としてその必要量が十分回収可能であった。また、クロム鞣剤の回収率は24%となり、鞣剤使用量の約¼が節約できた排水の組成の変動については、全蒸発残留物、可溶性蒸発残留物およびそれらの強熱残分は第4回目まで急激に増加するが、それ以降は平衡状態となり、大きな

表1　循環利用におけるクロム鞣液の調製と排水の組成

循環回数	1	2	3	4	5	9	13	19	20	$\bar{X}$	$\sqrt{V}$
石灰裸皮重量 kg	300	308	288	294	310	290	325	346	323	304	15
ピックル浴の pH	2.7	2.9	2.7	2.9	2.9	2.7	3.0	2.9	2.7	2.8	0.1
用水量 ℓ	360	370	346	353	372	348	390	415	388	365	19
クロム鞣剤添加量 kg	21.0	16.9	16.0	15.6	14.6	15.3	18.0	17.6	16.0	16.2	1.5
〃 添加率 %	100.0	78.2	79.2	75.7	67.3	75.4	78.9	72.7	70.8	76.1	6.2
炭酸水素ナトリウム添加量 kg	5.1	5.2	4.9	5.0	5.0	4.9	5.2	5.4	5.2	4.9	0.2
排水回収量 ℓ	210	290	288	298	310	322	340	361	362	315	33
〃 回収率 %	69	78	83	85	83	93	87	87	93	87	6
クロム(Cr_2O_3)回収量 kg	0.90	1.04	1.24	1.79	1.33	1.42	1.46	1.77	1.63	1.35	0.24
〃 回収率 %	4.3	6.2	7.8	11.5	9.1	8.5	8.1	10.1	10.2	8.33	1.57
固形物量 5㎜以上 * kg	1.30	1.72	1.97	1.55	1.70	1.20	1.33	1.20	1.60	1.51	0.25
〃 2㎜～5㎜ ** kg	0.20	0.28	0.28	0.24	0.43	0.18	0.55	0.22	0.32	0.30	0.11
残存クロム(Cr_2O_3)濃度 g/ℓ	4.3	3.6	4.3	6.0	4.3	4.4	4.3	4.9	4.5	4.4	0.5
残存鞣剤量 kg	3.6	4.2	5.0	7.2	5.3	5.7	5.8	7.1	6.5	5.4	0.9
〃 濃度 g/ℓ	17.2	14.4	17.2	24.0	17.2	17.6	17.2	19.6	18.0	17.4	1.9
塩基度 %	31	28	33	30	28	22	38	28	29	29	3
pH	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	3.2	3.2	10.1
比重	1.048	1.055	1.070	1.081	1.081	1.081	1.073	1.069	1.071	1.073	0.009
全蒸発残留物 g/ℓ	62.8	74.8	88.3	97.4	98.7	99.3	95.8	93.9	94.6	93.3	9.0
〃 の強熱残分 g/ℓ	56.6	69.0	80.6	93.8	94.7	97.6	87.1	85.1	86.4	87.0	9.6
可溶性蒸発残留物 g/ℓ	61.4	72.3	87.8	90.7	98.1	97.4	95.6	93.7	93.1	92.0	9.2
〃 の強熱残分 g/ℓ	55.5	66.7	80.6	86.3	94.5	94.3	86.9	85.0	85.1	85.6	9.3
全窒素 mg/ℓ	248	283	348	420	441	414	511	544	538	416	72

含水率；* 86.9%、 **82.3%（9回目および19回目について測定した結果の平均値）

表3　循環利用法により得られた仕上革の外観検査結果

循環回数	銀面の状態 毛穴の状態	銀面の状態 首・ダキ部のしわ	銀面の状態 シボの状態	革の充実性	腹部の充実性
3	3.3	3.3	3.6	2.4	2.4
4	3.0	3.0	3.3	1.9	2.4
5	3.3	3.6	3.3	2.7	3.6
6	3.3	3.6	3.0	3.0	3.6
7	2.7	3.6	3.0	3.3	3.6
8	2.7	3.6	3.0	3.0	3.6
9	3.9	3.9	3.9	3.0	3.3
10	3.3	4.1	3.6	3.3	3.0
11	3.3	3.6	3.3	2.4	3.6
12	3.0	3.6	3.3	2.7	3.0
13	3.6	3.3	3.3	2.4	3.3
14	3.9	3.3	3.6	3.0	3.9
15	3.3	3.9	3.3	2.7	3.6
16	3.6	3.9	2.7	2.4	3.6
17	3.3	3.0	3.6	2.4	4.1
18	3.0	3.3	3.6	2.7	3.3
19	3.3	3.3	3.6	2.7	3.6
20	3.3	3.3	3.0	2.7	3.3
平均	3.3	3.5	3.3	2.7	3.4

対照革と比べ劣る1．同等3．優れている5とし、7名の評価点数の平均値

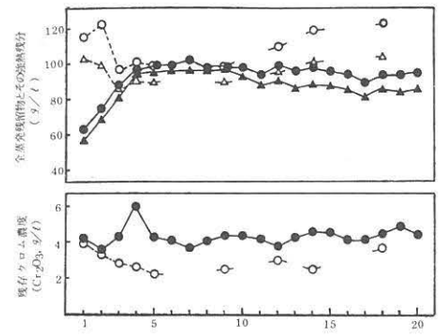


図2　循環利用法および従来法に伴うクロム排水の残存クロム濃度、全蒸発残留物とその強熱残分

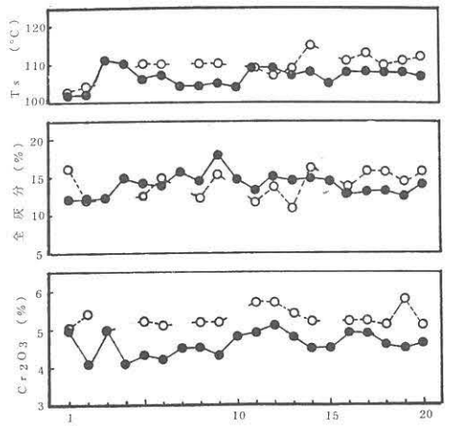


図3　循環利用法および従来法によって得られたクロム革の組成変化

表2　循環利用法および従来法により得られた仕上革の一般分析試験結果

循環回数	鞣製* 方法	水分 %	全灰分 %	脂肪分 %	皮質分 %	クロム含有量 %	pH	Ts ℃
3	R	14.6	3.8	7.5	64.7	3.8	3.3	111
	C	17.9	4.1	7.9	64.3	4.0	3.3	110
5	R	15.4	3.6	5.9	67.8	3.3	3.3	112
	C	15.9	4.0	7.0	64.9	3.7	3.3	114
7	R	15.8	3.6	7.3	66.2	3.5	3.3	112
	C	16.3	3.8	8.0	64.9	3.7	3.4	112
9	R	17.0	4.0	6.9	65.3	3.7	3.0	113
	C	17.0	5.6	7.4	63.6	4.0	3.2	117
12	R	18.1	3.8	6.3	67.3	3.8	3.0	112
	C	16.3	4.1	7.3	64.6	3.8	3.1	115
16	R	15.2	3.8	7.8	66.5	3.6	2.9	112
	C	15.7	4.0	8.1	64.2	3.7	2.9	116
20	R	15.9	3.7	6.7	66.2	3.5	3.3	112
	C	17.6	4.2	7.8	63.7	3.7	3.4	114
X	R	15.9	3.8	7.0	66.3	3.6	3.2	113
	C	16.4	4.2	7.5	64.5	3.8	3.2	114
$\sqrt{V}$	R	1.0	0.1	0.7	1.1	0.2	0.2	1.3
	C	1.0	0.4	0.4	0.7	0.2	0.2	2.0

*　；R－循環利用法、　C－従来法

X、$\sqrt{V}$ ；循環回数 3～20 についての平均値（X）、標準偏差 $\sqrt{V}$

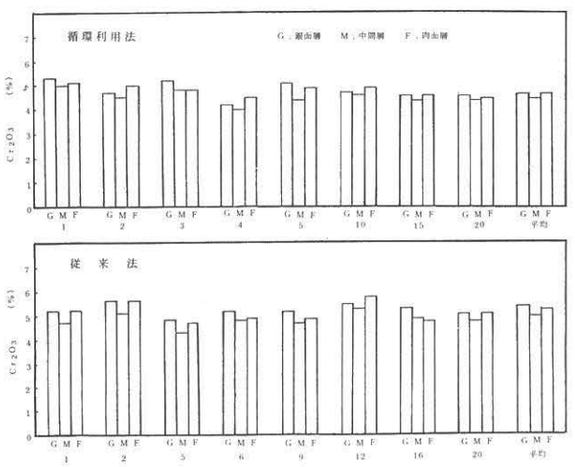


図4　循環利用法および従来法によって得られたクロム革の層別分析結果

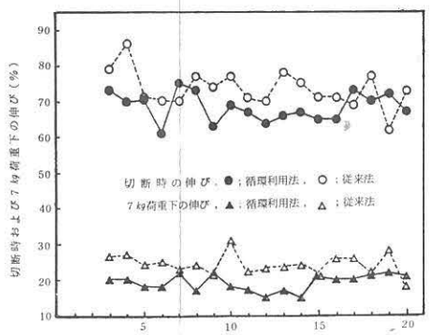


図6　循環利用法および従来法によって得られた仕上革の機械的性質の変化

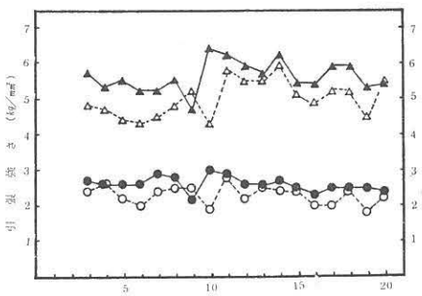


図5　循環利用法および従来法によって得られた仕上革の機械的性質の変化

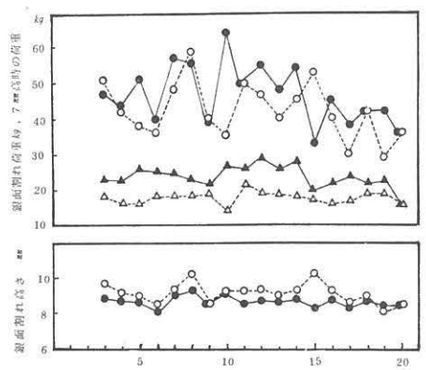


図7　循環利用法および従来法によって得られた仕上革の機械的性質の変化

銀面割れ高さ；　●循環利用法　○従来法
銀面割れ荷重；　●　同上　○同上
7㎜高時の荷重；　▲　同上　△同上

変化は認められなかった。また、残存クロム濃度はほとんど変化しなかった。

2) クロム革の性状について

皮中へのクロムの浸透ならびに吸着は、革の層別分析結果からみても良好で、排水の循環利用回数を多くしても影響はみられなかった。

3) 仕上革について

化学分析結果からみて、革の全灰分は対照革とほとんど差がなく、排水の繰返し使用による仕上革への塩の貯積は認められなかった。

機械的性質については、対照革あるいはＪＩＳ規格と比較しても良好な結果が得られた。

外観検査結果については、銀面の平滑性、シボ、腹部の状態は何ら劣るところはみられなかった。

以上の結果から、クロム鞣製排水の循環利用は、公害防止あるいは経済的見地からも、また製品革の性状に及ぼす影響がほとんど認められない結果からも、早急に実施すべきものと考えられる。

（日本皮革技術協会第26回皮革研究発表会で口頭発表）

参考文献

1) 丹羽行夫、皮革技術、**11**、24（1969）
2) 丹羽行夫、川上満和、横川市次、皮革化学 **20**、(4) 232（1975）
3) 〝製革排水の循環利用による無公害化プロセスの開発研究〟　日本皮革技術協会　（1976）

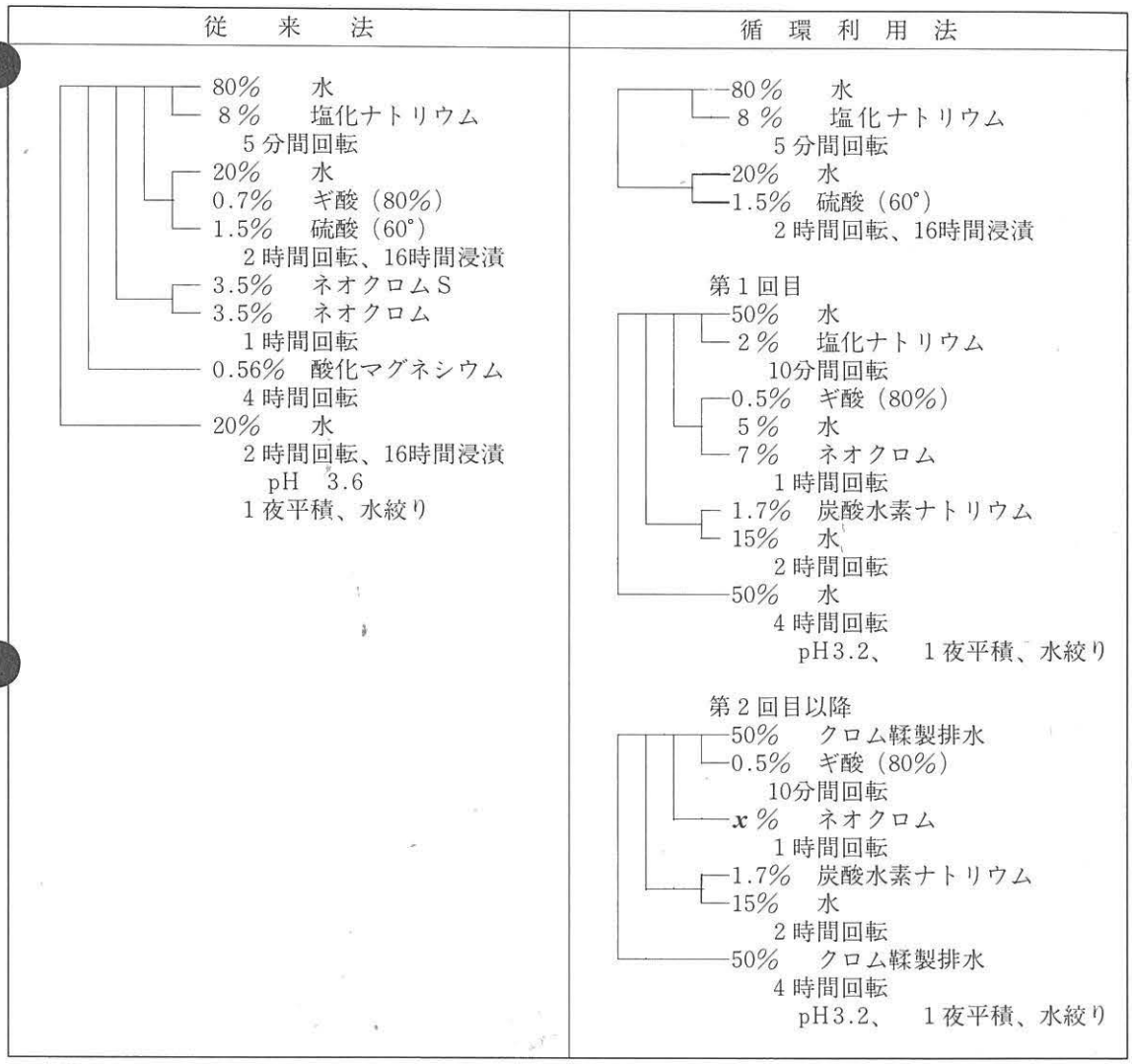


図1　従来法および循環利用法における浸酸、クロム鞣製処法

シェービング屑による複合材料の製造と利用

皮革分場　中城　真　　石原矩武

要　　旨

シェービング屑に粉砕、中和などの処理を施さず、市販のラテックスとかくはん混合して、複合材料を製造する基本的条件につき検討した。ラテックスの種類を選択することにより、シェービング屑を発生状態のまま混用し、断熱材に利用可能なボードを製造することができた。

1　はじめに

シェービング屑を主体とした複合材料は、断熱材、吸音材として特徴ある性状を有することが既報により明らかとなった。しかし、シェービング屑を利用するためには、水洗、中和、粉砕などの準備工程の経費が比較的高く、実用化の段階で問題となることも明らかとなった。

従って今回は、シェービング屑を発生状態のまま複合材料として利用する基本的条件について検討した。

2　実験方法

2－1　シェービング屑

シェービング屑は、室内で自然乾燥した後、8メッシュと20メッシュのふるいでふるい分けし、(1)　8メッシュ以上　(2)　8～20メッシュの間　(3)　20メッシュ以上の3種類の大きさのものを得て、それぞれ実験に用いた。なお、シェービング屑は、クロム含有量3.2～3.5%、脂肪分0.5～0.9%、pH3.0～3.3であった。

2－2　ラテックス

ラテックスは、現在市販されているものの中から20種類を選び、これらの中からさらにシェービング屑との複合材料の製造に適していると思われるものを選定して実験に用いた。なお、ラテックスの種類及び性状は、それぞれのカタログから引用し表1に示した。以下ラテックスは、表1のNo.で記載する。

2－3　複合材料の製造と物性

1)　製造条件の設定

製造条件設定のために用いたシェービング屑は、8～20メッシュの間の大きさのものである。

ラテックスの添加量：シェービング屑とラテックスの混和性ならびに加熱処理による成型性に基づき設定した。すなわち、混和性は、シェービング屑100に稀釈率を10、20及び30%と変化させたNo.4、8及び15ラテックスの添加量を200、300及び400%に変化させ、両者を石川式かくはんらいかい機でかくはん混合し、このときに「混合できない」「塊ができる」そして「均一に混合できる」の3段階に評価した。成型性は、混合物を35×35×2.5cm³の型に充てんし、60℃で120分間加熱処理した後離型し、このときに「固化しない」「固化するがくずれやすくもろい」そして「成型できる」の3段階に評価した。

かくはん時間：シェービング屑100に稀釈率30%のNo.11及び15ラテックスを400%添加してかくはん混合し、2、4、6、8、10及び12分間経過時の混合物の容積を測定し、その容積が最大となる時間に設定した。

加熱処理条件：シェービング屑100に稀釈率30%のNo.1、2、4、8、11、15及び18ラテックスを400%添加してかくはん混合し、型に充てん、温度を60、80、100及び120℃と4段階、時間を30、60及び120分間と3段階にそれぞれ変化させて加熱処理を行った後離型し、このときの成型性に基づいて設定した。

ラテックスの選定：シェービング屑100に稀釈率30%のラテックスを400%添加して、5分間かくはん混合した後型に充てんし、60℃で120分間加熱処理した後離型し、この間の混和性及び成型性に基づいて選定した。

2)　複合材料の物性の測定方法

複合材料の物性は、複合材料を7×10cm²の大きさに切断したもの6個を1組とし、標準状態20℃、65%RHに48時間以上または高湿度状態に48時間以上静置した後に測定した。

熱伝導率：京都電子工業㈱製のTC－21型熱伝導率測定装置を用いて測定した。

密度：熱伝導率測定後に試料の重量と体積からg/cm³として求めた。

吸湿による体積の変化：標準状態と高湿度状態における体積から次式により求めた。

$$\text{吸湿による体積の変化}\ (\%) = \left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right) \times 100$$

V_1：標準状態における体積（cm³）

V_2：高湿度状態における体積（cm³）

吸湿度：試料を標準状態中に48時間静置した後、高湿度状態中に移し、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。

$$\text{吸湿度}\ (\text{mg/cm}^3) = \frac{Wn - W_1}{V_1} \times 1000$$

V_1：標準状態における体積（cm³）

W_1：吸湿前の重量（g）

Wn：高湿度状態でn時間吸湿させた重量（g）

放湿度：吸湿度の測定終了後直ちに試料を標準状態に移し、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。

$$\text{放湿度}\ (\text{mg/cm}^3) = \frac{Wi - W_1}{V_1} \times 1000$$

V_1：標準状態における体積（cm³）

W_1：吸湿前の重量（g）

Wi：吸湿させた試料を標準状態に移しi時間放湿させた重量

圧縮量：試料の上に直径5.00cm、重量1kgの分銅を置き、30秒経過時の厚さから1分及び5分経過時の厚さを引いて求めた。

圧縮後の厚さの復元力：卓上プレスを使用し、300kg/cm²の圧力で5秒間試料を圧縮した後、試料を元の標準状態あるいは高湿度状態に移し、1、5、10、60分及び24時間経過時の厚さを測定し、次式により求めた。

$$\text{圧縮後の厚さの復元力（\%）} = \frac{T_1 - Tn}{T_1} \times 100$$

T_1：圧縮前の厚さ（mm）

Tn：圧縮後n時間経過の厚さ（mm）

燃焼試験：JIS・A・9511に従って行った。

3 結果

3－1　複合材料の製造条件の設定

シェービング屑とラテックスをかくはん混合して複合材料を製造する条件の設定のため、8～20メッシュの間のシェービング屑を用いて行った実験結果は以下のとおりである。

ラテックスの添加量は表2、かくはん時間は図1、加熱処理条件は表3、そしてラテックスの選定は表4にそれぞれ示した。

複合材料の製造条件は、シェービング屑100に稀釈率30%のNo.2、8、11、15及び18ラテックスを400%添加して5分間かくはん混合し、型に充てんした後、加熱処理を60℃のとき120分間、80℃のとき60分間、100℃及び120℃のとき30分間とすることにした。ただし、No.18ラテックスの場合、その添加量は300%とした。

3－2　複合材料の物性

複合材料の製造に適していると思われる5種類のラテックスを用いて製造した複合材料の物性について以下のとおり検討した。

熱伝導率及び密度：複合材料の標準状態と高湿度状態における熱伝導率と密度の測定結果は、併せて表5に示した。

複合材料の熱伝導率及び密度は、いずれもラテックスの種類、シェービング屑の大きさ、さらに湿度による影響を受ける。すなわち、熱伝導率及び密度は、No.2及び15ラテックスを用いた場合、さらに高湿度状態において大きくなることを認めた。

以上の結果から、熱伝導率は密度と密接な関係があり、密度が大きくなると熱伝導率も大きくなると考えられる。

加熱処理条件による熱伝導率及び密度の差はなかった。

吸湿による体積の変化：複合材料の吸湿による体積の変化の測定結果を表6に示した。

吸湿による体積の変化は、5.0%から13.4%の範囲にある。すなわち、複合材料の体積は、いずれのラテックスを用いた場合にも、そしてシェービング屑の大小にかかわらず吸湿により増加するといえる。この傾向は、No.11及び18ラテックスを用いた場合に著るしい。

また、No.11ラテックスを用いた場合を例外として、シェービング屑が小さくなるほど吸湿による体積の変化は増加する傾向を認めた。加熱処理条件と吸湿による体積の変化の関係については、ラテックスごとに異っており、明確な傾向を見出すことができなかった。

吸湿度と放湿度：複合材料の吸湿度と放湿度の測定結果は、表7に示した。吸湿度は、時間の経過にともなって増加し、48時間経過時には最高のもので84%になる。No.15ラテックスを用いた場合、シェービング屑の大きさあるいは加熱処理条件にかかわりなく、他のラテックスを用いた場合よりも吸湿度が高くなることを認めた。No.8、15及び18ラテックスを用いた場合、60℃、120分間加熱処理して得られた複合材料の吸湿度は、他の加熱処理条件で得られたものより低いことを認めた。さらに、これらのラテックスとNo.11ラテックスを用いた場合、吸湿度は、加熱処理を100℃で行ったものよりも120℃で行ったもののほうが低くなることも認めた。このことは、加熱処理後の複合材料の水分を測定していないので断定はできないが、加熱処理温度と時間からみて、加熱処理後の複合材料の水分と吸湿度の間に相関性があるように思われる。

放湿度は、時間の経過にともなって減少するが、24時間経過時でほぼ一定となり、1～10%の残留分が存在している。この時点において、ラテックスの種類、シェービング屑の大きさ、さらに加熱処理条件による放湿度の差が認められなかった。

圧縮量：No.2、8、11、15及び18ラテックスを用い、8～20メッシュの間の大きさのシェービング屑を用いて、加熱処理を60℃で120分間行って得られた複合材料の標準状態における圧縮量の経時変化の測定結果を図1に示した。

圧縮量は、時間の経過にともなって増加するが、ラテックスによる差が1分経過時ですでに明らかになっている。そこで、圧縮量は、圧縮を1分間行った時点、さらにその増加の程度をみるために5分間行った時点の2時点で測定することにした。

複合材料の標準状態及び高湿度状態における圧縮量の測定結果を表8に示した。

圧縮量は、ラテックスの種類、シェービング屑の大きさ及び湿度による影響を受ける。すなわち、圧縮量は、No.2及び15ラテックスを用いた場合、シェービング屑が20メッシュ以下の場合、さらに標準状態におい

て、各々他と比較して小さくなることを認めた。

また、圧縮量は、複合材料の感触による硬柔の順番と一致しており、圧縮量の小さいものほど硬い感じを受けた。

なお、加熱処理条件による圧縮量の差は認められなかった。

圧縮後の厚さの復元力：複合材料を300kg/cm²の圧力で5秒間圧縮した後の厚さの復元力の測定結果を表9に示した。

圧縮後の厚さの復元力は、時間の経過にともなって増加する。すなわち、複合材料の厚さは、圧縮圧力を除去すると回復することを認めた。ただし、No.11ラテックスを用いた場合、そのいずれもが圧縮により亀裂を生じ、以後の使用に耐えられない状態となったので、厚さの復元の測定は行わなかった。

圧縮後の厚さの復元力は、ラテックスの種類及び湿度による影響を受ける。すなわち、圧縮後の厚さの復元力は、No.8及び18ラテックスを用いた場合、24時間経過時に93～100%となり、厚さが元の状態にもどっている。これに対し、No.2及び15ラテックスの場合、この復元力は、同時点で約80%と低いことを認めた。このことは、No.2及び15ラテックスによる複合材料が硬く、そして圧縮量も小さいことから、これらのラテックスの性状が硬く、弾性の小さいことによるものと考えられる。圧縮後の厚さの復元力は、高湿度状態の場合に標準状態よりも大きく、復元に要する時間が10分であった。このことは、複合材料を圧縮した場合、吸湿させることにより速やかに厚さを復元させることが可能であることを示している。

シェービング屑の大小及び加熱処理条件による圧縮後の厚さの復元力の差は認められなかった。

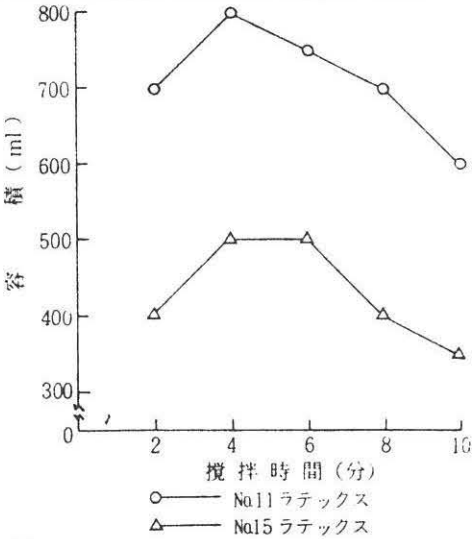


図1　石川式かくはんらいかい機におけるかくはん時間と容積の関係

燃焼試験：燃焼試験の結果は、いずれのラテックスを用いた場合にも、ＪＩＳ規格による断熱材としての耐燃焼性の評価に合格していた。

以上の結果、シェービング屑を発生状態のままラテックスと混合して複合材料の製造が可能であることが明らかとなった。

4　まとめ

シェービング屑に粉砕、中和等の処理を施すことなく市販のラテックスとかくはん混合して複合材料を製造する条件の設定、さらに設定した条件に従って試作した複合材料の物性について検討した結果は、以下のとおりであった。

1)　今回の実験では、複合材料の製造条件は、ラテックスに市販の20種類の内で、Ｃ－ＳＢＲ２種類、Ｃ－ＮＢＫ、ＮＢＲ、ＰＶＣ各１種類の計５種類が適しており、これらの稀釈率を30%とし、混合量をシェービング屑重量に対して300または400%、石川式かくはんらいかい機によるかくはん時間を５分間、加熱処理を100℃、30分間とするのが適している。

2)　複合材料の物性は、ラテックスの種類で異なり、Ｃ－ＳＢＲの内１種類とＰＶＣを用いた場合、熱伝導率及び密度が大きいが、吸湿による体積の変化及び圧縮量の小さい良好な製品が得られた。

参考文献

1)　中城真、石原矩武、和歌山県工業試験場報告、昭和52年度　P71

2)　中城真、石原矩武、由良好史、和歌山県工業試験場報告、昭和53年度　P78

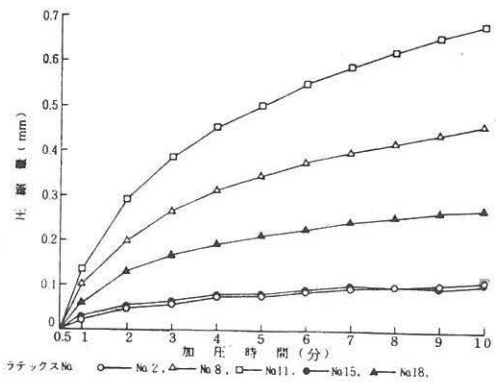


図2　圧縮量の経時変化に及ぼすラテックスの影響

表1　ラテックスの種類と性状

ラテックスNo.	種類	固形分(%)	pH	メーカー
1	C−SBR	50	9	大日本インキ
2	〃	44～46	8.2～8.7	〃
3	〃			〃
4	〃			〃
5	〃			〃
6	C−NBR			〃
7	C−SBR			〃
8	C−NBR	41～43	8.0～8.4	〃
9	〃			〃
10	NBR	41	9.5	日本ゼオン
11	〃	40	8.0	〃
12	C−SBR	50	8.0	〃
13	〃	45	5.5	〃
14	SBR	40.5	10.0	〃
15	PVC	50	9.0	〃
16	SBR	45.5		〃
17	〃	45	8.5	〃
18	C−SBR	40.5	10.0	〃
19				不明
20				〃

ただし、これらはメーカーのカタログの数値をそのまま記載した。

表2　ラテックスの添加量が混和性と成型性に及ぼす影響

濃度%	添加量[1]%	ラテックス No. 4		ラテックス No. 8		ラテックス No. 15	
		混和性[2]	成型性[3]	混和性[2]	成型性[3]	混和性[2]	成型性[3]
10	200	1	1	1	1	1	1
	300	3	1	3	1	3	1
	400	3	1	3	3	3	1
20	200	1	1	1	1	1	1
	300	3	1	3	3	3	1
	400	3	3	5	3	5	3
30	200	1	1	1	1	1	1
	300	3	3	3	5	3	3
	400	3	5	5	5	5	5

1)　添加量は、シェーピング屑重量に対する%で示した。
2)　混和性は、1：均一に混合できない。
　　3：塊ができる。
　　5：均一に混合できる。
3)　成型性は、1：固化しない。
　　3：固化するが、くずれやすくもろい。
　　5：成型できる。

表3　成型性に及ぼす加熱処理条件の影響

温度℃	時間分	ラテックス No. 1	2	4	8	11	15	18
60	30	3	1	1	1	1	1	3
	60	5	3	1	1	3	1	5
	120	5	5	3	3	3	3	5
80	30	5	3	3	3	3	1	3
	60	5	5	5	5	5	5	5
	120	5	5	5	5	5	5	5
100	30	5	5	5	5	5	5	5
	60	5	5	5	5	5	5	5
	120							
120	30	5	5	5	5	5	5	5
	60							
	120							

ただし、成型性の評価は次のとおりである。
1：固化しない　　3：固化するがくずれやすい　　5：成型できる

表4　混和性と成型性からみたラテックスの選定

ラテックスNo.	選定[1]	選定基準[2] 混和性	成型性	ラテックスNo.	選定[1]	選定基準[2] 混和性	成型性
1		3	5	11	適	5	5
2	適	5	5	12		3	5
3		5	1	13		3	3
4		3	5	14		1	1
5		3	5	15	適	5	5
6		3	5	16		5	1
7		3	5	17		5	1
8	適	5	5	18	適	5	5
9		3	5	19		1	1
10		1	1	20		1	5

1)　選定は、複合材料の製造に適していると思われるもののみを適として示した。
2)　選定基準の混和性は、1：均一に混合できない。
　　3：塊ができる。
　　5：均一に混合できる。
　　成型性は、1：固化しない。
　　3：固化するが、くずれやすい。
　　5：成型できる。

表5　試作した複合材料の熱伝導率と見掛け比重の測定結果

測定条件 温度℃	加熱処理 温度℃	シェーピング屑の大きさ メッシュ	ラテックスNo. 2 熱伝導率 kcal/m.hr℃	2 密度 g/cm³	8 熱伝導率 kcal/m.hr℃	8 密度 g/cm³	11 熱伝導率 kcal/m.hr℃	11 密度 g/cm³	15 熱伝導率 kcal/m.hr℃	15 密度 g/cm³	18 熱伝導率 kcal/m.hr℃	18 密度 g/cm³
20℃ 65%RH	60	8～20	0.089	0.263	0.066	0.130	0.078	0.135	0.079	0.270	0.077	0.147
	80	8～20	0.094	0.263	0.077	0.120	0.074	0.141	0.089	0.318	0.074	0.150
	100	8～20	0.084	0.253	0.074	0.123	0.075	0.148	0.089	0.294	0.076	0.150
	120	8～20	0.094	0.248	0.076	0.128	0.072	0.144	0.086	0.294	0.078	0.154
	100	＞ 8	0.086	0.246	0.080	0.123	0.071	0.136	0.094	0.339	0.075	0.131
	100	＜ 20	0.088	0.266	0.083	0.142	0.077	0.167	0.113	0.417	0.080	0.164
20℃ 91%RH	60	8～20	0.124	0.305	0.083	0.142	0.098	0.157	0.095	0.289	0.094	0.174
	80	8～20	0.110	0.303	0.093	0.156	0.095	0.164	0.126	0.371	0.091	0.178
	100	8～20	0.115	0.297	0.095	0.153	0.091	0.167	0.119	0.340	0.100	0.180
	120	8～20	0.117	0.292	0.109	0.178	0.093	0.165	0.124	0.295	0.098	0.188
	100	＞ 8	0.112	0.282	0.099	0.144	0.086	0.148	0.121	0.395	0.092	0.156
	100	＜ 20	0.119	0.308	0.102	0.173	0.091	0.183	0.128	0.452	0.096	0.187

表6　試作した複合材料の吸湿による体積の変化の測定結果

(単位：%)

加熱処理温度 ℃	シェーピング屑の大きさ メッシュ	ラテックス No. 2	8	11	15	18
60	8～20	5.0	7.0	10.3	7.2	10.8
80	8～20	5.0	6.9	10.0	7.3	13.6
100	8～20	6.4	10.8	13.4	6.0	9.9
120	8～20	7.4	7.2	9.4	5.4	10.3
100	＞ 8	5.1	7.5	5.9	5.9	6.7
100	＜ 20	8.3	8.4	7.5	7.4	9.4

表7　試作した複合材料の吸湿度と放湿度の測定結果

(単位：mg/cm²)

ラテックス No.	加熱処理温度 ℃	シェーピング屑の大きさ メッシュ	吸湿度 吸湿時間（時間） 1	2	3	6	24	48	放湿度 放湿時間（時間） 1	2	3	6	24	48
2	60	8～20	5	8	10	18	42	55	39	34	28	17	3	2
	80	8～20	6	10	12	21	47	60	46	40	34	24	3	0
	100	8～20	5	8	10	16	47	53	45	41	33	23	2	1
	120	8～20	5	9	11	16	48	54	47	43	36	26	4	2
	100	＞ 8	6	9	12	18	49	55	47	42	35	24	3	2
	100	＜ 20	6	10	13	19	53	61	53	48	40	29	4	2
8	60	8～20	12	13	17	22	37	44	26	21	16	9	6	6
	80	8～20	13	19	23	29	44	56	36	25	16	7	3	3
	100	8～20	14	17	21	31	47	55	35	26	17	8	4	4
	120	8～20	14	20	23	28	47	54	38	26	20	8	4	4
	100	＞ 8	14	18	23	43	49	52	33	29	17	8	2	1
	100	＜ 20	13	15	20	23	48	51	32	29	17	8	2	1
11	60	8～20	7	11	15	20	35	42	23	15	10	4	2	1
	80	8～20	10	13	17	24	43	50	30	21	15	7	3	3
	100	8～20	11	14	17	23	35	41	26	18	13	6	3	3
	120	8～20	12	14	15	22	33	37	20	13	9	5	3	3
	100	＞ 8	11	13	17	23	33	39	27	20	14	6	2	1
	100	＜ 20	10	12	16	24	36	43	30	22	15	6	2	1
15	60	8～20	14	16	18	23	39	46	33	29	25	18	10	10
	80	8～20	11	16	20	20	66	84	61	51	42	28	5	3
	100	8～20	10	13	17	26	56	73	54	44	36	21	2	1
	120	8～20	9	15	18	27	51	66	45	34	26	14	3	2
	100	＞ 8	14	18	21	28	56	69	50	45	33	17	3	2
	100	＜ 20	12	15	17	23	51	66	51	48	35	21	6	2
18	60	8～20	7	10	12	18	32	39	24	17	12	6	1	1
	80	8～20	13	18	20	28	47	61	41	30	21	10	4	3
	100	8～20	15	18	19	24	41	57	34	25	19	8	4	4
	120	8～20	10	13	16	20	37	47	30	23	16	9	3	2
	100	＞ 8	11	17	21	24	42	44	31	27	16	9	2	2
	100	＜ 20	10	15	20	24	44	47	33	31	19	11	3	2

表8　試作した複合材料の圧縮量の測定結果

(単位：mm)

ラテックス No.	加熱処理温度 ℃	シェーピング屑の大きさ メッシュ	測定条件 20℃ 65%RH 加圧時間（分） 1	5	20℃ 91%RH 加圧時間（分） 1	5
2	60	8～20	0.024	0.080	0.035	0.139
	80	8～20	0.032	0.109	0.041	0.177
	100	8～20	0.027	0.093	0.027	0.105
	120	8～20	0.025	0.074	0.026	0.086
	100	＞ 8	0.025	0.085	0.034	0.107
	100	＜ 20	0.021	0.078	0.033	0.107
8	60	8～20	0.098	0.341	0.177	0.571
	80	8～20	0.139	0.431	0.177	0.635
	100	8～20	0.113	0.407	0.170	0.595
	120	8～20	0.112	0.369	0.194	0.664
	100	＞ 8	0.107	0.333	0.135	0.419
	100	＜ 20	0.077	0.237	0.114	0.359
11	60	8～20	0.142	0.516	0.243	0.906
	80	8～20	0.159	0.602	0.260	1.010
	100	8～20	0.143	0.548	0.245	0.950
	120	8～20	0.150	0.567	0.232	0.883
	100	＞ 8	0.145	0.416	0.178	0.629
	100	＜ 20	0.139	0.451	0.184	0.653
15	60	8～20	0.027	0.086	0.046	0.163
	80	8～20	0.018	0.060	0.037	0.133
	100	8～20	0.018	0.054	0.038	0.118
	120	8～20	0.027	0.083	0.039	0.142
	100	＞ 8	0.045	0.133	0.041	0.132
	100	＜ 20	0.029	0.081	0.033	0.124
18	60	8～20	0.049	0.177	0.102	0.362
	80	8～20	0.060	0.216	0.119	0.428
	100	8～20	0.050	0.207	0.103	0.395
	120	8～20	0.060	0.227	0.121	0.442
	100	＞ 8	0.091	0.283	0.132	0.427
	100	＜ 20	0.048	0.156	0.089	0.297

表９　試作した複合材料の圧縮後の厚さの復元力の測定結果　（単位：%）

ラテックス No.	加熱処理温度 ℃	シェーピング屑の大きさ メッシュ	測定条件 20℃ 65%RH 回復時間 1分	5分	10分	60分	24時間	20℃ 91%RH 回復時間 1分	5分	10分
2	60	8～20	58	67	71	73	77	89	94	96
	80	8～20	50	62	65	75	79	91	95	96
	100	8～20	55	66	69	75	79	88	93	96
	120	8～20	57	65	69	75	79	88	93	95
	100	＞ 8	54	67	70	75	78	89	94	96
	100	＜ 20	60	69	71	76	80	89	95	97
8	60	8～20	84	92	95	97	100	98	100	100
	80	8～20	86	96	97	98	99	99	100	100
	100	8～20	81	88	92	95	96	99	101	101
	120	8～20	85	92	94	96	97	100	100	100
	100	＞ 8	79	85	88	92	93	97	99	100
	100	＜ 20	78	86	89	92	93	99	100	100
11	60	8～20	圧縮により亀裂を生じ、以後の使用に耐えられない状態となったので、測定せず。							
	80	8～20								
	100	8～20								
	120	8～20								
	100	＞ 8								
	100	＜ 20								
15	60	8～20	65	72	74	78	81	92	97	98
	80	8～20	70	73	75	80	81	86	94	96
	100	8～20	69	74	76	80	82	90	96	97
	120	8～20	65	72	73	77	80	93	96	97
	100	＞ 8	69	75	78	83	84	93	96	97
	100	＜ 20	71	76	79	82	84	92	97	98
18	60	8～20	89	93	94	98	100	99	100	100
	80	8～20	92	95	96	97	99	97	100	100
	100	8～20	88	91	95	98	100	99	100	100
	120	8～20	85	92	93	95	97	99	100	100
	100	＞ 8	85	90	94	97	99	97	99	100
	100	＜ 20	85	89	92	93	95	99	100	100

ただし、圧縮圧力：300kg/cm²、圧縮時間：30秒間

クロム革の多様化について（要約）

皮革分場　中城　真　石原矩武
宝山大喜　由良好史

要　旨

最近、皮革製品のファッション的要求は、多品種少量生産が行われるようになった。又、皮革製造の合理化のため、水漬からクロム鞣の終了までの工程を同一ドラム、1バッチで単純化し、鞣の後初めて再鞣、加脂、染色、仕上げ工程で用途に応じた性質をもつ革をつくる方法がとられ、この方法によりクロム革の多様化が可能である。このような前提で特に再鞣は重要な意義を持つものである。従って革の性状に及ぼす再鞣剤の影響、さらに再鞣革の染色性についても併せて検討した。

第一報　クロム革の性状に及ぼすクロム再鞣の影響

1　はじめに

本実験では、鞣及び再鞣におけるクロム鞣剤の使用量を変化させ、湿潤クロム革のクロム層別分布及び製品革の化学組成、機械的性質及び外観の性状から検討し、同時に鞣及び再鞣におけるクロムの吸収率も検討した。

2　実験方法

ピックルした厚鞣用の半裁皮4枚を1組とし、常法通りクロム鞣、再鞣、中和、加脂を行った。ただしクロム鞣剤の使用量は鞣及び再鞣の合計が12%になるように設定した。クロム吸収率、クロム層別分布の測定、外観の性状等について検討した。

3　結果

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、鞣剤の使用量が、革の性状に及ぼす影響を検討した結果は、以下のとおりである。

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、銀面割れ荷重及び高さで著しいことを認めた。外観の性状においても腹部の充実感及び銀面の伸びの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ほうがクロム吸収率は高くなり効果的であった。また、再鞣でクロム使用量が増加すると機械的性質が低下する傾向であるので、その使用量は4%程度が良好と思われる。

以上の結果から、クロム革を製造する場合、クロム鞣で一度にクロムを吸着させるより、鞣剤の使用量を少なくし、再鞣で補充するほうが鞣剤の節約になり、製品革の性状に良い結果を与えると思われる。

第2報　植物タンニン、樹脂鞣剤及びグルタルアルデヒド再鞣についての予備的検討

1　はじめに

本実験では、クロム革の再鞣における植物タンニンの浸透に及ぼすタンニンの種類と使用量の影響ならびに中和剤、合成鞣剤の効果について予備実験を行った。次いでクロム革の性状に及ぼす樹脂鞣剤及びグルタルアルデヒドによる再鞣についても予備実験を行った。

2　実験方法

1)　再鞣において、植物タンニン4種類、その使用量を5、10、20%と変化させ、タンニンの浸透度について試験した。2)　中和剤、合成鞣剤が植物タンニンの浸透に及ぼす影響に関する実験では、中和剤として8種類により行い、再鞣を6種類の植物タンニンを用い、その使用量を10%に一定にして行った。3)　樹脂鞣剤とグルタルアルデヒドによる再鞣の効果に関する実験では、中和を2%りん酸塩の混合物で行い、再鞣剤の使用量を1、3、5%と変化させて行った。

3　結果

1)　植物タンニンの浸透度は、その使用量の増加にともなって大きくなり、20%使用すると完全に革の中心部まで浸透する。しかし、植物タンニンの種類及び中和剤の種類による差は見出せなかった。2)　植物タンニンの使用量の増加にともなって可溶性成分及び結合タンニンが多くなり、それにともない、その他の化学組成が減少し、またpHも低下する。3)　植物タンニンで再鞣することにより銀面割れ荷重が低下する傾向を認めた。また銀面割れ荷重は、植物タンニンの使用量

が５％のとき、他の使用量に比較して小さくなる傾向を認めた。4) 植物タンニンの種類、使用量さらに中和剤の種類を変化させても、引張強さ及び引裂強さには差が見出せず、さらに再鞣しない革との間にも差が見出せなかった。5) 樹脂鞣剤を再鞣に用いると、グルタルアルデヒドによる再鞣よりも灰分及び脂肪分が多くなり、pHも高くなる傾向を認めた。6) 樹脂鞣剤及びグルタルアルデヒドのいずれを再鞣に用いても、使用量及び鞣剤間の機械的性質の差は見出せず、再鞣しない革との間にも差が見出せなかった。

第３報　クロム革の性状に及ぼす植物タンニン再鞣の影響

１　はじめに

本実験では、半裁革を用い植物タンニン再鞣について、タンニンの種類を変え、これらを単独あるいは配合して16%用い、さらに中和方法も変化させて、主として外観の性状試験の検討をした。併せて、革の化学組成、機械的性質及び色についても検討した。

２　実験方法

中和は、２%りん酸塩の混合物、芳香族系の合成鞣剤及び0.5%ぎ酸ナトリウムと0.5%炭酸ナトリウムを混合したものの３種類で行った。再鞣は、ケブラチョ、ワットル及びミロバランを単独あるいは、１種類が50%で他の２種類がそれぞれ25%となる混合割合で配合し、使用量を16%に一定にして行った。化学組成、機械的性質及び色ならびに外観の性状について検討した。

３　結果

1) ワットルを50%主体として配合したとき、外観の性状で評価の高い革が得られた。また、中和剤はりん酸塩の混合物を用いることにより、この評価の高い革が得られた。2) ミロバランを単独で用いると、脂肪分及び可溶性成分が多く、これとは逆に結合タンニンが少なく、pHの低い革が得られた。りん酸塩の混合物を中和に用いると灰分の多い革となる傾向がある。3) 植物タンニンの種類、配合比及び中和剤の種類による機械的性質の差は見出せなかった。4) 革の色は、外観の性状と測色色差計による測定結果が一致しており、測色色差計の利用が有効であることを認めた。

第４報　クロム革の性状に及ぼす再鞣剤の影響

１　はじめに

本実験では、クロム鞣剤、植物タンニン、樹脂鞣剤及びグルタルアルデヒドによる再鞣の効果を比較する目的で、半裁革を用い主に外観の性状から検討した。併せて、これらの鞣剤の充てん効果を革の厚さについて比較し、さらに染色性についてカチオン系染色助剤の効果も検討した。なお、革の化学組成及び機械的性質の分析試験を行った。

２　実験方法

中和は、２%りん酸塩の混合物で行った。再鞣は上記４種類の鞣剤を用い、使用量を４%に一定して行った。また植物タンニンはケブラチョ１：ワットル２：ミロバラン１の配合比で用いた。染色は、２%カチオン系染色助剤Ｃ－４で処理した後0.5%酸性染料で染色を行った。

３　結果

1) 植物タンニン再鞣とクロム再鞣は、ベリー部の充てんに効果が認められた。2) クロム再鞣革は、クロム含有量及び灰分が多くなる。そして植物タンニン再鞣革は、脂肪分が他より少なくなる。3) 機械的性質は、供試革間にバラツキが大きいために、鞣剤による差が認められなかった。4) 外観の性状は、再鞣方法間の差がほとんどなかった。そして現場で生産されている革とほとんど違わないと評価された。5) カチオン処理は染色濃度を高めるのに効果のあることを認めた。

昭和55年10月20日印刷
昭和55年10月25日発行

和歌山県工業試験場報告

（昭和54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　神　戸　登喜朗
編集者　阪　上　俊　夫
印刷所　初田印刷株式会社