

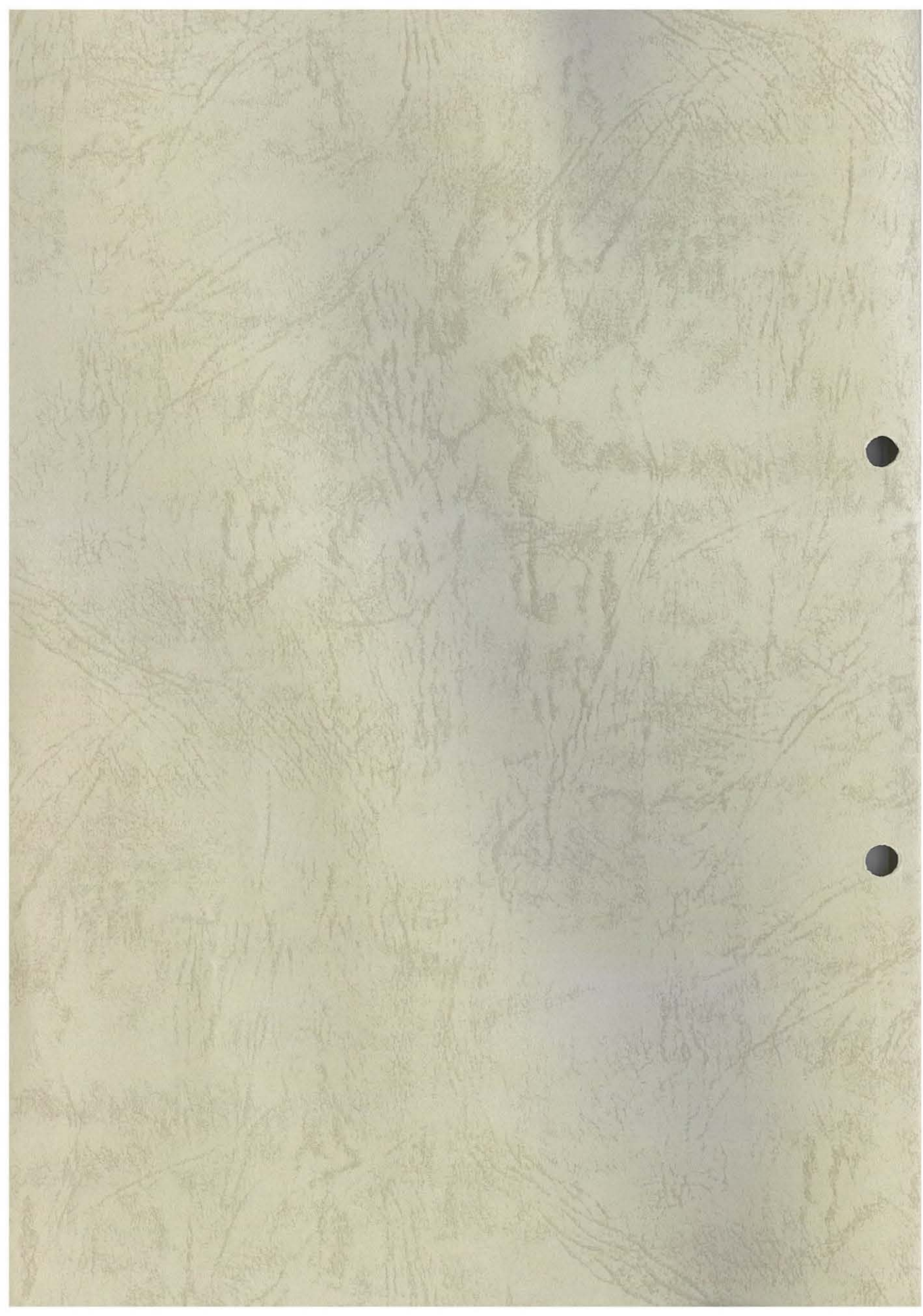
技術情報別冊

和歌山県工業試験場報告

昭和60年度

昭和61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) 国庫補助事業等の概要	4
(2) 技術アドバイザー指導事業	4
(3) 地域フロンティア技術開発事業	4
(4) マイコン技術	5
(5) 技術情報	5
(6) 繊維部	5
(7) 染色部	5
(8) 化学部	6
(9) 食品部	6
(10) 木材工業部	6
(11) 機械金属部	7
(12) 高分子部	7
(13) 皮革分場	8
2 依頼試験、技術相談、技術指導	9
3 研究会、講習会、講演会、見学会	13
4 技術者の養成	18
III 試験研究備品購入一覧表	19

試験、研究、調査報告編

高分子相間移動触媒の合成とその有機合成への応用に関する研究（概要）	21
前田育克 谷口久次 前田龍一	
ホルムアルデヒドの生物学的除去（概要）	22
池本重明 前田龍一	
芳香族エーテル類の合成反応（要約）	24
谷口久次 前田龍一	
芳香族アゾ化合物の合成に関する研究（概要）	26
小畑俊嗣 谷口久次 前田龍一	
芳香族アルデヒド類の合成（概要）	27
野村英作 谷口久次 前田龍一	

耐久性難燃加工剤の開発(概要)	28
久保田静男 前田龍一	
疑似平行光線を用いた機械部品の曲り検出法(第2報)	30
マイコン技術担当 前田裕司	
コンパウンドニードル編機による編成技術(第3報)	32
—編成張力の測定—	
繊維部 角谷秀昭 松山 浩 上川二三雄 神前 寿	
パーソナルコンピュータによる編目長測定	36
繊維部 松山 浩 柳 貴代	
色合わせ判定基準の設定	38
—ある無地染め工場の事例に基づく検討—	
染色部 大萩成男 谷 正博 田村禎男	
酒造米調査	42
食品部 山西妃早子 南 広己	
清酒分析調査	43
食品部 高辻 渉 山西妃早子 南 広己	
清酒貯蔵中の糖及び3-D-Gの消長について	44
食品部 高辻 渉 山西妃早子 南 広己	
梅酢を利用した低塩発酵調味料の研究(その3)	52
食品部 中内道世 高辻 渉 南 広己	
低質木材の耐久性向上技術に関する研究	55
木材工業部 浦野健三	
木材乾燥におけるマイコンの応用	57
—木材含水率測定用回路の開発—	
木材工業部 平田重俊	
熱処理による溶接部の性質に関する研究(Ⅱ)	59
機械金属部 松原康雄 岩鶴 昭	
鋳鉄の添加剤による品質の安定性について	62
Cu添加による機械的性質及び焼入硬度についての研究(Ⅱ)	
機械金属部 岩鶴 昭 中村 嵩 永坂博文 田口義章	
金属の破壊原因について解析事例研究	65
機械金属部 中村 嵩 岩鶴 昭 大久保 保 松原康雄	
天然高分子の改質に関する研究	68
—カゼインフィルムへのグラフト共重合—	
高分子部 伊藤 修 内田昌宏 山口和三	
革の染色に関する研究 Ⅱ(要約)	72
皮革分場 元吉治雄 下林則夫 石原矩武	
革の染色に関する研究 Ⅲ(要約)	74
皮革分場 下林則夫 元吉治雄 石原矩武	
ウェットブルーの実用化試験 V	75
皮革分場 元吉治雄 石原矩武	
クロムリサイクル試験 Ⅱ	77
皮革分場 下林則夫 石原矩武	
用途別非クロム系革に関する研究(要約)	81
皮革分場 石原矩武 元吉治雄 由良好史 下林則夫	

總 括 編

I 総 説

1 沿 革

大正5年4月	綿織物並びにその他染色布の輸出奨励を目的とし、農商務大臣より和歌山市本町9丁目に工業試験場設立認可を得て開設、工務・図案・庶務の3部を置く。
大正10年3月	試験場を廃止する。
大正15年4月	和歌山市一番丁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4部を置く。
昭和7年4月	機械部を増設する。
昭和13年10月	化学部を設け染色部に併置する。
昭和14年11月	和歌山市宇須139番地に新築移転し、庶務部・染色部・醸造部・漆工部（在、海南市黒江）・機械部・応用化学部の6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1課7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、専任所長制を採用。庶務課・繊維部・木工部・食品部・化学部・機械部の1課5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伴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1課6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。（1課7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。（1課8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。（1課8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る。技術情報主任を設ける。皮革部を皮革分場に改める。
昭和56年7月	マイコン利用技術業務を開始する。
昭和58年6月	技監を総括専門員に改める。

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 (代)
	皮 革 分 場	和歌山市雄松町3丁目3の2 ☎ 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、予算決算及び会計、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、技術情報誌の発行、技術情報の調査研究、技術情報の検索及び指導相談。
マイコン技術	マイクロコンピュータ技術に関するソフト、システム機器の開発及び指導相談。
繊維部	合成繊維の試験研究、編織の試作研究、編織工場の生産管理、編織布の仕上加工、編織工場の実地指導、繊維に関する物理的な依頼試験。
染色部	編織物及び糸の精練漂白、染色、捺染、仕上に関する試験研究、分析、鑑定、依頼試験及び相談、染色仕上加工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、技術相談指導、依頼分析。
木材工業部	デザイン研究、木製品生産技術（加工、接着、塗装）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、鉄鋼分析、依頼試験。
高分子部	高分子合成、プラスチック及びゴム物性、合成樹脂の成形加工実地指導、依頼試験、移動相談、プラスチック成形技能検定。
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、分析、試験、鑑定。

(3) 職員現況

(昭和61年6月1日現在)

区 分	場 長	次 長	総 括 専 門 員	マイ コン 技 術	総 務 企 画 課	技 術 情 報	織 維 部	染 色 部	化 学 部	食 品 部	木 材 工 業 部	機 械 金 属 部	高 分 子 部	皮 革 分 場	合 計
事務吏員	1	1			4									1	7
技術吏員			1	3		2	5	5	7	5	4	7	4	5	48
現業技能員					1		1				1	1			4
	1	1	1	3	5	2	6	5	7	5	5	8	4	6	59

(4) 職員名簿

所属・職名	氏 名	所属・職名	氏 名	所属・職名	氏 名
場 長	岡 弘	研究補助業務員	柳 貴代	技 師	北 口 功
次 長	中 尾 充	染 色 部		"	平 田 重 俊
総括専門員	津 田 郁太郎	部 長	田 村 禎 男	研究補助業務員	前 川 鶴太郎
マイコン技術		副 部 長	久保田 静 男	機械金属部	
専門技術員	戴 内 武	専門研究員	谷 正 博	部 長	松 原 康 雄
専門研究員	岡 本 良 作	技 師	中 岡 元 信 男	副 部 長	岩 鶴 昭
技 師	前 田 裕 司	"	大 萩 成 男	"	中 村 嵩
総務企画課		化 学 部		専門研究員	林 健太郎
課 長	崎 山 祐 助	部 長	前 田 龍 一	技 師	永 坂 博 文
主 事	中 川 静 枝	副 部 長	沢 田 俊 彦	"	田 口 義 章
"	坂 口 迪 子	専門研究員	中 岡 忠 治	"	古 田 茂
用 務 員	中 前 一 枝	"	谷 口 久 次	ポイラー技士 研究補助員兼務	大久保 保
(管理係長)兼 主 事	生 駒 泰 男	技 師	三 原 英 子	高 分 子 部	
技 術 情 報		"	新 山 茂 利	部 長	内 田 昌 宏
専門技術員 技術情報主任兼務	高 橋 弘 一	食 品 部		技 師	山 口 和 三
専門技術員	酒 井 宏 直	部 長	南 広 己	"	前 田 育 克
織 維 部		副 部 長	中 内 道 世	皮 革 分 場	伊 藤 修
部 長	神 前 寿	技 師	池 本 重 明	分 場 主 事	石 原 矩 武
副 部 長	上 川 二 雄	"	山 西 妃 早 子	技 師	秋 元 恵 美 子
技 師	坂 崎 実	"	高 辻 涉	"	由 良 好 史
"	角 谷 秀 昭	木材工業部		"	元 吉 治 雄
"	松 山 浩	部 長	小 川 幸 夫	"	下 林 則 夫
		副 部 長	浦 野 健 三	"	野 村 英 作

4 予算の執行状況

昭和60年度

(収入の部)

(単位：千円)

科 目	予 算 額	収 入 済 額
国 庫 支 出 金	65,805	65,805
使用料及び手数料	24,710	32,922
財 産 収 入	1,400	1,418
一 般 財 源	483,160	473,399
そ の 他	11,280	11,280
計	586,355	584,824

(支出の部)

(単位：千円)

科 目	予 算 額	支 出 済 額
人 件 費	364,095	362,564
物 件 費	73,793	73,793
設 備 費	148,467	148,467
計	586,355	584,824

Ⅱ 事業内容

1 業務の概要

(1) 国庫補助事業等の概要

昭和60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

実施対象名	企業数	実施対象名	企業数
繊維工業	2	機械金属工業	12
染色工業	6	高分子工業	10
化学工業	11	その他	5
食品工業	3	合計	59
木材工業	10		

(イ) 簡易巡回技術指導事業

実施対象名	企業数	実施対象名	企業数
繊維工業	33	機械金属工業	24
染色工業	10	高分子工業	11
化学工業	11	皮革工業	10
食品工業	55	その他	1
木材工業	11	合計	166

(ウ) 公害防止巡回技術指導事業

実施対象名	企業数	実施対象名	企業数
繊維工業	7	高分子工業	5
染色工業	5	合計	18
機械金属工業	1		

イ 技術指導育成事業

(ア) 技術普及講習会

- a マイコン利用によるメリヤス針検査修正システム装置の開発（指定テーマ）
- b コンパウンドニードルによる編成技術（指定テーマ）
- c ボタンの製品化技術の向上（指定テーマ）
- d 技術情報
- e 機器分析
- f 醸造技術
- g 木製品塗装技術
- h 鋳造技術
- i 製革技術

合計 9テーマ

- (イ) 全国技術指導研究会参加 1名
- (ウ) 中小企業技術指導員養成研修
 - マイクロコンピュータ（1ヶ月） 1名
 - 工業所有権研修（1週間） 1名

ウ 技術情報事業

技術情報誌発行 10回（No. 117～126）

和歌山県工業試験場報告発行 1回

エ 地域技術活性化事業費（地域フロンティア技術開発）補助金事業

化成品のファインケミカル化技術開発

オ 技術指導施設費補助金事業

(ア) コンピュータ利用による設計製図の指導

(イ) 皮の鞣及び染色開放試験室

(2) 技術アドバイザー指導事業

82企業、437日間

(3) 地域フロンティア技術開発事業

プロジェクトチーム

前田龍一 沢田俊彦 上川二三雄 久保田静男

中岡忠治 谷口久次 三原英子 岡本良作

新山茂利 池本重明 前田育克 小畑俊嗣

野村英作

「化成品のファインケミカル化技術開発」のテーマで、本県化学業界を対象に3ヶ年（59年度～61年度）計画で実施。

付加価値の高いファインケミカルズの製造技術研究として、中核技術研究開発で「高機能性触媒を利用したファインケミカルズの製造技術研究」を行った。

応用技術研究開発として紀和化学工業㈱をはじめ県内6企業が実施した。

研究開発支援事業として工業試験場内に「フロンティア開放試験室」を設置し、59年度のCHNコーダー（元素分析計）とフーリエ変換赤外分光光度計に加えて、フーリエ変換核磁気共鳴装置、ガスクロマトグラフ質量分析計、熱分析計を購入して、企業の研究開発の促進に寄与している。

ア 高分子相間移動触媒の合成とその応用に関する研究

三級アミン及び四級アンモニウム塩担持ポリスチレンゲルの合成とシクロヘキセンへのジクロロカルベン付加反応について検討した。

イ ホルムアルデヒドの生物学的除去

土壌より分離したホルムアルデヒド耐性質を使用し、ホルムアルデヒドを効率よく除去する方法について検討した。

ウ 無機触媒を用いる方法

一芳香族エーテル類の合成反応—

前年度に得た成果を応用して、各種芳香族エーテル類を合成し、2件の特許出願を行った。

エ 芳香族アゾ化合物に関する研究

ベンゼンジアゾニウム塩と1-ナフトールのアゾカッ

ブリング反応における種々のポリエチレングリコールの相間移動触媒としての効果を検討した。

オ 芳香族アルデヒド類の合成

Reimer-Tiemann反応において、第三級アミン、シクロデキストリン、ポリエチレングリコールの触媒効果について検討を行った。

カ 耐久性難燃加工剤の開発

反応染料の反応基であるクロロ-1,3,5-トリアジニル基を反応基として用いた難燃加工剤〔2-クロロ-4,6-ビス（ジ-2-クロロエトキシホスフィニル）-1,3,5-トリアジン等〕による綿繊維の加工を検討した。

(4) マイコン技術

本県中小企業技術者に対するマイクロコンピュータ利用技術の指導、技術者の養成、ME応用機器の開発を主眼として次の事業を実施した。

ア マイコン利用によるメリヤス針検査修正装置の実用化研究

前田裕司 岡本良作 藪内 武

メリヤス針の微小な曲がりの内単純な曲がりに対してはほぼ完成したが、複雑な曲がりに対しても修正できるよう、アルゴリズム及びソフト開発を実施した。

イ データ収録装置のソフト開発（依託開発）

岡本良作 藪内 武

データ収録装置の機能アップ用ソフト開発を実施した。

(5) 技術情報

中小企業における技術情報の必要性が重要視されてきたので、これに対処するため、本年度も技術情報の収集、機械検索及び提供業務を行った。

60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	雑誌 9
	交換図書、寄贈誌	1,180冊
情報提供	調 査	61件
	閲 覧	68件
	複 写	48件
	オンライン検索	27件
指導相談	情報の検索及び提供等	24件
機器の使用	アドレスター等	3件
出版事業	技術情報	10回
	和歌山県工業試験場報告	1回
	事業推進計画	1回
巡回指導	一般巡回	10社
	簡易巡回	10社
ネット	研究抄録提供（事業団）	10件
ワーク	技術指導事例リスト提供（〃）	5件
業務	研究課題提供（〃）	25件

講習会、講演会 見 学 会 会 議 研 究 会	事業団との連絡	14回
	JICSTとの連絡	5回
	技術情報講習会等	3回
	情報推進研究会	2回
	JICST研究会	4回
	ニューメディア研究会	9回

(6) 繊維部

本県地場産業の繊維業界を一層発展活性化を図るため、下記事業を実施した。

ア コンパウンドニードルによる編成技術

上川二三雄 角谷秀昭 松山 浩

前年度にコンパウンドニードルによる編成における編成張力（糸のループ形成時の最大張力）を推定した。

本年は超小型ストレインゲージにてシンカーによる張力等を測定し修正を行った。

イ パイル織物の高付加価値化の研究

角谷秀昭 神前 寿

シール抜け防止について、種々の加工組織が選択されている。本年は組織とタテ糸、ヨコ糸配列及びテンション差（摩擦抵抗）等により引き抜き強度向上を実施した。

ウ 繊維製品の品質管理研究

上川二三雄 坂崎 実

メリヤス生地の特徴アップ測定は従来、初荷重のもとで糸長を測定、記録、計算、図化を行っていた。

デジタイザー（WACOM-WT4000）を使用し、パソコン（NEC 9801）にデータを取り込み計測する方法を開発した。

エ 実地指導及び巡回技術指導

オ 依頼試験及び技術相談

(7) 染色部

染色整理業を主対象として次の事業を行った。

ア 泡染色仕上加工の試験

田村禎男 谷 正博

58年度国補事業（開発研究）の継続として試験用泡加工試験機による各種受託実験

イ 染料吸着微生物の検索

中岡元信

各種合成染料を選択的に吸着する微生物を河川土壌等より検索し染色排水処理での染料の回収の可能性を検討する。調査及び基礎試験

ウ 測色技術の繊維加工への応用

大萩成男

染色加工工程のFMS化のための色彩管理技術の検討。調査

エ プラズマを用いる加工法

久保田 静男 田村 慎男

加工機の機種決定設置。試験法の文献調査等

オ 実地指導及び巡回技術指導

カ 受託試験及び技術相談

(8) 化学部

染料料中間体の製造を主体としてきた本県化学業界は、多品種少量生産が特徴であるが、近年ファインケミカル化の方向を目指す傾向が強い。当業界は、その伝統と高い技術力を認められて、59年度より3ヶ年計画の「地域フロンティア事業」に指定されている。

化学部の研究、指導は、この「地域フロンティア事業」を中心に実施した。

他の業務内容は次のとおりである。

ア 高速液体クロマトグラフによる有機化合物の不純物の定量

新山茂利 前田龍一

医薬品、染料等の原料となるナフタレン誘導体中の不純物の分析条件等を高速液体クロマトグラフを用いて検討した結果、この方法で分析することにより、原料の品質管理が容易にでき、製品の品質向上に寄与した。

イ 原子吸光分析による有機化合物の微量金属の定量
沢田俊彦

染料料及び中間体の微量金属分析の前処理方法として、テフロン容器を用いた分析法の検討を行った。結果は、容器からの溶出汚染、分解薬品の使用量が少なく、しかも操作が簡単で比較的短時間に効率よく分解できた。

ウ 化成品の熱特性について

中岡忠治

熱分析装置を用いて、化成品（ベンゼン誘導体）の融点、分解開始点等の熱特性を調べた。また高圧形示差熱分析装置を用い酸素40kg/cm²加圧下で測定を行い化成品の安定性を調べた結果、置換基の種類による影響が大きいことがわかった。

(9) 食品部

近年、酒造業界は清酒の消費が長期低落の様相を呈し、大手メーカーの減産が中小業者への受注減となるため未納税移出量の多い県内業者は大巾な減産をよぎなくされている。

一方、吟醸酒、純米酒のような付加価値の高い製品や生酒が静かなブームを呼んでおり、多様化の進む中で清酒承認基準緩和により、清酒を原料とした梅リキュールが商品化され、今後の需要に期待したい。

また、梅干業界は現在出荷額約200億円、全国の70%を占める本県の代表的な地場産業であるが、最近では梅干だけでなくさまざまな加工品として消費の拡大をはかるとともに梅加工副産物の利用も重要な課題であ

る。

次に昭和60年度における県内醸造製品の動向を示す。

清 酒

項目	年度	昭和59BY	昭和60BY	増 減	前年対比
製成(ア20%) 数量 (kl)		9,972.2	9,346.6	-625.6	93.7%

しょうちゅう 乙類

項目	年度	昭和59BY	昭和60BY	増 減	前年対比
製成(ア25%) 数量 (kl)		50.0	57.0	+7.0	114.0%

しょうゆ

項目	年度	昭和59年度	昭和60年度	増 減	前年対比
製成数量(kl)		3,411	3,532	+121	103.5%

主な業務内容は次のとおりである。

ア 地下水調査

山西紀早子 池本重明 南 広己

地下水の変動予知のため和歌山市内3ヶ所（雑賀屋町、本町、中之島）の井戸を毎月定期的に分析調査を行った。

イ 酒造米調査

山西紀早子

60BYに県内酒造場に入荷した原料米の内、主なものの試料を採取し、粒形、千粒重、ふるい別、水分%、硬度を調査した。

ウ 清酒分析調査

高辻 渉 山西紀早子 南 広己

60BY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。

エ 清酒貯蔵管理に関する研究

高辻 渉 山西紀早子 南 広己

上槽後、生酒の直糖及びグルコースを経時的に分析し、生酒の貯蔵条件を検討した。

オ 梅酢利用による低塩調味料の研究（その3）

中内道世 高辻 渉 南 広己

本年度研究の課題であった諸味の異臭防止については野性酵母、雑菌等の混入を防ぎ、上槽時期を早める。また、窒素の溶解率（利用率）は梅酢の添加時期を調節することにより相当の成果が得られた。

カ 梅果汁の利用に関する研究

中内道世

梅果汁より果実酢を製造するための諸条件を検討中。

キ 実地指導及び巡回技術指導

ク 技術アドバイザー事業

ケ 技術相談及び指導

コ 依頼試験

(10) 木材工業部

主な業務内容は、下記のとおり

ア デザイン情報の収集及び提供

小川幸夫 北口 功

家具、建具その他住宅関連産業に関するデザイン情報を収集、分析し、巡回指導、相談業務を通じて提供事業を実施した。

また、本年度はヨーロッパにおけるデザイン事情の調査を行った。

イ 木製品の品質向上に関する研究

浦野健三 平田重俊

1) 木材の塗装及び着色技術の試験を行い、外材、低質材、針葉樹、繊維板の利用拡大を目的とした研究を行った。

2) 木材乾燥におけるマイコンの応用について実用化を目途として実験を行った。本年はパーソナルコンピュータを利用し、含水率測定遠隔測定実験を行った。

ウ 木材の利用開発に関する試験

浦野健三 平田重俊

木材の変退色の防止、汚染防止及び漂白技術に関する試験を実施。前年度行った試験より効率のよい成果があった。

(11) 機械金属部

本県の機械金属工業界は、精密機器、染色整理機械、住友金属工業を主とした下請関連企業が主であるが、住金と歌山製鉄所の減産により受注量は低下している。一方、染色整理機械の受注も大半が輸出であるため、昨秋来の急激な円高により受注量は激減している現状である。依頼試験分析は品質管理上年々増加しており、JIS溶接検定試験の受験者は1376名にもなっている。

主な業務は次のとおりである。

ア 熱処理による溶接部の性質に関する研究

岩鶴 昭 永坂博文

オーステナイト系ステンレス鋼の熱影響による粒界腐蝕について研究を行った。

イ 鉄鋼、鋳鉄中の炭素硫黄分析法の確立

中村 嵩 田口義章

高品質、高安定が要求されるFC、FCD等の炭素、硫黄、特に炭素に関しては試料採取時のカーボン脱落による分析値のバラツキについての原因究明を行った。

ウ 金属の応力破壊に関する研究

松原康雄 中村 嵩 永坂博文

染色整理機械のロールシャフトの破損に伴う破面観察、組織検査、元素分析等を通じて破壊原因の究明を行うとともに耐久性をもたすべく対策の研究を行った。

エ 機械加工の省力化の研究

林 健太郎 古田 茂

マイコンにて機械制御を行うために必要な速度制御及び位置決め技術の調査検討を行った。

オ 各種依頼試験と鉄鋼分析

カ 巡回技術指導及び実地指導

キ 振動騒音測定と防止対策

ク JIS溶接技術検定試験と競技会

ケ 技術講習会、講演会、見学会

コ 技術相談と技術情報の提供

(12) 高分子部

本県のプラスチック系地場産業（漆器、和雑貨、ボタン、釣竿）の景況は全国的な傾向と同様に、種々の外的要因による低迷期が続いている。しかし、それぞれの業界の持っている加工技術の特徴を最大限に活用して、この低成長期にこそ技術力の向上を図り、新しい製品開発に傾注することが必要である。当部としても、これらの産業振興のための重点指導目標として、1) 原材料の物性把握と適用技術の開発、2) 成形技術の向上及び生産工程管理による品質向上、3) 新素材の応用と新製品の開発、4) 人材の養成、5) 技術情報の提供を積極的に行っている。

主な業務内容は次のとおり。

ア ボタンの製品化技術の向上

山口和三 内田昌宏

不飽和ポリエステル樹脂を原料として造られたワイシャツボタン（ドレスシャツボタン）はJIS4025の規格で種類、寸法、品質に関して規定されている。今回その規格に準じて、各種原料のボタンについて、1) ボタンの外径、2) ボタン穴の寸法、3) ボタン穴の強度、4) ボタン穴の間隔、5) ボタンの重量等について試験した。ボタンの種類は、ポリボタン、ユリアボタン、貝ボタン、カゼインボタン、ナイロンボタンの6種類、ボタンの形状は表穴ボタン、裏穴ボタン、山高型等各種あり、ボタンの外径は最小10mmから29mmまであり試料数は66点あった。

イ 高分子材料試験技術共同研究

山口和三 伊藤 修

昭和60年度の共同研究は、引張弾性率測定及び熱分析試験を実施した。参加機関数は、引張弾性率測定が29機関、熱分析試験は32機関であった。引張弾性率測定は、試料としてPVC、FRPの2種類で、形状はダンベル形試験片、短ざく形試験片を用いた。

熱分析試験は、試料としてロール・プレス法で作成した（A：LD-PE/Al(OH)₃、B：PP/CaCO₃、C：Ps）の3種類のポリマーを用いて、定性分析によるポリマー及び無機物の同定を行い、さらに無機物配合試料については無機物の定量を行った。

ウ 天然高分子の改質技術に関する研究

伊藤 修 山口和三 内田昌宏

天然高分子と合成高分子からキャスト法によるブレンド膜及びBPOを開始剤とするグラフト重合による

グラフト膜を作成した。今後、その機械的強度・熱的性質・膜の透過機能を検討する。

エ 移動相談事業

オ 巡回技術指導

カ 技術アドバイザー指導事業

キ 技術振興事業

ク 技術相談及び指導

ケ 依頼試験

(13) 皮革分場

皮革は、ファッションやデザイン関係の専門家に、新たな素材として見直され始めている。これらの人達の要求に対応できる皮革の製造が急務であり、また技術開発及び業界の振興につながると考え、以下のような事業を行った。

ア 皮革技術振興事業

海外先進諸国の皮革ファッション情報の調査をJALFICに委託し、年2回の報告会を開催した。

同時に、それらに基づいた皮革の試作も行った。

イ 染色に関する研究 II

元吉治雄 下林則夫 石原矩武

精製された皮粉を試料として用いることにより、コラーゲン-鞣剤-染料の単純な系に対して各種の条件で染色を行い、革の染色堅ろう性に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

条件とした因子は、クロム含有量、鞣皮粉のpH、染色温度及び染料添加量であり、水準数はいずれも3とした。今年度は、直接染料4種類を用いてこれらの因子の水準の違いが染色堅ろう性に及ぼす影響について検討した。

ウ 染色に関する研究 III

下林則夫 元吉治雄 石原矩武

精製クロム皮粉を反応基の異なる数種の反応性染料で染色し、反応基の違いが染色堅ろう性に及ぼす影響について検討することを目的とした。

今年度は、使用する反応性染料の合成及び染色条件の検討を行った。

エ ウェットブルーの実用化試験

元吉治雄 石原矩武

本試験は、(社)日本タンナーズ協会が57年度より引き続いて実施しているものであり、今年度はアメリカのS. B. フット社及びデンキン社、ニュージーランドのワトソン社よりウェットブルーを輸入した。和歌山地区はガラス張甲革を目的としてA社、エナメル革を目的としてB社が参加した。それぞれの製品革について化学分析、物理試験を行い、ウェットブルー間の比較検討を行った。

オ クロムリサイクル試験

下林則夫 石原矩武

昭和59年度に引き続き、工場規模でのクロムリサイクル試験を(社)日本タンナーズ協会が実施した。

当分場では、この試験に協力したA社での工程管理のため、鞣製排液中のクロム含有量、ボーメ度及びpHの測定、鞣革の化学分析などを行った。また、製品革についても種々の分析を行い、在来法で得られた革と比較した。

カ 省クロム・非クロム系鞣に関する研究

元吉治雄 石原矩武 下林則夫 由良好史

今年度は、ナッパ、アップ及びヘビーレタンの3種類の革の製造を試み、得られた革の機械的性質の面からこれらの鞣処法について検討した。

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
マ イ コ ン 技 術	件	200 件	320 件
織 維 部	830	726	502
染 色 部	2,046	791	533
化 学 部	1,926	442	112
食 品 部	1,134	28	759
木 材 工 業 部	486	447	491
機 械 金 属 部	63,872	457	433
高 分 子 部	793	235	2,835
皮 革 分 場	928	1,530	2,662
合 計	72,015	4,856	8,647

(2) 各部内訳

マイコン技術

技 術 相 談 項 目	件 数	技 術 指 導 項 目	件 数
マイコンシステム	150	マイコンシステム	250
マイコンソフト	25	マイコンソフト	30
電 子 回 路	23	電 子 回 路	30
そ の 他	2	そ の 他	10
合 計	200	合 計	320

織 維 部

依 頼 試 験 項 目	件 数	技 術 相 談 項 目	件 数	技 術 指 導 項 目	件 数
鑑 定	18	原 子 ・ 素 材	62	メリヤス編成技術	198
物 理 物 性 試 験	307	製 編 織 技 術	268	織 物 製 織 技 術	68
糸 の 物 性 試 験	33	品 質 管 理	187	織物、メリヤス組織	41
製 品 の 物 性 試 験	111	新 製 品 開 発	26	繊維製品品質管理	66
一 般 物 性 試 験	1	メリヤス、織物組織	68	特 許 出 願	26
摩 耗 試 験	23	準 備 機	34	新 製 品 開 発	24
寸法、質量、密度測定	18	そ の 他	81	そ の 他	79
光学顕微鏡写真撮影	12				
電子顕微鏡写真撮影	6				
染色堅ろう度試験	1				
測 色	2				
耐 熱 試 験	10				

物 性 測 定	2				
電子顕微鏡による試験	82				
成 績 書 等	204				
合 計	830	合 計	726	合 計	502

染 色 部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
試 験 前 処 理	96	染 料 ・ 顔 料	18	染 料 ・ 顔 料	5
染色堅ろう度試験	1,388	糊料・仕上加工剤	56	糊 料 ・ 仕上加工剤	69
染 色 整 理 試 験	30	染 色 助 剤	45	染 色 助 剤	16
加工布の性能試験	91	糊拔・精練・漂白	36	糊拔・精練・漂白	29
測 色	9	浸 染 ・ 捺 染	63	浸 染 ・ 捺 染	62
寸法、質量、密度測定	2	仕 上 加 工	72	仕 上 加 工	72
化 学 分 析	125	染色堅ろう度	105	染色堅ろう度	23
化学物性試験（A）	9	染 色 用 水	18	染 色 用 水	8
化学物性試験（C）	4	排 水 処 理	80	排 水 処 理	142
機器分析（A）	15	染 色 機 械	51	染 色 機 械	27
鑑 定	15	不 上 が り 原 因	234	不 上 が り 原 因	71
物理物性試験	10	そ の 他	13	そ の 他	9
成 績 書 等	252				
合 計	2,046	合 計	791	合 計	533

化 学 部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
化 学 分 析	955	用 水 ・ 廃 水	20	製 造 分 析	20
化学物性試験（A）	17	無 機 化 合 物	14	公 害 防 止	4
化学物性試験（C）	104	有 機 化 合 物	52	試 験 分 析	88
分析前処理（A）	4	品 質 管 理	207		
機器分析（A）	115	試 験 分 析	149		
機器分析（B）	18				
成 績 書 等	713				
合 計	1,926	合 計	442	合 計	112

食 品 部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
しょう油及びアミノ酸液の分析	523	酒 類	9	酒 類	546
食 酢 類 分 析	10	しょう油・みそ・食酢	2	しょう油・みそ・食酢	45
酒 類 分 析	8	水 ・ 排 水	4	水 ・ 排 水	160
み そ 分 析	21	その他、食品及び薬品	13	その他、食品及び薬品	8
醸 造 用 水 試 験	179				

醸造細菌酵母試験	73				
食品添加物試験	36				
一般食品試験	77				
化学分析	3				
化学物性試験（C）	5				
機器分析（A）	40				
成績書等	159				
合 計	1,134	合 計	28	合 計	759

木材工業部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
机、椅子繰り返し衝撃	7	デ ザ イ ン	44	デ ザ イ ン	27
建 具 品 質	16	加 工 技 術	78	加 工 技 術	106
材 料	8	塗 装 技 術	236	塗 装 技 術	205
紙管耐圧・ダンボール耐圧	4	試 験 分 析 法	44	試 験 分 析 法	59
環 境 試 験	113	接 着 技 術	19	接 着 技 術	76
含 水 率	3	そ の 他	26	そ の 他	18
木 材 乾 燥	33				
キャスト試験（荷重走行）	7				
“ （耐 荷 重）	13				
“ （車輪振れ）	7				
塗 料 試 験	80				
塗 膜 試 験	105				
摩 耗 試 験	1				
成 績 書 等	89				
合 計	486	合 計	447	合 計	491

機械金属部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
材 料 試 験	10,984	金 属 材 料	95	鋳 物 技 術	36
精 密 測 定	7	非 鉄 金 属 材 料	48	機 械 工 作	69
組 織 試 験	10	鋳 物 技 術	43	溶 接 技 術	125
機 器 分 析	36	溶 接 技 術	92	染 色 整 理 機 械	28
動 釣 合 試 験	50	機 械 工 作	66	産 業 機 械	36
コンクリート試験	39,048	産 業 機 械	22	熱 処 理 技 術	25
骨 材 試 験	117	自 動 化、省 力 化	40	自 動 化、省 力 化	85
一般物性試験	1	そ の 他	51	そ の 他	29
真空変形試験	1				
成 績 書 等	13,618				
合 計	63,872	合 計	457	合 計	433

高 分 子 部

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
物 性 試 験	203	成 形 加 工	105	物 性 試 験	2,130
試料加工作成	196	加 飾 関 係	5	分 析 鑑 定	306
配合剤比率試験	1	素 材 技 術	13	品 質 管 理	127
食 品 衛 生 試 験	46	品 質 管 理	20	新 製 品 開 発	70
一 般 物 性 試 験	245	金	15	新 素 材 開 発	58
摩 耗 試 験	10	接 着 性	13	J I S 試 験	104
化 学 分 析	17	物 性	54	接 着 関 係	10
化学物性試験 (B)	3	廃棄物の有効利用	10	成 形 関 係	30
機器分析 (A)	13				
成 績 書 等	59				
合 計	793	合 計	235	合 計	2,835

皮 革 分 場

依頼試験項目	件 数	技術相談項目	件 数	技術指導項目	件 数
物 性 試 験	496	準 備 工 程	21	鞣	65
化 学 試 験	321	鞣	64	染 色	95
老 化 試 験	2	染 色	116	仕 上 げ	83
化学物性試験 (C)	5	仕 上 げ	156	皮 革 製 品	96
染色堅ろう度試験	29	皮 革 製 品	219	化 学 分 析	705
成 績 書 等	75	副 廃 物 利 用	14	物 理 試 験	1,568
		化 学 分 析	306	そ の 他	50
		物 理 試 験	634		
合 計	928	合 計	1,530	合 計	2,662

3 研究会、講習会、講演会、見学会

マイコン技術

年月日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
60.9.20	技 術 普 及 講 習 会	和 工 試	マイコンによるメリヤス針検査修正システム 装置の開発に関する研究 和工試 前田裕司	78名

技 術 情 報

年月日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
60.10.18	技 術 情 報 講 習 会	紀ノ国会館	1. 情報化社会における技術情報活動の あり方 藤本技術士事務所 所長 技術士 藤本理平氏 2. 松下電器産業(株)における特許管理 松下電器産業(株) 特許部 部長 栗野重孝氏	60名
60.11.18 19	講 演 会 見 学 会	明 石 市 加 古 川 市	○多品種少量生産工場における生産管理と 外注部品管理について 川崎重工業(株) 明石工場 生産企画部 大前氏 ○単車製造工場見学 ○蒸気の省エネルギーについて (株)ティエルブイ 常務 原田氏 ○スチームトラップ等製造工場見学	31名

織 維 部

年月日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
60.7.8 9	見 学 会	金 沢 市	先進地視察 織布業者	8名
60.9.15	大阪国際見本市 見 学 会	大 阪 市	大阪国際繊維機械ショー	31名
60.11.26	メリヤス技術 講 習 会	勤労福祉会館	コンパウンドニードルによる編成技術 編機の技術革新(複合針など)とその活用策 ニットエンジニアリング(株) 代表取締役 伊藤 暁氏	34名
61.2.17 18	見 学 会	京 都 市	先進地視察	20名

染 色 部

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
60.9.13	技 術 研 修 会	大 阪 市	OTEMAS見学	7名
60.12.12	技 術 研 修 会	和 歌 山 市	染色機械の動向 和工試 田村禎男	13名
61.1.11	技 術 研 修 会	高 野 口 町	1. 染色機械の動向 2. 排水処理について 和工試 田村禎男 中岡元信	17名

化 学 部

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
60.11.18 19	講 演 会 見 学 会	明 石 市 加 古 川 市	- 多品種少量生産工場における生産管理と外注部品管理について 川崎重工業(株) 明石工場 生産企画部 大前氏 - 単車製造工場見学 - 蒸気の省エネルギーについて (株)ティエルブイ 常務 原田氏 - スチームトラップ等製造工場見学	31名
61. 3. 5 6	機器分析技術 講 習 会	和 工 試	1. 熱分析の理論と実際 理学電気(株)分析センター 室長 金子崎良氏 2. FT-NMRの理論と実際 日本電子(株)分析技術本部 NMRグループ応用技術課 副課長 江角直文氏 3. GC-MSの理論と実際 (株)島津製作所応用技術部 京都分析センター 中村順子氏	30名

食 品 部

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
60. 4. 12	清 酒 研 究 会 (管理部会)	酒 造 組 合	1. 酎酒の方法 2. 国税庁所定分析法の解説と実施 酒造組合連合会 今井 武氏 和工試 南 広己	35名
60.12. 3	酒 造 研 究 会	同 上	醸造用水の変遷 和工試 南 広己	11名

61. 2.21	清 酒 研 究 会 (精 米 部 会)	同 上	60年度の酒米調査と今後の検討 和工試 南 広己	15名
61. 2.27	土 産 品 審 査 会	紀ノ国会館	和歌山県優良土産品審査	30名
61. 3. 6	清 酒 鑑 評 会	酒 造 組 合	酎酒審査	8名
61. 3. 8	清 酒 研 究 会 (酒 造 部 会)	同 上	酎酒審査	18名
61. 3.13	清 酒 研 究 会	同 上	酎酒競技会	69名
61. 3.13	育 成 事 業 講 習 会	同 上	1. 業界の現況 酒造組合連合会 今井 武氏 2. 清酒貯蔵中の糖の変化 和工試 南 広己	69名

木 材 工 業 部

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
60. 6. 5	製 図 講 習 会	和 工 試	家具・建具製図の基礎 和工試 北口 功	20名
61. 2. 7	育 成 事 業 塗 装 技 術 講 習 会	同 上	最新木材塗料と塗装技術 玄々化学㈱ 牛田幸雄氏 和工試 浦野健三	40名

機 械 金 属 部

年 月 日	名 称	開 催 場 所	内 容 及 び 講 師	受講者数
60. 4. 7	溶 接 技 術	和 工 試	1. JIS溶接技術検定試験と受験上の注意	28名
10. 6	講 習 会	同 上	和工試 松原康雄	32名
11.30		新 宮 市	岩 鶴 昭	24名
			2. 検定試験と溶接棒 3. 実技指導 住金溶接棒㈱技術部	
60. 5.25	溶 接 技 術	和 工 試	和歌山県溶接技術競技会	45名
6. 1 2	コ ン ク レ ー ト	住友金属、他		
60. 6. 3	同 上 審 査 会	和 工 試	外観、曲げ、X線等審査	7名
7.17				
60.10.18	技 術 情 報 講 習 会	紀ノ国会館	1. 情報化社会における技術情報活動の あり方 藤本技術士事務所 所長 技術士 藤本理平氏 2. 松下電器産業㈱における特許管理 松下電器産業㈱ 特許部 部長 栗野重孝氏	60名

60.11.18 19	講演会 見学会	明石市 加古川市	- 多品種少量生産工場における生産管理と 外注部品管理について 川崎重工業(株) 明石工場 生産企画部 大前氏 - 単車製造工場見学 - 蒸気の省エネルギーについて (株)ティエルバイ 常務 原田氏 - スチームトラップ等製造工場見学	31名
61. 3.27	育成事業 鑄造技術 講習会	鑄物工業 協同組合	鑄鉄のコストダウンと押湯対策について 花王クエーカー(株) 工博 浜田繁之氏	22名
60. 5.11	検定試験	和工試 鉄骨製缶	JIS溶接技術検定試験	133名 29名
60. 6.30	同上	新宮市	同上	21名
60. 7. 7	同上	日高訓練校	同上	40名
60. 8.10 11	同上	和工試 鉄骨製缶	同上	155名 88名
60. 8.25	同上	田辺市	同上	42名
60.11.10 11	同上	和工試 住友金属 鉄骨製缶	同上	96名 65名 36名
60.12. 1	同上	新宮市	同上	66名
60.12. 7	同上	東亜燃料(株)	同上	79名
61. 1.19	同上	日高訓練校	同上	36名
61. 1.26 27	同上	和工試 鉄骨製缶 和歌山総訓校	同上	132名 40名 22名
61. 2. 9	同上	大阪富士	同上	33名
61. 3. 8	同上	東亜燃料(株)	同上	48名
61. 3.29 30	同上	和工試 鉄骨製缶	同上	175名 40名

高分子部

年月日	名称	開催場所	内容及び講師	受講者数
60. 7.23 25	技能検定 講習会	和工試	1. 射出成形加工技術について 日精樹脂工業(株) 細川 稔氏 2. 射出成形技術全般 プラスチック加工技術協会 綾井英二氏	15名

			3. 射出成形検定用成形機について 和工試 山口和三	
60. 7.29 8. 2	技能検定	同上	実技試験	10名
60. 9.10 11	技能検定 講習会	同上	1. 成形加工技術全般について プラスチック加工技術協会 綾井英二氏 2. 射出成形機関係について 和工試 山口和三 3. 樹脂関係について 和工試 前田育克	15名
60.10.18	技術情報 講習会	紀ノ国会館	1. 情報化社会における技術情報活動の あり方 藤本技術士事務所 所長 技術士 藤本理平氏 2. 松下電器産業㈱における特許管理 松下電器産業㈱ 特許部 部長 粟野重孝氏	60名
60.11.18 19	講演会 見学会	明石市 加古川市	◦多品種少量生産工場における生産管理と 外注部品管理について 川崎重工業㈱ 明石工場 生産企画部 大前氏 ◦単車製造工場見学 ◦蒸気の省エネルギーについて ㈱ティエルバイ 常務 原田氏 ◦スチームトラップ等製造工場見学	31名
61. 3. 4	技術普及 講習会	田辺商工 会議所	1. プラスチック成形加工の最近の動向 プラスチック加工技術協会 綾井英二氏 2. 新素材のすすめ 大工試 技術相談所 所長 大槻真一氏	32名
61. 3.15	移動相談	同上	ボタンあな強度試験ー共同検討会 和工試 山口和三	32名

皮革分場

年月日	名称	開催場所	内容及び講師	受講者数
60. 6.27	皮革技術 講習会	皮革産業会館	靴メーカーの立場から見た靴素材の 新しい動き	20名
6.28	相談会	皮革分場	月星化成㈱	6名

			坪倉浩一氏	
60. 7.30	報 告 会	皮革産業会館	皮革ファッション情報調査報告会（Ⅰ） JALFIC 代表 筒井重勝氏	26名
60. 9.11	皮 革 技 術 講 習 会	皮革産業会館	技術革新と流通の変化（今後の皮革 の流通について）	24名
9.12	相 談 会	皮 革 分 場	（株）流通ブレーション 代表取締役 柳沢 孝氏	6名
60.12.18	皮 革 技 術 講 演 会	皮革産業会館	皮革の自由化について （社）日本タンナーズ協会 出口公長氏	30名
61. 1.24	皮 革 技 術 講 習 会	皮革産業会館	昭和61年の皮革技術の動向 （ヨーロッパの動きと自由化）	21名
1.25	相 談 会	皮 革 分 場	神戸大学名誉教授 近藤健次郎氏	4名
61. 2.28	皮 革 技 術 講 習 会 相 談 会	皮革産業会館 皮 革 分 場	皮革の新しい見方、考え方 （皮革を使う立場から） 東京YMCA デザイン研究所 革工芸課 主任教授 安藤洋子氏	24名 5名
61. 3. 8	シンポジウム	皮革産業会館	1. 非クロム系鞣剤によるクロム塩の代替 東京都立皮革技術センター 長南康正氏 2. 非クロム系革の素材特性 和工試 石原矩武	23名
61. 3.18	報 告 会	皮革産業会館	皮革ファッション情報調査報告会（Ⅱ） JALFIC 代表 筒井重勝氏	17名

4 技術者の養成

機械のパソコンによる制御技術研修（長期）

- 1 期 間 60.10. 2～61. 2.21（週4回）
- 2 参加人員 28名（修了 25名）
- 3 内 容 ① BASICプログラムの基礎
② 通信関係（RS 232C, GPIB）の
ソフト開発について
③ パソコンによるロボット制御

品質管理技術研修（中期）

- 1 期 間 60.10. 7～60.12. 4（週2回）
- 2 参加人員 28名（修了 22名）
- 3 内 容 ① 品質管理概論
② 統計の考え方
③ 工程管理
④ 実験計画法
⑤ パソコン利用による品質管理実習

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
フロンティア 事業	紫外可視分光分析装置	2	島津製作所製 UV-260 波長 190~900mm, UV-730 波長 200~900mm 石英フローセル	3,680,000
	金属性オートクレーブ	1	耐圧硝子工業製 TAS-5型(付属品付)	1,900,000
	ロータリー光化学 反 応 装 置	1	理工科学産業製 リコーロータリー型 RH400-10W(付属品共)	1,975,000
	ク リ ー ン ベ ン チ	1	日立製作所製 PCV-1303 BNG 3	960,000
	超低温フリーザー	1	サンヨー MDF-190AT 最低温度(-80℃)	920,000
	高速冷却遠心機	1	クボタ 最高20,000回転	2,280,000
	エクセルオート ホモジナイザー	1	日本精機製作所製 DX-9型	305,000
	ストマッカー	1	シーワード社 400型	447,000
	凍 結 乾 燥 機	1	東京理化 FD-5型	1,400,000
	恒温振とう機 (モノード型)	1	大洋科学工業 温度制御(DX-80), 室温~80℃, 振とう機(水平, バランス式)	295,200
	恒温振とう機 (低温型)	1	東京理化 CB-750-TS 温度調節範囲 50~60℃	290,000
	薄層クロマト スキャナー	1	島津製作所製 二波長 クロマトスキャナー CS-930(付属品付)	2,800,000
	カールフィッシャー 水 分 計	1	京都電子工業製 MKA-3P	1,690,000
	プラズマ重合装置	1	榊英光社製 ELK2030-7(付属品付)	15,000,000
	データ処理装置	4	NEC PC-9801 VM II	3,099,000
	ファクシミリ	1	ナショナル パナファックス UF-1000	1,835,000
	高温用アネモマスター 風 速 計	1	カノマックス社 MODEL(6161)	517,800
	電子上皿天秤	2	ザルトリウス社製 秤量 200g, 感度 0.1mg	500,000
	赤外線水分計	1	メトラー-LP15 B	390,000
	真空低温乾燥器	2	東洋製作所 V-40	820,000
	卓上デジタルpH コントローラー	1	バイオニクス機器 PC-700 D	324,000
	フーリエ変換核磁気	1	日本電子製	31,536,000

	共 鳴 装 置		JNM-FX90A 90MHz	
	熱 分 析 装 置	1	理学電機社製 サーモフレックスシリーズ TAS-100型, 室温~1,500℃	11,388,000
	ガスクロマトグラフ 質 量 分 析 計	1	島津製作所製 GCMS-QP1000 質量範囲 10~1000 ターボ分子ポンプ, Ei, Ci付	22,410,000
マイコン技術	CAD シ ス テ ム	1	富士通 PE700 A メモリサイズ 1 MB, ディスク装置 130MB, フロッピーディスク装置 1.2MB×1台, ディスプレイモニタ 20インチ, 表示可能色 512色, 同時 10色	9,000,000
	パ ー ソ ナ ル コ ン ピ ュ ー タ ー	2	NEC PC-9801VM ₂	1,590,000
	軽作業用ロボット	1	三菱電機 RM-501	1,410,000
	ソ フ ト ウ ェ ア ー	1	PC-9801VM ₂ 用 HI-TECHC, MS DOS版	61,950
	ソ フ ト ウ ェ ア ー	1	RED MS MOS版 エデクター	27,826
織 維 部	ブラザーポータブル ミ シ ン	1	本縫用 使用針#9~#11 TA3B・627	92,400
	デ ジ タ イ ザ ー	1	WACOM WT-4000 電源アダプター (TPu-4000), RS 232Cケーブル (TJ-400-2) 付	198,450
染 色 部	試 験 管 ミ キ サ ー	1	井内盛栄堂 オートマチック グボミキサー NS-8	23,600
化 学 部	デ ジ タ ル 温 度 計	1	DP-200 センサー 0~1400℃付	44,890
機械金属部	炭素・碓黄同時分析 装 置	1	米国LECO社 CS-244W型	13,000,000
	PAL シ ス テ ム	1	NEC PC-9801VM ₄ CRT及びプリンタ付, DASH-2 TM, 60A, XYプロッタ付	6,900,000
皮 革 分 場	木 製 試 験 太 鼓	2	小野洋樽店製 回転数 4 rpm~24rpm 可変, 正逆転タイマー付	3,600,000

試験、研究、調査報告編

1874-1875

高分子相間移動触媒の合成とその有機合成への応用に関する研究 (概要)

前田育克 谷口久次 前田龍一

1 目的

有機化学工業における触媒の役目は重要で、生産性コスト、商品価値等に影響を及ぼすものである。触媒の中でも、相間移動触媒は色々な面で注目を集めている。一般に工業的に使用されている相間移動触媒は、四級アンモニウム塩に代表される低分子量のものが主で、高分子量のものに関しては研究段階であるといえる。しかし、高分子相間移動触媒にも、大きな利点があり研究も盛んになりつつある。その1つとして、触媒のリサイクルが考えられる。いま1つは、有機合成で大変重要である選択的合成が可能であるということである。我々は、高分子触媒で低分子触媒に劣らない触媒活性を有し、リサイクル等が可能である触媒の開発を目的として以下の事実を認めた。

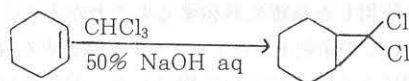
2 研究成果の概要

この研究では、高分子ゲルに触媒能を有するペンダントグループ（例えば、四級アンモニウム塩）を化学的に結合させて触媒を合成する必要がある。これに関しては、前報で示した通りであるが、今回は、3種類のゲルを合成し、4種類のアミンをこれらのゲルに結合させて触媒を合成した。3種類のゲルとは、マイクロポラスゲル、マクロポラスゲル及び、半マクロポラスゲルである。それらの粒子サイズは60~100メッシュ、100~200メッシュのものを選別して用いた。

合成法について記すと、マイクロポラスゲルは、モノマー溶液（スチレン、クロロメチルスチレン、ジビニルベンゼン、過酸化ベンゾイル）をポリビニルアルコール水溶液中に懸濁させて重合した。マクロポラスゲルは、前述のモノマー溶液にポリスチレンを溶かし、同様に重合させたのち、溶媒を用いてポリスチレンを除去することにより得た。半マクロポラスゲルは、マイクロポラスゲルと同様のモノマー溶液をポリビニルアルコールとラウリル硫酸ナトリウムからなる水溶液中で重合を行うことにより得た。

これらの3種類のゲルを4つのアミン（トリ-*n*-ブチルアミン TBA, トリ-*n*-オクチルアミン TOA, ジ-*n*-ブチルアミン DBA, ジ-*n*-オクチルアミン DOA）でジメチルホルムアミド中で反応させ、高分子相間移動触媒を合成した。

触媒の活性度をしらべるため以下に示した有機反応を行った。



この反応に関する相間移動触媒の適用例は多く、四級アンモニウム塩を用いて、Starks,¹⁾ Makosza²⁾ら、そして、三級アミンを用いて、Makosza, Kimura³⁾らが行っている。それらの収率と今回我々が行った収率を較べてみると次のことが認められた。

- 1) 低分子量の相間移動触媒で、四級アンモニウム塩を用いた場合には、収率は、75~85%ぐらいである。また、三級アミンを用いた場合には、70~75%ぐらいであり、四級アンモニウム塩の方が若干、勝っているようである。
- 2) 高分子量の相間移動触媒では、三級アミンを担持した場合には、まったく触媒活性を有しない。（収率1%以下）一方、四級アンモニウム塩を担持した場合には、収率は、50~80%と触媒活性に富んでいる。
- 3) ゲルを比較すると、マクロポラス、マイクロポラス、半マクロポラスの順で収率は上昇する。
- 4) アミンを較べると、TBAよりTOAの方が触媒活性に富んでいる。

現在、これらの触媒のリサイクルを検討中であるが、水洗後、乾燥しただけの処理では収率が低下することが認められた。今後、処理方法と他のアミンでの検討を行う予定である。

参考文献

- 1) Starks C. M., J. Am. Chem. Soc., **93**, 195 (1971).
- 2) Makosza M, et al, Tetrahedron Let., 4659 (1969).
- 3) Y. Kimura, K. Isugawa, J. Org. Chem., **39**, 3171 (1974).

ホルムアルデヒドの生物学的除去(概要)

池本重明 前田龍一

1 目的

ホルムアルデヒドは低濃度で強力な消毒効果を表わす物質で、人体にとっても有毒であり、環境汚染物質の1つになっている。また化学工業的には種々の樹脂原料として重要で、繊維製品の防縮、防しわ加工剤にも使用されている。これらの繊維加工用糊剤製造時には、どうしてもホルムアルデヒドが最終製品に残り、これを使用した繊維に残留するおそれがある。そこで筆者らはこの余剰ホルムアルデヒドを除去する目的で、微生物による除去について検討した。前年度は主にホルムアルデヒド耐性菌を分離したが、本年度はそれらの菌株を用いて効率よくホルムアルデヒドを分解する条件について検討した。

2 研究成果の概要

2-1 ホルムアルデヒド耐性菌の分離と耐性度

主に1%グルコース添加肉汁培地を用いて土壌からホルムアルデヒド耐性菌を分離したが、これらの菌株について菌形、グラム染色性等で分けみると、細菌が101株ともっとも多く、その内訳はグラム陰性、桿菌が79株、グラム陽性、桿菌が22株であった。ちなみに球菌は0であった。細菌以外では酵母が5株、カビその他が5株で、合計111株であった。

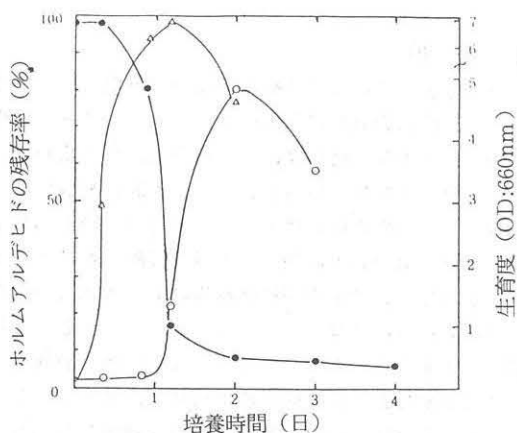
グラム陰性桿菌を中心にして陽性桿菌、酵母、カビ類など多様な微生物を分離することができた。

分離用培地にはホルムアルデヒドを0.05% (0.5mg/ml) 添加していたが、さらに濃度を上げて、これら分離株のホルムアルデヒド耐性能を検討した。ホルムアルデヒドの濃度を0.05%から0.3%まで0.05%間隔で6種類の培地について培養試験を行ったが、0.1%には40株ほど生育し、また0.2%には4株生育した。0.25%以上になると生育する菌株がみられなかった。今回分離した菌株のホルムアルデヒド耐性濃度の限界が、0.15%から0.2%付近にあるものと思われる。

2-2 菌株の増殖とホルムアルデヒドの分解

0.1%ホルムアルデヒド添加肉汁培地に59-5B菌株を接種し、30℃で振盪培養し、経時的にその生育度及び、培養液中の残存ホルムアルデヒド量を調べた。その結果を図1に示す。培養初期では、細菌の生育は対照のホルムアルデヒド無添加培地と比較して抑制されるが、菌体との接触によりホルムアルデヒド濃度が0.02%以下に減少すると細菌の増殖開始が認められた。4日間培養を続け、ホルムアルデヒドの残存量をみると、そのほとんどが分解されたが、まだ0.05mg/ml

ほど残存している。他の菌株でもほぼ同様な結果を得た。



- 0.1%ホルムアルデヒド含有肉汁培地における生育
- △—△ ホルムアルデヒド無添加肉汁培地における生育 (コントロール)
- ホルムアルデヒドの減少度

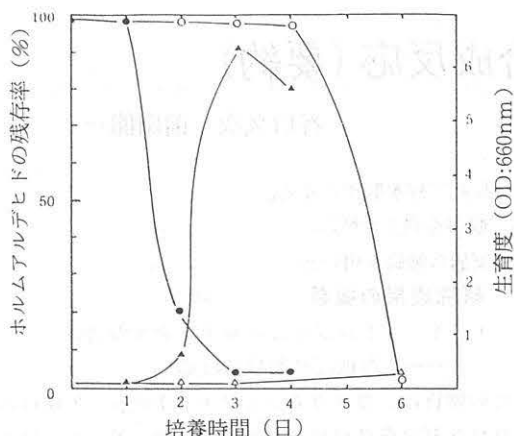
図1 Na59-5 B菌株の生育とホルムアルデヒドの減少の経時的变化

2-3 ホルムアルデヒドの分解と培地

上記試験結果によると、4日培養でまだ0.05mg/mlの残存ホルムアルデヒドが検出され、これを7日まで培養を続けてもそれほど変わらなかった。そこで培地について若干検討を加えた。前回用いた培地(分離に用いた培地)を基にして、グルコースの濃度を3%にした培地と、*Pseudomonas* 属細菌の培養に用いられグルタメイト培地(グルコース1.0%、グルタミン酸ナトリウム0.5%、リン酸ニカリウム0.1%、硫酸マグネシウム0.02%、塩化カリウム0.01%、pH7.2)について、前回と同じ59-5B菌株を用いて残存ホルムアルデヒド量を試験した。3%グルコース添加肉汁培地では、最初用いた培地に比べてやや残存ホルムアルデヒド量が減少し、4日目0.04mg/mlほどになった。一方グルタメイト培地では3日目0.01mg/ml以下に減少した。これは他の菌株についてもほぼ同様な傾向を示した。

2-4 ホルムアルデヒドの分解及び資化性

ホルムアルデヒドの分解には、酸化と資化が考えら



- △-△ 0.1%ホルムアルデヒド含有合成培地における生育
- ▲-▲ 0.1%ホルムアルデヒド含有肉汁培地における生育
- 合成培地におけるホルムアルデヒドの減少度
- 肉汁培地におけるホルムアルデヒドの減少度

図2 合成培地におけるNo.113-51菌株の生育とホルムアルデヒドの減少の経時的変化

れる。酸化はエネルギーを獲得する系で、資化はホルムアルデヒドを炭素源として利用する系で、菌体の構成成分になる。酸化系は菌体の増殖が伴わず、今後連続的にホルムアルデヒドを処理する場合、非常に都合がよい。

ホルムアルデヒドを唯一の炭素源とする培地を考え、その培地に113-51菌株を接種し、菌の増殖とホルムアルデヒド量を調べた結果を図2に示す。今まで用いた肉汁培地に比べて、若干日数がかかるが培養6日目で残存率で1.8%まで減少した。その時の菌体の増殖は肉汁培地に比べて、はるかに少なかった。このことは菌体をそれほど増殖させることなくホルムアルデヒドを分解できることを示唆しており、今後の応用が期待される。

芳香族エーテル類の合成反応 (要約)

谷口久次 前田龍一

1 目的

種々の高機能性樹脂 (例えば、エレクトロニクス産業に用いる絶縁性のよい樹脂基板、耐熱性樹脂、熱硬化性樹脂) 製造に用いる原料の中に芳香族エーテル類がある。これらは医薬、農薬の中間体にもなり得るものである。

芳香族エーテル類の合成は、一般に高温を必要とするため、爆発等の危険をとまなう。そこで、本研究においては、次の(a)~(e)を達成することを目的として種々の芳香族エーテル類の合成条件について検討した。

a) 反応温度を下げて安全な工程にする。

b) 安価な溶媒中で製造する。

c) 反応工程を簡単にする。

d) 収率を向上させる。

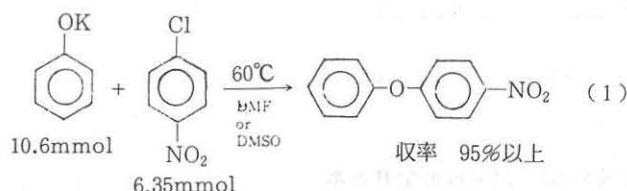
e) 安価な触媒を用いる。

2 研究成果の概要

2-1 4-ニトロジフェニルエーテルの合成

—より低温における反応

この物質は、カリウムフェノキシドとp-クロロニトロベンゼンをクロロベンゼン中、テトラ-n-ブチルアンモニウム=ブロミドを触媒にして130℃で5時間かきまぜると63%の収率で得られることを前報¹⁾で報告した。さらに検討を続けたところ、より低温で目的とするエーテルを得た。



すなわち、式(1)に示したように60℃という低温で、溶媒としてN, N-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドを用いると95%以上の収率で目的とするエーテルが得られた。なおこの反応には触媒を使用しなかった。また、この反応は室温下において超音波照射によっても95%の収率で目的とするエーテルを与えた。

2-2 塩素置換ビスフェノキシメタン類の合成

(特許出願中)

塩素置換ビスフェノキシメタン類は米国でその合成

法が考案され、殺虫剤として優れていることがすでに示されている²⁾。また、この物質はプラスチックの改良剤にもなりうるものである。しかし、その合成は、高温・高圧下で行われるため危険性が高く、また、生成物の収率も44~76%の範囲であり収率は好ましくない。そこで、ビスフェノキシメタンの合成について昨年度得た知見を基に各種塩素置換ビスフェノキシメタン類の合成を試みたところ収率が99.5%以上でかつ、低温・常圧で目的とする化合物が合成できることを見出した。その結果を表1に、また反応式を式(2)に示す。

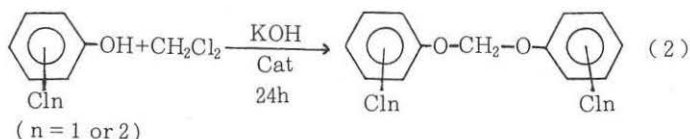


表1 塩素置換ビスフェノキシメタン類の合成

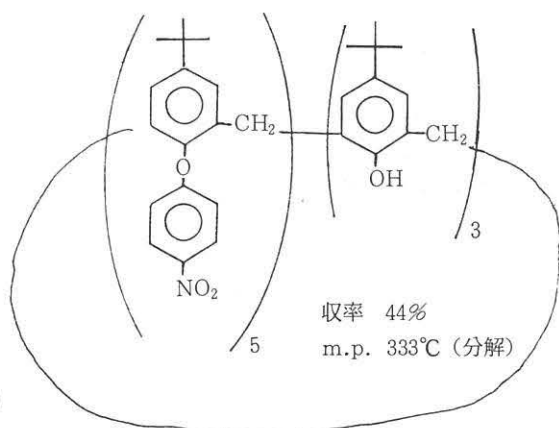
No.	フェノール	触媒	収率 (%)	融点 (°C)
1	パラクロフェノール	BTAC	100	71
2	パラクロフェノール	TBAB	100	71
3	2,3-ジクロロフェノール	BTAC	100	107
4	2,4-ジクロロフェノール	BTAC	99.5	99
5	3,5-ジクロロフェノール	BTAC	99.5	148
6	2,5-ジクロロフェノール		59	89

BTAC: 塩化ベンジルトリエチルアンモニウム, TBAB: 臭化テトラブチルアンモニウム

2-3 カリックスアレン類の誘導体の合成

(特許出願中)

機能性高分子材料，人工酵素などの広範な分野に用いられる新規物質として次の化学構造式をもつ物質を合成した。



参考文献

- 1) 谷口久次，前田龍一：和歌山県工業試験場報告
(昭和59年度) p.24 (1985)
- 2) C.L.Moyle (Dow Chemical Co.)
U.S.P 2,503,207 (1946)

芳香族アゾ化合物の合成に関する研究(概要)

小畑俊嗣 谷口久次 前田龍一

1 目的

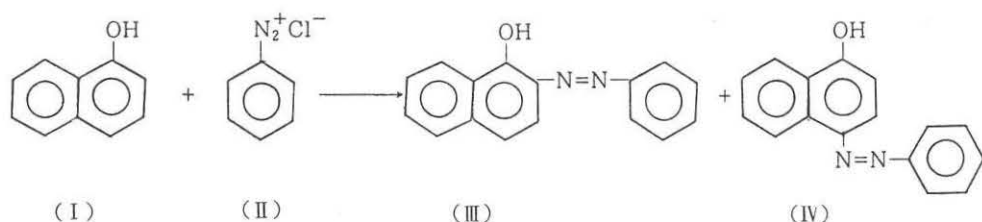
フェノール類と芳香族ジアゾニウム塩のアゾカップリング反応において、従来は水相中における一相系反応が行なわれており、水酸基のパラ位にカップリングした化合物が主生成物となっている。近年、水酸基のオルト位にカップリングした化合物が、パラカップリング体よりも堅牢度の高い安定な染料となりうることから、オルトカップリングの研究がさかんになってきている。また、オルトカップリング体を還元することにより簡単に得られるオルトアミノフェノール類は、

ある種の染料の原料として現在もさかんに使用されている有用な化合物である。

このように、フェノール類のオルト位へのアゾカップリング反応を高収率で高選択的に行なうことができれば、工業的にも非常に有用である。

2 研究成果の概要

わたしたちは、昨年に引き続き、フェノール類以体の1-ナフトール(Ⅰ)と、ベンゼンジアゾニウムクロリド(Ⅱ)のアゾカップリング反応を行なった。



上記の反応を水相-有機相の二相系で行なうと、ナフトールの2位にカップリングした2-フェニルアゾ-1-ナフトール(Ⅲ)と、ナフトールの4位にカップリングした4-フェニルアゾ-1-ナフトール(Ⅳ)が生成する。

わたしたちは、(Ⅲ)、(Ⅳ)生成比や収率に対する反応温度、反応時間、二相系における有機溶媒の種類及び触媒等の影響について検討を行った。

2-1 反応温度

温度が高くなると収率は低下する。これは、ジアゾニウム塩の分解反応が優先的に進行したためであろうと考えられる。

2-2 反応時間

有機相にベンゼンやジクロロメタンを用い、塩基を用いない場合は、2時間位で収率約30%となり、反応は進行しなくなる。ジクロロエタンを用いれば、4時間位で収率約30%となる。

水相に塩基として水酸化ナトリウムを加えると、反応は加速され、有機相がベンゼンの場合1時間で収率約60%になり、ジクロロメタンを用いると約55%、ジクロロエタンを用いると約60%にそれぞれ半時間で達し、それ以後の収率は上がらなくなる。

2-3 有機溶媒の種類

収率については2-2で示したので、(Ⅲ)、(Ⅳ)生成比について示す。塩基を加えない場合には、ジクロロエタンやジクロロメタンを用いれば(Ⅲ)が80%位で、ベンゼンを用いれば70%である。塩基を加えたときは、ジクロロメタンを用いると(Ⅳ)が90%位で、ベンゼンやジクロロエタンを用いると95%位となる。

2-4 触媒

有機相にジクロロメタンを用い、水相に塩基を加えた条件下で、ポリエチレングリコールの効果を検討した。平均分子量1000未満のポリエチレングリコールは、少量では収率にほとんど影響を与えないが、多量に加えると少し収率を低下させる。平均分子量1000のポリエチレングリコールでは少量でも少し収率を低下させ、2000では著しく低下させる。また、同条件下において、四級アンモニウム塩のテトラブチルアンモニウムクロリドは影響を与えないが、同じ四級塩のベンジルトリエチルアンモニウムクロリドは収率を向上させることがわかった。

(Ⅲ)、(Ⅳ)生成比は、触媒を加えることによって(Ⅳ)の生成比が向上し、平均分子量400と2000のポリエチレングリコールを多量に加えた場合には、100%となった。

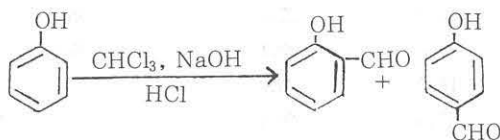
芳香族アルデヒド類の合成(概要)

野村英作 谷口久次 前田龍一

1 目的

アルデヒド基をもつ芳香族化合物は医薬、農薬、染料中間物として工業的に非常に重要な物質である。

アルデヒド基を芳香環に導入する反応(ホルミル化)のひとつにReimer-Tiemann反応(R-T反応)がある。これは、フェノールにクロロホルムをアルカリ水溶液中で反応させると、フェノールのオルト位にアルデヒド基が結合したサリチルアルデヒドとパラ位にそれが結合した4-ヒドロキシベンズアルデヒドが生成する反応である。



我々はこの反応において、新しい触媒により、オルト、あるいはパラの化合物を高選択的にしかも高収率に合成する方法を開発することを目的とした。

本報告においては、最近注目を浴びた第三級アミン¹⁾、 β -シクロデキストリン²⁾のほか、今回はじめてポリエチレングリコールをこの反応に応用し、その効果について検討を行った。

2 研究成果の概要

2-1 第三級アミン及び β -シクロデキストリンを触媒としたホルミル化反応

脂肪族及び芳香族第三級アミンについて、その触媒効果を再度検討した。その結果、脂肪族第三級アミン類の中で、トリ-n-ブチルアミンが、オルト及びパラの収率の向上をもたらした。また、4-ジメチルアミノピリジンをはじめとする芳香族第三級アミン類にはその触媒効果はほとんど有しないことが明らかとなった。

β -シクロデキストリンの触媒効果については、昨年報告したとおりであるが、パラの選択性が向上するにつれて、収率が低下するという欠点を有している。

以上、第三級アミン、 β -シクロデキストリンについてのその効果は認められたものの、工業的に利用するには、非常に困難であると考えられる。

2-2 ポリエチレングリコールを触媒としたホルミル化反応

鎖状ポリエーテルであるポリエチレングリコール(PEG), $\text{OH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ は相間移動触媒として各種反応に利用されている。その触媒作用は、クラウンエーテルと同様なアルカリカチオンと錯体を形成し、アニオンを活性化して反応が進行すると考えられている。また、PEGは、クラウンエーテルが有するような毒性がなく、高温中でのアルカリに対して安定であり、しかも安価であるという利点を有しており、工業的にすぐれた触媒となる可能性がある。

我々は、PEGをR-T反応に初めて応用し、その触媒作用について以下の知見を得た。

- 1) 平均分子量の異なるPEGを添加し、その効果を検討した結果、平均分子量が600のPEG(PEG 600)を用いたとき、最もよい収率の向上を認めた。
- 2) PEG600を用いて検討を行った結果、アルカリ水溶液の濃度の増加によって、4-ヒドロキシベンズアルデヒドの収率が著しく向上するが、サリチルアルデヒドの収率はほとんど増加せずむしろ低下する傾向であることがわかった。すなわち、DEG600はアルカリ濃度の増加で、パラ選択性が向上することが明らかとなった。

以上、PEGがR-T反応において、パラ選択性の向上という興味深い結果を得たが、今後、さらに詳細な検討によって、反応機構の解明も可能であると考えられる。

参考文献

- 1) Y. Sasson, et al., Tetrahedron Lett., 3353 (1979).
- 2) M. Komiyama, et al., J. Am. Chem. Soc., 105, 2018 (1983).

耐久性難燃加工剤の開発(概要)

久保田静男 前田龍一

1 緒言

先に我々はビス(2-クロロエチル)・ビニルホスホナート・アクリルアミド・塩化ビニリデン等三元モノマーのCe^{IV}イオンによるグラフト共重合を利用した綿繊維の難燃加工について報告した¹⁾。今回は反応染料の反応基であるクロロ-1,3,5-トリアジニル基を反応基として用いた難燃加工剤〔2-クロロ-4,6-ビス(ジ-2-クロロエトキシホスフィニール)-1,3,5-トリアジン等〕による加工を検討した。

2 実験

2,4-ジクロロ-6-ジメトキシホスフィニール-1,3,5-トリアジン, 2-クロロ-4,6-ビス(ジメトキシホスフィニール)-1,3,5-トリアジンはArbuckleの方法²⁾により合成した。2-クロロ-4,6-ビス(ジメトキシホスフィニール)-1,3,5-トリアジン, 2,4-ジクロロ-6-(ジ-2-クロロエトキシホスフィニール)-1,3,5-トリアジン, 2-クロロ-4,6-ビス(ジ-2-クロロエトキシホスフィニール)-1,3,5-トリアジン(CIEtPT)は上記化合物と同様な方法で合成した³⁾。処理布は常温により精練, 漂白した綿サテン(129.3g/m²)を用いた。加工はパッドドライヤーキュア法により行い、加工後湯洗した。加工布の難燃性は45°マイクロバーナー法(1分間加熱)及び酸素指数法により測定した。他の物性はJIS法により試験した。

3 結果と考察

CIEtPTは触媒としてNa₂CO₃を入れたエマルジョン水溶液にして、パッドドライヤーキュア法により処理した。得られた加工布の難燃性を表1に示す。表1より、原布に対して付着量40.1%で限界酸素指数(LOI) 27.2, 炭化面積64cm²の加工布が得られた。

この場合、非イオン界面活性剤が湯洗いで落ちずに加工布に残るために、十分な難燃性を得るには高い付着量が必要であった。次に綿サテンをNa₂CO₃水溶液で処理し乾燥後、CIEtPTのアセトン溶液でパッドドライヤーキュア法により加工した。その結果を表

表1 CIEtPT加工綿サテンの難燃性

付着量(%)	LOI	炭化面積 (cm ²)
原 布	18.1	
20.8 ^{a)}	24.6	
40.1 ^{a)}	27.2	64
12.8	27.6	66
13.5	28.1	39
16.7	29.8	
17.5	29.8	
18.6	29.8	32
22.7	31.6	31
23.1	31.6	28
28.2	32.9	26
30.9	32.9	24

a) CIEtPTエマルジョン(トルエン9.6部, 非イオン界面活性剤14.4部, 水40部, Na₂CO₃4部), 2ディップ, 2ニップ, ピックアップ104%, 100°C×3分乾燥, 160°C×3分キュア, その後湯洗い65°C×5分, その他は3.4~5.9% Na₂CO₃水溶液1ディップ, 1ニップ, ピックアップ90%, 100°C×3分乾燥, その後CIEtPT 30~40%アセトン溶液 2ディップ, 2ニップ, ピックアップ111%

1に示す。表1より、23.1%の付着量でLOI 31.6, 炭化面積28cm²の加工布が得られた。この加工布の物性

表2 CIEtPT加工綿サテンの物性

物 性 試 料	付着量 (%)	LOI	引張強さ保持率 (%)		引裂強さ保持率 (%)		剛軟度 ^{b)} (gf)	水分率 (%)
			タテ	ヨコ	タテ	ヨコ		
加工布 ^{a)}	17.5	29.8	84	79	60	69	51.3	7.1
原 布	0	18.1	100	100	100	100	46.5	8.1
			(38.2kgf) (53.2kgf) (1960gf) (1510gf)					

a) 表1のその他の加工条件と同じ

b) ハンドルオメーター法(試料10cm×10cm, スロット幅10mm)

を表2に示した。表2よりCIEtPTの付着量17.5%の加工布はLOI 29.8で、引張、引裂強度はやや低下するが、剛軟度は51.3gf(原布46.5gf)と風合は柔

らかい。そして水分率は7.1%(原布8.1%)とそれほど低下しなかった。他のトリアジン化合物によっても同様に十分な難燃性が得られた。

参考文献

- 1) 久保田ら, 繊維学会昭和60年度年次大会研究発表会講演要旨集, P. 129 (1985).
- 2) A.W. Arbuckle, P.F. Clark, K.W. Pearson, Brit. Patent, 970585 (1964).
- 3) 久保田ら, 日本化学会第33秋季年会講演予稿集Ⅱ, P.485 (1975).
付記、本研究は繊維学会昭和61年度年次大会研究発表会 (1986. 5) において発表した。

疑似平行光線を用いた機械部品の曲り検出法 (第2報)

マイコン技術担当 前田裕司

1 まえがき

先の報告で、厚さ0.4mm、幅3mm、長さ150mm程度の機械部品の長さ方向の曲がりを検出する方法として、平坦な台と部品の透き間を通る平行光線の光量を測定する方法を述べた。また、LEDとフォトTrの発光、測光の順序を工夫することで、安価な疑似平行光線が得られることも示した。

本報告では検出装置の概要を述べた後、得られたデータの線形化、端点検出、空間フィルタ、1階、2階差分などのデータ処理の実験結果を示し、検出可能最小曲率半径についても考察する。

2 検出装置の概要

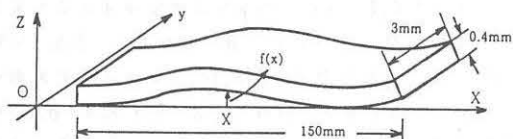


図1 被測定物

図1のごとくx-y面に置いた被測定部品はXの位置で透き間 $f(X)$ を生じる。そこで透き間を通過する平行光線の光量を測定することにより曲がりを検出する。図2の検出装置において1は平坦な台、pは被測定部品、2a、2bはゲージ台、3は遮蔽台、 A_i はLEDアレー、 B_i はフォトTrアレー($i=1, \dots, 32$)、7、8は電子回路、9はマイコン、10はCRTである。

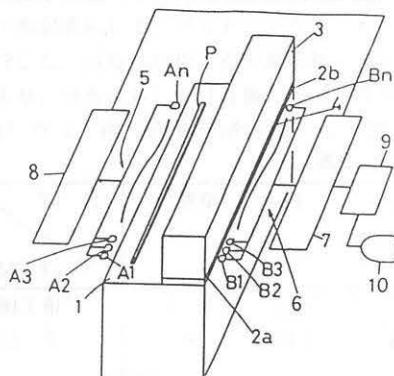


図2 検出装置

3 データ処理

各地点 i の光量に応じた電圧は8ビットA/D変換器を通じA/Dデータ $f(i)$ としてマイコンに取り入れられる。 $(0 \leq f(i) \leq 255, i=1, \dots, 32)$

3 a.線形化：被測定物として平坦な金属ブロックの一端を1の平坦な台に着け、他端を200 μ m程度のゲージ合に置く。この時の $f(i)$ を点グラフとしてCRTに表示させると、図3のごとき非線形特性を示す。被

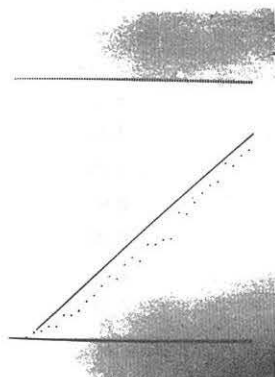


図3 非線形特性

測定物は平坦であるから本来直線を示すべきであり、これは検出部が非線形特性を持つことを示す。よってマイコンにより線形化を行いCRTに表示させた。

図4の左下グラフは $f(i)$ 、右下グラフは線形化データ $f_e(i)$ であり、線形化がなされていることがわかる。

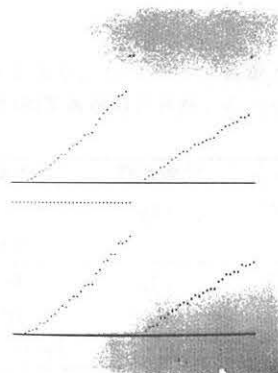


図4 線形化及び空間フィルタ

3 b.空間フィルタ： $f(i)$ 、 $f_e(i)$ のグラフより、検出部のLED、フォトTrなどの各素子のバラツキによる雑音成分が見られる。マイコンにより次の(1)式の空

$$\hat{f}(i) = \frac{1}{8} f(i-1) + \frac{3}{4} f(i) + \frac{1}{8} f(i+1) \quad (1)$$

間フィルタを通したデータをCRTに表示させた。

図4の左上グラフは $\hat{f}(i)$ 、右上グラフは $\hat{f}_e(i)$ であり、フィルタ効果が見られる。

3c. 端点検出：被測定物には多種類の寸法の物があり、自動的に寸法を読みとるために端点検出を行った。 $i=1, 2, \dots$ の順に $f_e(i)$ の値を調べ、最初にスレシホールドレベルより小さくなった地点の次の地点を端点 T_L とする。 $i=32, 31, \dots$ と調べ同様に端点 T_H を求める。

3d. 1階、2階差分：曲線の曲り度合を示す曲率は2階微分に関係するから、1階差分データ $\Delta f(i)$ 、2階差分データ $\Delta^2 f(i)$ を(2)、(3)式によって算出した。

$$\Delta f(i) = \hat{f}_e(i+1) - \hat{f}_e(i), \quad i = T_L, T_L+1, \dots, T_H-1 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta^2 f(i) &= \Delta f(i) - \Delta f(i-1) \\ &= \hat{f}_e(i-1) - 2\hat{f}_e(i) + \hat{f}_e(i+1) \end{aligned} \quad (3)$$

$$i = T_L+1, T_L+2, \dots, T_H-1$$

4 実験結果

図5、図6に厚さが均一と見られる被測定部品の表



図5 測定結果
被測定部品（表）



図6 測定結果
被測定部品（裏）

面、裏面の曲り検出結果を示す。各図において左下、左上、右下、右上のグラフは各々 $f_e(i)$ 、 $\hat{f}_e(i)$ 、 $\Delta f(i)$ 、 $\Delta^2 f(i)$ であり、 $f_e(i)$ 、 $\hat{f}_e(i)$ のグラフのフルスケールは $240 \mu m$ 程度である。

図6の各グラフを 180° 回転し図5のグラフと重ねると、曲り具合が似ていることがわかる。

5 検出可能最小曲率半径の考察

各LEDとフォトTrの対での計測は図7の長方形

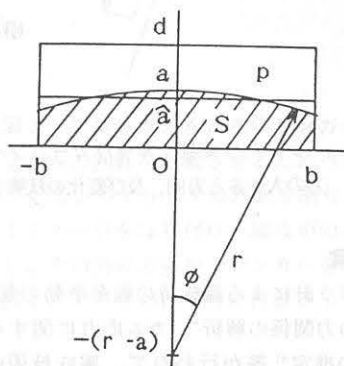


図7 曲率半径の算出

領域の窓を通してなされ、被測定物pにより透き間Sを通過する光だけが測光される。 $0 < a < d \ll b$ として斜線部面積Sは

$$\begin{aligned} S &= r^2 \phi + b \sqrt{r^2 - b^2} - 2(r-a)b \\ &\simeq 2ab - (b/r)^2 rb/2 \end{aligned} \quad (4)$$

Sの平均値 $\hat{a}$ が地点oでの $f(i)$ となるから誤差はで

$$|\hat{a} - a| = |S/2b - a| = b^2/4r \quad (5)$$

ある。誤差が $d/100$ 以下となるには、 $r \geq 100b^2/4d$ でなければならない。本検出装置では、 $b=2.4mm$ 、 $d=0.24mm$ であるから1%誤差以内となる最小曲率半径は600mmである。

参考文献

前田：疑似平行光線を用いた機械部品の曲り検出法；第27回自動制御連合講演会，p.493-494，昭和59年11月

コンパウンドニードル編機による 編成技術 (第3報)

——編成張力の測定——

繊維部 角谷秀昭 松山 浩 上川二三雄 神前 寿

要 旨

シャハウゼ社マルチワガーコンパウンドニードル編機の水平シンカー押し出しカムがうける力の大きさと方向、及び変化の状態を観察することにより、最大編成張力を求めることができた。

1 緒 言

従来、ベラ針による編成時の編糸挙動の解明¹⁾、針とカム間の力関係の解析²⁾、カム応力に関する実験³⁾、編成張力の推定⁴⁾等が行われて、編成技術の進歩、編機の改良に大きな役割を果たしてきた。

しかし、コンパウンドニードル編機については、開発後日が浅い等の理由により、これに関する報告はみあたらない。

前報^{5,6)}で、シャハウゼ社マルチワガーコンパウンドニードル編機の編成原理から、針またはシンカーにより区分された糸区間に受ける張力(以下、編成張力という。)を予測した。

本報では、メリヤス生地編成中における該機の水平シンカーを押し出す作用をするプロペラカムの軸受にかかる力を測定し、力の大きさと方向より編成張力の

最大を求める方法について検討を行ったので報告する。

2 実験装置等

編成工程中、最大の編成張力を呈すると考えられる

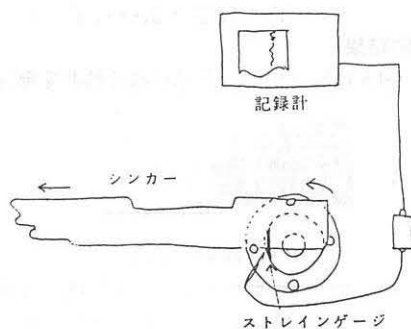


図1 実験装置
(シンカー押し出し荷重の検出)

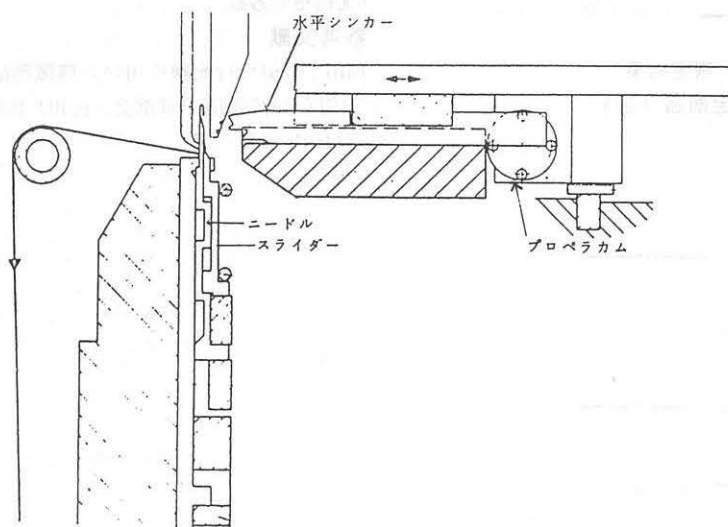


図2 プロペラカムと水平シンカー

水平シンカーの前進時について実験を実施した。

水平シンカーの前進をつかさどるプロペラカムの回転軸の軸受けにストレインゲージを貼り、その歪みを測定することにより編成中にシンカーに掛かる荷重を求めた。図1に、その概略を示す。

2-1 シンカー及びプロペラカム

本編機の水平シンカー及びプロペラカムの概要を図2に示す。

図中のプロペラカムが、左に回転することにより水平シンカーを順次突き出すことによりループ形状を作成する。また、ダイヤル面方向からみた様子を図3に示す。図中のシンカー3の位置から水平に前進をはじめ1の位置から糸とシンカーの先端が接触をはじまるのである。

2-2 検出部

図4はプロペラカムの回転駆動部を示してある。シンカーは省略してある。

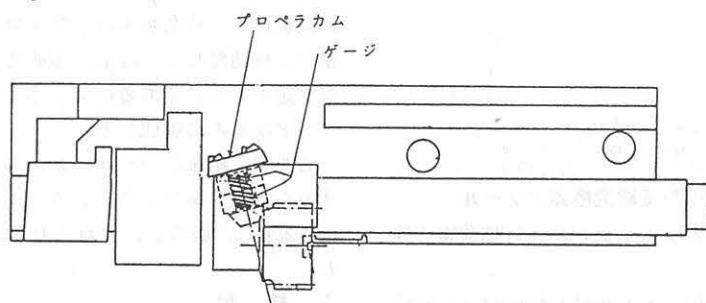


図4 ゲージはり付け部

3 実験方法

あらかじめ、既知の荷重でシンカーの先端からカム方向へおしたおりの検出量を基礎にして、編機運転時の検出値と比較することにより力を測定した。

3-1 ゲージの歪量と荷重の関係

2チャンネルの歪量測定器を用いて求めた。

まず、ミネベア㈱超小型圧縮荷重変換器（PRA-2K-B）に5, 10, 50, 100, 200gの既知の荷重を掛けその出力量を記録紙に記録した。

次に、シンカーの先端からカム方向へ先に使用した超小型圧縮荷重変換器の検出部で押し、先に記録した5, 10, 50, 100, 200g付加時の出力量を示す時、プ

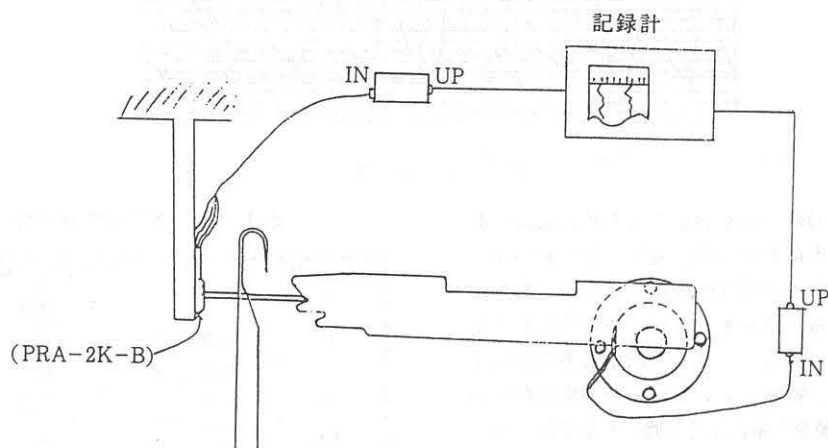


図5 実験装置（ゲージの歪量と荷重の関係）

ロペラカムの軸にはり付したゲージからの出力歪量を記録して以後の編成時の編成張力測定の基本とした。装置の概略は図5に示す。

既知荷重と超小型圧縮変換器の出力歪量の関係を図6に、超小型圧縮荷重変換器の荷重検出量とプロペラカムの軸受貼付ゲージ出力量の関係を図7に示した。両グラフから両検出値は直線的に関係していることがわかる。これにより本ゲージは、十分計測に供せられることができると判断した。

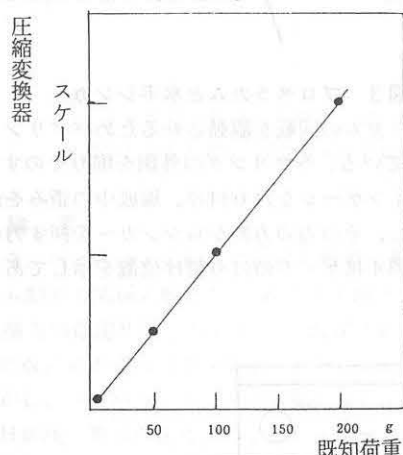


図6 既知荷重と小型圧縮変換器スケール

3-2 編成時の糸張力によるシンカー付加荷重の検出

編成張力を知るために、糸をかけた時のシンカーの先端からカム方向への圧力と、糸をかけない時の圧力

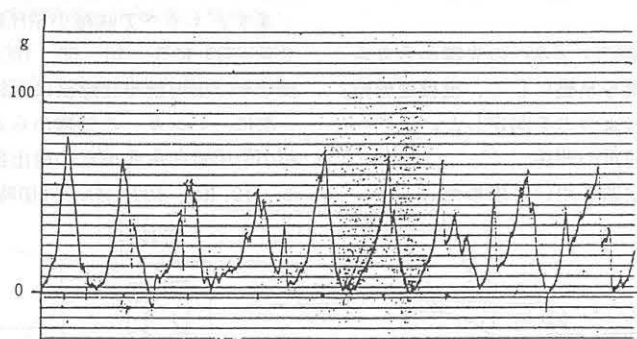


図8 測定例

表1に各給糸張力時の荷重測定をまとめたものである。表1-1は最大荷重検出値、表1-2は極小から極大迄の中間位置における荷重検出値をそれぞれ20個平均したものである。給糸張力0は、糸を給糸していないことを表わしている。また、各給糸張力時の検出荷重の平均値から、給糸していないおりの検出荷重の平均値を減算した値を「糸による影響」として記した。

5 編成張力

以上の結果から編成張力を計算する。

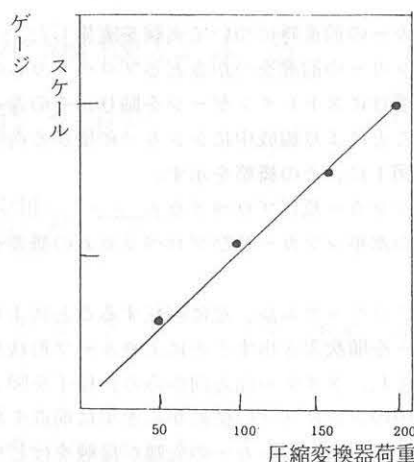


図7 小型圧縮変換器荷重とはり付ゲージ検出を比較した。

使用糸は、グランド糸150^Dポリエステル加工糸、パイル糸は、綿糸40^{As}を用い、編機回転数を6回/分に調整した。給糸張力は、アイロテープの糸送り出し量により調整した。なお、本研究の目的が、編成張力を測定することであるので、測定給糸口においてはグランド糸のみで編成した。

まず測定給糸口のパイル糸、グランド糸ともに給糸することなく編成、次に、グランド糸張力を5, 10, 15, 20gにて編成し、それぞれのおりの荷重を計測した。

4 結果

図8に給糸張力15g時の測定例を示す。

表1-1 最大荷重検出値

給糸張力	(g)	糸による影響 (g)
0	42.0	***
1	54.9	12.9
5	60.2	18.2
10	68.2	26.2
15	74.7	32.7
20	87.2	45.2

表 1-2 中間点の荷重検出値

給糸張力	(g)	糸による影響 (g)
0	16.8	***
1	21.9	5.16
5	25.9	9.16
10	28.6	11.79
15	29.9	13.08
20	39.2	22.4

1つの水平シンカーのつき出しによる糸張力の方向と大きさの模式を図9に示す。

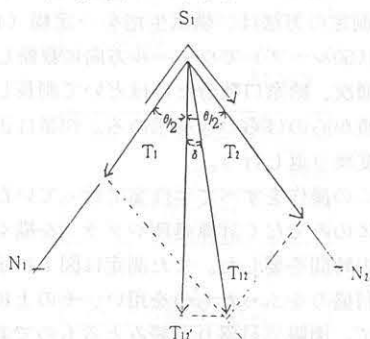


図9 各力の方向と大きさの模式

図の S_1 はシンカーの先端、 N_1 、 N_2 は針の頭を表わしている。糸は $N_1 \rightarrow S_1 \rightarrow N_2$ と移動する。その時の $N_1 S_1$ 間の張力を T_1 、 $S_1 N_2$ 間の張力を T_2 とする。 T_2 は前報に示した仮定のように $T_1 e^{\mu\theta}$ となる。ただし μ は糸とシンカーの摩擦係数、 θ は接触角である。 $\vec{T}_1$ と $\vec{T}_2$ の合力は $\vec{T}_{12}$ と表わされ、シンカー先端からカム方向への力の大きさは $|\vec{T}_{12}|$ と表わされる。 $\vec{T}_{12}$ と $\vec{T}_1$ の角度を δ とすると $|\vec{T}_{12}| = |\vec{T}_1| \cos \delta$ となる。 $|\vec{T}_1| / \sin(\theta/2 - \delta) = |\vec{T}_{12}| / \sin(2\pi - \theta)$ であり、 θ は μ できまり、 δ は前報⁶⁾に示すように針間隔とシンカーの突き出し量によりきまる数値である。以上の事項を基礎に、検出荷重 $|\vec{T}_{12}|$ から $|\vec{T}_1|$ と $|\vec{T}_2|$ を計算した。なお μ は図10に示す方法により実測した。糸を $A \rightarrow S \rightarrow B$ と走行させ、そ

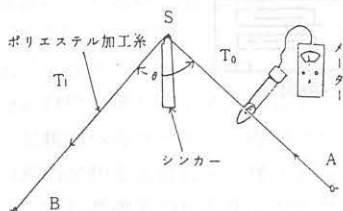


図10 摩擦係数の測定方法

の時のAS間の張力 T_0 、SB間の張力 T_1 から $\mu = 1/\theta (\ln T_1 - \ln T_0)$ で計算し $\mu = 0.2$ を得た。

以上の方法で求めた各張力を表2-1、表2-2に示した。

表 2-1 最大編成張力

給糸張力	T_{12} (g)	T_1 (g)	T_2 (g)
1	12.9	4.69	8.49
5	18.2	6.62	11.98
10	26.2	9.52	17.20
15	32.7	11.96	21.50
20	45.7	16.61	29.96

表 2-2 中間点の編成張力

給糸張力	T_{12} (g)	T_1 (g)	T_2 (g)
1	5.16	2.01	3.52
5	9.10	3.55	6.22
10	11.79	4.60	8.06
15	13.08	5.11	8.94
20	22.40	8.75	15.30

6 結 語

本実験の結果

(1) 本コンパウンドニードル編機の編成張力は、非常に小さいことが判った。

給糸張力を調整することによりほとんどノーテンションで編成が可能である。それゆえ、非常に強度の無い素材での編成が可能であると予想される。

(2) 前報^{5,6)}で予想した編成張力と今回の実測とほぼ同じ様な結果を得た。

今後は、本機の編成張力が小である等の特徴を生かした新素材による生地の開発につとめたい。

参考文献

- 1) J. J. F. Knapton, D. L. Munden ; Text. Res. J., **34**, 1072 (1966)
- 2) J. J. F. Knapton, D. L. Munden ; Text. Res. J., **34**, 1081 (1966)
- 3) D. E. Henshaw ; Text. Res. J., **38**, 592 (1968)
- 4) 相坂 登 : 繊維工学, **22**, [3] 1 (1969)
- 5) 角谷ら : 和歌山県工業試験場報告 (昭和58年度) p.22-24 (1984).
- 6) 角谷ら : 和歌山県工業試験場報告 (昭和59年度) p.36-39 (1985).

パーソナルコンピュータによる編目長測定

繊維部 松山 浩 柳 貴代

要 旨

近年、ニットマシンの性能向上などにより従来の試験方法では時間、手数が非常にかかり非能率的になるものがでてきたためパーソナルコンピュータ等を利用することを検討した。

1 はじめに

ニット製品の横方向欠点 (COURSE MARK) いわゆる横段は、使用した糸において・番手が異なる・より回数が異なる・原綿が異なる等その糸に起因し発生するもの、あるいは給糸張力の不均一・カム調整の不備等、編成時の条件により発生するものなどに大別される。

そこで、ある横段についてその編成条件の適・不適を判断する一手段として、編目長測定 (あるいはテークアップ測定) が行われている。しかし近年の編み機の給糸口数の増大などにより従来行ってきた方法ではそれに要する時間が非常に大きなものとなってきたため、今回パーソナルコンピュータとデジタイザーを

用いることを考案した。

2 従来の測定法について

編目長測定の方法は、供試生地を一定幅 (100ループあるいは50ループ) でウェール方向に裁断しその区間の糸を順次、給糸口数分だけほどいて測長し、各糸長の平均値からのばらつきを求める。作業は正確を期するため2度繰り返し行う。

従来はこの操作をすべて手作業で行っていたため、測長操作にのみでなく計算処理やグラフを描くためにもかなりの時間を要した。また測定は図1に示す様にパネルへ目盛りをふったものを用い、その上に解いた糸を掛けて、肉眼で目盛りを読みとるものであったために誤差を含みやすいものであった。

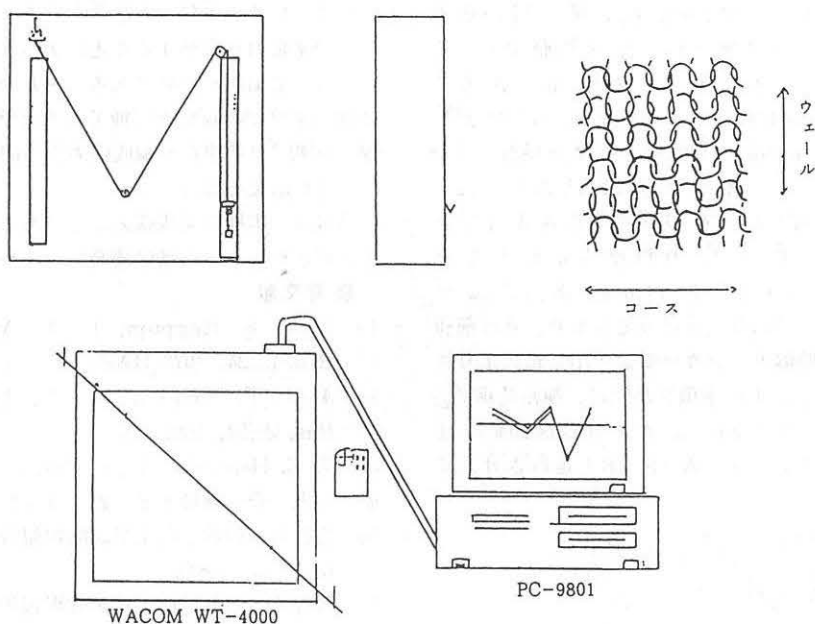


図1

3 考案した方法について

今回考案した方法は、パーソナルコンピュータ (NEC PC-9801 VM) とデジタイザー (WACOM CREATOR WT-4000) を用いることにより、前試験法の省力化と正確化をはかったもので

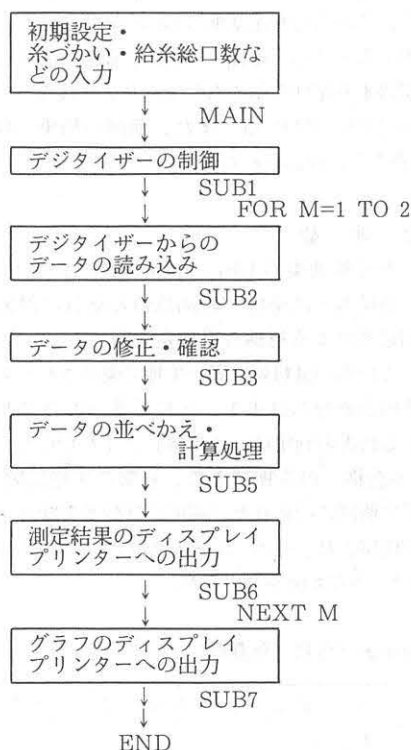
ある。なお、コンピュータとデジタイザーはRS-232Cケーブルを用いて接続し、使用するデジタイザーは読み取り精度が高くさらに扱い安い様にカーソル式の機種を選定した。

本方法は、あらかじめ試験布へ一定幅に2点のマ-

キングを行い解した糸の2点間の距離をデジタイザー上で求めていくと同時に、各種処理を行い最終的に結果をグラフとしてプリントアウトする。

ソフトは表1に示す様に全体として8のルーチンから成り立っている。各ルーチンの内容は表2に示すとおりである。

表 1



4 まとめ 結果及び考察

この試験法により試験に必要な時間をかなり短縮することが可能となった。また測長は0.1mm単位で行うことが出来るようになった。これは、省力・精度の向上等、十分に目的を達したと考えられる。

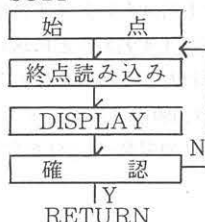
今後は、試験布へのマーキングを何でおこなうか、初荷重を自動的に加えるにはどの様にすべきか等の問題点を解決し編目長測定の実自動化をおこないたい。

表 2

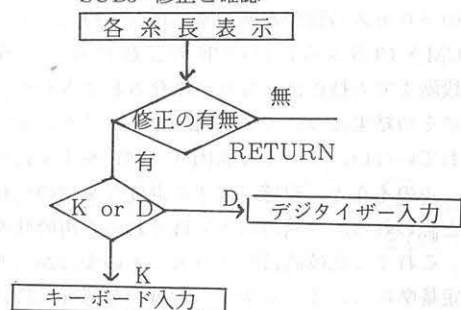
SUB1-デジタイザー制御



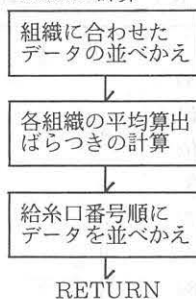
SUB2



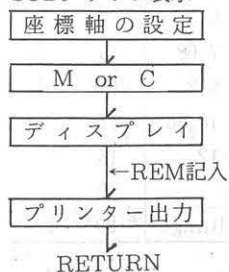
SUB3-修正と確認



SUB4-計算



SUB6-グラフ表示



色合わせ判定基準の設定 —ある無地染め工場の事例に基づく検討—

染色部 大萩成男 谷 正博 田村禎男

要 旨

昨年度行った色合わせの視感判定データのうち無地染め布についての判定結果（「合格」「どちらとも言えない」「不合格」）を基礎として、その合否判定基準（Lp）を設定した。結果は判定者（4名）ごとに求めたが、同一工場内であってもそのLpに大きな開きがあることが確認された。そのことは人間の視感による判定の不安定性を示すものであり、今後こうした定量的なLp値によるチェックも必要になってくるものと思われる。また、前回の捺染の場合に比べ無地の場合のLpはかなり厳しいものであることが確認された。

1 はじめに

染色加工工程における色合わせの重要性は、それが一連のプロセスの管理水準の基本になる点にある。今日CCM・CCSさらにはCCKの普及にみるように調色段階までの技術はかなり高度化されてきたが、最終的にその結果についての合否判定をすることまでは含まれていない。その主な原因は、判定を下すためのスケールの不在と、視感に対する過度なまでの信頼にあると思われる。今回の報告ではそれらの再吟味を兼ねて、これまで比較的言及されることの少なかった合否判定基準について、多少とも定量的な意味で設定することを試みた。

2 実験

ある無地染め工場で作成された、色合わせ試料対（色見本と試染物）の測色値とそれに対応する4人の判定者による視感合否判定を行った。

これらの試料対は同一生地で染色されたものであり、その色彩分布は表1、2に示すとおりである。視感による合否の判定は、「合格」、「どちらとも言えない」、「不合格」の3種であり、通常の工場試験室の環境の下で個別に行われた。測色には分光光度計（カラー7）が使用され、その三刺激値からマンセル表色値、C*、B*、NC#値を算出した。

表1 無地染め色合わせ試料 色彩分布表（色相一色濃度）

分 類	C*	P	B	B	G	G	G	Y	Y	Y	R	R	P	P	total	T
極淡色	—1.39								14						14	
	1.39—1.64	1							4	2	2				9	30
	1.64—1.92								4				3		7	9.4
淡 色	1.92—2.3	3		1	1	1	1	1				1			8	
	2.3—2.72	3						4							7	55
	2.72—3.3	6				1		7	3	2	1	1			21	17.2
	3.3—3.84	3	2	1				4	7	1	1				19	
中 色	3.84—4.6	4	2	1				5	6	2	1				21	
	4.6—5.43	3	1	1		1	11	8	1				2		28	127
	5.43—6.5	7	1	1		1	10	15	1			1			37	39.7
	6.5—7.68	13	3	1	3	1	7	9	1	1	2				41	
濃 色	7.68—9.2	14	3		1	2	7	6							33	
	9.2—10.86	17							1	5	1	1			25	108
	10.86—12	15								6					21	33.8
	12—	10									17		2		29	
全 体	All Range	99	12	6	6	6	78	57	38	9	9				320	320

表2 無地染め色合わせ試料 色彩分布表（色相－鮮明度）

分類	B *	P _B	B	B _G	G	G _Y	Y	Y _R	R	R _P	P	total
低鮮明度	-0.1	1	1		3		1	1	3	1	1	12
	0.1-0.2	4	2		2	2	1	3	1	1	2	18
	0.2-0.3	9	1	2		1	3	2			1	19
	0.3-0.4	11	2				3	1			1	18
	0.4-0.5	4				1	11	3	1			20
	0.5-0.6	8				2	10	3				23
	0.6-0.7	3			1		11	10				25
	0.7-0.8	2	2				5	5			1	15
	0.8-0.9	2					10	8	1		1	22
	0.9-1.0	6	1				8	4	1			20
中鮮明度	1.0-1.2	9					5	5				19
	1.2-1.5	14						7	5			26
	1.5-2.0	7	1	1			4	1		1	2	17
	2.0-2.5	9		2			2	3	2	1		19
	2.5-3.0	4	1	1			2	1	3	2		14
高鮮明度	3.0-3.5	6	1				1		1	2		11
	3.5-4.0								1			1
	4.0-5.0						1		8			9
	5.0-								11	1		12
全体	All Range	99	12	6	6	6	78	57	38	9	9	320

3 合否判定基準の設定と視感判定の現状

色合わせの合否判定は色彩心理学的な意味での等色判定とは異なり、言わば判定者個々の許容域を設定するものであり、その時点での工場の見解を表現するものである現実から、320（色）×4（人）の判定をそ

れぞれ同じ重みで取り扱うことを基本とした。また、合否判定基準のスケールとしては色材の三属性（色相、色濃度、鮮明度）に基づくという点でNC#値を使用した。

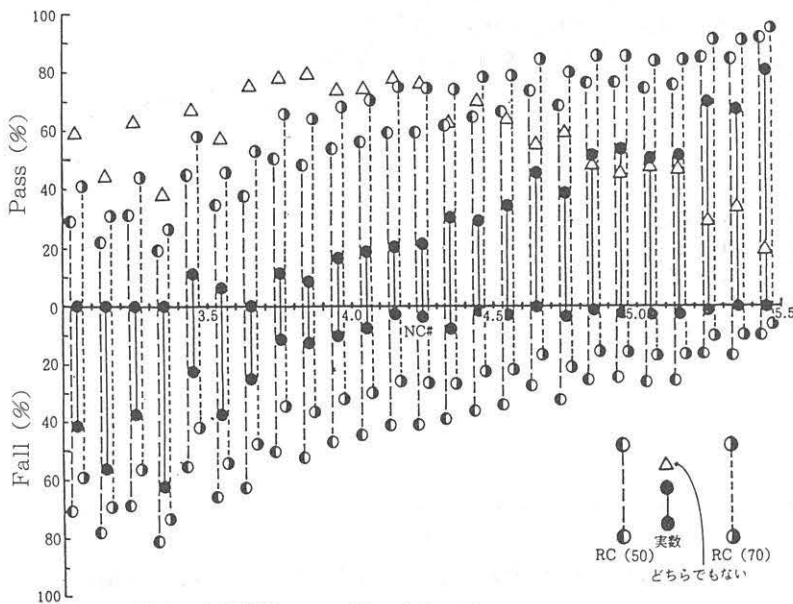


図1 各試料対のNC#値の変化に対するP/F判定件数の割合
(50%, 70%補正の場合も併せて図示した)

各試料対のNC#値に対応する視感判定の割合を図1(○印)に示した。図1には「どちらとも言えない」と判定されたもの(△印)の中で、50%(左側の●印)あるいは70%(右側の●印)を合格として補正した時の割合も併わせて示してある。図示されるように、NC#が3.8~4.0あたりで合否の割合が逆転しており、この辺に合否の判定基準が設定されることが予測される。

次に、NC#である合否判定基準(Level for Pass 以下Lpと略記)を設定した場合の視感判定との適合性について図2のように4つの領域に分けて考える。各領域に属する判定の件数について表3のごとく解釈したとき、適合性(適正判定率: Rate of Conformity 以下RCと略記)は次式で与えられる。

$$RC = (Pp + Ff) / \text{Total} \quad (1)$$

また、「どちらとも言えない」という判定の50%または70%を合格するものとして補正した場合の適正判定率は次式のようになる。

$$RC(50) = RC + \{(Ppf + Fpf) / \text{Total}\} \times 0.5 \quad (2)$$

$$RC(70) = RC + \{(Ppf + Fpf) / \text{Total}\} \times 0.7 \quad (3)$$

図3はLpの値を3.0~5.5の間で順次移動させる、言い替えるならば合否の基準を厳しくしていく、時のRC(70)の推移を、判定者単位(A~D)及び工場全体(all)としてみた場合について示したものである。

これらのRC変化曲線からLpを設定する場合に、

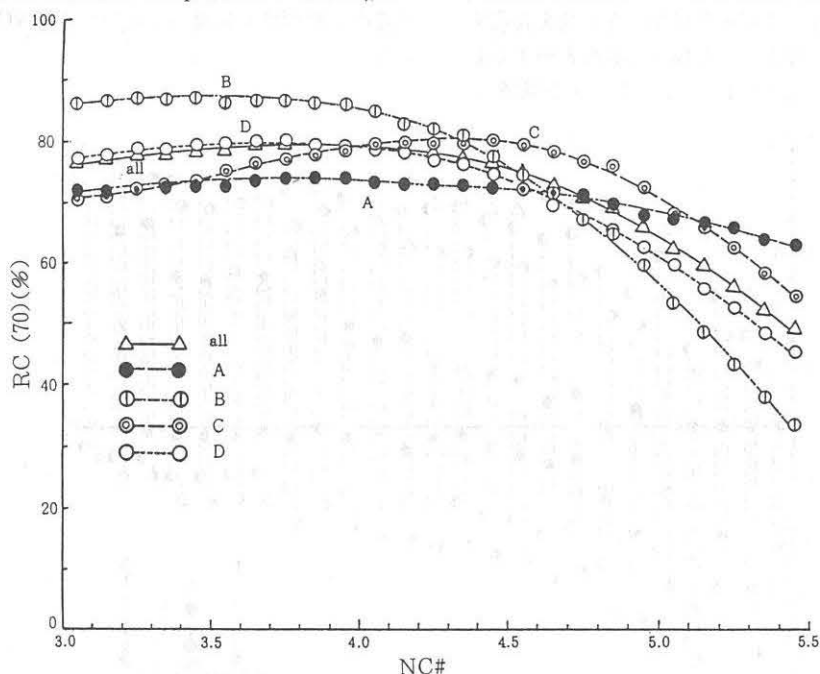


図3 各判定者及び全体による適正判定率の変化(70%補正の場合)

これらの諸点を加味した上で、前述したような許容域の設定という立場をとるならば、この工場について

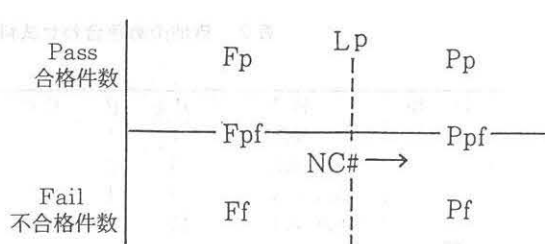


図2 各NC#値に属する試料対のP/F判定基準(Lp)に対する適合性モデル

表3 図2のモデル図による適合性の有無

	Lp	視感判定	適合性
Pp	Pass	Pass	○
Ppf	Pass	—	△
Pf	Pass	Fail	×
Fp	Fail	Pass	×
Fpf	Fail	—	△
Ff	Fail	Fail	○

RCが最も高い水準にあることが第一の必要条件となる。また、Lpの値も大きい方が色合わせ本来の目的からすればこのまじいが、工場での生産効率面での実状から考えれば無制限に高いLpは受け入れ難いという背反する条件についても考慮される必要がある。

はLpは3.7~3.8程度が妥当と判断される。ただし、このLpは工場全体に適用される一般的な値であり、

判定者ごとの視感の特徴を直接表現するものではない、 $L_p=3.7\sim 3.8$ は結果的に判定者Dの L_p と類似するものであるが、他の判定者の L_p 、例えば判定者Bについては3.5、Cについては4.4、とはかなり大きい開きがあり、むしろそれらが同一工場内に共存している事実こそ重大な問題がある、さらに判定者Aにつ

いてはRC曲線の起伏が僅かであり L_p 設定が困難であり、視感判定結果の信頼性が乏しいと判断される。本検討で設定された L_p については、その高低だけではなく判定者ごとのRCレベルの高さと明確な変化が、直接視感判定の安定性と信頼性を示すものであることを指摘しておきたい。

酒 造 米 調 査

食品部 山西妃早子 南 広己

1 目 的

今年度県内酒造場に入荷された原料米のうち、主な試料を採取し、粒形、千粒重、篩別、水分、硬度、青米含有率、粗たんぱく質を調査し、技術指導の資料とした。

2 結果及び考察

測定結果を表1に示す。

今年は天候に恵まれ、史上最高の豊作といわれた昨年に続き、2年連続の豊作となった。原料米の性状も全般的に良好である。

五百万石は、福井、兵庫県産ともに千粒重は小さく粒形、特に厚みが小さい。福井産米は精米中の碎米・胴割率が高かった。

福の花は県内産、兵庫県産とも大粒で昨年同様に良好である。

兵庫県産山田錦、金南風も昨年同様に良好。

広島県より入荷した八反錦は大粒で、重みと厚みのある充実した米である。

日本晴は昨年那賀郡産のものが小粒で紀南産のものと大差があったが、今年は県内各地とも良好。

オオセトは昨年並みで千粒重、粒形ともに良い。

黄金晴はレイホウに替わって入荷された。粒形に差がないが昨年のレイホウと比較して粗たんぱく質が少ない。

キタヒカリは例年に比べ小粒であった。

表1 昭和60年度 酒造米調査

種 別			玄										米						
品 種	産 地	等級	水分	千粒重	粒 形				篩 別				硬 度	青 米 含 有 率	粗 タ ン パ ク 質				
					A長さ	B巾	C厚さ	A×B×C	2.4	2.2	2.0	1.8							
					mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm			
五 万 石	兵庫県	1	14.6	25.80	5.28	3.33	2.23	39.21	0.55	67.05	27.2	5.1	0.1	5.4	1.5	6.71			
"	福井県	2	14.6	24.02	5.42	3.34	2.14	38.74	0	24.2	60.2	15.5	0.1	5.7	1.0	6.63			
"	"	"	14.2	24.45	5.40	3.27	2.15	37.96	0.4	60.9	33.7	5.0	0	5.9	7.5	6.81			
"	"	"	14.5	25.08	5.32	3.31	2.14	37.68	0.3	37.5	55.3	6.9	0	6.3	0.5未満	6.48			
"	"	"	14.9	24.55	5.33	3.24	2.14	36.96	0.4	33.9	54.1	11.5	0.1	6.0	1.0	6.68			
"	"	3	14.0	26.07	5.35	3.27	2.18	38.14	0.5	68.9	27.65	2.9	0.05	5.0	0.5	6.74			
"	"	"	13.8	24.42	5.24	3.30	2.17	37.52	0.4	31.8	57.2	10.6	0	5.5	0.5未満	6.46			
福 の 花	和歌山	3	13.3	27.48	5.42	3.26	2.28	40.29	1.2	83.0	14.2	1.6	0	4.8	1.0	1.25			
"	"		13.7	25.41	5.45	3.28	2.19	39.15	0.4	68.3	29.4	1.8	0.1	5.5	1.0	7.02			
"	兵庫県		13.5	26.58	5.50	3.34	2.22	40.78	0.4	71.6	25.4	2.4	0.2	5.2	1.0	6.84			
"	"	3	14.5	26.46	5.34	3.28	2.26	39.58	0.4	70.45	26.5	2.6	0.05	5.5	1.5	6.81			
山 田 錦	兵庫県	1	14.2	28.01	5.76	3.26	2.25	42.25	0	57.8	39.0	3.2	0	5.8	2.5	6.46			
"		3	14.6	27.23	5.76	3.29	2.19	41.50	0.3	51.3	41.1	6.8	0.5	5.3	0.5未満	6.38			
八 反 錦	広島県	1	14.4	28.35	5.42	3.33	2.33	42.05	6.1	87.75	5.6	0.5	0.05	4.0	2.5	6.41			
"			13.2	26.93	5.33	3.27	2.29	39.91	1.0	79.2	18.6	1.2	0	5.4	1.5	6.51			
金 南 風	兵庫県	1	14.1	23.42	5.33	3.03	2.06	33.27	0	3.8	66.4	29.5	0.3	7.8	1.0	6.78			
黄 金 晴	大分県	2	12.5	23.62	5.58	3.06	2.11	36.03	0.4	13.6	70.0	15.8	0.2	7.5	1.0	7.40			
日 本 晴	和歌山	1	12.4	23.32	5.42	2.97	2.10	33.29	0	19.2	68.4	11.9	0.5	6.9	0.5未満	6.57			
"	"	"	14.2	23.25	5.28	3.02	2.13	33.96	0	21.2	66.3	12.1	0.4	7.6	1.0	6.88			
"	那賀郡	"	14.3	23.75	5.33	2.94	2.05	32.23	0	13.5	71.0	15.5	0	6.6	1.0	6.49			
"	御 坊	"	13.6	25.81	5.55	3.07	2.15	36.63	0	44.1	47.5	7.4	1.0	7.8	6.5	7.55			
"	"	"	13.5	23.89	5.25	3.00	2.10	33.08	0	22.5	67.65	9.8	0.05	7.3	6.0	8.46			
オ オ セ ト	香川県	1	14.0	25.52	5.49	3.03	2.14	35.60	0	45.6	51.9	2.3	0.2	7.8	2.5	7.56			
"	"	"	13.0	23.76	5.44	3.00	2.12	34.60	0	32.1	58.2	9.5	0.2	8.0	2.0	7.19			
"	"		13.6	25.07	5.51	3.09	2.12	36.09	0	28.8	66.6	4.2	0.4	6.8	6.5	7.17			
ニシヒカリ	佐賀県		13.2	22.76	5.37	3.00	2.01	32.38	0	0.3	33.1	64.6	2.0	6.7	3.0	7.62			
キタヒカリ	北海道	1	14.6	22.91	5.14	3.05	2.11	33.08	0	24.4	67.4	8.2	0	5.5	6.0	8.72			
一 般 米	大分県		11.8	21.28	5.25	2.91	1.89	28.93	0	0	2.0	91.0	7.0	7.4	2.5	8.08			
（ 国 ）	和歌山		12.8	24.02	5.32	2.94	2.10	32.91	0	15.8	70.6	12.8	0.8	8.1	2.0	7.50			
赤 米			14.4	22.49	5.67	3.05	2.05	35.45	0	1.35	28.7	56.25	13.7	5.6	—	8.73			
政 府 米	大分県	1	13.0	23.03	5.54	2.99	2.08	34.45	0	5.0	61.8	31.6	1.6	8.0	6.0	7.63			
"	佐賀県	1～2	14.4	23.14	5.43	3.06	2.04	33.90	0	1.4	43.0	54.6	1.0	7.9	1.5	8.38			

清 酒 分 析 調 査

食品部 高辻 渉 山西妃早子 南 広己

1 はじめに

昭和60酒造年度の清酒研究会及び清酒鑑評会において、酎酒審査した清酒の一般分析を行い、清酒品質管理指導の参考資料とする。

2 方 法

2-1 試料

○ 清酒研究会

- 普通酒A（アルコール添加量150ℓ／1000kg程度）16点
- 普通酒B（アルコール添加量250ℓ／1000kg以上）16点
- 吟醸・本醸造（精米歩合60%以下のもので本醸造仕込）14点
- 吟醸・純米酒（精米歩合60%以下のもので純米仕込）7点
- 本醸造（精米歩合60%以上のもので本醸造仕込）9点
- 純米酒（精米歩合60%以上のもので純米仕込）6点
- 増醸酒 16点

○ 清酒鑑評会 101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) グルコースは、YSI—モデル27シュガーアナライザーによる。

- 3) pHは pHメーターによる。

- 4) 甘辛度、濃淡度は国税庁所定分析法注解付表による。

3 結果及び考察

清酒研究会の分析結果の平均値を表1に示す。

本年度の日本酒度は吟醸純米酒はやや辛口を示したが他は－1程度甘口傾向である。酸度は普通酒A、本醸造吟醸本醸造でやや高く、吟醸純米酒及び純米酒は低い。

アミノ酸度も全般にやや高い値を示したが、普通酒Bは昨年並み、吟醸純米酒は減少している。本年度の特長は吟醸純米酒は、酸度、アミノ酸度、直糖がやや低くやや辛口で淡い酒質である。

清酒鑑評会の分析結果は表2に示す。

試料は酎酒審査により、上、中、下に分けた。下位はアルコール分、直糖、グルコース、アミノ酸度、着色度で、上、中位よりやや高い値を示している。

昨年に比べ、日本酒度はやや甘口、酸度もやや高くアミノ酸度は逆に低い。甘辛度、濃淡度はほぼ同じである。

表1 清 酒 研 究 会

項目 試料	日本酒度	アルコール分	直接還元糖	グルコース	酸 度	アミノ酸 度	pH	着色度 ($\times 10^{-3}$)	甘辛度	濃淡度
普通酒A	-0.66	18.44	3.31	2.85	1.52	1.96	4.52	10.56	-0.15	-0.2
普通酒B	-1.22	18.38	3.49	3.00	1.37	1.74	4.49	8.05	0.1	-0.3
吟醸・本醸造	+4.11	17.69	2.85	2.49	1.41	1.24	4.31	9.76	-0.4	-0.6
吟醸・純米酒	+2.43	17.61	2.98	2.60	1.56	1.42	4.28	10.51	-0.45	-0.2
本 醸 造	+0.22	18.18	3.20	2.76	1.57	2.01	4.49	10.49	-0.3	-0.1
純 米 酒	-1.50	17.93	3.26	2.84	1.73	2.12	4.42	14.63	-0.3	0.35
増 醸 酒	-10.25	18.35	5.54	4.91	1.14	1.13	4.42	6.91	1.2	-0.4

表2 清 酒 鑑 評 会

項目 試料	日本酒度	アルコール分	直接還元糖	グルコース	酸 度	アミノ酸 度	pH	着色度 ($\times 10^{-3}$)	甘辛度	濃淡度
上	+2.10	17.93	3.01	2.53	1.45	1.38	4.40	9.58	-0.25	-0.4
中	+2.55	17.66	3.01	2.62	1.49	1.25	4.29	7.76	-0.35	-0.3
下	+0.45	18.11	3.22	2.74	1.48	1.53	4.39	9.84	-0.2	-0.25
平 均	+1.70	17.90	3.08	2.63	1.47	1.39	4.36	9.06	-0.25	-0.5

清酒貯蔵中の糖及び3-D-Gの消長について

食品部 高辻 渉 山西妃早子 南 広己

要 旨

仕込方法の異なる清酒の貯蔵中における直接還元糖（直糖）、グルコース、3-D-Gの変化について試験した。

1) 生酒中の直糖及びグルコースは貯蔵温度30℃と20℃において短期で急増し、5℃貯蔵でも徐々に増加する。

2) 貯蔵温度30℃で3日、20℃で5日の直糖及びグルコースの増加は、5℃貯蔵の場合の約30日に相当する。

3) 直糖中のグルコース比は、貯蔵温度30℃及び20℃では15日～1ヶ月で約80%、3～6ヶ月で90%となり仕込方法の異なるものでも生酒貯蔵の場合、グルコース比率が似たものになる。

4) 火入酒は仕込方法、貯蔵温度の差による、直糖及びグルコースの変化は認められなかった。

5) 3-D-Gの変化は、適熟を吸光度0.253～0.395（3-D-G量で0.24～0.38mM）の範囲とすると、30℃貯蔵の生酒は4ヶ月で限度となり、火入酒は、5～7ヶ月、20℃貯蔵の生酒は、5～12ヶ月、火入酒は1年で適熟となる。5℃貯蔵では生酒、火入酒、ともに1年経過後も0.2以下と若く、当然のことであるが貯蔵温度による熟度の差は大きい。

生酒の出荷には、ある程度直糖及びグルコースによる甘味の増加を予測した品質設定が必要であるとともに、貯蔵及び製品出荷後の流通段階においても、低温保持の管理が特に重要である。

1 はじめに

清酒の多様化が進み、付加価値の高い吟醸酒や純米酒、またフレッシュ志向の生酒、生貯蔵酒がブームを呼び、貯蔵、出荷、流通の各段階での管理がますます重要になってきた。

生酒は残存酵素により、アミノ酸や糖分の増加が生じ熟成が進行しやすいので低温貯蔵が必要である。

清酒製造中や上槽後貯蔵中の糖組成の変化について

も幾つかの報告^{1,2,3,4)}がなされている。

今回は生酒について、低温5℃、20℃、30℃を設定し、仕込方法の異なる清酒の貯蔵温度による、直糖、グルコース、及び3-D-Gの変化について試験をした。

2 実験方法

2-1 試料の調整

59BY、60BYの、仕込方法の異なる清酒4点

表1 生酒の成分

記号	仕込別	項目	日本酒度	アルコール	酸度	アミノ酸度	直糖	グルコース
A	本醸造酒三段仕込		±0	20.3	2.1	2.0	2.10	1.16
B	普通酒蒸米四段		+2.0	19.3	2.0	1.8	1.60	0.88
C	本醸造酒α化米酵素四段		+1.0	20.3	2.2	2.4	2.15	1.40
D	普通酒糖液四段		-7.0	20.1	1.6	2.2	4.43	3.58

表1に示した上槽後の生酒（A～D）を300mlの褐色瓶に各々6本づつ採取し、未処理のものと火入（70℃急冷）したもの3組を作り、1組は5℃、2組は20℃、3組は30℃の恒温器に保存し、経時的に直接還元糖、グルコース、及び3-D-G（59BY、C、Dのみ）を測定した。

2-2 定量方法

2-2-1 直接還元糖

国税庁所定分析法 221-8に準じレーン氏法による。

2-2-2 グルコース

YSIモデル27、シュガーアナライザーにより測定。

2-2-3 3-D-G

岩野らの方法に従い、吸光度OD_{530nm}⁵⁾_{10mm}で表示する。

3 結果と考察

3-1 直接還元糖

3-3-1 短期貯蔵

直接還元糖の変化は図1に、直接還元糖の増加を表2に示す。

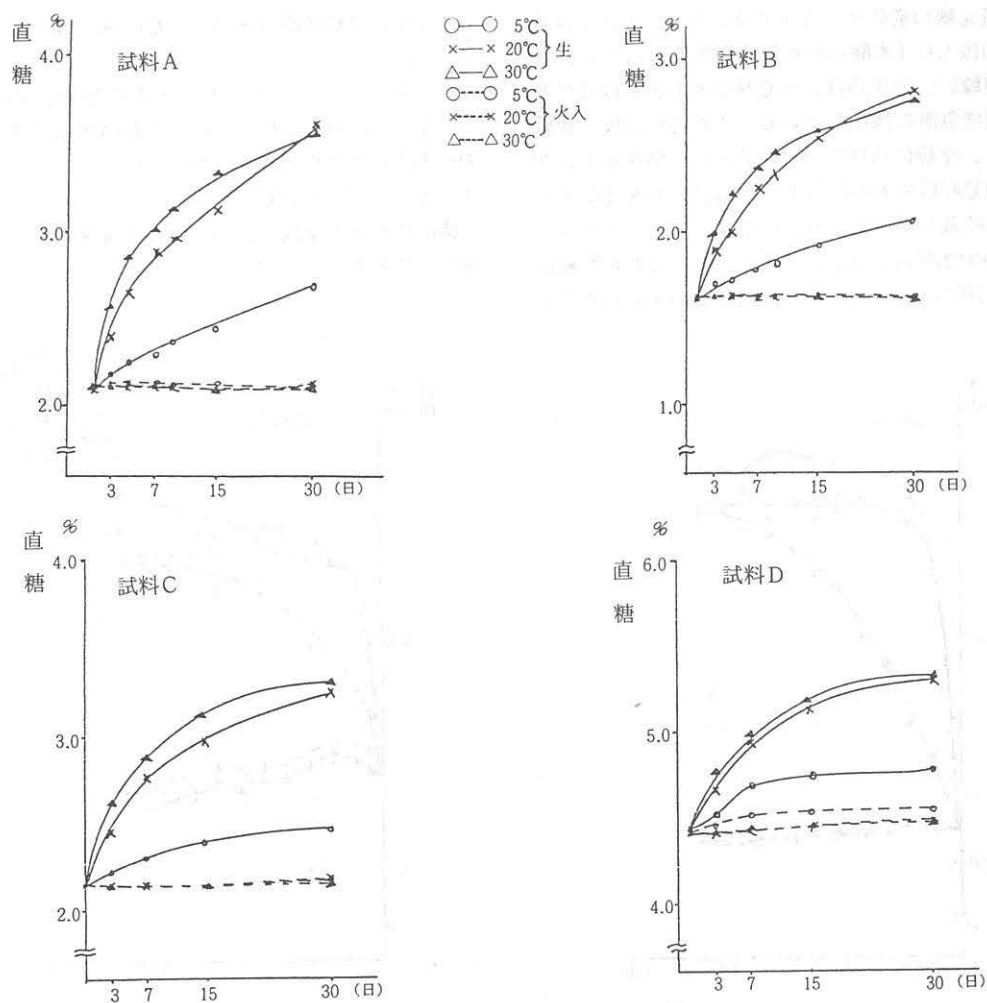


図1 直接還元糖の変化 (短期)

表2 直接還元糖の増加 (短期)

g/100ml

貯蔵温度	試料 \ 日数	3	7	15	30
30°C	A	0.60	0.94	1.25	1.50
	B	0.45	0.75	0.93	1.15
	C	0.50	0.73	0.95	1.15
	D	0.33	0.55	0.66	0.84
20°C	A	0.40	0.80	1.00	1.55
	B	0.34	0.63	0.90	1.18
	C	0.30	0.61	0.85	1.10
	D	0.22	0.50	0.60	0.82
5°C	A	0.15	0.26	0.35	0.60
	B	0.12	0.16	0.32	0.48
	C	0.08	0.14	0.22	0.33
	D	0.09	0.22	0.28	0.33

直接還元糖の変化は、A（本醸造酒三段）、B（普通酒蒸米四段）、C（本醸造酒 α 化米酵素四段）、D（普通酒糖液四段）、の生酒は、30℃貯蔵及び20℃貯蔵において短期で急激に増加している。また貯蔵温度で比較をすると、全般に初期は30℃貯蔵が高い値を示し、30日後は20℃貯蔵の方が同等あるいは高い値を示している。5℃貯蔵の場合も徐々に増加傾向を示している。

直糖の増加量は、A、B、D、それぞれ30℃貯蔵の3日は、20℃貯蔵の約5日と5℃貯蔵の30日に相当す

る。Cは、20℃貯蔵の3日と5℃貯蔵30日とはほぼ同じである。

火入酒は、A、B、C、D、ともに貯蔵温度に関係なく変化は認められなかった。これは火入により酵素力が失活したためと考えられる。

3-1-2 長期貯蔵（C、D）

直接還元糖の変化は、図2に、直接還元糖の増加は表3、に示す。

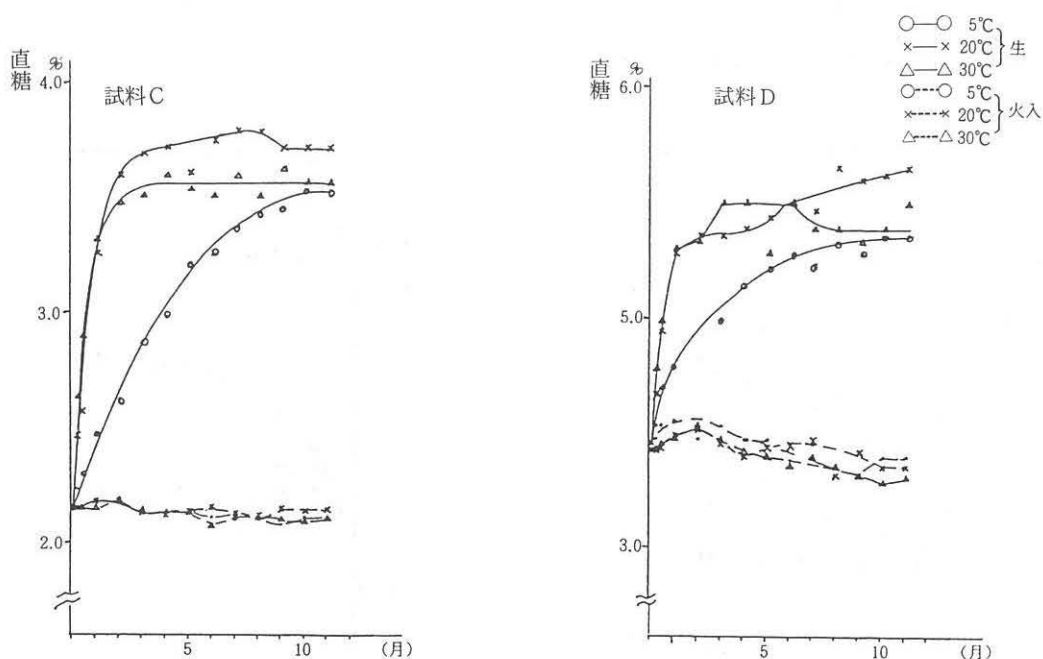


図2 直接還元糖の変化（長期）

表3 直接還元糖の増加（長期）

g/100ml

貯蔵温度	試料	1	2	3	4	6	8	10	12
30℃	C	1.15	1.31	1.35	1.41	1.35	1.36	1.41	1.41
	D	0.84	0.96	1.02	1.02	1.02	0.96	0.96	0.96
20℃	C	1.10	1.43	1.53	1.57	1.59	1.59	1.57	1.57
	D	0.82	0.90	0.91	0.93	1.02	1.14	1.16	1.17
5℃	C	0.33	0.52	0.71	0.85	1.13	1.26	1.30	1.31
	D	0.33	0.44	0.56	0.68	0.82	0.87	0.91	0.93

直糖の変化は、生酒で30℃貯蔵の場合は全般に1ヶ月までは急激に増加、約3ヶ月で最高となり、その後の変化は小さい。

貯蔵温度の比較では、20℃貯蔵の場合、Cは2ヶ月、Dは6ヶ月後に30℃貯蔵よりも増加の傾向を示した。

5℃貯蔵の場合も徐々に増加を続け、10ヶ月経過で30℃貯蔵と同程度である。

直糖の変化は、当初30℃貯蔵の場合が最も大きいと考えていたが、長期貯蔵では、20℃、5℃と低温のほうが酵素活性に持続性があり、変化も大きくなっている。

直接還元糖の増加量は、C、D、ともに貯蔵温度20℃と30℃1ヶ月は、5℃貯蔵の場合の6ヶ月に相当し、20℃と30℃貯蔵の2ヶ月は5℃貯蔵の場合の10ヶ月に相当する。

火入酒の場合は、C、Dともに貯蔵温度に関係なく増加は認められなかった。

3-2 グルコース

3-2-1 短期貯蔵

グルコースの変化は、図3に、グルコースの増加は表4に示す。

グルコースの変化、A、Bは30℃及び20℃の貯蔵で3日、7日、15日と短期で急増し、30日後は20℃貯蔵

が高くなっている。CとDも直糖の増加傾向とほぼ同じである。5℃貯蔵の場合も徐々に増加を示している。

グルコースの増加量は、A、B、Dは30℃貯蔵の3日と20℃貯蔵の5日は、5℃貯蔵の場合の30日に相当、Cの20℃貯蔵3日が、5℃貯蔵の30日に相当する。

火入酒の場合、A、B、C、Dともに増加は認められなかった。

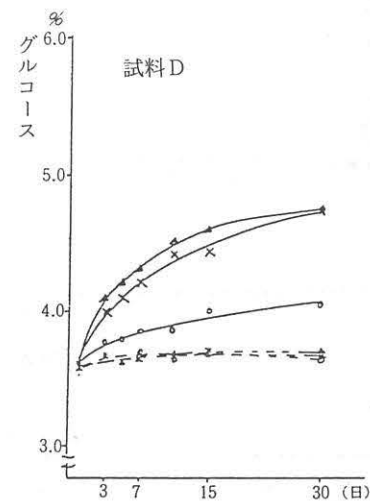
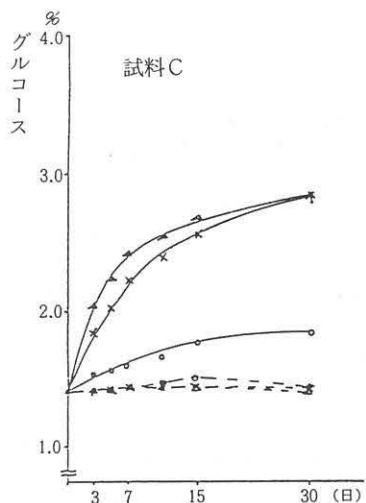
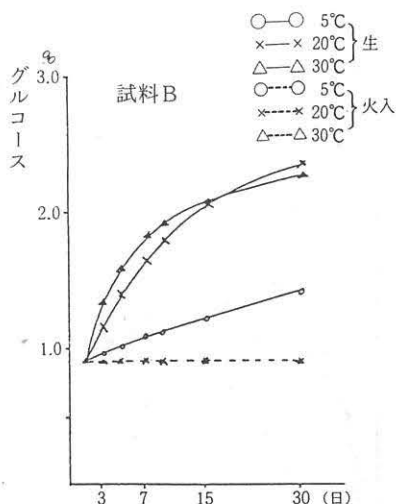
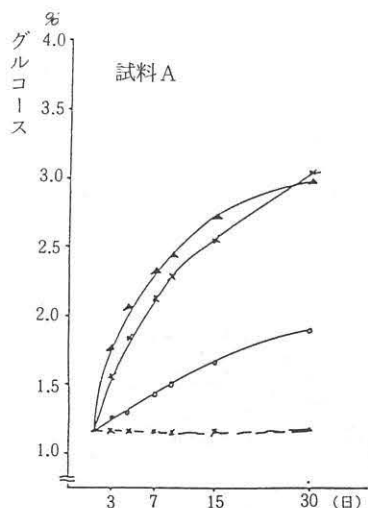


図3 グルコースの変化（短期）

3-2-2 長期貯蔵（C、D）

グルコースの変化は、図4に、グルコースの増加は表5に示す。

生酒における、長期貯蔵のグルコースの変化も、直糖と同じ傾向を示し、グルコースの増加量は、Cの場

合、30℃貯蔵と20℃貯蔵の1ヶ月が5℃貯蔵の6ヶ月に相当し、30℃貯蔵3ヶ月と20℃貯蔵の2ヶ月は、5℃貯蔵の8ヶ月に相当する。Dの場合、30℃貯蔵と20℃貯蔵の1ヶ月は、5℃貯蔵の6ヶ月、また30℃貯蔵と20℃貯蔵の2ヶ月は、5℃貯蔵の10ヶ月に相当した。

表4 グルコースの増加 (短期)

g/100ml

貯蔵温度	試料	日数			
		3	7	15	30
30°C	A	0.73	1.12	1.55	1.81
	B	0.57	0.93	1.17	1.37
	C	0.63	1.01	1.27	1.47
	D	0.50	0.72	1.00	1.16
20°C	A	0.51	0.95	1.37	1.86
	B	0.37	0.74	1.15	1.44
	C	0.42	0.82	1.16	1.44
	D	0.40	0.62	1.90	1.14
5°C	A	0.14	0.28	0.49	0.75
	B	0.10	0.20	0.34	0.54
	C	0.13	0.19	0.37	0.44
	D	0.18	0.26	0.42	0.46

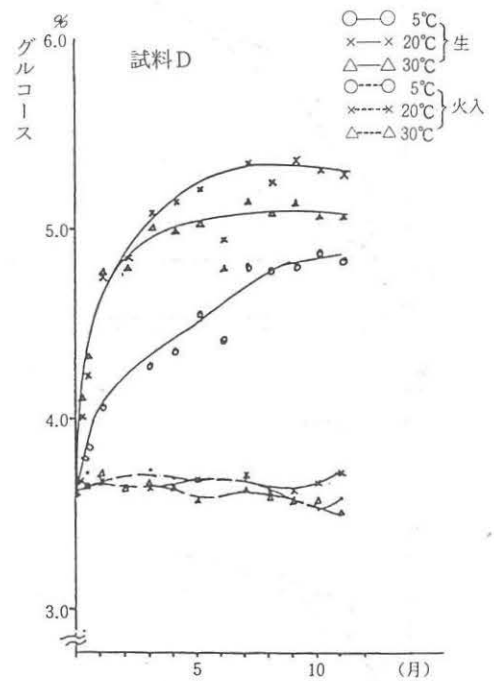
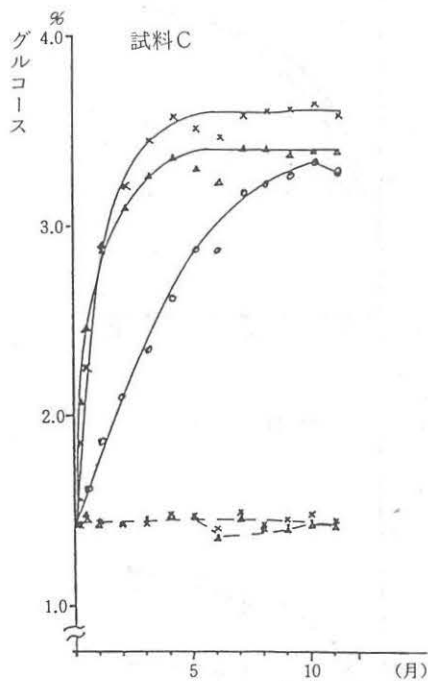


図4 グルコースの変化 (長期)

表5 グルコースの増加 (長期)

g/100ml

貯蔵温度	試料	月							
		1	2	3	4	6	8	10	12
30°C	C	1.47	1.70	1.83	1.92	1.92	1.92	1.93	1.96
	D	1.16	1.19	1.33	1.39	1.49	1.53	1.49	1.49
20°C	C	1.44	1.77	2.02	2.10	2.10	2.16	2.16	2.16
	D	1.14	1.24	1.49	1.58	1.73	1.73	1.71	1.71
5°C	C	0.44	0.65	0.95	1.20	1.56	1.78	1.86	1.84
	D	0.46	0.68	0.69	0.83	1.06	1.21	1.25	1.25

3-3 直糖中のグルコース比

3-3-1 短期貯蔵

短期貯蔵の直糖中のグルコース比を、図5に示す。

生酒における、直糖中のグルコース比率は、直糖やグルコースの場合とはほぼ同じ傾向で増加している。

20℃と30℃貯蔵の場合、A、三段酒、B、蒸米四段酒は15日で、C、 α 化米酵素四段酒は7日で80%に達し、D、糖液四段は上槽時から80%を示しその後の変化は小さい。

AとBは上槽直後は、グルコース比の低い酒質であったが、もろみより移行した残存酵素により分解が進みグルコースが増加、また、CとDは酵素糖化で、すでにグルコース化された糖液を四段に用いたため、その変化は小さい。

A、B、C、D、ともに5℃貯蔵の場合、その変化は緩かである。

火入酒の場合、仕込別、貯蔵温度による変化は認められなかった。

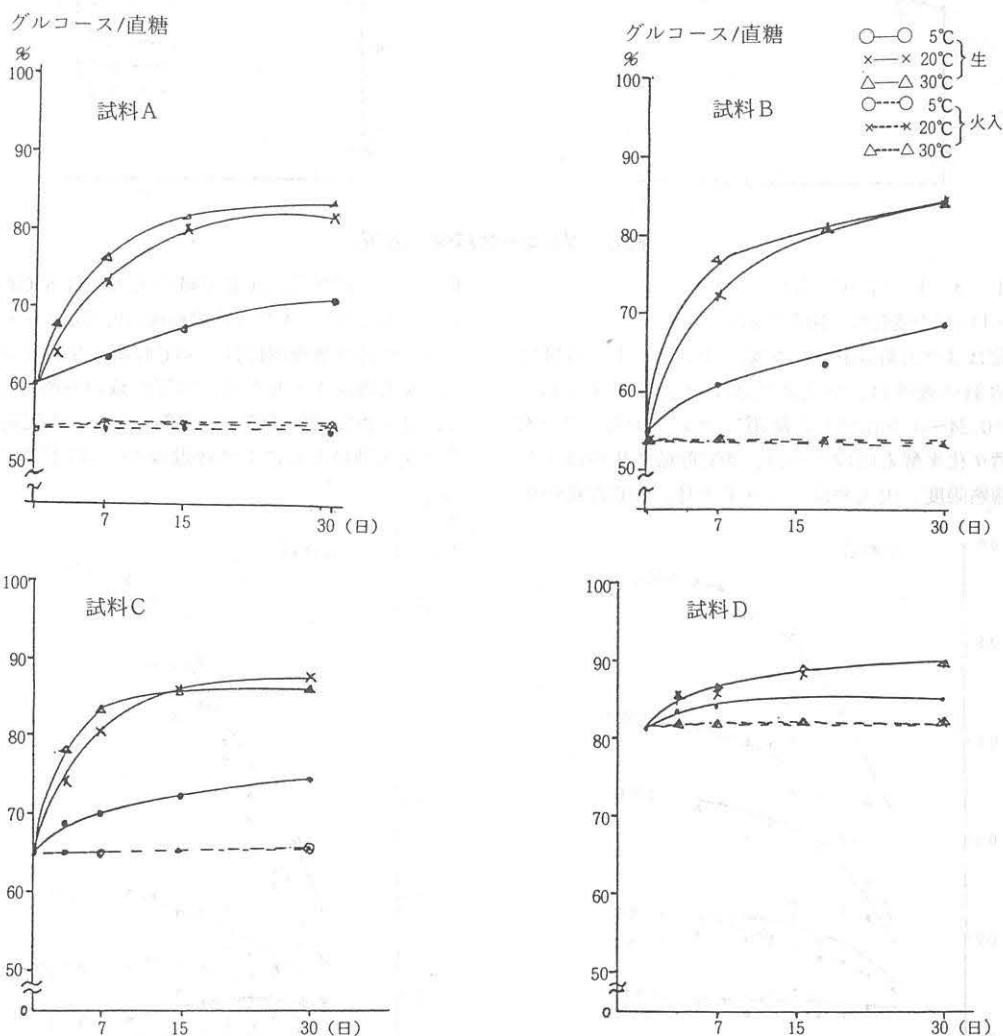


図5 グルコース/直糖 (短期)

3-3-2 長期貯蔵 (C、D)

直糖中のグルコース比を図6に示す。

生酒における、直糖中のグルコース比率は、Cの場合、20℃貯蔵と30℃貯蔵は3ヶ月、5℃貯蔵で6ヶ月、Dの場合は20℃貯蔵と30℃貯蔵で1～2ヶ月、5℃貯蔵

蔵の7ヶ月で90%以上に達した。

火入酒は、C、Dともに貯蔵温度に関係なく、あまり変化は認められなかった。

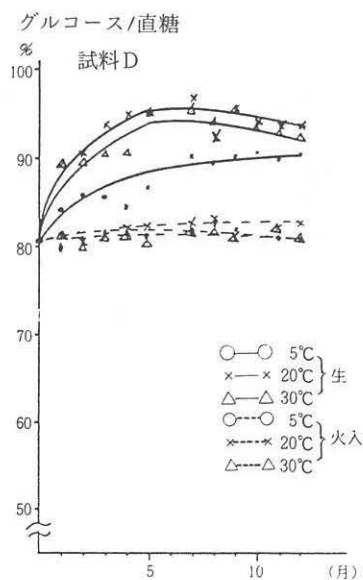
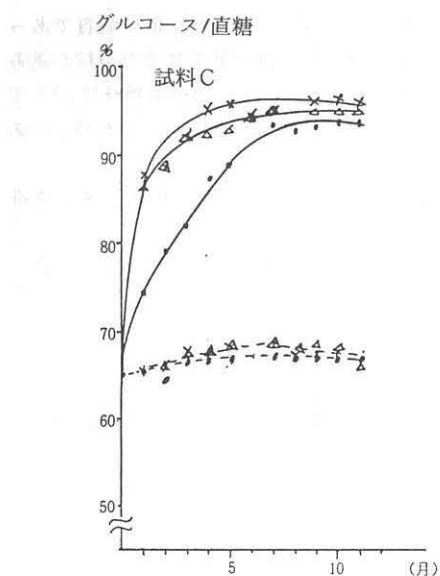


図6 グルコース/直糖 (長期)

3-4 3-D-G (C, D)

3-D-Gの変化は、図7に示す。

測定は3ヶ月経過後から開始した。3-D-G量で見ると清酒の適熟は、吸光度0.253~0.395 (3-D-G量で0.24~0.38mM) の範囲⁶⁾とされており、Cの本醸造酒 α 化米酵素四段の場合、30°C貯蔵で生酒は4ヶ月で適熟限度、火入酒は、5~7ヶ月、20°C貯蔵の生

酒は、5~12ヶ月、20°C貯蔵の火入酒は5°C貯蔵の、生酒、火入酒とともに1年経過後も0.25以下であった。

D、普通酒糖液四段は、30°C貯蔵の生酒は3~5ヶ月、火入酒は4~6ヶ月、20°C貯蔵の生酒は6~12ヶ月、火入酒は12ヶ月頃より適熟となり、5°C貯蔵の生酒と火入酒はともに1年経過後も0.2以下である。

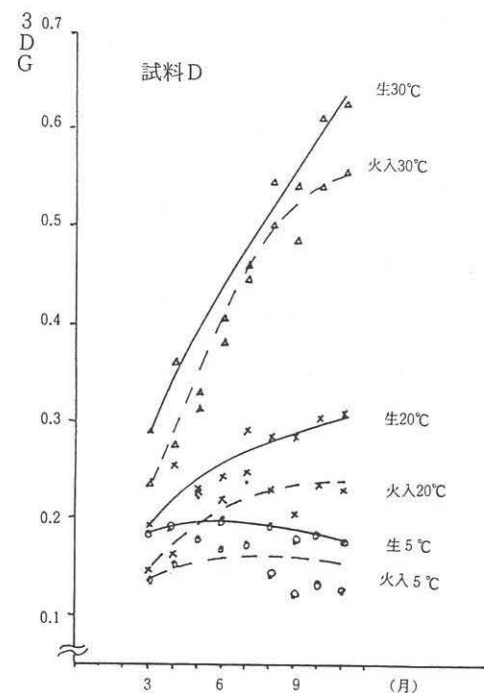
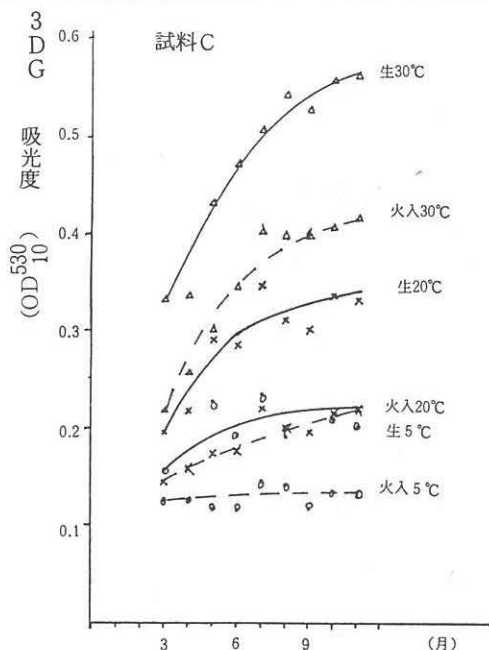


図7 3-D-Gの変化

4 おわりに

上槽後の生酒中の直糖及びグルコースは、残存酵素

により、30°Cや20°C貯蔵の場合に急増し、仕込方法の異なる清酒でも15日を経過すると、直糖中のグルコー

ス比率が80%以上となる。生酒では保存条件が厳しくなると「甘だれ」することが指適されており、これはグルコースの急増が一因であるとの報告⁴⁾と一致した。

低温の5℃貯蔵の場合は直糖やグルコースの増加は緩かである。火入酒の場合は酵素が失活しており、ほとんど変化は認められなかった。

3-D-Gの変化は、適熟を0.25~0.39(吸光度)の範囲とすれば、30℃貯蔵の生酒は4ヶ月で限度となり、火入酒で4~7ヶ月、また20℃貯蔵で生酒は、6~12ヶ月、火入酒は1年で適熟となる。

5℃貯蔵では生酒、火入酒、ともに1年経過後でも、0.2程度と若く、当然のことではあるが、貯蔵温度による熟度の差は大きい。

生酒の出荷には、ある程度、直糖及びグルコースによる甘味の増加を予測した品質設定が必要であるとともに、貯蔵及び製品出荷後の流通段階においても、低温保持の管理が特に重要である。

参考文献

- 1) 増田義実, 山下和夫, 佐々木定, 服部圭助, 伊藤芳直, 日本醸造協会雑誌, 60〔12〕1114 (1965).
- 2) 佐々木 定, 増田義実, 服部圭助, 伊藤芳直, 日本醸造協会雑誌, 62〔11〕1244 (1967).
- 3) 伊藤 清, 高橋利郎, 中村武司, 岡崎直人, 辻 邦司, 竹中昭二, 宮野信之, 品川 浩, 日本醸造協会雑誌, 70〔8〕599 (1975).
- 4) 近藤恭一, 草間 透, 中沢英五郎, 竹村成三, 日本醸造協会雑誌, 78〔4〕303 (1983).
- 5) 岩野君夫, 来間健次, 衣山陽三, 中村伝一, 河地元彦, 日本醸造協会雑誌, 65〔1〕59 (1970).
- 6) 日本醸造協会, 改訂, やさしい「清酒の貯蔵・出荷管理」.

梅酢を利用した低塩発酵調味料の研究（その3）

食品部 中内 道世 高辻 渉 南 広己

1 はじめに

前報¹⁾に続いて、梅酢を用いた低塩発酵調味料の試験を行った。

今回は、前回の秋仕込みに対して、春仕込みを行い、また発酵中の諸味に梅酢を添加し、発酵を継続させる方法をも試みた。

2 仕込み

仕込み規模、原料配合は、前回同様、あらかじめ調

製した仕込み塩水17.2ℓに、しょうゆ麹9.6kgを混入し、十分かくはんの後、仕込容器に1～3の番号を附し、木蓋をしておいた。

仕込み時期は、昭和60年5月29日、品温24℃である。原料麹と梅酢の成分分析値を表1に、各仕込み配合を表2に、また、各調製仕込み塩水の分析値を表3に示す。

表1 麹及び梅酢の分析値

	水分 (%)	全窒素 (%)	全糖 (%)	食塩 (%)	滴定酸度 (ml) ※	(クエン酸) (%)
麹	24.77	4.66	31.98	—	—	(—)
梅酢	—	—	—	15.80	74.0	(4.74)

※ 滴定酸度：試料10mlに対する $\frac{1}{10}$ N-NaOH滴定量

表2 各試料の仕込配合

試料	麹 (kg)	調製仕込塩水（計 17.28ℓ）				仕込塩水中の 梅酢の使用量（%）
		食塩 (kg)	/	梅酢 (ℓ) :	水 (ℓ)	
Na 1	9.61	3.80	/	0	: 17.28	0
2	9.61	1.19	/	7.78	: 9.50	45
3	9.61	0.33	/	7.78	: 9.50	45

表3 各調製仕込塩水の分析値

試料	比重 (ボーマー)	pH	食塩 (%)	無塩可溶性 固形分(%)	滴定酸度 (ml)	(クエン酸) (%)
Na 1	19.10	—	22.00	0.40	0	(0)
2	14.30	2.05	14.00	3.60	35	(2.2)
3	11.75	2.15	10.70	3.90	35	(2.2)

3 諸味経過

前回同様、仕込み後、適度のかくはんを行いつつ、定期的に諸味の成分分析を行い、その経時変化を調べた。その後、熟成の程度により、順次揚槽を行った。

仕込みから、揚槽までの期間を表4に示す。

表4 試験期間

試料 (表示方法)	諸味の仕込～揚槽期間
Na 1 (●—●)	昭和60年5月29日～11月14日
Na 2 (○—○)	" ～10月14日
Na 3 (×—×)	" ～10月12日

仕込み後、3日目位から、Na 3の諸味の表面に、麹カビが見られ、また、多少エステル臭が発生し、次第

に強くなってきたため、軽いかくはんをくりかえした。

Na 2についても仕込み後2週間目位から同様な傾向を示した。Na 2は、Na 3に比較して少し食塩濃度が高いため、遅れて現われたようである。

Na 1については、仕込み後3週間目位に、表面亀裂が生じ、発酵が開始した。また、麹カビ様のものはみられなかった。

Na 2、Na 3の諸味のエステル臭は、1ヶ月目位から除々に弱り、次いで産膜性酵母が発生したため、表面に、醸造用アルコールを噴霧し、容器の表面をポリエチレンフィルムで軽く覆った。

アルコール噴霧は、産膜性酵母の抑制には有効な手段であったが、諸味から生成するアルコール量についてのトレースはできなくなった。

次に各試験項目の概要を述べる。

1) 品 温

仕込み時24℃, 揚槽時30℃であった。

2) 比 重

前回同様、全体的に変化は少なく、No. 1 が23.7' → 22.15', No. 2 が19.4' → 17.7', No. 3 が17.4' → 15.9' となり、僅かに減少傾向である。

3) pH

No. 1 が5.58 → 4.94, No. 2 が4.04 → 4.11, No. 3 が4.06 → 4.16となり、No. 1 が後半低下し、No. 2, No. 3 が僅かづつ上昇している。

4) 食 塩

前回と同様の傾向を示した、(図1)

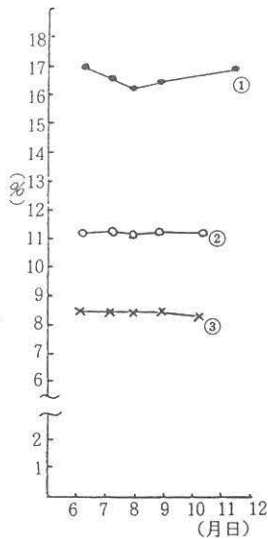


図1 食 塩

5) 無塩可溶性固形分

各諸味とも、除々に増加しているが、前回に比較して初期の増加が急激である。

No. 1 では、夏期品温の上昇に伴い、発酵が盛んになるにつれ次第に減少しているが、No. 2, No. 3 では除々に上昇している。これは高酸度のため、原料麴の溶解が抑制されるためと思われる。(図2)

6) 滴定酸度

麴の溶解、熟成に伴い、乳酸の増加等により、除々に上昇している。(図3)

7) 全窒素

麴の溶解とともに除々に増加しているが、無塩可溶性固形分同様、前回に比較して、初期の増加が急激である。また、同じ酸度であるが、食塩濃度の低いNo. 3の方が高い値を示した。

今回の試醸期間は前回の約1/2であるが、窒素は僅かに低く、窒素の利用率は同程度であった。(図4),(表5)

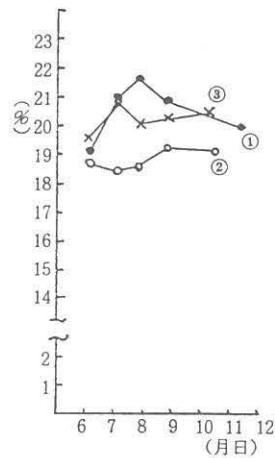


図2 無塩可溶性固形分

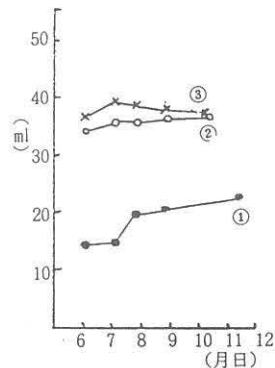


図3 滴定酸度

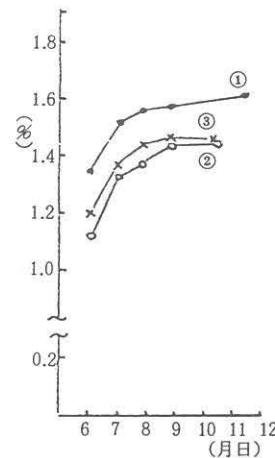


図4 全 窒 素

8) 直糖, アルコール

直糖について、No. 2, No. 3 は仕込み後2週間で、最高値を示し、その後急激に減少している。これは前回の秋仕込みと同様であった。

No. 1 は仕込後1ヶ月位で最高になり、その後発酵が旺盛になるにつれて急激に減少している。(図5)

表5 各諸味の全窒素及び窒素の溶解利用率

試料	全窒素 (%)	窒素の溶解利用率 (%)
Na 1	1.61	80.4
2	1.44	70.1
3	1.46	72.5

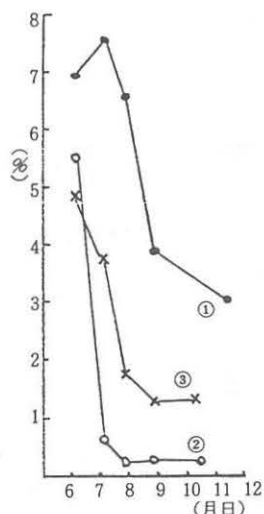


図5 直糖

表7 各試料諸味の成分分析値

試料	比重 (ボーマー)	pH	食塩 (%)	無塩可溶性 固形分 (%)	滴定酸度 (ml)	直糖 (%)	全窒素 (%)
Na 1	22.15	4.94	17.00	20.00	22.7	3.04	1.61
2	17.70	4.11	11.10	19.10	37.1	0.32	1.44
3	15.90	4.16	8.30	20.60	38.2	1.34	1.46
④	20.10	3.32	16.40	12.60	47.4	2.08	0.74
⑤	15.10	3.77	11.70	12.10	28.0	0.32	0.74
⑥	13.20	4.15	10.05	11.85	19.1	0.48	0.74

官能評価では、Na 2, Na 3 が掛しょうゆ的、④, ⑤ ⑥が調理酢的な用途に合うようである。また、それぞれに異った風味があるため、品質の良否の比較はできなかった。

5 おわりに

前回の秋仕込みに続いて、今回は春仕込みで、梅酢を用いた低塩発酵調味料の試醸を行った。

前回同様、酸度、食塩濃度が高くなるにつれて、窒素の利用率は低下したが、今回はアルコール噴霧により産膜性酵母の抑制、適度の熟成後の抑槽により、品質について相当改善された。

アルコールについては、熟成途中で、産膜性酵母抑制のため、醸造用アルコール噴霧を行ったため、諸味から生成されたアルコール量の測定はできなかったが、残アルコール量はいずれも3%前後であった。

4 発酵中諸味への梅酢添加

Na 1 の諸味(仕込み後3ヶ月経過の、アルコール発酵旺盛な状態)に梅酢と水を表6の割合で添加し、その後の経過をみた。

表6 諸味、梅酢、水の混合比率

試料	Na①の 諸味(%)	梅酢 (%)	水 (%)
④	50	50	0
⑤	50	25	25
⑥	50	12.5	12.5

梅酢添加後、1週間目で⑥が、2週間目で⑤のロットの発酵が再開したが、④については変化がなかった。また、⑥、⑤の順に産膜酵母が発生してきたので、表面にアルコール噴霧をし、ポリエチレンフィルムで軽く覆った。

表7に各諸味の成分分析値を示す。

再発酵した⑥、⑤は、直糖が減少しているが、全窒素については変化がなかった。

仕込み塩水に梅酢を添加しているNa 2, Na 3 の諸味は無塩可溶性固形分や糖の畜積が少なく、したがってアルコール発酵も十分ではない。つまり、麴の溶解が十分でないことが早い時期での産膜性酵母の発生、窒素利用率の低下を招いているといえる。

今後は、麴の溶解率向上に焦点を絞って検討したい。

参考文献

- 1) 中内道世, 南 広己, 富岡 登: 和歌山県工業試験場報告, (昭和58年度) p44~45 (1984), (昭和59年度), p56~59 (1985).

低質木材の耐久性向上技術に関する研究

木材工業部 浦野 健三

1 はじめに

本県は天然針葉樹（桧・杉材）が豊富で良い木材資源を有し木の国として発展してきた。しかし、この20年間、木材資源はほとんど変化ないが、材質などの低下により、需要が減少している。さらに、耐久性を損なう劣化現象の外観品質低下により、化学製品に取って代られ木材需要が減少している。そこで、低質木材の耐久性を目指して、現在までに培われた基礎応用研究に立脚し、直接木材産業に役立つ、付加価値を高める研究を行う必要がある。今回は、低質木材の利用・拡大を図るため耐久性の研究を行った。

2 実験方法

2-1 供試材

県内産 杉材（柾目、含水率 $15 \pm 3\%$ ）

化粧板 アイボリーDNM

2-2 塗料

アクリルシリコン樹脂、フッ素樹脂

アクリルウレタン樹脂

2-3 塗装

① 杉材については表面が平滑になるまで塗装

② 化粧板についてはドライ膜厚 50μ に調整

3 耐候試験

3-1 試験機（ATLAS-Ci 65XW）

光源 サンシャインアーク

ブラックパネル温度 $83 \pm 2^\circ\text{C}$

槽内湿度 $65 \pm 5\%$

スプレーサイクル 120分中18分スプレー

3-2 光沢保持率

① 図1ー（素地化粧板）

促進時間が多くなるにつれ、アクリルウレタン樹脂は、減少し、特に1000時間より急激に低下する。フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂は、明確に差が認められない。

4 塗膜性能

試験項目	アクリルウレタン樹脂	フッ素樹脂	アクリルシリコン樹脂
エンピツ硬度	2H	4H	2H
耐水性(20°C 6ヶ月浸せき)	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ
耐沸騰水性(10時間浸せき)	5時間でブリストアが始る	わずかなブリストア	異常ナシ
耐酸性(塩酸10% 150時間)	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ
耐アルカリ性(NaOH30時間)	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ
耐油性(マシン油 20時間)	少し黄変	異常ナシ	異常ナシ
耐溶剤性(酢酸エチル100時間)	異常ナシ	異常ナシ	異常ナシ

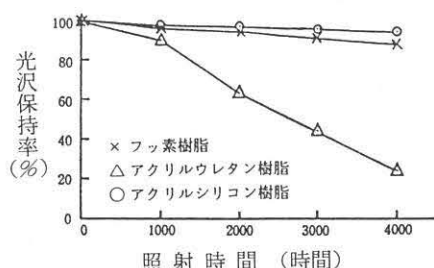


図1 化粧板塗装における光沢保持率

② 図2ー（素地杉材）

フッ素樹脂は、750時間より少しずつ低下する。アクリルシリコン樹脂は、低下が少ない。アクリルウレタン樹脂は、700時間より急に低下する。

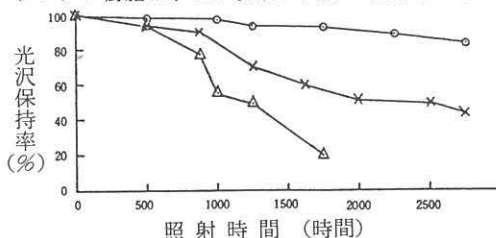


図2 杉材塗装における光沢保持率

3-3 密着試験

クロスカット 1mm×1mm×100

図3に示すように、経時変化とともに密着率が減少する。アクリルウレタン樹脂は、500時間より急激に低下する。フッ素樹脂は、1000時間より低下する。アクリルシリコン樹脂は、特有の発泡性と伸びがあり長期にわたって密着性が保持される。剝離の原因は、塗膜を透過した水蒸気は多糖類に吸着して結合水になるがゆえに、木材の膨潤・収縮によって密着性が悪くなることが最大の原因であると思われる。

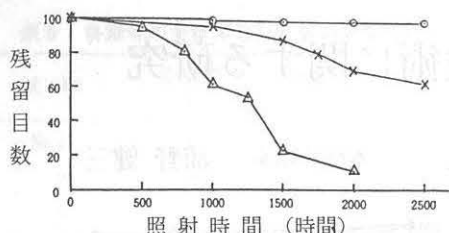


図3 ゴバン目試験

4-1 耐熱性

5分間200℃を直火にて加熱後、直ちに水中15℃に急冷し、外観密着性を見る。

アクリルウレタン樹脂は、2分間でプリスターが発生し、急冷後剥離した。

アクリルシリコン樹脂は良好で、表面温度300℃→急冷を5サイクル行っても外観変化がなかった。

5 結果

変性アクリルシリコン樹脂は、木材導管や細胞間隙に通りやすく、深く、浸透し塗膜を形成するので、膨潤収縮の防止効果大きい。木材や金属に対して密着は良い。また、湿気硬化型であるので、厚塗りしても硬化する。ウェット膜厚75~80μで塗装できるので、塗装工程が簡略化できる。ただし、欠点はやや不透明なことである。

木材乾燥におけるマイコンの応用 ——木材含水率測定回路の開発——

木材工業部 平田 重俊

1 はじめに

木製品産業を振興するために、新しい商品開発力の育成が叫ばれている今日、現在の木製品産業を支えてきた木材加工技術の中で、木材乾燥は工業原材料としての木材を作る上で業界の一部にしかあまり普及していないように思われる。すべての木材加工技術の基礎となるべき木材乾燥が少しでも注目されるように、木材乾燥機にマイコンを搭載する目的で実験を継続してきた。

過去行ってきた実験の含水率は、西ドイツGANN

社製ハイドロメットHTデジタル型針式センサー電気抵抗式木材水分計によるものである。本機は、樹種による示度の自動修正用セレクトースイッチ（X-Y）と木材の温度補正用セレクトースイッチを組合せることによって、マイコンによる演算機能のない回路で測定を行っている。しかしながら、パソコンを利用した木材乾燥におけるマイコンの応用で、セレクトースイッチが手動なので自動制御を行なうには不都合な点が多い。そこで、直接木材含水率を判断しうる電気信号を取出す装置によって、その電圧アナログ量を測定した。

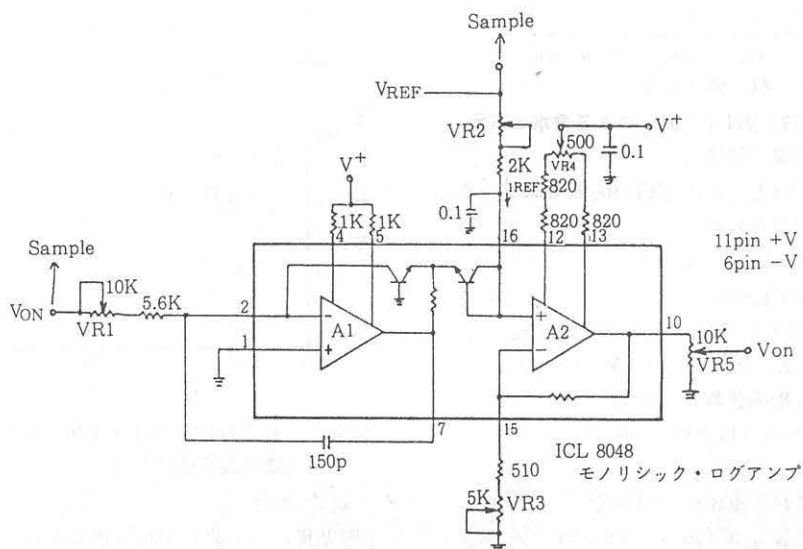


図1 電圧測定用回路図

2 実験

木材特性には、木材含水率の増減で電気抵抗が変化するという現象がある。その抵抗値の範囲は、0から無限大までという極端なものである。含水率と抵抗の関係は、次のような対数的関係があると言われている。木材は全乾状態では絶縁体であるが、含水率の増加につれて電気抵抗は小さくなり、繊維飽和点を越えると絶縁体とはいえない。そこで、極端な数値の変化をとらえるログ回路の作成を行った。回路中のICL8043は、モノリシック化されたログ・アンプであり、電流入力ならば 10^6 倍、電圧入力ならば 10^3 倍までの信号を取扱うことができる性質のものである。

そこで、一定電流下での電圧を木材に通すことによって木材内の水分変化で現われる電圧変化とGANN社製含水率計表示値の相関関係の有無を調べた。なお、木材含水率モデルとして、 $10K\Omega \sim 200M\Omega$ 抵抗体を媒介とした。含水率計のセレクトースイッチは、X=7、Y=3、温度=20とセットした。

3 実験結果

図2は、含水率計による表示と電気抵抗体の関係である。この図から次のことが得られた。

- { 抵抗： $29.66 \leq X \leq 894.5$ (K Ω)
- { 含水率： $23.4 \leq Y \leq 85.7$ (%)

$$Y = 6.392 - 1.324X - 0.198X^2$$

(X: $\ln(\ln x)$, Y: $\ln y$)

(相関係数: -0.999)

{抵抗: $994.0 \leq X \leq 119930.0$ (K Ω)

{含水率: $13.2 \leq Y \leq 23.0$ (%)

$$Y = 6.794 - 2.620X + 0.370X^2$$

(X: $\ln(\ln x)$, Y: $\ln y$)

(相関係数: -0.997)

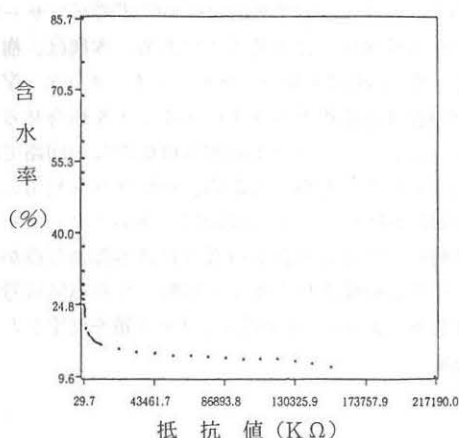


図2 含水率計(GANN HT95)による含水率表示と電気抵抗体の関係

図3は、電気抵抗体と電圧測定値の関係である。この図から次のことが得られた。

{抵抗: $29.66 \leq X \leq 994.0$ (K Ω)

{電圧: $0.607 \leq Y \leq 1.990$ (V)

$$Y = -3.028 + 2.323X - 0.207X^2$$

(X: $\ln(\ln x)$, Y: $\ln y$)

(相関係数: 1.000)

{抵抗: $119930.0 \leq X \leq 119930.0$ (K Ω)

{電圧: $1.990 \leq Y \leq 4.090$ (V)

$$Y = -2.550 + 1.931X - 0.131X^2$$

(X: $\ln(\ln x)$, Y: $\ln y$)

(相関係数: 1.000)

図4は、図2と図3を合成した含水率計による表示と電圧測定値の関係である。この図から次のことが得られた。

{電圧: $0.607 \leq X \leq 1.940$ (V)

{含水率: $23.4 \leq Y \leq 85.7$ (%)

$$Y = 3.951 - 1.131X - 0.140X^2$$

(X: $\ln x$, Y: $\ln y$)

(相関係数: -0.998)

{電圧: $1.990 \leq X \leq 4.090$ (V)

{含水率: $13.2 \leq Y \leq 23.0$ (%)

$$Y = 3.663 - 0.872X + 0.075X^2$$

(X: $\ln x$, Y: $\ln y$)

(相関係数: -0.999)

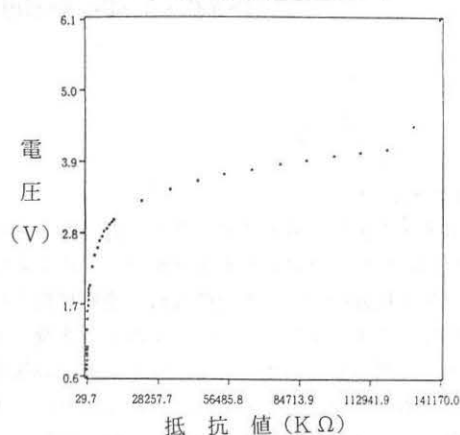


図3 電気抵抗体と電圧測定値の関係

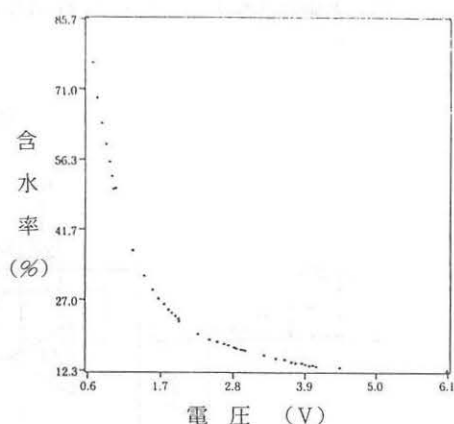


図4 含水率計(GANN HT95)による含水率表示と電圧測定値の関係

4 あとがき

実験結果から、高い相関関係のある式が得られた。パソコンは、この式と樹種及び測定温度の補正式を組み合せることにより、含水率を測定することができる。

ただし、ある一つの含水率計を基準とした点について、いささか不安な面もあるが、乾燥装置のシステム化のための一手段としては、非常に重大なことが得られたと思う。

本研究を行うにあたり、マイコン担当ならびに繊維部のご協力を得た。

熱処理による溶接部の性質に関する研究(Ⅱ)

機械金属部 松原康雄 岩鶴 昭

要 旨

昨年に引き続き本年度材ーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食について実施した。マクロ試験、電解腐食試験、及び組織試験の結果では、溶接のままの試料溶接後加熱急冷の試料、各層溶接ごとに急冷した試料の順に粒界腐食傾向が少なくなっている。

1 はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食についての試験を実施したので報告する。

粒界腐食は多くの腐食環境によっても異なるごとく粒界腐食の評価法によっても異なった結果が認められることが報告されている。

硫酸銅－硫酸試験、弗酸－硝酸試験ではその影響が認められないが、沸騰硝酸試験によってその影響が認められたこともある。これ等の報告を見るとどの評価法が本試験の目的に最適であるかは確定できないのでまず一通り実施することにした。

2 試験方法

(1) 使用材料 SUS304

表 1 分析値 (Wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.07	0.58	1.600	0.032	0.005	18.41	8.42

表 2 機械試験結果

耐力 kgf/mm ²	引張強さ kgf/mm ²	伸び %	硬さ HB
31	71	62	183

(2) 試験片寸法及び開先形状

厚さ 9 mm、巾 150 mm、長さ 125 mm

開先形状 30° V型開先

(3) 使用溶接棒 JIS、D308-16

(4) 腐食試験用溶接試験片

(1)の試験片を(2)の溶接棒によって溶接し次の①②③の3種類の試験片を作製した。

① 試験片 No 1 ～ 4

1層、2層、3層、4層と続いて溶接し空中放冷したもの。

② 試験片 No 5 ～ 8

①と同様に溶接後すぐにアセチレンガスにより800℃～900℃に加熱後急冷した。

③ 試験片 No 9 ～ 12

1層目溶接後急冷、2層目溶接後急冷と順に各層溶接ごとに急冷したもの。

①②③の試験片について各種腐食試験を実施した。

3 試験結果

3-1 マクロ試験結果

写真1に示すように試験片1が針状組織が目立つ以外には異状は認められなかった。

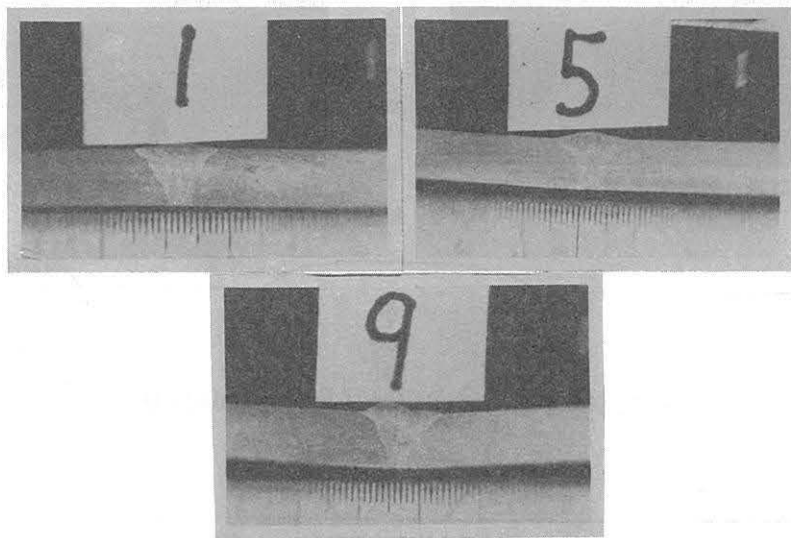


写真1 マクロ試験結果

3-2 電解腐食試験結果

1、5、9、各試験片ともほとんど差異は認められなかった。

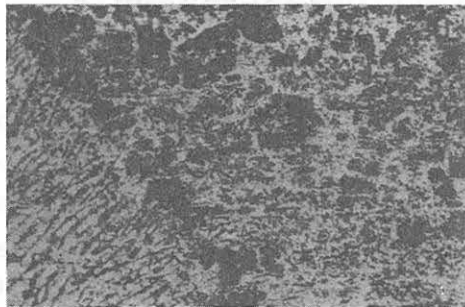
3-3 顕微鏡組織試験結果（写真2 参照）

エッチング液としては塩化第2鉄-塩酸液を使用した。写真2に見られるように粒界腐食の原因になると云われる、クロム炭化物の析出はNo.1試験片では溶

接境界部から熱影響部にかけてかなり広い範囲に析出しているが、No.5の試験片ではかなり少なくなり、No.9の試験片では、ほとんど母材に近い組織になっている。

3-4 硬さ試験

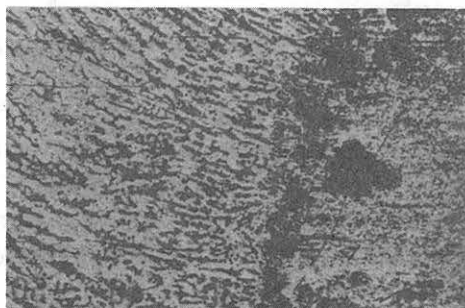
図1、及び表3に示す。



No. 1 試料 溶接境界部 × 200



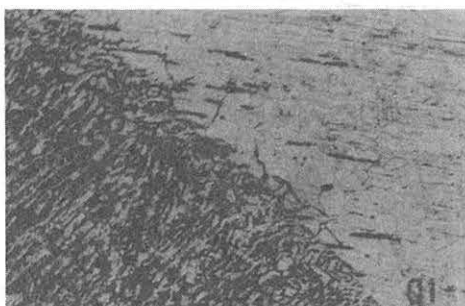
No. 1 試料 熱影響部 × 200



No. 5 試料 溶接境界部 × 200



No. 5 試料 熱影響部 × 200



No. 9 試料 溶接境界部 × 200



No. 9 試料 熱影響部 × 200

写真2 組織試験結果

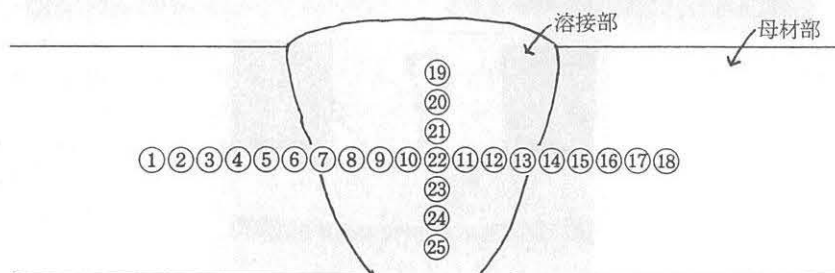


図1 硬さ測定位置（測定巾1mm間隔）

表 3 硬さ HV

場所 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1		177	172	189	178	175	156	147	138	156	132	155	144	178
5		161	170	187	178	170	125	128	124	130	120	125	121	170
9	184	175	195	199	219	219	165	147	138	135	139	149	147	170

場所 No.	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
1	189	185	195	185	120	121	124	144	143	150	147
5	167	185	177	191	145	132	140	131	139	167	178
9	150	195	175	185	134	134	137	140	133	149	182

4 考 察

はじめにも述べたように粒界腐食の評価法によっても異なった結果が得られるため現在進行中の硫酸銅一硫酸試験、沸騰硝酸試験などの結果によって多少の相異はあるが、現時点での評価としては硬度、電解腐食では差異は認められなかったが、組織的な評価から、No. 1、No. 5、No. 9、の順に粒界腐食傾向が少なくなっている。これはバーナで急熱急冷したNo. 5試験片は析出したクロム炭化物を固溶化する時間が短かったために炭化物全てを固溶化できなかったものと思われるが長時間加熱することは、逆に熱影響部に炭化物を

析出することになり現場的な熱処理としては手軽な方法で有効ではあるが急熱時間と炭化物の析出時間になんかの妥協点を見出すことができれば利用価値があると思われるので今後の課題としたい。またNo. 9の試験片の組織からみてできるだけ溶接によって加わる熱量を少なくし、かつ炭化物が析出しないうちに急冷できれば有効な方法と思われる。

参考文献

- 1) 金属防蝕技術便覧 日本学術振興会編
- 2) ステンレス便覧 長谷川正義編 日刊工業新聞社

鑄鉄の添加剤による品質の安定性について Cu 添加による機械的性質及び 焼入硬度についての研究 (Ⅱ)

機械金属部 岩鶴 昭 中村 嵩 永坂博文 田口義章

要 旨

鑄鉄の品質を向上させ安定性を計るために、Cuを添加し、機械的性質、焼入硬度等について試験、溶解を実施する。また、形状による炭素分析の安定性についても試験、分析を実施した。

1 はじめに

鑄鉄の高品質を保つために、Cu添加による機械的性質、組織等についての調査はすでに報告したが、その調査の結果に基づいて、今回は、鑄鉄にCuを添加し機械的性質（引張、硬度）、焼入硬度等について試験、溶解を実施した結果を報告する。また、鑄鉄の炭素分析を行うために試料形状による分析値の差異について研究を実施した。

2 試験方法

溶湯には、目標に従って炉頂よりFe-Mnを添加して、トリベにてCuを0.5~7.0%の範囲で炉前接種し、引張試験等を行った。

鑄型は、生型を使用し、引張試験片は、JIS-G-5501による鑄放し径、30mmの丸棒を鑄造し8号試験片

で引張試験を行った。

焼入硬度は、バラツキをなくするために同一試験片で、焼入前と焼入後を測定した。

焼入れ条件は、850℃±10℃で1時間保持後、油冷を行った。また、形状による炭素分析の安定性を見るために粒子（3mmφ）、棒状（8mmφ×2mm）を比較分析を行った。

粒子の試料採取方法は、トリベの溶湯を少量鉄板に落下させて採取した。また、棒状は、引張試験を行った後の試料を用いて施盤で作成した。

溶解には、サイリスタ式高周波誘導溶解装置、自動温度制御装置付高周波加熱遠心鑄造機、定量分析には、炭素硫黄同時分析装置及び蛍光X線分析装置、焼入れには、自動温度制御装置付電気炉を使用した。

表1 機械的性質及び分析値

項目 番号	機 械 的 性 質					分 析 値 (Wt %)						
	引張強さ (kgf/mm ²)	抗析荷重 (kgf)	たわみ (mm)	硬 度 (HB)	焼入硬度 (HB)	Cu	C		Si	Mn	P	S
							粒子	棒状				
1	23	930	6	187	285	0.078	3.43	3.46	1.69	0.601	0.106	0.026
2	24	1,000	6	187	285	0.460	3.39	3.44	1.74	0.601	0.094	0.021
3	25	1,050	7	201	302	0.940	3.27	3.38	1.68	0.609	0.106	0.021
4	29	1,100	6	217	303	1.507	3.26	3.31	1.66	0.622	0.095	0.020
5	29	1,150	6	235	388	2.019	3.16	3.26	1.65	0.580	0.099	0.015
6	29	1,078	6	238	388	2.486	2.98	3.08	1.71	0.622	0.093	0.016
7	31	1,015	5	245	357	2.899	2.99	3.04	1.67	0.620	0.104	0.015
8	29	1,135	6	229	401	1.700	3.20	3.10	1.43	0.689	0.076	0.018
9	29	1,110	5	235	422	2.08	3.12	3.15	1.38	0.678	0.085	0.018
10	31	1,035	6	241	371	2.77	3.10	3.08	1.42	0.678	0.078	0.015
11	25	1,035	5	266	363	4.16	3.07	3.02	1.41	0.624	0.078	0.015
12	26	840	4	252	375	4.98	3.01	2.97	1.38	0.618	0.106	0.012
13	24	725	4	252	336	6.36	2.93	2.90	1.26	0.618	0.067	0.012

3 試験結果

機械的性質及び分析値を表1に示し、銅と引張強さの関係を図1に、銅と抗折荷重の関係を図2に示し、銅と硬度の関係を図3に、銅と焼入硬度の関係を図4に表わした。

強度及び抗折荷重は、Cuの増加に従ってある一定量まで強くなり、その後、低下している。

顕微鏡写真結果は、写真1：Cu 0.940Wt%添加の組織、写真2：Cu 1.70Wt%添加の組織、写真3：Cu 2.77Wt%添加の組織、写真4：Cu 4.16Wt%添加の組織、写真5：Cu 4.98Wt%添加の組織である。

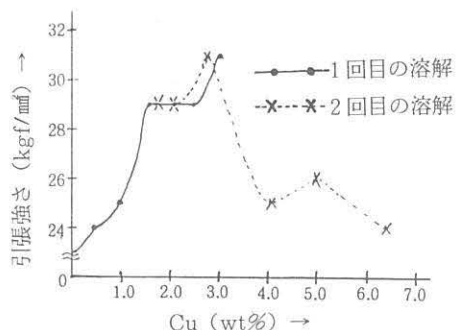


図1 銅と引張強さの関係

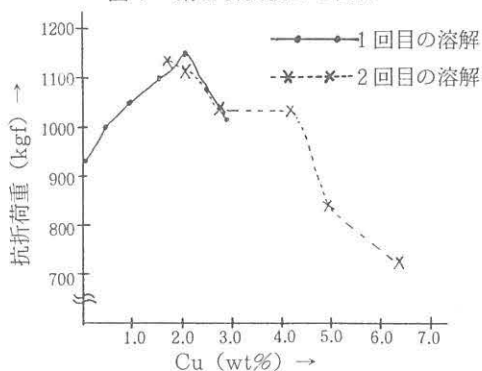


図2 銅と抗折荷重の関係

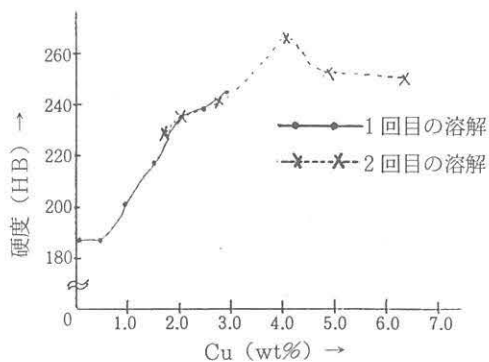


図3 銅と硬度の関係

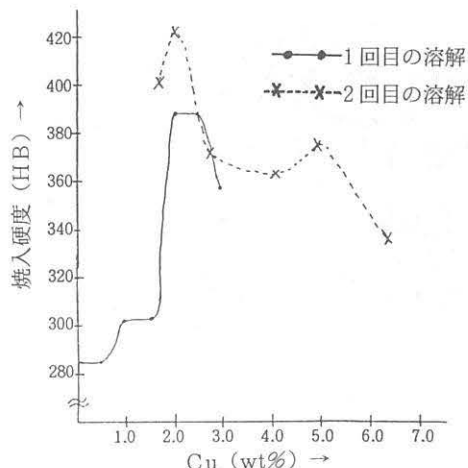


図4 銅と焼入硬度の関係

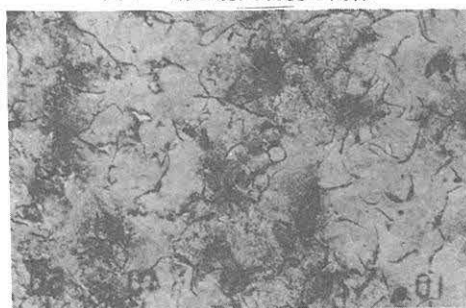


写真1 Cu 0.940Wt%添加の組織

倍率×200 腐食液 5%ピクリル

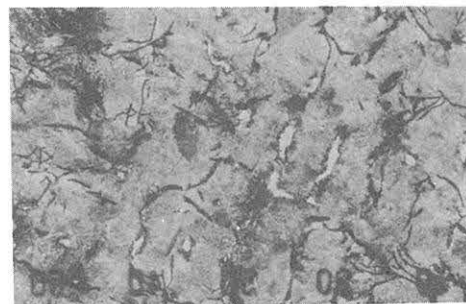


写真2 Cu 1.70Wt%添加の組織

倍率×200 腐食液 5%ピクリル

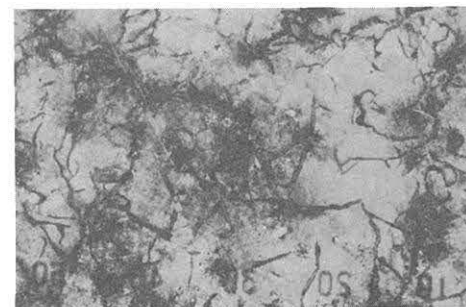


写真3 Cu 2.77Wt%添加の組織

倍率×200 腐食液 5%ピクリル

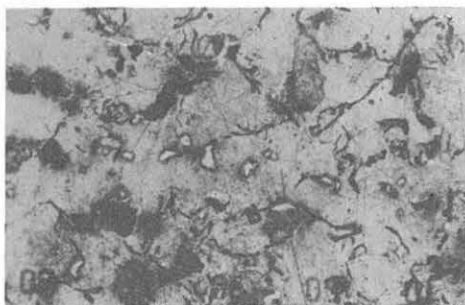


写真4 Cu 4.16Wt%添加の組織

倍率×200 腐食液 5%ピクラル

4 結果に対する考察

4-1 機械的性質について

引張強さは、Cuの添加量が増加するに従って強くなりCu 2.77Wt%、2.899Wt%、引張強さ31kgf/mm²が最高値を示し、その後、強度は低下した。

抗折荷重は、Cuの添加量が増加するに従って強くなり、Cu 1.700Wt%、抗折荷重1135kgfが最高値を示し、その後、抗折荷重は、低下した。

硬度及び焼入硬度は、Cuの添加量が増加するに従って硬くなり、Cu 4.16Wt%、硬度(HB)266 Cu 2.08Wt%、焼入硬度(HB)422が最高値を示した。

4-2 顕微鏡組織について

Cuを添加した組織は、黒鉛形状に対しては、やや微細になると言われており、写真1、2、3、4から基体組織は、パーライトからなっており、セメンタイトが晶出している。また、黒鉛は、共晶黒鉛になっている。

4-3 炭素分析の安定性について

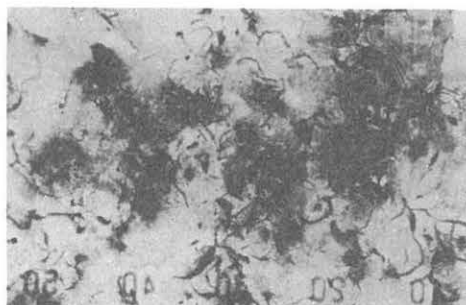


写真5 Cu 4.98Wt%添加の組織

倍率×200 腐食液 5%ピクラル

表1に示すように、粒子と棒状の比較分析を行った結果、最大0.11Wt%の差があった。

以上の結果から、機械的性質及び湯流れの状態から見て、Cu 2.77Wt%、引張強さ31kgf/mm²、抗折荷重1035kgf、硬度(HB)241、焼入硬度(HB)371が良好な結果と思われる。

炭素分析の安定性については、今回、形状を粒子、棒状の2種類を用いて検討を始めたが、詳細なデータが得られなかった。次回は、形状を多種類を用いて、詳細なデータを求めたいと思う。

溶解及び定量分析、焼入硬度に使用した装置は、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。

参考文献

- 1) 大平五郎他、普通鑄鉄鑄物、日刊工業新聞社発行
- 2) 草川隆次他、鋼鑄物、鑄鉄鑄物 地人書館発行
- 3) 加山延太郎他 鑄鉄の材質 コロナ社発行

金属の破壊原因について解析事例研究

機械金属部 中村 嵩 岩鶴 昭 永坂博文
大久保 保 松原康雄

要 旨

消波用テトラポットの吊り上げ用フックの破壊原因の究明

1 諸 言

金属破壊の原因究明、特に解析に関しては昔から破面観察による方法が行われてきたが、最近では、顕微鏡学、つまり電子顕微鏡による高倍率・深い焦点深度等により、微視的形態が詳細に観察出来るようになり、破壊原因の推定に大きな、かつ有力な手掛りとなり、巾広く活用されている。

今回は、消波用テトラポットの吊り上げ用フック破壊原因究明結果について報告する。

2 結果と考察

(1) 概 況

消波用テトラポットをフォークリフトにて吊り上げ時に破断した。

(2) 諸調査結果

フックの化学成分を表1に、機械的性質を表2に示す。

表1 化学成分 単位: wt%

元素名	C	Si	Mn	P	S
	0.14	0.394	0.598	0.026	0.022

表2 機械的性質

項目	降伏点 kgf/mm ²	引張強さ kgf/mm ²	伸び %	衝撃値 シャルビー kg-m/cm ²	備 考
使用材	31	48	38	5	20°C
				0.7	0°C
JISG3101	>24	41~52	>21	V型試料	

また、応力条件の検討を行なった結果、ワイヤで吊

り上げる場合はフックには曲げモーメントは殆んどかからないが、フォークリフトの爪で持ち上げる場合は、重心とフック位置とのズレがあれば、そのズレの程度に応じて曲げモーメントが生じることになる。

重心のズレ $\ell=10\text{mm}$ とすると、16tonの重量により発生する曲げモーメント

$$M=16\text{ton} \times 10\text{mm} = 16 \times 10^4 \text{kg} \cdot \text{mm},$$

フックの径 $D \approx 28\text{mm} \phi$ 、

$$\text{従って、} Z = \frac{\pi}{32} \times D^3 = 2155$$

発生する曲げ応力 δb は

$$\delta b = \frac{M}{Z} = \frac{16 \times 10^4}{2155} \text{ kg/mm}^2 \approx 74 \text{ kg/mm}^2$$

仮に $\ell=5\text{mm}$ としても

$$\delta b = 37 \text{ kg/mm}^2 \text{ となり、}$$

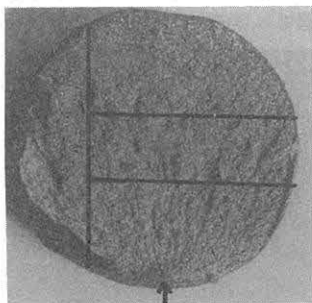
全く静的に負荷されたとしても、曲げ応力だけで、フックの引張り強さに近くなる。

これに、さらに静引張荷重が重畳されるから

曲げ応力+引張応力>フックの引張り強さの条件は容易に得られることになる。

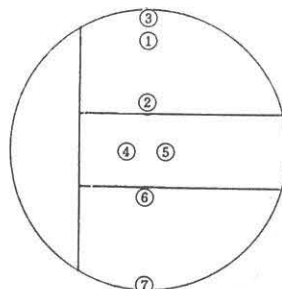
破断位置がフックの根本に近いところで、むしろU型の曲がり部から離れていること、また破壊発生はフックの内側であること等から、破壊の原因は曲げによるものと考えられる。

重心のズレ $\ell=5\text{mm}$ は十分考えられるから、ワイヤで吊り上げない限り、破壊事故は今後とも起るものと考えられる。



始端部

図 1 フックの破面状況



始端部

図 2 破面観察位置

(3) 破面観察結果

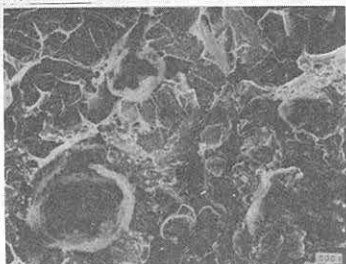
破面状況を図1に、破面観察位置を図2に併記し、またフラクトグラフを図3～図11に示す。

- ④ 破面全域にわたり、ほぼぜい性破面である。
- ⑤ 破面中央部は④、⑤に見られるように、完全な擬へき開破面ないしはへき開破面である。
- ⑦ き裂開始端の破面は⑦に見られるように④、⑤と比べると、ややぜい化の程度は小さく、2～3ディッ

プル状痕跡が認められる。

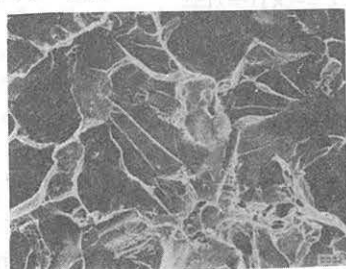
- ② 破面中央部から終端部に進むに従い②と④、⑤を比較してわかるようにぜい化の程度は軟らぎ、終端部の③では、完全なへき開模様はなくなり、かなり延性的である。

- ⑥ 以上の観察結果からみて、き裂開始点から極めてぜい性的に終端部に向かって進展したものと考えられる。



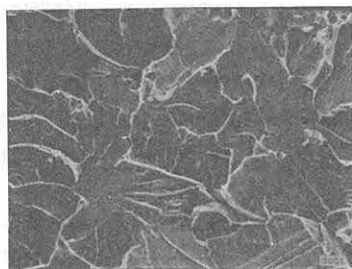
× 500

図3 ①部のフラクトグラフ



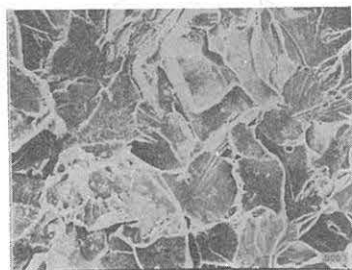
× 1000

図5 ②部の中央部拡大



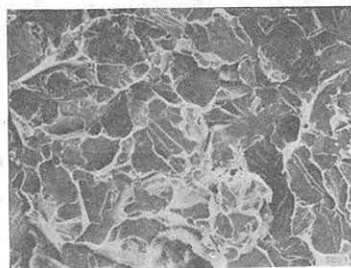
× 1000

図7 ④部のフラクトグラフ



× 1000

図9 ⑥部のフラクトグラフ



× 500

図4 ②部のフラクトグラフ



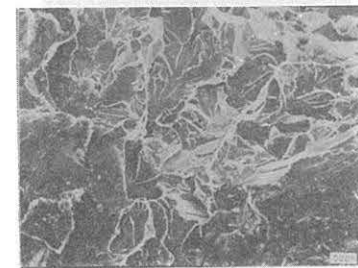
× 1000

図6 ③部のフラクトグラフ



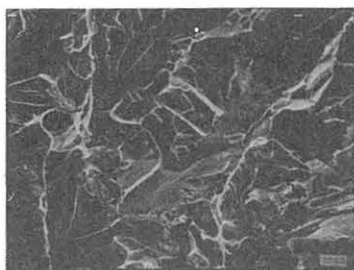
× 1000

図8 ⑤部のフラクトグラフ



× 500

図10 ⑦部のフラクトグラフ



× 1000

図11 ⑦部の中央部拡大

(4) 破壊原因の推察

軟鋼のシャルピー衝撃破面ではノッチ底から繊維状破面が開始し、拘束の大きい中央部で、ぜい性のへき開破面、最終端のシャーリップ部ではディンプル破面を呈するのが普通である。

遷移温度域ではへき開破面域が広がり、温度の低下とともに破面全体がへき開破面となる。

軟鋼の遷移温度は材質により異なるが0℃～常温が一般的である。

悪い材料では常温以上20℃～30℃という遷移温度のものもある。

仮に、遷移温度が30℃としても、その温度域では、ぜい性破面は約50%であり、本試料の様に全域殆んどぜい性破面となるためには、かなりな低温、少なくとも10℃以下であることが必要と考えられる。

従って、破面観察からみれば、本破面は単純な衝撃破面とは考えられないし、ましてや単純な衝撃引張りでこの様なぜい性破面を呈するためには、余程の低温、もちろん0℃以下、-10℃、-20℃といった温度でないと発生しないと考えられる。

以上の結果からして、本破面は衝撃曲げと衝撃引張りが同時に作用して出来たものと推察される。

とくに衝撃曲げの効果がかなり大きいと考えられる。

また、曲げの原因としては、テトラポット本体の重心とフックの位置のシフトが考えられる。

(5) 対策

フックには単純引張りだけがかかるようにし、曲げモーメントの発生をさけるような方法を講じることが必要と思われる。

最後に、本原因究明にあたり大阪産業大学 工学部教授 小川清六先生の御協力を得ました。

天然高分子の改質に関する研究 ——カゼインフィルムへのグラフト共重合——

高分子部 伊藤 修 内田昌宏 山口和三

要 旨

カゼインフィルムに過酸化ベンゾイル (BPO) を開始剤として、種々の溶媒下、各種のモノマーを重合させた。その結果、溶媒にメチルアルコール、モノマーにメタクリル酸メチル (MMA) を使用した時、高いグラフト率で、グラフト共重合体のフィルムが得られた。グラフト重合に及ぼすモノマー濃度・時間・開始剤濃度・カゼイン量の影響について検討した。そして、モノマー濃度40%の時、最大のグラフト率を示すことがわかった。グラフト共重合体の熱分析、粘弾性測定より、グラフト物はMMAより、少し熱的に安定していることがわかった。

1 緒 言

最近、種々の高分子材料に要求される物性が多様化し、単一ポリマーでは、その要請に合致する物性を兼備することが困難になってきた。そこで、複合材料に見られるように、種々のポリマー同志、あるいは無機物との組み合わせによって高度の物性を有するポリマー材料を生み出そうとする研究がさかんに行われている。以上のような性質をもつポリマーとして、グラフト及びブロック共重合体がある。一方、省資源という観点から天然高分子の有効利用が考えられる。このような考え方から、天然高分子の化学的修飾の手段としてのグラフト共重合は、基礎的及び応用面において興味がある。

このような天然高分子のグラフト共重合は、絹・羊毛などの繊維蛋白質、天然ゴムまたはセルロースにおいて研究されている。¹⁻³⁾ しかし、グラフト共重合による一般の蛋白質の改質は少ない。

このような観点から、われわれは蛋白質としてカゼインを用いてフィルムを作り、地場産業の高品質化のための新しい素材を提供するために、種々の条件下でビニルモノマーを重合させた。得られた結果を報告する。

2 実 験

カゼインフィルムはカゼインナトリウム水溶液をプラスチック板上に流延し、室温で乾燥した。BPO及び重合用モノマーは常法通り精製して用いた。重合はカゼインフィルム (1×4 cm) を試験管に入れ、所定量のBPO、モノマー及び溶媒を加え60℃で重合した。重合終了後、得られたフィルムをアセトン中に、残りをメチルアルコールに注ぎ、アセトン不溶分をさらにアセトンでソックスレー抽出することにより、グラフト重合物を得た。得られたポリマーは赤外分光分析・

熱分析・粘弾性測定に供した。結果はつぎのように定義した式から算出した。

$$\text{全 重 合 率 (\%)} = \frac{\text{重合したモノマー量 (g)}}{\text{モノマーの量 (g)}} \times 100$$

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

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

3 結果と考察

表1に種々の溶媒を使った時のMMAのカゼインへのグラフト共重合の結果を示す。この表から溶媒にメチルアルコールを使う時のみ、グラフト率595.3%のグラフト共重合体を得られるが他の溶媒では、MMAの単独重合はおこってもグラフト共重合はおこらない。一方、カゼインフィルムは、メタノールには膨潤するが他の溶媒系ではほとんど膨潤しない。このことからこの重合系ではカゼインフィルムが、メタノールによって膨潤させられ、そこにモノマーであるMMAが入りこみ、重合していくのではないかとと思われる。

このようにして得られた共重合体の赤外スペクトルを図1に示す。アセトン可溶部のスペクトルはMMA単独重合体のものである。アセトン不溶部のスペクトルはカゼインの吸収に基づくピークとポリMMAに基づくピークが見られる。このことからアセトン不溶部はカゼイン-MMAグラフト共重合体であることがわかる。

次にメタノールを溶媒とした時のMMAの重合について、モノマー濃度・時間・開始剤濃度・カゼイン量などを変えた時の、グラフト重合の結果を図2-5に

表 1 溶媒の効果

溶 媒	重合率 (%)	グラフト効率 (%)	グラフト率 (%)
CH ₃ OH	36.7	20.5	595.3
C ₂ H ₅ OH	34.5	0	0
CH ₃ SOCH ₃	7.0	1.0	5.5
C ₆ H ₆	19.8	0.3	0.5
CH ₃ COOC ₂ H ₅	20.4	0.1	2.0
CHCl ₃	25.9	0.1	1.7
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	23.3	0.1	2.1

MMA 5cc, 溶媒 5cc, BPO 10^{-2} mol/l,
casein 0.06g, 60°C 5hr

示す。図2からMMA濃度が高くなると、重合率は大きくなるが、グラフト効率は小さくなる。一方、グラフト率は、MMA濃度40%で極大値を示している。このことはMMA濃度が高い時、MMAの重合はモノマー濃度の増大から大きくなるけれど、カゼインフィルムを膨潤させるメタノール濃度は低くなり、MMAはカゼインフィルムに浸透しにくくなるため、MMAの単独重合がグラフトより優先しておくる。逆にMMA濃度が低い時、重合はモノマー濃度の低下から小さくなるけれど、カゼインフィルムを膨潤させるメタノール濃度が高くなるため、MMAのグラフト反応がおりやすくなる。その結果、グラフト率がMMA濃度40%

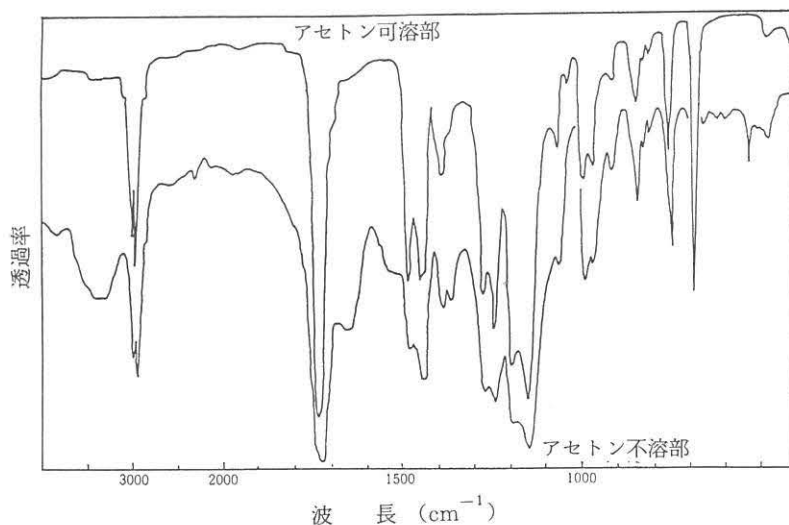


図 1 グラフトコポリマーのIRスペクトル

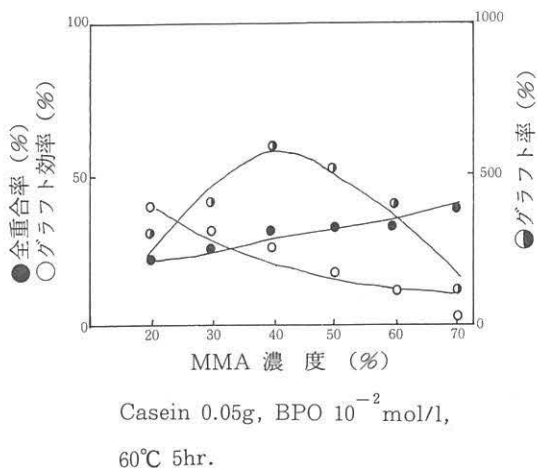


図 2 モノマー濃度の影響

で極大値を示すものと思われる。図3にグラフト重合に及ぼす時間変化を示す。この図から、重合率・グラフト効率・グラフト率ともこの時間内では時間とともに

に増大しており、カゼインフィルムへMMAが浸透しつつ重合が進行していると思われる。次に開始剤濃度の影響を図4に示す。開始剤濃度の増大は、重合率、

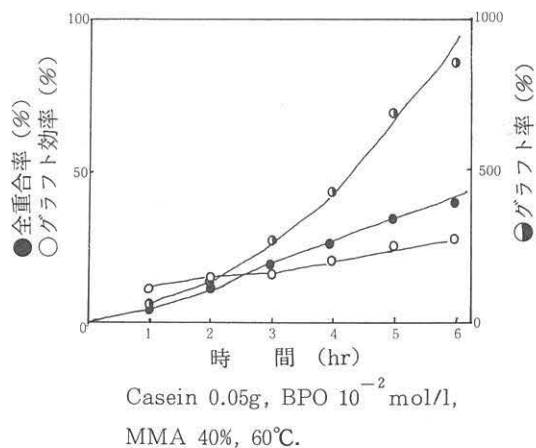
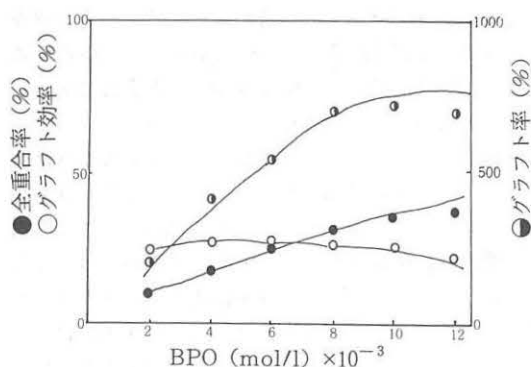


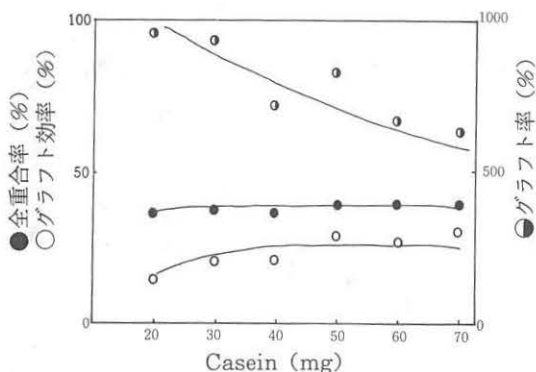
図 3 時間による影響



Casein 0.05g, MMA 40%,
60°C 5hr.

図4 開始剤濃度の影響

グラフト率を増大させるが、この濃度範囲ではグラフト効率には影響しない。図5には、カゼイン量の影響を示してある。カゼイン量を増やしても重合率は変化しない。またグラフト効率はカゼイン量とともに増大するが、グラフト率は減少している。次に、MMA以外の他のモノマーについて同様の実験を行った時の結果を表2に示す。この表から、モノマーにMMAと同じエステル基をもつ、エチルアクリレート(EA)、ブチルアクリレート(BA)、イソプロピルアクリレート(iPA)を使用した時、ほとんどグラフト重合しない。また、アクリロニトリル(AN)、アクリルアミド(AAm)についても同様であった。スチレン(St)を使用した場合、グラフト率92.1%のものが得られたが、MMAに比べると、どのモノマーもグラフトしにくいことがわかる。これらの結果から、BPOを開始剤として、モノマーにMMA、溶媒にメタノールを使用し



BPO 10^{-2} mol/l, MMA 40%,
60°C 5hr.

図5 カゼイン量の影響

た時、グラフト重合が顕著に進行していることがわかった。

表2 モノマーの効果

モノマー	重合率 (%)	グラフト効率 (%)	グラフト率 (%)
MMA	33.0	20.6	861.6
EA	74.3	0.2	16.9
BA	74.5	0.2	17.9
iPA	54.5	0.5	29.1
AN	47.1	0.1	3.4
St	3.8	49.4	92.1
AAm	87.6	—	—

モノマー 4cc, CH₃OH 6cc, BPO 10^{-2} mol/l,
casein 0.03g, 60°C 5hr

図6にMMA、カゼイン、グラフト率の違うグラフト共重合体の熱重量変化を示す。カゼインは100°Cに水の脱着と思われる重量減少があり、240°C付近で熱分解と思われる重量減少を示し、500°Cでは約33%の重量残査がある。一方、MMAは230°Cで急激な熱分解による重量減少を示し、400°Cで完全に分解している。グラフト共重合体は、これらのホモポリマーよりわずかに高い温度から重量減少をおこし、500°Cにおいてわずかに重量残査が存在する。

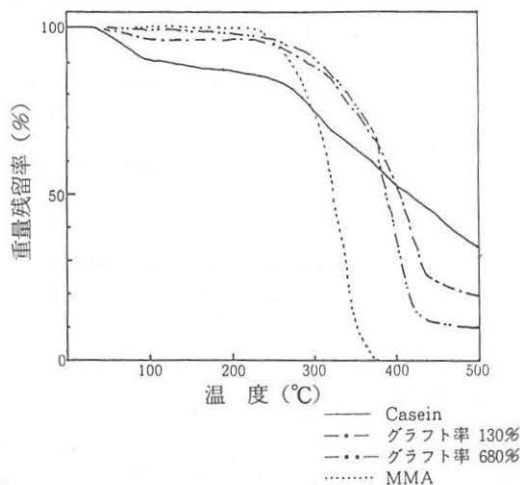


図6 ポリマーの熱分解曲線

次にグラフト率680%のグラフト共重合体の粘弾性挙動をホモポリマーであるMMA、カゼインとともに図7に動的貯蔵弾性率E'、図8にtan δを示す。カゼインフィルムの130°CまでのE'は 10^{10} dyn/cm²の値でこの温度範囲では弾性を保っている。一方MMAは80°Cから急激なE'の減少がおり、130°Cでは 10^8 dyn/cm²の値まで減少している。この減少はガラス転移に対応する。グラフト共重合体はMMAよりわずかに高い温度からE'の減少がおこっている。また、tan δ値はカゼインでは130°Cまではほとんど低い値で、硬

い弾性体であることを示している。MMAは85°Cでピークの最大となり、この温度付近にガラス転移点が存在すると思われる。グラフト物は115°Cにガラス転移に相当するピークの最大が生じMMAホモポリマーより、熱的に安定していると思われる。

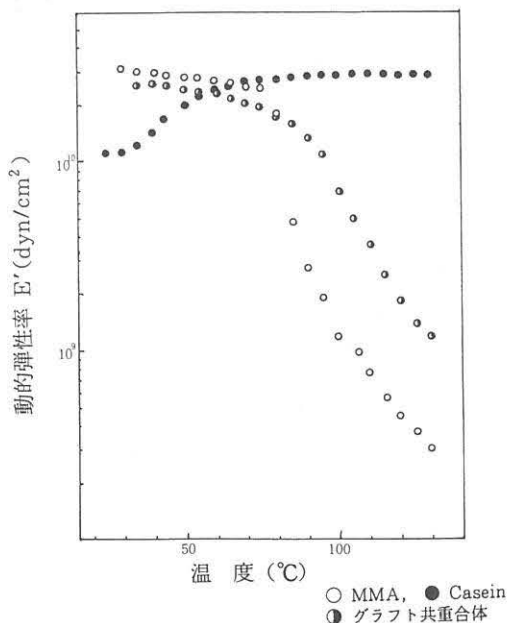


図7 ポリマーの動的粘弾性, 96Hz

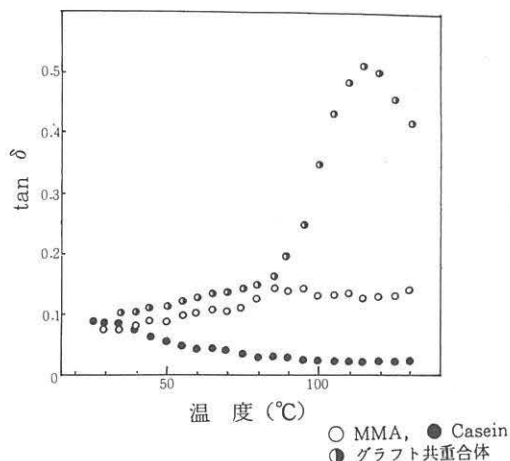


図8 ポリマーの動的粘弾性, 96Hz

以上、このように得られた、グラフト共重合体は半透明のフィルムであり、アセトンに膨潤し、ゲル状物となる。今後、種々の条件下において、グラフト物を得て物性を測り、有効なものとしていきたい。

参考文献

- 1) 井手文雄, “グラフト重合とその応用” 高分子刊行会 (1976).
- 2) 高分子学会編 “ポリマーアロイ” (1981).
- 3) 高分子学会編 “高分子反応” (1978).

革の染色に関する研究 II (要約)

皮革分場 元吉治雄 下林則夫 石原矩武

〔目的〕 革の染色堅ろう性に関する研究は、染料を主体として取り上げたものが多く、染色される革や染色条件の影響について検討した報告は少ない。この面についての基礎的な研究を行う場合、原料皮から常法により製造された鞣革は脂肪、塩類、夾雑蛋白質などをかなり含有しており、必ずしも実験用試料として適しているとは限らない。そこで、これらの成分をできるだけ除去した精製皮粉を調製し、コラーゲン繊維-鞣剤-染料の単純な系に対して各種の条件で染色を行い、革の染色堅ろう性に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

〔方法〕 検討を行った因子は、クロム含有量、鞣皮粉の pH、染色温度そして染料添加量であり、水準数はいずれも 3 とし、その内容を表 1 に示した。1 つの因子の水準を変えて試験を行う際に、他の因子は全て水準 II を用いて行った。

表 1 因子と水準

因 子	水 準		
	I	II	III
クロム含有量 % *	2.0	3.9	6.8
鞣 皮 粉 の pH	2.5	5.0	8.0
染 色 温 度 °C	25	55	90
染料添加量 %	1	5	15

*Cr₂O₃ として

実験条件の概要を表 2 に示したが、精製皮粉の調製とそのクロム鞣製及び鞣皮粉の染色と乾燥方法についての詳細は既報¹⁾に記した。染色堅ろう性は耐光性と耐洗たく性について試験し、測色は色差計を用いて行い、試験前後の色調の変化を ΔE 値として求めた。今回は、皮粉による実験手法の検討も必要としたので、染料は表 2 に示した直接染料 4 種類のみについて行った。

表 2 実験条件の概要

項 目	処 理 内 容
精製皮粉	タンニン定量用標準皮粉の製造方法に準じて調製
クロム鞣	50倍量の亜硫酸還元クロム溶液（各水準に必要なクロム濃度に調整）に浸漬→初期pH2.5, pHを徐々に上げて26時間鞣製, 最終pH3.4
鞣皮粉の pH調整	50倍量の蒸留水（各水準のpHに調整）に浸漬 → pHを調整しながら24時間処理
染 色	20倍量の蒸留水（各水準のpHに調整）に染料を溶解 → 2時間染色 → 40°C, RH30%で24時間乾燥
耐 光 性	FS-40サンランプ（最大波長313nm）を用い, 50°Cで8時間照射/4時間湿潤の繰返しを6日間処理
耐洗たく性	40倍量の0.2%ラウリル硫酸ナトリウム溶液を用い, 標準白布とともに90分間処理→40°C, RH30%で24時間乾燥
測 色	処理前後の色調（L, a, b）を色差計により測定
染 料 :	C.I.Direct Red 2 C.I.Direct Brown 106 C.I.Direct Blue 106 C.I.Direct Blue 86

〔結果〕 クロム鞣皮粉を条件を変えて染色し、その染色堅ろう性を試験した結果を表 3 にまとめた。

同一染料によって染色する場合であっても、染色時におけるクロム含有量、鞣皮粉の pH、染色温度あるいは染料添加量を変えると染色堅ろう性に差異の生じることが認められた。しかし、各因子から受ける影響の大きさと傾向は染料間で必ずしも一致せず、染色堅ろう性を高める水準を明確にはできない。試験を行った染料全体としては、1) クロム含有量 6.8% と 3.9% とでは耐洗たく性に差はないが、2.0% の場合はこ

れらよりも劣る。2) 鞣皮粉の pH 8.0 の場合、他の水準より白布の汚染が顕著である。この時の変退色は Red 2 と Blue 86 とでは明らかに傾向が異っている。3) 温度 90°C で染色した場合 Brown 106 を除いて低温によるものよりも耐光性が優れている。4) 染料添加量を多くすると洗たくによる白布の汚染が増加する。〔考察〕 各因子について、染色堅ろう性を高める水準は多くの染料に共通な値（範囲）なのか、あるいは染料ごとに異なるのか、さらに染料数を増して検討しなければならない。また、洗たく試験の変退色の値が

表 3 水準間の染色堅ろう性の比較

(J E値)

因 子	水 準	耐 光 性				耐洗たく性 (変退色)				耐洗たく性 (汚染)			
		Red	Brown	Blue	Blue	Red	Brown	Blue	Blue	Red	Brown	Blue	Blue
		2	106	106	86	2	106	106	86	2	106	106	86
クロム含有量 %	2.0	6.7	2.4	10.7	15.5	4.3	3.9	4.4	4.5	39.8	21.1	13.6	10.8
	3.9	12.1	3.6	12.0	17.4	2.4	2.8	2.0	2.0	13.1	8.9	4.9	5.8
	6.8	11.7	3.5	9.9	13.8	2.3	2.4	2.0	2.0	11.3	9.4	2.9	5.3
糠皮粉の pH	2.5	5.4	3.6	10.9	7.6	10.7	5.2	3.2	3.1	12.2	9.2	9.2	6.3
	5.0	12.1	3.6	12.0	17.4	2.4	2.8	2.0	2.0	13.1	8.9	4.9	5.8
	8.0	6.1	4.0	13.0	18.4	2.1	4.4	4.5	10.7	50.9	32.1	26.6	17.3
染色温度 ℃	25	12.3	3.9	11.6	17.9	2.0	2.4	2.2	2.5	16.5	9.5	6.7	3.5
	55	12.1	3.6	12.0	17.4	2.4	2.8	2.0	2.0	13.1	8.9	4.9	5.8
	90	3.6	3.3	8.6	12.7	2.8	3.0	4.7	3.1	13.2	6.5	6.9	5.7
染料添加量 %	1	13.5	6.2	12.9	16.9	2.6	3.1	3.5	3.4	7.4	4.9	4.1	2.7
	5	12.1	3.6	12.0	17.4	2.4	2.8	2.0	2.0	13.1	8.9	4.9	5.8
	15	12.5	2.4	8.0	12.9	2.6	1.9	2.3	1.4	50.2	20.0	7.1	10.9

小さく水準間の差が明確でないため、試験条件について再検討する必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 元吉ら, 和歌山県工業試験場報告 (昭和59年度) p75~76 (1985).

革の染色に関する研究 III (要約)

皮革分場 下林則夫 元吉治雄 石原矩武

〔目的〕 最近、革の新しい用途や他素材との組み合わせが増えることにより、消費性能の向上が要求され色落ちや移染のしない革の必要性が高まっている。それに伴い革の染色堅ろう性を改善することが、重要な課題となってきた。

本研究は精製クロム皮粉を反応基のみが異なる数種の反応性染料で染色し、反応基の違いが染色及び染色堅ろう性におよぼす影響について検討することを目的とした。

今年度は、準備段階として精製クロム皮粉の調製及び染料の合成と精製を行った。

〔方法〕 精製皮粉は既報¹⁾に従って調製した。精製クロム皮粉は、クロム含有量を4%とするため精製皮粉に対し3倍量のクロム原液を添加し既報¹⁾に従って調製した。

染料は、青色に統一するため、アントラキノンスルホン酸塩を骨格として選んだ。反応基としては、一般的なビニルスルホン型、トリアジン型及びピリミジン型を選択し、アントラキノンスルホン酸塩誘導体として下記の4種類を合成または精製した。

- ① 1-アミノ-4-(m-アミノアニリノ)アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム。

1-アミノ-4-ブロムアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムとm-フェニレンジアミンを塩化第二銅の存在下で縮合した。

- ② 1-アミノ-4-(m-2, 4-ジクロロトリアジンルアミノアニリノ)アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム。

化合物①と塩化シアヌルをpH5~7で縮合した。

- ③ 1-アミノ-4-(m-2, 4, 5-トリクロロピリミジニルアミノアニリノ)アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム。

化合物①と2, 4, 5, 6-テトラクロロピリミジンをpH5~7で縮合した。

- ④ 1-アミノ-4-(m-β-スルファートエチルスルホニルアニリノ)アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム。

ヘキストジャパン㈱から市販されているRemazol Brilliant Blue R (C.I.Reactive Blue 19)を精製した。

引き続き上記の染料について、染色条件及び染色堅ろう性を検討する。

参考文献

- 1) 元吉ら, 和歌山県工業試験場報告 (昭和59年度) p75~76 (1985).

ウェットブルーの実用化試験 V

皮革分場 元吉治雄 石原矩武

1 緒言

本試験は通商産業省の補助事業として、(社)日本タンナーズ協会が中心となり、昭和57年度より引き続いて実施しているものである。今年度はアメリカの2社、ニュージーランドの1社からウェットブルーを輸入した。試験には全国の中小タンナーから7社が協力し、和歌山地区においてはガラス張甲革を目的としてA社が、エナメル革を目的としてB社が参加した。

本報告は、A社及びB社において試作された製品革の化学分析値と機械的性質について検討した結果をとりまとめた。

2 試験

実用化試験に用いたウェットブルーはアメリカのフット社とデンキン社、ニュージーランドのワトソン社より輸入した。神戸港での受け入れ検査時における3社のウェットブルーの明細は表1のごとくである。

表1 ウェットブルーの明細

国名	会社名	数量 (枚)	重量 (ポンド)	クロム含有量 (%)	pH	Ts (°C)
アメリカ	フット	1,205	54	4.9	3.1	109
アメリカ	デンキン	1,500	52	3.2	3.6	103
ニュージーランド	ワトソン	595	55	4.7	3.6	106

和歌山地区で製造されたガラス張甲革及びエナメル革について、各ウェットブルーごとに3枚を抜き取り化学分析及び機械的性質の測定を行った。ただし、エナメル革についてはデンキン社とワトソン社についてのみ試験された。

3 結果

3-1 化学分析

A社で製造されたガラス張甲革及びB社でのエナメル革の化学分析結果を、それぞれ表2、表3に示した。

ガラス張甲革では、3社間の全灰分とクロム含有量の差異が著しく、ワトソン社、デンキン社そしてフット社の順で高い値を示している。クロム含有量の差異の傾向はウェットブルーでのそれと一致しない。他の化学分析値は3社間でほとんど差がなく、ウェットブルーでのpH及びTsの差は再鞣以降の処理によって調整されている(表1参照)。エナメル革では、水分とpH以外の化学分析値に2社間で差異が認められる。

表2 製品革の化学分析値-1

(A社:ガラス張甲革)

会社名	水分 (%)	全灰分* (%)	クロム* 含有量 (%)	皮質分* (%)	脂肪分* (%)	pH	Ts (°C)
フット	14.6	4.0	3.4	71.7	4.8	3.7	112
デンキン	14.5	4.6	4.0	69.9	5.0	3.7	114
ワトソン	14.2	6.0	4.7	69.2	5.3	3.8	112

*無水物に対する値

表3 製品革の化学分析値-2

(B社:エナメル革)

会社名	水分 (%)	全灰分* (%)	クロム* 含有量 (%)	皮質分* (%)	脂肪分* (%)	pH	Ts (°C)
デンキン	13.0	5.0	3.5	67.2	9.1	4.1	110
ワトソン	12.9	10.0	4.3	64.7	7.0	4.0	117

*無水物に対する値

3-2 機械的性質

ウェットブルーより製造されたガラス張甲革及びエナメル革の機械的性質の測定結果を、それぞれ表4、表5に示した。ガラス張甲革では、デンキン社の引張

強さと引裂強さが他の2社より値が低く、逆に7kg荷重時の伸びは同社が大である。ワトソン社の銀面割れ試験の荷重と高さは他よりも大である。剛軟度と見掛比重はいずれもワトソン社、フット社そしてデンキン

表4 製品革の機械的性質-1

(A社: ガラス張甲革)

会社名	厚さ mm	引強 kg/mm ²	張さ kg/mm ²	引強 kg/mm ²	裂さ kg/mm ²	伸 切斷時 %	び 7 kg荷重時 %	銀面割れ試験 荷重 kg	高さ mm	剛軟度 mg	見掛 比重 mg/cm ³
フット	1.4		2.3		4.8	49	14	24	7.5	1,791	788
デンキン	1.6		1.2		3.5	53	26	18	7.5	1,476	735
ワトソン	1.5		2.2		4.6	48	16	47	9.4	2,177	892

表5 製品革の機械的性質-2

(B社: エナメル革)

会社名	厚さ mm	引強 kg/mm ²	張さ kg/mm ²	引強 kg/mm ²	裂さ kg/mm ²	伸 切斷時 %	び 7 kg荷重時 %	銀面割れ試験 荷重 kg	高さ mm	剛軟度 mg	見掛 比重 mg/cm ³
デンキン	1.0		1.4		2.8	46	28	25	8.4	630	730
ワトソン	1.2		1.5		2.6	42	17	32	8.9	882	753

社の順で高い値を示している。厚さと切斷時の伸びは3社間の差が小さい。エナメル革では、ワトソン社の剛軟度がデンキン社よりも大である。また、7 kg荷重時の伸びはデンキン社、銀面割れ試験の値はワトソン

社がいずれもやや高い値となっている。他の項目については2社間の差は小さい。

なお、本試験の詳細は(株)日本タンナーズ協会より報告書として発表される予定である。

クロムリサイクル試験 II

皮革分場 下林則夫 石原矩武

1 緒 言

皮革産業においては、クロム鞣製によりかなり高濃度のクロム廃液を排出する。現在、設定されているクロムの排水基準は、昭和64年6月23日までの3年間の延長が許可されたものの、公害防止の面から廃水中のクロム量を削減することが急がれている。

本試験は昭和59年度¹⁾に引き続いて、(社)日本タンナーズ協会が中心となり実施されたものである。試験には全国の中小タンナーの中から15社が協力し、和歌山地区からは甲革用、袋物用を目的としてA社が参加した。本報告は、A社におけるクロム鞣排液の循環利用試験結果をとりまとめたものである。

2 試験方法

本試験は、クロム鞣排液を浸酸用水として利用し、引き続き浸酸浴中でクロム鞣製を行う方法で実施した。試験は、2ライン実施し、第1ライン、第2ラインともクロム鞣排液の循環利用回数は13回行った。なお、浸酸、クロム鞣製以外の工程は、A社独自の方法によ

り行った。

2-1 試料皮

北米産塩蔵成牛皮を試料皮とし、1ロットにつき半裁90枚または120枚を使用した。

2-2 クロム鞣排液の循環利用による浸酸とクロム鞣製

循環利用による浸酸とクロム鞣製方法は図1に示す処方で行った。

浸酸は、用水として回収したクロム鞣排液のみで不足する場合は、浴比が80%になるように水を加え1時間30分回転した。クロム鞣製は浸酸浴中で行い、クロム鞣排液中のクロム濃度分析より計算した排液中含有クロム鞣剤量に不足分のクロム鞣剤を加え5時間回転、一夜間静置した。鞣製終了後、革を平積みしドラム中のクロム鞣排液をポンプを用いてポリエチレン製集液槽に移し回収した。革は、水絞り、シェービングした後、染色、加脂を行い甲革用、袋物用に仕上げた。

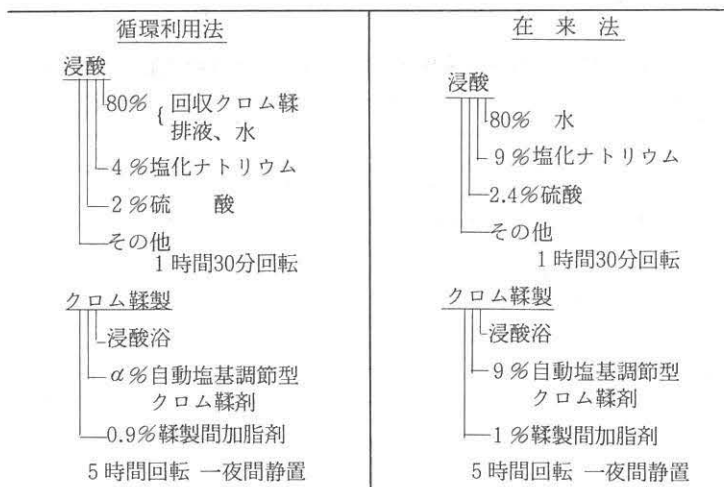


図1 循環利用法と在来法による浸酸とクロム鞣製

2-3 クロム鞣排液の分析

クロム鞣排液の一部を採取し、汙紙を用いて汙過した液について残留クロム量、塩基度及び pH を JIS 規格に基づき測定し、ボーメ度 (Bé) はボーメ計を用いて測定した。

2-4 鞣革と仕上革の分析

鞣革については、試験片を尾部より採取し、クロム含有量と熱収縮温度を JISK 6550 に基づき測定した。

仕上革については、第1ライン及び第2ラインとも、在来法2片、循環利用法3片を尾部より採取し、厚さ、引張強さ、伸び、引裂強さ、銀面割れ試験、クロム含有量、脂肪分及び熱収縮温度を JISK 6550 に基づき測定した。

3 結果と考察

3-1 循環利用による浸酸浴とクロム鞣排液の性状
13回の循環利用による浸酸浴とクロム鞣排液の性状

表1 循環利用による浸酸浴とクロム鞣排液の性状(第1ライン)

		在 来 法		ク ロ ム 鞣 排 液 の 循 環 利 用 回 数													
		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	平均
処 理 枚 数 (半裁)		120	120	120	120	120	90	120	120	90	90	90	90	120	90	90	104
処 理 重 量 (kg)		1450	1500	1500	1450	1510	1070	1490	1470	1120	1120	1160	1100	1460	1130	1270	1300
浸 酸	浴 比(%)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	ク ロ ム 鞣 排 液(ℓ)	—	—	1000	1000	1000	850	780	900	900	750	800	750	700	900	800	860
	使用量 (%)	—	—	67	69	66	79	52	61	80	67	69	68	48	80	63	67
	塩化ナトリウム(%)	9	9	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	添 加 10 分 後 Bé	9	9	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	硫 酸(%)	2.4	2.4	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
pH		2.1	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
ク ロ ム 鞣 剤 量(%)		9.0	9.0	7.1	7.2	7.3	7.2	7.7	7.6	7.1	7.3	7.4	7.4	7.8	7.3	7.4	7.4
ク ロ ム 鞣 排 液	回 収 量(ℓ)	1000	1000	1000	1000	1000	780	900	920	750	800	750	700	1000	800	950	870
	pH	3.7	3.6	3.6	3.7	3.7	3.8	3.9	3.9	3.8	3.7	3.8	3.9	3.9	3.7	3.6	3.8
	Bé	10.0	9.5	9.5	9.5	10.5	10.0	9.3	9.0	10.0	9.8	10.0	10.0	9.5	10.0	10.0	9.8
	残 留 ク ロ ム 量 (Cr ₂ O ₃ -g/ℓ)	6.0	5.9	5.4	5.5	4.8	5.2	4.9	5.0	5.3	5.0	5.1	5.1	5.1	4.9	5.6	5.1
	塩 基 度(%)	30.5		29.4					16.2				28.6				
節 減 率	ク ロ ム 鞣 剤(%)	—	—	21	20	19	20	14	16	21	19	18	18	13	19	18	18
	塩化ナトリウム(%)	—	—	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56

表2 循環利用による浸酸浴とクロム鞣排液の性状(第2ライン)

		在 来 法		ク ロ ム 鞣 排 液 の 循 環 利 用 回 数													
		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	平均
処 理 枚 数 (半裁)		120	120	120	120	120	120	120	120	90	90	90	90	120	90	90	106
処 理 重 量 (kg)		1430	1430	1430	1480	1490	1330	1230	1430	1110	1140	1160	1140	1440	1040	1040	1270
浸 酸	浴 比(%)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	ク ロ ム 鞣 排 液(ℓ)	—	—	800	700	950	1000	850	800	800	780	780	780	800	850	650	810
	使用量 (%)	—	—	56	47	64	75	69	56	72	68	67	68	56	80	63	65
	塩化ナトリウム(%)	9	9	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	添 加 10 分 後 Bé	9	9	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	硫 酸(%)	2.4	2.4	2.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
pH		2.2	2.2	2.0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
ク ロ ム 鞣 剤 量(%)		9	9	7.5	7.6	7.4	7.2	7.2	7.5	7.4	7.3	7.3	7.3	7.7	7.0	7.4	7.4
ク ロ ム 鞣 排 液	回 収 量(ℓ)	700	800	700	950	1000	850	800	800	780	780	780	800	1000	650	700	810
	pH	3.6	3.7	3.6	3.8	3.8	3.7	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.7	3.7	3.7	3.8	3.8
	Bé	9.5	9.5	9.5	9.5	10.0	10.0	10.0	10.0	9.5	10.0	10.0	10.0	9.8	10.0	10.0	9.9
	残 留 ク ロ ム 量 (Cr ₂ O ₃ -g/ℓ)	5.5	5.7	5.8	5.3	5.0	5.6	5.5	4.6	5.2	5.3	5.3	5.0	4.6	5.4	5.4	5.2
	塩 基 度(%)	28.9	29.3			26.9						28.4			29.6		
節 減 率	ク ロ ム 鞣 剤(%)	—	—	17	16	18	20	20	17	18	19	19	19	14	22	18	18
	塩化ナトリウム(%)	—	—	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56

変化について、第1ラインは表1に、第2ラインは表2に示した。

クロム鞣排液の回収量は、第1ラインで平均810ℓ、第2ラインで平均870ℓであり、回収率に換算すると第1ラインで平均80%、第2ラインで平均84%であった。浸酸における回収クロム鞣排液の使用量は第1ラインと第2ラインで、それぞれ原皮処理重量の平均65%と67%であった。すなわち浸酸用水量の平均81%と84%であった。塩化ナトリウムの添加量は、2ラインともに4%に減量することができ、節減率は56%であった。硫酸の添加量は、在来法の2.4%に対して2.0%に減量することができ、節減率は17%であった。浸酸浴のBéとpHは、2ラインともに安定しており循環利用回数による変動は認められなかった。

クロム鞣剤の添加量は、在来法の9%に対して2ラ

インとともに平均7.4%となり、節減率は平均18%であった。クロム鞣排液のpHは、2ラインともに平均3.8であり、在来法に比べて少し高い値を示した。Béについては、第1ラインで平均9.9、第2ラインで平均9.8であり変動は認められなかった。残留クロム量は、第1ラインで平均5.2g/ℓ、第2ラインで平均5.1g/ℓであり、在来法に比べて幾分低い値を示した。

3-2 鞣革及び張り乾燥革の性状

循環利用による鞣革のクロム含有量と熱収縮温度を表3に示した。

鞣革のクロム含有量と熱収縮温度は、2ラインともに在来法の値とほとんど変りなかった。また、鞣革及び張り乾燥革の外観検査において、在来法による革と全く変りなかった。

表3 循環利用による鞣革の分析結果

		在来法		クロム鞣排液の循環利用回数														
		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	平均	
第1ライン	クロム含有量*(%)	4.4	4.6	4.7	5.1	5.0	4.6	4.8	5.2	4.7	4.7	4.4	4.9	5.3	4.7	4.7	4.8	
	熱収縮温度(℃)	114	116	116	116	115	116	116	116	115	115	115	117	117	115	115	116	
第2ライン	クロム含有量*(%)	4.8	4.7	4.7	4.7	4.6	4.4	4.7	4.9	4.8	4.9	5.1	4.9	4.9	4.9	4.6	4.8	
	熱収縮温度(℃)	114	115	115	116	115	115	115	116	116	117	116	117	116	117	113	116	

*無水物に対する値

表4 循環利用による仕上革の機械的性質と化学分析値

			厚さ mm	引張強さ kg/mm ²	伸び %	引張強さ kg/mm	銀面割れ試験		クロム含有量*	脂肪分*	熱収縮温度 ℃
							荷重 kg	高さ mm	%	%	
第1ライン	在来法	1	1.3	0.8	58	1.4	12	7.4	4.2	10.3	112
		2	1.1	1.0	41	2.4	11	6.1	4.7	11.7	114
		平均	1.2	0.9	50	1.9	12	6.8	4.5	11.0	113
	循環利用法	1	1.4	1.1	47	2.9	10	6.5	3.8	12.2	113
		2	1.4	1.2	57	3.1	12	6.2	4.4	13.0	115
		3	1.2	1.3	50	4.2	17	7.1	4.2	14.0	115
		平均	1.3	1.2	51	3.4	13	6.6	4.1	13.1	114
	第2ライン	1	1.6	0.6	43	1.3	11	7.5	4.3	12.3	114
		2	0.9	1.1	40	1.8	11	6.7	4.5	12.2	116
		平均	1.3	0.9	42	1.6	11	7.1	4.4	12.3	115
		1	1.2	1.3	50	3.6	15	6.4	3.7	9.9	110
第2ライン	循環利用法	2	1.4	0.9	50	2.5	11	5.7	4.2	9.3	114
		3	1.2	1.2	47	2.7	19	6.8	4.2	11.7	112
		平均	1.3	1.1	49	2.9	15	6.3	4.0	10.3	112

*無水物に対する値

3-3 仕上革の性状

循環利用による仕上革の機械的性質及び化学分析値を表4に示した。

引裂強さは、2ラインともに在来法に比べてかなり高い値を示した。また、引張強さも、循環利用法の方が幾分高い値を示した。その他の機械的性質及び化学分析値は、在来法の値とほとんど変りなかった。

3-4 工場全廃水中クロム量

循環利用試験実施中の工場全廃水中クロム量を表5に示した。

循環利用時の全廃水中クロム量は、第1ラインで平均27mg/ℓ、第2ラインで平均24mg/ℓとなり、従来時のクロム量の約27%に削減できた。

表5 循環利用時の全廃水中クロム量

		在 来 法		クロム鞣排液の循環利用回数						
		1	2	1	3	5	7	9	11	平均
全廃水中クロム量 (mg/ℓ)	第1ライン	113	89	52	19	20	11	16	45	27
	第2ライン	67	113	22	34	29	15	18	27	24

4 結 言

今回、A社において実施したクロム鞣排液の循環利用試験結果をまとめると以下のごとくである。

- ① 工場全廃水中クロム量を約1/4に削減できた。
- ② クロム鞣排液の回収量は平均810~870ℓであり、浸酸用水量の平均81~84%の節減になった。
- ③ クロム鞣剤、塩化ナトリウム及び硫酸の添加量は、それぞれ平均18%、56%及び17%減量できた。
- ④ 循環利用による浸酸浴とクロム鞣排液のBéやpHなどに大きな変動はなかった。
- ⑤ 循環利用による鞣革及び仕上革の化学分析値は、在来法による革とほとんど変化なかった。仕上革の機械的性質については、引裂強さで循環利用による革の方がかなり高い値を示した以外は、ほとんど変化なかつ

た。鞣革及び仕上革の外観検査においても、在来法による革と全く変りなかった。

以上より、クロム鞣排液を浸酸用水として利用する循環利用方法は、設備などを大きく変更することなく、在来法とはほぼ同様の手順で実施することができた。また革の性状を損なうことなく、全廃水中のクロム量の削減及び浸酸用水、クロム鞣剤、塩化ナトリウム、硫酸の節減が可能となり、極めて有用であった。

なお、本試験の全体の結果については(社)日本タンナーズ協会から発行される報告書を参照されたい。

参考文献

- 1) クロムリサイクル試験事業報告書, (社)日本タンナーズ協会 (1984).

用途別非クロム系革に関する研究（要旨）

皮革分場 石原矩武 元吉治雄
由良好史 下林則夫

〔目的〕 タンナーの工場廃水中のクロム濃度を減少させるために、循環利用あるいは沈殿回収などの方法が一部で実用化されている。しかし、設備の設置場所や運転費あるいは作業時間の関係などから、中小のタンナーに広く普及するには至っていない。したがって、クロム鞣剤を用いずに非クロム系鞣剤の組合せにより、クロム鞣しによるものと同等の革を製造する技術を開発していくことも重要である。これまで行ってきた基礎的研究により、再鞣よりも前鞣しの内容が革の性状に大きな影響を与えることが明らかになった。そこで

今回は、前鞣しを3方法に設定し、革の用途を3タイプとし、各タイプごとに前鞣しに最も適合する再鞣を1条件設定した。このようにして得られた革の主に機械的性質の面から鞣し処方の検討を行った。

〔方法〕 鞣し処方は表のように設定した。なお、いずれのタイプについても6%Crのみで鞣したものと、これに表に示したのと同じ再鞣を施したものの2種類を対照革とした。乾燥後の革について尾部と腹部より試験片を採取し、JIS規格に準じて機械的性質及び化学組成を測定した。

表 前鞣しと再鞣の鞣剤の組合せ

タイプ	前 鞣 し	再 鞣
ナッパ	1) Cr2	GA2, Sy2, P5, W2
	2) GA2, Sy2	Sy2, P5, W2
	3) W20, Sy3	Aℓ15, GA2, Sy2, P5, W2
アップ	1) Cr2	Aℓ 5, Sy2, Sy2, Sy2,
	2) GA2, Sy2	Aℓ 5, Sy2, Sy2, Sy2,
	3) W20, Sy3	Aℓ15, Sy2, Sy2, Sy2,
ヘビーレタン	1) Cr2	Sy5, W10, Q10, Sy0.5
	2) GA2, Sy2	Sy5, W10, Q10, Sy0.5
	3) W20, Sy3	Aℓ15, Sy5, Q10, Sy0.5

数値は%を表す

Cr:クロム鞣剤 Aℓ:アルミ鞣剤 Sy:合成鞣剤 GA:グルタルアルデヒド鞣剤 P:ポリマー鞣剤

W:ワットル Q:ケブラコ

〔結果〕 前鞣し1)の場合、いずれのタイプにおいてもクロム含有量は1.3~1.6%で通常の1/2以下であったが、液中収縮温度は95℃以上であった。非クロム系革の液中収縮温度も一例を除き85℃以上あった。厚さは、非クロム系革の方が大となる傾向があり、特にヘビーレタンで顕著であった。引張強さ、引裂強さ及び

切断時の伸びは、非クロム系革の値が小さく、特に前鞣し3)で顕著であった。銀面割れ荷重と高さについても、アップ及びヘビーレタンの両タイプで前鞣し3)の場合に値が顕著に低いことが認められた。

本研究は、日本皮革技術協会による共同研究であり、詳細は同協会から報告書として発表される。

昭和61年10月25日 印刷
昭和61年10月30日 発行

和歌山県工業試験場報告

(昭和60年度)

発行所 和歌山工業試験場
和歌山市小倉60
TEL (0734)77-1271
FAX (0734)77-2880

発行人 岡 弘
編集者 高 橋 弘 一
印刷所 松田印刷所

