研　究　報　告

第　27　号
平成７年度

Reports of Technical Center for Textiles

No. 27
1995

兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所
677　兵庫県西脇市野村町上ノ段1790-496
TEL.(0795)22-2041　FAX.(0795)22-3671

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Technical Center for Textiles
1790-496,Uenodan,Nomura,Nishiwaki,Hyogo,Japan 〒677

はじめに

最近の県下の繊維産業、とりわけ播州織などの地場繊維産業を取り巻く状況は、バブル経済崩壊後の景気後退による内需の落ち込みに加え、消費者ニーズの多様化や個性化に伴う多品種・少ロット・短納期などの需要構造が大きく変化しております。

また、繊維製品の輸入量は増加の一途をたどり、全国的に国内の企業は生産コスト並びに超円高のために海外に生産の拠点を移しつつあり、いわゆる空洞化現象が見られます。

企業がこれからも日本国内に生産拠点を残していくためには、複雑な流通経路を持ち、コストが膨大な従来の大量生産方式（プロダクト・アウト）を改め、市場から全てが始まるという発想に基づく生産・流通・販売機構の構築（マーケット・イン）への転換を図らなければならないと考えます。

これらに対する具体的な戦略として、ＱＲ（クイック・レスポンス）が検討され、実施されているグループもあります。

このＱＲとは、アメリカ繊維産業の復活を支えた戦略で、消費者に対して適切な商品を適切な場所に適時に適量を適正な価格で提供することを目指し、①生産、流通、販売の３者がパートナーシップを結ぶ、そして、②情報データベース及びインターネットなど情報処理技術を活用するなどにより、生産、流通期間の短縮、在庫の削減、生産ロスの減少など生産、流通、販売の各段階での徹底的な合理化を図ろうとするものです。

このように、今後は戦略を持った物づくりが重要であり、かつ、必要不可欠だと考えます。

こうした中、当所の技術開発研究では、新繊維素材による製品の高性能・高付加価値化及び革新技術の導入による新製品開発、繊維廃棄物の再利用技術の開発、染色廃水処理技術の高度化、織布工程の欠点防止技術の開発等に関連したテーマを設定し、充実強化に努めております。

この度、平成６年度に実施いたしました当所の研究成果をまとめましたので、ご高覧頂き何かのご参考になれば幸いと存じます。

平成 7 年 9 月

兵庫県立工業技術センター
繊維工業指導所長　名倉　繁行

目　次

1. 新繊維素材による新商品開発に関する研究
…… 織田勝俊，近藤みはる …… 1

2. 簡易アゼ取り機のシステム化研究
…… 小紫和彦，佐伯光哉，藤田浩行 …… 4

3. 織物製品イメージの表現方法に関する研究～織物2次製品形状の創作方法について～
…… 佐伯光哉，藤田浩行，小紫和彦 …… 7

4. 織物風合いと織物変形の関連性に関する研究
…… 藤田浩行，佐伯光哉，小紫和彦 …… 10

5. 新繊維素材織物の仕上加工技術の開発研究
…… 瀬川芳孝，長谷川勝，杉本　太，中野恵之，礒野禎三，仙崎俊明 …… 13

6. ポリビニルアルコールの熱分解性改善に関する研究
…… 礒野禎三，中野恵之，杉本　太，瀬川芳孝，仙崎俊明，小紫和彦，山本統平，三軒　齊 …… 17

7. 生成画像のジャカード織物への応用化研究
…… 古谷　稔，小紫和彦，佐伯光哉，藤田浩行 …… 21

8. 綿布の酸化窒素ガス劣化評価に関する研究
…… 中野恵之，礒野禎三，杉本　太，瀬川芳孝，仙崎俊明 …… 25

9. 個体触媒を用いた湿式酸化分解による繊維系排水の処理に関する研究
…… 杉本　太，中野恵之，礒野禎三，瀬川芳孝，仙崎俊明 …… 28

新繊維素材による新商品開発に関する研究

織田勝俊，近藤みはる

要旨　播州織産地の課題である新製品，新商品開発に対応するため，産地設備の活用による新繊維素材を用いた多色，交織ドビー織物を試作した．試作品は全国繊維技術展に出品したほか，平成5年度から実施している集積活性化支援事業の当所の試作見本帳にも載せ，関係業界へ配布を行い，新製品，新商品開発の一助とした．
さらに，試作を通じて得た技術的問題点の解決方法を明らかにするとともに，今後の産地技術指導に活用する．

1　緒　　言

織物産地業界にあっては，新製品，新商品開発は不可決の課題であり，それがための研究や試作見本作りが要求される．

今回のテーマもそれを目指したものであり，特に，新繊維素材活用による商品開発である．先染織物の試作にあたっては，それぞれに適した規格，縞柄，組織等を企画し，手間のかかるたて糸準備工程は，同一たて糸条件にし，さらに，よこ糸素材，よこ柄，組織，密度等の組み替えにより複数の変化ができるよう企画設計した．

2　織物試作

新繊維素材を活用した織物の試作については，産地の特徴を活かし，先染織物でドビー組織使いによる婦人服地や子供用衣料を目標とした織物を企画した．素材は高級スパンの多色染糸を使い，糊付けから製織まで一環して行った．

2.1　試作　1

1) 品　名：先染新繊維素材交織ドビークロス．
2) たて糸：ポリエステル/麻(70/30)混紡糸，30番手単糸，10色先染糸，密度85本/インチ．
3) 縞　柄：たて糸の縞柄配列を表1に示す．
4) 糊付け：糊剤としてユニチカポバール5%，ニッセイワックス0.5%，静電防止剤エラキラーN 0.2%の割合にて糊液を調整し，(株)梶製作所製KS-5N型ユニサイザーにより速度200m/minで糊付けした．
5) 整　経：斜面クリール使用の部分整経機を用いた．
6) 組　織：ドビー枚数11枚，平織崩しと混合組織で組み合わせた．図1には3点共通の経通し図，筬入れ図とそれぞれの紋栓図を示す．
7) 織　機：平野織機WH型，片4丁杼ドビー機付き．
8) 管　巻：ボーキマスカンプ自動管巻機．
9) よこ糸：3点のよこ糸の素材と密度は次の通り．

表1　たて縞柄設計表　（試作　1）

色別＼区分	月										月	縞計	色別計
晒	24	2		1				1		2	24	16	448
若　草		2 2		1				1		2 2		20	500
モスグリン			1						1			20	500
ブルー			1						1			20	500
黒　鼠					2 2 2							6	150
ベージュ					1 1 1 1 1 1							6	150
ピンク					1 1							2	50
肌　黒										2 3		25	600
柿　色										2 2 2		30	720
中　鼠										1 1		10	240
繰り返し(回)			10	6				6	10	5			
縞 回 数	←―― 24 回 ――→												
端 柄(タシ)	←―― 90本 ――→												
糸 合 計												155	3858本

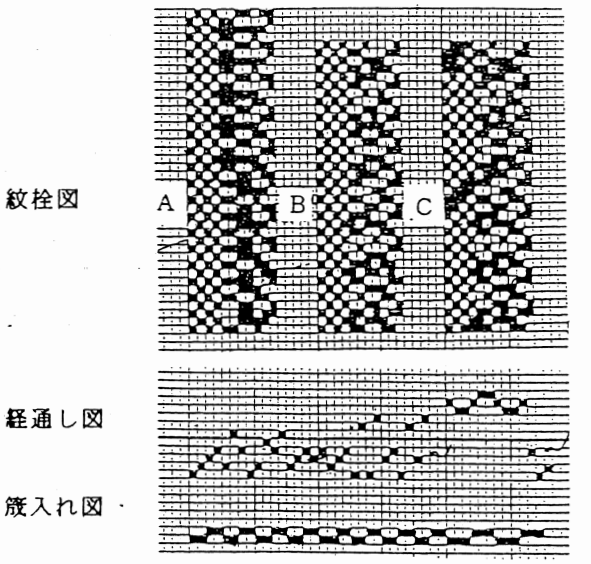


図 1　組織図（試作 1）

A：ポリエステル100%　30番手単糸(スラブ大)175d/72f，密度51本/インチ.

B：ポリエステル100%　30番手単糸(スラブ小)165d/72f，密度51本/インチ.

C：エスボン(テイジン加工糸)100d/60fとポリエステル加工糸100d/144f染色糸の杢糸(8回/インチ)，密度54/インチ.

2.2　試作　2

1) 品　名：交織袋織ドビーギンガム.

2) たて糸：ポリノジック100%　40番手，11色先染糸，密度115本/インチ.

3) 綟　柄：たて糸の綟柄配列を表2に示す.

4) 糊付け：ポリノジック繊維は糊液の吸着性が良いことから，やや濃度を下げ，糊剤としてユニチカポバール4.5%，ニッセイワックス0.5%，さらに，シリコーン0.1%の割合にて糊液を調整し，ユニサイザーで糊付けした.

5) 整　経：斜面クリール使用の部分整経を用いた.

表2　たて綟柄設計表　(試作　2)

色別＼区分	刃										丹	綟引	色別引
ベージュ	28	1							1		28	18	578
若竹		1							1	4		22	634
ウスグレイ			1					1				22	638
青緑			1					1				22	638
ウス青紫				1			1					22	638
レンガ				1			1					22	638
ミント					1		1			6 6		16	452
ワイン					1	1	1					8	232
オレンヂ					1							4	116
黄土										8 8		16	448
ウス紫										8 8		16	448
織り返し(回)	9	11	11	2	4	2	11	11	9				
綟回数	←——— 28回 ———→												
綜刷(タシ)	←------ 140本 ------→												
糸合計												188	5460本

6) 組　織：ドビー枚数13枚を使用し，多色を活かし，表裏柄に変化を付けるため，袋織を中心に混合組織と組み合わせ，組織の組み替えにより，図2のDからHの5点について試作した.

7) 織　機：平野織機WH型，片4丁杼ドビー機付き.

8) 管　巻：ボーキマスカンプ自動管巻機.

9) よこ糸：各柄のよこ糸条件は，組織と使用糸の太さに応じよこ密度を決め，次に示す.

D：ポリエステル100%　30番手単糸(スラブ大)，密度67本/インチ.

E：エスボン(テイジン加工糸)100d/60f生糸とポリエステル加工糸100d/144f染色糸の杢糸(8回/インチ)，密度64本/インチ.

F：エムール(100%)スパン　40番手単糸　2色使い，密度64本/インチ.

G：新合繊ロミエル(100%)スパン　40番手単糸　2色使い，密度80本/インチ.

H：新合繊サブリナ(東洋紡)75d/36f無撚糸2本を撚糸(15回/インチ)，密度57本/インチ.

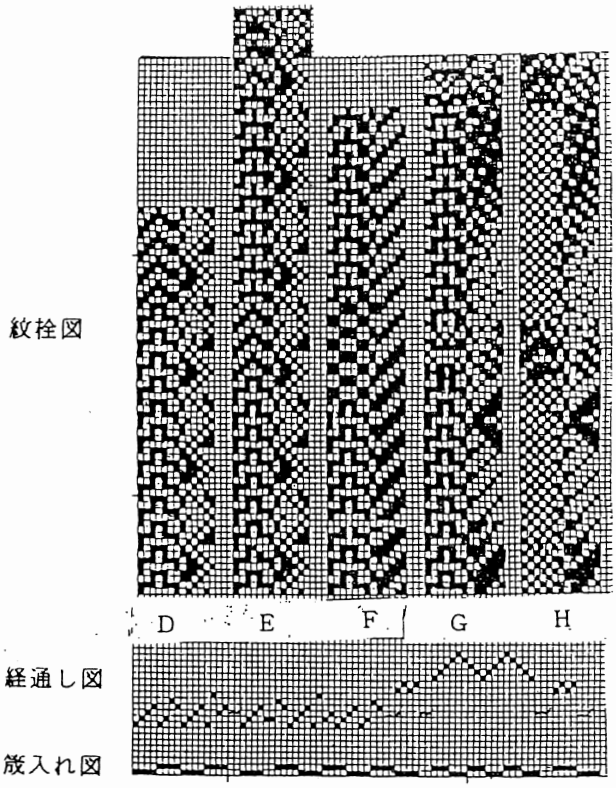


図 2　組織図(試作 2)

以上，たて糸準備について2点を行い，ドビーカードの組み替えと，よこ糸条件を変えることにより合計8点の試織を行った後，仕上げ加工をした.

3　結果と考察

新繊維素材を産地に導入して，新製品や新商品開発を推進するためには，可能な限り既存設備と応用技術を有効に活用することが必要である．これらを支援するための今回の研究において，織物企画設計および試作した各工程で得た技術的課題や問題点について検討した結果を次にまとめた.

1) 産地はスパン先染織物が中心であることから，たて糸については産地での取り扱いが比較的少なく高級糸とされるポリノジック/麻混紡糸及びポリノジックの先染糸を使用した．これらは共に繊維長も長く，強力も大きいため毛羽伏せ効果が重要である.

多色，少量という条件からチーズサイザーにより糊付けした結果，良好であった．

2) 準備工程，特に，整経や経通しに時間がかかることから．たて糸準備における経通し方法は．各種の組織の組み合わせが可能なこと．さらに，綜絖使用枚数の最適化を図った．

3) 試作1では，組み替えによる組織の変化に加え，経通しの一循環を2ブロックに分け，また，筬入れも2本入れ，3本入れにした．試作2では，袋織部4本入れ，地部3本入れとして変化を求めた．

4) 試作2では，11色の染色糸を用い，袋織による表裏柄を活かすため，2ブロックの組織の組み立てとよこ色糸の組み合わせにより，両面ギンガム調とした．

5) 新繊維素材を用いた交織織物のため，よこ糸が生糸の場合，管巻工程で固形ワックスを使用して，糸に平滑性を与えた．さらに，チーズからの解じょ張力，糸道距離等を最適条件に調整した．

6) 製織工程では，有杼織機を使用したため，よこ糸の種類や太さ，撚の有無等が異なるため，杼からの解じょ張力をよこ糸条件に合わせて調整することが重要である．そのため，杼の糸道穴の選択，杼の内部の猫毛の張り方に加え，木部等の破損の有無等の点検及び調整が必要である．

7) 機上におけるたて糸張力は，よこ糸の太さや密度によって多少異なるが，たて糸の開口条件に合わせ，無理に掛けないこと．さらに，たて糸に均一な張力を維持させるため，整経幅は筬通し幅と同一程度にすることが望ましい．

8) 当然のことであるが，よこ糸の糸質や太さ，密度，組織，たて・よこ糸の張力等の影響により，織り上げ幅にかなりの差が見られた．今回の場合，試作2では広いもので柄番Eの1,210mm，狭いもので柄番Gの1,115mmと大きな差がでた．このことから，新繊維素材等の使用にあたっては，特に，企画設計時から整経幅，筬通し幅，織上げ幅，仕上げ幅等について十分に把握しておくことが重要である．

9) 仕上げ加工については，処理するそれぞれの繊維の性質や特質についての予備知識を持ち，仕上げ加工上がりまでの品質向上に努める必要がある．

4 結　言

実際に，企画から織り上げまで取り組むことにより，現場的な技術的課題や問題点が明らかとなり，さらに，それらの技術的解決を図ることができた．

その結果，全国繊維技術展への出品，集積活性化事業の支援ができたとともに，今後の技術指導，相談の資料として役立てられる．

簡易アゼ取り機のシステム化研究

小紫和彦，佐伯光哉，藤田浩行

要旨　先染織物の生産工程における製織準備工程は生産性のネックとなっている．特に，経通し，アゼ取りは機械化が遅れており，内職に依存しているのが現状である．そこで，先染織物特有のアゼ取り工程について，簡易アゼ取り機のシステム化を行った．

1　はじめに

織機の高速化が進み生産性も増大しているが，製織準備工程の経通し，あるいは，先染織物特有のアゼ取りは合理化が遅れており製織工程のネックとなっている．

経通し・アゼ取りとも自動化機械は市販されているが，工程の準備が複雑かつ高価である等で播州織産地においては普及していないのが現状である．

一方，製織準備工程の内職従事者も減少傾向にあるため，当面の課題として，内職者の作業性を改善することにより生産性の向上を図るとともに，内職従事者の確保を目的として，播州織構造改善工業組合と共同で，簡易アゼ取り機のシステム化研究を実施したのでその結果を報告する．

2　アゼ取り機について

アゼ取りとは，先染織物の生産において，たて糸をビーム染色したあと，たて糸の縞割りに従って，染色されたたて糸の綾を取ることである．

現在，市販されているアゼ取り機を表1に示す．

表1において，作動が自動である機械はコンピュータ制御されているため高価であるとともに，準備に高度技術を必要とする．作動が半自動・手動の機械は人間が常時作業しなければならない．さらに，縞割りに注意しつつ作業する必要があるため熟練を必要とする．

そこで，半自動・手動の機械にコンピュータを接続して，縞割りを表示するとともに，現在の作業位置を明確化することにより，作業性を改善して生産性の向上と素人でも作業可能を目的とした．

半自動の機械は綾を自動的に取るが，機械を監視しておいて，縞割りの必要本数綾を取った時点で，綾取り機構を手動で停止させる必要がある．さらに，綾を取るべきシートの選択を手動で選択する必要がある．手動の機械は綾を取る手助けを行うだけの機械である．

3　システム構成

3.1　ハード構成

簡易アゼ取り機の両方とも，従来から，作業の補助用としてカウンタが付属しているため，カウンタへの信号をパーソナルコンピュータ（パソコン）に入力可能とし，その信号を基本としてアゼ取り作業を管理するシステムである．

半自動タイプの機種については，必要本数のアゼを取った時点で綾取り機構停止信号も出力するものとしている．

なお，作業に必要な縞割りについては，パソコン

表1　市販されているアゼ取り機

メーカ名	㈱藤堂製作所	豊田精機㈱	㈱橋詰研究所	伸興精機㈱
作　　動	自動	半自動	手動	自動
動作速度(本／分)	１００	４０～６０	３０～５０	８０
縞割り表示	ｺﾝﾋﾟｭｰﾀ制御	なし	なし	ｺﾝﾋﾟｭｰﾀ制御
糸数カウント	ｺﾝﾋﾟｭｰﾀ制御	ﾃﾞｼﾞﾀﾙｶｳﾝﾀ	ﾃﾞｼﾞﾀﾙｶｳﾝﾀ	ｺﾝﾋﾟｭｰﾀ制御
備　　考	準備に高度技術を必要 機械が高価	縞割り表示装置が無い	縞割り表示装置が無い	準備に高度技術を必要 機械が高価

単独で入力可能とし，データはフロッピーディスクのファイルに保存する方法を採用している．図１にシステムの構成を示す．

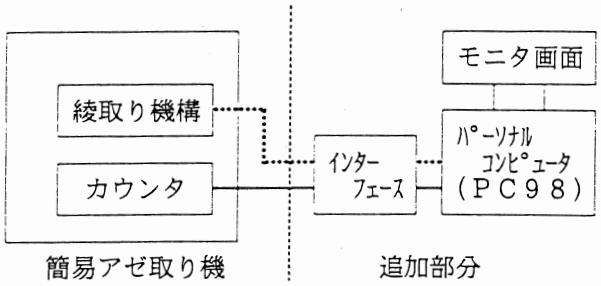


図１　システム構成図

3.2　ソフトについて

コンピュータをシステムとして有効活用するにはハードとソフトが必要である．ハードは前述したので，ソフトについて説明する．

基本ソフト（プログラム）としては縞割りを入力するプログラムとアゼ取りを管理するプログラムの２本である．

3.2.1　縞割り入力プログラム

縞割りについては，播州織産地で一般的に使用されている表記法にしたがい，コンピュータへの入力もそれに近いものとした．図２に縞割り例と入力について示す．なお，この作業はパソコンとプログラムがあれば何処ででも作業可能である．

```
                ・・  ・・ +・ ・・・  総本数
1 ﾜｲﾝ             [   8   4   ]8       524
2 ｼﾛ           64[     74 76 ] 64   6578
  ﾚﾋﾟｰﾄ数      [           ]
  繰り返し数    [43         ]        7102
```

縞割り例

①　2」　⑤　[43」　⑨　276」　⑬　e
②　ﾜｲﾝ」　⑥　18」　⑩　]
③　ｼﾛ」　⑦　274」　⑪　18」
④　264」　⑧　14」　⑫　264」

・　○内の数字は入力順．
・　」はキャリッジリターンを示す

縞割り例の入力

図２　縞割り説明図

図２に総本数が付加されていることからもわかるように，下記の機能を考慮している．

- 入力ミスの修正機能
- 何重の繰り返し括弧でも使用可能とチェック機能
- 総本数の計算
- 縞割りの番号変更（縞割りとサイジングのシートの一致を図るため．）
- 縞割りの左右変更（アゼ取りの方向を考慮するため．）
- 縞割りのデータファイルとアゼ取り管理用ファイルをフロッピーディスクに作成
- 配色違いの縞割り作成機能

3.2.2　アゼ取り管理プログラム

このプログラムをスタートすると，ファイル名を要求してくるので，縞割りのファイル名を入力すると，パソコンに縞割りが入力され，モニタ画面に縞割りを表示する．

アゼを取るたびにパソコンへ入力される信号を基本として，アゼ取り作業を管理する．現在の作業箇所をモニタ画面に表示するとともに，色糸の変更等でアクションが必要なときはパソコンが警告音を発する．

手動式の場合は，作業が確実に行えるように，１本毎にも短音を鳴らしている．半自動式の場合は，必要なとき，綾取り機構をパソコンが停止するので，スタートが必要なときはスタートスイッチを押す．なお，非常停止用のスイッチも付属している．

アゼ取り作業中のモニタ画面例を図３に示す．

```
                ・・  ・・ +彡 ・・・  総本数
1 ﾜｲﾝ             [   8   4   ]8       524
2 ｼﾛ           64[     74 彡彡] 64   6578
  ﾚﾋﾟｰﾄ数      [11         ]
  繰り返し数    [43         ]        7102

      ｼﾛ      76本中        1本目(合計1770本)
```

図３　アゼ取り作業中のモニタ画面例

このプログラムに付加している機能は次の通りである．

- 縞割りの表示と作業箇所の明示
- 色糸変更時の警告と警告音
- アゼ紐を通す警告と警告音
- アゼ取り終了時の警告と警告音
- 作業中止時の状態をファイルに保存
- 作業ミス時の本数設定機能

4　縞割りの処理方法

先染織物特有の縞割りは，アゼ取り作業では勿論のこと，織物の企画設計，製織等でも必要である．また，先染織物の柄のデータベース化等でも必要な情報であるため，播州織産地内における縞割りの処理方法を統一化することは意義あることと考えるので，今回の縞割り処理方法について説明を加える．

図2に示した縞割りのデータファイルを図4に示す．図からわかるように，総本数はデータの配列から

```
2     ------------------ 色糸種類数
ﾜｲﾝ   ------------------ 1番の色糸名
ｼﾛ    ------------------ 2番の色糸名
9     ------------------ 縞割りの要素数
   2   64 -------- 2番を64本
   0   43 -------- 左括弧で43回の繰り返し
   1    8 -------- 1番を8本
   2   74 -------- 2番を74本
   1    4 -------- 1番を4本
   2   76 -------- 2番を76本
  -5   43 -------- 右括弧
   1    8 -------- 1番を8本
   2   64 -------- 2番を64本
```

図4　縞割りデータファイル

ら求めている．配列は2個あるいは2次元で設定し，1個は色糸番号と括弧位置のデータ保存に使い，他の1個は本数と繰り返し回数の保存に使う．

繰り返し括弧のチェックは，色糸番号と括弧位置のデータ保存配列において，ゼロの個数と負数の個数が一致すれば良い．厳密には，負数は右括弧の位置に対応し，現在の配列番号に負数を足した配列にゼロが設定されており，そこが左括弧に対応していることになる．さらに，繰り返し回数は左右括弧の双方の配列に保存をしているが，片方はワークとして使用し，他方は保存用として使用する方法が考えられるためである．

なお，縞割りのデータファイルはアスキーで保存することにすれば，汎用的に応用が可能となる．今回のシステムにおいても，織物の企画設計の時点で縞割りのデータファイルを作成することを考えれば，糸量の計算，アゼ取りでの使用等が考えられ，作業が簡略化されるとともに，作業ミスの減少にも効果的であると考える．

参考のために，図2の縞割りにおいて，左右を入れ替えた場合のデータファイルを図5に示しておく．

```
2     ------------------ 色糸種類数
ﾜｲﾝ   ------------------ 1番の色糸名
ｼﾛ    ------------------ 2番の色糸名
9                        縞割りの要素数
   2   64 -------- 2番を64本
   1    8 -------- 1番を8本
   0   43 -------- 左括弧で43回の繰り返し
   2   76 -------- 2番を76本
   1    4 -------- 1番を4本
   2   74 -------- 2番を74本
   1    8 -------- 1番を8本
  -5   43 -------- 右括弧
   2   64 -------- 2番を64本
```

図5　左右入れ替えデータファイル

5　ま と め

開発機種には得手，不得手があり，手動のものは柄変更が頻繁な柄に，半自動は柄変更が少ない柄に適している．

現在，開発したシステムは両機種とも実生産に活用されているが，問題を生じていない．なお，開発当初はインターフェースボードを使用していたが，入出力が簡単なため，マウスポートかプリンタポートを使用して更に簡易化を図った．

本開発研究を共同で行った播州織構造改善工業組合に感謝するとともに，ご協力頂いた片山商店(株)，朝井機料店(株)にもあわせて感謝いたします．

織物製品イメージの表現方法に関する研究
～織物２次製品形状の創作方法について～

佐伯光哉，藤田浩行，小紫和彦

要旨　先染織物製品の仕上がり具合のイメージ表示を，3次元的コンピュータグラフィックを利用して行う際，柄の配置を考慮せずに作成した立体曲面形状に，織物のチェック柄をテクスチャマッピングしたイメージ画像では，柄の歪みや，柄方向のずれの問題が発生し，製品の企画情報を正確にイメージすることは困難である．そこで，製品形状モデルの創作方法について検討を行った。B-spline曲面を利用した形状作成手法を用いて，形状作成と柄配置の設定を関連づけた形状創作を実施することで，布らしく滑らかな形状に矛盾の少ない柄配置を行うことが可能となった．

1　緒　　言

今日，織物製品を企画設計する場合において，試作品の仕上がり具合を評価・検討することは，企画段階に求められる重要な条件である．これを迅速かつ合理的に実現させるためには，織物製品の完成イメージが表示可能な企画設計システムの開発が望まれる．このようなシステムにおける製品の仕上がりイメージ可視化方法として，コンピュータグラフィック技術が盛んに利用されている．しかし，そのほとんどが2次元情報を用いたものである．CGなどのイメージ画像から，織物製品について設計情報を十分に評価するためには，視点を変えたイメージ表示が可能な3次元に対応したシステムが必要となってくる．

先染織物製品を3次元コンピュータグラフィック(以下3DCG)で表現しようとする場合，プラスチック，金属のような均質な材料からなる製品の場合と異なり，次の点を考慮する必要がある．

① 布らしさの表現(ドレープ，しわ)
② 先染織物の特徴であるチェック柄の表示
③ 糸軸方向に一致したチェック柄の配置

特に③は，先染織物がたて・よこの色糸から構成されているために生ずる問題である．そのため，縫製段階で柄合わせを必要とする製品，バイアス使いの製品イメージを表示する場合には重要な条件である．しかし，布らしい自由な立体曲面形状に，先染織物の正確な柄の配置を行うには，立体形状を創作する段階から考慮しておかなければならない．そうしないと，柄が歪んだり，糸軸とチェック柄方向のずれなどの矛盾が発生[1]し，製品の企画内容を評価するために十分な精度のイメージを得ることはできない．

本報では先染織物製品イメージを3DCGにより表示することについて，布らしさ，チェック柄の表示の正確さを考慮した製品形状モデルの創作方法について検討したので報告する．

2　実　　験

2.1　実験設備

画像情報処理はクボタコンピュータ(株)製エンジニアリングワークステーションTITAN1500を用いた．プログラムの開発は，Xウインドウ環境において，C言語を用いて行った．

2.2　形状作成と柄配置設定手法

2.2.1　チェック柄の表示方法

先染織物の質感特徴である，色彩のあるチェック柄を立体的に表現するため，3DCGの技法であるテクスチャマッピング[2]を行った．

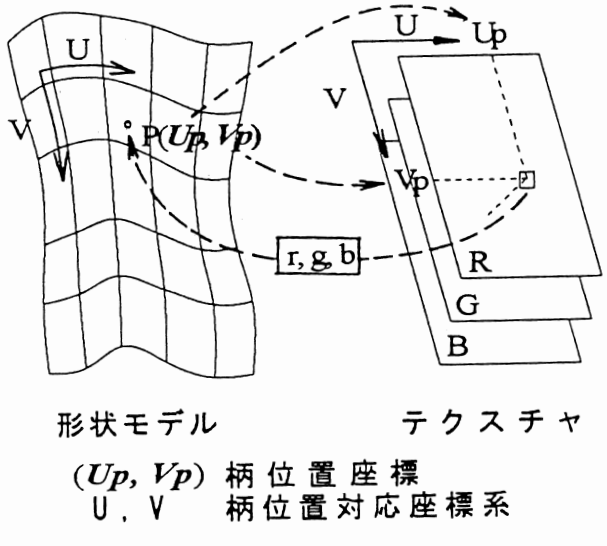


図1　ﾃｸｽﾁｬﾏｯﾋﾟﾝｸﾞ技法と柄位置の対応

この技法は図1に示すように，テクスチャと呼ばれる織物表面パターンなどの色彩画像情報を，3次元形状モデルの表面に貼り付ける技法である．これを行う場合，貼り付けようとするテクスチャの柄位置座標(u,v)と，これに対応する形状モデル表面上の3次元座標(x,y,z)とを対応づける必要が生じる．

テクスチャマッピング実施画像における柄の歪みや，柄方向のずれ問題に関し，本報告では，柄配置を，立体形状創作段階において設定する必要があることに着目した．そこで，形状作成手法として，B-spline曲面を利用した形状作成手法を用い，形状生成と，柄配置の設定を関連づけて実施した．

2.2.2 B-spline曲面を利用した形状作成手法

布らしい滑らかな3次元曲面を生成する数学的補間方法のうち，生成した曲面同士の接続が比較的容易なB-spline曲面[3)]を利用した．

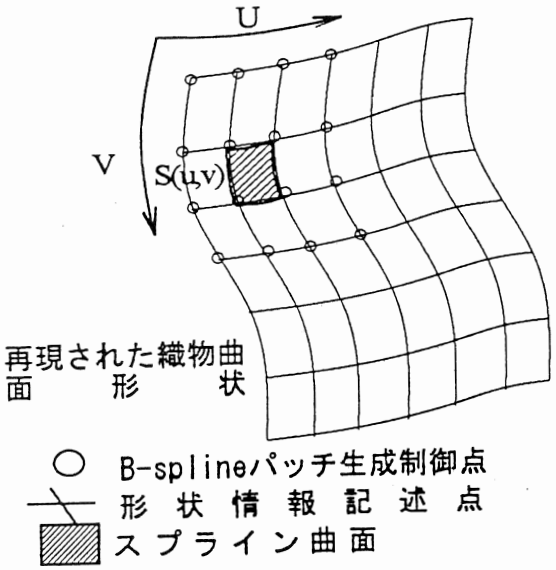


図2 B-spline曲面生成を利用した形状作成方法

図2は，B-spline曲面S(u,v)と，これを生成するのに必要な，4×4(16点)の制御点P(○印)を示している．図のように16の制御点から一度に生成される曲面は，中央部の4点付近を4隅とする曲面である．

B-spline曲面上の任意の頂点(x,y,z)は，(1)式のように2次元のパラメータ u,v に対応し，曲面を幾何学的に分割する位置に算出される．

$$(x,y,z)=S(u,v) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

ただし u,v は，$0 \leqq u \leqq 1$, $0 \leqq v \leqq 1$ の実数．

そのため，柄の配置をuv座標に対応させることで，3次元曲面上に滑らかな柄配置を行うことが可能である．

図3は形状作成情報の記述例である．1つの曲面生成のための16の制御点，さらに，それぞれの頂点についての座標情報(X,Y,Z)ならびに柄位置対応情報(U,V)を記述した．

```
[3D BSP 11]
  P00 X00,Y00,Z00,  U00,V00
  P01 X01,Y01,Z01,  U01,V01
  P02 X02,Y02,Z02,  U02,V02
  P03 X03,Y03,Z03,  U03,V03
  P11 X11,Y11,Z11,  U11,V11
   ·····················
  P33 X33,Y33,Z33,  U33,V33
[3D BSP m1]
  ···················
[3D BSP mn]
```

図3 形状作成情報の記述例

この形状作成情報より，図2に示すように制御点16点を対応させて，1列または1行づつ移動させながら，それぞれについてB-spline曲面を生成した．この操作により，形状見本の形状作成と柄位置の対応情報の設定を同時に実施した．

2.3 実験

2.3.1 形状表現性能実験

本手法の立体形状の表現性能について評価実験を行った．座標計測により得た形状情報を基に，本手法の形状作成情報に記述する情報密度を変化させた場合の形状再現性を比較評価した．実験は，計測した織物上でのデータサンプリング間隔を7,14,21mmと変化させた場合について形状表示を行った．

2.3.2 織物製品の表示と形状変形

婦人服スーツ前身頃の仕上がり具合のイメージ表示を行った．形状作成情報の作成は，見本形状を基にテキスト編集により行った．また，この形状を，腹部を中心に前屈した変形形状についてもイメージ表示実験を行った．

3 結果と考察

3.1 形状表示実験

実験の結果，サンプリング間隔21mmの場合では，織物のうねり程度しか表現されていない．14mmでは，形状表示については実物との差が明らかであった．7mmでは，実物形状との差がほとんどない(図4)．また，B-splineにより算出された頂点座標値と，これに対応する計測座標値との相関係数を比較した結果，間隔7,14,21mmでは，それぞれ0.863,0.928,0.953となった．

以上より，本手法の形状作成手法により，織物の布らしい形状表現が可能であることが確認できた．また，細かい形状の表現能力については，形状作成情報の情報密度に依存するため，目的に応じて情報量を選択設定する必要がある．

3.2 先染織物2次製品の表示

婦人服の仕上がりイメージ(前身頃部分)を図5に示す．縫製パターンは高さ方向にダーツが設定されいるが，この部分での不連続柄配置についても表示が

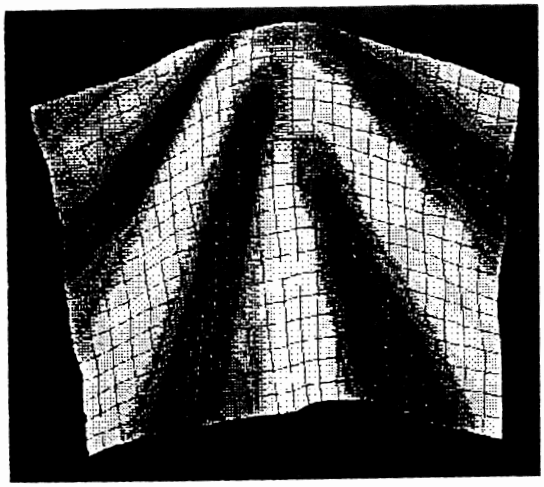


図4 ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ間隔7mmの結果より生成した補間形状(3DCG)

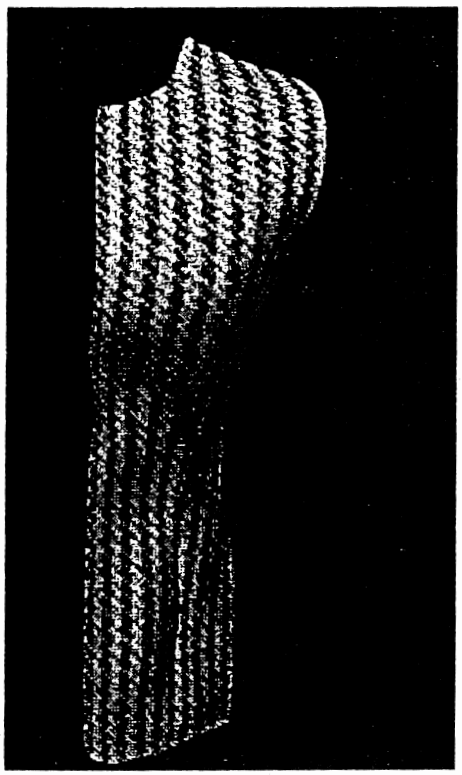


図5 2次製品ｲﾒｰｼﾞの表示例(正面視点)

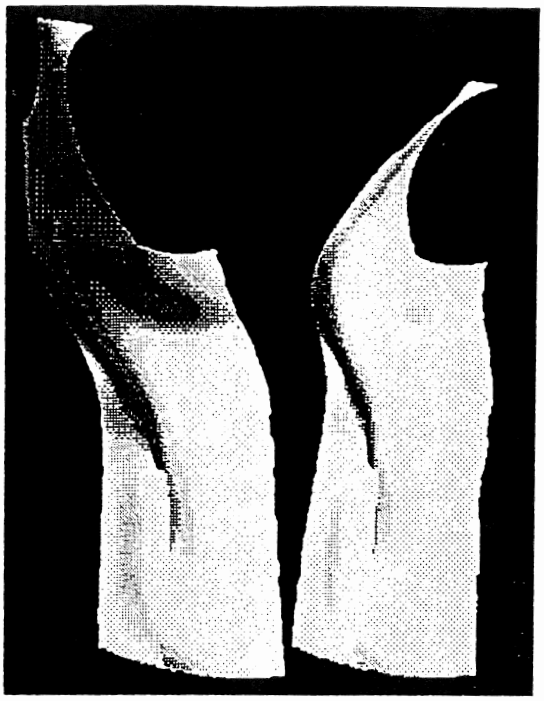


図6 変形した場合の形状表示例(前屈時の側面視点)

可能であった．この形状を変形したイメージを図6に示す．屈曲した形状も滑らかな表示が可能であった．

4 結 言

先染織物を用いた2次製品の仕上がりイメージを，3次元的に可視化するための自由な製品形状モデル創作方法について検討した．テクスチャマッピング実施時の柄の歪みや，柄方向のずれの問題を防止するため，B-spline曲面を利用した形状作成手法を用いた．この手法では，形状作成と柄配置の設定を関連づけた形状創作が可能であり，布らしく滑らかな形状表現と，矛盾の少ない柄配置を行うことが可能となった．

形状創作の操作性について，編集中の情報をビジュアル化することについても検討する必要がある．

参考文献

1) 今岡春樹, PIXEL, No.98, 147(1990)
2) 中前栄八郎: コンピュータグラフィック, オーム社 (1987)
3) 市田浩三： スプライン関数とその応用, 教育出版 (1990)

織物風合いと織物変形の関連性に関する研究

藤田浩行，佐伯光哉，小紫和彦

要旨　織物の風合いを定量的に表現する方法として，風合い試験機による換算方法があるが，それらの計測においては，変形量を考慮したものであって，変形形状の特徴量を捉えたものでない．そこで，今回は織物試料を１軸引張変形させ，その変形形状を画像入力し，その特徴量を捉え，風合いとの関連性について考察を行った．

1　はじめに

布の風合いという定性的なものを定量的に表現する手段として，風合い試験機により得た布の物理的特性値(表1)からの換算方法があり，各風合いは，それぞれの変換式より求めることができる．しかし，これらの特性値は布の変形量等を扱っており，その形状については，考慮したものではない．また，織物の変形に関する研究として，布表面の平面歪みの分布測定があり，モアレ縞を利用したもの[1)]，相関を利用したもの[2)]があるが，変形形状そのものについては，触れておらず，風合いとの関連についても述べていない．そこで，本研究では，織物の１軸引張変形をさせた場合の変形形状を，CCDカメラで画像入力し，その形状を捉え，その特徴量を得ることを試み，風合いに与える影響について考察を行った．

2　引張変形

2.1　試料

試料の素材は，綿と絹(JIS L 0803(染色堅ろう度試験用添付白布))の2種類とし，たて糸，よこ糸，バイアス方向の3方向採取し，計6種とした．試料の有効サイズは，幅：70mm，長さ：140mmとした．

2.2　実験方法

定速伸長型引張試験機((株) 島津製作所　AG-1000G)を用いて，20mm/minで試料を引張りながら，その変形の様子をCCDカメラ((株)ソニー製)で捉えた．そのデータをA/D変換器((株)アストロデザイン製)により，デジタル画像に変換してその特徴量を得た．

2.3　変形形状の特徴量

変形形状の特徴量として，以下の3つを定義した．

(1) 中央部におけるくびれ率(ε_y)

(2) 変形による輪郭形状の面積の変化率(S_r)

(3) 変形前後の織物形状パターンの2次元相互相関関数の係数($R_{c,max}$)

変形の過程で中央部においてくびれが生じるのは，境界条件における影響であるが，その変形は，たて糸とよこ糸の交絡点における摩擦が大きく左右することから，糸の平滑性の評価にも役立つと考え，ε_yを定義した．また，S_rは，変形によってどの程度，輪郭形状の大きさが変化したかを表すものである．つまり，ε_yは部分的，S_rは全体的な評価となるが，的確に形状の違いを表現できない．そこで，もっと形状の違いを表現できる評価値はないかと考え，変形前後の織物形状の2値化された画像パターンによる2次元相互相関関数を求め，その係数の最大値を評価値($R_{c,max}$)とすることを提案する．なお，図1に織物の変形モデルを示す．また，変形形状の特徴量の算出式を以下に示す．

表1　布の力学特性および表面特性

試験項目	特性項目	特性値の内容
引張り	ＬＴ	引張特性の直線性
	ＷＴ	引張仕事量
	ＲＴ	引張レジリエンス
曲　げ	Ｂ	曲げ剛性
	２ＨＢ	曲げヒステリシス
表　面	ＭＩＵ	摩擦係数
	ＭＭＤ	摩擦係数の変動
	ＳＭＤ	表面の凹凸の変動
せん断	Ｇ	せん断剛性
	２ＨＧ	せん断角０．５度におけるヒステリシス
	２ＨＧ５	せん断角５度におけるヒステリシス
圧　縮	ＬＣ	圧縮特性の直線性
	ＷＣ	圧縮仕事量
	ＲＣ	圧縮レジリエンス
厚さと重　量	Ｔ	厚さ
	Ｗ	単位面積当たりの重量

$$\varepsilon_y = \frac{L0 - L1}{L0} \times 100(\%) \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$$S_r = \frac{S1 - S0}{S0} \times 100(\%) \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

$$R_{c(k,l)} = \frac{\sum(f_{(x,y)} \times g_{(x-k,y-l)})}{\sqrt{\sum f_{(x,y)}{}^2 \times \sum g_{(x,y)}{}^2}} \cdots\cdots (3)$$

L0, S0 は変形前の試料の幅，投影面積を示し，L1, S1 は変形後のそれである．また，f(x,y) は変形前の織物画像の画素値を示し，g(x,y) は変形後の画素値を示す．なお，織物画像をある範囲で切り出し，それを任意のしきい値で2値化を行い，織物部分の画素を" 1"，それ以外を" 0" と置いた．k,l は f(x,y) に対する g(x,y) のずれ量を表すものである．なお，特徴量である $R_{c,max}$ は (3) 式における $R_{c(k,l)}$ の最大値を表すものである．

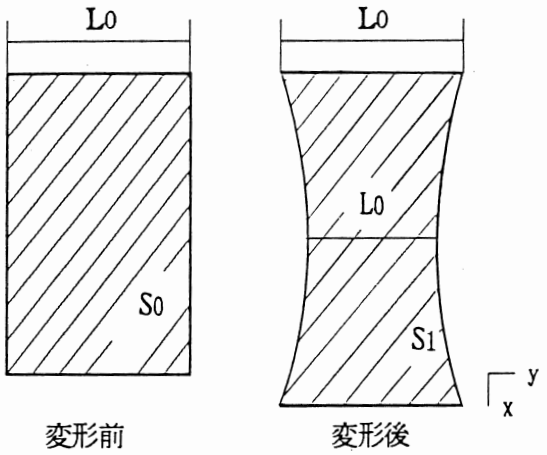


図1　織物変形モデル

3　風合い計測

3.1　試料

試料は2.1と同様のものを使用した．

3.2　実験方法

各試料を風合い試験機 (KES F1～4(株) 加藤鉄工所製) により，表1の特性項目について測定を行った．なお，方向性に依存しない圧縮，厚さおよび重量以外の特性項目はたて・よこ糸方向の平均を求め，風合いを換算している．そのため，バイアス方向については，計測を行わなかった．

3.3　風合いの換算

風合い試験機により求める布の基本風合い [3] は KOSHI, NUMERI, FUKURAMI, SHARI, HARI, KISHIMI と定義している．これらの風合いは布の用途によって変化すべきであって，KES による風合いは十数種類のカテゴリを設け，各々カテゴリによる風合いの変換式を与えている．今回，風合いを求めた布のカテゴリは WOMEN'S THIN DRESS FABRICS(婦人用薄手ドレス地) とした．

4　結果と考察

4.1　引張変形

変形前の形状と変形1分後の形状の比較を行った．つまり，x 方向（引張方向）には，同一の歪みを与えた状態で比較することになる．なお，綿のたて糸方向の試料は，1分間引張る前に破断したため，比較は行っていない．表2に各試料の変形形状の特徴量を示す．

表2　変形形状の特徴量

試料＼特徴量		くびれ率 ε_y [%]	面積変化率 Sr[%]	相関係数 Rc, max
綿	よこ	3.42	11.43	0.882
	バイアス	30.99	7.93	0.796
絹	よこ	4.86	11.75	0.898
	バイアス	44.29	-18.09	0.751

ε_y は，綿，絹ともよこ方向よりもバイアス方向が非常に大きく約10倍程の差となった．これは，織物が糸の直交した構造である直交異方性を持つ構造体であることと，アスペクト比が2.0と比較的小さく，境界条件 (試料の把持条件) の影響を受けやすいためと考えられる．素材間の差は，糸の直交部の摩擦力の違いによるものであり，短繊維である綿の方が長繊維である絹よりも摩擦が大きいため小さくなったと予想される．Sr において値が正ということは，見かけの投影面積が増加しており，織物密度が粗になっていることを意味する．絹のバイアス方向では，負の値となっていて，逆に非常に織物が緻密な状態に変化したことがわかった．また，ε_y と S_r は密接に関係しており，負の相関があると考えられる．$R_{c,max}$ は絹のバイアス方向が最小，よこ方向が最大となった．これらの結果は織物形状の全体的な変化を表したものと考えられ，値が小さいほど大きく形状が変化したといえ，実際の変形において $R_{c,max}$ が小さいものほど大きく変形しており，この値を変形形状の評価値の1つとして提案する．

4.2　風合い計測

風合い試験機により得た各素材の特性値を表3に示す.

表3　風合い試験機による特性値

特性項目	単　位	綿	絹
LT	———	0．684	0．492
WT	gf·cm/cm²	0．210	0．270
RT	%	51．56	59．58
B	gf·cm²/cm	0．071	0．010
2HB	gf·cm/cm	0．075	0．004
MIU	———	0．162	0．150
MMD	———	0．016	0．011
SMD	μm	5．170	3．063
G	gf/cm·deg	1．500	0．331
2HG	gf/cm	2．750	0．073
2HG5	gf/cm	8．075	0．550
LC	———	0．660	0．550
WC	gf·cm/cm²	0．040	0．004
RC	%	40．00	66．67
T	mm	0．390	0．080
W	mgf/cm²	9．703	2．413

特に曲げとせん断変形に関する特性が，綿と絹とで大きく異なることがわかった．また，TとWについても綿の方が大きな値となった．これらの値より，カテゴリが婦人用薄手ドレス地の場合の各風合いを求め，結果を図2に示す．なお，横軸の数値は，大きいほど，各風合いがより顕著であることを意味する.

4.3　変形形状の特徴量と風合いの関連性

織物が異方性材料という観点から考えると，1軸引張り変形形状の特徴量と風合い計測の各試験項目と大きく関連がある項目として，せん断が一番大きく関係していると思われる．せん断においては，どの特性値も絹より綿の方が大きくなった．そこで婦人用薄手ドレス地の各風合いの換算式から各風合いと各特性の相関順位を調べると，KISHIMIにおいて，せん断の項が上位3つに入っていた．KISHIMIについて絹が綿よりも大きくなっているのは，このためであると考えられる．あとKOSHI，HARI，SHINAYAKASAでは曲げの項が上位2つに入っていることから，曲げ形状と大きく関わっている．SHARIについては，表面に関する項が大きく関与しているため，形状変化からの予測は困難である.

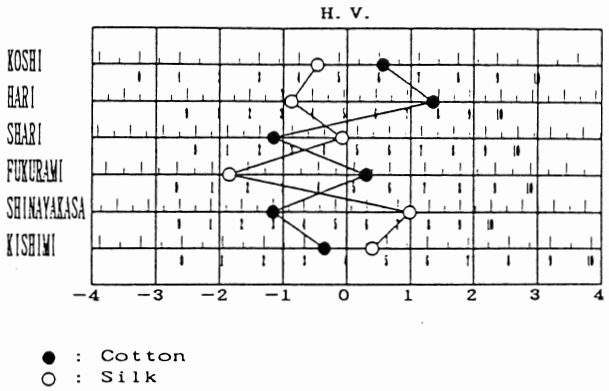


図2　各素材の風合い

5　おわりに

織物を1軸引張変形させ，その変形形状の特徴量を抽出する方法を定義し，その有効性について検討を行った．特に，相関係数による評価は元の形状に対する変化の度合いを示す指標として，有効であった．また，その評価値と風合いは密接に関係しており，風合い評価の1つと考える．今後は，織物の3次元変化(例えば，ドレープ試験)と風合いとの比較を行い，その形状と風合いの関連についても検討する.

参考文献

1) 高寺政行，篠原昭；繊維機会学会誌，47，9，T231(1994)
2) 森川善富，渋谷惇夫，小泉幸乃；繊維学会誌，50，290(1994)
3) 繊維材料京都基礎コース（第1回）衣服用布地の力学物性と風合い

新繊維素材織物の仕上加工技術の開発研究

瀬川芳孝，長谷川勝，杉本　太，中野恵之，礒野禎三，仙崎俊明

要旨　レーヨン織物にアルカリおよび酸処理を施し，その後順次，酵素処理と柔軟剤処理し，これら加工織物の風合い計測により，レーヨン織物の耐アルカリ性，耐酸性および酵素加工や柔軟加工が織物の風合いに及ぼす影響が明らかになった．

たとえば，酵素加工は，あまり柔軟性を与えないこと，ソフト感を与えるには柔軟加工の影響が大きいこと，また，改質レーヨンであるポリノジックのアルカリ処理は効果的であることなどがわかった．

1　はじめに

近年，播州織産地には多くの新繊維素材が導入されている．本研究では，新繊維素材の中から消費者ニーズの高いレーヨン織物に対して，レーヨンの持っている柔軟な風合いと高吸湿性に加えて，シャリ味など新しい風合いを付与した織物を作ることを目的とした．具体的には，レーヨンには使われないアルカリや酸，あるいは酵素や柔軟剤などの加工剤を用いて仕上加工技術を検討した．

2　実験方法

2.1　試料

普通レーヨンとポリノジック(改質レーヨン)織物を糊抜きしたものを試料とした．

普通レーヨン100%織物は，番手：たて30番手，よこ20番手，密度：たて80本/インチ，よこ54本/インチ．

ポリノジック100%織物は，番手：たてよこ共40番手，密度：たて100本/インチ，よこ85本/インチ．

2.2　加工と薬剤

2.2.1　酸およびアルカリ処理

酸処理には0.5wt%，5.0wt%硫酸を，アルカリ処理には0.3wt%，5.0wt%水酸化ナトリウムを用い，それぞれ80℃×1時間撹拌しながら処理した．

2.2.2　酵素加工

酸およびアルカリ処理した織物をセルラーゼ酵素(ナガセ(株)製のセルライザー)5g/ℓ，酢酸ナトリウム0.5g/ℓ，酢酸0.2g/ℓ溶液(pH=5.5に調整)で55℃×1時間撹拌しながら処理，その後80℃×20分で失活した．

2.2.3　柔軟加工

酸・アルカリ処理および酵素加工した織物を柔軟剤(明成化学工業(株)製のハイソフタKZ-3M)2wt%溶液に25℃×2分浸漬し，遠心脱水後乾燥した．

2.3　減量率測定

酸・アルカリ処理前後および酵素加工前後の絶乾重量差から算出した．

2.4　引張強さ測定

JIS L 1096 6.12.1(1)A法に準じ，試験片の幅5cm，つかみ間隔15cmでたて方向のみ測定した．

2.5　風合い測定

KESシステム(カトーテック(株)製)の標準高感度条件[1]により布の引張特性，せん断特性，曲げ特性，圧縮特性，表面特性を測定し，それぞれの特性値と基本風合い値(HV値)を求めた．

3　結果と考察

繊維製品の仕上加工業界では，元来，レーヨンに対してシルケット加工などのアルカリ処理やセルロースを分解させる酸処理は禁じられている．しかし，今回は，あえて水酸化ナトリウムと硫酸で処理し，減量率と織物の引張強さおよび風合い計測により，その効果を調べた．

3.1　酸およびアルカリ処理による影響

表1に酸およびアルカリ処理による減量率，表2に酸およびアルカリ処理織物の引張強さを示した．

普通レーヨンの方がポリノジックよりも酸・アルカリとも減量されやすいことや，酸・アルカリの濃度を高くしても減量率はさほど高くならないことがわかる．また，色相は酸処理では異常がないものの，

表１　酸・アルカリ処理による減量率

（%）

薬　　剤	水酸化ﾅﾄﾘｳﾑ		硫　酸	
濃度(wt%)	0.3	5.0	0.5	5.0
普通ﾚｰﾖﾝ	2.1	5.9	2.1	3.7
ﾎﾟﾘﾉｼﾞｯｸ	2.0	5.4	1.8	3.2

高濃度のアルカリで変退色することもわかった．したがって，アルカリを使用する場合にはアルカリに強い染料で染色する必要がある．

表２　酸・アルカリ処理織物の引張強さ

(Kgf/5cm)

薬　剤	水酸化ﾅﾄﾘｳﾑ		硫　酸		原布
濃度(%)	0.3	5.0	0.5	5.0	
普通ﾚｰﾖﾝ	38	33	39	23	45
ﾎﾟﾘﾉｼﾞｯｸ	42	38	27	10	46

引張強さは，アルカリ処理では減量率に比例して低下するが，弱いものでも原布の約80%の強さは保っている．しかし，酸処理では減量率に関係なくポリノジックの強度低下が著しく，原布の約20%にまで低下し，脆化の激しいことがわかる．つまり，ポリノジックは，酸による減量が比較的低いにもかかわらず弱くなっていることから，酸処理はしない方がよい．

また，普通レーヨンに対する酸処理は0.5wt%以下で加工すれば，強度低下も少なく，改質が可能なことから有効な加工と考える．

3.2　酵素加工による影響

表3に酵素加工による減量率を示した．酵素による減量は，酸・アルカリによる減量とは反対にポリノジックの方がよく減量されている．普通レーヨンステープルの初期引張抵抗度(見掛ヤング率)[2]は400～950kg/mm^{2}で，ポリノジックステープルは950～1,500kg/mm^{2}と強く，一般にポリノジックは，普通レーヨンに比べて伸びが小さく，強度が大きく硬いといわれている．

したがって，ポリノジック織物には減量加工が有効であると考える．しかし，酵素加工は思ったほど柔軟にならないことがKES計測でわかった．

表３　酵素加工による減量率

（%）

前処理の薬剤と濃度(wt%)	水酸化ﾅﾄﾘｳﾑ		硫　酸	
	0.3	5.0	0.5	5.0
酵素(g/l)	5.0			
普通ﾚｰﾖﾝ	2.2	2.1	2.0	3.0
ﾎﾟﾘﾉｼﾞｯｸ	2.6	2.1	2.6	4.8

3.3　柔軟加工による影響と風合い特性

原布ならびに酸・アルカリ処理織物，酸・酵素，アルカリ・酵素加工織物，および，これらに柔軟加工を施した織物に対して，KESシステムにより風合い特性を測定した．

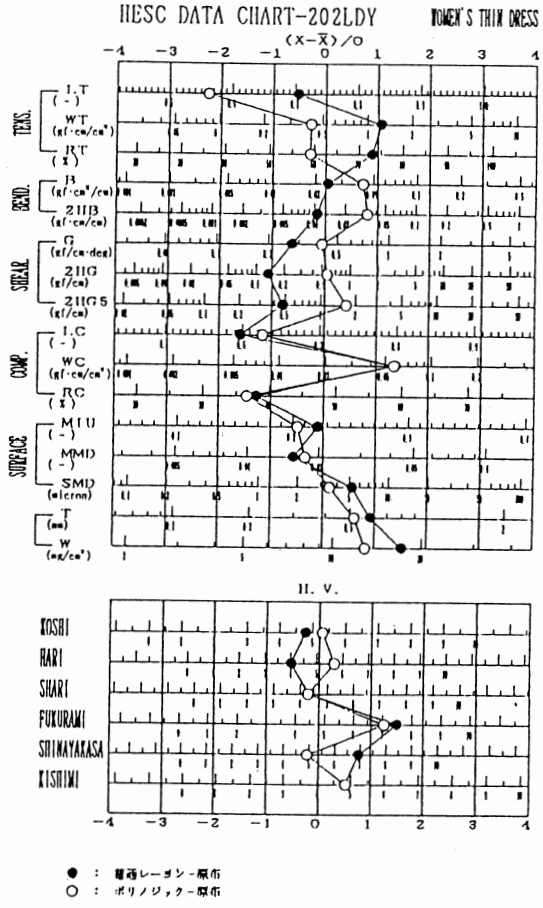


図１　原布の風合い特性値と基本風合い値

風合い特性では，引張特性(TENS.)，曲げ特性(BEND.)，せん断特性(SHEAR)，圧縮特性(COMP.)，表面特性(SURFACE)を測定し，あわせて厚さ(T)，重量(W)から変換式KN-202-LDYを用いて婦人服薄地ドレス用の基本風合い値(HV値)「こし」「はり」「しゃり」「ふくらみ」「しなやかさ」「きしみ」を求めた．

図1に原布の風合い特性値と基本風合い値を示した．各特性項目とも数値が大きくなるほどその特性が強く，普通レーヨンとポリノジックを比較すると，普通レーヨンの原布は，それぞれの特性値や基本風合い値から，柔らかで伸びやすく，引張りや曲げ，せん断の回復性がよく，「ふくらみ」や「しなやかさ」がある．一方，ポリノジックの原布は，少し硬く「こし」「はり」がある織物であることがわかる．

図2には普通レーヨンの，図3にはポリノジックのアルカリ処理とアルカリ処理後に酵素や柔軟加工を施した織物の風合い特性値と基本風合い値を示した．

図2より，5.0wt%アルカリで処理すると曲げが硬く，回復性が悪くなり，これに酵素加工を施しても特性は変化しないことがわかる．しかし，柔軟加工することによって曲げや引張り，圧縮，せん断の回復性がよくなるとともに，表面のなめらかさや滑り易さが加わりしなやかになっている．また，0.3wt%アルカリで処理したものは，5.0wt%アルカリで処理したものほど硬くはならないが，原布と比較してアルカリ処理することにより「こし」「はり」が出て「しなやかさ」が減少する．

図3より，ポリノジックをアルカリ処理すると，せん断や曲げの回復性が原布よりもよくなっている．また，ポリノジックのアルカリ処理は，普通レーヨンのアルカリ処理よりも風合い特性値の変化が大きく，ポリノジックにはアルカリ処理が有効と考える．また，柔軟加工することによって圧縮や引張りの回復性がより一層向上し「ふくらみ」が出てくることがわかる．

図4には普通レーヨンの，図5にはポリノジックの酸処理と酸処理後に酵素や柔軟加工を施した織物

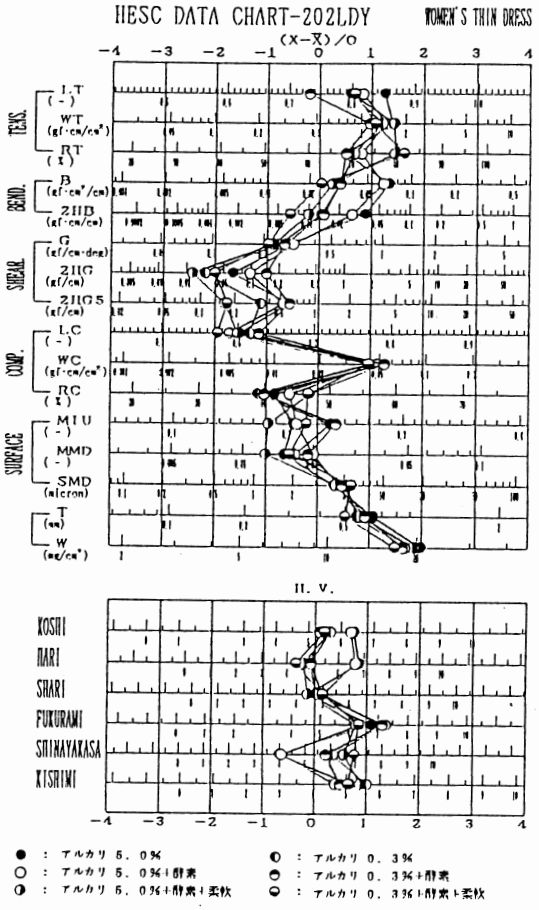


図2 アルカリ処理・酵素・柔軟加工織物の風合い特性値と基本風合い値（普通レーヨン）

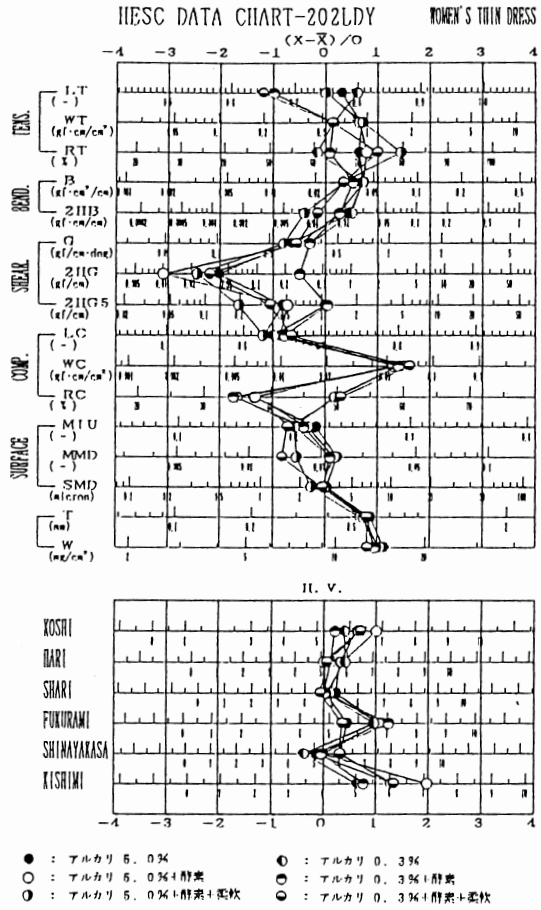


図3 アルカリ処理・酵素・柔軟加工織物の風合い特性値と基本風合い値（ポリノジック）

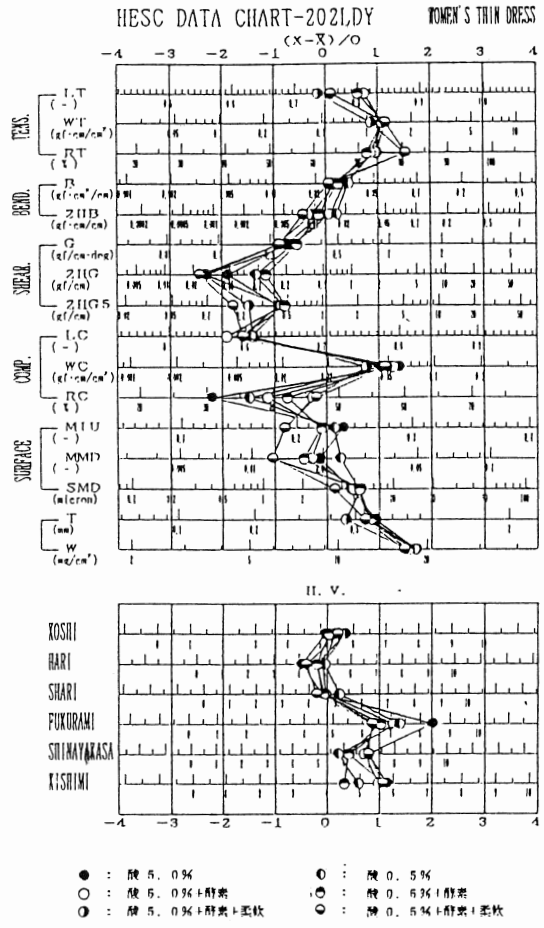


図4 酸処理・酵素・柔軟加工織物の風合い特性値と基本風合い値（普通レーヨン）

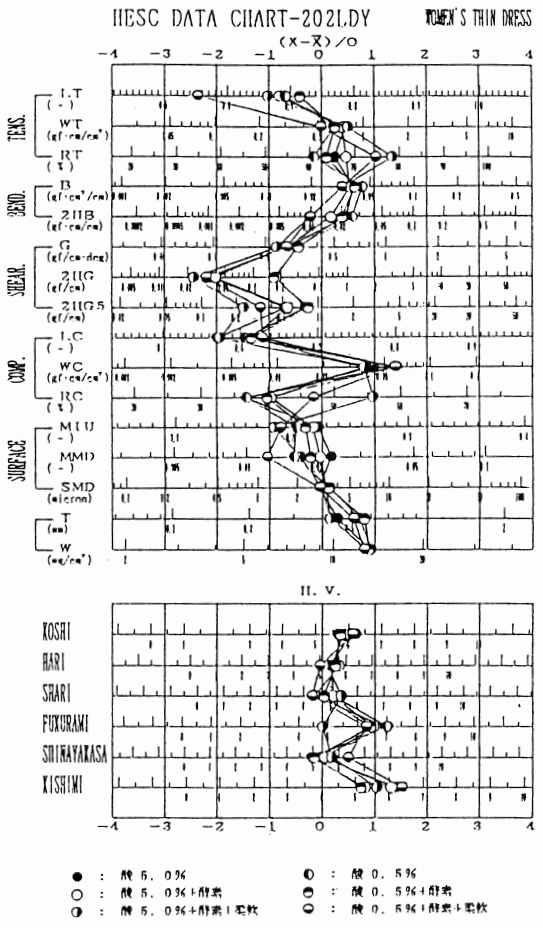


図5 酸処理・酵素・柔軟加工織物の風合い特性値と基本風合い値（ポリノジック）

の風合い特性値と基本風合い値を示した.

普通レーヨンの5.0wt%硫酸処理は「ふくらみ」を与え，圧縮の回復性を非常に悪くしている．これらは柔軟加工することによって引張りや圧縮の回復性はよくなっている．また，この酸処理は，アルカリ処理同様，ポリノジックの方が普通レーヨンよりも風合い特性値の変化が大きい.

しかし，表2で示したとおり，普通レーヨンの0.5wt%硫酸以外の酸処理では繊維を脆化させており，織物の風合い特性値には大きな変化は見られないものの高濃度の酸処理は不適当と考える.

4 おわりに

普通レーヨンおよびポリノジック織物に酸・アルカリ処理，酵素加工，柔軟加工を施し，耐薬品性を検討するとともに力学特性をKESシステムで計測して風合い評価を行った.

その結果，次のことがわかった.

1. 耐アルカリ性は比較的よく，強度低下は小さい.
2. 酸処理は，低濃度(0.5wt%以下)でなければ脆化が激しい.
3. ポリノジックの方が酸・アルカリによる風合い特性値の変化が大きく，特にアルカリ処理は効果的である.
4. 酵素加工は，ポリノジックの方が減量され易い.
5. 酵素加工は，一概に柔軟性を与えない.
6. ソフト感を与えるのは柔軟加工の影響が大きい.
7. レーヨンのアルカリ処理は，シャリ味を与える.

これらの結果は，実験室レベルのものであり，液流染色機などを使った生産レベルへの対応に活用したいと考えている.

参考文献

1) 川端季雄；衣服用布地の力学特性と風合い，繊維材料研究会(1988)
2) 日本繊維機械学会編；繊維総覧，日本繊維機械学会(1970)

ポリビニルアルコールの熱分解性改善に関する研究

礒野禎三，中野恵之，杉本　太，瀬川芳孝
仙崎俊明，小紫和彦，山本統平[†]，三軒　齊[†]

[†]：姫路工業大学

要旨　熱処理により，糊抜きが可能なポリビニルアルコールの開発を目的として，n-ブチルビニルエーテルユニットを含むポリビニルアルコール(poly(n-BVE-VA))とα-メチルビニルアルコールユニットを含むポリビニルアルコール(poly(α-MVA-VA))を低温無触媒光乳化共重合により合成し熱測定を行った．その結果，熱分解開始温度が，ポリビニルアルコール(PVAL)の280°Cから，poly(n-BVE-VA)では215°Cまで，poly(α-MVA-VA)では190°Cまで低下した．

1　はじめに

織物の製織時に，たて糸にかかる衝撃と摩擦は非常に大きく，無糊の糸では，たて糸切れが頻発して製織が困難である．このため，たて糸を糊剤により処理し，製織性を向上している．近年，織機の革新化，高速化に伴い，たて糸に対する負荷は増大し，これに対処するため着糊量は増加している．この糊剤は，製織のためだけに必要であるため，織物仕上加工工程の初期に除去される．除去された糊剤は，当産地では回収・再利用されていないため，廃水として排出され，織物整理加工工場の排水負荷の大部分を占めている．

従って，この糊剤の排出量を削減するために，織物仕上加工剤による製織性の向上や糊剤の使用量削減について研究が行われてきた．

本研究では，糊剤の主成分であるPVALを変成し，熱分解による糊抜きが可能な糊剤の開発を目的とした．

2　実験

2.1　合成

2.1.1　低温無触媒光乳化共重合

10$m\ell$のモノマー，10$m\ell$の水，0.5$m\ell$の乳化剤: polyoxyethylene alkyl ether sodium sulfate (LWZ)およびテフロン回転子を30$m\ell$のpyrex製ケルダールフラスコ中に仕込み，凍結融解法により脱気し減圧封管した．これを，0°C恒温槽中に固定し400Wの高圧水銀ランプにより光照射して重合した．共重合生成物は多量の水中に投入し塩析した．濾過後，水/メタノール混合溶媒により再沈し60°Cで減圧乾燥した．

2.1.2　ケン化

共重合生成物のケン化は，300$m\ell$のセパラブルフラスコに滴下ロートおよび還流管をつけ，2gの共重合物を200$m\ell$のテトラヒドロフランに加えて室温で溶解した．この溶液および滴下ロート内の10%KOHメタノール溶液20$m\ell$に窒素を吹き込み酸素を除去した後，反応温度を60°Cにし，窒素雰囲気下で滴下ロートから上記のアルカリを添加した．所定時間撹拌した後，氷冷して反応を停止した．反応時間はアルカリの添加開始時から氷冷するまでの時間とした．反応終了後，生成物を濾過し，メタノールで充分に洗浄して60°Cで減圧乾燥した．

2.2　共重合物の粘度

ウベローデ型粘度計によりベンゼン中，30°C恒温槽中で極限粘度([η])を求めた．

2.3　^{1}H-NMRスペクトル

日本電子(株)製JNM EX-270型スペクトロメータで測定した．試料管径5mm，溶媒DMSO-d_6を使用した．積算回数は16回とした．

2.4　示差熱熱重量測定

セイコー電子工業(株)製SSC/5200-TG/DTA220型示差熱熱重量同時測定装置を用いて，air雰囲気下で測定した．昇温速度は10K/minで，オートメイテッドステップ機能を用いて減量が開始すると昇温を停止し，減量が終了すると昇温を再開するプログラムで測定した．

Table 1 Results of photo-emulsion copolymerzation of n-BVE and VAc at 0°C

n-BVE mol% in feed	Reaction time (h)	Copolymer		
		Conversion (%)	$[\eta]$	n-BVE contents(%)
3.6	24	36.6	3.38	0.9
7.3	50	50.7	1.12	1.7
11.2	50	61.4	2.60	3.2
19.2	50	25.9	1.06	4.4

2.5 動的粘弾性測定

セイコー電子工(株)製 SDM/5600-DMS200 型粘弾性スペクトロメータを用いて，昇温速度3K/min，周波数1～50Hzの条件下で，-70°Cから160°Cの温度域を走査し，動的貯蔵弾性率E'，動的損失弾性率E"，損失正接$tan\delta$を得た．試料は，水溶液からキャストしたフィルムを用いた．

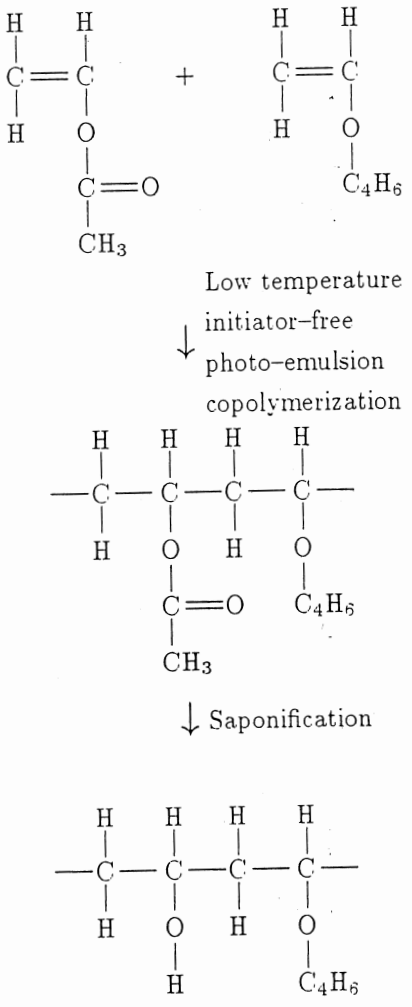


Fig.1 Synthetic pathway of poly(n-BVE-VA)

3 結果

3.1 poly(n-BVE-VA)の合成

poly(n-BVE-VA)の合成経路をFig.1に示す．

重合は，0°Cで24～50時間行った．

得られた結果を，Table 1に示す．n-BVEユニットの含有率は，^{1}H-NMRスペクトルより求めた．いずれの仕込み組成でも比較的高収率で重合物が得られた．$[\eta]$は，1.06～3.38であった．以上の結果より，低温無触媒光乳化重合法を用いれば，n-BVEはVAcと共重合することが明らかとなった．

共重合曲線を，Fig.2に示す．n-BVEの含有量は，仕込み比率に比例して多くなるが，反応性は約$\frac{1}{4}$であった．

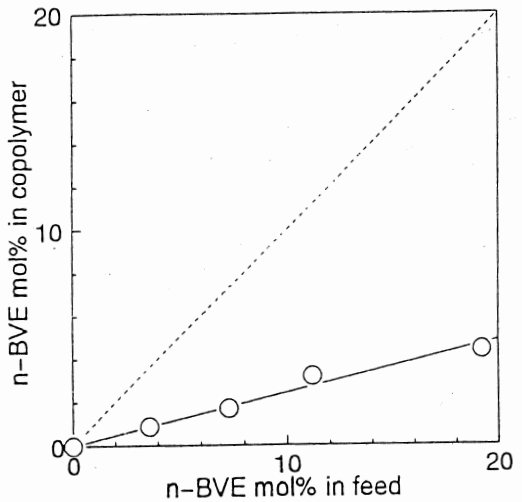


Fig.2 Copolymerization Diagram

ケン化して得られた共重合物の^{1}H-NMRスペクトルより，VAcユニットは全てケン化されてVAになっているが，n-BVEユニットはケン化されずに残っていることが明らかとなった．

3.2 poly(n-BVE-VA)の性質

ケン化して得られたpoly(n-BVE-VA)の熱重量測定結果を，Fig.3に示す．

n-BVE ユニットを導入することにより，熱分解開始温度が，約280°C から215°C 程度に低下することが明らかとなった．熱分解開始温度は，n-BVE の含有量の影響はほとんど受けていないが，分解が完了する温度は，n-BVE 含有量が多くなると低下する傾向を示した．

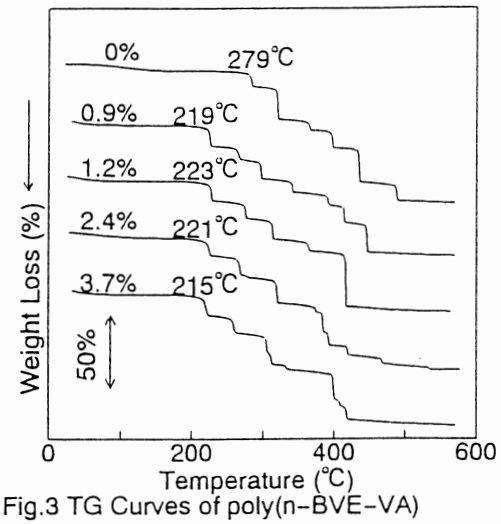


Fig.3 TG Curves of poly(n-BVE-VA)

Fig.4 に，n-BVE ユニット含有量が 1.7% の poly(n-BVE-VA) と PVAL の動的粘弾性測定結果を示す．poly(n-BVE-VA) では，PVAL に比較して弾性率は低く，T_g は約40°C 高くなった．

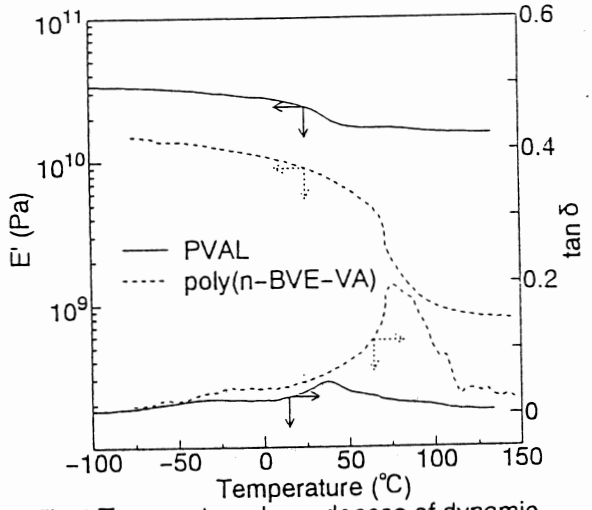


Fig.4 Temperature dependences of dynamic storage modulus E' and tan δ

3.3 poly(α-MVA-VA) の合成

poly(α-MVA-VA) の合成は，Fig.5 に示す経路で行った．

3.4 熱分解による糊抜き

熱分解による糊抜きの可能性を検討するために，綿，poly(n-BVE-VA) および poly(α-MVA-VA) の熱重量測定結果を，Fig.6 に示す．綿の分解する283°C 以下では，poly(n-BVE-VA) の減量が大きいが，poly(α-MVA-VA) の方が分解が完了する温度は低い．

しかしながら，両者とも綿の分解温度以下で完全分解はできなかった．

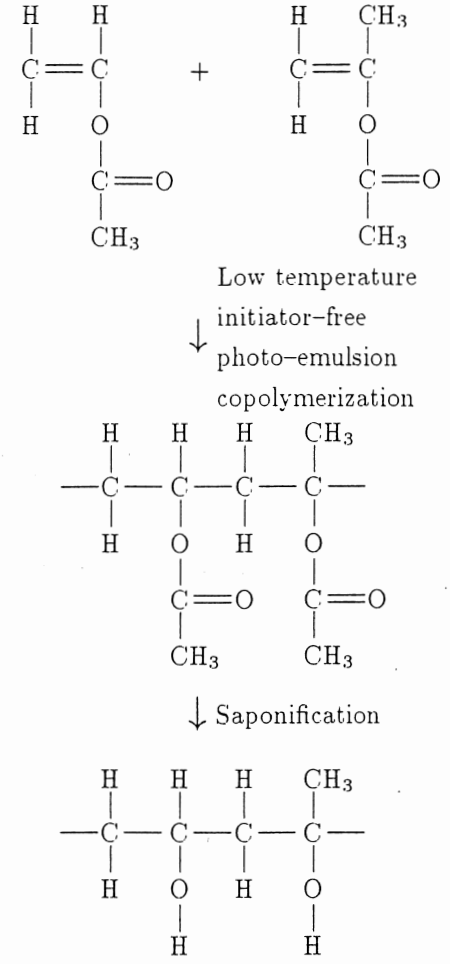


Fig.5 Synthetic pathway of poly(α-MVA-VA)

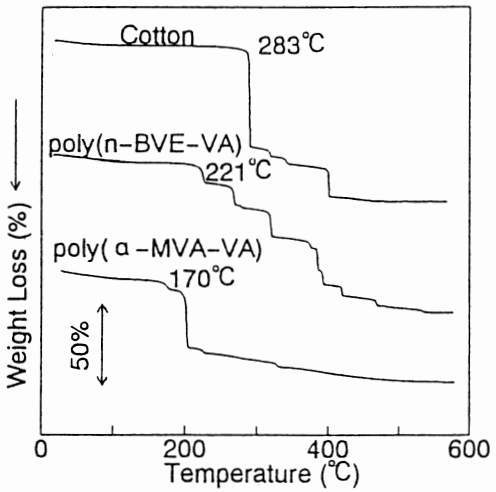


Fig.6 TG Curves of Cotton,poly(n-BVE-VA) and poly(α -MVA-VA)

4 まとめ

熱分解により糊抜きが可能な易熱分解性の糊剤を開発するために，共重合によりポリビニルアルコールの改質を試みた結果，

1. 低温無触媒光乳化重合法により，n-BVE とVA の共重合を行うことができた.
2. n-BVE とVA の共重合物をケン化することにより，n-BVE ユニットを含むポリビニルアルコールを合成できた.
3. 同じ方法により，α-MVA ユニットを含むポリビニルアルコールも合成できた.
4. 熱分解開始温度は，poly(n-BVE-VA) では215 ℃まで，poly(α-MVA-VA) では190 ℃まで低下した.
5. 両者とも，綿の分解温度までには完全には分解しなかった.

今後，合成方法や変成に用いるモノマーについて研究を行い，綿の分解温度以下で完全に分解する糊剤の開発を継続する予定である.

生成画像のジャカード織物への応用化研究

古谷　稔，小紫和彦，佐伯光哉，藤田浩行

要旨　コンピュータを用いて自動的に生成した画像を，ジャカード織物の柄（織組織）として，活用する技術の開発とジャカード織物の試作を行った．

1　はじめに

ジャカード先染織物デザインの高度化を目的に，コンピュータ上で自動的に生成した画像を用い，斬新なジャカード織物を創作する技術の開発とジャカード織物の試作を行ったので報告する．

2　実　　験

2.1　画像の自動生成

2.1.1　自動生成に用いた装置とソフト

コンピュータ	PC9801RA
モニタ	CR4000
プリンタ	PC-801
ソフト	画像自動生成プログラム(自作)

2.1.2　画像の自動生成

コンピュータを用いて自動的に画像を生成する方法は，いくつかの方法があるが，ここで用いた手法は，任意の1画素に表示する色を計算式によって決める方法(図1-1，図1-2)と，実際に画面に表示されている画像に注目し，それらの画素の色に対して，計算を行い表示する色を決める方法(図2)の2種類を用いた．

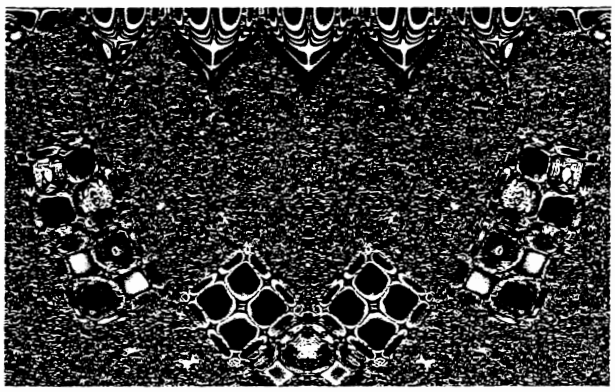


図1－1　自動生成した画像の出力1
(計算だけで画像を生成する手法)

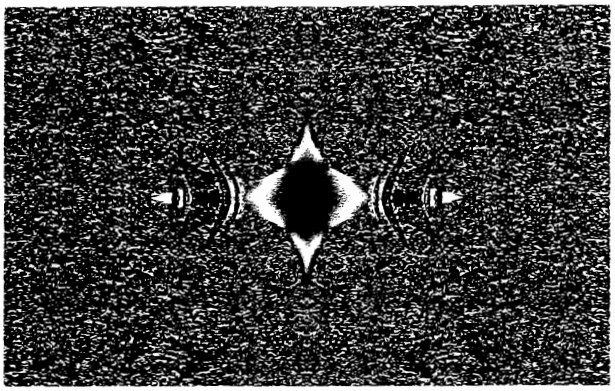


図1－2　自動生成した画像の出力2
(計算だけで画像を生成する手法)

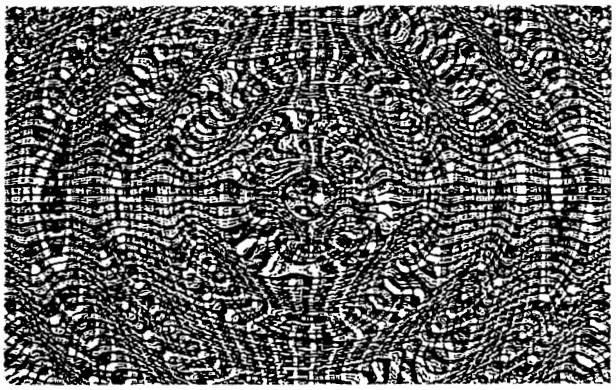


図2　自動生成した画像の出力3
(表示している画像を元に生成する手法)

2.2　画像の加工

2.2.1　画像の加工に用いた装置とソフト

使用したハードは，2.1.1に同じ．その他に用いた装置とソフトは，次のとおりである．

グラフィックメモリー	スーパーフレーム
	スーパービデオ
ソフト	KID98
	スーパータブロ
	スパータブロオーサーリング
	ファーブ　他

2.2.2　自動生成した画像の加工

自動生成した画像は，このままではジャカード用の画像としては，形式が不適合なため，ジャカード織機に適した色数に減色したり，適合したサイズに調整を行い，電子ジャカードで使用可能なデータに変換する必要がある．

ここでは，コンピュータによって制限される16色の画像データを，一旦RGBのラスタデータに変換し，このRGBのラスタデータを電子ジャカード用ディスクの作成が可能なデータファイル形式に変換するプログラムを開発した．

手順としては，自動生成した画像のサイズが，640画素×400画素で，本研究で用いた電子ジャカード織機は1,200口，よこ方向には，原則として制限がない．したがって，生成画像の，拡大や合成，組み合わせ等の画像の加工が必要である．

これらの画像の加工処理を行うには，コンピュータのハード面の制限を越える必要があり，ここでは，グラフィックメモリーにワークエリアを取るか，あるいはメモリー上にワークエリアを取り，画像の加工を行った．

したがって，RGBのラスタデータに変換した後に，これらの画像の加工処理を行った．この作業のフローチャートを図3に示す．

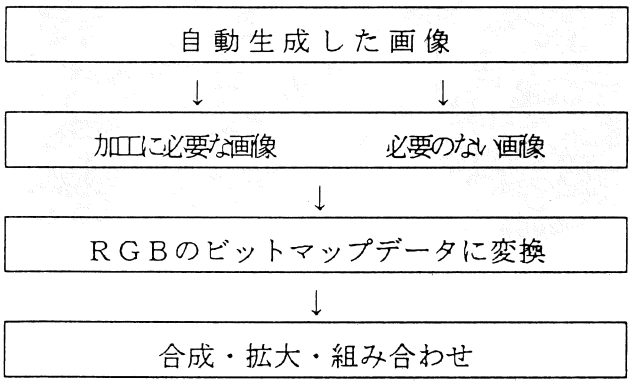


図3　自動生成画像の加工に関するフローチャート

2.3　電子ジャカード用ディスクの作成

2.3.1　電子ジャカード用ディスクの作成に用いた装置とソフト

使用したハードは，2.1.1に同じ．その他に用いた装置とソフトは，次のとおりである．

ソフト　　RGB画像ファイルをデータファイルに変換するプログラム

紋紙作成プログラム

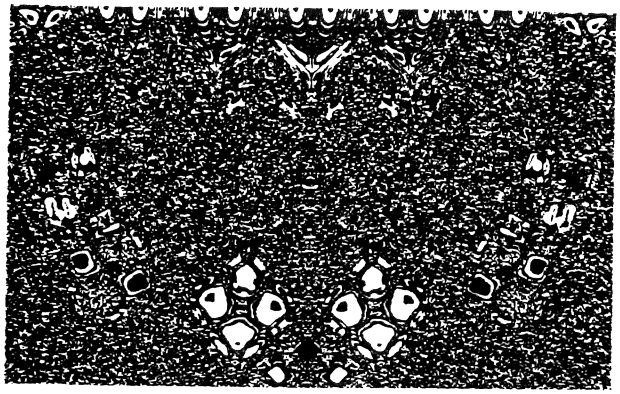


図4　図1－1の画像を加工した画像の出力

2.3.2　電子ジャカード用ディスクの作成

電子ジャカードは，一般的にCGSフォーマット形式を採用しており，自動生成および画像の加工処理を行った画像(データファイル形式)をＣＧＳフォーマット形式の電子ジャカードディスクに変換する必要がある．

画像をCGSフォーマット形式に変換し，データファイルからCGSフォーマット形式に変換する手順を図5に示す．

今回の研究では，図4，および図2の画像のデータの白い部分をたて糸の浮き，黒い部分をよこ糸の浮きとなるように組織を設定した．

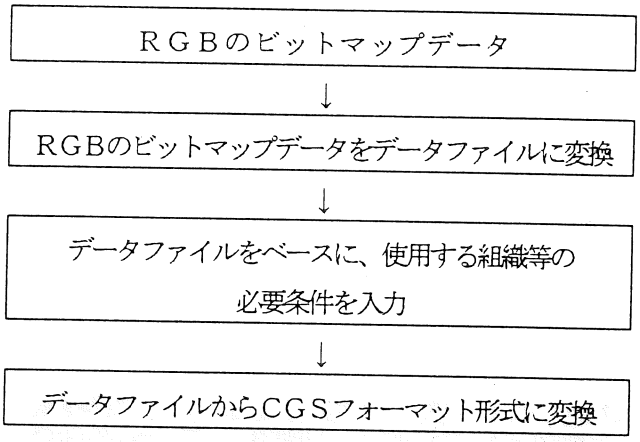


図5　画像をＣＧＳフォーマット形式に変換するフローチャート

2.4　電子ジャカードによる試織

2.4.1　試織に用いた素材

本研究では，画像を用いて織物を織るということから，基本的な素材と色を選んだ．

たて糸　密度　100本/インチ

綿100%　100番手双糸 普通晒し

綿100%　100番手双糸 黒色 スレン染色

よこ糸　密度　76本/インチ

綿100%　100番手双糸 普通晒し

綿100%　100番手双糸 黒色 スレン染色

2.4.2　試織に用いた装置

電子ジャカード　単動式　1,344口
(株)佐和染織工芸製

織機　レピア織機　ER-145
津田駒工業(株)製
バンドレピア　インバータ付
片側6丁

2.4.3　電子ジャカードによる試織

次の図6，図7は試織した織物である．

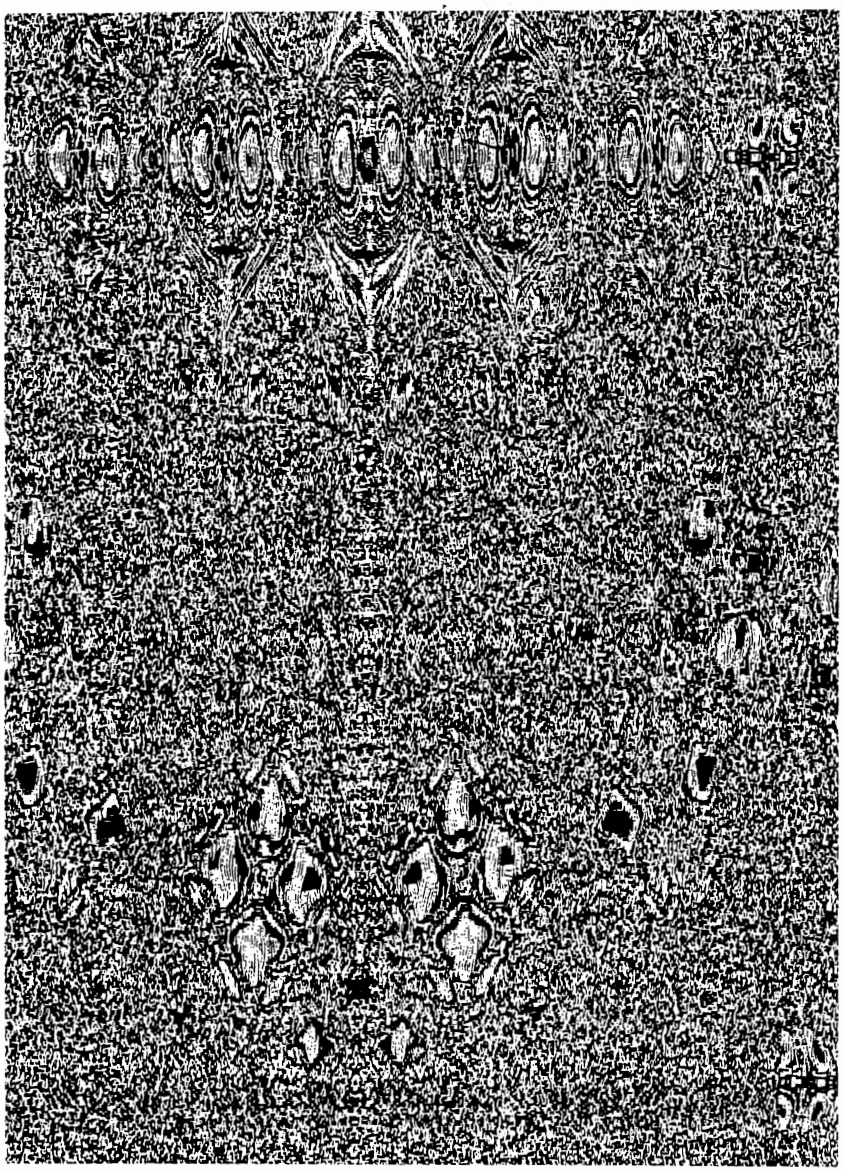


図6　図1－1, 図1－2, 図4で作成したデータにより試織したジャカード織物

3　結果と考察

3.1　画像の自動生成

自動生成した画像は，通常，絵筆では表現しきれないような，非常に特徴のある，斬新で，個性的な新規性の高いデザインを得ることができる．

従来の写真や自然画あるいは，写実的な絵画(抽象画を含む)から得られる写実的表現や抽象的表現は，流行や好みに左右されることが多く，多彩な表現方法を持つ自動生成した画像の方が新製品を開発する上で有利である．また，この画像は，抽象的な表現分野において，今までと異なったノンインタラクティブ(人間の手を離れ，自動的に創り出す)な表現のジャンルの1分野として，位置付けることができる．

コンピュータを用いて自動的に生成した画像を，ジャカード織物の柄(織組織)として活用する技術が，ジャカード織物等の柄のアイデアとしても非常に有効な創作手段として，今後が期待できる．

3.2　生成画像とジャカード織物

自動生成した画像は，デジタルデータであるため，電子ジャカード用のデータに変換しやすく，また，本研究で実施したように，画像上で組織を組み込んで，シミュレーションし，ビジュアル化が可能である．

これは，デザイナーにとって，創作しやすい環境を手にいれることとなり，デザイン創出の有効な手法となる．

3.3　問題点

現状の問題点としては，画像の自動生成プログラムの画像サイズが限定されること，色数を減少させる方法に恣意性の入ることがあげられる．これは，すべてをノンインタラクティブあるいはシステマティックに創りあげていく際の不合理性に起因するものと考えられる．

2.4　ゼータ電位測定

ゼータ電位測定は流動電位測定装置((株)島津製作所製 ZP-10B型)を用いて行った.

ゼータ電位（ζ 電位）とは界面動電位ともいい，固体と液体の相互作用を電気的にとらえることをいう. すなわち，界面電気が液体の界面（一般に固/液）に発生すると液体に拡散層が発生し，この拡散層に電場がかかると，界面の両側は電荷が逆であるため，界面をはさんだ相対的な運動が発生する. 今回用いた装置は，試料固体の表面に流動液が流れるときに発生する電気量を測定するのもので，繊維測定に適した方式の測定装置である.

ゼータ電位の測定値は，試料のセットの方法や測定条件によって変わる. すなわち測定値は絶対値ではなく，比較値を表すことになる.　図2に糸試料の場合と布試料の場合の試料のセット状態を示す. 本研究では布試料を用いた.

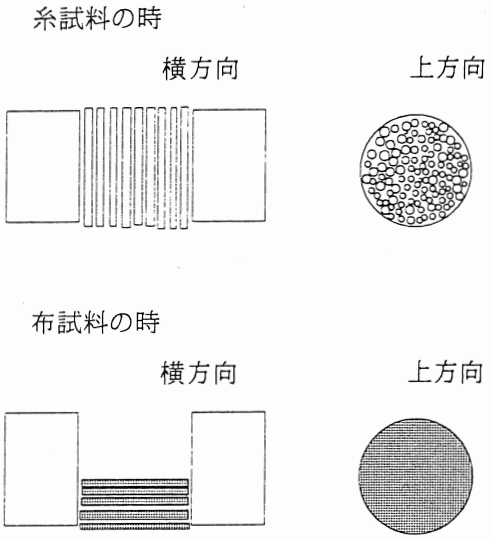


図2　試料のセット状態

糸試料は繊維方向に移動液が流れるためか，比較的大きな結果を示した. 実際には，試料をパンチで直径14mmの円形にくりぬき，8枚(約15g)重ねて測定した.

流動液は市販の塩化カリウム(特級)を0.001mol/ℓ水溶液(pH6.6)に調整し使用した.

測定は圧力範囲 0-500gf/cm^{2}で行い，ゼータ電位は50-400gf/cm^{2}における電位差から算出し求めた.

なお，測定結果については装置に付随するパソコンを用いて算出しており，測定者による算出誤差はないと思われる.

3　結果と考察

3.1　ガス劣化処理布の色差測定

図3に赤，青，黄の染色布，及び染色後FIX処理布のガス劣化処理時間と色差の関係を示す.

縦軸に色差，横軸にガス劣化処理時間を表す. 色差は，一般的に0.5以上の場合変化していると考えられているため，この結果から，赤色のみの変色が確認できたものと思われる. また，染色後FIX処理された試料は染色処理のみの試料より変色差が大きいことがわかる.

3.2　各種試料のゼータ電位測定

表1に種々の試料のゼータ電位測定値を参考のために示す. ゼータ電位は試料のセット状態や加工によって大きな差が見られることがわかる.

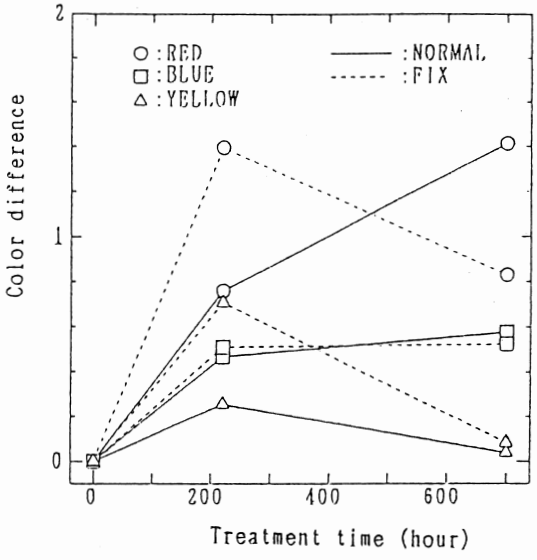


図3　色差とガス劣化処理時間の関係

表1　種々の試料のゼータ電位測定結果

試　　料	ゼータ電位（mV）
綿糸	−32.93
綿布（JIS準拠品）	− 8.95
綿布（カチオン化処理）	+ 0.91
綿布（染色）	− 3.42
綿布（染色・FIX処理）	+ 0.82

糸状態では布に比べて大きな結果となり，布でも基準布に対して，染色やカチオン化処理等によって表面の状態が変化していることがわかる.

本研究では，この中の染色布と染色後FIX処理を

ほどこした布(赤色)に対してガス劣化試験を行った.

図4に染色布，図5に染色後FIX処理布のガス劣化時間とゼータ電位の関係を示す．ガス劣化していない試料は，染色布およびその染色後処理布において原布（-8.95mV）に対して特有のゼータ電位を示した．これは原布を染色加工することから繊維表面の酸性基が消費され，-ζ 電位が減少し，さらに染色後FIX処理されることにより表面状態が大きく変化しζ電位がプラスへ転じたと考えられる．

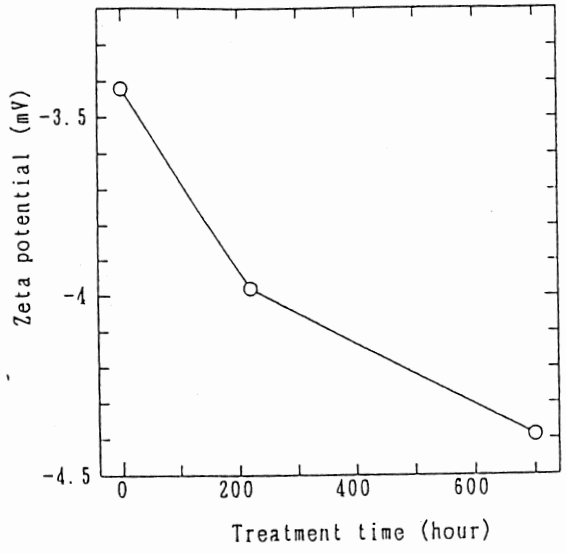


図4　染色布のガス劣化時間とゼータ電位の関係

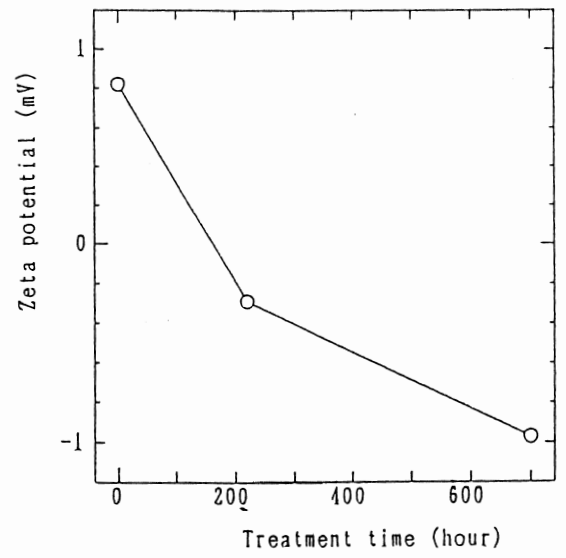


図5　染色後ＦＩＸ処理布のガス劣化時間とゼータ電位の関係

酸化窒素ガスによる劣化挙動は，染色布および染色後FIX処理布どちらの試料においてもガス劣化時間に対して-ζ 電位が増加し，その増加量もほぼ同程度であった．ガス劣化を受ける前の試料のζ電位値に関係なく，ガス劣化と共に同じように-ζ電位が増加を示すことから，このζ電位挙動は綿繊維のガス劣化状態を示していると思われる．

また，この結果から綿繊維表面が酸化窒素ガスにより酸性基が増加し，水中において負電荷を生じ，-ζ 電位が増加することが推測される．

4　まとめ

ゼータ電位を測定することから綿繊維における酸化窒素ガスによる劣化を評価することを試みた．その結果以下のことがわかった．

1. 低濃度の酸化窒素ガスによる綿生地への影響は，色測定においては評価が困難であることがわかった．

2. 酸化窒素ガスに暴露された綿試料はゼータ電位がマイナス方向に移行し，その増加傾向はガス暴露前のゼータ電位値に影響されないことがわかった．

3. マイナスゼータ電位の増加は綿繊維の表面に酸性基が増加する場合に起こると考えられていることから酸化窒素ガスにより表面に酸性基が生成していると推測された．

染色や染色後FIX処理した綿布において未劣化試料においてζ 電位が異なっていても，酸化窒素ガスにおいて劣化した試料は劣化時間が長いほど-ζ電位が増加したことから，ζ電位測定より酸化窒素ガス劣化状態を評価できると思われる．しかし，ゼータ電位はガス劣化を受ける前の試料との比較測定しかできないため，クレーム対策の方法については今後の課題となる．

参考文献

1) 才木義夫，日本化学会誌1319,11(1990)
2) 北原文夫，渡辺　昌，編「界面電気現象」－基礎・測定・応用－

固体触媒を用いた湿式酸化分解による繊維系排水の処理に関する研究

杉本　太，中野恵之，礒野禎三，瀬川芳孝，仙崎俊明

要旨　固体触媒を用いた染料の湿式酸化分解について，撹拌機付のオートクレーブを用いて，反応温度150℃で検討を行った．触媒を用いない場合，TOCの除去率は150℃到達後，150分で13.4% であるのに対し，チタニアに担持した白金触媒下で88.6% であった．染料のオレンジIIは，低分子化合物に分解され，触媒は分解を促進させた．

1　緒　　言

地球環境問題は，今日大きな社会的関心事となり，多方面で取り上げられている[1)]．

特に繊維産業から排出される染料含有の着色排水は，組成が非常に複雑で，水質変動も著しく，現状の凝集沈殿法や活性汚泥法といった従来のCOD除去を中心とした処理法[2,3)]では，着色成分の除去が不十分であり，環境水の着色汚染を引き起こす．したがって，その防止対策が望まれ，効果的に処理する技術開発が重要な課題となっている．

一般に，物理化学的手法に基づく酸化分解法としては，オゾン酸化法，Fenton酸化法，湿式酸化法，電解酸化法，光酸化法などがある[4,5,6)]．中でも，高濃度汚濁成分の排水に対して，有効な分解法として，特に，難分解性物質を高温(200～300℃)，高圧(5～15MPa)下，空気(酸素)と固体触媒を用いて完全分解する湿式酸化法が最近注目されている[7,8)]．

湿式酸化法の特徴は[1)]，自己燃焼熱で反応温度を維持できるので，エネルギー的に効率がよく，完全酸化が完了すれば，反応生成物は水，炭酸ガス，窒素ガスなどの無害なものに変化し，またSO_xやNO_xの発生もない点があげられる．

そこで，本研究では，染料含有着色排水による汚染を防止するための有効な処理技術として，固体触媒を用いた湿式酸化法について取り上げ，着色排水処理の有効性について調べる．モデルとなる染料としてオレンジII(C.I.Acid Orange7)を用い，バッチ型のオートクレーブにより湿式酸化を行い，反応液について各種の水質を測定し，固体触媒の添加効果および試料の分解特性について検討を行った．

2　実　　験

2.1　湿式酸化装置および実験操作

湿式酸化の反応器はFig.1に示すように，容量330 mℓのバッチ型電磁撹拌式のステンレス製オートクレーブ(日東オートクレーブ社製)を用い，オレンジIIの1,000 mg/ℓ水溶液 200 mℓを加えて，混合ガス(O_2として20 %，N_2として80 %)を酸素量としてオレンジIIの完全分解に必要な量の1.5倍量を圧入後,500 rpmで撹拌を行って加熱を開始した．所定の反応時間ごとに反応液を水冷管付抜出口から10 mℓずつ採取し，測定検液とした．

固体触媒を用いた実験では，市販のチタニアに白金を担持した触媒(エヌ・イー・ケムキャット社製触媒)1gを反応液に添加して反応を行い，採取後，触媒をろ過(NO.5Cのろ紙)して除き測定した．

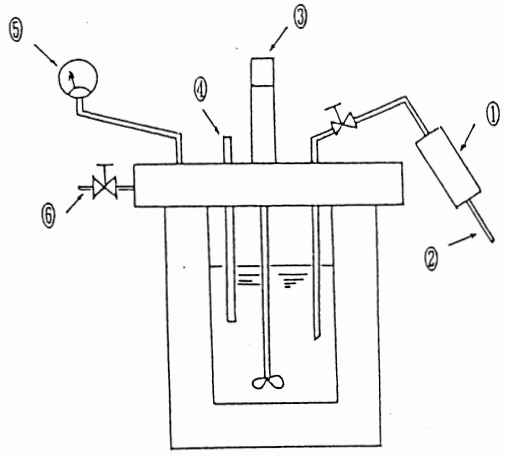


Fig.1 Experimental apparatus for wet oxidation treatment

①: Cooling pipe　②: Outlet of sample　③: Stirrer
④: Temp. sensor　⑤: Pressure gauge　⑥: Inlet of gas

2.2 分析装置および分析方法

pHは，東亜電波社製ガラス電極pHメーター(HM-16S)を，TOCは島津製全有機炭素計(TOC-500)を用い，5$\mu\ell$をマイクロシリンジで注入して測定を行った．

吸収スペクトルは，日立製320型自記分光光度計により測定した．染料および分解生成物の分析には，島津製高速液体クロマトグラフ(LC-6A)を用いた．なおカラムは，Shim-Pac CLC ODS(島津製：内径4.6mm，長さ 25cm)，溶離液は水：メタノール = 60:40を使用し，228 nmで吸収検出を行った．また，フォトダイオードアレイ検出器(島津製：SPD-M1A V2)を用いて各ピークの吸収スペクトルを測定した．硫酸，硝酸などの無機陰イオンやギ酸，酢酸などの有機酸イオンの分析には，横河アナリティカルシステムズ製イオンクロマトアナライザー(Model IC 7,000)を用い，溶離液として，無機陰イオンの分析には，3.0 mM炭酸ナトリウム水溶液を，有機酸イオンの分析には，1.0 mM硫酸を使用した．

使用した各種試薬は，市販の特級品をそのまま用いた．

3 結果と考察

3.1 無触媒系での分解特性

まず，反応温度150℃で，触媒を添加しない場合での湿式酸化反応に伴うオレンジIIの分解特性について検討を行った．

オートクレーブにオレンジII 1,000 mg/ℓ溶液200 mℓを加え，混合ガスを酸素量としてオレンジIIの完全分解に必要な量の1.5倍量を圧入後，150 ℃で反応を行い，所定時間毎に反応液を10 mℓずつ採取し，その特性について測定を行った．

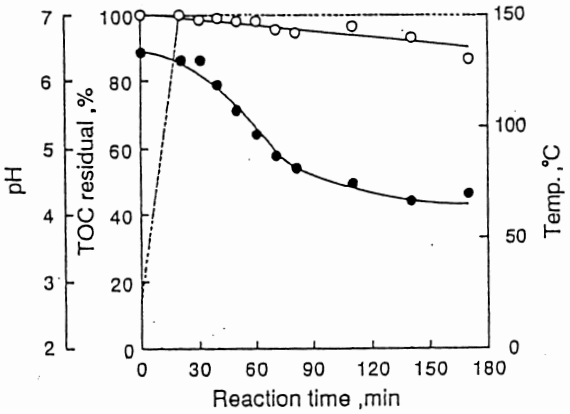


Fig.2 Effect of reaction time on TOC residual and pH
o: TOC residual
●: pH

触媒を添加しない場合でのTOCおよびpHの変化におよぼす反応時間の影響について検討した．その結果をFig.2に示す．オートクレーブの加熱開始時間を反応時間0分とし，図中の点線は，オートクレーブの温度変化を示しており，約20分で150 ℃に達している．TOCの残存率の挙動についてみると，150 ℃到達後，時間の経過とともに減少傾向がみられるが，その後の低下はわずかであり，170分後のTOC除去率(TOC除去率(%)=100-TOC残存率(%))は 13.4 % と小さな値となり，反応温度150 ℃下でのオレンジIIの酸化分解はあまり進まないことがわかった．TOCの減少挙動は，ほぼ一次反応的であり，みかけの半減期は18.1時間であった．またpHの変化についてみると，反応の進行に伴い，pH6.46から170分後には4.35まで低下した．このことから反応と共に酸が生成しているものと思われる．

次に，吸収スペクトルの変化をFig.3に示す．測定は，反応溶液を100倍に希釈して行った．オレンジIIの吸収極大(λ_{max})が228，308および482 nmに見られ，反応の進行と共にそれらの吸収は徐々に低下し，オレンジIIの分解が明かとなった．λ_{max} = 482 nmの吸光度より求めた脱色率は，反応時間170分後で33.1% となり，触媒を添加しない場合でのオレンジIIの脱色は余り顕著でないことがわかった．

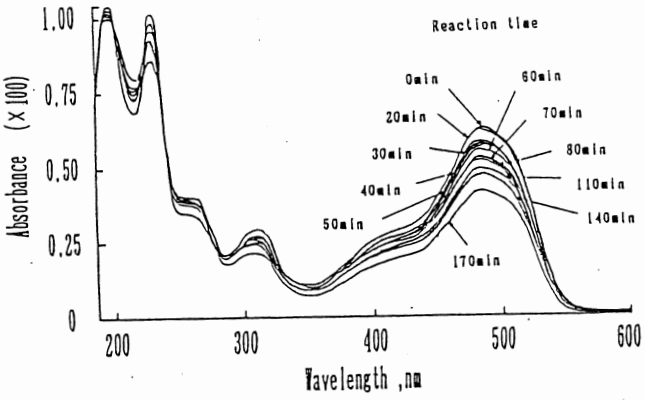


Fig.3 Change in spectra without catalyst

また，高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いた測定でのクロマトグラムの変化を調べた．その結果をFig.4に示す．なお，検出は228 nmでの吸収測定による．オレンジIIは保持時間が約12分に溶出し，このピーク面積は反応と共にわずかに減少し，中間反応生成物のピークが現れることがわかった．これは保持時間がオレンジIIよりもかなり小さいことから，より極性の大きい，親水性の高い化合物であると思われる．反応に伴う各ピークの高さの変化をFig.5に示す．その結果，ピーク②のオレンジIIの挙動については，反応時間20分以降でほぼ一次反応的

に減少していくことが明かとなった．これに伴い，ピーク①の分解生成物のピークが増加していくことがわかった．また，フォトダイオードアレイ検出器を用いてピークの吸収スペクトルを測定した．その結果をFig.6に示すように，ピーク①の分解生成物は200～300 nm付近に吸収スペクトルが現れることがわかった．

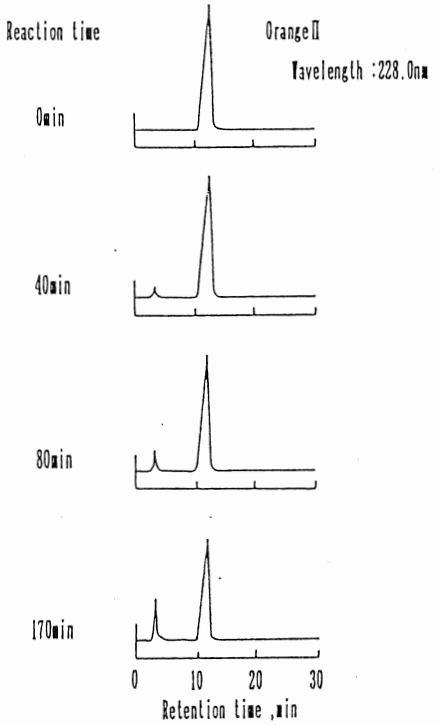


Fig.4 Effect of reaction time on HPLC chromatograms without catalyst

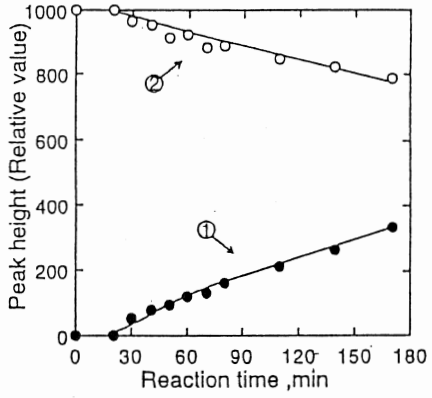


Fig.5 Change in peak height of HPLC chromatograms without catalyst

●: ① Decomposed product
○: ② Orange II

次いで，イオンクロマトグラフィーにより，無機陰イオンおよび有機酸イオンの測定を行った．その結果，有機酸の生成は認められなかった．また，反応時間20分程度で硫酸イオンが，80分程度で硝酸イオンが，それぞれ数mg/ℓ見られたが，時間が経過しても増減の変化は起こらなかった．

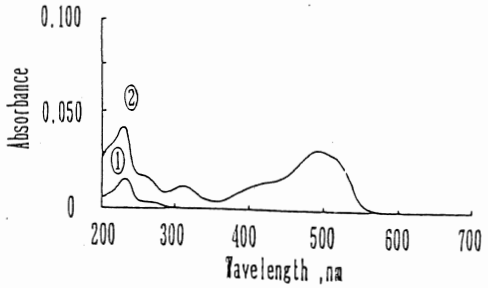


Fig.6 Absorption spectra of HPLC peaks without catalyst

① Decomposed product
② Orange II

3.2　白金触媒の添加効果

オレンジIIの湿式酸化反応への担持金属触媒の添加効果について検討を行った．

触媒として，5 % 白金を担持したアナターゼ型のチタニア粉末(平均粒径:88.2μm，比表面積:70 m^2/g)を使用した．これらの触媒を1g添加して反応を行い，反応液を採取後，ろ過により触媒を除いて測定した．

まず，反応温度は150 ℃で上記の触媒を添加して，触媒を添加しない場合との比較を行った．TOCの変化についてFig.7に示す．白金触媒の添加により，大きなTOCの除去効果が認められ，反応時間50分近くで50 % 程度が除去され，約110分でおよそ90 % の除去率が得られた．その後の減少はわずかであった．このように白金触媒を用いると，大きな分解促進効果が得られることが明かとなった．一方，反応に伴うpHの変化は，150 ℃到達後でpH 5.81に低下し，反応時間170分でpH 2.70の値を示した．したがって，この場合のpH低下の大きさから，酸の生成量は触媒を添加しない場合に比べ，かなり多いことがわかった．

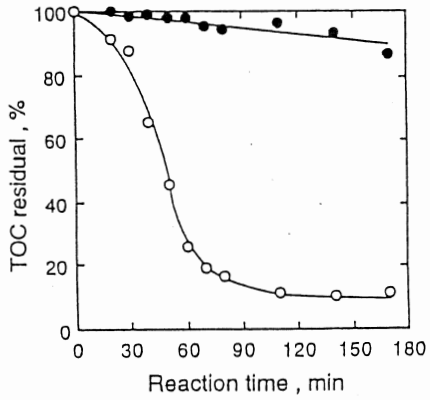


Fig.7 Effect of catalytic wet oxidation on TOC residual

○: 5%Pt/TiO_2
●: Without catalyst

次に，吸収スペクトルの結果をFig.8に示す．触媒を添加しない場合，吸収スペクトルの変化はわずかであるが(Fig.3)，白金触媒を加えた場合，図中の吸光度は大きく低下し，吸収極大の吸光度の減少率を見ても，反応時間60分以上で約80％減少しており，482 nmに極大を持つ吸収に起因する着色も同様に減退し，触媒を添加しない場合に比べ脱色が良好に進んでいることが明かである．

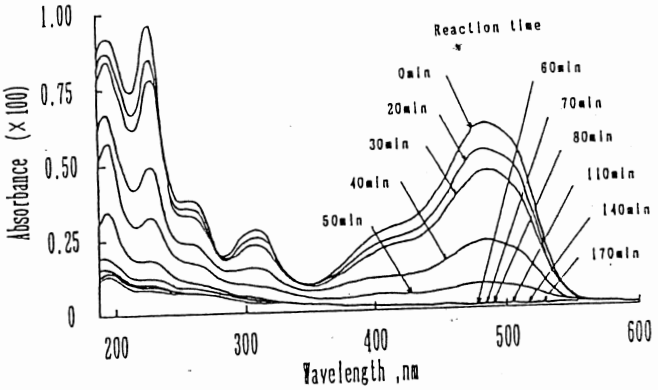


Fig.8 Effect of addition of 5%Pt/TiO_2 on absorption spectra

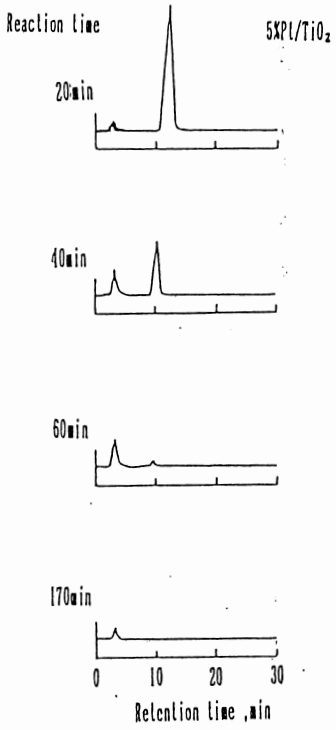


Fig.9 Effect of catalyst and reaction time on HPLC chromatograms Wavelength :228.0nm

続いてクロマトグラムの測定結果をFig.9に示す．触媒を添加した場合，150℃に到達した時点でオレンジIIのピークは減少し，これに伴って分解生成物のピークが現れ，170分後ではそのピークはわずかに認められるのみであった．また，反応に伴うピークの高さの変化をFig.10に示す．ピークの高さの変化からもわかるように，オレンジIIのピークの減少(②)が速やかに起こり，ピーク①の分解生成物は一度生成後，再び減少して残存することがわかった．

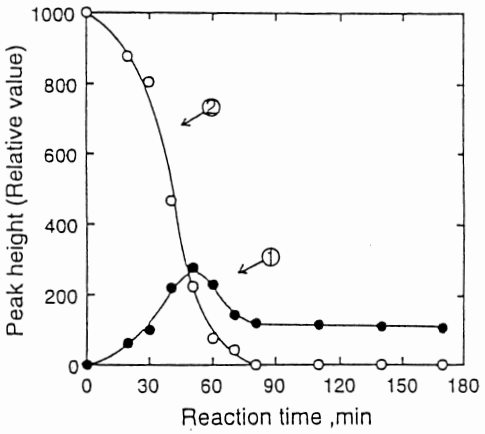


Fig.10 Change in peak height of HPLC chromatogram with 5%Pt/TiO_2

●: ① Decomposed product
○: ② Orange II

イオンクロマトグラフィーによる測定結果をFig.11に示す．その結果，触媒を添加しない場合に比べ，硫酸イオンの生成量が多く見られた．また，硝酸イオンの生成量はわずかであり，触媒添加時のTOCの除去率(170分後で88.6%)から考えると，その生成量は非常に少量であり，他に亜硝酸イオンなどの生成もないことから，オレンジIIの窒素原子のほとんどは窒素ガスにまで移行し，飛散したものと思われる．そのほかに，酢酸などの有機酸の生成もわずかに見られた．

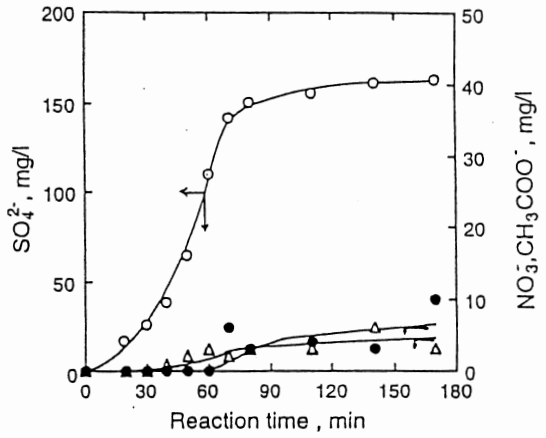


Fig.11 Change in concentration of decomposed products with 5%Pt/TiO_2

○: SO_4^{2-}　△: NO_3^-　●: CH_3COO^-

3.3 TOC除去率におよぼす白金触媒の担持率の影響

チタニア担体の白金担持率の違いによるオレンジIIの分解性を調べるため，TOC除去率を測定して検

討を行った.

触媒を添加して，反応温度150℃で湿式酸化を行い，オレンジIIのTOC除去率を算出した．その結果をFig.12に示す．担持率の増加と共にTOCの除去率は増大し，分解が促進されることがわかった.

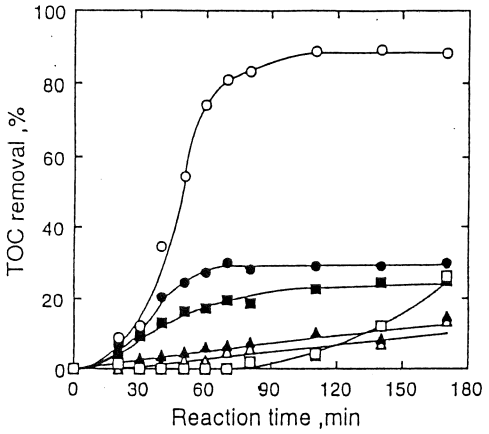


Fig.12 Effect of platinum catalyst on TOC removal

△: Non catalyst　▲: TiO_2(anatase) 1g
■: 0.1%Pt/TiO_2(anatase) 1g
●: 1 % Pt/TiO_2(anatase) 1g
○: 5 %Pt/TiO_2(anatase) 1g
□: 5 %Pt/TiO_2(rutile) 1g

また，チタニアの結晶型(アナターゼ型，ルチル型)の違いによるTOC除去率の比較を行った．その結果をFig.12に示すように，ルチル型よりも比表面積の大きいアナターゼ型で分解が促進されることが明かとなった.

4 結　語

着色排水処理の有効性を調べるため，白金触媒を用いた湿式酸化法に注目し，染料として，オレンジIIを用い，バッチ式オートクレーブにより150℃下で湿式酸化を行い，反応液について各種水質を測定し，分解特性について検討した結果，

1. 触媒を添加しない場合，オレンジIIのTOC残存率は，反応時間と共に減少し，反応時間170分後でのTOC除去率は13.4 %，pHは6.46から4.35まで低下した．分解生成物として硫酸イオン，硝酸イオンが生成し，有機酸の生成は認められなかった.
2. 触媒を添加した場合，チタニア粉末に担持させた白金触媒を用いてオレンジIIの湿式酸化を行った結果，無触媒の場合に比べ，白金触媒の添加により，大きな分解促進効果が認められた.
3. TOC除去率におよぼす白金触媒の担持率の影響について調べた結果，白金の担持率が大きいほど分解が促進され，また，チタニア担体の結晶型についてもルチル型に比べ比表面積の大きなアナターゼ型で分解が良好に進むことが明かとなった.

以上の結果から，白金触媒を用いた湿式酸化法により，オレンジIIなどの染料が効果的に分解処理できることがわかった.

本研究は，工業技術院 大阪工業技術研究所 エネルギー・環境材料部 環境化学研究室の東　国茂室長の指導のもとに行った.

参考文献

1) 廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック，p.191, 778, 建設産業調査会, 東京(1993).
2) 渡辺孝夫:福島県工試報,**1980**,105.
3) 田井慎吾:用水と廃水,**22**,1136(1980).
4) 男成妥夫:染色加工,**40**,324(1992).
5) W.G.Kuo:Wat.Res.,**26**,881(1992).
6) 山田博, 木本実美, 川勝威, 原田吉明, 上田僚則:染色研究,**26**,77(1982).
7) 今村成一郎:水処理技術,**24**,93(1983).
8) 井上明, 三井紀一郎:JETI,**39**,184(1991).

研究報告既刊一覧

No. 1	(1965年8月)	No.14	(1978年10月)
No. 2	(1966年5月)	No.15	(1979年10月)
No. 3	(1967年6月)	No.16	(1980年10月)
No. 4	(1968年8月)	No.17	(1981年10月)
No. 5	(1969年8月)	No.18	(1982年9月)
No. 6	(1970年8月)	No.19	(1983年10月)
No. 7	(1971年6月)	No.20	(1984年10月)
No. 8	(1972年　)	No.21	(1985年10月)
No. 9	(1973年　)	No.22	(1986年10月)
No.10	(1974年　)	No.23	(1987年10月)
No.11	(1975年　)	No.24	(1988年10月)
No.12	(1976年　)	No.25	(1989年9月)
No.13	(1977年　)	No.26	(1990年10月)

研究報告(第27号)

平成7年10月1日発行

編集

兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所

発行

〒677　兵庫県西脇市野村町上ノ段1790-496

TEL(0795)22-2041　FAX(0795)22-3671