ISSN 1342-7709

研　究　報　告

第　31 号
平成11年度

Reports of Technical Center for Textiles

No.31
1999

兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所
〒677-0054　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

目　次

1. 織物中の糸形状と色むら欠点の関係について
……佐伯光哉, 藤田浩行, 平瀬龍二, 小紫和彦…… 1

2. アラミド繊維強化複合材料の作製と振動特性に関する研究
……藤田浩行, 佐伯光哉, 小紫和彦, 長谷朝博, 奥村城次郎…… 4

3. 澱粉系糊材の化学修飾に関する研究
……平瀬龍二, 竹内茂樹, 長谷川勝, 佐伯光哉, 中野恵之, 藤田浩行, 仙崎俊明…… 7

4. ポリイオン性高分子修飾化綿の開発
……長谷川勝, 礒野禎三, 杉本　太, 平瀬龍二……11

5. フィックス剤が酵素加工に及ぼす影響について
……瀬川芳孝, 中野恵之, 杉本　太……14

6. グリオキザール系樹脂加工の改善に関する研究
……礒野禎三, 杉本　太, 瀬川芳孝……17

7. リバース写真織の製造技術の開発研究
……古谷　稔, 小紫和彦……20

8. 着色水の測定評価方法に関する調査研究
……杉本　太, 礒野禎三, 長谷川勝, 小紫和彦……23

9. 光触媒を利用したポリエステル繊維の表面処理後の評価
……杉本　太, 長谷川勝, 礒野禎三……28

10. 酵素加工の応用技術に関する研究
……中野恵之, 瀬川芳孝, 杉本　太, 藤田浩行, 平瀬龍二, 小紫和彦, 仙崎俊明, 山口幸一……32

はじめに

21世紀をまじかにしたミレニアム（千年紀，千年王国）は新約聖書によれば正義と理想的世界，ユートピア，黄金時代を意味し，繊維業界が長年の不況を脱却して，繁栄の時代を迎えることができるのであろうか．国あげての景気浮揚策にもかかわらず，我が国経済は非常に厳しい状況にあります．繊維業界も同様に個人消費の低迷などから，不況からの脱却が難しい状況にあります．播州織をはじめとした県下の繊維産業においても，不況の厳しい波を受けています．

このような繊維を取り巻く厳しい状況の中で，本年に創立80周年になる当繊維工業指導所では，昨年４月に21世紀を迎えるにあたって播州織など繊維業界の活性化，不況傾向からの脱皮など技術支援するための姿勢「繊維工業指導所活性化ビジョン」を策定し，その推進に全職員で進めてきました．皆様のための指導所として，お困りのことがあればお電話，ホームページを通じて，あるいは直接お問い合わせいただければと思いますので宜しくお願いいたします．

また，試験，研究，指導の業務，とくに研究業務につきましては業界のニーズを的確に把握し，これまでに培われた技術，新しい技術，情報を基に研究を推進しております．得られた成果につきましては繊維工業指導所研究報告の刊行，成果の発表会，技術相談，巡回技術指導などを通じて普及啓蒙に努めております．

この度，平成10年度の研究成果をまとめましたので，ご高覧いただきますようお願いいたしますとともに，ご関心の高い研究につきましては，詳細な説明，技術指導をさせていただきますのでお問い合わせ下さいますようお願い申しあげます．

平成１２年１月

兵庫県立工業技術センター
繊維工業指導所
所長　山口　幸一

織物中の糸形状と色むら欠点の関係について

佐伯光哉，藤田浩行，平瀬龍二，小紫和彦

要旨：先染織物の欠点として，よこ段欠点（織物長さ方向に濃淡の色むらが段状にみられるもの）が多く発生する．よこ段欠点のある織物のうち，濃部，淡部それぞれのよこ糸の織り縮み率に差があった織物について，織り縮み率を糸の屈曲率の差とし，その他，組織，密度，糸の太さ，色など織物要因も含めて立体的な織物形状モデルを再現した．このモデルを用いて，よこ段欠点の濃淡を３次元コンピュータグラフィックス（以下ＣＧと称す）により再現した．これにより得られた濃淡部のそれぞれの再現画像から得られ輝度値の差および色差を，欠点部分を撮像した画像から得られた結果を比較検討した結果，濃淡を再現することが可能であった．

１　緒　言

先染織物は，異なる色に染色された糸をたてとよこの糸に使用し，直角に立体交差することにより組織した織物である．そのため，糸の段階では発現しなかった欠点が，織物になった段階で，発生する場合も珍しくない．特に，製造過程における履歴条件の異なる糸をたて・よこいずれかに用いた場合，同じ色の糸であっても糸の物性差から織物中の糸の形状に差が生じる．これに起因して，見かけ上の表面色に差が生じ，織段，すじなどの織物欠点となって発現する．この発現のメカニズムについて，欠点である濃淡差の発現の程度と織物中の糸の形状との関係についてあらかじめ把握しておくことにより，欠点の発生防止につながるものと考えた．そのための方法として，織物形状を正確に再現したモデルを用いた織物表面パターンの立体的なシミュレーションによる方法を提案した．本報告では，先染織物の表面パターンを立体的にシミュレーションするツールを作成し，これの有効性につていて，よこ段欠点ある織物を例にして，よこ段の濃淡差の発生を，実在する織物の場合と比較することにより検討したので報告する．

２　実　験

２．１　立体的な織物パターン表示と織物欠点部の濃淡の再現について

よこ段欠点のある織物の内，濃部と淡部それぞれのよこ糸の織り縮み率に差があるものは，織物中のよこ糸の形状に差があるものと考えられることから，濃淡の発生を再現するためには，糸の屈曲状態を織物の形状モデルとして正確に再現する必要がある．さらに，織物の構造に関する要因（たてとよこ糸の交差，糸の間隔，糸の太さなど）はもちろん糸表面の陰影特性についても正確な再現が必要である．

これらをＣＧ技術を応用した方法により再現するため，織物表面パターンの立体的なシミュレーションツールを作成し，これを用いてよこ段発生の例を再現することによりシミュレーションの有効性を確認した．

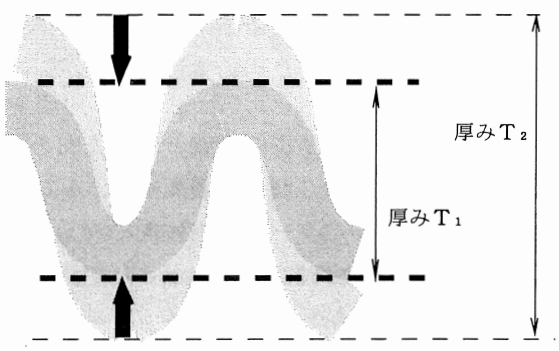
２．２　表示ツールの作成につて

織物欠点を再現するための織物構造を制御する要因として，表１にあげた要因を織物の立体的な形状モデルを作成する際に反映させた．

表１　欠点を再現するための織物形状モデルの属性

織物の属性	糸の属性
織物組織（上下関係） 密　　度（糸の間隔） 厚　　み（糸の振幅）	太　　さ 扁 平 率 糸の振幅
糸表面の反射特性	
色，素材（陰影特性）	

濃淡差は，実測した織り縮み差に基づいて図１のように厚み方向の糸の振幅から幾何学的な糸の形態に違いを発生さることにより再現した．



Ｔ₁：織り縮み小さい　Ｔ₂：織り縮み大きい

図１　織縮み差からよこ糸長さの再現

2．3　織縮み差に起因する織物表面の濃淡発現のシミュレーションによる再現

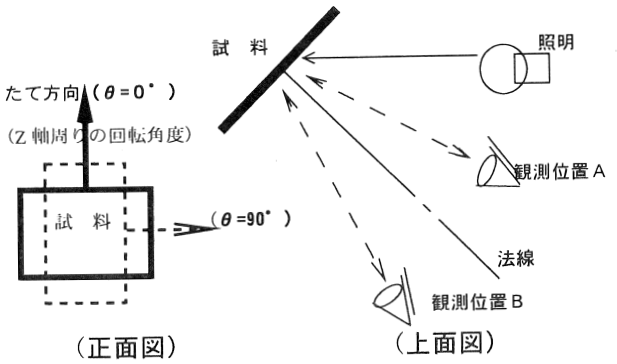


図２　織物の観測環境

濃淡欠点は，見かけの濃淡差が照明，視点，織物表面の位置関係により，微妙に発現が異なることから，実験環境もこれを再現するために，図２（右側：上面図）のような観察環境を再現した．

図２（左側：正面図）は，試料を正面から見た状態を示している．試料は，たて糸方向が垂直方向にある状態ををθ＝0°とし，Ｚ軸時計回りに，15°ステップで 90°までの７段階に回転したときの状態を観測位置ＡＢから観測することにした．このような条件での観測位置Ａ，Ｂにおける織物表面の見え方をＣＧで再現するため，図３に示した方法を用いた．

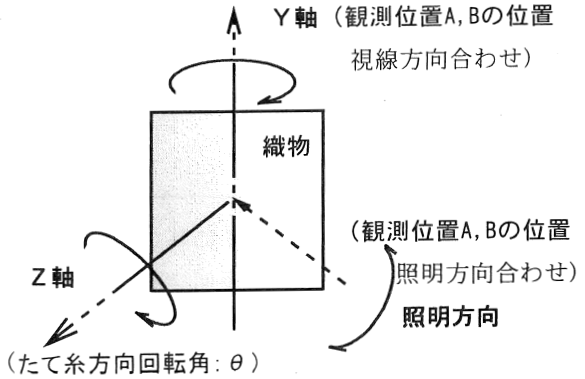


図３．観測点ＡＢでの織物表面の見え方をシミュレートするための方法

図３の織物面に対してＹＺの２軸と照明方向を別に可変させることにより，図２の観測点Ａ，Ｂにおける立体的な織物表面パターンを立体的にシミュレートさせた．計測の場合は，図２に示した配置環境をそのまま再現した．試料表面のイメージは，ＣＣＤカメラを使用して撮像した．ホワイトランスは白板の撮影画像を用いて校正した．試料とした濃淡欠点のある織物は，オックスフォード織物で，たて糸に濃紺の引き揃え糸，よこ糸に晒し糸を用いた織物である．この織物は，よこ段欠点と呼ばれているよこ方向に濃淡の段むらが観察される．この織物の濃部，淡部それぞれのよこ糸（晒し）について織り縮みを引張り試験法により測定した結果，濃い部分が 10.4 %，薄い部分が 11.9 %の織り縮みがあった．この縮みについて織物構造要因に反映させた構造モデルを用いて，織物表面パターンの立体的なシミュレーション実験を行った．

2．4　実験に使用した情報処理環境

シミュレーションで使用したシステムをあげる．

・システム

PC/AT 互換機（Pentium100Mhz，32Mbyte ﾒﾓﾘ）

・オペレーションシステム

Linux（PC-UNIX）

・グラフィックスライブラリ：

OpenGL ｸﾞﾗﾌｨｸｽﾗｲﾌﾞﾗﾘ＋ glut3.7（gl utility tool kit）

ただし，シェーデング（陰影付け）については，糸の反射特性を反映させるために，オリジナルなシェーデング処理を実施している．

3　結果考察

3．1　織物表面パターン表示ツールの作成結果

図４に織物表面パターンの立体的なシミュレーションツールによる表示例を示した．

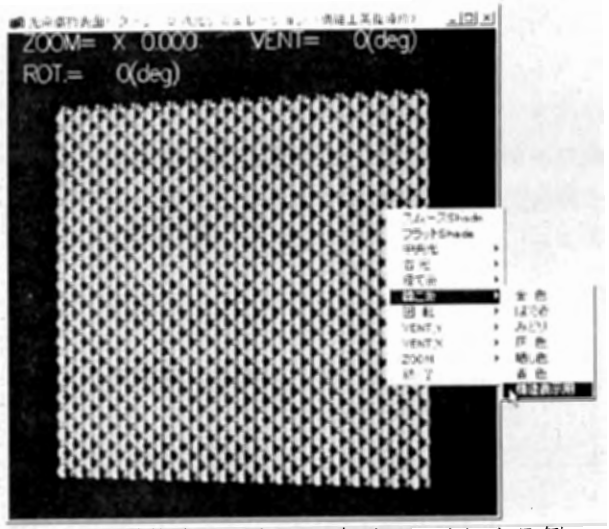
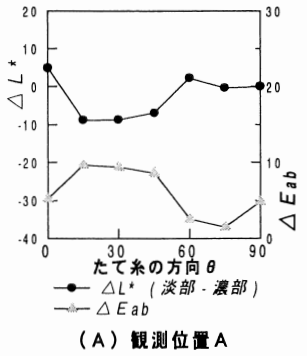
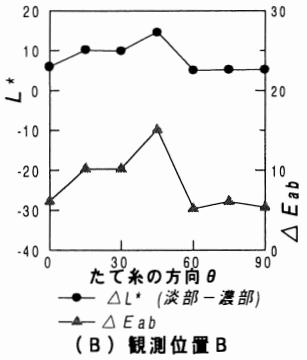


図４　先染織物表面パターン表示ツールによる例

このツールは織物構造要因を織物構造に反映させた形状モデルについて，図２に示した観測位置Ａ，Ｂからみた立体的な織物表面の表示を行うことが可能であった．

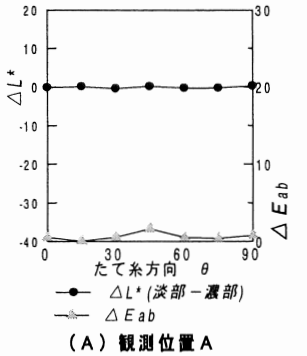


（A）観測位置A

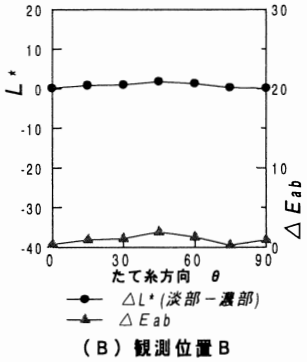


（B）観測位置B

図５　再現画像における濃淡部の輝度値の差△ L*（淡－濃）と色差△ E *ab* の θ による変化



（A）観測位置A



（B）観測位置B

図６　計測値における濃淡部の輝度値の差△ L*（淡部－濃部）と色差△ E *ab* の θ による変化

３．２　織縮み差による濃淡欠点の再現

織物表面パターンの立体的なシミュレーションツールを用い，よこ糸に織縮み差のある織物について濃淡欠点の再現をおこなった結果を以下に示す．

図５は，欠点の淡部領域と濃部領域の再現画像における輝度値の差△ L*（淡部 L*－濃部 L*）と，濃淡部領域間の色差△ *E ab* の，織物のたて糸方向の回転角度 θ（Ｚ軸周りの回転角度）に依存する変化を示したものである．この実測，再現画像の結果は，織物組織の対称性から，Ｚ軸周りの回転角度 θ を０～９０°までの範囲で変化させたときの輝度値を求めたものである．また，実測による結果は，再現画像の場合と同じような要領で図６に示した．

これらの結果から，次のことが分かった．

1) 再現画像においては，観測位置Ｂの方が色差が大きかった．これは計測の結果も同じである．
2) 再現画像における明部と暗部の輝度値の差△ L* は，θ =20 ～ 60 °付近で観測位置Ｂの方が大きくなっている．
3) 色差の θ による変化については，θ =45 °付近にピークがあることを除いて，再現画像と計測の結果が合致していない．

上記 3) の再現画像と計測した結果において，θ に依存した色差変化に違いがあるのは，使用した織物構造モデルでは再現されなかった要因があると考えられる．その原因として，織物中の糸は，たてまたは，よこ方向に直線的に配置していないことや，糸の撚りにより，糸表面の反射にも強い異方性があることがあげられる．そのためには，これらの要因を形状モデリングまたは，レンダリングにおいて再現する必要がある．

４　ま　と　め

また，織物構造要因に基づいた織物表面パターンの立体的なシミュレーション方法により，織物欠点を再現することが可能であった．この方法を用いた，織物欠点の再現性についての検討では，輝度 L*，色差△ *E ab* から相対的に判断して，計測した結果と一致しており再現可能なことがわかった．

しかし，織物のたて糸方向を示す θ に依存した輝度 *L* *，色差△ *E ab* の変化は，再現が十分でない．これには，織物構造として反映されていない他の要素があるものと考えられることからその対応が必要である．

アラミド繊維強化複合材料の作製と振動特性に関する研究

藤田浩行，佐伯光哉，小紫和彦，長谷朝博*1，奥村城次郎*1

繊維工業指導所　　*1 有機材料部

要旨　高強度・高弾性率繊維であるアラミド繊維とエポキシ樹脂から，繊維強化複合材料を作製することを試み，その振動特性について検討した．また，織物強化複合材料の強度・弾性率に，異方性を有する特徴が，平板の振動モードおよび固有振動数に与える影響について，有限要素法を用いて解析した．複合材料はハンドレイアップ法により，積層型の複合材料を作製した．作製した複合材料の損失係数は，0.021～0.025となり，共振周波数の増加により大きくなった．平板の振動解析の結果，弾性率の異方性により振動モードが異なった．

1．緒　言

繊維材料の有する優れた機能性を引き出すための技術開発がこれまでに多くなされてきたが，複合化技術もその内の１つである．複合材料は，２種類以上の異質な材料を組み合わせることで，単独では持つことのできない特性を発揮するものである．繊維強化複合材料（FRP）は，繊維とマトッリクス相により構成され，繊維の強化形態により短繊維強化または長繊維強化に，マトッリクス相は，高分子系複合材料の場合，熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂に分類できる．

本報告では，有機繊維であるアラミド繊維（全芳香族ポリアミド繊維）の織物と熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を用いて，繊維強化複合材料を作製することを試みた．アラミド繊維は，FRPの強化繊維として多く用いられているガラス繊維や炭素繊維と比較して，その損失係数は約10倍と大きく，振動減衰特性が優れているといわれている[1]．そこで，複合材料としての振動特性について検討した．また，織物強化複合材料は強度・弾性率に異方性を有する特性があるが，その異方性が，平板の振動モードおよび固有振動数に与える影響について，有限要素法を用いて解析することを試みた．

2．実験方法

2.1　アラミド繊維強化複合材料（AFRP）の作製

複合材料の強化材は，アラミド繊維である帝人（株）製のテクノーラによる織物を用いた．織密度は，タテ・ヨコとも18（本/ｲﾝﾁ）であり，組織は平である．また，糸は，フィラメントで，太さは，タテ・ヨコとも1000Dである．この織物を260mm×190mmのサイズでカットし，１時間超音波洗浄した後，常温で24時間乾燥させた．マトッリクス樹脂は，エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製；EPICLON850）を使用した．硬化剤は，4,4'-ジアミノジフェニルメタン，溶剤としてトルエンを加えた．それぞれの重量割合は，68.2wt%，18.1wt%，13.7wt%である．複合材料は，ハンドレイアップ法により成形した．アルミ板の上に，厚さ調整用のスペーサを四辺上に配置し，離型フィルムを重ねる．そこに，調整した樹脂を流し込み，織物に樹脂が十分含浸するように，織物を10枚積層させた．積層時，ガラス棒により脱泡しながら行った．その後，ホットプレス機により，温度80℃，10MPaの圧力で２時間プレスし，圧力を保持した状態で，温度を150℃に上げて，４時間かけて硬化させた．さらに，応力緩和のために，高温炉（150℃）で１時間アフターキュアを行った．

作製したAFRPは厚さ1mmとなるように，スペーサの高さを調整した．その結果，AFRPの密度は，1.23(g/cm^3)，アラミド繊維の重量割合は，65.9wt%であった．

2.2　AFRPの振動減衰と平板の振動モード

制振材料とは，振動エネルギーを熱エネルギーに変換することで，その振動エネルギーを吸収する材料である．その性能を評価する指標が，損失係数である．そこで，作製したAFRP単体での損失係数の測定を行った．損失係数の測定は，制振性能計測評価システム（Ｂ＆Ｋ製）を用いた．

計測システムの構成を図１に示す．試料の有効サイズは，幅10mm×長さ200mm×厚さ1mmであり，図１のとおり，片持ち梁法で行った．試料は，長手方向が，たて糸方向になるようにセットした．

なお，このシステムでは，損失係数の算出は半値幅法により求める．これは，求めた周波数応答曲線から，共振周波数における伝達関数の絶対値が，最大値より３dB下がった周波数を利用して求めるもの

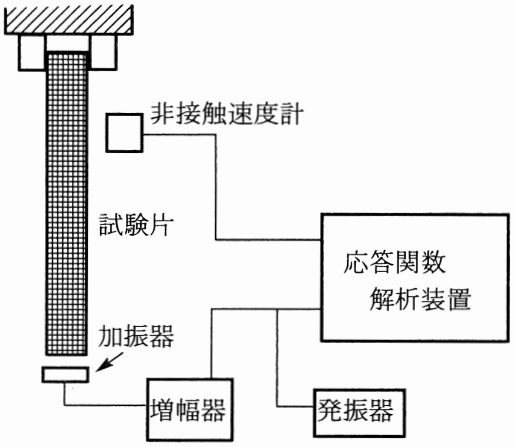


図１　制振性能計測評価システム

である．

織物強化複合材料は，強度および弾性率に異方性を有し，繊維方向により損失係数が異なる[2]．また，その異方性により，振動の形態も異なると予想される．そこで，異方性を有した平板についての振動モードについて，有限要素法を用いて解析することを試みた．振動モードとは，振動の形を特徴づけるものである．制振性能計測評価システムは，試料は平板であっても梁として計測を行っている．しかし，梁のモデルでは，異方性の影響について検討することはできない．そこで，弾性率の異方性の影響を検討するため，梁ではなく，平板について解析することとした．

有限要素モデル（図２）は，節数は66，要素数は20の８節点の６面体要素を用いた．サイズは，幅10㎜×長さ200㎜×厚さ1㎜の損失係数を計測したときの有効サイズと同じである．境界条件は，図２の矢印側の面を固定した．弾性係数の大きさおよび異方性の影響を検討するため，各材料定数について，表１の比で変化させた．なお，I-1の条件を基準値とし，表２に示す．表２の縦弾性係数Eは，ｲﾝｽﾄﾛﾝ万能材料試験機で，引張速度1.0㎜/minの条件の引張試験による応力－歪み曲線から求めたものである．ポアソン比νは，0.3と仮定した．なお，せん断弾性係数Gの基準値は，材料が等方性であると仮定した場合の（１）式から求めた．

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \qquad (1)$$

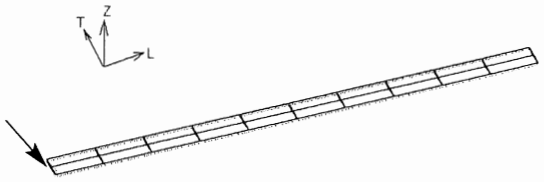


図２　有限要素モデル

表１　材料定数の比

	E_L	E_T	E_Z	G_{TZ}	G_{ZL}	G_{LT}	ν_{TZ}	ν_{ZL}	ν_{LT}
I-1 ●	1	1	1	1	1	1	1	1	1
I-2 ▲	10	10	10	10	10	10	1	1	1
I-3 ■	10^2	10^2	10^2	10^2	10^2	10^2	1	1	1
Aa-1○	1	1	1	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	1	1	1
Aa-2◎	1	1	1	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	1	1	1
Ab-1□	10^2	10^2	10	10^2	10^2	10^2	1	1	1
Ab-2回	10^2	10^2	1	10^2	10^2	10^2	1	1	1

表２　材料定数の基準値

	E(Pa)	G(Pa)	ν
I-1 ●	1.601×10^9	6.155×10^8	0.3

３．結果および考察

3.1　AFRPの振動減衰と振動モード

図３にAFRPの共振周波数と損失係数を示す．なお，振動モードが２次～５次のときの値である．共振周波数の増加とともに，損失係数は増加するのがわかる．また，損失係数は，0.021～0.025付近の値となった．アラミド繊維単体での損失係数は，0.018であることから，複合材料とすることにより，若干，増加したことになる．これについては，マトリックス樹脂の種類や強化織物の積層数や組織などの構造的な要因により大きく影響すると考えられ，今後の検討課題である．

図４に有限要素法によるAFRP板の振動モード数と共振周波数の関係について示す．等方性材料（●,▲,■）の場合，剛性の向上（●→▲→■）により，共振周波数が大きくなるのがわかる．つぎに材料の異方性が共振振動数に与える影響について検討する．

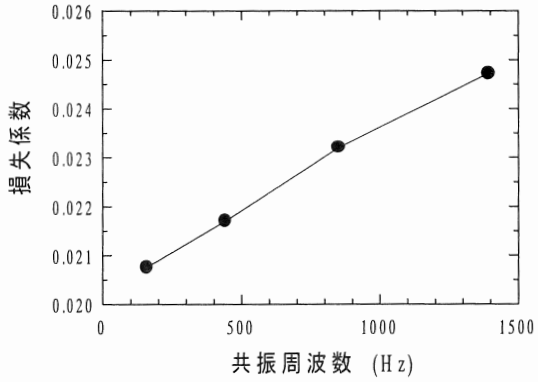


図３　AFRPの共振周波数と損失係数

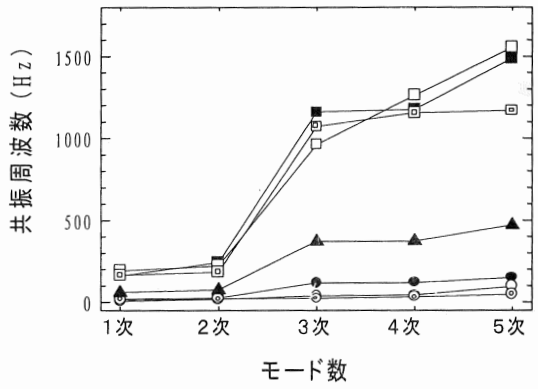


図４ 有限要素法によるAFRPのﾓｰﾄﾞ数と共振周波数

織物強化型の複合材料の場合，（１）式から算出したせん断弾性係数よりも，実際は小さな値になると考えられる．しかし，●,○,◎を比較すると，共振周波数に大差なく，周波数に与える影響は少ないことがわかる．また，積層型の複合材料の縦弾性係数は，繊維方向（L,T)と比較して，積層方向(Z）の弾性係数E_zは小さな値を示す．そこで，E_zの異なる三条件（■,□回　）を比較すると，共振周波数には大きな影響は与えなかった．しかし，周波数には大差はなくとも図５に示すように，モード数が３次のとき，■回　の振動モードが異なり，E_zの違いが振動モードに影響を与えた結果となった．

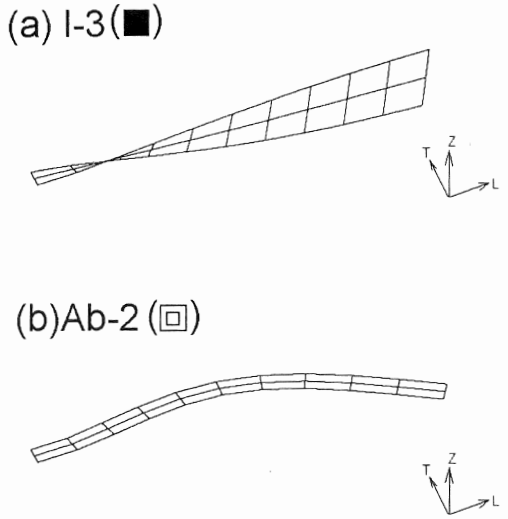


図５　振動モード（３次）

４．結　言

高強度・高弾性率繊維であるアラミド繊維とエポキシ樹脂から，ハンドレイアップ法により，積層型の複合材料を作製した．作製した複合材料の損失係数は，0.021～0.025となり，周波数の増加により大きくなった．また，有限要素法を用いて複合材料の異方性を有する特徴が，平板の振動モードおよび固有振動数に影響を与えることがわかった．

参考文献

1）藤本淳他３名；日本複合材料学会誌,**20**,4 (1994),p144
2）足立廣正，長谷川照夫；日本複合材料学会誌, **24**,6(1998),p230

澱粉系糊材の化学修飾に関する研究

平瀬龍二，竹内茂樹，長谷川勝，佐伯光哉，中野恵之，藤田浩行，仙崎俊明

要旨　現在，製織に使用されている経糸用糊材にはポリビニルアルコール（ＰＶＡ）が含まれているため，分解性および水への溶解性などに問題がある．よって，ＰＶＡに代わる新しい糊材の開発が望まれている．本研究では，天然高分子である澱粉を原料にして，上記の問題を解決できる糊材の合成を試みた．澱粉のグルコピラノース環を開いたジアルコール澱粉は溶解性，分解性および力学的物性に優れており，開環率（澱粉の反応率）が 40 %のものが最も経糸用糊材に適していると推測できた．

１．緒　　言

昨年度の経常研究である「経糸用糊材の開発に関する研究」[1]に引き続き，繊維用糊材の開発を行った．

製織を行うためには，経糸に糊付けを施す必要がある．現在，主に使用されている経糸用糊材は，澱粉とポリビニルアルコール（ＰＶＡ）を主成分とするものである．ＰＶＡは力学的物性に優れた糊材である反面，糊抜き性の悪さによる繊維製品の品質低下，生分解性の悪い廃糊液による水質汚濁などの問題を有している．このため，ＰＶＡに代わる新しい糊材の開発が望まれている．

この研究の目的は，天然高分子である澱粉をもとにして，上記の問題を解決できる糊材を合成することである．

２．実験方法

２．１　強伸度測定用糊フィルムの作成

前報[1]に記述した方法で行った．

２．２　強伸度測定

前報[1]に記述した方法で行った．

２．３　ジアルデヒド澱粉の合成[2]

澱粉はコーンスターチ（和光純薬(株)製）をそのまま用いた．開環率の異なったジアルデヒド澱粉を合成するために，過ヨウ素酸ナトリウム($NaIO_4$)の濃度を変えて酸化を行った．次に，反応の一例を示す．

アルミ箔で遮光したフラスコに $NaIO_4$ 13.20 g をとり，イオン交換水 210ml を加えて溶解した．フラスコを十分に氷冷してから，澱粉 11 g をイオン交換水 100ml とともに加えた．氷冷しながら４時間攪拌を行った．反応終了後，過剰の $NaIO_4$ を分解するためにエチレングリコール 17ml を加えて 15 分間攪拌した．沈澱をろ別し，イオン交換水で３回，アセトンで１回洗浄した後，減圧下，90 ℃で２時間乾燥した．

２．４　ジアルデヒド澱粉の開環率測定

① アルカリ消費法[3]

前報[1]に記述した方法で行った．

② ヒドロキシルアミン法[4]

ヒドロキシルアミン塩酸塩は水で再結晶したものを使用した．ヒドロキシルアミン塩酸塩 5g を 0.5N NaOH 25ml に溶解し（pH=５），これをイオン交換水で 100ml にした．この試薬を 10ml とり，約 0.1 g のジアルデヒド澱粉を加えた（試料の量は，反応後に試薬が 60 %以上残るように定めた）．これを室温で 12 時間攪拌した（ブランクを含む）．0.1 %ブロモフェノールブルーを６滴加え，0.15N HCl で滴定した．ブランクテストとの差より，ジアルデヒド澱粉の開環率を求めた．

２．５　ジアルデヒド澱粉の還元反応[5]

（ジアルコール澱粉の合成）

ジアルデヒド澱粉 4.0 g を 0.01N NaOH 80ml に懸濁し,水素化ホウ素ナトリウム($NaBH_4$) 3.3 g を 0.01N NaOH20ml に溶解したものを，氷冷しながら 20 分間かけてゆっくり滴下した．滴下後，氷冷しながら，40 分間攪拌した．次に，反応溶液を室温（約 25 ℃）に戻して，さらに，３時間反応を行った．反応終了後，反応溶液に 20 %酢酸水溶液を加えて残存する $NaBH_4$ を分解するとともに，溶液の pH を５に調整した．反応溶液を減圧下，50 ℃で濃縮し，約４倍容のエタノールに投入して沈澱を得た．沈澱を回収し，エタノール中，還流温度で３回洗浄した．

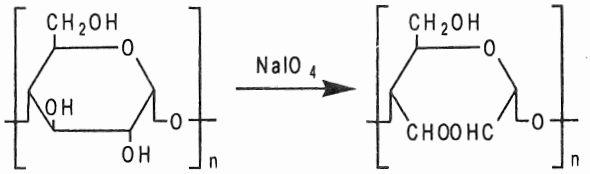
さらに，残存している塩を取り除くため，イオン交換樹脂 Amberlite IR-120B ，IRA-400（オルガノ（株）製）による処理を行った．試料をイオン交換水に懸濁し，還流温度で十分に溶解した後，冷却し，陽イオン交換樹脂である Amberlite IR-120B を溶液の pH が酸性を示すまで添加した．陽イオン交換樹脂をろ別した後，陰イオン交換樹脂の Amberlite IRA-400 を溶液の pH が中性を示すまで加えた．陰イオン交換樹脂を分離し，水を留去することにより，ジアルコール澱粉を得た．

3．結果と考察

前報でも示したように，澱粉の糊皮膜は柔軟性に欠けている．これを改善するために，本研究では，前回と同様に，澱粉分子のグルコピラノース環を開環することにより，目的糊材の合成を行った．目的糊材は糊抜き性や生分解性などにも優れたものであると期待できる．

3．1　ジアルデヒド澱粉の合成およびそのフィルム物性

澱粉分子のグルコピラノース環を開環するため，過ヨウ素酸による澱粉の酸化を行った．過ヨウ素酸は次に示すように，1,2-ジオールの炭素鎖を選択的に酸化分解して，２個のアルデヒド基を生成する．



澱粉　　ジアルデヒド澱粉

開環率（グルコピラノース環の開環率）の異なったジアルデヒド澱粉を，杉山ら[2]の調整方法を参考に合成した．この報告によると，開環率におよぼす影響は，メタ過ヨウ素酸ナトリウムの濃度によるものが著しく，反応温度および反応時間によるものは比較的少ない．よって，メタ過ヨウ素酸ナトリウムの濃度を変えることにより，澱粉の開環率を調整した．開環率の測定は，Cannizzaro 反応を利用したアルカリ消費法[3]と，アルデヒドとヒドロキシルアミンの反応を利用したヒドロキシルアミン法[4]により行った．結果を表１に示す．

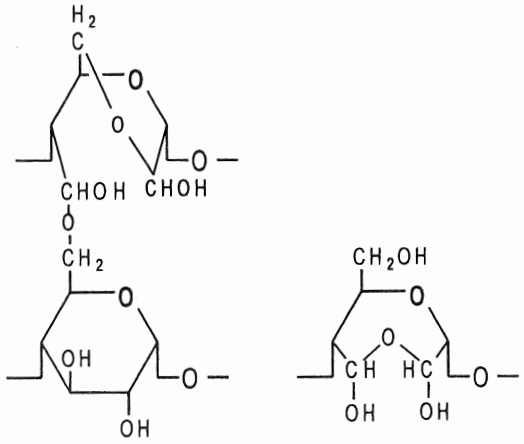
メタ過ヨウ素酸ナトリウムの濃度により，ジアルデヒド澱粉の開環率が変化した．アルカリ消費法とヒドロキシルアミン法による開環率の測定値に大きな差はなかった．以下，ジアルデヒド澱粉の開環率はアルカリ消費法の値を使用した．

次に，これらのフィルム物性を測定した．ジアルデヒド澱粉のフィルムは全般に脆く，開環率が 9.3 %のもののみ測定可能であった（表２）．

表２　ジアルデヒド澱粉フィルムの強伸度測定結果

開環率(%)	強度 (kgf/mm^2)	伸度(%)
9.3	1.03	1.8

ジアルデヒド澱粉のフィルム物性は，原料の澱粉にくらべて強度，伸度ともに低下していた．この物性低下の原因は，アルデヒド基は遊離した構造で存在せず，次に示すように大部分は分子内あるいは分子間の第１アルコールとヘミアセタール(Ⅰ)を形成したり，ヘミアルダール(Ⅱ)として存在しているためと考える[6),7)]．

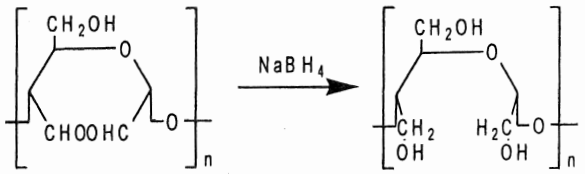


(Ⅰ)　　(Ⅱ)

以上の結果より，ジアルデヒド澱粉は経糸用糊材に適していないことがわかった．

3．2　ジアルコール澱粉の合成およびそのフィルム物性

ジアルデヒド澱粉の柔軟性を改善するために，アルデヒド基のアルコールへの変換を検討した．水素化ホウ素ナトリウムによるジアルデヒド澱粉の還元反応を行った．



ジアルデヒド澱粉　　ジアルコール澱粉

表１　反応条件および開環率の測定結果

No.	反応条件			開環率 (%)	
	反応時間 (hr)	反応温度 (℃)	$NaIO_4$の濃度 (mol/l)	アルカリ消費法	ヒドロキシルアミン法
1	4	5	0.200	76.0	73.7
2			0.100	52.3	49.8
3			0.050	26.7	26.4
4			0.017	9.3	10.8

還元反応には，ジアルデヒド澱粉に対して過剰の水素化ホウ素ナトリウムを使用し，反応後に酸などで分解する．このときに生成するナトリウム塩やホウ酸などの不純物をジアルコール澱粉から除去する必要があった．ジアルコール澱粉からの不純物の除去はエタノールでの洗浄およびイオン交換樹脂での処理により行った．

精製したジアルコール澱粉について，フィルムの強伸度測定を行った．同時に，イオン交換樹脂による処理を行わなかった試料についても測定した．結果を表３および図１に示す．

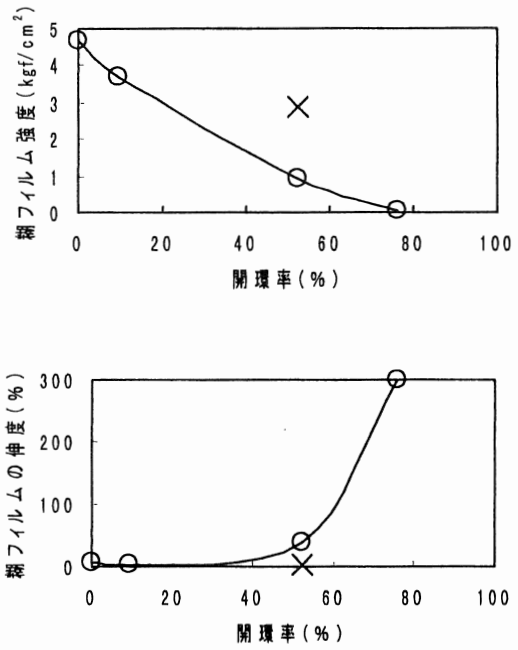


図１　ジアルコール澱粉フィルムの強伸度測定結果
（×印はイオン交換樹脂処理なし）

グルコピラノース環の開環率が高くなるとともに，伸度は増大し，強度は減少した．開環率が 9.3 %のものは原料である澱粉の物性に近いものであった．26.7 %の開環率の試料は非常に脆いフィルムであったため，強伸度測定ができなかった．この理由については，現在のところ不明である．開環率が 52.3 %から 76.0 %のあいだで材料の物性が大きく変わっていることがわかる．この領域のジアルコール澱粉は，経糸用糊材として使用するには，伸度は十分であるが，強度がかなり低いため，不適切であると考える．よって，開環率が 26.7 %から 52.3 %のものについて詳細に検討する必要がある．現時点では，開環率とフィルム物性の関係より，開環率が 40 %程度のものが最も経糸用糊材に適していると推測できる．

イオン交換樹脂での処理をしていない，塩類が残存しているジアルコール澱粉（図中の×印）では，処理したものにくらべて，強度が高く，伸度が低かった．これはホウ酸の作用によるものと考える．ホウ酸はアルコール類とエステルをつくりやすく，多価アルコールとは図２のようなエステル型錯イオンを形成する．この架橋効果によりフィルム物性が変化したものと考えている．この結果より，高開環率のジアルコール澱粉にホウ酸を添加することにより物性改善が期待できる．

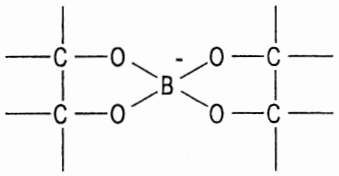


図２　エステル型錯イオン

３．３　ジアルコール澱粉の分解性

ジアルコール澱粉は，酸性条件で容易に分解し，低分子化合物であるグリセロール，エリスリトールおよびグリコールアルデヒドに変換することが知られている．

また，ジアルコール澱粉は，分子内に多くのエーテル結合をもっているため，生分解性を有する可能性がある．

３．４　ジアルコール澱粉の保存性

ジアルコール澱粉は，糊液を一晩放置しておいても老化しておらず，澱粉にくらべて保存性に優れていることがわかった．

４．結　　論

今回の検討により，次のことが明らかになった．

表３　ジアルコール澱粉フィルムの強伸度測定結果

No.	開環率 (%)	イオン交換樹脂による処理	強度 (kgf/mm^2)	伸度 (%)
1	76.0	有	0.04	>300
2	52.3	有	0.91	37.3
3	26.7	有	測定不能	
4	9.3	有	3.72	4.7
5	52.3	無	2.87	1.8

・メタ過ヨウ素酸ナトリウムによる澱粉の酸化反応で，メタ過ヨウ素酸ナトリウムの濃度を変えることにより，開環率の異なるジアルデヒド澱粉を合成することができた．
・ジアルデヒド澱粉のフィルム物性は，非常に脆いものであり，経糸用糊材には適していなかった．
・ジアルコール澱粉を合成する際に，混入する塩などの不純物は，イオン交換樹脂で除去することができた．
・ジアルコール澱粉は，開環率が高くなるほど，フィルムの伸度は増加し，逆に強度は減少した．開環率とフィルム物性の関係より，開環率が 40 %程度のものが経糸用糊材に適していると考える．
・ジアルコール澱粉は不純物（ホウ酸と考える）の作用により，物性が変化した．
・ジアルコール澱粉の保存性は，澱粉より優れていた．

本研究を行うにあたり，貴重なアドバイスをして頂きました大阪府立大学工学部応用化学教室の角岡正弘教授ならびに陶山寛志助手に心から感謝致します．

参考文献

1) 平瀬龍二他，兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所研究報告，**30**，10（1998）
2) 杉山理香他，皮革科学，**43(1)**，55（1997）
3) 稲野光正，工業化学雑誌，**71(10)**，1678 （1968）
4) Gladding, E.K. and Purves, C.B., *Paper Trade Journal*, **116(14)**, 26（1943）
5) 師岡淳郎他，繊維学会誌，**47(7)**, 329（1991）
6) 二國二郎，澱粉科学ハンドブック，503，朝倉書店（1977）
7) Morooka, T., Norimoto, M. and Yamada, T., *Journal of Applied Polymer Science*, **38**, 849（1989）

ポリイオン性高分子修飾化綿の評価

長谷川勝，礒野禎三，杉本　太，平瀬龍二

要旨　置換度の異なるカルボキシメチル化綿（CM 化綿）を作り，これらにポリカチオン性高分子を吸着させたポリカチオン化綿（PCPC）を調製した．この PCPC 表面のカチオン量をオレンジⅡ水溶液の脱色能で評価した．その結果，すべての PCPC で，CM 化綿の置換度が高くなると脱色能が低下する傾向が認められた．PCPC は染色糸をフィックス剤で処理した場合のモデルとも考えられることから，この結果は，濃色糸をフィックス剤で処理した場合の糸表面は，淡色糸に比べて幾分親水性が低下している可能性が示唆された．

1．　緒　　言

洗濯，水，汗，耐塩素などの堅牢度を向上させるために，当産地では綿染色糸（特に濃色糸）にフィックス処理を行う．フィックス剤は水溶性のポリカチオン性高分子で，染着した染料分子中のスルホン酸基に吸着して各種堅牢度を発現させると考えられている．先染めの場合は糸の状態で染色するため，染色後に織布，仕上げ加工などの工程がある．織布のためには染色糸を糊付けして補強する必要があり，この工程が染色糸に吸着しているフィックス剤の影響を一番大きく受けると考えられる．実際，濃色糸をフィックス処理した場合，表面が疎水化され，糊付け不良のトラブルが発生し易いとも言われている．

前報[1]では，フィックス剤による綿糸表面の疎水化を浮沈法で調べた．しかし，フィックス剤処理染色糸表面の微妙な変化が糊付け糸の性能に影響を及ぼしている場合は，浮沈法による検出は困難と考えられる．

微妙な変化としては，以下のような機構が考えられる．淡色糸と濃色糸の表面状態を比較すると，染料に由来するスルホン酸基の密度が異なることは明らかで，密度の増加に応じてフィックス剤分子の吸着状態が変化し，これが原因で表面カチオン基の密度が減少する可能性が考えられる．この場合は，染色糸表面に吸着しているカチオン基の数が減少し，親水性を減少させる．

上記の仮説の妥当性を調べるために，染色濃度の異なる綿布のモデル化合物として，置換度の異なるカルボキシメチル基を化学修飾した綿布（CM 化綿）を調製した．この場合，カルボキシメチル基はスルホン酸基の代わりで，スルホン酸基と同様カチオンの吸着能を有している．この置換度の異なる CM 化綿にフィックス剤（ポリカチオン性高分子と同じ，PCP）処理を施し，カチオン化綿（PCPC）を調製した．この PCPC の表面カチオン量は，分子内に一つのスルホン酸基を持つ，オレンジⅡ（OR）水溶液の脱色能により評価した．

2．　実　　験

2.1　綿布

綿布はかなきん３号の添付白布で，前処理をすることなくそのまま用いた．

2.2　CM 化綿の調製

モノクロロ酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液中に綿布を浸漬し，振とう下で CM 化綿を調製した．反応条件と得られたＣM化綿の置換度を表１に示す．

表１　CM化綿の調製条件

CM 化綿	濃度（重量%） NaOH	濃度（重量%） $ClCH_2COONa$	温度（℃）	時間（hr）	置換度（meq/g）
1－1	5	5	40	6	0.02
1－2		2回			0.05
1－3		3回			0.09
1－4		4回			0.11
2－1	7.5	10	40	6	0.22
3－1	10	10	40	6	0.29
4－1	7.5	15	60	2	0.55

１－１～－４の試料は同一試料を繰り返し反応させた

2.3　置換度の測定

自動伝導度滴定により行った．調製した CM 化綿（0.3 ～ 0.7g）を 0.01N の NaOH 水溶液 50ml に一夜浸漬し，水洗したものを測定試料とした．この試料を 100ml の蒸留水に浸漬し，攪拌下に 0.1N の塩酸で滴定した．CM 化綿のカルボキシル基のナトリウム型から酸型への変化は平衡状態になるのに長時間（30 ～ 40 分）を要するため，滴定は３分間に伝導度の変化が１μS 以内に収まるまで次の滴下を

しないという条件設定で行った.

塩酸の滴下量（V）と微分値 dμS/dV の関係を求めるとS字形の滴定曲線が得られ，その変曲点から置換度(meq./g)を求め，表1に示した.

2.4 PCP

フィックス剤として使用されている9種類のポリカチオン性高分子水溶液（里田化工㈱）を用いた.

のポリカチオン性高分子を表2に示す．以後こ

表2 高分子ポリカチオン（PCP）

表示	高分子ポリカチオン
A	ｼﾞｼｱﾝｼﾞｱﾐﾄﾞ•ｼﾞｴﾁﾚﾝﾄﾘｱﾐﾝ重縮合物
B	ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾝ•ｴﾋﾟｸﾛﾙﾋﾄﾞﾘﾝ付加重合物
C	ﾎﾟﾘｼﾞｱﾙｷﾙｱﾐﾉｴﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ塩
D	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｲﾐﾝ塩
E	ﾎﾟﾘﾋﾞﾆﾙｱﾐﾝ塩
F	ﾎﾟﾘｱﾘﾙｱﾐﾝ塩
G	ﾎﾟﾘｼﾞｱﾘﾙｱﾐﾝ塩
H	ﾎﾟﾘｼﾞﾒﾁﾙｼﾞｱﾘﾙｱﾝﾓﾆｳﾑｸﾛﾗｲﾄﾞ
I	ｼﾞﾒﾁﾙｼﾞｱﾘﾙｱﾝﾓﾆｳﾑｸﾛﾗｲﾄﾞとSO_2の共重合物

の記号（A～I）で標記する.

これらのPCPの内，前報[2]で述べた測定法から，第1～第3アミノ基を持つ PCP は，Eを除くとすべてアンモニウム塩の形になっていた．Eについては一部塩になっていない形のものが認められた.

3 結果

3.1 PCPC の調製法

ポリカチオン性高分子はアニオン基を有する固体表面に単分子膜状に化学吸着することはよく知られ，その応用が検討されている.

CM化により，カルボキシアニオン基を綿布に導入し，この綿布（0.23 ～ 0.26g）を表2に示したPCPの水溶液（10g/l，10 ～ 30ml）中に浸漬してPCPCを調製した．PCPのCM化綿への吸着は，温度50 ℃，2時間の条件で行い，その後，室温下に戻して，容器中の PCP 溶液を捨て，容器内でよく水洗し，その後PCPCを100ml 容量のポリ容器に移し，約 30 分毎に蒸留水を更新して繰り返し浸漬し（50ml，4回），吸着していない PCP を除去後，40 ℃の温度で風乾してPCPCを調製した.

3.2 PCPC によるオレンジⅡ水溶液の脱色

3.1に述べた方法で調製した PCPC の表面にはカチオン基が存在し，このカチオン基はオレンジⅡ（OR）のスルホン酸基をクーロン力により吸着すると考え，オレンジ－Ⅱ水溶液に対する PCPC の脱色能を調べた.

10ml 容量のスクリュウバイアル瓶に 0.23 ～ 0.26g の PCPC を入れ，これに 42mg/l の OR 水溶液 10ml を加えて室温下に一夜放置した．吸着後の OR 水溶液の吸光度（Ab，485nm）と元の OR 水溶液の吸光度（Ab0）との比較から次式（1）により脱色率として求めた.

$$脱色率 = (1 - Ab / Ab0) \times 100 \quad (1)$$

表3に得られた脱色率の結果を示す．表3中の0の系列は CM 化を行っていない元の綿布を PCP 水溶液中に浸漬した場合の結果で，かなり大きな脱色能を有していた．PCP 水溶液に浸漬していない綿布は脱色能を示さなかったことから，今回の水洗条件では綿繊維表面の PCP が除去されていないと考

表3 PCPCによるOR水溶液の脱色率

ポリカチオン性高分子	脱色率(%)（CM化綿重量，g） 0	1－1	1－2	1－3	1－4	2－1	3－1	4－1
A	**93**	**96**	**91**	**92**	**91**	**85**	**83**	**66**
	0.253	0.253	0.214	0.255	0.261	0.244	0.234	0.259
B	**92**	**85**	**92**	**91**	**99**	**100**	**88**	**30**
	0.252	0.248	0.216	0.260	0.257	0.246	0.227	0.258
C	**49**	**50**	**45**	**51**	**46**	**33**	**21**	**17**
	0.253	0.262	0.216	0.254	0.261	0.251	0.227	0.249
D	**46**	**73**	**79**	**80**	**83**	**70**	**61**	**66**
	0.252	0.250	0.218	0.258	0.255	0.249	0.242	0.252
E	**87**	**87**	**83**	**88**	**91**	**76**	**59**	**48**
	0.253	0.256	0.215	0.260	0.251	0.256	0.244	0.248
F	**90**	**94**	**98**	**99**	**100**	**97**	**93**	**87**
	0.255	0.256	0.207	0.257	0.257	0.241	0.245	0.250
G	**88**	**83**	**62**	**50**	**65**	**57**	**37**	**37**
	0.255	0.248	0.219	0.260	0.240	0.262	0.237	0.246
H	**60**	**79**	**57**	**50**	**70**	**52**	**32**	**32**
	0.254	0.254	0.214	0.256	0.263	0.258	0.226	0.244
I	**74**	**87**	**66**	**36**	**40**	**47**	**29**	**29**
	0.258	0.244	0.219	0.265	0.263	0.255	0.237	0.252

えられる．しかし，どの PCP を使用しても脱色能を示すことと綿繊維表面はアニオン性（表面電位が－）であることから PCP が吸着していると考えられる．

3.3　CM 基の置換度と脱色率の関係

置換度と脱色率の関係をプロットして得られた曲線のうち代表的なものを図１に示す．

図１中のＡは脱色率がほぼ直線的に減少する場合である．図中のＧは，最初から徐々に減少し，ほぼ一定値になる場合で，ＨとＩがこれと同じ形である．

一定の置換度まではほぼ変化がないか（図中Ｃ，他にＥ）または幾分増加する傾向があるもの（図中Ｂ，他にＤとＦ）がある．一定の置換度を越えると，図中Ｂに示すように直線的に減少するもの(他にＦ）と図中Ｃのようにほぼ一定値になるまで減少する場合（他にＤとＥ）に分類される．

これらの曲線の形については，用いた PCP のアミノ基の種類，数，主鎖の構造などが関連していると考えられるが，現在のところ明確な結論を得るには至っていない

上記のように曲線の形は異なるが，これらに共通して認められる傾向は，一定の置換度（０～0.2meq./g，Ｐ点とする）を越えると脱色率が減少傾向になることである．

当初，綿繊維表面への PCP の吸着を予想していなかったので，CM 基の置換度の増加に伴って PCP の吸着量は増加し，従って表面カチオン基の数も増加し，結果として脱色率が大きくなっていくと考えていた．PCP 分子が単分子膜状に一旦吸着すると（最高脱色率になる），それ以上の PCP 分子は静電気的な反発力により吸着されなくなる．単分子膜状に吸着するのに必要な置換度を越えてくると，PCP 分子中のカチオン基はＰ点における場合よりも，より多くの CM 基と結合するようになり，結果として，フリーなカチオン基の数が減少し，脱色率は低下すると考えていた．

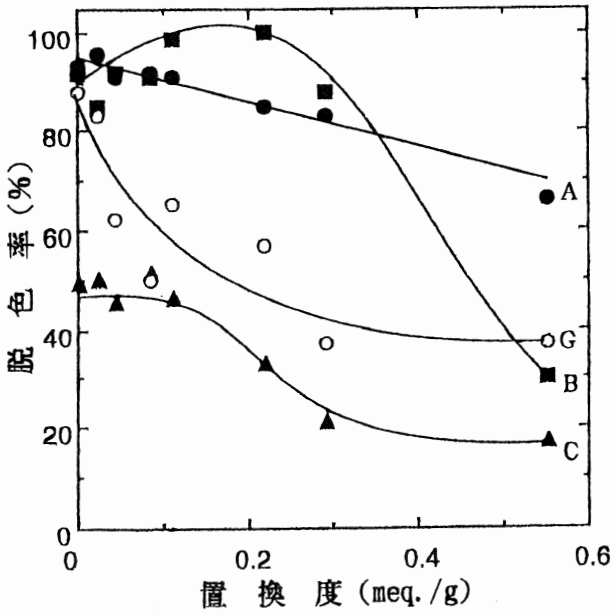


図１　PCPCの脱色率とCM基の置換度との関係

Ｐ点以降の脱色率の低下は予想どおりの結果であった．しかし，綿繊維自身も PCP を吸着し大きな脱色率を示すことが予想と異なっていた．

CM 基の置換度と脱色率の関係から求めた曲線を CM 基の置換度をゼロの位置に外挿すると綿繊維の脱色率の位置にほぼ一致する．今回の実験条件下（室温下での吸着，水洗）では，Ｄを除くと，綿繊維上には PCP 分子がほぼ単分子膜状にすでに吸着していると考えると結果が説明できる．

今回のモデル化合物を用いた実験から，濃色糸をフィックス処理した場合の表面カチオン量は，淡色糸の場合に比べて少なく，親水性が幾分減少する可能性が示唆された．

参考文献

１）長谷川勝，礒野禎三，杉本太，平瀬龍二，兵庫工術センター繊維工業指導所研究報告，30，13（1998）．

２）長谷川勝，礒野禎三，杉本太，平瀬龍二，兵庫工術センター繊維工業指導所研究報告，29，7（1997）．

フィックス剤が酵素加工に及ぼす影響について

瀬川芳孝，中野恵之，杉本　太

繊維工業指導所

要旨　フィックス剤が酵素加工に及ぼす影響について実験した結果，フィックス剤の種類と酵素減量率に相関があることが分かった．特に酵素加工を困難にするフィックス剤は，モノアリルアミン塩重合物，ポリビニルアミン塩，ジシアンジアミドジエチレントリアミン重縮合物などであった．また，染着濃度については，フィックス処理の有無に関係なく，淡色よりも濃色の方が酵素加工が困難で減量しにくいことが確認できた．

1　緒　言

セルラーゼを用いた酵素加工は，セルロース系繊物の高付加価値化を図る目的で，綿織物やレーヨン織物，テンセル織物に対して行われている．しかし，この酵素加工の減量率は，繊維の種類や染着濃度，アルカリ処理の有無などによって異なることが明らかにされている．特に濃色織物は，加水分解が著しく困難で減量しにくいことがわかっている．そこで，本実験では，染着濃度による影響の再確認と，今までにあまり明らかにされていないフィックス剤が酵素加工に及ぼす影響について，各種フィックスで処理した織物を同一条件で酵素加工し，その酵素減量率によって評価した．

2　実験方法

2．1　試料調整

試験織物には，綿織物（カナキン３号），レーヨン織物（タフセル），テンセル織物を用い，それぞれ反応染料 Cibacron black F-2Bで染色した．染料濃度は，濃色が 20wt%(owf)，淡色が 0.1wt%(owf)で初浴40℃から60℃×60分染色した．（以降，それぞれを濃色布，淡色布と称す）

次に，染色した各素材の濃色布，淡色布に対して，表１の７種類のフィックス剤を用い，濃度10gf/lで50℃×60分処理，その後30分間充分に水洗して未反応分を除去した．

2．2　酵素加工

酵素加工は，酢酸と酢酸ナトリウムでｐH5.5に調整したセルラーゼ酵素 10gf/l液300mlと，試験織物を約1.5ｇポットに入れ，染色堅牢度用ラウンドリー試験機を用いて１分間に34回転させながら，55℃で1.5時間処理した．酵素加工した織物は，各素材ごとの原布１点と未フィックス処理の濃･淡色布２点，および，７種類のフィックス剤で処理した濃･淡色布各２点の14点，合計17点である．

2．3　酵素減量率の測定

速乾秤量計を用い，酵素加工前後の織物の絶乾重量差から算出した．（以降，減量率と称す）

表１　使用したフィックス剤の種類

ﾌｨｯｸｽ	化学構造による名称
No．1	ｼﾞｼｱﾝｼﾞｱﾐﾄﾞｼﾞｴﾁﾚﾝﾄﾘｱﾐﾝ重縮合物
No．2	ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾝｴﾋﾟｸﾛﾙﾋﾄﾞﾘﾝ付加重合物
No．3	ｼﾞｱﾙｷﾙｱﾐﾉｴﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ4級塩重合物
No．4	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｲﾐﾝ塩重合物
No．5	ﾎﾟﾘﾋﾞﾆﾙｱﾐﾝ塩
No．6	ﾓﾉｱﾘﾙｱﾐﾝ塩重合物
No．7	ｼﾞﾒﾁﾙｼﾞｱﾘﾙｱﾝﾓﾆｳﾑｸﾛﾗｲﾄﾞ重合物

3　結果と考察

3．1　繊維素材および染着濃度による影響

フィックス剤の影響を調べるにあたり，前もって素材別および染着濃度別に減量の程度を検討した．綿，レーヨン，テンセルの３素材織物の原布と濃･淡色布の減量率を表２に示した．表より，原布では，綿が最も酵素減量されやすく，つづいてレーヨンもほぼ綿と同程度の減量率を示した．しかし，テンセルの分解が著しく困難で，綿，レーヨンの約３分の１であった．このテンセルの難分解性は，淡色布でも濃色布でも同様の結果となった．以上のようなセルロース繊維の酵素分解性は，植田ら[1)]の報告でも述べられている．

また，染色物に対する酵素加工の難易性は，宋ら[2)]の報告にある「置換度の違いによるアセチルセルロースの酵素分解性」の研究で明らかにされているとおり，反応染料がセルロースのＯＨ基と共有結合することから，染料濃度が高くなるほどＯＨ基と反応した部分が多くなり，酵素の分解性が低下するもので，綿，レーヨン，テンセルの濃色布は，それぞれ原布の約２分の１の減量率であった．

表２　各種素材と染着濃度別による減量率

素　材	原　布	淡色布	濃色布
綿	２．９％	２．７％	１．５％
レーヨン	２．８％	２．７％	１．２％
テンセル	１．０％	０．７％	０．６％

一方，淡色布は，染料濃度が低かったためか，綿とレーヨンにおいては原布と同程度の減量率であった．しかし，テンセルは，淡色布でも濃色布と同様に減量率が低かった．前述のとおり，原布でもテンセルの難分解性が明らかになっており，今後テンセルの結晶構造や酵素減量の機構を解明し，加工技術の向上を図らねばならないと考える．

３．２　フィックス剤および種類による影響

フィックス剤は，染色後に各種加工処理された繊物の変色がなく，耐光，耐汗，耐塩素等の各種堅牢度に優れた効果を持ったものでなければならない．今回の実験では，代表的な７種類（表１）について検討した．

図１，図２に７種類のフィックス剤で処理した各素材繊物および原布と染色後にフィックス処理を行っていない各素材繊物（以降，未フィックス布と称す）の減量率を濃色布と淡色布別に示した．

図１の濃色布の結果より，全てのフィックス剤において酵素加工を困難にしていることがわかる．その中でも最も影響を与えたのがフィックスNo．６のモノアリルアミン塩重合物で，各素材とも全く酵素減量ができない．また，フィックスNo．５のポリビニルアミン塩，フィックスNo．１のジシアンジアミドジエチレントリアミン重縮合物においても僅かな減量にとどまることがわかる．影響の比較的少ないフィックスNo．２のジメチルアミンエピクロルヒドリン付加重合物やフィックスNo．３のジアルキルアミノエチルメタクリレート４級塩重合物においても，未フィックス布に対して約半分の酵素減量にとどまる．

これら濃色フィックス処理布の減量率は，染色していない白生地，つまり原布から比べ濃色染色により２分の１以下，更にフィックス処理により２分の１以下になっており，結果として原布の２～３割以下の減量率となる．この現象は，綿，レーヨン，テンセルの素材別においても同様の傾向を示した．

図２の淡色布においても，フィックス剤の種類によって大きく影響を及ぼし，その影響力の大小は，図１の濃色布と同じ傾向を示し，No．６，５，１などのフィックス剤は，酵素減量を困難にしている．濃色布と淡色布を比較すれば，その影響力は，言うまでもなく淡色布の方が弱く，綿繊物に至っては，フィックスNo．２のジメチルアミンエピクロルヒドリン付加重合物やフィックスNo．３のジアルキルアミノエチルメタクリレート４級塩重合物は，未フィックス布と同程度の減量率

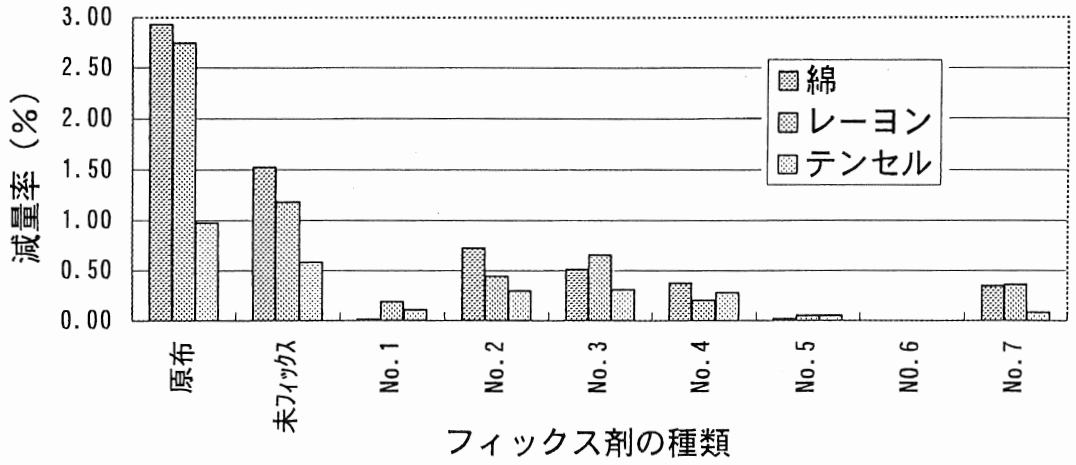


図１　各種フィックス処理布の酵素減量率（濃色布）

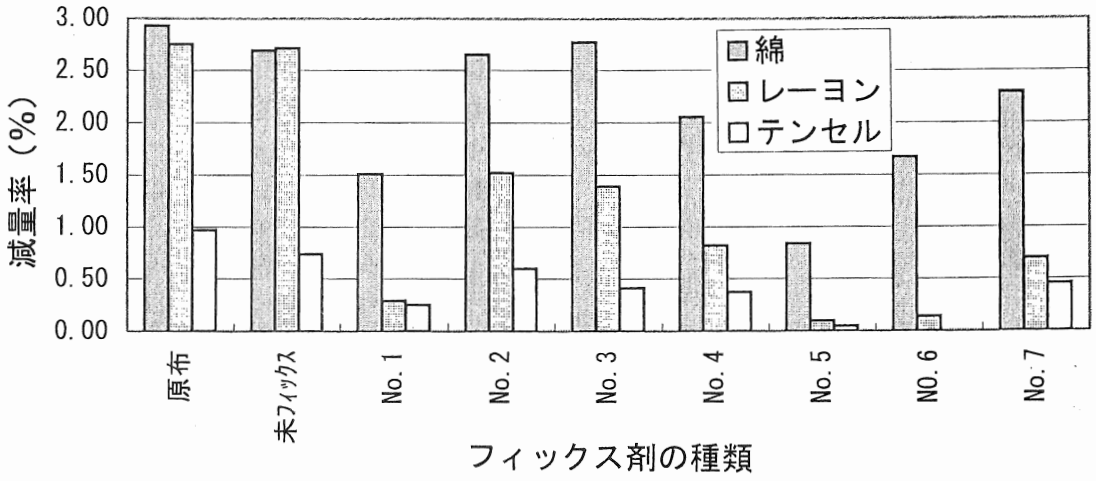


図２ 各種フィックス処理布の酵素減量率（淡色布）

を示し，他のフィックス剤においても比較的高い減量率であった．しかし，図１，図２ともフィックス剤の種類と減量率の傾向が同じであることから，酵素加工に大きく影響を与えるフィックス剤や影響力が小さいフィックス剤があることなどフィックス剤の種類によってかなりの有意差があることがわかった．

また，濃色布の方が影響力が大きいということは，フィックス剤自体の撥水性，フィックス剤の構造，フィックス剤の固着機構，あるいは，結合したフィックス剤の量などが考えられる．実用的に見れば，種々の堅牢度との兼ね合いもあるが，特にモノアリルアミン塩重合物（No. 6），ポリビニルアミン塩（No. 5），ジシアンジアミドジエチレントリアミン重縮合物（No. 1）などは，酵素減量を非常に困難にするフィックス剤であることから，使用には充分な注意が必要である．

フィックス剤の固着機構は，未だ明確にはされていないが，一般的にフィックス剤は，高分子カチオンであり，アニオンである染料と結合して繊維上の染料の親水性をなくし，水不溶物にして染料が水に溶け出さないようにするといわれている．また，フィックス剤と繊維との間の分子間力，特に水素結合がその染色堅牢度に重要な役割を占めていると考えられており，繊維とフィックス剤との結合力が弱ければ，フィックス剤が繊維から遊離した染料を抱えたまま繊維上を動くような状態，すなわち色泣きが生じやすくなる．このフィックス剤と繊維との結合の大きさは，フィックス剤の化学構造と分子量に左右される．現在，フィックス剤には，耐光，耐塩素といった全ての染色堅牢度を向上させる単品のものはなく，それぞれの染色堅牢度に合わせて化学構造を変えている．

４ 結 語

今回の実験で，フィックス剤が酵素加工に大きく影響を及ぼしていること，また，その種類によって影響力に違いがあることがわかった．今回，特に影響力の大きかったフィックス剤は，モノアリルアミン塩重合物，ポリビニルアミン塩，ジシアンジアミドジエチレントリアミン重縮合物などであったが，これらのタイプを分類することができなかった．今後は，フィックス剤の固着機構と酵素加工の分解機構を検討し，タイプを特定したいと考えている．

参 考 文 献

1) 植田浩安他，静岡県浜松工業技術センター研究報告，No. 6 (1996)
2) 宋 錚，染色，No. 13 (1995)

グリオキザール系樹脂加工の改善に関する研究

礒野禎三, 杉本　太, 瀬川芳孝

要旨　グリオキザール系樹脂によるセルロース系繊維製品の樹脂加工における強度低下を改善するために, メタクリル酸ースチレン共重合体 (PMS) の併用について検討を行った. その結果,PMS を併用することにより引裂強さの低下をかなり改善する効果が認められた. しかしながら, 防しわ性は低下し風合いの 1 要素である曲げ特性も変化した. 現在使用されているポリエチレン系の強度低下防止剤と比較した結果, 防しわ性や Wash & Wear 性は同等の性能が得られなかったが, 引裂強さの低下や曲げ特性の変化は小さかった.

1　はじめに

セルロース繊維製品やセルロース繊維を混用した製品では, 着用時のしわを防止するために, また Wash & Wear 性 (W&W 性) を付与するために樹脂加工が行われる. セルロース製品の樹脂加工はホルマリン系の樹脂を用いてセルロースに架橋を生成させることにより行われていたが, ホルマリンの規制によりグリオキザール系樹脂による加工が主流となっていた. このグリオキザール系の樹脂加工では, 物性の低下が大きく十分な防しわ性や W&W 性を付与することが出来なかった. そこで, 液体アンモニア加工とポストキュアー加工を組み合わせた SSP 加工やホルマリンガスを用いる VP 加工等の形態安定加工が開発され主流となってきた. しかしながら, これらの形態安定加工は大型の設備を必要とし, さらに縫製工程後に熱処理を行うため, 縫製を含めた製造工程の管理が必要であり, 県下中小企業単独では形態安定加工に対応が困難である.

そこで, 本研究ではグリオキザール系樹脂加工の強度低下防止を目的として, 糸状での樹脂加工において物性低下を防止する効果が認められたメタクリル酸ースチレン共重合体 (PMS) の併用について検討を行った.[1~3)]

2　実験

2.1　試料

試料としては, たて糸よこ糸共に綿 50^S で 53×31 本/cm の密度のポプリンを用いた. 樹脂加工の前処理としては, 毛焼き—糊抜き—マーセライズ加工を行った.

2.2　PMS の効果試験

PMS の効果については,40×40cm の試料を用いて樹脂濃度を 0～13%とし, ノニオン系柔軟処理とアミノシリコン系柔軟処理とについて, 強度低下防止剤の効果について検討を行った. 処理条件を以下に示す.

グリオキザール系樹脂	
Sumitex Resin NS-200	0,4,7,10,13%
触媒	
Sumitex Accelerater X–120	0,1.2,2.1,3.0,3.9%
ノニオン系柔軟処理	
エルソフト N–500 コンク	1.0%
アミノシリコン系柔軟処理	
エルソフト N–500 コンク	0.5%
ソフトシリコン 150	1.5%
強度低下防止剤	
PMS	3.0%
パッド	1Dip — 1Nip
絞り	70%絞り
乾燥	(100 ℃×3min)
キュアー	(160 ℃×2min)

2.3　ポリエチレン系強度低下防止剤との比較試験

現在使用されているポリエチレン系強度低下防止剤 (PE) との比較試験は,40×112cm の試料を用い, 樹脂濃度 7%処理を標準とし, 強度低下防止剤を用いたものは樹脂濃度を 10%使用し, ノニオン系柔軟剤及びアミノシリコン系柔軟剤それぞれについて行った. パッドは 2Dip — 2Nip とし, 乾燥とキュアーは通常の加工工程で行った.

2.4　測定

PMS の効果試験の試料については, ペンジュラム法による引裂強さ, モンサント法による防しわ性及び KES の曲げ特性を測定した.PE との比較試験の試料については, さらに洗濯後のしわの評価も行っ

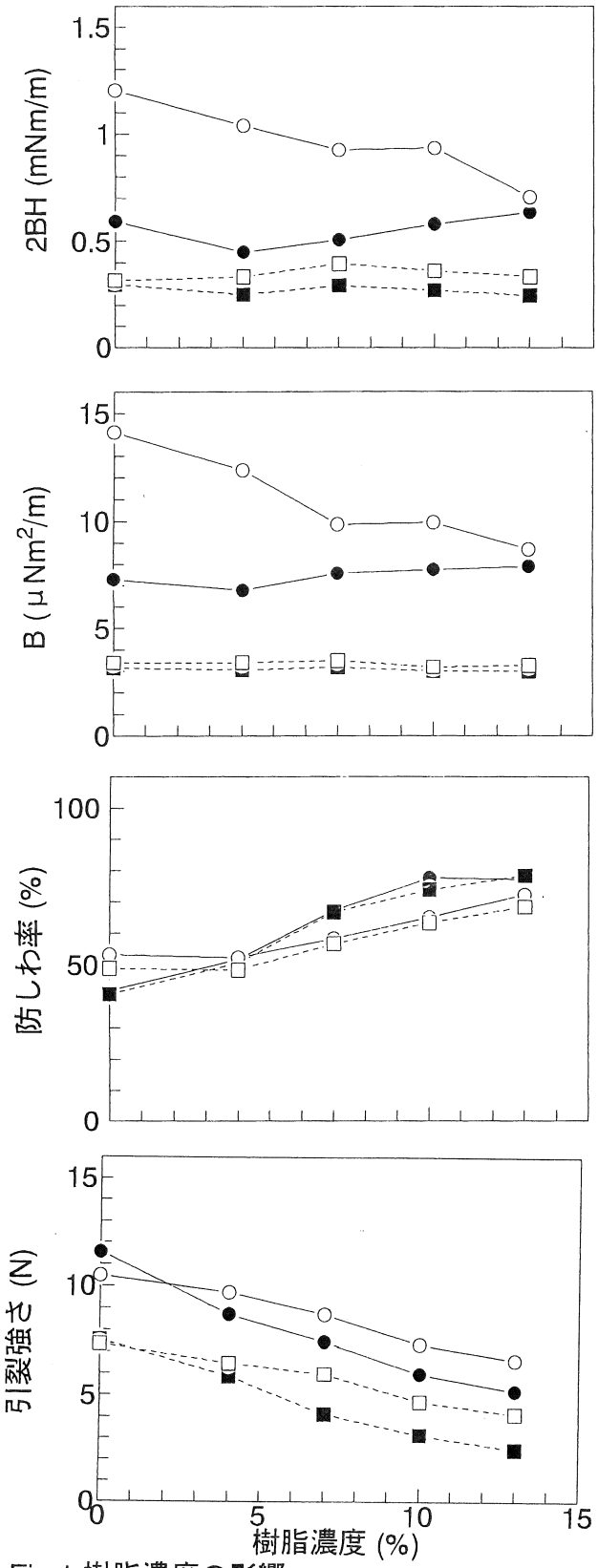


Fig.1 樹脂濃度の影響
PMS を不使用　たて(—●—),よこ(-■-)
PMS を使用　　たて(—○—),よこ(-□-)
ノニオン系の柔軟剤使用

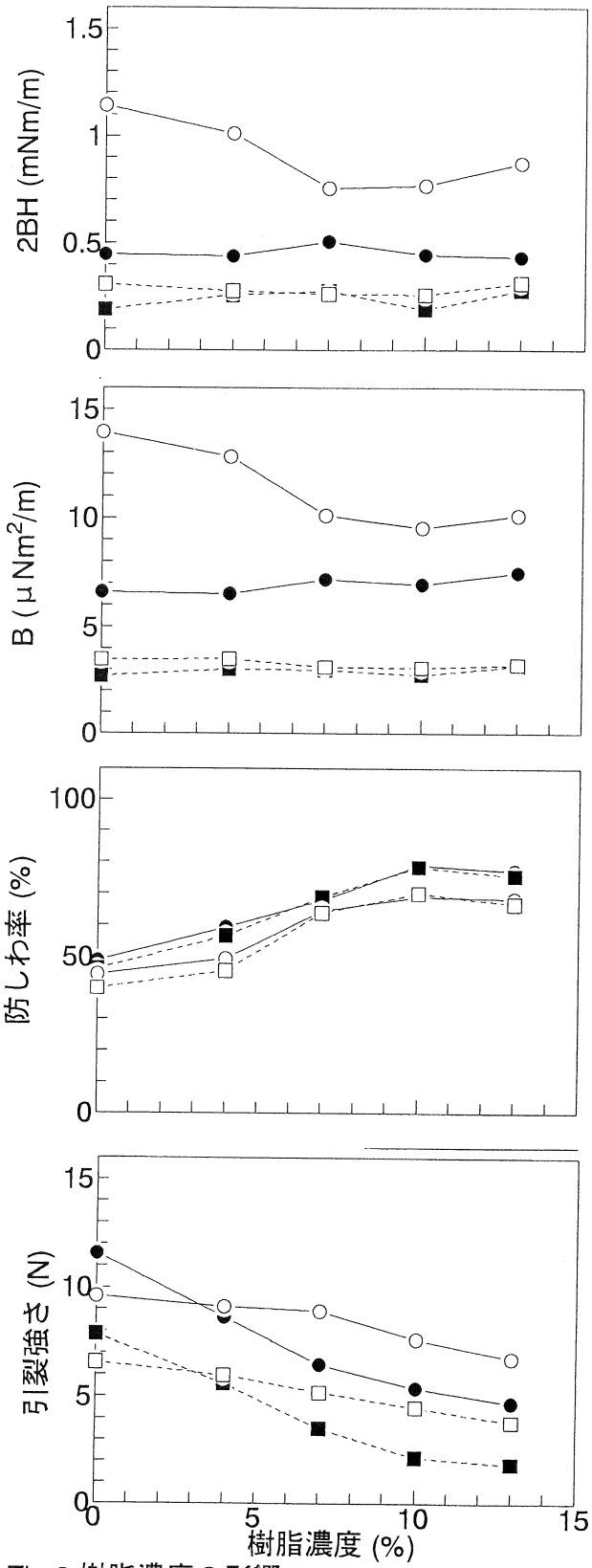


Fig.2 樹脂濃度の影響
PMS を不使用　たて(—●—),よこ(-■-)
PMS を使用　　たて(—○—),よこ(-□-)
アミノシリコン系の柔軟剤使用

Table 1 強度低下防止剤の効果

強度低下防止剤		無し	PMS	PE	無し	PMS	PE
柔軟剤		ノニオン系			アミノシリコン系		
引裂強さ	たて	7.9	7.3	6.7	8.1	7.7	6.0
(N)	よこ	5.3	5.1	4.2	5.5	4.5	3.6
防しわ率	たて	64	65	74	62	65	76
(%)	よこ	64	66	76	65	66	74
洗濯後のしわ		2.5	2.5	3.1	2.8	2.8	3.2
(級)							
B	たて	6.09	6.41	7.60	5.93	6.55	7.04
(μNm/m)	よこ	2.88	2.98	3.50	2.77	2.98	3.29
2HB	たて	0.409	0.449	0.562	0.377	0.467	0.510
(mNm^2/m)	よこ	0.318	0.257	0.268	0.241	0.281	0.275

た. 試験方法は,JIS–L–1096 等に拠った.

3 結果と考察

Sumitex Resin NS-200 のメーカー推奨使用量は7%であるが, 今回の実験ではより高度な加工を目的としたので, 樹脂濃度としては 0,4,7,10,13%について実験を行った. また触媒である Sumitex Accelerater X–120 の使用量はメーカー指定どおり樹脂量の 70%とした.

また, 樹脂加工工程においては, 要求される織物の風合いを付与するためと強度低下を防止するための柔軟加工も同時に行われる. この柔軟剤としては, 主にノニオン系の柔軟剤が使用されていたが, 最近アミノシリコン系の柔軟剤も良く使用されるように成ってきている. そこで, この両者について検討を行った.

Fig.1 にノニオン系の柔軟剤を使用した場合の物性に対する樹脂濃度の影響を示す. 引裂強さは, 全ての条件下で樹脂濃度の増加するにつれて低下している. しかし,PMS を併用した場合は低下の度合いが小さく, 樹脂濃度 10%時においても PMS を併用しない場合の 7%に相当する引裂強さを示しており, 引裂強さの低下を防止する効果が認められる. 防しわ率は樹脂濃度の増加と共に向上しているが;PMS を併用した場合には, 不併用時に比べて低い値となった. 風合いの一要素である曲げ特性は, 強度低下防止剤の添加により変化しないことが望ましいが,PMS の使用により特にたて方向が変化している.Fig.2 にアミノシリコン系の柔軟剤を使用した場合の樹脂濃度の影響を示すが, ノニオン系と同様で引裂強さの低下を防止する効果が認められるが, 防しわ率は低下し, さらに曲げ特性も変化している. 以上のことにより,PMS は防しわ率や曲げ特性に問題はあるが, 樹脂加工時の引裂強さの低下を防止する効果は認められた.

次に, 実際の加工工程に近い条件下で, 現在使用されている PE との比較を行った結果を Table1 に示す. ノニオン系及びアミノシリコン系柔軟剤両者とも,PE の方が防しわ性や W&W 性の指標となる洗濯後のしわの状態が良いが, 引裂強さ低下や曲げ特性の変化は小さい.

今回の実験範囲では,PMS は引裂強さの低下を防止する効果は認められた. また, 現在使用されている PE より強度低下を防止する性能は高いが, 防しわ性や W&W 性は低下する. 今後, 強度低下防止と防しわ性や W&W 性との両者の改善について検討を行う必要がある.

参考文献

1) 礒野禎三, 仙崎俊明, 石川　齊, 瀬川芳孝, 中野恵之, 角田和成, 兵庫工技センター研究報告,**1**,76(1991).

2) 礒野禎三, 仙崎俊明, 石川　齊, 瀬川芳孝, 中野恵之, 兵庫工技センター研究報告,**2**,116(1992).

3) 礒野禎三, 仙崎俊明, 瀬川芳孝, 中野恵之, 兵庫工技センター研究報告,**2**,57(1993).

リバース写真織の製造技術の開発研究

古谷　稔，小紫和彦

要旨　播州織の高度化や差別化を目的に，リバース写真織（織物の両面ともに人物や風景等を写真のようにリアルに織り込んだ織物）の実用化に向け，製造技術に関する研究を行った．画像処理技術（主に画像合成について）を検討した結果，従来にない両面ともにリアルに表現できるリバース写真織を開発した．

1　緒　　言

写真織は，1850年頃に西欧で発達したジャカード織物の一種で，精密な下絵を描き，ジャカード紋彫り職人が織物見本（組織見本）によるグレースケールを元に，精密な写真織になるように紋組織を決め，意匠図を作成しジャカード織機で製織していた．

しかし，近年のコンピュータ技術の急速な進歩により，電子ジャカード織機が開発され，一方デジタル画像処理が高度化されたことで，感性を優先するデザイン面から，写真織などのジャカード織物の製造に，直接アプローチすることが容易になった．

こうした技術の進歩に合わせ，写真織の製造技術について，画像処理や織密度調整による表現力の向上[1)]，写真織のスリップ安定性（縫製時の滑脱性能）の向上[2)]などの研究に取り組んできた．この結果，衣料用途に利用できる写真織を開発した．

これらの研究成果をさらに発展させ，オリジナル性豊かな写真織の開発に取り組んだ結果，織物の両面ともに写真のようにリアルに表現できるリバース写真織の製造技術を開発したので報告する．

2　リバース写真織製造方法の検討

2.1 リバース写真織の構造の検討

この織物の特徴は，どちらの織物の面にも正しく認識できる図柄を織り込めることである．

まず，図１に従来の写真織の基本的な織物構造モデルを示す．従来の写真織は，１枚仕立ての織物で，一方の織物のＡ面（図２）の図柄が正しく表現されるとき，もう一方の織物のＢ面（図３）の図柄は反転した図柄になる．すなわち，織物のＡ面とＢ面が写真フィルムのポジとネガの関係に相当する．

次に，二重織（袋織）の織物構造モデルを図４に示す．

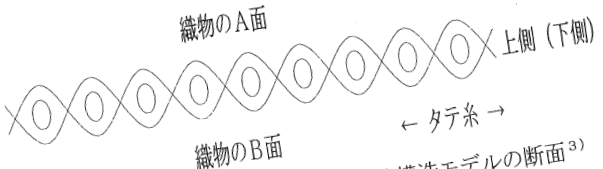


図１　従来の写真織の基本的な織物構造モデルの断面[3)]

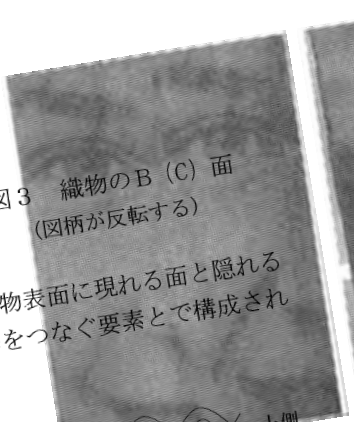


図２　織物のＡ（D）面
（正しく図柄が認識できる）

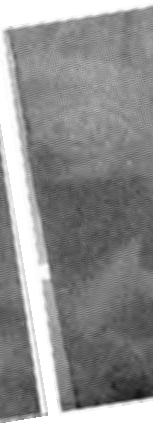


図３　織物のＢ（C）面
（図柄が反転する）

この織物は２重構造を持ち，織物表面に現れる面と隠れる面，および，上側と下側の織物をつなぐ要素とで構成される．

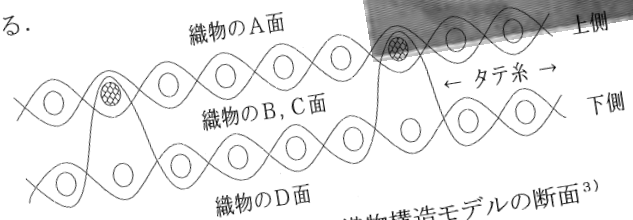


図４　二重織（袋織）の織物構造モデルの断面[3)]

図４と同様の組織構造を写真織用のデータを用いて造ることで，リバース写真織の製造が可能になると考えられる．そこで，リバース写真織用の織物構造について検討を行った．

図４の，織物のＡ面とＤ面（図２）が正しく認識できる図柄，織物のＢ面とＣ面（図３）が反転した図柄になるように，織物の構造ををを組み立てる．すなわち，Ａ・Ｄ面が外側（織物の表面），Ｂ・Ｃ面が内側（隠れて見えない）になるように合成することである．

また，Ａ・Ｂ面とＤ・Ｃ面を交互に織りながら，任意の間隔で結節点を付与し，Ａ・Ｂ面とＤ・Ｃ面が離散しないように織物を構成する．この２つの要素を組み込み，リバース写真織用の織物組織図を作成し，意匠図化することでリバース写真織の製織が可能になる．

2.2 リバース写真織用の意匠図の検討

次に，ジャカード織物の製織に不可欠な意匠図の作成方法について検討を行った．

図４の織物構造を持つ，サイズの小さいリバースは，意匠図の作成が比較的容易である．同様に，似たような織物構造を持つリバース写真織も，この手順で，２枚の写真織用の意匠図を合成し，リバース写真織用の意匠図を作ることは不可能ではないと考えられる．

しかし，実際には，写真織は必然的に大きな柄となる．たとえば，リバース写真織の意匠図を作成するには，意匠図が巨大（２ミリ方眼紙を使った場合，タテヨコとも1,200×1,200のサイズの場合，2.4×4.8ｍ四方の意匠図が必要）になり，意匠図を作成することが非常に困難である．

また，原画やその処理画像のように個別に作成する意匠図では，図柄が正しく認識できるが，最終的に製織用のデータに必要なリバース写真織用の意匠図では，上側（A・B）と下側（D・C）のデータを交互に１枚の意匠図に表示するため，意匠図上での図柄の確認（仕上りの確認，図６の④に相当）が困難になる．

2.3 リバース写真織用の合成プログラムの開発

2.2のリバース写真織用の意匠図の検討の結果，リバース写真織用の意匠図を作成することは，非常に難しいことがわかった．そこで，リバース写真織用の意匠図を作成するためのプログラムの開発を行った．

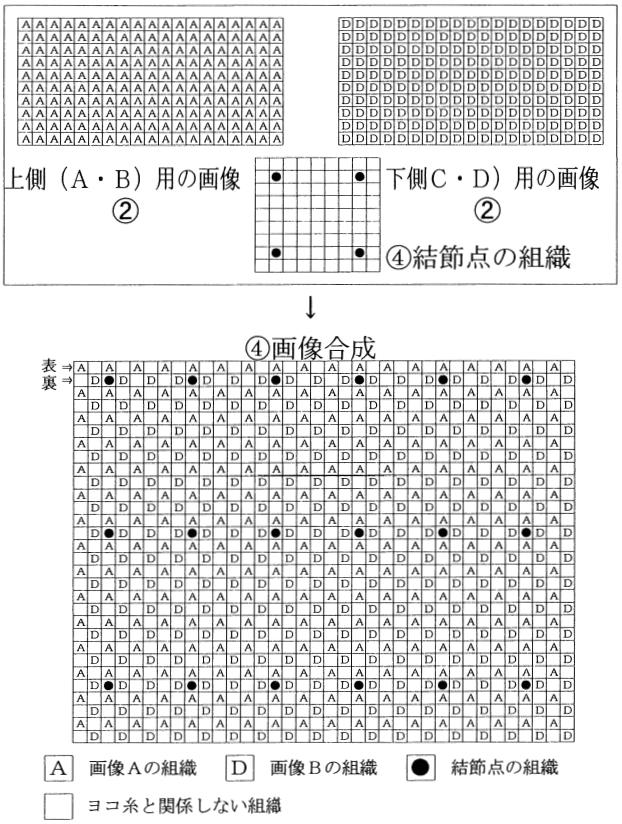


図５　リバース織物の合成の概念図



図６　具体的な画像に置き換えた合成手順

パソコン上で，２種類の画像を合成しながら，同時に，二重織に不可欠な結節点を付与する方法について検討した．この手法の概念を図式化したものが，図５で，具体的な画像を挿入したものが図６である．

図５，６で，上側（A・B面）用の画像と下側（D・C面）用の画像を交互になるように合成する．図５④の□の部分は，上側を織っている時，タテ糸がヨコ糸に対して常に下に，下側を織っている時は上になる部分で，結果的に上側と下側を交互に分離して製織出来る．同時に，分離して製織する上側と下側を離散させないように，ヨコ糸を共有する部分（図５④の●（結節点））を任意の間隔で付与する．

このようにして作成した画像がリバース写真織の意匠図に相当する．ここでも，画面や出力した合成画像（意匠図に相当）は識別不能な画像（図６④）となる．しかし，同プログラムを使って作成した製織データを用いて製織実験を行った結果，リバース写真織が製織出来ることを確認した．したがって，合成過程までの画像処理（図５，６の①～③）を適確に行い，開発したプログラムを用いて画像の合成処理を行うことで，リバース写真織用の意匠図による確認が不要になる．

次に，このプログラムで画像の合成を行うのに必要な条件を示す．

イ．２枚の原画のヨコ方向の画素数の合計が1,200画素になること．ここでは，それぞれヨコ方向の画素数が600の画像にサイズ調整した．したがって，調整した画像は，タテ方向に伸びた画像になる．

ロ．２枚の画像のタテ方向の画素数が同じであること．これは，合成するときに同画素数でないと合成できない．したがって，原画の画像処理の段階でサイズ調整を行い，タテの画素数を一致させておく．

ハ．任意の間隔で付与する結節点は，ヨコ方向の画素数の公約数であること．これによって，画像と結節点のレピートが一致する．また，間隔が小さすぎると写真織が不鮮明になり，大きすぎると織物の安定が悪くなる．用途によって適宜間隔を調整する．

2.4 リバース写真織の試作

ここで開発した合成プログラムを用いてリバース写真織の試作実験を行った．

2.4.1 実験に用いた装置

画像処理：パソコン一式（ソフトウェアーを含む）

製織：ＥＲ－１４５型　　制御：ＮＪ－１３型

2.4.2 試作

この研究で作成したプログラムを用いて，試作したリバース写真織が，図７（結節点の距離：50×50，タテ糸：綿１２０番双糸，ヨコ糸：ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ144ｆ/100ｄ）である．色の薄い部分が図４におけるＡ面で，濃い部分がＤ面で，共に正しく認識できる図柄になっている．

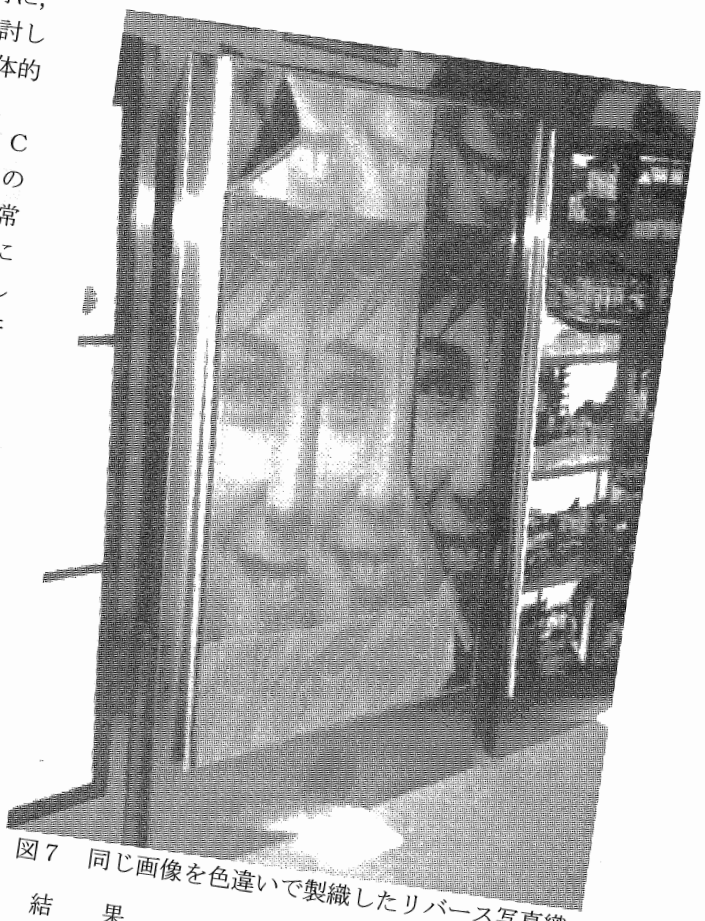


図７　同じ画像を色違いで製織したリバース写真織

3　結　　果

新しく開発したリバース写真織は，オリジナル性が豊かで，斬新かつユニークな織物である．

また，試作した写真織の表現力は，片面のタテ糸密度が半分になるため若干の低下が見られるが，従来の写真織の表現力の80%程度は保持できると考えられる．また，二重織の構造になっているため，実際には，1.5倍の重量があるが，持った感じは，軽さを感じさせる．

この結果，リバース写真織はカジュアル素材向けのリバースジャケット等の用途に広く活用できることがわ期待される．

さらに，この技術は，写真織以外の異なる図柄のリバース合成に有効で，複雑な組織構成を勘と経験に頼っていた従来のリバース織物の組織・構造の分析を容易にするもので，実用価値の高い技術である．

参 考 文 献

1）古谷稔他，兵庫県工業技術センター研究報告書No. 8,（1998），P37

2）古谷稔他，日本繊維製品消費化学会研究発表要旨集，（1998），p138

3）田島弥一，織物組織意匠法，京都書院，（1965），p88

着色水の測定評価方法に関する調査研究

杉本　太，礒野禎三，長谷川勝，小紫和彦

要旨　染色排水等の着色水の測定評価を行う方法として視覚的に見る官能測定法，機器で測定する方法があり，代表的な測定評価方法について調べた．その結果，希釈法が現在のところ感覚的に理解しやすく，色の適用範囲も広く，測定値が着色物質の濃度に比例するという点から優れた方法であることがわかった．

1　緒　言

染色排水の有効な対策技術を明らかにする上で，処理効果の評価に必要な排水の着色度を測定することは必要である．一般に，濃度を測定すれば客観的に認識できる物とは違い，色は人の感覚によるところが多く，着色の度合いを評価するため，これまでいろいろな方法が提案されている．それらは人間の感覚による官能測定法と機器による測定法の2つに分けられる[1,2]．

排水の着色測定の条件として満足すべき条件は，

1）異なる色相においても比較が可能なこと．
2）測定結果の表示が人の視覚による印象とおおむね一致すること．
3）測定が簡単でコストがかからないこと．
4）数値で表現できること．
5）個人差が少なく測定に再現性があること．
6）溶解性物質だけでなく，コロイド性物質や懸濁性物質による色についても測定可能なこと．

のとおりである．これらのすべての条件を満足する測定法は，まだ考案されていないが，比較的多くの条件を満足し，よく用いられている方法を官能測定法と機器測定法に分けて，それらの代表的な方法を以下に示し，方法，特徴および問題点を挙げる．

2　着色の評価法

2．1　官能測定法

2．1．1　色度法[1~3]

本法は上水試験方法やJIS K 0101 10.1の工業用水試験方法に記載されている．色度は，水中に含まれる溶解性物質およびコロイド性物質による淡黄色から黄褐色の程度を示すもので，水1000ml中に色度標準液1mlを加えたときに呈する色を１度と定義されている．測定は次のように行われる．

（ア）色度標準液（1000度）は，ヘキサクロロ白金(IV)酸カリウム2.49gと塩化コバルト六水和物2.00gおよび塩酸200mlをとり，水を加えて溶かし全量を1000mlにしたものである．

（イ）試料は，ろ紙5種Cまたは孔径1μm以下のろ過材でろ過するか，または遠心分離して濁りを除去する．この適量を比色管100mlにとり，水を100mlの標線まで加える．

（ウ）色度標準液（1000度）0.1～2.0mlを比色管100mlに段階的にとり，水を100mlの標線まで加え，栓をしてよく振り混ぜて1～20度の色度標準液列を調製する．

（エ）試料および色度標準液列を白紙上に置くか，または暗箱に入れて上方から透視し，試料の色を色度標準液列と比較し，該当する色度標準液を求める．

（オ）次式によって試料の色度を算出する．

$$C = Cs \times 100/V$$

ここで，Cは色度，Csは該当する色度標準液の色度（度），Vは試料（ml）である．

（特徴）

・色相をその場合の呈色として固定し，明度と彩度を分離せず１つの数値で表示する．
・着色物質の濃度に着目した測定法であるので，着色の度合いが大きければ，色度もそれにしたがって比例的に大きくなる．たとえば，色度が10000以上になる着色排水の場合，視覚による印象では色の濃さの違いはほとんど区別がつかない．しかし，この測定法では，色度標準液と比較できる程度に試料を希釈すれば，その違いは数値で表せる．
・測定は簡単で，測定コストは安価である．

（問題点）

・色相が異なる着色は測定できない．
・試料および色度標準液の呈色が類似していても厳密に同一のものはない．したがって，測定者は試料と色度標準液の共通する何かがあれば，該当するとして色度を算出することになり，その結果，分析精度の低下の傾向が見られる．

2．1．2　希釈法[1~4]

本法は，三好ら[1]の提案で和歌山市排出水の色規制条例・規則の基になっている方法である．

試料を蒸留水で希釈して，標準色（蒸留水）と比

較して区別がつかなくなった希釈倍率を着色度として数値で表示するものである．測定は次のように行われる．
（ア）測定器具として30cmの透視度計を用いる．ただし，底の標識板は黒線のない白色のみのものとする．
（イ）希釈水として蒸留水（またはイオン交換水）を用いる．
（ウ）検水を希釈水で10倍希釈し，希釈検体を透視度計の30cm目盛りまで入れて，基準透視度計（透視度計の30cm目盛りまで蒸留水またはイオン交換水を入れたもの）と並べて上部から目視し，着色を比較する．希釈検体の着色が認識できる場合は，さらに10倍ずつ希釈していき，この10倍列希釈検体を着色が区別できなくなるまで作成し，「区別可能」な希釈検体を決定する．なお，試料に懸濁物質があると，ろ紙5種Cまたはろ過材でろ過し，ろ液を検水とする．
（エ）着色の確認は，白色蛍光灯の光が両方に等しく当たる状態で上部から目視により行う．
（オ）「区別可能」な希釈献体について0.5，1，2，4，8，16倍の2倍列希釈検体を作成する．
（カ）モニターは5人，各モニターは2倍列希釈検体の入った透視度計について基準透視度計と比較して「区別可能」と「区別不能」を判定する．次式にしたがってモニターごとの希釈倍数の常用対数値Caを算出する．

$$Ca = (\log a_1 + \log a_2) / 2$$

Ca：モニターaの着色度の常用対数値
a_1：モニターaの「区別可能」の判定の最大希釈倍数
a_2：モニターaの「区別不能」の判定の最小希釈倍数

次に，各モニターの常用対数値Caを集計した後，最大値と最小値を除き（最大値，最小値が複数個ある場合は，それぞれ1回だけを除く．），残り3者の値の平均値をCmとすると検体の着色度Cは，

$$\log_{10} C = Cm$$

したがって，$C=10^{cm}$となる．

（特徴）
・試料を希釈すると明度は増加し，色相および彩度は低下するので，色の3属性のうち明度を中心に標準色（明度のみ）と比較して判定する方法である．
・標準色と区別できなくなった希釈倍数で表示するため，濃度に着目した測定法である．
・異なる色相でも着色の程度を数値で表示できる．
・着色のレベルが感覚的にわかりやすい．
・色相の種類にかかわらず，色全体の測定法であるから，脱色処理の効果判定に有効である．

（問題点）
・5人のモニターが必要である．
・精度が機器分析に比べて低い．

2．1．3　色汚染度法[1~3)]

本法は，川崎市公害防止条例に規定されている方法である．
排水の着色を色相，明度，彩度の3属性に分離し，相当する標準色票の番号で一定の算式により色汚染度を算出する．この方法では，明度と彩度だけを算式に取り上げ，明度は彩度に対し3倍の重みをつけている．色汚染度は次式によって算出される．

$$色汚染度 = 3(Vb - Vs) + Cs - Cb$$

ここで，Vbは空試験の明度，Vsは試料の明度，Csは試料の彩度，Cbは空試験の彩度である．
明度および彩度の測定は，標準色票(JIS Z 8721)および容量300mlの化学分析用磁器ビーカー(JIS R1303)を用いて次の方法により行う．
（ア）試料を十分撹拌し，水深が8cmになるようにビーカーに採取し，標準色票により明度および彩度を求める．なお，この際の試料と標準色票との比較は原則として，JIS Z 8723（表面色の比較方法）に準ずる．
（イ）空試験は蒸留水を用いて，（ア）と同様の方法により行う．

（特徴）
・排水の着色を3属性に分類したが，1つの数値にまとめて表示したこと．
・算式には明度と彩度のみを取り上げ，明度に3倍の重みをつけたこと．
・人の感覚に沿った測定法である．
・測定は簡単で，測定に時間を要しない．

（問題点）
・測定結果の数値は人の感覚と無関係であるから，試料の色を見た印象と測定値とは感覚的に一致しない．
・着色が著しい場合，色汚染度は理論上30前後で一定となるため，この領域近くでの着色変化が数値的に表現できず，脱色処理の効果判定に使用することは困難である．

2．1．4　三点比色管法[1,5)]

本法は山口ら[5)]の提案による方法で，3本の比色

管のうち１本は試料を，他の2本には蒸留水を入れ，モニターに試料の入った比色管を選択させて，他の2本と区別がつかなくなった希釈倍率を算出式にしたがって処理し，カラーインデックスとして表示するものである．測定はつぎのように行われる．
（ア）測定場所および時刻は，北窓側，昼光時．
（イ）3本の比色管のうち，2本の比色管には蒸留水を入れ，他の1本には試料を3倍，10倍，30倍・・・に希釈した試料を入れる．これを白紙の上に置き，上から見て色のついている比色管を選択する．このテストは不正解または不明となった時点で終了する．
（ウ）表示方法は，カラーインデックス（CI）で次のように定める．

$$X=(\log a+\log b)/2$$

a: 正解である希釈倍率
b: 不正解または不明となった希釈倍率

（特徴）
・試料を希釈して行き，蒸留水の入った比色管と比較するので，希釈法で述べたように明度を中心とした測定法である．
・色に対する感覚は，視覚の印象に沿った表示となっている．
・異なる着色排水に対しても，着色の程度を比較することができる．

（問題点）
・モニターが必要である．
・精度が機器分析に比べ低い．
・CIで表示された数値が，人の視覚による印象と一致しない．
・強い着色や弱い着色領域ではCIが着色の度合いに比例しないので，脱色処理の効果判定には難しい．

２．２　機器測定法
２．２．１　刺激値Yおよび色度座標xyによる表示法[1~3)]
本法は，JIS K 0101 10.2工業用水試験方法，JIS K 0102 11工業排水試験方法に記載されている．色に対する視神経の感じ方が３種類あると考え，その3種類の視神経に対する刺激の混合の割合によって色に対する感じ方が変化するとし，それぞれの刺激を与える波長を種類別にX,Y,Zの系列にまとめ，色度座標x,yを算出して，刺激値Yおよび色度座標x,y（刺激純度と主波長）によって表示するものである．測定は次のように行われる．
（ア）吸収セル100mmつきの光電分光光度計を使用し，水を対照液として波長400～700nmの所定の各波長における透過パーセントをそれぞれ測定する．なお，試料に懸濁物がある場合，ろ紙5種Cまたは孔径数μm以下のろ過材でろ過するか，約3000rpmで20分間遠心分離して濁りを除去する．
（イ）3刺激値（X,Y,Z）および色度座標xyは次式で求める．

$$X = 0.09806\Sigma\tau_{\lambda Xi}$$
$$Y = 0.10000\Sigma\tau_{\lambda Yi}$$
$$Z = 0.11814\Sigma\tau_{\lambda Zi}$$

$$x = X/(X+Y+Z)$$
$$y = Y/(X+Y+Z)$$

ここで$\Sigma\tau_{\lambda Xi}$，$\Sigma\tau_{\lambda Yi}$，$\Sigma\tau_{\lambda Zi}$は，それぞれX,Y,Zの各波長における透過パーセントの合計値である．
（ウ）刺激値Yの値は上式で求めた値とし，刺激純度および主波長は「2度視野XYZ系による色度図」から求める．なお，色度図はJIS法に表記されている．

（特徴）
・着色排水の色の3属性を完全に分離してそれぞれを別々に表示するので，3属性の特徴が明確となる．
・光学機器を使用するので，測定者による個人差が少ない．

（問題点）
・表示された数値と色に対する感覚の対応が馴染みにくい．
・強く着色した排水では，刺激値Yは10^{-2}%以下となり，一方刺激純度Peは100%一定となるため，脱色処理の効果の判定には困難である．
・着色排水の規制に適用する場合，分離した3属性のままでは適用は困難である．

２．２．２　色差による表示法[1,2)]
「刺激値Yおよび色度座標xyによる表示」によるX,Y,Zの3刺激値は色の認識の絶対値を表すが，「色の濃さ」あるいは「色の程度」が感覚的にわかりにくいため，ある基準の刺激値と比較してその差を色差として表示するものである．測定は3.2(1)の方法と同様にして求めるが，3刺激値を使用して算出する色差には多くの方式があり，次式により求める．

$$L^* = 116(Y/Yn)^{1/3} - 16$$
$$a^* = 500\{(X/Xn)^{1/3} - (Y/Yn)^{1/3}\}$$
$$b^* = 200\{(Y/Yn)^{1/3} - (Z/Zn)^{1/3}\}$$

ここでXn,Yn,Znは照明に用いた標準光の3刺激値

である．X,Y,Zは対象としている物体色の3刺激値である．基準の3刺激値（蒸留水）との差をそれぞれΔL*, Δa*, Δb*とすれば，色差は以下の計算式による．

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

（特徴）
・色の3属性を１つの数値で表した点は3.2(1)より便利である．
・3刺激値が既知であれば，計算機によって簡単に色差を求めることができる．
・光学機器を使用するので，測定者による個人差が少ない．

（問題点）
・算出された数値と実際の排水の色の感覚的濃さとが必ずしも一致しない．
・強く着色した排水では，色差の変化がほとんどないため脱色処理の効果が把握できない．

２．２．３　透過率による表示法[1, 2)]
着色の強さは着色物質の濃度に比例しているとして，試料に特定波長の光を透過させたときの透過率の大きさで着色の程度を表示する方法である．測定法は，
（ア）吸収セル100mm（濃度により10または50mm）付きの光電分光光度計を用い，水を対照液として測定波長における透過パーセントを測定する．

（特徴）
・操作が簡単である．
・測定者による誤差が少ない．
・溶解物質に応じた透過率が得られる．

（問題点）
・吸光度が同程度の試料でも，色相によって感じる着色レベルが異なるため，色相の異なった試料の着色の程度を比較することはできない．したがって，色相が異なった場合，官能測定法による測定結果と逆になる場合がある．例として，赤色と黒色または緑色などの排水を比較したときなど．

3　測　定

以上，実際に測定されている着色水の評価測定法であるが，現在のところ和歌山市でも採用されている希釈法が，測定者間の測定誤差，測定環境の違い等に起因する影響があるものの，感覚的にわかりやすく，あらゆる色に適用でき，測定値が着色物質の濃度に比例するという点から当所の排水の着色度についても希釈法で評価した．

当産地において排出される染色排水の着色度を把握するため，染色共同処理場(a)および染色工場(b～e)の放流水を用いて希釈法による着色度の測定を行った．平成10年10月の20日間の午後3時に試料を採取し，No.5Aのろ紙でろ過後測定を行い，その統計を取った．結果をFig.1に示すように，aでは，100～250の分布の広がりがあり，b～e染色工場では，企業間の分布の違いがあるものの，25～250までの幅広い分布が得られた．

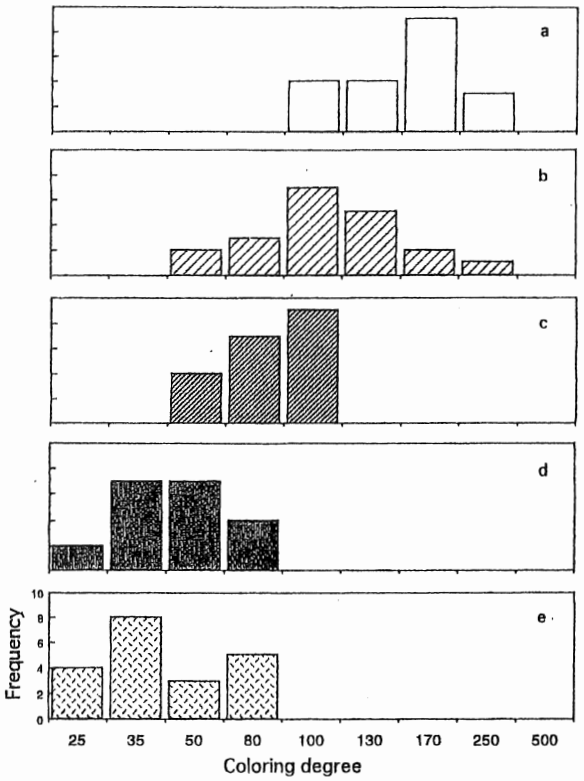


Fig.1　各染色工場および排水処理場における着色度の分布
a：共同処理場 b～e：染色工場

4　まとめ

着色測定法の中で，色度法はフミン質と類似の黄色系には適用可能であるが，これと色相が異なる着色は測定できない欠点がある．着色の度合いが大きくなると，色度法や希釈法による測定値は比較的に大きくなるが，色汚染度法や刺激値と色度座標による方法では測定値が一定となってしまう欠点がある[3)]．現在のところ上記にも示したように，希釈法が感覚的に理解しやすく，たとえば，着色度1000であれば，その排水を1000倍に希釈すれば着色が見えなくなると容易に理解でき，色の適用範囲が広く，測定値が着色物質の濃度に比例するという点から優れ

た方法であると思われる.

参 考 文 献

1）三好康彦，西井戸敏夫，山根輝夫，公害と対策，27,715(1991).
2）三好康彦，水環境学会，20,215(1997).
3）安部郁夫，染色工業,40,314(1992).
4）中岡元信，加工技術，27,162(1992).
5）山口慎一，宇都宮高栄，青木啓子，沢田稔之佑，伊藤希一郎，福井県公害センター年報 第8巻，p.211(1981).

光触媒を利用したポリエステル繊維の表面処理後の評価

杉本　太，長谷川勝，礒野禎三

要旨　光触媒機能を有する二酸化チタンを用いて，紫外線照射によるポリエステル繊維の表面処理を行い，紫外線単独で照射した場合も併せて評価特性を検討し，機能性の開発のためのデータ蓄積を行った．

1　緒　　言

光触媒の機能を有する酸化チタンは，波長380nm以下の近紫外光を吸収すると，価電子帯から伝導帯へ電子が励起され，価電子帯には正孔(h^+)が，伝導帯には電子(e^-)が生成する．生成した正孔は，酸化チタン表面の吸着水のOH^-に補足されてOH・となり，その酸化力により有機物成分を分解する[1]．一方，電子は空気中の酸素又は水中からの溶存酸素を還元してO_2^-となり，H^+と反応してHO・を生成し，酸化分解に寄与する[2]．こういった触媒作用により，抗菌，防汚および防臭効果を利用した製品[3]，大気中のNOxの除去剤[4,5]，水処理[6~8]など幅広い用途がある．

著者ら[9]は，光触媒機能を有する酸化チタンと紫外線を用いた繊維表面の改質において，機能付与を行うことを目的として，試料にポリエチレンテレフタレート（PET）を用いて表面の改質を行い，紫外線照射単独の場合の素材表面の変化と異なる光触媒による表面変化が得られた．そこで，本年度は処理試料について特性評価を検討し，機能性の開発のためのデータ蓄積を行った．

2　実　　験

2.1　試料および光触媒

PETフィルム（ダイヤホイル,三菱樹脂製）は,厚さ100μmを使用し，試料表面をメタノールで洗浄後,実験に供した．

使用した酸化チタン粉末は，富士チタン製光触媒用酸化チタンTP-2Y（一次粒子:0.05μm,アナターゼ型）を使用した．

2.2　装置および測定条件

紫外線照射装置は，光源として，発光管の有光長70mm,400Wの高圧水銀ランプ（理工科学産業製UVL-400HA型）を用い，中心から約50mmの距離で最大24時間まで照射した．試料は，200mg/lの二酸化チタン懸濁液中に浸漬した場合，および試料表面に酸化チタン粉末を付与させ，適度な湿度を与えた気相系の場合で紫外線照射(UV)を行った．所定時間照射を行った後，試料表面に付着している酸化チタンを水洗除去し，風乾して表面観察に供した．洗浄後の試料表面の酸化チタン除去の確認は，元素分析により行った．

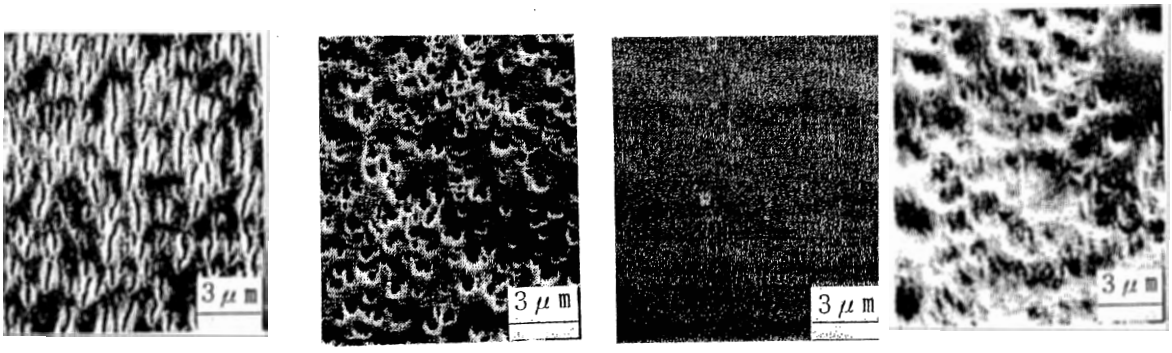
なお，装置は，既報[9]に示す．

試料表面の観察は，日立製S-800走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて測定した．一方，表面の化学的組成の解析については，アルバック・ファイ社製Ｘ線光電子分光分析装置5500MT型を使用し，励起Ｘ線としてMgのKa線を用いて，出力200W，Ｘ線取出角度45°で測定した．炭素原子に対する酸素原子の存在割合は，C_{1s}およびO_{1s}のスペクトルのピーク面積より算出して求めた．また，重なり合ったピークの分離により個々の成分の比率も計算した．

3　結果および考察

3．1　試料の処理表面の変化

水中にPETフィルムを浸漬させた状態で紫外線を最大24時間照射した結果，UV単独（触媒無添加）の場合，表面の形状は24時間の照射で，長さ0.5～3μm程度の縞柄の凹凸が見られ，深さは数～30 nm程度であった(Fig.1(a))．水中に酸化チタン粉末を懸濁させた200mg/l溶液にPETフィルムを浸漬させた状態で紫外線照射処理したもの(Fig.1(b))は，深さ数10～60nmで穴状の形態（口径約0.1～0.5μm）が，SEM像により観察され，UV単独処理とは異なる酸化チタンの効果が得られた．この酸化チタンの光触媒能は,適度の水分がないとその効果は得られない．かつ，触媒と接する部分でこの効果が起こると思われる．そこで，触媒による凹凸効果を見るため，試料表面に酸化チタンを付与させ，適度な湿度を与えた気相系でUV照射を行い，その表面の凹凸変化の度合いを観察した結果，UV単独で処理した試料(Fig.1(c))は，24時間のUV照射でも水中の場合に比べ表面の縞柄の構造は認められず，未処理の場合とほとんど変わらなかった．また，深さ方向の凹凸変化も未処理の場合とほぼ同様であった．一方，酸化チタンで処理した表面の凹凸構造(Fig.1(d))は水中の場合と異なり，15時間のUV照射で穴状の形状も全体的に凹凸が顕著になり，その規模も大きかった．また,表面の凹凸の滑らかさが異なっており，水中で行っ



(a)　(b)　(c)　(d)

Fig.1　試料の処理表面のSEM像

(a)試料を水中に浸漬後，UVで24時間照射処理，(b)試料を酸化チタン200mg/lの懸濁水溶液に浸漬後，UVで24時間照射処理，(c)試料を気相系で24時間UV単独照射処理，(d)試料表面に酸化チタン粉末を付与させ，適度な湿度を与えた気相系で15時間UV照射処理

た場合，表面が洗い落されて滑らかになっているように見え，気相系で行ったものは，表面を元素分析しても酸化チタンの存在は認められず，PETの分解生成物的なものが生成しているものと思われる．したがって，酸化チタンの接する度合いが大きいほど，その変化は大きく，また，UVの照射時間が５時間でも表面形態の変化が大きく，水中の場合よりもその進行の速いことが明らかとなった．

３．２　表面のXPS分析

酸化チタン-UV処理およびUV単独処理したPETの表面の化学的な組成変化を調べるためにXPS分析を行い，C_{1s}，O_{1s}スペクトルの相対強度を算出した．

結果はTable1に示すように，試料を水中に浸漬し，酸化チタン-UV処理した場合，C_{1s}，O_{1s}は未処理のものに比べて大きな変化はなく，O_{1s}/C_{1s}の相対値もあまり変化は認められないが，UV単独処理の場合，C_{1s}は増加傾向を，O1sは減少傾向を示し，結果としてO_{1s}/C_{1s}は約15%減少しており，その傾向は，気相中で行った場合で顕著に減少(約45%)していることがわかった．気相中に比べ水中の場合の方がその傾向が小さいのは，水中で処理される際に，Fig.1(b)のSEM像からもわかるようにPET表面が，水で洗い流されたように表面（特に凹部分）が滑らかになっており，UV照射に伴って生成した分解成分が水中で表面から脱落したために，それらの影響が小さいものと思われる．気相中で酸化チタン-UV処理したものは，未処理に比べ，O_{1s}/C_{1s}の相対値に若干の減少（0.30）はあるものの，UV単独処理ほどの大きな減少傾向は認められなかった．

また，処理したPETのC_{1s}スペクトルについて波形分離をし，C-H，C-O，C=Oの3つの組成に分類した結果をTable2に示す．Table2より，水中で処理したもの，気相系で処理したものに共通して，未処理のものに対してC-Hの含量が増加し，酸化チタンで処理したものは，C-O含量は減少傾向を，C=Oの含量は増加傾向を示し，UV単独で処理したものは，C-O，C=O共に減少し，その含量の増減の傾向は，気相系で大きいことがわかった．

これらの結果より，酸化チタンを併用した場合と，UV単独の場合において，その反応の機構は異なっており，たとえば，メチレンブルーによる試験片の染色試験を行った結果，UVで処理したものは染着しており，表面にカルボキシル基が存在していることが明らかとなった．一方，酸化チタンで処理したものは，ほとんど染着されていないことがわかった．

したがって，今後の検討課題として，FT-IRによる置換基の分析などを行い，反応機構のまとめ，ならびにポリエステル糸を用いた機能試験やデータ化のため，ポリエチレンなど，酸素原子などを含まない基礎的なものを選択し，機構面を検討したいと考えている．

Table 1 処理試料のC1s，O1sの相対ピーク面積比

	C_{1s}	O_{1s}	O_{1s}/C_{1s}
Blank	75.2	24.8	0.33
TiO_2+UV 24h in water	74.5	25.6	0.34
UV 24h in water	78.4	21.6	0.28
TiO_2+UV 15h in air	76.8	23.2	0.30
UV 24h in air	84.8	15.2	0.18

Table 2 処理試料のXPS分析結果

	帰　属	結合エネルギー (eV)	ピーク面積 (%)
Blank	-C-H	284.8	59.8
	-C-O	286.3	25.8
	-C=O	288.9	14.5
TiO_2+UV 24h in water	-C-H	284.9	64.7
	-C-O	286.7	19.2
	-C=O	289.0	16.1
UV 24h in water	-C-H	285.0	70.4
	-C-O	286.6	16.5
	-C=O	289.0	13.1
TiO_2+UV 15h in air	-C-H	284.9	69.5
	-C-O	286.6	12.4
	-C=O	288.6	18.1
UV 24h in air	-C-H	284.9	76.1
	-C-O	286.5	14.7
	-C=O	288.8	9.3

本研究を進めるにあたり，触媒の提供を頂きました富士チタン工業株式会社 金沢吉十郎氏，村上武氏に深謝の意を表します．

参 考 文 献

1）佐藤敦久編：「水処理（その新しい展開）」，技報堂出版(1992)p.204.
2）窪川 裕，本多健一，斉藤泰和編：「光触媒」，朝倉書店(1995)p.56.
3）豊田 宏，工業材料，46(5),110(1998).
4）山下 貢，工業材料，46(5),114(1998).
5）沢野新吾，工業材料，46(5),28(1998).
6）周 岳渓，久永輝明，田中啓一，日化第75秋季年会予稿集，p.314(1998).
7）國藤勝士，前田新悟，本行節輝，日化第75秋季年会予稿集，p.313(1998).
8）田中啓一，A.P.Rivera，M.F.V.Capule，久永輝明，用水と廃水，38,279(1996).
9）杉本 太，長谷川勝，礒野禎三，兵庫工技センター 繊維工指研報，30,27(1998).

酵素加工の応用技術に関する研究

中野恵之，瀬川芳孝，杉本　太，藤田浩行
平瀬龍二，小紫和彦，仙崎俊明，山口幸一

要旨：綿やレーヨンのようなセルロース系繊維の風合改質には，セルラーゼを用いた酵素処理によって繊維を若干分解させ，生地にしなやかさを持たせる方法で行われている．この加工工程における効果の評価は，生地の減量率や引裂強度・引張強度の物性試験で対応しているが，測定精度や測定時間に問題があり，適切な評価方法ではない．そこで，測定精度が高く測定時間の短い評価方法を開発することにより酵素加工における品質管理技術が向上し，安定した製品の供給が可能となると考え，酵素処理時の処理液の分析から生地の減量率を求める方法を検討した．

はじめに

平成８年度の研究成果から，セルロース系繊維のセルラーゼによる酵素分解では，約８０％がセルビオースとグルコースの状態で処理液中に存在することが液体クロマトグラフによる精密な分析から判明した[1)]．しかし，液体クロマトグラフ分析は測定時間が長いため，加工時のモニタリング設備としては利用できない．よって，平成９年度では医薬用の血糖値測定器のセンサー膜を利用したり化学発色による方法でグルコースの定量測定を行ってきた．これらの測定方法は短時間で測定可能だが，精度に問題があったり処理液の着色による誤差の影響が大きいため，実用的には不向きな点が多かった[2)]．そこで，本年度では化学発色測定における着色による誤差を改良するために，発色原基質を発光原基質に変えた化学発光分析方法を検討し，また，その測定方法に適したフォトカウンティング方式の発光分析機をもとにした糖分析装置の試作を行った．

１　実験

１．１　測定原理

セルロース系繊維がセルラーゼ酵素により分解され発生するグルコース（図１参照）を，グルコースオキシダーゼにより酸化して過酸化水素を発生させる．ペルオキシダーゼにより，その過酸化水素とルミノールを反応させて酸化されたルミノールが発光する（図２，３）．その発光量をフォトカウンティング法の装置で測定する．この反応は微少な過酸化水素にも反応するため，低濃度のグルコース定量測定に有効な方法と考えられる．実際に，分光光度計を用いた測定方法より$10^{1\sim3}$オーダーも測定精度が高いと言われている．

１．２　試作装置の概要

これまでの実験結果から，セルロース系繊維のセルラーゼ酵素処理時の処理液中の分解グルコースを定量測定するには発光分析方法を用いることが有効であることが推測できた．そこで，現場の実用加工機に付設させて使用することを考えて，小型で演算能力の高い装置を開発した．

ルミノールを調整した反応液を装置内にセットして抜き取った処理液をシリンジにてその反応液中に投入してから，すみやかに発光量の測定を開始することとした．測定された発光量結果はパソコンに転送され，演算処理を受けて処理液中のグルコース濃度や布試料の重量減少率を表示できるように開発した．

この装置を用いたグルコース測定の原理は，グルコースに酵素を反応させたときに発生する過酸化水素にルミノールを反応させ，その時に発生する光量をカウントするものである．よって，装置

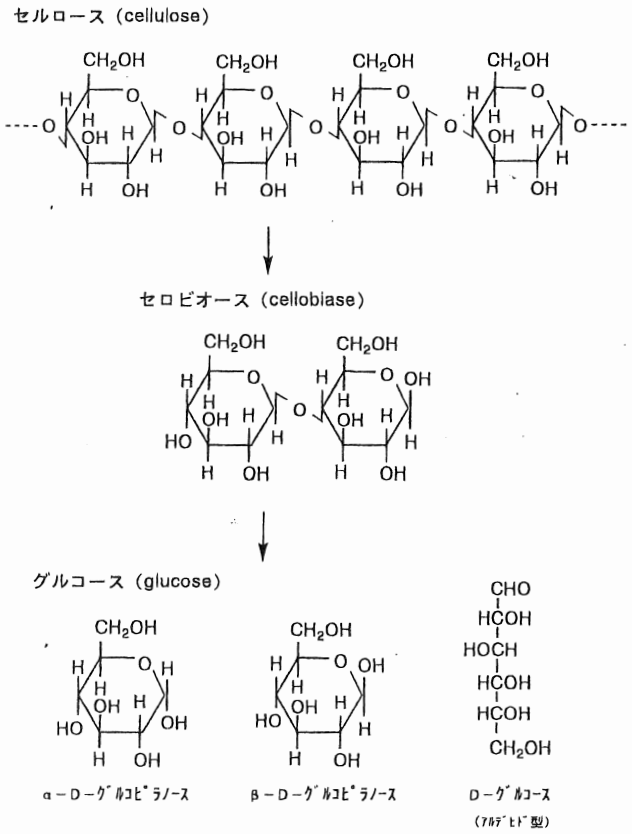


図.１　セルラーゼによるセルロース分解機構

が計画とおりに機能するか確認するために過酸化水素の測定を行った．図４に過酸化水素濃度に対する測定結果を示す．過酸化水素濃度２．０×１０$^{-4}$%以下まで測定カウント数は減少を続け，装置の感度は非常に高感度であることが確認できた．

測定結果の演算に関しては，処理液中のグルコース濃度から重量減量率の算出まで行えるようにした．平成８年度の綿の分解状態から，８０%程度がセロビオースとグルコースに分解されることがわかっており，その分解生成速度も計測した(図５)．その結果によるセロビオースとグルコースの生成比を求め，グルコースの定量測定結果から全体の重量減少量を推定算出した．なお，セロビオースとグルコース以外に毛羽などの分解物の発生量については，処理時間に比例して増加すると仮定した．すなわち，２時間後にその他の生成物が比例して増加していると演算処理した．

１．３　ルミノール発光測定

１．３．１　試薬

（酵素）　グルコースオキシダーゼ（ＧＯＤ）
　　ペルオキシダーゼ（ＰＯＤ）

（基質）　Ｄ－グルコース
　　ルミノール（発光原基質）

＊ＧＯＤ溶液：２５ｍｇ/１０ｍｌ　ｏｆ　ＰＢＳ
＊ＰＯＤ溶液：　５ｍｇ/１０ｍｌ　ｏｆ　ＰＢＳ
＊o-ＤＡ溶液：１５ｍｇ/１０ｍｌ
　　を調整する．（氷上で保管）
＊ＰＢＳ：ルミノール溶液＝２５：１を混合，１００ｍｌ調整しルミノール試薬とする．
＊測定溶液１mlに対してルミノール試薬１mlを投入し反応させ，実験糖分析装置にてフォトカウント数を測定した．

１．３．２　検量線作成

0.2，0.15，0.1，0.05，0.025，0.0125g/Lのグルコース溶液を調整し標準液として検量線を求めた．

１．４　綿繊維のグルコース分解量測定

綿繊維２．９４ｇを酵素濃度１．０ｇ/Ｌ，酢酸ナトリウム０．５ｇ/Ｌ，酢酸０．２ｇ/Ｌ，ｐＨ５の溶液中に投入し処理温度４５℃で処理した．酵素はセルライザー（ナガセ生化学工業（株）製，８４６ＣＵＮ/ｇ，１ＣＵＮは４０℃，１分間でカルボキシメチルセルロースから１μモルのグルコースを精製する単位）を用いた．酵素処理方法は２重ビーカを用いて行い，４５℃に温調してスターラーで撹拌しながら処理した．

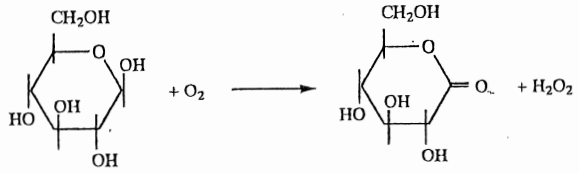


図.２　グルコースオキシダーゼによるグルコースの酸化反応

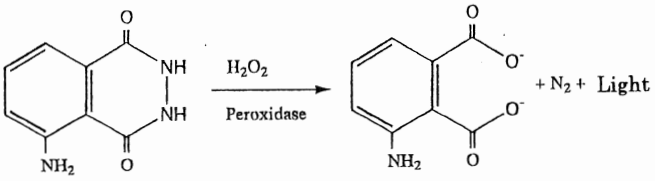


図.３　ルミノール反応の発光反応

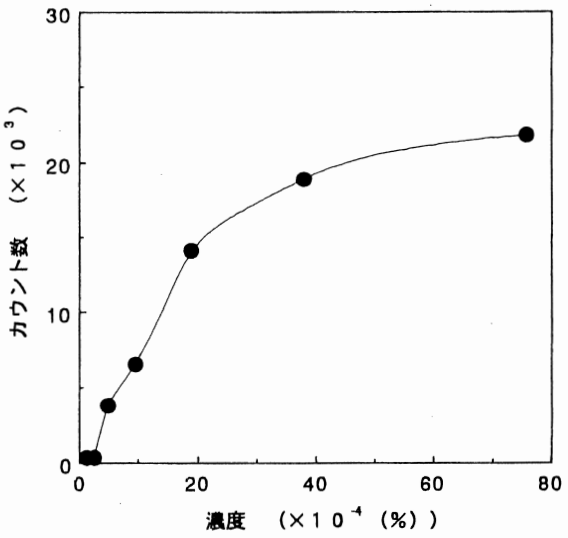


図.４　試作装置による過酸化水素濃度測定

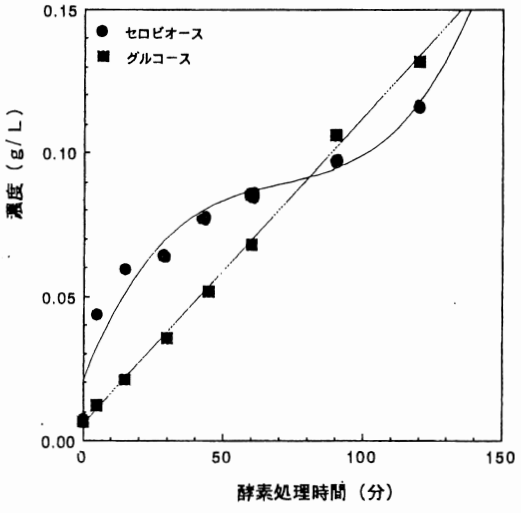


図.５　酵素処理時のセロビオース、グルコース生成量

１．５　着色による影響試験

酵素処理液は加工中における染料脱落などの影響で着色することがある．よって人工的に染料着色液を作成し，どの程度分光分析や発光分析に影響を与えるか検討した．

着色液作成条件：

染料：Ｋａｙａｌｏｎ　Ｐｏｌｙｅｓｔｅｒ
　　Ｒｅｄ　ＢＲ－Ｓ（分散染料）

濃度：０．１３８％

２　結果と考察

２．１　グルコースの定量測定

図６に開発した装置を用いて求めたグルコースに対する検量線を示す．測定されたカウント数に対して常用対数（log）を求めたもので検量線を作成した．この検量線を用いて酵素分解時のグルコース量を求めるが，この検量線はルミノール試薬の反応性が変化する可能性があるので，測定ごとに求める必要がある．

図７に開発した装置を用いて綿繊維をセルラーゼによって酵素処理した時の推定減量率を示す．図５において，液体クロマトグラフ分析でのセロビオースとグルコースの生成量を示したが，綿繊維の分解状態がこの挙動を示すと仮定して近似式を求め，この近似式から，グルコースの生成量が全体の生成量に占める割合を求め，処理液量等を考慮しながら減量率を算出した．また，測定時のばらつきによる誤差を防ぐため，測定ごとに近似式を作成して補正演算値を求めていくと精度の良い測定が可能であることがわかった．この演算方法では実際の重量減少率と比較すると総じて大きな値を採る傾向にあるが，さらに検討を加えていく．また，セロビオースとグルコースの分解生成比はセルロース系繊維の素材（綿，レーヨン，麻等）やセルラーゼ酵素のタイプにより異なると考えられるため，データを蓄積してどの素材においても分解の特徴を把握しておく必要がある．

２．２　着色による影響の試験結果

０．２ｇ／Ｌのグルコース溶液に染料（赤色）を溶解して分光光度計にて吸光度（ＡＢＳ）を測定したところ，発色測定にて使用する４５０ｎｍでは，グルコース液のみではほとんど検出しないが，染料液では周辺の波長も検出した．

この値が測定に与える影響は，図８に示される様に発色による値よりも着色による値のほうが大きい．実際の酵素処理における処理液の着色は色目や濃度は加工布の状態によって様々であり，この着色誤差を予測することは不可能と思われる．発光分析法による着色液の分析では，図９示すように，発光量をグラフ面積のカウント数と考える

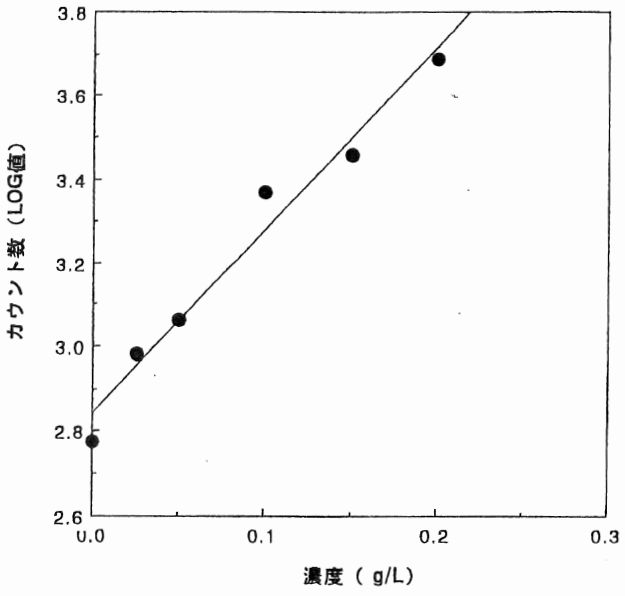


図.6　化学発光分析法でグルコース測定時の検量線

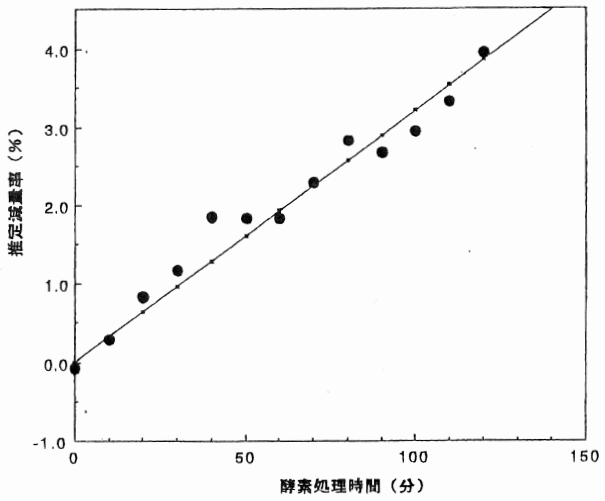


図.7　酵素処理時間と推定減量率および補正演算値

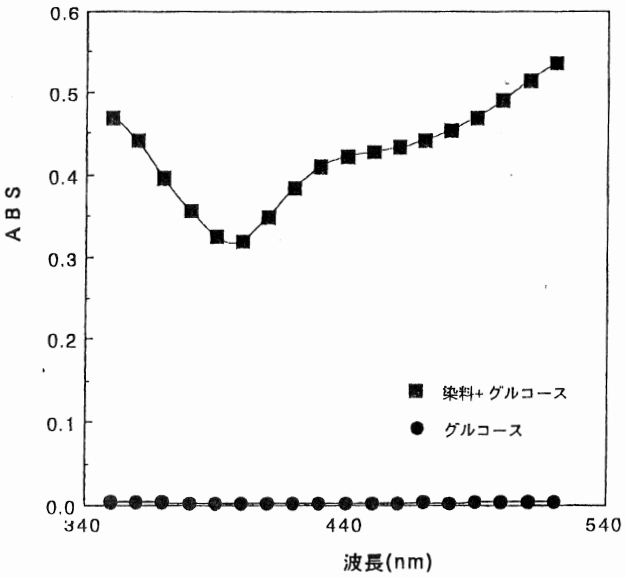


図.8　着色が吸光度に与える影響

と分光分析法のような大きな誤差は無く，測定時間の経過とともに両者の差も小さくなる．これらの結果から，着色による誤差は発光分析法を活用することによって改善されると思われる．

２．３　実験糖分析装置の酵素処理演算プログラム作成

開発した実験糖分析装置を実際に使用する場合には，測定時間の短縮も大切だが，演算も簡易に行うことが求められる．そこで，このシステムに即したプログラムソフトの開発を行った．プログラム言語はVisual Basic を用いた．

図10に開発した糖分析装置プログラムの概要を示す．このソフトを活用することによって酵素処理効果のリアルタイムに近いモニタリングが可能と考える．

３　まとめ

実験糖分析装置を開発，予備実験において測定が可能なことを確認し，処理液の着色における誤差も小さくできることがわかった．また，ソフト的にも演算プログラムを開発し，より短時間でモニタリングができるようになった．

今後，この装置の現場での活用に向けて，大型実用機での試験を重ねてデータの蓄積を進めていく．

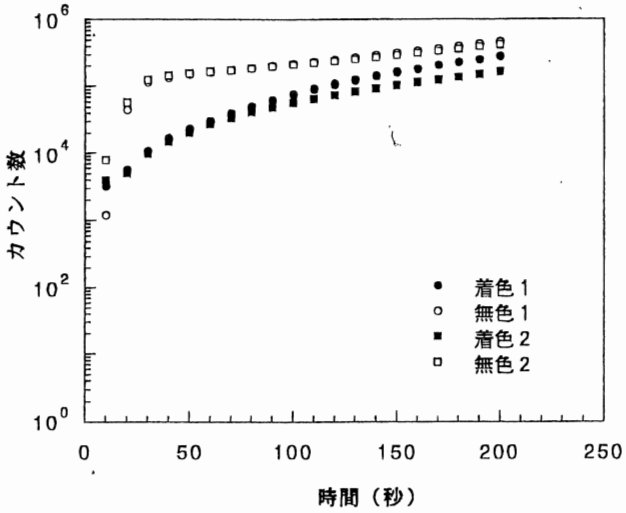


図.9　染料着色液中の発光分析法によるグルコース定量測定

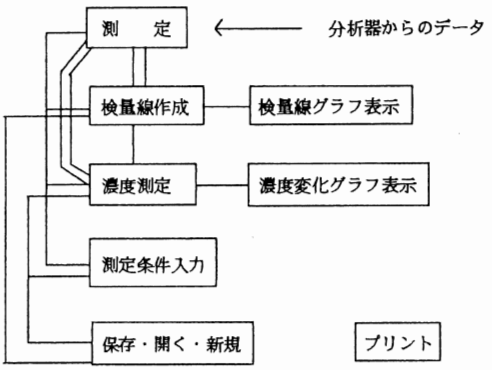


図.１０　糖分析プログラムの概要

参考文献

１．中野恵之他、第43回高分子研究発表会（神戸）講演要旨集,p.55（1997）

２．中野恵之他、第30号繊維工業指導所研究報告,p.33(1999)

研究報告既刊一覧

No. 1	(1965 年　8 月)	No.16	(1980 年 10 月)
No. 2	(1966 年　5 月)	No.17	(1981 年 10 月)
No. 3	(1967 年　6 月)	No.18	(1982 年 10 月)
No. 4	(1968 年　8 月)	No.19	(1983 年 10 月)
No. 5	(1969 年　8 月)	No.20	(1984 年 10 月)
No. 6	(1970 年　8 月)	No.21	(1985 年 10 月)
No. 7	(1971 年　6 月)	No.22	(1986 年 10 月)
No. 8	(1972 年　　)	No.23	(1987 年 10 月)
No. 9	(1973 年　　)	No.24	(1988 年 10 月)
No.10	(1974 年　　)	No.25	(1989 年 10 月)
No.11	(1975 年　　)	No.26	(1990 年 10 月)
No.12	(1976 年　　)	No.27	(1995 年 10 月)
No.13	(1977 年　　)	No.28	(1996 年 10 月)
No.14	(1978 年 10 月)	No.29	(1997 年 11 月)
No.15	(1979 年 10 月)	No.30	(1998 年 12 月)

研究報告(第 31 号)

平成 12 年 1 月 20 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

〒 677-0054　兵庫県西脇市野村町上ノ段 1790-496

TEL(0795)22-2041　FAX(0795)22-3671