ISSN 1342-7709

研　究　報　告

第 32 号
平成12年度

Reports of Technical Center for Textiles

No.32
2000

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

はじめに

新世紀に入り大いなる期待と不安が叫ばれていますが，国全体の景気はどうなるのでしょうか。不況のまま前世紀を終えた播州織，靴下などの県下繊維産業が新世紀を迎え，不況脱却が大いに期待されます。これら繊維産業ではこれまでの製品だけでなく，国内，海外への展開を図るためにも国際競争力を付けた製品の開発が必要であり，新規機能の付与など付加価値の高い製品への移行が求められています。

繊維産業を取り巻く環境が非常に厳しい状況の中で，県下産地の業界及び企業においてもそれぞれ自助努力をされていますが，大いに苦慮しておられること推察します。これを技術面で支援する使命を担っている当繊維工業指導所ではこれまで以上に企業支援を押し進めるべく，試験，研究，指導業務を展開するとともに，積極的に企業に出向いての技術指導，支援を進めてまいる所存ですので，ご希望等があれば直接お問い合わせ等頂ければと思いますので宜しくお願いいたします。

また，研究業務については業界及び企業ニーズの中で，緊急を要する課題，将来的に必要な課題等を取り上げ，研究を推進しております。得られた成果につきましては「兵繊指ニュース」，「繊維工業指導所研究報告」の刊行物，研究成果発表会，技術講演会，共同研究，技術相談・指導，人材養成事業等を通じて普及啓蒙に努めております。

この度，平成11年度に実施しました研究の成果をまとめましたので，ご高覧いただけますようお願いいたしますとともに，ご関心の高い研究成果につきましては，研究の詳細について説明，指導させていただきますので，お問い合わせ下されば幸いです。

平成１３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

目　次

1. 繊維素材による複合化技術
……佐伯光哉，竹内茂樹，藤田浩行，平瀬龍二，古谷　稔，
礒野禎三，杉本　太，小紫和彦，仙崎俊明，山口幸一…… 1

2. 超低浴比染色技術の開発に関する研究
……礒野禎三，杉本　太，長谷川勝，小紫和彦…… 6

3. 織物強化ゴム系複合材料(FRR)の引張特性に関する研究
……藤田浩行，山口幸一，仙崎俊明，佐伯光哉，平瀬龍二，小紫和彦，瀬川芳孝，古谷　稔……10

4. 糊付糸の製織性に関する評価
……平瀬龍二，中野恵之，小紫和彦……14

5. ジャカード織機による織物開発に関する研究
……古谷　稔，小紫和彦，藤田浩行……18

6. ポリエステル繊維の酵素処理
……中野恵之，平瀬龍二，瀬川芳孝，木村良晴……22

7. 綾織物のスリップ性に関する研究
……瀬川芳孝，長谷川勝……25

8. 繊維強化複合材料(TPEE/GF)の構造と特性評価に関する研究
……藤田浩行，古谷　稔，竹内茂樹，佐伯光哉……28

9. 促進酸化法を用いた染色排水の効果的な脱色処理
……杉本　太，礒野禎三，長谷川勝，小紫和彦……33

平成１１年度地域中小企業集積創造的発展支援事業

繊維素材による複合化技術

佐伯光哉，竹内茂樹，藤田浩行，平瀬龍二，古谷　稔，
礒野禎三，杉本　太，小紫和彦，仙崎俊明，山口幸一

要旨：先染織物の新規性を見いだすため，糸素材の複合化による織物製造方法について，糸の複合方法を中心に検討した．合糸機，ダブルツイスターを用いた撚糸加工では，素材，撚数，巻取りスピード，張力などの加工要因が撚糸結果に大きく影響する．そこで，撚数と糸長を正確に制御できないと意匠的な効果のある撚糸が困難なたすき撚りを試験作製することにより，複合化，意匠撚糸の可能性につて調べた．ダブルツイスターの特性を確認するため，まず，予備実験を実施し，撚糸特性を把握した後、たすき撚り糸の試験作製を試みた．その結果，複合化と意匠的な価値を付与することが可能であることがわかった．

１．はじめに

国内最大の綿の先染織物産地としての特徴をもつ播州織産地では，これまで産地内の標準品とされてきた商品の生産がアジア近隣諸国の生産拠点が移行していく状況にある．この中で，産地形態を維持していくためには，高品質，高性能，高機能な商品の創出が必要である．そのため，使用素材を主体とした創意工夫を行うことにより，諸外国の追随を許さない，新商品の生産技術の確立が望まれている．

素材加工の方法としては，糸段階での複合化，撚糸が中心となる技術である．しかし，現在，産地内で実施されている撚糸加工は，追撚，双糸の製造などが主な目的で，先染織物用としての糸加工，素材の複合化といった加工例は少ない．そのため，産地内の既存の設備を利用して，意匠性，機能性を追求した複合撚糸加工技術についての検討が望まれている．そこで，複合素材を用いた新規性のある織物製造技術の開発において，ここでは特に，合糸機，ダブルツイスターを利用しての複合撚糸による新規性のある糸素材の作製の可能性を中心に検討したので報告する．

２．使用機器

２．１　合　糸　機

複合化のために使用する機器として，合糸機（図１）は，㈱村田機械製作所製６０８型を使用した．スパン糸またはフィラメント糸４本までの合糸が可能で伸縮糸のオーバーフィード給糸が可能である．巻き取りスピードは，150 ～ 800m/min までインバーターにより無段階に可変可能で，張力はディスクテンサーにより設定できる．巻き取り用の管は，ダブルツイスターの給糸ボビンの形状（内径，長さ）に対応している．

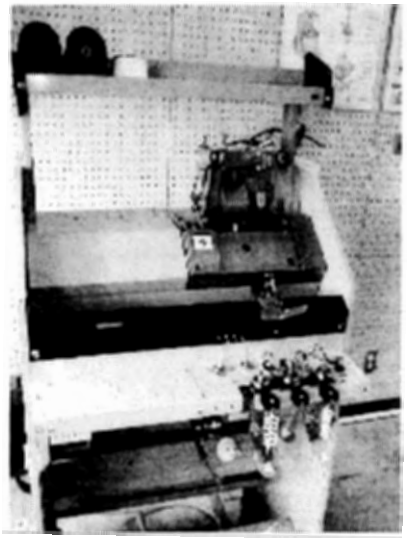
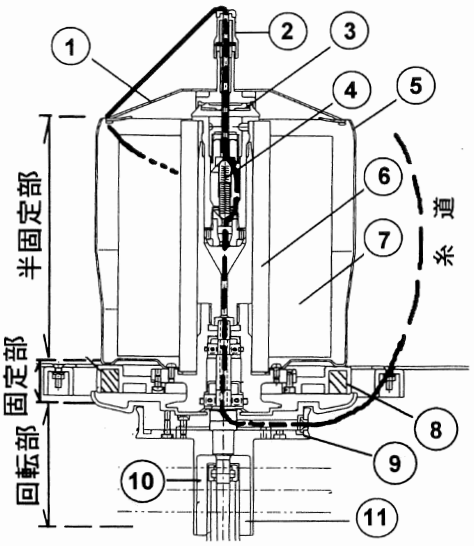


図１　合糸機（Ｎｏ．６０８型）

２．２　ダブルツイスター

撚糸機としてのダブルツイスター（図２，３）は，㈱石川製作所製ＤＤＷ型を使用した．ダブルツイスターは，図２のような構造で撚糸を行う方式である．図２中央部の本体固定部と，永久磁石で固定された半固定部，平ベルトにより回転する回転部に分かれる．撚糸される糸は，合糸機を使用して，あらかじめ専用ボビンに巻かれている．ボビンから解じょされた糸は，フライヤーを通じてボビン中心に刺さっているテンサー部を通おり，その下に位置する回転ディスクの中に設けられた糸道を通って外に出ていく．この後ディスクの回転によりバルーンが発生して撚りが加えられる．この時，ディスク１回転に対して２回の撚りが加わることになる．

バルーンの形およびディスクへの巻き付き回数は，テンサーを変動させて調整する．撚りの加わった糸は，図３（右側）すのように上部のガイドを通って巻き取り部に移動する．ここでは，ヒートセット部と，その上下にローラが設けられている．ヒータは，



① フライヤー　⑦ チーズ
② ガイド　⑧ マグネット
③ スペーサー　⑨ 回転ディスク
④ テンサー　⑩ プーリー
⑤ カバー　⑪ 平ベルト
⑥ 専用ボビン

図２ダブルツイスター部の構造

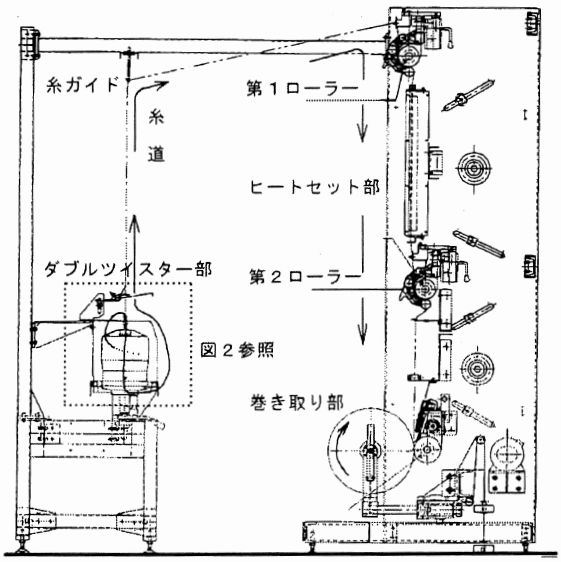


図３　ＤＤＷ型ダブルツイスター

長さ５０ｃｍで，約２５０℃まで加熱することが可能である．２段階のローラは，巻き取り用のワインダーに対してオーバーフィード給糸が可能であり，ヒートセット中と，巻き取り時の張力コントロールを行う．ローラーのフィード率の設定は，ギヤ比の設定で可変することができ，先染染色用ソフト巻きの設定が可能である．

ダブルツイスター撚糸方式は，ヒートセットとソフト巻きに対応している方式が，すでに産地に導入されている多くの機種とは異なる点である．そのため，異素材の複合化，特に，撚糸→ソフト巻き→染色の先染工程の特徴をいかした工程の継続化についても検討できる．

３　実　験

３．１　ダブルツイスターについての特性試験

ダブルツイスターでは，インバータにより制御されたモータの回転を，１対のプーリにかけられたベルトを駆動し，そのベルトにかかる接圧によりスピンドルの回転に変えている．スピンドル回転数 $66s^{-1}$ 以上のとき，糸の直線スピードは 31m/sec となるため，空気抵抗が発生し，設定値が同一でも素材，機器性能によりディスクの回転数が異なってくる．最適な回転数（撚り数）を得るためには，インバータの設定値，糸，張力，バルーン形態とディスクの回転数を計測して関係を把握しておく必要がある．そこで，実際の撚糸加工を行う前に，この関係を明らかにするために表１の条件において実験を実施した．

３．２　意匠撚糸の試験作製

表１　機器性能確認実験の条件

項　目	設　定
試　験　糸	綿２０，４０番手単糸
インバータ速度設定値	4500 ～ 9500
テンサー設定	０　（目盛り）
巻取スピード	40　(m/min)
気　温	１０(℃)
回転数測定用 ストロボスコープ	㈱菅原研究所製 ＰＳ－２４０型

撚糸試験として，たすき撚糸，ブレークヤーンと呼ばれる意匠糸の作製を行った．作製手順を表２に示した．試作した意匠糸は，芯糸を太く，糸長差により，大きいこぶを発現した方が意匠的な効果や，織物にしたときの効果が大きいと期待される．このためには，最終的な糸長の比率が，押さえ糸に対して芯糸を１.３倍以上の長さとなるように供給し，芯糸の見かけ太さを大きく見せるため，解撚して撚

りを甘くしなければならない．

表２　意匠撚糸Ａの試験作製手順

（　S・Zは撚り方向、数値の単位は（回/m）
×#.#は、フィード率，以下の表も同じ　）

糸＼加工	合　糸	加　撚 S 866	合　糸	加　撚 Z 393
綿 50 s（Z866）	－－	－－	× 1.0	S1259
綿 50 s（S866）	× 1.0	S1732	× 1.2	S1338
綿 15 s（Z787）	× 1.1	S 275		Z 118

表３　意匠撚糸実験Ｂの作製手順

糸＼加　工	合　糸	加　撚 S 787	合　糸	加　撚 Z 393
ｴｽﾃﾙ 30D（0）	－－	－－	× 1.0	Z 393
ｴｽﾃﾙ 30D（0）	× 1.0	S 787	× 1.2	S 393
綿 15 s（Z787）	× 1.1	S 196		Z 118

ここでは，合糸の際の張力差だけでは，芯糸と押さえ糸に十分な糸長の差を与えることが困難なので，芯糸の解撚による伸長と，押さえ糸の加撚による撚り縮みによって生ずる糸長の差を利用し，最終的に糸長に差を持たせることにした．また，後の工程での糸の操作性を考慮して，２本の押さえ糸をそれぞれＳ・Ｚの糸を用いることで，意匠糸は，スナール（撚で糸がループ状に絡む現象）などが発生しない安定した撚り糸を得ることにした．

３．３　合繊複合糸の試験作製

熱収縮性のあるポリエステルマルチフィラメント糸（110℃３０秒処理で元の 95 %に収縮）と綿糸の複合化を行いソフト巻きを行った．この組み合わせの熱収縮による綿糸のカバーリング効果とソフト巻きの効果について評価した．

４．結　　果

４．１　ダブルツイスターの機器特性

インバータ速度設定値と計測したスピンドル回転数および糸張力との関係を図４に示した．これによると，同一の設定値では，２０番手の方が，実際の回転数は低下している．しかし，撚糸中の糸の張力

表４　合繊複合糸の試験作製手順

糸＼加　工	合　糸	加　撚 Z 787
熱収縮性 PET 45D（0）	× 1.0	Z 787
綿 40 s（Z 787）	× 1.1	Z 1574

は，２０番手の方が大きい．また，設定値が 9500 の時の２種類の糸の実速度の差は，4500 の時と比較して大きくなっていることがわかる．張力についても差は，大きくなっている．

次に，速度設定値と，ディスクへの巻きつき回数，ドライブベルト表面温度との関係を図５に示した．

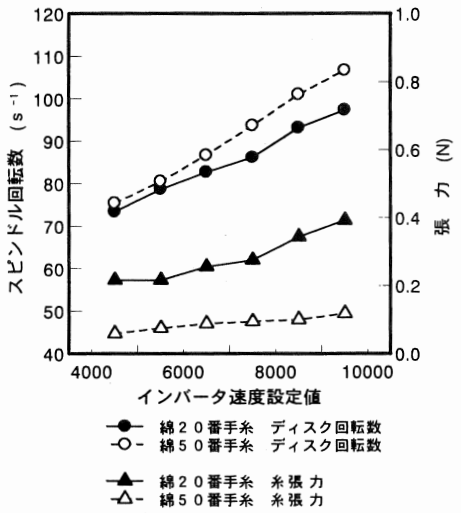


図４ 糸番手とスピンドル回転数および糸張力の関係

これよると，綿５０番手糸の巻きつき回数は，速度設定値　7500 から急に大きくなり，　9500 では，３回巻きつきが生じている．しかし，この条件下での常用運転は困難で，糸搦みが原因で，糸切れが頻繁に発生した．図４の結果と比較検討してみると，張力はほとんど変化しておらず，回転数は，比例的に上昇していることから，糸が風圧などの影響により，$80s^{-1}$ に追従できず，巻き付き回数が急激に増加し，糸搦みにより切断に至るものと考えられる．また，綿２０番手糸では，張力変化も回転数に追従しており，巻きつき回数も安定している．しかし，高速域では，ベルト表面温度が意味するように，糸は，回転に追従しているが，ドライブベルトとプーリとのスリップが２０番手に比較して大きく，５０番手よりも温度上昇が大きくなっているものと考えられる．

これにより，ダブルツイスターによる加工可能な最高回転数の限界は，糸の太さ，素材固有のものがあると考えられる．また，安定して加工できる巻き付き回数は，２回までであった．これらの関係から，

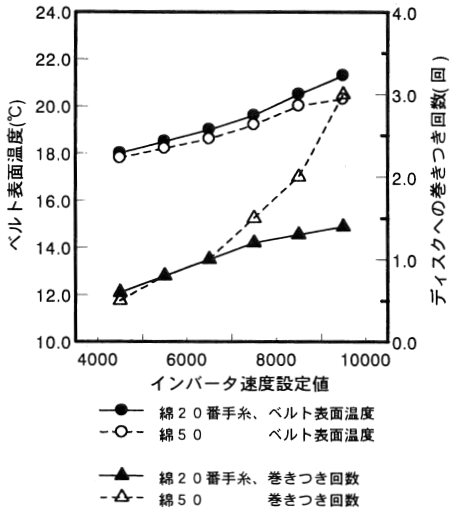


図５　糸番手とベルト温度および巻きつき回数との関係

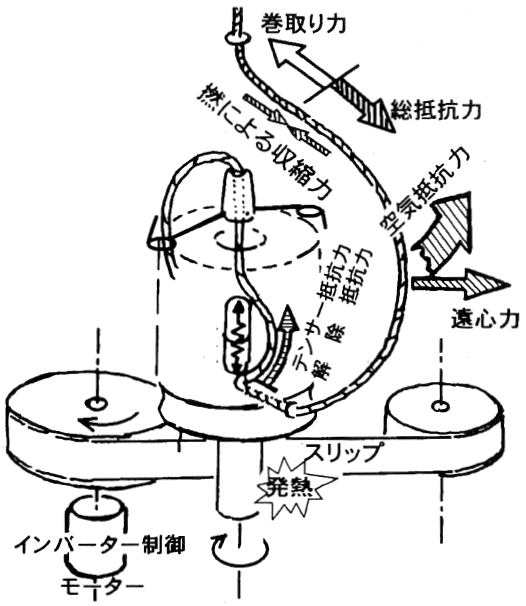


図６　撚糸中の糸にかかる張力

考えられる糸にかかる張力を図６に示した．ダブルツイスターによる加撚運転中に巻き上げを行った場合，糸の解じょ，糸ガイド，テンサーによる摩擦による張力，バルーン発生によって生ずる遠心力，空気抵抗力，撚糸による糸の収縮力等によって糸張力が発生する．また，空気抵抗などによって受ける抵抗力によりスピンドルがベルトに追従できない場合，ベルトとスピンドル間にスリップが発生しベルトの温度上昇につながっている．逆にこれらの要因を計測することにより，撚糸限界など撚糸状態のモニタリングが可能である．

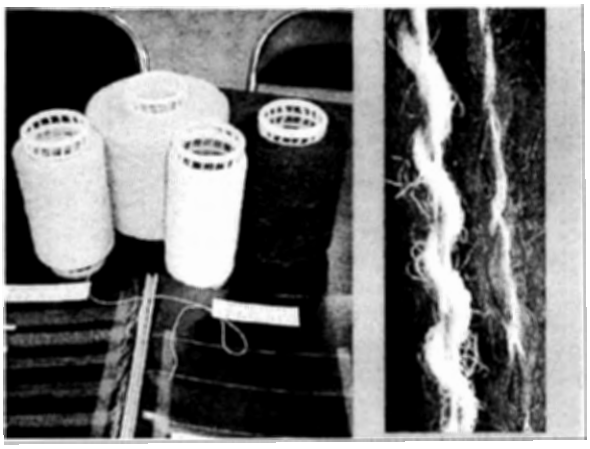


図７　作製した意匠撚糸Ａ，Ｂ

表５　意匠糸Ａ，Ｂの物性

物性＼意匠糸		意匠糸Ａ	意匠糸Ｂ
番手		１３	１６
構成糸長の比	芯糸／押さえ糸	１．３	１．２
強力（Ｎ）		５．６	３．８
伸度（％）		１１．０	１２．５

４．２　意匠糸の試験作製

試験作製した意匠糸Ａ，Ｂを図７に示した．図の右のように芯糸がこぶとなって十分な効果が出ていることがわかる．また，糸の物性を示した表５を見ると，構成している芯糸，押さえ糸の糸長は，約１.３倍の比率で芯糸がくい込んでいる．今回の複合方法により綿糸だけでこの程度の加工が可能であることがわかった．糸の太さは，原糸の構成上，意匠糸Ａの方が太くなった．また，図８に示したＳ－Ｓ曲線から判断できるように，硬い糸になるようであるので，これは，押さえ糸の影響が大きいためである．一方，伸縮性の押さえ糸を用いた意匠糸Ｂは，伸縮性が残されている．

加工上の問題として，意匠糸Ａ，Ｂの作製手順の最初の撚糸過程では，芯糸は，解撚（逆撚）される．そのため，芯糸は，一時的に無撚状態になる．その時，合糸した押さえ糸が搦んでいるため，切断には至らないが，ダブルツイスターのテンサーでしごか

れると，芯糸だけが，切断されてしまった．このため，テンサーによる張力を加えず，フライヤーの回転に抵抗が加わるように設定することで，芯糸切れを防ぎ，張力調整を行った．この方法は，一時的な解決方法であり，張力の安定管理に問題があるので今後改善が必要である．

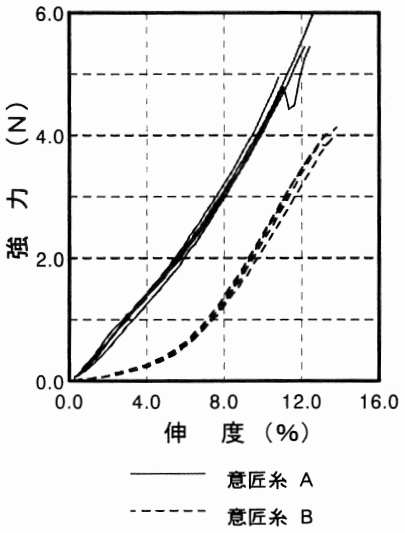


図８　意匠糸Ａ，ＢのＳ－Ｓ曲線

４．３　合繊複合糸の試験作製とソフト巻き上げ

合繊フィラメントに綿糸複合により，カバーリング調の糸が作製できた．合糸時の張力差による設定と，芯糸となるフィラメント糸の熱収縮によって生じる糸長差により綿糸でカバーリングされた撚糸が可能であった．ソフト巻きの効果については，染色用クラッシュボビンへの巻上げが可能であった．この時の，巻き密度は，約０．２ g/cm^3 であった．染色用ソフト巻きチーズの巻き密度は０．３ g/cm^3 以下が望ましく，試験作製したチーズは，巻き取り時のヒートセットによる熱収縮も行っているため，染色時の収縮は，減少させることが可能と考えられる．

５．ま　と　め

先染織物の新商品開発について，素材面から，撚糸技術による複合化について検討した．その結果，産地に既に導入されている汎用的なダブルツイスターを利用して，素材の複合化により意匠的な価値をもつ複合糸の作製が可能となった．

複合化技術については，現在も進行中である．今後，本事業の実施が予定されている，製織，染色，加工工程への適応検討も含めて業界への技術移転について検討を加えていく．

超低浴比染色技術の開発に関する研究

礒野禎三・杉本　太・長谷川勝・小紫和彦

要旨　糸染色業において、排出する染料量を削減するために、浴比を小さくすることのできるプレスチーズ染色技術の改良を試みた結果、ワインド数を小さくすることにより、通常の圧縮率（24%）の２倍近い44%まで圧縮することのできる染色技術を開発した。このことにより、染料の排出量を大きく削減できるほか、染料、染色助剤、用水量も削減でき、コストも削減することができる。さらに、チーズ染色で大きな問題となっているチーズ内、中、外層の物性のばらつきのうち、内、中層の物性差も解消できることが明らかとなった。

1.　はじめに

水質汚濁防止法が昭和45年に制定され、それ以来、国や地方自治体の排出基準の強化に伴って、各事業所は処理施設、附属機器などの新設、増設を行い、COD、BOD等については基準をクリアするようになった。しかし、近年水質保全が強く要望され、平成5年12月には政令等改正により基準強化や項目の追加などがなされた。染色排水については、着色は規制されていないが、昭和52年の川崎市公害防止条例で色汚染度の許容限度が規定され、また平成６年４月から和歌山市において排水の色規制が行われている。兵庫県下の繊維産業においても、着色の軽減を早急に検討する必要がある。

染色排水の脱色には、脱色処理施設の導入が必要であると同時に、脱色処理施設の負荷を軽減させるため、染色工程から排出する染料量を削減する染色技術の開発も重要である。先染繊維製品用綿糸及び綿混紡糸の染色には、反応染料が主に用いられている。反応染料は、綿繊維に対する染着率が低く、染料の使用量やその他の条件にもよるが２０％程度の染料が染着しないとされている。染着率を向上させる方法としては、様々な方法について研究が行われているが、浴比を低下させる方法は、染着率が数%向上する他に排水量も低下させることができる。さらに、使用する染料、助剤、用水量等が削減できることよりコストダウンをはかることができる。糸のチーズ状染色において浴比を低下させる技術として、プレスチーズ染色技術があり、一部の工場において採用されている。しかしながら、現状では品質面で問題が発生するため圧縮率をあまり高くすることができず、ある程度のメリットしか得られていない。そこで、品質が現状と同等以上で、より高い圧縮率のプレスチーズ染色技術の開発を試みた。

2.　実　験

2.1　準備

綿糸としては、龍田紡績(株)製綿コーマ20番手単糸金龍鹿を用い、ボビンとしては、大阪ボビン(株)製の約115mmまで圧縮できるE型プレスボビンと約85mmまで圧縮できるL型プレスボビンを用いた。ソフト巻は、(株)神津製作所製SSP-68SE型プレシジョンワインダーを用いて行った。

１回の実験にチーズ３個を使用し、E型プレスボビンを用いた場合は、３個を同時に圧縮した。L型プレスボビンを用いた場合は１個毎に予備圧縮した後、３個をまとめて圧縮した。

2.2　精練漂白・染色・乾燥

染色機としては、(株)ニツセン製4RP-MV型高温高圧ラピッド染色機を用い、常法による過酸化水素を用いた精練漂白を行った後、以下の処方により染色を行った。なおチーズ１個当たりの流量は0.7L/minとした。

染色処方

Sumifix Supra Yellow 3RF 150%	1.0% o.w.f.
Sumifix Supra Red 3BF 150%	0.3% o.w.f.
Sumifix Supra Navy Blue BF	0.7% o.w.f.

染色後、常法によるソーピング及びオイリングを行った。

乾燥は、(株)ニツセン製4LDP-R型高温高圧チーズ乾燥機を用いて90℃で行った。

2.3　測定

乾燥後、チーズ３個の内・中・外層の３部位(計９箇所)から試料を採取し、測色及び引張試験を行った。

測色は、台紙に４層に巻き、Macbeth製COLOR-EYE 7000型測色機を用いて行った。引張試験は、２回リワインドを行った後、敷島紡績(株)製ST-2000型全自動単糸強力試験機を用いて行った。

3. 結果及び考察

現状のプレスチーズ染色技術では、圧縮率を高くすると染色斑が発生するため、圧縮率は20%程度である[1)]。また、チーズ内外の物性差は、小さくなるとされているが、実際はあまり解消されていない。この原因としては、ソフト巻に用いるワインダーにあると考えられる。通常、紡績糸のソフト巻に使用するワインダーは、溝を切ったドラムを用いて染色ボビンに糸を巻き付けるドラムワインダーである。このドラムワインダーでは、綾振り1周期あたりの糸長が一定であるため、圧縮の影響が層に関係なく一定でありチーズ内外の物性差は解消されない。先に、綾振り1周期あたりの回転数が一定でチーズの内外でワインド数が変化しないプレシジョンワインダーを用いて、チーズ内外の物性差を解消できるソフト巻技術を開発している[2)]。そこで、このプレシジョンワインダーを用いて、高い圧縮率にできるソフト巻技術の開発を試みた。

プレシジョンワインダーでは、ワインド数が大きくソフト巻に影響し、糸の種類によって最適のワインド数は異なっている。ここでは、ワインド数として紡績糸に適しているとされている 2.585 とフィラメント糸に適しているとされている 1.293 及び中間の 2.170 の3水準で行った。ソフト巻時の糸張力と接圧を調整して、巻密度が 300g/L になるようにした。ソフト巻時の張力と接圧の変化の1例を図1に示す。ワインド数により、張力及び接圧は異なるが、巻き始めと巻き終わりの比はほぼ一定にした。

圧縮率は、無圧縮（0%）、一般的に行われているE型プレスボビンを用いての115mmまで圧縮(24%)、

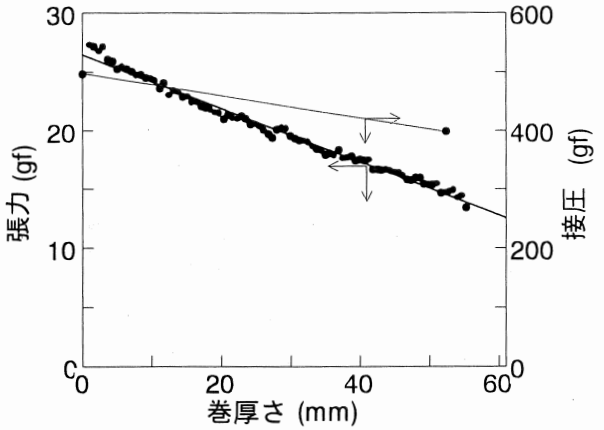


図1 ソフト巻時の張力と接圧の変化

L型プレスボビンを用いて85mmまで圧縮(44%)及びL型プレスボビンを用いて77mmまで圧縮(49%)の4水準で行った。

染色時の圧力損失を表1に示すが、同じ圧縮率でも、ワインド数が小さいほど圧力損失が小さくなり、ワインド数が大きく影響していることが明らかとなった。染色時の圧力損失の限界は、染色機によるが200kPa程度まで可能であり、44%圧縮の場合でもワインド数が 1.293 であれば実用範囲にあると考えられる。

表 1 染色時の圧力損失(kPa)

	圧縮率			
ワインド数	0%	24%	44%	49%
1.293		59	220	355*
2.170		76	255	
2.585	8	100	355*	

＊ 所定の流量に達しなかった。

表 2 染料の吸尽率(%)と固着率(%)

		圧縮率							
		0%		24%		44%		49%	
ワインド数		吸尽率	固着率	吸尽率	固着率	吸尽率	固着率	吸尽率	固着率
	Yellow			−	−	93	76	92	72
1.293	Red			−	−	80	58	79	53
	Blue			−	−	90	69	90	67
	Yellow			91	−	93	73		
2.170	Red			78	−	80	54		
	Blue			89	−	91	70		
	Yellow	92	73	92	70	94	72		
2.585	Red	77	53	77	49	82	54		
	Blue	89	68	89	65	92	68		

− ： 測定できず。

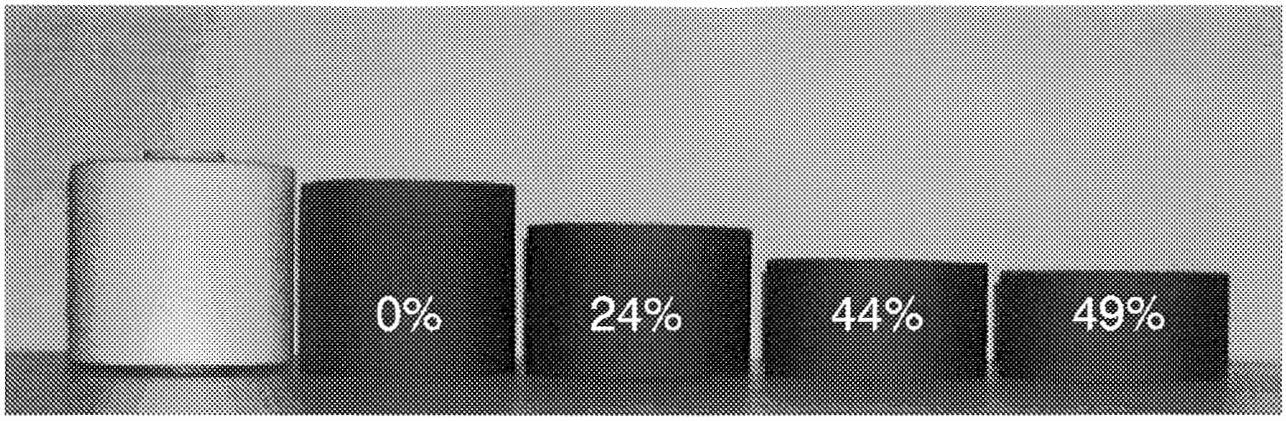


図 2 圧縮前と圧縮染色後のチーズ

表 3 色彩の標準偏差(Δ E)

	圧縮率			
ワインド数	0%	24%	44%	49%
1.293		0.24	0.32	0.36
2.170		0.21	0.30	
2.585	0.19	0.19	0.21	

表 2 に染料の吸尽率と固着率を示すが、吸尽率、固着率ともに圧縮率とワインド数の影響を受けていない。今回の染色処方では、Yellow の染料が最も固着率が良くて 70 数%であり、使用した染料の約 4 分の 1 が排出された。最も固着率が悪い Blue では、約 2 分の 1 が排出された。

図 2 に圧縮前と圧縮染色後のチーズを示す。

チーズの内、中、外層と位置(上中下)の色彩の標準偏差を表 3 に示す。圧縮率が大きくなるほど、またワインド数が小さくなるほど、標準偏差が大きくなっているが、最大の値を示した 49%圧縮でも 0.36 であり問題の無い範囲である。

図 3 に無圧縮でワインド数が 2.585 の場合の応力－歪み曲線(S-S 曲線)を示すが、内層が最も硬く外層、中層の順に柔らかくなっており、物性の内、中、外層の差が明らかである。次に、図 4 にワインド数が 1.293 で 44%圧縮した場合の S-S 曲線を示すが、内層と中層の物性がほぼ一致している。外層については、ソフト巻時の始めと終わりの張力及び接圧の比をより大きくすれば改善できると考えられる。以上のことにより、ワインド数を小さくして圧縮すれば、チーズの層による物性差が改善できる。

4. まとめ

圧縮率 4 水準、ワインド数 3 水準でプレスチーズ染色実験を行い、染色時の圧力損失、染料の吸尽率と固着率及び色彩と物性の内、中、外層のばらつきを測定した結果、

1. 染色時の圧力損失は、圧縮率が大きくなるほど大きくなったが、ワインド数を小さくすることで実用範囲まで小さくすることができた。
2. 染料の吸尽率と固着率は、圧縮率とワインド数の影響を受けなかった。
3. 色彩のばらつきは、実用上問題の無い範囲であ

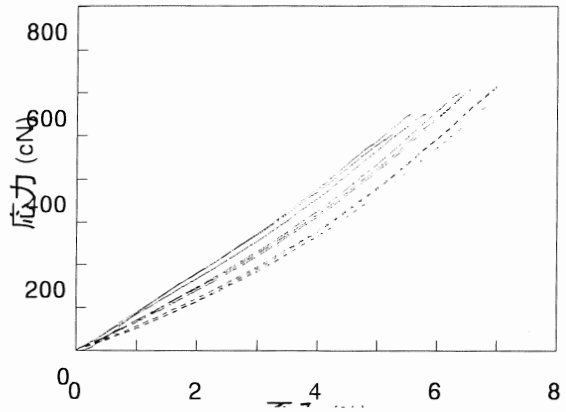


図 3 圧縮していない試料の応力－歪み曲線
内層:(——), 中層:(……), 外層:(---).

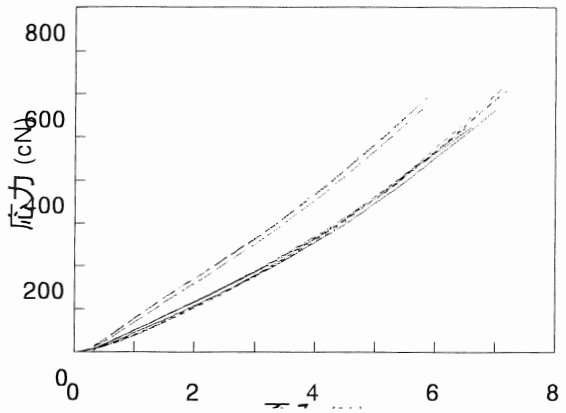


図 4 44%圧縮した試料の応力－歪み曲線
内層:(——), 中層:(……), 外層:(---).

った。

4. 物性の内、中層のばらつきを小さくすることのできる圧縮率とワインド数の組合せを見出すことができた。

今後、外層の物性差の解消に向けて研究を行う予定である。

参考文献

1. 辻　宏明,仙崎俊明,名倉繁行,瀬川芳孝,尾野凱生,長谷川博,兵庫県繊維工業指導所研究報告(昭和56年度),18,25(1982).
2. 礒野禎三,中野恵之,杉本　太,小紫和彦,仙崎俊明,兵庫工技センター研究報告,5,87(1996).

織物強化ゴム系複合材料（FRR）の引張特性に関する研究

藤田浩行，山口幸一，仙崎俊明，佐伯光哉，平瀬龍二，小紫和彦，瀬川芳孝，古谷 稔

要旨　ヒューズ型バネ素材を構成する繊維およびゴム並びに繊維とゴムの基本的な積層体（FRR）の引張弾性率・強度の耐候性および温度依存性について検討を行った．耐候性に関しては，熱処理温度および処理時間による引張特性の変化について明らかにした．温度依存性については-20～60℃の雰囲気温度での影響について明らかにした．また，FRRの弾性率および強度が，たて糸方向とよこ糸方向で異なったが，糸の断面形状の違いが影響していると考えられ，FRRの断面構造をモデル化した有限要素解析により，糸の断面形状の違いが，糸の応力分布に影響を与えることがわかった．

１．緒　言

圧縮荷重が負荷された繊維とゴムの積層型複合材料は，ゴム単体と比較して遙かに高い剛性を有する．また，地震時のように大きな荷重が加わったときには，内部の繊維が破壊することにより，高いエネルギー吸収性能を有した材料となる．以上の特性から，落橋防止用壁の緩衝材や橋梁用ゴム支承材[1]としての利用展開が期待できる（図１）．つまり，この材料は，破壊することにより構造物の損傷を防ぐことから，ヒューズ型バネ素材と呼ばれている．

また，このような複合材料は，各素材の特性を活かし，全体として優れた材料として設計することができる特徴があり，そのためには各素材の特性を十分把握する必要がある．そこで，バネ素材を構成する繊維（ナイロン）およびゴム（天然ゴム系）並びに繊維とゴムの基本的な積層体（FRR）の引張弾性率・強度についての耐候性および温度依存性を明らかにした．耐候性試験においては，熱処理後の引張特性について，処理温度と時間との関係を求めた．また，温度依存性については，-20～60℃雰囲気中での引張特性について明らかにした．さらに，バネ素材は織物の構造（密度，組織および織縮みなど）により機械的性質が変化する．そこで，織縮みが異なる織物断面をモデル化し，糸の応力分布について検討した．

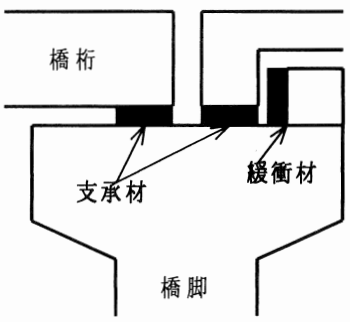


図１ ﾋｭｰｽﾞ型ﾊﾞﾈ素材の利用箇所

２．耐候性および温度依存性

2.1 実験方法

2.1.1　試料

(1) 繊維

バネ素材で用いるナイロン織物からたて糸およびよこ糸を取り出し，試料とした．各糸とも太さは約1300Dである．なお，ナイロン織物の組織は平織であり，密度は，たて・よことも約17本/ｲﾝﾁであった．

(2) ゴム

用いたゴムは，天然ゴム系であり，JIS K6301のダンベル状３号形試験片として，ゴムの列理方向と平行に打ち抜いた．なお，平行部分の幅は5mm，厚さは約2.4mmである．

(3) FRR

ナイロン織物１層とゴム２層のサンドイッチ状のFRRを作成した．試験片の厚さは，約1.11mmで，繊維の重量割合は約16.8wt%である．なお，たて糸，よこ糸およびバイアス方向の３方向に，幅20mm，長さ200mmのサイズに切り出し，試料とした．

2.1.2　耐候性試験

(1) 温度および処理時間

各試料を一定温度にセットされたオーブン内に一定時間放置後，常温に戻し24時間経過したところで，引張試験を行った．なお，同一温度の処理時間の影響を見るために，同一温度においても，処理時間を2～3水準変化させた．表１に処理温度と最大処理時間の関係について示す．なお，繊維については150℃での処理も行った．その場合の最大処理時間は42時間とした．

表１ 耐候性試験における熱処理温度と最大処理時間

熱処理温度(℃)	120	100	80	50
最大処理時間（週）	1.0	2.0	4.0	8.0

※　処理時間：2～3水準

(2) 引張試験

引張試験は，定速伸長型引張試験機　AG-1000B（（株）島津製作所）を用いて，引張試験を行った．ナイロン糸は，長さ300mm，引張速度30mm/minの条件で行った．，ダンベル状のゴム試料は，標線間距離20mmの標線を取り付け，レーザ変位計で追随しながら，伸びの測定を行った．引張速度は，500mm/minとした．また，FRRは長さ100mm，引張速度10mm/minで行った．なお，試験は20℃，65%RHの環境下で行った．

2.1.3　温度依存性試験

(1) 雰囲気温度および引張試験

引張試験機に付属の恒温槽内に各試料を設置し，引張試験を行った．恒温槽の温度は，-20,0,20,40,60℃の5水準とした．なお，各試料は，各温度に調整された恒温槽内に30分放置後，試験を行った．引張試験の条件は2.1.2(2)と同じである．

2.2　実験結果および考察

2.2.1 耐候性試験

(1) 繊維

図２に熱処理後のたて糸の強度および弾性率について，処理温度および処理時間との関係を示す．数値は20回の試験の平均値である．図内の水平線の実線，点線はそれぞれ処理前のたて糸強度および弾性率を示す．強度および弾性率は糸１本当たりの数値である．なお，弾性率は最大強度とそのときの伸度から計算した．その結果，150℃では処理時間の経過に伴い，強度および弾性率は大きく低下した．120℃では強度は若干低下したが，100℃および80℃では特に低下の傾向は見られなかった．一方，弾性率は，どの温度においても時間の経過とともに低下し，処理時間が同じであれば，処理温度が高いほど弾性率が小さくなった．

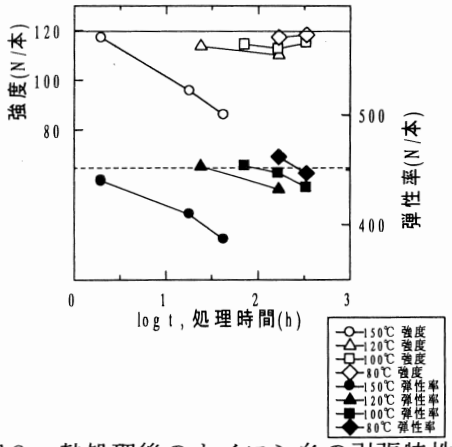


図２　熱処理後のナイロン糸の引張特性

(2) ゴム

図３に熱処理後のゴムの強度および弾性率について，処理温度および処理時間との関係を示す．処理温度が高いほど，また処理時間が長いほど強度は低下，一方，弾性率は大きくなった．つまり，熱処理によりゴムが硬く，そして脆くなったことがわかる．

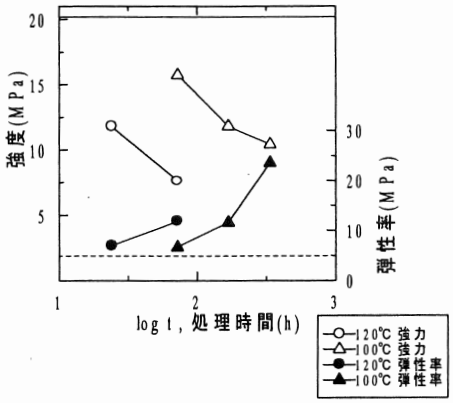


図３　熱処理後の天然ゴム系ゴムの引張特性

(3) FRR

図３にFRRのたて糸方向の強度および弾性率について，処理温度および処理時間との関係を示す．処理温度が高いほど，処理時間が長いほど，強度は低下した．図１からも熱処理によるたて糸の強度の低下は少ないことから，この低下はゴムによる強度低下が大きく影響していると考えられる．FRRの表面を観察すると，168時間処理後のFRRの表面は引張方向と直角に亀裂が入り，ゴム部分で十分強度を保持できなかったと考えられる．

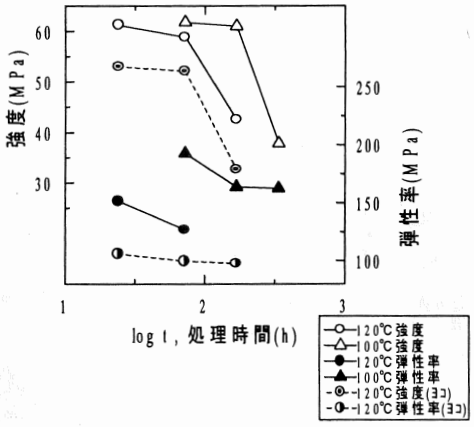


図４　熱処理後のFRRの引張特性

よこ糸方向の強度および弾性率もたて糸方向と同じ様な傾向を示したが，120℃で処理したよこ糸方向（図４）のように，たて糸方向と比較して強度および弾性率は小さな傾向を示した．図５に120℃，24時間処理後のFRRの応力－歪み曲線をたて糸・よこ糸方向それぞれ示す．この異方性の要因としては，ゴムの列理方向とその直角方向の物性差，さらに織物の構造的な特徴などが考えられる．

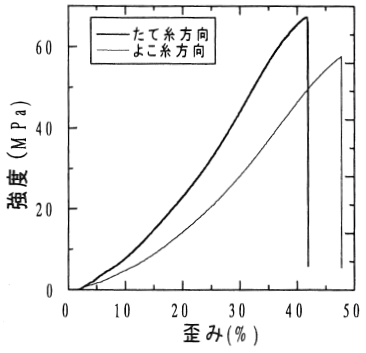


図５　FRRの応力-歪み曲線

そこで，試験前のFRRを，たて糸およびよこ糸に沿って平行に切断し，その断面を走査型電子顕微鏡で観察した．その様子を図６に示す．図６(a)は，たて糸に沿って切断しており，よこ糸の断面形状が確認できる．図６(b)は，よこ糸に沿って切断した断面図である．その結果，たて糸の断面は，よこ糸と比較して円形度が高いが，よこ糸の断面はつぶれた形状となっている．そのために，よこ糸は，たて糸と比較してその屈曲が大きくなっているのが観察される．一方，よこ糸は，たて糸とほぼ同じ繊度であり，その強度および弾性率は未処理で比較するとほとんど変わらなかった（強度=117.5N/本，弾性率=455.4N/本）．また，ナイロン織物の密度もたて糸およびよこ糸ほぼ同じである．以上から，ゴムの物性の異方性は確認していないが，糸の断面形状がFRRの強度および弾性率の異方性に大きな影響を与えていると考えられる．

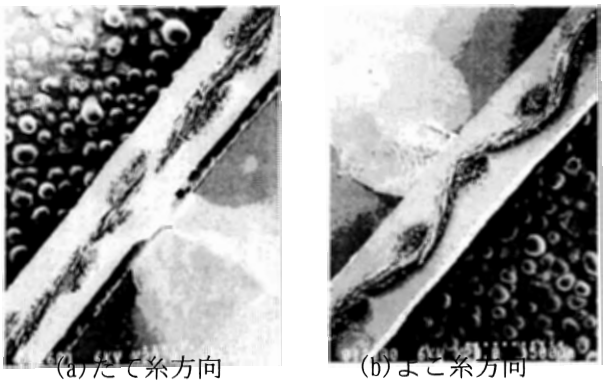


図６　FRRの断面

2.2.2 温度依存性

(1) 繊維

図７にたて糸の各雰囲気温度での強度および弾性率について示す．強度および弾性率とも温度の上昇により低下し，ほぼ直線関係にあった．

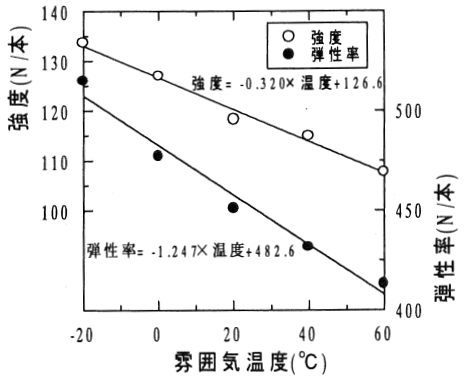


図７　ナイロン糸の引張特性の温度依存性

(2) FRR

図８にFRRのバイアス方向の各雰囲気温度の強度および弾性率について示す．強度および弾性率とも，図７のたて糸と同様に，温度の上昇に伴い低下するとともに，雰囲気温度と直線関係にあった．

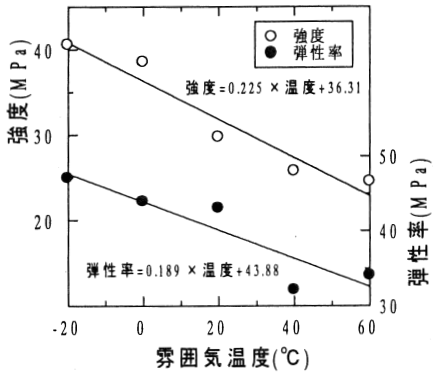
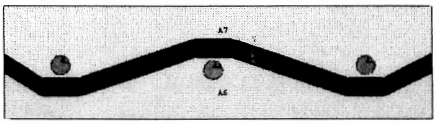


図８　FRRの引張特性の温度依存性

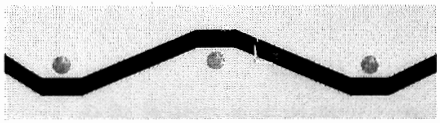
３．有限要素解析

3.1　FRRの断面のモデル化および境界条件

図５のとおり，FRRは引張方向により，強度および破断歪みが異なった．この要因として，ナイロン織物のたて糸とよこ糸の織密度および繊度が同一であることから，糸の屈曲度の違いが影響していると考えられる．そこで，図９のとおり，糸の屈曲度の違う２つのFRRの断面をモデル化し，平面応力問題として有限要素解析した．要素分割は，濃色部を糸要素，淡色部はゴム要素として，三角形で分割した．そして，FRRの伸度が31%となるように，短辺両側を強制変位させた．材料定数は表２のとおりである．なお，本解析では，糸の屈曲度の違いが応力分布に及ぼす影響について明らかにすればよいので，ヤング率は相対値として解析を行った．



糸の屈曲度小（たて糸方向）



糸の屈曲度大（よこ糸方向）

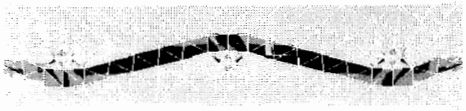
図９　FRRの断面モデル

表２ 各素材の材料定数

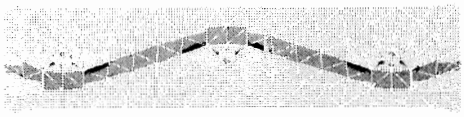
	ﾔﾝｸﾞ率	ﾎﾟｱｿﾝ比
糸	5･E_0	0.3
ゴ ム	E_0	0.49

3.2　１軸引張りによる糸およびゴムの応力分布

図10に引張り応力（σx）の分布を示す．引張り応力が大きいほど，濃色で表示してある．糸の屈曲度が小さいほど，糸の引張り応力が大きくなる分布を示している．つまり，同じ歪みを与えるためには大きな荷重が必要となり，その結果，たて糸方向に引張ったときの弾性率が大きくなったと考えられる．



糸の屈曲度小（たて糸方向）

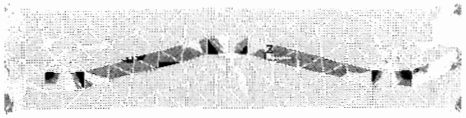


糸の屈曲度大（よこ糸方向）

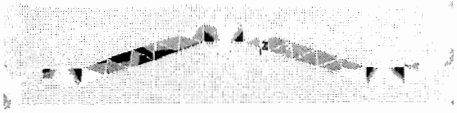
図10　引張方向の応力分布（σx）

図11にせん断応力（τxy）の分布を示す．その結果，引張り応力とは異なり，糸の屈曲度が大きい方が，糸のせん断応力は大きくなる分布を示した．また，その最大値も屈曲度の大きい方が大きな数値を示し，曲率半径が小さい箇所で最大となった．

つまり，よこ糸方向に引張った場合の方が，強度が小さくなったのは，たて糸方向よりもせん断応力が大きくなり，ナイロン糸がせん断破壊したためと推測される．



糸の屈曲度小（たて糸方向）



糸の屈曲度大（よこ糸方向）

図11　せん断応力分布（τxy）

４．結　言

ヒューズ型バネ素材を構成する繊維およびゴム並びに繊維とゴムの基本的な積層体（FRR）の引張特性に関し，それらの耐候性および温度依存性について検討した．その結果，各試料の熱処理温度と処理時間による引張特性の変化，さらに，-20～60℃の雰囲気温度での引張特性について明らかにした．また，糸の屈曲度の違いが応力分布に与える影響について有限要素解析により明らかにし，それが，FRRの引張特性に影響を与えることがわかった．

終わりに，本研究を進めるにあたり，試料の提供をいただきましたシバタ工業（株）技術開発本部 西川信二郎氏，小谷美和氏に対し感謝いたします．

なお，本研究は中小企業事業団に係る中小企業創造基盤技術研究事業による研究成果である．

参考文献

1）宮内康宏，川島一彦；土木学会第46回年次学術講演会講演概要集,(1991),p1380

糊付糸の製織性に関する評価

平瀬龍二，中野恵之，小紫和彦

要旨　糊付糸における製織性の評価方法について検討した．評価は，糊付糸の着糊率，弾性率，摩耗寿命など多面的に評価する必要があり，それぞれの目安を提示した．糊付糸の抱合力試験から得られる糸に加わる荷重と摩耗寿命の関係より，糊付糸に加える荷重の変動に対する摩耗寿命の変化のしやすさをあらわす定数が求められる．これは糊付糸の柔軟性，糊液の浸透度と相関のある定数であり，製織性の評価の新しい項目となり得る．

１．緒　　言

糊付糸の製織性についての評価方法は，従来より数多く検討されてきた[1)~6)]．よく用いられる試験方法として，TM 式の摩擦抱合力試験がある．しかし，これらの方法による試験結果はばらつきがあり，実機における結果と必ずしも一致しないという問題が指摘されている．

本研究は，糊付糸の物性を詳細に解析し，糊付糸の物性と製織性の相関を明らかにすることにより，信頼性のある製織性の評価方法および評価基準を見いだすことを目的としている．

２．実験方法

２．１　原材料

原糸：綿 40 番手単糸トルファン〈K〉40（ユニチカ㈱製）を精練・漂白したものを用いた．

糊材：ポリビニルアルコール[(PVA) UP180G（ユニチカ㈱製）]とコーンスターチ（和光純薬工業㈱製）を水に懸濁させ，沸騰水浴中で３時間攪拌して調整した．

２．２　糊付方法

一本糊付機 KS-5N 型ユニサイザー（㈱梶製作所製）を用いて，糊液温度 65 ～ 75 ℃，乾燥温度 80 ℃，糸速度 100m/min の条件下，一定絞り圧で糊付を行った．糊液濃度を 4 ～ 8 %の間で変化させることにより，着糊率の異なる試料を作製した．

２．３　着糊率の測定

糊付糸の着糊率は，糊抜き処理前後の糸絶乾重量の変化より式(1)を用いて算出した[7)]．

$$S = (W-W')/W' \times 100\ (\%) \qquad (1)$$

S　：着糊率

W　：糊抜き前の絶乾重量

W’：糊抜き後の絶乾重量

糊抜き処理は次の手順により行った．糊付糸約 3g を非イオン界面活性剤 2g/l 溶液 250ml に入れ，30 分間煮沸後，十分に洗浄し，さらに糊抜き酵素の 2 ～ 3%溶液 150ml に入れた．これを 60 ℃の浴中に 1 時間放置した後，十分に洗浄した．

２．４　抱合力試験

糊付糸の抱合力試験は蛭田式たて糸抱合力試験機（蛭田理研㈱製）を用いて行った．摩擦子の回転速度を 100 ～ 105rpm の一定にし，糸に加える荷重を 0.294 ～ 0.588N の間で変化させて摩擦試験を行った．糸が切断するまでの回転数を摩耗寿命とした．１試料につき 20 回の測定を行った．

２．５　強伸度測定

糊付糸の強伸度測定には全自動単糸強力試験機　ST-2000（敷島紡績㈱製）を使用した．引張速度は 300mm/min，有効試料長は 500mm とした．測定は１試料につき 50 回行った．

３．結果と考察

糊付糸の製織性を評価するため，糊付糸の抱合力，強伸度，毛羽数等多くの方法が検討されている．特に，糊付糸の抱合力は製織性と最も相関しているとの報告もある[8)]．実際，糊付糸の物性評価を抱合力により行っている場合が多く見られる．しかし，製織時における糊付糸の損傷状態から考えれば，抱合力が優れている糊付糸が良い製織性を示すとは必ずしも言えない[1)]．このことは，糊付糸の製織性を単一の糸物性で評価するだけでは不十

分であり，複数の物性から評価する必要を示唆している．

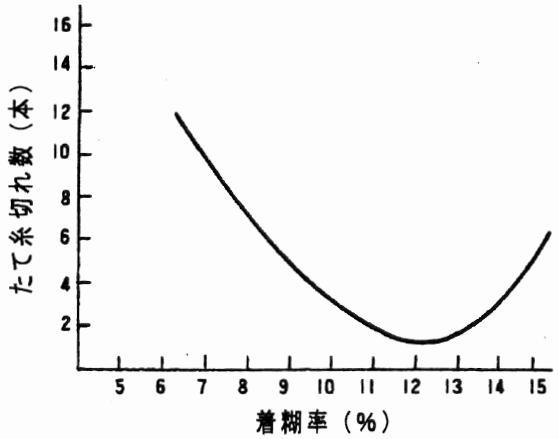


図１　着糊率とたて糸切れ数の関係

図１に着糊率とたて糸切れ数の関係を示す[9]．着糊率が多くなるほど糸切れ数が減少し，一定以上に着糊率が増えると再び糸切れ数が増加する．このような着糊率の適正値を考慮に入れることにより，糊付糸の製織性に必要な目標物性を示すことができると考えた．

糊材としてPVA：コーンスターチが60:40と40:60の２種類のブレンドを使用して，綿40番手単糸に糊付を行った．糊液濃度と着糊率の関係を図２に示す．

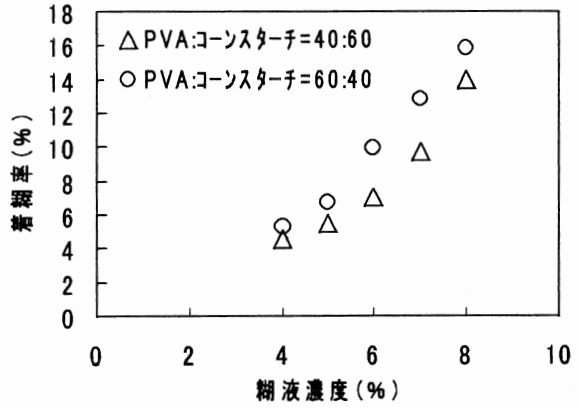


図２　糊液濃度と着糊率の関係

糊液濃度が増加すれば着糊率も増加する傾向があった．また，PVAの割合が高い糊材のほうが糸に付きやすいことも明らかとなった．糊液の粘度によるものと考える．

糊付糸の着糊率による荷重伸張特性を調べた結果を図３に示す．低荷重での弾性率は着糊率の大きい糊付糸ほど大きな値を示した．しかし，高荷重になると，弾性率は一定値に収束する傾向があった．

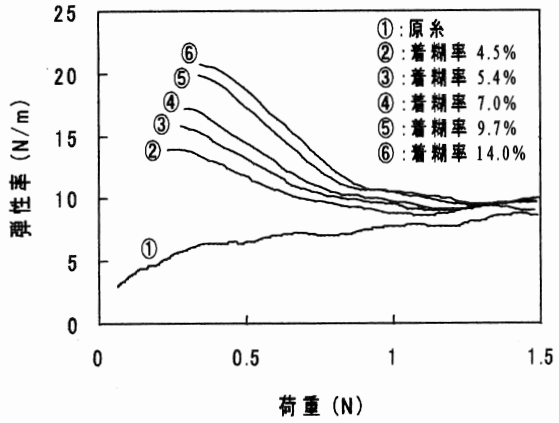


図３　着糊率と荷重－弾性率曲線の関係
糊材：PVA：ｺｰﾝｽﾀｰﾁ ＝40：60

これは，低荷重では付着した糊材の影響を受けるが，高荷重になると糊被膜が破壊され，糸本来の物性が現れるためである．

0.49Nの荷重における糊付糸の弾性率と着糊率の関係を図４に示す．着糊率の増加に伴い弾性率も増加した．図１より，最適の着糊率が12％であると仮定すると，PVA:ｺｰﾝｽﾀｰﾁ=40:60の糊材で糊付した糸では18.7(N/m)，PVA:ｺｰﾝｽﾀｰﾁ=60:40の場合では16.5(N/m)の弾性率が基準値となる．糊付糸は一般的に柔軟なものほど糸切れしにくいとされていることより，糊付糸の弾性率は基準値以下であることが必要となる．

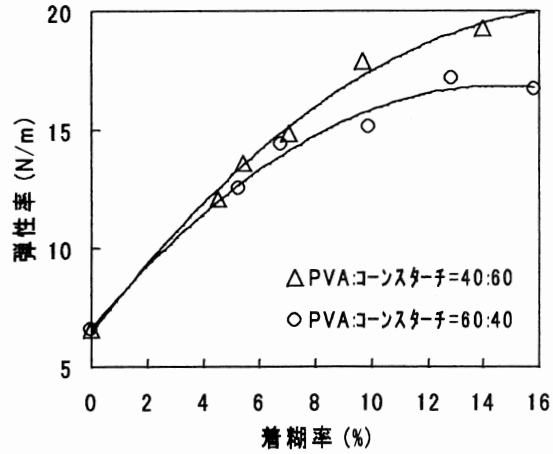


図４　糊付糸の弾性率と着糊率の関係
荷重：0.49N

次に，糊付糸の抱合力試験を行った．測定は１試料につき20回行い，ワイブル平均を求

めた．糸に 0.39N の荷重を加えて行った抱合力試験結果を図５に示す．

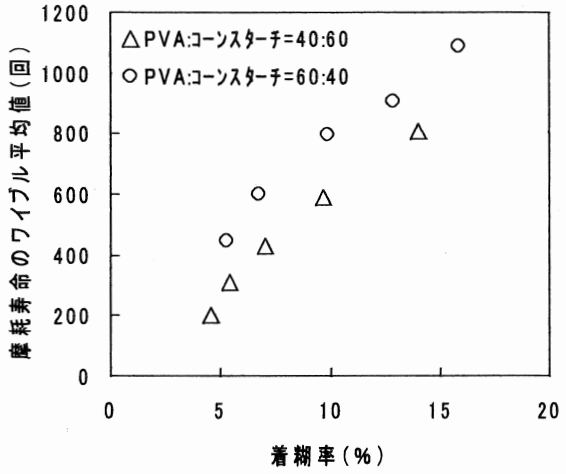


図５　着糊率と摩耗寿命の関係
（荷重：0.39N）

すべての着糊率において，PVA:ｺｰﾝｽﾀｰﾁ=60:40 の糊材を用いた糊付糸のほうが優れた抱合力を示した．これは PVA 被膜と澱粉被膜の摩擦に対する耐性の違いであると考える．この場合も，最適の着糊率が 12 %であると仮定すると，PVA:ｺｰﾝｽﾀｰﾁ=40:60 の糊材で糊付した糸では 700(回)，PVA:ｺｰﾝｽﾀｰﾁ=60:40 の場合では 870(回)の摩耗寿命が基準値となる．摩耗寿命が大きい糊付糸は製織性において有利であると考えられるので，糊付糸の摩耗寿命は基準値以上であることが必要となる．

以上のように，糊付糸の弾性率と摩耗寿命について，製織に必要な大まかな基準値を設けた．これにより，より正確な製織性の評価が可能になると考える．例えば，摩耗寿命には優れるが柔軟性に欠ける糊付糸は，抱合力試験のみで製織性を判断した場合，製織性があると判定されてしまう．今回のように糊付糸の弾性率も考慮に入れることにより，このような誤った評価は減少するものと考える．

さらに新たな評価方法を考案するために，糊付糸の抱合力試験結果をより詳細に検討した．糊付糸の摩耗寿命は摩擦するときの荷重によって影響を受ける．糸に加える荷重をT，その時の摩耗寿命をNとすると，TとNの間には(2)式の関係が成り立つことが知られている（ストレスのｋ乗則）[2]．

$$\log N = A - k \log T \qquad (2)$$

荷重Tに対する摩耗寿命のワイブル平均値Nを求め，log Tに対して log Nをプロットしたものを図６に示す．

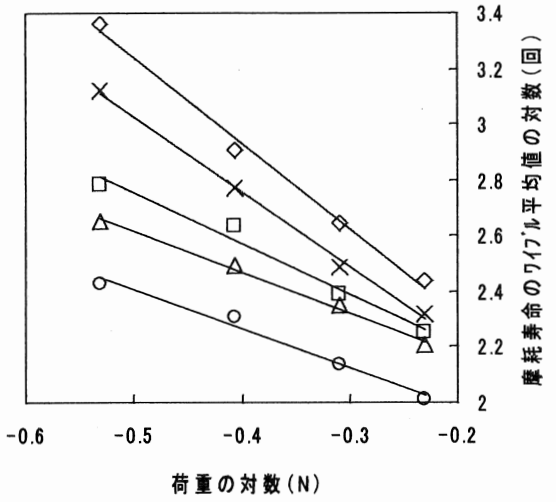


図６　糸に加わる荷重と摩耗寿命の関係
糊材：PVA：ｺｰﾝｽﾀｰﾁ ＝40：60
○：着糊率＝4.5%，　k＝1.41
△：着糊率＝5.4%，　k＝1.47
□：着糊率＝7.0%，　k＝1.82
×：着糊率＝9.7%，　k＝2.70
◇：着糊率=14.0%，　k＝3.07

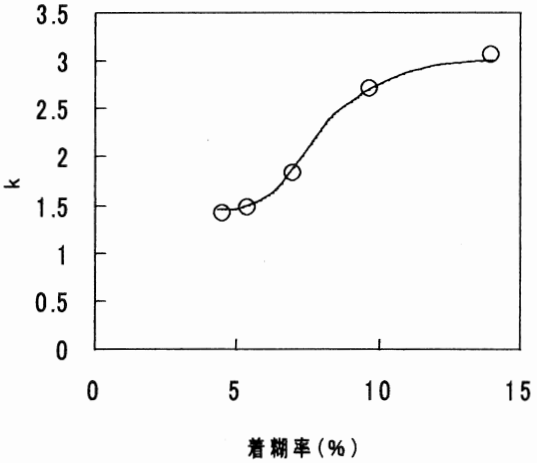
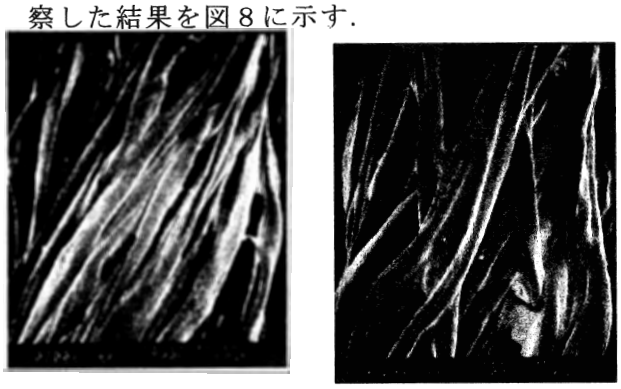


図７　ｋ値と着糊率の関係
糊材：PVA：ｺｰﾝｽﾀｰﾁ ＝40：60

すべての着糊率の糊付糸において直線関係が得られ，上記の関係が当てはまることが確認できた．ｋは直線の傾きであるが，糸に加える荷重の変動に対する摩耗寿命の変化のしやすさをあらわすものである．すなわち，ｋの値が大きいものほど糸の摩耗寿命は加える荷重の変動に大きく影響される．ｋ値の着糊

率による変化を図７に示す.

着糊率の増加に伴ってｋ値も増加することが明らかとなった．これは糊付糸の柔軟性（弾性率）と糊の糸への浸透度によるものと考えている．柔軟性の低い糊付糸では，抱合力試験機で受ける屈曲により糊層の破壊が起こる．また，浸透度の悪い糊付糸では屈曲による繊維表面の糊層破壊はより強く起こり，さらに，摩擦による糊層の摩滅も著しいと考える．ｋ値の異なる糊付糸の表面を顕微鏡観察した結果を図８に示す.



試料Ａ　　試料Ｂ

図８　糊付糸のＳＥＭ写真
試料Ａ：着糊率= 4.5%，ｋ= 1.41
試料Ｂ：着糊率=14.0%，ｋ= 3.07

ｋ値の小さい糊付糸Ａは糊材が糸に良く浸透しているため，糸表面の糊はほとんど観察されないのに対し，ｋ値の大きい糊付糸Ｂでは糸表面にまで糊材が存在していることがわかる.

これらの結果より，摩耗寿命が大きく，ｋ値が小さい糊付糸が理想的であることが推測できる．すなわち，適量（図１から 11 ～ 13%の着糊率）の糊材が良く浸透した糸が優れた糊付糸であると言える.

４．結　　論

糊付糸において，信頼性のある製織性の評価方法および評価基準を見いだすことを目的に研究を行った結果，次のような知見を得た.

糊付糸の製織性は，着糊率，弾性率，摩耗寿命および糸に加わる荷重と摩耗寿命の関係におけるｋ値など多方面からの評価が必要である．今回の研究により，それぞれの大まかな基準値は示すことができた．しかし，データ的にはまだ不十分であり，糊浸透度の影響，糸の太さの影響などについて今後検討する予定である.

参考文献

1) 井上克巳ら，大阪府立繊維技術研究所研究報告，**16**, 26（1983）
2) 下田統夫ら，福山繊維工業試験場報告，**2**, 19（1970）
3) 高橋啓之助，繊維機械学会誌，**33**, P476（1980）
4) 安田義範ら，繊維機械学会誌，**35**, P382（1982）
5) 佐伯光哉ら，繊維機械学会誌，**44**, T165（1991）
6) 孕石泰和，繊維機械学会誌，**17**, 604（1964）
7) JIS L 1095 一般紡績糸試験方法 9.27 のり分
8) 深田要，一見輝彦，たて糸糊付，日本繊維機械学会，291（1971）
9) 深田要，一見輝彦，たて糸糊付，日本繊維機械学会，226（1971）

ジャカード織機による織物開発に関する研究

古谷　稔，小紫和彦，藤田浩行

要旨　消費者ニーズが多様化する中で，今までにない商品の開発や対応技術の広がりが求められている．そこで，ジャカード織機の活用の一環として，ドビー織機では，製織できない大きな組織の作成技術について検討を行った．

その結果，ドビー織機では対応できない大きさの組織を自動的に生成・作成し，織物用の組織として活用する技術を開発した．また，この組織を用いて試作した織物に，今までの織物にない特徴のあることがわかった．

１．緒言

織物を作成するために組織図が必要である．組織図は，たて糸の上下方向（開口）の運動を図面に表したもので，織物作成の基本となる．

従来から，数多くの組織図が知られており，現在も数多く活用されている．これらの組織の多くは人間の経験と英知が生み出したものである．しかし，新しい組織の創作は少ない．

そこで，新しい織物用組織の開発を目的に，勘や経験に頼らないで，自動的に織物組織が作成できる方法を検討した．仮に60×60のサイズの組織図を作成すると，3，600個の組織点に対して，たて糸とよこ糸の上下関係を検討する必要があり，任意性，偶然性などが複雑に絡むことが考えられる．

これらの任意性，恣意性，癖などの不確定要素を排除して，新しい組織の作成技術を開発し，今までにない創造的な織物の開発につなげるものである．

２．組織の自動作成技術

２．１　自動作成を行うための装置

パソコンおよびパソコン上で利用できる表計算ソフト（“表計算”）と汎用の画像処理ソフト（“C．G．”）を用いた．

２．２　自動生成技術の開発

組織図の自動作成技術を開発するために，表計算が内蔵する関数のうち，乱数を発生する関数に着目した．この乱数発生は，恣意性などの不確定要素を排除することが容易になる。

次に，組織の大きさ（表計算の領域）は，一般的なドビー装置では，16×16～24×24程度が上限のサイズで，これを超えるサイズが必要と考えられる．さらに，産地内のジャカード織機の釣り込設定状況や保有する電子ジャカード織機の口数等に対応する必要がある．これらを考慮して，60×60の組織サイズとした．

２．２．１　乱数の発生

表計算に60×60のサイズの領域を設定し，それぞれのセル内に乱数を発生させた．ここで用いた乱数を発生させるための関数は，RANDBETWEEN関数で，この関数は，乱数を発生させる最小値と最大値を，任意に選択することが出来る．実験では乱数を発生させるのに必要な最大値を，２～13の整数とし，最小値は１に固定した．

２．２．２　データを組織図にするための２値化

組織のデータは，たて糸をコントロールするデータ（たて糸を“上げる”，“下げる”のデータ）が必要で，単純に２値化したデータ（たとえば，“０”と“１”など）で必要十分条件を充たす．したがって，乱数を発生させたのち，組織として使用するために領域内の数値の２値化が必要である．

ここで用いた２値化の方法は，発生した乱数を偶数と奇数に分ける方法と中央値で分ける方法を用いた．

・偶数と奇数で分ける方法は，

　偶数値は，“１”，奇数値は，“－１”

・中央値で分ける方法は，

　中央値以下の値は，“１”，それらを含まないものを“－１”とした．

ここで，“１”，“－１”の２つの値を用いたのは，後述する連続性のチェックを簡便に行うためである．

図１は，乱数を発生したデータを２値化した結果を表計算で表示したものである．

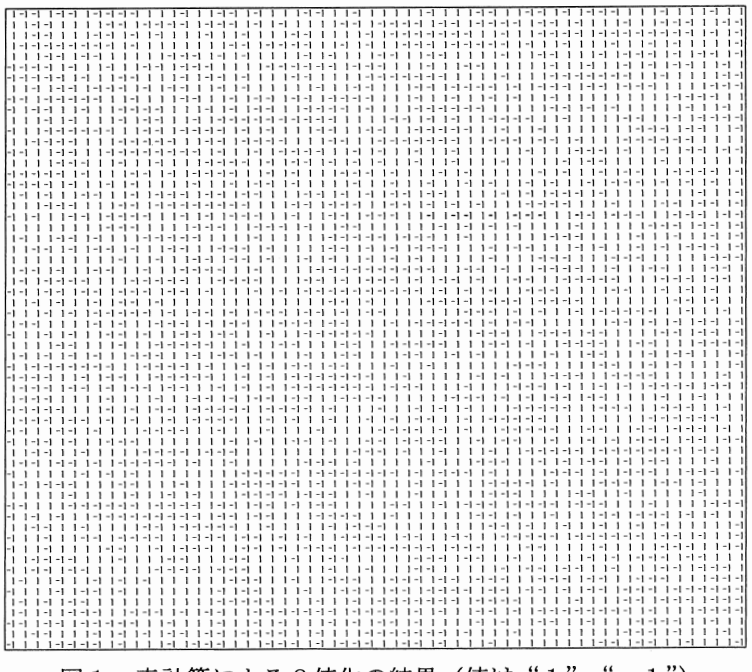


図１　表計算による２値化の結果（値は“１”、“－１”）

２．３　２値化したデータの有効性

発生した乱数を２値化したデータが，組織としての有効性について検討する必要がある．

その条件とは，２値化したデータが縦方向または横方向に極端に連続する数をどのように扱うかである．

糸の動きが連続する数が極端に大きいと糸が浮いて引っかかったり，スリップ（糸移動）を起こし易く，織物の品質に重大な影響を及ぼす。

したがって，ここでは，組織点が連続する個数を11個および12個以下に制限して実験を行った．

２．３．１　２値化の有効性の検討

２値化したデータについて，同じ値がどれだけ連続しているかを調べた．

ここでチェックに使った方法は，隣り合う12個のデータの値の合計値（±１が12個連続すると合計が12になる）の絶対値が12になる時，セルに↓（→）を表示した。なお，織物組織は，上・下および左・右に連続して使われるため，左端と右端および上端と下端を繋いだ時の連続性についてもチェックしている．調べたデータは，乱数発生の最大値（２～13：12種類）ごとに100回である．

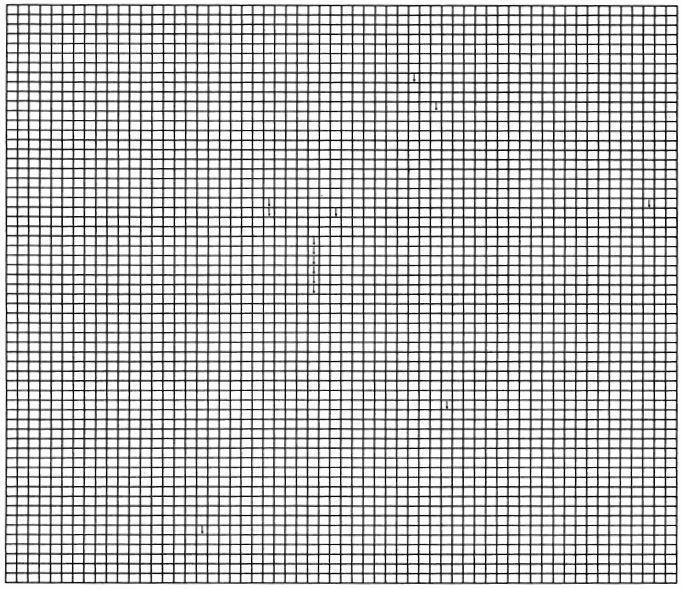


図２　縦方向の連続性のチェック

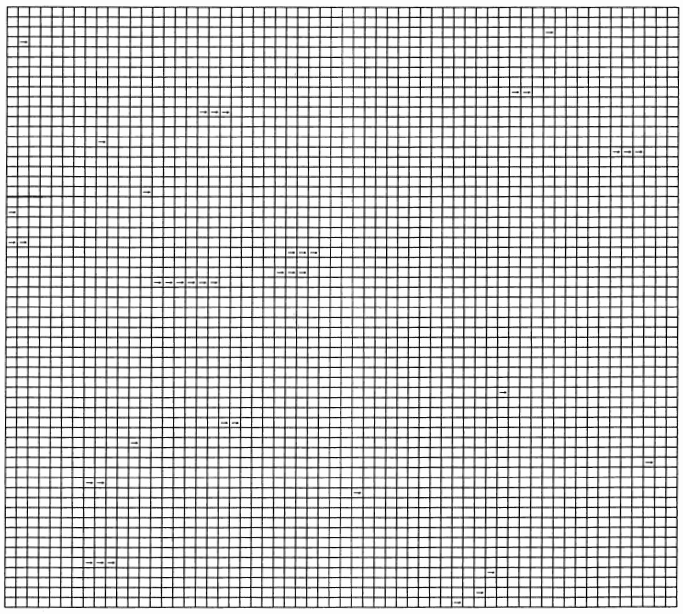


図３　横方向の連続性のチェック

この結果を示したものが，図２，図３である．この図では，↓（→）が独立して現れると12連続，２個続くと13連続となる．図２が縦方向について連続性をチェックしたもので，↓が最大６個並んでおり，16個の組織点が連続して同じ動きをすることを示しており，同様に，図３は横方向の連続性をチェックしたものである．この図２，３ともに除外の対象である．

調べた図のどちらにも，↓（→）が現れない時，同じ動きが11連続以下の組織になり，↓（→）がひとつづつ単独で現れる時（連続しなければ複数個の↓（→）が出現しても良い），12連続以下の組織となる．

２．３．２　有効なデータの生成条件

乱数を発生させて２値化したデータが連続する割合を乱数発生時の最大値別にグラフ化したものが図４乱数発生の最大値を偶数と奇数に分けたものが表１である．

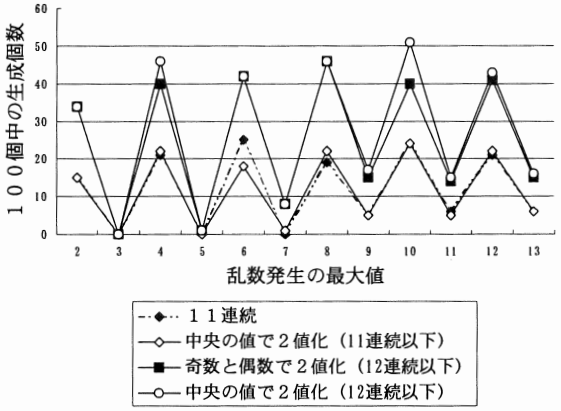


図４　100の組織中、組織点が11および12連続以下の組織が出来た個数

乱数発生の最大値		偶数						奇数					
		2	4	6	8	10	12	3	5	7	9	11	13
１１連続以下	奇数／偶数	15	21	25	19	24	21	0	0	0	5	6	6
	中央値	15	22	18	22	24	22	0	0	1	5	5	6
１２連続以下	奇数／偶数	34	40	42	46	40	41	0	1	8	15	14	15
	中央値	34	46	42	46	51	43	0	1	8	17	15	16

表１　100の組織中、組織点が11および12連続以下の組織が出来た個数

この結果，乱数の発生の最大値に奇数を与えた時，組織としての有効性の条件を充たす組織が生成する確率が非常に低いことが分かった．

また，２値化に用いた，乱数の最大値を偶数と奇数に分ける方法と，中央値で分ける方法では，有効性の条件を充たすデータの生成率に大きな差異は認められなかった．この他，11個以上が連続しないデー



図５　２値化データの表計算によるキャラクタ表示

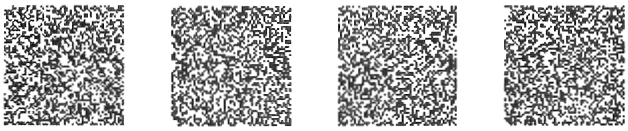


図６　自動生成したデータの組織図



図７　図６左端の組織図を拡大した図

タ（10連続以下）の出現率は非常に低いことが分かった．

また，短時間でデータの生成が完了するため，表１程度の有効なデータの発生率（11連続以下20％程度，12連続以下で40％）で，生成したデータの内容を検討し，組織図として利用するための作業へ移行することが充分に可能である．

２．４　データの画像化

組織図を自動生成するためのデータの生成に関して，有効なデータが得られることが分かった。

しかし，現有の電子ジャカードをコントロールするシステムでは，60×60の大きさの組織を登録できない（最大49×49）．

そこで，電子ジャカード織機のコントロールを，パソコン上の画像の１画素と電子ジャカードの１針（たて糸の上下運動を制御）とが１対１に対応させることで，このデータの利用が可能となる．

したがって，この乱数から作成したデータを，この対応関係と一致した画像データに変換することで，電子ジャカードのコントロールが可能になる．

２．４．１　表計算データから画像への変換

表計算ソフト上で得たデータを，グラフィックキャラクタ（ここでは，“■”）を用いて表計算に表示する．これは，２値のうち“１”を“■”，“－１”を“　”に置換する．これを示したのが図５である．

置換した表を，コピーし，Ｃ．Ｇ．で，画像として表示する．このとき，表計算のソフトのセルの表示サイズを適切な値にしておく必要がある．

画像で表示させたデータから一定のノイズを消去した後，画素（ピクセル）が組織点と１対１になるように画像処理する．図６の左端の図は，図５の表計算のデータを画像処理し，Ｃ．Ｇ．上で組織図化したもので，密度約96本／インチで，織物に近い表示である．図７は，図６の左端の組織図を拡大したものである．

２．４．２　画像化したデータの利用

この画像処理で，表計算で作成したデータがＣ．Ｇ．上でジャカード用の組織図となる．この結果，この組織図を電子ジャカード織機のコントロール用データ（Ｃ．Ｇ．Ｓ．）に変換することで，自動作成した組織図が，織物用組織として機能する。

２．５　作成した組織図の特徴

２．５．１　組織点のたて・よこの出現比率

組織図化したデータについて，“■”と“□”が領域内で出現する比率を算出したものが表２である．

乱数発生の最大値	2	4	6	8	10	12
■の出現率	50.1	49.8	49.7	50.3	49.8	50.2
□の出現率	49.9	50.2	50.3	49.7	50.2	49.8

表２　組織図化データの２値の割合

組織点のたて・よこの出現比率を調べるために，２～12の偶数を最大値として乱数を発生させ，２値化を100回行った．その時の“■”と“□”の比率を算出し，平均値を出した．この値は，織物のたて糸とよこ糸が織物の表面に現れる比率と同じである。したがって，ほぼ１：１の比率の組織になることが分かった。

２．５．２　組織点の連続性

組織図化したデータの“■”と“□”がそれぞれに１個～11個連続する割合について，よこ糸方向とたて糸方向にそれぞれ調べたものが表３と表４である。

		よこ糸方向に組織点の連続する数										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
連続する組織の個数		905	447	223	113	53	27	15	9	5	2	1
組織図に占める数	平均	905	894	669	452	265	162	105	72	45	20	11
	最大	1007	992	720	544	330	204	161	116	63	50	33
	最小	844	766	588	352	180	108	70	56	18	0	0
占有数の平均		25.1%	24.8%	18.5%	12.4%	7.4%	4.5%	2.9%	2.0%	1.3%	0.6%	0.3%

表３　よこ糸方向に組織点が組織図に占める数と割合

		たて糸方向に組織点の連続する数										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
連続する組織の個数		898	443	224	114	52	28	16	9	5	2	1
組織図に占める数	平均	898	886	672	456	260	168	112	72	45	20	11
	最大	963	964	771	528	295	210	154	108	63	40	33
	最小	822	808	591	340	160	102	77	56	27	0	0
占有数の平均		25.0%	24.6%	18.7%	12.4%	6.2%	4.7%	3.1%	2.0%	1.3%	0.6%	0.3%

表４　たて糸方向に組織点が組織図に占める数と割合

組織点の連続性を調べるために，組織図を100回発生させ，１個～11個連続する数を数えた。表中の，“組織図に占める数”は，数えた連続する組織点の数から，組織図を占有する数を計算したものである。組織点の総数は各3，600個である。

この結果，組織図に占める，組織点の連続数が１個および２個のものがほぼ50％を占める。それ以上の組織点が連続する数が約50％で，組織点の連続が大きいほど組織図に占める割合は急激に小さくなる。

２．６　織物の試作

このようにして作成した組織図を用いて，電子ジャカード織機用のデータに変換し，60×60サイズのオリジナル組織の織物を24点試作した．

試作した織物の規格は，

たて糸　綿120番双糸，密度120本/ｲﾝﾁ

よこ糸　綿120番双糸，密度98本/ｲﾝﾁ　である。

仕上加工は，シルケット，サンフォライズ，柔軟加工を行った。

２．７　試作した織物の特徴

２．７．１　風合いの特徴

試作した織物は，手触り感がソフトでありながら，シャリ感を持つ織物になった．これは，組織点の連続性を調べた結果から，数多く連続する組織点がソフト感を，連続する数が１個，２個の組織点がシャリ感をもたらすと考えられた．

２．７．２　物性の特徴

試作した織物について，ミシン縫目の滑脱抵抗力（縫目のスリップのしやすさ）について試験を行った．試験方法は，JISL1096 6.21.1の縫目滑脱法Ｂ法を用いた．

実験の結果，縦方向に1.6mm～2.0mm，横方向に1.7mm～2.4mmの縫目滑脱がみられた．これは，産地内のシャツ地の規格を充たしている値である。

この結果，自動生成した60×60の大きさの組織を用いて作成した織物の滑脱抵抗力は小さく，スリップし難いことが分かった。

２．７．３　その他の特徴

その他に，適度な光沢があり，綿であってもしわになりにくいといった特徴がある。

しかし，組織の繋ぎ目に若干の組織癖が発生し易い欠点がある．

３　結果

新しい組織の作成技術の開発を通じて，今までにない織物の創造的な開発を目的に研究を実施した．

この研究の成果として，綿素材を用いて光沢があり，しわになり難く，ソフトな風合いを持ちながらシャリ感を有する独特の風合いの織物が試作出来た。これらの特徴は，連続組織点の長・短がバランス良く配置されていることが起因すると考えられる。

また，ソフトな風合いを持ちながらミシン縫目のスリップ量が産地基準(3mm以下)を達成できたことも，連続組織点の長・短の配置バランスが有効に働いていると考えられる。

この結果，自動生成による新しい組織の開発が，ドビー織物を凌駕し，新ドビーとして，ジャカードにしか出来ない織物の開発への道が開けた。また，ドビー装置との差別化によるジャカード織機の有効利用が図れる．

今後は，この研究で開発した組織の有効な利用方法の確立のために，欠点である組織の繋ぎ目の組織癖の解消に向けた研究，異なる連続組織点の混合割合の分析と組織の開発，および組織を自動生成するソフトの開発を継続する予定である。

参考文献

1) ﾏｲｸﾛｿﾌﾄ㈱，ﾏｲｸﾛｿﾌﾄｴｸｾﾙ・ﾕｰｻﾞｰｽﾞｶﾞｲﾄﾞ，1994年
2) ㈱ﾌｧﾝﾌｧｰﾚ，ﾊｲﾊﾟｰｷｯﾄﾞ・ﾕｰｻﾞｰｽﾞｶﾞｲﾄﾞ，2000年
3) 田島弥一，㈱京都書院，織物意匠法，1964年

ポリエステル繊維の酵素処理

中野恵之，平瀬龍二，瀬川芳孝，木村良晴*
＊京都工芸繊維大学

要旨　脂肪族系ポリエステルについて４種類の試作糸を作成し，酵素（ﾘﾊﾟｰｾﾞ）処理を行った結果，表面形状の特異性や重量減少および強度低下が明らかになった．この成果は，播州織における既存設備で実施可能であるため，実用化の場合は差別化商品の開発として市場に参入できるものと期待される．また，この処理技術は従来のアルカリ処理に比べて排水処理の負担が小さいため，環境負荷の軽減や総合的な生産コスト低減にもつながる．

1　はじめに

地場産業である播州織では，綿とポリエステルの混紡糸による製織も多く行われている．ポリエステル繊維の減量加工にはアルカリ処理が一般的であるが，綿側に与える影響や排水処理負担が大きいため，新規減量加工技術の開発要望が高い．

近年，ポリ乳酸系やＰＢＳ系（Poly Butylene Succinate）と呼ばれる生分解性高分子は環境に優しい材料として注目されており，その定義は，「使用している間は優れた性能を発揮し，廃棄後は自然界の微生物によって速やかに分解される高分子物質」とされている．また，リパーゼ（酵素）は一般に高級脂肪酸トリグリセリドのエステル結合を分解するという大きな特徴を持っている．そこで，この特徴をポリエステルのエステル結合に対して利用し，繊維の減量加工処理に応用することを試みた．

そこで，本研究では，脂肪族系ポリエステル（PBS系）繊維の紡糸を行い，得られた繊維に対してリパーゼによる酵素処理とその改質効果について検討した．

2　実験

2．1　脂肪族系ポリエステル繊維の紡糸

2．1．1　材料

紡糸のための材料は脂肪族ポリエステル系（ポリブチレンサクシネート系：PBS系）の４種類，ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ），ポリブチレンサクシネート/アジペート共重合体（ＰＢＳＡ），ポリブチレンサクシネート/カーボネート共重合体（ＰＢＳＣ），ポリブチレンサクシネート/カプロラクトン共重合体（ＰＢＳＣＬ）で行った．表１にそれらの性質を示す．共重合体の構成比についてはＮＭＲ（Varian製，Jamni）を用いて測定した．熱分析についてはＤＳＣ（セイコー電子㈱製，DSC220C）を用いて測定し，分子量に関してはＧＰＣ（昭和電工㈱製，shodex GPC system-21）で測定した．

2．1．2　紡糸

ＰＢＳ，ＰＢＳＣＬ，ＰＢＳＣ，ＰＢＳＡの紡糸は，小型の溶融押出機および延伸装置(共にオオバ機械㈱製)にて作成した．

表１　脂肪族系ポリエステルの性質

試料	共重合比 (%)	融点 (℃)	ｶﾞﾗｽ転移温度 (℃)	分子量	Mw/Mn
PBS	―――	112.4	-39.6	82,000	2.75
PBSA	2.6	90.6	-44.3	93,000	2.45
PBSC	3.3	98.6	-40.2	37,000	1.91
PBSCL	2.8	109.2	-41.5	31,000	1.86

ＰＢＳＣＬの紡糸はオンライン紡糸でしか作業できなかった．これは，成形用ペレットの時は，粘性を上げるための架橋剤の使用が考えられるため，この架橋剤が入っていた影響と推測される．この場合，押し出された糸を引張ると，太い部分と細い部分がはっきりと現れる傾向があった．延伸倍率はすべて５倍で行った．延伸温度はＴｃよりも１０℃ほど低い温度に設定した．

オンラインによる延伸では，最初のローラーの回転数を押し出し速度に合わて糸が切れずにむらも無く，一定の太さで安定するまで調整した．延伸に関しては，ＴｇとＴｍの間に結晶化温度（Ｔｃ）があり，あらかじめそれらを測定して延伸温度を決定した．

２．２　　試作した糸の酵素処理試験

２．２．１　　酵素処理条件

酵素は天野製薬㈱製のリパーゼＰＳアマノを用いて行った．試料は 10cm の繊維，25 本ずつを 20cc 試験管に入れ，酵素濃度 5mg/ml の処理液を 15ml 入れた．処理液の pH は 6 に調整した．調整した試験管を 50℃の湯浴に入れ，常時試験管を動かしながら処理した．処理後の繊維試料は純水で洗浄した．

３　結果と考察

３．１　　紡糸糸の物性試験結果

紡糸糸の物性試験結果を表２に示す．糸物性は引張試験機（島津製作所㈱製，AG1000B）を用いて行った．，結晶化度は赤道方向のＸ線パターンから求めた（マックサイエンス㈱製，MXP18AV にて測定）．どの試作糸も繊維として十分な強度を示した．また，屈折率（ニコン製，複屈折計 Type102 にて測定）についても一般のナイロンと同様な数値を示した．また，Ｘ線回折写真（日本電子㈱製，JEOL DX-GE-E にて測定）から繊維の配向性の確認も行った．これらの結果から，試作紡糸試料はリパーゼを用いた酵素分解試験に供用可能であると判断した．

３．２　　酵素処理による各紡糸試料の重量減少

図１に各紡糸試料の酵素処理時間と重量減少の関係を示す．PBS はリパーゼ酵素に対して分解しないが，PBSA と PBSC は大きな重量減少を示した．また，PBSCL も，緩やかではあるが，分解を起こすことがわかった．これは，PBS はホモポリマー（単一成分の重合体高分子）であるのに対して，他の試料は共重合体（２成分の混在した重合体高分子）で，PBS と共重合体を形成している成分の効果により，分解が促進されているものと推測される．

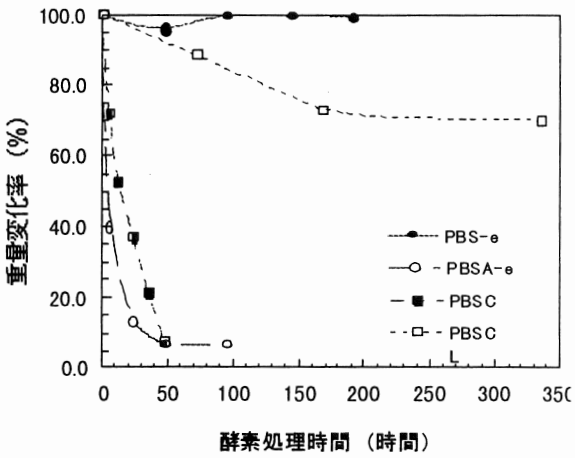


図１　各紡糸糸の酵素処理時間と重量変化の関係

表２　紡糸モノフィラメントの性質[1)]．

試料	引張特性			直径	屈折率	結晶化度
	引張強度 (Mpa)	弾性率 (Gpa)	伸び (%)	(μm)	($\triangle n \times 10^{-3}$)	(%)
PBS	250	0.44	29	250	71	65
PBSA	830	0.32	360	310	64	64
PBSC	190	0.44	41	150	69	53
PBSCL	150	0.47	38	100	63	57

[1)]延伸条件:　延伸温度 65℃，延伸倍率５倍

特に，PBSA と PBSC の分解速度が速いことは，繊維加工においてもこれらの素材を利用し，風合改質等の付加価値を持たせた繊維製品の開発に十分応用可能であると思われる．

3.3　酵素処理による各紡糸試料の引張強度

図2に酵素処理による各紡糸試料の酵素処理時間と引張強度の関係を示す．PBS についてはほとんど強度低下は起こしていない．それに比べて，PBSC は大きく強度低下を起こしているため，単独で繊維としての機能は失われてしまっている．PBSCL は重量減少率が緩やかであったにもかかわらず，強度低下は進んでいた．PBSA は重量減少も大きかったが，強度低下も 100Mpa 以下には下がっていない．繊維布として利用する場合は，

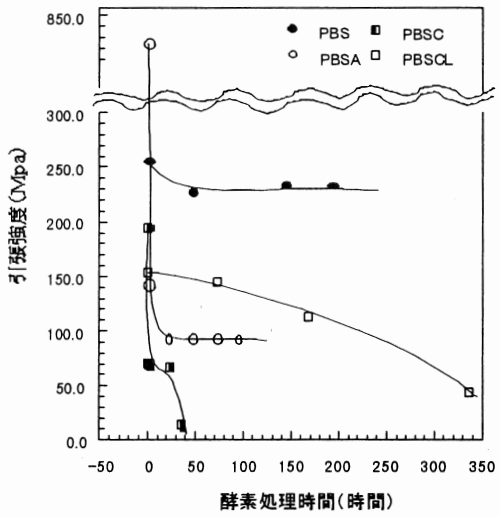


図2　各紡糸糸の酵素処理時間と引張強度の関係

引張強度が 100Mpa 以上必要と思われるため，PBSA の酵素処理試験結果は，有用なデータとなる．これらのことから，PBSA が織布材料や加工効果に関して良好で，本実験での紡糸条件や材料の共重合比等の検討を加えればさらに効果的な材料設計も可能と思われる．

4　まとめ

脂肪族系ポリエステル（PBS 系）繊維の紡糸を行い．得られた繊維に対してリパーゼによる酵素処理と改質効果について検討した．その結果，PBS はリパーゼ酵素に対して分解しないが，PBSA と PBSC は大きな重量減少を示した．PBSA と PBSC の分解速度が速いことは，繊維加工においてもこれらの素材を利用し，風合改質等の付加価値を持たせた繊維製品の開発に十分応用可能であると思われた．

また，PBSA は重量減少も大きかったが，強度低下も 100Mpa 以下には下がらず織布材料や加工効果に関して良好であった．酵素処理後の表面電子顕微鏡観察から，PBS 以外の紡糸試料は表面が特異に浸食されている様子がわかった．

本実験での紡糸条件や材料の共重合比等の検討を加えればさらに効果的な材料設計も可能と思われる．

参考文献

1）山下岩男，繊維機械学会誌，Vol52,No.5,p218(1999)

綾織物のスリップ性に関する研究

瀬川芳孝，長谷川勝

要旨　糸の太さや織物密度から算出するカバーファクターとスリップ性について検討した.その結果，綾織物は，よこ方向のスリップが大きく，たて・よこカバーファクター（Kw,Kf）とスリップ性に相関があることがわかった.

1　緒　言

ここ数年，播州織加工技術委員会と共同で「織物組織とスリップ性の関係」について調査研究を重ねてきた．その中で，平，綾，朱子，オックスでは最もスリップが小さい組織は平で，次いで綾，朱子，オックスの順となることを明らかにした．また，各々の組織においても番手や織物密度の違いなどによりスリップしやすい生地やしにくい生地があることもわかった．織物の代表的な組織である綾組織は，平組織に比べて糸同士の組織点が少ないため，ミシン縫い目のスリップが大きいという欠点がある．したがって，仕上加工場においてスリップ防止加工を行っているが，このスリップ防止剤の使用量を最少限に抑えて品質の向上を図るため，カバーファクターからスリップ性が予測できるか検討した．

2　実験方法

2．1　試験織物

綾組織は，たて糸の浮き沈みの違いにより，組織表示で2/1，2/2，3/1，3/3，4/4と示されるように数種類の規格がある．今回，播州織産地で生産されている綾織物を調査したところ，2/2の綾織物が約80%と最も多かったので，素材は綿に限定して2/2の綾織物を試験織物とした．収集点数は37点で，この中に色や柄は異なるが番手と織物密度が全く同じ織物があったので，規格数としては17であった．実験には，同一規格におけるばらつきも調べるため，37点，17規格で評価した．

2．2　試料調整

毛焼き，糊抜き，シルケット加工した試験織物を４分割し，スリップ防止剤カタロイドS－20（触媒化成工業(株)製）を０，0.5，1.0，3.0wt%に柔軟剤シリコンソフナーAY－820（大原パラヂウム化学(株)製）を一律0.5wt%添加した液を用い，2dip，2nip法で浸漬，絞りを行い乾燥した．この時の絞り率は100%とした．次に，すべての織物を連続して縫合し，産地の仕上加工場において熱セットとサンフォライズ加工を行って試料調整した．この柔軟剤は，織物に適度な柔軟性を与え，衣料用途の場合には不可欠な薬剤で，この使用量は必要最少限と考えている．

2．3　スリップ幅の測定

スリップ幅は，JIS L 1096 6.21.1 B法にある縫い目滑脱法に基づき，引張試験機（(株)島津製作所製オートグラフAG－1000B型）で荷重49Nまで引張り，約30分放置後4.9Nの荷重をかけて，ミシン縫い目の開き幅を測定した．織物のたて糸に直交縫い目の開きをたて方向，よこ糸に直交縫い目の開きをよこ方向とし，各試料共たて，よこ３点測定した．

2．4　カバーファクター

カバーファクターは，糸の番手と織物密度から算出される値で，太番手で高密度ほどその値は大きくなり，次式により算出した．

たてカバーファクター　$Kw = Nw / \sqrt{Sw}$

よこカバーファクター　$Kf = Nf / \sqrt{Sf}$

クロスカバーファクター

$$Kc = Kw + Kf - Kw \times Kf / 28$$

Nw：たて糸密度　Sw：たて糸番手

Nf：よこ糸密度　Sf：よこ糸番手

3　結果と考察

綾組織は，代表的な組織の一つで，たて糸とよこ糸の組織点が平組織に比べて少ないため，柔軟な風合いで手触りも良く，また，綾模様が織物に高級感を与えることから，消費者ニーズに合致した織物として当産地でも多く生産されている．し

表 綾2/2織物のカバーファクターとスリップ性

試料No	規格	カバーファクター			スリップ幅(mm)		スリップ幅 3.0mm未満:○ 3.0mm以上:×
	番手 / 密度	たて(Kw)	よこ(Kf)	ｸﾛｽ(Kc)	たて	よこ	
1	50×50 /100×90	14.1	12.7	20.4	3.3	2.8	×
2	30×20 / 80×60	14.6	13.4	21.0	2.8	3.0	×
3	20×20 / 70×55	15.7	12.3	21.1	3.2	3.2	×
4	20×20 / 70×60	15.7	13.4	21.6	1.5	1.3	○
5	20×16 / 70×56	15.7	14.0	21.8	2.0	2.2	○
6	40×40 /100×75	15.8	11.9	21.0	3.2	4.2	×
7	40×40 /100×80	15.8	12.6	21.3	3.5	3.3	×
8	40×50 /100×90	15.8	12.7	21.4	2.2	3.0	×
9	40×40 /100×85	15.8	13.4	21.7	2.5	2.5	○
10	30×30 / 90×70	16.4	12.8	21.7	2.7	2.7	○
11	50×50 /120×90	17.0	12.7	22.0	2.3	2.8	○
12	50×50/120×100	17.0	14.1	22.5	2.2	2.0	○
13	50×50 /130×90	18.4	12.7	22.8	2.2	1.8	○
14	40×40 /120×80	19.0	12.6	23.1	2.5	2.5	○
15	30×30 /110×74	20.1	13.5	23.9	2.0	2.0	○
16	50×50 /144×76	20.4	10.7	23.3	2.5	8.0	×
17	50×50 /144×80	20.4	11.3	23.4	2.3	6.8	×

かし，ミシン縫い目のスリップが大きいという欠点がある．このミシン縫い目のスリップ幅は，播州織物品質基準に３mm未満とされており，これに適合しない織物は，仕上加工場においてスリップ防止加工を行っている．スリップ防止剤を最少限に抑えることは，製品の品質向上につながり，加工技術において重要なことである．

そこで，今回収集した綾織物の番手や織物密度からそれぞれのカバーファクターを算出すると共に各々織物のミシン縫い目のスリップ幅を測定し，綾織物のカバーファクターとスリップ性の関係について検討した．

表に綾2/2織物の織物規格とカバーファクターおよびスリップ幅をたてカバーファクター(Kw)の小さい順に示した．今回試験した織物は37点で，そのうちには同一規格の織物があったので17規格について示した．また，スリップ幅が3.0mm未満を○印，3.0mm以上を×印として，図にカバーファクターとスリップ性の関係を示した．

同一規格で最も織物数が多いのが試料No.14の９点で，うち７点が○，２点が×であった．また，試料No.10が６点あり，このうち５点が○，１点が×であった．これらのばらつきは，綿糸の銘柄，染色の色相や濃度あるいはスリップ試験の誤差などによるものと考えられるが，大半がスリップしなかったため両試料とも○印とし，平均的な試料の試験結果を示した．この他の試料では，１～２点の同一規格の試料はあるが，すべてばらつきはなかった．

図より，たて，よこカバーファクターが共に大きい値，つまり，右上に位置する織物は，スリップしにくいことがわかる．一方，右下に位置する試料No.16，17は，たてカバーファクターが20.4と非常に大きくても，よこカバーファクターが10.7，

11.3と小さいため，基準値の３mm未満には収まらないことがわかる．また，逆に左上の試料No.２は，よこカバーファクターが13.4と大きく，たてカバーファクターが14.6と小さいため，これも基準値には満たない織物となる．つまり，たて，よこのバランスが必要である．ちなみに，右下の２織物は，たて方向のスリップ幅が2.5と2.3mmと良好であるのに対して，よこ方向は8.0と6.8mmであり，よこカバーファクターが小さければ，よこ方向に大きくスリップすることとなる．また，左上の織物は，たて方向が2.8mmでよこ方向が3.0mmで，比較的バランスがとれているため，品質基準値に近い織物となっている．表からもわかるように綾織物は，たて方向のスリップは比較的小さく，よこ方向に大きくスリップするものがある．この要因としては，たてカバーファクターよりもよこカバーファクターに大きく関係している．また，クロスカバーファクターとの関係も検討したが，前述のように，たて，よこのバランスが必要となるため相関性がないことがわかった．

以上の結果，図上で示した破線を境にして播州織物品質基準に適合する織物か否かが決まると考える．一般に織物は，よこ糸密度をたて糸密度より小さくするため，糸を太番手にしない限りよこカバーファクターは大きくならない．概ね，たてカバーファクターは15.5以上，よこカバーファクターは12.5以上に企画すべきと考えられる．また，ミシン縫い目のスリップ幅が３mm以上で不適合とされた織物のスリップ防止加工によるスリップ性の改善程度を調べた．その結果，0.5wt%で加工しても不適合織物のうち25%しか改善されず，しかも，3.0wt%の高濃度でスリップ防止加工を行っても約30%の織物が未だ３mm未満の基準値内に改善されなかった．

４　結　語

「織物は生き物である」とよく耳にする．これは，糸から織物になるまでにあらゆる熱や張力，

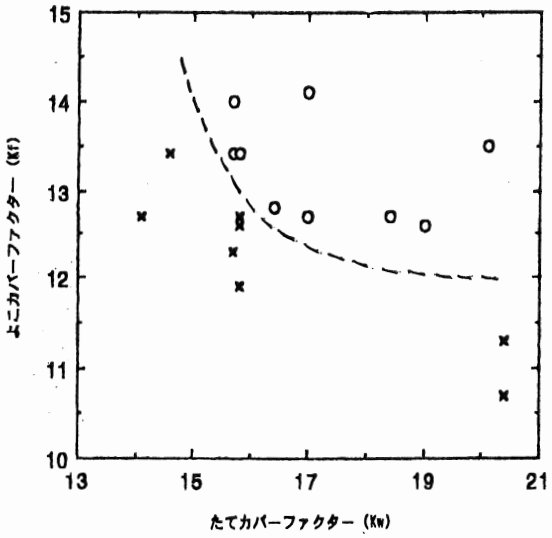


図　綾2/2のカバーファクターとスリップ性

○：スリップ幅が３.０mm未満
×：スリップ幅が３.０mm以上

繊維用薬剤など受ける履歴が異なるため，同じレサイプで作業をしても仕上がりが異なるなどの諸問題が発生することにある．仕上加工場においても，糊の種類，染色の色相や濃度，チーズの内外差，織上げ幅，織機の種類などにより加工製品に狂いが生じる場合があり，これを防ぐため，各加工場では加工技術を生かしてより良い製品に仕上げている．こうした中，このスリップ問題においても，平，オックスに次いで，2/2の綾でも織物規格からスリップ性の予測が可能であることが明らかとなったので，仕上加工場における加工技術の向上と製品の高級化につながれば幸いと考える．

参 考 文 献

1) 山田，丹羽，繊維製品消費科学，28[8]，326(1987)

繊維強化複合材料(TPEE/GF)の構造と特性評価に関する研究

藤田浩行，古谷 稔，竹内茂樹，佐伯光哉

要旨　ポリエステル系熱可塑性エラストマー（TPEE）とガラス繊維（GF）織物を複合したTPEE/GFを作製し，その機械的特性について明らかにした．その結果，TPEEとGFの接着力が大きい方が，破壊強度および破断歪みは大きくなった．また，雰囲気温度が上昇すると，破壊強度および破断歪みは低下した．衝撃吸収性能試験の結果，速度は大きく，織物枚数は多いほど，さらにGFとTPEEの接着力が大きい方が，吸収エネルギーは増加する傾向を示した．しかし，ガラス織物が１枚のときは，TPEEの特性が強く表れたため，未処理のTPEE/GFの方が吸収エネルギーは大きくなった．

１．緒　言

繊維強化プラスチック（FRP）は，軽量でありかつ高弾性率・高強度という特性から，様々な分野において利用されている．また，使用されている繊維およびマトリックス樹脂も用途に応じて様々用いられている．それらの選択は，使用環境に応じた要求性能を満たすように材料設計され，繊維と樹脂の各特性の長所を生かすことが望まれる．一方，従来の架橋型ゴムとは異なり，熱可塑性でありながら，ゴム弾性に近い性質を有する熱可塑性エラストマー（TPE）は，その成形性の良さやリサイクル性に優れた材料として注目を集めている．また，その用途拡大に伴って，繊維等との複合化が行われている[1]．しかし，TPEの繊維補強は，短繊維補強に関するものであり，織物補強による報告はない．

そこで，本研究では，ポリエステル系熱可塑性エラストマー（TPEE）とガラス繊維（GF）織物と複合化したTPEE/GFを作製し，機械的特性である引張特性や衝撃吸収性能について検討した．以上の特性は，TPEEとGFの接着性に大きく影響を受けると考えられることから，GFに表面処理を施したガラス織物と処理をしない織物の２種類用いて，TPEEとGFの接着性による影響についても比較・検討した．

２．実験方法

2.1 TPEE/GFの成形

TPEE/GFの作成に用いたTPEEは，東洋紡（株）製のペルプレンPタイプ（P-90B）である．このTPEEはペレットとして供されるが，加工業者に依頼し，厚さ0.5mm，幅250mmのシート状に加工後，成形用材料とした．GFは，旭ファイバーグラス（株）製の平織のガラス織物であり，MS253CとMS251の２種類用いた．なお，MS253Cは，マトリック樹脂との接着性向上のため，繊維表面にアクリルシラン処理を施ししたものであり，MS251は，繊維の表面処理はしていない．また，収束剤も付着していない．

なお，成形は以下の手順で行った．まず，金型内にTPEEとGFを交互に積層し，所定の温度に設定されたホットプレス機に，圧力を加えないで状態で20分間挟んだ状態にする．その後，GFの繊維の配向が乱れないように，ゆっくりと30.6KPaまで加圧し，圧力が低下しないように調整する．その間の時間は大体２～３分である．圧力の低下がないのを確認後，ホットプレス機の電源を切り，その状態で冷却する．ホットプレス機の温度がTPEEの融点（203℃）以下になるのを確認後（その間，約30分間），ホットプレス機から金型を外し，約40kgのブロックで加圧した状態で自然冷却をして作成した．

2.2 成形温度の設定と接着性評価

成形はTPEEのシートとガラス織物を積層してから行うために，溶融したTPEEの織物への含浸性が，TPEE/GFの機械的性質に大いに影響を与えると考えられる．そこで，成形時の温度を変化させて作ったTPEE/GFのTPEEとGFの接着性を評価することで，成形温度の設定を行うこととした．また，GFの表面処理による接着性の変化についても検討した．

TPEEとGFの接着性はT型はく離試験により行った．試料は，TPEEシート５枚，ガラス織物４枚を積層時，中央のTPEEシートをナフロンフィルムで，図１のように挟み込んだ状態で成形することにより作成した．成形されたTPEE/GFは，長さ120mm，幅15mmのサイズに切り出し，ナフロンフィルムにより接着されていない面を長さ30mm把持した状態で引っ張った．T型はく離試験においては，TPEEとガラス織物がはく離する過程で，図２のように荷重が上下しながら変位する形態を取る．そこで，接着強度Pは，振幅する荷重の上限値の平均値を試料の幅bで除して求めることとした（式（１））．なお，上限値の平均は20(=n)個の数値から求めた．

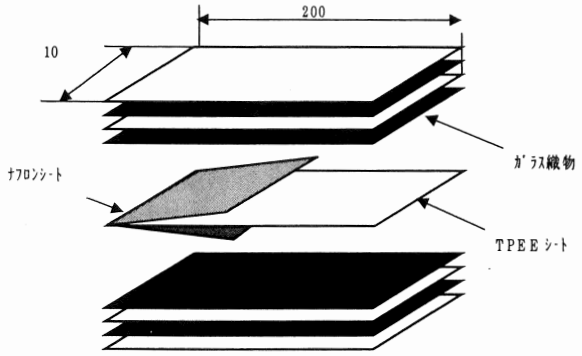


図１　T型はく離試験片の作成

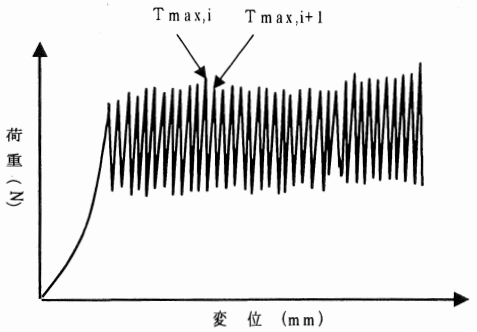


図２　T型はく離試験における変位と荷重

$$P = \frac{1}{b}\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} T_{max,\,i} \qquad (1)$$

但し　　$n=20$

2.3　TPEE/GFの引張強度および破壊歪み

2.3.1 繊維方向の依存性

TPEE/GFは，たて・よこ糸方向を揃えてガラス織物を積層しているため，引張り方向により強度特性は大きく左右されると考えられる．そこで，たて糸方向およびバイアス方向に引っ張り，その特性を明らかにした．引張試験は，図３のようなダンベル形状に切り出したものを用いた．ガラス織物の枚数は４枚（14.8Vol%）とし，２ mm/min の速度で引っ張った．なお，用いたガラス織物は表面処理なしのものを用いた．

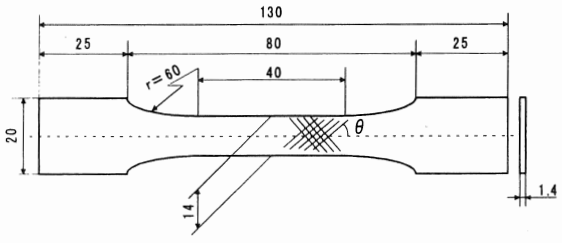


図３　ダンベル試験片

2.3.2 温度依存性

TPEEは熱可塑性であるため，雰囲気温度により弾性率および破壊強度が変化すると考えられる．また，TPEE/GFの用途拡大には，強度特性の温度依存性について把握することは重要である．そこで，TPEE単体およびTPEE/GFの破壊強度および破壊歪みについての雰囲気温度での変化について明らかにした．さらに，TPEEとGFの接着性の影響についても検討した．

TPEE単体での試験は，短冊形状のものを用い，２ mm/min の速度で引っ張った．TPEE/GFのバイアス方向の破断歪みが 40 数%であったことから，TPEE単体においても 40 数%まで引っ張り比較することとした．TPEE/GFは，2.3.1と同様の試料を用い，バイアス方向に２ mm/min の速度で引っ張った．

2.4 TPEE/GFの衝撃吸収性能

TPEEは，ポリプロピレンやエポキシなどの樹脂と比較して非常に良く伸び，破壊までには大きな変形が必要である．つまり，TPEEは，衝撃吸収性が良いと考えられる．そこで，TPEE/GFの衝撃吸収性能について検討を行った．用いた衝撃試験機は，（株）島津製作所製の油圧アクチュエータ式衝撃試験機（HTM-10kN）である．この試験機は，図４のようにピストン先端に取り付けられたロードセル一体型ポンチ（φ 12.7）により，最大 15m/s の速度で試験片を貫通破壊させ，動的な荷重と荷重負荷点変位を計測することが可能である．なお，貫通式の衝撃試験では，一般的に，変位と荷重は図５のような関係を示す．荷重は急激に増加して最大値を示した後，大きく減少その後，変動しながらもさらに減少する形態を取る．図５において，▨ は，荷重が最大値を取るまでの変位と荷重で囲まれた領域であり，TPEE/GFの破壊に要するエネルギーであり，破壊エネルギーという．また，▨ は，破壊エネルギーを含めた

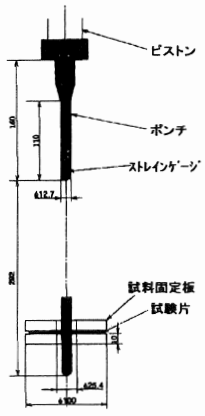


図４ 衝撃試験機

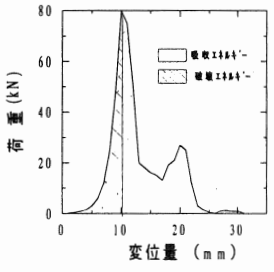


図５ 衝撃試験の変位量と荷重

めた全領域を示しているが，これは，TPEE/GFの吸収エネルギーである．TPEE/GFの衝撃特性の評価項目としては，最大荷重，最大荷重を示した変位および吸収エネルギーの３つとした．なお，積層したガラス織物は，１，２，４枚の３種類とし，厚みは約1.28 mmとなるように成形した．また，ポンチの貫通速度は，２，５，10m/sの３条件とした．

３．実験結果および考察

3.1 成形温度と接着性

図６に各温度で成形されたTPEEの応力-歪み曲線を示すが，220～250℃においてTPEEに強度の低下は見られなかった．

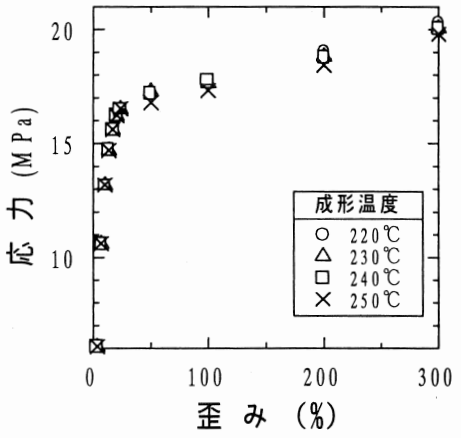


図６　TPEEの応力-歪み曲線

図７にT型はく離試験による接着強度の結果を示す．接着強度は成型温度の上昇により向上する傾向にあるが，240 ℃と 250 ℃との接着強度はあまり変わらなかったことから，3.2 以降の実験における試料は 240 ℃で成形して作成することとした．また，

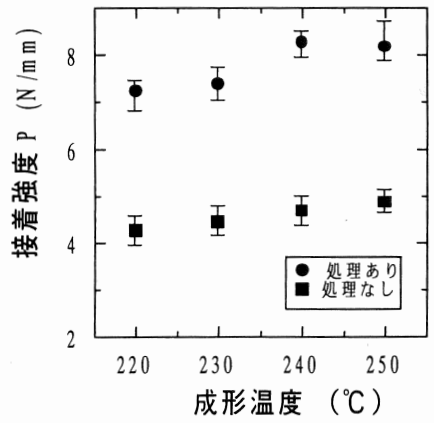


図７　成形温度と接着強度

GFの表面処理の有無により，明らかに接着強度が異なり，アクリルシラン処理をしたガラス織物の方が，1.7 倍～ 1.8 倍の接着強度があることがわかった．

3.2 TPEE/GFの引張強度および破壊歪み

3.2.1 繊維方向の依存性

表１に破壊強度および破断歪みの平均値を示す．たて糸方向とバイアス方向とでは，明らかに，破壊強度および歪み量が異なっている．たて糸方向に引っ張った場合は，たて糸に直接荷重が負荷され，その破壊は，ガラス繊維の破壊によるものであった．バイアス方向は，その破断歪みは 41%と一般的なFRPと比較して非常に大きく，ゴム弾性に近いTPEEの特徴が現れたものとなった．

表１　繊維方向による破壊強度と歪み

引張方向	破壊強度 (MPa)	破断歪み (%)
たて糸方向	141.0	2.0
ﾊﾞｲｱｽ方向	63.3	41.0

3.2.2 温度依存性

図８にTPEE/GFの各雰囲気温度における応力－歪み曲線を示す．また，表２に，破壊強度および破断歪みの平均値を示す．なお，GFの表面処理をした方については，75 ℃についての結果も示す．その結果，雰囲気温度が上昇するにしたがって表面処理の有無にかかわらず，破壊強度は低下した．しかし，破断歪みに関しては，雰囲気温度による変化は少なかった．また，表面処理をした方が，破壊強度および破断歪みとも大きくなった．これは，明らかにTPEEとGFの接着性が向上したためであると考えられる．表２のとおり，破断歪みは，約 31%～ 39%となり，

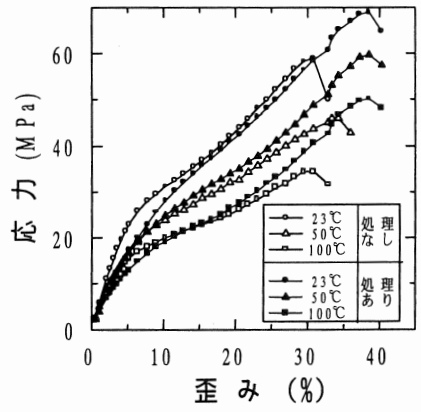


図８　TPEE/GFの応力－歪み曲線

表２　引張特性の雰囲気温度による影響

雰囲気温度	23 ℃		50 ℃		75 ℃		100 ℃	
表面処理の有無	有	無	有	無	有	無	有	無
破壊強度 (MPa)	68.9	58.5	60.7	46.6	52.7	—	49.6	33.2
破断歪 (%)	38.9	32.3	38.4	34.0	36.8	—	37.8	31.1

TPEEの破断歪みと比較するとかなり小さい．また，バイアス方向への引張りは，つかみ間においては繊維は連続していない．つまり，TPEE/GFの破壊は，TPEEとGFの接着層による破壊と考えられ，GF表面にはTPEEが付着していることから，樹脂層による破壊（凝集破壊）であった．

3.3 TPEE/GFの衝撃吸収性能

3.3.1 速度の影響

表３に，織物枚数が２枚（2ply)のTPEE/GFの衝撃吸収性能と速度の関係を示す．また，図９に表面処理をしたガラス織物のTPEE/GF(2ply)の衝撃試験における変位と荷重の関係を示す．その結果，速度が増加することにより，最大荷重，変位および吸収エネルギーは大きくなった．また，GFに表面処理をしたTPEE/GFの方が，各数値は大きくなった．この要因としては，表面処理をしたTPEE/GFは，樹脂層とGFの接着性が良いため強度が大きくなり，ポンチが貫通するために必要な荷重が増加する．さらに，接着性が良いと破壊に至るまでに要する変位が大きくなって，その結果，吸収エネルギーが増加したと考えられる．

表３ 衝撃吸収性能の速度の影響

2ply	表面処理あり			表面処理なし		
速度 (m/s)	最大荷重 (kN)	変位 (mm)	吸収ｴﾈﾙｷﾞｰ (J)	最大荷重 (kN)	変位 (mm)	吸収ｴﾈﾙｷﾞｰ (J)
2	0.988	6.359	2.216	0.916	5.391	1.856
5	1.279	6.667	3.104	0.951	5.953	2.158
10	1.302	6.901	3.610	1.227	6.693	3.041

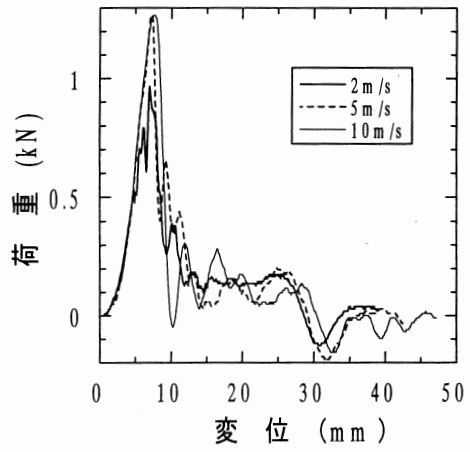


図９　TPEE/GFの衝撃特性と速度（表面処理あり，2ply）

3.3.2 織物枚数による影響

表４に，速度が5m/sのときのTPEE/GFの衝撃吸収性能と織物枚数の関係を示す．また，図10に，表面処理をしたガラス織物のTPEE/GFの衝撃試験（5m/s）における変位と荷重の関係を示す．その結果，最大荷重および吸収エネルギーは，織物枚数が増えると，大きくなった．これは，織物枚数が増えるとTPEE/GFの強度が向上することにより，貫通に要する荷重が大きくなったためであり，そのため，吸収エネルギーも上昇したと考えられる．しかし，変位については，以上の傾向は見られなかった．

一方，GFに表面処理をしたものと未処理のものを比較すると，織物枚数が２，４枚の場合は，吸収エネルギーは，1.4倍以上と大きくなったが，逆に，織物枚数が１枚のときは，表面処理をしていない方が吸収エネルギーは大きくなった．

以上の結果については以下のように考えられる．織物枚数が少ないとTPEE/GFの強度は小さくなり，そのため，貫通に要する最大荷重は小さくなる．一方，TPEEとGFの接着力が弱いと，TPEEとGF間の荷重の伝達は少なく，TPEE単体の特性の影響を受けやすくなる．ちなみに，TPEE単体で，速度5m/s の衝撃試験の結果，最大荷重は0.685kN，変位は，8.728mmとなった．つまり，織物枚数が少なく，かつTPEEとGFの接着性が悪いとTPEE素材の特性が強く現れ，接着性の良い場合と比較して，最大荷重は低下するが，変位がかなり大きくなるため，吸収エネルギー-は増加したと思われる．しかし，織物枚数が多いと，ガラス

表４　衝撃吸収性能の織物枚数の影響

5m/s	表面処理あり			表面処理なし		
織物枚数 (ply)	最大荷重 (kN)	変位 (mm)	吸収ｴﾈﾙｷﾞｰ (J)	最大荷重 (kN)	変位 (mm)	吸収ｴﾈﾙｷﾞｰ (J)
1	0.893	4.781	1.731	0.781	7.734	2.582
2	1.279	6.667	3.104	0.951	5.953	2.158
4	1.742	6.589	4.874	1.201	5.332	2.716

織物の特性が強く現れ，強度および弾性率は大きくなり，TPEEの特性は薄れる．この場合，接着性が悪くても，貫通のための荷重が大きくなり，それに伴い変位も大きくなって吸収エネルギーが増加したと考えられる．

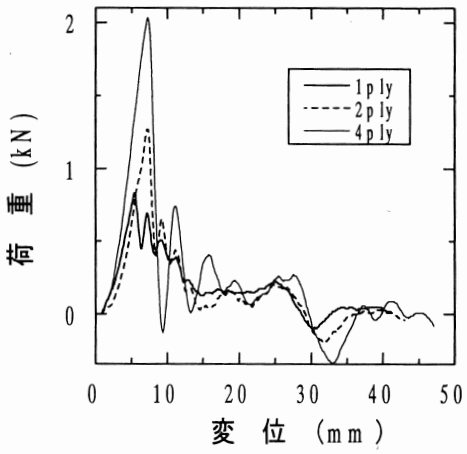


図10　TPEE/GFの衝撃特性と織物枚数（表面処理あり，5m/s）

4．結　言

ポリエステル系熱可塑性エラストマー（TPEE）とガラス繊維（GF）織物を複合したTPEE/GFを作製し，その引張特性および衝撃吸収性能に関してつぎのことが明らかになった．

(1)アクリルシラン処理されたガラス織物は，未処理のもと比較して，TPEEとの接着力は，1.7～1.8倍大きくなった．

(2)繊維方向によりTPEE/GFの破壊強度および破断歪みは大きく変化した．

(3)雰囲気温度の上昇に伴って，破壊強度および破断歪みは低下した．一方，GFに表面処理をしたTPEE/GFの方が，強度および破壊歪みは大きくなった．

(4)衝撃吸収性能試験の結果，ポンチの貫通時の速度が速いほど，最大荷重，変位および吸収エネルギーは増加した．また，GFに表面処理されたTPEE/GFの方が，各数値は大きかった．一方，織物枚数が多く，GFに表面処理されたTPEE/GFの方が，吸収エネルギーは増加する傾向を示した．しかし，ガラス織物が1枚のときは，TPEEの特性が強く表れたため，未処理のTPEE/GFの方が吸収エネルギーは大きくなった．

参考文献

1) 長谷朝博，山口幸一：日ゴム協誌,69,615(1996)

促進酸化法を用いた染色排水の効果的な脱色処理

杉本　太，礒野禎三，長谷川勝，小紫和彦

要旨　染色排水のオゾン単独による脱色試験を行った結果，オゾン注入により，排水の着色度の低下とともにBODが増加する傾向が得られた．そこで，BOD等の問題点を解決する策として，オゾンと過酸化水素を併用した方法(促進酸化法)を用いて，染色工場からの実排水に対する処理効率の向上について検討し，排水中の汚濁成分を効果的に処理する方法を明らかにした．

1　緒　言

最近の環境問題の高まりもあり，染色排水のような着色排水の脱色化が注目されており，繊維染色業界においても，これらに対応するための有効な処理技術を明らかにしていくことは，将来的に着色排水対策を含めた処理プラントを導入する上で重要である．平成10年度の研究[1]において，

（1）着色排水の各種処理技術の評価
（2）実際の脱色処理施設の技術調査
（3）有効な対策技術の考察

を中心に検討を行った．特に(3)においては，播州織産地における染色工場等の処理水の着色度の調査を行い，その結果と(1)で示した処理法より，染色後の染浴と水洗初期の排水(濃厚排水)を凝集沈殿と活性汚泥法で処理した処理水に対しては，オゾン酸化，フェントン酸化を挙げ，また，活性汚泥槽に粉末状の活性炭を投下する方法(PACT法)も示した．一方，洗浄水などの排水(淡排水)は，オゾン酸化処理を提案した．中でも，染色排水のオゾン脱色処理については，脱色試験を行った結果，オゾン100～200mg/lのオゾン注入により，排水の着色度が70～90％除去できることを認めた．しかし，オゾン通気量の増加とともに排水のBOD値の増加する傾向が見られた．そこで，それらの問題点を解決する策として，オゾンを用いた複合酸化法[2](促進酸化法)により，排水中のBOD成分も合わせた汚濁成分を処理する方法を提案した．

なお，促進酸化法について以下に補足する．

オゾンよりも酸化力の強いヒドロキシルラジカル(OHラジカル)を用い，有機物を酸化分解する方法は促進酸化法とよばれ，脱色，脱臭，殺菌に加え，CODの低下等が同時に可能である方法として近年注目を集めている．一般にこの酸化法は，オゾン，酸化チタン，過酸化水素，紫外線などを複合的に組み合わせた処理法である．表1に促進酸化処理の一覧を示す[3]．

現在，難分解性排水の処理法として比較的広い適用対象を有し，注目されている促進酸化処理法の1つに過酸化水素添加オゾン処理法がある[2, 4, 5]．この処理法は，通常のオゾン処理の際に少量の過酸化水素を添加してオゾンと過酸化水素を反応させ，オゾンよりさらに強力な酸化力を持つOHラジカルを生成し，これを使用して排水を処理しようとするものである．すでに実験室規模では，酢酸，アルコールなどオゾンでは分解できない有機物を分解することが知られており[3]，難分解性物質の酸化分解には有効な処理法である．そこで，本報告では，オゾンと過酸化水素を併用した促進酸化法(オゾン+過酸化水素処理法)により染色排水の脱色処理について検討を行った．

さらに，粉末活性炭による染色排水の吸着実験の結果についても検討を加えた．

2　実　験

2.1　試料および水質測定項目

試料には，染色排水の淡排水および濃厚排水処理水をNo.5Cのろ紙でろ過して用いた．

BOD(生物化学的酸素消費量)，COD($KMnO_4$による酸素消費量)および透視度は，それぞれJIS法にしたが

表1　促進酸化法[3]

分　類	処　理　法	反　応　機　構
オゾンとの併用法	オゾン＋過酸化水素	$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2 + O_2^- \cdot OH$
	オゾン＋紫外線	$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow O_2 + 2 \cdot OH$
	オゾン＋高pH	$O_3 + HO^- \rightarrow O_2^- + HO_2 \cdot$ $HO_2 \cdot \rightarrow H^+ + O_2^- \cdot$ $O_3 + O_2^- \cdot \rightarrow O_3^- \cdot + O_2$ $H_2O + O_3^- \cdot \rightarrow O_2 + OH^- + \cdot OH$
光触媒	酸化チタン＋紫外線	$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ $e^- + O_2 \rightarrow O_2^- \cdot$ $h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH$
	酸化チタン＋紫外線＋過酸化水素	$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ $O_2^- + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^- + O_2$ $h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$
その他	過酸化水素＋紫外線	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot OH$
	Fenton酸化(過酸化水素＋鉄(II))	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$ $H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 \cdot + H^+$
	塩素＋紫外線	$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$ $HOCl + h\nu \rightarrow \cdot OH + \cdot Cl$

い測定を行った[6]．

着色度は希釈法[7]に準じ，日本電色工業(株)製NDR-1200型着色度計を用い，試料をNo.5Cのろ紙でろ過後，測定に供した．

吸光度量は，可視光領域の赤(620nm)，緑(525nm)，黄(436nm)の各波長の吸光度を感度補正して算出した値とした[8]．

過酸化水素の濃度は，ヨウ素滴定法により求めた[9]．

2.2 オゾン発生装置および実験条件

オゾン酸化実験の装置フローの概略を図1に，オゾン試験の条件を表2に示す．

オゾン試験は，下記の3通りの方法で試水にオゾン通気を行い，そのときのBOD,CODおよび着色度等の水質変化を調べた．

（1）オゾンのみを試料に注入した場合

（2）過酸化水素の濃度を変化させて試料に加え，一定量のオゾンを通気した場合

（3）一定濃度の過酸化水素を試料に加え，オゾンの通気量を変化させた場合

2.3 活性炭の吸着試験に関する条件

活性炭の吸着試験は，液相用(3点;A,B,C)，気相用(4点;D,E,F,G)粉末活性炭および石炭系フライアッシュ(2点;H,I)の各吸着剤を用いて，模擬染色排水に吸着剤を所定量添加して60分放置後，メンブランフィルター(0.45μm)で吸着剤をろ別して，ろ液の着色度を測定し，フロイントリッヒの吸着等温式によりその吸着能を調べた．

模擬染色排水は，アゾ系染料のC.I.Reactive blue 222 0.1gと硫酸ナトリウム5g，炭酸ナトリウム2gを適量の蒸留水に溶解して，60℃,60分で加温する．染料を加水分解した後，冷却して蒸留水で1000mlにし，適宜希釈して用いた．

3 結果と考察

3.1 染色工場，排水共同処理場における着色度，透視度の測定結果

昨年度の報告において，播州織産地から排出される染色排水の着色度を把握するため，希釈法[6]で着色評価を行った．その結果，染色濃厚排水の凝集沈殿-活性汚泥処理水主体の排水共同処理場では，着色度は100～250に分布し，淡排水主体の染色工場では，25～250まで幅広い分布が得られた．しかし，その後の機器分析による着色度の測定の結果，目視観察の個人差によるズレや測定環境が一定でない等の影響により，測定値の誤差が大きくなっていることがわかった．そこで，ここでは改めて着色度計による排水の着色度を測定することとし，前回と同様に染色工場の淡排水(7社-前回の標記で，b,d.e.L.m.o.p）および共同処理場の処理水(a1)の20日間(平成11年9月～10月)の着色度の統計を取った．また合わせて透視度の測定も行った．結果を図2,3に示す．図2の着色度の結果より，染色濃厚排水の処理水a1は800付近に分布し，そのバラツキはb～pよりも小

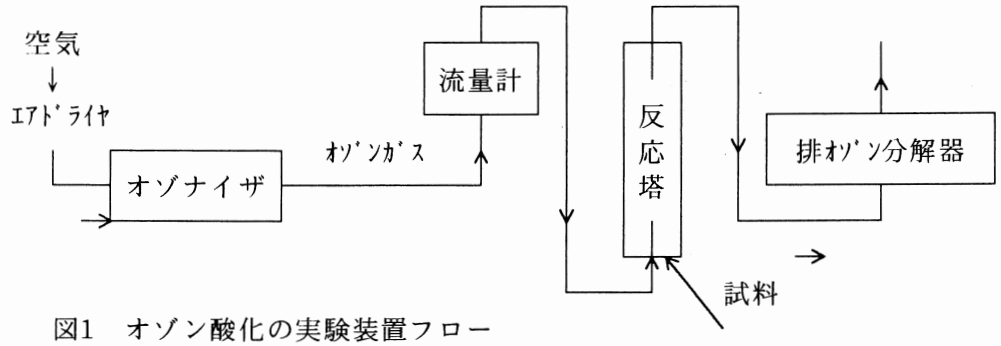


図1 オゾン酸化の実験装置フロー

表2 オゾンガス発生試験装置および実験条件

装　　置	富士電機(株)製オゾナイザ(P0-10型)
方　　式	I.D.φ66* H1500(mm)の気泡反応塔方式によるバッチ処理
処理液量,液温	4000 ml，20±2℃
原　　料	空気
風　　量	1.5 l/min
オゾンガス濃度	12.6 mg-O_3/l
オゾン通気量	4.7 mg/l·min

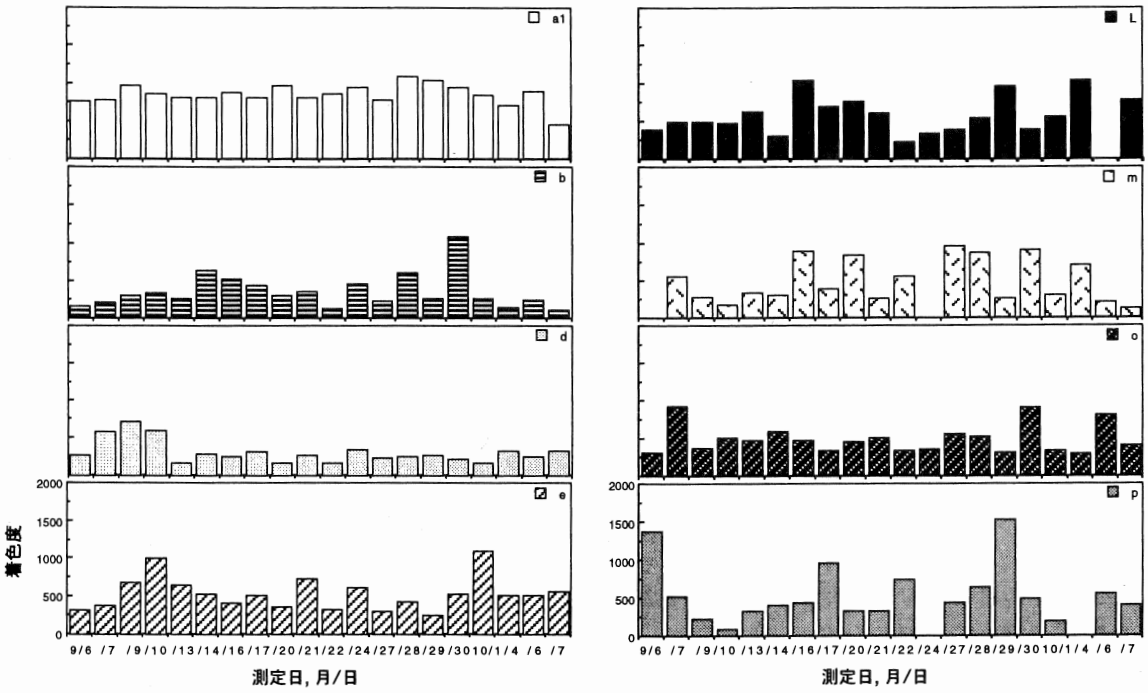


図2 各染色工場および排水処理場の着色度の測定結果

排水：a1,排水処理場(放流水)　b～p,染色工場(淡排水)
試験値：1999年9月～10月の午後2時の値
着色度：排水をNo.5Cのろ紙でろ過後，希釈法による機器測定の値

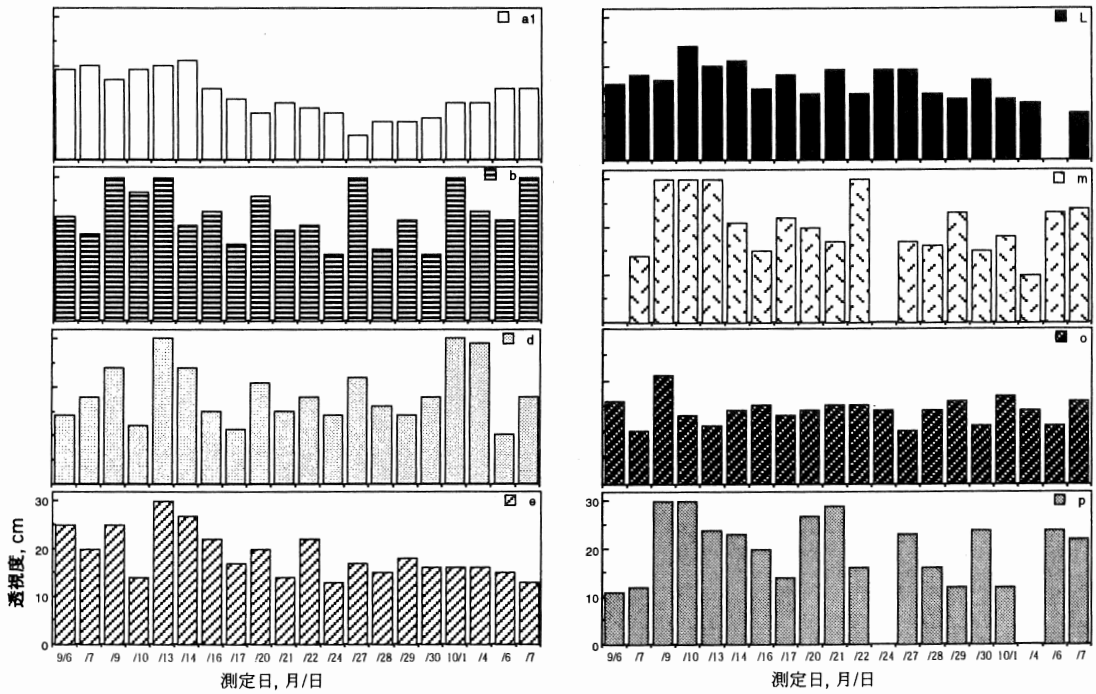


図3 各染色工場および排水処理場の透視度の測定結果

排水：a1,排水処理場(放流水)　b～p,染色工場(淡排水)
試験値：1999年9月～10月の午後2時の値
透視度：JIS K0102により透視度計で測定

さくその変動も小さかった．b～pの淡排水は，80～1400の幅広い分布が見られ，排水の着色変動の大きいことがわかる．図3の透視度の結果より，a1は着色度に大きな変動が見られないものの，透視度に大きな変動が見られ，SSによる影響が大きいものと思われる．またこの結果より，9/27に透視度の最低値を示しており，この数日間で処理効率が低下しているものと考えられ，その回復が10日程度要していることが伺われる．b～pについては，oやpのように着色度と透視度に僅かながら相関性が認められるものもあれば，e,L,mのようにdに比べ着色度が高い場合でも透視度が相対的に高い場合もあり，排水の色相による影響が大きいものと思われる．

したがって，a1は，着色度の変動が少ないもののSS成分等の変動による透視度の影響が大きく，b～pの淡排水は，赤，紫，青，黄などの色相変動による着色度の影響が大きいと言える．

なお，前回の目視による結果と比べた場合，測定日が異なるが2～4倍の差が見られた．

費量，つまりBOD値は表3より300mg/lのオゾン通気量で元液の約90%の増加傾向を示した．また，試料a1の処理結果を表4に示し，それによると着色度および吸光度量は，200mg/lのオゾン通気により90%以上低下し，よく脱色されているが，CODは同じオゾン通気量で20%程度の減少が認められた．BODは，試料eの場合と同様に1日ごとの酸素消費量を測定し，図5より酸素消費量の増加傾向が見られ，BODは表4より200mg/lのオゾン通気量により約80%増加し，試料eの場合と同様の傾向が得られた．これらはオゾン通気により，COD成分などが生物処理を受けやすい成分に変化しているものと思われる．したがって，排水成分によっては，オゾン処理後に生物処理が必要となる場合がある．たとえば，オゾンと生物活性炭を組み合わせた処理[10]などがある．

なお，本報では上記のBODの増加する対策として，オゾンと過酸化水素を併用した方法により，排水中のBOD成分のみならず他の汚濁成分も併せて処理する方法を提案し，検討を行った．

表3　試料eのオゾン酸化による水質変化

オゾン通気量 (mg/l)	pH	着色度 (実測値)	着色度 (相対値)	吸光度量 (実測値)	吸光度量 (相対値)	COD (mg/l) (実測値)	COD (mg/l) (相対値)	BOD (mg/l) (実測値)	BOD (mg/l) (相対値)
0	7.2	1020	1.00	0.232	1.00	35.0	1.00	10.7	1.00
30	7.4	980	0.96	0.223	0.96	36.0	1.03	-	-
60	7.4	960	0.94	0.218	0.94	36.0	1.03	11.3	1.06
100	7.4	920	0.90	0.210	0.91	33.0	0.94	12.0	1.12
150	7.5	600	0.59	0.134	0.58	32.0	0.91	16.3	1.52
200	7.5	280	0.27	0.073	0.31	32.0	0.91	17.2	1.61
300	7.4	130	0.13	0.029	0.13	32.0	0.91	20.2	1.89
400	7.4	80	0.08	0.018	0.08	31.0	0.89	-	-

3.2　オゾン単独による脱色処理

先に染色排水のオゾン脱色試験の結果，100～200mg/lのオゾン通気量により，排水の着色度が70～90%除去できることを認めた[1]．しかし，オゾンの通気量の増加とともに，排水のBOD濃度が増加する傾向が見られた．そこで本報告では再試験を行い，オゾン通気量変化によるBOD値の増減傾向を検討した．

試料として，染色濃厚排水の処理水a1と淡排水として，図2より着色度が平均して500付近の値を示している排水eの2タイプを使用し，前回と同様の条件でオゾン通気をし，水質評価を行った．

試料eについての結果を表3に示す．着色度は200mg/lのオゾン通気で，70%以上低下し，吸光度量も着色度と同様の傾向を示した．CODについては，10%程度の減少傾向を示し，BODについては，図4に1日ごとに酸素消費量を測定し，時間の経過とともに酸素消費量が増加する傾向を示し，5日後の酸素消

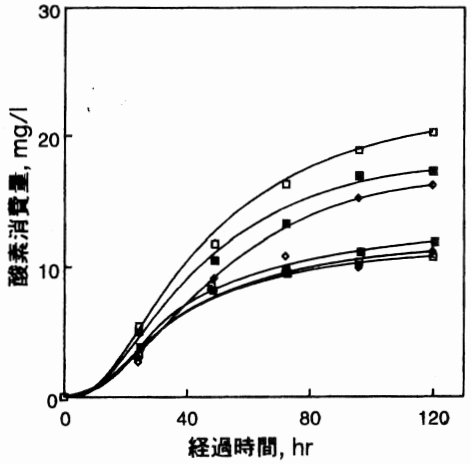


図4　染色排水淡排水eのオゾン酸化によるBOD変化

表4　試料a1のオゾン酸化による水質変化

オゾン通気量 (mg/l)	pH	着色度 (実測値)	着色度 (相対値)	吸光度量 (実測値)	吸光度量 (相対値)	COD (mg/l) (実測値)	COD (mg/l) (相対値)	BOD (mg/l) (実測値)	BOD (mg/l) (相対値)
0	8.0	930	1.00	0.238	1.00	37.0	1.00	9.6	1.00
30	8.4	590	0.64	0.149	0.63	35.0	0.95	11.5	1.20
60	8.5	380	0.41	0.095	0.40	34.0	0.92	12.2	1.27
100	8.5	210	0.22	0.054	0.23	34.0	0.92	14.1	1.47
150	8.5	95	0.10	0.026	0.11	31.0	0.84	-	-
200	8.6	72	0.08	0.020	0.08	28.0	0.76	17.0	1.77

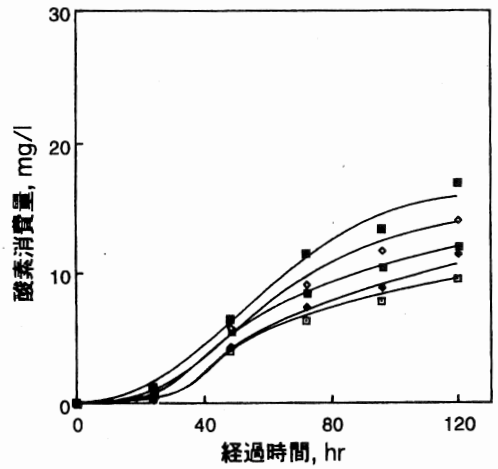


図5 染色濃厚排水処理水a1のオゾン酸化によるBOD変化

で変化させた．表より着色度，吸光度量およびCODの各値は，過酸化水素の添加量の増加とともに低下する傾向を示し，オゾン通気のみ($H_2O_2:O_3=0:1$)の場合に比べ，脱色，分解が進行し，過酸化水素による効果が見られた．しかし，過酸化水素とオゾンの添加比が1：4付近で，着色度，吸光度量やCODの存在の割合は減少傾向から増加に転じた．BODについても，図6に1日ごとの酸素消費量を，表5にBODの結果をそれぞれ示した．図6より過酸化水素を添加することで酸素消費量は，時間の経過とともに減少する傾向を示し，最終的にBODは表5より，過酸化水素とオゾンの添加の比が1：4を境界として増加する傾向が認められた．したがって，オゾンと過酸化水素による処理により，過酸化水素の添加量に最適値が存在することが明らかとなった．同様にして，試料a1を用いた場合の過酸化水素の添加量と各水質の関係について検討した．なお，オゾン通気量は2.08mmol(100mg/l)一定で，過酸化水素の添加量との比を0：1～2：1まで変化させた．結果を表6に示す．着

表5　試料eのオゾン+過酸化水素処理における過酸化水素投入量の影響による水質変化

H_2O_2：ｵｿﾞﾝ (mmol:mmol)	pH	着色度 (実測値)	着色度 (相対値)	吸光度量 (実測値)	吸光度量 (相対値)	COD (mg/l) (実測値)	COD (mg/l) (相対値)	BOD (mg/l) (実測値)	BOD (mg/l) (相対値)
Raw	7.1	480	1.00	0.110	1.00	73.6	1.00	62.1	1.00
0: 1	7.6	210	0.44	0.058	0.53	69.4	0.94	69.1	1.11
1:60	7.6	190	0.40	0.054	0.49	67.2	0.91	56.6	0.92
1:15	7.7	180	0.37	0.049	0.45	64.6	0.88	54.4	0.87
1: 4	7.7	140	0.29	0.041	0.37	62.6	0.85	44.1	0.71
1: 1	7.6	150	0.31	0.044	0.44	64.8	0.88	47.8	0.77
2: 1	7.7	169	0.35	0.047	0.47	66.2	0.90	50.0	0.80

オゾン通気量：4.17 mmol (200 mg/l)

3.3　オゾン+過酸化水素処理による脱色処理

（1）過酸化水素の濃度の影響

試料eを用い，図1のシステムを用いた場合の過酸化水素の添加量と各水質の関係を示した．結果を表5に示す．なお，オゾン通気量は4.17mmol(200mg/l)一定で，過酸化水素の添加量との比を0：1～2：1ま

色度，吸光度量およびCODは，過酸化水素の添加量の増加とともに低下し，オゾン濃度と等モルの過酸化水素の添加(1：1)付近のところで極小値がみられ，上記の試料eの場合と同様に過酸化水素の添加量に最適値が認められた．BODは上記と同様に，1日ごとの酸素消費量を測定し，その結果を図7に示す．過

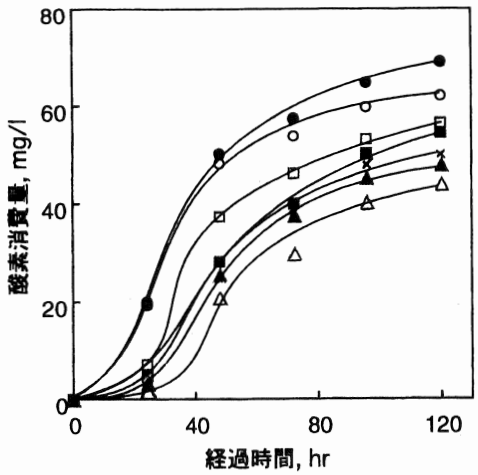


図6 オゾン+過酸化水素処理における試料eのBODに及ぼす過酸化水素投入量の影響

過酸化水素水：ｵｿﾞﾝ（ｵｿﾞﾝ通気量 4.17mmol,200mg/l)
○：Raw ●：0:1 □：1:60 ■：1:15
△：1:4 ▲：1:1 ×：2:1

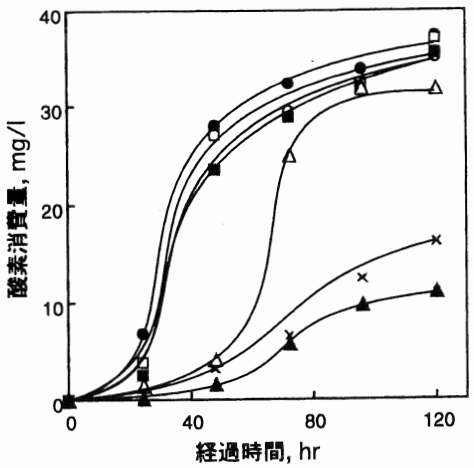


図7 オゾン+過酸化水素処理における試料a1のBODに及ぼす過酸化水素投入量の影響

過酸化水素水：ｵｿﾞﾝ（ｵｿﾞﾝ通気量 2.08mmol,100mg/l)
○：Raw ●：0:1 □：1:60 ■：1:15
△：1:4 ▲：1:1 ×：2:1

表6 試料a1のオゾン+過酸化水素処理における過酸化水素投入量の影響による水質変化

H_2O_2：ｵｿﾞﾝ (mmol:mmol)	pH	着色度 (実測値)	(相対値)	吸光度量 (実測値)	(相対値)	COD (mg/l) (実測値)	(相対値)	BOD (mg/l) (実測値)	(相対値)
Raw	8.3	1230	1.00	0.309	1.00	86.8	1.00	35.1	1.00
0: 1	8.4	230	0.19	0.054	0.17	83.2	0.96	37.3	1.06
1:60	8.4	230	0.18	0.050	0.16	77.6	0.89	37.0	1.05
1:15	8.4	210	0.17	0.048	0.15	72.4	0.83	35.5	1.01
1: 4	8.4	200	0.16	0.044	0.14	69.2	0.80	31.9	0.91
1: 1	8.4	190	0.15	0.040	0.13	61.6	0.71	11.2	0.32
2: 1	8.4	220	0.18	0.049	0.16	66.0	0.76	16.1	0.46

オゾン通気量：2.08 mmol (100mg/l)

酸化水素を少量添加することで酸素消費量は，時間の経過とともに減少する傾向を示したが，オゾンと過酸化水素の添加比が等モル以上の過酸化水素の添加で増加し，オゾンと過酸化水素の添加比が1：4と1：1の境界付近で酸素消費量の減少傾向が大きかった．たとえば，オゾン処理の前処理にろ過，PAC凝集ろ過やイオン交換などを行えば，オゾンの反応効率が低下することなく良好に処理できることが指摘されており[11]，試料a1は，凝集沈殿-活性汚泥処理後の処理水であり，前処理による処理性能の向上と思われる．

オゾンと過酸化水素による促進酸化法において，過酸化水素の添加量に最適値が存在することは，過酸化水素が存在しなければ処理が効果的に進まないこと，および過酸化水素が高濃度で反応槽中に存在することによってOHラジカルによる酸化反応に対し悪影響を及ぼすことを示している．すなわち，過酸化水素は強酸化剤に対し，還元剤としての性質を有しており，過酸化水素が過剰になると，過酸化水素自体がOHラジカルに対してラジカル補足剤となり，そのためOHラジカルが発生しても，過酸化水素と反応して消滅する割合が多くなるため，処理効率が低くなるものと考えられる．このように最適値が存在することは，下水2次処理水や酢酸等のモデル排水などを試料に用いた報告例[3,4]もあり，排水中の処理対象物質の成分や含量などの違いにより，過酸化水素を添加する際の最適値は異なる．

（2）オゾン通気量の影響

試料eを用いて，過酸化水素の添加量を一定(mmol1で各0,0.28,2.08,mg/lの場合0,10,70)とした場合のオゾン通気量と各水質の関係を表7に示す．表よ

表7　試料eのオゾン+過酸化水素処理におけるオゾン通気量の影響による水質変化

オゾン通気量 (mmol)	過酸化水素 (mmol)	pH	着色度 (実測値)	着色度 (相対値)	吸光度量 (実測値)	吸光度量 (相対値)	COD (mg/l) (実測値)	COD (mg/l) (相対値)	BOD (mg/l) (実測値)	BOD (mg/l) (相対値)
0	0	7.0	440	1.00	0.112	1.00	43.6	1.00	30.0	1.00
1.04	0	7.6	400	0.92	0.101	0.90	41.6	0.95	-	-
2.08	0	7.6	250	0.58	0.073	0.65	40.8	0.94	32.9	1.10
3.12	0	7.7	150	0.35	0.047	0.42	-	-	-	-
4.17	0	7.7	140	0.31	0.038	0.34	40.8	0.94	34.0	1.13
0	0.28	7.0	440	1.00	0.117	1.00	42.0	1.00	30.1	1.00
1.04	0.28	7.6	370	0.86	0.091	0.78	40.8	0.97	-	-
2.08	0.28	7.7	230	0.53	0.069	0.59	38.4	0.91	26.4	0.88
3.12	0.28	7.7	140	0.31	0.043	0.37	-	-	-	-
4.17	0.28	7.6	130	0.29	0.036	0.31	36.8	0.88	25.3	0.84
0	2.08	7.0	440	1.00	0.117	1.00	42.0	1.00	31.4	1.00
1.04	2.08	7.6	180	0.42	0.053	0.45	37.2	0.89	-	-
2.08	2.08	7.7	130	0.31	0.042	0.36	34.0	0.81	21.6	0.69
3.12	2.08	7.7	120	0.27	0.037	0.32	-	-	-	-
4.17	2.08	7.6	100	0.23	0.033	0.28	32.4	0.77	20.4	0.65

表8　試料a1のオゾン+過酸化水素処理におけるオゾン通気量の影響による水質変化

オゾン通気量 (mmol)	過酸化水素 (mmol)	pH	着色度 (実測値)	着色度 (相対値)	吸光度量 (実測値)	吸光度量 (相対値)	COD (mg/l) (実測値)	COD (mg/l) (相対値)	BOD (mg/l) (実測値)	BOD (mg/l) (相対値)
0	0	8.2	1010	1.00	0.346	1.00	68.0	1.00	8.6	1.00
1.04	0	8.4	870	0.86	0.266	0.77	60.8	0.89	-	-
2.08	0	8.3	470	0.47	0.153	0.44	46.8	0.69	9.5	1.10
3.12	0	8.3	350	0.35	0.125	0.36	44.8	0.66	-	-
4.17	0	8.4	320	0.32	0.120	0.35	43.2	0.64	11.3	1.31
0	0.28	8.2	1010	1.00	0.346	1.00	68.0	1.00	10.0	1.00
1.04	0.28	8.4	730	0.72	0.216	0.62	51.6	0.76	-	-
2.08	0.28	8.4	360	0.35	0.130	0.38	50.8	0.75	6.8	0.68
3.12	0.28	8.4	330	0.33	0.119	0.34	49.2	0.72	-	-
4.17	0.28	8.4	270	0.26	0.106	0.31	40.8	0.60	6.5	0.65
0	2.08	8.2	1010	1.00	0.346	1.00	68.0	1.00	9.1	1.00
1.04	2.08	8.4	570	0.57	0.168	0.49	57.2	0.84	-	-
2.08	2.08	8.4	330	0.33	0.121	0.35	44.4	0.65	6.2	0.68
3.12	2.08	8.5	270	0.27	0.108	0.31	41.6	0.61	-	-
4.17	2.08	8.5	260	0.25	0.100	0.29	36.8	0.54	5.2	0.57

り，過酸化水素の添加量を一定にした条件では，オゾン通気量が大きくなれば，各水質の除去率または減少率は大きくなるが，オゾン通気量が過剰になっても，各処理効率はあまり上がらなくなる傾向が認められた．つまり，オゾン濃度が小さい場合には，促進酸化反応に必要とされるオゾン量が不足しているので，オゾン通気量が大きくなるにしたがって各除去率または減少率も大きくなるのに対し，オゾン濃度が大きくなるとオゾンの供給量が過剰になって逆に過酸化水素の量が不足するためにOHラジカルの生成が抑制され，各水質の値が頭打ちになるものと考えられる．この傾向は試料a1の場合も同様である(表8)．したがって，過酸化水素添加オゾン処理法を効率よく行うには，オゾンおよび過酸化水素の両方の通気量や添加濃度を，両者に関連させて最適に制御することが重要である．

3.4　粉末活性炭およびフライアッシュによる脱色処理

液相用(A,B,C)，気相用(D,E,F,G)および石炭系フライアッシュ(H,I)の9種類の吸着剤を用いて，模擬染色排水の吸着試験を行い，その吸着能を吸着等温式により求めた．なお，吸着剤としては吸着等温式の切片が大きく，かつ勾配の小さいほうが良好な吸着剤である．横軸に染料濃度の対数($\log C$)を，縦軸には粉末活性炭およびフライアッシュに吸着された染液の着色度の対数($\log X$)をそれぞれプロットして吸着等温式を作成した．結果を図8に示す．フライアッシュのH，Iは吸着能がかなり低かった．また，液相用のA,B,Cは気相用のD,E,F,Gに比べ傾きが大きく，Cを除いて切片が小さいことがわかった．

吸着剤の1kg当たりの単価では，A～Cが300円～500円，D～Gで110円～125円であり，コスト的にはD，

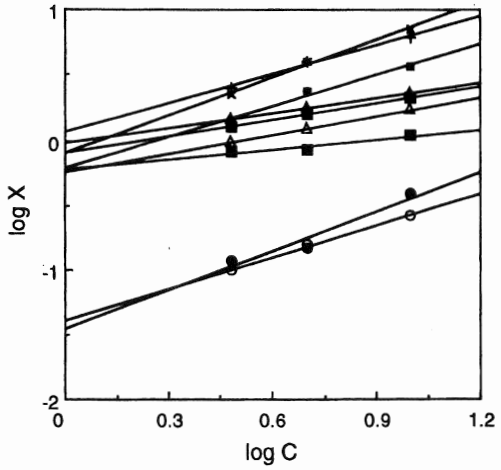


図8 粉末活性炭およびフライアッシュの吸着能

×: A	y = 0.94x-0.07	pH 4.5
■: B	y = 0.78x-0.20	pH 8.8
+: C	y = 0.73x+0.07	pH 9.5
■: D	y = 0.42x-0.09	pH 9.5
▲: E	y = 0.39x-0.02	pH 6.5
△: F	y = 0.48x-0.24	pH 6.5
■: G	y = 0.24x-0.21	pH 8.7
○: H	y = 0.82x-1.39	pH 3.1
●: I	y = 1.02x-1.46	pH 11.3

E，吸着能力的にはA,Cと思われるが，実際に活性汚泥槽へ粉末活性炭を投下する場合，コスト単価を含めた実排水のジャーテスト等が必要になると考えられる．

4 結 論

染色排水の脱色処理についての概要をまとめると，

1）染色工場，排水共同処理場における排水の着色度および透視度を20日間に渉って測定を行った結果，濃厚排水の処理水a1は800付近に着色度が分布し，そのバラツキは淡排水よりも小さくその変動も小さかった．b～pの淡排水は，100～1000の幅広い分布が見られ，排水の着色変動が大きかった．

2）オゾン単独処理およびオゾン+過酸化水素処理により染色排水の淡排水，凝集沈殿-活性汚泥処理水の脱色試験を行った結果，両排水はオゾン単独処理で，オゾン通気量の増加とともに排水のBODは増加傾向を示したが，オゾンに過酸化水素を併用すれば，脱色処理のみならず，BODも効果的に処理できた．

3）オゾン通気量と過酸化水素添加量の供給バランスが崩れた場合，CODや着色度など除去効率はあまり上がらなくなる傾向が認められ，効率よく処理を行うためには，オゾンおよび過酸化水素の両者の濃度を最適に保つ必要がある．

4）試料eは過酸化水素とオゾンの添加比が1：4で，試料a1は両者の濃度の等モル付近で処理効率の最適値を示す頂点が得られた．

5）これらの処理において反応生成物の問題が挙げられる．中でも有機塩素化合物(TOX)の副生成があり，実際，塩類濃度の高いフミン酸を含む模擬排水を対象としてオゾン単独および過酸化水素添加オゾン処理を行った結果，過酸化水素の添加を伴う方がTOXの副生成が抑制された知見[12]や，オゾン単独による酸化の場合，染料液などにオゾン通気を行った場合，反応初期ではTOX生成能の高い物質が生成するが，反応の進行とともに染料の脱色も進行し，脱色後にオゾン通気を行うことにより，TOX生成能の低いグリオキサール，グリオキシル酸，シュウ酸やギ酸などの低分子有機酸類等が生成することが示されており[13]，有機塩素化合物生成能の除去の観点から，過酸化水素を併用したオゾン処理や，脱色後のオゾン通気を行う処理などは有効な方法である．

6）最後に，活性炭試験であるが，実際に活性汚泥槽に粉末活性炭投下する場合，その吸着剤の吸着能力および単価コストなど考慮に入れた実用試験を行う必要があるといえる．

本研究の遂行にあたり，御協力いただきました兵庫県繊維染色工業協同組合関係各位に心より感謝いたします．

参考文献

1）杉本　太ら，兵庫県工技センター研報，9,7(1999)．
2）高橋信行ら，水処理技術，33,273(1992)．
3）吉田隆，「最新高度水処理技術」，エヌ･ティー･エス,(1999)p.229,256．
4）越後信哉ら，水環境学会誌，21,444(1998)．
5）穴田健一ら，同誌，22,199(1999)．
6）JIS K0102,21,17,9，工場排水試験方法(1998)．
7）三好康彦ら，公害と対策，27.715(1991)．
8）安部田貞治，「染色工業をとりまく安全性および環境問題についての最近の動向」，兵庫県工技センター繊維工業指導所 染色加工技術講習会(1998)p.7．
9）阿藤質，「分析化学」，培風館(1971)p.241．
10）早瀬伸樹ら，水環境学会誌，21,507(1998)．
11）排水の再生利用のための水の高度処理技術の開発委員会編，「排水の再生利用のための高度水処理技術の開発研究報告書」，エンジニアリング振興協会，ENAA 1993-ｱ6,65(1994)．
12）中川創太，第34回日本水環境学会年会講演集(2000)p.400．
13）高橋信行ら，水環境学会誌，22,415(1999)．

研究報告既刊一覧

No. 1	(1965年　8月)	No.17	(1981年10月)
No. 2	(1966年　5月)	No.18	(1982年10月)
No. 3	(1967年　6月)	No.19	(1983年10月)
No. 4	(1968年　8月)	No.20	(1984年10月)
No. 5	(1969年　8月)	No.21	(1985年10月)
No. 6	(1970年　8月)	No.22	(1986年10月)
No. 7	(1971年　6月)	No.23	(1987年10月)
No. 8	(1972年　　)	No.24	(1988年10月)
No. 9	(1973年　　)	No.25	(1989年10月)
No.10	(1974年　　)	No.26	(1990年10月)
No.11	(1975年　　)	No.27	(1995年10月)
No.12	(1976年　　)	No.28	(1996年10月)
No.13	(1977年　　)	No.29	(1997年10月)
No.14	(1978年10月)	No.30	(1998年11月)
No.15	(1979年10月)	No.31	(2000年　1月)
No.16	(1980年10月)		

研究報告(第32号)

平成13年1月25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