(昭和 35 年 4 月 9 日受理)

ラジオアイソトープによる樹脂分布に関する研究(第1報)(第2報)

金沢大学工学部 横山修三・恩地義郎

STUDIES ON THE RESIN DISTRIBUTION AT RESIN FINISHING
OF THE FABRIC USING THE RADIO ISOTOPE (I) (II)

By Shūzo Yokoyama and Yoshiro Onti

(Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawa City, Japan)

(I) ON THE FUNDAMENTAL CONDITIONS OF MACROAUTORADIOGRAPHY.

As the first step of the radio isotope investigation on the resin distribution at the resin finishing of fabrics, the fundamental conditions of gaining macroautoradiograph of resin finished fabrics were studied, and the followings were obtained as the optimum conditions:

sensitive material: process hard dry plate

RI concentration: 165 μ c/100 cc

exposing condition: about 10 days at room temperature

developing condition: 5 minutes at 20°C using FD-31

preparation method for autoradiograph: contact method

(II) ON THE EFFECTS OF PREDRYING CONDITIONS ON THE RESIN DISTRIBUTION

By autoradiography the influences of the predrying conditions on the resin distribution of resin finished fabrics, was observed with the following results:

1. During the predrying, if the fabric come in contact with metals at any point, the bath solids migrate and consequently results in a resin content fluctuation. This fluctuation remains unchanged by soaping and makes the fabric properties non-uniform.
2. The lower the predrying temperature, the weaker the migration of bath solids becomes.
3. The migration of bath solids is considerably depressed by radio heating predrying.

(Received April 9, 1960)

第1報 マクロオートラジオグラフィの基本条件について

I 緒 言

ラジオアイソトープの特長は化学的性質は一般の元素と同一であつてしかも放射能を有することである。従つてラジオアイソトープ(以下 R. I. と略記)をトレーサーとして用いれば、その元素がいかに行動しているかをその放射能を目印として追跡することができる。

このテクニックにより樹脂加工織物上の樹脂分布を調べることの可能性については、最近少なからぬ人々が R. I. の利用に関する評論の中でのべてはいるが、実際に実験を行なつたのは Heins, Enders ら¹⁾のみであり具体的な条件が発表されていないので、本研究ではまず

良好なオートラジオグラフ(以下 A. R. と略記)を作成するために採用すべき種々なる基本条件について実験的検討を行ない第1報として報告する。

II 実験方法

(1) R. I. の選択

オートラジオグラフィにおいては R. I. の選択はきわめて重要である。本研究においては C^{14} を採用した。

C^{14} は β 線を放出しその β 線の最大エネルギーは 0.154 MeV²⁾ で、きわめて弱いから織物上の樹脂分布を精密にみるのに適する。

また C は繊維素系織物加工用樹脂の構成元素の一つで

もあり、 C^{14} の半減期は 5740 年といわれる²⁾。

半減期の長いことは人体におよぼす影響の点で工場実験に対しては不向であるが、注意の行きとどく実験室においては、R. I. の入手に時間のかかるわが国の現状下で長期の保存ができるので好都合である。

なお本実験に使用したのは C^{14} 標識尿素であり、 C^{14} 標識化合物の中ではもつとも安価なものに属している。

(2) 樹脂加工剤

試薬一級の尿素に C^{14} 標識尿素を微量添加し、門脇法³⁾によりジメチロール尿素を合成しこれを樹脂加工剤として使用した。

なお単なる基本条件の検討に対しては必ずしも D. M. U. を使用する必要はなく、標識尿素をふくむ尿素を直接使用してもよいはずと考えられるので、尿素水溶液を加工浴とする場合についても検討した。その理由は加工剤として D. M. U. を使用した場合には残った加工浴を保存し再使用することができないが、尿素水溶液を加工浴とする場合には残浴の保存再使用が効くので高価な標識化合物の節約ができるからである。

(3) 樹脂加工方法

樹脂加工浴は普通の D. M. U. と C^{14} 標識尿素を一部使用して合成した放射性 D. M. U. を計算量使用して D. M. U. の 12% 溶液となし、これに触媒として第2りん酸アンモンを D. M. U. の重量に対し 3% 添加したものを使用した。

織物試料としてはスフモスリン9号を 1.5cm×2.0cm または、3cm×4cm に裁断し、常温で加工浴中に浸せき後小型絞り機で絞り、重量増加より絞り率を測定し、75℃で約10分予備乾燥し、145℃で約7分キュアした。

大部分のものはソーピングを行わずに A. R. を作成したが、一部は 0.25% マルセル石けん、0.25% ソーダ灰の浴で 50℃、5分ソーピングを行なった。

加工浴として尿素水溶液を使用した場合には、普通の尿素と C^{14} 標識尿素とを計算量使用し尿素有 10% 水溶液を調製してそのまま使用した。

(4) A. R. 作成法

A. R. の作成法については R. I. に関する大いの著書に記載されているが、本報ではコンタクト法およびストリッピング法について実験を行なった。

コンタクト法の場合には乾板使用の時は樹脂加工した織物を2枚の乾板ではさみ、乾板の上からビニルテープを巻いて固定し、黒色紙で包んでカセットに入れさらに暗箱の中へ入れて所定日数露出した後現像した。フィルムを使用した場合には2枚のフィルムの間に織物をはさみ、フィルムの外側に硝子板をあて、ビニルテープで巻いて固定した。

現像液はプロセス乾板に対しては FD-31 を、X線フィルムおよび A. R. 乾板の場合には FD-111 またはレンドールを、定着液はすべて FF-H4 を使用した。

ストリッピング法は文献⁴⁾のとおり行なった。この場合は加工浴として尿素水溶液を使用することはできない。

III 実験結果ならびに考察

以上の実験方法でマクロ A. R. 作成に必要な基本条件すなわち

1. 露出日数
2. R. I. 濃度
3. 感光材料
4. 現像条件
5. 露出温度
6. A. R. 作成法

などについて検討し次の結果を得た。

(1) 露出日数

露出日数、R. I. 濃度および感光材料の3者は密接な関連を有するので単独に切り離して考えることはできない。

A. R. を行なうにあたり研究者にとつて最も気がかりなのは露出日数である。普通の写真の露出時間はきわめて短かく、1秒以下が普通であるが、医学あるいは生物学方面における A. R. の研究報告によると 20 日～30 日が普通である。このように長い日数を待たなければ実験結果がわからないという点は A. R. 法の最大の欠点であり、研究者にとつては待ち遠しくてやりきれないわけ

Fig. 1. Relation of the exposing time to the photographic density (D.M.U. bath)

Fig. 2. Relation of the exposing time to the photographic density (urea bath).

である。

感光材料としてプロセス乾板を使用し、R. I. 濃度を $165\mu\text{c}/100\text{cc}$ に一定し、露出日数と黒度との関係を調べた結果を Fig.1 および Fig.2 に示す。

Fig.1 は絞り率 80% 前後であり、露出日数 12 日のものが適当な黒度を示し、21日のものはかえつて樹脂分布が不明りようになることを示している。

Fig.2 は加工浴として尿素水溶液を使用したもので絞り率約 80% である。やはり 11 日のものが適当な黒度を示し 19 日ではかえつて樹脂分布が不明りようになる。

(2) R.I. 濃度

C^{14} 標識尿素は C^{14} 標識化合物の中でもつとも安価であるが、それでも $100\mu\text{c}$ (約 0.006g) が時価 6000 円であるので、R.I. 濃度としてはなるべく希薄なものを使用したいわけである。

Fig.3 は R. I. 濃度と黒度との関係を求めたもので感光材料はプロセス乾板、絞り率約 80% である。

Fig. 3. Relation of the radio isotope concentration to the photographic density (urea bath).

R.I. 濃度 $165\mu\text{c}/100\text{cc}$ のものは露出日数 11 日で適当な黒度を示しているが、 $66\mu\text{c}$ および $33\mu\text{c}/100\text{cc}$ のものは 31 日の露出でも、なおおはなはだしく黒度が不足で、写真の掲載を省略したが 50 日の露出を行なつてもほんのわずかに黒度が増加する程度にすぎなかつた。従つて R.I. 濃度としては加工浴 100cc あたり $165\mu\text{c}$ を必要とする。

(3) 感光材料

感光材料としてプロセス乾板、A.R. 乾板および X 線フィルムについて比較した。

A. R. 乾板の感度はプロセス乾板にくらべてはるかに小さく、同じ程度の黒度を得るのに 2~3 倍の長い日数を要することが Fig.4 から分る。

X 線フィルムを使用した場合の写真は掲載を省略したが、R. I. 濃度 $165\mu\text{c}/100\text{cc}$ の場合露出日数 3 日で相当な黒度を得られたが、解像力がおとるので本研究のように精密に樹脂分布状況をみる目的に対しては適しない

Fig. 4. Comparison of the sensibility between sensitive materials.

が、単に R. I. の検出を目的とする場合には露出日数が短くてよいのでプロセス乾板よりも適当と考える。しかし X 線フィルムは非常にカブリやすいので暗室内の操作はかなり面倒である。

以上の結果より本研究の A. R. に対してはプロセス乾板が最適の感光材料であると考ええる。

(4) 露出温度

A. R. 乾板はカブリを生じやすいので、温度、湿度および周囲の状況などに対して細心の注意を要し、露出中はもちろん乾板の保存はデシケーターに入れて冷蔵庫内におくことを要求されている。

プロセス乾板の場合にはそのような必要はないと考えられるが、念のために A. R. におよぼす温度の影響を調べた。

Fig.5 は露出温度 4°C と 30°C との比較を示すが、ほとんど温度による影響はみられない。従つてプロセス乾板を使用した場合には常温露出でよく、冷蔵庫を必要としないことを知つた。

Fig. 5 Effects of exposing temperature on the autoradiographic density.

(5) 現像条件

A. R. の黒度は現像条件によつていちじるしい影響をうける。

Fig. 6 はプロセス乾板を使用し、他の条件を同一にして 20°C における現像時間のみを変えた場合の A.R. である。

Fig. 6 Autoradiographs as a function of the developing time.

現像時間を長くすれば黒度は増加するが、長きに失すれば解像力が悪くなってくる。解像力が良好でかつ再現性ある黒度を得るための現像時間としては5分間が適当であることが Fig. 1 の実験結果よりわかった。

なお、Fig. 1 から Fig. 5 までの A.R. はいずれも現像条件 20°C, 5分間のものである。

(6) A.R. 作成法

A.R. 作成法としては5つの方法がある⁹⁾。本研究ではそのうちの代表的なコンタクト法とストリッピング法について実験を行なった。

Fig. 1 から Fig. 6 まではすべてコンタクト法による A.R. である。コンタクト法によれば R.I. と感光膜との間にすぎ間を生じやすく、A.R. がぼやけるといわれ

ているが、以上の実験結果ではそのような弊害はみられなかった。

ストリッピング法によると感光膜が R.I. に密着するので解像力がよいといわれているので、ストリッピング法による実験も行なってみたが、コンタクト法よりすぐれた結果は得られず、露出日数を非常に長く要し、かつ操作も非常に面倒であるという欠点の方が大きく、本報のような織物のマクロオートラジオグラフィに対してはコンタクト法が適すると考える。

IV 総 括

樹脂加工織物のマクロオートラジオグラフィにより樹脂分布をみるための基本条件を調べた結果を得た。

露出日数約 10 日, R.I. 濃度 165 μ c/100cc, 感光材料プロセス乾板, 現像条件は FD-31 現像液を用いて 20°C で, 5 分間, 露出温度は常温でよく, オートラジオグラフィ作成法はコンタクト法でよい。

本研究は昭和 34 年度文部省科学研究費(各個研究)によるもので, 研究費を交付された当局に感謝する。

本研究の概要は昭和 34 年 11 月, 4 学会連合福井地方大会において講演発表した。

終りに本研究を始めるに当り, ラジオアイソトープの取扱いに関し種々御教示を戴いた当大学結核研究所西東教授, ならびに終始激励と援助を賜わった当大学工学部金子教授に深く感謝する。

文 献

- 1) Heins Enders; *Mell. Textilber.*, 38, 547(1957)
- 2) アイソトープ実験技術, 第1集, 21 (1957)
- 3) 門脇博明; 大阪工試報, 第14回, 第4報(1933)
- 4) アイソトープ講義と実習, 515 (1959)
- 5) 同 上, 508 (1959)

第2報 予備乾燥条件の樹脂分布におよぼす影響について

I 緒 言

前報にて求められた基本条件により樹脂加工布のマクロオートラジオグラフを作成し, 予備乾燥条件が樹脂分布におよぼす影響について調べた結果について報告する。

II 実験方法

C¹⁴ で標識された D.M.U. を含む D.M.U. の 12% 溶液あるいは, C¹⁴ 標識尿素をふくむ尿素有 10% 水溶液を加工浴としてスフモスリン9号の小片を樹脂加工し, 第1報で求められた基本条件でそのオートラジオグラフを作成し, 予備乾燥時における布の保持法, 予備乾燥温

度および加熱様式などが樹脂分布にいかなる影響があるかを調べた。

なお絞り率の測定は最初は第1報同様に各布片について個々に行なつたが, 後には小布片4枚分の大きさの布片(4cm×6cm)を使用して, 絞り率測定後裁断して4枚の小片(2cm×3cm)とするように改めた。

このようにすれば測定回数を1/4に減少できるばかりでなく, 同一絞り率の4枚の布片を得られて便利である。

III 実験結果ならびに考察

A. 布の保持法の影響

(1) 布を金網上に直接置いた場合

布を電気定温乾燥器の金網製の棚の上に直接のせて予

Fig. 1. Autoradiographs of finished fabrics predried on the wire-netting with about 80% pick-up.

Fig. 2. Autoradiographs of finished fabrics predried on the wire-netting with about 150% pick-up.

備乾燥を行なつて得られた加工布の A.R. を Fig.1 および 2 に示す。

Fig.1 の絞り率は 80% 前後であるが図をみると所々に黒点がみられ樹脂むらを生じていることがわかる。このような樹脂むら生成の原因をつきとめるために、絞り率を約 150% にしてみたものが Fig.2 である。

Fig.2 により黒い樹脂むらは布をのせた金網と全く一致していることがわかった。このことは予備乾燥時に布が金網に接触すると、その箇所へ加工浴成分がマイグレートしたことを物語る。

また、絞り率が増大するとマイグレーションも増加するという、さきに著者の一人横山が F.P.P. 法で求めた結果¹⁾と一致する。

次にこのようにしてできた加工むらがソーピングによりどのような変化するかを調べた。

Fig.3 は樹脂むらを生じた布片およびそれをソーピングしたものの A.R. である。

Fig.3 よりソーピングを行なえば、表面付着樹脂がとれるので全般的に黒度は減少するが、樹脂むらは消えずに残ることがわかる。

BEFORE AFTER BEFORE AFTER

Fig.3 Autoradiographs of finished fabrics before and after soaping.

(2) 布の四隅を針先にさした場合

ブリキ板で長方形のわくを作りその四つ角に針を一本ずつハンダ付けして、その針の先に布片をさして予備乾燥を行なつて得られた加工布の A.R. を Fig.4 に示した。

Fig. 4. Autoradiographs of finished fabrics predried on four needles (urea bath).

この場合には布が接触するのは針の部分だけであるが、Fig.4 をみると四すみに黒点がみられる。Fig.4 は加工浴に尿素水溶液を使つており、この黒点はこの箇所へ尿素がマイグレートして集積したことを示す。加工浴に尿素溶液でなく実際の樹脂加工浴を使つた場合には、やはりこのような樹脂の集積による加工むらを生ずることになるものと思われる。

(3) 布を糸でつり下げた場合

布の上辺の中央部付近へ木綿糸を通して輪を作り、これを乾燥器内につりさげて予備乾燥を行なつて得られた加工布の A.R. を Fig.5 に示す。

Fig. 5. Autoradiographs of finished fabrics predried hang by the sewing thread (urea bath).

この場合には布が接触するのは木綿糸の通つた場所だけであるが、前記(1), (2)の場合のような黒い樹脂むらはできずにかえつて白くみえる。(点線の円でかこんだ中心付近)これは糸を通すことにより布に孔があいて、その部分には C^{14} が存在しないためと思われる。

以上予備乾燥時における布の保持法を変化させて得られた実験結果を総合すると次の結論を得る。すなわち

予備乾燥時に布が金属に接触すると、その部分は他の空気に接触する部分よりも熱の伝導が早いために蒸発が急激に行なわれるため、加工浴成分がそこへマイグレートして集積し加工むらを生ずる。このようにしてできた

加工むらはソーピングによつても除去されずに残留する。実験室で樹脂加工した布の物理的、機械的性質の測定値にバラッキの多い原因は、このような予備乾燥時における布の保持法にもとづく樹脂むらの形成によるものと考えられる。

B. 予備乾燥温度の影響

予備乾燥温度が樹脂分布におよぼす影響をみる目的で 30°C, 50°C, 75°C および 90°C で予備乾燥して得られた加工布の A.R. を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。

Fig. 6 は布を乾燥器内の金網上に直接のせた場合のものであり, Fig. 7 は針先で布の四点を保持した場合のものである。

Fig. 6. Effects of predrying temperature in the bath on the distribution of the solids of the finished fabrics predried on the wire-netting (urea bath).

Fig. 7. Effects of predrying temperature in the bath on the distribution of the solids of the finished fabrics predried on four needles (urea bath).

Fig. 6 においては 30°C および 50°C の場合は金網による樹脂むらはほとんどみられず, Fig. 7 においても 30°C の場合 4つの黒点はきわめて不明りようである。

このような実験結果はさきに著者の一人横山が F.P.P. 法により得た結果²⁾と一致する。すなわち,

予備乾燥時における加工浴成分のマイグレーションは温度が低いほど軽微で, 温度の上昇とともに増加するが, その増加の割合は温度の上昇につれて次第に減少し, ある温度以上においてはもはや増加がみられなくなる。

C. 加熱様式の影響

著者の一人横山はさきに F.P.P. 法による樹脂分布に関する研究³⁾で予備乾燥の加熱様式に高周波加熱を行な

うと, 普通行なわれている熱気加熱の場合にくらべ, 浴成分のマイグレーションがいちじるしく抑制されることを報告した。

Fig. 8 はいずれも布を金網の上に直接のせて, それぞれ熱気加熱および高周波加熱を行なつて得られた加工布の A.R. である。

Fig. 8. Comparison of autoradiographs by the hot air heating and the radio heating (urea bath)

Fig. 8 によれば熱気加熱によるものは金網に接触した部分にれき然とした樹脂むらを形成しているのに対し, 高周波加熱によるものは全く樹脂むらを形成しておらず, 高周波加熱によれば浴成分のマイグレーションがいちじるしく抑制されることを示している。

IV 総 括

オートラジオグラフィにより, 予備乾燥条件が樹脂加工織物の樹脂分布におよぼす影響について研究し次の結果を得た。

(1) 予備乾燥時に織物が金属に接触すると, その部分へ加工浴成分がマイグレートして樹脂むらを形成する。このような樹脂むらはソーピングによつても除去されずに残留し, 加工織物の性質を不均一にする。

(2) 予備乾燥温度が低いほど, 加工浴成分のマイグレーションは軽微である。

(3) 予備乾燥の加熱様式に高周波加熱を用いると, 浴成分のマイグレーションはいちじるしく抑制される。

本研究の一部は昭和 34 年 11 月, 四学会連合福井地方大会において講演発表した。

終りに本研究に対し終始激励と援助を賜つた本学金子教授に感謝する。

文 献

- 1) 横山修三 ; 本誌, 16, 47 (1960)
- 2) 横山修三 ; 本誌, 12, 579 (1956)
- 3) 横山修三 ; 本誌, 16, 870 (1960)