

繊維製品の汚れに関する研究 (第7報) 樹脂加工布の汚染性および洗浄性

松 川 哲 哉

Studies on the Soiling of Fabrics. Part 7
The Soiling and Deterging Characteristics of
Resin Treated Fabrics

Tetsuya Matsukawa

Laboratory of Textiles, Faculty of Home Economics,
Ochanomizu University

Abstract

In the previous paper* the author reported the strong soil retentive character of resin-finished cotton fabrics, and it was also reported that the added acrylic polymers, which were usually used for the resin treatment, served as the source of this property. Dimethylol ethylene urea, used as aqueous solution, for instance, affected slightly on the soil retentive behaviour of the fabrics, but not so remarkable one as compared with acrylic polymers. The types of acrylic polymers, such as cationic, anionic, or nonionic, showed little difference for this property. Thus, it is confirmed that the film of acrylic polymer built on the surface of fibers after the resin treatment seemed to be the source of mechanical sites of soil retention.

This phenomenon was further investigated in this paper with the fabrics of the other fibers, such as viscose-rayon, acetate, vinylon, and nylon, when those were treated with acrylic polymers, and it was observed that the soils on these treated fabrics were difficult to be deterged off even in hot soap solution.

The difference of the soil retentive force of cotton fabrics with some kinds of resins were also researched. The soils on the fabrics treated with higher fatty acids resin and those with quarternary ammonium salt, both of them were used as emulsion, could not be deterged by water alone, but could be washed away by soap solution, whereas the soils on the fabrics treated with silicone were more difficult to be desoiled even in soap solution.

From these results, it is assumed that the soil retentive effect of acrylic polymers used as resin-finishing for fabrics would be due to the chemical structure of these polymers themselves, and not to the form of these polymers used for fabrics, such as emulsion or solution.

緒 言 Introduction

樹脂加工綿布が、一般に漫然と考えられているような防汚性は示さず、しかも付着した

* Natural Science Report, Ochanomizu University; 9, 24 (1958).

汚れが洗浄に際して却つて著しく落ちにくくなる現象を認め、その原因を種々検討した結果、併用されているアクリル系ポリマーがとくに汚れ保持の主因であることを確め得た¹⁾。これらのアクリル系ポリマーは、周知の如く綿布の樹脂加工に際して、各種機械的強度（とくに摩擦・引裂きなど）の低下を抑制するために併用されているもので、現状でもエマルジョンの形で配合使用しているのが普通であり^{2)~4)}、これらの防汚上に関する欠点は、いわば盲点でもあつて、樹脂加工業者には気付かれないうまに併用されて来たものである。

筆者は、アクリル系ポリマーによる前述の汚れ保持性の原因を各種の面より解明しようとすると共に、その併用の目的とする効果はじゅう分に満しながら、その盲点とも云うべき汚れ保持性はなく、むしろできれば簡単に防汚性をも兼備できるような加工法を検討して来た。後者についての一成果は、例えば無水マレイン酸とビニルメチルエーテルとの共重合体の如きビニル系ポリマーを、慣用のアクリル系ポリマーに代替することによつて得られ、その結果についてはすでに報告をした⁵⁾。

本報には、前報¹⁾におけるアクリル系ポリマーの汚れ保持性が、ポリマー自体の性質によるものか、綿布との交互作用に基づくものであるかを明らかにする目的で、代表的な数種の繊維について加工を施した場合につき、同様の実験を行い、アクリル系ポリマーの汚れ保持性を確認した結果を述べる。

アクリル系ポリマーがエマルジョンの形態で使用されていることもまた、その化学的な諸性質に加えて、加工布の汚れ保持性をもたらし一因となり得るものと考えられるので、全く他の系統であり、樹脂加工に際してエマルジョンの形で併用されている数種の防水剤・柔軟剤等の、汚染性および洗浄性についても検討を加え、前述のアクリル系ポリマーとの差を論じた結果も述べたい。

実 験 方 法 Experimental

1. 試 験 布 Fabrics

第 1 表に、本報告の実験に主として用いた織物の構造等を示す。

Table 1. Sample of Fabrics

Fabrics	Count of Yarn		Density/cm		Thickness (mm)	Surface Re- flective Index (%)
	W.	F.	W.	F.		
Cotton Tussore	30	30/2	42	19	0.335	76.7
Viscose Rayon (S) Muslin	30	30	37	24	0.260	66.6
Acetate (F) Taffeta	120	120	53	24	0.234	75.2
Vinylon (S) Shirting	30/1	30/1	30	26	0.250	76.6
Nylon-6 (F) Taffeta	110	110	46	32	0.193	71.4

(S): Fabrics from Spun-yarn, (F): Fabrics from Filament-yarn.

2. 樹 脂 加 工 Resin finishing

繊維種別ごとの最適な仕上げ効果を検討するのが目的ではないので、とくに繊維別には考慮を払わず、すべて綿布の場合の標準処方を基準とし他の場合にもそれに準じて行つた。また、樹脂加工による織物の物理的性質の向上もしくは風合・触感の改善が目的でも

ないので、浸透剤その他の配合剤は用いず、各成分をそれぞれ単独で使用した。

a) 樹脂原液その他の加工剤

第2表に、本報告の実験に使用した加工用樹脂・柔軟剤・防水剤などの主成分の化学構造・外観・有効成分含有率を示す。

Table 2. Sample of Resin

No.	Type	Appearance	Available Solid (%)
S.-701	Acrylic ester	Anionic emulsion	40
S.-706	Acrylic copolymer	Cationic emulsion	30
S.-901	Dimethylol ethylene urea	Transparent solution	50
Pr.-E	"	"	50
B. P-426	Urea-ether resin	Transparent syrup	60
Pr.-C	Carbamide "	" viscous solution	80
Pr.-KA	Ketone-aldehyde "	" solution	40
N.-4-JN	Fatty-acid resin	Nonionic emulsion	25
N.-R	Quaternary ammonium Salt	Light brown paste	—
N.-S	Silicone	Emulsion	30

いずれも市販品を用いたものであり、S. は Sumitex (住友化学製品), Pr. は Prym, B. は Beckermine, N. は Norane (いずれも日本ライヒホール社製品) の略字とした。併用した触媒については、それぞれの実験結果の項において示した。

b) 樹脂加工方法

実験に使用した樹脂・触媒の使用量はそれぞれ実験結果の項において記す。

樹脂・触媒の混合液に室温で試験布を10分間あて浸漬したのち、電気洗濯機の絞り器を用いて、ほぼ一定の絞水率(70~80%)にまで脱液し、恒温乾燥器中でまず70°Cで30分間ほど予備乾燥を行い、次いで150°Cで5分間のキュアリング(ベーキング)を施した。条件の異なる場合には、それぞれの実験条件の項において述べてある。ソーピング(石けん洗い)の操作は省いた。

3. 人工汚染および洗浄試験 Artificial Soiling and Washing Test

前報¹⁾の場合と同様に、日本油化学協会洗浄力試験法委員会の暫定案⁶⁾に準じたが、比較のために、四塩化炭素の代りに水を分散媒としたものも実施してある。

No.	Carbon-black	Hardened beef fat	Liquid paraffin	Nonion emulsifier	Carbon-tetrachloride	Water
S ₁	0.5 g	0.5 g	1.5 g	0	250 cc	0 cc
S ₂	0.5	0.5	1.5	0.5 g	0	250
S ₃	0.5	0.5	1.5	0.5	250	0

汚染は、平型バット内で汚染液をゆるやかに動かしながら、20±1°Cで試験布を1分間浸漬した。乾燥後、汚染布の表面反射率 R_s を測定し、汚染前原布の反射率 R_o とから、次式によつて汚染率 (D. S.) を算出した。

$$\text{汚染率 (Degree of Soiling) (\%)} = \frac{R_o - R_s}{R_o} \times 100$$

洗浄試験には、Atlas 社製 Launder Ometer (Type L 2Q, Model B2) を用い、容量 500 cc のガラス容器 1 個につき、洗浄液 100 cc、試験布 10×5 cm 1 枚、ゴム球 (直径 9.52 mm, 重量 0.45 g) または鋼球 (直径 6.15 mm, 重量 1.02 g) を 10 個あて封入し、とくに断わらない限りは 40°C, 30 分間の洗浄試験を行い、その後に 100 cc あての冷水を用いて軽く 2 回あての水洗をした。乾燥後、洗浄布の表面反射率 R_w を測定し、次式によつて洗浄率を算出した。

$$\text{洗浄率 (Detergent Efficiency) (\%)} = \frac{R_w - S_s}{R_o - R_s} \times 100$$

実験結果および考察

Results and Discussion

I 各繊維に対するアクリルポリマー加工の効果

Effect of Acrylic-polymers on the Treated Fabrics

緒言において述べたように、代表的な数種の繊維による平織物 (第 1 表参照) をアクリル系ポリマーによつて樹脂加工し、汚れ保持性が綿布の場合¹⁾の如くに現われるかどうかを検討した。

1) 試料および実験条件 Experimental

綿布は第 1 表中のタッサーを用いたが、これは前報¹⁾における実験 II~III と同一の試料である。

樹脂は第 2 表の S-701 および S-706 を、それぞれ有効成分として 10.0% 含む濃度で用い、触媒は硝酸亜鉛を主成分とする金属塩型のもの (前報と同じく Sumitex MX) を有効成分として 2.0% 含ませた水溶液を、加工液とした。加工方法は実験方法 2. に述べた順序で行い、ソーピングの操作は省いた。

人工汚染は実験方法 3. により、標準の四塩化炭素分散汚染液 (S_1) と水分散汚染液 (S_2) との両者を対比して行つたが、いずれもカーボンブラックの量は、分散媒 250 cc に対して 0.5 g と一定にした。汚染率は各処理布の未汚染布を基準にして算出した。

洗浄条件は、40°C, 30 分間であり、蒸留水洗浄 (W_1) の他に、0.3% 石けん液洗浄 (W_2) も加えた。これらの汚染や洗浄は、すべて無作為化した順序による実験計画に基づいて実施したものである。

2) 汚 染 性 Soiling characteristics

第 3 表、第 5 表はそれぞれ S_1 汚染、 S_2 汚染による各試験布の汚染後の反射率 R_s および汚染率 (D. S.) を、同一条件につき 4 枚宛の平均値で示したものである。

第 4 表、第 6 表は、それぞれ第 3 表および第 5 表における実験の原数値 (省略) に基づく分散分析表である。

繊維種別 (要因 F) による主効果は、いずれの汚染方法による場合においても明らかではあるが、第 1 表に見るように用布や糸密度にも開きがあつて、必ずしもこれらの繊維の特質と考えることはできない。

全般的に、セルロース繊維に比べてナイロンおよびアセテートが汚染しにくい結果を得

Table 3. Soiling Characteristics of the Treated Fabrics with Acrylic-polymer.
(Part 1) Soiled by CCl_4 -medium (S_1).

Fabric \ Resin for treatment	R ₁ None (Untreated)		R ₂ S-701 (Anionic)		R ₃ S-706 (Cationic)		Mean of D. S.
	R. I.*	D. S.*	R. I.	D. S.	R. I.	D. S.	
F ₁ Cotton	35.6	53.5	40.8	46.0	45.4	40.0	46.5
F ₂ Viscose-rayon	32.9	50.6	28.6	54.8	32.5	48.6	51.3
F ₃ Acetate	46.0	35.7	51.6	28.3	52.3	27.3	30.4
F ₄ Vinylon	36.4	52.8	47.9	39.0	50.8	33.8	41.9
F ₅ Nylon	55.8	25.8	53.7	27.6	56.7	23.4	25.6
		43.7		39.1		34.6	39.1

* R. I. Surface Reflective Index of Soiled Fabrics= R_s

D. S. Degree of Soiling = $(R_0 - R_s/R_0) \times 100$

Table 4. Analysis of Variance

Source of Variance	Sum of Square (SS)	Degree of Freedom (ϕ)	Mean Square (V)	Variance Ratio (F)
F (Fabric)	4,129.15	4	1,032.29	35.46**
R (Resin)	409.21	2	204.61	7.03**
F×R	402.90	8	50.36	1.73
E (Residual)	1,310.07	45	29.113	
Total	6,251.33	59		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 5.956$$

** Significant at 1% Level $F_{45}^2 = 5.08$, $F_{45}^4 = 3.75$, $F_{45}^8 = 2.91$

* 5% Level $F_{45}^2 = 3.19$, $F_{45}^4 = 2.57$, $F_{45}^8 = 2.14$

Table 5. Soiling Characteristics of the Treated Fabrics with Acrylic-polymer.
(Part 2) Soiled by H_2O -medium (S_2).

Fabric \ Resin	R ₁ N.one		R ₂ S-701		R ₃ S-706		Mean of D. S.
	R. I.	D. S.	R. I.	D. S.	R. I.	D. S.	
F ₁ Cotton-2	47.3	38.3	37.9	50.0	36.9	51.2	46.5
F ₂ Viscose-rayon	37.4	43.8	32.4	48.8	31.2	50.2	47.6
F ₃ Acetate	56.7	24.6	53.5	27.8	50.4	32.0	28.1
F ₄ Vinylon	46.7	39.0	43.1	44.0	42.6	44.5	42.5
F ₅ Nylon	50.7	29.0	49.6	31.0	46.9	34.8	31.6
Mean		34.9		40.3		42.5	39.3

Table 6. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
F (Fabric)	2,806.51	4	701.63	118.5 **
R (Resin)	400.43	2	200.22	33.79**
F×R	96.42	8	12.05	2.38*
E (Residual)	266.45	45	5.921	
Total	3,569.82	59		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 2.433$$

** and * mean the significant (foot-note of Table 4)

ていることも、これらの後者の2試料はフィラメント糸による織物である効果が大きいものと考えられ、これらの繊維もスパンヤーンによる試料を用いるとか、逆にレーヨンとしても人絹織物を用いるならば、かなり様子は異なるはずである。織物構造による汚染性の差については、かつて若干の考察を行つたことがある⁷⁾⁸⁾ので、本報には試験布相互間の論議は避け、むしろ非セルロース繊維にあつてもアクリル系ポリマーの汚れ保持性の現われることに重点をおきたい。

樹脂加工(要因 R)の主効果もまた明らかであるが、これは S_1 汚染(CCl_4 分散汚染, 第3~4表)においては未処理布(R_1)に比べて加工布(R_2, R_3)はやや防汚性を示しているのに対し、 S_2 汚染(水分散汚染, 第5~6表)では、いずれも加工布は未処理布よりも高い汚染率を示していることが注目される。

3) 洗 浄 性 Detergency

第7表は、 S_1 汚染によつた第3表の実験で得られた汚染布をそのまま用い、蒸留水(W_1)または0.3%石けん液(W_2)によつて、40°C, 30分間の洗浄試験を行つた結果の洗浄率平均値(同一条件につき2回の反覆)を示す。

第8表は、それらの実験における原数値(省略)に基づく分散分析表である。

もちろん汚染布の反射率(R_s , 第3表における $R. I.$)の差、従つて人工汚れの付着量に差があると、厳密な意味では洗浄性の大小を論ずることはできないわけである。しかし第3表に見られるように、各繊維別には $R_1 \sim R_3$ の反射率の開きは割合に少なく、繊維相互間の洗浄性を比較して論じることとは無意味(すでに前項においてもその旨は述べた)であるとしても、各繊維ごとにアクリル系ポリマーの影響を検討する上には、著しい支障はないものと思われる。

ちなみに、油化学協会洗浄力試験法委員会による洗浄力試験法の暫定案⁶⁾としては、標準汚染布の反射率を $R_s = 30 \pm 2\%$ としており、この程度の開きなば、統計的な解析を加えることにより、洗浄率をじゆう分に比較しうるものと考えている。

第9表は、 S_2 汚染(水分散汚染)によつた第5表の実験で得られた汚染布をそのまま用い、同様に蒸留水(W_1)または0.3%石けん液(W_2)により、40°C, 30分間の洗浄試験を行つた結果の洗浄率平均値(同一条件につき2回の反覆)を示す。

第10表は、それらの実験における原数値(省略)に基づく分散分析表である。なお、汚染布の反射率が異なる点に関しては、 S_1 汚染布の場合に考察したことと同様に考える。

Table 7. Deterstive Efficiency (%) of the Treated Fabrics with Acrylic-polymer. (Part 1) Soiled by CCl₄-medium.

Washing bath		W ₁ Water	W ₂ 0.3% Soap Solution	Mean	W ₂ -W ₁
Fabric	Resin				
F ₁ Cotton	R ₁ None	9.2	31.5	20.4	22.3
	R ₂ S-701	— 2.2	8.3	3.0	10.5
	R ₃ S-706	— 3.4	— 7.8	— 5.6	— 4.4
F ₂ Viscose-rayon	R ₁	24.2	55.6	39.9	31.4
	R ₂	6.3	16.0	11.2	9.7
	R ₃	3.6	18.1	10.8	14.6
F ₃ Acetate	R ₁	— 4.5	68.5	32.0	73.0
	R ₂	— 1.3	14.9	6.8	8.1
	R ₃	—12.6	11.5	— 0.6	24.1
F ₄ Vinylon	R ₁	14.3	61.4	37.8	47.1
	R ₂	5.9	23.4	14.6	17.5
	R ₃	5.7	11.9	8.8	6.2
F ₅ Nylon	R ₁	5.2	61.9	33.6	56.7
	R ₂	3.4	4.6	4.0	1.2
	R ₃	— 0.2	10.2	5.0	10.4
Mean	R ₁	9.7	55.8	32.7	46.1
	R ₂	2.4	13.4	7.9	11.0
	R ₃	— 1.4	8.8	3.7	10.2
Mean		3.6	26.0	14.8	22.4

Table 8. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
F (Fabric)	1,755.41	4	438.85	9.69**
R (Resin)	9,837.81	2	4,918.90	108.66**
W (Washing bath)	7,533.10	1	7,533.10	166.40**
F×R	232.09	8	29.10	0.64
F×W	1,366.55	4	341.64	7.55**
R×W	4,144.16	2	2,072.06	45.77**
F×R×W	911.01	8	113.88	2.52*
E (Residual)	1,358.12	30	45.27	
Total	27,138.19	59		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 6.728$$

** Significant at 1% Level $F_{30}^1=7.56$, $F_{30}^2=5.39$, $F_{30}^4=4.02$, $F_{30}^8=3.17$

* at 5% Level $F_{30}^1=4.17$, $F_{30}^2=3.32$, $F_{30}^4=2.69$, $F_{30}^8=2.27$

Table 9. Deterstive Efficiency (%) of the Treated Fabrics with Acrylic-polymer. (Part 2) Soiled by H₂O-medium.

Washing bath		W ₁ Water	W ₂ 0.3% Soap Solution	Mean	W ₂ -W ₁
Fabric	Resin				
F ₁ Catton	R ₁ None	13.9	39.4	26.7	25.5
	R ₂ S-701	-10.0	1.3	- 4.4	11.3
	R ₃ S-706	-15.6	0.7	- 8.0	16.3
F ₂ Viscose-rayon	R ₁	58.7	65.0	61.9	6.3
	R ₂	18.0	36.4	27.2	18.4
	R ₃	13.3	40.5	26.9	27.2
F ₃ Acetate	R ₁	14.5	98.0	56.3	83.5
	R ₂	-13.5	43.2	14.9	56.7
	R ₃	- 7.8	41.2	16.7	49.0
F ₄ Vinylon	R ₁	54.3	84.9	69.6	56.0
	R ₂	4.4	40.6	22.5	49.9
	R ₃	2.6	26.0	14.3	22.2
F ₅ Nylon	R ₁	38.7	94.7	66.7	40.6
	R ₂	- 0.8	49.1	24.2	36.2
	R ₃	14.1	36.3	25.2	23.4
Mean	R ₁	36.0	76.4	56.2	40.4
	R ₂	- 0.4	34.1	16.9	34.5
	R ₃	1.3	28.9	15.0	27.6
Mean		12.3	46.5	29.4	34.2

Table 10. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
E (Fabric)	9,666.56	4	2,416.64	63.53**
R (Resin)	21,530.40	2	10,765.20	282.99**
W (Washing both)	17,554.85	1	17,554.85	461.48**
F×R	678.04	8	84.76	2.23
F×W	4,439.44	4	1,109.86	29.18**
R×W	401.96	2	200.98	5.28*
F×R×W	1,302.07	8	162.76	4.28**
E (Residual)	1,141.26	30	38.04	
Total	56,714.59	59		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 6.617$$

** and * mean the significants as same as those of Table 8.

第1図は、参考のために以上の諸結果を汚染率 (図の上半分) と共に図示したものであり、左側は CCl_4 分散汚染 (S_1) による場合、右側は水分散汚染 (S_2) による場合である。洗浄率 (図の下半分) のうち、実線は蒸留水洗浄 (W_1)、点線は 0.3% 石けん液洗浄 (W_2) を示す。

いずれの場合にも、未処理布 (×印) に比べて加工布 (○印アニオン型, ●印カチオン型) の洗浄性は著しく低下しているが、アクリル系ポリマーのイオン型と繊維との関係による差は明らかには現われない。

したがってアクリル系ポリマーによる汚れ保持性の原因は、アクリル樹脂の被膜が繊維表面に生じるためによるものであり、この被膜の不溶性とも相まち、固型汚れ成分に対しては、被膜の微細な隙隙に基づく好個の付着場所を与えるためであろうと考えられる。レヨンやアセテートの洗浄性が、加工布になると原布よりもかなり低下することは、とくにその影響であるものと認められる。

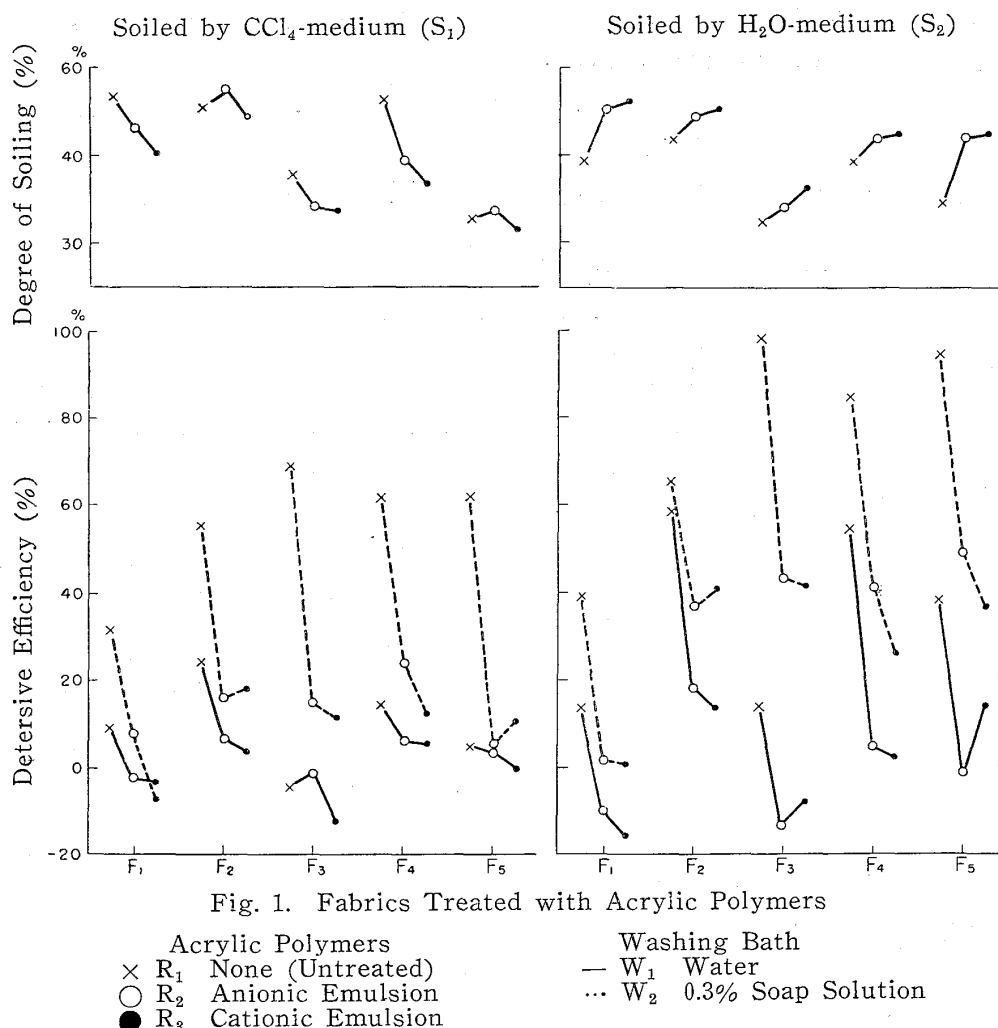


Fig. 1. Fabrics Treated with Acrylic Polymers

II 各繊維に対するエチレン尿素樹脂加工の効果

Effect of Dimethylol-ethylene-urea on the Treated Fabrics

前報¹⁾においては、綿布に対して普通に用いられる数種のアミノ系樹脂による加工をも

施し、これらの加工樹脂にはとくに汚れ保持性の無いことを確認したが、前項実験に用いた各種の他繊維についても、これらの基本成分となる加工樹脂には、汚れ保持性が現われないものであるかどうかを確かめる目的で本項の実験を行った。

1) 試料および実験条件 Experimental

試験布は実験 I と同一である。

樹脂加工は前報¹⁾と同様にジメチロール環状エチレン尿素液 (住友化学 Sumitex 901) を 12.5% (有効成分として 6.25%) と金属塩型触媒液 (同社 Accelerator MX) を 4.0% (有効成分として 1.4%) とを含む液を用い、その他の条件は実験方法 2-a に示した通りである。

汚染液は CCl_4 分散媒によるものだけを実施したが、前報¹⁾と対照するために、前報における S_1 汚染と同様に非イオン活性剤 0.5 g/250 cc CCl_4 を含むもの (S_3) である。カーボンブラックも同様に 0.5 g 用いた。汚染方法や洗浄試験は実験 I と同様に実験方法 3 により、すべて実験計画法に基づき無作為化した順序で行ったものである。

2) 汚 染 性 Soiling characteristics

第 11 表は、汚染後の反射率 R_s (R. I.) および汚染率 (D. S.) を、同一条件につき 4 枚宛の平均値で示したものである。

第 12 表は、それらの R_s の原数値 (省略) に基づく分散分析表である。

Table 11. Soiling Characteristics of the Treated Fabrics with Dimethylol Ethylene Urea. (Soiled by CCl_4 -medium)

Resin-treatment Fabric	Original Fabric R. I.	R ₁ Untreated		R ₂ Treated		Mean of D. S.
		R. I.	D. S.	R. I.	D. S.	
F ₁ Cotton	68.3	26.1	61.8	24.5	64.1	63.0
F ₂ Viscose-rayon	55.3	25.0	54.8	23.2	57.8	56.3
F ₃ Acetate	69.3	34.3	50.5	32.9	52.5	51.5
F ₄ Vinylon	73.4	27.8	51.7	27.0	63.2	57.5
F ₅ Nylon	76.6	35.4	63.7	33.3	56.6	60.2
Mean			56.5		58.8	57.7

Table 12. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
F (Fabric)	527.20	4	131.80	36.0**
R (Resin-treatment)	24.13	1	24.13	6.6*
F×R	195.51	4	48.88	13.3**
E (Residual)	109.61	30	3.65 ₃	
Total	856.44	39		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 1.911$$

** Significant at 1% Level $F_{30}^1 = 7.56$, $F_{30}^4 = 4.02$

* 5% Level $F_{30}^1 = 4.17$, $F_{30}^4 = 2.69$

ビニロン (F₄) の加工布は、肉眼でも非常に明らかなほど未処理布に比べて明らかに汚染され易くなっているが、他の諸繊維にあつてはそれ程の差は見られない。

Table 13. Resin Pick-up (%) of Fabrics Treated with Dimethylol Ethylene Urea.

Fabrics	A ₁ Surface Resin	A ₂ Fixed Resin	A ₃ Total Resin	A ₁ /A ₃
F ₁ Cotton	0.19	9.35	9.54	0.020
F ₂ Viscose-rayon	5.41	11.77	17.18	0.315
F ₃ Acetate	7.13	3.75	10.88	0.655
F ₄ Vinylon	4.39	7.26	11.65	0.377
F ₅ Nylon	1.16	0.62	1.78	0.653
Mean	3.66	6.55	10.21	0.404

3) 洗 浄 性 Detergency

第 14 表は、前項の実験によつて得られた汚染布をそのまま用い、蒸留水 (W₁) または 0.3% 石けん液 (W₂) により、40°C, 30 分間の洗浄試験を行つた結果の洗浄率平均値 (同一条件つき 2 回の反覆) を示す。

第 15 表は、それらの実験における原数値 (省略) に基づく分散分析表である。

Table 14. Detersive Efficiency (%) of the DMEU-treated Fabrics.

Fabrics	R ₁ Untreated			R ₂ DMEU-treated		
	W ₁ Water	W ₂ 0.3% Soap	W ₂ -W ₁	W ₁	W ₂	W ₂ -W ₁
F ₁ Cotton	31.2	54.2	33.0	3.3	78.3	75.0
F ₂ Viscose-rayon	43.3	66.2	22.9	18.2	40.8	22.6
F ₃ Acetate	23.0	94.3	71.3	10.9	69.4	58.5
F ₄ Vinylon	36.2	77.0	40.8	18.4	68.8	50.4
F ₅ Nylon	19.5	74.8	55.3	21.6	68.5	46.9
Mean	30.6	73.3	42.7	14.5	65.2	50.7

Table 15. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
F (Fabric)	489.74	4	122.44	2.34
R (Resin treatment)	1,470.16	1	1,470.16	28.08**
W (Washing bath)	21,757.56	1	21,757.56	415.62**
F×R	839.56	4	209.89	4.01*
F×W	1,409.11	4	352.28	6.73**
R×W	161.20	1	161.20	3.08
F×R×W	1,800.46	4	450.12	8.60**
E (Residual)	1,047.15	20	52.358	
Total	28,974.94	39		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 7.235$$

** Significant at 1% Level $F_{20}^1 = 8.10$, $F_{20}^4 = 4.43$

* 5% Level $F_{20}^1 = 4.35$, $F_{20}^4 = 2.87$

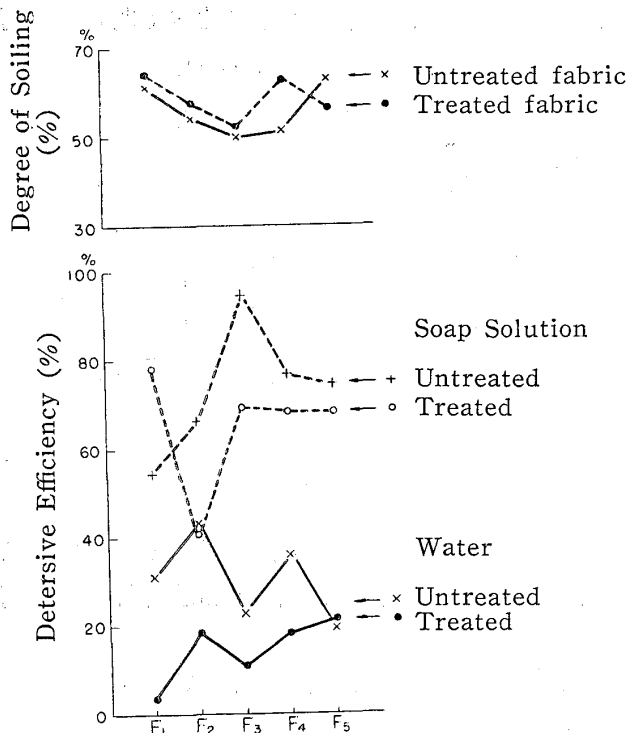


Fig. 2. Fabrics Treated with DMEU.

第2図は、参考のためにこれらの結果を汚染率（図の上半分）と共に図示したものであり、×および+印は未加工原布、●および○印は樹脂加工布を示し、洗浄率における実線は蒸留水洗浄（W₁）を、点線は0.3%石けん液洗浄（W₂）を示す。

未加工布に比べて加工布はほとんどいづれも低い洗浄率を示すが、実験Ⅰにおけるアクリル系ポリマーによる加工布の場合ほどには著しくなく、とくに実験Ⅰの石けん液洗浄で現われていたような強い汚れ保持性は認められない。したがって、木綿以外の繊維による織物の樹脂加工に際しても、著しい汚れ保持の効果を招くものは、アミノ樹脂ではなくて、併用され

るアクリル系ポリマーであると推定できよう。

なお、ナイロン（F₅）がとくに加工布と未加工布との差が少いことは、実際上は第13表のようにほとんど樹脂加工されていないためである。

第13表に、前報¹⁾と同様にして測定した樹脂付着量を示した。

III エマルジョンとして用いられる加工剤成分の効果 Effect of the Additives used as Emulsion

次に、前2項の実験結果から得られたアクリル系ポリマーの著しい汚れ保持性が、単にこれらがエマルジョンの形で使用されているために、加工後には繊維表面に不溶性の樹脂層となるために生じる現象であるとする、アクリル系ポリマーではなくとも、エマルジョンとして使用されるものは、加工布に汚れ保持性を与える原因となり得る。

この見解に対する実情を知るために、各種の樹脂加工剤および併用成分について、主として綿布を対象として同様な実験を行つた。併用成分としたものは、柔軟剤また防水剤撥水剤として用いられるものであり、固型ペーストまたはエマルジョンの形で使用されているものを選んだ。いづれも個々の成分の効果を知るために単独で使用したものであり、加工布の物理的性能などは問題外とした。

1) 試料および実験条件 Experimental

用布は第1表における木綿のタッサーブロードを用いた。

樹脂は第2表における、Prym E（ジメチロールエチレン尿素）から Norane S（シリコーン）までの7種を用い、有効成分に関係なくいづれも容量で10%の加工液とした。

触媒はそれぞれの樹脂その他の成分についての、最適と指示されるものを指示量だけ用いてある。あとの第 16 表において、 $R_1 \sim R_3$ には Catalyst O (有機アミン系) 各 0.2, 1.6, 0.3 Vol %, R_4 には同 KA (金属塩系) 2.0 Vol %, $R_5 \sim R_6$ には同 K をどちらも 0.3 Vol %, R_7 には同 SC-2 を 1.0 Vol % 添加して用いた。

樹脂加工の方法および乾燥その他の諸条件は、実験方法 2. に示した通りで、ソーピングは省いた。汚染や洗浄の条件も、実験方法 2. に示したものであり、したがって実験 I と同様である

2) 汚 染 性 Soiling characteristics

第 16 表は、各加工布の四塩化炭素分散汚染 (S_1) および水分散汚染 (S_2) による、汚染布の反射率 (R. I.) と汚染率 (D. S.) とを示す。各汚染法においては、全試料の汚染順を無作為化してあり、同一条件につき 4 枚の平均値で示してあるが、汚染液間では無作為化してなく別個に実施したものである。

第 17 表は、前表の実験結果の原数値 (省略) に基づく分散分析表であり、上述の実験経過からみて、両種の汚染方法を同一実験計画内として分散分析を施すことは不合理なので、第 18~19 表としては、個々の汚染方法による分散分析を行って、その実験誤差の標準偏差 (推定値) その他を比較しようとした。

Table 16. Soiling Characteristics of the Treated Cotton Fabric with Various Polymers.

Soiling medium Polymer		S_1 (CCl_4)		S_2 (H_2O)		Mean of D. S.
		R. I.	D. S.	R. I.	D. S.	
R_1	Pr. E	13.7	82.4	36.6	51.9	67.2
R_2	B. P-426	15.8	79.7	34.4	54.8	67.3
R_3	Pr. C	15.4	80.0	35.0	54.0	67.0
R_4	Pr. KA	20.5	73.7	40.0	47.4	60.6
R_5	N. 4-JN	9.4	87.9	35.1	53.8	70.9
R_6	N. R	16.7	78.6	39.4	48.2	63.4
R_7	N. S	21.8	72.0	33.3	56.2	64.1
R_8	None	18.7	76.0	37.2	51.1	63.6

Table 17. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
R (Resin or polymer)	350.32	7	50.05	18.09**
S (Soiling medium)	6,354.08	1	6,354.08	299.64**
$R \times S$	251.36	7	35.91	12.98**
E (Residual)	132.81	48	2.767	
Total	7,088.58	63		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 1.66$$

** Significant at 1% Level $F_{48}^1 = 7.21$, $F_{48}^7 = 3.04$

Table 18. Analysis of Variance (Part 1. Soiled by CCl₄-medium)

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
R	790.75	7	112.96	8.42**
E	321.73	24	13.41	
Total	1,112.48	31		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 3.663$$

** Significant at 1% Level $F_{24}^7 = 3.50$

Table 19. Analysis of Variance (Part 2. Soiled by H₂O-medium)

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
R	167.45	7	23.92	5.38**
E	106.77	24	4.449	
Total	274.22	31		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 2.109$$

** Significant at 1% Level $F_{24}^7 = 3.50$

両種の汚染方法ではかなりの差があり、全般に S_1 (CCl₄ 汚染) のほうが高い汚染率を示し、この傾向は前報¹⁾の実験結果とも同一である。

エマルジョンの形で用いられている R_5 (高級脂肪酸樹脂) の S_1 汚染による汚染性がとくに高い。 R_5 や R_7 (シリコーン) の S_2 汚染率も高いが、他の場合に比べてとくに著しい差は現われていない。

3) 洗 浄 性 Detergency

第 20 表は、前項によつて得られた汚染布をそのまま用い、蒸留水 (W_1) または 0.3% 石けん液 (W_2) により、40°C, 30 分間の洗浄試験を行つた結果の洗浄率平均値 (同一条件につき 2 回の反覆) を示す。表面反射率に開きのある汚染布を用いたことについての検討は、実験 I-3) に述べた通りであり、全洗浄順序は無作為化してある。

第 21~23 表は、それらの実験における原数値 (省略) に基づく分散分析表であり、汚染液別に計算をしたのも記載した。

Table 20. Detersive Efficiency (%) of the Treated Fabrics with Various Polymers.

Soiling medium		S_1 (CCl ₄)			S_2 (H ₂ O)		
Washing both		W_1 Water	W_2 0.3% Soap	Mean	W_1	W_2	Mean
R_1	Pr. E	11.4	38.7	25.1	21.2	50.8	36.0
R_2	B. P-426	9.8	41.3	25.5	18.7	47.0	32.9
R_3	Pr. C	10.8	52.8	31.8	17.9	65.0	41.5
R_4	Pr. KA	13.2	39.4	26.3	28.9	53.2	41.1
R_5	N. 4-JN	2.5	35.7	19.1	-20.2	80.9	30.4
R_6	N. R	12.6	58.3	35.5	-17.4	88.1	35.4
R_7	N. S	- 3.2	15.0	5.9	19.8	36.1	28.0
R_8	None	13.9	36.7	25.3	12.9	40.9	31.0

Table 21. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
R (Resin or Polymer)	2,297.59	7	328.23	17.01**
S (Soiling medium)	1,156.00	1	1,156.00	59.90**
W (Washing bath)	25,209.50	1	25,209.50	1,306.19**
R×S	1,100.30	7	157.19	8.14**
R×W	6,201.32	7	885.90	45.90**
S×W	1,748.90	1	1,748.90	90.62**
R×S×W	2,453.84	7	350.55	18.16**
E (Residual)	617.72	32	19.30	
Total	40,785.16	63		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 4.393$$

** Significant at 1% $F_{32}^1 = 7.48$, $F_{32}^7 = 3.25$

* 5% $F_{32}^1 = 4.15$, $F_{32}^7 = 2.29$

Table 22. Analysis of Variance (Part 1. Soiled by CCl_4 -medium)

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
R	1,940.31	7	277.18	16.23**
W	6,728.00	1	6,728.00	394.14**
R×W	527.67	7	75.38	4.41**
E (Residual)	273.20	16	17.07	
Total	9,469.18	31		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 4.13$$

** Significant at 1% Level $F_{16}^1 = 8.53$, $F_{16}^7 = 4.03$

* 5% Level $F_{16}^1 = 4.49$, $F_{16}^7 = 2.66$

Table 23. Analysis of Variance (Part 2. Soiled by H_2O -medium)

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
R	679.40	7	97.06	3.99*
W	18,827.60	1	18,827.60	774.23**
R×W	8,552.46	7	1,221.78	50.24**
E (Residual)	389.09	16	24.318	
Total	28,448.54	31		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 4.92$$

第3図は、参考のために汚染率 (図の上半分) と共に洗浄率を図示したものであり、洗浄率の実線は CCl_4 分散汚染 (S_1) のものを、点線は水分散汚染率 (S_2) の場合を示し、それぞれ×, +印は水洗浄率 (W_1) を、○, ●印は 0.3%石けん液洗浄率 (W_2) を示す。

全般に水分散汚染布のほうが四塩化炭素分散汚染布よりも高い洗浄率を示しているが、これは、汚染布の反射率がひどく異なる (S_1 汚染では平均 16.5%, S_2 汚染では平均 36.4%)

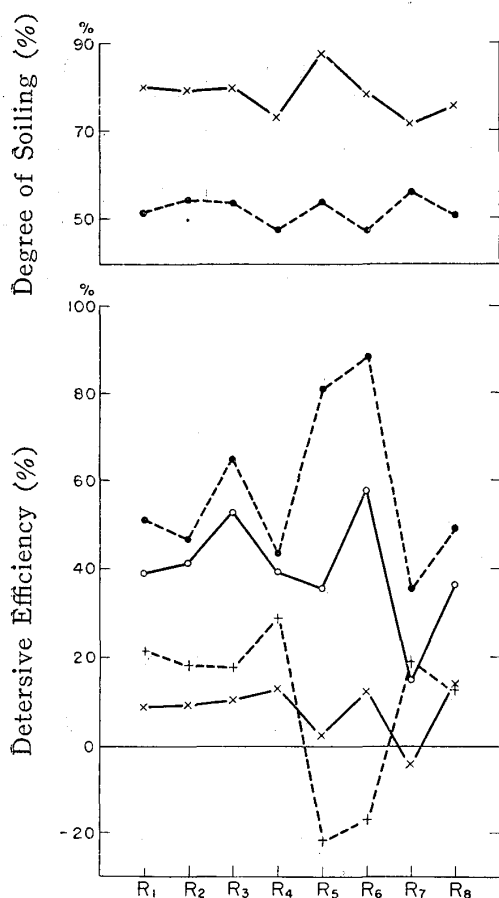


Fig. 3. Cotton Fabric Treated with Various Resins and Additives

— S₁ Soiled by CCl₄-medium
 S₂ Soiled by H₂O-medium
 Washing Bath
 × + W₁ Water
 ○ ● W₂ 0.3% Soap Solution

ので、直接の比較にはならない。それぞれの汚染種別においては、試験布間の反射率にはそれほど差はないので、ある程度まで用いたポリマー（要因 R）の洗浄性の差を論じることができる。

アミノ樹脂系（R₁, R₂）による加工布の洗浄性は、前報¹⁾において認めた結果とほぼ同様であり、未処理原布（R₈）との差もほとんど現われない。カーバマイド型樹脂（R₃）やケトンアルデヒド型樹脂（R₄）による加工布も、前者の石けん液洗浄率（W₂）がやや高い値を示す程度で、R₈との差は少い。シリコーン加工布（R₇）についても、前報¹⁾とほぼ同様な結果が得られている。

脂肪酸複合樹脂（R₅）は非イオン性のエマルジョンの形で用いたものであり、したがって、加工後に繊維表面に樹脂の皮膜層を形成する傾向は、アクリル系ポリマーと同様なわけであるが、石けん液洗浄率は著しく高く、アクリル系のような強い汚れ保持性は示さない。第四級アンモニウム塩（R₆, Verane PF 型のカチオン性撥水剤である）も、固型ペースト状で用いたものであつて同様の見解が成立つが、やはり石けん液洗浄率は著しく高い。

これら両種の場合の水洗浄率が逆に著しく低いことは、加工布の撥水性のためもあり得るが、また一方には、他の水溶性加工剤を用

いた場合とは異つて、木綿繊維表面のヒダやシワを被うこととなり、そのために現われていた水洗浄の容易さが失われるためと考えられる。この後者の原因は、アクリル系ポリマーの場合はもとより、シリコーンを多量に使用した際にも見られる現象である。したがって、アクリル系ポリマー加工布に認められた石けん液洗浄率も著しく低いことは、単に繊維表面の変化だけに基づくものではないと考えることができよう。

総 括 Summary

前報¹⁾において、樹脂加工綿布の汚れやすさ、および付いた汚れが著しく洗浄し難い性質は、併用されているアクリル系ポリマーが主因であることを確め得たので、本報には引き続き次のような事実を検討した。

1) アクリル系ポリマーを、レーヨン・アセテート・ビニロン・ナイロン等による織物

の加工に用いても、綿布の場合と同様な著しい汚れ保持性が現われ、ことに石けん液洗浄によつても洗浄し難くなる。繊維種別によつての差異を認めにくいことから、これらの諸性質は、繊維表面に形成されたアクリル樹脂皮膜の性質によるものと考えられる (実験 I, 第 3~10 表, 第 1 図)。

2) ジメチロールエチレン尿素による加工によつても、若干の洗浄率低下が見られるが、アクリル系ポリマーを用いた場合のような甚しいものではない。

3) 綿布だけにつき、アクリル系ポリマーを除く、各種の型の加工用樹脂や撥水剤を用いて処理し、同様に汚染性および洗浄性を検討したが、アクリル系のような著しい汚れ保持性は認められなかつた。エマルジョンの形で使用されるものは、木綿繊維の表面状態を変化することも加わつて、水洗浄率は著しく低下するが、石けん液による洗浄性は高く、アクリル系ポリマーによる加工布の汚れ保持性は、単に表面状態のためばかりではないものと考えられる。

(謝辞) 本報は繊維製品消費科学研究会 (東京) の分担課題として実施した実験結果の一部であり、試験布および研究費の提供を受けた日本化学繊維協会に感謝する。洗浄試験の便を与えられた本学矢部教授には、重ねて深謝の意を表する。また実験に協力して頂いた渡辺許子・大野マツエの両氏にも感謝したい。

引用文献 References

- 1) 松川哲哉・渡辺正子, お茶の水女子大学自然科学報告, 9, No. 1, 24 (1958)
- 2) B. G. Simpson, Am. Dyest. Repr., 46, P 991 (1957)
- 3) L. W. Mazzeno Jr. et al, ibid., 47, P 609 (1958)
- 4) R. T. Graham et al., Text. Res. J., 28, 252 (1958)
- 5) 松川哲哉, 樹脂加工布の防汚性改善に関する研究, 繊維学会誌投稿中 (Feb. 23, 1958)
- 6) 日本油化学協会編, 油脂化学便覧, p. 654 (丸善, 1958)
- 7) 松川哲哉, 本誌, 5, No. 1, 109 (1954)
- 8) 松川哲哉・矢部章彦・柿原泰, 日化第 7 年会発表 (April, 1954)

(Received March 31. 1959)