

## 繊維製品の汚れに関する研究 (第5報)

## 樹脂加工綿布の汚染性および洗浄性

松川 哲哉・渡邊 正子

Studies on the Soiling of Fabrics. Part 5  
The Soiling and Deterging Characteristics of Resin  
Finished Cotton Fabrics.

Tetsuya Matsukawa and Masako Watanabe

Laboratory of Textiles, Faculty of Home Economics,  
Ochanomizu University, Tokyo.

## Abstract

Resin finished fabrics are usually considered that difficult to be soiled and easy to be de-soiled. However we have some question about this conception, both from the results of several preparatory experimentals and from the experiences in end uses. The structure of using resins and the condition of application to fabrics are seemed big factors in the soiling behaviour.

In this paper, the soiling characteristics of resin finished cotton fabrics, so-called the crease resistant fabrics, are compared using the artificial soiling medium, that is the dispersion of carbonblack and others in carbontetrachloride ( $S_1$ ) or in water ( $S_2$ ). Soil preventive properties in a wide sense, see the previous papers\*, are also discussed as the deterative characteristics by the method of washing test. The soiled fabrics for this test are prepared using the same resin finished fabrics as those for soiling test.

The chief results obtained are as follows.

1) Commercial resin finished fabrics are more easily soiled by the water-medium soiling ( $S_2$ ) than the unfinished original fabrics ( $R_0$ ), and moreover the soils on the former fabrics are more difficult to be deterged, when washed in water ( $W_1$ ), than those on the latter fabrics.

2) The difference of the dispersing medium in the artificial soiling bath,  $CCl_4(S_1)$  or water ( $S_2$ ), is a not so essential factor in the soiling and deterging characteristics of commerical resin finished fabrics.

3) Among the several types of resin which are commonly used for finishing, the following characteristics are found.

Fabrics finished by polyacrylic ester or its copolymer ( $R_5, R_6$ ) have special easiness to be soiled, and the soils on those are particularly difficult to be deterged, even if washed in 0.3% soap solution ( $W_2$ ).

Urea, melamine and their methylol derivatives ( $R_1 \sim R_4$ ), when used as finishing agent, have almost the same effect on the soiling property of fabrics, but on the detergency of finished fabrics show differences in some extent. However the soils on those fabrics are more difficult to be removed when washed in water ( $W_1$ ) than those on unfinished one ( $R_0$ ), but have almost the same detergency when washed in soap solution ( $W_2$ ).

\* Natural Science Report, Ochanomizu University, 8, 113, 123 (1957)

Fabrics finished by water repellent agent ( $R_7$ ) have almost the same quality of the soiling characteristics as those finished by acrylic polymer, but their detergency in soap solution ( $W_2$ ) are higher than  $F_0$ , although that in water ( $W_1$ ) are rather lower than  $F_0$ .

4) Degrees of soiling of these resin finished fabrics are higher by  $CCl_4$ -medium ( $S_1$ ) than  $H_2O$ -medium ( $S_2$ ), and the detergency of soil on those fabrics are higher by washing in soap solution ( $W_2$ ) than in water ( $W_1$ ). Finished fabrics showing high crease resistance, which assumed having much resin pick-up, have low detergency, especially when washed in water.

5) Amount of the catalyst (accelerator) has little effect on the soiling and deterging characteristics of the finished fabrics. The curing (baking) time has also little effect on the soiling property, but the longer the curing time, the lower the detergency in water ( $W_1$ ), although the detergency in soap solution ( $W_2$ ) increases with the time of curing.

The effect of the soaping after the curing is a big factor in soiling characteristics, and the soaped fabrics ( $P_2$ ) show higher degrees both of soiling and of detergency than the unsoaped fabrics ( $P_1$ ).

## 緒 言 Introduction

澱粉糊その他による糊付け加工布は、水に分散ないし溶解した濡れた汚れに対しては、むしろ未糊付布よりも汚れ易く、また油性の汚れや人体による汚れに対しても、ある程度の防汚性は示すが、数値的には未糊付布の場合とさして大差はない。従つて、糊付け加工による防汚性は、狭義の防汚性 すなわち Soil Prevention よりも、糊料の性質に伴つて、付着した汚れを洗浄に際して落としやすくする、いわば広義の防汚に対して効果をもつものと結論される。<sup>1)2)</sup>

合成樹脂 (Synthetic resin) を織物加工に適用することによつて防汚効果を与えようとする最初の試みが、かなり古く 1910 年頃から現われていることは、上述の糊付け加工においては顕著には期待できない初期の Soil Prevention を向上させたいという趣旨に基づくものと思われる。<sup>2)</sup>

しかしながら、その後の織物樹脂加工の主目的は、専ら防皺・防縮・型付け・風合などの物理的性質の向上に向けられていて、防汚を目的とする加工方法については考慮も払われず研究も見当らない。

一般には、樹脂加工布には汚れが付きにくく、付いた汚れは洗浄によつて容易に脱落し得るものと漫然と考えられている。しかし筆者らは、末端消費者の声も聞き実地の経験にも基づき、また一方には、汚れの分散媒の差 (もつとも単純には水分散と、四塩化炭素などの有機溶媒分散との場合) によつて未処理の木綿・ビスコースレーヨンなどでさえも、汚染性および汚れの洗浄性に著しい差異の現われること<sup>3)</sup>から、このような見解には兼々疑問を抱いて来た。つまり、樹脂加工布には要素が著しく多く、加工樹脂の系統において既に幾つかあり、かつ各種の配合を行つて樹脂加工液としているものであり、キュアリングの条件などによつても大きく左右されることと、それに伴つて未加工布や、糊付布よりもなお一層、汚れの種類によつての開きも大きいものと考えられる。

本報にはそれらの実験結果のうち、木綿布の樹脂加工を幾つか行い、それらについての汚染性および付いた汚れの洗浄性に直接関連した一部分だけを報告し、使用した樹脂成分との作用を論ずる。

## 実験方法 Experimental

### 1. 試験布 Fabrics

本報告の実験に主として用いたものは、木綿タッサー (Cotton Home Tussores) であり、実験 II, III には 第 1 表のタッサー 3 を用いた。他に参考として、実験 I には木綿グログラン (Cotton Grosgrain) も加え、それぞれ第 1 表の 1, 2 の試料を使用し、前報<sup>1)</sup>までとの比較のために晒金巾 (Bleached Cotton Shirting) も用いた。

Table 1. Sample of Cotton Fabrics

Fabric		Yarn		Density/cm		Thickness (mm)	Remark
		W.	F.	W.	F.		
Tussore	1	40/2	40	55	26	0.25	Resin finished
"	2	40/2	40	38	21	0.32	
"	3	40/2	40	42	20	0.30	
Grosgrain	1	20/2	20	52	22	0.41	Resin finished
"	2	20/2	20	52	22	0.39	
Shirting		60	60	42	39		

### 2. 樹脂加工 Resin finishing

主として尿素・メラミン系樹脂 (Urea-melamine formaldehyde resin) を用いた。しかし、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はないので、各系統樹脂の加工最適条件にはよらず、他の配合剤はなるべく用いず、樹脂成分の含有量を同一濃度とし触媒量・絞水率・加熱条件等も同一にして加工を実施し、樹脂種別・加工条件等の防汚性や洗浄性に及ぼす影響を検出しようとした。

#### a) 樹脂原液および触媒 Resin and Catalyst

第 2 表の如き樹脂原液を用いた。いずれも木綿・レーヨンの樹脂加工用の市販品 (住友化学製品 "Sumitex") であり、"N" としたものは参考のために使用した撥水加工用液 (同社製品 "Sumipel" N) である。なお次表には同社製の主な触媒の符号、ならびに各樹脂原液について標準として指示されている触媒種別およびその使用量も併記した。

Table 2. Resin

No.	Type of Resin	Appearance	Solid (%)	Standard Use (%)	
				Resin	Catalyst
R <sub>1</sub> MW	Modified melamine	Transparent solution	80	12.5	MX 4.
R <sub>2</sub> 450	Urea	"	52	15.0	ACX 1.5
R <sub>3</sub> 501	Urea-melamine copolymer	Paste	40	15.0	ACX 1.05
R <sub>4</sub> 901	Ethylene-urea	Transparent solution	50	12.5	MX 2.5
R <sub>5</sub> 701	Acrylic ester	Emulsion (Anionic)	40	*	
R <sub>6</sub> 706	Acrylic copolymer	" (Cationic)	30	*	
R <sub>7</sub> "N"	Water repellent	Transparent solution	40	15.0	ACX 1.0

\* Generally used by the mixture with other resins such as R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>.

Table 3. Catalyst (Accelerator)

No.	Type of Catalyst	Appearance	Solid (%)	Density	pH
A <sub>1</sub> MX	Acidic inorganic salt	Transparent solution	35	1.05	5.5~6.0
A <sub>2</sub> ACX	Organic amine salt	„	30		7.7

## b) 加工方法 Procedure

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使用して、それぞれ一定の絞水率 (約 70~80%) にまで脱液し、恒温乾燥器中でまず 70~80°C にて約 30 分間ほど予備乾燥を行い、次いで 150±5°C にて 10 分間のベーキング (Baking, キュアリング Curing, 熱処理) を施した。これらの加工条件の異なるものについては、それぞれ実験結果の項において明示する。

熱処理後のソーピング (Soaping, 石けん水洗浄) は、実際の樹脂加工過程においては必須の操作である。しかし本報告における実験では、なるべく樹脂成分と汚染性との関連をよく検出するために、とくにソーピングの効果を論じる場合を除いては省略した。

ソーピングを実施する場合には、0.3% 石けん水を用い、50°C, 30 分間の処理を行い、続いて熱湯にてすすぎの洗浄を 2 回行つた。

## 3. 人工汚染 Artificial Soiling

第 4 表の如く、前報までに述べたものと、ほぼ同一の組成により、カーボンブラックを牛脂硬化油・流動パラフィンと共に水または四塩化炭素に分散させたものを用いた<sup>1)3)</sup>。この方法に関する適用の限界や妥当性については前報までに譲る。前報と異なる点は、水分散汚染のために用いた非イオン活性剤の影響を考慮して、四塩化炭素分散の汚染液にも第 4 表 S<sub>1</sub> として非イオン活性剤を併用したことである。非イオン活性剤としてはなるべく洗浄作用に影響が少ないものとして、第 2 報と同様に Tween 80 (Polyoxyethylene sorbitan monooleate) と Span 20 (Sorbitan monolaurate) とを等量あて混合して用いた。<sup>3)</sup>

Table 4. Composition of the Artificial Soiling Medium

No.	Carbonblack	Hardened Beaf Fat	Liquid Paraffin	Nonion Emulsifier*	Carbon-tetrachloride	Water
S <sub>1</sub>	0.5 g	0.5 g	1.5 g	0.5 g	250 cc	0 cc
S <sub>2</sub>	0.5	0.5	1.5	0.5	0	250
S <sub>3</sub>	0.5	0.5	1.5	0	250	0

\* Mixture of Tween 80 and Span 20 (1:1).

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。

汚染程度の判断には、表面反射率 (Surface reflective index) を用いた。汚染前後の反射率をそれぞれ  $R_0$ ,  $R_s$  とするとき、次式によつて汚染率を算出する。

$$\text{汚染率 (Degree of Soiling) (\%)} = \frac{R_0 - R_s}{R_0} \times 100$$

ただし、 $R_0$  はほぼ同一であるので、汚染布反射率  $R_s$  だけで比較したものもある。

#### 4. 洗 浄 試 験 Washing test

広義の防汚性を論ずるために、汚染したあとにさらに洗浄試験を実施した<sup>2)</sup>。

洗浄による汚れの脱落性を比較する目的のためには、原則的には同量の汚れが同様の状態で付着している場合ではないと正確を期し難い。洗浄率を、表面反射率の変化による次式

$$\text{洗浄率 (Efficiency of Detergency) (\%)} = \frac{R_w - R_s}{R_0 - R_s} \times 100$$

ただし、 $R_w$  は洗浄後の反射率を示す。

によつて判定する場合には、汚染布の反射率が  $R_s = 30 \pm 2\%$  のものを用いることを日本油化学協会洗浄力試験法委員会では標準としているので<sup>4)5)</sup>、原則としてこの範囲のものを使用した。なお、とくに付言して上記の反射率の範囲外になる汚染布のままで洗浄試験を実施したものもある。

洗浄試験には、Atlas 社製 Launder Ometer (Type L 2Q, Model B2) を用い、容量 500 cc のガラス瓶 1 個につき、洗浄液 100 cc、試験布 10×5 cm 1 枚、ゴム球 (直径 3/8 inch, 重量 0.45 g) 10 個宛を封入し、とくに断らない限りは 40°C, 30 分間の洗浄を行い、その後に 100 cc 宛の冷水を用いて軽く 2 回宛の水洗をした。

### 実験結果および考察 Results and Discussion

#### I 汚洗液による差異

##### Effect of the Soiling Medium

樹脂加工布の汚染性は、人工汚れ成分が同一であつても、それらの分散媒によつて著しく変化しうるものと予想される。前報までにしばしば比較検討を行つて来た 四塩化炭素分散と水分散との場合について、まず比較を行つた。カーボンブラックを水に分散する場合には、界面活性剤を添加しないと安定な汚染液が得られないので、 $\text{CCl}_4$  分散の標準汚染液の場合にも同じく活性剤を加えたものも用い、効果の比較を行つた。

#### 1) 試料および実験条件 Experimental

試験布としては本項の実験に限り、実験方法 1. における第 1 表のごとく市販状態の樹脂加工布 (第 1 表の Tussore 1. および Grograin 1.) を用い、それぞれの未加工布 (同 No. 2) との比較を行つた。ただし、これらの加工布はそれぞれの未加工布とは必ずしも糸使い等が同一ではない。

人工汚染液としてはさきの第 4 表にあげた 3 種の方式をとり、四塩化炭素に分散の場合にも  $S_1$  には界面活性剤を添加して、標準汚染液 ( $S_3$ ) と水分散汚染液 ( $S_2$ ) との比較の仲介とした。汚染方法や汚染率の算出は 実験方法 3. に述べた通りである。各条件について 3 枚宛の繰返しをもち、無作為化した順序で汚染を行つた。

次に、これらの汚染布の反射率 (汚染率の 63% が、ほぼ反射率の 30% に相当している。) は同一ではないが、このまま 実験方法 4. に述べた如き方法と条件 (40°C, 30 分) とで蒸溜水による洗浄試験を行い、洗浄率を計算した。

## 2) 汚染性 Soiling Characteristics

個々の測定値は省略し、各条件における汚染率の平均値を第5表として示す。第6表にはその原数値に基づく分散分析表を示す。

Table 5. Soiling Medium and Soiling Characteristics

Fabrics  Soiling Medium	F <sub>1</sub> Tassour				F <sub>2</sub> Grosgrain				Mean
	R <sub>1</sub> Resin finished		R <sub>2</sub> Original		R <sub>1</sub> R. finished		R <sub>2</sub> Original		
	R. I.*	D. S.*	R. I.	D. S.	R. I.	D. S.	R. I.	D. S.	D. S.
None	79.7	0.	76.0	0.	75.0	0.	78.0	0.	0.
S <sub>1</sub>	37.1	53.5	33.0	57.3	27.3	63.6	26.9	65.5	60.0
S <sub>2</sub>	23.8	70.6	35.4	53.4	20.9	72.1	27.4	64.9	65.3
S <sub>3</sub>	20.7	74.1	19.3	74.5	26.0	65.3	20.6	73.4	71.8
Mean	27.2	65.9	29.3	61.7	24.7	67.0	25.0	67.9	65.7

\* R. I. Surface Reflective Index

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

Table 6. Analysis of Variance (D. S. in Table 5.)

Source of Variance	Sum of Square (SS)	Degree of Freedom ( $\phi$ )	Mean Square (V)	Variance Ratio (F)
F (Fabric)	133.79	1	133.79	36.16**
R (Resin Finishing)	9.82	1	9.82	2.65
S (Soiling Medium)	763.14	2	381.57	103.13**
F×R	44.96	1	44.96	12.15**
F×S	303.58	2	151.79	41.02**
R×S	486.05	2	243.03	65.68**
F×R×S	41.49	2	20.05	5.61**
E	88.76	24	3.70	—
Total	1,871.59	35		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 1.92$$

\*\* Significant at 1% Level  $F_{24}^1 = 7.82$ ,  $F_{24}^2 = 5.61$

\* „ 5% Level  $F_{24}^1 = 4.26$ ,  $F_{24}^2 = 3.40$

第5～6表の結果からみると、汚染性の平均結果としては、汚染媒の主効果(S)および樹脂加工の有無との交互作用効果(R×S)が著しく大きいので、どちらの織物であつても加工・未加工の差は明らかには生じていない。すなわち、第6表において、加工の有無(要素R)は有意性を示していない。水分散汚染液(S<sub>2</sub>)における場合には、いずれも加工布(R<sub>1</sub>)のほうが汚染しやすくなつていて、これは一般に常識的に考えられている場合とは反対である。この現象に関しては次のようなことが考えられる。

汚染液に非イオン活性剤を共存させていること。……樹脂加工の場合に、非イオン活性剤を分散媒として添加していること等に関連し、カーボンブラックに付着したまま、加工

布の樹脂成分に吸着されやすくなることが考えられる。しかし、四塩化炭素分散の場合の  $S_3$  (活性剤なし) と  $S_1$  (活性剤あり) とを比較すると、 $S_1$  によるほうが汚染されやすいという事実はなく、むしろその反対であり、また、 $S_1$  汚染によれば樹脂加工布のほうが汚染率はむしろ低いほどである。従つて、非イオン活性剤の共存は、汚染に関して本質的なものとは考えられない。なお、実験 III において再検討を加える。

汚染液に試験布を浸漬してしまうこと。……試料としたこの市販状態のものは、撥水剤も併用してある。このような樹脂加工布の表面の撥水性による、水滴状の汚れを撒布する場合に生ずる防汚効果とは異なり、本実験では汚染液に浸漬をしている。従つて水分散汚染液中から却つて汚れ成分を選択吸収しやすくなるものと考えられる。上記の撒布法による汚染の場合にも、速やかに汚染媒を除去せずにおけば、その液滴の周辺には汚れが蓄積されよう。

分散媒の差は、 $S_1$  と  $S_2$  との間でしか比較し難いが、どちらの織物の場合にも、未加工布ではほとんど差がなく、ごく僅かに水分散汚染液 ( $S_2$ ) のほうが汚染しにくい程度である。これに反し、加工布ではいずれも四塩化炭素分散汚染液 ( $S_1$ ,  $S_3$ ) のほうが汚染しにくくなつていて、この理由に関してはさきに若干の考察を加えた。

全般に  $S_3$  の標準法のほうが  $S_1$  よりも汚染しやすいことは、 $S_1$  においては非イオン活性剤の共存によつて、カーボンブラックが汚染液中に安定に懸濁されて、大きな集合粒子となることが避けられるためかとも考えられる。これに関しては沈降法による安定性の比較を行つた。

### 3) 洗 浄 性 Detergency

前項における汚染布を、蒸留水だけを用いて 40°C, 30 分間の洗浄試験を行つた結果の、各原数値は省略して平均値を次の第 7 表に示し、分散分析表を第 8 表とする。

Table 7. Soiling Medium and Detersive Efficiency (%)  
(Washed in Water, at 40°C, 30 min.)

Fabrics Soiling Medium	F <sub>1</sub> Tassour		F <sub>2</sub> Grosgrain		Mean				
	R <sub>1</sub> Resin finished	R <sub>2</sub> Original	R <sub>1</sub> R. finished	R <sub>2</sub> Original	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Mean
$S_1$	10.6	36.3	4.0	30.6	28.5	17.3	7.3	33.5	20.4
$S_2$	1.5	43.1	0.7	36.1	22.3	18.4	1.1	39.6	20.4
$S_3$	4.1	34.5	4.2	17.6	19.3	10.9	4.1	26.1	15.1
Mean	5.4	38.0	3.0	30.1	23.4	16.6	4.2	34.1	19.0

汚染率の場合とは異なり、加工・未加工の間 (要素 R) に著しい差が現われ、これは、汚染液 (要素 S) や織物 (要素 F) による差異よりも遥かに大きい。すなわち洗浄の結果はいずれの場合にも、加工布に付いた汚れは未加工布よりも却つて落ちにくいことを示し、樹脂加工によつて広義の防汚性<sup>2)</sup>はむしろ低下するものであるといえる。

この現象は、加工布においては、その樹脂成分と、用いた人工汚れ成分のいずれかとの間にあつて、強い結合が生じ得るものと予想される。これに関しては、あとの実験 III においてキュアリングやソーピングの程度を変えて再び検討を行う。

Table 8. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)
F (Fabric)	337.33	1	337.33	46.66**
R (Resin Finishing)	7,522.72	1	7,522.72	1,034.76**
S (Soiling Medium)	223.32	2	111.66	15.36**
F×R	121.69	1	121.69	16.77**
F×S	30.62	2	15.31	2.11
R×S	442.62	2	221.31	30.44**
F×R×S	124.53	2	62.27	8.57**
E	174.53	24	7.27	
Total	8,977.36	35		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 2.70$$

\*\* Significant at 1% Level  $F_{24}^1 = 7.82$ ,  $F_{24}^2 = 5.61$

\* „ 5% Level  $F_{24}^1 = 4.26$ ,  $F_{24}^2 = 3.40$

樹脂加工の有無と織物別との間 (F×R) および汚染液との間 (R×S) の交互作用効果も大きく、これらを 前項 2) 汚染性の結果 (汚染率ではなく表面反射率  $R_s$  で示した) と共に図示すれば次の第 1 図の如くなる。汚染布の明度による差よりは R の要素がずっと重要であることがわかる。

## II 加工樹脂の種類による差異

### Effect of the Type of Resin

前項の実験はすべて市販状態の樹脂加工布について、それぞれ加工前の同種織物との比較を行ったものである。従って、汚染性もしくは汚れの洗浄性に与る要素は、加工に用いた樹脂そのものの化学的性質であるのか、触媒・浸透剤・分散剤・撥水剤・安定剤などの共存成分の性質のためであるのかを検出し難い。

本項の実験にはこの点を吟味するために、加工布の性能や実用性の問題は除外視して、各代表的な樹脂を用いて同一原布を同一条件で樹脂加工し、それによる加工布の汚染性および付いた汚れの洗浄性を比較した。そのために、各型の樹脂における最適加工条件は無視し、加工液中の樹脂成分含有量を一定濃度として用い、触媒も同一量とした。

#### 1) 試料および実験条件 Experimental

試験布の原布は、実験方法 1. 第 1 表に示した未加工タッサー 3 (Tussore No. 3 in Table 1) である。

樹脂原液は、実験方法 2. 第 2 表に示した市販品 (Sumitex) の 7 種類であり、この

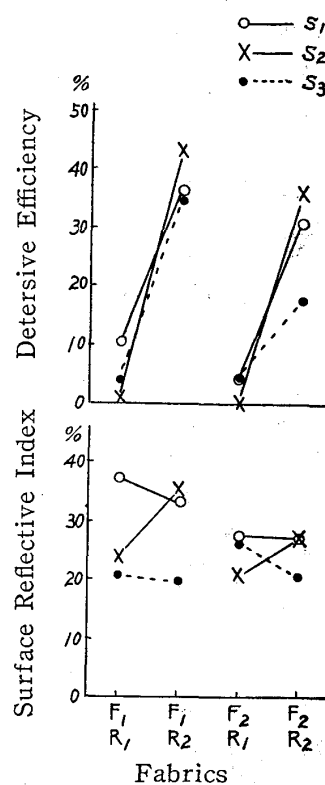


Fig. 1. Effect of the Soiling Medium and the Resin Finishing.

中には樹脂加工用の原液ではないが、撥水剤 N (Sumipel N) も含め、前項 I の実験における考察を補足しようとした。

樹脂原液の濃度は、各固型分としてそれぞれ 10.0% になるように用いた。触媒は、実験方法 2. 第 3 表に示した両者をそれぞれ単独に使用し、濃度は、Accelerator MX (金属塩型) の場合は 4.0%, Accelerator ACX (有機アミン塩型) の場合には 2.0% に選んだ。加工条件は 実験方法 2. b) に述べた通りであるが、ソーピングを省略した。汚染に関連した現象は主としていわゆる表面樹脂 (付着樹脂) によつて現われるので、<sup>6)</sup> 樹脂種別による差異を明瞭に検出するためである。

人工汚染液としては、前項 I の実験における第 4 表記載のものうち、四塩化炭素分散汚染液  $S_1$  と、水分散汚染液  $S_2$  とだけを用いた。汚染方法は実験方法 3. に述べた通りで、各条件につき 6 枚宛の繰返しをもち、無作為化した順序で行った。

洗浄試験は 実験方法 4. によつて行つたが、蒸留水洗浄の他に、0.3% 石けん水洗浄も加え、それぞれ 40°C で 30 分間実施した。

## 2) 汚 染 性 Soiling Characteristics

個々の測定値は省略し、各条件における汚染率の平均値 (6 回繰返し) を第 9 表とし、同一実験計画内で実施した 未加工布の場合も平均値を示した。次にこの未加工布 ( $R_0$ ) は除外し、原数値 (省略) に基づく分散分析表を第 10 表とした。第 11 表として示したものは、分散分析を兩種の汚染液について別個に行つた場合であり、水分散の場合 ( $S_2$ ) のほうがやや誤差項が大きくなる。

Table 9. Degree of Soiling (%) of the Resin Finished Fabrics and the Type of Resin Used

Soiling Medium Catalyst Resin	$S_1$ (in $CCl_4$ )			$S_2$ (in Water)			Mean
	$A_1$ (MX)	$A_2$ (ACX)	Mean	$A_1$ (MX)	$A_2$ (ACX)	Mean	
$R_1$ (MW)	65.9	58.4	62.1	53.2	53.7	53.5	57.8
$R_2$ (450)	65.2	58.7	62.0	50.4	51.7	51.0	56.5
$R_3$ (501)	63.9	58.7	61.3	50.4	53.4	51.9	56.6
$R_4$ (901)	70.5	54.9	62.7	54.6	56.1	55.3	59.0
$R_5$ (701)	64.5	65.3	64.9	63.2	60.9	62.0	63.5
$R_6$ (706)	68.0	68.5	68.3	52.9	52.1	52.5	60.4
$R_7$ ("N")	67.9	57.7	62.8	54.1	55.8	55.0	58.9
Mean*	66.6	60.3	63.4	54.1	54.8	54.5	59.0
$R_0$ (None)	—	—	59.8	—	—	50.5	55.2

\* Excluding the Figures of  $R_0$  (Original Fabric)

全般に四塩化炭素分散のほうが水分散よりも汚染率が高い。この現象は前項の実験 I の結果とは異なるが、これは 実験 I は市販状態の加工布を用いているためであつて、加工液組成を単純化した本項の実験および次の実験 III では同様に現われる。従つて、市販の加工布が水分散によつて未加工布よりも汚れやすい原因は、加工樹脂成分のためではないものと考えられる。

Table 10. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)
S (Soiling Medium)	3,386.72	1	3,386.72	748.45**
R (Resin)	845.97	6	140.99	31.16**
A (Catalyst)	320.66	1	320.66	70.86**
S×R	545.74	6	90.96	20.10**
S×A	511.36	1	511.36	113.01**
R×A	203.92	6	33.99	7.51**
S×R×A	453.30	6	75.55	16.70**
E	633.50	140	4.525	
Total	6,901.14	167		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 2.127$$

\*\* Significant at 1% Level  $F_{140}^1 = 6.82$ ,  $F_{140}^6 = 2.93$

Table 11. Analysis of Variance (Separately Calculated on Both Soiling Medium)

a) Fabrics Soiled by  $\text{CCl}_4$ -Medium ( $S_1$ )

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)
R (Resin)	438.33	6	73.06	19.0**
A (Catalyst)	805.38	1	805.38	209.4**
R×A	641.32	6	106.89	27.8**
E	269.29	70	3.847	
Total	2,154.32	83		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 1.961$$

b) Fabrics Soiled by  $\text{H}_2\text{O}$ -Medium ( $S_2$ )

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)
R (Resin)	977.41	6	162.90	35.8**
A (Catalyst)	11.37	1	11.37	2.5
R×A	54.33	6	9.06	2.0
E	318.74	70	4.553	
Total	1,361.85	83		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 2.133$$

\*\* Significant at 1% Level  $F_{70}^1 = 7.01$ ,  $F_{70}^6 = 3.07$

\* „ 5% Level  $F_{70}^1 = 3.98$ ,  $F_{70}^6 = 2.23$

加工樹脂の種別 (要因 R) による差異は、アクリル系 ( $R_5$ ,  $R_6$ ) と撥水剤 ( $R_7$ ) との場合の汚染率がやや高いが、尿素・メラミン系の相互間では、樹脂種別の影響はほとんど現われず、ことに水分散による汚染では差がほとんどない。また、いずれの場合にも参考と

して示した未加工布 ( $R_0$ , 分散分析には除外した) よりも汚染率は平均としてやや高い。

触媒 (要因 A) による差異が四塩化炭素分散の場合には現われているが, これは樹脂化の程度によるものか, ソーピングを省いたために触媒成分が残存しているためかは明らかではない。ただし次項の実験 III の結果によれば, このいずれも汚染性には関連が薄いものと考えられる。

### 3) 洗 浄 性 Detergency

第 12 表 a) b) には, これらの汚染布をそのまま用い, 蒸溜水または 0.3% 石けん水によつて, 40°C, 30 分間の洗浄試験を行つた結果の平均値 (同一条件につき 3 回の繰返

Table 12. Detersive Efficiency (%) of the Resin Finished Fabrics and the Type of Resin Used (Washed at 40°C, 30 min.)

a) Fabrics Soiled by  $\text{CCl}_4$ -Medium ( $S_1$ )

Washing bath	$W_1$ Water			$W_2$ 0.3% Soap Solution			Mean
Catalyst Resin	$A_1$ (MX)	$A_2$ (ACX)	Mean	$A_1$ (MX)	$A_2$ (ACX)	Mean	
$R_1$ (MW)	31.5	20.0	25.8	44.9	46.8	45.9	35.8
$R_2$ (450)	24.6	16.0	20.3	36.9	50.9	43.9	32.1
$R_3$ (501)	23.1	20.5	21.8	38.0	53.3	45.7	33.7
$R_4$ (901)	28.9	27.8	28.4	32.3	55.3	43.8	36.1
$R_5$ (701)	2.8	2.2	2.5	3.6	3.9	3.8	3.8
$R_6$ (706)	8.8	5.6	7.2	12.1	6.2	9.2	8.2
$R_7$ ("N")	11.3	34.0	22.7	31.4	57.0	44.2	33.4
Mean*	18.7	18.1	18.4	28.5	39.1	33.8	26.2
$R_0$ (None)	—	—	38.3	—	—	50.2	44.3

\* Excluding the Figures of  $R_0$  (Original Fabric)

b) Fabrics Soiled by  $\text{H}_2\text{O}$ -Medium ( $S_2$ )

Washing bath	$W_1$ Water			$W_2$ 0.3% Soap Solution			Mean
Catalyst Resin	$A_1$ (MX)	$A_2$ (ACX)	Mean	$A_1$ (MX)	$A_2$ (ACX)	Mean	
$R_1$ (MW)	16.2	7.0	11.6	48.7	47.3	48.0	29.8
$R_2$ (450)	36.8	23.7	30.3	42.8	49.5	46.2	38.2
$R_3$ (501)	18.4	17.7	18.1	46.0	49.5	47.8	32.9
$R_4$ (901)	27.8	32.9	30.4	44.5	48.7	46.6	38.5
$R_5$ (701)	8.1	8.5	8.3	15.7	17.1	16.4	12.4
$R_6$ (706)	-1.7	0.8	-0.4	4.1	10.0	7.2	3.4
$R_7$ ("N")	-0.3	15.4	7.6	50.9	57.3	54.1	30.9
Mean*	15.0	15.1	15.1	36.1	39.9	38.0	26.6
$R_0$ (None)	—	—	33.4	—	—	46.9	40.2

\* Excluding the Figures of  $R_0$  (Original Fabric)

し)を示す。次にそれらの原数値(省略)に基づく分散分析表( $R_0$ は除外する)を第13表とし、第14表には用いた汚染布の汚染液別に示した。

Table 13. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)
S (Soiling Medium)	60.48	1	60.48	1.89
W (Washing Bath)	15,563.63	1	15,563.63	484.85**
A (Catalyst)	411.72	1	411.72	12.83**
R (Type of Resin)	26,550.06	6	4,425.01	137.85**
S×W	645.24	1	645.24	20.13**
S×A	104.10	1	104.10	3.24*
S×R	825.73	6	137.62	4.29**
W×A	636.48	1	636.48	19.83**
W×R	4,731.58	6	788.60	24.57**
A×R	1,926.82	6	321.17	10.01**
S×W×A	1.35	1	1.35	0.04
S×W×R	1,207.97	6	201.33	6.27**
S×A×R	1,908.11	6	318.02	9.91**
W×A×R	957.06	6	159.51	4.97**
S×W×A×R	327.33	6	54.46	1.70
E	3,597.34	112	32.10	
Total	58,134.52	167		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 5.665$$

\*\* Significant at 1% Level  $F_{112}^1 = 6.87$ ,  $F_{112}^6 = 2.97$

\* „ 5% Level  $F_{112}^1 = 3.93$ ,  $F_{112}^6 = 2.18$

Table 14. Analysis of Variance (Separately Calculated on Both Soiling Medium)

a) Fabrics Soiled by  $\text{CCl}_4$ -Medium ( $S_1$ )

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)
W	4,836.47	1	4,836.47	273.56**
A	434.95	1	434.95	24.60**
R	14,799.54	6	2,466.59	139.51**
W×A	700.00	1	700.00	39.59**
W×R	1,627.03	6	271.17	15.34**
A×R	1,775.89	6	295.82	16.73**
W×A×R	573.83	6	95.64	5.41**
E	990.00	56	17.68	
Total	2,573.71	83		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 4.20$$

b) Fabrics Soiled by H<sub>2</sub>O-Medium (S<sub>2</sub>)

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)
W	10,948.59	1	10,948.59	441.12**
A	63.44	1	63.44	2.56
R	13,132.62	6	2,188.77	88.19**
W×A	78.02	1	78.02	3.14
W×R	3,903.00	6	650.50	26.21**
A×R	527.81	6	87.97	3.54**
W×A×R	390.56	6	65.09	2.62*
E	1,390.00	56	24.82	
Total	30,434.04	83		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 4.91$$

\*\* Significant at 1% Level  $F_{56}^1 = 7.12$ ,  $F_{56}^6 = 3.15$

\* „ 5% Level  $F_{56}^1 = 4.02$ ,  $F_{56}^6 = 2.27$

洗浄液 (要素 W) の主効果が高度に有意性をもつことは当然で  $W_2 \gg W_1$  である。

水洗浄 ( $W_1$ ) によつて、未加工原布の場合 ( $R_0$ , 分散分析には除外した) よりも洗浄率が著しく低下することは、実験 I の場合と同様である。この現象はどちらの汚染方法によつても生じており、ことにアクリル系 ( $R_5$ ,  $R_6$ ) 加工布においては著しい。

石けん水洗浄 ( $W_2$ ) によつては、上記のアクリル系を例外とし、いずれも未加工布とはほぼ同程度の洗浄率を示す。四塩化炭素分散汚染 ( $S_1$ ) による、汚染度の高い場合 (概して触媒 MX による  $A_1W_2$ ) には一般に低くなつてはいるが、これには、汚染布の反射率が低いことも多少の関連をもつものと考えられる。しかしながら、水洗浄率 ( $S_1-W_1$ ) は汚染率従つて汚染布反射率とはほとんど無関係であること、また、水分散汚染布の石けん水洗浄率 ( $S_2-W_2$ ) は、むしろ汚染布反射率の高くなるほど低下していることなどから、汚染媒 (要素 S) の差は樹脂種別による差よりは本質的ではないものと認められる。

樹脂原液の種別 (要素 R) による主効果は次の如き順序になる。いずれも未加工布 ( $R_0$ ) よりも低く、アクリル系加工布はとくに低いが、他の尿素・メラミン系の樹脂加工布においては、 $R_4$  が全般にやや洗浄率が高いが大差はない。

しかしながら、それぞれ洗浄液との交互作用効果 ( $R \times W$ ) が大きく、いずれの場合にも洗浄率の低いものはアクリル系樹脂である。第 2 図に、汚染性 (表面反射率で示す) と共に比較をした。

S <sub>1</sub> 汚染布	(R <sub>0</sub> ) R <sub>4</sub> R <sub>1</sub> R <sub>3</sub> R <sub>7</sub> R <sub>2</sub> R <sub>6</sub> R <sub>5</sub>
	44.3 $\gg$ 36.1 $\sim$ 35.8 $\sim$ 33.7 $\sim$ 33.4 $\sim$ 32.1 $\gg$ 8.2 $\sim$ 3.8
S <sub>2</sub> 汚染布	(R <sub>0</sub> ) R <sub>4</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> R <sub>7</sub> R <sub>1</sub> R <sub>5</sub> R <sub>6</sub>
	40.2 $\sim$ 38.5 $\sim$ 38.2 $\gg$ 32.9 $\sim$ 30.9 $\sim$ 29.8 $\gg$ 12.4 $\gg$ 3.4
平均の場合	(R <sub>0</sub> ) R <sub>4</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> R <sub>1</sub> R <sub>7</sub> R <sub>5</sub> R <sub>6</sub>
	42.3 $\gg$ 37.3 $\sim$ 35.2 $\sim$ 33.3 $\sim$ 32.8 $\sim$ 32.2 $\gg$ 8.1 $\sim$ 5.6
	$R_4 > R_3$ , $R_4 \gg R_1$

$\gg$  は信頼限界 1% 水準における有意差,  $>$  は同 5% における有意差を示す。

Soiling Medium	Significant of the Mean Value ( $R_i$ )		Significant of the Difference of the Mean Value ( $R_i - R_j$ )	
	1% Level	5% Level	1% Level	5% Level
$\text{CCl}_4$ ( $S_1$ )	$\pm 3.24$	$\pm 2.43$	4.58	3.44
$\text{H}_2\text{O}$ ( $S_2$ )	$\pm 3.78$	$\pm 2.84$	4.64	4.02
Mean	$\pm 3.03$	$\pm 2.29$	4.28	3.24

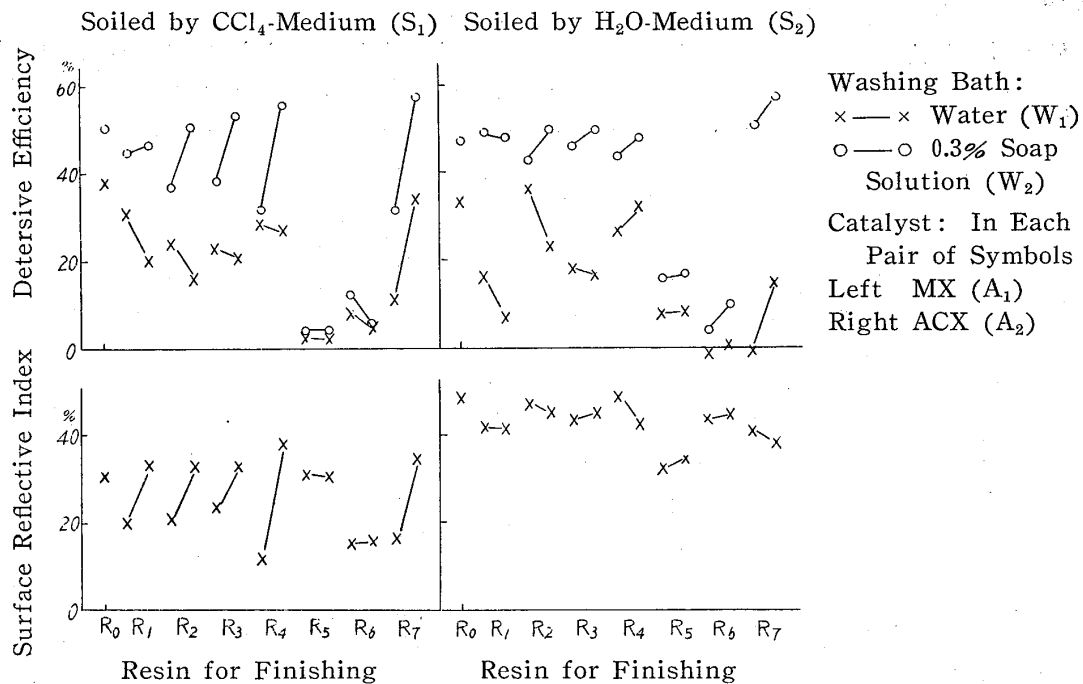


Fig. 2. Effect of the Resin and Catalyst for Finishing.

撥水剤“N”によるものは、水分散汚染 ( $S_2$ ) による場合には、石けん水洗浄率は最も高いが水洗浄率はかなり低い。この現象に関しては撥水性を付与された市販状態の樹脂加工による 実験 I (蒸留水洗浄だけを行つたものである。) において若干の考察を加えたが、石けん水による洗浄では洗剤の作用に支障を来さないものであるといえよう。

アクリル系による樹脂加工布 ( $R_5, R_6$ ) だけがいずれの場合にも洗浄率が著しく低いことは、これらのポリマーが付加型であり、それらの化学的組成による影響も多いが、綿布に対する付着状態にもよるものと考えられる。すなわち、他の樹脂型との比較実験のために、浸透剤・分散剤等をとくに添加せず、他と同一濃度のかなり濃いエマルジョンのまま加工に使用したので、繊維表面に付着する量が多く繊維内部への樹脂形成が少い (第 17 表参照)。顕微鏡的にも汚れ粒子の沈積しうる微細な凹凸が生じているものと思われ、電子顕微鏡による観察によれば、原液に懸濁しているポリマー粒子 (径  $0.1\mu$  の桁) が繊維表面の溝部に沈着して、汚れ成分の付着しうる表面を多くしている。<sup>8)</sup>

$R_5$  と  $R_6$  との相互間には汚染性においては汚染液種による汚染率が反対になる傾向を示したが、汚染液種別による洗浄性もまた全く反対となつている。しかも、未加工布の標準汚染布 ( $S_3$ ) による場合には、汚染率の高いもの従つて反射率の低いものほど洗浄率が低くなる性質をもつが<sup>9)</sup>、この  $R_5, R_6$  ではこれらの関係はむしろ逆になつている。樹脂原液としたエマルジョンの型としては、 $R_5$  はアニオン型、 $R_6$  はカチオン型であるが、こ

の影響が加工布上でも現われるものとする、水分散で汚染する場合には、用いた汚れ成分が概して  $R_6$  の場合に  $R_5$  よりも強く付着をするため、洗浄しにくくなるものと考えられ、実験に用いた人工汚染液中に、これらの樹脂原液を添加して分散の安定性をみた結果によつてもそのことが類推される。

#### 4) 樹脂付着量・防皺度と洗浄性 Resin Pick-up, Crease Resistance and Detergency

同種の樹脂原液においても、汚染性および洗浄性に差のみられることは、触媒の差に伴う樹脂付着量の差異によるものと考えられる。

樹脂付着量と、ある程度まで相対的な関係にあるものとして認められている防皺度を測定した結果（平均値）を次の第 15 表に示し、その原数値（省略）に基づく分散分析表を第 16 表にあげた。第 3 図には蒸溜水による洗浄率と共に対照して示した。

Table 15. Degree of Crease Resistance and the Type of Resin Used to Finishing

Catalyst Resin	A <sub>1</sub> (MX)		A <sub>2</sub> (ACX)		Mean	
	mm	%	mm	%	mm	%
R <sub>1</sub> (MW)	21.8	54.5	31.4	79.5	26.6	67.0
R <sub>2</sub> (450)	21.2	53.0	28.6	71.5	24.9	62.3
R <sub>3</sub> (501)	32.2	80.5	30.0	75.0	31.1	77.8
R <sub>4</sub> (901)	22.6	56.5	26.0	51.5	21.6	54.0
R <sub>5</sub> (701)	28.4	71.0	27.4	68.5	27.9	69.8
R <sub>6</sub> (706)	27.5	68.7	25.2	63.0	26.4	65.9
R <sub>7</sub> ("N")	30.2	75.5	22.6	56.5	26.4	66.0
Mean	26.3	65.7	26.5	66.5	26.4	66.1
R <sub>0</sub> (Original F.)	—	—	—	—	19.8	49.5

Table 16. Analysis of Variance (Degree of Crease Resistance %)

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)
R (Resin)	3,105.0	6	517.5	39.43**
A (Catalyst)	8.8	1	8.8	0.67
R×A	3,418.8	6	569.8	43.67**
E	747.5	56	13.35	
Total	7,280.0	69		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 3.653$$

\*\* Significant at 1% Level  $F_{66}^5 = 3.15$ ,  $F_{66}^1 = 7.11$

\* „ 5% Level  $F_{66}^5 = 2.27$ ,  $F_{66}^1 = 4.02$

第 17 表には、輸出スフ織物等の樹脂量定量法に準じ、アルカリ洗浄 (0.25% 石けん, 0.25% ソーダ灰, 90°C, 5 分間処理) によって表面樹脂 (Surface Resin) を、続いて酸洗浄 (0.5% 塩酸, 90°C, 60 分間処理) によって内部樹脂 (Fixed Resin) を除去し、それら両者の減量合計を全樹脂量 (Total Resin) として測定した結果を記した。原布 ( $R_0$ ) も同条件で処理を行うことによって減量を示すので、参考として併記した。少くと

Table 17. Resin Pick-up (%) of Fabrics and the Type of Resin Used to Finishing

Catalyst Resin Pick-up Type of Resin	A <sub>1</sub> (MX)		A <sub>2</sub> (ACX)		Mean	
	Surface Resin	Total Resin	Surface Resin	Total Resin	Surface Resin	Total Resin
R <sub>1</sub> (MW)	0.72	4.20	1.15	4.42	0.94	4.31
R <sub>2</sub> (450)	1.24	6.16	1.78	6.89	1.51	6.53
R <sub>3</sub> (501)	0.77	6.18	1.77	4.91	1.27	5.55
R <sub>4</sub> (901)	0.58	5.95	0.72	3.95	0.65	4.95
R <sub>5</sub> (701)	1.30	2.13	1.20	1.34	1.25	1.74
R <sub>6</sub> (706)	1.25	2.40	1.18	1.83	1.22	2.12
R <sub>7</sub> ("N")	1.95	4.88	4.05	6.22	3.00	5.55
Mean	1.12	4.56	1.69	4.22	1.41	4.39
R <sub>0</sub> (Original F.)	—	—	—	—	1.21*	2.09*

\* Loss of the weight of original fabric by the same conditions as for determining the resin pick-up (add-on) of other finished fabrics.

も同系の加工樹脂においては、樹脂含有量 (Resin Pick-up, Resin Add-on) と防皺性 (第15表) との傾向はよく一致していて、やはり樹脂含有量が増すと、蒸溜水洗浄率は低下している。

防皺度測定法は、日本織物樹脂加工同業会検査法に準じたが、荷重は 500 g 荷重時間を 5 分、測定までの時間も 5 分とし、同一条件の繰返し数を 5 とした。4 cm 長の試料を折り曲げてのち針金にかけ、試料両端の距離 1 cm を測定して次式によつて防皺度を定義したものである。

防皺度 (Degree of Crease Resistance) (%)

$$= \frac{l}{4} \times 100$$

各樹脂型の間での比較は明らかではないが、少なくとも同一樹脂の場合には、防皺度が高く従つて付着量も多いものと考えられる状態のものは、概して洗浄性が低く、ことに蒸溜水だけによる洗浄率が低下する傾向を示す。撥水剤およびアクリル系樹脂による加工布は、撥水性を示すので、他の樹脂とは異つた作用をもつが、撥水性の大きな場合 (R<sub>7</sub>A<sub>1</sub> など) には水分散による汚染布の水洗净率は著しく低下して 0 に近くなる。

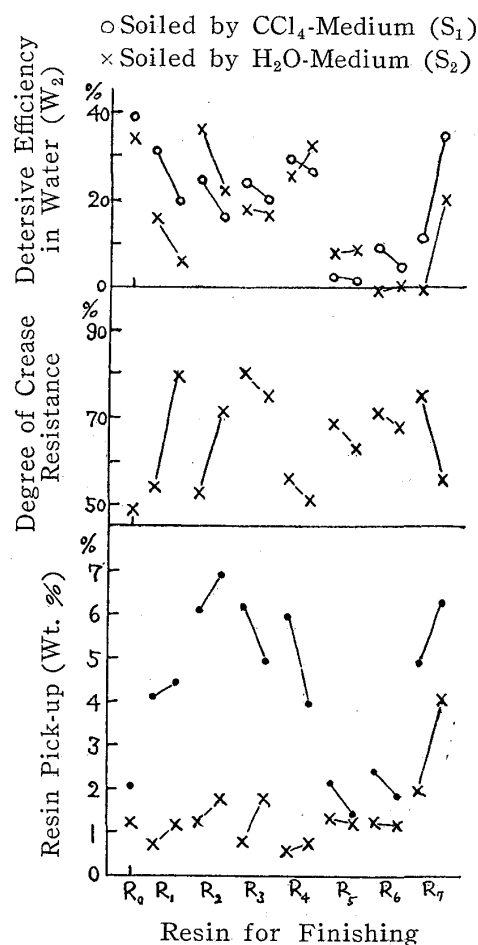


Fig. 3. Relations between the Resin Pick-up (Add-on) of Finished Fabrics, Crease Resistance and the Detergency.

### III 加工条件による差異

#### Effect of the Condition of Resin Finishing

前項の実験 II に用いた各種の樹脂のなかで、木綿布の樹脂加工としては、実際には種々の観点から、エチレン尿素系 (Sumitex 901 がこれに対応する) が主体となつて用いられていることが多い。

本項の実験には、従つてこの 901 だけを用い、加工条件、ことに触媒量・キュアリングの時間・ソーピングなどの、汚染性および洗浄性に及ぼす影響を検出しようとした。

#### 1) 試料および実験条件 Experimental

試験布の原布は、実験 II と同じく実験方法 1. 第 1 表に示した未加工タッサー No. 3 である。

樹脂原液は、実験方法 2. 第 2 表に示した市販品 (Sumitex) のうち R<sub>4</sub> とした 901 を用い、含有固型分の濃度として 10.0% にし、触媒は同じく第 3 表の同社市販品 (Accelerator) のうち MX (金属塩型、固型分 35%) を、901 に対する標準使用量の前後にとつて 2% (A<sub>1</sub>), 4% (A<sub>2</sub>) の 2 水準で用いた。

加工条件は、実験方法 2. b) に述べた通りであるが、150°C 内外におけるキュアリングの時間を 5, 10, 20 分の 3 水準 (C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>) とし、ソーピングは実施したもの (P<sub>2</sub>) と省略したもの (P<sub>1</sub>) との比較を行つた。

人工汚染および洗浄試験は、前項 実験 II の場合と同様であり、実験方法 3. 4. に述べた条件である。

Table 18. Degree of Soiling (%) of the Resin Finished Fabrics and the Condition of Resin Finishing

Soiling Medium		S <sub>1</sub> (in CCl <sub>4</sub> )			S <sub>2</sub> (in Water)			Mean
Soaping		P <sub>1</sub> (No Soaping)	P <sub>2</sub> (Soaping)	Mean	P <sub>1</sub> (No Soaping)	P <sub>2</sub> (Soaping)	Mean	
Amount of Catalyst (%)	Curing Time (min.)							
A <sub>1</sub> (2%)	C <sub>1</sub> (5 min.)	63.7	63.5	63.6	52.0	53.4	52.7	58.2
	C <sub>2</sub> (10 min.)	60.9	63.5	62.2	51.5	53.3	52.4	57.3
	C <sub>3</sub> (20 min.)	62.8	63.4	63.1	53.9	54.1	54.0	58.6
A <sub>2</sub> (4%)	C <sub>1</sub>	62.6	63.6	63.1	52.6	55.6	54.1	58.6
	C <sub>2</sub>	59.8	63.6	61.7	52.5	54.9	53.7	57.7
	C <sub>3</sub>	63.4	63.3	63.4	52.2	54.0	53.1	58.3
Mean	C <sub>1</sub>	63.2	63.6	63.4	52.3	54.5	53.4	58.4
	C <sub>2</sub>	60.4	63.6	62.0	52.0	54.1	53.1	57.6
	C <sub>3</sub>	63.1	63.4	63.3	53.1	54.1	53.5	58.4
Mean		62.6	63.6	63.1	52.5	54.2	53.3	58.2
A <sub>0</sub> (Original Fabric)		—	—	62.8	—	—	53.0	53.0

Mean of A    A<sub>1</sub>=58.0, A<sub>2</sub>=58.2

Mean of P    P<sub>1</sub>=57.5, P<sub>2</sub>=58.9

## 2) 汚 染 性 Soiling Characteristics

個々の測定値は省略し、各条件における汚染率の平均値 (4 回繰越し) を第 18 表とし、原数値 (省略) に基づく分散分析表を第 19 表として示す。分散分析は兩種の汚染液についてかなり様子が異なるので、別個に行つたが、やはり水分散汚染の場合のほうがやや誤差が大きい。しかし、第 10~11 表の場合に比べるとずっと小さいのは、樹脂原液が同一種類だけであり、ことに異常を来たしやすかつた撥水剤やアクリル系樹脂を含んでいないためである。

Table 19. Analysis of Variance

a) Fabrics Soiled by  $\text{CCl}_4$ -Medium ( $S_1$ )

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)
A (Amount of Catalyst)	0.12	1	0.12	0.12
C (Curing Time)	22.11	2	11.06	10.88**
P (Soaping)	16.10	1	16.10	15.85**
A×C	4.09	2	2.05	2.01
A×P	0.24	1	0.21	0.21
C×P	26.63	2	13.31	13.10**
A×C×P	5.51	2	2.76	2.71
E	36.575	36	1.106	
Total	113.35	47		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 1.008$$

b) Fabrics Soiled by  $\text{H}_2\text{O}$ -Medium ( $S_2$ )

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)
A	4.81	1	4.81	1.53
C	2.32	2	1.16	0.37
P	38.16	1	38.16	12.11**
A×C	13.67	2	6.84	2.17
A×P	5.07	1	5.07	1.61
C×P	2.63	2	1.32	0.42
A×C×P	2.91	2	1.46	0.46
E	113.45	36	3.151	
Total	183.04	47		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 1.775$$

\*\* Significant at 1% Level  $F_{36}^1 = 7.39$ ,  $F_{36}^2 = 5.25$

\* „ 5% Level  $F_{36}^1 = 4.11$ ,  $F_{36}^2 = 3.26$

四塩化炭素分散 ( $S_1$ ) のほうが水分散 ( $S_2$ ) よりも汚染率が高いことは、前の実験 II における結果、ことに 触媒 MX の場合 ( $A_1$ ) と同様である。

諸要素のなかで、ソーピングの有無 (要素 P) の効果がいずれの場合にも著しく、ソー

ピングによつて汚染性はむしろ高くなる。ソーピングにより表面付着の樹脂が溶出することは明らかであり、市販ビスコース樹脂加工布について行つた実験においても、その結果、汚染性が増大している<sup>6)</sup>。この現象は、実験 II における結果の樹脂加工布が未加工布よりも汚染しやすくなることと一見矛盾するようにも見えるが、顕微鏡的な考察を加える場合には、表面樹脂の減少によつて繊維表面の凹凸部の形状が露出しやすくなりカーボンブラックの如き微粒子状汚れの付着する場所が増大するためであろうと考えられる<sup>3)</sup>。

なお、エチレン尿素系による樹脂加工に際しては、ソーピングによりセルロース分子と樹脂との間における架橋結合が促進されるという文献<sup>7)</sup>もあるが、このことは汚染性には関連が少ないものと考えられる。

キュアリングの時間(要素 C)や、触媒の量(要素 A)の主効果はいずれも小さく、樹脂の固定には影響は大きい筈であるが汚染性への影響は少ないとみられる。四塩化炭素分散による汚染布では、キュアリング 10 分間(C<sub>2</sub>, 最適条件は 5 分程度)において最小値を示しているが、この原因は明らかではない。

### 3) 洗 浄 性 Detergency

第 20 表 a), b) には、これらの汚染布をそのまま用い、蒸溜水または 0.3% 石けん水によつて、40°C, 30 分間の洗浄試験を行つた結果の平均値を示す。同一条件につき 2 回の繰返しであり、それらの原数値に基づく分散分析表を第 21 表 a), b) に同じく汚染液別に示した。水分散汚染布によるもののほうが誤差項はやや大きいが、いずれも 実験 II の各種樹脂の比較をした場合よりは、反覆回数が少ないけれども誤差は小さい。

Table 20. Detersive Efficiency (%) of the Resin Finished Fabrics and the Condition of Resin Finishing

a) Fabrics Soiled by CCl<sub>4</sub>-Medium (S<sub>1</sub>)

Washing bath		W <sub>1</sub> (Water)			W <sub>2</sub> (0.3% Soap Solution)			Mean
Soaping		P <sub>1</sub> (No Soaping)	P <sub>2</sub> (Soaping)	Mean	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	Mean	
Catalyst	Curing							
A <sub>1</sub> (2%)	C <sub>1</sub> (5 min.)	24.0	37.2	30.6	46.0	48.0	47.0	38.8
	C <sub>2</sub> (10 min.)	22.4	24.9	23.7	48.4	48.2	48.3	36.0
	C <sub>3</sub> (20 min.)	12.4	11.9	12.2	51.8	56.6	54.2	33.2
A <sub>2</sub> (4%)	C <sub>1</sub>	26.6	31.0	28.8	46.0	50.4	48.2	38.5
	C <sub>2</sub>	23.6	28.6	26.6	46.2	54.4	50.3	38.2
	C <sub>3</sub>	10.6	7.8	9.2	53.5	59.8	56.7	32.9
Mean	C <sub>1</sub>	25.3	34.1	29.7	46.0	49.2	47.6	38.6
	C <sub>2</sub>	23.0	26.8	24.9	47.3	51.3	49.6	37.1
	C <sub>3</sub>	11.5	9.9	10.7	52.7	58.2	55.4	33.1
Mean		19.1	23.6	21.8	41.6	53.0	50.9	36.3
A <sub>0</sub> (Original Fabric)		—	—	36.9	—	—	49.5	43.2

Mean of A    A<sub>1</sub>=36.0, A<sub>2</sub>=36.5

Mean of P    P<sub>1</sub>=30.4, P<sub>2</sub>=38.3

b) Fabrics Soiled by H<sub>2</sub>O-Medium (S<sub>2</sub>)

Washing bath		W <sub>1</sub> (Water)			W <sub>2</sub> (0.3% Soap Solution)			Mean
Soaping		P <sub>1</sub> (No Soaping)	P <sub>2</sub> (Soaping)	Mean	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	Mean	
Catalyst	Curing							
A <sub>1</sub> (2%)	C <sub>1</sub> (5 min.)	58.7	57.6	58.2	55.0	57.4	56.2	57.2
	C <sub>2</sub> (10 min.)	61.9	55.1	58.5	57.0	54.0	55.5	57.0
	C <sub>3</sub> (20 min.)	53.4	58.1	55.8	68.5	71.5	70.0	62.9
A <sub>2</sub> (4%)	C <sub>1</sub>	51.8	56.9	54.4	54.3	56.4	55.4	54.9
	C <sub>2</sub>	59.6	60.0	59.8	55.5	53.0	54.3	57.0
	C <sub>3</sub>	47.3	61.3	54.3	65.6	71.4	68.5	61.4
Mean	C <sub>1</sub>	55.3	57.3	56.3	54.7	56.9	55.8	56.0
	C <sub>2</sub>	60.8	57.6	59.2	56.3	53.5	54.9	57.0
	C <sub>3</sub>	50.4	59.7	55.0	67.1	71.5	69.3	62.2
Mean		55.5	58.2	56.8	59.4	60.6	60.0	58.4
A <sub>0</sub> (Original Fabric)		—	—	50.1	—	—	53.4	51.8

Mean of A    A<sub>1</sub>=59.0, A<sub>2</sub>=57.8Mean of P    P<sub>1</sub>=57.5, P<sub>2</sub>=59.4

Table 21. Analysis of Variance

a) Fabrics Soiled by CCl<sub>4</sub>-Medium (S<sub>1</sub>)

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)	F'
A (Amount of Catalyst)	3.85	1	3.85	0.41	—
C (Time of Curing)	265.48	2	132.74	13.99**	10.65**
P (Soaping)	188.81	1	188.81	19.90**	15.15**
W (Washing bath)	10,109.41	1	10,109.41	1,065.27**	810.69**
A×C	17.00	2	8.50	0.90	—
A×P	1.08	1	1.08	0.11	—
A×W	21.60	1	21.60	2.28	1.74
C×P	33.67	2	16.84	1.77	1.35
C×W	1,562.06	2	781.03	82.30**	97.30**
P×W	1.27	1	1.27	0.13	—
A×C×P	39.79	2	19.90	2.10	$V_{E'}=12.47$ $\phi_{E'}=33$
A×C×W	17.49	2	8.74	0.92	
A×P×W	35.71	1	35.71	3.76	
C×P×W	83.39	2	41.69	4.39*	
A×C×P×W	7.57	2	3.79	0.40	
E	227.80	24	9.490		
Total	12,615.90	47			

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 3.08$$

b) Fabrics Soiled by H<sub>2</sub>O-Medium (S<sub>2</sub>)

Source of Variance	SS	$\phi$	MS (V)	VR (F)	F'
A	18.33	1	18.33	1.12	—
C	344.29	2	172.14	10.54**	12.33**
P	48.06	1	48.06	2.94	3.44
W	118.84	1	118.84	7.28*	8.52**
A×C	11.53	2	5.77	0.35	—
A×P	55.80	1	55.80	3.42	4.00
A×W	0.60	1	0.60	0.04	—
C×P	194.17	2	97.09	5.95**	6.96**
C×W	768.70	2	384.35	23.54**	27.55**
P×W	6.63	1	6.63	0.41	—
A×C×P	4.52	2	2.26	0.14	$V_E' = 13.97$ $\phi_E' = 33$
A×C×W	14.48	2	7.24	0.44	
A×P×W	31.95	1	31.95	1.96	
C×P×W	17.60	2	8.80	0.54	
A×C×P×W	0.57	2	0.28	0.02	
E	391.80	24	16.325		
Total	2,027.87	47			

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 4.04$$

\*\* Significant at 1% Level  $F_{24}^1 = 7.82$ ,  $F_{24}^2 = 5.61$ ,  $F_{33}^1 = 7.47$ ,  $F_{33}^2 = 5.31$

\* „ 5% Level  $F_{24}^1 = 4.26$ ,  $F_{24}^2 = 3.40$ ,  $F_{33}^1 = 4.14$ ,  $F_{33}^2 = 3.29$

洗浄液の種別 (要素 W) によつて差のあることは当然であるが、この差は、四塩化炭素分散の汚染布 (S<sub>1</sub>) のほうが著しい。

次にキュアリングの時間 (要素 C) の主効果が高度 (1% 水準) の有意性をもつて大きく現われるが、四塩化炭素分散の汚染布と水分散汚染布とではかなり様相が異なり、またそれぞれ 水洗浄 (W<sub>1</sub>) と石けん水洗浄 (W<sub>2</sub>) との場合で異なるので、交互作用 (C×W) の効果はいずれの汚染布においても高度の有意性を示す。第 4 図のあとに考察を加える。

ソーピングの有無 (要素 P) は、汚染率においては最も有意性をもつ要素であつた。洗浄率においては、四塩化炭素汚染布はソーピングにより洗浄性をいずれも高め、有意差を示すが、水汚染布で

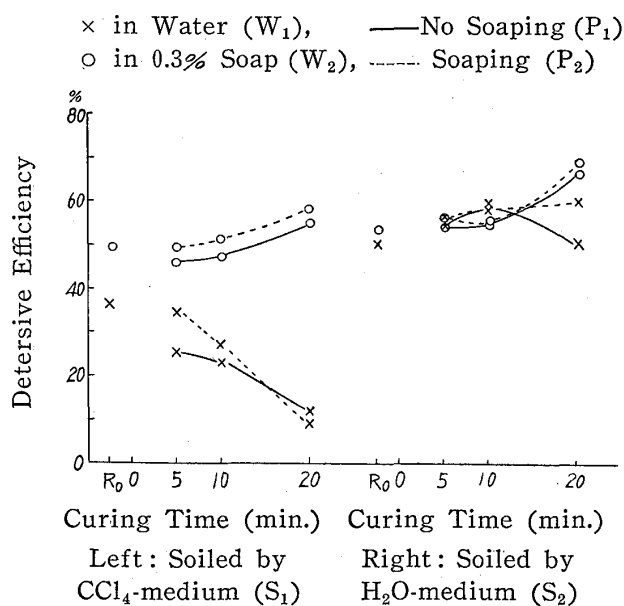


Fig. 4. Effect of Curing Time and of Soaping on Detergency.

は明らかな差異を示さず、その代りキュアリング時間との交互作用 ( $C \times P$ ) として有意性が大きく現われる。実験 I, II の結果からみて、四塩化炭素汚染においては、汚れ成分が樹脂成分により強く付着する傾向が認められるので、ソーピングにより表面付着の樹脂をある程度まで溶出させてしまうことは、洗浄率をむしろ低下する原因となり得るものとも考えられるが、却つて過剰の樹脂成分を除去することにより樹脂成分との強い結合が避け得られるものであろう。

樹脂加工の際における触媒の量 (要素 A) の効果は、汚染率の場合と同様に、主効果としても他の要素との交互作用効果としても認められない。このことは、防皺性その他の機械的性質の改善の場合とは異なつて、繊維の汚れの問題に対しては、樹脂化の程度 (重合度など) やセルロースとの反応などは影響がごく少ないものであると推察でき、触媒量も 4% ( $A_1$ ) ではほぼ基準の量であり、それよりも少量を用いても差がでない。従つて、次に触媒量の要素だけを除外して、キュアリング時間に対する洗浄率を第 4 図に示す。

## 総 括 Summary

樹脂加工を施した木綿布は、一般に汚れにくく付いた汚れも洗浄しやすいと称されているが、その実態については疑念をもつて来たので、前報までに準じた人工汚染の方法により汚染性を比較し、次にそれらの洗浄試験を行つて洗浄性を検討した。得られた諸結果のなかで主要なものを次に列挙する。本報告には、直接、汚染に関連した実験結果だけを述べたが、これらの原因についてはさらに検討を要する点も多く、引続き実験中であり、別の機会に報告を行う。

1) 市販状態の加工布は、四塩化炭素分散の人工汚染 ( $S_1$ ) によつては、それらの未加工布とはほぼ同程度の汚染性を示すが、水分散の人工汚染 ( $S_2$ ) によると未加工布よりもずっと汚染されやすくなる。この一因として、浸漬による水性汚染の場合には分散剤や撥水剤の併用が却つて汚染性を高めるものと認められる。

2) 市販状態の加工布を汚染したものは、いずれの汚染方法によつた場合にも、それらの未加工布に比べ、蒸溜水洗浄による洗浄性が著しく低下する。四塩化炭素分散標準汚染液 ( $S_3$ ) に水分散汚染液 ( $S_2$ ) におけると同量の非イオン活性剤を添加して人工汚染に使用したもの ( $S_1$ ) でも、この傾向は全く同様である。

3) 木綿布の樹脂加工剤として普通に用いられている各種の樹脂原液を、それぞれ単独に同量あて使用して樹脂加工を施した試料によると、次のことが認められた。

i) アクリル系樹脂による加工布は未加工布に比べ、 $S_1$ ,  $S_2$  どちらの汚染方法による場合にも汚染性が大きく、なお、付着した汚れは、水洗浄 ( $W_1$ ) ではもちろん石けん水洗浄 ( $W_2$ ) によつても著しく洗浄し難い。

ii) 参考として同じく単独で用いた 撥水剤だけによる加工布は、汚染性についてはアクリル系と同様の傾向を示すが、汚れは石けん水洗浄によつては未加工布程度に落ちる。ただし、この場合にも  $S_2$  汚染により水洗浄を行つた際の洗浄率はかなり低い。

iii) その他の、尿素・メラミンおよびそれらの誘導体を主成分とする樹脂加工布は、汚染性は未加工布よりもやや高いか同程度であり、水洗浄率は未加工布よりもやや低下し、石けん水洗浄率は未加工布とはほぼ同程度であるが、樹脂型相互間における差異はあま

り顕著ではなく、エチレン尿素系によるもの ( $R_4$ ) が僅かに高い数値を示している。

4) 前項の場合、いずれも  $S_1$  汚染のほうが  $S_2$  汚染よりも汚染性が大きく、従つて市販加工布において汚染率が  $S_1 < S_2$  であることは、浸透剤その他の配合成分による影響と考えられる。

石けん水による洗浄のほうが、いずれも水だけによる洗浄率よりは高い。

付着樹脂量と汚染に関する性質との関連性は明らかではないが、同一樹脂の場合における加工布の防皺性との関係を見ると、防皺性の高い (従つて付着量も多いと考えられる) 状態のものは、概して洗浄性とくに水洗浄率が低下する傾向を示す。

5) 最も普通に用いられているメチロールエチレン尿素系 ( $R_4$ ) による樹脂加工条件と、加工布の汚染性・洗浄性との間には、次のような諸点が認められた。

i) 触媒の量を増加しても、少くとも加工布の汚染・洗浄に関しては影響がほとんどない。

ii) キュアリングの時間を長くしても、汚染性にはほとんど変化がないが、汚れの水洗浄率 (とくに  $S_1$  汚染の場合) はかなり低下する。しかし、反面に石けん水洗浄率は次第に上昇を示し、未加工布よりも高くなる。

iii) ソーピングの有無は汚染性については最も大きな要素となり、 $S_1, S_2$  いずれの汚染方法による場合にも、ソーピングを施すことにより汚染性が高まる。しかしながら、汚れの洗浄率はソーピングを施した場合のほうが高く (とくに  $S_1$  汚染の場合)、繊維表面に付着状態の不要な樹脂成分が汚染に関与する効果大きい。ただし、キュアリングが進みすぎるとこのようなソーピングの効果も薄れてゆく。

(謝辞) 本報の実験に関し、汚染法や洗浄試験につき本学矢部教授より種々助言を賜つたことを感謝する。なお、本報 (第5報) に限り、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る。

#### 引用文献 References

- 1) 松川哲哉, 本誌, 8, 113, 123 (1957) その他 口頭発表多数
- 2) 松川哲哉, 繊維, 6, No. 2, 36, No. 5, 28 (1957)
- 3) 松川哲哉, 本誌, 6, 143 (1955) その他 口頭発表多数
- 4) 日本油脂化学協会, 洗浄力試験法合同実験報告書 (油化学協会刊行, 1956)
- 5) 矢部章彦, 油化学, 6, 461 (1957), 小林正雄, 同誌, 6, 466 (1957)
- 6) 村上辰世・松川哲哉, 家政学雑誌, 4, 283 (1954)
- 7) 砺波宏明, 繊維学会「皺シンポジウム」要旨, p. 67 (Nov. 1957)
- 8) V. W. Tripp, A. T. Moore & M. L. Rollins, Text. Res. J., 27, 427 (1957)

(Received March 31, 1958)