

繊維製品の汚れに関する研究 (第4報) 汚染糊付布の洗浄性

松川 哲哉

Studies on the Soiling of Fabrics. Part 4. Detergency of Sized or Starched Fabrics.

Tetsuya Matsukawa

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

Abstract

Soil preventive properties of starched or sized fabrics in a wide sense are more essentially compared when the soiled fabrics are washed, owing to the tendency of solubility and others of sizing materials.

In this paper, various kinds of washing tests are discussed using artificially soiled fabrics, which are starched or sized before soiling. Soiling hysteresis is a less essential factor than the species of sizing materials. Soils on the cotton fabrics sized by starch or polyvinylalcohol are more difficult to be deterged than those on the original fabrics. Fabrics sized by SCMC, SCMS and sodium alginate are easily de-soiled when washed even in water, and the high degrees of substitution of CM (carboxymethyl)-residue increase the detergency, however alkali containing water reduces the detergency of those fabrics.

緒 言 Introduction

前報 (第3報)¹⁾には、数種の水溶性ポリマーを糊料として木綿布を糊付けしたものの汚染性を比較し、糊種により、人工汚れの主成分として用いたカーボンブラックとの親和性の差に伴う汚染性の差異がみられるばかりではなく、同一糊料の場合にも、人工汚染液の分散媒や汚染方法によつてかなりの開きがあることを指摘した。

しかしながら汚染率の差は、推計学的には有意差を示す場合でも数値そのものの差は僅かなものであり、ことに汚染液の濃度が高くなるときには汚染率の差は次第に小さくなつて、未糊付布の汚染率に近くなり、糊付布の防汚性 (もしくは助汚性) の有無はほとんど判断しにくくなる。従つて広義の防汚性²⁾としては、糊付布上に付着した汚れが洗浄によつて脱落する難易 (洗浄性) を比較し、その結果から用いた糊料の防汚性を検討することが必要であると考えられる。このことは糊付加工に限らず樹脂加工・防水加工その他の繊維の改質であつても、防汚効果の面だけについていえば全く同様に考えることができる。

実験方法 Experimental

1. 試験布, 2. 糊料, 3. 糊付布の調製

以上については、とくに断らない限り前報 (第3報) に述べたものと同様である。

4. 人工汚染液

基本組成および汚染方法はこれも前報（第3報）に述べたものと同様であるが、汚染性の差異を測定した前報とは異なり、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ないと正確を期し難い。

従つて本報における実験に用いた汚染布は、表面反射率（マグネシアを100%、完全黒を0%とする）が $30 \pm 2\%$ の範囲にあるものを原則として使用した³⁾。そのためには予備実験を行い、20°C、1分間の汚染で表面反射率が上述の如くほぼ30%となるように、各種汚染液と各種試験布との組合せにおけるカーボンブラック所要量を定めた。なお、とくにその旨を断つて、上記の反射率の範囲外の汚染布（第1表など）についても実験を行つたものがある。

5. 汚染率

汚染後の試験布は乾燥後に10×5 cmの大きさに切断し、それぞれについて表裏4点の測定値から表面反射率 R_s を測定したが、汚染率（第3報参照）には換算をしなかつた。

6. 洗浄率の測定 Efficiency of detergency (Detersive efficiency)

前項に述べた大きさの汚染試験布を用い、Launder Ometer (Atlas社製, Type L2Q, Model B2)により洗浄試験を行い、乾燥後に再び表面反射率 R_w を測定し、次式に従つて洗浄率を算出した。

$$\text{Efficiency of detergency (洗浄率)} (W\%) = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100$$

ただし、 R_w = Surface reflective index of washed fabrics (洗浄後の反射率)

R_o = Surface reflective index of original fabrics (汚染前の反射率)

R_s = Surface reflective index of soiled fabrics (汚染後・洗浄前の反射率)

洗浄条件はとくに明記しない限り、主として次の如き条件によつた。

洗浄瓶は500 cc容量のものを用い、洗浄液（主として蒸溜水または0.3%石けん水）100 cc、および鋼球（直径6.15 mm, 重量1.02 g）10個を封入して予熱し、40°Cにて上述の汚染試験布を1枚宛封入し、30分間の洗浄試験を行い、終了後に100 cc宛の冷水を用いて軽く水洗をした。その他、洗浄条件の異なる場合には、次項以下の実験結果においてそれぞれ明示した。

実験結果および考察 Results and Discussion

ごく代表的な実験結果だけについて述べ、類似した実験計画に基づくものは詳細を省略した。

I. 四塩化炭素分散汚染による糊付布の洗浄

Detergency of sized cotton fabrics soiled by C-CCl₄ medium

1. おもな糊付布の比較

第1表は、第3報 I-1（第1表）の汚染実験に用いた糊付汚染布（前報の表には汚染率で示したので、表面反射率の $30 \pm 2\%$ は、汚染率のほぼ $62 \pm 3\%$ に相当している。）を、いずれもそのまま用いて前項6.により0.3%石けん水による洗浄試験を行つた結果である。従つて表中の C_1 , C_2 , C_3 は汚染時のカーボンブラック濃度であり、それぞれの糊付布について汚染度は $C_1 < C_2 < C_3$ となつている。やはり洗浄試験の順序も無作為化して実

施したが、前報の場合と同様に各試験布についての測定値は省略し、同一条件における平均値 (繰返し数 2) だけを示した⁴⁾。

第 2 表はこの実験結果の原表 (省略) による分散分析表を示す。

Table 1. Deterstive Efficiency (%) of Sized Cotton Fabrics Soiled by C-CCl₄ Medium (Washed in 0.3% Soap Solution at 40°C, 30 min.)

Sizing Material	Degree of Soiling			Mean Deterstive Efficiency (%)
	C ₁ Low	C ₂ Middle	C ₃ High	
F ₁ None	48.1	42.5	42.9	44.5
F ₂ Starch (1)	41.1	39.8	35.5	38.8
F ₃ SCMC (1)	78.5	77.0	74.7	76.7
F ₄ PVA (1)	57.9	46.2	40.9	48.3
F ₅ PVA (2)	55.1	46.8	39.8	47.2
F ₆ PVA-Ac (1)	58.2	52.8	51.9	54.3
F ₇ PVA-Ac (2)	54.6	49.8	48.1	50.8
Mean C	56.2	50.7	47.7	51.5

Significant of Mean Value of \bar{F}_i at 1% Level $F \pm 2.46$

5% Level $F \pm 1.81$

Table 2. Analysis of Variance

Source of Variance	Sum of Square (SS)	Degree of Freedom (ϕ)	Mean Square (V)	Variance Ratio (F)
F (Sizing Material)	5,299.9	6	883.3	198.0**
C (Degree of Soiling)	521.6	2	260.8	56.9**
F × C	193.7	12	16.2	3.5 ₃ **
E (Residual)	96.0	21	4.57	
Total	6,111.3	41		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 2.138$$

** Significant at 1% Level $F_{21}^6 = 3.81$, $F_{21}^2 = 5.78$, $F_{21}^{12} = 3.17$

糊種 (F) および汚染濃度 (C) による主効果, 並びにそれらの交互作用効果 (F × C) はいずれも 1%水準での高度の有意性を示している。

糊付布に用いた糊料ポリマーの種別による主効果は, 次の如き順となる。(≥は 1%水準での有意差, > は 5%水準での有意差のあることを示す。)

$$F_3 \gg F_6 \gg F_7 > F_4 \sim F_5 > F_1 \text{ (未糊付布)} \gg F_2$$

未糊付布 (F₁) に比べて, SCMC による糊付布は格段に洗浄性が優れていて, 次いで部分酸化 PVA (PVA-Ac) によるもの (F₆, F₇), PVA 糊布布 (F₄, F₅) の順となり, これらはいずれも未糊付布よりも洗浄率が有意差をもつ。これらに反し, 澱粉糊付布 (F₂) は未糊付布よりも洗浄率が有意差をもつて低くなり, この現象はあとに述べる各種

の実験方法によつても変わらない。PVA 糊付布は、本実験の如き石けん水洗浄だけの実験では未糊付布よりも高い洗浄率を示したが、蒸溜水洗浄をも含める場合には次項 2. の実験結果の如くむしろ低下する。これらに関しては、澱粉・PVA が繊維上で不溶化してゆくためと考えられ、酵素併用洗浄などの検討を別に実施している。

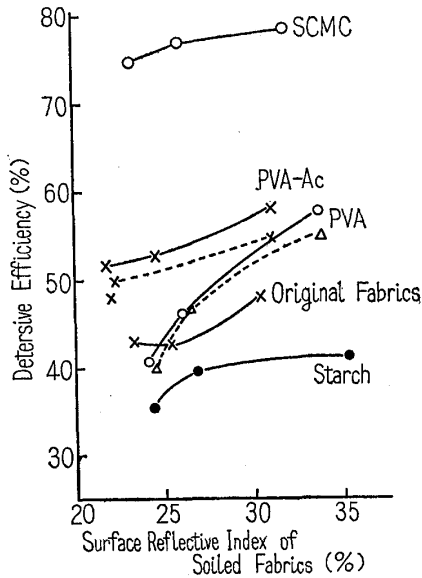


Fig. 1. Detergency and Degree of Soiling of Starched Fabrics

汚染濃度による主効果は $C_1 \gg C_2 \gg C_3$ となり、汚染度の大きなものほど洗浄率が低下する。ただし前述の如く、この C の水準は汚染布の反射率によるものではなく、前報 (第 1 表) の汚染条件における濃度水準であるが、同一糊種の試料にあつては汚染率の大小を表わしている。

交互作用効果が有意性を示すことは、PVA 糊付布などではことに汚染度の上昇による洗浄率の低下 ($F_4C_1 - F_4C_3 = 17.0$, $F_5C_1 - F_5C_3 = 15.3$) が大きくなるためであり、洗浄性のよい SCMC 糊付布ではこれが小さい ($F_3C_1 - F_3C_3 = 3.8$)。

第 1 図として、洗浄試験に用いた各糊付汚染布の表面反射率 (省略した) を横軸にとり、第 1 表の洗浄率を図示してみた。これによつても交互作用効果が概観される。

ほぼ同一反射率の汚染布による場合

第 3 表は、実験方法 4.~6. に述べた如く、表面反射率が $30 \pm 2\%$ の汚染布を調製して、蒸溜水および 0.3% 石けん水により 40°C , 30 分間の洗浄試験を行つたものの結果である。これもやはり同一条件における洗浄率の平均値

Table 3. Detergent Efficiency (%) of Sized Cotton Fabrics Soiled by C- CCl_4 Medium (Washed in Water or Soap Solution at 40°C , 30 min.)

Sizing Material	Washing Solution		Mean Detergent Efficiency (%)	Difference $W_2 - W_1$
	Distilled W_1 Water	Soap W_2 Solution		
F ₁ None	25.6	47.7	36.7	22.1
F ₂ Starch (1)	20.3	41.8	31.1	21.5
F ₃ Starch (Corn)	15.0	39.5	27.3	24.5
F ₄ SCMC (1)	78.1	86.2	82.2	8.1
F ₅ HCMC (1)	75.5	87.7	81.6	12.2
F ₆ PVA (1)	7.0	34.2	20.6	27.2
F ₇ PVA (2)	9.0	37.8	23.4	28.8
F ₈ PVA-Ac (1)	39.4	61.6	50.5	22.2
F ₉ PVA-Ac (2)	38.4	66.6	52.5	28.2
Mean	34.3	55.9	45.1	21.6

Significant of mean value of \bar{F}_i at 1% Level ± 8.96
at 5% Level ± 6.71

(繰返し数 3) だけを示した⁴⁾。汚染布の汚染度がほぼ同一であることが、同一糊種についての第 1 表の結果 (ただし石けん水洗浄だけである) と数値が若干異なってくる大きな原因である。

第 4 表にはこの実験結果の原表 (省略。繰返し数 3 の 2 元配置) による分散分析表を示す。

Table 4. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS(V)	VR(F)
F (Sizing Material)	37,817	12	3,151	48.1**
W (Washing Solution)	8,144	1	8,144	124.0**
F × W	1,056	12	88	1.34
E (Residual)	3,411	52	65.6	
Total	48,427	77		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_{E}} = 8.19$$

** Significant at 1% Level $F_{52}^{12} = 2.54$ $F_{52}^1 = 7.15$

5% Level $F_{52}^{12} = 1.94$ $F_{52}^1 = 4.03$

糊種 (F) および洗浄液 (W) の差による主効果はいずれも 1% 水準で高度の有意性を示している。

糊種としては、第 1 表の実験例よりも 2 種 (コーンスターチ・HCMC) 多い実験例であるが、両種の洗浄液を含めての主効果は次の順序になる。

$$F_4 \sim F_5 \gg F_9 \sim F_8 \gg F_1 \text{ (未糊付布)} \sim F_2 \sim F_3 \sim F_7 \sim F_6$$

$$F_1 > F_7 \sim F_6$$

SCMC 糊付布 (F₄) がもつとも洗浄率が高く、部分鹼化ポリビニルアルコール (PVA-Ac) の場合 (F₈, F₉) がこれに次ぎ、澱粉糊付布 (F₂, F₃) は未糊付布よりも洗浄率が劣ることは、第 1 表の実験における結果と同様である。HCMC (F₅) は洗浄率の上では SCMC とほぼ同程度の効果を示した。PVA 糊付布 (F₆, F₇) が第 1 表の実験例と異なり、澱粉糊付布よりも洗浄率が低く、未糊付布とはさらに 5% 水準での有意差を示したが、これは第 3 表にも明らかな如く蒸留水洗浄率が著しく低いためである。また PVA 糊付布の石けん洗浄率も第 1 表における結果よりも低い、これは未糊付布よりもずつと汚染し難くなっている (前報の第 1 表参照) PVA 糊付布を、他の試験布と同程度に汚染して用いたために、織物内部にまで無理な汚染をされていることが原因であろうと思われる。

2. カルボキシメチル基の影響 Effect of carboxymethyl group

前項の実験結果からみても、SCMC 糊付布のとくに高い洗浄率は、電解質であるカルボキシメチル基の影響が大きいものと考えられる。次にはこれを確める目的で行つたいくつかの実験例をあげる。

Table 5. Deterstive Efficiency (%) of CMC-sized Cotton Fabrics
Soiled by C-CCl₄ Medium. (Washed at 40°C, 30 min.)

No. of Sample	Washing solution		Mean	Difference W ₂ -W ₁
	W ₁ : Water	W ₂ : 0.3 % Soap		
SCMC (1)	80.1	86.3	83.2	6.2
" (2)	74.7	81.4	78.1	6.7
" (3)	72.1	91.3	81.7	19.2
" (4)	79.6	91.4	85.5	11.8
" (5)*	49.5	83.4	66.5	33.9
HCMC (1)	73.3	86.8	80.1	13.5
" (2)	79.6	91.4	85.5	11.8
ACMC	6.4	74.1	40.3	67.7
None	23.8	56.9	40.4	33.1
Mean	59.9	82.6	71.3	22.7

* Containing 20 % of NaCl

カルボキシメチルセルロース

第 5 表は前報第 3 表の実験に用いた汚染布につき、蒸溜水洗浄および 0.3%石けん水洗浄を 40°C で 30 分間行つたものの洗浄率である³⁾。繰返し数 3 の実験であるが、同一条件についての平均値だけを示す。糊付けに用いた各試料の置換度・重合度・水溶液粘度は、前報の第 3 表に併記した。ACMC はアンモニウム塩である。

分散分析の結果は省略するが、SCMC と HCMC とでは、少なくとも本方法による洗浄試験の上には有意差がない。アンモニウム塩 (ACMC) による糊付布の洗浄率はこれらに比べるとずっと低くて有意差をもち、ことに蒸溜水洗浄による洗浄率は未糊付布の場合よりも遥かに小さくなる。食塩を多量 (約 20 %) 含んだ未精製の SCMC-5) は、他の SCMC に比べると蒸溜水洗浄率が小さくなっている。ACMC の場合は水溶性が少ないことが主原因であろうと思われ、SCMC-5) は純度が低いことのほかに、Na イオンの影響であると考えられる。後者については次項 3. のアルカリ洗浄とも関連がある。

カルボキシメチル澱粉

澱粉をカルボキシメチル化した場合にも、糊付布の洗浄率は上昇し、ことに蒸溜水洗浄において上昇する率が大きい。

次の第 6 表に参考実験として一例をあげる⁴⁾。40C, 30 分間の洗浄であり、同一条件 3 回繰返し実験の平均値だけを示した。

使用したカルボキシメチル澱粉ナトリウム塩 (SCMS) の置換度 (D.S.) は約 0.2 のものである。これによる糊付布の洗浄率は、澱粉糊付布よりも全般に上昇しているが、ことに蒸溜水洗浄率 (W₁) が増していることと、澱粉糊付布ではアルカリによる洗浄率 (W₂) が蒸溜水洗浄率 (W₁) よりも高いが、SCMS 糊付布では逆に W₁ ≧ W₂ (分散分析の結果については省略した) であることが注目される。前者は、SCMS の水溶性が澱粉よりも高くなることも関連があるが、後者のアルカリ洗浄の影響については次項に再び述べる (第 8 表参照)。

Table 6. Detersive Efficiency (%) of Starched Cotton Fabrics Soiled by C-CCl₄ Medium

Starching Material	Washing Solution			Mean	Difference	
	W ₁ Water	W ₂ 0.3 % NaOH	W ₃ 0.3 % Soap		W ₂ -W ₁	W ₃ -W ₁
F ₁ Starch	23.9	30.1	41.5	31.8	6.2	17.6
F ₂ SCMS	48.5	41.1	59.9	49.8	-7.4	11.4
Mean	36.2	35.6	50.7	40.8	-0.6	14.5
Difference F ₂ -F ₁	24.6	10.9	18.5	18.0		

カルボキシメチルポリビニルアルコール Sodium-carboxymethyl-polyvinylalcohol

ポリビニルアルコール (PVA) も澱粉の場合と同様に、カルボキシメチル化すると蒸溜水による洗浄率を増すことが認められた⁴⁾⁷⁾。

次の第7表にその一例を示す。他の糊料による糊付布も含め、3回繰返しの2元配置で行った実験の一部であり、同一条件における平均値だけを示した⁴⁾。分散分析表は従つて省略する。カルボキシメチル化物 (SCM-PVA) の置換度は約 0.07、重合度その他は第3報実験方法 3. に述べた (PVA-1) と同じである。置換度や精製度の影響については省略するが、置換度が増すに従つて洗浄率は上昇し、置換度約 0.1 ほどでは未糊付布よりも高い洗浄性を示す。

Table 7. Detersive Efficiency (%) of PVA-Sized Cotton Fabrics (Washed at 40°C, min.)

Sizing Material	Washing Solution			Mean
	W ₁ Water	W ₂ 0.3% NaOH Solution	W ₃ 0.3% Soap Solution	
F ₁ None	10.2	15.9	62.2	29.4
F ₂ PVA (1)	2.8	0.2	32.6	11.9
F ₃ SCM-PVA	3.7	8.6	41.7	18.0
Mean	5.6	8.3	47.2	19.8

Significant of mean value at 1 % Level F ±4.48, W 3.47
at 5 % Level F ±3.33, W 2.58

3. アルカリ液による糊付布の洗浄

Detergency of sized cotton fabrics washed in alkali solution

カルボキシメチル化等を施した高分子電解質による糊料を用いると、糊付布に付いた汚れが洗浄によつて著しく脱落し易くなることは、前項までの実験結果においても明らかに認められる現象である。

この主原因は、洗浄液中において糊料が電離し、再吸着防止などの効果をあげ得るためと考えられ、この効果はこれらの水溶性が比較的に大きなことよりもさらに本質的なものであらうと思われる。従つて、洗浄液中における解離が抑制されるような条件の下では、

たとえば水溶性そのものは多少は増加しても、洗浄率は低下するものと予想される。2. 項の実験結果(第5表)において、食塩を含有する未精製のSCMCによる糊付布の蒸溜水洗浄率が、他のCMCに比べて著しく低く現われていることも、ほぼ同様な理由に基づくものと推察できる。

本項における実験は、上述のような根拠によつて、主として苛性ソーダ水溶液による洗浄率を、蒸溜水または石けん液による場合の洗浄率と比較した。

カルボキシメチル澱粉 Sodium-carboxymethylstarch

前項の実験(第6表)にも、SCMS糊付布のアルカリ洗浄率は蒸溜水洗浄率よりも低下する現象が認められた⁴⁾⁶⁾。

第8表は、種々の置換度をもつSCMS(第3報の第4表の汚染実験に用いたもので、表面反射率はほぼ同程度である)によつて糊付けした試験布の、0.3% NaOH水溶液による洗浄率(W_2)を蒸溜水だけによる洗浄率(W_1)および0.3%石けん液による洗浄率(W_3)と比較したものである⁴⁾。やはり40°C、30分間の洗浄試験を、同一条件につき3回の繰返し実験で行い、平均値だけを示した。

第9表には、測定原表(省略)による分散分析表を示す。

Table 8. Detersive Efficiency (%) of SCMS-sized Cotton Fabrics
Soiled by C-CCl₄ Medium (Washed at 40°C, 30 min.)

Starching material	Washing Solution			Mean	Difference $W_2 - W_1$	Degree of Substitution
	W_1 Water	W_2 0.3% NaOH	W_3 0.3% Soap			
F ₁ None	21.0	25.9	45.2	30.7	4.9	—
F ₂ Starch	15.3	20.7	34.4	23.5	5.4	0
F ₃ SCMS (1)	26.1	30.7	46.6	34.5	4.6	0.1
F ₄ SCMS (2)	47.8	38.8	62.7	49.8	- 9.0	0.2
F ₅ SCMS (3)	59.1	46.3	66.7	57.4	-12.8	0.4
Mean	33.9	32.5	51.1	39.2	- 1.4	

Significant of mean value of F_i at 1% Level ± 3.78 at 5% Level ± 2.80
 W_i ± 2.92 ± 2.17

Table 9. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS(V)	VR(F)
F (Starching Material)	7,078.5	4	1,769.6	104.22**
W (Washing Solution)	3,241.5	2	1,620.8	95.45**
F × W	533.4	8	66.7	3.93**
E (Residual)	509.3	30	17.0	
Total	11,362.7	44		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_{E}} = 4.120$$

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

糊種 (F) および洗浄液 (W) による主効果, 並びにそれらの交互作用効果 (F×W) は, いずれも 1% 水準での高度の有意性を示している。

糊種による主効果は次の順序になり, 各相互間は 1% 水準での有意差をもつ。

$$F_5 \gg F_4 \gg F_3 \gg F_1 \text{ (未糊付布)} \gg F_2$$

澱粉糊付布 (F₂) が未糊付布よりも洗浄率が低いことは, はじめに述べた 1, 2. における実験と同様であり, カルボキシメチル澱粉の場合には, 置換度が増すに従つて洗浄率が上昇している。しかし, それらの上昇の程度をみると, 蒸溜水洗浄率 (W₁) の上昇率のほうが, アルカリ洗浄率 (W₂) および石けん液洗浄率 (W₃) よりもずっと大きく, 置換度のやや大きい試料による糊付布 F₄, F₅ では, アルカリ洗浄率は蒸溜水洗浄よりも逆に絶対値において小さくなつて来て, この傾向は, 置換度の増大と共にさらに著しく現われるものと思われる。

交互作用効果 (F×W) が高度の有意性を示すことは, このような結果のためであり, 第8表には (W₂-W₁) の数値および試料の置換度を併記しておいた。

アルカリ濃度の影響 Effect of alkali concentration

第10表には, I-1. の実験(第1表)に用いたもののうち4種の糊料による糊付布を, 各種の濃度 (0~0.3%) の苛性ソーダ液で洗浄した場合の洗浄率を示す⁴⁾。前項の実験と同様に, 40°C, 30 分間の洗浄試験を同一条件につき3回の繰返し数で行つたものの平均値

Table 10. Deterstive Efficiency (%) of Starched Cotton Fabrics Soiled by C-CCl₄ Medium (Washed at 40°C, 30 min.)

Sizing Material	NaOH %				Mean	Difference W ₄ -W ₁
	W ₁ 0	W ₂ 0.1	W ₃ 0.2	W ₄ 0.3		
F ₁ None	21.7	25.0	25.9	26.5	24.8	4.8
F ₂ Starch (1)	20.5	31.2	24.3	32.4	27.1	11.9
F ₃ SCMC (1)	75.2	74.2	70.4	68.8	72.2	-6.4
F ₄ PVA (1)	3.8	2.7	3.8	5.0	3.8	1.2
F ₅ PVA-Ac (1)	17.5	16.3	10.6	11.0	13.9	-6.6
Mean	27.7	29.9	27.0	28.7	28.3	4.4

Significant of mean value of F_i at 1% Level ±3.88, at 5% Level ±2.60
W_i ±3.47 ±2.60

Table 11. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	φ	MS(V)	VR(F)
F (Sizing Material)	33,524.1	4	8,381.0	338.2**
W (Washing Solution)	62.1	3	20.7	0.84
F×W	519.7	12	43.3	1.75
E (Residual)	991.3	40	24.8	
Total	35,097.2	59		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_B} = 4.97$$

** Significant at 1% Level F₄₀⁴=3.38, F₄₀³=4.31, F₄₀¹²=2.66

* Significant at 5% Level F₄₀³=2.61 F₄₀³=2.84 F₄₀¹²=2.00

だけを示した。

第 11 表は、測定原表（省略）による分散分析表である。

糊種 (F) による主効果は、異種の糊料を組にした実験であるから当然のことながら高度の有意性を示すが、洗浄液 (W) による主効果は有意性がない。濃度によつて洗浄率の上昇するものと低下するものがあるためによる。

それらの交互作用効果 (F×W) は、5% 水準での有意性 *印は示さないがこれにやや近く、9% 水準では有意性をもっている。第 10 表の各数値や (W₄-W₁) によつてもみられる如く、未糊付布 (F₁) や澱粉糊付布 (F₂)、PVA 糊付布 (F₄) はアルカリ洗浄によつて洗浄率は上昇するが、SCMC 糊付布 (F₃) や PVA-Ac (部分鹼化ポリビニルアルコール) 糊付布 (F₅) は蒸溜水洗浄よりも減少してゆく。

F₃ については、前項の実験 (第 5 表) と同様に、カルボキシメチル基の解離が抑制されることが、アルカリ濃度の増大に併つて洗浄率が低下してゆく主な原因と考えられ、糊付けに際して試料布を取出したあとの、糊液残液の電気伝導度の測定からもほぼ類推された。これに関してはさらに糊付布の表面電位の変化等を検討中である。

F₅ の PVA-Ac 糊付布については、繊維上に付着した PVA-Ac (残存アセチル基は 10.62 モル % の試料を用いた。) が、アルカリ洗浄液中でさらに鹼化を受けて PVA に近くなり、結晶化ないしそれに伴う不溶化が繊維上で生じ、洗浄率は PVA 糊付布に近くなつて低下することが主因と考えられる。

この現象に関しては、0.1~0.8% までの苛性ソーダ液を用いて、本項の洗浄試験と同一条件で、それぞれ未糊付布および PVA-Ac 糊付布を洗浄し、洗浄液に残存するアルカリの量を比較した。次の第 12 表は同一条件につき 2 回繰返して行つた結果の平均を示し、洗浄前の NaOH 量を 100 として洗浄後の消費量を表わしたものである⁶⁾。

Table 12. Consumption (%) of NaOH Used to Wash PVA-Ac Sized Cotton Fabrics

Fabrics	Washing Solution NaOH %				Mean
	0.1	0.2	0.4	0.8	
F ₁ Original	1.2	0.4	1.5	1.0	1.0
F ₂ PVA-Ac sized	1.5	4.2	2.4	5.1	3.3

誤差の入り易い実験であるため、2 回の繰返し実験では統計的な有意差を見出せなかつたが、上述の現象は明らかに認められ、表の数値は各濃度の場合につきそれぞれ百分率で示したので、実際に消費される苛性ソーダの量は濃度が高くなるに従つてさらに幾何級数的に増大していることを示している。

アルギン酸および誘導体 Alginic acid and its derivatives

カルボキシメチル化物による糊付布のアルカリ洗浄率が、澱粉・PVA などの場合とは異なつて蒸溜水洗浄率よりも低く現われることの主な原因の一つが、電解質基の解離の抑制によるものとすれば、他の解離基を有する高分子電解質を糊料として選ぶ場合にも、同様の現象が現われるものと考えられる。

第 13 表は、アルギン酸 (AA)、アルギン酸ソーダ (SSA)、アルギン酸ソーダのソジ

ウムカルボキシメチル化物 (SCM-AA), および SCM-AA を硝酸メタノール処理によつて遊離酸の形としたカルボキシメチルアルギン酸 (HCM-AA) の4種の糊料ポリマーによつて糊付けした木綿布につき, 前項と同様の洗浄試験を行つた結果の平均値を示す。洗浄瓶には鋼球の代りにゴム球を用いたので, 未糊付布の蒸溜水洗浄率が他の実験例よりも高くなつてゐる。

Table 13. Detersive Efficiency (%) of Alginic Acid Derivatives Sized Cotton Fabrics Soiled by C-CCl₄ Medium (Washed at 40°C, 30 min.)

Sizing Material	Washing Solution		Mean	Difference W ₂ -W ₁
	W ₁ Water	W ₂ N/10 NaOH		
F ₁ None	46.4	46.5	46.5	0.1
F ₂ AA	61.6	58.7	60.2	- 2.9
F ₃ SAA	103.0	85.5	94.3	-17.5
F ₄ HCM-AA	36.6	35.2	35.9	- 1.4
F ₅ SCM-AA	65.7	51.0	58.4	-14.7
Mean	62.7	55.4	59.0	- 7.3

アルギン酸の場合もカルボキシメチル化した場合も, いずれもナトリウム塩として用いたもの (F₃ および F₅) のほうが, 遊離酸の形で用いたもの (F₂ および F₄) よりも, それぞれ全般的に洗浄率が高く, かつ, アルカリ洗浄による洗浄率の低下 (W₂-W₁) が大きくなる。また, どちらの形で用いる場合でも, カルボキシメチル化したものを用いたもの (F₄, F₅) のほうが, カルボキシル基だけのもの (F₂, F₃) よりも却つて洗浄率が低いことが注目される。

II. 水分散汚染による糊付布の洗浄

Detergency of sized cotton fabrics soiled by C-H₂O medium

1. 水分散人工汚染液によつた汚染糊付布の洗浄率

第14表は, 第3報 II の汚染実験 (第6表) に用いた試験布を, そのまま用いて, 実験方法 6. に述べた条件で, 蒸溜水洗浄だけによる洗浄試験を行つた結果である。無作為

Table 14. Detersive Efficiency (%) of Sized Cotton Fabrics Soiled by C-H₂O Medium. (Washed in Water at 40°C, 30 min.)

Sizing Material	Concentration of Polymer for Sizing (%)				Mean Degree of D.E. (%)
	S ₁ 0.5	S ₂ 1.0	S ₃ 2.0	S ₄ 4.0	
F ₁ Starch (1)	22.3	16.5	11.5	19.0	17.3
F ₂ SCMC (1)	80.5	84.5	104.1	106.7	93.9
F ₃ PVA (1)	31.4	25.5	18.4	20.2	23.8
F ₄ PVA-Ac (1)	22.0	19.8	44.7	70.3	39.2
Mean	39.0	36.6	44.7	54.0	43.6

Significant of mean value of F_i at 1% Level ±8.08

at 5% Level ±5.80

化した順序により、同一条件につき繰返し数 2 の 2 元配置の実験であるが、これもやはり個々の測定値は省略して平均値だけを示した。S とした要素は、試料の糊付布を調製するときの糊液の濃度である。

未糊付布の同条件での洗浄率平均値は 34.6% であつた。

第 3 報に使用した試験布のままなので、四塩化炭素分散汚染の第 1 表の場合よりも、各汚染布の表面反射率にはさらにかかなりの開きがあり、実験誤差がやや大きすぎるものとなつた。

Table 15. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS(V)	F
F (Sizing Material)	29,003	3	9,668	350 **
S (Conc. of S.M.)	1,355	3	451.8	16.4**
F × S	3,111	9	345.5	12.5**
E (Rseidual)	442	16	27.6	
Total	33,921	31		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 5.256$$

** Significant at 1 % Level $F_{16}^3 = 5.29$, $F_{16}^9 = 3.78$

第 15 表には、この実験結果の原表（省略）による分散分析表を示す。

糊種 (F) および糊付け濃度 (S) の主効果、並びにそれらの交互作用効果 (F × S) はいずれも 1% 水準での高度の有意性を示している。

糊種による主効果は次の順序になる。

$$F_2 \gg F_4 > (\text{未糊付布}) \gg F_3 > F_1$$

未糊付布に比べ、SCMC 糊付布 (F₂)、部分鹼化ポリビニルアルコール (PVA-Ac) 糊付布 (F₄) は洗浄率が高く、澱粉糊付布 (F₁) および PVA 糊付布 (F₃) は洗浄率が低いことは、第 3 表における四塩化炭素分散汚染率を蒸留水洗浄した場合と同様であるが、数値はかなり異つて来ている。第 14 表中の 1.0% 水溶液で糊付けしたもの (S₂) と第 3 表の蒸留水洗浄率とを比較するとき、ことに PVA 糊付布が洗浄し易く、PVA-Ac 糊付布が洗浄し難くなつていくことが注目される。ただし、本表の実験は、汚染布の汚染度が同一ではないために、汚染法の差ばかりであるとは必ずしも断定できない。

糊付濃度による主効果は次の順序であり、各糊種の場合を含めての平均値では、いずれも未糊付布よりも洗浄率が高い。

$$S_4 \gg S_3 > S_1 > S_2 \sim (\text{未糊付布})$$

1% 糊液による糊付布の場合 (S₂) がもつとも洗浄率が低く、しかもこれは汚染布としての汚染度 (第 3 報第 6 表参照) は、各濃度のうちでもつとも小さい条件であり、この程度の濃度で糊付けをすると洗浄率に極小値を示すことは興味深い現象である。

SCMC や PVA-Ac の如く、主効果として未糊付布よりも洗浄率の高い糊付布では、糊付濃度が増すに従つて洗浄率を上昇するのに対し、澱粉や PVA の如く未糊付布よりも洗浄率の低い糊付布では、逆にほぼ減少してゆくのが対称的である。

2. 糊液人工汚染液によつた汚染布の洗浄率

Detergency of cotton fabrics soiled by carbonyl-black-sizing materials-water medium.

前報 (第3報) III の汚染法により, 糊料ポリマー 1%を含む水分散汚染液を用いて未糊付け原布を汚染し, 前項と同様に洗浄試験を行つたものである。

第16表は, 前報第8表の汚染試験布をそのまま用いたものではなく, 表面反射率がほぼ30%に近いものだけを選び, 20~80°C (要素 T) で30分間の蒸溜水洗浄試験を行つた結果である。やはり個々の測定値は省略して, 同一条件における平均値 (繰返し数3の実験計画である) だけを示した。糊付布を汚染したものではないので, 前項までの実験との混同を避けるために糊種は P で表わしたが, 用いた糊料は同様のもの (第3報実験方法2. 参照) である。

第17表にはこの実験結果の原表 (省略) による分散分析表を示す。

Table 16. Detergent Efficiency (%) of Cotton Fabrics Soiled by Polymer Containing Aqueous Soiling Medium.

Added Polymer in Soiling Medium	Washing Temperature (°C)				Mean Detergent Efficiency (%)
	T ₁ 20	T ₂ 40	T ₃ 60	T ₄ 80	
P ₁ None	23.5	25.5	23.7	17.0	22.4
P ₂ Starch (1)	5.1	8.7	7.3	7.6	7.2
P ₃ SCMC (1)	92.7	98.5	90.5	89.7	92.8
P ₄ PVA (1)	2.8	12.8	16.8	18.2	12.6
P ₅ PVA (2)	7.5	15.5	17.7	16.0	14.2
P ₆ PVA-Ac (1)	25.2	36.0	36.1	37.9	33.8
P ₇ PVA-Ac (2)	31.2	41.5	47.8	48.2	42.2
Mean	26.9	34.0	34.3	33.5	32.2

Significant of mean value of P_i at 1% Level ± 1.125
at 5% Level ± 0.84

Table 17. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	F
P (Polymer)	62,265	6	10,377.5	1,219**
T (Temp.)	815	3	271.7	31.8**
P × T	1,003	18	55.7	6.6**
E (Residual)	475	56	8.49	
Total	64,558	83		

$$\sigma = \sqrt{V_E} = 2.914$$

** Significant at 1% Level $F_{56}^6 = 3.15$, $F_{56}^3 = 4.16$, $F_{56}^{18} = 2.29$

汚染液に添加した糊料ポリマー (P) および洗浄温度 (T) の主効果, 並びにそれらの

交互作用効果 (P×T) はいずれも 1%水準での高度の有意性を示している。

糊種による主効果は次の順序になる。

$$P_3 \gg P_7 \sim P_6 > P_1 \text{ (無添加)} > P_4 \sim P_5 \sim P_2$$

SCMC 添加 (P₃), 部分鹼化ポリビニルアルコール (PVA-Ac) 添加 (P₆, P₇) のものが, 糊料ポリマーを添加しないただの水分散汚染液によるもの (P₁) よりも洗浄率が高いこと, 澱粉添加 (P₂) および PVA 添加 (P₄, P₅) のものは逆に低い洗浄率を示すことは, いずれも前項実験のそれぞれの糊付布を汚染したものの場合と同じ傾向である。

すなわち糊液汚染法によると, 汚染性そのものは糊付布の水分散汚染とはかなり異つた性質を示す (第 3 報第 8 表参照) が, 付着した汚れの蒸留水洗浄による脱落性は, 本質的には大差がないものといえる。このことは糊付布が汚染される場合には, 大部分の汚れ成分は繊維よりもむしろ糊料ポリマーと付着しているものと考えられ, 従つて繊維と親和性の強い糊料や, 繊維上で不溶化して洗浄によつても脱落し難くなる糊料の場合には, 洗浄による広義の防汚性²⁾を現わし得ないものと認められる。

第 16 表の 40°C 洗浄の洗浄率を, 第 14 表の 1%糊付布の場合と比較すると, 澱粉, PVA 添加のものは洗浄率が低く, その他の添加のものは高くなつている。乾燥した糊付布の上についた汚れ成分よりも, 糊料ポリマーに付着したまま繊維に吸着された場合のほうが, 前述した親和性ないし不溶化に伴う洗浄率の低下がなお一層助長されるものと考えられ, 従つて逆に SCMC や PVA-Ac 添加の場合には, 糊付布を汚染した場合よりも洗浄率が高まってくる。

洗浄温度別の主効果は次の順序になる。

$$T_3 \sim T_2 \sim T_4 \gg T_1$$

20°C (ほぼ室温) の場合 (T₁) はとくに 1%の高度の有意差をもつて洗浄率が低いが, 他の 40°C 以上にあつては差異は少なく, 全くの実験誤差の範囲である。このように糊付布のしかも蒸留水だけによる洗浄では, 温度を室温以上に上昇させても洗浄効果の増大はみられないものといえる。

総括 Summary

各種の糊料ポリマーにより糊付けした木綿布につき, 第 3 報のような人工汚染を施したのち洗浄試験を行い, 次の如き結果を得た。

1) 汚染率 (第 3 報) からは明瞭な差異が現われない場合にも, 洗浄性からは用いた糊料の差が明らかに生じ, これを糊料の広義の防汚性と考えることができる。各種の汚染法による差異は洗浄性においては少なく, 糊種・洗浄条件の差が遥かに大きい。

2) 澱粉糊付布は, 水分散・四塩化炭素分散いずれの汚染によつても, また水洗浄・洗剤液洗浄によつても, 未糊付布よりも洗浄率が劣る。ただし, ソジウムカルボキシメチル化した SCMS による糊付布は, SCM 基の置換度とともに水洗浄率を増す。

3) PVA 糊付布は水洗浄によつては洗浄率が未糊付布よりも低い, 洗剤液洗浄によつてはほぼ同程度になる。冷水可溶性の部分鹼化 PVA (PVA-Ac) による糊付布は, いずれの場合にも未糊付布の洗浄率よりも高く, 布への付着量や洗浄温度の効果が大きい, アルカリ液による洗浄率は水洗浄率よりも低い。

4) SCMC 糊付布はいずれの場合にもさらに未糊付布よりも洗浄率が高いが, 食塩・

苛性ソーダの共存ではそれらの濃度とともに水洗浄率が減少する。この現象は、SCMS や次項においても認められる。なお $\text{NH}_4\text{-CMC}$ 糊付布の洗浄性は小さい。

5) アルギン酸ソーダ等の高分子電解質を糊料として用いた場合には、やはり洗浄率が高いが、SCMC・SCMS と同様にアルカリ洗浄率は水洗浄率よりも低下する。

(謝辞) 本報および前報の実験に関し、本学矢部教授より種々助言を賜わつたことを深謝し、実験に協力された平松・大橋・箱谷・沢木・藤本の諸氏にも厚く感謝する。CMC は主として東洋レーヨン社、PVAは日本合成社、澱粉は味の素社より提供を受けたものであることを付記して謝意を表す。

引用文献 References

- 1) 松川哲哉, 本誌, **8**, 113 (1957)
- 2) 松川哲哉, 繊維, **6**, No. 2, 36, No. 5, 28 (1957)
- 3) 日本油脂化学協会, 洗浄力試験法合同実験報告書 (1956)
- 4) 松川哲哉・沢木恭子, 日本化学会第9年会発表 (Apr. 3, 1956)
- 5) 松川哲哉・大橋登史子・矢部章彦, 油脂化学協会年会発表 (Mar. 31, 1955)
- 6) 松川哲哉・沢木恭子・藤本倫子, 日本家政学会総会発表 (Oct. 13, 1956)
- 7) 松川哲哉, 日本化学会第10年会発表 (Apr. 5, 1957)

(Received August 31, 1957)