

繊維製品の汚れに関する研究 第2報

水分散媒人工汚染液による汚染

Studies on the Soiling of Fabrics. Part 2.¹⁾

Soiling by Artificial Soiling Mixture Using Water as
Dispersion Medium for Carbon Black.

松川 哲哉 (Tetsuya Matsukawa)

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

Abstract

In the previous paper (Part I)²⁾, soiling characteristics of some useful fibres (12 fabrics) were compared using the artificial soiling mixtures which were dispersions of carbon black and oily materials (mineral oil and fat) in CCl_4 or in H_2O .

Factors for the soiling quality of these artificial soiling mixtures, S (Dispersion medium for carbon black) S_1 CCl_4 , S_2 H_2O , O (oil and fat) O_1 Used, O_2 Not used, are further discussed in this paper. As fabrics to be soiled, cotton fabrics (F_1) and viscose rayon filament fabrics (F_2) are used, for though they have nearly the same chemical property, their surface structures are quite different.

After soiling, the soiled fabrics are washed in water or in detergent solutions using Launder Ometer, to find the de-soiling tendencies of these artificial soils from the fabrics.

In the CCl_4 -soiling bath (S_1), F_1 is soiled more easily than F_2 , whereas in the H_2O -soiling bath (S_2), F_1 is soiled as much as F_2 (Fig. I). Adding of oil and fat to the soiling bath (O_1) makes it more easy to soil fabrics than when the soiling bath contains no oily materials (O_2), but this effect is more clearly seen in the S_2O_1 — S_2O_2 cases than those of S_1O_1 — S_1O_2 combination.

De-soiling characteristics are represented by the deterative efficiencies (Table 2~7 and Fig. 2~3). Usually speaking, the soiled fabrics used H_2O -soiling bath (S_2) are more easily de-soiled than those soiled by CCl_4 -soiling bath (S_1), when they are washed in water. However the deterative efficiencies of the former in detergent solutions sometimes show lower values than their efficiencies when washed in distilled water. This is a great defect in applying S_2 -soiled fabrics to the detergency test, though this tendency has a lot to suggest in the way of studying the soiling characteristics of fabrics by other various soiling agents.

緒 言 Introduction

前報¹⁾においては主要繊維による平織物 12 種を試料として、カーボンブラックを油成分と共に四塩化炭素または水に分散させた人工汚染液を用い、それぞれ別個に繊維種別による汚れ易さの差異を比較して報告した。この兩種汚染液のうち、四塩化炭素分散媒汚染液 (CCl_4 汚染液と略す) については、木綿人工汚染布調製のための基礎的組成として種々

1) Contribution from Department of Clothing, Faculty of Home Economics, Ochanomizu University, No. 5.

2) Natural Science Report, Ochanomizu University, 5, 109 (1954).

検討されているので、前報においてもこれを主として行い、日本油脂化学協会洗淨力試験法委員会ではば標準として採用している組成²⁾によつて行つた。

しかしながら、ことに被服材料としての繊維製品が実地において汚染する場合を考慮するときには、現実の汚れは各種の汚れ成分が主として水に分散した状態であることから、水に分散させた人工汚染液について汚れの状態を検討する必要があるものといえる。従来も水分散媒汚染液 (H_2O 汚染液と略す) を用いて人工汚染布を調製する試みもなされたが、汚染の均一性や再現性が CCl_4 汚染液の場合よりも劣るとの理由から研究報告は少ない。このことから前報¹⁾においてはごく試験的な H_2O 汚染液を調製して供試したが、 CCl_4 汚染液の場合とは汚れのつき易さにおいてかなりの相違を示し、かつ繊維種別によつてはこの両汚染液においての挙動に大差のあるものも認められた。

本報においては、同一実験計画内において両汚染液の汚染性の差、汚染液中への油成分添加の影響、繊維の汚染の状況、並びに洗淨による汚れの脱落等について検討を加えた。

試 料 Samples

1. 試験布 Fabrics

前報に用いたとき代表的な各種の衣料繊維間における比較に先立ち、同じくセルロース繊維であり繊維の構造や形態にはかなり差のあるものとして、次の2種の白無地平織物について比較した。

No.	Fibre	Fabrics	Counts of Yarn		Density of Yarn (cm)		Surface Reflective Index
			W.	F.	W.	F.	
F ₁	Cotton	天児 Tenji	60'S	60'S	43	38.5	80.6
F ₂	Viscose Rayon	人平 Jimpira	120 D	120 D	44	30	81.0

いずれも未糊付加工布を原料としてさらに温湯中で2時間処理により洗淨し、 10×15 cmの大きさに切断し、 $20^\circ C$, 65% R.H.の硫酸デシケータ中においてConditioningを行い、さらに使用に際しては $105^\circ C$ で乾燥して用いた。

2. 人工汚染液 Artificial Soiling Mixture

A) 四塩化炭素分散媒汚染液 (CCl_4 汚染液) CCl_4 as Dispersion Medium

さきにも述べたごとく日本油脂化学協会による次のごとく組成²⁾を主体として調製したもので、前報¹⁾の実験に用いたものと同様である。

Soiling Bath	SiO_1	SiO_2
Carbonblack (玉川圧縮C級)	0.5~2.0 g	0.5~2.0 g
Liquid Paraffin (局法流動パラフィン)	1.5 g	0
Hardened Beaf Fat (牛脂極度硬化油)	0.5 g	0
Carbon Tetrachloride (四塩化炭素)	400 g	400 g

(ca. 250 cc)

B) 水分散媒汚染液 (H_2O 汚染液) Water as Dispersion Medium

前項汚染液と同一組成の汚れ成分を、分散媒だけを CCl_4 から H_2O に変えて分散させることは、カーボンブラックの水に対する濡れが不十分であるために浮き上り、また上記の油質成分が水に溶解しないために不可能である。従つてカーボンブラックの懸濁並びに

油質成分の可溶化のためには適当な界面活性剤を添加する必要がある。従つて次のごとき組成によつて調製した。

Soiling Bath	S ₂ O ₁	S ₂ O ₂
Carbonblack (A項と同一)	0.5~2.0 g	0.5~2.0 g
Liquid Paraffin (同上)	1.5 g	0
Hardened Beef Fat (同上)	0.5 g	0
Surface Active Agent (界面活性剤)	0.5 g	0.5 g
Distilled Water (蒸溜水)	250 g	250 g
	(ca. 250 cc)	

界面活性剤としてはアニオン活性剤と非イオン活性剤との場合について試みたが、添加すべき界面活性剤の種類については、それらの構造および HLB 等の数値と、使用した油質成分との組合わせによる最適条件についての問題が未知であり、さらに検討を要する。また同一の組成の場合においても、それらの成分の混合順序などによつて汚染液の懸濁の安定性が異つて来る。

以下の実験においては、Atlas 社製の非イオン活性剤 Tween 80 (Polyoxyethylene sorbitan monooleate, HLB 15.0) と Span 20 (Sorbitan monolaurate, HLB 8.6) との等量混合物を水 250 g に対して 0.5 g (0.2%) 用いた場合を主として示す。これにより HLB の値は 11.8 となり、鉱油の O/W Emulsion を作るために適当とみられている HLB 9~13³⁾ にほぼ該当することになる。

実験方法 Experimental Procedure

1. 汚染 Soiling

さきにごべた 10×15 cm の大きさの試験布を、CCl₄ または H₂O の蒸気を吸収させた後、前項の人工汚染液においてカーボンブラック量を適当に選んだものの中に、液を終始ゆるく攪拌しながら 1 枚宛浸漬し、かつ 15 秒おきに試験布の表裏を反転させた。

Dipping Temperature (汚染温度)	20 ± 1°C
Dipping Time (汚染時間)	60 min.

同一実験計画内における分散媒またはカーボンブラック濃度の異なる汚染液を用いる順序、並びに同一汚染液中に浸漬させる試験布の順序などについては、すべて無作為化した順によつて行つた。

汚染度の測定には、定時間の浸漬後に風乾させた試験布につき、Photovolt Co. 製の Photoelectric Surface Reflexion Meter (光電表面反射率計) Model 660 を用い、10×5 cm の大きさにつき表裏各 2 ケ所における表面反射率を測定して平均値をとつた。さらに次式によつて汚染率を算出できるが、R_s のまま表示した実験結果もある。

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

但し R₀ = Surface Reflective Index of Original Fabrics (原布反射率)

R_s = Surface Reflective Index of Soiled Fabrics (汚染布反射率)

2. 洗淨 Detergency Test

試験布に付着した汚れの洗淨による脱落の難易を知る目的で、次に示す如き条件の洗淨

試験を行つた。前述のどちらの汚染液による場合にも、前項の浸漬条件のときに汚染布の表面反射率が、 $R_s=30\pm 1\%$ になるように、カーボンブラックの量を予備実験によつて定め、この同一程度に汚染された試験布を供試した。

洗浄には Atlas Co. 製 Launder Ometer Type L2Q, Model B2 を用い、容量 500 cc の洗浄瓶中に 10×5 cm の大きさの試験布各 1 枚と硬質ゴム球 ($\phi=3/8$ inch, 0.45 g) 20 ケと、蒸溜水または 0.3% 石鹼水等の洗剤溶液を各 100 cc とを封入し、廻転数 42/min. で洗浄試験を行つた。

Washing Temperature (洗浄温度) $40\pm 1^\circ\text{C}$

Washing Time (洗浄時間) 30 min.

洗浄後各試験布につき新しい蒸溜水 100 cc 宛を用いて軽く 2 回水洗し、前項と同様にして洗浄後の表面反射率 R_w を測定し、次式によつて洗浄効率を算出した。

$$\text{Deterasive Efficiency (Degree of Soil Removal) (洗浄効率) \%} = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100$$

但し R_w = Surface Reflective Index of Washed Fabrics (洗浄布反射率)

3. 電子顕微鏡による観察 Electron Microscopy

汚染液、汚染布および洗浄布などを、日立製作所製 HS-2 型電子顕微鏡で観察を行つた結果の、ごく一部の写真を篇末に添えた。試験布の観察にはメタクリル酸エチルの重合体を第一次レプリカに用い、クロムを蒸着してこのクロム薄膜を試料とした。

実験結果 Experimental Result

1. 汚染液における分散媒および油成分添加の影響 Effect of the Dispersion Medium and That of the Added Oily Materials

さきに記載した A, B 両汚染液 ($A=S_1$, $B=S_2$ とする) において、鉱油および油脂成分を表示量だけ添加した場合 O_1 と、同上油質成分をいずれも欠除した場合 O_2 との、合計 4 種の汚染液について、木綿 F_1 とビスコース人絹 F_2 との汚染性を比較した。 H_2O 汚染液 S_2 における界面活性剤としては、前述の非イオン活性剤の等量混合物を用いた場合である。

汚染性 Soiling Quality

上記 4 種の人工汚染液による試験布の汚染性を、さきに示した汚染率にはよらず、前述

Table 1. Strength of Soiling Quality of 4 Artificial Soiling Mixtures

(Figures indicate the necessary grams of carbon black in 250 cc dispersion medium to soil the fabrics about $R_s=30\%$.)

Dispersion Medium	Oil and Fat	Fabrics	
		F ₁ Cotton	F ₂ Viscose Rayon
S ₁ CCl ₄	O ₁ Used	0.5 _s	1.2 _s
	O ₂ Not Used	0.6 _s	1.8
S ₂ H ₂ O	O ₁ Used	1.0	1.0
	O ₂ Not Used	1.7	1.5

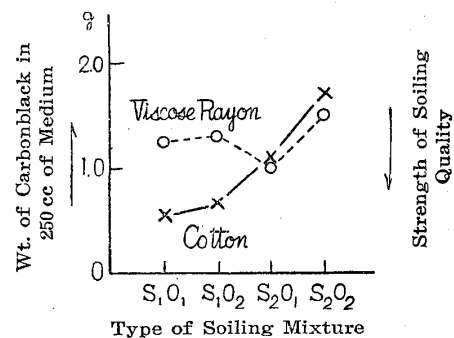


Fig. 1. Strength of Soiling Quality and the Types of Artificial Soiling Mixtures

の汚染条件のもとで汚染布の表面反射率が 30% 内外となるために要するカーボンブラックの概量 (g 数) で示すと第 1 表もしくは第 1 図の如くなる。この g 数の少ないものほど汚染され易いことを示すもので、このための予備実験結果は省略する。

洗浄効率 Deterstive Efficiency

上の結果から各組合せにおけるカーボンブラック必要量を定め、前述の条件によつて人工汚染を行い、表面反射率が $30 \pm 1\%$ の範囲にある汚染試験布を選んで、前にのべた如くに洗浄試験を行つた。同一条件について 4 試料の反覆実験を行い、平均値として第 2 表の結果を得た。 W_1 は蒸溜水洗浄、 W_2 は 0.3% 石鹼水洗浄の場合を示す。第 2 図にこの結果を図示した。

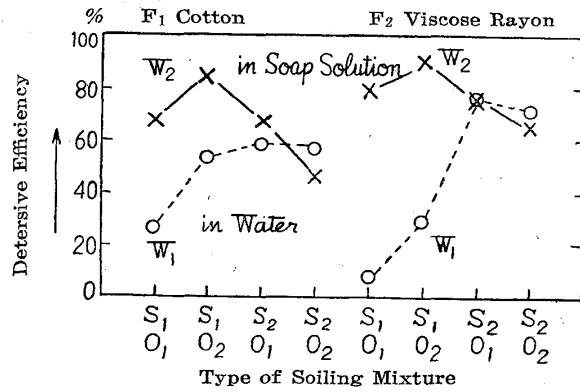


Fig. 2. Deterstive Efficiency and the Types of Using Artificial Soiling Mixtures to Soil the Fabrics

Table 2. Deterstive Efficiency
(Mean value of 4 repeated experiments under each condition)

Soiling Bath	Washing Solution	F ₁		F ₂	
		W ₁	W ₂	W ₁	W ₂
S ₁	O ₁	26.42	67.98	7.18	79.85
	O ₂	53.70	85.60	29.59	90.09
S ₂	O ₁	58.18	67.85	76.60	75.98
	O ₂	57.35	45.90	71.92	65.69

Washing Solution W₁: Distilled Water.
W₂: 0.3% Na-oleate Solution.

実験の原数値 (同一条件につき繰返数 4) による分散分析の結果は第 3 表の如くなり、

Table 3. Analysis of Variance

Source of Variance	Sum of Square (SS)	Degree of Freedom (ϕ)	Mean Square (V)	Variance Ratio (F ₀)
S (Dispersion Medium)	1691.3	1	1691.3	387 **
O (Oil and Fat)	329.5	1	329.5	75.3**
F (Fabrics)	224.5	1	224.5	51.4**
W (Washing Solution)	9875.4	1	9875.4	2260 **
S × O	3233.7	1	3233.7	740 **
S × F	1968.5	1	1968.5	450 **
S × W	12016.8	1	12016.8	2755 **
O × F	12.5	1	12.5	2.9

Source of Variance	Sum of Square (SS)	Degree of Freedom (ϕ)	Mean Square (V)	Variance Ratio (F_0)
O × W	488.6	1	488.6	112 **
F × W	880.6	1	880.6	202 **
S × O × F	158.1	1	158.1	36.2**
S × O × W	6.7	1	6.7	1.5
S × F × W	940.9	1	940.9	215.5**
O × F × W	36.3	1	36.3	8.3**
S × O × F × W	10.6	1	10.6	2.4
Residual (E)	209.9	48	4.37	
Total	32083.9	63		

** Significant at 1% Level, $F_{43}^1(0.01)=7.19$

* Significant at 5% Level, $F_{43}^1(0.05)=4.04$

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 2.09$$

各要因の主効果並びに F×O を除く他のすべての 2 因子交互作用効果も高度に有意性をもつことを示す。

各主効果は次表の如くになり、すべて高度の有意差をもっている。

S: 分散媒 (Dispersion Medium) S_2 64.94 \gg S_1 55.05

O: 油質成分 (Oil and Fat) O_2 62.48 \gg O_1 57.51

F: 試験布 (Fabrics) F_2 62.11 \gg F_1 57.87

W: 洗浄液 (Washing Solution) W_2 72.37 \gg W_1 47.62

Significant of Mean Value at 1% Level ± 2.05

at 5% Level ± 1.54

なお上の実験において、第 2 表に示した各条件における洗浄効率平均値と、同一条件で 4 回行った各試験布についての洗浄効率との差を平均してみると第 4 表の如くなる。この洗浄効率のバラツキに関しても分散分析等を行ったが省略する。

Table 4. Mean Differences between Mean Value (Table 2) and Each Observed Value

Soiling Bath	Fabrics	F ₁		F ₂		Mean
		W ₁	W ₂	W ₁	W ₂	
S ₁	O ₁	1.23	1.28	0.95	4.50	1.99
	O ₂	2.10	0.60	1.78	1.00	1.37
S ₂	O ₁	3.68	0.70	2.95	0.78	2.03
	O ₂	0.95	0.95	0.78	0.78	0.82
Mean		1.99	0.88	1.62	1.72	1.55

2. 水分散媒汚染液の性能 Characteristics of the Artificial Soiling Mixture Using Water as Dispersion Medium

さきの水分散媒汚染液 S₂ において、前項と同様の混合非イオン活性剤を用い、油質成

分添加の汚染液 O_1 と油質成分を除いた O_2 とを作り、同様に 1 分間汚染により表面反射率 $30 \pm 1\%$ とした汚染試験布につき、前述の洗浄試験を行つた。但し洗浄液としては前項の W_1, W_2 のほかに、アニオン活性剤を主体とする合成洗剤の 0.3% 水溶液 W_3, W_4 を加えた。試験布 F については前項と同一である。

前項の実験と同じく、同一条件については、無作為化された 4 回の実験の繰返しであるが、各試験布の洗浄効率の原表は省略して、平均値で示すと第 5 表の如き結果となる。第 3 図にこの結果を図示した。

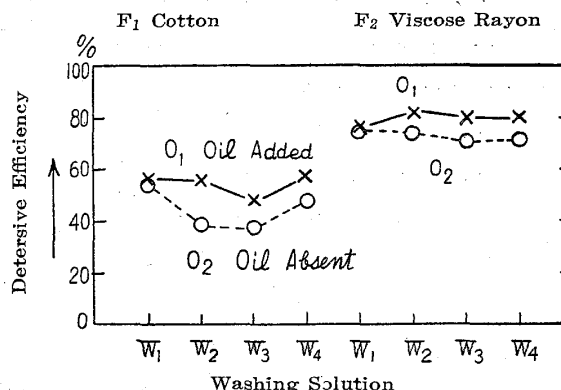


Fig. 3. Deteritive Efficiency and Washing Solution

Table 5. Deteritive Efficiency
(Mean value of 4 repeated experiments under each condition)

Fabrics	Oil and Fat	Washing Solution			
		W ₁	W ₂	W ₃	W ₄
F ₁	O ₁	56.32	55.35	47.72	57.32
	O ₂	53.42	39.55	37.45	47.75
F ₂	O ₁	76.32	82.12	80.32	80.80
	O ₂	75.15	73.52	70.25	71.55

Washing Solution W₁: Distilled Water
 W₂: 0.3% Soap Solution
 W₃: 0.3% Synthetic Detergent (Light Duty Type) Solution
 W₄: 0.3% " " (Heavy " ") "

Table 6. Analysis of Variance

Source of Variance	Sum of Square (SS)	Degree of Freedom (ϕ)	Mean Square (V)	Variance Ratio (F ₀)
F (Fabrics)	11556	1	11556	3590 **
O (Oil and Fat)	1139.1	1	1139.1	354 **
W (Washing Solution)	384.9	3	128.3	39.8**
F × O	20.4	1	20.4	6.3*
F × W	384.7	3	128.3	39.9**
O × W	190.6	3	63.5	19.7**
F × O × W	47.2	3	15.8	4.9*
Residual (E)	154.7	48	3.22	
Total	13877.6	63		

** Significant at 1% Level $F_{43}^1(0.01)=7.19, F_{43}^3(0.01)=4.22$

* Significant at 5% Level $F_{43}^1(0.05)=4.04, F_{43}^3(0.05)=2.80$

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 1.79$$

実験の原数値による分散分析の結果は第6表の如くになり、各要因の主効果並びに $F \times O$ を除く各2因子間の交互作用効果はともに高度の有意性を持ち、 $F \times O$ および3因子交互作用効果も5%水準で有意である。

各主効果は次の如くなる。

O: 油質成分 (Oil and Fat) O_1 67.03 \geq O_2 58.58

F: 試験布 (Fabrics) F_2 76.25 \geq F_1 49.36

W: 洗浄液 (Washing Solution)

W_1 65.30 $>$ W_4 64.36 \geq W_2 62.64 \geq W_3 58.94

Significant of Mean Value at 1% Level ± 0.85 (F, O), ± 1.21 (W)

at 5% Level ± 0.64 (F, O), ± 0.91 (W)

なお前項の実験結果と同様に、第5表に示した平均値と、同一条件における各試験布の洗浄効率との差の平均をとると、次の第7表の如くなる。分散分析等については同じく省略する。

Table 7. Mean Differences between Mean Value (Table 5) and Each Observed Value

Fabrics	Oil and Fat	Washing Solution				Mean
		W_1	W_2	W_3	W_4	
F_1	O_1	1.58	1.58	1.23	2.23	1.66
	O_2	1.33	1.78	1.23	1.43	1.45
F_2	O_1	0.58	1.08	1.23	1.50	1.10
	O_2	0.63	0.48	0.63	1.30	0.76
Mean		1.03	1.73	1.08	1.12	1.24

考 察 Discussion

以上の実験結果並びに記載を省略した予備実験の結果(定性的に適宜引用する)から、次の如きことが云える。

1. 分散媒の影響 Effect of Dispersion Medium

前報においては本報における S_1O_1 (標準 CCl_4 汚染液) と S_2O_2 (油質成分を欠く H_2O 汚染液) とを取扱つたために、全般に CCl_4 汚染液のほうが汚染性が強く現われた。本報における如く両者において油質成分の有無による比較を行うときも、平均としてはやはり CCl_4 汚染液 S_1 のほうが H_2O 汚染液 S_2 よりも、セルロース繊維を汚染し易いものと云える。

ただし第1図によつても明らかなごとく、油質添加汚染液 O_1 にあつては、 H_2O 汚染液 S_2O_1 のほうがむしろ CCl_4 汚染液 S_1O_1 よりも、ビスコースレーヨンに対しては汚染性が大きいなどのことが認められ、汚染性に関しても他の因子との交互作用効果が著しい。

付いた汚れの洗浄による脱落性については、洗浄液が同一である場合には、一般に汚染し易いものは脱落しにくいと考えられがちであるが、このように汚染液の組成が異なる場合においては必ずしも適用されない。

第2図等から明らかなごとく、主効果平均値としては H_2O 汚染布 S_2 のほうが CCl_4 汚染布 S_1 よりも洗浄効率が高いが、洗浄に際して必須とも考えられる洗剤による洗浄 W_2

の場合には、いずれの繊維においても S_2 のほうが S_1 よりも洗浄効果が低い。すなわち同種の汚れ成分を用いて同程度に汚染した状態にするときに、少なくとも実験に用いたセルロース繊維の範囲では、 H_2O 汚染の場合には繊維を膨潤して微細部分にまで汚染し、洗浄に際しての洗剤の効果を幾分なりとも減殺するのに対し、 CCl_4 汚染では繊維表面もしくは繊維間などを汚染し易く、洗剤の作用が容易になるためと思われる。 CCl_4 汚染において、木綿がビスコース人絹よりも格段に汚染し易い事実も、このためと考えられ、汚染の場合と同様に他の因子との交互作用効果(第3表)が大きい。

2. 油質成分の影響 Effect of Oil and Fat

汚染液に鉱油並びに油脂等の油質成分を添加することにより、汚染性が増大することは、経験的にも予想されることであるが、第1図等にもみるごとく、この効果は CCl_4 汚染液 S_1 においては小さく、 H_2O 汚染液 S_2 においては遙かに大きい。このことは、 S_2O_2 においては汚染液中におけるカーボンブラック粒子は油質成分の微層に被われて浮遊し、繊維に対して付着性を増すためと考えられ、 H_2O 汚染液 S_2 を用いる場合に、油質成分の均一な懸濁が得られないときは、試験布の汚染に際して濃いむら染めを生じることからも類推される。

洗浄試験の場合については、第2図等にもみられるごとく、平均としては油質添加汚染布 O_1 のほうが油質無し汚染布 O_2 よりも洗浄効率が低いが、この場合にもさらに第3図等の結果に明らかな如く、 H_2O 汚染布にあつては S_2O_1 (油質あり) のほうが S_2O_2 (油質無し) よりも逆に洗浄効率が低い。この現象に関する考察は次項にゆずる。なお第4,7表にもみられるように、油質成分を添加したほうが、洗浄効率の繰返しにおけるバラツキがやや大きくなっている。なお添加すべき油質成分に関しては、 CCl_4 汚染液についてはすでに他の報告⁴もあるが、 H_2O 汚染液については研究は少なく、さらに検討を加えたい。

3. 分散媒と油質成分との交互作用効果 Interactive Effect between Dispersion Medium and Oily Materials

この2因子間の交互作用効果 $S \times O$ は第3表にも示された如くかなり著しいものであり、それぞれの因子の主効果よりも高い有意性をもつ。

汚染液中においてはカーボンブラック粒子を包んだ油質の微相が生じて、これが繊維に対して付着し易くなるために、少なくとも本実験における如くに表面反射率によつて汚染性を判断する限りでは、油質の添加が汚染を高める結果になるものと考えられる。

この場合に CCl_4 汚染液 S_1 にあつては、汚染の際に攪拌が充分である限り、カーボンブラック粒子と油質成分とは次第に分離して、別個に懸濁もしくは溶解し、繊維表面にいわば競合して付着するために、油質成分を添加することの汚染の本質に対する影響が比較的になくなる。

しかしながら同程度に汚染された汚染布を洗浄する場合には、 CCl_4 の蒸発後に繊維上において油質とカーボンブラックとの付着物を生じるので、油質添加汚染布 S_1O_1 では油質のない汚染布 S_1O_2 よりも洗浄性は低く現われる。

しかるに H_2O 汚染液 S_2 にあつては、界面活性剤を使用しているために、カーボンブラック粒子は CCl_4 汚染液におけるよりも、攪拌がなくとも比較的安定な懸濁状態を示してはいるが、油質成分のない場合 S_2O_2 には繊維に対する付着性は少ない。油質成分を添加した汚染液 S_2O_1 では、前述の如くカーボンブラックおよび界面活性剤を包んだ油質

の微相が生じて、均一に可溶化されているために、油質の繊維に対する付着に伴い繊維を汚染し易くなり、油質添加の影響が著しく認められるものと考えられる。 H_2O 汚染液 S_2O_1 中におけるこのカーボンブラック粒子を包む油質微相らしきものは、電子顕微鏡によつても第6図のごとく見受けることができ、これは CCl_4 汚染液 S_1O_1 においては認め得ないものである。

洗浄試験にあつては、 $S_1O_1-S_1O_2$ の差異に比べると、上記のごとく汚染性にかかなりの差のある S_2O_1, S_2O_2 両汚染液において、第1表に示すごとくにかかなり開きのあるカーボンブラックの量を用いて、同一の表面反射率にして供試するため、汚染性の少ない油なし汚染液 S_2O_2 では、カーボンブラック粒子が集合状態で繊維上に付着する機会が多くなり、油添加の S_2O_1 の場合よりもかえつて脱落しにくくなつてゐる。

4. 繊維種別による差 Effect of Facrics

同じくセルロース繊維であつても、繊維の長さ、形態並びに表面構造等の差異により、平均した主効果としては、木綿 F_1 はビスコース人絹 F_2 よりも汚れ易く、かつ付いた汚れの洗浄による脱落(洗浄効率)は少ない。ただしこの効果に関しては次項以下にのべる如き交互作用効果が認められる。

なお試料とした試験布の異なる前報においても、上記のことは認められた。さらに前報ではビスコース・スフ織物も試料として用いたが、スフの場合には木綿よりもむしろ汚染し易い結果を得ており、カーボンブラックの分散液による汚染法によつては、繊維のマクロな形態も汚染に強い影響を有することが認められる。

5. 繊維種別と分散媒との交互作用効果 Interactive Effect between Facrics and Dispersion Medium

前項にのべた汚染性並びに付いた汚れの洗浄性の、試験布 F_1, F_2 による差は、 CCl_4 汚染液 S_1 を用いる場合には著しく、 H_2O 汚染液 S_2 においては遙かに少ない。

CCl_4 汚染液 S_1 の場合には、乾燥試料の CCl_4 蒸気吸収量は、次のごとくビスコース人絹 F_1 のほうが木綿 F_2 よりも多いが、汚染に際してはこの差は影響が少なく、カーボ

Table 8. Absorption of CCl_4 Vapour by Facrics (wt.%)

Fabrics	Time (sec)					24 hrs.
	5	10	20	30	60	
Cotton	0.73	1.39	1.85	2.25	2.67	2.63
Viscose Rayon	1.22	1.86	2.64	3.24	3.77	3.70
Wool	0.74	1.26	1.78	2.51	3.29	4.49

ンブラック粒子を繊維表面にまで運ぶ役をするだけで、汚染にはむしろ繊維表面の形態の影響が強い。木綿繊維 F_1 においては、電子顕微鏡図(第7~9図)によつても見られる如くに、繊維表面の微細な皺目を基盤として、カーボンブラックの集合体が一様に付着し、また光学顕微鏡でも容易に認められるごとく、繊維の捩れや繊維間にも付着し易い。ビスコース人絹 F_2 においては繊維の全般的な形態上からは滑らかであつて捩れ等もなく、カーボンブラック粒子が付着しにくい、電子顕微鏡図(第10~12図)にも見られる如くに、繊維表面に深く発達している縦線に沿つて、カーボンブラック粒子の小さな集合体はこの溝部分の凹部に並んで付着し、大きな集合体でこの凸部に妨害される範囲のものは付着しなくなる。

これらのことは洗浄試験の結果からも類推される。油質添加の有無にかかわらず、 CCl_4 汚染布 S_1 における蒸溜水洗浄率 W_1 と石鹼水洗浄率 W_2 との差を両種繊維についてみると、次の如くになつている。

$\text{S}_1 (\text{O}_1 \text{O}_2)$	W_1	W_2	$\text{W}_2 - \text{W}_1$
F_1	40.06	76.79	36.73
F_2	19.42	89.71	70.29

木綿 F_1 においては蒸溜水のみによる洗浄でも洗浄効率が高く、試験布上で不安定な付着をしている汚れ粒子の量が多いことを示し、ビスコース人絹 F_2 では溝部に粒子が入り込んでいるために蒸溜水では容易に脱落しないが、木綿に比べると汚れ粒子の付着が乱雑ではないので、石鹼水による洗浄効果は上つている。

H_2O 汚染液 S_2 の場合には、上述の繊維形態による影響については同様のわけであるが、ビスコース人絹 F_1 がその構造上から木綿よりも吸湿性の大きなこと、従つてまた膨潤性の著しいこと等が作用し、汚染そのものは1分間であつて影響はごく僅かでも、その後の風乾により次第に繊維が収縮する際に、カーボンブラック粒子が繊維凹部に強く固着される傾向をもち、上にのべたごとき差異を小さくするものと考えられる。

従つてまた繊維上に運ばれたカーボンブラック粒子は、 CCl_4 汚染液の場合よりも相互に付着し易くなり、蒸溜水洗浄 W_1 と石鹼水洗浄 W_2 とによる差異はほとんどなくなり、第3図にも示されるごとくむしろ W_2 のほうが W_1 よりも小さくなる。この現象に関してはさらに詳細な検討を必要とするが、少くとも洗剤の洗浄力試験を目的とする場合には、汚染布による再現性だけが条件ではなく、用いた洗浄液の能力の差を実地以上に大きく示すことが必要とされるので、 H_2O 汚染布 S_2 はその目的に沿わないこととなる。

6. 繊維種別と油質成分との交互作用効果 Interactive Effect between Fabrics and Oily Materials

この交互作用効果は、第3表および第6表にも認められる如く、きわめて小さく有意性を欠く場合もある。このことは両繊維が化学的にはほぼ同質のものであるために、油質成分に対する作用は同程度であるためと考えられ、3. 項にのべた各分散媒における油質成分添加の影響が、両繊維に関してそれぞれ同様に適用されるものと思われる。

7. 洗浄液の影響 Effect of Washing Solutions

洗浄試験における洗浄液の効果については本報の目的ではないので省略する。ふつうの洗浄において最も有効に用いられる0.3%石鹼水の場合 W_2 と、基準として蒸溜水の場合 W_1 とを主として行つたが、 W_2 のほうが W_1 よりも大となるごとき常識に反する結果も見られた。これについては他の因子が汚染に与える影響を考へて、前項まで随時に論じて来た。

しかしながら上述の異常効果に関しては、 H_2O 汚染液 S_2 に用いた界面活性剤の影響も多いものと考えられ、この点についてはさらに検討を要する。

たとえば油なし H_2O 汚染液 S_2O_2 において、非イオン活性剤の代りにアニオン活性剤を用いて行つた洗浄試験(同一条件の繰返数4)の結果は第9表の如くになり、石鹼水洗浄 W_2 のほうが蒸溜水洗浄 W_1 よりも高い浄効率を示している。但し洗浄試験機は Atlas 製ではなく自製の類似品である。

Table 9. Deterstive Efficiency

Fabric	F ₁		F ₂	
	W ₁	W ₂	W ₁	W ₂
A ₁	29.5	26.5	47.0	54.8
A ₂	21.4	29.3	45.0	53.5
A ₃	15.9	23.7	49.9	58.9

Soiling Bath: Carbonblack dispersed in water.

Added Surfactant: 3 Types of anion active agents are added to suspend carbonblack in soiling mixtures.

A₁: Sodium-alkylarylsulphonate

A₂: Sodium-sulphoester of higher-alcohol

A₃: Igepon T (Sodium-aurine-oleate)

Fabrics F and Washing Solution W: Same as Table 1 & 2.

總 括 Summary

カーボンブラックを油脂、鉱油とともに、水または四塩化炭素に分散せしめた人工汚染液を用いて、木綿およびビスコース人絹の平織物に対する汚染性並びに付いた汚れの洗浄による脱落性を検討して次の如き結果を得た。

CCl₄ 分散液については前報にのべた標準組成、およびそれより油質成分を除いたものの両者を用い、水分散液の場合にもこれに対応して同様に油質成分の存否の両液について比較した。

1) CCl₄ 分散液のほうが全体としては水分散液よりも汚染しやすいが、油質添加の影響による汚染性の増加は、CCl₄ 分散液よりも水分散液の場合のほうが著しく、油質添加の水分散液は同じく CCl₄ 分散液よりも、人絹についてはむしろ汚染性が大きく現われる。

これらの現象は水分散液においてはカーボンブラックを包む油質の微相が生じ易く、繊維に対する付着性を増すためと考えられ、電子顕微鏡によつてもその存在が認められた。

2) 木綿は人絹よりも全体としては汚染しやすいが、CCl₄ 分散液にあつてはこの差が著しく、水分散液においてはほぼ同程度かまたはやや逆の傾向をもつ。いずれの分散媒の場合にも油質添加の影響は同質繊維であるために同様に現われる。

木綿の場合には繊維表面の微細な皺にカーボンブラックが一様に付着しやすいので、汚染はされ易いが、容易に汚染される条件での汚れは蒸溜水洗浄でも比較のおち易い。

人絹では繊維表面のたて方向に発達した溝状凹部に沿つて付着するので、カーボンブラックの大きな集合体は付着しにくくなり、付着した小さな集合の汚れは水洗浄では落ちにくくなる。これらのことは電子顕微鏡によつても認められた。

3) 付いた汚れの脱落性を洗浄効率によつて判断すると、全体としては水分散液によるものは CCl₄ 分散液によるものよりも落ち易く、CCl₄ 分散液による場合には、油質のない場合のほう、あるいは水洗浄に比べて石鹼水洗浄のほうが落ち易い。

水分散液によつて汚染した場合には状況がかなり異り、水洗浄と石鹼その他の洗剤溶液を用いての洗浄とにおいてほとんど差が表われず、ともに CCl₄ 分散液による汚れの場合の両洗浄効率の中間となり、しかも油質の添加によつて油質のない人工汚染よりもむしろ

ろ落ち易くなる。この現象は洗剤の洗浄力試験に対して水分散媒人工汚染布を使用することには否定的な結果を与える。

4) 上記のことについては、水分散液による汚染の場合には、繊維の膨潤に伴つて試験布の乾燥後においてはカーボンブラック粒子が繊維表面の凹部に支えられたまま収縮し、洗剤溶液の効果を減少するものと考えられるが、 CCl_4 分散液の場合とは異り、界面活性剤を併用しているので、この汚れ成分並びに洗剤との交互作用も影響をもつものと考えられさらに検討中である。

同じカーボンブラック等を用いた人工汚染液によつても、分散媒並びに繊維試料の違いによつて、汚染性にかなりの差違がみられることは、汚れの付着機構にとり興味ある示唆を与えることが多いものと思われる。

(附言) 人工汚染液並びに実験計画法につき本学矢部助教授より指導を得たことを深謝し、試料は帝国人絹株式会社より寄贈を受けたこと、並びに研究費の一部は昭和29年度文部省科学研究助成金並びに総合研究費(主任は東大教授桑田勉)によつたことを付記して感謝の意を表す。さらに実験に関しては、汚染並びに洗浄試験は粕谷美智子、電子顕微鏡写真は里館ヒロの昭和29年度本学被服学科卒業論文として行つた結果の一部であることを併記しておく。

引用文献

- 1) 松川哲哉; お茶の水女子大学 自然科学報告, **5**, 109 (1954)
- 2) 矢部章彦, 西村久子他; 油脂化学誌, **1**, 124 (1952), **3**, 18, 79 (1953)
- 3) ATLAS Surface Active Agents; p. 24 (1950)
- 4) 矢部章彦, 小野澤子, 石崎だい; 油脂化学誌, **3**, 18 (1953)

(Received Aug. 31, 1955)

Fig. 4~12. Photographs of Electron Microscopy ($\times 7200$)

Fig. 4~6. Carbonblack in the Soiling Mixtures

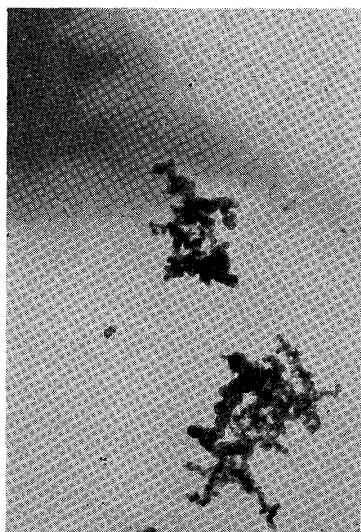


Fig. 4. S_1O_1

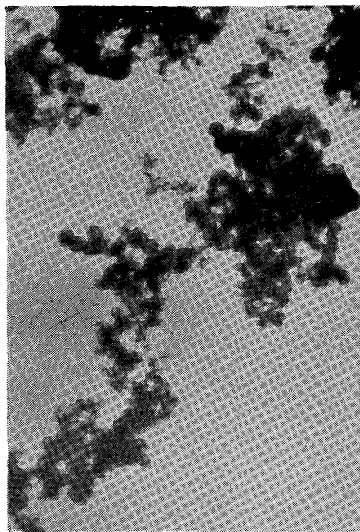


Fig. 5. S_2O_2

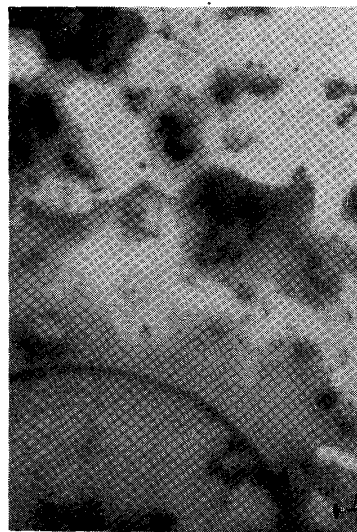


Fig. 6. S_2O_1 (Special Part)

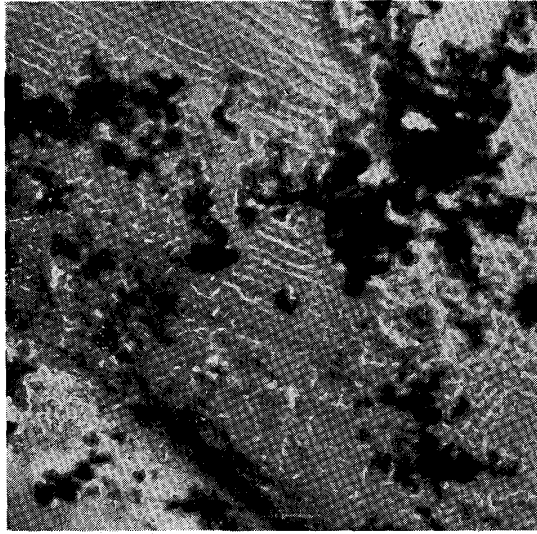


Fig. 7. Cotton Fabrics Soiled in S_1O_1

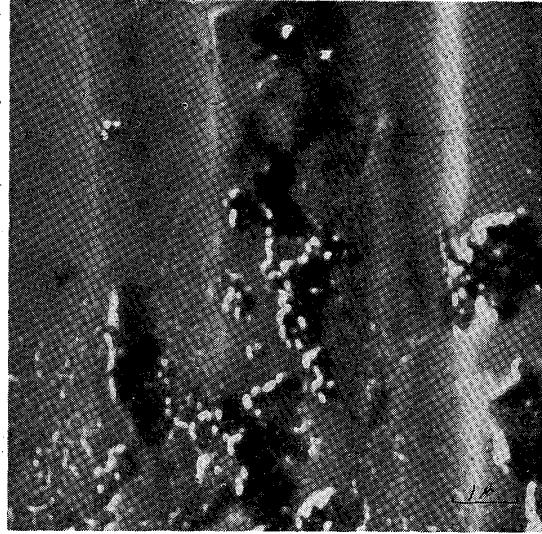


Fig. 10. Viscose Fabrics Soiled in S_1O_1

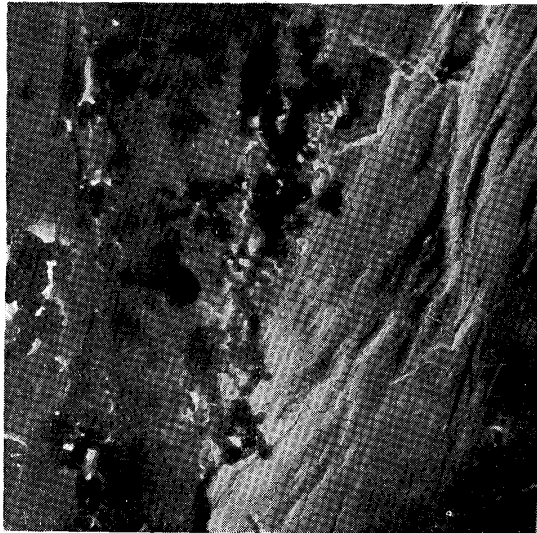


Fig. 8. Cotton Fabrics Soiled in S_2O_2

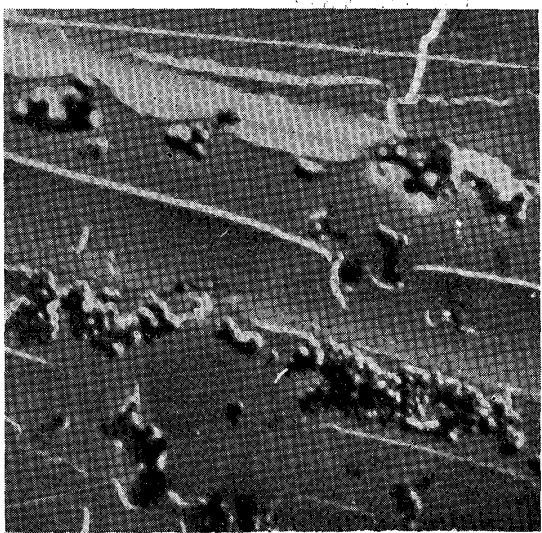


Fig. 11. Viscose Fabrics Soiled in S_2O_2

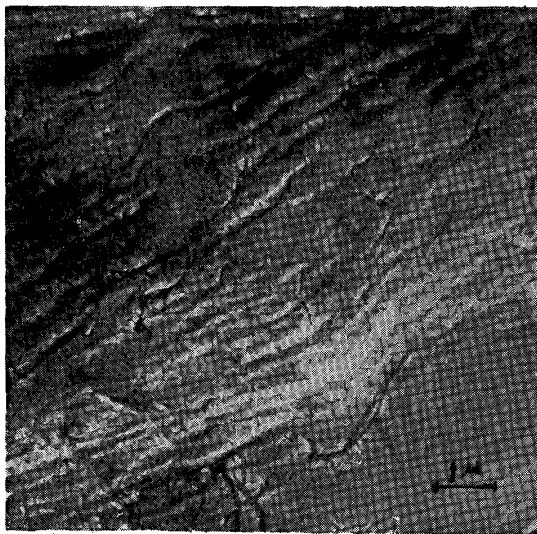


Fig. 9. Cotton Fabrics Soiled in S_2O_1 and Washed in Soap Solution



Fig. 12. Viscose Fabrics Soiled in S_2O_1 and Washed in Water