繊維高分子測定法の実際シリーズ

ヨゴレ測定法の実際

矢 部 章 彦

1. はじめに

本誌の前の企画¹⁾から既に6年を経過しているので、測定法について新しい進歩も含めてさらにくわしく、との期待がある。しかし、一つの測定法が広い活用分野をもつ場合と、洗浄のように、測定法は一つの分析手段であって、既存の測定法を多角的にとり入れ乍ら一つの目標に指向する場合とでは、記述の流れはおのづから異なるのである。事実、ヨゴレに関して多くの研究者が示した測定法は、必ずしも標準的なものではなく、目的に応じてきわめて多岐にわたるので、詳細は成書²⁾にゆずり、本稿では既稿¹⁾との重複を避けながら洗浄におけるヨゴレ測定法の意義と、各種研究方法との関連に焦点をしばって、幾つかの例をあげながら概観してゆきたい。

2. 測定原理と汚染・洗浄系の組立て

そこにあってはならないもの(out of place)がヨゴレであり、これを除去するのが洗浄の仕事であるから、すべての物質はヨゴレの対象たり得るであろうが、これらは分析法の原理の応用によって目的を達することができよう。ただ、繊維高分子にかかわる邪魔物(ヨゴレ)は、その大部分が繊維製品の使用中に蓄積するものであるとの暗黙の了解のもとに、話を進めることとしたい。

2.1 一般ヨゴレの定量法

2.1.1 表面反射率(surface reflectance)

人間の知恵は、もとの白さの回復度でヨゴレの存在の程度を判定した。反射洗浄効率 D (%)が一般的表示法である。

$$D = [(R_w - R_g) / (R_o - R_g)] \times 100$$

R_o : 原布の表面反射率

R_g : 汚染布の表面反射率

R_w : 洗浄布の表面反射率

Measurement and Evaluation of Dirts

AKIHIKO YABE

Department of Textiles and Clothing, Faculty of Home Economics, Ochanomizu University, Tokyo, Japan

お茶の水女子大学 家政学部 教授(工博)

ヨゴレの付着量(K/S)と表面反射率の間には、著名なKubelka-Munk³⁾の式がある。 $K/S = (1-R)^2/2R$

ここに、 K は有色物質の吸光係数、 S は物質粒子の散乱係数を示す。したがって、有色粉体の粒度が不変で、散乱係数が一定に保たれる限り、表面反射率測定値から、ヨゴレの付着量が推定できるわけであるが、もともと、白色粉体と有色粉体の混合系から導かれた式が、繊維表面に付着する有色ヨゴレに厳密に適用されることは期待できない。ヨゴレ粒子に粒度分布があり、粒径によって付着や脱落の挙動が異なることが知られていることから、さらに、界面活性剤の共存する洗浄系で、2次粒子の分散状態が著しく変化(S の変動)することを考えると、表面反射率から付着量を計算することは無謀に近いといえよう。しかし、モデルヨゴレとしてカーボンブラックが頻用される限り、また気楽に白くなればよいという実際のヨゴレ除去に関する感覚が大切である限り、反射洗浄効率は洗浄力の尺度として重要なのであろう。

2.1.2 重量法(gravimetry)

学術的論議にたえるには、ヨゴレ除去率あるいは脱落率(% Soil Removal) S が妥当である。

$$S = (W_g - W_w) / W_g \times 100$$

W_g : 汚染布中のヨゴレ(g)

W_w : 洗布中のヨゴレ(g)

反射率からの換算を企図して、Kubelka-Munk式の(K/S)と、 Fe_2O_3 のように定量が容易な有色ヨゴレの付着量 G との関係を正当化しようとする多数の論議⁴⁾があるが、限られた条件下での比較に用いる実用的な場合を別として、筆者は一般論としては荒唐無稽として斬る。

定量分析の手法が広く応用されるが、試料が微量であること、多成分の混合系であること、などから分析は必ずしも容易ではない。モデルヨゴレを用いた場合の具体例については後述する。

2.1.3 放射性汚染(radioactive soils)

降下煤塵、原子力発電所などの除染や、RIを用いる微量ヨゴレ成分の定量に、目ざましい展開が期待されたが、専門家の間のより緊密な連携がない限り、現状では足踏みの状態にあり、成果も十分ではない。

2.2 ヨゴレとその付着状態

2.2.1 巨視的付着と微視的付着

走査電子顕微鏡の普及につれ、単繊維表面へのヨゴレの付着状態はかなり明瞭になってきた。

ヨゴレのつき方概念図(図1)で、われわれが取扱う粒子ヨゴレの粒径は、 $10\sim 0.1\mu\text{m}$ の範囲と考えてよく、主として、単繊維表面への微視的付着を対象に考えている。

図1 ヨゴレのつき方の概念図

2.2.2 付着量の定量と除去率の定量

ヨゴレの場合、単純に付着総量だけを定量すればよいというものではない。その微視的な分布(粒度分布や粒子の形状)までが、洗浄挙動に大きな影響を与える。

また、ヨゴレの付着は界面現象(S/S または S/L)としてとらえられるから、固体表面への微量の吸着物質(水分や溶媒)の存在も、ヨゴレの付着量とは全く別の次元で、除去率に影響を及ぼしてくる。

したがって、洗浄前後の付着量を測定し得ても、得られる除去率の内容を解析するには、付着状態についての十分な情報を持たねば、近代科学の光に照らしての有力な知見は何一つ得られないのである。いわゆる現象論的成果から脱却して、せめて実体論的な考察にまで発展させるためには、ヨゴレの測定法について、新たな配慮が必要となるのは云うまでもない。モデルヨゴレを用いる研究の開発が、この意味で重要となろう。

2.2.3 汚染の条件と洗浄の条件

限定した条件下での自然の応答を精密にとらえ、そこからの帰納を目指す科学的手法の第1段階で、先ず注目されるのが、ヨゴレを付着させる、あるいは付着している状態を確認することである。

油性ヨゴレを溶媒に溶解して一定量注下するときでも、

溶媒の蒸発速度や、汚染完了後の放置条件(時間・環境)まで配慮せねばならぬ。また、粒子ヨゴレの場合の汚染条件は一そう複雑で、再現性のよい結果を期待するならば、実験条件の設定に、細心の注意を払わねばならぬ。

結果のバラツキは、洗浄条件によっても大幅に左右される。たとえば、界面活性剤の化学構造と洗浄力との関係をしらべる場合、濃度・温度・洗浄時間の設定のほか、加えられる機械力の大きさが、活性剤固有の特性を覆いかくすほど強力であれば、実験は失敗に帰するであろう。

研究の当面する目的と、最終的な実効果の評価とはここでは、全く別個のものであることをことさらに注意しておかねばなるまい。

2.2.4 油性ヨゴレと粒子ヨゴレの特質

ヨゴレ取扱い上の便宜的なこの分類法は、必ずしも妥当ではない。固体油脂の場合は、粒子ヨゴレの範囲で取扱ってもよいわけであるが、現存の分類では油性ヨゴレは、一応液状油を主たる対象としていて考えていただきたい。

油性ヨゴレは S/L 界面を形成し、空気/油/繊維の系から、洗液/油/繊維の系に移って洗浄が進行する。

系の界面における界面張力の変動によって、接触角が変化し、時としてローリングアップによる除去が期待される。しかし、除去機構を解析するに当たっての難関は、油性ヨゴレの場合、乳化が関与してくることである。

油/洗液界面における自然乳化(spontaneous emulsification)が、除去に大きな役割を果たしていることが、顕微鏡下で数多く観察されているが、その理論解析は緒についていないのが現状である。

一方、粒子ヨゴレの当面する問題は、固体表面張力、 S/S 、 S/L 界面張力についての情報が十分でないことにある。不定形の固体粒子の固体表面への接触面積をどのように確定するか、一次粒子の集合である二次粒子の凝集分散が、洗液中においても、また固体表面においても、無限の組合わせで変化してゆく現実を、どのように抽象化するか、などの難しい問題も伏在する。

Zisman⁶⁾、Fowkes⁶⁾らの報告に端を発して、畑・北崎⁷⁾、Wu⁸⁾らの成果が、固体表面張力の数値化に若干の曙光を与え、筆者ら⁹⁾の成果もあるが、これらの解決には、固体粒子の分散系に関する界面化学的成果の累積が必要となろう。筆者らが、粒子ヨゴレモデルとして、低エネルギー表面をもつ球形粒子(ポリスチレン、ポリビニルアセテート等)や、ガラス球、金粒子、などの調製・分級に努力しているのは、粒子ヨゴレ系の理論解析を志しているからにほかならない。

2.3 ヨゴレ量の変化とその追跡

2.3.1 平衡論的アプローチ

ヨゴレのつきやすさ、とれやすさをエネルギー論の立場で解析するには、付着仕事の算定と、付着平衡を定めることが必要となる。

空気中での付着仕事

$W_{A,A}$ と洗浴中での付

着仕事 $W_{A,L}$ とは、それぞれ

$$W_{A,A} = \gamma_{S,A} + \gamma_{F,A} - \gamma_{S,F}$$

$$W_{A,L} = \gamma_{S,L} + \gamma_{F,L} - \gamma_{S,F}$$

から求められる。

また、付着平衡は、分子オーダーの吸着平衡のように厳密な取扱いができないが、後述するような大胆な仮定にもとずく、測定法が提案されている。

2.3.2 速度論的アプローチ

疎水コロイド凝集分散の理論として著名な DLVO の理論^{10, 11)}を出発点としたヘテロ凝集の理論¹²⁾を洗浄系に適用することによって、ヨゴレの付着ないしは脱落の反応速度と、活性化エネルギーの関係が求められる。

繊維高分子と粒子の間にはたらく、結合吸引力と、電気二重層反発力を、それぞれ球体と平板との組み合わせから予測する理論式が、ヨゴレ量の変化の過程を記述するのに役立つであろう。この分野の先駆的研究を行っている常盤、今村¹³⁾の成果は高く評価してよい。

拡散理論を背景としない、染着量と時間との関係のみを追った染色速度論が、固相膜拡散を律速過程として組立てた拡散理論に裏打ちされて、急速な発展をとげたのと同じく、洗浴相拡散を律速と考える洗浄系において、新たな突破口となることが期待されている。

2.3.3 力学的アプローチ

エネルギー的考察から推測される当然の帰結として、ヨゴレ除去には、外からの機械的エネルギーの賦与が必須である。この外力の力学的解析が、洗浄系全般を理解するためには欠くことのできないものであることに気付いたのは、比較的近年のことではあるまいか。

複雑な乱水流の中での洗浄を試みていたのでは、解決は得られない。ヨゴレ付着面に垂直な力を適用する遠心力洗浄が、密度の大きい金粒子(5~10 μ m)を用いて、ドイツのKruppら¹⁴⁾によって試みられ、当研究室でも種々検討されたが、垂直に引きはなすに要する力は意外に大きく、われわれがヨゴレ粒子として想定している密度の小さい、微小粒子(1 μ m前後)では、遠心加速度は10¹⁰gのオーダーが必要であると推算された。現在の技術で得られる最大の遠心加速度は10⁶g程度であるから、これは不可能に近い。しかもヨゴレは楽々と脱落してゆくのである。

ヨゴレ付着面に水平な力を加えたとき、この問題は容

易に解決の緒口がついた。層流中での球体のうける粘性抵抗を計算するとき、ごくゆるやかな層流中でも、ヨゴレが離脱しうることが明らかになった。これが、いわゆる層流洗浄の技法で、Visser¹⁵⁾の与えたヒントをもとに、筆者の研究室で装置の試作を伴う実験が進んでいる¹⁶⁾。

3. 測定法の実例

はじめに述べたとおり、ヨゴレの測定法は、洗浄の過程を理解するための、局所的な技術にすぎない。今日一般に漠然と認識されている、いわゆる洗浄力評価方法は、ブルースケールを用いる染色物の日光堅牢度評価法やシワの類別写真を判定資料として防シワ性の段階的評価をするASTM法と、あまり変らない実用的な評価法なのである。われわれがその必要性を痛感している実用性能や官能量に関係した特性値の測定法や評価法を、いつまでも現状に停滞していないで、科学の光のもとに一そうつつ込んだ評価体系に築き上げてゆくことこそ、今後の応用研究に携わる者に課せられた宿題であろう。本章ではまず実際の評価法の現状を述べ、ついで、前章の主旨にそった新しいヨゴレ測定法のいくつかを例示する。

3.1 油化協法人工汚染布の調製とその性能

汚染布調製の基本的事項は既報¹⁾にゆずり、ここでは汚染布調製にともなう諸問題をやや詳細に述べてゆくこととする。

3.1.1 バラツキ

カーボンブラック、牛脂極度硬化油、流動パラフィン、 CCl_4 、浴中に溶解しない分散させ、モメン白布を浸漬する汚染布では、種々な原因にもとずくバラツキをまねがれない。汚染組成、分散浴調製条件、汚染原白布の前処理条件、汚染条件などをかなり厳密に定めて、表面反射率 $30 \pm 2\%$ の人工汚染布をつくっても、これらを一定条件下での洗浄試験に供した場合、必ずといってよいバラツキをまねがれない。図2にバット汚染法で調製した標準モメン人工汚染布の、蒸留水および標準セッケン0.3%水溶液による反射洗浄効率を示した¹⁷⁾。

この実験は、技術もすぐれ経験も豊かな研究者によるもので、しかもこの程度のバラツキをまねかれ得ないことをよく認識してほしい。汚染は繊維の表面で起るため、汚染後日時の経過とともに、主として糸ないし単繊維表面を移動して、ヨゴレは内部(微視的な単繊維内部ではない)にもぐってゆくの、汚染布の表面反射率は僅かではあるが明るくなる傾向がある。同一日時に調製した人工汚染布は、調製後1週間くらいまでは、洗浄効率のバラツキも大きく、その後次第に落着いて10日~3カ月位の間ほぼ一定の性能を示すに至る。この実験に用いた

図2 洗浄性の管理限界

試料は同一ロットでつくられ、10日後に洗浄に供したものである。このようにどうしてもまぬかれ得ないバラツキをこえて、条件による有意差を判定するには、かなりの繰返し回数をとらねばならぬ。実験計画法に通じておられる読者にはややくどいかもしれぬが、おおよそ40~60回のくりかえし(2条件について1検定をすれば各条件20~30回)を要することが経験的にわかっている。したがって、実験計画を上手に組んで、洗剤の種類4種、濃度4条件、各条件ごとのくりかえし3回程度にとれば、総数 $4 \times 4 \times 3 = 48$ 回の実験で、要因分析によって必要な情報を得ることができる。要因相互に交互作用が少ないことが予めわかっているれば、たとえば 4×4 のラテン方格で実験計画を組み、これを2回積み重ねて $4 \times 4 \times 2 = 32$ 回の実験で目的を達することができる。この際、同一ロットの汚染布を無作為に実験条件にわりつけるか、表面反射率の大きい方から繰返し内で層別するよう割付けるなどの工夫もこらされた。電気洗たく機の洗浄力試験は、 5×10 cmの人工汚染布を洗たく布(約 95×95 cm)に巾の狭い方を片側だけ縫いつけ、一浴中10枚前後の汚染布を用いその平均値で洗浄力をあらわすが、繰返し間のバラツキは上記の洗浄試験機を用いたデータよりはるかに大きい¹⁸⁾。

2.1.2 基準性

前項で水および洗剤での洗浄力の平均値の間隔が大きい人工汚染布ほど、洗浄力の差を検出するのに有利であるのは云うまでもない。出来うれば同一洗浄条件での洗浄力の平均値の再現性が確保されることがのぞましいが、これは可成り難しく、したがって洗浄力の絶対表示はあきらめざるを得ない。むしろ、ブランクの洗浄力を基準とした相対表示が、異なる機関間の比較や、長期間にわたる実験結果の相互比較の際には用いられている¹⁹⁾。

使用カーボンブラックのロットごとの差や、同一組織の標準綿布を用いても、漂白工程の僅かの差異が、汚染性や洗浄性に大きく影響して、その制御はまことに難しいのである。筆者ら¹⁹⁾は、次亜塩素酸漂白によるオキシセルロースの生成を銅価で測定し、汚染性と洗浄性の相関を明らかにした。しかし、同一組織の綿布でも入手先を異にする試料で行なった結果とは、傾向は同じでも、絶対値でつき合わせることは困難であった。

3.1.3 天然ヨゴレとの相関

日本油化学協会洗浄力試験法委員会(現在洗浄研究部会と改称)は、昭和27年以降10年にわたって、詳細な検討と合同実験を重ね²⁰⁾、標準人工汚染布の規格を定めたが、天然ヨゴレとの相関をしらべる合同実験は、遂に満足すべき成果を得ないまま、検討を打ち切った。

その理由は、対象となる天然ヨゴレとして、靴下、ハンカチーフ、枕カバー、などを用いてボウ大な数の洗浄実験を行なったにもかかわらず、天然ヨゴレのバラツキがあまりにも大きく、相関関係を明らかにすることができなかったことと、洗剤組成中に今日常用されているポリリン酸塩添加の効果が、この人工汚染布では全く反映しないことが明らかにされたことなどによる。

3.2 天然汚染布の採取と取扱

人工汚染布の直面する困難さについては既に述べたが、しからば人工汚染布は実用上全く無意味かと云えば必ずしもそうではない。組成を異にする洗剤の洗浄性能評価には、JISは勿論、ISOにも規格がなく、規格を定められない理由をそれぞれ長々と解説するにとどまっている。しかし、洗浄における機械力の効率をしらべれば目的を達する、電気洗たく機の場合には、家庭用電気洗たく機JISC-9606(1974)に油化協法に準じた試験法が採用されており¹⁸⁾、ISOの下部機構IEC(International Electrotechnical Commission)でも8年余にわたる討議と合同実験の結果1975年に、JIS法に近い人工汚染布による評価法を採用するに至った²¹⁾。制定過程で数次にわたり日本代表委員として参加し、特に洗浄力評価法のworking groupの一員として合同実験にも参加した筆者にとって、尽きぬ思い出の年月であった。関係資料が筆者のもとに保存されているので、参考に供したい。

3.2.1 天然ヨゴレとは何か

洗剤や洗たく機の洗浄性能をたちどころに評価できるためには、天然のヨゴレを用いるにこしたことはない。これは世界中の関係者のもつ願望であるにはちがいないが、専門家の一人としてそれは無理であると云わざるを得ない。その理由としては、天然ヨゴレを定義することが不可能に近いこと、使用者が勝手に選定する洗浄条件

に対応して評価される洗浄力を、特定の規格条件であらわしてみても、殆ど無意味であること、などによる。

そこで先ず、身の天然ヨゴレの中で、何か特定のものを代表として天然汚染布とできないか、という発想がうまれてくる。天然ヨゴレの定義を、バラエティに富むヨゴレの分析例などを参照して作りあげても、これは徒労に終ることは、この道で苦労したものなら、誰でも実感しているはずである。強い特定の天然ヨゴレの代表を指定するとすれば、それは、分泌皮脂と環境からの汚染成分とが共存し得て、国際的にも共通性があり、しかも比較的とれにくい部類の天然ヨゴレでなければならぬ。

ワイシャツ、ブラウスのエリ垢がとりあげられたのはこのような背景からである。

3.2.2 エリ垢汚染布の性能

着衣のエリ部分にモメン試布をぬいつけ、数日間の着用によって、所定のヨゴレ布を採取する。多数の採取エリ垢汚染布から、なるべく左右均等に汚染されている試布を選び出し、左右に折半して異なる一対の洗剤で、それぞれが期待する洗浄条件で洗う。数人の標準観測者によって、Scheffe'の一対比較法又はこれに準ずる方法で5段階評価法で差を判定し、相対洗浄力として数値化してあらわす。この際比較の基準として、

A洗剤 現在市販されていて、すぐれた洗浄力をもつと一般に認められているものに類似の組成をもつ配合洗剤

B洗剤 現在市販されている最低級の洗剤で、消費者によっては、まあまあ実用に供して大して文句の出ないと思われるものに類似の組成をもつ配合洗剤

C洗剤 市販の台所洗剤のように、一見洗剤と混同視され、衣料用の洗浄に供しても、洗浄力が劣悪で、衣料用洗剤とは云えそうもないものを想定した配合洗剤

以上3種を指標洗剤と仮称して、市販A洗剤の洗浄性能を一対比較して、その相対位置を定める方法が、日本油化学協会洗浄部会に筆者から提案された。

この試案にもとずき、数次の配合修正を経て、暫定的に提案された指標洗剤の組成を表1に、これを全国16機関に配布して、それぞれが採取したより垢汚染布で、指定の洗浄条件で一対比較して得られた相対洗浄効率(洗浄力指数)を、B洗剤を100として示したのが表2に示されている。

全く任意に採取したエリ垢ではあるが、予想以上にまぎれない評価がされているのに注目されたい。

この考え方を骨子とした新しいJIS原案が目下練られているので、実的な洗浄力評価法の一里塚として採

表1 指標洗剤の配合組成

成 分	A	B	C
LAS	18	15	10
Na ₅ P ₃ O ₁₀	25	10	0
Na-Silicate	5	3	2
Na ₂ CO ₃	3	2	1
CMC	1	1	1
Na ₂ SO ₄	48	69	86

表2 エリ垢汚染布による合同実験の結果

(日本油化学協会洗浄研究部会)
(B洗剤を標準(100)とした時のA及びC洗剤の洗浄力指数)

研究機関名	洗剤	A	B	C
(1) お茶の水女子大学		111	100	88
(2) 東京家政学院大学		101	100	92.9
(3) 大阪市立大学		115	100	91
(4) 県立新潟女子短大		125	100	92
(5) 広島女子短大		118	100	92.2
(6) 鹿児島県立短大		117	100	89
(7) 立正女子大学		109	100	93
(8) 花王石鹼		112	100	84
(9) 川研ファインケミカル		135	100	80.8
00 白洋舎		109.7	100	91.5
01 日本油脂		116	100	86.2
02 日産化学		116.3	100	81.7
03 ミツウ総合研究所		118.2	100	79.1
04 ミヨシ油脂		112	100	79
05 ライオン油脂		115	100	91
06 資生堂		113	100	91
平 均		115	100	88
R		34	0	14

用されることを強く期待している。

3.2.3 消費性能とヨゴレの測定

天然ヨゴレの除去されやすさを、ただ1回の洗浄で判定するには無理がある。いわゆるヨゴレの累積をまって視感判定をすれば、より判然と差を見出すことができるであろう。この発想にもとづくものがASTM²³⁾で規格化されている。しかしこの方法によれば、幾つかの実験協力家庭を選び、肌着、ワイシャツ、シーツ、枕カバー等の組合せからなる数組の衣料品を提供し、たとえばp, q洗剤の性能を数ヶ月かかって判定するもので、その労力、時間、経費等からみて、その実行が危ぶまれている。わが国では、この方法が最終判定方法として、決定的に有力であるとの裏付けになる結果がまだ公表されていない。因みに、1対の比較を完了するのに必要な直接の材料費だけを推算しても数万円にのぼり、とても気楽に行なえる試験方法ではなさそうである。

このように、累積ヨゴレに注目する評価法は、実際に則して考えると、考え方としては興味がある。また、近

時洗剤中に配合されているケイ光増白剤が、ヨゴレ除去は不十分でも、素人目にはみかけの白さに眩惑されて、きれいになったと錯覚する場合もあるので、両効果を分けて評価する具体的な方法も確立が急がれている。

3.4 汚染ならびに洗浄の方法

3.4.1 乾式およびスプレー汚染

粉体を基質表面に均一に汚染する方法として、直径 1 mm 程度のガラス玉を充填した円筒を用い、布と粉体を加えて円筒をゆるやかに回転しつつ汚染するか、円筒の外周に 8~12 枚の窓を切って、布をあてて片面汚染する方法がある。綿研式乾式汚染機(興亜商会)などの既製装置がある。

有機溶媒または水に分散させた粉体を霧吹きで布表面にふきつけて汚染する方法も試みたことがある。この方法で条件を一定にするため、 N_2 あるいは CO_2 ポンプを利用して、一定圧力でスプレーする方法をすすめる。

3.4.2 スポンジ汚染

粉体と油性ヨゴレの混合物を練り合わせてペースト状にして、スポンジに塗って、布面に擦りつける汚染法もある。日立、ライオン汚染布²⁸⁾などはこの方法による。

トウシャ板ローラーの如きもので、ローラー汚染する方法も時として便利である。これらの諸法は比較的再現性に乏しいうらみがある。

3.4.3 湿式汚染法

種々の分散媒中に粉体を分散させ、布を浸漬して汚染する方法であるが、粉体と分散媒との組合せで、種々の分散度の異なる粒子ができる。溶媒の揮散のためには低沸点のものがよく、粒子の沈降がおこらぬためには、分散媒の密度が関係してくる。この目的で CCl_4 、 CH_2Cl_2 、などの塩素系溶媒が用いられるが、揮散蒸気による中毒を引きおこさぬ様、ガスマスク等の装着をすすめる。

連続式汚染機は、汚染槽の分散をよくするための攪拌装置や超音波振動装置をつけ、布をローラーを通して浴中に送り、汚染後合成ゴムマンダで溶媒をしぼり、通風乾燥するとともに排気を回収するようつくられている。

筆者の研究室、花王石ケン東京地区研、松下電器電化研(大阪府豊中市)などに設置されている。

3.4.4 洗浄試験機

最も著名なものにラウンダオメーター(Laund-Ometer)があり、16~24 個のパッキング付ガラス瓶(200 ml 内外)を装着し、恒温槽中で回転洗浄する。瓶中にガラス玉、ゴム球、ステンレス球等とともに、洗液、試験布を入れる。この種実用機は多数の条件の洗浄を同時に行ない、統計処理によって、結果を整理する上には便利である。

機械力の加わり方は、回転ドラム型洗たく機に類似している。

ターゴトメーター(Tergotometer)は、攪拌型洗たく機に似た攪拌翼をそなえ、恒温槽に装着した 4~8 個の容量 1 l 内外の洗浄槽に液を満して、試験布を洗浄する。

ラウンダーオメーターに比較してバラツキが少ないと云われ、近時この型の試験機を用いるところが多い。

3.4.5 特殊汚染洗浄試験機

恒温振とう機や、超音波振動装置などを転用して、汚染や洗浄に供することもできる。通常の攪拌装置の軸に試験布をとりつけ、ピーカー等の中で攪拌する方法も、手軽に使えるであろう。

筆者の研究室では、内外筒の空隙 0.5 mm 程度の回転型層流汚染洗浄機を試作し、特殊な系の汚染や洗浄に供している。回転数を 100~1,000 rpm 程度まで調節できると、流体力学的解析にも活用できる¹⁹⁾。

高速遠心器のローターを改造して、特殊洗浄器を装着し、一定方向の質のわかった力を基質/ヨゴレ面に種々の角度で適用する方法も面白く、筆者の研究室に試作器が数種ある。

3.5 付着脱落平衡と付着仕事

2.3.1 で述べた平衡論的アプローチのため筆者の研究室でここ数年継続している方法について略述する。

3.5.1 付着脱落平衡

固型粒子の付着平衡を求めたいのだが、粒子の沈降を防ぐための、ゆるやかな機械的振とう(100 サイクル/min 程度)のもとで、定常状態に達するまで汚染をつづける。恒温振とう機を用いおおよそ 100 hr で目的を達する。この付着は Freundlich 型の等温図で整理されるから、等温式の n, K 値で一応標準化でき、筆者らは、親和力パラメーターなる数値を導出して、ヨゴレやすさの尺度として検討をしている²⁴⁾。平織布を用いて種々の分散媒とヨゴレの組合せを変えれば、粒子系ヨゴレの新しい研究法として利用できそうである²⁵⁾。

3.5.2 付着仕事

2.2.4 での記述を具体的にするため、2 相界面の界面張力を試算する試みを体系化した。一例をあげれば、有機質ヨゴレと高分子表面に適用すると実験値との適合性がすぐれているといわれる Wu の式⁸⁾を用いて、一連の計算から付着仕事 $W_a = r_{12} + r_{31} - r_{23}$ を求めることができた。

今表面張力 $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$

とし、分散力成分と極性成分に分離して考える。畑らは、 γ^d : 分散力成分、 γ^b : 極性成分、 γ^c : 水素結合成分に分けることを提案しているが、現在のところ、 $\gamma^p = \gamma^b + \gamma^c$ としてまとめて取扱うのが無難のようである。Wu

の式を用いて、界面張力 γ_{12} を求めれば、

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}$$

が求められるから、予め求めておいた $\gamma_1^d, \gamma_1^p, \gamma_2^d, \gamma_2^p$ の実験値の組合せから、 W_a が求まるわけである。

理想的な系では、 W_a と親和力パラメーターとの間にはよい相関があってよいはずであり、筆者らは既に幾つかの系で、その相関性を実証している²⁸⁾。

3.5.3 モデル球形粒子ヨゴレの調製と分級

粉体ヨゴレは取扱いが困難で、理論的解析の手がかりが得にくいことは既に述べた。今後の組織的なヨゴレの基礎研究には、粒径の一定な球形モデルヨゴレが必要となろう。筆者らの研究室で調製に成功し、一部分級¹⁾成功したモデル粒子を列記しておく。

ポリスチレン 0.1~1.0 μ m, パラフィン 0.1~1.0 μ m,
ガラス 20~5 μ m, 金 20~5 μ m,

これらモデルヨゴレの定量は、顕微鏡視野での付着数の計数によって行なわれている。近年、スキャン法による迅速計数装置が普及しつつあり、やがては実験の能率も格段に向上すると期待されるが、現状では、写真撮影の後、一々数え上げて実験をしている。

4. む す び

シリーズの他の測定法とは著しく趣の異なった記述となったことをおわびする。しかし、これは未踏の分野であり、しかも実用との関連も深い重要な研究への糸口であると考えているので、型破りの測定法としておゆるし頂きたい。むしろ、既存のすぐれた測定法を導入することによって、この分野の研究が進むことも期待されるので、御教示を得られれば幸せである。

文 献

1) 矢部：繊維と工業 3, 782-87 (1970).

- 2) W.G. Cutler & R.C. Davis: "Detergency" Part I, (1972). Dekker, N.Y.
- 3) P. Kubelka & F. Munk: *Z. Tech. Physik*, 12, 593 (1931).
- 4) ref. 2); J.J. Cramer; p.387-91.
- 5) W.A. Zisman: "Contact Angle, Wettability and Adhesion", Am. Chem. Soc., Advances in Chemistry Series 43 (1964).
- 6) F.M. Fowkes: *J. Phys. Chem.*, 66, 382 (1962), ref. 5); p.99.
- 7) 畑, 北崎: 接着誌, 8, 131 (1972).
- 8) S. Wu: *J. Polym. Sci.*, C34, 19 (1971); *Revs. Macromol. Chem.*, C10, (1), 1-73 (1974).
- 9) A. Yabe et al.: Preprint of the VIIth International Congress on Surface Active Substances, Moscow (1976).
- 10) B.V. Derjaguin & L.D. Landau: *Acta Physicochim. USSR*, 14, 633 (1941).
- 11) E.J.W. Verwey & J.Th.G. Overbeek: "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", (1948), Elsevier, Amsterdam.
- 12) R. Hogg & D.W. Fuerstenau: *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1638 (1966).
- 13) 今村, 常盤: 日化, 1972, 2117; 1973, 648, 2051.
- 14) H. Krupp: *Z. Angew. Physik*, 16, 486 (1964).
- 15) J. Visser: *J. Colloid & Interface Sci.*, 34, 26 (1970).
- 16) 岩崎, 矢部ら: 洗浄に関するシンポジウム要旨集, 5, 40 (1973), 7, 56 (1975).
- 17) 矢部, 石崎: 油化学, 3, 79 (1954).
- 18) 電気洗たく機, JIS C 9606 (1973).
- 19) 林, 矢部ら: 油化学, 23, 412 (1974).
- 20) 日本油化学協会洗浄力試験法委員会: 合同実験報告書I-X (1952~1961).
- 21) IEC publication 456: "Method for measuring the performance of electric clothes washing machines for household use", (1974).
- 22) ASTM Bulletin:
- 23) 角田, 大場: 油化学, 17, 82, 303 (1968).
- 24) 矢部, 佐藤: 油化学討論会要旨集, 7, 97 (1968).
- 25) 矢部: 日化年会特別講演要旨集 (1975).
- 26) 矢部, 斎藤: 洗浄に関するシンポジウム要旨集, 7, 49 (1975), 油化学討論会講演予稿集, 14, IBIO*, 55 (1975).

(昭和51年5月30日受理)