(昭和53年6月8日受理)

布およびよごれ粒子へのポリビニルアルコールの吸着と汚染防止作用*

奈良女子大学家政学部 田川美恵子・前川昌子**

ON THE ANTI-SOIL-DEPOSITION EFFECT OF POLYVINYL ALCOHOL ADSORBED ON FABRICS AND ON SOIL PARTICLES

By Mieko Tagawa and Masako Maekawa(Department of Clothing Science, Nara Women's University,
Nara city, 630, Japan)

In the previous reports, one of the authors has reported that poly(vinyl alcohol) (PVA) shows an excellent anti-soil-deposition action for various fabrics as studied in a model soiling bath containing fabric, surfactant and carbon black particles. In this report the mechanism of anti-soil-deposition of PVA is investigated. The amounts of adsorbed PVA onto carbon black particle and fabrics (cotton or polyester), and the anti-soil-deposition efficiency for the fabrics, were measured in the above soiling bath devoid of surfactant. It is concluded that the action is not ascribed to PVA adsorbed on the fabrics but to that adsorbed on carbon black particle, of which more than 10 percent of the surface area is covered with PVA.

(Received June 8, 1978)

1. 緒 言

被服の洗浄過程において、いったん脱離したよごれが再び付着する再汚染現象が知られており、合成繊維織物ではこの現象が著しいためしばしば問題になっている。

一般に市販衣料用洗剤には再汚染防止剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMC-Na)が配合されているが、その再汚染防止効果に関しては木綿に関する記述¹⁾が多く、合成繊維布に対する効果の検討はあまりされていないようである。著者らはこれまでにカーボンブラックをモデルよごれとする系でCMC-Naとポリビニルアルコール(PVA)の汚染防止効果を比較検討し、PVAが各種繊維布に対してCMC-Naよりはるかに

により汚染防止効果を示すことを見出した²⁾。この場合、PVAは界面活性剤が共存する洗浄系ですぐれた汚染防止効果を発揮するが、界面活性剤が共存しない系での効果と差異があり、汚染現象にPVAの残存酢酸基の影響があらわれた³⁾。これはPVAが界面活性剤と複合体を形成するために生ずる現象と考えられた⁴⁾。

PVAの汚染防止作用のメカニズムをより明確にするためには繊維あるいはよごれ粒子へのPVAの吸着を調べる必要がある。そこで前報では木綿とポリエステル繊維⁵⁾、およびカーボンブラック粒子⁶⁾へのPVAの吸着を調べ、平衡吸着等温線から吸着様式の検討を行なった。

本報では重合度がほぼ同じで残存酢酸基量の異なる2種のPVAを試料として、汚染処理条件における織物(木綿とポリエステル)およびカーボンブラックへのPVAの吸着量を測定し、これと汚染率を対比させることによってPVAの汚染防止作用のメカニズムを検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

木綿およびポリエステル試験布、カーボンブラック、

*この報文を「合成繊維の再汚染に関する研究(第10報) Studies on the Redeposition of Synthetic Textile Fibers (Part 10)」とする。

**現在の所属：大阪府立大学工学部(大阪市堺市百舌鳥梅町)

Present address: University of Osaka Prefecture (Sakai city, Osaka, Japan)

PVAは前報^{5,6)}と同じものを同一条件で精製して実験に供した。前報⁵⁾と同様に残存酢酸基のほとんどないPVAをPVA I, 残存酢酸基量約20mol%のものをPVA IIと称する。

2.2 実験方法

2.2.1 布およびカーボンブラックへのPVAの吸着量測定

木綿およびポリエステル布へのPVAの吸着量測定は前報^{5,6)}と同様にヨウ素呈色反応法を用いて行なった。ただし、吸着時間は30分、温度は40℃である。

カーボンブラックへのPVAの吸着量測定は所定の濃度のPVA水溶液 100ml 中にカーボンブラック 10mgを懸濁させ、40℃で30分振とうしたのち、遠心分離器(2000回/min)を用いてカーボンブラックを沈降させ、上澄液の一部をJ型ピペットで採取してPVAの定量を行なった。PVAの定量法は前報⁶⁾と同様にヨウ素呈色反応法によった。

2.2.2 汚染実験

カーボンブラック(0.1g/l)と所定の濃度のPVAを含むカーボンブラック懸濁液 100ml 中に試験布(10cm×5cm)を1枚入れ、40℃で30分間昭和重機製Lavado Meter (42 rpm, 鋼球 10個使用)で汚染処理した。汚染布は100mlの蒸留水でふりすすぎを2回行ない、風乾して反射率を測定した。汚染率を下記のように表わした。

$$\text{汚染率}(\%) = 100(R_0 - R_s)/R_0$$

ここで R_0 および R_s はそれぞれ原布と汚染布の反射率である。

3. 結 果

3.1 繊維およびカーボンブラックへのPVAの吸着

3.1.1 カーボンブラックへのPVAの吸着

汚染浴を40℃で30分間振とうさせたときのカーボンブラック粒子上へのPVAの吸着曲線を図1に示した。横軸の C_0 はPVAの初濃度、縦軸 x はカーボンブラック 1g 当りのPVAの吸着グラム数である。残存酢酸基のほとんどないPVA Iでは濃度が増加すると吸着量は直線的に増大する傾向がみられる。一方残存酢酸基量 20mol%のPVA IIでは吸着量はPVA濃度が増加するにつれて徐々に増大し、 10^{-1} g/l 付近で飽和値を与える傾向を示した。

3.1.2 繊維へのPVAの吸着

所定の濃度のPVA水溶液に試験布を入れ40℃で30分振とうしたときの木綿およびポリエステルへのPVAの吸着曲線を図2に示した。残存酢酸基のないPVA Iでは吸着曲線はごく低濃度域において木綿とポリエステル間に若干の相違はみられるものの、 10^{-2} g/l以上の濃

Fig. 1 Relation between the amount of PVA adsorbed on carbon black and initial concentration of PVA (40℃, 30 min.)

Fig. 2 Relation between the amount of PVA adsorbed on cotton or polyester fabric and initial concentration of PVA (40℃, 30 min.)

度では両繊維とも濃度の増加に伴い吸着量は直線的に増大しその差は少ない。一方、残存酢酸基 20mol%のPVA IIでは、木綿の場合曲線は $1 \sim 3 \times 10^{-2}$ g/l 付近で飽和値を与え、それ以上の高濃度においても変化しない。ポリエステル繊維へのPVA IIの吸着量はきわめて少なく、定量できない程度であった。PVAの定量精度⁶⁾から考えてこの場合の吸着量は 10^{-5} g/g 以下と推定される。

3.1.3 単位表面積当りのPVA吸着量

染料のような内部拡散が考えられないPVAの吸着に

対しては、その吸着量は吸着媒である固体の表面積が関係すると思われる。BET法で測定した本実験試料の表面積は木綿で $0.78\text{m}^2/\text{g}$ 、ポリエステル布は $0.4\text{m}^2/\text{g}$ であった⁶⁾。カーボンブラックの表面積は測定していないが、本研究に用いたのと同種のカーボンブラックの表面積として $232\text{m}^2/\text{g}$ (BET法) が報告されている⁷⁾。N₂ ガス吸着による BET法で測定されたこれらの表面積がそのまま PVA 吸着の有効表面積に一致するとは考えられないが、これらを固体の外部表面積として図 1 および図 2 における PVA II-カーボンブラック、PVA II-木綿のデータから単位面積当りの PVA 吸着量を算出してプロットすると図 3 のようになる。 10^{-1}g/l 付近の濃度においては、PVA II はカーボンブラックに対して単位面積当り木綿の約 8 倍多く吸着している。カーボンブラック粒子表面は木綿の表面と比較してかなり porous であると思われるから PVA の吸着に対して表面積が過大に評価され、したがって単位面積当りの吸着量は過小評価される筈であるが、それでもなお木綿よりはるかに多い吸着量を与えている。

Fig. 3 Comparison of the amount of PVA-II adsorbed on carbon black and that on cotton per unit area as the function of initial concentration of PVA-II

3.1.4 汚染浴における PVA の分配

本実験の汚染浴中には布とカーボンブラックが共存し、PVA はそれら両者に吸着し、また汚染浴中にも残存溶解する。汚染浴中の布とカーボンブラックはそれぞれ 7g/l 、 0.1g/l であるが、図 1、図 2 はこの量の相対関係を見無視したときのそれぞれの吸着量を示している。布とカーボンブラック共存系でそれぞれへの PVA の吸着量を測定することができないので、図 1、2 の PVA II のカーボンブラックと木綿への吸着量を用いて、 0.1g のカーボンブラックおよび 7g の木綿に吸着された PVA 量を換算してプロットすると図 4 のようになる。PVA II

Fig. 4 Comparison of the amount of PVA-II adsorbed on carbon black and that on cotton in the soiling bath

の単位重量当りの吸着量はカーボンブラックと木綿で 2 桁の相違があるが(図 1 および 2)、図 4 では PVA II の初濃度 10^{-1}g/l でカーボンブラックは木綿の約 3 倍を吸着している。

3.2 PVA の繊維上への吸着と汚染防止効果

3.2.1 汚染浴に添加した PVA 濃度と汚染率

PVA を添加した汚染浴中で試験布を汚染処理したときの汚染率と汚染浴に添加した PVA 濃度の関係を図 5 に示す。横軸は汚染浴中の PVA 初濃度の対数、縦軸は汚染率である。PVA の低濃度域で汚染率の高いポリエステル布では、PVA I、II ともその濃度増加に伴って汚染率が低下する右下りの曲線となる。詳細にみれば、残

Fig. 5 Effect of PVA concentration in the soiling bath on the degree of soil deposition on cotton and polyester fabric

●: PVA I - polyester ●: PVA I, II - cotton
○: PVA II - polyester

存酢酸基のほとんどないPVA Iでは 10^{-2} g/l程度の濃度で曲線は一定値に近づき、それ以上PVA濃度を増加させても汚染率は低下しない。一方、残存酢酸基量20mol%のPVA IIでは 10^{-3} ~ 10^{-1} g/lの広い濃度範囲で汚染率が徐々に低下している。また、 10^{-2} g/l以下の低濃度域ではPVA Iの汚染防止効果がPVA IIより大きく、 5×10^{-2} g/l付近で逆転している。

木綿の汚染率はポリエステル繊維のそれとくらべてもともと非常に低く17.4%であったが、PVAの添加によってさらに低下して25~5%となり、PVA I, II間の差異は認められなかった。

3.2.2 予めPVAを吸着させた繊維布の汚染率

図2および図5の結果から明かなように、PVA IIはポリエステル繊維に測定できない程度にしか吸着しないにもかかわらず非常に強い汚染防止効果を示す。一方、木綿へのPVAの吸着量はかなり大きい、もともと汚染率が低いこともあってPVAによる汚染防止効果は明確にあらわれない。そこで布に吸着したPVAが汚染防止効果を示すかどうかを調べるために、木綿およびポリエステル布に予め所定量のPVAを吸着させて風乾したものを汚染処理してその汚染率を調べた。汚染率と吸着量 x の関係を図示したのが図6である。ポリエステル布では未吸着布($x=0$)の汚染率とPVA吸着布の汚染率は大きく、吸着量が増加しても汚染率はほとんど変化しない。木綿の場合は未吸着布の汚染率にくらべてPVA吸着布の汚染率は著しく高くなり、ポリエステル布の汚染率に近い値を与える。また、PVAの残存酢酸基の影響は認められなかった。木綿における汚染率増大の現象はPVAが吸着すると木綿の表面の性質が変化して疎水性表面を与える結果生じたものと思われる。PVA吸着布を100℃で3時間加熱乾燥したときの汚染率(図6, *印)も常温乾燥のときの汚染率と差異はない。乾燥せずに汚染処理した場合でも汚染防止効果はほとんどない³⁾。こうした結果から、予めPVAを吸着させた布は乾燥の有無、乾燥条件の如何にかかわらずPVAを吸着してい

Fig. 6 The degree of soil deposition on cotton or polyester fabrics preliminary adsorbed PVA

x : Amount of PVA adsorbed on each fabric
 ●*: Data on fabric preliminary adsorbed PVA, heat setting at 100℃ for 3 hours
 ●: PVA I - cotton
 ○: PVA II - cotton
 ●: PVA I - polyester

ない布より汚染が減少することはないといえる。

上記のPVA吸着布の吸着量は所定の濃度のPVA水溶液中で40℃、30分~48時間浸漬したのち布を取り出し200mlの蒸留水中でのふりすすぎを2回行ない、すすぎ液を残渣に加えて一定量としたのちPVAの定量を行なって残渣中のPVA濃度を算出し、これと初濃度との差を吸着量として求めたものであるが、このPVA吸着布をLavado Meterで汚染処理する際に布に吸着しているPVAが汚染浴中に溶出する可能性があり、それが汚染現象に影響を与えることも考えられる。そこで、予めPVAを吸着させた布(常温乾燥)をカーボンブラックを含まない浴中で汚染時と同様に処理し、浴中に溶出するPVAを定量した。その結果は表1に示すように、いずれの繊維布からもPVA Iの溶出は検出できなかった。本実験で用いたPVAの定量法の精度⁶⁾から考えて布から

Table 1 Soil deposition on fabrics preliminary adsorbed PVA

fiber	PVA	amount of PVA adsorbed on fabric (mg/g)	amount of PVA escaped from fabric into soiling bath (mg/g)	$100(R_0 - R_s)/R_0$ ^{a)}	$100(R_0 - R_s)/R_0$ ^{b)}
cotton	PVA I	1.76	—	80.7	17.7
cotton	PVA II	0.90	0.12	78.0	14.6
polyester	PVA I	1.47	—	87.5	20.0

a) Degree of soil deposition on fabric preliminary adsorbed PVA which was treated in soiling bath without PVA

b) Degree of soil deposition on fabric preliminary adsorbed PVA which was treated in soiling bath contained PVA (10^{-2} g/l)

のPVA Iの溶出量は0.01mg/g以下である。一方、PVA IIは木綿から0.12mg/g溶出した。これは吸着量の約13%に相当するが、汚染浴中の濃度に換算すると 8×10^{-4} g/lとなる。PVAが汚染防止効果をじゅうぶんあらわすためにはほぼ 5×10^{-3} g/l以上の濃度が必要であるから³⁾、上述の溶出量はそれより少なく、汚染防止効果をあらわすには至らないと考えられる。

3.2.3 汚染浴中に存在するPVAの効果

予めPVAを吸着させた繊維布(PVA吸着布)を汚染処理するときに、PVAを含まない汚染浴で処理したときの汚染率を表1のa)欄に、前処理に用いたのと同種のPVAを汚染浴に添加(濃度 10^{-2} g/l)したときのPVA吸着布の汚染率をb)欄にそれぞれ示した。a)、b)欄の値を比較すると両者の間に著しい差異があり、汚染浴中にPVAを添加した場合はPVA吸着布の汚染率は著しく低下することがわかる。

以上の結果から、PVAの汚染防止効果は繊維へのPVAの吸着によってもたらされるのではないと考えられる。

3.3 PVAのカーボンブラック上への吸着と汚染防止効果

次に、図1と図5のデータからカーボンブラック粒子上へのPVAの吸着量とポリエステル布の汚染率の関係を調べた。結果は図7の実線で示すように、吸着量が増加すると汚染率が低下する一般的な傾向が認められる。

PVA Iでは吸着量 10^{-2} g/gで汚染率はおよそ10% (これは未吸着布の汚染率約80%と比較して非常に低い)となり、吸着量がそれ以上増加しても汚染率はあまり変化しない。PVA IIの場合は、PVA Iとはほぼ同じ傾向ではあるが、PVA Iに比べて吸着量が増加すると汚染率は漸次低下する傾向がみられる。吸着量を対数表示に直して図示すると図7の破線のようになり、これは図5の汚染率～濃度対数曲線(○、●印)とよく類似してくる。この事実はカーボンブラックへのPVAの吸着が汚染現象と直接関係していること、すなわちカーボンブラックへのPVAの吸着がPVAの汚染防止作用のおもな要因であると考え得ることを示している。

40℃におけるカーボンブラックへのPVA IおよびIIの飽和吸着量 x_{∞} はそれぞれ 1.0×10^{-6} mol/gおよび 0.8×10^{-6} mol/gであるから³⁾、これを用いて被覆率 $\theta = x/x_{\infty}$ を算出し、これと汚染防止効果の関係を調べた。ポリエステル布のPVA無添加時の汚染率を S_0 、PVA添加時の汚染率を S として、汚染防止能を $(S_0 - S)/S_0$ で表わすことにし、これと θ の関係を図示すると図8のようになる。 $0.1 \leq \theta \leq 0.9$ で汚染防止能は0.75～0.93に達し、PVA IIでは θ が増加するにつれて汚染防止能が増大す

Fig. 7 Relation between the amount of PVA adsorbed on carbon black and the degree of soil deposition on polyester fabric

Fig. 8 Relation between the anti-soiling effect for polyester fabric by PVA and covering ratio on soil particles (carbon black) by PVA

$$\theta = x/x_{\infty}$$

S_0 : Degree of soil deposition on polyester fabric when the fabric was treated in soiling bath without PVA.

S : Degree of soil deposition on polyester fabric when the fabric was treated in soiling bath contained PVA.

Symbols are the same as in Fig. 7.

ることが明らかに認められる。 $\theta < 0.1$ でも汚染防止効果はあるが、 θ が0.1より小さくなると効果は急激に低下する(PVA IIの吸着量はPVA Iに比べて小さく、低濃度域での誤差が大きくなるため計算値に*印を付して破線で結んだ)。この図から、じゅうぶんな汚染防止効果を得るためにはPVAがカーボンブラック粒子表面を少な

くとも10%被覆する必要があることがわかる。

高分子凝集剤に関する研究では被覆率0.5のとき架橋形成による凝集効果が最も強くあらわれるとされ⁸⁾、それと同様に繊維布の汚染現象においても、汚染浴に添加した水溶性高分子が繊維とよごれ粒子に架橋して汚染をひきおこすという報告もある⁹⁾。しかし、本実験ではそのような現象はあらわれず、 $0.1 < \theta < 1$ で顕著な汚染防止効果を認めた。

4. 総 括

PVAはカーボンブラックをモデルよごれとする系で各種繊維布に対してすぐれた汚染防止効果を示し²⁾、界面活性剤が共存する洗浄系ではその残存酢酸基の影響があらわれる³⁾。この現象はPVAと界面活性剤の複合体形成によって説明できる⁴⁾。本報ではPVAの汚染防止作用のメカニズムを明らかにするために、界面活性剤の存在しない系で布およびよごれ粒子へのPVAの吸着量を測定し、同一系での汚染現象を調べて両者の関係を検討した結果から、PVAの汚染防止効果は繊維へのPVAの吸着によってもたらされるのではなく、よごれ粒子である

カーボンブラックへの吸着によるものであること、およびカーボンブラック粒子表面がPVAで10%以上被覆されると汚染防止作用が顕著にあらわれることがわかった。

付記：本研究を行なうにあたりご指導とご鞭撻を賜りました元奈良女子大学家政学部教授、吉川清兵衛博士に感謝いたします。

文 献

- 1) P. G. Evans, W. P. Evans; *J. Appl. Chem.*, **17**, 276 (1967)
- 2) 田川美恵子, 辻井康子, 吉川清兵衛; 織学誌, **28**, 374 (1972)
- 3) 田川美恵子, 辻井康子, 吉川清兵衛; 織学誌, **28**, 411 (1972)
- 4) 田川美恵子, 吉川清兵衛, 織学誌; **34**, T-376 (1978)
- 5) 田川美恵子; 織学誌, **35**, T-333 (1979)
- 6) 田川美恵子, 吉川清兵衛; 油化学, **22**, 778 (1973)
- 7) 芳崎弘一郎, 荒井明彦; 油化学, **19**, 241 (1970)
- 8) T. W. Healy, V. K. LaMer; *J. Colloid Sci.*, **19**, 323 (1964)
- 9) 錦織禎徳; 織学誌, **30**, T-75 (1974)