洗 浄 に 関 す る 研 究 (第 6 報)

天 然 汚 ち ょ う の 付 着 状 態

米 田 義 章 ・ 美 濃 順 亮 ・ 芳 崎 弘 一 郎

花王石鹼株式会社家庭品研究所 (東京都墨田区文花 2-1-3)

Studies of Detergency. VI.

On the Adhering States of Natural Soils

Yoshiaki KOMEDA, Junryō MINO and Kōichirō YOSHIZAKI

Household Goods Research Laboratories, Kao Soap Co., Ltd. (2-chome, Bunka, Sumida-ku, Tokyo,)

On the 13 sorts of fabrics (multi-fiber test cloth) which were soiled by simultaneous wear for a four-day period by an adult male, the adhering states of natural soils (a part of collar of soiled white-shirt and soiled underwear) were observed with the scanning electron microscope.

The natural soils by neck wear are consisted of particulate soils and oily soils, and are distributed among the fibers in compliance with the sort of fabrics by mechanical rubbing and electro-static effect during wear. On the other hand, those of soiled underwear are mainly consisted of oily soils, and have a respective adhering state in compliance with the sort of fabrics.

The adhering states through the sort of fabrics and the sort of soilings were discussed on the affinity between fabrics and soils, the geometries of fibers and yarns, the electrostatic phenomena, and on the presence of moisture in fabrics.

1 緒 言

著者らは洗浄において、その難易を決定する上で、繊維および繊維と汚ちょうとの相互作用が占める役割の大きいことを推論した¹⁾。このことを明確にする目的で、モデル汚ちょうについて、洗浄過程における現象を中心に報告²⁾してきたが、とくに人体の分泌物と生活環境に由来する天然汚ちょうの洗浄を考察する上で、汚ちょう成分の洗浄性を検討すると同時に、洗浄対象物である天然汚ちょうについて繊維での付着状態を観察する必要があると考えられる。天然汚ちょうは、その成分の複雑性もさることながら、皮脂汚ちょうの付着以前の状態³⁾や、じんあい(塵埃)汚ちょうなどの由来、汚染される繊維の状態、接触などの機械力の加わり方などが微妙にからまり合って、複雑な付着状態をとっている。そしてこの付着状態は繊維と天然汚ちょうとの一種の親和性の発現であり、ひいては洗浄の難易を決定する重要な因子になるものと考えられる。他方、このことは天然汚染布と相関のある人工汚染布を作製する目的からも、検討が望まれているが、十分な研究がなされていない⁴⁾。本報は種々の繊維について、実際の着用で得た、天然汚ちょうの付着状態を走査型電子顕微鏡で観察し、繊維と天然汚ちょうの相互関係を検

討するものである。

2 実 験

2.1 試験布の精製

試験布は、マルチファイバー・テストクロス(中尾フィルター工業株式会社、5 cm 幅にポリプロピレン、絹、羊毛、ポリエステル、ナイロン、ベスロン、カシミア、ボンネル、エクスラン、ビニロン、アセテート、ポリノジック(タフセル)、レーヨン・スフ、レーヨン、綿の15種の繊維を順次約3 mm幅ずつ織り込んだ布で、経糸はナイロンテグス)を用いた。この試験布をまず0.1%炭酸ナトリウム、0.05%ポリオキシエチレンドデシルエーテルの溶液で60°C、3 hr、ノリ抜きし、水洗後、アルコール洗浄し、水分を除去してソックスレー抽出器でエチルエーテルを用い4 hr脱油精製した。したがって繊維処理剤などは、除去されているものと考えられる。

2.2 天然汚染布の作製

純綿製の半袖丸首アンダーシャツ(ゲンゼ株式会社、ゲンゼメリヤス肌着)の背上半部と混紡(ポリエステル65%、モメン35%)Yシャツ(敷紡株式会社製)のえり首(カラー台の部分)にそれぞれ2枚の試験布(5×5

cm) を左右に貼布し、成年男子が 4 日間着用して、天然汚染布を作製した。この試験布を使うことによって、同一条件下で、15 種の繊維別天然汚染布を同時に作製することができた。なお写真は、肌着、衿布について、左右の二枚の試験布で汚染状態が比較的同一なものを選ぶことによって、肌着にみられる代表的天然汚こう、えり布にみられる代表的天然汚こう写真とした。

2・3 走査型電子顕微鏡写真

日本電子(株)製走査型電子顕微鏡 JSM-2 型を用いた。標本の帯電防止のため、約 700 Å の厚さで金を蒸着した。

3 結果と考察

天然汚こうの成分については、かなり詳細な報告があり、とくに皮脂汚こうについては、著者らの研究所で、林、井上⁵⁾によって、詳細に調べられている。一般に天然汚こうは、皮膚保護膜としての脂肪膜に外からのじんあい(塵埃)がつき、それに皮膚表面からはがれ落ちた角片が混ざってできたものである³⁾。この脂肪膜は、人体から分泌された皮脂と汗とからなるもので、普通

W/O 型のエマルションとなって肌に付着している。しかしこの乳化状態は、発汗が激しくなると、汗の蒸発を促進するために、O/W 型に転換する。つまり皮膚表面で、脂肪膜は W/O 型 $\rightleftharpoons$ O/W 型と可逆的な転換を行っている³⁾。また脂肪膜の組成や量は分泌する体の部位によって異なる⁶⁾。このように脂肪膜の状態は、その環境の変化に対応して、複雑にかわるので、本実験での天然汚こうの繊維に付着する以前の状態は明らかでないが、肌着については吸湿性のよいモメンの肌着を着用していることから、えり布では、脂肪膜が外気と直接ふれ、比較的乾燥状態にあることから、天然汚こうはおそらくいずれの場合も W/O 型のエマルションとなって繊維に付着していったものと考えられる。一方汚こうが付着する繊維の方は、汚こうとの親和性の観点から、繊維が親水性であるか、疎水性であるかという問題、さらに繊維の吸湿性、帯電性、幾何学的な形状の面などから検討することが考えられる。このように複雑な要因のからまり合いからなっている天然汚こうについて、マルチファイバー・テストクロスを用いて天然汚こうを同一条件下同時に作製したことは、本研究の重要な実験設定条件と

1-a Cotton

2-a Cotton

1-b Wool

2-b Wool

1-c Silk

2-c Silk

1-d Rayon

2-d Rayon

1-e Rayon Staple

2-e Rayon Staple

1-f Polynosic

2-f Polynosic

1-g Acetate

2-g Acetate

1-h Vinylon

2-h Vinylon

1-i Polyacrylonitrile A

2-i Polyacrylonitrile A

1-j Polyacrylonitrile B

2-j Polyacrylonitrile B

1-k Nylon

2-k Nylon

1-l Polyester

2-l Polyester

1-m Polypropylene

2-m Polypropylene

Fig.-1 Soiled underwear

Fig.-2 Soiled neck collar

なった。**Fig.-1** に肌着, **Fig.-2** にえり布についての走査電子顕微鏡写真を示す。この走査電子顕微鏡を用いると、とくに繊維では、二次電子線の結像を利用して、レプリカを用いることなく、きわめて焦点深度の深い像をもって、繊維表面を直接観察することができる。しかし、金の蒸着時に常温で高真空 (10^{-5} mmHg) とするため、汚こうに蒸発性のガス、油脂、または水などがあると、蒸発してしまう。したがって、たとえば、汚こうがエマルジョン状態で付着していると、水が蒸発した状態の写真が観察される。**Fig.-1-l**, **Fig.-2-c, j, l** などに、ひび割れが観察されるのは、このような蒸発しやすい物質のためではなからうかと思われる。

3・1 肌着とえり布の汚染性

Fig.-1 に示す肌着の写真結果では、外からのじんあいはほとんど認められなく、ほとんどが皮脂汚こうである、このほか皮脂汚こうに混ざって角片 (薄片状の老化細胞で、顆粒細胞が無核化した角質細胞) が存在していると思われるが、皮脂汚こうとの区別は明確でない。一方、**Fig.-2** に示すえり布では、皮脂汚こうの付着量も多くなり、しかもかなりのじんあいが認められる (たとえば **Fig.-2-b, i, k**)。じんあい (粒子汚こう) の粒径分布は 0.5μ から 5μ と思われる。またえり布では、機械的な作用 (たとえば人体との接触) が多いためか、人体と接触し得る繊維のツツ (凸) 面に付着した汚こうがけずられていたり (**Fig.-2-i, b, k**)、皮膚と直接接触し得る繊維束外層部、または繊維束間の間げき (隙) に大部分が付着していて、皮膚と直接接触し得ない部位では、汚こうはきわめて少量である (**Fig.-2-i, j, k, l** など)。このように肌着では、一面に油性汚こうが付着して、汗を介した湿式なよごれ方をしていると思われる。恐らく、繊維表面の化学構造、疎水性・親水性の問題や、汚こうと繊維との間の van der Waals 力などが付着状態を決定する重要な因子となっているものと考えられる。一方えり布では、付着状態にむらがあり、固体汚こうの付着は、繊維との距離を考慮すると、van der Waals 力は比較的小さく、むしろ、粒子の比重や温度コウ配、衝突などによる粒子汚こうの繊維への沈降、静電吸引、機械的吸蔵⁷⁾、oil bonding⁸⁾ などが主たる原因となって、乾式な付着状態となるものと考えられる。

3・2 繊維の形状による汚染性

天然繊維は本来、複雑な表面形状をしているが、人造繊維でも、紡糸の方法によっていろいろの形状をもつ繊維がつくられている。このような繊維表面のおうとつや、糸または織物の組織の幾何学的な構成、空げきの大小などが、汚染の度合、付着状態を支配する一つの重要な因子と考えられる⁹⁾。羊毛は、たけのこのような特異な表面構造スケールを持っている (**Fig.-1-b**, **Fig.-2-b**)。そのため、肌着では、径の小さい汚こう (0.5μ) がスケ-

ールにひっかかったり (**Fig.-1-b**)、機械的作用の激しいえり布の場合 (**Fig.-2-b**) 汚こうがひっかきとられたような、複雑な付着状態をしている。スケールにひっかかった汚こうは、Compton ら¹⁰⁾ のいう micro occlusion の状態である。えり布では、汚こうの量が多く、micro occlusion の状態ははっきりしないが、繊維束の間げきにはいり込んだ固体汚こうは macro occlusion の状態に対応するものであろう。恐らくスケールの谷 (1μ) と同じ大きさの粒子は、micro occlusion され、洗浄がされにくいのに対し、それより大きい粒子、または比較的固体に近い油脂汚こう、角片などは、スケールの谷にまたがって、親和力の小さい付着状態についており、洗浄も容易であると思われる。

モメン (**Fig.-1-a**, **Fig.-2-a**) は、らせん状に成長して、断面は扁平不規則円形で、小さなフィブリル構造や、大きなひだが認められる。肌着では、じんあいなどの固体汚こうが少なく、フィブリル構造まで比較的鮮明に判別できる。油性汚こうは、フィブリル構造にまたがっていて、付着力も弱い、一方えり布では、フィブリル構造は認められなく、汚こうは micro occlusion しているものと思われる。ひだの谷間をうめる状態で粒子状の汚こうが macro occlusion されているのも観察される。

人造繊維でも、溶液状態から乾燥凝固させたビニロンは、アレイ状の断面を有す (**Fig.-1-h**, **Fig.-2-h**)。したがって粒子汚こうはひだを埋める状態で付着しているが、油性汚こうは、繊維表面との親和性がモメンと異なって大きく、より強い付着状態をしている。

レーヨン (**Fig.-1-d**, **Fig.-2-d**) は溶液状態から凝固再生した繊維であるため、断面はきわめて複雑で、側面からみると、長手方向に無数の深くて細いひだが認められる。汚こうは、ひだの谷を埋める状態で Micro occlusion され、ひだの小さいことと、多さの面でモメンよりよごれやすく、洗浄もされにくくなっていると思われる。

一方人造繊維の代表的なものであるナイロンやポリエステルは熱溶解して紡糸するため、真円に近い断面を有し、表面は比較的なめらかな形状をしている (**Fig.-1-k, l**, **Fig.-2-k, l**)。したがってえり布の場合、汚染状態は均一で、付着している粒子汚こうも小さなものである。

汚こうと繊維の親和性を考慮しなければ、ひだの存在は汚こうを受け入れやすくし、また汚こうを比較的繊維表面に保持して、繊維組織の深部に進入する確率を小さくしているのに対し、表面が滑らかな繊維では、汚こうは繊維表面をすべて比較的繊維組織の内部に落ち込む確率が大きくなると思われる。このことは、繊維布の組織、空げきなどとも関係してくるであろうが、このように繊維の幾何学的な形状は、汚こうの付着状態を決定す

る上で重要な因子となり、ひいては、洗浄過程においても、洗浄の難易を決定する重要な因子の一つとなるものと考えられる。

3.3 静電気と汚染性

静電気が汚染性に与える影響については、種々の見解があるが¹¹⁾、少なくとも浮遊じんあいや角質^{注1)}の付着に対しては、大きな因子となり得ると考えられる。一方静電帯電は繊維の吸湿度に影響されるので、本来の帯電性を保有できる疎水性繊維の方が、親水性繊維よりも、一般に静電帯電がはなはだしい。しかし着用時の帯電度、帯電系列は、着用条件によって、複雑多様に変化するので明確ではない。肌着とえり布を比較した場合、えり布に粒子状付着物が多く認められることは、えり布が外の環境と接触して、粒子物質の付着確率が高いことにもよるが、機械的作用も激しく、繊維の乾燥度も高いことから、帯電の影響が大きくなったことも一つの原因と思われる。**Fig.-1-i, j, Fig.-2-i, j**に示した繊維はともにポリアクリロニトリルであるが、共重合体組成や製法にいくらか相違があって、アクリロニトリルAの方がBに比べて帯電が激しい。したがって肌着では両者とも同様な付着状態をしているのに、衿布ではAの方がBより固体汚こうの付着が多く、しかも固体汚こう同志は、互いに反発し合うような付着のしかたをしている。これはおもに帯電のためと考えられる。

3.4 繊維の親水性・疎水性と汚こうの付着状態

汚こうの繊維への付着を考える上で、繊維表面の化学構造による、汚こうとの親和性も重要な因子と考えられる。また天然皮脂の付着は、多量の発汗を伴った汚染状況であることから、汚こうが付着する繊維はすでに平衡吸湿度に達しているものと考えられる。このような水分の収着の結果として、繊維、とくにモメンのような親水性繊維の種々の性質が著しく変化することが知られている¹²⁾。またウールは、繊維表皮が炭化水素からなるため、疎水性繊維であるが、吸湿度は本来のポリアミド構造から想定されるように、大きな値を示す¹³⁾。したがって、いったん飽和吸湿度に達したウールは、むしろ水にぬれやすい繊維となっているものと考えられる。充分吸湿したウール肌着の場合、天然汚こうの付着状態(**Fig.-1-b**)は、親和性のない付着状態をしているのに、乾燥した状態にあるえり布(**Fig.-2-b**)では、かなり強固に付着している状態が観察される。しかし肌着の場合でも、経時的には、繊維表皮の炭化水素部が油性汚こうと強い付着状態をなしてゆくものと思われる。親水性繊維であるモメンは、肌着(**Fig.-1-a**)の場合、親和力のない、単にのっかった状態で付着している。えり布でも、おもに小さな粒子汚こうがひだに落ち込んだ状態で付着し

ているが、油性汚こうが強固に付着した状態は認められない。木材パルプからの再生繊維である、レーヨンあるいは、レーヨン・スフはおもに α -セルロースからなり、化学構造の上からは、モメンとよく似ている。繊維の幾何学的な相違点でモメンより汚こうの付着量は多いが、そのほとんどが粒子状のもので、付着力に差異はないようである。ポリノジック(**Fig.-1-f, Fig.-2-f**)においても同様で、えり布では小さな粒子状物が薄い層となって付着している。

最も疎水性繊維であるポリプロピレン(**Fig.-1-m, Fig.-2-m**)は吸湿度もほとんどなく、油の付着状態はかなり強い親和性を持ってへばりついているのが観察される。この現象はポリエステル(**Fig.-1-l**)においてもみられる。これらの疎水性繊維に比して、いくぶん親水性と思われるナイロン(**Fig.-1-k**)、ポリアクリロニトリル(**Fig.-1-i, j**)、アセテート(**Fig.-1-g**)、ビニロン(**Fig.-1-h**)などにおいても、それぞれかなりの皮脂汚こうが付着しているが、いずれも付着むらが多い。ナイロンの場合、付着量も少なく、中には、付着力の弱いのかかったような汚こうもみられる。ポリアクリロニトリルでは、付着汚こう量が非常に多い。このことは汚こうと繊維の極性が極似しているためとも思われるが、汚こうの認められない部分もかなりみられ、汚こうがエマルジョン状態で付着してゆく過程あるいは帯電性に起因して、複雑な付着状態を示すものと思われる。

以上、繊維の幾何学的形状の問題、静電帯電の効果、繊維の親水性、疎水性の面から、天然汚こうの付着状態を考察してきた。しかしその他、繊維の非結晶領域の問題、汚こうの流動特性なども考えられ、これらが複雑にからみあって、種々の付着状態を呈しているものと考えられる。そしてこの付着状態が洗浄の難易、ひいては残留汚こうの問題などを決定する重要な因子となってゆくものと考えられる。

本研究の発表を許可された、花王石鹼株式会社伊藤英三社長に感謝致しますとともに、本研究を行なうにあたり御指導を頂いた花王石鹼株式会社家庭品研究所長丸田巖氏、ならびに電顕写真をとって頂いた、荒井明彦、井倉正一郎両氏に厚くお礼申し上げます。

(昭和44年11月6日受理)

文 献

- 1) 米田, 美濃, 工化, **73**, 366 (1970); Y. Komeda, J. Mino, T. Imamura, F. Tokiwa, *Text. Res. J.* 投稿中
- 2) 米田, 美濃, 工化, **73**, 5 月号掲載予定
- 3) 安田 “美容のヒト科学”, 南山堂, 東京
- 4) H. Arai, I. Maruta, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 448 (1968); 角田, 大場, 油化学, **17**, 82, 303 (1968)
- 5) 林, 井上, 油化学, **18**, 176, 242, 249 (1969)
- 6) 清寺 “皮膚の生化学” 金原出版, 東京
- 7) W.H. Rees, *J. Text. Inst.*, **J 45**, 612 (1954)
- 8) F.D. Snell, C.T. Snell, I. Reich, *J. Am. Oil Chem.*

注 1) 角片の顕微鏡標本をつくる際、帯電のため、プレパラートにのりにくいことが知られている。

- mists' Soc.*, 27, 62 (1950)
- 9) 鏡, 繊維加工, 12, 451, 672, 759, 870 (1960)
- 10) J. Compton, W.J. Hart, *Text. Res. J.*, 23, 158, 418 (1953); *ibid.*, 24, 263 (1954)
- 11) 水島, 表面, 6, 446 (1968)
- 12) 河井, 日本繊維製品消費科学, 4, 189, 263 (1963)
- 13) H.E. Schecke, *Melliand Textilber.*, 49, 763 (1968)

天然汚こうによるポリエステル繊維の再汚染現象

荒井明彦・芳崎弘一郎・重弘文子・井出紀美恵

花王石鹼株式会社・家庭品研究所 (東京都墨田区文花 2-1-3)

The Redeposition Phenomena on Polyester Fiber by Natural Soils

Haruhiko ARAI, Kōichirō YOSHIZAKI, Fumiko SHIGEHIO and Kimie IDE

Household Goods Research Laboratories, Kao Soap Co., Ltd. (2-Chome, Bunka, Sumidaku, Tokyo)

In order to elucidate the redeposition of natural soil during cleansing in suds, the effect of the nature of textile fiber and the amount of soil in washing solution on the redeposition has been studied. It was found that the redeposition depends on the amount of soils and the stability of dispersion in washing solution rather than the number of cycles in washing. On the other hand, the degree of redeposition for textile fiber increased in the order: cellulose < nylon < polyester.

1 緒 言

合成繊維の発展に伴い、洗浄工程における再汚染現象(洗液中からの汚こうの付着)は長期実用試験^{1),2)}や人工モデル汚こうによる再汚染試験³⁾,あるいは天然汚こうと人工汚こうを併用した^{4),5)}再汚染試験によって明らかとなった。なお、実用試験は最も好ましい試験法であるがその結果から定量的見解を得ることが困難である。それに反して、人工汚こうによる試験は定量的見解を得ることはできるが、汚こうの種類によって異なった挙動を示すために種々の汚こうが使用されている^{1)~7)}。しかし天然汚染布と同様な洗浄挙動を示す人工汚染布が得られていないと同様⁸⁾,再汚染試験においても人工汚こうと天然汚こうとの相関関係が問題である。したがって、天然汚こうと同様な挙動を示す人工汚こうを開発することは再汚染現象を解明するためにも、また、天然汚染布と相関性のある人工汚染布を得るためにも必要である。

本研究は天然汚こうによる再汚染現象を明らかにする目的で、再汚染率に及ぼす繊維の種類および洗液の濁り度の影響を天然汚こうを用いて検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 界面活性剤

α-オレフィンスルホネート (C₁₆) のナトリウム塩 (以

下 AOS と略記) を 70% エタノール水溶液で一回精製して用いた。なお、精製後の分析値は有効成分 97 wt%, 揮発分 0.4 wt%, 石油エーテル可溶分 1.8 wt%, アルコール不溶分 0.8 wt% であった。

2.1.2 試験布

使用した各種繊維布の特性を Table-1 に示す。なお、これらの布はつぎの方法によってノリ抜きを行ない試験布として用いた。すなわち、ポリエステル、ナイロン、モメンはポリオキシエチレン (8.2) ノニルフェニルエーテル 0.1 wt%, 炭酸ナトリウム 1.0 wt% 水溶液を用いて、また、レーヨンはポリオキシエチレン (8.2) ノニルフェニルエーテル 0.1 wt%, 水溶液を用いて約 70 °C で 30 min, ゆるいかくはんにより洗浄 (浴比 1:60) し、水道水ですすいだ後、乾燥した。この操作を 3 回繰り返してノリ抜きしたものを試験布とした。

2.1.3 えり汚こう布の調製

Table-1 Property of test cloths.

Kind of cloths	Company	Wave of cloths	Weight (g/5×10 cm ²)
Polyester (75 denier)	Teijin	Plain fabric	0.33
Nylon	Tōyō rayon	"	0.54
Cotton (No. 60)	Tōyōbō	"	0.81
Rayon	Kurashiki rayon	"	0.60