セルロース繊維の酸化漂白と汚染性・洗浄性

林 雅 子*・石川ひろみ**・妹尾 瑤 子*・矢 部 章 彦*

*お茶の水女子大学（東京都文京区大塚）

**ミツワ石鹸株式会社ミツワ総合研究所（埼玉県川口市元郷4丁目5）

Effect of Bleaching Degree to Soiling and Desoiling Properties of Cotton Fabrics

Masako HAYASHI*, Hiromi ISHIKAWA**, Yōko SENŌ* and Akihiko YABE*

* Ochanomizu University (Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo)

** Mitsuwa Soap Co., Ltd., Mitsuwa Central Laboratory (No. 5, Motogo 4-chome, Kawaguchi, Saitama)

Cotton fabrics for the standard artificial soiling recommended by JOCS are used for the treatment under conventional industrial conditions. Their properties, however, are different markedly from lot to lot owing to the finishing conditions. Accordingly, authors investigated the quality change of the fabrics during oxidative bleaching by sodium hypochlorite solution. The change of copper number and average polymerization degree (fluidity), as well as the tensile and tear strength of bleached fabrics were determined.

Results obtained are as follows:

- 1) With the increases in copper number and/or fluidity of oxidized cellulose, the fabrics become to be easily soiled and the artificially soiled fabrics are easily desoiled as well.
- 2) Copper number and fluidity of oxidized cellulose are intimately related to the tear and tensile strength. Chemical damage of the fabrics caused by bleaching can also be detected from these measurements.

The authors found a clue to control the bleaching condition in order to supply standard cotton fabrics of constant properties.

1 緒 言

繊維物質の各種の汚れに対する汚染性・洗浄性は、各々の繊維の物理的、化学的特性に依存するのみでなく、糸、織物、編物などの形になると、それぞれの構造的な特性、さらには仕上げ加工による物理的、化学的改質によっても大幅に支配される。

われわれの経験でも、洗浄力試験に使用される標準木綿人工汚染布作成用の綿白布の汚染性・洗浄性は、毛羽焼き、のり抜き、精練、漂白、幅出し、仕上げという一連の工程を、特注で工業的に一定の処理をしているにもかかわらず、仕上げ時期が異なると、その汚染性・洗浄性が大幅に異なり、しばしば問題になっている。

そこで本研究では、汚染性・洗浄性が異なり、問題となっている45年度に仕上げ加工された原白布（以下S-45原白布と略記）と、46年度に仕上げ加工された原白布（S-46原白布）について、それらの汚染性・洗浄性の差が何に起因しているのかを調べるため、仕上げ工

程中、特に問題と思われる漂白の段階に着目した。そして、次亜塩素酸ナトリウムの酸化漂白によるセルロースの変質につき、主として、銅価、重合度変化などから調べ、これと汚染性・洗浄性との関係を検討した^{1)~5)}。

2 実 験

2.1 銅 価 測 定

S-45 原白布と S-46 原白布の2種につき、銅価測定を行った。これは、JIS-P 8101-1961の方法に従い、セルロースの酸化の程度をカルボニル基の定量から求めるものである。それぞれ繰り返し3回ずつ行い、その平均値を用いた。

2.2 次亜塩素酸ナトリウムによるS-46原白布の漂白

Table-1 に示すように、S-45 原白布と S-46 原白布は、銅価にして約10倍の差があり、S-45 原白布0.502に対し、S-46 原白布では0.046である。そこで、S-46 原白布を S-45 原白布と同程度の酸化状態にするための漂白条件の決定を、以下の方法で行った。

Table-1 Comparison of properties between S-45 and S-46 cotton fabrics.

Fabric	Cloth thickness ($\times 0.01$ mm)	Density Warp Weft (No./cm)	Whiteness (Reflectance) (%)	Soiling property (Reflectance) (%)	Desoiling property (%)	Copper number
S-45 Cotton fabrics	23.2	24.5 24.0	77.6	19.0	29.8	0.502
S-46 Cotton fabrics	18.2	25.0 25.3	77.0	19.7	50.2	0.046

試 薬：次亜塩素酸ナトリウム

(試薬アンチホルミン，有効塩素 10% 以上)

濃 度：1，4% (1% 溶液中の有効塩素量 980 ppm)

温 度：40，50，70°C

浴 比：1：50

時 間：30，60，120，240 min

かくはん：手かくはん，機械かくはん（ターゴトメーター）

緩衝液：pH 10 (0.05 M-炭酸ナトリウム：0.1 M-炭酸水素ナトリウム=3：2)

2.3 漂白布の汚染性・洗浄性

S-45 原白布，S-46 原白布および S-46 原白布を，それぞれの条件で漂白して得られた布について，汚染性・洗浄性を以下の方法で調べた。

2.3.1 汚染性試験

汚染布の調製は連続汚染機を使用し，日本油化学協会法に従った。汚染した布は 5×10 cm の大きさに切断し，2枚折りにして表裏2カ所を平沼反射率計で測定，その平均値を布の汚染性の目安とした。

2.3.2 洗浄性試験

2.3.1 の汚染布を以下の条件で洗浄した。

洗剤組成：アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) 25%
トリポリリン酸ナトリウム 25%
無水硫酸ナトリウム 50%

濃 度：0.2%

温 度：40°C

浴 比：1：50

時 間：15 min

かくはん：ターゴトメーター (100 rpm)

す す ぎ：純水 500 ml で2回

自然乾燥後，洗浄布の表面反射率を測定し，常法により，洗浄効率を次式から求めた。

R_W ：汚染布洗浄後の反射率

R_S ：汚染布反射率

R_O ：漂白布反射率

2.4 平均重合度測定

JIS-L 1013-1963 の方法に従い，酸化銅アンモニア溶液による粘度を王研式粘土計を使用して測定し，平均重合度を算出した。繰り返し3回行い，その平均値を平均重合度とした。

2.5 引張り強度・引き裂き強度の測定

2.5.1 引張り強度

定速伸長型試験機(テンシロン)を使用し，布のタテ方向の強度を求めた。おのおの 10 枚以上の測定を行い，その平均値を引張り強度とした。

度とした。

2.5.2 引き裂き強度

エレメンドルフ式織物引き裂き試験機を用いて，布のタテ方向の強度を測定した。おのおの 10 枚以上の測定を行い，その平均値を引き裂き強度とした。

3 結 果

3.1 漂白条件による銅価の変化

2.2 に示すような条件で漂白を行うと，Fig.-1, 2 に示すような結果が得られた。漂白条件が厳しくなるに従い，銅価は増大し，ほぼ直線的な関係がみられる。Fig.-2 では，一連の実験に使用する布の総量や，漂白時のかくはん力の影響も考慮して，手かくはんで漂白した場合の温度 70°C での結果を示す。Fig.-2 より，70°C，4%，120 min において，もっとも S-45 原白布に近い

Fig.-1 Time change of copper number by various bleaching conditions.

Fig.-2 Time change of copper number by bleaching.

酸化状態が得られることが明らかとなった。

3.2 漂白布の汚染性・洗浄性

前記の条件 (70°C, 4%, 30, 60, 120, 240 min) で S-46 原白布を漂白して得られた各漂白布, および S-45 原白布, S-46 原白布の6種を用いて汚染性・洗浄性を調べた結果, Fig.-3 に示すような関係が得られた。すなわち, オキシセルロース生成の増加に伴い (銅価が増加するにつれて), 汚染されやすく, 洗浄されやすい傾向がみられる。また, 銅価が変化しても, 漂白布の反射率にはほとんど差はみられない。

3.3 平均重合度と銅価および汚染性・洗浄性

Fig.-3 Relation between copper number, reflectance, soiling and desoiling properties of bleached cotton. (Soiled by continuous soiling machine)

Fig.-4 Relation between average degree of polymerization and copper number of bleached cotton.

Fig.-5 Relation between average degree of polymerization vs. reflectance, soiling and desoiling properties of bleached cotton.

平均重合度と銅価の間には, Fig.-4 に示すような関係がみられ, オキシセルロース生成の増加に伴い, 平均重合度は低下する。

平均重合度と汚染性・洗浄性の関係は Fig.-5 に示されるように, 平均重合度の低下に伴い, 汚染されやすく, 洗浄されやすくなる傾向がみられる。また, 平均重合度に変化しても, 漂白布の反射率の間には差はみられない。

以上より, セルロースのぜい化と汚染性・洗浄性との関係については, 銅価および平均重合度が重要な目安であることが明らかとなった。

3.4 銅価および平均重合度と引張り強度・引き裂き強度の関係

Fig.-6 Relation between copper number vs. tear and tensile strength.

前項において銅価および平均重合度の測定から、漂白布の化学的損傷が明らかになったが、ここで、当然受けていると思われる機械的損傷についても検討した。

銅価と引張り強度・引き裂き強度との関係では、Fig. -6 に示すように、オキシセルロース生成の増加に従い、引張り強度・引き裂き強度共に著しく低下することが明らかになった。

平均重合度と引張り強度・引き裂き強度の関係では、Fig. -7 に示すように、平均重合度の低下に伴い、引張り強度・引き裂き強度共に顕著な低下がみられる。

3.5 電子顕微鏡による観察

以上の結果から、原白布と漂白布の間には、化学的にはかなりの差が認められたが、念のため、繊維表面の物理的状態の観察を、電子顕微鏡写真 ($\times 3000$) により調べたが、はっきりした差はみられなかった。

4 考察ならびに総括

セルロースのぜい化と汚染性・洗浄性との関係を、主として銅価および平均重合度について調べた以上の結果につき、いくつかの考察を加える。

4.1 銅価と白度 (漂白布表面反射率)

オキシセルロース生成の増加と白度とは無関係である。これは逆にいえば、漂白布の白度からセルロースのぜい化を知ることはできない。

Fig. -7 Relation between average degree of polymerization and tensile and tear strength.

オキシセルロース生成の増加に伴い、汚染されやすく、洗浄されやすい傾向がある。

4.2 平均重合度との関係

漂白による平均重合度の低下と、白度とは無関係である。

平均重合度の低下に伴い、汚染されやすく、洗浄されやすい傾向がある。

セルロースのぜい化と汚染性・洗浄性を調べる場合、銅価および平均重合度の測定が重要な目安になり、この両者間には、ほぼ逆比例の関係がみられる。実際の実験にあたっては、より測定容易な銅価をまず調べるのが、得策であると思われる。

4.3 銅価および平均重合度と引張り強度・引き裂き強度との関係

オキシセルロース生成の増加に伴い、引張り強度・引き裂き強度は低下する。

また、平均重合度の低下に従い、引張り強度・引き裂き強度が低下するのは当然であるが、酸化による繊維の劣化は、むしろこれら物理試験によって、いっそう鋭敏にとらえることができる。

銅価および平均重合度と、引張り強度・引き裂き強度との関係は深い。漂白による布の損傷はこれらのいずれからも知ることができる。

次亜塩素酸ナトリウムを用いて、セルロースのぜい化と汚染性・洗浄性との関係を調べた本研究では、漂白条件により、オキシセルロース生成の著しいこと、およびこれを反映して平均重合度も大幅に変化すること、さらにこれが汚染性・洗浄性に影響していることを明らかにすることができた。

汚染布用標準原白布の仕上げ加工の依頼にあたっては、これらの成果をもとにして、具体的な加工条件を示すことが今後必要と思われるので、引き続き検討を進めている。

(昭和 48 年 11 月 28 日受理)

文 献

- 1) Naber, Turner, *J. Soc. Dyers & Colourists.*, **61**, 258 (1945)
- 2) Naber, Mhatre, *Curr. Sci.*, **13**, 256 (1944)
- 3) V.A. Shenai, O.P. Singh, *J. Soc. Dyers & Colourists.*, **87**, 227 (1971)
- 4) V.A. Shenai, R.B. Prasad, *Text. Res. J.*, **42**, 603 (1972)
- 5) K. Dickinson, D. Heathcote, *J. Soc. Dyers & Colourists.*, **88**, 137 (1972)