

硫酸処理ポリエステル繊維の研究 (第2報)

——汚染挙動について——

山崎 隆・徳田順子*・大浦律子*

A Study on the Polyester Fabrics Treated with Sulfuric Acid Solution Part II Soiling Behavior

Takashi YAMAZAKI, Junko TOKUDA*, and Ristuko OURA*

Received October 21, 1989.

抄 録： ポリエステル繊維，木綿繊維，ポリエステル/木綿繊維，71～75% 硫酸処理ポリエステル繊維を油性汚れまたは親水性汚れにより汚染させ，それらの汚染布の反射率から再汚染率を求め，各種繊維の再汚染率の比較，硫酸処理濃度の影響，ビルダーの再汚染防止効果について検討した。

その結果，硫酸処理することによって染色性が向上するだけではなく，表面が親水化され，油性汚れに対して再汚染にくくなり，さらに各種ビルダーを混合して用いることによって，親水性汚れに対しても再汚染を防ぐことが可能であることがわかった。また，今回用いた71～75% 硫酸処理ポリエステル繊維では，硫酸処理濃度が再汚染に及ぼす影響は少なかった。

索引語： ポリエステル繊維，硫酸処理，再汚染，ビルダー

Abstract: To analyze the extent of re-deposition on the fabrics by once washed out soil, polyester fabrics treated with sulfuric acid (71–75%) were compared with the control, cotton and polyester/cotton fabrics. Those fabrics were immersed in detergent solutions containing oily and hydrophilic soils, in the presence or not of builders, respectively. The extent of the re-deposition were measured on the refractance of those fabrics.

Through the sulfuric acid treatment, polyester showed not only increase of dyeing efficiency, but also decrease of oily soil re-deposition, which may be brought by the formation of hydrophilic sites on the surface of the fabric. At the presence of several

* 大阪薫英女子短期大学

kind of builders, the treated polyester showed lower re-deposition ability against hydrophilic soils, as well. there was no visible effect between the concentration of sulfuric acid solutions and the efficiency of the re-deposition.

Key words : Polyester fabrics, Treatment of sulfuric acid, Soil re-deposition, Builders

1. 緒 言

ポリエステル（PET）繊維は耐久性、耐摩耗性、防しわ性、弾性、耐熱性、速乾性などに優れた衣料用の合成繊維であるとともに、木綿、羊毛、レーヨンなど種々の繊維との混紡が可能な繊維として多用されている。しかし、その分子の化学的および物理的構造上極めて難染色性であり、また疎水性であるため着用時の快適さ、油性汚れに対する過敏さなどの欠点もある。特に染色性の改善については、数多くの研究が発表されており、それらの中でも繊維の化学的性質による方法としては、第三成分との共重合による方法¹⁾、あるいは取扱いに困難を伴うような化学的活性な薬品による処理などが報告されている。第三成分を含まないホモポリマー PET 繊維を適当な硫酸処理条件を選ぶことにより、カチオン染料³⁾および分散染料により常圧で色相鮮明、濃厚かつ堅ろうに染色できることを、曾根、山崎らは報告し、硫酸化 PET に対する塩基性染料の染着機構は、PET が硫酸により部分加水分解され、カルボキシル基が増加したうえ、生じた水酸基が硫酸によりエステル化され、その強い酸性基の作用により染料分子が PET に吸着し、より親水性の増加と表面電位の変化と相まって酸性基にイオン結合的に染着するものとした。このような PET 繊維表面の親水基の増加は、前述の PET 繊維の欠点をも同時に改良できるのではないかと考え、本報では、硫酸処理 PET 織物に対する親水性および油性汚れの汚染、特に洗濯時におけるそれぞれの汚れの再汚染挙動について検討し、洗剤中のビルダーの効果と併せて木綿および PET/木綿混紡織物と比較した。

2. 実験方法

2.1 織 物

PET、木綿織物は日本規格協会より購入し、そのまま使用した。PET/木綿混紡織物は、非イオン界面活性剤（ノイゲン YX—500、第一工業製薬 KK）0.2% 水溶液に炭酸ナトリウム（0.5 g/ℓ）を加え、浴比 1 : 20、温度 70℃ で 30 分間精練し、その後充分水洗し、風乾した。

2.2 硫酸処理

硫酸は市販 1 級試薬を用い、比重を測定して濃度を調整した。PET 織物の硫酸処理は、浴比 1 : 30 とし、恒温槽に還流冷却器を備えた反応容器を取り付け、反応溶液が 90℃ に到達してから試料を投入し、時々攪拌しながら 60 分間行った。処理後、流水で洗浄し、アンモニア水（28% アンモニア水 : 水 = 1 : 3）で 10 分間中和後、再び流水で洗浄、風乾した。本実験で使用した硫酸濃度は 71 ~ 75% とした。

2. 3 洗剤の調整および再汚染

市販の水洗濯用洗剤は、その種類も多く、洗剤組成も異なるので、本実験では、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（DBS、東京化成工業）を用い、ビルダーとしてトリポリリン酸ナトリウム（和光純薬工業）、ゼオライト（シルトンB、水澤化学工業）、メタケイ酸ナトリウム（和光純薬工業）、無水炭酸ナトリウム（和光純薬工業）、カルボキシメチルセルロース（CMC、和光純薬工業）、硫酸ナトリウム（関東化学）を、表1に示したA、B、C、Dの組成に調製して用いた。また、A～Dの複合ビルダーとは別に、個々のビルダーの効果をも考察するために市販洗剤の全ビルダー量を考えて、DBSの3倍量を加えて単独ビルダー洗剤を調製した。

Table 1 Composition of detergents

	A	B	C	D
DBS	30 g	30 g	30 g	30 g
Na ₅ P ₃ O ₁₀	17 g	17 g	—	—
Zeolite	—	—	17 g	17 g
Na ₂ SiO ₃	10 g	10 g	10 g	10 g
Na ₂ CO ₃	3 g	3 g	3 g	3 g
CMC	50.5 g	—	50.5 g	—
Na ₂ SO ₄	58 g	58 g	58 g	58 g

Table 2 Composition of soil

Oily soil	Carbon black	0.1g/L
	Beef tallow	0.16g/L
	Paraffin liquid	0.5g/L
	Carbon tetrachloride	10ml/L
Hydrophilic soil	Iron (III) oxide	1g/L

再汚染の影響を考察するために、A～Dの調製洗剤では洗剤濃度0.133%、DBS+単独ビルダー洗剤の場合はDBS 0.03 g/l、ビルダー 0.09 g/lとし、表2に示した油性汚れまたは親水性汚れを添加し、完全に分散させた。洗浄は浴比1:30、温度30℃で、10分間、120 r. p. m.のTerg-O-Tometer（興亜商会）で行った。洗浄繊維は水洗後、風乾した。油性汚染剤として用いたカーボンブラック、牛脂、流動パラフィン、四塩化炭素は、それぞれ日本油化学協会、山桂産業、関東化学から得た。親水性汚染剤には関東化学の酸化第二鉄を用いた。再汚染率は測色色差計Z-1001 DP（日本電色）を用いて反射率を測定し、次式により求めた。

$$\text{再汚染率 (\%)} = \frac{\text{原布の反射率} - \text{汚染布の反射率}}{\text{原布の反射率}}$$

2. 4 PET フィルムによる水滴接触角の測定

硫酸化PET繊維の親水性化の1つの目安として、水滴の接触角で判定することを試みたが、繊維組織などの影響で測定値にばらつきが多いため、同様に処理したPETフィルム（ダイヤホール、三菱樹脂）を用いた。水滴接触角の測定には、接触角測定器 M-2010-aG-1型（エ

ルマ光学)を使用した。測定温度は23℃であり、試料フィルムの水平面上に定量の水を滴下し、約1分経過後、角度を測定した。1つの試料について8～9点の測定点を取り、その平均値を測定値とした。

2. 5 静電氣的性質の測定

測定は、スタティック・オネストメーター⁴⁾を用いて行った。装置の回転円板部に試料を取りつけ、1800 r. p. m. で回転させ、10 KV の静電高圧をかけて試料に静電圧を印加する。試料の帯電量はシンクロスコープにピックアップし、ブラウン管で観察する。ブラウン管上でたて軸は帯電圧、横軸は時間を表す。すなわち、この像において左端におけるたて方向の長さが静電高圧印加時の初期帯電圧を示し、それが時間と共に減衰する過程を示す。測定は、温度23℃、65% RH の恒温恒湿室で、2. 4 で使用したのと同じPET フィルムを用いて行った。

3. 結 果

3. 1 油性汚れによる再汚染

A, B, C, D 洗剤溶液中に油性汚れを分散させたときの各種織物の再汚染率の比較を図1に示した。

硫酸処理 PET 織物は、A, B, C, D 洗剤を含む汚染浴中ではいずれも未処理 PET 織物と比較して、著しく再汚染率が低下した。

ビルダーの効果について比較するとトリポリリン酸ナトリウム ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) を含んでいる A と B 洗剤による再汚染は、71, 72% 硫酸処理 PET 織物では、PET/木綿混紡織物と同程度の約35%の再汚染率を示したが、73～75% 硫酸処理 PET 織物では木綿織物の値に近づき、約25%となった。また、A 洗剤に添加した CMC の再汚染防止効果は、木綿織物ほど大きくはなかった。

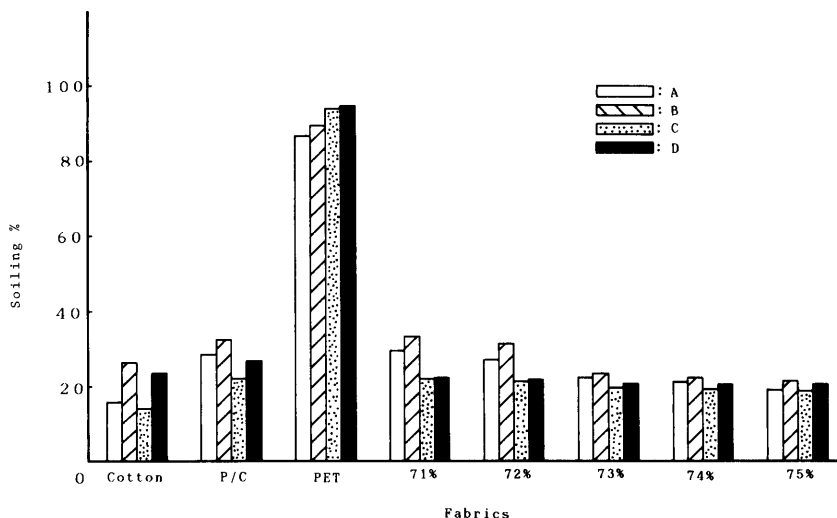


Fig. 1 Comparison of soiling % with oily soil in A, B, C and D detergent solution on various fabrics.

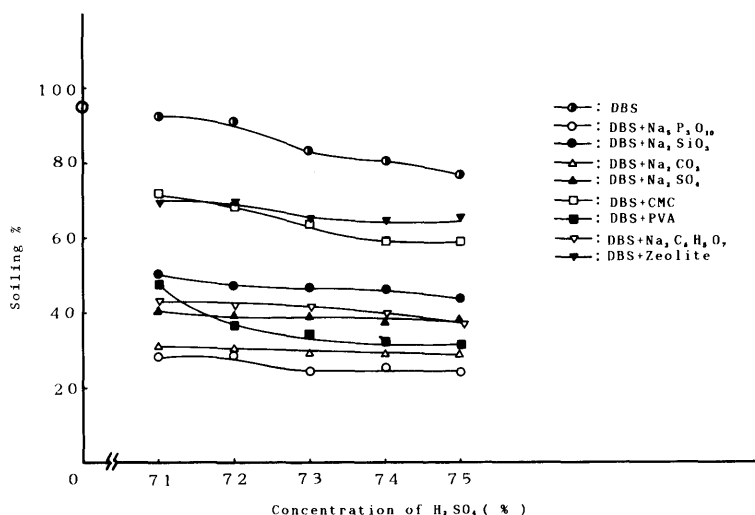


Fig. 2 Relation between soiling and concentration of sulfuric acid with oily soil in various detergent solutions.

染色における硫酸処理濃度の影響と比較すると、その効果は少ないが、処理濃度とともに再汚染率は低下した。^{3, 5)}

次にゼオライト ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を含んでいる C と D 洗剤による再汚染は、硫酸処理 PET 繊維では、混紡繊維と同程度の約 25% の再汚染率を示し、処理濃度による再汚染率の差はほとんど認められなかった。また、CMC の再汚染防止効果は、木綿繊維、混紡繊維と比較してほとんど認められなかった。

さらに A と C 洗剤による再汚染は、硫酸処理 PET 繊維では、C 洗剤の再汚染率が低くなっており、油性汚れではゼオライトが充分トリポリリン酸ナトリウムの替わりを果していると考えられる。

図 2 は、DBS と各種ビルダーを単独で含む洗剤溶液中に油性汚れを分散させたときの処理濃度と再汚染率の関係である。

いずれのビルダーも未処理 PET 繊維と比較して、再汚染率が低くなっており、硫酸処理効果が認められた。ナトリウム塩の添加はゼオライトと CMC 添加の場合と比較して効果があると考えられるが、とくにトリポリリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウムの再汚染防止効果が高かった。また、硫酸処理濃度の影響は、DBS のみ、DBS と CMC、DBS と PVA を含む洗剤による再汚染では多少認められたが、全体的に効果は少なく、処理濃度に関係なく再汚染防止につながっていると考えられる。

さらに各種ビルダーの中で有効であると考えられるものを選び、PET 繊維の強度低下の問題、すでに報告した染着率を考慮して、74% 硫酸処理 PET 繊維を用いて、図 3 に各種繊維間の再汚染率を示した。^{3, 5)}

74% 硫酸処理 PET 繊維は、界面活性剤のみの汚染浴中では混紡繊維と同程度の再汚染率を示したが、ビルダーを添加することによって木綿繊維の値に近づいた。また、界面活性剤のみの再汚染率とビルダーを添加した再汚染率とを比較すると、木綿繊維ではその差は認められなかった

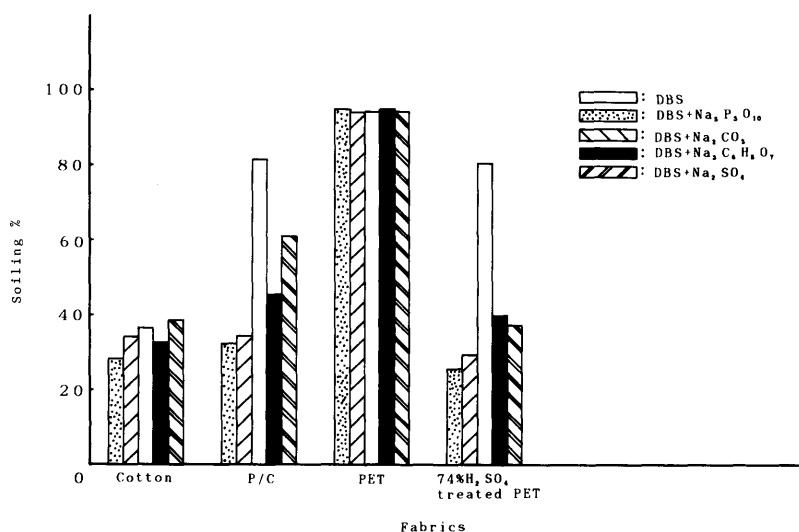


Fig. 3 Relation between various fabrics and soiling % with oily soil in various detergent solutions.

が、PET が存在すると油性汚れに対してはビルダー添加の効果が認められた。

3. 2 親水性汚れによる再汚染

A, B, C, D 洗剤溶液中に親水性汚れを分散させたときの各種織物の再汚染率の比較を図 4 に示した。

A, B, C, D 洗剤による再汚染を未処理 PET 織物と比較すると、油性汚れとは逆に再汚染率

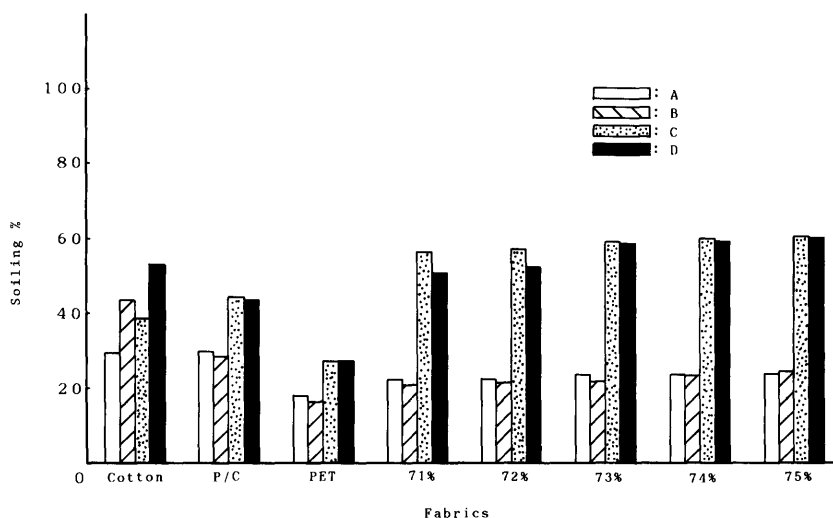


Fig. 4 Comparison of soiling % with iron (III) oxide in A, B, C and D detergent solutions on various fabrics.

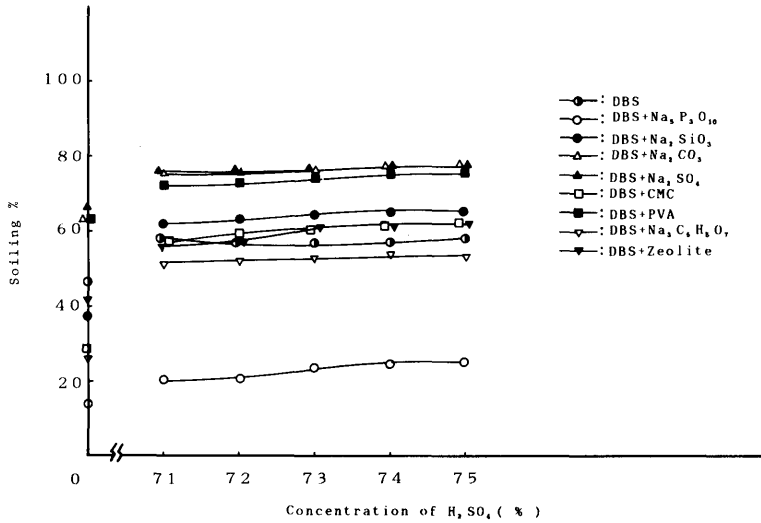


Fig. 5 Relation between soiling % and concentration of sulfuric acid with iron (III) oxide in various detergent solutions.

が増加した。

しかし A と B 洗剤による再汚染は未処理 PET 繊維と比較して、処理 PET 繊維は多少の増加が認められるだけであり、木綿繊維と混紡繊維よりも親水性汚れに対しては小さい再汚染率を示した。トリポリリン酸ナトリウムは親水性汚れに対しても再汚染防止効果が高く、表面が親水化された硫酸処理 PET 繊維にも効果が認められた。

次に A と C 洗剤による再汚染率を比較すると、油性汚れの場合では、トリポリリン酸ナトリウムとゼオライトは同様の効果を示したが、親水性汚れでは CMC の有無にかかわらず、ゼオライトの汚染防止効果は木綿繊維よりも低下した。

また、いずれの洗剤による再汚染も硫酸処理濃度の影響はほとんどみられなかった。

図 5 は DBS と各種ビルダーを単独に含む洗剤溶液中に親水性汚れを分散させたときの処理濃度と再汚染率の関係である。

すべての汚染浴で未処理 PET 繊維よりも再汚染率が増加しており、ビルダーによって大きく 3 つのグループに分けることができる。

- (a) 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3), 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4), PVA
- (b) DBS のみ, メタケイ酸ナトリウム (NaSiO_3), CMC, ゼオライト, クエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)
- (c) トリポリリン酸ナトリウム

4. 考 察

4. 1 硫酸処理の効果

硫酸処理 PET 繊維は、油性汚れに対して再汚染にくくなるという結果を得た。(図 1) それは、PET 繊維の表面が親水性化されたため、油性汚れの付着が防止されたと考えられる。

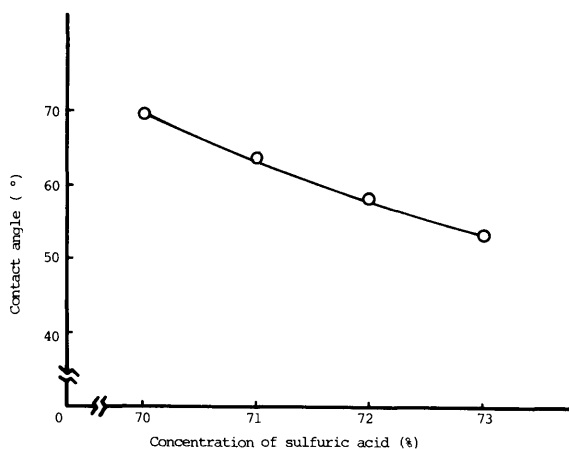


Fig. 6 Relation between concentration of sulfuric acid and contact angle
treating temperature: 90°C
treating time: 90min.

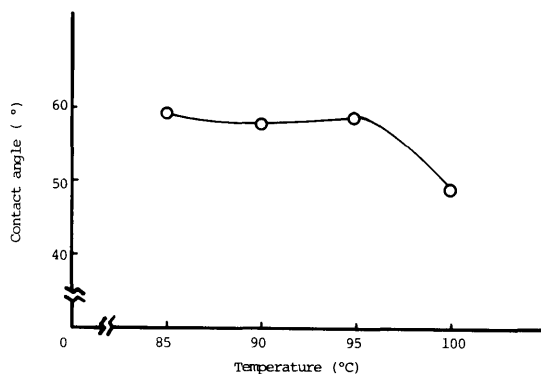


Fig. 7 Relation between treating temperature and contact angle
concentration of sulfuric acid: 72%
treating time: 90min.

PET 織物を硫酸処理するとその染色性が向上することからも考えて、PET 表面の水に対するぬれ性質が変化しているのではないかと考え、PET フィルムと水との接触角を処理濃度、温度および時間について測定した結果を図 6, 7, 8 に示した。

これらの図から明らかなように、硫酸処理によって PET と水との接触角は処理濃度、時間の増加とともに低下し、処理温度は 95°C を越えると急激に低下した。すなわち、PET 表面の水に対するぬれが向上した。硫酸処理による酸性基の導入が、表面の親水化を促進し、油性汚れに対する再汚染の抵抗性が向上したものと考えられる。

また、処理 PET の親水性が増加すれば、静電氣的性質にも変化を示すはずであり、図 9 に示した。初期帯電圧は検出値であり、試料そのものの帯電圧を示すものではないので、ここでは無名数とし、各試料についての相対値を示した。電荷のリークは 13.5 秒の時間経過後、電荷の何%が漏洩したかを示す。初期帯電圧が大きく、またリークが少ない程、静電気が発生しやすいと

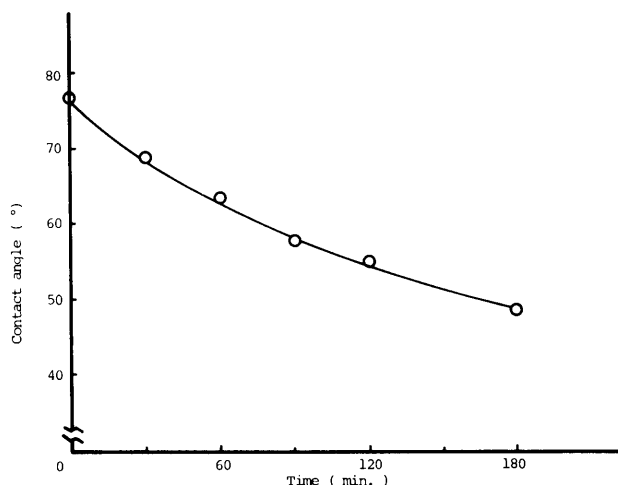


Fig. 8 Relation between treating time and contact angle
 concentration of sulfuric acid: 72%
 temperature: 90°C

いうことになる。

図9から明らかなように、未処理PETでは、初期帯電圧80と高い値を示し、リークは0%で、この時間内では電荷の漏洩がなかった。これに対して硫酸処理PETフィルムは、初期電圧が低下し、リークが増大しており、その静電氣的性質が大きく変化していることがわかった。すなわち、処理PETフィルムでは、未処理PETフィルムと比較して、静電気が発生し難くなった。

これらのことから、処理PET表面の親水性の向上が再汚染を防止していると考えられる。PET織物の表面が親水化されたことは、硫酸処理PET織物が親水性汚れに対して再汚染しやすくなったことからいえるであろう。(図4)

4.2 ビルダーの効果

油性汚れによる再汚染は、AとB洗剤では、例えば74%硫酸処理PET織物では、約25%の再汚染率となり、木綿織物と同程度の値を示した。トリポリリン酸ナトリウムは、すぐれた分散能、キレート能、PH緩衝能などを持っているが、特に、油性汚れのけん化に寄与し、再汚染防止効果を示したものと考えられる。しかし、リン酸塩は、湖沼や閉鎖水域の富栄養化に関与し、環境汚染を引き起こす^{6,7)}。そこで、トリポリリン酸ナトリウムの代わりにゼオライトを用いて検討したが、油性汚れでは高い再汚染防止効果を示した⁸⁾(図1)。ゼオライトは油性汚れと凝集することにより、再汚染防止効果を示したと考えられる。また、油性汚れでは、ゼオライトは充分トリポリリン酸ナトリウムの替わりを果たしたが、親水性汚れではあまり有効ではなく、親水性汚れに対する再汚染防止剤については、さらに検討する必要がある。

また、CMCは硫酸処理PET織物に対して、再汚染防止効果を示さなかった。それは、CMCが親水性の強いアニオン性分子であり、一方、硫酸処理PET織物は部分加水分解され、カルボキシル基が増加したうえに、生じた水酸基が硫酸によりエステル化され、その強い酸性基のアニ

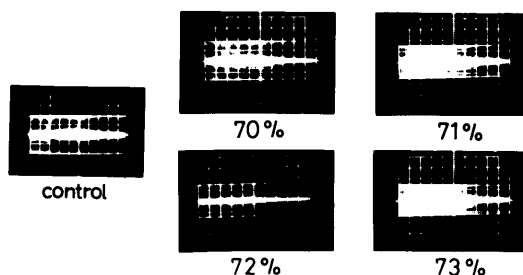
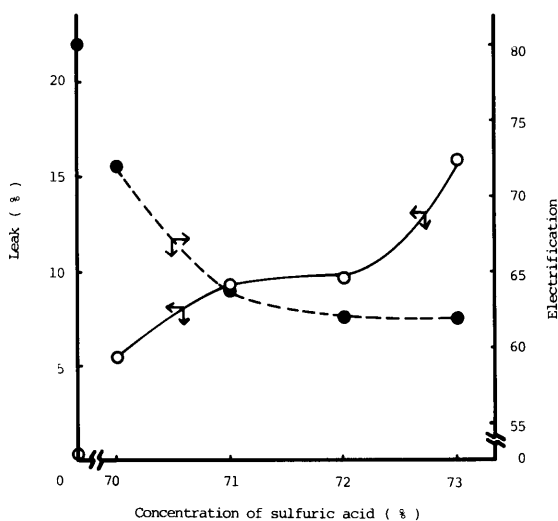


Fig. 9 Change on electrostatic property with concentration of sulfuric acid
treating temperature: 90°C
treating time: 90min.

オン解離による電氣的反発がその結果を発揮しなかったものと考えられる。

5. 総 括

PET 織物を硫酸処理し、それを油性汚れまたは親水性汚れを分散させた浴で洗浄し、その反射率から再汚染率を求め、硫酸処理 PET 織物に対する油性汚れまたは親水性汚れの再汚染挙動について検討し、洗剤中のビルダーの効果と併せて、木綿および PET/木綿混紡織物と比較した。

その結果、油性汚れによる再汚染は、A～D 洗剤では、未処理 PET 織物は約 90% の再汚染率を示したが、硫酸処理濃度が 74% と高くなるにつれて PET 織物の再汚染率は約 25% まで低下し、木綿織物の値に近づくことがわかった。トリポリリン酸ナトリウムは油性汚れと親水性汚れの両方に再汚染防止効果があり、ゼオライトは油性汚れに対して、充分トリポリリン酸ナトリウムの替わりを果したが、親水性汚れに対してはあまり有効ではないことがわかった。また、CMC の再汚染防止効果は、硫酸処理 PET 織物では認められなかった。

本研究に際して、シルトン B を提供していただきました水澤化学工業株式会社に感謝いたします。また、本研究に協力いただきました小畑智子、田村桂子、三輪里美、河田芳子、考藤幸氏に感謝します。なお、本研究は昭和 63 年度日本家政学会関西支部研究発表会（第 10 回）において発表した。

文 献

- 1) 横内淳; 織学誌, 繊維と工業, **21**, S—22 (1965)
- 2) D. R. P 970581, E. P 855446 など
- 3) 曾根健夫, 山崎隆, 相宅省吾, 村岡雍一郎; 織学誌, **29**, T—20 (1973)
- 4) V. E. Sha shoua; J. Polymer Sci., **33**, 65 (1958)
- 5) 徳田順子, 大浦律子; 大阪薫英女子短期大学研究報告, 第 23 号, 83 (1988)
- 6) 富山新一; 油化学, **21**, 2 (1972)
- 7) 安原諭; 油化学, **23**, 147 (1974)
- 8) 荻野圭三, 米山雄二, 宮崎太一; 油化学, **34**, 703 (1985)