報 文

非水系洗浄における水溶性汚れの除去に関する研究

藤井富美子・所 康 子*・奥 山 春 彦**

大阪市立大学生活科学部 (大阪市住吉区杉本 3-3-138)

Studies on Removal of Water Soluble Soil in Drycleaning

Tomiko FUJII, Yasuko TOKORO, and Haruhiko OKUYAMA

Faculty of the Science of Living, Osaka City University
(Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka)

Effects of concentration of Aerosol OT and amount of solubilized water on degree and rate of removal of water soluble soil from various fabrics in nonaqueous washing were studied. Sodium chloride and thiourea were applied as model of water soluble soil. Wool, cotton, acryl, polyester, and polyester-cotton blend were used as test fabrics.

In the nonaqueous solution of Aerosol OT containing solubilized water, the soils are transferred from the soiled fabric to the unsoiled with the aid of the water and the amount of the soil adhering to each fabric becomes equal to reach the equilibrium. Degree of soil removal from the soiled fabrics at equilibrium increases as the amount of the solubilized water increases and also as the concentration of Aerosol OT decreases. Further, the degree of soil removal from the hydrophobic fabric is higher than that from the hydrophilic. Rate of soil removal from fabrics indicated that it was almost of the reaction of the first order. It increases as the amount of the solubilized water increases and as the concentration of Aerosol OT decreases.

It was proved, therefore, that removal of the water soluble soil from fabric was mainly due to its dissolving into the solubilized water in the nonaqueous solution of Aerosol OT while the removal as solid dispersion in the solubilized water was partly observed in such cases as the amount of the water was small and the concentration of Aerosol OT was high.

1 結 言

非水系洗浄で除去されるべき水溶性汚れは、汗からの水溶性塩、多くの食品に由来するグルコースやサッカロース、及びゼラチン、卵白アルブミンなどの水溶性タンパク質である。これらの水溶性汚れは、通常水溶液から繊維に付着するが、水分の蒸発によって乾燥固化し、固体微結晶として繊維上に存在している。

非水系洗浄においてはこれらの水溶性汚れを除去するために、有機溶剤に油性界面活性剤を 1~4% 溶解し、さらに界面活性剤の逆ミセルのなかに水を可溶化した 3 成分からなる、いわゆるチャージシステムにより、水溶性汚れをミセル内の水に溶解除去しようというねらいである。一般に、術語として界面活性剤ミセルへの第 3 物質の可溶化を primary solubilization, さらにこのなかに第 4 物質の可溶化を secondary solubilization と名づけ、両者を区別している¹⁾。非水系洗浄のチャージシステム

において、水の可溶化は primary solubilization であり、塩化ナトリウムなどの水溶性汚れの可溶化は secondary solubilization に相当する。界面活性剤非水溶液における secondary solubilization に関する研究は、Aebi²⁾、北原³⁾及び Wentz⁴⁾ らによって行われており、界面活性剤非水溶液において、塩化ナトリウム及び水溶性染料などの水溶性物質は界面活性剤に可溶化された水の存在によって初めて可溶化されることを報告している。しかしこれらの研究は非水系洗浄についてなされたものではないので、繊維に付着している極性の強い水溶性汚れが、無極性溶媒を経て、隔離された界面活性剤ミセル内の水にどのような機構で除去されるかについては不明である。

本研究は非水系洗浄において、繊維に付着した水溶性汚れが界面活性剤ミセルに可溶化された水にどのようにしてどの程度溶解し除去されるのか、あるいは水溶性汚れは固体粒子汚れと同様に、固体微結晶のまま分散懸濁して除去されるかなどについて検討を行った。

* 金沢大学教育学部

** 大妻女子大学

2 実 験

2.1 試料

2.1.1 水溶性汚れ

水溶性汚れのモデル物質として塩化ナトリウムとチオ尿素を用いた。いずれも市販試薬特級（和光純薬）である。塩化ナトリウムは汗の代表的成分であり、しばしば非水系洗浄における水溶性汚れのモデルとして使用される電解質汚れである。一方チオ尿素は汗成分の尿素の代替物質として、またその水溶液は紫外部に吸収をもつために定量が容易であることから、非電解質汚れのモデルとして使用した。

2.1.2 溶剤

塩素系溶剤としてテトラクロロエチレン、石油系溶剤として石油ベンジンまたはヘキサンはいずれも試薬一般（和光純薬）を1回蒸留して使用した。

2.1.3 界面活性剤

界面活性剤は1,2-ビス(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)-1-エタンスルホン酸ナトリウム(Aerosol OT, American Cyanamid Co.) 純度 100% を真空乾燥して使用した。

2.1.4 試験布

試験布は標準綿布（日本油化学協会）、羊毛モスリン、アクリルモスリン、ポリエステルモスリン及びポリエステル・綿(65:35)混紡布（いずれも中尾フィルターKK、染色試験布）の5種をアミラーゼ 0.1%（対試布）水溶液で 40°C、3 h のり抜きし、充分水洗して使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 水溶性汚れ汚染布の作製

各試験布について、水溶性汚れの付着量が等しくなるように濃度を調整した塩化ナトリウム及びチオ尿素水溶液に試験布(10×10cm²)を室温で 10~20 min 浸せきし、あらかじめ蒸留水で湿潤させた汙紙にはさんでマンダで均一に絞り自然乾燥した。その後 5×10cm² に切断し、一方を洗浄前の汚れ付着量の測定に、他方を洗浄実験に使用した。

2.2.2 洗浄液の調製

各溶剤に所定濃度の Aerosol OT を溶解し、さらに種々の濃度の水を加えて充分に可溶化させた溶液を洗浄液とした。それぞれの溶液の1部をデシケーターにとり、その中で汚染布及び原白布を 24 h 放置し調湿した。

2.2.3 洗浄方法

容量 200 ml の大型ひょう量びんに洗浄液 180 ml をとり、そのなかにステンレス針金わく的一方に汚染布を、溶液を隔てて、他方に同じ大きさの汚染布と同種または異種の繊維からなる原白布をそれぞれピンでとりつ

けたものを布面が振とう方向と直角になるように入れ、恒温振とう機（大洋科学KK, M-1 型）により、一定温度、一定の機械力（振幅 40 mm、振とう回数 73 spm）で水平方向に洗浄した。一定時間ごとに汚染布と原白布をとり出し、純溶媒で2回すすぎ自然乾燥した。

2.2.4 汚れの定量

洗浄前後の汚染布ならびに汚染布と同浴で洗浄した原白布のそれぞれ1枚を約 20 ml の蒸留水に室温で1昼夜浸せきして、水溶性汚れを抽出し、さらに蒸留水で2~4回すすぎ、全量を 100 ml に定容し、それぞれ分析に供した。

塩化ナトリウムの定量は Clark 法⁹⁾により、ジフェニルカルバゾン、プロモフェノールブルーを混合指示薬として硝酸水銀(Ⅱ)で滴定した。一方チオ尿素の定量はベックマン型分光光度計（島津製作所KK）により、極大吸収波長 236 nm における光学密度（ $-\log T$ ）を測定し光学的に求めた。

2.2.5 溶剤相対湿度の測定

溶剤相対湿度は水を可溶化した Aerosol OT 溶剤溶液と平衡にある気相の相対湿度を電気湿度計（CROWN HYDROMETER）により電気的に測定した。

3 結果及び考察

3.1 水溶性汚れの除去と平衡について

1% Aerosol OT テトラクロロエチレン溶液中での水溶性汚れの汚染布からの除去と原白布への移行の様子を塩化ナトリウムについて Fig.-1, チオ尿素について Fig.-2 に示す。

塩化ナトリウムのような電解質、あるいはチオ尿素のような非電解質であっても、これらの水溶性汚れは時間の経過とともに、汚染布から溶液を通して原白布に移行することがみられる。そして可溶化水分量が少ない場合には、汚染布と原白布の汚れ付着量は等しくなら

Fig.-1 Effect of amount of solubilized water on transfer of NaCl from the soiled wool to the unsoiled in 1% Aerosol OT tetrahydrofuran solution.

が、可溶化水分量が多くなると汚染布と原白布の汚れ付着量は等しくなり、真の平衡に達する。このような現象は汚染布上の水溶性汚れが、一たん Aerosol OT ミセルに可溶化された水に溶解され、それがさらに原白布に移行するものと解釈され、系に存在する水が明らかに水溶性汚れの輸送媒体として働いていることを示している。

水溶性汚れが汚染布から溶液中に、さらに原白布へと移行する力は水溶性汚れが繊維と溶液の両相において濃度平衡を確立するためであって、換言すれば、繊維の吸着水と溶液中の水の各領域ごとに存在する水溶性汚れの化学ポテンシャルが等しくなるまで、水溶性汚れはエネルギー準位の高い領域から低い領域に自発的に移行し平衡に達するものと考えられる。ここで最終的に得られる平衡値は繊維の水分量と溶液中の可溶化水分量に関係し、さらに各領域での水溶性汚れの 1 分子当たりの化学ポテンシャルは個々の条件によって異なるので、平衡値とはいえ系によって種々に変化する。すなわち羊毛汚染布上の水溶性汚れの平衡付着量は Fig.-1, Fig.-2 に示すように、溶液中の可溶化水分量が増加するにつれて少なくなる。また可溶化水分量が一定であるならば、繊維上の塩化ナトリウムの平衡付着量は Fig.-3 に示すように綿、ポリエステル・綿混、ポリエステルの順に、繊維の水分量が小さくなるほど少なくなる。また同浴に異種の繊維が存在する場合、例えば Fig.-4 に示すように、ポリエステル汚染布に対して、綿及びポリエステル・綿混の原白布の組み合わせにおいては、塩化ナトリウムの平衡付着量は原白布のほうが汚染布よりも大きく、同浴中において、繊維の水分量が大いものほど水溶性汚れの平衡付着量は大きくなる。

水溶性汚れの平衡付着量に及ぼす界面活性剤濃度

Fig.-2 Effect of amount of solubilized water on transfer of thiourea from the soiled wool to the unsoiled in 1% Aerosol OT tetra-chloroethylene solution.

Fig.-3 Amount of sodium chloride adhering to various fabrics at equilibrium in 4% Aerosol OT petroleum benzene solution containing 1.0g/100ml solubilized water.

Fig.-4 Amount of sodium chloride adhering to a combination of different kinds of fabrics at equilibrium in 4% Aerosol OT petroleum benzene solution containing 0.4g/100ml solubilized water.

Fig.-5 Effect of concentration of Aerosol OT on transfer of sodium chloride from the soiled wool to the unsoiled (in the case of lower amount of solubilized water, 0.066g/100ml)

の影響は塩化ナトリウムについて、Fig.-5 に示すように、汚染布上の塩化ナトリウムの平衡付着量は可溶化水分量が一定の場合、Aerosol OT 濃度が低いほうが少なくなる。しかし洗浄初期において、Aerosol OT 濃度が高いほうが汚染布上の塩化ナトリウム付着量が少なく、一方原白布の塩化ナトリウム付着量も少ないことは、Aerosol OT 濃度の高い場合、塩化ナトリウムは一部、固体微結晶のまま分散除去されている⁶⁾ことを示唆している。チオ尿素については、Fig.-6 に示すように、汚染布上のチオ尿素の平衡付着量は Aerosol OT 濃度の

Fig.-6 Effect of concentration of Aerosol OT on transfer of thiourea from the soiled wool to the unsoiled (in the case of lower amount of solubilized water, 0.066 g/100 ml)

低いほうが小さくなる。

3.2 水溶性汚れの平衡除去量

平衡時 (24 h) における羊毛布からの水溶性汚れの除去率、溶液中の汚れ濃度及び計算による飽和溶解度を塩化ナトリウムについて Table-1, チオ尿素について Table-2 に示す。

水溶性汚れの除去率は洗浄前後の汚れ付着量から式 (1) で求めた。

$$R(\%) = (S_0 - S_w) / S_0 \times 100 \quad (1)$$

ここに、 S_0 , S_w はそれぞれ、洗浄前、洗浄後の汚れ付着量 (mg/g) である。

溶液中の汚れ濃度は、直接測定したものではなく、洗浄前の汚れ付着量から洗浄後汚染布に残留している汚れ量と原白布に移行した汚れ量の和を差し引いて求めたものである。また計算による飽和溶解度は、Aerosol OT ミセルに可溶化された水が、通常の活動度 1 の水としてミセル内に存在すると仮定したときに溶解しうる汚れ量である。

塩化ナトリウム及びチオ尿素の平衡除去率は、Fig.-7 に図示したように、可溶化水分量が多くなるにつれて、また Aerosol OT 濃度が低いほうが大きくなる。

このことは、Table-1, 2 に同時に示したように、Aerosol OT ミセルに可溶化された水の相対蒸気圧 (溶剤相対湿度) は、Aerosol OT 濃度が一定ならば、可溶化水分量が多くなるにしたがって大きく、また可溶化水分量が一定ならば、Aerosol OT 濃度が低いほうが大き

Table-1 Degree of removal of sodium chloride at equilibrium.

Concentration of surfactant (%)	Amount of solubilized water (g/100 ml)	Solvent relative humidity (%)	Adhering amount before cleaning (mg/g)	Adhering amount after cleaning (mg/g)	Degree of removal at equilibrium (%)	Amount of NaCl in solvent (mg/100 ml)	Saturated solubility by calculation (mg/100 ml)
Aerosol OT 1%	0.066	46.5	50.0	31.6	36.8	5.6	23.9
	0.166	61.5	48.7	21.6	55.6	5.5	60.0
	0.316	78.0	53.7	17.3	67.8	9.8	114.2
Aerosol OT 3%	0.066	42.0	50.3	36.3	27.8	6.3	23.9
	0.166	57.0	48.0	30.0	37.5	7.9	60.0
	0.316	67.0	48.8	19.2	60.7	10.6	114.2

Table-2 Degree of removal of thiourea at equilibrium.

Concentration of surfactant (%)	Amount of solubilized water (g/100 ml)	Solvent relative humidity (%)	Adhering amount before cleaning (mg/g)	Adhering amount after cleaning (mg/g)	Degree of removal at equilibrium (%)	Amount of thiourea in solvent (mg/100 ml)	Saturated solubility by calculation (mg/100 ml)
Aerosol OT 1%	0.066	46.5	92.4	41.1	55.5	16.0	997
	0.166	61.5	85.0	31.6	62.8	14.0	2507
	0.316	78.0	82.1	26.4	67.8	15.6	4772
Aerosol OT 3%	0.066	42.0	82.2	57.8	29.7	8.9	997
	0.166	57.0	82.1	45.8	44.2	13.3	2507
	0.316	67.0	82.3	28.3	65.6	21.1	4772

Fig.-7 Relation between amount of solubilized water and degree of removal of sodium chloride and thiourea at equilibrium.

いことによっている。

平衡時に溶液中に溶解した塩化ナトリウム及びチオ尿素の濃度は、計算でえられる飽和溶解度と比較すると極めて小さく、洗浄前の汚れ付着量が飽和溶解度以下であっても、Aerosol OT ミセル内の水によって完全に除去されない。このことは Aerosol OT ミセルに可溶化された水は、Aerosol OT に ion-dipole によって水和され²⁾、さらに Aerosol OT の親水基を解離しているために²⁾、水の蒸気圧は低下し、水の活動度が bulk の水に比べてかなり低下しているためと考えられる。このような結果は水溶性染料の secondary solubilization において、水溶性染料の溶解度が bulk の水では 225 g/l であるのに対して、Aerosol OT ミセルに可溶化された水への溶解度は 10~20 mg/l に減少するという Wentz らの報告⁴⁾や、一方塩化ナトリウムの secondary solubilization において、塩化ナトリウムの溶解度が通常の水に対して 370 g/l から、ミセル内の水においては 141 g/l に減少するという Aebi らの報告²⁾と一致する。

Fig.-8 Relation between time of cleaning and $\log (A-A_{\infty})$ in rate of removal of sodium chloride in 1% Aerosol OT tetrachloroethylene solution.

Fig.-9 Relation between time of cleaning and $\log (A-A_{\infty})$ in rate of removal of thiourea in 3% Aerosol OT tetrachloroethylene solution.

3.3 水溶性汚れの除去速度

水溶性汚れ除去の時間的変化から、速度定数 k を求めた。

いま洗浄前の汚れ付着量を A_0 、平衡時における汚れ付着量を A_{∞} 、任意の時間 t における汚れ付着量を A とすれば、速度定数 k は式 (2) で表される。

$$\log \frac{A-A_{\infty}}{A_0-A_{\infty}} = -kt \quad (2)$$

そこで時間 t に対して $\log(A-A_{\infty})$ をプロットすると、塩化ナトリウムについては Fig.-8、チオ尿素については Fig.-9 に示すように、それぞれ直線となり、水溶性汚れの除去速度は、ほぼ一次反応式にしたがうと考えられる。したがってこの直線のこう配より最小二乗法を用いて速度定数 k の値をもとめた。塩化ナトリウム及びチオ尿素の除去速度に及ぼす可溶化水分量、及び、Aerosol OT 濃度の影響をそれぞれ Table-3、Table-4 に示す。

塩化ナトリウム及びチオ尿素の除去の速度定数 k は可溶化水分量が多くなるにつれて大きく、Aerosol OT 濃

Table-3 Effect of amount of solubilized water and concentration of Aerosol OT on rate of removal of sodium chloride from wool.

Concentration of surfactant	Amount of solubilized water (g/100 ml)		
	0.066	0.166	0.316
Aerosol OT 1%	0.46×10^{-3}	1.8×10^{-3}	1.8×10^{-3}
Aerosol OT 3%	0.84×10^{-3}	1.6×10^{-3}	0.9×10^{-3}

Table-4 Effect of amount of solubilized water and concentration of Aerosol OT on rate of removal of thiourea from wool.

Concentration of surfactant	Amount of solubilized water (g/100 ml)		
	0.066	0.166	0.316
Aerosol OT 1%	0.9×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}
Aerosol OT 3%	0.5×10^{-3}	1.4×10^{-3}	2.0×10^{-3}

度が低いほうが大きくなる。しかし可溶化水分量が少なく、Aerosol OT 濃度の高いところで塩化ナトリウムの速度定数 k が大きくなることは、塩化ナトリウムの一部が固体微結晶のまま分散除去されることが推察される。

ここで Aerosol OT ミセルと繊維間の水の交換について、Hirschhorn は⁹⁾、1) 水は溶剤中に真の溶液として溶解している水によって交換される、2) Aerosol OT ミセルが熱運動で繊維と衝突することによって、直接、水の交換が行われる、の2つの機構が働いていることを重水をつかって確かめているが、ここに得られた水溶性汚れの除去速度が可溶化水分量が増加すると大きくなることは、溶剤に真の溶液として溶解しうる水は一定であるので、水溶性汚れの除去は、主として、後者の機構によっていると考えられる。

塩化ナトリウムの除去に及ぼす洗浄温度の影響は Fig.-10 及び、Table-5 に示すように、洗浄温度が高くなるにつれて速度定数 k は大きく除去速度は速くなる。しかし平衡除去率は洗浄温度が高くなるにつれて、Aerosol OT の解離がすすみ⁹⁾、ナトリウムの共通イオン効果のために塩化ナトリウムの溶解度が減少し低下する。

Fig.-10 Effect of temperature on removal of sodium chloride from wool in 4% Aerosol OT he-xane solution containing 1.0 g/100 ml solubilized water.

各種繊維布からの塩化ナトリウムの除去の速度定数 k は、ポリエステル、アクリル、羊毛、木綿の順に大きく、すなわち親水性繊維ほど水溶性汚れの除去速度は速くなる。これは塩化ナトリウムが水溶液中で繊維に付着し、乾燥によって結晶が析出するとき、塩化ナトリウム水溶液に対する繊維質のぬれの難易によって、繊維表面で析出する結晶の大きさがことなる¹⁰⁾ためと考えられる。すなわち繊維が塩化ナトリウム水溶液で汚染されるとき、繊維が水溶液でよくぬれる親水性繊維では、水溶液が蒸発によって次第に濃縮されていく過程で、繊維表面が一様に過飽和溶液でぬれ、無数の小さな結晶が析出するのに対して疎水性繊維のように、繊維が水溶液でぬ

Table-5 Effect of temperature on rate of removal of sodium chloride from various fabrics (0.1 M Aerosol OT)

Textile fabrics	Amount of solubilized water (g/100 ml)			
	1.0			1.4
	20°C	30°C	40°C	20°C
Cotton	11.0×10^{-3}	16.0×10^{-3}	34.0×10^{-3}	14.0×10^{-3}
Wool	6.4×10^{-3}	10.0×10^{-3}	16.0×10^{-3}	11.0×10^{-3}
Acryl	8.8×10^{-3}	8.5×10^{-3}	11.0×10^{-3}	7.9×10^{-3}
Polyester	6.0×10^{-3}	6.5×10^{-3}	9.7×10^{-3}	6.0×10^{-3}

れにくい場合、乾燥の過程で水溶液は水滴となって分離し、滴の半径を縮小しながら乾燥するために、塩化ナトリウムの結晶が集積した状態で付着していることが考えられる。もし塩化ナトリウムが固体結晶のまま分散除去されるならば、結晶の大きいほうが除去は容易であることから、疎水性繊維のほうが除去速度は大きくなる筈であるにもかかわらず逆に小さくなることは、塩化ナトリウムの除去が可溶化された水への溶解によっていることを示しており、結晶が小さいほど溶解速度が速いことから、親水性繊維の除去速度が疎水性繊維のそれよりも大きくなることが説明される。

非水系洗浄のチャージシステムにおいて、水溶性汚れの除去率及び除去速度は可溶化水分量が多くなるにつれて大きくなることから、水溶性汚れは、洗浄系によって一部固体結晶のまま分散除去される機構もみられるが、主たる洗浄機構は界面活性剤ミセルに可溶化された水への溶解によって除去されると考えてよいであろう。このような見解は Martin 及び Fulton¹¹⁾ による見解と一致する。

終わりに、本研究を行うにあたり、実験の一部に協力を得た佐々木京子氏、久保弘子氏に謝意を表します。

(昭和 55 年 8 月 19 日受理)

文 献

- 1) A. Kitahara, T. Ishikawa, S. Tanimori, *J. Colloid & Interface Sci.*, **23**, 243 (1967)
- 2) C.M. Aebi, J.R. Wiebush, *J. Colloid Sci.*, **14**, 161 (1959)
- 3) A. Kitahara, K. Kon-no, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3394 (1966)
- 4) M. Wentz, W.H. Smith, A.R. Martin, *J. Colloid & Interface Sci.*, **29**, 36 (1969)
- 5) F.E. Clark, *Anal. Chem.*, **22**, 553 (1950)
- 6) 辻 貴夫, 若宮勝彦, 葛見 衛, 織消誌, **13**, 116 (1972)
- 7) 藤井富美子, 奥山春彦, 油化学, **29**, 36 (1980)
- 8) E. Hirschhorn, M.B. Mathews, *J. Colloid Sci.*, **14**, 430 (1959)
- 9) A.P. Brady, H. Huff, *J. Phys. Chem.*, **62**, 644 (1958)
- 10) 藤井富美子, 小谷利子, 奥山春彦, 織消誌, **15**, 344 (1974)
- 11) A.R. Martin, G.P. Fulton, "Drycleaning Technology and Theory" Textile Book Publisher, Inc., New York (1958) p. 86