総 説

被服の洗浄と界面電気現象

田 川 美 恵 子

奈良女子大学家政学部

(奈良市北魚屋西町)

Detergency of Clothing from the Viewpoint
of Electrical Surface Phenomena

Mieko TAGAWA

Department of Clothing Science, Nara Women's University
(Kita-uoya-nishimachi, Nara)

1 緒 言

洗浄系は基質、汚れ、洗浄液の三相から成る。被服の洗浄における基質は主として繊維であり、その種類は多い。被服の汚れは人体に由来するものと生活環境からくるものとがあり、前者は汗、皮脂、角質化した皮膚細胞などで、後者には塵埃、泥や粘土、鉄やマンガンコロイド状水和酸化物などがある^{1)~11)}。また、洗浄液については水系、非水系、あるいはその混合系があり、添加される洗剤の種類や助剤の配合組成も種々様々である。

基質に付着している汚れは洗浄液中で洗浄剤の作用と機械作用によって脱離したのち、系中で分散し、すすぎによって系外に取り去られて洗浄過程が終了する。すなわち、洗浄過程はぬれ、汚れの脱離と再付着、汚れの分散あるいは乳化、及び、すすぎの過程から成り、その中には種々の界面現象が含まれる。

このように洗浄は系においてもプロセスに関しても複雑であるから、これを一般化して論じることが難しい。しかし、洗浄も界面現象であってその基礎は界面化学にあり、したがって界面電気現象が洗浄と関係をもつことは容易に想像しうる。界面電気現象からみた洗浄についてはすでに立花、北原、常盤らのすぐれた総説や解説がある^{12)~17)}。本稿ではこれらとの重複をできるだけ避けて、水系における固体粒子汚れの洗浄に限定し、ぬれ、粒子の脱離と再付着過程に界面電気現象がどのように関与するか、また、織物の洗浄に界面電気現象がどのように応用できるかを述べる。

2 洗浄系における界面の帯電とゼータ電位

水中ではたいていの場合繊維も汚れ粒子も帯電する。繊維の帯電は主として表面の解離基によるといわれ、木

綿は漂白によって生じたカルボキシル基のため負に帯電する。レーヨン、ビニロン、ポリエステルもカルボキシル基の解離によって負の電荷をもつ。ポリアクリロニリル系繊維も重合触媒に由来するスルホン酸残基を末端基にもつため陰性繊維である。また、羊毛、絹、ナイロンはアミノ基とカルボキシル基をもつ両性繊維で、等電点は pH 3~5 付近にある^{18)~20)}。一方、汚れ粒子ではカオリナイトのような粘土類は結晶の面 (face) は負、端 (edge) は正電荷をもつ²¹⁾。酸化鉄粒子では電荷零点が pH 7~8 付近にあり^{22), 23)}、カーボンブラックの場合は表面官能基としてカルボキシル基やフェノール性ヒドロキシル基をもつため負に帯電する²⁰⁾。

電気的中性の原理から帯電面付近には帯電面の電荷を中和する対イオンが存在し、帯電面 (外部ヘルムホルツ面) の溶液側に拡散電気二重層が形成される。拡散二重層の電位分布は Poisson 式と Boltzmann 式を用いて求めることができ、二重層電位 ψ が表面 (外部ヘルムホルツ面) 電位 ψ_0 の $1/e$ (e : 自然対数の底) になる距離 $1/\kappa$ (κ : Debye-Hückel のパラメーター) を電気二重層の厚さと呼ぶ (平面, Debye-Hückel 近似)²⁴⁾。二重層の厚さは電解質濃度と対イオン原子価に影響され、通常の洗浄条件では数 10 Å のオーダーと考えられる。

洗浄液中での繊維や汚れ粒子の表面電位 ψ_0 は測定できないので固液界面で接線方向の相対運動が起こるときのすべり面の電位 (界面動電位, ゼータ電位) を測定する。ゼータ電位は全二重層電位の一部であり、表面電位 ψ_0 より幾分小さいと考えられるが通常これを ψ_0 の近似値として用いる。

洗浄系における繊維や汚れ粒子のゼータ電位は 1958 年に Harris²⁵⁾ によってまとめられた。その後、多くの合成繊維^{26), 27)}、合成高分子膜²⁸⁾、改質木綿²⁹⁾、染色した

木綿³⁰⁾についてのゼータ電位が測定されている。汚れ粒子に関してはクレイ³¹⁾、カーボンブラック^{32), 33)}、酸化鉄^{34), 35)}のゼータ電位が pH, 界面活性剤やビルダーの種類と濃度の関係において調べられている。また、カーボンブラックや泥が付着した布のゼータ電位³⁶⁾や環境問題に関連して縮合リン酸塩の代替品として使われるようになったゼオライトのゼータ電位³⁷⁾も測定されている。

3 めれと界面電気

固体が液体と接しているときのめれの問題は接触角 θ を用いて論じることができる。 $\theta=0$ のときは固体は液体で完全にめれ、液体は固体表面上を拡がる。 $\theta>0$ ならめれは不完全で、液体は固体上でレンズを形成する。このとき、平衡状態では次式 (Young-Dupré 式) が成り立つ。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

ここで γ は界面張力、添字 S, L, V はそれぞれ固相, 液相, 気相を表す。

Frumkin ら³⁸⁾は電解質水溶液中の水銀メニスカスに付着した気泡が、水銀に分極電圧 (E) を加えると変形することを観察し、 θ と E の関係を調べた結果、水銀の電荷密度が零となる E 値で θ の極大が現れることを見いだした。電解質溶液中で電極 (水銀, 銀, 白金) に付着させた気泡の大きさの測定³⁹⁾や油滴を用いた実験⁴⁰⁾でも同様のことが認められている。また、空気中で水銀表面に水滴を置き、水銀と液の間に電位差を加えると水滴の θ が変化し滴の形が変わる⁴¹⁾。これは式 (1) の γ_{SL} に相当する水銀/水界面の界面張力 $\gamma_{Hg/L}$ が電位差によって変化するためである。

水溶液中でヨウ化銀膜に気泡を付着させて接触角を測定した結果⁴²⁾を 図-1 に示す。ヨウ化銀表面の等電点 (IEP) は pAg 5.2 で、 θ の極大を与える pAg とほぼ一致する。また、ナイロン膜で被覆したガラス毛细管を用いて水の毛管上昇距離を測定して求めた θ も pH 依存性を示し、ナイロンの IEP の pH 付近で θ は極大

○ : 前進接触角
● : 後退接触角
図-1 接触角と pAg の関係⁴²⁾
(ヨウ化銀膜)

を与える⁴³⁾。特異吸着イオンが存在しないとき等電点は、電荷零点と一致するから固体の電荷零点でめれが悪くなることがわかる。

これらの実験結果から固体の水によるめれの現象は固体の界面電気的性質によって影響されることが明らかである。

4 粒子の付着・脱離現象のヘテロ凝集理論による検討

汚れ粒子が付着している繊維を洗浄液に浸すとめれが起こる。まず、粒子と繊維の接触部分がある距離だけ引き離され、洗浄液が浸透する。つぎに、粒子と繊維のそれぞれの界面で電気二重層が形成され、この段階で汚れ粒子の洗浄が疎水コロイドの安定性理論と関係するようになる。

一般に洗浄液中では繊維も汚れ粒子も帯電し、それぞれの界面には電気二重層が形成されるので、洗浄系は異種コロイド分散系とみなすことができる。こうした観点から、洗浄液中で繊維に汚れ粒子が付着した状態をコロイドの凝集と考え、これを再分散させることが洗浄であると解釈して、洗浄系に疎水コロイドの安定性に関する Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理論²⁴⁾を適用する試み^{12), 44), 45)}やヘテロ凝集理論^{46)~48)}を適用する試みがなされている^{13)~16), 34), 36), 49)}。

洗浄液中で汚れ粒子と繊維の間に働く力のなかで重要なものは電気二重層間の相互作用力、London-van der Waals 力及び近距離反発力とすると、全相互作用のポテンシャルエネルギー V_T はこれらのポテンシャルエネルギー V_{el} , V_{vw} 及び V_s の和として次式で表される。

$$V_T = V_{el} + V_{vw} + V_s \quad (2)$$

汚れ粒子を球、繊維を平板と仮定すると V_{el} ³⁴⁾ 及び V_{vw} ⁵⁰⁾ は次式で与えられる。

$$V_{el} = \frac{a_1 \epsilon}{4} \left\{ (\psi_1^2 - \psi_2^2) \ln \frac{\exp(2\kappa x) - 1}{\exp(2\kappa x)} + 2\psi_1 \psi_2 \ln \frac{\exp(\kappa x) + 1}{\exp(\kappa x) - 1} \right\} \quad (3)$$

$$V_{vw} = -\frac{A_{132}}{6} \left\{ \frac{2a_1(x+a_1)}{x(x+2a_1)} - \ln \frac{x+2a_1}{8} \right\} \quad (4)$$

ここで a_1 は粒子半径、 ϵ は媒質の誘電率、 ψ_1 と ψ_2 はそれぞれ粒子と繊維の表面電位、 x は粒子と繊維の表面間距離、 A_{132} は媒質 (3) 中での粒子 (1) と繊維 (2) の間の Hamaker 定数である。繊維を半径 a_2 の円柱と仮定すると V_{el} は次のようになる⁴⁹⁾。

$$V_{el} = \frac{a_1 a_2 \epsilon}{2(a_1 + a_2)} \left\{ (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln \frac{\exp(2\kappa x) - 1}{\exp(2\kappa x)} + 2\psi_1 \psi_2 \ln \frac{\exp(\kappa x) + 1}{\exp(\kappa x) - 1} \right\} \quad (5)$$

直径 $1 \mu\text{m}$ の汚れ粒子と直径 $20 \mu\text{m}$ の繊維の相互作用について式 (3) と式 (5) を比較すると V_{el} , 式 (5)/ V_{el} , 式 (3) = 0.98 となり、普通の繊維では汚れ粒子が $1 \mu\text{m}$ 以下であれば平板とみなしても支障はない。

V_s は水和層や吸着層によって生じる近距離で働く反発力のポテンシャルエネルギーであるから、 V_T は近距

図-2 洗浄液中での繊維と汚れ粒子間の全相互作用ポテンシャルエネルギー曲線

離で極小を生じ、 $V_T \sim x$ 曲線とはたとえば 図-2 (実線) のような形となる。

洗浄は粒子の脱離過程 (図-2, I $\rightarrow$ II $\rightarrow$ III) と再付着過程 (図-2, III $\rightarrow$ II $\rightarrow$ I) を含み、 $V_T \sim x$ 曲線の極大値 V_{Tmax} は付着のポテンシャル障壁、 $V_{Tmax} - V_{Tmin}$ は脱離のポテンシャル障壁に相当する。したがって粒子の付着速度と脱離速度はそれぞれのポテンシャル障壁の大きさに支配されることになり、有効な洗浄とは $V_{Tmax} - V_{Tmin}$ を小さく、 V_{Tmax} を大きくすることである (図-2, 破線)。通常の洗浄では $V_{Tmax} - V_{Tmin}$ を粒子の熱運動エネルギーより小さくすることは困難で、そのために洗浄には機械エネルギーが必要となる。

このようにポテンシャル曲線を用いて洗浄 (とくに粒子の脱離) を論じる場合、問題となるのは粒子の付着距離に相当する最接近距離 x_0 、及び、 V_{Tmin} の深さである。一般に $V_T \sim x$ 曲線の一次の極小 V_{Tmin} は Born 反発力によって生じると説明されることが多い。しかし、Frens と Overbeek⁵¹⁾ はブラウン運動による衝突が二つの粒子を表面から外部へルムホルツ面までの距離の 2 倍以内に接近させることは不可能に近いから最接近距離 x_0 は $4 \sim 10 \text{ \AA}$ であろうと述べている。Usui と Yamasaki⁵²⁾ は電解質水溶液中でのガラスへの水銀滴の付着の研究においてほぼ $20 \text{ \AA}$ の距離になると付加反発力が働きはじめることを示し、これはガラス表面の水和層によるものであらうと述べている。また、液体膜をはさんで離れている二つの巨視的物体 (高度に研磨された溶融シリカ) 間に作用する力の直接測定からも、近距離で水和層の重なりによるとみられる強い付加反発力が生じると報告されている⁵³⁾。同様の結果は雲母を用いた実験でも得られている^{54), 55)}。Kuo と Matijevic⁵⁶⁾ はエネルギー障壁を越えて粒子が拡散的に脱離するときの Dahneke のモデルに基づき、実験から求めた粒子脱離の確率の値を用いて最接近距離を算出している。それによると $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /スチール系で pH 11~12 の領域で $x_0 = 4.8 \sim 5.7 \text{ \AA}$ である。

V_{Tmin} の深さに関しては Shchukin, Amelina 及び Yaminsky⁵⁷⁾ が種々の媒質中でのメチル化したガラス表面間の付着力の直接測定を行い、この値から V_{Tmin} の大きさを実験的に見積もっており、この V_{Tmin} の実験値は粒子の凝集・解こう (膠) 現象とよく対応することが熱力学的平衡の観点から議論されている。

以上に述べた最接近距離 x_0 やポテンシャル曲線の一次の極小の深さ V_{Tmin} の見積りに関する議論など、近距離領域における物体間相互作用についてはまだ明らかでない点が多い。この分野の研究の進展は洗浄機構を解明する上できわめて重要であると思われる。

繊維物など繊維集合体を用いた粒子の付着や脱離に関する研究^{34), 36), 49), 58) ~ 68)} において理論と現象の不一致が問題とされることが多いが、こうした点に関して詳細な検討を行うためにはよく規定された系でのモデル実験が必要であらう。洗浄のモデル実験とみなせる最も古い研究の一つは Buzagh⁶⁹⁾ の石英板への石英粒子の付着に及ぼす粒子径や電解質濃度の影響に関する研究ではないかと思われる。その後、回転円板法によるガラスなどの基質へのカーボンブラックの付着が Marshall と Kitchen⁷⁰⁾ によって研究され、つづいて Hull と Kitchener⁷¹⁾ は種々の高分子膜で被覆したガラス円板上へのポリスチレンラテックスの付着を調べた。これらのヘテロ凝集のモデル実験でも現象と理論の不一致が示されており、その原因として基質の表面粗さと表面電位の不均一性が挙げられている。また、同じ方法で行われたポリスチレン膜へのポリスチレンラテックスの付着の研究⁷²⁾ でも、基質と粒子の電荷が反対符号のときは付着速度は Levich の式に従うが、エネルギー障壁が存在する場合には理論の修正が必要であると述べられている。Clayfield と Lumb⁷³⁾ によって開発された packed column 法を用いたガラス表面へのラテックス粒子の付着に関する研究⁷⁴⁾ もあるが、いずれの方法でも付着の研究が多く、脱離過程の研究は近距離領域の物体間相互作用に関する難しい問題を含むために従来あまり行われていないように思われる。

packed column 法による粒子の付着と脱離に関する最近の Matijevic らの研究^{56), 75) ~ 78)} はモデル系における洗浄の研究ともみなすことができ興味深いのでその一部を引用しよう。

ステンレススチール表面からの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の脱離率の pH 依存性は 図-3 に示すとおりで、脱離の最適 pH は 11.5 付近にある。一方、スチールと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の間には化学結合は存在しないことが実験的に確認されたので両者間の全相互作用のポテンシャルエネルギー V_T を次式

$$V_T = V_{vw} + V_{el} \quad (6)$$

$$V_{vw} = -\frac{A_{132}}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{x^2 + 2(a_1 + a_2)x} \right\}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2a_1a_2}{x^2 + 2(a_1+a_2)x + 4a_1a_2} \\
& + \ln \frac{x^2 + 2(a_1+a_2)x}{x^2 + 2(a_1+a_2)x + 4a_1a_2} \} \quad (7) \\
V_{el}^{HHF} = & \frac{\pi\epsilon a_1a_2}{(a_1+a_2)} \left[2\phi_1\phi_2 \ln \left\{ \frac{1+\exp(-\kappa x)}{1-\exp(-\kappa x)} \right\} \right. \\
& \left. + (\phi_1^2 + \phi_2^2) \ln \{1 - \exp(-2\kappa x)\} \right] \quad (8)
\end{aligned}$$

から算出すると 図-4 の破線の曲線のようにになる。ここで式 (7), (8) の添字 1 と 2 はそれぞれ α -Fe₂O₃ とスチール, 3 は水を表す。図-4 の破線で示されたポテンシャル曲線の極大値はどの pH でも大きく、かつ、図-3 の脱離率の pH 依存性を説明できない。

図-3 スチールからの α -Fe₂O₃ の脱離率と pH の関係⁵⁶⁾

図-5 二つの球の二重層間相互作用に関する BMRF モデル⁷⁹⁾

式 (8) は Hogg, Healy 及び Fuersteau⁴⁷⁾ によって一次元形 Poisson-Boltzmann 式の線形近似に基づいて導かれた式であるが、Barouch, Matijević, Ring 及び Finlan⁷⁹⁾ は球の二重層間相互作用は二次元の Poisson-Boltzmann 式を用いるのが妥当であると考えて 図-5 のモデルにより次式を導いた。

$$\begin{aligned}
V_{el}^{BMRF} = & \left(\frac{kT}{e} \right)^2 \left\{ -\pi a_1 \epsilon 2^{1/2} \int_0^{a_1} \phi_1 [(a_1 \kappa)^2 - R^2]^{-1/2} \right. \\
& \times [\cos h \phi_1 - \phi(R)]^{1/2} R dR \\
& - \pi a_2 \epsilon 2^{1/2} \int_0^{a_2} \phi_2 [(a_2 \kappa)^2 - R^2]^{-1/2} \\
& \left. \times [\cos h \phi_2 - \phi(R)]^{1/2} R dR \right\} \quad (9)
\end{aligned}$$

ここで e は電気素量である。また、

$$R = \kappa r \quad (10)$$

$$\phi(R) = 1 + f(R) \quad (11)$$

ただし、

$$f(R) \simeq 2 \left[\left(\frac{1 + c^{1/2} e^{\alpha}}{1 - c^{1/2} e^{\alpha}} \right)^2 - 1 \right] \quad (12)$$

ここで

$$\begin{aligned}
c = & \left[\frac{(\cos h \phi_1 + 1)^{1/2} - 2^{1/2}}{(\cos h \phi_1 + 1)^{1/2} + 2^{1/2}} \right] \\
& \times \left[\frac{(\cos h \phi_2 + 1)^{1/2} - 2^{1/2}}{(\cos h \phi_2 + 1)^{1/2} + 2^{1/2}} \right] \quad (13)
\end{aligned}$$

$$\alpha = (Z_2 - Z_1)/\kappa \quad (14)$$

$$Z_1 \simeq -R^2/2a_1, \quad Z_2 \simeq \kappa^2 x + R^2/2a_2 \quad (15)$$

式 (7) と式 (9) を用いて算出した V_T vs. x 曲線を 図-4 に実線で示した。 V_T^{HHF} vs. x 曲線と V_T^{BMRF} vs. x 曲線の極大値 V_{Tmax}^{HHF} と V_{Tmax}^{BMRF} には大きな差異があり、BMRF モデルで求めたポテンシャル曲線を用いるとスチールからの α -Fe₂O₃ の脱離現象を説明できる。たとえば、pH 12.8 で粒子が脱離しない

ことが HHF モデルでは説明できないが BMRF モデルでは説明でき、また、脱離の最適 pH に近い 11.7 では $V_{Tmax}^{HHF} \simeq 170 kT$ で、これは脱離が起こるには高すぎるが、 $V_{Tmax}^{BMRF} \simeq 25 kT$ は粒子が脱離して再付着しない条件として妥当である。

理論と実験の不一致が示された Marshall と Kitchener⁷⁰⁾ の研究において、古典的二重層間相互作用モデルを用いた計算では $V_{Tmax} > 250 kT$ であった。これを BMRF モデルで計算しなおすと $A_{132} = 1 \times 10^{-20} J$ で $V_{Tmax} < 100 kT$ となり、 $A_{132} = 5 \times 10^{-20} J$ ではポテンシャル障壁は消失するので Marshall らのガラスへのカーボンブラックの付着の実験結果は BMRF モデルを用いると説明できる⁵⁶⁾。また、ナイロン繊維へのポリスチレンラテックスの付着に関する Boughey ら⁵⁹⁾ の実験結果も HHF 式の代わりに BMRF 式を用

いれば説明が可能であろうと Cuio ら⁵⁶⁾ は述べている。

洗浄系にヘテロ凝集理論を適用する際にそのほか問題と思われる点は以下のようなことであろう。すなわち、上記の理論においては二つの物体間に作用する引力として分散力のみを考慮しているが、粒子と基質が接触して粒子が充分小さいときにはこの仮定は問題となることがあり、たとえば、セルロースにベントナイトが付着している場合、水素結合と、双極子-誘起双極子相互作用による引力は分散力によるバルク固体間の引力より大きい⁸⁰⁾。また、Hamaker の式は分子間の分散力の総和が積分でおきかえられるという仮定に基づいているため、物体間距離が分子の大きさに比べて充分大きいときには有効であるが、近距離では総和で求めた値よりかなり小さい⁸¹⁾。実験結果と理論の不一致の原因の一つとして挙げられる表面の形態的不均一性に関して Czarnecki ら^{82), 83)} は粒子の表面粗さと分散力エネルギーの関係を論じている。それによると半径 5 μm の粒子が平滑な平板表面と 5 Å 離れているとき、粒子の表面に深さ 1 μm の凹凸があれば分散力エネルギーは約 1/600 に減少す

る⁸²⁾。また、 $3 \text{ \AA}$ の距離にある半径 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ の粒子間の分散力エネルギーは粒子表面に $5 \text{ \AA}$ の溶媒和層があると約 $1/5$ に減少する⁸⁴⁾。このように引力に関しては、分散力以外の近達力が無視できない場合もあり、表面粗さや吸着層あるいは溶媒和層が影響を与える。

電気二重層間の相互作用に関しては、本稿で引用した V_{e1} の式は距離が変化しても表面電位は変化しないという仮定の下に導かれた式である (表面電位一定モデル) が、これは表面電荷一定モデルで導かれた式と比べると近距離領域で V_{e1} が低くなる⁵¹⁾。洗浄系においては繊維や汚れ粒子からの界面活性剤イオンの脱離速度⁸⁵⁾から考えると表面電荷一定モデルを適用するのが妥当ではないかと思われる。また、洗浄系には種々のビルダーが添加されるので、非対称電解質が共存する系への理論の拡張⁸⁶⁾も必要であろう。そのほか V_{e1} と V_{vw} の距離のとり方の相違⁵¹⁾も洗浄という観点からは問題で、数 $\text{\AA}$ の補正が近距離領域のポテンシャル曲線をかなり変化させる⁸⁷⁾。

以上のように洗浄系へのヘテロ凝集理論の適用には問題点があるが、よく規定された系での汚れ粒子の脱離と再付着挙動は修正された理論によってかなりの程度まで説明することが可能であろう。

5 界面電気現象の洗浄への応用^{88)~92)}

被服の洗浄において、洗浄力 D は洗剤の物理化学的作用による洗浄力 D_c と洗浄機の機械作用による洗浄力 D_M から成ると考えられる。木綿人工皮脂汚染布と Terg-O-Tometer を用いて D_c と D_M の寄与の割合を調べた研究⁹³⁾によれば、 D_M の寄与分は $50\sim 60\%$ と見積もられている。このように被服の洗浄においては機械力の効果はかなり大きい。以下に洗浄の機械力として界面動電現象を利用する試みについて述べる。

被服の洗浄を機械力という観点からみると、繊維間げきを通る洗液の流動挙動が洗浄効果に影響を与えると思われる。繊維物を構成する繊維の間げきを毛管と仮定したときの木綿平織布の毛管直径は $8\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ ⁹⁴⁾とされているので、直径 $10 \text{ }\mu\text{m}$ の毛管の壁 (繊維表面) に直径 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 以下の汚れ粒子が付着している場合が被服の洗浄において問題となる除去困難なモデルに相当する (図-6, A)。通常の洗浄機による洗浄では毛管内の洗浄液の流動は Poiseuille 流動であって、その流速プロファイルは図-6, A に示すような放物線型である。また、固体の表面近傍の水は固体との相互作用のためにバルクの水とはちがった構造をとり、界面領域では水は不動層を形成するといわれる^{95), 96)}。したがって壁に付着している粒子が小さいほど粒子に作用する流体力学的力は小さく、除去が困難である。事

実、着用と洗浄を繰り返した木綿シャツに蓄積している汚れ粒子は直径 $0.02\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ の粘土粒子が多く⁹⁾、繊維に直接付着している $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ の汚れ粒子は普通の洗浄方法では除去できないといわれている⁷⁾。このような粒子を除去するためには基質表面のごく近傍で洗浄液の流速を大きくする必要がある。

図-6 毛管中の流速分布

毛管に洗浄液を満たすと帯電した毛管壁の溶液側に電気二重層が形成される。ここに外部から接線方向に電圧を印加すると拡散二重層のイオンが電位こう配によって動き、これに伴って水が流動する。この現象は電気浸透と呼ばれている。電気浸透流速 U_E は次式で与えられる。

$$U_E = -(\epsilon X / 4\pi\eta)(\zeta - \psi) \quad (16)$$

ここで X は電場、 ζ は壁のゼータ電位である。壁からの距離が $1/\kappa$ のところで二重層電位 $\psi \simeq 0$ とすると、毛管内の最大の流速 $U_{E\max}$ は

$$U_{E\max} = -\epsilon X \zeta / 4\pi\eta \quad (17)$$

となる。すなわち、電気浸透流動の流速プロファイルは図-6, B に示すようなピストン流動となる。流速が最大となる距離 $1/\kappa$ は普通の洗浄系では数 $10 \text{ \AA}$ 程度で、これは粒子径と比べて充分小さいので粒子に作用する流体力は大きく、粒子の除去が可能となる。

図-7 に示す装置を用いて洗浄系に電場を与え、電気浸透流動で繊維物の洗浄を試みた結果では、適当な条件下では洗浄試験機による洗浄率よりも高い洗浄率が得られた (日本油化学協会法木綿標準人工汚染布使用)。

種々の粒子 (カーボンブラック、クレイ、コロイド状酸化鉄、ポリスチレンラテックス) を付着させた木綿布

E1, E2: 電極, F: 汚染布
S1, S2: しきり板, W1, W2: 窓
L: 洗浄液

図-7 電気浸透洗浄装置

○: 粘土, ●: コロイド状酸化鉄
●: カーボンブラック, △: ポリスチレンラテックス

図-8 電気浸透速度と洗浄率の関係

の洗浄率と U_{Emax} の関係を 図-8 に示す。どの場合でも電気浸透速度の増大に伴って洗浄率は上昇している。

さらに、走査電子顕微鏡で洗浄前後の布を観察すると、織物の表面の繊維からだけでなく、織物内部の繊維表面からも粒子（カーボンブラック）が除去されており、織物中で起こる電気浸透流動が洗浄の機械力として有効に作用していることがわかる（図-9）。石英板とナイロン粒子を用いたモデル実験でも、粒子の脱離速度定数は U_{Emax} の増加に伴って増大し、電気浸透流動が粒子の脱離速度を支配していることが認められた。

A: 洗 浄 前

B: 電気浸透洗浄後

図-9 日本油化学協会法による木綿標準人工汚染布の走査電子顕微鏡像⁹⁹⁾

6 結 言

以上、被服の洗浄についてぬれ、汚れ粒子の脱離と再付着過程を界面電気現象の観点からとりあげ、さらに織物の洗浄に界面動電現象を直接利用する試みについて述べた。

固体粒子汚れの洗浄は界面電気現象と深いかかわりを持ち、よく規定された系での粒子の脱離と再付着現象は修正された疎水コロイド安定性理論によってかなりの程度まで説明できるように思われる。今後、近距離領域での物体間相互作用に関する実験的ならびに理論的研究の発展が洗浄現象を理解するための大きな助けとなるであろう。また、界面動電現象を洗浄に応用する試みは、固体表面から数 $10 \text{ \AA}$ の距離の界面領域で液体を流動させることができ、電場によってその流速をコントロールできることから、洗浄機構の研究手段としても役立つものと考えられる。

(昭和 59 年 6 月 4 日受理)

文 献

- 1) O.W. Neiditch, "Detergency" Part 1 (ed. W.G. Cutler, R.C. Davis), Marcel Dekker, New York (1972) p. 11
- 2) 林 信太, 井上恵雄, 油化学, **18**, 176, 242, 249 (1969)
- 3) 角田光雄, 大場洋一, 柏 一郎, 表面, **7**, 339 (1969)
- 4) K.H. Bey, *Am. Perfume & Cosmetics*, **79** (8), 35

- (1964)
- 5) N. Nicolaidis, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 691, 702 (1964)
- 6) W.C. Powe, *Text. Res. J.*, **29**, 879 (1959)
- 7) W.C. Powe, "Detergency" Part 1 (ed. W.G. Cutler, R.C. Davis), Marcel Dekker, New York (1972) p. 49
- 8) C.A. Bowers, G. Chantrey, *Text. Res. J.*, **39**, 1 (1969)
- 9) 米田 義章, 美濃 順亮, 芳崎弘一郎, 油化学, **19**, 163 (1970)
- 10) H. Arai, I. Maruta, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 448 (1968)
- 11) 田川美恵子, "繊維の形態" (河合弘迪, 田川高司編), 朝倉書店, 東京 (1982) p. 354
- 12) 立花太郎, 表面, **1**, 35 (1963)
- 13) 北原文雄, 化学の領域, **24**, 402 (1970)
- 14) 常盤文克, 界面電気現象 (北原文雄, 渡辺昌編), 共立, 東京 (1972) p. 298
- 15) 常盤文克, 五十嵐昭吉, 繊維と工業, **29**, p-101 (1973)
- 16) 常盤文克, 今村哲也, 油化学, **26**, 143 (1977)
- 17) H. Lange, "Detergency" Part 1 (ed. W. G. Cutler, R.C. Davis) Marcel Dekker, New York (1972) p. 65
- 18) T. Suzawa, H. Shirahama, *Colloid Polymer Sci.*, **257**, 732 (1979)
- 19) 渡辺 昌, 田川美恵子, 大沢玲子, 家政誌, **30**, 706 (1979)
- 20) Y. Yoneyama, K. Ogino, *Tenside Deterg.*, **19**, 197 (1982)
- 21) M.J. Vold, R.D. Vold, "コロイド化学" (後藤廉平, 渡辺 昌訳), 共立, 東京 (1966) p. 111
- 22) G.A. Parks, *Chem. Rev.*, **65**, 177 (1965)
- 23) 中垣正幸, 田川美恵子, 菓誌, **99**, 65 (1979)
- 24) E.J.W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, (1942) p. 22
- 25) J.C. Harris, *Text. Res. J.*, **28**, 912 (1958)
- 26) H. Schott, "Detergency" Part 1 (ed. W.G. Cutler, R. C. Davis), Marcel Dekker, New York (1972) p. 186
- 27) 須沢利郎, 油化学, **30**, 539 (1981)
- 28) R.A. van Wagenen *et al.*, *J. Colloid Int. Sci.*, **84**, 155 (1981)
- 29) G.L. Madan, S.K. Shrivastava, *Colloid Polymer Sci.*, **255**, 269 (1977)
- 30) H.T. Lokhande, A.S. Salvi, *Colloid Polymer Sci.*, **256**, 1021 (1978)
- 31) B.J. Rutkowski, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 266 (1968)
- 32) 田川美恵子, 辻井康子, 吉川清兵衛, 織学誌, **28**, 368 (1972)
- 33) 米山雄二, 荻野圭三, 油化学, **31**, 591 (1982)
- 34) 今村哲也, 常盤文克, 日化, **1972**, 2177; **1973**, 648, 2051
- 35) 田川美恵子, 渡辺 昌, 中垣正幸, 日化, **1980**, 1666
- 36) 今村哲也, 常盤文克, 日化, **1975**, 943; **1976**, 869
- 37) 米山雄二, 荻野圭三, 油化学, **32**, 155 (1983)
- 38) A. Frumkin, A. Gorodetskaja, B. Kabanow, N. Nekrassow, *Phys. Z. Sowjet*, **1**, 255 (1932)
- 39) B. Kabanow, A. Frumkin, *Z-phys. Chem.*, **165**, 433; **166**, 316 (1933)
- 40) B. Kabanow, *Kolloid-Z.*, **65**, 101 (1933)

- 41) Y. Nakamura, K. Kamada, Y. Katoh, A. Watanabe, *J. Colloid Int. Sci.*, **44**, 517 (1973)
- 42) D.F. Billett, D.B. Hough, R.H. Ottewill, *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 107 (1976)
- 43) 田川美恵子, 内田恵美子, 松本陸朗, 第 34 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, p. 242 (1981)
- 44) K. Durham, *J. Appl. Chem.*, **6**, 153 (1956)
- 45) H. Lange, *Kolloid-Z.*, **153**, 103 (1957); **156**, 108 (1958)
- 46) B.V. Derjaguin, *Discuss. Faraday Soc.*, **18**, 85 (1954)
- 47) R. Hogg, T.W. Healy, D.W. Fuerstenau, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1638 (1966)
- 48) 白井進之助, 表面, **5**, 688 (1967); “界面電気現象” (北原文雄, 渡辺 昌編), 共立, 東京 (1972) p. 67
- 49) 今村哲也, 常盤文克, 日化, **1974**, 405
- 50) J. Visser, “Surface and Colloid Science” (ed. E. Matijević), John Wiley, New York (1976) p. 21
- 51) G. Frens, J. Th. G. Overbeek, *J. Colloid Int. Sci.*, **38**, 376 (1972)
- 52) S. Usui, T. Yamasaki, *J. Colloid Int. Sci.*, **29**, 629 (1969)
- 53) G. Peschel, P. Belouschek, M.M. Müller, M.R. Müller, R. König, *Colloid. Polymer Sci.*, **260**, 441 (1982)
- 54) J.N. Israelachvili, G.E. Adams, *J. Chem. Soc. Faraday Soc. Trans. I*, **74**, 975 (1978)
- 55) R.M. Pashley, J.N. Israelachvili, *J. Colloid Int. Sci.*, **97**, 446 (1984)
- 56) R.J. Cuo, E. Matijević, *J. Colloid Int. Sci.*, **78**, 407 (1980)
- 57) E.D. Shchukin, E.A. Amelina, V.V. Yaminsky, *J. Colloid Int. Sci.*, **90**, 137 (1982)
- 58) G.A. Johnson, K.E. Lewis, *J. Appl. Chem.*, **17**, 283 (1967)
- 59) M.T. Boughey, R.M. Duckworth, A. Lips, A.L. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **74**, 2200 (1978)
- 60) B. Alinec, A.A. Robertson, M. Inoue, *J. Colloid Int. Sci.*, **65**, 98 (1978)
- 61) H. Tamai, T. Hakoziaki, T. Suzawa, *Colloid Polymer Sci.*, **258**, 870 (1980)
- 62) H. Tamai, T. Suzawa, *Colloid Polymer Sci.*, **259**, 1100 (1981); **261**, 661 (1983)
- 63) H. Tamai, T. Suzawa, *J. Colloid Int. Sci.*, **88**, 372, 378 (1982)
- 64) H. Tamai, Y. Nagai, T. Suzawa, *J. Colloid Int. Sci.*, **91**, 464 (1983)
- 65) 須沢利郎, 玉井久司, 白浜博幸, 山本喜美雄, 日化, **1979**, 16
- 66) 須沢利郎, 川崎きよ子, 玉井久司, 油化学, **32**, 149 (1983)
- 67) B.E. Fleischfresser, *Text. Res. J.*, **52**, 328 (1982)
- 68) 田川美恵子, 前川昌子, 高橋恵美子, 第 22 回油化学討論会講演要旨集, p. 168 (1983)
- 69) V. Buzach, *Kolloid-Z.*, **47**, 370 (1929)
- 70) J.K. Marshall, J.A. Kitchener, *J. Colloid Int. Sci.*, **22**, 342 (1966)
- 71) M. Hull, J.A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3093 (1969)
- 72) G.E. Clint, J.H. Clint, J.M. Corkill, T. Walker, *J. Colloid Int. Sci.*, **44**, 121 (1973)
- 73) E.J. Clayfield, E.C. Lumb, *Disc. Faraday Soc.*, **42**, 285 (1966)
- 74) J.A. Fitzpatrick, L.A. Spielman, *J. Colloid Int. Sci.*, **43**, 350 (1973)
- 75) J.E. Kolakowski, E. Matijević, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75**, 65 (1979)
- 76) R.J. Kuo, E. Matijević, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75**, 2014 (1979)
- 77) N. Kallay, E. Matijević, *J. Colloid Int. Sci.*, **83**, 289 (1981)
- 78) J.D. Nelligan, N. Kallay, E. Matijević, *J. Colloid Int. Sci.*, **89**, 9 (1982)
- 79) E. Barouch, E. Matijević, T.A. Ring, J.M. Finlan, *J. Colloid Int. Sci.*, **67**, 1 (1978)
- 80) H. Schott, “Detergency” Part 1 (ed. W.G. Cutler, R. C. Davis), Marcel Dekker, New York (1972) p. 195
- 81) F.M. Fowkes, *J. Colloid Int. Sci.*, **28**, 493 (1968)
- 82) J. Czarnecki, T. Dabros, *J. Colloid Int. Sci.*, **78**, 25 (1980)
- 83) J. Czarnecki, V. Itshenskij, *J. Colloid Int. Sci.*, **98**, 590 (1984)
- 84) M.J. Vold, *J. Colloid Int. Sci.*, **16**, 1 (1961)
- 85) 宮本 榮, 田川美恵子, 油化学, **32**, 266 (1983)
- 86) A. Watanabe, Y. Sakamori, *Colloid Polymer Sci.*, **255**, 782 (1977)
- 87) 田川美恵子, 中垣正幸, 第 35 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, p. 188 (1982)
- 88) 渡辺 昌, 田川美恵子, 家政誌, **31**, 39, 283, 354 (1980)
- 89) A. Watanabe, M. Tagawa, *J. Colloid Int. Sci.*, **75**, 218 (1980)
- 90) 田川美恵子, 永野景子, 家政誌, **33**, 179 (1982)
- 91) 田川美恵子, 後藤景子, 山崎佳寿子, 油化学, **31**, 520 (1982)
- 92) K. Gotoh, M. Iriya, A. Mitsui, M. Tagawa, *Colloid Polymer Sci.*, **261**, 805 (1983)
- 93) 柏 一郎, 平林 隆, 角田光雄, 大場洋一, 油化学, **20**, 304 (1971)
- 94) 前島雅子, 油化学, **22**, 417 (1973)
- 95) W.D. Hansen, *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 10 (1969)
- 96) N.V. Churayev, V.D. Sololev, Z.M. Zorin, *Spec. Disc. Faraday Soc.*, No. 1, 213 (1970)