

Title	ドライクリーニングに関する研究：(1)固体粒子汚れの洗浄
Author	奥山, 春彦 / 藤井, 富美子 / 中挾, 和子
Citation	大阪市立大学家政学部紀要. 13 巻, p.43-52.
Issue Date	1966-02
ISSN	0473-4742
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher
Publisher	大阪市立大学家政学部
Description	

Placed on: 大阪市立大学学術機関リポジトリ

Placed on: Osaka City University Repository

ドライクリーニングに関する研究

1. 固体粒子汚れの洗浄

奥山春彦・藤井富美子・中挾和子

Fundamental Studies on Drycleaning

Part 1: Removal of Particulate Dirt

BY HARUHIKO OKUYAMA, TOMIKO FUJII AND KAZUKO NAKAHASAMI

序 論

ドライクリーニングでとりあつかわれる汚れは、水洗浄の場合と同じく、その溶解性から油性汚れ、水溶性汚れ、不溶性固体粒子汚れの三つに大別されるが、水洗たくにおいて水溶性汚れの除去が単なる溶解であるのと同じように、ドライクリーニングでは油性汚れは溶剤自身に溶解されるために、その除去は問題にならない。ただ、溶剤中にとけた油汚れの蓄積による洗浄布への再汚染の増加などの悪影響に対して、いつどのようにして溶剤の回収精製を行うかという技術的問題があるに過ぎない。それ故に、洗浄の問題になるのは、ここでは水溶性汚れと固体粒子汚れであって、これらの除去は特別なくふうを要する。すなわち、これらの汚れを除去するために界面活性剤の力をかり、また、これに水を可溶化させて水溶性の汚れを除去する方法がおこなわれているが、その基礎となる非水溶媒中での界面活性剤の挙動や、さらに水を加えた場合の溶剤溶液の状態などについては、いまだ不明のところが多く、一方、実際のドライクリーニングの研究についても水洗浄の研究に比べてはるかに数少なく⁽¹⁾⁽²⁾、現在では個々のデータの集積すべき段階にあるといえる。したがって、本研究もその線にそっておこなったもので、水溶性汚れについては別報にすることにして、ここでは固体粒子汚れの洗浄についておこなった結果を報告する。

ドライクリーニングでの固体粒子汚れの洗浄は原理的には水洗浄と同じく、繊維表面からの固体粒子の脱離と、さらに脱落した固体粒子は洗浄の終局の段階では溶剤溶液中で分散されているから、その固体粒子が再び繊維表面に付着し、灰色化現象をおこさないようにすること、換言すれば、溶剤溶液中での固体粒子の分散安定性が重要な因子となる。

固体粒子汚れは、食塩、尿素、砂糖などの水溶性のものは別として、その代表的なものは煤煙その他からくる炭素の微粒子であり、その他に泥などのコロイド状のいろいろな珪酸塩や各種の金属酸化物であるが、これらの固体粒子の非水溶液中での分散状態や、また、界面活性剤がその分散に如何に

寄与しているかについて、まだ十分な研究はなされていないが、現在までにおこなわれた二、三の研究⁽³⁾⁽⁴⁾では、非水溶媒中でもこれらの固体粒子は一般に帯電しており、そこに界面活性剤が加えられ、界面活性剤は固体粒子表面に吸着されて粒子の電荷を変化させるが、この荷電の変化が分散安定性に一義的な関係をもたず、むしろ、この変化量が分散安定性と明らかに関係があることが示されている。しかし、他方では非水溶液中での固体粒子の分散安定性をこのような単に電気二重層や Zeta ポテンシアルのような界面電気現象のみから説明することは困難であって、むしろ、界面活性剤の吸着による立体的保護作用のほうが重要であると考えられている。しかしながら、従来のこれらの研究はドライクリーニングのためになされたものでないので、ドライクリーニングの実際における機構を追求するには十分ではない。

そこで、本研究では、実際に人工汚染布を用いて洗浄し、固体粒子汚れの除去と分散が関係あるかどうかについて、界面活性剤の種類、濃度、添加水量などの影響を調べるために、洗浄効率、炭色化率、逆汚染率をもとめ、一方、沈降管分析により溶剤中での粒子の分散性をもとめ、それらの相関性を検討した。

実 験

I 実験材料

1. 溶剤はパークロールエチレンと石油ベンジンの2種を用いた。市販1級品を1回蒸溜し、パークロールエチレンは120~121°C、石油ベンジンでは60~80°Cの溜分をとった。また、一度使用した溶剤はまず蒸溜をおこない、次いで、くり返し硫酸洗浄、水洗し、塩化カルシウムで乾燥後、再び蒸溜してもちいた。

2. 界面活性剤は下記の4種をもちいた。

a. エロゾールOT (ソジウム・2-メチルヘキシル・スルホサクシネート) 純度100%, (American Cyanamide. Co.)

b. ソルビタンアルキルエステル型非イオン活性剤として、ノニオン OP-80R (C₁₈; 純度99.2%)、ノニオンPP-40R (C₁₆; 純度98.8%) の2種

c. ソルノン、(アルキル・アシルスルフォ酸塩、有効成分41.8%) 市販ドライクリーニング用洗剤である。(b, c, いずれも日本油脂kk製)

3. 洗浄布は、従来主として羊毛、絹、木綿などの親水性の湿度に敏感な布を洗浄の対称としていたが、本研究では湿度にあまり注意を必要としないアクリル繊維のカシミロン白布(旭化成kk製)についておこなった。未加工のカシミロン白布を40~50°Cの温湯に数時間浸漬し、十分水洗した後、自然乾燥して用いた。

II 実験および実験結果

1. カーボンブラック人工汚染布の洗浄

ドライクリーニングにおける固体粒子汚れの除去に関する知見をうるために、カーボンブラック人

工汚染布を用いて洗浄し、同時に再汚染をみるために白布を添加して、その灰色化を測定した。

a. カーボンブラック人工汚染布の作製とその調整

汚染浴として種種のものがあるが、本実験では日本油化学協会にしたがい、次の組成のものを持ちいた。

カーボンブラック（玉川C級）	0.15 g
牛 脂	1.5 g
流動パラフィン（試薬一級）	0.5 g
四塩化炭素（試薬一級）	400 g

汚染はバットで30秒間浸漬し、その間4回裏返して均一に汚染した。

汚染布は塩化カルシウムのデシケーター中に2週間保存し、表面反射率測定後、反射率 $30 \pm 2\%$ のものを実験にもちいた。なお、表面反射率の測定はカラースタジオ（干渉フィルター付光電比色反射率計・日本電色工業kk）で干渉フィルターNo. 8 ($554m\mu$) をもちいて、表裏2点ずつ測定し、その平均値をとった。

b. 洗浄液の調整

界面活性剤の溶解を十分にするために、溶解後24時間放置した。また、水を加えた場合には、水添加後さらに24時間放置して十分可溶化させた。

c. 洗浄方法と洗浄効率および灰色化率の算出

洗浄は大栄科学精器製作所の洗浄試験機で、洗浄液 100 ml に $10 \times 5 \text{ cm}^2$ の汚染布 1 枚と、同繊維の同じ大きさの白布を 1 枚入れて鋼球（径 0.25 in）10 個とともに 40°C で 30 分間洗浄をおこなった。洗浄後、試験布を少量の溶剤ですすぎ自然乾燥した。

洗浄効率および灰色化率の算出は H. Wedell⁽⁵⁾ の明度と灰色化率の表示法にしたがい、次式からもとめた。

$$\text{洗浄効率 } D = (Wg - Wa) / (Wo - Wa) \times 100 (\%)$$

$$\text{灰色化率 } G = (Wo - Wv) / (Wo - Wa) \times 100 (\%)$$

ここで、 Wo ； 原白布の反射率

Wa ； 汚染布の反射率

Wg ； 洗浄後の汚染布の反射率

Wv ； 添加白布の灰色化した後の反射率

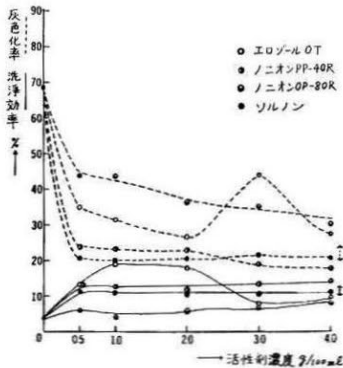
である。したがって、洗浄布が白に近づくほど洗浄効率は値が大きくなり、他方白布への再汚染が小さいほど灰色化率は小さくなる。

d. 実験結果

溶剤 2 種、界面活性剤 4 種につき濃度 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 g/100 ml の 5 水準で、また水添加の影響をみる場合には、界面活性剤 1 g/100 ml の溶剤溶液に 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g/100 ml の水を加え、くり返し 3 回の洗浄実験をおこなった。ただし、パークロールエチレンの場合には 4 種の界

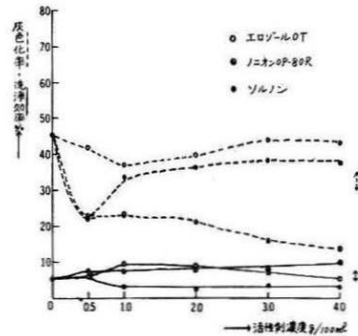
面活性剤は全て溶解し、かつ水も可溶化したが、石油ベンジンではノニオンPP-40Rを溶解せず、ノニオンOP-80Rは溶解したが水を可溶化しなかった。

これらの要因について分散分析をした結果、溶剤、界面活性剤の種類、濃度、または水濃度の間に交互作用がみられ、主効果だけで一概に傾向を論ずることはできない。したがって、溶剤別に個々の



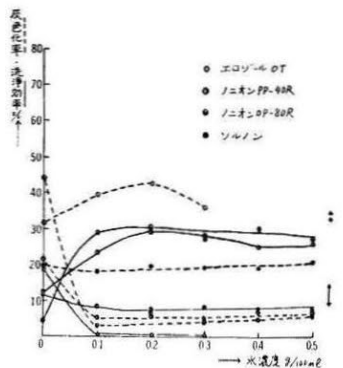
第1図 活性剤濃度と洗浄効率・灰色化率の関係(溶剤、パークロールエチレン)

注. 図表右端の矢印は危険率5%における信頼限界の巾を示す。

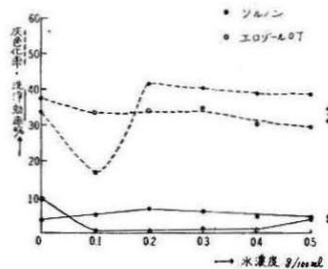


第2図 活性剤濃度と洗浄効率・灰色化率の関係(溶剤、石油ベンジン)

実験結果を図示すると第1～4図になる。第1, 2図から、エロゾールOTではパークロールエチレン、石油ベンジン中で、ともに1～2%で洗浄効率は高、灰色化率は小となり、3～4%になると洗浄効率は低、灰色化率は大きくなる傾向を示す。ノニオンPP-40R, OP-80R, ソルノンでは界面活性剤が加えられると洗浄効率、灰色化率ともよくなり、ノニオンPP-40Rでは濃度が大きくなるにしたがって、ややよくなる傾向があり、パークロールエチレンの場合、パラフィン鎖の炭素数の小さ



第3図 水濃度と洗浄効率・灰色化率の関係(溶剤、パークロールエチレン、活性剤濃度1g/100ml)



第4図 水濃度と洗浄効率・灰色化率の関係(溶剤、石油ベンジン、活性剤濃度1g/100ml)

い PP-40Rの方が OP-80Rよりもよい結果を示す。ソルノンでは濃度間の差はみられない。

次に、界面活性剤濃度 1% 溶剤溶液に水を加えた場合、第 3, 4 図からエロゾール OT では洗浄効率、灰色化率ともに低下し、ほとんど汚れは除去されない。しかし、ノニオン PP-40R, OP-80R では逆に水を加えると洗浄効率、灰色化率ともよくなり、特に OP-80R は顕著である。ソルノンではやや低下する傾向がみられる。

これらの第 1~4 図から一般にみられることは、濃度の変化などに対し洗浄効率と灰色化率は互に逆向きの傾向を示し、洗浄効率がよくなると灰色化も少なくなり、あるいは、灰色化がはげしくなると洗浄効率は悪くなっている。

これらの界面活性剤は固体粒子汚れの洗浄に明らかに有効であるが、その濃度については、1.0% とそれ以上の濃度の間にあまり差は認められなかった。また、水を可溶化した場合、無添加の場合に比し、界面活性剤の種類によっては洗浄性のよくなることも、悪くなることもあり、統一的な傾向はみられなかった。

2. カーボンブラック分散による逆汚染性

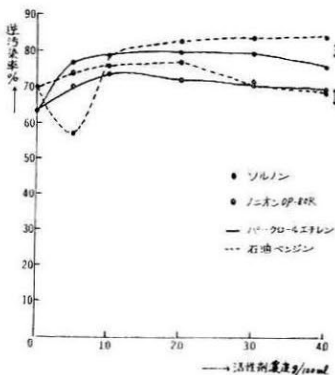
さきの実験では、結局、洗浄力の大きいものでは洗液中のカーボンの濃度が大きくなり、洗液中のカーボンの濃度が一定しないので、灰色化率は洗浄効率の影響をうける。そこで、各界面活性剤の真の逆汚染防止効果を比較するために 0.01 g のカーボンブラックを溶剤溶液 100 ml に分散させ、その中に $10 \times 5 \text{ cm}^2$ の白布を 1 枚入れて、 40°C で 30 分間、前記洗浄試験機を駆動して洗浄実験と同じ条件で汚染させた。汚染後は 25 ml の溶剤ですすぎ風乾後、表面反射率を測定し、次式より逆汚染率をもとめた。

$$\text{逆汚染率 } R = (\text{Wo} - \text{Wa}) / \text{Wo} \times 100 (\%)$$

ただし、Wo; 白布の反射率

Wa; 逆汚染後の反射率

である。なお、要因および水準は洗浄実験と同様で、くり返し 4 回の実験をおこなった。



第 5 図 活性剤濃度と逆汚染率の関係

a. 実験結果

分散分析の結果、同様に各要因間に交互作用がみられた。それぞれの結果を第 5, 6 図に示す。第 5 図より、溶剤パークロールエチレンでは界面活性剤を加えてもあまり効果はみられず、かえって、逆汚染の増加を示している。石油ベンゼンではソルノンは 0.5% でのみ逆汚染の防止効果が認められるが、他の濃度では悪い。また、水を含ませた場合、第 6 図より溶剤がパークロールエチレンの場合には、ノニオン OP-80R とソルノンではその水濃度とともに防止効果が増していくことが認められるが、石油ベンゼン

の場合には、水濃度の変化による影響は少ない。

結局、この実験の界面活性剤の濃度範囲では、逆汚染性は石油ベンジンの場合により効果を示す濃度があるが、全体として効果は認められず、むしろ、わずかであるが逆汚染の増加を示している。

水を加えた場合には、パークロールエチレン、石油ベンジンとも水の量を増すと比較的逆汚染の減少を示した。

3. 沈降管による粒子分析

ドライクリーニングにおいて、固体粒子汚れは最終的には溶剤中に分散されているのであるから、この分散の安定性がよくないと繊維上に再沈着して、いわゆる灰色化をおこすということをのべてきたが、2でおこなった実験ではカシミロン白布に対する逆汚染性を求めたものである。逆汚染は粒子の分散性に加えて布と粒子の親和性の両者によって影響されると考えられるから、逆汚染はそのまま粒子の分散性の尺度であるとはいえない。そこで、溶剤中での固体粒子の分散性のみをとりあげて調べるために第7図の如き沈降管⁽⁶⁾を用いて沈降速度を測定し、同じく固体粒子の分散性に及ぼす界面活性剤の濃度、水の影響について実験をおこなった。

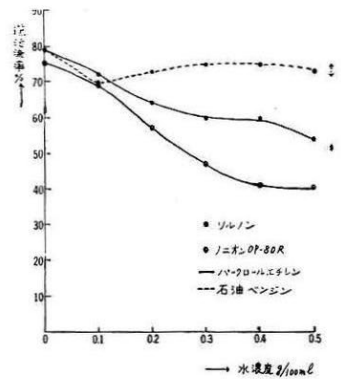
分散性のよい溶剤系中では、粒子は一次粒子にまでバラバラになるが、悪い溶剤系中では粒子が数個集まり凝析した状態になると考えると、各々の溶剤系中で粒子径の分布がどうなっているかを求めることにより、溶剤系の分散性を比較することができるわけである。ここで、溶剤系といったのは、溶剤と界面活性剤および水を含めた溶液のことである。

本実験においては、分散媒としてパークロールエチレンを用い、分散粒子として最初カーボンブラックを用いたが、比重差が小さいため長時間を要するので、比重差の大きい硫酸バリウムを用いた。

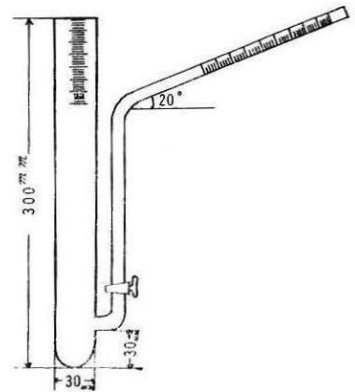
実験方法として、第7図の沈降管の主管と側管とを連通するコックは閉じたままにして、主管には硫酸バリウム10gを分散媒180mlに超音波で5分間分散させた分散液を入れ、側管にはその上端まで分散媒を入れる。次に連通コックを開いて主管と側管とをつなぎ、同時にストップウォッチを押して側管上部のメニスカスの移動を1分毎に読取望遠鏡でよみとった。そして、時間tの間に沈降した分散粒子の量を(1)式よりもとめた。

$$W_t = K(x_0 - x) \quad (1)$$

ここで、 x_0 はメニスカスの最初の位置(時間t=0まで外挿して求める)、 x は時間tにおけるメニスカスの位置、



第6図 水濃度と逆汚染率の関係 (活性剤濃度 1 g / 100 ml)

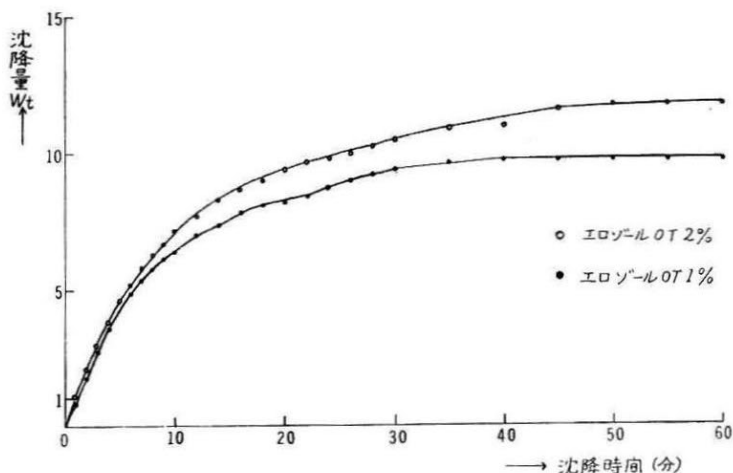


第7図 Wiegner 型沈降管

Kは実験条件によって定まる定数で(2)式で表わされる。

$$K = A (V_m - V_p) \tan \theta \quad (2)$$

ただし、Aは主管の断面積、 θ は側管が水平面となす角、 V_m は分散媒の比容積、 V_p は分散粒子の

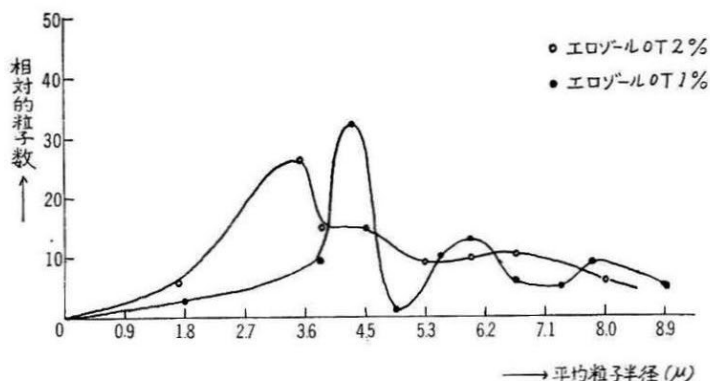


第8図 沈降時間と沈降量の関係 (分散媒, パークロールエチレン, 分散粒子 $BaSO_4$ 10 g / 180 ml)

比容積で、本実験では、 $A = 7.065 cm^2$, $\theta = 20^\circ$, $V_m = 1/1.623$, $V_p = 1/4.499$, であった。そこで、時間 t と沈降量の関係の一例を図示すると第8図のような沈降曲線がえられる。この曲線をもとにして、(3)式から一定粒子半径に相当する沈降時間を定め、その*

$$t = h/V_0 = 9h\eta/2 (\rho_1 - \rho_2) g \cdot r^2 \quad (3)$$

(ただし、 r は粒子の半径、 η は媒質の粘度、 ρ_1, ρ_2 はそれぞれ粒子および媒質の密度、 g は重力の加速度である。)



第9図 $BaSO_4$ の粒度分布曲線 (分散媒, パークロールエチレン)

* 時間における接線がたて軸を切る点から第9図の如き沈降量と沈降粒子径との関係、並びに粒度分布曲線がえられる。

このようにして、各種界面活性剤の濃度について測定した結果を第1表に示す。ここで、平均粒子半径とは界面活性剤の

種類、濃度によって、それぞれ粒子分布曲線の型が変化するので、一応その曲線の面積による平均値であり、モード値はその曲線における最大値を示す粒子半径である。ここで、界面活性剤のない場合は硫酸バリウムは主管に入れると同時に直ちに二層に分離し測定が出来なかった。

これらの結果から、大体において、界面活性剤濃度が増加するにつれて、平均粒子半径が小さくな

第1表 界面活性剤濃度と平均粒子半径

界面活性剤濃度 (g/100ml)	エロゾール OT		ノニオン PP-40R		ソル ノ ン	
	平均粒子半径 (μ)	モード値 (最頻粒子径)	平均粒子半径 (μ)	モード値 (最頻粒子径)	平均粒子半径 (μ)	モード値 (最頻粒子径)
0.5	6.4	6.6	4.5	4.2	6.3	6.9
1.0	5.6	4.2	5.0	4.2	6.6	7.7
2.0	4.8	3.5	5.8	5.1	5.5	6.0
3.0	6.1	6.2	4.3	3.6	5.5	4.1

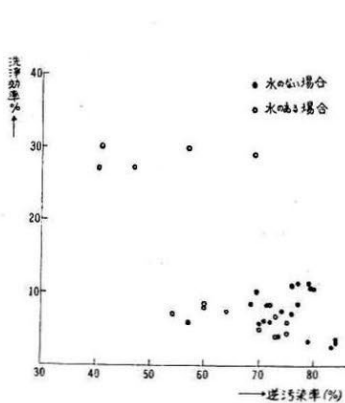
り、即ち、分散がよくなるようである。また、界面活性剤1%溶液にそれぞれ0.1, 0.2, 0.3%の水を加えた場合は第2表に示すように、分散はエロゾールOT, ノニオン PP-40R では悪くなり、ソルノンではあまり変化が認められなかった。

第2表 水濃度と平均粒子半径

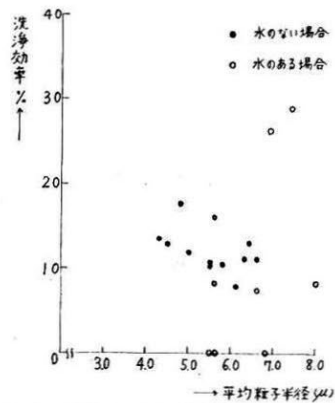
水 濃 度 (%)	エロゾール OT		ノニオン PP-40R		ソル ノ ン	
	平均粒子半径 (μ)	モード値 (最頻粒子径)	平均粒子半径 (μ)	モード値 (最頻粒子径)	平均粒子半径 (μ)	モード値 (最頻粒子径)
0	5.6	4.2	5.0	4.2	6.6	7.7
0.1	6.8	6.9	6.9	4.4	8.0	7.3
0.2	5.5	6.0	7.4	7.7	6.6	6.9
0.3	5.8	5.5	—	—	5.6	5.5

考 察

以上の実験結果から、ドライクリーニングにおける固体粒子汚れの除去が、溶剤溶液中での固体粒子の分散性と関係があるかどうかをみるために、洗浄効率と逆汚染率、洗浄効率と平均粒子半径との相関性をもとめた。第10, 11 図はその散布図を描いたものである。この結果、洗浄効率と逆汚染



第10図 洗浄効率と逆汚染率の相関関係



第11図 洗浄効率と平均粒子半径の相関関係

率、または平均粒子半径の間に予想されるような逆相関性は認められなかった。この原因として、平均粒子半径からもとめた場合、分散粒子がカーボンブラックではなく、硫酸バリウムを用いたことによるかも知れないが、あるいは、ドライクリーニングにおいても、固体粒子汚れの洗浄は分散だけでなく、繊維からの汚れの脱離、その他、種々の条件によって支配されるものと解釈される。

要 約

ドライクリーニングにおける固体粒子汚れの除去について知見をうるために、洗浄効率、灰色化率、逆汚染率、および溶剤中での固体粒子の分散性に及ぼす溶剤、界面活性剤の種類、濃度、添加水量などの影響を調べた。

その結果、

1. 洗浄効率、灰色化率は互に逆向きの傾向を示し、洗浄効率がよくなると灰色化も少なくなり、あるいは、灰色化がはげしくなると洗浄効率は悪くなる傾向を示した。
2. 使用した界面活性剤については、これらの界面活性剤は洗浄性を増加させるが、その濃度については、1.0 %以上ではあまり差がない。
3. 水を可溶化した場合、洗浄効率は界面活性剤の種類によって増加することも減少することもある。
4. カーボンブラック分散液による逆汚染性については、これらの界面活性剤の逆汚染防止能は顕著でなく、よくなる場合もあるが、全体として、わずかであるが逆汚染の増加がみられた。
5. 溶剤溶液中での固体粒子の分散性は界面活性剤の濃度の増加とともに平均粒子半径は小さくなる。また、水を加えた場合、分散性は悪くなる。
6. 洗浄効率と逆汚染性、および平均粒子半径との相関性をもとめた結果、予想されるような逆相関関係はみとめられず、汚れの脱離と分散性は独立した機構によるものと考えられる。

謝 辞

本研究に当って試料を提供して下さいました日本油脂株式会社油脂研究所、ならびに旭化成株式会社繊維研究所に謝意を表します。

本研究は昭和38年10月12日日本家政学会第15回総会において発表したものである。

文 献

- (1) 例えば、A. R. Martin and G. P. Fulton : "Drycleaning Technology and Theory" Interscience Publishers, Inc. New York (1958)
- (2) 石渡孝：コロイドと界面活性剤，2，557，634，(1961)

- (3) M. Hayek : J. Phys. and Colloid Chem., 55, 1527 (1951)
- (4) J. Briant and B. Bernelin : Rev. Inst. France Pétrole, 16, 1767 (1961)
- (5) Dr. H. Wedell : Melliland Textil Berichte, 41, [7], 845 (1960)
- (6) 後藤廉平編 “物理化学実験法”, 共立全書, P.175 (昭和27年)

Summary

It was intended to study basic principles about removal of particulate dirt on cloths in drycleaning process. Degrees of detergency for fabrics soiled by carbon black and redeposition indices for the clean fabrics, dipped in detergent baths containing with the soiled fabrics, were obtained in different none-aqueous systems varying some factors : kind of solvent and drycleaning detergent, its concentration and amount of solubilized water. “Cashmilon”, one sort of acrylic fabric, was chosen for a test fabric owing to its lower sorption and less sensitivity for moisture than wool.

Particle size distributions of barium sulphate were obtained by sedimentation rate analysis in the same drycleaning solutions as the washing experiments were carried on. Suspendabilities were compared with each other by average diameters of their secondary particles.

The results obtained were as follows :

- (1) Inverse correlation was found between degrees of detergency and redeposition indices in a definite system of solvent and detergent, in the case of no added water.
- (2) Degrees of detergency were increased with increasing concentration of the detergents up to 1%, followed by no increase beyond this concentration.
- (3) The effect of solubilized water upon detergency was rather complicated. It depended upon sort of detergents whether detergency were increased or not by the presence of water.
- (4) Protective action of the detergents which hinder carbon black to deposit on the clean fabrics was rather meagre, in contrary to expectations.
- (5) Average diameters of barium sulphate particles were decreased as concentrations of the detergents in drycleaning solvents increased. However, presence of solubilized water gave tendency to agglomerate the particles in dispersion.
- (6) Scatter diagrams were obtained by plotting degree of detergency against redeposition index and against average diameter in the same solvent systems, but no correlation between them was found in the both diagrams. It was concluded that removal of particulate dirt did not relate just to suspendability of the dirt particles in none-aqueous solvent system.