

# 洗浄過程の界面電気エネルギー による考察

——洗浄の温度依存について——

田 中 雅・山 田 泉

## 1. 緒 言

洗浄過程をエネルギー的に考えれば、汚れの脱落エネルギーと分散エネルギーから成り立っている。つまり、繊維に付着した固体、あるいは油性の汚れが繊維から脱落する脱落過程と洗浴中に脱落した汚れが安定に分散する保護過程とを考える<sup>1)2)</sup>。特に、汚れが固形粒子と考えられる場合は、その洗浄のエネルギーは洗浄系をコロイド安定性の問題として取り扱い、界面電気エネルギーで説明される。界面電気エネルギーでの取り扱いの理論として、繊維～汚れを同種コロイド粒子と考えるDLVO理論<sup>3)4)</sup>と異種コロイド粒子として考えるヘテロ凝集理論<sup>5)6)7)</sup>などがある。しかしながら、実際の洗浄エネルギーとこれらの理論とを関連づけるような研究はあまりなされていない。例えば、今村は<sup>8)</sup>カーボンを付着させたモデル汚染布の洗浄実験を行ない、洗浄率と界面電気エネルギーの関係を報告している。

ここでは、まず粒子汚れの洗浄を説明するDLVO理論とテヘロ凝集理論を比較検討するため、それぞれの理論での全ポテンシャルエネルギー曲線の温度依存を理論式から検討し、洗浄を決めるファクターの温度依存曲線を作製した。また、カーボンブラックをモデル汚れとする汚染布の洗浄実験を、洗浴の温度を種々変えて行ない、洗浄率の温度依存曲線を決めた。この洗浄実験の結果と理論式によって作製した洗浄を決めるファクターの温度依存曲

線とを比較検討し、粒子汚れの洗浄に関する知見を得たので報告する。

## 2. 粒子汚れの洗浄機構

洗浄過程をエネルギー的に考えると、Fig. 1 のような状態を考えることができる<sup>2)</sup>。つまり、脱落のエネルギーと分散（保護）のエネルギーから成り立っている。

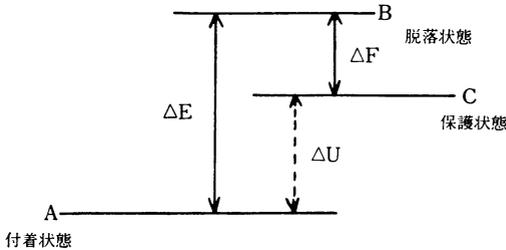


Fig. 1 洗浄過程のエネルギー状態

### 1) DLVO理論とヘテロ凝集理論

洗浄における界面電気現象においては、繊維～汚れ粒子を同種コロイドと見なすDLVO理論と、異種コロイド粒子と考えるヘテロ凝集理論とがある。

ヘテロ凝集理論による平行無限平板状電気二重層間のポテンシャルエネルギー  $V_E$  は、Hogg ら<sup>5)</sup> により次の式で表される。

$$V_E = \frac{\epsilon\kappa}{8\pi KT} [(\psi_1^2 + \psi_2^2)(1 - \coth\kappa d) + 2\psi_1\psi_2 \operatorname{cosech} \kappa d] \quad \dots(1)$$

ただし、 $\psi_1$  と  $\psi_2$  は、それぞれ平板 1 と 2 の表面電位、 $d$  は平板間距離、 $\epsilon$  は媒体の誘電率、 $\kappa$  は電気二重層の拡がりを表わす Debye-Hückel のパラメーターを示す。布～汚れ粒子を球～平板状異種コロイドと考えた場合、その電気二重層間のポテンシャルエネルギー  $V_R$  は、(1)式を用いて次のように表わすことができる<sup>9)</sup>

$$V_R = \frac{\alpha \varepsilon}{4KT} \left[ (\phi_1^2 + \phi_2^2) \ln \frac{\exp(2H_0) - 1}{\exp(2\kappa H_0)} + 2\phi_1\phi_2 \ln \frac{\exp(\kappa H_0) + 1}{\exp(\kappa H_0) - 1} \right] \quad \dots(2)$$

ただし、 $\alpha$  は粒子の半径、 $H_0$  は球～平板間の距離を示す。

一方、DLVO理論による布～汚れ粒子間のポテンシャルエネルギー  $V_R'$  は、Verway, Overbeek の理論<sup>3)</sup> により次のように表わされる。

$$V_R' = \frac{\alpha \varepsilon \phi^2}{2KT} \ln [1 + \exp(-\kappa H_0)] \quad \dots(3)$$

この式は、(2)式中の  $\phi_1 = \phi_2$  とおいた場合と同様の式となる。つまり(2)式中の布と汚れ粒子の表面電位が同じであると考えた場合に相当する。Fig. 2 は

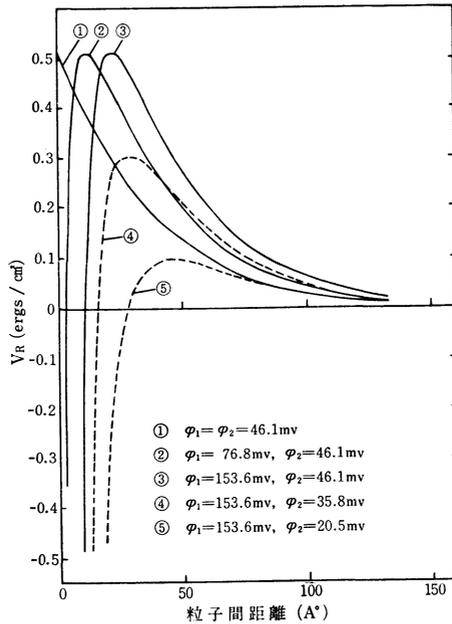


Fig. 2 ヘテロ凝集理論による電気二重層間の相互作用ポテンシャルエネルギー  $V_R$  と粒子間距離の関係<sup>6)</sup>

(2)式によって  $V_R$  を計算し、布～汚れ粒子間距離との関係を示したものである<sup>10)</sup>。これによれば①は  $\phi_1 = \phi_2$  であり、(3)式と同様の式となることから DLVO理論による  $V_R'$  曲線である。これによれば、布～汚れ粒子が同符号（マイナス）に荷電し、同種のコロイド ( $\phi_1 = \phi_2$ ) とすれば、その電気二重層による相互作用は常に反発であり、距離の増加に従って減少する。これに対して、異種コロイド ( $\phi_1 \neq \phi_2$ ) とするヘテロ凝集理論では、電気二重層による相互作用は、ある距離で極大の反発エネルギーをもち、さらに接近した位置においては引力エネルギーが生ずる場合のあることがわかる。

又、布～汚れ粒子間の Van der Waals 力による相互作用のエネルギー  $V_A$  は、

$$V_A = \frac{A_{12/3}}{6KT} \left[ \frac{2a(H_0 + a)}{H_0(H_0 + 2a)} - \ln \frac{H_0 + 2a}{H_0} \right] \quad \dots(4)$$

で与えられる<sup>11)</sup>。ただし、 $A_{12/3}$  はヘテロ凝集理論の場合は、媒体 3 の中の異種コロイド物質 1 と 2 の間の Hamaker 定数であり、おのおのの Hamaker 定数の幾何平均で与えられる<sup>12)</sup>。また、DLVO理論による場合は、 $A_{12/3}$  が布～汚れ粒子間の Hamaker 定数である。

従って、ヘテロ凝集理論による布～汚れ粒子間の全ポテンシャルエネルギー  $V_T$  は(2)式と(4)式の和から求められ、DLVO理論による全ポテンシャルエネルギー  $V_T'$  は(3)式と(4)式の和から求められる。

## 2) 洗浄を決めるファクター

Fig. 1 によると、汚れが脱落し、洗浴に安定に保護されるためには、 $\Delta E$  のポテンシャルの山を越えなければならない。又、保護状態からの再付着は、 $\Delta F$  の高さが関係してくる。このことを界面電気エネルギーで考察してみる。Fig. 3 は、平板と仮定した繊維の表面から距離  $d$  だけ離れたところにある汚れ粒子が、繊維表面に近づくにしがたって受ける力を解析して示した概念図であり、先の全ポテンシャルエネルギー  $V_T$  あるいは  $V_T'$  の距離によるプロットである。先に述べたように、コロイド粒子間には、繊維と粒子を付着させる Van der Waals 力  $V_A$  と、繊維と汚れ粒子双方の負の表面電位に基づ

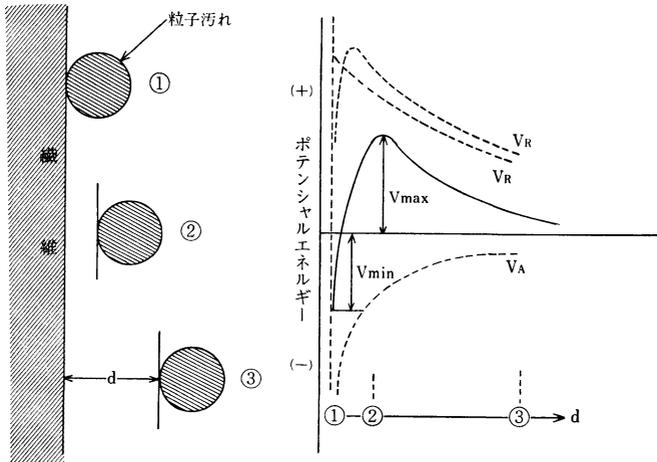


Fig. 3 I) 汚れ粒子の繊維表面からの脱着状態 II) 汚れ粒子のポテンシャルエネルギー曲線

くそれぞれの電気二重層間の力  $V_R$ ,  $V_R'$  が同時に働く。従って、その全ポテンシャルエネルギーは繊維の表面のごく近いところでは  $V_A$  が支配的になるが、ある距離以上に離れると電気二重層間の力がきいてくる。従って、Fig. 3 に示すように、中間のある距離のところ、吸引と反発の境目になる山が表われる。

繊維から汚れが離脱する過程は、Fig. 3 で示す①の状態から③の状態へ移ることで、曲線を左から右へ進めばよい。つまり  $(V_{max} - V_{min})$  の山を越えなければならない。また、汚れが再付着するためには③の状態から  $(V_{max})$  の山を逆から越えなければならない。そこで洗浄の起こり易さを考えると、 $(V_{max} - V_{min})$  を小さくすれば汚れ粒子が落ち易くなり、又、再付着を防ぐためには  $(V_{max})$  の値を大きくすればよいということになる。従って、洗浄を決めるファクターとして次式が考えられる。

$$F_w = V_{max} / (V_{max} - V_{min}) \quad \dots(5)$$

つまり、この  $F_w$  が大きくなると洗浄率も大きくなるものと考えられる。

## 3) 洗浄を決めるファクターの温度依存

DLVO, ヘテロ凝集両理論について, それぞれの  $F_w$  と温度の関係を実論計算してみた。計算では(2)式, (3)式および(4)式において, 距離  $H_0$  と温度  $T$  以外はすべて定数とした。ただし, ヘテロ凝集理論 (2)式) の場合の表面電位は  $\psi_1$  と  $\psi_2$  が異なる値とした。まず初めに, 定数を決め,  $V_A, V_R$  および  $V_R'$  を  $H_0$  と  $T$  (基準とする温度を  $T_0$  とする) の関数として計算し, それぞれの全エネルギー曲線を作る。次に温度  $T$  を暫時増加させることによって  $V_T$  および  $V_T'$  の温度依存曲線を得た。そのグラフより, それぞれの温度での  $V_{max}$  および  $V_{min}$  の値を読みとり, (5)式により  $F_w$  を決定した。ただし,  $V_{min}$  の値は最近接距離を仮定し, その位置でのポテンシャルエネルギー値とした。これによって得た  $F_w$  と温度 ( $T/T_0$ ) の関係を Fig. 4 と Fig. 5 に示した。

Fig. 4 はDLVO理論に基づく曲線の一例であるが, この他に定数を変えて計算した場合も含めて常に減少関数であり, 温度上昇による洗浄力の上昇はみられない。これに対して, ヘテロ凝集の理論に基づく Fig. 5 の曲線は, 洗浄力は温度上昇に従って始めは減少するが, 極小値をとった後上昇に転じている。ただし, この場合は  $\psi_1:\psi_2=1:4$  程度である。

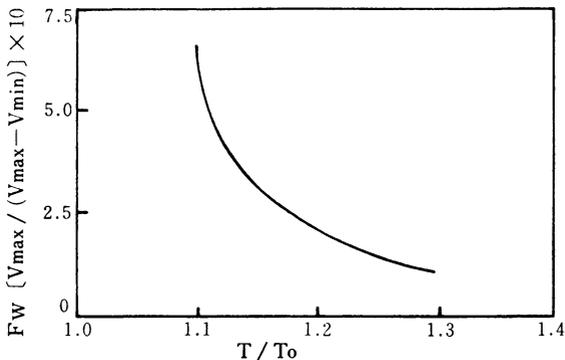


Fig. 4 DLVO理論式による  $F_w \sim$  温度曲線

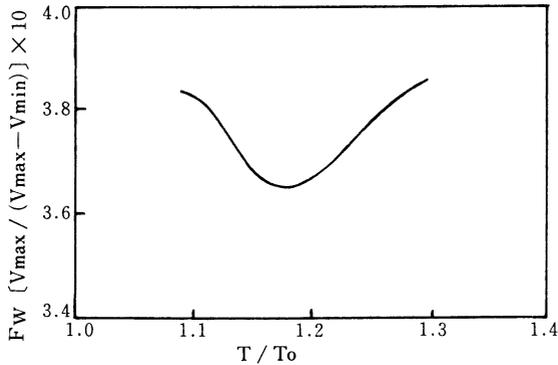


Fig. 5 ヘテロ凝集理論式による  $F_w \sim$  温度曲線 ( $\phi_1 : \phi_2 = 1 : 4$ )

つまり、DLVO理論に従えば、洗浄温度による洗浄率（洗浄を決めるファクター）の変化は常に減少となり、洗浄の温度が高ければ高いほどよく落ちない。しかし、ヘテロ凝集理論の場合は、条件によっては洗浄温度の上昇に従って、ある温度で洗浄率の極小値が存在し、その後洗浄率の上昇がありうることを示している。このことは、布～汚れ粒子間のヘテロ凝集理論での電気二重層による相互作用  $V_R$  が極大の反発エネルギーを有し、また、その極大値を示す距離が温度によって変化することに原因しているものとおもわれる。

### 3. 実験

#### 1) 試料

##### i) 試験布

試験布には、実験用未加工白綿布を使用した。この綿布を  $10 \times 15 \text{cm}$  の大きさ（重量約  $1.5 \text{g}$ ）にして使用した。布の精製は、糊抜き剤（ジアスターゼ）と非イオン性界面活性剤（ノニルフェニルエーテル）を使用し、糊抜きを通常の方法で行なった。その後、ソックスレー抽出器で、ベンゼン：エタ

ノール 2:1 (容量比) 混合液で9時間油性分抜きを行なった。その後、減圧乾燥を行ないデシケーター中に保存した。

#### ii) モデル汚れ

モデル汚れには、カーボンブラック (粒子汚れ) とバインダーとして混合脂肪酸を使用した。混合脂肪酸は、ステアリン酸とパルミテン酸を 1:4 (重量比) の割合に混合したものに、1/1000 程度の 1-4 ジアミノアントラキノン (1-4 NH<sub>2</sub>) を加えたものを用いた<sup>13)</sup>。精製は、エタノールを溶媒とした再結晶法で行った。

#### iii) 汚染布の作製

汚染浴は、カーボンブラック 0.6 g と混合脂肪酸 0.6 g を四塩化炭素 400 ml 中に混入し分散させた。汚染液をバットに入れ、汚染浴温度を 20°C 程度とした。

実際に着用した衣類の汚れ付着量は、対繊維あたり 1 wt. % を越えないものと考えられるため、試験布へのモデル汚れ付着量は、布に対して 1 wt. % 程度になるように浸漬時間を調整した。すなわち、布を汚染浴中で15秒ごとに反転して約60秒浸漬汚染した。汚染後ただちに風乾し、汚染布とした。

#### iv) 洗浄剤

汚染布の洗浄に用いる洗浄剤には、ドデシル硫酸ナトリウム (以後 SDS と記す)、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以後 LAS と記す) およびエアロゾル OT (以後 A-OT と記す) の3種類を使用した。本実験では、市販一級の試薬をそのまま実験に使用した。

#### 2) モデル汚れ濃度と吸光度

本実験では、洗浄液中におけるモデル汚れ濃度と吸光度との関係が直線であることが必要なので、事前に洗浄液中のモデル汚れ濃度と吸光度 (波長 550 nm) の関係を試べた。

Fig. 6, 7 および 8 は、それぞれ洗浄剤 SDS, LAS および A-OT の場合である。いずれも洗浄液中のモデル汚れ濃度は、吸光度と直線的な関係にある。この結果、SDS, LAS, および A-OT いずれの洗浄剤とも分光光度計

による測定が可能であることが確認できた。

また、混合脂肪酸のみによる吸光度 (550 nm) は、全吸光度の約1/50程度であり、全吸光度変化はカーボンブラック (粒子汚れ) の脱落による濁度変化と見なすことができる。

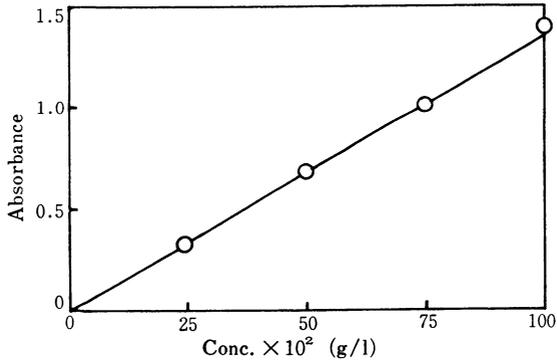


Fig. 6 吸光度とモデル汚れ濃度の関係 (SDS)

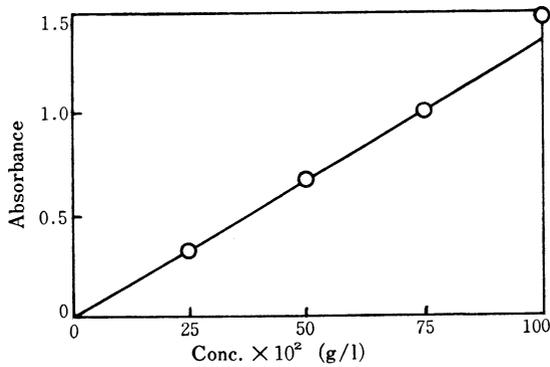


Fig. 7 吸光度とモデル汚れ濃度の関係 (LAS)

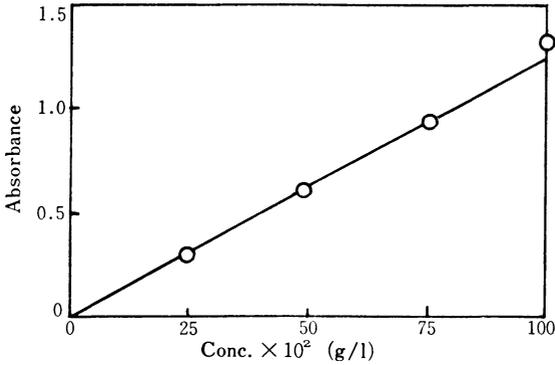


Fig. 8 吸光度とモデル汚れ濃度の関係 (A-OT)

### 3) 洗淨率の決定

#### i) 吸光度測定

一般に洗淨率 $R$ は、洗淨前後の汚れ量をそれぞれ  $W_0$ ,  $W_a$  とすると

$$R = (W_0 - W_a) / W_0 = W' / W_0 \quad \dots(6)$$

で与えられる。汚れ量は、その吸光度に比例するので

$$R = ([Abs]_0 - [Abs]_a) / [Abs]_0 = [Abs]' / [Abs]_0 \quad \dots(7)$$

と書ける<sup>13)</sup>。ここで、 $[Abs]_0$  は洗淨前の汚染布に付着しているモデル汚れの吸光度であり、 $[Abs]_a$  は洗淨後の試験布に残留するモデル汚れの吸光度である。さらにその差、 $[Abs]'$  は洗淨によって落ちたモデル汚れ量に相当する吸光度である。従って、洗淨液の吸光度で洗淨性を評価する場合は、汚染布作製に用いたものと同量のモデル汚れを溶解させた洗淨溶液の吸光度  $[Abs]_0$  と、洗淨後の洗淨液の吸光度  $[Abs]'$  から洗淨率を決定することができる。

#### ii) 表面反射率測定

表面反射率測定による洗淨率 $D$ は、

$$D = (R_w - R_s) / (R_0 - R_s) \quad \dots(8)$$

で与えられる。ここで、 $R_0$  は原布の、 $R_s$  は汚染布の表面反射率であり、 $R_w$  は洗浄後の汚染布の表面反射率である。

#### 4) 洗浄実験

洗浄は、ランドリーテスター（昭和重機）によって行った。汚染布1枚に対して、それぞれの洗剤溶液 100 ml を入れ（溶比 1 : 70）、20~60°C の温度範囲で20分洗浄した。回転数は、40r. p. m. である。洗剤濃度はすべて 0.4 g/100 ml とし、試験布は一温度につき10枚ずつ洗浄を行った。

洗浄後ただちに汚染布をとり出し、洗浄液の吸光度を 1 cm 石英セル中に、島津製作所製自記分光光度計で測定した。セルの温度制御は、外部からの恒温水の循環により、40°C を保った。又、洗浄布は水ですすぎ、室内で乾燥させた後、日本電色工業 K. K. 製の色差計によって表面反射率を測定した。

### 4. 結果および考察

Fig. 9, 10 および 11 に SDS, LAS, A-OT で洗浄した場合の洗浄率と温度の関係を示す。

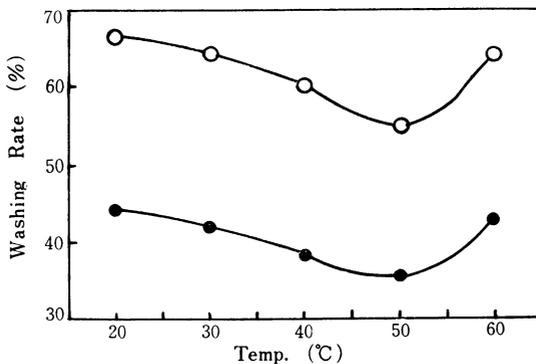


Fig. 9 洗浄率～温度曲線 (SDS, ○…分光光度法, ●…表面反射率法)

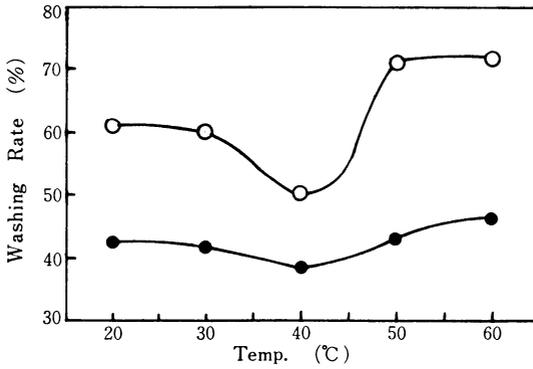


Fig. 10 洗淨率～温度曲線 (LAS, ○…分光度法, ●…表面反射率法)

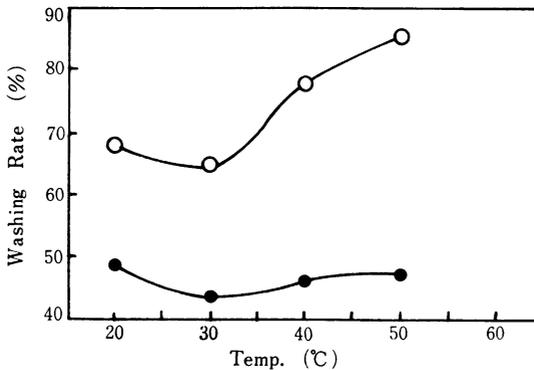


Fig. 11 洗淨率～温度曲線 (A-OT, ○…分光度法, ●…表面反射率法)

Fig. 9, 10 および 11 において、表面反射率法と吸光度法による洗淨率を比較すると、表面反射率法による洗淨率は、35～50%であるのに対し、吸光度法によるそれは50～85%でかなりの差がある。

固形粒子汚れの洗淨では、粒子の大きさが小さくなるに従って落ちにくく

なることが知られている。又、固形粒子が小さくなるほど布表面を覆う度合（被覆度）が大きくなるため、小さな粒子ほど表面反射率を低下させる。このため表面反射率法での洗浄率は、全体に低い洗浄率を示すものと考えられる。これに対して、吸光度法による定量法では、脱落した汚れ量をそのまま吸光度として測定しているので、表面反射率法に比べ正確な洗浄率を示すと思われる。実際の汚れ粒子には大きさに分布があると考えられ、したがって吸光度法のような定量法による方が正しい評価を与えるものと考えられる。

Fig. 9, 10 および 11 の洗浄率曲線を見ると、どの洗剤においても、両方法とも、まず始め下降し、極小値を示したのち上昇に転じていることがわかる。この傾向は、上述の粒子汚れの洗浄機構で述べた理論のうち、ヘテロ凝集の理論から求めた  $F_w \sim$  温度曲線と傾向が同じである。したがって本実験で得られた洗浄率と温度の関係は、定性的ながらヘテロ凝集の理論によってうまく説明できることが明らかにされた。

#### 引用文献

- 1) J. W. McBain: Advance in Colloid Sci., **1942**, 99 (1942)
- 2) 山田 泉: 第18回洗浄に関するシンポジウムテキスト, p.57 (1986)
- 3) J. W. Verway, J. Th. G. Overbeek: "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier Publ. Co. Amsterdam (1948)
- 4) K. Durham: "Surface Activity & Detergency" p.108, 132 (1961)
- 5) R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Ferstenau: Trans. Faraday Soc., **62**, 1638 (1966)
- 6) S. Usui, T. Yamasaki: J. Physical Chem., **71**, 3195 (1967)
- 7) 今村哲也, 常盤文克: 日化, **1972**, 2177 (1972)
- 8) 今村哲也, 常盤文克: 日化, **1976**, 869 (1976)
- 9) 今村哲也, 常盤文克: 日化, **1973**, 648 (1973)
- 10) D. C. Grahame: J. Am. Chem. Soc., **76**, 4819 (1954)
- 11) 北原文雄: 化学の領域, **24**, 402 (1970)
- 12) J. Gregory: Adv. Colloid Int. Sci., **2**, 396 (1969)
- 13) 山田泉, 黒岩茂隆: 家政誌, **35**, 184 (1984)