

汚れ落ちのメカニズム

山 田 泉

1 はじめに

これまで、汚れ落ちのメカニズムとしては、rolling up 現象¹⁾による機構が多く支持されてきた。これは日常生活で最も身近な汚れが、皮脂に由来する油性汚れであり、その除去には洗剤溶液による rolling up が容易に考えられるからである。

最近の研究では、この油性汚れの除去を3成分液晶の形成による機構で説明するものもある²⁾⁻⁹⁾。この機構の特徴は、これまで不明であった固体状で付着している油性汚れの除去がうまく説明できることにある。

ここでは、筆者らの研究を中心にして、実際の洗浄での汚れ落ちのメカニズムを、その研究手法とともに検討する。

2 研究の背景

2. 1. 洗浄研究の概観

油性汚れが界面活性剤によってどのように除去されるかについての研究は多くある。古くは、せっけん水による乳化説、溶解説や、その泡による除去説などがある。近年では、基質に付着した油性汚れが界面活性剤水溶液中に油滴となって巻き上げられる現象で説明する、いわゆる rolling up 理論¹⁾を中心として、汚れが界面活性剤ミセルに取り込まれるとする可溶化説¹⁰⁾やけん化説¹¹⁾、また、汚れが自然発生的に乳化分散する自然乳化説¹²⁾などがある。また、油脂／界面活性剤／水3成分相についての研究からその除去機構を説明する、Lawrence の penetration 現象¹³⁾による洗浄機構はよく知られている。この説

は、油性汚れと洗剤溶液界面での液晶形成が、油性汚れの洗浄を引き起こす可能性を示唆する。筆者等^{14)~16)}は、一連の洗浄過程の速度論的検討から、この液晶の形成が、実際に油性汚れの洗浄を引き起こすことを認めている。

2. 2. 洗浄研究の方法

洗浄を界面化学的に考えると、汚れおよび界面活性剤の種類、濃度などと関連して複雑である。これまでの洗浄研究の多くは洗浄過程を界面化学的な平衡系でとらえる、いわゆる平衡論的研究が主であった。例えば、洗浄前後の汚れ量を比較すれば、洗剤の効果を定める事はできる。この手法による研究から、効果的な洗剤、洗濯方法などが考え出されたのは確かである。しかし、洗浄メカニズムに関する知見を得るには、この手法では必ずから限界がある。洗浄研究の本質ともいえるべき、洗浄機構の解明には速度論的研究が不可欠であると言われて久しい¹⁷⁾。

これまでに洗浄速度を測定した例は多くあるが速度論的に検討したものは Bourne²¹⁾²²⁾らのステンレス・トリステアリン/水酸化ナトリウム系、つまり食器に付着した油汚れの洗浄を想定したものがある。また、筆者等は、衣類の洗浄系を考え、油性汚れ(脂肪酸)を塗布した汚染布の洗浄を分光光度計の測定セル中で行い、汚れの脱落による洗剤の吸光度変化を時間追跡して洗浄速度を測定している。これにより得られた洗浄速度曲線の一例を図1に示した。

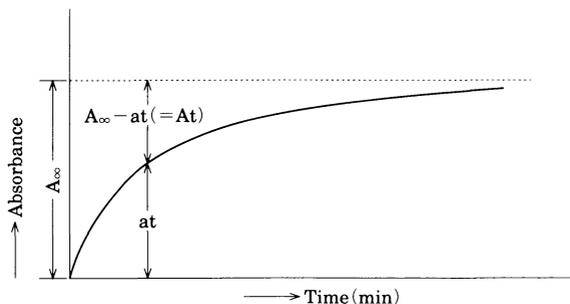


図1 Change of absorbance of washing solution (SDS 0.5%) with washing time at 20°C.

3 洗 浄 過 程

3. 1. 現象論的洗浄過程

油性汚れの洗浄のようすを想像すると、いわゆる rolling up 現象を、先ず思い浮かべる。これは多分、この現象の映像を例えばテレビのCMなどで何回か目にしたことがあるためだと思われる。ところが、実際に油性物質が洗剤溶液により rolling up するようすを観察するのはそれほど簡単ではない。特にその油性物質を考えただけでも、先ず、液体であること、次に、不活性で安定な物質¹³⁾を考えなければならない訳で、はたしてこのような限られた現象が、日常的に行われている洗濯の過程のなかでそんなに頻繁に起きているのであろうか。

Lawrence は洗剤と水との油性物質への浸透による、いわゆる penetration 現象で油性汚れの洗浄過程を説明している。浸透の過程で油性物質界面に形成される液晶²³⁾や myelin を通して汚れが洗剤溶液相に流出、溶解して汚れの除去が行われるという自然発生的な過程と考えている。ただし、この場合の油性物質はその構造に有極性の親水基を持つもので、脂肪酸、アルコール、アミンなどのいわゆる amphiphilic²⁴⁾ な物質であり、これは実際の油性汚れに相当する。

Penetration 機構による油性物質の洗剤溶液への流出現象を観察するのもそれほど容易ではない。これは、この現象が多分に偶発的であり、かつ局所的であるためであろうと思われる。しかし、実際に筆者らはこの現象を観察したことがあるので、この機構による洗浄の可能性を否定できないが、それにしても、支配的な過程であるとは考え難い。

洗剤溶液に脂肪酸の塊を浸し、その界面で液晶が形成される過程は簡単に観察できる。また、この液晶はわずかな力、例えばカバーガラスに触れる程度で容易に分解し、その後界面に新たな液晶が形成されることも観察できる。このような現象が油性汚れの洗浄機構ではないかと考えるのが、筆者らの主

張する液晶形成による油性汚れの洗浄過程である。

3. 2. 速度論的洗浄過程

汚れが脱落していく様子、つまり洗浄の進行過程は系の速度論的取扱いから始めて明らかとなる。

図2は、図1での汚染布に残留する汚れ濃度 At の片対数プロットである。この曲線は洗浄（時間）の進んだところで直線（一次）となる特徴があることから、たとえば並列反応（ただし、一方の反応が先に終了してしまう）の速度曲線と同様の方法で、2つの素過程（傾き m_1 と m_2 ）に解析できる。全ての汚れの洗浄曲線には、Bourne らの例²²⁾でも、著者らの実験^{14)~16)}でもこのような特徴があり、これは事実として認められている。

この事実を汚れ濃度の時間変化を At として式で表せば、(1)式となる。

$$At = a_1 \exp(-m_1 t) + a_2 \exp(-m_2 t) \quad (1)$$

Bourne らが提案した洗浄過程は、全ての汚れに2種類の汚れの成分の存在を仮定し、その2つの脱落過程（傾き m_1 と m_2 ）が洗浄であるとした。つまり、事実((1)式)に合致する。しかし、全ての汚れに2種類の汚れの成分の存在を認めることは不合理である。²⁾²⁵⁾

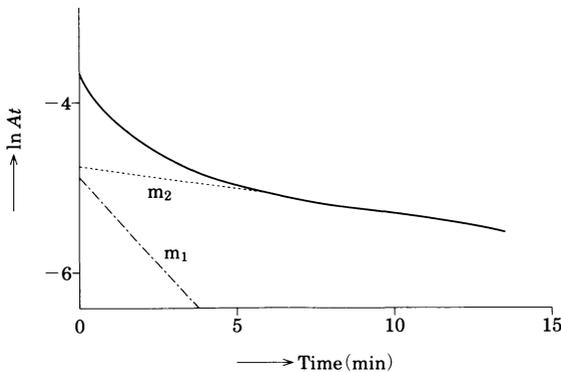


図2 Plots of $\ln At$ vs. washing time from Fig. -1
(----) Process 1, (.....) Process 2.

また、古くから唱えられている、McBain²⁶⁾らの洗浄過程は、実際の洗浄の進行が脱落汚れの分散安定度などの状態によって変化することが説明できない。Rhodes²⁷⁾が言うように、脱落汚れの再付着過程（脱落過程の逆方向）を含んだ平衡過程であると考えればこの変化は説明できるが、しかし、全体の過程は事実(1式)に合致しない。

したがって、洗浄過程では(1式)が成り立つという事実と、さらに脱落汚れの再付着を考慮して、(2式)が考えられる。²⁾²⁸⁾

$$At = a_1 \exp(-k_1 t) + a_2 \exp[-(k_2 - k_{-2})t] \quad (2)$$

ただし、 k_1 および k_2 は初期付着汚れおよび再付着汚れの脱落速度定数、また k_{-2} は再付着速度定数である。この式は、洗浄過程が(1式)と同様、傾き m_1 が k_1 、 m_2 が $(k_2 - k_{-2})$ とする2つの過程より成り立つことを示している。

さらに、著者らの実際の洗浄過程の速度論的検討では、初期付着汚れと再付着汚れの脱落挙動は区別できない、すなわち(2)式中の k_1 と k_2 が区別できない同じものであることを認めている。¹⁴⁾¹⁶⁾ したがって、(3式)となる。

$$At = a_1 \exp(-k_1 t) + a_2 \exp[-(k_1 - k_{-2})t] \quad (3)$$

この式が示している洗浄過程は、洗浄開始とともに汚れの脱落が起こり、同時に脱落汚れの再付着が起こり、さらに再付着汚れの脱落も起こる事がわかる。また、速度論(式)で考えれば、汚れの脱落という非平衡過程と、脱落汚れの再付着および再付着汚れの脱落という平衡過程の2つの過程が同時に起こっていることになる。

4 洗浄のメカニズム

4. 1. rolling up と液晶形成温度

油性汚れの洗浄機構の説明は主に rolling up による洗浄が中心であるが、これでは実際に衣類の洗浄の対象となる固体状油性汚れの洗浄がなかなか説明できない。rolling up とは、繊維に付着した油脂が界面活性剤水溶液中に

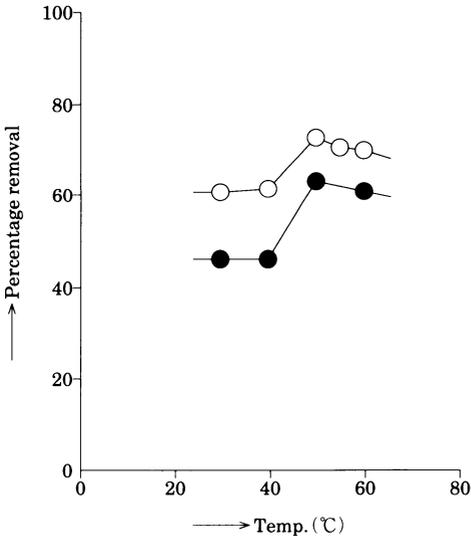


図3 Removal rate vs. temperature curves obtained from runs of measurement of the rate of washing (○) and runs of washing with LaunderO'meter (●).

油滴となって分散される現象であるから、油性汚れが液体状であるという前提が必要となる。ちなみに、液晶形成による機構では、液晶が形成する温度は油性汚れの融点より低く、油性汚れが液体状である必要は全くない。

図3には、油性汚れ塗布した汚染布を洗剤（SDS, 0.4%水溶液）で洗浄し、その洗浄温度と洗浄率の関係を示した。

先に述べたように、rolling up による洗浄を考えれば、油性汚れの融点（60°C程度）以上で起こるはずであるが、

ここでの洗浄は40°C付近で急激に増大している。これは油性汚れの洗浄にはrolling upよりは、むしろ液晶形成（形成温度40°C程度）が密接に関係していることを示すことにほかならない。

4. 2. penetration 機構

Lawrence の penetration 現象による油性汚れの洗浄機構、いわゆる penetration 機構で対象となる汚れは、液体状でも固体状でも構わない。また、実際の油性汚れは極性物質、あるいはそれを含んだ物である。従って、実際に洗浄の対象となる油性汚れに対する界面活性剤の吸着は、rolling up を起こす、つまり、界面自由エネルギーを減少させる様なタイプではないと¹³⁾言われている。

図4はLawrenceの示した、SDS/水/カプロン酸の3成分状態図である。

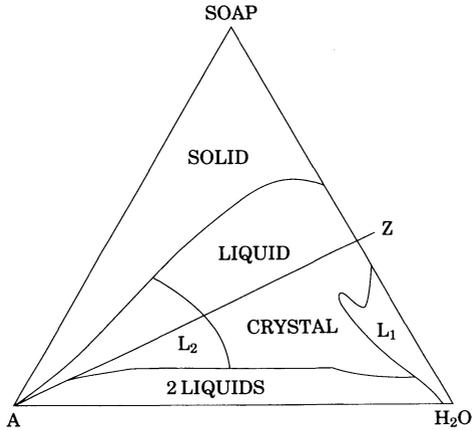


図4 Sodium dodecyl sulphate + water + caproic acid system at 25°C.

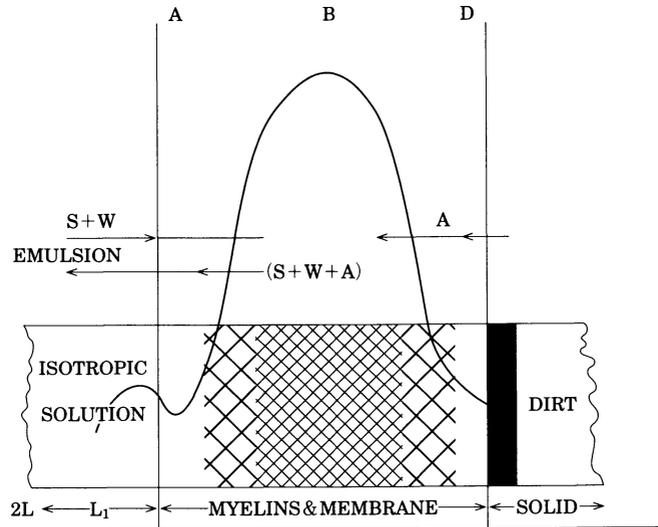


図5 Cross-section of L.C. and other phases

図5は、汚れを洗剤溶液に浸漬した場合の汚れ界面の状態を示したもので、たとえば図4の結線A-Zにそって図を切り取った場合の断面を示している。汚れを洗剤溶液に浸漬すると、汚れ界面への洗剤の吸着により、濃厚溶液相(膜)が形成され、この膜を通して洗剤と水がすみやかに汚れ中へ浸透して液晶を形成する。同時に水の希釈による圧力で液晶が外側の洗剤溶液中に押し出され myelin を形成する。この myelin を通して3成分溶液が洗剤溶液中に連続的に排出されるというのが penetration 機構である。

McDonald²⁹⁾らは、洗剤溶液に浸漬した固体状脂肪酸の界面に2種類の液晶、lamellar 液晶と hexagonal 液晶が形成されることを報告し、Lawrence の penetration 機構を支持している。

4. 3. 液晶形成による洗浄機構

Lawrence が示唆したように、3成分液晶が油性汚れの除去に強く関与していることはこれまでの研究で明らかである。筆者らは、SDS/水/脂肪酸の3成分系で、液晶相形成過程の観察中にたまたま penetration 現象を観察した。しかし、これは非常に突発的で局所的な現象である。従って、実際の洗浄で penetration 機構による洗浄が起きている可能性は否定できないが、それが支配的な機構であるとは考え難く、まして、ダイナミックな洗浄となるとなおさらである。

図6、7に脂肪酸を油性汚れとした汚染布の、洗剤溶液(SDSおよびC₉Ph₂₀, 0.4%)での洗浄速度測定により得られた、洗浄速度定数と温度のアーレニウスプロットを示した。この図から、液晶形成温度で、その洗浄機構が変化することがよくわかる。つまり、この実際の洗浄過程中、液晶形成温度で液晶が形成され、その液晶形成が新たな洗浄を起こすことが明らかである。

さらに、3成分液晶の形成速度は、洗浄速度に比べてかなり遅いことが明らかとなり、⁵⁾両図で認められる液晶形成温度付近での速度の落ち込みも、まさに液晶の形成が洗浄を引き起こすことを示しているにほかならない。

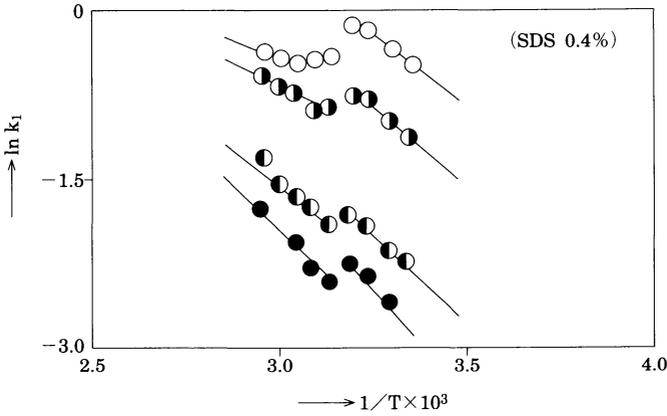


図6 Arrhenius plots of the rate constant (under various washing forces).

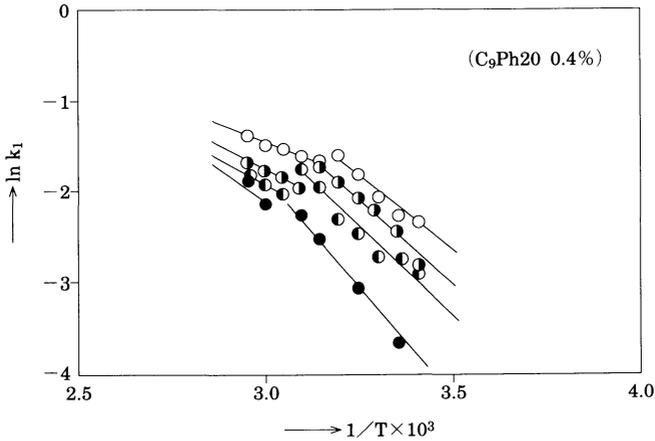


図7 Arrhenius plots of the rate constant (under various washing forces).

また、この実際の洗浄系での汚れ除去のメカニズムは、penetration 機構を考えるよりは、むしろ過程で形成された液晶の多くがそのまま剥離・脱落するものと考えられる。これは、洗浄速度が機械力に依存することから推察¹⁵⁾され、さらに、例えば図4の液晶相が希釈されれば系は2液相領域に落ち込むように、そのまま脱落した液晶は希釈され、汚れが分離されると考えれば、実際に観察される再付着の現象¹⁴⁾がうまく説明できる。

4. 4. 実際の洗浄メカニズム

実際の洗浄で対象となる汚れが、皮脂に由来する固体状の極性物質であることから、その洗浄への rolling up の寄与はほとんど考えられない。また、現在行われている洗濯機による洗浄方法を考えると、penetration 機構による寄与も僅かであろう。

図8は筆者らの実験から、洗剤(非イオン界面活性剤)による液晶形成温度とその HLB 値をプロットしたものである。一例を示せば、図中の洗剤、ポリオキシエチレンドデシルエーテル($C_{12}10$)は、脂肪酸の融点より 25K 以上も低い 28°C で液晶形成が起こるが、図9から、この温度で実際に洗浄が起きていることがよくわかる。従って、この洗浄が液晶形成機構によって引き起こされていると考えるのが自然であろう。

以上の事から実際の洗浄では液晶形成機構がそのメカニズムの中心であると考えていいのではないか。しかし、例えば、その洗浄効率が洗剤濃度に依存することから、rolling up をその主体と考える説もある。つまり、rolling up による洗浄効率は、洗剤溶液の cmc 付近(以上)で最大になると考えられるからである。

図10に、液晶形成速度定数と洗剤濃度の関係を示した。これは筆者らが洗

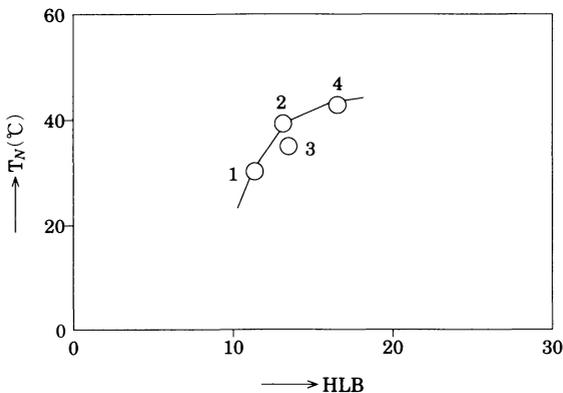


図8 Plot of T_N vs. HLB
(1) $C_{12}10$, (2) $C_{12}15$, (3) C_8Ph10 , (4) C_9Ph20 .

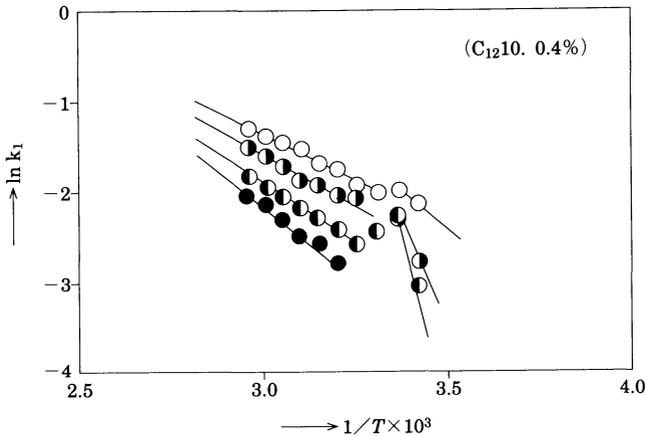


図9 Arrhenius plots of the rate constant (under various washing forces).

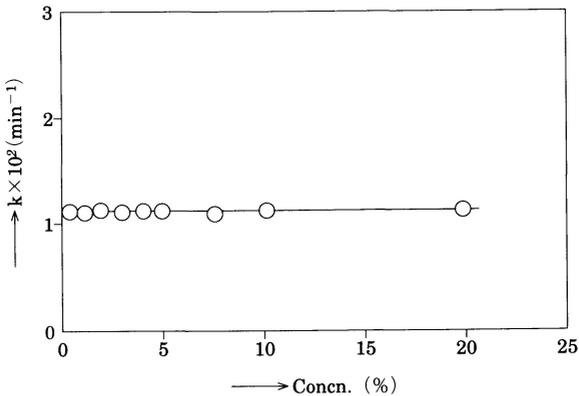


図10 Relationship between the rate constant of L.C. formation and the concentration of SDS (40°C).

剤/水/油性汚れ3成分系で、液晶形成による熱量の時間変化を種々の洗剤濃度で測定し決定したものである。液晶の形成およびその速度は、洗剤濃度に依存しない。また、実際の洗浄で用いる洗剤濃度以下でも液晶が形成されることが明らかである。したがって、この機構での油性汚れの洗浄は、用いる洗剤濃度に関係なく、ただ界面に液晶を形成する程の洗剤が存在すればよいことになる。また、速度論的検討から明らかのように、この機構で洗浄効

率を決める過程は、再付着・脱落の平衡過程（3式の過程2）である。従って、洗浄効率が洗浄液の脱落汚れの保護能力、つまり洗剤濃度に依存するものと考えられる。

5. おわりに

最近発売された衣料用洗剤には「新しい洗浄メカニズムで汚れを落とす」と説明されているものがある。この新しいメカニズムとは液晶形成による洗浄機構であることは言うまでもない。

何れのメカニズムで油性汚れが落ちるにしても、衣類への汚れ付着量が減少し、またより少ない水および洗剤量での洗濯が望まれている現在では液晶形成による洗浄は有利となるかもしれない。また、大量の衣類を一度に洗うという大容量の全自動洗濯機や、これまでとその洗浄方式の異なる水平ドラム式洗濯機などの普及とともに、従来のメカニズムによって決められている洗濯の条件、方法は見直す時期にきたのではないだろうか。

引用文献

- 1) N. K. Adam, J. Soc. Dyers Colour., **53**, 121 (1937).
- 2) 山田 泉, 船戸一佳, 黒岩茂隆, 家政誌, **37**, 541 (1986)。
- 3) 山田 泉, 黒岩茂隆, 油化学, **37**, 447 (1988)。
- 4) 山田 泉, 黒岩茂隆, 家政誌, **37**, 1063 (1986)。
- 5) 山田 泉, 河合範子, 黒岩茂隆, 油化学, **39**, 405 (1990)。
- 6) 山田 泉, 黒岩茂隆, 油化学, **39**, 560 (1990)。
- 7) E. Kissa, "Surfactant Science Ser. 20", Marcel Dekker, New York (1987) chap. 3.
- 8) 谷田貝麻美子, 駒城素子, 中島利誠, 橋本寿正, 繊維学会誌, **45**, 102 (1989)。
- 9) M. Yatagai, M. Komaki, T. Nakajima, T. Hashimoto, J. Oil Chem. Soc., **67**, 154 (1990)。
- 10) J. W. McBain, "Advances in Colloid Science", Wiley-Inter Sci., New York (1942) p. 99.
- 11) B. A. Scott, J. Appl. Chem., **13**, 133 (1963)。

- 12) M. B. Ginn, E. L. Brown, J. C. Harris, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 361 (1961).
- 13) A. S. C. Lawrence, "Surface Activity and Detergency", Butterworths, London (1961) p. 159.
- 14) 山田 泉, 黒岩茂隆, *家政誌*, **35**, 184 (1984)。
- 15) 山田 泉, 船戸一佳, 黒岩茂隆, *油化学*, **37**, 1158 (1988)。
- 16) 山田 泉, 黒岩茂隆, *油化学*, **40**, 140 (1991)。
- 17) 例えば, 矢部章彦, 林 雅子, "被服整理学概説", 光生館, 東京 (1966) p. 163。
- 18) 梅沢典子, 林 雅子, 矢部章彦, *家政誌*, **29**, 523 (1963)。
- 19) A. M. Mankowich, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 589 (1959).
- 20) R. M. Anderson, J. J. Sataneek, J. C. Harris, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 119 (1960).
- 21) M. Bourne, W. G. Jennings, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 517 (1963).
- 22) M. Bourne, W. G. Jennings, *ibid*, **40**, 523 (1963).
- 23) A. S. C. Lawrence; *Discussions Faraday Soc.*, **25**, 51 (1958).
- 24) P. A. Winsor; "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds", Butterworths, London (1954).
- 25) 矢部章彦, 林 雅子, "被服整理学概説", 光生館, 東京 (1966) p. 159。
- 26) J. W. McBain, *Advance in Colloid Sci.*, **1942**, 99 (1942).
- 27) F. H. Rhodes, S. W. Brainerd, *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 60 (1949).
- 28) 例えば, A. Frost, "Kinetics and Mechanism", John Wiley & Sons, London (1961) chpt. 8.
- 29) M. P. McDonald and W. E. Peel, *J. Chem. Soc., Farady Trans. I*, **72**, 2274 (1976).
- 30) ジャスト製品解説, 花王, p. 7 (1991)。