

石油系溶剤 *n*-ウンデカンのクリーニング 性能に関する研究

藤井 富美子, 綿谷 玲子

(大阪市立大学生活科学部)

平成元年6月28日受付

Detersive Performance of *n*-Undecane as Drycleaning Solvent

Tomiko FUJII and Reiko WATAYA

Faculty of Science of Living, Osaka City University, Sumiyoshi-ku, Osaka 558

Soil removal of *n*-undecane as drycleaning solvent was investigated in comparison with those of other commercially available petroleum solvents. The effects of the water solubilized in the solvents by surfactant on soil removal were also discussed by using sodium chloride as water soluble soil and mixture of carbon black and triolein as pigment soil.

Maximum amount of the water solubilized in the solvents by the surfactant (Aerosol OT) increases in the order of Stoddard solvent < hydrogenated Stoddard solvent ~ *n*-undecane < *n*-decane.

The removal rate of sodium chloride increases as the amount of the solubilized water increases. Sodium chloride is finally distributed into the solubilized water and the water absorbed by the fiber. The partition coefficient $[NaCl]_F/[NaCl]_S$ decreases in the order of Stoddard solvent > *n*-decane > hydrogenated Stoddard solvent > *n*-undecane.

The removal rate of carbon black mixed with triolein is higher with other solvents than with Stoddard solvent. The removal rate decreases as the amount of the solubilized water increases. However, in case that the molar ratio of the water to the surfactant is low and constant, the removal rate is kept constant at the certain level.

(Received June 28, 1989)

Keywords: drycleaning ドライクリーニング, petroleum solvent 石油系溶剤, *n*-undecane *n*-ウンデカン, water soluble soil 水溶性よごれ, pigment soil 粒子よごれ, solubilized water 可溶化水.

1. 緒 言

水の代りに有機溶剤を媒体として繊維製品を洗浄するシステムをドライクリーニング（非水系洗浄）と称し、現在、石油系溶剤、塩素系溶剤（テトラクロロエチレン、トリクロロエタン）およびフッ素系溶剤（トリクロロトリフルオロエタン、トリクロロフルオロエタン）が洗浄の媒体として使用されている。しかし、近年、ドライクリーニング溶剤の75%を占める塩素系溶剤は地下水を汚染し、また、有害性の疑いがあることから、環境庁による水質汚濁防止法の規制対象物質に指定されるとともに、通産、厚生両省では化審法の第2種特定化学物質としてきびしい使用規制が義務づけられている¹⁾。一方、

フッ素系溶剤は成層圏におけるオゾン層を破壊するなどにより1989年3月ロンドンで開かれたオゾン層保護国際会議で西暦2000年までに使用全廃の方針が決定されている。このような社会的状況のなかで、これらの溶剤に代替するドライクリーニング溶剤を探索することは早急の課題であり、再び、石油系溶剤が注目されている。

従来、石油系溶剤は環境、毒性の面から塩素系溶剤にくらべて問題は少ないが、可燃性溶剤であるために消防法による規制が行われている。そのなかで、最近、注目されている *n*-ウンデカンは従来の石油系溶剤にくらべて引火点が高いので、消防法による規制が1段階緩和され2倍の容量の使用が許可されるといわれている。

そこで、本研究は *n*-ウンデカンのクリーニング性能を、水溶性よごれ、および油・粒子混合よごれについて、従来の石油系溶剤と比較検討するとともに、これらのよごれの除去に及ぼす可溶化水の影響について検討した。

2. 実 験

(1) 実験材料

1) 溶 剤

溶剤は *n*-ウンデカンと、比較対照として *n*-デカン、ストッダートソルベント（従来品）および核水添処理溶剤の4種の石油系溶剤を使用した。これらの溶剤の性質を表1に示す。*n*-ウンデカンは炭素数11の奇数の飽和炭化水素で沸点および引火点が従来品にくらべて高く、溶剤のおもな臭気成分である芳香族炭化水素を含有しない単一成分である。従来品であるストッダートソルベントは *n*-デカンなどの脂肪族、1,3-ジエチルシクロヘキサンなどの脂環族、1,2,4-トリメチルベンゼンなどの芳香族の炭化水素の混合物であり、核水添処理溶剤は従来品に18%含有される芳香族炭化水素に水を添加して飽和炭化水素に変換し、芳香族炭化水素の含量を3%以下にしたものである。これらの溶剤はいずれも日本鉱業（株）より提供されたものをそのまま使用した。

2) 洗 剤

洗剤にはドライクリーニングの研究によく使用される陰イオン界面活性剤 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（通称 Aerosol OT, AOT と略記、活性成分100%, American Cyanamid Co.）および、*n*-ウンデカン用供試洗剤ソープ M-583（日本油脂（株））を使用した。供試洗剤の組成はポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル型非イオン界面活性剤を主体として、陽イオン界面活性剤アルキルジメチルアミンおよび水を一定の割合で配合し、*n*-ウンデカンで希釈したもので、活性成分50%, 指定使用濃度0.8%である。

3) よごれモデル

ドライクリーニングの対象になるよごれとして、水溶性よごれには塩化ナトリウム（和光純薬, JIS 試薬特級）、油・粒子混合よごれにはトリオレイン（東京化成, 試薬1級）8部とカーボンブラック（日本油化学協会, 洗浄力試験用）1部の混合物を用いた。

4) 試 験 布

洗浄試験布としてレーヨンモスリン（42×30本/cm²）および羊毛モスリン（31×25本/cm²）のいずれも染色試験用白布（色染社）をアミラーゼにより常法で糊抜きし使用した。

5) 分析用試薬

溶剤および試験布の水分の定量にはカールフィッシャー試薬（三菱化成, 力価 2.5~3.0 mg H₂O/ml）および標準水メタノール溶液（三菱化成, 力価 2.00 mg/ml）を使用した。また、塩化ナトリウムの定量には硝酸第2水銀（和光特級）およびジフェニールカルバゾンとプロモフェノールブルーの混合指示薬を使用した。

(2) 実験方法

1) 溶剤による抱水能の測定

ドライクリーニングにおいて水溶性よごれを除去するために、通常、溶剤に界面活性剤を溶解し、界面活性剤が形成する逆ミセルに水を可溶化（primary solubilization）した3成分溶液が用いられるので、各溶剤の抱水能を測定した。すなわち、一定濃度のAOTを溶解した溶剤に可溶化限界量よりもやや過剰の水をわずかに青色白濁するまで添加し、25℃で24 hr 飽和させ、その後、溶剤中の水分量をカールフィッシャー水分自動滴定装置 Model MK-SS（京都電子工業（株））により定量した。

2) 試験布の水分の定量

水を可溶化した溶剤溶液に浸漬した試験布の水分の定量は試験布を純溶剤ですすいでのち、過剰のカールフィッシャー試薬を加えて30 min 反応させ、その後、未反応のカールフィッシャー試薬を含水量既知の標準水メタ

表 1. 石油系溶剤の性質

	<i>n</i> -ウンデカン (C ₁₁ H ₂₄)	<i>n</i> -デカン (C ₁₀ H ₂₂)	ストッダート ソルベント (従来品)	核水添処理溶剤
比 重 (15/4℃)	0.744	0.734	0.785	0.785
沸 点 (℃)	190~194	170~174	155~194	155~194
引 火 点 (℃)	71	54	42	—
ア ニ リ ン 点 (℃)	80	78	51	—
芳香族炭化水素容量 (%)	0	0	18	3 以下

日本鉱業（株）のデータによる。

石油系溶剤 *n*-ウンデカンのクリーニング性能に関する研究

ノール溶液で逆滴定した。

3) 洗浄試験

① 水溶性よごれについて：汚染布の作製 レーヨンモスリン ($5 \times 10 \text{ cm}^2$) に、塩化ナトリウム水溶液をマイクロピペットにより表裏に 0.5 ml ずつ付着させて、汚染布を作製した。ここで、試験布 1 枚あたりの塩化ナトリウム付着量は 25 mg である。

洗浄方法 容量 100 ml 共栓付三角フラスコに水を可溶化した溶剤溶液を 40 ml とり、これにデシケーター中に保存したレーヨン汚染布 1 枚を加えてインキュベーター（大洋科学 M-100N）により 25℃、振とう数 100 spm で 30 min 洗浄した。洗浄後、塩化ナトリウムの定量には純溶剤 40 ml で 3 min のすすぎを行い自然乾燥した。一方、試験布の水分の定量にはビーカー中の純溶剤でかるくすすぎただちに定量に用いた。洗浄試験は同一条件下で 2 回行った。

塩化ナトリウムの定量と除去率の算出 汚染布、ならびに、洗浄布の塩化ナトリウムをそれぞれ蒸留水に一昼夜浸漬して抽出し、抽出液中の塩化ナトリウムを Clark 法²⁾ により定量した。除去率は布上の塩化ナトリウム付着量より次式で算出した。

$$\text{除去率 } R = 100 (C_s - C_w) / C_s$$

ここに、 C_s 、 C_w はそれぞれ汚染布および洗浄布の塩化ナトリウム付着量である。

② 油・粒子混合よごれについて

汚染布の作製 トリオレイン (0.8 g) とカーボンブラック (0.1 g) の混合物を 400 g の四塩化炭素に溶解分散させた汚染液に試験布 ($5 \times 10 \text{ cm}^2$) を 1 min 浸漬して汚染布を作製した。

洗浄方法 容量 500 ml のステンレス容器に洗浄液 100 ml をとり、汚染布 1 枚とスチールボール 10 個を加え、これをラウンドオメーターにより室温で 30 min 洗浄した。洗浄後、純溶剤ですすぎをかるく行い自然乾燥した。洗浄はくり返し 2 回行った。

洗浄性の評価 汚染布、洗浄布、および原白布の表面反射率を表裏それぞれ 2 カ所について測定し、次式により除去率を算出した。

$$\text{除去率 } D = 100 (R_w - R_s) / (R_o - R_s)$$

ここに、 R_w 、 R_s および R_o はそれぞれ洗浄布、汚染布および原白布の表面反射率である。

3. 実験結果および考察

(1) 溶剤の抱水能

溶剤に可溶化される最大水分量を AOT 濃度をかえて

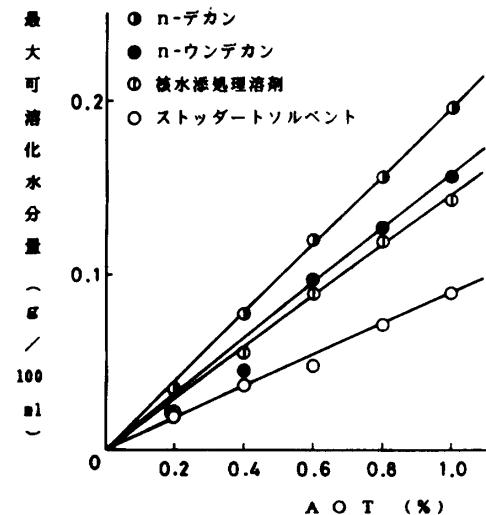


図 1. 各種溶剤による最大可溶化水分量

測定した結果を図 1 に示す。各溶剤による最大可溶化水分量はいずれも AOT 濃度に比例して増大し、水分量は *n*-デカンにおいて最も多く、ついで、*n*-ウンデカン、核水添処理溶剤で、従来品のストッダード溶剤では最も少ない。このように可溶化水分量が溶剤によって異なることは溶剤中で形成される AOT ミセルの会合数が異なる³⁾ ためと考えられ、AOT による可溶化水分量はパラフィン系炭化水素のほうが芳香族炭化水素よりも大きくなることが報告されている⁴⁾。ここで得られた最大可溶化水分量を AOT に対する水のモル比で表すと、*n*-デカン 48、*n*-ウンデカン 39、核水添処理溶剤 37、従来品 22 になる。

(2) 水溶性よごれの洗浄性

AOT 濃度を 0.8% で一定にし、各溶剤について可溶化限界内で可溶化水分量の異なる溶液を調製し、その溶液で塩化ナトリウム汚染布を洗浄した結果を図 2 に示す。

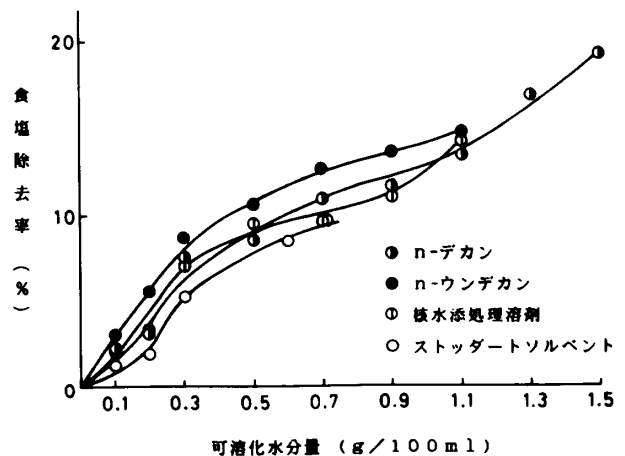


図 2. AOT (0.8%) 溶剤溶液の可溶化水分量と食塩の除去率

す。塩の除去率は可溶化水分量の増加とともに増大し、それぞれの溶剤の可溶化限界で最も大きくなる。それゆえ、塩の除去率は n -デカン $>$ n -ウンデカン $\sim$ 核水添処理溶剤 $>$ 従来品の可溶化水分量の大きさの順になる。しかし、ストッダードソルベントの可溶化限界 0.7 g/100 ml 以下の同一可溶化水分量では、食塩除去率は n -ウンデカンが常に最も高く、一方、ストッダードソルベントが最も低く、 n -デカンと核水添処理溶剤は両者の中間にある。

ところで、塩化ナトリウムのような電解質は炭化水素のような非極性溶剤にはほとんど溶解しないので、塩は AOT の逆ミセルに可溶化された水に溶解して除去されると考えると、塩の除去は Aebi⁵⁾ らによる第 2 可溶化 (secondary solubilization) で示されるように、可溶化水分量に比例して増大するはずである。しかし、実際には、塩の除去率は、図 2 にみられるように、可溶化水分量の増加とともにしだいにゆるやかな曲線になる。このことは、水を可溶化した溶剤溶液に繊維布が浸漬されると、可溶化された水の状態が変化することを示唆している。そこで、繊維布および溶液の水分量をそれぞれ測定し可溶化水分量と繊維の水分量の関係を一例として n -ウンデカンについて示すと図 3 のようになる。ここで、横軸は図 2 と対応させるために、初期の可溶化水分量で示した。繊維の水分量は可溶化水分量の増加とともに増大し、とくに、可溶化水分量が 0.3 g/100 ml、すなわち、AOT に対する水のモル比 10 以上で著しく増大する。さらに、塩の付着した汚染布の水分量は原白布にくらべて多く⁶⁾、その差はモル比 10 以上で顕著になる。塩の付着した汚染布の水分量が原白布にくらべて大きいことは、Meek⁷⁾ によって観察されたように、繊維上の塩化ナトリウムの結晶の周囲に溶剤に可溶化された水が浸透圧効果

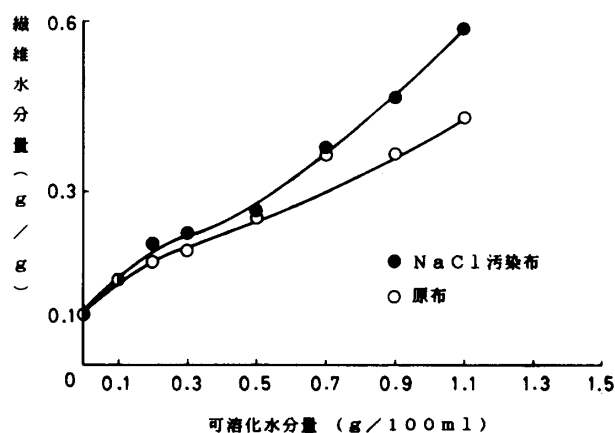


図 3. AOT (0.8%) 溶剤溶液の可溶化水分量と繊維水分量

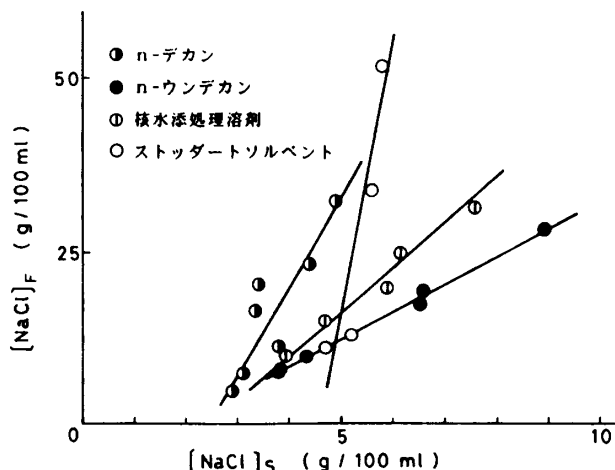


図 4. 溶剤の可溶化水と繊維の吸着水間の食塩の分配

によって析出して水滴を形成し、その水滴に塩が溶解すると水滴は消失する現象に関係していると考えられる。いずれにしろ、AOT によって溶剤に可溶化された水は繊維布に吸収され、そのために溶剤中の可溶化水分量が変化するので、これが可溶化水分量の増加に伴って塩の除去が比例しない原因になっていると考えられ、図 3 の繊維の水分量が增大する点と図 2 の塩の除去率の曲線の勾配が小さくなる点はよく対応している。そこで、AOT に対する水のモル比 10 以上で、溶剤中の可溶化水の塩濃度 $[\text{NaCl}]_s$ と繊維の吸着水の塩濃度 $[\text{NaCl}]_F$ の関係をとると、図 4 に示すように、いずれの溶剤についても直線となり、これより塩は可溶化水と吸着水の間に分配されていることがわかる⁸⁾。ここで、可溶化水の塩化ナトリウムの量は洗浄前後の布上の塩化ナトリウムの差から求めた値である。それぞれの直線の勾配より分配比 $[\text{NaCl}]_F/[\text{NaCl}]_s$ を求めると、 n -ウンデカン 4.0、核水添処理溶剤 6.4、 n -デカン 12.0、従来品 36.1 となり、この値が小さい溶剤ほど塩は可溶化水に多く溶解していることになる。しかし、いずれの溶剤についても分配比が 1 よりもかなり大きいことは、塩は可溶化水よりも吸着水に多く溶解していることを意味している。

n -ウンデカンについて、供試洗剤による塩の除去率を AOT とともに図 5 に示す。供試洗剤による塩の除去率は洗剤濃度とともに著しく増大する。供試洗剤では、水はすでに一定の割合で配合されているので洗剤濃度とともに可溶化水分量も増加する。しかし、同一可溶化水分量における塩の除去率は供試洗剤のほうが AOT にくらべてはるかに大きい。一方、供試洗剤溶液中での汚染布の水分量を測定し、AOT と比較すると、図 6 に示すように、可溶化水分量 0.1 g/100 ml、すなわち、AOT に

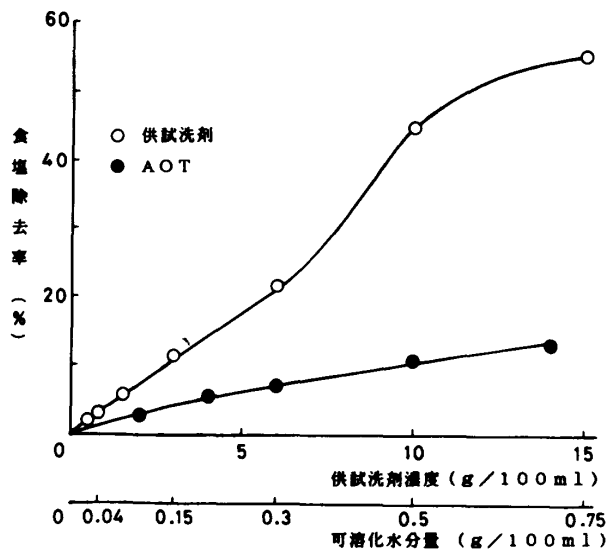
石油系溶剤 *n*-ウンデカンのクリーニング性能に関する研究

図 5. 供試洗剤による食塩の除去率

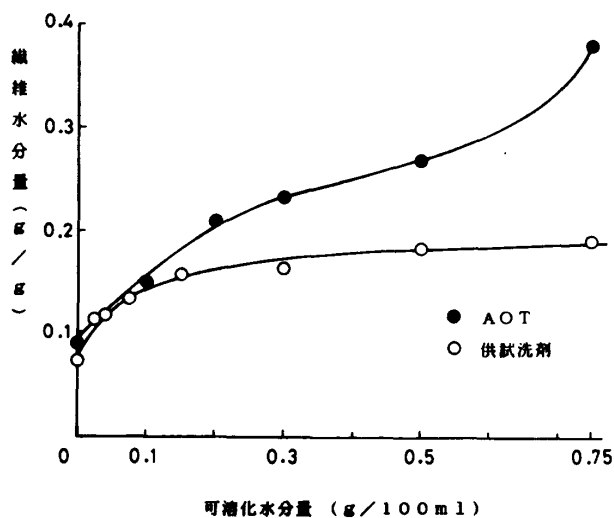


図 6. 供試洗剤溶液の可溶化水分量と繊維水分量

対する水のモル比 3 までは、汚染布の水分量は供試洗剤と AOT の系ではほぼ同程度であるが、モル比 3 以上になると、汚染布の水分量は AOT では増加するのに対して供試洗剤ではほぼ一定になる。これは供試洗剤では界面活性剤に対する水のモル比は常に一定であり、一方、AOT では可溶化水分量の増加に伴ってモル比が逐次変化するため AOT の逆ミセル中の水の状態が変化するためと考えられる。

AOT/水/*n*-デカン系において、AOT に対する水のモル比をかえて逆ミセル中の水の状態を DSC により $-50 \sim -10^{\circ}\text{C}$ まで調べると、モル比 3 以上では、逆ミセル中に凍結水が存在するが、モル比 3 以下では凍結水は存在しないことが観測された(藤井富美子, 中川美佐: 未発表)。このことはモル比 3 以下では、水は AOT の極性

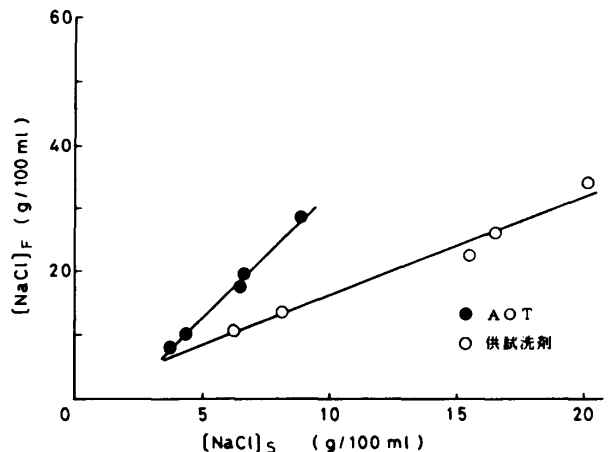


図 7. 溶剤の可溶化水と繊維の吸着水間の食塩の分配

基とイオン-双極子により水和され束縛された状態にあり、モル比 3 以上になると水は一部自由水として存在していることを意味している。供試洗剤における界面活性剤に対する水のモル比は繊維の水分量の増加の傾向から類推するとモル比 3 程度とみられる。

n-ウンデカンについて、供試洗剤溶液中の可溶化水の塩濃度 $[\text{NaCl}]_S$ と繊維の吸着水の塩濃度 $[\text{NaCl}]_F$ の関係を AOT と比較すると図 7 のような直線となり、塩の分配比 $[\text{NaCl}]_F/[\text{NaCl}]_S$ は供試洗剤のほうが AOT よりもかなり小さくなる。供試洗剤による塩の分配比は約 1.5 であり、この分配比をさらに小さくすることが高い洗浄性を得る結果となる。

(3) 油・粒子混合よごれの洗浄性

AOT 濃度をかえて各種溶剤により混合よごれを洗浄した結果を図 8 に示す。混合よごれの洗浄性は AOT 濃

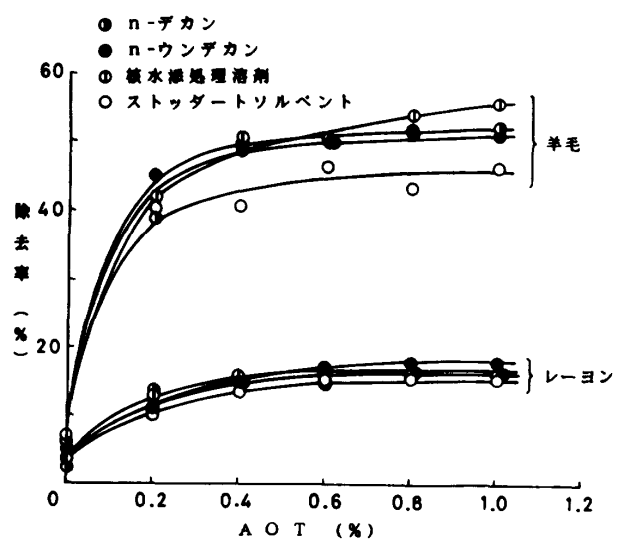


図 8. 各種溶剤による混合よごれの除去

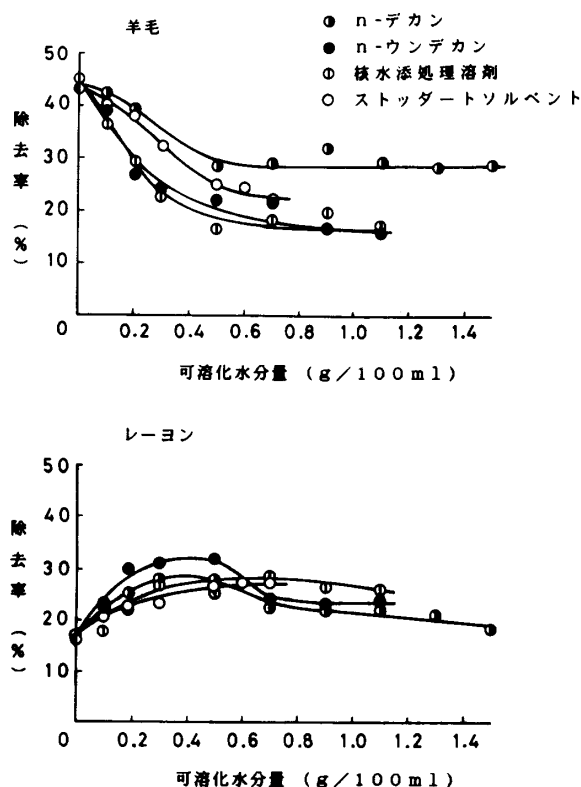


図 9. AOT 溶剤溶液の可溶化水分量と混合よごれの除去

度とともに増大するが、溶剤による差は洗浄性の低いレーヨン布についてはほとんど認められず、一方、洗浄性の高い羊毛布では、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、核水添処理溶剤などの低芳香族溶剤のほうが従来品にくらべて洗浄性は10%程度高くなっている。

AOT 濃度を0.8%一定にして、混合よごれの除去に及ぼす可溶化水分量の影響を図9に示す。レーヨン布では、いずれの溶剤についても除去率は可溶化水分量の少ない領域で増大し、その後、可溶化水分量が多くなると低下する。一方、羊毛布では、除去率は可溶化水分量が増加するにつれて漸次低下する。レーヨン布と羊毛布では、水を可溶化した溶剤溶液中での繊維による水分吸着量はほぼ同程度であり⁹⁾、一方、溶剤溶液中でのカーボンブラックの分散状態は両者では同じであると考えられるので、この可溶化水による影響の相異は繊維表面の性質に起因していると考えられる。

n-ウンデカンについて、供試洗剤による混合よごれの洗浄性を図10に示す。混合よごれの除去率は洗剤濃度とともに増大し、レーヨン布については0.8%、羊毛布では5%でほぼ一定になる。供試洗剤では洗剤濃度比例して可溶化水分量が増加するにもかかわらず除去率

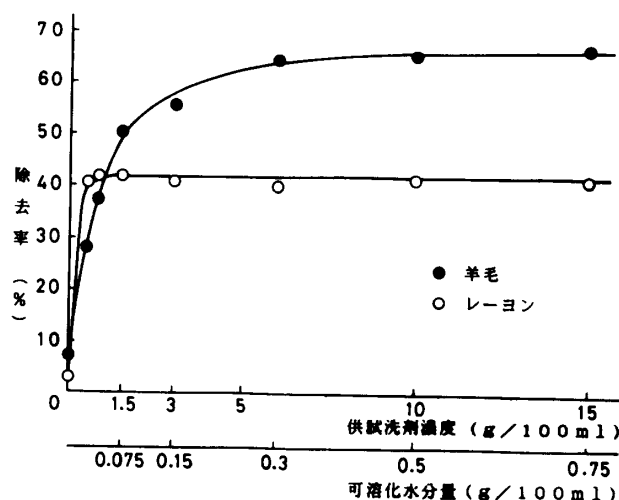


図 10. 供試洗剤による混合よごれの除去 (*n*-ウンデカン)

は AOT の場合と異なり、いずれの繊維布についてもほぼ一定になることは、3-(2) の項で述べたように、供試洗剤では、界面活性剤に対する水のモル比が常に一定で溶剤中での水の溶存状態が変化せず、その結果、繊維の水分量が一定になること、およびよごれの分散状態が変化しないことによっていると考えられる。このことは、逆に、AOT にみられる可溶化水分量の増加に伴う洗浄性の低下は可溶化水の繊維への移行、あるいは、よごれの分散状態が可溶化水の増加に伴って変化するためと推察される。

n-ウンデカンについて、水溶性よごれと油・粒子混合よごれの洗浄性に及ぼす可溶化水の影響をまとめると、図11に示すようになる。界面活性剤に対する水のモル比が変化する AOT では可溶化水分量の増加は水溶性よごれの除去を増大させる一方、混合よごれの洗浄性を低下させるので、可溶化水分量 0.5 g/100 ml、モル比にして9~15が適当と考えられる。一方、供試洗剤について、指定濃度 0.8%は混合よごれについては適正濃度とみなされるが、水溶性よごれの除去率はきわめて低い。したがって、供試洗剤の配合比をこのままにするならば、少なくとも繊維の水分量が一定になる濃度3%、可溶化水分量にして 0.15 g/100 ml 以上が望ましいと考えられる。

(4) 結 論

石油系溶剤 *n*-ウンデカンのクリーニング性能を水溶性よごれ、および、油・粒子混合よごれについて、従来の石油系溶剤と比較検討するとともに、これらのよごれの除去に及ぼす可溶化水の影響を検討した。得られた結果はつぎのようである。

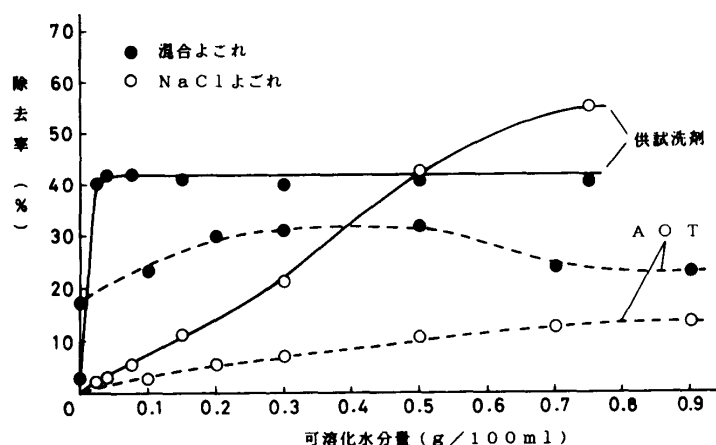
石油系溶剤 *n*-ウンデカンのクリーニング性能に関する研究

図 11. 食塩および混合よごれの除去に及ぼす可溶化水の影響
(*n*-ウンデカン)

(1) Aerosol OT 溶剤溶液による最大可溶化水分量は *n*-デカン > *n*-ウンデカン > 核水添処理溶剤 > スタッドートソルベント (従来品) の順で、低芳香族炭化水素のほうが芳香族炭化水素を含む溶剤よりも大きい。

(2) 水溶性よごれの除去は可溶化水分量の増加とともに増大し、最終的に、溶剤中の可溶化水 $[\text{NaCl}]_s$ と繊維の吸着水 $[\text{NaCl}]_f$ の間に分配され、その分配比 $[\text{NaCl}]_f/[\text{NaCl}]_s$ は *n*-ウンデカン < 核水添処理溶剤 < *n*-デカン < スタッドートソルベントの順になる。

(3) 油・粒子混合よごれの洗浄性は *n*-ウンデカン、*n*-デカン、核水添処理溶剤などの低芳香族炭化水素のほうが芳香族炭化水素を含むスタッドートソルベントにくらべてすぐれている。

(4) 可溶化水は油・粒子混合よごれの洗浄性を低下させるが、界面活性剤に対する水のモル比が小さく、常に一定であれば洗浄性の低下は生じない。

本研究の概要は平成元年度日本家政学会 第 41 回大会において発表した。

本研究の一部は平成元年度、文部省科学研究費 (一般研究 C, 01580072) により行ったことを付記し謝意を表します。また、溶剤および洗剤を提供していただきました日本鉱業㈱、ならびに日本油脂㈱に厚くお礼を申し上げます。

引用文献

- 1) 日本化学会編: 化学と工業, **42**, 884 (1989)
- 2) Clark, F.E.: *Anal. Chem.*, **22**, 553 (1950)
- 3) 今野紀二郎, 北原文雄: 表面, **15**, 709 (1977)
- 4) Kon-no, K. and Kitahara, A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 469 (1971)
- 5) Aebi, C.M. and Wiebush, J.R.: *J. Colloid Sci.*, **14**, 161 (1959)
- 6) Wentz, M.: *Detergency* (ed. by Cutler, W.C. and Kissa, E.), Marcel Dekker, New York and Basel, 472 (1987)
- 7) Meek, D.M.: *J. Textile Inst.*, **59**, 58 (1968)
- 8) 藤井富美子, 重田美智子, 奥山春彦: 繊維消誌, **22**, 45 (1981)
- 9) 藤井富美子, 奥山春彦: 油化学, **29**, 36, 409 (1980)