

示差走査熱量測定による油性汚れの 洗浄過程に関する研究

谷田貝麻美子, 駒城素子*, 中島利誠*, 橋本寿正**

(お茶の水女子大学人間文化研究科, * お茶の水女子大学家政学部, ** 東京工業大学工学部)

平成元年 10 月 26 日受理

Process of Oily Dirt Removal Examined by Differential Scanning Calorimetry

Mamiko YATAGAI, Motoko KOMAKI,* Toshinari NAKAJIMA*
and Toshimasa HASHIMOTO**

Doctoral Research Course in Human Culture, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo 112

**Faculty of Home Economics, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo 112*

***Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152*

The removal of process of oleic acid from fibrous substrates in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate (SDS) has been investigated using differential scanning calorimetry (DSC). The DSC heating curves for the fibrous specimens soiled with oleic acid and then washed with an aqueous solution of SDS have shown two distinct endothermal peaks; one is due to the melting of ice adhering to the specimens, and the other is due to the melting of oleic acid remaining on the specimens. A broad endothermal peak attributable to a liquid crystalline phase composed of SDS, water, and oleic acid on the specimens in the washing process has also been observed between the melting peaks of ice and oleic acid. The change of DSC curves with washing time suggests that the formation of a liquid crystalline phase would make some contribution to the removal of oleic acid.

(Received October 26, 1989)

Keywords: washing process 洗浄過程, oily dirt 油性汚れ, differential scanning calorimetry 示差走査熱量測定, liquid crystal 液晶.

1. 緒 論

近年, 油性汚れの洗浄において, 界面活性剤水溶液と油性汚れとの接触界面での界面活性剤・水・油性汚れからなる液晶相の形成が, 重要な役割を果たすことに関心が寄せられている¹⁾²⁾. ところで, 著者らは, 繊維に付着した油性汚れが界面活性剤水溶液中で除去されていく過程を調べる新しい手段として, 示差走査熱量測定 (DSC) の応用を提案した³⁾. この方法は, 油性物質で汚染し一定時間洗浄を行った後の繊維試料を急冷することによって, 繊維に残留している油性物質を凍結し, その昇温 DSC の融解挙動から, 残留油性物質の量と状態に

ついて情報を得ようとするものである. 洗浄時間を変えることにより, 洗浄の進行に伴う油性物質の量的変化や状態変化を DSC 曲線の変化として観察すれば, 洗浄過程の追跡を行えることから, 洗浄過程と液晶相の形成とのかかわりを検討するのに有効な方法である.

既報³⁾では, 繊維に付着している脂肪アルコールが, ある濃度以上の界面活性剤水溶液中において界面活性剤・水とともに液晶相を形成し, その後水溶液中に放出される過程を DSC 曲線の変化としてとらえることができた.

本研究では, この DSC 法により, 界面活性剤水溶液

中における繊維からの油性物質の除去過程と液晶相形成とのかわりについて、人体汚垢に多く含まれる長鎖の不飽和脂肪酸⁴⁾を汚れのモデル物質として、ひき続き検討を行った。

2. 実験方法

(1) 試料

界面活性剤として、ドデシル硫酸ナトリウム（和光純薬工業製、純度 95 % 以上、以下 SDS と略す）を使用した。油性汚れのモデル物質として、オレイン酸（*cis*-9-オクタデセン酸、東京化成工業製、純度 99 % 以上）を使用した。界面活性剤、油性物質ともに、市販試薬をそのまま使用した。水は、イオン交換のち蒸留して使用した。また、繊維試料としてセルロース（アドバンテック製定量濾紙 No. 7）およびポリエステル（不織布をエタノールおよびベンゼン抽出により精製したもの）の 2 種を使用した。

(2) 汚染および洗浄

繊維試料を、使用する DSC 試料容器内部の底面の大きさにあわせて、直径 3.5 mm の円形に切り取った。切り取った繊維試料 1 枚あたりの重量は、セルロースでは約 0.9 mg、ポリエステルでは約 1.5 mg であった。これらの繊維試料を 20℃ でオレイン酸に 1 時間浸漬したのち、ろ紙で軽くおさえることによって過剰に付着しているオレイン酸をとり除き、1 日放置して汚染繊維試料とした。

洗浄は、汚染繊維試料を異なる濃度と温度の SDS 水溶液 10 ml に所定時間浸漬することによって行った。このさい、洗浄の攪拌は行わなかった。洗浄後、繊維試料に付着している過剰の水溶液をろ紙で軽くとり除き、DSC 測定に供した。

(3) DSC 測定

DSC 測定は、セイコー電子製 SSC 560 型走査熱量計により行った。試料をアルミニウム製 DSC 試料容器に密閉し、冷却速度約 10℃/分で -40℃ まで冷却して、水およびオレイン酸を固化した。その後、昇温速度 1℃/分で昇温して DSC 曲線を得た。試料重量は約 1~3 mg とした。繊維試料の測定の基準物質には、未汚染の繊維試料を使用した。温度および熱量の校正物質には、水を使用した。

(4) 偏光顕微鏡観察

液晶相形成の確認は、既報⁵⁾と同様に偏光顕微鏡（ニコン製 OPTIPHOTO-POL 型）を用いて、光学的異方性の有無を調べるにより行った。異なる濃度の SDS

水溶液とオレイン酸を種々の温度で接触させ、30 分後にその接触界面を観察した。また、SDS・水・オレイン酸を攪拌混合した試料についても観察を行った。

3. 結果と考察

(1) SDS・水・オレイン酸混合試料の DSC

洗浄過程の検討に先立ち、SDS 濃度の異なる a, b 2 種の SDS・水・オレイン酸混合試料を調製し、それらの DSC 曲線を比較した。

試料 a は 20% SDS 水溶液 1: オレイン酸 1 (v/v)、試料 b は 0.1% SDS 水溶液 1: オレイン酸 1 (v/v) の混合物を、それぞれ十分攪拌したものである。30℃においてこれらの試料の偏光顕微鏡観察を行ったところ、試料 a では明らかな光学的異方性が観察されたのに対し、試料 b では等方的な液滴のみが観察された。したがって、30℃において試料 a は液晶を含む混合物であるが、試料 b は液晶を含まないエマルジョンであると考えられる。

Fig. 1 は、試料 a, b をそれぞれ 30℃ で 20 分間放置してから冷却し、その後昇温して得た DSC 曲線である。a, b いずれの試料も、0℃ 付近に氷の融解による吸熱ピークを示す。一方、13℃ 付近と 16℃ 付近の吸熱ピークは、オレイン酸の融解ピークである。オレイン酸は α, β ,

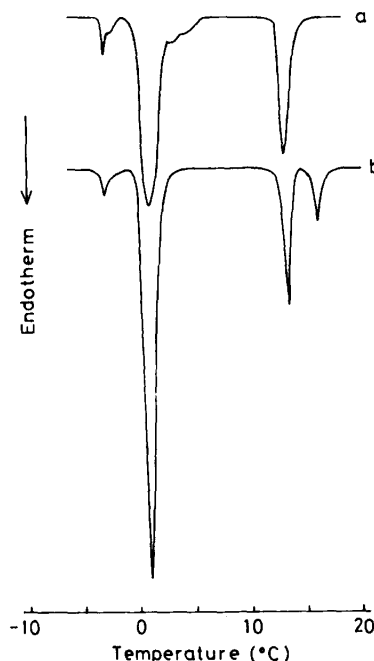


Fig. 1. DSC curves for SDS-water-oleic acid mixtures a, 20% aqueous SDS solution: oleic acid (1: 1, v/v), sample weight: 2.47 mg. b, 0.1% aqueous SDS solution: oleic acid (1: 1, v/v), sample weight: 2.54 mg. Heating rate: 1°C/min.

示差走査熱量測定による油性汚れの洗浄過程に関する研究

γ の三つの結晶多形を示し、 α と β はそれぞれ 13.3°C および 16.2°C に融点をもつこと、また、 γ は昇温により -2.2°C で α に固相転移することが明らかにされている⁶⁾。Fig. 1 の a, b いずれの DSC 曲線にも、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移による吸熱ピークが低温域に現れている。また、試料 a には α のみ、試料 b には α , β 双方の融解ピークがみられる。オレイン酸の結晶化は冷却条件に大きく影響され、冷却速度によっては DSC 曲線に α , β 二つの融解ピークが同時に観測されると報告されている⁶⁾。また、冷却速度を等しくしても、試料内のオレイン酸の分布によっては、結晶化のさいの温度条件がわずかに違ってくる可能性がある。これらのことから、液晶を含む混合物である a とエマルジョンである b とでは、試料内のオレイン酸の分布が異なるために結晶化速度に違いが生じ、その結果、試料 a では α のみ、試料 b では α , β 双方の結晶が生成したものと推測される。さらに、液晶を含む試料 a の特徴として、2°C 付近から 6°C 付近にかけて、ブロードな吸熱ピークが認められる。

次に、Fig. 1 の融解ピーク面積を用いて定量性の検討を行った。氷、オレイン酸それぞれの融解ピーク面積と融解熱の値を用いて、a, b それぞれの試料に含まれる水およびオレイン酸量を求めた。融解熱は文献値を用い、氷は 6.01 kJ/mol⁷⁾、オレイン酸は α が 39.6 kJ/mol、 β が 51.9 kJ/mol⁶⁾ とした。計算の結果、b のエマルジョンでは、水、オレイン酸ともほぼ仕込み量どおりに算出された。これに対し、液晶を含む試料 a では 2~6°C のブロードな吸熱ピークを考慮せず、氷とオレイン酸の融解ピークだけを用いて計算すると、水は仕込み量の約 9 割、オレイン酸は約 8 割となった。したがって、ここで算出されない水およびオレイン酸は、凍結前の試料において SDS とともに液晶相に含まれていると推測される。

昇温過程でみられる 2~6°C のブロードな吸熱ピークは、凍結前の偏光顕微鏡観察で液晶相の存在が認められる試料のみに観測されることから、凍結前の試料中に含まれる液晶相に由来するものと考えられる。また、上記の試料 a をいったん凍結したのち、再び室温まで昇温して偏光顕微鏡観察を行ったところ、やはり液晶相の存在が確認された。しかし、本実験の結果からは、この吸熱ピークは液晶相の関係するどのような転移によるものか明らかではない。また、この吸熱ピークは比較的広い温度域に現れることから、液晶相の組成は一定ではなく、ある幅をもったものと推測される。このように油性物質と氷のそれぞれの融点の中間温度域にブロードな吸熱の

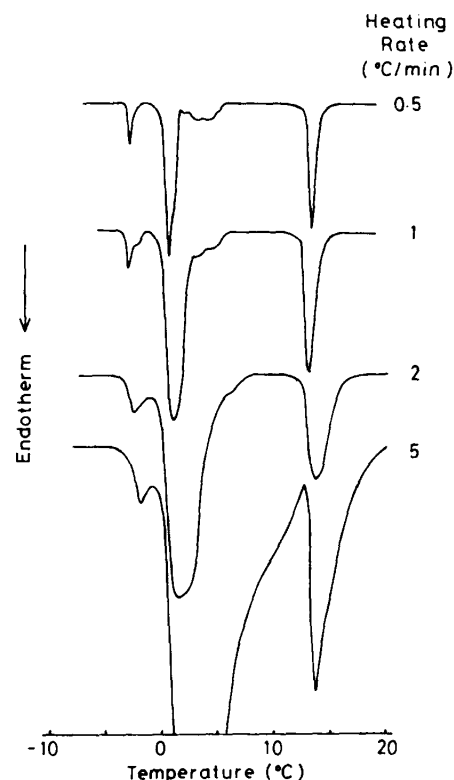


Fig. 2. Effect of heating rate on DSC curve for a 1:1 (v/v) mixture of 20% aqueous SDS solution and oleic acid

Sample weight: 2.3–2.8 mg.

現れる現象は、SDS・水・オクタノール 3 成分系においても観察された³⁾⁸⁾が、本研究のオレイン酸を含む系のほうがより顕著である。

Fig. 1 の液晶を含む試料 a について、0.5°C/分から 5°C/分の範囲で昇温速度を変えて DSC 測定を行った結果を Fig. 2 に示す。昇温速度 2 または 5°C/分では、氷の融解ピークが大きく現れたり、氷とオレイン酸の融解ピークが接近したりすることによって、液晶相に由来すると考えられる吸熱ピークが不明瞭となる。昇温速度を 1 または 0.5°C/分とすると、2~6°C 付近にブロードな吸熱ピークが明瞭に観測される。このように、転移温度が接近した測定においてわずかな熱変化を観測するには、昇温速度の選択がきわめて重要である。本実験ではピーク分離と定量性の双方から考慮して、最適昇温速度を 1°C/分とした。

(2) DSC による洗浄過程の検討

1) 汚染繊維試料の DSC

オレイン酸で汚染したセルロース試料の DSC 曲線を Fig. 3 に示す。-3°C 付近にオレイン酸の $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移に

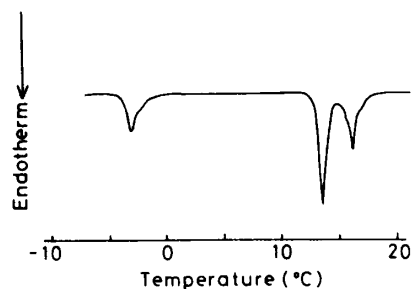


Fig. 3. DSC curve for cellulose specimen soiled with oleic acid

Heating rate: 1°C/min.

よる吸熱ピーク, また 13°C 付近と 16°C 付近に α , β のそれぞれの融解吸熱ピークがみられる. $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移による吸熱ピークは, 後に示す洗浄後の繊維試料の DSC 曲線にもしばしばみられるが, 洗浄過程とは直接関係しないので, 本論文では以後論じない. また, α , β 二つの融解ピークは, Fig. 1 のエマルジョン試料 b と同様に, 繊維に付着しているオレイン酸が冷却過程で結晶化するさい生じる, 結晶多形の結果である. ポリエステル試料についても, これと同様の DSC 曲線が得られた.

Fig. 3 のオレイン酸の融解ピーク面積と, 先に示したオレイン酸の融解熱の値を用いて, 各繊維につき試料 1 枚あたりのオレイン酸付着量を求めた. 5 枚ずつ測定した結果の平均は, セルロースでは約 0.57 mg, ポリエステルでは約 0.82 mg であり, いずれも対繊維重量にして約 50~60 % であった. これらの値は, 汚染前後の繊維試料の重量変化から求めたオレイン酸付着量によく一致する.

2) 洗浄の進行に伴う DSC 曲線の変化

次に, 汚染した繊維試料を SDS 水溶液に浸漬することによって洗浄した. 洗浄時間が長くなるにつれて, 洗浄後の繊維試料の DSC 曲線に変化が見いだされた. 汚染セルロースを 20°C の 10% SDS 水溶液に所定時間浸漬した場合の代表的な DSC 曲線を, Fig. 4 に示す. なお偏光顕微鏡観察の結果, この洗浄条件では, SDS 水溶液とオレイン酸との接触界面に液晶相の形成が認められた.

洗浄後の繊維試料には, ろ紙でとり除けない若干量の SDS 水溶液が付着しており, Fig. 4 の 0°C 付近の吸熱ピークは, その凍結水の融解によるものである. 洗浄時間が長くなるにつれて, 付着水溶液による氷融解ピークはしだいに大きくなる. また, 13°C 付近と 16°C 付近の吸熱ピークは, 繊維に残留しているオレイン酸の融解によるものである. 残留オレイン酸の融解ピークは, 洗浄

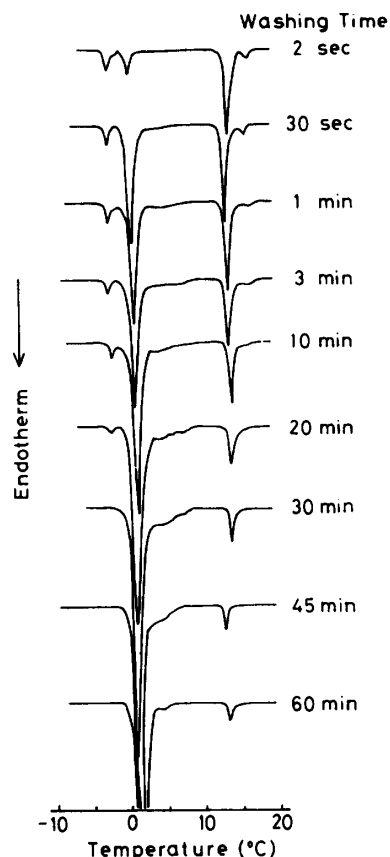


Fig. 4. DSC curves for cellulose specimens soiled with oleic acid and then washed with 10% aqueous SDS solution at 20°C for various washing times

Heating rate: 1°C/min.

時間の経過に伴って徐々に小さくなる. 結晶多形については, 以降の議論に関係がないので省略する. 一方, 洗浄時間が 1 分を超えるころから, 2~6°C 付近にブロードな吸熱ピークが現れ始め, 洗浄時間の経過とともに徐々に大きくなり, やがて再び小さくなっていく傾向にある. このブロードな吸熱ピークの温度域は Fig. 1 に示した液晶を含む試料 a において見いだされたのと同じであることから, SDS・水・オレイン酸から成る液晶相に由来すると考えられる. このことは, 冷却前の繊維試料上に液晶相が形成されていることを示すものである.

Fig. 4 のオレイン酸の融解ピーク面積から, 液晶相を形成しないで繊維に残留しているオレイン酸量を算出した. また, 凍結水の融解ピーク面積から, 繊維に付着している水の量を算出した. これらを洗浄時間に対してプロットしたのが Fig. 5 である. 一方, 2~6°C 付近のブロードな吸熱ピークは, 前述のようにかかなり広い組成範囲をもつ液晶相に由来すると考えられるので, 定量的な取扱いは現時点では困難であるが, 液晶相が形成されて

示差走査熱量測定による油性汚れの洗浄過程に関する研究

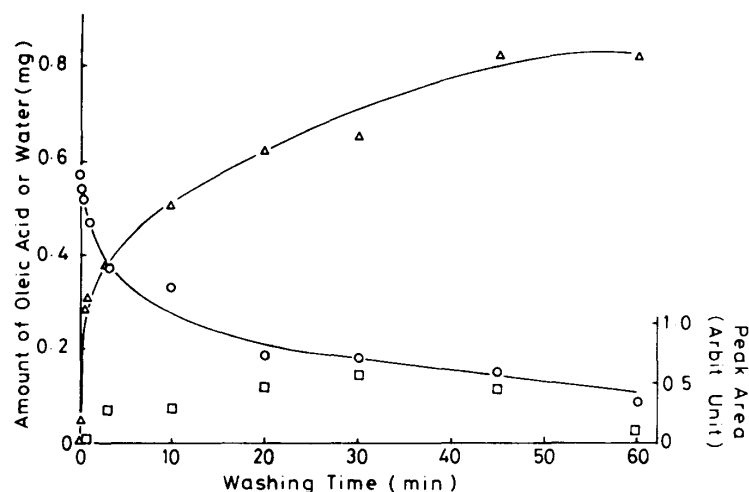


Fig. 5. Residual oleic acid (○) and adhering water (△) on cellulose specimens after washing with 10% aqueous SDS solution at 20°C, and peak area for a liquid crystalline phase (□) plotted against washing time

いることのめやすとして、そのピーク面積を用いて洗浄過程を論じられると考え、便宜的にピーク面積をプロットした。

Fig. 5 から、洗浄時間の経過に伴う繊維からのオレイン酸の除去と、繊維への水の浸透のようすが明らかである。オレイン酸は、短い洗浄時間でもかなり除去される。一方、液晶相の存在を示す吸熱ピーク面積は、浸漬直後には観測されないが、浸漬後1分くらいから現れ始め、20～40分くらいで最も顕著となり、さらに長時間浸漬するとしだいに減少していく。このことから、オレイン酸が、SDS・水とともに液晶相を形成した後に除去されるという洗浄機構が明確になるには、洗浄温度や SDS 濃度などに依存するある一定の浸漬時間が必要であると考えられる。浸漬時間が短いときは、液晶相を経由しない可溶化や自然乳化などの洗浄機構が主として働くと推測される。

汚染ポリエステルを Fig. 4 と同じ条件で洗浄した場合も、同様な結果が得られた。

以上のことから、Fig. 4 の洗浄条件において、DSC 曲線の変化よりとらえられた洗浄過程は、① 繊維への SDS 水溶液の浸透、② 可溶化や自然乳化などによる繊維からのオレイン酸の離脱、③ SDS・水・オレイン酸による液晶相の形成、④ 繊維からの液晶相の離脱あるいは液晶相の溶解などから成るといえる。

本法によって、繊維に付着しているオレイン酸の一部が液晶相を経由して外部の水溶液中に離脱していく過程をとらえることができた。これは、洗浄の中途段階にある油性物質を急冷固化するため、その量と状態の変化を

観測できるという、本法の利点によるものである。既報³⁾では、比較的鎖長の短い飽和脂肪アルコールを汚れるモデル物質として用い、DSC 曲線の変化から、本報と同様に、脂肪アルコールが液晶相を経由して除去される過程がとらえられた。これらの結果は、本法が、種々の油性物質に対して適用できることを示唆し、液晶相の形成を伴うような複雑な洗浄過程をとらえる方法として有力であることを示すものである。

3) 洗浄条件の影響

Fig. 6 は、種々の濃度の SDS 水溶液によって 20°C で 5 分間浸漬洗浄した汚染セルロースの DSC 曲線である。SDS 濃度による差が明瞭に現れており、SDS 高濃度で洗浄したもののほど残留オレイン酸の融解ピークが小さく、逆に液晶相の存在を示す吸熱ピークは顕著である。Fig. 6 において、0.5% SDS 水溶液で洗浄した汚染セルロースの DSC 曲線では、2～6°C 付近に液晶相の存在を示す吸熱ピークは認められない。しかし偏光顕微鏡観察では、20°C において、0.4% 以上の SDS 水溶液とオレイン酸との接触界面に液晶相の形成が認められた。これらの結果から、SDS が比較的低濃度のとき、液晶相はごく局所的にしか形成されずしかもきわめて不安定であるため DSC で観測されるに至らないが、SDS が高濃度になると、十分安定な液晶相が形成され DSC で明瞭に観測されるようになったものと考えられる。

さらに、洗浄温度の影響を調べた。Fig. 7 は、60°C の 10% SDS 水溶液で、時間を変えて浸漬洗浄した汚染セルロースの DSC 曲線の変化である。偏光顕微鏡観察の結果、この洗浄条件下でも SDS 水溶液とオレイン酸と

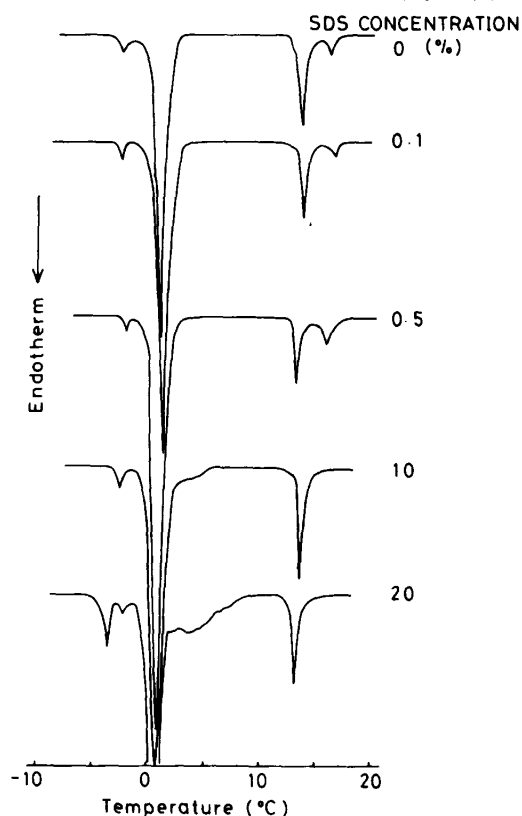


Fig. 6. DSC curves for cellulose specimens soiled with oleic acid and then washed with aqueous SDS solutions of various concentrations for 5 min at 20°C

Heating rate: 1°C/min.

の接触界面に液晶相の形成が認められた。Fig. 7 では、Fig. 4 の 20°C での洗浄の場合と同様の変化が、20°C の場合よりも短時間のうちに進行している。また、2~6°C 付近の液晶相の存在を示す吸熱ピークは、20°C の場合に比べると小さくなっている。

Fig. 8 は、Fig. 7 のオレイン酸および氷の融解ピーク面積から、液晶相を形成しないで繊維に残留しているオレイン酸量および付着水量をそれぞれ算出し、洗浄時間に対してプロットしたものである。20°C での洗浄の結果もあわせてプロットした。60°C では、20°C の場合に比べて、繊維への SDS 水溶液の浸透も、繊維からのオレイン酸の離脱も、ともに進行の速いことが明らかである。高温では、液晶相の分散や溶解が盛んであると考えられる。このような液晶相の溶解促進を含めた洗浄に対する温度上昇の効果が、DSC 測定によってとらえられたといえる。

4. 結 論

SDS 水溶液中でオレイン酸が繊維から除去されてい

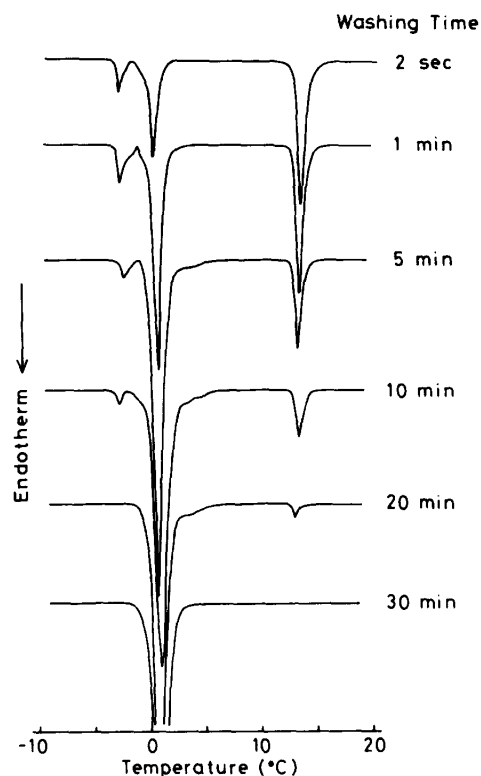


Fig. 7. DSC curves for cellulose specimens soiled with oleic acid and then washed with 10% aqueous SDS solution at 60°C for various washing times

Heating rate: 1°C/min.

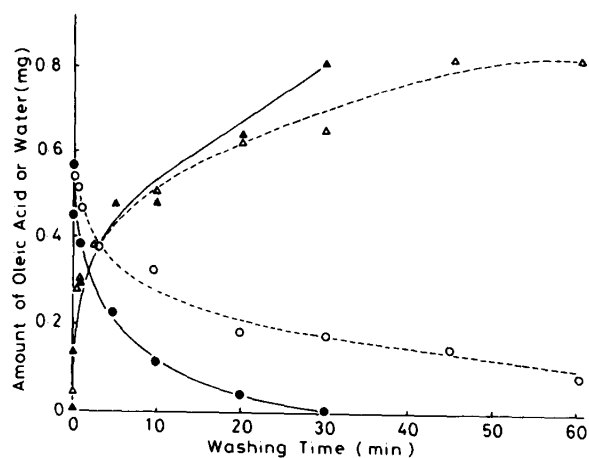


Fig. 8. Residual oleic acid (●) and adhering water (▲) on cellulose specimens after washing with 10% aqueous SDS solution at 60°C plotted against washing time

Residual oleic acid (○) and adhering water (△) at 20°C shown in Fig. 5 are also plotted.

く過程について、洗浄途中の繊維試料を急冷することによって繊維に残留しているオレイン酸を凍結し、その昇

示差走査熱量測定による油性汚れの洗浄過程に関する研究

温 DSC の融解挙動を調べるという方法で検討した。実験結果をもとに以下の結論を得た。

(1) 洗浄途中の繊維試料の DSC 曲線において, SDS・水・オレイン酸からなる液晶相に由来すると考えられる吸熱ピークが観測された。このことから, オレイン酸除去への液晶相形成の関与が示唆された。

(2) オレイン酸の除去と液晶相形成とのかかわりは, SDS 濃度や温度などの洗浄条件に影響されるが, 本法は, このような除去過程の相違をとらえることができる。

(3) 本法は, 人体汚垢に含まれる種々の油性物質に適用が期待される。

本研究は, 第 21 回洗浄に関するシンポジウム (1989, 東京) において発表した。また本研究の一部は, 昭和 63 年度科学研究費補助金 (奨励研究 A) によって行われた。

引用文献

- 1) 山田 泉, 黒岩茂隆: 家政誌, **37**, 541 (1986)
- 2) 山田 泉, 黒岩茂隆: 家政誌, **37**, 1063 (1986)
- 3) 谷田貝麻美子, 駒城素子, 中島利誠, 橋本寿正: 繊維学誌, **45**, T-102 (1989)
- 4) 林 信太, 井上恵雄: 油化学, **18**, 242 (1969)
- 5) Yatagai, M., Komaki, M., Nakajima, T. and Hashimoto, T.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 154 (1990)
- 6) Suzuki, M. and Ogaki, T.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1600 (1985)
- 7) 日本化学会編: 化学便覧 (改訂 3 版), 基礎編 II, 丸善, 267 (1984)
- 8) Yatagai, M., Komaki, M., Nakajima, T. and Hashimoto, T.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 1651 (1989)