

液体二酸化炭素を用いた洗浄システムと 各種人工汚染布に対する洗浄性

原 田 雅 史

(奈良女子大学生生活環境学部)

原稿受付平成 16 年 1 月 15 日；原稿受理平成 17 年 1 月 26 日

Dry-Cleaning Washing Systems Using Liquid CO₂ and Their Detergency for Various Artificially Soiled Fabrics

Masafumi HARADA

Faculty of Human Life and Environment, Nara Women's University, Nara 630-8506

Commercially available dry-cleaning solvents, such as hydrocarbon from petroleum distillates (aromatic, paraffin, naphthene) and tetrachloroethylene (perc), have done serious damages to our environment. In order to overcome these environmental problems, we have developed dry-cleaning washing systems for textile articles with liquid CO₂ as a substitute solvent. Liquid CO₂ is well known to be a greatly promising solvent because it is inexpensive, nontoxic and nonflammable. In this study, cleanings of some artificially soiled fabrics using both liquid CO₂ in high pressure equipment and aqueous surfactant solutions in H₂O and organic solvent (AK-225), with mechanical force by means of a magnetic stirrer, have been carried out to estimate and compare their detergencies obtained from reflectance measurements. As a result, the cleaning of oil stains made with motor oil with liquid CO₂ has a detergent efficiency of about 44%. The detergency increases with the addition of AOT, while it decreases with the addition of PEG. This increase of detergency with the addition of AOT might be due to the formation of O/W emulsions composed of a large amount of AOT in the mixture of liquid CO₂ and water, because the solubility of AOT is higher in water than in liquid CO₂, and thus CO₂ droplets in the water phase would be able to encapsulate oil stains such as those caused by motor oil. On the other hand, in the case of cleanings of water-soluble stains (coffee, red wine, etc.) using liquid CO₂, the detergency remarkably increases, even with the addition of small amounts of aqueous surfactant solutions to liquid CO₂.

(Received January 15, 2004; Accepted in revised form January 26, 2005)

Keywords: dry-cleaning ドライクリーニング, liquid carbon dioxide 液体二酸化炭素, artificially soiled fabrics 人工汚染布, reflectance 表面反射率, detergency 洗浄効率.

1. 緒 言

近年, 世界的にドライクリーニング溶剤による土壌, 地下水, 大気等への環境汚染問題が深刻化している. 1950 年代後半から 1960 年代にかけて, ドライクリーニング溶剤として石油系溶剤, テトラクロロエチレン (以後パークという), フッ素系溶剤 CFC113 が開発された. 1980 年代には欧米ではパークと CFC113 が主流となった. 一方, 日本においては, パークと CFC113 の使用は大きく伸びたが, 石油系溶剤も使用され続けた¹⁾. 1975 年には新たに 1,1,1-トリクロロエ

タンが使用され始めたが, 1987 年のモントリオール議定書の採択により, CFC113 と 1,1,1-トリクロロエタンが段階的削減の対象となり, 1995 年末には全廃された²⁾.

このように溶剤の取扱いの規制が厳しくなり, 環境負荷が少なく, 安全性の高い代替溶剤が必要とされている. 現在, パーク代替溶剤にはハイドロカーボン (石油系溶剤), プロピレングリコールエーテル, シリコン系溶剤, 液体二酸化炭素などがある. ハイドロカーボンは, パークに比べ脱脂力が低く, 取扱いを誤ると

爆発の危険性を伴うことが欠点となっている。プロピレングリコールエーテルは、分子構造上、水と混合し易く水を加えた溶液として使用できるため、クリーニング作用は穏やかで、水溶性汚れの除去にも優れている。しかし、共沸物であるため水と適切な割合で配合する必要がある。シリコン系溶剤は環境負荷が少ない点では優れているが、洗浄力が劣ると言われている。また、ウェットクリーニングはドライクリーニングの補助的な洗浄法としては優れた一面を持っているが、ドライクリーニングの代替洗浄技術としては完成されていない³⁾。このような状況の中で、環境への負荷の少ない新溶剤として期待されているのが液体二酸化炭素（あるいは超臨界二酸化炭素）溶媒である⁴⁾⁵⁾。

二酸化炭素は常温常圧では気体であるが、ある温度以下で圧縮すると液化し、さらに条件によっては液体でも気体でもない超臨界状態になる⁶⁾。1910年以降、液体あるいは超臨界二酸化炭素は抽出剤として用いられている。例えば、コーヒーからカフェイン、タバコからニコチンとタール、植物からエッセンシャルオイルなどが抽出されている。

そこで、本研究では液体二酸化炭素を用いた洗浄システムの作製と、同システムによる各種人工汚染布を用いた洗浄試験を行った。また、液体二酸化炭素に少量の水、界面活性剤（あるいは酵素）を添加すると、水溶性汚れの洗浄効率が向上することが報告されている⁷⁾。そこで液体二酸化炭素/水混合ならびに液体二酸化炭素/水/界面活性剤の3成分混合による乳化系における洗浄試験を行った。ここでは液体二酸化炭素に対し水と界面活性剤溶液の添加条件を変えて洗浄を行い、水あるいはフッ素系溶剤（AK-225）を洗浄媒体とした洗浄と比較し、その洗浄性について詳しく検討した。さらに、本研究で使用した機械力の小さい回転子（スターラーチップ）の回転液流による液体二酸化炭素洗浄システムでの洗浄性と、同様の回転液流（以下、スターラー攪拌洗浄と呼ぶ）による水やAK-225溶剤を媒体とする場合の洗浄性を比較して、液体二酸化炭素溶剤を媒体として用いた場合の洗浄性に及ぼす影響についても検討した。なお、洗浄力は測定で得られた表面反射率をケベルカムンクの式に代入して算出した洗浄効率を比較することで評価した。また、各種人工汚染布（特に色素汚れ汚染布）の洗浄における色変化について、液体二酸化炭素洗浄と他の溶剤を用いた洗浄とを、明度、色差によって比較した。

2. 試料および実験方法

(1) 試料

1) 界面活性剤

試料として用いた界面活性剤は、非イオン性界面活性剤のポリエチレングリコールラウリルエーテル（酸化エチレンの付加モル数 $n=9$ （平均））（以下PEGと略す、ナカライテスク社製、分子量 M.W.=582.92）、陰イオン性界面活性剤のジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム（以下AOTと略す、ナカライテスク社製、分子量 M.W.=444.56、純度98.8%）、フッ素系界面活性剤の4-[パーフルオロ(1-エチル-2-メチル-1-プロペニル)オキシ]ベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下FT110と略す、陰イオン性界面活性剤、ネオス社製、分子量 M.W.=476.21）と α -メチル- ω -[パーフルオロ(2-イソプロピル-1,3-ジメチル-1-ブテニル)オキシ]ポリオキシエチレン（ $n=22$ （平均））（以下FT250と略す、非イオン性界面活性剤、ネオス社製、分子量 M.W.=1431.24）である。Fig. 1に詳細の構造式を示す。

2) 人工汚染布

人工汚染布には、Table 1に示す汚れ成分や繊維組成の異なる汚染布（S-1～S-8）を用いた。Acid dye汚染布（S-1）は株式会社八木（東京都八王子市）から、また、WFK汚染布（S-2～S-8）はドイツのクレフェルド洗濯科学研究所（Wascherei Forschung Institute of Krefeld）で作製されたものを、日本資材（株）から購入した。

3) 溶剤

純度99.9%の二酸化炭素を用いた。また、フッ素系溶剤AK225（主成分は $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ と $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ の混合物（混合比45/55）、旭硝子（株）製）を使用した。蒸留水は和光純薬工業（株）から購入したものを使用した。

(2) 液体二酸化炭素洗浄システムの作製

液体二酸化炭素をクリーニング溶剤として用いるためには高い圧力に耐える洗浴槽が必要である。そこで、耐圧セル（材質：SUS316、容積約2.2 ml、内寸 ϕ 12 mm $\times$ 12 mmの円柱型）を洗浴槽とする二酸化炭素洗浄システムを製作した（Fig. 2）。この装置を利用し、以下のような方法で洗浄試験を行った。まず、耐圧性貯蔵容器（Reservoir）に、送液ポンプ（SCF-Get、日本分光（株）製）を用いて、圧力250 bar前後になるまでボンベから液体二酸化炭素を送液した。次に、予め被洗物、界面活性剤水溶液、および回転子（スター

液体二酸化炭素を用いた洗浄システムと各種人工汚染布に対する洗浄性

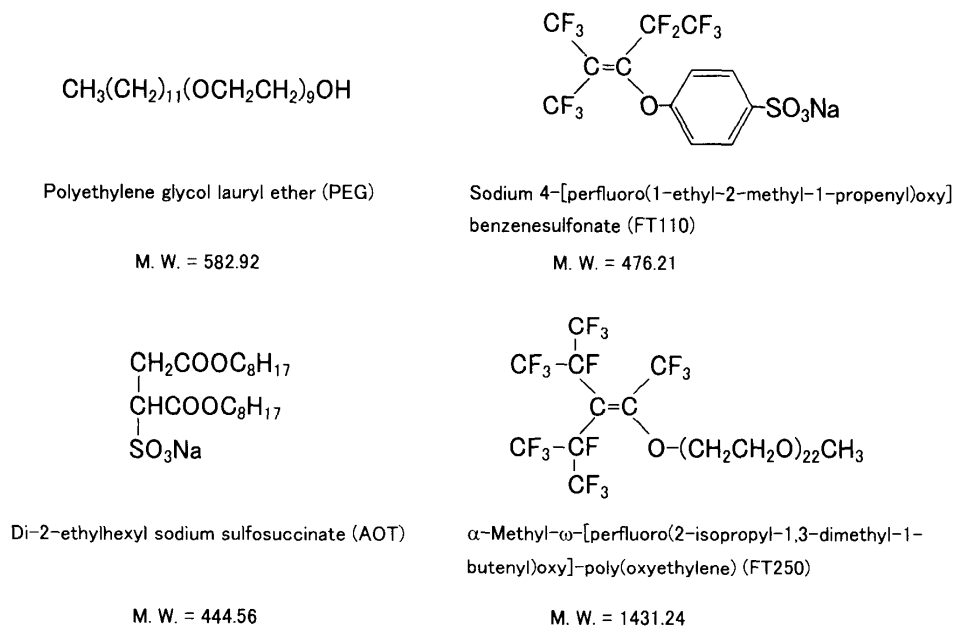


Fig. 1. Surfactants used in this experiment

Table 1. Soiling agents of test fabrics

No.	Abridged name	Materials of white cloths before soiling	Soiling agent
S-1	Acid dye	polyester 65%/cotton 35%	Acid Violet 6 B
S-2	WFK 10 GM	cotton 100%	Used motor oil
S-3	WFK 10 MU	cotton 100%	Cosmetics for make-up
S-4	WFK 10 PF	cotton 100%	Pigment/Vegetable oil
S-5	WFK 10 TE	cotton 100%	Clay
S-6	WFK 30 BB	polyester 100%	Blackberry juice
S-7	WFK 30 K	polyester 100%	Coffee
S-8	WFK 30 L	polyester 100%	Red wine

WFK: Wascherei Forschung Institute of Krefeld.

ラーチップ)を入れて密閉しておいた耐圧セルに、貯蔵容器に溜めた液体二酸化炭素をゆっくりと導入した。耐圧セルがおおよそ 120 bar で一定になった後、マグネチックスターラーを用いて回転子を一定速度 (200 rpm) で回転させて洗浄を行った。洗浄中は被洗物を固定させなかった。洗浄操作中、耐圧セル (洗浴槽) を恒温水槽 (Yamato Thermo-Mate BF400) に入れ、温度を 35℃ に設定した。所定時間洗浄後、後方バルブを開けて使用した二酸化炭素と界面活性剤水溶液を放出し、再度バルブを閉め、液体二酸化炭素を送液してすすぎ操作を行った。すすぎ操作は、清浄な液体二酸化炭素を送液し、同様にマグネチックスターラーを回転させて行った。その後、すすぎに使用した液体二

酸化炭素を、後方バルブを開けて放出した。

(3) 洗浄力試験

1) 界面活性剤水溶液の調製

非イオン性界面活性剤水溶液として 10 mm の PEG 水溶液を調製し、陰イオン性界面活性剤として 10 mm の AOT 水溶液を調製した。フッ素系界面活性剤として、105 mm の FT110 水溶液と 35 mm の FT250 水溶液をそれぞれ調製した。

2) 液体二酸化炭素を用いた洗浄試験

洗浴槽に、予め回転子、界面活性剤水溶液等の添加剤を所定量入れ、次に 1 cm×1 cm 人工汚染布 1 枚を固定せず回転子の上に置いた状態で耐圧セル (洗浴槽) を密閉した。この洗浴槽を 35℃ の恒温水槽に浸漬し、

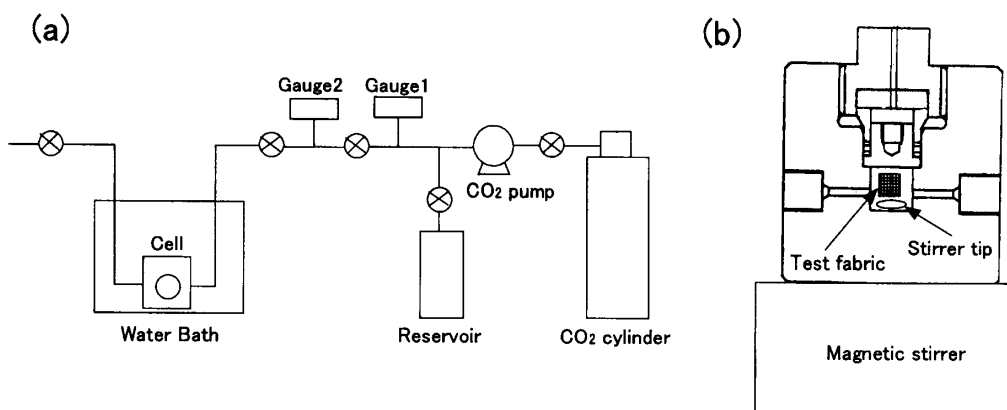


Fig. 2. (a) Dry-cleaning washing system with a washing bath made of a high-pressure SUS 316 cell using liquid CO₂, and (b) the exact position of the high-pressure cell, magnetic stirrer, stirrer tip, and test fabric

Table 2. Washing bath consisting of a mixture of liquid CO₂ and aqueous surfactant solution in the evaluation for detergency

No.	Liquid CO ₂ (ml)	Surfactant	Added surfactant solution (ml)	Surfactant concentration (mM)
A	2.2	No added* ¹	0.0* ¹	0
B	1.7	No added* ²	0.0* ²	0
C	1.2	PEG	1.0	4.5
D	1.2	AOT	1.0	4.5
E	1.7	PEG	0.5	2.3
F	1.7	AOT	0.5	2.3
G	2.0	FT110	0.2	9.5
H	2.0	FT250	0.2	3.2
I	2.0	AOT	0.2	0.9
J	2.1	FT110	0.1	4.8
K	2.1	FT250	0.1	1.6

The washing system equipped with a washing bath made of a high-pressure cell using liquid CO₂ is used in the washing of test fabrics. The total volume of washing bath is about 2.2 ml. *¹ Solution A consists of pure liquid CO₂ and *² Solution B consists of liquid CO₂ and water, with surfactant not being added to either solution.

液体二酸化炭素の送液を開始後、バルブを閉めてセルを液体二酸化炭素で満たし、30分間の洗浄（スターラーの回転速度：200 rpm）を行った。引き続き、すすぎは液体二酸化炭素を用いて5分間、2回行った。液体二酸化炭素の容量と界面活性剤水溶液の添加量を変化させて調製した洗浴A～KについてTable 2に示す。なお、最右列に洗浴中の界面活性剤のモル濃度を示す。

3) スターラー攪拌洗浄試験

上記1)の濃度に調製した4種類の界面活性剤（PEG, AOT, FT110, FT250）水溶液0.2 mlに、洗

浄媒体の水およびAK255溶剤2 mlを入れた計8種類の洗浴（全容量50 ml程度の試験管を洗浴槽として用いた）を調製した。なお、比較実験として、洗浄媒体である水およびAK255溶剤のみ、それぞれ2.2 mlを入れた洗浴も調製した。これら洗浴に回転子、1 cm × 1 cm 人工汚染布1枚を入れた後、マグネチックスターラーを用いて回転子を一定速度（200 rpm）で回転させ、35℃、30分間のスターラー攪拌洗浄を行った。続いて、すすぎはそれぞれの媒体2 mlを試験管に入れ、1分間の振りすすぎを2回行った。洗浄媒体

液体二酸化炭素を用いた洗浄システムと各種人工汚染布に対する洗浄性

Table 3. Washing bath of emulsions prepared with a mixture of water or AK225 with aqueous surfactant solution in the evaluation for detergency

No.	Solvent	Solvent volume (ml)	Surfactant (ml)	Added surfactant solution (ml)	Surfactant concentration (mM)
L	water	2.2	No added	0.0	0
M	water	2.0	PEG	0.2	0.9
N	water	2.0	AOT	0.2	0.9
O	water	2.0	FT110	0.2	9.5
P	water	2.0	FT250	0.2	3.2
Q	AK 225	2.2	No added	0.0	0
R	AK 225	2.0	PEG	0.2	0.9
S	AK 225	2.0	AOT	0.2	0.9
T	AK 225	2.0	FT110	0.2	9.5
U	AK 225	2.0	FT250	0.2	3.2

The magnetic stirrer apparatus is used in the washing of test fabrics, and the total volume of washing bath for emulsion is 2.2 ml. Surfactant is not added to solutions L and Q.

の水あるいは AK225 溶剤の容量と界面活性剤水溶液の添加量を変化させて調製した洗浴 L~U について Table 3 に示す。なお、最右列に洗浴中の界面活性剤のモル濃度を示す。

4) 洗浄力評価^{8)~10)}

洗浄前後の表面反射率, XYZ , Lab をデジタル測色色差計 (ND-101DP 型, 日本電色工業 (株) 製) で測定し, 洗浄力評価は表面反射率からクベルカムンクの式を用いて洗浄効率を求めることで行った。本測定では, 同一条件の洗浄実験を 10 回行い, 得られた洗浄後の各汚染布の表側と裏側の表面反射率 R の平均値を求め, (1), (2) 式を用いることにより洗浄効率 D を算出した^{11)~15)}。汚染布 2 枚を重ね合わせて, その表面反射率を測定した。測定装置における測定面積は, $\phi 6$ mm の円形のため, 0.283 cm^2 であった。

$$K/S = (1-R)^2/2R \quad (1)$$

洗浄効率 D (%)

$$= [(K/S)_S - (K/S)_W] / [(K/S)_S - (K/S)_0] \times 100 \quad (2)$$

ただし, R : 表面反射率, K : 光吸収係数, S : 光散乱係数, $(K/S)_0$: 白布の K/S 値, $(K/S)_S$: 汚染布の洗浄前の K/S 値, $(K/S)_W$: 汚染布の洗浄後の K/S 値である。

さらに洗浄における各種人工汚染布 (特に色素汚染布) の色変化について評価するため, 明度, 色差による判定を行い, 洗浄における変退色を比較した。色彩管理ソフトウェアカラーメイト 4 (日本電色工業 (株) 製) を用いて, Lab による測色 (ハンター Lab),

ハンター色差 ΔE による判定を行った。 Lab の算出には (3) 式~(5) 式を, ΔE による判定には (6) 式をそれぞれ用いた。

$$L = 10Y^{1/2} \quad (3)$$

$$a = 175(100X/X_n - Y)/L \quad (4)$$

$$b = 70(Y - 100Z/Z_n)/L \quad (5)$$

X_n , Z_n はそれぞれ完全拡散反射面の標準の光による X , Z 値である。

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (6)$$

ここで, ΔE はハンター Lab における色差, ΔL , Δa , Δb はハンター Lab における 2 つの表面色の明度指数 L の差および色座標 a , b の差を示す。

3. 結 果

(1) 液体二酸化炭素洗浄試験

1) 表面反射率を用いた洗浄力評価

液体二酸化炭素を用いた本洗浄試験では, 洗浴槽の容量の制限により人工汚染布の面積を $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ としたため, 表面反射率の測定において先ず再現性を確認した。そこで 10 枚の油性汚れ汚染布 S-2 を液体二酸化炭素のみ (洗浴 A) で 1 枚ずつ洗浄し, それぞれ表・裏 2 箇所, 計 4 箇所, 合計 40 箇所の表面反射率の測定により, 洗浄効率の平均値を算出した。その結果, 洗浄効率 (%) の平均値は 45.3, 標準偏差は 5.4 となった。次に, 3 枚の同汚染布で 1 枚ごとに表・裏 1 箇所, 計 6 箇所の表面反射率を測定し, 洗浄効率 (%) の平均値を算出した。その平均値は 44.4,

Table 4. Results of washing test in emulsion composed of liquid CO₂ and aqueous surfactant solution (PEG and AOT) for S-2 (WFK10GM), S-3 (WFK10MU), S-4 (WFK10PF), and S-5 (WFK10TE)

Test fabric	Washing bath	X	Y	Z	L	a	b	D (%)	ΔL	ΔE (Lab)
S-2	Before washing	41.70	43.05	43.65	65.61	-1.41	6.54			
	A	48.65	50.25	53.00	70.89	-1.59	5.35	44.4	5.28	5.41
	B	46.90	48.40	50.75	69.57	-1.45	5.51	34.6	3.96	4.09
	C	44.45	45.70	47.80	67.60	-0.97	5.46	18.4	1.99	2.31
	D	50.75	52.50	55.30	72.46	-1.82	5.53	55.1	6.85	6.93
S-3	Before washing	57.10	57.05	51.60	75.53	2.72	12.42			
	A	60.55	60.85	57.55	78.01	2.00	10.92	45.5	2.48	2.98
	B	58.90	59.10	55.75	76.88	2.18	10.88	25.7	1.35	2.12
	C	60.60	61.35	59.45	78.33	0.99	9.89	50.8	2.80	4.15
	D	61.50	62.60	63.80	79.12	0.24	7.64	63.6	3.59	6.47
S-4	Before washing	42.70	43.85	49.20	66.22	-0.82	2.36			
	A	42.10	43.25	48.60	65.76	-0.86	2.28	-4.64	-0.46	0.46
	B	44.30	45.45	51.50	67.42	-0.72	1.96	11.6	1.20	1.27
	C	46.45	47.35	54.45	68.81	0.03	1.32	24.2	2.59	2.92
	D	39.45	40.30	46.25	63.48	-0.21	1.30	-29.9	-2.74	3.00
S-5	Before washing	59.00	60.90	61.75	78.04	-1.66	7.78			
	A	58.90	60.85	61.75	78.01	-1.78	7.74	-1.00	-0.03	0.13
	B	59.85	61.70	64.40	78.55	-1.50	6.44	15.7	0.51	1.44
	C	58.65	60.35	61.40	77.69	-1.23	7.58	-11.2	-0.35	0.59
	D	57.30	59.20	63.35	76.94	-1.76	5.11	-35.6	-1.10	2.89

標準偏差は5.8であり、前者の結果と比較すると、標準偏差が0.4だけ大きくなった。そこで、有意差検定を行い、10枚の汚染布から求めた洗浄効率の平均値と3枚の汚染布から求めた洗浄効率の平均値について、有意差がないものと考えた。このことより、他の洗浄条件では繰り返し実験回数を3回として、その平均値を洗浄効率とした。

Table 4に示すように、油性汚れ (S-2, S-3) を液体二酸化炭素のみ (洗浴 A) で洗浄したところ、S-2 (10 GM) では44.4%, S-3 (10 MU) では45.5%の洗浄効率であった。PEG 1.0 ml を添加した洗浴 C では、S-2 は18.4%, S-3 は50.8%, AOT 1.0 ml を添加した洗浴 D では、S-2 は55.1%, S-3 は63.6%であった。どちらも AOT を添加した場合に洗浄効率は高くなった。S-2 については、PEG を添加した場合、液体二酸化炭素のみの場合より洗浄効率が下がった。また、油と顔料固体から成る複合汚れ S-4 (10PF) と固体粒子汚れ S-5 (10TE) については、汚れ成分として固体粒子を含み、その粒子径や分散状態に依存して吸収波長が変化することが指摘されているため、表面反射

率に代え、Y 値で比較することとした。その結果、油性汚れ S-4 (10PF) は液体二酸化炭素のみ (洗浴 A) で洗浄すると、洗浄前に比べ Y 値が0.6 減少した。そのうえ、洗浴 D での洗浄においては Y 値が3.55 も減少し、洗浄によって Pigment の粒子径や分散状態が変化したと考えられる結果となった。一方、固体粒子汚れ S-5 (10TE) については、洗浴 B を除くいずれの洗浴においても洗浄前に比べ Y 値は低下し、固体粒子汚れの洗浄には、液体二酸化炭素はそれほど効果的とは言えないことが分かった。また、洗浄効率以外に ΔL , ΔE を用いて明度差、色差を算出し¹⁶⁾、洗浄により生ずる汚染布の変退色による色変化についても評価した。ここで、 ΔL は洗浄前後の明度指数の差、 ΔE は (6) 式から算出した洗浄前後の色差を示す。異なる界面活性剤を使用した場合の洗浄効率、 ΔL の大小、 ΔE の大小の序列を考えると、その大きさの順位ならびに洗浄効率の序列は、S-2, S-3, S-4 の全ての場合、ほとんど同じ傾向になっている (Table 4)。

各種洗浴 A~K を用いて、人工汚染布 S-1 (Acid dye), S-2 (10GM), S-6 (30BB), S-7 (30K), S-8

液体二酸化炭素を用いた洗浄システムと各種人工汚染布に対する洗浄性

(30L) を洗浄した結果を Table 5 に示す。本報では油性汚れ成分としてモーターオイルを付着させた S-2 について詳しく評価した。

油性汚れ S-2 の場合、PEG と AOT の量を Table 4 の半量にした洗浴 E と F で洗浄すると、それぞれ 35.7%、52.6% となった。PEG 添加量が少ないと洗浄効率は高くなるが、AOT 添加では洗浄効率が若干下がる程度であった。そこで界面活性剤自身の洗浄効果を見るために、洗浴 E、F の代わりに同量の水 0.5 ml を添加（洗浴 B）して洗浄したところ、PEG を添加した場合より洗浄効率が約 1.1% 低下した。さらに、フッ素系界面活性剤 FT110 と FT250 を添加（洗浴 G、洗浴 H）したところ、洗浄効率はそれぞれ 25.9%、29.8% となった。添加量を減らすと（洗浴 I、洗浴 J、洗浴 K）、洗浄効率は 3 分の 2 程度に減少した。AOT 以外の界面活性剤添加の場合、洗浴 A における洗浄効率に及ばないことに對し、AOT 0.5 ml 添加あるいは 1.0 ml 添加の場合は洗浄効率の向上が見られた。

水溶性汚れ S-1 の場合、液体二酸化炭素のみ（洗浴 A）で洗浄したところ、表面反射率の変化は見られなかったが、PEG、AOT をそれぞれ 1.0 ml、0.5 ml 添加（洗浴 C、洗浴 D、洗浴 E、洗浴 F）したところ、いずれも洗浄効率の向上が見られた。また、PEG、AOT どちらも添加量を半減させても洗浄効率はほとんど変わらなかった。S-2 を洗浴 E、F で洗浄した場合、両者に 16.9% もの差が見られることと比べると、S-1 では界面活性剤の種類の違いによる添加効果の差はあまり顕著ではない。また洗浴 E、F の代わりに同量の水 0.5 ml を添加した場合（洗浴 B）では 78.6% となり、界面活性剤添加の影響が大きいと考えられる。そこで水の添加量依存性を検討するため水 1.0 ml、0.2 ml を添加したところ、洗浄効率はそれぞれ 84.1%、64.9% となり、水の添加量が多いほど洗浄効率が高くなる傾向が見られた。そのうえ、水の添加量が少ない場合（0.2 ml）には、少量の AOT 添加でも洗浄効率が 93.1% まで向上し、界面活性剤添加の効果が顕著に見られると考えられる。一方、フッ素系界面活性剤を 0.2 ml 添加した洗浴 G と H では、それぞれ 89.4%、93.1% となり、水溶液の添加量が少ないにも関わらず高い洗浄効率が得られた。

次に、汚染布 S-6、S-7、S-8 については、液体二酸化炭素のみ（洗浴 A）で洗浄したところ変化は見られなかった（Table 5）。洗浴 E ではそれぞれ 98.5%、89.6%、88.8%、洗浴 F ではそれぞれ 86.4%、88.9%、

Table 5. Results of washing test in emulsion composed of liquid CO₂ and aqueous surfactant solution (PEG, AOT, FT110, and FT250) for S-1 (Acid dye), S-2 (WFK10GM), S-6 (WFK30BB), S-7 (WFK30K), and S-8 (WFK30L)

Test fabric	Washing bath	D (%)	ΔL	ΔE
S-2	A	44.4	5.28	5.41
	B	34.6	3.96	4.09
	E	35.7	4.10	4.29
	F	52.6	6.46	6.56
	G	25.9	2.87	3.34
	H	29.8	3.34	3.39
	I	33.8	3.85	4.03
	J	17.8	1.92	1.96
	K	18.4	1.99	2.02
S-1	A	0.0	-0.29	1.49
	B	78.6	16.2	30.2
	C	94.9	23.1	43.5
	D	96.3	23.9	44.0
	E	96.6	24.0	43.6
	F	96.0	23.7	43.4
	G	89.4	20.4	39.1
	H	93.1	22.2	41.3
	I	93.1	22.2	42.5
S-6	J	84.3	18.3	35.5
	A	0.0	-1.90	1.90
	B	56.1	2.57	3.94
	E	98.5	5.61	7.20
	F	86.4	4.16	5.46
	G	64.9	3.01	3.94
S-7	H	81.5	3.89	4.63
	A	0.0	-0.07	0.41
	B	86.4	6.58	8.76
	E	89.6	6.89	12.0
	F	88.9	6.82	11.9
	G	81.3	6.11	9.42
S-8	H	62.0	4.43	6.74
	A	0.0	-0.29	0.33
	B	63.3	4.11	5.34
	E	88.8	6.11	7.63
	F	87.2	5.98	7.70
	G	82.7	5.61	7.25
	H	83.1	5.64	6.83

87.2%となった。S-6ではPEGの方が洗浄効率は高いが、S-7とS-8ではほとんど変わらなかった。界面活性剤添加による影響を調べるため、洗浴Bで洗浄したところ、それぞれ56.1%、86.4%、63.3%となった。S-7では洗浴BとFで洗浄効率に顕著な相違は見られないが、S-6とS-8では界面活性剤の添加効果による相違が見られた。一方、フッ素系界面活性剤添加の場合、S-7ではFT110の添加効果により、S-6ではFT250の添加効果により、それぞれ洗浄効率は高くなる傾向が見られた。

2) ハンター色差判定による洗浄力と変退色の評価
各種洗浴A~Kを用いて、人工汚染布S-1 (Acid dye), S-2 (10GM), S-6 (30BB), S-7 (30K), S-8 (30L)を洗浄したときの洗浄前後の明度差 ΔL 、ハンター色差 ΔE をTable 5に示す。

油性汚れS-2では液体二酸化炭素のみ(洗浴A)の洗浄で ΔL 、 ΔE いずれもが、AOT以外の界面活性剤を添加して洗浄した場合より大きくなっており、特にAOTを含む洗浴Fで ΔL 、 ΔE は最も大きくなっている。一方、水溶性汚れS-1では、洗浴Aで洗浄しても ΔL と ΔE はほとんど変化せずゼロに近い。洗浴E、Fのいずれの場合も ΔL と ΔE の増加が見られる。洗浴Bの $\Delta E=30.2$ と比較すると、界面活性剤の添加による影響が大きい。つまり、界面活性剤の色素汚れの除去作用による ΔL (あるいは ΔE)の変化が大きいため、水のみを添加する場合より、PEG水溶液を添加した場合の添加効果が大きいことが分かる。また、フッ素系界面活性剤を添加(洗浴G, 洗浴H, 洗浴J)したところ、いずれも水の添加量が0.5 mlより少なく、そのうえ洗浴GとJを比べると、FT110の添加量が0.1 mlと少ないにもかかわらず、水のみを添加した場合よりも ΔL と ΔE が大きく増加している。

水溶性汚れS-1とS-6~S-8を比較すると、S-6~S-8の ΔL (あるいは ΔE)はAcid dyeで汚染されたS-1の ΔL (あるいは ΔE)ほど顕著な変化が見られない傾向にある。また、4種類の界面活性剤水溶液を添加した場合(洗浴E, 洗浴F, 洗浴G, 洗浴H)、いずれも水を添加した場合(洗浴B)より ΔL ならびに ΔE が大きく、界面活性剤を添加した影響が見られる。S-1, S-6~S-8はいずれも水溶性の汚れであり、水に溶解しやすいPEGによる優れた洗浄性の効果が見られていると考えられる。

次に、液体二酸化炭素を用いた洗浄による色変化について、S-1とS-6~S-8の間では ΔE の変化の挙動

に相違が見られる。例えば、Table 5に示すように、S-1, S-6~S-8を洗浴Eで洗浄すると ΔE はそれぞれ43.6, 7.20, 12.0, 7.63となり、S-6~S-8に比べ、S-1では色差の変化が大きく、液体二酸化炭素を用いた洗浄による変退色が顕著であると考えられる。一方、洗浄効率を比較すると、S-1とS-6は同程度であるが、S-7やS-8より大きい。すなわち、S-1とS-6はいずれも洗浄効率が比較的大きいにも関わらず、ジュース汚れのS-6では色差の変化は小さいが、Acid dyeの色素汚れのS-1では色差の変化が大きく、洗浄による変退色も大きいことが分かる。

(2) スターラー攪拌洗浄試験

1) 表面反射率を用いた洗浄力評価

各種洗浴L~Uを用いて、人工汚染布S-1~S-8をスターラー攪拌洗浄した結果をTable 6に示す。S-2, S-3, S-4, S-5の各汚染布について、水のみ(洗浴L)でスターラー攪拌洗浄を行ったところ、S-2, S-3, S-4, S-5で洗浄効率はそれぞれ6.3, 14.5, 0, 0%となった。一方、フッ素系溶剤AK225のみ(洗浴Q)での洗浄効率においては、S-5(固体粒子汚れ)を除き同程度の洗浄効率となった。

そこで、液体二酸化炭素洗浄の場合と同様に油性汚れの一つとして汚染布S-2を選び、水を媒体とする洗浴に4種類の界面活性剤水溶液を添加して洗浄を行った。洗浴M, N, O, Pでの洗浄効率はそれぞれ12.3, 17.3, 3.6, 7.2%となり、AOTを添加した場合(洗浴N)の洗浄効率が最も高かった。

次に、フッ素系溶剤AK225を媒体とする洗浴でスターラー攪拌洗浄を行った。水を媒体としたときと同じ界面活性剤水溶液を添加して洗浄を行ったところ、洗浴R, S, T, Uで洗浄効率はそれぞれ13.1, 18.1, 44.9, 39.6%となった。全体的に水媒体のときと比べ洗浄効率が向上している。AK225のみ(洗浴Q)の場合と比べると、界面活性剤水溶液を添加した場合の洗浄効率は最大で30.5%まで低下するが、水媒体にフッ素系界面活性剤を添加したとき(FT110では3.6%, FT250では7.2%)と比べると、AK225媒体にフッ素系界面活性剤FT110を添加したとき(44.9%)の方が約41%の洗浄効率の向上が見られる。

ここで、スターラー攪拌を使用した液体二酸化炭素洗浄と、水やAK-225溶剤を媒体とするスターラー攪拌を使用した洗浄において、機械力を揃えることにより洗浄性に及ぼす溶媒自体の影響について検討した。一例として、S-2の洗浄効率について、Table 5と

液体二酸化炭素を用いた洗浄システムと各種人工汚染布に対する洗浄性

Table 6 に示す S-2 の D 値を比較した。その結果、液体二酸化炭素を媒体として用いた洗浄（洗浴 A）の場合と AK-225 溶剤を媒体として用いたスターラー攪拌洗浄（洗浴 Q）の場合とで、洗浄効率に顕著な違いは見られない。このことは、液体二酸化炭素自身の油性汚れに対する優れた洗浄性能を示している。

水溶性汚れ S-1 の布についても上記 S-2 と同様の洗浄を行ったところ、水を媒体とする洗浴の場合、界面活性剤の添加では 89% 以上の高い洗浄効率を示した。一方、AK225 のみ（洗浴 Q）では洗浄前後で表面反射率の変化は見られなかった（洗浄効率 0%）。AK225 を媒体とする洗浴に各種界面活性剤を添加したところ、AOT 添加（洗浴 S）と FT110 添加（洗浴 T）では水媒体のときと同程度の洗浄効率を得られた。AK225 媒体中では、AOT 添加時の洗浄率が 91.3% と高いが、PEG 添加の場合は 60.0% となり高い洗浄効率を得られなかった。

さらに、液体二酸化炭素洗浄と同様に、人工汚染布 S-6, S-7, S-8 についても水を媒体とする洗浴（洗浴 L, M, N, O, P）で洗浄試験を行った。いずれの布も AOT 添加（洗浴 N）の場合よりも PEG 添加（洗浴 M）の場合の洗浄効率がわずかに高くなった。S-6 では PEG を添加した効果が特に顕著である。さらに、S-6, S-7 に比べ、S-8 では FT110 添加（洗浴 O）あるいは FT250 添加（洗浴 P）の洗浄効率が低下する傾向が見られる。

次に、AK225 を媒体とする洗浴で S-6, S-7, S-8 のスターラー攪拌洗浄を行った。AK225 のみ（洗浴 Q）の場合、S-8 では洗浄効率が 3.1% と低いが、S-6, S-7 ではそれぞれ 6.8, 15.4% となる。これに PEG 添加（洗浴 R）、AOT 添加（洗浴 S）すると、洗浄効率は S-6 ではそれぞれ 60.3, 85.0%, S-7 では 80.1, 99.5%, S-8 では 17.8, 68.7% となり、同条件でスターラー攪拌洗浄した S-1 に比べて、S-7 ではいずれも高い洗浄効率、S-8 ではいずれも低い洗浄効率となる。また、FT110 添加（洗浴 T）、FT250 添加（洗浴 U）を行うと、洗浄効率はいずれの布の場合も、FT110 添加の方が FT250 添加よりも高い値を示している。

2) ハンター色差判定による洗浄力と変退色の評価

液体二酸化炭素洗浄の場合と同様に、各種洗浴 L～U を用いて、人工汚染布 S-1～S-8 をスターラー攪拌洗浄したときの洗浄前後の明度差 ΔL 、ハンター色差 ΔE を Table 6 に示す。

ΔL , ΔE の大小の序列について検討すると、汚れの

Table 6. Results of washing test in emulsions prepared by the mixture of water or AK225 with aqueous surfactant solution (PEG, AOT, FT110, and FT250) for test fabrics (S-1-S-8)

Test fabric	Washing bath	D (%)	ΔL	ΔE
S-2	L	6.3	0.70	0.86
	M	12.3	1.40	1.62
	N	17.3	2.00	2.20
	O	3.6	0.40	0.50
	P	7.2	0.80	1.00
	Q	43.6	5.60	5.72
	R	13.1	1.50	2.02
	S	18.1	2.10	2.54
	T	44.9	5.80	6.17
S-3	U	39.6	5.00	5.24
	L	14.5	0.70	1.76
S-4	Q	32.2	1.60	2.50
	L	0.0	0.00	0.22
S-5	Q	41.0	5.30	5.30
	L	0.0	-0.30	0.97
S-1	Q	25.1	0.80	1.53
	L	85.2	18.4	34.4
	M	95.5	23.1	43.3
	N	89.1	20.0	37.5
	O	89.3	20.1	37.0
	P	92.8	21.7	41.0
	Q	0.0	-0.20	1.2
	R	60.0	10.6	18.6
	S	91.3	21.0	39.1
S-6	T	85.9	18.7	35.7
	U	57.1	9.9	19.6
	L	43.9	2.49	5.56
	M	85.9	5.30	7.30
	N	76.5	4.63	6.52
	O	77.4	4.70	6.73
	P	86.8	5.37	7.02
	Q	6.8	0.36	0.52
	R	60.3	3.53	4.97
S-7	S	85.0	5.24	6.99
	T	74.5	4.49	6.54
	U	49.5	2.84	4.57
	L	89.9	7.98	12.6
	M	99.5	9.12	13.9
	N	94.5	8.52	13.4
	O	92.8	8.32	12.8
	P	88.7	7.85	11.8
	Q	15.4	1.12	1.15
S-8	R	80.1	6.89	10.5
	S	99.5	9.12	13.9
	T	86.3	7.57	13.0
	U	48.5	3.82	6.22
	L	53.9	4.49	5.53
	M	66.0	5.69	7.32
	N	63.2	5.41	6.90
	O	61.8	5.27	6.85
	P	69.4	6.04	7.04
S-8	Q	3.1	0.23	0.23
	R	17.8	1.36	2.04
	S	68.7	5.97	7.70
	T	52.4	4.34	6.16
	U	45.5	3.70	4.65

種類に依らず洗浄効率 D が大きくなるほど、 ΔL 、 ΔE はいずれも大きくなっている。このような序列は液体二酸化炭素洗浄システムの場合 (Table 4 あるいは Table 5) にも見られている。

油性汚れ S-2 汚染布は灰色の無彩色汚染布であるが、 ΔL と ΔE 値に若干の違いが見られる。液体二酸化炭素を用いた洗浄の場合と同様、洗浄効率 D が大きくなると、明度差 ΔL ならびに色差 ΔE も大きくなる傾向が見られ、大小の序列が同じになっている。一方、水溶性汚れ S-1 汚染布は青色染料 Acid dye で染色された有彩色である。そのため、Table 6 から明らかなように、S-2 の場合と比べると、 ΔL と ΔE 値に大きな違いが見られる。特に、洗浴 N と O を比較すると、 ΔL 値にはほとんど違いが見られないが、 ΔE 値に 0.5 の違いが見られる。

また、液体二酸化炭素を用いた洗浄による色変化の場合と同様、水溶性汚れ S-1 と S-6~S-8 の間では ΔE の変化の挙動に相違が見られる。例えば Table 6 から明らかなように、S-1 の洗浄効率は S-6、S-8 と比べると全体的に大きい。一方、S-1 では色差の変化が最も大きく、S-6、S-8 では色差の変化が比較的小さい。すなわち、色素汚れ汚染布 S-1 では水あるいは AK225 媒体による洗浄での変退色が、ジュース汚れ S-6、赤ワイン汚れ S-8 汚染布に比べ顕著に見られると考えられる。

4. 考 察

(1) 油性汚れの洗浄性

汚れ成分がモーターオイルである汚染布 S-2 (WFK 10GM, 綿 100%) を油性汚れの一例として取り上げて考察する。ここでは条件の異なる洗浄をそれぞれ 3 回ずつ行い、洗浄効率の平均値を求めた。次に、その平均値間の有意差検定を行い、各洗浄条件間の洗浄効率の大小を比較した。なお、有意水準 5% 以上で「有意差がある」とした場合を記号「>」で、5% 未満で「有意差がない」とした場合を記号「≒」で記し、洗浄効率についての序列をつけた。Table 5 に示す表面反射率から求めた洗浄力評価について、液体二酸化炭素を媒体とする洗浴では、洗浄効率の序列は、洗浴 F > 洗浴 A > 洗浴 E ≒ 洗浴 B > 洗浴 H > 洗浴 G となっている。Table 6 に示した水を媒体とする場合は、洗浴 N > 洗浴 M > 洗浴 P > 洗浴 L > 洗浴 O である。また、AK225 を媒体とする洗浴では、水を媒体とする場合に比べ全体的に洗浄効率が高く、界面活性剤の種

類の違いに由来する洗浄効率の差が顕著に認められる。さらに界面活性剤別で洗浄媒体の違いによる洗浄効率の比較を行うと、PEG では洗浴 R ≒ 洗浴 M、AOT では洗浴 I > 洗浴 S ≒ 洗浴 N、FT 110 では洗浴 T > 洗浴 G > 洗浴 O、FT 250 では洗浴 U > 洗浴 H > 洗浴 P となる。AOT 添加では媒体の違いによる差は比較的小さく、二酸化炭素媒体で AK225 媒体に匹敵するほどの洗浄性を示すことが明らかである。

ハンター色差 ΔE による変退色評価では、上記の表面反射率から求められる洗浄効率の序列とほとんど同じ傾向の ΔE の序列が得られている。さらに界面活性剤別に洗浄媒体の違いによる洗浄効率の比較を行った場合も、表面反射率から求められる洗浄効率の序列と ΔE の序列とは同じ傾向を示している。

汚染布 S-2 ではフッ素系溶剤 AK225 を媒体とするとき、液体二酸化炭素を媒体とするときとの洗浄性が同程度であることが分かる。Table 5 に示すように、液体二酸化炭素のみ (洗浴 A) の洗浄でも約 44% の洗浄効率を示す。液体二酸化炭素に AOT 0.5 ml を添加した場合に、界面活性剤の添加効果が顕著に見られ、AK225 溶剤のみ (洗浴 Q) あるいは AK225 溶剤に FT 水溶液を添加 (洗浴 T, U) した場合より高い洗浄性を示している。液体二酸化炭素に AOT 以外の界面活性剤を添加 (洗浴 G, H) すると、洗浄効率はむしろ低下する。水に対する AOT の溶解度が液体二酸化炭素に対する溶解度よりも高いため、添加した水溶液に溶解している AOT は液体二酸化炭素相にほとんど溶解せず、水相中に溶解したままである^{17)~19)}。そのため、液体二酸化炭素相中で W/O 型エマルションを形成せず、むしろ水相中で過剰に存在する AOT により安定な O/W 型エマルションを形成すると考えられる^{17)~19)}。また、水相中では AOT から形成されるエマルションが PEG から形成されるエマルションよりも二酸化炭素ドロップレットの安定性に優れていると考えられる。そのため、水相内部で AOT により形成された O/W エマルションの二酸化炭素ドロップレットに汚染布から離脱した成分のモーターオイルが取り込まれ安定化され、再付着が抑制されたと推察される。この理由で、AOT の洗浄効率が PEG に比べ相対的に大きくなっていると考えられる。また、FT110 あるいは FT250 水溶液を添加した場合では、洗浄効率が著しく低下する。これは、フッ素系界面活性剤はフッ素原子を有するため、AOT よりも溶媒の二酸化炭素に溶解しやすい性質を持っているためであると予想さ

液体二酸化炭素を用いた洗浄システムと各種人工汚染布に対する洗浄性

れる。そのためフッ素系界面活性剤が繊維の内部にまで吸着浸透できず、洗浄性の低下につながったものと考えられる。そのうえ、フッ素系界面活性剤水溶液は、油性汚れに対し乳化力ならびに分散力の点で AOT に劣っていることも原因であると推察される。

以上から、液体二酸化炭素媒体中では油溶性の陰イオン性界面活性剤 AOT を添加して洗浄するのが最も効果的な方法であり、液体二酸化炭素は AK225 溶剤に匹敵するほど油性汚れを除去しやすいと考えられる。

一方、Table 6 に示すように水を媒体とする S-2 の洗浄では、PEG 添加（洗浴 M）と AOT 添加（洗浴 N）により洗浄性が向上するが、PEG と AOT 以外の界面活性剤を添加しても効果があまり見られない。AK225 を媒体とする洗浄では、洗浴 R と洗浴 S では洗浄効率が著しく低下するが、洗浴 T と洗浴 U ではほとんど効果が見られない。また、液体二酸化炭素媒体では AOT 添加により洗浄効率が向上するのに対し、AK225 媒体では AOT 添加により洗浄効率が低下する。これは、AK225 媒体の場合も液体二酸化炭素媒体の場合と同様に AOT からなる W/O エマルションを形成しているが^{19)~21)}、それぞれの溶剤中における AOT の会合数、W/O エマルションのサイズ、ドロップレット中の水分子の数などのミクロ構造が異なるためであると予想される。界面活性剤と溶剤の相溶性、洗浄液中での界面活性剤分子の集合構造、乳化状態などの解明は今後の課題である。

(2) 水溶性汚れの洗浄性

1) 綿/ポリエステル混紡素材

水溶性汚れの一例として、汚れ成分が Acid Violet 6 B である汚染布 S-1（Acid dye, 綿/ポリエステル混紡（65%/35%））を取り上げて考察する。Table 5 に示す表面反射率から求めた洗浄力評価から、液体二酸化炭素を媒体とする洗浴での洗浄力は、洗浴 E≡洗浴 F≡洗浴 H≡洗浴 G>洗浴 B>洗浴 A の順である。Table 6 の水を媒体とする洗浴では、洗浴 M≡洗浴 P≡洗浴 O≡洗浴 N≡洗浴 L となる。同様に AK225 を媒体とする洗浴では、洗浴 S≡洗浴 T>洗浴 R≡洗浴 U>洗浴 Q となる。さらに洗浄媒体の違いによる界面活性剤別の洗浄力を比較すると、PEG で洗浴 M>洗浴 R, AOT で洗浴 I≡洗浴 S≡洗浴 N, FT110 では洗浴 G≡洗浴 O≡洗浴 T, FT250 では洗浴 H≡洗浴 P>洗浴 U となる。また、ハンター色差 ΔE から得られた結果から、表面反射率から求められる洗浄効率の大小の序列と ΔE の大小の序列が同じ傾向にあるこ

とが分かる。

水溶性汚れ S-1 では、Table 5 のように液体二酸化炭素のみ（洗浴 A）で汚れは落ちない（洗浄効率 0%）。油性汚れ S-2 の場合とは逆に、界面活性剤水溶液の添加により高い洗浄効率が得られる。水のみ添加の場合（洗浄効率 78.6%）と界面活性剤水溶液添加の場合との洗浄力を比較すると、界面活性剤を添加した場合の洗浄効率が低い。これは、界面活性剤が持つ汚れの除去作用と再付着防止作用が働いているためと考えられる。

一方、水を媒体とするスターラー攪拌洗浄では、PEG 以外の界面活性剤添加（洗浴 N, O, P）では、液体二酸化炭素媒体に少量の界面活性剤水溶液を添加して洗浄した場合（洗浴 G, H, I）と同程度の洗浄効率が得られる。一般的に、AOT の W/O エマルション¹⁶⁾¹⁷⁾ が液体二酸化炭素中に形成されている場合は、水溶性の汚れ除去にも効果的に作用すると言われている。AOT の界面活性作用により、液体二酸化炭素中での W/O エマルション（あるいはミセル）がより安定化され、このことが二酸化炭素中での水溶性汚れの洗浄効率を向上させているものと考えられる。また、AK225 のみ（洗浴 Q）を媒体とする洗浄では汚れは除去されないが、AK225 媒体に界面活性剤水溶液を添加した場合、陰イオン性界面活性剤（AOT, FT110）の添加により高い洗浄力を示す。一方、非イオン性界面活性剤（PEG, FT250）の添加により洗浄力は大きく低下（洗浄効率：57~60%）する。このように水溶性汚れの場合、AK225 媒体中では、陰イオン性界面活性剤の洗浄力が非イオン性界面活性剤の洗浄力よりも高いことが分かる。

2) ポリエステル素材

汚れ成分が赤ワインである汚染布 S-8（WFK30L, ポリエステル 100%）を一例として取り上げる。Table 5 から明らかなように、液体二酸化炭素を媒体とする洗浴では、前述の S-1 の場合と同じ傾向となり、洗浄力の序列は洗浴 E≡洗浴 F≡洗浴 H≡洗浴 G>洗浴 B>洗浴 A となる。

また、Table 6 から、水を媒体とする洗浴で、洗浄力は洗浴 P≡洗浴 M≡洗浴 N≡洗浴 O>洗浴 L, AK225 を媒体とする洗浴で、洗浴 S>洗浴 T>洗浴 U>洗浴 R>洗浴 Q となる。水を媒体として用いた場合、界面活性剤の違いによらず液体二酸化炭素媒体で洗浄したときより洗浄効率は約 25%低下し、水のみを添加（洗浴 B）した場合と同程度の洗浄効率である。一

方, AK225 を媒体とした洗浄では, 陰イオン性界面活性剤 (AOT, FT110) 添加の洗浴での洗浄効率は 50% 以上である. これは AK225 溶剤中でも陰イオン性界面活性剤が非イオン性界面活性剤 (PEG, FT250) よりも洗浄力において優れていることを示唆している.

次に, 汚染布 S-1 の場合と同様に, 洗浄媒体の違いによる界面活性剤別での比較を行うと, PEG 添加では洗浴 E>洗浴 M>洗浴 R, AOT では洗浴 F>洗浴 S≡洗浴 N, FT110 では洗浴 G>洗浴 O>洗浴 T, FT250 では洗浴 H>洗浴 P>洗浴 U となる. これらのうち陰イオン性界面活性剤 FT110 の序列については, S-1 の布の場合とは傾向が異なっている. これは洗浄媒体中の基質 (布の繊維) に付着している汚れ分子と界面活性剤分子間に作用する分子間力が異なることに由来すると考えられる.

また, 水を媒体とする洗浄では, S-8 の場合, S-1 の場合と比べて 25% 以上も低い洗浄効率が得られている. これは水媒体と汚れ分子間の相互作用の違いに由来すると考えられる. 水媒体に FT250 を添加 (洗浴 P) した場合と FT110 を添加 (洗浴 O) した場合の洗浄効率を比較すると, S-1 ではほとんど差が見られないが, S-8 では 8% 程度の差が見られる.

次に, 汚れ成分がブラックベリージュースである汚染布 S-6 (WFK30BB, ポリエステル 100%) について検討した. 液体二酸化炭素を媒体とする洗浴での洗浄性において S-8 の場合と同じ序列を示している. 異なる界面活性剤を使用したときの洗浄効率, ΔL , ΔE の大きさの序列を S-8 の場合と比較すると, 両者は同じ傾向にあることが明らかである.

最後に汚れ成分がコーヒーである S-7 (WFK30K, ポリエステル 100%) について検討した. Table 5 に示す表面反射率から求めた洗浄力評価で, 液体二酸化炭素を媒体とする洗浴では, 洗浴 E≡洗浴 F≡洗浴 B≡洗浴 G>洗浴 H>洗浴 A という序列となり, 界面活性剤の添加効果が見られる. 一方, 水媒体を用いた洗浄において特に注目すべき点は, 汚れ成分であるコーヒーの水への溶解性が極めて高いことにより, 洗浴 M で 99.5% もの洗浄効率を示すことである. そのうえ界面活性剤別で, 洗浄媒体を変化させて洗浄効率, ΔE の序列を比較したところ, PEG の場合のみ, その大小関係の順位ならびに洗浄効率の序列が S-1, S-6, S-8 のいずれの場合とも異なっている. これは, 水のみでも十分に洗浄力が高いことと何らかの関係がある

と考えられる. フッ素系界面活性剤添加 (洗浴 T, U) の場合については S-6, S-8 と同じ挙動を示し, AK225 溶剤中においても非イオン性界面活性剤よりも陰イオン性界面活性剤の洗浄力が優れていることを示す.

最後に, 本研究において洗浄に使用した後の液体二酸化炭素, 界面活性剤等は廃棄物として処理されている. 近い将来, 本システムの実用化に向け, フィルターなどの開発により使用後の液体二酸化炭素を大気圧下で気化し界面活性剤とフィルター分離して, 二酸化炭素を循環して利用できるシステムの構築が望まれる.

5. 要 約

1. 耐圧セルを洗浴槽とする液体二酸化炭素洗浄システムを作製した.

2. モーターオイルによる油性汚れを液体二酸化炭素媒体のみで洗浄すると約 44% の洗浄効率が得られた. さらに AOT 添加によって洗浄効率は向上し, AK225 媒体の場合より高くなった. 水に対する AOT の溶解度が液体二酸化炭素に比べ高いため, 添加した AOT は液体二酸化炭素に溶解せず水相中に溶解していたと考えられる. 液体二酸化炭素相中で分散性の良い W/O 型エマルションの形成はほとんど見られなかったと予想され, 水相中で過剰に存在する AOT により安定な O/W 型エマルションが形成したため洗浄効率の向上が見られたと推察される.

3. 液体二酸化炭素媒体で水溶性汚れを洗浄する場合は, 界面活性剤の添加効果が顕著に見られ, 高い洗浄効率となった.

4. 水溶性汚れの洗浄において AK225 媒体に界面活性剤を添加する場合, 陰イオン性界面活性剤の添加では高い洗浄性を示したが, 非イオン性界面活性剤の添加では洗浄性は大きく低下した.

5. 油性汚れならびに水溶性汚れの洗浄において, 洗浄効率 D , 明度差 ΔL , 色差 ΔE の大小は同じ序列を示した. また, Acid dye 汚染布のような色素汚れについては, 洗浄効率が大きく, そのうえ洗浄による変退色も大きいことが示された. 色素汚れに対する洗浄力の評価ならびに変退色の評価においては, 洗浄効率 D と色差 ΔE を併用することが望ましい.

本研究は (財) 洗濯科学協会の平成 14 年度研究助成を受けて行われたものである. 関係各位に謝意を表する.

液体二酸化炭素を用いた洗浄システムと各種人工汚染布に対する洗浄性

引 用 文 献

- 1) 藤本寿栄男：『ドライ&ウエットクリーニングハンドブック』，全国ドライ新聞社，東京，4-18（2000）
- 2) 懸 弘之：溶剤規制と今後のドライクリーニング，第28回洗浄に関するシンポジウム要旨集，45-57（1996）
- 3) 全国クリーニング生活衛生同業組合連合会クリーニング技術部会（編）：最近のヨーロッパのクリーニング動向 パークロロエチレンの代替洗浄技術を中心に，技術情報，**30**（5），11-14（2000）
- 4) 野中正喜：液体に酸化炭素によるクリーニング，洗濯の科学，**44**（1），2-8（1999）
- 5) 野中正喜：液化二酸化炭素クリーニングについて，洗濯の科学，**45**（4），38-39（2000）
- 6) 荒井康彦（監修）：『超臨界流体のすべて』，テクノシステム，東京，77-100（2002）
- 7) Foellner, B.: Optimum Process Conditions for the Removal of Stains in Liquid Carbon Dioxide Using Enzymes, WFK-AiF-Research Project No. 12335 N, (2003)
- 8) 日本家政学会（編）：『被服の機能性保持』，朝倉書店，東京，27-75（1992）
- 9) 中西茂子，岩崎芳枝，齋藤昌子，阿部幸子，増子富美：『被服整理学』，朝倉書店，東京，4-115（2000）
- 10) 片山倫子，阿部幸子，杉原黎子，吉村祥子：『衣服管理の科学』，建帛社，東京，53-64（2002）
- 11) 阿部幸子，渡辺洋江，片山倫子：各種市販汚染布による洗剤の洗浄力評価，家政誌，**46**，265-269（1995）
- 12) 片山倫子，渡辺咲子，宮崎伊津子，小林泰子，阿部幸子：各種市販汚染布による洗剤の洗浄力評価（第2報），家政誌，**46**，1173-1177（1995）
- 13) 渡辺紀子：非水系洗浄における固体粒子汚れの繊維への付着性—界面活性剤添加濃度の影響—，家政誌，**45**，633-638（1994）
- 14) 渡辺紀子：非水系洗浄における固体粒子汚れの洗浄性・汚染性—二成分溶剤系の影響—，家政誌，**48**，171-177（1997）
- 15) 二瓶美紀：衣料用市販洗剤の消費性能，家政誌，**51**，809-816（2000）
- 16) 渡辺紀子：浴用剤色素の綿白布への汚染性，家政誌，**52**，635-640（2001）
- 17) Desimone, J. M., and Tumas, W.: *Green Chemistry Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide*, Green Chemistry Series, Oxford University Press, Inc., New York, 134-148 (2003)
- 18) Bamberger, A., Sieder, G., and Maurer, G.: High-Pressure (Vapor+Liquid) Equilibrium in Binary Mixture of (Carbon Dioxide+Water or Acetic Acid) at Temperatures from 313 to 353 K, *J. Supercrit. Fluids*, **17**, 97-110 (2000)
- 19) Hoefling, T. A., Enick, R. M., and Beckman, E. J.: Microemulsions in Near-Critical and Supercritical CO₂, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7121-7129 (1991)
- 20) Kaler, E. W., Billman, J. F., Fulton, J. L., and Smith, R. D.: A Small-Angle Neutron Scattering Study of Intermicellar Interaction in Microemulsions of AOT, Water, and Near-Critical Propane, *J. Phys. Chem.*, **95**, 458-462 (1991)
- 21) Zielinsky, R. G., Kline, S. R., Kaler, E. W., and Rosov, N.: A Small-Angle Neutron Scattering Study of Water in Carbon Dioxide Microemulsions, *Langmuir*, **13**, 3934-3937 (1997)