

DSC による繊維材 料の洗浄過程の解析

Washing Process of Fibrous Materials
Examined by DSC

谷田貝麻美子*, 駒城素子**, 中島利誠**

1. はじめに

繊維材料の洗浄過程は、繊維に残留している汚れ成分量の経時変化を吸光光度法その他の適当な方法で調べることに追跡される。しかし、これらの方法は、定量に先立ち繊維試料から汚れ成分を抽出しなければならず、さらに分析に伴う煩雑な操作をも必要とする。しかも汚れ成分が抽出されることによって、洗浄過程における汚れ成分の量的変化のみが追跡され、繊維上での汚れ成分の状態に関する情報は得られない。

DSCは界面活性剤を含む系にも広く応用されており、界面活性剤・水2成分系における相互作用^{1)~3)}や、界面活性剤・水・油性物質3成分系におけるエマルションやゲルの構造・性質など^{4)~6)}に関する研究が多い。

我々は、繊維からの油性汚れの洗浄過程を調べる新しい手法として、DSCの応用を提案した⁷⁾。本法は、洗浄途中の繊維試料を急冷して繊維に残留している油性汚れを凍結し、その昇温DSCの融解挙動から残留油性汚れの量と状態を調べることによって、洗浄過程を定量的に追跡しようとするものである。

本報では、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を、油性汚れとしてオレイン酸を、さらに繊維試料としてセルロース濾紙をそれぞれ使用した例⁸⁾について述べる。

2. 実験

15 μ l アルミパンに入る大きさに切った濾紙(約1mg)をオレイン酸で汚染し、10mlのSDS水溶液で浸漬洗浄を行なった。所定時間洗浄した濾紙を水溶液から引き上げ、付着している水溶液を軽く拭きとった後、アルミパンに密閉した。これを液体窒素で約-40℃まで冷

却(冷却速度約10℃/min)して濾紙に残留しているオレイン酸およびSDS水溶液を凍結し、その後30℃まで昇温(昇温速度1℃/min)した。DSCは、セイコー電子製SSC 560により測定した。リファレンスには、汚染していない濾紙を使用した。温度および熱量の較正には、純水を使用した。

3. 実験結果と考察

Fig. 1は、10%SDS水溶液により、20℃で浸漬洗

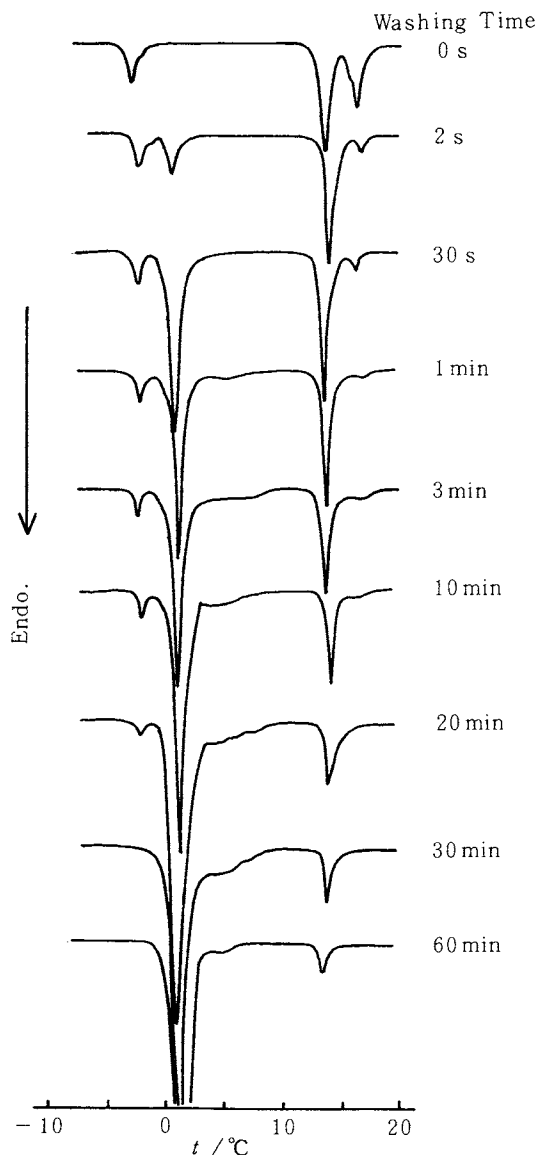


Fig. 1 DSC curves of cellulose specimens soiled with oleic acid and then washed with 10% aqueous SDS solution at 20℃ for various washing times.

*お茶の水女子大学人間文化研究科, **同, 家政学部
被服学科: 東京都文京区大塚2-1-1 〒112

浄を行なった場合の結果である。洗浄時間の経過と共に、DSC曲線は変化する。洗浄時間0のとき、濾紙に附着しているオレイン酸の2つの融解吸熱ピーク (α : 13.3°C, β : 16.2°C)⁹⁾ および $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移吸熱ピーク (-2.2°C)⁹⁾ がみられる。洗浄時間の経過に伴うオレイン酸の融解ピークの減少は、濾紙からオレイン酸が除去されていくことに対応する。一方、洗浄時間の経過に伴う0°C付近の水の融解ピークの増大は、SDS水溶液が濾紙に浸透していくことに対応する。さらに、1分以上洗浄したものは、2~6°C付近にブロードな吸熱ピークを示す。

このブロードなピークについて検討するため、SDS、水、オレイン酸を異なる割合で混合した2種類の試料a, bについて、Fig. 1と同じ冷却・昇温速度でDSC測定を行なった。結果をFig. 2に示す。Fig. 2において、a, bいずれの試料にも、0°C付近に氷の融解ピーク、13°C付近、16°C付近にオレイン酸の α または β の融解ピークがみられる。さらに試料aでは、2~6°C付近にブロードな吸熱ピークが観測される。また、偏光顕微鏡による観察の結果、30°Cにおいて、試料aは液晶を含む

混合物、試料bは液晶を含まないエマルジョンであることがわかった。

Fig. 2の水およびオレイン酸の融解ピーク面積から求めた試料組成は、試料bではほぼ仕込み量に等しいが、試料aでは水、オレイン酸ともに仕込み量の約8~9割となった。これらのことから、試料aのDSCだけに認められるブロードなピークは、SDS・水・オレイン酸から成る液晶相に由来するものと考えられる。

Fig. 1にみられるブロードな吸熱ピークの温度域は、Fig. 2の試料aにおけるそれと同じである。また、偏光顕微鏡観察では、Fig. 1の洗浄条件において、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。これらのことから、Fig. 1の洗浄過程において、繊維上でSDS・水・オレイン酸から成る液晶相が形成されていることがわかる。さらに、Fig. 1のDSCの変化は液晶相の形成と消失を示唆しており、界面活性剤・水・油性汚れから成る液晶相の形成が、油性汚れの洗浄機構に関与している^{10), 11)} ことがうかがえる。これは、洗

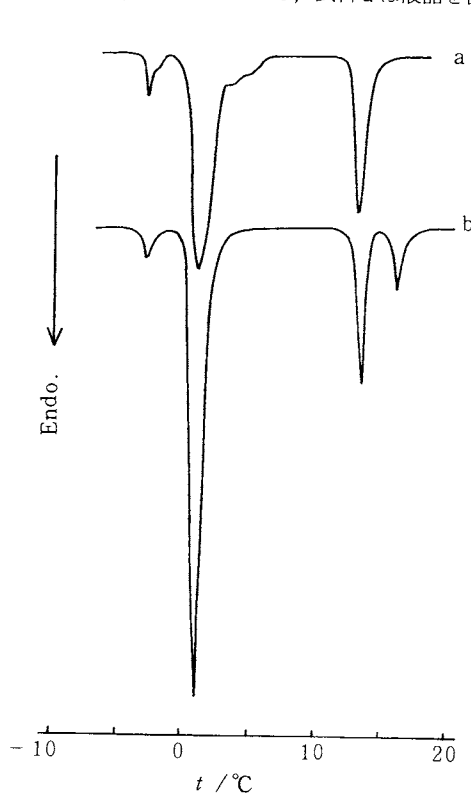


Fig. 2 DSC curves of SDS-water-oleic acid mixtures. a. 20% aqueous SDS solution; oleic acid (1:1, v/v). b. 0.1% aqueous SDS solution; oleic acid (1:1, v/v).

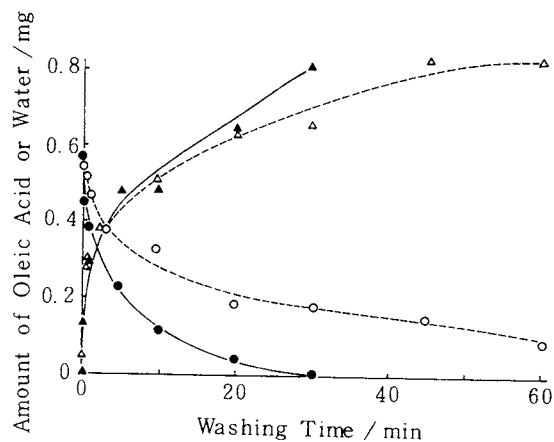


Fig. 3 Amount of residual oleic acid and adhering water on cellulose specimens after washing with 10% aqueous SDS solution at 20 and 60°C plotted against washing time. Oleic acid: ○ 20°C, ● 60°C, Water: △ 20°C, ▲ 60°C.

浄の中途段階にある油性汚れを冷却固化することによって、洗浄過程での油性汚れの状態について知ることができるという、従来の方法にはない本法の特長を示す結果である。

Fig. 1のオレイン酸の融解ピーク面積から濾紙に残留しているオレイン酸量を、また水の融解ピーク面積から濾紙に附着している水の量をそれぞれ求めた。これらを洗浄時間に対してプロットしたのがFig. 3である。洗浄温

度を60℃として洗浄した結果についても示してある。
この図より、洗浄時間の経過に伴う濾紙からのオレイン酸の除去と、濾紙へのSDS水溶液の浸透の様子、さらにこれらの進行に及ぼす洗浄温度の影響が明らかである。

4. おわりに

洗浄途中の繊維試料を冷却することによって繊維に残留している油性汚れを凍結し、その昇温DSC測定を行なう本法は、洗浄過程における残留油性汚れの量的変化と状態変化を追跡できる有力な方法であることを明らかにした。特に、洗浄過程における界面活性剤・水・油性汚れから成る液晶相の形成に関する研究に適した手法といえる。さらに、液晶相の形成されない洗浄系に対しても、本法は、従来の抽出や分析に伴う操作が不要であることや、迅速かつ微量の試料で高感度の定量分析が行なえることなどの利点を有する。今後さらに、昇温速度の選択などに留意することによって、融点を異にする種々の油性汚れの洗浄研究に対する広い適用が期待される。

文 献

- 1) T. de Vringer, J.G.H. Joosten, H.E. Junginger, *Colloid & Polym. Sci.* **264**, 623 (1986).
- 2) B. Anderson, G. Olofsson, *ibid.* **265**, 318 (1987).
- 3) M. Kodama, S. Seki, *J. Colloid Interface Sci.* **117**, 485 (1987).
- 4) T. de Vringer, J.G.H. Joosten, H.E. Junginger, *Colloid & Polym. Sci.* **264**, 691 (1986).
- 5) T. de Vringer, J.G.H. Joosten, H.E. Junginger, *ibid.* **265**, 448 (1987).
- 6) D. Senatra, Z. Zhau, L. Pieraccini, *Prog. Coll. & Polym. Sci.* **73**, 66 (1987).
- 7) 谷田貝麻美子、駒城素子、中島利誠、橋本寿正、繊維学会誌 **45**, T-102 (1989).
- 8) 谷田貝麻美子、駒城素子、中島利誠、橋本寿正、家政学会誌、投稿中。
- 9) M. Suzuki, T. Ogaki, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **62**, 1600 (1985).
- 10) 山田泉、黒岩茂隆、家政学会誌 **37**, 541 (1986).
- 11) M. Yatagai, M. Komaki, T. Nakajima, T. Hashimoto *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **66**, 1651 (1989).