

# 洗淨補助剤ビルダーによる移染の影響について

長嶋 直子

金城学院大学生活環境学部

Effect of Migration for Builders

Naoko NAGASHIMA

Faculty of Human Life and Environment, Kinjo Gakuin University

## 要約

洗淨によって生じる衣類の移染は、衣類を廃棄する大きな理由となっている。そこで、洗濯堅ろう性が低い直接染料で染色された市販移染モニター布を用いて、洗淨補助剤（ビルダー）による移染の影響について、洗淨前後の白布の色差 $\Delta E$ を有意差検定（ $t$ 検定）し、検討した。

その結果、ビルダーとして添加した硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムいずれも浴比1：30の色差 $\Delta E$ は浴比1：7のそれに比べて小さく、高浴比の方が移染しにくいことがわかった。しかしながら、近年は低浴比化が進んでいることから、浴比1：7の条件で洗淨した色差 $\Delta E$ を検討したところ、SDS/硫酸ナトリウムの系では、硫酸ナトリウム濃度が高くなると色差 $\Delta E$ は小さくなり、移染が抑制されることが示唆された。硫酸ナトリウムが増加することでSDSのcmcが下がり、ミセル形成能が増したため、脱落した染料が移染しにくくなったと推察される。一方、SDS/炭酸ナトリウムの系は、炭酸ナトリウム濃度を倍に増加しても色差 $\Delta E$ に有意差は見られず、濃度は移染の抑制、促進ともに寄与しないことが示唆された。再付着防止剤として用いられるCMCを硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムと併用し、白布への移染を調べた結果、炭酸ナトリウム併用の方がCMCの移染抑制効果を損いにくい傾向が見られた。

キーワード：移染、洗淨、ビルダー、低浴比

## 1. 緒言

近年、家庭用洗濯機の急激な変化に伴い、節水化による浴比の低下が進んでいる<sup>[1]</sup>。浴比とは被洗物と洗濯水の重量比であるが、かつては浴比1：30つまり衣類1Kgに対し水30Lを要していた。少し古いデータではあるが、2010年にはパルセーター型の浴比は1：7～8、ドラム型のそれは1：5以下となっている。このような過度な節水洗濯は、洗浄力の低下や洗いムラ、汚れの再付着、移染、衣類の損傷などを引き起こす可能性が指摘されている<sup>[2]</sup>。その中で、移染は衣服を廃棄する理由の大きな要因となっている。

洗浄によって移染が生じるということは、低浴比であるだけでなく洗剤成分が影響している可能性もある。これまでに、洗濯液中での再汚染と洗浄助剤の効果として、人工污垢布を用いた検討<sup>[3]</sup>や酵素ペルオキシダーゼによる移染防止効果の検討<sup>[4]</sup>は行われてきたが、洗浄補助剤（ビルダー）による染色布からの移染については検討されていない。洗浄補助剤ビルダーは、そのもの自身には洗浄作用はないが、界面活性剤と併用することで洗浄効果を高める試薬である。したがって、染色布からの染料脱落に界面活性剤とともに寄与していると思われる。

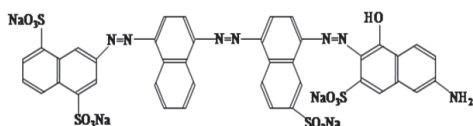
そこで、本研究では、衣料用洗剤の成分である洗浄補助剤ビルダーによる移染の影響を知るため、水系洗濯において堅ろう性が低い直接染料で綿を染めた移染モニター布2種を用いて、洗浄補助剤3種を組み合わせる洗浄実験を行った。洗浄前後の白布の色差を有意差検定（t検定）により評価し、どのようなビルダーの配合が移染抑制に寄与するか検討した。

## 2. 方法

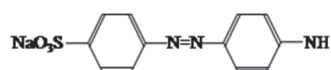
### 2-1. 試料

洗浄による移染を調べるため、市販の移染試験用染色布のEMPA移染布2種類を用いた。それぞれ、EMPA133（C.I. Direct Blue 71）、EMPA134（C.I. Direct Orange 39）であり、日本資材（株）から購入した。いずれも直接染料で染色されたもので、それぞれの染料構造は図1のとおりである。

移染布とともに洗浄する試料は、日本規格協会で頒布されているJIS L 0803添付白布の綿カナキンを用いた。洗浄時の浴比調整用の負荷布は、色染社から購入した綿カナキンを10 cm×10 cmのサイズに裁断して用いた。



(a) EMPA133 (C.I. Direct Blue 71)



(b) EMPA134 (C.I. Direct Orange 39)

図1. EMPA布の染色に用いられた染料構造

## 2-2. 複合試験片の調整

複合試験片は、JIS L 0844洗濯に対する堅ろう度試験を参考にし、5 cm×5 cmに裁断したEMPA移染モニター布および添付白布を重ね、四方を縫い合わせて調整した。これを1条件につき、3組作成して実験に用いた。

## 2-3. 界面活性剤とビルダー

衣料用洗剤の主成分である界面活性剤として、広く洗浄実験に用いられているアニオン界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム（SDS、和光純薬）を用いた。洗剤に配合される洗浄補助剤（ビルダー）として、硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、和光純薬）、炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、米山薬品工業）、カルボキシメチルセルロース（CMC、米山薬品工業）をそのまま用いた。

## 2-4. 洗浄条件

SDSの濃度は $1.00 \times 10^{-2}$  mol/Lとした。ビルダーによる移染への影響を知るため、ビルダーの濃度を種々に変えて洗浄した。硫酸ナトリウムは、 $5.00 \times 10^{-3}$ 、 $1.00 \times 10^{-2}$ 、 $1.50 \times 10^{-2}$  mol/L、炭酸ナトリウムは $1.00 \times 10^{-2}$ 、 $2.00 \times 10^{-2}$  mol/Lとした。CMCはモル濃度での算出が難しいため、1.00 g/Lとした。

浴比は1：7、1：30、洗浄液は1Lとして負荷布で調整した。洗浄温度は40℃、洗浄時間は10分とし、3回行った。

## 2-5. 洗浄方法

洗浄機器としてターゴトメーター（大栄科学精器製作所）を使用し、かくはん回数は100 rpmとした。洗浄液には、複合試験片1組と所定の浴比になるように負荷布を入れ、2-4に示した条件で洗浄した。洗浄後、1分間、2回、常温の水ですすぎ、ろ紙で脱水したのち、自然乾燥した。

## 2-6. 測色および色差 $\Delta E$

測色計NF 555ハンディ型分光色差計（日本電色工業株式会社）を用い、D65光源、10°視野の条件で洗浄前後の白布1枚につき、表裏5か所、計10か所の表面反射率を測定した。Lab表色系のL、a、b値を求め、洗浄前後の白布の色差 $\Delta E$ をHunter Labの色差式（1）式を用い求めた<sup>[3]</sup>。

$$\Delta E = ((L_b - L_0)^2 + (a_b - a_0)^2 + (b_b - b_0)^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

ここで、 $L_0$ 、 $a_0$ 、 $b_0$ ：洗浄前の白布の値、 $L_b$ 、 $a_b$ 、 $b_b$ ：洗浄後の白布の値である。なお、色差 $\Delta E$ は1以下では目視による移染は認識できない<sup>[4]</sup>。

得られた色差 $\Delta E$ は、有意差検定（t検定）を行い、危険率5%以下で有意差ありと評価した。

### 3. 結果および考察

#### 3-1. 硫酸ナトリウム配合洗浄液による白布の移染

図2 (a)、(b)に、SDS/硫酸ナトリウム系の洗浄液で洗浄したEMPA133複合試験片の白布の色差 $\Delta E$ 、図3 (a)、(b)はEMPA134を用いた場合の色差 $\Delta E$ を示す。(a)は浴比1 : 30、(b)は1 : 7である。得られた色差 $\Delta E$ が統計的に有意かを確かめるために、有意水準5%で両側検定のt検定を行った。

その結果、EMPA133、134いずれも浴比1 : 30と1 : 7の間においては、いずれの濃度においても $p < 0.01$ となり、有意差が認められた。したがって、浴比1 : 30の方が移染しにくいことがあきらかとなった。

浴比1 : 30 (図2 (a))において、硫酸ナトリウム濃度 $5.00 \times 10^{-3}$  mol/Lと $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L

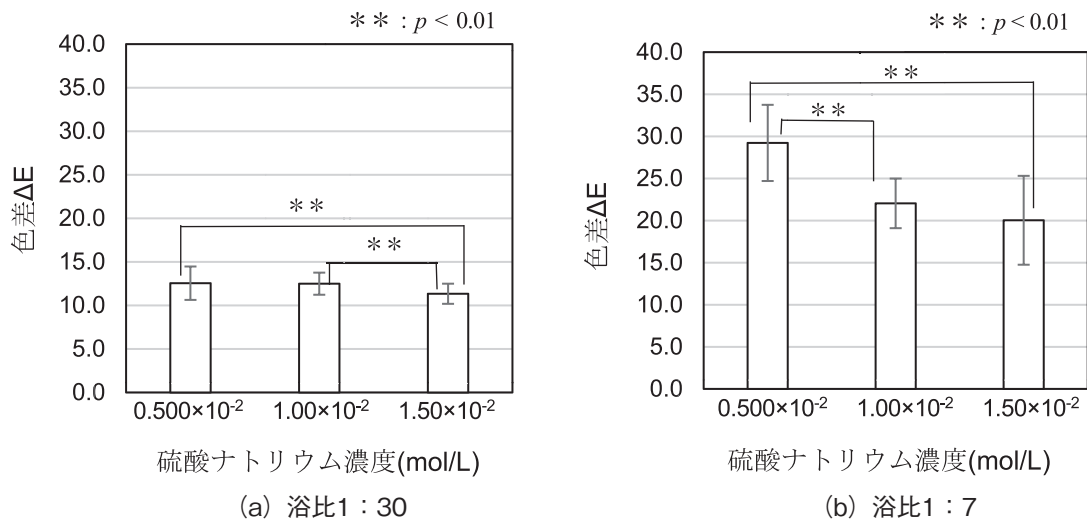


図2. SDS/硫酸ナトリウム系による白布の色差 $\Delta E$   
(EMPA133, SDS  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L, Mean $\pm$ SD, n=30)

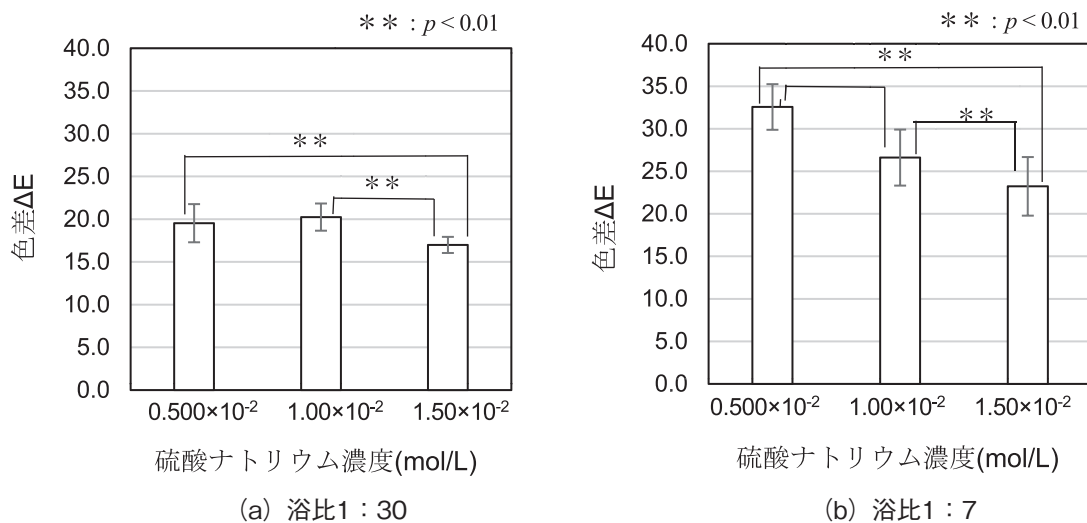


図3. SDS/硫酸ナトリウム系による白布の色差 $\Delta E$   
(EMPA134, SDS  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L, Mean $\pm$ SD, n=30)

の色差 $\Delta E$ は12.5、 $1.50 \times 10^{-2}$  mol/Lは11.3であった。 $1.50 \times 10^{-2}$  mol/Lの色差 $\Delta E$ が最も小さく、他の濃度との間に危険率1%以下で有意差が認められた。また、浴比1:7(図2(b))は、硫酸ナトリウム濃度 $5.00 \times 10^{-3}$  mol/Lの色差 $\Delta E$ は29.2、 $1.00 \times 10^{-2}$  mol/Lは22.0、 $1.50 \times 10^{-2}$  mol/Lは20.0であった。 $1.50 \times 10^{-2}$  mol/Lの色差 $\Delta E$ が最も小さく、 $5.00 \times 10^{-3}$  mol/Lとの間に危険率1%以下で有意差が認められた。

図3(a)の浴比1:30では、濃度 $5.00 \times 10^{-3}$  mol/Lと $1.00 \times 10^{-2}$  mol/Lの間において、 $t(58) = 7.54$ 、 $p < .01$ 、濃度 $1.00 \times 10^{-2}$  mol/Lと $1.50 \times 10^{-2}$  mol/Lの間において、 $t(58) = 3.82$ 、 $p < .01$ となった。図3(b)の浴比1:7では、いずれの濃度間においても有意差が認められた。このような結果から、洗浄液中の硫酸ナトリウム濃度が高くなると、色差 $\Delta E$ は小さくなり、白布への移染が抑制される傾向があることがわかった。

ここで、硫酸ナトリウムの働きを考えると、その液性は中性であり、界面活性剤の臨界ミセル濃度(cmc)を低下させることが期待されている。そのため、洗浄効果は低下させずに、洗剤に配合する界面活性剤の量を減少することができる。本実験のSDS濃度は $1.00 \times 10^{-2}$  mol/Lであり、cmcを少し超えた程度であるが、硫酸ナトリウムの増加に伴いcmcが低下し、ミセル形成能が高まり、水中のミセルが増加していたと考えられる。したがって、ミセル内部に疎水性物質が取り込まれやすい環境となったと予想される。このような現象により白布への移染が抑制されたと考えられる。

本研究で用いたEMPA布を染色した直接染料は、セルロース系繊維を媒染剤なしで直接染めることができるよう設計されているため、他の水溶性染料(酸性染料、反応染料など)と比べると分子量が大きく、リニアな形状であり、水溶性基は有するものの、会合しやすい。繊維との染着様式も、ファンデルワールス力や水素結合によるものである。ここであらためて図1の染料構造を見ると、EMPA133は典型的な直接染料である。そのため、水中で会合しやすいと推察される。EMPA134の分子量は小さいが、水溶性基が一つしかなく、全体的に疎水性な構造となっている。したがって、どちらの染料も疎水性物質に近い性質を示すと思われ、ミセル内に取り込まれやすいと推察される。とくにEMPA134の染料は構造が小さいため、よりミセル内部へとどまりやすいと考えられる。

以上のことから、浴比1:7の条件下での洗浄において、硫酸ナトリウム濃度を高めることで、ミセル形成能が上がり、脱落した直接染料を捕囚するミセルが増えることで、移染が抑制されることが示唆された。

### 3-2. 炭酸ナトリウム配合洗浄液による白布の移染

図4、5に、SDS/炭酸ナトリウム系の洗浄液で洗浄したEMPA133、134複合試験片の白布の色差 $\Delta E$ を示す。(a)は浴比1:30、(b)は1:7である。

図4、5の(a)および(b)の色差 $\Delta E$ について、有意水準5%で両側検定のt検定を行った結果、EMPA133複合試験片の白布は、浴比1:30および1:7いずれも $p < .05$ にはならず、濃

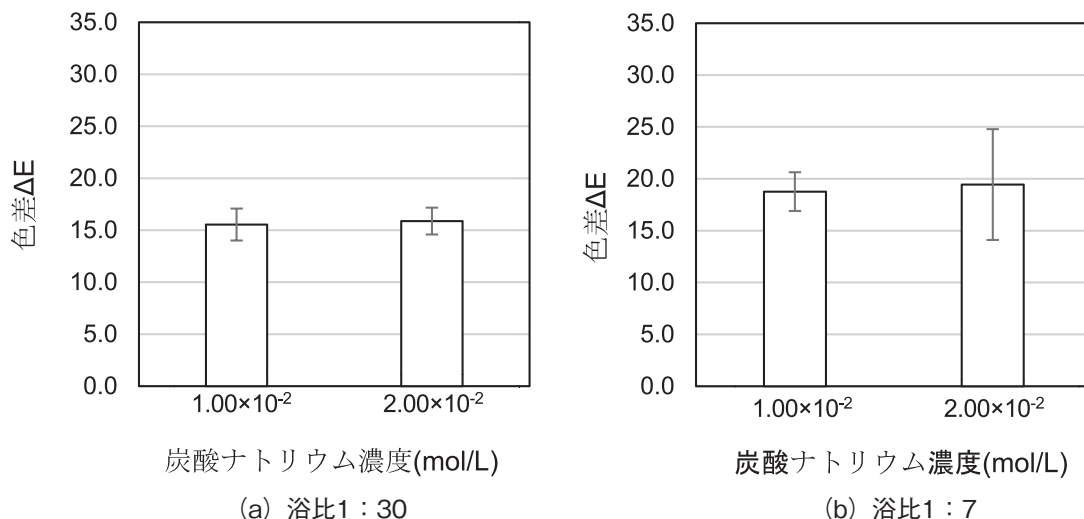


図4. SDS/炭酸ナトリウム系による白布の色差  $\Delta E$   
(EMPA133, SDS  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L, Mean  $\pm$  SD, n=30)

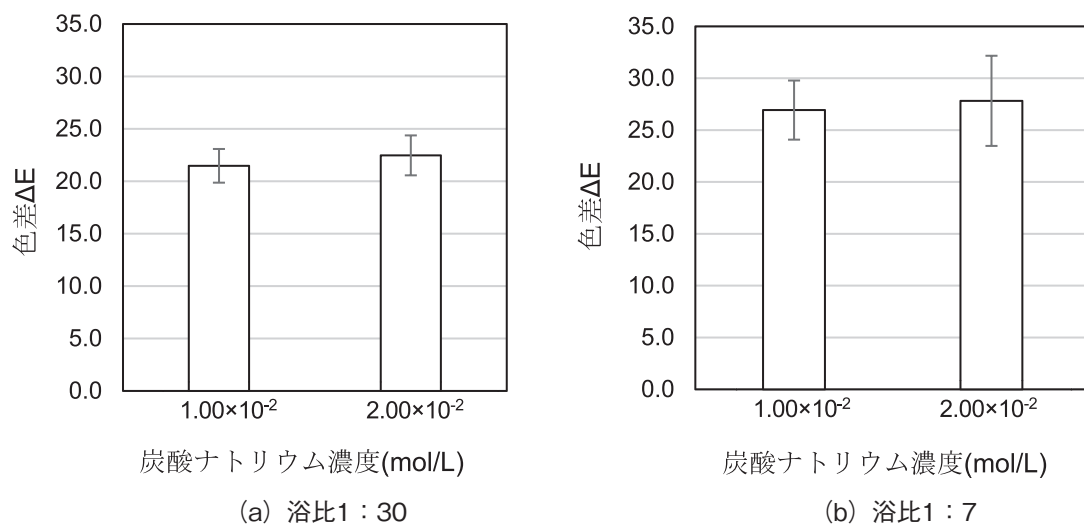


図5. SDS/炭酸ナトリウム系による白布の色差  $\Delta E$   
(EMPA134, SDS  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L, Mean  $\pm$  SD, n=30)

度による有意差は認められなかった。したがって、炭酸ナトリウムの濃度を増加させても白布の移染を促進、抑制いずれにも大きく作用しないことが示唆された。

ビルダーとして期待される炭酸ナトリウムの働きは、衣類等から引き離された脂質汚れによって酸性側へ偏る洗浄液の液性をアルカリ性に保ち、汚れ成分中の脂肪酸を石けんに変え、除去しやすくすることである。本研究での洗浄系中には脂肪酸は存在せず、染色布のみを用いており、対象は染料分子しか存在しない。明らかに本来炭酸ナトリウムが作用する対象とは異なっており、そのことが移染の抑制、促進両面において影響しなかったものと考えられる。

### 3-3. CMC配合洗浄液による白布の移染

近年の低浴比洗浄に伴い、再付着防止剤としてCMCが配合された合成洗剤もある。そこで、

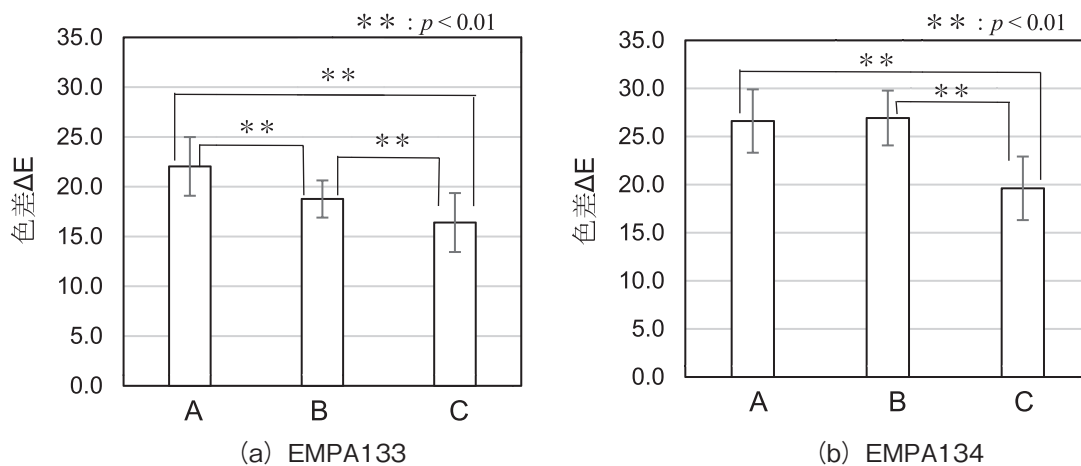


図6. SDSと種々のビルダー併用洗浄後の白布の色差  $\Delta E$   
 浴比1 : 7, Mean  $\pm$  SD, n=30  
 A : SDS/硫酸ナトリウム, B : SDS/炭酸ナトリウム, C : SDS/CMC

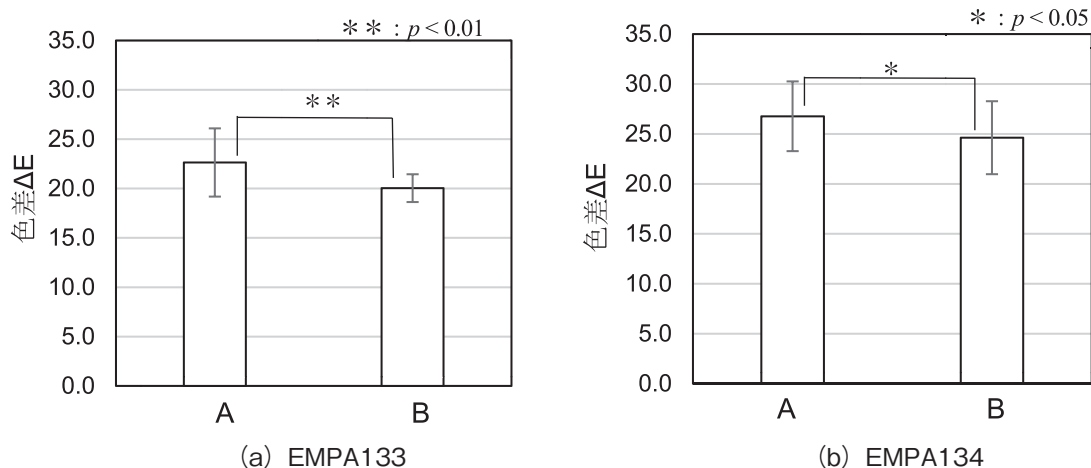


図7. CMC共存による白布の色差  $\Delta E$   
 浴比1 : 7, Mean  $\pm$  SD, n=30  
 A : SDS/硫酸ナトリウム/CMC, B : SDS/炭酸ナトリウム/CMC

CMCが移染抑制に寄与するかを知るため、SDSと共存の系でEMPA複合試験布を浴比1 : 7、40℃、10分間洗浄した。得られた白布の色差  $\Delta E$ を図6に示す。図6 (a)はEMPA133、(b)はEMPA134であり、比較のため、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム共存系 (いずれも $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L) で洗浄した結果も示した。

図6 (a)を見ると、SDS/硫酸ナトリウム > SDS/炭酸ナトリウム > SDS/CMCの順に色差  $\Delta E$ が減少しており、CMC共存の条件が最も色差が小さい。図6 (b)においても、SDS/CMCは他の2種のビルダー配合よりも著しく小さい値を示している。そこで、分散分析 (一元配置) にて、3条件間の有意差を検定し、EMPA133、134ともに、 $p < .01$ で有意差が認められた。そこで、ボンフェローニの方法を用いて、5%水準の代わりにt検定のp値を0.017 (1.7%) として検定を行った。その結果、図6 (a)においては、どのビルダーの組み合わせにおいても $p < .01$ と

なり、有意差が認められた。したがって、色差 $\Delta E$ が最も小さいSDS/CMCの系が最も移染しにくいことが確認できた。

図6 (b)より、SDS/硫酸ナトリウムの色差 $\Delta E$ は26.6、SDS/炭酸ナトリウムは26.9、SDS/CMCは19.6であった。SDS/CMCの色差 $\Delta E$ が最も小さくなり、SDSに硫酸ナトリウムまたは炭酸ナトリウムを配合した条件との間に危険率1%以下で有意差が認められた。

以上の結果から、EMPA133、134いずれに対しても、SDSにCMCが共存する系が最も移染が抑制されていることがわかった。CMCは、高分子電解質であり、水中においてマイナスに帯電する。水中の汚れ粒子繊維表面に吸着してマイナスイオン化することで、互いを電氣的に反発させ、汚れ粒子の繊維への吸着を抑制する働きが期待されている。本実験で用いたEMPA布は直接染料で染色されており、水中では染料構造中のスルホン酸基が解離し、 $-\text{SO}_3^-$ となっている。したがって、洗浄によって脱落した染料と、CMCの吸着によって表面がマイナスイオン化している添付白布との間で電氣的反発が生じ、移染抑制につながったものと考えられる。

そこで、他のビルダー共存下の移染抑制効果を知るため、SDS/硫酸ナトリウム ( $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L)、SDS/炭酸ナトリウム ( $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L) の系にCMCを加え、2条件間の色差 $\Delta E$ の有意差をt検定により検討した。その結果を図7に示す。

図7 (a)より、EMPA133を洗浄した場合、SDS/硫酸ナトリウム/CMC系の色差 $\Delta E$ に比べ、SDS/炭酸ナトリウム/CMC系の方が小さく、両者の間には危険率1%以下で有意差が認められた。図7 (b)のEMPA134においてもSDS/硫酸ナトリウム/CMC系の色差 $\Delta E$ に比べ、SDS/炭酸ナトリウム/CMC系の方が小さく、危険率5%以下で有意差が認められた。したがって、SDS/硫酸ナトリウム/CMCの系よりもSDS/炭酸ナトリウム/CMCの系の方が移染抑制に寄与することがわかった。この効果の理由は明らかではないが、3-2項で述べたように、炭酸ナトリウムは移染への抑制、促進いずれにも作用しないため、CMCの作用を阻害しなかったためと考えられる。

#### 4. 総括

洗浄補助剤ビルダーによる移染の影響を知るため、3種のビルダー（硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、CMC）と、水系洗濯において堅ろう性が低いことが知られている直接染料で綿を染めた市販移染モニター布を用いて洗浄実験を行った。洗浄前後の白布の色差 $\Delta E$ を求め、有意差検定（t検定）を行い、有意水準5%で評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) ビルダーとして添加した硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムいずれも、浴比1:30の色差 $\Delta E$ は浴比1:7のそれに比べて小さく、高浴比の方が移染しにくいことがわかった。
- (2) 浴比1:7の条件で洗浄した色差 $\Delta E$ を検討したところ、SDS/硫酸ナトリウムの系では、硫酸ナトリウム濃度が高くなると色差 $\Delta E$ は小さくなり、移染が抑制されることが示唆された。硫酸ナトリウムが増加することでcmcが下がり、ミセル形成能が増したため、脱落



した染料が移染しにくくなったと推察される。

- (3) SDS/炭酸ナトリウムの系は、炭酸ナトリウム濃度を倍に増加しても色差 $\Delta E$ に有意差は見られず、濃度増加による移染の抑制は期待できないことがわかった。
- (4) SDS/CMCの系は、SDS/硫酸ナトリウム、SDS/炭酸ナトリウムの系よりも色差 $\Delta E$ が小さく、移染が抑制されることが示唆された。CMCはセルロース高分子であり、繊維表面に吸着してマイナスイオン化することで、水中に脱落したアニオン性染料と電氣的に反発し、染料が繊維に吸着しにくくなったためと考えられる。CMCは再付着防止剤として用いられているが、汚れ成分だけでなく染料による移染抑制も期待できることがわかった。
- (5) CMCを硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムと併用し、白布への移染を調べた結果、炭酸ナトリウム併用の方がCMCの移染抑制効果が損われにくい傾向が見られた。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、協力して下さった本学卒業生（2019年度）征矢野由奈さんに謝意を表します。

## 文献

- [1] 後藤景子, 中谷博美, 人工汚染布を用いた節水型洗浄の洗浄性能評価, 日本家政学会誌, 62, 173 (2011)
- [2] 山口庸子, 小林有紀子, 永山升三, 家庭洗濯の低浴比化に伴うポリエステル繊維の再汚染現象, 日本油化学会誌, 47, 501 (1998)
- [3] 佐藤昌子, 梅本倫代, 奥山春彦, 洗たく液中での再汚染と洗浄助剤の効果, 大阪市立大学家政学部紀要, 17, 67 (1969)
- [4] 森崎真奈美, 森田みゆき, もみがら由来ペルオキシダーゼを用いるオレンジ2の移染防止反応への界面活性剤の影響, 繊維製品消費科学会誌, 48, 863 (2007)