

永續化學與生活— 衣物清潔劑 (二)

劉廣定

前篇（本刊今年 4 月號第 314-318 頁）已從永續化學的觀點介紹過以水為洗液，利用界面活性劑和輔助劑除去衣物上的油汙，也就是通常所謂的「濕洗」（wet cleaning）。本篇將介紹不用水為洗液，及不用界面活性劑的清潔劑。

乾洗與傳統的乾洗劑

有些製作衣物織品的材料，如毛類、皮革吸水容易收縮變形，有的絲綢類水洗時容易褪色。故不適用水洗滌而須用「乾洗」（dry-cleaning）。因大多數汙垢為油溶性，約於 19 世紀中葉已知可以用煤油除汙，後知燃料用的汽油也有相同的效能。唯都容易燃燒，如煤油沸點雖高（150°C 以上）但著火點（flash point）卻只在 37-65°C 之間，安全性較差。後又發現含氯的液態烴類化合物去汙效果比煤油或汽油更好。約在 1930 年代，開始利用人工合成的四氯乙烯（ $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ）或稱全氯乙烯（perchloroethylene，有時簡稱 PERC 或 PCE）。此物之沸點為 121°C，不易燃，黏度比水小，去汙效果好，且有防止已清除的汙垢中所含油脂發生生物分解之功能，因而漸為乾洗業界普遍使用。

但近年來的研究發現，含氯的揮發性有機化合物是大氣臭氧層的破壞者；而聯合國世界衛生組織所屬的國際癌症研究部門（International Agency for Research of Cancer）

將四氯乙烯歸類於 2A 類致癌物質。也就是說四氯乙烯使人體致癌的可能性較高，在動物實驗中已有充分的致癌證據，但對人體致癌性的實驗證據還有限。又有研究發現此物對肝或腦神經皆可能有不良影響。歐盟 2009 年 6 月規定 8 小時的限度為 20 ppm（138 毫克 / 立方公尺），15 分鐘的限度則為 40 ppm。再者，由於四氯乙烯的密度較大（1.622 g/cc）也可能沉積在人類周遭環境中而造成汙染。故若用四氯乙烯為乾洗劑，必須使用特別嚴密、不漏氣而且洗衣、溶劑脫除、烘乾一體之洗衣機。且須附有冷凝系統回收乾洗溶劑，有些機種還加裝環保碳槽，以活性碳吸附未完全冷凝回收之溶劑。美國加州 2007 年已規定 2023 年起全面禁用四氯乙烯。

四氯乙烯的有機溶劑替代品

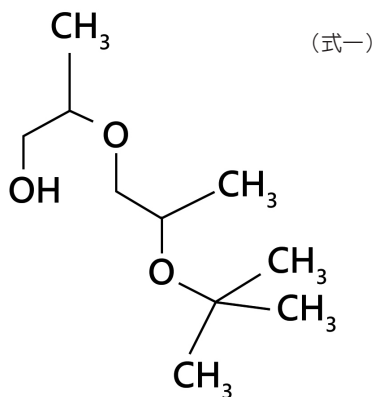
約自 1990 年代開始多家公司開發新的液態烴類化合物代替四氯乙烯。原則是不含烷基苯、萘及衍生物，著火點高於 60°C。現有的一些新配方如：

1. Exxon-Mobil 化學公司出產的 DF-2000™ 乾洗液，組成為含 11-13 個碳的非直鏈烷烴與環烷烴，著火點約 64°C（147°F）。
2. Chevron Phillips 化學公司出產的 EcoSolv® 乾洗液，組成為含 11-13 個碳的非直鏈烷烴，著火點約 62-63°C（142-144°F）。
3. Shell 化學公司出產的 Hydroclene® 乾

洗液，組成為直鏈烷烴、非直鏈烷烴與環烷烴的混合物；及主成份為含 9~12 個碳烴類化合物的 Shell Sol 140 HT，兩者的著火點皆約 63°C (145 °F)。

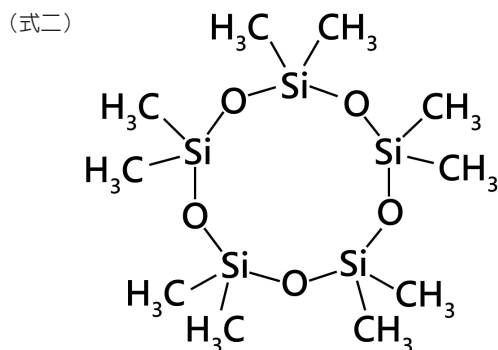
然而單由烴類化合物構成的清潔劑不能防止已清除的油脂發生生物分解、產生臭味，也沒有抗氧化的功能。上述的 EcoSolv®，即含 10 ppm 抗氧化劑 BHT (4- 甲基 -2, 6- 第三丁基酚)。某些添加劑商品如「Desolan NT」含微生物，則有除臭的作用。

從永續發展的觀點來看，液態烴類化合物也有缺點。一是不具可再生性（參閱本刊 2012 年第 10 期第 794~797 頁）另一是本身不易進行生物分解，故又有其他類乾洗用清潔劑不斷在發展中。其中有一類是丙烯二醇的醚類衍生物，例如 Rynex®3 主成份是二（丙烯二醇）第三丁醚（dipropylene glycol *tert*-butyl ether，式一）著火點高於 93°C (>200 °F)，密度 0.91；又如 Impress™主成份是丙烯二醇的鏈式烷醚，著火點約 90°C (190.4 °F)，密度 0.922。



還有一種矽氧類化合物，例如十甲基環五矽氧（decamethylcyclopentasiloxane，簡稱 D5，式二）商品名 GreenEarth™，沸點 210°C，著火點 77°C (170.6 °F)，密度 0.96。

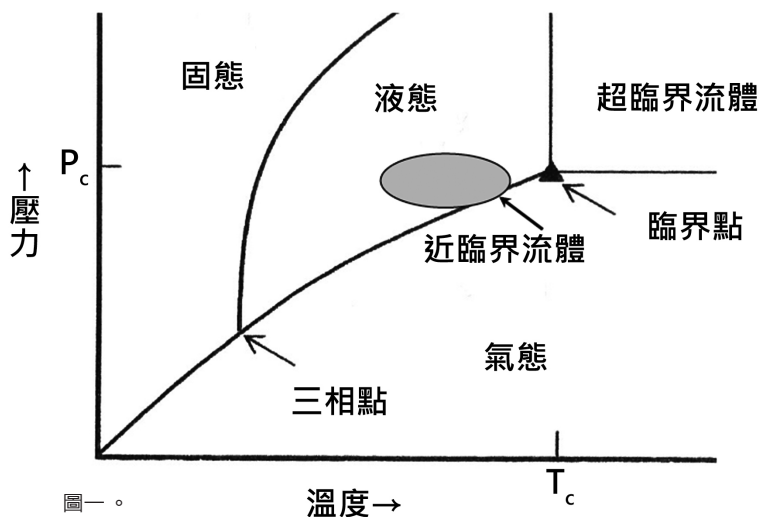
此物無毒性，去汙效果與四氯乙烯相當。遇水和二氧化碳分解成為無毒的二氧化矽，是一種合乎永續化學原則的乾洗劑。



但須注意，無論用何種有機乾洗劑，都很難完全從衣物上除盡。故乾洗之後最好不要立即收入衣櫃中。

超臨界流體二氧化碳

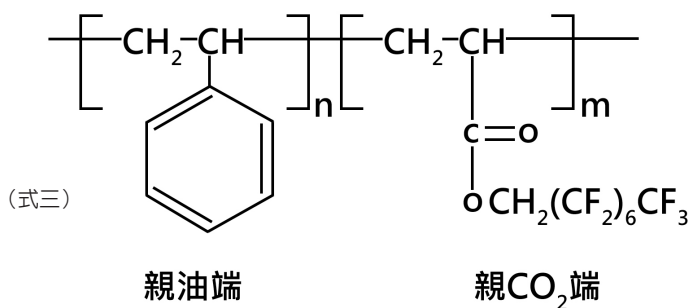
另一項新的發展是利用二氧化碳的不同狀態。中學教科書所謂「物質有固、液、氣三種狀態」只是對一般人的簡單描述。實際上，純物質至少可分固體、液體、氣體和超臨界流體四種狀態，其示意性的二維相圖如圖一。



圖一。

圖中之固態 - 液態共存曲線的形狀和傾斜方向，隨不同物質而可能有所不同。若壓力夠大，溫度夠高，則物質變成氣液不分的特殊狀態，即圖中右上角之區域，稱為「超臨界流體」(supercritical fluid)。能形成超臨界流體的最小壓力，稱為「臨界壓力」(critical pressure, P_c)；於臨界壓力下能形成超臨界流體的最低溫度，稱為「臨界溫度」(critical temperature, T_c)。如圖所示，物質到達臨界壓力和臨界溫度時稱為「臨界點」(critical point)。

二氧化碳的臨界溫度是 31.1°C ，臨界壓力為 73.8 bar ，較易到達超臨界流體狀態。1990 年代美國北卡大學化學系與北卡州立大學化工系合聘的 DeSimone 教授〔註一〕即以超臨界流體二氧化碳 (scCO_2) 為洗液，發明了新型含氟的共聚物為界面活性劑(式三)及設計了有特殊裝備的洗衣機，供乾洗之用。



其去汙原理與上篇所介紹，以水為洗液，利用界面活性劑除去衣物上油汙之理類似。由於二氧化碳分子間只有微弱的凡得瓦力， scCO_2 表面張力很小，很容易攜帶著界面活性劑的親 CO_2 端進出衣物，由親油端除去汙垢，還有殺菌作用〔註二〕。洗淨後，減低壓力，分離 CO_2 可以回收再用，而汙垢集中，體積小，

很容易處理。尤其是醫護工作者所用的衣物上沾有的藥物與生物性汙物，將不致於流散，危害環境。使用 scCO_2 又可說是廢棄物之利用，DeSimone 教授因而獲得 1997 年美國環保署的「永續化學挑戰獎」。

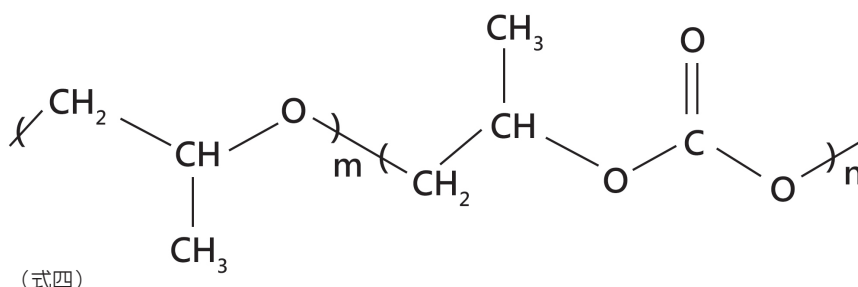
然而，製造含氟共聚物的原料，及所形成含氟的中間物都是升溫影響力很大的「溫室效應氣體」(參閱本刊 2009 年 9 月號第 706-709 頁拙文)。因此，研製不含氟的乾洗用界面活性劑成為永續化學之一發展方向。美國匹茲堡大學化工系的 Beckman 教授研發成功多種新型界面活性劑，(式四)為他於 2000 年發表在 *Nature* 第 405 卷第 165-168 頁之新共聚物。

其聚醚部分為親油端，聚碳酸酯部分為親 CO_2 端。Beckman 教授也因而獲得 2002 年的「永續化學挑戰獎」。

液態及固態二氧化碳

二氧化碳有一特別性質：在低於 5.1 大氣壓時，液態不存在，常壓 (1 大氣壓) 下若溫度降到 -78.5°C 則直接變成固體，溫度升高昇華成為氣體，就是所謂的乾冰 (dry ice)。 CO_2 的三相點在 5.1 大氣壓和 -56.5°C 。也就是說，若溫度高於 -56.5°C 並施以適度之壓力，二氧化碳以液態存在。常溫 (約 $20-30^\circ\text{C}$) 下，接近其臨界壓力 (73.8 bar) 之液態 CO_2 是在所謂「近臨界流體」(near critical fluid) (參閱圖一)，許多性能與超臨界流體狀態相近，故用途也很廣。

一般液態 CO_2 多用在室溫和 60-65 大氣壓。除表面張力小，黏度低，擴散性大等性質近似 scCO_2 外，密度約 0.7g/cc 稍大於 scCO_2 而溶解性高，質傳能力也較佳。易滲入微小孔隙、細縫中，可以不用界面活性劑而將汙物溶



親油端

 親CO₂端

解後攜出。故新一代的「乾洗機」乃採用液態CO₂為洗劑。本省彰化縣芬園鄉的台超萃取洗淨精機(股)公司(台超公司)即生產一型「液態二氧化碳衣物乾洗機」(圖二)。

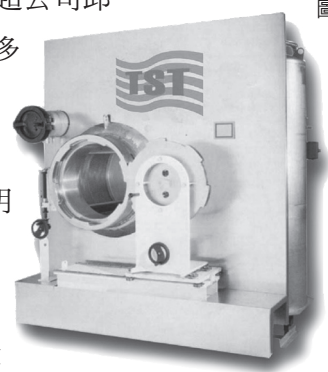
依據該公司邱永和博士供給的資料,這類乾洗機是用液態CO₂為清潔溶劑,在18°C和54大氣壓下操作,「設計是採用傳統的迴轉槽式設計,有旋轉脫液功能。乾洗機內容量為25kg,洗淨週期約30~40分鐘。」可回收95%以上的二氧化碳。「減少布料、材質表面磨損的同時,還可以保持原始顏色、光澤,也不會發生清潔藥劑意外溶蝕高級材質表面的情況。」其操作方式為:

「在關上密閉蓋並鎖緊後,先將空氣抽離再打入高壓的CO₂氣體,然後打入液態CO₂。接著啟動迴轉槽清洗一段時間,而CO₂不斷地流進流出洗淨槽,並經過初期纖維屑過濾及活性炭過濾。洗完後排放液態CO₂混合液並旋轉脫液,部分混合液經分餾而淨化,CO₂氣體經壓縮機回收至儲存槽。……乾洗機佔地面積約2.3m*2.1m。」

去年有人提出用乾冰為洗劑的構想,但仍在試驗階段:在極高的速度旋轉時,洗衣機內的乾冰昇華,形成高速氣流,把衣物的污垢帶走,只須幾分鐘便能洗淨衣物〔註三〕。

各種狀態的二氧化碳除洗滌衣物外,在化學研究和工業應用上都持續有許多新的進

展。例如目前咖啡豆即利用液態CO₂除去大部分咖啡因;又如乾冰,可用於清洗半導體元件、光學元件、精密加工表面,及光電/微電子儀器等,據上述台超公司邱博士告知,他們已發展了多種新技術,效果遠勝傳統方法。故知永續發展是要靠不斷地改進,創新和發明才能達成的。☺



圖二。

註一: DesSimone 教授

是北卡大學化學系教授,但該校沒有化工系,所以他也是北卡州立大學化工系合聘的教授。化學研究成果的工業化,必須由化學與化工合作,才易成功。

註二: 二氧化碳可抑制細菌生長,而scCO₂更能滲透細菌的細胞壁,與水結合形成碳酸,使細菌不能發生代謝作用而死亡。故不適合高溫滅菌的醫療器材,都可用scCO₂同時完成清洗與殺菌。

註三: <http://www.wired.co.uk/news/archive/2012-02/17/dry-ice-washing-machine>

劉廣定

台灣大學化學系名譽教授