

硬度成分と洗浄性

Influence of Water Hardness on Detergency

江河 明日香, 駒城 素子

Asuka EGAWA and Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

1 はじめに

カルシウム、マグネシウムなどの金属イオンを含んだ硬水は、石けんと結合して、不溶性の金属石けんを生成する。その結果、洗浄力の低下¹⁾と、金属石けんの布への付着による洗浄布の黄変および風合いの低下を起す原因となることが言われている²⁾。しかし、一方リン酸塩共存下 DBS では極大洗浄力が得られる報告もあり³⁾、このことに関しては未だ検討を要する問題である。

そこで、本稿では硬度成分が洗浄に与える影響について、文献を中心にまとめた。

2 物性について

界面活性剤の水溶液に、 Ca^{2+} や Mg^{2+} が共存すると、界面活性剤の物性に影響を及ぼす。それは、イオン強度を増大させるからである⁴⁾。これらのイオンは、水溶液中で塩から解離したイオン中の界面活性剤と反対のイオン(対イオン)として存在する。

中でも、重要な物性値である臨界ミセル濃度、cmc (critical micelle concentration) への影響は、イオン性活性剤で顕著である。イオン性活性剤のミセル形成では、対イオン強度を増すと、ミセルの表面電位が下がり、ミセル形成が容易になる、cmc は次式に従って低下する⁴⁾。

$$\log(\text{cmc}) = \text{const} - \frac{Kg}{Zi} \log Ci$$

Zi : 対イオンの価数, Ci : 対イオンの濃度, Kg : ミセルの解離に関する定数

つまり、対イオンが界面活性剤イオンの周りに集まって電荷を中和するので、界面活性剤イオン間の反発が減少し、ミセルの形成が促進されるのである⁵⁾。

渡辺、矢部ら⁶⁾は、硬度成分である Mg^{2+} に着目し、海水中に多量に存在している NaCl 、 MgCl_2

をドデシル硫酸のナトリウム塩(Na-DS)およびマグネシウム塩(Mg(DS)_2)水溶液に添加し、表面張力などの諸物性に及ぼす影響を検討した。その結果、 Na-DS 、 Mg(DS)_2 両界面活性剤水溶液において、 MgCl_2 添加のほうが、 NaCl に比べ表面張力の低下を促進し、かつcmc低下の効果も著しかった。また、可溶化増大の効果も MgCl_2 添加がはるかに有利であった。以上のようなことから、 Mg^{2+} は Na^+ 以上に界面化学的効果に寄与し、これらの各作用が総合されて、洗浄力増加をもたらすと推定した。

L.Cohen ら⁷⁾は、水溶液中での直鎖アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩(LASNa)およびマグネシウム塩(LAS_2Mg)の物理化学的性質を比較した。その結果、ナトリウム塩に比べてマグネシウム塩は界面活性が高く、cmcが低く、低濃度では硬水中で安定であり、硬度が低もしくは中程度の条件では湿潤力が高く、水への溶解度が低く、粘度が高くなった。

3 洗浄性への影響

金⁸⁾は、脂質・蛋白質複合木綿人工汚染布(洗濯科学協会)を硬水中界面活性剤または電解質ポリマーの存在下で洗浄し、洗浄前後の表面反射率測定から、Kubelka-Munk式によるK/S値を求め、洗浄効率を算出した。その結果、高硬度(357ppm)において、SDSでは洗浄性が低下したが、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム):PHAでは高い洗浄性を持続した。これは、多量の Ca^{2+} は、SDSに対し負の効果をもたらすが、PHAでは、優れた金属イオン封鎖能のため Ca^{2+} の影響を受けないと言えよう。これより、液中の多量の Ca^{2+} は洗浄性を低下させることがわかる。

後藤⁹⁾は、汚染浴にカルシウムを加えて作成した綿汚染布を硬水で洗浄した結果、カルシウ

ムが多い綿布の洗浄率が低く、綿布上のカルシウムが洗浄性を低下させることを報告している。

しかし、条件によっては逆に Ca^{2+} が洗浄力を増強させる例も報告されている。

多田ら¹⁰⁾ は、カルシウムセッケン共存汚染綿布の洗浄性を調べた。結果はカーボンブラック、牛脂、パラフィン系の汚染布にステアリン酸カルシウムが加わっている方がより高い洗浄効率が得られた。

L.Cohen ら⁷⁾ は、 LASNa と LAS_2Mg について、洗浄試験や皿洗い試験も行い、比較した。その結果、油脂、トマトソースで、 LAS_2Mg は LASNa より洗浄性に優れていることがわかった。また、市販人工汚染布 (EMPA, Krefeld) の洗浄実験の結果でも LAS_2Mg の方が優れていた。

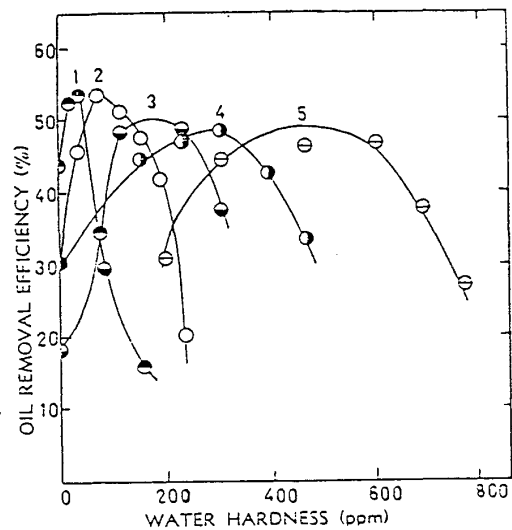
荒井ら³⁾ は牛脂を液体パラフィンで汚染した人工汚染布を、いろいろな量のトリポリリン酸ナトリウム:STPP を添加した 0.1% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (Na-DBS) 水溶液で洗浄した結果、極大を持つ曲線が得られた (Fig1)。STPP 無添加の系 (1) では、硬度の上昇とともに、DBS のカルシウム塩 (Ca-DBS) が生成しているはずなので、この Ca-DBS がかえって洗浄力を増大していると考えられる。

また、当研究室でも、脂肪酸汚れの除去に対する Ca^{2+} の影響を調べている。その結果、綿布上のパルミチン酸の除去には硬度 10°DH までは Ca^{2+} が正の効果をもたらすという結果を得ている^{11) 12)}。ポリエステル布でも同様な現象が確認された^{13) 14)}。脂肪酸汚れの除去に及ぼす Ca^{2+} の効果は、SDS 濃度や洗浄温度の変化に影響され、 Ca^{2+} /脂肪酸、さらに Ca^{2+} /脂肪酸/SDS の間の相互作用が関係すると考えらる¹⁴⁾。

4 おわりに

以上解説してきたように Ca^{2+} が洗浄に与える影響は、未解明な部分がまだ多く、今後も研究していくべき課題である。洗浄系における硬度成分の効果がわかれば、硬水地域での洗浄をはじめ、洗剤の配合を含めたあらゆる方面での洗浄の改革が

期待できるであろう。



< Fig 1 >³⁾ The effect of concentration of STPP on the oil removal efficiency vs. water hardness. The concentration of NaDBS is 0.1wt%. Amount of oil soil(g)/a swatch is 0.0014. The concentration of STPP(wt%) is 0(1), 0.02(2), 0.04(3), 0.06(4), and 0.1(5)

【引用文献】

- 1) 矢部章彦, 林雅子; お茶の水女子大学家政学講座 (10) 被服整理学・染色化学, 光生館 (1970)
- 2) E.Walter, Melliand Textilber., 40(1959)
- 3) H.Arrai, L.Maruta, T.Kariyone, J. Am. Oil Chemists Soc., 43, 315, (1966)
- 4) 北原文雄, 早野茂夫, 原一郎編: 界面活性剤の分析と試験法, 講談社 (1982)
- 5) 北原文雄著; 界面・コロイド化学の基礎, 講談社 (1994)
- 6) 渡辺紀子, 矢部章彦; 家政学雑誌, 30 (9), (1979)
- 7) L.Cohen, Tenside Surfactants detergency, 35(4), 265-269 (1998)
- 8) S..Kim, M.Komaki, J. Jpa Oil Chem. Soc., 49, 1433 (2000)
- 9) 平成 11 年度研究助成による研究報告 (上), 洗濯の科学, 45 (4), (2000)
- 10) 多田千代, 佐藤みわ; 県立新潟女子短期大学研究紀要第 5 集 (1968)
- 11) 森田秀子; お茶の水女子大学卒業論文 (1984)
- 12) 小林庸子; お茶の水女子大学卒業論文 (1985)
- 13) 王静秋; お茶の水女子大学研究報告書 (1999)
- 14) 江河明日香, 今井景子, 駒城素子; 繊維学会予稿集 2001, 56 (1), 342 (2001)