

## 水溶性高分子と洗浄性

## Water Soluble Polymers and Those Application to Detergency

坂口紘子, 駒城素子

SAKAGUCHI Hiroko, KOMAKI Motoko

(お茶の水女子大学 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

## 1. はじめに

水溶性高分子の機能は増粘作用, ゲル化作用, 粘結作用, 保湿作用, 皮膜形成作用, 金属イオン封鎖作用, 吸収作用など多岐にわたり, 洗剤, 化粧品, 医薬品, 塗料, 繊維, 土木, 建築等, 広範囲の産業分野で使用されている. ここでは洗剤の分野でビルダーとして使用される水溶性ポリマーに注目し, 水溶性ポリマーの洗浄性について述べることにする.

## 2. 背景

かつて, 衣料用洗剤に配合するビルダーとして, トリポリリン酸塩 (STTP) が主に使用されていた. STTP は, キレート能, 分散能, 再汚染防止能, アルカリ緩衝能, 粉末洗剤の固化防止能など多面的な性能を持ち, さらに, 低コストで配合することが可能であった. しかしながら, 1980年代に湖沼の富栄養化が問題になり, STTP 代替物質の研究が盛んに行われ, 様々なビルダーが開発された. このような背景の中で, 高分子化合物もビルダーとして利用されてきた (Table 1<sup>1)</sup>).

## 3. 高分子電解質

これまで開発されてきた高分子電解質には, STTP を凌ぐすぐれた性能をもつ物質も多数報告されており, 特許情報も多い<sup>1) 2)</sup>. しかしながら, 高分子電解質の生分解性はよくないといわれており, 松村ら<sup>3)</sup>は生分解性を有する水溶性ポリ

マーの設計を行った. 現時点でも, ビルダー効果が高く, 生分解性が良好な高分子系ビルダーが求められている.

## 4. 非解離性高分子

PVA のような非解離性高分子でも, 水酸基と重金属イオンの相互作用によって, 重金属イオンと錯体を形成するが, 洗剤系では金属イオン捕捉能と緩衝能は小さく, 非解離性高分子はビルダーとしての機能はもたない<sup>2)</sup>. 例えばポリ ( $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸ナトリウム), ポリアクリル酸, ポリビニルアルコールの多成分汚れに対する洗浄性を比較すると, 硬水中での PVA の洗浄性は劣っている (Fig. 1)<sup>4)</sup>. 一方, PVA は合成繊維に対する油脂の再付着防止の効果が著しく<sup>5)</sup>, これにはケン化度が影響する<sup>6)</sup>. いずれも繊維に対する強い吸着作用が認められている<sup>7)</sup>.

## 5. 水溶性高分子・界面活性剤混合系

水溶性高分子と界面活性剤が共存することにより水溶性高分子の機能に変化することは知られている. この機能を洗浄系に活かすことは有効である. Fig. 2 はアニオン界面活性剤 SDS の表面張力に対する非解離性高分子 PEO の添加効果を示している<sup>8)</sup>. SDS の表面張力-濃度曲線は cmc で変曲点を示すが, PEO が存在すると, 二つの変曲点を示す. これは, SDS が変曲点  $X_1$  で PEO に吸着しはじめ, 変

曲点  $X_2$  まで続くためである。このように界面活性剤と高分子は共存することで相互に作用して性質が変化する。

6. おわりに

高分子系ビルダーは、性能がよくても、必ず生分解性の問題がついてまわるため、性能だけの追求では実用化が難しいが、水溶性高分子の多様な性質を生かし、衣服の水系洗濯に生かしていきたいものである。

Table 1 主な水溶性高分子ビルダーの開発例<sup>1)</sup>

高 分 子 電 解 質	ポリアクリル酸
	ポリアコニット酸
	ポリイタコン酸
	ポリシトラコン酸
	ポリフマル酸
	ポリマレイン酸
	ポリメタコン酸
	ポリ- $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸
	ポリビニルスルホン酸
	スルホン化ポリマレイン酸
	無水マレイン酸-長鎖アルキレン共重合体
	無水マレイン酸-スチレン共重合体
	無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体
	無水マレイン酸-エチレン共重合体
	無水マレイン酸-エチレンクロスリンク共重合体
	無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体
	無水マレイン酸-アクリロニトリル共重合体
	無水マレイン酸-アクリル酸エステル共重合体
	無水マレイン酸-ブタジエン共重合体
	無水マレイン酸-イソプレン共重合体
無水マレイン酸と一酸化炭素から誘導されるポリ- $\beta$ -ケトカルボン酸	
無水マレイン酸-スチレン共重合体の N-(3-アミノプロピル)-モルホリン半アミド	
無水マレイン酸-3 a, 4, 5, 6, 7, 7 aヘキサヒドロ-4, 7-メタノイデン共重合体	
マロン酸-メチレン共重合体	
メタコン酸-フマル酸共重合体	
エチレングリコール-エチレンテレフタレート共重合体	
ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体	
1-ブテン-2, 3, 4-トリカルボン酸-イタコン酸-アクリル酸共重合体	
NTA, EDTAなどの酸とエチレングリコールから誘導されるカルボキシポリエステル	
第四アンモニウム基を有するポリエステル	
ポリアルデヒドカルボン酸	
エポキシコハク酸のcis-異性体	
ポリ [N, N-ビス (カルボキシメチル) アクリルアミド]	
ポリ (オキシカルボン酸)	
デンブリンコハク酸あるいはマレイン酸あるいはテレフタル酸エステル	
デンブリン酸エステル	
ジカルボキシデンブリン	
ジカルボキシメチルデンブリン	
セルロース・コハク酸エステル	
イタコン酸-エチレン共重合体	
イタコン酸-アコニット酸共重合体	
イタコン酸-マレイン酸共重合体	
イタコン酸-アクリル酸共重合体	
非高 解分 離子 性	ポリエチレングリコール
	ポリビニルアルコール
	ポリビニルピロリドン
	冷水可溶性ウレタン化ポリビニルアルコール

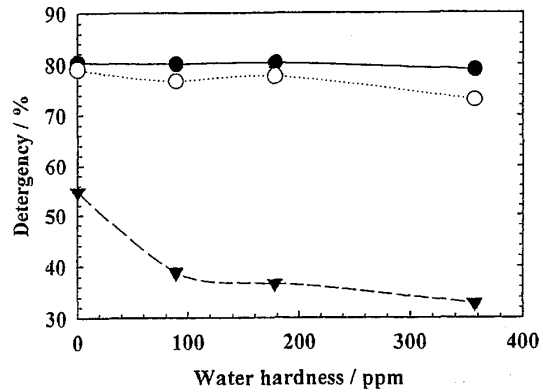


Fig. 1 Detergency of PHA, PA and PVA of 2g/L for Artificially Soiled Cotton Cloth vs Water Hardness; (●) PHA, (○) PA, (▼) PVA

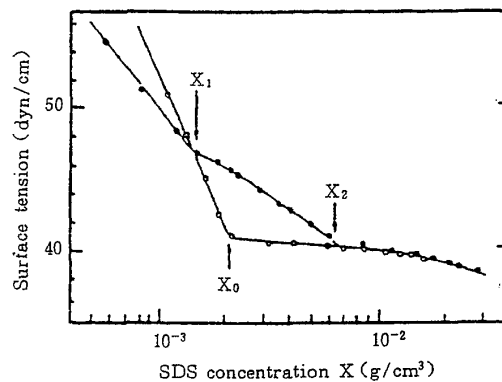


Fig. 2 Surface tension of SDS solution

Circles, SDS only; dots, SDS with  $y=2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  PEO. The binding of SDS with PEO begins at  $X_1$ , and is completed at  $X_2$ ;  $X_0$  marks the CMC of pure SDS in water.

<引用文献>

- 1) 水溶性高分子の開発技術 株式会社シーエムシー(1999)
- 2) 村田守康, 荒井明彦, 油化学, 24(5), 281(1975)
- 3) 松村秀一, 油化学, 44(2), (1995)
- 4) Suk kyung KIM, Motoko KOMAKI, J. Jpn. Oil Chem. Soc., 49(11/12), 1433(2000)
- 5) 木村美智子, 駒城素子, 中島利誠, 織学誌, 45(3), 127(1989)
- 6) 木村美智子, 駒城素子, 中島利誠, 織学誌, 49(1), 41(1993)
- 7) 木村美智子, 駒城素子, 中島利誠, 織学誌, 33(11), 603(1992)
- 8) B. Cabane, J. Phys. Chem., 81(17), 1639(1977)