洗淨に関する研究 (第 12 報)

洗淨力に対する粘土の影響

柏 一 郎*・平 林 隆*・川 崎 征 男*

角 田 光 雄**・大 場 洋 一**

* ライオン油脂株式会社研究所 (江戸川区平井 3-237)

** 株式会社日立製作所中央研究所 (国分寺市恋ヶ窪 1-128)

Study of Detergency. XII

Effect of the Clay on Detergency

Ichirō KASHIWA*, Takashi HIRABAYASHI*, Yukuo KAWASAKI*,
Teruo TSUNODA** and Yōichi ŌBA**

* Lion Fat & Oil Co., Research Laboratory (3-2397 Hirai, Edogawa-ku, Tokyo)

** Hitachi Central Research Laboratory (1-280 Higashikoigakubo, Kokubunzi-shi, Tokyo)

The authors have developed an artificially soiled cloth, the washing behavior of which was similar to that of naturally soiled cloth, but overall behavior of the artificial soil was still insufficient to estimate detergency of alkaline builders under various conditions. Therefore, the effect of clay, which is a main component of the artificial soil prepared in our laboratory, on detergency was investigated.

- 1) The crystal structure of clay had much influence on detergency. The artificial soil prepared from the crystalline clay was removed more easily than the soil obtained by calcining the crystalline clay.
- 2) The crystalline clay adsorbed far more ABS and STPP than the amorphous clay.
- 3) The particle size and the moisture content of clay did not affect on detergency.

1 結 言

洗淨剤の洗淨力や起ホウ力、洗タク機の洗淨力などの試験用標準汚こう布として、油化学協会が中心となって開発したモメン標準人工汚こう布が各方面で広く使用されてきた。また最近では天然汚こう布（人間が数日間着用して汚染したYシャツや肌シャツ）が上記の目的に使用されてきている。実用的な見地からは、天然汚こう布を使用することが理想的であるが、天然汚こう布を大量かつ迅速に入手することは困難な場合が多く、また多額の費用と時間を必要とする。しかも、天然汚こう布は季節、地域、性別などによって異なり¹⁾、上記の目的に使用するに際してはそれなりの考慮が必要とされる。一方、日本油化学協会によるモメン標準汚こう布（以下、油化協人工汚こう布と略称する）は、大量かつ迅速にわずかの経費と手間で購入することができるが、市販のヘビーデューティ洗剤中に含まれるトリポリリン酸ナトリウムや炭酸ナトリウムのようなアルカリ性のビルダーの作用については天然汚こう布と異なった結果を与えることが

知られている²⁾。

著者らは従来から行なっている洗淨機構の研究から得た知見をもとに、天然汚こう布と洗淨性に関して類似の結果を与える人工汚こう布、すなわち、無機質は粘土（必要に応じてカーボンを加える）、有機質はトリグリセリド、脂肪酸、炭化水素化合物類を主体としてこれにコレステリン類や、脂肪アルコール類を加え、両者の混合物を作製し、清浄布に付着させた人工汚染布を作製した^{3), 4)}。

本研究では、天然汚こう布との相関性をさらに向上する有力な手がかりを得るため、汚こう布に使用する粘土の挙動について研究を行なった。

2 実 験

2.1 供 試 粘 土

下末吉ローム、立川ローム、カオリン（試薬）

2.2 粘土の定性分析

2.2.1 X線回折

理学電機製ガイガーフレックス型X線回折分析装置、(Target

; Cu, Counter; GM 管, Filter; Ni, Voltage; 30 KVP, Current; 10 mA)

2.2.2 ケイ光 X 線

理学電機製 KG-4 型ケイ光 X 線分析装置 (X Ray; Cu Target, 40 KVP, 20 mA, Counter; ガスフロー型比例計数管, Analy. X tal; EDDT または ADT, 波高分析器, Integral 方式 Atmosphere; 真空

2.3 人工皮脂汚こう布の調製法

2.3.1 人工皮脂汚こうの調製

下記の有機皮脂成分を 60~80°C に加熱混合し、室温に放冷してから無機成分である供試粘土を添加し、乳鉢でさらに混合する。

有機質汚こう	ミリスチン酸	; 16.7 wt%
	オレイン酸	; 16.7
	トリステアリン	; 16.7
	トリオレイン	; 16.7
	コレステリン	; 8.8
	コレステリンステアレート	; 2.2
	パラフィンロウ	; 11.1
	スクワレン	; 11.1
無機質汚こう	供試粘土 (325 mesh 通過品)	
有機/無機	50/50	

2.3.2 人工皮脂汚こう布の調製法

汚こうをスポンジに少量ずつ取り、被洗浄布*の上に

*綿布の精製法

**Carl Zeiss 社製 Elrepho 光電反射率計

均一に塗布し、反射率 $42 \pm 2\%$ ** の範囲に汚染し、さらに清浄なスポンジで汚こう布をラビングする。これを $5 \times 5 \text{ cm}$ に切断して汚こう布とする。

なお、洗浄力を評価する際、汚こう布の付着汚こう量を一定にする必要があるが、各種粘土を用いた汚こう布の付着汚こう量を分析***した結果、下末吉ローム、立川ローム、焼成粘土を用いても汚こう布の汚染度を一定 (反射率; $42 \pm 2\%$) にすれば付着汚こう量は 5.1~5.6 %程度でほぼ等しく、また有機質分と無機質分との比率はほぼ 1:1 であることが確認できた。ただし、カオリン汚こうについてはカオリンの外観が白色であるため皮脂成分と混合し汚こうを調製しても明度測定により洗浄率の評価ができないのでインジケーターとしてカーボンを加えることにした。そしてカーボンを 1.5% 添加したカオリン汚こうを用い、汚染度を一定 (反射率 $42 \pm 2\%$) とした汚こう布の付着汚こう量は上記粘土を用いた汚こう布とほぼ等しく、有機質成分と無機質成分との比率はほぼ 1:1 であることを確認した。

*** 人工皮脂汚こうの付着汚こう量はつぎのフローシートで求めた。

2.3.3 天然汚こう布の調整法⁵⁾

綿ブロード布 (精製布) を直径 3 cm の円筒びんの頭部に巻きつけ、これで顔、首筋などを軽くこすって汚染し、反射率が $42 \pm 2\%$ 範囲のものを汚こう布として供する。

2.4 洗 浄

10 枚の汚こう布を浴量 900 ml, 25°C, 浴比 30 倍で Terg-O-Tometer を用い 150 rpm にて 10 min 洗浄する。浴比合わせには人工汚こうの有機成分 0.6% owf を付着させた布を用いる。すすぎは洗浄と同一条件で 3 min 行なう。

2.5 洗 浄 率

洗浄率は洗浄前後の汚こう布の反射率を測定し次式によって算出する。

$$\text{洗浄率}(\%) = \frac{R_w - R_s}{R_0 - R_s} \times 100$$

R_0 : 清浄布の反射率 (%)

R_s : 汚こう布の洗浄前の反射率 (%)

R_w : 汚こう布の洗浄後の反射率 (%)

2.6 粘土に対する界面活性剤 およびトリポリリン酸ナトリウムの吸着量

浴比 30 倍にて側鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (分子量; 348 以下 ABS と略称) またはトリポリリン酸ナトリウム (以下 STPP と略称) の濃度 0.04% 水溶液 300 ml 供試粘土を 10 g 入れ、振とうかく

はんした後、25°C、24 hr 放置する。そして遠心分離して粘土を完全に除いた溶液（不充分ならミリポアフィルター過）の ABS または、STPP を定量し、粘土を入れる前の濃度との差を求め、その減少量から粘土に対する吸着量を算出する。

3 結 果

3.1 粘土の定性分析

3.1.1 粘土の結晶性

X線回折分析装置によって供試粘土の結晶性を定性的に観察した。その結果を Fig.-1 に示す。

Fig.-1 Comparison of X-ray diffractions pattern of clays. (EDDT)

Fig.-2 Comparison X-ray fluorescence spectraes of clays.

Fig.-1 に示すように下末吉ロームおよび 105°C 乾燥下末吉ロームはほとんど非晶性物質からなるが、結晶性ケイ酸塩の回折も認められる。とくに下末吉ロームは含水ケイ酸塩を含むと思われる、Halloysite hydrated ($\text{Al}_2\cdot\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) によく似た回折チャートを示す。

立川ロームはほとんどが非晶質無機分からなる。

カオリンは結晶性ケイ酸塩 ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) からなると推察される。

3.1.2 粘土の構成々分

ケイ光X線分析装置により下末吉ローム、立川ロームの構成々分を定性的に調べた。その結果は Fig.-2 に示す。

Fig.-2 に示すように、両者とも構成無機成分は Ti, Al, Ca, K, Cr, Si, などからなるが、Ca, K, Si の含有量がいくらか異なると思われる。

3.2 洗浄力に及ぼす各種粘土の影響

Fig.-3 Effect of clays on detergency in aq. soln. of STPP.

各種粘土からなる人工皮脂汚こうを用いて調整した汚こう布について、STPP 濃度と洗浄力との関係および側鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.04% 溶液について、STPP 濃度と洗浄力との関係を Fig.-3, 4 に示す。

さらに ABS 濃度と洗浄力との関係および

Fig. 4 Effect of clays on detergency in aq. soln. of STPP including 0.04% of ABS.

Fig. 6 Effect of clays on detergency in aq. soln. of ABS including 0.04% of STPP.

Fig. 5 Effect of clays on detergency in aq. soln. of ABS.

STPP 0.04% 溶液について ABS 濃度と洗浄力との関係を Fig. 5, 6 に示す。

Fig. 3, 4 および Fig. 5, 6 に示すように, STPP 溶液での洗浄および ABS-STPP 混合溶液での洗浄にお

Fig. 7 Effect of calcining temperature of the clay on detergency.

いては, カオリン, 下末吉ローム, 乾燥下末吉ローム, 立川ロームの順に落ちやすいが, ABS 溶液の洗浄においては四者ほとんど同じ挙動を示した。一般に結晶性粘土からなる汚こうは非晶性粘土からなる汚こうより落ちやすい傾向がある。

3.3 洗浄力に及ぼす粘土の焼成温度の影響

各温度において焼成した粘土を用いて調製した汚こう布について洗浄力を調べた。洗浄力に及ぼす粘土の焼成温度の影響は Fig. 7 に示す。なお, 粘土は下末吉ロームを用い, 焼成時間は 3 hr である。

Fig. 8 Comparison of X-ray diffraction patterns of calcining shimosueyoshi loam at different temperature.

Fig.-9 X-ray diffraction patterns of calcined clays at 600°C.

Fig.-10 Effect of calining time (hr) of the clay on detergency.

Fig.-7 に示すように、焼成温度が高くなるほど、洗浄力は低下する。各温度で焼成した粘土のX線回折チャートは Fig.-8 に示す。

Fig.-8 に示すように、焼成温度が高くなるに従い結晶性を示さなくなり、600°C 以上で焼成した下末吉ロームはほとんどが非晶性となる。

参考までに焼成した立川ローム、カオリンのX線回折チャートを Fig.-9 に示す。なお焼成温度は 600°C、焼成時間は 3 hr である。

Fig.-9 に示すように、立川ロームおよびカオリンは焼成前のチャートとほとんど変わらず、結晶構造的に変化を示さない。

3.4 洗浄力に及ぼす粘土焼成時間の影響

洗浄力に及ぼす粘土焼成時間の影響は Fig.-10 に示す通りである。なお粘土は下末吉ローム 105°C 乾燥品を用い、焼成温度は 800°C である。

Fig.-10 に示すように、800°C で 1 hr 以上焼成した粘土を用いた汚こうの洗浄力は著しく低下する。

またここで各焼成時間における焼成粘土のX線回折チャートを Fig.-11 に示す。

Fig.-11 に示すように、乾燥下末吉ロームに認められる結晶性ピークは 800°C で 1 hr 焼成するとほとんど

Fig.-11 Comparison of X-ray diffraction patterns of shimosueyoshi loam at different calining time (hr).

なくなってしまう、非晶質と化したことを示す。焼成 1 hr 以上の焼成粘土の回折チャートはほとんど変わらない。

したがって Fig.-7, Fig.-10 に示した洗浄力の低下は結晶性を持つ粘土が、非晶性粘土に変わったことによると考えられる。ここで未焼成ロームと焼成ロームに対する、界面活性剤および STPP の吸着量について比較すると Table-1 に示すとおりである。

Table-1 Adsorption of ABS or STPP on clays at 25°C

Clays	Adsorbed ABS moles/100 g clay	adsorbed STPP moles/100 g clay
Shimosueyoshi loam	1.74×10^{-3}	1.57×10^{-3}
Calcined shimosueyoshi loam	0.16×10^{-3}	0.79×10^{-3}

Table-1 に示すように、結晶性をもつ下末吉ロームは非晶性を示す下末吉ローム焼成品より界面活性剤および STPP の吸着量が多いことが認められた。よって界面活性剤および STPP の吸着量の多い粘土からなる汚こうは落ちやすい傾向を示し、洗浄による除去難易性の一因として粘土の結晶性が関係すると考えられる。

さらに洗浄除去難易性の要因として、粘土の結晶性が異なることによって生ずる有機脂成分との親和性、水分などの吸収力の違いなどが考えられる。

3.5 粘土の粒径と洗浄力との関係

Fig.-12 Effect of the particle size of clay on detergency.

粒径の異なる粘土と洗浄力との関係について調べた。なお使用した粘土は下末吉ロームである。

洗剤組成; ABS 20 wt%, STPP 20, ケイ酸ナトリウム 20, 硫酸ナトリウム 40, 洗浄濃度; 0.167%

洗浄力および粘土の粒径の影響は Fig.-12 に示す。

Fig.-12 に示すように、洗浄力に及ぼす粘土の粒径の影響はほとんど認められない。

3-6 洗浄力に及ぼす粘土中の水分の影響

綿布、テトロン布の洗浄力に対する粘土中の水分の影響は Fig.-13 に示す。なお、粘土は下末吉ロームを乾燥させ水分の異なる試料をつくり実験に供した。洗剤および洗剤濃度は 3-5 に準ずる。

Fig.-13 Effect of moisture contents of the clay.

Fig.-13 に示すように、粘土中の水分は 10% 程度以内であれば、ほとんど洗剤力に影響しない。

以上示してきたように粘土によって遊離水分、結晶状態、含まれる有機物、構成成分などに違いが認められる。こうした不確定な要素を含む粘土を人工皮脂汚この無機質成分として使用する場合は物理的、化学的性質を充分とらえておく必要がある。それらの不確定要素をなくす一方法として焼成する方法を用いたが、さらに粘土の形状、表面積、有機質汚この親和性などについて調べ、それらが洗浄に及ぼす影響について検討してゆく予定である。

(昭和 44 年 10 月 2 日受理)

文 献

- 1) 藤井, 桑村, 柏, 角田, 加藤, 大場; 昭和 43 年油化学討論会 (1968.10) 名古屋
- 2) 藤井, 第 1 回洗浄シンポジウム 2-1~10 (1967); 荒井, 刈米, 油化学, **16**, 81 (1967)
- 3) 角田, 大場; 第 7 回油化学討論会発表 (1968)
- 4) 柏, 角田第 7 回油化学討論会発表 (1968)
- 5) 柏, 永山, 第 20 回コロイド化学討論会発表