洗剤のビルダーに関する研究 (第2報)

クエン酸三ナトリウムを含む洗剤の溶液物性

荻野圭三・小野塚正子・立石修二

東京理科大学理工学部 (千葉県野田市山崎 2641)

Studies of the Builder Effects on Detergency. II.

Physico-chemical Properties of a Detergent Solutions
Containing Sodium Citrate

Keizo OGINO, Masako ONOZUKA and Shuji TATEISHI

Faculty of Science and Technology, Science University of
Tokyo (2641, Yamazaki, Noda, Chiba)

The physico-chemical properties of the detergents (sodium linear alkylbenzenesulfonate 25%, builder 25%, sodium silicate 5%, sodium sulfate 44%, and carboxymethyl cellulose 1%,) were studied in order to decrease the quantity of sodium tripoly-phosphate (STPP) in the detergents. Builders were examined for binary systems consisting of STPP and sodium citrate in the ratios of 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, and 0:1 by weight. The detergents were also examined for pH, surface tension, foam performance, dispersion capacities, soil redeposition, and detergency. The detergents with binary components of STPP and sodium citrate behaved more effectively than a detergents with single component of sodium citrate.

1 緒 言

最近、環境問題が重要視されるようになり、なかんずく水質汚濁の問題は世界的な関心事となっている。洗剤中のリン酸塩が湖沼の富栄養化に関連があると報告されて以来、大きな反響を呼び、社会問題として取りあげられ^{1),2)}、特に欧米では深刻な問題となり、一部ではリン酸塩を含まない洗剤が無公害洗剤として市販されるという事態まで現出した³⁾。

一方、わが国においても、リン規制の問題は次第に厳しくなりつつあり、逐年的に漸減の方向が示唆されている⁴⁾。このような情勢のもとに、リン酸塩に代わる新しいビルダーの研究、開発が世界的レベルで進められ、いくつかの候補も数えあげられているが、決定的なものはない^{5),6)}。現段階では単一の化合物でトリポリリン酸ナトリウム (STPP) に置き替わるものは性能的にも、また経済的にも不可能と思われる。このような観点に立ってわれわれも、前報⁷⁾で得られたクエン酸三ナトリウムの興味ある結果をもとに、STPP との比率をかえた配合洗剤を作製し、その溶液物性を検討し、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 実験試料

2.1.1 洗剤組成

活性分として用いた界面活性剤は日産化学製 LAS N-6 (平均分子量 262, 分子量分布 C_{10} 1.3%, C_{11} 1.9%, C_{12} 15.0%, C_{13} 45.7%, C_{14} 33.8%, C_{15} 2.2%) である。

ビルダーとしては、STPP (三井東圧化学)、クエン酸三ナトリウム (武田薬品工業)、二ケイ酸ナトリウム (日本化学工業)、硫酸ナトリウム及びカルボキシメチルセルロース (CMC) は和光純薬特級品を用いた。

配合洗剤は Table-1 に示した組成割合で作製し、その中、ビルダーは STPP だけのものを標準洗剤とし、

Table-1 Detergent composition.

LAS	25%
Na-Silicate	5%
Carboxymethylcellulose	1%
Na ₂ SO ₄	44%
Builder*	25%

* cf. Table-2

Table-2 Builder composition of detergent formula.

	A	B	C	D	E	F
LAS	25	25	25	25	25	25
STPP	0	25	18.75	12.50	6.25	0
Na-Citrate	0	0	6.25	12.50	18.75	25
Others	—	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance

これにクエン酸三ナトリウムを **Table-2** に示すように、3:1, 1:1, 1:3, 0:1 の比率にかえたものを使用した。

2.1.2 汚染布

天然汚染布は木綿かなきん（日本油化学協会洗浄試験用標準木綿布）を用い、顔あか法で作製した⁸⁾。

人工木綿汚染布は改良人工汚こうによるライオン油脂汚染布を用いた^{9),10)}。

2.2 実験方法

2.2.1 溶液の pH

Table-2 に示した (A) から (F) までの配合洗剤の 0.1, 0.2, 0.3, 0.4% の各濃度の溶液の pH を東亜電波 HM-5A 型 pH メーターで測定した。濃度表示は実用上の立場から重量%とし、また、温度は 40°C、以下の実験はすべて、この温度で実測した。

2.2.2 表面張力

上記、各濃度の試料を Du Nuüyé の表面張力計を用いて測定した。

2.2.3 あわ立ち力測定

目盛付試験管 (50 ml 内容) に試料溶液 5 ml をとり、恒温振とう機 (最大振幅 4.3 cm, 振とう回数 96 回/min) の中で振とうし、そのあわの高さと液量を測定した。なお、手による上手 50 回の振とう試験も行った。

2.2.4 分散試験

容量 30 ml の目盛付試験管に各試料溶液 10 ml をとり、これにカーボンブラック（玉川カーボン（株）圧縮 C 級）6 mg を投入、最大振幅 4.3 cm, 96 回/min で 15 min 振とうする。その後、40°C の恒温そう中に静置、1 h ごとに液面下 10 mm のところをスポイトで 0.2 ml の液量を取り、この液を沓紙（No.2, 11 cm 径）上に 15 mm 径になる様に滴下し、乾燥後、反射率を測定し次式によって分散度 ($S\%$) を求めた。 $S(\%) = (R_0 - R) / R_0 \times 100$, ここで、 R_0 : はじめの沓紙の反射率%, R : 分散液滴下後の反射率。

2.2.2 再汚染性

次の (i), (ii) 2 つの方法を採用した。

(i) 上記、分散試験と全く同様の操作を行い、その際、各試験管中に 20×20 mm の前記木綿かなきんを投入し、15 min 振とう後、とり出し、5 min 蒸留水ですすいだ後、乾燥して反射率を測定した。

(ii) 後述の洗浄試験と同時に洗浄液中に 40×40 mm の白布を入れ、液中に除去された汚れによって汚染され

る量を再汚染度 ($W\%$) として次式により求めた。 $(W\%) = (R_0 - R_r) / R_0 \times 100$, ここで、 R_0 , R_r はそれぞれ白布及び再汚染布の反射率を示す。

2.2.6 洗浄力試験

天然汚染布及び人工汚染布を用い、Terg-O-Tometer を使用、温度 40°C、浴比 50:1、回転数 80 rpm、洗浄時間 10 min、すすぎ 5 min で洗浄試験を行った後、洗浄布を乾燥し、次式によって洗浄効率 $D(\%)$ を求めた。 $D(\%) = (R_w - R_s) / (R_0 - R_s) \times 100$, ここに、 R_0 , R_s 及び R_w はそれぞれ白布、汚染布及び洗浄布の反射率である。

3 結果と考察

3.1 溶液の pH

アルカリ性のビルダーが洗剤の洗浄力に有効に作用することはよく知られている¹¹⁾。STPP にクエン酸三ナトリウムを配合した洗剤溶液の pH を **Fig.-1** に示す。

Fig.-1 Relation between pH and detergent formula.

この図から明らかなように溶液の pH は濃度に依存し、濃度が高い程、いくらか高くでる。一方、STPP にクエン酸三ナトリウムをある比率で配合したものは、後者の pH が 7 付近であるため、配合洗剤の溶液の pH は ST-PP ならびに二ケイ酸ナトリウムに依存する。

3.2 表面張力

配合洗剤 A~F の各濃度による表面張力を測定した結

Fig.-2 Surface tension of detergents.

果、ビルダーを含まないA配合を除いて、BからFまでの間には実測値にそれほど大きな差が現れなかった。

Fig-2にAと配合Fの実測値を示す。この図から明らかなように、ビルダー配合洗剤の方が低濃度における表面張力低下能 (Efficiency)¹²⁾ が大きく、かつ最低表面張力値も低い (Effectiveness)¹²⁾ が大きいことがわかる。

3.3 あわ立ち力

溶液の pH、表面張力には STPP とクエン酸三ナトリウムとの間にそれ程大きな差は現れなかったが、あわ立ち力にはかなり特徴が表れた。**Fig-3** に振とう機、**Fig-4** に手振りによる結果を示す。両図から明らかなように、手振りによるクエン酸三ナトリウムを単独にビルダーとして用いたものを除いて、両者とも同じ傾向を示す。すなわち、ビルダーを含まない LAS 単独の A の場合には、濃度が増加するとともにあわ立ち性も高くなるが、STPP ならびにクエン酸三ナトリウム等のビルダーを含む場合には、いずれも、0.2% のところで最大あ

Fig-3 Relation between foam capacity and concentration of detergent solution (Vibrator)

Fig-4 Relation between foam capacity and concentration of detergent solution (Hand Shaking)

わ立ち性を示し、それ以上の濃度で低下する傾向にある。これは濃度が高くなることにより気ほう膜の粘弾性が低下するためと考えられるが、明らかでない。また、この結果から STPP はあわ立ち性にプラスの効果を与えるのに対し、クエン酸三ナトリウムはマイナスの効果を示すことがわかり、クエン酸三ナトリウムがコントロールサツ (制ほう性) 剤として役立つという興味ある結果を得た。

3.4 分散性

分散試験は各溶液にカーボンブラックを投入して振とうした後、静置して沈降による上澄み液の濃度を測定して求めた。したがって、各時間でいれかわりが生ずるが、ここでは静置してから 5 h 経過したものについて図示した (**Fig-5**)。図には表せなかったが、ビルダーを含

Fig-5 Relation between dispersion capacity and detergent formula.

まない LAS 単独の溶液では、5 h 以前では濃度が高い程、分散性は良いが、時間とともに濃度による差は縮まり、5 h ではあまり差が認められなかった。

また、本実験では STPP の分散性があまり良く表れず、むしろ STPP 対クエン酸三ナトリウムの比率が 1:3 のところで max. を示すことがわかる。使用したカーボンブラックの表面の性質にもよると思われるが、普通、STPP は分散剤としても大きな役割を果たしていることから一寸理解できない。ただ、ここで使用したカーボンブラックについては、STPP とクエン酸三ナトリウムを混合した系に顕著な効果が表れている。Mankowich ら¹³⁾は、界面活性剤のみの溶液では、濃度の薄いほど分散性は低い値を示し、ビルダーを添加することによって低濃度の分散度が向上することを報告しているが、本研究の結果も、いくらかそれに関連があるように思われる。

3.5 再汚染性

再汚染性は、次の 2 つの方法で実験した結果、(i) 分散性試験の際の再汚染性を **Fig-6** に、(ii) 洗浄試験に

よって脱落した汚こうによる再汚染性を **Fig.-7** に示す。**Fig.-6, 7** から明らかなように、再汚染性は分散カーボンの吸着と、天然類似汚こう中の脱落粘土粒子の付着の相違で、縦軸の数値は異なるが、傾向としてはよく類似している。これらの2つのグラフから、ビルダーを含まない LAS 単独溶液に比較して、ビルダーを含むものでは再汚染性が著しく減少することがわかる。再汚染防止剤として CMC 1% を添加してあるが、ビルダーとして STPP とクエン酸三ナトリウムを添加したものの影響が表れているものと思われる。**Fig.-6, 7** から、いずれの場合にも、STPP、クエン酸三ナトリウム単独の場合よりも、これらの比率が 1:1 の配合のときに最も付着しにくく、相乗効果が認められる。

Fig.-6 Relation between soil redeposition and detergent formula (Carbon soil)

Fig.-7 Relation between soil redeposition and detergent formula (Artificial soil)

3.6 洗浄性

人工汚染布及び天然汚染布を用いて実験した洗浄試験の結果を **Fig.-8, 9** に示す。この2つの図は絶対値こそ異なるが、傾向はよく一致しており、配合洗剤の洗浄性をよく示している。いずれも LAS 単独溶液よりもビル

ダーを加えた洗剤の方がよいが、クエン酸三ナトリウム単独では効果はあまり良くなく、従来、STPP の 60% の効果しかないといわれていることにほぼ一致する^{2), 7)}。一方、STPP の効果は顕著で、従来から広く使われてきたことを裏づけている。また、STPP とクエン酸三ナトリウムを配合したものの中、D(1:1) ないし E(1:3) 配合のものが、かなりよい洗浄性を示すことがわかる。このものについては、さらに実用テストを行って確認することが必要であろう。

Fig.-8 Relation between soil removal and detergent formula (Artificial soil)

Fig.-9 Relation between soil removal and detergent formula (Natural soil)

4 考 察

従来、リン酸塩の富栄養化問題に関連し、STPP 代替ビルダーの研究がなされているが、それらは STPP 全量を置きかえての性能評価が多い。クエン酸三ナトリウムについても、このような観点から STPP との比較が行われ、STPP の 60% の性能をもつという結果や人工汚染布によっては STPP と同等という結果もあり、その評価は一様でないが、あまり好評を得ていない。

しかし、リン酸塩をなるべく少なくするという目的で、STPP との併用を検討したところ興味ある結果が得られた。生体ならびに環境への影響の比較的少ないと思われるクエン酸三ナトリウムについて¹⁴⁾、さらに詳細な検討を行ってみるのも興味あることではないかと考える。

第16回油化学討論会，油化学研究発表会にて発表。昭和 51 年度文部省科学研究費補助金による。

(昭和 52 年 11 月 11 日受理)

文 献

- 1) 富山新一，油化学，**21**，2 (1972)
- 2) 安原 諭，油化学，**23**，147 (1974)

- 3) P.J. Borchert, J.L. Neff., *Soap, & Cosmetics, Chem. Specialities.*, **41**, 31 (1973)
- 4) 石 嶽・洗剤年報，**26**，1 (1976)
- 5) 村田守康，荒井明彦，油化学，**24**，281 (1975)
- 6) 荻野圭三，染料と薬品，**20**，358 (1975)
- 7) 荻野圭三，林 信和，油化学，**26**，278 (1977)
- 8) 角田光雄，大場洋一，柏 一郎，油化学，**19**，935 (1970)
- 9) 角田光雄，大場洋一，工化，**72**，918 (1969)
- 10) 柏 一郎，川崎征男ら，油化学，**19**，158 (1970)
- 11) F. Tokiwa, T. Imamura, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**，422 (1970)
- 12) M.J. Rosen, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**，293 (1972)
- 13) A.M. Mankowich, *Ind. Eng. Chem.*, **44**，1151 (1952)
- 14) P. Berth, W.K. Fischer, C. Gloxhuber, *Tenside Deterg.*, **5**，260 (1972)