報 文

固体粒子汚れの洗浄に関する研究 (第 4 報)

スチレンスルホン酸ナトリウム-メタクリル酸ナトリウム共重合化合物の共重合比と重合度の影響

田村知佳子・佐藤昌子・皆川 基

大阪市立大学生生活科学部 (〒558 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

Studies on the Removal of Particulate Soil. IV.

Effects of the Copolymerization Ratio and the Polymerization Degree of Sodium Styrenesulfonate-Sodium Methacrylate Copolymers

Chikako TAMURA, Masako SATO, and Motoi MINAGAWA

Faculty of Science of Living, Osaka City University
(3-3-138, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi)

A study of the effects of the copolymerization ratio and polymerization degree of sodium styrenesulfonate-sodium methacrylate copolymers, P(NaSS-NaMAA), on the removal efficiency and redeposition of Fe_2O_3 particulate soil in hard water, at pH 10, 30°C, to obtain a phosphate builder substitute was carried out.

The ζ -potentials of Fe_2O_3 particles from soiled nylon fabric in washing liquor were measured by microelectrophoresis to investigate the electric potential effects of the builder on particulate soil removal.

Removal efficiency and redeposition of particles were found to be influenced more by electrokinetic phenomena than chelating action under alkaline washing conditions such as dilute concentration of P(NaSS-NaMAA), 50~100 ppm water hardness. Thus P(NaSS-NaMAA), a multivalent polyelectrolyte, removes soil primarily through electric and steric barrier effects. The polymerization degree of P(NaSS-NaMAA) noted to be a more important factor than the copolymerization ratio. The optimum P(NaSS-NaMAA) having the copolymerization ratio of 3:7, and a molecular weight of 1.5×10^4 , showed a builder effects far superior to STP in solution containing a surfactant such as DBS or APE.

1 結 言

本研究は洗浴における固体粒子汚れの布への付着, 脱離機構を明らかにし, すぐれたビルダーの構造を探索することによって無リン洗剤の質的向上に資することを目的とする。これまで, スルホン酸基とカルボキシル基を合わせもつ高分子電解質のスチレンスルホン酸ナトリウム-メタクリル酸ナトリウム共重合化合物 [P(NaSS-NaMAA), 本報では US と称す] が, 吸着作用, キレート作用, アルカリ緩衝作用などの多機能を有するすぐれたビルダーであることを報告した^{1)~3)}。

そこで本報では, US の共重合比ならびに重合度など
注) 前報; 油化学, 36, 192 (1987)

の構造特性が固体粒子 [酸化鉄 (Ⅲ)] 汚れの洗浄性ならびに再汚染防止性に及ぼす影響について検討する。また, US ビルダーのキレート作用, 電位障壁効果, 立体障壁効果などが固体粒子汚れの洗浄機構に及ぼす影響についても合わせて検討し, 洗浴におけるビルダーの役割について考察する。

2 実 験

2.1 実験材料

固体粒子汚れは親水性の酸化鉄 (Ⅲ) (戸田工業製 120 R) を, 試験布はナイロン布を, それぞれ前報と同様の方法で精製して用いた。酸化鉄 (Ⅲ) 及びナイロン布の等電点はそれぞれ pH 7.8, pH 4.6 で, 酸化鉄 (Ⅲ)

の一次粒子径は 2×10^{-5} cm である^{1), 2)}。

ビルダーは分子量ならびに共重合比の異なる各種 US と、その対照として、トリポリリン酸ナトリウム(STP, 和光純薬)を用いた。諸元は **Table-1** に示すとおりである。

Table-1 Characteristics of builders.

Abbrev.	Composition	Molecular weight	Ca ⁺⁺ binding capacity ³⁾ (CaCO ₃ mg/g)	Stability constant ³⁾	Active content (wt%)
US 1-1	NaSS : NaMAA	1.0×10^4	—	—	20.6
1-2	1 : 9	1.8×10^4	—	—	21.1
1-3		6.7×10^4	36.6	—	17.7
1-4		2.8×10^5	—	—	11.9
US 2	2 : 8	7.9×10^4	40.5	—	18.8
US 3-1	3 : 7	8.5×10^3	—	—	19.0
3-2		1.5×10^4	—	—	21.1
3-3		2.5×10^4	—	—	21.0
3-4		6.8×10^4	25.4	—	19.4
3-5		2.3×10^5	—	—	12.1
3-6		5.5×10^5	—	—	12.3
US 4	5 : 5	6.9×10^4	23.1	2.9	19.8
US 5	7 : 3	6.7×10^4	17.2	—	21.0
STP	Na ₅ P ₃ O ₁₀	368	333.0	6.1	ca. 90

NaSS : Sodium Styrenesulfonate

NaMAA : Sodium Methacrylate

界面活性剤はアニオン性のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS, 和光純薬, 衣料用合成洗剤試験用)及び非イオン性のアルキル=ポリ(オキシエチレン)=エーテル(APE, C₁₂₋₁₄, $\bar{P}=14$, ライオン株式会社)を用いた。また、溶液の硬度及び pH 調整には塩化カルシウム二水和物、水酸化ナトリウムの特級試薬を、それぞれ用いた。

実験用水は、RO 膜とイオン交換樹脂に通水後蒸留した水を使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 酸化鉄(III)汚染布の作製

汚染布は超音波照射によって充分分散させた酸化鉄(III)水分散液(0.2 g/L)を汚染液とし、ナイロン布(10×10 cm²) 20 枚を容量 1.5 L の容器の中で KM 式 SHAKER (イワキ) により 30 min たて振とうして汚染させ、蒸留水で軽くすすいだ後風乾して作製した。

2.2.2 洗浄実験

洗浄実験は Terg-O-Tometer を用い、規定条件の洗液 500 mL 中に汚染布 3 枚及び再汚染現象の検討を行うための白布 3 枚を投入し、反転数 60 cpm, 洗浄 10 min, 蒸留水によるすすぎ 3 min の条件で行った。

洗浄性ならびに再汚染性は、洗浄前後の汚染布、原白

布、再汚染布のそれぞれに付着する酸化鉄(III)を原子吸光度法(日立 508 形原子吸光度計)により定量し、洗浄率及び再汚染量を求めて評価した。

2.2.3 酸化鉄(III)粒子の ζ 電位の測定

酸化鉄(III)粒子の ζ 電位は試作の顕微鏡電気泳動装置^{2), 4)}により測定し、次式にしたがって算出した。

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon} \cdot U \cdot \frac{1}{f(\kappa a)} \cdot \pi \quad (1)$$

$$U = \frac{L}{t} \cdot \frac{\lambda A}{I} \quad (2)$$

ここにおいて、 η は水の粘性係数、 ϵ は水の誘電率、 $f(\kappa a)$ は粒子の形状係数、 L は粒子の泳動距離、 t は粒子が L だけ移動するのに要した時間、 λ は溶液の比電導度、 A は泳動セルの断面積、 I は電流、 U は粒子の電気泳動移動度である。

実験はすべて重質洗剤を想定して溶液の pH を 10 に、また温度は 30°C に規定した条件で行った。

3 結果及び考察

3.1 US の共重合比が酸化鉄(III)粒子の洗浄性ならびに再汚染性に及ぼす影響

US のキレート能は **Table-1** に示すように、NaMAA のモル分率に依存し、分子量がほぼ等しい US 1-3, US 2, US 3-4, US 4, US 5 では、NaMAA の共重合比が大きいほどカルシウムイオン捕そく能が大きい³⁾。そこでこれらの US を用い、硬度 50 ppm, 100 ppm のそれぞれの硬水下における US 濃度の関数として洗浄実験を行うことにより、US のキレート作用が酸化鉄(III)汚染布の洗浄性ならびに再汚染性に及ぼす影響について検討した。

洗浄性の結果を **Figs.-1, 2** に示す。ビルダー濃度は実用系を想定して、 2×10^{-2} wt% を最大濃度とした。いずれの硬度においても、これらの US はすべて微少濃度の添加により洗浄性を著しく向上させ、中でも US 2, US 3-4, US 1-3 は、US 4, US 5 に比べ高い洗浄率を示す。これは、NaMAA 共重合比の比較的大きな US がすぐれた吸着性を有するためと思われる。また、カル

Fig.-1 Effect of copolymerization ratio of US and its concentration on removal efficiency in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

Fig.-2 Effect of copolymerization ratio of US and its concentration on removal efficiency in 100 ppm hard water at pH 10, 30°C.

シウム硬度 50 ppm と 100 ppm とでは洗浄率に大きな差は認められず、カルシウムと US との相互作用すなわちキレート作用は固体粒子の布からの離脱に対しては大きな影響力を持たないことが推察される。このことは US を含む他の種々の共重合化合物について検討した前報の結果³⁾ともよく一致する。

一方、白布に対する再汚染性についてみると、50 ppm (Fig.-3), 100 ppm (Fig.-4) 間に明らかな差が認められ、再汚染現象には水の硬度の影響が大きく、また、いずれの硬度においても US 濃度の増大にともなって付着量は減少する傾向が認められる。このように、再汚染現象には水の硬度とビルダー濃度の影響が大きいことがわかる。

そこで US のキレート作用による洗浴中の粒子の ζ 電位変化が布への再付着性を支配すると考え、再汚染現象に及ぼす US の影響を ζ 電位の変化から検討した。Figs.-5, 6 に示すように、いずれの硬度においても US の濃度が増加するにつれて負の ζ 電位が増大するが、100 ppm 硬度では US の最大濃度においても、50 ppm 硬度に比べて電位は低く、またキレート能の大きい US 1-3, US 2, US 3-4 のほうが US 4, US 5 より高い負の電位を示す傾向にある。これは既に述べた US の再汚染防止効

Fig.-3 Effect of copolymerization ratio of US and its concentration on redeposition in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

Fig.-4 Effect of copolymerization ratio of US and its concentration on redeposition in 100 ppm hard water at pH 10, 30°C.

Fig.-5 Effect of copolymerization ratio of US and its concentration on ζ -potential of removed Fe_2O_3 particles in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

Fig.-6 Effect of copolymerization ratio of US and its concentration on ζ -potential of removed Fe_2O_3 particle in 100 ppm hard water at pH 10, 30°C.

果とよく相関している。

以上の結果、NaMAA の共重合比の大きい US のほうがすぐれたビルダー作用を示すということが明らかに

なった。

3.2 US の重合度が酸化鉄 (III) 粒子の洗浄性ならびに再汚染性に及ぼす影響

共重合比が等しく ($\text{NaSS} : \text{NaMAA} = 3 : 7$)、分子量の異なる US 3-1, 3-2, 3-4, 3-6 を用い、US の重合度が洗浄性ならびに再汚染性に及ぼす影響について検討した。Fig.-7 は硬度 50 ppm の場合の洗浄結果を US のモル濃度の関数として示したものである。分子量が洗浄性に及ぼす影響は大きく、最大洗浄率を示す濃度がそれぞれの US で異なる。最大洗浄率を示す濃度ならびにその洗浄率は分子量が 1.5×10^{-4} の US 3-2 において最も高く、これより分子量が多い US や、小さい US では、最大洗浄率を示す濃度は低濃度側へと移行し、洗浄率も低下する傾向を示す。

Fig.-7 Effect of polymerization degree of US 3 and its concentration on removal efficiency in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

本図を重量濃度の関数としてプロットし直したものが Fig.-8 である。高分子化合物における種々の特性には、その基本構成単位の構造に起因するものと、分子の連鎖に起因するものの2つの因子が考えられるが、共重合比が一定の場合、本図上の同一重量濃度では基本構成単位としての化合物濃度は等しい。したがって、Fig.-8 に

Fig.-8 Effect of polymerization degree of US 3 and its concentration on removal efficiency in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

Fig.-9 Effect of polymerization degree of US 3 and its concentration on redeposition in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

における洗浄性の違いは、分子連鎖すなわち重合による影響とみなすことができる。比較的分子量の大きい US 3-4 は極めて低濃度で高い洗浄性を示すが、濃度依存性が大きい。一方、US 3-2 は本実験の濃度範囲において洗浄性が最も高く、 1×10^{-2} wt% では US を添加しない場合に比べ洗浄性を約 30% 向上させる。また US 3-2 は再汚染性も低く (Fig.-9)、すぐれたビルダー特性を有していることがわかる。

次に、界面活性剤共存系における US の洗浄性を STP 系と比較検討した。Figs.-10, 11 はそれぞれ硬度 50 ppm における DBS 及び APE 共存系の結果である。なお、界面活性剤濃度は $\text{cmc}^{(5)}$ 以上の濃度 5×10^{-2} wt% である。いずれの系においても US の洗浄性は US 単独系 (Fig.-8) に比べ低下するが、US 3-2 では STP 系よりも高く、特に低濃度域において大きな差が認められる。

そこで、界面活性剤添加による洗浄性の違いを粒子の電位挙動の点より解析した。Figs.-12, 13, 14 はそれぞれの US 単独系、DBS 共存系、APE 共存系における洗浄残浴中の粒子の ζ 電位を測定した結果である。

いずれの場合もビルダー濃度の増大にともなって ζ 電

Fig.-10 Effect of builder on removal efficiency in 50 ppm hard water containing 5×10^{-2} wt% DBS at pH 10, 30°C.

Fig.-11 Effect of builder on removal efficiency in 50 ppm hard water containing 5×10^{-2} wt% APE at pH 10, 30°C.

Fig.-12 Effect of polymerization degree of US3 and its concentration on ζ -potential of removed Fe_2O_3 particles in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

Fig.-13 Effect of builder on ζ -potential of removed Fe_2O_3 particles in 50 ppm hard water containing 5×10^{-2} wt% DBS at pH 10, 30°C.

位は高まり、粒子へのビルダー吸着量の増大が推察される。まず US 単独系、DBS 共存系、APE 共存系のそれぞれビルダー濃度 0 の場合（すなわち界面活性剤の有無と種類の影響）を比較すると、非イオン性の APE は US 単独系とほぼ等しい電位を示すが、アニオン性の DBS ではそれらの系よりも約 35 mV 高い負の電位を示し、この値は DBS の吸着による電位効果と考えられ

Fig.-14 Effect of builder on ζ -potential of removed Fe_2O_3 particles in 50 ppm hard water containing 5×10^{-2} wt% APE at pH 10, 30°C.

る。また、ビルダーが添加されると、界面活性剤共存系のほうが US 単独系よりビルダー濃度の増大にともなう電位向上効果が小さく、特に APE 共存系ではビルダーの低濃度域において電位は低くなっている。界面活性剤及びビルダーはいずれもすぐれた吸着質であるので、これらの共存系では、吸着媒である粒子表面への吸着挙動には両者の競合吸着が考えられる。ビルダーの低濃度域においては、ビルダー単独系に比し DBS 系では高い電位を示し、APE 系では低くなる。また一方、最高濃度域においては単独系のほうが高い電位を示すなどの点より、DBS 及び APE の表面吸着挙動はビルダーに優先して起こっていることが示唆される。

APE 共存系 (Fig.-14) のほうが DBS 共存系 (Fig.-13) よりビルダー低濃度域においては電位が低いにもかかわらず洗浄性が高くなる (Figs.-10, 11) のは、APE の立体障壁効果が洗浄性に大きく寄与するためと思われる。すなわち、非イオン界面活性剤では粒子表面に吸着した吸着層が長鎖の親水基によって形成される厚い水和層をとともうため、立体障壁効果が大きい⁶⁾。また、US 単独系の洗浄性が界面活性剤共存系より高くなるのは、高分子が多価電解質であり、吸着による高い電位効果とともに、高分子による立体障壁効果の寄与³⁾によって洗浄性に有利な条件を与えるためと考えられる。

3.3 US の共重合比と重合度が酸化鉄 (III) 汚染布の洗浄性ならびに再汚染性に及ぼす影響

US の共重合比による重合度依存性を検討するために、ビルダー濃度を一定とした場合の US 単独系、界面活性剤共存系における洗浄性ならびに再汚染性を検討した。Figs.-15, 16 はそれぞれ共重合比の異なる US 1 及び US 3 について重合度の影響を示したもので、分子量の関数として図示している。比較のために STP-DBS 系及び STP-APE 系の結果をそれぞれ実線と破線で示した。

Figs.-15, 16 から明らかなように、US 単独系に比べ

Fig.-15 Effect of polymerization degree of US 1 and addition of surfactant on removal efficiency compared with STP in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

Fig.-16 Effect of polymerization degree of US 3 and addition of surfactant on removal efficiency compared with STP in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

Fig.-17 Effect of polymerization degree of US 1 and addition of surfactant on redeposition compared with STP in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

界面活性剤共存系のほうが洗浄性は低下するが、US 1 では 1×10^4 US 3 では 1.5×10^4 の分子量において STP 系よりもすぐれた洗浄効果が認められる。一方、分子量による影響は界面活性剤共存系のほうが小さくなっている。これはビルダー及び界面活性剤共存系における前述の界面活性剤の優先吸着説の妥当性を追証するものである。

またこれらの再汚染防止効果についてみると、**Figs.-17, 18** に示すとおり、US 単独系では、洗浄性にすぐれたものは汚れの浴濃度が高いにもかかわらず再汚染防止能にもすぐれ、ビルダーとしての最適分子量は一致する。

界面活性剤共存系においても分子量の影響は同一傾向を示すが、DBS 共存系では APE 共存系に比べると洗浄率が高く再汚染されやすい。これは、優先吸着している界面活性剤が US の分子量特性とともに粒子の洗浄性、再汚染性に影響を及ぼすことを示す。すなわち、粒子の布からの離脱（洗浄）に対しては電位障壁効果が、一方、再付着に対しては立体障壁効果がそれぞれより大きな影響を及ぼす³⁾ためと考える。

以上の結果から、US の酸化鉄 (III) 汚れの洗浄性ならびに再汚染防止性は、US の低濃度においてさえ有効であり、本研究で試験したものの中では US 3-2 (NaSS: NaMAA=3:7) が高い性能を有することが明らかになった。また、界面活性剤共存系においては、US よりも界面活性剤が粒子表面に優先吸着するため US のビルダー作用の寄与率が低下するが、US 3-2 は STP よりも高い性能を有することが明らかとなった。

Fig.-18 Effect of polymerization degree of US 3 and addition of surfactant on redeposition compared with STP in 50 ppm hard water at pH 10, 30°C.

謝 辞

スチレンスルホン酸ナトリウム-メタクリル酸ナトリウム共重合化合物の合成にご協力頂きました 東洋曹達工業株式会社化学研究所高分子研究室ならびに 界面活性剤をご提供下さいましたライオン株式会社に深く感謝致します。

本研究は、油化学第 18 回洗浄に関するシンポジウム (1986 年、東京) において発表した。

(昭和 61 年 12 月 13 日受理)

文 献

- 1) 田村知佳子, 佐藤昌子, 皆川 基, 油化学, **33**, 618 (1984)
- 2) 田村知佳子, 佐藤昌子, 皆川 基, 油化学, **35**, 538 (1986)
- 3) 田村知佳子, 佐藤昌子, 皆川 基, 油化学, **36**, 192 (1987)
- 4) 佐藤昌子, 田村知佳子, 皆川 基, 大阪市立大学生活科学部紀要, **34**, 61 (1986)
- 5) 刈米孝夫, “界面活性剤の性質と応用”, 幸書房 (1980) p.59
- 6) 中垣正幸, 須沢利郎, “繊維コロイド学”, 光生館 (1974) p.81