

市販弱アルカリ性洗剤の性能評価

牛腸ヒロミ・柚木ふみ・松本朋子・田中美和子

生活環境学科 アパレル管理研究室

Performances of Weakly Alkaline Powder Detergents

Hiromi GOCHO, Fumi YUNOKI, Tomoko MATSUMOTO and Miwako TANAKA

Department of Human Environmental Sciences

The detergencies of four commercial washing powders formulated mainly with LAS or soap with or without AE, were compared at 30~60°C in reference to those of the main components. Under the suggested usages, the surfactant components contained in the respective powders differed by 9 times. The detergencies were found to differ by 30%.

Some discussions were added for the mechanism of the detergency that the effects of surfactant penetration into the soil lipid layer and of transference of the lipid into the micelle of surfactant.

Key words : washing performance (洗浄性能), detergent (洗剤), detergency (洗浄効率), soil 汚れ, surfactant (界面活性剤)

1. はじめに

衣服の汚れを除去する方法は、溶媒に水を使う湿式洗濯と、有機溶剤を使う乾式洗濯とに大別できる。家庭での洗濯は湿式洗濯である。湿式洗濯の洗浄効果に影響を及ぼす因子として、機械力と洗剤の種類、洗浴中の洗剤濃度、洗浴温度、洗浄時間などがある。最近洗濯機の進歩が著しく、便利さを競うようになっている。しかし今だに性能上解決されない問題もある。

汚れには、重質汚れと軽質汚れがあるが、いずれにしても一般に水溶性の汚れは落としやすいが、油性汚れや土砂や微粒子による固体粒子汚れは落としにくい。また軽質汚れの洗浄でさえ、色ものは少しづつ色落ちし、洗濯回数と共に衣料の品質は低下する。

本研究は、汚れ除去に大きく影響する市販の弱アルカリ性洗剤を取り上げ、改めてそれらの洗浄性を比べて、どこに問題があるかを探ることを目的とする。現在用いられている洗剤には、合成系の洗剤と石けん系の洗剤があるが、上に述べた色落ちなどの問題から、衣料用洗剤には、洗浄性が適度であることが求められ、過剰の性能は求められない。しかし、経験的な評価で、‘あまりよく落ちない’と感じられた場合には、過剰に洗剤を使いがちになり、それが排水中に含まれ

て河川の汚染などの問題につながることもなる。使用する洗剤の量はできるだけ少ないほうが、環境のためには望ましいが、一般的には、洗剤中には有機界面活性剤が 20 ~ 70% 含まれており、これに種々のビルダーと呼ばれる洗浄補助剤や、少量のタンパク質、脂質、セルロースなどの分解酵素が含まれる。例えば、水道水中の硬度成分であるカルシウムイオン Ca^{++} やマグネシウムイオン Mg^{++} を除くために、ゼオライトが含まれているが、その性能は、十分とは言いがたい。そのほか、除去した汚れが、もう一度繊維に付着する再汚染を防止する成分なども含まれており、洗剤による洗浄の機構は複雑な過程から成っている。

現在、界面活性剤による油汚れを中心とする汚れの除去の機構には、二つの説がある。一つは、油汚れに界面活性剤のミセルが接触する際、汚れがミセルに移るといふものである¹⁾。もうひとつは水中に cmc 濃度まで分子分散した界面活性剤が、油汚れ中に吸着されそのために水を含むようになって柔らかくなった、油の層から、油分子と界面活性剤の複合体が、水中に可溶化され、ミセルに運ばれるといふものである²⁾。前者の考えには、大きな弱点がある。陰イオン性の界面活性剤のミセルは、負に帯電しているが、界面活性剤

を吸着した油の層は同様に負に帯電しており、静電的な反発によって、油の層とミセルは、接触できないと考えられるからである。脂肪酸ナトリウムを含む界面活性剤や、非イオン界面活性剤では、このような問題は起こらないから接触説も成立する。市販の洗剤でも、純粋な界面活性剤でも、洗浄性は、cmc に近いある濃度以上ではほぼ一定になることがよく観察されるが、ミセル濃度が増加しているのに、洗浄性が一定になるのは、接触説では説明が難しい。後者の説は、cmc 以上では分子分散した界面活性剤の濃度は一定であるので、その領域での洗浄性の一定性とよく対応する。また非イオン界面活性剤のみを用いた場合、洗浄力が、cmc より高い濃度でも濃度と共に増加することも説明しやすい。また、本実験で取り上げる、陰イオン性合成界面活性剤と脂肪酸ナトリウムを主な成分とする石けんによる洗浄性の違いを説明出来る利点もある。ただし、後者の分子論的な過程は、直接観察することが難しいという問題もある。

実用的な洗浄性を評価するには、本実験で用いた、標準の汚染布を用いる。これは、人体が排泄する皮脂の成分に皮膚からのタンパク質モデルや、粒子汚れのモデルを加えたものである。この布を用いるとどのような洗剤を用いても、洗浄効率は50～80%に評価され、相対値として意味ある効率が得られる。しかしこの低い効率は、暗に洗浄効率が高すぎてもよくないことを示していることとも対応する。それは、実際の洗濯において、布に付加される染料や、加工剤を除去しすぎてはいけないからである。

本研究では、市販洗剤による洗浄について、その機構に留意しながら実効性を比較、検討する。

表1 洗濯科学協会製湿式人工汚染布の汚垢成分とその配合量

成分		配合量 (%)	
有機質成分	油性汚垢成分	オレイン酸	28.3
		トリオレイン	15.6
		コレステロールオレート	12.2
		流動パラフィン	2.5
		スクアレン	2.5
		コレステロール	1.6
	タンパク質	ゼラチン	7.0
無機質成分		赤黄色土	29.8
		カーボンブラック	0.5

2. 実験方法

1) 試料

試料として、洗濯科学協会製の湿式人工汚染布を用いた。綿布に付着された汚れ成分は表1のとおりである。衣類の汚れは、皮脂が接着剤となって、タンパク質と外部からの粒子汚れが複合したものとモデル化されており、カーボン粒子により黒色を呈している。洗浄により、除去された汚れの量が黒色の濃度の減少として評価される。

表2 試料洗剤の標準使用濃度と洗剤中の界面活性剤の種類と含有量

洗剤試料	標準使用濃度 (%)	界面活性剤	
		種類	量 (%)
市販洗剤 A	0.067	LAS、AE	25
市販洗剤 B	0.13	脂肪酸ナトリウム	70
市販洗剤 C	0.05	AE、脂肪酸ナトリウム	20
市販洗剤 D	0.083	LAS	18

(注) LAS : 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム
AE : ポリオキシエチレンアルキルエーテル

洗剤は、表2に示した4種類の市販の粉末弱アルカリ性洗剤、A,B,C,Dを用いた。これらの洗剤が、pH10.5程度の弱アルカリ性であるのは、皮脂に含まれる脂肪酸を出来るだけ電離させてイオンとし、それらが水を吸収して脂肪が膨潤して、取れやすくするためである。LASは、linear alkylbenzene sulfonateで、洗剤成分として多用される陰イオン性の界面活性剤、AEはpolyoxyethylenealkyletherなどのAlcohol Ethoxylatesで非イオン性の界面活性剤、脂肪酸ナトリウムは天然の油脂を加水分解して得た石鹼の成分である。これらの界面活性剤の臨界ミセル濃度cmcは小さい順に、AE, LAS, 脂肪酸ナトリウムで、生成するミセルは順に非荷電、荷電、非荷電/荷電となっている。それぞれの市販品に表示されている活性剤の量から、標準量を使用した際の洗浄浴中の濃度は、A,B,C,Dの順に0.017、0.091、0.010、0.015%となっている。Bの使用量が飛びぬけて多いのは、成分がcmcのもっとも高い脂肪酸ナトリウム(石鹼)であることによる。また、一般に二種の界面活性剤の混合物は、混合ミセルを形成するが、その場合主成分のcmcが、やや高く、またはやや低くなることが知られている。AとCは共に混合物だが、A、C共に、主成分のLASと脂肪酸ナトリウムに少量のAEを加えたもので

であると推定される。このように、少量の AE を加えると洗浄効率は上がることはよく知られている。D は活性剤成分が LAS のみである。

2) 洗浄条件

装置として、大栄科学精器製作所製ラウンドオメーター LS-20 とスガ試験機製ターゴトメーター N-BK2 を使い、洗浄を 20 分間、すすぎを 10 分間行った。洗浄温度は、30, 40, 60℃で浴比 1 : 100、洗剤濃度、0.0063, 0.013, 0.025, 0.050, 0.10, 0.20, 0.40% で洗浄した。これらの洗剤濃度の調製に用いた洗剤使用量は、それぞれの洗剤の標準使用量の 5% から 3 ~ 8 倍の量である。

3) 洗浄効率の測定

2) の条件で洗浄した布を乾燥して、洗浄前後の表面反射率を、ミノルタ社製白色度計 COLOR READER CR-14 で測定した。測定される K/S 値はカーボンブラックによる光の吸収量にあたり、(1) 式から計算できる。

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (1)$$

人工汚染布、洗浄後の人工汚染布、原布の K/S 値から、(2) 式で洗浄効率 $D_{K/S}$ が求められる³⁾。

$$D_{K/S} = \{(K/S)_S - (K/S)_W\} / \{(K/S)_S - (K/S)_0\} \times 100 \quad (2)$$

ここで、K は吸光係数、S は光の散乱係数、R は表面反射率、 $(K/S)_S$ は (1) 式から算出した人工汚染布の K/S 値、 $(K/S)_W$ は洗浄後の人工汚染布の K/S 値、 $(K/S)_0$ は原布の K/S 値である。

3. 結果と考察

1) ラウンドオメーターとターゴトメーターの機械力の比較

本実験の主要なデータは、タンプリングによるラウンドオメーターを使って得たものだが、一般には軸反転撈判によるターゴトメーターの機械力が、洗浄力試験に多用される。そこで洗剤 A について、機械力の違いによる洗浄挙動を調べるために、洗浄温度 30 ~ 60℃での洗浄効率を調べた。図 1 ~ 図 3 に各温度での結果を示す。

図 1 にみられるように、洗浄温度 30℃のラウンドオメーターの結果は、最高で 55% の洗浄効率を示すのに対し、ターゴトメーターの結果は、70% の洗浄効率で、約 15% の違いがある。図 2 の洗浄温度 40℃ではラウンドオメーターによる洗浄が洗浄効率 60% 弱

でターゴトメーターによるそれは 75% 前後であった。図 3 の 60℃ではラウンドオメーター 45%、ターゴトメーター 70% 弱と双方ともに洗浄効率は若干低下した。これらの結果は、前者の機械力が後者にくらべ、やや穏やかなことを示す。しかし両方の方法ともに、30, 40℃での洗浄効率に比べて、60℃では約 5% 洗浄効率が低下する傾向と、各温度で、洗剤濃度と共に洗浄効率は急激に大きくなり、ほぼ同じ濃度から一定値になるパターンが、共通している。この結果は、洗浄における機械力の重要性を示している。

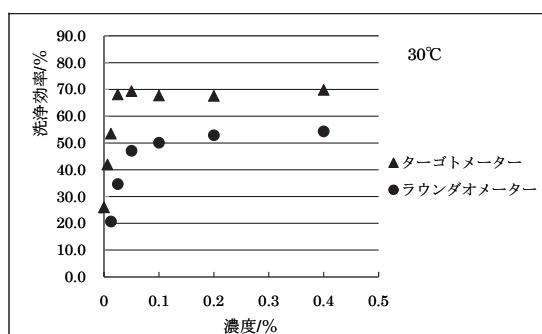


図 1 機械力の違いが洗浄効率に及ぼす影響
— 洗剤 A, 洗浄温度 30℃ —

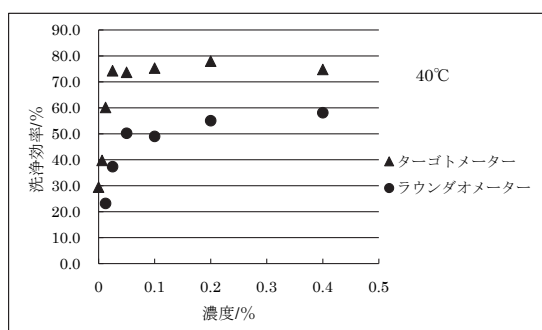


図 2 機械力の違いが洗浄効率に及ぼす影響
— 洗剤 A, 洗浄温度 40℃ —

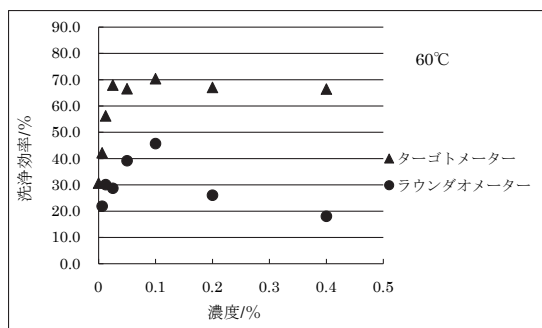


図 3 機械力の違いが洗浄効率に及ぼす影響
— 洗剤 A, 洗浄温度 60℃ —

なお60℃でのラウンドオメーターの結果において、0.1%を超える濃度で、洗浄効率が急激に低下しているように見えるのは、汚れ粒子モデルとして用いられているカーボンブラックの凝集状態が、洗浄温度と洗剤濃度の影響により変化し、微分散状態で再付着したと考えられる。洗浄力の大きなターゲットメーターでは微分散したカーボンブラックが再付着せずに除去されるが、洗浄力の小さなラウンドオメーターの場合は除去されずに布上に残り、反射率から算出する洗浄効率が小さくなる。このような事例は他にも見られる。⁴⁾

2) 各市販洗剤の洗浄効率の比較

図4に、市販洗剤A～Dの30℃での洗浄効率を示す。洗浄試験機はラウンドオメーターである。矢印は各洗剤の標準使用量である。図4に示すように、標準使用量付近で評価した市販洗剤A～Dの洗浄効率は20～50%までと、大きく異なることが分かる。機械力が変わっても、数十%におよぶ洗剤の種類による洗浄効率の差は変わらないと思われるので、洗剤の品質の差は、見過ごすことができないほど大きい。また、洗浄効率が5%以下の低下を許すとすると、使用量は10%ほど少なくすることができることが読み取れ、この面での正確な使用量の啓蒙も必要であることが分かる。図5、図6から分かるように、洗剤濃度依存のパターンは温度に依らずA～Cはある濃度まで大きくなったのち、ほぼ一定になるが、Dはどの温度でも洗剤濃度0.2%までは、ずっと上昇する。

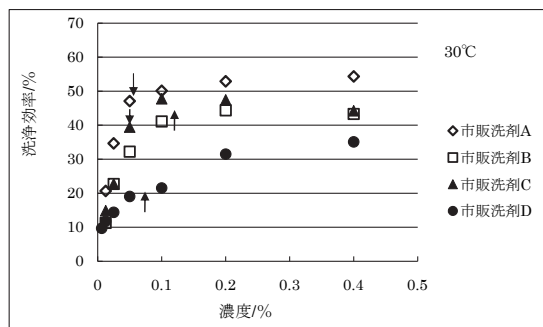


図4 ラウンドオメーターを用いて、4種の市販洗剤で洗浄した湿式人工汚染布の洗浄効率に及ぼす洗剤濃度の影響－30℃

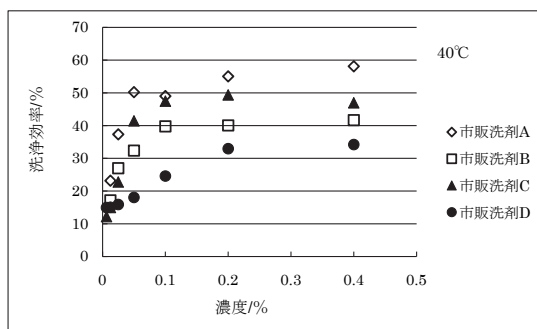


図5 ラウンドオメーターを用いて、4種の市販洗剤で洗浄した湿式人工汚染布の洗浄効率に及ぼす洗剤濃度の影響－40℃

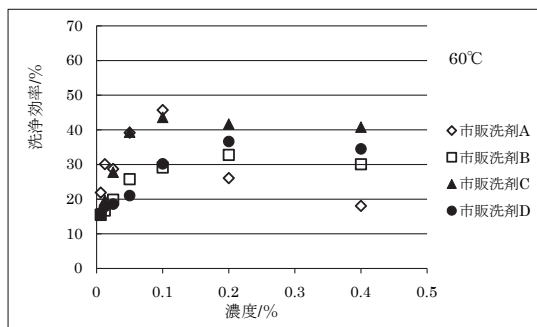


図6 ラウンドオメーターを用いて、4種の市販洗剤で洗浄した湿式人工汚染布の洗浄効率に及ぼす洗剤濃度の影響－60℃

ここで、洗剤A～CとDの洗浄効率に及ぼす界面活性剤の影響を考える。表2より、洗剤Dは界面活性剤としてLASが使用されており、洗剤AにはLASにAEが加えられている。洗剤Bは脂肪酸ナトリウムが使用されており、洗剤Cは脂肪酸ナトリウムにAEが加えられている。図4～6に示した結果をみると、AEを加えることによって、洗浄効率が向上する。特にLASの場合は、どの洗浄温度でも、洗剤濃度0.2%以下では、洗浄効率が大幅に向上している。さらに、標準使用量が、20～60%減になることがわかる。AEは臨界ミセル濃度cmcがLASの1/10程度で比較的親水性が低い。もしAEの添加によるより低濃度での混合ミセルの形成が、洗浄効率に有効なら、それ以上の濃度でも効率は上がらなければならない。しかし、A～Cでは、それぞれ特定の濃度以上で、効率はほぼ一定であった。このことはこれまでの洗浄効率の研究でも広く認められている⁴⁾。しかし陰イオン界面活性剤にAEを加えるとなぜ有効なのかについては、洗

剤メーカーの経験知としてはよく知られているものこれまで、説明がなされていない。ここでは、冒頭に述べた洗浄機構の中の後者で説明する。少量の AE でも、その低い親水性によって、汚れの脂肪に吸着されるには十分な量である。このため、汚れにこの活性剤と共に水が持ち込まれ、汚れは柔らかくなる。そこで、汚れの脂肪分子と AE が複合体をつくり、水中に可溶化される。AE は汚れとミセルの間の運搬船として往復し、この過程が洗浄性を大きく高める。LAS や脂肪酸ナトリウムとミセルをつくとそれ以上の濃度では、分子的に溶解した AE は増えないから、汚れの層への効果も頭打ちとなる。

次に脂肪酸ナトリウムは高い洗浄効率を持つのに、LAS が低い洗浄効率しか持たないことを考える。LAS のみの洗剤 D では、濃度 0.2% まで洗浄効率が徐々に大きくなっている。これぐらいの濃度になるまでに、水溶液中の界面活性剤は、濃度と共に、cmc 以下では分子分散、cmc を超えると球状ミセル、次いで棒状ミセル、もっと濃度が高くなるとサンドイッチ状の液晶を形成することが知られている⁹⁾。動的な攪拌がされている水の中では、これらの集合体は、壊れたり、ひずんだりすると考えられる。そこで、ある時間は、構造体の内部の疎水基の集合体が、水に露出することになる。濃度と共にミセルから液晶までの構造の発達と共に、この露出の割合は多くなり、そこへの汚れの移行による可溶化が増えることになると考えられる。

3) 洗浄効率に及ぼす温度の効果

日本は、島しょを除き、全国的にほとんど軟水の国であるが、ただ、温度が季節と地方によって、5～30℃ぐらいに変わる。特に低温で洗浄する場合に微量の硬度成分を除去すると、洗浄効率が上がることは知られているが、それよりも、各種の洗剤について洗浄時の温度の効果の方が大きいので、市販の洗剤はなるべく温度の影響を受けないように処方されている。本研究での温度範囲、30～60℃では、大きな変化はないと予測されるが、実際、図 7 に示すように、各洗剤の標準使用濃度においては、洗剤 B を除いて洗浄効率はこの温度範囲でほぼ一定であった。

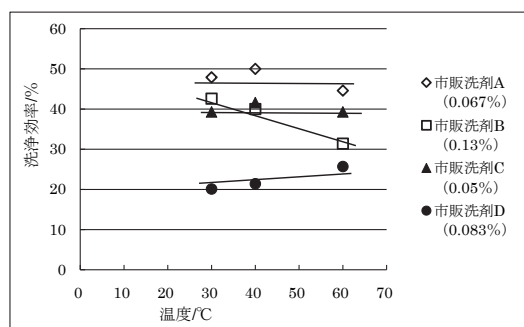


図 7 ラウンドオメーターを用いて、4 種の市販洗剤の標準使用濃度で洗浄した湿式人工汚染布の洗浄効率に及ぼす洗浄温度の影響；() 内は各洗剤の使用濃度

温度がより高くなると、cmc が少し大きくなり、それに伴って界面活性剤の最大の分子分散濃度も大きくなる。それと共に先に述べた活性剤のいろいろな構造も不安定な方向に向かうと考えられる。これに汚れの脂肪酸が柔らかくなる効果や、水への溶解度の増大が起こる。洗浄効率に關係する個々の現象自体も複雑であるので、ほぼ一定の洗浄効率について意味のある議論することはできない。

4. 結論

LAS または脂肪酸ナトリウムを主成分とし、AE を加えたものと加えないものの 4 種類の市販洗剤の標準使用中の界面活性剤の質量は、約 9 倍の違いがあることが分かった。これらの洗剤の洗浄効率を比較したところ、標準使用濃度で、30% 程度の違いがあることが分かった。30～60℃の温度範囲でも、高温で見かけ上、洗浄効率が約 10% 低下する洗剤もあった。

これらの洗剤の洗浄の機構について、脂肪汚れに吸着され、水中に持ち出す効果と、汚れ分子のミセルへの移行の機構を考えると理解できることを示唆した。

5. 謝辞

本論文をまとめるにあたり、貴重なご助言を頂きました東京工業大学名誉教授小見山二郎博士に深謝申し上げます。

なお、本研究の一部は日本家政学会第 61 回大会 (2009) で発表した。

文献

- 1) Uzelac, B.M., and E.L. Cussler, "Diffusion of Small Particles through Pores of Similar Diameter, " J. Coll. Inter. Sci., 32, 487 (1970).
- 2) Shimomura, K., Onozawa, H., and Komiyama, J., Protein. Soil Release Using Protease as Monitored with a Quartz Crystal Microbalance, Textile Res. J. 67, 348-353 (1997).
- 3) 中西茂子他：被服整理学, p71, 朝倉書店, (2007)
- 4) 中西茂子：洗剤と洗浄の科学, p88, コロナ社, (2007)
- 5) 佐々木恒孝, 油科学, 42, 712 (1993)
- 6) A.W.Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, 5th ed., p.75, Wiley-Interscience, New York (1990)