

# アルカリイオン水の洗浄力

宮本 栞

(2006年10月5日受理)

Detergency of Alkaline Ionized Liquid

Shiori Miyamoto

The detergency of the alkaline ionized liquid of pH 9.6 was compared with that of the ion exchanged water (pH 5.8) and the acid ionized liquid (pH 2.9) by applying DLVO theory. Polystyrene latex particle and sodium dodecyl sulfate (SDS) were considered to the fiber and the solid particle charged with negative ions in water respectively. It was supposed that the potential barriers of adsorption and desorption corresponded to the adsorption and desorption rate constants ( $k_a$ ,  $k_d$ ). The two constants ( $k_a$ ,  $k_d$ ) of SDS to and from polystyrene latex were determined through the stopped-flow technique. The adsorption rate constants were  $10.6 \times 10^4$ ,  $3.55 \times 10^4$  and  $8.44 \times 10^4$  mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, the desorption rate constants were 8.43, 8.62 and 9.29 s<sup>-1</sup>, the values of  $k_a/k_d$  were  $1.26 \times 10^4$ ,  $4.12 \times 10^3$  and  $9.09 \times 10^3$  mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup> and the standard free energy change ( $\Delta G$ ) was -7.84, -7.19 and -7.65 kcal mol<sup>-1</sup> for the ion exchanged water, the alkaline ionized liquid and the acid ionized liquid respectively. The adsorption rate constants were dependent upon the water hardness of the used liquids and the desorption rate constants were dependent upon  $\zeta$ -potential of polystyrene latex particles in the liquids. The smaller the value of  $k_a/k_d$  was, the more the washing condition was effective. The detergency of the alkaline ionized liquid was determined by comparison with  $\Delta G$  of the other liquids. It was made clear that the detergency of the alkaline ionized liquid was 1.09 times of the ion exchanged water and 1.07 times of the acid ionized liquid.

Key words: alkaline ionized liquid, detergency, DLVO theory, potential barrier, adsorption and desorption rate constants

キーワード：アルカリイオン水、洗浄力、DLVO theory、ポテンシャル障壁、吸・脱着速度定数

## 1. 緒言

近年、特殊機能を有するとされる各種の機能水とその製造機器が市販されるようになった。機能水には電磁場・波などで処理した水（電気分解水：アルカリイオン水・酸性イオン水、磁気処理水、遠赤外線放射セラミックス処理水）、添加物質をコントロールした水（ミネラルコントロール水、ガスコントロール水）および天然水などがあり、それらは農業、水産、畜産の分野、食品分野、医療分野など各種産業で用いられている<sup>1)</sup>。繊維製品の洗浄の分野では洗濯用水として数

年前よりアルカリイオン水が取り上げられるようになり、湿式人工汚染布の洗浄にイオン交換水より優れた効果を示すという結果が報告されている<sup>2)</sup>。

現在、一般家庭、洗濯専門業者、病院などでは洗濯に殆ど水道水が用いられているが、将来、洗浄力が優れているといわれるアルカリイオン水が普及する可能性が高い。

そこで、本研究ではアルカリイオン水の洗浄力、特に固体粒子汚れ除去の大きさをイオン交換水と比較してどの程度であるかを検討することを目的とした。併せて酸性イオン水の洗浄力とも比較した。

一般に固体粒子は水中で負に帯電している。繊維や汚れ粒子も同様に負に帯電している。そこで、水中で負に帯電する繊維のモデル物質として水中で負に帯電するポリスチレンラテックス粒子を用い、また、水中で負に帯電する汚れ粒子のモデル物質として陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を実験試料に用いた。これらの試料を用いた理由は、次に示すように安定した状態であるので、実験の再現性がよいためである。ポリスチレンラテックス粒子は球形であり、疎水性で高い単分散性を有する<sup>3)</sup>。また、SDS は酸や  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$  に安定であり、金属石けんを生成しにくい<sup>4),5)</sup>。アルカリイオン水、イオン交換水、酸性イオン水それぞれの中におけるポリスチレンラテックス粒子に対する SDS の吸・脱着速度定数を電導度ストップフロー法により求め、これらをもとに疎水コロイドの安定性理論 (DLVO 理論)<sup>6)</sup> を適用して各種の水の洗浄力の大きさを検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

用いた界面活性剤はドデシル硫酸ナトリウム (半井化学薬品(株)、難溶性蛋白質研究用特製試薬、SDS と略す。ポリスチレンラテックス粒子はペルオキシ二硫酸カリウムを重合開始剤として用いて乳化剤不在系でスチレンモノマーを重合させ、これを1週間静置透析の後、イオン交換樹脂で精製した。透過型電子顕微鏡で決定した粒子径は638nm である。固体含量は0.5669g/10ml であった。

アルカリイオン水と酸性イオン水は電気分解水製造装置 (松下電工(株)、アルカリイオン整水器アルカリミズトピア TK781) から採取した。水道水を原料とし、電気分解促進剤として乳酸カルシウムを添加した。イオン交換水は脱イオン蒸留水をイオン交換器 (オルガノ(株)、超純水製造装置ピュアリック Z) でイオン交換した水を用いた。

用いた水の pH は pH メーター (東亜電波工業(株)、ガラス電極式水素イオン濃度計 HM-20E) により測定

Table 1 The values of pH and water hardness of the liquids

Liquids	pH	Water hardness
		ppm
Ion exchanged water	5.8	0.0
Alkaline ionized liquid	9.6	39.5
Acid ionized liquid	2.9	15.5

し、また、水の硬度は、石けん法<sup>7)</sup>により求め、それぞれ Table 1 に示す。

### 2.2 吸・脱着速度測定用試料の調製

吸着速度測定用試料としてポリスチレンラテックス粒子懸濁液および  $1 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$  の SDS 水溶液をイオン交換水、アルカリイオン水、酸性イオン水を用いてそれぞれ調製した。ポリスチレンラテックス粒子懸濁液は粒子の原液を50倍に希釈し、それに40秒間超音波を照射した。脱離速度測定用試料として  $1 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$  の SDS を含む粒子懸濁液をそれぞれの液について調製し、上記と同様に超音波照射した。このときの懸濁液の粒子濃度はポリスチレンラテックス粒子原液の1/50である。調製した懸濁液の電導度は電気伝導度計 (東亜電波工業(株)、CM-20S) を用いて測定した。

### 2.3 吸着速度および脱離速度の測定法

吸・脱着速度は Fig.1 に示すような電導度ストップフロー装置を用いて測定した。小シリンジと大シリンジの混合比は1:6.25 である。吸着速度測定の場合は小シリンジに SDS 水溶液を入れ、大シリンジに粒子懸濁液を入れた。また、脱離速度測定の場合は小シリンジに SDS を含む粒子懸濁液を入れ、大シリンジにはイオン交換水、アルカリイオン水あるいは酸性イオン水を入れた。両シリンジを窒素ガス圧  $4.5 \text{kg/cm}^2$  で同時に押し、液の流動が定常状態に達したら、液の流動を停止させ、その瞬間からの系の電導度の経時変化を白金電極、電気伝導度計 (東亜電波工業(株)、CM-20S)、記憶装置 (岩通電子(株)、DIGITAL STRAGE SCOPE DS-8605)、パソコン (日本電機(株)、PC-9801BX) で追跡し、記録をした。試料混合器 (ユニソク(株)) の不感時間は10ms であった。実験はすべて  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で行った。吸・脱着速度の実験結果をもとに吸着速度定数は2次反応式を適用し、脱離速度定数は1次反応式を適用して算出した<sup>8)</sup>。

## 3. 結果および考察

### 3.1 吸・脱着速度定数

吸着速度測定の結果をもとに2次反応式を用いて算出した SDS 濃度の逆数の経時変化をイオン交換水については Fig.2、アルカリイオン水は Fig.3、酸性イオン水は Fig.4 に示す。Fig.2~Fig.4 において吸着初期ではどの液の場合もプロットは直線性を示した。この直線の勾配より吸着速度定数 ( $k_a$ ) を求め、

結果を Table 2 に示す。

脱離速度については、1 次反応式を適用して求めた片対数プロットの経時変化をイオン交換水、アルカリイオン水、酸性イオン水について Fig.5, Fig.6, Fig.7 にそれぞれ示す。脱離初期ではどの液の場合もプロットは直線性を示し、この直線の勾配より脱離速度定数 ( $k_d$ ) を求め、Table 2 に示す。

Table 2 に示した吸着速度定数 ( $k_a$ ) の値は、硬度 (Table 1) が高い液ほど小さくなる傾向がみられ、アルカリイオン水の吸着速度定数が最小値を示した。これは、電気分解水製造器に添加した乳酸カルシウムが電気分解して陰極側に生成したカルシウムや原水 (水道水) に含まれる他の金属イオンの存在がポリスチレンラテックス粒子への SDS の吸着を阻害したことに

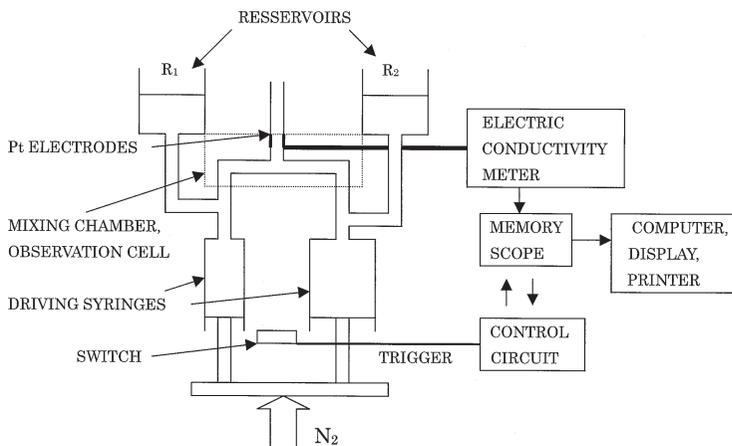


Fig.1 Block diagram of the electric conductivity stopped-flow system.

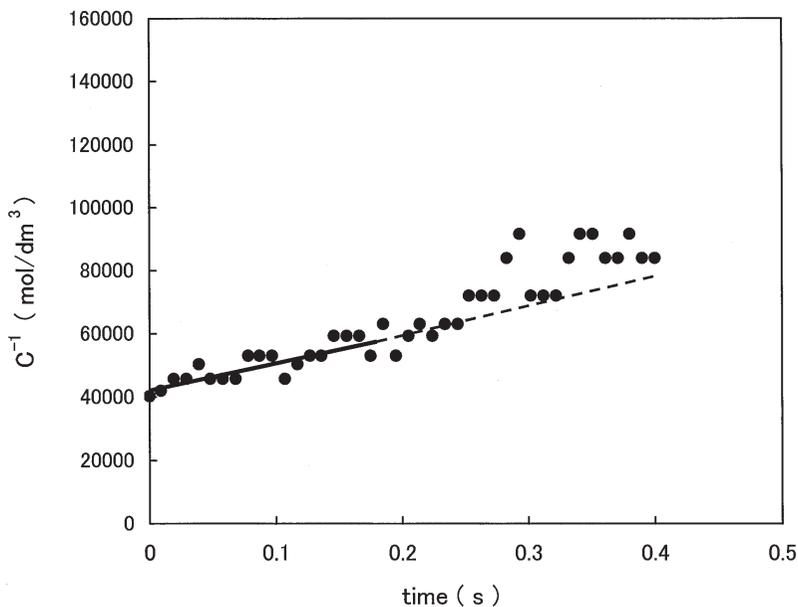


Fig.2 Plots of  $C^{-1}$  vs. time.  $C^{-1}$  is the reciprocal of the concentration of DS ions which could adsorb to particles in ion exchanged water.

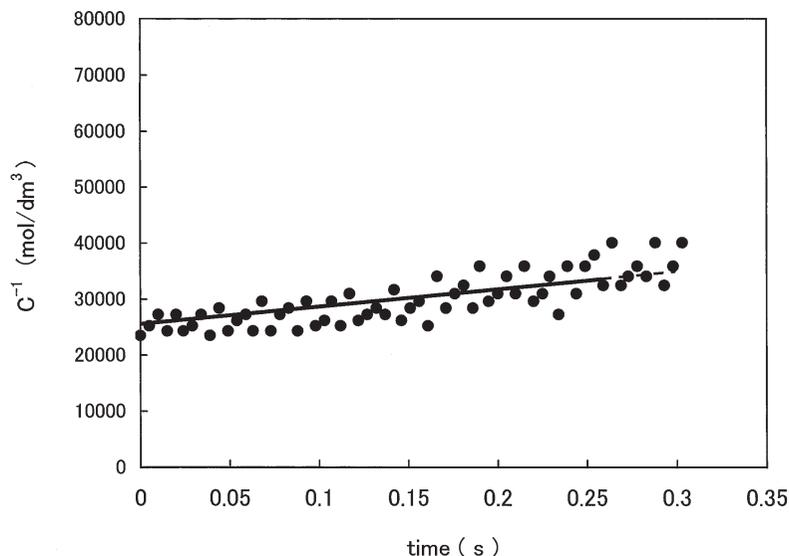


Fig.3 Plots of  $C^{-1}$  vs. time in alkaline ionized liquid.

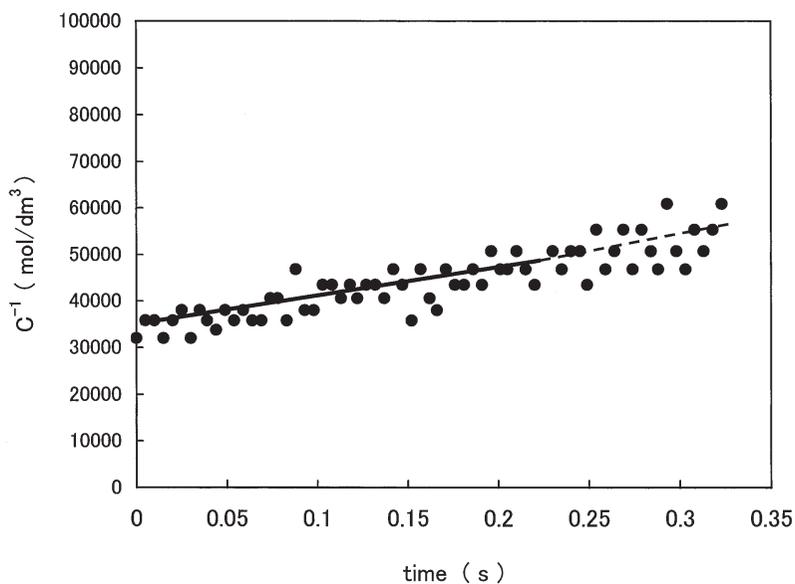


Fig.4 Plots of  $C^{-1}$  vs. time in acid ionized liquid.

Table 2 The kinetic and equilibrium data for sodium dodecyl sulfate<sup>a)</sup>

Liquids	$k_a$	$k_d$	$k_a / k_d$	K	$\Delta G$
	$\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$		$\text{kcal mol}^{-1}$
Ion exchanged water	$10.6 \times 10^4$	8.43	$1.26 \times 10^4$	$7.00 \times 10^5$	-7.84
Alkaline ionized liquid	$3.55 \times 10^4$	8.62	$4.12 \times 10^3$	$2.29 \times 10^5$	-7.19
Acid ionized liquid	$8.44 \times 10^4$	9.29	$9.09 \times 10^3$	$5.05 \times 10^5$	-7.84

a)  $k_a$ : Rate constant of adsorption,  $k_d$ : rate constant of desorption, K: equilibrium constant,  $\Delta G$ : standard free energy change

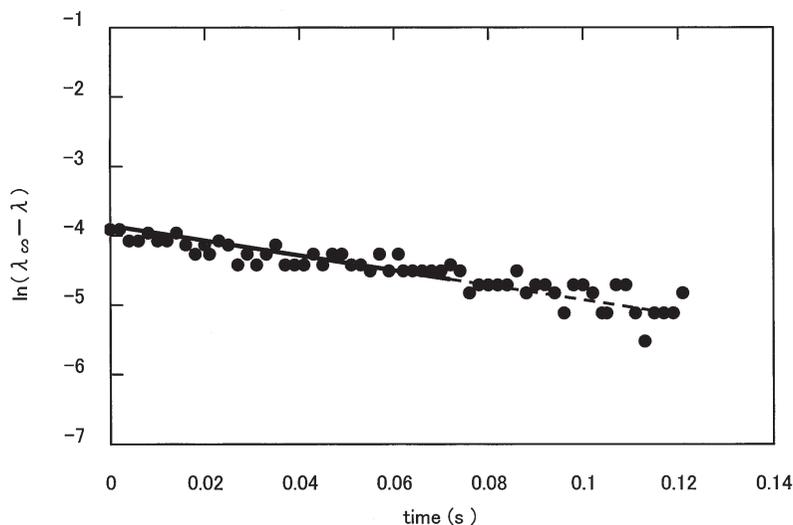


Fig.5 The semi-logarithmic plots of the desorption curve of DS ions from particles in ion exchanged water.

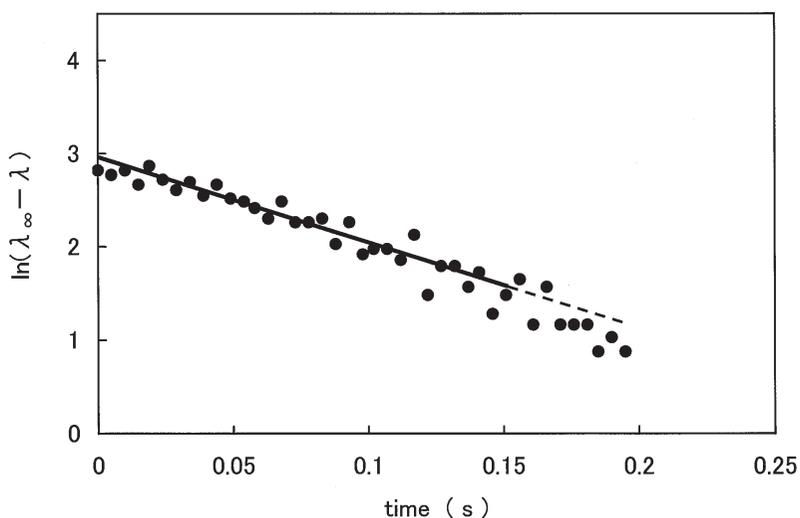


Fig.6 The semi-logarithmic plots of the desorption curve of DS ions from particles in alkaline ionized liquid.

よるものと考えられる。

一方、Table 2に示した脱離速度定数 ( $k_d$ ) の値と Table 1に示した硬度との間に相関がみられない。そこで、各液の pH 値と関連がないかどうか調べた。ポリスチレンラテックス粒子の $\zeta$ 電位の pH 依存性について調べたところ、この粒子の $\zeta$ 電位は pH2.9では  $-72.7\text{mV}$ 、pH5.8では  $-87.3\text{mV}$ 、pH9.6では  $-86.4\text{mV}$

である<sup>3)</sup>と報告されている。この $\zeta$ 電位の大小関係は Table 2に示した脱離速度定数 ( $k_d$ ) の大小関係に一致している。すなわち、水中におけるポリスチレンラテックス粒子の表面電位が低い場合ほど SDS との結合力が小さい<sup>9)</sup>ので、脱離が速くなったものと考えられる。

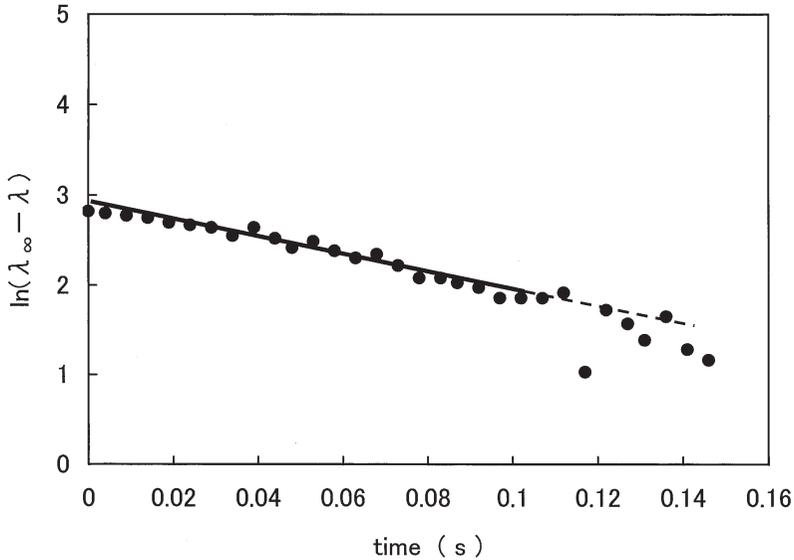


Fig.7 The semi-logarithmic plots of the desorption curve of DS ions from particles in acid ionized liquid.

### 3.2 アルカリイオン水の洗浄力

アルカリイオン水の洗浄力はイオン交換水と比較してどの程度のものなのか、また、酸性イオン水と比べた場合はどうか、これらについて疎水コロイドの安定性理論に基づいて検討した。

平板と仮定したポリスチレンラテックス粒子表面と SDS 間の相互作用はポテンシャルエネルギー  $V$  を距離  $d$  の関数として表した曲線 (Fig.8) によって示され、粒子表面に SDS が吸着する過程は  $X \rightarrow Y \rightarrow Z$  であり、脱離過程はその逆をたどる。SDS が粒子に吸着するためには  $V$ - $d$  曲線の  $V_{\max}$  を越えねばならず、また、SDS が粒子から脱離するためには  $V_{\max} + V_{\min}$  の山を越えねばならない。すなわちポテンシャル障壁  $V_{\max}$ 、 $V_{\max} + V_{\min}$  はそれぞれ吸着あるいは脱離の活性化エネルギーに相当する。

したがって、本研究で汚れのモデル物質として用いた SDS が繊維のモデルとして用いたポリスチレンラテックス粒子に吸着しにくく、且つ、脱離しやすい条件すなわち有効な洗浄条件が具備されるような水は高い洗浄力を有することになる。そのような条件とは  $V_{\max}$  を大きくし、 $V_{\max} + V_{\min}$  を小さくすることである。すなわち、 $V_{\max} / (V_{\max} + V_{\min})$  が大きければ洗浄は有効に進む<sup>(10), (11)</sup>。

本研究では吸着速度定数 ( $k_a$ ) は  $V_{\max}$  に相当し、 $V_{\max}$  が大きくなるためには  $k_a$  が小さくなる必要がある。

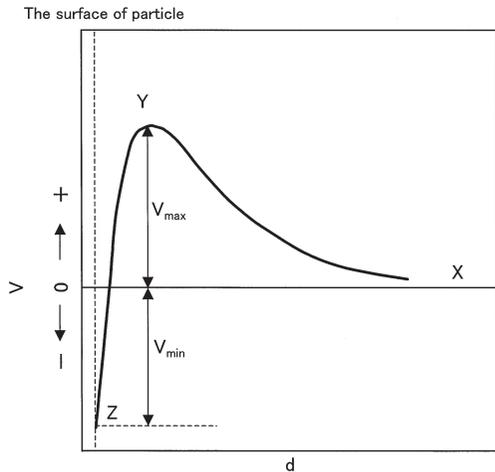


Fig.8 The curve of the total interaction potential energy between SDS and polystyrene latex particles as a function of distance  $d$

また、脱離速度定数 ( $k_d$ ) は  $V_{\max} + V_{\min}$  に相当し、 $V_{\max} + V_{\min}$  が小さくなるためには  $k_d$  が大きくなる必要がある。したがって、 $k_a/k_d$  が小さいと洗浄が有効に進むことになる。得られた吸・脱着速度定数の比  $k_a/k_d$  を Table 2 に示す。この  $k_a/k_d$  は吸着の平衡定数 ( $K$ )<sup>(12)</sup> に他ならない。アルカリイオン水の洗浄力を他の

液と比較するために標準自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ )<sup>13)</sup> を求め、Table 2に示す。アルカリイオン水の  $\Delta G$  を基準にして他の液の  $\Delta G$  と比較すると、アルカリイオン水の  $\Delta G$  は、イオン交換水の91.7%、また、酸性イオン水の93.4%である。言い換えれば、アルカリイオン水の洗浄力はイオン交換水の1.09倍、酸性イオン水の1.07倍であることになる。したがってアルカリイオン水の洗浄力は用いた3種類の液の中で最大である。

以上の考察はアルカリイオン水による粒子除去率が最大であるという報告<sup>2), 14)</sup>の理論的裏付けになると考えられ、アルカリイオン水の硬度が異なれば、それに応じて洗浄力も変化すると考えられる。

#### 4. 結 論

pH9.6のアルカリイオン水の洗浄力、特に固体粒子汚れの除去性能をDLVO理論の適用によりイオン交換水 (pH5.8)、酸性イオン水 (pH2.9) の洗浄力と比較検討した。水中で負に帯電するポリスチレンラテックス粒子表面を繊維表面と見做し、また、陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を水中で負に帯電する固体粒子と見做して、ポリスチレンラテックス粒子に対するSDSの吸・脱着速度定数 ( $k_a$ ,  $k_d$ ) を電導度ストップフロー法により求めた。吸着のポテンシャル障壁と脱離のポテンシャル障壁の比に相当する  $k_a/k_d$  より標準自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) を算出した結果をもとにして、アルカリイオン水の洗浄力はイオン交換水の1.09倍、酸性イオン水の1.07倍であることが明らかにされた。

実験の一部分に協力された元広島大学大学院教育学研究科博士課程前期修了生の竹内彩氏に謝意を表す。

#### 【引用文献】

- 1) (有)ブッカーズ企画・編集；水の特性と新しい利用技術, 3-401 (2004)
- 2) 天木桂子；電解アルカリイオン水の洗浄への応用とその効果, 第34回洗浄に関するシンポジウム要旨集, 日本油化学会 洗浄・洗剤部会, 19-24 (2002)
- 3) 宮本栞；伝導度ストップフロー法によるポリスチレンラテックス粒子に対する硫酸ドデシルイオンの吸・脱着の動力学, 日本化学会誌, 1998, 167-173 (1998)
- 4) 中垣昌幸, 島崎斐子；被服整理学, 光生館, 東京, 7-8 (1965)
- 5) 吉永フミ, 多田千代, 西出伸子；新版被服整理学 その実践, 光生館, 東京, 72 (1989)
- 6) 北原文雄, 古澤邦夫；分散・乳化系の化学, 工学図書(株), 東京, 104-116 (1980)
- 7) 内田武；実験・実習 被服整理と染色, (株)高陵社書店, 東京, 22-23 (1968)
- 8) 藤代亮一訳；ムーア物理化学 (上) 第4版, 東京化学同人, 東京, 331-426 (1981)
- 9) 飯牟禮渚, 岡田功；有機物理化学, 産業図書(株), 東京, 89-104 (1967)
- 10) 辻井康子, 丹羽雅子編著；奈良女子大学家政学シリーズ被服学概論, (株)朝倉書店, 東京, 168-170 (1990)
- 11) 吉永フミ, 多田千代, 西出伸子；新版被服整理学 その実践, 光生館, 東京, 105-108 (1989)
- 12) 藤代亮一訳；ムーア物理化学 (上) 第4版, 東京化学同人, 東京, 285-329 (1981)
- 13) E. A. ドーズ著, 中馬一郎, 岩坪源洋, 山野俊雄, 久保秀雄訳；生物物理化学 I - 基礎と演習 - 増訂第5版 [共立全書519], 共立出版(株), 東京, 105-130 (1977)
- 14) 宮本栞, 鶴田貴子；電気分解水の洗濯に及ぼす影響, 広島大学大学院教育学研究科紀要第二部第52号, 295-299 (2003)

