

洗浄理論[2]：油汚れの洗浄メカニズム

(Ver.1.00, 2004.12.13)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

今回は油汚れの洗浄がどのようにして進行するのか、特に界面活性剤を主体とした一般の洗剤水溶液による洗浄作用について説明したいと思います。

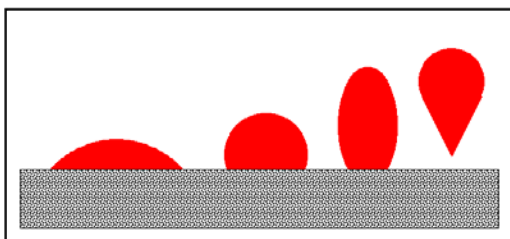
油汚れの洗浄を考える場合、主として 巻き上げ作用（ローリングアップ）、乳化作用、可溶化作用、アルカリによる脂肪酸からのセッケン生成、の4つが主要な作用だと考えられています。この中の 乳化作用と 可溶化作用は洗浄に限らない界面活性剤一般的に作用として別項目で説明しますので、ここでは特に 巻き上げ作用と アルカリによるセッケン生成をとりあげます。その他に、油脂のケン化作用、固体脂肪とセッケンの相互作用、液晶形成についても触れたいと思います。

1) 巻き上げ作用

液体状の油性汚れの洗浄機構としてよく取り上げられるのが巻き上げ（ローリングアップ）です。洗剤のTVコマーシャル等で油汚れがブカリと浮き上がっていく画像が使われることがありますが、この作用が巻き上げ作用であり界面活性剤の働きで引き起こされるものです。

巻き上げ作用

界面張力を低下させることによって、油滴を巻き上げる作用(rolling-up)がはたらき、油性汚れを除去する。

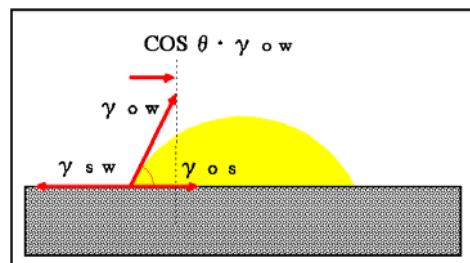


巻き上げ作用は上図に示すようなステップで

進行します。基本的には界面活性剤の働きで油滴が丸まっていき、浮力によって油滴が浮き上がっていくこととなります。その巻き上げのメカニズムは下図に示すように各種界面張力と油滴の形状変化との関係で説明されます。

巻き上げ作用

巻き上げ作用の仕組みは、基質と洗剤液の界面張力（ γ_{sw} ）を低下させることによる。



水 / 固体基質の界面張力を γ_{ws} 、油 / 固体基質の界面張力を γ_{os} 、油 / 水の界面張力を γ_{ow} とすると、次式が成立します。

$$\gamma_{ws} = \gamma_{os} + \gamma_{ow} \cdot \cos \theta$$

これは次式に変形するとわかりやすくなります。

$$\cos \theta = (\gamma_{ws} - \gamma_{os}) / \gamma_{ow}$$

が大きくなれば巻き上げが進行するので、 $\cos \theta$ が小さくなればよいということになります。特に効率のよい巻き上げ作用のためには θ が 90° 以上の角度になることが求められますから、 $\cos \theta$ が布の値になること、すなわち $(\gamma_{ws} - \gamma_{os})$ が負の値になることが要求されます。

洗剤に含まれる界面活性剤は水と油の界面張力、および水と固体基質の界面張力を低下させるもので、油と固体基質の界面張力には影響を及ぼしません。よって、 $(\gamma_{ws} - \gamma_{os})$ の γ_{os} は一定であり、界面活性剤の作用で γ_{ws} を低下させて、その値を γ_{os} よりも小さくすることが巻き上げ作用に求められます。その上で、 γ_{ow} が小さくなれば $\cos \theta$ の絶対値が大きくなり、 θ が大きくなること

につながります。

このように、界面活性剤が水 / 固体基質の界面張力、油 / 水の界面張力を低下させることによって、巻き上げ作用がスムーズに進行することが理解できます。

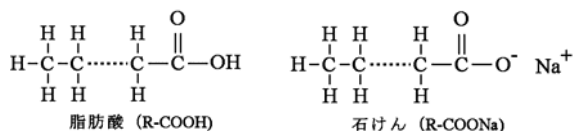
2) アルカリによるセッケン生成

油汚れとひと言でいっても、化学的に実に様々な種類の物質が含まれます。その中でも皮脂汚れなどには脂肪酸とよばれる油性物質が含まれます。脂肪酸は一般の油脂（トリグリセリド）が分解して生成されるもので、皮脂汚れ全体の中のおよそ3分の1を占めています。

この脂肪酸はセッケンと構造が似ており、周辺環境が酸性であればセッケンは脂肪酸に、アルカリ性であれば脂肪酸はセッケンに変化するという可逆的な関係にあります。

アルカリによる石けん生成

油脂汚れの中の遊離脂肪酸が、アルカリ条件下で石けんに変化する。皮脂汚れ等ではかなりの影響がある。



酸性条件

アルカリ性条件

脂肪酸のみが単独で存在することは一般の油性汚れではほとんどありえず、他の油脂、コレステリン等と混合した状態で存在します。そのような種々の油性成分が混ざり合った状態の油汚れにアルカリ剤が作用すれば、油性汚れの一部が水溶性のセッケンに変化してしまうのです。すると油性汚れは内部崩壊のような状況に陥り、乳化や可溶化等が進行しやすくなっていきます。

実際に、脂肪酸を多く含む組成の油性汚れには、界面活性剤の作用よりもアルカリの作用の方が洗浄性を大きく左右しがちです。界面活性剤の作用を主体とした中性洗剤と、界面活性剤を含まないアルカリ液との洗浄性を比較すると、脂肪酸の

含有量が多い汚れに対してはアルカリ液の方が洗浄性が高くなる傾向があります。

3) 油脂のケン化作用

脂肪酸は比較的弱いアルカリ液に接触するだけでセッケンに変化するのですが、より強いアルカリ条件で加熱等の作用を伴うとケン化という化学反応が起こります。ケン化は油脂（トリグリセリド等）がセッケンとグリセリンに変化する作用であり、商品の石鹸製造プロセスにも利用される化学反応です。当然、このケン化反応が作用すれば油脂汚れの除去に大きく貢献することが期待されます。

但し、実際にはケン化反応は強いアルカリと加熱がなければうまくは進みません。しばしば、一般のアルカリタイプの洗剤でケン化作用で油脂汚れが除去されるとの説明をみかけることがありますが、これは正しい表現であるとはいえません。一般家庭レベルでの洗浄にはケン化はほとんど関係していません。常温でのアルカリの作用は、先述した脂肪酸からのセッケン生成が大部分を占めているでしょう。

4) 固体脂肪とセッケンの特殊な相互作用

牛脂や豚脂などの固体状の中性脂肪には、巻き上げが作用しません。また化学的に安定なので除去しにくい汚れですが、この固体状脂肪に対してセッケンが高い洗浄力を示します。その機構は明確にはなっていませんが、固体状の脂肪のクラックにセッケンが入り込んで、いわゆる固体の分散作用に類似した洗浄機構が作用するものと考えられています。

この洗浄性の差は機械力等が比較的作用しにくいタイプの洗浄試験で得られる傾向です。たとえば、食器洗浄をモデル化した硬質表面に固体脂肪を付着させた汚れを緩やかな液流のみで洗浄した場合には、他の界面活性剤に比較してセッケンが著しく高い洗浄性を示します。但し、スポンジでこする等の機械力を伴う場合は乳化力等が洗浄性を左右するようになるのでセッケンの相対的な優位性は消失します。

洗濯をモデル化した試験で固体脂肪をモデル汚れとして用いる場合にもセッケンが他の界面活性剤に比べて優位になる結果が得られます。牛脂とカーボンブラックを混合したものを汚れとして用いた洗浄試験を行い、セッケンの優位性を示した消費者センターの報告等も見受けられます。但し、他の油性成分と混合状態になると、その優位性は崩れますから、あくまで固体脂肪に対する特殊な作用であるということを念頭においておかねばなりません。

5) 液晶形成

液晶とは液体と結晶との中間状態を指し、液体の流動性と結晶の規則性を有しています。光学的異方性を示すので、顕微鏡等で虹色を帯びる状況が観察されます。

油汚れに対して比較的高い濃度の界面活性剤を作用させると、界面活性剤水溶液と油汚れの接触する部分で、この液晶が形成されます。これは油分子と界面活性剤分子が規則的に混合しているもので、わずかの水流が存在すると容易に水中に脱離します。

実際の機械力が伴う洗浄時にはわずかの液晶が形成されると、その部分はすぐさま脱離すると考えられますが、実際の洗浄プロセス中の現象として確認はされていないようで、また洗浄性に対する寄与がどの程度なのかといった点も解明されていません。