アニオン界面活性剤，および，金属イオン捕捉助剤とカルシウムイオンとの相互作用に及ぼす温度の影響

佐藤昌子，田村知佳子，皆川　基

Effects of Temperature on Interaction of Anionic Surfactant/Calcium Ion, and Sequestering Builder/Calcium Ion

MASAKO SATO, CHIKAKO TAMURA AND MOTOI MINAGAWA

緒　　言

洗濯廃液中のリン酸塩による湖沼の富栄養化が社会的問題となり，その対応策の一つとして，ゼオライトが洗剤配合中に登場した。ゼオライトは，アルミノ珪酸塩であり，従来，硬水軟化，水分の吸着，分子ふるいによる物質の分離等に用途が向けられていた[1]が，トリポリリン酸塩のキレート助剤代替品としての用途が新たに開発された。機能としては，イオン交換による硬水軟化に焦点が向けられている。

現在，市販の無リン洗剤の中には，ほとんどの場合ゼオライトが配合されているが，ゼオライトが洗剤配合品として登場した背景には急を要する社会的要請があり，そのビルダー挙動についてはまだ十分明らかにされていない。

アニオン界面活性剤の硬水中での挙動についても同様に，まだ不明の点が多いが，アニオン界面活性剤と硬度成分の相互作用，およびキレート助剤の硬度成分に対するキレート能など，硬度成分に対するアニオン界面活性剤とキレート助剤の競合反応が洗浄に大きな影響を及ぼすものと考えられている。したがって，洗剤の無リン化，および代替助剤の検討に対してはアニオン界面活性剤との関係において検討することが重要である。アニオン界面活性剤のCa塩はNa塩に比べると水に難溶性であるが，硬水中でのCa塩の生成等に温度の影響が大きく，また助剤のキレート特性にも温度が大きく影響するものと思われる。そこで，本研究は，洗浄温度が洗浄効果に及ぼす影響を検討することを目的として，まず，金属イオン捕捉助剤の温度特性，ならびに硬度成分に対するアニオン界面活性剤の挙動を溶液物性の点から検討した。

すなわち，各種ゼオライトのイオン交換挙動より，洗剤配合品に適するゼオライトを検討し，温度の影響についてトリポリリン酸ナトリウム（STP）と比較した。一方，代表的な3種のアニオン界面活性剤について，Caイオンとの相互作用に及ぼす温度の影響を検討した。

材　　料

1．アニオン界面活性剤

表－1に示す3種のアニオン界面活性剤を用いた。

2．助剤

8種のゼオライト，および対照としてSTPを用いた。表－2にその特性を示す。また，その走査電子顕微鏡写真を写真1・a～d，写真2・e～hに示す（日本電子製JEM100B-ASID型で撮影）。平均粒子径は電子顕微鏡写真より求めた値である。

実 験 方 法

1．　Ca電極法によるCaイオン捕捉能の測定

Ca電極法により，助剤のCaイオン捕捉能を検討した。測定は，ベックマン社のExpandmaticSS-2型pHメーターにオリオン社製のCaイオン選択性電極（オリオンモデル932000）を接続して行った。比較電極には，オリオンモデル90-01を用いた。

イオン活動度は溶液のイオン強度の影響を受けるため，イオン強度調整剤として4 Ml^{-1}の塩化カリウムを測定溶液50mlに対し，1mlの割合で添加して測定した。pH調整には，水酸化カリウムを用いた。

表－1　アニオン界面活性剤の種類と特性

種　類	分子量	構造式	純度	会社
ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）	288	$C_{12}H_{25}-OSO_3Na$	99.5%	日本油脂㈱
ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム（DBS）	349	$C_{12}H_{25}$ SO_3Na	試薬	和光純薬㈱
α－オレフィンスルフォン酸ナトリウム（AOS）	357	$R-\underset{\underset{OH}{\mid}}{C}H-CH_2(CH_2)xSO_3Na$ $R-CH=CH(CH_2)xSO_3Na$	98.3%	ライオン㈱

表－2　助剤の種類と特性

種　類	型	平均粒子径(μ)	細孔径(A)	構造	会社
ゼオライト 3A	A 型	1.3～4.7	3	4AのNaイオンをKイオンで交換	水沢化学
ゼオライト $4A_1$	〃	0.4～0.8	4	$Na_{12}[(A\ell O_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$	水沢化学（Silton B）
ゼオライト $4A_2$	〃	1.0～1.3	4		水沢化学
ゼオライト $4A_3$	〃	0.7～3.0	4		Henkel
ゼオライト 5A	〃	0.7～1.0	5	4AのNaイオンをCaイオンで交換	水沢化学
ゼオライト X	X	1.0～2.3	7.4	$Na_{86}[(A\ell O_2)_{86}(SiO_2)_{102}]\cdot 264H_2O$	
合成モデルナイト	モルデナイト	2.0～6.0	6.7～7.0	$Na_8[(A\ell O_2)_8(SiO_2)_{40}]\cdot 24H_2O$	
天然プチロライト	プチロライト	0.5～4.0			

種　類	構造	分子量	会社
トリポリリン酸ナトリウム（STP）	$Na_5P_3O_{10}$	368	和光純薬

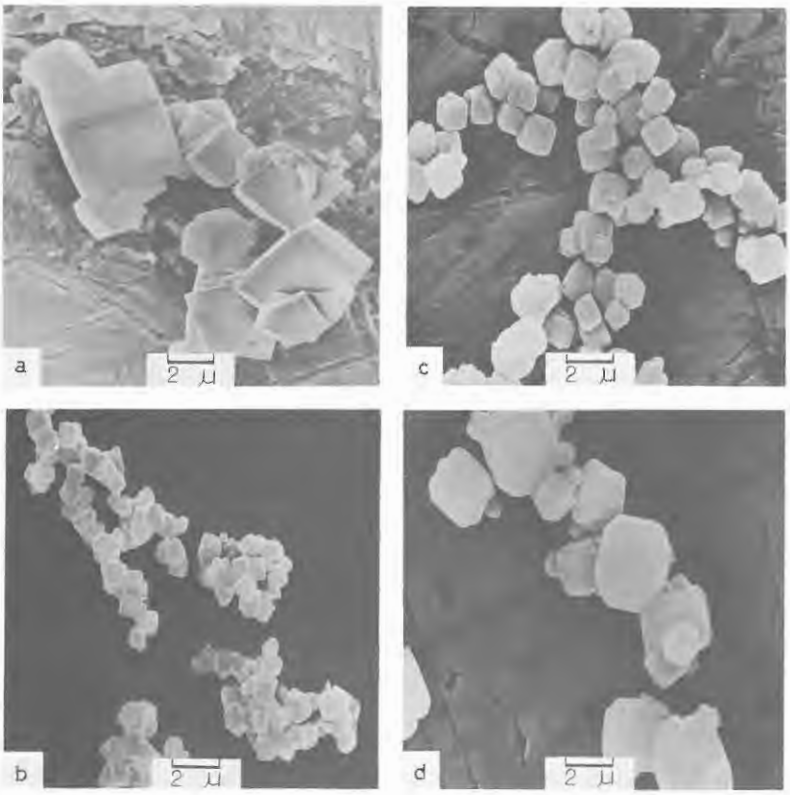


写真1　ゼオライトの微細構造（走査電子顕微鏡）

a．ゼオライト　3A
b．ゼオライト　$4A_1$
c．ゼオライト　$4A_2$
d．ゼオライト　$4A_3$

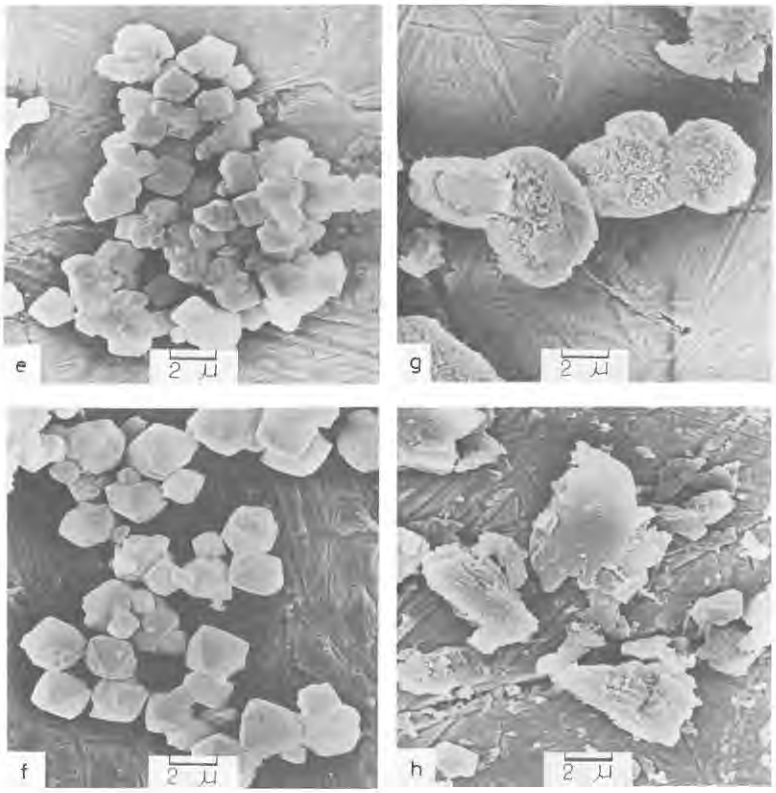


写真2　ゼオライトの微細構造
（走査電子顕微鏡）
e．ゼオライト　5A
f．ゼオライト　X
g．合成モデルナイト
h．天然プチロライト

2．電気伝導度の測定

アニオン界面活性剤の溶液中での電離状態，ならびに硬水中での電気的挙動を検討するために，溶液の比電導度（κ）を，東亜電波工業㈱製，CM-5B電導度計により測定した。

電気伝導度用水は，イオン交換水を蒸留した蒸留水に，さらにソーダ石灰管を通した空気を吹き込み，水中の炭酸ガスを除去した比電導度$1.0\sim1.5\times10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$の水を用いた。

実　験　結　果

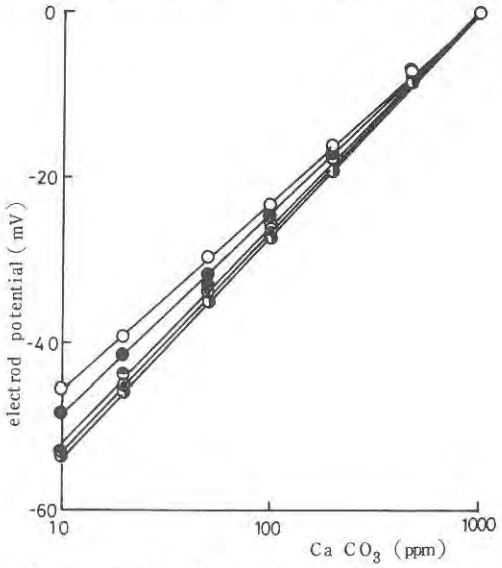
1．炭酸カルシウム濃度-電極電位検量線に及ぼす温度の影響

Ca電極は，水溶液中のCaイオン活量を直接測定するものであるが，希薄溶液では，イオン活量は濃度に対応するので，既知のCaイオン濃度-電位差の関係（検量線）を求めておけば，溶液中の遊離Caイオンの濃度を知ることができる。本実験では，電極電位検量線はCaイオンを水の硬度（$CaCO_3$）に換算して作製した。$CaCO_3$硬度の調製には塩化カルシウム（$CaCl_2 \cdot 2H_2O$試薬特級）を用い，$CaCO_3$ 1,000ppm溶液を標準として温度の影響を検討した。結果を図－1に示す。

いずれの温度においても，電位勾配は$CaCO_3$濃度の対数に対して一定であり，ネルンストの電位一活量の関係式（1式）[2]に従う。

$$E = E^{o} + \frac{2.303RT}{ZF} \cdot \log A_{カチオン}$$

ここに，E：応答電位，E^{o}：比較電極の選択によって決る標準電極電



図－1　$CaCO_3$濃度（ppm）-電極電位検量線
○ 10℃ ● 20℃ ◑ 30℃ ◓ 40℃ ◎ 50℃

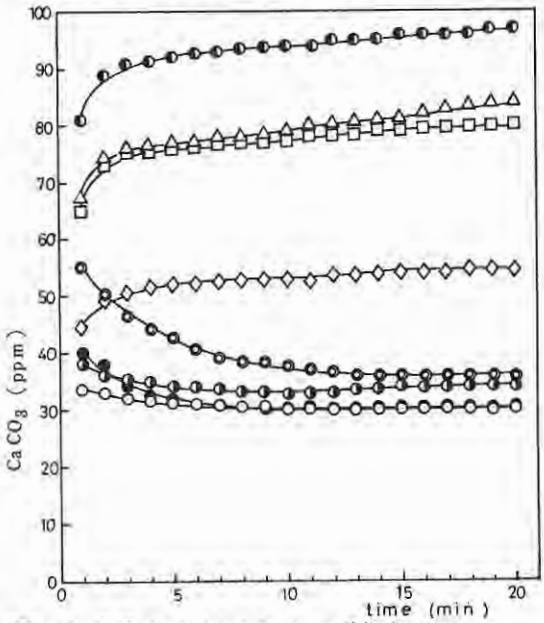
位，RおよびF：定数，Z：イオンの荷電，T：ケルビン単位温度，$A_{カチオン}$：溶液中でのCaイオン活量である。

10ppm以下の濃度では，水の解離による水素イオン，あるいは水酸イオンの影響のため，理論式よりはずれる。したがって，測定は10ppm以上の濃度について行った。

2．各種ゼオライトのCaイオン交換能，および交換速度

図－2は，8種のゼオライトについて，濃度0.05%，pH9.5，硬度100ppm，温度30°Cの条件下におけるCaイオン交換能，および交換速度を測定した結果を示している。規定濃度よりも濃いゼオライト水分散液と$CaCl_2$溶液を作製しておき，それぞれが規定濃度になるように溶液を混合した瞬時にストップウオッチを押し，ゆっくりとマグネチックスターラーで液を攪拌しながら経時時間ごとの電極電位を測定し，検量線より残留$CaCO_3$濃度に換算した値を求めたものである。

ゼオライトの種類によって非常に異なった挙動を示すことがみられる。ゼオライトは構造的にみると，(S_iO_4)および(AlO_4)の各四面体を基本構造とし，たがいにO原子を共有しあって三次元骨格構造を形成する結晶性含水アルミノ珪酸質交換体である。4A型では，$(AlO_4)^-$にもとずく－12の電荷の不足を中和するために単位胞当り12個のNaイオンが存在する。Naイオンの存在するサイトは，酸素6員環，酸素8員環，および酸素4員環中央付近であるが，Naイオンは他の1価および2価カチオンと交換可能であり，単位胞当り1価イオンでは12個，2価イオンでは6個まで導入される[3]。



図－2　各種ゼオライトのCaイオン交換能および交換速度－初硬度 100 ppm，ゼオライト濃度 0.05%，pH 9.5，30℃－
◎ 3A，○ $4A_1$，◑ $4A_2$　● $4A_3$　◐ 5A
◇×，△ Mor　□ Pti

Na塩の4Aタイプ（$4A_1$～$4A_3$）は，孔径が4Åであり，電子顕微鏡写真からも認められるように，その粒子径が異なるにもかかわらず（比表面積が異なることが考えられる）Caイオン交換能，および交換速度にはあまり差は認められなかった。時間とともにCaイオンと交換されることにより，溶液中のCaイオン濃度が低下し，約5分で定常となった。

ゼオライト3Aは，4AのNaイオンをKイオンで交換したものであるので，イオン半径0.98ÅのNa⁺と1.33ÅのK⁺のイオン半径の差より，その細孔径は3Åと小さくなる。3Aは4Aに比べるとCaイオン交換能が小さくなり，さらに定常値に達する時間も長くなり，交換速度がやや低下することがみられる。

一方，4AのNaイオンをCaイオンで交換した5Aも，瞬時には一たん液中の遊離Caイオンを交換する挙動が認められたが，再び徐々に液中のCaイオン濃度が増大し，20分後には約95ppmで定常となった。これは，5Aが4Aの⅔のNaイオンをCaイオンで交換した製品[4]であるためであり，完全には交換されていないため，わずかにCaイオンを交換する能力が残されているものと考えられる。

12員環構造をもつゼオライトX，モルデナイト，プチロライトはその酸素環の立体構造の違いにより多少細孔径の大きさに違いはあるが，いずれも最大でも8員環のA型よりも細孔径が大きい。さらに，合成モルデナイト，およびモルデナイトと同属のプチロライトでは，図－2に認められるように，X型よりも一たんイオン交換したCaイオンを見かけ上放出する挙動が認められた。このような現象はおそらく，A型やX型の空洞型とは異なり両端が開放したトンネル状の平行孔路[5]などに基因するものと思われる。

以上の結果より，8種のゼオライトについて，イオン交換量（$CaCO_3$ mg g^{-1}）を算出すると表-3に示すとおりとなる。0.05%，10分後の値を算定の基準としている。

イオン交換量は，4Aが最も大きく，3A＞X＞モルデナイト～プチロライト＞5Aの順に小さい値を示した。

3．ゼオライト濃度と液温度がCaイオン交換能に及ぼす影響-ゼオライト$4A_2$について-

4A型が最もイオン交換能に優れていることが明らかになったので，$4A_2$について，濃度と温度がCaイオン交換能に及ぼす影響を検討した。結果を図－3に示す。いずれもゼオライトとCaイオンが接触後10分経過後の値を基にした結果である。

表－3　各種ゼオライトのCaイオン交換量

pH9.5 .30℃ 10 min

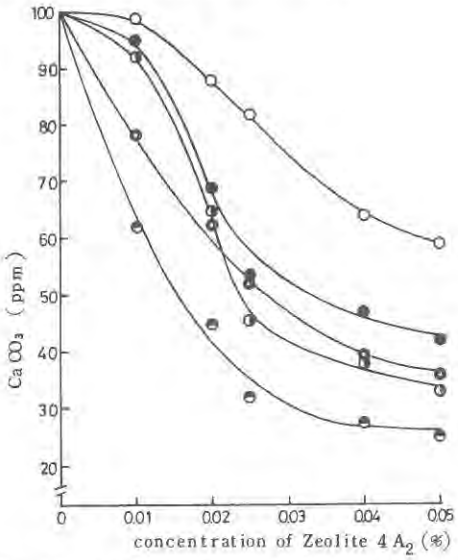
ゼオライト	Caイオン交換量 $CaCO_3$ mg g^{-1}	ゼオライト	Caイオン交換量 $CaCO_3$ mg g^{-1}
ゼオライト 3A	125	ゼオライト 5A	12
ゼオライト $4A_1$	140	ゼオライト X	94
ゼオライト $4A_2$	139	合成モルデナイト	42
ゼオライト $4A_3$	134	天然マチロライト	46

いずれの温度においても，ゼオライト濃度の増大とともに$CaCO_3$硬度は低下する。水の硬度が100ppm以下であっても，汚れ中に含まれる金属イオンを合わせて考えると，ゼオライト使用濃度は0.05%程度が必要であると思われる。

また，温度の影響も大きいことが明らかになり，洗濯などの短時間においては40℃が最も効果的な温度であり，10℃の低温では十分にその効果を発揮できないことが明らかになった。

4．STPのCaイオンキレート能

STPのCaイオンキレート能を，ゼオライトと同様の方法（pH9.5，10分後）で測定した結果を図－4に示す。電極の精度上，残留硬度10ppm程度までにするためにはゼオライト濃度の約1/10の条件下で測定する必要があった。図－4より，STPはキレート能が非常に大きく，また温度の影響をほとんど受けない特性を有することが明らかに認められた。また，STPとCaイオン接触後瞬時に定常値に達した。本方法による0.003%，30℃条件下でのSTPのキレート量は2667$CaCO_3$mg g^{-1}となる。

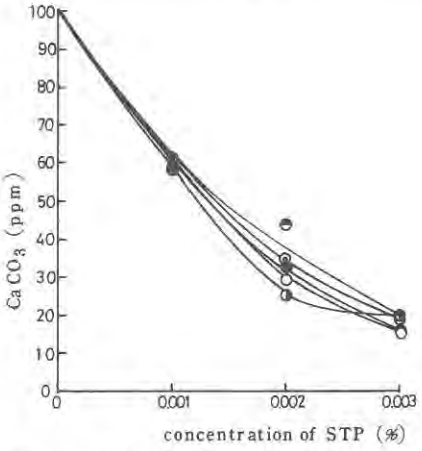


図－3　ゼオライト $4A_2$ の濃度と温度がイオン交換能に及ぼす影響
初硬度 100ppm，pH 9.5，10min
○10℃ ●20℃ ◑30℃ ◓40℃ ◎50℃

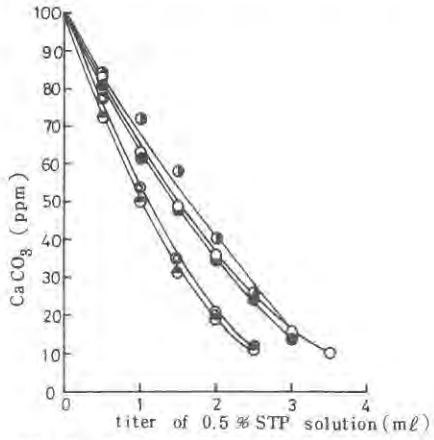
そこで，50mlの100ppm硬水に0.5%STP溶液をビュレットより滴下し，その硬度低下を測定した。図－5に示す結果より，30℃における3ml滴下時の硬度は15ppmであったので，それより算出したキレート能は283$CaCO_3$ mg g^{-1}であった。

Ca電極を用いる方法であっても，測定条件を変えることによって大きな差が認められたが，STPはゼオライトに比べると非常に大きなキレート能を有し，しかも温度依存性が小さいといえる。

以上の結果，ゼオライトをSTP代替品として用いる場合，液濃度を0.05%程度にして用いることが効率的であり，低温で用いるよりも40℃程度の温度条件が適するということが明らかになった。また，ゼオライトは，STP



図－4　STPの濃度と温度がキレート能に及ぼす影響－初硬度 100ppm，pH 9.5，10 min－
○10℃ ●20℃ ◑30℃ ◓40℃ ◎50℃



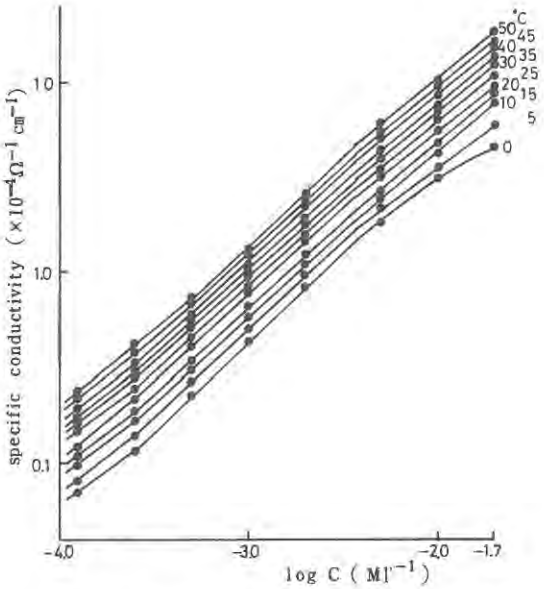
図－5　温度がSTPのキレート能に及ぼす影響
－0.5％STP溶液による滴定法－
○10℃ ●20℃ ◑30℃ ◓40℃ ◎50℃

と比べるとCaイオン捕捉効果にキレートとイオン交換というメカニズムの違いから，金属イオン捕捉助剤としてSTPに完全に代替できる能力を有しているとは云い難い。したがって，Caイオンに対し競合剤としての界面活性剤の検討が重要になってくるものと思われる。

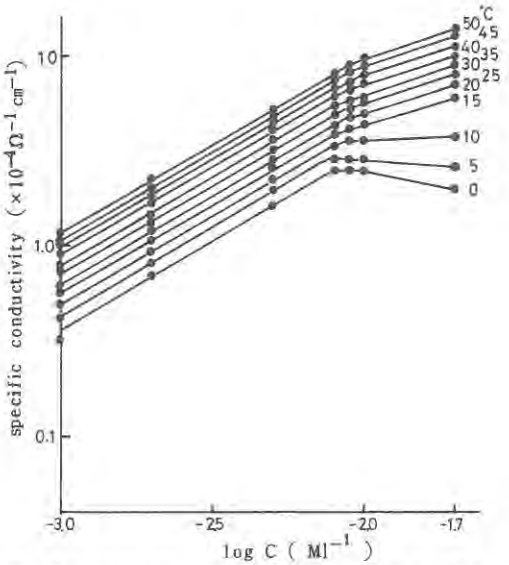
5．アニオン界面活性剤溶液の温度特性について

SDS，DBS，AOSのアニオン界面活性剤溶液（硬度0 ppm）について，濃度-比電導度曲線より，アニオン界面活性剤の溶液中での電離ならびにミセル形成に及ぼす温度の影響を検討した。 SDS，DBS，AOSについてそれぞれ図 6，7，8に示す。いずれの界面活性剤も濃度の増大とともに比電導度は直線的に高くなるが，ある濃度になると屈折点を生じる。界面活性剤分子が単分子分散状態から会合状態へと溶解状態が変わったことを示す。その濃度（cmc）は，SDSでは温度とともにわずかに高濃度側に移行するが，30°Cにおいて 8×10^{-3} Ml^{-1}であった[6]。DBS，AOSでは，SDSに比べcmcは明確ではないが30°Cにおいて，DBSでは3.6×10^{-3} Ml^{-1}，AOSでは7.6×10^{-3} Ml^{-1}であった。AOSでは30°C以上の高温になるとほとんどcmcはあらわれない。cmcが明確でない点については，AOSがヒドロキシアルカンスルフォン酸塩とアルケンスルフォン酸塩の2種混合物であることが考えられ，DBSについては不純物の影響が考えられる。

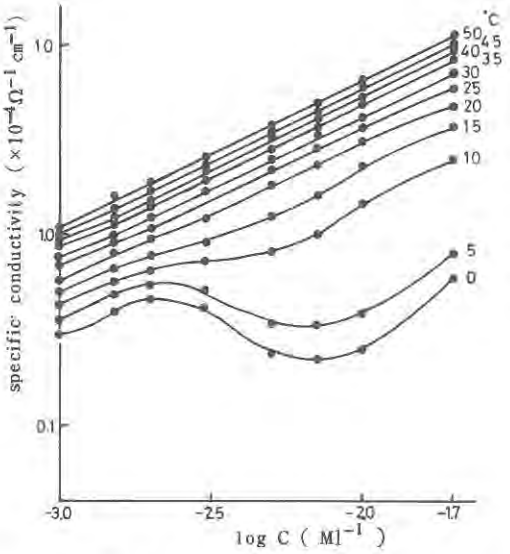
そこで，30°Cにおけるこれらの界面活性剤の溶解状態を，1：1型強電解質KCl，NaCl，2：2型$CaCl_2$，3：3型$AlCl_3$と比較すると，図－9となる。同一濃度についてみると，無機電解質の価数の増大とともに比電導度は増し，溶液中のイオン濃度が増大することを示しているが，その直線の勾配は価数の増大とともに小さくなり，電離度が低下することを示している。一方，3種のアニオン界面活性剤は，いずれも1：1型電解質であるが，KClやNaClに比べるとイオンに解離しにくい。また，3種のアニオン界面活性剤の中ではAOSが最も電離度が低い。



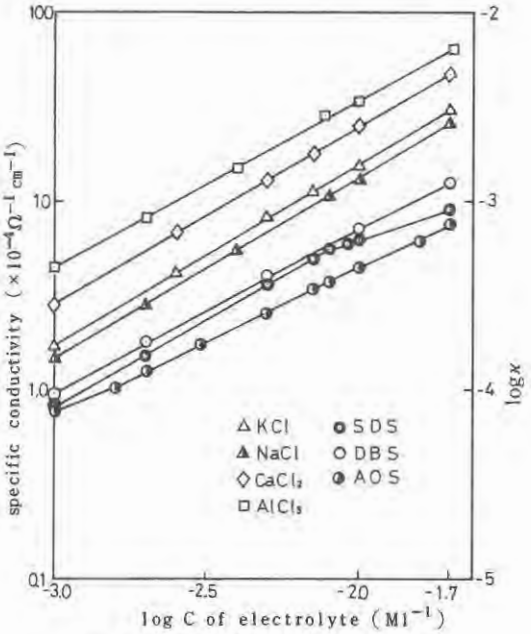
図－7　DBS濃度－比電導度曲線に及ぼす温度の影響



図－6　SDS濃度－比電導度曲線に及ぼす温度の影響



図－8　AOS濃度－比電導度曲線に及ぼす温度の影響

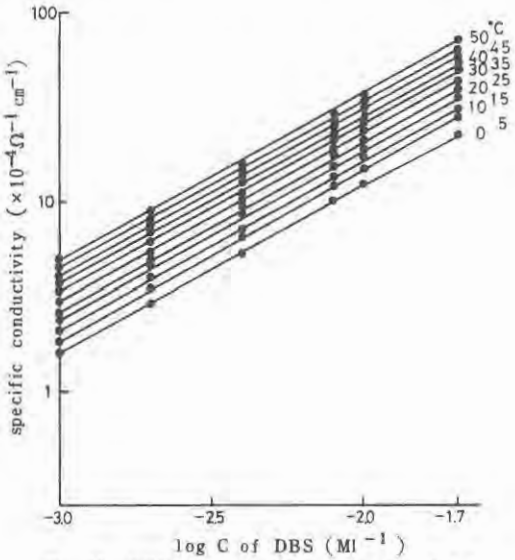


図－9　各種電解質の濃度－比電導度曲線

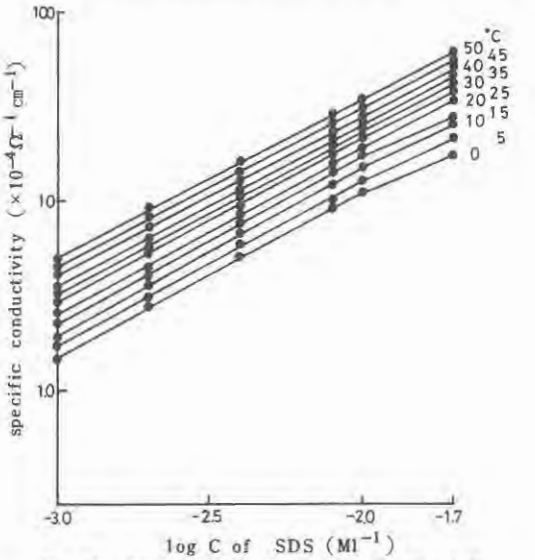
6．アニオン界面活性剤とCaイオンの相互作用

アニオン界面活性剤とCaイオンの相互作用を比電導度の点から検討し，硬水中でのアニオン界面活性剤の電離状態を推察した。$CaCl_2$を界面活性剤濃度に対し，モル比1：1になるよう添加した系について測定した。結果を図－10（SDS），図－11（DBS），図－12（AOS）に示す。

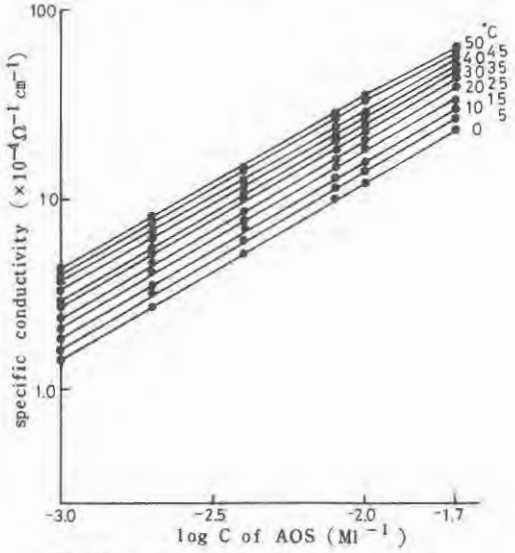
硬度0ppmにおけると同様に，濃度の増大，および，温度の上昇とともに比電導度は高くなり，また，硬度0ppmの結果よりも高い比電導度を示した。また，いずれの界面活性剤も屈折点は認められなくなり測定した濃度範囲では一つの直線状を示す。一方，濃度の増大とともに液の白濁も増した。つまり，正の電荷をもつCaイオンは，負の電荷をもつアニオン界面活性剤と結合し，電荷を消失して白濁沈澱が析出するため，それらのイオン濃度は低下するが，それぞれの電解質の対イオンCl^-，およびNa^+の増大によって比電導度が直線的に高くなることを示している。云いかえれば，Caイオンと界面活性剤の結合は，界面活性剤濃度の増大とともにCaイオン濃度も増大すれば比例的（直線的）に起ることを示している。



図－11　DBSにCa Cl₂をモル比1：1で加えた液の比電導度曲線　－温度の影響－



図－10　SDSにCa Cl₂をモル比1：1で加えた液の比電導度曲線 －温度の影響－

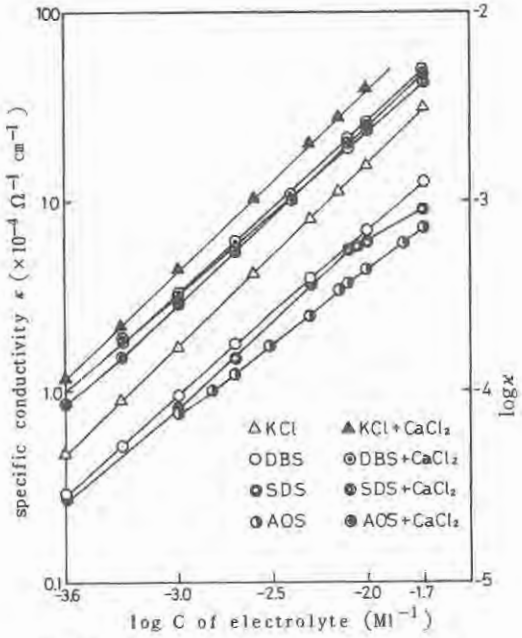


図－12　AOSにCa Cl₂をモル比1：1で加えた液の比電導度曲線　－温度の影響－

そこで，30℃における結果を比較すると図－13となる。図－13はKClおよび$CaCl_2$の単一系，さらに相互作用がないこれら2種の電解質をモル比1：1混合した場合を対照として，SDS，DBS，AOSと$CaCl_2$の相互作用を比較したものである。さらに，比電導度（κ）と濃度（C）の対数値を用いた直線の勾配を求めると表－4となる。勾配は電解質の電離状態を示すものと思われる。なお，界面活性剤の場合にはcmc以下の直線部分について算出した値である。

まず，無機電解質間を比較すると，電解質が1価（KCl，NaCl），2価（$CaCl_2$），3価（$AlCl_3$）と価数が大きくなるにつれてイオン濃度が高くなるために比電導度は高くなる（図－9）が，電離度は小さくなる。1価電解質の界面活性剤は，いずれもKClやNaClよりも電離しにくく，特にAOSはSDSやDBSに比べると比電導度κ，勾配ともに小さい。さらに，KClと$CaCl_2$の当量混合系についての勾配は，KCl単一系とほぼ同じであり，一方，κ値は$AlCl_3$のκ値にほぼ対応する（図－9）ことにより，これらの2種の電解質の間には相互作用は認められないと云える。

一方，界面活性剤に$CaCl_2$を当量混合した場合についてみると，いずれの界面活性剤も，$CaCl_2$当量混合系のκ値が$CaCl_2$単一系のκ値にほぼ等しいことより，界面活性剤単一系では，KCl単一系に比べてκの値は小さいにもかかわらず，それぞれ単一系から$CaCl_2$混合系へのlog κの増加がKClよりも界面活性剤の方が大きな値を示した。これは，1価の界面活性剤に対し，2価電解質と当量混合した系であるので，2モルの界面活性剤に対し1モルのCaイオンが結合し，なお遊離のCaイオンが存在することによってKClの場合よりもlog κの差が大きくなるものと思われる。



図－13　アニオン界面活性剤に$CaCl_2$をモル比1：1で加えた液の比電導度変化
－温度30℃－

表－4　濃度－比電導度曲線の勾配

単一系	勾　配	混　合　系	勾　配
KCl	0.965	KCl＋$CaCl_2$	0.964
NaCl	0.963	－	－
$CaCl_2$	0.950	－	－
$AlCl_3$	0.916	－	－
SDS	0.945	SDS＋$CaCl_2$	0.857
DBS	0.890	DBS＋$CaCl_2$	0.899
AOS	0.823	AOS＋$CaCl_2$	0.937

界面活性剤についての勾配はcmc以下の濃度における値を示しているので，DBSでは単一系（0.890），硬水系（0.899）に差は認められないことより，濃度の増大とともにDBSとCaイオンはほぼ化学量論的に結合が起ることを示している。

SDSは，DBSに比べ単一系では対応する濃度におけるκ値は少し低いが，勾配は大きく，液中濃度の増大に対する電離傾向は高い。しかし，Caイオン共存系では勾配は0.857となり，3種の界面活性剤の中ではCaイオンとの結合が最も大きいことを示している。

一方，AOSでは，単一系では他の界面活性剤に比べると電離度が低いにもかかわらず，単一系よりも混合系での勾配の方が高いという興味ある結果を示した。しかも，混合系と単一系のκの差も大きく，$AlCl_3$の勾配よりも大きな値であった。このことは，AOSがCaイオンに対し定量的に結合しないことを示している。云いかえれば，AOSはSDSやDBSに比べ，純水中でよりも硬水中において有利な界面活性剤であるといえる。

固体粒子汚れの洗浄においては，界面活性剤が汚れや繊維基質に吸着し，両者の負の電位の増大によるイオン反発力の増大が大きな影響を及ぼす。硬水中においても電離度の大きなAOSは，洗浄に有利になるものと予測される。洗浄力データについては多くの文献が立証している[7~9]など。その原因について言及している文献は見当らないが，本研究の結果，耐硬水性を有し，助剤無配合系においても優れた洗浄力を有する界面活性剤の探索に興味ある方向を明らかにすることができた。今後さらに，硬水中でのミセル形成，対イオンの挙動などの検討の余地が残されている。

結　　論

1．ゼオライト3A，4A3種，5A，X，合成モルデナイトおよび天然プチロライトの8種のゼオライトについて，Caイオン交換能より，STP代替助剤としての性能を検討した結果，ゼオライト4Aが最も優れた特性を有することが明らかになった。粒子径の異なる4A3種の間にはあまり大きな差は認められなかった。

2．粒子径1.0～1.3μの4A型ゼオライトについて，イオン交換能に及ぼす濃度と温度の影響をSTPと比較した結果，STPが，Caイオンに対し非常に優れたキレート能を有し，しかも温度依存性が小さいのに対し，ゼオライトでは，イオン交換による硬度低下能が小さいので，液濃度0.05%程度で，しかも低温よりも比較的高温の40°C程度で用いるのが効果的であるということが明らかになった。

3．アニオン界面活性剤溶液の電気伝導度を測定し，水溶液中での電離挙動より，Caイオンとの相互作用を検討し，耐硬水性を有するアニオン界面活性剤を探索した。

硬度成分を含まない純水中では，AOSは，SDSやDBSに比べ電離度が低い。特に低温において，特異的な電離挙動が認められた。いずれの界面活性剤も同じ1：1型電解質であるKClやNaClに比べると電離度は低い。

4．AOSはSDSやDBSに比べCaイオンに対する相互作用は小さい。硬度成分CaClを含む溶液中での電離度の方が純水中での電離度よりも大きいことより，AOSは硬水中でより有利な界面活性剤といえる。SDSが最もCaイオンと結合しやすい。

文　　献

1）中沢忠久，小川政英，化学と工業，31，43（1978）

2）G. J. ムーディ/J. D. トーマス共著，宗森信/日色和夫共訳，イオン選択性電極，共立出版，p.12（1977）

3）青村和夫，小川清，表面，20，259（1982）

4）原伸宣，高橋浩，ゼオライト　基礎と応用，講談社サイエンティフィック，p.5（1980）

5）ゼオライトとその利用編集委員会，ゼオライトとその利用，技報堂，p.149（1977）

6　高橋越民，難波義郎，小池基生，小林正雄，界面活性剤ハンドブック，工学図書，p.111（1972）

7）S. Tomiyama, M. Takao, A. Mori and H. Sekiguchi, J. Am. Oil Chem. Soc., 46，208（1969）

8）I. Yamane, *ibid*, 55，81（1978）

9）佐藤昌子，田中順子，皆川基，油化学，30，44(1981)

（昭和57年11月9日受理）

Summary

It has been pointed out that the eutrophications of lakes and boglands were originated by phosphates in laundry drainage. Therefore, some zeolites are formulated in recent heavy duty detergents as substituent phosphate builder. But, its builder effects are not so obvious, because its utilization in detergent formulation has been just begining in the last few years and hastened from society demands.

Otherwise, it is expected that the competition between anionic surfactant and sequestering builder toward water hardness ion, mainly calcium ion, effects on detergency. However the behavior of anionic surfactant in hard water is not also obvious.

In this work, effects of temperature on interaction of anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate, sodim dodecylbenzene sulfonate and sodium alpha-olefin sulfonate) / calcium ion and sequestering builder (eight kinds of zeolites, sodium tripolyphosphate) / calcium ion were studied. The interactions between sequestering builder and calcium ion were measured about calcium ion exchanging capacity using calcium ion selective electrode. Then, the interactions between anionic surfactant and calcium ion were investigated by conductance behavior compared with some inorganic electrolytes.

Zeolite 4A is superior among the other zeolites, 3A, 5A, X, Mordenite, Ptilolite, but is inferior to STP. And 4A is effective under the condition that more than concentration of 0.05%, and at 40°C. It is expected that AOS is fit for use in hard water, because its combination with calcium ion is more weakly than SDS and DBS combination. For, the dissociation of AOS in aqueous solution with $CaCl_2$ is higher than without $CaCl_2$, contrary DBS and SDS.