

<第30回 山崎賞>、<第51回 静岡高等学校生徒理科学研究発表会 優秀賞>

1 1. カルシウム添加による泡立ち度の変化

静岡県立浜松北高等学校物理・化学部
1年 吉野 実花 後藤李育子

1 動機

現在、身の回りには添加物を使ったものが多くあり、私たちはなるべく添加物の少ないものを選びたい。そのため「無添加」という言葉に弱い消費者も少なくない。そんな風潮から生まれた「無添加石鹸ブーム」により私たちは無添加石鹸に興味を持った。現在市販されている石鹸の多くは数種類の合成界面活性剤や添加物を含んでいるが、無添加石鹸はどのくらいの濃度で泡立つのか疑問に思った。

また、無添加石鹸に含まれる R-COO^- (脂肪酸イオン) は Ca^{2+} や Mg^{2+} と結合すると $(\text{R-COO})_2\text{Ca}$ (金属石鹸) と呼ばれる沈殿となり、泡立ちが悪くなることが知られている。石鹸水の泡立ちをなくす Ca^{2+} の量はどれくらいなのか疑問に思った。

2 泡立ち度とは

石鹸メーカーに問い合わせると、石鹸の泡立ち具合を表す公的な規格がなく、各社独自の基準の測定法により、泡立ちの基準を決めているという。そのため、私たちは次のような測定法を考え、泡立ち度を定義した。

- (1) ある濃度の石鹸水を 200mL メスシリンダーに入れる。
- (2) エアーポンプを用いて石鹸水を泡立てると、泡はメスシリンダーの外に溢れるが、泡立ちがなくなるまで泡立て続ける。
- (3) 残った溶液の体積[mL]を測定し、値を下の式に当てはめ、泡立ち度を求める。
(泡立ち度) [%] = $(\text{①} - \text{②}) \div \text{①} \times 100$

① 泡立てる前の石鹸水の体積[mL] ② 泡立てた後に残った石鹸水の体積[mL]

この式に測定データの値を当てはめると、泡立てる前の石鹸水の体積[mL]に対し、泡になってメスシリンダーから溢れた石鹸水の体積[mL]の割合[%]が求められる。

3 研究内容

無添加石鹸を用いて様々な濃度の溶液を作り、次の研究を A～C に分けて行った。

【研究 A】 液滴法を用いた無添加石鹸の cmc (臨界ミセル濃度) の測定

※液滴法は本校の物理化学部が継続研究した手法で cmc に達すると表面張力が最小になることから一滴の体積(質量)が最小になることを利用した方法である。

【研究 B】 石鹸濃度と泡立ち度との関係性

【研究 C】 石鹸水の泡立ちをなくす Ca^{2+} のイオン量の測定

4 実験の方法

【研究 A】 無添加石鹸の cmc を調べる。

- (1) ストップウォッチで時間を測りながら、ビュレットで石鹸水 100 滴を滴下する。
- (2) 電子天秤で滴下した石鹸水 100 滴の質量[g]を測定し、一滴分の質量[g]を求める。
- (3) 石鹸水の濃度を 0.005%、0.01%、0.01%、0.015%……0.075%……0.1%……0.5%とし、操作(1)、(2)を行い、石鹸水濃度と一滴の質量のデータを得た。

※滴下速度により、一滴の体積(質量)は変化する。そのため、100 滴の滴下時間をおよそ 80 秒になるよう整えた。

【研究 B】 各濃度の石鹼水の泡立ち度を調べる。

- (1) ある濃度の石鹼水を 200mL メスシリンダーに入れる。
- (2) 観賞魚飼育屋内水槽用エアープンプを使用してメスシリンダーの石鹼溶液内に空気を送り込み、石鹼水が泡立たなくなるまで泡立てる。

※この際、泡はメスシリンダーの外にあふれるが、そのまま出しっぱなしにする。(画像 1)

- (3) メスシリンダー内に残った溶液の体積(mL)を測り、次式から泡立ち度[%]を求める。

$$(\text{泡立ち度})[\%] = (\text{①} - \text{②}) \div \text{①} \times 100$$

①泡立てる前の石鹼水の体積[mL]

②泡立てた後に残った石鹼水の体積[mL]

- (4) 各濃度の石鹼水についてそれぞれ (1) ～ (3) の操作を行い、石鹼濃度と泡立ち度のデータを得る。



【研究 C】 CaCl_2 添加後の石鹼の泡立ち度を調べる。

- (1) ある濃度の石鹼水を 200mL メスシリンダーに入れる。
- (2) 0.5mol/L の CaCl_2 をマイクロピペットを用い、一定量加える。
- (3) 観賞魚飼育屋内水槽用エアープンプを使用してメスシリンダーの石鹼溶液内に空気を送り込み、泡立たなくなるまで泡立てる。

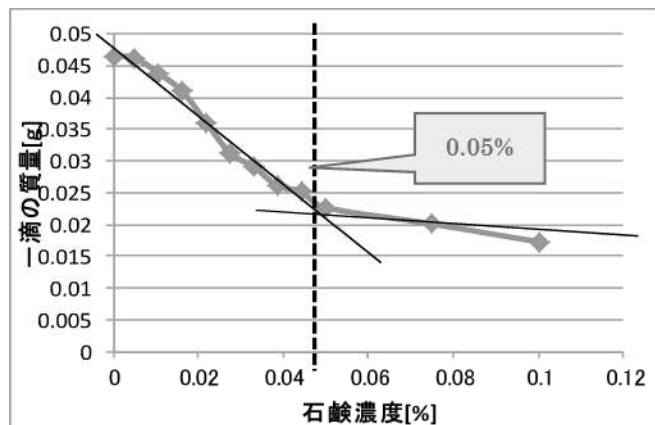
画像 1 泡立っている様子

※この際、泡はメスシリンダーの外にあふれるが、そのまま出しっぱなしにする。

- (4) メスシリンダー内に残った溶液の体積(mL)を測り、泡立ち度を求める。
- (5) 各濃度の石鹼水に対し、操作 (2) の CaCl_2 の添加量を変え、泡立ち度を調べることで、泡立ちをなくす Ca^{2+} 量のデータを求める。

5 実験の結果

【研究 A】 無添加石鹼の cmc (臨界ミセル濃度) を調べる。



測定結果をグラフ化すると次のグラフ 1 のようになった。

石鹼濃度が高くなると表面張力が低下するため、一滴の質量が小さくなる。

実験は 0.2%以上も行い、0.08%～0.1% とほぼ同じデータが得られた。また、0.5% より高濃度の石鹼水は粘度が高いため水滴が糸を引いてしまい、測定不能だった。0.05% より高濃度の石鹼水は極めて粘度が高く、明らかに水中にミセルが多数形成されていると考えられる。

グラフ 1 石鹼濃度 [%] と一滴の質量 [g]

グラフから一滴の質量[g]が一定になる石鹼濃度 0.05% を cmc (臨界ミセル濃度) とした。

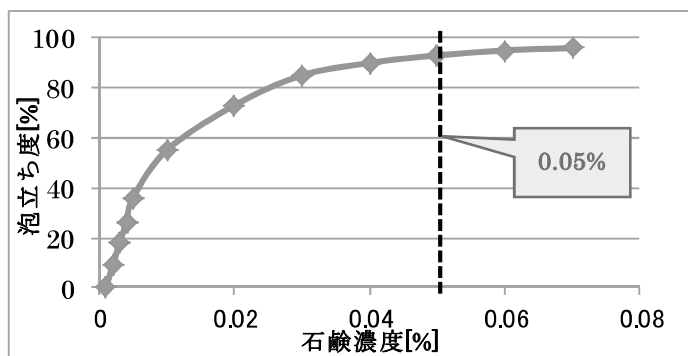
【研究 B】 各濃度の石鹼水の泡立ち度を調べる。

各濃度の泡立ち度の測定結果は表にまとめた。

石鹼濃度 [%]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
	1	2	3	4	5							
泡立ち度 [%]	0	9	18	26	36	55	73	85	90	93	95	96

表 1 石鹼濃度と泡立ち度

表 1 をグラフ化すると次のグラフ 2 のようになった。



グラフ 2にあるように、石鹼水の濃度が高くなるにつれ泡立ち度は増加する。しかし、石鹼水の濃度が 0.05%より高くなると泡立ち度の変化が小さくなった。石鹼濃度 0.002%で泡立ち始めた。

以上より、泡立ち度は石鹼濃度に比例しないが、cmc (臨界ミセル濃度) と関連がある。

グラフ 2 石鹼濃度と泡立ち度

【研究 C】 CaCl_2 添加後の石鹼の泡立ち度を調べる。

研究 C では石鹼水の濃度をモル濃度 (mol/L) で表す。

牛乳石鹼の研究員の方から無添加石鹼の脂肪酸の平均分子量は 255 であることを教えていただいたため、石鹼の脂肪酸ナトリウムの平均の敷料は 272 として計算した。

※添加したのは 0.5mol/L の CaCl_2 水溶液である

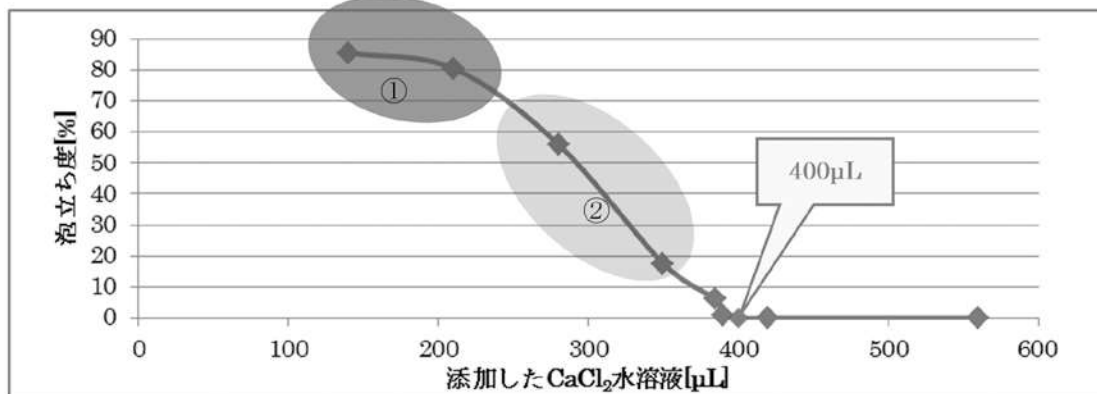
[測定データの例] 2.53mmol/L (0.07%) の石鹼水 (200mL) を使用

CaCl_2 添加量を変えて泡立ち度を測定し、結果を表にまとめた。

CaCl_2 [μL]	560	420	400	390	385	350	280	210	140
泡立ち度 [%]	0	0	0	1	6	17.5	56	80.5	85.5

表 2 2.53mmol/L 石鹼水[200mL]を加えた 0.5mol/L CaCl_2 添加量 [μL] と泡立ち度 [%]

表 2 をグラフにすると次のようになった。



グラフ 3 2.53mmol/L 石鹼水[200mL]を加えた 0.5mol/L CaCl_2 添加量 [μL] と泡立ち度 [%]

グラフ 3 より、2.53mmol/L 石鹼水の泡立ちをなくす 0.5mol/L CaCl_2 の添加量は 400 μL であることが分かった。

①泡立ち度の変化が少なかった。

②泡立ち度が急激に低下した。

下のような計算をして、各濃度の石鹼水の泡立ち度をなくす Ca^{2+} のモル濃度を求めた。そして表 3 にまとめた。

(例) 2.53mmol/L (0.07%) の石鹼水 (200mL) の泡立ち度をなくす 0.5mol/L の CaCl_2 水溶液の添

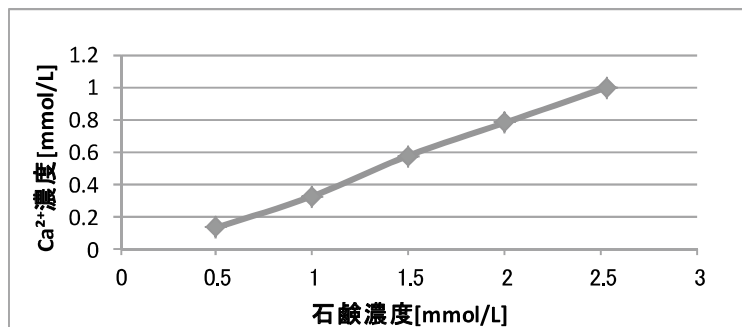
加量は 400 μL だったため

$$\frac{0.5\text{mol/L} \times 400 \times 10^{-6}\text{L}}{0.2\text{L}} \times 10^3 = 1.0\text{mmol/L}$$

石鹼濃度[mmol/L]	2.53	2	1.5	1	0.5
CaCl ₂ 濃度 [mmol/L]	1	0.7813	0.5783	0.3283	0.133

表3 石鹼水の泡立ちをなくす Ca²⁺濃度[mmol/L]と石鹼濃度[mmol/L]の実験値

表3をグラフにすると次のようになった。



グラフ4より、石鹼水の泡立ちをなくす Ca²⁺濃度[mmol/L]と石鹼濃度[mmol/L]は比例する。
以上より、石鹼濃度とその石鹼水の泡立ち度をなくす Ca²⁺濃度は比例する。

グラフ4 石鹼水の泡立ちをなくす Ca²⁺濃度[mmol/L]と石鹼濃度[mmol/L]の実験値

6 考察

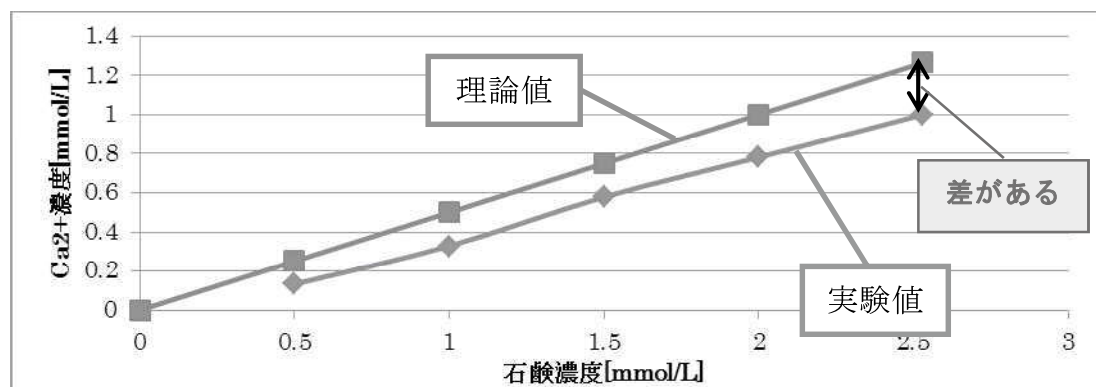
【研究A,B】 泡立ち度と cmc (臨界ミセル濃度)について

cmc は 0.05%で、泡立ち始める石鹼濃度と関連がなかった。

一般的には cmc に達すると泡立ち始めると言われているが、今回の実験では cmc に達する前に泡立ち始めた。これは私たちが泡立てる際、観賞魚飼育屋内水槽用エアープンプを使用し、強い力で泡立てたからだと考えられる。

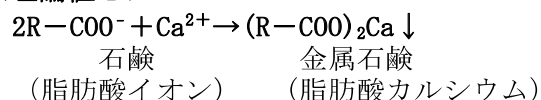
しかし、cmc の 0.05%に達すると石鹼溶液のほとんどと言える約 95%は泡にすることが出来ると発見した。

【研究C】 理論値と実験値について



グラフ5 石鹼水の泡立ちをなくす Ca²⁺濃度[mmol/L]と石鹼濃度[mmol/L]の理論値と実験値との比較

※理論値とは



上の反応式から、(R-COO)₂Ca を生成する石鹼と Ca²⁺の物質量の比は 2 : 1 である。よって、下の表4のような結果になる。この値を私達は「理論値」と呼ぶことにする。

石鹼濃度[mmol/L]	2.53	2	1.5	1	0.5	0
CaCl ₂ [mmol/L]	1.265	1	0.75	0.5	0.25	0

表4 石鹼水の泡立ちをなくす Ca²⁺濃度と石鹼濃度の理論値

グラフ5は表4の理論値と表3の実験値をグラフにしたものである。理論値と実験値には差があり、各モル濃度の石鹼水において、泡立ち度をなくす Ca^{2+} 濃度は理論値よりも実験値の方が少ないことが分かる。これは図1のようにすべての R-COO^- が Ca^{2+} と結びつくわけではなく、図2のように理論値では Ca^{2+} と結びつくはずの R-COO^- (脂肪酸イオン) の一部が $(\text{R-COO})_2\text{Ca}$ (金属石鹼) を核とした球状のミセルを形成し、その結果 Ca^{2+} 濃度が理論値以下でも泡立ちをなくすことができたためだと考えられる。よって、 $(\text{R-COO}^- \text{の量}) : (\text{泡立ちをなくす } \text{Ca}^{2+} \text{ 濃度}) \neq 2:1$ となり $(2+x) : 1$ となる。 x は $(\text{R-COO})_2\text{Ca}$ の1つあたりの Ca^{2+} と結び付かずに金属石鹼の周りを囲む R-COO^- の数である。

また、石鹼水のモル濃度が高くなり、溶液中の R-COO^- の数が増加するのに伴い $(\text{R-COO})_2\text{Ca}$ は増加する。理論値と実験値の泡立ちをなくす Ca^{2+} 濃度の差が $((\text{R-COO})_2\text{Ca} \text{ の合計}) \times 1/2 \times x$ であるため、理論値と実験値の泡立ちをなくすために必要な Ca^{2+} 濃度の差は、石鹼水のモル濃度の変化に伴って変化する。

金属石鹼は実際に肉眼で見える沈殿のため、水分子、イオンより大きい粒子である。その沈殿粒子はミセルコロイドより大きいため $[(\text{R-COO})_2\text{Ca}]_n$ に表せる。図3は実際の金属石鹼沈殿粒子の様子であり、グラフ5より $x=0.5$ となることから、金属石鹼沈殿粒子は次の式で表せる。 n は粒子を構成する Ca^{2+} の数である。

$$[(\text{R-COO})_2\text{Ca}]_n + (\text{R-COO}^-) \times 0.5n$$

R-COO^- は $(\text{R-COO})_2\text{Ca}$ に内包されているか、表面に吸着していると考えられる。

そのため R-COO^- の物質量(mol)の1/2より少ない量の Ca^{2+} で泡立ちを無くすことができたと考えられる。

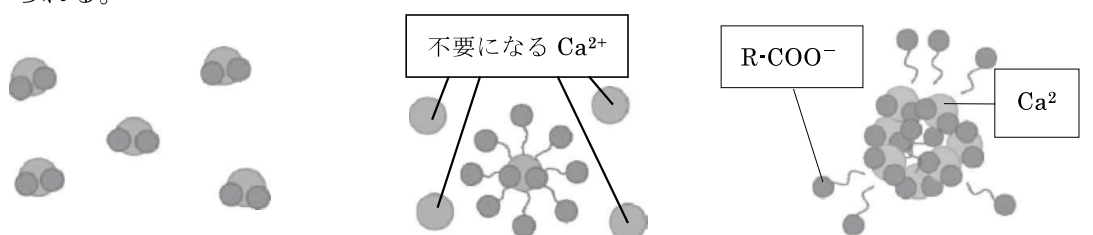


図1 理論値における
 $(\text{R-COO})_2\text{Ca}$ と R-COO^- の

図2 実験値における
 $(\text{R-COO})_2\text{Ca}$ と R-COO^- の

図3 実際の $(\text{R-COO})_2\text{Ca}$
と R-COO^- の様子

7 まとめ

- 石鹼濃度と泡立度は比例しない
- 無添加石鹼が泡立ち始める濃度は0.002%で、0.002%~0.01%の濃度で急激に泡立ちがよくなる
- cmc(臨界ミセル濃度)は0.05%であり、泡立ち始める濃度とは関連がなかったが、cmc(臨界ミセル濃度)の0.05%に達すると石鹼溶液のほとんどと言える約95%は泡にすることが出来る
- 泡立度をゼロにする Ca^{2+} 濃度は石鹼濃度に比例する
- Ca^{2+} 濃度[mmol/L]が理論値(石鹼水のモル濃度[mmol/L]の1/2)以下でも、泡立ちがなくなる

8 今後の課題

MgCl_2 が泡立ち度に与える影響や温度の変化による泡立ち度の変化を調べたい

また、今回は自分たちで考えた方法で石鹼の泡立ちを泡立ち度とした。石鹼メーカーは攪拌機によって泡立ちの測定データを得ているということだった。泡立ち度の一般的な規格はないが、測定方法を変えて、今回と同様の実験を行い、今回調べた泡立ち度と測定方法を変えた泡立ち度を比較したい