

非イオン界面活性剤の洗浄性について

— 洗 浄 温 度 の 効 果 —

Studies on the Detergency of Nonionic Surfactant
Effect of the Washing Temperature

中 村 道 子

Michiko Nakamura

I 緒 言

非イオン界面活性剤の洗浄機構は、その性状から推察しても石けんその他の陰イオン界面活性剤とは幾分趣き¹⁾を異にすると考えられる。著者は標準木綿人工汚染布^{2), 3), 4)}を用いて一連の洗浄力試験を行ったところ、洗浄温度と洗浄力の関係、洗剤濃度と洗浄力の関係、その他に非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤とはかなり異った傾向を見出した。そこで今回は非イオン界面活性剤としてエチレンオキサイド附加モル数の異なる三種のノニルフェノール系非イオン界面活性剤を用い、洗浄温度と洗浄力の関係を中心に検討したので報告する。

II 実験方法

1. 試 料

試料の非イオン界面活性剤にはポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルの酸化エチレン附加モル数 7.5 mol, 9.5mol, 12molの3種類を用いた。試料の配合はポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル10%, トリポリリン酸ソーダ20%, 芒硝70%とし、溶液として調合しこれを希釈して実験に供した。

第1表 洗 浄 効 率 原 表

機 種 洗 剤	濃 度	M ₁ 試 験 機					M ₂ 攪 拌 式 洗 濯 機				
		洗 浄 温 度					洗 濯 温 度				
		T ₁ 10°C	T ₂ 30°C	T ₃ 40°C	T ₄ 50°C	T ₅ 70°C	T ₁ 10°C	T ₂ 30°C	T ₃ 40°C	T ₄ 50°C	T ₅ 70°C
D ₁ E.O7.5mol	C ₁ 0.01%	15.1 16.0 18.3	18.4 21.0 17.7	18.7 19.0 19.5	42.1 30.0 42.3	52.0 47.4 42.7	15.5 18.6 21.7	22.5 18.1 21.8	23.3 21.3 26.8	29.3 30.4 30.0	41.2 35.0 31.3
	C ₂ 0.05%	43.0 46.9 44.0	39.0 50.7 47.7	42.5 43.8 44.9	41.3 42.1 41.2	39.4 51.4 48.8	42.1 48.6 45.5	47.3 48.4 54.1	50.6 47.8 47.5	50.1 49.7 40.8	49.3 47.3 46.4

2. 洗浄力試験

東洋精機製 Scrub-O-Meter と攪拌式洗濯機（ナショナル攪拌N-1600型）を使用し、次の条件で洗浄試験を行った。⁵⁾（Scrub-o-Meter の運転条件は既報の通り、攪拌式洗濯機は浴量30 l, 浴比1:30とした。）

洗 剤 D₁: ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル E.O7.5mol, D₂: ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル E.O9.5mol, D₃: ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル E.O12mol。

洗剤濃度 C₁: 0.01%, C₂: 0.05%, C₃: 0.1%

洗浄温度 T₁: 10±1°C, T₂: 30±1°C, T₃: 40±1°C, T₄: 50±1°C, T₅: 70±1°C。

洗浄時間 30分

上記の条件で洗浄試験後、洗浄布を乾燥し、日立光電反射率計で表面反射率を測定し常法により洗浄効率を求めた。⁶⁾同一条件につきくり返す回の実験を行った。

III 実験結果並びに考察

以上の方法にしたがい洗浄試験を行った結果を第1表に示す。第1表の分散分析表が第2表である。

	C_1 0.1%	50.7 47.6 50.7	39.3 47.4 46.1	46.5 42.9 41.3	38.0 42.0 39.6	33.5 41.4 40.7	51.4 50.3 49.9	49.4 49.0 49.5	51.6 48.7 51.6	48.1 45.5 48.2	47.2 47.4 48.3
D_2 E.O9.5mol	C_1 0.01%	22.1 16.7 19.3	48.5 41.3 23.7	25.0 17.3 23.0	35.5 37.7 36.9	47.1 45.6 51.8	15.2 18.8 19.4	22.4 21.1 25.7	23.3 26.0 30.6	29.7 34.3 33.9	37.6 41.1 35.2
	C_2 0.05%	38.9 40.9 42.2	14.8 42.3 50.8	43.2 43.5 40.3	40.4 41.4 43.6	43.2 50.9 49.9	37.5 30.7 38.2	43.9 47.4 43.9	49.1 51.2 50.8	49.9 49.2 46.3	49.6 48.1 47.3
	C_3 0.1%	41.4 42.4 19.9	36.0 48.6 43.8	47.5 46.5 41.2	44.2 43.6 52.8	47.2 40.8 48.9	46.6 43.4 45.3	48.5 48.6 48.7	48.3 49.2 52.5	43.9 46.4 45.8	47.3 47.6 47.1
	C_1 0.01%	18.0 45.1 46.0	37.3 39.5 30.8	24.0 28.7 32.7	32.7 38.2 35.0	42.4 46.7 40.7	18.4 15.8 19.7	22.9 23.4 29.8	29.0 24.5 29.0	32.4 32.4 29.7	32.5 39.7 34.4
D_3 E.O12mol	C_2 0.05%	32.4 30.4 30.2	35.8 40.2 40.8	40.6 44.1 42.0	40.9 45.1 42.9	36.9 49.2 43.8	28.7 33.7 30.1	47.5 41.1 38.7	46.3 45.4 51.9	48.3 45.4 41.4	44.5 49.2 49.3
	C_3 0.1%	35.4 41.2 40.2	46.8 41.5 41.6	40.2 39.3 43.4	39.1 40.4 43.6	41.2 45.0 47.3	42.6 40.8 40.4	47.0 46.7 47.3	51.2 46.7 50.5	44.9 45.7 43.3	44.7 48.6 48.1

第3表 分散分析表（洗淨試験機+洗濯機）

要因	変動	f	不偏分散	分散比	判定
洗剤間	S_D	33.18	2	16.59	1.12
濃度間	S_C	12529.91	2	6264.96	424.46 ※ ※
温度間	S_T	2896.06	4	724.02	49.05 ※ ※
機械間	S_M	27.08	1	27.08	1.83
交互作用	$S_{D \times C}$	773.20	4	193.30	13.10 ※ ※
"	$S_{D \times T}$	357.68	8	44.71	3.03 ※ ※
"	$S_{D \times M}$	75.61	2	37.81	2.56
"	$S_{C \times T}$	2756.08	8	344.51	23.34 ※ ※
"	$S_{C \times M}$	1516.03	2	758.02	51.36 ※ ※
"	$S_{T \times M}$	356.46	4	89.12	6.04 ※ ※
高次交互作用	$S_{D \times C \times T \times M}$	2944.44	16	184.03	12.47 ※ ※
級間	S_{DCTM}	24265.73	53		
誤差	S_E	3188.85	216	14.76	
全変動	S_O	27454.58	269		

$F_{1, 200} 0.05 \cdots 3.89$

$F_{2, 200} 0.01 \cdots 6.76$

$F_{4, 200} 0.05 \cdots 2.41$

$F_{200, 200} 0.01 \cdots 3.41$

$F_{16, 200} 0.05 \cdots 1.69$

$F_{200, 200} 0.01 \cdots 2.09$

$F_{2, 200} 0.05 \cdots 3.04$

$F_{200, 200} 0.01 \cdots 4.71$

$F_{8, 200} 0.05 \cdots 1.98$

$F_{200, 200} 0.01 \cdots 2.60$

分散分析の結果、濃度間、温度間には1%水準で有意差が認められたが機械力間、洗剤間には有意差が認められなかった。今回用いた洗剤が起泡力の少ない非イオン系

洗剤であったため洗淨試験機と洗濯機の洗淨力に有意差が認められず、又機械力と洗剤の交互作用も認められなかった。今後の考察は、実際条件に近い洗濯機で実験

した結果について考察する。攪拌式洗濯機で実験した結果の分散分析表を第3表に示す。洗剤間、濃度間、温度間に1%水準で有意差が認められたが洗剤による影響は

非常に小さくあらわれた。又温度と濃度の交互作用がかなり大きくあらわれた。

第3表 分散分析表（攪拌式洗濯機）

要 因			変 動		f	不 偏 分 散	分 散 比	判 定	
洗 剤 間		S_D	103.84	2	51.92	5.81	※	※	
濃 度 間		S_C	11371.13	2	5685.57	636.68	※	※	
温 度 間		S_T	1638.65	4	409.66	45.87	※	※	
交 互 作 用		$S_{D \times C}$	195.36	4	48.84	5.47	※	※	
〃		$S_{D \times T}$	247.49	8	30.94	3.46	※	※	
〃		$S_{C \times T}$	1102.81	8	137.85	15.44	※	※	
〃		$S_{D \times C \times T}$	129.50	16	8.09	0.91			
級 誤	間 差	S_{DCT}	14788.78	44					
		S_E	803.47	90	8.93				
全 変 動		S_O	15592.25	134					

$F_{2, 80} 0.05 \cdots 3.11$

$F_{80} 0.01 \cdots 4.88$

$F_{8, 80} 0.05 \cdots 2.05$

$F_{80} 0.01 \cdots 2.74$

$F_{4, 80} 0.05 \cdots 2.48$

$F_{80} 0.01 \cdots 3.56$

$F_{16, 80} 0.05 \cdots 1.77$

$F_{80} 0.01 \cdots 2.24$

洗剤の主効果並びに5%信頼限界

D_1	40.9 ± 0.8
D_2	40.1 ± 0.8
D_3	38.7 ± 0.8

平均値の差の信頼限界

1.64 (1%水準)

1.24 (5%水準)

$D_1 \approx D_2 > D_3$

濃度の主効果並びに5%信頼限界

C_1	27.0 ± 0.8
C_2	45.3 ± 0.8
C_3	47.4 ± 0.8

平均値の差の信頼限界

1.64 (1%水準)

1.24 (5%水準)

$C_3 \gg C_2 \gg C_1$

温度の主効果並びに5%信頼限界

T_1	33.7 ± 1.1
T_2	39.1 ± 1.1
T_3	41.7 ± 1.1
T_4	41.3 ± 1.1
T_5	43.9 ± 1.1

平均値の差の信頼限界

2.12 (1%水準)

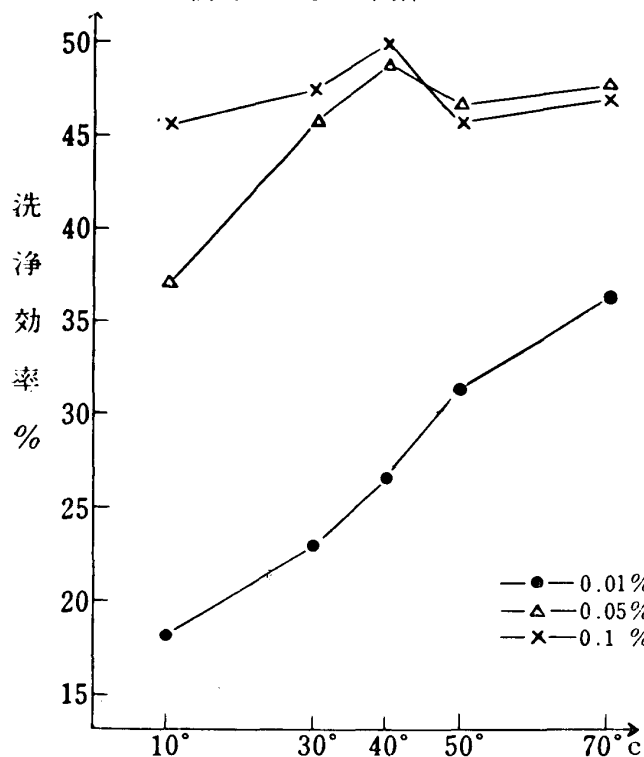
1.60 (5%水準)

$T_5 \gg T_3 \approx T_4 \gg T_2 \gg T_1$

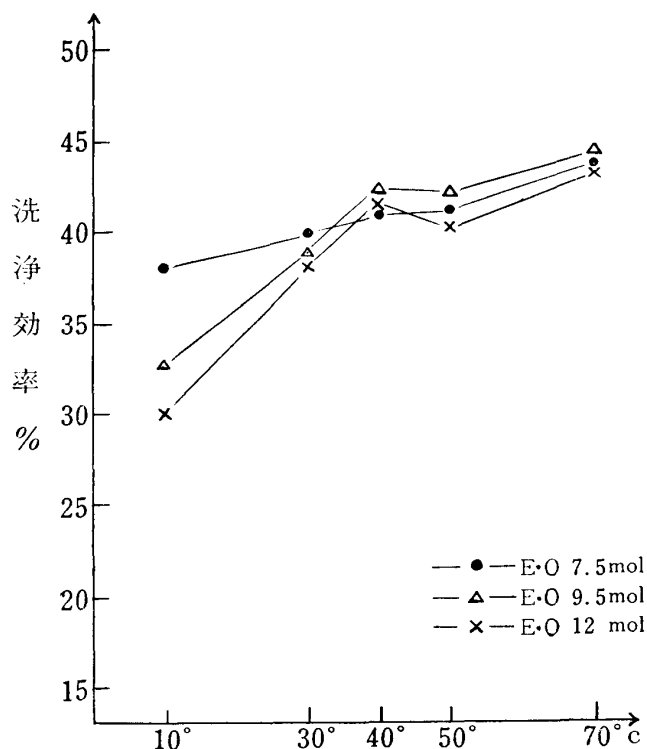
次に個々の条件における洗浄効率の平均値をとって図示すると第一図、第二図、第三図の如くなる。第一図の濃度と温度と洗浄力の関係、並びに第二図をみると低濃度程温度の影響が著しい。殊に洗剤濃度0.01% (C_1) においては $D_1 : E \cdot O$ 7.5mol, $D_2 : E \cdot O$ 9.5mol, $D_3 : E \cdot O$ 12mol いづれの場合も温度の影響が著しくあらわれている。これは本実験における洗剤濃度0.01%とい

うのは非イオン活性剤10%, トリポリリン酸ソーダ30%, 芒硝70%という割合でつくった洗剤が0.01%という意味で従って C_1 の場合には活性分は0.001%になっている。故に界面活性剤の影響が少なく温度の影響が著しくあらわれたものと思われる。洗剤濃度0.05% (C_2), 0.1% (C_3) においては10°C, 30°C, 40°Cと温度が上昇するにつれて洗浄力は上昇するが、50°Cで洗浄力の低下

第1図 濃度と温度との関係



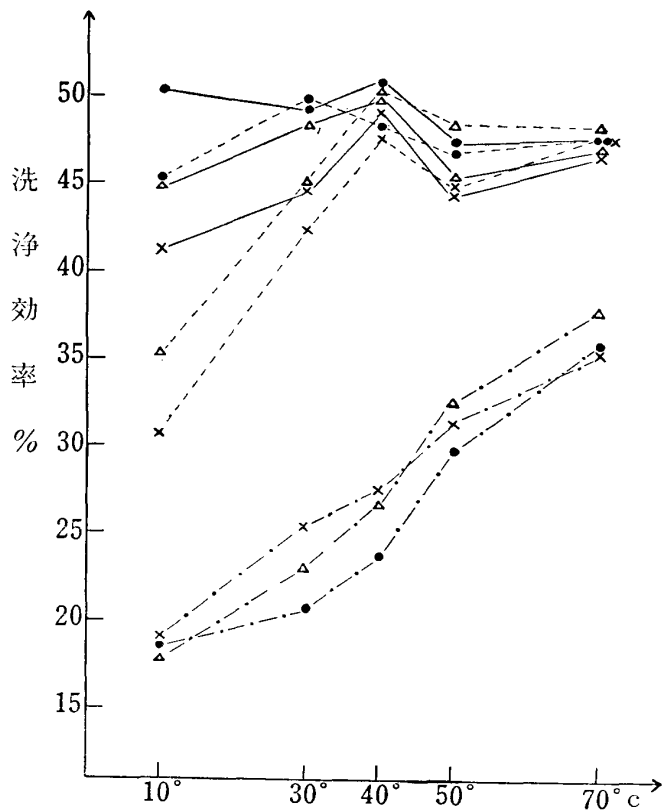
第3図 エチレンオキシド附加モル数と洗浄温度との関係



がみられ、60°C、70°Cとわずかではあるが洗浄力が上昇している。

第三図に洗剤と温度と洗浄力との関係を示す。第二図、第三図にみられるように、 D_1 (E.O. 7.5mol)は温度による影響が比較的少なく、 D_3 (E.O. 12mol)が一番温度の影響が大きい。即ち、 D_1 は D_2 、 D_3 にくらべて10°

第2図 エチレンオキシド附加モル数と濃度及び温度との関係



記号

\bullet --- D_1C_1 Δ --- D_2C_1 \times --- D_3C_1
 \bullet --- D_1C_2 Δ --- D_2C_2 \times --- D_3C_2
 \bullet --- D_1C_3 Δ --- D_2C_3 \times --- D_3C_3

Cでの洗浄力の低下がみられず、10°C、30°C、40°C、50°C、70°Cと除々に洗浄力が上昇する。 D_2 、 D_3 は10°C、30°C、40°Cと洗浄力が著しく上昇し、50°Cで一旦洗浄力が低下し、60°C、70°Cとわずかではあるが洗浄力は上昇する傾向を示している。これら三種の洗剤の主効果を比較した場合には $D_1 \approx D_2 > D_3$ となり、エチレンオキシド附加モル数7.5molと9.5molの洗浄力はほぼ同じようにあらわれているが、第三図にもみられるように附加モル数7.5molと9.5molとでは洗浄温度によりかなり異なった傾向を示す。このように酸化エチレン附加モル数と洗浄力との関係は洗浄温度により、洗浄効果をあげ得る最適附加モル数がかかなり変動するのではないかと考えられる。

非イオン系洗剤のエチレンオキシド附加モル数と洗浄温度との関係、或いは洗浄性との関係を考察する時にここで問題になるのがやはり曇点 (Coloud Point)ではないかと考えられる。

ポリエチレンオキシド型非イオン界面活性剤の水に対する溶解性は界面活性剤分子中のエーテル酸素と水分子の水素結合によるものであるが、この結合は加熱する

と部分的に崩壊し、ついには疎水部分を溶解するだけの親水性がなくなり、界面活性剤は溶液中で分離し水溶液には曇りを生ずる。この点を一般に曇点とよんでいるが従来の文献によると、疎水基が同一であればエチレンオキサイド附加モル数の大きいものほど曇点は高く、電解質の添加により低下する。又界面活性の濃度などによっても変化すると述べられている。

そこで今回用いた試料について曇点の測定を行った。測定法は試料を試験管に50mmの高さまで入れ、温度計の水銀球の下端が試験管の底部より15mm上になるようにする。この試験管を約5°Cの水が入ったビーカーに入れ、次第に昇温して溶液が急激に白濁したときの温度を試料の曇点とした。

以上の方法で純非イオンの曇点、並びに今回実験に使用した無機ビルダーを混入した配合剤の曇点を測定した。測定結果を第四表、第五表に示す。

第4表 ホリオキシエチレンノニルフェノールエーテルの曇点(1%水溶液)

E・O 7.5mol	E・O 9.5mol	E・O 12mol
5°C でくもり 30°C でやや透明度を増し、75°~80°C で再びくもる。	55°~60°C	82°~85°C

第5表 配合洗剤の曇点

	D ₁ E・O 7.5mol	D ₂ E・O 9.5mol	D ₃ E・O 12mol
C ₁ 1%	70°~72°C	50°~55°C	45°~48°C
C ₂ 0.1%	70°~75°C	50°~55°C	42°~45°C
C ₃ 0.05%	67°~72°C	42°~50°C	35°~40°C

附加モル数 7.5mol のものは疎水基に対し親水基の重合度が小さいため水に溶解せず、曇点を測定する事は不可能であった。ここに示した温度は白濁した溶液を加熱し次第に温度をあげていくと透明になり、さらに温度をあげていくと再び白濁する温度を示してある。第四表にみられるようにやはりホリオキシエチレン基の附加モル数の大きい程曇点は高く、高温度における溶解性が大きい事を示している。

第5表はトリポリリン酸ソーダ、芒硝を加えた配合洗剤の曇点を示す。これらの無機ビルダーの混入により曇点は低下する。殊に酸化エチレン附加モル数12molにおけ

る無機ビルダー添加による曇点の低下が著しい。

本実験に用いた試料のうち洗剤濃度0.01%の曇点測定は不可能であったが、E・O 9.5mol, E・O 12molの0.05%, 0.1%水溶液の曇点は何れも 40°Cから55°Cの間にあらわれている。

以上のような曇点測定結果と洗浄試験の結果とを比較した場合、E・O 9.5mol, E・O 12molにおける50°Cでの洗浄力の低下は曇点付近で一旦洗浄力が低下し再び除々にではあるが洗浄力が上昇するのではないかと考えられる。しかし今回用いた試料が工業用試料であるためE・O 7.5mol, E・O 9.5mol, E・O 12mol, といった場合に、これは平均附加モル数 7.5mol, 9.5mol, 12mol という意味で親水基の重合度にかなり分布があると思われる。曇点測定においても、くもりを生じる温度に巾があった事などから今後は分子量分布のはっきりした試料について曇点と洗浄性の関係、エチレンオキサイド附加モル数洗浄性の関係などの検討をしたいと思う。

IV 結 論

本綿標準人工汚染布を用いてノニルフェノール系非イオン活性剤の洗浄性について検討した結果次の結論を得た。

(1) エチレンオキサイド附加モル数と洗浄温度との関係……本実験に用いたE・O 7.5mol, E・O 9.5mol, E・O 12molの三種の洗浄力には大きな差が認められなかった。しかし洗浄効果をあげ得る最適附加モル数が洗浄温度により変動する事が認められた。即ちE・O 7.5molのものは温度の影響が比較的少く 10°Cでの洗浄力の低下はみられない。E・O 9.5mol, 12molにおいては10°C, 30°C, 40°Cと洗浄力が上昇し、50°Cで洗浄力の低下がみられた。

(2) 洗剤濃度と洗浄力の関係……洗剤濃度0.01%では活性剤の影響が少く温度の影響が著しくあらわれ温度上昇にともなって洗浄力は著しく上昇する。洗剤濃度0.05%, 0.1%においては活性剤の影響が大きくあらわれ、洗浄温度により洗浄効果をあげ得る最適附加モル数の変動する事が認められた。

本研究を行なうにあたり御指導を賜わったお茶の水女子大学教授矢部章彦博士及び実験に協力された荒木邦子さんに厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) M.E.Ginn, F.W.Kinney, J.C.Harris : J. Am. oil Chemists' Soc, 38(11), 605(1961)
- 2) 中村道子, 江藤純子 : 鹿児島県立短期大学紀要 13, (1962)
- 3) 中村道子 : 家政学雑誌, 15, 159 (1962)

- 4) 中村道子：家政学雑誌，17，157（1966）
- 5) 中村道子：家政学雑誌，13， 86（1962）
- 6) 中村道子，田口房子：鹿児島県立短期大学紀要
9（1958）
- 7) 小田良平，寺村一広：界面活性剤の合成と其応用
p.526（1957）
- 8) J.V,Karabinos：Soap and Chemical Special-
ties. 31（No 4）， 49（1955）
- 9) W.N.Maclay：J.Colloid Sci.， 11， 272（1956）
- 10) 西， 今井， 笠井：界面活性剤便覧， p798