

親水性固体粒子汚れの木綿布からの洗浄性に関する研究

—陰イオンおよび非イオン活性剤の硬水中における混合効果—

佐藤昌子・長 恵子・奥山春彦

Removal of Hydrophilic Particulate Soils from Cotton Fabrics;
Mixing Effects of Nonionics with Anionic Surfactant in Hard Water

MASAKO SATO, KEIKO OSA AND HARUHIKO OKUYAMA

結 言

1969年10月、アメリカ、カナダ両国合同で開かれたI. J. C. (International Joint Commission) 以来、リン酸塩による環境問題は今や世界中の注目するところとなった。五大湖周辺の州や地方自治体ではリン酸塩を制限、あるいは禁止する法案を採択したために、アルカリ剤を高濃度に配合し、液性pHを高めた製品が売り出された。しかし、その結果、肌あれが起きやすくなり、乳幼児が誤って飲み込んだり、液が目に入った場合など、かえって危険が大きくなった。また炭酸塩を多量に配合した洗剤では、洗浄液中のカルシウムイオンとの結合によって生成した炭酸カルシウムが繊維や洗濯機に沈着固化することから、“Carbonate Problem”と呼ばれるなどの別の問題を提起することになり、慌てて法案を取り消すなど、種々の問題をなげかけている。²⁾

リン酸塩代替助剤に関する研究は多方面にわたり、勢力的に行われているにもかかわらず、まだ決定的な助剤の開発はなされていない。^{3)~7)}代替助剤の結論が得られないまま、一方では低リン性、あるいは無リン性洗剤組成をつくる別の方法として、水中の硬度成分の影響が少ない非イオン活性剤を主成分とした液体洗剤が市販されている。しかし、液体洗剤に関する報告はまだ少ない。⁸⁾

液体洗剤は非イオン活性剤の油に対する優れた乳化作用から、油污れに対しては洗浄力が高いといわれているが、子供服などの泥汚れなどの、油と共存しない親水性固体粒子汚れに対しては洗浄力が低いといわれている。一般に粘土などの親水性汚れは木綿などの親水性繊維に付きやすく取れ難い。^{9,10)}しかし、親水性粒子も矽などでは皮脂などの油と混合している場合も多く¹¹⁾いわゆる油脂

結合によって布に付着しており、油が除去されると同時にこれらの粒子汚れも布から引き離される。その場合には洗剤の油に対する乳化力が固体粒子の洗浄性を左右する。

界面活性剤分子の親水性基と疎水性基のバランス、すなわち、HLB (Hydrophile-Lipophile-Balance) の概念は活性剤中のポリオキシエチレン鎖の長さ、すなわち、親水基の長さを自由に調整しうる非イオン活性剤について、油の乳化に関連する広範な諸工業において一つの指標として実用上利用されている。すなわち油の極性の違いによって乳化に最適な界面活性剤があり、それは油の乳化に必要な油の要求HLBに活性剤のHLBが一致した場合に安定な乳化が生じるとして、主として経験的に導かれたものである。

一方、アニオン活性剤を用いた洗浄においてHLBの概念から考察を行っている荒井の報告がある。^{12,13)}アニオン活性剤LASと硬水中のカルシウムイオンとの相互作用の結果、活性剤のナトリウム塩(親水性)の一部がカルシウム塩(疎水性)となり、水の硬度により両者の成分比が変化し、すなわちHLBの異なる系ができる。固体粒子と油の混合汚れを用いた実験から、油污れの種類によって溶液HLBが汚れの乳化に最適なHLBと一致するとき、最適な洗浄条件を与えると結論づけている。

本研究は洗剤中のリン酸塩をなくした場合の親水性固体粒子汚れの洗浄性について、ノニルフエニルエーテル型非イオン活性剤のエチレンオキシド付加モル数の異なる試料を用い、HLB値を指標としてアニオン活性剤との混合効果を検討したものである。さらに、固体粒子上の油の有無による洗浄性への影響にも焦点を合せて実験を行った。2,3の知見が得られたのでここに報告する。

実 験 材 料

1. 界面活性剤

供試界面活性剤の諸元を表-1に示す。界面活性剤のHLBを求める方法はいくつかあるが、非イオン活性剤にのみ適応されるGriffin式*、およびイオン性活性剤にまで拡張、化学量論的に基数の代数和より算出するDavies式**の2方法¹⁴⁾によって求めた値を比較のために列挙した。以後は実用上よく用いられているGriffin値を非イオン活性剤に用いることとする。アニオン活性剤は洗剤として最もよく用いられているLASを用いた。

2. 固体粒子

親水性固体粒子汚れのモデルとして酸化鉄とカオリンを用いた。酸化鉄はベンガラ、カオリンはイオン交換能があるといわれている粘土鉱物である¹⁵⁾特性を表-2に示す。

3. 合成皮脂

洗浄性などの点で天然皮脂との相関が高いといわれて

いる合成皮脂¹⁶⁾を皮脂モデルとして用いた。成分および組成は次のとおりである。

ミリスチン酸16.8g, オレイン酸16.8g, トリステアリン16.8g, トリオレイン16.8g, コレステロール8.8g, コレステロール・パルミテート2.0g, パラフィン11.0g, スクアレン11.0g, 合計100g

これらはいずれも試薬特級, または一級製品(和光純薬)を用いた。

4. 試験布

日本油化学協会標準綿カナキン布を対試布1%のアメリカで糊抜き後, それぞれ規定の大きさ(10×10cmあるいは10×15cm)に切断後, さらに次の方法で精製した。還流冷却器を取り付けた2ℓの三角フラスコ中でクロロホルムによる煮沸を12時間(その間, 溶媒を3回更新)おこなって脱脂した後, 0.1%(0.025N)の水酸化ナトリウム溶液中で5時間アルカリ煮沸(2回溶液を更新), 充分水洗を行う。次に0.01Nの塩酸(冷液)中に2時間浸漬してアルカリを中和し, 水洗を充分行い, 濾紙の間にはさんで自

表-1 界面活性剤の諸元

名 称	構 造	分子量	C. m. C. (10^3mg/g)	H L B 値		水溶液の 溶解性 (25℃)	製 品
				Griffin	Davies		
L A S	トデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	349	1.19	-	37.2	溶 解	和光純薬 試薬一級
NS-2045	ノニルフェニルエーテル(E. O. : 4.5)	419	-	10.3	8.3	分 散	日本油脂 純度100%
NS-208	* (E. O. : 8)	573	0.044	12.9	4.4	曇っているが 溶 解	
NS-210	* (E. O. : 10)	661	0.075 -0.090	14.0	5.1	溶 解	
NS-230	* (E. O. : 30)	1542	0.25 -0.30	17.4	11.7	溶 解	
NS-240	* (E. O. : 40)	1980	-	18.0	15.0	溶 解	

表-2 粒 子 の 特 性

粒 子	分 子 式	比 重	平均径(μ) 30℃蒸留水中	製 品
酸化鉄	Fe_2O_3	4.86	2.05	和光純薬 試薬一級
カオリン	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2.86	2.5	

* GriffinのHLB=20(Mw/M) ……………(1)

Mw;親水基オキシエチレンの重量分率, M;界面活性剤の分子量

** DaviesのHLB= Σ (親水基の基数)+ Σ (親油基の基数)+7 ……………(2)

こゝで, 親水基の基数 — SO_4Na^+ 38.7
— OH^- 1.9
— $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$ 0.33
親油基の基数 = CH^- , $-\text{C}_2\text{H}_5-$ 0.475

然乾燥を行った。この方法により、原布反射率74.3%から、精製布86%にまで高くなった。布上のワックスやペクチン質もほとんど除去されたものと思われる⁹⁾

第I部 固体粒子に対する分散力試験

固体粒子汚れの洗浄性においては、粒子に対する洗浴の分散力は特に重要である。洗浄力実験を行う前に基礎データとして分散力をテストした。

実験方法

1. 試料界面活性剤の粒子に対する分散力

—界面活性剤水溶液中での平均粒子径—

粉体は水中では種々の条件、特に界面活性剤の吸着によって種々な凝集—分散状態を呈する。アンドレアゼンピベット(図-1)による沈降法から、界面活性剤水溶液中での粒度分布より平均粒子径を求め、それにより活性剤溶液の分散力を比較した。

粉体量は沈降管内液量518mlの1%とし、5.18g、温度30℃の条件で行った。規定の方法により準備したアンドレアゼンピベットから一定時間ごとに上方三方コックを操作して所定量の懸濁液を秤量瓶に吸引分取する。秤量瓶を絶乾後、その重量を測定して正味の粉体量を知る(活性剤重量を補正)。一方、分散媒の粘度測定値(30℃)とから、任意のフルイ上積算分曲線と重量基準の頻度分布 $f(D^3)$ より、調和平均径 $D_h(D^3)$ を求めた。こゝに

$$D_h(D^3) = \frac{\sum f(D^3)}{\sum (f(D^3)/D)} \quad \text{である。}$$

本方法による粒子径はしたがってストークス径である⁹⁾

2. 配合非イオン活性剤およびLAS/非イオン混合活性剤水溶液の粒子に対する分散力

2-(1) 配合非イオン活性剤の作製

NS-204.5, NS-208, NS-210, NS-230, NS-240の試料非イオン活性剤を用いてHLBの異なる12種の配合非イオン活性剤を作製した。HLB値には加成性があり、相互作用のない2種以上の界面活性剤を配合した場合には、それぞれの活性剤のHLBの重量平均値が配合物のHLBとなる¹⁰⁾

⁹⁾ 粒子の形状は必ずしも球形ではないが、沈降法によって求められる粒子径は、「測定に用いられる任意の媒質中を沈降する測定対象粒子と同密度で同一の沈降速度を有する球の直径に相当する粒子径」である。これをストークス径という¹⁰⁾

^{**1)} 単品といっても親水基の付加モル数にもちろん分布

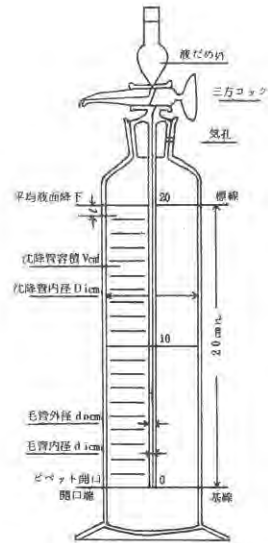


図-1 アンドレアゼンピベット

表-3 配合非イオン活性剤

No.	非イオン活性剤	配合比	GriffinのHLB	曇点(0.05%)
1	NS-204.5	100	10.8	不溶解
2	NS-204.5	91/9	11.0	一部不溶解
3	NS-240	78/22	12.0	*
4	NS-208	100	12.9	15.0℃
5	NS-208	98/2	13.0	18.5℃
6	NS-210	100	14.0	67.5℃
7	NS-208	78/22	14.0	51.5℃
8	NS-240	58/42	15.0	75.6℃
9	NS-240	39/61	16.0	100℃以上
10	NS-240	19/81	17.0	*
11	NS-230	100	17.4	*
12	NS-240	100	18.0	*

配合比およびそのHLBを表-3に示す。No.4とNo.5、あるいはNo.6とNo.7はHLBが同じ値であるがNo.4とNo.6は単品の^{**1)}No.5とNo.7は配合活性剤である。単品の活

がある。よって“単品”と“配合”の違いは分布の幅が狭いか広いかの相対的なものに過ぎない。さらに本報では、単品の非イオン活性剤を2種混ぜ合わせてHLBを調整することを“配合”、非イオン活性剤とLASと混ぜ合わせることを“混合”と云う。

性剤を用いるよりも、それと同一の平均HLBをもつ配合物を用いた方が良い結果が得られることが多い¹⁹⁾といわれるので、それらを比較のために用いた。

2-(2) 油つき粒子の作製

カオリン、および酸化鉄粒子、それぞれ50gに対し、合成皮脂50gを四塩化炭素500gに分散溶解させ、30分間振盪機にかけた後、ガラスフィルターで吸引濾過してドラフト中で四塩化炭素を蒸発させた。30℃で3時間真空乾燥してデシケーターに保存した。

2-(3) 試験管による粒子の分散性テスト

アンドレアゼンピペット法では測定に非常に時間がかかるので、洗浄実験のためのスクリーニングテストとして、変数の多い沢山の系を取り扱う場合には容易ではない。そこで試験管によって粒子の沈降状態を経過時間ごとに(30分~5時間)写真に撮り、他方、肉眼による観察とから溶液の粒子(酸化鉄、カオリン、それぞれ油の有無)に対する分散安定性を定性的に評価した。

次の系について行った。

i) LASおよび非イオン活性剤12種(表-2)のそれぞれ単独系 0 ppm硬水

ii) LASと12種の非イオン活性剤それぞれ1種との混合系, LAS/非イオン混合比, 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100について 100ppm硬水

いずれも活性剤は総濃度で0.05%とした。なお、水の硬度は塩化カルシウムにより調整した。それぞれの活性剤0.05%溶液25mlと粒子0.5gを共栓付試験管に入れ、1分間手で激しく振盪し、室温(約30℃)で静置する。その沈降状態から分散性を観察、評価した。

2-(4) 溶液の曇点温度、あるいはクラフト温度の測定、溶液のpH測定

非イオン活性剤の曇点、あるいは硬水中にはLASのカルシウム塩の生成などにより、30℃で白濁する系が存在する。LAS・非イオン活性剤・硬度成分の相互作用による溶存状態を推察するために溶液を徐々に昇温、降温操作をくり返すことにより、その温度特性を観察した。pH測定は白井松器械(株)M-4型pHメーターで行った。

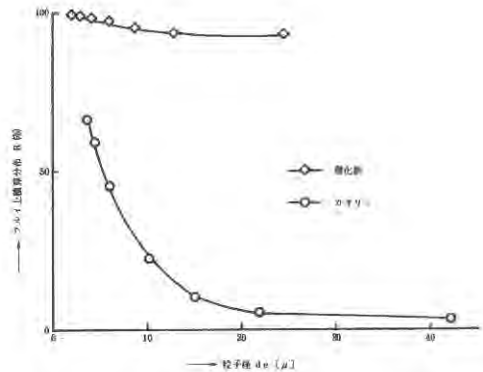


図-2 純水を分散媒とする親水性粒子の積算分布曲線

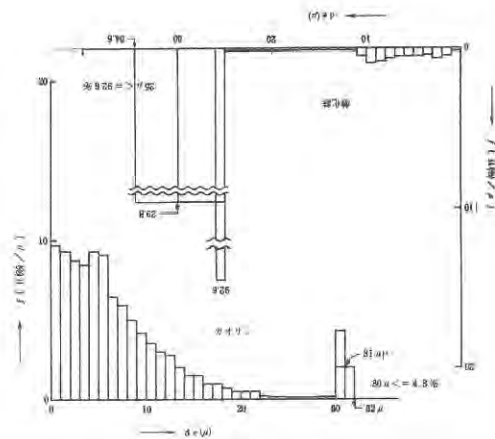


図-3 純水を分散媒とする酸化鉄およびカオリンの頻度分布(重量基準)

表-4 試料界面活性剤水溶液中での平均粒子径(μ)

分散媒 \ pH	分散媒						
	純水	0.05% LAS	0.05% NS-204.5	0.05% NS-208	0.05% NS-210	0.05% NS-230	0.05% NS-240
粒子	5.62	5.44	5.41	5.42	4.78	5.09	5.42
カオリン	2.63	2.74	1.854	2.51	2.78	4.18	2.48
酸化鉄	20.58	4.80	-	-	6.07	-	14.26

結果 および 考察

1. 試料界面活性剤の粒子に対する分散力

純水中での酸化鉄、およびカオリン粒子の積算分布曲線、および頻度分布を図-2, 3に一例として示す。同様の方法によって求めた粒子の調和平均径を表-4に示す。

カオリンは粒子径が小さく、活性剤を含まない純水中でもかなり分散性がよい。これは水中で負に帯電した粒子²⁰⁾同志が反発しあって凝集を防ぐためと考えられる。したがって、イオンに解離しない非イオン活性剤の吸着によるカオリン粒子の分散への影響はほとんどみられない。しかし、NS-204.5では、純水中よりも平均粒子径は大きくなり、粒子の凝集が起っていることがわかる。HLB値が低く、活性剤自身が完全に水に溶解していない²¹⁾ことから粒子に吸着した活性剤によって、活性剤同志の凝集力からカオリン粒子が凝集して沈降すること起因するのであろう。イオン性活性剤の吸着による粒子分散効果は、一般に吸着したイオン間の増加した表面電位による反発力に基づくことにあるが、負電荷の高いカオリン粒子に対してはLASの効果は顕著ではない。

酸化鉄は比重が重く、純水中では粒子径が大きい、LASの吸着によってかなり分散安定性が良くなる。表中

空欄があるのはアンドレアセンビベットへの挿入液の準備の段階で、酸化鉄粒子が前振盪浴として用いるガラス容器への取着が大きくなり、すゝぎ洗いでも取れないために残留量などから誤差が大きくなり、測定できなかったことによる。したがって、非イオン活性剤NS-210と240だけの比較からは確かなことは云えないが、エチレンオキサライド鎖の短いものの方が長いものよりも分散効果が大いようである。しかし、分子量の大きいNS-240ではモル濃度が低いことを考慮すべきであろう。

2. 混合活性剤溶液の溶存状態およびpH

粒子の分散効果を考慮する上にも、また視覚判定上からも溶液の濁りを観察し、多成分系での溶質間相互作用を検討しておくことは重要である。表-5にその温度特性を示す。

非イオン活性剤の曇点による溶解状態の変化や、曇点への硬水成分の影響、アニオン活性剤LAS、硬水の中ではLAS・Ca塩の生成、およびそのクラフト点による溶解状態の変化や、LAS/非イオン混合系での曇点とクラフト点など、非常に複雑で相互作用を十分に解明することはできなかったが、次のことが考察された。

i) 非イオン単独系における純水中、硬水中での比較から、硬度成分は非イオン活性剤の曇点を低下させることがわかった。柳田は²²⁾エチレンオキサライド付加型非イ

表-5 陰イオン・非イオン活性剤・硬水成分の相互作用による水溶液の温度特性

界面活性剤	水の硬度 LAS/非イオン HLB値	硬 水 中 (100 ppm)				純 水 中			
		100/0	75/25	50/50	25/75				
非イオン No. 1	10.8	Ca・LASと不溶解非イオン活性剤の両成分により0~100℃濁っている 低温ではCa・LAS、高温では非イオン活性剤の曇点による曇りのため、0~100℃濁っている 7.75℃以上濁 75.6℃以上濁 非イオン低濃度、Ca ⁺ ・LASのために透明感減少 31.5℃以上濁	Ca・LASと不溶解非イオン活性剤の両成分により0~100℃濁 Ca・LASと非イオン活性剤の混合モル形成のため透明感減少 0~100℃ 透明	0~100℃濁 非イオン活性剤の不溶解による	0~100℃濁 または1000/0 非イオン活性剤の不溶解による				
No. 2	11.0								
No. 3	12.0								
No. 4	12.9								
No. 5	18.0					8.0℃ 曇点 以上濁 8.0℃			
No. 6	14.0					10.0℃ 曇点 以上濁 1.0℃			
No. 7	14.0					8.65℃以上濁 5.65℃以上濁	8.45℃以上濁 2.25℃以上濁	58.5℃ 曇点 以上濁 53.5℃	67.5℃ 曇点 以上濁 67.5℃
No. 8	15.0					7.75℃以上濁	7.65℃以上濁	70.5℃ 曇点 以上濁 70.5℃	75.5℃ 曇点 以上濁 75.5℃
No. 9	16.0								
No. 10	17.0							0~100℃ 曇点 透明 100℃以上	0~100℃ 曇点 透明 100℃以上
No. 11	17.4								
No. 12	18.0								
陰イオンLAS	—	Ca・LASのために0~85.5℃濁			0~100℃ 透明				

オン活性剤溶液への各種金属塩類の添加によって曇点やCMC(臨界ミセル濃度)が低下すると述べている。金属塩類では、カチオン種よりもアニオン種による影響が大きく、塩化物などによって水の構造が変化し、脱水和が起りやすくなることと、POE鎖と金属イオンとの相互作用に基づくものであろうと解説している。曇点の低下は塩化カルシウムによる影響と考える。

ii) HLBが同じであっても2種の非イオン活性剤配合系の方が曇点が低くなる。

iii) LAS単独系においては、硬水中ではLASは全てCa塩となっている。(LAS 0.05%は1.43mmol, 硬水 100ppmはCaCl₂ 1mmol)

iv) 硬水中でLASと非イオン活性剤を混合した場合、0~100℃範囲で濁りの生ずる系は単独系よりもHLBの高い系まで広がった。これは、低温ではCa・LASの、高温では非イオン活性剤の曇点による濁りが生じているためと思われる。

v) 硬水中でLASとHLBの高い(曇点100℃以上)非イオン活性剤を混合した場合、LAS・Ca塩は非イオン活性剤のミセル中に可溶化されるためか、あるいは複合ミセル生成によるためか、いずれにしても液は透明となる。その場合LAS混合比が高くなる程、非イオン活性剤のHLB値が高いことが要求されるようである。

粒子分散系におけるpHの影響は重要であるが、pH測定の結果、いずれの系もpH5.08~5.65の範囲にあったので、この場合にはpHの影響はほとんどないものと思われる。

3. 試験管法による分散性テスト

実験を行ったすべての結果を挙げるができないので、その特徴ある挙動についてのみ述べる。

粒子を投入する前の水溶液の状態は、HLBの低いNo. 1~3は分散状態、No. 4, 5は曇点以上の温度であるため濁っていた。硬水中ではLASはカルシウム塩の生成により白濁していた。その水溶液にカオリン粒子を入れてよく振盪後、30分間静置したのちの粒子の分散状態を撮ったものが、写真1, 2である。試験管番号は表-3に示すNo. 1~12の配合非イオン活性剤とLASのそれぞれ単独系を示している。(LAS/非イオン混合系の0/100, 100/0)

純水中と硬水中では、カオリン粒子の分散安定性は非常に異っていた。また、前述のように油がない場合、粒子表面の水和層により負の表面電位が高く、活性剤を含まない純水中でも分散性はかなり高い。しかし、硬水中では2価のカルシウムイオンにより電気2重層の厚さが減少して粒子間の反発力が低下し、(あるいは内容は同じ

ことであるがカチオンブリッジにより粒子が凝集し)分散性が悪くなっている。カオリンは陽イオン、陰イオン交換能をもっているが、Caイオンを交換することによりカオリン自身は結果としてイオン反発力が低下することが予想される。

硬水中では配合非イオン活性剤No. 2, 3の比較的低いHLB値のものが分散力が優れていた。また、硬水、LAS系ではCaイオンはCa・LASとして不溶性になるので、非イオン活性剤に比べむしろ硬度の影響が少ないことが考えられる。No. 2, 3, あるいはCa・LAS系での水溶液の白濁を差し引いたとしても、他の試験管に比べカオリンが良く分散しているように思われる。これらの系では活性剤自身が水に不溶で分散液となっているために²¹⁾油なし粒子の分散安定性が良くなるのではないかと考える。

油つき粒子の場合(写真-2)には、粒子表面の油のためにイオン反発効果が低下し、純水、硬水の違いによる影響はあまり見られなくなった。活性剤の入らない水、およびLAS水溶液ではほとんど分散効果はなく、一方非イオン活性剤水溶液では、硬水中では油なし粒子の場合よりもむしろ良い結果が得られた。またHLB13(Na. 5)~15(Na. 8)のものが良い分散性を示している。油に対する乳化力がカオリン粒子の分散性に影響を及ぼしていることが推察される。

以上のことから、硬度成分の影響が大きいことがわかったので、実際の洗浄系を考慮に入れて、以後は硬水中でのLASと非イオン活性剤との混合効果を検討した。

写真-3, 4, 5は、それぞれLASとNo. 1~12の非イオン活性剤を25/75, 50/50, 75/25の比に混合した系における1時間後のカオリン粒子(油の有無)の分散状態を示したものである。(No. 1~12それぞれ100%のものは写真1, 2にすでに示した。)また、硬水中の金属イオンを封鎖することにより、水を軟化させる効果を有し、一方親水性粒子に優れた吸着-分散効果を示すといわれているトリポリリン酸ナトリウム(STP)を比較のために加えている。(写真-4, 活性剤を含まないでSTP 0.05%溶液, 100ppm硬水)

油なしカオリンの場合、LAS/非イオン活性剤のいずれの混合比においてもそれぞれ100%系に比べて非常に分散性がよくなった。LAS混合によって、LAS・Ca塩の生成によりカオリン粒子へのCaイオンの影響が緩和されるためと思われる。LAS混合比が高い場合には、HLBが中程度のNo. 4~9の方が、LAS混合比が低い場合には比較的広いHLB域で分散性が良好であった。STPでは粒子表面に油がない場合には、活性剤が入っていないにもかかわらず非常に安定な分散状態を示した。

油つきカオリンでは、油のない場合よりも全体に分散性は低下した。非イオン100%系ではNo.4~8, LAS/非イオン混合系では、LASの比が低い場合にはHLBの中間程度の非イオン活性剤(No.5~9)の方が、また、LASの比が高くなるとNo.9~10のHLBの高い系との混合により分散性が良くなった。また油つき粒子に対しては、活性剤の力を借りずにSTPだけでは粒子を分散させることができないことがわかった。

酸化鉄については、写真は割愛し結果についてのみ述べる。カオリンの場合と同様に、LAS, 非イオン活性剤

を混合しない、それぞれ100%の系よりも、混合系の方が分散性が良く、また、油の有無によって分散性に違いがあることがわかった。LAS, 非イオン活性剤混合による効果は、油なし粒子の場合には比較的広いHLB範囲(No.3~12)に良い結果が得られ、油つき粒子の場合にはNo.3~12ではあまり差がなくNo.1, 2のHLBの低いところでの分散状態が特に悪いのが目立った。STPの酸化鉄に対する分散力も、カオリンと同様に油がついていないものに対しては比較的優れているが、油が付着している場合には分散力は働かなかった。

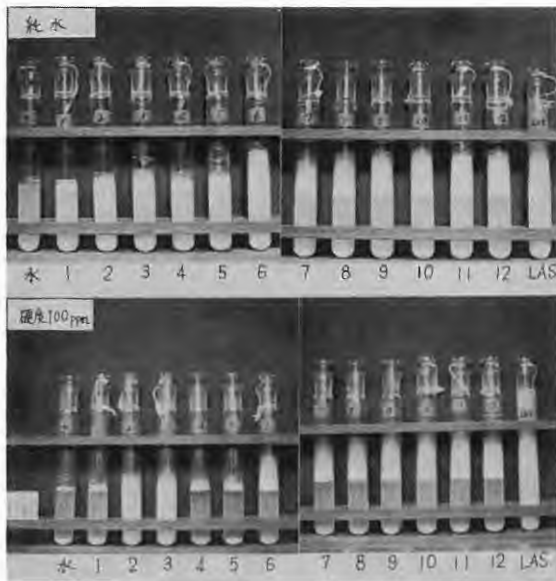


写真-1 油なしカオリン粒子の分散性に及ぼす水の硬度の影響
水, 非イオン活性剤(No.1~12), LAS 単独系, 活性剤濃度0.05%, 30分後

写真-2 油つきカオリン粒子の分散性に及ぼす水の硬度の影響
水, 非イオン活性剤(No.1~12), LAS 単独系, 活性剤濃度0.05%, 30分後

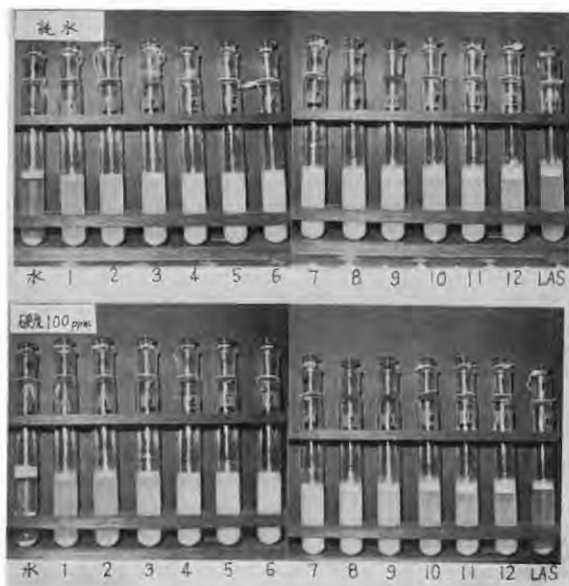


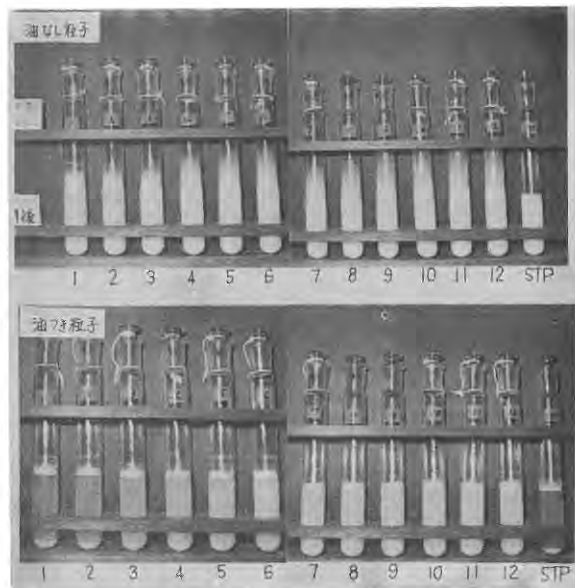


写真-3 カオリン粒子(油の有無)の分散性

LAS/非イオン活性剤(No.1~12)を25/75に混合した場合、活性剤濃度0.05%、硬度100ppm、1時間後

写真-4 カオリン粒子(油の有無)の分散性

LAS/非イオン活性剤(No.1~12)を50/50に混合した場合およびSTP単独系、活性剤濃度0.05%、STP濃度0.05%、硬度100ppm、1時間後



「非イオン活性剤は水中ではイオンに解離しないので硬度成分の影響をさほど受けないため、硬水中でも洗浄性能は低下しない」という説は、このように特に水和層を持ち、多価カチオンの影響を受けやすい親水性粒子には当てはまらないように思われる。また、LASとの混合によってSTPの封鎖作用とは原理的に異なるけれども、Caイオンをかなり不溶性化させることにより分散安定性の向上が期待されることが推察された。

第II部 洗浄性、および汚染性試験

第I部の分散試験の結果、粒子の種類、油の有無によって挙動が異なり、分散に最適なHLB、および混合比が異なることがわかったので、配合非イオン活性剤のHLB値が12, 14, 16, すなわち、No.3, 7, 9, の3種を選び出し、LASとそれらの配合非イオン活性剤との混合比を変えた系について、硬水中での布の洗浄性、汚染性を検討した。



写真-5 カオリン粒子(油の有無)の分散性

LAS/非イオン活性剤(No.1~12)を75/25に混合した場合、活性剤濃度0.05%、硬度100ppm、1時間後

実験方法

1. 汚染布の作成

酸化鉄、およびカオリン粒子の汚染布(油なし、油つき)の作製処法は表-6に示すとおりである。いずれの粒子も比重が重く、しかも親水性であるために溶剤中での分散安定性が悪く、汚染むらを生じやすい。しかし、四塩化炭素を溶剤として粒子との比重差を小さくすることと、振盪機を用いることによって比較的均一な汚染布を作製することができた。

汚染液をねじ口広口瓶に入れ、振盪機で上下に5分間振盪(160回/分)させたのち、規定枚数の精製布を3回に分けて瓶中に投入し、それぞれ5分間振盪させながら汚染させた。

酸化鉄汚染布では反射率 $15 \pm 4\%$ のものを試験布として用い、カオリン汚染布では $10 \times 5 \text{ cm}^2$ を洗浄前カオリン付着量の定量に、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ を洗浄→洗浄後付着量の定量に用いた。

2. 洗浄性試験

次の条件で洗浄力をテストした。

洗浄試験機	Terg-O-Tometer (上島製作所)
翼の回転数	100 r.p.m.
洗浄温度	30℃
洗浄液水の硬度	100 ppm (CaCO ₃)
活性剤濃度	0.05%
洗浄液量	500 ml
試験布	10×10cm ² 汚染布 5枚

洗浄時間 10分間
すゝぎ条件 純水で3分2回

3. 汚染性試験

再汚染防止効果を推定する一つの方法として、洗浄実験と同濃度の水溶液を用意し、その中に粒子(油の有、無)1gと精製白布を投入して布への粒子汚染性を検討した。他の条件は洗浄条件と同じである。

4. 洗浄性および汚染性の評価

洗浄性および汚染性の評価は、酸化鉄の場合は波長470nmにおける布の表面反射率の変化から求めた。(平沼産業、SFP-3型で測定)

一方、カオリンの場合は、布をマッフル炉(東洋科学産業KB-6型)で3時間600℃で焼成させ、灰分重量法で評価した⁹⁾。この場合、同一条件による洗浄前布、洗浄布、汚染後の白布(くり返し5枚)から、それぞれ $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 切り取り、それらの5枚分の布(80cm²)を1個のるつぼに入れて焼成させた。焼成によるデータは同一条件につき2回行った。(くり返し2回)

洗浄効率算出法は次のとおりである。

$$\text{酸化鉄汚染布洗浄効率(\%)} = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100$$

表-6 汚染布作製処法

汚染布	粒子	人工皮脂	四塩化炭素	精製布
酸化鉄汚染布	油なし	1g	—	400g ⁹⁾ 10×10cm ² 12枚
	油あり	1g	2g	400g ⁹⁾ 10×10cm ² 12枚
カオリン汚染布	油なし	1g	—	400g ⁹⁾ 10×15cm ² 9枚
	油あり	1g	2g	400g ⁹⁾ 10×15cm ² 9枚

Rw, Rs, Ro は、それぞれ洗浄布、汚染布、精製布の表面反射率

$$\text{カオリン汚染布洗浄効率(\%)} = \frac{As - Aw}{As - Ao} \times 100$$

Aw, As, Ao は、それぞれ洗浄布、汚染布、精製布の灰分重量。ここでAoは0.0005gであった。

汚染性は次のとおり評価した。

$$\text{酸化鉄による汚染率(\%)} = \frac{Ro - Rs}{Ro} \times 100$$

Ro, Rs は、それぞれ精製布および汚染後の白布表面反射率

$$\text{白布へのカオリン付着量(g/布g)} = \frac{As - Ao}{Bo}$$

Ao, As' は、それぞれ精製布および汚染後の布の灰分重量、Boは精製布の絶乾重量(1.1475g)である。

5. 洗浄浴、および汚染浴の表面張力

Wilhelmy型表面張力測定装置(島津製作所ST-1型)により30℃における水溶液の表面張力を測定した。

結果 および 考察

1. 粒子汚染布の洗浄性

酸化鉄およびカオリン汚染布による洗浄力試験の結果を図-4~7に示す。破線レベルは活性剤を含まない硬水のみによる洗浄結果を示している。

酸化鉄汚染布の場合(図-4, 5)油の有無にかかわらず、木綿布上の酸化鉄は非常に洗浄されにくい。また、

油がない場合には、非イオン活性剤のHLBの違いによる影響はみられず、LASを50%混合することにより洗浄性は高くなることがわかった。

油が共存する場合には、HLBの高い方が洗浄力が高く、LASの混合比が増す程洗浄力は低下した。粒子や布表面に油がつき、油脂結合によって布に附着している酸化鉄をNo.9の非イオン活性剤で洗うことにより、油のない粒子よりも洗浄性は高くなった。

反対にカオリンでは、油がない場合(図-6)の方が、油のついている(図-7)よりも洗浄効率が高く、そのレベルも高い、油がない場合には水(硬水)洗浄により、かなり高い洗浄性を示し、No.7, 9あるいはLASとの混合系でも水洗浄と同程度であった。HLBの低いNo.3は逆にカオリン粒子を布からとれにくくする効果があり、LASとの混合によって洗浄性は回復した。

油つき汚染布では(図-7)粒子表面の油のために、イオン反発力が遮蔽されたり、イオン交換能が働かないために、水洗浄だけではカオリン粒子を布から引き離すことができない。酸化鉄と同様にNo.9, 7の添加によって洗浄性は高くなり、LASとの混合比が高くなる程洗浄性は低下した。このことから、いずれの粒子も油がついている場合には、活性剤が油を乳化すると同時に粒子を布から引き離す機構が考えられ、皮脂モデルとしての比較的極性が高いと思われるこの合成皮脂に対しては、HLBの高い方が適していることがわかった。

LAS(Ca-LAS)のみの洗浄では、硬水洗浄よりも洗浄性は低くなった。試験管テストによる分散性でも油つき

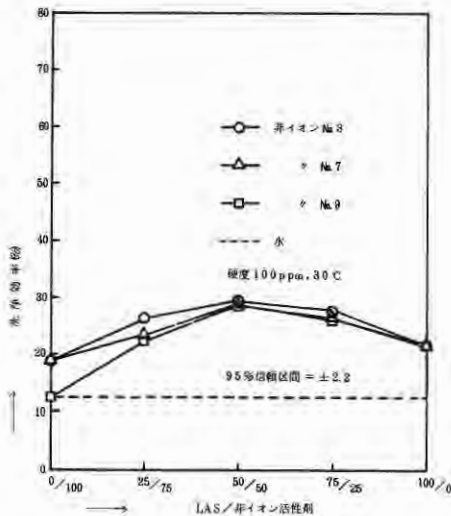


図-4 酸化鉄汚染布の洗浄効率
—油のない場合—

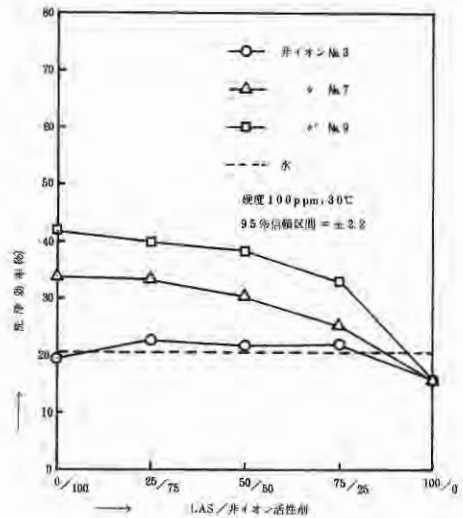


図-5 酸化鉄汚染布の洗浄効率
—油のある場合—

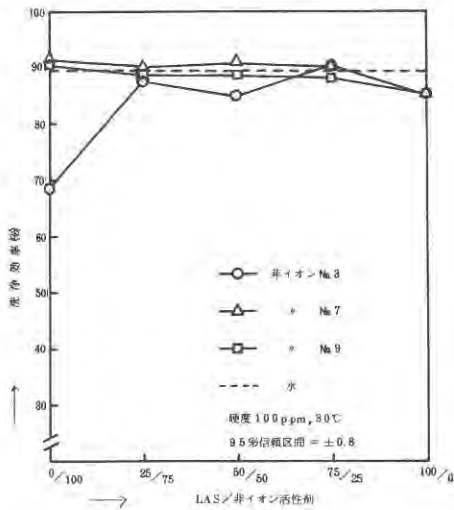


図-6 カオリン汚染布の洗浄効率
—油のない場合—

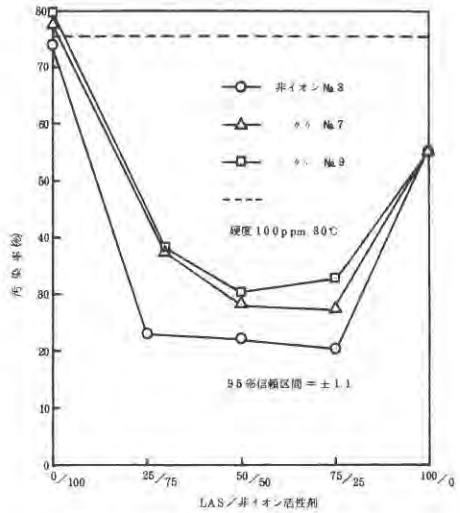


図-8 酸化鉄の白布への汚染性
—油のない場合—

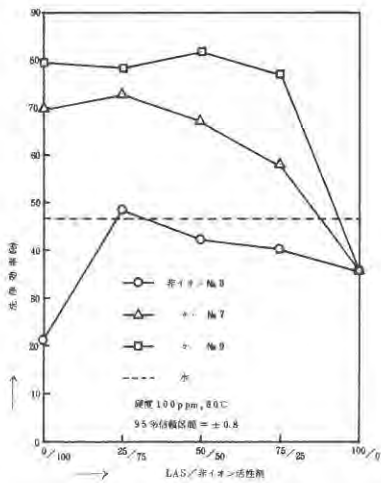


図-7 カオリン汚染布の洗浄効率
—油のある場合—

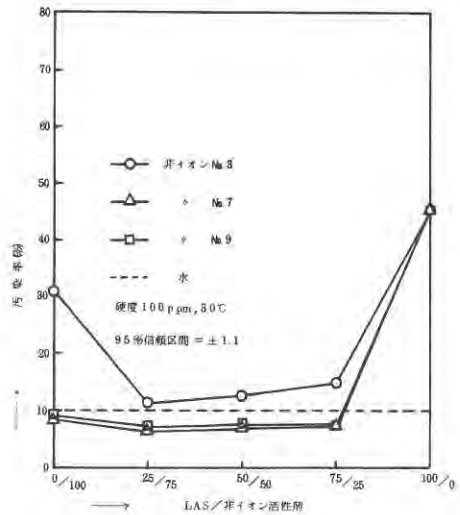


図-9 酸化鉄の白布への汚染性
—油のある場合—

粒子の場合には、硬水のみとLAS・硬水系ではほとんど同程度の沈降状態であった(写真-3)。水不溶性Ca・LASの油への取着によって粒子がかえって布から離脱しにくくなるものと推察される。油なしカオリン汚染布の場合と同様に、Na3ではLASよりも洗浄性低く、LASとの混合によって洗浄性は回復した。

2. 白布への粒子汚染性

油のない酸化鉄による白布汚染性は(図-8)いずれの非イオン活性剤も100%系では非常に汚染性高く、水(硬

水)とほぼ同じ結果であった。これらの系では粒子表面に油がないために遊離のCa²⁺が直接粒子に影響をおよぼし、負の表面電位が高い精製白布に粒子が付きやすくなることが考えられる。LAS 100%(Ca・LAS)では、Ca²⁺の粒子への影響が少ないことにより汚染性は低下した。また、LASと非イオン活性剤を混合することにより、さらに汚染しにくくなり、HLBの低いNa3が最も効果的であった。

油のある酸化鉄では(図-9)油のない場合よりもむしろ白布を汚染しにくくなった。また、水(硬水)でも低い

汚染性を示した。試験管による分散性テストでは、油つき酸化鉄粒子は硬水中で非常に沈降しやすかったことから考え合わせると、粒子表面の油が白布への粒子の付着を防止する効果として働いた結果ではないかと考える。水への溶解性の低いLAS 100%(Ca・LAS)No.3などでは、活性剤間の凝集力によって布に粒子が付きやすくなった。一方、No.7, 9あるいはNo.3でもLASとの混合によって汚染性は低下することがわかった。

油の有無にかかわらず、LASと非イオン活性剤を混合することにより、汚染防止効果が大きくなることは、試験管テストの結果と良く一致しており、Ca・LAS生成によるCaカチオンの遮蔽効果と非イオン活性剤との複合ミセル形成(表-5参照)によって優れた効果を発揮するものと考えられる。

カオリンの汚染性については、油がない場合(図-10)では、活性剤の効果はあまり顕著ではなく、また、活性剤混合の効果もあまり認められなかった。これは汚染布の洗浄性の場合とよく似た傾向であった。ワックスなどを除去し、完全に親水化された木綿布や粘土粒子にはアニオン活性剤は吸着しない²³⁾という報告もあるので、これらの系では粒子や布への活性剤吸着が起らないために、その効果が表われないことが予想される。油がある場合(図-11)には、酸化鉄とはほぼ同じ傾向であった。

3. 活性剤水溶液の表面張力

特に油つき粒子に対する洗浄力、汚染性、分散安定性には、油に対する活性剤溶液の乳化力が影響すると思われるので、水溶液の表面張力を測定したが、図-12に示

すように表面張力値にはほとんど差がみられず、洗浄力と結びつけられるような結果は得られなかった。

総 括

親水性固体粒子(酸化鉄、およびカオリン、油の有無)の洗浄性、汚染性、分散安定性についてエチレンオキサイド鎖の長さの異なるノニルフェニルエーテル型非イオン活性剤とLASとの混合使用による効果、および硬度成

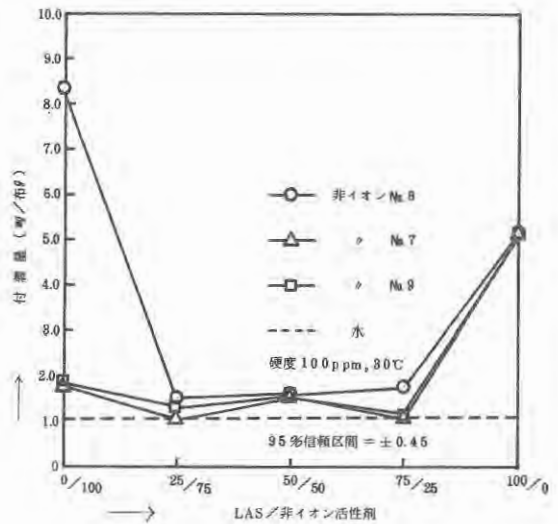


図-11 カオリンの白布への汚染性
—油のある場合—

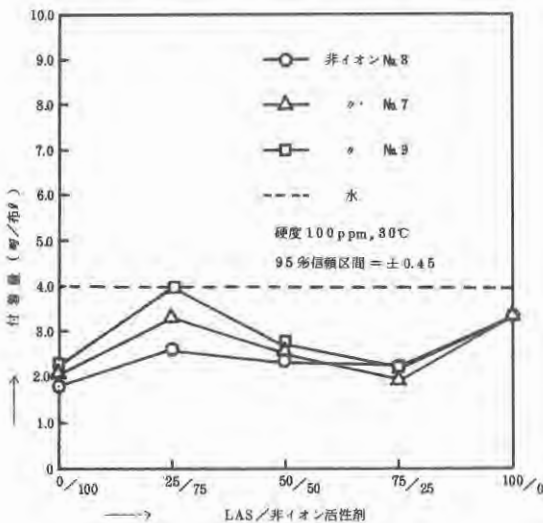


図-10 カオリンの白布への汚染性
—油のない場合—

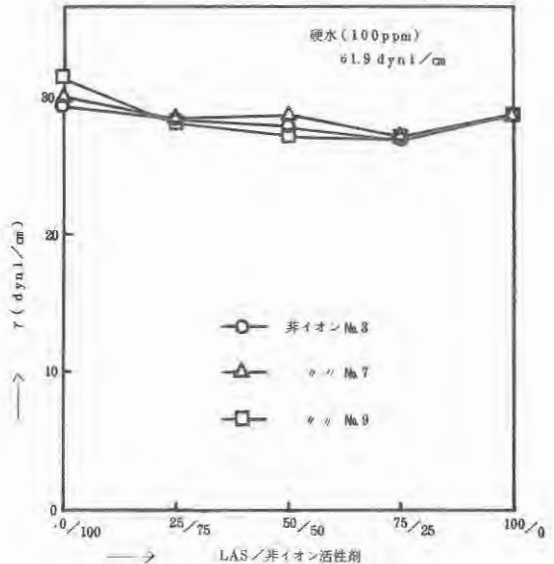


図-12 活性剤水溶液の表面張力(30°C)

分の影響を検討した結果、次のことが明らかとなった。

1) 非イオン活性剤、およびLAS水溶液・単独系における粒子の平均粒子径(μ)から、活性剤吸着による粒子分散効果を検討した結果(0 ppm 硬水)、カオリンでは純水中でも分散性高く(2.5 μ)試料活性剤の添加効果はあまりみられなかった。酸化鉄では、純水中では粒子径が20.5 μ と大きい、LAS(4.8 μ)、NS-210(E,O,10モル付加物、6.1 μ)、NS-240(E,O,40モル付加物、14.3 μ)となって、活性剤添加の影響が認められた。

2) 非イオン活性剤・LAS・硬度成分(CaCl_2)の溶質間相互作用を水溶液の温度特性から検討した結果、塩化カルシウムは水の構造を変化させることにより、曇点を低下させる。また、水溶液中では非イオン活性剤分子とLAS分子が複合ミセルを形成することがわかった。

3) 試験管法によって粒子の分散安定性を検討した結果、油のない親水性粒子は負の表面電位が高いため、正の電荷を持つ Ca^{2+} イオンの影響を受けて凝集し、沈降しやすくなった。油のある粒子では、 Ca^{2+} イオンの影響は少なくなるが粒子表面の油によって沈降しやすくなった。非イオン活性剤100%よりも、 $\text{Ca} \cdot \text{LAS}$ として Ca^{2+} イオンを不溶性にするLASの方が分散安定性が大きく、また、両活性剤を混合することにより、油の有無にかかわらず分散性が非常に良くなった。

4) 粒子汚染布の洗浄性、および粒子の白布汚染性を検討した結果、非イオン活性剤およびLASをそれぞれ単品で用いるよりもそれらを混合することにより良い結果が得られた。両活性剤を混合することにより生成する複合ミセルが布の洗浄性、汚染性にも優れた効果を発揮することがわかった。

5) 粒子に油がついている場合には、油の乳化によって粒子を布から引き離すことができる。実験に用いた合成皮脂に対しては、HLB16程度の比較的親水性の高いものが良好であった。LAS($\text{Ca} \cdot \text{LAS}$)はあまり乳化力はなかった。

6) 油の除去に対しては溶液の表面張力が関係することが考えられるが、本実験では表面張力値はいずれの系においてもあまり違いがみられなかった。

以上の結果から、洗剤中にリン酸塩を添加しない場合、 Ca^{2+} イオンの影響を受けやすい親水性粒子の洗浄性を向上させるためには、陰イオン活性剤と非イオン活性剤を混合することは効果的であることがわかった。すなわち、陰イオン活性剤と Ca^{2+} との相互作用による遮蔽効果を利用して Ca^{2+} イオンを不溶性にし、さらに非イオン活性剤を混合することによって複合ミセルを形成し、乳化、分散力を向上させることによって優れた効果を発揮でき

るという興味ある結果が得られた。

本研究は第30回日本家政学会総会(1978年10月)において発表した。

文 献

- 1) 富山新一、大場健吉：油化学, **20**, 46 (1971)
- 2) 荒井明彦：油化学, **21**, 540 (1972)
- 3) 佐藤昌子、高城すみ子、奥山春彦：本紀要, **20**, 51 (1972)
- 4) 村田守康、荒井明彦：日化誌, **1974**, 1724 (1974)
- 5) Herman C. Kemper, Rudolf J. Martens, Jacobus R. Nooi and Christopher E. Stubbs: Tenside Detergents, **12**, 47 (1975)
- 6) 荻野圭三、小野塚正子、立石修二：油化学, **27**, 98 (1978)
- 7) 松村秀一：ibid, **28**, 403 (1979)
- 8) S.E. McGuire, T.P. Matson: J. Ame. Oil Chem. Soc., **52**, 411 (1975)
- 9) Hans Schott: Tex. Res. J., **35**, 1120 (1965)
- 10) William C. Powe: ibid, **19**, 879 (1959)
- 11) W.P. Uttermohlen, Jr. Eerl K. Fishen, M.E. Ryan and G.H. Campbell: ibid, **19**, 489 (1949)
- 12) Haruhiko Arai: J. Ame. Oil Chem. Soc., **43**, 312 (1966)
- 13) 荒井明彦、青木三千夫：工化誌, **71**, 99 (1968)
- 14) 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、産業図書、P179 (1972)
W.C. Griffin: J. Soc. Cosmetic Chem., **1**, 311 (1949)
J.T. Davies: Proc. 2nd Intern. Congress of Surface Activity, **1**, 426 (1957)
- 15) 日本粘土学会編：粘土ハンドブック、技報堂、P95 (1976)
Grim R.E.: Applied Clay Mineralogy, Mc-Graw-Hill, P30 (1962)
- 16) 柏 一郎、桑村秀明、川崎征男、西沢 均、角田光雄、大場洋一：油化学, **19**, 158 (1970)
- 17) 粉体工学研究会編：粉体粒度測定法、養賢堂、P102 (1970)
- 18) 同 上、P85
- 19) 中垣正幸、須沢利郎：繊維コロイド学、先生館、P145 (1969)
- 20) 荻野圭三：表面, **8**, 438 (1970)
- 21) 14) に同じ、P54

- 22) 柳田祥三, 岡原光男 : 表面, **17**, 77 (1979)
 E.A. Boucher, P.M. Hines : J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **14**, 2241 (1976)
- 23) M.E. Ginn, F.B. Kinney and J.C. Harris : J. Ame. Oil Chem. Soc., **38**, 138 (1961)

Summary

The interaction of anionic surfactant LAS (sodium dodecylbenzenesulfonate) with nonionic surfactants of polyoxyethylene nonylphenol type (HLB 10.3~18.0) in hard water on removal of ferric oxide and kaolin with or without simulated sebum from cotton fabrics were examined.

Negatively charged hydrophilic particles were finely dispersed not only in aqueous surfactant solution, but also even in distilled water. However, in hard water (100ppm as CaCO_3) they are aggregated by multivalent cation (Ca^{2+}).

When LAS was added to nonionic surfactant solution in hard water, LAS was effective to shield harmful Ca^{2+} ion and to aid in dispersing fine particles in the solution, owing to formation of insoluble Ca salt of dodecylbenzenesulfonate.

The authors speculated that if HLB values of nonionic surfactant are fit for emulsifying the simulated sebum, the particulate soils bonded by the fats on the fabrics (soiling with "oil-bond") are removed rather easily. Optimum detergitive composition of nonionics in these experiments was obtained at mixing of 39% E. O. 8 mol adduct and 61% E. O. 40 mol adduct. This mixture had relatively high value of HLB, 16.

Detergency and anti-deposition on the fabrics and soil suspendability in the washing bath about the various systems of mixed anionic and nonionic surfactant (25:75, 50:50, 75:25) showed almost superior detergitive ability as compared with single anionic or nonionic surfactant.

From these results, it was supposed that the formation of complex as mixed micelles of anionic and nonionic surfactant exerted special interactions toward the hydrophilic particles with or without oily soil. Hence, it was concluded that mixing of nonionics with anionic surfactant should be an interesting method for formulation of phosphate free detergent, owing to Ca^{2+} ion depression by precipitation and complex formation between both surfactants.