洗浄現象の界面科学的解析

Role of Interfacial Phenomena in Detergency Process

後 藤 景 子

1. 汚れの脱離・再付着と自由エネルギー変化

一般に、洗浄は液体中で行われる。洗浄過程の第一段階は液体による被洗物のぬれであり、続いて汚れが脱離し、さらに脱離した汚れの一部が再付着することがある。したがって、洗浄を効果的に行うには、ぬれや汚れの脱離を促進し、汚れの再付着を抑制する必要がある、このために通常、洗剤や機械力を付与する¹⁾。

界面科学的立場からは、汚れの脱離や再付着は界面の消失や生成に他ならない。すなわち、汚れが脱離するとき、基質/汚れ界面が消失し、基質/液体界面と汚れ/液体界面が生成する。このときの自由エネルギー変化 ΔG_R は次式で与えられる²⁾。

$$\Delta G_R = \gamma_{13} + \gamma_{23} - \gamma_{12} \quad (1)$$

ここで γ は界面自由エネルギー、下添字 1, 2 および 3 はそれぞれ汚れ、基質および液体を表す。

一方、汚れが再付着する場合、基質/液体界面と汚れ/液体界面が消失し、基質/汚れ界面が生成する。したがって汚れ付着に伴う自由エネルギー変化 ΔG_D は ΔG_R と大きさが同じで反対符号をもつことになる。これらの自由エネルギー変化は、脱離や再付着の際に必要な仕事量に相当するから、 ΔG_R が小さく、 ΔG_D が大きいほど洗浄に有利になる。

2. 表面自由エネルギーを用いた油污れの脱離現象の解析

著者らは水晶振動子(QCM)上にポリエチレンおよびナイロン6膜をスピンコートする方法でよく規定されたモデル基質を作製し、汚れの脱離や再付着に伴うQCMの共振周波数変化から洗浄性の評価を行ってきた。この基質上に油污れのモデルとして高級脂肪酸の超薄膜をラングミュアプロジェクト法により付着させ、硫酸ドデシルナトリ

図1 ポリエチレン(●)およびナイロン6(▲)基質からの高級脂肪酸の脱離率に及ぼす硫酸ドデシルナトリウム(SDS)およびエタノール濃度の影響

ウム(SDS)またはエタノールを添加した水溶液中で超音波洗浄を行った^{3,4)}。得られた結果を図1に示す。SDSまたはエタノール濃度の増加とともに脱離率が增大する傾向が認められた。

(1)式の γ_{13} と γ_{23} は Young の式を用いて次のように与えられる。

$$\gamma_{13} = \gamma_1 - \gamma_3 \cos \theta_{3/1} \quad (2)$$

$$\gamma_{23} = \gamma_2 - \gamma_3 \cos \theta_{3/2} \quad (3)$$

また、 γ_{12} は表面自由エネルギーの各成分を用いて次のように書き換えられる⁵⁾。

$$\gamma_{12} = \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + 2\sqrt{\gamma_2^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_2^+ \gamma_1^-} \quad (4)$$

ここで上添字 LW, + および - はそれぞれ表面自由エネルギーの Lifshitz-van der Waals 成分、酸成分および塩基成分である。

そこで表面自由エネルギーの各成分や接触角を測定し、(1)~(4)式を用いて ΔG_R を算出し、脱離率との関係をプロットした。結果を図2に示す。 ΔG_R が小さいほど脱離率が大きくなり、油污れの脱離現象が自由エネルギー変化で説明できることが明らかとなった。

3. 物体間相互作用理論による固体粒子汚れの再付着現象の解析

汚れの脱離や再付着に伴う自由エネルギー変化は、液体中における汚れ-基質間の相互作用ポテンシャルエネルギー曲線からも算出できる。上記のモデル洗浄基質への球形ポリマー粒子の付着現象をエタノール水溶液中で調べた

KEIKO GOTOH

京都教育大学教育学部 教授 学術博士

〒612-8522 京都市伏見区深草藤森町1

Tel: 075-644-8318 Fax: 075-645-1734

E-mail: keiko@kyokyo-u.ac.jp

〈専門〉被服学、コロイド界面科学

図2 アラキジン酸の脱離率と脱離の自由エネルギー変化の関係

研究例⁶⁾について述べよう。粒子分散液中にモデル基質を一定時間垂直に浸漬したときのみかけの平衡付着粒子数と分散液のエタノール濃度の関係を図3に示す。エタノール濃度が増すと粒子の再付着が抑えられる傾向が認められた。

図3 ポリエチレン(●)およびナイロン6(▲)基質への球形ポリマー粒子の付着数に及ぼすエタノール濃度の影響

拡張 DLVO 理論によると、巨視的物体間の全相互作用ポテンシャルエネルギー V_T は次式で表わされる。

$$V_T = V_{EL} + V_{LW} + V_{AB} \quad (2)$$

ここで V_{EL} , V_{LW} および V_{AB} はそれぞれ電気二重層相互作用、Lifshitz-van der Waals 相互作用および酸-塩基相互作用のポテンシャルエネルギーで、球-平板モデルでは次式で与えられる^{7,8)}。

$$V_{EL} = \frac{\epsilon a}{4} \left[(\phi_1^2 + \phi_2^2) \ln \frac{\exp(2\kappa d) - 1}{\exp(2\kappa d)} + 2\phi_1\phi_2 \frac{\exp(\kappa d) + 1}{\exp(\kappa d) - 1} \right] \quad (5)$$

$$V_{LW} = \frac{A_{132}}{6} \left[\ln \frac{d + 2a}{d} - \frac{2a(a + d)}{d(d + 2a)} \right] \quad (6)$$

$$V_{AB} = 4 \left[\sqrt{\gamma_3^+} (\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-}) + \sqrt{\gamma_3^-} (\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+}) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right] \pi a \lambda \exp\left(-\frac{d_0 - d}{\lambda}\right) \quad (7)$$

ここで ϵ は液体の誘電率、 a は粒子半径、 κ は電気二重層

厚さの逆数、 d は球-平板間の距離、 ψ は外部ヘルムホルツ電位、 d_0 は表面間の最小接触距離、 λ は液体分子の減衰長さであり、下添字 1、2、3 はそれぞれ粒子、基質、媒質を表す。 A_{132} は全 Hamaker 定数

$$A_{132} = -12\pi d_0^2 (2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_3^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_2^{LW}\gamma_3^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}} - 2\gamma_3^{LW}) \quad (8)$$

である⁸⁾。そこで表面自由エネルギーの各成分および外部ヘルムホルツ電位(～界面動電位)を測定し、全相互作用ポテンシャルエネルギー曲線を算出した。

一般に、平衡付着量は付着前後のエネルギー差と関係をもつ。そこで付着距離を 1nm と仮定してエネルギー極小値を算出し、平衡付着粒子数との関係をプロットした(図4)。エネルギー極小が深いほど付着数が多く、粒子の再付着は粒子-基質間相互作用に支配されていることがわかった。

図4 球形ポリマー粒子の付着数と粒子-基質間の全相互作用ポテンシャルエネルギー極小値の関係

文 献

- 1) C. A. Miller and K. H. Rancy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, **74**, 169(1993).
- 2) P. C. Hiemenz, *Principle of Colloid and Surface Chemistry*, 2nd edn, Marcel Dekker, New York, p. 315 (1986).
- 3) K. Gotoh and Y. Nakata, *J. Oleo. Sci.*, **53**, 489(2004).
- 4) K. Gotoh, *J. Surfactants and Detergents*, in press.
- 5) C. J. van Oss, R. F. Giese and P. M. Costanzo, *Clay and Clay Minerals*, **38**, 151(1990).
- 6) K. Gotoh, Y. Nakata and M. Tagawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, in press.
- 7) K. Gotoh, T. Inoue and M. Tagawa, *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 982(1984).
- 8) J. D. G. Durán, A. Ontiveros, A. V. Delgado, F. González-Caballero and E. Chibowski, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **10**, 847(1996).