

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K13030

研究課題名（和文）最新の溶液統計熱力学理論に基づく界面活性剤の洗浄力評価手法の確立

研究課題名（英文）Establishment of evaluation method for detergency of surfactants based on the latest solution statistical thermodynamic theory

研究代表者

金崎 悠（Kanasaki, Yu）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・産総研特別研究員

研究者番号：90804667

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：洗浄力は、汚れ、洗浄剤、水の三者間の相互作用で決まるが、実際の洗浄では刻々と三者の相互作用が変化するため、相互作用を数値化することは難しい。相互作用から洗浄剤の構造と洗浄力の関係を把握するには、複雑化した洗浄の素過程を粗視化し、洗浄前後の汚れ、洗浄剤、水の三者間の相互作用変化が洗浄力へ及ぼす影響を把握する必要がある。本研究では、凝集体からの汚れの可溶化についてKirkwood-Buff積分により相互作用変化を数値化し、相互作用変化が洗浄力へ及ぼす影響を調べた。また、汚れの定量には、水晶振動子を利用したごく微量の汚れを定量できる洗浄性評価装置および評価手法を新たに構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、界面活性剤の構造と油や水との親和性、さらに溶液物性との関係を明らかにするための研究が数多く行われてきた。油や水との親和性をはかる指標には、親水・疎水バランス(HLB)があり、界面活性剤の親水基と疎水基の割合により、乳化剤や起泡剤、洗浄剤といった用途を決定する指標となっている。しかしながら、洗浄剤として用いられる界面活性剤の中で、どのような構造が洗浄に効果的であるのかを理解するための手法がない。本研究ではKirkwood-Buff積分を用いて相互作用変化から洗浄力を評価し、新たな洗浄剤を評価指標としての可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：Cleaning power is determined by the interactions between contaminants, detergent, and water. However, it is difficult to quantify the interactions because they change from moment to moment during practical cleaning. In order to understand the relationship between the structure of the detergent and the cleaning power from the interactions, it is necessary to coarse-grain the elementary processes of cleaning, which have become complicated, and to understand the effect of the change in the interactions between contaminants, detergent, and water before and after cleaning on the cleaning power. In this study, we quantified the interaction change for the solubilization of dirt from aggregates by Kirkwood-Buff integration and investigated the effect of the interaction change on the cleaning power. For the quantification of stains, we developed a new detergency evaluation device and evaluation method that can quantify very small amounts of contaminants using a quartz crystal microbalance.

研究分野：界面科学、被服管理学

キーワード：洗浄 溶液熱力学 可溶化 相互作用 染料 水晶振動子

1. 研究開始当初の背景

近年、環境対応型の洗浄剤の開発が訴求されており、少量で高い洗浄力をもつ新規洗浄剤の提案・開発が進められている。高い洗浄力をもつ洗浄剤の開発には、主成分である界面活性剤の構造設計が最も重要である。これは、界面活性剤の構造が、汚れへ吸着する界面活性剤の配向状態や吸着数、汚れの分散に関わる乳化・可溶化量に大きく影響するためである。界面活性剤の設計には、界面活性剤の構造から洗浄力がある程度予測できることが望ましいが、洗浄現象は界面活性剤と汚れの相性や、界面活性剤の周囲に存在する水の影響などを受け、洗浄力の要因を簡易に把握することが難しい。そのため、界面活性剤の構造と洗浄力の因果関係は未だ説明できていない。

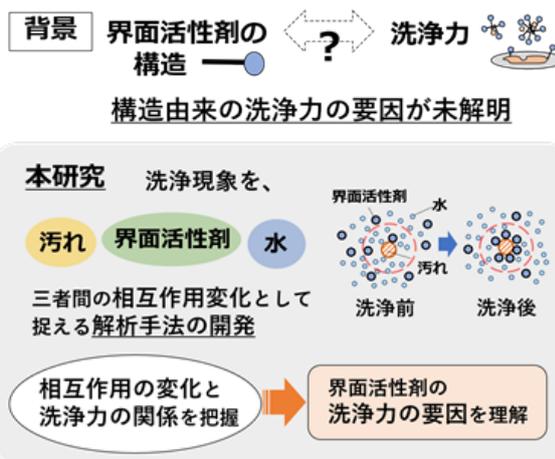


図1 本研究課題の概要

洗浄力は、汚れ—洗浄剤—水の三者間の相互作用で決まるが、実際の洗浄では刻々と三者の相互作用が変化するため、相互作用を数値化することは難しい。相互作用から洗浄剤の構造と洗浄力の関係を把握するには、複雑化した洗浄の素過程を粗視化し、洗浄前後の汚れ—洗浄剤—水の三者間の相互作用変化が洗浄力へ及ぼす影響を把握する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、洗浄現象を汚れ、洗浄剤、および水の相互作用の変化を分子レベルで捉え、相互作用の変化と洗浄力の関係を評価するための解析手法の開発を主目的とする。さらに、本解析手法を用いて、界面活性剤の構造を基軸とした洗浄力評価指標の基盤構築に貢献する。

溶液中の相互作用の変化を分子レベルで把握するには、溶液統計熱力学を用いた解析手法を構築する必要がある。本研究では、Shimizu ら[1, 2]が報告した、Kirkwood-Buff (KB) 積分から相互作用変化を数値化する手法を適用する。この方法は、図2に示すように、溶質分子近傍に存在する溶媒や共溶媒の数の変化を相互作用変化として捉える解析手法で、先行研究とは異なり、モデルや仮定を置かず、分析には実験データと統計熱力学の原理のみを使用して評価することが可能である。本研究では、溶質を汚れ、溶媒を水、共溶媒を洗浄剤と考え、「汚れ—水」「汚れ—洗浄剤」の相互作用変化を追跡し、洗浄力との関係について把握する。

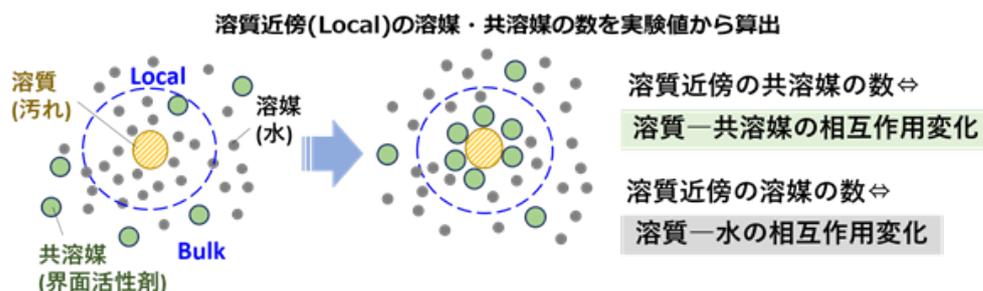


図2 溶液統計熱力学を用いた相互作用解析手法の概略

3. 研究の方法

(1) 洗浄中に脱離した汚れを定量できる評価系の構築

KB 積分を用いた相互作用の数値化には、洗浄中に脱離した汚れを定量する必要がある。従来法では洗浄中に脱離した汚れの定量ができなため、本研究では新たに水晶振動子 (QCM) を用いた洗浄性評価系を構築した。

QCM は、その電極に吸着した物質の質量を周波数変化から捉え、その場追跡できる圧電性素子である。液相中での測定も可能だが、付着物質の粘性変化が周波数に影響するためキャリブレーションの必要があるが、従来法では洗浄過程の解析に適用できなかった。そのため、QCM を用いた洗浄評価に関する先行研究では定性的な評価に留まり洗浄メカニズムの解析には至らなかった。そこで本研究では、同時測定した共振抵抗値から粘性変化を見積もり、粘性変化から周波数を補正することで汚れの絶対量を求めることで、洗浄性の定量的評価を可能にした。

(2) KB 積分を用いた相互作用の数値化

(1)で定量した汚れと体積変化から、「モデル汚れ—洗浄剤」「モデル汚れ—水」の相互作用の変化を KB 積分の変化量として算出する。本研究では、汚れ分子が凝集した状態から可溶化されるメカニズムを明確に描写するため、凝集体の排除体積の重なりを分離した KB 積分 (G'_{ij} および

G'_{u2}) から相互作用を解析する方法を提案した。汚れのモデルとしてアゾ系染料を、洗浄剤のモデルには尿素を用いた。

4. 研究成果

(1) 洗浄中に脱離した汚れを定量できる評価系の構築

図3に示すように微小天秤である水晶振動子 QCM を応用し、物性と速度論的特性を評価できる評価装置を構築した。具体的には、洗浄剤がバルクから表面へ拡散し吸着するプロセスを追跡できるようにセルの大きさを設計し、脂肪酸膜を汚れとしたモデル洗浄系を構築した。また、QCM を用いて液相中で測定を行う際、水晶板振動の周波数は、QCM に触れる物質のずり粘度変化の影響を受ける。洗浄過程の追跡においては、QCM に触れる物質の重量や粘度が刻々と変化するため、既存の解析法を適用した場合、質量変化を過大に評価してしまうことが問題であった。そこで本研究では、QCM で得た粘度変化と周波数変化からを用いて正確な重量変化を算出する手法を確立した(図4)。

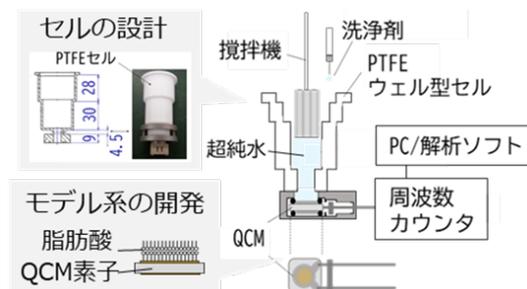


図3 汚れの脱離量を定量できる評価系の構築

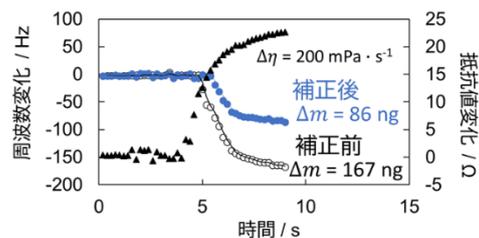


図4 QCM で得た粘度変化と周波数変化から算出した重量変化

(2) KB 積分を用いた相互作用の数値化

相互作用の強さは、可溶化量、密度、活量のデータから直接求めた KB 積分で表した。KB 積分は動径分布関数の積分から計算した。モデル汚れ—水およびモデル汚れ—洗浄剤の KB 積分 (G_{u1} および G_{u2}) は、バルク溶液と比較したモデル汚れ分子周辺の水および洗浄剤濃度の増分である。本研究では、凝集体の排除体積の重なりを分離した KB 積分 (G'_{u1} および G'_{u2}) についても評価した。

排除体積を考慮する前の KB 積分 (G_{u1} および G_{u2}) を図5に示すが、この場合は G_{u1} と G_{u2} の符号が逆で数値から相互作用の比較ができない。排除体積の算出にはモデル汚れの密度汎関数理論を用いた。 G_{u1} および G_{u2} から同じ排除体積の寄与を差し引き、排除体積を考慮した相互作用 (G'_{u1} および G'_{u2}) を算出した。すべてのモデル汚れにおいて、 G'_{u2} が G'_{u1} よりもはるかに大きく、モデル汚れ—尿素相互作用 (G'_{u2}) が、モデル汚れの尿素による可溶化を促進する支配的な寄与である。モデル汚れ—水相互作用 (G'_{u1}) の寄与がいずれの尿素濃度においても小さいことから、尿素による色素の水和変化が可溶化にほとんど寄与しておらず、本モデルにおいては「尿素がモデル汚れと強く相互作用し、可溶化や脱凝集を促進する」メカニズムが支配的であることがわかった。

以上の結果から、本研究で用いた KB 積分により、モデル汚れ—洗浄剤、モデル汚れ—水の相互作用変化から洗浄メカニズムについて評価できることを明らかにした。

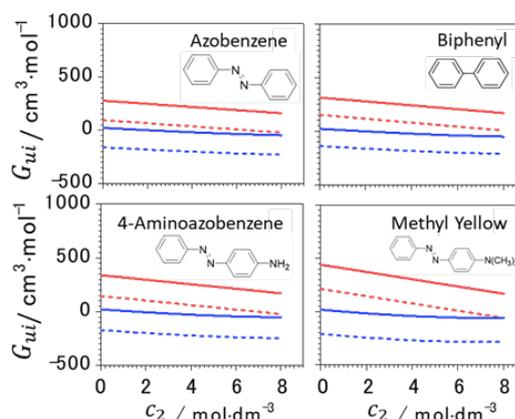


図5 KB 積分と尿素濃度の関係。モデル汚れ—水 (青, G_{u1})、モデル汚れ—洗浄剤 (赤, G_{u2})。破線は従来法、実線は排除体積を考慮した KB 積分を示す。

参考文献

- [1] S. Shimizu, *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101, 1195-1199.
- [2] S. Shimizu, N. Matubayasi, *J Phys Chem B*, 2014, 118, 10515-10524.,

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Seishi Shimizu, Yu Nagai Kanasaki | 4. 巻 274 |
| 2. 論文標題 Effect of solute aggregation on solubilization | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids | 6. 最初と最後の頁 209-214 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.molliq.2018.10.102 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 金崎 悠 |
| 2. 発表標題 溶液統計熱力学を用いた尿素による染料の可溶化メカニズムの解明 |
| 3. 学会等名 繊維学会秋季大会 染色化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|-------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 清水 青史 (Shimizu Seishi) | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|