

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：34407

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24500933

研究課題名(和文)超音波キャビテーションによる物理化学的作用を利用した洗浄法の検討

研究課題名(英文) Study for Cleaning and Washing using Mechanical and Chemical Action caused by Ultrasonic Cavitation

研究代表者

田川 由美子 (Tagawa, Yumiko)

大阪産業大学・経営学部・教授

研究者番号：40207808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：38 kHzおよび130 kHzの市販超音波洗浄機を用いて、水溶液中でポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリエステル布の超音波洗浄を行なった。モデル汚れとしてカーボンブラックとオレイン酸を用いた。その結果、同じ超音波出力の場合、38kHzの方が高い洗浄率が得られた。また、 $0.6\mu\text{m}$ より小さいカーボンブラック粒子は、130 kHzの方が洗浄率は大きかった。布洗浄では、NaOHおよびSDSの添加効果が認められた。38kHzの試作超音波洗浄機を用いて照射方向および布の洗浄ムラについて調べた。その結果、洗浄槽底面から照射した場合に洗浄率はやや高く、洗浄ムラは洗浄率と関係があることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The detergency of polyethylene terephthalate films and polyester fabrics in an aqueous solution was investigated using a commercial ultrasonic cleaning apparatus operating at 38 or 130 kHz. The model contaminants, carbon black (CB) and oleic acid (OA), were used. It was found that the detergency at 38 kHz was higher than that at 130 kHz for the same electric power. The particles smaller than $0.6\mu\text{m}$ were easily removed at 130 kHz. The detergency of fabrics was found to enhance in the presence of NaOH and SDS. The effect of the exposure direction of ultrasonic wave and uneven washing was investigated using a self-developed ultrasonic cleaning apparatus operating at 38 kHz. The results showed that the detergency of film and fabric irradiated from bottom of wash bath was slightly high and the uneven washing was related with detergency.

研究分野：生活科学一般、被服科学、被服管理、洗浄

キーワード：超音波洗浄 キャビテーション 周波数 照射方向 洗浄ムラ 洗浄性評価 画像解析

1. 研究開始当初の背景

超音波は工業洗浄として電子部品の精密洗浄や半導体ウェハーなどの超精密洗浄、卓上型洗浄機、実験器具の洗浄装置、商業用シミ取り洗浄機や小型シミ取りクリーナーをはじめ、幅広い分野で利用されている。近年は有害化学物質の分解、排水処理や有機微生物の殺菌、空気の除菌消臭などに利用され、環境負荷の少ない、新たな環境浄化技術として注目されている。

超音波が広く利用される要因として、「操作が簡単で安全性が高い」、「装置構成が単純」、「環境対応型の技術」が挙げられる。さらに、「使用水（洗浄液およびすすぎ水）の減量化」、「基質の損傷が少ない」というメリットがある。しかしながら、洗浄実験により軟質表面や布の超音波洗浄に関する基本情報を調べた研究は少ない。

持続可能な社会に向けた世界的な環境保全の動きを背景に、布洗浄に超音波を適用する技術を開発する意義は大きい。

2. 研究の目的

本申請では実験用超音波試験器を設計して実験に用い、キャビテーション現象と洗浄性の関係を調べ、布の超音波洗浄での最適洗浄条件を明らかにすることを目的とする。また、同時に2つの超音波を照射したり洗浄液を混合することで、超音波照射による洗浄性の向上や洗浄ムラ解消のための新しい洗浄法を試み、その妥当性について調べる。最終年度には、研究結果から得られた知見を実用系で検証するため、超音波洗浄各種洗浄試験機および家庭用電気洗濯機を用いて洗浄実験を行い、家庭での超音波洗浄について検証と問題点の把握を行なう。

3. 研究の方法

(1) 試料

洗浄基質には、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (UNITIKA 製 EMBLET, 厚さ 38 μm) およびポリエステル布 (東レトロピカル, 平織, 120g/m²) を用いた。汚れ物質には、固体粒子汚れのモデルには、1100 $^{\circ}\text{C}$ で焼成したカーボンブラック (東海カーボン製, 平均粒径 260 nm) を用いた。油污れのモデルにはオレイン酸 (化学用一級品) を使用し、インジケータとして油溶性染料 Sudan III (CI 26100) を混合した。洗浄液の調製には、水、塩化ナトリウム (NaCl, 化学用特級品)、水酸化ナトリウム (NaOH, 容量分析用 N/10)、およびドデシル硫酸ナトリウム (SDS, 和光純薬一級, 臨界ミセル濃度 8×10^{-3} mol/l) を用いた。水は、超純水製造システム (MILLIPORE 製 Direct-Q3 UV) を用いて作製した超純水 ($>18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) を使用した。

実験は $25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の実験室中で行った。

(2) 汚れの付着

① フィルムへの汚れの付着

カーボンブラックは超音波照射により水

分散液 (0.02 g/l) を調製して付着浴とした。この付着浴 80 ml の中に PET フィルム (50 \times 10 mm²) を垂直に浸漬し、磁気スターラーで攪拌 (100 rpm) しながら粒子を付着させ、乾燥させて洗浄実験に用いた。着色オレイン酸は、超音波照射によりオレイン酸 20 ml, Sudan III 0.02 g およびエタノール 300 ml を均一に混合させて付着液を作製した。この付着液を噴霧器に入れ、PET フィルム上に 2-3 回噴霧し (計約 0.6 μl)、乾燥させて洗浄実験に用いた。

② 布への汚れの付着

カーボンブラック/エタノール分散液 (0.20 g/l) およびオレイン酸 10 ml/スダン III 0.04 g/エタノール 190 ml の 2 種の汚染浴を調製した。各汚染浴 200 ml 中にポリエステル布 (50 \times 50 mm²) を浸漬して 5 分間超音波照射し、引き上げて乾燥させた。作製した汚染布は、洗浄直前に分光光度計 (日立製 U-3010) を用いて表面反射率 (表裏各 4 ヶ所) を測定し、平均値を求めた。

(3) 超音波洗浄機

① 市販超音波洗浄機

周波数 38kHz および 130kHz の超音波洗浄機 (KAIJO 製, PHENIX LEGEND, 周波数変調型) を用いた。洗浄槽には、樹脂製またはステンレス製洗浄槽 (特注, W340 mm \times D500 mm \times H250 mm) の底面に投込み式超音波振動子 (38 kHz : 64200VS 型, W320 mm \times D220 mm \times H80 mm, 130 kHz : 76207 型, W365 mm \times D280 mm \times H100 mm) を置き、外部の発振器 (38 kHz : 64106 型, 130 kHz : 76106L 型) で出力を制御した。このとき、電力計 (Sonic Fellow 製, SAW-60A) で測定した発振器からの出力電力を超音波出力 (W) とした。洗浄槽には水を満たし、液深は、38kHz では振動板から 70 mm, 130 kHz では 65 mm とした。また、洗浄槽には水温調節器を取付けて、水温を $25 \pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ に保った。

② 試作超音波試験機

超音波の出力および照射方向を変えて洗浄実験を行なうため特注品として製作依頼した (備品申請 : 本田電子株式会社, 図 1)。洗浄機は、振動子と洗浄槽 (W86 mm \times D100 mm \times H238 mm) が一体型で、洗浄槽の底面と 1

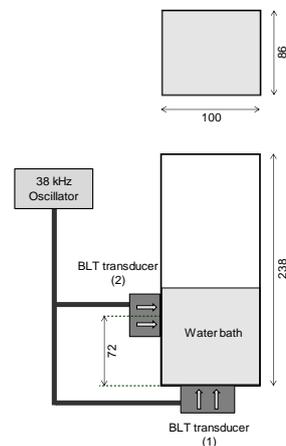


図1 試作超音波洗浄機

つの側面はステンレス製，3つの側面は洗浄過程が観察できるように硬質ガラス製にした。振動子には，38 kHz ボルト締めランジュバン (BLT) 型 (本多電子製，HEC-45402) を用い，洗浄槽の底面に1個，ステンレス製側面に2個を取り付けた。照射方向および超音波出力は，外部の発振器により調節した。洗浄槽の液深は，振動板から100 mm，液温は， $25 \pm 3^\circ\text{C}$ とした。

(4) フィルムの洗浄法と洗浄性評価

超音波が同様に照射されるように，洗浄槽や洗浄容器 (形，材質など)，洗浄液の液深・液温，洗浄位置などを定めて洗浄実験を行なった。洗浄液45 mlを満たしたガラスビーカー (40 mmφ×70 mm) に，汚れを付着させたフィルムを垂直に浸漬する。市販超音波洗浄機では，ガラスビーカーを振動板中央部に置いたステンレス製スノコ (W115 mm×D105 mm×H10 mm) の中央に設置した。洗浄後は，PET フィルムを引き上げて自然乾燥させた。洗浄液には，NaCl 水溶液 ($[\text{NaCl}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$)，NaOH 水溶液 ($[\text{NaCl}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ， $[\text{NaOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$)，または SDS 水溶液 ($[\text{NaCl}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ， $[\text{SDS}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) の3種を用いた。

試作超音波洗浄機では，超音波による音響流 (直進流) で動かないようにフィルムを金属枠で固定してガラスビーカー (68 mmφ×91 mm) に浸漬した。ビーカーは洗浄槽中央でビーカー底面が洗浄槽底面から50 mm上の位置にクランプで固定した。超音波は，底面振動子からのみ照射 (垂直照射，50W)，側面振動子からのみ照射 (平行照射，50W)，ならびに底面および側面振動子から同時照射 (2方向照射，各25W) の3種とした。

フィルムの洗浄性評価は，顕微鏡画像解析法を用いた。カーボンブラックでは，洗浄前後のフィルム表面を，金属顕微鏡 (OLYMPUS 製，BX51M) に取り付けられたデジタルカメラ (Lumenera 製，Lu 205) でモノクロ撮影し，コンピュータに取り込んだ (画像連結ソフト，Mitani Corporation 製，e-Tiling)。撮影画像は，画像解析ソフト (Mitani Corporation 製，WinROOF) を用いて二値化処理し，とくに大きな粒子 ($1.6 \mu\text{m}$ 以上) は削除した。洗浄率 (%) は，洗浄前後の粒子数の比から算出した。着色オレイン酸では，洗浄前後のフィルム表面をカラー撮影した。次に，画像解析ソフトを用いて，着色オレイン酸が付着していないフィルム部分を自動認識させることにより，着色オレイン酸付着部分の面積率を求めた。洗浄率は，洗浄前後の面積率の比から算出した。

画像の取り込み部位は，フィルム下端から10 mm上の5視野 (視野面積は，カーボンブラックでは 0.07 mm^2 ，着色オレイン酸では 0.40 mm^2) とした。撮影解像度は 1600×1200 pixels で，露光，ホワイトバランスなどの設定は，洗浄前後で同条件とした。

(5) 布の洗浄法と洗浄性評価

市販超音波洗浄機を用いる場合，洗浄液8 mlを満たしたガラスビーカー (68 mmφ×91 mm) にポリエステル汚染布を水平に浸漬し，フィルム同様にステンレス製スノコの中央に置いて超音波照射した。

試作超音波洗浄機の場合は，洗浄液25 mlを満たしたガラスビーカー (68 mmφ×91 mm) にポリエステル汚染布を水平に浸漬した。ガラスビーカーは，洗浄槽中央でビーカー底面が洗浄槽底面から50 mm上の位置にクランプで固定して超音波照射した。超音波は，垂直照射，平行照射ならびに2方向照射の3種とした。洗浄後は，布を引き上げて200 mlの水で30秒間のすすぎを行い，乾燥させた。洗浄布は，汚染布と同様に表面反射率を測定して平均値を求めた。洗浄率 (D%) は，ケルカームンク (Kubelka-Munk) の式を用いて算出した。

(6) 洗浄ムラの解析

洗浄性評価や汚れを定量するため，画像情報のRGB値を用いて解析する方法やアプリケーションを開発する研究などが行なわれている。ここでは，短時間で簡便に着色オレイン酸の洗浄ムラを調べるために，前出の市販の画像解析ソフトを用いて解析する手法を試みた。まず，スキャナー (EPSON，EP-850A) で洗浄布のカラー画像 (BMP形式，図2(a)) をコンピュータに取り込んだ。次に，カラー画像のモノクロ画像，カラー画像のRed成分，Green成分，Blue成分のモノクロ画像の4種を作成した (図2(b))。これらの中でGreen成分のモノクロ画像が，カラー画像の目視評価と最も対応していることがわかった。一般に，ヒトの眼の視感度は，緑スペクトルで高いことから，Green成分画像を用いることは妥当と考えられる。そこで，Green成分モノクロ画像の輝度分布の標準偏差値 σ を求めて，洗浄ムラの指標とした (図2(c))

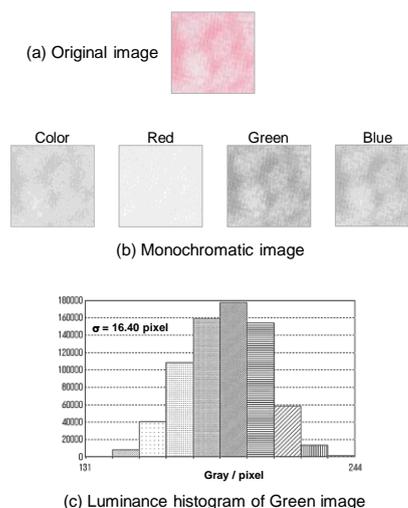


図2 洗浄ムラの解析法

4. 研究成果

(1) 超音波出力と周波数の影響

NaCl 水溶液中で、フィルムに付着させたカーボンブラックを洗浄したところ、いずれの周波数でも 5 分間で洗浄率が一定になった。また、超音波出力が増加すると洗浄率が大きくなり、38 kHz では 100 W、130 kHz では 200 W でほとんどの粒子が脱離することがわかった。また、38 kHz の方が小さい超音波出力で高い洗浄率が得られた。これは、周波数が低いほど洗浄に効果的なキャビテーションが発生することが示唆された。

さらに、カーボンブラックの粒子径と洗浄率の関係について調べた。洗浄条件は、NaCl 水溶液中で洗浄率が 50% 程度となる超音波出力、すなわち、38 kHz では 60 W、130 kHz では 100 W とした。図 3 は、得られた粒子径と洗浄率の関係を示す。0.6 μm より小さい粒子では 130 kHz の方が、0.6 μm より大きい粒子では 38 kHz の方がそれぞれ洗浄率は大きかった。この結果から、本実験系では 38 kHz に比べて 130 kHz では洗浄率は低い、小さい粒子が付着している系の洗浄には、130 kHz のほうが有利である可能性が示唆された。

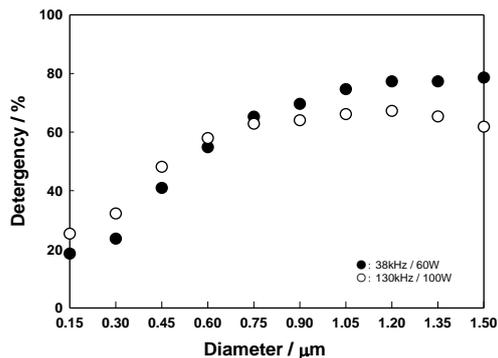


図3 カーボンブラック粒子径と洗浄率の関係

(2) 洗浄液組成の影響

フィルム洗浄では、カーボンブラックは、いずれの周波数においても、NaOH を添加すると洗浄率が増加したが、界面活性剤 SDS を添加すると洗浄率は減少した。一般に、低粘性、高表面張力、低蒸気圧の液体ほど強いキャビテーションが発生するとされている。したがって、SDS の添加により洗浄液の表面張力が低下してキャビテーション強度が小さくなり、洗浄率が低下したものと考えられる。着色オレイン酸では、NaCl 水溶液中では洗浄率は著しく小さいが、NaOH のみならず SDS を添加した場合も、いずれの周波数ともに洗浄率は 90% 以上であった。中和、乳化、ローリングアップなどによりオレイン酸の除去が促進されるが、SDS 添加系でもこれらの除去促進効果が、キャビテーション強度の低下を補ったものと考えられる。

ポリエステル布の洗浄では、38kHz および 130kHz とともに超音波出力を 250 W とし

て行った。いずれの汚れと周波数の組み合わせにおいても、NaOH または SDS を添加することにより洗浄率は増大した。また、NaOH または SDS の添加効果は、130 kHz に比べて 38 kHz で、カーボンブラックに比べて着色オレイン酸で顕著だった。なお、布からのカーボンブラックの洗浄では、フィルムの結果とは異なり、SDS 添加効果が認められた。その理由については、現在のところ不明である。

(3) 超音波の照射方向の影響

フィルムの洗浄実験を、NaCl 水溶液、NaOH 水溶液、SDS 水溶液中で行った。その結果、超音波の照射方向の違いにより洗浄率に大きな差は認められなかった。しかしながら、垂直照射の場合に洗浄率がやや高く、平行照射および 2 方向照射の場合に洗浄率が低いことがわかった。また、SDS 水溶液中で超音波の照射方向を変えて汚染布の洗浄実験を行った。図 4 は、オレイン酸汚染布 (白) とカーボンブラック汚染布 (黒) の洗浄率と超音波出力との関係を示す。いずれの照射方向でも超音波出力が大きいほどオレイン酸の洗浄率が増加する傾向が認められた。また、超音波出力 50W では、いずれの汚れとも垂直照射、すなわち、底面から布面に対して垂直に超音波を照射した場合に最も洗浄率が高く、フィルム洗浄の場合と同じ傾向を示すことがわかった。側面から布面に対して超音波を平行照射した場合、布面に対して平行に超音波が照射されることや、硬質である洗浄槽壁面からの反射波の影響などが考えられる。また、2 方向照射の場合は、伝搬の方向が異なる超音波が干渉して、洗浄の機械力として有効に働かなかった可能性が示唆される。ルミノール法により超音波場を調べたところ、側面から照射した場合に最も明るく発光し、超音波化学反応がさかんであることが観察された。したがって本実験系では、超音波化学反応が布洗浄には有効に働かないことが示された。重なる超音波場の周波数の組み合わせや重ね合わせ位置、超音波出力バランスなどの影響を受け、2 方向照射が超音波化学反応にもマイナス効果になることも指摘されている。2 方向照射により洗浄効果を得るためには、さらに実験が必要と考えられる。

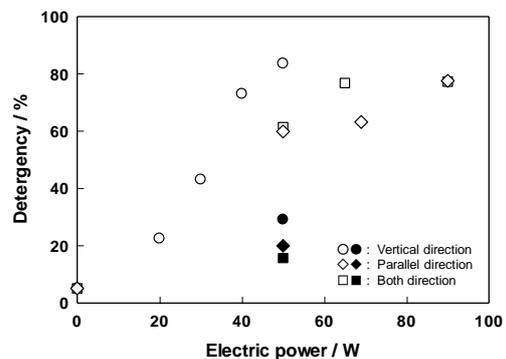


図4 超音波の照射方向と洗浄率の関係

(4) 洗浄ムラの解析

図5は、オレイン酸洗浄布で得られた洗浄ムラの指標 σ と洗浄率の関係を示したものである。実験結果から、超音波照射方向によって、洗浄ムラに差異は認められなかった。一般に、洗浄率のように0%~100%の間をとる指標のバラツキは、50%程度の部分で一番大きくなるが、本実験結果からも同様の傾向が示された。

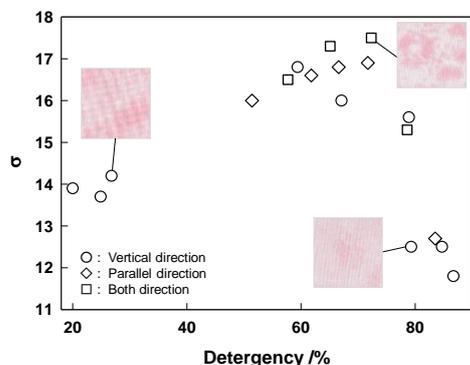


図5 オレイン酸の洗浄ムラと洗浄率の関係

(5) 超音波洗浄機の実用性

回転ドラム型洗浄試験機 Wascator を用いて布の洗浄実験を行い、超音波洗浄機との比較を行なった。その結果、超音波洗浄では洗浄率は同程度であるが機械力は小さく、布の損傷が少ないことがわかった。また、家庭用電気洗濯機(たて型、ドラム型)を用いて JIS 湿式人工汚染布の洗浄実験を行った。洗濯機へ投入前の前処理として1分間超音波照射、または洗浄液に浸漬して通常洗浄を行なった。しかしながら前処理の効果は無く、超音波洗浄機と家庭用電気洗濯機の併用、あるいは超音波洗浄機の家庭での利用法についてさらに検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 田川由美子, 後藤景子, 超音波を用いた洗浄における周波数および照射方向の効果, 日本繊維製品消費科学, 査読有, 57 巻 8 号, 2016, 未定
- ② 後藤景子, 中谷博美, 徳安恵里菜, 超音波を利用した繊維集合体の高性能洗浄法の検討, 繊維学会誌, 70 巻, 2014, 273-280
- ③ Keiko Gotoh, Yu Nagai, Yumiko Tagawa, Evaluation of removal of model particulate and oily soils from poly(ethylene terephthalate) films by microscopic image analysis, Journal of oleo science, 査読有, 62 巻, 2013, 73-79

[学会発表] (計 9 件)

- ① 田川由美子, 洗濯はサイエンス, 洗う! サイエンス, 2015. 12. 23 (神戸青少年科学館)
- ② Yumiko Tagawa, Keiko Gotoh, Influence of Frequency on Ultrasonic Cleaning of PET in Aqueous Solutions, The 10th World Surfactant Congress and Business Convention, 2015. 6. 1-3 (Istanbul, Republic of Turkey)
- ③ 田川由美子, 後藤景子, 超音波を用いた汚れ洗浄への周波数および照射条件の検討, 日本繊維製品消費科学会 2015 年年次大会, 2015. 6. 28 (信州大学)
- ④ 田川由美子, 後藤景子, 超音波を用いた効果的な洗浄, 日本繊維製品消費科学会 2014 年年次大会, 2014. 6. 28-29 (京都工芸繊維大学)
- ⑤ 田川由美子, 永井悠, 後藤景子, PET 表面の洗浄への超音波場の影響, 第 45 回洗浄に関するシンポジウム, 2013. 11. 11-12 (タワーホール船堀)
- ⑥ Yumiko Tagawa, Yu Nagai, Keiko Gotoh, Ultrasonic cleaning of PET surfaces in aqueous solutions, The 9th World Surfactant Congress and Business Convention, 2013. 6. 10-12 (Barcelona, Spain)
- ⑦ 田川由美子, 永井悠, 後藤景子, 水溶液中での超音波によるモデル汚れの洗浄特性について, 日本家政学会第 65 回大会, 2013. 5. 18-19 (昭和女子大学)
- ⑧ Yumiko Tagawa, Yu Nagai, Keiko Gotoh, Cleaning of polyethylene terephthalate film in aqueous solutions using ultrasonic waves, World Congress on Oleo Science 2012, 2012. 9. 30-10. 4 (Sasebo, Japan)
- ⑨ 永井悠, 田川由美子, 後藤景子, ポリエチレンテレフタレート表面の洗浄性向上のための検討, 日本家政学会第 64 回大会, 2012. 5. 13 (大阪市立大学)

[図書] (計 1 件)

- ① 増田智恵, 田川由美子, 後藤景子 他 7 名, 三重大学出版会, ファッションブル衣生活 — 選び・着て・装い・管理する情報の提供一, 2014, p. 109

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田川 由美子 (TAGAWA Yumiko)
大阪産業大学・経営学科・教授
研究者番号: 40207808

(2) 研究分担者

後藤 景子 (GOTOH Keiko)
奈良女子大学・生活環境学部・教授
研究者番号: 30243356