

平成 21 年 6 月 16 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18500585  
 研究課題名 (和文) 水晶振動子を用いたナノグラム質量分解能での洗浄性評価と理論的解析  
 研究課題名 (英文) Evaluation of detergency with mass resolution in nanogram using a quartz crystal microbalance and its theoretical analysis  
 研究代表者  
 田川 由美子 (TAGAWA YUMIKO)  
 神戸ファッション造形大学・ファッション造形学部・准教授  
 研究者番号：40207808

研究成果の概要：新しい洗浄システムの開発には、洗浄性評価法の確立が必要である。本研究では、水晶振動子を利用した洗浄性評価法を用いて、水/エタノール混合液中で基質からの粒子の洗浄を行った。その結果、エタノールの添加により洗浄性が向上する粒子と基質の組み合わせがあることがわかり、洗浄に伴う自由エネルギー変化および洗浄液のぬれ性でよく説明できた。このことから、水晶振動子法は固体粒子汚れの洗浄性を評価できることがわかった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,000,000	0	2,000,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,700,000	510,000	4,210,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：洗浄メカニズム 洗浄性評価 固体粒子汚れ 水晶振動子 表面反射率 接触角  
ぬれ性 表面自由エネルギー

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、ドライクリーニングに用いられている有機溶剤による土壌汚染や大気汚染が問題になっていることから、これに替わる新しい溶剤や洗浄システムの開発が望まれている。これらの開発のためには、洗浄現象を正確に捉えることができる洗浄性評価法を確立し、洗浄のメカニズムを解明する必要がある。

(2) 洗浄性評価には、従来、実際に着用した衣類、天然汚れや人工汚れを付着させた布

などが用いられている。しかし、実際の洗浄系は複雑なうえ、これらの方法では汚れの洗浄性が定量できないため学術的取扱いや一般化が難しいと考えられる。そこで我々は、汚れ物質—洗浄基質—洗浄液から成るよく規定されたモデル洗浄系を用いて洗浄実験を行い、洗浄現象の解明をこれまですすめてきた。近年は、水晶振動子 (QCM) を洗浄基質に利用すればナノグラムオーダーで汚れ物質の付着脱離挙動が定量的に追跡できると考え、モデル油汚れの洗浄性評価を行って

きた。

(3) これまで光学顕微鏡を用いて、石英板基質上でのポリマー粒子を係数して、粒子の付着・脱離現象を視覚的に評価してきた。しかし、この方法では視野や適用可能な系に制限があるほか、光学顕微鏡の分解能以下の超微粒子の観察は不可能である。本研究では、発振回路素子として通信、時計、各種エレクトロニクス回路に使われている QCM を微小質量天秤として使い、ナノグラムの質量分解能で粒子の付着量測定を行う。また、QCM は、電極表面を高分子物質で被覆することにより様々な洗浄基質が作製可能であるという利点が挙げられる。

## 2. 研究の目的

一般的に、QCM は真空中で用いられることが多く、水中での洗浄現象を調べるのに用いられた研究例は少ない。本研究では、モデル洗浄系を用いて固体粒子汚れの洗浄性の定量評価に QCM を利用できるか調べた (QCM 法)。また、人工汚染布を作製して洗浄実験を行い、表面反射率を用いた洗浄性評価法と QCM 法との比較検討を行った。さらに、固体粒子汚れの洗浄メカニズムの理論的解析を行い、新しい洗浄法の提案を試みた。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料

固体粒子汚れのモデルには、ポリエチレン (PE) (製鉄化学製、平均粒子径  $4.0 \mu\text{m}$ 、密度  $0.92 \text{ g/cm}^3$ )、ナイロン 12 (Nylon 12) (東レ製、平均粒子径  $5.0 \mu\text{m}$ 、密度  $1.02 \text{ g/cm}^3$ )、カーボンブラック (CB) (東海カーボン株式会社製、平均粒子径  $0.26 \mu\text{m}$ 、密度  $1.86 \text{ g/cm}^3$ ) およびポリスチレンラテックス (PSL) (コアフロント株式会社、 $0.20 \mu\text{m}$ 、密度  $1.03 \text{ g/cm}^3$ ) を用いた。

洗浄基質には、高分子膜と布を用いた。高分子膜は、QCM ((株) ユーエスアイ製 AT-cut 9 MHz、電極面積  $63.6 \text{ mm}^2$ ) の金電極表面に高分子物質を次項 (2) に示す方法で被覆させた膜表面および PE 膜に紫外線照射して親水化した表面を用いた。標準基質として QCM の金電極表面を使用した。図 1 は、QCM を利用した洗浄性評価システムの概略図である。QCM は水晶の薄板を金電極で挟んだ構造を持ち、電圧を印加すると金表面に付着した物質の重量に比例して周波数が増加する。QCM の金電極上に付着した物質の質量は、Sauerbrey の式を用いて算出した。本実験に用いた QCM の場合、1 Hz の周波数変化は、約  $0.87 \text{ ng}$  の付着量変化に相当する。

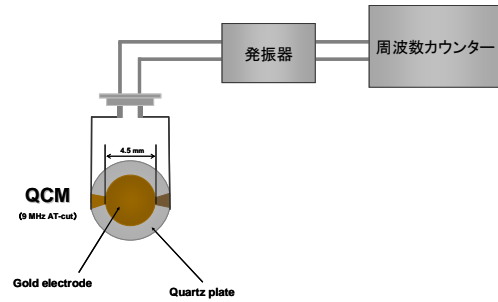


図 1 洗浄性評価システムの概略図

布には、PE (関西衣生活研究会)、Nylon6 (日本工業規格)、ジアセテートおよびトリアセテート (中尾フィルター株式会社) のフィラメント織物を用いた。

実験に用いた試薬は全て化学用特級品を使用した。水は、超純水製造システム (平成 18 年度購入、MILLIPORE 製 Direct-Q 3 UV、 $>18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) を用いて精製したものを実験に供した。実験は全て  $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  で行った。

### (2) 高分子膜の作製

QCM の金電極表面に高分子物質を被覆して洗浄基質を作製した。高分子物質には、PE、Nylon 6、トリアセテート (Scientific Polymer Products Inc.) およびジアセテート (キシダ化学) を用いた。PE はキシレン、Nylon 6 はフェノール/ベンゼン (体積比 1/3)、トリアセテートはメタノール/塩化メチレン (体積比 1/5)、ジアセテートはアセトンを用いて溶解した。次に、スピコーターに取り付けた QCM の金電極上にこれら溶液を  $0.01 \text{ ml}$  滴下し、QCM を  $8000\text{--}9000 \text{ rpm}$  で回転させて溶剤を揮発させた。この過程を 2 回繰り返す方法で金電極上に高分子膜を形成させた。成膜は全て、ドラフト (平成 18 年度購入、アズワン株式会社製 卓上ドラフト) 内で行った。

高分子膜を形成する前後の QCM の周波数変化から高分子膜の平均厚さを調べたところ、いずれの高分子膜も数十  $\text{nm}$  であることがわかった。得られた各高分子膜の平均表面粗さは原子間力顕微鏡を用いて調べたところ、いずれも  $\text{nm}$  オーダーになり、粒子の大きさ ( $\mu\text{m}$ ) と較べると、ほぼ平坦な表面と考えることがわかった。基質表面のぬれ性の指標として、水の前進接触角を次項 (3) の方法で調べたところ、PE:  $99.6^\circ$ 、Nylon6:  $73.3^\circ$ 、ジアセテート:  $69.2^\circ$ 、トリアセテート:  $75.6^\circ$ 、金電極表面:  $69.2^\circ$  となり、異なる洗浄基質が得られたことが分かった [雑誌論文 ③⑤]。

### (3) 接触角および表面張力の測定

高分子膜上の洗浄液の接触角 ( $\theta_s$ ) および洗浄液の表面張力 ( $\gamma_l$ ) は、接触角測定システム (ASC products 製 VCA Optima-EX) を用いて、それぞれセシルドロップ法およびペンダントドロップ法により測定した。その結果、エタノール濃度が増大すると、各基質の接触角は減少し、洗浄液の表面張力も小さくなった。

#### (4) 洗浄実験

##### ① 高分子膜への粒子の付着と脱離

高分子膜表面への粒子の付着は、粒子分散液に予め周波数を測定した QCM を浸漬して、スターラーでゆっくりと攪拌しながら 2 時間浸漬した。QCM は引き上げた後に乾燥させて周波数を測定し、付着前後の周波数変化から高分子膜に対する粒子の付着重量 ( $M_D$ ) を求めた。次に、粒子を付着させた QCM を洗浄液中に垂直に浸漬し、攪拌洗浄の場合 (PE 粒子、Nylon 粒子) は 60 分間、超音波洗浄 (平成 19 年度購入、株式会社 KAIJO 製) の場合 (CB 粒子、PSL 粒子) は 20 分間の洗浄を行った。超音波は、超音波音圧計 (平成 19 年度購入、本多電子製 HUS-5) により出力 (5 mV) を監視しながら照射した。洗浄液には、 $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> の塩化カリウムを含む水/エタノール混合液 (体積分率) を用いた。洗浄後は QCM を引き上げて乾燥し、周波数を測定して洗浄前後の周波数変化から脱離した粒子重量 ( $M_R$ ) を求めた。粒子の洗浄率は、 $M_R / M_D$  として算出し、視覚的にも確認した (平成 18 年度購入、株式会社島津理化製 顕微鏡デジタルシステム Moticam 2000、)。

##### ② 人工汚染布の作製と洗浄

人工汚染布を作製するため、布を 5 cm×5 cm に切断して、カーボンブラックのエタノール分散液に浸漬し、5 分間超音波照射しながら粒子を付着させた。布を引き上げ乾燥させてデシケーター中で一晩保存した後、分光光度計を用いて表面反射率 (5 枚重ねにして表裏各 4 ヶ所) を測定して平均値を求めた。汚染布 1 枚を洗浄液として調製した水/エタノール混合液中に浸漬して、超音波洗浄を 20 分間行った。汚染布は洗浄後乾燥させ、上記の方法で表面反射率を測定して平均値を求めた。洗浄率は、洗浄前後の反射率を Kubelka-Munk の式に代入して算出した。

##### (5) CB 粒子の分散安定性の評価

洗浄液中のカーボンブラック粒子の分散安定性を光透過率を測定して調べた。種々の体積比の水/エタノール混合液にカーボンブラックを加え、5 分間超音波を照射した後 6 時間静置した。上澄み液 5 ml を採り、分光

光度計を用いて光透過率を測定し、分散安定性の指標とした。その結果、エタノール濃度が増すと光透過率が減少する傾向が認められた [学会発表①②]。

#### 4. 研究成果

##### (1) 粒子汚れの洗浄性

##### ① PE 粒子および Nylon 粒子の洗浄性

各種高分子膜からの粒子の洗浄率を図 2 に示す。粒子、基質および液体の種類により異なる洗浄率が得られた。特に水中ではナイロ粒子の方がポリエチレン粒子よりも脱離しやすい傾向があることがわかった。また、いずれの粒子-基質の組み合わせにおいても、エタノールを添加した水溶液では、添加していない水溶液よりも洗浄率が大きい傾向が認められた [学会発表⑤]。

PE 膜に紫外線を照射して親水化した膜表面からの PE 粒子の洗浄性を調べたところ、水中では洗浄率は増大したが、水/エタノール混合液中では大きな変化が認められなかった。

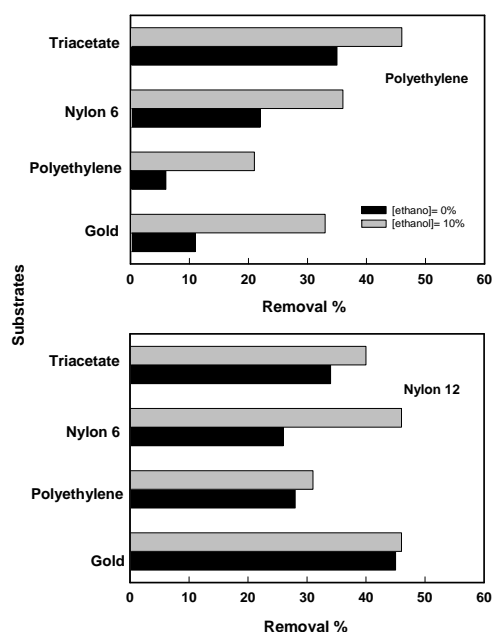


図2 各種基質からの PE 粒子 Nylon 粒子の洗浄率

##### ② CB 粒子および PSL 粒子の洗浄性

CB 粒子の高分子膜および人工汚染布からの洗浄率と洗浄液のエタノール濃度の関係を図 3 に示す。膜、布いずれの場合も、Nylon、ジアセートの方が疎水性基質である PE に比べて粒子は脱離しやすかった。また、布よりも膜の方が粒子の洗浄率が大きく、CB 粒子の大きさが影響していることが予想された。

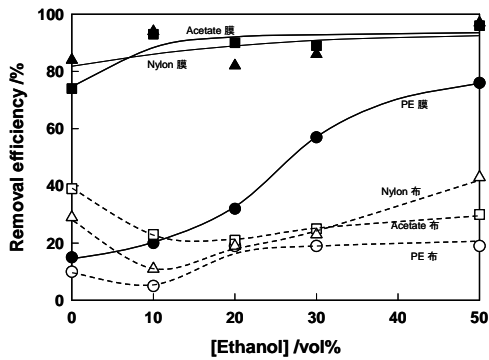


図3 CB粒子の洗浄率とエタノール濃度の関係

また、高分子膜に較べて繊維は軟質で超音波の機械力が洗浄に有効に働かないことや布の構造が複雑であることも原因していると考えられる。エタノールの添加効果を見ると、膜基質では認められ、ポリエチレン膜で著しかった。布では、いずれもエタノール添加による洗浄性の向上はわずかであった[学会発表②]。

親水化したPE膜では、親水化しないPE膜よりは洗浄率が大きくなり、これまでの知見と矛盾しない結果が得られた。

PSL粒子は、金基質ではエタノール濃度が増大すると洗浄率が減少し、現象をよく説明できなかった。

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の添加により、CB粒子の基質からの脱離が促進され、PE基質(疎水性)で大きな効果が認められた。QCMは、高分解能のため粒子の付着量と同時にSDS分子の吸着を検出する。そこで、SDS水溶液で洗浄後、水ですすいで膜表面に残ったSDS分子を除去する操作を行った。

#### (2) 基質の表面自由エネルギー

表面自由エネルギーの各成分が既知の3種(水、エチレングリコール、ジヨードメタン)の液体を用いて接触角を測定し、Young-Dupréの式を用いて各基質の表面自由エネルギーの成分を算出した。その結果、金表面にくらべ高分子膜を被覆させた表面は、表面自由エネルギーの酸-塩基成分が小さいことがわかった。最も小さかったのはPE、次にトリアセテート、Nylon 6、ジアセテートとなり、化学構造から予測される序列と矛盾がない結果が得られた[雑誌論文③]。

#### (3) 粒子の洗浄率と洗浄に伴う自由エネルギー変化の関係

洗浄現象を界面化学的にみると、基質-汚れの界面が消失し、新たに基質-液体および

汚れ-液体の界面が生成される過程に相当すると考えられる。そこで、洗浄前後の自由エネルギー変化 $\Delta G_R$ を求めたところ、全ての洗浄系で正の値となり、攪拌や超音波照射が粒子除去の機械力となっていることが示唆された。図4は、PE粒子、Nylon粒子の洗浄率と $\Delta G_R$ の関係を示す。また、図5は、金基質、PE膜、トリアセテート膜からのCB粒子の洗浄率と $\Delta G_R$ の関係を示す。いずれの粒子と基質の組み合わせにおいても、 $\Delta G_R$ が大きいほど洗浄率が小さくなる傾向が認められた[雑誌論文③][学会発表③]。

水酸化ナトリウム存在下では、同じエネルギー変化でもPE粒子が脱離しやすいことが示された[学会発表④]。

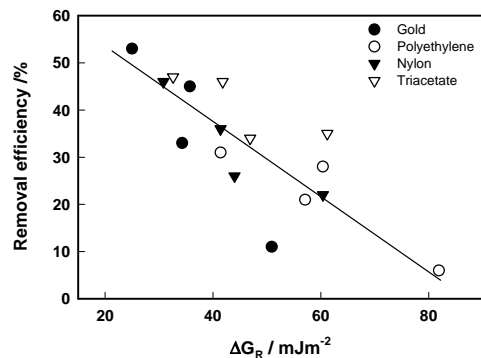


図4 PE粒子 Nylon粒子の洗浄率と自由エネルギー変化の関係

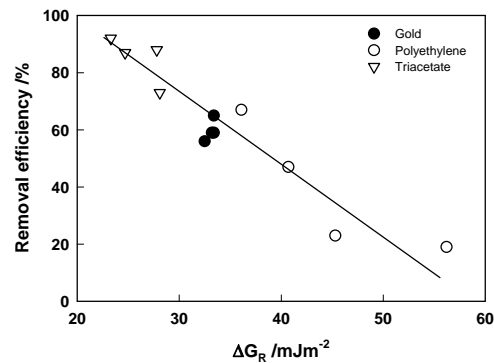


図5 CB粒子の洗浄率と自由エネルギー変化の関係

#### (4) 洗浄率と洗浄液のぬれ性との関係

洗浄は、汚れ粒子-基質界面に洗浄液が浸透することによりはじまる。そこで、洗浄液のぬれ力( $\gamma_L \cos \theta_s$ )と粒子の洗浄率との関係について調べた(図6)。その結果、ぬれ力が増大すると粒子の脱離率が增大する傾向が認められ、高分子膜ではその傾向が著しく、布ではわずかに観察された。このことからぬれ力が粒子の脱離に影響していることが確認された。また、Nylon膜、ジアセテート膜の洗浄率がいずれのエタノール濃度で

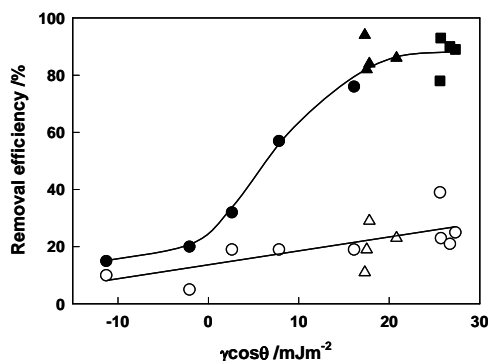


図6 洗浄率とぬれ性の関係

も大きかったのは、いずれの濃度でもぬれ力が大きかったためであることがわかった[雑誌論文①] [学会発表①]。

洗浄率のエタノール濃度依存性が、膜と布で大きく異なるのは、洗浄性評価法の違いに起因する可能性があると考えた。すなわち、膜では付着した粒子重量から、布では表面反射率からそれぞれ洗浄率を求めている。表面反射率は付着した粒子の絶対量のみならず、粒子径に影響されると考えられる。粒子分散液の光透過率の測定結果から、エタノールの添加により粒子径が小さくなることが示唆された。この結果から、ぬれ力が増大しても布の洗浄率上昇がわずかだった原因の一つとして、粒子径の減少により洗浄後の表面反射率が小さく見積もられたことが考えられる[学会発表②]。

#### (5) QCMを用いた洗浄性評価

QCMを利用した洗浄性評価法により調べられた固体粒子汚れの洗浄性は、粒子、基質および媒質の表面自由エネルギーおよび洗浄液のぬれ性により基本的に説明できた。このことから、QCMを用いて固体粒子汚れの洗浄性評価が可能であることがわかった。近年、洗浄機構解明のための基礎的研究が減少してきており、本研究は国内外の洗浄研究において意味深い。

#### (6) 新しい洗浄法の提案

ドライクリーニングの代替溶剤として、エタノール水溶液を取り上げて洗浄特性を調べた。エタノール水溶液は洗浄基質と粒子の組み合わせによって洗浄効果が異なり、疎水性基質では洗浄性が向上した。

サブミクロンサイズの粒子の洗浄に超音波を機械力として適用したところ、各種膜およびPE布で洗浄率が向上した。今後は、超音波により高い洗浄効果が得られる洗浄システムの開発にむけて検討を進める予定である。

## 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 5 件)

- ① Y. Tagawa, K. Gotoh, “Detergency of particulate soils in water/ethanol mixtures as assessed with a quartz crystal microbalance technique”, Proc. of 44<sup>th</sup> wfk International Detergency Conference, 1005-1009, (2009), (査読無)
- ② K. Gotoh, Y. Tagawa, I. Tabata, “A Quartz Crystal Microbalance Simulation to Examine the Effect of Ultraviolet Light Treatment on Characteristics of Polyethylene Surface”, J. Oleo Sci., 57, 495-501, (2008) (査読有)
- ③ 田川由美子, 後藤景子, “固体粒子汚れの洗浄性に及ぼす表面自由エネルギーの影響”, 繊維製品消費科学, 48, 389-395, (2007) (査読有)
- ④ 田川由美子, “固体粒子汚れの脱離に関する基礎的研究”, 洗濯の科学, 第52巻第3号, 67, (2007), (査読無)
- ⑤ K. Gotoh, Y. Nakata, M. Tagawa, “Evaluation of particle deposition in aqueous solutions by the quartz crystal microbalance method”, Colloid and Surfaces A, 272, 117-123, (2006) (査読有)

[学会発表] (計 5 件)

- ① Y. Tagawa, K. Gotoh, “Detergency of particulate soils in water/ethanol mixtures as assessed with a quartz crystal microbalance technique”, 44<sup>th</sup> wfk International Detergency Conference, (2009. 5. 12-14)
- ② 田川由美子, 後藤景子, 高分子基質からのカーボンブラックの洗浄性評価, 第40回洗浄に関するシンポジウム, (2008. 10. 31)
- ③ 田川由美子, 後藤景子, 水晶振動子法を利用したカーボンブラックの洗浄性評価, 日本家政学会第60回大会, (2008. 5. 31)
- ④ K. Gotoh, Y. Tagawa, “Evaluation of Soil Removal by Quartz Crystal Microbalance Technique”, 6<sup>th</sup> World Conference on Detergents, (2006. 10. 12)

- ⑤ 田川由美子, 後藤景子, “固体粒子汚れの脱離におよぼす表面自由エネルギーの影響”, 日本家政学会第58回大会, (2006. 5. 28)

[図書] (計 1 件)

- ① 牛田智, 片山倫子, 大津玉子, 菅沼恵子, 田川由美子 他, “被服整理学「第6章 洗淨力の試験法と評価」”, 社団法人 日本衣料管理協会, 39-46, (2008)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田川 由美子 (TAGAWA YUMIKO)  
神戸ファッション造形大学・ファッション造形学部・准教授  
研究者番号：40207808

### (2) 研究分担者

(平成 18-19 年度)  
後藤 景子 (GOTOH KEIKO)  
京都教育大学・教育学部・教授  
研究者番号：30243356

### (3) 連携研究者

(平成 20 年度)  
後藤 景子 (GOTOH KEIKO)  
京都教育大学・教育学部・教授  
研究者番号：30243356