

洗淨理論[3]：固体汚れの洗淨メカニズム

(Ver.1.00, 2004.12.14)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

前回は油汚れの洗淨メカニズムについて説明しましたが、今回は固体汚れの洗淨メカニズムについて説明しましょう。

固体汚れの洗淨を科学的に捉える場合、ミクロな視点とマクロな視点の2面から考える必要があります。ミクロな視点とは、固体汚れ同士、または固体汚れと汚れが付着する対象である基質との間の引力と斥力とのバランス、そしてマクロな視点とは機械作用の影響です。

固体汚れの洗淨機構

【DLVO理論】

次の引力と斥力から考える理論

【ファンデルワールス力】

分子間に働く引力

【電気二重層による斥力】

電氣的な反発力

【機械作用】

洗淨に作用する機械作用の影響

ミクロな視点での理論は DLVO 理論という疎水コロイドの安定性に関する理論を土台として理解できません。DLVO とはソ連の Derjaguin と Landau、オランダの Verwey と Overbeek の頭文字をとったものです。DLVO 理論では、水中の微粒子の安定性について、粒子間に引力と斥力が作用しているとの前提で考え、引力が斥力を上回れば粒子は凝集し、斥力が引力を上回れば粒子が凝集することなく安定化するとみなします。

ここで取り上げる引力とは、ファンデルワールス引力、またはロンドンファンデルワールス引力とよばれる分子間引力です。この引力は分子間距離の7乗に反比例するので、分子間の距離が小さくなるとその値は非常に大きくなるが、距離が大きくなると急激に引力が小さくなります。本来は分子レベルで扱われる引力ですが、分子の集合で

ある微小粒子同士、または微小粒子と平面基質との間にも同様の引力が作用すると考えられます。

一方、斥力は電氣的な反発力によって生じます。

水中では汚れ粒子も繊維も一般には負の電位を帯びる傾向にあります。セルロース繊維は本来、電氣的には中性のはずですが、漂白などによって -COOH のカルボキシル基を生成します。すると水中ではこの部分が -COO⁻ となり負の表面電位が生じます。液性をアルカリ側にすると、その傾向は著しくなり、より大きな負の表面電位が生じます。レーヨン、ビニロン、ポリエステルなども同様に -COOH を有しており、負に帯電します。アクリル繊維は -SO₃H のスルホン酸基を有するため水中で -SO₃⁻ を生成するので、やはり負に帯電します。

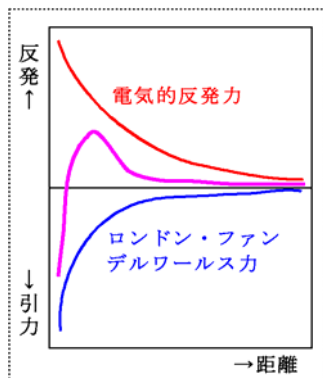
蛋白質系の基質は -COOH と -NH₂ を有し、それぞれ水中では -COO⁻、-NH₃⁺ となり正と負の両方に帯電することができますが、一般には pH が 3~5 程度が両者の釣り合う等電点であるため、中性以上の pH の水溶液中では負の表面電位を帯びることになります。

有機系汚れの多くも上記と同様に負に帯電します。また、金属酸化物や水酸化物の表面電荷は pH に依存し、例えば酸化鉄では pH7~8 付近で電荷が 0 となります。よって、アルカリタイプの洗剤液中では負に帯電します。

粒子表面が負の電荷を帯びれば、水中のカチオンがその表面に近づいてきます。そして固体表面は負で、水相では固体表面近くに多くの正の電荷を有したカチオン（陽イオン）が並び、固体表面から遠ざかるに従ってカチオンの濃度が低くなるという状態が形成されます。固体表面に接した状態でカチオンが吸着した層をステルン層、そこから液中に向けてカチオンが拡散するような状態で存在する層が拡散層とよばれる部分です。こ

の、負の表面電位から正の電荷を有するカチオンに続く雰囲気を電気二重層とよびます。この電気二重層同士は反発しあうことになるので、負の表面電位を帯びた粒子同士、または粒子と繊維等の固体基質との間では斥力が生まれるのです。

DLVO理論より



ロンドンファンデルワールス引力と電気二重層による反発力を、粒子間の距離の関数として同じグラフ上に描き、その引力と斥力の和を求めると上図の中間に描かれた曲線を得ます。一般には粒子間の距離が大きい場合は引力も斥力もほとんど作用しませんが、距離が小さくなると反発力が増してポテンシャル障壁となるピークができます。そのピークを超えて距離が近づくと急激に引力が大きくなります。すなわち、本来は粒子同士、または粒子と他の基質とは電気二重層によるポテンシャル障壁があるため近づきにくいのですが、液流等の何らかのきっかけでその障壁を越えて粒子が接近すると、今度はロンドンファンデルワールス力が大きくなるので引力が作用するようになり、汚れ粒子同士の凝集が起こったり、汚れが基質上に付着するようになるのです。

では洗浄を目的とした場合、この理論に沿ってどのようなことが求められるのでしょうか。まずは、付着した汚れが除去される過程でのポテンシャルを低くする必要があります。そのためには、反発力を強めて図中のポテンシャルエネルギー曲線の左端の部分を上方に移動することが求められます。また一旦脱離した汚れが再付着しないようにするためには、ベースラインからみたポテンシャル障壁のピーク高さは相応に保つ必要

があります。

界面活性剤の吸着、そして液性がアルカリ側であることは、これらの洗浄に望ましい状態を導き固体汚れの除去性を高めるものと考えられています。但し、付着した固体汚れは洗剤等の力を借りたとしても、あくまで除去に向かうエネルギー障壁を小さくするだけであって、何らかの機械作用が伴わねばその障壁を乗り越えて除去されることはありません。大小は別としてマクロな視点からの機械作用が必要になります。