ながれ42（2023）180－186

〔特集〕ながれの応用：洗浄分野における流体力学最前線

洗浄における機械力と化学力の相互作用

横浜国立大学環境情報研究院　　大　矢　　勝*

Interaction between Mechanical Force and Chemical Force on Cleaning

*Masaru Oya, Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

*E-mail : moya@ynu.ac.jp

1　はじめに

一般的な洗浄は，水や有機溶剤を媒体として用いて機械作用と物理化学的作用を併用して汚れを除去する操作である．洗浄に関する研究は界面活性剤の働きを中心とする化学的作用に着目したものが多くみられ，機械作用に着目した研究は比較的少なかった．しかし洗浄に寄与する要因としては化学作用と機械作用の 2 つの作用が重要であることは明らかである．実際，薬液に汚染物を浸漬する化学作用主体型の洗浄もあれば，ジェット洗浄や超音波洗浄のように洗浄力の大部分を機械作用に依存する洗浄もあることから，機械作用と化学作用のどちらがより重要であるとは言い難い．

ただ，今後の新たな洗浄技術開発等を視野に入れる場合，機械作用のメカニズムに関する更なる研究や，特に化学効果と機械効果の相互作用に関する研究の開拓が求められる．そこで本稿では，汚れの除去メカニズムと汚れの種類などの洗浄科学の基本的知識，機械作用を主体とした洗浄技術と機械作用に関する研究概要を説明するとともに，筆者らのグループが行ってきた確率密度関数法を用いた洗浄の機械力と化学力の相互作用に関する研究を紹介したい．

2　洗浄科学の基礎知識

2.1　3 種の洗浄メカニズム

洗浄を科学的に捉えるためには，まず汚れがどのような仕組みで除去されるのかを明確にする必要がある．図 1 に示すのが洗浄に関する 3 つの基本メカニズムである [1]．分離型洗浄は界面活性剤や弱アルカリの作用で付着力を弱めて機械力で引きはがすように汚れを除去する．溶解型洗浄では水や有機溶剤などの液体を使って分子やイオンの結晶をバラバラにして溶解する．分解型洗浄では分子を壊して溶解性の高い汚れではないものに変える．強アルカリや酸化剤（含漂白剤）を用いる洗浄がこれに当たる．

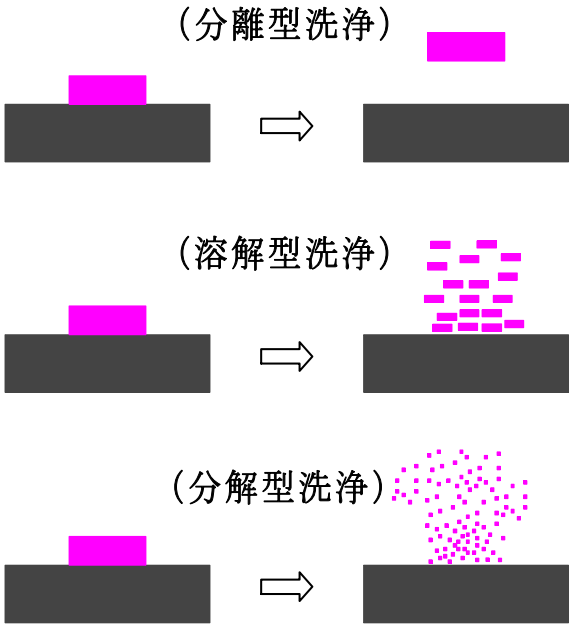

図 1 洗浄の 3 つのメカニズム

流体力学との関連では，分離型洗浄では洗浄液の流れが直接汚れの剥離に影響するが，繊維状基質などの多孔体内部に存在する汚れには強制的な多孔体内部への流れを利用しないと除去が困難である．一方，溶解型洗浄や分離型洗浄の場合は，主として洗浄液の流れは汚れを溶解する洗浄液と汚れとの接触機会を増すことで洗浄作用を推進する．溶解型洗浄では汚れの表面に汚れの溶解力の飽和状態に近い洗浄液が，分解型洗浄では分解反応後の反応性の乏しい洗浄液が汚れの表面を覆って洗浄作用を妨げるこ

とになる．洗浄液の流れはその液の交換に寄与することになる．

2.2 汚れの種類

洗浄を科学的に捉えるうえで最も重視されるべき点は対象とする汚れの性質である．表１に一般的な汚れの分類方法を示す [1]．汚れは基本的には水に溶解する水溶性汚れ，水には溶解しないが有機溶剤で溶解する油性汚れ，水にも有機溶剤にも溶解しない固体汚れの３種に分類される．

表 1 汚れの分類

水溶性汚れ	易溶性	食塩、糖分
	難溶性	色素、変性蛋白質等
油性汚れ（有機溶剤に可溶）	強極性	脂肪酸
	中極性	動植物油脂
	無極性	鉱油（グリース状）
固体汚れ（水、有機溶剤に不溶）	親水性	泥、酸化鉄炭酸Caなど
	疎水性	カーボンブラック

水溶性汚れは基本的に水に溶解する汚れであり，食塩や糖分等のきわめて水に溶けやすい汚れを易溶性汚れ，食品色素や変性タンパク質など，単なる水では溶解し難いが弱いアルカリや弱い酸化剤等を利用すると水に溶解する汚れを難溶性汚れとして分類する．洗浄液の流れは溶解型洗浄のメカニズムを推進するための汚れ表面の洗浄液の交換に寄与する．

油性汚れはその極性の大小で，脂肪酸などの強極性汚れ，動植物油脂などの中極性汚れ，鉱油系機械油などの無極性汚れに分類される．脂肪酸は動植物油脂が分解して生成する成分であり，人体皮脂汚れの 1/3 程度を占めるとされる油性成分であるが，弱いアルカリや通常の界面活性剤の使用で除去が容易であり，洗浄液の流れは化学作用の補助的な役割を果たす．動植物柚須等の中極性汚れは一般的な洗剤液では自然に除去することが困難で，有機溶剤を用いたり濃厚な界面活性剤水溶液による溶解・可溶化作用を利用したり，一般的な洗剤液で処理する場合にはより大きな機械力で巻き上げ作用や乳化作用を推進することが求められる．鉱油等の無極性汚れはその年度に性質が大きく左右され，粘度の低い場合はうまく水流を活用すれば機械力のみでかなり除去されるが，鉱油と金属石鹸等の固体を混合したグリース等の汚れの場合，水流などの機械作用と化学作用を効果的に併用した手法をとらないと除去が困難である．

固体汚れはその表面が親水性の泥や酸化鉄，炭酸カルシウム等と，疎水性のカーボンブラック等に分

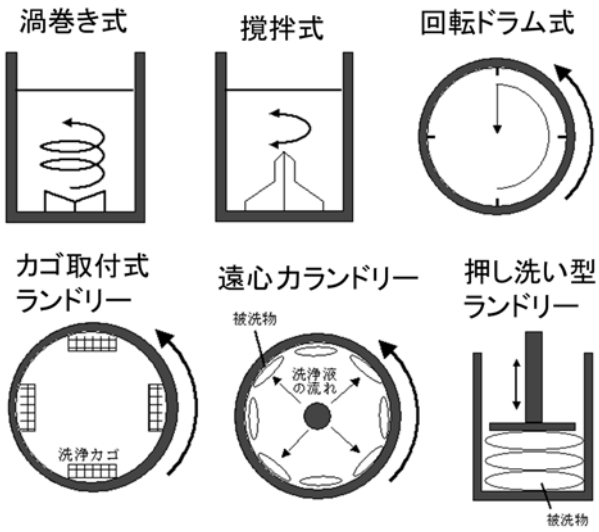

図 2 家庭用と商業クリーニングの各種洗濯機

けられる．親水性固体汚れの場合は界面活性剤の分散作用とアルカリによる静電的反発力によって，疎水性固体汚れは界面活性剤による分散作用によって除去性が高まるが，どちらも機械力がなければ汚れの除去が困難である．平面基質等に付着した固体汚れの除去には水流等が最も重視される洗浄系であるといえる．

3 洗浄における機械力の利用

3.1 機械力を利用した各種洗浄

洗浄機械力を利用する洗浄方法は実に多様である（図 2）[2]．生活分野の洗濯では洗濯機が利用されるが，代表的な洗濯機は日本や東南アジアでよく利用される渦巻式洗濯機，, 欧州で一般的な回転ドラム式洗濯機，米国でよく利用される攪拌式洗濯機の 3 種があげられる（図 2）．商業クリーニングでは回転ドラム式洗浄のほか，かご取り付け式ランドリー，遠心力ランドリー，押し洗い式ランドリー等もある．

一方，産業洗浄では超音波洗浄，噴流洗浄，揺動・回転洗浄，機械式振動攪拌洗浄，バブリング，ブラッシング，シャワー・スプレー・ジェット洗浄，液中バブルジェット洗浄などがある [3]．

超音波洗浄は水系の産業洗浄でよく利用されるが，周波数によって性質が異なる．低周波（20～100 k Hz)のタイプはキャビテーションによる強力な洗浄であり，高周波（数百 kHz～メガ Hz）タイプは水分子の加速度運動による微小汚れの除去に有利である．

洗浄槽に洗浄液を溜めて洗浄する手法には噴流洗浄，揺動洗浄，回転洗浄，機械式振動攪拌洗浄，バブリング等がある（図 3）．噴流洗浄では洗浄液をポンプで循環させ，ポンプの送液圧（100～500kPa）で洗浄液を槽中に噴流として供給する．速い流れの衝

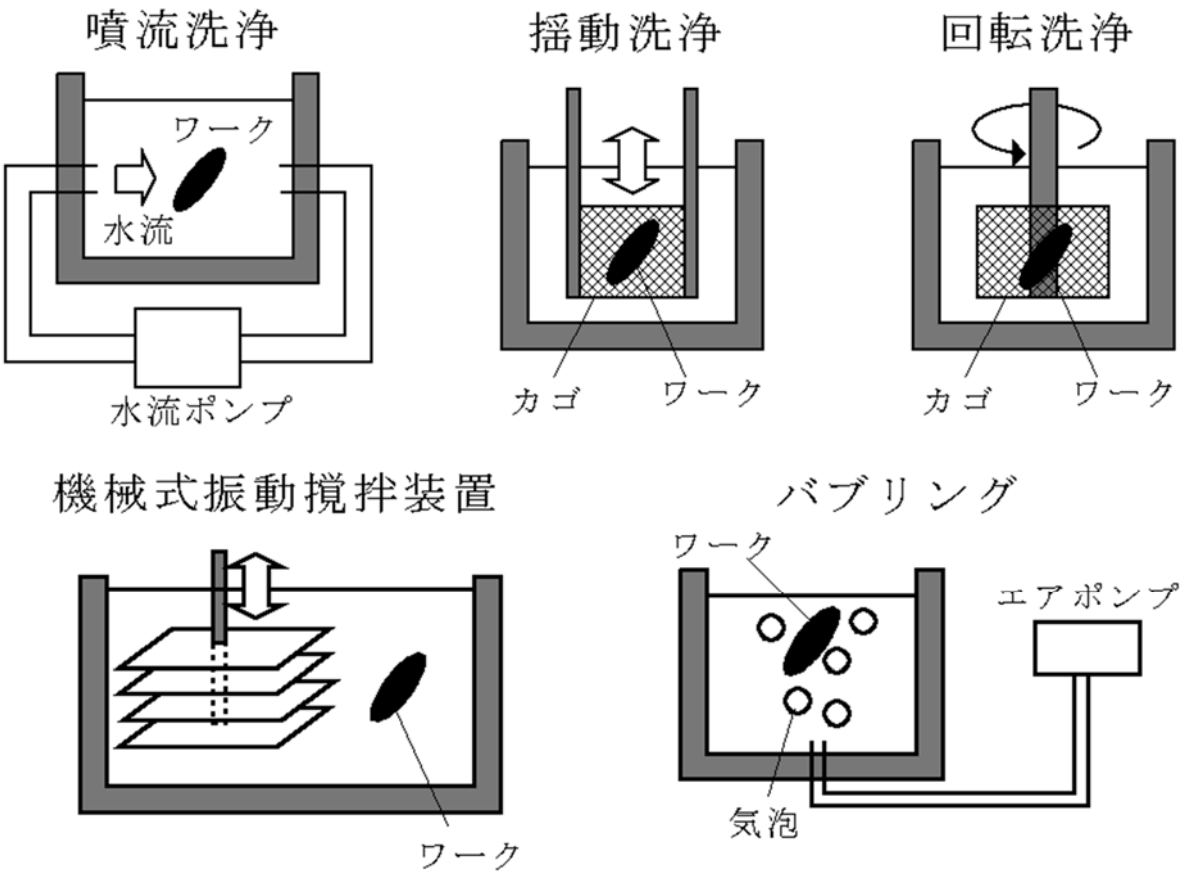

図 3 浸漬型液流洗浄

突，槽内の撹拌，洗浄液の入れ替えなどの効果が得られるが，複雑な形状の被洗物の凹部の洗浄性に難がある．また小さなワークがカゴから飛び出すおそれもある．揺動洗浄は洗浄液中でワークを上下または左右に往復運動させ，回転洗浄は回転運動をさせて，洗浄液と激しく接触させる．洗浄槽中でのワークの位置が移動するので超音波洗浄と組み合わせて，洗浄むらの解消に役立つ．機械式振動攪拌洗浄は洗浄槽中に吊り下げた多段式振動板を機械的に 20～40Hz で上下振動させて槽内の洗浄液を３次元的に激しく乱流撹拌させる．撹拌での空気の巻き込みがないので発泡が起こりにくい．ワークの形状に関係なく全面が均一に洗える．バブリングは洗浄液中にエアを分散噴出させ，できた多数の気泡が液中を上昇する動きで液の撹拌を行う．最も簡単な撹拌手段である．

空気中で被洗物に水流を当てる洗浄にはシャワー洗浄，スプレー洗浄，ジェット洗浄がある．シャワー洗浄は 200kPa 程度までで一般のすすぎ操作に用いられる．スプレー洗浄は 2MPa 以下の水圧で軽い汚れ除去に用いられる．ジェット洗浄は 5～10MPa 程度のものは家庭用の洗車やフィルター洗浄等に用いられ，15～20MPa 以上のものはペンキ剥離等に，25MPa 程度になると舗装道路の表面を薄く削り取るような洗浄にも利用できる．

3.2 洗浄の機械作用に関する各種研究事例 [4)]

洗浄における機械的作用は，化学的要因とともに効果を大きく左右する要因であり，洗浄機，超音波洗浄，ジェット洗浄，研磨洗浄など，さまざまな洗浄方法の効果を高めることを目的とした研究が比較的多く行われてきた．

洗濯機に関する研究には，流体力学と摩擦現象に関する洗濯機の機械的動作のシミュレーションなどが挙げられる [5-7)]． 糸の内側と外側を別々に議論する洗濯における汚れ除去プロセスの動力学 [8)]，洗濯時の摩擦作用が生地の染料損失に及ぼす影響 [9)]，微細気泡を用いた交番流洗浄における液流の影響 [10-12)]なども検討されている． また，衣服の CO2 ドライクリーニングに関して，機械力での微粒子除去が困難であることも指摘されている [13)]．

超音波洗浄に関しては，超音波洗浄におけるせん断力の基礎理論を扱った研究 [14)]や，油汚れ布の超音波洗浄において超音波出力が洗浄効率に大きく影

響するという研究[15]もある．また，浮遊選鉱における超音波による粒子表面の汚れ除去の解析[16]や，超音波とオゾン水を組み合わせた洗浄性に関する研究もある[17]．

ジェット・スプレー洗浄に関しては，食器洗い機のノズルの違いがせん断力や洗浄力に及ぼす影響を調査し，性能を予測するための統合モデルの開発を目的とした研究[18]や，ワイブル関数を使用した圧力と洗浄率に関する研究[19]が発表されている．また研磨タイプの洗浄に関しては，ダイヤモンド研磨における化学的および機械的作用速度の理論[20]がある．

4 機械力と化学力の相互作用

4.1 洗浄における相互作用の研究

従来の洗浄研究では，洗浄率自体の増減をもとに機械的作用に対する化学的作用の比率を求めたもの[21]や，化学的作用と機械的作用の相乗効果に言及した文献[22]がある．また特定のセルラーゼは強力な機械的攪拌を加えるとより効果的であることを示した研究もある[23]．

しかし洗浄における機械的力と化学的効果の相互作用を，相加効果と相乗効果を区別して評価した事例はなかった． それは，相互作用を決定するための理論的な方法が確立されていないためである．相乗効果，相加効果，相殺効果などの相互作用を決定する方法は，薬学などの分野で開発されているが，そこでは，相互作用は基本的に 2 つの化学物質の混合比を変化させたときの影響の大きさから判断される．但し，この方法は，機械的力と化学的効果の間の相互作用を決定するために使用することはできない．

4.2 確率密度関数法とは

ここで，筆者らのグループが取り組んできた洗浄における確率密度関数法[24]を紹介する．これは 2 つの洗浄因子間の相互作用の判定に用いることができるもので，一次反応式をベースとする洗浄速度論に，リスク計算等に用いられる確率密度関数の利用法，たとえば発がん物質による死亡リスクの算出等に用いられるリスク計算法を融合させたものである．汚れの付着力と洗浄力が分布を有し，その洗浄力分布の平均値（μ_{rl}）と標準偏差（σ_{rl}）を用いて洗浄力を表すものである．その理論は，汚れの付着力と洗浄力が正規分布に従うばらつきを有することを前提としている．

4.3 洗浄メカニズムとパラメータ σ_{rl} の関係

確率密度関数法における洗浄力を表すパラメータは汚れの除去メカニズムに関連する σ_{rl} と同一のメカニズムでの洗浄力の大小を表す μ_{rl} の 2 種であるが，固体汚れの σ_{rl} は比較的小さく，油性色素の σ_{rl} は比較的大きく，水溶性汚れ（但し基質との間に結合力を有するもの）はその中間的な値を示した[25]．

カーボンブラックや酸化鉄（III）汚染布は初期に汚れが除去され，その後はあまり除去が進まないが，

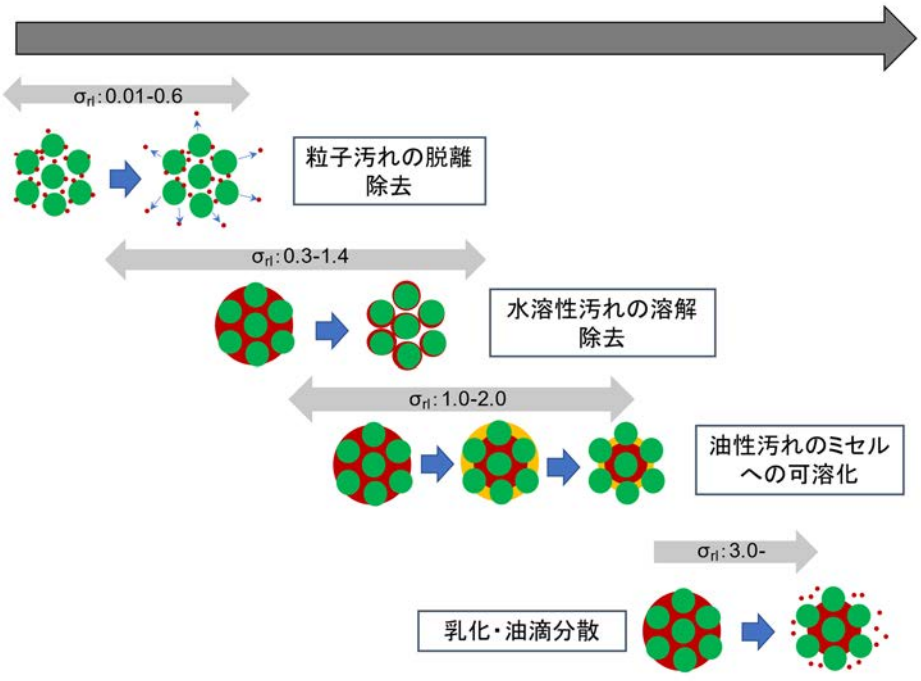

図 4 確率密度関数法のパラメーターσ_{rl}と洗浄メカニズムの関係

これらの場合の σ_{rl} は小さい．一方，油性汚れモデルである油性色素は洗浄時間を長くするとそれだけ除去が進んでいくことになるが，その場合の σ_{rl} は比較的大きい．水溶性汚れはその中間的な範囲となるが，これらの結果から σ_{rl} は汚れと基質との結合力によって影響を受けることが分かる．なお，ここで取り上げる水溶性汚れは，食塩等の繊維基質等との間に結合力を有しない物質ではない．それらは，洗浄の初期段階で洗浄率がほぼ100%に達するので，解析対象とはならない．ファンデルワールス結合や水素結合等で基質との間に結合力を有するが，物質自体は水溶性である汚れがここでいう水溶性汚れである．

以上のように，汚れの種類によって σ_{rl} の大きさが変化したが，それは洗浄メカニズムに関連するものと考えて洗浄メカニズムと σ_{rl} との関係を整理した．すると，図 4 に示すように，σ_{rl} が大きくなると，「固体汚れの機械的脱離」，「水溶性汚れの溶解」，「油性汚れの界面活性剤水溶液中への可溶化」，「乳化や油分分散等」の順にメカニズムが変化していく傾向が認められた．例えば，汚れが油性色素であっても界面活性剤の含有量の低い洗浄液を用いた場合，σ_{rl} は小さな値となる．これは油性染料であっても固体粒子汚れが機械的に除去されるのと同様の機構で除去されていることを示唆するものである．

このように，σ_{rl} を利用することで，洗浄メカニズムの予測にも応用できることも分かった．

面活性剤の含有量の低い洗浄液を用いた場合，σ_{rl} は小さな値となる．これは油性染料であっても固体粒子汚れが機械的に除去されるのと同様の機構で除去されていることを示唆するものである．

このように，σ_{rl} を利用することで，洗浄メカニズムの予測にも応用できることも分かった．

4.4 μ_{rl} による機械力と化学力の相互作用の解析

μ_{rl} は，汚れの付着力の分布を標準正規分布であると仮定して，その確率変数軸上にプロットされる値である．よって，絶対値自体には意味がない．しかし，同じ汚染試料を使った実験結果であるなら，機械力，界面活性剤濃度，pH，その他の洗浄条件が変化した際に変動する $\Delta\mu_{rl}$ には利用価値がある．洗浄力に関連するパラメーターで加算則が成立するものは，これまでほとんど存在しなかったのだが，$\Delta\mu_{rl}$ にはその可能性を期待し研究が行われた．

洗浄分野の理論的研究において最も注目すべき点は，洗浄における機械作用と化学作用の加算則である．ここで，仮に pH や界面活性剤濃度などを好条件に設定して化学作用が高まった効果を ΔX，攪拌等の機械作用を高めたことによる効果を ΔY とする．これらはいずれも汚れの付着力分布を標準正規分布とした場合の横軸（確率変数）上での差分である．そして化学作用と機械作用を同時に高めた時の効果を Δ(X＋Y)として表した場合，ΔX+ΔY＝Δ(X+Y)が成立すれば加算則が成立したことになる（図 5）．

湿式人工汚染布を洗浄する際の洗浄液の pH と機械力を変えて行った試験結果を計算したのが表 2 である [4]．pH は 4→7→10 の 3 段階，攪拌速度も 60→90→120rpm の 3 段階とし，全ての組み合わせでの ΔX，ΔY，Δ(X+Y)を計算したところ，ΔX+ΔY＝Δ(X+Y)の関係がほぼ成立する結果が得られ，pH 効果と機械力の効果との間には加算則が成立することが分かった．

表 2 湿式人工汚染布洗浄時の pH と攪拌力の相互作用

洗浄条件変化			ΔX	ΔY	$\Delta X+\Delta Y$	$\Delta(X+Y)$
pH 4 60 rpm	→	pH 7 90 rpm	0.04	0.24	0.28	0.27
pH 4 90 rpm	→	pH 7 120 rpm	0.03	0.10	0.13	0.14
pH 7 60 rpm	→	pH 10 90 rpm	0.06	0.23	0.29	0.29
pH 7 90 rpm	→	pH 10 120 rpm	0.06	0.11	0.17	0.14
pH 4 60 rpm	→	pH 10 90 rpm	0.10	0.24	0.34	0.33
pH 4 90 rpm	→	pH 10 120 rpm	0.09	0.10	0.19	0.17
pH 4 60 rpm	→	pH 7 120 rpm	0.04	0.38	0.42	0.38
pH 7 60 rpm	→	pH 10 120 rpm	0.06	0.34	0.40	0.37
pH 4 60 rpm	→	pH 10 120 rpm	0.10	0.34	0.44	0.41

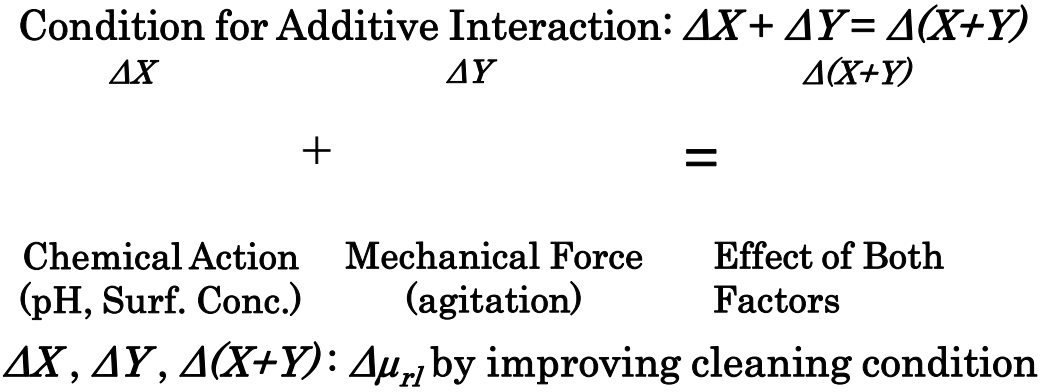

図 5 μ_{rl} による洗浄因子間の相互作用の判定

同様に，他の汚れの機械力と化学力の相互作用を含んだ種々の実験を行った結果，表 3 に示すように機械力と化学力との間の相互作用は相加作用であることが認められた．特殊な場合を除いて化学力と機械力は独立して作用することが確認できたことになる．

表 3 各種汚れの洗浄における洗浄要素間の相互作用

Kind of soil	Variable factors	Interaction
Sudan IV	agitation + surfactant conc.	additive
Iron(III) Oxide	agitation + pH	additive
Mixed Soil	agitation + pH	additive
Fatty Acid	agitation + pH	additive
Hemoglobin	temperature + pH	additive
Hemoglobin	temperature + SDS Conc.	additive
Fatty Acid	Temperature + pH	synergistic

5 おわりに

以上のように，洗浄における機械力に関する一般知識や最近の研究の動向等について説明させて頂いた．今後期待される洗浄技術の一つは，化学作用との間に相乗効果を発揮する機械作用を発揮するシステムの開発であろう．流体力学を含む洗浄の機械作用の研究が，今後の新たな洗浄技術開発に結び付くことを願っている．

引 用 文 献

1) 大矢勝: 洗浄のメカニズム，表面技術, 60 (2009) 85-89.
2) 大矢勝: よくわかる最新洗浄・洗剤の基本と仕組み，秀和システム, (2011) 168.
3) 工業調査会編: すぐ使える洗浄技術，工業調査会 (2001) 37-41.
4) Oya-Hasegawa, M., Sato, Y., Oya, M.: Analysis of interaction between mechanical force and chemical effect in cleaning phenomenon by probability density functional method, J. Surfactants Deterg., 25 (2022) 351-360.
5) Lee, A., Seo, M.H., Yang, S., Koh, J. and Kim, H.: The effects of mechanical actions on washing efficiency. Fibers and Polymers, 9 (2008) 101-106.
6) Yun, C., Park, S. & Park, C.H.: The effect of fabric movement on washing performance in a front-loading washer. Textile Research Journal, 83 (2013) 1786-1795.
7) Cho, Y., Yun, C. & Park, C.H.: The effect of fabric movement on washing performance in a front-loading washer IV: under 3.25-kg laundry load condition. Textile Research Journal, 87 (2017) 1071-1080.
8) Bueno, L., Laso, C., Amador, C. & Bakalis, S.: Modelling the kinetics of stain removal from knitted cotton fabrics in a commercial Front Loader Washing Machine (FLWM). Chemical Engineering Science, 200 (2019) 176-185.
9) Cai, G., Guo, L., Ge, H. & Wang J.: A Facile Method for a Quantitative Study of the Mechanical Force Impact on Fabric Dye Loss During Domestic Washing, Journal of Surfactants Deterg., 19 (2016) 901-907.
10) 牛田晃臣，長谷川富市，天木桂子，中島俊之，高橋尚幸，鳴海敬倫: 交番流におけるナノバブル/界面活性剤混合液の洗浄効果の検討，日本機械学会論文集, 77 (2011) 1219-1228.
11) Ushida, A., Hasegawa, T., Takahashi, N., Nakajima, T., Murao, S., Narumi, T., Uchiyama, H.: Effect of mixed nanobubble and microbubble liquids on the washing rate of cloth in an alternating flow, J. Surfactants Deterg., 15 (2012) 695-702.
12) Ushida, A., Hasegawa, T., Amaki, K., Narumi, T,: Effect of microbubble mixtures on the washing rate of surfactant solutions in a swirling flow and an alternating flow, Tenside Surf. Deterg., 50 (2013) 332-338.
13) Roosmalen, M.J.E.v., Diggelen, M,v., Woerlee, G.F. & Witkamp, G.J.: Dry-cleaning with high-pressure carbon dioxide -the influence of mechanical action on washing-results, Journal of Supercritical Fluids, 27 (2003) 97-108.
14) Maisonhaute, E, Prado, C., White, P.C. & Compton, R.G.: Surface acoustic cavitation understood via nanosecond electrochemistry. Part III: shear stress in ultrasonic cleaning. Ultrasonics Sonochemistry, 9 (2002) 297-303.
15) Li, H., Wang, Y. and Hu, Y.: Spectrometric determination of detergency of laundry detergents using Sudan Red IV as label. Tenside Surfactants Detergents, 43 (2006) 295-298.
16) Cao, Q.B., Cheng, J.H., Feng, Q.C., Wen, S.M. & Luo, B.: Surface cleaning and oxidative effects of ultrasonication on the flotation of oxidized pyrite. Powder Technology, 122 (2016) 388-396.
17) Quain, D.E.: Draught beer hygiene: cleaning of dispense tap nozzles. Journal of the Institute of Brewing, 122 (2016) 388-396.
18) Perez-Mohedano, R., Letzelter, N. & Bakalis, S.: Integrated model for the prediction of cleaning profiles inside an automatic dishwasher. Journal of Food

Engineering, 196 (2017) 101-112.
19) Gerhards, C., Schramm, M. & Schmid, A.: Use of the Weibull distribution function for describing cleaning kinetics of high pressure water jets in food industry. Journal of Food Engineering, 253 (2019) 21-26.
20) Yuan, Z.W., Zheng, P., Wen, Q. & He, Y.: Chemical kinetics mechanism for chemical mechanical polishing diamond and its related hard-inert materials. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 95 (2018) 1715-1727.
21) 柏一郎, 平林隆, 角田光雄, 大場洋一: 洗浄に関する研究（第 16 報）洗浄における物理化学作用と機械作用, 油化学, 20 (1971) 304-309
22) Woo, J.H., Kim, J. & Park, C.H.: Contributing ratio of the mechanical and the physicochemical actions to washing efficiency of mineral oil and protein soils. Fibers and Polymers, 15 (2014) 645-652.
23) Caparros, C., Lant, N., Smets, J. & Cavaco-Paulo, A.: Effects of adsorption properties and mechanical agitation of two detergent cellulases towards cotton cellulose. Biocatalysis and Biotransformation, 30 (2012) 260-271.
24) 大矢勝: 新たな洗浄速度論：確率密度関数法による洗浄力評価, オレオサイエンス, 22 (2022) 433-441.
25) Fujimoto, A., Tanaka, T., Oya, M.: Analysis of cleaning process for several kinds of soil by probability density functional method, J. Oleo Sci., 66 (2017) 1109-1120.