

報 文 2

マイクロエマルジョン洗浄剤の構造と洗浄性能

中央技術研究所 潤滑油研究所 工業用潤滑油グループ あおやぎ こう
青柳 功



1. はじめに

工業用洗浄剤は、自動車、機械、精密機器、電気、電子、光学等の工業分野において扱われる部品（以下、「部品」とする）や本体の製造・加工・保守等において、表面に付着した汚れを落とす洗浄工程で使用される。各種工業分野において扱われる部品の加工では、鉱物油等を主体とする不溶性加工油、鉱物油等に界面活性剤を加えて水に乳化させた水溶性加工油、研磨剤等が使用されるため、部品には様々な汚れが付着する。このような汚れ成分が付着した部品を洗浄する場合には、汚れの成分に応じて、水系洗浄剤、炭化水素系洗浄剤、塩素系洗浄剤、準水系洗浄剤、アルコール系洗浄剤、グリコールエーテル系洗浄剤等が使い分けられている。

しかしながら、加工工程が多岐に渡る等によって、種々の汚れが複合して付着した部品に対しては有効な洗浄剤は無かった。また、加工工程が異なる複数の部品を同一の洗浄システムで洗浄する際に洗浄不良が起きることがあった。さらに、部品の加工工程と組立工程が別々の場所で行われるために、部品に付着している汚れの成分が不明となり、洗浄剤の選択に戸惑う場合もあった。

例えば、自動車部品や工具などの物品の耐久性を向上するために施されるPVD（Physical Vapor Deposition：物理的蒸着法）コーティング加工では、その前工程に研削、鍛造、放電、研磨、防錆などがあるため、物品には様々な汚れが付着しており、そのため、水溶性切削油・研磨工程を経た物品を油性防錆する場合に研削液残留物が残る、水分と油分が混合した状態で乾いたものは油脂分解性の洗浄剤では除去できない等のコーティング性能を阻害する要因が指摘されている¹⁾。

そこで、部品の加工の際に付着した様々な汚れに有効な洗浄剤として、マイクロエマルジョン洗浄剤 NS クリーン M タイプを開発した^{2)~5)}。本報では NS クリーン M タイプの構造上の特徴を述べるとともに、洗浄事例として乾いた水溶性加工油の洗浄を紹介する。

2. マイクロエマルジョン洗浄剤 NS クリーン M タイプの特徴

2.1 特徴的な物性

NS クリーン M タイプは、炭化水素と油溶性界面活性剤と水から成るマイクロエマルジョン洗浄剤である^{2)~5)}。炭化水素中で界面活性剤は分子集合体（以下、「逆ミセル」とする）を形成し、その内部に水が可溶化される。

一般的なエマルジョンとマイクロエマルジョンの比較を表 1 にまとめる⁶⁾。

透明かつ単一な相から成る“広義”のマイクロエマルジョン（表 1 の可溶化溶液を含む、以下、総称して「マイクロエマルジョン」とする）は、熱力学的に安定な系であるため、攪拌や超音波照射等の物理力を加えることなく、透明な状態を維持することができる。

表 1 一般的なエマルジョンとマイクロエマルジョンの比較表

	粒径 (nm)	外観	熱力学安定性
エマルジョン	1,000 ~ 10,000	乳白色	不安定
	100 ~ 1,000	青白色	
マイクロエマルジョン	50 ~ 100	半透明	安定
	10 ~ 50		
可溶化溶液	5 ~ 10	透明	

NS クリーン M タイプの温度と粒径分布の関係を図 1 に、また、水分と平均粒子直径の関係を図 2 に示す。粒径は、大塚電子株式会社製 Zeta-potential & Particle size Analyzer ELSZ-0 にて測定した。

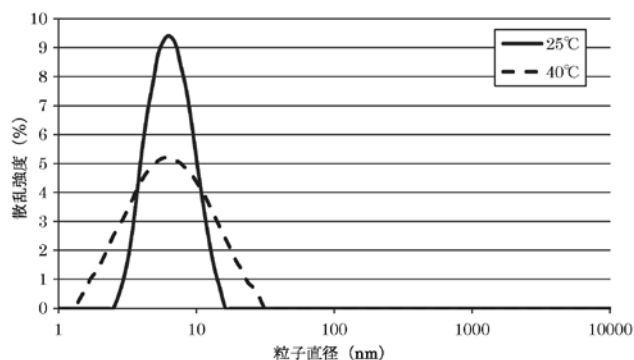


図 1 NS クリーン M タイプ (NS100M (水分 3wt% 品)) の粒径分布

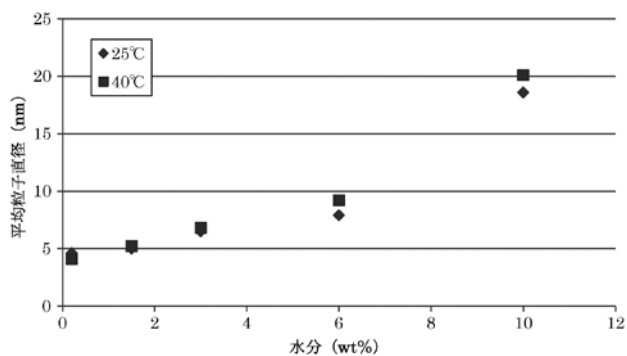


図2 NS クリーン M タイプ (NS100M) の水分と平均粒子直径の関係

NS クリーン M タイプの粒子直径は50nm 未満であり、マイクロエマルジョンを形成していることが確認された。また、40℃の粒径分布は25℃よりも幅広く、粒径が温度によって変化するソフトマターであること、そして、水分が増えるに連れて逆ミセルは膨潤し、水分が6wt%と10wt%の間で可溶化溶液(粒子直径5~10nm)から“狭義”のマイクロエマルジョン(粒子直径10~100nm)に変化することがわかった。

NS クリーン M タイプの模式図を図3に示す。この粒子直径が50nm 未満の柔らかい逆ミセルが、部品に付着している無機塩等の水溶性の汚れを包み込んで溶解して除去することができる。一方、部品に付着している鉱物油等の不水溶性の汚れは、逆ミセルを分散している液体(以下、「分散媒」とする)の炭化水素に溶解して除去される。

NS クリーン M タイプの代表的な物性と関係法令を表2に示す。

NS クリーン M タイプの特徴の一つに非常に低い体積抵抗率が挙げられる。界面活性剤も水も含まないNS クリーン標準タイプ(NS100等)の体積抵抗率の10億分の1以下である。従って、一般的に炭化水素系洗浄剤で懸念されている粒子汚れの再付着等の帯電に起因する種々のトラブルは、NS クリーン M タイプでは発生しない。

NS クリーン M タイプのもう一つの特徴として低い曇り点が挙げられる。水分3wt%のNS クリーン M タイプの曇り点は-10℃未満であることから、マイクロエマルジョンの内部には零下でも凍らない水が存在すると推測される。

NS クリーン M タイプの曇り点以上の温度における動粘度を図4に示す。ここで、計算値は、JIS K2283:2000(原油及び石油製品-動粘度試験方法及び粘度指数算出方法)の附属書1(規定)に記載の動粘度の推定式を用いて算出した。

実測値と計算値との差がほとんどないことから、NS クリーン M タイプは使用温度(曇り点以上)において均質な液状石油製品(例えば、NS クリーン標準タイプ)と同等に扱うことができる。なお、測定値のばらつきが大きいために、NS100Mの40℃、および、NS220Mの30℃と40℃が測定不可であった。NS100Mの40℃の粒径分布が

25℃よりも幅広いこと(図1より)から、30℃以上ではマイクロエマルジョンの合一・分裂等の動きが活発であるために、測定値がばらつくと推測される。

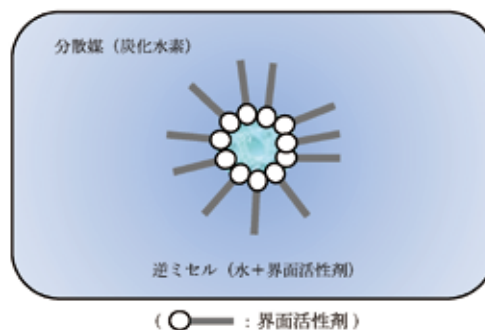


図3 NS クリーン M タイプの模式図

表2 NS クリーン M タイプ (水分3wt%品) の代表的な物性と関係法令

項目	NS100M	NS220M
外観	淡黄色透明	淡黄色透明
臭気	微臭	微臭
密度 (15℃、g/cm ³)	0.780	0.797
動粘度 (20℃、mm ² /s)	2.1	3.4
曇り点 (℃)	-22	-11
銅板腐食 (50℃、3h)	1	1
平均粒子直径 (nm)	7	7
体積抵抗率 (Ω cm)	3 × 10 ⁷	3 × 10 ⁷
濁度 (25℃、NTU)	0.5	0.4
引火点 (℃)	50	94
消防法分類 (危険物第4類)	第2石油類	第3石油類
労働安全衛生法 (有機溶剤中毒予防規則)	該当せず	該当せず
化学物質排出把握管理促進法 (PRTR法)	該当せず	該当せず

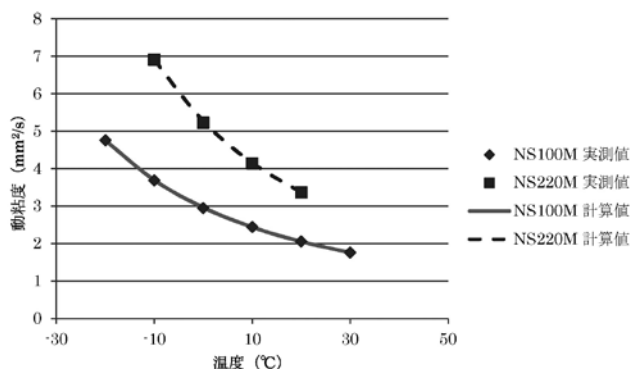


図4 NS クリーン M タイプの動粘度 (実測値と計算値)

2.2 代表的な洗浄システム

NS クリーン M タイプを用いた代表的な洗浄システムを図5に示す。

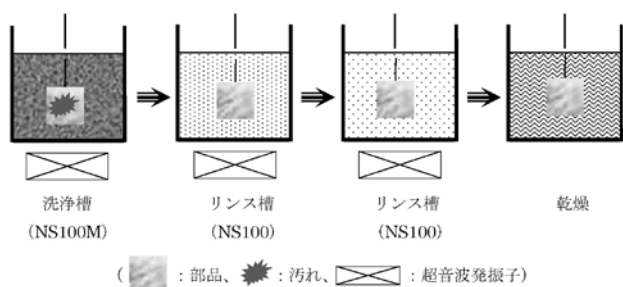


図5 NS クリーン M タイプの洗浄システム例

前記の通り NS クリーン M タイプは部品に付着した水溶性汚れも不水溶性汚れも溶解して除去するため、どちらの汚れが持ち込まれても液は透明な状態に保たれる。従って、液の透明度（または濁度）から液寿命を管理することができる。また、体積抵抗率（または導電率）にて液寿命を管理することも可能である。NS100M への汚れの持ち込み量と上澄み液の濁度および導電率の関係を図 6 に示す。モデル汚れには、汎用エマルジョンタイプ切削油剤ユニソルブル EM（当社製品）を原液のまま使用した。濁度の測定には携帯用濁度計 2100P 型（セントラル科学株式会社製）を、また、導電率の測定にはハンディ導電率計 HEC-110 型（東亜化学計測株式会社製）を使用し、NS100M の新液を基準（1.0）とした相対値を算出した。

NS100M への汚れの持ち込み量が増えるに連れて濁度は上昇（透明性は低下）し、導電率は低下（体積抵抗率は上昇）するため、濁度または導電率を用いて液の状態を管理することができる。

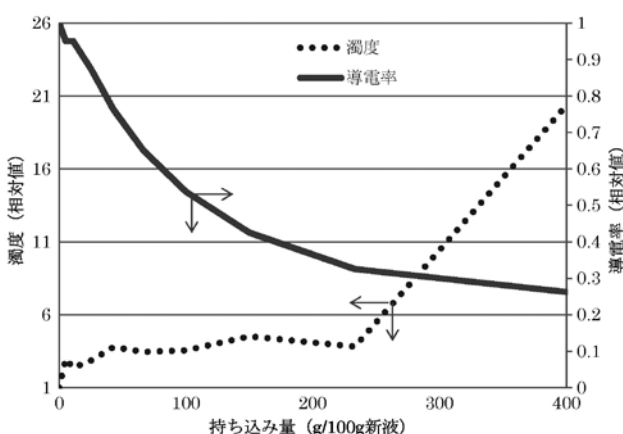


図6 NSクリーン Mタイプ(NS100M)へのユニソルブルEM(原液)の持ち込み量と上澄み液の濁度と導電率の関係

3. マイクロエマルジョン洗浄剤NSクリーンMタイプの性能

NS クリーン M タイプは、部品付着した様々な汚れを除去することができる。そこで、一般的に炭化水素系洗浄剤では洗浄が難しいとされている乾いた水溶性加工油の洗浄試験を行った。

3.1 洗浄試験用の模擬ワークの作成

水溶性加工油として、一般用ソリューションタイプ研削油剤リライアソル CN（当社製品）、合成系ソリューションタイプ切削・研削油剤ユニソルブル CS（当社製品）、および、耐腐敗性に優れるソリューションタイプ研削油剤リライアソル CB（当社製品）を用い、それぞれ蒸留水で 10 倍に希釈後にステンレス鋼板（25mm × 100mm × 2mm）に 3 滴滴下して、室温にて一週間自然乾燥、または、所定の温度に保持した温風乾燥機内で一時間乾燥させて洗浄試験に供した。

3.2 洗浄方法

模擬ワークの洗浄試験を下記手順にて行った。

- (1) 洗浄槽とリンス槽 ①、②として 100mL のガラス容器を準備し、洗浄剤とリンス剤は約 100mL 使用した。
- (2) 洗浄は、水を張った超音波洗浄機に洗浄槽を入れ、洗浄槽内に模擬ワークを静置して、室温にて 1 分間、超音波を照射して行った。
- (3) 一回目のリンスは、水を張った超音波洗浄機にリンス槽 ①を入れ、リンス槽 ①内に模擬ワークを静置して、室温にて 1 分間、超音波を照射して行った。
- (4) 二回目のリンスは、リンス槽 ②内で室温にて 10 秒間、模擬ワークを揺動して行った。
- (5) 洗浄品を温風乾燥機にて 80℃、30 分間乾燥し、目視観察した。

洗浄槽^{*1,2} → リンス槽①^{*1,2} → リンス槽②^{*1}
 (1分、揺動なし) (1分、揺動なし) (10秒、揺動あり)
 → 温風乾燥
 (80℃、30分)

* 1 液切り時間：30sec

* 2 超音波洗浄器：本多電子製 卓上超音波洗浄器 W113 28kHz 100W

洗浄条件を表 3 にまとめる。洗浄剤には、NS100（NS クリーン 標準タイプ）、NS100M（NS クリーン M タイプ、水分 3wt%）、および、NS100M に水を添加して水分を 10wt% に増量した NS100M（以下、「加水 NS100M」とする）を用いた。

表3 洗浄条件

洗浄条件	洗浄槽	水分 (wt%)	超音波周波数 (kHz)	洗浄時間 (分)	洗浄温度	リンス槽 ①	リンス槽 ②
a	NS100	<0.1	28	1	室温	NS100	-
b	NS100M	3	28	1	室温	NS100	NS100
c	加水NS100M	10	28	1	室温	NS100	NS100

3.3 試験結果

結果を表 4 にまとめる（○：洗浄残り無し、△：僅かに有り、×：顕著に有り）。また、リライアソル CN の洗浄

結果を図7(40℃乾燥)と図8(80℃乾燥)に示す。

乾いた水溶性加工油はNS100では洗浄できないが、NS100Mでは洗浄することができた。そして、NS100M(水分3wt%)でも洗浄し難い場合は、加水NS100M(水分10wt%)で洗浄することができた。洗浄する汚れに応じて水分量を調節し、可溶化溶液(例:NS100M)から“狭義”のマイクロエマルジョン(例:加水NS100M)の範囲でフレキシブルに使用できることもNSクリーンMタイプの特徴である。

表4 乾いた水溶性加工油の洗浄試験結果

実験番号	水溶性加工油	乾燥温度	乾燥時間	洗浄剤	結果
1-1	リライアソル CN	室温	一週間	NS100	×
1-2				NS100M	○
1-3				加水NS100M	○
2-1		40℃	一時間	NS100	×
2-2				NS100M	△
2-3				加水NS100M	○
3-1		80℃	一時間	NS100	×
3-2				NS100M	△
3-3				加水NS100M	○
4-1	ユニソルブル CS	室温	一週間	NS100	×
4-2				NS100M	○
4-3				加水NS100M	○
5-1		40℃	一時間	NS100	×
5-2				NS100M	○
5-3				加水NS100M	○
6-1		80℃	一時間	NS100	×
6-2				NS100M	○
6-3				加水NS100M	○
7-1	リライアソル CB	室温	一週間	NS100	×
7-2				NS100M	○
7-3				加水NS100M	○
8-1		40℃	一時間	NS100	×
8-2				NS100M	○
8-3				加水NS100M	○
9-1		80℃	一時間	NS100	×
9-2				NS100M	○
9-3				加水NS100M	○

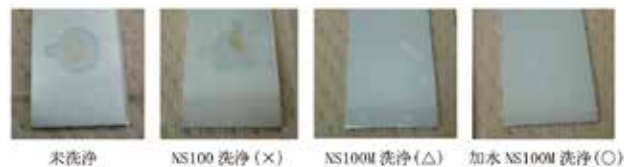


図7 リライアソル CN (40℃乾燥) の洗浄結果

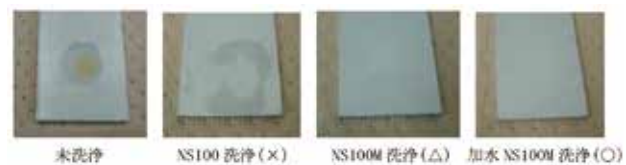


図8 リライアソル CN (80℃乾燥) の洗浄結果

4. まとめ

各種部品に付着した不水溶性加工油から水溶性加工油までの様々な汚れを洗浄して除去することができるマイクロエマルジョン洗浄剤 NS クリーン M タイプの構造上の特徴と洗浄性能について述べた。前述した PVD コーティング加工の中でも特に部品表面に高い清浄度が要求される DLC コーティング (Diamond-like Carbon Coating) 加工前に NS220M で洗浄した部品の DLC 被膜に問題がないことも確認しており (図9)、NS クリーン M タイプは各種工業分野の幅広い洗浄用途で使用できると確信している。

今後も炭化水素系洗浄剤のトップメーカーとして、お客様からの洗浄に関わる様々な技術的な質問・要望に対して、ソリューション (洗浄工程の管理方法の指導、洗浄トラブル発生時の原因究明など) を提供するとともに、お客様のニーズに応じた商品ラインナップを拡充していきたい。



図9 NS220Mで洗浄したクロムモリブデン鋼製シャフトサンプル (コーティング前工程: 旋削→洗浄→浸炭焼き入れ焼き戻し →研削→バフ研磨→洗浄)

— 参考文献 —

- 1) 大森直之; 熱処理, 53-3 (2013), 118-120
- 2) 飯守慎太郎, 青柳功; プレス技術, 51-10 (2013), 68-71
- 3) 山内辰也, 吉田瑞穂; 月刊潤滑経済, 593 (2014), 20-24
- 4) 山内辰也; 月刊トライボロジー, 331 (2015), 21-23
- 5) 青柳功; ENEOS Technical Review, 56-2 (2014), 65-67
- 6) 塘久夫, 荒井明彦; 油化学, 26-10 (1977), 662-668