

水・エチレングリコール混合溶媒の物性と洗浄性 Physical Properties and Detergency of Water/ Ethylene Glycol Mixtures

末光 瞳, 駒城 素子

Hitomi Suemitsu, Motoko Komaki

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

これまでに、水とエチレングリコール (EG) の構造に基づく興味ある物性が報告されている。そこで本稿では、水・EG 混合溶媒の誘電緩和や熱力学的研究から考察された溶媒の動的構造や、界面活性剤 (SDS) を添加した場合の SDS の集合挙動をまとめ、洗浄性と照らし合わせて考察した。

2. EG の性質

EG は、高い粘性をもつ、極性の水素結合溶媒である。EG のような 2 価アルコールは、水が有すると同様の異常な特性をいくつか持つ。多価アルコールは、たんぱく質の変性を防いだり、零下でも水溶液が不凍であったりと、いくつかの興味深い性質を現すことが知られている¹⁾。“不凍水”は冷却下で純水がガラス質を失う大変興味深い例である。M.Forsyth²⁾らは、プロトン NMR の研究により、2 価アルコール分子は水素結合によって水分子と強い相互作用をもつことを報告している。しかし、水が水素結合ネットワークを形成する能力を 2 価アルコール溶質が減少させるかどうか、また水分子による氷形成のための核形成を 2 価アルコールが妨げるかどうかはさだかではなく、メカニズムはまだはっきりしない。しかし、2 価アルコールのヒドロキシル基と水分子の水素結合だけでなく、2 価アルコール自身の分子間、分子内相互作用にも起因することはまちがいない。

また、EG の凝集エネルギー密度は $12 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ である³⁾。この値は、ミセル形成に求められる値よりもわずかに大きい。即ち、EG が高い会合性をもつことを意味する。

表 1 に、水と EG の物性値を記す。

表 1. 水と EG の物性値 (25°C) ⁴⁾

| | 水 | EG |
|--|-----------------------|---|
| 化学式 | H ₂ O | HO-CH ₂ -CH ₂ -OH |
| 分子量 | 18.015 | 62.07 |
| 密度/(g·cm ⁻³) | 0.997 | 1.112~1.115 (20°C) |
| 融点 | 0°C | -12.6°C |
| 沸点 | 100°C | 197.6°C |
| 粘性率/cP | 0.89 | 17.3 |
| 表面張力/(dyn/cm) | 71.96 | 52.4 ⁵⁾ |
| 導電率/(Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹) | 5.5×10^{-8} | 1.16×10^{-6} |
| 等温圧縮率/(MPa ⁻¹) | 4.52×10^{-4} | 3.72×10^{-4} |

3. 水・EG (EG オリゴマー) 混合溶媒の動的構造

有機化合物の水溶液の誘電緩和特性は、その化合物の濃度に対しめざましい変化を示すことが分かっている。そのような溶液の希薄領域での誘電緩和特性の調査は、水へ少量の有機化合物を添加することによって、純水の構造がどのように変化し、破壊されるのかを明らかにするために、特に重要で興味深いものである。

Sato ら⁶⁾は、TDR 法 (時間領域反射法) により、水・EG オリゴマー (重合度 $N=4, 9$) 混合溶媒の誘電緩和測定を行った。その結果、 $X_1=0.01$, $X_2=0.1$, $X_3=0.35(N=4)$, $0.37(N=9)$ の 3 つの濃度に、特異的な誘電緩和特性が存在することが分かった。すなわち水にわずかに EG が加わると、誘電緩和スペクトルは急に純水が示す Debye 型からずれる ($0 < X < X_2$)。さらにパラメータ α が一定の Cole-Cole 型 ($X_2 < X < X_3$) から、純粋な EG と同じ Havriliak-Negami 型へと変化し、その臨界濃度は $X=X_3$ であった (図 1, 表 2 参照)。

EGモノマーユニットのモル分率 X に対する、緩和強度や緩和時間の対数は、 $X_2 < X < X_3$ の領域で直線関係であった(図2参照)。 $X = X_3 (= 0.3)$ で、すべての誘電緩和特性(スペクトルの形式、緩和強度、緩和時間の対数)が同時に変化する。即ちこの濃度が水とEGの混合機構の境界である。図2の(a)には、 X_3 に対するモル分率でプロットしてある。

また、濃度 X_3 はエーテルの酸素原子1:水分子1.7に相当する。これらの現象の分析から、エーテルの酸素原子1つと水1.7分子の水和複合体が形成され、その1:1.7の水和複合体が1成分系の2.7(1+1.7)分子に相当する水のような分子として溶液中で振舞うのではないかと考えられる。また、エーテルの酸素は、水の酸素との交換(replacement)によって、水構造に入り込むことができるので、この水和メカニズムは水構造を安定にする(図3参照)。従って、 $X < X_3$ までの領域では、EGは水構造を壊すことなく水に溶けるのである。しかし、 $X > X_3$ ではこの水和複合体を形成するための水分子が不足し始め、水構造が部分的に壊れ、 X 増加とともに不安定になる。なお、SatoらはオリゴマーでないEGでも同じ挙動を示すことを確認している。

また、Huoら⁷⁾は、熱力学的研究により、水・EG混合溶媒はそれぞれ特徴をもった3つの領域に分けられると結論づけている。

- ① $0 < X < 0.1$: 水特有の協同的(co-operative)ゆらぎの損失
- ② $0.1 < X < 0.3$: 3次元の H_2O-H_2O 水素結合の結合性の損失、また、EG-EGの結合性の始まり
- ③ $X > 0.3$: 水中で見られる水素結合ネットワークや、協同的ゆらぎはない

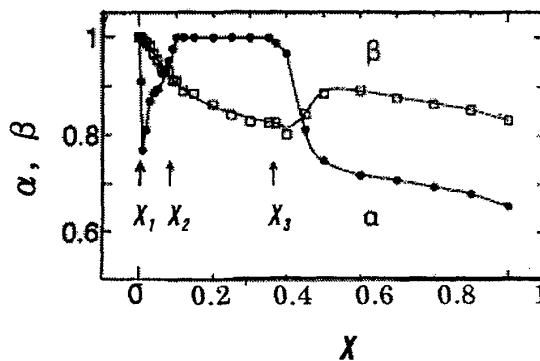


図1. EG(N=9)-水混合液におけるEGモノマーユニットのモル分率と誘電緩和スペクトルのパラメータ α , β の関係⁵⁾

表2. 誘電緩和スペクトルの形式

| | |
|-------------------|---------------------------------------|
| Debye型 | $\alpha = \beta = 1$ |
| Cole-Cole型 | $\alpha = 1, 0 < \beta \leq 1$ |
| Davidson-Cole型 | $0 < \alpha \leq 1, \beta = 1$ |
| Havriliak-Negami型 | $0 < \alpha \leq 1, 0 < \beta \leq 1$ |

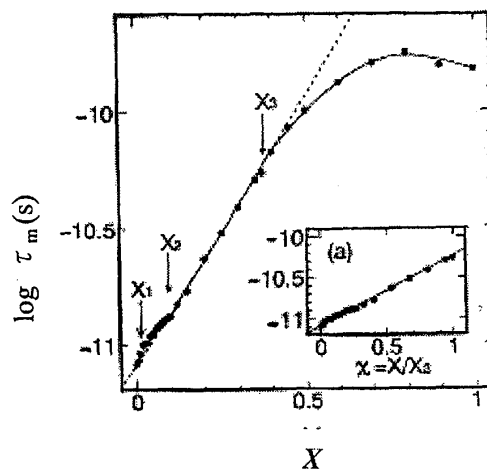


図2. EG(N=9)-水混合液におけるEGモノマーユニットのモル分率と緩和時間の対数の関係(25°C)⁵⁾

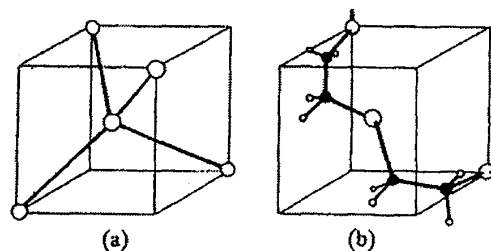


図3. 立方体中の (a) 四面体の5水分子と (b) gauche型 OCH_2-CH_2O 基のEG鎖
○: 酸素, ●: 炭素, ○: 水素⁵⁾

4. 水・EG 混合溶媒中の SDS (ドデシル硫酸ナトリウム) の集合挙動

A.M.Blokhus ら³⁾は、水・EG 混合溶媒の導電率、密度、圧縮率を測定し、SDS の cmc を決定した。その結果、3つの領域に分けられると結論づけている (図4参照)。

- ① $0 < X < 0.05$: cmc は EG によってほとんど影響を受けない
- ② $0.05 < X < 0.3$: cmc は徐々に増加する
- ③ $X > 0.3$: cmc は急激に増加し、さらに X の増加で導電率、密度、圧縮率などの物性に変曲点が現れず、cmc がはっきりしない

第一の領域の終端は、SDS を含まない水・EG 系について先の Huo らが見積もった値 0.1 の半分 ($X = 0.05$) であるが、第2の領域の終端は一致している ($X = 0.3$)。この EG 濃度の低い場合に一致しないのは、SDS の添加の影響であると考えられる。従って、EG 濃度の低い場合のみ、SDS の添加の影響が重要なのである。

また、 $X = 0.3$ で有意な変曲点が存在することから、少なくとも $X = 0.3$ までは、混合液中でミセルが形成されていると考えられる。従って、このモル分率以上では、ミセル形成などの協同的会合はもはや起こらないと結論づけている。その代わりに連続的な会合過程の結果として、いくつかのモノマーを含む集合体を形成する。すなわち、EG の添加によって SDS の会合数が減少する。このことは Almgren ら⁷⁾や Hashimoto ら⁸⁾の結果と一致する。彼らの結果より、水・EG 混合溶媒中の SDS の会合数は、純水中で 70、 $X = 0.08$ のとき 55、 $X = 0.23$ のとき 29 である。

また、SDS の部分モル体積や部分モル圧縮率を計算した結果、EG のモル分率が高い所では、ミセル状態とモノマー状態間でこれらの物理量の差がなくなる傾向がある (図5参照)。また特にミセル形成における部分モル体積の変化分はおよそ $X = 0.07$ で極大となる。この極大が現れることは、TTAB (tetradecyl trimethylammonium bromide) についても、Backlund ら⁹⁾により確認されている。

その極大は、ミセル状態の SDS の部分モル体積が、 $X = 0 - 0.07$ の範囲で急速に増加していることを意味している。

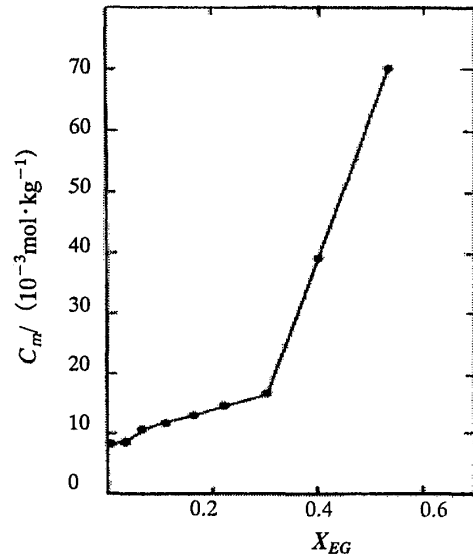


図4. EG のモル分率と SDS の cmc (C_m) の関係³⁾

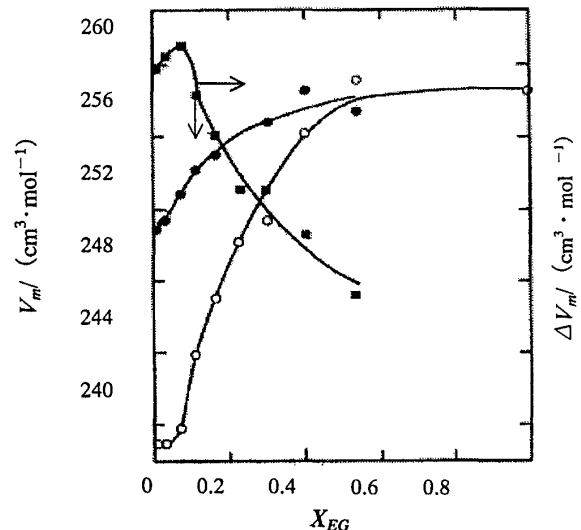


図5. EG のモル分率とミセル状態 (●), モノマー状態 (○) の SDS の部分モル体積 V_m と、ミセル形成による SDS の部分モル体積の変化分 ΔV_m (■) ³⁾

5. 水・EG 混合溶媒の洗浄性

<多成分の汚れに対する洗浄性>¹⁰⁾

油脂・タンパク質・土壌粒子・カーボンブラックなど多成分で汚染した綿布を水・EG 溶媒で 20℃、30 分の条件で洗浄した場合（すすぎは行わない）、EG のモル分率 X が 0~0.1 までの間で、洗浄効率は急激に増加し、それ以上の濃度ではほぼ一定の値を保つ。さらにこの系に SDS を 0.2% 添加すると、 $X = 0.1$ までその効果が現れ、特に $X = 0.05$ で洗浄効率は極大を示す。 $X = 0.2$ 以上では、SDS を添加した効果は見られなくなる。これについては次のように考えている。SDS の効果は水に対して発揮されるが、EG が混合されると、その効果は相殺され、 $X = 0.1$ でほぼ純粋な EG と同等の溶液物性となる。その結果として、SDS の添加量が cmc に近い 0.2% では、その効果が著しく現れたものと解釈した。

<油脂汚れ（パルミチン酸）に対する洗浄性>¹¹⁾

パルミチン酸をモデル汚れとして綿布に付着させた汚染布を同条件で洗浄すると、多成分汚れに対する洗浄性と同様に、 $X = 0.1$ まで洗浄効率は増加し、それ以上ではほぼ一定を保つ。なおこれらはいずれも洗浄のみですすぎをせず乾燥した結果である。

さらに乾燥の方法が油脂の除去性に影響を与えることについて、次のように興味深い挙動を観察することができた。

- ① 自然乾燥ではその洗浄効率は 12% 前後である
- ② 自然乾燥ではなく、80℃で 30 分加熱乾燥すると、85% 前後まで増加する
- ③ アイロンかけによる乾燥では①と②の中間程度の除去性を示す

一方、洗浄後に水すすぎを行うと、すすがずに自然乾燥するより洗浄性は低下し、全くパルミチン酸が除去されていない。

このことから、パルミチン酸は洗浄中に EG 水溶液に溶け出しているのではないこと、EG が蒸

発する際に一緒に除去されること、さらに熱が加わるとより油脂が除去されやすくなること、水は、EG と油脂を引離すほど EG とより強く相互作用すること、が考えられる。

また、EG に対しては SDS の添加 (0.2%) 効果は、全く現われない。

6. 溶液の動的構造と洗浄性の相関

$X = 0.1$ は、熱力学的研究から考えられる動的構造の第 2 の領域が始まる濃度であり、水の水素結合ネットワークが損失され、EG 同士の結合性が始まる濃度である。この濃度と洗浄性がほぼ一定になる（多成分、油脂汚れいづれに対しても）濃度とが一致することは、洗浄性と溶液の動的構造を関連づけて考える必要があることを示唆する。

また、多成分汚れに対しては、SDS を添加した場合に $X = 0.05$ で洗浄性が極大となるが、この濃度とミセル形成における SDS の部分モル体積の変化分が極大を示す濃度 ($X = 0.07$) がほぼ一致することは非常に興味深い事実である。

また、 $X > 0.3$ では水中で見られる水素結合ネットワークはなく、さらに SDS が添加されても $X < 0.3$ で作られるようなミセルは形成されない。この点が、洗浄性においてもおよそ $X = 0.2$ 以上で、SDS を添加した効果が見られなくなることと関連していると考えられる。

<引用文献>

- 1) F.Franks, "Water, A Comprehensive Treatise", Plenum Press, New York (1982)
- 2) M.Forsyth et al., J.Phys.Chem., **94**,6889(1990)
- 3) A.M.Blokhus et al., Progr Colloid Polym Sci., **82**, 243-248(1990)
- 4) 日本化学会編, "化学便覧 基礎編 II", 丸善(1996)
- 5) T.Sato et al., J.Chem.Phys., **108**(10),4138-4147(1998)
- 6) Huo J-Y et al., J.Solution Chem., **17**,601(1998)
- 7) Almgren M.et al., J.Chem.Phys., **89**,4621(1985)
- 8) Hashimoto S.,et.al., J.Amer.Chem.Soc., **105**,5230 (1983)
- 9) Backlund S et al.,Colloid Interface Sci in Press
- 10) 末光 瞳, 繊維学会秋季研究発表会予稿集, p132(2003)
- 11) 末光 瞳, お茶の水女子大学 修士論文(2005)