

## 水・アルコール混合溶媒の物性と洗浄性

## Physical and Detergency Properties of Water/ alcohol 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、水やアルコールの構造に基づく興味ある物性が数多く報告されている。そこで本稿では、水・アルコール溶媒（特にエタノールについて）のクラスターや、熱力学的性質、その他の物性と、洗浄性とを照らし合わせて考察した。

## 2. 水・アルコール溶媒の物性

水・アルコール溶媒の混合エンタルピーなど物理化学的諸量については多くの測定がなされており、ある混合比で極値をもつなど異常な現象が見出されている<sup>1)</sup>。これらのマクロな物性値の異常性は、X線や中性子回折の研究から、溶液中に生成するクラスター構造と密接に関連していることが明らかになってきた<sup>2)</sup>。それらを以下にまとめて記す。

## &lt;クラスター&gt;

アルコール分子 ROH は、疎水性のアルキル基 R と、水と水素結合をつくる親水部 OH とからなっている。従って、溶液中のアルコールの量を増やしていくと、あるいはアルキル基の鎖長を長くしていくと、ほぼ四面体構造をとる水クラスターが壊れていくことが想像できる。一方、純粋なアルコール中では、1つのアルコール分子は最大2個の水素結合を形成し、アルコールのクラスター構造は、鎖状につながった構造をとっていると考えられている<sup>1) 2)</sup>。

Yamaguchi ら<sup>2)</sup> は、X線回折と質量スペクトル法により、広範囲の混合比における水・エタノール溶液で生成するエタノール-水クラスター ( $E_m W_n$ ,  $m$  個のエタノール分子 E と  $n$  個の水分子 W) について、 $m$  量体のエタノール当りに含まれる平均水分子数  $N_a$  を調べた。その結果、エタノール-水クラスター中の平均水分子数  $N_a$  は、エタノールのモル分率  $X_{Et}$  の増加とともに減少するが、 $X_{Et}=0.2$  を変曲点として、その勾配は急激に変化している (Fig.1)。このことから、 $X_{Et}<0.2$  では、水構造が支配的であり、アルコール分子はアルキル基同士がクラスターの中心に集まり、水酸基が外側を向いて周りの水分子と水素結合した構造をとるものと考えられる (Fig.2)。一方、 $0.2<X_{Et}<0.9$  では、アルコールの

鎖状構造が支配的になり、水分子はアルコールの鎖状構造の間に水素結合により取り込まれていくものと解釈できる (Fig.3), と報告している。

## &lt;熱力学的性質&gt;

Sato ら<sup>1)</sup> は、水・エタノール混合溶媒の誘電緩和測定から、エタノール、水それぞれについての過剰部分モル量である部分モル自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーの変化を調べた。その結果、エタノールのモル分率  $X_{Et}=0.18$  を境に、それ以下の濃度では過剰部分モル量は大きく変化するのに対し、それ以上ではほとんどゼロを示している (Fig.4)。  $0.18<X_{Et}$  混合溶液中では、エタノール分子は、純粋なエタノール中とほぼ同じ環境下にあり、もはや水溶液の性質はもたないと考える、と報告している。また Sato らは、メタノールや1-プロパノールでも同様の結果を確認しており<sup>3)</sup>、熱力学的に見て溶液構造が変化するという濃度は、それぞれ  $X_{Me}=0.30$  (メタノール),  $X_{Pr}=0.14$  (1-プロパノール) であった。このことから、アルコールの疎水性が大きくなるにつれて、アルコールの性質が支配的になる濃度が低いことが分かる。

## &lt;その他の物性&gt;

①部分モル体積<sup>4)</sup> : エタノールの水溶液中の部分モル体積がモル分率  $X_{Et}=0.1$  付近で極小値をとることは、有名な実験事実である。この極小現象は、水溶液の構造的特異性を示す重要なデータであり、他のアルコールを初めとする両性溶質に広く見出され、一方、 $H_2O_2$ , DMSO, ホルムアミドなどの親水性溶質では観測されない (Fig.5)。

一価アルコールについては、メタノールから、 $t$ -ブタノールに至るまでの部分モル体積の減少分は次第に大きくなり、その極小を示すモル分率は低い方へ移っていく。二価アルコールであるエチレングリコールでは、部分モル体積の極小を示すモル分率は  $X_{EG}=0.06$  であり、三価アルコールであるグリセロールでは、極小を持たない<sup>5)</sup>。

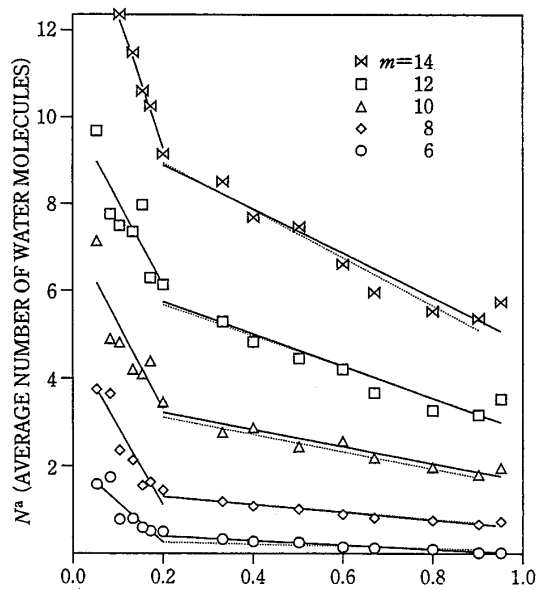


図 1. エタノール-水クラスター  $E_m W_n$  中の平均分子数  $N^a$  <sup>2)</sup>

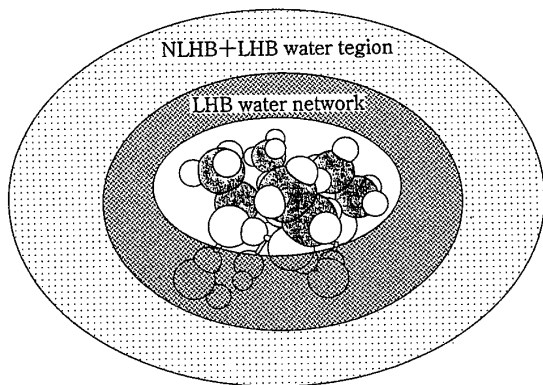


図 2.  $X_{Et} < 0.2$  で生成するクラスターの構造 <sup>2)</sup>

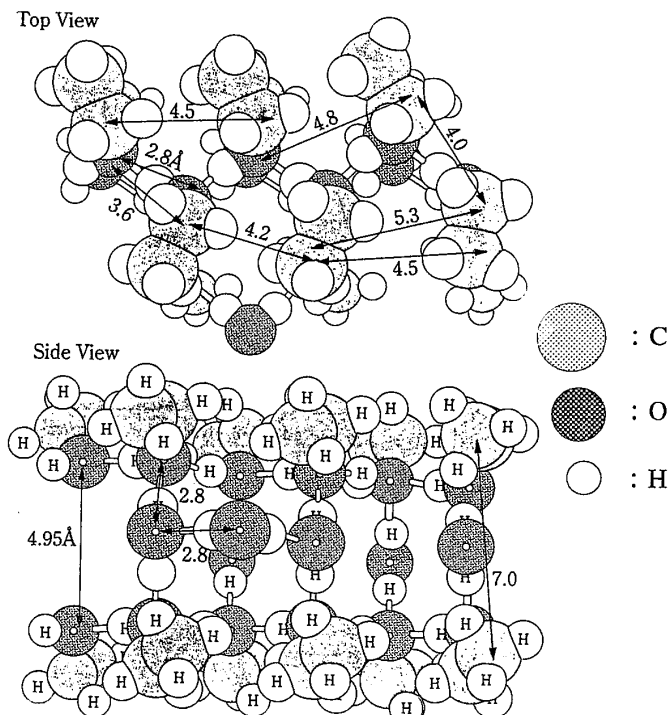


図 3.  $0.2 < X_{Et} < 0.9$  で生成するクラスターの構造 <sup>2)</sup>

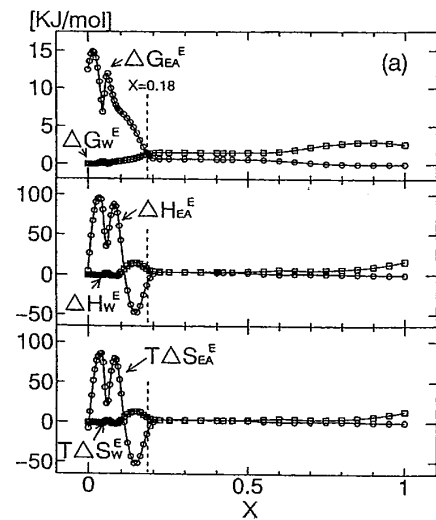


図 4. エタノールの過剰部分モル活性化自由エネルギー, エンタルピー, エントロピーの組成依存性 <sup>1)</sup>

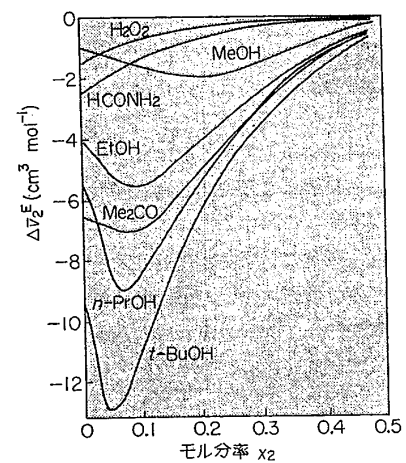


図 5. 両性および親水性溶質の希薄水溶液中の部分モル体積の組成依存性 <sup>4)</sup>

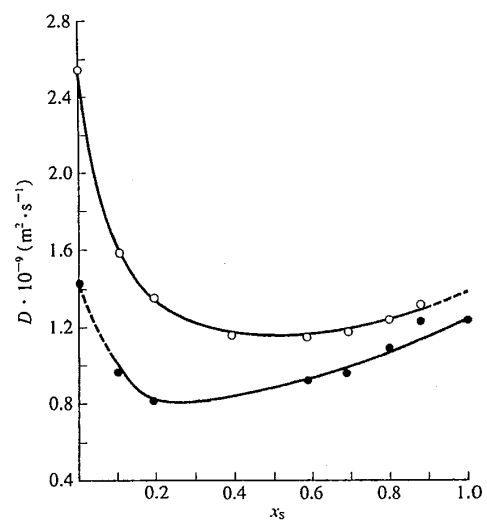


図 6. 30°Cにおけるエタノール水溶液中の各成分の自己拡散係数 <sup>6)</sup>

○ : 水の自己拡散係数, ● : エタノールの自己拡散係数  
 $x_s$  : エタノールのモル分率

②自己拡散係数<sup>6)</sup>: Fig.6 にエタノール水溶液中の各成分の自己拡散係数とエタノールのモル分率  $X_{Et}$  との関係を示す。アルコールの自己拡散係数が最小値を示す濃度は、エタノールでは  $X_{Et} \approx 0.25$  であり、メタノールでは  $X_{Me} \approx 0.28$ , *n*-プロパノールでは  $X_{Pr} \approx 0.20$ , *t*-ブタノールでは  $X_{Bu} \approx 0.20$  である。アルコールの疎水性が大きくなるにつれて、その自己拡散係数はより低濃度で最小値を示す。この傾向は、アルコール水溶液中の、アルコールの部分モル量の濃度変化に対応している。

このように、水・エタノール混合溶媒のクラスター構造が変化する  $X_{Et}=0.20$  の組成が、熱力学的部分モル量が異常性を示す組成に対応していることは、非常に興味ある事実であり、これらのことから、 $0.2 < X_{Et}$  の混合溶液では、アルコールの性質が支配的であることが明かとなった。次に、これらの溶媒物性と、洗浄性とを照らし合わせて考察した。

### 3. 水・アルコール溶媒の洗浄性

#### <多成分の汚れに対する洗浄性>

当研究室では、多成分の汚れを含んだ複合人工汚染布(表1)を用いて、洗浄実験を行ってきた。多成分の汚れに対する、水・アルコール溶媒の洗浄性はいずれの種類のアルコールについても、その割合が増えるに従って洗浄効率も増加するが、その増加の仕方はアルコールの種類によって異なる。

#### ①一価アルコール<sup>7) 8) 9)</sup>

メタノールの  $X_{Me}=0.4$ , エタノール  $X_{Et}=0.2$  までは、アルコールの効果がほとんど現れない。それ以上の濃度では、アルコールの増加とともに洗浄効率も増加する(Fig.7, 8)。1-プロパノール、2-プロパノールでは、アルコール濃度の増加とともに、洗浄効率は増加するが、アルコールのみでの洗浄効率は若干下がる。(Fig.9)

このように、一価アルコールでは、アルコールの鎖長が大きくなるにつれて、洗浄効率はより低濃度で増加しはじめる。この傾向は、アルコール水溶液の種々の物性(熱力学的性質、部分モル体積、自己拡散係数など)の濃度変化に対応している。

#### ②その他のアルコール

2 価アルコールであるエチレングリコールや、側鎖をもつ 2-メチル-1-プロパノールでは、アルコールのモル分率  $X$  が  $0.1 \sim 0.2$  までに、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洗浄効率を保つ(Fig.8, 9)。

#### <特定の汚れに対する洗浄性>

①粘土粒子汚れ: 金澤ら<sup>10)</sup>は粘土粒子に対する水・エタノール混合液による洗浄性を検討している。その結果、エタノール水溶液による綿布からの粘土粒子の洗浄率は、 $X_{Et}=0.4$  付近で極小となった。また、このことは粘土粒子層中へのエタノール水溶液の浸透速度と洗浄率が対応していたことから、綿布上の粘土粒子間の剥離が洗浄率に関与していると考えられると報告している。

②色素汚れ: 渡辺ら<sup>11)</sup>は色素汚れに対する水/プロピレングリコールエーテル、水/エタノール混合溶液による洗浄性を検討した。水溶性および油溶性色素汚れの除去に、 $X_{Et}=0.3 \sim 0.4$  エタノール水溶液が有効であること、また、同汚れに対するプロピレングリコールエーテル水溶液による除去率は、水/エタノール系の洗浄挙動と類似した傾向を示し、さらにエタノール系よりも洗浄効率が優れているという結果であった。また油溶性色素のプロピレングリコールエーテル系溶剤への溶解度はエタノール系溶剤のそれより高く、このことが洗浄効果に影響していることを確認したと報告している。

③粒子の付着と除去: Gotoh ら<sup>12)</sup>は、水・エタノール混合溶媒中での粒子(ポリエチレン、ナイロン)の基質(ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデンをはじめとする数種類のポリマー板)に対する付着と除去を調べた。その結果、水・エタノール混合溶媒中のエタノール濃度増加とともに、付着粒子数は減少し、エタノール 30vol% ( $X_{Et}=0.12$ ) で粒子はすべての基質に対してほとんど付着しなかった。また、エタノール濃度増加とともに粒子除去率は増加し、エタノール 30vol% ( $X_{Et}=0.12$ ) 以上では、90%に達した。これらの結果を、動電的ポテンシャルエネルギー、ハマーカー定数、表面自由エネルギーによって議論し、粒子の付着・除去現象は、粒子、基質、溶媒の表面自由エネルギーの分散成分・非分散成分から算出される自由エネルギー変化によって説明できると報告している。

### 4. 溶液物性と洗浄性の相関

部分モル体積と洗浄性との相関性は、見出せなかった。自己拡散係数と洗浄性との相関性は、一義的に関係することはないが、エタノールの自己拡散係数が極小をとる組成が  $X_{Et}=0.20$  付近であることは、洗浄性、自己拡散係数ともに  $X_{Et}=0.20$  付近からエタノールの性質が強くていっているのではないかという事を窺わせる。

## 5. おわりに

エタノールでは、水・エタノール混合溶媒による洗浄性が増加し始める  $X_{Et}=0.20$  の組成は、前述のこの溶媒のクラスター構造や、熱力学的部分モル量が異常性を示す組成に対応している。このことは、非常に興味ある事実であり、水・エタノール混合溶媒の分子動力的観点から、これらクラスター構造と、汚れ除去の機構がどのように関係するかを検討する必要があると考える。

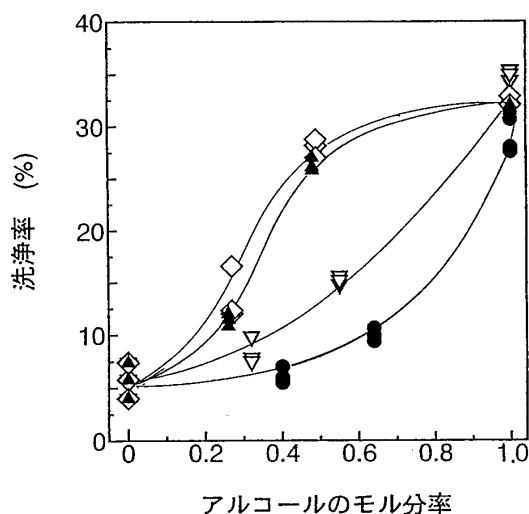


図 7. 鎖長の異なる一価アルコールのモル分率と洗浄性との関係<sup>7)</sup>

● : メタノール, ▽ : エタノール,  
◇ : 1-プロパノール, ▲ : 2-プロパノール

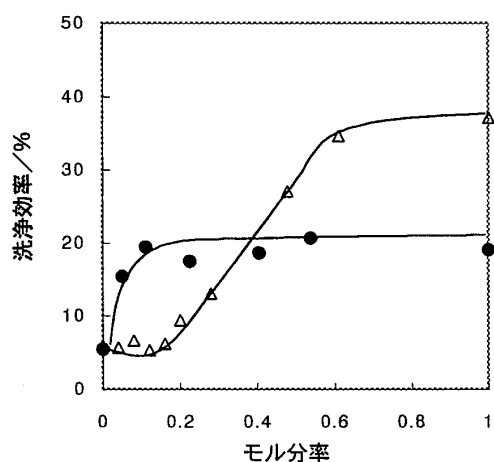


図 8. 一価および二価アルコールのモル分率と洗浄性との関係<sup>8)</sup>

△ : エタノール, ● : エチレングリコール

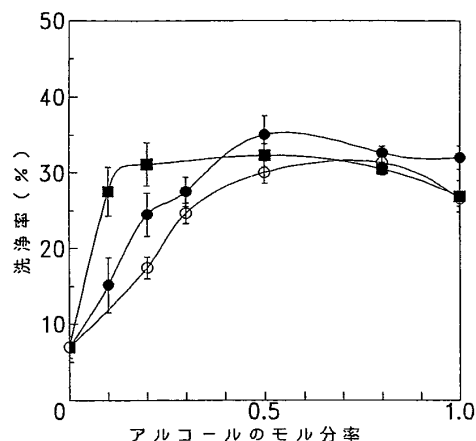


図 9. プロパノールのモル分率と洗浄性との関係<sup>9)</sup>

● : 1-プロパノール, ○ : 2-プロパノール,  
■ : 2-メチル-1-プロパノール

表 1 多成分複合湿式人工汚染布  
の汚染成分と組成<sup>13)</sup>

		成分	組成 wt%
		油性成分	
有機成分	油性成分	オレイン酸	28.3
		トリオレイン	15.6
		コレステロールオレート	12.2
		流動パラフィン	2.5
		スクアレン	2.5
		コレステロール	1.6
無機成分	たんぱく質	ゼラチン	7.0
		泥	29.8
		カーボンブラック	0.5

## &lt;引用文献&gt;

- 1) T.Sato et al., J.Chem.Phys., **110**(5),2508-2521(1999)
- 2) T.Yamaguchi et al., Foods Food Ingredients J.Jpn., **176**,8-13(1998)
- 3) T.Sato et al., J.Mol.Liq., **96-97**,327-339(2002)
- 4) 中西 浩一郎, 化学, **35**(11),913(1980)
- 5) K.Nakanishi, Bull.Chem.Soc.Japan, **33**,793-797(1960)
- 6) 上平恒, 「水の分子工学」, 講談社サイエンティフィク (1998)
- 7) 亀之園 寧子, お茶の水女子大学 修士論文(1993)
- 8) 末光 瞳, 平成 16 年度繊維学会年次大会
- 9) 佐々木 ルミ, お茶の水女子大学 卒業論文(1994)
- 10) 金澤 千晶ら, 油化学, **51**(7),485-490(2002)
- 11) 渡辺紀子, 第 55 回日本家政学会要旨集, 82(2003)
- 12) K.Gotoh et al., J.Adhesion Sci.Technol., **7**(5),467-479(1993)
- 13) 奥村 統ら, 油化学, **30**(7),432-441(1981)