

水・アルコール溶媒による洗浄

Cleansing with 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

水にエタノールを 30mol%(50wt%) 前後混合すると、溶液の粘度は極大を示すとともに、この溶媒からの染料の纖維に対する染着を抑制する効果が現れることが明らかとなっている^{1) 2)}。

そこで当研究室では、染色とは逆に汚れの除去一洗浄にこの現象が応用できないかと考え、検討を進めてきた。ここではこの研究を進めるにあたり、関連分野の研究動向を整理することとし、これまで行われてきた研究をアルコールの種類と洗浄性、界面活性剤添加の影響、溶液物性などに分けてまとめ、さらに今後の展望について記す。

2. アルコールの種類と洗浄性

*アルコールの種類：メタノール、エタノール、エチレングリコール、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

多成分複合人工汚染布に対する水・アルコール溶媒による洗浄実験では、いずれ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、増加の仕方はアルコールによって異なる。

①メタノール、エタノール³⁾¹¹⁾

メタノール 40mol%，エタノール 20mol%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增加とともに洗浄効率も増加する(Fig.2)。

②エチレングリコール、2-メチル-1-プロパノール⁴⁾¹¹⁾

アルコール 10mol%～20mol%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.3)。

③1-プロパノール、2-プロパノール⁴⁾

アルコール濃度の増加とともに、洗浄効率も増加するが、アルコール 100mol%の洗浄効率は若干下がる(Fig.4)。

このようにアルコールの比率と洗浄効率との関係はアルコールの種類によって異なり、1-プロパノール・2-プロパノールは、メタノール・エタノール、とエチレングリコール・2-メチル-1-プロパノールの中間の挙動を示す。

3. 汚れの種類とアルコール洗浄

本研究室では、多成分の汚れを含んだ複合人工汚染布のみで洗浄実験を行っているため、水・アルコール溶媒による洗浄が有効な汚れの特定はできていない。しかし、金澤ら⁵⁾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、60wt%(40mol%)のエタノール濃度のところで最低となった。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。また、渡辺ら⁶⁾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/エタノール混合溶剤による洗浄性を比較検討した。水溶性および油溶性色素汚れの除去に、エタノール 50vol%～60vol%(30mol%～40mol%)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との混合比との関係において、水/エタノール系の洗浄結果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。またプロピレングリコールエーテル系では、油溶性色素の溶剤への溶解度はエタノール系より高く、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。

4. 界面活性剤(SDS)の効果

エタノール、エチレングリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール水溶液に SDS を添加すると、いずれのアルコールでも 20mol%程度までの低濃度側では SDS の影響を受けるが、それ以上の濃度では影響を受けない（エタノール）か、若干洗浄効率が下がる（エチレングリコール、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）。(Fig.2,3,4)⁴⁾¹¹⁾

5. 溶液物性

<粘度他>

エタノール水溶液の粘度は、エタノール濃度 50wt%(30mol%)で最大となる(Fig.8)¹¹⁾。エチレングリコール自体の粘度は、エタノールよりも非常に高い。エチレングリコール水溶液の粘度は、エチレングリコール濃度が増加するとともに、粘度も増加する¹¹⁾。水とエタノールを混合して粘度が最大になるということは、水とエタノールの分子間に強い相互作用が働いていると考えられる。Fig.1⁷⁾のように、水にエタノールが入ると、お互いの分子の熱運動を妨げあう。さらに、疎水性水和（疎水基のまわりの水分子の熱運動が遅くなること）のために、エタノール濃度が増すにつれてエタノール分子の運動は、次第に遅くなり、50wt%付近で一番遅くなることが分かっている。このことがエタノール水溶液の粘度が 50wt%で最大となる理由であると考える。逆にエチレングリコールの場合、粘度は濃度にはほぼ比例するので、エタノールのような強い分子間相互作用は働いていないとも考えられる。また天羽ら¹²⁾は、水/エタノール混合液のラマンスペクトルを解析し、弾

性定数 $\chi_{\alpha\beta}(\nu)$ がエタノール 30mol%前後で極大となることを報告している(Fig.9)。これらの結果から溶液中の分子配向などが 30mol%前後で変化することがわかる。

<表面張力>

エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール水溶液の表面張力は、アルコールのモル分率 0.1 以上の系においては、SDS 添加による影響が現れない(Fig.5)⁴⁾。また、エチレングリコール水溶液に SDS を添加すると、表面張力に及ぼす SDS の添加効果は徐々に消失し、SDS 未添加の系に収束していく(Fig.6)¹¹⁾。このような結果から、SDS 水溶液中にアルコールが加わると、SDS 分子は溶液中に潜り込み始め、前者のアルコールではモル分率 0.1、後者のアルコールでは 0.5 付近から、溶液表面には SDS 分子は存在せず、アルコール分子のみが並んでいるとえた。松村らは、エタノール水溶液中の POE(非イオン界面活性剤)⁸⁾、池田らはメタノール、エタノール水溶液中の DAC(陽イオン界面活性剤)の挙動⁹⁾について、同様な報告をしている。なお、松村らは POE のエタノール水溶液中における挙動を Fig.7⁸⁾のように推察している。

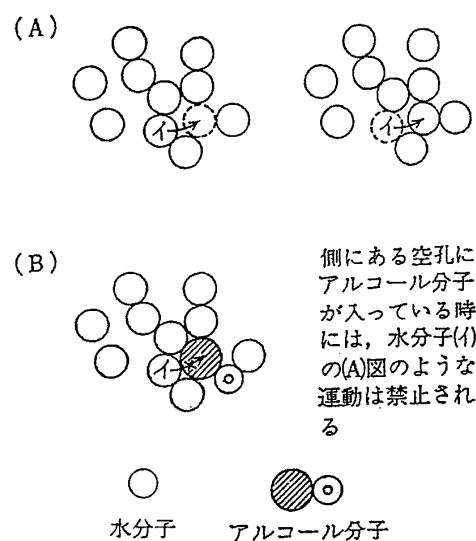


Fig.1 Thermal molecular motion
in alcohol aqueous solutions⁷⁾

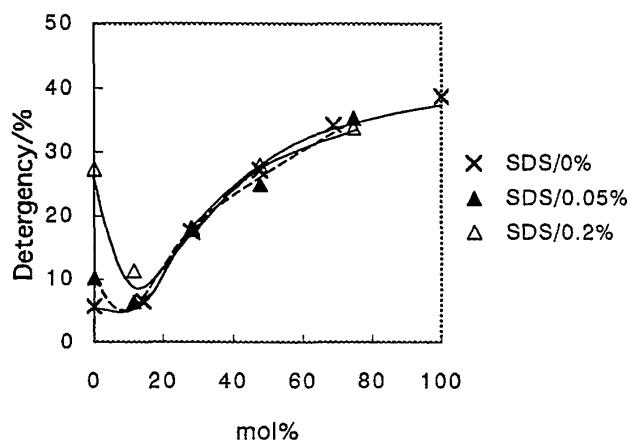


Fig.2 Detergency of Ethanol solution with different concentration of SDS vs. mol% of Ethanol¹¹⁾

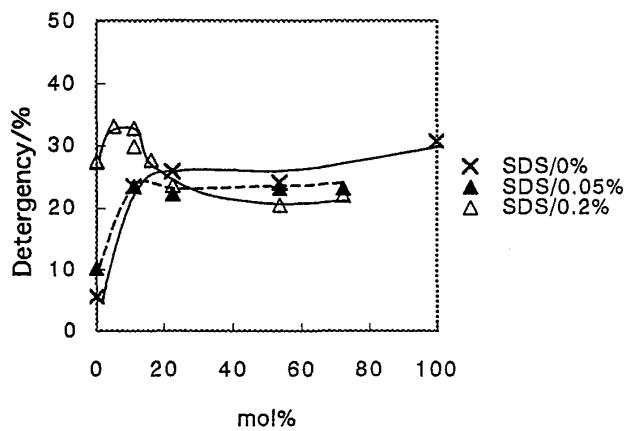


Fig.3 Detergency of Ethylene Glycol solution with different concentration of SDS vs. mol% of Ethylene Glycol¹¹⁾

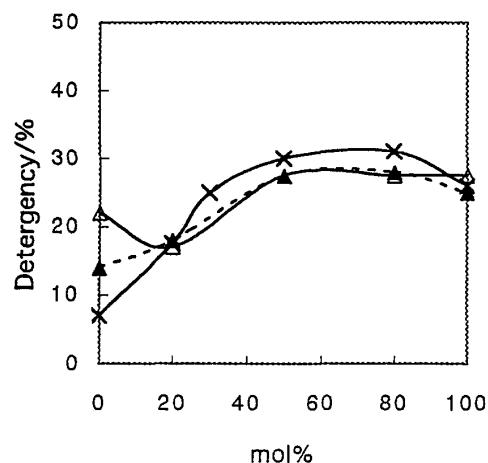


Fig.4. Detergency of 2-propanol solution with different concentration of SDS vs. mol% of 2-propanol⁴⁾

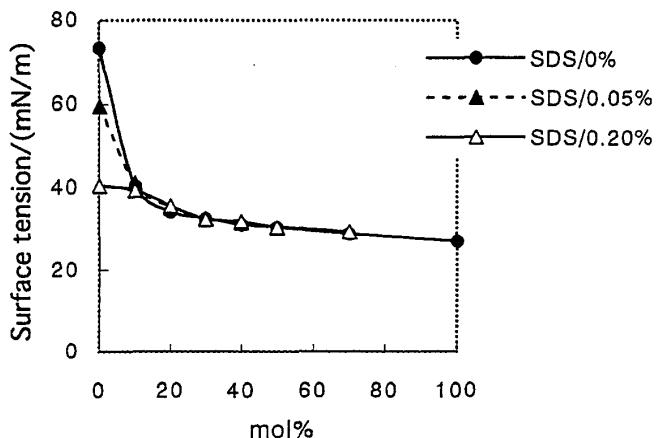


Fig.5 Surface tension of Ethanol solution with different concentration of SDS vs. mol% of Ethanol¹¹⁾

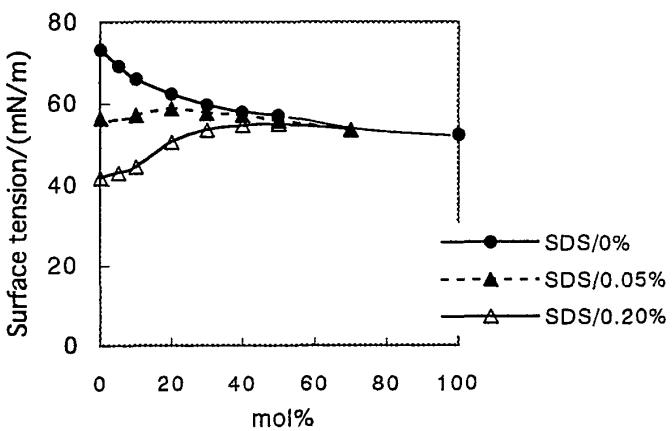


Fig.6 Surface tension of Ethylene Glycol solution with different concentration of SDS vs. mol% of Ethylene Glycol¹¹⁾

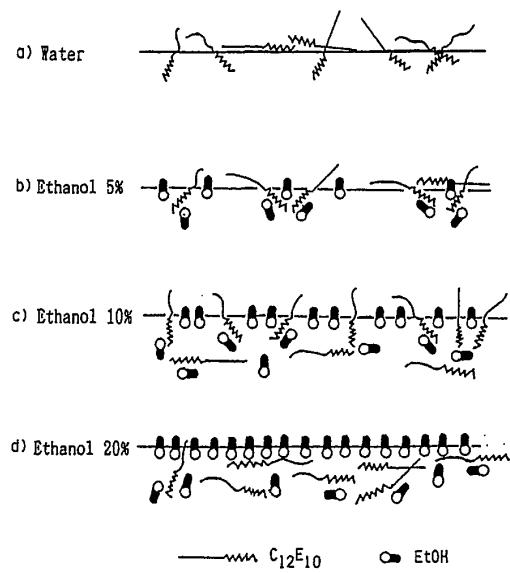


Fig.7 Behavior of Decaethyleneglycol Lauryl Ether ($C_{12}E_{10}$) at the Water/Air Interface in the Different Aqueous Ethanol Solutions⁸⁾

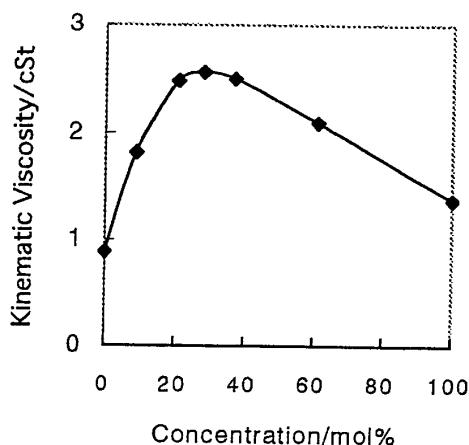
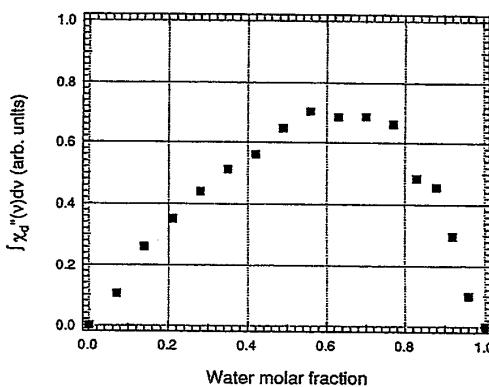
<SDS ミセルの挙動に及ぼすアルコールの影響¹⁰⁾>

Førland ら¹⁰⁾は、SDS ミセルの大きさ・形状、また SDS やアルコールの自己拡散係数に対するアルコール分子の影響を小角中性子散乱、パルス・スピニエコーFT-NMR で検討している。その結果、1-プロパノールを加えると、ミセルの短軸が減少し、SDS の自己拡散係数が著しく増加し、連続的にミセルを壊す。一方、1-ペンタノールを加えると、ミセルの大きさが大きくなり、大きい wormlike 集合体をつくる。また、1-ブタノールは、その濃度によって SDS の自己拡散係数を増減させ、集合体の大きさを左右すると報告している。

メタノールやエタノールのような高い水溶性を示すアルコールは、主にバルク相に溶解し、ミセルのパリセード相にはあまり溶けない。プロパノールはミセルのパリセード相でしか可溶化せず、ペンタノールはイオン性ミセルの炭化水素の核中と同じくらいパリセード相でも可溶化すると考えられている。また、ブタノールやペンタノールが溶解限度付近の高い濃度のとき、ミセルの核での溶解度を増すと考え、一方プロパノールはその親水性のためにそのようなことはないだろうと推察している。

6. おわりに

これまであげたように、水・アルコール混合溶液に関する研究は、様々な視点から行われているが、未だこの溶媒による洗浄については、はっきりとした洗浄メカニズムはつかめていない。洗浄メカニズムを探るべく、汚れの種類の特定や基質への影響についての研究をすすめる必要があると考えている。

Fig.8 Viscosity vs. Concentration of Ethanol¹¹⁾Fig.9 Integral value of $\chi_d''(v)$ ¹²⁾

【引用文献】

- 1) 指田美和, お茶の水女子大学 卒業論文(1999)
- 2) 裴淑姫ら, 織学誌, 48, 704(1992)
- 3) 亀之園寧子, お茶の水女子大学 修士論文(1993)
- 4) 佐々木ルミ, お茶の水女子大学 卒業論文(1994)
- 5) 金澤千晶ら, 油化学, 51(7), 485-490(2002)
- 6) 渡辺紀子, 第55回日本家政学会要旨集, p82(2003)
- 7) 上平恒, 「水とは何か」, 講談社(1991)
- 8) 松村美和ら, 油化学, 45(7), 661-666(1996)
- 9) N. Ikeda, Colloid Polym. Sci., 276, 267-273 (1998)
- 10) Geir M. Førland et.al., J. Colloid Interface Sci., 203, 328-334(1998)
- 11) 末光 瞳, お茶の水女子大学 卒業論文(2003)
- 12) Yuko Amo, Yasunori Tominaga, Chemical Physics Letters, 320, 703-706(2000)