一般報文

(平成元年11月17日受理)

酸性染料存在下における
非イオン界面活性剤溶液膜の動的物性
—液体膜2軸延伸装置の試作と破壊時の膜厚の測定*1—

大阪市立大学生活科学部 小林 政司*2・佐藤 昌子・皆川 基

DYNAMIC PROPERTIES OF NONIONIC SURFACTANT SOLUTION FILM
IN THE PRESENCE OF ACID DYES
—DEVELOPMENT OF A BIAxIAL FILM EXTENDING APPARATUS
AND MEASUREMENT OF A THICKNESS OF THE FILM AT ITS RUPTURE*1—

By Masashi Kobayashi, Masako Sato, and Motoi Minagawa

Faculty of Science of Living, Osaka City University,
Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka, 558 Japan

ABSTRACT: A biaxial film extending apparatus has been developed to investigate the dynamic property of the liquid film originated from aqueous poly(oxyethylene)-9-octadecenyl ether ($\overline{EO}=15$) solution. Using this apparatus, the effects of addition of acid dyes (C. I. Acid Red 134 and C. I. Acid Green 25) on the thickness of liquid film at its rupture were investigated. The thickness was estimated from the relationship between the adopted liquid volume and the film area at its rupture by the method of double regression analysis with simplification of the film construction. The thickness of liquid films at their rupture passed through the minima in the nonionic surfactant concentration region from 1.8×10^{-3} to 2.8×10^{-3} mol dm^{-3} (c. m. c. under dynamic condition) and generously increased beyond these concentration. At the concentration below the c. m. c., the surface movement, the so-called Plateau-Marangoni-Gibbs effect, and also the surface adsorption of the surfactant molecule effected on the thickness. At the concentration above the c. m. c., a black spot appeared in the extended liquid film because of local thinning and nonhomogeneous film thickness. The black area of the film was observed to behave like a rigid film. This rigid region affected the transformation of the film in the dynamic condition. Further, the larger the velocity of wire movement was, the smaller the film thickness at its rupture was, and the minimum of the curve appeared more concentrated region. This suggests that the dilational viscoelasticity of the film influences the film thickness at its rupture. When the surfactant concentration was lower than the c. m. c., the addition of C. I. Acid Red 134, with large hydrophobic moiety, considerably increased the film thickness. At the concentration higher than the c. m. c., its differential thickness became small. On the other hand, the addition of C. I. Acid Green 25, with moderate hydrophobic moiety, scarcely effected on the film thickness at its rupture. Therefore, the acid dye, with large hydrophobic moiety, adsorbed on the film surface and affected the surface movement of the surfactant molecule.

(Received November 17, 1989)

*1: この報文を「泡沫染色に関する研究(第5報), Studies on the Foam Dyeing (Part 5)」とする。

*2: 現在の所属, 東海女子短期大学, 岐阜県各務原市
Present address, Tokai Women's Junior College,
Kagamihara, Gifu Pref., 504

1. 緒 言

泡沫は、大きな気/液界面を有することを特徴とし、起泡過程においては気/液界面が連続的に生成され、またその延伸が起こる。したがって液体膜の延伸挙動は起泡性を左右する大きな要因となる。また、液体膜の破壊時における臨界膜厚は、排液現象と関連し泡沫の安定性に影響をおよぼすと考えられる。

従来の研究の多くは比較的小さな面積の液体膜を取り扱い、排液現象による泡膜の薄化速度および破壊時の臨界膜厚を測定している¹⁻⁷⁾。この中で臨界膜厚は泡膜の面積に大きく依存し、一定値を示すと予想される真の臨界膜厚と平均値として測定される臨界膜厚との差が膜面積の増加にともない急激に増大することが見いだされている。しかし、強制的な液体膜の拡張をとまなう動的な条件下での膜厚測定は行われていない。

本報では泡膜の2軸延伸装置を開発し、Poly(oxyethylene)-9-octadecenyl ether 水溶液膜の動的特性として膜破壊時の膜厚を算出することを試みるとともに大小の疎水基を有する2種の酸性染料添加の影響についても検討を行った。

2. 実 験

2.1 実験材料

起泡剤としては日本エマルジョン製の非イオン界面活性剤 Poly(oxyethylene)-9-octadecenyl ether ($\overline{\text{EO}} = 15$; $\text{C}_{18-1}\text{EO}_{15}$)を使用した。なお Willhelmy 法による静的条件下における表面張力測定の結果、本界面活性剤の臨界ミセル濃度(c. m. c.)は $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。また気泡膜を応用した動的測定の結果、拡張弾性は $3.0 \times$

C. I. Acid Red 134

C. I. Acid Green 25

Fig. 1. Dyes used in the experiments.

$10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の界面活性剤濃度で0を示すことが明かとなっている⁸⁾。

染料は図1に示すC. I. Acid Red 134(Red 134)およびC. I. Acid Green 25(Green 25)をそれぞれRobinson-Millsの方法⁹⁾で精製した後、使用した。

2.2 実験装置および測定方法

液体膜2軸延伸装置は主として液体膜形成部、鉄線移動長測定部、温湿度制御部の3部位からなる。液体膜は図2に示すように金メッキを施した4本の鉄線(直径

Fig. 2. Schematic diagram of the biaxial film extending mechanism and simplification of the film construction.

0.50mm, 以下ワイヤーという)により囲まれた水平な正方形(あるいは長方形)内に形成される。ワイヤーのうち2本は同一水平面上に互いに90°の角度をなすよう固定されており、他の2本は固定したワイヤーと同一平面上でそれぞれ平行に移動することが可能である。移動は電動モーター駆動により所要の一定速度($4.0 \sim 16.0 \times 10^{-2} \text{ m min}^{-1}$)で行われる。この液体膜形成部は恒温恒湿($30.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $75 \pm 3\% \text{ RH}$)に保たれたチャンバー内におかれ、液体試料の滴下はチャンバーに設けられたゴム製のカーテンごしに行うなど環境の変化を極力抑えた。測定開始時には、ワイヤーを $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}$ の距離まで接近させ、形成される正方形の中央にマイクロシリンジにより一定量の試料溶液を滴下する。ついでワイヤーを一定速度で移動し液体膜の形成、延伸を行う。液体膜の破壊と同時にワイヤーの移動を停止しその移動距離から液体膜の面積を算出した。ワイヤーの移動距離はそれぞれ直線抵抗を応用したA/D変換回路により $\pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ m}$ の精度で測定される。また液体膜の破壊はワイヤーとの境界部分ではなく液体膜の中央部分から発生することが観察された。

また、一部の実験については Photol spectro multi channel photodetector system MCPD-1000(大塚電子)を用い液体膜の反射干渉色を測定し、算出した膜厚を検定した。

3. 結果および考察

3.1 液体膜破壊時の膜厚の算出

Fig. 3. Relationship between liquid volume (V_l) and dilational film area (l^2) at its rupture. Surfactant concentration: $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ and velocity of wire movement: $8.0 \times 10^{-2} \text{ m min}^{-1}$.

図3に示すように液体膜2軸延伸装置を用いた実験では破壊時の液体膜の面積は付与液量が増加すると直線的に増加する。本装置では4本のワイヤーで形成される正方形の空間に液体膜を形成するため付与した液体の一部がワイヤーの交差部(膜の角), 膜とワイヤーの接触部に形成される Plateau 境界に取り込まれ, 単純に付与液量を膜面積で除するだけでは膜厚は算出できない。そこで本報では液体膜の構造を図2の円内に示すようにモデル化して液体膜の厚さを取り扱うことを試みた。つまり式(1)を用い付与液量(V_l)について液体膜破壊時のワイヤーの移動距離(l)を変数とする2次曲線回帰を行い, ワイヤー移動距離の2乗(l^2)すなわち膜面積に対する定数を破壊時の液体膜の厚さ(h), ワイヤー移動距離の4倍($4l$)すなわち膜の周囲長に対する定数を Plateau 境界の断面積(S_p), また定数項を膜の角の部位に保持される液量($4V_c$)と仮定した。

$$V_l = hl^2 + 4S_pl + 4V_c \quad (1)$$

本式を用いて得られた回帰曲線を図3に示した。曲線は横軸と交わり, この交点は膜の角の部位に保持された液量を示すことになる。また直線に近い形状は, さきに述べた液体膜とワイヤーとの接触部位に形成される Plateau 境界の断面積が比較的小さいことを示している。種々の界面活性剤濃度について同様にして求めた回帰係数を表1に示した。いずれも正の値を示しており, 図3に示した曲線と同様下向きに凸の右上がりの曲線を示すことになる。なおこの方法で算出した膜破壊時の厚さは少なくとも有効数字2桁の精度を持つことが Potal

Table 1 Coefficients calculated using Eq. (1) at various surfactant concentrations.

Concentration of $C_{18-1}EO_{15}$ / mol dm^{-3}	h / 10^{-6} m	S_p / 10^{-8} m^2	V_c / 10^{-10} m^3
5.00×10^{-4}	4.91	0.15	6.63
1.00×10^{-3}	3.28	0.29	5.32
5.00×10^{-3}	3.36	0.36	4.24
1.00×10^{-2}	3.72	0.69	3.42
5.00×10^{-2}	4.21	0.09	2.65
1.00×10^{-1}	5.34	0.05	4.03

Velocity of the wire movement: $8 \times 10^{-2} \text{ m min}^{-1}$

MCPD-1000を用いた検定により明かとなった。

本研究では従来の研究¹⁻⁷⁾に比し非常に大きな面積の液体膜を扱うことになり, 膜面積に依存する膜厚の不均一性すなわち真の臨界膜厚と平均値として得られる膜厚との差は大きいと考えられる。また膜厚の不均一性は液体膜の拡張によりさらに増すものと考えられる。しかし液体膜の拡張破壊においても従来の報告と同様少なくとも部分的には真の臨界膜厚を示し, この部分から破壊が起こると考えられる。

一方, 液体膜表面からの水の蒸発は膜の表面積と時間との積に比例し, 膜表面に吸着物質が存在する場合にはその種類および濃度に依存するとされている¹⁰⁾。また当然, 周囲の湿度の影響も受ける。上述の方法ではワイヤーの移動速度を一定として実験を行うため膜面積が大きい場合ほど膜破壊に要する時間は長くなる。そこで図4に示すように相対湿度35~80%の範囲内で膜厚の測定を行った。(湿度制御の精度はいずれも $\pm 3\%$)その結果, 低湿度域では破壊時の膜厚が大きくなる傾向にあるものの, 約70%以上の相対湿度域では膜厚が湿度の影響をほとんど受けなくなる傾向が認められた。したがって70%の相対湿度以上では膜表面からの水の蒸発の影響はきわめて小さくなると判断し, 以後, 相対湿度を75%と一定にして実験を行った。

3.2 非イオン界面活性剤濃度と破壊時の膜厚との関係

非イオン界面活性剤濃度を $5.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲内で変化させ, ワイヤー移動速度4.0, 8.0, $16.0 \times 10^{-2} \text{ m min}^{-1}$ で液体膜破壊時の膜厚を測定した結果を図5に示した。曲線はいずれも界面活性剤溶液の c. m. c. よりも若干大きな濃度域で極小を示し, 勾配の絶対値は極小値以下では大きい傾向にある。

前報⁸⁾に示した粘弾性の評価から, c. m. c. 以下で界面活性剤の濃度が増すと界面活性剤分子の表面移動および

Fig. 4. Effect of relative humidity (*R. H.*) on the thickness of the liquid film at its rupture (h).
Surfactant concentration: 5.00×10^{-3} mol dm $^{-3}$ and velocity of wire movement: 8.0×10^{-2} m min $^{-1}$.

Fig. 5. Relationship between film thickness at its rupture (h) and concentration of nonionic surfactant (C_s).
Velocity of wire movement; $\bullet$: 4.0×10^{-2} , $\circ$: 8.0×10^{-2} , $\ominus$: 16.0×10^{-2} m min $^{-1}$.

表面吸着がよりスムーズに行われることが明かとなっている。界面活性剤分子の表面移動および表面吸着は破壊時の膜厚にも影響を及ぼすものと考えられ、これらが容易に起こるほど破壊時の臨界膜厚は小さくなる傾向にあると言える。

さらに Manev らの実験¹⁾によると c. m. c. 以上の界面活性剤溶液膜では膜破壊以前に膜内に black spot が観察されている。black spot の部分では液体膜は剛体膜に近い状態となる。したがって、その存在は拡張による液体

Fig. 6. Effect of addition of Red 134 on film thickness at its rupture (h) at varying concentrations of nonionic surfactant (C_s). Concentration of Red 134; $\circ$: 0, $\bullet$: 1.5×10^{-3} mol dm $^{-3}$ and velocity of wire movement: 8.0×10^{-2} m min $^{-1}$.

の流動を阻害する要因となり c. m. c. 以上の界面活性剤濃度では濃度の増加にともない破壊時の膜厚が増加するものと考えられる。

一方、液体膜の拡張により膜厚の極小値と界面活性剤の c. m. c.⁸⁾の間にずれが生じ、またワイヤー移動速度の増加によりこの傾向はより顕著になる。したがって、動的な条件で得られる c. m. c. は静的な条件で得られるものよりも高濃度側にずれを生じると考えられる。

また拡張によって生じる粘弾性は界面活性剤濃度によって規定される⁸⁾ため液体膜の面積変化率が大きいほど、本実験ではワイヤー移動速度が大きいほど液体膜の張力すなわち液体膜の動的表面張力が増加することになる。実験ではワイヤー移動速度が大きいほど液体膜破壊時の膜厚はより小さくなる傾向にあるが、これは膜厚の不均一性が液体膜の動的表面張力の大きいほど小さくなることを表しているものと思われる。

3.3 染料の添加が破壊時の膜厚におよぼす影響

酸性染料 (Red 134) を 1.5×10^{-3} mol dm $^{-3}$ 濃度添加した非イオン界面活性剤溶液膜の破壊時の膜厚を図 6 に示した。本図は、界面活性剤の低濃度領域において染料添加の影響により破壊時の膜厚が増大し、曲線の屈曲点以上の濃度ではその差が小さくなることを示している。

Red 134 添加時の拡張弾性は界面活性剤単独系に比し低下することなどから疎水基の大きな染料では液体膜の表面に染料が吸着すると予想される⁸⁾。上述の実験結果から Red 134 が液体膜表面に吸着することにより界面活

Fig. 7. Effect of acid dye concentration (C_D) on film thickness at its rupture (h). ○: Red 134, ●: Green 25. Surfactant concentration: $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ and velocity of wire movement: $8.0 \times 10^{-2} \text{ m min}^{-1}$.

性剤分子の表面移動が阻害され Plateau-Marangoni-Gibbs 効果¹¹⁾による表面修復が遅れ、その結果界面活性剤単独系で得られた膜厚よりも大きな膜厚を示したと考えられる。ただし界面活性剤の高濃度領域では拡張弾性係数が0となり染料添加の影響が無くなる⁸⁾ため破壊時の膜厚の界面活性剤単独系との差が小さくなったと考えることができる。

一方、添加する酸性染料濃度を変化させた場合の影響を調査するため、界面活性剤濃度を図6で曲線が極小値を示す濃度よりも小さい $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ と一定にし、さらにワイヤーの移動速度を $8.0 \times 10^{-2} \text{ m min}^{-1}$ と一定にして実験を行った結果を図7に示した。Red 134を添加した場合にはその濃度増加にともなって液体膜破壊時の膜厚は増大するが、Green 25を添加した場合には界面活性剤単独系と同じ膜厚を示している。前報⁸⁾の結果から Green 25のように疎水基の小さな酸性染料は気泡膜の拡張粘弾性にほとんど影響を及ぼさず、さらに今回の実験から液体膜の破壊挙動にも影響を及ぼさないことが明かとなった。なお Manev ら¹⁾は電解質(KCl)の添加により電気二重層の薄化が起こり計算により求められる平衡膜厚が減少するものの実験値として得られる臨界膜厚は比較的大きく電解質の影響は極めて小さいとしている。

4. 総括

本報では、液体膜の構造をモデル化して付与液量と破壊時の膜面積との関係を2次曲線回帰して膜破壊時の膜厚を求めた。

液体膜破壊時の膜厚は界面活性剤分子の表面移動、表面吸着が容易に起こるほど小さくなる。したがって破壊時の膜厚は界面活性剤の低濃度域では濃度の増加にともない減少する。しかし、界面活性剤濃度が c. m. c. を越えると剛体膜に近似した性質を有する black spot が膜内にできるため、界面活性剤濃度の増加とともに破壊時の膜厚は増加する。

疎水基の大きな酸性染料を添加した場合には、液体膜表面への酸性染料の吸着により界面活性剤分子の表面移動が阻害され破壊時の膜厚の増加が認められた。しかし、疎水基の小さな酸性染料の添加による影響はきわめて小さい。

文 献

- 1) E. Manev, A. Scheludko, and D. Exerowa, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 586 (1974)
- 2) I. B. Ivanov, B. Radoev, E. Manev, and A. Scheludko, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1262 (1970)
- 3) B. Radoev, A. Scheludko, and E. Manev, *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 254 (1983)
- 4) E. Manev, S. Sazdanova, and D. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 591 (1984)
- 5) E. Ruckenstein and A. Sharma, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 1 (1987)
- 6) A. Sharma and E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 14 (1987)
- 7) A. Sharma and E. Ruckenstein, *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 60 (1988)
- 8) M. Kobayashi, M. Sato, and M. Minagawa, *Sen-i Gakkaishi*, "Dynamic Properties of the Bubble Film Generated from Nonionic Surfactant and Acid Dye Mixture Solution", **46**, 294 (1990)
- 9) C. Robinson and H. A. T. Mills, *Proc. R. Soc.*, **A131**, 576 (1931)
- 10) 町田勝持, 清水良直, 加藤貞二, 福田清成, *油化学*, **25**, 219 (1976)
- 11) B. Kanner and J. E. Glass, *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 31 (1969)