総 説

泡 沫 洗 浄

皆川 基*・大矢 勝**

* 大阪市立大学生活科学部 (〒558 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

** 横浜国立大学教育学部 (〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156)

Foam Washing

Motoi MINAGAWA and Masaru OYA

* Faculty of Science of Living, Osaka City University
(3-3-138, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, 〒558)

** Faculty of Education, Yokohama National University
(156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, 〒240)

Mechanism and detergency of foam washing and concerning basic investigations are reviewed. The foam was formed by injecting air into surfactant solution. When soiled substrate is placed parallel to the foam progress, Plateau border slides on surface of soiled substrate and remove the soil into the Plateau border. When porous substrate is fixed vertically to the foam progress, liquid and air in the foam is absorbed separately into the substrate, and foam is formed again from the porous substrate by the pressure of foam flow. Then the soil in the porous substrate is carried outward. Especially the vertical foam washing shows good detergency. The concerning basic investigations are dynamic action of single foam film, foaming action from porous media, and measurement of liquid volume fraction of foam by electric capacitance method.

1 はじめに

現在の洗浄技術において洗浄媒体 (通常は水), 及び洗剤類の使用量を軽減することはたいへん重要な問題点である。また布などのデリケートな被洗物においては洗浄のための機械力を軽減することが望まれている。そこで著者らは現状の水中浸漬型の洗浄方式とは全く異なる, 泡沫を利用した機械力の著しく弱い超低浴比, 高濃度, 加温式の新しい洗浄方式を考案しその洗浄性能について検討してきた¹⁾。またその洗浄機構の解明, 及び洗浄方式の改良のための基礎データを得ることを目的としてモデル油性汚れの洗浄研究²⁾, モデル固体粒子汚れの洗浄研究³⁾を行ってきた。今回は泡沫洗浄の概要を説明するとともに, 泡沫洗浄の基礎として行ってきた泡沫の流れや泡沫の水成分体積分率の測定に関する研究について概説する。

2 泡沫洗浄装置について

泡沫洗浄における洗浄機構の解析研究に用いた洗浄実

連絡者: 大矢 勝

験装置を Fig.-1 に示す。界面活性剤水溶液を満たした起泡槽中にエアポンプから空気を吹き込むと泡沫が発生し, 上部のガラス製導管中を上昇する。そして汚染試料

Fig.-1 Foam washing apparatus.

と接触して汚れを吸収した泡沫は排泡管を通して泡沫捕集器へと導かれる。洗浄方式としては泡沫の進行方向に対して平行になるように試料を導管内に固定する方式（平行固定式泡沫洗浄）と、泡沫の進行方向に対して垂直（直角）になるように試料を導管上部の試料固定部に挟み込みで洗浄する方式（垂直固定式泡沫洗浄）で洗浄する。

平行固定式泡沫洗浄では泡沫中の Plateau border が基質表面を滑るように移動し、そのときに汚れが泡沫に移行し、洗浄作用が進行する。一方、垂直固定式泡沫洗浄は基質が多孔体であることが前提条件であり、下部から上昇した泡沫は多孔体の内部を通過し、そのとき同時に汚れを外部へ運び出す。多孔体中の泡沫の通過は、実際には泡沫の気相と液相とが別々に多孔体に吸収され、その後下部からの圧力により再び多孔体から泡沫が形成されるという多孔体からの再起泡作用として理解されるが、その機構については後述する。

ガラス面の裏側から観察した泡沫とガラス表面との接触部に形成された Plateau border を Fig.-2～Fig.-4 に示す Fig.-2 では光の屈折によって明確な 4 本の線と中央の 2 本線の間に非常に細い線が複数確認される。3 本の Plateau border が交わった中央の三角形がガラス面に対して直角方向に伸びる Plateau border である。

Fig.-3 は泡沫中に保持された汚れがどのような状態で存在するかを観察した結果である。モデル汚れは疎水性粒子、C.I. Pigment Violet 19 であり、界面活性剤水

Fig.-2 Photograph of Plateau border.

Fig.-3 Photograph of Plateau border catching particulated soil model (C.I. Pigment Violet 19). (Part 1)

Fig.-4 Photograph of Plateau border catching particulated soil model (C.I. Pigment Violet 19). (Part 2)

溶液中でかくはんした後、起泡させてガラス容器側面から観察したものである。比較的粒子径が大きな汚れは Plateau border に保持されることがわかる。また 3 本の Plateau border の交差部である三角形の部分が赤くなっていることより、微細な粒子も Plateau border 内に多く存在することがわかる。

Fig.-4 はかなり巨大な粒子を保持した Plateau border をとらえた写真である。しかし、実際には Plateau border の幅よりも大きな粒子が存在すると泡膜は著しく不安定となり、すぐに破壊する。

いずれにしても、基質表面を滑る Plateau border が汚れを除去する平行固定式泡沫洗浄では、溶解する汚れは水溶液として Plateau border 中に保持され、固体粒子汚れでも大部分が Plateau border に保持されることが予測される。

3 泡沫洗浄の洗浄性について

基質としてフィルム、メッシュスクリーン、ポリエステルモスリン布等を、また汚れとして各種脂肪酸、トリアシルグリセリン、酸化鉄(Ⅲ)粒子、Fe-Ox 粒子等を用い洗浄実験を行ってきたが、ここでは汚れとして脂肪酸とトリアシルグリセリンの 2 種の油性汚れを用いて得られた洗浄結果を取り上げ、泡沫洗浄の洗浄性について説明する。

Fig.-5 は基質としてポリエステルフィルムを、また汚れとして脂肪酸を用いた結果である。つまり、フィルムに脂肪酸を塗布したものを平行固定式泡沫洗浄で洗浄した結果である。比較のための浸漬洗浄は洗浄瓶中に汚染フィルムを入れ、恒温振とう機で機械力を加えたときの洗浄結果を示す。その結果、泡沫洗浄、浸漬洗浄、共に洗浄時間が増すと連続的に洗浄率が増し、泡沫洗浄が一般に浸漬洗浄よりも高い洗浄率を示すことが認められた。また温度の影響についてみると、洗浄温度を高めると洗浄率が増し、特に 50℃ では著しく高い洗浄性を示した。パルミチン酸の融点は 60℃ よりやや高い温度であるが、50℃ は液晶化温度に達しているためである。

Washing temperature : ○30°C, ○40°C, ●50°C, ●70°C

Washing method : foam washing,immersion washing

Fig.-5 Removal curve as the function of washing time obtained washing of palmitic acid on the polyester film by sodium oleate solution.

○: 30°C foam washing, □: 30°C immersion washing
○: 50°C foam washing, □: 50°C immersion washing
●: 70°C foam washing, ■: 70°C immersion washing

Fig.-6 Removal curve as the function of washing time obtained washing of tripalmitoylglycerol on the polyester film by sodium oleate solution.

一方, 界面活性剤水溶液中に可溶化しにくく, 分散, 乳化で除去されるトリパルミトイルグリセリンの洗浄性についてみると Fig.-6 に示すように, 50°C>70°C>30°Cの温度の特異性はあるが, やはり, 洗浄時間と共に連続的に洗浄率が高まる曲線が得られる。この結果は先のパルミチン酸の洗浄結果と同様に, いずれの洗浄曲線も基本的化学反応速度式で近似すると洗浄率が100%に達することが予測でき, 平面基質に付着した油性汚れが Plateau border の移動により比較的容易に除去されることを示している。

なお, トリパルミトイルグリセリンの洗浄において

Temperature : (○) 20°C, (○) 30°C, (○) 40°C, (●) 50°C, (●) 60~70°C

Fig.-7 Removal curve as the function of washing time obtained washing of palmitic acid on the polyester mesh screen by sodium oleate solution.

Temperature : (○) 30°C, (○) 50°C, (●) 70°C

Fig.-8 Removal curve as the function of washing time obtained washing of tripalmitoylglycerol on the polyester mesh screen by sodium oleate solution.

50°C が最も高い洗浄率を示したのは, トリアシルグリセリンと脂肪酸セッケンのとの間に融点よりやや低い温度において一種の固体分散作用が著しく増大するためである。

つぎに基質としてメッシュスクリーンを用いたときの洗浄結果を Fig.-7, Fig.-8 に示す。前者は汚れとしてパルミチン酸を、後者はトリパルミトイルグリセリンを用いた結果である。パルミチン酸の洗浄ではいずれの洗浄方法でも洗浄時間と共に洗浄率が連続的に増大し、また洗浄温度が 50℃ 以上になるときわめて高い洗浄性が得られる。また洗浄方式による洗浄性の差をみると、垂直固定式泡沫洗浄 > 平行固定式泡沫洗浄 > 浸漬洗浄の順になっている。

一方トリパルミトイルグリセリンの洗浄ではフィルム基質の場合と同様 50℃ > 70℃ > 30℃ の温度の特異性はあるが、特に 50℃ ではいずれの洗浄方法でもきわめて高い洗浄性を示し、30℃ では洗浄率は低いが時間と共に洗浄率が連続的に増大する曲線が得られ、70℃ では垂直固定式泡沫洗浄が著しく高い洗浄性を示す。しかし平行固定式泡沫洗浄や浸漬洗浄では初期段階で洗浄率が増すが、その後洗浄時間を増しても洗浄率の増大がきわめて少なくなる曲線が得られる。この 30℃ と 70℃ の洗浄挙動の差は液体か固体かの汚れの状態が影響したものと考えられる。つまり、フィラメント同士の交差部に付着した液体状油脂汚れは多孔体基質からの再起泡作用によって容易に除去されるが、平行固定式泡沫洗浄や浸漬洗浄のように多孔体表面での洗液の流れだけの洗浄作用では除去が困難であることがわかる。一方、固体状油脂汚れに対しては再起泡作用が可溶化作用や分散作用などの速度を高めて洗浄性を向上させることがわかる。

4 泡沫の流れについて

泡沫の流れを利用する泡沫洗浄では泡沫の動的性質が大変重要な要素となる。泡沫を構成する単一膜自体の性質も動的条件下では大きく変化するが^{(4), (5)}、ここでは泡沫と固体基質との動的相互作用を中心に、泡沫の流れについて検討した結果を示す。

4.1 従来得られた泡沫の流動曲線

管内及び多孔質内での泡沫流動については様々な研究

Fig.-9 Typical curve of foam flow.

が行われてきた。それらは泡沫を流体の一種として取り扱い、種々の非ダージー流動式に適用するものであった⁶⁾。代表的な流量/圧力曲線を Fig.-9 に示す。図中の (a), (b), (f) は Pseudo-plastic, (c) は Thixotropic Bingham body (a Pseudoplastic), (d) は Bingham Plastic, (e) は Bingham Fluid の流動である⁷⁾。これらの挙動は泡沫自体の粘度ではなく、主として膨張率や気泡径などの影響を受けるが、これら膨張率や気泡径は基質に接触する泡膜の Plateau border の大きさと長さに直接関連すると考えられている。しかし、泡沫と泡沫が接触する基質との間での動的性質は、実際に利用する系を用いなければ検討できないと考えられてきた。

4.2 単一膜の移動速度と圧力

以上のように泡沫の流れの解析は非常に複雑であるが、泡沫は膜から構成されているので、泡沫と基質との動的性質は泡膜は基質との動的性質が基本となることが予想される。そこで筆者らは、管内に形成された単一膜の移動速度と膜両側に生じる差圧の関係を求めた⁸⁾。装置の概略を Fig.-10 に示す。図中の (A) はガラス管の固定部であり、ガラス管内に単一泡膜を形成する。(B)

(A) unit for setting glass tube, (B) gas flow control unit, (C) pressure measuring unit, (D) data processing unit, (1) a foam film, (2) glass tube, (3) stand for setting a glass tube, (4) gas tight syringe, (5) spring, (6) linear head, (7) pulse controller, (8) pressure transducer, (9) pressure amplifier, (10) AD/C board and personal computer.

Fig.-10 Schematic diagram of apparatus for measuring shear stress with dynamic wetting by foam film.

はガラス管内の空気の流出入のコントロール部であり、ステッピングモータとガスタイトシリンジを組み合わせたものである。この空気の流出入によりガラス管内の単一泡膜を任意の速度で移動させる。(C), (D) は圧力測定部及び解析部であり、単一泡膜の両側の差圧が測定される。

その結果, Fig.-11 に示すように, 単位長さのPlateau border の移動に伴うぬれ抵抗は移動速度の対数に直線関係を示すことが明らかになった。単一泡膜を用いた研究では非常に広い速度範囲での圧力が求められるが, この結果は従来得られた各種流動曲線が泡膜の移動速度を考慮することにより一般化することができる可能性を示している。

4.3 多孔体からの再起泡作用

多孔体中を泡沫が通過する場合, 実際には泡沫の気相と液相とが別々に多孔体に吸収され再び多孔体から泡沫が発生するという再起泡現象として理解される⁹⁾。この

Fig.-11 Effect of rate of foam film on shear stress.

Fig.-12 Relation between the pressure and air flow rate in the foam washing of vertical type using mesh screen.

再起泡現象について検討するため, メッシュスクリーンの孔の大きさ及び空気流量を変化させて垂直固定式泡沫洗浄の泡沫内部圧(メッシュスクリーンの下部と上部との差圧)を測定した。基質内の一つの孔が泡膜を一つしか保持することができないメッシュスクリーンを基質として用いた場合には再起泡作用の解析が比較的容易になる。用いたメッシュスクリーンはフィラメント径が $40 \sim 45 \mu\text{m}$, 織密度が 120 (120 S), 150 (150 S), 180 (180 S), 200 (200 S), 225 (225 T), 250 (250 T) 本/inch の 6 種である。その結果, Fig.-12 に示すように一般に圧力が空気流量に対して直線関係を示して増大することが認められた。またメッシュスクリーンの織密度が増してフィラメントの間げき(隙)が小さくなると圧力が高まることも認められた。

この空気流量-泡沫内部圧の関係を, Fig.-13 に示すように縦軸切片に相当する成分 P_1 と空気流量に比例関係を示して増減する成分 P_2 との和として考えると, P_1 はこれよりもわずかも泡沫内部圧が高まると起泡作用が進行する臨界圧となる。この P_1 と開孔部に形成される泡膜の曲率によって生じる毛管圧との関係を考察することにより, メッシュスクリーンからの再起泡は Fig.-14 に示すように, フィラメントを挟んで隣接する 2 つの泡膜の間に形成される角度が 120° になると進行することが予測される。そこで実際の再起泡は, Fig.-15 に

Fig.-13 Generalization of pressure-air flow rate curve.

Fig.-14 Foam film formation at the opening of mesh screen.

Fig.-15 Process of foam formation from mesh screen.

Fig.-16 Effect of pressure in the vertical foam washing on the removal of palmitic acid.

示すように、フィラメント間隙にまず平膜が形成され、その膜が下部の圧力によって上部に押し出され、互いに隣接した泡膜の角度が 120° になると泡沫を形成していくという過程からなると予測できる。筆者らはこの再起泡作用に伴う洗浄作用を起泡吸収 (bubbling sorption) と表現した。

つきにこの再起泡作用と洗浄性との関係について検討した結果を示す。Fig.-16 は油性汚れ (パルミチン酸) を付着させた各種メッシュスクリーンの洗浄結果であるが、平行固定式泡沫洗浄が浸漬洗浄では織密度が高まると洗浄率が低下するのに対して、垂直固定式泡沫洗浄では泡沫内部が高まって洗浄率が增大する。これは垂直固定式泡沫洗浄の再起泡作用が洗浄性を高めることを示している。

5 泡沫の水分体積分率の測定

泡沫に含まれる液体成分の割合、つまり体積分率は泡沫の安定性や流動特性に関連する重要な要素である。本来、泡沫の体積分率は、泡沫容積と泡沫に含まれる水分量を直接読み取ることにより測定できるが、この方法では泡沫カラム中の体積分率の分布が把握できないため、実際には泡沫の電気伝導度を測定することによる間接的方法が利用される。そこで泡沫の体積分率と電気伝導度との関係に関する多くの研究が行われた^{10)~13)}。特に Chang らは過去に提案された種々の理論を適用して体積分率と電気伝導度との関係を求める研究を行い、気泡径分布の影響が電気伝導度を左右することを示し

Fig.-17 Foam formation and flow.

Fig.-18 Effect of air flow rate in foam formation on the shapes of the drainage curves.

た。しかし、電気伝導法では泡沫中に電極を設置しなければならず、また泡沫を保持する容器の壁面の影響が無視されるといった欠点を有する。

一方、電気伝導法の他に一定空間内の含水量を求める方法としては、精度が良く、分解能が高く、応答速度が速いなどの特徴を有する静電容量法が挙げられる。そこで筆者らは Fig.-17 に示す泡沫の静電容量測定装置で水分体積分率を求めた。本法を泡沫の排影響現象の解析に利用して Fig.-18 に示す結果を得た。図中の σ は体積分率を、また各曲線の数値は送気法による泡沫生成時の空気流量を示しており、空気流量が高いほど気泡径が大きい。よって気泡径が大きいほど排液速度が高く、また SDS 水溶液の泡沫では初期の 30 s は重力が、それ以降は泡膜の破壊が排液に大きく関連していることが明らかになった。

6 おわりに

泡沫洗浄、特に多孔体基質からの再起泡作用を利用する泡沫洗浄では基質の形状が洗浄性を大きく左右する。本稿で示したように、フィルムやメッシュスクリーンなどの均一な形状の基質に対しては、泡沫洗浄は優れた洗浄力を示す洗浄方式として利用可能である。今後の課題は複雑な形状の被洗物に対していかなる方式で対処するかということである。そのためには泡沫の流れや泡沫生成時の泡沫コントロールなどに関するより詳細な研究が

望まれる。

[平成(1993年)4月8日受理]

文 献

- 1) 大矢 勝, 皆川 基, 繊維製品消費科学, 29, 248, 383 (1988); 30, 29, 87, 304 (1989)
- 2) 大矢 勝, 皆川 基, 繊維製品消費科学, 29, 530, (1988); 30, 36, 125, 543, 588 (1989); 33, 214 (1992)
- 3) 劉 波, 大矢 勝, 佐藤昌子, 皆川 基, 繊維製品消費科学, 30, 367 (1989); 31, 146, 343 (1990); 32, 79, 373 (1991); 33, 501 (1992)
- 4) M. Kobayashi, M. Minagawa, *Sen-i Gakkaishi*, 46, 294 (1990)
- 5) 小林政司, 佐藤昌子, 皆川 基, 繊維学会誌, 46, 334 (1990)
- 6) N.P. Cheremisinoff, "Gas-Liquid Flows", Encyclopedia of Fluid Mechanics vol. 3, Gulf Publishing Company, New York (1986) p. 33
- 7) J. Ali, R.W. Burley, C.W. Nutt, *Chem. Eng. Res. Des.*, 63, 101 (1985)
- 8) 大矢 勝, 劉 波, 皆川 基, 油化学, 40, 1028 (1991)
- 9) L.W. Holm, *Soc. Petroleum Eng. J.*, 8, 359 (1968)
- 10) G.D. Miles, L. Shedlovsky, J. Ross, *J. Phys. Chem.*, 49, 93 (1945)
- 11) N.O. Clark, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 13 (1948)
- 12) I.L. Jashnani, R. Lemlich, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 14, 131 (1975)
- 13) K.-S. Chang, R. Lemlich, *J. Colloid Interface Sci.*, 73, 224 (1980)
- 14) 大矢 勝, 皆川 基, 油化学, 42, 302 (1993)