- 2) K. Inokuchi, *ibid.*, **27**, 432 (1954)
- 3) K. Imahori, *ibid.*, **25**, 13 (1952)
- 4) K. Imahori, *ibid.*, **25**, 121 (1952)
- 5) K. Imahori, *ibid.*, **25**, 10 (1952)
- 6) M. Nakagaki, S. Iida, *ibid.*, **29**, 64 (1956)
- 7) M. Nakagaki, *ibid.*, **32**, 1231 (1959)
- 8) 斎藤, 物性論研究, **26**, 66 (1950)
- 9) H. Hotta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 398 (1952)
- 10) H. Hotta, *ibid.*, **26**, 35 (1953)
- 11) T. Sasaki, R. Matsuura, *ibid.*, **24**, 274 (1951)
- 12) M. Muramatsu, T. Sasaki, *ibid.*, **25**, 21 (1952)
- 13) T. Sasaki, M. Muramatsu, *ibid.*, **29**, 35 (1956)
- 14) 村松, 佐々木, 日化, **80**, 711 (1959)
- 15) R. Matsuura, H. Kimizuka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 668 (1955)
- 16) T. Sasaki, K. Osaka, *ibid.*, **32**, 490 (1959)
- 17) R. Matsuura, *ibid.*, **24**, 278 (1951)
- 18) H. Kimizuka, *ibid.*, **29**, 123 (1956)
- 19) M. Muramatsu, T. Sasaki, *ibid.*, **25**, 25 (1952)
- 20) R. Matsuura, *ibid.*, **24**, 282 (1951)
- 21) M. Muramatsu, *ibid.*, **32**, 114 (1959)
- 22) M. Muramatsu, *ibid.*, **31**, 864 (1958)
- 23) M. Muramatsu, *ibid.*, **31**, 871 (1958)
- 24) M. Muramatsu, *ibid.*, **31**, 878 (1958)
- 25) M. Muramatsu, *ibid.*, **32**, 391 (1959)
- 26) T. Sasaki, M. Muramatsu, *ibid.*, **26**, 96 (1953)
- 27) T. Tachibana, K. Fukuda, *ibid.*, **24**, 4 (1951)
- 28) 伊勢村, 中川, 日化, **72**, 710 (1951)
- 29) R. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **24**, 200 (1951)
- 30) T. Sasaki, R. Matsuura, N. Fujimoto, *ibid.*, **24**, 203 (1951)
- 31) M. Izawa, *ibid.*, **25**, 182 (1952)
- 32) M. Izawa, *ibid.*, **25**, 314 (1952)
- 33) H. Hotta, T. Isemura, *ibid.*, **29**, 90 (1956)
- 34) M. Kashiwagi, *ibid.*, **31**, 667 (1958)
- 35) 丸田, 工化, **55**, 674 (1952)
- 36) 江田, 日化, **73**, 260 (1952)
- 37) Y. Ueda, E. Kimoto, *Pharm. Bull.*, **2**, 335 (1954)
- 38) K. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 453 (1955)
- 39) T. Isemura, H. Hotta, T. Miwa, *ibid.*, **26**, 380 (1953)
- 40) H. Hotta, *ibid.*, **26**, 386 (1953)
- 41) 三浦, 今堀, 渡辺, 日化, **78**, 276 (1957)
- 42) 伊勢村, 福塚, 繊維科研年報, **10**, 37 (1957)
- 43) T. Isemura, H. Hotta, S. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 93 (1954)
- 44) H. Hotta, *ibid.*, **27**, 412 (1954)
- 45) H. Hotta, T. Isemura, *ibid.*, **30**, 464 (1957)
- 46) H. Hotta, *ibid.*, **28**, 64 (1955)
- 47) R. Matsuura, *ibid.*, **24**, 234 (1951)
- 48) M. Kashiwagi, *ibid.*, **31**, 176 (1958)
- 49) K. Hamaguchi, *ibid.*, **31**, 123 (1958)
- 50) K. Hamaguchi, *J. Biochem.*, **42**, 705 (1955)
- 51) M. Kashiwagi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 954 (1958)
- 52) K. Hamaguchi, *J. Biochem.*, **42**, 449, (1955)
- 53) K. Hamaguchi, *ibid.*, **43**, 83 (1956)
- 54) T. Isemura, K. Hamaguchi, H. Kawasato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 185 (1955)
- 55) K. Imahori, *ibid.*, **25**, 7 (1952)
- 56) K. Imahori, *ibid.*, **25**, 121 (1952)
- 57) K. Imahori, *ibid.*, **27**, 146 (1954)
- 58) K. Imahori, *ibid.*, **29**, 172 (1956)
- 59) T. Isemura, K. Hamaguchi, *ibid.*, **27**, 339 (1954)
- 60) K. Hamaguchi, T. Isemura, *ibid.*, **28**, 9 (1955)
- 61) T. Isemura, K. Hamaguchi, *ibid.*, **25**, 40 (1952)
- 62) T. Isemura, K. Hamaguchi, *ibid.*, **26**, 425 (1953)
- 63) T. Isemura, K. Hamaguchi, *ibid.*, **27**, 125 (1954)
- 64) K. Imahori, *ibid.*, **26**, 439 (1953)
- 65) T. Isemura, T. Yamashita, *ibid.*, **32**, 1 (1959)
- 66) T. Isemura, S. Ikeda, *ibid.*, **32**, 178 (1959)
- 67) S. Ikeda, T. Isemura, *ibid.*, **32**, 659 (1959)
- 68) K. Inokuchi, *ibid.*, **26**, 500 (1953)
- 69) T. Tachibana, K. Fukuda, K. Inokuchi, *ibid.*, **25**, 71 (1952)
- 70) 垣山, 日化, **78**, 256 (1957)

泡 沫

岡崎 幸子*・佐々木 恒孝*

Satiko OKAZAKI and Tsunetaka SASAKI

緒 言

泡沫は界面活性物質溶液の示す重要な特性の一つであり理論的にも実際の方面からも多くの研究があるが、泡沫は液体泡沫に例をとっても、表面吸着の問題、泡膜内の液体の流下、溶液の内部および表面粘度、蒸発などの種々の動的性質が複雑に関与した現象である。泡立ちという性質一つについても、起泡力と安定度の2因子^{3),7)}が判然と区別されず、現象の整理がまだ完全にはできていないような現状である。以下論文紹介の都合上、泡沫

生成、消泡の項に大別して述べる。

1. 泡沫の生成

1.1 測定法

まず、測定条件や、測定法の確立、測定値の再現性の検討が問題となる¹⁾⁻⁶⁾。

吉永、黒田¹⁾らは起泡力 (foam producing power) すなわち与えられた条件下での泡沫層の高さまたは容積の測定法について、特に Ross Miles 法をとりあげ、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを試料として測定を行なった結果、装置その他の条件を十分注意すれば、

* 東京都立大学理学部 (東京都世田谷区深沢町1-950)

標準偏差は非常に小さく、再現性もよいか試験液を多量に必要とする不便さを指摘し装置のセミマイクロ化を示唆している⁷⁾。この点については、木村、斎藤、根本も Ross Miles 法、Stepel 法、打撃法 (IG 法)、Bayer 法などの起泡性試験法および特に Bayer 法、IG 法のセミマイクロ化を検討し、その結果標準法としては Ross Miles 法を、簡易法としてはセミマイクロ IG 法をすすめている²⁾。なお Ross Miles 法の再現性のよいことは柏木⁶⁾もこれを認めている。瓜生、林³⁾は起泡性と安定度 (foam stability) を含めた意味の“泡立ち”を迅速、簡単に比較する装置「P型発泡試験器」を試作し、温度、起泡用ガスの流速、試料採取量などの影響を検討している。山口⁴⁾は浮選用起泡剤水溶液の泡立ちを測定するため液面で金網を上下して溶液をかくはんする際に生じる泡沫層を放置しその上端と下端の高さの時間的変化をグラフに表わし、この2つの曲線より泡立ちに関係する種々の量を求めている。これら2つの曲線は十分時間経過後一致するがこの2つの曲線と縦軸でかこまれた面積が泡立ちに最も重要な意味を持つことを示した。これは泡沫の平均寿命と呼ばれるところのものである。

泡沫の安定性については中嶋⁵⁾が Teepol その他を用いて、泡沫容積から適正な安定度の尺度をうる目的で、送気法により気泡の大きさの均一な泡沫系を作って実験を行ない、泡沫に特有な量として、固有寿命 (intrinsic foam life time) を求めている。これによると Bikerman のいう泡沫の平均寿命は、通常の実験条件で調節可能な温度、湿度などこれを定めれば一定となる固有寿命と、実験上調節できない泡膜付近の微視的外的条件、たとえば泡膜表面での局部的気流による不均一な蒸発などで変動する過剰寿命 (excess foam life time) の2因子の和として考えられるとした。そして、この固有寿命は泡沫の容積変化が泡膜壁の総面積または泡沫気泡総数の変化に忠実に比例する系 (すなわち泡沫全容積に変化を与えないような泡沫内部崩壊を起こさない系) でかつ固体吸着膜を作るような表面活性物を不純物として含まない系にのみ厳密に適用されるという⁵⁾。

以上のように多くの泡沫の測定は、各測定者が各自の解釈に従い、または実施の便宜の上から適当に条件を定め行なっている状態である。泡沫の測定法は泡立ちの明確な意味づけとともに重要な問題であるが、また同時に困難な問題でもある。

1.2 泡沫生成機構および泡立ちに関する一般的研究

泡沫の生成の機構については中垣によりくわしい研究がされている^{7)~14)}。すなわち、水—アルコール—グリセリンというような3成分系において、泡沫生成の様子と同時に、表面張力、粘度、溶液の容積収縮などが濃度とともに測定されているが、このような混合系の泡立ちは、表面張力、粘度と関連づけられる部分のほかさらに

容積収縮とも関連しており⁷⁾、特にメタノール—エタノール—水系、*n*-プロピルアルコール—酢酸エチルその他2種混合系では、容積収縮と起泡性は密接に併行して変化している⁸⁾。この容積収縮は溶質分子の amphipathy に関連するであろうと推定される。中垣は種々の amphipathy を持つ数種の色素溶液について、起泡能力 (foaming ability: 起泡力 A_m と泡沫の単位長さが消えるに要する時間すなわち泡沫強度 τ との積)、表面張力、粘度などを測定して、色素の構造から説明される界面活性と起泡能力が大体並行していることを認めた⁹⁾。この考えよりして、O. Bartsch が泡沫をアルコールや電解質水溶液のような不安定泡沫を疎液泡沫、セッケン、色素溶液のような安定泡沫を親液泡沫に分類し、不安定泡沫が負の荷電を持つ疎水コロイドと同様に行動し、電解質添加でたやすく不安定化され、特に安定泡沫は電解質の影響をあまり受けないとしていることを疑問とした。そして中垣は Congo red 溶液の泡沫生成に関する電解質添加の影響を調べている¹⁰⁾。すなわち Congo red 3.20 g/l 溶液に塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩酸、塩化バリウム、硝酸ナトリウムなどをそれぞれ 0.4 N くらいまで添加した場合、泡沫寿命 t および泡沫強度 τ と、添加電解質濃度との間には著しい極大値が現われる。この電解質添加の影響は色素粒子の解膠作用の結果かも知れないと一応は考えたが、色素粒子の大きさと電解質濃度の間の曲線に極小値はみられないことから、中垣は色素の溶媒中における amphipathy が電解質添加によって変化するためとして説明している¹⁰⁾。すなわち電解質を添加すると色素イオンの極性部分の溶媒に対する親和力は次第に減少するため、色素イオンの界面活性度は初めは増大するが、再び弱まり遂には結凝し沈殿してしまう。これに応じて t , τ が極大をすぎて減少する。実際に Congo red の凝結価および泡沫強度 τ に極大の現われる電解質濃度は、電解質の種類を変えるにつれて互いに並行的に変化するという結果を得ている¹⁰⁾。このように起泡能力は溶質分子自身の性質で支配され、したがって泡沫の生成には、おもに単分子 (single molecule) が関連しミセルは重要な役割をもたないとしている⁹⁾。さらに電解質添加の効果をトリフェニルメタン系色素の Crystal violet, Brilliant green 溶液の泡沫について検討し、塩化ナトリウムの添加によってその表面張力が降下し起泡能力が極大を示すことや、塩酸と塩化ナトリウム添加の場合には、pH の降下とともに表面張力が上昇し、pH が約2の溶液で起泡能力が著しい極大を示すことを認めた^{11, 12)}。そしてこの中性電解質塩化ナトリウム添加の影響は前記溶質の界面活性の変化によって説明し酸アルカリの効果については Crystal violet 溶液の pH が減少すると色素イオンの持つ荷電の平均値が増大するという Adam と Rosenstein らの結論を引用して、表

面張力の上昇を説明し、また ミセル $\rightleftharpoons$ 単イオン間の平衡が単イオン側に移動するために起泡力が増し、pH が十分下がると色素イオンの界面活性の減少のために起泡能力は下がり始めその結果極大が生じると説明した^{11,a)}。またパルミチン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウムなどのpHの変化による起泡性の極大の現われも同様に説明できるとした^{11,a)}。

これらの説明は定性的には一応理解されるかもしれないが、色素溶液中のミセルの存在は、セッケンの場合ほどはっきり確認しにくく、それと単イオンとの間の量的な関係はさらに明らかでないからこの点考慮の余地がある。未解離色素分子 $\rightleftharpoons$ イオン状色素分子の平衡により、両者の混合物の適度な濃度比のところに最大の泡膜の弾性と泡立ちがあるとする D.G. Dervichian [Z. Elektrochem., **59**, 290 (1955)] その他の見解からも説明がつくようである。それはあたかも適度の遊離酸を持つ酸性セッケンが泡立つのに似ている。なお泡立ちと界面活性剤のHLBまたは分子構造との関係については鈴木^{11,b)}の報告もある^{11,b)}。

安定泡沫系に対する電解質その他の添加の影響の研究については、さらに中島¹⁵⁾がドデシル硫酸ナトリウム水溶液の起泡性、表面張力に対するラウリルアルコール、硫酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、寒天、ポリビニルアルコール、メチルセルロースをそれぞれ添加した結果を報告している¹⁵⁾。この場合の起泡性を4種の数、すなわち泡数、泡量、起泡係数(泡数×泡量)、泡消率で表わしているが、ラウリルアルコールがドデシル硫酸ナトリウム中に4~10%含まれると、起泡性は増大し、15%以上になると起泡性は急激に低下する。硫酸ナトリウムはあまり効果がなく、アルギン酸ナトリウム、寒天の添加は起泡性を非常によくする結果を示した。木村²⁾はソープレスソーブにビルダーとして種々のリン酸塩を含む場合の起泡性から、一般的傾向としてリン酸塩の配合の効果は、泡立ちおよび安定性をよくするが、第一リン酸塩の配合は泡立ちと安定性に悪影響を与え、また硬水中ではピロリン酸塩配合は効果的であることを認めた²⁾。柏木はミリスチン酸ナトリウム0.1%水溶液に塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウムの中性塩を添加して起泡性をRoss Miles法により測定したところ、起泡性を強める作用はわずかではあるが、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ というリオトロープ列の順に従い¹⁶⁾、卵白アルブミンに無機イオンを添加した場合も $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ の同様結果²⁰⁾が得られた。さらに数種の界面活性剤水溶液につき起泡性が臨界ミセル濃度まで濃度とともに上昇し、それ以上ではほとんど一定となるか、降下するという結果^{5),16)}から、中垣と同様に起泡性には溶液中のミセルよりむしろ、単イオンの影響が大きいことなどの結論を得た¹⁶⁾。またさらに起泡度

より、臨界ミセル濃度その他の性質が測定されるといっている¹⁶⁾。なおゼラチン泡沫については、佐々木は、電解質濃度の小さいところでは $\text{I}^- > \text{Citrate}^{3-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ の順で起泡性を高める結果を示しているが、濃度の大きいところでは、 $\text{Citrate}^{3-} > \text{I}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を得ており高濃度(0.5N以上)で、リオトロープ列に対するよりよい一致を示している⁵⁷⁾。

泡沫生成の機構論的説明には表面張力との関係が議論されるが、表面張力と泡沫生成とは簡単な関係にない。このことについてはいろいろの議論が行なわれている^{12),17),18)}。種々の説明が定性的にすぎないとして、中垣は水溶液泡沫生成に関する独自の理論を提出している¹²⁾。すなわち溶液の粘性の効果を無視できる系について、溶液の吸着層の単位面積をとりさるに必要なエネルギー U_r と泡沫の生成が並行するという仮定の下に、エチルアルコール水溶液において、Gibbsの吸着式を用いて U_r を計算し、かつ起泡力 A_m 、泡沫寿命 t_0 を測定し、それらの濃度に対する曲線の形から、起泡性が U_r の変化ときわめてよく似た傾向にあることを示している¹²⁾。電解質水溶液についても U_r と起泡性に関し同様な結果を得ている¹²⁾。ただし、この説について瓜生、林はオレイン酸ナトリウムの表面張力と起泡力の濃度による変化を調べた結果、起泡力の最大の濃度は表面張力がほぼ一定となった領域にある事実をあげ、これは中垣の説では説明しにくいとしている³⁾。すなわち中垣の説によると表面張力が濃度を変えてもほとんど変化しない領域では、 U_r は零に近く、液は起泡しにくくなると考えられるからである。

中垣はさらにこの考え方をおしすすめ、前記 U_r なる仕事の計算の基礎である表面張力の項を分子速度論的に導いたSzyszkowsky式によっておきかえ、トリフェニルメタン系色素5種の起泡性の測定結果をよく説明する式を得た。中垣、篠田はさらに炭素数が6個から14個までの脂肪酸(カプロン酸よりミリスチン酸まで)のカリウムセッケン水溶液にプロピルからヘプチルまでの直鎖アルコールを混合した場合の起泡性、安定度の測定の結果をつぎの三つに分けて説明を加えている¹⁴⁾。すなわち、(1)溶媒効果……これは低級アルコールを多量に加える際にセッケンの泡立ちが減ることの説明としている。それはアルコールの油溶解能(oil-dissolving power)により炭化水素が表面から溶液内部に移りやすくなること。(2)混合単分子層……これは界面活性の同じ程度のアルコールの添加が泡の安定度をあげる説明としている。(3)選択吸着性……高級アルコール添加の結果泡立ちが減少する説明である。アルコールはセッケンより界面活性であるが泡成りは弱く、これがセッケンより多く吸着するため泡成りが減少すると説明している。この選択吸着による消泡作用は、ほんのわずかの添加量で効果

的であるから、高級エステル、アミン、アミドによる消泡作用はこれで説明されるとしている¹⁴⁾。

つぎに溶液の表面粘性の観察から起泡性、泡沫安定度を考察している二、三の研究^{19), 20), 21)}がある。佐々木、君塚は 30 種の物質の水溶液について、表面張力、表面粘性、泡沫寿命、起泡度を測定し、表面粘度と寿命との間のみははっきりした相関関係の認められること、またサポニン-エチルアルコール-水系や、サポニン水溶液に電解質が存在する場合も、表面粘度と泡沫寿命が関連していることを示している²¹⁾。この場合表面粘度測定には簡単な装置を考案し用いている。

柏木は表面粘度が泡沫安定度のみでなく、起泡度そのものと関係があるのではないかと考えて、McBain 型回転式表面粘度計その他を用いて、特にアルブミン、セッケン、合成界面活性剤について測定し比較検討している^{19), 20)}。すなわちドデシル硫酸ナトリウム水溶液が臨界ミセル濃度付近で、表面張力、表面粘度、起泡力いずれにも明瞭な折点が見られるのに反し、血清アルブミン、卵白アルブミンについての起泡性には特異点は現われず、タンパク質溶液では分子が突然会合しミセルを形成することではなく、会合するとすれば徐々に進むのではないかという²⁰⁾。また、セッケン水溶液の場合はカブロン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウムについて表面粘度を測定し、ミリスチン酸塩以上は非ニュートン流動を示すこと、その濃度変化は臨界ミセル濃度以上において、ドデシル硫酸ナトリウム溶液の場合と同様にほとんどなくなることを報告している¹⁹⁾。

中嶋は泡沫生成後、静置状態における泡沫の比重と放置時間、濃度、溶液の粘度などとの関係を測定した²²⁾。そして泡沫の比重の対数は濃度および放置時間の対数と直線関係にあることを確かめた。この際セッケン類ではミセル生成の影響が現われることが示されている。粘度の増加は溶液の相対粘度 1.05 以上では、上記の濃度-比重関係がはずれてくることが明らかにされた²²⁾。

蒸発時の気泡発生の研究は、サポニン、ポリビニルアルコール、ゼラチンの各水溶液について酒井^{23)~25)}が、また製塩蒸発缶における場合は杉²⁶⁾、岡本²⁷⁾、富永²⁸⁾、小西²⁹⁾が行なっている。酒井は一定圧下で加熱した水溶液を瞬間的に減圧した場合に起こる蒸発時の起泡性に対する濃度、圧力差、初圧、液量、泡沫管径、発生蒸気量、減圧速度などの各因子の影響を検討し^{23)~25)}、特にポリビニルアルコール水溶液については、このような起泡性を表わす実験式を求めている²⁵⁾。またポリビニルアルコール水溶液については常温における起泡度と安定度の測定も行なっている⁵⁰⁾。杉、原田、斎藤は蒸発缶中の沸騰による泡立ちが純水に比べて固体粉末（この場合はセッコウ粉）存在下および塩類の影響で促進されるこ

とを確かめている²⁶⁾。岡本、藤本らは蒸発缶に加える負荷、循環方式の種類、微粒子存在の影響を調べた泡沫上層部の夾雑物の分析を行なって、その大部分が酸化鉄 $[\text{Fe}_2\text{O}_3(+\text{Al}_2\text{O}_3)]$ と有機物であり、そのうち泡を安定化するのは有機物質であることを確かめた。それは $150 \text{ g}/(\text{m}^2 \text{ 蒸発面積})$ の添加で旺盛な泡立ちを示す²⁷⁾。

有機溶媒中における起泡性の研究はわずかに北原、小林が行なっているのみである³⁰⁾。それはアルコール類、塩素化メタン、ニトロベンゼンを溶媒として脂肪酸アルキルアンモニウム、フッ化カルボン酸溶液の起泡性に対する溶媒の誘電率、溶質分子の炭素数、添加水の影響、さらに表面張力降下と起泡力、安定度との関係を調べている³⁰⁾。その結果、アルコール溶液では誘電率と安定度の間に、ニトロベンゼン溶液では表面張力降下と泡沫安定度との間にそれぞれほぼ並行関係が認められている。塩素化メタン類を溶媒とする系に水を添加してゆくと水が可溶化される限界量のところで起泡力は極大を示すことが知られた³⁰⁾。

1.3 泡沫系の応用の研究

溶液の起泡性を利用した研究は数多くある。尿の泡沫による疲労測定³¹⁾、癌診断への応用³²⁾、その他^{18), 33), 34)}の医学的利用のほか松浦はアルブミン、サポニンのような安定泡沫系をガス分析に応用している^{35), 36)}。また貯蔵中のショウ油起泡度の変化^{37), 38)}、卵白の気泡⁴⁰⁾などの研究やさらに石丸による清酒モロミ泡沫の発酵過程に伴う変化の研究³⁹⁾、清酒モロミロ液の仕込み後の表面張力の変化、清酒モロミ留液の表面張力についての研究¹⁷⁾もある。

阿部は特に海洋学の見地から海水泡沫の安定度、泡粒の頻度分布およびそれらの時間的変化を観察し、崩壊過程を反応論的に取り扱い、頻度分布の統計論を試み波浪観測の問題の研究に新しい手がかりを与えた⁴⁰⁾。

1.4 浮遊選鉱法における泡沫

浮遊選鉱法における泡沫の問題は、特に鉱粒との接着、浮揚性、捕集剤と起泡剤との関係などの点で泡沫系の応用としては独自の問題を多くもっている。またこれらに用いられる起泡剤はもちろん、捕集剤も広義の界面活性剤である。

浮遊選鉱用の起泡剤に関する研究に浮選研究会高草木の編集に成る系統的な報告^{42)~48)}がある。それによると泡沫浮遊選鉱に第一に必要なものは起泡剤であり、浮選成績は起泡剤によってきまるとさえ考えられるにもかかわらず、実際に用いられている市販起泡剤が成分の複雑な混合油であり、各成分がどのように役立っているかが明らかでないとして、現在の市販起泡剤の主成分について、目的鉱物の浮選に有効な起泡成分と混合成分をはっきりさせて、より性能のよい新しい起泡剤を作る目的で研究が行なわれている。

まず最初は起泡剤主成分としてシネオール、テルピネオール、ショウノウそれぞれと副成分としてピネンを用い捕集剤を加えず、それらの混合比を変化した場合について、飯盛、別子、その他の鉱山において起泡試験、鉱石2成分を用いた浮鉱試験結果を比較している⁴²⁾。その結果によると起泡力は各鉱山により違いはあるが、テルピネオール>ショウノウ>シネオールの順位を示す場合が多く、いずれの場合もピネンの混合比の増加は、浮鉱量、実収率を低下し、ピネンの添加が特に浮選上効果を示す傾向は認められないこと、テルピネオールは混合比率の増加により金属2成分の実収率をほとんど同様に上昇させる傾向を示すが、シネオール、ショウノウでは2成分実収率は必ずしも比例せず、優先浮遊の傾向が認められるなどの結果を得た⁴²⁾。これらに関しては金沢、土屋も純含銅硫化鉄鉱を用いて同様実験を行なっているがピネンの作用については捕集性があるというむしろ反対の結果を得ている⁴⁹⁾。さらに同様な測定をピネンの代わりにピナンを用いて行なった結果も知られている⁴³⁾。主成分にテルピニルメチルエーテルとボルネオールを選び副成分としてピネンを混合し、捕集剤を使用せず泡沫、および浮鉱試験を行なった結果では⁴⁴⁾、テルピニルメチルエーテルはボルネオールやテルピネオールより起泡性は大で、実収率もボルネオールよりまさるが、選別指数はボルネオールより劣ること、ピネンの混合率が増加するに従い起泡力および泡数がおちることなどの結果を得、泡数、実収率の点から検討するとピネンの浮選効果は認められないことなどが明らかにされた⁴⁴⁾。さらに主成分の範囲を拡げ、米国 A.C.C. 社の Acc # 2065, # 2075, ダウ社の Dow froth # 200, # 250, について純粋テルピネオール、ヤーマーFバイン油、ブチルカービトールなどと比較試験を行ない、泡数、浮鉱、濃度指数の点で Acc # 2065 が従来に見られない優秀な成績を示すことを認めた⁴⁵⁾。

つぎに先のテルピネオール、シネオール、ショウノウを用い、副成分ピネンを混合、主成分2種の混合比率を変化した起泡剤の比較試験を8鉱山で行なっている⁴⁶⁾。起泡力測定結果は、テルピネオール-シネオール-ピネン系とテルピネオール-ショウノウ-ピネン系ともにテルピネオールの混合比率増大に従って起泡力が増す。シネオール-ショウノウ-ピネン系ではショウノウの混合比が増せば起泡力が増大する。3成分の混合では、テルピネオール-ショウノウ-ピネン系がよく泡立ち、混合比 70 : 10 : 30 の場合が最良である。浮選試験の結果は泡数、浮鉱量、実収率が上位を示すものを最良起泡剤とすれば、その混合成分比はテルピネオール : ショウノウ : ピネン = 60 : 10 : 30 でついでテルピネオール : ピネン = 70 : 30 である。選別指数の高いことを起泡剤の主要条件とすれば、その混合成分比は、シネオール : ショ

ウノウ : ピネン = 50 : 20 : 30 程度がよいという⁴⁶⁾。この測定に引き続きザンセートを併用した試験を行ない、大体の成績については類似の傾向を得ている⁴⁷⁾。テルピネオールまたはシネオールにピネンを混合、同様捕集剤にザンセートを加えた系の浮鉱性は金沢、土屋も報告している⁴⁹⁾。

起泡性主成分としてテルピネオールとショウノウを用い、副成分として、セスキテルペンおよびピネンを用い、各成分割合を変化した試験⁴⁸⁾では、ピネンを副成分とした場合気泡はやや大きく、泡沫は粘ちょう性に乏しいもろい感じで、セスキテルペンにおいては、小さい気泡で泡沫は粘ちょうな感じのものを生成するようである。テルピネオールならびにショウノウとも、セスキテルペンよりピネンとの混合において起泡性が強くなる傾向にある。泡数、浮鉱量、実収率の値はテルピネオール-セスキテルペン系が、テルピネオール-ピネン系よりやや高く、選別指数も概して高い傾向にあり、ピネンよりセスキテルペンを副成分として含有した方が浮選上好結果を示したことを報告している⁴⁸⁾。

金沢、土屋はテルペンアルコール類、テルペン類、セスキテルペン類を含む市販起泡剤を用い硫化鉄鉱について、起泡性、浮鉱性を調べている⁵¹⁾。浮選用起泡剤の起泡性と同時に表面張力、安定度を測定した結果では、同一起泡剤では表面張力の低下とともに起泡性は増加するが、起泡剤の種類による起泡性と表面張力の間には何の関連もない⁵²⁾。桃崎は浮選法における鉱粒と気泡の接着機構を論じた中で、鉱粒にかこまれた気泡の安定性について報告している⁵³⁾。また気泡による鉱粒捕集についての気泡摘出法に関する研究⁵⁴⁾、起泡剤の溶解度に関する総説⁵⁵⁾などがある。

2. 消泡の問題

泡立ちは以上のように現象的にも機構的にもかなり複雑な問題であるが、消泡の場合はさらにその上に消泡剤や消泡の条件がはいってくるからますます困難な問題となる。

消泡の方法としては、冷気を通じたり、高温、低圧にさらすとか、たたいたり、電流を通じたり、消泡剤を添加するなど種々あるが、現在研究報告されているものは消泡剤添加いわゆる化学消泡が大部分である。

2.1 消泡の機構について

中垣⁵⁶⁾は消泡剤を既に存在する泡沫上に滴下することにより泡膜を破り消泡する破泡剤と、あらかじめ溶液に加えておいて泡立つことを防ぐ起泡阻止剤とに分類している。そして起泡阻止剤には溶液に溶解するものと、溶液中に乳状に分散させて使用するものとあり、これを消泡機構の面からみると、たとえ乳状に分散している過剰の消泡剤があってもその分は大した作用をせず分子状

に溶解している分が消泡作用をするものと、乳状に分散している油滴が消泡作用をするものと2種類があるようであるとし、後者の消泡機構は破泡作用と大体同じと考えている。そして分子状に溶解していて消泡する場合と、過剰液が消す場合の2つの機構について述べている⁵⁶⁾。破泡作用については Ross の説、Harkins の説などを紹介している。起泡阻止作用については阻泡剤は一般に水に難溶で、強い界面活性を持ち、界面活性度の強いものほど阻泡性が高いという Jacoby の結論と、表面の吸着層の単位面積を除去するに要するエネルギー U_F の大小と起泡性の大小の相関性^{12), 13)} とから、起泡剤の吸着層を除去する作用が阻泡作用であろうと考えている。そして強い阻泡剤とされる高級エステル、アミド類が水溶液表面で気体膜を形成するという考え (Ross) から、このような阻泡剤が炭化水素鎖を水平にして水面上に拡がり起泡剤分子を片端に引きよせて裸の水面をつくり、そこから泡膜にひびがはいるものではないかと述べている⁵⁶⁾。

中垣のいう阻泡作用の説明が量的関係の測定が行なわれていないためあくまで仮説に止まっているとして、中嶋はまず溶解状態で用いる阻泡剤の吸着と消泡能との実験を行なっている^{58), 59)}。起泡液として Aerosol OT 水溶液を用い、阻泡剤として、*n*-酢酸ブチル、4-メチル-2-ペンタノールをそれぞれ添加し、起泡度と固有寿命⁵⁾を測定し、表面張力(滴重法)から Gibbs 吸着式を利用して、起泡剤と阻泡剤の吸着量を求め、それから「重なり度」という概念を導入している。これは Aerosol OT およびアルコールのそれぞれ単独の水溶液の飽和吸着量から求めた分子の占有面積値 A_2 , A_3 , を用い次式により Gibbs 吸着層中での OT, アルコールの重なり度を定義している。

$$\text{重なり度} = (A_2\Gamma_2 + A_3\Gamma_3)/1, \quad \Gamma \text{ は吸着量}$$

重なり度が1より大であれば、OT の脱吸着によって生じた吸着層の空隙に、より広い面積を占めるべき量のアルコールが吸着されるため OT 分子とアルコール分子とは溶液の表面で重なり合って配列していることを示し、重なり度が1より小であれば OT の脱吸着によって生じた空隙にアルコールが吸着してもなお空隙を埋められないことを示すという。そして重なり度が1より大なるものは、吸着層中で両成分が強い相互作用を示し、1より小さいものは相互作用が弱く、吸着層中の分子を脱着させる傾向があると考えた。たとえば OT に対する4-エチル-2-ペンタノールの作用は前者、OT に対するエステルの作用は後者に相当すると説明した。したがって阻泡作用は阻泡剤が表面に吸着した起泡剤を脱着させるとともに起泡剤分子との間に強い相互作用を示さない場合に起こるとしている。

中嶋はつぎに水に難溶性の有機液体が起泡性を持った

コロイド電解質の水溶液中に可溶化した場合の阻泡作用を追求している⁵⁸⁾。この際 Teepol やドデシル硫酸ナトリウム水溶液で調べた結果では、ベンゼン、トルエンのような破泡作用のない有機液体も可溶化されると起泡性を減じるという結果を注目すべきであるとしている。このことの説明として無極性液体であっても泡膜表面に吸着することにより、起泡剤分子を脱着させようとしている。また可溶化した有機液体はしばしば起泡剤と強い相互作用を示し、このため泡膜強度が高まり安定性が増すことがあることを示している⁵⁸⁾。

さらに中嶋は消泡剤を可溶性消泡剤と不溶性消泡剤とに分類し、不溶性消泡剤についてはその溶解量よりつぎのように分類している⁵⁹⁾。

- a) 完全に泡沫液に不溶性のもの
- b) ある程度泡沫液に溶解するもの
  - (i) 泡沫液中に溶解した消泡剤分子のみが消泡作用に関与する場合。これは可溶性消泡剤と同一機構で阻泡作用が行なわれると考える。
  - (ii) 起泡剤液に不溶解状態にある分子のみが消泡作用をする場合で (a) の完全不溶の場合と同一機構と考える。
  - (iii) 起泡剤液中に溶解した分子と溶解しない分子とがともに消泡作用に寄与する場合で (i) と (ii) が重なって起こっていると考えられる。

そして従来の消泡理論について論じ、それらが機構そのものの実証がなく単に仮説の域を脱していないとして、ドデシル硫酸ナトリウム、Aerosol OT の臨界ミセル濃度以下の溶液および Teepol の臨界ミセル濃度の100倍の濃度の溶液および、市販エチルヒドロキシエチルセルロース (商品名 Modocoll E 600) を用い、消泡剤は水に対する溶解度が0.1% 以下であるような難溶性の有機液体20種を用い、泡膜試験(pop test)、動的方法による固有寿命、起泡容積を測定している。その結果不溶性消泡剤はその分子内に非解離性の極性基を持ち、泡沫液に対する溶解度が非常に小さく、かつ泡沫液と消泡剤との界面で両者が起泡性の強い混合吸着膜を作らないことが望ましいこと、またこの場合消泡剤が泡の表面上を拡張することは破泡作用に絶対必要なことではないこと、完全に不溶性である消泡剤の破泡作用は消泡剤分子の極性基に起因したある物理力によって泡沫液の表面に吸着していた起泡剤分子が泡膜の表面から急激に大量に除去されるため膜が不安定化することに起因しているなどを推論している⁵⁹⁾。

以上中垣、中嶋はいずれも破泡剤、阻泡剤を使用法によって区別している一方、破泡作用および阻泡作用はむしろ消泡剤の可溶性、不溶性によって分けている。したがって破泡剤が阻泡作用を行ったり、阻泡剤が破泡作用を示すことも起こり現象の説明に都合がよくない。の

みならず阻泡作用、破泡作用の違いは少なくとも操作の面からみると、消泡剤の均一、不均一の違い以外に、消泡剤が気相から界面にくるか液相からくるか、消泡剤が泡沫液に不飽和で作用するか、飽和で作用するか、したがって拡張係数が正か零か、泡膜安定度のみが影響を受けるか起泡力まで影響されるか、泡膜の1点から作用を受けるか多点で受けるか、泡沫が静止しているか激しく動いているか、などの違いがあるから、事柄はそう簡単ではない。佐々木はむしろ破泡作用を破泡剤(泡沫に加える物質)の示す作用、抑泡作用を抑泡剤(起泡液に加える物質)の示す作用というように分類⁵⁷⁾している。もちろんここで用語の表現は問題ではなくて、上述のような破泡、阻(抑)泡の内容の違いを認識することが重要である。

瓜生³⁾らは起泡剤としてオレイン酸ナトリウム、サポニン、カチオンBB、消泡剤としてエーテル、KF 96、KS 66(いずれもシリコン消泡剤)の系において、Rossの消泡機構説の成立の可否を確かめる実験を行ない、Rossの説が消泡の本質をついたものでないと述べている³⁾。このことについては佐々木も検討を行なっている。すなわちRossやRobinsonのいうentering coefficientは消泡剤が泡膜に浸入するかどうかの尺度とはならず浸入した膜が拡がってゆくかどうかの尺度となるのみであって、消泡ではむしろ前者が大切であるという⁵⁷⁾。なお消泡については鈴木^{11, b)}の意見もある。

2.2 消泡剤の利用の研究

蒸発缶のような高温系における起泡に対し消泡剤として加えたキリ油、アラセルの効果を調べたものがある。セッコウのような固体粉末が蒸発缶中の泡沫を安定にしている場合の試験では、キリ油に比べ、アラセルは完全に起泡を抑えることができる²⁶⁾。また岡本らは蒸発缶の起泡を、炭のような無機物製の口過機の使用(すなわち起泡性物の除去)で最小限に止められることを示し、また消泡剤としてシリコン、アラセルを使用したところ、起泡防止効果は顕著であり、特にアラセルの方がシリコンより2倍の持続性があると報告している²⁷⁾。アラセルが蒸発缶中泡沫発生に対して有効であることは富永、小西^{28), 29)}らによっても確かめられている。

金沢らは浮遊選鉱のような流れ作業の状態を鋭敏に調節するための消泡剤利用の効果を調べている⁶⁰⁾。

消泡剤は本来の目的以外に悪影響を及ぼさず、泡だけをなくすることが望ましい⁶¹⁾わけであり、この目的で消泡剤添加のための作用を調べる研究も報告されている^{61), 62)}。しかし一方界面活性剤の起泡性によるトラブルを防ぐのに、泡の立たない界面活性剤⁵⁶⁾も作られ、研究の方向も多岐に及んできた。

3. そ の 他

泡沫に関する総説として三雲⁶³⁾、伊勢村⁶⁴⁾、佐多⁶⁵⁾、佐々木^{57), 66), 67)}らのものがある。その他に界面活性剤とは関係ないが、最近とみに盛んになったプラスチックの発泡に関する研究^{68)~71)}、発泡性防火塗料の問題^{72)~75)}、セッコウ、ガラス、金属などの固体の泡の研究^{76)~80)}、その他^{91)~97)}が多数みられる。また実的な必要の生んだすぐれた研究が特許の形で、飲料などの液体の発泡法⁹⁸⁾、プラスチック、ガラスなどの発泡⁹⁹⁾、浮遊選鉱に関するもの¹⁰⁰⁾、泡沫消火剤¹⁰¹⁾、泡立ち防止その他消泡に関するもの¹⁰²⁾、粘ちよう物質における脱泡¹⁰³⁾など多数発表されている。(昭和35年3月31日受理)

文 献

- 1) 吉永, 黒田, 家政研, **1**, 37 (1955); **2**, 33 (1956)
- 2) 木村, 斎藤, 根本, 名工研, **8**, 18 (1953)
- 3) 瓜生, 林, 工化, **58**, 851 (1955)
- 4) 山口, 日鉱, **72**, 407 (1956)
- 5) 中嶋, 日化, **75**, 242 (1954)
- 6) 柏木, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 193 (1957)
- 7) 中垣, *ibid.*, **21**, 7 (1948)
- 8) 中垣, *ibid.*, **22**, 21 (1949)
- 9) 中垣, *ibid.*, **22**, 200 (1949)
- 10) 中垣, *ibid.*, **23**, 47 (1950)
- 11, a) 中垣, *ibid.*, **23**, 102 (1950)
- 11, b) 鈴木, 化学工業資料, **28**, (1) 12 (1960)
- 12) 中垣, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **23**, 127 (1950)
- 13) 中垣, *ibid.*, **24**, 269 (1951)
- 14) 中垣, 篠田, *ibid.*, **27**, 367 (1954)
- 15) 中島, 工化, **56**, 611 (1953)
- 16) 柏木, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 572 (1957)
- 17) 石丸, 東京農大, **3**, 391 (1958)
- 18) 坂本, 日大医, **11**, 108 (1952)
- 19) 柏木, 日化, **79**, 594 (1958)
- 20) 柏木, 早稲田応化報, **25**, 1 (1957)
- 21) 佐々木, 君塚, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **24**, 230 (1951)
- 22) 中嶋, 大阪工奨, **4**, (No. 2) 49 (1952)
- 23) 酒井, 富山大工, **6**, 46 (1955)
- 24) 酒井, 同誌, **8**, 1, 3 (1957)
- 25) 酒井, 同誌, **9**, 1 (1958)
- 26) 杉, 原田, 斎藤, 専売速報, No. 52, 27 (1951)
- 27) 岡本, 藤本, 中馬, 中司, 防試速報, No. 22, 1 (1952)
- 28) 富永, 小田原塩試, No. 19, 1 (1953)
- 29) 小西, 同誌, No. 20, 1 (1953)
- 30) 北原, 小林, 日化, **78**, 184 (1957)
- 31) 押鐘, 吉田, 医学と生物, **45**, 74, 191 (1957)
- 32) 青木, 阪市大医誌, **6**, 499 (1957)
- 33) 山田, 日大医, **14**, 1673 (1955)
- 34) 田村, 同誌, **16**, 2646 (1957)
- 35) 松浦, 日化, **71**, 168 (1950)
- 36) 松浦, *Sci. P. Coll. Educ. Univ. Tokyo*, **1**, 59 (1951)
- 37) 長谷, 宮崎, 発酵工学, **30**, 482 (1952)
- 38) 長谷, 宮崎, 調味科学, **1**, 40 (1953); **2**, 11 (1954)
- 39) 石丸, 科研, **26**, 31 (1950)
- 40) 松元, 向山, 家政誌, **7**, 115 (1956)
- 41) 阿部, 気象と統計, **8**, 39 (1958)

- 42) 浮選研究会 (高草木編), 浮選, **1**, 1 (1954)
- 43) " 同誌, **2**, 2 (1955)
- 44) " 同誌, **2**, 6 (1955)
- 45) " 同誌, **2**, 15 (1955)
- 46) " 同誌, **3**, 1 (1955)
- 47) " 同誌, **4**, 8 (1956)
- 48) " 同誌, **5**, 2 (1956)
- 49) 金沢, 土屋, 水旺会誌, **12**, No. 4, 139 (1952)
- 50) 酒井, 富山大工, **7**, 1 (1956)
- 51) 金沢, 土屋, 水旺会誌, **12**, No. 5, 219 (1952)
- 52) 酒井, 富山大工, **5**, 26 (1954)
- 53) 桃崎, 日鉱, **69**, 551 (1953); **70**, 467 (1954)
- 54) 川崎, 浮選, **5**, 60 (1956); **7**, 19, 22 (1957)
- 55) 山崎, 同誌, **1**, 30 (1954)
- 56) 中垣, 化学の領域, **6**, No. 10, 19 (1952)
- 57) 佐々木, 工化, **58**, 809 (1955)
- 58) 中嶋, 日化, **77**, 445, 448 (1956)
- 59) 中嶋, 大阪工奨, No. 17, 62 (1957)
- 60) 金沢, 久保田, 水旺会誌, **12**, 134 (1952)
- 61) 石田, 磯野, *J. Antibiotics*, **5**, 327, 333, 377, 440, 443, 492 (1952)
- 62) 安田, 榎本, 坂本, *ibid.*, **4**, 493 (1951)
- 63) 三雲, 本誌, **2**, 51 (1953)
- 64) 伊勢村, 高分子, **2**, (6), 17 (1953)
- 65) 佐多, 最新の化学とその応用, **7**, 157 (1955)
- 66) 佐々木, 本誌, **6**, 410 (1957)
- 67) 佐々木, 化学の領域, **5**, 504 (1951)
- 68) 横山, 有機合成化学, **15**, 613 (1957)
- 69) 田中, 景守, 大阪工奨, **3** (3) 26, 5, 30, 33, 38 (1951)
- 70) 田中, ゴム, **25**, 71 (1952)
- 71) 小路, 同誌, **27**, 675 (1954)
- 72) 筧田, 村上, 消研報, **1**, No. 3, 52 (1950)
- 73) 鹿園, 金山, 東工試, **51**, 275 (1956); **52**, 228, 235, 242 (1957)
- 74) 桜井, 泉, 工化, **56**, 156 (1953); **58**, 846 (1955)
- 75) 桜井, 泉, 火災の研究, 238 (1951)
- 76) 池田, 赤木, 前田, 滝本, 科工, **25**, 299 (1951)
- 77) 浜野, 窯協, **65**, 54 (1957)
- 78) 縄田, 応用物理, **19**, 229 (1950)
- 79) 藤井, 鉄鋼, **38**, 188 (1952); **42**, 94, 293, 391, 467 (1956)
- 80) 藤井, 日金属分科報, **13**, 104 (1954)
- 81) 下川, 田上, 東北大選研彙, **8**, 183 (1953)
- 82) 沢井, 田代, 珪礫工業, **4**, 1 (1951)
- 83) 桜井, 佃, 柴田, 大阪工技試季報, **4**, 27 (1953)
- 84) 田岡, 鑄鍛造, **6**, 51 (1953)
- 85) 桜井, 中道, 中村, 大阪工技試季報, **7**, 85 (1956)
- 86) 久恒, 清水, 石膏と石灰, **37**, 196 (1958)
- 87) 村上, 田中, 同誌, **10**, 444 (1953)
- 88) 内藤, 奥田, 名古屋工技試, **5**, 100 (1956)
- 89) 菅原, 小松, 熨斗, 石膏と石灰, **38**, 250 (1959)
- 90) 石野, 窯協, **61**, 425 (1953)
- 91) 分島, 静岡大工, **2**, 1 (1952)
- 92) 長谷川, 金沢大工, **1**, 324 (1954)
- 93) 角野, 防蝕技術, **7**, 278 (1958)
- 94) 小野寺, 日立評論, **38**, 1385 (1956)
- 95) 大竹, 化学機械, **14**, 47 (1950)
- 96) 辻, プラスチックス, **4**, (6) 19 (1953)
- 97) 樋口, 高村, 日化, **76**, 566 (1955)
- 98) たとえば, 岩田, 日特, 3197 (昭28年7月7日)
木村, 日特, 607 (昭25年3月1日)
- 99) たとえば, 沢田, 日特, 3123 (昭32年5月27日)
鈴木, 日特, 282 (昭29年1月20日)
西尾, 横山, 日特, 2031 (昭32年3月30日)
鈴木, 日特, 3700 (昭28年8月3日)
- 100) 野田, 日特, 2852 (昭32年4月19日)
- 101) たとえば, 木崎, 日特, 10450 (昭31年12月11日)
大里, 蒙永, 日特, 3996 (昭31年5月29日)
- 102) たとえば, 水口, 日特, 1606 (昭31年3月7日)
小瀬, 一松, 日特, 752 (昭28年2月25日)
- 103) たとえば, 高木, 内山, 日特, 7367 (昭26年11月26日)
山口, 日特, 445 (昭30年1月27日)

界面活性物質の溶液状態

中 垣 正 幸*

Masayuki NAKAGAKI

最近10年間(1950~1959年)に本邦の雑誌**に発表された研究報文の中から, 界面活性物質の溶液の性質に関する研究であって, 特にミセルの形成に関係あるものについて述べる。ただし, 溶液の表面張力については, 吸着に関する項目で述べられるはずであるので省略した。また高分子や染料との相互作用も別に項目があるので省略した。同様の理由で, 可溶化についても原則として省略したが, ただ, ミセル形成と可溶化とを密接に関

連させて論じた論文は引用することとした。

I. イオン性活性剤

界面活性物質の溶液の性質の中で, 溶質が界面活性であることを示す最も基本的な性質は溶液の表面張力であり, 表面張力と濃度との関係を示す曲線は臨界ミセル濃度(CMC)において屈折点または極小を示すという意味でも表面張力の研究は重要なものであるが, これについては別に項目があるので, ここでは述べない。つぎに昔からミセル形成の考えを支持する実験的根拠として重要視されたものは, 溶液の滲透圧係数(または活動度係数)と電気伝導度とである。しかし, イオン性活性剤の水溶液についての滲透圧係数の研究は, ここに検索した

* 大阪市立大学家政学部 (大阪市西区北堀江御池通5丁目)
Faculty of the Science of Living, Ōsaka City University

** 日化誌, 工化誌, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 生化学, *J. Biochem.*, 日農誌, *Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 薬誌, *Pharm. Bull.* および本誌を参照した。