界面活性剤水溶液の泡膜特性

Physical Properties of Foam Film from Surfactant Aqueous Solutions

田村隆光

ライオン株式会社 化学品研究所
〒132-0035
東京都江戸川区平井 7-13-12

Takamitsu TAMURA

Chemicals Research Laboratories, Lion Corporation
13-12, Hirai 7-Chome, Edogawa-ku, Tokyo 132-0035,
JAPAN

論文要旨：泡膜は膜厚みに応じてその安定性を支配する主因子が変化する。泡膜の排水の駆動力には重力、キャピラリー圧、表面張力があり、排水はキャピラリー圧が泡膜の分離圧とつりあって平衡膜厚みが示される。泡膜が厚い状態では、流体力学的な液体物性に依存して排水が進む。その過程で熱ゆらぎが観測され、これが激しくなると局所的に液膜の両面が接触して黒膜を形成する。薄膜となると平衡膜厚みに近づくにつれ分離圧効果が現れるため、DLVO 理論に従って電気二重層反発力とファンデルワールス力の合算で膜厚みが決まる。気泡は高い表面張力を持つため疎水性と考えられ、疎水性相互作用が合一の頻度を高める。界面活性剤濃度が低くなると、気泡の疎水力が合一で重要な役割を担い、それが高くなると界面活性剤の表面濃度勾配による膜弾性が重要となる。本稿では、水平膜と垂直膜を用いた界面活性剤の単一液膜物性を、流体力学および平衡状態解析から明らかにした膜研究を紹介する。応用事例としては、泡膜安定化に用いられる種々の添加剤の機能をまとめた。

Abstract: Stability factors of surfactant foam film are determined by several physical conditions depending on the thickness. Major driving forces in the drainage process are gravity, capillary pressure and surface tension, and the equilibrium film thickness is observed with a balance between the capillary pressure and the disjoining pressure. For a thick foam film, drainage progresses according to the hydrodynamic properties of the solution. Thermal fluctuation would occur during the drainage process, and a black film is finally formed after vigorous fluctuation. For a thin foam film, effects of the disjoining pressure, which can be expressed as the sum of the electrostatic double-layer force and the van der Waals force, would determine the foam film thickness. An air bubble in water would be considered hydrophobic by virtue of its high interfacial tension, thus raising the possibility of bubble coalescence. At the low concentration of surfactant, hydrophobic force plays an important role in bubble coalescence, while film elasticity is important at higher concentrations. The aim of this article is to review the research of single foam films from hydrodynamic and equilibrium points of view with using both horizontal and perpendicular foam film techniques. The effects of additives for foam film stabilization are then described.

1 はじめに

泡膜は厚み方向がコロイド次元 (1~100 nm) の大きさとなった液膜である。液体薄膜の研究からは、その厚

みに即した挙動が捉えられることから、泡立ち、洗浄、乳化をコントロールする基本情報が与えられる。界面化学の分野では、粒子を自在に並べる技術が急速に進歩し、自己組織化や非平衡状態を前提に高度の機能設計がなされている。その粒子の配列の解析には、種々の液膜の状態観察法が適用されている。ナノコロイドなど粒子

連絡者：田村隆光
E-mail: tmr-3378@lion.co.jp

が微細化すると表面エネルギーが非常に大きくなることから、そのサイズに対応した液膜状態を捉える必要がおこる。たとえば、筆者の研究の場合である洗浄技術でみた場合、Table 1 の概念図に示すように、対象汚れの微細化にともない、汚れの除去手段も大きく変化する。皮脂などマクロな汚れの場合、その付着力は基質との界面を構成する物質の分子間力となり、その界面エネルギーを減少させるために界面活性剤が利用される。一方、汚れが微細化あるいは分子で付着するとなると、表面エネルギーが増加するため基質に対する付着力が極めて大きくなる。そうすると、もはや界面化学的除去は困難となり、研磨による物理力あるいは配位反応や化学分解による汚れの分子次元での除去が必要となる。すなわち、ターゲットサイズの変化にともない機能を発揮させるための、物理的、化学的要素に大きな変化が現れることとなる。

泡膜においても、膜厚みに応じてその安定性を支配する主因子が変化することとなる¹⁾。単一泡膜は容易に現象をモデル化できることから広く利用されてきた。直接観察をすると、Fig. 1 に示すように、気体の間の液膜（ラメラ）に水が豊富にある厚い状態が、重力による流下やキャピラリー圧（液面の曲率により生じるラメラ中での圧力差）による吸引により薄化が起こる²⁾。その過程で熱ゆらぎが観測され、これが激しくなると局所的に液膜の両面が接触して黒膜が形成される。ただし、液膜の熱ゆらぎの成長速度よりも、薄くなる排液プロセスが速まると液膜の崩壊が起こる。光を透過し表面からの反射が弱い黒膜と呼ばれるが、平衡状態の違いにより、通常黒膜（Common Black Film : CBF）とニュートン黒膜（Newton Black Film : NBF）に分けられる。

Fig. 1 泡膜の薄化過程の挙動

CBF の厚さは 10~100 nm の範囲にあり、厚みは古典的な DLVO 理論に従ってコントロールされる。一方、NBF は、電解質添加による電気二重層の縮退や外圧による圧縮で形成される厚さは 4~10 nm の膜である。このような、一連の液膜の薄化過程には、液膜の垂直方向にはたらく分離圧と総称される表面力や、流れにともなう粘弾性などが複雑にからみ、その安定性が決定される。本稿では、複雑な液膜の安定化について、従来まで調べられてきた単一液膜に関する基本的理解を、筆者らの行った垂直膜の安定性の知見を含め紹介する。また応用事例としては、泡膜安定化に用いられる種々の添加剤の機能をまとめた。

2 薄膜の測定法

泡膜の安定性を実験的に調べる手法に関しては、多くの総説で紹介されている³⁻⁵⁾。最も簡単な泡膜の薄化挙動の観察手法は、フレイムなどを引き上げて作った液膜や、キャピラリーから発生させたシャボン玉の干渉縞を観測するものであるが、定性的な状態観察であることか

Table 1 対象汚れのサイズと洗浄技術

対象汚れ	汚れの力	素材	汚れの洗浄技術	家庭品分野	工業分野
1000 μm (1 mm)					
100 μm	マクロ汚れ				
10 μm	分子間力 静電相互作用 ファンデルワールス 疎水性相互作用	界面活性剤 アルカリ キレート剤 酵素	乳化 分散 ローリングアップ	衣料用洗浄剤 毛髪用洗浄剤 皮膚用洗浄剤	鉄鋼洗浄 輸送機器 繊維 紙パルプ 食品
1000 nm (1 μm)					
100 nm	ミクロ汚れ	界面活性剤 助剤 アルカリ キレート剤 酵素	可溶化 マイクロエマルジョン	台所用洗浄剤 住居用洗浄剤 歯磨き	自動車部品 液晶パネル 光学部品
組織体					
10 nm					
分子集合体 (薄膜・微粒子)	共有結合 金属結合 配位力	研磨粒子 キレート剤 酸 アルカリ	微細研磨 配位化学 研磨 (CMP)	クレンザー 洗浄機用洗剤	ハードディスク ウエハ
1 nm					
分子・物質					
0.1 nm		活性種 (H_2O_2 , O_3) ラジカル ($\text{OH}\cdot$)	酸化還元 化学反応 (CMP)	漂白剤 除菌 消臭剤	半導体 精密洗浄
原子・素粒子	原子間力				
0.01 nm					

ら、水平膜⁶⁻¹¹⁾や垂直膜¹²⁻¹⁷⁾による定量的解析法を利用して研究することとなる。円形の水平膜がDerjaguinにより提案され、その後Schledkoらに利用されてきた。液膜の厚みの直接測定は、Fig. 2に示すような装置で、分離圧を膜外からの圧力でキャピラリー圧をバランスさせて測定を行う。接触角の同時測定を行うことにより、水平膜の排液挙動を詳細に捉えることができる¹⁸⁾。

一方、垂直膜実験は、フレームを引き上げて泡膜を形成し行われる。主な測定法としては、光の干渉法、FT-IR法、ラマン散乱法およびX線回折法などがある。筆者らはFT-IR法でラメラの水のコア厚み(d2)を、Fig. 3のようなセルをビームライン中に設置して測定している¹⁹⁾。垂直多孔質ガラスの中央部に赤外光が通過するもので、 3450 cm^{-1} の水分子のOH伸縮振動の吸光係

Fig. 2 水平液膜の膜厚みの観測装置

Fig. 3 垂直液膜の膜厚みの観測装置

数を用いて厚みに換算するものである。

3 薄膜の崩壊メカニズム

3.1 分離圧と平衡液膜厚み

泡膜の状態は種々の物理的エネルギーのバランスにより決まり、膜厚さに依存してそれを維持する安定化因子が変化するため、平衡と非平衡の観点から解説を進める。すなわち、圧力や温度など束一性の因子を固定すれば、泡膜は平衡状態となるが、そこにいたるまでの過程は粘弾性の関わる動力学的過程となる。まず平衡膜厚さに関わる因子を考えてゆく。水平膜の場合、排液の駆動力はキャピラリー圧であり、排液はキャピラリー圧が泡膜の分離圧とつりあったとき止まり、平衡の膜厚みが示される。一般的に分離圧(Π)は、電気二重層反発力(Π_{el})とファンデルワールス引力(Π_{vw})との合算により決まる。Derjaguinによる分離圧等温線 $\Pi(h)$ として泡膜への適用がなされ、Fig. 4に電解質溶液におけるその概念図を示す²⁰⁾。DLVO理論によれば、 Π_{max} を超える手前の距離に第一の極小は存在しCFBが形成され、この圧力障壁を越えることで、第二の極小に到達しNBFが形成される。

表面圧の観点から上記説明がなされているが、Fig. 5

Fig. 4 泡膜の分離圧等温線の概念図

Fig. 5 泡膜の薄化過程の挙動

に示すように泡膜の Π - h 曲線を p - V 曲線と対比させる概念も提唱された²¹⁾。静電反発力で安定化されたCBFが気相に対応し、NBFは凝縮液体相に対応している。電荷 q の大きさが二次元の相転移にいたる臨界点を境に、それよりも大きい場合CBFのままで膜圧を高めてもNBFへの転移が見られないが、それよりも小さい場合NBFへの転移が進むこととなる。界面活性剤が液膜表面へ吸着し、圧力とともに凝縮膜を形成する二次元膜の相転移の観点からみた解釈である。

重力や圧力により排液が進み、CBFが形成される領域になると、古典的なDLVO理論の適用による Π - h 曲線の解析が可能となる²²⁾。すなわち、主にイオン性界面活性剤の泡膜において、DLVO理論で記述される分離圧は、電気二重層反発力とファンデルワールス引力の和として表される。

$$\Pi = \Pi_{el} + \Pi_{vw} \quad (1)$$

ここで、静電反発力の寄与は(2)式で与えられる。

$$\Pi_{el} = 64 C_{el} R T \tanh^2(ze\Psi_s/4kT) \exp(-\kappa H) \quad (2)$$

ここで C_{el} は電解質濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度、 z はイオン価数、 e は電荷、 Ψ_s は電気二重層電位、 k はボルツマン定数、 κ はデバイ長の逆数、そして H は二つの荷電面間の距離(泡膜厚み)を示す。

また、ファンデルワールス力は(3)式で与えられる。

$$\Pi_{vw} = -A_{232}/6\pi H^3 \quad (3)$$

ここで、 A_{232} は水中における気体のHamaker定数で、通常 10^{-20} Jのオーダーである。

非イオン界面活性剤の場合も、表面電位の寄与が見積もられてくるが、電位発生の起源は、液膜表面近傍での OH^- イオンの吸着によるため、負の電荷を示すことが定説となっている。 OH^- イオンの吸着が、界面での水分子の水素原子と、強い双極子あるいは水素結合を通じ起こることによるものと考えられている。

多くの安定な界面活性剤の泡膜研究は、CMC付近の濃度で行われている。こうした条件下ではDLVO理論の適用による Π - h 曲線の解析がよくあてはまるが、発泡現象に関わる多くの実用系では、気泡をそれよりも2~3オーダー低い濃度で発生させ利用する場合も多い。実際、後述するように崩壊する膜厚みがDLVO理論から予測した曲線よりも、かなり厚い状態で崩壊する。これは近年、低濃度になると液膜の性質は界面活性剤膜としての表面力の寄与が極めて少なくなり、溶液の持つさらなる引力(疎水力： Π_{hb})の気泡膜安定性への寄与が関わってくることが示されてきた²³⁻²⁸⁾。すなわち、界面活性剤が低濃度の場合、分散した気泡の安定性は、遠距離の疎水力によりコントロールされる疎水コロイドの分散系と同様に、気泡間の表面力により決まるとするもの

である。水中の気泡は、気/水界面の高い表面張力から疎水性と考えることができる。気泡が合一すると、大きな自由エネルギーの獲得がなされるため、水中での炭化水素の合一よりもそれが大きい。すなわち、気泡は炭化水素系の油よりも疎水的と解釈することで、疎水力が気泡の合一に重要な役割を示し、界面活性剤やイオンは疎水力を減少させ、気泡の安定化を示すと考えるものである。たとえば、疎水表面上をぬらした液膜は自発的に崩壊する。その崩壊厚みは固体の疎水性が高まるほど厚くなることから疎水性が理解される。Craigは電解質水溶液における気泡の合一速度を測定し、電解質濃度の増加とともに気泡の合一は減少することを報告した²⁹⁾。これは、疎水力が電解質濃度の減少につれ増加することを示唆しており、ファンデルワールス力のみでは、気泡同士が流体力学的力により合一できず、強い引力の存在を必要とする。

このような観点から、疎水力の寄与を加味すると、(1)式は(4)式のようになる。

$$\Pi = \Pi_{el} + \Pi_{vw} + \Pi_{hb} \quad (4)$$

疎水力の寄与は(5)式で与えられる。

$$\Pi_{hb} = -K_{232}/6\pi H^3 \quad (5)$$

ここで、 K_{232} は水中における気体の疎水力定数を示す。

水平膜の実験の場合、平衡におけるキャピラリー圧(P_c)は分離圧に等しい。

$$\Pi = P_c \quad (6)$$

ここで、 P_c は水平膜のメニスカスでのキャピラリー圧であり、次式で与えられる。

$$P_c = 2\gamma/\gamma_c \quad (7)$$

ここで、 γ は表面張力、 γ_c は膜の半径である。これらより(6)式は(8)式で与えられる。

$$64C_{el}RT \tanh^2(ze\Psi_s/4kT) \exp(-\kappa H_e) - A_{232}/6\pi H_e^3 - K_{232}/6\pi H_e^3 - 2\gamma/\gamma_c = 0 \quad (8)$$

ここで、 H_e は平衡膜厚みを示す。

さらなる排液により泡膜が薄化するにつれ、臨界膜厚みに達し崩壊を迎える。これは、泡膜には、常に熱的あるいは機械的な表面波が生じるため局所的な薄化が起こり、その振幅が瞬間的に引力範囲に入ると泡膜の両面が接触し崩壊に至るからである³⁰⁾。界面活性剤が高濃度の系では、この振動によるエネルギー障壁の消失が崩壊機構となるが、低濃度の系では疎水力による崩壊機構と認識されてきている。多くの産業界における泡利用の現場では、低コストの製剤や処方が日々検討されている。実用的見地からも、界面活性剤のCMC近傍での現象論を基盤に構築された古典的な理論を低濃度に適用することの限界を示唆しており、希薄系での新たな視点をもとに

した泡膜の安定性を考えるコンセプトが提示されたものと思う。

3.2 表面レオロジーと液膜安定性

泡膜の安定性は表面力（分離圧）のみならず粘弾性の寄与も考慮する必要がある。界面活性剤単分子膜の表面レオロジーは安定性に重要な過程を含む。とくに非イオン界面活性剤膜においては、静電反発力の寄与が少ないことから、泡膜の合一の障壁に膜の強さが関わり、それが表面レオロジー特性と深く関係する場合が多い。すなわち、外部かく乱を緩和することのできる表面を持つことにより、液膜全体の崩壊を保護するからである。

吸着物質により表面張力が低下している表面に、短時間（仮想的に時間ゼロ）に拡張した場合、吸着物質の存在しない表面が現れる。そのため、表面張力は増大し、拡張しない表面との間に張力差（Gibbs 弾性）が発生する。液体内部や側方からの分子拡散により、張力差を回復するため時間依存弾性とも呼ばれる Marangoni 効果が働く。これにより、液膜には薄化による崩壊に逆らう力がはたらき、液面のマクロなゆらぎ現象などを引き起こす。

表面レオロジーと膜の安定性に対しては、以下のような定量的解析がなされている³⁾。薄膜の崩壊は、膜の部分的拡張にともなう局所的な薄化が起源となる。これが表面張力の差を生み、表面弾性係数 ϵ が表面積 A の微小変化と (9) 式で示される。

$$\epsilon = d\gamma/d\ln A \quad (9)$$

ここで、 γ は表面張力を示す。泡膜の薄化の初期過程では、厚い液膜の排液がキャピラリー圧によりコントロールされるが、薄化とともに表面力でコントロールされるようになる。すなわち、泡膜が厚い状態での薄化速度は次の Reynolds 式により記述される。

$$-dH/dt = 2H^3\Delta P/3\mu R_f^2 \quad (10)$$

ここで t は排液時間、 μ は動粘度、 R_f は膜の半径、 ΔP は膜薄化の原動力となる。 ΔP はキャピラリー圧と分離圧の差となり、次式で与えられる。

$$\Delta P = P_c - \Pi \quad (11)$$

一方、薄化が進み、表面力のコントロールが主体となると、界面活性剤の膜面での状態が重要となる。すなわち、単分子膜は直接バルクとつながっているため、表面レオロジー特性は吸脱着過程と密接に関係する。拡張（圧縮）で、単分子膜はバルクから（バルクへ）吸着（脱着）し平衡状態へ回復する。拡張速度が遅い場合は速やかに平衡に達するため、拡張に抵抗する弾性力ははたらかないが（ $\epsilon \sim 0$ ）、それが速い場合の膜面は変形に対応する時間がなく、不溶性単分子膜のような挙動をする。吸着が拡散によりコントロールされるため、平衡へ

の回復は界面活性剤の濃度にも強く依存する。

この局所的な表面張力の差は、界面活性剤の表面移動および拡散過程に依存することから、拡張応力に対する表面の応答が、周波数のフーリエ変換で示される³⁰⁻³⁴⁾。拡張粘弾性係数（ ϵ ）は周波数依存の複素数として、(12) 式のように実数部分である拡張弾性係数（ ϵ_r ）と、拡張粘性 η に関わる虚数部分（ ϵ_i ）の和で表される。

$$\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i = \epsilon_r + i2\pi\nu\eta \quad (12)$$

これらを実際に求める場合、 ϵ は表面積 A の周期的な振動発生による周波数 ν の関数として得られる。すなわち、ある周波数 ν において

$$A = A^0 + \tilde{A} \sin(2\pi\nu t) \quad (13)$$

ここで A^0 は振動前の表面積、 $\tilde{A}$ は振動面積の大きさを示す。同じ周期で表面張力も同調することから、(14) 式が成り立つ。

$$\gamma = \gamma^0 + \tilde{\gamma} \sin(2\pi\nu t + \phi) \quad (14)$$

ここで γ^0 は振動前の表面張力、 $\tilde{\gamma}$ は振動表面張力の大きさ、 ϕ は周期振動と応答表面張力も同調する。(9) 式にしたがって、複素粘弾性は測定可能な量として (15) 式で表される。

$$\epsilon = A^0(\tilde{\gamma}/\tilde{A}) \cos\phi + iA^0(\tilde{\gamma}/\tilde{A}) \sin\phi \quad (15)$$

これらの実測には、周波数領域により異なった測定法が用いられるが、低周波数領域では滴形張力計を用い、振動滴（気泡）の形状を Gauss-Laplace 式にフィットさせ決定する。内部の液体が外部流体との間の表面張力と密度に依存することに基づき、理論値とフィッティングするものである。中間の周波数領域ではキャピラリー圧張力計を用い、滴／泡二相の間の圧力差を、滴／泡の体積変化を通じて測定する。界面活性剤水溶液の系では、 ϵ_r は周波数とともに増加する一方、 ϵ_i は極大を示す。これは、 ϵ_i 値の最大周波数は、弾性率の最大変化率を示す周波数に対応しているためである。低周波数（ ~ 1 Hz）において、界面活性剤濃度が高いほど表面弾性は小さく、高周波数では逆となる。このため、低周波数では、膜の弾性は主に分子の交換により支配されるため、濃度に依存して交換速度も速まることとなる。一方、高周波数では、単分子膜が不溶性膜のように挙動するため、膜弾性は主に表面過剰濃度により決まる。したがって、バルク濃度や表面過剰濃度が高いほど、膜弾性は高いこととなる。

4 界面活性剤の泡膜研究

4.1 イオン性界面活性剤の水平膜

4.1.1 水平膜の平衡論的解析

イオン性界面活性剤の液体自由膜の分離圧等温線は、SDS において多く報告されてきたが、代表的な報告は、

Fig. 6 SDS (10^{-3} M) の分離圧等温線Exerowa, D. and Kashchiev, *Contemp. Phys.*, 27, 429 (1986)

Exerowa らによる多孔質水平セルによる直接観察がある²⁰⁾。1 mM-SDS の Π - h 曲線において、NaCl 濃度 (C_{NaCl}) が 0.15 M 以下では圧力で薄化させると膜は崩壊するが、高い C_{NaCl} において、Fig. 6 に示すように液膜の薄化により、通常液膜から CBF や NBF への転移が観測されるようになる。転移の膜厚みは 7.1 nm で C_{NaCl} に依存することはなかったが、転移する圧力は C_{NaCl} が高まるにつれ低下することから、分離圧のエネルギー障壁が低下することを示唆した。また、 C_{NaCl} が 0.165~0.2 M の範囲内では、液膜への加圧により CBF から NBF への転移が起こるとともに、減圧により NBF から CBF への逆転移ヒステリシスが観測される。このような基本的な挙動は、DLVO 理論による定性的理解はできるものの、実験結果の定量的説明が難しかった。すなわち、DLVO 理論からのシミュレーション曲線が実測値のいつも右側に位置することから、 h が薄い領域の反発力を低く見積もりすぎるといった解釈がなされた。

こうした知見は、CMC 近傍といった界面活性剤高濃度系の泡膜挙動を、分離圧からのアプローチにより概ね解釈するものである。しかし、前項で述べたように泡を

Fig. 7 SDS 濃度と平衡膜厚みの関係

Fig. 8 SDS (10^{-4} M) 液膜の分離圧等温線

利用する実用系では CMC のかなり下での使用もなされることから、希薄系での液膜の安定性における疎水力 (引力) の役割を加味したアプローチが提案されてきた²⁸⁾。Fig. 7 に SDS 濃度に対する平衡膜厚み (H_e) を、種々の C_{NaCl} で測定して得られた結果を示す。高濃度領域での H_e の減少は SDS 自身によりもたらされたイオン強度による電気二重層の縮退によるものである。一方、SDS 低濃度領域のわずかな H_e の上昇は、イオン強度が優勢になるよりも前の 10^{-6} M 領域で観測される。Exerowa らはこれが表面電位の上昇によるものとしたが、Yoon らは SDS 濃度の増加にともなう疎水力の減少の寄与を示唆した。疎水力の存在は H_e の減少を招くので、SDS 濃度の増加につれたその減少は H_e の増加を招くこととなる。

これを検証するため、 Π - h 曲線における DLVO 理論との近似を考察した結果を Fig. 8 に示す²⁴⁾。 $C_{\text{NaCl}} = 0$ の系では 1.1 kPa で 43 nm で膜崩壊が起こり、崩壊膜厚みが DLVO 理論から予測した曲線よりもかなり厚い状態であった。これを、(4)式で示した疎水力を加味した拡張 DLVO 理論式において、 $\Psi_s = -114.3$ mV, $A_{232} = 3.7 \times 10^{-20}$ J, $K_{232} = 2.33 \times 10^{-18}$ J, $\kappa = 30.4$ nm とすることにより、実測値とよくフィットするようになる。また、 $C_{\text{NaCl}} = 0.4$ mM の系では 6 kPa で崩壊するが、理論曲線との差はわずかである。さらに、 $C_{\text{NaCl}} = 1$ mM の系では 8.5 kPa でも崩壊せず、理論からの予測値と一致した。これは、NaCl 添加による疎水力の減少が寄与したため、理論と実測値のずれがなくなってきたため、疎水力の存在を示唆している。

4.1.2 水平膜の動力学的解析

水平膜の研究において、平衡膜状態に至るまでの動力学的挙動も解析されている。泡膜の寿命は排液と崩壊によりコントロールされ、水平膜においては、排液の主体が両端にできるプラトーボーダーの曲率により生じるキャピラリー圧と表面張力となる。初期の泡膜の薄化は

Fig. 9 SDS (10^{-5} M) 液膜の薄化の動力学

Fig. 10 SDS (10^{-4} M) の NaCl (4×10^{-4} M) を含む液膜の薄化の動力学

速く、膜の薄化速度は (10) 式で解析できる。これは、初期の膜があまりに厚いため表面力の影響が無視でき、薄化の原動力がキャピラリー圧に支配されるためである。排液の動力学解析として、NaCl の添加の有無における水平膜厚みの時間変化を測定した結果を Fig. 9, Fig. 10 に示すが、いずれの系も初期の液膜は非常に厚いが、膜厚みが 250 nm 以下になると表面力の薄化への影響が現れる²⁶⁾。NaCl を添加しない系 (Fig. 9) で、Reynolds 式に疎水力の寄与を考慮せず、(1) 式の古典的 DLVO 理論により与えられる Π を用いると、点線のように実測値とおおきなずれが生じる。これを、(8) 式の拡張 DLVO 理論において、 $\Psi_s = -92$ mV, $A_{232} = 3.7 \times 10^{-20}$ J, $K_{232} = 5.8 \times 10^{-18}$ J をあてはめた Π を用いた Reynolds 式は、実測値との非常に良いフィットが得られた。一方、NaCl を添加した系 (Fig. 10) では、(1) 式で、 $\Psi_s = -110$ mV, $A_{232} = 3.7 \times 10^{-20}$ J, $K_{232} = 0$ をあてはめた Π を用いるだけでも、実測値とのフィットが得られた。すなわち、界面活性剤と無機イオンにより疎水力が弱められたことを示唆している。

4.2 非イオン界面活性剤の水平膜

4.2.1 水平膜の平衡論的解析

イオン性界面活性剤の場合、気/液界面での二重層電

位 (Ψ_s) を Gibbs 吸着等温式を用いて電荷種の吸着密度から計算できるため、分離圧の寄与を決めることができる。しかし、非イオン界面活性剤では、電気二重層電位を決定する信頼できる方法がないため、電解質の添加によりその反発力を抑えて実験を進めることとなる。

SDS と同様に代表的な報告は、Exerowa らによる典型的な非イオン性界面活性剤の報告がある⁴¹⁾。0.5 mM-C10E4 (テトラオキシエチレンデシルエーテル) で安定化された膜に対する C_{KCl} と平衡膜厚み (h) の測定結果は、黒膜形成がおこる濃度まで、 C_{KCl} の増加とともに h は減少し一定となる傾向が見られ、 $C_{KCl} = 0.5$ M まで h の変化がみられなかった。Fig. 11 に 0.3 mM KCl における Π - h 曲線を示すが、 h の減少により 11 nm の CBF が形成するとともに、6.5 nm の NBF への転移を示した。この NBF は圧力増加においてもあまり変化がみられず、SDS 膜でみられたヒステリシスは観測されなかった。

また、泡膜の厚みには電解質の影響も大きく、Müller らにより C12En ($n = 7 \sim 56$) の平衡液膜厚みにおよぼす無機塩の添加効果が報告された⁴²⁾。これらの系では、KCl 添加にともない膜厚みが急激に減少するなかで、電気二重層形成による液膜厚みが増す臨界濃度域があることを示した。このピーク位置は親水部分の EO 鎖長の増

Fig. 11 C10E4 (5×10^{-4} M) の KCl (3×10^{-4} M) を含む液膜の分離圧等温線

Fig. 12 6×10^{-4} M C10E5 の NaCl 濃度と泡膜厚みの関係

加とともに高塩濃度側へシフトすることが報告された。最近でも, Krastev らが, Fig. 12 に示す 0.6 mM-C10E5 の平衡泡膜厚みにおよぼす C_{NaCl} の影響を報告した¹⁸⁾。低塩濃度域では, 22~78 nm の厚い泡膜を形成するが, 塩濃度が高まると 6 nm ほどの NBF を形成することがわかった。塩濃度に依存した膜の薄化は, 非イオン系でも電気二重層の存在を示唆するもので, DLVO 理論による解析による表面電位は 39 mV と見積もられた。表面電位の起源は一般に, OH^- イオンの気/液界面への吸着によるものとされているが, これだけでは NBF の安定性を保つに十分な自由エネルギーとはならず, 強い反発力は EO 鎖の立体反発力によるものと考えられている⁴³⁾。

4.2.2 水平膜の動力学解析

動力学挙動の解析は, Ravera らが非イオン泡膜の安定性において, 分離圧の解析とあわせた表面レオロジーからのアプローチを試みた。泡膜の安定性は, 泡膜の寿命ではなく, 泡膜に加えた最大圧力と捉えている。Fig. 13 に, C10E4 の濃度を変えた Π - h 曲線を示すが, 濃度を高めるにつれ膜の薄化と崩壊圧の上昇がみられる³¹⁾。図中の直線は, 表面電荷密度を 1.17 mCm^{-2} とした DLVO 理論曲線を示すが, 低濃度の 4 つの系はすべてこの曲線に近似されるが, 泡膜の安定性が濃度とともに大きく向上している。さらに, 高濃度では 0.95 mCm^{-2} と表面電荷密度は減少しているにもかかわらず泡膜が安定化することから, C10E4 膜の安定性は表面力だけでは説明できない。

一方, Fig. 14 に 10E4 泡膜の表面弾性係数 (ϵ_r) の周波数依存性を示すが, 低周波数 ($\sim 1 \text{ Hz}$) 領域では, C

Fig. 13 各種濃度における C10E4 の分離圧等温度線

Fig. 14 各種濃度における C10E4 の周波数に対する拡張表面弾性の実数部分

E. Santini, F. Ravera, M. Ferrari *et al.*, *Colloids Surfaces A*, 298, 12 (2007)

Fig. 15 各周波数における C10E4 拡張表面弾性の濃度依存性

10E4 濃度が高まるにつれ ϵ_r は低下するが, 高周波数領域ではそれが向上する³¹⁾。C10E4 が $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ から $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ になると膜の崩壊圧が 800 Pa から 3,000 Pa に上昇するが, これは高周波領域の弾性率の向上によるものと考えられている。すなわち, 安定な膜には外部かく乱を緩和する表面弾性が必要で, これが崩壊から膜を保護するため, 崩壊直前の膜にかけられる最大圧と関連することとなる。

これら界面活性剤単分子膜の表面弾性は, 泡膜の安定性との相関が得られている。Fig. 15 に C10E4 の各周波数における表面拡張弾性の濃度依存性を示すが, 図中の実線は (13) 式を用いた計算値である³²⁾。実測値と計算値との多少のずれはあるものの, 濃度の増加につれて ϵ は極大値を示し, その極大値は周波数が高まるにつれて, 高濃度側へシフトしている。これは, 泡膜が拡張したあと, 低濃度域では表面の吸着平衡への回復速度が遅すぎ, 逆に高濃度域ではそれが速すぎ, いずれも $\epsilon \rightarrow 0$ となるために, 膜弾性力が最も強く働く濃度が存在することとなる。また, 吸着平衡へ回復する速度が速くても, 周波数が高い場合には表面張力勾配が保てる。そのため高濃度側へのシフトとともに, ϵ の絶対値も高まることとなる。この現象は, 4.3.3 に述べる Marangoni 効果を反映する挙動でもあり, Fig. 15 はそれを表面レオロ

Fig. 16 SDS (60 mM) の垂直液膜の厚み (d_2) の経時変化におよぼすグリセリンの影響

ジーの観点から解析したものと考えられる。

4.3 垂直膜による解析

4.3.1 排水挙動におよぼす表面粘度の効果

泡膜の排水の過程では、表面吸着分子膜の拡張やズリが起こるため、表面応力が生じる。そのため、3.2 で述べたように排水は泡膜の表面レオロジー特性に依存することとなる。膜の薄化におよぼす表面粘度の効果は、多くの数値的、実験的アプローチにより研究されてきた。とくに、Sasaki らによる一連の研究で、表面粘度が泡膜安定性に関わる重要な因子であることが実験的に検証された⁴⁵⁾。さらに、液膜のレオロジー研究がなされることにより、泡膜の安定性との関係が定量的に理解されるようになってきた⁴⁶⁻⁴⁹⁾。

筆者らも、垂直膜の排水におよぼす表面シヤ粘度の影響を、SDS/NaCl/グリセリンからなるモデル膜で調べた⁵⁰⁾。Fig. 16 に排水曲線の測定結果を示すが、SDS/グリセリン系の表面シヤ粘度は、SDS 単独系に比べ 20% ほど増加するが、NaCl の添加で 1/6 に減少している。グリセリンの添加では排水パターンにほとんど違いはないが、排水がやや遅れるとともに、黒膜への転移が長時間領域に移行している。また、NaCl の添加では、静電反発力により安定化された泡膜であるため、厚い泡膜条件で排水速度が速まる。しかしながら、いずれの系で転移した後の黒膜厚みおよび崩壊時の厚みはほぼ等しい。したがって、表面粘度は排水速度を遅らせるものの、崩壊厚みからみた泡膜の安定性への影響は小さいことが示唆された。

4.3.2 排水挙動におよぼす分離圧の効果

複雑に入り組んだ泡膜中で液体が流れ落ちてゆく過程では、重力やキャピラリー圧の作用でプラトー領域に液体が押し出され薄化が進む。3.5 で述べたように、泡膜の排水が進行するにつれ、キャピラリー圧以外に膜厚み

Fig. 17 SDS (60 mM) の垂直液膜の厚み (d_2) と泡沫安定性におよぼす NaCl の影響

に依存してさまざまな力が働くこととなるが、イオン性界面活性剤の泡膜の安定性には、分離圧 (Π) の寄与が大きく、 Π は電気二重層の反発力とファンデルワールス力のバランスでコントロールされる。 Π は膜表面が十分に近づいた (<100 nm) 場合の反発力となるが、泡膜の崩壊は表面で生じた機械的あるいは熱ゆらぎが引き金になるため、分離圧の増加はこのゆらぎで生ずる局所的薄化に逆らう力となり、崩壊が抑制される。静電反発力によりもたらされる安定性は、熱ゆらぎに対する安定化に最も寄与するが、膜厚さは界面活性剤溶液の電解質濃度により変化する。

Fig. 17 左図に、NaCl 濃度を変化させた 60 mM SDS の泡膜の排水挙動を調べた結果を示すが、塩濃度に依存して 2 タイプの SDS 黒膜が観測された⁵⁰⁾。CBF は低い塩濃度 (<0.1 M) で現れ、NBF は高い塩濃度で観測された。純粋な SDS 溶液の泡膜の排水時間は、CBF 形成まで 250 sec を要するが、静電効果を遮蔽した SDS/0.4 M NaCl 系では、NBF まで 30 sec と非常に短時間で薄化が起きている。泡沫の安定性におよぼす塩の効果と対比させると Fig. 17 右図のようになる。崩壊する時の膜厚み (D_{rup}) は純水系では 10 nm であるが、NaCl の添加とともに 2 nm まで薄化が進んでいる。この結果は、NaCl により表面電荷が遮蔽され表面間の相互作用エネルギーの極小が深まり、それによる強い絞り出し効果が反映されたものと考えられる。Ross & Miles 法による 5 分後の泡沫残存率をみると、NaCl を添加するにつれ減少するが、高濃度に添加しても 60% 程度まで減少するにすぎず、消泡を目的とした場合にはその効果は少ないことを示唆している。

一方、非イオン界面活性剤では静電反発力の寄与が少ないため、純水系では速やかな排水が見られるが、無機塩の添加効果を見ると複雑となる。Yamanaka は、非イオン界面活性剤の垂直膜の安定性を調べ、無機塩の添加が液膜の水和構造への影響や拡散電気二重層形成を起こすことで、黒膜形成を促進あるいは遅延させる場合があることを示した¹³⁾。これは、4.2 で述べたように、水平

Fig. 18 C12E7 濃度の垂直液膜の厚み (d_2) と泡沫安定性への影響

膜の研究から、非イオン界面活性剤において、無機塩は水平膜の厚みに対して条件により複雑な影響をすることとも対応するものである。

4・3・3 排液挙動におよぼす Marangoni 効果

Marangoni 効果は泡膜安定化に寄与するが、その効果は界面活性剤の濃度に依存する。表面吸着量が少ない薄い濃度では、表面張力勾配が取れないため、Marangoni 効果が十分に働かず、濃度が高すぎる場合、その表面吸着速度が大きいため、発生した表面張力勾配が即座に消えるため、やはりその効果は十分に働かないこととなる。したがって、その中間濃度域で Marangoni 効果が最も強く働くこととなり、泡の安定化が観測される。4・2 では表面レオロジーの観点から考察したが、垂直膜の排液パターンからも裏づけられる。すなわち、Fig. 18 左図に C12E7 の濃度に対する垂直薄膜の排液曲線を示すが、崩壊までの排液時間は、 $0.5\text{ mM} > 0.1\text{ mM} > 10\text{ mM}$ の順に減少している⁵⁰⁾。この排液時間の長さは薄化に逆らう Marangoni 効果を反映しており、 0.5 mM で排液速度が遅くなるとともに、泡膜自体の崩壊の厚みも薄くなるまで安定性が向上する。泡の安定性におよぼす C12E7 濃度の効果と対比させると Fig. 18 右図のようになる。Ross & Miles 法による 5 分後の泡沫残存率をみると、 0.5 mM 付近に極大を示し、そこで泡膜崩壊厚みが最も薄くなっている。濃度が低すぎても高すぎても泡沫が不安定となり、排液パターンでみられた Marangoni 効果が泡沫安定性を反映しているものと考えられる。

Fig. 19 C12E8 の末端疎水化による垂直液膜の厚み (d_2) と泡沫安定性への影響

4・3・4 排液挙動におよぼす疎水性相互作用の効果

表面弾性は液体表面を単位面積だけ変化させた場合の表面張力差でもある。表面弾性は表面張力勾配を生み出す能力でもあり、泡膜の安定性を特徴づけるものとなる。高い弾性を持った膜は長い排液時間を持ち、界面活性剤の場合はアルキル鎖長とともに増加する傾向を示す。こうした疎水性相互作用力を、EO 鎖長とアルキル鎖長の異なる種々の非イオン界面活性剤の垂直膜安定性から調べた⁵¹⁾。Fig. 19 左図に、アルキルエーテル C12En ($n = 8, 22, 53$) および疎水基 (エチル, プチル) で修飾したもの (C12E8Et, C12E8Bu) の 1 mM 水溶液を用い垂直泡膜の厚み変化を測定した結果の一部を示す。C12E8 < C12E22 $\equiv$ C12E8Et < C12E53 < C12E8Bu の順に D_{rupt} が増加するが、Fig. 19 右図にそれらの分子占有面積を指標に、Ross & Miles 法による 5 分後の泡沫残存率とともにまとめた。 D_{rupt} 値は分子占有面積の増加とともに直線的に増加し、それにともない泡沫安定性が著しく低下した。たとえば、C12E8Bu の D_{rupt} 値は C12E8 の 5 倍 (約 100 nm) の値に達した。泡沫安定性は C12E8 では 80% 残存するが、C12E8Bu では 10% まで低下している。泡膜の吸着膜中の分子間疎水性相互作用が、排液の過程で数 $10 \sim 100\text{ nm}$ の厚み領域での垂直膜の安定性に重要な意味を持つ。分子占有面積の大きな界面活性剤構造設計をすることにより、低泡化を図ることができることを示唆している。

5 泡膜安定化剤

ここまで、主に単一の界面活性剤の泡膜安定性を述べてきた。実用的見地からみると、利用する界面活性物質の泡膜は、目標機能に合わせるため種々の添加剤との複合系が主体となっている。そのため泡膜安定化剤に関する多くの研究がなされ、Lai らによる総括的解説のもとに概説する⁵²⁾。

5・1 有機物質

最も広範に研究されており、実用的に応用されている剤である。その効果は、泡膜に吸着する界面活性剤の密度を高めることにある。その結果、泡膜は弾性力を増し、排液が遅れ安定化する。代表的な剤を以下紹介する。

5・1・1 脂肪アルコール・脂肪酸

ドデシルアルコールはよく知られた安定化剤で、たとえば、Brawn らは、SDS の 0.1% 水溶液の泡寿命は 70 分であるがドデシルアルコールを 0.001% 添加するだけで寿命は 350 分と飛躍的に延びることを示した⁵³⁾。Fig. 20 に結果を示すが、この効果は多くの研究者も報告している⁵⁴⁻⁵⁷⁾。排液を著しく遅らせることが明らかとな

Fig. 20 SDS とドデシルアルコール(C12OH)の混合液の泡寿命

り、その原因が表面粘度の上昇と考察されている。また、界面活性剤水溶液の起泡性は CMC 以上に最大が現れる傾向にあることから、CMC の低下が起泡性、安定性を増すことが報告されている。Sawyer と Fowkes が行った種々の添加剤の効果から、最も CMC を低下させる添加剤が最も泡安定性を高めていることがわかる⁵⁶⁾。さらに、Kung と Goddard は、分子会合状態を検討し、アルコールとサルフェートが 1:2 の複合体の存在を示唆した⁵⁷⁾。非イオン界面活性剤の排液が速い泡膜においても、脂肪アルコールを添加することで極めて排液が遅くなることが報告された⁵⁹⁾。

一方、種々の脂肪酸の石けんの泡立ちは pH に強く依存している⁶⁰⁾。至適な pH の存在は、遊離脂肪酸の重要な役割を示唆しており、過脂肪剤との呼び名で皮膚洗浄剤における泡のきめ細かさをコントロールする効果を示す。これは、石けんからできる泡膜が、空気中の炭酸ガスなどにより脂肪酸の膜となる過程で、一定の組成比からなる Acid-Soap と呼ばれるイオン対が弱アルカリ領域で形成されるなど、複雑な現象が関与することによるものである。

5.1.2 アルカノールアミド・アミノオキシド

シャンプーや台所用洗剤などの実用系で最もよく利用されてきた素材である。脂肪酸 (C10~C16) とモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミンの縮合物が一般的である。ジエタノールアミドは水溶性であり、液体洗剤によく用いられ、モノエタノールアミドとイソプロパノールアミドはハイドロトロブと一緒に用いられる。1953 年に初めて報告され、アルカノールジエタノールアミドの分子量の影響が報告された⁶¹⁾。150 ppm 硬度でシャンプーなどの泡立ちを比較すると、効果が小さい順に C10<C12<C14<C16<オレイル<C18 となる。シャンプーの泡立ちからみると、C12 モノエタノールアミドと C12 イソプロパノールアミドは同等であり、C12 ジエタノールアミドより優れてい

Fig. 21 台所用洗剤の泡安定性 (Ca 硬度 300 ppm)

る。Schick らは、アルカノールアミドの効果を CMC の低下能と関連づけて報告している⁵⁶⁾。

アミノオキシドは従来より界面活性能と殺菌力のあることが知られている⁶²⁾。1956 年に発泡ゴム製品の泡沫安定化剤としてジメチルドデシルオキシドアミンの特許が権利化され、液体洗剤の泡沫安定化剤としてもはじめて用いられた⁶⁴⁾。これにより、多くの注目が集まり、多くの製品に組み込まれた。Malson は、脂肪アミノオキシドをライト系液体洗剤、ヘビー系液体および粉末洗剤の泡沫安定化剤への応用研究を行い、Fig. 21 のようにアルカノールアミドとの比較を報告した⁶⁵⁾。シャンプーへの応用は、pH 5.5 以下でアミドは不安定となるが、アミノオキシドは pH 3.5 でも安定であることから好んで使われる。最もよく使われてきたものは、N,N-ジメチルドデシルアミノオキシドと N,N-ジメチルミリスチルアミノオキシドである。

安定化の機構について Kolp ら⁶⁶⁾、Rosen ら⁶⁷⁾ は独自に研究し、同一の結論にいたった。すなわち、 $\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{OH}+$ とアニオン性界面活性剤の強い相互作用をあげ、水素結合により、 $\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{OH}+\text{O}_3\text{SR}$ が生成するものとした。この化合物は、表面に強固に吸着し、密な配向をとるものと考えられた。

5.2 電解質の効果

電解質はアニオン性界面活性剤の泡膜への安定化効果を示す。これは、アニオン-カチオン間の静電引力によって界面活性剤親水基間の反発が緩和され、泡膜が安定化する。Camp らは、ラウリン酸ナトリウム水溶液の泡沫安定性における電解質効果を報告した⁶⁸⁾。カチオン種の濃度およびサイズ、アニオン種のサイズ、およびイオン種の電荷が大きく影響するものとした。リン酸水素二ナトリウム、ピロリン酸四ナトリウム、トリポリリン酸五ナトリウムのような嵩高い電解質には、pH 10 での泡沫

を安定化する効果がある。

また電解質は、泡膜の両面に形成される界面活性剤吸着膜間の電荷反発を中和し、排水を促進した泡膜を不安定化することもある⁶⁹⁾。電解質は界面活性剤と不溶性の複合体を形成するとさらに泡膜を不安定化する⁷⁰⁻⁷²⁾。一般に電解質は、非イオン界面活性剤の泡立ち、安定性にはあまり大きな影響を与えない⁷³⁾。

5.3 微粒子の効果

微粒子が泡膜安定化効果を持つことは以前より知られている⁷⁴⁾。微粒子の効果は、泡膜表面で微粒子が密に吸着することで泡沫中の合一が防げられる。粗粒子を微分散させることで泡膜安定性が向上することも報告され、たとえば、方鉛鉱を安定化剤として用いた場合、900～2,500 メッシュパスの粒子で1分の泡沫寿命が、9,000～12,000 メッシュパスの微粒子では数時間となる。Skylerらは、ドデシルアミン塩酸塩、ABS、ASの泡沫に対してシリカ、酸化鉄(III)粒子に安定化効果があることを報告した⁷⁵⁾。また、Tangらは、SDSの泡沫の安定性におよぼすシリカの効果を報告し、その添加量が増えると安定化効果があり、Fig. 22に示すように粒子径が小さくなるにつれて不安定になることが示された⁷⁶⁾。

5.4 ポリマーの効果

ポリマーは、従来の安定剤が効果を示さない場合や、特別な泡用途での応用に有効である。親水性ポリマーの泡安定化剤として、寒天、アルギン酸ナトリウム、PVAなどが知られている。ポリマーは泡膜表面もしくはバルク粘度を上げることで、泡膜弾性の増加、排水速度の低下を示し、泡膜を安定化させる。Goddardらは、SDSに対するカチオン化セルロース(Polymer JR)の効果を報告している⁷⁷⁾。表面粘度の増加によって泡沫の安定性が増すことを示した。Laiらは、洗浄剤の泡安定化剤

としてヒドロキシグアーガム誘導体を提唱し、USパテントを取得している⁷⁸⁾。水溶性のセルロースセル誘導体に、メチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロースがある。これらポリマーの溶液を加熱すると、ゲル相を呈しこの状態で泡膜を安定にするが、ゲル化温度はポリマー量に依存し、濃度の増加とともにゲル化温度は低下する。これらポリマーの疎水化は、ポリマーの表面吸着性を高め、泡膜の安定化は表面吸着層による機械的安定性の向上によるものである。

バイオポリマーの効果として、食品分野でよく使われている一般的なものは、タンパク質、リン脂質およびタンパク質の複合体である。基本的なバイオポリマーの効果はPooleの総説に詳しいが⁷⁹⁾、タンパク質による気液界面の安定化は、凝集した吸着状態となるため、膜が粘弾性を持つためと説明されている⁸⁰⁾。

5.5 液晶の効果

1972年にFribergらが初めて液晶による泡膜の安定化効果を報告⁸¹⁾して以来、多くの報告が行われてきた⁸²⁾。親油性界面活性剤と炭化水素が作る等方性溶液相に、水を添加してできる液晶相との境界に出現する2相共存領域で安定な泡膜が形成される。この応用例としてシェービングクリームがあり、安定化機構としては、液晶形成による排水の遅延、および気液界面への液晶吸着による表面粘度の増加が提唱されている。また、Petrovらは、非イオン界面活性剤の液晶形成による泡膜の安定化を示した⁸³⁾。

6 おわりに

界面活性剤の液体膜は、希薄系においては液体の粘性が低いことから、表面力とその安定性に大きく寄与する。そのため、液膜厚みにより表面粘弾性や分離圧など安定性に大きく寄与する主因子が変化してくる。しかしながら、濃厚系や高分子物質により安定化した液膜は、そのほとんどがバルク液体の粘弾性の大きさに支配されることとなる。すなわち、液体の粘性が増すことにより、それを変形させるには表面力だけではあまりに非力であることを物語っている。応力とひずみが対をなす弾性力と、変形速度の大きさとひずみが対をなす粘性力が、液膜の安定化を考える主役となる。したがって、本稿で解説した表面力の考えは、実用的観点からは限られた読者の参考となるにすぎないことは否めない。しかしながら、極めて薄い泡膜や瞬間的な表面張力の低下をとまなう製品群などにおいては、やはり界面活性剤の速やかな吸着にとまなう表面力のコントロールが求められる。泡膜に対する総合的な理解を深めることで、機能的に秀でた液体製品が設計できることを確信するとともに

Fig. 22 SDSの泡沫の安定性におよぼす疎水化SiO₂の粒子径の影響

本説が、産業界の皆様への応用における基礎知見としても活用いただけることを願ってやまない。

文 献

- 1) 田村隆光, 表面, **38**, 22 (2000).
- 2) I.B. Ivanov & D.S. Dimitov, *Thin Liquid Films: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York p.379 (1988).
- 3) A. Sheludko, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1**, 391 (1967).
- 4) A.K. Malhotra & D.T. Wasan, *Chem. Eng. Comm.*, **55**, 95 (1987).
- 5) R.J. Pugh & D. Exerowa, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **64**, 67 (1996).
- 6) D. Exerowa, T. Kolalov & K.H.R. Khristov, *Colloids Surf.*, **22**, 171 (1987).
- 7) A.D. Nikolov & D. T. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 1 (1989).
- 8) E. Manev & R.J. Pugh, *Langmuir*, **7**, 2253 (1991).
- 9) V. Bergeron & C.J. Radke, *Langmuir*, **8**, 3020 (1992).
- 10) M.N. Jones, K.J. Mysels & P.C. Scholten, *Trans Faraday Soc.*, **62**, 1336 (1966).
- 11) H.J. Müller & Th. Rheintänder, *Langmuir*, **12**, 2334 (1996).
- 12) A. Prins, C. Arcuri & V.D. Temple, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 84 (1967).
- 13) T. Yamanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 633 (1970).
- 14) K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3441 (1964).
- 15) J. Umemura & T. Kawai, *Can. J. Chem.*, **94**, 62 (1990).
- 16) H.N. Stein, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **34**, 175 (1991).
- 17) A.K. Malhotra & D.T. Wasan, *Chem. Eng. Comm.*, **55**, 95 (1987).
- 18) N.C. Mishra, H.-J. Müller, H. Möhwald & R. Krastev, *Colloids Surf. A*, **282-283**, 92 (2006).
- 19) T. Tamura & Y. Kaneko, *Surface and Interfacial Tension: Measurement, Theory and Applications* (S. Hartland ed.) p. 91, CRC Press, New York (2004).
- 20) D. Exerowa, T. Kolarov & KHR. Khristov, *Colloids Surf.*, **22**, 171 (1987).
- 21) C. Stubenrauch & R. Strey, *Langmuir*, **20**, 5185 (2004).
- 22) R.-H. Yoon & L. Wang, *Colloids and Interface Science Series*, **1**, 161 (2007).
- 23) R.-H. Yoon & L. Wang, *Langmuir*, **24**, 5194 (2008).
- 24) L. Wang & R.-H. Yoon, *Minerals Engineering*, **19**, 539 (2006).
- 25) L. Wang & R.-H. Yoon, *Colloids Surf. A*, **282-283**, 84 (2006).
- 26) L. Wang & R.-H. Yoon, *Colloids Surf. A*, **263**, 267 (2005).
- 27) R.-H. Yoon & B.S. Aksoy, *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 1 (1999).
- 28) L. Wang & R.-H. Yoon, *Langmuir*, **20**, 11457 (2004).
- 29) V.S.J. Craig, B.W. Ninham & R.M. Pashley, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10192 (1993).
- 30) A. Vrij & Th.G. Overbeek, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3074 (1968).
- 31) E. Santini, F. Ravera, M. Ferrari, C. Stubenrauch, A. Makievski & J. Krägel, *Colloids Surf. A*, **298**, 12 (2007).
- 32) C. Stubenrauch & R. Miller, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6412 (2004).
- 33) L. Liggieri, V. Attolini, M. Ferrari & F. Ravera, *J. Colloid Interface Sci.*, **255**, 225 (2002).
- 34) V.B. Fainerman, J.T. Petkov & R. Miller, *Langmuir*, **24**, 6447 (2008).
- 35) D. Beneventi, R.J. Pugh. B. Carré & A. Gandini, *J. Colloid Interface Sci.*, **268**, 221 (2003).
- 36) K.D. Danov, P.A. Krachevsky & I.B. Ivanov, *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, Marcel Dekker, New York, p. 303 (1999).
- 37) I.B. Ivanov & D.S. Dimitov, *Thin Liquid Films: Fundamentals and Applications* (I.B. Ivanov ed.) Marcel Dekker, New York, p. 379 (1988).
- 38) D. Kashiev & D. Exerowa, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 501 (1980).
- 39) D. Exerowa, B. Balinov & D. Kashiev, *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 45 (1983).
- 40) D. Exerowa & D. Kashiev, *Contemp. Phys.*, **27**, 429 (1986).
- 41) T. Kolarov, R. Cohen & D. Exerowa, *Colloids Surf.*, **42**, 49 (1989).
- 42) H.J. Müller & Th. Rheinländer, *Langmuir*, **12**, 2334 (1996).
- 43) C. Stubenrauch, R. Cohen & D. Exerowa, *Langmuir*, **23**, 1684 (2007).
- 44) T. Tamura, Y. Kaneko & M. Ohyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 493 (1995).
- 45) H. Kimizawa & T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **24**, 230 (1951).
- 46) E. Ruckenstein & A. Shama, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 1 (1987).
- 47) D.T. Wasan, A.D. Nikolov, L.A. Lobo, K. Koczó & D.A. Edwards, *Progr. Surf. Sci.*, **39**, 119 (1992).
- 48) D.O. Shah, N. F. Djabbarab & D. T., Wasan, *Colloid Polym. Surf.*, **256**, 1002 (1978).
- 49) 清宮 懋, 油化学, **42**, 719 (1993).
- 50) T. Tamura, Y. Kaneko & M. Nikaido, *J. Colloid Interface Sci.*, **190**, 61 (1997).
- 51) T. Tamura, T. Takeuchi & Y. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 112 (1998).
- 52) K.-Y. Lai & N. Dixit, *Foams*, Marcel Dekker, New York, p. 315, (1996).
- 53) A.G. Brown, W.C. Thuman & J.W. McBain, *J. Colloid Interface Sci.*, **8**, 491 (1953).
- 54) G.D. Miles, L. Shedovsky & J. Ross, *J. Phys. Chem.*, **49**, 93 (1945).
- 55) L. Shedlovsky, J. Ross & C.W. Jakob, *J. Colloid Interface Sci.*, **4**, 25 (1949).
- 56) M.J. Schick & F.M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1062 (1957).
- 57) H.C. Kung & E.D. Goddard, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3465 (1964).
- 58) W.M. Sawyer & F.M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3511 (1964).
- 59) P. Becher & A.J. Del Vecchio, *J. Phys. Chem.*, **62**, 159

- (1958).
- 60) G.D. Miles & J. Ross, *J. Phys. Chem.*, **48**, 280 (1944).
 - 61) J. Krichevsky & H.L. Sangers, *ISI Congr. Mondial Detergence et Prods. Tensioactifs, Paris*, **1**, 133 (1954).
 - 62) U. S. Patent 2, 169,976 (1939); U. S. Patent 3,001,945 (1951).
 - 63) U. S. Patent 2, 169, 676 (1961).
 - 64) Belgian Patent 603, 337 (1961).
 - 65) T.P. Matson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 640 (1963).
 - 66) D.G. Kolp, R.G. Laughlin, F. P. Krause & R.E. Zimmerer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 51 (1963).
 - 67) M.J. Rosen, D. Friedman & M. Gross, *J. Phys. Chem.*, **11**, 3219 (1964).
 - 68) M. Camp & K. Durham, *J. Phys. Chem.*, **59**, 993 (1955).
 - 69) R.L. Bendure, *Tappi*, **58**, 83 (1975).
 - 70) M. Baviere, B. Bazin & R. Aude, *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 580 (1983).
 - 71) J.M. Peacock & E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 548 (1980).
 - 72) R.S. Kumar & G. Bhat, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 556 (1987).
 - 73) H. Scoff, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1058 (1988).
 - 74) Z. Hoffman, *Physik Chem.*, **83**, 385 (1913).
 - 75) L.D. Skryler, V.V. Sviridev, F.L. Molochnikova & L.A. Kuzumia, *Zh. Prill Khim (Leningrad)*, **47**, 797 (1974).
 - 76) F.Q. Tang, Z. Xiao, J.A. Tang & L. Jiang, *J. Colloid Interface Sci.*, **131**, 498 (1989).
 - 77) E.D. Goddard & R.B. Hannan, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 73 (1976).
 - 78) U. S. Patent 4, 877, 546 (1989).
 - 79) S. Poole, *Int. J. Food Sci. Tech.*, **24**, 121 (1989).
 - 80) A. Vrij, *Discuss Faraday Soc.*, **42**, 23 (1966).
 - 81) S. Friberg & S. I. Ahmed, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 175 (1971).
 - 82) S. Friberg, *Advances in Liquid Crystals*, Academic Press, p. 149 (1978).
 - 83) A.G. Petrov & S. Naidenova, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **1**, 283 (1980).