

泡の安定化と消泡機構に関する考察

Consideration on Foam Stabilization and Defoaming Mechanism



SD 研究所
第2研究部
青木健二
Kenji
Aoki

1. はじめに

“泡”は、洗剤やシャンプーといった日用品を使用する際に見慣れた現象であり、また、消火器や食品産業といった工業分野で技術的に有効利用されているものでもある。しかし、塗料分野においては様々な不具合を引き起こすため好まれることはない。例えば、塗料製造や缶詰め工程では、振とう、攪拌、注入といった機械的な要因により泡が発生する。また塗装やその後の乾燥から塗膜形成過程では、循環、衝突といった機械的な要因のほかに、加熱、焼付といった物理的な要因によっても発生する。この泡が、塗料製造中の障害や品質低下の原因となることがある。

塗料を構成する原材料をみると、界面活性構造を持つ物質（例えば界面活性剤）は泡の界面に吸着され易く安定化するのとは周知のことである。近年、塗料の水性化が進み、塗

料中に界面活性剤が含まれる場面は増えており、泡に対する対策は必要不可欠なものである。塗料製造や塗装工程において、できる限り泡の発生を抑えるための工夫はなされているが、塗料配合についても泡に対する不具合を最小限にとどめ、かつ塗膜欠陥を発生させない消泡剤を見つけ出し添加する手段が多く取られているのが現状である。

本稿では、泡についての理解を深めることを目的に、泡の発生から安定化機構及び消泡剤の種類とその機構について事例を交えて解説する。

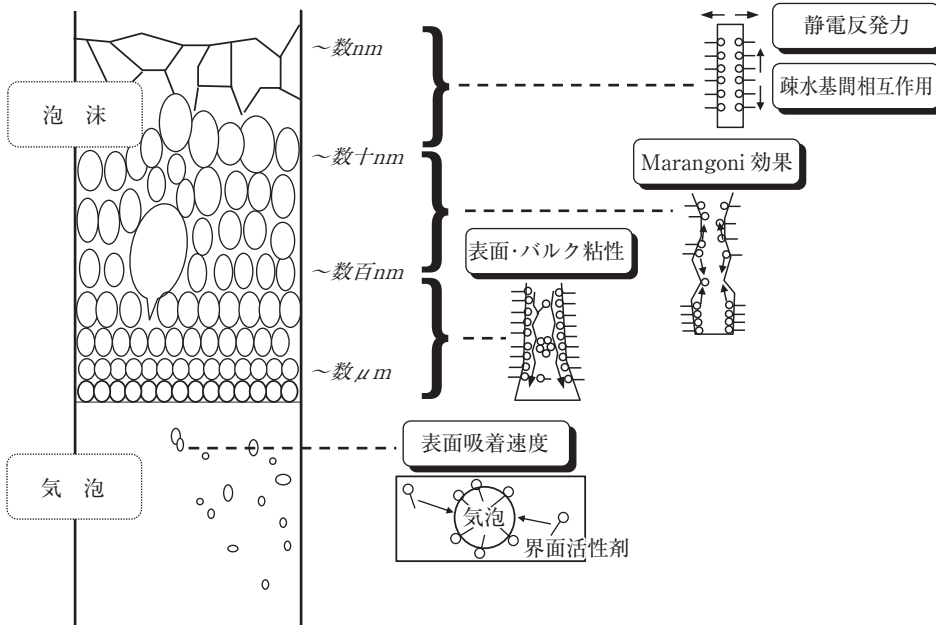
2. 泡について

2.1 泡の分類

泡は、大きく「気泡」と「泡沫」に分類される。気泡は、液体や固体中にある気体の粒子のことであり、泡沫は多数の気泡が液体上面に浮上し塊を形成したものである。例えば、水の中に洗剤を垂らし軽く混ぜると泡が立つが、液体中にある泡が気泡、表面に立つ泡が泡沫である。気泡はMicro-foamとも呼ばれ一層の界面活性剤層で覆われており、泡沫はMacro-foamとも呼ばれ二重の界面活性剤層で形成されたものである。

2.2 泡沫の安定性と起泡性

泡の状態と作用する因子の概念図を図1に示す^{1), 2)}。泡は発生してから消えてなくなるまでに多くの因子が働き刻々と変化するものである。例えば、メスリンダーに種々の界面活性剤水溶液を入れ振とうさせると、泡立ち量や泡が消えるまでの時間にそれぞれ違いが見られる。これは、泡立ちやすさと泡の消えにく



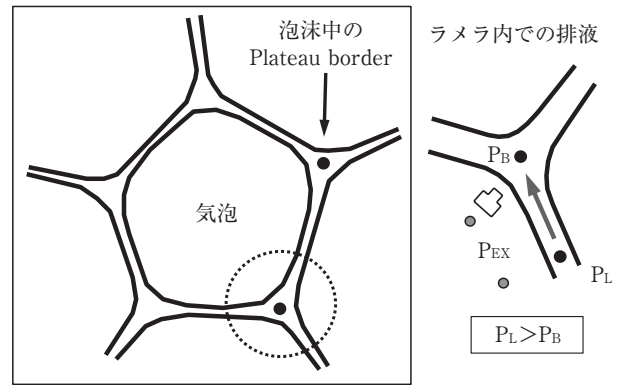
(田村隆光：“最新・界面活性剤の機能創製・素材開発・応用技術”, p. 187 より転載)

図1 泡の状態と作用する因子¹⁾

さを区別する必要があることを示唆するものである。ここでは、泡の立ちやすさを起泡性、泡の消えにくさを泡沫の安定性とする。

まず、泡沫の安定性について述べる。泡沫の安定性に及ぼす要因は図1にも示されているが、泡沫内にある薄い泡膜（ラメラとも呼ばれる）の粘弾性が、泡沫の安定性に大きく関わることになる。以下いくつか説明を加える。

プラトー境界への液体の流れの考え方を図2に示す。泡膜内の液体は、重力による下方への流れが生じる。また、泡が接しているプラトー境界（Plateau Border）では、泡膜表面が凹となっているため負の圧力をもち液体の流れ込みが起こる。これを排液といい、この効果により泡膜はより薄くなるが、液体粘度が高ければ排液を遅らせることになるため泡膜は安定化する。



(田村隆光：“最新・界面活性剤の機能創製・素材開発・応用技術”，p.189より転載)

図2 プラトー境界への液体の流れ¹⁾

泡膜表面の粘弾性については、図3に示すGibbs弾性とMarangoni効果が知られている³⁾。泡膜は、泡沫中で排液などにより変形を受け、泡膜の厚みや吸着物質（以下、界面活性剤とする）の存在状態は異なることになる。Gibbs弾性は、泡膜が引き伸ばされた時に界面活性剤濃度が低下し表面張力が高くなったときに、この変形を引き戻そうとする表面張力勾配の弾性力であり、この値が大きいと泡膜が安定化する。Marangoni効果は、泡膜が引き伸ばされた表面で界面の界面活性剤濃度勾配が生じ、この表面張力差を補うために表面張力の低いところから高い方へと界面活性剤の移動が起こることであり、この効果が大きいと泡膜が安定化する。

一方、起泡性は一定体積の気体から生成される気泡量の程度と考えられる。液体中に気泡が発生する過程をみると気泡の表面張力を下げ、いかに多くの泡を発生させられるかが重要となる。ここで、ノニオン系界面活性剤の水溶液濃度を変動させた時の泡の体積（泡立ち量）と静的及び動的表面張力の関係を図4に示す。泡の体積は、一定量の界面活性

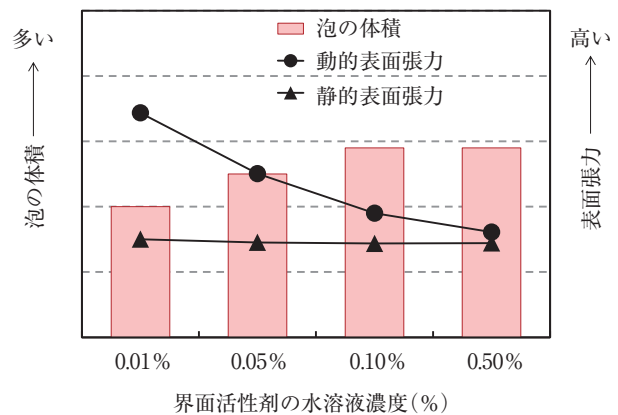


図4 泡立ち量と表面張力

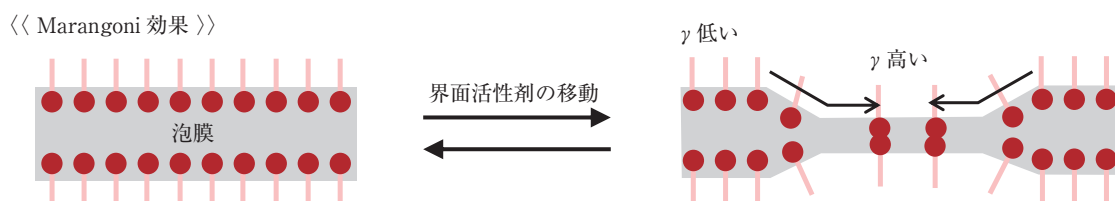
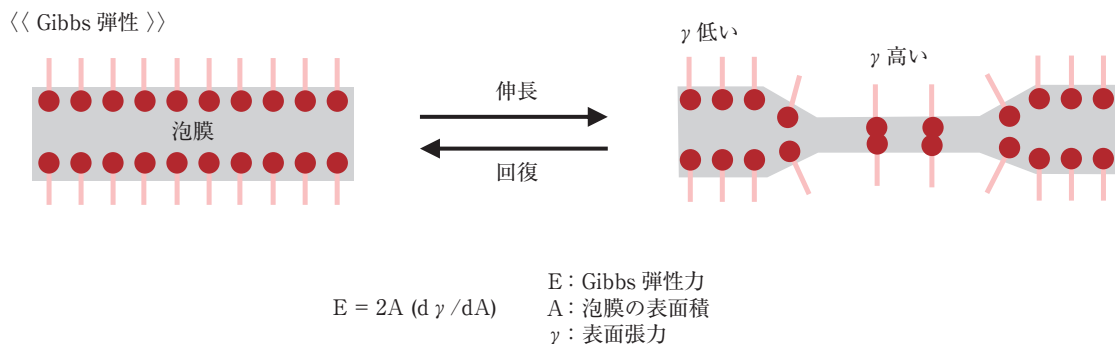


図3 Gibbs弾性とMarangoni効果

剤水溶液をメスシリンダーに滴下した直後の泡の体積であり、**図5**の方法で測定した。静的表面張力は白金を用いたリング法にて測定し(**図6**)、動的表面張力は最大泡圧法により測定した(**図7**)。最大泡圧法は、界面活性剤の吸着挙動解析によく用いられる測定方法であり、ここでは気泡生成時間0.03 sでの値を記した。動的表面張力装置は、英弘精機株式会社製 SITA t60を用いた。以下、リング法により得られた表面張力を静的表面張力、最大泡圧法により得られた表面張力を動的表面張力と記載している。動的表面張力が低いと泡の体積量は多くなる傾向にあり、界面活性剤がより速く気泡へ配向し表面張力を下げるほど起泡性は高いことが分かる。

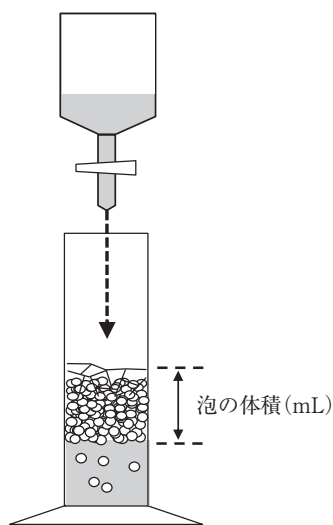
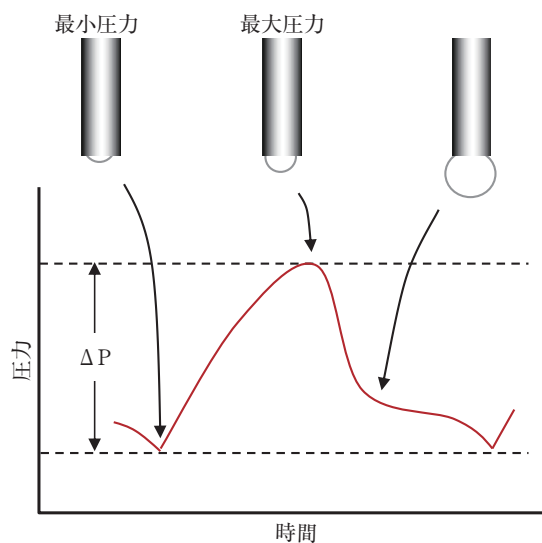


図5 消泡性試験方法

3. 消泡技術

3.1 消泡機構

気泡の発生から泡沫の安定化までを上述したが、泡による不具合を軽減するためには泡を発生させにくくし、かつ発生した泡を不安定化させればよいことは明らかである。したがって、泡を安定化する界面活性剤を泡膜から取り除くもしくは他の物質に置換すればよい。つまり、置換された物質自身は薄膜を安定化しない性質を持つことが必要である。そこで、一般的に「消泡剤」と呼ばれる添加剤が使用されることになる。



$$\gamma = \frac{\Delta P \times r}{2}$$

γ : 表面張力
 ΔP : 圧力差
 r : キャピラリー半径

図7 最大泡圧法の測定原理

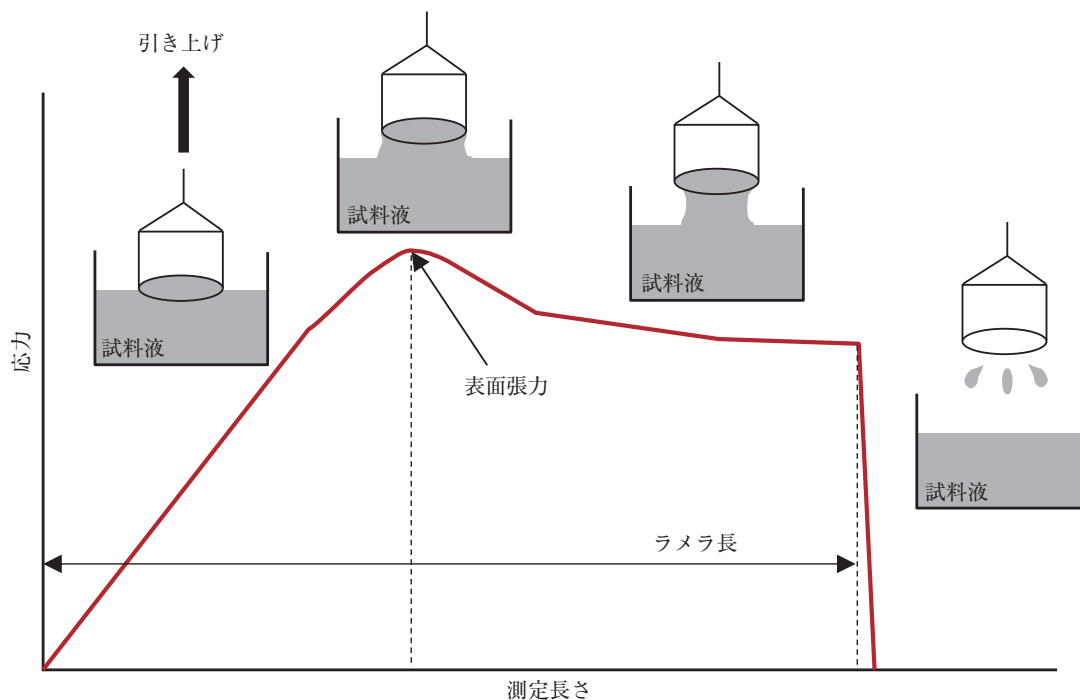


図6 リング法による測定

消泡機構は種々あるが、一般的な消泡剤の作用機構を図8に示す^{4), 5)}。液体中に存在する消泡剤が泡膜に濡れ押し広げるように拡張することで、泡膜を薄膜化し破泡させる(図8(a))。ここで、消泡剤が泡膜へ濡れて拡張することを考えると、まず消泡剤が泡へ吸着し濡れるためには消泡剤と液体との界面張力(γ_{DL})が低い必要がある。さらに消泡剤が拡張していくためには消泡剤の表面張力(γ_D)が低い必要があり、消泡剤の表面張力が低いほど拡張力が増加し消泡効果は増大することになる(図8(b))。消泡剤は、気泡や泡沫の界面に配向し、機能付与させる効果を生じるため、消泡剤の表面張力あるいは塗料に添加した際の表面張力を把握することが必要となる。

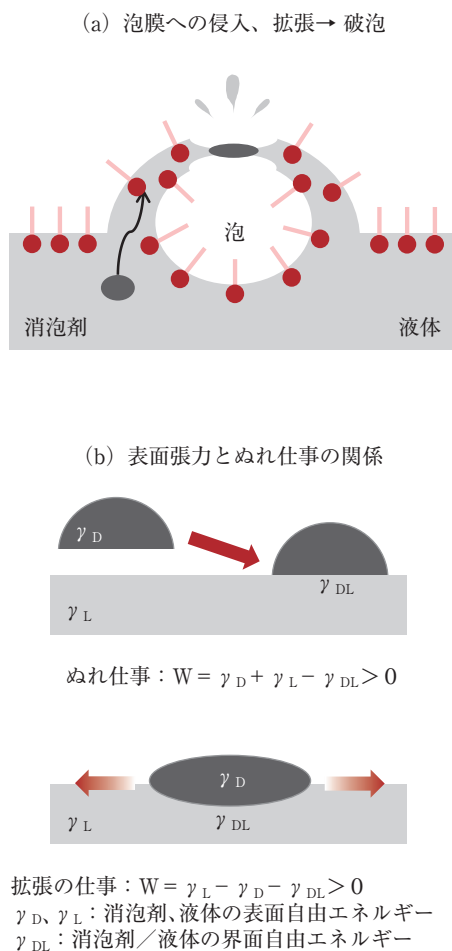


図8 消泡剤の作用機構

3.2 消泡剤の種類

水系消泡剤の構成成分を図9に示す。構成成分で大別すると、シリコン系、ポリエーテル系、鉱物油系があるが⁶⁾、さらに疎水性粒子、界面活性剤、溶剤等の組み合わせや製品性状により多種多様な消泡剤が市販されている^{7), 8)}。適用分野や塗料タイプに合わせ、種々の消泡剤が使い分けられて

いるが、適用に関する分けは明確化されていない。このため実際の使用状況下で試験を行い、消泡効果と他の性能に悪影響を及ぼさない消泡剤を選定し適用されるが、多大な工数がかかることも少なくない。

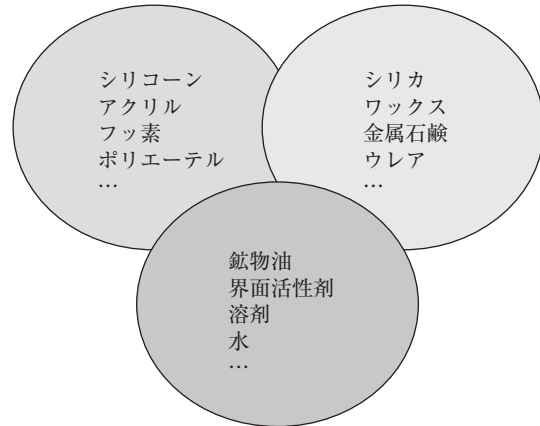


図9 消泡剤の構成成分

4. 消泡剤の評価方法と測定結果及び考察

水系消泡剤の消泡効果を評価する方法として、ノニオン系界面活性剤水溶液を用いた試験方法と測定結果を述べる。ノニオン系界面活性剤水溶液に各種水系消泡剤を添加した試験液を用い、消泡性試験、界面特性測定を行った。

4.1 試験液作成方法

ノニオン系界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(HLB=14)を用いた。0.05%の界面活性剤水溶液を作製し、ここに各種消泡剤を所定量添加しディスパーを用いて10分間攪拌したものを試験液とした。

4.2 消泡性試験方法

消泡性試験は、図5に示した方法を用いた。滴下ロートに試験液を一定量入れ、滴下ロートの下部にセットしたメスシリンダーに流速7 mL/sで滴下させた。泡の体積は液面と泡面の差を読み取り、試験液が全て滴下終了した直後の泡の体積 L_0 と、1分後の泡の体積 L_1 を測定した。

4.3 界面特性測定方法

表面張力の測定方法は多々あるが、塗料分野では、リング法、プレート法、懸滴法により塗料の表面張力が測定されることが多く、測定時間域の長い測定方法が用いられる。図6に示したリング法は、塗液表面から白金リングを引き離す際の応力を計測する方法であるため、試料によっては液が長く引き伸ばされる場合がある。この長さをラメラ長と呼ぶ。したがって、ラメラ長は泡膜の安定性に対して一定の相関性があり、指標とすることもできる。

また、2.2節の起泡性のところで既に述べたが、界面活性剤は非常に短時間で界面へ吸着するために、動的な表面張力の把握が重要である。最大泡圧法は、液体中に連続的に気泡を発生させ、その気泡にかかる圧力から表面張力を算出するものであり、気泡生成時間を変動させることで極めて短い時間域での吸着挙動を把握できる測定方法である。最大泡圧法では、条件によっては界面活性剤と共存する試験液中の消泡剤の動的挙動が把握できると考えた。本稿では、界面特性測定方法として、時間域の長い領域の表面張力が測定できるリング法と、それよりも時間域の短い領域の表面張力が測定できる最大泡圧法を用いて測定を行った。

4.4 測定結果及び考察

19種類の水系消泡剤についての消泡性試験結果を図10に示す。消泡剤なし(界面活性剤水溶液のみ)では、滴下終了直後の泡の体積 L_0 も多く、1分後の泡の体積 L_1 にも変化がなく、安定した泡沫が大量に発生している。これに対し各種消泡剤を添加すると、泡の体積量は減少する傾向にあるがその消泡効果に大きな差があることが分かった。

ここでは、消泡性試験での泡の体積と界面特性測定結果について考察した。静的表面張力と泡の体積 L_0 の関係を図11に示す。消泡剤を添加した試験液の静的表面張力は、おおむね消泡剤なしの試験液よりも低い値を示しているが、泡の体積 L_0 との相関はみられなかった。消泡剤に必要な特性として低い表面張力を有することは前述した(図8)が、消泡剤が泡膜に侵入し拡張するための速度的な要因が捕らえられていないためと考えている。

次に、ラメラ長と泡の体積 L_0 の関係を図12に示す。この2つのパラメーター同士の相関性は高くないが、泡の体積量が多かつラメラ長が短い領域は存在しないことが分かる。また一方で、泡の体積量が少かつラメラ長が長い領域は存在する。そこで、泡の消えにくさという観点から、泡の体積

L_1 と L_0 の比(L_1/L_0)を泡沫の安定性と考え、ラメラ長との関係を図13に示す。ラメラ長が長いほど泡沫の安定性(L_1/L_0)は高くなることから、ラメラ長は図12に示した泡の立ちやすさではなく泡沫の安定性を示す指標であることが確認できる。

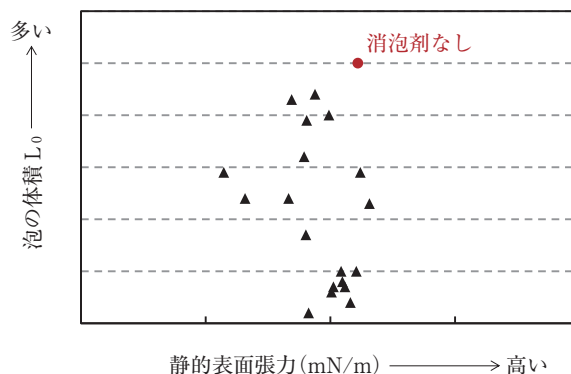


図11 リング法測定結果-1

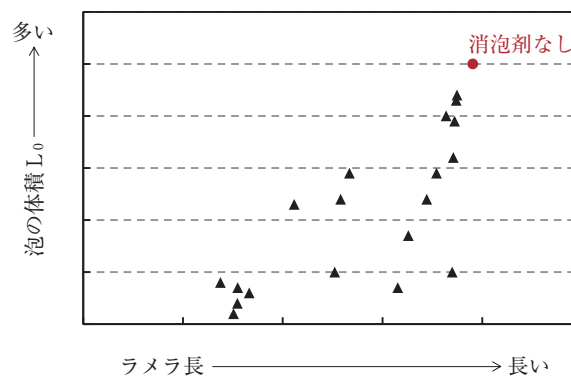


図12 リング法測定結果-2

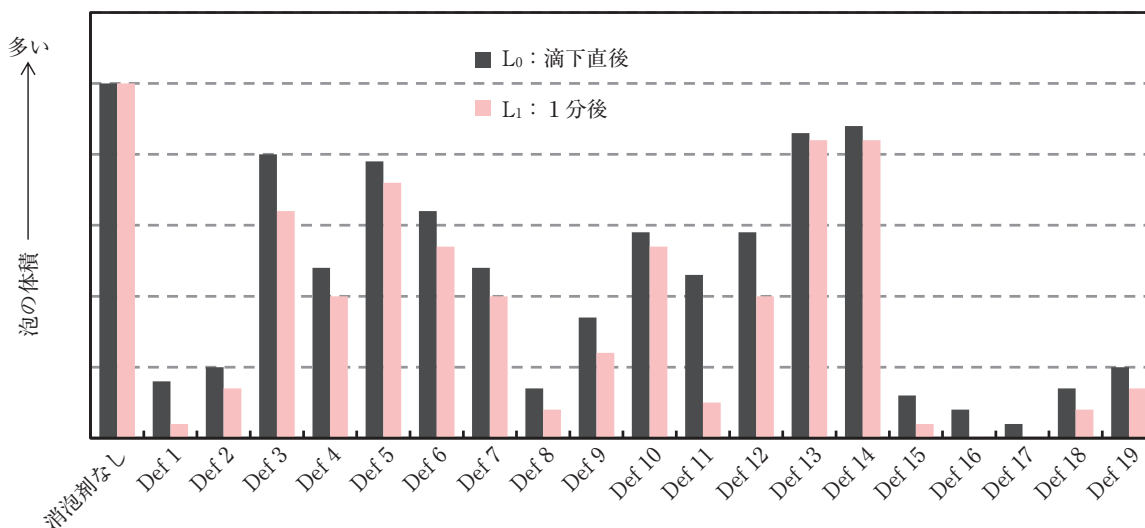


図10 消泡性試験結果

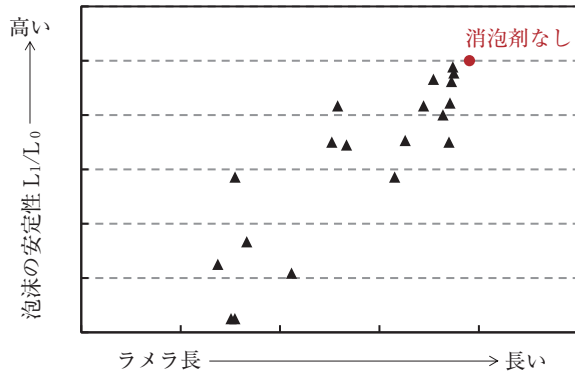


図 13 リング法測定結果-3

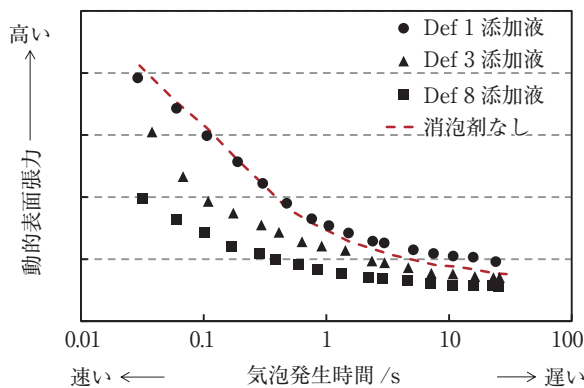


図 14 最大泡圧法測定結果例

最大泡圧法測定結果例を図14に示す。横軸は気泡発生時間であり短いほど動的な環境ということになる。最大泡圧法の測定では、消泡剤なしの試験液に対し各種消泡剤を添加した試験液の動的表面張力を比較することで、消泡剤の気泡への吸着挙動が把握できると考えている。各種消泡剤を添加した試験液の結果を大別すると、Def1 添加液のように消泡剤なしと同様な挙動をとるもの、Def3 や Def8 添加液のように消泡剤なしよりも動的表面張力が低くなるものに集約できることが分かった。Def1 添加液は、動的表面張力が消泡剤なしの試験液と同一であることから、消泡剤よりも界面活性剤の気泡への吸着が支配的であると考えられる。一方、Def3 や Def8 添加液は、特に気泡発生時間の短い領域の動的表面張力が消泡剤なしよりも低くなることから、界面活性剤よりも消泡剤成分が速く気泡へ吸着していると推察される。このように、最大泡圧法による測定は液中に発生した泡、つまり気泡に対する消泡剤の作用を評価できると考えているが、今回の検討では動的表面張力と消泡性試験結果との相関はみられていない。動的表面張力が低いものは消泡剤が気泡界面に配向していると推測するが、消泡させるまでには至らないためと考えている。今後、さらに詳しい検討により消泡剤の有効な評価方法になればと期待している。

5. おわりに

泡に焦点を当て、泡の発生から消滅するまでに関わる様々な物理的要因について述べ、消泡剤の評価方法についての一例を紹介した。

泡の起泡性や泡沫の安定性に関する評価方法は他にも多くあり、泡の観察技術や泡膜の特性を評価する研究事例も報告されており^{9), 10)}、塗料分野でも参考になることは多々あると思われる。

塗料技術者にとって、泡に対する対策法としての消泡剤の適用は常套手段であるが、泡の本質を知ることでもた別の発想が出てくるかもしれない。本稿が、塗料開発や設計の場面においてお役に立てば幸甚である。

参考文献

- 堀内照夫、鈴木敏幸：“最新・界面活性剤の機能創製・素材開発・応用技術”、p.186、技術教育出版社(2005)、ISBN:4-907837-12-7
- 田村隆光：“泡のメカニズムと制御技術”、工業技術会(2011)、p.104
- 石井淑夫、田村隆光、塚田隆夫、辻井薫：“泡のエンジニアリング”、p.19、テクノシステム(2005)
- 辻井薫：“応用界面・コロイド化学ハンドブック”、p.681、NTS(2006)
- 井本稔：“表面張力の理解のために”、高分子刊行会(1992)、p.191
- 特開 2013-144286(サンプロコ)
- “消泡剤(水系用)”、ビックケミー・ジャパンホームページ、http://www.byk.co.jp/products/paint_ink/function/42_12.html(参照 2014/6/18)
- “コーティング用(水用)”、サンプロコ株式会社ホームページ、<http://www.sannopro.co.jp/document/frame-a1.htm>(参照 2014/6/18)
- A.Monsalve, R.S.Schechter: J Colloid Interface Sci, **97**, 327-335 (1984)
- C.G.J.Bisperink, A.D.Ronteltap, A.Prins: Adv Colloid Interface Sci, **38**, 13-32(1992)