

1. 泡の生成

1.1 泡の生成から消失まで

泡は液体または固体の中に気体が分散した系である。気体が液体に包まれて浮かんでいる状態を気泡(bubble)といい、気泡間に泡膜が形成されているような状態を泡沫(foam)という。

図1に理想的な泡沫と分散気泡の発生過程を示す¹⁾。図1を図の下方から見ていくと、まず界面活性剤溶液中にガスボンベより気体を送ることにより、球形気泡を生じる。球形気泡の周りに多量の液体がある状態では、分散している気泡間の引力が強くないので、気泡同士は離れて存在しているが、気泡の量が増え気泡同士が密接してくると、気泡は球形から多面体型の泡沫に形状を変化させ、気泡間に泡膜を生じるようになる。気泡間に泡膜が形成された状態では、図2に示すプラトー境界(Plateau border)²⁾と呼ばれる接合部ができる。プラトー境界では、気/液界面が液体部に向かって凸になっているため、隣接する泡沫との曲率には大きな差がある。プラトー境界は大きな負の曲率を持つため大きな負の圧力を持ち、泡沫部では曲率が小さいため圧力も小さくなる。このようにプラトー境界では、プラトー境界液体部の圧力が平面膜部の圧力よりも毛管圧分だけ低くなるため、平面膜部の液体はプラトー境界に向かって流出(排液)し、平面部の薄化(薄膜化)が起こる。この状態が進行することにより、泡膜が壊れ、泡は消失することとなる。

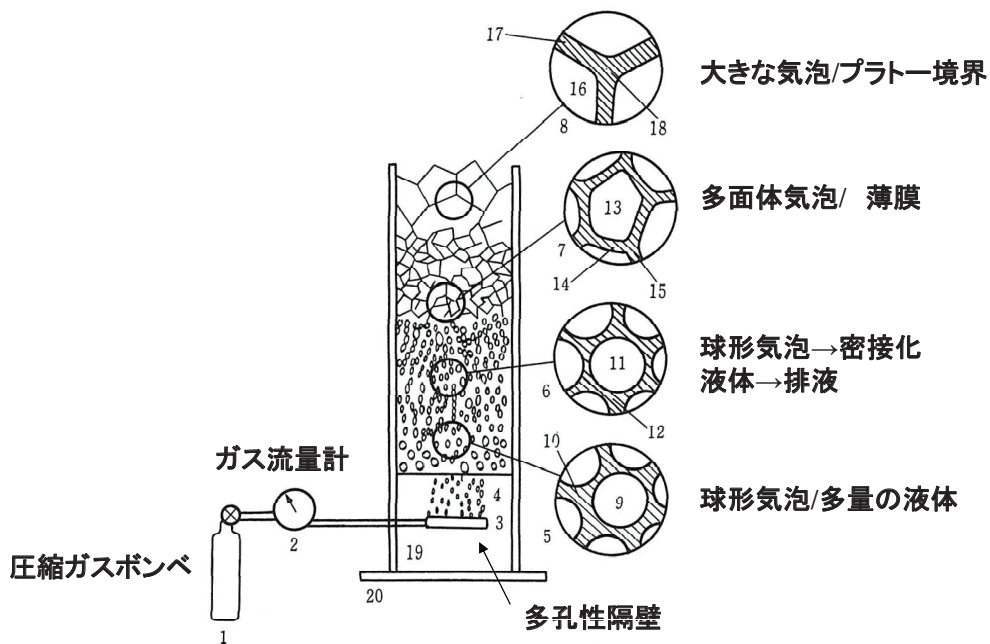


図1 理想的な泡沫と分散気泡の発生過程

2. 泡の安定性

2.1 泡の評価方法⁴⁾

泡の評価は起泡力と泡沫安定度から行われるのが一般的である。起泡力(Foaming Power)は泡立ちやすさの評価であり、試験液(ほとんどの場合が界面活性剤水溶液)に対し、振とう、攪拌、液体の注入、送気等を行なった直後に生成した泡沫の容積や高さで評価する。

一方、泡沫安定度(Foam Stability)は泡寿命の評価であり、試験液に対し上記の操作を行なった後、一定時間経過後の泡沫容積や高さで評価する。

界面活性剤水溶液の中には、起泡力は高いが泡沫安定度が低いものがあり、起泡力と泡沫安定度の両者が高いものが、一般的には起泡性の高い界面活性剤であると評価される。以下に代表的な泡の評価方法を示す。

① ロスマイルス法(Ross-Miles Method)

図3にロスマイルス法の測定装置を示す⁵⁾。Bのシリンダーに試験液50mlを入れる。Aには同じ試験液200mlを入れる。Aのコックを開け試験液を流下させると、流下した液がBの試験液と衝突することにより、泡が発生する。通常は液の流下が終わった直後の泡の高さ(起泡力)と流下終了から5分後の泡の高さ(泡沫安定度)を測定し評価する。

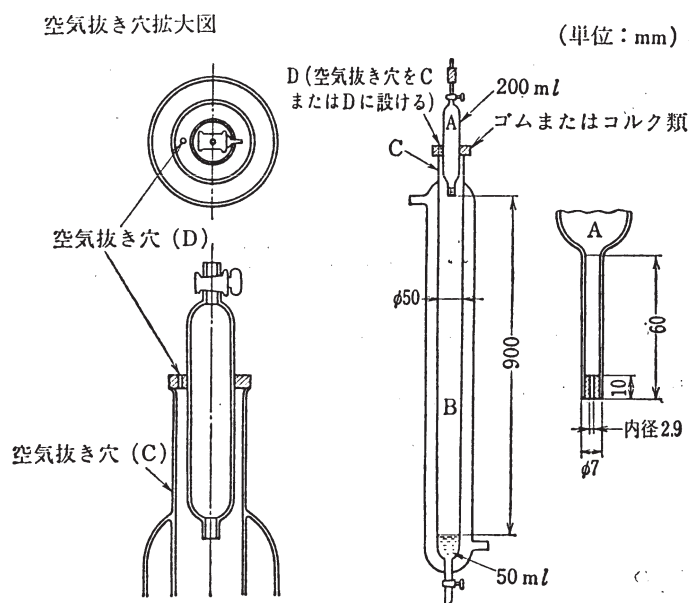


図3 ロスマイルス法測定装置

2.3 マランゴニ(Marangoni)効果

泡沫の生成から消失の過程において、泡膜が薄化されると、泡膜内の液中には界面活性剤分子が少ないため、元の表面や周囲よりも表面張力が高くなる。泡沫はこの局所的な高い表面張力に対して、表面張力の小さい部分を引き寄せ元の状態に戻ろうとする傾向を示すが、これをマランゴニ効果という¹³⁾。例をあげると、ビール、サポニン水溶液、またはたんぱく質溶液などの泡沫の安定性は、マランゴニ効果によるところが大きいといわれている。しゃぼん玉の表面で縞模様の流動が見られる現象があるが、これもマランゴニ効果によるものである。

泡膜の厚さが 200 ~ 300 Å 程度になるとマランゴニ効果が働かなくなり、泡は速やかに破壊される。そのため、泡沫の安定性には泡膜の弾性(表面粘性に関連)が必要であると考えられる。

2.4 膜弾性に関する Gibbs の説

泡膜の弾性に関し、以下の式からなる Gibbs の説がある¹⁴⁾。

$$E = 2A(dr/dA) T, N1, N2$$

E : 膜弾性 A : 表面積 r : 表面張力 T : 温度 $N1, N2$: 系の成分に関する因子

ここで膜弾性 E は膜の変形に対する抵抗性の傾向を示すものと定義される。膜表面に吸着している界面活性剤を有する膜を引き伸ばすと、引き伸ばされた面での界面活性剤濃度が減少して表面張力が増大し、より引き伸ばすのに要する仕事量が大きくなる。逆に膜の収縮では界面活性剤濃度が増大して表面張力が減少し、より一層の収縮を妨げる。不純物を含まない純液体では $E=0$ となるため、これが純液体では泡立たない理論的根拠となっている。

2.5 泡沫に関する安定性の評価法⁴⁾

泡沫の有する性質について、排液状態、気泡径の分布および泡沫粘弾性といった観点を指標とした、以下のような評価方法がある。

① 排液状態の測定

排液速度の直接測定法としては、攪拌法による泡生成後に底部の栓を開けて排液をシリンダーに受け、時間に対する量変化を測定する方法¹⁵⁾、送気法における泡生成後の経時による排液重量を測定する方法¹⁶⁾などがある。また、泡沫における水分量分布の時間変

4.4.2.2 シリコーン系消泡剤⁴⁸⁾

シリコーンはケイ素原子と酸素原子が繰り返し結合したシロキサン結合を主鎖とする。側鎖にメチル基を有するポリジメチルシロキサンは、2個のメチル基を有するシロキサン結合の繰り返し単位からなるポリマーであり、最も一般的なシリコーン系消泡剤およびその原料として使用される。シリコーン系消泡剤の特徴を以下に示す。

① 表面張力が低く、かつ水との界面張力も低い

シロキサン結合はケイ素原子と酸素原子との電気陰性度の差により分極しており、約50%のイオン性を有すると言われている。このシロキサン結合の分極とともに、その結合は非常に柔軟であることから、主鎖が親水基、側鎖が疎水基として働き、界面活性剤的な挙動を示す。ポリジメチルシロキサンでは、ある程度の重合度以上で表面張力が低く、かつ水との界面張力も低くなるといった強い界面活性能を示し、泡膜への吸着性、侵入性、拡散性に優れ、良好な消泡効果を発揮する。

② 多くの物質、溶剤に不溶または難溶

泡膜を形成する界面活性物質による可溶化が起こり難く、少量で抑泡性を示す。

③ 水系および非水系での溶解性を制御できる

各種の官能基(疎水基、極性基、反応基)について変性が可能。官能基を変えることで水系、非水系を問わず、広範な系で適切に機能する消泡剤を提供できる。

④ 表面の粘弾性が低く、泡膜の不安定化に寄与する

水系では過剰に添加しても泡膜の粘弾性を上昇させることがない。

⑤ 化学的に不活性

シロキサン結合は炭素-炭素結合よりも結合力が強いため、耐熱性に優れる。中性領域では150℃程度まで安定である⁴⁹⁾。低温から高温まで広範囲で液状を保ち、粘度以外は温度による特性変化が少ないため、幅広い条件で使用可能である。食品用途でも使用可能なものがある。

シリコーン系消泡剤の種類と特徴を表5に示す⁴⁸⁾。消泡剤の剤形としてオイル型、溶剤型、粉体型等があるが、水系ではオイルまたは粉体単体よりもオイルに固体粒子(一般的には疎

水化シリカ)を配合したコンパウンド型の方が有効であるとされている。

表 5 シリコーン消泡剤の種類と特徴

種 類	組 成	用 途	特 徴
オイル型	ポリジメチルシロキサン	非水系一般	食品添加物(粘度による)
	トリフルオロプロピルシリコーン	非水系 (シリコーンが溶解す系)	低溶解性、耐薬品性
	有機変性シリコーン	非水系、水系	分散性、相溶性改良、 界面活性のコントロール
溶剤型 (ディスパージョン)	シリコーンオイル、溶剤	非水系、水系	低粘度、分散性改良
コンパウンド型	シリコーンオイル、 疎水化シリカ、添加剤	非水系、水系	破泡性、抑泡性、 食品添加物(粘度による)
エマルション型	コンパウンド、乳化剤、添加剤、 水	水系一般	汎用性、破泡性、 ハンドリング性、 食品添加物(組成による)
自己乳化型	コンパウンド、 シリコーン系活性剤、添加剤	水系、高せん断、高温、 強酸、強アルカリ系	高安定性、相溶性、抑泡性
粉体型	コンパウンド、乳化剤、 ボディ化剤、添加剤	粉体とのブレンド (粉末洗剤など)	水などの液体を含まない 食品添加物(組成による)

図 21 にオイルレンズブリッジによる消泡機構を示す⁵⁰⁾。これは消泡剤としてオイルを用いた例であるが、泡膜中の油滴は泡膜の薄化過程において、泡膜の両表面で不安定なオイルレンズブリッジを形成する。このオイルレンズブリッジは泡膜の表面を排斥する(Bridging-dewetting)か、または引き伸ばされオイルの消耗部分から破断する(Bridging-stretching)かにより、泡膜を短時間のうちに壊す。このオイルレンズブリッジ形成に必要な気液界面への侵入プロセスは、自発的には行なわれないことが確認されており、オイル表面と泡膜表面間の反発力を克服する必要がある。Garrett によれば固体粒子の主な役割は油滴の侵入を補助するものとされ、固体粒子がない場合、油滴は泡膜の表面に侵入できず消泡剤としての機能を失うか、または消泡するために長い時間を要するようになると考えられている⁴⁸⁾。

また、コンパウンド型消泡剤はオイル型に比べ、固体粒子表面の鋭角な凸部による歪みにより、泡膜が厚い状態で消泡効果を発揮することができるため、より効率的であることも知られている⁴⁸⁾。