

高膨張泡剤の研究 (第3報)

渡 辺 勝 志*

1. ま え が き

第2報で、A剤、T剤が泡安定度においてすぐれており、また22℃～23℃以上の温度においていちぢるしく低下することを示した。その欠点を改善すべく、A剤T剤にその原料であるラウリルアルコールを添加した所、いちぢるしく安定し温度上昇に対しても強いことが分った。

引続き、A剤、T剤およびラウリルアルコールの混合比を種々に変えて実験を行なった。また、他の界面活性剤、溶剤エチルセロソルブ等を混合して、高発泡消火装置用ラインプロポーションナーを使用でき、低温度(氷点下)でも貯蔵可能な泡剤を調合し実験を行なった。その結果を報告する。

2. 実験期間

昭和42年9月14日～10月30日

3. 界面活性剤、溶剤および添加剤

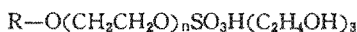
(1) 界面活性剤

ア) ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム (A剤) $R-OSO_3NH_4$

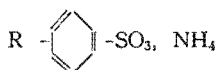
イ) ラウリルアルコール硫酸エステルトリエタノールアミン (T剤) $R-OSO_3HN(C_2H_4OH)_3$

ウ) ポリオキシエチレンアルキルサルフェートソーダ (C剤) $R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$

エ) ポリオキシエチレンアルキルサルフェート、トリエタノールアミン (OT剤)



オ) アルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム (M剤)



(2) 溶 剤

エチルセロソルブ

(3) 添 加 剤

ラウリルアルコール

4. 実験内容

(1) 泡安定度測定

泡安定度測定装置は第2報に同じである。測定項目は泡半減時間、 $\frac{1}{2}$ 流水時間

(2) 低温度時の白濁沈澱状況観察

100cc三角フラスコに泡剤100ccを入れて、温度計をさし込み、冷蔵庫で冷しながら温度と泡剤の白濁沈澱状況を観察した。なお、三角フラスコは金属板の上に直接置くと底面のみ冷るので、冷蔵庫内に布を敷き、その上に置いた。

5. 実験結果および考察

(1) A剤に対するラウリルアルコールの添加量と泡安定度について

A剤にラウリルアルコールを添加すると安定した泡が得られるが、適切な添加量が不明であった。それでラウリルアルコールの必要にして充分な最小添加量を求めるため一連の実験を行なった。

結果は第1表である。ラウリルアルコールを添加したA剤は白濁しやすくなり、粘度も大きくなる。したがってできるだけラウリルアルコールの添加量を少くして安定した泡を生成する泡剤を作るため、添加比をA剤/ラウリルアルコール=3/1から10/1まで変えて実験を行ない、適切な添加量の見当をつけた。泡安定度の基準として一応泡半減時間を100分前後、 $\frac{1}{2}$ 流水時間を5分程度においた。溶剤はエチルセロソルブを10%～12%添加した。

①AL31型 (A剤/ラウリルアルコール=3/1以下同じ)、②AL41型は各成分を第1表のように混合して沸点近くまで加熱しても、固体の白い不溶分がかなり残った。ラウリルアルコールの添加量が多過ぎると思われる。③AL61型は第1表の組成にして加熱すれば

* 第二研究室

第 1 表

泡 剤 記 号		①AL31型	②AL41型	③AL61型	④AL81型	⑤AL101型
泡 剤 組 成	A 剤 %	15	12	12	12	12
	C 剤 %	5	3	3	3	3
	ラウリルアルコール %	5	3	2	1.5	1.2
	エチルセロソルブ %	10	10	10	10	12
	A剤/ラウリルアルコール	3/1	4/1	6/1	8/1	10/1
実 験 条 件	A 剤の実験濃度 %	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3
	室 温 °C	23.0	21.5	22.5	22.8	21.2
	水 温 °C	23.0	21.0	20.5	21.5	21.0
実 験 結 果	初 溜 時 間 (分秒)	16"	1'00"	35"	40"	23"
	泡 半 減 時 間 (分)	138'00"	146'00"	165'00"	150'00"	103'00"
	1/2 流 水 時 間 (分)	5'15"	5'15"	5'10"	5'15"	3'40"
	膨 張 率	500	480	545	570	557
		上記の泡剤組成にし約100℃まで加熱したが、溶解しない固形物がかなり出た。それを取り去って23℃まで冷やした所溶解した部分とそれより粘度の大きい半溶解の部分の二層に分れた。	AL31型同様100℃近くまで加熱したが、溶解しない固形物が出た。しかしAL3型よりかなり少なかった。	上記組成にして、沸点近くまで加熱すると溶解しない固形物はなくなる。この組成のもを少量三角フラスコにて冷蔵庫で冷やした所、19℃で白濁し不溶分がふわふわ浮いた。	A剤とラウリルアルコールの比率にする溶解が容易でちょうど加熱しただけで充分である。	この組成にすると、1/2流水時間が3分40秒と早くなった。

完全に溶解する。しかし、この組成の泡剤を19℃くらいまで冷やすと、白濁しふわふわした不溶分ができる。④AL81型の組成にすると、溶解が容易になり、ちょっと加熱するだけでとける。また充分安定した泡を生成する。⑤AL101型になると1/2流水時間が小さくなり、約21.0℃の室温、水温で、3分40秒であった。勿論1回きりの実験なのでその値は絶対的でないが、AL81型までの泡剤に比べ泡安定度、特に1/2流水時間が小さくなるように思われる。このAL101型泡剤は12.3℃で白濁し、10.8℃で粘度が大きくなり出した。これについての実験結果は第5表②である。この一連の実験から、A剤とラウリルアルコールの添加比は8対1であれば充分であり、それ以上ラウリルアルコール量を多くする必要はない、また10対1がラウリルアルコール添加量の最低線であるように思われる。したがって、その後の実験ではこれを基礎にしてA剤対ラウリルアルコールを8対1にし、それに他の界面活性剤、溶剤エチルセロソルブ等を混合して、低温時

に使用可能な泡剤の調査を試みた。第1表のような組成の泡剤は、A剤の水溶液濃度がラウリルアルコールを添加しないA剤より低濃度でよく、0.3%以下で充分安定した泡が得られる。なお、①～⑤の実験は1回づつしか行ってないので、その結果値は絶対的なものでない。各々膨張率も異なるし、室温、水温も異なるし、また実験のばらつきもあるので①～④まで差はないものと思われる。

(2) T剤に対するラウリルアルコールの添加

A剤同様T剤に対しラウリルアルコールを添加して泡安定度実験を行なった。添加比率はT剤/ラウリルアルコール=8/1である。結果は第2表である。

T剤もA剤同様、ラウリルアルコールを添加することによって泡安定度がいちぢるしく増大することが分った。またT剤の泡水溶液の濃度は0.3%以下で充分安定した泡を生成する。

(3) A剤、T剤の混合体に対するラウリルアルコールの添加

第 2 表

混 比 合 率	T 剤 / ラウリルアルコール		8/1
	実 験 条 件	T 剤 の 実 験 濃 度 %	0.3
		室 温 °C	21.5
実 験 結 果	水 温 °C	20.5	
	初 溜 時 間 (分秒)	40"	
	泡 半 減 時 間 (")	160'00"	
	1/2 流 水 時 間 (")	6'25"	
	膨 張 率	628	

(1), (2)において、それぞれA剤、T剤にラウリルアルコールを添加した場合の泡安定度を測定したが、(3)ではA剤、T剤を混合してお互の特長を生かした泡剤を作って実験を行なった。結果は第3表である。

第 3 表

泡 剤 番 号		①	②
泡 剤 組 成	A 剤 %	6	16
	T 剤 %	6	4
	C 剤 %	3	—
	O T 剤 %	—	4
	ラウリルアルコール %	1.4	2.5
実 験 条 件	エチルセロソルブ %	15.0	35.0
	(A剤 / T剤) / ラウリルアルコール	8.6/1	8/1
	エチルセロソルブ / ((A剤 / T剤))	1.25/1	1.75/1
	(A剤・T剤)の濃度 %	0.3	0.28
実 験 結 果	室 温 °C	18.5	20.0
	水 温 °C	18.0	18.0
	初 溜 時 間 (分秒)	18"	38"
	泡 半 減 時 間 (")	132'00"	124'00"
	1/2 流 水 時 間 (")	5'00"	8'00"
	膨 張 率	462	720
	水を除く総合濃度 %	31.4	61.5
OT 剤 : ポリオキシエチレンアルキルサルフェート・トリエタノールアミン R · O(CH ₂ CH ₂ O) _n SO ₃ N(C ₂ H ₄ OH)			

第3表①、②の2つの泡剤を作って実験を行なった。①はA剤/T剤=1/1で、②はA剤/T剤=4/1の組成である。①はラウリルアルコールの添加率が若干少ない、②は溶剤エチルセロソルブを35%入

れ、界面活性剤濃度も大きくし、氷点下の温度になっても白濁、沈澱しないものを作った。T剤はA剤に比較して低温度において白濁沈澱しにくい特長を持っているので、低温時の使用に適する。なお、②の1/2流水時間が8分35秒と大きいのは、生成泡の膨張率が比較的大きいためと考えられる。②の低温時白濁固化の観察結果は第6表③に示してある。

(4) 界面活性剤、M剤、OT剤について

第2報において、A剤、T剤をベースにし泡剤に、泡安定度は小さいが起泡性の大きいC剤を添加すると、低温時に白濁、沈澱が少なくなることを報告した。C剤はナトリウム(Na⁺)塩であるが、(4)ではA剤、T剤と同じ、アンモニウム塩(NH₄⁺)、トリエタノールアミン(-N(C₂H₄OH)₃)塩のM剤、OT剤の実験を行なった。結果は第4表である。

第 4 表

泡 剤 記 号		M 剤	OT 剤
実 験 条 件	実 験 濃 度 %	0.5	0.5
	室 温 °C	22.0	21.0
	水 温 °C	21.5	19.0
実 験 結 果	泡 半 減 時 間 (分秒)	5'40"	17'00"
	膨 張 率	720	765
備 考	M 剤 : アルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム OT 剤 : ポリオキシエチレンアルキルサルフェート・トリエタノールアミン		

M剤は、泡半減時間が5分40秒と消泡が速く、それ自身では泡剤として不適当である。またドレネジが速くすぐに水分のない乾いた泡になる。第1報(所報3号)で実験したアルキルベンゼンスルホン酸ソーダと同じであった。OT剤はM剤と比較してやや泡安定度が大きく、泡半減時間が17分である。しかし7分程度で水分がなくなり乾いた泡になる。両者の比較から泡安定度に関するかぎりOT剤の使用が適当と考えられる。

(5) 泡剤組成と低温度における白濁沈澱の関係

A剤、T剤、C剤、OT剤、M剤、溶解エチルセロソルブ等の混合比、および合計の濃度の大小を調節することによって、低温度においても白濁、固化しない泡剤の調合に努めた。実験方法は100cc三角フラスコに泡剤試料を100cc入れ冷蔵庫で冷却した。

ア、低濃度にした場合

A剤、T剤にラウリルアルコールを添加すると白濁固化しやすい泡剤になる。そのため溶剤エチルセロソルブや他の界面活性剤を添加する必要があるが、また

全体の濃度を小さくすることによって泡剤の白濁、固化(粘度増加)を防ぐことができるかどうかを調べる一

連の実験を行なった。結果は第5表である。ここで低濃度とはA剤, T剤の合計濃度が12%以下のものをさす。

第 5 表

泡 剤 番 号		①	②	③
泡 剤 組 成	A 剤 %	12.0	12.0	6.0
	T 剤 %	—	—	6.0
	C 剤 %	3.0	3.0	—
	O T 剤 %	—	—	—
	ラウリルアルコール %	1.5	1.2	1.5
	エチルセロソルブ %	15.0	12.0	15.0
	合 計 濃 度 %	31.5	28.2	28.5
	(A剤)/ラウリルアルコ (T剤)ール	8 / 1	10 / 1	8 / 1
エチルセロソル ブ / ((A剤) (T剤))	1.25 / 1	1 / 1	1.25 / 1	
観 察 状 況	℃	13.3	12.3	14.0
		12.2	12.0	13.5
		11.0	10.8	12.2
備 考		泡安定度については第1表⑤AL 101型を参照。ラウリルアルコールの添加比率が小さい。したがって、エチルセロソルブの添加量が少ないにもかかわらず①より白濁点は低い。		C剤, OT剤なし
	④	⑤	⑥	
	5.0	5.0	4.0	
	5.0	5.0	4.0	
M剤	2.5	—	—	
	—	2.5	2.0	
	1.25	1.25	1.0	
	12.5	18.8	15.0	
	26.25	32.5	26.0	
	8 / 1	8 / 1	8 / 1	
	1.25 / 1	1.88 / 1	1.88 / 1	
℃	9.4	9.0	11.2	
	9.0	8.6	10.6	
	8.3	8.5	9.5	
	7.0	8.0	8.7	
M剤を添加 ラウリルアルコール, エチルセロソルブの添加比率は①, ③と同じだが、白濁点が低いのはM剤添加のためか、どうか検討を用する。	⑤の泡剤成分の混合比率は⑥と全く同じであるが合計濃度が異なる。また第6表⑤とも成分比率は同じであるが合計濃度が異なる。		これは、第5表⑤および第6表⑥と各成分の混合比率は同じで、合計濃度が異なる。	

第 6 表

泡 剤 番 号		①	②	
泡 剤 組 成	A 剤 %	20.0	16.0	
	T 剤 %	—	4.0	
	O T 剤 %	4.0	—	
	ラウリルアルコール %	2.5	2.5	
	エチルセロソルブ %	35.0	35.0	
	合 計 濃 度 %	61.5	57.5	
	(A剤)/ラウリルアルコール	8/1	8/1	
エチルセロソルブ/(A剤)	1.75/1	1.75/1		
観 察 状 況	℃	℃	℃	
	-1.0 -1.4	ガラス壁面から粘性が大きくなり始める。そのまま時間が経過しても温度は下らず、泡剤の粘性がだんだん大きくなる。全般的にどろどろ。-1.0℃になってから20分ほど経過して、-1.4℃になり、泡剤は全般的にどろどろになった。	-1.0 -1.1 -1.2	ガラスの表面からぼつぼつ不溶物が出始める。不溶物が多くなる。粘性もやや大きくなる。泡剤に変化が生じてからの温度降下速度が遅くなり-1.0℃から-1.2℃になるのに12分かかった。そして-1.2℃のまま10分間経過してどろどろの状態になった。
備 考	-1.4℃の泡剤をそのまま常温の室内に放っておいた所、-1.0℃で粘性がほぼもとにもどり、使用可能と思える状態になったが、白濁はそのまま残った。12℃~13℃で透明状態になった。		-1.2℃で流動性のなくなった泡剤を常温の室内に放っておいても-1.0℃でもとの透明な状態にはならない。上部から透明になり、全く透明な状態になったのは6.7℃であった。	
	③	④	⑤	
	16.0	12.0	10.0	
	4.0	8.0	10.0	
	4.0	2.5	5.0	
	2.5	2.5	2.5	
	35.0	30.0	37.5	
	61.5	55.0	65.0	
	8/1	8/1	8/1	
	1.75/1	1.5/1	1.88/1	
℃	℃	℃	℃	
-2.5 -2.5	1.6 1.3 1.2 1.0 -0.5	白濁し始める。やや粘度大きくなる。半透明。黄白色。粘性大きくなるも、流動性あり。固化。	-7.0	-7.0℃まで泡剤の状態に変化は認められず-7.0℃になってしばらくして固化し始める。凍ってしまった形。
-7.0℃の完全に固化した泡剤を常温の室内に放っておいた所、周囲からもとの透明な状態にもどった。		白濁温度1.6℃、固化温度-0.5℃と他と比較して高いのは溶剤エチルセロソルブ添加量が少ないためと思われる。これから溶剤エチルセロソルブの最低添加量の判断が可能である。		-7.0の固化状態の試料を常温室内に放置すると周囲から透明なもとの泡剤にもどる。これは第5表⑥、⑥と各成分の混合比率は同じで合計濃度が異なる。

イ、高濃度にした場合

溶剤の量を多くすれば、白濁温度は低くなると思うが、発泡に関係ない溶剤を大量に使用するのでは不経済である。ラウリルアルコールは水に不溶であるので、水量を少くすべきであると判断し、各成分の比率をあまり変らないうで、合計濃度を大きくした泡剤を作り実験した。A剤、T剤の合計濃度は20%にした。結果は第6表である。

第5表と第6表の比較から、合計濃度を大きくすれば白濁および粘度増加温度が低くなることは明瞭である。特に第5表⑥、⑦と第6表⑥は各成分の混合比率が同じであるが、合計濃度が大きくなるにしたがって、白濁固化温度は低くなっている。すなわち26%、32.5%、65%と大きくなるにしたがって、白濁(固化)温度は11.2°C、9.0°C、-7.0°Cとなる。合計濃度65%の第6表⑥の泡剤は-7.0°Cまで白濁せず、目立った粘度の増加も認められなかった、そして-7.0°Cで凍結した形で固化した。これで、ラウリルアルコールを添加した泡剤は水量を少くし、相対的に溶剤量を多くすれば、白濁および粘度増加する温度を低下できることが明瞭になった。第6表①、②、③はラウリルアルコール、エチルセロソルブの添加量は同じで、界面活性剤A、T、OT剤の比率が異なる。②はA剤、T剤、OT剤を混合した泡剤で、白濁温度は-2.5°Cである。①はA剤の濃度が20%でT剤を含まない。また③はA剤、T剤は2と同じだがOT剤を含まない。白濁の生じた温度は両方とも同じ-1.0°Cである。①、②、③の比較から、T剤、OT剤は低温時の白濁防止に有利に作用することが分る。①、③は低温度において一旦白濁沈澱が生ずると、温度がある程度上昇しても、すぐにはもとの透明な状態にもどりにくいが、②は比較的最もとの状態にもどりやすい。実際②は-7.0°Cの完全固化状態から直接透明な状態になった。泡剤の状態や粘度が変化する場合、潜熱のようなものがあるらしい。それは第6表⑤において最もいちぢるしい。また第6表⑤の白濁温度が-7.0°Cと低いのはエチルセロソルブの量が多いだけでなく、T剤、OT剤の混合量が多いことが原因になっていると考えられる。④は溶剤エチ

ルセロソルブを30%と第6表の他の泡剤よりも少ない。白濁の生じた温度が1.6°Cである。これから、A剤、T剤を20%程度にし、ラウリルアルコールを添加した場合は溶剤エチルセロソルブは少くとも35%以上必要であることが分る。

(6) Kidde 式 HI-EX P-500 高発泡機による発泡実験

実験方法は燃焼実験室入口に発泡機を直接取付け泡を送入し、75㎡の室内を充滿するまでの時間、泡原液の吸入量等を測定するものである。この場合送泡チューブは使用しなかった。使用した泡剤の組成は第7表の通りであり、実験結果は第8表である。実験当日の気温は14.5°Cであった。実験泡剤は、C剤も含めた全界面活性剤の濃度23%であるが、主に泡を保持するA剤の濃度は20.7%である。第8表の界面活性剤混合率をA剤の混合率に書き直すと0.38%となる。

第 7 表

泡 剤 組 成	A 剤 %	20.7
	C 剤 %	2.3
	ラウリルアルコール %	2.87
	エチルセロソルブ %	23.0
	A剤/ラウリルアルコール	8/1
	エチルセロソルブ/A剤	1.1/1
備 考	白濁し始めた温度	8.5°C
	粘度の大きくなり出した温度	8.2°C

ラウリルアルコールを添加したA剤は0.3%以下でも充分安定した泡が得られるから、混合率が若干多過ぎたようである。観察の結果、泡質は発泡量も多く安定した、そして保水性のすぐれた泡が生成した。これで、ラウリルアルコールを添加したA剤をベースとする泡剤は Kidde 式 P-500 高発泡機に適合することが分ったが、1.5%吸入型プロポーションナーに適合するように粘度を調整保持するのはむずかしく未解決の問題である。

第 8 表

発生泡量 ㎡	発泡時間 秒	泡原液使用 量 l	泡発生率 ㎡/min	膨張率	泡原液吸入 量 l/min	プロポーション ナー吸入量 %	界面活性 剤混合率 %
75	29	1.5	155	910	3.1	1.82	0.42

6. ま と め

(1) A剤、T剤にラウリルアルコールを添加すると泡

安定度がいちぢるしく増加する。その添加比率は8対1から10対1程度が適当である。なお、実際面では泡剤と泡発生機とは一体に考えるべきで、個々の

泡発生機に適するように添加比を調節すべきである。

- (2) A剤、T剤にラウリルアルコールを添加した泡剤は水に溶けにくく、白濁沈澱しやすい、また温度による粘度変化が大きいものになる。したがって必ず溶剤の混合が必要である。この場合溶剤の沸点が水の沸点より高いものが望ましい。
- (3) (1)の比率で混合した泡剤は、A剤(T剤)の水溶液濃度が0.3%以下で充分安定した泡が得られる。
- (4) A剤、T剤以外に添加する界面活性剤には、OT剤がある程度泡安定性もあり適当である。今後はポリオキシエチレンアルキルサルフェートアンモニウム ($R \cdot O(CH_2CH_2O)_n SO_3 NH_4$) の使用を予定している。
- (5) A剤、T剤にラウリルアルコールを添加した泡剤は水分を少なくすることによって、低温時の白濁沈澱、粘度増加を防げる。A剤、T剤が20%の泡剤であれば溶剂量は35%以上必要である。
- (6) T剤はA剤に比較して白濁沈澱が生じにくい。A剤にT剤を混合することによって白濁沈澱温度を低下できる。
- (7) A剤(T剤)にラウリルアルコールを8対1程度に添加した泡剤はKidde式P-500高発泡機に適合する。なお、粘度の調整については今後実験を重ねる必要がある。
- (8) 今後とも、新しい界面活性剤、添加剤、溶剤、粘度調整剤等の研究が必要であるが、実際面では個々の高膨張機を使用しての実験が必要である。