

高膨張泡剤の研究(第2報)

渡 辺 勝 志*

1. ま え が き

消防科学研究所報3号(1966)に、高膨張泡に関する研究の第1報として界面活性剤アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ(ABS)の泡安定度、増粘剤CMC(ソジウムカーボキソメチルセルローズ)を添加した場合の泡安定度などについて報告した。

今回は高膨張泡実験装置の改良およびスケールアップを行ない、数社から泡剤に使用できるとされる界面活性剤を多数集め最も高膨張泡剤に適するものを見出すことに努めた。その結果K社製のラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム(A剤)、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)が他の界面活性剤より相当すぐれていることが分った。引続きこの二つの界面活性剤について界面活性剤相互の混合および溶剤エチルセロソルブ等を混合した場合の泡安定度、室温、水温の泡安定度におよぼす影響、泡剤の低温時における沈澱状況の観察等の実験を行なったので、その結果を報告する。

2. 実験期間

昭和42年2月1日～7月27日

3. 界面活性剤および溶剤

(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) $R-O-SO_3NH_4$

(販売製品の有効活性分65%)

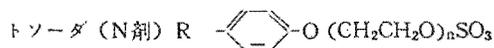
イ) ラウリルアルコール硫酸エステルトリエタノールアミン(T剤) $R-O-SO_3HN(C_2H_4OH)_3$

(販売製品の有効活性分70%)

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) $R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$

(販売製品の有効活性分25%)

エ) ポリオキシエチレンアルキルフェニルサルフェー



Na

(販売製品の有効活性分25%)

(2) 溶 剤

ア) イソプロピルアルコール

イ) エチルセロソルブ

ウ) セロソルブアセテート

4. 実験装置

(1) 泡安定度測定装置

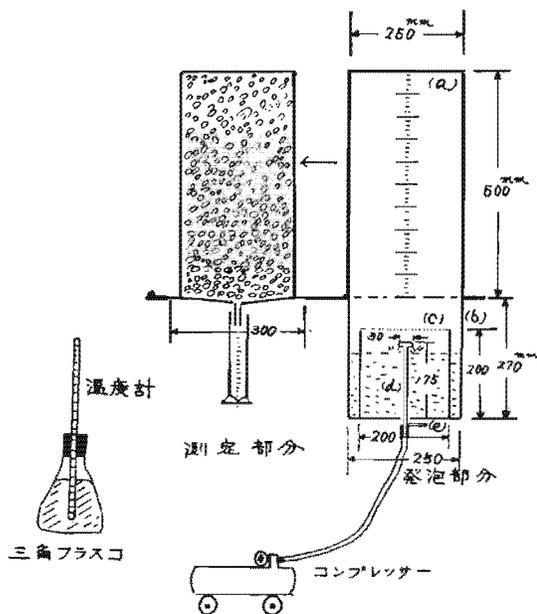
泡の安定度は泡量の減少速度および泡膜液の流下速度で測る。泡量の減少に関する安定度は最初の泡量の半分に減少する時間で測り、泡膜液の流下に関する安定度は全含水量の半分の水量が流下する時間で測り、それぞれを泡半減時間、2分の1流水時間と呼ぶことにする。

その泡安定度を測定する装置が第1図である。この装置は発泡部分と測定部分から成っており、以前のもものと比較してかなりスケールアップした。また発泡装置を大きく改良し、実際の高発泡消火装置の発泡機構とほぼ同じにした。

発泡部分は泡水溶液に入れる外筒(b)、上底面に径1.2mmの穴を3mm間隔にあげた内筒(c)、液面に向かって空気を吹きつけるエアヘッド(d)からできている。内筒(c)の下側面には穴をあけてあり、外筒と内筒の泡水溶液は相互に通じるようになっている。コンプレッサーからの空気がエアヘッドを通じて液面に吹きつけ、水溶液をはね飛ばして内筒(c)のネット状上底面を濡らすと同時に空気が通過するので発泡する。生成した泡は台上に置いた測定シリンダー(a)におさまる。この場合、シリンダー内の泡に切れ目や空洞ができないようにしなければならない。発泡倍率は液面の高さを加減することによって変えることができ、コンプレッサー圧力(送風停止時)は1 kg/cm²くらいが適当である。均一な泡を作るために回転ハンドル(e)でエア

* 第二研究室

第1図



ヘッドを回転しながら発泡する。泡を満した測定シリンダー(a)はそのまま測定部分に移して、シリンダー上部にはみ出ている泡をカットしてちょうど一杯にする。測定台はシリンダー内の泡膜から流下する水溶液を集めるため中心に向かって1/100の勾配を持たせてある。泡量の時間的減少は測定シリンダーに付した目盛で読み、泡からの流水量は100ccメスシリンダーで読む。なお測定シリンダー(a)は透明な塩化ビニル製、そして測定台、外筒(b)、内筒(c)、エアベッド(d)はステンレス製である。

(2) 低温沈澱状況観察

温度計を差込んだ三角フラスコに各種調合の泡剤を入れ、冷蔵庫で冷して、温度と泡剤の濁りの関係を観察する。この場合、容器、泡剤量、温度の降下速度等を一定にしなければならないが、今回はそれらを無視した粗な観察記録である。

5. 実験結果および考察

(1) 泡安定度実験結果および考察

ア ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム (A剤) の泡安定度

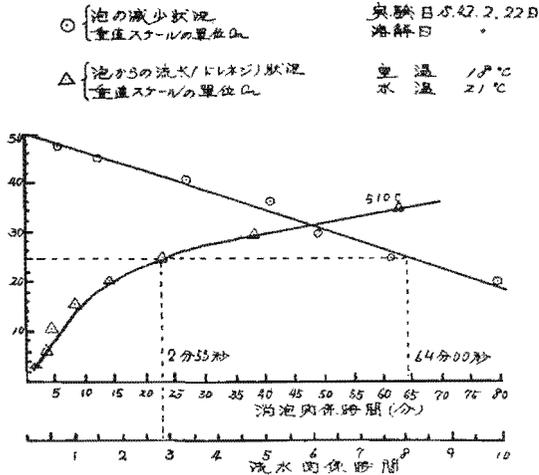
実験結果は第1表である。K社製ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム (A剤) の販売濃度は65%でペースト状である。(以下A剤ということにする。) ①はそれを活性分濃度0.5%に水に薄め、すぐに実験した結果である。(以下濃度はすべて有効活性分濃度を示す。) 20%に水で薄めたA剤は15℃~16℃において沈澱が生じ3℃~4℃でどろどろになるので、

第1表

実験番号	①	②
泡剤組成	ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム (A剤)	20%
	セロソルブアセテート	20%
実験条件	界面活性剤濃度	0.5%
	室温	18℃
	水温	21℃
実験結果	図面	第2図 第3図
	泡半減時間	64分00秒 60分30秒
	1/2流水時間	2分55秒 5分10秒
	膨張率	約480倍 約520倍
備考	<p>K社製界面活性剤・ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウムは活性分濃度65%である。それを活性分濃度0.5%に水でうすめ、即日実験したものである。</p> <p>界面活性剤を溶かすための温水を用いたため、水温が室温より高くなった。なお室温は一方向にのみ熱放射するシュベントクバーナーによる暖房なので、室の平均的な温度ではない。温度計の位置によってもっと低いはずである。</p> <p>界面活性剤、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウムを20%、低温においても泡剤の粘度が変わらず、白濁沈澱の生じないものにするため、溶剤としてセロソルブアセテートを20%添加して上記の泡剤を作った。水分60%。実験は、溶剤の泡安定度におよぼす影響を見るため70日放置した後行なった。実験界面活性剤濃度は①と同様0.5%である。</p>	

低温貯蔵に耐える泡剤を作るのに、必ず溶剤を必要とする。その溶剤が泡安定度におよぼす影響を見るため②のような泡剤を調合し、70日常温室内に放置した後実験した。①、②を比較すると両者に大きい差は認められない。泡の実験は正確な再現性に乏しく、周囲の温度、水温等が微妙に影響する、またそれらの条件を同じにしても現在の実験装置では何時でも同じ泡を生成するのはむずかしい。同じ泡剤の場合は一般に膨張率が大きいほど泡半減時間は小さくなり、1/2流水時間はやや大きくなる傾向がある。特に1/2流水時間は周囲の温度や水温に敏感に影響され、温度が高くなると急激に小さくなる。したがって若干の差が生じたとして

第2図



も泡剤の性能による差と断することは出来ない。②における室温、水温の記録はないが、1/2流水時間が①と比較して大きいのは温度の影響と考えられる。以上から界面活性剤に溶剤を加えて貯蔵しても泡の性能は低下しないと考えられる。低温時の白濁沈澱を防ぐのに他の界面活性剤を添加すると有効であるが、それについては後に述べる。

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)の泡安定度

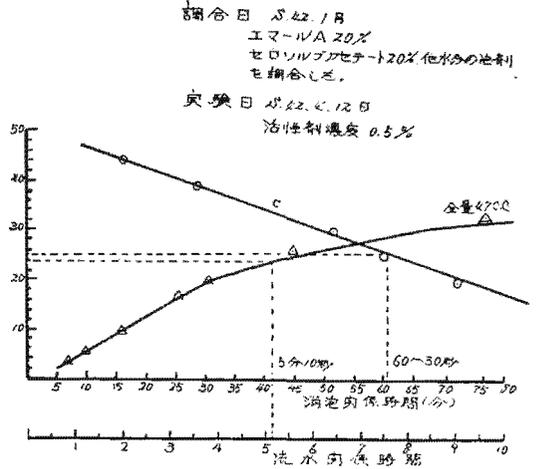
K社製ラウリルアルコール硫酸エステルトリエタノールアミンは有効活性分70%の製品で常温において固形(あるいはペースト状)である。(以下T剤ということにする。)実験結果は第2表である。

第2表

実験条件	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)	0.5%
	室温	18.5°C
	水温	14.5°C
実験結果	泡半減時間	45分00秒
	1/2流水時間	2分50秒
	膨張率	約460倍
備考	活性分70%の界面活性剤を0.5%に水で薄めて、実験した。	

A剤に比べると泡半減時間、1/2流水時間ともに若干小さい。T剤の長所は溶解性がよく、同濃度の泡剤を作った場合A剤に比べ低温時の白濁沈澱と粘度増加が少ないことである。したがって冬期(低温時)の貯蔵、使用に適すると考えられる。またA剤と混合する

第3図



ことによって相互の長所を生かすことも出来る。

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)の泡安定度

K社製ポリオキシエチレンアルキルサルフェートソーダは有効活性分25%の製品で常温において液状である。(以下C剤ということにする。)実験結果は第3表である。

第3表

実験条件	ポリオキシエチレンアルキルサルフェートソーダ(C剤)有効濃度	0.5%
室温	水温	15°C
	水温	13°C
実験結果	泡半減時間	8分00秒
	1/2流水時間	23秒
	膨張率	570倍

C剤は氷点下の気温においても白濁沈澱しにくく、粘度増加も小さい。泡安定度は第3表に見るとおり、A剤、T剤と比較すると格段に劣るが、A剤およびT剤と混合することによって低温時の白濁沈澱を防止する働きがある。すなわちA剤、T剤の溶剤のような働きをする。イソプロピルアルコール、エチルセロソルブ、セロソルブアセテート等の溶剤はA剤、T剤の粘度を小さくし、低温時の沈澱も少なくするが、それにC剤を少量添加すると一層低温時の増粘防止、沈澱防止の効果を大きくすることができる。なお、C剤と同じ働きをする界面活性剤にポリオキシエチレンアルキルフェニルサルフェートアンモニウム(N剤)がある。泡安定度はC剤と同程度である。

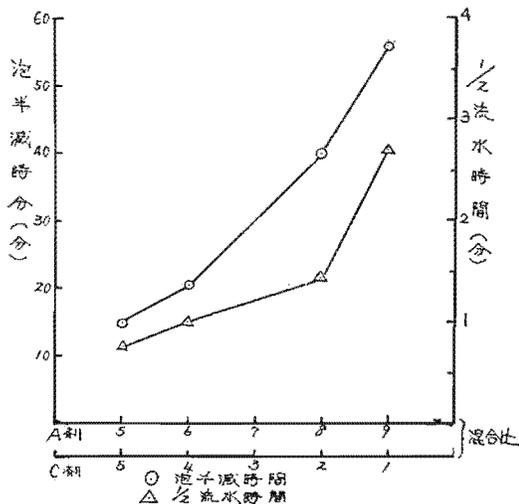
エ A剤とC剤を種々の比率で混合した場合の泡安定度
 度
 A剤とC剤の混合比を5対5から9対1まで変えて

泡安定度の実験を行なった。実験結果は第4表である。

第 4 表

泡剤記号		AC55型	AC64型	AC82型	AC91型	AN55型
泡 剤 組 成	A C	10% } 10% } 20%	12% } 8% } 20%	16% } 4% } 20%	18% } 2% } 20%	A剤 10% } N剤 10% } 20%
	溶 剤	イソプロピルア ルコール 20%	エチルセロソル ブ 20%	エチルセロソル ブ 6.8%	—	イソプロピルア ルコール 20%
	水	60%	60%	73.2%	80%	60%
	A 剤/C 剤	5/5	5/4	5/2	5/1	A/N 5/5
実 験 条 件	界 面 活 性 剤 濃 度	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
	A 剤 だ け の 有 効 濃 度	0.25%	0.3%	0.4%	0.45%	0.25%
	室 温	19.5°C	—	19.5°C	19.0°C	18.5°C
	水 温	15.0°C	—	14.0°C	15.0°C	14.0°C
実 験 結 果	泡半減時間	15分00秒	20分30秒	40分00秒	56分00秒	15分00秒
	1/2 流水時間	45秒	1分00秒	1分25秒	2分42秒	31秒
	膨張率	454倍	528倍	550倍	420倍	476倍
備 考	A剤：ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム (R・OSO ₃ NH ₄)					
	C剤：ポリオキシエチレンアルキルサルフェートソーダ (R・O(CH ₂ CH ₂ O) _n SO ₃ Na)					
	N剤：ポリオキシエチレンアルキルフェニルサルフェートソーダ (R-  -O(CH ₂ CH ₂ O) _n SO ₃ Na)					

第4図



実験泡水溶液濃度は全界面活性剤濃度にして0.5%にした。C剤は第3表に見るように泡安定度が悪いので、その混入量が多くなれば泡安定度は小さくなる。その傾向を図に示したのが第4図である。これからA剤対C剤の混合比は8対2、9対1程度が適当で、

それ以上C剤の比率を大きくすべきでないと考えられる。ただしC剤を多くすれば低温時における泡剤の白濁沈澱が少なくなり、溶解性がよくなる。この実験は全界面活性剤濃度を0.5%にして行ったが、泡安定度の大きいA剤の濃度だけに着目すると、少なくともA剤の水溶液濃度を0.4%以上にしなければ安定した泡は得られないと考えられる。C剤の替りにA剤と同じアンモニウム塩のN剤を使用したのがAN55型であるが結果はC剤とほぼ同じであった。

オ A剤、T剤、C剤混合の泡安定度

A剤、T剤それにC剤と溶剤を混合して、泡安定度が大きく溶解性のすぐれた低温使用の可能な泡剤を調合し実験した。

実験結果は第5表である。第4表のAC91型泡剤と比較して泡半減時間が大きいのは、膨張率が小さいためと考えられる。一般に膨張率が小さければ泡半減時間は大きくなり、1/2流水時間はやや小さめになる。この結果から、T剤を混合することによって泡安定度を低下させずに低温使用の可能な泡剤が調合出来ることが明らかになった。

(2) 低温時の白濁沈澱状況観察

第 5 表

泡 劑 組 成	泡 劑 記 号	A T C 992型	
	A 劑	9%	20%
	T 劑	9%	
	C 劑	2%	20%
	溶 劑 エチルセロソルブ		
	水	60%	
A 劑/T 劑/C 劑	9 / 9 / 2		
実 験 条 件	界面活性剤総合濃度	0.5 %	
	A 劑T 劑だけの濃度	0.45%	
	室 温	20.5℃	
	水 温	18.0℃	

実 験 結 果	泡 半 減 時 間	67分00秒
	1/2 流 水 時 間	2分30秒
	膨 張 率	372 倍
備 考	T 劑：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	

泡剤を入れた三角フラスコに温度計を差し込み冷蔵庫で冷やすという簡単なもので、時折温度と泡剤の状況を肉眼で観測し記録した。結果は第6表である。

泡剤を冷却するのに、冷蔵庫の金属板上に綿を敷き、その上に容器を静置した。泡剤番号①②はA剤とC剤との混合であるが、C剤の混合割合が大きく、A剤に対する溶剤エチルセロソルブの比の大きい①の方が白濁温度が若干低い。③、④はT剤とC剤を9対1に混合した泡剤であるが、①②と比較すると白濁温度

第 6 表

泡 劑 番 号	①(A C 82型)	②(A C 91型)	③(T C 91型)	④(T C 91型)	⑤(A T C 992型)
A 劑 %	16	18	—	—	9
T 劑 %	—	—	18	16.2	9
C 劑 %	4	2	2	1.8	2
エチルセロソルブ	10	10	5	14.0	20
水	70	70	75	68.0	60
水を除く全濃度	30	30	25	32.0	40
エチルセロソルブ / (A 劑 / T 劑)	0.63 / 1	0.56 / 1	0.28 / 1	0.86 / 1	1 / 1
観 察 状 況	温度 ℃	温度 ℃	温度 ℃	温度 ℃	温度 ℃
	5.7	6.5	3.0	2.0	0.2
	5.6	6.0	2.0	-0.5	-7.0
	3.0	5.3	3.0	-3.0	-7.0
	3.7	3.7	2.0	-7.0	-7.0
わずかに白濁する。	数条真綿の ような白い 筋ができる	わずかに真 綿のような 白い筋がで きる。	ほんのわず か白い筋が 認められ た。それが だんだん大 きくなる。 全面的に白 濁透明度な し。大きい 粘度変化は ないよう に見られ た。	わずかに白 筋がで き、それ 以下の温 度で白濁 が急激に 大きくな った。粘 度大きく なるも、 流動性 あり。	
白濁が大きくなる。	白濁や大 きくなる。	白濁大き なり、透明 度失なう。 粘性の 変化は認 められ ない。			
沈澱し始める。	濁り大き なるも、 まだ透 明度あ る。				
ただし、溶剤を入れてあるので粘性には目立った変化は認められない。	不透明、粘 性の 変化は 認めら れない。				

が低い。②（AC91型）と③（TC91型）を比較すると、A剤およびT剤に対するC剤の比が同じ9対1で、溶剤エチルセロソルブ量は③が②の半分であるが、白濁温度はかなり低い。これはT剤が低温貯蔵に対してすぐれていることを示す。④（TC91型）は、T剤、C剤の混合比が③と合じであるが、濃度が低く、エチルセロソルブの添加比率が大きい、-0.5℃ま

で白濁しなかった。⑤（ATC992型）はA剤、T剤、C剤を9対9対2の割合に混合し、トータル濃度を20%にし、エチルセロソルブを20%加えたもので、0℃近くまで白濁しなかった。①～⑤を通して、溶剤エチルセロソルブを5～20%加えてあるので白濁しても、粘度が大きくなる温度はそれより低い、したがって白濁あるいは一部沈澱してもラインプロポーション使用

第7表

泡剤記号(番号)		① A10型			② AC91型		
泡剤組成	A 剤 %	20	20		18	18	
	T 剤 %	—	—		—	—	
	C 剤 %	—	—		2	2	
	溶 剤 %	—	—		—	セロソル 20ブアセテ ート	
	水	80	80		80	60	
実験条件	界面活性剤総合濃度	0.5	0.5	温度差	0.5	0.5	温度差
	A剤(T剤)の濃度	0.5	0.5		0.45	0.45	
	実 験 月 日	4月8日	6月30日		4月14日	7月26日	
	室 温 °C	15.5°C	24°C	8.5°C	19°C	29°C	10°C
	水 温 °C	13.5°C	22°C	8.5°C	15°C	26°C	11°C
実験結果	泡半減時間	61分00秒	25分40秒		56分00秒	18分30秒	
	1/2流水時間	3分35秒	35秒		2分42秒	35秒	
	膨 張 率	510	422		420	533	
備 考	室温、水温の差が8.5°Cで泡半減時間が約2.4分の1、1/2流水時間が約6.2分の1に低下した。			上記の温度差によって泡半減時間は約3分の1、1/2流水時間は約4.6分の1に低下した。実験泡剤のA剤、C剤の混合比は同じだが、一方には溶剤セロソルブアセテートが20%加えてある。			

は可能である。なお、白濁した泡剤を常温の室に放置して温度を上げた場合、白濁した温度でもとの透明な状態にもどらない。⑤の泡剤がもとの完全な透明状態にもどったのは9℃～10℃であった。

(3) 室温および水温の泡安定度におよぼす影響

これまでの泡安定度実験は2月～4月に行ったもので室温が20℃以下であった。(冬期間シュバンプターで暖をとったが、温度計が比較的暖房器に近い所に位置したので、平均的な室温は計測温度より1℃～2℃低いと思われる。)その後6月に降に再び実験した所、界面活性剤は温度上昇によって予想外に低下する

ことが分った。実験結果の比較を第7表第8表に示す。

①～④を通しての温度差は6.5℃～12℃で、大ざっぱに見て10℃程度の温度差であるが、泡半減時間はこの温度上昇で、おおよそ1/2～1/3に低下した。高温時の泡が低温時の泡と比較して膨張率が約100倍程度大きいので、膨張率が大きくなったために泡安定度が低下した分も含まれるが、それを差し引いても1/2以下には低下しているものと考えられる。1/2流水時間は泡半減時間よりも温度影響が一層大きく、ほぼ10℃の温度上昇によって約5分の1に低下した。ドレネジが早いことは急激に含水量の少ない乾いた泡になり、消火性能が大き

く低下することを示す。また、①A10型、②AC91型、④T10型の泡安定度は室温、水温がほぼ20℃を越した所で大きく低下し、③AC55型はほぼ15℃の所で大きく低下している。これらから見ると、それぞれの泡剤について、急激に泡安定度の低下する特異な温度があるように思われる。なお、これについては実験と検討を加える必要があろう。以上の結果から、界面活

性剤の泡安定度は温度上昇によって、大きく低下することが明らかになった。

6. ま と め

(1) 以前の泡安定度測定装置をスケールアップし、発泡部分を改良し、実際の高膨張泡沫消火装置の発泡機構とはほぼ同じにした。

第8表

③ AC55型			④ T10型		
10	10		—	—	
—	—		20	20	
10	10		—	—	
—	イソプロピ 20ルアルコール		—	—	
80	60		80	80	
0.5	0.5	温 度 差	0.5	0.5	温 度 差
0.25	0.25		0.5	0.5	
4月11日	3月13日		4月25日	7月27日	
19.5℃	9~13℃	6.5℃~9.5℃	18.5℃	30℃	11.5℃
15.5℃	9℃	6.5℃	14.5℃	26.5℃	12.0℃
21分20秒	68分00秒		45分00秒	17分40秒	
32秒	3分00秒		2分00秒	16秒	
550	371		460	570	
上記の温度差によって、 泡半減時間は約3.2分の1 1/2流水時間は約5.6分の1 に低下した。 実験泡剤のA剤、C剤の混合比は同じだが、一方には 溶剤イソプロピルアルコールを20%加えてある。 ①、②、④はほぼ20℃前後における10℃の温度差であるが、 ③は20℃以下における温度差で、上記のような低下が見られた。			上記の温度差によって、 泡半減時間は約2.5分の1 1/2流水時間は約7.5分の1 に低下した。		

- (2) A剤、T剤がABS界面活性剤より安全度の大きい泡を生成することが分った。特にA剤が最もすぐれている。しかしT剤はA剤より泡安定度は若干劣るが、溶解性がよく、低温で沈澱しにくい。
- (3) 活性分濃度20%のA剤、T剤は常温以下の温度で粘度が大きくなるので、A剤、T剤をベースにした泡剤を作る場合は溶剤を必要とする。この場合溶剤は水の沸点よりも高いものを使用すべきである。
- (4) A剤、T剤にC剤(N剤)を添加すると、低温度における白濁沈澱が少なくなる。C剤は泡安定度が小さいので、添加量が多過ぎると泡剤の泡安定度が

悪くなる。安定した泡を作るには泡水溶液のA剤濃度を0.4%以上にすべきである。

- (5) A剤、T剤、それにC剤、溶剤を混合することによって、A剤、T剤の長所を生じた泡剤を調合出来る。
- (6) A剤、T剤は温度の影響が大きく、20℃以下では安定した泡を生成するが、22℃~23℃以上の温度で泡半減時間は1/2以下に低下し、1/2流水時間に対する影響はさらに大きく1/3程度に低下する。界面活性剤の泡剤には急激に泡の安定度の低下する固有の温度があるように思われる。