

Hele-Shaw セル中の 泡沫のダイナミクス

平成 22 年度 修士論文



三重大学大学院 工学研究科
分子素材工学専攻

石崎 伸治

目次

第一章 緒言	1
第二章 実験	
2-1 試料及び試薬	
2-1-1 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)	3
2-1-2 6-4-6 Gemini 型アニオン性界面活性剤 (6-4-6 Gemini) の合成	3
2-1-3 ヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SHBS) の合成	16
2-1-4 10-4-10 Gemini 型アニオン性界面活性剤 (10-4-10 Gemini)	21
2-1-5 超純水	21
2-2 溶液調製	21
2-3 6-4-6 Gemini の cmc 測定 (蛍光測定)	22
2-4 泡沫の観察装置	23
2-4-1 高解像度デジタルカメラ	24
2-4-2 Hele-Shaw セル	24
2-4-3 シリンジ	25
2-4-4 シリンジポンプ	25
2-4-5 光源	25
2-4-6 空気恒温槽	25
2-4-7 画像処理ソフト	25
2-5 泡沫の観察実験	25
2-5-1 実験条件	25

2-5-2 実験操作	25
2-6 画像処理と画像計測	26
2-6-1 画像の取り込みと保存	26
2-6-2 画像処理と画像計測	27
2-7 画像計測項目	27
2-7-1 対象物サイズ	27
2-7-2 2点間距離	28
第三章 結果と考察	
3-1 6-4-6 Gemini の cmc 測定 (蛍光測定) 結果	29
3-2 SDBS を用いた泡のサイズの濃度依存性及び泡沫の安定性	34
3-3 SDBS を用いた泡のサイズの空気の注入速度依存性及び泡沫の安定性	41
3-4 6-4-6 Gemini (及び SHBS) を用いた泡のサイズの濃度依存性及び 泡沫の安定性	46
3-5 10-4-10 Gemini を用いた泡のサイズの濃度依存性及び泡沫の安定性	51
第四章 結論	56
今度の展望	57
謝辞	58
参考文献	59

第一章 緒言

シャボン玉、シェービングフォーム、炭酸飲料などの泡は日常生活の至るところで観察できる。泡には、液体中に互いに一つ一つが分離している気泡（バブル）と、気泡の多数集まった状態の泡沫（フォーム）がある。気泡、泡沫問わず数多くの研究がなされており、近年は特にマイクロバブルやナノバブルに関する研究が注目を集めている^{1),2)}。ところが、泡は非平衡、非線形現象として捉えられるように変化が激しく、複雑な挙動を示すので評価が難しい。そこで、**Hele-Shaw** セルという縦横の長さに対して厚さの薄い、擬似二次元空間を作り出せるセルがある。これは、不要な流れによる攪乱の防止や装置が小さいために温度制御が容易など様々な利点がある。一方で、このような閉鎖空間の中からの脱泡についての知見を得るのにも有効であると考えられる。また、気泡・泡沫の様子を撮影して画像とすることで完全な二次元のデータとして扱うことができる。界面化学の研究において再現性の良い実験結果を得ることは非常に重要であり、そのためには解析のし易さがポイントとなってくる。

当研究室でも **Hele-Shaw** セルを用い、セル中の水及び高分子水溶液を上昇する単一の気泡についての研究が行われている^{3),4)}。これらは主に気泡の上昇に伴う軌跡と気泡の形状変化が何故起こるかを解明することを目的とし、液体中を浮力で上昇する気泡の挙動に着目している。一方、**Hele-Shaw** セルを用いた泡沫についての研究はほとんど報告されていないが、泡沫は気泡の集合体であり、三次元系での泡沫の挙動に対する理解を深めるために **Hele-Shaw** セルを用いて二次元系での泡沫の挙動を観察することは有用である。

また、安定な泡をつくるには界面活性剤や無機粒子などの添加が必要不可欠であり、非常に多くの泡の研究で使用されている⁵⁻¹⁰⁾。界面活性剤の中で、次世代型界面活性剤と注目されている **Gemini** 型界面活性剤がある。それは対応する 1 鎖 1 親水基型の界面活性剤 2 分子がスペーサーにより親水基もしくはその近傍で共有結合により結合した構造を持つ界面活性剤である。**Gemini** 型界面活性剤と 1 鎖 1 親水基型は親水性疎水性バランス (HLB) がほぼ同じであるので、臨界ミセル濃度 (cmc) はほぼ同じと考えられる。しかし、**Gemini** 型界面活性剤は対応する 1 鎖 1 親水基型のもの比べて臨界ミセル濃度 (cmc) が 1~2 桁小さく、水の表面張力の低下能に優れ、クラフト温度が低いという優れた性能を持っている。界面活性剤は使用された後、その多くがそのまま環境へ排出されるために環境への負荷が問題となっている。cmc が小さい **Gemini** 型界面活性剤は少量でその性

能を発揮できるためにその使用量を大幅に削減することが可能であり、これが次世代型界面活性剤と注目されている所以である。しかし、合成コストが高いためにあまり実用化に至っていないのが現状である。それ故、泡の研究にはそれほど使用されていない。

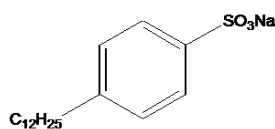
そこで、本研究では **Hele-Shaw** セルを用いた泡沫のダイナミクスを明らかにするために新たに合成した **Gemini** 型界面活性剤とそれに対応する 1 鎖 1 親水基型界面活性剤、汎用のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (**SDBS**) などの界面活性剤を用い、それらの濃度、泡沫を作るための空気注入速度を変化させて泡のサイズ、形、泡沫の安定性などから検討した。

第二章 実験

2-1 試料及び試薬

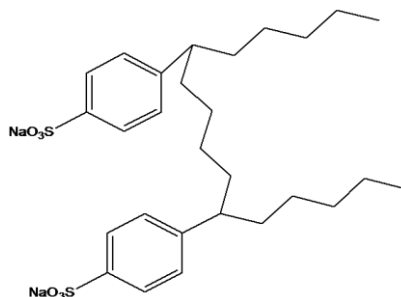
2-1-1 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)

洗剤などに多く含まれている直鎖アルキルベンゼン系の界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 SDBS) はナカライテスク株式会社製のものをそのまま使用した。SDBS の構造を以下に示す。



2-1-2 6-4-6 Gemini 型アニオン性界面活性剤 (以下 6-4-6 Gemini) の合成

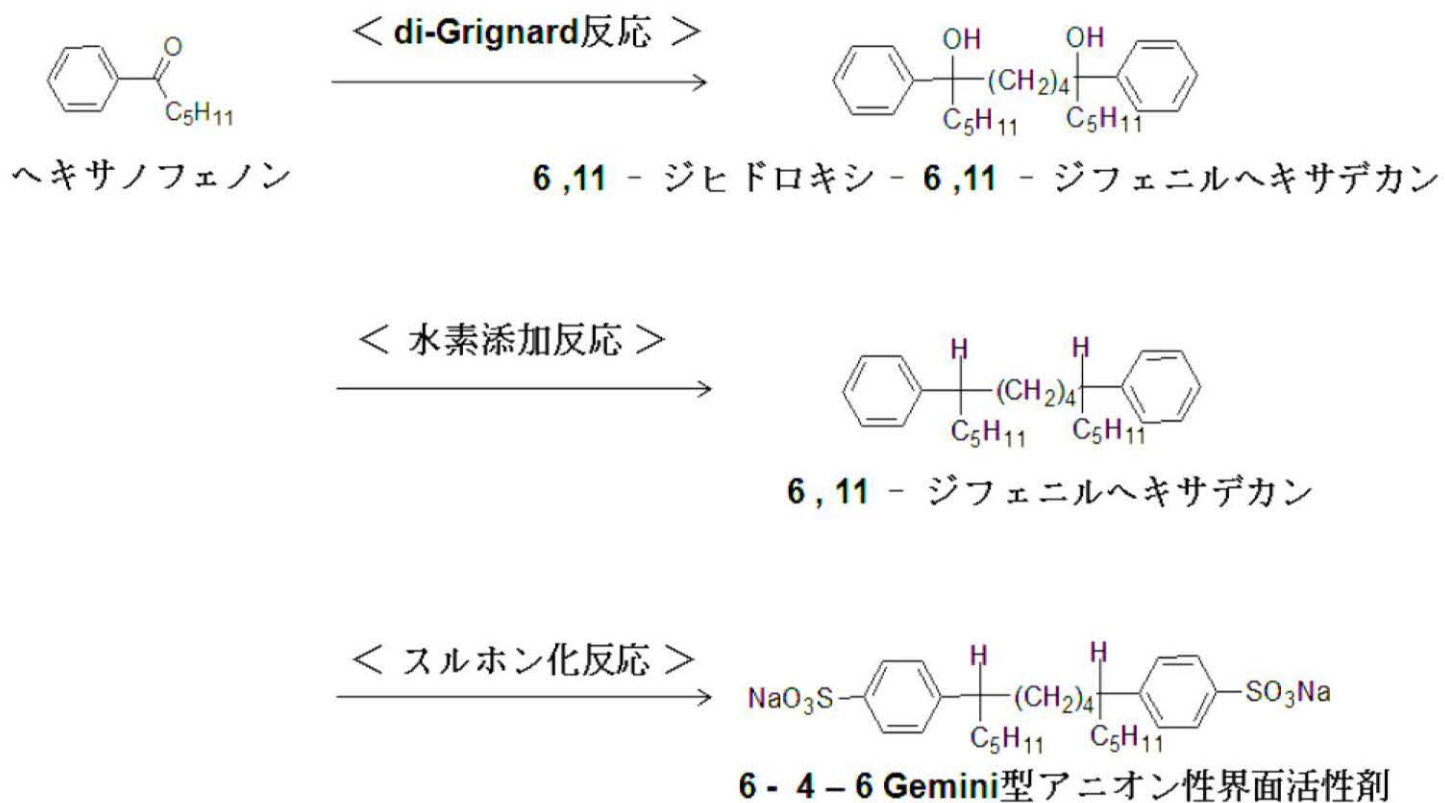
6-4-6 Gemini は直鎖アルキルベンゼン系の界面活性剤の仲間、ヘキサノフェノンから三段階反応で合成したものを使用した。6-4-6 Gemini の構造を以下に、その合成スキームを Scheme 1. に示す。尚、1 段階目の di-Grignard 反応では、di-Grignard 試薬の調製に続き、di-Grignard 反応を行った。



2-1-2-1 6,11 - ジヒドロキシ - 6,11 - ジフェニルヘキサデカンの合成 (di - Grignard 反応)

2-1-2-1-1 試料及び試薬

マグネシウム (ナカライテスク株式会社製)



Scheme 1. 合成経路

ジエチルエーテル（和光純薬工業株式会社製）

超純水（2-1-5 節に示すものを使用）

ヘキサノフェノン（アルドリッチ株式会社製）

1,4-ジブロモブタン（アルドリッチ株式会社）

塩酸・炭酸ナトリウム・無水硫酸マグネシウム・精製用シリカ・硫酸ナトリウム・ヘキサン・酢酸エチル（ナカライテスク株式会社製）

各会社製のもをそのまま使用した。

2-1-2-1-2 ジエチルエーテルの精製

ジエチルエーテルを入れたナスフラスコに水素化カルシウムを加えた。塩化カルシウム管を付けて窒素置換を行い、一夜攪拌して脱水した。尚、蒸発を防ぐためにナスフラスコは水浴に入れておいた。その後、常圧蒸留により脱水及び過酸化物の除去を行った。この無水ジエチルエーテルは基本的にはすぐ使い切るようにしたが、保存の際はナスフラスコをアルミホイルで覆い、冷暗所に保存した。

2-1-2-1-3 マグネシウムの精製

1 N 塩酸にて洗浄したマグネシウムを三つ口フラスコに入れ、スターラーを入れて窒素置換した。激しく攪拌しながら真空ポンプで減圧後に水浴で 100 °C に加熱、水分を完全に除去した。1 時間後に常圧に戻して活性化したマグネシウムを得た。このマグネシウム及び三つ口フラスコはすぐに反応に使用した。

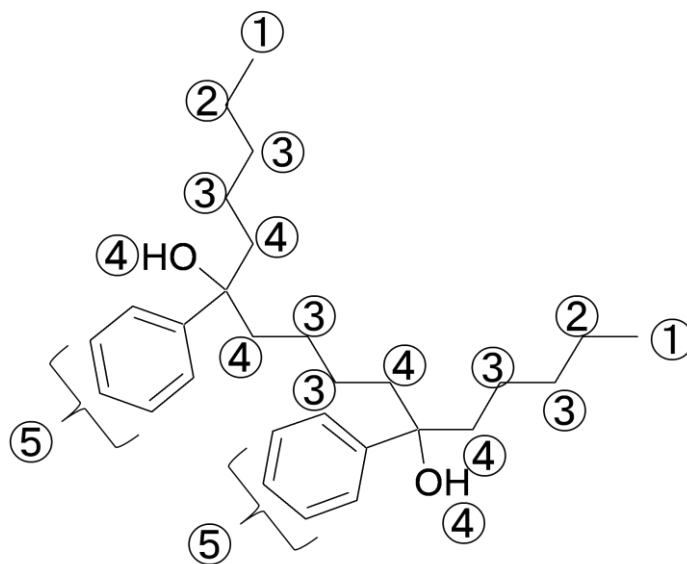
2-1-2-1-4 合成手順

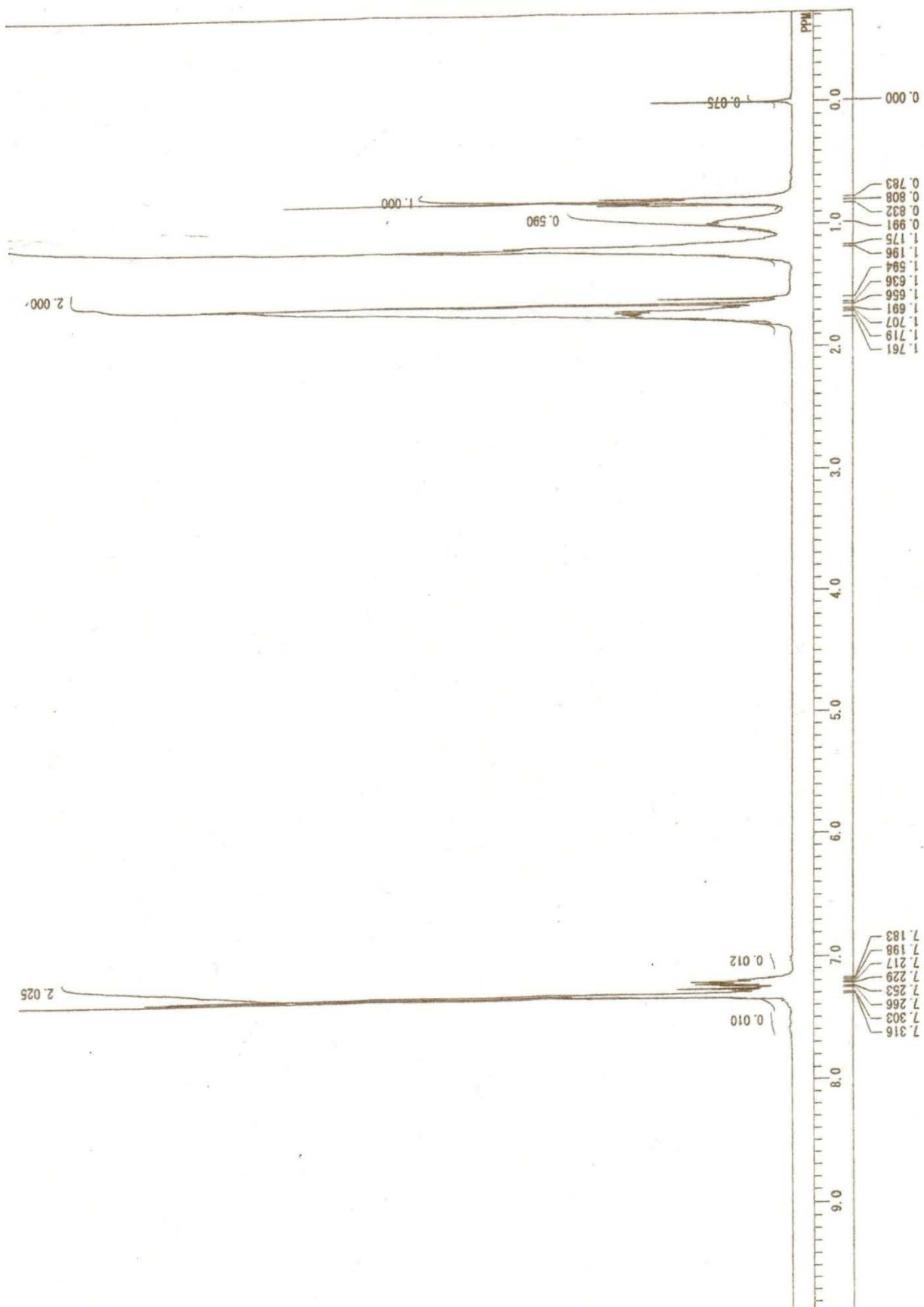
- (1) 活性化したマグネシウム 7.17 g (295 mmol) が入った三つ口フラスコにジムロート冷却器、塩化カルシウム管、滴下ロートを付けた。尚、冷却水は氷浴で冷やしたものを使用した。無水ジエチルエーテル 235 mL に溶かした 1, 4 - ジブロモブタン 29.0 g (134 mmol) を少量滴下した。反応熱が生じるまで攪拌し、その後残りをゆっくり滴下しながら 2.5 時間攪拌した。次に、湯浴にて 2.0 時間加熱還流した。そして、氷浴にて 30 分冷却した。
- (2) フラスコ内を常温に戻した後、無水ジエチルエーテル 117 mL に溶かしたヘキサノフェノン 52.0 g (295 mmol) を少量滴下した。反応熱が生じるまで攪拌し、その後残りをゆっくり滴下しながら 2.0 時間攪拌した。次に、湯浴にて 2.0 時間加熱還流した。そして、氷浴にて 30 分冷却した。
- (3) 1N 塩酸 392 mL (590 mmol) をゆっくり滴下し反応を止めた。有機層を分離し、ジエチルエーテル 150 mL にて 3 回抽出した後、有機層を超純水 500 mL で 1 回洗浄を行った。次に 10 % 炭酸ナトリウム水溶液 500 mL で 1 回洗浄を行い、もう一度超純水 500 mL で 1 回洗浄を行った。
- (4) 有機層を脱水するために無水硫酸マグネシウム 15 g を加えて 3 時間攪拌した。
- (5) 自然ろ過により無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶媒回収装置 (ヤマト科学株式会社) をとり付けたロータリーエバポレーターにて減圧留去して粗生成物を無色の粘性液体として得た。
- (6) $^1\text{H NMR}$ により確認後、薄層クロマトグラフィーにより分離を検討した。展開溶媒にはヘキサン : 酢酸エチル = 20 : 1 の混合溶媒を用いた。
- (7) カラムクロマトグラフィーにより分取した。充填剤にはシリカゲルを用い、展開溶媒には展開溶媒にはヘキサン : 酢酸エチル = 20 : 1 の混合溶媒を用いた。粗生成物 34.8 g を無色の粘性液体として得た。
- (8) 減圧留去後、ヘキサンを重量比で 1 : 1 になるよう加熱溶解させ、室温に戻した後冷凍庫にて -30°C に冷却して一晩静置した。ヌッチョを用いて吸引ろ過を行い 6, 11 - ジヒドロキシ - 6, 11 - ジフェニルヘキサデカンとして得た。 $^1\text{H NMR}$ により 6, 11 - ジヒドロキシ - 6, 11 - ジフェニルヘキサデカンが得られたことを確認した。

次ページに6, 11 - ジヒドロキシ - 6, 11 - ジフェニルヘキサデカンの ^1H NMR スペクトルを示す。

^1H NMR δ (ppm), in CDCl_3

- ① 0.81 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H)
- ② 0.90 ~ 1.10 (m, 4H)
- ③ 1.18 ~ 1.20 (m, 12H)
- ④ 1.59 ~ 1.76 (m, 10H)
- ⑤ 7.18 ~ 7.32 (m, 10H)





2-1-2-2 6,11-ジヒドロキシ-6,11-ジフェニルヘキサデカンの合成
(水素添加反応)

2-1-2-2-1 試料及び試薬

6,11-ジヒドロキシ-6,11-ジフェニルヘキサデカン (合成より得られたものを使用)
超純水 (2-1-5 節に示すものを使用)

水素ガス (住友精化株式会社)

1,4-ジオキサン (ナカライテスク株式会社、文献記載¹²⁾の無水酢酸から溶媒変更)

パラジウム炭素 (パラジウム5%含有、アルドリッチ株式会社)

過塩素酸 (アルドリッチ株式会社)

ヘキサン (ナカライテスク株式会社)

無水硫酸マグネシウム (ナカライテスク株式会社)

各会社製のもをそのまま使用した。

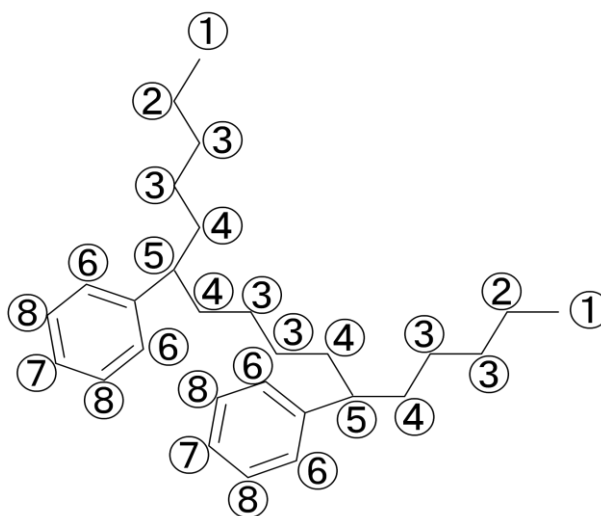
2-1-2-2-2 合成手順

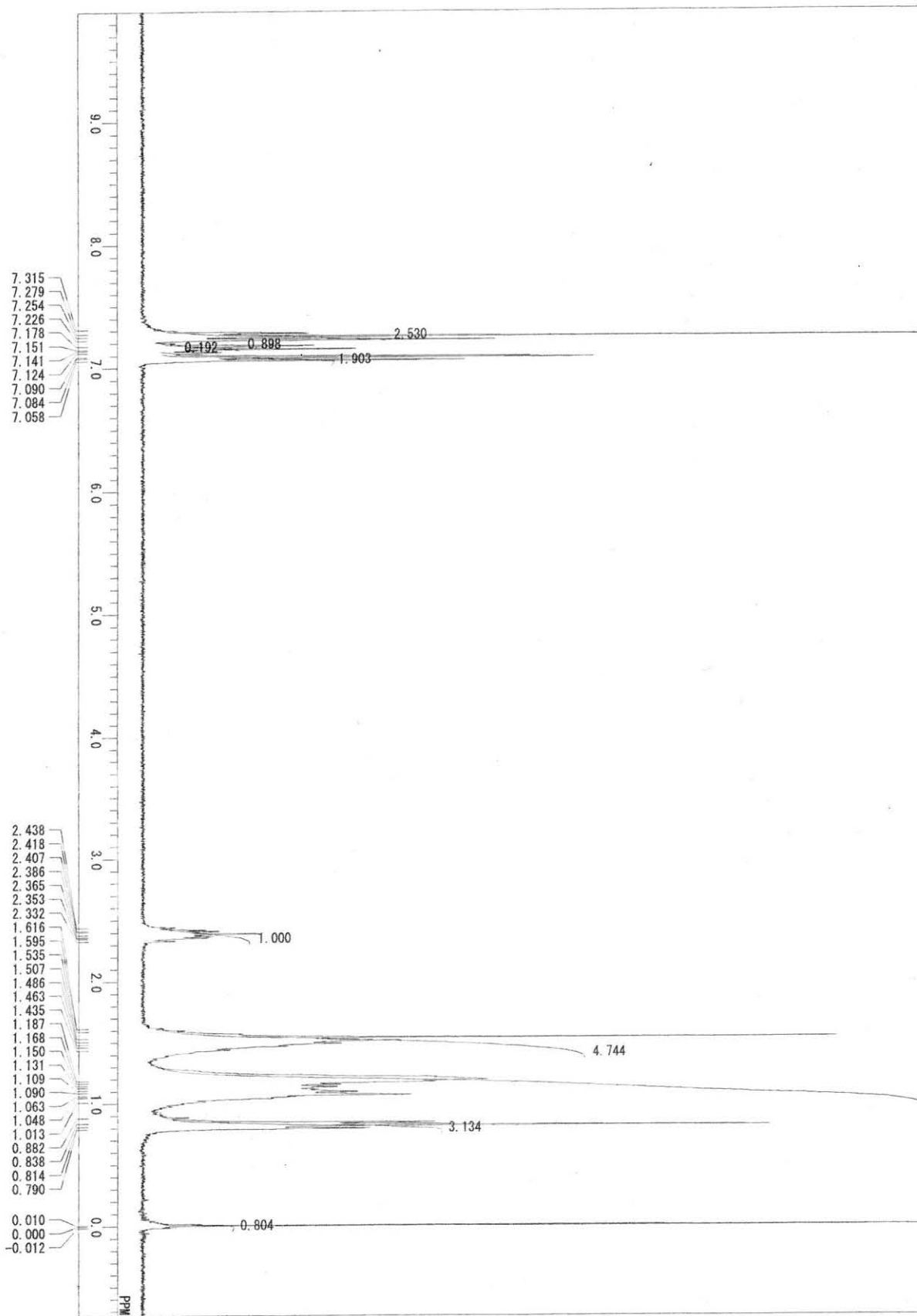
- (1) オートクレーブ (buchiglasuster 社製) に 6,11-ジヒドロキシ-6,11-ジフェニルヘキサデカン 8.44 g (22 mmol) を入れ、1,4-ジオキサン 36 mL を加えて溶解させた。次に、過塩素酸 0.46 mL とパラジウム炭素 1.19 g を加えた。その後、栓をして水素ガスを封入して7時間攪拌した。
- (2) 水素ガスを抜き、栓を開けて触媒を吸引ろ過により取り除いた。その際、触媒を乾燥しないように超純水で湿らせた。超純水を 100 mL 加えて有機層と水層を分離した。水層からヘキサン 50 mL で2回抽出し有機層に加えた。
- (3) 有機層を脱水するために無水硫酸マグネシウム 15 g を加えて3時間攪拌した。
- (4) 自然ろ過により無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、ロータリーエバポレーターにより減圧留去して粗生成物 7.47g を無色の粘性液体として得た。
- (5) $^1\text{H NMR}$ により確認し、薄層クロマトグラフィーにより分離を検討した。展開溶媒にはヘキサンを用いた。
- (6) カラムクロマトグラフィーを行って目的物成分を分取した。充填剤にはシリカゲルを用い、展開溶媒にはヘキサンを用いた。ヘキサンを減圧留去した後、 $^1\text{H NMR}$ により 6,11-ジフェニルヘキサデカンが粗生成物の主成分であることを確認した。

次ページに 6, 11 - ジフェニルヘキサデカン の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを示す。

$^1\text{H NMR}$ δ (ppm), in CDCl_3

- ① 0.81 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H)
- ②③ 1.01 ~ 1.19 (m, 16H)
- ④ 1.44 ~ 1.62 (m, 8H)
- ⑤ 2.33 ~ 2.44 (m, 4H)
- ⑥ 7.06 ~ 7.09 (d, 4H)
- ⑦ 7.14 ~ 7.18 (t, 2H)
- ⑧ 7.23 ~ 7.32 (t, 4H)





2-1-2-3 6-4-6 Gemini の合成

(スルホン化反応)

2-1-2-3-1 試料及び試薬

6, 11 - ジフェニルヘキサデカン (合成より得られたものを使用)

氷 (製氷機のものを使用)

超純水 (2-1-5 節に示すものを使用)

発煙硫酸 (SO_3 20% 含有、ナカライテスク株式会社)

塩酸 (ナカライテスク株式会社)

ジエチルエーテル (和光純薬工業株式会社)

無水硫酸マグネシウム (ナカライテスク株式会社)

水酸化ナトリウム (ナカライテスク株式会社)

ヘキサン (ナカライテスク株式会社)

イソプロパノール (ナカライテスク株式会社)

各会社製のものをもそのまま使用した。

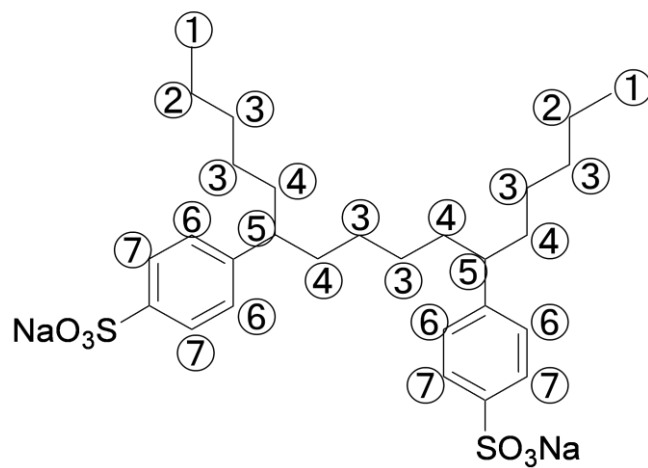
2-1-2-3-2 合成手順

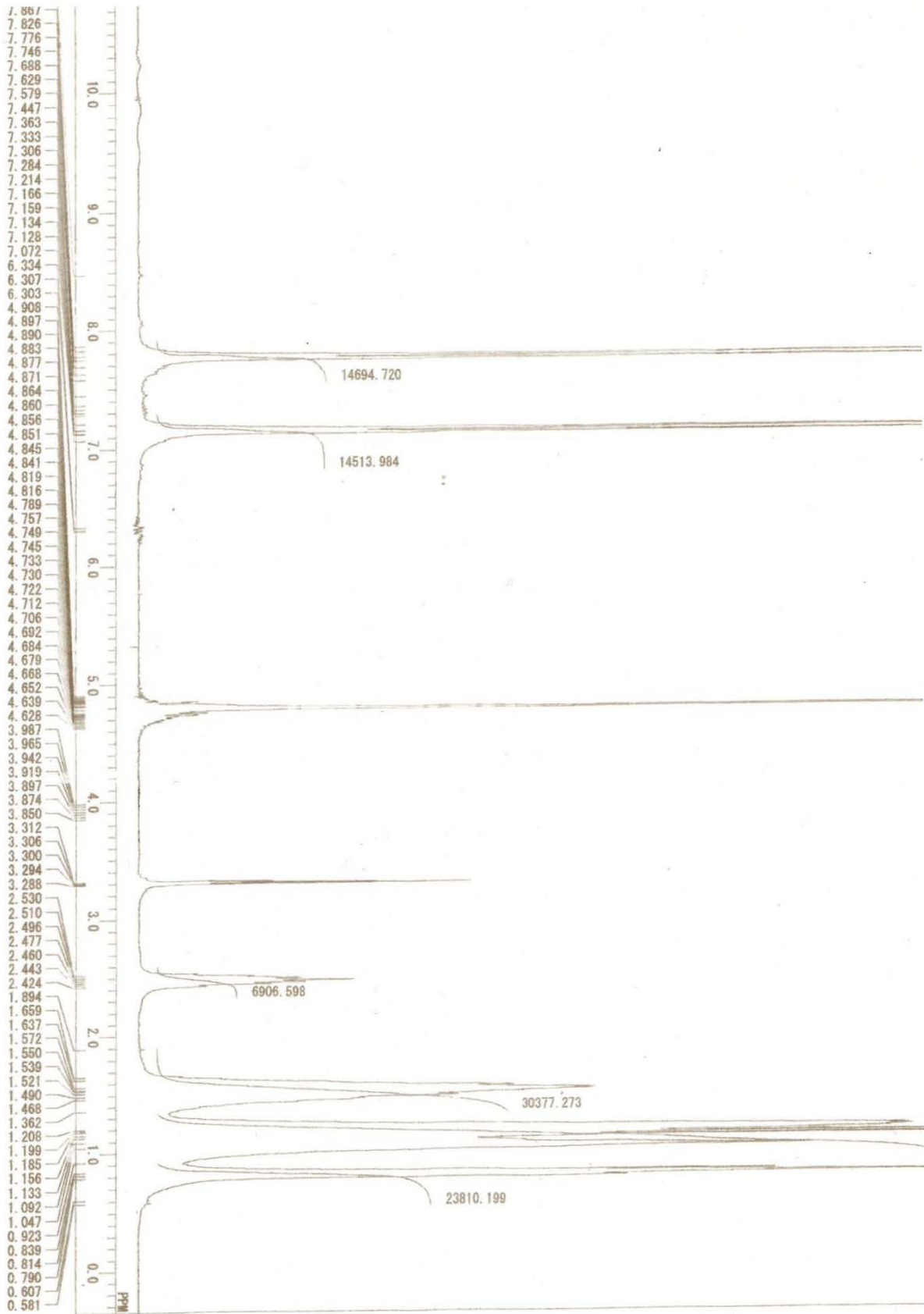
- (1) 6, 11 - ジフェニルヘキサデカン 11.7 g (31 mmol)を入れたナスフラスコに発煙硫酸 25.0 g を加え、塩化カルシウム管を付けた後に窒素置換して水浴にて 45 °C で 3 時間攪拌した。
- (2) 水浴 100 mL が入ったビーカーに注ぎ、しばらく攪拌した。
- (3) 水層を分離し、ジエチルエーテル 50 mL で 2 回洗浄した。
- (4) 水層を pH 試験紙で確認をしながら中和できるまで水酸化ナトリウム水溶液を加えた。
- (5) 水層にイソプロパノールを加えた後、ロータリーエバポレーターを用いて注意深く溶媒を減圧留去して目的物を含む黒色固体を得た。
- (6) イソプロパノールによる抽出後、ロータリーエバポレーターを用いて注意深く溶媒を減圧留去して目的物を含む淡黄色固体として 9.67g を得た。
- (7) 超純水に溶解させた後、再びイソプロパノールを加えて加熱溶解させ、室温に戻した後冷蔵庫にて 10°C に冷却して静置した。ヌッチョを用いて吸引ろ過を行い 6-4-6 Gemini を白色結晶として得た。¹H NMR により 6-4-6 Gemini が得られたことを確認した。

次ページに 6-4-6 Gemini の ^1H NMR スペクトルを示す。

^1H NMR δ (ppm), in CD_3OD

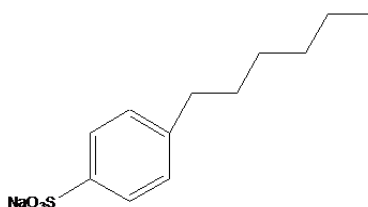
- ① 0.81 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H)
- ② 0.92 ~ 1.09 (m, 4H)
- ③ 1.05 ~ 1.36 (m, 12H)
- ④ 1.47 ~ 1.66 (m, 8H)
- ⑤ 2.42 ~ 2.53 (m, 2H)
- ⑥ 7.76 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H)
- ⑦ 7.14 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H)





2-1-3 ヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SHBS) の合成

ヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SHBS) は本研究室において原料であるヘキシルベンゼンから一段階反応で合成したものを使用した。これは 6-4-6 Gemini に対応する一鎖一親水基型の界面活性剤であり、6-4-6 Gemini との比較のために使用した。SHBS の構造を以下に、合成スキームを Scheme 2.に示す。



2-1-3-1 試料及び試薬

氷 (製氷機のものを使用)

超純水 (2-1-5 節に示すものを使用)

ヘキシルベンゼン (ナカライテスク株式会社製)

発煙硫酸 (SO₃20%含有、ナカライテスク株式会社)

塩酸 (ナカライテスク株式会社)

ジエチルエーテル (和光純薬工業株式会社)

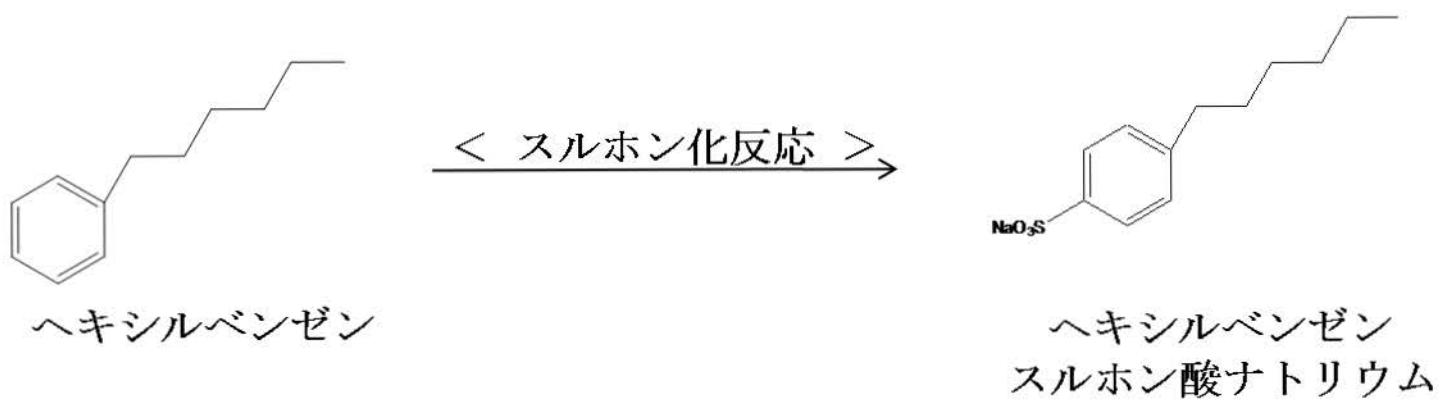
無水硫酸マグネシウム (ナカライテスク株式会社)

水酸化ナトリウム (ナカライテスク株式会社)

ヘキサン (ナカライテスク株式会社)

イソプロパノール (ナカライテスク株式会社)

各会社製のものそのまま使用した。



Scheme 2 . 合成経路

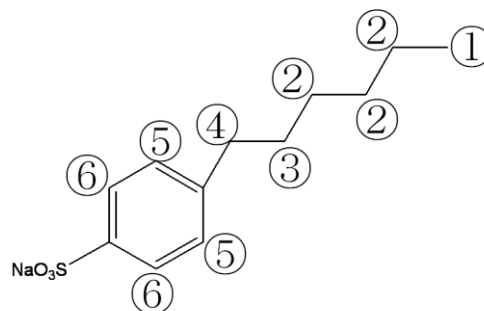
2-1-3-2 合成手順

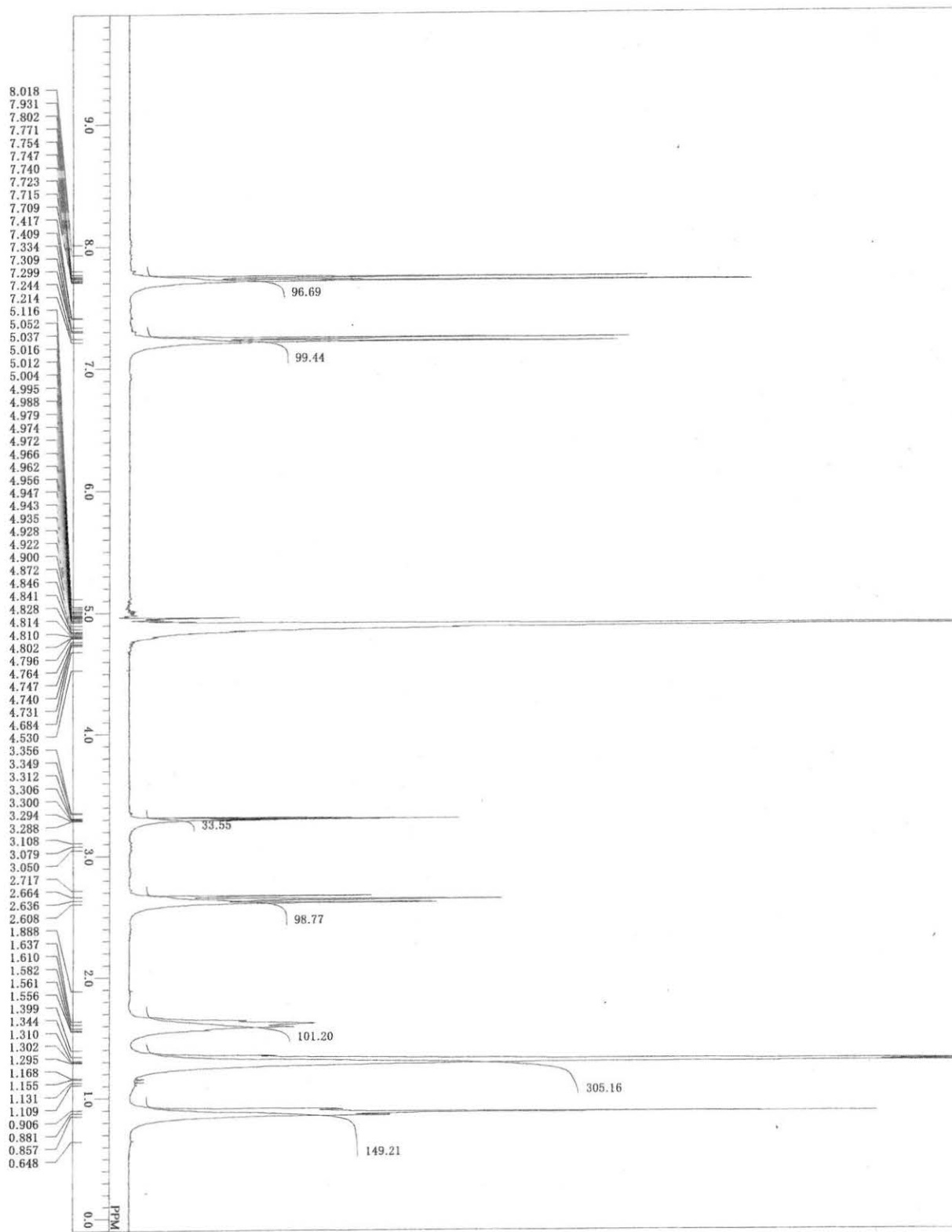
- (1) 6, 11 - ヘキシルベンゼン 21.94 g (133 mmol) を入れたナスフラスコに SO_3 含有量が 25% になるように水で薄めた発煙硫酸 66.25 g を加え、塩化カルシウム管を付けた後に窒素置換して水浴にて 45 °C で 3 時間攪拌した。
- (2) 1 N 塩酸の氷浴 100 mL が入ったビーカーに注ぎ、しばらく攪拌した。
- (3) 水層を分離し、ジエチルエーテル 100 mL で 2 回抽出した。
- (4) エーテル層を pH 試験紙で確認をしながら中和できるまで水酸化ナトリウム水溶液を加えた。その後、ロータリーエバポレーターにより減圧留去して水層を濃縮した。
- (5) 水層 100 mL を分液ロートに移し、ヘキサン 50 mL を加えて 2 回洗浄した。
- (6) 水層にイソプロパノールを加え、ロータリーエバポレーターを用いて水層を減圧留去して濃縮した。その後、更にイソプロパノールを重量比で 1 : 1 になるよう加熱溶解させ、室温に戻した後冷凍庫にて 10°C に冷却して一晩静置した。ヌッチョを用いて吸引ろ過を行い、ヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 6.74g を白色結晶として得た。(収率 : 19.2%)
- (7) $^1\text{H NMR}$ により SHBS が得られたことを確認した。

次ページに SHBS の ^1H NMR スペクトルを示す。

^1H NMR δ (ppm), in CD_3OD

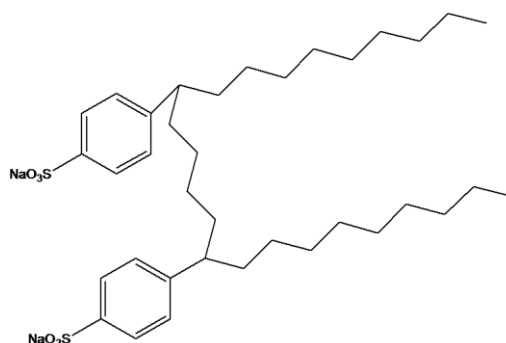
- ① 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H)
- ② 1.30 ~ 1.35 (m, 6H)
- ③ 1.60 ~ 1.64 (m, 2H)
- ④ 2.64 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H)
- ⑤ 7.23 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H)
- ⑥ 7.73 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H)





2-1-4 10-4-10 Gemini 型アニオン性界面活性剤（以下 10-4-10 Gemini）

10-4-10 Gemini は本研究室の角田により合成されたものを使用し、6-4-6 Gemini より 4 つ疎水基の炭素数が増えたものである。炭素鎖依存性における 6-4-6 Gemini との比較のために使用した。10-4-10 Gemini の構造を以下に示す。



2-1-5 超純水

本研究室で使用した水は“超純水”と呼ばれるものを使用しており、日本ミリポア株式会社製の Elix<純水製造装置>・Milli-Q 水<超純水製造装置>より得られた水である。Elix は電気イオン交換テクノロジーを駆使した純水製造装置であり、その純水の純度をさらに上げるための装置が Milli-Q である。

2-2 溶液調製

超純水を溶媒として、界面活性剤の臨界ミセル濃度（critical micelle concentrations）

<以後 cmc と呼ぶ>を基準として 2cmc、cmc、0.5cmc の濃度で界面活性剤水溶液を調製した。各界面活性剤の 25℃における cmc を Table1 に示す。SDBS と 10-4-10 Gemini に関しては本研究室の角田が伝導度測定により測定した cmc を表記してある。6-4-6 Gemini については次項にある蛍光測定にて cmc を測定した。

Table 1. 各界面活性剤の臨界ミセル濃度（cmc）

SDBS	6-4-6 Gemini	10-4-10 Gemini
$3.5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$	$3.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

2-3 6-4-6 Gemini の cmc 測定 (蛍光測定)

2-3-1 原理

ピレンの蛍光強度はその周りの環境、溶媒に強く依存する。第一蛍光ピーク I_1 は非極性及び極性が低い溶媒中では強度が低く、第三蛍光ピーク I_3 は溶媒に関わらず強く出る。そのため I_1/I_3 は極性パラメーターとして使われている。

この特性から界面活性剤の cmc 測定が可能である。ピレン水溶液中の界面活性剤濃度を増加させるとミセルが形成し、水に溶解したピレンが優先的にそのミセルの疎水的な部分に取り込まれ、 I_1/I_3 の強度は急激に減少する。 I_1/I_3 の強度が減少して一定となる最小の界面活性剤濃度を cmc とする。

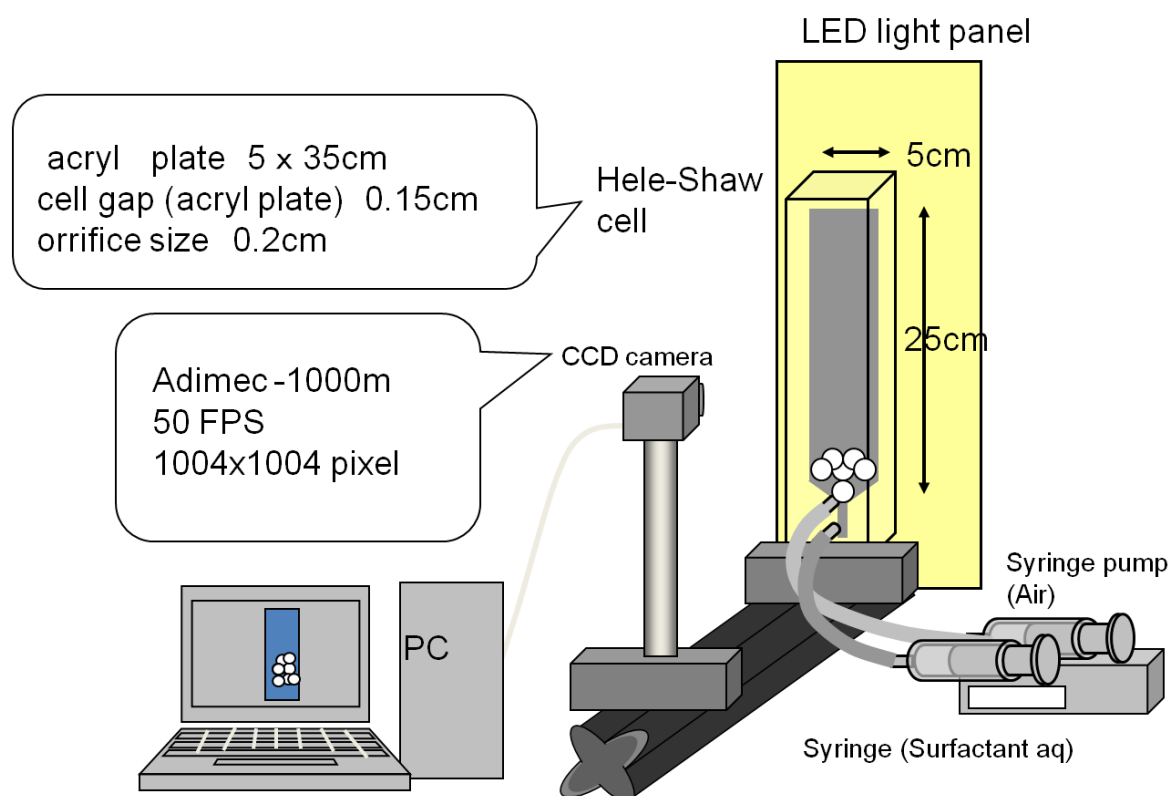
2-3-2 実験操作

cmc は界面活性剤を扱う上でとても重要である。測定方法としては蛍光スペクトル測定によって 6-4-6 Gemini の cmc を測定した。装置には日本分光株式会社製の分光蛍光光度計を用いた。

超純水を溶媒として、 $0.5 \mu\text{M}$ の濃度でピレン水溶液を調製した。そのピレン水溶液に任意の濃度になるように 6-4-6 Gemini を加えて調製した。調製した $0.5 \mu\text{M}$ のピレンを含む 6-4-6 Gemini 水溶液を蛍光測定用セルに移し替え測定を開始した。装置設定は Ex : 336 nm、範囲 : 360.0~400.0 nm、Scan Speed : 20nm / min、Ex slit : 10 nm、Em slit : 2.5 nm で行った。

2-4 泡沫の観察装置

Hele-Shaw セル中で生成した泡沫の様子を観察する装置の概念図を下に示す。生成した泡沫の様子を撮影する高解像度デジタルカメラ、Hele-Shaw セル、光源を空気恒温槽内に設置し、カメラとセルを一本のレール上に取り付けることでピントの調節を簡単にした。さらにこのセルを設置するセル台にはあおりがついており、水平の調節が可能となっている。シリンジはシリコンチューブでセルの下端と二ヶ所で接続されており、液体注入用と空気注入用に分かれている。液体注入用より溶液を注入したセル中に空気注入用のシリンジより空気を送り込むことでセル下端の空気孔より泡を発生させる。シリンジはシリンジポンプに取り付けられ、注入量と流速を制御できるようになっており、これにより発生させる泡の大きさも制御することができる。泡沫の画像はカメラから直接パソコンへと取り込まれ、画像処理・解析を行うことが可能である。



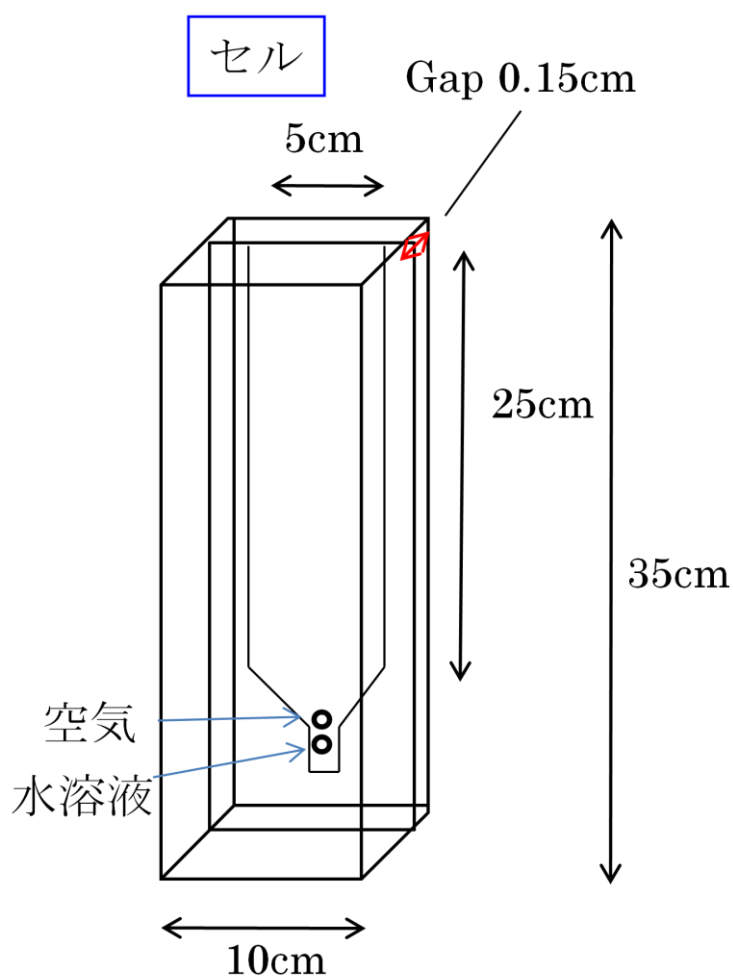
2-4-1 高解像度デジタルカメラ

生成した泡沫の様子を撮影する高解像度デジタルカメラは、ADIMEC-1000m (ADIMEC 社製)デジタルモノクロカメラを用いた。

2-4-2 Hele-Shaw セル

Hele-Shaw セルは二次元系の流れを研究するのに適しており、縦と横に対するセルの厚みの比がかなり小さい場合にセル内を擬似二次元空間とみなすことができる。

Hele-Shaw セルは、0.15cm の厚みのアクリル製のスペーサーにより 25cm×5cm×0.15cm (縦×横×幅)の 2 枚のアクリル製の板を平行に離れた組み立て式のセルである。下に本研究で用いた Hele-Shaw セルの概念図を示す。セル下端部には、直径 0.1cm の溶液及び空気注入口が縦に連なって空けてある。



2-4-3 シリンジ

テルモ株式会社製のディスポーザブルシリンジ 10、20 ml を用いた。なお、液の注入には 20 ml を、空気の注入には 10ml を用いた。

2-4-4 シリンジポンプ

一定条件でサイズ分布の狭い泡を発生させるためにシリンジポンプ（KD Scientific Ink.社製 KDS 210 型）を用いた。シリンジポンプは空気の注入量、流速を制御することが可能で、本研究では流速を変化させ、注入量を 5 ml / min に設定した。

2-4-5 光源

生成した泡沫の様子を観察するための光源には、株式会社シフト LED ライトパネル EZAF-A3 を用いた。

2-4-6 空気恒温槽

実験装置を設置し、温度を調節するための空気恒温槽には、ADVANTEC 東洋株式会社製の空気恒温槽（TVG 241 AA 型）を用いた。この恒温槽の前面はスライド式のガラス窓になっており、恒温槽内の様子がよく見えるようになっている。

2-4-7 画像処理ソフト

デジタルカメラからパソコンに取り込まれた画像の処理、解析には多機能汎用画像解析ソフト Image Hyper 2（株式会社 デジモ）を用いた。デジタル画像の解析より、泡のサイズ、泡沫高さを時間の関数として決定した。

2-5 泡沫の観察実験

2-5-1 実験条件

全ての実験は $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で行った。

2-5-2 実験操作

最初に、実験に用いる界面活性剤水溶液及びシリンジ、シリコンチューブを温度調節した

空気恒温槽内に置いておく。Hele-Shaw セル下端の注入口とシリンジをシリコンチューブでつないで連結させる。また、空気注入用のシリンジはシリンジポンプに取り付けて、流速と注入量を設定する。高周波ランプはセルを挟んでデジタルカメラの反対側に固定する。画像解析ソフトを起動し画像を取り込める状態にする。セルをレール上のセル台に設置して水平を確認後、溶液注入用のシリンジから溶液を注入する。実験を行う溶液でセル内を共洗いする。その後、泡ができないように注意深く溶液を注入して、オリフィスから 3.5cm の位置まで溶液を満たす。温度が安定したら、シリンジよりセル内に空気を送り込み泡沫を生成させる。生成した泡沫の様子は、デジタルカメラから画像取り込み機能により連続画像ファイルとしてパソコン内に保存される。保存した連続画像を処理し、その処理画像から泡の面積、泡沫高さなどを算出した。

2-6 画像処理と画像計測

本研究では、生成した泡沫を捕らえることが重要であり、その画像が実験結果となる。そのため、得られた画像を解析しやすいように画像処理を行わなければならない。以下に【Stream Pix】による画像の取り込みから【Image Hyper 2】による解析までの流れを示す。

2-6-1 画像の取り込みと保存

①デジタルカメラの電源を入れて、パソコンデスクトップ上の【Stream Pix】を起動させる。するとウィンドウにデジタルカメラからの映像が表示される。

②次にファイル名を保存する。ここで、先にファイル名を保存しておかないと動画が保存できない。その後、Record を選択して取り込みを開始する。取り込みを終了する時はもう一度 Record を選択する。この時点で Sequence File として動画は保存されている。

③次に右上のカーソルを移動させ目的の画像を選択する。【Export】を選択後、Export Current Image→BMP image を選択しファイル名をつけて画像を保存する。

2-6-2 画像処理と画像計測

- ①パソコンデスクトップ上の【Image Hyper 2】を起動する。
- ②初期画面で画像ファイルを選択して原画として呼び出す。その際に、原画中の定規の目盛りを使用してスケール設定を行う。
- ③泡沫高さの計測を行う際は、まず画像計測の“二点間距離”を選択して泡沫の中心の泡沫高さを計測する。【計測線を記録する】を選択して、計測ファイルに名前をつけて計測結果を出力する。その後、計測線の入った画像に名前をつけて保存する。
- ④泡の面積の計測を行う際は、まず輝度変換の“二値化”を行う。2 値化しきい値をスクロールして一番画像処理に適した値にして“実行”を選択後、“終了”によりウィンドウを閉じる。次に“2 値化手補正”を選択して泡沫自体の手直しと泡沫以外の背景を黒く塗りつぶす。さらに、“穴埋め”を選択して泡以外の小さなノイズを除去後、もう一度“2 値化手補正”を選択して最終的な手直しをする。ここで、泡沫内部の泡を見るために泡沫の一番外側の泡を Draw で黒く塗りつぶして除外する。その後、“ネガポジ反転”を選択して泡の部分とそれ以外の輝度を逆転させる。そして、画像計測で計測項目【物体の面積（穴含む）】を選択し、計測オプション【ID 番号を付ける】をクリックして名前をつけて実行、ファイルに出力する。最後に、計測が終了して ID 番号がついた泡沫画像に名前をつけて保存する。

2-7 画像計測項目

ここでは、Image Hyper 2 がその項目の計測をどのように行っているかを説明する。

2-7-1 対象物サイズ

対象となる物体（気泡）の画素数の総和より気泡のサイズ（ mm^2 ）を計測した。

2-7-2 2点間距離

目的とする2点間の距離【泡沫高さ】（mm）を計測した。

第三章 結果と考察

3-1 6-4-6 Gemini の cmc 測定 (蛍光測定) 結果

0.5 μ M のピレンを含む 6-4-6 Gemini 水溶液の I_1/I_3 強度比の変化が大きかった 1.0×10^{-4} M、 2.0×10^{-4} M、 4.0×10^{-4} M、 6.0×10^{-4} M、 8.0×10^{-4} M、 1.0×10^{-3} M、 2.5×10^{-3} M の 6-4-6 Gemini 水溶液及び 0.5 μ M ピレン水溶液の蛍光強度グラフを Figure 1. と Figure 2. に示す。グラフにはいずれも I_1 、 I_2 、 I_3 、 I_4 、 I_5 のピークが出ている。5 つのピークのうち I_1 と I_3 のピーク高さの比をとり、この I_1/I_3 と界面活性剤濃度のプロットから cmc を決定した。界面活性剤が cmc に達してなければ、界面活性剤分子は単独でピレン水溶液に溶け、 I_1/I_3 はその濃度の増加に伴い低下する。しかし、cmc に達すると界面活性剤分子は分子同士で会合しミセルを作り、ピレンはミセル内に取り込まれるため周りの様子が変わり、 I_1/I_3 強度比は変化しなくなる。 I_1/I_3 と界面活性剤濃度のプロットの傾きが急激に変化する濃度を cmc とした。表に各界面活性剤濃度における 3 回測定した I_1/I_3 の値とその平均値を Table 1. にまとめた。その I_1/I_3 平均値と界面活性剤濃度のプロットを Figure 3. に示す。このプロットより 6-4-6 Gemini の cmc を 8.0×10^{-4} M と決定した。この値は文献値¹²⁾の 7.5×10^{-4} M とほぼ一致した。

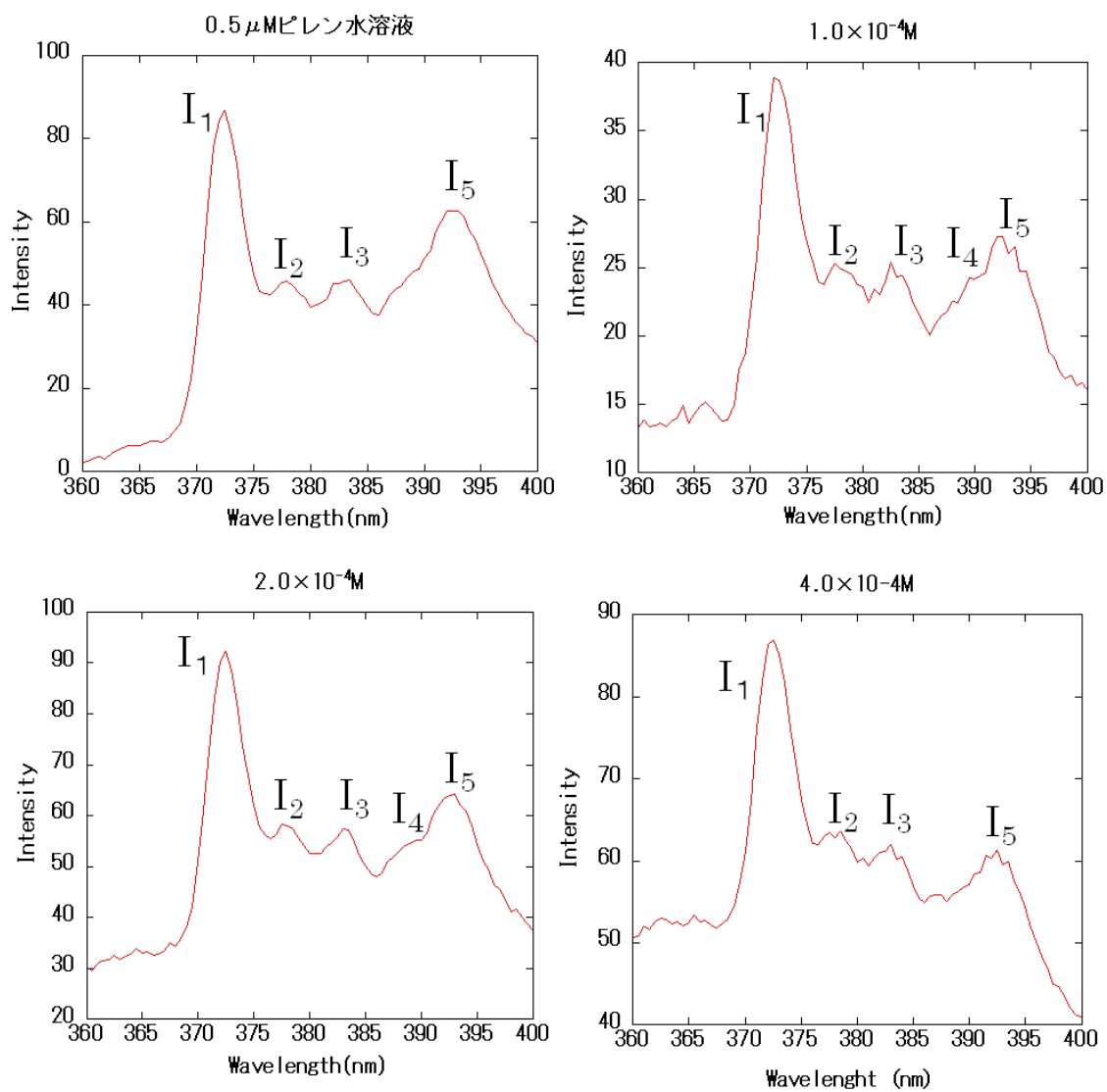


Figure 1. $0.5 \mu\text{M}$ ピレン水溶液、 $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 、 $2.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 、 $4.0 \times 10^{-4}\text{M}$ の 6-4-6 Gemini 水溶液の蛍光強度グラフ

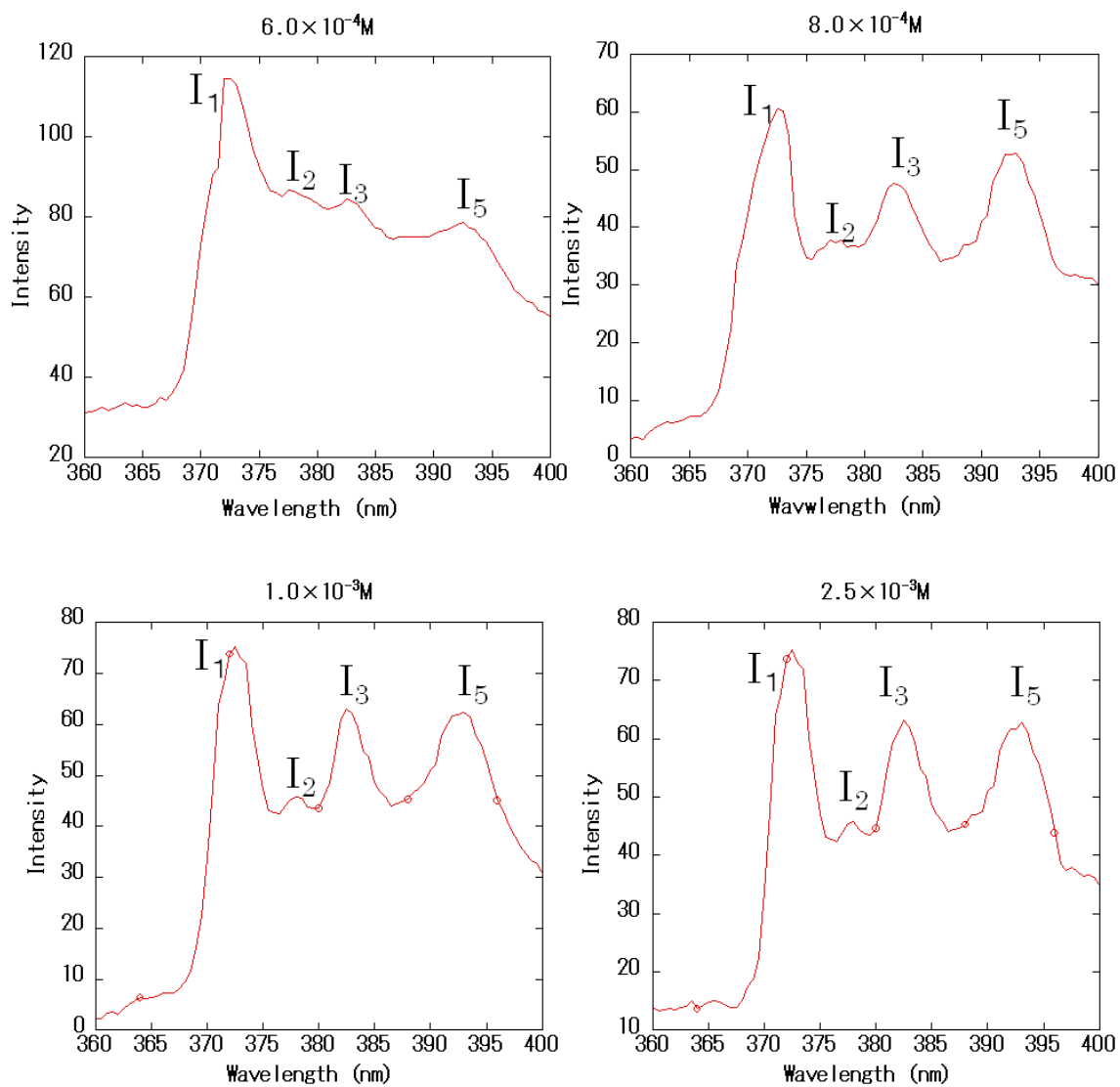


Figure 2. $6.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $8.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 、
 $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$ の 6-4-6 Gemini 水溶液の蛍光強度グラフ

Table.1 蛍光測定結果

界面活性剤濃度	$1.0 \times 10^{-2} \text{M}$	$5.0 \times 10^{-3} \text{M}$	$2.5 \times 10^{-3} \text{M}$	$1.0 \times 10^{-3} \text{M}$	$8.0 \times 10^{-4} \text{M}$	$7.5 \times 10^{-4} \text{M}$	$7.0 \times 10^{-4} \text{M}$	$6.0 \times 10^{-4} \text{M}$
I_1 / I_3 1回目	1.158	1.187	1.147	1.154	1.185	1.255	1.314	1.354
I_1 / I_3 2回目	1.171	1.180	1.163	1.174	1.159	1.247	1.335	1.358
I_1 / I_3 3回目	1.166	1.177	1.159	1.140	1.168	1.245	1.314	1.350
I_1 / I_3 平均値	1.165	1.181	1.156	1.156	1.171	1.249	1.321	1.354

界面活性剤濃度	$5.0 \times 10^{-4} \text{M}$	$4.0 \times 10^{-4} \text{M}$	$3.0 \times 10^{-4} \text{M}$	$2.0 \times 10^{-4} \text{M}$	$1.0 \times 10^{-4} \text{M}$	$5.0 \times 10^{-5} \text{M}$	$1.0 \times 10^{-5} \text{M}$	$1.0 \times 10^{-6} \text{M}$
I_1 / I_3 1回目	1.285	1.404	1.344	1.608	1.529	1.635	1.759	1.886
I_1 / I_3 2回目	1.298	1.392	1.364	1.556	1.566	1.642	1.693	1.883
I_1 / I_3 3回目	1.289	1.396	1.323	1.586	1.505	1.653	1.724	1.846
I_1 / I_3 平均値	1.291	1.397	1.344	1.583	1.533	1.643	1.725	1.872

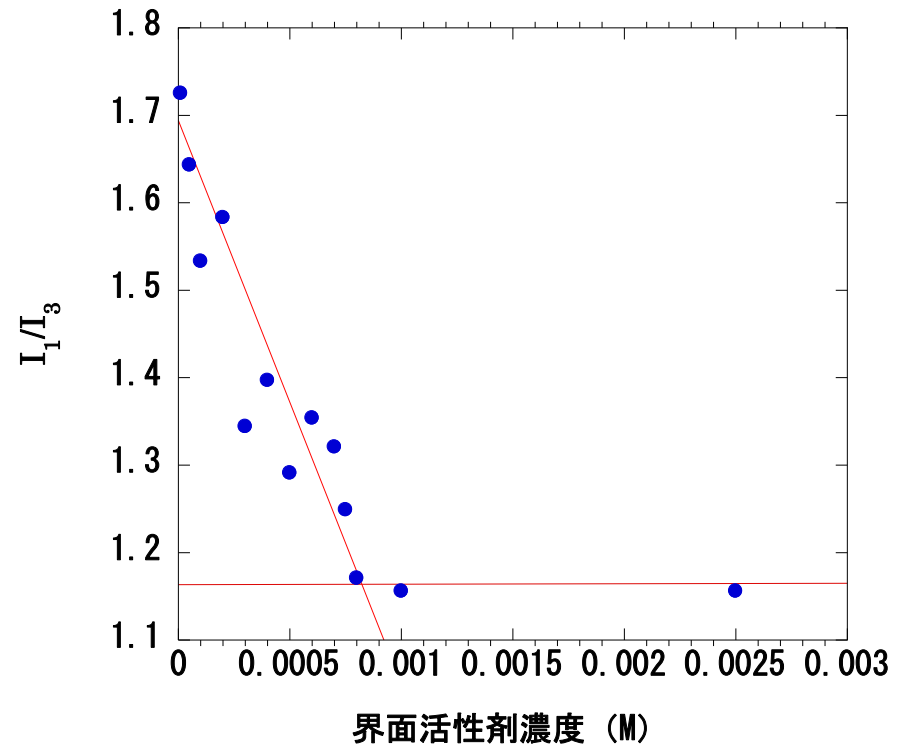


Figure 3. I_1/I_3 と 6-4-6 Gemini 濃度のプロット

3-2 SDBS を用いた泡のサイズの濃度依存性及び泡沫の安定性

空気注入量 5ml に固定して SDBS 濃度と空気の注入速度を変化させたときの泡のサイズの濃度依存性及び泡沫の安定性を測定した。界面活性剤濃度は cmc を基準とした。界面活性剤水溶液をオリフィスから 3.5cm の位置にセットする際に表面に泡が残らないように工夫した。シリンジで水溶液を注入・排出する際にはなるべく一定速度でゆっくり動かし、泡自体が発生しないよう心掛けた。また、泡ができてしまった際にはセルの一番上まで溶液を満たして溶液をセル中で上げ下げすることで泡を取り除いた。

まず、空気の注入速度を 10 ml / min に固定して界面活性剤濃度を変化させた時の泡の面積分布と泡沫の二値化画像を Figure 3-7. に示す。尚、二値化画像は全ての泡を示しているが、泡の数及び面積分布は泡沫内部の泡を見るために泡沫の一番外側の泡を除外したものである。一方、泡沫高さは泡沫全体の高さを計測している。また各濃度での泡の数と平均面積及び泡沫高さをまとめたものを Table 2. に、泡沫高さの時間依存性（泡沫の安定性）を示すプロットを Figure 8. に示す。水では当然ながら泡沫はできなかった。2cmc で生成した直後の泡沫を見ると泡の面積が主に 21 mm² の分布の狭い泡ができていることが分かる。また、泡の泡沫高さから注入した空気のほぼすべてが泡に使用されていることも分かった。60 分後の泡沫を見ると、泡の数と泡沫高さ共にほとんど変化しておらず安定な泡沫であることが分かる。cmc で生成した直後の泡沫を見ると、2cmc で生成したものと比べて泡の面積分布はほとんど変わっていないが、60 分後の泡沫を見ると、泡の数と泡沫高さがわずかに減少している。しかし、Figure 8. を見ると、時間経過に伴う泡沫高さの変化は 2cmc のものとほぼ同じであり、安定な泡沫であることが分かる。さらに濃度を低くした 0.5cmc では、生成段階での泡の合一及び時間経過に伴う泡の合一、破泡による泡沫高さの減少が見られた。また、cmc 以上とは異なり生成した泡の面積サイズが大きく増加した。これは cmc 以下になったために界面活性剤がミセル化しなくなったことによる水溶液粘度の減少と表面張力が増加したためであると考えられる。更に濃度が低い 0.1cmc では、生成段階から泡の破泡と合一により生成直後の泡の数・泡沫高さがかかなり減少したことから、時間経過に伴って主に上部からの破泡により泡沫高さが減少したことから、cmc 以上のものと比較して不安定な泡沫であることが分かった。

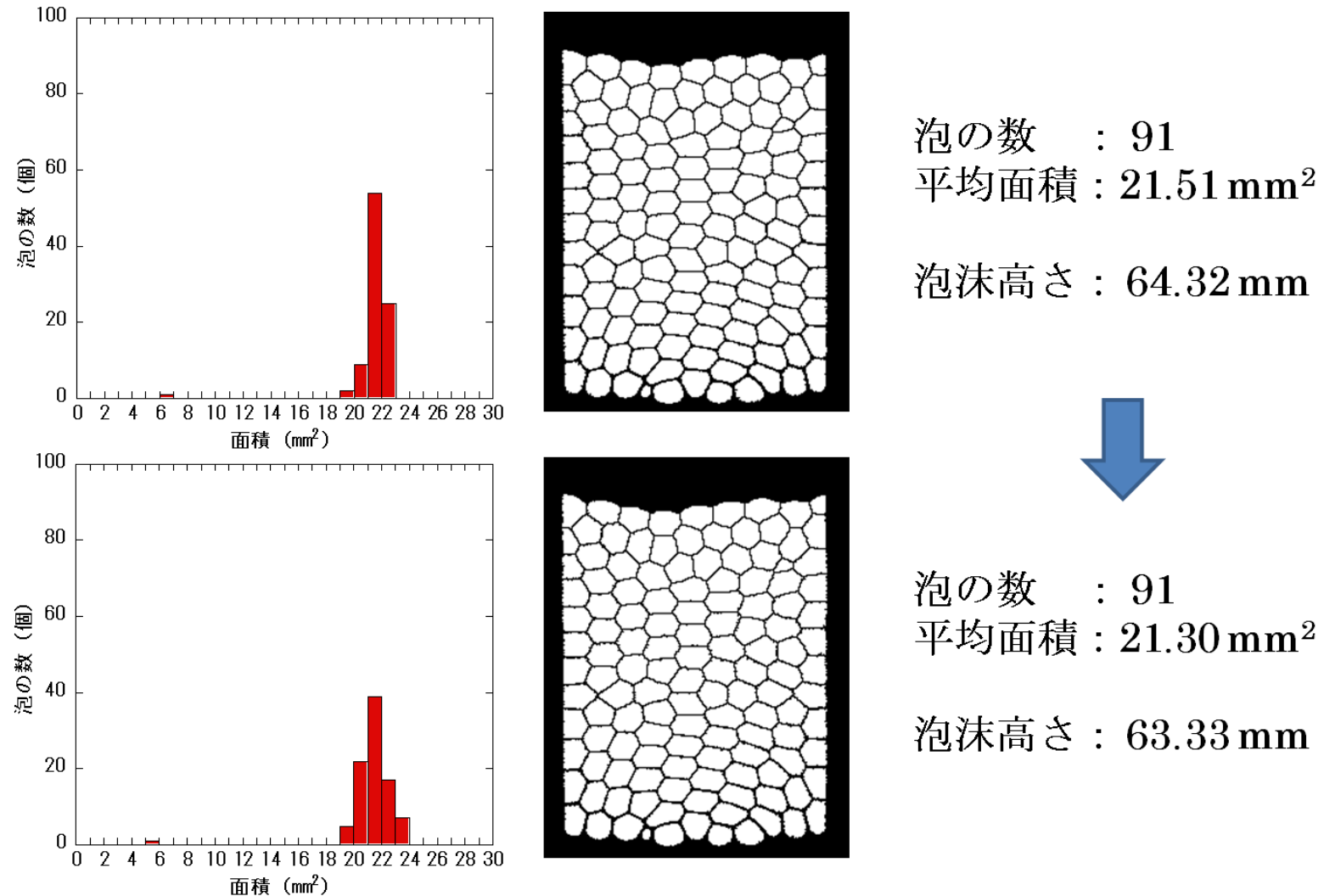


Figure 4. 空気の注入速度 10ml / min での SDBS 濃度 2cmc 水溶液における泡沫の生成直後 (上) 及び 60 分後 (下) の面積分布及び二値化画像

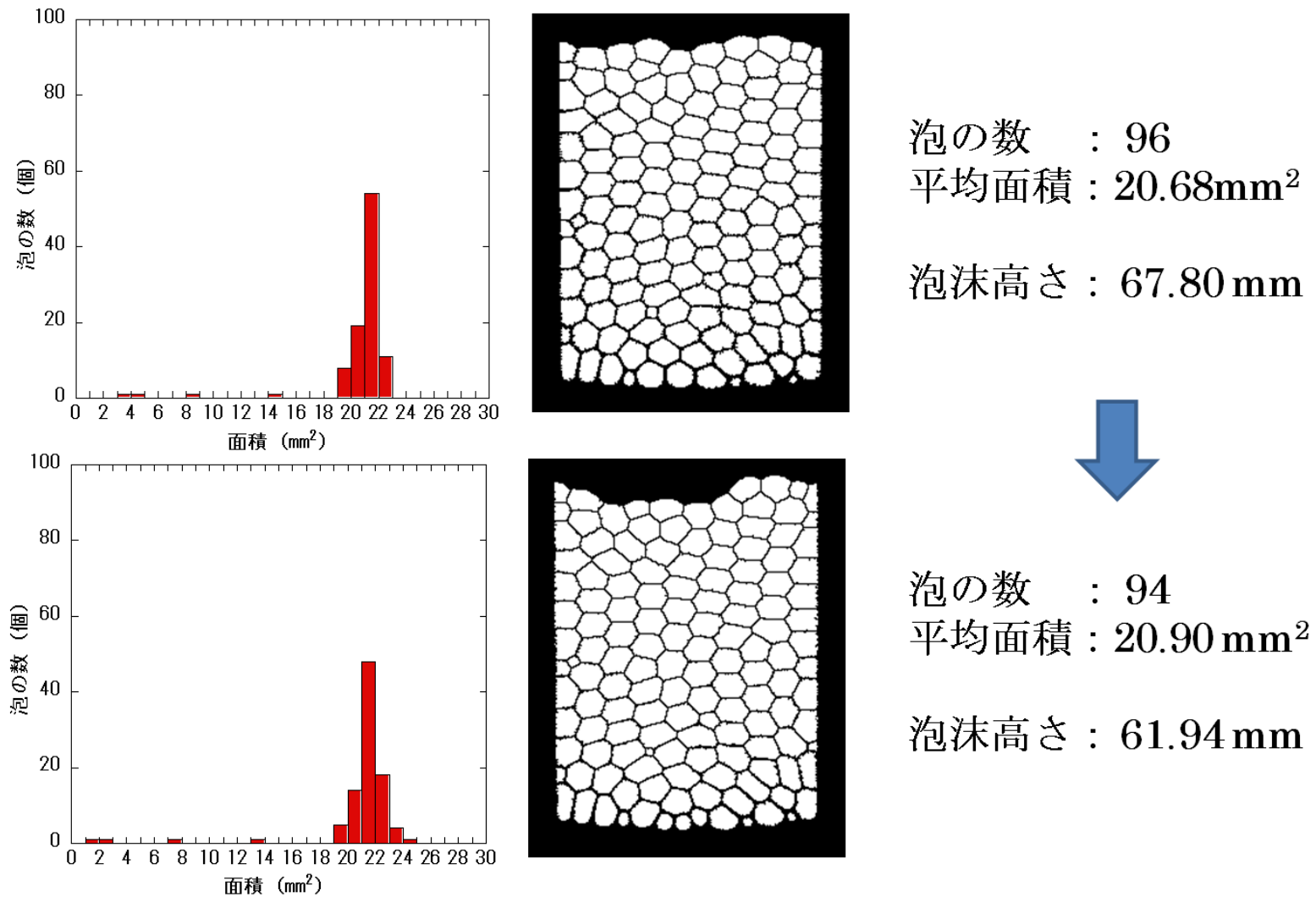


Figure 5. 空気の注入速度 10 ml / min での SDBS 濃度 cmc 水溶液における泡沫の生成直後（上）及び 60 分後（下）の面積分布及び二値化画像

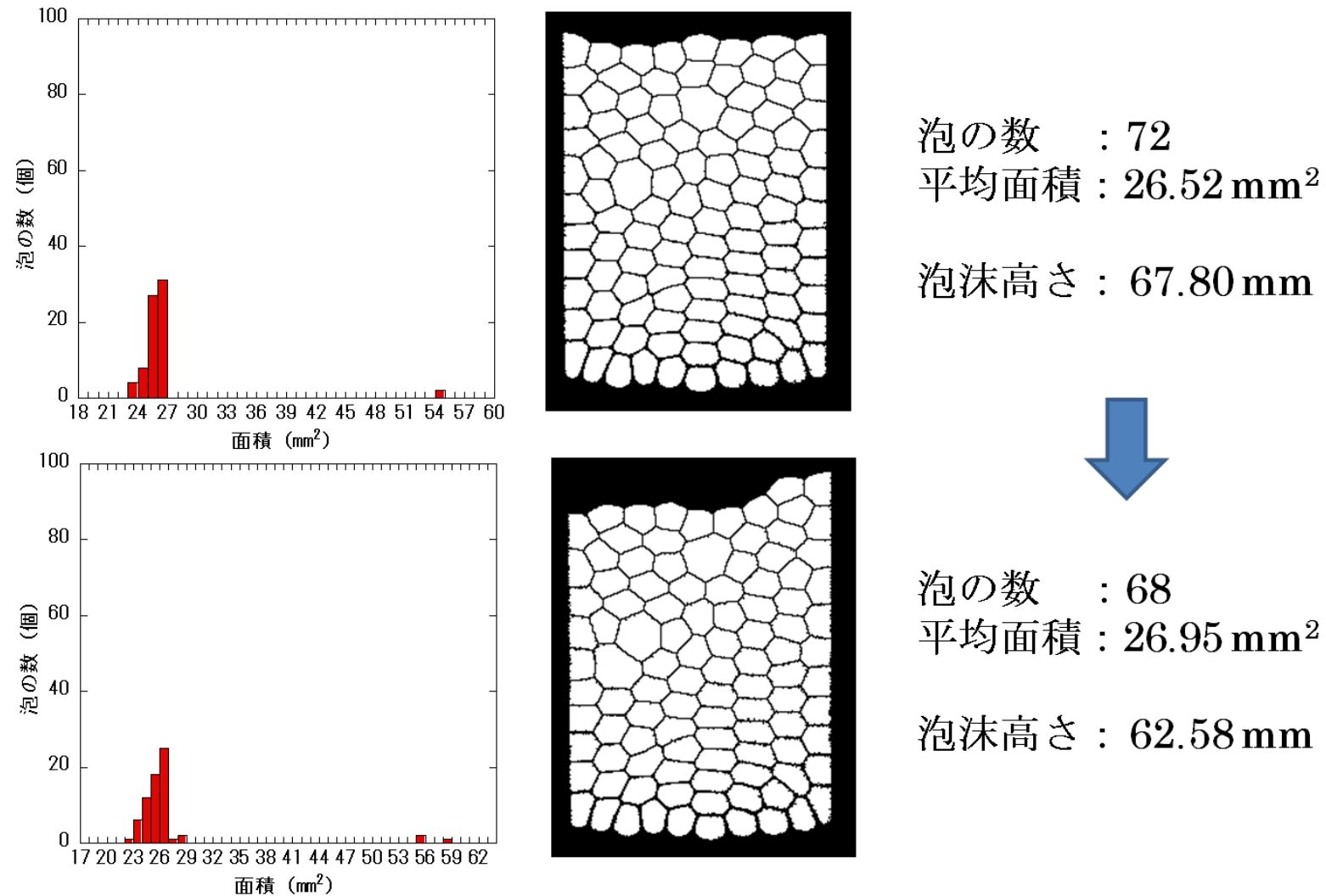


Figure 6. 空気の注入速度 10ml / min での SDBS 濃度 0.5cmc 水溶液における泡沫の生成直後 (上) 及び 60 分後 (下) の面積分布及び二値化画像

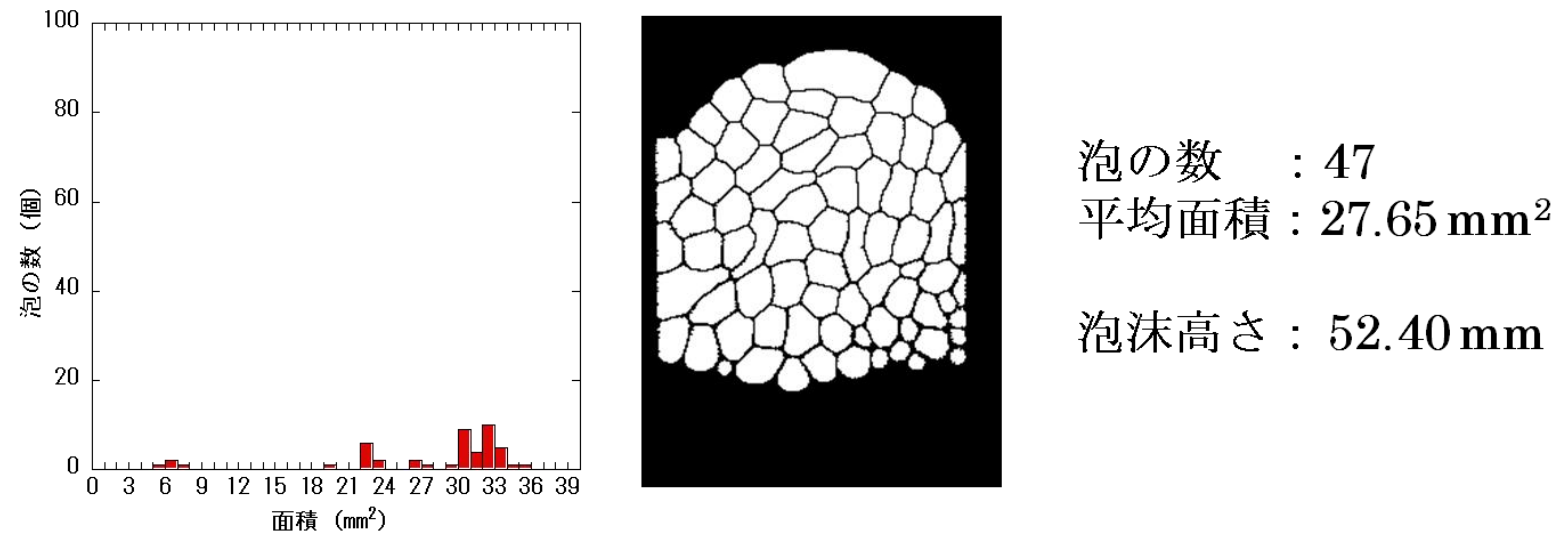


Figure 7. 空気の注入速度 10ml / min での SDBS 濃度 0.1cmc 水溶液における泡沫の生成直後の面積分布及び二値化画像

Table 2. 空気の注入速度 10ml / min での各濃度の SDBS 水溶液における生成直後の泡の数、平均面積及び泡沫高さ

濃度 (M)	0.1cmc	0.5cmc	cmc	2cmc
泡の数(個)	47	72	96	91
平均面積(mm ²)	27.65	26.52	20.68	21.51
泡沫高さ(mm)	52.40	67.80	67.80	64.32

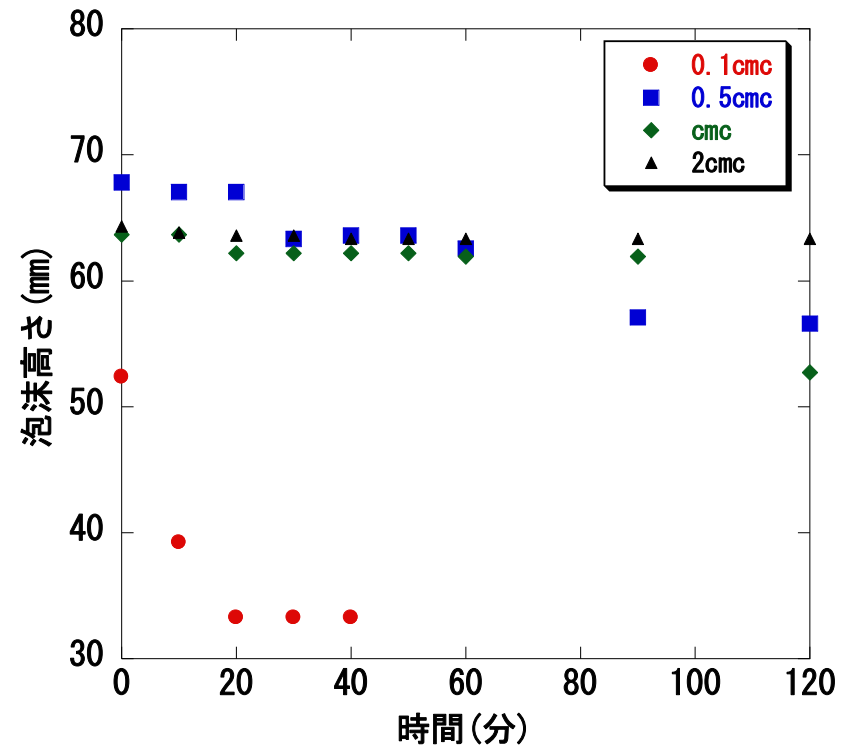
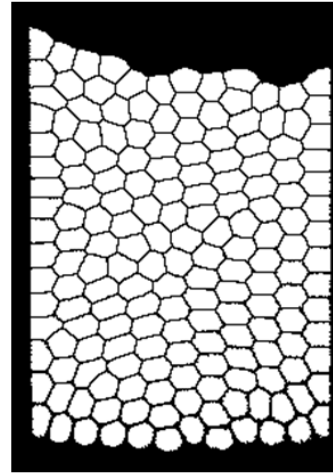
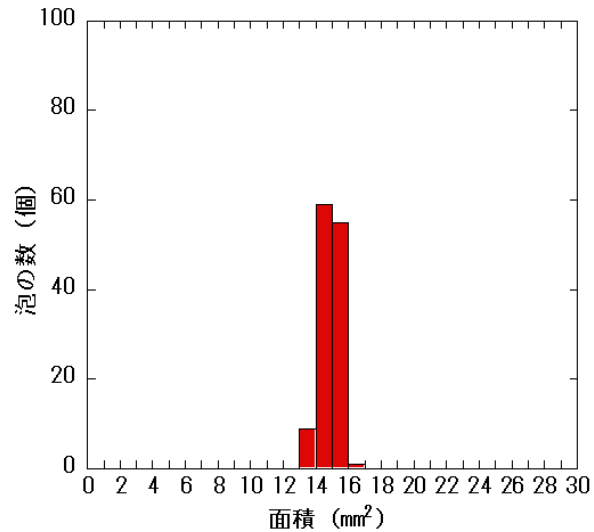


Figure 8. 空気の注入速度 10ml / min での各濃度の SDBS 水溶液における泡沫高さの時間依存性 (泡沫の安定性)

3-3 SDBS を用いた泡のサイズの空気の注入速度依存性及び泡沫の安定性

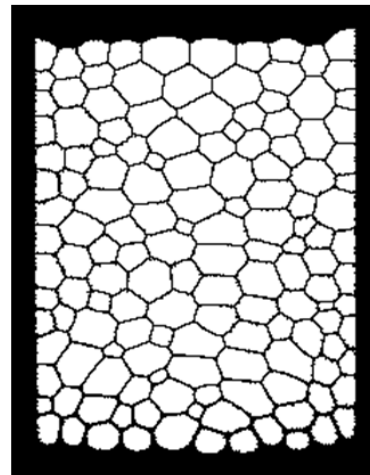
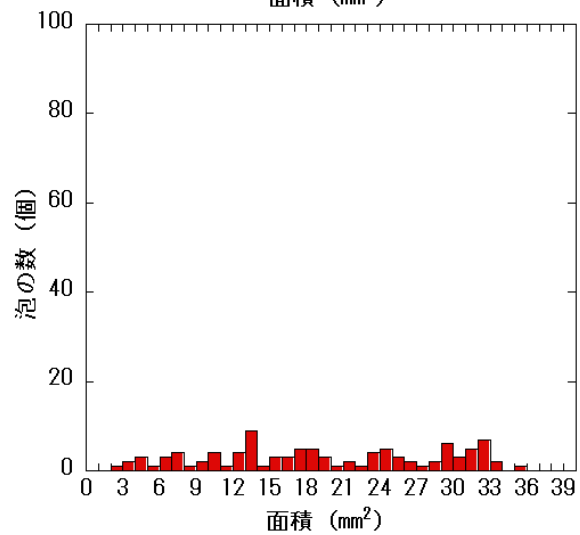
次に、SDBS 濃度を 2cmc に固定して、空気の注入速度を変化させたときの泡の面積分布と泡沫の二値化画像を Figure 9.と Figure 10.に示す。また、各注入速度での泡の数と平均面積及び泡沫高さ、泡沫の生成時間をまとめたものを Table 3.に、各注入速度と平均面積の関係を Figure 11.に、各注入速度での泡沫高さの時間依存性（泡沫の安定性）を示すプロットを Figure 12.に示す。空気の注入速度 1 ml / min では 10 ml / min のときに比べて泡の数が増えて面積が減少し、かなり単分散な泡から成る泡沫が生成していることが分かる。特に、10 ml / min ではほぼ全ての濃度でも生成されていた 10 mm² 以下の小さな泡が全く生成しなかった。また、二値化した画像からかなり規則正しく配列している。一方、20 ml / min ではオリフィスから生成した泡にその次に生成した泡が衝突することによる泡の分裂が起こり、面積分布がかなり広がった。これは 10ml / min のときも頻度は少ないが見られたことである。次に、5 ml / min では 1 ml / min と同様に単分散な泡が生成され、かなり泡が規則正しく配列していることが分かる。同じく注入速度 5 ml / min で濃度 0.5cmc で生成した泡沫も同様に面積分布が狭く、泡が規則正しく配列しており、この注入速度が SDBS の系で均一な泡を生成するのに最も適した注入速度であると考えられる。

各注入速度と平均面積の関係（Figure 11.）から、空気の注入速度の増加に伴い泡の平均面積が増加していることが分かる。尚、20 ml / min では、泡同士の衝突により分布が大きくなり、オリフィスから生成した泡とは大きくサイズが異なるので Figure 11.から除外した。また、泡沫高さの時間依存性（Figure 12.）から、泡沫は泡のサイズに依存せず安定であることが分かる。



泡の数 : 124
平均面積 : 14.93 mm²

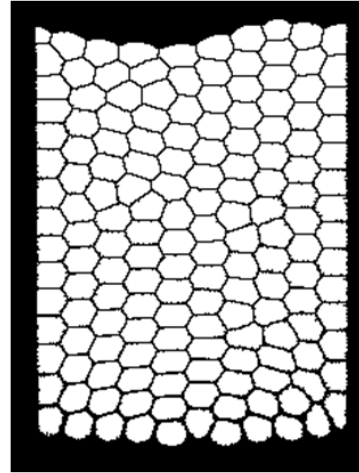
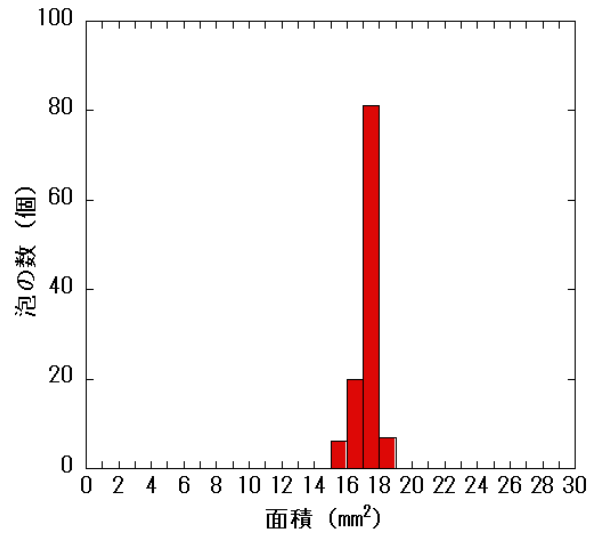
泡沫高さ : 62.83 mm



泡の数 : 100
平均面積 : 19.53 mm²

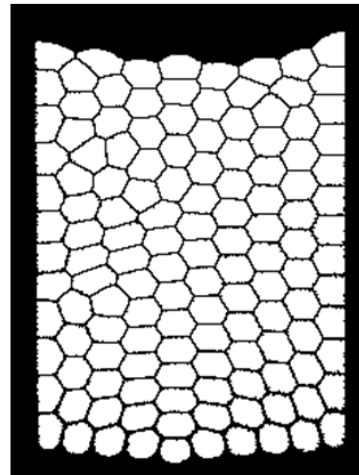
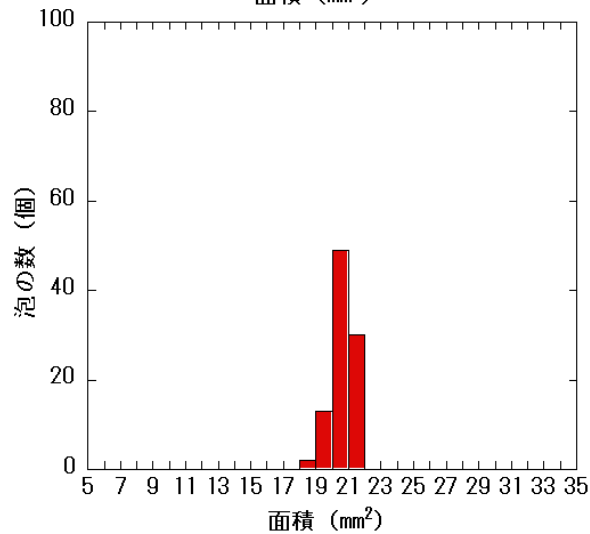
泡沫高さ : 64.32 mm

Figure .9 空気の注入速度 1ml / min (上) 20ml / min (下) での SDBS 濃度 2cmc 水溶液における泡沫の生成直後の面積分布及び二値化画像



泡の数 : 114
平均面積 : 17.33 mm²

泡沫高さ : 63.08 mm



泡の数 : 94
平均面積 : 20.60 mm²

泡沫高さ : 64.07 mm

Figure .10 空気の注入速度 5ml / min での SDBS 濃度 2cmc (上) 0.5cmc (下) 水溶液における泡沫の生成直後の面積分布及び二値化画像

Table.3 各注入速度での SDBS 濃度 2cmc 水溶液における生成直後の泡の数、平均面積、泡沫高さ及び生成時間

空気の注入速度(ml/min)	1	5	10	20
泡の数(個)	124	114	91	100
平均面積(mm ²)	14.93	17.33	21.51	19.53
泡沫高さ(mm)	62.83	63.08	64.32	64.32
泡沫の生成時間(min)	5	1	0.5	0.25

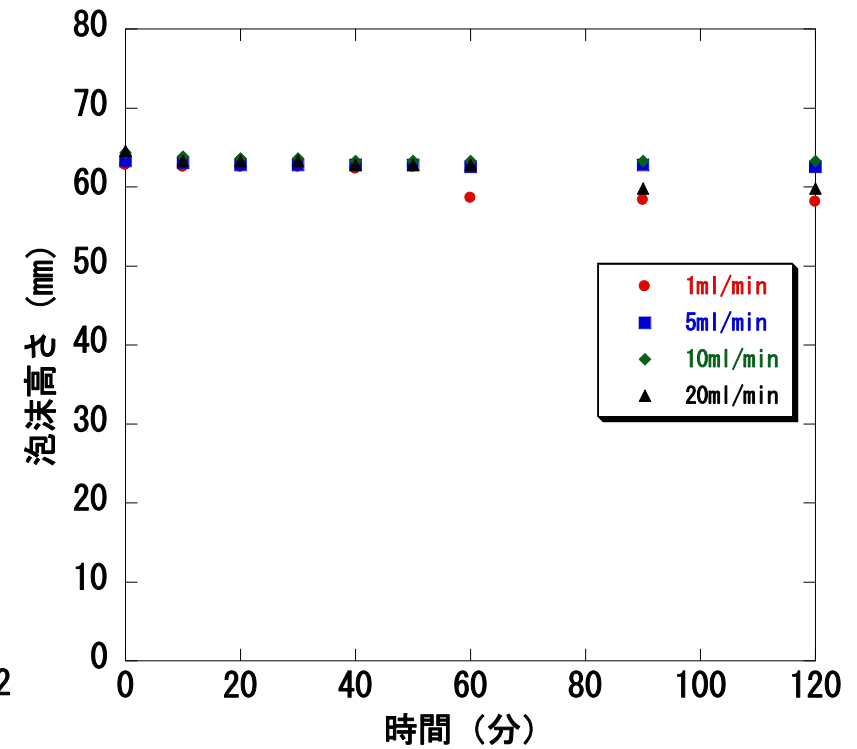
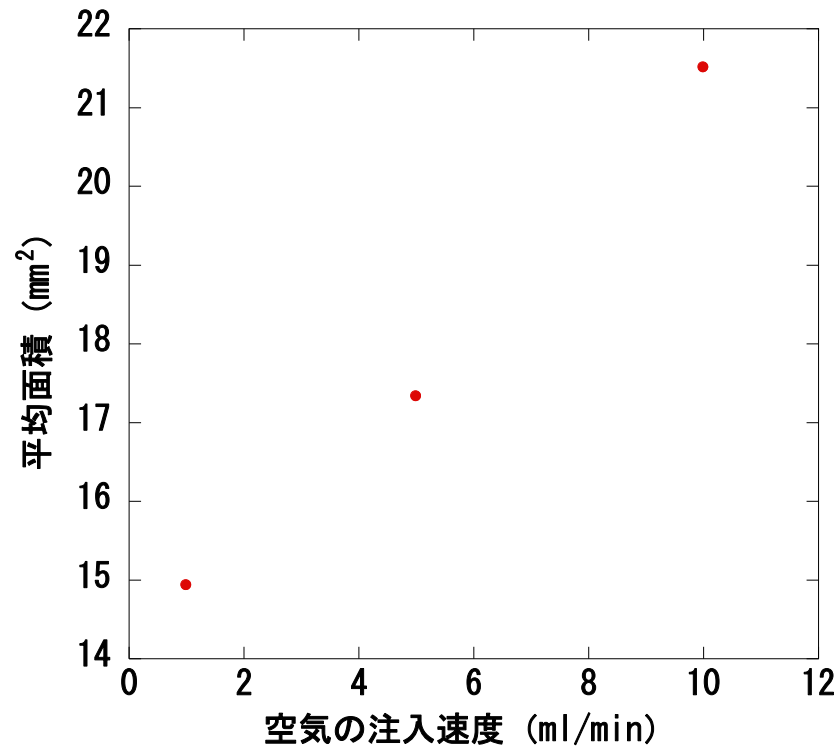
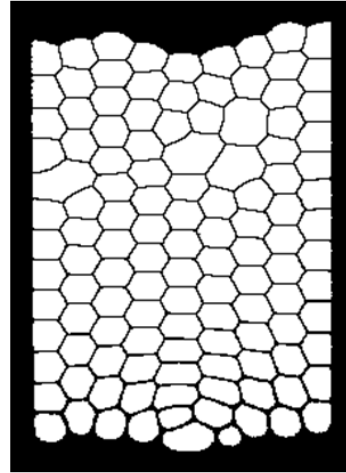
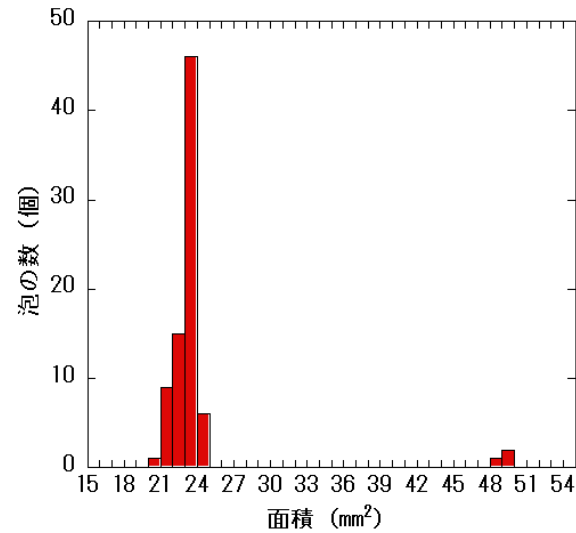


Figure 11. 空気の注入速度と泡の平均面積の関係 (左)

Figure 12. 各注入速度での泡沫高さの時間依存性 (泡沫の安定性) (右)

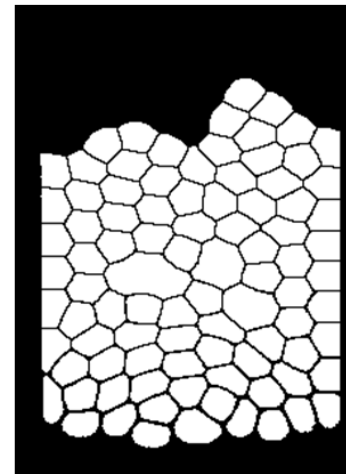
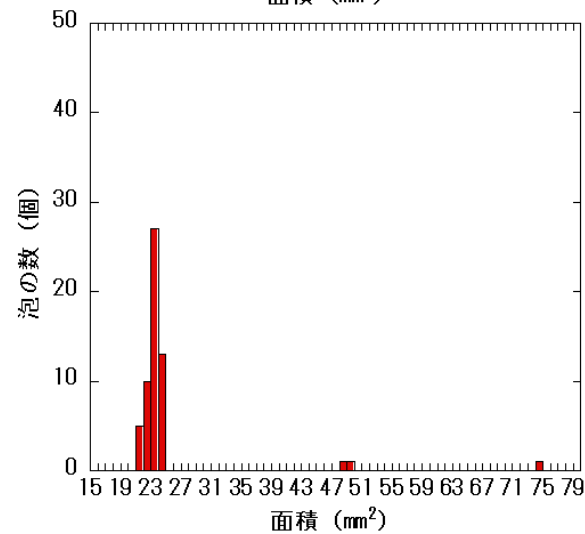
3-4 6-4-6 Gemini (及び SHBS) を用いた泡のサイズの濃度依存性及び泡沫の安定性

3-2 と 3-3 節の SDBS における泡沫の生成結果から、空気の注入速度を 5ml / min に固定し、6-4-6 Gemini 濃度を 2cmc、cmc、0.5cmc と変化させたときの泡の面積分布と泡沫の二値化画像を Figure 13. と Figure 14. に示す。また、各濃度での泡の数と平均面積、泡沫高さをまとめたものを Table 3. に、泡沫高さの時間依存性（泡沫の安定性）を示すプロットを Figure 14. に示す。2cmc で生成した直後の泡沫を見ると、生成段階から合一と破泡が起こり SDBS と比較するとかなり不安定な泡沫であることが分かる。泡沫は 30 分ほどで破泡してなくなった。しかし、泡のサイズはほぼ均一で、大変規則正しく配列していた。次に cmc で生成した直後の泡沫を見ると、面積のサイズはほぼ変わらないが泡沫高さが大きく減少した。時間経過に伴い泡沫高さは減少し、10 分足らずで泡沫はなくなった。また、この濃度でも合一が確認された。更に濃度を低くした 0.5cmc では、泡沫は生成しなかった。オリフィスから生成した泡は水溶液表面ですぐに破泡し、泡を安定化するのに界面活性剤が不十分であったと考えられる。以上の濃度で生成した泡沫の安定性を見て、10cmc でも泡沫を生成した。泡の安定性は濃度を大幅に増加させたことで向上したが、この濃度でも合一が確認された。更に 6-4-6 Gemini に対応する一鎖一親水基型の界面活性剤、SHBS でも泡の生成を行った。濃度は 6-4-6 Gemini の cmc の 4 倍と 2 倍で、構造的にはほぼ濃度が同じになる 6-4-6 Gemini の 2cmc と cmc に対する比較として行ったが、泡沫が生成するに至らなかった。以上のことから、SHBS を Gemini 型である 6-4-6 Gemini にしたことで起泡力が向上することが分かった。



泡の数 : 80
平均面積 : 24.10 mm²

泡沫高さ : 60.10 mm



泡の数 : 58
平均面積 : 25.16 mm²

泡沫高さ : 49.67 mm

Figure 13. 空気の注入速度 5ml / min での 6-4-6 Gemini 濃度 2cmc (上) 1cmc (下) 水溶液における泡沫の生成直後の面積分布及び二値化画像

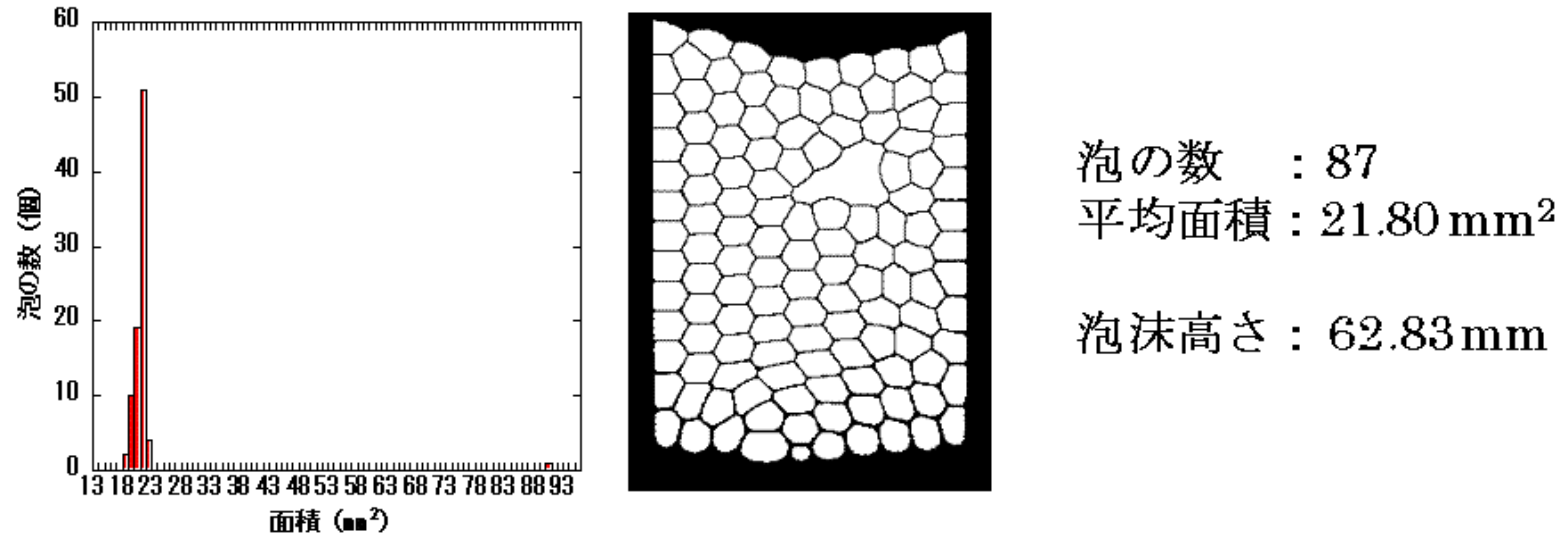


Figure 14. 空気の注入速度 5ml / min での 6-4-6 Gemini 濃度 10cmc 水溶液における泡沫の生成直後の面積分布及び二値化画像

Table 4. 空気の注入速度 5ml / min での各濃度の 6-4-6 Gemini 水溶液における泡沫の生成直後の泡の数、平均面積及び泡沫高さ

濃度 (M)	0.5cmc	cmc	2cmc	10cmc
泡の数(個)	3	58	80	87
平均面積(mm ²)		25.16	24.10	21.80
泡沫高さ(mm)	0	49.67	60.10	62.83

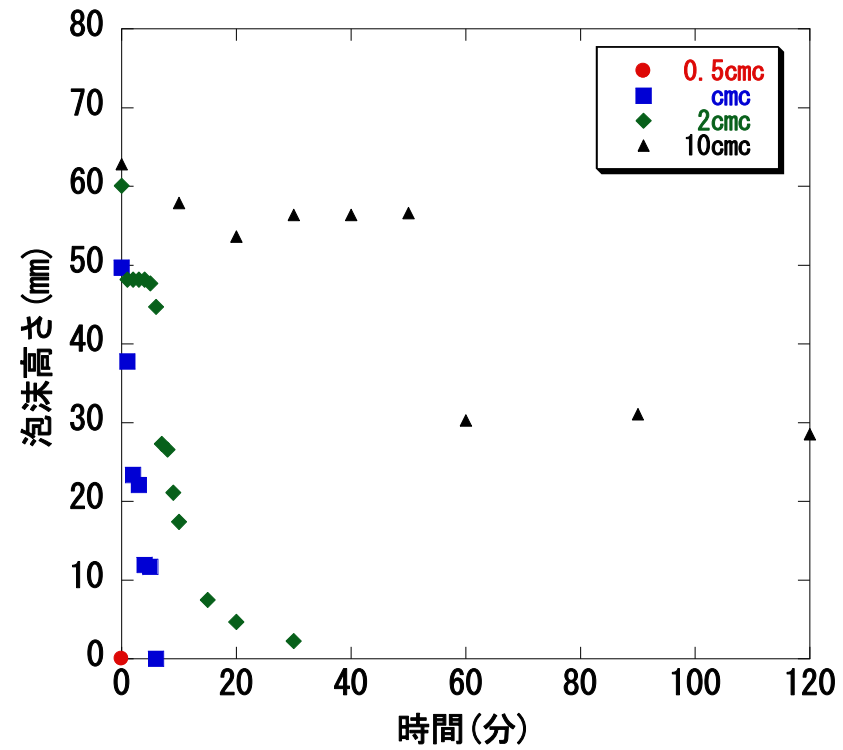
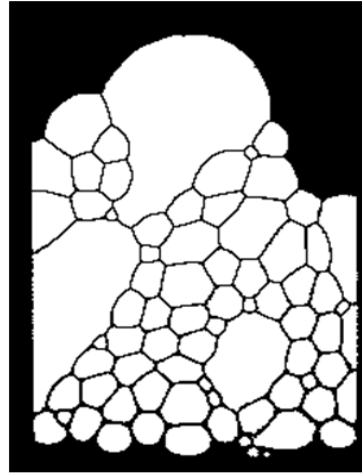
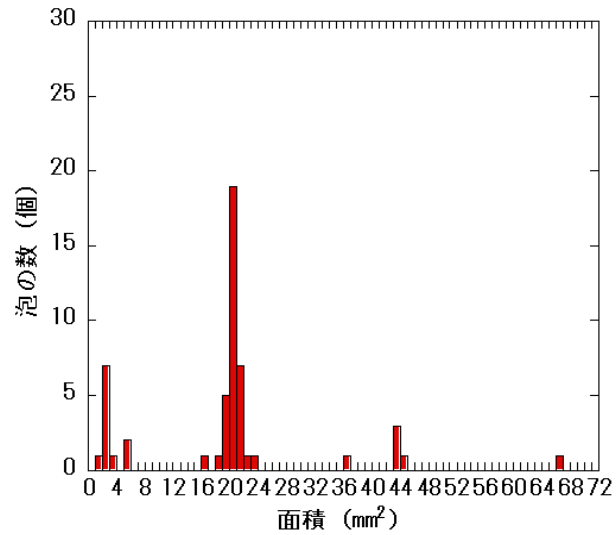


Figure 15. 各濃度の 6-4-6 Gemini 水溶液における泡沫高さの時間依存性 (泡沫の安定性)

3-5 10-4-10 Gemini を用いた泡のサイズの濃度依存性及び泡沫の安定性

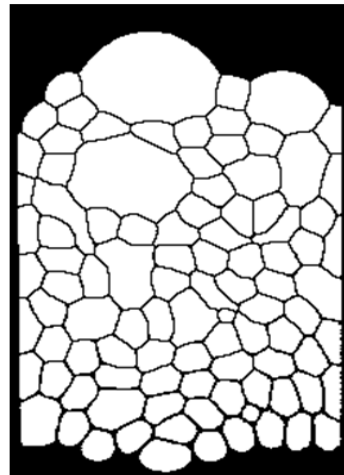
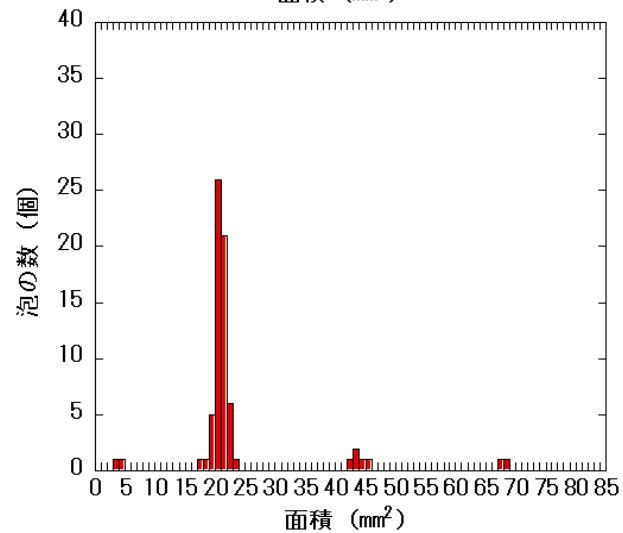
次に、炭素鎖長の影響を検討するために、6-4-6 Gemini の比較として疎水基の炭素数が4つ多い構造を持つ10-4-10 Gemini を用いて泡沫を生成した。空気の注入速度を5ml/minに固定し、6-10-6 Gemini 濃度を2cmc、cmc、0.5cmcと変化させたときの泡の面積分布と泡沫の二値化画像をFigure 16.とFigure 17.に示す。また、各濃度での泡の数と平均面積、泡沫高さをまとめたものをTable 5.に、泡沫高さの時間依存性（泡沫の安定性）を示すプロットをFigure 18.に示す。2cmcで生成した直後の泡沫を見ると、かなり大きな泡ができています。これは生成段階における合一によってできたものであり、オリフィスから生成された最も数の多い泡の面積は20 mm² 前後である。また、泡の安定性は泡沫高さが時間に対しほとんど依存しておらず安定な泡であることが分かる。次にcmcで生成した直後の泡沫を見ると、2cmcの場合と良く似ておりそれほど大きな変化はなかった。しかし、この濃度では画像からは分からないが生成段階で一部の泡がセルに付着していた。更に濃度を低くした0.5cmcでは泡のサイズが増加し、二値化画像から泡の形がcmc以上に比べていびつな形をしている。それはcmc以下になったことによる水溶液の表面張力の増加によるものと考えられる。また、泡沫の左側が盛り上がっているのは、cmcの場合と同様に、生成段階で一部の泡がセルに付着して泡沫の成長が妨げられたためである。

泡沫高さの時間依存性を示すプロット（Figure 18.）から、泡沫高さが時間に対してほとんど変化しておらず、6-4-6 Gemini と比べて安定な泡であることが分かる。このことから、6-4-6 Gemini と比べて疎水基の炭素数を4つ増やした10-4-10 Gemini にしたことで泡沫の安定性は向上することが明らかになった。



泡の数 : 53
平均面積 : 21.88 mm²

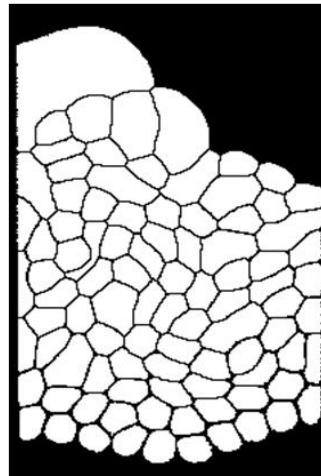
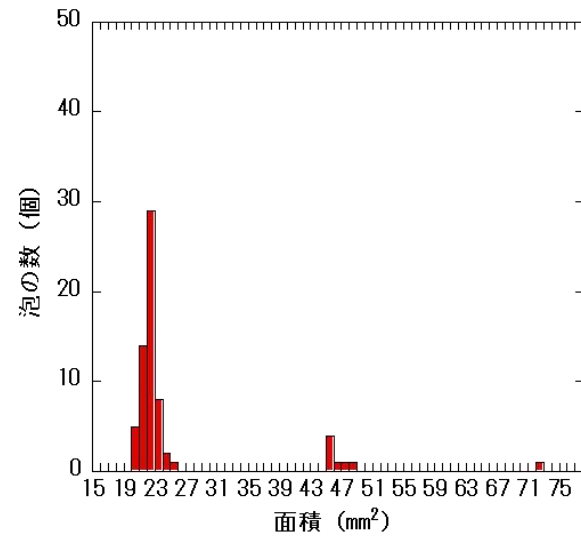
泡沫高さ : 67.80 mm



泡の数 : 71
平均面積 : 25.72 mm²

泡沫高さ : 69.54mm

Figure 16. 空気の注入速度 5ml / min での 10-4-10 Gemini 濃度 2cmc (上) 1cmc (下) 水溶液における泡沫の生成直後の面積分布及び二値化画像



泡の数 : 67
平均面積 : 25.63 mm²

泡沫高さ : 65.81 mm

Figure 17. 空気の注入速度 5ml / min での 10-4-10 Gemini 濃度 0.5cmc 水溶液における泡沫の生成直後の泡沫の面積分布及び二値化画像

Table 5. 空気の注入速度 5ml / min での各濃度の 10-4-10 Gemini 水溶液における泡沫の生成直後の泡の数、平均面積及び泡沫高さ

濃度 (M)	0.5cmc	cmc	2cmc
泡の数(個)	67	71	53
平均面積(mm ²)	25.63	25.72	21.88
泡沫高さ(mm)	65.81	69.54	67.80

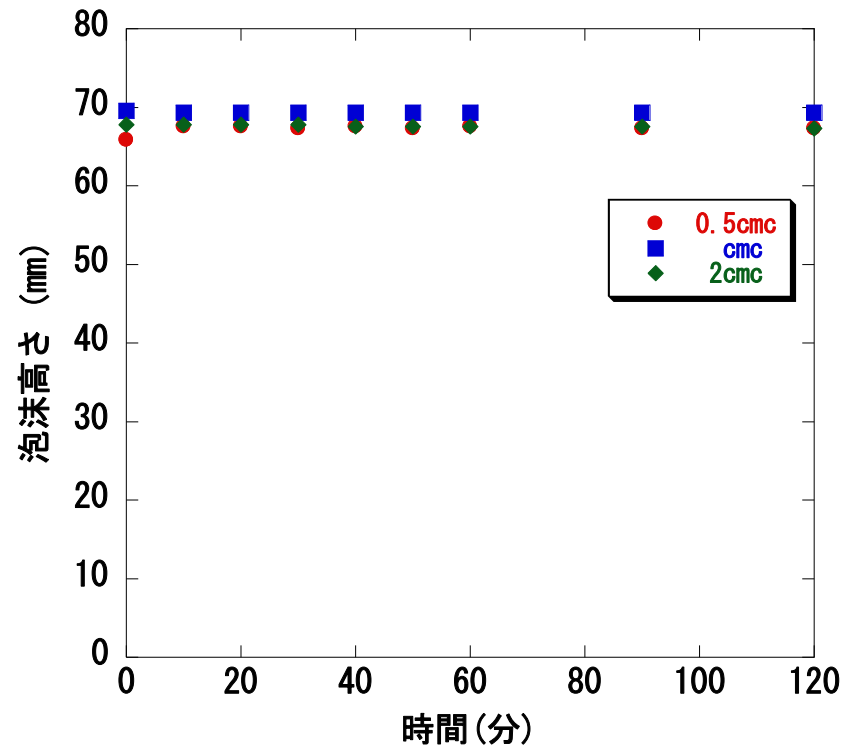


Figure 18. 各濃度の 10-4-10 Gemini 水溶液における泡沫高さの時間依存性 (泡沫の安定性)

第四章 結論

- 三段階反応による合成から 6-4-6 Gemini が得られた。また、蛍光測定により 6-4-6 Gemini の水に対する cmc を測定した。
- SDBS を使用して、Hele-Shaw セルを用いた泡沫の生成法を確立することができた。また、泡のサイズの濃度依存性については、cmc 以上ではあまり変化はなく cmc 未満では泡のサイズが増加した。泡沫高さの時間依存性については、cmc 以上ではほぼ一定であり cmc 未満では短時間で変化し、不安定となった。泡のサイズの空気の注入速度依存性については、泡のサイズは注入速度に依存するが、注入速度が大きいと生成した泡同士が衝突して分裂し、サイズ分布が広がることが分かった。
- 泡のサイズの 6-4-6 Gemini の濃度依存性については、cmc 以上ではあまり変化はなく cmc 未満では泡沫ができなかった。一方、6-4-6 Gemini の泡沫高さの時間依存性については、短時間で変化し、不安定となった。
- SHBS を Gemini 型である 6-4-6 Gemini にしたことで起泡力が向上した。
- 6-4-6 Gemini から疎水基の炭素数が4つ増えた 10-4-10 Gemini にしたことで泡沫の安定性が向上した。

今後の展望

- 本研究では、**Hele-Shaw** セルを用いた泡沫の生成法を確立することに重点を置いたために、ほぼ泡沫全体を観察していた。しかし、カメラ位置を変更して泡沫中の1つの気泡について観察することで、泡の形や排液挙動における時間依存性などの知見が得られ、更なる泡沫のダイナミクスを明らかにすることに繋がるのではないかとと思われる。
- 今回 **SDBS** や **6-4-6 Gemini** を使用して生成した泡沫の中に泡が非常に規則正しく配列したものがあった。空気の注入速度が遅い方が規則正しく配列しやすいが、毎回同じように配列するとは限らなかった。この研究を通して、泡の充填に関する知見が得られてくるのではないかと思う。実際の泡の充填に関する研究はまだまだ始まったばかりである。まず、二次元での泡の充填について、泡が互いに接するプラトー境界の角度などから研究していくことで三次元での泡の充填の理解に繋がるのではないかと期待する。

謝辞

本研究を進めていく上で時に厳しく、時に優しく非常に多くの御助言・御指導を頂きました川口正美教授に深く感謝の意を表します。今更ながらですが、本当に好きなように実験をさせて頂き、有難うございました。また、多くの場面で適切な御指摘・御助言を頂いた鳥飼直也准教授に厚く感謝申し上げます。野村伸志助教には特に合成の面で多大な御指導を頂き、大変有難うございました。器具の注文・薬品の管理等、更には実験装置といった実験を行うに当たりほぼ毎日お世話になった山本みどり技官に深く感謝申し上げます。

実験についてのアドバイスから何気ないことまでいろいろ話して下さった M2 の鈴木さん、大変多くの質問に答えてくださった D2 の森岡さんの二人には大変お世話になりました。

この3年間共に学んだ M2 の伊藤君、加賀君、角田君、二村君、丸中さん、三井さん、向原さん、色々どうも有難うございました。多少喧嘩したり励ましあったり、長かったようで短かったです。いや、長かった。

2年間共に過ごした M1 の岡田、加藤、川添、小林、島津、鈴木、張山、夫馬、仕方のないことから大切なことまで疑問をぶつけてくれて有難う。こちらとしても多くの学ぶものがありました。

1年間だけだったけど共に過ごした B4 の奥村、片岡、川岸、近藤、永田、真野、本橋、山口、王、楽しくやれました。どうも有難う。

また、卒業されてしまいましたが、研究を行うに当たり多くのアドバイス、御協力を頂いた先輩方に感謝いたします。

そして、ここまでずっと応援してくれた家族に深く感謝申し上げます。

最後に、この研究室で出会った全ての方とこの研究、研究室にもう一度御礼申し上げます。有難うございました。

参考文献

- 1) Yuyi Shen, Marjorie L. Longo, Robert L. Powell, *Colloid and Interface Science* 327(2008) 204-210
- 2) Qingyi Xu, Mitsutoshi Nakajima, Sosaku Ichikawa, Nobutaka Nakamura, Takeo Shiina, *Innovative Food Science and Emergging Techrologies* 9(2008)489-494
- 3) 池田 吉宏 : 三重大学 平成 18 年度 修士論文
- 4) 小塚 裕人 : 三重大学 平成 20 年度 修士論文
- 5) K. P. Ananthapadmanabhan, E. D. Goddard, N. J. Turro, P. L. Kuo, *Langmuir* 1(1985) 352-355
- 6) Shuiyan Zhang, Qiang Lan, Qian Liu, Jian Xu, Dejun Sun, *Colloids and Surfaces A : Physicochem . Eng . Aspects* 317 (2008) 406 – 413
- 7) Diana N.H.Tran, Catherine P. Whitby, Daniel Fornasiero, John Ralston, *Colloid and Interface Science* 348(2010) 460-468
- 8) Shuiyan Zhang, Qiang Lan, Qian Liu, Jian Xu, Dejun Sun, *Colloids and Surfaces A : Physicochem . Eng . Aspects* 317 (2008) 406 – 413
- 9) Xiaoqiang Dong, Chengbo Cao, Dejun Sun, Xiren Jiang, *Colloids and Surfaces A : Physicochem . Eng . Aspects* 353 (2010) 181 – 188
- 10) Enda Carey, Cosima Stubenrauch, *Colloid and Interface Science* 333(2009) 619-627
- 11) Nikolai D. Denkov, 20(2004)9463-9505

12) Xigang Du , Yao Lu , Ling Li , Linben Wang , Zhengyu Yang , *Colloids and Surfaces A : Physicochem . Eng . Aspects* 290 (2006) 132 – 137

13) 株式会社テクノシステム 編 「泡のエンジニアリング」

14) 技術情報協会 編 「泡コントロールと消泡・脱泡事例集」