

界面活性剤を含有した純水中のウルトラファインバブルの安定性評価

Evaluation of ultrafine bubbles stability in pure water containing surfactants

小林 秀彰 (IDEC), 平野 正浩 (IDEC), 荒木 和成 (IDEC)

KOBAYASHI Hideaki, HIRANO Masahiro, ARAKI Kazunari

Abstract The stability of ultrafine bubbles in ultrapure water with nonionic surfactants was evaluated by measuring the number concentration change after adding the various surfactants of which HLB values are different. The number concentration did not almost change over time when HLB value was small. And the decrease rate of ultrafine bubbles number concentration was higher when the HLB value was large. The result indicated the ultrafine bubbles stability by containing nonionic surfactant was depended on the molecular structure, especially HLB value.

Keywords: Ultrafine bubble, Surfactant, Stability, Number concentration

1. 緒言

ウルトラファインバブル(以下、UFB と呼ぶ)は直径 $1\ \mu\text{m}$ 未満の気泡の呼称であり ISO にて定義されている。UFB の生成方式としては加圧溶解式や旋回流式等があり、平均直径としては純水や超純水中で概ね $100\ \text{nm}$ 前後で長期間存在することが報告されている[1][2]。

IDEC は 2012 年に UFB を 1×10^8 個/mL 以上生成することが可能な ultrafineGaLF を開発した。2019 年には UFB の機械加工分野への応用ニーズが高まってきたことから、水溶性クーラント中に UFB を生成させることができる coolantGaLF を開発した。coolantGaLF を用いてクーラントで研削加工を行った結果、UFB を生成することで加工時間が減少し能率が向上する可能性が示された[3]。UFB は工業洗浄分野や機械加工分野など幅広い分野で効果が見出されてきており、仕組みや機構も徐々に明らかになってきている。

実際のアプリケーションでは純水以外の溶液中で生成されることも多いため、様々な溶液条件下の UFB の安定性を評価することは産業応用のさらなる加速化につながる。本研究では、食品分野への応用を目的として界面活性剤を含有した超純水中の UFB の安定性評価を行った。超純水中に UFB を生成した後複数の種類の界面活性剤を添加し、UFB 数濃度の経時変化を観察することで評価した。界面活性剤に添加させた溶液中の UFB 数濃度の減少率が小さくなれば、超純水中よりも安定性が向上したと考えられる。

2. 実験方法

UFB の生成には ultrafineGaLF (IDEC 製) を使用した。ultrafineGaLF は加圧溶解式に分類され、液体が過飽和状態になるため、UFB が長期間安定して残存することが特長である[1]。UFB 数濃度の評価方法としては、粒子トラッキング解析法の計測装置である NanoSight NS500 (Malvern Panalytical 製) を用いて計測した。

サンプル作製は Fig. 1 に示すような手順で行った。UFB 生成の原料水としては、バックグラウンドとして検出される粒子数をできるだけ少なくするため超純水 (Milli-Q 水) を用いた。UFB を生成するための供給気体としては空気をを使用した。

生成 30 分後に UFB 水に 1 vol% の割合で複数の種類の界面活性剤分散液を混合し、最終的に臨界ミセル濃度よりも小さい $1.0 \times 10^{-7}\ \text{mol/L}$ になるように調整しサンプルを作製

した。混合は混合・振とう器 (アズワン製ビッグローター BR-2) を用いて上下振とう数約 30 回/min で 5 分間行った。界面活性剤分散溶液は、界面活性剤を $1.0 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ の濃度で完全に分散・溶解させた後、孔径 $220\ \text{nm}$ のシリンジフィルター (Membrane Solutions 製 PTFE025022L) によるろ過処理を行うことによりダスト粒子を除去することで作製した。ろ過処理後の界面活性剤分散液は粒子数濃度が UFB 数濃度に対して十分に少ないことを確認している。また、比較用として同じ UFB 水に界面活性剤分散溶液の代わりに超純水を混合したサンプルを作製した。

界面活性剤の種類は、非イオン系界面活性剤であり多くが食品添加物としても認可されているポリグリセリン脂肪酸エステル (以下、PGFE と呼ぶ) を用いた。PGFE の構造式を Fig. 2 に示す。PGFE はグリセリンの重合体であるポリグリセリンに種々の脂肪酸がエステル結合したものである。ポリグリセリンが親水基として働き、脂肪酸が疎水基として働く。グリセリンの重合度や脂肪酸鎖長の長さ、エステル結合する脂肪酸の数から親水性/疎水性バランス (HLB 値) を様々に変えることができる。今回実験に使用した 4 種類の PGFE 1~4 の親水基/疎水基の炭素数および HLB 値を Table 1 に示す。

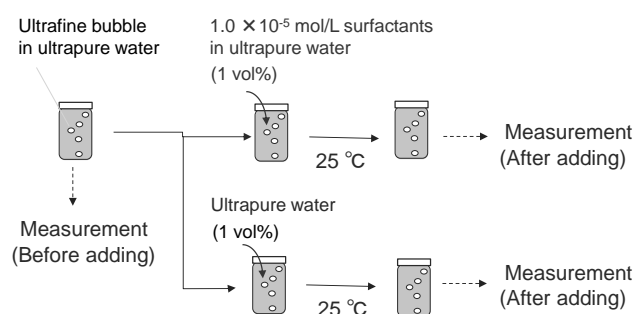


Fig. 1 Experimental procedure of evaluation about ultrafine bubble water with and without surfactants.

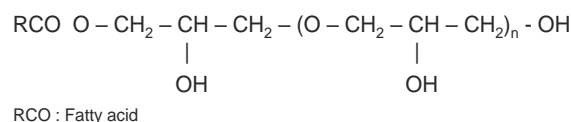


Fig. 2 Structural formula of polyglycerin fatty acid ester (PGFE).

Table 1 Types of PGFE added to ultrafine bubble water.

Type	Carbon number		HLB value
	Hydrophilic group	Hydrophobic group	
PGFE 1	18	14	11.0
PGFE 2	30	18	12.0
PGFE 3	30	14	14.0
PGFE 4	30	12	15.5

Table 1 に示した親水基/疎水基の炭素数および HLB 値の異なる 4 種類の PGFE 1~4 を含有した UFB 水のサンプルを各々 Sample 1, Sample 2, Sample 3 および Sample 4 とする。比較用として超純水を混合した UFB 水のサンプルを Sample 5 とする。Sample 1~5 の 5 サンプルを 25 °C の一定温度で保存し、粒子トラッキング解析法を用いて定期的に UFB 数濃度を測定することにより UFB の経時変化を観察した。さらに、混合前の UFB 数濃度との比率により、UFB の変化を減少率として百分率で算出した。

3. 実験結果および考察

Sample 1~4 および Sample 5 について、混合して 1 日後の UFB 数濃度を Fig. 3 に示す。横軸はサンプルの種類、縦軸は UFB 数濃度を表している。さらに、Sample 1~4 について、粒子トラッキング解析法による散乱光画像および UFB 径分布の計測結果を Fig. 4 に示す。なお、混合前の UFB 数濃度は 11.0×10^8 個/mL の個数濃度で、平均径は 92 nm、モード径は 80 nm だった。

Fig. 3 および Fig. 4 に示す通り、Sample 1~4 の UFB 数濃度はそれぞれ異なる値が得られた。Sample 1 については 10.9×10^8 個/mL で、混合前の UFB 数濃度とほぼ同じで減少率は 0.91 % だった。Sample 5 の UFB 数濃度が 9.9×10^8 個/mL で減少率が 10 % だったことから、PGFE 1 の添加により UFB 数濃度の減少率が小さくなり、超純水中と比べて安定性が向上することが確認された。

一方、Sample 2~4 の UFB 数濃度については、Sample 2 が 7.5×10^8 個/mL、Sample 3 が 6.0×10^8 個/mL、Sample 4 が 4.7×10^8 個/mL で減少率は添加前と比べて 32 %, 45 %, 57 % となり、HLB 値が大きくなるとともに UFB 数濃度の減少率が増加する傾向がみられた。また、Sample 2~4 の減少率は Sample 5 と比べて大きかったことから、PGFE 2, PGFE 3 および PGFE 4 を添加した場合超純水中と比べて UFB の安定性は向上しないと考えられる。

これらの結果より、同じ PGFE であっても分子構造の違いによって、UFB の安定性を向上させる種類と向上に影響しない種類が存在することがわかった。さらに、HLB 値が小さいほど UFB を安定性が向上することが示唆された。

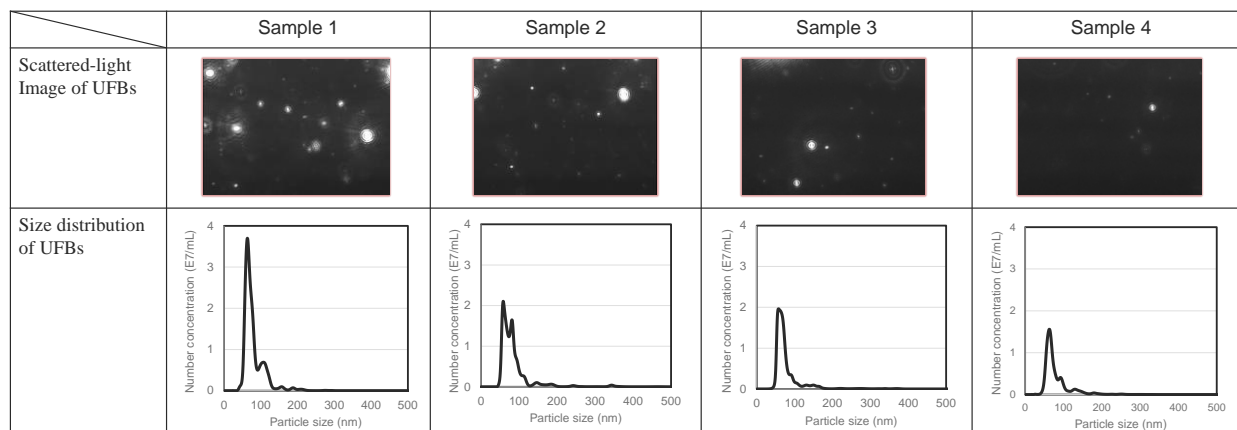


Fig. 4 Scattered-light image and size distribution of UFBs after adding ultrapure water with surfactants.

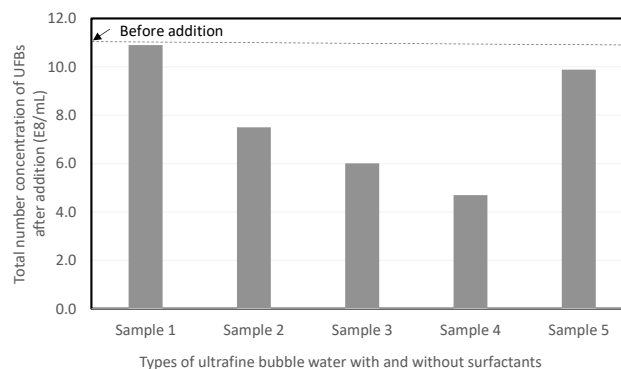


Fig. 3 Number concentration of UFBs after adding ultrapure water with and without surfactants.

理由としては、HLB 値が小さい分子構造の PGFE ほど UFB 表面に吸着しやすいため安定性が向上したと考えられるが[4]、具体的なメカニズムの解明は今後の課題である。

4. 結言

UFB 水に親水基/疎水基の炭素数および HLB 値の異なる 4 種類のポリグリセリン脂肪酸エステルを 1.0×10^{-7} mol/L の濃度で添加した後、UFB 数濃度を計測し経時変化を減少率として算出した。HLB 値が小さいポリグリセリン脂肪酸エステルほど減少率が低い結果が得られた。このことから、UFB の安定性を向上させる界面活性剤はその分子構造に起因することが示唆された。UFB を安定化させるために界面活性剤を用いる場合は、分子構造を確認したうえであらかじめ実験検討を行うことが重要であるといえる。

参考文献

- [1] Terasaka, K. et al., Generation and Long-Term Stability of Ultrafine Bubbles in Water, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 93, No. 1-2, pp. 168-179 (2021).
- [2] 川崎一則ほか、急速凍結レプリカ電子顕微鏡法で観察したウルトラファインバブルの形状、日本混相流シンポジウム講演論文集, E114 (2015).
- [3] 小林秀彰ほか、ウルトラファインバブル生成技術のクーラントへの適用と研削加工の高能率化、2020 年度精密工学会春季大会 学術講演会講演論文集, pp.717-718 (2020).
- [4] Yasui, K. et al., Dynamic Equilibrium Model for a Bulk Nanobubble and a Microbubble Partly Covered with Hydrophobic Material, *Langmuir*, Vol. 32, No. 43, pp.11101-11110 (2016).