

泡消火剤の消火能と界面活性剤の会合構造の関係に関する研究 Study on Relation between Aggregating Structure and Fire-extinguishing Properties of Foam-based Fire-extinguishing Agent

秋葉 勇^a, 秋野 雄亮^a, 酒匂 恵^a, 亀本 康平^a, 増永 啓康^b, 櫻井 和朗^a,
川原 貴佳^c, 上江洲 一也^a

Isamu Akiba^a, Yusuke Akino^a, Megumi Sakou^a, Kohei Kamemoto^a, Hiroyasu Masunaga^b, Kazuo Sakurai^a,
Takayoshi Kawahara^c, Kazuya Uezu^a

^a北九州市立大学, ^b(財)高輝度光科学研究センター/SPring-8, ^cシャボン玉石けん(株)

^aThe University of Kitakyushu, ^bJASRI/SPring-8, ^cShabondama Sekken

本研究では、オレイン酸ナトリウムをベースとする泡消火剤に、キレート剤である EDTA、アルコール添加剤であるプロピレングリコールを添加し、それらの添加が引き起こす界面活性剤の会合構造の変化を小角 X 線散乱測定により検討した。キレート剤の添加は会合構造に変化を及ぼさないが、アルコールの添加はミセルの大きさ、形態に変化をもたらすことが確認された。このことから、アルコールの添加は、消火剤の消火特性に大きな変化をもたらすことが示唆された。

キーワード： 泡消火剤、界面活性剤、小角 X 線散乱

背景と研究目的：

近年、日本を含む世界各地で大規模な林野火災が毎年のように頻繁に発生し、人命や財産および森林資源に多大な損害を与えている。発生した林野火災の消火については、諸外国では被害を最小限にするために泡消火剤を散布することが通例となっており、林野火災用消火剤のニーズは年々高まっている。

林野火災の消火においては、高硬度の水を用いることが多い。硬水中では、界面活性剤の塩析が生じるため、泡消火剤が機能しなくなることが懸念されている。そのため、硬水中においても界面活性剤が高い界面活性を維持するような材料設計が求められる。この目的を達成するために、金属イオンの実質的な濃度を低下させるキレート剤や界面活性剤の水への溶解度を上昇させるアルコールの添加が試みられてきた。しかし、未だ効果的な添加剤に対する有用な知見を得るに至っていない。これは、界面活性剤が水中で形成する分子集合体の構造に着目してこなかったことに起因している。そこで、本研究では、キレート剤およびアルコール添加に伴う水中での界面活性剤の分子集合構造の変化を小角 X 線散乱法により明らかにし、その変化と消火能との関係について検討することを目的とする。

実験：

消火剤の基本となる石鹼水溶液としては、オレイン酸ナトリウムの 20wt% 水溶液（一般水道水を使用）を用いた。これにキレート剤として EDTA、アルコールとしてプロピレングリコール(PG)を所定量、添加した。EDTA のみを添加した系については、添加しない場合と同等以上の発泡性、泡安定性を示したのに対し、PG を添加した系では、きわめて速く消泡することが確認された。調製した消火剤水溶液を石英キャピラリーに封入し、BL40B2 にて、小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。高い S/N 比での測定を実現するため、以前に開発した真空試料チャンバーを用い、装置のほぼ全体を真空にして測定を行った。カメラ長は 70cm、波長は 1.0 Å、検出器は 30cm×30cm イメージングプレート(RIGAKU R-AXIS VII)を用いた。イメージングプレートにより得られる 2 次元の SAXS イメージを円環平均することによって、1 次元の SAXS プロファイル($I(q)$ vs q)を得た。ここで、 $I(q)$ は q での散乱強度、 q は散乱ベクトルの絶対値である。

結果および考察：

1)EDTA の添加効果

Fig.1 に界面活性剤水溶液に EDTA を添加したことによる SAXS プロファイルの変化を示す。EDTA の添加により低角域に大きな変化がみられた。EDTA を含まない系では、低角側の散乱強度が立ち上がっている。これは、ミセルの2次凝集に由来するものと考えられる。溶媒に比較的硬度の高い一般水道水を用いているため、溶媒に対する界面活性剤の溶解度が低いことがミセルの2次凝集の原因であると考えられる。一方、EDTA を含む系では、低角側の散乱強度が低下している。この低下は、ミセルの濃度が高いために生じる粒子間の干渉に起因するものである。この系では、2次凝集による散乱曲線の立ち上がりが見られないことから、EDTA の添加は、ミセルの凝集を抑制していることが分かる。EDTA は金属イオンとキレート形成し、水溶液中での塩の効果を遮蔽する(実効的な塩濃度を低下させる)。そのために、溶存塩によって引き起こされるミセルの溶解度の低下を抑えることができる。このことが、ミセルの二次凝集を抑制したと考えることができる。得られた SAXS プロファイルに対し、コア-シェル球モデルからの理論散乱曲線とのフィッティングを行った結果、ミセルおよび疎水性コアの半径はいずれの系に対してもそれぞれ、2.3 nm および 2.0 nm であり、また、断面の電子密度プロファイルにも変化が見られなかった。このことから、EDTA の添加は系内の金属イオンを遮蔽するが、ミセルの構造そのものには全く影響を与えないと結論付けることができる。また、このことが上記の発泡性、泡安定性の向上につながったと考えることができる。

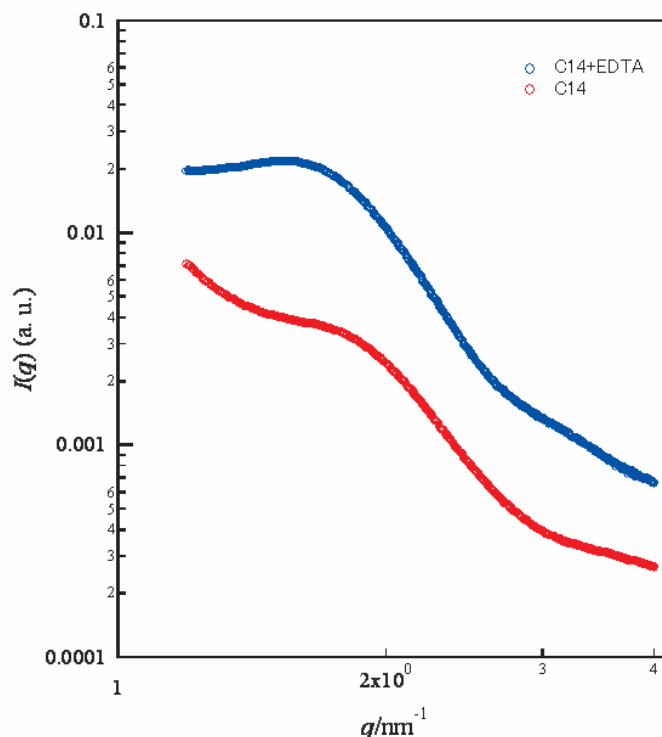


Fig. 1. SAXS profiles of foam-based fire-extinguishing agents with (blue) and without (red) EDTA.

2)PG 添加の影響

Fig. 2 に、EDTA を含む界面活性剤水溶液に PG を添加したことによる SAXS プロファイルの変化を示す。PG を添加することにより、SAXS プロファイルが高 q 側(図の右方)へ移動していることが確認できる。このことは、消火剤ミセルの大きさが PG の添加により減少したことを示している。この変化をより詳細に検討するために、SAXS プロファイルに対してコア-シェル球モデルからの理論散乱曲線とのフィッティング解析を行った。フィッティング解析から得られたミセル断面の電子密度プロファイルを Fig.3 に示す。PG の添加によりミセルの半径が 2.5nm から 2.2nm に、コア部の半径が 2.3nm から 1.9 nm に減少した。さらに PG の添加によりミセルの粒子サイズ

の分布が大きくなっていることが確認された。このことから、PG の添加はミセルの構造を不安定化すると考えることができる。すなわち、PG の添加により界面活性剤分子の溶媒に対する溶解度が上昇するために、ミセルの構造に乱れが生じたと考えることができる。このことが、泡消火剤に求められる泡の安定性を損ねた原因であると結論付けることができる。

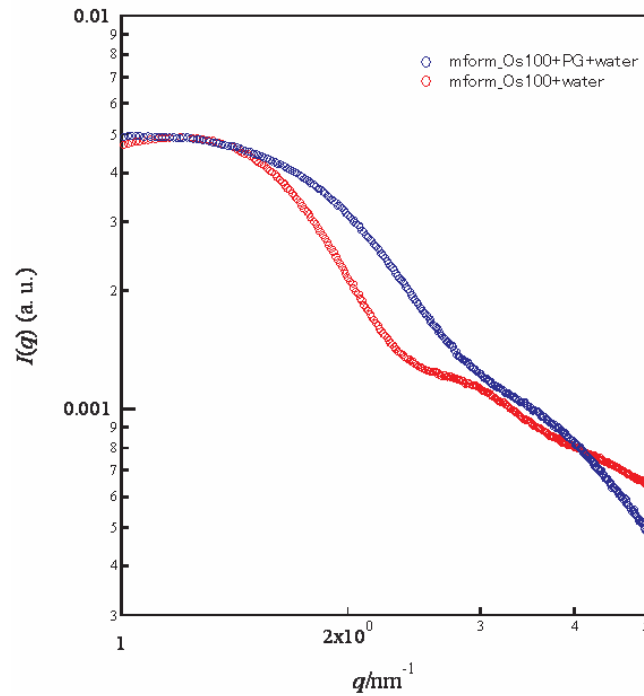


Fig. 2. SAXS profiles of foam-based fire-extinguishing agents with (blue) and without (red) PG.

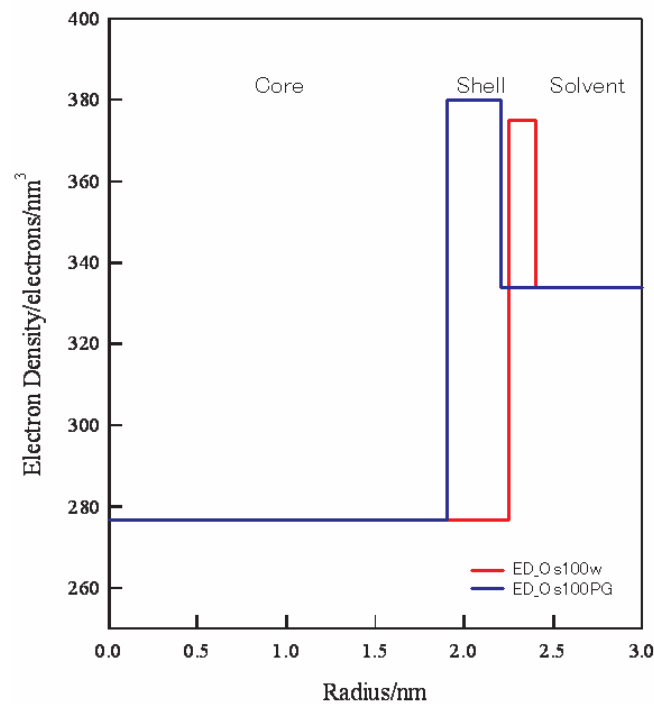


Fig. 3. Cross-sectional electron density profiles of foam-based fire-extinguishing agents with (blue) and without (red) PG.

今後の課題：

今後は、今回得られた EDTA および PG 添加によるミセルの構造あるいは凝集状態の変化と実際の林野火災に対する消火特性との関連を検討し、最適な材料の設計を行う。また、今回用いた EDTA は、環境毒性が報告されている[1]。代替のキレート剤の検討も行われているが、消火剤のゲル化など、分子集合体の構造に変化をもたらす場合があるため[2]、有用なキレート剤が見出されていない。したがって、EDTA の代替となり、環境毒性の低いキレート剤の探索が必要となる。

参考文献：

- [1] C. Lin, T. Kadono, K. Yoshizuka, K. Uezu, and T. Kawano, *ITE Letters on Batteries, New Technologies and Medicine*, **7**, 499-503 (2006).
- [2] Y. Jeong, K. Uezu, M. Kobayashi, S. Sakurai, H. Masunaga, K. Inoue, S. Sasaki, N. Shimada, Y. Takeda, K. Kaneko, and K. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **80**, 410-417 (2007).