

PAPER

割れないシャボン玉の開発と割れなくなるメカニズムの解明

Long-Lasting Bubble and Its Mechanism

笛田 和希¹⁾
Kazuki Fueda

山本 七彩¹⁾
Nanami Yamamoto

横山 遥¹⁾
Haruka Yokoyama

手嶋 日菜子¹⁾
Hinako Teshima

五十川 奈穂¹⁾
Naho Isokawa

柴田 航志¹⁾
Koushi Shibata

中原 涼花¹⁾
Suzuka Nakahara

乗次 優希奈¹⁾
Yukina Noritsugu

宮川 光林¹⁾
Kourin Miyagawa

田中 聖子¹⁾
Seiko Tanaka

平野 貴士¹⁾
Takashi Hirano

上野 桃子²⁾
Momoko Ueno

藤戸 文子²⁾
Ayako Fujito

高嶋 綾香²⁾
Ayaka Takashima

菅野 憲³⁾
Kenichi Kanno

Abstract:

We investigated long-lasting bubbles by mixing commercially available reagents. The features of the soap bubbles depended on the composition of the detergent, polymer, and other chemical components. Soap bubble containing sucrose, sodium alkyl ether sulfate (AES)-detergent and PVA laundry starch gave a spherical shape on various solid surfaces, including concrete, asphalt, tile, and grass after landing. We revealed that the low surface tension of the bubble was not the singular reason for its long lifetime. The lifetime of the film tended to be prolonged with decreasing humidity.

Key Words: Long-Lasting Bubble, Mechanism, Polyvinylalcohol

1. はじめに

私たちがイメージする泡は大きく分けて2種類ある。1つ目は水と空気との間の1つの界面でできている気泡 (Bubble) であり、一番風呂に浸かったときに肌にくっつく泡を想像してもらえればよいだろう。もう1つはたくさん気泡が集まって2つの界面を持つ泡沫 (Foams) であり、ビールの泡を想像してもらえればよいであろう。洗剤の気泡をかき混ぜるとすぐに割れないで泡沫ができる。それは界面活性剤によって界面が安定化されているためである。しかし、泡の成分によって起泡・消泡のしやすさは異なる。起泡・消泡の詳細は優れた解説に譲ることとして^{1), 2)}、私たちは地面や壁などの固体表面に接地後も割れなくなるようなシャボン玉に興味を持った。

シャボン玉は古くから玩具として利用されている反面、科学的根拠がよく分かっていない事項もいくつかある。割れないシャボン玉に関連する化学分野での研究は、古くは1958年にまでさかのぼる。Kuehnerは、ステアリン酸を臭素で化学修飾して剛直な脂肪酸塩とすることで安定な膜を

形成させ、割れにくいシャボン玉を作ることに成功している³⁾。また、1969年にはGrosseがポリビニルアルコール (PVA) を混合した直径60cmのシャボン玉を風や塵から隔離した状態で2年間以上保存できることを報告している⁴⁾。その後、市民レベルで数多くの試行錯誤が繰り返されたり、特にアメリカにおいてシャボン玉の特許が数多くとられたりしている。

この研究では着地後も割れずに球形を保つシャボン玉を「割れないシャボン玉」と呼ぶこととする。割れないシャボン玉は市販されているが、その成分や割れなくなるメカニズムに関する情報はない。シャボン液にグリセロール (グリセリン) を添加することが多いが、これはシャボン膜の乾燥を防ぐためとされている⁵⁾。したがって、シャボン玉の形状を長時間保つ (割れなくする) ためには、グリセロールの添加も考えられたが、我々はむしろシャボン膜の乾燥が割れないシャボン玉の発生に重要であるケースを見出している⁶⁾。部分ケン化ポリビニルアルコール (PVAA c) を混合したシャボン液が、特定の条件下にお

1) 近畿大学附属福岡高等学校科学研究同好会化学班

2) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科

3) 近畿大学産業理工学部生物環境化学科 教授 kanno@fuk.kindai.ac.jp

いてシャボン膜の外側が乾燥して割れないシャボン玉を与えることを高文連⁶⁾、世界一行きたい科学広場⁷⁾などで報告してきた。図1に示すシャボン玉は、PVAAcまたはPVA洗濯糊とAES系(アルキルエーテルスルホン酸塩系)洗剤、ショ糖から得たシャボン液を飛ばして1時間程度経過したものである。図1(A)はPVAAc、図1(B)はPVA(ポリビニルアルコール)洗濯糊を含むシャボン玉である。しかし、これまでPVAAcの濃度と割れなくなる確率に関する検討はされていなかったため、この論文では割れないために必要なPVAAcの割合について検討した。また、ドラッグストアなどでも購入可能なPVA洗濯糊を用いたシャボン玉が割れなくなる条件を種々の温度、湿度において調べた。

2. 結果と考察

2-1. シャボン液の組成

シャボン液は、水、界面活性剤、高分子、その他の成分で構成されている。界面活性剤は、シャボン玉の表面張力を下げて空気とシャボン膜との界面を安定に保つのに役立つ。常温付近における水の表面張力が70(mN/m)程度であるのに対して、シャボン液の表面張力はその半分程度である。また、マランゴニ対流によって界面活性剤分子が膜内を移動して膜厚が安定に保たれることも重要である⁸⁾。

一方、高分子化合物はシャボン膜の機械強度を向上するために必要である。特にポリビニルアルコール(PVA)は、巨大シャボン玉を作るときの高分子成分としてよく使用されている。市民レベルで使用が報告されているものは市販のPVA洗濯糊であり、これらは8%程度のPVA濃度のものである。また、その他の成分として、ショ糖やグリセロールが使用されている。これらの効果はよく分かっている

ないが、グリセロールは可塑剤として使用されることがあるので、膜の柔軟性に寄与している可能性も考えられる。

シャボン玉の成分となる界面活性剤には、アニオン系、カチオン系、両性、ノニオン系があり、その中で一般にアニオン系が泡立ちに優れている。市販の洗剤はこれらのほかに様々な成分を含んでいる。水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール(完全ケン化ポリビニルアルコール~部分ケン化ポリビニルアルコールも含む)がある。これらの原料はポリバレーンやチューインガムの基材に用いられるポリ酢酸ビニル(PVAc)である。PVAcの脱アセチル化度の低いものに「部分ケン化ポリビニルアルコール」という呼称が使われている。脱アセチル化度の違いという小さな違いは、その物性に影響を与える。極端な例ではあるが、完全ケン化PVAよりも部分ケン化PVAの方が水に溶解しやすかったり、完全ケン化PVAは水に溶解後、徐々に水素結合を形成して粘度を増してゆくのに対して、PVAAcにはそのような性質は見られないとされる⁹⁾。本研究では、PVAAcは、和光純薬の86.0-90.0 mol%部分ケン化ポリビニルアルコールを用いた。市販のPVA洗濯糊は3社の異なるものを用いてシャボン玉を作り、割れなくなる再現性を確認した。

調製した数多くのシャボン液を風の影響を受けにくい場所(近畿大学産業理工学部2号館中庭)で実際に飛ばして観察した。シャボン玉はもともと濡れた表面上では割れにくくなるので、壁やウッドデッキなどが濡れていない晴れの日を選んで実験をした。屋外、屋内で実験を繰り返し、長いものでは20時間以上、種々の面(事務机、ウッドデッキ)に接触した状態で球形のシャボン玉の形をとどめた。我々は8~10%PVAAcを用いたシャボン液を種々の洗剤や他の成分(ショ糖、グリセロール)と種々の混合比で得



図1. 本研究の割れないシャボン玉
A : PVAAc含有シャボン玉、B : PVA含有シャボン玉

たシャボン液を調整し、式1の組成のシャボン玉は割れない確率が高いことを高文連において報告した⁶⁾。

洗剤（主成分AES）：高分子（8～10%PVAAc）：

$$\text{シヨ糖} = 1 \text{ ml} : 10 \text{ ml} : 1 \text{ g} \quad (\text{式} 1)$$

2-2. 高分子の濃度、表面張力、割れなくなる確率の関係

表面張力は空気とシャボン玉の界面の親和性をはかる尺度になる。特定の組成のシャボン液が割れなくなるのは、そのシャボン液の表面張力が他の割れるシャボン液よりも低いためではないかと考えた。そこで、PVAAc濃度の異なる高分子水溶液を式1の比率で混合したシャボン液の表面張力と、それらから得られたシャボン玉の割れなくなる確率を調べた。市販の液滴計を用いた場合、シャボン液の粘度が高すぎて測定できなかったため、内径の太い管を組み立てた図2に記す装置を使って各シャボン液の表面張力を算出し、その値を比較した。図2はいずれも市販品を用い、PP管はディスプレイメスピペット（アズワン社、2mlメスピペット、品番6-285-01）の先端を取り平らにしたものを用いた。注射筒で試料を吸い上げたのち注射筒を外し、三方コックによって10秒に1滴程度になるように滴下速度を調整した。滴下液は秤量瓶で回収し、その重量を秤量した。表面張力の算出方法はHarkins-Brownの補正¹⁰⁾を用いて下記の式2によって算出した。

$$\gamma = \phi Mg/2\pi r \quad (\text{式} 2)$$

M ：一滴の重さ、 g ：重力加速度、 r ：管の半径、 ϕ ：Harkins-Brown 補正係数⁸⁾。補正係数は下記の式3より算出した。

$$\phi = 4.91x^6 + 24.2x^5 - 44.6x^4 + 37.9x^3 - 15.7x^2 + 3.63x + 0.999 \quad (\text{式} 3)$$

ただし、 $x = r/V^{1/3}$ 。

なお、20℃における純水の表面張力は、72.8 mN/mであるが¹⁰⁾、この実験方法で求めた純水の表面張力は67.9 mN/mであったので、正確に求められた値とは6.7%の誤差があった。この実験で求めた表面張力の値は相対的な比較のために用いた（表1）。

シャボン玉の外圧（ P_o ）と内圧（ P_i ）の差が小さいほどシャボン玉は安定に存在することが可能であるが、式4（Laplace-Young 式）¹¹⁾からも明らかのように、シャボン玉が大きく、表面張力が小さい方がその圧力差は小さくなる。

$$P_i - P_o = 2\gamma/r \quad (\text{式} 4)$$

ただし、 P_i ：内圧、 P_o ：外圧、 γ ：表面張力、 r ：シャ

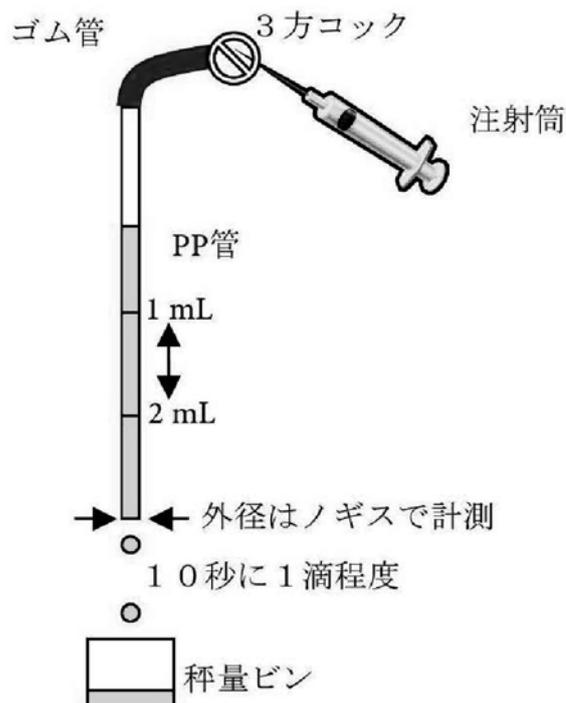


図2. 表面張力測定に用いた装置

ボン玉の半径。

表1. シャボン液の表面張力

No.	PVAAc濃度 (%)	表面張力 γ (mN/m)	割れなくなる確率* (%)
1	10.0	26.9	0
2	9.5	27.7	0
3	8.5	26.1	90
4	8.0	26.4	70
5	7.0	26.6	10
6	4.0	25.6	0
7	0.5	25.6	0
8	0.1	25.3	0

*気温24℃の室内において、ポリウレタン製の床に着地後、1分以上割れなかったシャボン玉の個数を発生したシャボン玉の個数で除した値。

しかし表1より、PVAAc濃度のみが異なる各種シャボン液について、シャボン玉が接地しても割れなくなる確率とシャボン液の表面張力との間には優位な差はないことが分かる。したがって、本研究の割れないシャボン玉に関しては、接地後に割れなくなることと表面張力の値はほぼ関係なく、高分子の濃度に依存していることが示唆された。

2-3. ドラッグストアのみで材料をそろえることのできる割れないシャボン玉

2-2より、シャボン玉が割れなくなる確率は高分子の濃度に依存していることが示唆されたが、市販のPVA洗濯

糊を用いた場合でも、やはり割れなくなるのかを検証した。PVA洗濯糊中のPVA濃度は8%程度であるので、PVAAcと同程度の濃度であるので、PVAAcを用いた割れないシャボン玉の混合比と同様PVA洗濯糊混合比のシャボン液について検証を行った。図3に示すように市販のPVA洗濯糊を用いた場合でも割れないシャボン玉を与えた。また、割れないシャボン玉は、ほとんどの場合、破裂するのではなく徐々にしぼんでゆき、最後は樹脂の残骸を残した(図3)。PVAAcを用いた場合のようなはっきりとした樹脂とシャボン玉の分離した様子⁶⁾を写真で記録することはできなかったものの、図3-3~5では、白濁した部分とその内側の鮮やかなシャボン玉の2相が肉眼で観察できた。

「温度」および「湿度」と「割れなくなる確率」の関係を調べるため、次の実験を行った。ポリプロピレン製50ml遠沈管の開口部をシャボン液に浸して開口部にシャボン膜を形成させた。それらを温度、湿度の異なる5種類の環境下に置き、20時間後にシャボン膜が割れない確率を求めた。同一環境下での実験は10本ずつ行った。結果を表2に示す。No.1が冷蔵ショーケース内、No.2は室内をエアコンで温度調整した実験台、No.3はドライボックス内、No.4はクールインキュベーター内、No.5は恒温槽内で実験を行った。シャボン膜が100%割れなくなった条件は相対湿度40%(No.5)および50%(No.3)であり他の条件よりも湿度が低い。一方、相対湿度が80%台であるNo.1およびNo.2においては、それぞれ20%、40%という低い確率であった。No.2とNo.3は同一温度であるが相対湿度が異なり、相対湿度が

より高いNo.2の方が割れない確率が低い結果となった。

表2. 温度・湿度とシャボン膜の保持時間

No.	温度(℃)	相対湿度(%)	割れない確率(%)
1	4	80	40
2	23	85	20
3	23	50	100
4	30	70	60
5	38	40	100

図4には表2の「相対湿度」対「割れない確率」および「温度」対「割れない確率」をグラフにした。「温度」と「割れない確率」には相関関係が認められないが(図4A)、「相対湿度」と「割れない確率」の間には相対湿度が高くなるにつれて割れやすくなるという相関関係が見られた(図4B)。この結果からシャボン膜の乾燥が割れなくなるために必要であることが示唆された。

2-4. シャボン膜の外膜形成

シャボン玉からの水分の蒸発、すなわちシャボン液成分の濃縮によって樹脂状の外膜が形成されるかどうかを検証するために、シャボン液を濃縮し、シャボン液の変化を観察した。シャボン液40ml入りの遠沈管3本を用意し、ドラフト内で、80℃に加熱することで濃縮した。図5A、B中、それぞれ、(1)濃縮なし、(2)遠沈管の35mlの線まで濃縮、(3)遠沈管の30mlの線まで濃縮させたものである。図5Aに示すように最も濃縮したもの(3)は液面が傾かない。この表面にはB-3に示すような膜が形成されていた。

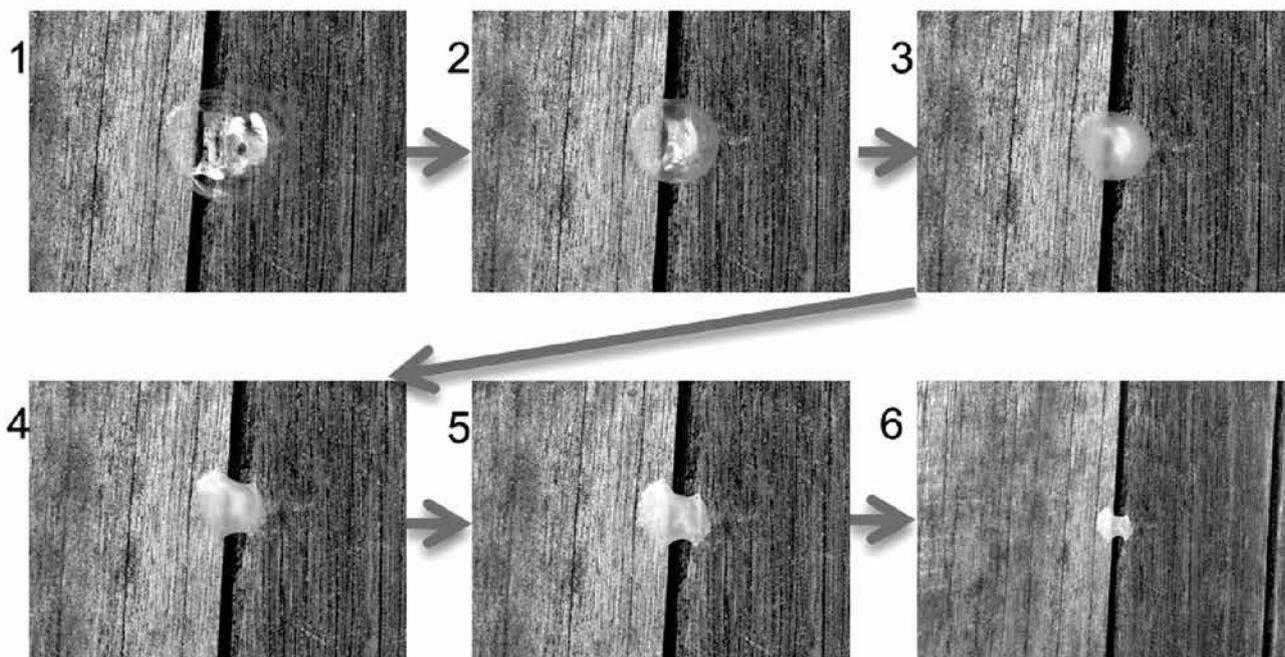


図3. 割れてゆく様子

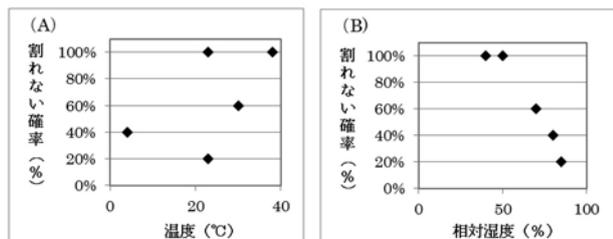


図4. シャボン膜が割れない条件
A:「温度」と「割れない確率」の関係
B:「相対湿度」と「割れない確率」の関係

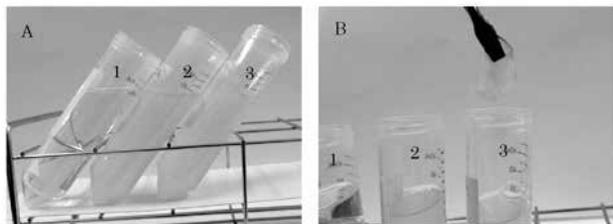


図5. シャボン液の乾燥

特にアニオン系界面活性剤とカチオン性高分子との混合液は特定の濃度範囲において、界面活性剤と高分子の複合体形成によって不溶化するコアセルバートを形成することが知られている。しかし、PVAは中性であることと、図5の3を更に濃縮しても膜が溶解してこないことから、コアセルバート形成によるものとは考えにくい。一方、PVAの濃厚溶液が時間と共にゲル化してゆくことは古くから知られており¹²⁾、PVA溶液の相分離のメカニズムについても詳しく研究されている¹³⁾。図5に示す膜は乾燥（濃縮）によってPVAの相分離が生じたものと考えられる。

3. 結論

この研究では、着地後も割れずに球形を保つ「割れないシャボン玉」が発生する確率は高分子の濃度に依存していることを示した。特別な試薬を必要とせず、一般の方々が入手可能な市販の材料を混合することで割れないシャボン玉を作れる。その組成は、市販のPVA洗濯糊：AES系洗剤：ショ糖=10：1：1の混合物であり、より相対湿度の低い場所においてシャボン膜が割れなくなることを示した。割れなくなる原因は、シャボン玉の外部が乾燥することによってシャボン液中のPVA水溶液の相分離が起こり、外側に樹脂の保護膜が形成され、内側のシャボン膜が保護されるためであることが示唆された（図6）。

謝辞

この研究は科学技術振興機構「中高生の科学研究実践活動推進プログラム」の支援のもと行われた。

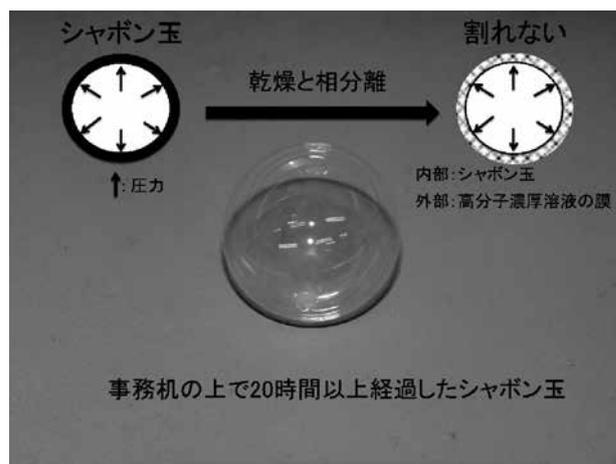


図6. 割れなくなるメカニズム

引用・参考文献

- 1) 小山内州一：入門講座 泡の化学, オレオサイエンス, 第1巻 第8号43-50 (2001).
- 2) 青木健二：泡の安定化と消泡機構に関する考察, 塗料の研究, No. 156, 26-321 (2014)
- 3) Kuehner, A.: L. Long-Lived Soap Bubbles: The use of sodium 9, 10-dibromostearate solutions. *J. Chem. Educ.* Vol. 35(7), 337 (1958).
- 4) Grosse, A. V.: Soap Bubbles: Two Years Old and Sixty Centimeters in Diameter. *Science*, Vol. 164, 291-293 (1969).
- 5) Pepling, R.: Soap Bubbles. The Simple Interaction between Soap and Water Molecules Leads to Bubble Formation. *C&EN*, Vol. 81(17), 34 (2003).
- 6) 高文連、2013年「高分子化合物の特性～シャボン玉実験を通しての研究～」、2013年11月30日（近畿大学 産業理工学部）；2015年「高分子化合物の特性について（2）～シャボン玉実験を通して」、2015年12月12日（福岡工業大学）
- 7) 世界一行きたい科学広場in飯塚2015「シャボン玉の科学」、2015年9月20日、イヅカコスモスコモン
- 8) Marangoni, C. G. M.: Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. *Ann. Phys. Chem.*, Vol. 143, 337-354 (1871)
- 9) DuPont Specialty Chemicals Technical Information, "QUILON Chrome Complex for Improved Performance of Polyvinyl Alcohol Paper Coatings, Films, and Adhesives" (http://zaclon.com/pdf/elvanol_quilon_paper.pdf), 25 July 2015 access.
- 10) Harkins, W. D.; Brown, F. E. The Determination of Surface Tension (Free Surface Energy), and the Weight of Falling Drops: The Surface Tension of Water And Benzene by the Capillary Height Method. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 41, 499-524 (1919). The correlation factor in Table IX (p. 519) was used for this experiment.
- 11) Isenberg, C. *The Science of Soap Films and Soap Bubbles*, New ed.; Dover Publications: New York, p. 14. (1992)
- 12) 曾根康夫；平林清；桜田一郎：PVAの濃厚溶液, 高分子化学, 10, 1 (1958)
- 13) 小松幹子；井上隆；宮坂啓象：PVA水溶液における

ゾルーゲル転移の速度論的研究, 繊維学会誌, Vol. 40,
No. 4-5 P T158-T160 (1984).