

液中浮遊液滴形状からの液-液界面張力の測定

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科 特任助教 中本将嗣

1. 緒言

物質の表面や他の物質との界面でおこる界面現象は、金属精錬プロセス、素材製造は勿論のこと、エレクトロニクス、医学、医療、生化学まであらゆる分野において重要視されていることは周知の事実である^{1,2)}。このようなことから界面現象の理解のために界面現象を支配する界面張力の測定が数多くなされてきたが、現在においても各測定法には装置特有の誤差が残存している。そこで、本研究では液体と液体の界面張力(液-液界面張力)に着目し、高精度測定法の開発ならびに測定を通じて液-液界面現象理解の足がかりを得ることを目的とする。

液-液の界面張力を測定する方法としては液体中の液滴の形状から算出する方法が精度が良く、適用性も広い方法として用いられてきた。基板上に静止した液滴を観察する静滴法(**Fig. 1 (a)**)、水平な平面下に静止した液滴を観察する捕滴法(**Fig. 1 (b)**)がその例である。しかしながら、滴が基板などと接触する場合、液滴が基板表面の粗度に影響を受け、液滴が真の形状から歪み正しい液滴形状を得られず、測定精度が低下することが問題となっている²⁾。

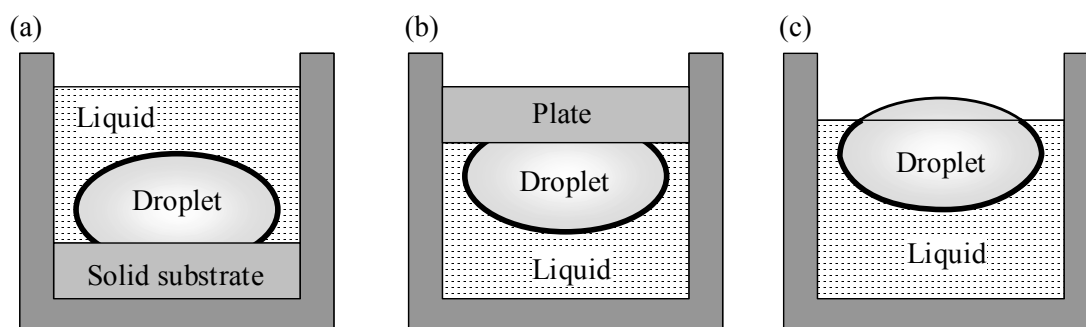


Fig. 1 Measurement method for interfacial tension between droplet and liquid. (a) Sessile drop method, (b) captive drop method and (c) present method.

そこで本研究は液体中に浮遊させた液滴を用いて、その液面下の液滴形状から、界面張力を測定する可能性を検討することを目的とした(**Fig. 1 (c)**)。浮遊させた液滴の場合、接触する物質は存在せず、真の液滴形状が観察可能である。そのため既存の静滴法や、捕滴法と比較して測定精度の格段の向上が期待される。本研究では界面活性剤を含む水溶液面下に形成される浮遊なたね油の液滴形状を利用して、界面張力を測定することを試みた。また、同様の観点から液体面上に存在する液体下の気泡形状から液体の表面張力の測定を試みた(**Fig. 2 (c)**)。この場合も上述の界面張力測定と同様に静滴法(**Fig. 2 (a)**)もしくは捕ガス法(**Fig. 2 (b)**)と比較して非接触のため測定の精度上昇が期待できる。

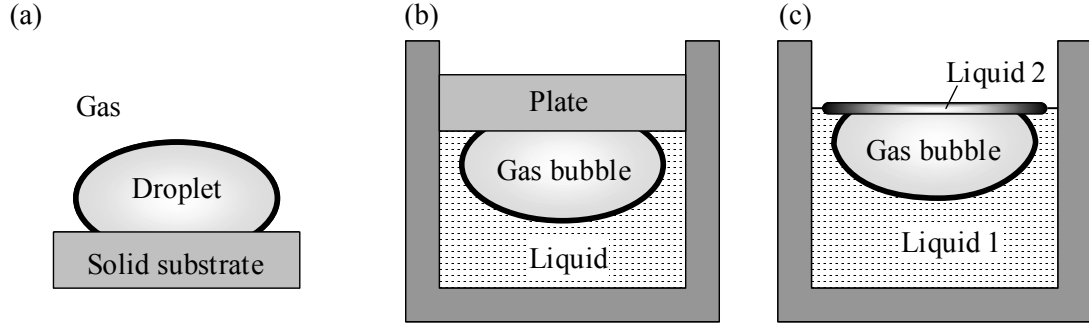


Fig. 2 Measurement method for surface tension between droplet and liquid. (a) Sessile drop method, (b) captive gas bubble method and (c) present method.

2. 原理³⁾

一般に表面張力 σ をもち R および R' の主曲率半径で代表される曲面を有する液体の液面に作用する圧力差 ΔP は次の Laplace の式により与えられる。

$$\Delta P = \sigma(1/R + 1/R') \quad (1)$$

重力場中で重力と垂直に置かれた平板上にある液滴は **Fig. 2** に示すような形状となり、**Fig. 3** のように x, z 座標をとると重力と圧力のバランスにより Laplace の式は(2)のようになる。

$$\sigma(1/R + 1/R') = \Delta\rho g(h - z) + \Delta P_0 \quad (2)$$

$\Delta\rho$ は静滴と気体の密度差、 g は重力加速度、 h は静滴の高さである。 R, R' はそれぞれ図の平面の中にある曲面の主曲率半径とそれに垂直な主曲率半径である。 ΔP_0 は頂点における静滴の内と外の圧力差で、頂点の主曲率半径 b により $\Delta P_0 = 2\sigma/b$ と表されるので、(2)式は毛細管定数 $\alpha^2 = \sigma / g \cdot \Delta\rho$ を用いて次のようになる。

$$1/R + 1/R' = (h - z)/\alpha^2 + 2/b \quad (3)$$

幾何学的な関係から(3)式は以下の3つの連立微分方程式で表され、滴の断面の輪郭曲線は連立微分方程式を解いたものに相当する。

$$dx = R \cdot \cos \phi \cdot d\phi \quad (4)$$

$$dz = -R \cdot \sin \phi \cdot d\phi \quad (5)$$

$$R = 1/\{q_3(q_1 - z) + q_2 - (\sin \phi / x)\} \quad (6)$$

$$q_1 = h, \quad q_2 = 2/b, \quad q_3 = \Delta\rho g / \sigma$$

ϕ は滴の輪郭上の点 (x, z) を通る法線と中心軸の交わる角、 q_1, q_2, q_3 は輪郭曲線を決める相互に独立なパラメータである。液中存在する基板上的液滴では $\Delta\rho$ は2つの液体の密度差で置き換えられ(**Fig. 3 (a)**)、浮遊する液滴では $\Delta\rho$ は2つの液体の密度差で置き換えられ、密度差 $\Delta\rho$ 、重力 g の項を逆向きにすることによって理論的形状が表現できる(**Fig. 3 (b)**)。また、浮遊する液体下の気泡の理論的形状は密度差 $\Delta\rho$ 、重力 g の項を逆向きにする事で得られる(**Fig. 3 (c)**)。

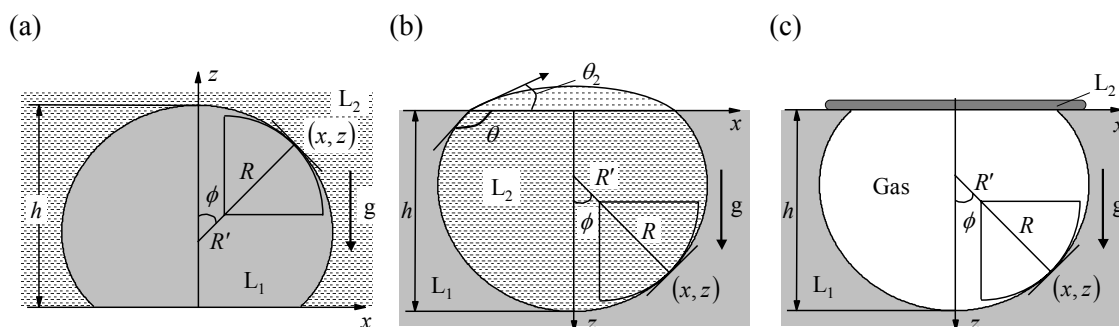


Fig. 3 Schematic diagram of droplet in liquid.

3. 実験方法

3.1. 浮遊液滴を利用したなたね油－水溶液間の界面張力測定

浮遊液滴試料としてなたね油、母液相試料として界面活性剤を 1%含む超純水水溶液を使用した。予備実験により Fig. 1 (c)のようになたね油がある程度入り込んだ状態で水溶液面を浮遊することを確認している。実験装置の模式図を Fig. 4 に示す。50 x 50 x 50 mm のシリカガラスセルに水溶液を満たし、なたね油を浮遊させる。浮遊させたなたね油は水溶液のごくわずかな対流によっても移動するため、ガラスセル上部のガラス板に取り付けた Cu ワイヤにより浮遊液滴を保持した。雰囲気として Ar ガス 100 mL/min (s.t.p.)を流した。雰囲気温度は 23 °C である。ガラスセル横に設置した LED によりつくられる浮遊液滴のシルエット像を望遠レンズを取り付けた CCD カメラ (SONY: XCD-SX90)を通してデジタル画像として PC に取り込んだ。二値化処理を施した画像から輪郭データを取得し、Laplace の式によって描かれる理論曲線とデータが一致するように Krylov ら⁴⁾の開発した計算ソフトを使用して界面張力を決定した。界面張力算出時に使用した密度は、水溶液は水として 0.997538 g/cm³⁵⁾、なたね油は予備実験により得られた 0.9106 g/cm³である。

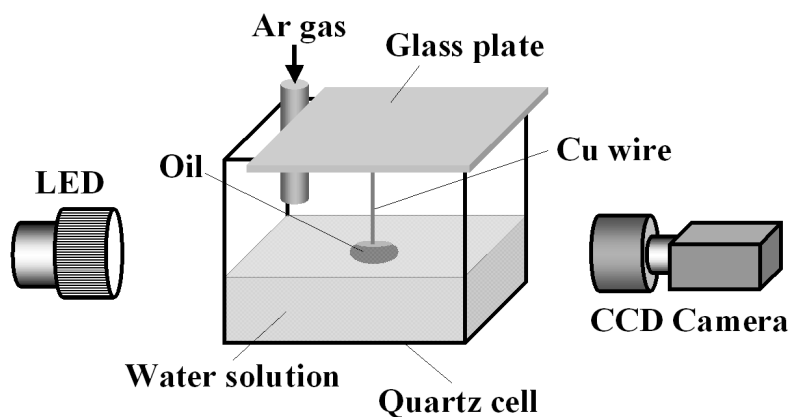


Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus.

3.2. 浮遊液体下の気泡を利用した水溶液の表面張力測定

表面張力測定液体として上述の界面活性剤 1%を含む超純水水溶液、また、浮遊液体としてシリコンオイル(信越化学工業株式会社:KF-96-10cs、比重 0.935)を用いた。界面張力測定と同様の実験装置においてシリカガラスセルに水溶液を満たした後、上部からシリコンオイル液体を落下させる。このとき、生成した気泡は水溶液表面に膜を形成したシリコンオイルに遮られ、シリコンオイルと水溶液の間で **Fig. 2 (c)**のように保持される。撮影ユニットおよび画像処理システムは界面張力測定と同様で、撮影した気泡形状から Krylov ら⁴⁾の計算ソフトを用いて水溶液の表面張力を決定した。計算に使用した水溶液の密度は水として 0.997538 g/cm^3 である。

4. 実験結果

4.1. 浮遊液滴を利用したなたね油－水溶液間の界面張力測定

Figure 5 (a)に水溶液中を浮遊するなたね油液滴のシルエット像を示す。なたね油が水溶液液面下で液滴形状を形成しているのが確認できる。浮遊液滴保持に用いた Cu ワイヤはわずかに液滴に侵入しているものの、2つの液体の界面には至っておらず液滴形状に影響は及ぼしていないことがわかる。ガラスセルの底面側から撮影した浮遊液滴を **Fig. 5 (b)**に示す。液滴形状を歪める要因がないため液滴は真円である。

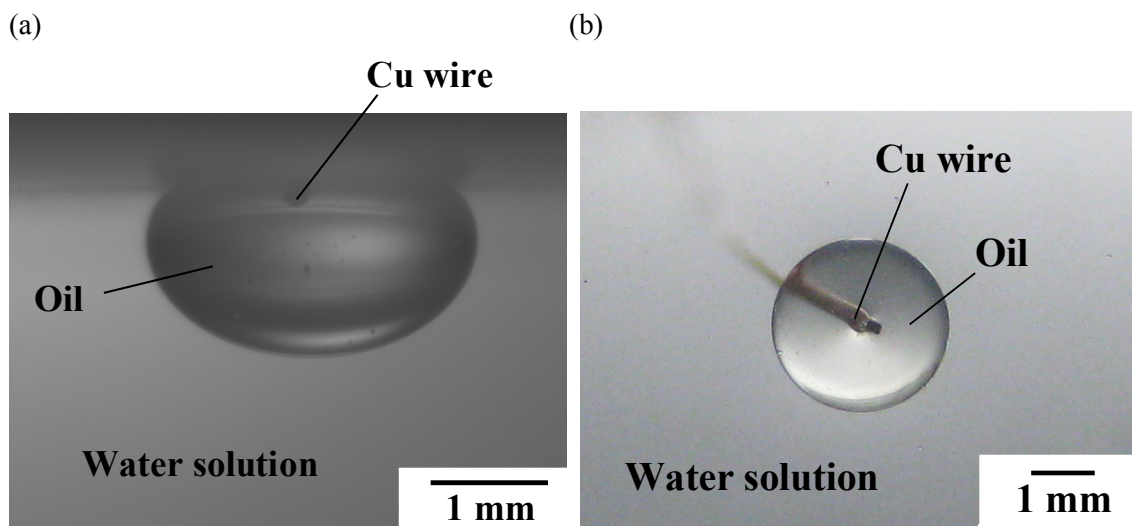


Fig. 5 Observation of oil droplet in water solution. (a) Side view and (b) bottom view.

液滴形状から算出したなたね油と水溶液の界面張力の時間変化を **Fig. 6** に示す。測定はなたね油液滴を水溶液面上に形成させた 10 分後から開始し、測定を開始した時間を 0 としている。開始直後、界面張力は 0.6 mN/m を示し、時間と共に徐々に増加している(**Fig. 6 (a)**)。一方、開始から 60 分後界面張力は 1 mN/m 程度で一定値を取って、平衡状態に達しているも

のと思われる (**Fig. 6 (b)**)。60～65 分での平均値をなたね油と水溶液の平衡界面張力とし 1.00 mN/m (標準偏差 ± 0.004 mN/m)を得た。本研究では 1 mN/m 以下のわずかな界面張力の変化を正確に測定することに成功しており、浮遊液滴を利用した界面張力測定法が高精度測定法として可能性があることがわかる。**Fig.7** は界面張力と同時に測定した水溶液面下でなたね油液滴が液面となす角度 θ_1 の時間に対する変化である。開始直後は 135 ° 近傍の値をとり、その後時間が経つと界面張力同様一定の値 (131.7 °, 標準偏差 ± 0.67 °)をとっている。

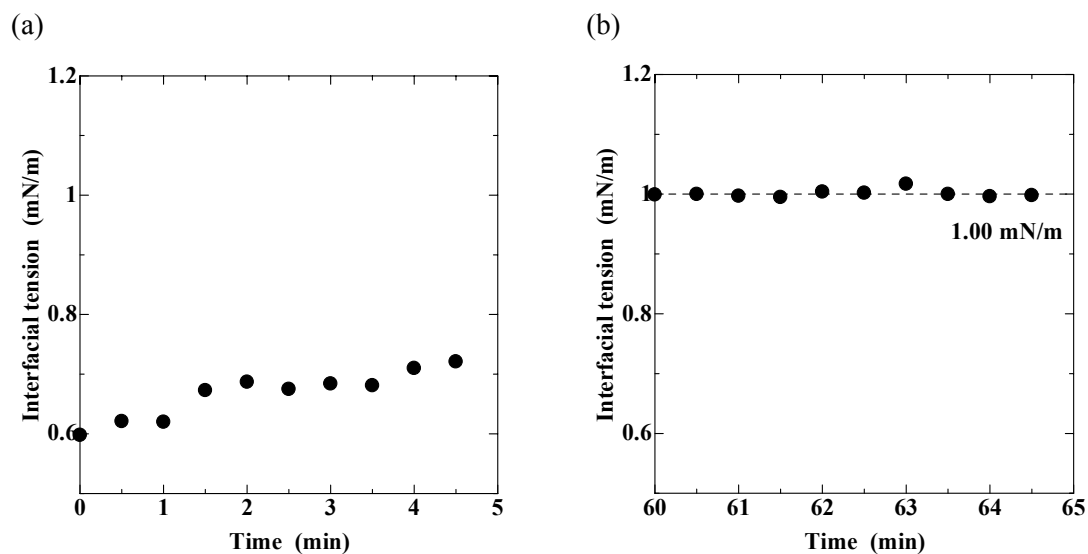


Fig. 6 Interfacial tension between oil and water solution. (a) 0 to 5 min and (b) 60 to 65 min.

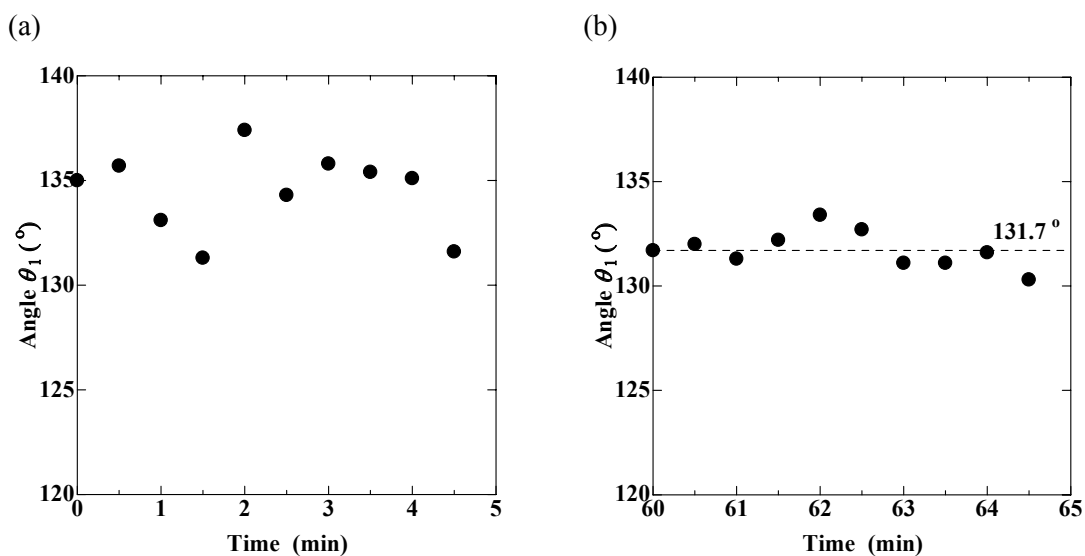


Fig. 7 Time dependence of Angle θ . (a) 0 to 5 min and (b) 60 to 65 min.

4.2. 浮遊液体下の気泡を利用した水溶液の表面張力測定

シリコンオイルと水溶液の間に保持された気泡を **Fig. 8** に示す。固体物質などに接触することなく気泡が存在していることが観察される。この気泡形状から求めた表面張力は 26.64 mN/m であり、表面張力 72.28 mN/m (23 °C) の水に界面活性剤を 1 % 加えた値として妥当な数値であると考えられ、本手法により表面張力測定が可能であることがわかる。**Fig. 9** は上述した浮遊液滴を利用したなたね油－水溶液間の界面張力測定における各張力の釣り合いを示している。 σ_{ws} は水溶液の表面張力、 σ_o はなたね油の表面張力、 $\gamma_{o/ws}$ はなたね油と水溶液の界面張力、 θ_1 ($= 180^\circ - \theta_3$)、 θ_2 ($= 180^\circ - \theta_4$) はそれぞれ水溶液面下もしくは液面上で水溶液面に対するなたね油液滴のなす角である。これらは正弦定理から以下の Dupre の関係式が得られる。

$$\frac{\sigma_{ws}}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} = \frac{\sigma_o}{\sin \theta_3} = \frac{\gamma_{o/ws}}{\sin \theta_4} \quad (7)$$

なたね油の表面張力は文献[6]から本実験温度で 30.9 mN/m⁶⁾、本研究で決定した σ_{ws} 26.64 mN/m、 $\gamma_{o/ws}$ 1.00 mN/m、 θ_3 ($= 180 - \theta_1$) 48.3 °と(7)式から角度 θ_2 は 1.4 °($\theta_4 = 178.6$ °)と求まる。本実験系ではこれらの張力の値、角度により平衡関係が成り立っていることがわかった。

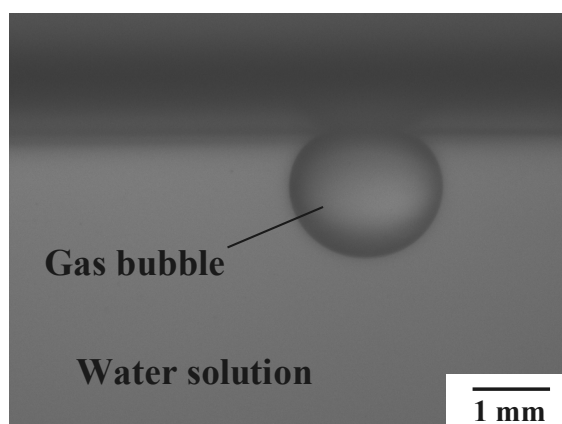


Fig. 8 Observation of gas bubble between silicon oil and water solution

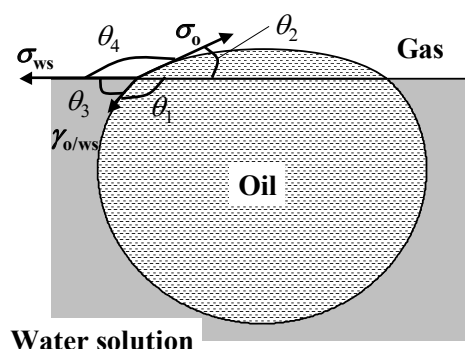


Fig. 9 Equilibrium of various tensions.

5. まとめ

本研究は高精度界面張力測定法の足掛かりとして、液面を浮遊する液滴の液面下での液滴形状から界面張力を測定する方法を界面活性剤含有水溶液における浮遊なたね油を利用して試みた。1 mN/m 程度のわずかな界面張力の値に対して、高精度で測定することが可能であることを見出した。また、液面を浮遊する液体下に保持された気泡の形状から液体の表面張力の測定が可能であることを見出した。

謝辞

本研究は JFE21 世紀財団の研究助成によるものであり、感謝の意を表する。

参考文献

- [1] 向井楠宏: “高温融体の界面物理化学”, アグネ技術センター, 東京 (2007).
- [2] Krister Holmberg: “Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry” Volume 1 & 2, John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken (2002).
- [3] 田中敏宏: ふえらむ, **8** (2003), 161.
- [4] A. S. Krylov, A. V. Vvedensky, A. M. Katsnelson and A. E. Tugovikov: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 156-158 (1993), 845.
- [5] 日本化学会編: “化学便覧”, 丸善, 東京 (1973).
- [6] 日本油化学会編: “油脂化学便覧”, 丸善, 東京 (1971).