

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560204

研究課題名(和文) 界面活性剤溶液における薄膜の安定化機構に関する研究

研究課題名(英文) Stabilization mechanism of a liquid sheet formed with aqueous surfactant solution

研究代表者

脇本 辰郎 (Wakimoto, Tatsuro)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10254385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：界面活性剤溶液の薄膜は非常に安定して存在できるが、その安定化機構や力学的特性については十分に明らかにされていない。そこで本研究では、薄膜の中心部をレーザーで加熱し、サーモキャピラリー効果により薄膜にマランゴニ力を誘起して微小な張力により膜を穿孔させた。穿孔に至るまでの液膜厚さや厚さの空間分布を光学的に測定するとともに、マランゴニ力と穿孔時間との関係を調べて、膜の力学的特性を明らかにした。その結果、膜は一定の張力に達するまでほとんど流動せず、脆性的な破壊を起こすことがわかった。また、活性剤分子吸着量と穿孔時間との関係から、吸着量が膜の安定化効果に及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To investigate stabilization mechanism of liquid sheets formed with aqueous surfactant solutions (soap films), slight force was applied to the liquid sheet non-invasively, and time variable sheet thickness was measured optically until the rupture of the liquid sheet. The slight force was created using thermo-capillary effect. When the soap film is heated locally with a laser, spatial temperature distribution induces Marangoni force. Marangoni force pulls the heated spot outward and causes the rupture. Measured thickness of the liquid sheet demonstrates that the liquid sheet hardly moves until the Marangoni force reaches a certain value and then ruptures suddenly. This brittle fracture is very discriminative for the soap film. We also demonstrate the relation between rupture time and Marangoni force and consider the dependency of the rupture time on the molecular adsorption density.

研究分野：流体工学

キーワード：界面活性剤 液膜 安定性 サーモキャピラリー 表面張力

1. 研究開始当初の背景

界面活性剤溶液の薄膜は石鹸膜として日常的にも見られ、一般の液体の膜よりも非常に安定して存在できるが、その安定化機構や力学的特性については一部で理論的考察がなされているものの十分に解明されていなかった。その理由として、膜に微小な力を加えて、その応答から膜の力学特性を実験的に解析することが技術的に困難であることが挙げられる。本研究では、サーモキャピラリー効果を利用した新たな膜の力学特性の評価法を提案し、膜の安定性を定量的に評価して、膜の安定化機構を考察した。

2. 研究の目的

サーモキャピラリー効果を利用した、新たな膜の力学特性の評価法を用いて、膜の安定化機構について検討する。厚さ数 μm 程度の膜に働く安定化の要因として、液表面にのみ作用する高い粘性が指摘されているが、理論的・実験的に検討した例は見られない。本研究では、この指摘を検証するため、厚さ数 $1\mu\text{m}$ の石鹸膜に微小な張力を印加して流動を励起し、この流動による液膜厚さの時間変化を光学的な手法により測定して、膜の力学的な特性を明らかにする。

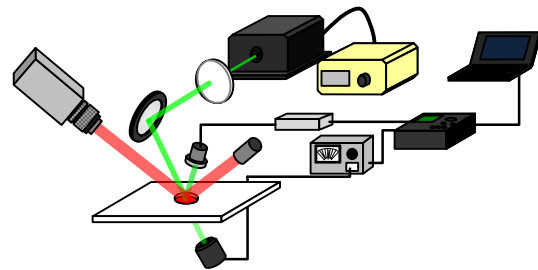
3. 研究の方法

界面活性剤水溶液を用いて、静止した液膜を形成させ、レーザーにより局所的に加熱してサーモキャピラリー効果により穿孔を発生させる。実験装置を図1に示す。厚さ2mmのアクリル板に直径10mmの孔を設けて、この孔に界面活性剤溶液の液膜を形成させた。液温および気温は 20 ± 1 に維持した。溶液には波長530nm程度の光を吸収する赤色染料(ニューコクシン)6000ppmを添加し、液膜に半値直径1.56mmのガウス分布の光強度のレーザービーム(波長:532nm、出力75~175mW)を照射した。

レーザー照射部の拡大図を図2に示す。厚さ h の液膜の赤色の部分が局所的に加熱され、周囲より表面温度が ΔT 上昇すると、この液温上昇により表面張力差(マランゴニ力) $\Delta\sigma$ が生じる。この $\Delta\sigma$ により薄膜に穿孔が生じる。穿孔に至るまでの間、液膜を透過・反射したレーザー光の強度をセンサーで測定し、液膜に吸収された光量から液膜厚さ h を算出した。さらに、液膜に吸収されない赤色レーザー(波長660nm、出力8mW)を照射し、膜の上下面で反射する光で形成される干渉縞を、ハイスピードカメラを用いて毎秒4000コマで撮影し、空間的な液膜厚さの分布について検討した。

界面活性剤には、陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(以下 SDS と表記)を用い、濃度を1、10、25ppmとした。また、加熱開始時まで液膜の揺動を減衰させるため、溶液にグリセリンを10%添加した。各濃度における密度 ρ 、表面張力 σ 、表面張

力の温度変化率 $d\sigma/dT$ 、動粘度 ν を表1に示す。実験には初期厚さが $1.0\pm 0.15\ \mu\text{m}$ の液膜を用い、液膜の温度上昇 ΔT を周囲への熱伝導を考慮して吸熱量から推算した。さらに、 ΔT と $d\sigma/dT$ からマランゴニ力 $\Delta\sigma$ を $\Delta\sigma = 2|d\sigma/dT|\Delta T$ から求めた。



Green laser head Optical sensor
Laser controller Amplifier
Convex lens Data logger
Mirror Personal computer
Acrylic plate Red laser
Laser power meter High speed camera
Optical sensor

図1 実験装置

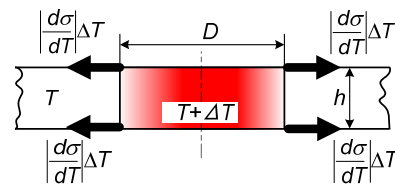


図2 サーモキャピラリー効果

表1 供試液体の物性値

C [ppm]	σ [mN/m]	$d\sigma/dT$ [mN/mK]	ν [mm ² /s]	ρ [kg/m ³]
1	70.9	-0.17	1.291	1030
10	69.6	-0.17	1.291	1030
25	66.4	-0.18	1.292	1030

4. 研究成果

膜の安定化効果と液膜表面に吸着する活性剤分子の数密度との関係を調べるため、まず、供試液体における分子吸着密度 Γ を調べた。液膜表面に吸着する界面活性剤分子の数密度 Γ は以下の Gibbs の吸着式から推算した。

$$\Gamma = -\frac{C}{2RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数、 C は活性剤濃度を表す。上式より表面張力 σ の活性剤濃度 C に対する変化から、表面吸着密度 Γ が求まる。供

試液体の Γ を求めるため、グリセリン 10%、赤色染料(ニューコクシン)6000 ppm の水溶液に濃度 0~2300 ppm(=0~0.008 mol/l)の SDS を添加して活性剤濃度 C と表面張力 σ の関係を調べた。その結果を図 3 に示す。 σ は C に対して単調に減少している。 σ と C は以下の Szyszkowski の実験式で表現できることが知られている。

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = a \ln(1 + bC) \quad (2)$$

ここで、 σ_0 は $C=0$ における σ を表す。 a と b がフィッティングの係数となる。最小 2 乗法により a と b の係数を定めると図中の曲線となる。測定値と曲線はよく一致している。さらに、式(2)から $d\sigma/dC$ を算出して式(1)より Γ を求めた結果を図 4 に示す。活性剤添加濃度 C と表面吸着濃度 Γ は図中の曲線の関係となる。この曲線から、本実験で用いる $C=1, 10, 25\text{ppm}$ (=3.47, 34.7, 86.7 $\mu\text{mol/l}$)の溶液の表面吸着濃度 Γ はそれぞれ、0.033, 0.30, 0.63 $\mu\text{mol/m}^2$ であることがわかった。

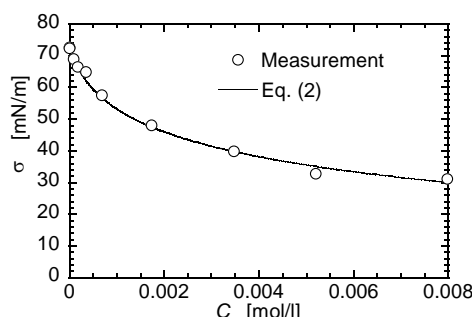


図 3 表面張力の濃度依存性

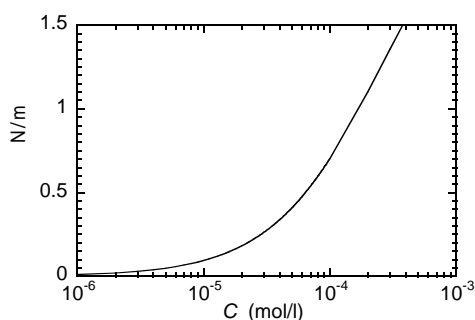


図 4 界面活性剤分子吸着密度

レーザー出力 $P=100\text{ mW}$ の場合について、液膜厚さ h の時間変化を図 5 に示す。図 5 の横軸はレーザー照射開始からの加熱時間 t 、縦軸は液膜厚さ h である。濃度 $C=1\text{ ppm}$ の図 5(a)を見ると、初期の厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ から徐々に厚さが減少し、0.67 秒で $0.59\text{ }\mu\text{m}$ に達した後、瞬間的に厚さが 0 となって穿孔が生じることがわかる。以後、加熱開始から穿孔に至るまでの時間を穿孔時間と呼ぶ。濃度が高くなる

と(図 5(b)、(c))穿孔時間は長くなり、加熱中における厚さの減少量が少なくなる。このため、 $C=25\text{ ppm}$ では穿孔時間が 1.06 秒、穿孔直前の液膜厚さが $0.84\text{ }\mu\text{m}$ となっている。

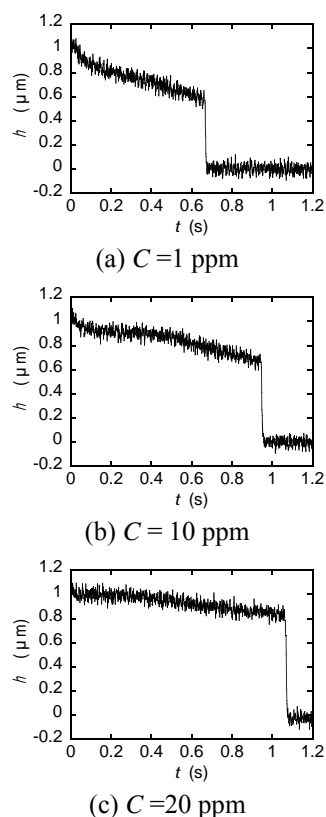


図 5 液膜厚さの時間変化

図 5 では加熱領域内の平均的な液膜厚さしか評価できないため、図 6 に示す干渉縞画像により厚さの空間分布について考察する。干渉画像は濃度 $C=1, 25\text{ ppm}$ の場合について示している。図中の t^* は加熱開始からの経過時間 t を穿孔時間 t_r で正規化した無次元時刻 $t^* = t/t_r$ である。 $t^* = 1$ の画像は穿孔直前の干渉縞を表す。 $C=1\text{ ppm}$ の場合(図 6(a))、加熱開始とともに中心付近に同心円状の干渉縞が現れ、それが徐々に広がっている様子が見られる。明暗の縞の数 1 つが約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの減少に対応するので、縞の数が 2 つ観察される $t^* = 1$ の時刻には、中央部で $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 程度厚さが減少し、厚さが $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 程度となっている。この値は図 5(a)で示したレーザー透過強度による厚さ測定の結果とほぼ一致する。これは透過強度による測定では、レーザー強度の大きい膜の中心部で厚さが測定されるためと考えられる。また、外側の縞の直径は約 3.5 mm であるので、液膜の変形はビーム径より大きい範囲にまで及んでいるものと予想される。

一方、濃度が高くなると干渉縞の数が減っており(図 6(b))、図 5(b)(c)の結果とともに、厚さの減少量が小さくなっていることを示している。干渉縞の数から、 $t^*=1$ においても、中央部で $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さが維持され

ている。

何れの濃度においても、穿孔直前の $t^*=1$ で $0.6 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の厚さが依然として維持されている。この厚さから穿孔に至るまで様子を詳しく観察するため、カメラのフレームレートを毎秒 80000 コマに上げて撮影した。その結果を $C = 25\text{ppm}$ の場合について図 7 に示す。図中の t は 1 コマ目からの経過時間を表す。1 コマ目の画像は図 6(b)の $t^*=1$ とほぼ同じであり、2 コマ目に直径 0.31 mm 程度の孔が観察される。3 コマ目では孔が急速に拡大している。以上の結果から、 $C = 25 \text{ ppm}$ では少なくとも穿孔の約 $10 \mu\text{s}$ 前まで約 $0.8 \mu\text{m}$ の厚さが維持され、その後瞬間的に穿孔が生じることがわかった。他の溶液濃度でも、穿孔直前まである程度の液膜厚さを維持し、その後瞬間的に穿孔が生じる様子が見られた。

図 5 に示した液膜厚さの測定を他のレーザー出力や溶液濃度についても行い、穿孔時間とマランゴニ力 $\Delta\sigma$ との関係について調べた。なお、液膜の温度上昇 ΔT は時間や場所によって変化するが、ここでは穿孔時の液膜中心における温度上昇で ΔT を定め、マランゴニ力を $\Delta\sigma = 2[d\sigma/dT]\Delta T$ で推算した。各活性剤濃度 C における穿孔時間 t_r とマランゴニ力 $\Delta\sigma$

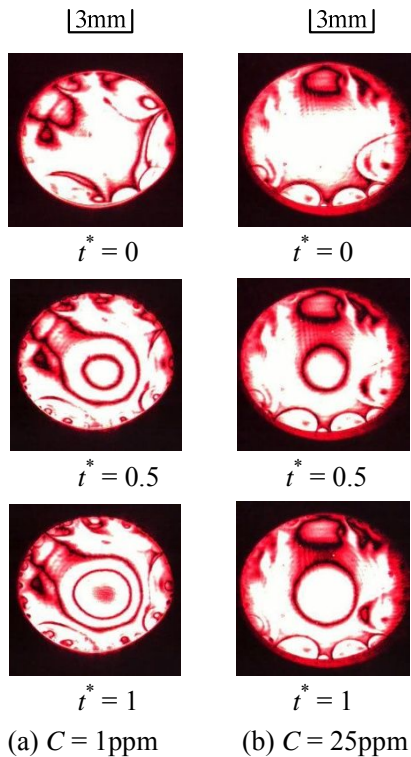


図 6 干渉縞画像 ($P = 100\text{mW}$)

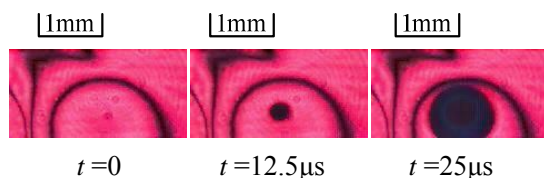


図 7 穿孔直前の干渉縞画像 ($P = 100\text{mW}$)

の関係について図 8 に示す。溶液濃度に関わらず、 $\Delta\sigma$ が増加すると穿孔時間が短くなることが分かる。これは付加した張力が大きくなり、液膜の流動が速くなったためだと考えられる。一方、活性剤濃度が増加すると、穿孔時間が長くなることがわかった。これは、液膜の安定化効果が活性剤分子の吸着量に依存していることを示唆する。

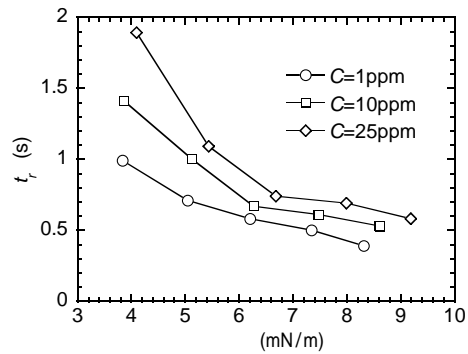


図 8 穿孔時間とマランゴニ力の関係

図 8 の結果を線形補間で補間し、 $\Delta\sigma = 4.0, 6.0, 8.0 \text{ mN/m}$ における穿孔時間 t_r を求めて、活性剤の分子吸着密度 Γ と t_r との関係調べた。その結果を図 9 に示す。 $\Delta\sigma$ によらず $\Gamma = 0.03 \mu\text{mol/m}^2$ では t_r が直線的に増大しており吸着数の増加に応じて安定化効果が強くなることがわかる。一方、活性剤を添加しない $\Gamma = 0$ の場合には膜が形成されなかったため、穿孔時間は 0 であるとみなせる。したがって、 Γ が 0 付近では穿孔時間が不連続的に増大していると考えられる。以上の結果から、ごく微量の活性剤の添加で膜が形成され、膜となった後は吸着数の増加に応じて安定化効果が増すものと思われる。

以上のように、石鹸膜の力学的な特性を実験的に示した例は見られない。今後は以上の特異な力学特性が生み出される具体的な要因を定量的に明らかにしていく必要がある。

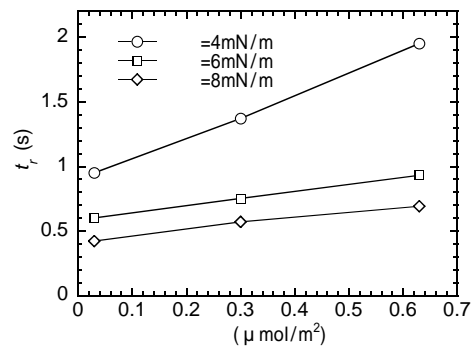


図 9 穿孔時間と分子吸着密度の関係

<引用文献>

Chou, K.S.、Kwong, Y. C.、*Nonlinearity*、
Vol. 20、2007、299-317。
Narsimhan, G.、Wang, Z.、*Colloids and
Surfaces A*、Vol. 282、2006、24-36。
Vaynblat, D.、Lister, J.R.、Witelski, T.P.、
Physics of Fluids、Vol. 13、2001、1130-1140
吉田時行ほか、界面活性剤ハンドブック、
工学図書、1987、3

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

脇本 辰郎, 小松 雅洋, 加藤 健司, サーマ
モキャピラリー効果による自由液膜の穿
孔に関する研究, 日本機械学会論文集 B
編, 査読有, 78 巻 789 号, 2012 年, pp.
1083-1094.

[学会発表](計 8 件)

脇本 辰郎、阿閉 裕章、加藤 健司、界面
活性剤水溶液界面活性剤水溶液薄膜の安
定化機構に関する実験的解析(活性剤分
子吸着密度の影響) 日本液体微粒化学会
第 23 回微粒化シンポジウム、2014 年 12
月 19 日、弘前大学文教キャンパス(青森
県弘前市)

阿閉裕章、脇本辰郎、加藤健司、界面
活性剤水溶液薄膜の安定化機構に関する
実験的考察、日本実験力学会 2014 年次講
演会、2014 年 8 月 30 日、兵庫県立大学 姫
路工学キャンパス(兵庫県姫路市)

脇本辰郎、阿閉裕章、加藤健司、界面活
性剤水溶液薄膜の安定化機構に関する実
験的研究(分子吸着密度と安定化効果の
関係)、日本混相流学会 混相流シンポジ
ウム 2014、2014 年 7 月 30 日、道民セン
ター「かでの 2・7」(北海道札幌市)

阿部 大地、脇本 辰郎、加藤 健司、サー
モキャピラリー効果による界面活性剤水
溶液薄膜の流動・穿孔現象の数値解析、
日本機械学会関西支部第 89 期定時総会
講演会、2014 年 3 月 18 日、大阪府立大
学 中百舌鳥キャンパス(大阪府堺市)

森 大樹、阿閉 裕章、脇本 辰郎、加藤 健
司、サーモキャピラリー効果を利用した
界面活性剤水溶液薄膜の安定化機構の実
験的解析、日本機械学会関西支部第 89 期
定時総会講演会、2014 年 3 月 18 日、大
阪府立大学 中百舌鳥キャンパス(大阪府
堺市)

脇本辰郎、森 大樹、阿部大地、加藤健司、
界面活性剤溶液薄膜の安定化機構に関す
る研究(表面粘性による薄膜化抑制) 日
本実験力学会 2013 年次講演会、2013 年 8
月 22 日、由利本荘市文化交流館(秋田県
由利本荘市)

Tatsuro WAKIMOTO、 Hiroki MORI、
Kenji KATO、 A Study on Stabilization
Mechanism of Thin Liquid Sheet Formed
with Surfactant Solution、8th International

Conference on Multiphase Flow、2013 年 5
月 29 日、濟州島(韓国)

脇本辰郎、森 大樹、阿部大地、加藤健司、
界面活性剤溶液薄膜の安定化機構に関す
る研究、日本実験力学会 2012 年次講演会、
2012 年 7 月 15 日、豊橋技術科学大学(愛
知県豊橋市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

脇本 辰郎 (WAKIMOTO Tatsuro)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10254385