

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：54501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14612

研究課題名（和文）石けん膜のような液体薄膜における熱輸送特性の理解

研究課題名（英文）Investigation of thermophysical properties for liquid thin film

研究代表者

田中 誠一 (Tanaka, Seiichi)

明石工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：00599251

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、測定装置および数値解析モデルを改良し、石けん膜に対して予備実験を行い本測定法の基本的技術を確立した。その結果、得られる物性値には膜表面の流動、蒸発による熱輸送を含み、また膜厚だけでなく細線近傍の膜形状による誤差を含むことが明らかとなった。また、DPD法により、両親媒性分子の配向による熱物性値の変化を計算できた。一方で熱伝導異方性を適用した3次元熱伝導解析から本測定方法ではその異方性の測定は困難であることが明らかになった。今後は本測定方法で得られる有効熱伝導率に対しその要素分類および、測定精度の向上を狙う。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来調査されてこなかった液体薄膜の界面熱物性に注目し、その熱伝導率・熱拡散率の測定方法を開発したことに独創性がある。さらに、石けん膜の実験的・数値的解析手法が明確になったことで、高分子ナノ・マイクロスケール材料を開発するための基盤情報として重要な知見を得られると考えられる。また、石けん膜のエネルギー輸送について、DPD法を利用した解析手法を開発し分子レベルでの物性発現メカニズムを理解し、一方で非定常熱伝導解析を利用して異方特性の検出の可否を判断できた点は学術的意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, the measurement equipment and the numerical analysis model were improved, and preliminary experiments were conducted on soap films to establish the basic techniques of this measurement method. It was found that the obtained values include heat transport due to surface flow and evaporation. In addition to the thickness of the film, the error of the film shape near the fine line is also included. The DPD method was used to calculate the changes in thermophysical properties of the amphiphilic molecules depending on their orientation. On the other hand, the anisotropic heat conduction analysis shows that it is difficult to measure the anisotropy in the present method. In the future, we aim to improve the elemental classification and measurement accuracy of the effective thermal conductivity obtained by this method.

研究分野：機械工学

キーワード：薄膜 液体薄膜 界面活性剤 両親媒性分子 熱物性測定 散逸粒子動力学法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノ・マイクロスケールの熱物性データは、半導体材料、生命科学、またエネルギー、環境など多分野にわたる研究・技術開発に不可欠な基盤情報となっている。一方、我々の身の周りに存在する固気、気液などの界面ではエネルギーや物質の通過、光学的特性がバルクの状態と異なる。ナノ・マイクロスケールの熱・物質輸送現象では、このような界面の影響が支配的となる。ところでシャボン玉遊びに見られる石けん水で作られた膜は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の液体薄膜（以下石けん膜）となり、媒質である水表面に界面活性剤である両親媒性分子が規則的配向した構造を形成している。このように分子が液体内に自己組織的に配向することで、バルク状液体とは異なる特性を示すことが推察される。両親媒性分子の界面の熱物性値や基本特性について知見を得ることは、熱工学や物性科学において学術的に重要であるだけでなく、二分子膜構造をもつ細胞膜の理解、高分子有機膜の開発・成膜技術などに有用であり、医療、成膜技術、材料分野の発展に寄与すると考えられる。

これまで、界面や薄膜の熱特性については、固体薄膜における面方向の熱拡散率測定に 3 法や AC カロリメトリ法、フォトリフレクタンス法などが現在利用されている。これらの測定法は固体薄膜の測定には適用できるが、石けん膜のような $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の液体薄膜の熱物性値を測定するのは困難である。著者らが調査した限り、液体薄膜の熱物性値の測定を行った例はない。一方、非定常短細線法はバルク状液体の熱伝導率や熱拡散率を高精度に測定する手法として一般的であり、さまざまな物質の熱伝導率や熱拡散率の測定に適用されている^[1]。そこで著者らは、石けん膜に注目し、非定常短細線法を応用した液体薄膜の熱物性値測定方法を提案した^[2]。これまで数値実験により推定精度を検討し、膜厚さの測定誤差が推定結果に大きく影響することが明らかとなった^[3]。一方で、石けん膜における熱輸送現象はメゾ・ナノスケールの現象であるが、マイクロスケール解析に適した分子動力学法では分子数が莫大となり解析が困難となる。このような分子構造が熱物性値に与える影響について、散逸粒子動力学法 (Dissipative particle dynamics, 以下 DPD 法) を応用しエネルギー輸送解析への適用可能性について報告されている^[4]。本解析法を石けん膜に適用すれば、両親媒性分子の構造がエネルギー伝播に与える影響を詳細に議論することができると思われる。

2. 研究の目的

本研究は、石けん膜の熱伝導率・熱拡散率の測定技術を確立し、液体薄膜界面の両親媒性分子の配向による熱物性値の変化を検知基礎的技術の構築を行う。計測システムおよび推定に用いる数値解析モデルを改良し、市販洗剤などの石けん膜に対して予備実験を行い本測定法の基本的技術を確認する。一方で、DPD 法を低濃度界面活性剤の系へ適用し、自己組織化過程における熱物性値の変化を調査するとともに 3 次元熱伝導解析に熱伝導異方性を適用し物性値推定への影響を調査する。

3. 研究の方法

(1) 測定装置および熱物性値推定方法

図 1 に示す測定プローブは、2 本の白金フレームと 2 本の樹脂（絶縁）フレームを口の字に組んで構成されており、白金フレームの中央に直径 $30\text{ }\mu\text{m}$ の白金細線が溶接されている。この口の字のフレーム部に石けん膜を張り 4 端子法により細線加熱および電圧測定を行って細線の温度応答測定を行う。石けん膜は白金細線を覆うように張られるため、発熱を開始すると、熱は液体薄膜を伝わる。熱伝導率 λ および熱拡散率 α は、測定プローブ細線部の非定常温度応答と後述

する 3 次元温度応答解析モデルによる計算結果とを Gauss-Newton 法による繰り返し計算から求める。また装置には石けん膜の厚さを測定する系を備える。入射した白色の平行光を石けん膜に透過させ、分光器で取得した透過率の波長分布より石けん膜厚さ 2δ を求める。このとき測定された膜厚は細線近傍を除き面方向で一定であった。また、デジタルマイクروسコープを用いて細線近傍の膜形状を 3 次元的に観測し膜の形状を測定する。図 2 に示す数値計算のモデルは得られた膜厚と細線近傍の膜形状を用いて作成する。

図 2 に、3 次元温度応答解析モデルの概略を示す。解析対象は、測定プローブの細線端部から中心部までの $1/8$ 領域とし、白金細線、液体薄膜、周囲の空気の 3 つの領域からなる。実験は液膜および空気の対流が発生するまでの短時間に行われ、膜表面からの蒸発や界面熱抵抗の影響、各物質間の熱抵抗は無視できるものとする。従って、すべての計算領域で熱伝導のみとなり支配方程式は 3 次元非定常熱伝導方程式となる。このとき白金細線の式のみ発熱項を含む。計算格子は矩形とし、固・液・気の境界を含む格子は物性値および発熱量に体積分率を考慮して与えた。

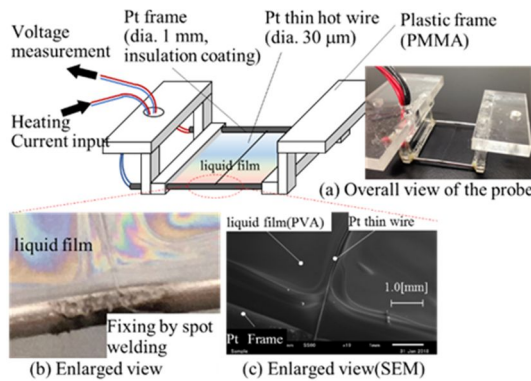


図 1 石けん膜の熱物性測定プローブ

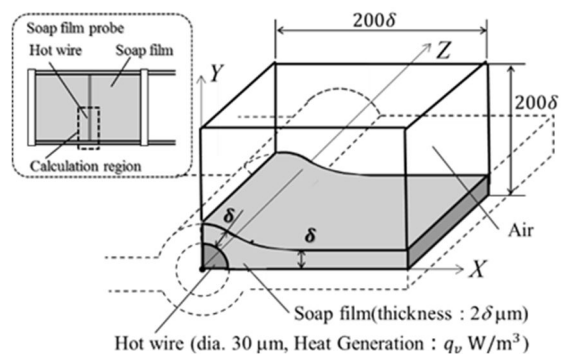


図 2 石けん膜の温度応答解析モデル

(2) 両親媒性分子の熱輸送特性解析と評価

DPD法による両親媒性分子溶液の熱輸送特性解析：DPD法は多数の粒子群からなる系を想定し、粒子間の相互作用力によって時々刻々と変化する粒子の運動及び内部エネルギーを解析する。水の分散粒子および粗大な両親媒性分子の運動方程式は、粒子間が接近することで生じる保存力、粒子間の運動量交換である散逸力、ならびに粒子の熱運動に起因するランダム力により定まる。粒子の内部エネルギー変化は3つの異なる過程で変化し、散逸力による力学的エネルギー変化を表す粘性加熱過程、温度差のある粒子の衝突によりエネルギーが伝導する熱伝導過程により定まる。図3に非熱平衡状態の解析に用いる計算モデルの概要図を示す。周期境界条件を設けている。また、非熱平衡状態において、高温部及び低温部に含まれる粒子の平均温度が設定した値となるように、系の外から強制的に熱エネルギーを授受し制御を行っている。それらの熱量を高温部から低温部へと垂直に通過する熱流束とし、フーリエ則により熱伝導率を算出する。

熱伝導異方性を有する液体薄膜の温度応答解析：前節で説明した 3 次元熱伝導解析モデルの気液界面に、両親媒性分子による規則的な配向があるとし、熱伝導率に異方性を導入する。図 4 に液体薄膜における異方的な熱伝導率の概略図を示す。ここで、界面に対し面内方向の熱伝導率を $\lambda_{t,l}$ 、法線方向の熱伝導率を $\lambda_{n,l}$ とする。

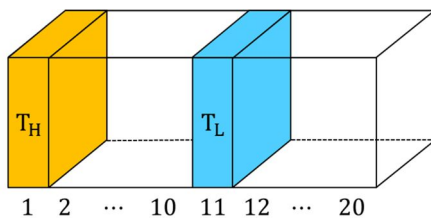


図 3 DPD 法による非熱平衡状態の計算モデル

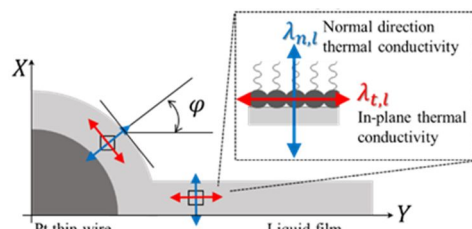


図 4 異方的熱伝導をもつ液膜の温度応答計算モデル

4. 研究成果

(1) 石けん膜の熱物性値測定システムの開発および測定

製作した石けん膜の熱物性測定システムに対し、液体薄膜および樹脂薄膜による熱物性値を推定し、それらの結果およびバルク値との比較から本測定方法の評価を行った。

液体薄膜の測定： 市販のシャボン玉用液を用いて石けん膜を作成し熱物性値の推定を行った。膜厚は $3.3 \sim 4.3 [\mu\text{m}]$ であった。ここで、推定に用いる温度上昇測定値の時間範囲 ($0.03 \text{ s} \sim t_f$) の t_f を変更し、 λ 、 α が推定されたときの測定値と数値解析による計算結果との標準偏差を図 5 に示す。図より t_f が 0.15 s より大きくなると、測定値との偏差大きくなり、熱伝導以外の熱輸送の発生が示唆される。得られた熱物性値はバルクの熱伝導率の 17 倍、熱拡散率の 2.9 倍であった。ここで、図 6 に石けん膜を張って加熱する直前の細線温度と環境温度の差を示す。この平均値を湿球、乾球温度の差とみなして相対湿度を求めると 67% であり、実験環境の湿度と概ね一致している。このことから石けん膜は常時蒸発しており、その影響が初期温度や気液界面へ熱が伝わり始める加熱開始から 0.15 s 以降の温度上昇に大きく影響していると考えられる。

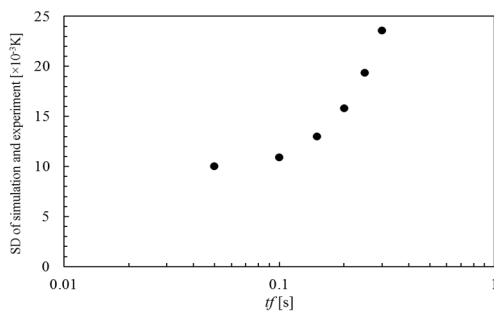


図 5 時間範囲 t_f と実測-計算温度の偏差の関係

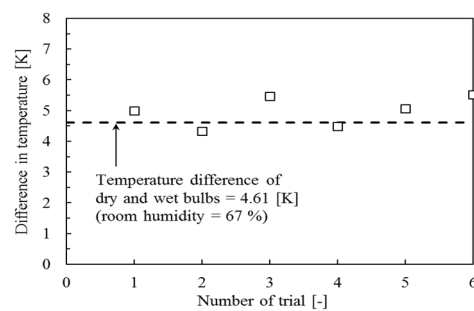


図 6 実験時の細線初期温度と環境温度の差

樹脂薄膜の測定： 液体薄膜による流動や蒸発の影響を除いて本測定方法を評価するために、石けん膜と同様の方法で PVA による樹脂薄膜を製作し測定を行った。図 7 に膜厚 $2.1 [\mu\text{m}]$ の PVA 膜を張った細線の温度応答測定での 4 回の測定回数ごとに推定した熱伝導率、熱拡散率を示す。熱伝導率と熱拡散率が測定毎に減少し、バルクの参照値と比較すると熱伝導率、熱拡散率ともに 5 倍程度の値となった。加熱を繰り返すと PVA 膜は細線付近からはく離したり破れたりすることが観察されていることから、膜厚や形状の変化が測定毎に物性値の減少に影響していると考えられる。また参照値との差は、解析モデルに適用した図 2 の細線周りの膜形状が実際の形状を再現できていない可能性がある。そこで、図 8 に SEM を用いてプローブの膜形状を観察した結果を示す。図から細線および端部では PVA が多く付着し、細線の溶接部分を覆うように架橋ができており、数値計算モデルとの差異によって参照値との差となると考えられる。

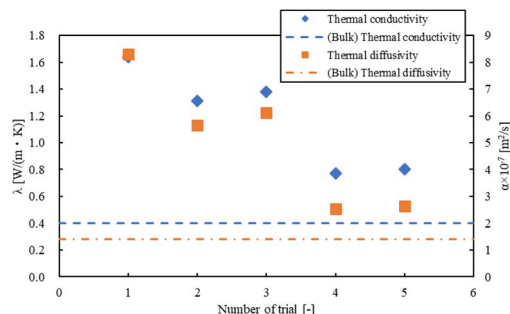


図 7 PVA 薄膜の熱物性測定結果

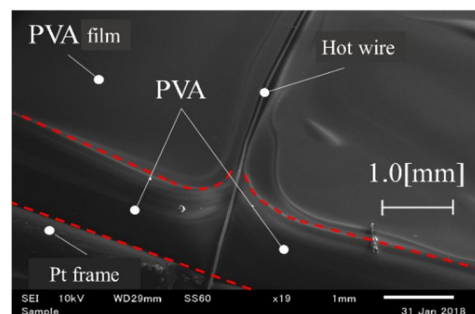


図 8 PVA 薄膜の細線及び端子近傍の様子

(2) 両親媒性分子の熱輸送特性解析と評価

DPD 法による両親媒性分子溶液の熱輸送特性解析： 両親媒性分子は、親水性の頭部基と 2 つの疎水性の尾部基からなる実際の両親媒性分子 (Cetrimonium bromide; CTAB) を粗視化してモデル化した。一方、5 個の水分子を DPD 粒子として粗視化した。計算条件として CTAB の濃度を

5[wt%] ~ 50[wt%]に設定し, CTAB の熱伝導率を制御する定数を変更して計算を行った. 計算結果を図9に示す. CTAB の濃度の増加に対し熱伝導率が直線的に増加するが, 40[wt%]において熱伝導率がステップ状に上昇していることが確認できる. このときの散逸粒子の分散状態を可視化すると両親媒性分子による層状ミセルが形成されていることが確認できた.

熱伝導異方性を有する液体薄膜の温度応答解析: 膜厚 $2\delta_2$ を 2.0 [μm]として, 液体薄膜の面内方向の熱伝導率のみを基準を 0.61 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]の 0.5, 1.0, 2.0 倍に変えた場合の細線の体積平均温度上昇の計算結果を図10に示す. また, 法線方向の熱伝導率のみを 0.5, 1.0, 2.0 倍に変えた場合の計算結果を図11に示す. 細線の温度上昇は, 法線方向の熱伝導率を変化させた場合には, ほとんど差異が見られなかったが, 面内方向の熱伝導率を変化させた場合には, 比較的大きな差異が見られた. これは, 液膜から空気へ流れ出る熱量が小さく, 液体薄膜の面内方向の熱伝導の影響が大きいと考えると考えられる. 本計算モデルを元に疑似実験データを作成し液体膜の異方的な熱伝導率の推定を行った結果, 面内方向の熱伝導率は誤差 2 [%]以内の精度で推定できるが, 法線方向の熱伝導率は得られなかった.

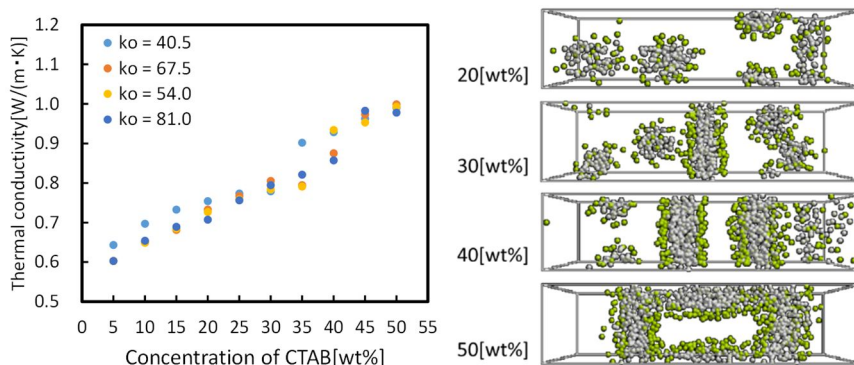


図9 DPD法による両親媒性分子溶液の熱伝導率計算結果(左)およびCTAB粒子の状態(右)

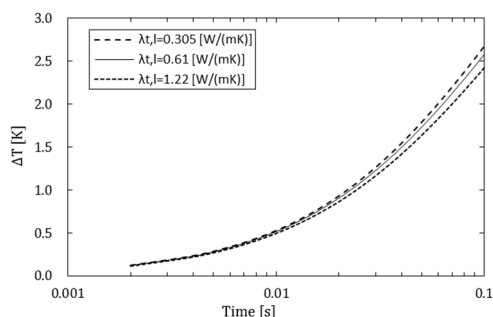


図10 面内方向熱伝導率を変化させた場合の液膜の温度応答計算結果

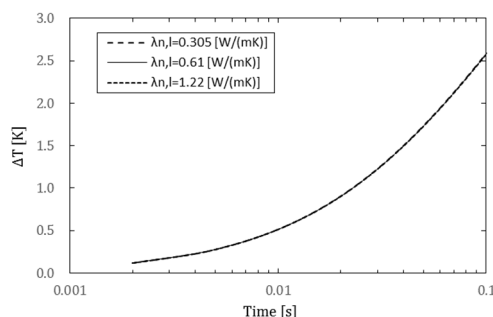


図11 法線方向熱伝導率を変化させた場合の液膜の温度応答計算結果

(3) 本研究によって得られた測定技術・知見と今後の展望

の結果より本測定方法で得られる物性値は正味の値であり, 膜表面の流動, 蒸発による熱輸送を含み, また膜厚だけでなく細線近傍の膜形状による誤差を含むことが明らかとなった. またDPD法では分子の配向による物性値の変化を具体的に計算できたものの, 本測定方法ではその異方性の測定は困難であることが明らかになった. 今後は本測定方法で得られる有効熱伝導率に対しその要素分類および, 測定精度の向上を狙う.

<引用文献>

M. Fujii, et.al., Int. J. Thermophysics, Vol. 18, No. 2, pp. 327-339, 1997.
 田中ら, 第33回熱物性シンポジウム講演論文集, pp.38-40, 2012
 S. Tanaka, et.al., Int. J. Thermophysics, Vol.36, pp.2609-2620, 2015
 岡本ほか, 日本機械学会 2013年度年次大会講演論文集, J053015, 2013

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 田中誠一, 大廣光, 蔡慶政, 藤原誠之	4. 巻 2018
2. 論文標題 非定常短細線加熱法を用いた樹脂薄膜の熱伝導率と熱拡散率の測定	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 第39回日本熱物性シンポジウム講演論文集	6. 最初と最後の頁 D323
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 蔡慶政, 田中誠一, 藤原誠之	4. 巻 2019
2. 論文標題 熱伝導異方性を有する液体薄膜の温度応答解析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本機械学会関西支部第94期定時総会講演会講演論文集	6. 最初と最後の頁 603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田中誠一, 藤原誠之, 蔡慶政, 大廣光	4. 巻 2017
2. 論文標題 非定常短細線加熱法を用いた石けん膜の熱伝導率と熱拡散率の測定	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 第38回日本熱物性シンポジウム講演論文集	6. 最初と最後の頁 C213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田中誠一, 蔡慶政, 藤原誠之	4. 巻 2019
2. 論文標題 異方性を考慮した液体薄膜の熱伝導率測定方法の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 第40回日本熱物性シンポジウム講演論文集	6. 最初と最後の頁 A233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 牧 祥, 田中 誠一, 藤原 誠之, Eka ERZALIA, 加藤 瑞葵, 肥後 克匡, 井阪 優希, 萩原 政幸, 荒田 敏昭	4. 巻 2019
2. 論文標題 タンパク質結晶の熱物性値における結晶異方性の影響について	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 第32回バイオメディカル・ファジー・システム学会年次大会講演論文集	6. 最初と最後の頁 B4-1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Eka Erzalia, Seiji Fujiwara, Syou Maki, Seiichi Tanaka, Mizuki Kato, Masayuki Hagiwara and Toshiaki Arata
2. 発表標題 Measurement of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Hen Egg-White Lysozyme Crystals which are Crystallized in Containerless Conditions
3. 学会等名 20th Symposium on Thermophysical Properties (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中誠一, 大廣光, 蔡慶政, 藤原誠之
2. 発表標題 非定常短細線加熱法を用いた樹脂薄膜の熱伝導率と熱拡散率の測定
3. 学会等名 第39回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 蔡慶政, 田中誠一, 藤原誠之
2. 発表標題 熱伝導異方性を有する液体薄膜の温度応答解析
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第94期定時総会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Takashima ¹ , S. Fujiwara, S. Tanaka, R. Hayasaka and T. Ohmura
2. 発表標題 Numerical Simulation for the Effect of Amphipathic Molecules on Thermal Conductivity of Their Aqueous Solution
3. 学会等名 European Conference on Thermophysical Properties, 21st (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中誠一, 藤原誠之, 蔡慶政, 大廣光
2. 発表標題 非定常短細線加熱法を用いた石けん膜の熱伝導率と熱拡散率の測定
3. 学会等名 第38回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中誠一, 蔡慶政, 藤原誠之
2. 発表標題 異方性を考慮した液体薄膜の熱伝導率測定方法の開発
3. 学会等名 第40回日本熱物性シンポジウム講演論文集
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牧 祥, 田中 誠一, 藤原 誠之, Eka ERZALIA, 加藤 瑞葵, 肥後 克匡, 井阪 優希, 萩原 政幸, 荒田 敏昭
2. 発表標題 タンパク質結晶の熱物性値における結晶異方性の影響について
3. 学会等名 第32回バイオメディカル・ファジー・システム学会年次大会講演論文集
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----