-^{般セッション(ショート講演)|インタラクティブセッション} [INP] インタラクティブセッション ショートプレゼンテーション Interactive Session, Short Presentation

2018年6月21日(木) 10:00 ~ 11:36 大ホール (けやき会館 一階)

[INP-28i] 微小液滴衝突形状解析による高時間分解動的界面張力測定 Measurement of Dynamic Interfacial Tension with High Time Resolution by Shape Analysis of Collided Microdroplets

*山岡 夏樹¹、横田 涼輔¹、平野 太一¹、美谷 周二朗¹、酒井 啓司¹ (1. 東京大学) *Natsuki Yamaoka¹, Ryohsuke Yokota¹, Taichi Hirano¹, Shujiro Mitani¹, Keiji Sakai¹ (1. The University of Tokyo)

液体の動的界面張力を数 msより速い高速な時間領域で測定する手法の開発に成功した.溶け合わない2つの微小 液滴が空中で衝突した後の平衡形状は,表面張力・界面張力比と各液体の体積によって決まり,不完全濡れの条 件を満たす2液体ではダルマ型となる.このダルマ型液滴の形状をストロボ撮影法によって高時間分解能解析する ことで,界面活性剤吸着に伴って高速で変化する動的界面張力を測定することができる.本研究では,水または 様々な濃度での界面活性剤(SDS, SDBS)水溶液とヘキサデカンの系において,動的界面張力を測定した.

微小液滴衝突形状解析による高時間分解動的界面張力測定

山岡 夏樹*, 横田 涼輔*, 平野 太一*, 美谷 周二朗*, 酒井 啓司*

*東京大学 生産技術研究所

Measurement of Dynamic Interfacial Tension with High Time Resolution by Shape Analysis of Collided Microdroplets

Natsuki Yamaoka*, Ryohsuke Yokota*, Taichi Hirano*, Shujiro Mitani*, and Keiji Sakai*

*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo.

We developed a method for measurement of dynamic interfacial tension in the high-speed time range. When two immiscible microdroplets collide in midair, two droplets satisfying incomplete wetting condition will make a Daruma-shape. The shape is determined by only the ratio of surface and interfacial tension and the volume of each droplet before collision. We use a stroboscopic method for analyzing the Daruma-shape droplets with high time resolution so that the high-speed change of the interfacial tension by progress of surfactants adsorption can be observed. In this work, the measurement of dynamic interfacial tension of water or surfactant (SDS, SDBS) aqueous solutions with various concentration and hexadecane were successfully carried out.

<u>1. 前書き</u>

インクジェットは、10 µm オーダーの微小液滴を 高い再現性にて毎秒数万個もの大量生産を可能とす る技術である.このインクジェット技術は既にプリ ンターに用いられているが、それ以外にも、複数の 微小液滴を空中で衝突させることで同じサイズ・機 能を持つ機能性微小液滴を大量に製造できるため、 人工細胞や薬剤などの医療分野をはじめ様々な分野 への応用が期待されている.

機能性微小液滴の製造を精密に制御するには、液体の物性パラメータの正確な値を知ることが必要である.スケールが非常に小さい場合には、物性パラメータの中でも特に表面張力・界面張力が支配的になる.さらに界面活性剤水溶液微小液滴の射出・衝突においては1ms以下の時間領域で表面・界面の状態が変化するため、そのような非常に高速な時間領域における動的表面張力・界面張力を測定しなければならない.

高速な時間領域における動的表面張力に関しては, 近年,石綿ら[1]や浅井ら[2]によってインクジェッ トを用いた飛翔液滴振動法(DOF 法)という測定法が 開発され,測定が可能になった.一方,動的界面張 力を測定する方法は現在ほとんど存在せず,測定さ れても1 sより遅い時間領域を対象にしていること が多い[3,4].そのため,1 msより高速かつ様々な 液体に適用することのできる新たな動的界面張力測 定法を開発することが急務であった. そこで本研究では、溶け合わず不完全濡れ条件を 満たす2つのインクジェット液滴を空中で衝突させ ることでダルマ型の異方性液滴を作成し、その平衡 形状の時間変化を観察するという手法により、数 100 µs ~ 数 ms 程度の時間領域における動的表面張 力・界面張力の測定を可能にした.この測定法は、 山田ら[5]が開発した静的表面張力・界面張力測定法 を大きく改良したものである.

本論文では、この新たな測定法の測定原理と、実際にこの測定法を用いて水-ヘキサデカン系及び界面活性剤(SDS, SDBS)水溶液-ヘキサデカン系の動的表面張力・界面張力を測定した結果とその考察について述べる.

<u>2. 測定原理</u>

微小液滴は,半径が10 µm オーダーであれば重力 の効果を無視できる.このため空中では,不完全濡 れダルマ型液滴の平衡形状は2つの液体の表面張 力・界面張力比と衝突前の各体積によって完全に記 述できる.逆に,平衡表面形状の相似形と衝突前体 積比がわかれば,2つの液体の表面張力・界面張力比 を算出することができる.以下に,その算出法を簡 単に示す.

溶け合わない2つの液滴を水と油とすると,不完 全濡れの条件下では,水・油・空気の三相界面にお いて Neumann の三角形という表面張力・界面張力ベ クトルの釣り合いの式(1)が成り立つ.

$$\boldsymbol{\sigma}_{\rm w} + \boldsymbol{\sigma}_{\rm o} + \boldsymbol{\sigma}_{\rm i} = 0 \tag{1}$$

ここで, 添え字のw, o, iはそれぞれ水(水溶液), 油, 界面を表している.重力の無視と力の釣り合いを踏 まえてダルマ型液滴の断面図を作図した例を Fig.1 に示す.ただし, Vは衝突前の各体積を表している.

^{*〒153-8505} 東京都目黒区駒場 4-6-1

^{*4-6-1} Komaba, Meguro-ku, Tokyo, 153-8505, Japan

e-mail: yama6326@iis.u-tokyo.ac.jp

Fig.1のNeumannの三角形に正弦定理を用いると, 次の式が得られ,表面張力・界面張力比を角度から 求められるようになる.

 $\sigma_{w}: \sigma_{o}: \sigma_{i} = \sin(\alpha + \beta): \sin\beta: \sin\alpha$ (2) 測定では $R_{w}: R_{o}: L$ 及び $V_{w}: V_{o}$ という 2 種類の比 のみが得られるとして、 α 及び β を計算する.まず、 Fig.1 における \triangle PO_wO_oに余弦定理を用いると、次 の式(3)が得られ、 α が導出される.

$$\cos \alpha = \frac{R_{\rm w}^2 + R_{\rm o}^2 - (L - R_{\rm w} - R_{\rm o})^2}{2R_{\rm w}R_{\rm o}}$$
(3)

また,同様に $\triangle PO_wO_o$ から明らかに次の式(4)が成 り立ち, δ が得られる.

$$R_{\rm w}\sin\delta = R_{\rm o}\sin(\delta - \alpha) \tag{4}$$

Fig.1 から各体積*V*_w, *V*_oを求めてその比を計算す ると, 次の式(5)が得られる.

$$\frac{V_{\rm o}}{V_{\rm w}} = \frac{f(\delta - \alpha) - f(\delta + \beta)}{f(\pi - \delta) + f(\delta + \beta)} \tag{5}$$

ただし、この式(5)において、

$$f(\theta) = \frac{2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta}{\sin^3\theta}$$
(6)

である.式(5)は角度 β 以外の全てが判明しているの で、この式から β を計算することができる.以上の計 算から α 及び β を導出し、式(2)から表面張力・界面張 力比 $\sigma_w: \sigma_o: \sigma_i$ を求めることができる.



Fig.1 The equilibrium shape of a Daruma-shape droplet.

<u>3. 測定手法</u>

2つの連続型インクジェット[6]を用いて、それぞ れ水と油の微小液滴を作成し、空中で衝突させ、そ の液滴形状を撮影した.

インクジェットノズルには先端内径 30 µm のガラ ス管を用い,飛翔速度が水液滴と油液滴で同程度に なるように調整した圧力をかけることで液体を押し 出し,ピエゾ素子によって 50 kHz 程度の圧力変調を 加えることで液滴に分裂させる.ピエゾ素子の周波 数は水と油で常に同じにしている.撮影の光源とし て用いるストロボの周波数は,時間分解能が 0.4 μs 程度になるように設定した.

測定に用いる試料として,水ーへキサデカン系及 び界面活性剤水溶液-ヘキサデカン系を採用した. 実際に使用した界面活性剤水溶液は,SDS(ドデシル 硫酸ナトリウム)aq(20 mM, 100 mM)及びSDBS(ドデ シルベンゼンスルホン酸ナトリウム)aq(5 mM, 10 mM, 20 mM, 50 mM)である.これら各試料の平衡表面張力 を吊り板法(Wilhelmy method)で測定した結果と,界 面活性剤水溶液の臨界ミセル濃度(CMC)の文献値,水 - ヘキサデカン系の平衡界面張力の文献値及びリン グ法で測定した界面活性剤水溶液-ヘキサデカン系 の平衡界面張力をTable 1 に示す.

吊り板法によって,界面活性剤水溶液表面とヘキ サデカン表面が接触しても、ヘキサデカン表面張力 は常に一定であることを確認した.そのため,本研 究では解析で得られた表面張力・界面張力比に Table 1に記載したヘキサデカン表面張力を乗算す ると絶対値が得られる.

撮影した画像の一例として, Fig.2 に水液滴とヘ キサデカン液滴が衝突した瞬間の画像を示す.Fig.2 のような衝突した直後の振動は衝突後 200 µs 程度 で収まっていたので,その後の画像から解析を行っ た.なお,衝突前液滴の飛翔速度と液滴径はそれぞ れ,8 m/s と 30 µm 程度であった.各実験でのこれ らの値は早川ら[9]が開発した光散乱法を用いて測 定した.この測定法の液滴径精度は0.3%程度であり, かつ瞬時に測定できるため,各実験における液滴画 像撮影の前後で液滴径解析を行い,液滴径が実験中 一定であることを確認した.

Table 1 Surface tension of water, surfactant aqueous solutions and hexadecane (measured by Wilhelmy method), interfacial tension of water – hexadecane system (literature values) and surfactant aqueous solutions – hexadecane system (measured by ring method) and CMC of surfactant aqueous solutions (literature values) at 25 $^{\circ}$ C

sample	surface/interfacial tension [mN/m]	CMC [mM]
water	71.9	
SDSaq	35.7	8.16 [8]
SDBSaq	32.0	~ 1
hexadecane	27.6	
water -	53.3 [7]	
hexadecane		
SDSaq -	6.94	
hexadecane		
SDBSaq -	6.16	
hexadecane		



Fig.2 The image of collision of water and hexadecane droplets. The upper droplet is water and the lower is hexadecane.

<u>4. 測定結果</u>

開発した測定法の精度を確認するため,水-ヘキ サデカン系の測定を行った.衝突後の経過時間に対 する表面張力・界面張力比の解析結果を Fig.3 に示 す.図中の2本の横線は Table 1の値を用いた平衡 時の表面張力・界面張力比を表している.このグラ フのみ,山田ら[5]との比較が容易になるよう水表面 張力を分母としている.また,右側の軸は表面張力・ 界面張力比に吊り板法で測定した水表面張力値を乗 算して絶対値化した値を表している.測定結果が平 衡値と近く,かつ経時変化しないはずの表面張力・ 界面張力に対して実際に時間依存性が見られないこ とから,本研究で開発された測定法の精度が高いこ とが示された.

次に、動的表面張力・界面張力が変化する系の典型的な試料である、SDSaq(20 mM, 100 mM) – ヘキサ デカン系の測定を行った.衝突後の経過時間に対す る表面張力・界面張力比の解析結果を Fig. 4, 5 に示 す.絶対値を計算するためにヘキサデカン表面張力 を分母にした以外は Fig. 3 と同様の構成であるが、 経時変化の詳細を見るために表面張力・界面張力で グラフを分けている.表面張力・界面張力ともに時 間経過に伴い緩やかに減少しているので、本測定法 で動的測定ができていることがわかる.

動的測定の精度を検証するため、浜口ら[10]の DOF 法の測定結果や浅井ら[11]のシミュレーション 結果と本研究の測定結果を比較したグラフを Fig.6 に示す. 横軸は射出後の経過時間であり、本実験で は射出から衝突まで約 200 µs であったので、本測定 結果に全て 200 µs を加算することで他と比較して いる. Fig.6 から、DOF 法の測定結果と滑らかにつな がり、シミュレーション結果とも良く一致している ことがわかる. よって、本測定法での動的表面張力 測定の精度は非常に高いことがわかり、同じデータ から計算される動的界面張力測定の精度も高いと予 想される.

SDSaq の実験で濃度によって表面張力・界面張力 の減少速度に差が見られたので、これが有意か否か を確認するため、SDSaq よりも表面張力減少が遅い ことが知られている SDBSaq(5 mM, 10 mM, 20 mM, 50 mM)を用いた測定を行った. 衝突後の経過時間に 対する表面張力・界面張力比の解析結果を Fig.7,8 に示す. グラフを見ると,高濃度になるほど表面張 カ・界面張力の減少が速くなっているが,20 mM と 50 mM では大きな差異は見られない.ただし,これ ら全ての濃度は CMC 以上であるから,平衡値は同一 である.この傾向は,様々な濃度で SDSaq の動的表 面張力測定を行った本田ら[12]の結果と一致してい る.また,表面張力よりも界面張力の方が同じ経過 時間でも減少量が多い.



Fig.3 Dynamic surface and interfacial tension of water - hexadecane system.



Fig.4 Dynamic surface tension of SDSaq (20 mM, 100 mM) - hexadecane system.



Fig.5 Dynamic interfacial tension of SDSaq (20 mM, 100 mM) - hexadecane system.



Fig.6 Dynamic surface tension of SDSaq (100 mM) measured by DOF method [10] and this method and simulated one [11].



Fig.7 Dynamic surface tension of SDBSaq (5 mM, 10 mM, 20 mM, 50 mM) - hexadecane system.



Fig.8 Dynamic interfacial tension of SDBSaq (5 mM, 10 mM, 20 mM, 50 mM) - hexadecane system.

<u>5. 結論</u>

飛翔液滴形状解析という非常に高速な動的表面張 力・界面張力測定法を開発し、水ーへキサデカン系 で精度や手法の妥当性を確認し、 SDSaqーへキサデ カン系での動的表面張力が他の測定法やシミュレー ションの結果と非常に良く一致することを確認した. さらに、様々な濃度での SDBSaqーへキサデカン系の 測定を行い、濃度による差を検証した.界面活性剤 濃度による表面張力・界面張力減少速度の僅かな差 異も明らかに検出できており、また、衝突後 200 µs 程度までは振動のため測定できないが、それ以降は 射出後 2 ms 程度までであれば高精度で測定可能で あり、界面活性剤吸着現象などへの本測定法の有用 性が示された.

参考文献

- Tomoki Ishiwata, and Keiji Sakai, "Dynamic surface tension measurement with temporal resolution on microsecond scale", Applied Physics Express, vol.7, pp.077301 1-4 (2014).
- Ryo Asai, Ryohsuke Yokota, Daichi Hayakawa, Shujiro Mitani, and Keiji Sakai, "Wide time range measurement of dynamic surface tension with inkjet system", IEICE Technical Report, vol.116, no.419, pp.219-222 (2017) [in Japanese].
- R. Nagarajan, and D. T. Wasan, "Measurement of Dynamic Interfacial Tension by an Expanding Drop Tensiometer", Journal of Colloid and Interface Science, 159, pp.164-173 (1993).
- Libero Liggieri, Francesca Ravera, and Alberto Passerone, "Dynamic Interfacial Tension Measurements by a Capillary Pressure Method", Journal of Colloid and Interface Science, 169, pp.226-237 (1995).
- Tatsuya Yamada, and Keiji Sakai, "Observation of ultra-fast wetting behavior of immiscible liquid droplets", IEICE Technical Report, vol.111, no.158, pp.97-100 (2011) [in Japanese].
- Atsushi Takeuchi, Tatsuya Yamada, and Keiji Sakai, "Liquid Jet Breakup by High-Frequency Pressure Modulation", Japanese Journal of Applied Physics, vol.49, pp.07HB12 1-4 (2010).
- R. Aveyard, and D. A. Haydon, "Thermodynamic Properties of Aliphatic Hydrocarbon/Water Interfaces", Transactions of the Faraday Society, 61, pp.2255-2261 (1965).
- Yoshikiyo Moroi, Nagamune Nishikido, Hiromoto Uehara, and Ryohei Matsuura, "An interrelationship between heat of micelle formation and critical micelle concentration", Journal of Colloid Interface Science, 50, pp.254-264 (1975).
- Daichi Hayakawa, Toko Hamaguchi, Yuji Shimokawa, Shujiro Mitani, and Keiji Sakai, "Observation of Light Scattering Pattern of Airborne Microdroplets", IEICE Technical Report, vol.115, no.423, pp.7-11 (2016) [in Japanese].
- Touko Hamaguchi, Yuji Shimokawa, Shujiro Mitani, and Keiji Sakai, "Measurement of Dynamic Surface Tension with Observation of Oscillation of Flying Micro-droplets", IEICE Technical Report, vol.114, no.422, pp.5-8 (2015) [in Japanese].
- Ryo Asai, Ryohsuke Yokota, Daichi Hayakawa, Shujiro Mitani, and Keiji Sakai, "Molecular adsorption process of surfactant aqueous solution", IEICE Technical Report, vol.117, no.155, pp.11-15 (2017) [in Japanese].
- 12) Akihiro Honda, Tomoki Ishiwata, and Keiji Sakai, "Measurement of dynamic surface tension by microdroplet oscillation method", Extended abstracts: The 61th JSAP Spring Meeting, The Japan Society of Applied Physics (2014), p.12-110.