

論文の内容の要旨

論文題目：微小液滴の高速観察によるマイクロスケールの物性測定

氏名 山田辰也

はじめに

近年、インクジェット印刷や内燃機関のインジェクションなど、微小な液体の高速な流動を伴う工業プロセスが盛んになっている。これらの工業プロセスでは、液体の典型的な大きさは μm 以下、ずり速度は 10^6 s^{-1} 程度に達する。一方、表面張力計やレオメーターなど、従来の液体物性計測装置は、せいぜい mm オーダーまでのマクロな液体の性質を計測するものである。典型的な大きさ数 μm の液体では、高分子や液晶などの分子の相関長が系の大きさに近づくことによりメゾスコピックな効果が生じるなど、マクロな液体とは異なる挙動が観察されている。そのため、従来のマクロな計測装置によって測定された値をそのまま用いることは不適當である場合が生じるおそれがある。

典型的な大きさ $10\ \mu\text{m}$ 程度の微小な液体では、 10^5 s^{-1} を超える大ずり速度においても、Reynolds数は100以下となり、安定した流体の運動が観察される。本研究では、独自開発したインクジェット装置によって射出された半径数 μm ～数 $10\ \mu\text{m}$ 程度の微小液滴の挙動を高速観察することにより、微小かつ大ずり変形を伴う液体の物性を直接的に計測する。

内径 $8\sim 30\ \mu\text{m}$ のガラス毛细管とピエゾ素子を組み合わせたオンデマンド型のインクジェットにより、強酸・アルカリ・粘度 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 程度までの液体を射出することが可能になった。射出された液滴を観察するためにストロボ法を用いた。発光時間が 100 ns 程度と非常に短いパルスライトを照明として用いることにより、 $1\ \mu\text{s}$ 以下の時間分解能で液滴の高速挙動を観察することができるようになった。これらの技術を用いて、以下の実験を行った。

微小液滴の振動観察による表面張力・粘度測定

インクジェットノズルを対向させ、射出される液滴を正面衝突させると、液滴は表面張力を復元力として振動する。この振動を解析することにより、微小な液体の高周波振動における表面張力・粘度を測定した。

微小振幅・低粘度極限において、液滴は表面張力を復元力として振動する。この固有周波数は $\omega_l = \sqrt{l(l-1)(l+2)\sigma/\rho R_0^3}$ で表される。また、この振動は粘性散逸によって減衰し、減衰定数は $\gamma_{l=2} = 5\eta/\rho R_0^2$ となる。これより、液滴の振動の解析から表面張力 σ 、粘度 η を測定できる。

液体の粘度が大きくなってくると、振動に対する粘性の効果が大きくなり、振動は伝播領域から過減衰領域に移行する。このときの n 次の振動の複素減衰定数を $\xi = \gamma - i\omega$ と定義すると、 $t \rightarrow \infty$ の漸近領域で、

$$\xi^2 - 2\gamma_{n0}\xi + \omega_{n0}^2 - \frac{2(n-1)(n+1)}{2n+1} \times \frac{2J_{n+\frac{2}{3}}(\zeta)}{2J_{n+\frac{3}{2}}(\zeta) - \zeta J_{n+\frac{1}{2}}(\zeta)} \gamma_{n0}\xi = 0$$

($\zeta = R\sqrt{\xi/\nu}$)となることが知られている(Prosperetti 1980)。ここで ω_{n0}, γ_{n0} はゼロ粘性極限で

の次の周波数および減衰定数である。

この方程式より、無次元粘性パラメーターを定義し、これに対する無次元化した振動周波数 $\Omega = (\rho R^3 / \sigma)^{1/2} \omega$ および減衰定数 $\Gamma = (\rho R^3 / \sigma)^{1/2} \gamma$ を求め、図1に示した。 $\epsilon > 0.76$ で振動が伝播領域から過減衰領域に移行することが分かる。これより、粘性の影響が大きい液滴の振動でも、漸近領域を解析することにより、液体の粘性パラメーター ϵ を得ることができる。

粘度 $1 \sim 20 \text{ mPa s}$ 程度のいくつかの液体の液滴の振動を解析し、粘性パラメーターの実験値 ϵ_{exp} を見積もり、文献値から得られる粘性パラメーター ϵ_{lit} と比較し、図2に示した。水、シリコンオイル標準粘度液や、グリセリン水溶液は、実験値と文献値がほぼ一致した。一方で、エチレングリコールとジエチレングリコールでは実験値が半分程度になった。

Eyring の理論によると、粘性は分子の Hopping Process により生じ、その緩和時間は活性化エネルギーを E_η として $\tau \sim \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_\eta}{k_B T}\right)$ で与えられる。

これは、今回実験に用いた比較的低分子の液体では ns 以下、周波数にして GHz 以上の領域となる。

エチレングリコールなどの会合性液体は、分子内にヒドロキシル基を複数持ち、分子間で水素結合のネットワークを形成するために、分子量の割に大きな粘性を持つ。実験値の粘性パラメーターが文献値より小さくなったのは、水素結合のネットワークにより粘性緩和が遅くなるのが原因だと考えられる。

不完全濡れ液滴の平衡形状観察による表面張力・界面張力測定

重力が無視できる条件で、水と油のような互いに溶けあわない液体液滴が接触したとき、結合液滴は平衡状態で表面エネルギーと界面エネルギーの総和を最小化する形状を取る。結合液滴の曲率を測定することにより、表面張力・界面張力の相対値を測定することができる。

部分濡れの条件 $\sigma_w < \sigma_o + \sigma_i$ ($\sigma_w, \sigma_o, \sigma_i$ はそれぞれ水の表面張力、油の表面張力、水-油間の界面張力) のとき、結合液滴は Young-Laplace 方程式

$$\sigma_w H_w - \sigma_o H_o - \sigma_i H_i = 0$$

(H_w, H_o, H_i はそれぞれ水表面・油表面・水油界面の平均曲率) を満たす。また、三相界面で、

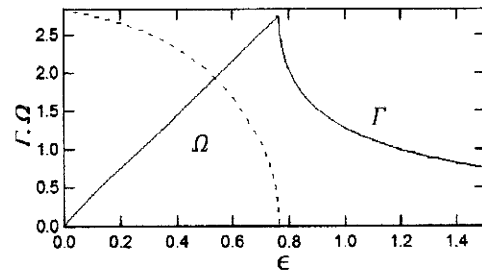


図1. 漸近領域における粘性パラメーター ϵ に対する無次元化した周波数 Ω , 減衰定数 Γ . $\epsilon > 0.76$ で過減衰領域になる。

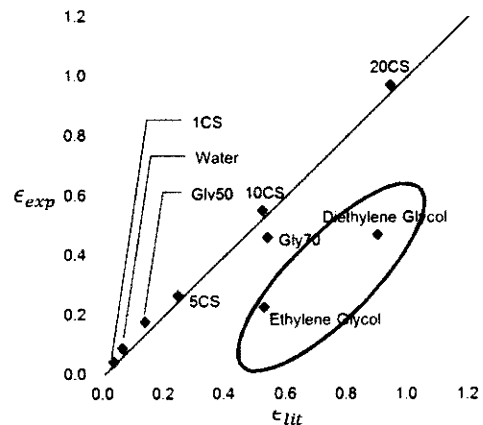


図2. 粘性パラメーターの実験値 ϵ_{exp} と文献値 ϵ_{lit} の比較。会合性液体であるエチレングリコール・ジエチレングリコールの粘性パラメーターの実験値が、文献値より小さくなっている。

ノイマンの三角形と呼ばれる表面張力と界面張力のベクトルの釣り合いの式

$$\sigma_w + \sigma_o + \sigma_i = 0$$

が同時に成り立つ。この2条件を満たす作図を図3(a)に示す。

不完全濡れ液体であるヘキサデカンおよびシクロヘキサン微小液滴をインクジェットで射出し、純水微小液滴と衝突させたところ、衝突後50 μ s程度で、図3(b)に示すような垂鈴状の平衡形状に至った。この写真から表面と界面の曲率を画像解析で求め、水滴、油滴の体積比から得られる理論上の平衡形状と比較したところ、ほぼ理論予測と一致した。

このようにして得られた結合液滴の形状から、逆に表面張力・界面張力の相対値を求めた。ここで、界面曲率は画像解析で直接測定することは困難なため、表面曲率と水-油体積比から見積もった。水-ヘキサデカンの場合を図4に示す。高速かつ非接触に表面・界面張力を測定することができていることが分かる。今後、界面活性剤の表面吸着など、高速に表面・界面張力が変化する系の測定への応用が期待される。

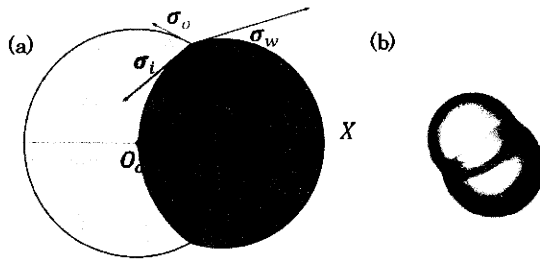


図3. (a)水・油結合液滴の平衡形状の作図。

(b)水-シクロヘキサン結合液滴。

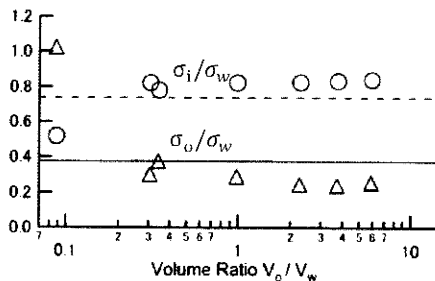


図4. 水-ヘキサデカン結合液滴の平衡形状から求めた油表面張力 σ_o 、水油界面張力 σ_i の水表面張力 σ_w に対する相対値。赤点線、青実線はそれぞれ σ_i/σ_w 、 σ_o/σ_w の文献値を示す。

固体基板上の微小液滴の濡れ挙動観察

微小液滴の基板に対する濡れ性、接触角の測定は、回路のパターニングなど、精密な位置制御を要求するインクジェット印刷には欠かせない技術である。

固体を完全に濡らす液体液滴を基板に接触させると、粘性抵抗を受けながらゆっくりと広がる。このとき、光学的に観察できる部分球形状の液滴の見かけの接触線の前方に、数Åの非常に薄い薄膜が存在することが知られている(図5(a))。これを先行薄膜という。

先行薄膜が存在するとき、見かけの液滴の広がり、図5(b)に示すような接触線付近の薄いくさび状液体膜における粘性散逸で支配される。 θ_a が十分に小さいとき、単位時間あたり粘性散逸と単位時間あたりに駆動力 F がなす仕事 FV との釣り合いより、 $V = \theta_a F / 3k\eta$ が成り立つ。先行薄膜が存在するとき、見かけの接触線に働く駆動力は $F = \sigma(1 - \cos\theta_a) \approx \sigma\theta_a^2/2$ となる。見かけの液滴の幅を $2w$ とすると、液滴の体積は $\Omega = \pi w^3 \theta_a / 4$ であり、体積保存より $d\Omega/dt = 0$ である。以上より、見かけの液滴の接触角 θ_a および幅 $w(t)$ は

$$\theta_a(t) = \text{const} \cdot \left(\frac{\eta \Omega^{1/3}}{\sigma t} \right)^{3/10} \sim \Omega^{0.1} t^{-0.3}$$

$$w(t) \sim \Omega^{0.3} t^{0.1}$$

という冪乗則に従うことが導かれる。これを Tanner 則という (de Gennes 1985)。

水、炭素数 2-4 のアルコール、アルカン、シリコンオイルなどについて、ソーダガラス基板に対する濡れ広がり挙動を観察した。液滴の広がり幅 $w(t)$ を画像解析により測定し、 $w(t) = k(t - t_0)^n$ でフィッティングしたところ、実験に用いたすべての液体について、 $n=0.1$ に対して 3 割以内の範囲に収まっており、Tanner 則が成り立っていることが確かめられた (図 6)。

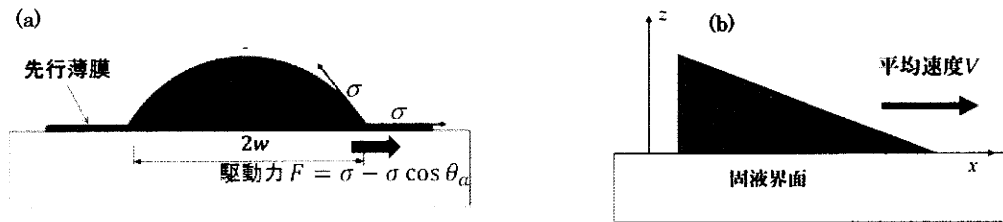


図 5. (a) 固体基板上で広がる完全濡れ液体液滴の模式図. (b) 見かけの接触線付近の「くさび型」液滴.

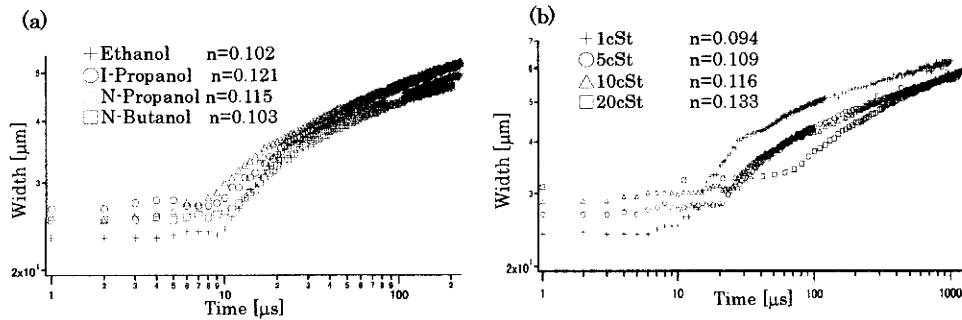


図 6. ソーダガラス基板上で広がる完全濡れ液体液滴の見かけの幅の時間変化. (a) アルコール類 (b) シリコンオイル.

過去の実験 (Lelah & Marmur 1981) では、アルコール類に関してエタノールは $n=0.3$ 、イソプロパノールは $n=0.2$ となるなど大きく Tanner 則とは異なる傾向が見られたが、今回の実験ではそのような現象は見られなかった。今回の実験では過去の例に比べ液滴体積は 100 万分の 1、実験に必要な時間 100 万倍分の 1 程度であるため、液体の乾燥や重力の影響がはるかに少ないためだと考えられる。

まとめ

以上の通り、微小かつ高速に流動する液体系的高速観察を行った。これにより、ずり速度 10^6s^{-1} に及ぶ高速な流動における粘度や表面・界面張力、濡れ性を測定した。現在筆者は、マイクロカプセルやリポソームなど、内部構造を持つ液相構造体を液滴衝突による空中プロセスによって作製する研究に取り組んでいる。本研究の高速物性測定法は、自己組織化分子の構造化によって ms 以下の時間範囲で高速に変化する物性を測定し、液相構造体の形成プロセスを分析することに役立つと考えられる。