

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5622266号
(P5622266)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(51) Int.Cl.
G O 1 N 13/02 (2006.01)

F I
G O 1 N 13/02

請求項の数 5 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-178630 (P2010-178630) (22) 出願日 平成22年8月9日(2010.8.9) (65) 公開番号 特開2011-59104 (P2011-59104A) (43) 公開日 平成23年3月24日(2011.3.24) 審査請求日 平成25年7月24日(2013.7.24) (31) 優先権主張番号 特願2009-187337 (P2009-187337) (32) 優先日 平成21年8月12日(2009.8.12) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 304021277 国立大学法人 名古屋工業大学 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 (72) 発明者 岩田 修一 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内 (72) 発明者 森 秀樹 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内 審査官 萩田 裕介</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面物性の測定方法及び測定装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体試料板上に液体を設置し、前記固体試料板を振動発生手段により上下振動を与えて前記固体試料板上における見かけの重力加速度の変化を利用し前記液体の形状を変化させる段階と、

前記固体試料板を上下に振動させている状態において、前記固体試料板の特定の位相における前記固体試料板上の液体を水平方向から撮影する段階と、

重力加速度として振動場における見かけの重力加速度を適用した運動方程式を含み前記液体の気液界面形状を理論的に決定する式を用いて、前記液体の気液界面形状を理論的に決定する段階と、

前記撮影した液体の界面形状と前記理論的に決定した界面形状との相対誤差を少なくとも前記液体の表面張力をパラメータとして表す関数を用いて、前記相対誤差を最小化するように少なくとも前記液体の表面張力を決定する段階と、を有することを特徴とする表面物性の測定方法。

【請求項2】

前記液体の気液界面形状を理論的に決定する段階は、重力加速度として振動場における見かけの重力加速度を適用した運動方程式と連続の式と気液界面における力のバランス式とを用いて前記液体の気液界面形状を理論的に決定するものであることを特徴とする請求項1に記載の表面物性の測定方法。

【請求項3】

前記少なくとも前記液体の表面張力を決定する段階は、気液固3相接触円半径と液高さ
と表面張力と原点シフト量とをパラメータとして前記相対誤差を表す関数を用いて、前記
相対誤差を最小化するように気液固3相接触円半径と液高さと表面張力と原点シフト量と
を決定するものであることを特徴とする請求項1または2に記載の表面物性の測定方法。

【請求項4】

前記決定された表面張力から接触角を求める段階を有することを特徴とする請求項1な
いし3のいずれか1つに記載の表面物性の測定方法。

【請求項5】

請求項1ないし4のいずれか1つに記載の表面物性の測定方法に用いる測定装置であっ
て、

前記固体試料板上に上下振動を与える振動発生手段と、

前記固体試料板の特定の位相における前記固体試料板上の液体を水平方向から撮影する
撮影手段と、

前記液体の気液界面形状を理論的に決定し、前記撮影手段にて撮影した液体の界面形状
と前記理論的に決定した界面形状との相対誤差を少なくとも前記液体の表面張力をパラメ
ータとして表す関数を用いて、前記相対誤差を最小化するように少なくとも前記液体の表
面張力を決定する演算手段と、を有することを特徴とする測定装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面張力と接触角の測定方法及び測定装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

工業的に多くの分野で重要視される表面張力や接触角は、気液固3相系が関与する現象
であり、コーティング剤やインク、化粧品、界面活性剤などの性能を決める重要な要素で
ある。工業的にこのような物質が関与する現象を理解することや、メカニズムを解明する
際に、物質の組成や温度、圧力など、多岐に渡る条件下での表面張力と接触角を容易に入
手できることは重要である。

【0003】

現在、表面張力と接触角を測定する方法は種々の測定法が、非特許文献1、非特許文献
2に紹介されており、実用化されている。代表的な表面張力の測定法を以下に簡潔に示す
。

(1)毛管上昇法：毛細管を上昇する液に注目する。メニスカスに作用する力と、液柱に
作用する重力とが釣り合う。毛管半径と上昇高さから液体の表面エネルギーを算出するこ
とができる。

(2)最大泡圧法：毛細管を液体の中に入れて空気を吹き込み、その時の圧力の最大値か
ら表面張力を求める。吹き込み時に、空気の最下部の泡の曲率半径が最小になる時の圧力
と、その場所の液側からかかる圧力の差から表面張力が求められる。

(3)円環法：バネばかりに接続された円環に溶液を接触させ、溶液面を下げると、円環
に付着しながら液が引き上げられる。液面から離れる瞬間は引き上げられる液体に作用す
る重力と表面張力がバネの力と釣り合うことから表面張力が求められる。

(4)Wilhelmy法：プレートを液体に接触させると、表面張力によってプレートが引き込
まれるので、その力を計測する。

(5)懸滴法：鉛直方向に設置された毛管から押し出された液滴が懸垂状態にある時、液
滴にかかる重力と毛管で支える表面張力(毛管力)とがバランスする。液滴にかかる重力
を、半径方向における液滴半径から求めた球体積と密度から求め、毛管の内半径を用いて
表面張力を求める。ただし、液滴が完全に滴下せず、一部は毛管に付着するため、補正係
数を用いる必要がある。

(6)液容法：懸滴法と原理は同じであるが、落下した液滴の重量を測定し、懸垂状態に
ある液滴にかかる重力と表面張力のバランスから求める方法である。

10

20

30

40

50

(7) 準弾性レーザー散乱法(特許文献1):液体表面に表面張力に起因するリップロンと呼ばれる表面張力波が自然発生することに注目し、準弾性レーザー散乱法によりその周波数と波長を求める。この波は、表面張力の関数で表わされるため、表面張力が求められる。非接触にて測定される。

(8) 微小重力浮遊液滴法(特許文献2):人工的に作り出す微小重力場では、球状の液滴にU字管マンオメータを付着させることができる。これにより、精度良く液滴の内部圧力を得る。液滴径と気相圧力、内部圧力から表面張力を求める方法である。

【0004】

また、接触角は、一般に、固体面上の液滴や固液界面の形状をカメラや望遠鏡などで観察し、接点を決め、そこに接線を引いて固体と液体との接触面での角度を読む方法で測定される。非特許文献2に述べられている接触角計を用いた代表的な測定手法には、接線法と1/2法がある。接線法は、観察した液滴形状に合わせて接線を引き、接触角を直接求める手法である。

1/2法では、液体の外周を円と仮定し、固体上の液滴の高さと半径から図形的に接触角を求める。また、非特許文献2には、接触角計を用いない方法として、メニスカスを利用した測定法が示されている。液中に垂直に支持した板を徐々に傾けていき、板と液が形成するメニスカスが水平になる角度を探す。この角度を読むことで接触角を測定できる。

【0005】

激しく流動している液体の状態を調べるための重要な指標に動的表面張力がある。動的表面張力は、非特許文献3や非特許文献4に示すように最大泡圧法や懸滴法を動的な系に拡張・適用することにより求められることがそれぞれ示されている。また、別の動的表面張力の測定法として特許文献3の振動ジェット法がある。これは毛管から一定速度で液体を噴出し、液体表面に形成される定在波の波長と振幅とを正確にレーザーを用いて測定し、動的表面張力を求める方法である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-90281号公報

【特許文献2】特開2000-162110号公報

【特許文献3】特開2000-180338号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】小野 周著 「表面張力」共立出版株式会社 1980年

【非特許文献2】中島 章著 「固体表面の濡れ制御」内田老鶴圃 2007年

【非特許文献3】山本剛宏、加藤有樹、山下敦史 共著 日本機械学会論文集、B編、第75巻 第753号、2009年、905~912ページ

【非特許文献4】Masahiro Karasawa, Tomiichi Hasegawa and Takatsune Narumi, Nihon Reoroji Gakkaishi, 第35巻 第5号、2007年、265~271ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

非特許文献1、非特許文献2に示されるように、多くの表面張力測定法が開発されており、その一部は、表面張力測定装置として既に市販化されている。しかしながら、高粘性の流体を計測する場合を考えると、いくつかの問題点が指摘される。まず、表面張力の正確な測定には、測定器具を清浄にする必要があるが、毛管上昇法や懸滴法、液容法では、毛管を使用するが、その洗浄は困難であり、正確な測定が難しい可能性がある。最大泡圧法では、気泡の自然上昇速度は遅くなり、気泡が液中に多く存在することとなる。そのため、液の見かけの密度が変化することが指摘される。また、高粘度溶液、特に粘弾性を示す溶液で懸滴法や液容法の測定を行う場合には、毛管内の流動に伴ってみかけ粘度が大

10

20

30

40

50

大きく変化するため、精度の良い流量制御装置が必要となる。最大泡圧法や円環法、Wilhelmy法、懸滴法、液容法では、粘弾性流体の弾性が強い場合、溶液の伸長変形流動の影響が強く表れ、正確な値を測定することが困難であることが指摘される。また、特許文献1に示すレーザー光学系や、特許文献2に示す微小重力場を利用する方法では、大がかりな実験装置が必要となり、簡便な方法とは言えない。また、何れの測定法も、ある程度の溶液量が必要であり、微量の溶液量だけで測定する方法はほとんど見あたらない。

【0009】

動的表面張力の測定に関しても、高粘性の溶液に対しては、非特許文献3では溶液中に注入された気泡が容器内に充満することが容易に想像され、正確な注入圧力を測定できない問題が指摘され、表面張力値に誤差が生じる。また、非特許文献4では、溶液が粘弾性流体である場合、弾性の性質により、ノズル出口の液面が膨らむダイスウェル現象や、溶液が糸を引く現象が生じることが指摘され、表面張力値に誤差が生じる。また、特許文献3の振動ジェット法では、液体噴出速度の制御装置や波長や振幅を正確に測定するレーザー光学系が必要であるという問題点が指摘される。

10

【0010】

本発明は上記点に鑑みて、上下振動をする固体試料上に設置した少量の液体の界面形状を観測し、数値解析により求められる界面形状との比較により表面張力を決定する方法と測定装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するため、本発明は、固体試料板上に液体を設置し、前記固体試料板を振動発生手段により上下振動を与えて前記固体試料板上における見かけの重力加速度の変化を利用し前記液体の形状を変化させる段階と、

20

前記固体試料板を上下に振動させている状態において、前記固体試料板の特定の位相における前記固体試料板上の液体を水平方向から撮影する段階と、

重力加速度として振動場における見かけの重力加速度を適用した運動方程式を含み前記液体の気液界面形状を理論的に決定する式を用いて、前記液体の気液界面形状を理論的に決定する段階と、

前記撮影した液体の界面形状と前記理論的に決定した界面形状との相対誤差を少なくとも前記液体の表面張力をパラメータとして表す関数を用いて、前記相対誤差を最小化するように少なくとも前記液体の表面張力を決定する段階と、を有することを特徴とする（請求項1）。

30

【0012】

本発明は、前記液体の気液界面形状を理論的に決定する段階は、重力加速度として振動場における見かけの重力加速度を適用した運動方程式と連続の式と気液界面における力のバランス式とを用いて前記液体の気液界面形状を理論的に決定するものであることを特徴とする（請求項2）。

【0013】

本発明は、前記少なくとも前記液体の表面張力を決定する段階は、気液固3相接触円半径と液高さとの表面張力と原点シフト量とをパラメータとして前記相対誤差を表す関数を用いて、前記相対誤差を最小化するように気液固3相接触円半径と液高さとの表面張力と原点シフト量とを決定するものであることを特徴とする（請求項3）。

40

【0014】

本発明は、前記決定された表面張力から接触角を求める段階を有することを特徴とする（請求項4）。

【0015】

本発明は、上記した表面物性の測定方法に用いる測定装置であって、

前記固体試料板上に上下振動を与える振動発生手段と、

前記固体試料板の特定の位相における前記固体試料板上の液体を水平方向から撮影する撮影手段と、

50

前記液体の気液界面形状を理論的に決定し、前記撮影手段にて撮影した液体の界面形状と前記理論的に決定した界面形状との相対誤差を少なくとも前記液体の表面張力をパラメータとして表す関数を用いて、前記相対誤差を最小化するように少なくとも前記液体の表面張力を決定する演算手段と、を有することを特徴とする（請求項5）。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の第1実施形態における気泡乃至液滴の数値解析のモデル図である。

【図2】本発明の第1実施形態における気泡を用いた静的表面張力と接触角の測定装置の全体構成を示す図である。

【図3】本発明の第1実施形態における数値解析結果と気泡形状との比較を示す図である

10

【図4】本発明の第2実施形態における気泡を用いた静的表面張力と接触角の測定装置の容器の構成を示す図である。

【図5】本発明の第2実施形態における数値解析結果と気泡形状との比較を示す図である

【図6】本発明の第3実施形態における液滴を用いた静的表面張力と接触角の測定装置の全体構成を示す図である。

【図7】本発明の第3実施形態における数値解析結果と液滴形状との比較を示す図である

【図8】本発明の第4実施形態における動的表面張力測定装置の全体構成を示す図である

20

【図9】本発明の第4実施形態における数値解析手法のアルゴリズムを示す図である。

【図10】本発明の第4実施形態における数値解析結果と液滴形状との比較を示す図である。

【図11】本発明の第5実施形態におけるC T A B溶液の結果を示す表である。

【図12】本発明の第5実施形態における測定装置の試料板の構成を示す図である。

【図13】本発明の第5実施形態における振動板の位置における液滴形状を示す図である

【発明を実施するための形態】

【0017】

30

以下、本発明を図に示す実施形態について説明する。なお、後述する第4、第5実施形態が特許請求の範囲に記載した発明の実施形態であり、第1～第3実施形態は、そのための参考実施形態である。

【0018】

（第1実施形態）

第1の実施形態として、液中の気泡を用いた静止系における表面張力と接触角の同時測定法を説明する。

【0019】

解析には、球座標（ r ， θ ， ϕ ）を用いた。原点は、3相接触円の中心とし、例として、液中の気泡におけるモデルを図1に示す。動径を f 、仰角を θ 、接触角を α とする。代表寸法には、3相接触円半径 a を用い、動径 f を無次元化する。

40

【0020】

基礎式は、静止時（ $v = 0$ ）の運動方程式

$$p = p_g + \rho g h \quad (1)$$

と、気液界面の力の釣り合い式

$$n(p - p_g) + n \cdot (\sigma - \sigma_g) + 2Hn = 0 \quad (2)$$

である。ここに、 ρ は密度、 g は重力加速度であり、 p は液相側の圧力、 p_g は気相側の圧力であり、 σ は液相側の応力テンソル、 σ_g は気相側のテンソルであり、 $2H$ は平均曲率、 σ は表面張力であり、 n は気液界面における単位法線ベクトルである。この両式から出発して気泡形状 $f(\theta, \phi)$ の支配方程式として次の3階常微分方程式が得られる。

50

$$d/d [\{ (f^2 + 2f^2 - ff) + (f^2 + f^2)(1 - f \cot / f) \} / (f^2 + f^2)^{3/2}] = (ga^2 /) (f \sin - f \cos) \quad (3)$$

これを標準形に変形・整理すると(4)~(6)式を得る。ここで、は(3)式中の[]内の関数であり、 $F = f / f$ である。

$$df/d = fF \quad (4)$$

$$dF/d = (1 + F^2)(2 - F \cot) - (1 + F^2)^{1/2} \quad (5)$$

$$d/d = (ga^2 /) (f \sin - F \cos) + F \quad (6) \text{境界条件} \\ = 0 \text{にて、} f = b/a, f = 0 \quad (7)$$

$$= /2 \text{にて、} f = 1 \quad (8)$$

10

上式はRunge-Kutta-Gill法をはじめ、連立常微分方程式を解く任意のソルバーによって解くことが可能であり、Shooting問題に帰着する。 $= 0$ において、 $(f, F,) = (b/a, 0, q)$ との出発値 q を仮定して、 $= /2$ になるまで計算し、 $= /2$ において条件 $f = 1 (= a/a)$ を満足するかどうかを確認する。不一致である場合、の出発値 q を修正し、収束するまで計算を繰り返す。収束解において、 $= /2$ での F の値が確定すると、次式より接触角を求めることができる。

$$\cos = f / (f^2 + f^2)^{1/2} \quad (9)$$

理論的には、気泡形状の実測値と理論解との誤差は3パラメータ($a, b,$)のみに依存する。しかし、実際の計算では、実測値の基準となる座標原点にも画像原点にも誤差が含まれており、その点も考慮に入れなければならない。そこで新たに原点シフト量 S を導入し、数多くの実測値(座標)を共通のシフト量 S の分だけ左右に移動させ、実測値の精度を高めることを考える。この場合、実測値と理論解との相対誤差 E は、次式に示すように4パラメータの関数となる。

20

$$E(a, b, , S) = \{ (1/N) [\{ (f_{exp})_n - (f)_n \} / (f_{exp})_n]^2 \}^{1/2} \quad (10)$$

ここに、 $(f_{exp})_n$ および $(f)_n$ は、角 θ_n ($n = 1 \sim N$)に対する動径 f のそれぞれ実測値および理論値を意味する。本発明では、この相対誤差 E を目的関数とみなし、これを最小化するようにパラメータ探索を行った。最小値の探索法には、シプレックス法を用いた。数値解析法に用いた手法はRunge-kutta法により液滴形状を決定する段階、shooting法を用いて仮定値 Y を決定する段階、simplex法を用いて実際に測定された液滴形状と一致するように物性値(s)、気泡形状(a, b)と原点シフト量 S を最適化する段階から構成される。

30

【0021】

本発明で提案する解析方法の妥当性を検討するために、気泡を用いた実験を次のように行った。実験装置図を図2に示す。はじめに硝子セル1の底面に、測定したい材質の固体試料板2を取付ける。このセルに液体試料3を満たし、ゴム膜付きセルキャップ4を静かに閉め、上下を逆に倒立する。次に、セルの内部に、マイクロシリンジを用いて、微小気泡5を注入し、前述の固体試料部まで移動させ、付着させる。その後、垂直に注意しながら静かにXYZステージ6に設置する。次に、セル内の微小気泡の画像を、真横から実

40

【0022】

蒸留水/メタクリル酸メチル系における実験結果と解析結果を図3に示す。図中、左側は微小気泡の拡大画像であり、右側の黒丸は、気泡形状の座標測定値であり、実線は、理論解析結果である。比較ができるように拡大画像のスケールと解析結果のスケールは揃え

50

た。この場合の理論曲線は、最小化すべき目的関数 $E(a, b, \gamma, S)$ の値が 1.60×10^{-2} となったときに相当する。本発明による方法と装置を用いて得られた表面張力は、 29.9 にて、 $\gamma = 72.0 \text{ mN/m}$ であり、接触角は $\theta = 67^\circ$ であった。文献値（日本化学会、化学便覧基礎編改訂5版、2編、92～94ページ、2004年）には、 30 にて表面張力 $\gamma = 71.22 \text{ mN/m}$ 、接触角 $\theta = 67^\circ$ が示されており、本発明による装置により測定する方法を用いると、表面張力と接触角の両方とも良好に計測できることが示された。

【0023】

次に、エタノール/石英硝子系の場合について、同様に実験を行った。本発明による方法と装置を用いた場合、得られた表面張力は、 26.5 にて $\gamma = 24.0 \text{ mN/m}$ であり、接触角は $\theta = 11^\circ$ であった。文献値（日本化学会、化学便覧基礎編改訂5版、2編、92～94ページ、2004年）には、 26.5 では表面張力 $\gamma = 24.048 \text{ mN/m}$ であることが示されており、表面張力の物性値と良好に一致したことが示された。

【0024】

さらに、粘性と弾性を示す水溶性ポリマーである 0.2 wt\% ポリアクリル酸水溶液をアクリル板に付着させて同様に実験を行った。本発明による方法と装置を用いた場合、得られた表面張力は、 22.5 にて $\gamma = 47.7 \text{ mN/m}$ であり、接触角は $\theta = 57.9^\circ$ が得られた。本発明は、高粘性で弾性を示す物質についても、表面張力と接触角の両方とも測定できることが示された。

【0025】

（第2実施形態）

第2の実施形態として、高温下における液中の気泡を用いた静止系における表面張力と接触角を測定する装置について説明する。

表面張力の温度や圧力の依存性の測定には、図4に示す銅製の容器1を用いた。前面と背面には、サイトグラス2が取付けられており、外側のステンレス板と容器上にはめ込まれたリングにより固定されている。上部より丸棒3が挿入される。棒の先端には、固体試料4が貼付けられている。この方法により、固体試料の材質を容易に変更することが可能である。左側と右側には、それぞれ気泡5を注入するためのシリンジ6と圧力調節用のボルト7がある。容器内部は測定試料液で満たされており、その中に測定用の少量の気泡が注入されているため、ボルトを締め付け方向に回すと、容器の体積が縮小し、圧力が増加する構造となっている。逆方向に回すと減圧することできる。容器の内部の圧力は、圧力計8により得られる。

【0026】

実施形態1と同様に実体顕微鏡を用い、サイトグラスから見える試料板に付着した気泡形状を前述と同様に観察する。リボンヒーターが銅製の容器に巻かれており、容器の下方から挿入された温度センサー9により、測定部の温度が得られる。測定温度を維持するようにヒーターへの供給電圧を調整した。なお、今回の実験に用いた容器などの材料は、測定する温度や圧力を維持できれば良く、今回用いた材料の材質には限定されない。

【0027】

供試液体と固体面の組み合わせとして、表面張力の文献値を入手できる常圧下での蒸留水/メタクリル酸メチル系を用い、固体面の下面に微小気泡を付着させその形状を測定した。

【0028】

温度が 51.0 、常圧における実験結果と解析結果を図5に示す。図中、左側は微小気泡の拡大画像であり、右側の黒丸は、気泡形状の座標測定値であり、実線は、理論解析結果である。比較ができるように拡大画像のスケールと解析結果のスケールは揃えた。この場合の理論曲線は、最小化すべき目的関数 $E(a, b, \gamma, S)$ の値が 1.91×10^{-2} となったときに相当する。本発明による方法と装置を用いて得られた表面張力は、 51.0 にて、 $\gamma = 67.84 \text{ mN/m}$ であり、接触角は $\theta = 25.67^\circ$ であった。文献値（日本化学会、化学便覧基礎編改訂5版、2編、92～94ページ、2004年）

には、5.1にて表面張力 $\gamma = 67.58 \text{ mN/m}$ が示されており、良好に一致した。本発明による装置により測定する方法を用いると、表面張力と接触角の両方とも良好に計測できることが示された。

【0029】

(第3実施形態)

第3実施形態では、固体面の表面を研磨した ZrO_2 板上に微量の水銀を滴下し、界面形状の測定を行い、理論解析結果との比較から表面張力と接触角を決定するものである。図6に示すように、XYZステージ1上に水平に固定された固体試料板2上に付着した液体試料3の界面形状を、実体顕微鏡4を用い、前述と同様にズームスプリッタ5を經由しデジタルカメラ6により撮影する。なお、撮影に際し、界面形状が明瞭になるように短時間だけ冷光源7により照明を当てる。また同時に、倍率および焦点距離を変えずに、実体対物マイクロメーターを撮影し、パソコンを用い、両画像の比較により、気液界面形状を表す座標を決定する。なお、座標の決定は、気泡形状を測定できる装置であれば何でも良く、この方法のみに縛られるものではない。

温度が24.0における実験結果と解析結果を図7に示す。図中、左側は水銀の微小液滴の拡大画像であり、右側の黒丸は、水銀の液面形状の座標測定値であり、実線は、理論解析結果である。比較ができるように拡大画像のスケールと解析結果のスケールは揃えた。この場合の理論曲線は、最小化すべき目的関数 $E(a, b, \theta, S)$ の値が 0.74×10^{-2} となったときに相当する。本発明による方法と装置を用いて得られた表面張力は $\gamma = 482.46 \text{ mN/m}$ であり、接触角は $\theta = 113^\circ$ であった。文献値(日本化学会、化学便覧基礎編改訂5版、2編、92~94ページ、2004年)には、24にて表面張力 $\gamma = 482.1 \text{ mN/m}$ 、接触角 $\theta = 113^\circ$ が示されており、液滴形状の測定によっても本発明による装置と方法を用いると、表面張力と接触角の両方とも良好に計測できることが示された。

【0030】

(第4実施形態)

この実施形態は、振動を利用した動的な系での実施形態である。

【0031】

少量の液体を設置した固体試料板を振動発生装置を用いて振動させると、振動の位相に伴い見かけの重力が変化する。板上の液体は、その見かけの重力に応じて界面形状が変化する。振動板が下がる場合、振幅の中心位置では振動板の速度は最も大きくなるが、その位置より下になると徐々に減速する。その位置が最も下になる瞬間、振動板の速度は0となり、瞬間的に液体の界面形状はほとんど変化しない。そして、下向きの見かけの重力加速度 g' は最も大きくなる。ここに見かけの重力加速度は、重力加速度 g と振動板の振幅 A と角速度 ω を用い、 $g' = A\omega^2 + g$ にて定義される。角速度 ω は $\omega = 2\pi f$ で定義される。ここに f は振動周波数である。その瞬間の界面形状を画像化し、前述の第1実施例で示した理論解析について、重力加速度 g を見かけの重力加速度 g' に置き換えて、界面形状と解析結果の両者が一致するように最適化計算を行うことにより、表面張力が求められる。

【0032】

図8は、実施形態4で用いた装置図である。実体顕微鏡1にズームスプリッタ2を取付け、それに接続したハイスピードカメラ3で撮影する。撮影条件は500コマ/s、シャッター速度は 10^{-4} s である。ハイスピードカメラ3による撮影には十分な光量が必要である。ストロボスコープ4が発光すると十分な光量が得られ、固体試料板5上の少量の液体6を撮影することができる。そこで、ファンクションジェネレータ7を用い、振動発生装置8の基準信号を基に遅延制御を行う。具体的には、振動板が最も下に位置するときストロボが発光するように遅延時間を制御することにより、解析と比較できる振動位相における液体の界面画像が得られる。撮影されたビデオ画像を変換装置などによりPC画像に変換し、動画の中に含まれる有効な静止画を抽出し、界面形状を特定するための角度と動径の実験データを求める。

10

20

30

40

50

【0033】

図9は、本実施形態におけるPC（パーソナルコンピュータ：演算手段）により実行される、本数値解析手法のアルゴリズムである。はじめにPCは、ステップ1でファンクションジェネレータの振動数と振幅を取得した後、ステップ2でハイスピードカメラから画像データを読み込む。ステップ3で有効な画像を抽出し、画像データから、液滴の形状データを取得し、3相接触円半径初期値 a 、気泡高さ初期値 b を求める。ステップ4で振動周波数 f 、振幅 A より見かけ重力 g' を求める。また、ステップ5で初期データ入力（液体密度 r 、重力加速度 g 、表面張力初期値 s 、Runge-Kutta法のステップ数、simplex法の $a \cdot b \cdot g$ 、最大反復回数、収束判定条件、原点シフト量初期値 s 、曲率初期値 q ）を入力する。ステップ6で形状データの座標を動径と q に変換後、ステップ7での仮定値1、2を求める。この後、ステップ8でsimplex法による最適化が行われる。はじめに気泡形状を決定するため、ステップ9でRunge-Kutta法により計算を開始する。計算の途中で発散する場合には、ステップ12での再仮定を行う。Runge-Kutta法による計算が正常に終了した場合、ステップ10で固体表面における位置関係を調べる。仮定値1で得られた固体表面上の点 $(f_1)_N$ と仮定値2で得られた固体表面上の点 $(f_2)_N$ が、実験値 $(f_{exp})_N$ の両側にある場合、実験値 $(f_{exp})_N$ と $(f_1)_N$ が一致しているかどうかを判断するステップ11で収束判定に進む。そうでない場合、ステップ12での再仮定を行う。ステップ13では、計算結果の補間から、実験データの角度における動径を求める。ステップ14で収束判定を満たす場合、表面張力と接触角を出力する。満足しない場合、Simplex法により、パラメータを修正する。

なお、本実施形態で用いた装置は、振動板上の任意の位相における界面形状を観察するための装置である。振動板の特定の位相における界面形状を観察すれば、振動装置の位相信号を用い、特定の位相になる時点で撮影するハイスピードカメラやデジタルカメラを用いても良い。また、衝撃を用いて見かけの重力加速度を変化させる場合も同様に、衝撃を与えて界面が変形する時点で撮影するカメラを用いる装置を用いれば良い。

【0034】

振幅 0.50 mm 、周波数 125.4 Hz で上下に振動するアクリル板上にイオン交換水 $0.40\text{ }\mu\text{L}$ の液体を設置した。ハイスピードカメラは 125 Hz の倍数にあたる1秒間に500コマで撮影される。本実施形態では、確実に振動板が最下点に位置することを

確認するため、わずかに周波数を 125 Hz から 0.4 Hz だけずらすことにより、液体の界面画像を取得した。このようにして得られた最も振動板が下に位置する状態での界面画像を用い、動径の実測値を求め、理論解析による界面形状と実測値が一致する様にと最適化した。実測値と解析値の比較を図10に示す。図中の丸印は解析結果である。本発明による方法と装置を用いて得られた表面張力は $=58.7\text{ mN/m}$ であり、接触角は $=66^\circ$ であった。非特許文献4では、キャピラリーを用いた懸滴法による水の動的表面張力測定の結果が示されているが、界面の表面年齢によって値は変化する。本発明で用いた表面年齢は約 $1/125$ 秒という極めて短い値であり、その値に相当する表面張力は $=58\sim 59\text{ mN/m}$ であり、本発明で得られた結果と良好に一致した。なお、振動を与える振幅や周波数は、振動板上の液体を変形させることができれば良く、振幅については、 $0.01\text{ mm}\sim 100\text{ mm}$ が良く、好ましくは $0.1\text{ mm}\sim 1\text{ mm}$ である。周波数は $0.1\text{ Hz}\sim 5000\text{ Hz}$ が良く、好ましくは $10\text{ Hz}\sim 500\text{ Hz}$ である。

【0035】

(第5実施形態)

この実施形態は、振動を利用した動的な系での界面活性剤の実施形態である。

【0036】

第4実施形態の方法を用い、界面活性剤のCTAB（臭化セチルトリメチルアンモニウム）水溶液の動的表面張力を測定した。測定した結果を図11に示す。濃度は 0.2 M および 3.0 mM 、液滴量は 2.0 mL であり、振動の振幅は、 1.5 mm p-p で実施した。周波数が 20 Hz では、表面張力が低い値を示した。これは、界面における

C T A B 濃度が高いことを意味している。しかし、周波数が増加するにつれて、表面張力が増加し、表面近傍の C T A B 濃度が低下したことが示された。

【 0 0 3 7 】

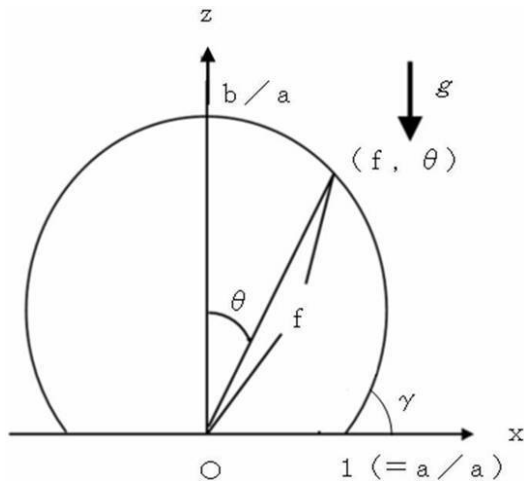
少量の液体を設置した固体試料板を振動発生装置を用いて振動させると、振動の位相に伴い見かけの重力が変化する。板上の液体の気体・液体・固体の三相が接触する点は、その見かけの重力に応じた界面形状の変化にともない移動する。具体的には、振動板が最も下がった位置では、液体の三相接触円半径はわずかに増大し、振動板が最も上がった位置では、液体の三相接触円半径はわずかに減少した。この場合、接触円半径が変化するため、解析における三相接触円半径 a が変化する。そこで、図 1 2 に示すように試料板上に親水性の薄い膜を試料板に貼ると、振動板上の液体の三相接触円は良好に固定された。図 1 3 は、3.0 mM の C T A B 水溶液を 2.0 ml を用いた場合の結果である。40 Hz、振動の振幅を 1.5 mm p-p に設定した場合における、振動板が最も上がった位置での液面形状 () と、振動板が最も下がった位置での液面形状 (x) とをそれぞれ示した物である。この図より、3 相接触点は良好に固定されたことがわかった。

10

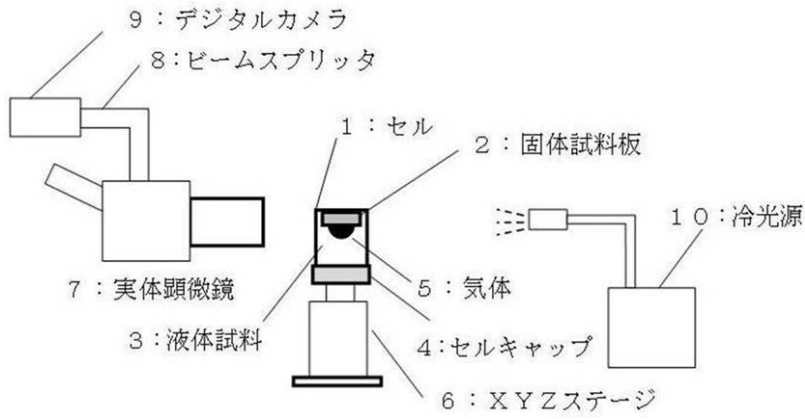
【 0 0 3 8 】

なお、振動を与える振幅や周波数は、振動板上の液体を変形させることができれば良く、振幅については、0.01 mm ~ 100 mm が良く、好ましくは 0.1 mm ~ 1 mm である。周波数は 0.1 Hz ~ 5000 Hz が良く、好ましくは 10 Hz ~ 500 Hz である。

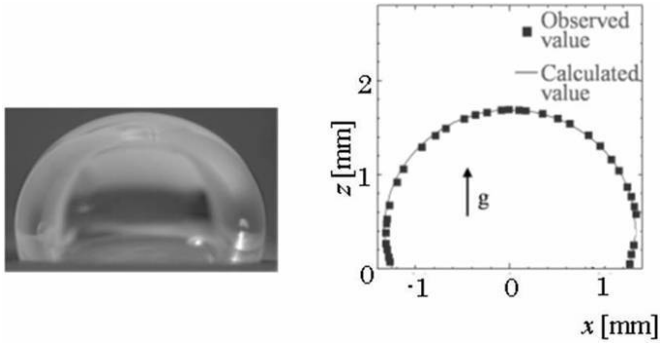
【 図 1 】



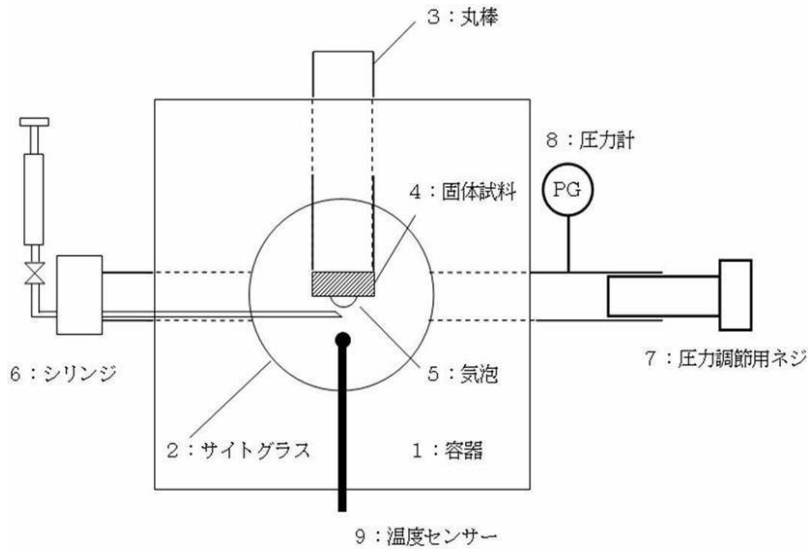
【図2】



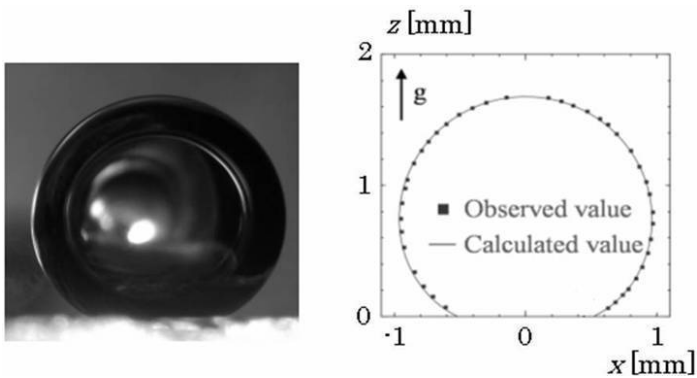
【図3】



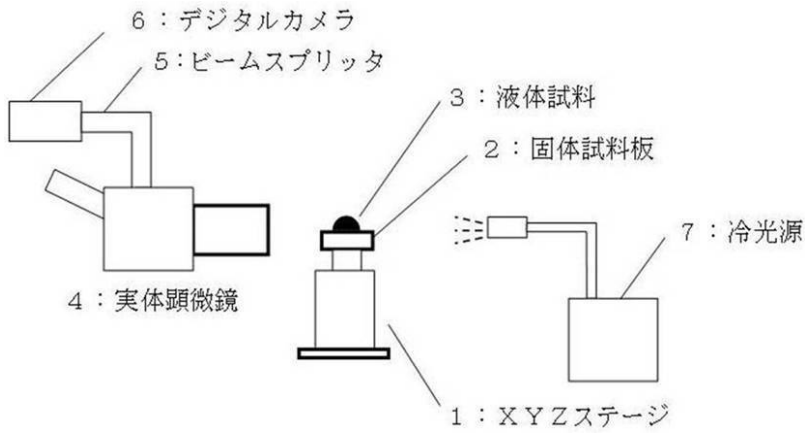
【図4】



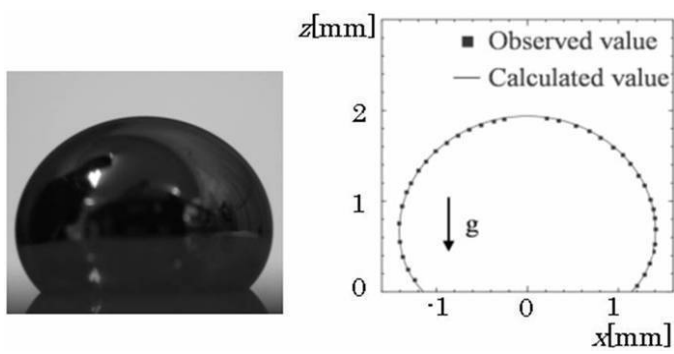
【図5】



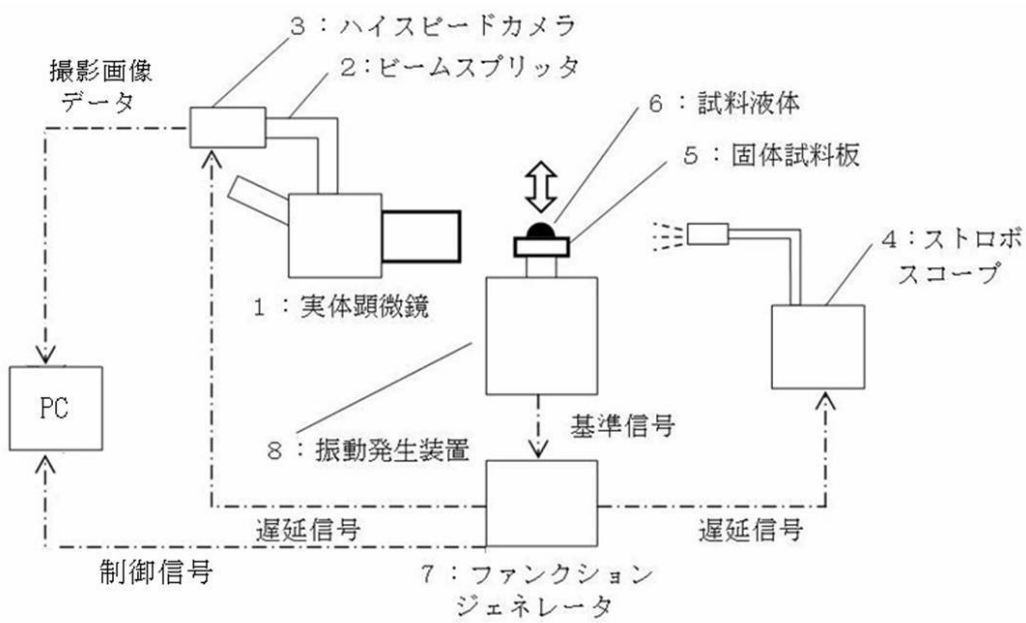
【図6】



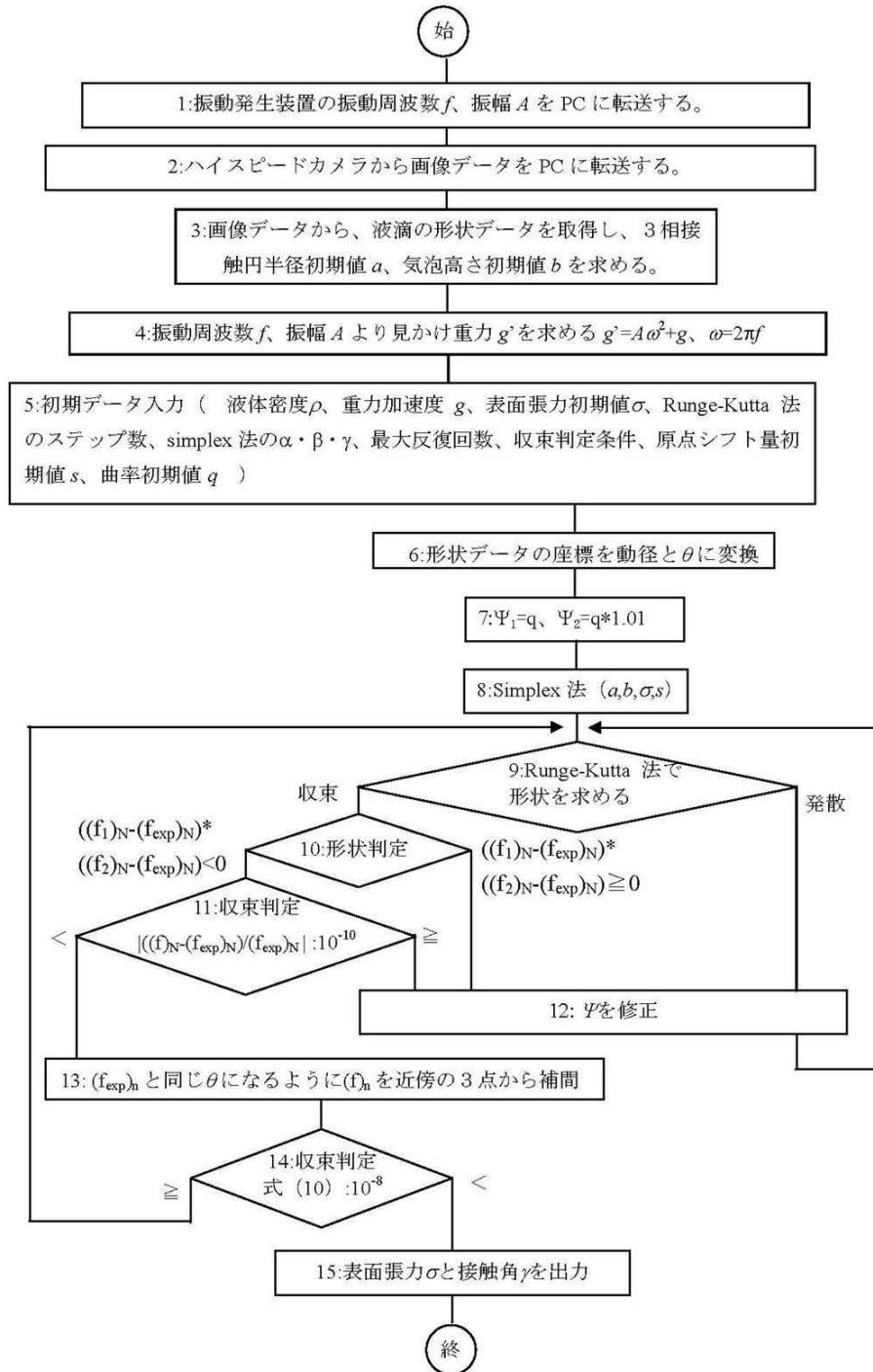
【図7】



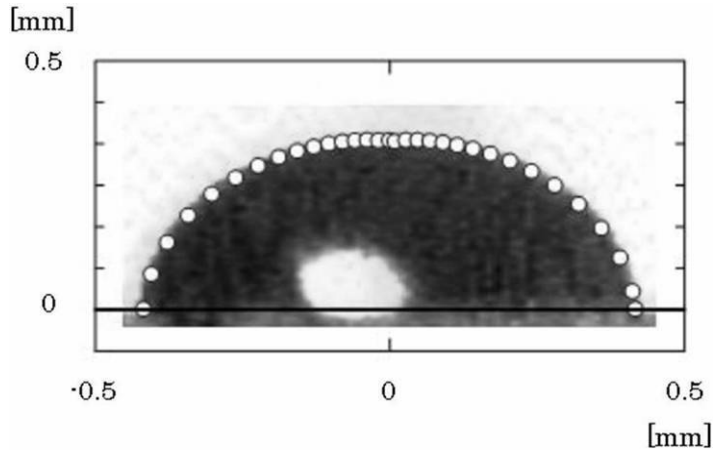
【図8】



【図9】



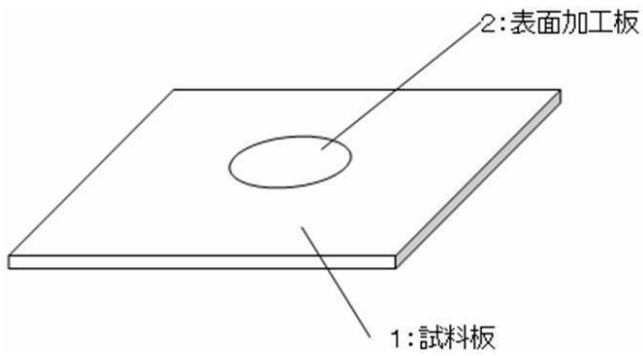
【図10】



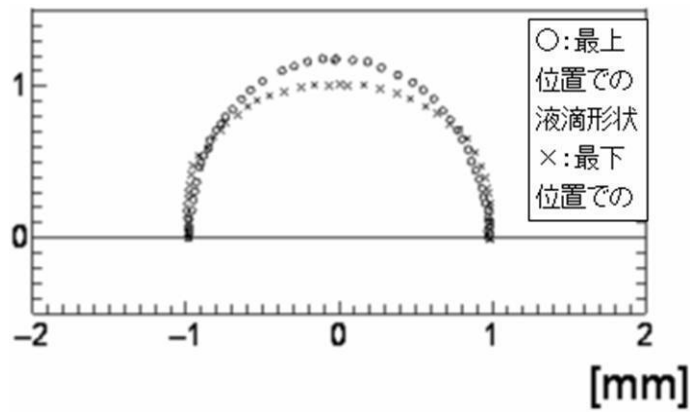
【図11】

濃度(mM)\周波数(Hz)	0	10	20	30	40
0.2	34.8 (mN/m)	36.8	39.0	44.3	51.5
3.0	23	23.8	27.4	28.4	30.3

【図12】



【図13】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-036634(JP,A)

特開平02-098651(JP,A)

塩川祥子,山北滋之,松井義和,SAWストリーミング励起された液滴振動による液体の粘性,表面張力,接触角の測定,信学技報,日本,一般社団法人電子情報通信学会,1997年11月21日,Vol.97 No.392,page.13-19

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

G01N 13/00 - 13/04