

リップロン表面光散乱法を用いたマイクロミキシング混合液体の 表面物性センシング技術の開発

Development of Sensing Technique of Surface Properties for Binary Liquids Mixed with Micro Process Server by Ripplon Surface Laser-Light Scattering Method

80716057 神津崇(Takashi Kozu) Supervisor : 長坂雄次(Yuji Nagasaka)

1. 結論

近年、食品、化粧品や医薬品などの液体混合製品分野においてマイクロリアクタが注目されている。マイクロリアクタとは 100 μm 程度の微細な流路に 2 液以上を流して反応・混合させる装置であり、液体を非常に短時間で均一に混合できることや、温度調節が容易であること、反応率が低いという特徴が挙げられる。また、極性分子同士での混合では、マイクロリアクタを用いることにより上記以外の効果も表れると考えられる。例えば水-エタノール混合溶液においては、水素結合による分子構造が混合方法により異なり、その分子構造の違いはアルコール飲料の味覚によって表れるとの報告もある。

しかし、水素結合と関連深い表面張力などを測定する際従来のバルクな測定法では、ミクロな分子構造を評価することができない。そこで本研究では、混合溶液の混合方法の違いによるミクロな表面現象の変化を解明することを目的として、微細表面波リップロンを用いた表面物性測定装置の開発を行った。

2. 測定原理

本研究では、リップロン(rippilon)と呼ばれる微細な表面波を利用した表面光散乱法(SLLS)を測定に用いている。リップロンとは液体表面の分子のランダムな熱振動によって発生する波長数 μm 、振幅数 nm の微細表面波である。液体表面にレーザー光を照射すると、このリップロンが回折格子の役割を果たし、周囲にドップラーシフトした散乱光が発生する。この周波数シフト量を測定することで波数 k のリップロン周波数 ω_0 と減衰率 Γ がわかる。しかし、散乱光は拡がっており強度も微弱なため、本研究では参照光を重ね合わせた光ヘテロダイン法を利用している。得られた ω_0 、 Γ を Navier-Stokes の式及び連続の式から導かれた、(1)及び(2)式の分散関係式に代入することで、表面張力 σ 及び粘性率 η が得られる。ここで ρ は液体の密度を表す。

$$\omega_0^2 = \frac{\sigma}{\rho} k^3 \quad (1)$$

$$\Gamma = 2 \frac{\eta}{\rho} k^2 \quad (2)$$

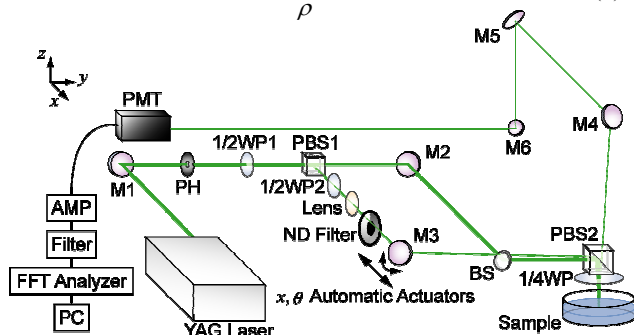


Fig. 1 Experimental apparatus.

3. 測定装置

本測定装置の概略図を Fig. 1 に、特徴を以下に示す。

- レーザーを用いた非接触測定が可能
- 高速かつ連続的（～数秒）に動的測定が可能
- 表面張力・粘性率の同時測定が可能
- 単分子膜が存在する系では表面粘弾性率の測定が可能

本測定装置は①リップロン波長の選択可能範囲の拡大及びその可変機構、②粘性率測定精度向上の2つを目標に本研究で新たに装置の構築を行った。偏光ビームスプリッター及び 1/4 波長板の組み合わせや x, θ 自動ステージの導入、光路の長距離化などにより、選択波長は従来の 50 ~ 130 μm の範囲から 4 ~ 800 μm まで選択可能になった。これはリップロンの周波数で表すと、水の場合は約 1 kHz ~ 2.7 MHz と約 2700 倍も異なる時定数の表面現象を観察することができる。また粘性率の測定に関しても、従来の装置と比べて測定値のばらつきが約 1/4 ~ 1/10 まで低減し、本研究の目的にあった十分な比較が行えるようになった。

4. 測定結果及び検討

4-1 混合方法を変化させた溶液の表面張力測定結果

本測定装置を用いて、混合方法による分子構造の変化を表面物性値の違いとして検知可能かを実証した。測定試料は水-エタノール混合溶液を 25, 50, 75 vol % の 3 つの濃度であり、それぞれの濃度で混合方法を変化させた。混合方法は、2 液を同時に流しこみ、かき混ぜ棒により数回混ぜる方法(Normal)と、マイクロプロセスサーバー(MPS)と呼ばれる混合装置を用いて 2 液を混ぜる方法の 2 つである。それぞれの濃度での測定結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 より、MPS を用いた混合溶液のほうが Normal よりも表面張力が大きい結果となった。またその表面張力差は 25 vol % で最大約 9 %、50 vol % で約 5 %、75 vol % でほぼ差がないというエタノール濃度を高くすると混合方法による表面張力差が小さくなる濃度依存性が確認された。これらの結果から本測定装置で混合方法の違いによる分子構造の変化を定量的に評価できる可能性を示唆できた。

混合方法により表面張力が変わる理由として、エタノール分子の表面吸着量と疎水性水和の量の 2 つが考えられる。エタノールは両親媒性分子であるため、液面に吸着することが予想され、その吸着量が多いほど表面張力は小さくなると考えられる。また、疎水性水和はエタノール分子の周りに水分子が会合する現象であり、これは水素結合を強くするため表面張力が大きくなる。混合方法によりこの 2 つの現象の度合いが変わると予想され、また濃度依存性の理由もこの 2 つの現象に起因すると考えられる。これは、液面に吸着できる分子の量は液面の面積により限られており、高濃度においても吸着量は変わらず、また疎水性水和は低濃度のときのみ表れる現象であるからである。

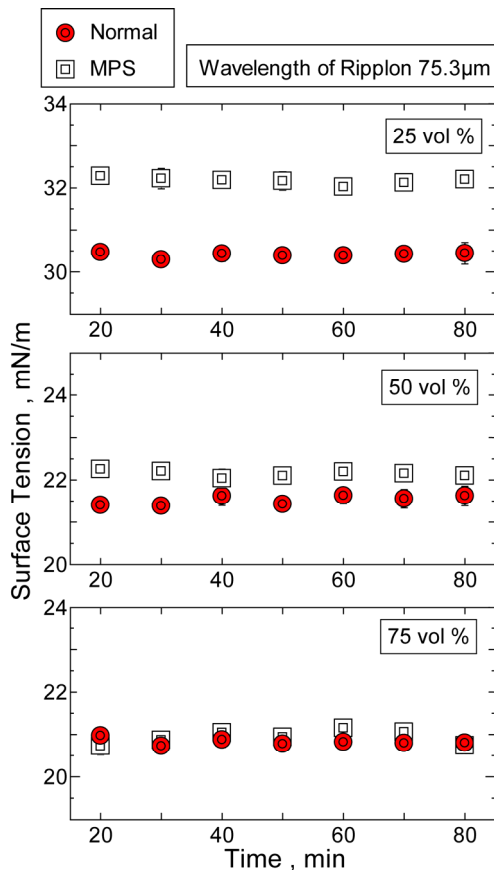


Fig. 2 Measurement results of surface tension for ethanol aqueous solutions with different mixing procedures.

4-2 水-エタノール混合溶液の表面粘弾性率の算出

表面張力が変化する理由として、エタノール分子の液面吸着現象を挙げたが、エタノール分子が液面で分子膜を形成するならば、液面には表面張力のほかに表面弾性率 ε と表面粘性率 κ を有すると考えられ、表面張力は表面粘弾性を含んだ見かけ上の表面張力となる。そこで、液面に分子膜が存在するとき生じる弾性エネルギー表面弾性率 ε と表面粘性率 κ を(3)式の分散関係式^[1]により算出し、エタノール分子の液面での分子挙動を評価することを試みた。

$$\left[(k+m) - \frac{Kk^2}{i\omega\eta} \right] \left[(k+m) \frac{m}{k} - \frac{\sigma k^2}{i\omega\eta} \right] - (k-m)^2 = 0 \quad (3)$$

$$m = \sqrt{k^2 - i\omega\rho/\eta}, \quad K = \varepsilon + i\omega\kappa, \quad \omega = \omega_0 + i\Gamma$$

エタノール濃度5, 10, 25, 50, 75 vol %のときの低波長における表面弾性率の算出結果をFig. 3に示す。

結果より、エタノール濃度25, 50, 75vol %においては混合方法による表面粘弾性率の差は表れないことが分かった。これは混ぜ方によらずエタノール分子の吸着量は一定であることを示している。つまり、前節の混合の違いによる表面張力差は液面吸着によるものではなく、疎水性水和の量によるものである。さらに言う、MPSを用いると、かき混ぜ棒で単に混ぜるより疎水性水和を多く形成しやすいということである。また、低濃度においてはMPSのほうが表面吸着量は多いことが結果から分かる。これは、疎水性水和を形成すると表面吸着量が多くなる理論と一致しており、低濃度ではMPSを用いると疎水性水和をより形成しやすいことが推察される。本研究で得られた結果から推測される、低濃度におけるNormalとMPSの混合方法の違いによる分子モデルをFig. 4に示す。

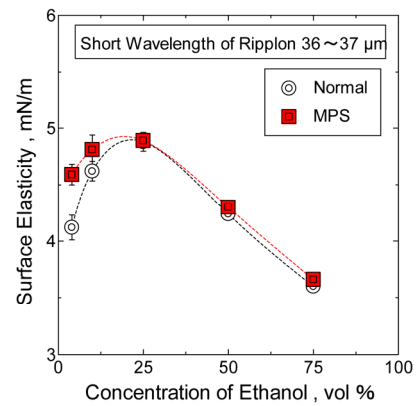


Fig. 3 Concentration dependence of surface elasticity.

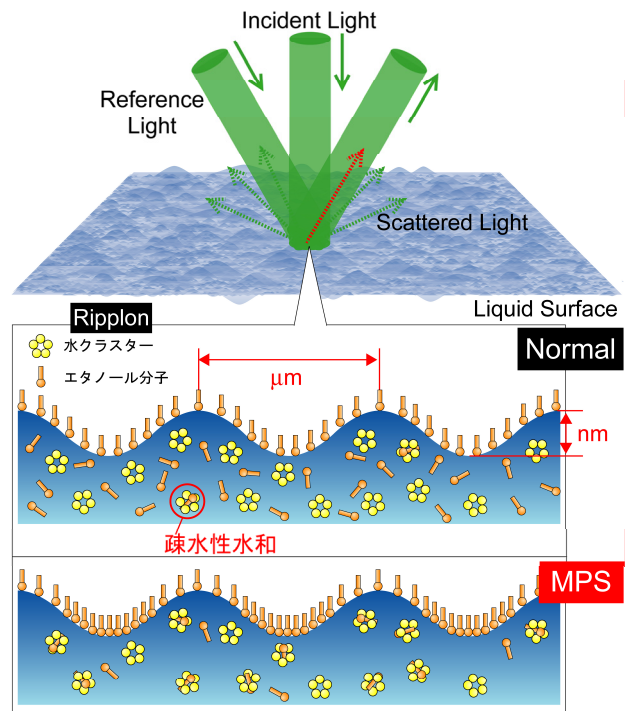


Fig. 4 Speculated molecular structures near the surface of low concentration ethanol aqueous solutions with different mixing procedures.

5. 結論

- ◆ 測定装置の構築を行いリプロンの波長を4~800 μmまで選択することができ、粘性率の測定値のばらつきも最大1/10まで低減できた。
- ◆ NormalとMPSの混合方法の違いによる比較を行い、MPSのほうが表面張力は大きくなる結果となった。また、その表面張力差は濃度が高くなるほど小さくなる傾向が得られた。
- ◆ 混合方法によらずリプロンの選択波長を長くすると表面張力は大きくなる傾向が得られた。
- ◆ 表面弾性率を算出した結果、混ぜ方による違いが表れなかった。これは、混合方法を変えても液面吸着量は変化せず、表面張力差は疎水性水和によるものだと推察される。そして低濃度では表面弾性率に有為な差があり、MPSを用いたほうが液面吸着量は多く、疎水性水和はさらに多いと考えられる。

参考文献

- [1] L. Kramer, *J. Chem. Phys.*, **55**:5 (1971) 2097-2105.