

博士論文（要約）

マイクロレオロジー計測手法の開発と
超高精度流体物性測定に関する研究

下河 有司

近年、精密コーティング技術やインクジェット技術など液体を微小領域で取り扱う技術が産業に利用されるようになり、マイクロメートル領域における液体の流動特性評価が重要性を増している。また、マイクロメートル領域で動作する振動子やアクチュエータでは、周囲の気体の粘性によってエネルギーロスが発生することが知られており、水よりも遥かに粘性の小さい気体の粘性測定も必要となってきた。このように物質の変形や流動を取り扱う学問分野はレオロジーと呼ばれ、微小領域における物質の力学特性評価が注目されている。液体・気体を問わず、流体を取り扱うスケールが小さくなると、挙動を特徴づける指標であるレイノルズ数が必然的に低下し、表面張力や粘性など各々の流体物性の僅かな違いが流動特性に大きな影響を与えるようになってくる。ところが、一般的にレオロジー測定に用いられているレオメータ等の測定手法では、ミクロな領域における流体の流動特性を知ることはできない。また、機械摩擦のため気体のように極めて低い粘性を持つ流体の測定はできない。

本研究の目的は、特徴的な長さスケールが1ミリメートル以下の微小領域で流体を操作する技術を開発し、流体を特徴づける基本的な物理量である表面張力や粘性の高精度測定に応用することである。本研究では液体の表面物性を非接触で測定できるナイフエッジ式電場ピックアップ法と気体の粘度を簡便に測定できる磁気浮上式EMS (Electro Magnetically Spinning) 法の開発を行った。

ナイフエッジ式電場ピックアップ法の開発

電場ピックアップ法は、強い電場中に置かれた誘電体に働く誘電力を利用して液体表面を変形させ、応答にかかる特徴的な時間から試料の物性を評価する測定手法である。先端径が数ミクロンの金属針に高電圧（100~1000V）を印加すると、針の先端付近に強い電場が発生する。この針先端を液体表面から100ミクロン程度に近づけると、液体試料が誘電分極を起し、針に引き寄せられる向きの力が働いて変形する。このとき液体表面の変形にかかる特徴的な時間（時定数） τ は、液体の表面張力 γ 、粘度 η を用いて次のように表される。

$$\tau \propto \frac{\eta h}{\gamma} \quad (1)$$

ここで h は針先端と液体表面間の距離である。ステップ的に印加した電場による液体表面の変形時間 τ を光てこ法を利用して測定することで、液体表面近傍の100ミクロン程度の領域の物性を評価することができる。ところが式(1)から分かる通り、この手法では表面張力 γ と粘度 η が比の形で現れるため、時定数 τ だけからそれぞれの物性値を求めることができないという問題点があった。

そこで本研究ではナイフエッジ型の板状電極と複数のレーザー光による光てこ法を利用することによって、変形した液体表面に形成されるメニスカスの形状から液体試料の表面

張力を測定する手法を開発した（ナイフエッジ式電場ピックアップ法）。

ナイフエッジ先端を線電荷と見なした時、液体の表面は電極に平行な方向に並進対称性を持った形に変形する。このとき、平衡状態における液体の表面は、表面張力に起因するラプラス圧、重力、誘電力が釣り合った状態で静止する。このときナイフエッジに垂直な平面(x - z 平面)における断面形状を $z=\zeta(x)$ とすると次の釣り合いの式が成り立つ。

$$-\gamma \frac{d^2\zeta}{dx^2} + \rho g \zeta = p_d \quad (2)$$

ここで ρ は密度、 g は重力加速度、右辺は誘電力の空間分布を表す。誘電力の分布は、ナイフエッジ先端と液体表面間の距離 h と同程度の距離で減衰するので、誘電力の及んでいない領域では式(2)の右辺は 0 となり、表面張力と重力だけが釣り合ったメニスカスが形成される。メニスカスの式は

$$\zeta = A \exp(-\kappa x) \quad (3)$$

で表され(A は定数)、パラメータの κ は表面張力 γ と次の関係で結ばれる。

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma / \rho g} \quad (4)$$

そのため、実験で測定したメニスカスの形状を式(3)でフィッティングし κ を求め、式(4)を用いることで表面張力 γ の値が得られる。このとき液体は流動していないため、輸送物性である粘度 η は現れず、表面張力の値だけが独立に求まる。図 1 は本手法で種々の液体の表面張力を測定したものを、一般的に用いられている表面張力測定法 (Wilhelmy plate 法) の結果と比較したものである。図中の傾き 1 の破線は両手法の測定結果が完全に一致した場合を表している。各試料は 3 回ずつ測定しているが平均値は Wilhelmy plate とよく一致していることが分かる。

またレーザー光を試料の下側から照射し、電極にステップ的な電圧を印加することによって、針式の電場ピックアップ法と同様に時定数 τ を求めることができる。そのため、形状測定によって求めた表面張力 γ の値を用いて式(1)から粘度 η の値を決定できる。このようにナイフエッジ式電場ピックアップ法によって、液体の基本的物性である表面張力と粘度を、非接触で測定できるようになった。

本手法は、電場を利用した非接触測定のため、液体の表面に形成された構造を壊すことなく物性測定が可能である。この特徴を利用して、高分子溶液が乾燥していく過程の表面近傍のレオロジー特性評価を行った。高分子溶液が乾燥する際には、試料表面に高分子濃厚層 (スキン層) が形成される場合がある。このスキン層は、表面に気泡や皺が発生する

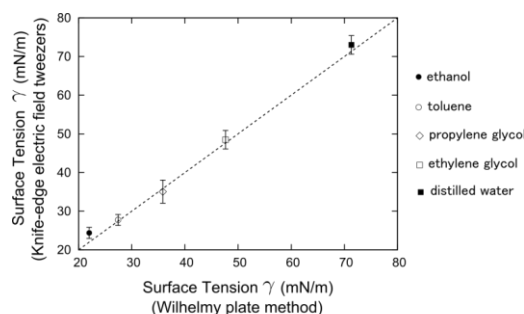


図 1 表面張力測定結果の従来法との比較

原因と考えられており、その形成過程の評価は産業応用上非常に重要である。ところが、スキン層は粘着性を持つ柔らかい層なので、接触を伴う従来の測定法ではスキン層自体を破壊してしまい物性測定ができない。また、スキン層は液体と固体の中間の性質（粘弾性）を持つため、表面張力や粘性の測定を通常の液体と同じように行うことはできない。そこで本研究で開発したナイフエッジ式電場ピックアップ法を用いて、電場を印加した際の表面形状の変化を乾燥過程で測定することで、スキン層の形成状況を評価するという方針を取った。

実験では、ポリメタクリル酸メチルのアセトン溶液をシャーレに入れて室温で乾燥させたもの（乾燥サンプル）と、乾燥サンプルと同濃度になるようにあらかじめ調製したサンプル（均一サンプル）のステップ電場に対する表面形状の応答を測定し比較した。測定の結果、乾燥サンプルの形状には特徴的な深い窪みが発生することが分かった。同濃度の均一サンプルではこの窪みはほとんど見られない。この特徴的な窪みは、数値シミュレーションの結果、液体表面に生じた弾性膜による内部液体の外向流が原因として定性的に説明できることが分かった。この特徴的な窪みはスキン層形成の指標になると考えられる。そこで「窪み度」を表す無次元量を定義し乾燥過程における経時変化を測定した。その結果、乾燥開始から一定時間経過後に窪みが急激に成長して行く様子が観察された。一方、同濃度の均一サンプルの窪みは0のままであった。このことから、本手法を用いて高分子溶液の乾燥過程における表面状態の変化を捉えることができたと考えられる。

磁気浮上式 EMS 粘度計の開発

我々の研究室では、電磁相互作用によって回転する金属球の回転速度から液体試料の粘度を測定するEMS (Electro Magnetically Spinning) 粘度計の開発が行われてきた。EMS粘度計の粘度測定原理は次のようになる。まず試験管の中に試料と共に金属球を封入し、試験管の周囲で磁石を回転させることによって回転磁場を与える。すると磁場の時間変動に伴って金属球には誘導電流が発生し、ローレンツ相互作用によってトルクが働き球が回転する。球はローレンツ力によるトルクと周囲の液体試料の粘性トルクが釣り合った状態で定常回転するため、球の回転速度を読み取ることで試料の粘度を測定することが可能となる。

本研究ではこのEMS粘度計を利用して気体の粘度を測定することを試みた。ところがこの方式では、容器の底と球が接しているため、試料の粘性トルクの他に固体同士の接触による摩擦トルクが存在する。そのため、水程度の粘度（ $\sim 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）になると、相対的に摩擦トルクの影響が大きくなり誤差が発生してしまう。これが球回転式EMSシステムで測定できる粘度の下限を決めていた。また、液体に浮かべた金属の円盤をローレンツ力で回転させることで低粘性液体の粘性測定を行うディスクEMS粘度計も存在するが、気体のように界面を持たない物質は測定することができない。

そこで本研究で新たに開発した方式では、反磁性を利用して静磁場で回転子を浮上させ、

摩擦抵抗を0にすることで気体の粘性測定を可能にした（磁気浮上式EMS粘度計）。この方式では回転子に円板型のグラファイトを用いる。実験に用いたグラファイト（高配向熱分解黒鉛）は炭素原子が六角形に結合したものが2次元状に繋がった炭素シートが積み重なった構造を取っている。磁石を近づけるとグラファイト中に大きな反磁性電流が流れ、どちらの極が近付いても反発する。円柱とリングを組み合わせた形状の磁石を用いると、円板型のグラファイトは回転方向の自由度を保持したまま浮上する。この円板型グラファイト（厚さ0.5mm）に厚さ0.1mmのアルミ板を貼り付け、上部に設置したモーターで駆動用磁石を回転させると、前述のEMS粘度計と同様、ローレンツ相互作用によってアルミ板にトルクが発生し、回転子が回転する。回転子と床との間は400ミクロン程度離れており、この領域にある気体の粘性による抵抗トルクと駆動トルクが釣り合った状態で定常回転し、回転子の回転速度を読み取ることで粘性を測定することができる。磁気浮上式EMS粘度計ではこれまで低粘性側の測定限界を決めていた摩擦トルクを0にすることでマイクロパスカル秒という極めて小さい粘度の測定が可能となった。