

界面活性剤水溶液の動的表面張力に関する研究

氏名 唐澤政弘

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程

材料生産システム専攻

平成 19 年度学位論文

界面活性剤水溶液の動的表面張力に関する研究

指導教員

長谷川富市 教授

新潟大学大学院自然科学研究科

材料生産システム専攻

唐澤政弘

## 目次

### 第 1 章 緒論

1-1 緒言	1
1-2 本論文の概要	4
1-3 従来の研究	5
1-4 表面張力の測定法	8
1-5 本研究の目的	12
1-6 使用記号表	13

### 第 2 章 供試流体および物性値

2-1 供試流体	20
2-1-1 静的表面張力と動的表面張力の等しい流体	20
2-1-2 界面活性剤	20
2-1-3 各種溶液の分子量	24
2-2 粘度測定	26
2-2-1 細管粘度計	26
2-2-2 毛管動粘度計	26
2-3 静的表面張力	32
2-4 界面活性剤の静的表面張力	34

### 第 3 章 動的表面張力の測定における実験装置及び実験方法

3-1 本実験装置	36
3-1-1 流体供給部	36
3-1-2 流路部	36
3-1-3 撮影部	37

3-2	液滴落下による実験方法と算定式	40
3-2-1	実験方法	40
3-2-2	動的表面張力の算定	40
3-2-3	レイノルズ数の測定	44
3-2-4	表面年齢の算出	45

#### 第4章 液滴落下法による実験結果および考察

4-1	液滴の挙動	49
4-2	動的表面張力の実験結果	57
4-2-1	動的表面張力と静的表面張力の等しい流体	57
4-2-2	界面活性剤水溶液	57
4-2-3	界面活性剤水溶液の濃度毎の比較	58
4-3	無次元動的表面張力差の比較	59
4-3-1	動的表面張力の無次元化	59
4-3-2	バブルプレッシャー法との比較	59
4-3-3	界面活性剤水溶液の種類による比較	60
4-3-4	界面活性剤水溶液の同体積モル濃度の比較	60
4-4	第4章のまとめ	76

#### 第5章 洗濯洗浄に関する研究

5-1	洗濯洗浄と界面活性剤	78
5-2	洗濯洗浄実験の測定における実験装置及び実験方法	79
5-2-1	実験装置	79
5-2-2	人工汚染布と洗剤	79
5-3	実験条件と実験方法	83
5-3-1	実験条件	83
5-3-2	交番流による洗浄方法	83
5-3-3	気泡混入を行った洗浄方法	83

5-4	洗浄率と油脂除去率の算出	84
5-5	洗濯洗浄の実験結果	85
5-5-1	気泡混入の効果	85
5-5-2	洗剤濃度変化	85
5-5-3	パルチミン酸汚染布に対する気泡混入効果	87
5-6	第5章のまとめ	94
第6章 界面活性剤分子と高分子等のモデル化		
6-1	界面活性剤の吸着速度論	95
6-2	無次元動的表面張力差のモデル式	97
6-2-1	親水基に加わるトルク	97
6-2-2	疎水基に加わるトルク	97
6-2-3	モデル式の算定	99
6-3	実験結果とモデル式の比較	103
6-4	回転抵抗係数と濃度	108
6-5	高分子等の溶液に対するモデル式	111
6-6	実験結果とモデル式の比較	114
6-7	回転抵抗係数と濃度の比較	116
6-8	第6章のまとめ	119
第7章	結言	120
参考文献		124
謝辞		135

## 第1章 緒論

### 1-1 緒言

近年の科学技術の発展によって、水、油等に代表されるニュートン流体だけでなく、界面活性剤溶液や高分子溶液のような非ニュートン流体を利用する機会が急増している。界面活性剤は、印刷や紡績、洗剤、エマルション(クリーム、乳液など)などの化粧品、塗料、医薬品など多岐にわたる分野において利用されている。界面活性剤溶液の流動は、複雑で未解決な問題を多く含んでいるが、この問題は製品の品質に大きな影響を及ぼすため、その解明のための基礎研究は必要不可欠である。界面活性剤溶液の流動を複雑にしている要因のひとつに、表面張力が静的な状態(静的表面張力)と動的な状態(動的表面張力)で異なることがあげられる。

印刷分野では、実際に使用されるインクの塗布工程の印刷表面に動的表面張力が作用しており、インクの挙動が印刷物の仕上がりに直接影響するため多くの問題が発生する。従来このような問題は、静的表面張力を使用し処理されることが多かったが、定量的に解明することが必要となってきた。つまり流体に対して、表面張力が静的な場合に対して起こる界面活性と動的な場合で起こる界面活性が異なっているため、様々なトラブルの原因を生じている。この複雑な流動を把握することは製品の品質向上や印刷技術の向上のために必要不可欠であり、理論体系の構築が望まれている。一方、医学分野においても、薬品や洗浄液は界面活性剤を含んでおり、それらの溶液での流動を把握することは、医療技術の発展のために重要なことである。また、食品分野や化粧品の開発等においても流体力学的な観点から解析が成されており、諸問題の解決が望まれている。

ここで、表面張力は次のようなメカニズムによるものとされている。物質を構成している分子は、お互いに分子引力で引っ張り合っている。これは、**van der Waals** 力として知られる分子間引力によるものに近い(図 1-1)。液体は凝集した状態であるため、液体中にある分子は、その周りにある分子との引力相互作用から同じ力で引っ張られている。一方、液体表面では、分子は凝集相互作用を半分失い、総合すると内側へ引っ張られることになる。そこで、液体の表面は弾性膜が一面に張られたような状態になっており、面積を小さくしようとしている。つま

り張力が働いているように見え、これを表面張力と呼んでいる。表面の分子は分子引力が作用しているのでエネルギーを保有した状態であり、これを表(界)面エネルギーという。表面張力の大きさは、液面上における線の単位の長さを直角方向に引く力として、 $\text{mN/m}$ (以前は  $\text{dyn/cm}$ )で表される。表面エネルギーは  $\text{erg/cm}^2$  で表すと  $\text{mN/m}$  と同じ値になる。分子間の凝集力が強いほど表面張力は大きい。表面の分子は外の分子を引きつける力、すなわち付着力や吸着力があり、この力は表面張力が大きいほど大きくなる。ここでは主に気体と液体の界面について記しているが、表面張力は本来液体と液体の間の概念である。しかし、表面エネルギーはもっと広く固体の面にも適用される。表面張力(表面エネルギー)の小さいものの上に大きいものをのせると玉になる。例えばバターの上に水、テフロンの上に水などが挙げられる。一方、水溜りでよく見かけられるアメンボなども表面張力によって浮いている。先程述べた全ての界面に対しても同様な現象があり、界面張力が存在している。

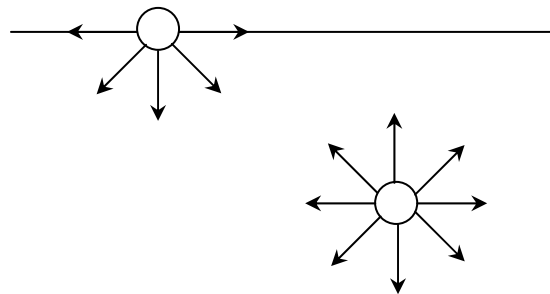


図 1-1 液面と気体面における分子引力

前述で示したように、一般に表面張力は時間に対して以下に示す二つに分類されている。一つは静的表面張力であり、平衡に達した時の表面張力を指し、値は時間に対して不変である。また吸着速度の遅い界面活性剤のように仮に値が変化している途中でも、液面が出来てからしばらく時間が経過した表面張力を『もはや

瞬時・瞬間ではない』という意味から、静的表面張力域(これがよく知られている表面張力)と呼ぶ場合がある。これに対してもう一つは動的表面張力であり、平衡に達するまでの表面張力の変化を指し、値は時間に対して変化する。また表面積の変化に伴う表面張力の変化を指す場合があり、値は面積に対して変化する。両者とも吸着速度の速い場合の界面活性剤水溶液が対象で、液面が出来てから平衡に達する表面張力の時間(面積)変化を動的表面張力値と呼ぶ。

この様に表面張力が静的と動的とに区別して用いられている背景を述べると、動的挙動を知りたい液体の多くには界面活性剤が含まれ、ほとんどの水系塗布液の塗布に際して表面張力を下げるため、ぬれ性を向上させる目的で使用されている。このような塗布作業では表面が急激に引き伸ばされ界面が変化し、塗布液内の界面活性剤の濃度分布や表面吸着濃度は静的状態とは異なり、静的表面張力では説明できない現象が現れる。この様に攪拌、循環、放射等の複雑に動いている動的表面張力の値は、静的な状態の値と大きな違いが見られる。通常、動的表面張力値は動的な速度に依存し、早い時間経過と共に徐々に低下する。そして、いずれ平衡に達し静的表面張力値を示す。そのため、流体の界面に影響を与える静的表面張力及び動的表面張力を研究することが必要である。



## 1-2 本論文の概要

本論文は全7章より構成されている。以下にその概要を示す。

### 第1章 緒論

本研究の意義および従来の研究について概説すると共に、本研究の目的および基礎を述べている。また、本研究で使用した記号について示す。

### 第2章 供試流体および物性値

本研究で使用した界面活性剤の構造、物性値の測定方法を示し、粘度および静的表面張力の測定結果を示している。また、測定結果から、各種界面活性剤水溶液の臨界ミセル形成濃度(C.M.C)を求めている。

### 第3章 動的表面張力の測定における実験装置および実験方法

動的表面張力を測定するために用いた実験装置と実験方法について示す。また、動的表面張力を導くための算定式を、細管から流出する液体によって形成される液滴に関する運動量方程式を基に導出している。

### 第4章 液滴落下法による実験結果および考察

各種界面活性剤水溶液の液滴が落下する際の挙動および動的表面張力の測定結果を示す。また、動的表面張力を無次元化し無次元動的表面張力差を導いて考察を行う。

### 第5章 洗濯洗浄に関する研究

洗浄性と動的表面張力の関係性を求めるため、交番流式洗濯洗浄法による実験結果を示す。洗濯洗浄に用いる交番流を発生させる洗浄装置と洗浄方法について示す。また、洗浄によって得られた実験結果を基に考察を行う。

### 第6章 界面活性剤分子のモデル化

従来の吸着速度論について概説した後、界面活性剤の単分子に加わる力の釣り合いから、新たなモデル式を導き実験結果と比較検討している。

### 第7章 結論

本研究で得られた結果を総括し述べる。

### 1-3 従来の研究

表面張力の作用によるものとして毛細管現象がよく知られている。この現象を最初に観察した人物は、レオナルド・ダ・ビンチ(1490 年頃)であるといわれている<sup>(1)</sup>。物理学者がこの現象に興味を持ち始めたのは 17 世紀になってからのことであり、Giovanni Alfonso Borelli が初めて精密な研究を行い、管の内部が湿っている時の方が早く上昇し、また液体が毛管を上昇する高さは管の直径に逆比例するというのを見いだした。18 世紀に入り Gaspard Monge や Johonn Andreas von Segner などが、液体の表面に液体自身が及ぼす引力と圧力に抗して均一な張力が作用するために液体表面が一定の形を取るという説を挙げた。しかし、この毛細管現象から液体の表面に作用している表面張力の存在を初めて明らかにしたのは 19 世紀のはじめに Pierre Simon de Laplace と Thomas Young であった<sup>(2)</sup>。Young の表面張力理論によると接触角という量を導入して、液体と固体が接するときこれらの表面がある角度をなし、この角度は液体の粒子相互の力(表面張力)、固体の粒子相互の力(固体の表面張力)、液体粒子と固体粒子の間の力(界面張力)の関係で決まると論じた。この様に液体に作用する力として、重力や遠心力などの力に加えて表面張力という表面(界面)に作用する力が発見された。

表面張力の測定法について様々な研究がなされており<sup>(3-5)</sup>、静的測定法、準静的測定法、動的測定法に分類されている。この中でも、動的測定法を用いた動的表面張力の研究は、20 世紀初期からであり、研究が始められてからまだ日が浅い。前述したとおり液体の多くは界面活性剤を含んでいるため、界面活性剤水溶液の動的表面張力に関する研究が多く報告されている。動的表面張力を測定する実験方法としては、Oscillating jet method<sup>(6-12)</sup>・Maximum bubble pressure method<sup>(13-19)</sup>・Drop weight(volume) technique<sup>(20-25)</sup>などがある。そのため、各種界面活性剤の表面張力を知るために、各測定方法によって得られた動的表面張力値について比較研究<sup>(26-28)</sup>がされている。一方で、理論的な見地から界面活性剤の解析を行うため、各測定法によって得られた動的表面張力値を基にして液体の吸着速度を測定する研究<sup>(29-34)</sup>が、数多くなされている。その他にも懸滴法・滴圧法・カーテン液膜破断法等の様々な方法によって動的表面張力は測定されている。以下に過去に行われた研究を一部であるが測定法別に紹介する。

**Oscillating jet method**(振動ジェット法・動的液柱法)とは、主に吸着速度の速い界面活性剤について用いられ、楕円のノズル(オリフィス)から噴出したジェットの波長を計測して動的表面張力を求める方法であり、算出式は **Bohr** によって提案された。当初は水の動的表面張力の測定が試みられており、その値は静的な値より高く、時間の経過(msec)とともに小さくなり、静的な値に近づく傾向を示した。この原因として **A.E.Vandegrift**<sup>(7)</sup>は、**Bohr** の式ではジェット内部の速度分布を一樣と仮定していること、また界面での分子の結合の大きい液体(表面張力の大きい)に対してこの方法は有効ではないと指摘した。彼はオリフィスの形状がジェットの周期を決める要素であることに視点をおき、二種類の形状の異なるオリフィスで測定を試みたところ、ジェットの周期に対して水の表面張力は不変であることを確認した。

**Maximum bubble pressure method**(バブルプレッシャー法・最大気泡圧力法)とは、測定対象の液体の中で泡を作るのに必要な圧力を測定して表面張力(静的・動的)を求める方法である。この方法の創始者の一人は、若き日の **Erwin Schrodinger**<sup>(2)</sup>である。**Raymond L.Bendure**<sup>(13)</sup>は吸着速度の遅い界面活性剤水溶液の動的表面張力を測定すると共に、**Hansen**<sup>(35)</sup>の拡散を制御する吸着モデルを適用し、拡散係数について測定結果と比較、検討をしている。

**Drop weight(volume) technique**(液滴容法)は、表面及び界面張力の測定方法として最も古くから使用されてきた基本的な方法である。液滴容法の理論的研究は、20世紀初頭に **Lohnstein** によって行われ、その40年後に **Addison** によって実験的研究が行われた<sup>(3)</sup>。この方法は、一定の直径の細管から落下する液滴の数を数え、既知の液体が示す液滴数と比較して表面張力を求める方法であった。現在では、連続する2液滴の間隔を光センサーで測定することによって、より精度の高い時間間隔を得ることが出来るようになっている。

**Daniel k.Owens**<sup>(36)</sup>は、イオン系界面活性剤水溶液の温度による影響や、電解液を加えた場合の影響について論じている。これによると液温が高くなるにつれて、動的表面張力の値はより早く静的な値に近づいていく、つまり界面(表面)は短時間で平衡状態へと向かう。電界液を加えた場合にも同様なことが示され、特に臨界ミセル濃度以下の界面活性剤水溶液に対して顕著に現れると結論付けている。イオン系界面活性剤水溶液における電界液の影響については **Burcik**<sup>(37)</sup>によっても

確認されていて、彼の結果によると加える電界液の電荷は1価のものよりも数の多い原子価の塩の方が、界面活性剤の吸着率を増加させるのに有効であると報告している。更に J.A.Caskey と W.B.Barlage<sup>(8)</sup>は、Gibbs の吸着式から表面吸着濃度の概算を行っている。また、最近では非イオン系界面活性剤とイオン系界面活性剤の混合溶液について、従来の吸着モデル式を応用させる研究<sup>(38)</sup>も行われている。

一方で、静的(平衡)表面張力の測定方法<sup>(5)</sup>は、静的測定法、準静的測定法として確立されており、主に三つに分類できる。一つ目は力を測定する方法であり、Du Nouy 円環法(リング法)や滴重法のような準静的法と毛細管上昇法や Wilhelmy プレート法のような静的法である。二つ目は形状を測定する方法であり、スピニングドロップ法や懸滴法、静滴法などが挙げられる。三つ目は圧力を測定する方法であり、動的表面張力も測定できるバブルプレッシャー法などが挙げられる。

最後に、液滴に関する研究について述べる。Christanti と Walker<sup>(39)</sup>は、液滴に作用する粘弾性流体の影響を突き止めるためには、ジェットから液滴に変化する時の表面張力の影響を伸張作用から調査するべきであると報告している。また、佐藤ら<sup>(40)</sup>は医療現場における薬液投与の輸液システムを開発するため、液滴形成過程の撮影を行った。これによると、出口内外径比を変化させることによって、液滴体積変化量の制御が可能であり、液滴生成時に発生するサテライトの制御にも役立つと報告している。

液滴を用いて表面張力を測定する Pendant Drop method(懸滴法)もよく知られており、研究<sup>(41-48)</sup>がされている。H.Inaba ら<sup>(41)</sup>は、温度と溶液濃度を変化させた時の静的表面張力の変化について研究を行い、その関係性について述べている。Bihai Song ら<sup>(42)</sup>と Nicol M.Dingle ら<sup>(43)</sup>は、数値計算を用いて気液界面に流出される液滴の形状変化について解析を行った。Youssef Touhami ら<sup>(44)</sup>は、市販の Pendant Drop method の装置にビデオ解析装置を構築し、水と界面活性剤水溶液の表面張力を測定した。C.M.Phan ら<sup>(45)</sup>は、Pendant Drop method によって測定された動的表面張力と吸着モデルとの比較を行った。H.A.Wege ら<sup>(46)</sup>は、新しい Langmuir タイプの Pendant Drop のフィルムバランスについて研究し、従来と同様の結果を報告している。

#### 1-4 表面張力の測定法

今日まで研究が行われてきた表面張力や接触角の測定方法をいくつか選び、静的な場合と動的な場合について概説する。

##### Oscillating jet method(振動ジェット法)

楕円形の細管の先端から水平に液体ジェットを噴出させ、そのジェットの振幅を観察することによって動的表面張力が測定される。図 1-2 に示すように、細管から振動するジェットの波長 $\lambda$ とその振幅 $b=b_{max}-b_{min}$ の測定によって動的表面張力を算出する方法である。実験装置は非常に簡単ではあるが、精度の高い測定は難しい。算出式は、かなり複雑な次式で表される。

$$\gamma = \frac{4\rho F^2}{6a\lambda^2 + 10\pi^2 a^3} \left( 1 + \frac{37b^2}{24a^2} \right) \left[ 1 + 2 \left( \frac{\mu\lambda}{\rho F} \right)^{\frac{3}{2}} + 3 \left( \frac{\mu\lambda}{\rho F} \right)^2 \right] \quad (1-1)$$

ここで、 $a$ はジェットの平均半径、 $\rho$ は密度、 $\mu$ は粘度、 $F$ は流速である。

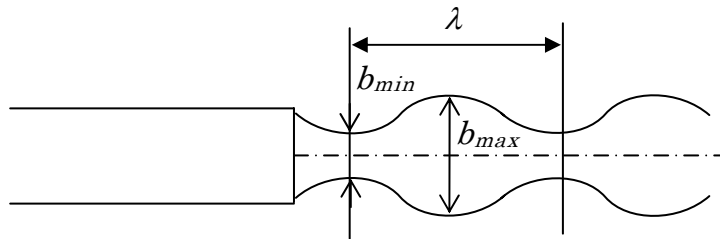


図 1-2 Oscillating jet method

## Maximum bubble pressure method(バブルプレッシャー法)

液面が動いている(十分な拡張収縮を伴う)方法で、液面が形成してから表面張力を測るまで時間(msec)を要しない手法で測定される。図 1-3 に示すように細管を測定対象とする液体の中に入れ空気を吹き込んだとき、空気の最下部のバブルの曲率半径が最小になる圧力(最大圧力)とその場所の液体の圧力(静水圧)の差から表面張力を算出する方法である。気泡周波数を変化させることによって液体の動的な性質変化を評価する。そのため、気泡の周波数を利用して、界面が形成してからの時間に対して整理する。この方法は、精度が高く高温でも利用できる。また、気泡を吹き込み続けているので、界面に吸着していた汚れも除かれ新しい界面が生成される。算出式は次式で示される。

$$\sigma = \frac{r\Delta P_{\max}}{2} \times f \quad (1-2)$$

$$\Delta P_{\max} = P_1 - P_0 \quad (1-3)$$

ここで、 $\sigma$ は表面張力、 $P_1$ はバブル内部の最大圧力、 $P_0$ は静水圧、 $f$ はバブルの表面形状に対する補正係数である。

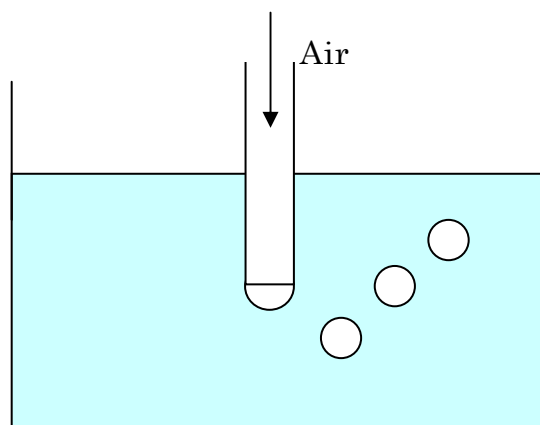


図 1-3 Maximum bubble pressure method

## Drop weight(volume) technique(液滴容法)

細管の先に形成された液滴の直径を測定し、連続する 2 液滴が落下する時間の間隔に流出速度を掛けることによって体積を求め、動的表面張力を測定する方法である。図 1-4 に示すように、液滴が一定の速度で細管から流出され、重力と界面張力の釣り合いによって動的表面張力を測定する。液滴は、細管の先端から直接離れず少量の液体が細管断面に残るため、補正因子が必要となっている。算出式は次式で示される。

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \ gV}{2\pi \ R_{drop} \ \delta} \quad (1-4)$$

ここで、 $\gamma$ は動的表面張力、 $\Delta\rho$ は気液・液液間の密度差、 $g$ は重力差速度、 $V$ は液滴体積、 $R_{drop}$ は液滴半径、 $\delta$ は補正因子である。

## Pendant Drop method(懸滴法)

細管から溶液を送ると、図 1-4 のように細管の先端に液滴が形成される。この液滴は、表面張力によって細管に保持される。その際、表面張力は液滴を球状にしようと働き、重力は液滴を引き伸ばそうと作用する。この時の液滴をカメラで撮影し、液滴の輪郭形状および密度差から表面張力を測定する方法である。

Pendant Drop method を用いることにより、静的及び動的表面張力の両方を測定することが出来る。静的表面張力を測定する際に、液滴は一度平衡状態に達すると表面張力は変化しない。そのため、この方法によって高精度な静的表面張力を測定することが出来る。また、この方法で表面張力を測定するためには、体積力と表面張力に対する比である Bond 数が重要となっている。そのため、溶液に合った Bond 数の値を見い出すことが出来れば、表面張力が算出される。算出式は次式で示される。

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \ g R^2}{G}$$

ここで、 $\gamma$ は動的表面張力、 $\Delta\rho$ は気液間の密度差、 $g$ は重力差速度、 $R$ は液滴の曲率半径、 $G$ は Bond 数である。

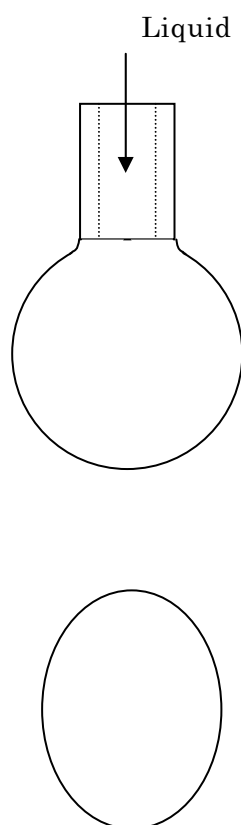


図 1-4 Drop weight(volume) technique  
Pendant Drop method



## 1-5 本研究の目的

前節で述べたように、様々な動的表面張力の研究によって、いくつかの測定方法・測定装置が考案され、実用化・商品化している。しかし、それぞれの方法によって時間領域が異なり実際の現象にあった方法が望まれている。また、吸着におけるメカニズムと理論式の関連性は必ずしも明確でない。現在、多くの分野において界面活性剤が利用されるようになってきており、それに伴って、扱う液体の種類や流動条件も多様化している。そこで、本研究は、主に界面活性剤水溶液の動的表面張力を明らかにすることを目的として、液体を低いレイノルズ数で細管から空中に流出させ、そのとき生成する液滴の質量と落下速度を測定する方法によって、流体における動的表面張力を求める。また、動的表面張力の適用例として、泡による洗濯洗浄を取り上げ実験を行う。さらに、各種界面活性剤水溶液の動的表面張力から、界面活性剤分子の立ち上がりモデルを導き、動的表面張力に関係する理論式を算出する。

## 1-6 使用記号表

以下に本研究で使用した本論分の記号を節ごとにまとめて示す。

### 第 1 章

#### 1-4

$\lambda$	: ジェットの波長
$b$	: ジェットの振幅
$a$	: ジェットの平均半径
$\rho$	: 密度
$\mu$	: 粘度
$F$	: 流速
$\sigma$	: 表面張力
$P_1$	: バブル内部の最大圧力
$P_0$	: 静水圧
$f$	: 補正係数
$\gamma$	: 動的表面張力
$\Delta\rho$	: 気液・液液間の密度差
$g$	: 重力差速度
$V$	: 液滴体積
$R_{drop}$	: 液滴半径
$\delta$	: 補正因子
$R$	: 液滴の曲率半径
$G$	: Bond 数

### 第 2 章

#### 2-2

$n$	: 構造粘度指数
$m$	: 擬塑性粘度
$\dot{\gamma}_w$	: ひずみ速度
$\tau_w$	: せん断応力

$\nu$  : 動粘度  
 $C_a$  : 粘度計定数  
 $t$  : 測定時間  
 $\mu$  : 粘度  
 $\rho$  : 密度

## 2-3

$r_1$  : 円環の外半径  
 $r_2$  : 円環の内半径  
 $\rho$  : 密度  
 $\sigma$  : 静的表面張力  
 $g$  : 重力加速度  
 $h$  : 引き上げられた液体の高さ  
 $P$  : 円環を引き上げる最大の力

## 2-4

$C$  : 濃度  
 $\sigma$  : 静的表面張力

## 第3章

### 3-1

$d$  : 細管内径  
 $D$  : 細管外径  
 $L$  : 細管長さ

### 3-2

$\mathbf{e}_{ij}$  : 変形速度テンソル  
 $V$  : 速度ベクトル  
 $V_r$  : 円筒座標系における  $r$  方向速度成分

$V_\theta$	: 円筒座標系における $\theta$ 方向速度成分
$V_z$	: 円筒座標系における $z$ 方向速度成分
$r$	: $z$ 軸からの距離
$\mathcal{E}$	: 変形速度テンソル
$\mathcal{E}$	: ひずみ速度、せん断速度
$\tau_{rz}$	: せん断応力
$m$	: 擬塑性粘度
$n$	: 構造粘度指数
$\Delta z$	: $z$ 方向(流れ方向)の微小距離
$\Delta p$	: $\Delta z$ に対する圧力降下
$\tau_w$	: 壁面せん断応力
$R$	: 円管半径
$Q$	: 体積流量
$V_m$	: 平均流速
$M$	: 液滴質量
$d$	: 細管内径
$D$	: 細管外径
$L$	: 細管長さ
$\rho$	: 密度
$\gamma$	: 動的表面張力
$g$	: 重力加速度
$D_d$	: 落下直前の液滴直径
$T$	: 液滴生成時間・表面年齢
$V_d$	: 液滴落下時の流速
$R'$	: 曲率半径
$P$	: 境界面での圧力
$P_0$	: 大気圧
$Re$	: レイノルズ数
$\mu$	: 粘度
$S$	: 液滴総数

$t$  : 測定時間

## 第 4 章

### 4-1

$Re$  : レイノルズ数

$M$  : 液滴質量

$d$  : 細管内径

### 4-2

$\gamma$  : 動的表面張力

$T$  : 表面年齢

### 4-3

$\gamma$  : 動的表面張力

$\sigma_w$  : 水の静的表面張力

$\sigma_s$  : 溶液の静的表面張力

$\gamma_\theta$  : 無次元動的表面張力差

$T$  : 表面年齢

## 第 5 章

### 5-4

$L^*$  : 明度指数

$\Phi$  : 洗浄率

$R$  : 表面反射率

$K$  : 吸収係数

$S$  : 散乱係数

$Ro$  : 汚染前の白布の反射率

$Rs$  : 汚染布の洗浄前の反射率

$Rw$  : 洗浄後の反射率

5-5

- $\Phi$  : 洗浄率  
 $\gamma_\theta$  : 無次元動的表面張力差  
 $T$  : 表面年齢

第6章

6-1

- $\Gamma(t)$  : 表面濃度  
 $D$  : 拡散係数  
 $t$  : 時間  
 $c_0$  : バルク濃度  
 $\tau$  : 積分変数  
 $\kappa$  :  $\Gamma_0/c_0$   
 $\Gamma_0$  : 平衡状態の表面濃度  
 $R$  : 気体定数  
 $T_K$  : 絶対温度  
 $\gamma(t)$  : 動的表面張力

6-2

- $\Gamma$  : 表面濃度  
 $\Gamma_0$  : 平衡吸着濃度  
 $\theta$  : 回転角度  
 $T_H$  : 親水基にかかるトルク  
 $R$  : 界面活性剤分子の親水基の半径  
 $\mu$  : 粘度  
 $d\theta$  : 回転角の微小要素  
 $dt$  : 立ち上がるまでの時間の微小要素  
 $dr$  : 微小要素  
 $df_0$  :  $dr$  部に加わる力  
 $df$  :  $dr$  部が水面から受ける力

- $h$  : 界面活性剤分子の立ち上がり高さ  
 $r$  :  $dr$  部分までの半径距離  
 $\alpha$  : 疎水基の単位長さあたりに作用する力  
 $dT_L$  :  $dr$  部に加わるトルク  
 $L$  : 疎水基の長さ  
 $K$  : 回転抵抗係数  
 $T$  : 分子の立ち上がり時間(表面年齢)  
 $L$  : 界面活性剤分子の無次元の高さ  
 $\gamma_\theta$  : 無次元動的表面張力差

6-3

- $K$  : 回転抵抗係数  
 $\gamma_\theta$  : 無次元動的表面張力差  
 $T$  : 表面年齢  
 $n$  : 重合度

6-4

- $K$  : 回転抵抗係数  
 $C$  : 濃度

6-5

- $A$  : 駆動トルクに作用する定数  
 $B$  : 液体抗力に作用する定数  
 $\theta$  : 回転角度  
 $t$  : 時間  
 $Z$  : 高分子集合体の回転抵抗係数  
 $\gamma_\theta$  : 無次元動的表面張力差  
 $T$  : 表面年齢

6-6

$Z$  : 高分子集合体の回転抵抗係数

$\gamma_\theta$  : 無次元動的表面張力差

$T$  : 表面年齢

6-7

$Z$  : 高分子集合体の回転抵抗係数

$\gamma_\theta$  : 無次元動的表面張力差

$T$  : 表面年齢

$K$  : 回転抵抗係数



## 第 2 章 供試流体および物性値

### 2-1 供試流体

本研究では、静的表面張力と動的表面張力の等しい流体として水道水(Tap Water)と全自動蒸留水製造装置(ADVANTEC 社製)を使用しイオン交換樹脂を通過させた水道水によって精製されたイオン交換水(IEW)を、また静的と動的が異なる流体として次に挙げる界面活性剤を用いた。Polyoxyethylene (10) Lauryl Ether、Polyoxyethylene (20) Stearyl Ether、Polyoxyethylene (23) Lauryl Ether、Polyoxyethylene (100) Stearyl Ether、Benzalkonium Chloride、Sodium Lauryl Sulfate、Laurylbenzenesulfonic Acid Sodium Salt、洗濯用複合せっけん。本章では、これらの水溶液の物性値とその測定方法、各溶液の作成方法を示す。

#### 2-1-1 静的表面張力と動的表面張力の等しい流体

本研究では、ニュートン流体とされる水(水道水(Tap water)及びイオン交換水(IEW))を用いた。水は、動的表面張力と静的表面張力が等しいもつとも一般的な流体である。そのため、水における実験結果を基準として、各種溶液と比較を行うこととした。

#### 2-1-2 界面活性剤

界面活性剤は、二つの物質間の界面に集まりやすい性質を持ち、その界面の性質を著しく変える(界面活性)物質である。活性剤は、水と結合しやすい親水基(疎油基)(Hydrophilic Group)と、油に吸着されやすい親油基(疎水基)(Lyophilic Group)からなっており、その分類は大きくイオン性と非イオン性に分けられる。更にイオン性は界面活性を発揮する部分の電荷によって、アニオン(陰イオン)性、カチオン(陽イオン)性、両性の三種類に分かれる。図 2-1 にイオン性活性剤の無水状態(Anhydro State)での簡単な構造を示す。図 2-2 では、親油基が溶媒の水と反発しあって溶媒の中で変わった行動をとるものを示した。一つは親水基を水中に

残して親油基を空気中に突き出す方法である。これは、水面に界面活性剤分子が集まり、一定の方向に配向した単分子膜を作る現象である。他の一つは水中で疎水基どうしを寄せ合って集まり、疎水基と水との接触面を少しでも減らそうとする方法で、水中でミセル(Micelle)を作る現象である。濃度を徐々に増やしていくと次第に分子数は増え、ある濃度に達すると急激に分子が集まり、ミセルと呼ばれる分子の集合体(20～100 個の分子数)を形成する。この濃度は臨界ミセル濃度(C.M.C)と呼ばれ、図 2-2 に示すように表面張力はこの濃度まで急激に低下するが、それ以上濃度を高くしてもさほど変化せず一定になる。C.M.C は一般に 0.001～0.5%でありイオン性より非イオン性の方が低く、ミセルの形状は直径 50～100 オングストロームで球状をしていると推定されている。アニオン性や非イオン性のものは洗浄などに使われ、カチオン性のものは殺菌剤などに使われる。本研究では界面活性剤に非イオン系とイオン系アニオン性のものを使用した。

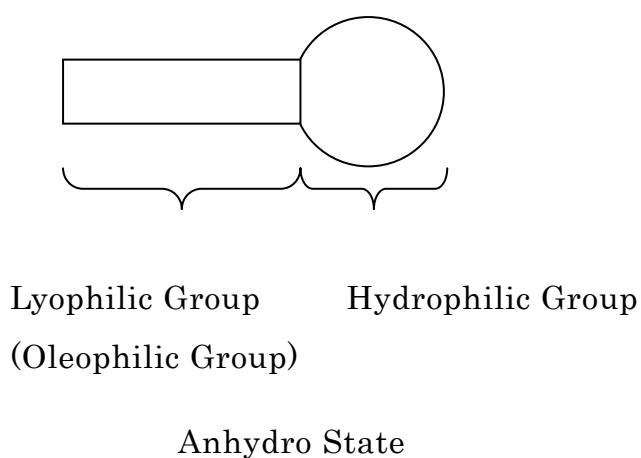


図 2-1 無水状態での界面活性剤の分子構造

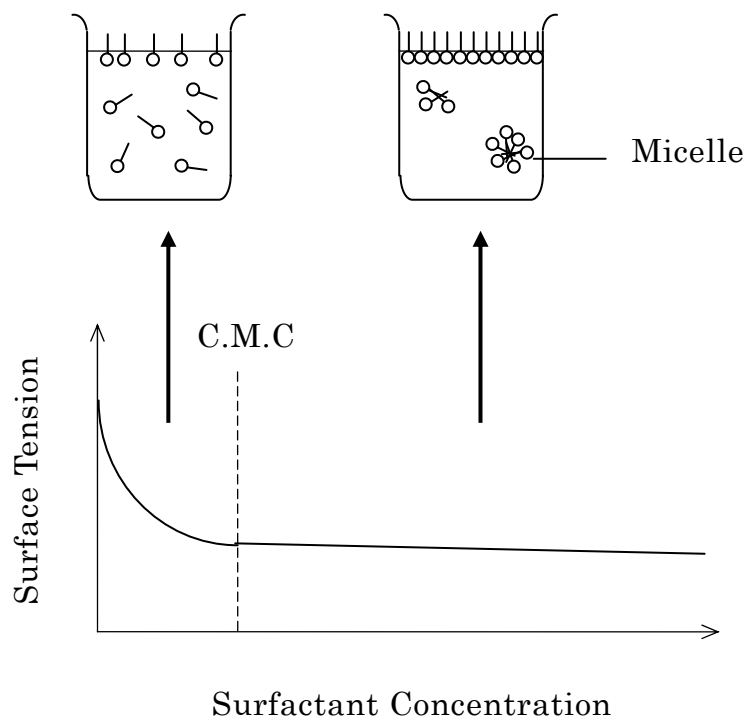


図 2-2 界面活性剤の濃度と表面張力の関係

## AE 水溶液

Polyoxyethylene (10) Lauryl Ether(以下 AE(10)とする(SIGMA Chemical Company 製))、Polyoxyethylene (23) Lauryl Ether(以下 AE(23)とする(和光純薬工業株式会社製))、Polyoxyethylene (20) Stearyl Ether(以下 AE(20)とする(SIGMA Chemical Company 製))、Polyoxyethylene (100) Stearyl Ether(以下 AE(100)とする(SIGMA Chemical Company 製))を使用した。(n)内の数字を重合度とし、AE(10)と AE(23)は同じ疎水基の分子量、AE(20)と AE(100)が同じ疎水基の分子量となっている。全体の分子量はそれぞれ AE(10)が 626.86、AE(23)が 1199.54、AE(22)が 1151.54、AE(100)が 4675.75 である。この溶液は、非イオン性界面活性剤水溶液である。実験に使用した濃度は、10ppm~10000ppm とした。

溶液の作製方法は、溶媒に水道水を用い界面活性剤を添加する。あらかじめビーカーに作製する分の溶媒を用意する。その溶媒からある程度の量をビーカーにとり湯煎する。そのビーカーに、全重量に対する濃度分の AE を加え自然に溶解するまで放置する。その後、残りの溶媒と混合し攪拌する。その後、一日放置して実験を行った。

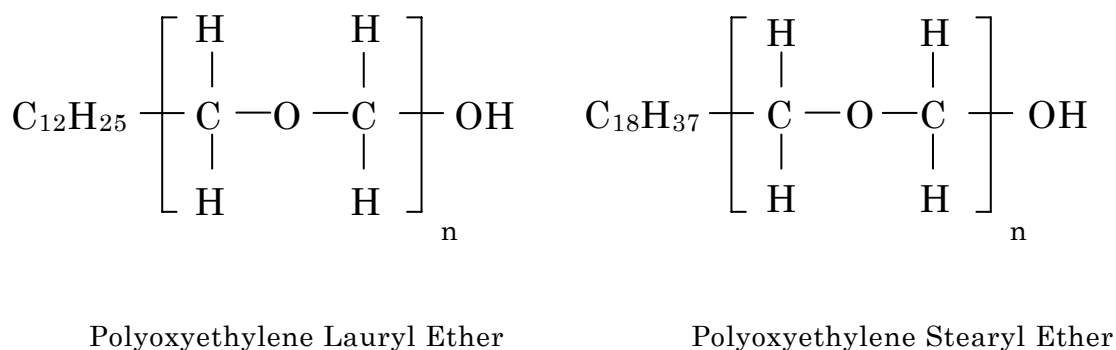


図 2-3 界面活性剤 AE の構造式

### BC 水溶液

MP Biomedicals, Inc 製の Benzalkonium Chloride(以下 BC とする)を使用した。分子量は 354.01 である。溶液の作製方法は、AE 水溶液と同様である。また、この溶液は陽イオン性界面活性剤である。

### SDS 水溶液

和光純薬工業株式会社製の Sodium Lauryl Sulfate(以下 SDS とする)を使用した。分子量は 288.38 である。溶液の作製方法は、AE 水溶液と同様である。また、この溶液は陰イオン性界面活性剤水溶液である。

### LAS 水溶液

ナカライテスク株式会社製の Laurylbenzenesulfonic Acid Sodium Salt(以下 LAS とする)を使用した。分子量は 348.5 である。溶液の作製方法は、AE 水溶液と同様である。また、この溶液は陰イオン性界面活性剤水溶液である。

### 洗剤水溶液

本研究では、二種類の洗濯用液体市販洗剤水溶液(ミヨシ石鹼製造株式会社製および花王株式会社製, 以下市販洗剤 A,B とする)を使用した。溶液の作製法は、溶媒に水道水を用い、あらかじめビーカーに作成する分の溶媒を用意する。その後全重量に対する濃度分の溶質を加えよく攪拌して実験を行った。

#### 2-1-3 各種溶液の分子量

各種溶質の分子量と分子の親水基(Hydrophilic Group)と疎水基(Lyophilic Group)の分子量を表 2-1 に示す。このように、それぞれの分子量は異なった界面活性剤となっている。また、親水基の分子量に差があり、疎水基は AE(10)、AE(23)、SDS、LAS が等しく、AE(20)と AE(100)が等しい分子量となっている。

表 2-1 界面活性剤の分子量

	Molecular weight	Hydrophilic Group	Lyophilic Group	Hydrophilic : Lyophilic
AE12(10)	626.86	457.53	169.33	2.70 : 1
AE12(23)	1199.54	1030.22	169.33	6.08 : 1
AE18(20)	1151.54	898.06	253.49	3.54 : 1
AE18(100)	4675.75	4422.26	253.49	17.45 : 1
BC	354.01	170.66	183.35	0.93 : 1
SDS	288.38	119.05	169.33	0.70 : 1
LAS	348.48	179.15	169.33	1.06 : 1

## 2-2 粘度測定(細管粘度計及び毛管動粘度計)

### 2-2-1 細管粘度計

測定に使用した細管粘度計を図 2-4 に示す。試験流体は、任意に流量を変えることが出来るシリンジ式ポンプにより供給され、十分に長い内径 0.97mm のステンレス製の細管内を通過させる。また、細管内では十分に発達した円管内層流が成立した位置に A と B 二つの圧力孔が設けてあり、その圧力孔に取り付けられた水銀マノメーターの水位差(圧力損失)を読み取る。A と B の距離は 250mm である。細管粘度計によって得られた圧力損失と流量から、ひずみ速度とせん断応力を算出し、両対数グラフに描く。描かれたグラフの傾きが構造粘度指数  $n$  であり、切片が擬塑性粘度  $m$  である。

図 2-5~2-9 にイオン交換水(IEW)、AE(23)0.01mol/L、BC0.5%、SDS0.5%、LAS0.01mol/L の測定結果を示す。測定時の液温は 17~18°C である。これらの濃度は、実験に使用する濃度より十分に高い濃度である。横軸はひずみ速度  $\dot{\gamma}$  [1/s]、縦軸はせん断応力  $\tau_w$  [Pa] である。これらのグラフから、どの溶液に対しても IEW と同じ傾きであり、ニュートン粘性(構造粘度指数  $n=1$ )を示している。このことから、実験で使用する流体の粘度は、以下に記す毛細管粘度計を使用することにした。

### 2-2-2 毛管動粘度計(ウベローデ粘度計)

実験で使用する溶液の動粘度を測定した毛管動粘度計を図 2-10 に示す。測定に使用した毛管動粘度計は、柴田科学器械工業株式会社製のウベローデ粘度計(SU)である。この粘度計は、試料は厳密に一樣である必要がなく、表面張力による差異の補正を必要としない。測定方法は、適当量の試料を粘度計内に入れ、測時球 G 内(標線  $m_1$  と  $m_2$  との間の量)の試料が毛細管を流出する時間を測定して、粘度を求める。ここで動粘度を  $\nu$  とすると、次式が成り立つ。

$$\nu = C_a \times t \quad (2-1)$$

＜第 2 章 供試流体および物性値＞

ここで、 $C_a$  は粘度計定数で粘度計毎に異なった値であり、 $t$  は規定された最小流出時間以上でなければならない。また、粘度 $\mu$ と動粘度 $\nu$ の関係は次のようになる。

$$\mu = \nu \times \rho \quad (2-2)$$

ここで、 $\rho$ は密度である。粘度計番号 0A 及び 0C で、最小流出時間は 380s 及び 300s、粘度計定数は、 $C_a=0.00311$  及び 0.00236(cSt/s)である。測定は、恒温槽によって試験流体の温度を一定に保ちながら行ない、連続した 2 回の測定結果の差が 0.2%以内に収まったら、温度を変えて測定する。15°C~25°C の温度範囲で数回測定することで、試験流体の動粘度の温度依存を調べることが出来る。実験値の整理には、本測定で得られた動粘度を使用した。



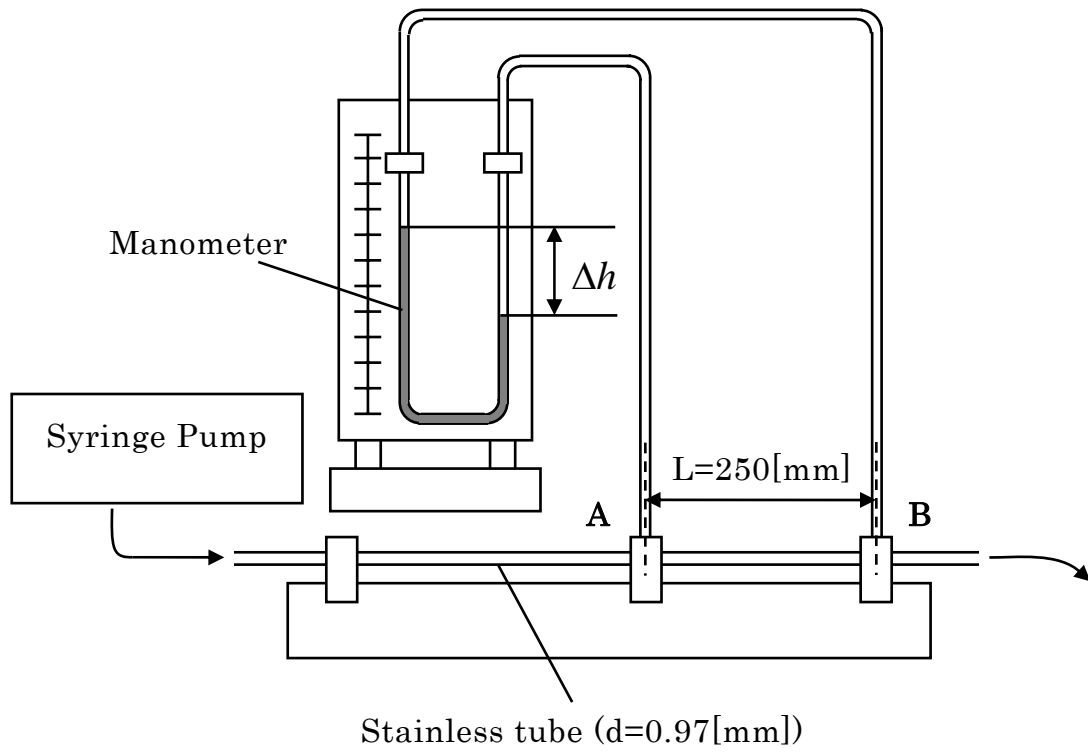


図 2-4 細管粘度計の概略

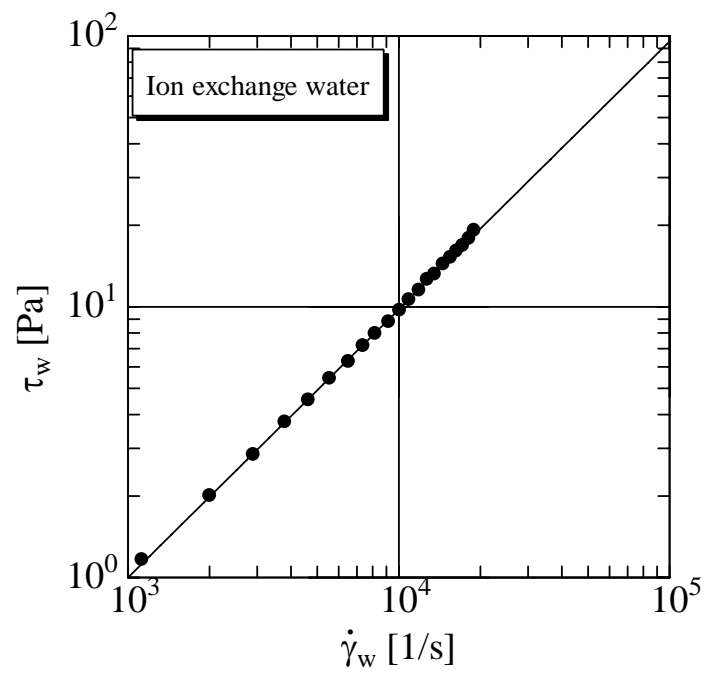


図 2-5 IEW のせん断応力

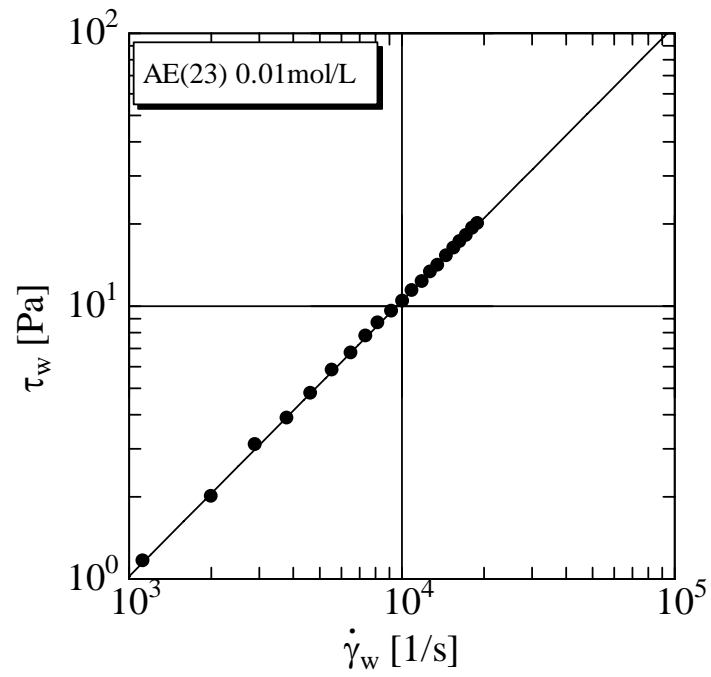


図 2-6 AE(23)0.00mol/L 水溶液のせん断応力

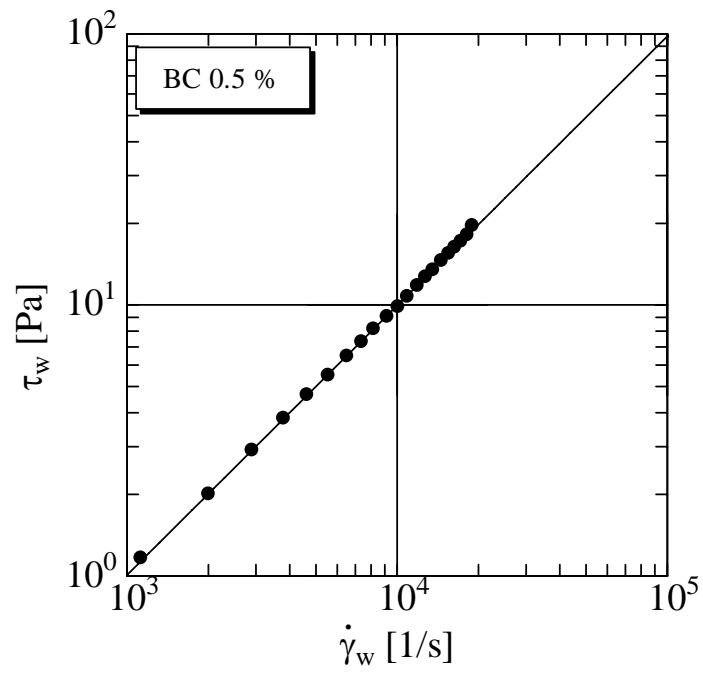


図 2-7 BC0.5%水溶液のせん断応力

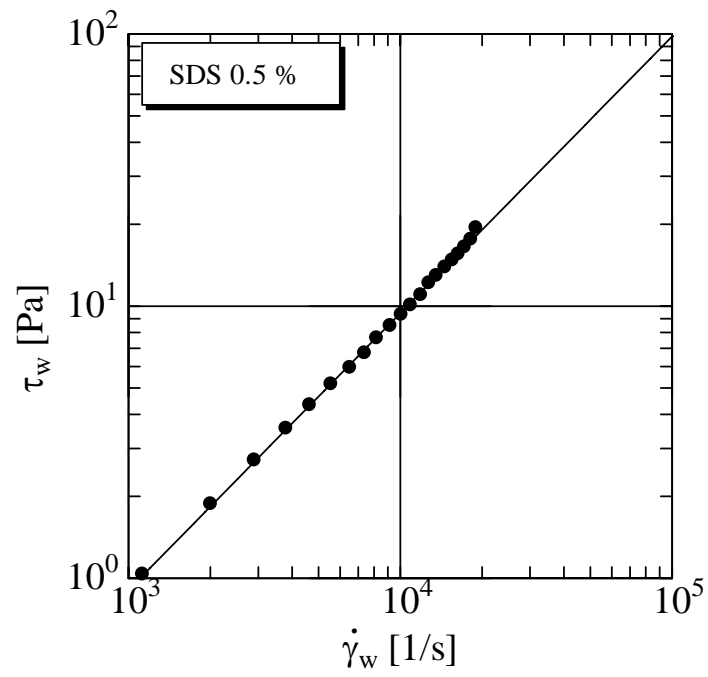


図 2-8 SDS0.5%水溶液のせん断応力

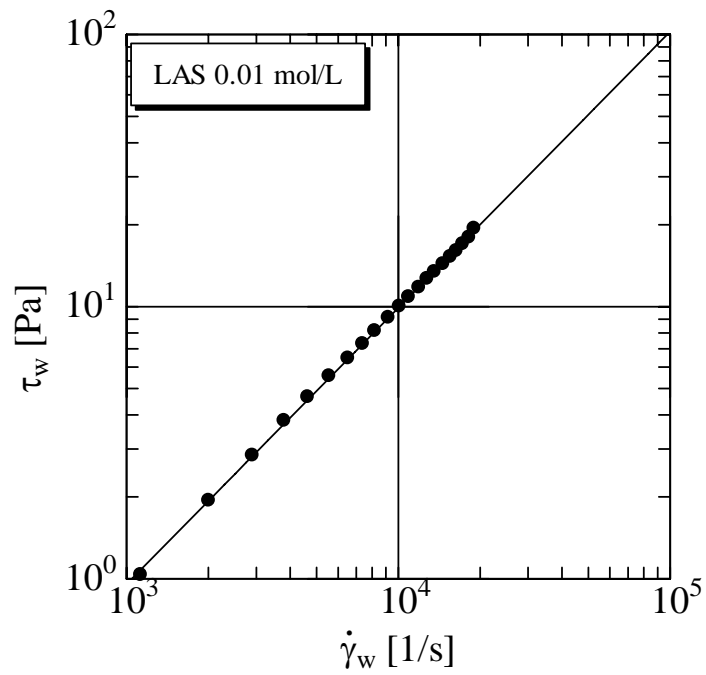


図 2-9 LAS0.01mol/L 水溶液のせん断応力

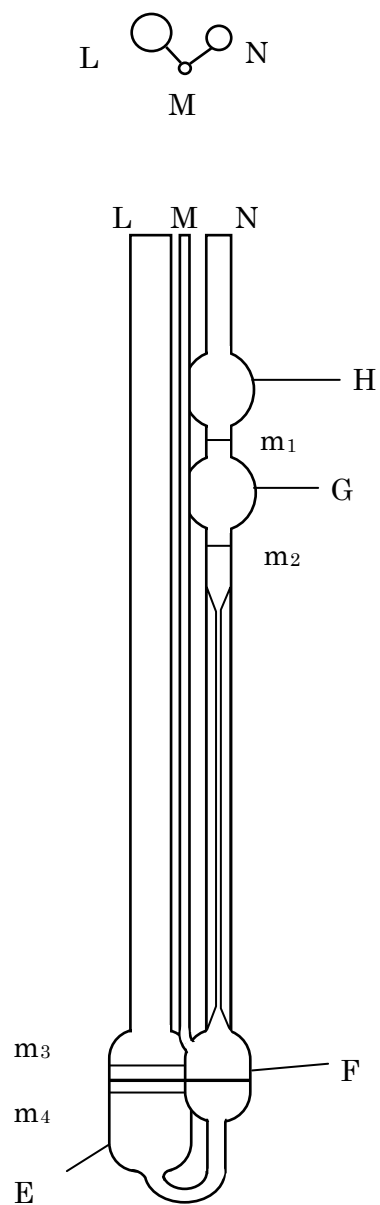


図 2-10 毛管動粘度計

### 2-3 静的表面張力の測定

各種溶液の比較のために、静的表面張力を求める必要がある。そこで、Du Nouy 円環法(リング法)を用いて試験流体の静的表面張力を測定した。測定原理、方法および測定結果を以下に記す。

リング法とは、電子天秤につるした円環を下げ、液面と円環の下端面が接触した状態から、徐々に円環を引き離していく測定法である。

今回用いた装置は、図 2-11 に示すように円環、引き上げに使う糸、引き上げに要した力を測定する電子天秤、試験流体を入れる為のシャーレ、シャーレを上下させるための Z 軸ステージで構成される。円環は真鍮製で、外半径  $r_1=7.75\text{mm}$ 、内半径  $r_2=7.50\text{mm}$  である。

測定は、シャーレに試験流体を満たし Z 軸ステージに載せ、Z 軸ステージを上昇させて液面と円環を接触させる。このとき Z 軸ステージのスケールの値  $h_1(\text{mm})$  を読む。次に、Z 軸ステージを徐々に下降させる。すると、円環下端面に付着した液膜が次第に引き伸ばされ、図 2-12 のような状態となりやがて破断する。このときの電子天秤の最大値  $P_1(\text{g})$ と、そのときの Z 軸ステージのスケール値  $h_2(\text{mm})$ を読み取る。ここで、引き上げられた液体の高さを  $h=|h_1-h_2|$ 、電子天秤の最大値を  $P_1(\text{g})=P(\text{N})$ と変換し、下記の式に代入することにより静的表面張力を算出する。

以下に示す式は、静的表面張力を求めるための式である。つまり、溶液が円環に作用する力  $[P]$  が、円環に引き上げられている液体に作用する重力による力  $[\pi(r_1^2-r_2^2)h\rho g]$  と液体の表面張力  $[2\pi(r_1+r_2)\sigma]$  との合力とつりあうので、

$$P = 2\pi(r_1 + r_2)\sigma + \pi(r_1^2 - r_2^2)h\rho g \quad (2-3)$$

となる。従って静的表面張力は、

$$\sigma = \frac{P}{2\pi(r_1 + r_2)} - \frac{(r_1^2 - r_2^2)}{2}h\rho g \quad (2-4)$$

となる。それぞれの記号は以下に示す。

$r_1$ : 円環の外半径(mm)	$\rho$ : 液体の密度( $\text{kg/m}^3$ )
$r_2$ : 円環の内半径(mm)	$\sigma$ : 静的表面張力( $\text{N/m}$ )
$g$ : 重力加速度( $\text{m/s}^2$ )	$h$ : 引き上げられた液体の高さ(mm)
$P$ : 円環を引き上げる最大の力(N)	

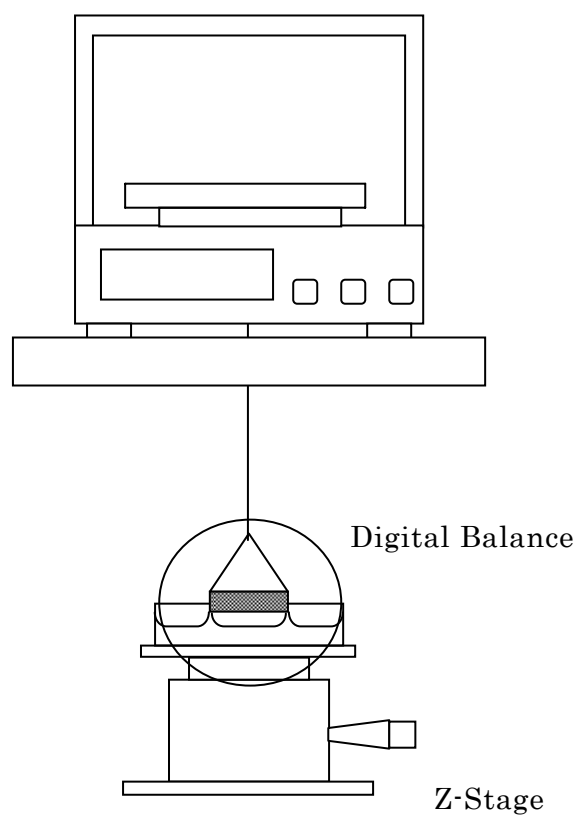


図 2-11 リング法測定装置

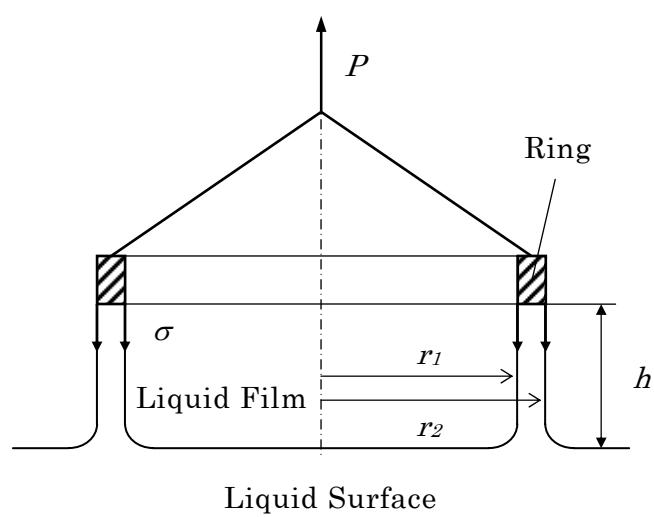


図 2-12 円環部概要

## 2-4 界面活性剤の静的表面張力

今回使用した界面活性剤の静的表面張力を図 2-13 と図 2-14 に示した。このグラフは、横軸を濃度  $C$ [ppm]、縦軸を静的表面張力  $\sigma$ [mN/m]としている。図 2-13 には水の静的表面張力の値も示してある。水の静的表面張力値は、Tap water(27°C)と IEW(27°C)共に 71[mN/m]を示している。界面活性剤水溶液の静的表面張力は、ある濃度を超えると静的表面張力が一定の値を示している。つまり、この濃度が臨界ミセル形成濃度(以下 C.M.C とする)となる。AE(23)水溶液(22°C)では濃度が 100ppm 付近、AE(10)水溶液(24°C)と AE(20)水溶液(15°C)では 50ppm 付近、AE(100)水溶液(17°C)では 80ppm 付近で C.M.C に到達している。BC 水溶液(16°C)は 400ppm 付近、LAS 水溶液(28°C)は 200ppm 付近、SDS 水溶液(18°C)は 500ppm 以上で到達している。洗剤 A(ミヨシ製)水溶液(図中 A)(19°C)の C.M.C は 500ppm 付近、洗剤 B(花王製)水溶液(図中 B)(21°C)の C.M.C は 100ppm 付近にある。

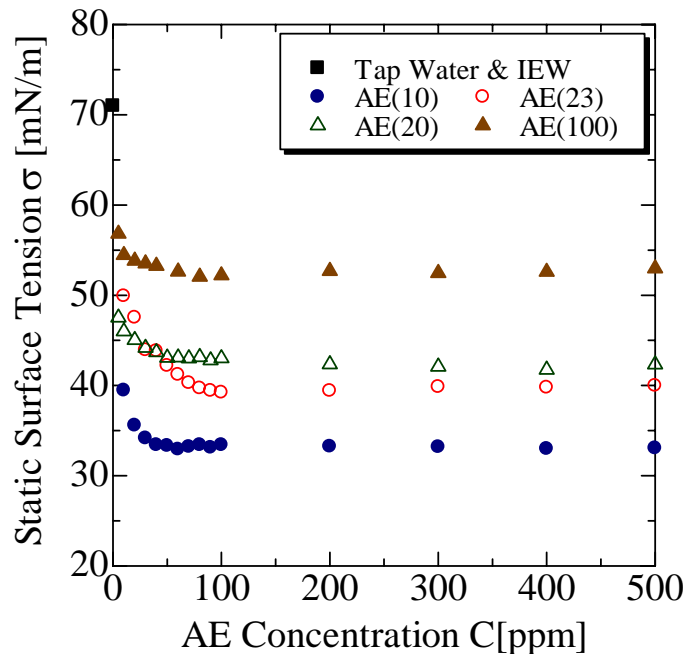


図 2-13 濃度毎に対する静的表面張力

(Tap Water(27°C), IEW(27°C), AE(10)(24°C), AE(20)(15°C),  
AE(23)(22°C), AE(100)(17°C)水溶液)

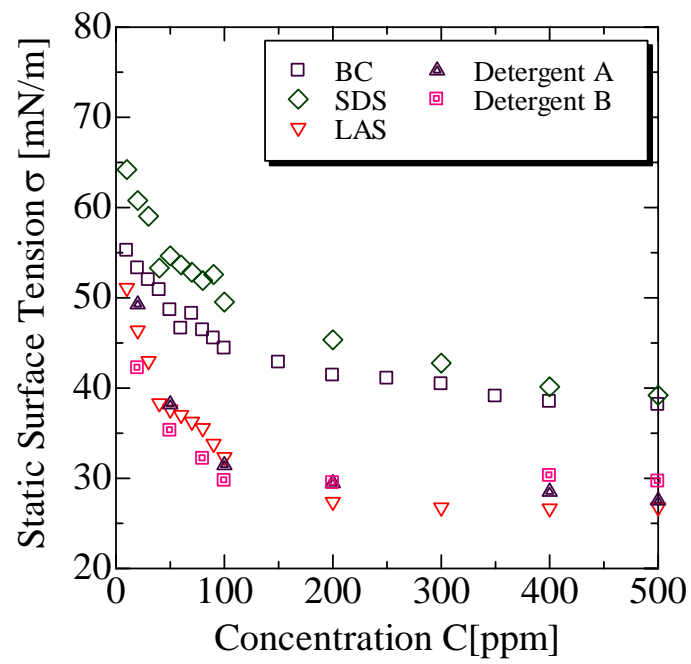


図 2-14 濃度毎に対する静的表面張力  
(BC(16°C), SDS(18°C), LAS(28°C), Detergent A(19°C),  
Detergent B(21°C)水溶液)



## 第3章 動的表面張力の測定における実験装置および実験方法

界面活性剤の動的表面張力を測定するため、溶液を低いレイノルズ数(液滴状)で細管から空中に流出させる。このとき、落下する直前の液滴の質量と細管から流出される溶液の平均流速を測定し、液滴に作用する力の釣り合いを用いて動的表面張力を求める。

### 3-1 実験装置

図 3-1 に、実験装置の概略を示す。本実験装置は、大別して流体供給部、流路部、撮影部から構成される。以下に各部の説明を記す。

#### 3-1-1 流体供給部

試験流体の供給にはヘッドタンクを用いた。ヘッドタンクを上下に移動することで、流量の調節を行う。タンクの容積は約 14L、表面積は約  $1300\text{cm}^2$  である。本実験は一回の測定・撮影が、数分で終了することから、一回の測定・撮影中のヘッドの変化は最大でも数 mm であり、これによる実験結果への影響はごく僅かであると言える。また、流量は細管から流出した液滴の一定時間内の質量を電子天秤で測定し、その後平均流量を求めた。

#### 3-1-2 流路部

図 3-2 に本実験で使用した流路の形状および寸法を示す。流路は透明の亚克力製の円柱で、内径約 40mm、外径約 50mm、長さ約 300mm の円筒である。また、流路の下流端面にフランジがあり、細管台座を取り付けられる。これにより、細管の種類を変えることができる。流路は、XYZ ステージ上の亚克力製流路台座に鉛直下向きに取り付ける。これにより、撮影時のピント合わせ・位置決めを容易に行うことができる。使用した細管の寸法を表 3-1 に示す。既製のステンレス製円管を切断して用いている。細管の長さは、流れがポアズイユ流れとなるよ

### ＜第3章 動的表面張力の測定における実験装置および実験方法＞

う十分長くとした。細管は、強度や顕微鏡との干渉などの問題がないので、台座は厚さ 5mm、一辺 80mm の正方形の亚克力製平板に取り付けてある。

#### 3-1-3 撮影部

落下する液滴の撮影には、ユニバーサルスタンド P に取り付けた株式会社ニコン製の実体顕微鏡 SMZ-U に、日立電子株式会社製 HV-C205 の CCD カメラを取り付け使用する。表 3-1 に細管寸法の仕様を示す。動画の記録は、CCD カメラの出力から直接パーソナルコンピュータのアナログ入力に接続し、リアルタイムで画面を見ながら記録した。

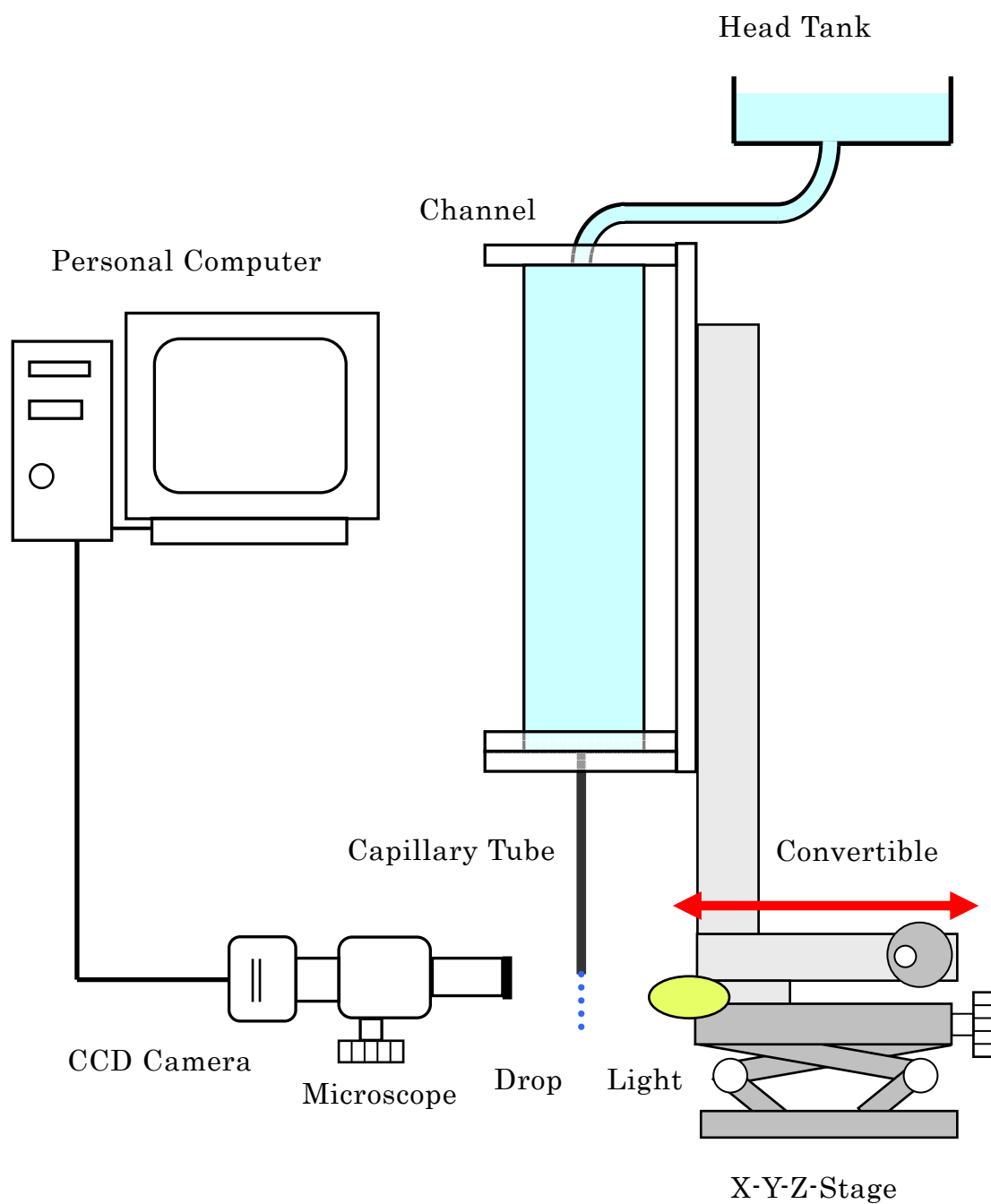


図 3-1 実験装置概略

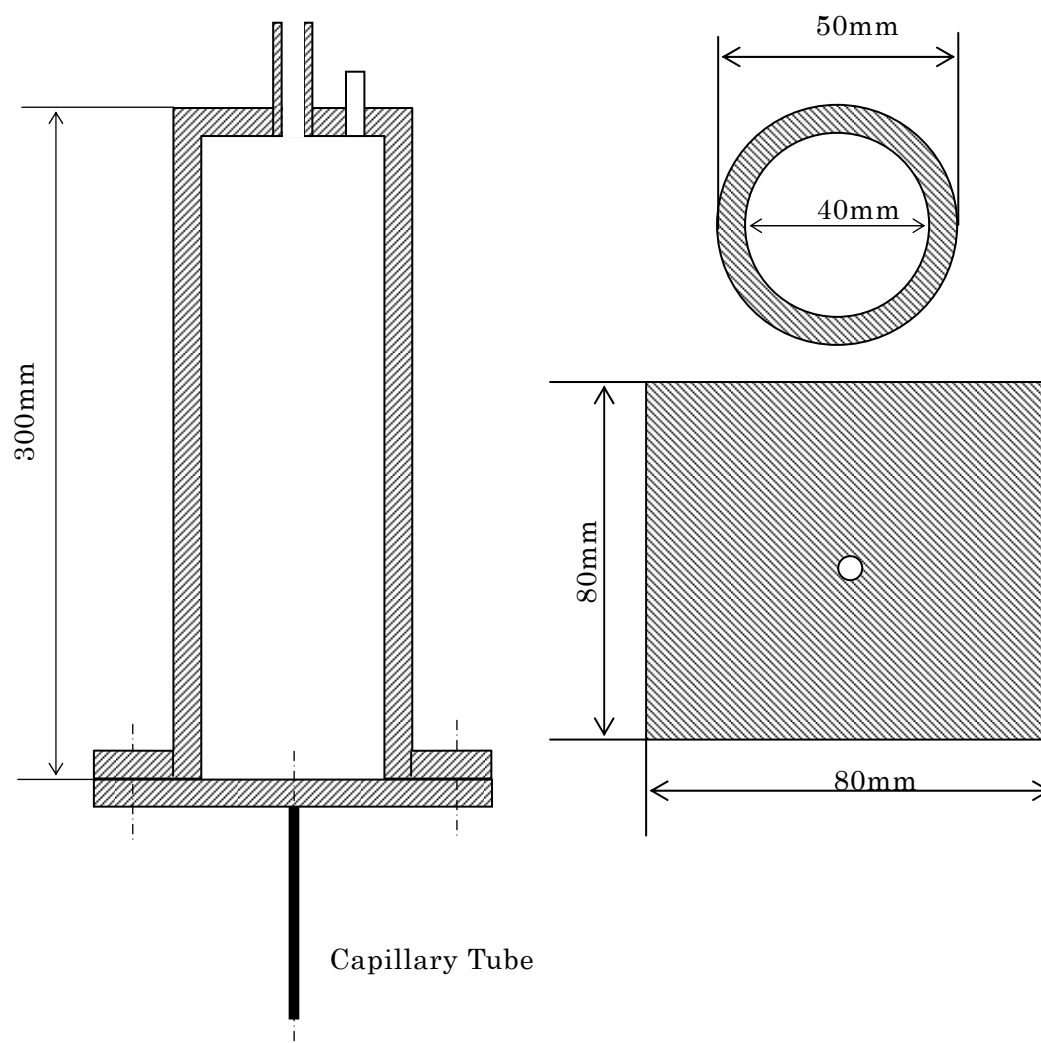


図 3-2 流路の概略図

表 3-1 細管寸法

外径 D(mm)	内径 d(mm)	肉厚比 $(D-d)/2d$	長さ L(mm)	長さ比 $L/d$
0.405	0.270	0.25	52.4	194.1
0.547	0.311	0.38	65.4	210.3
0.656	0.538	0.11	97.9	182.0
0.963	0.850	0.07	131.8	155.1
1.407	1.034	0.18	222.5	215.2
1.80	1.40	0.14	313.8	224.1

## 3-2 液滴落下による実験方法と算定式

### 3-2-1 実験方法

初めにヘッドタンク内の試験流体を流し、流路及び導管を試験流体で満たす。その後、細管を取り付け、導管・流路・細管内の気泡を抜き、流路をステージに固定し液滴を細管から流出させる。ヘッドタンクの高さを変えることで流量を調節し、実験を行う。流量を徐々に増やし、その都度、比較のために液滴状況を CCD カメラによって撮影する。

落下する液滴を約 60s ビーカーに採取し、電子天秤で量ることにより質量流量、平均流速を測定する。その際、落下する液滴総数を数えておくことにより、一滴あたりの質量、液滴の生成周期を求めることができる。しかし、流速が上がると目測では数えることができない。この場合は、実験終了後に録画した液滴の落下する動画を用いて、液滴が落下した瞬間から液滴がまた形成され落下するまでの動画のコマ数より、液滴質量を求める。

### 3-2-2 動的表面張力の算定

ここでは、実験から求めた液滴質量と落下速度から動的表面張力を求める式、及び動的表面張力を整理するための表面年齢を求める算定式を示す。

#### 動的表面張力の算定式の導出

変形速度テンソルは、一般に次のように表される。

$$\mathcal{E}_{ij} = \frac{1}{2} (v_{j,i} + v_{i,j}) \quad (3-1)$$

ここで、カンマ(,)は共変微分を表す。

十分に発達した円管内流れにおいて、円筒座標系をとると速度場は次のように表される。

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_r \\ V_\theta \\ V_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ V_z(r) \end{pmatrix} \quad (3-2)$$

従って、変形速度テンソルは、

$$\mathbf{\dot{\epsilon}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dot{\gamma} \\ 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3-3)$$

となり、ひずみ速度は、

$$\dot{\gamma} = \frac{dV_z(r)}{dr} \quad (3-4)$$

となる。流体がべき乗則流体であると仮定すると、せん断応力とひずみ速度の関係は、

$$\tau_{rz} = m \dot{\gamma}^n \quad (\dot{\gamma} > 0) \quad (3-5)$$

となる。ここで、 $m$  は擬塑性粘度、 $n$  は構造粘度指数で、流体固有の物性値である。本研究では、ニュートン粘性を有する流体を扱うため、最終的に  $n=1$  となっている。一方、任意の半径におけるせん断応力と圧力の釣り合いから、

$$\tau_{rz} = \frac{r \Delta p}{2 \Delta z} \quad (3-6)$$

従って、

$$\frac{\tau_{rz}}{\tau_w} = \frac{r}{R} \quad (3-7)$$

が成り立つ。ここで、 $\tau_w$  は壁面せん断応力である。式(3-4)、(3-7)を式(3-5)に代入し、 $r=R$  で  $V_z=0$  の境界条件で  $r$  について積分すると、速度  $V_z$  は、

$$V_z = \frac{n}{n+1} \left( \frac{\tau_w}{m} \right)^{\frac{1}{n}} R \left\{ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right\} \quad (3-8)$$

となり、これを  $r$  で積分することにより流量  $Q$  は、

$$Q = 2\pi \int_0^R r V_z dr = \frac{n}{3n+1} \left( \frac{\tau_w}{m} \right)^{\frac{1}{n}} \pi R^3 \quad (3-9)$$

となる。また、平均流速  $V_m$  は、

$$V_m = \frac{Q}{\pi R^2} = \frac{n}{3n+1} \left( \frac{\tau_w}{m} \right)^{\frac{1}{n}} R \quad (3-10)$$

であり、この二つの式から、流量と平均流速が求まる。ここで、式(3-10)を式(3-8)に代入すると流速  $V_z$  は、

$$V_z = \frac{3n+1}{n+1} V_m \left\{ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right\} \quad (3-11)$$

ここで、本研究では、ニュートン粘性を有する流体を扱うため、 $n=1$  であるため、流速  $V_z$  は以下のように表すことが出来る。

$$V_z = 2V_m \left\{ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right\} \quad (3-12)$$

この研究では、細管から流出する液体によって形成される液滴に関する運動量方程式を基に動的表面張力の算定式を導く。一般的に、ある検査体積に流入流出する液体について、運動量方程式は次のように書ける。

$$F_s + \int_{C.V.} B dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_{C.V.} V \rho dV + \int_{C.S.} V \rho V \cdot dA \quad (3-13)$$

左辺第一項目の  $F_s$  は検査面に直接加わる力(圧力と表面張力)、第二項目は検査体積中の液体に作用する自重、右辺第一項目は検査体積内の流体の運動量の時間変化、第二項目は検査面積を出入りする流体の運動量変化を表している。式(3-13)からこの実験における動的表面張力を算出するために、液滴に対する式(3-13)の各項の大きさを考察する。

始めに、細管との接触角による表面張力について考える。図 3-3 は落下直前の液滴を模式的に表したものである。 $D$ 、 $d$  はそれぞれ細管外径および内径、 $\gamma$  は動的表面張力、 $M$  は液滴の質量である。落下直前の液滴は、写真観察(図 4)から分かるように表面張力による力で細管外壁に接触角がほぼ 180 度で繋がっている。そのため、液滴に加わる表面張力は  $\pi D \gamma$  となる。

次に、左辺第二項の重力により液滴に鉛直下向きにかかる力は、液滴が切れる

＜第3章 動的表面張力の測定における実験装置および実験方法＞

直前について考えるため、 $Mg$ で表される。ここで、 $M$ は液滴質量、 $g$ は重力加速度である。

また、右辺第二項の検査面に流入する運動量については、細管内流れを層流として次のように表される。

$$\int_0^d \rho V_z^2 2\pi r \cdot dr = \frac{4}{3} \rho Q V_m \quad (3-14)$$

ここで、 $\rho$ は液体の密度である。

右辺第一項の検査体積内の運動量の時間変化率を厳密に算定することは困難であるので、ここでは以下のように概算する。

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{C.V.} V \rho dV = \rho Q \frac{D_d}{T} \quad (3-15)$$

$D_d$ は落下直前の液滴直径、 $T$ は液滴が最大直径になるまでの時間である。ここで、水を用いた細管内径 0.27[mm]の実験で得られた値を代入する。 $Re=92$ で液滴の生成周期  $T$ が 0.41[s]、 $D_d$ は 2.9[mm]程度であり、このときの流速  $V_d$ は 7.0[mm/s]となる。各  $Re$ 数の場合におけるそれぞれの値を表 3-2 に示し、時間変化率の項と他の項について比較を行う。重力による項の値は  $Mg$ 、検査面に流入する運動量の項は(3-14)式、時間変化率の項は(3-15)式より求め、これらの数値を比較する。その結果、 $Re=5.6$ では時間変化率の項は他項と 2 桁オーダーの差があり、液滴に関する運動量に影響を与えないことが見て取れる。そのため、運動量の式から時間変化率の項を無視しても良い。また、速度が速くなるにつれて、左辺第二項と右辺第二項が 1:1 の割合になっている。

最後に、検査面に加わる力について考える。管や矩形流路から流出する液体について、出口付近の圧力を測定した数値解析<sup>(49-50)</sup>がなされており、圧力は出口の場所によって一定ではないことが分かる。本実験では、細管出口が大気中に液滴として放出しており、自由境界面を持つ。そのため、液滴上端部を液柱とすると、大気圧と溶液内の圧力差は曲率半径を  $R'$ として、 $P-P_0=\gamma/R'$ となる。ただし、 $P$ は境界面での圧力、 $P_0$ は大気圧である。この圧力差の式には求めるべき  $\gamma$ が入っており、この積分によって動的表面張力を算出することは難しい。また、細管中心部と細管壁際及び大気圧下での圧力をはっきりと表すことが出来ないため、まず圧力の項を無視した運動量方程式によって圧力の影響について考察する。そこで、



圧力を除いた運動量の釣り合いの式を求めると以下の式が得られる。

$$\int_0^d \rho V_z^2 2\pi r \cdot dr = -Mg + \pi D\gamma \quad (3-16)$$

式(3-11)、を(3-16)に代入し左辺の積分を行うと、

$$\frac{3n+1}{2n+1} \rho \frac{\pi d^2}{4} V_m^2 = -Mg + \pi D\gamma \quad (3-17)$$

となる。ここでニュートン流体の場合、 $n=1$  ということから、式(3-17)を動的表面張力で整理すると、

$$\gamma = \left( \frac{4}{3} \rho V_m^2 + \frac{4Mg}{\pi d^2} \right) \frac{d^2}{4D} \quad (3-18)$$

となり、(3-18)式から動的表面張力 $\gamma$ を求める。

この式を使用し、細管の径を変えた AE(23)100ppm と LAS100ppm の実験結果を図 3-4 と 3-5 に示す。縦軸は動的表面張力 $\gamma$ [mN/m]、横軸は表面年齢 T[sec]である(3-2-4)。表面年齢とは、液面が形成されてからどれくらいの時間が経過したかを表している。

図 3-4 と 3-5 で示されるように、溶液種類によらず細管の径を変えても動的表面張力はほぼ同じ値を示している。仮に圧力項の影響が大きいならば、 $P-P_0=\gamma/R$  からわかるように、式(3-18)で求めた $\gamma$ に管径の差が出るはずである。しかるに、管径とは無関係に $\gamma$ が求まっている。この結果から、細管から流出する圧力の影響は小さいと考察され、動的表面張力を測定する算定式には、圧力を無視しても良いと言える。このため、式(3-18)をこの実験で使用する動的表面張力の算定式とする。

### 3-2-3 レイノルズ数の測定

それぞれの溶液における実験結果からレイノルズ数を求め、それを細管から流出する液滴の比較に扱う。今回は、動画から採取した画像の比較を行う際に使用した。

以下に、レイノルズ数を求める式を示す。今回の実験は、非ニュートン粘性流体ではないため、一般化レイノルズ数は使用していない。

$$Re = \frac{\rho V_m d}{\mu} \quad (3-19)$$

ここで、それぞれの記号は、以下のようになっている。

$Re$  : レイノルズ数  
 $\rho$  : 密度  
 $V_m$  : 細管通過時の平均流速  
 $d$  : 細管内径  
 $\mu$  : 粘度

#### 3-2-4 表面年齢の算定法

表面年齢は、液面が形成されてからどれくらいの時間が経過したかを表している。本実験の場合は、液滴の生成周期となっている。そのため、実験で行っている液滴の測定時間を液滴の総数で割ることによって、表面年齢  $T$  を求める。すなわち、

$$T = \frac{t}{S} \quad (3-20)$$

ここで、一回の測定による液滴総数を  $S$ 、実験における測定時間を  $t$  とする。

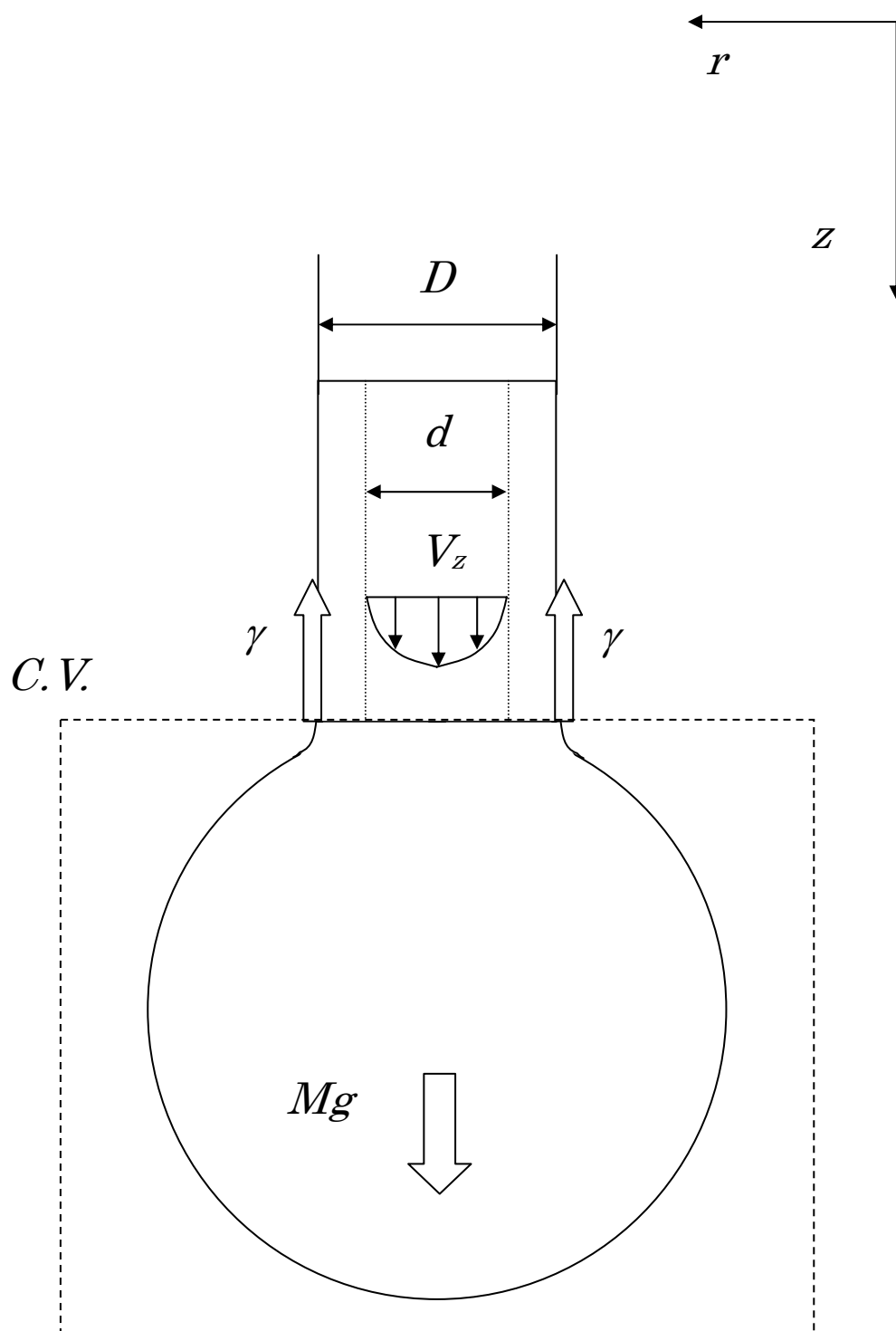


図 3-3 落下直前の液滴

表 3-2 式(3-13)の各項の比較

	$Mg$ [N]	$4/3\rho QV_m$ [N]	$\rho QD_d/T$ [N]	
$d=0.27$ [mm] $Re=5.6$ [-] $V_m=21.0$ [mm/s]	$7.8\times 10^{-5}$	$3.4\times 10^{-8}$	$D_d$ [mm]	2.4
			$T$ [s]	6.7
			$4.3\times 10^{-10}$	
$d=0.27$ [mm] $Re=92$ [-] $V_m=343.3$ [mm/s]	$7.5\times 10^{-5}$	$9.0\times 10^{-6}$	$D_d$ [mm]	2.9
			$T$ [s]	0.4
			$1.4\times 10^{-7}$	
$d=0.27$ [mm] $Re=190$ [-] $V_m=705.8$ [mm/s]	$4.5\times 10^{-5}$	$3.8\times 10^{-5}$	$D_d$ [mm]	1.8
			$T$ [s]	0.1
			$6.7\times 10^{-7}$	

<第3章 動的表面張力の測定における実験装置および実験方法>

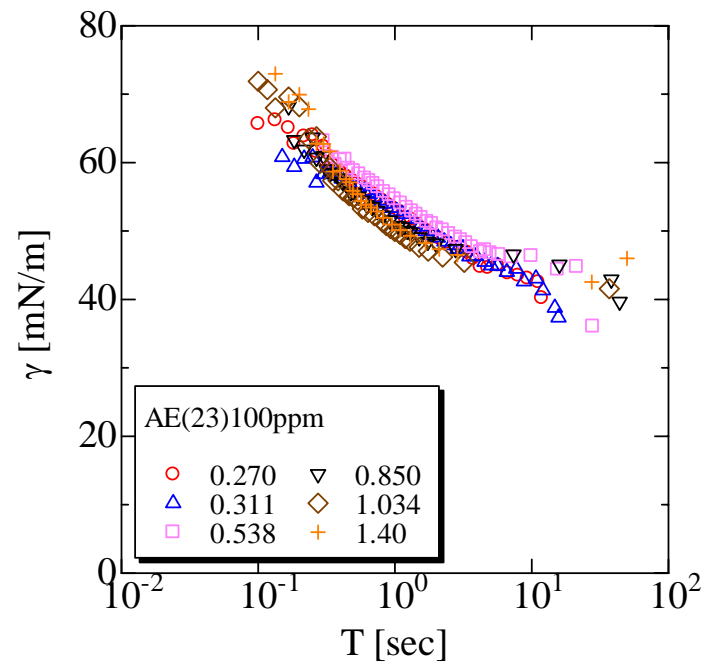


図 3-4 AE(23)100ppm 水溶液の動的表面張力

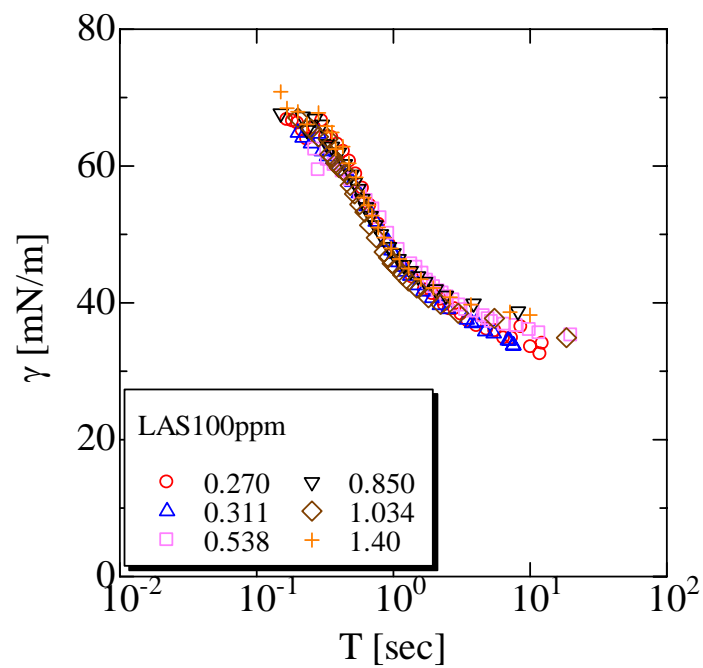


図 3-5 LAS100ppm 水溶液の動的表面張力

## 第4章 液滴落下法による実験結果および考察

実験によって得られた値を、細管の内径、溶液の濃度によって整理する。また、グラフを規格化することによって、溶液の種類によっても比較検討を行う。

### 4-1 液滴の挙動

界面活性剤水溶液を使用した本実験においては、細管から流出する界面活性剤が液体面と気体面の界面に揃い、単分子膜を形成している。このことが表面張力に影響を与えており、本実験のように溶液を常に液滴に供給している状態では表面張力は動的表面張力となる。この動的表面張力の変化を見るために、液滴の生成過程について知る必要がある。

液滴の挙動について CCD カメラを用いて撮影した画像を水道水(以下の図およびグラフにおいて Tap Water とする)、AE100ppm 水溶液と LAS100ppm 水溶液の場合について記す。図 4-1~4-6 は、CCD カメラを用いて撮影した映像から取り込んだ画像である。ここで示した液滴の画像は、細管内径 0.270mm のものとした。図 4-1,4-2,4-3 の画像は、(1)~(5)の順で時間経過を示しており、液滴ひとつが落下する連続写真となっている。また、図 4-4,4-5,4-6 は、液滴から液柱に変化する画像を記載している。

図の 4-1,4-2,4-3 で示されるように、溶液は画像の上方から細管に流入し、細管出口から液滴となって流出する。細管内部から流出する溶液は、定常な流れで緩やかに流出し続けているので、液滴が次第に大きくなっていく。液滴が落下した直後(1)では、ひとつ前の液滴が落下した際に完全に落下することが無かった残留溶液が細管に残っており、細管に半球状で付いていることが見えた。この後、ヘッドタンクから供給された液体により液滴は(2)~(4)のように、3 秒後、6 秒後と徐々に大きさを増し、8 秒後に落下して(1)へと戻る。これらの画像から示されるように、液滴が大きくなるにつれて、ほぼ球形でつながっていた液滴が、接続面では細管の外径と滑らかにつながり始める。落下する際には、細管と液体は細管の外径で直線状につながっていることが見て取れた。これは、Tap Water のみならず界面活性剤水溶液においても同様の結果となっていた。

#### ＜第4章 液滴落下法による実験結果および考察＞

図4-4,4-5,4-6は、液滴が液柱に変化する前後の  $Re$  数が高い場合の画像である。

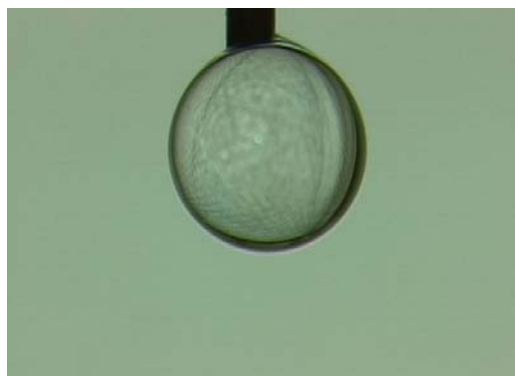
(1)のように、細管から流出する液体が速い場合、液滴は球形を保たずに不規則な形になっている。そのため、液滴の一つ一つを選別することが難しい。これ以上の速度になると、一つ一つの液滴が連なってしまう、(2)のような液柱へと変化してしまう。

図4-7,4-8,4-9は、横軸にレイノルズ数  $Re[-]$ 、縦軸に液滴質量  $M[mg]$ をとったグラフである。図4-7には、Tap Water による結果を示した。レイノルズ数によって液滴の質量は  $10^2$  付近まで大きく変化せず、その後下降している。この下降原因は、画像でも示した不規則な形の液滴によるものが原因である。AE100ppm 水溶液と LAS100ppm 水溶液におけるグラフを図4-8と4-9に示した。界面活性剤における液滴の質量は、Tap water とは異なっており、レイノルズ数が大きくなるにつれて液滴質量が一旦上昇し、下降していることがわかる。細管直径が大きいものでは、レイノルズ数が大きくなるほど、すなわち流れが速いものほど質量の上昇幅が大きく、下降も顕著に現れる。この下降現象は、 $Re=100$  を越えたあたりから、どの溶液でも生じ始めている。Tap Water と界面活性剤水溶液両者共に見られた液滴質量の下降原因としては、細管から流出する溶液が完全に液滴を形成させる前に、次から次へと流れ出てくるため、不規則な形の液滴になり、一滴の質量を支えるための表面張力の力より運動量が勝ることが原因であると思われる。また、グラフから溶液毎における液滴質量の変化を見て取ることができる。これは、実験画像から見てもわかるように、溶液によって若干ではあるが液滴の大きさが異なっている。界面活性剤水溶液の液滴のほうが Tap Water の液滴質量より小さいことを見て取ることができる。このことから、液滴の大きさの違いは液体中に存在する、界面活性剤によるものであると考えられる。

<第4章 液滴落下法による実験結果および考察>



(1) 落下直後



(2) 3 秒後



(3) 6 秒後

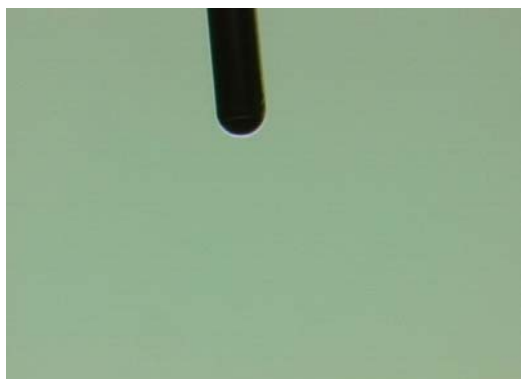


(4) 8 秒後 落下直前

図 4-1 液滴の生成時間による変化  
(Tap Water(16.2°C),  $d=0.270\text{mm}$ ,  $Re=4.3$ )



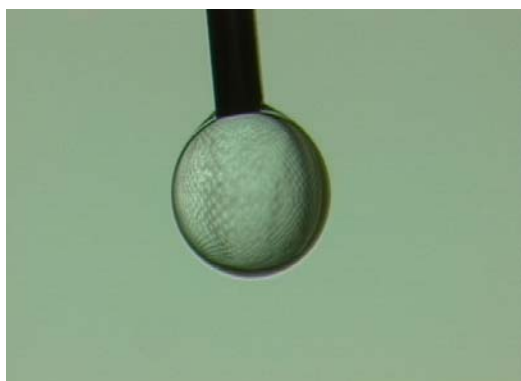
<第4章 液滴落下法による実験結果および考察>



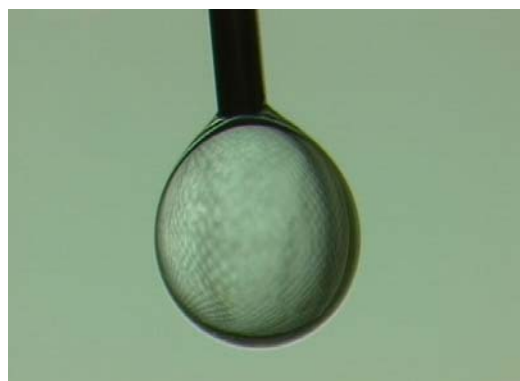
(1) 落下直後



(2) 3 秒後



(3) 6 秒後



(4) 9 秒後



(5) 12 秒後 落下直前

図 4-2 液滴の生成時間による変化  
(AE100ppm(13.7°C),  $d=0.270\text{mm}$ ,  $Re=1.7$ )

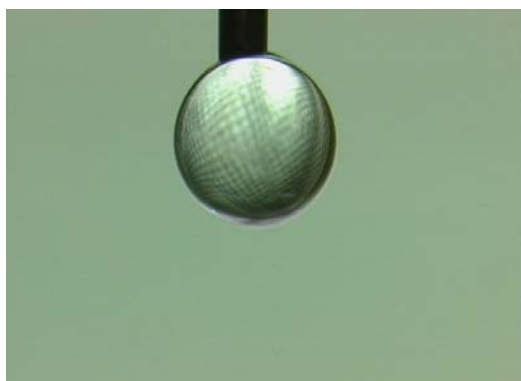
<第4章 液滴落下法による実験結果および考察>



(1) 落下直後



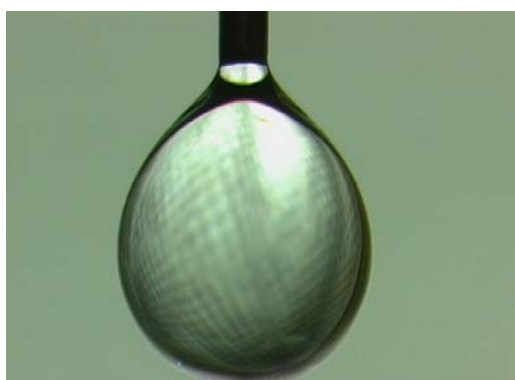
(2) 3 秒後



(3) 6 秒後



(4) 9 秒後



(5) 12 秒後 落下直前

図 4-3 液滴の生成時間による変化  
(LAS100ppm(16.5°C),  $d=0.270\text{mm}$ ,  $Re=1.7$ )

<第4章 液滴落下法による実験結果および考察>

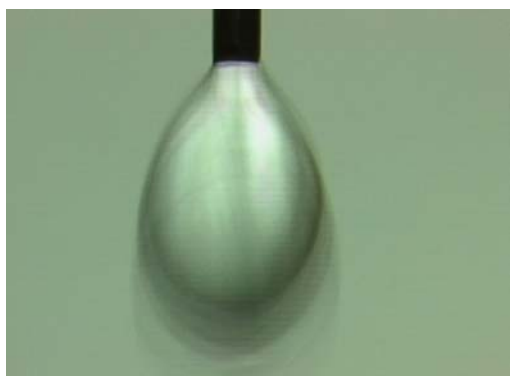


(1)  $Re=190.6$



(2)  $Re=197.1$

図 4-4 液滴から液柱 (Tap Water(16.2°C),  $d=0.270\text{mm}$ )



(1)  $Re=166.7$



(2)  $Re=172.7$

図 4-5 液滴から液柱 (AE100ppm(13.7°C),  $d=0.270\text{mm}$ )



(1)  $Re=192.6$



(2)  $Re=216.2$

図 4-6 液滴から液柱 (LAS100ppm(16.5°C),  $d=0.270\text{mm}$ )

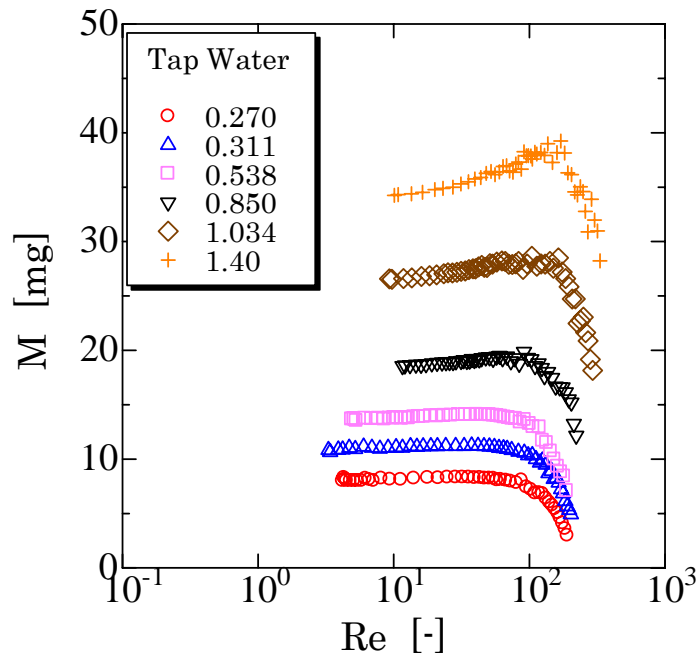


図 4-7 レイノルズ数に対する液滴質量 Tap Water  
( $d=0.270(16.2^{\circ}\text{C})$ ,  $0.311(16.2^{\circ}\text{C})$ ,  $0.538(16.5^{\circ}\text{C})$ ,  $0.850(17.0^{\circ}\text{C})$ ,  
 $1.034(15.4^{\circ}\text{C})$ ,  $1.40(17.0^{\circ}\text{C})$ )

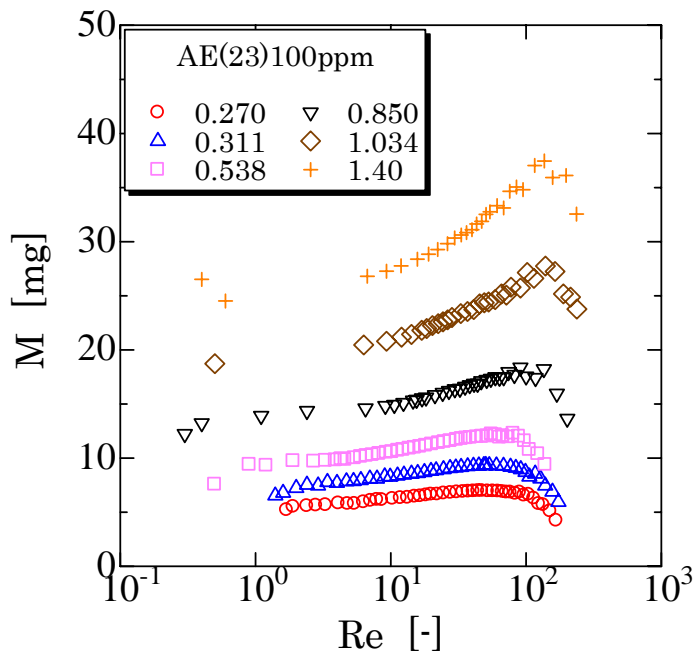


図 4-8 レイノルズ数に対する液滴質量 AE(23)100ppm  
( $d=0.270(13.7^{\circ}\text{C})$ ,  $0.311(16.3^{\circ}\text{C})$ ,  $0.538(15.4^{\circ}\text{C})$ ,  $0.850(14.3^{\circ}\text{C})$ ,  
 $1.034(14.5^{\circ}\text{C})$ ,  $1.40(14.4^{\circ}\text{C})$ )

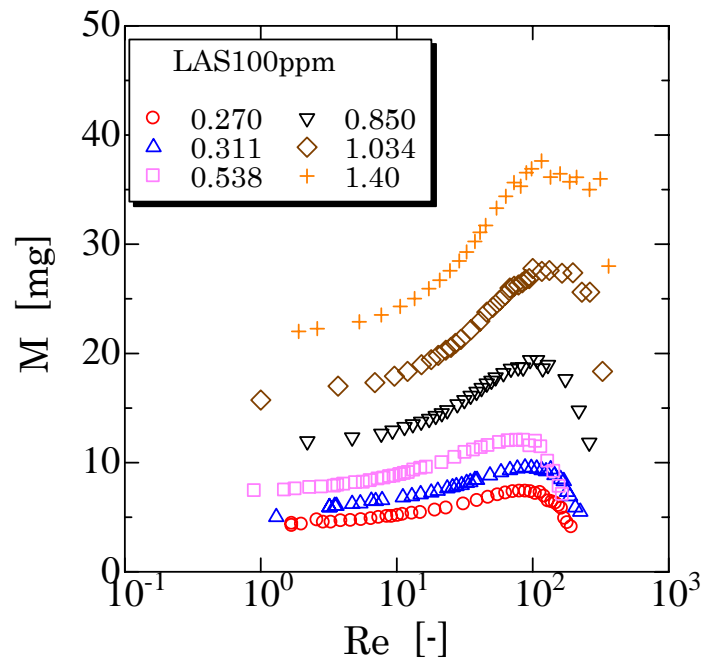


図 4-9 レイノルズ数に対する液滴質量 LAS100ppm  
 (d=0.270(16.5°C), 0.311(17.0°C), 0.538(17.0°C), 0.850(18.3°C),  
 1.034(19.4°C), 1.40(16.5°C))

## 4-2 動的表面張力の実験結果

各種溶液の動的表面張力の実験結果を細管の内径毎に示す。

### 4-2-1 動的表面張力と静的表面張力の等しい流体

動的表面張力と静的表面張力の等しい液体の代表として、水(Tap water 及び IEW)を用いた。図 4-10 に Tap water、図 4-11 に IEW における動的表面張力の結果を示している。縦軸は動的表面張力 $\gamma$ をとり、横軸は表面年齢  $T$  をとっている。この二つのグラフに一本の横線が引かれているが、この線は Tap water と IEW における静的表面張力(71mN/m)を示した線である。また、それぞれのプロットは図に示した通り、細管の内径によるものである。これらのグラフから、Tap water と IEW の動的表面張力は同程度の動的表面張力を示していることが分かった。

水の動的表面張力は、静的表面張力と等しいことを述べたが、図 4-10,11 共に細管の内径毎にずれが生じている。また、細管の径によって表面年齢の測定範囲が変わっているが、これは細管の径が大きいほど周期の遅い液滴を生成することが難しいためである。細管の内径 0.270mm、0.311mm と 0.538mm は、ほぼ同じ結果が出ているといえる。またグラフ全体から、表面年齢の小さい  $10^{-1}$ sec を頂点として、表面年齢が小さくなるにつれて動的表面張力が内径によらず下降している。しかし、細管径 1.40mm では、表面年齢が小さくなるにつれて $\gamma$ は上昇しており、表面年齢が大きくなるにつれて $\gamma$ は下降している。内径が 0.850mm 以上のものは、 $T$ が 1[sec]のオーダーで $\gamma$ が急に小さくなり、Tap water と IEW の静的表面張力から 10mN/m 程低くなっている。

### 4-2-2 界面活性剤水溶液

界面活性剤として、図 4-12 に AE(23)100ppm 水溶液、図 4-13 に LAS100ppm 水溶液、図 4-14 に BC100ppm 水溶液、図 4-15 に SDS 水溶液の結果を示している。縦軸は動的表面張力 $\gamma$ 、横軸は表面年齢  $T$ をとっている。このグラフにおいても細管の内径毎にプロットしている。また、それぞれのグラフ内に二本の線が引

#### <第4章 液滴落下法による実験結果および考察>

かれている。上部の実線は本実験装置によって測定された **Tap water** における静的表面張力値(68mN/m)であり、下部の実線はリング法によって求められた各種溶液における静的表面張力値である。今回使用した界面活性剤水溶液の溶媒は **Tap water** であるため、界面活性剤の影響を受けないと考えられる流速の速いところでは、**Tap water** の表面張力値に近づき、流速の遅いところでは静的な状態になり界面活性剤水溶液の静的表面張力値に近づくと考えられる。

これらのグラフからわかるように、細管の径に因らずどの界面活性剤水溶液においても、表面年齢  $T$  が小さいところでは **Tap water** の表面張力に近づき、表面年齢が大きくなると界面活性剤水溶液の静的表面張力に近づいている。液滴の生成速度を早くすると、界面活性剤の影響を受ける長周期から、動的な状態の短周期になり、それにつれて界面活性剤水溶液の静的表面張力値から **Tap water** の表面張力値に近づいていると言える。

#### 4-2-3 界面活性剤水溶液の濃度毎の比較

図 4-16~4-23 は、AE(23)水溶液 10ppm~10000ppm の各濃度における実験結果である。これらのグラフから、濃度に因らず表面年齢の小さいところでは **Tap water** の表面張力値に近づき、表面年齢の大きいところでは各種濃度の静的表面張力値に近づいていくことが見て取れた。しかし、濃度の高い図 4-22 と 4-23 では、表面年齢の小さいところでも **Tap water** の値に到達していない。これは、上図に示す濃度は AE(23)水溶液の C.M.C を過ぎており、液体表面に十分な界面活性剤分子が存在しているため、速度の速い(表面年齢の低い)ところでも界面活性剤の影響を受け、動的表面張力値が **Tap water** の表面張力に到達していないと考えられる。

図 4-24 は、AE(23)水溶液の各濃度を一つのグラフにまとめた図である。縦軸は動的表面張力 $\gamma$ 、横軸は表面年齢  $T$  をとっている。このグラフでは、溶液の濃度毎にプロットし、細管内径は 0.270[mm]である。また、グラフ内の上部の実線は **Tap water** における表面張力値、下部の実線と点線(プロットと同色)は各種溶液濃度における静的表面張力値を示している。このグラフからわかるように、濃度が低い溶液から高い濃度になるにつれて、同表面年齢において動的表面張力は段階的に

小さくなっている。

### 4-3 無次元動的表面張力差の比較

ここでは、動的表面張力を同一のグラフで比較しやすくするために、動的表面張力を無次元化(無次元動的表面張力差)し、各種溶液を比較する。

#### 4-3-1 動的表面張力差の無次元化

無次元動的表面張力差として、ある一定の範囲において取られたデータを、0~1の範囲に換算したものを考えた。ここで、動的表面張力を $\gamma$ 、溶液の静的表面張力を $\sigma_s$ とし、 $\gamma$ から $\sigma_s$ を引いたものを、水の表面張力 $\sigma_w$ から溶液の静的表面張力 $\sigma_s$ を引いたもので除した値を無次元動的表面張力差 $\gamma_\theta$ とする。以下にその式を示す。

$$\frac{\gamma - \sigma_s}{\sigma_w - \sigma_s} = \gamma_\theta \quad (4-1)$$

図4-25は、各種濃度ごとの実験結果(図4-24)を無次元化したグラフである。縦軸は無次元動的表面張力差 $\gamma_\theta$ 、横軸は表面年齢 $T$ である。このグラフから、 $T$ が大きくなると各種溶液の動的表面張力が溶液の静的表面張力値である0に近づき、 $T$ が小さくなると水の値1に近い値を示していることがはっきりと見ることができ、濃度の上昇によって無次元動的表面張力差が、段階的に減少している様子を明瞭に見ることができる。また、濃度が低いと表面年齢が大きい10[sec]において、無次元動的表面張力差は小さくなり、濃度が高いと表面年齢の小さい0.1[sec]において、無次元動的表面張力差は0.3程度となっている。これらの結果は、AE(23)水溶液のC.M.Cを境に、変化が起きていると推測され、界面活性剤分子のミセル形成に関係していると考えられる。

#### 4-3-2 バブルプレッシャー法との比較

バブルプレッシャー法(MBP method)(バブルプレッシャー動的表面張力計 Kruss BP2(三洋貿易株式会社))によって測定された実験結果を本装置(Present



#### <第4章 液滴落下法による実験結果および考察>

method)によって得られた実験結果と共に図 4-26 に示す。縦軸は無次元動的表面張力差 $\gamma_\theta$ であり、横軸は表面年齢  $T$  である。比較のために供した溶液は、AE(23)20,40,100ppm 水溶液である。AE(23)20ppm 水溶液においては、MBP method の数回の実験で変動が見られたためエラーバーを使用し、表示している。このグラフから、MBP method と本実験装置によって得られた無次元動的表面張力が近いことが確認された。しかし、表面年齢が大きいところでは無次元動的表面張力値にずれが生じていた。これは、溶液に気泡を発生させる原理と空気中に液滴を放出させる原理の違いにより、表面年齢の測定範囲の違いが現れたものであると考えられる。

#### 4-3-3 界面活性剤水溶液の種類による比較

各種界面活性剤水溶液の $\gamma_\theta$ を、図 4-27 と 4-28 に示す。縦軸は無次元動的表面張力差 $\gamma_\theta$ であり、横軸は表面年齢  $T$  である。使用溶液は、AE(10)、AE(20)、AE(23)、AE(100)、BC、LAS、SDS の 7 種類を使用し、濃度は 100ppm としている。また、細管の内径が大きいものは内径が小さいものより測定範囲が狭いことから、以後実験では細管内径 0.270 と 0.311[mm]の 2 種類を使用する。図 4-27 は細管内径 0.270[mm]、図 4-28 は細管内径 0.311[mm]である。これらのグラフから、同重量濃度にもかかわらず値が異なっていることが見て取れる。特に、AE(20)は全体に高い動的表面張力値を示しており、BC は低い動的表面張力値を示している。その他の界面活性剤は、図 4-28 において近くにまとまっているように見て取れる。これらのまとまっている界面活性剤水溶液は、AE(100)を除き疎水基の分子量が同じ界面活性剤である。そのため、疎水基の分子量が動的表面張力に大きな影響を及ぼしていることが推察される。

#### 4-3-4 界面活性剤水溶液の同体積モル濃度の比較

ここでは、界面活性剤水溶液の種類による比較の結果から、疎水基の影響を調べるために、疎水基の分子量が同じ界面活性剤水溶液を用いて同体積モル濃度の比較を行う。同体積モル濃度で比較することによって、分子量の影響を見ること

ができる。

図 4-29~4-32 は、縦軸を無次元動的表面張力差、横軸を表面年齢としている。また、それぞれのグラフには、疎水基の分子量が同じ界面活性剤を載せている。図 4-29 と 4-30 は、AE(10)水溶液と AE(23)水溶液を比較したグラフで、図 4-29 は濃度を  $5 \times 10^{-8} [\text{mol}/\text{cm}^3]$  とし、AE(10)と AE(23)の両方とも C.M.C より低い濃度を用いている。図 4-30 は、濃度が  $5 \times 10^{-7} [\text{mol}/\text{cm}^3]$  で C.M.C より高い濃度である。また、図 4-31 と 4-32 は、AE(20)水溶液と AE(100)水溶液を比較したグラフで、図 4-31 は濃度を  $1 \times 10^{-8} [\text{mol}/\text{cm}^3]$  とし、AE(20)と AE(100)の両方とも C.M.C より低い濃度を用いている。図 4-32 は、濃度が  $1 \times 10^{-7} [\text{mol}/\text{cm}^3]$  で C.M.C より高い濃度である。これらのグラフからわかるように、いずれのグラフにおいても親水基の分子量が小さい界面活性剤水溶液の無次元動的表面張力差が同表面年齢で大きい値を示している。今回比較に用いた界面活性剤水溶液は同体積モル濃度であることから、モル数は等しい。各グラフに用いたモル数が等しいことから、各界面活性剤水溶液の違いは親水基の分子量のみとなる。そこで、親水基の分子量によって実験値に違いが出ていることが考えられる。そのため、表面年齢に親水基の分子量を掛けた値を横軸にとり、親水基の影響をみる。

図 4-33~4-36 は、図 4-29~4-32 の横軸を表面年齢  $T$  に親水基の分子量 (Hydrophilic Molecular weight) を掛けたものである。これらのグラフからわかるように、横軸を  $T$  だけで取ったものよりそれぞれのプロットが、一つの曲線に近づいていることが見て取れる。このことから、界面活性剤の疎水基の分子量が等しければ、親水基の分子量によって無次元動的表面張力差が変化すると考えられ、親水基の分子量と表面年齢の積によって無次元動的表面張力差が整理される。

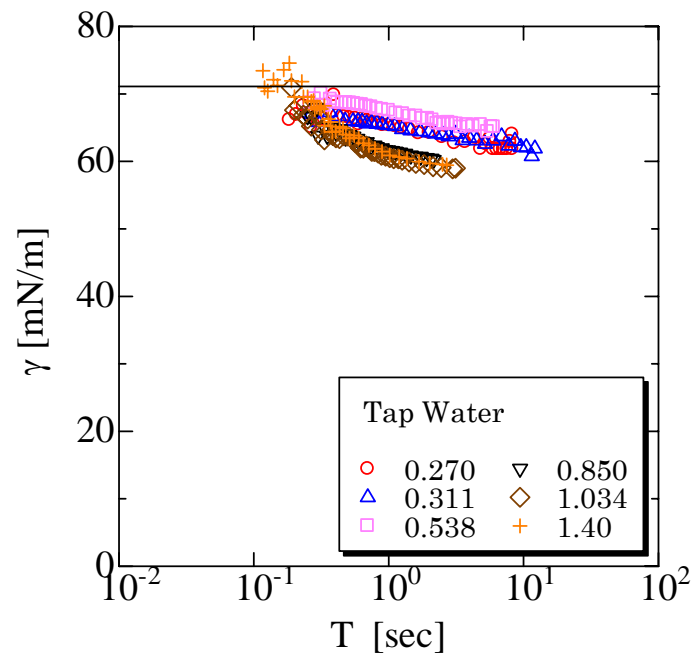


図 4-10 Tap water の動的表面張力

—— 水の静的表面張力

( $d=0.270(16.2^{\circ}\text{C})$ ,  $0.311(16.2^{\circ}\text{C})$ ,  $0.538(16.5^{\circ}\text{C})$ ,  $0.850(17.0^{\circ}\text{C})$ ,  $1.034(15.4^{\circ}\text{C})$ ,  $1.40(17.0^{\circ}\text{C})$ )

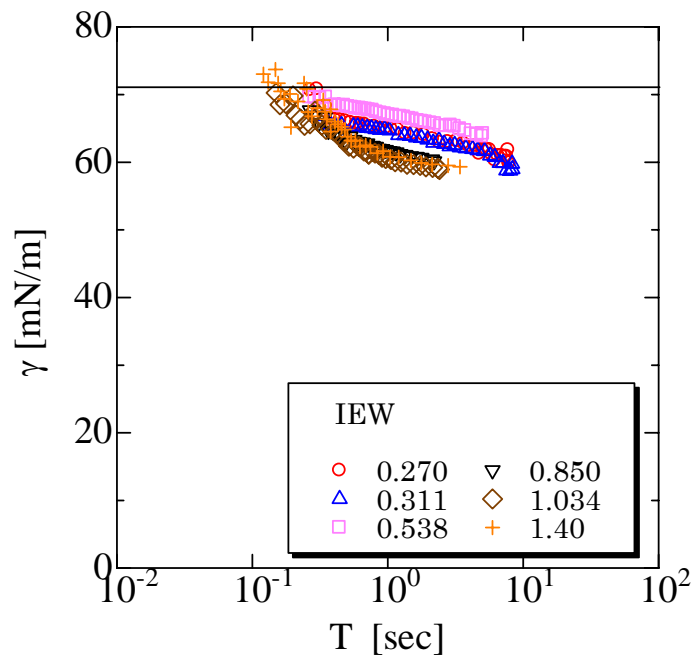


図 4-11 IEW の動的表面張力

—— 水の静的表面張力

( $d=0.270(17.3^{\circ}\text{C})$ ,  $0.311(17.2^{\circ}\text{C})$ ,  $0.538(18.0^{\circ}\text{C})$ ,  $0.850(16.6^{\circ}\text{C})$ ,  $1.034(16.5^{\circ}\text{C})$ ,  $1.40(16.5^{\circ}\text{C})$ )

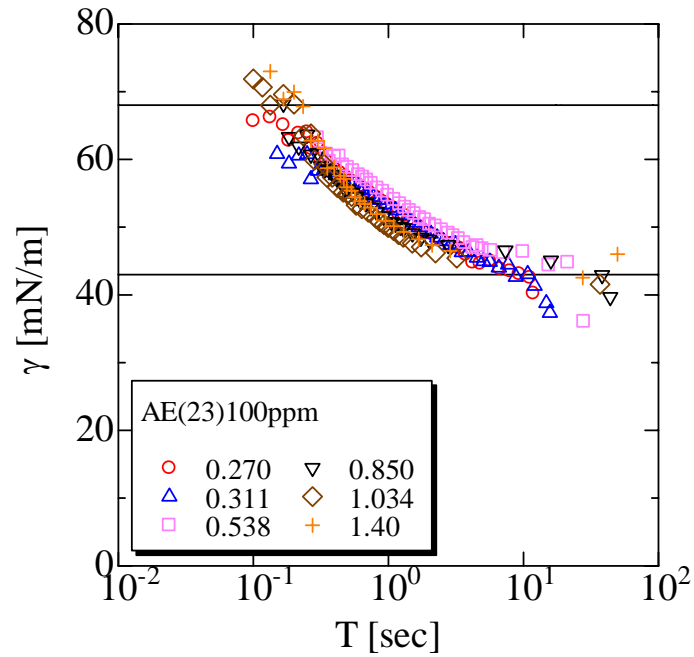


図 4-12 AE(23)100ppm 水溶液の動的表面張力  
 — Tap water の表面張力 — 溶液の静的表面張力  
 (d=0.270(13.7°C), 0.311(16.3°C), 0.538(15.4°C), 0.850(14.3°C), 1.034(14.5°C),  
 1.40(14.4°C))

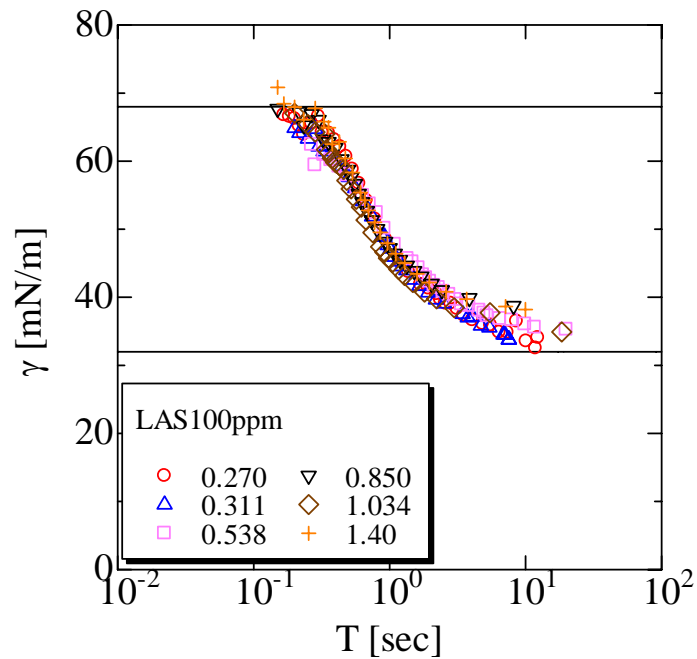


図 4-13 LAS100ppm 水溶液の動的表面張力(16.5~19.4°C)  
 — Tap water の表面張力 — 溶液の静的表面張力  
 (d=0.270(16.5°C), 0.311(17.0°C), 0.538(17.0°C), 0.850(18.3°C), 1.034(19.4°C),  
 1.40(16.5°C))

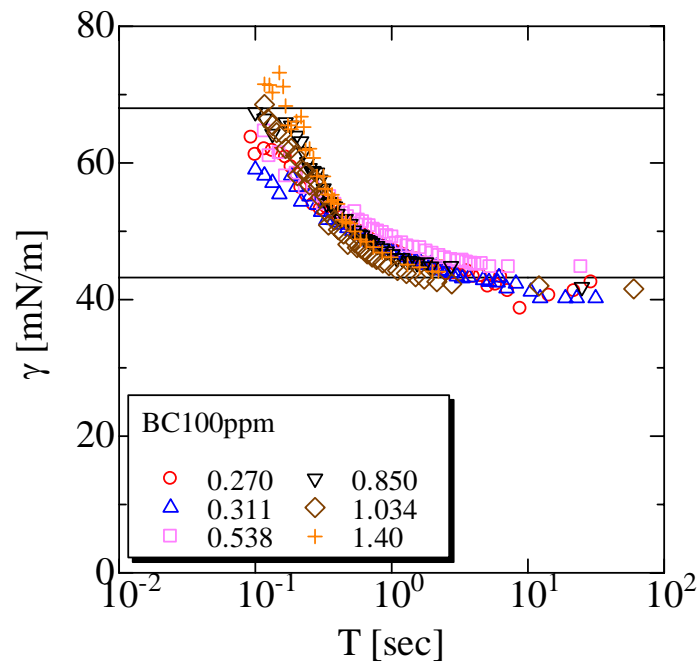


図 4-14 BC100ppm 水溶液の動的表面張力

—— Tap water の表面張力      —— 溶液の静的表面張力

( $d=0.270(23.6^{\circ}\text{C})$ ,  $0.311(23.9^{\circ}\text{C})$ ,  $0.538(22.4^{\circ}\text{C})$ ,  $0.850(22.3^{\circ}\text{C})$ ,  $1.034(23.3^{\circ}\text{C})$ ,  $1.40(22.2^{\circ}\text{C})$ )

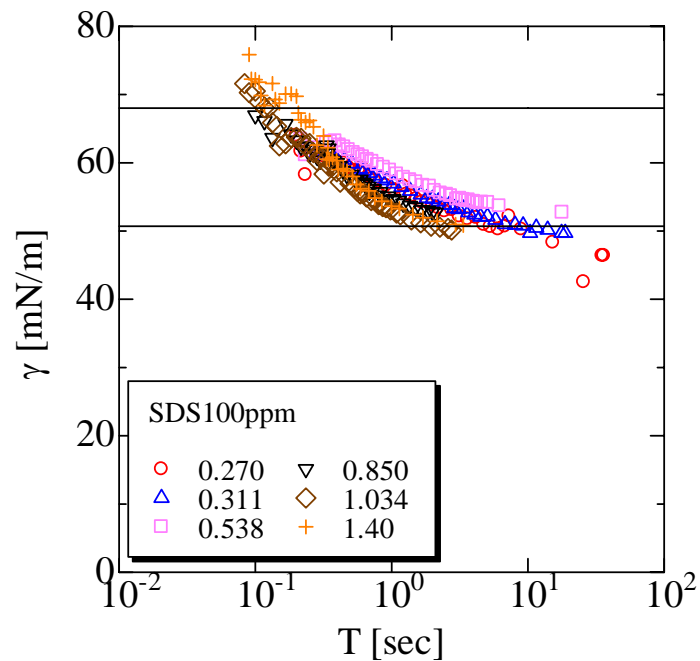


図 4-15 SDS100ppm 水溶液の動的表面張力

—— Tap water の表面張力      —— 溶液の静的表面張力

( $d=0.270(19.7^{\circ}\text{C})$ ,  $0.311(16.6^{\circ}\text{C})$ ,  $0.538(20.5^{\circ}\text{C})$ ,  $0.850(21.0^{\circ}\text{C})$ ,  $1.034(20.9^{\circ}\text{C})$ ,  $1.40(20.9^{\circ}\text{C})$ )

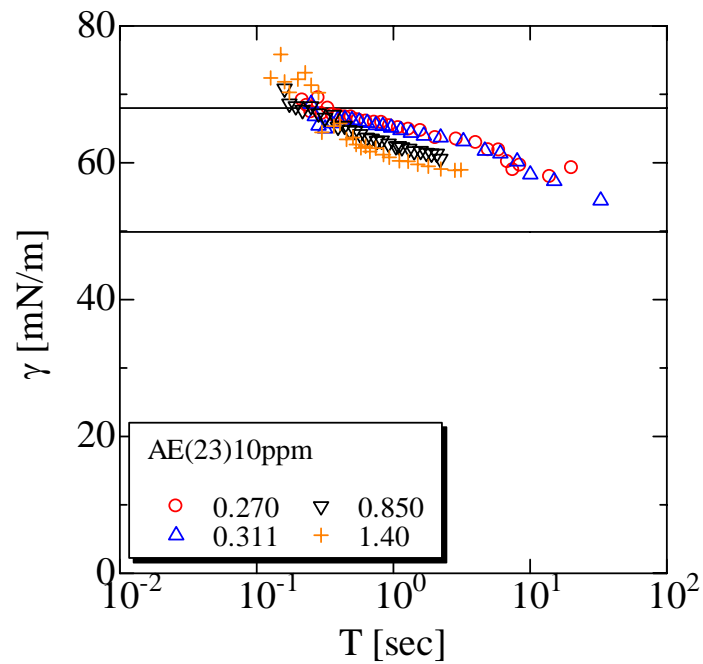


図 4-16 AE(23)10ppm 水溶液の動的表面張力  
 —— Tap water の表面張力 —— 溶液の静的表面張力  
 (d=0.270(13.2°C), 0.311(11.8°C), 0.850(13.5°C), 1.40(14.6°C))

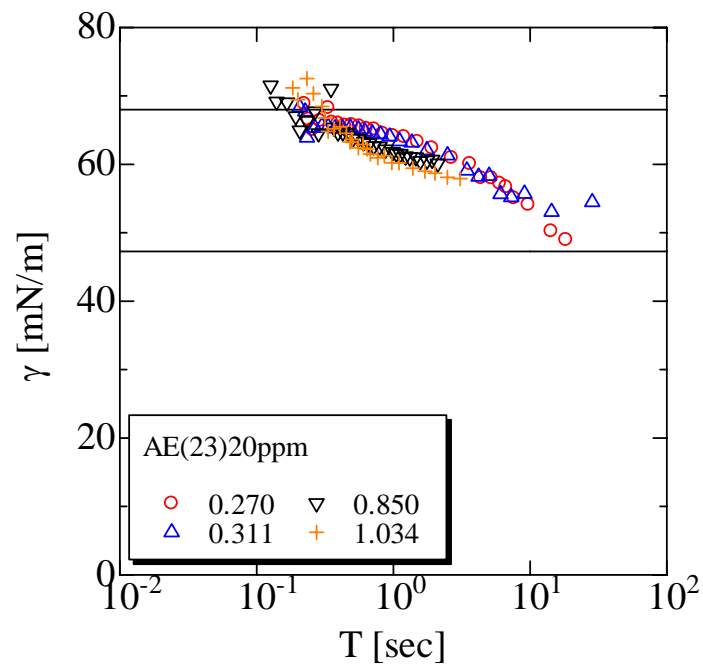


図 4-17 AE(23)20ppm 水溶液の動的表面張力  
 —— Tap water の表面張力 —— 溶液の静的表面張力  
 (d=0.270(14.6°C), 0.311(15.5°C), 0.850(15.8°C), 1.40(16.6°C))

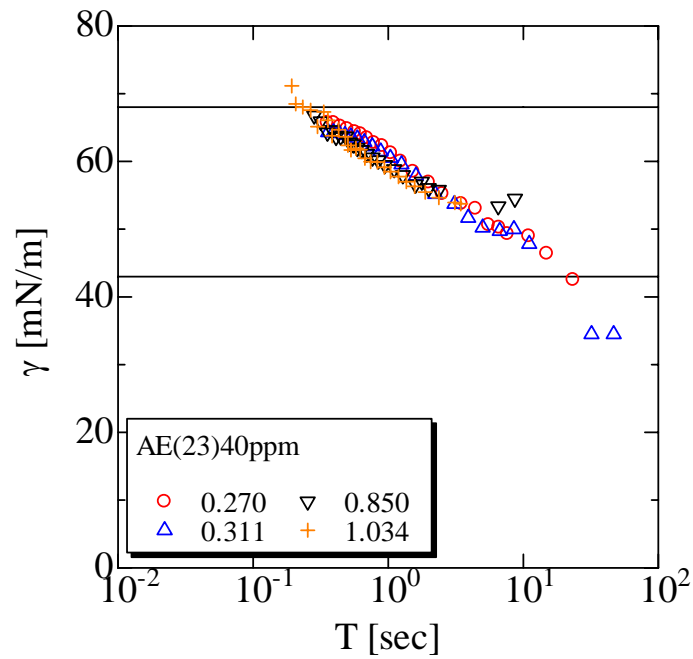


図 4-18 AE(23)40ppm 水溶液の動的表面張力  
 — Tap water の表面張力 — 溶液の静的表面張力  
 (d=0.270(15.5°C), 0.311(16.4°C), 0.850(16.9°C), 1.40(15.0°C))

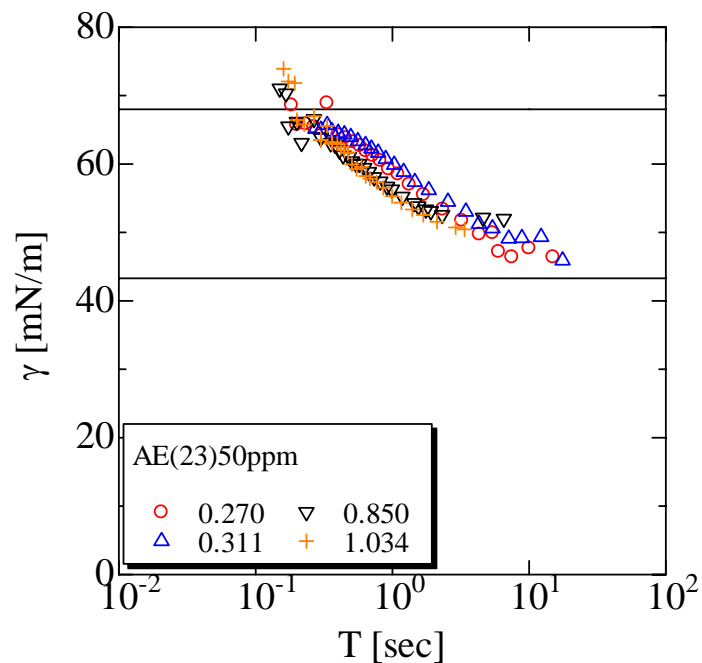


図 4-19 AE(23)50ppm 水溶液の動的表面張力  
 — Tap water の表面張力 — 溶液の静的表面張力  
 (d=0.270(14.3°C), 0.311(11.7°C), 0.850(15.2°C), 1.40(16.4°C))

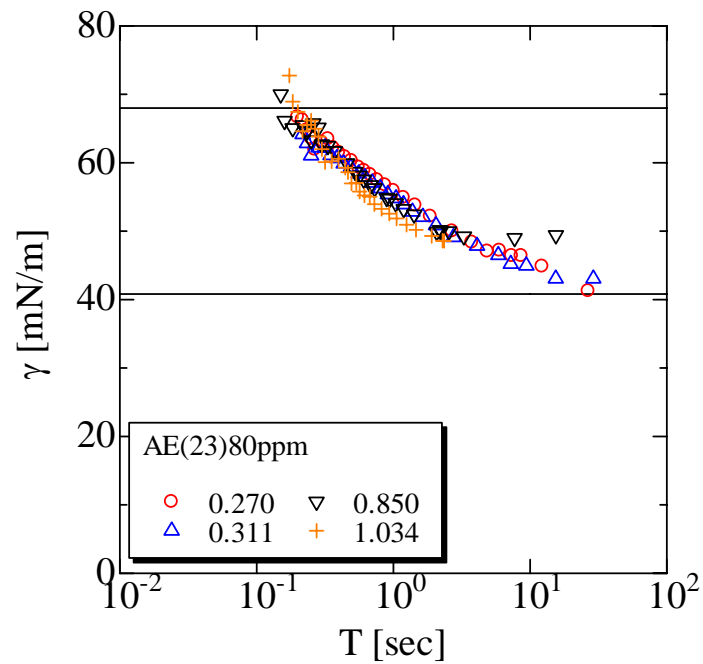


図 4-20 AE(23)80ppm 水溶液の動的表面張力  
 —— Tap water の表面張力 —— 溶液の静的表面張力  
 (d=0.270(12.0°C), 0.311(13.4°C), 0.850(12.8°C), 1.40(14.2°C))

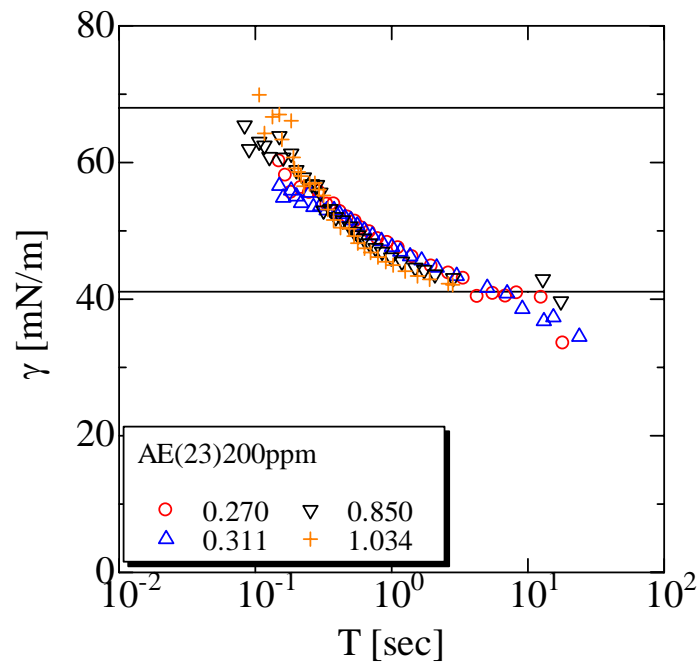


図 4-21 AE(23)200ppm 水溶液の動的表面張力  
 —— Tap water の表面張力 —— 溶液の静的表面張力  
 (d=0.270(13.0°C), 0.311(13.3°C), 0.850(14.0°C), 1.40(14.7°C))



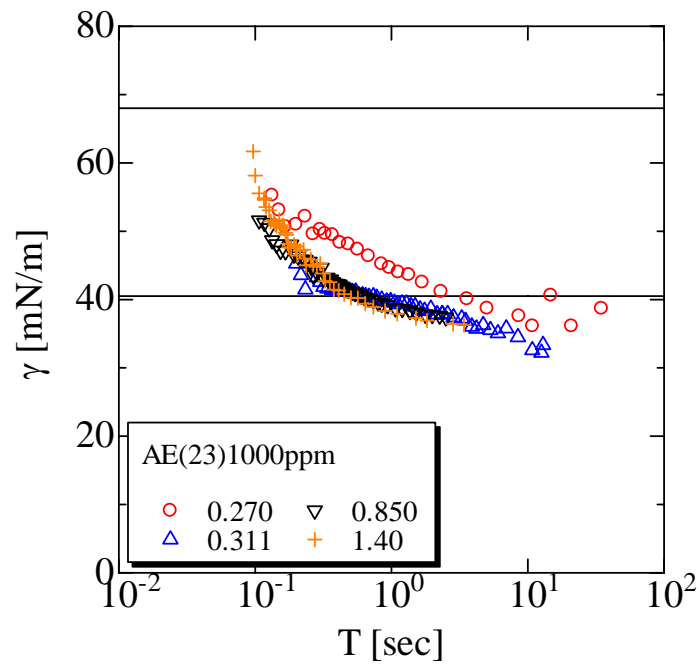


図 4-22 AE(23)1000ppm 水溶液の動的表面張力  
 — Tap water の表面張力    — 溶液の静的表面張力  
 (d=0.270(18.6°C), 0.311(20.9°C), 0.850(20.0°C), 1.40(19.7°C))

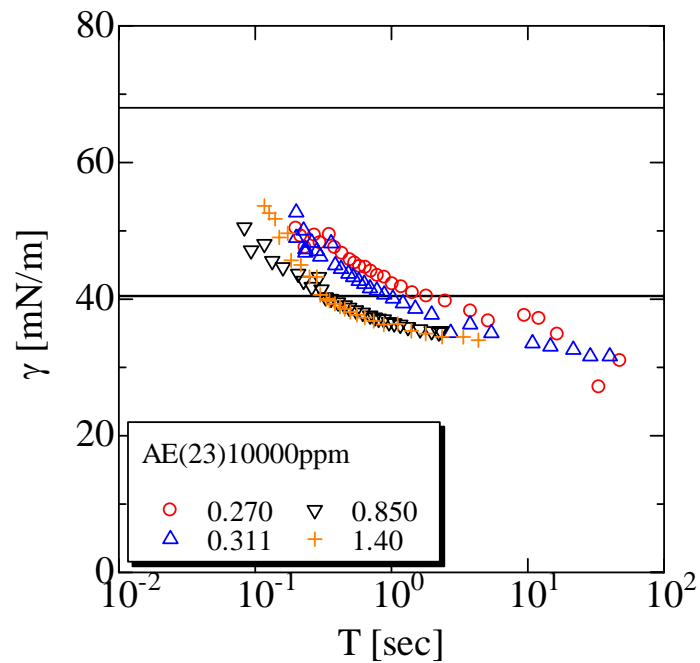


図 4-23 AE(23)10000ppm 水溶液の動的表面張力  
 — Tap water の表面張力    — 溶液の静的表面張力  
 (d=0.270(18.8°C), 0.311(15.7°C), 0.850(16.9°C), 1.40(16.8°C))

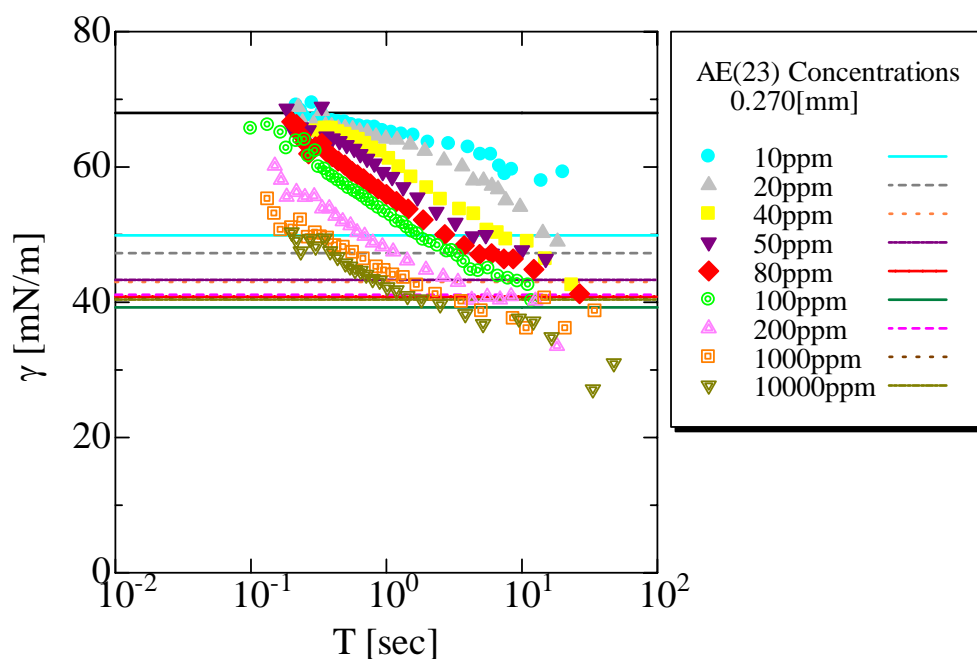


図 4-24 AE(23)水溶液の動的表面張力

—— (上部)Tap water の表面張力    —— 及び..... (下部)溶液の静的表面張力  
 (10ppm(13.2°C), 20ppm(14.6°C), 40ppm(15.5°C), 50ppm(14.3°C),  
 80ppm(12.0°C), 100ppm(13.7°C), 200ppm(13.0°C), 1000ppm(18.6°C),  
 10000ppm(18.8°C))

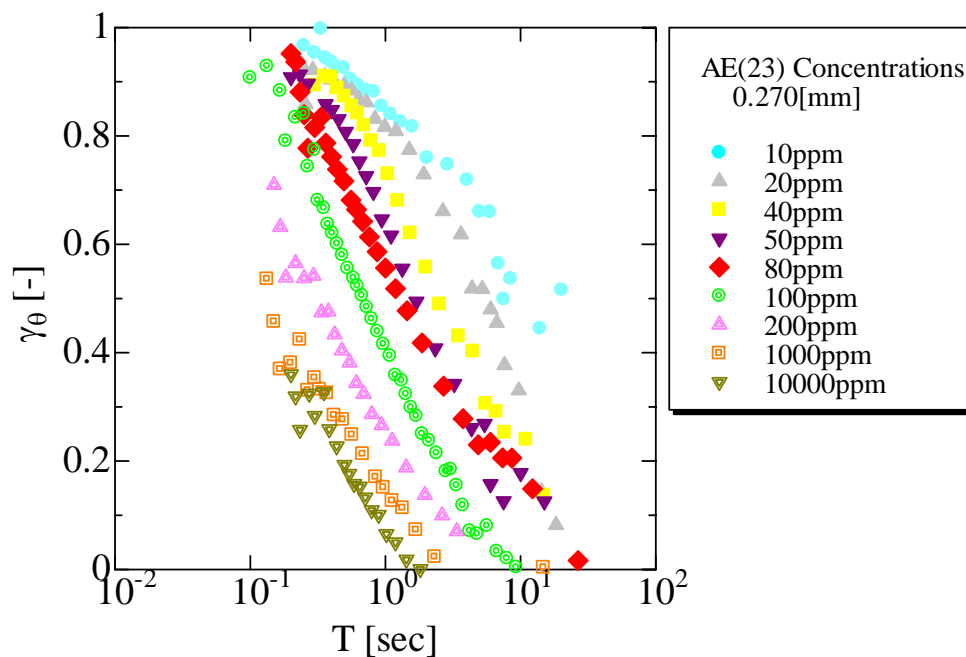


図 4-25 AE(23)水溶液の無次元動的表面張力差

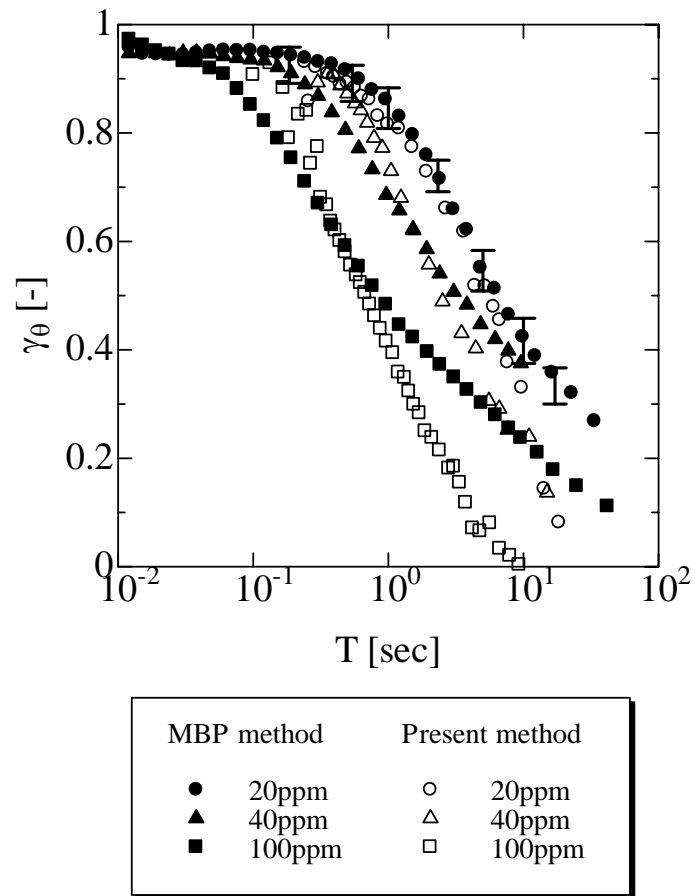


図 4-26 MBP method (25°C) との比較  
( $d=0.270$ , AE(23)20ppm(14.6°C), 40ppm(15.5°C), 100ppm(13.7°C)水溶液)

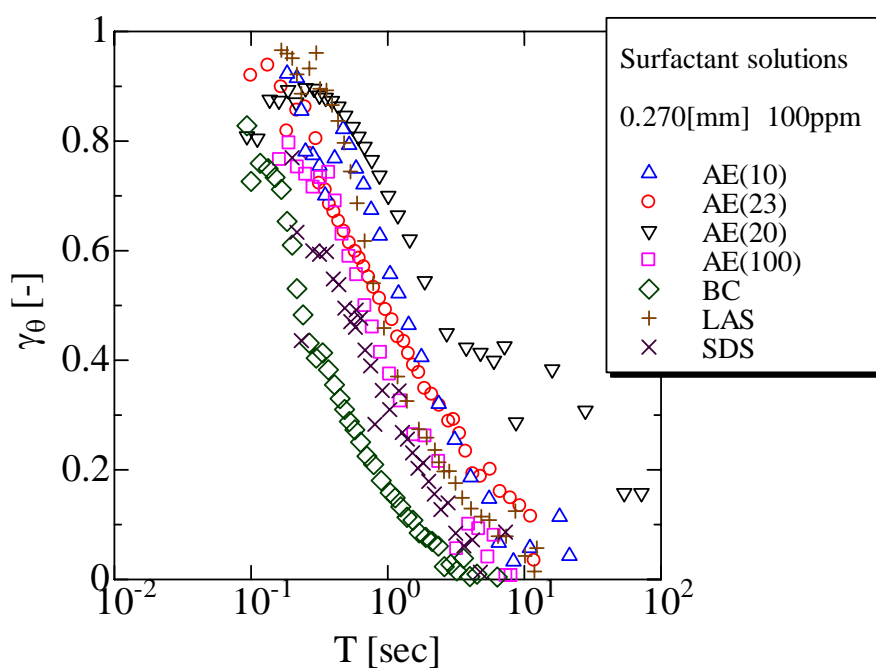


図 4-27 各種溶液の無次元動的表面張力差の比較

(細管内径 0.270[mm], 濃度 100ppm, AE(10)(24.7°C), AE(23)(13.7°C), AE(20)(16.3°C), AE(100)(15.0°C), BC(23.6°C), LAS(16.5°C), SDS(19.7°C))

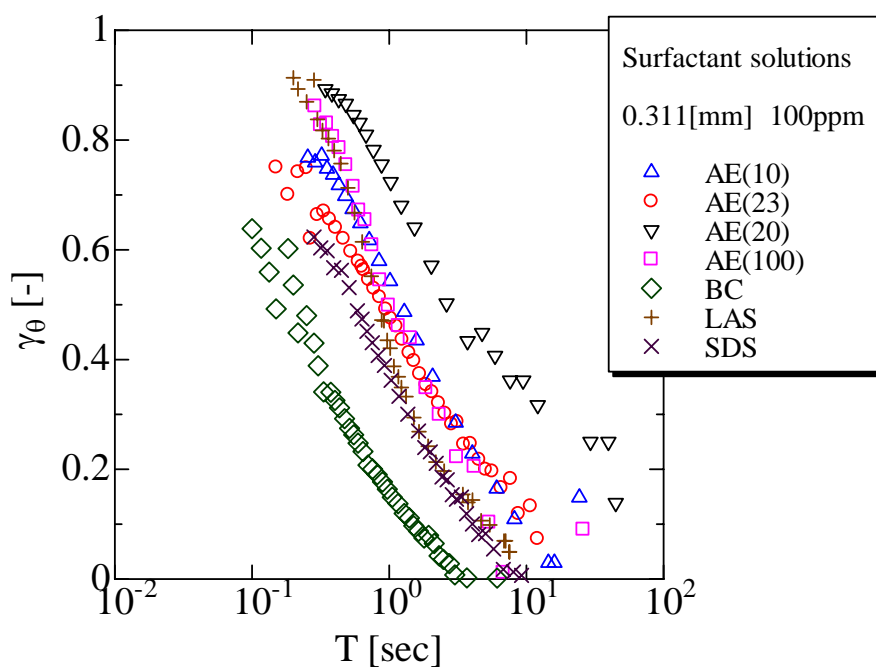


図 4-28 各種溶液の無次元動的表面張力差の比較

(細管内径 0.311[mm], 濃度 100ppm, AE(10)(23.3°C), AE(23)(16.3°C), AE(20)(16.5°C), AE(100)(14.0°C), BC(23.9°C), LAS(17.0°C), SDS(16.6°C))

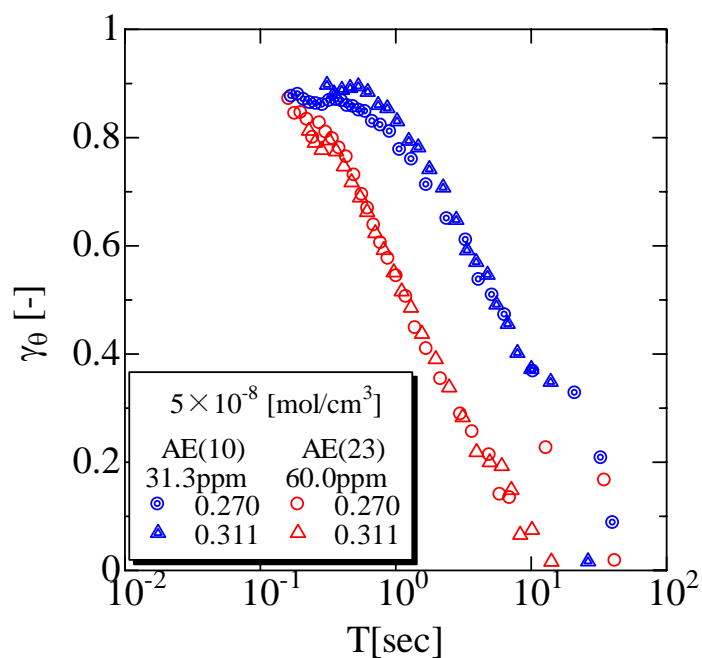


図 4-29 無次元動的表面張力差

(AE(10)と AE(23)水溶液, 濃度  $5 \times 10^{-8} [\text{mol}/\text{cm}^3]$ ,  $d=0.270$  AE(10)(19.5°C),  
AE(23)(20.7°C),  $d=0.311$  AE(10)(19.5°C), AE(23)(20.5°C))

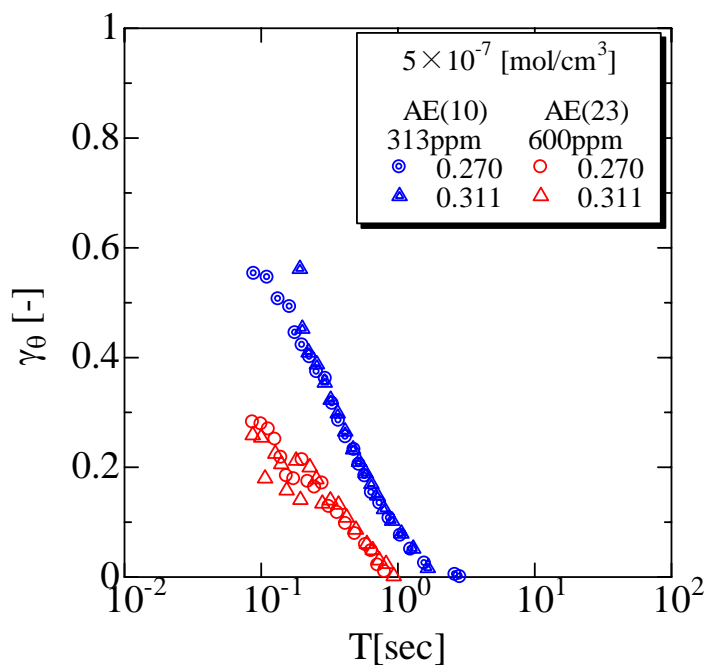


図 4-30 無次元動的表面張力差

(AE(10)と AE(23)水溶液, 濃度  $5 \times 10^{-7} [\text{mol}/\text{cm}^3]$ ,  $d=0.270$  AE(10)(26.9°C),  
AE(23)(18.4°C),  $d=0.311$  AE(10)(27.3°C), AE(23)(15.8°C))

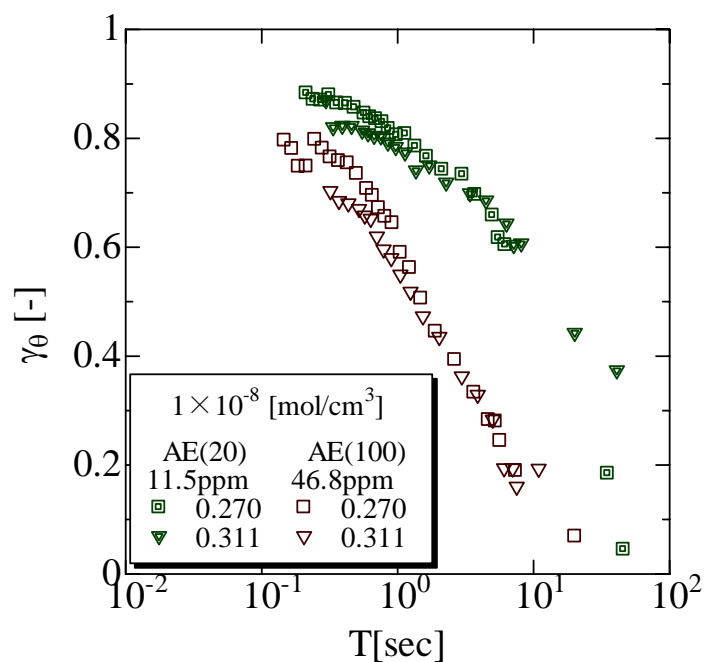


図 4-31 無次元動的表面張力差

(AE(20)と AE(100)水溶液, 濃度  $1 \times 10^{-8} [\text{mol}/\text{cm}^3]$   $d=0.270$  AE(20)(30.0°C),  
AE(100)(30.7°C),  $d=0.311$  AE(20)(30.0°C), AE(100)(30.7°C))

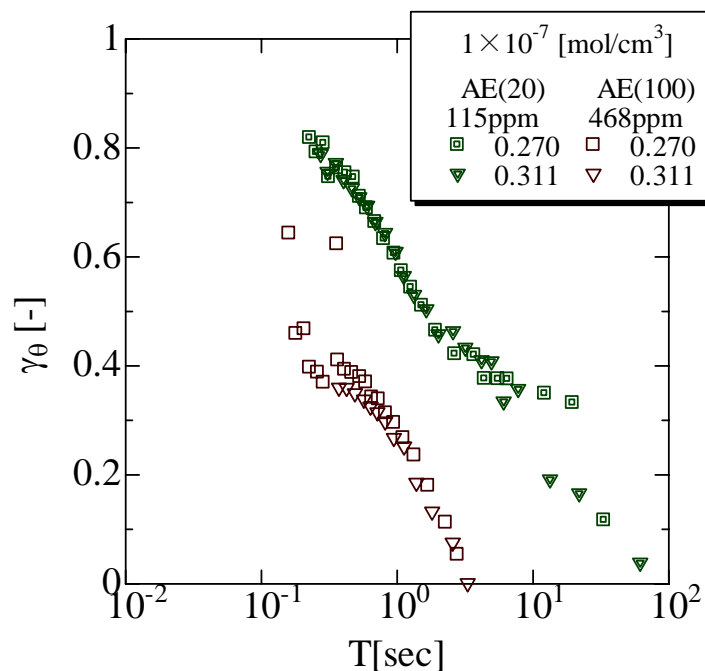


図 4-32 無次元動的表面張力差

(AE(20)と AE(100)水溶液, 濃度  $1 \times 10^{-7} [\text{mol}/\text{cm}^3]$ ,  $d=0.270$  AE(20)(25.0°C),  
AE(100)(29.1°C),  $d=0.311$  AE(20)(24.5°C), AE(100)(29.1°C))

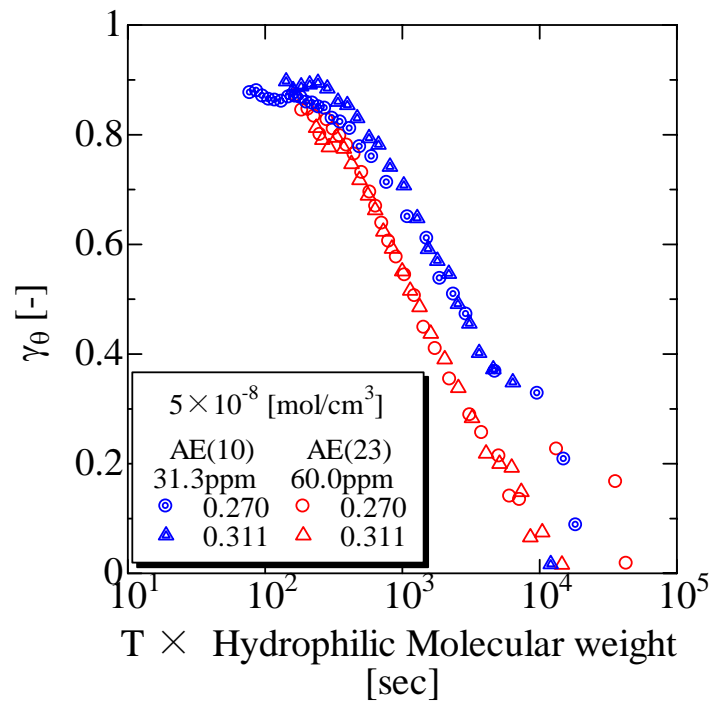


図 4-33 無次元動的表面張力差に対する親水基の影響  
(AE(10)と AE(23)水溶液,濃度  $5 \times 10^{-8}$  [mol/cm<sup>3</sup>])

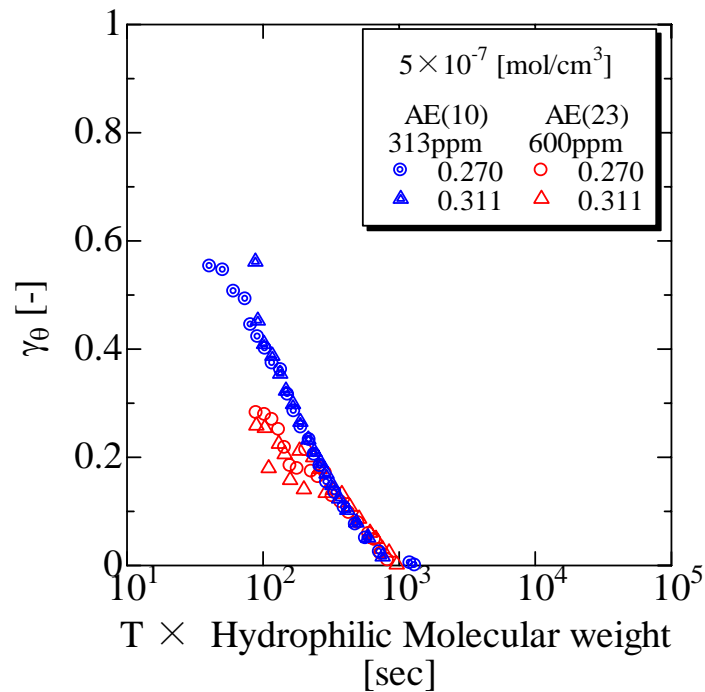


図 4-34 無次元動的表面張力差に対する親水基の影響  
(AE(10)と AE(23)水溶液,濃度  $5 \times 10^{-7}$  [mol/cm<sup>3</sup>])

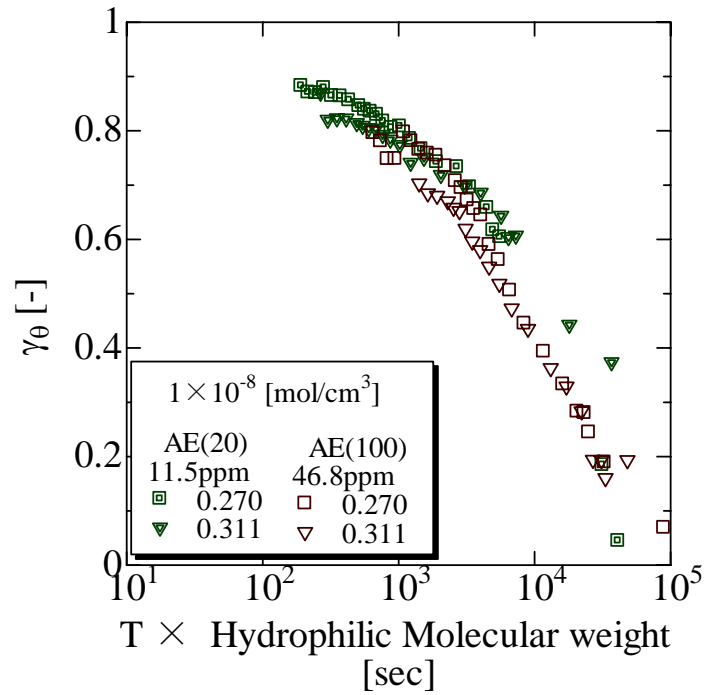


図 4-35 無次元動的表面張力差に対する親水基の影響  
(AE(20)と AE(100)水溶液,濃度  $1 \times 10^{-8} [\text{mol}/\text{cm}^3]$ )

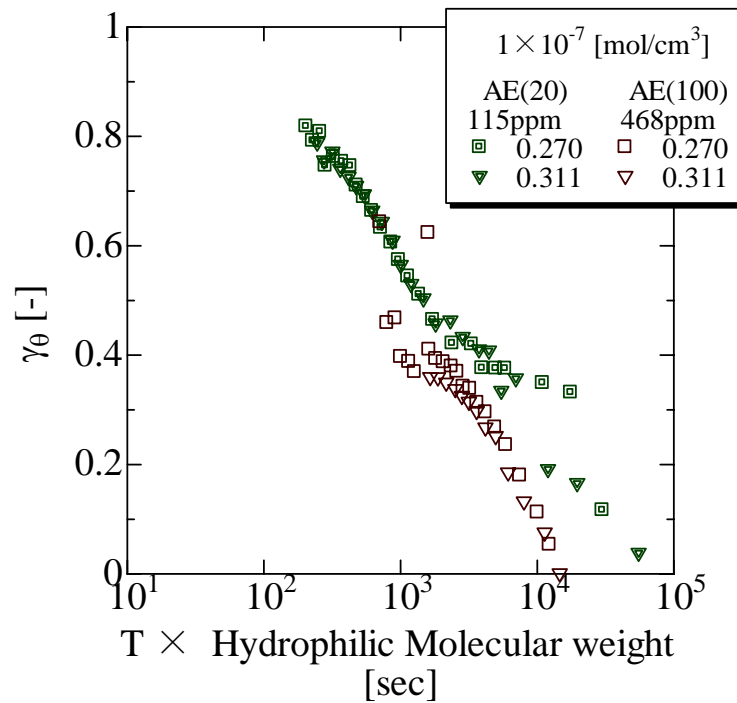


図 4-36 無次元動的表面張力差に対する親水基の影響  
(AE(20)と AE(100)水溶液,濃度  $1 \times 10^{-7} [\text{mol}/\text{cm}^3]$ )



#### 4-4 第4章のまとめ

細管から空中に放出する液滴落下法を用いて得られた動的表面張力を無次元化し、市販の実験装置であるバブルプレッシャー法と比較した。また、各種界面活性剤との比較を行った。その結果、次の点が明らかとなった。

- (1)  $Re$  数の低い場合、細管から流出した液滴は界面活性剤の種類に因らず、流出直後において細管の外径に球形で繋がっているが、落下直前になると外径と直線状に繋がり、その後落下していた。また、 $Re$  数の高い場合、溶液の種類に因らず球形を保てなくなり、細管の外径と楕円状の液滴で繋がり、そのまま落下していた。
- (2) Tap water の液滴質量は、 $Re$  数が  $10^2$  付近まで大きく変化せず、不規則な形の液滴が生成され始めると同時に、液滴質量が急激に減少していた。界面活性剤水溶液の液滴質量は、 $Re$  数が大きくなるにつれて一旦上昇し、その後 Tap water と同様に、 $Re$  数  $10^2$  付近になると減少していた。
- (3) Tap water 及び IEW の動的表面張力を測定した結果、どちらも同じ値を示しており、結果に差異は求められなかった。また、表面年齢が大きくなるにつれて動的表面張力が下がり、静的表面張力から  $10\text{mN/m}$  程度低くなっていた。
- (4) 界面活性剤水溶液の動的表面張力を測定した結果、表面年齢の小さいところでは溶媒である Tap water の静的表面張力値に近づき、表面年齢の大きいところでは溶液の静的表面張力値に近づいていた。しかし、濃度の高い溶液では、Tap water の静的表面張力値に到達していない。
- (5) バブルプレッシャー法(MBP method)と比較した結果、本実験装置の値と MBP method の値が近いことが確認された。これにより、本実験装置によって測定される動的表面張力値に信頼性が得られた。

＜第4章 液滴落下法による実験結果および考察＞

- (6) 界面活性剤の種類によって比較を行った結果、界面活性剤分子の疎水基と親水基の分子量の違いから、同重量濃度においても動的表面張力値に変化が見られた。そこで、疎水基の分子量が同じ界面活性剤を使用し、同一モル濃度で比較を行った結果、表面年齢に親水基の分子量を掛けると、C.M.Cの前後に因らず一つの曲線に近づいた。このことから、分子量が同じ疎水基の界面活性剤を使用する際、親水基の分子量と表面年齢の積によって、無次元動的表面張力差が整理できることが示された。

## 第5章 洗濯洗浄に関する研究

界面活性剤を使用する日常的な分野は、洗濯洗浄である。本章では界面活性剤水溶液の使用例として洗濯洗浄をとりあげ、洗浄性と動的表面張力との関係述べる。

### 5-1 洗濯洗浄と界面活性剤

近年、洗濯洗浄の廃液がもたらす水質汚染が社会問題となっており、洗浄水や洗剤使用量低減の必要性が広く認識されている。このような状況下にあつて、洗浄に大きな役割を果たす機械作用の重要性がたびたび指摘され、多くの研究が行われてきた。例えば柏<sup>(51)</sup>らは、洗浄力に関する諸要因を検討し、通常の洗濯機に相当するかくはん回転数 100~150rpm の条件では、機械作用、洗剤の界面化学作用はそれぞれ約 50% であり、5~40℃の範囲では温度による影響は 10%以内であるとし、機械作用の重要性を指摘している。機械作用は種々の要素から成るが、これについては、粒子汚れの除去<sup>(52-58)</sup>、布地のせん断<sup>(59-61)</sup>、変形と摩擦<sup>(62)</sup>、繊維間流れ<sup>(63-64)</sup>、叩き洗い<sup>(65-66)</sup>、ブラシ洗い<sup>(67-68)</sup>、などが報告されている。また、従来の渦巻式洗浄法以外の新たな洗浄方法として、円管内に設置した汚染布に垂直流を当て、流れの向きを交互に変えることによって洗浄を行う交番流式洗浄法が提案され、高い洗浄率が得られることが示された<sup>(69)</sup>。しかし、この装置はかなり大がかりのものであり実用には不向きである。また更なる洗液の削減化を図る必要もある。

洗浄においては基質に付着した汚れのごく近傍の流れが主体的役割を果たすため、汚れから遠く離れた位置における流れはそれほど重要ではないと考えられる。従つて、この遠く離れた領域の流れを液体ではなく空気で置き換えても洗浄率に大きな影響があるとは思われない。この考えに基づき、洗液削減のために洗液中に気泡を混入しても良いと考えられる。また、溶液濃度が高い場合、気泡は泡沫状となり大矢等<sup>(70-71)</sup>によって提案された泡沫洗浄の効果も期待できる。

本研究では、交番流方式の小型装置を用い、洗液内に気泡を混入し、気泡混入が洗浄にいかなる影響を及ぼすかを界面活性剤の種々の濃度について調べる。次に気泡混入の無い場合と有る場合の洗浄結果について洗液の表面張力を基にした検討を行う。

## 5-2 洗濯洗浄実験の測定における実験装置及び実験方法

交番流式洗濯洗浄法を用い、気泡を混入した際の洗浄率の変化及び濃度を変更した際の洗浄率の変化を求める。また、洗濯洗浄で使用される洗剤は界面活性剤水溶液であることから、洗浄する際の動的表面張力との関連性について述べる。

### 5-2-1 実験装置

実験装置の全体図を図 5-1 に、洗浄部の詳細を図 5-2 に示す。洗浄部は内径  $\phi$  50mm、外径  $\phi$  60mm、長さ 160mm の透明アクリル円筒の両端をメッシュにより区切った形となっている。メッシュは高密度ポリエチレン製であり、円筒両端に設けた 100mm $\times$ 100mm フランジ部分とフランジと同形のアクリル板とによって挟まれ固定されている。このメッシュで区切られたアクリル円筒内に被洗物を入れ洗浄する(以下、この区間をチャンネルと記す)。洗浄液はチャンネルの上・下のアクリル板に付けられた内径 10mm の 2 本のステンレスパイプから交番流となって出入りする。ここで、交番流とは往復運動による流れのことを指し、被洗物に変形効果を与える他に、被洗物内を液流が貫通する貫流効果を与える流れのことである。交番流はデジタル可変ポンプにより実現し、可変ポンプは 2 本のシリコンチューブによりステンレスパイプを介してチャンネルに連結されている。空気の混入はチューブの途中に設けたバルブにより行い、混入された空気はメッシュ通過時に気泡となり気液混相流となってチャンネル内に入る。空気混入が無い場合の本装置の液量は 1L である。

### 5-2-2 人工汚染布と洗剤

洗浄する対象物として、たんぱく質・脂質および着色成分(カーボンブラック, 土壌)複合の湿式人工汚染布<sup>(72)</sup>((洗濯科学協会により作成された 50mm $\times$ 50mm)以下多成分汚染布とする(表 5-1 に示す))とパルチミン酸汚染布(パルチミン酸 15mg/(50mm $\times$ 50mm) 75 $^{\circ}$ C $\cdot$ 4 時間処理)の二種類を使用する。

洗液は、第 2 章で示した二種類の洗濯用液体市販洗剤水溶液(ミヨシ石鹼製造株

式会社製および花王株式会社製，以下洗剤 A,B とする)と Polyoxyethylene (23) Lauryl Ether(AE(23))水溶液である。本洗浄実験で使用する市販洗剤水溶液の濃度は、原液を 0.13%濃度(洗剤 A)または 0.067%濃度(洗剤 B)に希釈したものである。これらの濃度はいずれもメーカーが消費者に推奨する使用濃度である。AE(23)は、水中でイオン化しない界面活性剤であり、洗濯用液体合成洗剤に使用される一般的なものである。本実験では質量濃度 0.001~1.0%の水溶液として使用した。洗浄実験用水には新潟市の水道水をそのまま用いた。

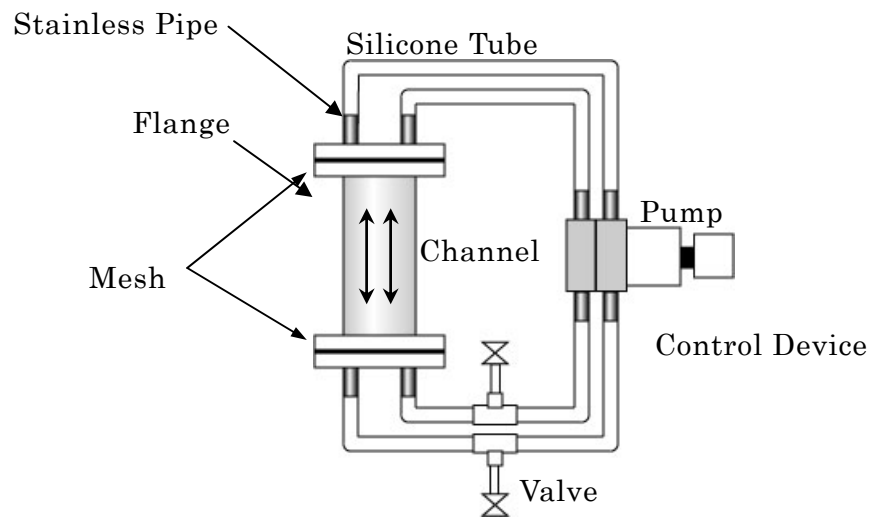


図 5-1 実験装置全体図

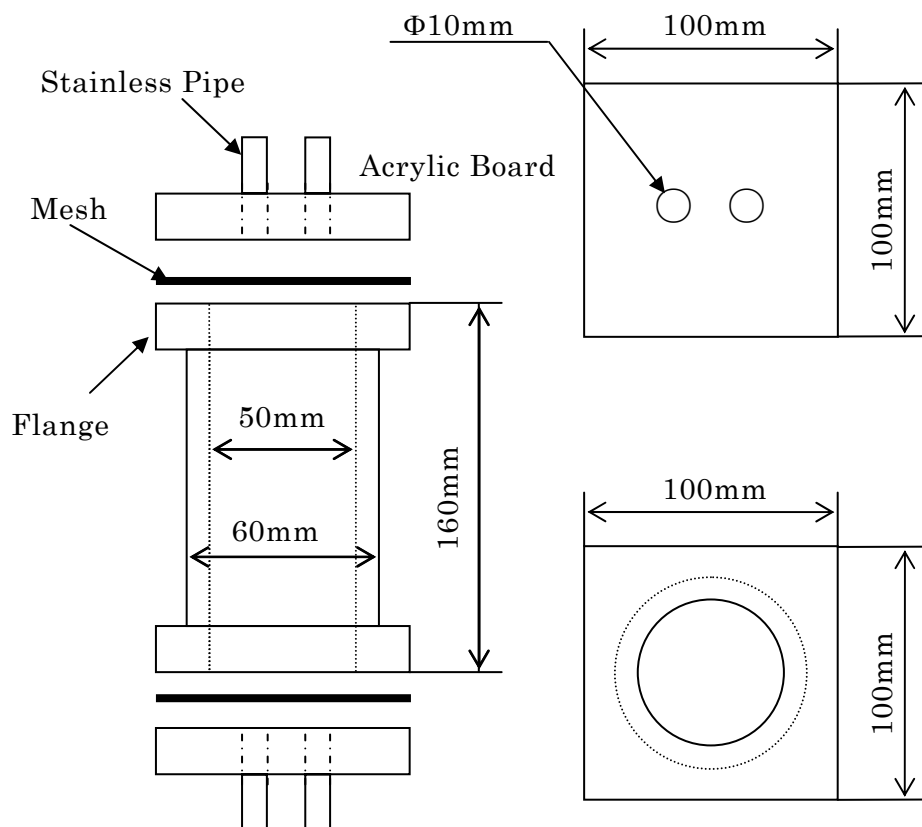


図 5-2 洗浄部

表 5-1 湿式人工汚染布の汚垢組成

有機質成分	油性成分	オレイン酸	28.3%
		トリオレイン	15.6%
		コレステロールオレエート	12.2%
		流動パラフィン	2.5%
		スクアレン	2.5%
		コレステロール	1.6%
	たんぱく質	ゼラチン	7.0%
無機質成分		泥	29.8%
		カーボンブラック	0.5%

### 5-3 実験条件と実験方法

#### 5-3-1 実験条件

実験条件として、洗浄時間を10分、流量を26L/min、流れの切替え時間を、切替え無し、5秒、10秒の3種類とした。また、すすぎの時間を5分とし、すすぎ時における流れの切替えを無しとした。空気混入量は0%,20%,50%,70%とし、空気混入量による洗浄率および油脂除去率の変化をみた。空気混入量は、実験装置全体の容量に対する空気割合としており、実験装置の容量が1Lであるので、空気混入量0%の場合は装置全体を洗液で満たした状態、空気混入量20%の場合は洗液の量を0.8Lとして実験を行い、気泡を発生させた。洗液は、複合せっけん水溶液(ミヨシ製(濃度0.13%),花王製(濃度0.067%))、AE水溶液(0.01%,0.1%,1.0%)であり、洗液温度は実験開始時14℃~16℃であったが、1回の洗浄実験中に約4℃の温度上昇がみられた。すすぎについては水温が10~15℃であったが、この程度の温度差は結果にほとんど影響を及ぼさない。

#### 5-3-2 交番流による洗浄方法

あらかじめ多成分汚染布あるいはパルチミン酸汚染布(以下汚染布という)をチャンネル内に入れ洗液を静かに満たす。次に、流量調節器により設定された値でポンプを回転させ洗液を流す。この循環流を一定時間行った後にポンプを逆回転させ、逆流をつくる。この操作を繰り返し、交番流を発生させる。この際、往復の流れがメッシュに汚染布を押し付けるとともに汚染布を通過し貫流を作り出す。この洗浄操作を所定時間行った後、洗液を水のみに替え同様の操作(すすぎ)を行う。1回の洗浄実験で使用した汚染布は2枚である。

#### 5-3-3 気泡混入を行った洗浄方法

洗液の種類と濃度毎に気泡混入量(空気混入量)を変えて実験を行った。本装置は閉じた状態であるので、空気混入量を常に一定の割合に保ちチャンネル内に気泡を



発生させることが出来る。実験では気泡生成のために特別な装置は用いず、混入した空気塊がメッシュ通過の初期段階で変じる気泡をそのまま利用した。このときの気泡は、直径 1~3mm 程度の大きさである。

#### 5-4 洗浄率と油脂除去率の算出

洗浄後の汚染布は、乾燥させて洗浄率の算出に使用した。実験における洗浄値の測定のため、多成分汚染布については反射率測定器(簡易型ハンディー色差計、日本電色工業株式会社)により洗浄前と洗浄後の  $L^*$  値を表裏 3 箇所ずつ測定し、平均値を求めた。次いで、洗浄率  $\phi$  を次のように算出した。明度指数  $L^*$  から表面反射率  $R$  を次式により求め、

$$R = \left( \frac{(L^* + 16)}{116} \right)^3 \quad (5-1)$$

以下の Kubelka-Munk 式に  $R$  を代入し、 $K/S$  値を求めた。ここで、 $K$  は吸収係数、 $S$  は散乱係数とする。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5-2)$$

汚染前の白布の反射率  $R_o$ 、汚染布の洗浄前の反射率  $R_s$ 、洗浄後の反射率  $R_w$  を測定し、上式から、 $(K/S)_w$ 、 $(K/S)_s$ 、 $(K/S)_o$  を求め、洗浄率  $\phi$  を以下の式により求めた。ただし、添え字の  $w$ 、 $s$ 、 $o$  はそれぞれ洗浄後、洗浄前、白布を表わす。

$$\Phi = 100 \times \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_o} \quad (5-3)$$

パルチミン酸汚染布については、洗浄前の汚染布、洗浄後の汚染布についてそれぞれ 8 箇所を  $\Phi 4.5\text{mm}$  にハトメ抜きでパンチし、示差走査熱量測定(DSC)(32~100℃まで 5℃/min で昇温)により吸熱ピークの面積から油脂を定量し、除去率を算出した。

## 5-5 洗濯洗浄の実験結果

空気混入量と洗液濃度の実験結果を流れの切り替え時間毎に示す。

### 5-5-1 気泡混入の効果

図 5-3~5-7 は、縦軸を洗浄率  $\phi$ (%)、横軸を空気混入量(%)としている。また、流れの切替え時間ごとに示している。これらの図が示すように、どの条件に対しても流れを切替えたほうが流れを切替えない場合に比べ洗浄率が高くなっている。このことから、交番流によって布に加わる摩擦・衝突力が、洗浄率に影響を及ぼしているといえる。

次に、空気混入量に対する洗浄率の違いをみると、市販洗剤水溶液(図 5-4)、AE1.0%水溶液(図 5-5)、AE0.1%水溶液(図 5-6)では空気混入量を増しても洗浄率に大きな変化はなく、A 洗剤 0.13%水溶液(図 5-4)と AE1.0%水溶液(図 5-5)において空気混入量 50%でわずかに洗浄率が高くなる傾向が見られる。一方 AE0.01%水溶液(図 5-7)の時には逆に空気混入量 50%のところで洗浄率が最も低くなっている。同じ空気混入量で比較すると水流の切替えの回数が多い(切替え時間の短い 5 秒)ほうが、概ね洗浄率が高くなっている。これは切替え時に布が変形し、布同士の摩擦や変形による効果が得られたためと考えられる。

以上のように、市販洗剤のメーカー推奨使用濃度において 50%の気泡混入を行っても気泡混入 0%(洗剤液 100%)とほぼ同等の洗浄率が得られたことから、交番流方式の実用化が図られれば洗剤使用量の相当程度の削減が期待できる。また、AE0.01%水溶液では、空気混入量を零から増していくと 50%までは洗浄率が低下するが、70%で洗浄率が再び上昇する。これについては気泡の何らかの物理化学作用が影響していると考えられる。

### 5-5-2 洗剤濃度変化

ここでは、AE 水溶液の濃度変化による洗浄率の変化をみる。濃度は、0.001~1.0%の 6 種類とし、比較のため水道水による実験も行った。その他の実験条件は、5-3

で述べた条件と同じである。この際の空気混入量は 50%と 0%(空気混入量零)とした。

図 5-8 は空気混入量零の場合であり、縦軸を洗浄率  $\Phi(\%)$ 、横軸を AE 濃度(%)とし、実験値を流れの切替え時間ごとに示す。この図によると、AE 濃度 0.005%から 0.01%にかけて洗浄率が大きく上昇している。また、図 5-9 に AE を含め使用した洗剤の濃度と静的表面張力(mN/m)の関係を示す。この図から、AE の静的表面張力は、濃度を零から徐々に増すと減少し、濃度 0.01%以上ではほぼ一定値に近づいていて、臨界ミセル形成濃度(C.M.C)が 0.01%(100ppm)付近にあることが分かる。ここで、図 5-9 と図 5-8 を比較すると、C.M.C 付近で洗浄率が急に増加している。しかし、濃度が C.M.C 以上になり静的表面張力の変化がほとんどなくなると、これに対応して洗浄率の変化も小さくなる。従来から、洗浄力は界面活性剤水溶液の C.M.C 以下では濃度とともに上昇し、C.M.C を過ぎたあたりではほぼ一定をとる<sup>(73)</sup>といわれている。本実験においても空気混入量零の場合、同様の現象が見られている。

一方、図 5-10 に示すように、空気を 50%混入した場合、水から C.M.C 相当の濃度 0.01%まで、洗浄率にほとんど変化はない。しかし、溶液濃度が C.M.C を超える辺りから洗浄率は濃度と共に徐々に増加している。ここで、空気を 50%混入させるということは、界面活性剤水溶液と空気の気液界面が生成されていることになる。また、気泡がチャネル端のメッシュで生じてもう一方のメッシュに到達するまでの時間を概算すると、約 0.7 秒となる。このような短時間では、界面付近の液体は平衡状態になく、非平衡状態にある可能性が大きい。従って、今の場合、静的表面張力よりは、むしろ、動的表面張力を考える方が妥当と思われる。

図 5-11 に、液滴落下実験を用いて測定した AE 水溶液の無次元動的表面張力差  $\gamma_\theta$ を示す。このグラフは、図 4-23 を(ppm)ではなく(%)で整理したグラフである。縦軸は無次元動的表面張力差  $\gamma_\theta$ 、横軸は表面年齢  $T$  である。この図によれば、 $\gamma_\theta$  は  $T$  の 0.1 秒から 10 秒の間で連続的に変化(減少)しており、さらに、濃度が高い程  $\gamma_\theta$  の値は小さくなっている。これは、AE 水溶液の静的表面張力が C.M.C 相当の濃度 0.01%以上ではほぼ一定の値を示す(図 5-9)ことと対照的である。また、図 5-12 は  $T=0.7\text{sec}$  における  $\gamma_\theta$  の値を示す。これによれば、 $\gamma_\theta$  は 0.01%を中心にして低濃度側で水の静的表面張力値に近く、高濃度側で溶液の静的表面張力値に近い。

ここで、図 5-10 と図 5-12 の関連をみる。まず、図 5-10 においては濃度 0~0.01% 間で洗浄率がほぼ一定である。これは、この濃度範囲で $\gamma_\theta$ が Tap water の静的表面張力に近い(図 5-12)ため気泡の発生が十分でなく、気泡ではなく主に空気塊によって洗浄が行われるためと考えられる。一方、濃度が 0.01%を超えた辺りから洗浄率は上昇する(図 5-10)が、これは当該溶液の $\gamma_\theta$ が Tap water の静的表面張力よりも十分小さく、溶液の静的表面張力値になること(図 5-12)に対応しているものと考えられる。

なお、図 5-9 には、AE 水溶液と共に二種類の市販洗剤水溶液の濃度に対する表面張力も示す。この図より洗剤 A(ミヨシ製)水溶液(図中 A)の C.M.C は 0.05%付近、洗剤 B(花王製)水溶液(図中 B)の C.M.C は 0.01%付近にあって、ともに本洗浄実験での洗液濃度(A については 0.13%、B については 0.067%)は C.M.C より高いことが分かる。

### 5-5-3 パルチミン酸汚染布に対する気泡混入効果

多成分汚染布は、油脂・タンパク質とともに固形汚れ(着色成分)を含んでいるが、この実験では、固形汚れを含まない油汚れに対する洗浄効果をみるために、パルチミン酸汚染布を使用した。洗液は AE1.0%水溶液とし、他の実験条件は多成分汚染布の実験条件と同じである。

図 5-13 に油脂除去率(%)を空気混入量(%)に対して示す。この結果から多成分固形粒子汚れ系(図 5-5)と異なり、油脂汚れに対しては交番流の効果がはっきり現れていない。これは衝突や変形・摩擦の効果は主として固体の粒子に対して有効であることを示唆している。また、20%空気混入で油脂除去率が低下する点を除くと、油脂汚れの除去率におよぼす空気混入量の影響はあまり見られない。以上のことから、50%程度空気を混入しても油脂汚れに対して、気泡混入をしない場合と同等の除去率を得ることが出来ると言える。

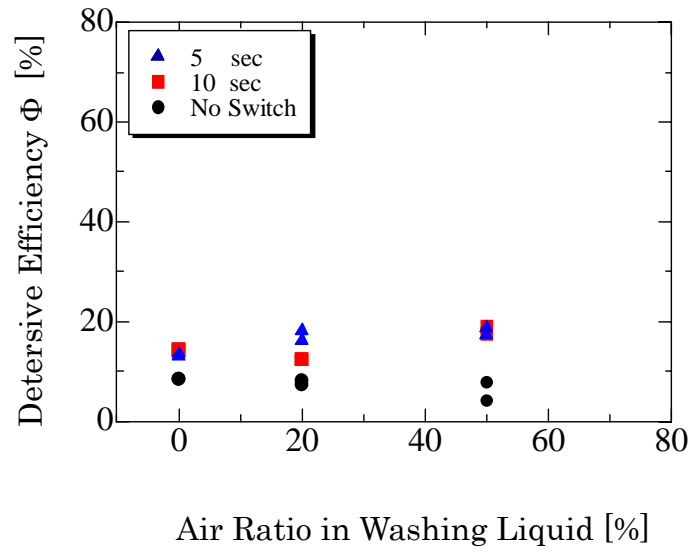


図 5-3 空気混入量に対する洗浄効果  
洗液濃度 Detergent0%

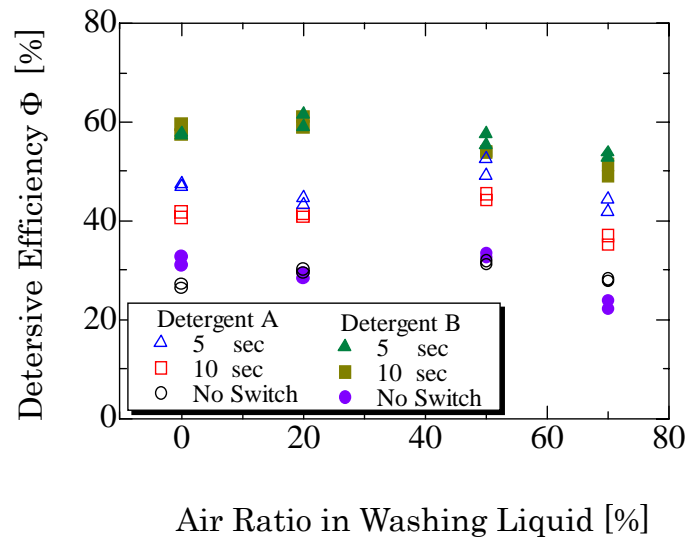


図 5-4 空気混入量に対する洗浄効果  
洗液濃度 0.13% (MIYOSHI, Detergent A)  
0.067% (KAO, Detergent B)

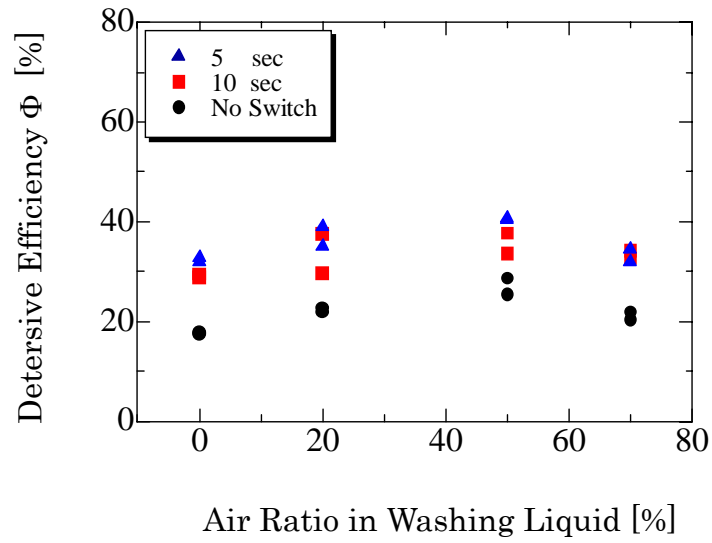


図 5-5 空気混入量に対する洗浄効果  
洗液濃度 AE(23)1.0%

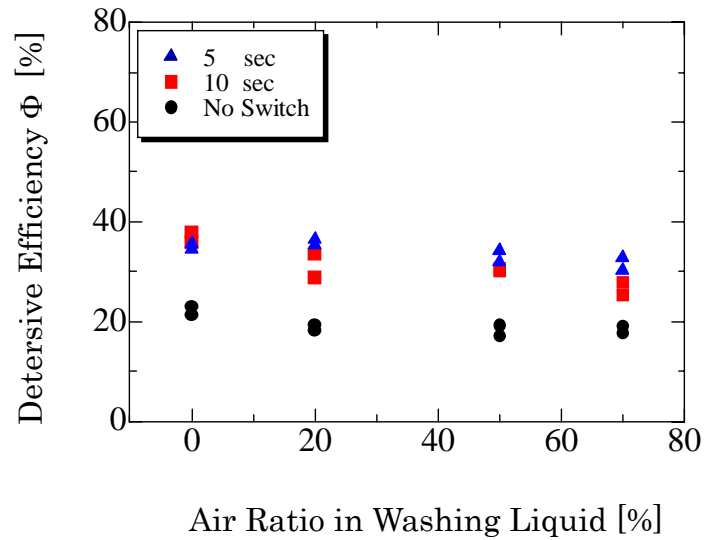


図 5-6 空気混入量に対する洗浄効果  
洗液濃度 AE(23)0.1%

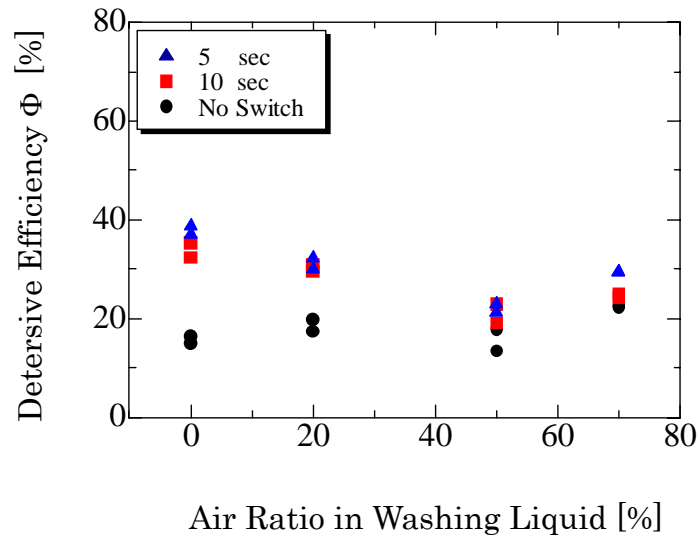


図 5-7 空気混入量に対する洗浄効果  
洗液濃度 AE(23)0.01%

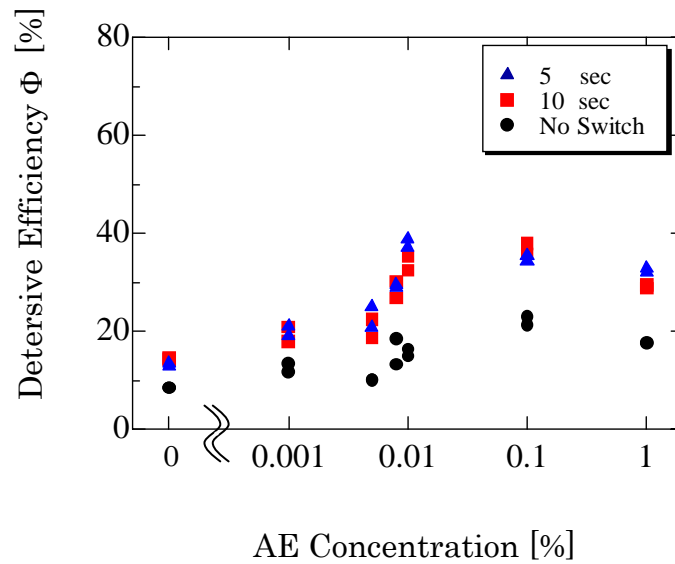


図 5-8 AE(23)水溶液の濃度毎に対する洗浄効果  
(空気混入無し)

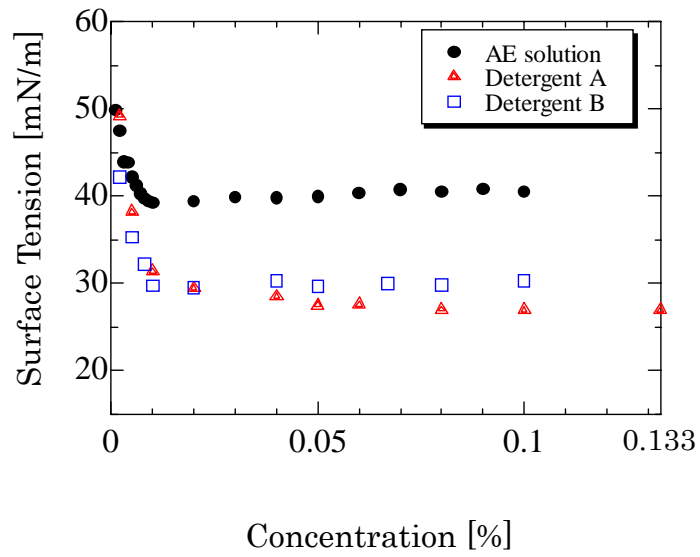


図 5-9 濃度毎に対する静的表面張力  
(AE(23), detergents A,B 水溶液)

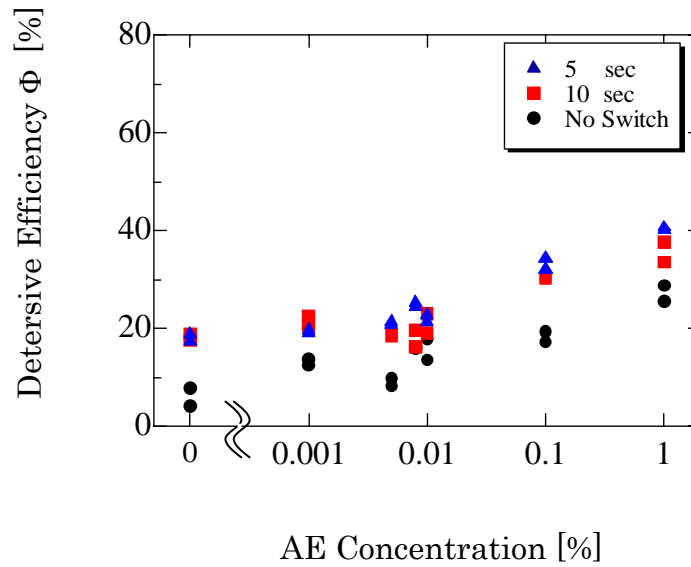


図 5-10 AE(23)水溶液の濃度毎に対する洗浄効果  
(空気混入 50%)



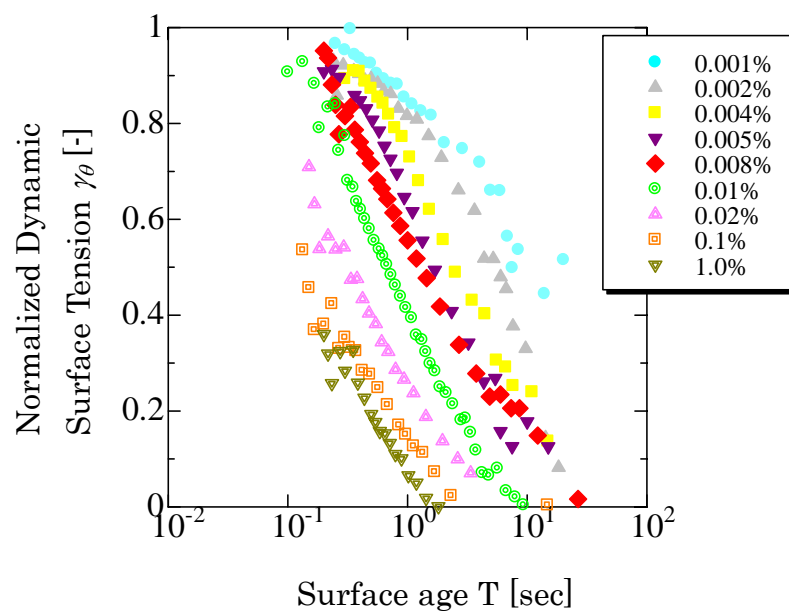


図 5-11 AE(23)水溶液の無次元動的表面張力差

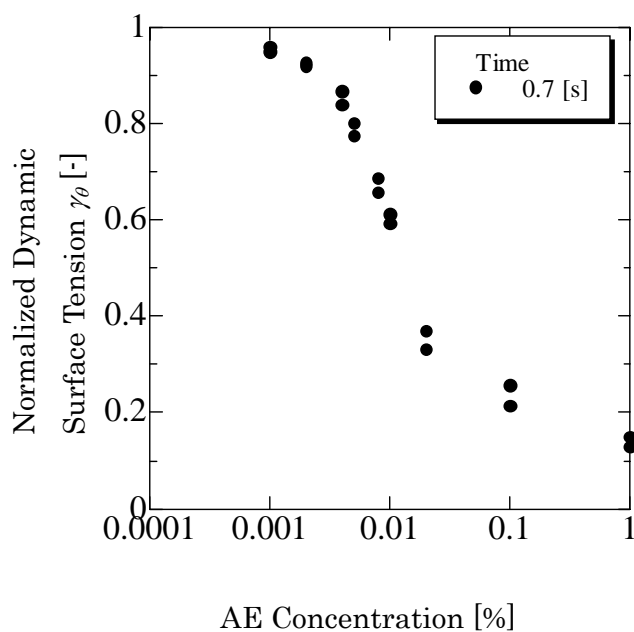


図 5-12 AE(23)水溶液の濃度毎に対する無次元動的表面張力差  
表面年齢 0.7[s]

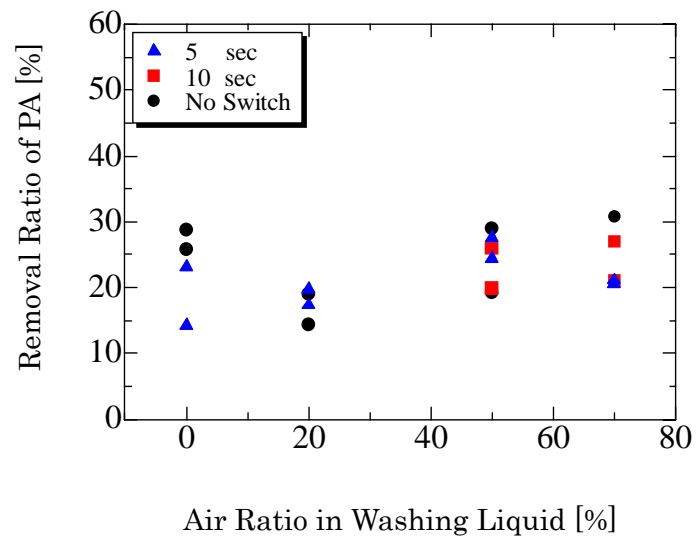


図 5-13 空気混入量に対するパルチミン酸(PA)の洗浄効果  
洗液濃度 AE(23)1.0%

## 5-6 第 5 章のまとめ

本章では、界面活性剤を使用する日常的な分野である、洗濯洗浄について交番流式洗濯洗浄法を用いて、気泡を混入した際の洗浄率の変化及び濃度を変更した際の洗浄率の変化を求めた。その結果、以下の点が明らかとなった。

- (1) 交番流式洗浄法を用いて実験を行った結果、洗液の種類及び濃度に因らず、水流の切替え回数の多い(切替え時間 5 秒)条件で洗浄率が高くなっていた。
- (2) 洗剤溶液の濃度を一定にし、チャンネル内の空気混入量を変えて実験を行った結果、AE(23)0.01%水溶液以外(メーカー推奨濃度)において洗浄率に大きな変化は見られないことから、交番流式洗浄法によって洗剤使用量の削減が期待できる。
- (3) 空気混入量を一定にし、AE(23)水溶液の濃度を変えて実験を行った結果、空気混入量無しでは、C.M.C 付近まで濃度を高くすると洗浄率が急上昇し、それ以上濃度を高くしても洗浄率は一定となった。しかし、空気混入量 50%では、C.M.C を超える辺りから洗浄率は濃度と共に上昇していた。
- (4) AE(23)水溶液の濃度を変えて実験を行った結果、空気混入量 50%では、洗浄層内で気液界面が発生し、気泡が動的な状態になるため、静的表面張力ではなく動的表面張力と対応関係があることが示された。
- (5) パルチミン酸汚染布を使用して実験を行った結果、切替え時間によって油脂除去率の変化は見られなかった。また、空気混入量を変えても(空気混入量 20%を除く)変化が見られなかった。

## 第6章 界面活性剤分子と高分子等のモデル化

液体表面における界面活性剤の吸着速度論は、実験的・研究的見地から幅広く研究されており<sup>(74-75)</sup>、界面活性剤の動的表面張力を研究するうえで基本的考えとされている。この章では、界面活性剤分子の親水基と疎水基に加わるトルクの釣り合いを考えることにより、界面活性剤の無次元動的表面張力差を導くためのモデル式を求める。

### 6-1 界面活性剤の吸着速度論

界面活性剤水溶液の動的性質を知るためには、まず従来の吸着速度論について述べる必要がある。界面活性剤の固液界面に対する基本構成については、Langmuir<sup>(76)</sup>の研究がよく知られており、この吸着等温線を基に多くの研究がなされている。

界面活性剤の吸着過程における作用は、水溶性せっけん溶液の実験から Milner によって定性的に示された<sup>(77)</sup>。表面張力に関する吸着速度論は、Milner の実験から 40 年後、Ward と Tordai<sup>(78)</sup>のバルク内の界面活性剤水溶液において、界面活性剤分子が溶液界面での往復拡散によって輸送されることを説明したことから始まった。この関係は以下の式によって求められる。

$$\Gamma(t) = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \left( c_0 \sqrt{t} - \int_0^{\sqrt{t}} c(0, t-\tau) d\sqrt{\tau} \right) \quad (6-1)$$

ここで、 $D$  は拡散係数、 $t$  は時間、 $c_0$  はバルク濃度、 $\tau$  は積分変数である。この式は、時間  $t$  と表面下濃度  $c(0, t)$  によって界面活性剤分子の吸着を示す表面濃度  $\Gamma(t)$  が変化することを示している。その後、Sutherland<sup>(79)</sup>によって、発展された新たな線形吸着等温線の式が求められることになった。

$$\Gamma(t) = \Gamma_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{\kappa^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{\kappa}\right) \right) \quad (6-2)$$

ここで、 $\kappa = \Gamma_0 / c_0$  で、 $\Gamma_0$  は平衡状態の表面濃度である。しかしながら、この線形吸着等温線を利用する条件は、かなり制限されていた。それ故、Hansen<sup>(35)</sup>は、Ward

と Tordai によって得られた式(6-1)を利用した計算方法を見つけることに挑戦した。以上の結果から、Miller と Lunkenheimer は、関数  $\Gamma(t)$  が Langmuir の吸着等温線に使われた数値計算の手法を提案した<sup>(77)</sup>。

現在において、界面活性剤の気液界面における吸着モデルとして一般的に考えられている吸着速度論は、バルクからサブ表面相(表面層のわずかな下にある層)までの物質移動過程とサブ表面層から表面層までの移動過程の二つのステップが仮定されている<sup>(80)</sup>。この二つの移動過程を利用して、Diffusion controlled モデルと Mix kinetic モデルが提唱されている。Diffusion controlled モデルは、サブ表面層から表面層への移動にエネルギー障壁がない場合であり、濃度拡散だけが吸着の駆動力であると考えられるものである。Mix kinetic モデルは、サブ表面層から表面層への移動速度が表面層の吸脱着の影響でバルク拡散速度並に遅くなった状態を考えたものである。

Diffusion controlled モデルは、吸着等温線によるモデルの計算解が Miller<sup>(81)</sup>によって導かれ、そして等温線のべき級数による形式の分析解を使用することで McCoy<sup>(82)</sup>によって完全化にされた。また、Ziller と Miller<sup>(83)</sup>によって Langmuir 吸着等温線の状態下で使用できる単純で便利な解が近年発表された。

最近では、吸着速度論は Miller や Fainerman によってまとめられており<sup>(84)</sup>、長時間領域で使用される以下の Diffusion controlled モデルを使用した動的表面張力を求める関係式が、以下に示す Gibbs の吸着等温線

$$\Gamma(t) = -\frac{1}{RT_K} \frac{d\gamma(t)}{d \ln c(0,t)} \quad (6-3)$$

と Sutherland の式(6-3)から次式

$$\gamma(t) = \gamma_0 - RT_K \Gamma_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{K^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{K}\right) \right) \quad (6-4)$$

が導き出されている。ここで、 $R$  は気体定数、 $T_K$  は絶対温度、 $\gamma(t)$  は動的表面張力、 $\gamma_0$  は溶液面での表面張力(静的表面張力)である。

界面活性剤の吸着速度論は実験と共に研究されているが、研究が始められてからまだ日が浅い。そのため、界面活性剤の溶液表面に作用するモデル式の研究が数多くなされているが、その多くは複雑で実用的ではない。そこで、実用的見地

に立って、界面活性剤の単分子に加わるトルクの釣り合いを考えることにより、界面活性剤の無次元動的表面張力差を表す、簡便で新しいモデル式を求めることとする。

## 6-2 無次元動的表面張力差のモデル式

### 6-2-1 親水基に加わるトルク

界面活性剤分子は、気液界面で棒状の疎水基を気体側に突き出すように並ぶ性質を持っている。この界面活性剤分子が、図 6-1 の様に表面全体で並びきった平衡状態(吸着分子数と脱着分子数が等しい)に到達する( $\Gamma = \Gamma_0$ ( $\Gamma$ は表面濃度、 $\Gamma_0$ は平衡吸着濃度))と表面張力は静的表面張力となる<sup>(75,84)</sup>。本研究では、細管から界面活性剤水溶液を空中に放出している。そのため、図 6-2 のように界面活性剤分子は細管内面を通過し、空気中に開放される細管の出口端面から疎水基が空気中に向けて立ち上がり始めると考える。その結果、界面活性剤分子が気液界面上で時間と共に立ち上がる。図 6-3 は、界面活性剤分子が時間と共に回転し、立ち上がるまでの過程を示している。このように疎水基が液体面と平行の状態を $\theta = \pi/2$ 、垂直に立ち上がった状態を $\theta = \pi$ とおく。球体が回転する時に受ける抵抗力のように<sup>(85)</sup>、分子の回転時には、球状の親水基に抵抗力がかかり、回転する親水基の抵抗力(トルク)は以下の式で表される。

$$T_H = 8\pi\mu R^3 \frac{d\theta}{dt} \quad (6-5)$$

ここで、 $T_H$ は親水基にかかるトルク、 $R$ は界面活性剤分子の親水基を球とみなした場合の半径、 $\mu$ は粘度、 $d\theta/dt$ は親水基の球が回転する角速度( $d\theta$ は回転角の微小要素、 $dt$ は立ち上がるまでの時間の微小要素)である。

### 6-2-2 疎水基に加わるトルク

疎水基は、水と反発する性質を持っており、そのため気体面に疎水基を突き出している。このことから、疎水基に加わる力について考える。

図 6-4 に、液面上で回転する一つの界面活性剤分子について示す。立ち上がり前の液面と水平状態での微小要素  $dr$  部に加わる力を  $df_0$ 、水面からの距離が  $h$  だけ立ち上がった時に減衰する力を  $df_0 \times h/r$  とすると、 $dr$  部が水面から受ける力  $df$  は以下となる。

$$df = df_0 - \frac{df_0}{r} h \quad (6-6)$$

ここで、 $h$  は界面活性剤分子の立ち上がり高さ、 $r$  は  $dr$  部分までの半径距離である。 $h=0$  と  $h=r$  の場合の立ち上がりにかかる力はそれぞれ、

$$df = df_0 = \alpha dr \quad h = 0 \quad (6-7)$$

$$df = 0 \quad h = r \quad (6-8)$$

となる。ここで、 $\alpha$  は疎水基の単位長さあたりに作用する力である。式(6-6)に式(6-7)と(6-8)を代入することによって、水と反発する疎水基の  $dr$  部は以下のような力を得る。

$$df = \left(1 - \frac{h}{r}\right) \alpha dr \quad (6-9)$$

このとき  $dr$  部に加わる力をトルク  $dT_L$  で表すと、以下の式になる。

$$dT_L = r \sin(\pi - \theta) df = r \sin \theta df \quad (6-10)$$

この式に(6-9)式を代入すると、

$$dT_L = r \sin \theta \left(1 - \frac{h}{r}\right) \alpha dr \quad (6-11)$$

となる。ここで、疎水基の回転による高さ  $h$  は、

$$h = r \cos(\pi - \theta) = -r \cos \theta \quad (6-12)$$

と、表すことが出来る。そのため、式(6-11)に代入し整理すると、

$$dT_L = r \sin \theta (1 + \cos \theta) \alpha dr \quad (6-13)$$

となり、両辺を積分し整理すると、疎水基に加わるトルクは次の式で表される。

$$T_L = \alpha \sin \theta (1 + \cos \theta) \frac{L^2 - R^2}{2} \quad (6-14)$$

ここで、 $L$  は疎水基の長さである。

### 6-2-3 モデル式の算定

界面活性剤分子の親水基と疎水基それぞれに加わるトルクの釣り合いについて考える。式(6-5)の親水基が回転に抗する  $T_H$  と式(6-14)の疎水基の水面からの反発力によるトルクの釣り合いから以下の式を得る。

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\alpha(L^2 - R^2)}{16\pi\mu R^3} \sin\theta(1 + \cos\theta) \quad (6-15)$$

ここで、 $\alpha$ 、 $\mu$ 、 $R$ 、 $L$ 等を次式の回転抵抗係数  $K$ で表すこととする。

$$K = \frac{16\pi\mu R^3}{\alpha(L^2 - R^2)} \quad (6-16)$$

式(6-15)に式(6-16)を代入することによって、以下の式を得ることが出来る。

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{K} \sin\theta(1 + \cos\theta) \quad (6-17)$$

上式(6-17)を  $t$  について表すと次式となり、

$$t = \int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta} \frac{K}{\sin\theta(1 + \cos\theta)} d\theta \quad (6-18)$$

右辺の積分を実行すると、以下の式を得る。

$$t = \frac{K}{2} \left( \frac{1}{1 + \cos\theta} + \log \left| \tan \frac{\theta}{2} \right| - 1 \right) \quad (6-19)$$

この式を分子の立ち上がり時間(表面年齢)  $t=T$  とする。

次に、図 6-3 と図 6-4 に示すように垂直上向きに立つ界面活性剤分子( $\theta=\pi$ )を溶液の静的表面張力、水平方向を向く状態( $\theta=\pi/2$ )を水の静的表面張力と仮定すると、界面活性剤分子の無次元の高さ( $L'$ )から水面からの無次元距離( $-L'\cos\theta$ )を引いた値が、水の静的表面張力から溶液の静的表面張力に移動する無次元動的表面張力差  $\gamma_\theta$  になると考えられる。無次元動的表面張力差は 0~1 の範囲であり、立ち上がり時の最大値は  $L'=1$  と考え線形関係を仮定すると、以下の式を得る。

$$\gamma_\theta = L' - (-L'\cos\theta) = 1 + \cos\theta \quad (6-20)$$

ここで、式(6-19)の  $\theta$  を式(6-20)で求められた  $\gamma_\theta$  で置き換えると、以下の式を得ることが出来る。



$$T = \frac{K}{2} \left( \frac{1}{\gamma_\theta} + \frac{1}{2} \log \left( \frac{2 - \gamma_\theta}{\gamma_\theta} \right) - 1 \right) \quad (6-21)$$

このように、界面活性剤分子の立ち上がりモデルから求められた式(6-20)(無次元動的表面張力差)と式(6-21)(表面年齢)をモデル式として使用する。

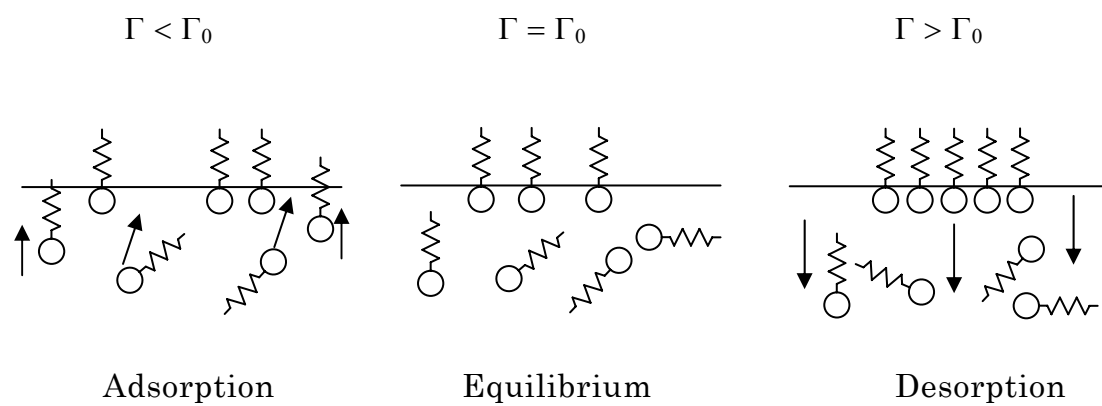


図 6-1 界面活性剤分子の吸脱着過程

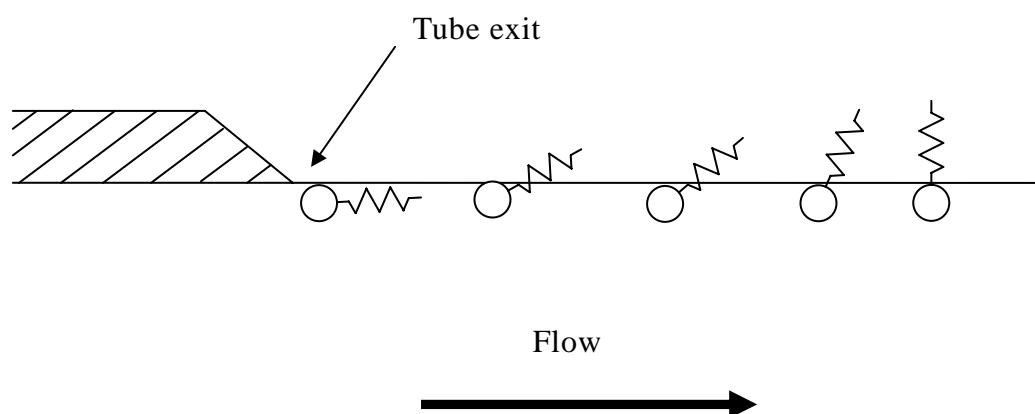


図 6-2 界面活性剤分子の立ち上がり

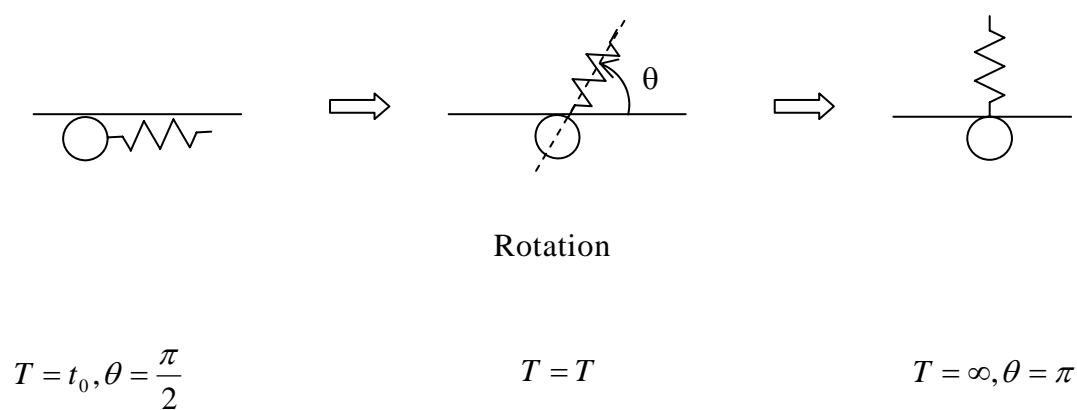


図 6-3 細管から流出する界面活性剤分子の立ち上がり過程

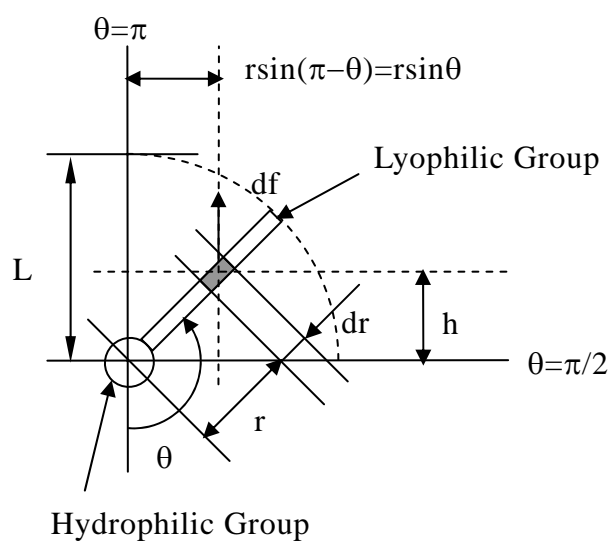


図 6-4 界面活性剤分子の回転

### 6-3 実験結果とモデル式の比較

界面活性剤の立ち上がりを用いて導かれたモデル式と実験によって求められた動的表面張力値を比較する。図 6-5 は、本実験装置によって得られた動的表面張力を無次元化したものを、図 6-6~6-9 は、本実験装置以外の方法によって得られた動的表面張力を無次元化し、式(6-20)と式(6-21)を当てはめたグラフである。各グラフに用いたそれぞれのプロットは、図に示した通り各種溶液の濃度によるものである。また、各濃度に対応したモデル式によって得られた回転抵抗係数  $K$  を実線及び破線で示した。縦軸は無次元動的表面張力差  $\gamma_\theta$  であり、横軸は表面年齢  $T$  である。

図 6-5 は、図 4-25 のグラフに式(6-20)と式(6-21)に基づいて得られた曲線を加えたグラフである。これによれば、濃度毎に異なる  $K$  の値を当てはめると、式(6-20)と式(6-21)による値が段階的に変化し、実験値とモデル式によって得られた値は十分に近いことが分かった。このように、回転抵抗係数にある値を設定することによって、本実験装置によって求められた動的表面張力を、モデル式により表すことが出来る。

図 6-6 と図 6-7 は、Polyethylene glycol octylphenyl ethers ( $C_{14}H_{21}O(C_2H_4O)_nH$ ) を用いて Horozov 等が Fast formed drop technique<sup>(86)</sup>によって測定した実験値である。図 6-6 は、Triton X-100(重合度  $n=10$ )水溶液の実験結果であり、図 6-7 は、Triton X-405(重合度  $n=40$ )水溶液の実験結果である。これらのグラフから、濃度毎に異なる値を  $K$  に代入することで、実験値とモデル式が近づくことが分かった。

図 6-8 は、Octaethylene glycol mono n-decyl ether ( $C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_nOH$ )を用いて Chang 等が Video-enhanced pendant bubble tensiometry<sup>(87)</sup>によって測定した  $C_{10}E_8$ (重合度  $n=8$ )の実験値である。このグラフから、濃度の高い溶液では、モデル式と実験値が合っていることが見て取れた。しかし、実験値とモデル式は濃度の低い  $0.2\sim 4.0\times 10^{-9}[\text{mol}/\text{cm}^3]$ の範囲ならびに  $\gamma_\theta$ の低いところでずれていた。これは、無次元化する際に使用する溶液の静的表面張力の値によって規格化する範囲がずれてしまうことが要因の一つと考えられる。

図 6-9 は、Raver 等が Dynamic maximum bubble pressure and Drop shape techniques<sup>(88)</sup>によって測定した  $C_{10}E_5$ (重合度  $n=5$ )の実験値である。白抜きのプロ

## ＜第6章 界面活性剤分子と高分子等のモデル化＞

ットは **Dynamic maximum bubble pressure method** で、黒塗りのプロットは **Drop shape technique** によって求めた実験値となっている。このグラフからも、濃度毎に異なる  $K$  を代入すると、実験値とモデル式が近づくことが見て取れる。

以上のことから、気液界面上での界面活性剤分子の回転による親水基にかかるトルクと疎水基に作用するトルクの釣り合いによって導かれた本モデル式は、各実験によって求められた無次元動的表面張力差と近い値を示していることが分かった。そのため、実験装置に因らず本モデル式を使用出来ることが示された。

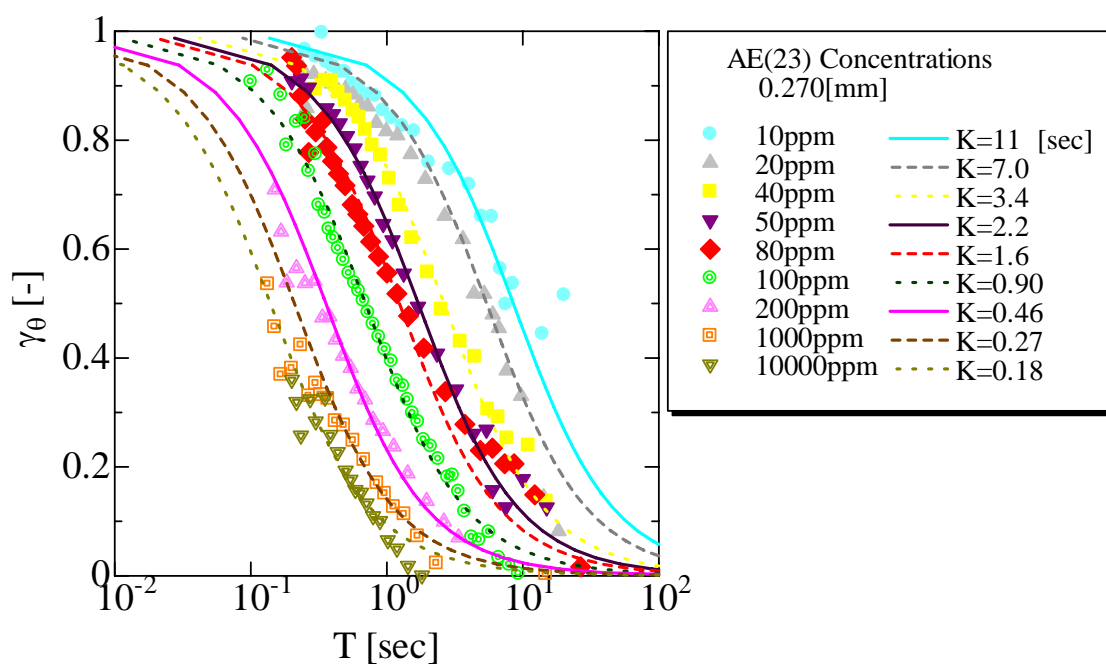


図 6-5 AE(23)水溶液の無次元動的表面張力差と  $K$  の比較

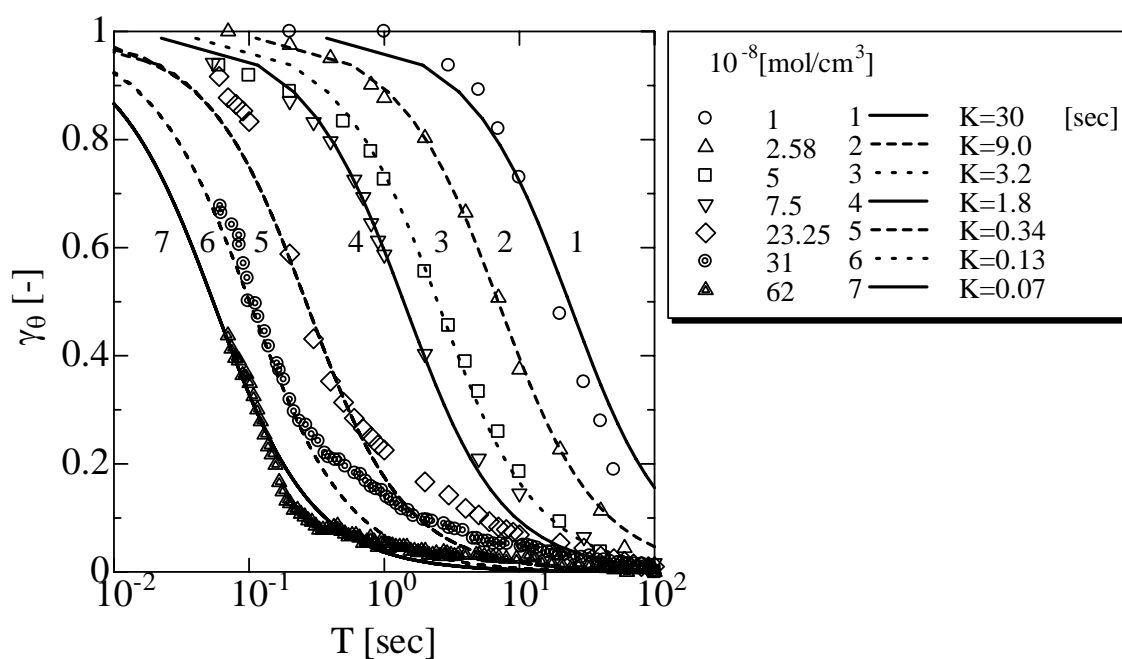


図 6-6 Triton X-100 水溶液の無次元動的表面張力差と  $K$  の比較

(Measured by Fast formed drop technique (24°C). Horozov *et al.*<sup>(86)</sup>)

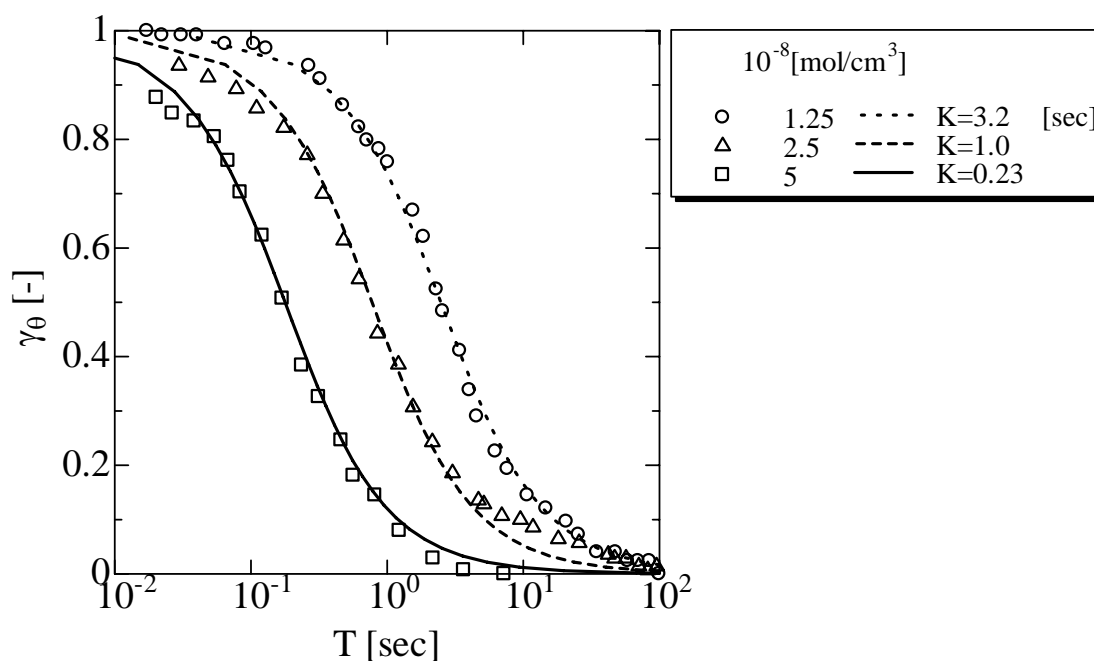


図 6-7 Triton X-405 水溶液の無次元動的表面張力差と  $K$  の比較  
(Measured by Fast formed drop technique (24°C). Horozov *et al.*<sup>(86)</sup>)

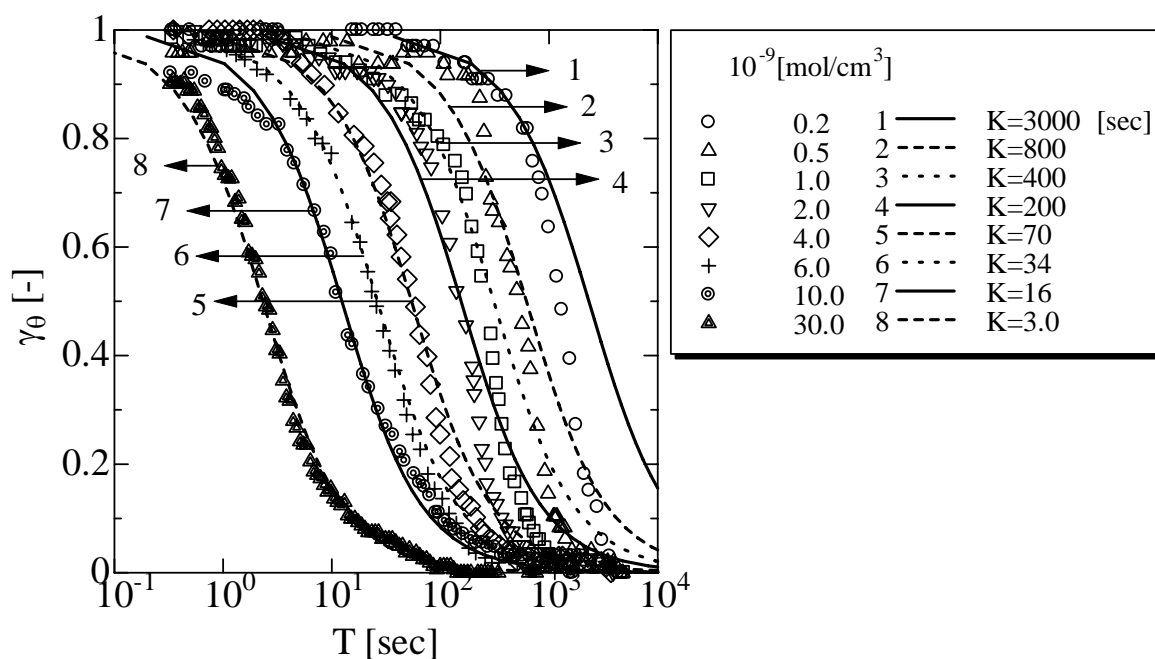


図 6-8  $\text{C}_{10}\text{E}_8$  水溶液の無次元動的表面張力差と  $K$  の比較  
(Measured by Video-enhanced pendant bubble tensiometry (25°C).  
Chang *et al.*<sup>(87)</sup>)

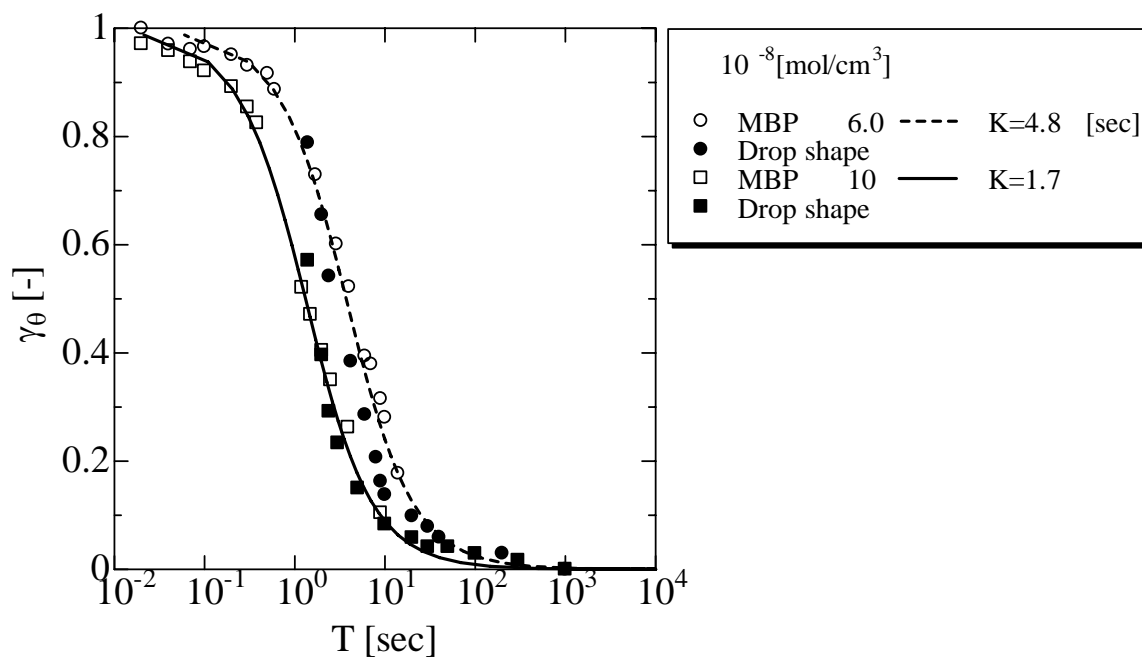


図 6-9  $C_{10}E_5$  水溶液の無次元動的表面張力差と  $K$  の比較

(Measured by Dynamic maximum bubble pressure and Drop shape techniques. Rarera *et al.*<sup>(88)</sup>)



#### 6-4 回転抵抗係数と濃度の比較

実験結果とモデル式に使用した溶液濃度(重量濃度、体積モル濃度)及び回転抵抗係数  $K$  の値を、比較のため表 6-1 に示した。また、各種溶液の  $K$  の値を濃度毎に比較したグラフが図 6-10 と図 6-11 である。図 6-10 は、縦軸に回転抵抗係数  $K$ 、横軸に溶液の濃度  $C[\text{mol}/\text{cm}^3]$ をとったグラフである。濃度と  $K$ が溶液の種類に因らず一定の傾きを持っていることが見て取れた。このプロットの近似直線の式は、 $K=4.07 \times 10^{-10} C^{-1.33}$ である。次に、横軸の濃度を重量濃度[ppm]に変更したグラフを図 6-11 に示す。このグラフによると、体積モル濃度よりプロットが一直線上にそろっていることが見て取れた。このことから、回転抵抗係数  $K$ は、重量濃度  $C$ とより良い相関を示すことがわかった。このときのプロットの近似直線の式は、 $K=185 C^{-1.19}$ である。また、濃度が高い  $10^3 \sim 10^4 [\text{ppm}]$ 付近では、直線から外れているプロットがある。これは、界面より内側において形成された十分な数のミセルが、液面に単体で存在する界面活性剤分子に何らかの影響を及ぼしているためであると考えられる。

以上のことから、界面活性剤水溶液の濃度から回転抵抗係数  $K$ を濃度  $C$ の関数として導くことが出来る。そのため、本モデル式を使用することによって、少なくとも本研究で調べた界面活性剤では、その種類に因らずその重量濃度から、動的表面張力を予測することが出来る。

表 6-1

Surfactant	[ppm]	$10^{-8}[\text{mol}/\text{cm}^3]$	$K[\text{sec}]$
AE12(10) (C12E10)	31.34	5.00	6
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> OH	100	15.95	1.6
(Present experiment)	313.43	50.00	0.21
AE12(23) (C12E23)	10	0.83	11
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>23</sub> OH	20	1.67	7
(Present experiment)	40	3.33	3.4
	50	4.17	2.2
	59.98	5.00	1.6
	80	6.67	1.6
	100	8.34	0.9
	200	16.67	0.46
	599.77	50.00	0.08
	1000	83.37	0.27
	10000	833.65	0.18
AE18(20) (C18E20)	11.52	1.00	6
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>20</sub> OH	115.15	10.00	1.8
(Present experiment)			
AE18(100) (C18E100)	46.76	1.00	2
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>100</sub> OH	100	2.14	0.85
(Present experiment)	467.57	10.00	0.54

Surfactant	[ppm]	$10^{-8}[\text{mol}/\text{cm}^3]$	$K[\text{sec}]$
X-100	6.47	1	30
C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>10</sub> H	16.69	2.58	9
(Horozov <i>et al.</i> <sup>(86)</sup> )	32.34	5	3.2
	48.51	7.5	1.8
	150.39	23.25	0.34
	200.52	31	0.13
	401.05	62	0.07
X-405	24.61	1.25	3.2
C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>40</sub> H	49.21	2.5	1
(Horozov <i>et al.</i> <sup>(86)</sup> )	98.42	5	0.23
C10E8	0.10	0.02	3000
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> OH	0.26	0.05	800
(Chang <i>et al.</i> <sup>(87)</sup> )	0.51	0.1	400
	1.02	0.2	200
	2.04	0.4	70
	3.06	0.6	34
	5.11	1	16
	15.32	3	3
C10E5	22.71	6	4.8
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> OH	37.85	10	1.7
(Ravera <i>et al.</i> <sup>(88)</sup> )			

## ＜第 6 章 界面活性剤分子と高分子等のモデル化＞

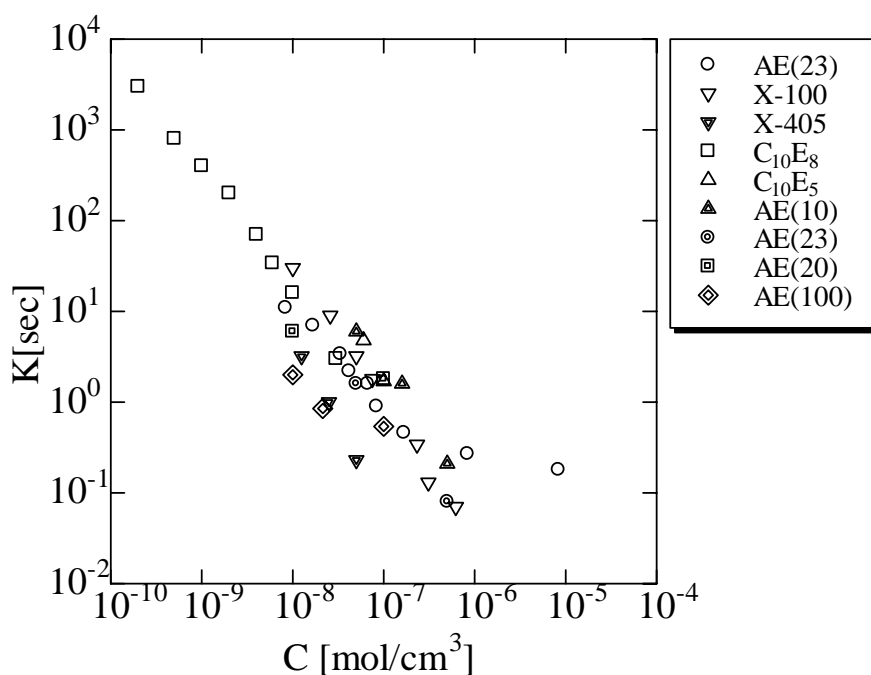


図 6-10 界面活性剤水溶液の  $K[\text{sec}]$  と体積モル濃度  $C[\text{mol}/\text{cm}^3]$  の比較  
(AE(10), AE(20), AE(23), AE(100), Triton X-100, Triton X-405,  $\text{C}_{10}\text{E}_8$ ,  $\text{C}_{10}\text{E}_5$  solutions.)

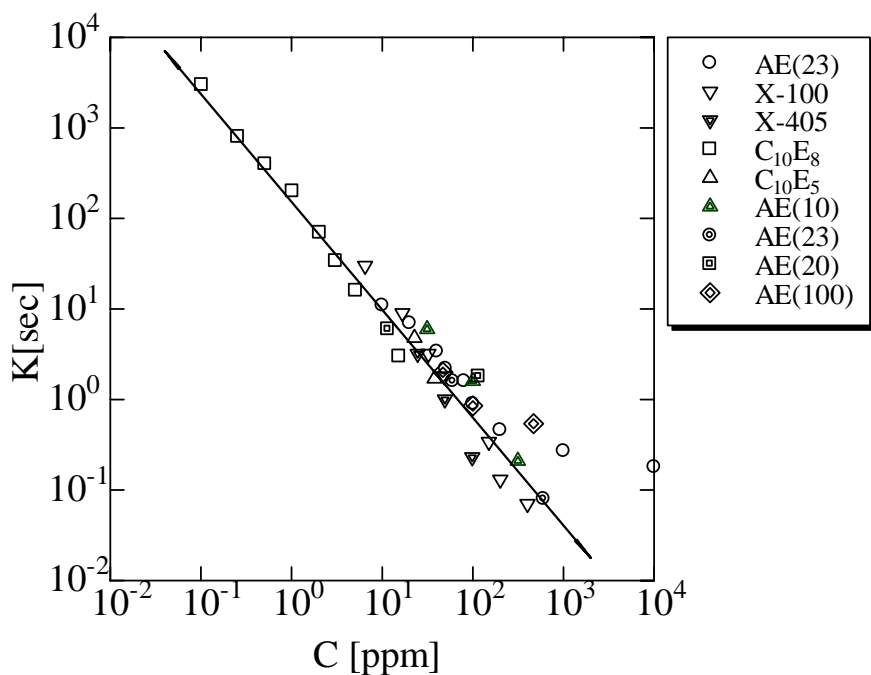


図 6-11 界面活性剤水溶液の  $K[\text{sec}]$  と重量濃度  $C[\text{ppm}]$  の比較  
(AE(10), AE(20), AE(23), AE(100), Triton X-100, Triton X-405,  $\text{C}_{10}\text{E}_8$ ,  $\text{C}_{10}\text{E}_5$  solutions.)

## 6-5 高分子等の溶液に対するモデル式

高分子は単純な界面活性剤とは異なり、重合度がかなり大きい。そのため、界面活性剤分子のモデル式で示した、親水基と疎水基それぞれの回転によるトルクの釣り合いから説明することは出来ない。そのため、界面活性剤に適用したモデル式とは別の考えが必要である。

高分子は通常、溶液中に高分子鎖が絡まりあった集合体で存在する。そこで図 6-12 のように、高分子の集合体(形状に因らず)が液面上のある軸を中心として回転すると仮定する。ここで、図 6-12 において、次の状態を示すものとする。

$t=0; \theta=0$       溶媒の表面張力

$t=t; \theta=\theta$       動的表面張力の状態

$t=\infty; \theta=\pi/2$       (高分子)溶液の静的表面張力

ここで  $t$  は時刻、 $\theta$  は角度である。実際は、水面上の高分子の集合体が  $t=0; \theta=0$  において水平で、集合体が  $t=\infty; \theta=\pi/2$  において垂直になる(図 6-12(1)-(a))か、あるいは、集合体が  $t=0; \theta=0$  において垂直で、それが  $t=\infty; \theta=\pi/2$  において水平になる(図 6-12(1)-(b))のか、明らかではない。また、水面下の高分子の集合体が  $t=0; \theta=0$  において水平で、集合体が水面上に移動しつつ  $t=\infty; \theta=\pi/2$  において垂直になる(図 6-12(2)-(a))か、あるいは、それが  $t=0; \theta=0$  において垂直で、 $t=\infty; \theta=\pi/2$  において水平になる(図 6-12(2)-(b))のか、明らかではない。しかし、上記のいずれの場合も、溶液は上記の状態を示すものとする。以上をまとめて書くと図 6-13 となる。この時、無次元動的表面張力差  $\gamma_\theta$  は、 $\theta=0$  で  $\gamma_\theta=1$ 、 $\theta=\pi/2$  で  $\gamma_\theta=0$  となるので、 $\gamma_\theta$  を以下の式で表すことにする。

$$\gamma_\theta = \cos \theta \quad (6-22)$$

一方、高分子集合体を回転させ、溶媒の表面張力から溶液の静的表面張力に近づけるトルクを駆動トルク  $T_d$  とすると、 $T_d$  は  $\theta=0$  において最大となり、 $\theta=\pi/2$  では零になると考えられる。 $T_d$  の正確な表現式は不明であるため、以下の式で仮定する。

$$T_d = B \cos \theta \quad (6-23)$$

ここで、 $B$  は定数である。また、液体中で回転する高分子集合体に作用する液体抗力によるトルクは、 $A(d\theta/dt)$  と書ける<sup>(85)</sup>。ここで、 $A$  は定数である。駆動トル

ク  $T_d$  と液体抗力によるトルク  $A(d\theta/dt)$  は釣り合うので、

$$A \frac{d\theta}{dt} = B \cos \theta \quad (6-24)$$

となる。この式から、 $d\theta/dt$  は以下の式となり、

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{B}{A} \cos \theta \quad (6-25)$$

$d\theta/dt$  と  $\cos \theta$  に掛かっていたそれぞれの変数  $A$  と  $B$  を高分子集合体の回転抵抗係数  $Z$  で表すこととする。

$$\frac{A}{B} = Z \quad (6-26)$$

式(6-25)に式(6-26)を代入することによって、以下の式を得ることが出来る。

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{Z} \cos \theta \quad (6-27)$$

ここで、 $t$  について表すため、上式(6-27)を  $d\theta$  と  $dt$  で表し両辺を積分する。

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{\cos \theta} = \frac{1}{Z} \int_0^t dt \quad (6-28)$$

式(6-28)の積分を実行することにより、以下の式を得る。

$$\frac{1}{2} \left[ \ln \frac{1 + \sin \theta}{1 - \sin \theta} \right]_0^\theta = \frac{1}{Z} t \quad (6-29)$$

上式(6-29)を  $t$  について整理すると次式(6-30)となり、この式を高分子集合体の回転時間(表面年齢)  $t=T$  とする。

$$t = Z \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1 + \sqrt{1 - \cos^2 \theta}}{1 - \sqrt{1 - \cos^2 \theta}} \right| \quad (6-30)$$

ここで、式(6-30)の  $\theta$  を式(6-22)で求められた  $\gamma_\theta$  で置き換えると、以下の式を得ることが出来る。

$$t = Z \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1 + \sqrt{1 - \gamma_\theta^2}}{1 - \sqrt{1 - \gamma_\theta^2}} \right| \quad (6-31)$$

このように、高分子集合体の回転モデルから求められた式(6-22)(無次元動的表面張力差)と式(6-31)(表面年齢)をモデル式とし使用する。

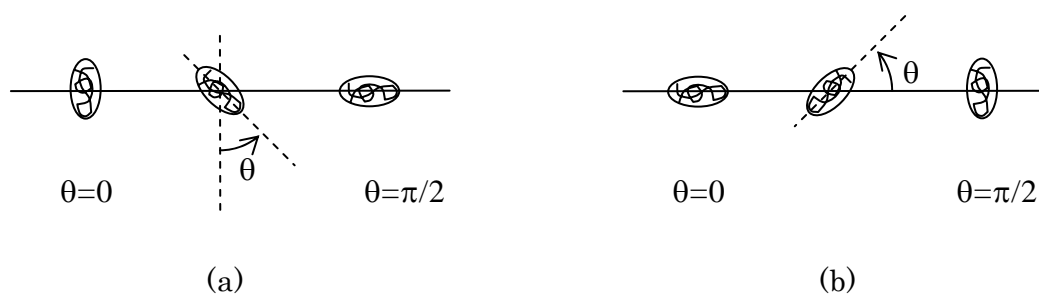


図 6-12(1) 高分子集合体の回転

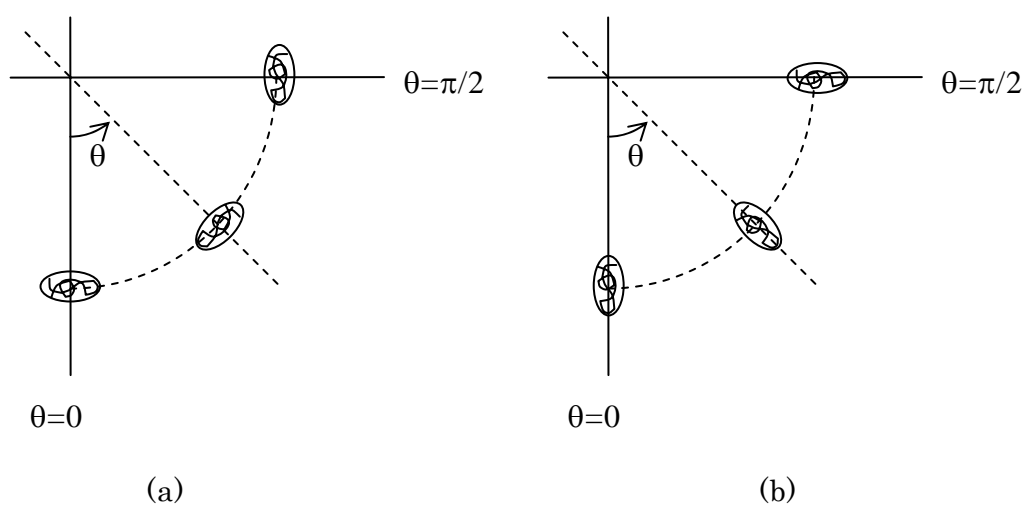


図 6-12(2) 高分子集合体の回転

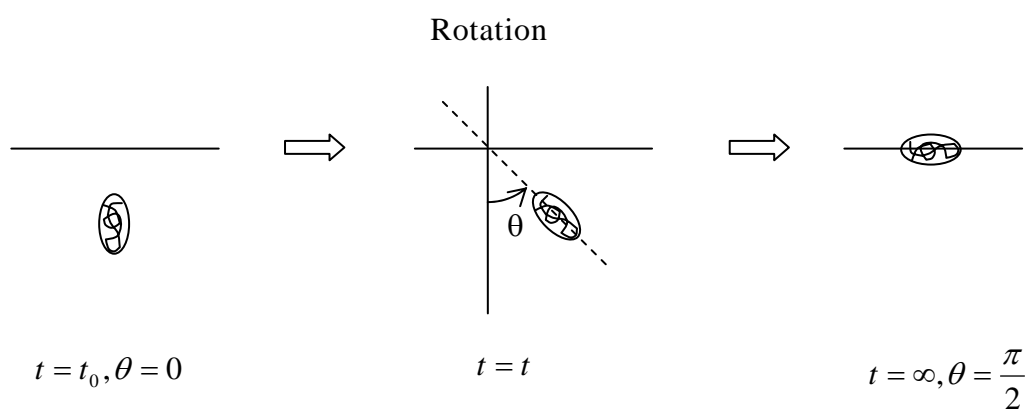


図 6-13 高分子集合体の回転の時間経過

## 6-6 実験結果とモデル式の比較

高分子集合体の回転を用いて導かれたモデル式と実験によって求められた無次元動的表面張力差の値を比較する。

図 6-14 は、Polyethylene oxide(Polyethylene glycol ( $\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ) 分子量 8000 以下 PEO とする。)を用いて Gilanyi 等が Pendant drop measurements<sup>(89)</sup>によって測定した実験値に、式(6-22)と式(6-31)で求められたモデル式によって得られた曲線を当てはめたグラフである。縦軸は無次元動的表面張力差 $\gamma_\theta$ であり、横軸は表面年齢  $T(=t)$ である。このグラフから、濃度毎に異なる回転抵抗係数  $Z$ を当てはめると実験値とモデル式が合っていることが見て取れた。しかし、濃度の低い  $6.25 \times 10^{-11} [\text{mol}/\text{cm}^3]$ では傾きが異なっていた。この濃度の傾きは、無次元化する前の状態から他の濃度とは異なっているためである。

図 6-15 は、1-Decanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ )を用いて Lin 等が Pendant bubble technique<sup>(90)</sup>によって測定した実験値である。この試薬は高分子ではないが、他の界面活性剤とは異なりメチレン基によって結合されている。そのため、界面活性剤分子の立ち上がりを用いたモデル式ではなく、集合体の回転を用いたモデル式を適用することとした。このグラフから、濃度に因らずモデル式と実験値が合っていることが見て取れた。しかし、濃度の高い水溶液では $\gamma_\theta$ の低いところで実験値とモデル式はずれていた。これは、無次元化する際に使用する溶液の静的表面張力の値によって規格化する範囲がずれてしまうことが要因の一つと考えられる。

以上のことから、気液界面上での高分子集合体の回転によるモデル式は、各実験によって求められた無次元動的表面張力差と近い値を示していることが分かった。そのため、本モデル式を使用出来ることが示された。



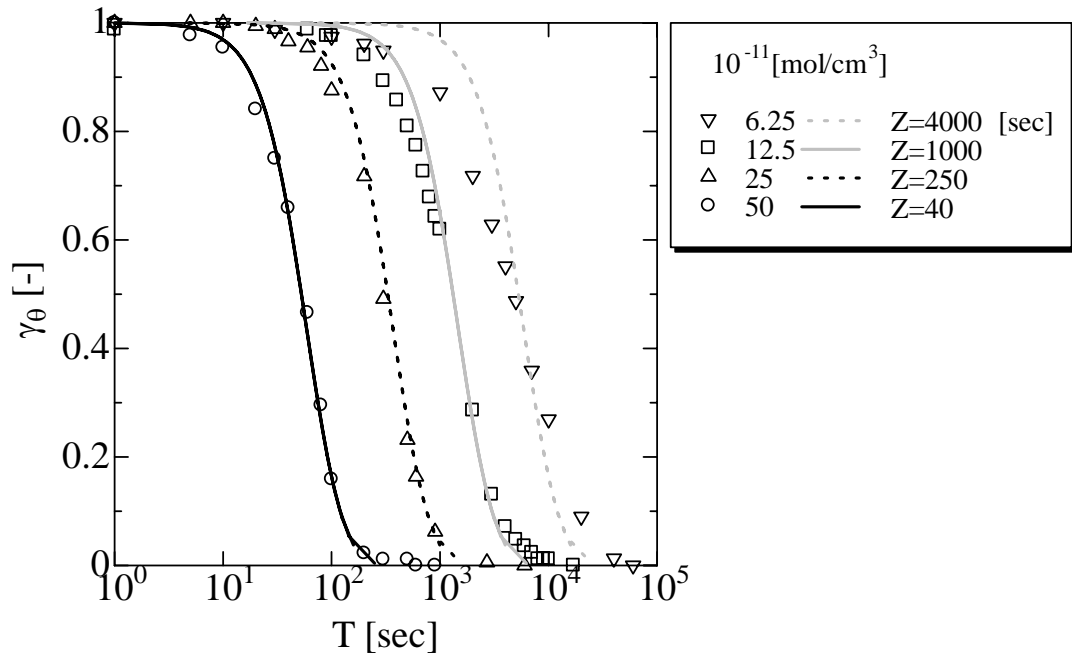


図 6-14 PEO 水溶液の無次元動的表面張力差と  $Z$  の比較  
(Measured by Pendant drop measurements (25.0°C). Gilanyi *et al.*<sup>(89)</sup>)

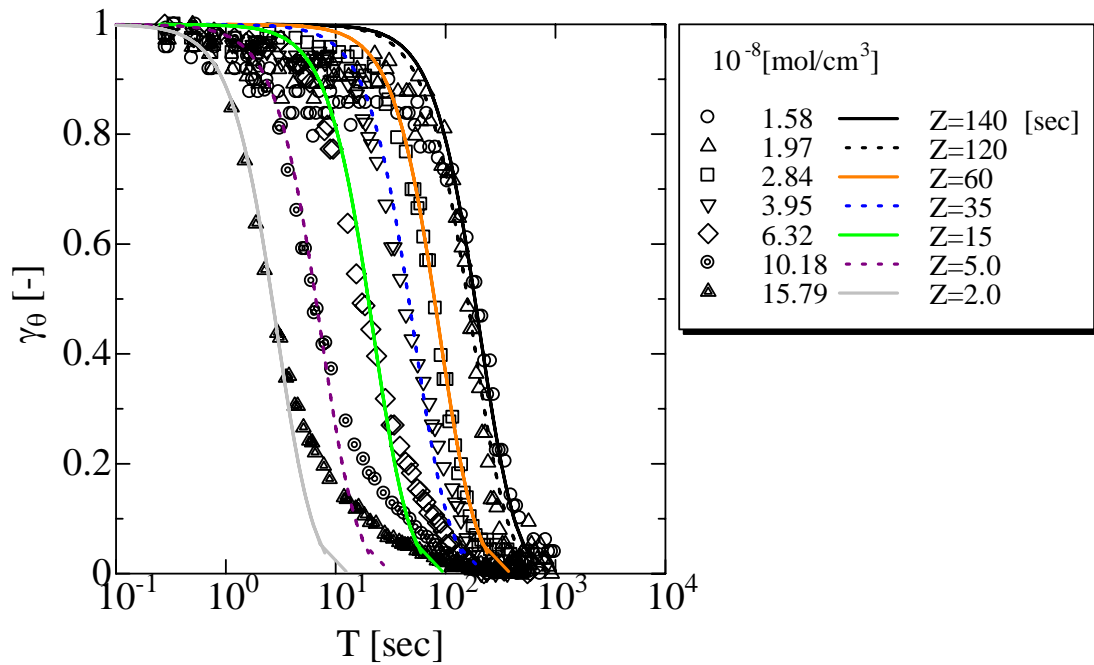


図 6-15 1-Decanol 水溶液の無次元動的表面張力差と  $Z$  の比較  
(Measured by Pendant bubble technique (22.7°C). Lin *et al.*<sup>(90)</sup>)

## 6-7 回転抵抗係数と濃度の比較

実験結果とモデル式に使用した溶液濃度(重量濃度、体積モル濃度)及び回転抵抗係数  $Z$  の値を、比較のため表 6-2 に示した。また、各種溶液の  $Z$  の値を体積モル濃度毎に比較したグラフが図 6-16 である。このグラフから分かるように、濃度に大きな差があるため  $Z$  の値が各溶液によって異なっているが、一定の傾きを持っていることが見て取れた。そのため、横軸の濃度を重量濃度[ppm]に変更し図 6-17 に  $Z$  を記す。このグラフによると、体積モル濃度で整理した図 6-16 よりプロットが一直線上にそろっていることが見て取れた。このことから、 $Z$  も  $K$  と同様に重量濃度  $C$  とより良い相関を示すことがわかった。また、 $K$  よりもさらに急な傾きもつ直線を  $Z$  が示していることも見て取れた。このプロットの近似直線の式は、 $Z=1.04\times 10^3 C^{-1.94}$  である。

以上のことから、界面活性剤水溶液では回転抵抗係数  $K$  を用い、高分子溶液では回転抵抗係数  $Z$  を用いることにより、それぞれを重量濃度  $C$  の関数として導くことが出来た。

＜第 6 章 界面活性剤分子と高分子等のモデル化＞

表 6-2

	[ppm]	$10^{-11}[\text{mol}/\text{cm}^3]$	$Z[\text{sec}]$
Polyethylene oxide	0.50	6.25	4000
$\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$	1	12.50	1000
(T.Gilanyi et al. <sup>(89)</sup> )	2.00	25.00	250
	4.00	50.00	40
	[ppm]	$10^{-8}[\text{mol}/\text{cm}^3]$	$Z[\text{sec}]$
1-Decanol	2.50	1.58	140
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$	3.12	1.97	120
(S.Y.Lin et al. <sup>(90)</sup> )	4.50	2.84	60
	6.25	3.95	35
	10.00	6.32	15
	16.11	10.18	5
	24.99	15.79	2

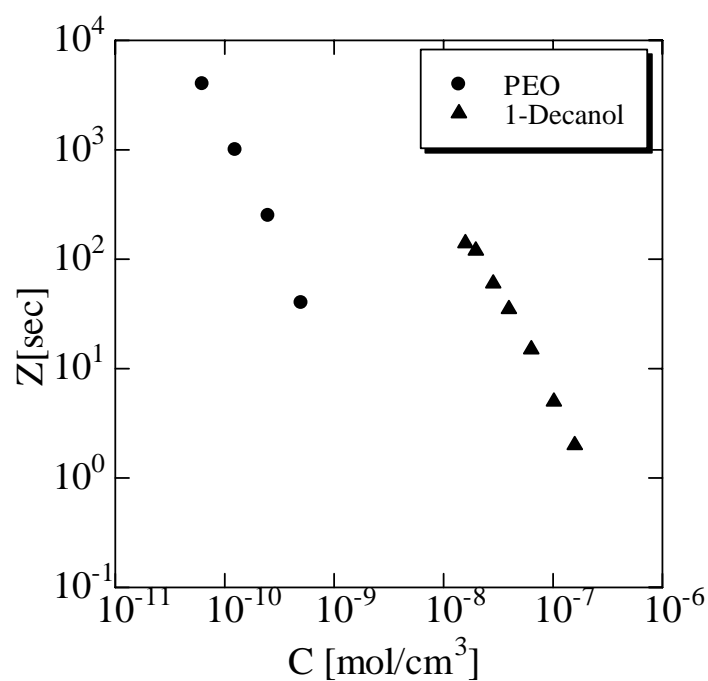


図 6-16 高分子溶液の  $Z[\text{sec}]$  と体積モル濃度  $C[\text{mol/cm}^3]$  の比較  
(PEO, 1-Decanol solutions.)

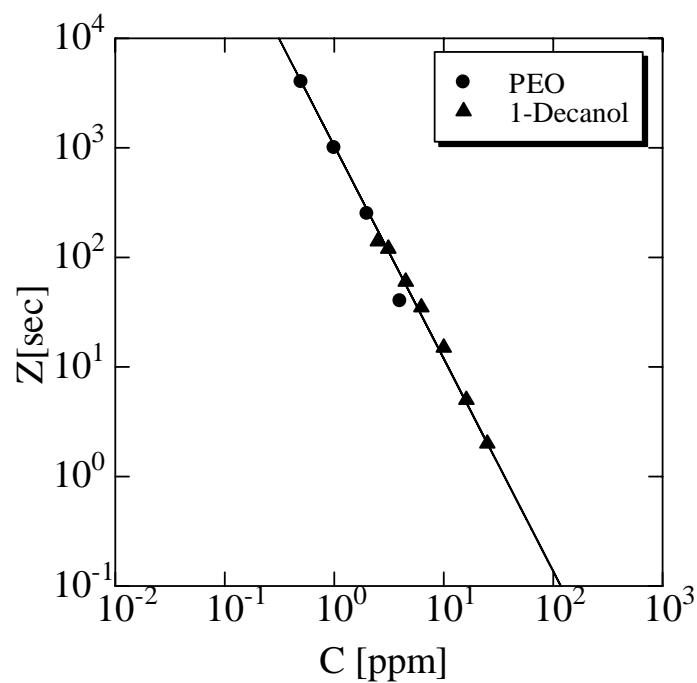


図 6-17 高分子溶液の  $Z[\text{sec}]$  と体積モル濃度  $C[\text{ppm}]$  の比較  
(PEO, 1-Decanol solutions.)

## 6-8 第6章のまとめ

本章では、動的表面張力に対する界面活性剤水溶液の分子一つを取り上げ、界面活性剤分子が立ち上がる際に親水基と疎水基それぞれに加わるトルクの釣り合いから、無次元動的表面張力差を求めるモデル式を導いた。また、その式を実験によって得られた無次元動的表面張力差と比較し、以下の点を明らかにした。

- (1) 界面活性剤単分子が回転する際に親水基と疎水基に加わるトルクの釣り合いから、界面活性剤水溶液に対し、表面年齢と無次元動的表面張力差を関係づけるモデル式が得られた。
- (2) 液滴落下実験によって得られた無次元動的表面張力差と比較した結果、実験値とモデル式の曲線の傾きが近く、本モデル式によって無次元動的表面張力差を表すことが出来た。
- (3) 液滴落下実験以外の方法によって得られた無次元動的表面張力差と比較した結果、測定方法によらず実験値とモデル式によって得られた値が近いことが示された。このことから、実験方法によらず、本モデル式を使用することが可能であることが示された。
- (4) 各種界面活性剤とモデル式の比較によって得られた回転抵抗係数  $K$  を各種界面活性剤水溶液の濃度別の値と比較した結果、重量濃度  $C$  で  $K$  を整理することが出来、 $K=185C^{-1.19}$  の傾きを持った直線を得ることが出来た。このことから、本モデル式を使用することによって、各種界面活性剤水溶液の濃度から動的表面張力を予測することが可能であることが示された。
- (5) 高分子一個の回転を用いたモデル式によって得られた回転抵抗係数  $Z$  を各種溶液について求めた結果、重量濃度  $C$  で整理することが出来、界面活性剤の回転抵抗係数  $K$  より傾きが急な直線  $Z=1.04 \times 10^3 C^{-1.94}$  を示すことが明らかとなった。

## 第7章 結言

本論文では、界面活性剤水溶液を低いレイノルズ数で細管から空中に流出させ、そのとき生成する液滴の質量と落下速度を測定することにより、流体における動的表面張力を求めた。また、界面活性剤を使用する日常的な分野である洗濯洗浄をとりあげ、洗浄性と動的表面張力との関係を述べた。最後に、各種界面活性剤水溶液の動的表面張力から、界面活性剤分子の立ち上がりモデルおよび高分子等の溶液に対するモデル式を導き、動的表面張力に関係する理論式を算出した。

以下に、各章によって得られた結論を総括して述べる。

第1章「緒論」では、本研究の意義および従来の研究について概説すると共に、本研究の目的を述べた。

第2章「供試流体および物性値」では、第3章以降で実験に使用する水および界面活性剤水溶液の特性を記した。まず、各種水溶液の粘度測定の結果から、使用する界面活性剤水溶液の濃度は水と同程度の粘度を示し、ニュートン粘性を有することを示した。また、各種界面活性剤水溶液の静的表面張力を Du Nouy 円環法によって測定した結果から、各種界面活性剤水溶液の臨界ミセル形成濃度を示した。

第3章「動的表面張力の測定における実験装置および実験方法」では、動的表面張力を求める実験方法および実験装置を示した。また、実験から求めた液滴質量と落下速度から動的表面張力を求める式、および動的表面張力を整理するための表面年齢を求める算定式を示した。さらに、細管から流出する圧力の影響が小さいことを細管径を変えた実験から示し、動的表面張力を測定する算定式には、圧力を無視しても良いことを示した。続いて、細管から流出する液滴質量の比較に用いるレイノルズ数の算定式について述べた。

第4章「液滴落下法による実験結果および考察」では、第3章によって測定された実験結果を示し考察を行った。

## <第7章 結言>

まず、液滴の挙動を観察することによって、溶液の種類に因らず液滴が落下した直後では直前に落下した液滴の残留溶液が細管に残っており、細管に半球状の溶液が付着していることを示した。さらに、液滴が落下する際には、液体は細管の外径と接触角零で接触していることを観察により見出した。また、液滴の質量と  $Re$  のグラフから、Tap water では  $Re$  によって液滴の質量は  $10^2$  付近まで大きく変化せずその後減少すること、界面活性剤水溶液では種類に因らず  $Re$  が大きくなるにつれて液滴質量が一旦増加し、 $10^2$  付近から Tap water と同様に減少していることを示した。

次に、各種界面活性剤水溶液の動的表面張力を測定した実験結果から、流速の速いところでは Tap water の表面張力値に近づき、流速の遅いところでは各種界面活性剤水溶液の静的表面張力値に近づくことを示した。しかし、濃度の高い溶液では、Tap water の静的表面張力値に到達しないことを明らかにした。

最後に、各種溶液の動的表面張力を同一のグラフで比較するために、無次元動的表面張力差を求め比較を行った。この結果から、濃度の上昇によって無次元動的表面張力差が、段階的に減少している様子を明瞭に見ることができた。さらに、濃度が低いと表面年齢が大きい 10[sec]においても無次元動的表面張力差は小さくなり、濃度が高いと表面年齢の小さい 0.1[sec]において無次元動的表面張力差は 0.3 程度となっていることを明らかにした。また、Maximum bubble pressure method と比較した結果、本実験装置の値と Maximum bubble pressure method の値が近いことが確認された。これにより、本実験装置によって測定される動的表面張力値に信頼性があることが示された。

各種界面活性剤水溶液の無次元動的表面張力差を比較した結果、界面活性剤分子の疎水基と親水基の分子量の違いから、同一重量濃度においても動的表面張力値に異なる値が示された。また、疎水基の分子量が同じ界面活性剤水溶液を同一モル濃度の条件下で比較した結果、表面年齢に親水基の分子量を掛けると、濃度が C.M.C より大きいか小さいかに因らず一つの曲線に近づくことを明らかにした。このことから、分子量が同じ疎水基の界面活性剤を使用する際、親水基の分子量と表面年齢の積によって、無次元動的表面張力差が整理できることを示した。

第 5 章「洗濯洗浄に関する研究」では、界面活性剤を使用する日常的な分野で

## <第7章 結言>

ある洗濯洗浄について交番流式洗濯洗浄法を用いて、気泡を混入した際の洗浄率の変化及び濃度を変更した際の洗浄率の変化を求めた。交番流式洗浄法を用いて実験を行った結果、洗液の種類及び濃度に因らず、水流の切替え回数の多い(切替え時間 5 秒)条件で洗浄率が高くなることを示した。また、洗剤溶液の濃度を一定にし、チャンネル内の空気混入量を変えた結果、AE(23)0.01%水溶液以外では洗浄率に大きな変化が見られなかった。さらに、空気混入量無しで AE(23)水溶液の濃度を変えて実験を行った結果、C.M.C 付近まで濃度を高くすると洗浄率が急上昇し、それ以上濃度を高くしても洗浄率は一定を示していた。しかし、空気混入量 50%では、C.M.C を超える辺りから洗浄率は濃度と共に上昇し始め、それ以上の濃度においても上昇が見られた。これにより、洗浄層内で気液界面が発生すると気泡が動的な状態になるため、静的表面張力ではなく動的表面張力と対応関係があることが示された。一方、パルチミン酸汚染布を使用して実験を行った結果、切替え時間によって油脂除去率の変化は見られなく、空気混入量を変えても変化が見られなかった。そのため、気泡混入をしない場合と同等の除去率を得ることが出来ることが示された。最後に、洗浄率と動的表面張力との関係を考察した。

第 6 章「界面活性剤分子と高分子等のモデル化」では、従来の研究について概説すると共に、溶液中の分子一つを取り上げ、分子に作用するトルクと分子が受ける流体抵抗によるトルクが釣り合うという考えから、無次元動的表面張力差を求めるモデル式を導いた。さらに、モデル式中の回転抵抗係数と濃度の比較を行った。

まず、界面活性剤水溶液については、単分子が回転する際に親水基と疎水基に加わるトルクの釣り合いから、表面年齢と無次元動的表面張力差を関係づけるモデル式を導出し、液滴落下およびそれ以外の実験方法によって得られた無次元動的表面張力差と比較した結果、測定方法によらず実験値とモデル式によって得られた値が近いことを示した。また、各種界面活性剤とモデル式の比較によって得られた回転抵抗係数  $K$  を各種界面活性剤水溶液の濃度で表した結果、重量濃度  $C$  で  $K$  を整理することが出来、 $K=185C^{-1.19}$  の関係式があることを明らかにした。

次に、高分子溶液中の高分子集合体の回転を取り上げ、界面活性剤以外の分子集合体にも適用できるモデル式を導出し、高分子溶液の実験結果から得られた無



## ＜第7章 結言＞

次元動的表面張力差と比較した結果、実験値とモデル式による値が近いことを示した。また、高分子溶液に対するモデル式中の回転抵抗係数  $Z$  を各種溶液について求めた結果、重量濃度  $C$  で  $Z$  を整理することを示し、 $Z=1.04\times 10^3 C^{-1.94}$  の関係式が成り立つことを明らかにした。

第7章「結言」では、本研究により得られた結論を総括して述べた。

## 参考文献

- (1) 小野 周, 表面張力, 共立出版, (1980), 5-10
- (2) ドウジャンヌ, ブロシヤール・ヴィアール, ケレ 共著, 訳 奥村剛, 表面張力の物理学, 吉岡書店, (2003), 1-9
- (3) REINHARD MILLER, PAUL JOOS and VALENTIN B. FAINERMAN, DYNAMIC SURFACE AND INTERFACIAL TENSIONS OF SURFACTANT AND POLYMER SOLUTIONS, *Advances in Colloid and Interface Science*, 49, (1994), 249-302
- (4) 石井淑夫, 小石眞純, 角田光雄, ぬれ技術ハンドブック~基礎・測定評価・データ~, 株式会社テクノシステム, (2001), 7-10
- (5) Kirister Holmberg, Dinesh O. Shah, Milan J. Schwuger, 監訳 辻井薫, 高木俊夫, 前田悠, 応用界面・コロイド化学ハンドブック-Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry-, 株式会社エヌ・ティー・エス, (2006), 751-770
- (6) S. E. BECHTEL, J. A. COOPER, M. G. FOREST, N. A. PETERSSON, D. L. REICHARD, A. SALEH and V. VENKATARAMANAN, A new model to determine dynamic surface tension and elongational viscosity using oscillating jet measurements, *Journal of Fluid Mechanics*, 293, (1995), 379-403
- (7) A. E. VANDEGRIFT, Experimental Evidence That Water Has No Dynamic Surface Tension, *Journal of Colloid and Interface Science*, 23, (1967), 43-45
- (8) J. A. CASKEY and W.B. BARLAGE, JR., An Improved Experimental Technique for Determining Dynamic Surface Tension of Water and Surfactant Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 35-1, (1971), 46-52
- (9) W. D. E. THOMAS and L. POTTER, Solution/Air Interfaces -1. An Oscillating Jet Relative Method for Determining Dynamic Surface Tensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 50-3, (1975), 397-412
- (10) N. N. KOCHUROVA and A. I. RUSANOV, Dynamic Surface Properties of

- Water: Surface Tension and Surface Potential, *Journal of Colloid and Interface Science*, 81-2, (1981), 297-303
- (11)E. A. Howell, C.M. Megaridis, M. McNallan, Dynamic surface tension measurements of molten Sn/Pb solder using oscillating slender elliptical jets, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 25, (2004), 91-102
- (12)U. Alakoc, C.M. Megaridis, M. McNallan, D.B. Wallace, Dynamic surface tension measurement with submillisecond resolution using a capillary-jet instability technique, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, (2004), 379-391
- (13)RAYMOND L. BENDURE, Dynamic Surface Tension Determination with the Maximum Bubble Pressure Method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 35-2, (1971), 238-248
- (14)S. S. Dukhin, V. B. Fainerman, R. Miller, Hydrodynamic processes in dynamic bubble pressure experiments -1. A general analysis-, *Colloids and Surface A*, 114, (1996), 61-73
- (15)Matteo Buzzacchi, Peter Schmiedel, Wolfgang von Rybinski, Dynamic surface tension of surfactant systems and its relation to foam formation and liquid film drainage on solid surface, *Colloids and Surface A*, 273, (2006), 47-54
- (16)V. B. Fainerman, V. N. Kazakov, S. V. Lylyk, A. V. Makievski, R. Miller, Dynamic surface tension measurements of surfactant solutions using the maximum bubble pressure method – limits of applicability, *Colloids and Surface A*, 250, (2004), 97-102
- (17)U. R. Mikael Kjellin, Johan Reimer and Per Hansson, An investigation of dynamic surface tension, critical micelle concentration, and aggregation number of three nonionic surfactants using NMR, time-resolved fluorescence quenching, and maximum bubble pressure tensiometry, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, (2003), 506-515
- (18)Suh-Ung Um, E. Poptoshev and R. J. Pugh, Aqueous Solutions of Ethyl (Hydroxyethyl) Cellulose and Hydrophobic Modified Ethyl (Hydroxyethyl)

- Cellulose Polymer: Dynamic Surface Tension Measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, 193, (1997), 41-49
- (19)Tze-Lee Phang and Elias I. Franses, Expulsion of bovine serum albumin from the air/water interface by a sparingly soluble lecithin lipid, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, (2004), 477-487
- (20)WILLIAM D. HARKINS and F. E. BROWN, THE DETERMINATION OF SURFACE TENSION (FREE SURFACE ENERGY), AND THE WEIGHT OF FALLING DROPS: THE SURFACE TENSION OF WATER AND BENZEN BY THE CAPILLARY HEIGHT METHOD, *Journal of the American Chemical Society*, 41-4, (1919), 499-524
- (21)EVA TORNBERG, A Surface Tension Apparatus According to the Drop Volume Principle, *Journal of Colloid and Interface Science*, 60-1, (1977), 50-53
- (22)C. JHO and R. BURKE, Drop Weight Technique for the Measurement of Dynamic Surface Tension, *Journal of Colloid and Interface Science*, 95-1, (1983), 61-71
- (23)Reinhard Miller, Armin Hofmann, Rainer Hartmann, Karl-Heinz Schano and Andreas Halbig, Measuring Dynamic Surface and Interfacial Tensions, *Advanced Materials*, 4-5, (1992), 370-374
- (24)DONALD C. HENDERSON and FORTUNATO J. MICALE, Dynamic Surface Tension Measurement with the Drop Mass Technique, *Journal of Colloid and Interface Science*, 158, (1993), 289-294
- (25)T. Svitova, H. Hoffmann and Randal M. Hill, Trisiloxane Surfactants: Surface/Interfacial Tension Dynamics and Spreading on Hydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 12, (1996), 1712-1721
- (26)Karen A. Coltharp, Elias I. Franses, Equilibrium and dynamic surface tension behavior of aqueous soaps: sodium octanoate and sodium dodecanoate (sodium laurate), *Colloids and Surface A*, 108, (1996), 225-242
- (27)Tommy Horozov and Luben Arnaudov, A Novel Fast Technique for Measuring Dynamic Surface and Interfacial Tension of Surfactant

- Solutions at Constant Interfacial Area, *Journal of Colloid and Interface Science*, 219, (1999), 99-109
- (28)Cristina Delgado, M. Dolores Mercha, M. Mercedes Velazquez, Josef Anaya, Effect of surfactant structure on the adsorption of carboxybetaines at the air-water interface, *Colloids and Surface A*, 280, (2006), 17-22
- (29)G. Bleys and P. Joos, Adsorption Kinetics of Bolaform Surfactants at the Air/Water Interface, *The Journal of Physical Chemistry*, 89-6, (1985), 1027-1032
- (30)J. VAN HUNSEL and J. POOS, Adsorption Kinetics at the Oil/Water Interface, *Colloids and Surfaces*, 24, (1987), 139-158
- (31)G. Czichocki, A. V. Makievski, V. B. Fainerman, R. Miller, Adsorption behavior of oxyethylated anionic surfactants -Part 1. Adsorption equilibrium-, *Colloids and Surface A*, 122, (1997), 189-198
- (32)R. Miller, V. B. Fainerman, R. Wustneck, J. Kragel, D. V. Trukhin, Characterisation of the initial period of protein adsorption by dynamic surface tension measurements using different drop techniques, *Colloids and Surface A*, 131, (1998), 225-230
- (33)Nadezhda L. Filippova, Dynamic Surface Tension and Adsorption/Desorption Kinetics for Mixtures on Planar Surfaces: 1. Under Nonflow Conditions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 213, (1999), 572-583
- (34)Ya-Chi Lee, Hwai-Shen Liu, Shi-yow Lin, Adsorption kinetics of C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> at the air-water interface: consider molecular interaction or reorientation, *Colloids and Surface A*, 212, (2003), 123-134
- (35)ROBERT S. HANSEN, THE THEORY OF DIFFUSION CONTROLLED ABSORPTION KINETICS WITH ACCOMPANYING EVAPORATION, *The Journal of Physical Chemistry*, 64-5, (1960), 637-641
- (36)DANIEL K. OWENS, The Dynamic Surface Tension of Sodium Dodecyl Sulfate Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 29-3, (1969), 496-501

- (37) Emil J. Burcik, EFFECT OF ELECTROLYTES ON THE RATE OF SURFACE TENSION LOWERING ; THE RATE OF SURFACE EQUILIBRIUM ATTAINMENT AS A FACTOR IN DETERGENCY, *Journal of Colloid Science*, 8-5, (1953), 520-528
- (38) Stoyan I Karakashev and Emil D Manev, Effect of Interactions between the Adsorbed Species on the Properties of Single and Mixed-Surfactant Monolayers at the Air/Water Interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 248, (2002), 477-486
- (39) Yenny Christanti, Lynn M. Walker, Surface tension driven jet break up of strain-hardening polymer solutions, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 100, (2001), 9-26
- (40) 佐藤光太郎, 廣瀬智水, 古屋興二, 液滴形成過程の高速度撮影 Observations of Droplets Formation Process, 可視化情報学会論文集, 26-7, (2006), 62-68
- (41) H. Inaba, K. Sato, A measurement of interfacial tension between teradecane and ethylene glycol water solution by means of the pendant drop, *Fluid Phase Equilibria*, 125, (1996), 159-168
- (42) BIHAI SONG and JURGEN SPRINGER, Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing 1. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 184, (1996), 64-76
- (43) Nicole M. Dingle, Kristianto Tjiptowidjojo, Osman A. Basaran, Michael T. Harris, A finite element based algorithm for determining interfacial tension ( $\gamma$ ) from pendant drop profiles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, (2005), 647-660
- (44) Youssef Touhami, Graham H. Neale, Vladimir Hornof, Habib Khalfalah, A modified pendant drop method for transient and dynamic interfacial tension measurement, *Colloids and Surface A*, 112, (1996), 31-41
- (45) C. M. Phan, A. V. Nguyen, G. M. Evans, Dynamic adsorption of sodium dodecylbenzene sulphonate and dowfroth 250 onto the air-water interface, *Minerals Engineering*, 18, (2005), 599-603

- (46)H. A. Wege, J. A. Holgado-Terriza, M. J. Galvez-Ruiz, M. A. Cabrerizo-Vilchez, Development of a new Langmuir-type pendant-drop film balance, *Colloids and Surface B*, 12, (1999) 339-349
- (47)R. Wustneck, N. Wustneck, D. O. Grigoriev, U. Pison, R. Miller, Stress relaxation behaviour of dipalmitoyl phosphatidylcholine monolayers spread on the surface of a pendant drop, *Colloids and Surface B*, 15, (1999), 275-288
- (48)Malcolm R. Davidson, Justin J. Cooper-White, Pendant drop formation of shear-thinning and yield stress fluids, *Applied Mathematical Modelling*, 30, (2006), 1392-1405
- (49)R. E. NICKELL, R. I. TANNER and B. CASWELL, The solution of viscous incompressible jet and free-surface flows using finite-element methods, *Journal of Fluid Mechanics*, 65-1, (1974), 189-206
- (50)Mame William-Louis, Claude Tournier, Numerical and experimental study of transversal pressure waves at a tube exit, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28, (2004), 525-532
- (51)柏一郎, 平林隆, 角田光雄, 大場洋一, 洗浄に関する研究(第 16 報)洗浄における物理化学作用と機械作用 Study of Detergency. XVI -Physico-chemical and Mechanical Actions in Washing Process-, 油化学, 20-5, (1971), 304-309
- (52)岩崎芳枝, 小林明子, 原田弥生, 矢部章彦, 固体粒子汚れの層流洗浄(第 1 報)ポリスチレンラテックス粒子について Detachment of Solid Particulate Soils in a Laminar Flow. I. -Polystyrene Latex Particles-, 油化学, 29-7, (1980), 495-500
- (53)岩崎芳枝, 小林明子, 原田弥生, 矢部章彦, 固体粒子汚れの層流洗浄(第 2 報)試作洗浄機によるポリスチレンラテックス及び塩基性硫酸鉄粒子の洗浄 Detachment of Solid Particulate Soils in a Laminar Flow. II. -Detergency of Polystyrene Latex and Basic Iron Sulfate Particles in a Newly Designed Washing Device-, 油化学, 30-4, (1981), 232-238
- (54)岩崎芳枝, 日景弥生, 矢部章彦, 遠心力による球状粒子汚れの除去 Detachment of Solid Particulate Soils by Centrifugal Force, 油化学, 36-4,

(1987), 254-258

- (55)日景弥生, 岩崎芳枝, 矢部章彦, 流体力による固体粒子汚れの除去(第 6 報) - 球状ポリスチレンラテックス及びポリエチレン粒子の除去挙動 - Removal of Solid Particulate Soils in Fluid. Part6-Removal Behavior of Spherical Polystyrene Latex and Polyethylene Particles-, *Journal of the Japan Reseach Association for textile end-uses*, 34-11, (1993), 615-621
- (56)日景弥生, 岩崎芳枝, 矢部章彦, 流体力による固体粒子汚れの除去(第 7 報) - 種々の基質に付着させた球状ポリスチレンラテックス粒子の除去挙動 - Removal of Solid Particulate Soils in Fluid. Part7-Removal Behavior of Spherical Polystyrene Latex Particles adhered to Various Substrates-, *Journal of the Japan Reseach Association for textile end-uses*, 34-12, (1993), 660-667
- (57)日景弥生, 岩崎芳枝, 矢部章彦, 流体力による固体粒子汚れの除去(第 10 報) - 界面活性剤の影響 - Removal of Solid Particulate Soils in Fluid. Part10-Effect of Surfactant-, *Journal of the Japan Reseach Association for textile end-uses*, 35-8, (1993), 447-452
- (58)日景弥生, 岩崎芳枝, 流体力による固体粒子汚れの除去(第 11 報) - 織物に付着させた球形粒子の除去 - Removal of Solid Particulate Soils in Fluid. Part11-Removal of Spherical Particles adhered to Polyester Taffeta-, *Journal of the Japan Reseach Association for textile end-uses*, 35-9, (1993), 487-490
- (59)多田千代, 洗浴中における布地の繰り返しせん断変形の効果(第 1 報) Effect of Repeated Shearing Stress on Soiled Fabrics in Washing Bath (Part1), 家政学雑誌, 30-2, (1979), 178-182
- (60)多田千代, 洗浴中における布地の繰り返しせん断変形の効果(第 2 報) 固体または液状の油性汚れをそれぞれカーボンブラックと共存させた人工汚染綿布を用いた場合 Effect of Repeated Shearing Stress on Soiled Fabrics in Washing Bath (Part2) -Experiments on the Artificially Soiled Cotton Fabrics Soiled with Carbon Black and Fatty or Oily Materials-, 家政学雑誌, 30-3, (1979), 278-285



- (61)多田千代, 洗浴中における布地の繰り返しせん断変形の効果(第 3 報) 共存パ  
ルチミン酸量の異なるカーボンプラック人工汚染布について Effect of  
Repeated Shearing Stress on Soiled Fabrics in Washing Bath (Part3)  
-Comprative Experiments on the Artificially Soiled Cotton Fabrics with  
Carbon Black and Four Different Amounts of Palmitic Acid-, 家政学雑誌,  
30-8, (1979), 691-696
- (62)長谷川富市, 多田千代, 洗浴中における布地の繰り返しの曲げ変形と摩擦の  
効果 Effects of Repeated Bending and Friction on Soiled Fabric in Washing  
Bath, 油化学, 32-7, (1983), 397-402
- (63)前島雅子, 洗浄過程における布地組織内液体流動(第 1 報) 水と *n*-ヘキサンの  
透過および浸透 Liquid Flow Behavior in Washing Process of Textile  
Fabrics. I. -Permeation and Penetration of Water and *n*-Hexane in the  
Structure of Textile Fabrics-, 油化学, 22-8, (1973), 417-425
- (64)長谷川富市, 多田千代, 洗液流に垂直に置かれた人工汚染布の洗浄性  
Detergency of an Artificially Soiled Fabric Placed Perpendicularly to  
Washing Liquid Flows, 油化学, 34-7, (1985), 545-550
- (65)多田千代, 「叩き洗い」の洗浄性に関する実験的観察 Experimental  
Observation of Detergency by Striking Washing Method, “Tataki-arai”, 家  
政学雑誌, 30-8, (1979), 683-690
- (66)多田千代, 「叩き洗い」の洗浄性に関する実験的観察(第 2 報) モデル装置によ  
る衝撃力と洗浄力との関係観察, Experimental Observation of Detergency  
by Stick-Striking Washing Method, “Tataki-arai” (Part2) -The Relation  
between Impact and Detergency by a Model Device-, 家政学雑誌, 33-9,  
(1982), 474-481
- (67)多田千代, 矢崎浄子, ブラシュによる摩擦洗浄に関する研究(第 1 報) 洗浄効率  
と摩擦洗浄仕事量との関係についての実験的観察, Rubbing Washing With a  
Brush (Part1) -Relation between Detergency and the Work Done-, 家政学  
雑誌, 34-11, (1983), 705-712
- (68)多田千代, 矢崎浄子, ブラシュによる摩擦洗浄に関する研究(第 2 報) ブラシュ  
ヘアの種類と洗浄効率との関係, Rubbing Washing With a Brush (Part2)

- Relation between Washing Efficiency and Variations in Brush Haire-, 家政学雑誌, 34-12, (1983), 788-797
- (69)長谷川富市, 鳴海敬倫, 近野正昭, 多田千代, 洗液の交番流による洗浄法の開発 Development of a Washing Method Utilizaing Pulsating Flows, 油化学, 36-6, (1987), 418-425
- (70)大矢勝, 皆川基, 衣類の泡沫洗浄に関する研究(第 1 報) -空気流量が洗浄性におよぼす影響- Studies on the Foam Washing of Clothes Part 1: The Effect of Air Flow Rate on the Detergency, *Journal of the Japan Reseach Association for textile end-uses*, 29-6, (1988), 248-256
- (71)大矢勝, 皆川基, 衣類の泡沫洗浄に関する研究(第 6 報) -各種純粋脂肪酸セッケンの起泡性と洗浄性- Studies on the Foam Washing of Clothes Part 6: The Foaming Property and the Detergency of Several Pure Fatty Acid Soaps, *Journal of the Japan Reseach Association for textile end-uses*, 30-2, (1989), 87-93
- (72)奥村統, 徳山清隆, 阪谷武信, 鶴田康生, 新しい人口汚こう布に関する研究(第 1 報) タンパク質を配合した人工汚こう布の汚こう組成及び調整方法の研究 Study on the Improved Artificially Soiled Cloth. I. -An Examination about the Composition and the Preparation of the Improved Artificially Soiled Cloth Containing Protein-, 油化学, 30-7, (1981), 432-441
- (73)花王生活科学研究所, 洗たくの科学, 裳華房, (1989), 42-44
- (74)REINHARD MILLER, PAUL JOOS and VALENTIN B. FAINERMAN, DYNAMIC SURFACE AND INTERFACIAL TENSIONS OF SURFACTANT AND POLYMER SOLUTIONS, *Advances in Colloid and Interface Science*, 49, (1994), 249-302
- (75)S. S. Dukhin, G. Kretzschmar and R. Miller, Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces, *Elsevier Science B. V.*, (1995), 30-201
- (76)IRVING LANGMUIR, THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS., *Journal of the American Chemical Society*, 39-9, (1917), 1848-1906
- (77)R. MILLER, Adsorption Kinetics of Surfactants at Fluid Interfaces:

- Experimental Conditions and Practice of Application of Theoretical Models, *Colloids and Surfaces*, 46, (1990), 75-83
- (78)A. F. H. WARD and L. TORDAI, Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions I. The Role of Diffusion in Time-Effects, *The Journal of Chemical Physics*, 14-7, (1946), 453-461
- (79)K. L. SUTHERLAND, THE KINETICS OF ADSORPTION AT LIQUID SURFACES, *Australian Journal of Scientific research*, A5, (1952), 683-696
- (80)石井淑夫, 小石眞純, 角田光雄, むれ技術ハンドブック~基礎・測定評価・データ~, 株式会社テクノシステム, (2001), 222-223
- (81)R. Miller, On the solution of diffusion controlled adsorption kinetics for any adsorption isotherms, *Colloid and polymer science*, 259-3, (1981), 375-381
- (82)B. J. McCoy, Analytical solutions for diffusion-controlled adsorption kinetics with non-linear adsorption isotherms, *Colloid and polymer science*, 261-6, (1983), 535-539
- (83)M. Ziller and R. Miller, On the solution of diffusion controlled adsorption kinetics by means of orthogonal collocation, *Colloid and polymer science*, 264-7, (1986), 611-615
- (84)Peinhard Miller and Valentin Fainerman, Characterisation of Adsorption Layers at Liquid Interfaces - Studies with drop and bubble methods, FLUID MECHANICS OF SURFACTANT AND POLYMER SOLUTIONS edited by VICTOR STAROV and IVAN IVANOV, *CISM COURSES AND LECTURES NO.463 INTERNATIONAL CENTRE FOR MECHANICAL SCIENCES* Springer Wien New York, (2004), 57-116
- (85)R. BYRON BIRD, ROBERT C. ARMSTRONG and OLE HASSAGER, DYNAMICS OF POLYMERIC LIQUIDS VOLUME1 FLUID MECHANICS, A Wily-Interscience Publication, (1987), 31-33
- (86)Tommy Horozov and Luben Arnaudov, Adsorption Kinetics of Some Polyethylene Glycol Octylphenyl Ethers Studied by the Fast Formed Drop Technique, *Journal of Colloid and Interface Science*, 222, (2000), 146-155
- (87)Hong-Chi Chang, Ching-Tien Hsu and Shi-Yow Lin, Adsorption Kinetics of

- C<sub>10</sub>E<sub>8</sub> at the Air-Water Interface, *Langmuir*, 14-9, (1998), 2476-2484
- (88)Molecular orientation as a controlling process in adsorption dynamics, *Colloids and Surfaces A*, 175, (2000), 51-60
- (89)Tibor Gilanyi, Imre Varga, Magdolna Gilanyi, Robert Meszaros, Adsorption of poly(ethylene oxide) at the air/water interface: A dynamic and static surface tension study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, (2006), 428-435
- (90)Shi-Yow Lin, Ting-Li Lu and Woei-Bor Hwang, Adsorption Kinetics of Decanol at the Air-Water Interface, *Langmuir*, 11-2, (1995), 555-562

## 謝辞

本論文の終わりに臨み、本研究に関してご指導、御協力いただいた新潟大学工学部 長谷川富市教授に心から感謝申し上げます。また、論文の作成にあたって有益なご助言を賜りました新潟大学工学部 大川輝教授、新潟大学工学部 山際和明教授、新潟大学工学部 松原幸治准教授に深く感謝申し上げます。

さらに、研究全般にわたり貴重なご助言くださいました鳴海敬倫准教授に深く感謝いたします。また、洗濯洗浄の実験において有益なご助言をくださいました御茶ノ水女子大学人間文化創成科学研究科 駒城素子教授に心から感謝申し上げます。さらに、本研究に関して、実験装置の作成など様々なご協力を頂きました新潟大学工学部 萱場龍一技官に厚く感謝いたします。

実験装置動的表面張力計 **Kruss BP2** による測定に協力いただきました大日本印刷株式会社の長島正幸氏、穴澤朝彦氏に深く感謝いたします。

実験において、ご協力をいただいた流体力学研究室の方々に厚く感謝いたします。特に、実験の遂行にあたり、古川雄大氏、入道孝志氏、加藤克雄氏、保科丈博氏に厚く感謝いたします。

最後となりましたが、新潟大学機械システム工学科の教職員の皆様ならびに同大学流体力学研究室の諸先輩、友人、後輩の皆様に心から感謝申し上げます。