

## ■キーワード

液体の表面張力 生体高分子 ハイドロゲル 最低ゲル化濃度

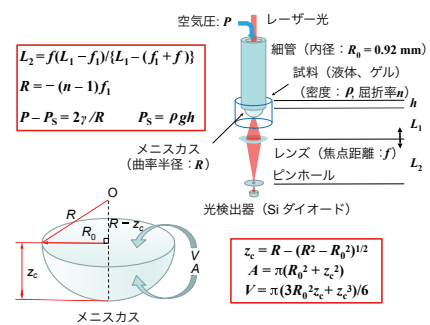
## ■研究の概要

液体、固体のいわゆる凝縮相にある物質は必ず表面を持ちます。それらの物質相は、分子間の相互作用で結びつきあっているため、表面積を拡大させようとする外部から仕事(エネルギー)を加える必要があります。これが表面張力の起源となります。表面張力は、ギブズエネルギーの表面積に関する微分係数で表される熱力学量ですが、液体の表面張力については古くから多くの測定方法が用いられてきました。しかし、液体表面を固体により引っ張って面積を拡大する力を測定する、あるいは標準物質を使った相対測定が一般的であり、エマルジョン、高分子溶液などの複雑な物質系については使用する固体表面への吸着により正確な表面張力の値を得ることは困難です。本研究では、ガラス細管に空気圧を加え、先端に作った泡(メニスカス)を凹レンズとして用い、細管に通したレーザー光の屈折の程度を外部光学系により測定し、メニスカスの曲率半径と印加した空気圧から表面張力の絶対測定をする方法(光学的泡圧法)を開発しました。

## ■光学的泡圧法による表面張力測定の実理

試料に挿入した細管先端に空気圧 $P$ を与えると、曲率半径 $R$ のメニスカスが生じ、 $R$ と空気圧から静水圧 $P_S$ を引いた値、表面張力 $\gamma$ との間でYoung-Laplaceの式が成り立ちます。開発した装置では、外部レンズがピンホールに焦点を結ぶと光検出器の出力電圧が最大になり、それらの距離 $L_1$ 、 $L_2$ 、外部レンズの焦点距離 $f$ 、試料の屈折率 $n$ から $R$ を決定でき、Young-Laplaceの式を用いて表面張力を決定できます。

## 装置の概略図と測定パラメータ



## ■研究・技術のプロセス/研究事例

## (1) 装置の概要

測定に用いるガラス細管(内径0.92 mm)は、石英窓と気体導入管を持つホルダーに固定され、自動ステージにより正確に試料に挿入されます。空気圧はデジタルマノメーターにより0.2Pa程度の精度で測定されます。632.8nmのレーザー光を細管に通し、メニスカスによる屈折により拡げます。この光を、自動ステージを用いて位置制御された凸レンズによりピンホールに集光します。メニスカスにより広がった光は、周辺部をアイリスにより除去され、球面収差と細管への試料分子の吸着による影響を避けます。また、メニスカスの形状は球面の一部に近似されます。

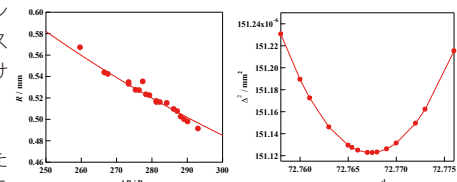
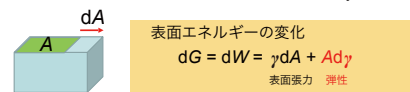
## (2) 表面張力の精密測定

この装置では圧力を変えた曲率半径の測定を多数行うことができるため、測定された曲率半径をYoung-Laplaceの式に対して表面張力をパラメーターとして非線形最小二乗法によるフィッティングを行うことができます。これにより、表面張力を従来より1桁精度を高く決定することができます。また、空気圧によるメニスカスの体積膨張からギブズエネルギー変化を計算し、メニスカスの表面積から表面張力を計算することもできます。

## (2) ゼルゲル相転移の表面張力による検出

高分子と溶媒からなる系において高分子の濃度を上げると物理ゲルを形成します。ゲルは、形状を保持する固体と考えられていますが、液体(ゾル)との境界濃度(最低ゲル化濃度)は測定方法によって異なる値が得られていました。我々はゲルの形状保持能力を表面張力に起因することに着目し、アガロース(寒天の主成分)一水系混合物の濃度依存性を調べました。系がゾルからゲルに変わると、弾性的のため表面張力の表面積依存性が変化します。表面張力がギブズエネルギーから誘導される物理量であることから、その不連続な変化が1次相転移、屈曲点を示す変化が2次相転移であることが定義できます。アガロース一水系では、ゾルからゲルへの相転移が0.015wt%で1次相転移、0.10wt%で2次相転移がそれぞれ起こることが判り、固体的な形状が現れる前に相転移が起こることが明らかになりました。また、関節滑液成分である高分子電解質のヒアルロン酸では2次相転移のみが起こることも見出しています。

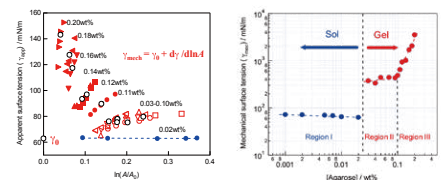
## 水の表面張力の測定例

液体と固体の表面張力(機械的表面張力  $\gamma_{mech}$ )

$$(\partial G / \partial A)_{T,p} = \gamma \quad (\text{液体} : d\gamma = 0)$$

$$(\partial G / \partial A)_{T,p} = \gamma_0 + d\gamma / d \ln A = \gamma_{mech} \quad (\text{固体} : d\gamma \neq 0)$$

## アガロースの機械的表面張力とゼルゲル相転移



## ■セールスポイント

測定は単純な原理であり、寸法精度の向上により世界標準の測定装置となり得ます。

液体の表面張力の精密測定とゾルゲル相転移点の決定  
レーザーと泡を用いる表面張力測定装置特許  
情報

特許第7041968号/  
PCT/JP2007/059385・特許第5035855号・US8,045,166 B2/特許第5320593号