

液体架橋の水平せん断力におよぼすせん断速度の影響

Effect of shear velocity on shearing force of liquid bridge on hydrophobic surface

長野高専（正）*柳澤 憲史 鳥取大（学）斎藤 千夏

Kenji Yanagisawa*, Chinatsu Saito **

* National Institute of Technology, Nagano College, ** Tottori University

1. はじめに

二つの固体間に挟まれた液滴は固体同士をつなぐ架橋を形成し、固体同士を引きつける吸着力を発生させる。この吸着力は、固体同士をせん断する際にも働く。この吸着力が、液体架橋の固-液-気界面に形成される三重線の表面張力に起因するためである。せん断方向に働く吸着力を水平せん断力と呼ぶ。

水平せん断力は表面化学としてだけでなく産業用途においても表面の自浄作用やインクジェット印刷などで注目されている。表面の自浄作用の場合は、液滴はすべりやすいことが求められる。インクジェット印刷の場合は、高速で動く塗料の滴を遅くして表面に付着できるようにする必要がある^{1,2)}。

水平せん断力は、表面に対して液滴が静止しているか移動しているかに応じて、静的と動的に区別される。液滴を表面から移動させるには、最初に静的な水平せん断力以上の力が液滴に作用する必要がある。次に液滴が表面から完全に除去されるには、動的な水平せん断力に等しい力が液滴に作用する必要がある³⁾。

静的な水平せん断力の評価方法は転落角⁴⁾である。液滴を水平面に配置し、液滴がすべり始めるまで表面を傾けたときの角度を転落角とする。このとき液滴に働いている重力の斜面方向成分は、静的な水平せん断力と等しい。静的な水平せん断力は、表面張力、三重線の長さ、液滴の前端と後端の接触角の余弦の差(接触角ヒステリシス、CAH)に比例することが知られている^{5,6)}。ElSherbini ら^{7,8)}は、三重線を機能で近似することで、静的な水平せん断力 F_s の実験的な式を導き出した。

$$F_s = \frac{24}{\pi^3} \gamma D (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1)$$

ここで、 γ は液滴の表面張力、 D は機能で近似された三重線の直径、 θ_a と θ_r は液滴の前端と後端の接触角を示し、その余弦の差である $\cos \theta_r - \cos \theta_a$ を接触角ヒステリシス(Contact angle hysteresis、以下 CAH)と呼ぶ。

動的な水平せん断力を直接測定した報告はわずかである。Hiratsuka ら⁹⁾は、数 μm の PTFE パウダーを含んだ酢酸ブチル溶液をスプレーした表面と水滴の動的な水平せん断力を測定した。その結果、せん断速度 100μm/s から 300μm/s に増加すると、水平せん断力は 83μN から 50μN に減少し、その後せん断速度 30μm/s に減少させても水平せん断力は変化しなかった。この結果より、せん断速度の増加とともに水平せん断力が減少すると結論付けている。Suzuki ら¹⁰⁾は、フルオロアルキルシラン皮膜と水滴の動的な水平せん断力を測定した。その結果、せん断速度 50μm/s のとき、水平せん断力は 300μN から 380μN を示した。せん断速度 17μm/s から 200μm/s の間で、水平せん断力との関係は見られなかった。せん断速度 0.1m/s から 1.6m/s に増加すると、水平せん断力は 40μN から 100μN に増加した。ただし、40μN から 100μN のばらつきがあった。この結果より、低速度においてはせん断速度の影響が無視できるほど小さいとし、高速度においてはせん断速度の増加とともに水平せん断力が増加し、粘性力の計算結果とよく一致したと結論付けている。Pilat ら¹¹⁾はポリジメチルシロキサン皮膜と水滴の動的な水平せん断力を測定した。その結果、せん断速度 75μm/s から 753μm/s に増加すると、水平せん断力は 20μN から 33μN に増加した。この結果より、せん断速度の増加が水滴の前端の接触角を増加させ、後端の接触角を減少させることで CAH の増加を引き起こし、水平せん断力を増加させると述べている。Tanaka ら¹²⁾はガラス板上の水滴の静的と動的な水平せん断力を測定し、静的な水平せん断力について表面張力が支配的だとし、式(1)の変形によって静的な水平せん断力が説明できることを報告している。

せん断速度 1mm/s 以下の低速度において、動的な水平せん断力とせん断速度の関係について粘性力の影響は無視できるほど小さく、表面張力の影響が大きいことが示唆されている^{9,10)}。表面張力の影響を無視した場合、ニュートン流体におけるすべり面に働くせん断力は、粘性力の影響によりせん断速度の増加にともない線形に増加する。液滴と表面に働く動的な水平せん断力が静的な水平せん断力のように粘性力の影響が無視でき表面張力が支配的であるならば、せん断速度が変化しても水平せん断力は変化しないはずである。せん断速度と水平せん断力に相関があるならば粘性力の影響は無視できないと考えられる。そこで本研究では、シリコーンフィルム表面と水滴の動的な水平せん断力を直接測定し、せん断速度との関係を調査した。

2. 実験方法

供試材としてシリコーンゴム(KE-17:信越化学工業株式会社)を用いて作成されたシリコーンフィルムを使用した。シリコーンフィルムは縦 26mm、横 76mm、厚さ 64μm のスライドガラスにバーコーターを用いてシリコーンゴムを塗布した。

本研究室で作製された測定装置を用いると、フィルム上を滑る水滴の水平せん断力を直接測定することができる。図1に引き離し力測定の概要を示す。直径5mmのガラス球のプローブとフィルムの間に水滴を配置する。ステージを矢印の方向に動かすと、初期には水滴がステージとともに変形し、その後水滴とフィルムの間にすべりが生じる。プローブには定数240N/mの板ばねをつけ、プローブの変位から水滴に引張られる力を求めることができる。水滴がすべり始めた時の力を引き離し力とする^{13,14)}。

フィルム上に水滴10μlを滴下し、ステージの移動速度40μm/sで水平せん断力を測定した結果を図2に示す。水滴が変形している間は、プローブを引く力は線形に増加する。その後水滴とフィルムの間にすべりが生じると、プローブを引く力の増加は止まる。実際にはプローブを引く力の増加の傾きと同じ傾きをもつ直線よりもプローブを引く力が30%減少した力を水平せん断力とした。

水平せん断力がせん断速度の式で表されるとすれば、せん断速度に係る係数がシートの滑水性によって変化すると考えられる。せん断速度を変化させて引き離し力測定を行うことで、せん断速度と水平せん断力の関係を明らかにできると考えられる。そこで、水滴10μl、フィルムとプローブの距離1.0mm、ステージ速度20μm/s~200μm/sで水平せん断力測定を行った。

3. 実験結果と考察

Figure 3にせん断速度による水平せん断力の測定結果を示す。図中の○は6回の測定の平均値で、最大値と最小値をエラーバーで示す。せん断速度が20μm/sのとき、水平せん断力は19μNであり、せん断速度が200μm/sのとき、水平せん断力は53μNである。せん断速度が増加するとともに水平せん断力が増加することがわかる。せん断速度が20から100μm/sに増加すると、水平せん断力は2倍に増加し、せん断速度が100から200μm/sに増加すると、水平せん断力は1.3倍に増加する。水平せん断力はせん断速度に対して線形に増加していないことがわかる。水滴のせん断はニュートン流体のそれとは異なることが示唆される。そのため、せん断速度と水平せん断力には次式のような関係があると考えられる。

$$F_k \propto v^\delta \quad (2)$$

ここで、 F_k は水滴と固体表面に働く水平せん断力を示しており、 δ は材料固有の変数である。ちなみに60個のデータを式(2)を用いて最小二乗法により近似すると δ は0.4となる。

水平せん断力を表面張力 γ と代表長さ l で除した値をボンド数 $Bo (= F_k / \gamma l)$ と呼び、粘性力 μv を表面張力で除した値をキャピラリ数 $Ca (= \mu v / \gamma)$ と呼ぶ。一般的にニュートン流体の Bo と Ca は線形関係にあるとされている¹⁵⁾。本稿では水平せん断力とせん断速度が非線形関係にあると考えているため、次式のように示せる^{16,17)}。

$$Bo \propto Ca^\delta \quad (3)$$

ここで、代表長さは式(1)にならい、 $24/\pi^3 D$ とした。

式(3)を用いてせん断速度と水平せん断力を無次元化した Ca と Bo の関係をFig. 4に示す。 Bo が Ca と比例関係にあるとすると、図中オレンジの破線のようになりこのときに比例定数は 10^5 から 10^6 程度となる。この場合、式(3)の両辺の

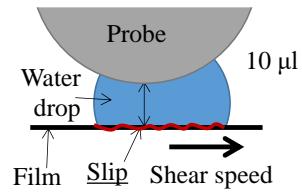


Fig. 1 The schematic image for explaining horizontal shear force measurement.

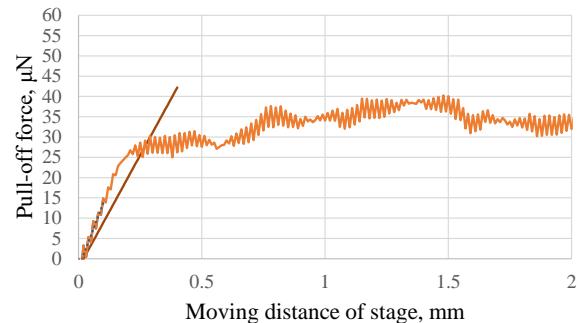


Fig. 2 An example of the horizontal shear forces between the water drop and the film.

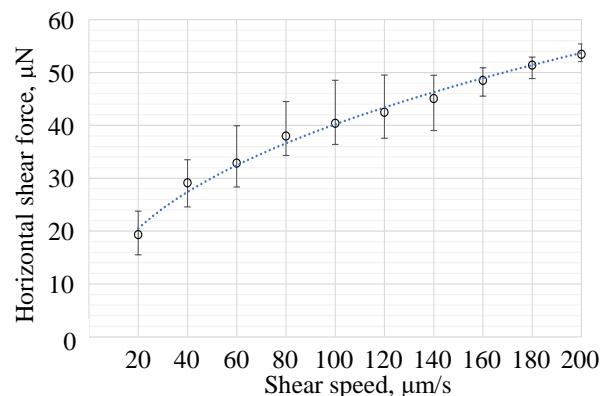


Fig. 3 The horizontal shear force between the water droplet and the film as a function of the shear speed.

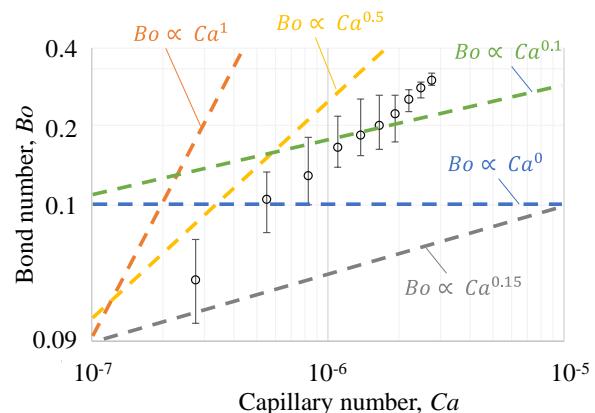


Fig. 4 Relationship between the capillary number and the bond number under the sliding motion.

表面張力は打ち消しあうため、水平せん断力は粘性力に代表長さを乗じたものの 10^5 倍程度であるという説明となる。一方、 δ が0である場合は図中青の破線のように示され、このときの比例定数は0.1程度となる。この場合、水平せん断力は表面張力に代表長さを乗じたものの10分の1程度であるという説明になる。さらに Bo が $Ca^{0.1}$ あるいは $Ca^{0.15}$ と比例関係にあるとすると、図中の緑とグレーの破線のようになりこのときに比例定数は1となる。この場合、水平せん断力は表面張力が大いに影響しているが、粘性力の影響も無視できないという説明になる。

本稿の結果は、 δ は0.4程度であることが示唆されており、 Bo が Ca の二乗根 $\delta = 0.5$ (図中黄の破線)あるいは三乗根 $\delta = 0.33$ と比例関係にある¹⁸⁾とすると、比例定数は20から200程度となる。この場合は、水平せん断力の二乗は粘性力と表面張力に代表長さの二乗を乗じたものの14倍程度、あるいは、水平せん断力の三乗は粘性力に表面張力の二乗と代表長さの三乗を乗じたものの2倍程度であるという説明になる。水平せん断力に表面張力の影響が支配的であることは Pilat(2012)や Tanaka(2016)らの説明と矛盾しないが、粘性力も影響し、その影響範囲が代表長さの二乗あるいは三乗、すなわち水滴の面積や体積と関係があることが示唆される。

4. おわりに

本研究では、二面間に挟まれた液滴のすべり挙動について明らかにするために、液体架橋に働く水平せん断力にせん断速度が与える影響について調査した。固体表面を滑動する液滴の水平せん断力を直接測定することによって、せん断速度と水平せん断力の関係を調査した。

その結果、せん断速度の増加にともない水平せん断力は増加した。液滴の粘性抵抗が水平せん断力の原因の一つと考えられる。さらに液滴の水平せん断力の原因が粘性力と表面張力であると仮定し、キャピラリーナンバー Ca とボンド数 Bo の関係について考察した結果、ボンド数はキャピラリーナンバーの累乗関数で表せることが明らかになった。またこの関数の指数 δ がおよそ0.4となることが明らかになった。より詳細な調査をすることで、液滴の滑動性のよい固体表面の設計に貢献できると考えられる。

文献

- 1) W. Barthlott & C. Neinhuis: Purity of the sacred lotus or escape from contamination in, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, 202 (1997) 1.
- 2) S. Milles, M. Soldereaa, T. Kuntzec & A. F. Lasagni: Characterization of self-cleaning properties on superhydrophobic aluminum surfaces fabricated by direct laser writing and direct laser interface patterning, *Appl. Surf. Sci.*, 524 (2020) 146518.
- 3) M. Sakai, J. H. Song, N. Yoshida, S. Suzuki, Y. Kameshima & A. Nakajima: Direct observation of internal fluidity in a water droplet during sliding on hydrophobic surfaces, *Langmuir*, 22, 11 (2006) 4906.
- 4) 福山: 撥水性の評価法, *表面技術*, 60, 1 (2009) 21.
- 5) C. G. L. Furmidge: Studies at phase interfaces 1. The Sliding of liquid drops on solid surface and a theory for spray retention, *J. Colloid Sci.*, 17 (1962) 309.
- 6) J. J. Bikerman: Sliding of Drops from Surfaces of Different Roughnesses, *J. Colloid Sci.*, 5, 4 (1950) 349.
- 7) A.I. ElSherbini & A.M. Jacobi: Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces, *J. Colloid & Interface Sci.* 299 (2006) 841.
- 8) C. W. Extrand: Remodeling of Super-hydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 32, 34 (2016) 8608.
- 9) B. Bhushan: Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap Between the Macro- and Micro/ Nanoscales, Kluwer Academic Publishers, (2001) 345.
- 10) K. Suzuki & Y. Uyeda: Load-carrying capacity and friction characteristics of a water droplet on hydrophobic surfaces, *Tribology Letters*, 15, 2 (2003) 77.
- 11) D. W. Pilat, P. Padopoulos, D. Schaffel, D. Vollmer, R. Berger, & H.-J. Butt: Dynamic Measurement of the Force Required to Move a Liquid Drop on a Solid Surface, *Langmuir* 28, 49 (2012) 16812.
- 12) K. Tanaka & K. Iwamoto: Effective Shear Displacement on Lateral Adhesion Force of a Liquid Bridge Between Separated Plates, *Tribology Letters* 67: 9 (2016) 1.
- 13) 柳澤・岩下・奥村: 斜面における水滴の転落挙動の運動方程式を用いた解析, 日本機械学会 2019 年度年次大会講演論文集 (2019).
- 14) K. Yanagisawa, R. Goto, C. Saito, Y. Gomi & H. Taura, Evaluation for Sliding Behavior of Water Droplets on Surface of VGCF Composited Silicone Sheet, *Transactions on GIGAKU*, 7, 1 (2020) 07005-1.
- 15) H. Takahashi, Y. Higashino, M. Sakai, T. Isobe, A. Nakajima & S. Matsushita: Sliding of water-glycerol mixture droplets on hydrophobic solid-liquid bulk composites using Ti plates with a fibrous TiO₂ layer, *J. Mater. Sci.*, 53 (2018) 1157.
- 16) 斎藤・柳澤・岩下・奥村: 微細な表面凹凸をもつシリコーンシート斜面とその上を滑り落ちる水滴間の摩擦力の解析, 日本機械学会 2020 年度年次大会講演論文集 (2020).
- 17) 国立天文台辺理科年表令和3年, 丸善 (2021).
- 18) K. Yokoi: Numerical studies of droplet splashing on a dry surface: triggering a splash with the dynamic contact angle, *Soft Matter*, 11, 7, (2011) 5120.