

疎水性表面における三重線の移動抵抗係数の測定

Measurement of the Coefficient of Contact Line Friction on a Hydrophobic Surface

鳥取大・工（学）*斎藤 千夏 長野高専（非）西本 栞理 鳥取大・工（正）石川 功

長野高専（正）柳澤 憲史 鳥取大・工（正）松岡 広成

Chinatsu Saito*, Nishimoto Shiori**, Takumi Ishikawa*

Kenji Yanagisawa**, Hiroshige Matsuoka*

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

1. はじめに

液滴が表面に付着することは、輸送機械、精密機器、熱交換機、燃料輸送システム、医療機器など多くの分野で問題を引き起こす。固体表面は、液滴と固体表面間の静的接触角によって、固体表面に液滴が付着しやすい親水性表面と付着しにくい疎水性表面に分けられる。疎水性表面には液滴が付着しにくく、関連する諸問題の多くを解決できるため、疎水性表面を持つ材料の開発や表面処理による固体表面の疎水化は、機械分野における重要な課題の一つである。

液滴の濡れと脱濡れ過程のモデルとして、エネルギー散逸が三重線での分子の吸着及び脱離過程によって起こると仮定して提案された分子運動モデルがある¹⁾。分子運動モデルでは、液滴の三重線の固体表面に対する相対速度 V と動的接触角 θ_d の関係は式(1)で与えられる。

$$V = 2\kappa^0 \lambda \sinh\left(\frac{\gamma_L \lambda^2 (\cos \theta_0 - \cos \theta_d)}{2k_B T}\right) \quad (1)$$

ここで、 κ^0 は三重線近傍で液体分子が液体表面から固体表面あるいはその逆方向にジャンプする周波数、 λ はそのジャンプの際に分子が動く距離、 γ_L は液体の表面張力、 θ_0 は平衡接触角、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。双曲線関数 \sinh の引数が小さい場合、式(1)は近似的に式(2)に書き換えられる。

$$V = \frac{\gamma_L}{\zeta} (\cos \theta_0 - \cos \theta_d) \quad (2)$$

ここで、 ζ は三重線が移動する際の抵抗係数であり、 $\zeta = k_B T / \kappa^0 \lambda^3$ で表される。Zhang らは疎水性表面の濡れと脱濡れ過程は分子運動モデルで説明できることを示唆しているが²⁾、疎水性表面と親水性表面での分子運動モデルのパラメータの違いについて報告されていない。

本研究では、疎水性表面の濡れと脱濡れ過程を液滴の拡張・収縮法により模擬し、液滴の動的接触角、三重線の変位・速度を測定する。さらに、液滴の前進接触角と後退接触角の測定結果と分子運動モデルから三重線の移動抵抗係数、分子がジャンプする周波数、分子が動く距離を求める。

2. 実験方法

固体表面の供試材としてシリコンゴム（KE-17：信越化学工業株式会社）を用いた。縦 26 mm、横 76 mm のスライドガラスにパーコーターを用いてシリコンゴムを塗布することでシリコンフィルムを作製した。シリコンフィルムの厚さは 64 μm 、表面粗さ R_a は 4.0 μm である。液滴には蒸留水（和光純薬株式会社）を用いた。

接触角計（First Ten 20 Angstroms, Inc：FTA1000）を用いて、液滴の拡張（以下、濡れ過程と表記）・収縮（以下、脱濡れ過程と表記）における前進・後退接触角、三重線の変位を各 5 回ずつ測定した。濡れ過程の実験では、あらかじめ注射針先端に形成した 0.5 μL の液滴を水平なシリコンフィルム表面上に静かに置いた後、液滴の体積が 30 μL になるまで毎秒 0.5 μL ずつ注入した（Fig. 1(a)）。脱濡れ過程の実験では、水平な固体表面上に置かれた 30 μL の液滴から、毎秒 0.5 μL ずつ液滴の体積が 0.5 μL になるまで吸引した（Fig. 1(b)）。5 点移動平均による平滑化処理を行った三重線の変位を時間で除することで三重線の移動速度を求めた。

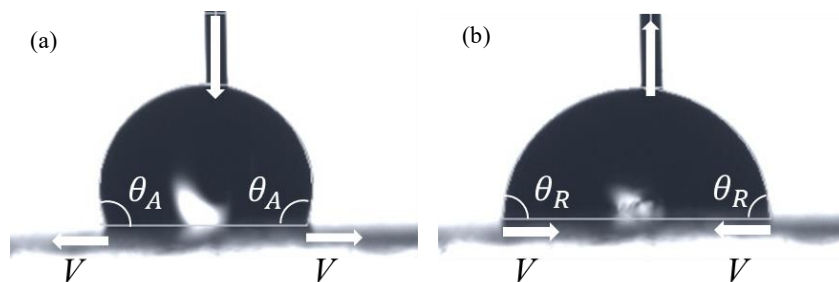


Fig. 1 Contact angle of (a) Wetting (b) Dewetting

3. 結果

Figure 2 に三重線の移動速度 V と動的接触角と平衡接触角の余弦の差（接触角ヒステリシス： $\cos \theta_0 - \cos \theta_d$ ）の 5 回の実験結果を示す。濡れ過程終了時と脱濡れ過程開始時の接触角がおよそ 100° だったため、 θ_0 は 100° とした。濡れ過程、脱濡れ過程ともに速度 V と接触角ヒステリシスには相関がある。Zhang らは疎水性表面の濡れと脱濡れ過程のモデルとして分子運動モデルが適用できることを報告しているため²⁾、本研究でも分子運動モデルを適用する。Figure 2 に示す実験値に式(2)をフィッティングすることで ζ を求めた結果、濡れ過程での ζ は $334 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、脱濡れ過程での ζ は $455 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となった。これらの値は、Fig. 2 の点線で示した各直線の傾き ζ/γ_L の違いとして現れている。先行研究では、平衡状態の前進接触角と後退接触角が存在すると指摘されているが³⁾、本研究ではそれを考慮していないため、濡れ過程と脱濡れ過程での移動抵抗係数の値に違いがあると考えられる。

求めた ζ から式(2)と(3)を用いて κ^0 と λ を導出した⁴⁾。

$$\zeta = \eta_L \left(\frac{v_L}{\lambda^3} \right) \exp \left(\frac{\lambda^2 W a^0}{k_B T} \right) \quad (3)$$

ここで、 v_L は液体分子の体積、 $W a^0$ は付着仕事であり、 $W a^0 = \gamma(1 + \cos \theta_0)$ で表される。本研究で得られた分子運動論のパラメータを Table 1 に示す。水分子の半径 $r = 0.14 \text{ nm}$ 、 $\eta_L = 1.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 、 $T = 293.15 \text{ K}$ とした。Schneemilch ら⁵⁾によれば、 $\lambda = 1 \text{ nm}$ が妥当であると報告されており、本実験でも近い値が得られた。水が濡れる際の親水性表面の κ^0 は $10^4 \sim 10^7 \text{ Hz}$ と報告されており^{4,6)}、疎水性表面では、 κ^0 は $10^2 \sim 10^3 \text{ Hz}$ と報告されている²⁾。よって、濡れ過程での親水性表面の κ^0 が疎水性表面の κ^0 よりも大きいから、親水性表面のほうが濡れ広がりやすいと考えられる。

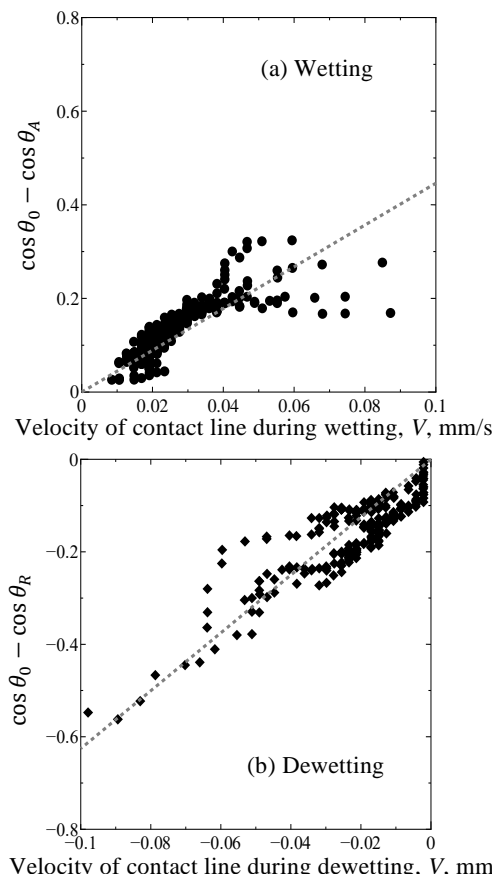


Fig. 2 Results of contact angle hysteresis ($\cos \theta_0 - \cos \theta_d$) vs velocity of contact line (a) Wetting, (b) Dewetting

Table 1 Molecular kinetic theory parameters obtained by fitting the result of experiment to eq. (2) and eq. (3)

	Contact line friction, ζ [Pa·s]	Distance of molecular displacements, λ [nm]	Frequency of molecular attachment/detachment, κ^0 [kHz]
Wetting process	334	1.08	7.96
Dewetting process	455	1.09	5.85

4. おわりに

本研究では、疎水表面上に存在する液滴の動的挙動を理解するために、液滴を用いて固体表面の濡れと脱濡れ過程における三重線の移動速度と動的接触角を測定し、移動抵抗係数を求めた。本実験で求めた移動抵抗係数を用いて、三重線近傍で液体分子が液体表面から固体表面あるいはその逆方向にジャンプする周波数とそのジャンプの際に分子が動く距離を求めた結果、分子が動く距離は 1 nm 程度となり、周波数は 10^3 Hz 程度となることがわかった。親水性表面での分子がジャンプする周波数は疎水性表面での分子がジャンプする周波数よりも大きいから、親水性表面のほうが濡れ広がりやすいと考えられる。

文献

- 1) T. D. Blake & J. M. Hayne: Kinetics of Liquid/Liquid Displacement, J. Colloid Interface Sci., 30, 3 (1969) 421.
- 2) H. B. Zhang, E. R. Gutierrez, S. Armstrong, G. McHale, G. G. Wells & R. L. Aguilar: Contact-Angle Hysteresis and Contact-Line Friction on Slippery Liquid-like Surfaces, Langmuir, 36 (2020) 15094.
- 3) E.B. Dussan V.: On the Spreading of Liquids on Solid Surfaces: Static and Dynamic Contact Lines, Ann. Rev. Fluid Mech. 11 (1979) 371.
- 4) D. Duivier, D. Seveno, R. Rioboo, T. D. Blake & J. De Coninck: Experimental Evidence of the Role of Viscosity in the Molecular Kinetic Theory of Dynamic Wetting, Langmuir, 27 (2011) 13015.
- 5) M. Schneemilch, R. A. Hayes, J. G. Petrov & J. Ralston: Dynamic Wetting and Dewetting of a Low-Energy Surface by Pure Liquids, Langmuir, 14 (1998) 7047.
- 6) S. R. Ranabothu, C. Karnezis & L. L. Dai: Dynamic wetting: Hydrodynamic or molecular-kinetic?, J. Colloid Interface Sci., 288 (2005) 213.