

固・液・気三重線の移動抵抗係数の新しい同定手法の提案

A New Method to Determine the Coefficient of Contact Line Friction

鳥取大・工(学) *斎藤 千夏 鳥取大・工(正) 石川 功

長野高専・工(正) 柳澤 憲史 鳥取大・工(正) 松岡 広成

Chinatsu Saito*, Takumi Ishikawa*, Kenji Yanagisawa**, Hiroshige Matsuoka*

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

1. はじめに

固体表面の濡れ性は、日常生活や産業界に関わる重要な性質である。液体による固体表面の濡れの制御のためには、固体表面上の液滴の動的挙動を理解する必要がある。液滴の動的挙動には、液滴の固・液・気三重線の移動特性が影響する。

三重線の移動特性は、主に液体による濡れと脱濡れの観察を行うことによって研究されてきた。また、理論的な研究としては、三重線の移動が三重線上の液体分子の吸着と脱離によって生じると仮定した分子運動論がある¹⁾。著者らは、疎水性表面の濡れと脱濡れを模擬した拡張・収縮実験を行い、三重線の変位と動的接触角（前進接触角と後退接触角）を測定した。5点移動平均による平滑処理を行った三重線の変位を時間で除することで得られた三重線の速度と平衡接触角と動的接触角の余弦の差から分子運動論における重要なパラメータである移動抵抗係数を求めた²⁾。しかし、三重線の速度はばらつきが大きいため、正確に移動抵抗係数を求めることが難しい。

著者らは、分子運動論を用いて、固体表面での液滴の拡張・収縮実験に対する理論を構築し、三重線の半径と速度、および動的接触角の数値計算を行った。数値計算結果と実験結果が一致したことから、疎水性表面における液滴の濡れと脱濡れの特性も、分子運動論で説明できることが示唆された^{3,4)}。

本研究では、上記既報^{3,4)}の分子運動論を用いた固体表面の濡れと脱濡れ過程の理論で得られた三重線の半径を、液滴の拡張・収縮実験で得られた三重線の半径に直接フィッティングすることで、従来の手法よりも簡便に移動抵抗係数を同定する手法を構築した。

2. 実験方法

実験には接触角計 (FTA1000, First Ten Angstroms, Inc) を用いた。液滴の拡張（以下、濡れと表記）・収縮（以下、脱濡れと表記）における三重線の変位を測定した。濡れの実験では、約 1.0 μL の液滴を疎水性表面上に置いた後、約 30 μL になるまで一定流量で液体を注入した。脱濡れ過程の実験では、水平な疎水性表面上に置かれた約 30 μL の液滴から、約 1.0 μL になるまで一定流量で液体を吸引した。動画解析ソフトウェア (DIPP-Motion, DTECT Co., Ltd.) を用いて、液滴の三重線の変位を測定した。疎水性表面としてシリコーンフィルム、液滴として蒸留水 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) を用いた。実験については文献²⁾に詳細を記載している。

3. 理論計算を用いた移動抵抗係数の同定手法

濡れと脱濡れを模擬した拡張・収縮実験に対する理論計算の詳細は参考文献^{3,4)}に示しているため、ここでは簡単に説明する。Figure 1 に濡れ・脱濡れ過程の液滴のモデル図を示す。濡れ・脱濡れ過程における液滴の形状が球の一部であると仮定する。液滴の体積が初期の液滴の体積 v_{L0} から液滴の注入・吸引流量 q だけ毎秒変化するとすれば、時間 t 経過後の液滴の体積 $v_L(t)$ は以下の式で与えられる。

$$v_L(t) = \frac{1}{3} \pi R(t)^3 \frac{(1-\cos \theta_d(t))(\cos \theta_d(t)+2)}{(1+\cos \theta_d(t))\sqrt{(1-\cos^2 \theta_d(t))}} = v_{L0} + qt \quad (1)$$

ここで、 θ_d は動的接触角（前進接触角 θ_A および後退接触角 θ_R をまとめて動的接触角と表す）、 R は三重線の半径である。

液滴の濡れ・脱濡れの理論として、Blake らは分子運動論を提案している¹⁾。分子運動論では、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 の関係は近似的に次式で与えられる。

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

ここで、 ζ は三重線が移動する際の移動抵抗係数、 γ_L は液体の表面張力、 θ_0 は平衡接触角である。

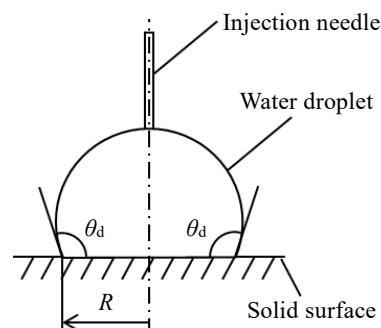


Fig. 1 Model of a liquid droplet in extension-contraction

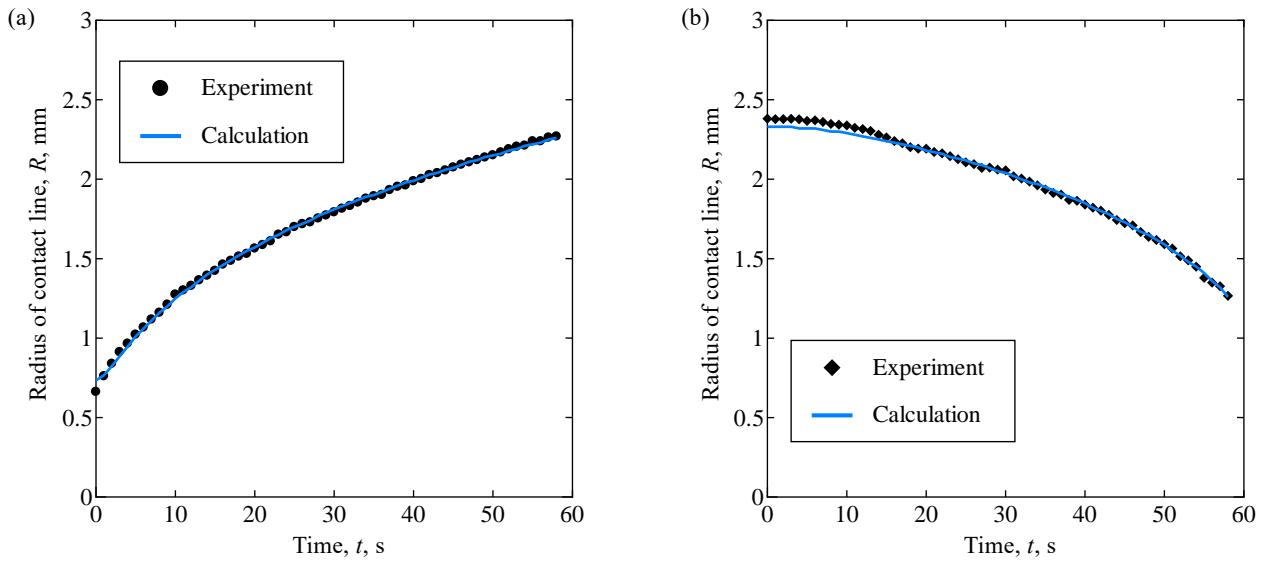


Fig. 2 Results for radius of contact line during (a) wetting and (b) dewetting.

式(2)から得られる動的接触角の余弦 $\cos\theta_d$ を式(1)に代入し整理すると、三重線の速度 V は dR/dt であるため、三重線の半径 $R(t)$ に関する非線形常微分方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{3}\pi R^3 \left\{ (-\cos^2 \theta_0 - \cos \theta_0 + 2) + \frac{\zeta}{\gamma_L} (1 + 2 \cos \theta_0) \frac{dR}{dt} - \left(\frac{\zeta}{\gamma_L}\right)^2 \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 \right\} \\ = \sqrt{1 - \cos^2 \theta_0 + 2 \frac{\zeta}{\gamma_L} \cos \theta_0 \frac{dR}{dt} - \left(\frac{\zeta}{\gamma_L}\right)^2 \left(\frac{dR}{dt}\right)^2} \left(1 + \cos \theta_0 - \frac{\zeta}{\gamma_L} \frac{dR}{dt}\right) (v_{L0} + qt) \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)を差分化して時間 t をインクリメントしながらニュートン・ラフソン法による数値計算を行い、三重線の半径 R を求めた。

数値計算で得られた三重線の半径を、拡張・収縮実験で得られた三重線の半径に最小二乗法を用いてフィッティングすることで、移動抵抗係数を同定した。

4. 結果

Figure 2 に(a)濡れ過程、(b)脱濡れ過程の三重線の半径の数値計算と実験結果のフィッティングの一例を示す。液滴の表面張力 $\gamma_L = 72.75 \text{ mN/m}$ 、濡れ過程の平衡接触角 $\theta_{A0} = 99.2^\circ$ ²⁾、脱濡れ過程の平衡接触角 $\theta_{R0} = 98.8^\circ$ ²⁾とした。Figure 2 に示したフィッティングの結果、濡れ過程の移動抵抗係数 ζ_A は $251 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、脱濡れ過程の移動抵抗係数 ζ_R は $682.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となり、脱濡れ過程の移動抵抗係数の方が濡れ過程の移動抵抗係数よりも大きくなつた。これは、従来の同定手法で求めた移動抵抗係数と同様の傾向である²⁾。濡れ過程と脱濡れ過程で移動抵抗係数が異なる一つの原因として、前進と後退で動的接触角に違いが生じていることが考えられる。本手法を用いることで、実験データの平滑化や微分の操作が不要となり、従来の手法より簡便に移動抵抗係数を同定することができると考えられる。

5. おわりに

本研究では、固体表面上に存在する液滴の動的挙動を理解するために、分子運動論を用いた固体表面の濡れと脱濡れ過程の理論を用いて移動抵抗係数を同定する新しい手法を構築した。その結果、脱濡れ過程の移動抵抗係数の方が濡れ過程の移動抵抗係数よりも大きくなり、本研究で提案した同定手法で求めた移動抵抗係数と従来の同定手法で求めた移動抵抗係数は同様の傾向を示した。本手法を用いることで、実験データの平滑化や微分の操作が不要となり、従来の手法より簡便に移動抵抗係数を同定することができる。また、微分が不要であるため、より正確な値が得られていると考えられるが、正確性に関する詳細な検討は今後の研究課題である。

文献

- 1) T. D. Blake & J. M. Haynes: Kinetics of Liquid/Liquid Displacement, *Journal of Colloid Interface Science*, 30, 3 (1969) 421.
- 2) C. Saito, S. Nishimoto, T. Ishikawa, K. Yanagisawa & H. Matsuoka: Characteristics of Contact Line in Dynamic Wetting and Dewetting Processes on a Hydrophobic Surface, *Tribology Online*, 18, 2 (2023) 78.
- 3) C. Saito, T. Ishikawa, K. Yanagisawa & H. Matsuoka: Analysis of Dynamic Wetting and Dewetting on a Hydrophobic Surface Using Molecular Kinetic Theory, *Tribology Online*, accepted.
- 4) 斎藤・石川・柳澤・松岡：分子運動論を用いた固体表面の動的濡れと脱濡れの解析、日本機械学会第 23 回機素潤滑設計部門講演会 (MDT2024) 予稿集 (2024).