

# 三重線の移動特性を考慮した疎水性表面での液滴の動的挙動

## Dynamic Behavior of Droplet on Hydrophobic Surface Considering Characteristic of Contact Line Movement

鳥取大・工（学）\*斎藤 千夏 鳥取大・工（正）石川 功

追大・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, \*\*Otemon Gakuin University

### 1. はじめに

固体表面上の液滴の濡れ性は、日常生活や産業界に関わる重要な性質である。濡れ性は平衡接触角で評価され、平衡接触角が  $90^\circ$  より小さい表面は親水性表面、 $90^\circ$  より大きい表面は疎水性表面に分類される。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静的挙動だけでなく動的挙動も理解する必要がある。

液滴の動的挙動の研究として、傾斜面上を滑る液滴に働く動摩擦力<sup>1)</sup>、二面間に存在する液滴をせん断した際に働く動摩擦力<sup>2)</sup>の研究が行われている。これらの研究では、液滴の摩擦力には、液滴の動的接触角と液滴の固-液-気界面（三重線）の速度も影響する<sup>1,2)</sup>ことが報告されている。すなわち、液滴の動摩擦力を理解するためには、三重線の速度と動的接触角の関係を明らかにする必要がある。

液滴が濡れ広がる際の液滴の動的接触角の変化は液滴の三重線の速度に依存することが報告されている。この現象の理論として、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<sup>3)</sup>。分子運動論では、三重線の速度  $dR/dt$  と動的接触角  $\theta_d$  の関係は、

$$\frac{dR}{dt} = 2\kappa_0\lambda \sinh \left\{ \frac{\gamma_L(\cos\theta_0 - \cos\theta_d(t))\lambda^2}{2k_B T} \right\} \quad (1)$$

となる。ここで、 $\kappa_0$  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、 $\lambda$  はそのジャンプの際に分子が動く距離、 $\gamma_L$  は液体の表面張力、 $\theta_0$  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。 $\sinh$  の引数が小さい場合、上記の関係は近似的に次式となる。

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

ここで、 $\zeta$  は三重線が移動する際の移動抵抗係数であり、 $\zeta = k_B T / \kappa_0 \lambda^3$  で表される。著者らは、分子運動論のパラメータである  $\kappa_0$  と  $\lambda$ 、 $\zeta$  が液滴の濡れ広がりだけでなく、液滴の動的挙動でも重要なパラメータとなると考える。

本報では、著者らが取り組む液滴の拡張・収縮実験による分子運動論パラメータの同定手法とそのパラメータを用いた傾斜した疎水性表面上を滑る液滴の解析について取り上げ、現在までの取り組みと将来展望について述べる。

### 2. 液滴の拡張・収縮実験による分子運動論パラメータの同定手法

接触角計 (FTA1000, First Ten Angstroms, Inc) を用いて、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と動的接触角（前進・後退接触角）を測定した。濡れの実験 (Fig. 1(a)) では、 $1.0 \mu\text{L}$  の液滴を疎水性表面上に置いた後、 $30 \mu\text{L}$  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 (Fig. 1(b)) では、水平な疎水性表面上に置かれた  $30 \mu\text{L}$  の液滴から、 $1.0 \mu\text{L}$  になるまで一定流量で液体を吸引した。三重線の変位と動的接触角は、動画解析ソフトウェア (DIPP-Motion, DITECT Co., Ltd.) を用いて測定した。疎水性表面としてシリコンフィルム、液滴として蒸留水 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) を用いた。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によって三重線の移動速度を求めた。

移動抵抗係数  $\zeta$  を求めるために、Fig. 2 に示す三重線の速度  $dR/dt$  と平衡接触角の余弦と動的接触角の余弦の差  $\cos\theta_0 - \cos\theta_d$  のグラフに、式(2)をフィッティングすることで  $\zeta$  を算出した。さらに、式(2)と  $\zeta$  と  $\lambda$  の関係式である式(3)を用いて、 $\kappa_0$  と  $\lambda$  を算出した。

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

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。詳細は文献<sup>4)</sup>に記載している。

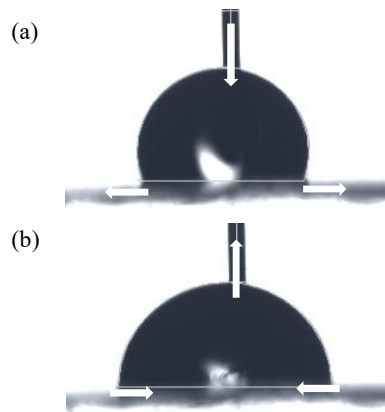


Fig. 1 Snapshots of a liquid droplet during (a) wetting and (b) dewetting in extension-contraction experiments.

### 3. 分子運動論パラメータの同定結果

三重線の速度  $dR/dt$  と平衡接触角の余弦と動的接触角の余弦の差  $\cos\theta_0 - \cos\theta_d$  のグラフの傾きから求めた移動抵抗係数  $\zeta$  は、濡れ過程では  $227 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、脱濡れ過程では  $618 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  となり、濡れ過程の移動抵抗係数のほうが、脱濡れ過程の移動抵抗係数よりも小さくなった。求めた移動抵抗係数から、液体分子がジャンプする周波数  $\kappa_0$ 、液体分子がジャンプする距離  $\lambda$  を求めた。その結果、濡れ過程では、 $\lambda_A = 1.06 \text{ nm}$ 、 $\kappa_{0A} = 14.9 \text{ kHz}$ 、脱濡れ過程では、 $\lambda_R = 1.09 \text{ nm}$ 、 $\kappa_{0R} = 5.07 \text{ kHz}$ 、となった。Schneemilch ら<sup>5)</sup>によれば、液体分子がジャンプする距離は  $1 \text{ nm}$  が妥当であると報告されており、本研究でも近い値が得られた。水滴が濡れ広がる際の親水性表面での液体分子がジャンプする周波数は  $10^4 \sim 10^7 \text{ Hz}$  と報告されており<sup>5,6)</sup>、疎水性表面での周波数は  $10^2 \sim 10^3 \text{ Hz}$  と報告されている<sup>7)</sup>。よって、濡れ過程での親水性表面での液体分子がジャンプする周波数が疎水性表面での液体分子がジャンプする周波数よりも大きいため、親水性表面のほうが疎水性表面よりも濡れ広がりやすいと考えられる。

### 4. 分子運動論パラメータを用いた傾斜面上を滑る液滴の解析

濡れ・脱濡れを模擬した拡張・収縮実験により求めた液体分子がジャンプする周波数  $\kappa_0$ 、液体分子がジャンプする距離  $\lambda$  を用いて、傾斜した疎水性表面を滑る液滴の動摩擦力を計算した。動摩擦力の実験結果<sup>1)</sup>と計算結果を Fig. 3 に示す。実験結果は、シリコンフィルムと蒸留水を試料として用いた結果である。液滴には重力と分子運動論を用いて表した動摩擦力が働くことと仮定した。傾斜した疎水性表面上の液滴は等速度運動をするため、各傾斜角での横軸を液滴の速度、縦軸を動摩擦力とした。計算結果は、実験結果との定量的な一致については課題を残す結果となっているが、定性的な傾向については同じものとなっている。すなわち、分子運動論が液滴の濡れ広がりだけでなく、傾斜面上の液滴などの動的挙動にも適用できる可能性があることが示唆された。詳細は文献に記載している<sup>8)</sup>。

### 5. おわりに

本報では、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、液滴の拡張・収縮実験による分子運動論パラメータの同定手法とそのパラメータを用いた傾斜した疎水性表面上を滑る液滴の解析について紹介した。会議当日は、理論計算を用いたより簡便な分子運動論パラメータの同定手法や将来展望も含めて報告する。

### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 24K07289, 24K00794 の支援を受けたものである。

### 文献

- 1) 斎藤・柳澤・岩下・奥村：シリコンゴム斜面を滑る低粘度液滴の界面抵抗に滑り速度が及ぼす影響，日本トライボロジー学会 トライボロジー会議 2021 秋 松江 予稿集，(2021) D2.
- 2) D. W. Pilat, P. Papadopoulos, 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, (2012) 16812.
- 3) T. D. Blake & J. M. Haynes: Kinetics of Liquid/Liquid Displacement, *Journal of Colloid Interface Science*, 30, 3 (1969) 421.
- 4) 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.
- 5) M. Schneemilch, R. A. Haynes, J. G. Petrov & J. Ralston: Dynamic Wetting and Dewetting of a Low-Energy Surface by Pure Liquids, *Langmuir*, 14 (1998) 7047.
- 6) D. Duvivier, 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.
- 7) H. B. Zhang, E. R. Guiterrez, 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.
- 8) C. Saito, T. Ishikawa, K. Yanagisawa & H. Matsuoka: Analysis of Friction Force of Sliding Droplet on a Tilted Hydrophobic Surface Using Molecular Kinetic Theory, *Proceedings of The 10th International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology*, (2025) FrA2-3.

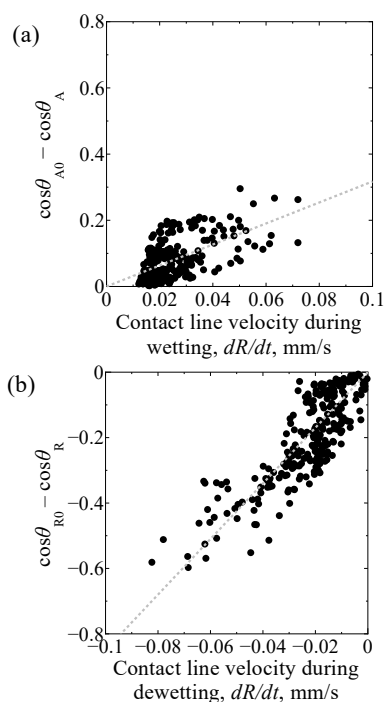


Fig. 2 Relationships between contact angle hysteresis ( $\cos\theta_0 - \cos\theta_d$ ) and contact line velocity during (a) wetting and (b) dewetting.

[Reproduced from Ref. 4)]

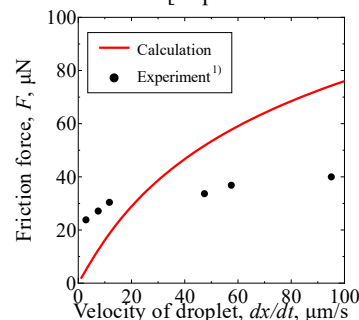


Fig. 3 Calculation result of the relationship between the velocity of a droplet and the friction force.

[Reproduced from Ref. 8)]