

疎水性表面上の液滴の自然濡れと脱濡れにおける三重線の移動特性

Characteristics of Contact Line for Droplet on Hydrophobic Surface

During Spontaneous Wetting and Dewetting

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。濡れ性は一般的に平衡（静的）接触角で評価され、平衡接触角が 90° より小さい表面は親水性表面、 90° より大きい表面は疎水性表面に分類される。一方、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。

固体表面上の液滴の動的挙動には、液滴の三重線の移動特性が影響する。三重線の移動特性は、主に液体による自然な濡れの観察を行うことによって研究されてきた。自然濡れと脱濡れの理論として、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¹⁾がある。分子運動論では、移動抵抗係数が三重線の移動しやすさを示すパラメータであるため、多くの研究では移動抵抗係数の値に基づいて液滴の三重線の移動特性を議論している。

液体の自然濡れ・脱濡れだけでなく、液滴に外部からの力を加えて三重線の移動特性を観察する強制濡れ・脱濡れの研究も行われている²⁾。著者らは、固体表面の強制濡れ・脱濡れを対象として、三重線の移動特性の研究を行ってきた。具体的には、疎水性表面での様々な注入・吸引流量による強制濡れ・脱濡れを模擬した拡張・収縮実験を行い、移動抵抗係数を求めた³⁾。各注入・吸引流量での移動抵抗係数の結果から、液体内部の流れにより発生した三重線の移動方向の力が移動抵抗係数に影響を及ぼすことが示唆された。すなわち、液体内部の流れがない自然濡れ・脱濡れの移動抵抗係数のほうが強制濡れ・脱濡れでの移動抵抗係数よりも大きくなると考えられるが、自然濡れ・脱濡れと強制濡れ・脱濡れでの移動抵抗係数の差については報告されていない。

本研究では、疎水性表面での自然濡れと脱濡れを模擬した液滴の拡張・収縮実験を行った。具体的には、液滴に液体を注入・吸引した後に液滴が平衡状態に戻る様子を観察し、三重線の半径を測定した。得られた三重線の半径の測定結果から移動抵抗係数を算出し、強制濡れ・脱濡れでの移動抵抗係数との差を明らかにした。

2. 実験方法

接触角計（FTA1000, First Ten Angstroms, Inc）を用いて、液滴の自然濡れと脱濡れを模擬した拡張・収縮実験を行い、三重線の半径を測定した。自然濡れの実験では、 $2.0 \mu\text{L}$ の液滴を疎水性表面に置いて $4.0 \mu\text{L}$ まで $0.5 \mu\text{L/s}$ で液体を注入した後、平衡状態に戻る様子を 60 秒間観察した。脱濡れの実験では、疎水性表面に置かれた $6.0 \mu\text{L}$ の液滴から $4.0 \mu\text{L}$ になるまで $0.5 \mu\text{L/s}$ で液体を吸引し、その後濡れ過程と同様に 60 秒間観察した。三重線の半径は、動画解析ソフトウェア（DIPP-Motion, DITECT Co., Ltd.）を用いて測定した。本研究では、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、各過程 8 回ずつ実験を行った。

3. 移動抵抗係数の同定手法

本研究では、数値計算で得られた三重線の半径を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。同定手法の詳細は文献⁴⁾に記載されている。

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と、時間 t 経過後においては以下の液滴の体積 $v_L(t)$ の関係式が得られる。

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

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 θ_d と表す）、 R は三重線の半径である。式(1)をニュートン・ラフソン法による数値計算を行うことで時間 t 経過後における動的接触角 θ_d を求めた。

液滴の濡れと脱濡れの理論である分子運動論¹⁾では、液滴の三重線の速度 dR/dt と動的接触角 θ_d の関係は次式で与えられる。

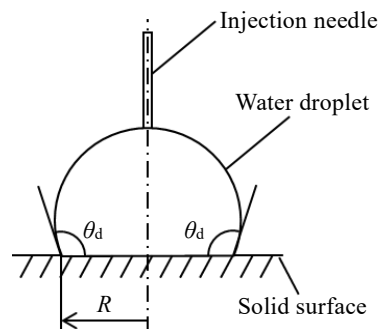


Fig. 1 Model of a liquid droplet in extension-contraction experiment⁴⁾.

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

ここで、 γ_L は液体の表面張力、 θ_0 は平衡接触角、 ζ は三重線の移動抵抗係数である。式(2)を差分化して式(1)から得られた時刻 t における動的接触角 $\theta_d(t)$ を代入し、時間 t をインクリメントしながら計算することで、三重線の半径 $R(t)$ を算出した。

本研究では自然濡れを対象としており、液滴の注入・吸引後の静止状態（60秒間）を観察の対象とした。解析には、三重線の速度が $1 \mu\text{m/s}$ 以下である実験データのみを使用し、数値計算によって得られた三重線の半径をフィッティングすることで、移動抵抗係数を算出した。

4. 結果

Figure 2(a)に濡れ過程と脱濡れ過程での三重線の半径の実験結果の一例を示す。本研究では、液体を注入・吸引する際の流量を $0.5 \mu\text{L/s}$ としたため、Fig. 2の点線で示す $t=4.0 \text{ s}$ までは液体を注入・吸引した。そのため、 $t=0 \sim 4.0 \text{ s}$ 間では、三重線の半径は濡れ過程では増加し、脱濡れ過程では減少する。それ以降は、三重線の半径は濡れ過程では緩やかに増加し、脱濡れ過程では緩やかに減少する。

Figure 2(b)に濡れ過程と脱濡れ過程での動的接触角の実験結果の一例を示す。 $t=0 \sim 4.0 \text{ s}$ 間では、動的接触角は濡れ過程では増加し、脱濡れ過程では減少する。それ以降は、動的接触角は濡れ過程では緩やかに減少し、脱濡れ過程では緩やかに増加し、それぞれ前進と後退の平衡接触角の値 θ_{A0} , θ_{R0} となる。

Figure 2の点線（ $t=4.0 \text{ s}$ ）以降で三重線の速度が $1 \mu\text{m/s}$ 以下の際の三重線の半径を用いて移動抵抗係数を算出した結果を Fig. 3 に示す。比較として、注入・吸引流量 $0.2 \mu\text{L/s}$ での強制濡れ・脱濡れでの移動抵抗係数の結果も示す。移動抵抗係数の結果は各注入・吸引流量での8回分の平均値である。エラーバーは各注入・吸引流量での移動抵抗係数の最大値と最小値である。自然濡れでの移動抵抗係数の平均値は $5251 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、強制濡れでの移動抵抗係数の平均値は $366.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となり、自然濡れの移動抵抗係数の方が強制濡れの移動抵抗係数よりも大きくなった。自然脱濡れでの移動抵抗係数の平均値は $3125 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、強制脱濡れでの移動抵抗係数の平均値は $513.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となり、濡れ過程同様に、自然濡れの移動抵抗係数の方が強制濡れの移動抵抗係数よりも大きくなった。強制濡れでは、液体を注入・吸引することで発生する液体内部の流れにより三重線の移動方向に力が加わるため、移動抵抗係数が減少したと考えられる。

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、液滴の自然濡れ・脱濡れを模擬した拡張・収縮実験を行い、移動抵抗係数を算出した。濡れ過程、脱濡れ過程ともに、自然濡れの移動抵抗係数の方が強制濡れの移動抵抗係数よりも大きくなった。よって、強制濡れでは液体内部の流動が移動抵抗係数に影響を与えたと考えられる。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 24K07289, 24K00794, 25KJ1836 の支援を受けたものである。

文献

- 1) T. D. Blake & J. M. Haynes: Kinetics of Liquid/Liquid Displacement, Journal of Colloid Interface Science, 30, 3 (1969) 421.
- 2) T. D. Blake, G. Doyen, J.-C. Fernandez-Toledano & J. De Coninck: Forced Wetting and Hydrodynamic Assist, Physics of Fluids, 27, 11 (2015) 112101.
- 3) 斎藤・石川・柳澤・松岡：動的濡れと脱濡れにおける三重線の移動抵抗係数への注入・吸引流量の影響，日本トライボロジー学会 トライボロジー会議 2025 春 東京 予稿集，(2025)。
- 4) 斎藤・石川・柳澤・松岡：固・液・気三重線の移動抵抗係数の新しい同定手法の提案，日本トライボロジー学会 トライボロジー会議 2024 春 東京 予稿集 (2024)。

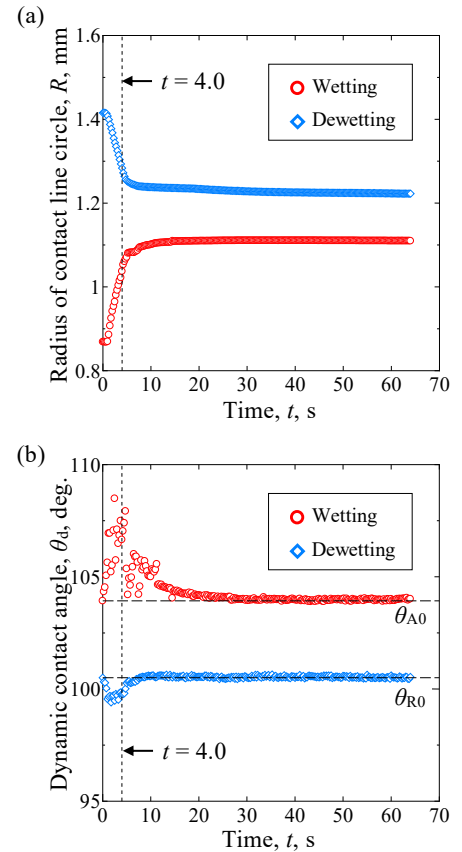


Fig. 2 Experimental results of (a) radius of contact line circle and (b) dynamic contact angle during wetting and dewetting

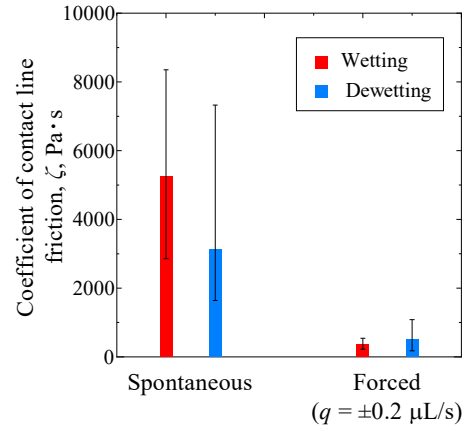


Fig. 3 Coefficients of contact line friction during wetting and dewetting