

水滴の動的接触角測定装置開発と学生実験への導入の試み

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2019-09-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中本, 順子, 芦澤, 雅人, 増田, 健二 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00026796

水滴の動的接触角測定装置開発と学生実験への導入の試み

中本順子, 芦澤雅人, 増田健二
静岡大学 技術部 教育研究第一部門

1. はじめに

液体による固体表面の濡れは、物理的・化学的現象であり、古くから両学術分野において研究対象となっている。ガラス・プラスチック・金属・高分子材料などの表面に撥水性および親水性を付与することが盛んに検討されており、液体の固体に対する濡れ性の評価は非常に重要となっている。材料表面の機能には、様々なものがあるが、なかでも液体に対する濡れ性の制御は、私たちの日常生活や産業界の様々なところで利用されている。例えば、フッ素コーティングされたフライパンや傘・レインコート、自動車のフロントガラスやボディーには、水をはじく撥水加工がされている場合が多い。反対に、よく洗浄されたガラスコップの表面は水でよく濡れる（親水性）。

液体（水）が付着しやすいか、しにくいかということで判断する。これを具体的な数値で定量的に表したのが接触角となる。単に接触角という場合には、水平な固体表面に液体を着滴させ、ほぼ静止した状態での接触角（静的接触角）を指している。一方、水平な状態で固体表面に液滴をのせ、徐々に傾斜させていき、液滴が滑落する寸前の前進接触角とその反対側の後退接触角を動的接触角という。

この実験では、最も一般的な固体材料の表面張力を決定するための手法である静的接触角法を用いて様々なプラスチックフィルムの表面張力の測定を行い、表面張力の違いが、それぞれのプラスチック材料のどのような性質に由来するのかについて考察する。また、ガラス基板表面を改質する。ここでは、シランカップリング剤と呼ばれる化合物により、ガラス基板表面を改質する。改質前後のガラス材料の表面張力の変化から、どのような表面改質効果が生じたかを考察する。

撥水性を評価する場合、固体表面に対する水の濡れにくさの指標として静的接触角が一般的に用いられてきた。しかし、この方法では十分でない場合がある。例えば、自動車のフロントガラスの傾斜角はあらかじめ決まっているため、その与えられた傾斜角において、いかに水滴が除去されやすいかが求められている。動的接触角の測定では、液滴を着滴させた後、回転ステージで試料台を傾斜させ、液滴が滑落する寸前の前進接触角とその反対側の後退接触角および滑落角を動画により測定し、付着力および表面張力の変化から、動的撥水性の評価を行う。

本学3年次電子物質科学科の学生実験のテーマの1つに「接触角法による固体の表面張力の測定」がある。これまでは静的接触角のみの測定を行っていた。しかし、液滴をはじくだけでなく、液滴除去性能を追求する場合には、動的接触角による評価が適切である。そこで、動的接触角の測定において、測定装置および解析方法の開発を行い、学生実験に導入したことは、教育的にも有効であると考えられる。

2. 原理

2.1 静的接触角法による表面張力の決定法^{[1],[2]}

直接固体物質の表面張力を実験的に決定する方法はない。そのため、表面張力のよく分かっている液体物質との比較により、着目する固体物質の表面張力を決定する方法が用いられる。図1に静的接触角法による表面張力の原理を示す。液滴の輪廓曲線と固体表面との交点を端点とすれば、端点における角度は接触角 θ と呼ばれ、この液滴の濡れ性を反映した量となる。液体、固体それぞれの表面張力 γ_L, γ_S および液体

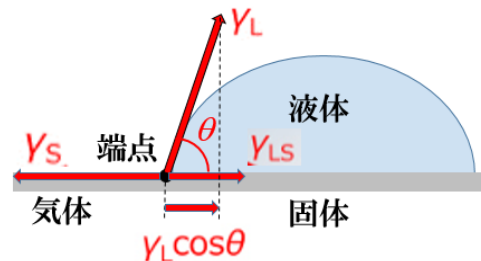


図1 静的接触角法による表面張力の原理

／固体間の界面張力 γ_{SL} のバランスにより決まる。液体の表面張力 γ_L は、液体の表面の面積を小さくしようとして、その水平方向の成分 $\gamma_L \cos \theta$ が端点を右向きに引っ張り上げる。この3つの力のつりあいの関係は、式 (1) Young の式で表される。

$$\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{LS} \quad (1)$$

この角度 θ は、接触角と呼ばれ、この液滴の濡れ性を反映した量となる。固体表面における液滴の濡れ性は、式(2)の接着力 W で表され、直接的な付着程度を目安として、引き離すに要する仕事 W である。

$$W = \gamma_{SL} + \gamma_L - \gamma_S \quad (2)$$

接着力 W は、式(2)に式(1)を代入すると式(3)となる。

$$W = \gamma_L (1 - \cos \theta) \quad (3)$$

表面張力は、分子レベルで考えると、ファンデルワールス相互作用に起因する分散項および双極子間相互作用や水素結合等の特定の相互作用による極性項による寄与がある。そのため、液体および固体の表面張力は、式(4)および(5)のように分散項と極性項の和として表される。

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (4)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (5)$$

ここで添字 d 、 p はそれぞれ分散項、極性項を添字 L 、 S は、それぞれ液体物質、固体物質を示す。

固体／液体界面の表面張力の理論的な記述は一般的には、次の Fowkes による経験式(6)が用いられる。

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} - 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p} \quad (6)$$

式(6)を式(2)へ代入すると、接着力 W は、式(7)のように表現することもできる。

$$W = 2\gamma_L - 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} - 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p} \quad (7)$$

式(3)と(7)は、いずれも接着力を表現するため、互いに等しい。

$$W = \gamma_L \cdot (1 - \cos \theta) = 2\gamma_L - 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} - 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p} \quad (8)$$

表面張力成分値が既知の液体で接触角 θ を測定することにより、固体の表面張力を求めることができる。

式(8)を更に変形すると、式(9)の関係が得られる。

$$(\gamma_L^d + \gamma_L^p) \cdot (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p} \quad (9)$$

無極性液体 L_1 (ここではリン酸トリクレジル) の接触角を測定する。無極性液体の表面張力は、分散項のみが寄与する。実験的に求めた接触角を θ_1 とすると、 $\gamma_{L_1}^p = 0$ であるので、式(9)は、式(10)のように変形される。(表1を参照する。)

$$\gamma_{L_1}^d \cdot (1 + \cos \theta_1) = 2\sqrt{\gamma_{L_1}^d \cdot \gamma_S^d} \quad (10)$$

式(10)より、固体物質の表面張力の分散項成分 γ_S^d は、式(11)のように決定される。

$$\gamma_S^d = \frac{\gamma_{L_1}^d}{4} \cdot (1 + \cos \theta_1)^2 \quad (11)$$

極性液体 L_2 (ここでは純水) の接触角 θ_2 を測定する。式 (12) より固体材料の分散項 γ_S^d は、決定されている。式 (13) に既知 (表1) の $\gamma_{L_2}^d, \gamma_{L_2}^p, \gamma_{L_2}^d, \theta_2$ を代入すると、固体物質の極性項 γ_S^p を決定できる。

$$(\gamma_{L_2}^d + \gamma_{L_2}^p) \cdot (1 + \cos \theta_2) = 2\sqrt{\gamma_{L_2}^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_{L_2}^p \cdot \gamma_S^p} \quad (12)$$

$$\gamma_S^p = 1/\gamma_{L_2}^p \left\{ \frac{1}{2} (\gamma_{L_2}^d + \gamma_{L_2}^p) \cdot (1 + \cos \theta_2) - \sqrt{\gamma_{L_2}^d \cdot \gamma_S^d} \right\}^2 \quad (13)$$

固体物質の表面張力 γ_S は、式 (14) を用いて決定できる。

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (14)$$

表1 リン酸トリクレシルおよび水の表面張力

液体	分散項 $g_L^d \times 10^{-3}$ (N/m)	極性項 $g_L^p \times 10^{-3}$ (N/m)	表面張力 $g_L \times 10^{-3}$ (N/m)
リン酸トリクレシル (L1)	39.4	1.7	40.6
水 (L2)	29.1	43.7	72.8

2.2 滑落法による動的接触角と付着力の評価

撥水性を評価する場合、固体表面に対する水の濡れ性（はじき具合）の指標として静的接触角が用いられてきた。ところが、液滴をはじくだけでなく、液滴除去性能を求める場合は、必ずしも接触角が大きいことが固体表面の撥水性が高いとは限らない。液滴除去性を目的とした撥水性（動的撥水性）の評価では動的接触角法が妥当となる。

水平な固体表面に水滴をのせ、その表面の傾斜角度を徐々に上げていくと水滴は滑落を開始する。水滴の下側を前進接触角(advancing contact angle) θ_a 、上側を後退接触角(receding contact angle) θ_r と呼ぶ。水滴が滑落する最小の傾斜角のことを滑落角 α と呼ぶ。図2にこれらの関係を示す。

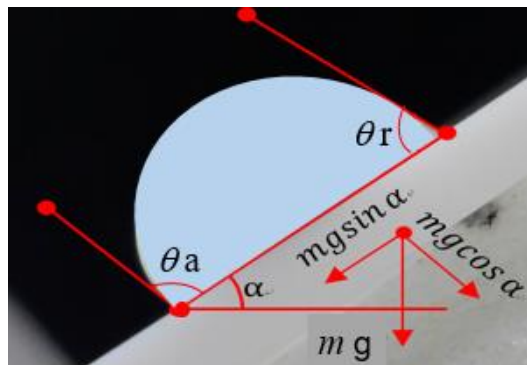


図2 滑落法による動的接触角測定

液滴が固体表面に留まろうとする力が付着力 F であり、式(15)で表される。

$$F = m g \sin \alpha / 2 \pi r \quad (15)$$

式中の F は付着力、 m は液滴質量、 g は重力加速度（浜松 $g=9.79735\text{ms}^{-2}$ ）、 r は液滴半径、 α は滑落角である。液滴が流動しているときの接触角は、静止している場合と異なる値を示す。接触角は液体がぬれ広がるときに最大（前進接触角 θ_a ）となり、逆に液体が収縮するとき最小（後退接触角 θ_r ）となる。この前進角と後退角の差 $H = \cos \theta_r - \cos \theta_a$ を接触角ヒステリシス (contact angle hysteresis) という。接触角ヒステリシスは、ぬれ性の履歴現象であり、図2のように、滑落法における水滴の変形として観察される。

Furmidge^[3]は、水滴の形状を長方形と仮定し、固体表面が角度の傾斜面になっているとき、水滴にはたらく力の釣り合いより、滑落角 α と前進接触角 θ_a 、後退接触角 θ_r の間には、式(16)の関係が成り立つ。

$$m g \sin \alpha = w \gamma_L (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (16)$$

γ_L は気体/液体界面の表面張力であり、 w は液滴の幅を表している。水滴の形状が円形の接触面の場合には、式(17)のCarre^[4]による式が用いられる。

$$m g \sin \alpha = \frac{1}{2} \pi r \gamma_L (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (17)$$

付着力 F は、式(15)より円形の縁の部分に沿って働く力なので、単位長さ($2\pi r$)に働く力として式(18)で定義できる。

$$F = \frac{m g \sin \alpha}{2 \pi r} = \frac{1}{4} \gamma_L (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (18)$$

3. 測定装置と解析方法

3.1 測定装置

図3に回転ステージとUSBマイクロスコープを利用した接触角計を示す。回転ステージに固体試料を置く台を取り付けてシリンジ（1滴分・約 $5\mu\text{L}$ ）を用いて2～5滴分（約 $10\sim 25\mu\text{L}$ ）を試料の固体表面に液体を着滴する。パソコンに繋いだUSBマイクロスコープとWebカメラを用いて液体の静止画または、回転ステージを用いて試料台をゆっくりと傾斜させ、液滴が流れ出すまでの動画を撮影する。

3.2 Image-Jによる画像解析

3.2.1 静的接触角法

図4に静的接触角の解析図を示す。Image-JのBezier Curve toolを用いた液滴の形状の描き方は、端点A,Bをクイックして接線を引く。端点A,Bの赤丸をドラッグして、液滴の形状に黄線をフィッティングさせると自動的に赤線の接線が引かれる。角度ツールを用いて接触角を求める。 θ_L (BAC)を求める場合、Bでクリックして始点を決め、Aでもう一度クリックして中点を決める。マウスを直線ACに合わせると、ツールウィンドウに表示される。angleから角度を読み取る。



図3 USB マイクロスコープを利用した接触角計

3.2.2 動的接触角法

図5に動的接触角の解析図を示す。動画を再生し流れた瞬間に一時停止させ、スクリーンショットを撮影する。Bezier Curve toolを用いて液滴の形状に黄線をフィッティングさせると、自動的に接線が引かれる。角度ツールを用いて、前進接触角 (θ_a) $\angle BAC$ 、後退接触角 (θ_r) $\angle ABD$ 、滑落角 (α) $\angle EAB$ の角度を求める。

吸着半径の求め方を図6に示す。直線ツールで2端点間に直線を引く。ImageJのツールウィンドウにlengthという値が直線の長さとして、ピクセル(pixel)数で表示される。例えば5mmのピクセル数を求め、1mm分に換算してmm単位で直径を求める。

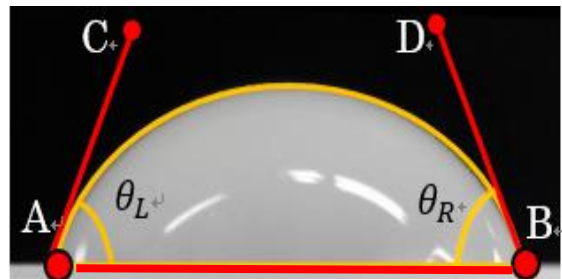


図4 静的接触角の解析

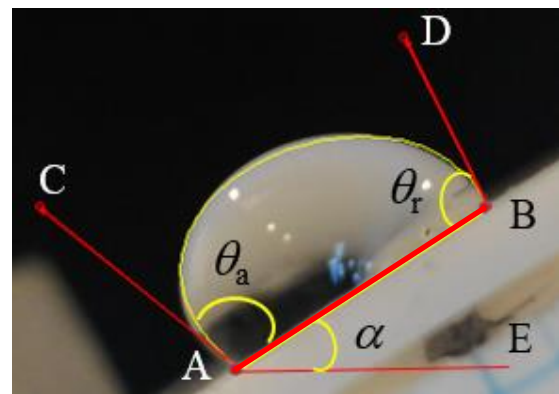


図5 動的接触角の解析

4. 測定結果

4.1 静的・動的接触角の測定

3.2 ImageJを利用した画像処理・解析法を参考にして、様々な固体材料表面に液体を着滴して、接触角 θ の測定を行う。

固体材料としては、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリテトラフルオロエチレン (テフロン PTFE)、ガラス基板、シランカップリング剤によって表面改質したガラス基板の4種類の試料を用意した。

表2に静的接触角の測定結果を示す。静的接触角の場合は、2種類 (リン酸トリクレジル、純水) の液体を用いて、接触角の測定を行う。左 (θ_L) と右 (θ_R) の接触角を測定して、平均値を求める。リン酸トリクレジルによる接触角(θ_1) と純水による接触角 (θ_2) を測定した。

表3に動的接触角の測定結果を示す。動的接触角の測定では、静的接触角測定と同様に4種類の固体材料に対して、純水のみを用いて前進・後退接触角及び滑落角の測定を行う。

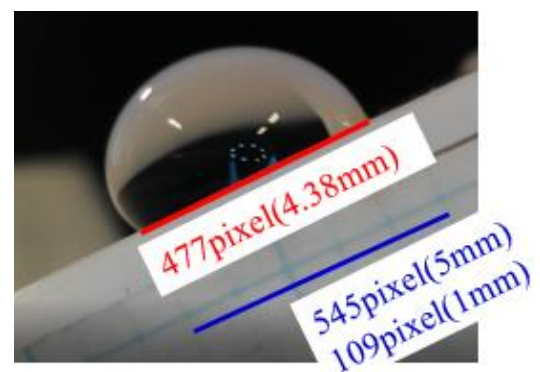


図6 吸着半径の求め方

表2 静的接触角

固体材料	液体	リン酸トリクレジル			純水		
		θ_L	θ_R	平均 θ_1	θ_L	θ_R	平均 θ_2
テフロン (PTFE)	2 滴	81.6	86.7	84.15	99.7	99.2	99.45
低密度ポリエチレン (LDPE)	2 滴	54.2	50.4	52.30	70.4	69.3	70.33
(シランカップリング)処理ガラス	2 滴	30.5	30.4	30.35	61.2	63.0	62.07
未処理ガラス	2 滴	28.9	31.6	30.21	40.6	41.4	40.98

表3 前進・後退接触角と滑落角

固体材料	滴量	前進接触角 θ_a	後退接触角 θ_r	滑落角 α
テフロン (PTFE)	5 滴	119.06	79.22	56.02
低密度ポリエチレン (LDPE)	5 滴	103.55	57.94	59.24
処理ガラス基板	5 滴	79.48	55.39	25.75
未処理ガラス基板	5 滴	57.32	40.24	22.58

4.2 静的接触角法による固体の表面張力

2.1 の静的接触角法による表面張力の決定法の原理に従って、固体物質の表面張力の分散項成分 γ_S^d (式(11))、極性項成分 γ_S^p (式(13))、固体物質の表面張力 γ_S (式(14)) の計算を行う (表4)。テフロンと低密度ポリエチレンの固体の表面張力の測定値 (表4) と文献値 (表5) を比較するとよく一致した値が得られた。

表4 固体材料の分散項・極性項・表面張力 (測定値)

固体材料	分散項 $\gamma_S^d (\times 10^{-3} \text{ N/m})$	極性項 $\gamma_S^p (\times 10^{-3} \text{ N/m})$	表面張力 $\gamma_S (\times 10^{-3} \text{ N/m})$
テフロン (PTFE)	12.0	3.2	15.1
低密度ポリエチレン (LDPE)	25.6	10.4	36.0
処理ガラス基板	34.2	11.0	45.2
未処理ガラス基板	34.2	23.9	58.1

表5 Owens 法により評価した表面張力 (文献値)

固体材料	分散項 $\gamma_S^d (\times 10^{-3} \text{ N/m})$	極性項 $\gamma_S^p (\times 10^{-3} \text{ N/m})$	表面張力 $\gamma_S (\times 10^{-3} \text{ N/m})$
テフロン (PTFE)	12.5	1.5	14.0
低密度ポリエチレン (LDPE)	32.0	1.1	33.1

表6 固体材料の表面張力と接触角

固体材料	固体の表面張力 $\gamma_S (\times 10^{-3} \text{ N/m})$	静的接触角 θ_2 (deg.)	前進接触角 θ_a (deg.)	後退接触角 θ_r (deg.)
テフロン (PTFE)	15.1	99.45	119.06	79.22
低密度ポリエチレン (LDPE)	36.0	70.33	103.55	57.94
処理ガラス基板	45.2	62.07	79.48	55.39
未処理ガラス基板	58.1	40.98	57.32	40.24

4.3 滑落法による動的接触角およびSEM画像

2.2の滑落法による動的接触角と付着力の評価の原理に従って、滑落角による付着力 F (式(15)) と接触角ヒステリシスによる付着力 F (式(18)) および静的接触角による接着力 W (式 (8)) を比較する (表 6)。図7に、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) による (a)テフロン(PTFE)と(b)低密度ポリエチレン(LDPE)の固体表面画像を示す。

表6 滑落法・接触角ヒステリシス法・静的接触角法による付着力・接着力

固体材料	接触角ヒステリシス	付着力 F ($\times 10^{-3}$ N/m)		接着力 W ($\times 10^{-3}$ N/m)	表面張力 γ_s ($\times 10^{-3}$ N/m)
		式(15)	式(18)	式(8)	式(14)
テフロン (PTFE)	0.6026	12.61	12.24	84.8	15.1
低密度ポリエチレン (LDPE)	0.5051	13.15	13.92	48.3	36.0
処理ガラス基板	0.2313	6.33	7.01	38.7	45.1
未処理ガラス基板	0.1903	4.46	4.07	17.8	58.1

5. 考察

液体の形状は、自重 (mg) と表面張力のつり合いによって定まるが、液体の表面張力 γ_L に比べて固体の表面張力 γ_s が小さい時は、固体表面の液体は球形になろうとして、大きな接触角を示す。反対に、固体の表面張力 γ_s が大きい時は、固体表面に液体は濡れ広がろうとして小さな接触角を示す。

テフロンのように固体表面が粗いほど、空気という低極性材料が偏在した固体表面となり、表面張力は低下することになり、大きな接触角を示す。

静的接触角法では、表面張力が小さい固体材料が大きな接触角を示し、接着力 W も大きくなる。滑落角および接触角ヒステリシスにより求まる付着力 F では、テフロンよりも接触角の小さな低密度ポリエチレンが少し大きな付着力を示した。固体表面を傾斜させることによって、液滴が固体表面に留まろうとする力が付着力 F であり、固体の表面張力に加えて、液体の粘性と固体表面の形状による摩擦力が相互作用していると考えられる。

6. まとめ

- ・操作が簡便で正確に測定できる静的・動的接触角計を安価で製作した。
- ・静的・動的接触角の測定法として、簡便で正確に解析できるベジエ曲線フィッティング法を提案した。
- ・自動車のフロントガラスの水滴除去のように、撥水性の評価方法としては、静的接触角よりも滑落角法および接触角ヒステリシスによる付着力の評価が有効である。

最後に、本教材開発において助言を頂いた電子物質科学科の下村勝教授、および、機器分析部門の三宅亜紀技術専門職員にSEMによる固体表面画像 (図7) を撮影して頂き感謝いたします。

引用文献

- [1] 中島章, 「撥水性固体表面の科学と技術」, 表面技術, 60, 2-8 (2009).
- [2] 吉田直哉, 渡部俊也, 「撥水材料の静的撥水性と動的撥水性」, 表面技術, 60, 9-15 (2009).
- [3] C. G. L. Furnidge, J. Colloid Sci., 17, 309 (1962).
- [4] A. Carre and M. E. R. Shanahan, J. Adhesion 49, 177 (1995).

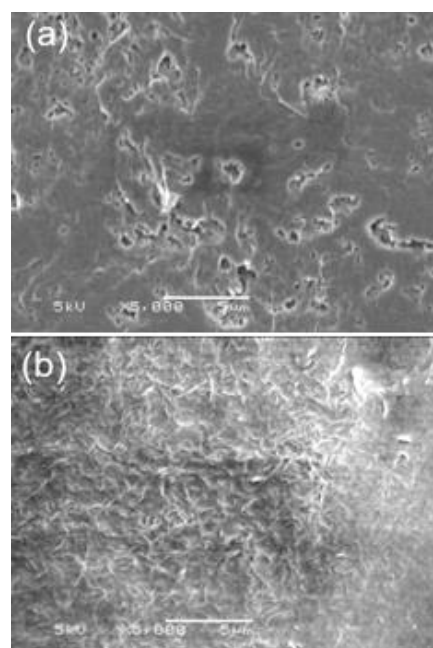


図7 SEMによる固体表面撮影画像 (×5000) (a) テフロン (PTFE), (b) 低密度ポリエチレン (LDPE)