

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560165

研究課題名(和文)

動的ぬれおよび微量液体の運動制御法に関する研究

研究課題名(英文)

Dynamic Wetting and a Novel Method to Manipulate a Small Droplet

研究代表者

加藤 健司(KATOH KENJI)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10177438

研究成果の概要(和文): 接触角が速度に依存する動的ぬれの問題について, 毛細管流れを対象として検討を行った. 種々の実験条件下において, 毛細管内液柱先端に現れる動的接触角の測定を行った. Lucas-Washburn 方程式中の接触角の値に測定値を用いた計算結果は, 実際の液柱の運動と非常によく一致を示した. 液滴が置かれた SAMs 板に超音波振動を与え, 接触角履歴を低減した上で, 液滴の一端にレーザー光を照射してぬれ性を局所的に変化させ, 液滴を移動制御する新たな手法を提案した.

研究成果の概要(英文): The dynamic wetting was investigated to discuss the behavior of liquid column in a capillary tube. The dynamic contact angles were precisely measured for various experimental conditions. The movement of the liquid column was described well by the theoretical results in which the measured contact angles were used in corrected Lucas-Washburn equation. A new method was proposed to actuate a droplet on a plate. Supersonic vibration was given to the SAMs plate to reduce the contact angle hysteresis and laser beam was spotted on the contact line of the droplet to improve the wettability between the plate. The droplet can be actuated in the direction of the end of the beam spot.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：流体力学

科研費の分科・細目：機械工学・流体力学

キーワード：表面張力, 動的ぬれ, 接触角, 毛細管, 液滴, Microfluidics

1. 研究開始当初の背景

近年, マイクロ流路における伝熱や反応, あるいはマイクロ流体素子など, 微小スケールの液体運動を制御する必要性が高まっている. このような問題では, 表面張力やぬれ性といった界面現象の影響が重要となる. 最近では, 温度差や電場, あるいは光化学反応等を利用して, 局所的に表面張力やぬれ性を変化させ, 液滴の運動や分離, あるいは微小

流路内の液柱の分岐を行う手法について検討が行われている⁽¹⁾. 液体の挙動を具体的に制御するためには, 運動状態におけるぬれ性の変化, すなわち動的接触角の挙動を把握する必要がある. 接触角の値は液体に作用する表面張力の合力に大きな影響を与えるため, その速度依存性を知ることは, 運動を制御する上で極めて重要な因子となる.

動的接触角については, これまでいくつか

の理論モデルが提案されている．しかしながら，それらの適用には制限があり，精度のよい測定例もわずかであるため，ごく限られた知見が得られているにすぎない．著者は，これまで表面張力および接触角の新たな測定法の開発，準静的なぬれの問題，すなわち液滴が移動し始める瞬間の接触角の値や，傾斜平板上での液滴の転落機構の理論的・実験的検討，またその結果を応用した自己組織化単分子膜（SAMs）など機能性をもつ表面性状の評価法について一連の研究を行ってきた⁽²⁾⁻⁽⁴⁾．界面現象が関わる工学的な問題の解決には，準静的な問題に加え，動的なぬれの機構の解明が必須である．ここでは，応用範囲の広い動的ぬれの考察を行うとともに，平板上の液滴の駆動方法についても検討を行う．

2. 研究の目的

本研究では，毛細管内流れを例にとり，動的ぬれのメカニズムについて検討を行う．まず，接触角の速度依存性について，巨視的な見地から一つの理論モデルを構築する．ついで，速度に依存する接触角の値を精密に測定し，その結果を毛細管流れに対する修正 Lucas-Washburn 方程式に適用することにより，液柱高さの時間変化が精度よく記述できることを示す．

2つ目の課題として，微小液滴の運動を制御する新たな手法を提案する．局所的に温度変化を与えてぬれ性を変化させることで，液滴を駆動する手法を試みる．

3. 研究の方法

壁面上に存在するあざなどの欠陥の影響を考慮し，接触線の運動中の粘性摩擦から接触角の速度依存性を表すモデルを提案する．また，毛細管内液柱高さの時間変化ならびに動的接触角を様々な条件下で実験的に計測する．液中の運動について，理論モデルの動的接触角を用いて計算した結果を実験結果と比較し，モデルの妥当性について検討を行う．

液滴の移動抵抗の原因となる接触角履歴を低減するため，nm オーダーの平滑さをもつ SAMs 膜表面を用い，さらに壁面に超音波振動を与える．その状態で液滴の一端にレーザーを照射し，局所的にぬれ性を改善して液滴を駆動制御する手法を試みる．

4. 研究成果

(1) 動的ぬれの効果を含めた毛細管内流れの考察

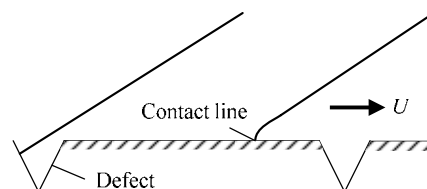
動的接触角の理論モデル

巨視的に観察される接触角の速度依存性については，接触線先端部付近で生じる大きな粘性消散による影響の可能性が指摘されている．従来の解析では，接触線先端におけ

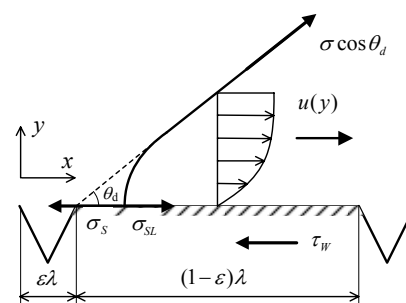
る応力発散を避けるため，速度の固体面上でのスリップなどを仮定した考察が行われてきた⁽⁵⁾．本研究では，スリップ長さ等の分子レベルの影響を考慮せず，巨視的なパラメータで接触角の速度依存性を表現する理論モデルの構築を試みる．

接触線先端近傍の模式図を図 1 に示す．ここでは，接触線の後退運動を例に取って考えるが，メカニズムは前進・後退で違いはない．よく知られているように，準静的な場合でも接触線の運動は連続的ではなく，スティックスリップ的な挙動を示す．すなわち，図 1(a) 中の欠陥部にトラップされた接触線は，解放された後，次の欠陥部に達するまで不可逆的な有限速度の運動を行う．スティックスリップ運動中の不可逆運動におけるエネルギーの粘性消散が，準静的な過程における接触角履歴の原因と考えることができる⁽⁴⁾⁽⁵⁾．巨視的に見て接触線が有限の速度 U で移動する場合，上記不可逆過程で生じる速度に U が加算され，壁面の粘性抵抗 τ_w が増加する．本研究では，この粘性抵抗の増加分が，静的接触角から動的接触角への変化を与える原因と考え，比較的簡単なモデルから接触角の見積もりを行う．

図 1(b)のように，欠陥部から解放された後の接触線の運動中の壁面摩擦抵抗を考える．キャピラリ数 $Ca = \mu U / \sigma$ (μ : 粘性係数， σ : 表面張力) は一般に非常に小さいことから，摩擦抵抗は接触線先端近傍以外ではほぼ無視できる．ここでは，欠陥部間の平均的な微小間隔 λ の間の摩擦応力を見積もる．従来，接触線近傍の流れを考察する際，形状が直線的な楔型と仮定されており，これが先端での応力発散の原因となっていた．しかしながら，不



(a) Movement of contact line



(b) Force acting on the wedge

Fig. 1 Geometry of contact line and liquid surface

可逆過程中の運動を考慮すると、接触線先端は必ずしも平衡接触角になっているとは限らない。そこで、移動中の液面形状として、図1のように僅かに凸型の曲線を仮定する。座標原点を欠陥の位置に取り、図1(b)の液体表面形状 $b(x)$ を、次のように近似する。

$$\frac{b}{\lambda} = \tan \theta_d \left(\frac{\bar{x} - \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^{1 - \varepsilon} \quad (1)$$

ここで、 $\bar{x} = x/\lambda$ で、 ε は λ の間で欠陥部の占める割合を示す。また、 θ_d は動的接触角を表している。欠陥部の面積割合は小さいことから、式(1)中の ε は微小な量であると予想される。液体内の速度分布を、簡単に次のように近似する。

$$\frac{u}{U} = \frac{3}{2} \left(2y - y^2 \right) \quad (2)$$

ここで、 $y = y/b$ である。図1(b)の液体先端部に作用する力を考える。界面張力として、固体および固液界面の張力 σ_s, σ_{SL} 、ならびに動的接触角 θ_d による表面張力が作用する。流れの慣性力の影響を無視すると、界面張力の合力は、速度 U による摩擦抵抗に等しいと考えられる。以上のことから、次の関係を書くことができる。

$$\begin{aligned} \frac{3\mu U(1-\varepsilon)^{1-\varepsilon}}{\tan \theta} \int_0^1 \frac{d\bar{x}}{(\bar{x}-\varepsilon)^{1-\varepsilon}} \\ = \frac{3\mu U(1-\varepsilon)}{\varepsilon \tan \theta_d} = |\sigma(\cos \theta_d - \cos \theta)| \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)を求めるに当たり、ヤングの式を用い、固体と固液界面の張力差を静的な接触角 θ を用いて書き換えてある。上式中の欠陥部の占める割合 ε を適当に見積もることにより、接触角の速度依存性を求めることができる。

式(3)は、極限 $\varepsilon \rightarrow 0$ で発散し、 $\varepsilon \rightarrow 1$ において $\theta_d = \theta$ となる。前者は完全な滑面を意味しており、欠陥の影響が支配的とする本研究の設定とは異なった状況に対応する。この場合、従来の分子レベルの考察が必要となる。後者はすべての表面が欠陥で埋められ、欠陥内の運動でのみエネルギーが消散される。この場合、欠陥以外で準静的な運動を行う $U=0$ の状態に近づくと考えられる。

毛細管内液柱の運動

毛細管内の液柱の運動については、液柱に作用する表面張力、重力、粘性力ならびに慣性力を考慮した Lucas-Washburn の方程式がよく知られている⁽⁶⁾。しかしながら、動的接触角を考慮に入れて液柱の運動を解析し、実験と比較検討した例はほとんどない。毛細管内の液柱の高さ $h(t)$ は、動的接触角 θ_d を考慮して、以下の微分方程式より決定される。

$$\rho R^2 \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 - 2R\sigma \cos \theta_d + 8\mu h \frac{dh}{dt} + \rho g R^2 h = 0 \quad (4)$$

ここで、 R は毛細管半径、 g は重力加速度である。ここでは、式(4)中の接触角の速度依存性として、式(3)ならびに壁面でのスリップを考慮した、次の Cox の理論式⁽⁶⁾を用い、毛細管内の液柱の運動をルンゲ・クッタ法により数値的に求めた。

$$\theta_d = \left(\theta + 9D \frac{\mu u}{\sigma} \right)^{1/3} \quad (5)$$

ここで、 D は系の代表長さとして速度のスリップ長から決定される実験定数である。

実験方法

本実験で用いる実験装置の概略を図2に示す。毛細管の上端を電磁バルブにより開閉し、その瞬間からの液面形状を、CCDカメラにより撮影した。その動画をパソコンに取り込み、各フレームでの液柱の高さ、移動速度、および管壁における動的接触角の時間変化の計測を行った。管壁の曲率による液面画像の歪みを小さくするよう、液体で満たしたアクリル製の矩形ボックスで毛細管を囲い、液面形状の観察を行った。動的接触角の測定は、メニスカス曲線を多項式近似し、その勾配より求めた。その誤差は $\pm 1^\circ$ 程度である。

図3および図4に、25°Cのエチレングリコール ($\sigma=48.4\text{mN/m}$, $\rho=1112\text{kg/m}^3$, $\mu=0.01685\text{Pa}\cdot\text{s}$) を供試液体として、内半径0.7mmのアクリル毛細管について、時間に対する液柱の高さおよび先端の移動速度の変化を測定した結果の一例を示す。図3には比較のため、接触角の速度依存性を考えない $\theta = \text{一定}(71.6^\circ)$ と、動的な効果を含め、 $\varepsilon=0.0065$, $D=73.3$ として式(4)の解を求めた結果がそれぞれ示されている。図4には、動的な効果を含めた場合のみが記入されている。図3より、動的効果を考えない場合、計算値は測定値と一致しない。一方、図3の液柱の軌跡ならびに図4の上昇速度とともに、実験値は動的な効果を含めた計算値と一致しているのがわかる。上記の ε および D の値から、式(3)および式(5)を用いて求めた動的接触角の値を、画像から測定した接触角と比較した結果を図5に

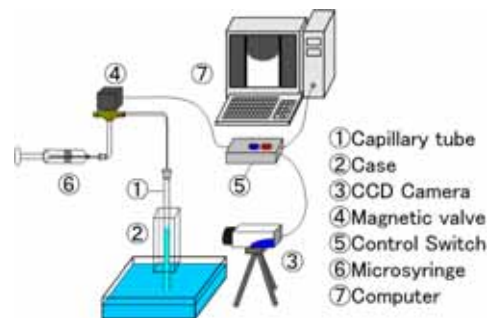


Fig. 2 Experimental apparatus

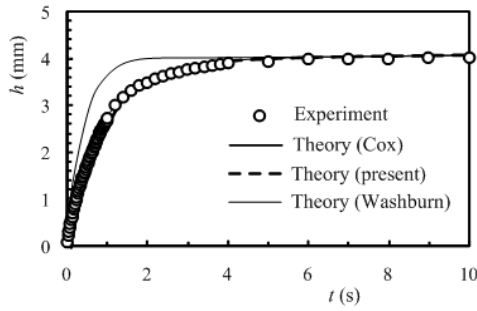


Fig. 3 Trajectory of contact line in capillary tube ($R=0.7\text{mm}$)

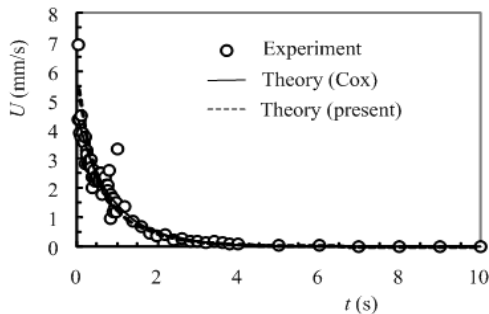


Fig. 4 Velocity of contact line in capillary tube

示す。式(3)、式(5)から求めた値は、誤差の範囲内で大体一致している。今回提案した式(3)のモデルにより、動的接触角を近似することができ、実際の液柱の運動を表すことができる。また、比較的計測の容易な液柱運動の測定値から ε や D の値を決め、動的接触角を測定する手法が可能であるといえる。

(2) 平板上液滴の駆動制御 液滴駆動の原理

水平な固体面に付着した液滴が、外力を受けてゆっくり移動する場合、液体の表面張力 σ の液滴周囲に作用する合力 D は、次式により与えられる⁽³⁾⁽⁴⁾。

$$D = \sigma(\cos \theta_R - \cos \theta_A) b \quad (6)$$

ここで、 θ_R および θ_A は、接触線上に現れる後退および前進接触角である。また、 b は液

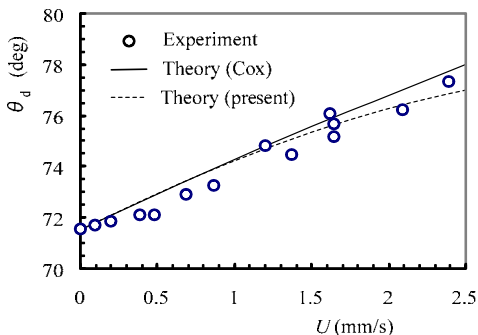


Fig. 5 Change of contact angle with velocity

滴付着面の最大幅である。重力や遠心力などの外力が式(6)の D よりも大きいとき、液滴は移動する。上式より、接触角履歴 ($\theta_A - \theta_R$) を小さくすることにより、抵抗を低減できることがわかる。

接触角履歴は、固体面上に存在するあらゆる化学的な不均質部分などの欠陥の存在により現れる。局部的に存在する欠陥部に接触線の一部がトラップされる結果、その歪み形成に応じたエネルギーの分だけ抵抗が増加する。固体面上に振動などの外乱を与えると、欠陥部を乗り越える際の抵抗が小さくなり、エネルギー増加量が抑制されるため、接触角履歴の低減が期待できる。本研究では、液滴が置かれる平板に垂直方向の微小振動を与え、式(6)の抵抗を低減する方法について検討する。ここでは、高周波かつ微小振幅による振動を与えることとし、試みとして数 10kHz で数 μm の振幅をもつ超音波振動子を用いた。

上記壁面振動とレーザー照射を組み合わせた手法により、固体面上の液滴の駆動を試みる。レーザーによればスポット的な加熱が可能となるため、高温下でのぬれ性の変化により液滴が駆動される可能性が考えられる。レーザー照射位置の接触角が常温の後退接触角よりも小さくなると、液滴は加熱端の方向に向かって運動する。今回は、自己組織化単分子膜(SAMs)を施した表面を対象として、表面が分子レベルの均質さをもち、加熱の影響を受けやすい平板上での液滴挙動について検討を行う。

実験装置および方法

図 6 に、本実験で用いた装置の模式図を示す。共振周波数 28kHz の超音波振動子(フジセラミック, FBL 28452HS)の振動面上に試料板を載せ、所定の体積の軸対称液滴をマイクロシリンジで設置する。超音波振動子壁面の振動振幅は、フィゾー干渉計により測定した。振動させた状態で試料平板を傾け、液滴が転落する瞬間での画像をデジタルカメラにより撮影し、液滴先端(後端)の前進(後退)接触角を測定した。式(6)の液滴移動に対する表面張力による抵抗の、超音波振動の付加による変化を見るため、転落が生じる傾き角度の測定も合わせて行った。壁面を超音波振動させた

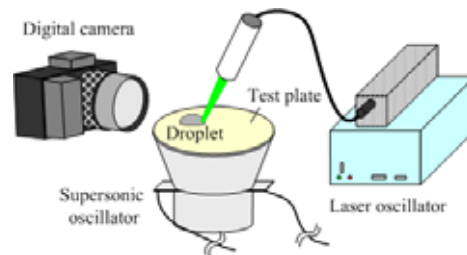


Fig. 6 Laser beam directed to droplet on oscillated plate

状態で、試料平板に対して約 60°の角度から、液滴周端より内側にスポット径約 0.1mm のレーザー光 (Mellesgriot, Model 85-GHS-305) を照射して、接触角ならびに液滴運動の観察を行った。本実験において、レーザーの出力は、10~200mW である。

実験結果

図 7 に、各供試液体の接触角履歴($\theta_A - \theta_R$) の、振動振幅 A に対する変化を示す。液滴の体積は、1 μ L(=1mm³)である。接触角履歴は振幅とともに減少し、しだいに一定の値に漸近する傾向が認められる。超音波振動を与えることで、静止状態における 3~4°の接触角履歴は 1°程度にまで低減され、結果として式(6)の抵抗を小さくできる。1 μ L の液滴の転落角度を測定した結果を図 8 に示す。図中には、軸対称液滴を対象とした理論値が比較のため示されている⁽²⁾。図 3 より、転落角度 φ は、振動振幅の増加とともに減少する。本実験における最大振幅 4.3 μ m を与えた場合、転落角度は静止状態から約 15°減少した。その結果、液滴を移動させるのに要する力を約 80%低減することができた。

振動を与えた状態で、レーザー光を液滴の一端に照射した。その結果、あるレーザーの出力以上で液滴はレーザー照射端の方向に移動することが観察された。液滴が移動する条件において、レーザー照射後の接触角の時間変化を測定した例を図 9 に示す。図中の点線は、液滴が移動を開始した時刻を表す。照射位置の接触角 θ_1 は、レーザー照射後急激に減少して、一定値に落ち着く。そして、1 秒程度の時間が経過したのち、液滴は移動を開始する。照射初期の急加熱によるぬれ性の向上により、 θ_1 は急激に減少する。液滴は、最初 20°における前進接触角 θ_A で設置されているため、液滴が θ_1 の減少により右方向に引っ張られる結果、他端の θ_2 は θ_A より減少して、後退接触角 θ_R に近づく。接触角が θ_R に達するまでの変形のため、液滴が移動を開始するまでに、やや時間を要すると考えられる。

図 10 は、臨界条件において、液滴が移動する瞬間での写真例である。このとき、両端に作用する表面張力は、近似的に次式を満足していると考えられる。

$$\sigma_1 \cos \theta_1 = \sigma_2 \cos \theta_2 \quad (7)$$

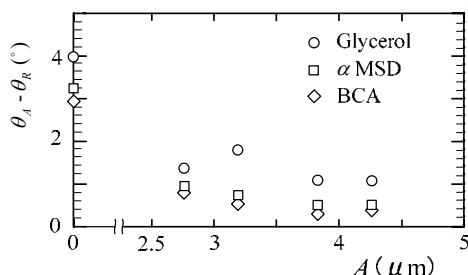


Fig. 7 Change of contact angle hysteresis

ここで、 σ_1, σ_2 は、それぞれレーザー照射ならびに他端の表面張力を示している。図 10 の移動開始時において、 $\theta_1=48.4^\circ, \theta_2=52.6^\circ$ である。表面張力の温度変化より、式(2)が成立するときにおいて、液滴の両端で約 40°の温度差が存在すると見積もられる。

今回の実験における最大振幅 $A=4.3\mu\text{m}$ の振動を与えたとき、最大で 0.6mm/s の移動速度を得ることができた。

参考文献

- (1) Dahuber, A. A. and Troian, S. M., *Annual Review of Fluid Mechanics*, 37(2005), 425-455.
- (2) Katoh, K., (Edited by Hartland, S.), *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, Inc., New York, 119(2004), 375-423.
- (3) 加藤, 伝熱, 46(2007), 20-27.
- (4) 加藤他 3 名., 機論 B, 72(2006), 1287-1294.
- (5) ドウジェンヌ他, 表面張力の物理学, (2003), 吉岡書店.

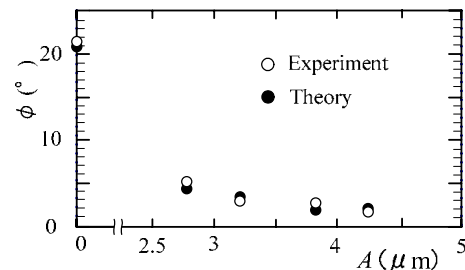


Fig.8 Inclination angle of oscillated plate at which droplets start to slide (α MSD)

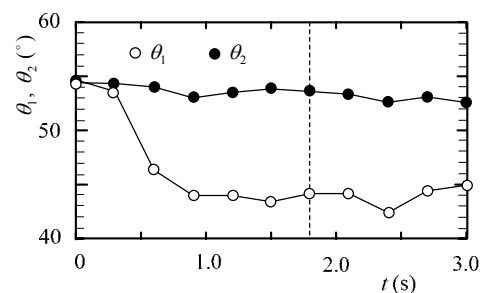


Fig. 9 Contact angle change after Laser beam was directed on the droplet (α MSD, $A=3.8\mu\text{m}$, output of Laser 30mW)



Fig. 10 Contact angle at the critical condition when droplet starts to slide (α MSD, $A=3.8\mu\text{m}$, output of Laser=20mW)

(6) Lavi, B. and Marmur, A., Colloids and Surfaces, 282-283(2006), 263-271.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

加藤・脇本・増田, 超音波振動およびレーザーを用いた固体面上の液滴の駆動に関する研究, 日本機械学会論文集 B 編 (査読有), Vol. 76, 2010, pp. 2135-2142.

加藤・脇本・住谷, 傾斜平板法および光学手法を組み合わせた接触角の精密測定, 日本機械学会論文集 B 編 (査読有), Vol. 76, 2010, pp. 1508-1515

K. KATO and T. WAKIMOTO, Bubble Formation from an Air Jet Injected into a Turbulent Boundary Layer (On a Single Bubble), *J. Fluid Sci. Tech.* (査読有), Vol. 5, 2010, pp. 528-541.

K. KATO, M. HIGASHINE, T. WAKIMOTO and R. MASUDA, On the Sliding and Profile of a Liquid Droplet on a Rotating Disk, *Heat Transfer-Asian Research*, (査読有), Vol. 39, 2010, pp. 59-75.

K. KATO, T. WAKIMOTO and S. NITTA, A Study on Capillary Flow under the Effect of Dynamic Wetting, *Journal of JSEM*, (査読有), Vol. 10(Special Issue), 2010, pp. 62-66.

脇本・加藤・谷, キャピラリージェット形状を利用した動的表面張力の測定法(第2報, 動的表面張力の測定), 日本機械学会論文集 B 編 (査読有), Vol. 76, 2010, pp. 500-507.

加藤・脇本・谷, キャピラリージェット形状を利用した動的表面張力の測定法(第1報, 噴流形状の理論的解析), 日本機械学会論文集 B 編 (査読有), Vol. 75, 2009, pp. 1420-1427.

加藤・伊與田・井上・辻野, 球下端に付着した液滴の落下体積, 日本機械学会論文集 B 編 (査読有), Vol. 75, 2009, pp. 1503-1509.

西田・加藤・脇本, 垂直円柱壁面に付着した液滴の転落体積, 日本機械学会論文集 B 編 (査読有), Vol. 75, 2009, pp. 2273-2279.

加藤・西田・東根, 傾斜平板上の液滴の転落機構(液滴の転落体積), 日本機械学会論文集 B 編 (査読有), Vol. 75, 2009, pp. 1135-1142.

K. KATO, T. WAKIMOTO and T. AZUMA, Profiles of Liquid Droplets on Solid Plates in Gravitational and Centrifugal Fields, M. HIGASHINE, *Journal of JSEM*, (査読有),

Vol. 8(Special Issue), 2008, pp. 49-54.

[学会発表](計6件)

K. Kato, Characteristics of Liquid Film Flowing around Side Wall of a Horizontal Circular Cylinder (Separation of Liquid Film), 5th Int. Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics, 2010年11月6日, 京都市, 龍谷大学.

K. Kato, Bubble Formation from an Air Jet Injected into a Turbulent Boundary Layer, Int. Conf. on Jets, Wakes and Separated Flows, 2010年9月29日, Cincinnati, Ohio, USA.

T. Wakimoto and K. Kato, New Optical Method to Measure Slight Difference of Contact Angle, 4th Int. Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics, 2009年11月30日, 新潟市朱鷺メッセ.

S. Nitta and K. Kato, A Study on Capillary Flow under the Effect of Dynamic Wetting, 4th Int. Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics, 2009年11月29日, 新潟市朱鷺メッセ.

西田達史, 加藤健司, 垂直円柱壁面に付着した液滴の転落機構, 日本機械学会関西支部定時総会講演会, 2009年3月17日, 近畿大学

加藤健司, 球下端に付着した液滴の落下体積, 日本混相流学会年会講演会, 2008年8月5日, 会津大学.

[図書](計1件)

加藤他98名(松井・井口・横山編), 朝倉書店, 実験力学ハンドブック, 2008, pp.434-440,

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 健司 (KATO KENJI)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10177438

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし