表面科学 Vol. 19, No. 7, pp. 453-456, 1998

粗面における見かけの接触角の重力依存性†

酒井　英樹・藤井　富美子

大阪市立大学生活科学部　〒558-8585　大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138

（1998 年 2 月 18 日受付；1998 年 4 月 13 日掲載決定）

The Dependence of the Apparent Contact Angles on Gravity

Hideki SAKAI and Tomiko FUJII

Faculty of Human Life Science, Osaka City University
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585

(Received February 18, 1998 ; Accepted April 13, 1998)

We have studied theoretically the effect of gravity on the rough solid-liquid interface and have shown that its tension is enhanced by gravity when gas is adsorbed on it. As a result, the apparent equilibrium contact angle, which has been considered not to be influenced by gravity so far, can be raised by gravity for rough surfaces. The calculated dependence of contact angles on gravity under the ordinary conditions of the sessile drop method is large enough to detect by experiment. The observed asymmetric deviations of the Wenzel contact angles caused by the adsorption of gas at the solid-liquid interface and caused by the adsorption of liquid at the solid-gas interface are explained in terms of this gravitational effect.

1. は じ め に

最近，固体表面の濡れに関する研究は，基礎から応用にいたるまで非常に活発である（例えば，線張力の符号問題の決着[1]や，超撥水表面の開発[2~5]）。これは，濡れの度合を定量的に表わす物理量である接触角の測定技術の進歩によるところが大きい。接触角からは，直接測定することが難しい固体の表面自由エネルギーなどが計算によって求められるが[6]，その際，測定された接触角を正確に解析することが不可欠である。

固体表面が平坦な場合は，接触角 θ_{eq}（固体表面上に液体を滴下して平衡に達したときの，固体表面と液体表面とのなす角）は，Young の式：

$$\cos\theta_{eq}=\frac{\gamma_{sg}-\gamma_{sl}}{\gamma_{gl}} \qquad (1)$$

で表わされる[7]。ここで，γ_{sg}，γ_{sl}，γ_{gl} は，それぞれ固気，固液，気液の界面張力（単位面積あたりの界面自由エネルギー）である。ただし，右辺が -1 未満のときは $\theta_{eq}=180°$，1 より大きいときは $\theta_{eq}=0°$ とする。

† 第 17 回表面科学講演大会（1997 年 12 月 2 日～12 月 4 日）にて発表

凸凹した固体表面（粗面）の場合は，平均的に見た表面に対して実際の面積が r 倍だとすると，見かけの上で単位面積あたりの固体の界面自由エネルギーが r 倍になる。よって，粗面における接触角 ϕ_{eq} は，粗化による γ の値そのものの変化がないとすれば，Wenzel の式：

$$\cos\phi_{eq}=\frac{r\gamma_{sg}-r\gamma_{sl}}{\gamma_{gl}}=r\cos\theta_{eq} \qquad (2)$$

で表わされる[7]。ただし，液滴の大きさに比べて，凸凹が十分に微細で，粗面が均一とみなせるときに近似的に成り立つ。ϕ_{eq} は平均的に見た表面に対する角度であり，見かけの接触角と呼ばれる（**Fig. 1**）。一方，θ_{eq} は真の接触角と呼ばれる。

(2) 式から，$\theta_{eq}>90°$ の条件で θ_{eq} または比表面積 r を大きくしていくと ϕ_{eq} が増加していき，$r\cos\theta_{eq}\leqq-1$ で $\phi_{eq}=180°$ になるはずである。ところが，ϕ_{eq} が大きくなると，粗面の凹部に気体が入り込む（Fig. 1 で $d\neq0$ の状態）。この気相の吸着によって見かけの固液界面張力が小さくなって，実際にはなかなか 180° にはならない[3, 8]。ここで，Fig. 1 の配置で固液界面に気体が入り込むためには，重力に逆らって液滴を持ち上げる必要がある。つまり，重力は気相の吸着を抑える作用がある。そ

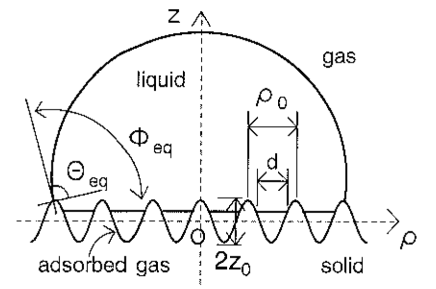

Fig. 1 Cross section of a sessile drop on a sinusoidal rough surface. ρ_0 and z_0 are the period and amplitude of the roughness, respectively, and θ_{eq} and ϕ_{eq}, the intrinsic and apparent contact angles, respectively. The ratio d/ρ_0 indicates the fraction of the area occupied by adsorbed gas. The acceleration of gravity is parallel to the $-z$ direction.

の作用によって固液界面張力が変化し，最終的には見かけの接触角も重力に依存することになる。従来の吸着の理論では，こういった作用は考えられておらず，接触角は重力に依存しないとされてきた[9]。

本論文では，2節で気相の吸着の機構，3節以降で接触角の代表的な測定法である静滴法[6]の配置における固液界面張力の重力依存性を理論的に考察し，接触角が重力によってどう変化するかを計算した。

2. 吸 着 の 機 構

例えば，液体に対して真の接触角 $\theta_{eq}=106°$ をしめす物質でできた比表面積 $r=4$ の粗面の場合，気相の吸着が起きなければ，(2)式から見かけの接触角は $\phi_{eq}=180°$ となるはずである。しかし，3節の計算によるとFig. 1の粗面では，気体が吸着した方が系の全自由エネルギーは低くなる。固液界面の約8割に気体が吸着すると自由エネルギーが最小になり，そのとき，$\phi_{eq}=157°$ になる。気体が吸着した状態では液体は粗面の比較的平らな部分とだけで接触するようになる。つまり，粗面の凹部が気体で埋まることによって，凸凹がならされて固体表面が平たくなったことになる。この例では，液体が接触しているところの粗面の比表面積は4にならずに，2程度にとどまる。吸着した気体によって固気，気液界面が新しくできるが，それらの界面自由エネルギーの増加を，比表面積が小さくなったことによる固液界面自由エネルギーの減少が上回ると系全体の自由エネルギーが低下することになる。これが気相の吸着の機構である。よって，凹部が大きくくびれ，かつ，凸部の先端が平らな粗面ほど，気相の吸着は起きやすく，逆の条件では起きにくくなる。このように，気相の吸着の振る舞いは，比表面積だけではなく，凸凹の微細な構造に依存する。極端な例では，粗面がのこぎり型構造をしていると，液体がどこで接しても傾きが一定なので，気体が入り込むことによる比表面積の減少はなく，気相の吸着は起きない。多くの濡れの理論[10~12]が，のこぎり型の粗面を取り扱っている理由の1つは，吸着が起きないようにして，計算を簡単にするためである。しかし，実際の粗面は多かれ少なかれ（少なくとも分子のスケールでは）凸凹の先は丸みを帯びていると考えられ，のこぎり型の粗面は現実的ではない。

吸着による接触角の（2）式からのずれは実験で観測されているが[3, 8]，実験と理論を比較する際に注意する点がある。それは接触角履歴である[7]。粗面上に液滴を置いたときに，液体の表面張力や粘性のために，狭い凹んだ部分の気体と入れ替わるのに時間がかかるため，準安定状態として過渡的に気体が吸着していることがある。平衡状態では，気相の吸着によって接触角はWenzelの式（(2) 式）による値より小さくなるが，準安定状態では，気体が吸着していることで接触角が大きくなることも有り得る。繊維や植物の葉について，凹部に空気が入り込んで水をはじく（接触角が大きくなる）といわれるのは，この準安定状態を見ているのである。しかし，本論文では，平衡状態における接触角のみを考える。

3. 計 算 方 法

Fig. 1に系の配置をしめす。重力は z 軸負の向きに働く。まず，系を軸対称にして計算を簡単にするために，粗面の形状は，円柱座標（ρ, Ψ, z）を使って，

$$z=z_0\cos(2\pi\rho/\rho_0) \tag{3}$$

となる正弦波状の同心円の凸凹を仮定し，液滴をその中心に置く。液滴の表面（気液界面）の形状は球面の一部とし，また，固液気3相が接する曲線に働く線張力は無視する。吸着によってできる気液界面は平面であるとし，その長さを d とする。吸着にともなう液滴の下の凹部への気体の出入りは，自由にできると考える。

以上の仮定から，液滴の配置は接触角 ϕ と気相の吸着の割合 d/ρ_0 によって一意に決まる。以下，液滴の配置を（ϕ, d）で表わす。

2つの配置（ϕ^j, d^j），（ϕ^k, d^k）における系の全自由エネルギーの差は，

$$\Delta F^{jk}=\gamma_{gl}(A^k_{gl}-A^j_{gl})+\gamma_{sl}(A^k_{sl}-A^j_{sl})+\gamma_{sg}(A^k_{sg}-A^j_{sg})+U^k-U^j \tag{4}$$

となる[13]。ただし，U は液滴の位置エネルギー，A_{gl}, A_{sl}, A_{sg} は，それぞれ系に含まれる気液，固液，固気界面の総面積を表わす。ここで，固体の全表面積：

$$A^j_{sl}+A^j_{sg}=A^k_{sl}+A^k_{sg}=A_s(\text{constant}) \tag{5}$$

は配置に依らず一定であることと（1）式とから（4）式

は，

$$\Delta F^{jk}=\{\gamma_{gl}(A^{k}_{gl}-A^{k}_{sl}\cos\theta_{eq})+U^{k}\}-\{\gamma_{gl}(A^{j}_{gl}-A^{j}_{sl}\cos\theta_{eq})+U^{j}\} \quad (6)$$

となる。ここで，相対的な自由エネルギー F_{rel}：

$$F_{rel}=\gamma_{gl}(A_{gl}-A_{sl}\cos\ \theta_{eq})+U \quad (7)$$

を定義すると，これを最小にする配置（ϕ_{eq}, d_{eq}）が液滴の平衡状態を表わす。

問題は（7）式の重力ポテンシャルである第2項が界面自由エネルギーの第1項に比べて，どの程度の大きさになるか，それによって，液滴の配置（ϕ_{eq}, d_{eq}）がどのくらい影響を受けるかという点である。ただし，界面自由エネルギーが面積で効くのに対して重力は体積で効いてくるので，液体の量や密度に比例していくらでも大きくなる。また，比表面積 r を大きくしたり，r が一定であっても凸凹のスケール（ρ_0 と z_0）を大きくすれば，気体と入れ替わる液量が多くなるので，気相の吸着によって液滴を持ち上げる度合も大きくすることができてしまう。そこで，実験を参考にして接触角を測定する際に有り得る条件について計算を行った。

まず，液体は水（密度 1，$\gamma_{gl}=73.48$ mN/m）[14]とする。水は接触角の実験結果が豊富で，接触角測定における標準物質となっている。液量は，$(4\pi/3)R_0^3$, $R_0=1$～5 mm とした。粗面は，凸凹の周期，振幅が $\rho_0=50$ μm, $z_0=20.7$ μm（$r=2$）と，$\rho_0=50$ μm, $z_0=47.6$ μm（$r=4$）の2通りとした。以上の条件のもとで，液滴の配置（ϕ_{eq}, d_{eq}）を数値計算によって求めた。

4. 結果と考察

Fig. 2 に $R_0=5$ mm の液滴を $\theta_{eq}=90$～180°の粗面に置いたときの見かけの接触角 ϕ_{eq} の計算結果をしめす。実線が重力を考慮した結果，破線が（7）式の第2項 U をゼロとして重力を無視した結果である。Fig. 2 において，$\cos\theta_{eq}$ が0から減少していくにつれて，まず，$\cos\phi_{eq}$ は $\cos\theta_{eq}$ に比例して減少していく。この直線の領域では，$d_{eq}=0$ で気相の吸着はなく，その傾きは $r=2$ のとき 2，$r=4$ のとき 4 で，Wenzel の式（(2) 式）に一致している。この領域では，実線は破線に一致しており，従来からいわれているように接触角は重力に依存しない。

$\cos\phi_{eq}$ が−1に近づくと，比例関係が崩れる。この Wenzel の式からずれる点から気相の吸着が起き始める（$d_{eq}\neq 0$）。ずれ方は，無重力のときとくらべて，重力を考慮した方は，まず，気相の吸着が起き始める ϕ_{eq} の値が大きくなっている。また，吸着が起きている領域での ϕ_{eq} の値も大きくなっている。これは，1節で予想した通り，重力によって気相の吸着が起きにくく，また，起きたあとも吸着の割合が抑えられることによって，見かけの固液界面張力が大きくなり，その結果，見かけの接触角 ϕ_{eq} が大きくなることをしめしている。ただし，$r=2$ では $R_0=5$ mm という静滴法による接触角の測定としてはかなり多めの液量にもかかわらず，重力による ϕ_{eq} の変化は1°もなく，実際には無視できるほど小さい。しかし $r=4$ では無視できない違いがある。

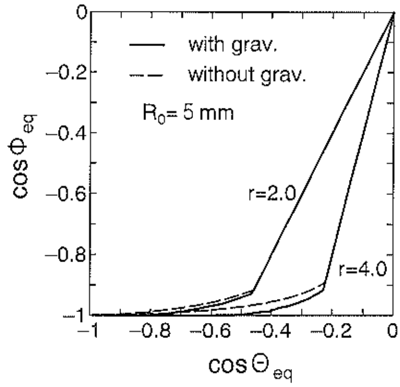

Fig. 2 Relations between apparent contact angles ϕ_{eq} and intrinsic contact angles θ_{eq}; gravity is considered (solid line) or ignored (dashed line) in calculation. The parameters of the surfaces are: $\rho_0=50$ μm and $z_0=20.7$ μm for $r=2$, and $\rho_0=50$ μm and $z_0=47.6$ μm for $r=4$. The volume of water is given as a $(4\pi/3)R_0^3$, and $R_0=5$ mm was used for calculation.

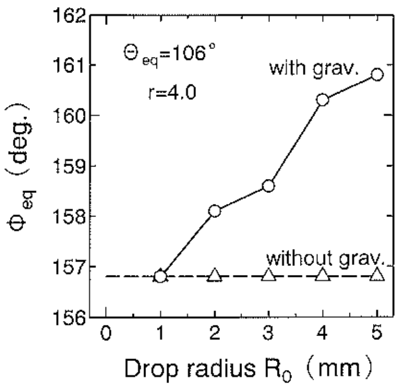

Fig. 3 Drop size dependence of the apparent contact angle in consideration of gas adsorbed at the solid-liquid interface. ○ indicates the calculated results with gravity; △ indicates those without gravity.

$r=4$ の場合について，接触角の液滴サイズ依存性を調べた結果を **Fig. 3** にしめす。重力の有無にかかわらず $\theta_{eq}=106°$（$\cos\theta_{eq}=-0.276$）では気相の吸着が起こっている。無重力のときには $\phi_{eq}\fallingdotseq 157°$と一定なのに対して，重力が働く場合は，$R_0$ が大きくなるにつれて，徐々に ϕ_{eq} が増加していく。$R_0\geqq 2$ mm では，重力を無視した場合

に比べて1°以上大きくなる。これは一種の液滴サイズ効果であり，同じ液滴サイズ効果である線張力による接触角の補正と比べても決して小さくない[1]。ただし，線張力による補正は液滴が大きくなると無視できるようになる[1,7]のに対して，重力による補正は，液滴が大きくなるほど，顕著に現われる。また，同じ液量，同じ$r=4$の粗面であっても，凸凹のスケールを$\rho_0=5$ μm，$z_0=4.76$ μmと小さくして計算すると吸着の際に気体と入れ替わる液体の量が減るため，重力による補正は0.1°程度になる。接触角の重力依存性は，r値だけでなく凸凹のスケールが問題になる。

気相の吸着によってなぜ，このように大きく接触角が重力に依存するのか。これは気体と入れ替わる液体は少量だが，液滴全体が持ち上がるので，重力に抗して移動する質量は液滴全質量になる。よって，位置エネルギーの増加は，界面自由エネルギーにくらべても無視できなくなるからである。

本論文では，これまで固液界面への気相の吸着に注目してきたが，$\theta_{eq}<90°$の場合は，まったく逆の現象として，固気界面への液相の吸着が起こる[3]。液相の吸着によって見かけの固気界面張力が小さくなり，接触角はWenzelの式からずれてなかなか0°にならない。ただし，この場合は持ち上がる気体の密度が小さいため，重力の効果は無視できる。従来の吸着の理論では，Wenzelの式からのずれは，気相の吸着によるものと液相の吸着によるものとで対称になるとされているが[3]，重力が働くと気相の吸着によるずれだけが小さくなり，対称でなくなる。平衡状態で接触角が重力に依存したという報告はないが，Wenzelの式からのずれの非対称性は，実験で観測されている[3]。これまでは，単に接触角履歴であると解釈されてきたが，接触角の重力依存性がこの非対称性の一因と考えられる。

5. まとめ

これまで，接触角は重力に依存しないとされてきた。しかし，静滴法の配置における液滴の振る舞いを計算した結果，粗面で気相の吸着が起きる条件では，固液界面張力の重力依存性を通して，液滴のしめす見かけの接触角が重力によって大きくなることがわかった。接触角の重力依存性は，液体の量，密度，固体表面の形状によって変化する。

接触角を測定する際，液体の蒸発や固体表面の不均一性，線張力など解析を難しくする原因を取り除くため，ある程度大きい液滴（数mmから数cm）を使うことが好ましいとされている。しかし，気相の吸着が起きる条件では，あまり大きくすると，重力を考慮する必要が出てくることがわかった。これまで，水銀など一部の液体を扱う場合を除き，平衡状態で気相の吸着が起きるような大きな接触角をしめす固体表面はほとんどなかった。しかし，最近は，例えば水に対しても見かけの接触角が170°をこえるような超撥水表面が開発されている[2~5]。こうした表面において本論文で議論した固液界面張力の重力依存性は問題になってくる。

文　献

1) J. Gaydos and A.W. Neumann: "Applied Surface Thermodynamics (Surfactant science series **63**)", ed. by A.W. Neumann and J.K. Spelt (Marcel Dekker, New York, 1996) p.169.
2) 森田正道，久保元伸：高分子 **45**, 566 (1996).
3) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii: Langmuir **12**, 2125 (1996).
4) 渡辺信淳，鄭容宝：化学 **46**, 477 (1991).
5) 山内五郎：化学 **50**, 82 (1995).
6) 日本化学会編："コロイド科学 IV. コロイド科学実験法"(東京化学同人，1996) p.158.
7) 小野　周："表面張力"(共立出版，1980).
8) R.H. Dettre and R.E. Johnson, Jr.: "Contact Angle, Wettability, and Adhesion (Advances in Chemistry Series **43**)" (American Chemical Soc., Washington, D.C., 1964) p.136.
9) 日経サイエンス，9月号 (1995) p.10.
10) D. Li and A.W. Neumann: "Applied Surface Thermodynamics (Surfactant science series **63**)", ed. by A.W. Neumann and J.K. Spelt (Marcel Dekker, New York, 1996) p.109.
11) R.D. Hazlett: J. Colloid Interface Sci. **137**, 527 (1990).
12) J.D. Eick, R.J. Good and A.W. Neumann: J. Colloid Interface Sci. **53**, 235 (1975).
13) R.E. Johnson, Jr. and R.H. Dettre: "Contact Angle, Wettability, and Adhesion (Advances in Chemistry Series **43**)" (American Chemical Soc., Washington, D.C., 1964) p.112.
14) 東京天文台編："理科年表"(丸善，1990).