

新しい撥水性評価装置

静岡大学 工学部産学連携、○松井義和
SAW & SPR – Tech 塩川祥子
taymats@ipc.shizuoka.ac.jp

1. はじめに

雨水や湿気による腐食や機能の劣化を防止するため、大多数の物品はその表面を塗膜等で保護している。自動車等の絶えず外気・風雨等厳しい環境下で使用されるものは、特に、この対策が重要である。このような用途に用いられる塗膜には水、水分をはじく撥水性（疎水性）が求められる。従来の撥水性を評価する方法は水滴と被評価物（固体）間の接触角によって表わす方法が一般的である。このため、撥水性の評価は被測定物上の水滴の形状を顕微鏡等で拡大し、この映像から接触角を直接測定することになる。この方法は水滴形状を直接観測することから、直裁的な判断が可能であるが、画像を利用するため、一般に測定装置は大型、高価格になる。また、被測定物上の水滴の断面形状を画像化するために、そのサイズ、形状、測定位置等に制限があり、画像における固液界面の状態を正確に識別することは難しい（図 1 参照）。このため、人為的誤差を生じ、測定値の精度、信頼性に課題がある。

われわれは以前、固体表面上において既知、一定量の水滴を置き、この水滴に自由振動を励起したとき、接触角は水滴の自由振動数に依存することを見出した。この原理を用いた固体表面の評価装置を作成した。市販の様々な撥水剤や防水剤を用い、その撥水性、耐久性実験を行い評価した。これらに関しては既に種々の学会、研究会で報告^{1)~4)}した。本研究会においても東京大学技術研究会（2003.3）で報告⁵⁾した。ここに報告する“新しい撥水性評価装置”はこれと全く同じ測定原理に基づくものであるが、構造は全く新しいものである。この特徴は構造が簡単、簡素であり、被測定物のサイズに制限がないこと、特に微粉末の撥水性を測ることができる点に有る。

2. 測定原理

固体表面に水滴が比較的低い位置より落下すると、水滴は飛散することなく、落下位置において、固体表面の接触面を支点として自由振動をする。また、水滴の載った固体表面にパルス振動を加えても水滴は同様な自由振動をする。このときの水滴の振動は一般に、バネ、マス、ダッシュポットモデルで表現され、水滴の自由振動数 f_0 はつぎのように表される。

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3C_1\sigma}{2\pi R^3\rho}} \quad (1)$$

ここに k はバネ定数、 m は水滴の質量、 R は水滴の半径、 ρ は水滴密度、 σ は水の表面張力である。また、 C_1 は水滴形状が半球であるときの定数 ($k = C_1\sigma$) である。固体表面上の水滴の自由振動数は水滴体積が一定の場合、固体表面上の水滴形状に基づくバネ定数 $k = C_1\sigma$ の平方根に比例する。すなわち、水の表面張力 σ は一定であるので、自由振動数は水滴形状(接触角)に依存することを示している。この場合、水滴形状に対応した C_1 をあらかじめ実験により求める必要がある。図 2 は水滴を球形くぼみに固定されたモデルとして表

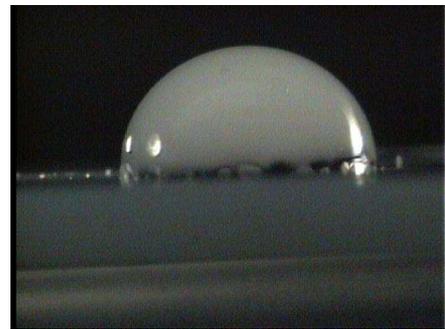


図 1 テフロン板上の水滴

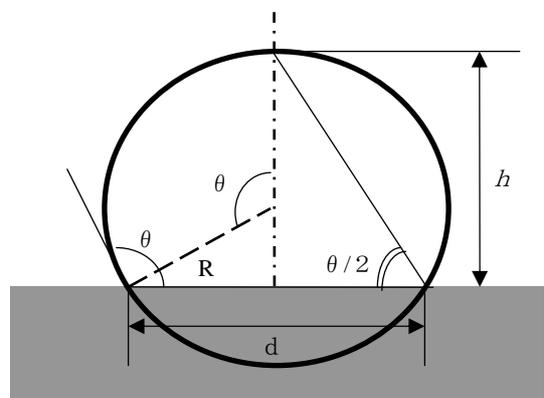


図 2 球形くぼみに固定された水滴

したものである。この様なモデルを仮定したときの水滴の自由振動数はつぎのように表される。

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\sigma\pi\left(\frac{2}{3} - \cos\theta + \frac{1}{3}\cos^3\theta\right)}{\rho V_0 \Lambda_M}} \quad (2)$$

ここに、 θ は接触角、 V_0 は水滴体積、 Λ_M は振動モードMに対応する固有値であり、接触角に依存する。ここでは水滴の自由落下による振動モードM=1であり、水滴体積一定として、図2を基にそれぞれの接触角 θ に対応した固有値 Λ_M を求めておけば、接触角 θ と水滴の自由振動数 f_0 の関係を求めることができる。図3は式(2)を基に水滴の体積 V_0 をそれぞれ5.5、8、10 μl としたときの接触角 θ と自由振動数の関係を計算によって求めたものである。いずれの水滴の体積においても、接触角 80° 以上において、自由振動数 f_0 はほぼ線形的に減少していることが分かる。また、図4は図3における縦軸を自由振動数 f_0 と水滴体積 V_0 の平方根の積として表したものであり、水滴の体積 V_0 によらないグラフになっている。

3. 試作撥水性評価装置

固体表面上で、水滴を励振する方法は水滴自信の落下による方法、被測定物上の水滴にパルス状の風を吹き付ける方法等種々ある。試作した撥水性評価装置の概略を図5に示す。

本装置による落下法を示せば、皮下用注射針1/4製のノズルより水滴を落下させる。被測定物上に落ちた水滴は水滴量と接触角に対応した自由振動をする。このとき光源から出た光は光ファイバを介して振動する水滴を照射する。水滴の影はフォトディテクターに投影され検出信号となる。この検出信号は差動増幅回路においてリファレンス用フォトディテクター出力との差を増幅され、周波数カウンター上に水滴の自由振動数として表示される。エアブロー法は図5において、先の落下法で用いたノズルからパルスのエアを噴出し、被測定物上にあらかじめ載置された水滴にブローして、水滴に自由振動を励起する方法であり、他は落下法と同じである。

4. 粉体の撥水性評価結果

図5に示す試作撥水性評価装置を用いて、従来の装置では測定のできなかつた粉体の撥水性評価を試みた。

図6は粉体測定用治具の概略である。粉体は基板の

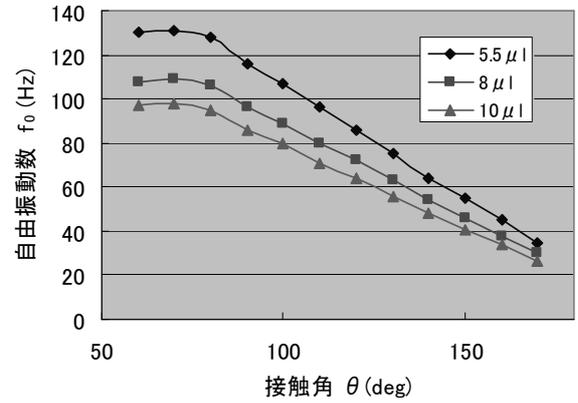


図3 水滴の接触角と自由振動数

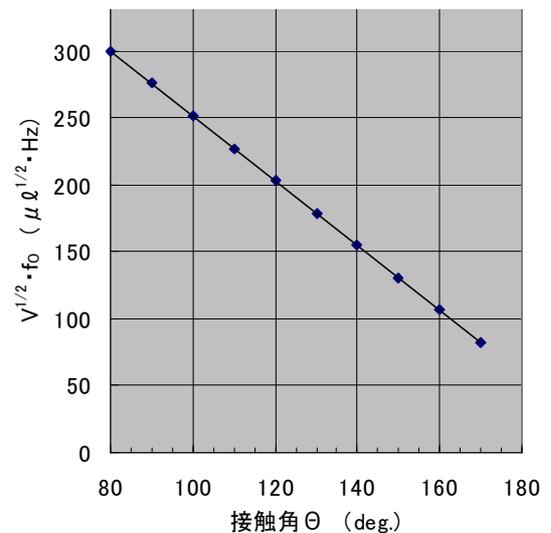


図4 水滴の接触角と自由振動数（縦軸は自由振動数に水滴体積の平方根を掛けたもの）

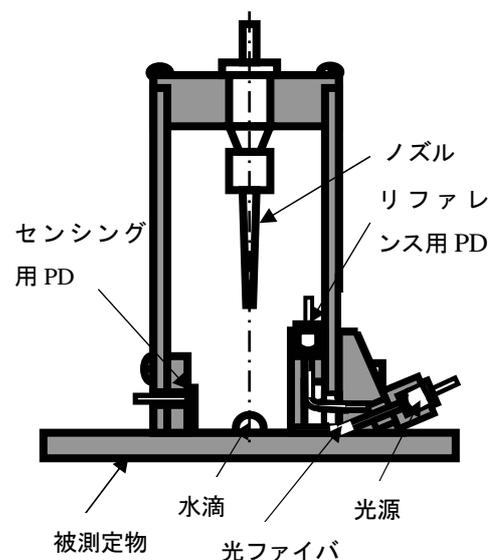


図5 試作撥水性評価装置

表 1 撥水处理粉体の評価実験結果(白水化学工業製 ZnO : XINCOX#10、表面处理品)

励振法	水滴体積 (μl)	1 回目振動数 f_0 (Hz)	2 回目振動数 f_0 (Hz)	3 回目振動数 f_0 (Hz)	平均振動数 f_0 (Hz)	接触角 θ (deg)
(1)ブロー法	5.5	38.1	38.3	38.5	38.3	167
(1)ブロー法	8	37.9	38.4	38.3	38.2	159
(1)ブロー法	10	34.0	34.5	34.6	34.4	155
(2)打撃法	5.5	38.3	38.9	38.4	38.5	166
(2)打撃法	8	38.5	38.8	40.0	39.0	158
(2)打撃法	10	34.5	34.4	34.4	34.4	159

粉体保持用の溝に込められ、基板と同一な表面を構成する。粉体固定基板は支持脚により水平に保たれる。測定にあたっては、粉体固定基板の上に、適量の水滴と試作した撥水性評価装置を載せ、粉体固定基板の一端に軽いパルスの衝撃を加える、あるいは水滴に空気を吹付けることで、水滴の自由振動を励起し、粉体の接触角を測定する。

図 7 に示す写真は自由振動数測定時の粉体上 $5.5 \mu\text{l}$ の水滴である。水滴はきれいな球形をなしており、粉体の撥水性の大きさが推定される。粉体は白水化学工業製 ZINCOX#10 (ZnO) の表面撥水处理品である。測定は粉体測定用基板にあらかじめ試料の粉を型込みし、その上に水滴を載せる。水滴の励振はノズルからエアーを吹付けるブロー法と粉体の保持基板の一部に軽い打撃を与えることで、水滴を加振する打撃法の 2 種類を用いた。水滴量は 5.5 、 8 、 $10 \mu\text{l}$ の 3 種類、測定は各 3 回行い、この平均を算出した。測定結果の一部を表 1 に示す。ここに接触角は図 3 からそれぞれの平均自由振動数の測定結果より求めた。

実験結果は水滴体積が同じであれば、水滴の自由振動数はほぼ同じであることから、ブロー法、あるいは打撃法といった水滴の励振法に依存しない。また、各

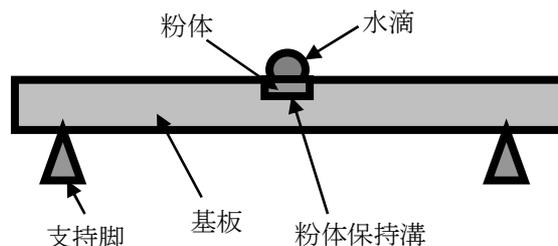


図 6 粉体測定用基板



図 7 撥水处理された粉体上の水滴($5.5 \mu\text{l}$)

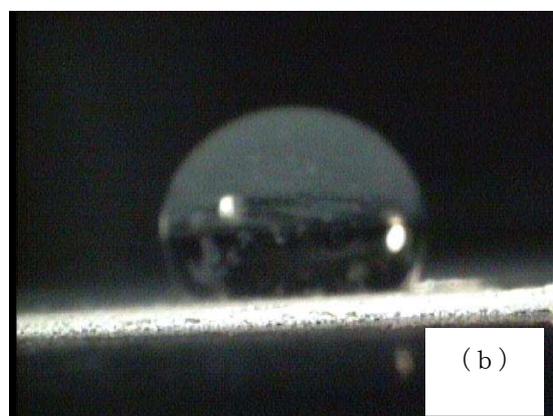
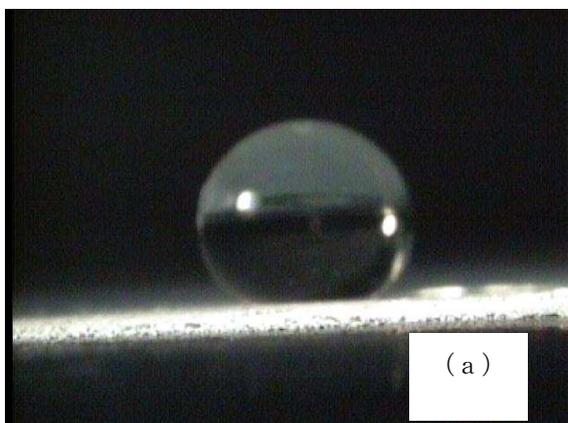


図 8 同一の撥水性粉体上の水滴サイズによる接触角変化 (a) $5.5 \mu\text{l}$ (b) 約 $11 \mu\text{l}$

測定値のバラツキは非常に小さい。水滴体積が8、10 μl と大きくなると、5.5 μl 比、水滴の自由振動数が少し低くなっている。これは重力の影響により、水滴と粉体との接触面積が増大するためと思われる。図8は同一の撥水性粉体上における水滴体積の違いによって接触角が変わることを示した写真である。(b)は水滴の体積が11 μl と(a)の2倍の大きさを持つため、重力の影響により粉体との接触面積が増大していることが分かる。したがって、本測定法における理想的な水滴量は重力の影響をあまり受けない5～6 μl 以下であることが望ましい。

5.まとめ

固体表面上の水滴の自由振動を利用した“新しいタイプの撥水性評価装置”を提案した。固体表面上の水滴の振動を(1)バネ、マス、モデルと水滴の球形くぼみに固定された(2)球形くぼみモデルの2つを示した。(1)のモデルでは水滴の自由振動数の式(1)を示し、この式の水滴形状に対応した定数 C_1 をあらかじめ実験により求める必要があることを示した。また、(2)のモデルでは上記同様に式(2)を与え、あらかじめ、この式の振動モードと接触角 θ に対応する固有値 Λ_M を求め、水滴の自由振動数 f_0 と接触角 θ の関係を図3、および図4に示した。試作した撥水性評価装置は非常にシンプルな構成、構造で、大きさはほぼ携帯電話のサイズである。特に被測定物のサイズに制限がなく、微粉末の撥水性を測ることができることを大きな特徴としている。4章において粉体の撥水性評価の実験方法とその結果を示した。実験結果は本手法がこれまで難しいとされた粉体の接触角の測定を可能にすると共に、従来法に比べ非常に優れた撥水性評価手法であることを示している。

尚、本装置は近々、SAW&SPR Techから発売する予定である。

参考文献

- 1) S.Yamakita, Y.Matsui, S.Shiokawa, J.J.A.P Vol.38 (1999) pp.3127-3130
- 2) 山本、松井、塩川 信学技報 US98-61 (1995-11)
- 3) S.Shiokawa and Y.Matsui Mat. Res. Soc. Symp Proc Vol.360 (1995) pp.53-64
- 4) 大島、松井、山北、塩川 信学技報 US99-62 (1999-11) pp.23-28
- 5) 松井、塩川 東京大学総合技術研究会 (2003.3)