

繊維集合体の浸透ぬれ速度の評価

後 藤 景 子, 田 川 美 恵 子*

(京都教育大学教育学部, * 金沢工業大学環境系)

原稿受付平成 13 年 3 月 7 日; 原稿受理平成 13 年 7 月 23 日

Measurement of Capillary Wetting Rate in Fibrous Assemblies

Keiko GOTOH and Mieko TAGAWA*

Faculty of Education, Kyoto University of Education, Kyoto 612-8522

** Division of Environmental Engineering, Kanazawa Institute of Technology, Nonoichi, Ishikawa 921-8501*

The capillary wetting rates of water/ethanol mixtures into fibrous assemblies were determined from the changes in weight due to wetting. Silica filters untreated and silanized with three silane coupling agents, γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), methyltriethoxysilane (MTES) and perfluoroethyltrimethoxysilane (FETMS), were used as fibrous assemblies. The advancing contact angles on a silica single fiber and the surface free energies for water/ethanol mixtures were measured by the Wilhelmy and the pendant drop techniques, respectively. A strip of the silica filter was suspended from the arm of the electrobalance and the weight was automatically recorded during the contact of the lower edge of the strip with water/ethanol mixtures. The weight of water/ethanol mixtures penetrated into the silica filter increased with time and showed saturation. The weight was converted into volume using the density of water/ethanol mixtures, and was used as a measure of the capillary wetting rate. The rates were found to depend on the contact angle, the surface free energy and the viscosity of water/ethanol mixtures. By comparing the results of the untreated filter with those of the silanized filters, it was shown that the viscosity of water/ethanol mixtures in the vicinity of the fiber surface was associated with the capillary wetting rate.

(Received March 7, 2001; Accepted in revised form July 23, 2001)

Keywords: capillary wetting 浸透ぬれ, fibrous assembly 繊維集合体, water/ethanol mixture 水/エタノール混合液, contact angle 接触角, surface free energy 表面自由エネルギー, liquid viscosity 液体粘度.

1. 緒 言

繊維集合体の浸透ぬれは洗浄過程や染色過程の第一段階であり, 着心地などの繊維製品の実用性能とも関連している¹⁾. とくに, 浸透ぬれの動力学は重要であり, これを明らかにするには浸透ぬれ速度の評価法を確立することが必要である.

著者ら^{2)~6)}は, ぬれに伴う電導度変化を追跡する方法で繊維集合体の浸透ぬれ速度の測定を行ってきた. 本研究では, より簡便な浸透ぬれ速度の評価法として, ぬれに伴う重量変化を追跡する方法を試みた. すなわち, 繊維集合体を天秤につるし, その下端をぬれ液に接触させた瞬間からの荷重の経時変化を自記記録した. この方法で浸透ぬれ速度の測定を行う場合, 繊維の膨

潤が起らないことが不可欠である. また, 評価法の妥当性を示すには, 単繊維表面のぬれ性やぬれ液の表面自由エネルギーを変化させて測定を行う必要があると考えられる. そこで, 繊維集合体として3種のシランカップリング剤で疎水化処理を行ったシリカろ紙を用いて, 水/エタノール混合液による浸透ぬれ速度を調べた.

2. 実 験

(1) 試 料

用いたシリカろ紙 (Advantec 製 QR-100) の厚さは 0.75 mm, 保持粒子径は 0.3 μ m である. ろ紙は水, エタノール, ジエチルエーテルを用いて精製した. 単

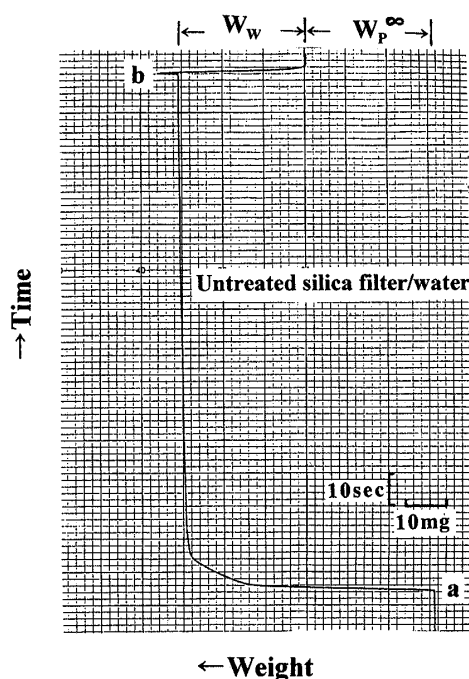


Fig. 1. The typical weight recording for the capillary wetting measurement in the untreated silica filter/water system

繊維に対するぬれ液の接触角測定は、実験の便宜上、直径 50~100 μm の繊維状シリカを用いて行った。

シリカろ紙および繊維状シリカは、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES)、メチルトリエトキシシラン (MTES) およびパーフルオロエチルトリメトキシシラン (FETMS) を用いて表面処理した。ぬれ液には水または水/エタノール混合液 (体積比 90/10 および 10/90) を用い、いずれも $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の塩化カリウムを添加した。エタノールおよび塩化カリウムは化学用特級品を使用した。水は、脱イオンののち蒸留し、さらにメンブランろ過を行ったもの ($>18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) を用いた。

(2) 浸透ぬれ速度測定

浸透ぬれ速度は電子天秤 (Cahn Instruments Inc. 製 C-2000) に自記記録計を接続して測定した。シリカろ紙 (縦 15 mm, 横 3 mm) を天秤につるし、真下にぬれ液の入ったガラス容器をおく。精密微動装置 (Burleigh Instruments Inc. 製 Inchworm Motor 6000) を用いて液面を上昇させ、ろ紙の下端に液面が接触した瞬間に上昇を止めると、ろ紙にぬれ液が浸透して荷重が増大する。荷重が一定になったのち、液面を下げてろ紙の下端から離れた。この間の荷重変化を自記記録した。

(3) 表面張力および接触角の測定

ぬれ液の表面張力はペンダントドロップ法⁷⁾で測定した。シリンジにぬれ液を入れて押し出し、針先から落下する瞬間の液滴の形状を解析して表面張力を決定した。測定には ASC products 製 VCA 2500 を用いた。

シリカに対するぬれ液の接触角は Wilhelmy 法⁸⁾で測定した。電子天秤に繊維状シリカをつるし、真下にぬれ液の入ったガラス容器をおく。精密微動装置により、液面を 0.3 mm/分⁹⁾で上昇させ、繊維状シリカの下端に液面が接触してさらに 1~2 mm 上昇させる。この間に天秤にかかる荷重変化を自記記録して、繊維状シリカがぬれ液と接触しているときと接触していないときの荷重差、すなわち前進時の wetting force を求め、Wilhelmy の式⁸⁾を用いて前進接触角を算出した。

実験は全て $25 \pm 2^\circ\text{C}$ の室中で行った。

3. 結果と考察

(1) 荷重-時間曲線

未処理シリカろ紙と水を用いて得られた荷重-時間曲線の一例を Fig. 1 に示す。ろ紙の下端が液面に接触した瞬間 (a 点) から荷重が増大し、その後一定値となった。次に、ろ紙を液面から離すと (b 点) 荷重は W_w だけ減少した。ここで、 W_w はろ紙を構成する繊維とぬれ液が接触したときに作用する wetting force による荷重である。シリカろ紙では、セルロースろ紙や木綿布のように単繊維内部へのぬれ液の拡散¹⁰⁾¹¹⁾は起こらず、浸透ぬれが繊維間でのみ起こっていると考えられる。そこで、各時間における荷重から W_w およびぬれ液と接触する前のろ紙の荷重を差し引くことにより、ろ紙へのぬれ液の浸透による重量変化 W_p を求めた。

ここで、厳密には wetting force による荷重 W_w の大きさは、ろ紙がぬれ液と接触している間、一定ではないと考えられる。なぜなら wetting force は接触角の大きさにより決定され⁸⁾、接触角はろ紙が液面に接触した瞬間は前進接触角、ろ紙が液面から離れる瞬間は後退接触角となる。接触角ヒステリシスの存在を考慮すると、ろ紙がぬれ液に接触している間、接触角変化が起こっているはずである。そこで、ろ紙の代わりに単繊維を天秤につるし、液面に接触させた瞬間からの荷重変化を追跡した。単繊維では浸透ぬれは起こらないから、得られた荷重変化は wetting force の経時変化に相当し、これを基にろ紙を用いたときの各時間に

繊維集合体の浸透ぬれ速度の評価

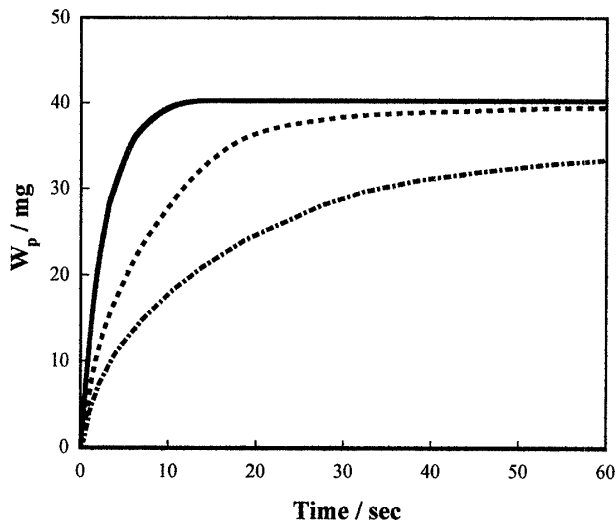


Fig. 2. Change in the weight of water/ethanol mixtures penetrated into the untreated silica filter with time

—: water,: water/ethanol (90/10 of volume ratio),
- · - ·: water/ethanol (10/90 of volume ratio).

における W_w を見積もり, W_p -時間曲線の補正を行った.

(2) 浸透ぬれ速度

未処理ろ紙およびシランカップリング処理ろ紙の浸透ぬれによる重量変化 W_p とろ紙がぬれ液と接触してからの経過時間の関係をそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示す. 時間とともに W_p が増大し, 浸透ぬれが起こっていることがわかる. なお, MTES 処理ろ紙ではぬれ液のエタノール濃度が 90 vol% のときのみ W_p の増大が認められた. また, FETMS 処理ろ紙では全てのぬれ液で W_p の増大は認められず, 浸透ぬれが起こらないことがわかった.

単繊維に対する水の前進接触角の測定結果は, Table 1 に示すように, 未処理シリカ < APTES 処理シリカ < MTES 処理シリカ < FETMS 処理シリカとなっている. したがって, 繊維表面の疎水化に伴ってぬれが起こらなくなるという妥当な結果が得られた.

Fig. 2 および Fig. 3 に示すように, 未処理シリカろ紙と APTES 処理シリカろ紙において, エタノールを添加するとぬれ液の浸透による重量変化 W_p が抑えられる傾向が認められた. ここでぬれ液の密度はエタノール濃度により異なるので, W_p はみかけのぬれ速度であり, 実際にろ紙が完全にぬれたときの W_p (W_p^∞) はぬれ液により異なっている. そこで, ぬれ液の密度の値を用いて Fig. 2 および Fig. 3 における重量変化 W_p^∞ を体積変化 V_p^∞ に換算した. 結果を

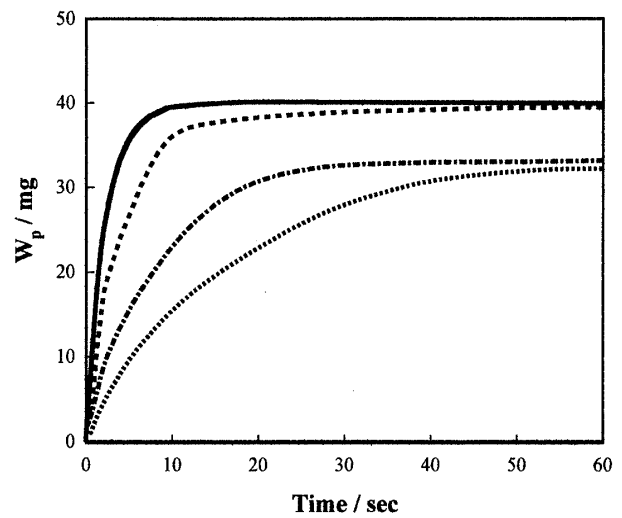


Fig. 3. Change in the weight of water/ethanol mixtures penetrated into the silanized silica filter with time

—: APTES treated silica filter-water,: APTES treated silica filter-water/ethanol (90/10 of volume ratio),
- · - ·: APTES treated silica filter-water/ethanol (10/90 of volume ratio),: MTES treated silica filter-water/ethanol (10/90 of volume ratio).

Table 2 に示す. ここでぬれ液の密度は, 25℃での文献値¹²⁾であり, エタノールの体積濃度を質量濃度に換算して得たものである. Table 2 からろ紙やぬれ液の種類が異なっても V_p^∞ がよく一致することが明らかである. 以上, エタノール濃度が増すと浸透ぬれ速度が増加することが示されたが, エタノールの添加により単繊維に対するぬれ液の接触角は減少するので (Table 1), ぬれ速度の変化は接触角の大きさだけで説明することはできない.

Washburn¹³⁾によれば, 半径 r の垂直な毛管を液体が上昇する速度は

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{2\gamma \cos \theta}{r} - \rho gh \right) \frac{r^2}{8\eta h} \quad (1)$$

で与えられる¹⁴⁾. ここで, γ は液体の表面張力, θ は接触角, h は液体の上昇高さ, g は重力加速度, ρ と η はそれぞれ液体の密度と粘度である. 重力項の寄与を無視し, h を浸透距離 l に置き換えて (1) 式を積分すると, 次式が得られる.

$$l = \left(\frac{r\gamma \cos \theta}{2\eta} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2)$$

(2) 式より, 浸透距離と時間の平方根は直線関係を示すことが予測される.

本研究において試料として用いたシリカろ紙中の空

Table 1. The advancing contact angles on the silica fiber, θ_a , and the surface free energies, γ , of the wetting liquids

Wetting liquids	θ_a (degree)				γ (mJ m ⁻²)
	Untreated	APTES	MTES	FETMS	
Water	36.5	72.0	89.0	132.0	72.2
Water/ethanol=90/10	29.0	63.0	70.0	121.4	47.9
Water/ethanol=10/90	25.1	31.1	32.9	75.6	25.5

Table 2. The density of the wetting liquids, ρ , and the maximum weight, W_p^∞ , and volume, V_p^∞ , of the wetting liquids penetrated into the silica filter

Silica filter	Wetting liquids	ρ (g cm ⁻³)	W_p^∞ (mg)	V_p^∞ (mm ³)
Untreated	Water	1.0	40	40
Untreated	Water/ethanol=90/10	0.98	39	40
Untreated	Water/ethanol=10/90	0.82	33	40
APTES	Water	1.0	40	40
APTES	Water/ethanol=90/10	0.98	39	40
APTES	Water/ethanol=10/90	0.82	33	40
MTES	Water/ethanol=10/90	0.82	32	39

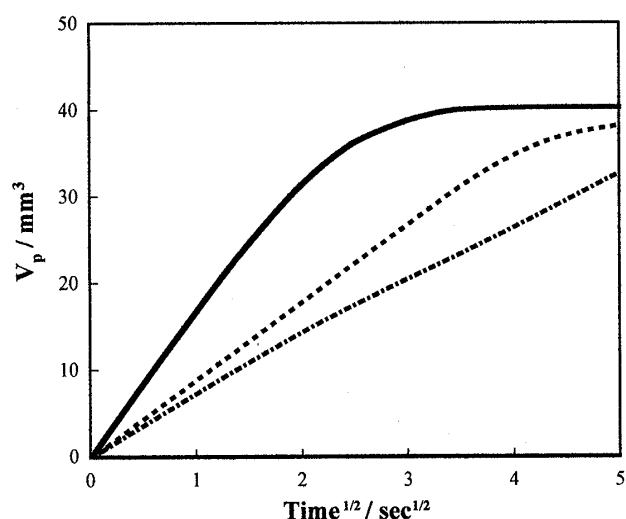


Fig. 4. The plots of the volume of water/ethanol mixtures penetrated into the untreated silica filter against the square root of time

—: water,: water/ethanol (90/10 of volume ratio),
 - · - ·: water/ethanol (10/90 of volume ratio).

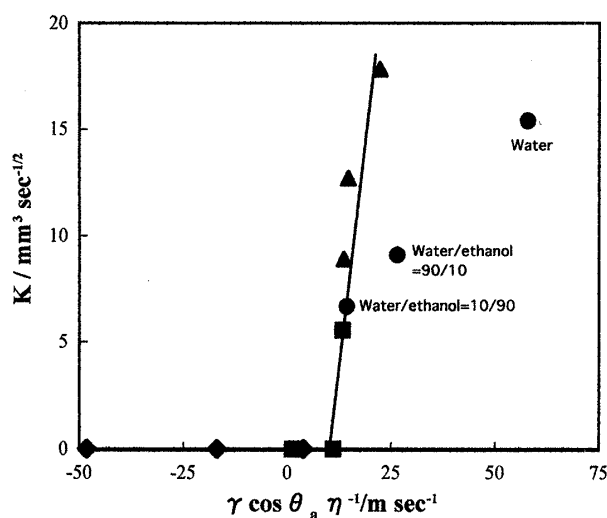
隙を円形の断面をもつ毛管と仮定し、その平均半径を r とすると、本実験で得られた浸透したぬれ液の体積

V_p は、ろ紙内の多数の毛管へのぬれ液の浸透距離の平均的尺度とみなせる。そこで、 V_p と時間の平方根との関係をプロットした。未処理ろ紙で得られた結果を例として Fig. 4 に示す。初期では直線関係を示すが、時間が経過すると折れ曲がる傾向が認められた。これは、時間経過とともに液体の上昇高さが増して、(1) 式の重力項が無視できなくなるためと考えられる。

(2) 式によれば、Fig. 4 に示す各曲線の初期の直線部分の勾配 K は $\gamma \cos \theta / \eta$ と比例関係をもつ。そこで、Table 1 に示す前進接触角と表面自由エネルギーの測定値、および η の文献値を用いて $\gamma \cos \theta / \eta$ を算出し、 K との関係求めた (Fig. 5)。 $\gamma \cos \theta / \eta$ の値が 10 付近までは K は零となり、10 を超えると K は直線的に増大するが、未処理シリカろ紙を用いた結果 (Fig. 5, ○印) は直線からはずれる。これらの傾向は、これまでに我々が電導度法で得たシリカろ紙の浸透ぬれ速度測定結果⁶⁾とよく一致し、重量法による浸透ぬれ速度評価法の妥当性が確認された。

Fig. 5 において $\gamma \cos \theta / \eta$ が 10 付近まで K が零となるのは、接触角が 90° 以下でも浸透ぬれが起こらない場合が存在することを示している。Kamath *et al.*¹⁵⁾ は

繊維集合体の浸透ぬれ速度の評価

Fig. 5. The relation between K and $\gamma \cos \theta_a$

●: untreated silica filter, ▲: APTES treated silica filter, ■: MTES treated silica filter, ◆: FETMS treated silica filter.

この原因として、浸透ぬれに伴う液体/気体界面の面積変化より固体/液体界面の面積変化が大きいことを挙げ、実際にポリエチレンテレフタレート糸の界面活性剤水溶液による浸透ぬれが前進接触角が 47° を超えると起こらなかったと報告している。このように、浸透ぬれが起こる接触角の臨界値については今後検討が必要と思われる。また、未処理シリカ紙を用いた結果が直線からはずれるのは、 η の値にバルク粘度を用いたためであると考えられ、親水性の大きい未処理シリカでは、ぬれ液として用いた水および水/エタノール（体積比 90/10）混合液の表面近傍におけるぬれ液の粘度がバルクの値に比べて大きくなっている可能性を示唆している。Fig. 5 の結果から、未処理シリカ表面近傍の水の粘度の値を試算すると、バルク粘度の約 3 倍となる。この結果は Churaev *et al.*¹⁶⁾ が石英毛細管からの水の蒸発過程を調べて見積もった値とほぼ一致しており、表面近傍のぬれ液の粘度が浸透ぬれに関係していると考えられる。

4. 結 論

ぬれに伴う重量変化を追跡する方法で、繊維集合体の浸透ぬれ速度の評価を試みた。未処理およびシランカップリング処理したシリカ紙と水および水/エタノール混合液を用いて浸透ぬれ速度の測定を行ったところ、繊維表面の疎水化の程度やぬれ液のエタノール濃度によって浸透ぬれ速度が変化した。この結果は基本的には Washburn 式により記述でき、単繊維に対す

るぬれ液の前進接触角、ぬれ液の表面自由エネルギーおよびぬれ液の粘度が浸透ぬれ速度を支配しているという結果が得られた。ここで、ぬれ液の粘度に関しては、バルク粘度ではなく、単繊維表面近傍の粘度が浸透ぬれ速度に関係することが示唆された。得られた結果は、ぬれに伴う電導度変化を追跡して得られたこれまでの結果と矛盾がなく、評価法の妥当性が示された。

最後に本研究を行うにあたり、実験にご協力戴きました西 直子さんに心から感謝いたします。

引 用 文 献

- 1) Kissa, E.: Wetting and Wicking, *Textile Res. J.*, **66**, 660-668 (1996)
- 2) 田川美恵子, 岡村好美, 影浦由紀子, 後藤景子, 林田和弘: 電導度法による繊維集合体の浸透ぬれ速度の測定, *油化学*, **36**, 426-431 (1987)
- 3) 田川美恵子, 岡村好美, 後藤景子, 犀川良子, 辻井康子: イオン性界面活性剤水溶液による繊維集合体の浸透ぬれ, *油化学*, **36**, 656-661 (1987)
- 4) 田川美恵子, 後藤景子, 岡村好美, 辻井康子: 試作装置による繊維集合体の浸透ぬれおよび吸湿性の評価, *家政誌*, **39**, 313-318 (1988)
- 5) Okamura, Y., Gotoh, K., Kosaka, M., and Tagawa, M.: Capillary Wetting Rates in Nylon Fibrous Assemblies, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **12**, 639-654 (1988)
- 6) Tagawa, M., Gotoh, K., and Nakagawa, Y.: Penetration of Water/Ethanol Mixtures into Silanized Silica Fibrous Assemblies, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **12**, 1341-1355 (1998)
- 7) MacLead, C.A., and Radke, C.J.: A Growing Drop Technique for Measuring Dynamic Interfacial Tension, *J. Colloid Interface Sci.*, **160**, 435-448 (1993)
- 8) Tagawa, M., Gotoh, K., Yasukawa, A., and Ikuta, M.: Estimation of Surface Free Energies and Hamaker Constants for Fibrous Solids by Wetting Force Measurements, *Colloid & Polymer Sci.*, **268**, 589-594 (1990)
- 9) Tagawa, M., Yasukawa, A., Gotoh, K., Tagawa, M., Ohmae, N., and Umeno, M.: Local Deviation in Contact Angles on Heterogeneous Fibrous Solids, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 763-776 (1992)
- 10) Gillespie, T.: The Spreading of Low Vapor Pressure Liquids in Paper, *J. Colloid Sci.*, **13**, 32-50 (1958)
- 11) Kissa, E.: Capillary Sorption in Fibrous Assemblies, *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 265-272 (1981)
- 12) 牛木秀治, 佐藤寿邦, 橋谷卓成: 『化学便覧, 基礎編 II』(日本化学会編), 丸善, 東京, 12 (1993)
- 13) Washburn, E.W.: The Dynamics of Capillary Flow, *Phys. Rev., 2nd Ser.*, **17**, 273-283 (1921)
- 14) Siebold, A., Walliser, A., Nardin, M., Oppliger, M., and

- Schultz, J.: Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particle Surface, *J. Colloid Interface Sci.*, **186**, 60-70 (1997)
- 15) Kamath, Y. K., Hornby, S. B., Weigmann, H.-D., and Wilde, M. F.: Wicking of Spin Finishes and Related Liquids into Continuous Filament Yarns, *Textile Res. J.*, **64**, 33-40 (1994)
- 16) Churaev, N. V., Novikova, A. V., Petrov, A. K., and Zorin, Z. M.: Properties of Polymolecular Water Films on the Surface of Quartz Capillaries, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 374-381 (1974)