

繊維質物質の浸漬湿潤現象について

黒岩茂隆・生島正子・伊藤武男

Shigetaka KUROIWA, Masako OZIMA, and Takeo ITO : On the Phenomenon of Immersional Wetting of Fibrous Materials.

(1957年9月20日受理)

1 緒 言

液体が多孔質物質や繊維質物質に浸透する現象は、日常よく経験することである。またいろいろな工業操作のうちには、かかる液体の浸透作用によつてその目的を果しうることがきわめて多い。例えば繊維工業における種種の薬剤浸漬処理の工程、織物の染色または防水加工、木材の防腐剤処理、製紙またはパルプ工業或は皮革工業における諸操作等々においてはこの現象が第一前提となり、この方面の基礎的知識がなくては充分に取り扱うことの出来ない問題が多々ある。従つてこれまでいろいろの試験法が考え出されて来たが、それらの多くは実際面での必要度におされて来たことと、現象がいろいろな因子によつて左右されきわめて複雑であることのために、基礎的な裏付けがなく、単にその目安を便宜的に知るにとどまる場合が大部分である。著者らはこのような現状にかんがみ、この方面の基礎的研究として、ここに種々の繊維質物質の液体による毛細管浸透の問題を取り上げた。

2 浸漬湿潤の理論^{5)~7)}

一般に固体の液体による湿潤現象は、固-気界面のぎせいにおいて新たに固-液界面を生ずる現象であると考えられ、これを取り扱うには固体と液体の表面エネルギーないしは界面エネルギーおよび、液体が固体に対し示す接触角とを知らなければならない。⁸⁾⁹⁾ 又一口に湿潤現象といつてもいろいろな型があり注意を要するが、これを接着・拡張・浸漬の三つに區別出来ることは既に周知の通りである。例えば固体面上に液滴をおくときのぬれは接着湿潤、液滴が固体面にひろがるときのぬれは拡張湿潤に属するが、本実験のように液体が毛細管や紙・布などの繊維間に浸透する現象は浸漬湿潤に属する。この場合、単位面積あたりの表面自由エネルギーの減少量 ϕ は、

γ_s および γ_l をそれぞれ固-気界面および 固-液界面の自由エネルギーとすると、

$$\phi = \gamma_s - \gamma_l = \gamma_l \cos \theta \quad (1)$$

で与えられる。ここで γ_l は液体の表面エネルギー、 θ はその液体が固体に対し示す接触角である。 ϕ は自由エネルギーの減少量であるので、この現象がどれ程自然に起り易いかを示す指標となる。

さて半径一様な毛細管中の液体の流れに関する HAGEN POISEUILLE の法則は、

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\pi PR^4}{8\eta l} \quad (2)$$

$\left\{ \begin{array}{l} dv/dt : \text{容積速度} \\ P : \text{液体をおし流すための圧力} \\ R : \text{毛細管の半径} \\ l : \text{毛細管の長さ} \\ \eta : \text{液体の粘性係数} \end{array} \right.$

であらわされるが、これを用いると鉛直に立てられた毛細管中を液体が浸透する速度 dh/dt は次のようになる、

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dv/dt}{\pi R^2} = \frac{PR^2}{8\eta h} \quad (3)$$

但し h は液体の毛細管上昇の高さであり、 P はいうまでもなくこの場合は毛細管上昇を起すための力で、液体の密度を ρ 、重力常数を g とすると、

$$\pi R^2 P = 2\pi R \phi - \pi R^2 h \rho g \quad (4)$$

従つて

$$P = \frac{2\phi}{R} - h\rho g \quad (5)$$

となる。(3)と(5)とから

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{8\eta h} (2R\phi - R^2 h \rho g) \quad (6)$$

を得る。

(6)は半径一様な一個の毛細管に対する液体の浸透速度をあらわす式であるが、多孔質或は繊維質物質の場合はきわめて複雑である。しかし液体の粘性抵抗に対して

は、多孔質物質は種々の大きさの微小球が無数積み重ねられたものと同じであると考え、また繊維質物質の場合は、これを種々の半径の微小毛細管が直列或は並列に無数集つたものと同じであると考えて、その微小毛細管群中を液体が浸透してゆくものとする、上と同じように取り扱うことが出来る。いま半径 r の微小毛細管の分布函数を $\phi(r)$ とすると、 r から $r+dr$ までの半径の微小毛細管の数 dx は、

$$dx = \phi(r) \quad (7)$$

となるので、この場合液体が浸透するための力 P をあらわす式(5)は次のようにかき換えられる。

$$P = \int \frac{2\phi}{r} dx - h\rho g = \int \frac{2\phi\phi(r)}{r} dr - h\rho g \quad (8)$$

一方 h の高さにおける全流出量を dv/dt とすると、 P は

$$P = \int \frac{8\eta h}{\pi r^4} \cdot \frac{dv}{dt} \cdot dx = \frac{8\eta h}{\pi} \cdot \frac{dv}{dt} \int \frac{\phi(r)}{r^4} dr \quad (9)$$

(8)と(9)より dv/dt を求めると、

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\pi}{8\eta h} \cdot \frac{\int \frac{2\phi\phi(r)}{r} dr - h\rho g}{\int \frac{\phi(r)}{r^4} dr} \quad (10)$$

となる。

ここで注意するのは、無数の微小毛細管が直列或は並列に集束したとする上述のモデルは、単に長さにそつて半径を変化する平行毛細管群における浸透と本質的に異なり、比較的半径の大なる微小毛細管を一瞬流れた液体は、次には小流に分れて比較的小さな半径の毛細管内を流れ、そしてまた互に或は他の流れと合流するというようなやり方をして浸透していく。また種々の半径の微小毛細管の平均の長さがきわめて小さいとすれば更に実際の場合に近くなる。液体の毛細管上昇速度は一般には半径によつて相違するが、このように考えると、任意の高さにおける上昇速度は外見上一様であるとみなされ、これは実際に液体が多孔質物質或は繊維質物質に浸透していく速度として観測されるわけである。これを dh/dt とすると、如何なる高さにおいても（即ち h に関係なく）これら微小毛細管の半径は式(7)によつて分布されているので、

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dh}{dt} \int \pi r^2 \phi(r) dr \quad (11)$$

(10)と(11)より次式をうる。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{8\eta h} \cdot \frac{\int \frac{2\phi\phi(r)}{r} dr - h\rho g}{\int \frac{\phi(r)}{r^4} dr} \quad (12)$$

簡単のために(12)は次のようにかきかえる、

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\alpha}{\eta} \cdot \frac{1}{h} - \frac{\beta}{\eta} \quad (13)$$

但し

$$\alpha = \frac{\phi}{4} \cdot \frac{\int \frac{\phi(r)}{r} dr}{\int r^2 \phi(r) dr \int \frac{\phi(r)}{r^4} dr} = K \cdot \phi \quad (14)$$

$$\beta = \frac{\rho g}{8} \cdot \frac{1}{\int r^2 \phi(r) dr \int \frac{\phi(r)}{r^4} dr} \quad (15)$$

これより K および β は多孔質物質または繊維質物質の孔の大きさの分布状態にのみ依存する常数であること明らかで、与えられた物質に対しては一定である。従つて(13)式は、上の考が与えられた繊維質物質に適用出来るなら、 dh/dt と $1/h$ とが直線関係を与えることを示している。また α は ϕ に比例する量で、これは dh/dt と $1/h$ との関係をプロットして得られる直線の傾斜を η で除することによつて求められる。従つてこうして得られた α の値より、種々の液体の同一物質に対する浸漬湿潤の際の自由エネルギー減少量の相対値を決定することが出来るわけである。

3 実験の試料および方法

試料 繊維質物質としては出来るだけ均質であることが望ましいので、ここでは始めに東洋ろ紙 No. 50, No. 52 (クロマトグラフ用ろ紙) を用いて実験を行った。後に市販の絹・ビニロンその他の布地についても実験を行った。又液体としては種々の濃度の界面活性剤水溶液を用いた。その種類と略記号を次に記す。

アニオン性界面活性剤

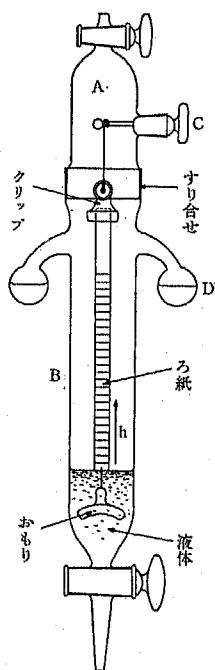
- | | |
|----------|---|
| (1) B.S. | { アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ (アルキル基のC数10~14)
[Na ₂ SO ₄ を活性剤に対し約50%添加] |
| (2) N.S. | { アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ (アルキル基のC数3~5)
[Na ₂ SO ₄ の活性剤に対する添加量1:1] |

非イオン性界面活性剤

- | | |
|----------|--|
| (3) Est. | C ₁₁ H ₂₃ COO(CH ₂ CH ₂ O) _n H $n \approx 30$ |
| (4) Eth. | C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H $n \approx 30$ |

これらの活性剤は何れも第一工業製薬株式会社より提供されたもので、これを更に常法に従って精製し使用した。

実験方法 実験の装置を第1図に示す。本装置の主体はガラス製であるので、外から観察しながら実験操作が出来る。実験方法は簡単で、まずAをすり合せの部分からとりはずし、巾1cm長さ約15cmに切断した上記の紙片（または布）の端をクリップにはさみ、下部におもり（ガラス製）をとりつけてそのままBの中に入れ、注意してAをBにはめる。次にCを回転するとクリップに結ばれたひもが長くなるので、ろ紙は鉛直にさがつたまま下降する。そこでストップウォッチを用意し、ろ紙の最下端が液面にふれた瞬間にストップウォッチを押して秒針をうごかし、液が浸透していく時間を測定する。ろ紙はあらかじめ図のように下端から5mm毎にしるしをつけてあるので、浸透液が各高さに達するまでの時間を知ればよい。Dはこの中に適当な乾燥剤その他を入れて、



第1図 浸透速度測定装置

器内を乾燥または適当な湿度に保たせるためのものである。試料液をとりかえるには下のコックをねじつて既存液を流し出し、ビペットを用いて上から新しい液を入れる。このとき液が器壁につかないよう注意する。なお一

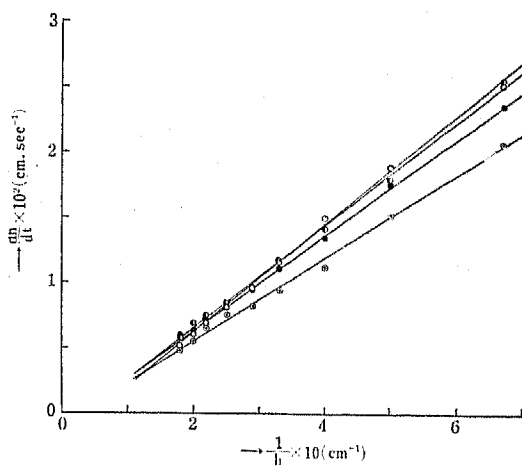
定温度で実験を行うには、本器全体を恒温水槽内に行うことが出来る。

実験 測定はろ紙の場合は $30^{\circ}\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ 、布の場合は $25^{\circ}\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ の恒温水槽内で行い、すべて10ないし15回の平均をとつた。また粘性係数の測定はオストワルドの粘度計によつた。

4 実験結果および考察

固体の湿潤現象はその表面の状態によつて著しく影響されるので、測定の際の条件については特別に留意しなければならない。ことに繊維質物質は湿度の影響をうけ易いので注意する必要がある。そこでまず上記ろ紙を(1)絶乾したもの、或は(2)飽和水蒸気中に、または(3)湿度約65%のデシケーター中に長時間保存したものをとり、それぞれ上述の方法によつて水が浸透してゆく時間を測定したところ、結局(3)の場合が最も再現性のよいことがわかつた。従つて以下はこの測定条件を採用することにした。

さて実験は実際には、液体（種々の濃度の界面活性剤水溶液）がろ紙中を高さ h まで浸透してゆく時間 t をそれぞれ測定するのであるが、この t と h との関係曲線より求めた浸透速度 dh/dt を $1/h$ に対しプロットすると、何れの場合も直線関係を得る。一例として東洋ろ紙No. 50を用い、液体として上記4種の界面活性剤0.3g/dl水溶液を用いた場合のそれを第2図に示す（温度 30°C ）。図より明らかなように、 dh/dt と $1/h$ との関係が直線と



第2図 ろ紙No. 50一界面活性剤水溶液 (0.3g/dl) の $dh/dt \sim 1/h$ (30°C)

(○)B.S., (○)N.S., (◐)Est., (●)Eth.

なることは、上述の考の正当なことを物語るものである。従つて水溶液の粘性係数を知れば、この直線の傾斜から浸漬湿潤の際の自由エネルギー変化量 ϕ に比例する量 α を求めることが可能である。こうして種々の濃度の界面活性剤水溶液について求めた α の値を一括すると、第1表および第2表のようになる。

第1表 アニオン性界面活性剤水溶液を用いた場合の $\alpha \times 10^3$ (30°C)

界面活性剤 濃度g/dl	B. S.		N. S.	
	No. 50	No. 52	No. 50	No. 52
ろ紙				
0.05	24	—	—	—
0.1	24	26	28	33
0.2	26	29	29	32
0.3	25	30	30	33
0.4	24	30	30	36
0.6	29	31	30	36

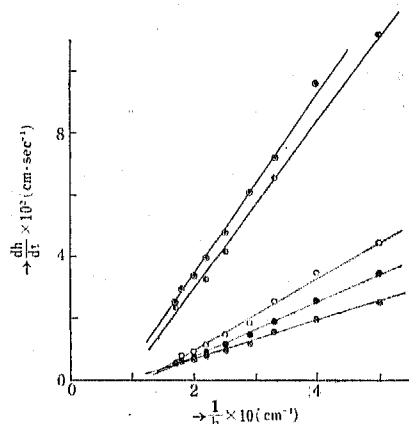
第2表 非イオン性界面活性剤水溶液を用いた場合の $\alpha \times 10^3$ (30°C)

界面活性剤 濃度g/dl	Est.		Eth	
	No. 50	No. 52	No. 50	No. 52
ろ紙				
0.1	30	31	—	—
0.2	—	30	30	30
0.3	31	32	—	—
0.4	31	33	30	29
0.6	29	36	30	28
0.8	30	35	32	33
1.0	—	—	31	32

これらの表より、概して界面活性剤の濃度が増加するとともに、 α の値も大きくなり、それぞれある特定の濃度から飛躍的に増大し、それだけ浸漬湿潤現象の起り易くなることがうかがえる。ろ紙No. 50の場合はそれ程はつきりしないが、この濃度はN. S. では0.3~0.4 g/dl, Est. および Eth. では0.6g/dl 付近にあり、これはそれぞれ界面活性剤のミセルが形成される限界濃度に相当し、界面活性剤が表面に吸着されて、水溶液の表面張力が著しく低下することによる効果が、湿潤現象にあらわれたものと思われる。B. S. の場合は疎水基が長いためにミセル形成限界濃度がかなり低く、既に0.05g/dl 或はそれ以下の濃度で α の値の増大がなされているものと想像さ

れる。

第3図は市販の絹、スフ、倉敷レイヨンおよびビニロンの各布をそれぞれ巾1cmまたは1.5cmに裁断して、ろ紙の場合と同様にして実験した結果である。液体は界面



第3図 布地—アルコール水溶液、ベンゼンの $dh/dt \sim 1/h$ (25°C)

(●) 絹・アルコール, (⊗) スフ・アルコール,
 (●) 倉レ・アルコール, (○) ビニロン・アルコール
 (○) ビニロン・ベンゼン

活性剤水溶液の代りに、約70%アルコール水溶液またはベンゼンを用いたが、この場合も dh/dt と $1/h$ との関係は直線となり、上述の(12)式または(13)式の成り立つことがわかる。

5 総 括

(1) 液体が繊維質物質に浸透する際の浸透速度 dh/dt と、浸透した高さの逆数 $1/h$ とが直線関係にあることを実験的に確かめ、これより浸漬湿潤エネルギーに比例する量が簡単に求め得られることを知った。

(2) これをろ紙に対する種々の濃度の界面活性剤水溶液に適用し、比較検討を行った。

(3) 液体としてアルコール水溶液およびベンゼンを用い、絹、ビニロンその他の布地についても実験を行い、この場合も dh/dt と $1/h$ との間に直線関係の成り立つことを確めた。

本研究は文部省科学研究費(伊藤各個研究費)によつて行われた。また試料を提供して頂いた第一工業製薬株式会社に深謝する次第である。

文 献

- (1) Am. Assoc. Textile Chemists and Colorists, Yearbook, 13, 162 (1935~1936)
- (2) F.M. FOWKES : J. Phys. Chem., 57, 98 (1953)
- (3) C.M. BLOW, B.F.J. Moxon : J. Soc. Chem. Ind. 59, 171 (1940)
- (4) H. WAKEHAM, E.L. Skau : J. Am. Chem. Soc., 67, 268 (1945)
- (5) E.W. WASHBURN : Phys. Rev., 17, 273 (1921)
- (6) R.L. PEEK, Jr., D. A. McLEAN : Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.), 6, 85 (1934)
- (7) BICKERMAN : "Surface Chemistry" (Rate of Capillary Rise)
- (8) 金丸・祖父江 : "高分子構造論"; 金丸 : "界面活性剤"; 日本化学会編 : "実験化学講座 7 界面化学"
- (9) 黒岩茂隆・三石昌・呉祐吉 : 工化, 58, 867 (1955)
- (10) J.W. GERSHMAN : J. Phys. Chem., 61, 581 (1957)

Summary

Immersional wettability of fibrous materials for the liquid was discussed in terms of the relation between rate of penetration, dh/dt , and the reciprocal of the height penetrated, $1/h$, and it was ascertained experimentally that the former varied linearly with the latter. Thus it was shown that the value proportional to the decrease in free energy involved in immersional wetting can be readily determined by deviding the slope of the straight line obtained by plotting dh/dt against $1/h$ by the viscosity of the liquid. This procedure was used for the evaluation of immersional wetting of the filter-papers as fibrous material by the aqueous solutions of surface active agents at various concentrations. Further experiments showed that the similar linear relation between dh/dt and $1/h$ also applies to various cloths—alcohol or benzen systems.