(昭和62年1月26日受理)

並列したフィラメント上のはっ水性

共立女子大学家政学部 齊藤昌子・赤川直亮

WATER REPELLENCY ON PARALLEL LINING FILAMENTS

By Masako Saito and Naosuke Akagawa

(Faculty of Home Economics, Kyoritsu Women's University,
Hitotsubashi 2-2-1, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan)

In order to investigate the effects of the ribs of fabric surface on water repellency, the relation between the diameter $2r$ and distance $2(r+d)$ of parallel lining nylon filaments at equal intervals and water repellency was obtained from the sliding angle of water droplets.

Sliding angle was affected by the diameter and distance of filaments, and there was a tendency that the water repellency increased when r became small and $r+d$ became large. When $(r+d)/r$ is over 3, water repellency is excellent.

Cassie and Baxter showed that the water repellency was greatly affected by the surface structure, especially the proportion of the liquid/air interface to the surface area determined the water repellency.

Based on the above results, Cassie and Baxter's theory was confirmed to the wide range cylindrical samples by the sliding angle of water droplets.

(Received January 26, 1987)

1. はじめに

はっ水性は、その表面のぬれやすさと表面形状に左右されることが知られており、レインコート地のような場合には、防水加工剤と織物表面の形態がはっ水性の要因として重要である。

粗面のぬれについては、Wenzel¹⁾以来モデル粗面を用いた研究がなされてきた^{2,3)}。織物表面のぬれについては1944年 Cassie and Baxter⁴⁾が円筒モデルを用いた報告を行い、その研究は多くの専門書に引用されている⁵⁾。彼らは、織物面を円筒が平行に並んだものとみなし、そのはっ水性を固/液界面と気/液界面との割合から説明している。しかし、その実験に用いた試料は、太さ、間隔がそれぞれ2段階という狭い範囲の針金格子であり、又、このような試料に傾板法を用いる接触角の測定方法が適当であるかどうか疑問に思われる。

われわれは、織物面のうねがはっ水性にどのような影響を与えるかを明らかにするために、ナイロンフィラ

メントを並列して、太さと間隔の広範に異なるモデル試料を作成し、フィラメントの太さ、間隔とはっ水性との関係を求め、Cassie and Baxterの研究との比較、検討を行った。そのはっ水性の測定には、水滴の転落角の方法を併用したが、転落角については、既にBikerman⁶⁾、瓜生⁷⁾、川崎⁸⁾によって濡れの尺度となることが報告されており、われわれの研究結果でも粗面においては、むしろ接触角より有利であることを報告している⁹⁾。

2. 実 験

2.1 試 料

太さの異なる4種類のナイロンフィラメント(テグス)にフッ素系のはっ水加工を行ったのち、フィラメント間隔を7段階に変えて図1のようにスライドガラスに巻き試料とした。作成した27種類の試料の断面を図2に示す。なお、レインコート地として一般的に用いられている綾織物は、うねの本数が1cm間に16~25本程度のものがほとんどである。

2.2 測定

作成した試料のみかけの接触角 θ_{app} および水滴の転落角 α を測定した。両者の測定にはコンタクトアングルメーター (協和科学CAD型) を用い、水平においた試料の上にシリンジから水滴を滴下し、みかけの接触角を測定したのち、一定速度 (90 度 / 30 秒) で試料を傾斜させ、水滴が転落しはじめる時の角 α を測定した。水滴の質量はいずれの場合も 25mg とし、みかけの接触角の測定は代表的な 12 試料について行い、並列したナイロンフィラメント上の水滴を撮影した拡大写真から、水滴がフィラメントと直角方向に作る角度を測定した。

測定はいずれも恒温恒湿室内 (20℃, 65% R.H.) で行い、試料は同室内で 20 時間コンディショニングを行っ

Fig. 1 Water repellent finished nylon filaments

たのち用いた。測定回数は、みかけの接触角 20 回、転落角 10 回とした。

また、別にナイロンフィルムに同様のはっ水加工をしたものについて、ゴニオメーター (エルマー G II 型) を用いて接触角を測定し、これを真の接触角 θ_A とした。

3. 結果

並列フィラメント上の水滴写真のトレースを図 3 に、みかけの接触角の測定値を表 1 に示す。得られた真の接触角 θ_A は 111.3 度で、基質と水は拡張ぬれを起していない。フィラメントの間隔の広いものでは、水滴がフィラメント間の下方まで下がるものがみられたので (例えば、図 3 の 7 本 / cm の場合など)、 θ_{app} の測定に当ってはそのような試料は除外した。 θ_{app} は、水滴の端がフィラメントのどの部分に位置するかによって異なり、同一試料でもその差は 30 度にもなる場合があるなど、この方法にはやや難点がある。しかし、全体として θ_{app} はフィラメントの直径 $2r$ が同じ場合にはフィラメント間隔 $r+d$ が大きいほど大きい傾向を示し、はっ水性はよくなる方向にある。

次に、転落角の値からフィラメントの太さ、間隔とはっ水性との関係を見た。転落角の測定値は、全般的にバラツキが小さく ($\pm 10\%$ 以内)、接触角より精度がよかった。図 4 は $(r+d)/r$ と転落角との関係を示したものである。 $(r+d)/r$ が大きいほど転落角は小さく、前述の接触角測定結果と同様にはっ水性はよくなっており、そ

filaments (cm) $\frac{2(r+d)}{2r(10^{-2}cm)}$	7	11	14	21	24	28	1/2r	
	1.43	0.91	0.71	0.48	0.42	0.36	2r	
0.11	• • •	• • • •	• • • • •	• • • • • •	• • • • • • •	• • • • • • • •	• • • • • • • • • •	
0.22	• • •	• • • •	• • • • •	• • • • • •	• • • • • • •	• • • • • • • •	• • • • • • • • • •	
0.28	• • •	• • • •	• • • • •	• • • • • •	• • • • • • •	• • • • • • • •	• • • • • • • • • •	
0.38	<div><div><div><div><div>1.43</div><div>b</div></div><div><div>1.43</div><div>b</div></div></div><div>b</div></div><div><div>5</div><div>→</div></div></div>	• • • •	• • • • •	• • • • • •	• • • • • • •	• • • • • • •	• • • • • • • •	• • • • • • • • • •

2r: diameter of filament
2(r+d): distance between filaments = 1 cm / filaments

Fig. 2 Sectional view of samples

Fig. 3 Sectional view of water droplets on filaments

Table 1. Apparent contact angle (θ_{app}) of droplets on filaments

		(degree)			
filaments (cm ⁻¹)	$2(r+d)$ (10 ⁻¹ cm)	11	14	24	1/2r
		0.91	0.71	0.42	2r
0.11	—	—	148	146	128
0.22	—	—	140	136	125
0.28	—	—	149	143	125
0.38	—	143	144	—	130

の傾向は $(r+d)/r$ が 3 あたりまでが顕著である。フィラメントどうしが接するときは $(r+d)/r=1$ であり、その場合はフィラメントが太くなると転落角は小さくなる。ただし、平面(ナイロンフィルム)の転落角は 9.5 度とはるかに小さい(図 4 の ⊙ 印)。

以上の実験から、並列したフィラメント上のはっ水性はフィラメントの太さと間隔によって大きく異なり、測定した範囲においては、フィラメントの直径が小さく、間隔が離れているもの、すなわち、気/液界面の占める割合が大きい方がはっ水性がよい傾向をもつことがわかった。

4. Cassie and Baxter の実験との比較

前述の Cassie and Baxter は、織物表面を円筒が平行に並んだものとみなし、表面形状とはっ水性について次のように考えた。

図 5 のように円筒上の水滴が任意の位置で安定している時に形成される界面は、固/液界面 ($f_1=DC/OA$) お

Fig. 4 The relation between $(r+d)/r$ and sliding angle of water droplets. Fig. 5 Cassie and Baxter's Experiment⁴⁾

よび気/液界面($f_2=CB/OA$)であり、 f_1, f_2 は(1)、(2)式ようになる。

$$f_1 = \frac{\pi r}{(r+d)} \left(1 - \frac{\theta_A}{180}\right) \quad (1)$$

$$f_2 = 1 - \frac{r \sin \theta_A}{(r+d)} \quad (2)$$

また、多孔性表面におけるみかけの前進接触角 θ_D は、水滴がぬれひろがろうとする時の単位面積当りの表面エネルギー変化から、図5の(3)式で表わすことができる。

$$\cos \theta_D = f_1 \cos \theta_A - f_2 \quad (3)$$

θ_D : apparent contact angle on porous surface

θ_A : advancing contact angle on flat surface

すなわち、 θ_D は円筒の太さと間隔によって変り、はっ水性のよい表面を作るには、表面の構造が大きく寄与するとした。

彼らは(3)式の妥当性を証明するために、針金格子にパラフィンでコーティングを行い、2段階に間隔を変えた試料を作成し、傾板法によるみかけの接触角 θ_D を測定して、(3)式から算出した θ_D との比較を行った結果、測定値と計算値は非常によく一致したとしている。

彼らの実験は、試料の太さ $2r=0.7, 0.13\text{ mm}$ 、間隔 $2(r+d)=0.25, 0.404\text{ mm}$ がそれぞれ2段階という狭い範囲のものであり、彼らが図示した円筒モデルの試料としては適切なものではなく、さらに、みかけの接触角として測定した角は格子状の表面の影響を複雑にうけており、必ずしも針金の太さ間隔の効果を反映しているとは思えない。

そこで試みに本実験における θ_{app} の測定値を θ_D の測定値とし、(3)式による θ_D の計算値と比較した結果が表2である。両者における全体の傾向は一致しており、測定値と計算値との若干の相違は、同一試料であっても、

水滴がフィラメントのどの部分に位置するかにより θ_{app} がかなり異なる事実によるものと考えられる。

Cassie and Baxter の研究は、織物表面を平行に並んだ円筒の集合としてモデル化し、固/液界面と気/液界面の割合がはっ水性と関係があることに着目した点で後の研究者に多くの示唆を与えた。今回の実験からも気/液界面の割合がふえるほどはっ水性のよいことが確認され、しかもそれが広い範囲の試料にわたって適用できることが明らかになった。

粗さのある表面における接触角の測定は、これまでいろいろなモデル粗面を用いて行われてきたが、粗さ自体に不均一性などの問題がある場合や、接触角測定に関してどの角度を測定するか、また水滴と粗面の凹部と間に空気がトラップされているか否か、などにより扱いは異なり、必ずしも理論と実験条件とが一致していない場合も多い。このような点で、粗面上の接触角の測定には注意が必要である。粗面のはっ水性を比較するような場合には、接触角よりも転落角を用いるほうが有利で、粗さの影響をより明確にとらえることができるものと思われる。

5. ま と め

防水加工織物のうねがはっ水性にどのような効果をもつものかを検討するために、等間隔に並列したナイロンフィラメントにはっ水加工した27種類の試料を用い、その直径、間隔とはっ水性との関係をしらべた。

織物表面のぬれについては、Cassie and Baxterの研究があり、円筒が並列した面をモデルに、そのはっ水性を固/液界面と、気/液界面との割合から説明している。しかし、実験に用いた試料は4種類の針金格子であり、そのはっ水性の測定は傾板法の接触角によっている。わ

れわれは先に粗面のはっ水性の評価方法には、接触角よりも水滴の転落角を測定する方法が有利であることを報告しており、今回もこの方法を採用し、試料はフィラメントの太さ、間隔を広く変えて27種類とした。その結果、転落角はフィラメントの直径と間隔によって大きく異なり、測定した範囲においてはフィラメントが細く、間隔が広がるものほどよい傾向を示した。これは、フィラメント上の水滴がつくる界面のうちの気/液界面の割合が大きいほどはっ水性がよいことを意味しており、

Table 2. Comparison of θ_D values

$2r\text{ (mm)}$	$2(r+d)\text{ (mm)}$	f_1	f_2	$\theta_D\text{ (degree)}$	
				Calculated	measured
0.11	0.72	0.188	0.854	160.9	148.1
	0.41	0.329	0.744	149.5	145.9
	0.11 ($2r$)	1.200	0.068	120.3	128.0
0.22	0.72	0.369	0.714	148.0	140.2
	0.41	0.647	0.498	137.1	136.0
	0.22 ($2r$)	1.200	0.068	120.3	125.4
0.28	0.72	0.472	0.633	143.5	148.8
	0.41	0.829	0.356	130.8	142.6
	0.28 ($2r$)	1.199	0.068	120.3	125.4
0.38	0.95	0.477	0.629	143.2	142.8
	0.72	0.637	0.506	137.2	143.7
	0.38 ($2r$)	1.199	0.068	120.3	129.6

$$\cos \theta_D = f_1 \cos \theta_A - f_2, \theta_A = 111.3^\circ$$

Cassie and Baxter の理論を、広い実験範囲で、かつ転落角の方法を用いることによって確認することができた。

本研究は、昭和60年5月繊維学会年次大会において発表した。

引用文献

- 1) R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936)
 - 2) F. E. Bartell and J. W. Shepard, *J. Phys. Chem.*, **57**, 211 (1953); **57**, 455 (1953); **57**, 458 (1953)
 - 3) Y. Tamai and K. Aratani, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3267 (1972)
 - 4) A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday. Soc.*, **40**, 546 (1944)
 - 5) 例えば, W. G. Cutler and R. C. Davis, "Detergency", Part II, p. 110, Marcell Dekker Inc., 1972. 日本化学会編, 実験化学講座7, 界面化学丸善, 昭和42年, など
 - 6) J. J. Bikerman, *J. Colloid Sci.*, **5**, 349 (1950)
 - 7) 瓜生敏三, 和田 正, 工化, **62**, 74 (1959); **62**, 862 (1959)
 - 8) 川崎弘司, 電気試験所研究報告, 第690号(1968)
 - 9) 齊藤昌子, 赤川直亮, 家政誌, **29**, 380 (1978)
-