紙の空孔構造の研究

第1報 紙中の空孔状態と紙の諸性質

特種製紙(株)総合技術研究所 牧 栄 伸

Studies in the Porous Structure of Paper

Report I. State of Pores in Paper and Physical Properties of Paper

Shigenobu Maki

Research Institute, Tokushu Paper Mfg. Co., Ltd.

In order to understand the physical properties of paper, it is important to study the porous structure and the state of pores in paper. This work was undertaken to investigate the relationships between the physical properties and porous structure of paper (handsheets (100 g/m²) made from N- and L-BKP were used). The porosity of paper was determined by the mercury pressure porosimeter.

The following results were obtained.

- (1) Pore size was influenced by beating degree. In the early time of beating, large pores more than 3 μm decreased rapidly, and then the decreasing rate of all pore radius became small.
- (2) The effect of calender treatment of paper showed same tendency as increasing of beating degree.
- (3) The pore radius about 1 to 10 μm found in paper were correspond to the order of size of air spaces or voids among fibers and uneven structure of paper surface. The micro-pores of about 0.1 μm found in paper, were correspond to space of inter fibril structure or lumen of fiber.
- (4) The author found the correlation between cumulative pore volume distribution curve and physical properties of paper. The upper limit pore radius (M_{50} μm) occupying 50 vol. % of pore volume calculated from cumulative pore volume distribution curve showed the existence of following correlation to physical properties of paper.

$$M_{50} \propto 1/\text{tensile strength}$$

$$M_{50} \propto 1/\text{bulk density}$$

$$M_{50} \propto \text{water absorption degree}$$

$$\log M_{50} \propto -\log (\text{air permeability})$$

$$\log M_{50} \propto -\log (\text{beating degree})$$

1. 結 言

紙は多孔性物質であり、この多孔性は繊維の絡合体であるということにより発現され、ここに紙の本来の姿があり、同時に紙の諸性質に重要な基本的影響を与えるものであることは古くから指摘され、この問題に関する研究報告は多く見られる^{1)~3)}。

しかし具体的に紙の多孔構造を形成する空孔の形状、寸法分布などを調べることは容易でなく、液体吸収法^{4)~7)}などを利用した間接的な検討が多かった。

一般に紙の透気度あるいは気孔度といわれるものは紙の力学的性質、地合、ガス透過性、液体吸収性、合成樹脂などの塗被加工性、浸漬加工性、保温性、防音性、流体ろ過性などの諸性質に関係があるものと考えられ、これらは普通には紙の厚さ方向の通気抵抗値と相関があるとして測定されている場合が多い。従って紙の空孔の形態や寸法分布を直接観測し、これに基づいて測定されているものではない。紙の空孔の状態を直接に測定することは、従来の諸研究報告にみられる如く困難であるが、そのうちでも Kelvin の理論に基づき水銀圧入式ポロシメーターを使う方法は、ここ 10 数年来紙の空孔の大きさや、その分布などの測定によく利用されるようになり、紙のポロシティーから紙の諸性質を見直そうとする考え方が生まれてきている。ただ、水銀圧入式ポロシメーターは紙の空孔を様々な半径の円筒状毛細管の集束系と想定しているために、紙の空孔の実際の複雑きまわる形態とはほど遠い形態において検討を進めることとなり、ポロシメーターによる測定結果の取り扱いには容易ならぬものがあることはいうまでもない。すなわち、各種の紙のポロシティーの相対的比較は可能であるが、さらに進んで紙のもつ諸性質とポロシティーとの関係を検討するには慎重な配慮が必要であって、現在はまだポロシメーターから得られる情報が整理されている段階といえることができる^{8)~10)}。

古くから叩解度は紙質を決定する最重要の因子であるとして、叩解度と紙の諸性質との関係は徹底的に研究されてきたが、叩解度そのものの意味に不明確な点もあり、まだ研究の余地が残されている。もちろん叩解度の重要性を否定するものではないが、紙の空孔の状態も紙質を決定する重要な因子であると考えられるのである。本報は、木材パルプから作成した手抄紙の物理的性質と水銀圧入式ポロシメーターで測定した空孔に関する実験結果との関係を検討したものである。

なお、本報でいう「空孔」とはつぎのごとき意味を持つものとする。ポロシメーターや液体吸収法から求

められる空孔は、原理的には種々な半径の円筒状毛細管の規則正しい集束系を想定し管径、管長を基礎として表現しているものであるから毛細管あるいは細孔という方が適切と思われる。しかし、紙の空間構造を考察する場合、紙の表面から裏層へ貫通している空隙もあれば屈曲の著るしいものや、孔径変化の異常なもの、分岐または合一するものなどもあり、さらに閉管状の bottle 構造の空隙、繊維—繊維間の複雑な形状の空隙、紙面や繊維表面の微小な凹凸や繊維のルーメン（内孔）、フィブリル間の微小空隙などがあり、その種類、形状、大きさなどが多種多様であることを配慮しなければならない。従って空隙とか毛細管あるいは細孔などと単純に示し得ないので、むしろ空孔という表現の方が適切と考えたのである。すなわち「空孔」とは水銀圧入式ポロシメーターで測定されるすべての空間を示し、凹凸、空隙、細孔、毛細管、ボイド、内孔及び紋孔などすべてを総合したものを意味するものとして使用する。

2. 試料及び実験装置

2.1 試料の作製

市販のさらし広葉樹パルプ (L-BKP) 及びさらし針葉樹パルプ (N-BKP) を原料として、単に離解したものから 40° SR 付近まで数段階に叩解したものを作成し、坪量 100 g/m² のシートを手抄きし供試々料とした。この試料の一部にカレンダー処理を施し、同時に供試した。これらの試料作成の条件は次の通りである。

叩 解 機 : 10 l ナイガラ式 TAPPI 標準ビーター

抄 紙 条 件 : TAPPI 標準丸型手抄機にて抄造し、ろ紙の間にはさみ、圧力 3 kgf/cm² にて 30 秒間脱水した後、円筒乾燥機（表面温度 130°C）に張りつけ 30 秒間乾燥した。

カレンダー処理 : 20 kgf/cm² で 2 回通紙を行った。

2.2 実験装置又は測定方法

空孔半径が 7.5 μm 以下（水銀圧力 760 mmHg 以上）のものの空孔分布及び空孔容積測定用として CALO ERBA Scientific Instruments Div. 製水銀圧入式ポロシメーター Model 65 を使用した。空孔半径が 7.5 μm 以上（水銀圧力 760 mmHg 以下）のものについてはガラス製試料ホルダー、ガラス製キャピラリー、水銀マノメーター及び真空ポンプによって構成した装置を自作し、手動方式で測定した。紙の空孔を直接観察するためには日本電子製の走査型電子顕微鏡 SEM U₃ 型を用い試料の蒸着はイオンスパッター法

Fig. 1-a

Fig. 1-b

Fig. 1 Relationships between physical properties and beating degree of paper.

— original paper, calendered paper
 $\triangle$: air permeability, $\circ$: tensile strength
 $\bullet$: bulk density, $\blacktriangle$: water absorption degree

によった。

透気度測定はガーレーデンソメーターA型により、引張り強さはショッパー引張り強さ試験機にて測定して、引張り荷重kgfで表わし、吸水度はクレム法にて10分間測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 紙の性質と空孔分布曲線

著者が取扱ったパルプの叩解度とこれを原料とした紙の諸性質との関係を **Fig. 1** に示す。一方、これらの紙を試料としてポロシメーターによって自動記録された水銀圧入累積容積曲線を基として、Kelvin の式(1)又は(2)を使って空孔容積の累積容積曲線を画いた (N-BKP から作った紙の例を **Fig. 2** に示す)。更にこれを微分曲線として書き改めた空孔頻度分布曲線を **Fig. 3** に示す。

$$P \cdot R = -2 \sigma \cos \theta \quad (1)$$

Where

P : absolute applied pressure in kg/cm^2

R : pore radius in $\text{\AA}$

σ : surface tension of mercury in dyne/cm, the value of σ is assumed as 480 dyne/cm at room temperature

θ : Contact angle between mercury and solid surface. The value depends on the nature

Fig. 2 Cumulative pore volume distribution curves of the paper made from beaten and unbeaten N-BKP, written from the results obtained from the mercury pressure porosimete.

of the surface, but in this report, 141.3° is used as an average value.

式(1)から式(2)が誘導される。

$$R=7.5/P \quad (2)$$

Where

R : pore radius in μm .

P : absolute applied pressure in kgf/cm^2 .

この空孔分布曲線は頻度(微分)分布曲線(frequency distribution curve)といわれるものである。空孔々径の大きさが半径 R と $R+dR$ との範囲にあるような毛細管の空孔容積 V_R が紙の総空孔量 V に対してどれだけの容積割合 (V_R/V) を占めているかという値の累積の図が空孔累積容積曲線であるから、 $\Delta \text{vol.}/\Delta R$ で示される確率密度関数を $v(R)$ で示すと $V_R/V = \int v(R) dR$ における $v(R)$ と空孔半径 R との関係を示す図である。

Fig. 3 では紙中の空孔半径はほとんどが 10 数 μm 以下にあり、叩解度を増すにつれて空孔半径が小さくなり、ついには $1 \mu\text{m}$ 付近に収れんする傾向がみられる。カレンダー処理によっても叩解を進めるのと同じ効果が現われており、孔径の大きいものの方が縮小割合が大きい。これらのことを詳しく把握するために未叩解試料の空孔半径が、叩解が進むに従ってどのように変化するかを調べた。すなわち **Fig. 3** の頻度 (frequency) の差 (frequency difference) を **Fig. 4** に、また一定の叩解度の試料中の空孔々径がカレンダー処理を施すことによってどのように変化するかを **Fig. 5** に示した。これらの曲線は **Fig. 3** の各図のそれぞれ対応する曲線上の点の値の差を画いたものである。**Fig. 4** では叩解を進めることによって、紙中の空孔の大きいものが減少し (frequency difference は負の方向)、小さい空孔が増えていく (frequency difference は正の方向) 様子がよくわかり、また叩解を進めるに従って小さい空孔が次第に縮小していく状態がわかる。**Fig. 5** ではカレンダー処理によって大きい空孔が易圧縮性で著しく縮小することが認められ、低叩解度の紙に多い比較的大きい空孔は空孔々径が全般的に変化する一方、**Fig. 4** 及び **5** で明らかなくとく、小さい空孔の多い高叩解度の試料になると、小空孔がさらに小さい空孔に移行する傾向が顕著になる。

なお、**Fig. 3** には記載しなかったが、実際には著者がここで供試したすべての試料には $0.1 \mu\text{m}$ 程度の微細空孔がポロシメーターによる測定において認めら

Fig. 3-a, b

Fig. 3-c, d

Fig. 3-e, f

Fig. 3-g, h, i

Fig. 3 Pore size frequency distribution.

—○—: original paper
—●—: calendered paper

れた。このことは後節で若干触れるが、紙の諸性質との関係を与えるものと考えられないので、ここでは触れないことにする。

3.2 紙の諸性質と空孔々径との関係

紙の空孔頻度分布曲線において、確率密度の最大値を示す空孔半径 (以下これを単に最大確率孔径値と称

Fig. 4-a

Fig. 4-b

Fig. 4 Frequency difference of pore radius in the papers of different beating degrees.

Fig. 5-a

Fig. 5-b

Fig. 5 Frequency difference of pore radius in the original papers and calendered papers.

し M_m で表わす) は, 紙の諸性質との間に密接な関係が存在するものと推察される。これを確かめるためにパルプの種類ごとに一連の叩解度のものについて最大確率孔径値 (M_m) と諸性質 (抗張力, 密度, 吸湿度, 透気度, 叩解度) との相関々係を調べた。古くから指摘されているように, 紙の空孔頻度分布曲線は対数正規分布に近似⁵⁾ するものとすれば, 紙中の空孔累積容積曲線において, 累積容積が 50% $\left[V_R/V = \int_0^{50} v(R) dR\right]$ となる孔径値 (正確には対数正規確率紙上にプロットした直線部分における中央値) が最大確率孔径値 (M_m) に近似することになるから, 最大確率孔径値 (M_m) の代りに, この累積空孔容積が 50% となる孔径値 (累積容積が全容積の 50% に至るまでに加算したときの上限空孔々径値で, 以下 M_{50} で表わす) を採用することとした。しかし全般的に $M_m = \text{const} \cdot M_{50}$ と考えることは, 厳密には成立しないといつてよい。同様にして累積容積曲線から空孔総容積の 10%, 20%, 30%, 40% 及び 60% となる上限空孔々径値 (それぞれ M_{10} , M_{20} , M_{30} , M_{40} 及び M_{60} で表わし, これらを総括して M_x で示す) についても比較検討した。これらの上限空孔半径 (M_x) と紙の諸性質との関係を検討した具体例は次の通りである。叩解度が 10,

15, 21, 26, 42° SR の N-BKP から作った紙の透気度 (A_p) の測定結果は **Fig. 1** に示したように, それぞれ 18, 167, 451, 751, 4,700 秒 (一部図には省略) であり, 一方上限空孔半径の測定値は, 例えば $x=10$ を例にとれば, **Fig. 2** の 10% に対応する上限空孔々径値 (M_{10}) として 1.35, 1.15, 0.25, 0.22, 0.25, 0.13 μm を読みとることができる。これらの関係をグラフに画いてみると M_{10} と A_p との関係は両対数関係で示されることが認められる。上記のようにして M_m 又は, すでに説明したごとく M_x という考え方を基に検討した結果, 抗張力, 密度及び吸湿度などと最大確率孔径値及び上限空孔々径値の関係や透気度及び叩解度の各対数と最大確率孔径値及び上限空孔々径値の対数との関係を見ると, 強い相関性の存在が推測されるので, これらの相関係数 (r) を求めてみた。前述の透気度 (A_p) と M_{10} との相関々係は 5 組の $\log AP$ と $\log M_{10}$ のデーターから式 (3) を使って $r =$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^5 [(A_p)_i - (\bar{A}_p)] [(M_{10})_i - (\bar{M}_{10})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^5 [(A_p)_i - (\bar{A}_p)]^2 \sum_{i=1}^5 [(M_{10})_i - (\bar{M}_{10})]^2}} = -0.929 \quad (3)$$

Table 1 Coefficients of correlation (r) between the properties of paper and the pores size (M_X) calculated from formula (3).

elements of correlation		coefficients of correlation (r)				
physical factor	pore size* (M_X)	original paper		calendered paper		average
		N-BKP	L-BKP	N-BKP	L-BKP	
log SR (SR : beating degree)	M_{10}	-0.870	-0.995	-0.941	-0.874	-0.920
	M_{20}	-0.926	-0.997	-0.924	-0.944	-0.947
	M_{30}	-0.947	-0.999	-0.940	-0.919	-0.951
	M_{40}	-0.920	-0.937	-0.931	-0.921	-0.927
	M_{50}	-0.932	-0.997	-0.947	-0.936	-0.952
	M_{60}	-0.944	-0.985	-0.949	-0.943	-0.955
	M_m	-0.992	-0.998	-0.839	-0.891	-0.929
log A_p (A_p : air permeability)	M_{10}	-0.929	-0.993	-0.961	-0.941	-0.956
	M_{20}	-0.971	-0.999	-0.937	-0.985	-0.972
	M_{30}	-0.973	-0.998	-0.962	-0.968	-0.975
	M_{40}	-0.946	-0.992	-0.970	-0.967	-0.968
	M_{50}	-0.957	-0.994	-0.966	-0.976	-0.973
	M_{60}	-0.965	-0.987	-0.967	-0.978	-0.974
	M_m	-0.999	-0.870	-0.870	-0.953	-0.923
tensile strength (T_s)	M_{10}	-0.969	-0.999	-0.944	-0.877	-0.947
	M_{20}	-0.986	-0.999	-0.906	-0.954	-0.961
	M_{30}	-0.982	-0.926	-0.943	-0.939	-0.947
	M_{40}	-0.987	-0.983	-0.946	-0.942	-0.964
	M_{50}	-0.986	-0.987	-0.958	-0.954	-0.971
	M_{60}	-0.987	-0.991	-0.965	-0.957	-0.974
	M_m	+0.119	-0.983	-0.925	-0.921	-0.736
bulk density (B_d)	M_{10}	-0.958	-0.995	-0.961	-0.982	-0.979
	M_{20}	-0.991	-0.981	-0.920	-0.995	-0.971
	M_{30}	-0.995	-0.923	-0.980	-0.982	-0.970
	M_{40}	-0.982	-0.983	-0.983	-0.978	-0.981
	M_{50}	-0.985	-0.983	-0.987	-0.983	-0.984
	M_{60}	-0.990	-0.956	-0.987	-0.982	-0.978
	M_m	-0.917	-0.998	-0.975	-0.984	-0.968
water absorption degree (W_R)	M_{10}	+0.931	+0.921	+0.937	+0.936	+0.919
	M_{20}	+0.973	+0.939	+0.892	+0.953	+0.938
	M_{30}	+0.986	+0.938	+0.946	+0.946	+0.954
	M_{40}	+0.971	+0.935	+0.947	+0.936	+0.947
	M_{50}	+0.979	+0.936	+0.959	+0.949	+0.956
	M_{60}	+0.984	+0.931	+0.969	+0.954	+0.959
	M_m	+0.975	+0.934	+0.882	+0.904	+0.923

* For example, M_{10} means the pore size which occupy ten volume percent in the cumulative pore volume distribution curve of the paper. The maximum pore size M_m is the pore size at maximum frequency in the pore size distribution curve of paper.

Fig. 6-a

Fig. 6-b

Fig. 6 Relationships between the upper limit radius of pores (M_x) (which occupies volume percent in the cumulative pore volume distribution curve) and the beating degree of the paper made from N-BKP.

○ : M_{10} , □ : M_{20} , △ : M_{30} , × : M_{40} ,
● : M_{50} , ■ : M_{60} , ▲ : M_m

と算出される。このようにして測定結果が比例関係にあると推測されるものや、対数関係にあると考えられるものを **Table 1** にまとめた。なお、ここでは空孔頻度分布曲線の極大点が2カ所以上現われたもの (N-BKP の 10° SR もの)、及び最大確率孔径値が明確でないもの (N-BKP の 15° SR もの) は除いた。

Table 1 で明らかなように紙の空孔孔径と諸性質との間にはかなり強い相関関係があることが分かる。また一例として、叩解度と M_x との関係を **Fig. 6** 及び **Fig. 7** で表わしたが、これらの図から相互の関係が直視でき、**Table 1** からその関係の緊密度が判別できる。すなわち M_m よりも M_x と紙の諸性質との相関が強く、そして M_x のうち M_{50} が強いことがわかる。このように紙中の空孔という概念を M_{50} で置きかえて、空孔と紙の諸性質との関係を端的に表現できる

ことがわかったので M_{50} を選び、この値と紙の諸性質との関係を **Fig. 8** に示した。この曲線の形状から M_{50} と性質の関係は、式 (4)~(8) で表されるものとした。

$$M_{50} \propto 1/T_s \quad (4)$$

$$M_{50} \propto 1/B_d \quad (5)$$

$$M_{50} \propto W_d \quad (6)$$

$$\log M_{50} \propto -\log A_p \quad (7)$$

$$\log M_{50} \propto -\log SR \quad (8)$$

Where

M_{50} : upper limit radius (μm) of pores which occupy fifty volume percent in the cumulative pore volume distribution curve.

T_s : tensile strength in kgf.

B_d : bulk density in g/cm^3 .

A_p : air permeability in second.

W_d : water absorption degree (height of absorbed water level) in $\text{mm}/10 \text{ min}$.

ここで **Fig. 8** で示される紙の諸性質と M_{50} の関係を個々に検討すると、次の興味ある事実が分かる。空孔の大きいものを小さくするには、わずかに叩解を進めればよいが、小さい空孔をさらに縮小するには叩解を強力に進めなければならない。そして同一 M_{50} のものを比較してみると、L-BKP から作った紙の方が N-BKP から作った紙より叩解が進んでいる状態を示している。透気度と M_{50} との関係においても、叩解度との関係と同じように、空孔の大きいものを若干小さくしても透気度はほとんど変わらないが、

Fig. 7 Relationships between the pores size (M_x) and the beating degree of the paper made from L-BKP.

○ : M_{10} , □ : M_{20} , △ : M_{30} , × : M_{40} ,
● : M_{50} , ■ : M_{60}

Fig. 8-a

Fig. 8-d

Fig. 8-b

Fig. 8-e

Fig. 8-c

Fig. 8 Relationships between the pore size (M_{50}) which occupy the fifty percent of cumulative pore volume and physical properties of paper.

-○-, -△- : original paper made from N-BKP & L-BKP.
 -●-, -▲- : calendered paper made from N-BKP & L-BKP.

M_{50} の値がさらに小さくなって $3 \mu\text{m}$ 付近以下となると通気抵抗が急増して透気度が急上昇する。抗張力と密度の両者は同一 M_{50} の値を示す紙では、L-BKP から作った紙よりも N-BKP から作った紙の方が大きい値を示す。また、同一 M_{50} をもつ紙の抗張力はカレンダー処理したものの方が一般に小さく、みかけ密

度は逆に大きく現われる。吸水量についてはパルプの種類による差は少ないが、同一 M_{50} を示す紙でもカレンダー処理したものの方が吸水量が大きいことが認められる。

なお、式(4)~(8)の実験式は M_{50} となるすべての孔径範囲で一様に強い相関をもつものではない。それは、

Table 2 Pore size appeared in other reports.

literature	fundamental formula	specimens	pore size (radius μm)
4	Lucas-Washburn's formula	blotting paper	0.1~4
6	ibid.	bond paper ?	0.19~0.35 0.1~4
13	ibid.	coated paper A coated paper B coating base paper	0.0002 0 0.036
15	Knudsen's law	?	0.1~1
14	Poiseuille's formula (arrangement)	book paper bond paper	0.2 1.2
3	Kelvin's formula (N ₂ -dioxan method)	greaseproof paper vegetable parchment	0.24~1 0.17~0.4

例えば M_{50} が紙面の微細な凹凸なども含んだ値であって、これを抗張力、密度、吸水度など紙面の凹凸構造とは直接関係の少ないものと比較したためであり、未叩解パルプから作った紙などのように紙面の凹凸の激しい場合には、関連々係は弱くなるものと考えられる。

3.3 上限空孔孔径 M_{50} を紙中の平均空孔孔径値と考えた場合の検討

紙の多孔性は紙の見掛け密度と中実物質の密度から計算して得られる紙の全容積に対する空孔容積の比で示される。この場合、中実物質であるセルロースの密度は 1.55 g/cm^3 とした。カレンダー処理前後の紙の紙厚と坪量とから式(9)を用いて計算した紙からカレンダー処理のため追い出された空気量 V_1 (%) と、同じくカレンダー処理による M_{50} の縮小率を式(10)から計算した容積 V_2 (%) とを比較すれば M_{50} が紙の空孔孔径を代表するものとして取扱うことができるか否かを検討することができる。

一方、紙の多孔性を知る手段として液体の浸透性を測定する吸収法がある。従来、この吸収法を使って紙中の空孔孔径を測定した例は多い (Table 2 参照)。著者はこれらのうち Lucas-Washburn の式を使って平均空孔孔径値 (R' , 空孔孔径平均値) を求め、これが空孔頻度分布曲線のどの位置に相当するかを調べ、またこれを M_{50} との比較検討を設めた。なお、この測定においては 20°C の純水を使用し、接触角は紙が完全に湿潤したものとして $\theta=0$ ($\cos \theta=1$) とした。

また試料の一端を浸した時から経過した時間 (t 秒) と水の吸水上昇高さ (h cm) の関係を測定し、 h と $\sqrt{t}$ の関係のグラフにおける直線部分の傾斜角 $\tan \alpha$ ($=h/\sqrt{t}$) を式(11)に代入することによって平均空孔孔径 R' (cm) を求めた。これらの結果を Table 3 及び 4 に示した。

$$V_1(\%) = \frac{a_1 - a_2}{a_1} \times 100 = \frac{1,000(L_1 - L_2) - W/1.55}{1,000 L_1 - W/1.55} \times 100 \quad (9)$$

Where

L_1, L_2 : thickness (mm) of paper before and after calendering.

W : basis weight (g/m^2) of paper.

a_1, a_2 : thickness (mm) of air layer before and after calendering considering the paper has layer structure which consisted in air layer and cellulose layer.

$$V_2(\%) = \frac{P_1^2 - P_2^2}{P_1^2} \times 100 \quad (10)$$

Where

P_1, P_2 : value of M_{50} (μm) before and after calendering.

$$h^2 = R' \cdot \sigma \cdot \cos \theta \cdot \frac{t}{2\eta} \quad \text{or} \quad R' = \frac{2\eta}{\sigma} \cdot \frac{h^2}{t} \quad (11)$$

Where

h (cm): height of elevation of absorbed water after t second.

Table 3 Air space volumes V_1 (calculated from formula (9)) vs. V_2 (calculated from formula (10))

beating degree (°SR)		thickness (mm)		bulk density decrease after calendering (g/cm ³)	V_1 (%)	V_2 (%)	$V_1 - V_2$ (%)	V_2/V_1
		before calendering	after calendering					
N-BKP	10	0.226	0.129	0.31	62.3	89.8	44.8	1.44
	15	0.173	0.127	0.23	45.0	71.6	26.6	1.59
	21	0.161	0.122	0.21	43.3	69.0	25.7	1.59
	26	0.152	0.123	0.17	35.4	41.8	6.4	1.18
	42	0.144	0.117	0.17	36.0	56.8	20.8	1.57
L-BKP	16	0.235	0.138	0.32	58.5	61.8	3.27	1.06
	20	0.215	0.134	0.33	57.0	75.9	18.9	1.33
	25	0.189	0.130	0.29	51.3	71.3	20.0	1.39
	40	0.166	0.118	0.25	47.9	56.8	8.92	1.19

Table 4 Comparison of the pores size (R') determined by water absorption method and the pores size (M_{50}) determined by mercury pressure porosimeter method.

beating degree (°SR)		M_{50} (μm)	R' (μm)	$h/\sqrt{t}$ ($\tan \alpha$)	M_{50}/R'
original paper					
N-BKP	10	9.30	0.477	0.417	19.5
	15	2.85	0.084	0.175	33.9
	21	2.55	0.064	0.150	41.1
	26	1.77	0.029	0.103	61.0
	42	1.37	0.010	0.061	137
L-BKP	16	3.93	0.315	0.339	12.5
	20	3.26	0.232	0.290	1411
	25	2.80	0.102	0.192	27.5
	40	1.75	0.035	0.112	87.5
calendered paper					
N-BKP	10	2.97	0.306	0.333	9.71
	15	1.52	0.092	0.183	16.5
	21	1.42	0.056	0.142	25.4
	26	1.35	0.021	0.088	64.3
	42	0.90	0.009	0.057	100
L-BKP	16	2.43	0.256	0.305	9.49
	20	1.60	0.139	0.225	11.5
	25	1.50	0.091	0.182	16.5
	40	1.15	0.028	0.102	47.9

Fig. 9-1 Original paper

Fig. 9 Scanning electron micrographs of surface and cross-section for

$t(\text{sec})$: steeping time.

$\sigma(\text{dyne/cm})$: surface tension of water. the value of σ is assumed as 72.75 dyne/cm at 20°C.

$\eta(\text{poise})$: viscosity of water, value of η is assumed as 0.01002 poise (dyne·sec/cm²) at 20°C.

$R'(\text{cm})$: pore radius in paper measured by water absorption method.

Table 3 によれば V_1 と V_2 との間には相関がある

とは認め難い。また空孔分布曲線上に占める R' の位置を確かめてみたけれども定った傾向は認められなかった。一方 **Table 4** では累積空孔容積 50% となる上限孔径を意味する M_{50} が平均空孔孔径を示す R' との 10~100 倍もの違いが生じている。これは M_{50} と R' とは本質的に異なる内容を持つものであるから、この比較が無理なためと考えられる。従ってこれらの事実から紙の空孔孔径値を M_{50} だけですべての場合について代表させることはできないものと思われる。

3.4 電子顕微鏡観察による考察

100 μ

30 μ

Fig. 9-2 Calendered paper
original and calendered handsheets made from unbeaten (10° SR) N-BKP.

紙の空孔測定法は圧入法及び浸透法又は吸収法などに分けられ、さらに使用する媒体によって水、ジオキサン、水銀、油などの液体を使う方法と、空気や窒素ガスなどの気体を使う方法とに分けることができる。これらの測定結果は紙の空孔構造及び紙と媒体との接触角や表面張力の算出方法によってかなり異なることが指摘されている¹¹⁾。また、全く同じ媒体と装置を使って測定を行っても紙の供試方法（例えば試験片を重畳するかしないか、ひだ状に折るか否かなど）や紙の坪量、厚さ、水分含有量などによっても異なる結果が得ら

れるようである¹³⁾⁸⁾。最近とりわけ信頼できる測定法といわれている水銀圧入法による報告の例では極薄の紙を除くと、パルプ繊維紙に存在する空孔のほとんどが $1\sim 10\mu\text{m}$ の空孔半径を有していることが認められており³⁾¹²⁾、紙のこれらの空孔構造の種類は、(1)紙の表面に存在する凹み、(2)紙の内部に含まれる大きな空隙、(3)紙層全体にわたって分布している毛細管間隙の三者に区別される²⁾としているが、さらに小野木ら⁸⁾によると繊維に固有の空孔や bottle neck 空隙も実測されることが指摘されている。

Fig. 10-1 Original paper

Fig. 10 Scanning electron micrographs of surface and cross-section for

著者はすでに記したようにパルプ繊維紙の空孔半径の大部分は $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲に分布していることを確認し、この領域のものが、その紙のもつ諸性質と密接な関係があることを明らかにしたが、同時に $0.1\mu\text{m}$ 前後の微細空孔も存在することもまた確認している。以下、諸実験結果を走査型電子顕微鏡によって観察した結果とを併せて考察する。

Fig. 9 及び 10 に 10°SR と 42°SR の叩解度の N-BKP から作った紙の顕微鏡写真を例示した。未叩

解 (10°SR) のものでは紙の表面の凹凸が著しく、断面の写真から繊維間空孔の大きいものでは $10\mu\text{m}$ 以上に及ぶものもみられるが、叩解が進んだものやカレンダー処理を施したものでは紙の表面の平滑性が増し、また空孔も圧縮されるために繊維間空隙はそのほとんどが $1\mu\text{m}$ 前後に集中し、 $10\mu\text{m}$ 程度の空孔はほとんどなくなっていることが確かめられる。一方、供試々料のすべてに様に実測された $0.1\mu\text{m}$ 付近の微細空孔は、残念ながら電子顕微鏡観察で確認できなかった。

Fig. 10-2 Calendered paper
original and calendered handsheets made from unbeaten (42° SR) N-BKP.

それは紙の断面を作製する際物理的作用を加えるために紙の微細空孔の変化が必然的に伴うからである。しかしながら $0.1\ \mu\text{m}$ の微細空孔は叩解の程度にほぼ関係なくみられること、カレンダー処理によってごくわずかに出現頻度が大きくなったこと、繊維固有の紋孔、内孔の径より小さいこと、樹脂含浸を施した紙ではこの微細空孔はほぼ消失したことなどの実験事実から、推測ではあるが、これら微小空孔は繊維固有の微細構造、例えばルーメンなどの bottleneck 状空孔、ある

いは繊維固有の表面の微細凹凸、又はフィブリルなどの交絡による微細空孔などによるものと考えられる。これらを確かめるには多くの困難な課題が残されており、将来の研究に待たなければならない。

4. 総 括

(1) 紙の空孔孔径の大きさは叩解度により強く影響され、叩解の初期に存在する約 $3\ \mu\text{m}$ 以上の大きな空孔は叩解の僅かな進行により小さな空孔へ急速に移行

する, さらに叩解を進めると $2\sim 3\ \mu\text{m}$ の空孔は一層小さくなるが, その縮小度合は緩慢となる。

(2) カレンダー処理の空孔孔径に及ぼす効果は, 叩解のそれとほぼ同様であって大きな空孔の縮小が著しい。

(3) 空孔半径は そのほとんどが $1\ \mu\text{m}$ 前後から $10\ \mu\text{m}$ 前後の範囲に分布しており, これらは繊維間空隙及び紙の表面の凹凸構造に対応する。また, $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の微細空孔も認めたが, これは繊維固有の微細構造に対応するものと推定される。

(4) パルプ繊維紙中の空孔累積容積曲線と紙の諸性質との間には相関性があり, その曲線上の50%の累積容積を示す上限空孔孔径値 (M_{50}) と諸性質との間には式(4)~(8)の関係が近似的に成立する。

(5) (4)の M_{50} の値を紙の平均空孔孔径値としてとらえて, その紙の見掛け密度あるいは吸収法によって得られた平均空孔半径 (R') と比較したが相関性は認められなかった。おそらくこの比較は本質的にみて無理なためであろう。

謝 辞

終わりに本研究を行うにあたり各種の測定及び測定結果の解析をはじめ, 研究結果の考察などについて終始ご懇切な助言と指導を頂いた慶応義塾大学工学部応用化学科藤井光雄名誉教授ならびに山口喬教授に深く感謝の意を表します。

なお, 本研究の発表を許可された特種製紙株式会社小山幸隆社長に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) H.Corte & O.J.Kallmes : The Formation and Structure of Paper, Part 1, 352~360 (1962)
- 2) J.P.Casey : Pulp and Paper, Second Edition, Vol. 3, 1281 (1961)
- 3) H.Corte : Fundamentals of Papermaking Fibers, Ed. F. Bolam (Technical Section, Brit. Paper & Board Makers Assoc., Kenley, England, 1958, 301~331.
- 4) F.A.Simmond : Paper Trade J., 97, No. 10, 40~42 (Sept. 7, 1933).
- 5) H.Corte & E.Lloyd : Consolidation of the Paper Web, Vol. 2, Ed. F. Bolam (Technical Section, Brit. Paper & Board Makers Assoc., Kenley, England, 1966, 981~1010.
- 6) J.E.Foote : Paper Trade J., 109, No. 14, 40~48 & 180~188 (Oct. 5, 1939)
- 7) D.Tollenaar : Printing Inks and Colour, Pergamon Press, London, 317 (1961)
- 8) 小野木康治, 外 : 本誌, Vol. 28, No. 3, 16 (昭49)
- 9) 山内竜男, 外 : 本誌, Vol. 29, No. 9, 34 (昭50)
- 10) 山内竜男, 外 : 本誌, Vol. 30, No. 5, 36 (昭51)
- 11) 門屋 卓, 外 : 紙パルプ技術タイムス, Vol. 16, No. 9, 29 (1973)
- 12) C.L.Garey, R.M.Leekley, J.D.Hultman & S.C. Nagel : Tappi Coating Conference, 103 (1973)
- 13) 岩井義一, 他 : 日本印刷学会 論文集, Vol. 9, No. 1, 2~10 (Nov. 1966)
- 14) F.T.Carson : J. Research Natl. Bur. Standards, 24, No. 4, 435~442 (Apr., 1940)
- 15) W.Vollmer : Chem. Ing. Tech., 26, No. 2, 90~94 (1954)
- Walter Brecht : *ibid.*, 429~459 (1962)