製紙, 加工工程のぬれ (I)

山 田 博

Wetting in the Papermaking and Converting Processes (I)

Hiroshi Yamada

Data are collected with regard to wetting in the papermaking and related fields for the purpose to aid research and practice in the future.

In this first part, following the fundamentals well known hitherto, surface-energetic values of wood fibers, synthetic fibers and filaments, fillers and pigments, and paper machine wire were presented together with those of auxiliaries for paper.

Keywords: Wetting, Wettability, Surface tension, Interfacial tension, Contact angle, Heat of wetting, Wood fiber, Synthetic fiber, Filler, Pigment, Papermaking auxiliary, Paper machine wire.

1. ま え が き

固体と液体が関与する系において、ぬれはもっとも重要な問題の一つである。製紙, 加工, 印刷などの分野においても、ぬらしたい、あるいはぬらしたくないという要求に遭遇する場面はきわめて多く、また浸透、分散、接着などにもぬれの問題が先行することは周知のとおりである。このためぬれに関する研究は古くから幅広く行われているが、とくに過去30年間にはすぐれた理論や測定方法が数多く提唱されて、この現象の解明に新しい進歩をもたらし、それらの成果が今日の生産技術に反映されていることも珍しくない。

本稿においては、水および各種液体に対する固体のぬれを中心に紙パルプに関連する各種のデータを取りまとめ、諸賢のご参考に供したいと思う。

2. 界面エネルギー的基本量

相界面^{注1)}においては、原子あるいは分子といったきわめて小さなスケールで粒子間に相互作用が生じ、一連の界面現象となって現れる。固体表面が液体の分子集団に接して、それまでの気/固界面が液/固界面に置き替るぬれもその一つで、固体表面のもつ一種の

過剰エネルギーを減少させようとして起るものである。

ぬれには周知のように付着または接着ぬれ、浸透および浸せきぬれ、拡張ぬれの3つの形があり、ほかに特殊なぬれとして選択ぬれがある²⁾。これらはぬれの前後における単位面積当りの自由エネルギー^{注2)}の変化、またはぬれを単位面積だけ逆行させるに要する仕事として定量化され、固体の表面張力 γ_s 、液体の表面張力 γ_L および固/液の界面張力 γ_{SL} を用いて表されるが、 γ_s , γ_{SL} は一般には測定できないので、固/液/気の3相が平衡にあるときの Young の式

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (1)$$

を用い、接触角 θ を導入して測定可能量に変形される。ここに用いられる表面張力、界面張力および接触角は界面エネルギー的基本量といわれる。

注1) 表面は厳密には完全な真空下であって、第二の相が存在しないときの概念であるが、一般には凝縮相(固体、液体)と非凝縮相(気体)の相界面、界面は2つの凝縮相間の相界面として定義される

注2) 比表面自由エネルギーといい、表面張力と同じ。単位的に $\text{erg}/\text{cm}^2 = \text{dyne} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 = \text{dyne}/\text{cm} (= \text{mN}/\text{m} = \text{mNm}/\text{m}^2 = \text{mJ}/\text{m}^2)$ 。括弧内は SI

これらの量を用いると、それぞれのぬれの仕事は単位面積当り、

接着仕事：

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (\cos \theta + 1) \quad (\text{Young-Dupré の式}) \quad (2)$$

浸透および浸せき仕事：

$$W_p, W_i = \gamma_s - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (3)$$

拡張仕事：

$$W_s = \gamma_s - \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad (4)$$

拡張仕事は液体の凝集仕事 W_c が消滅して固/液の接着仕事 W_a が創出される過程であるから両者の差となり、

$$W_s = (\gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL}) - 2\gamma_L = W_a - W_c \quad (5)$$

$\gamma_s - \gamma_{SL}$ は湿潤張力 (または接着張力) A , $\gamma_s - \gamma_L - \gamma_{SL}$ は拡張係数 S とも呼ばれる。

上式(2)~(4)において、右辺 ≥ 0 ならばそれぞれのぬれが起り、接触角 θ がその判定条件となる。すなわち $\theta \leq 180^\circ$ なら $W_a \geq 0$ で接着ぬれ、 $\theta \leq 90^\circ$ なら $W_p, W_i \geq 0$ で浸透および浸せきぬれ、 $\theta = 0^\circ$ なら $W_s = 0$ で拡張ぬれが起り、 $\theta = 90^\circ$, $\theta = 0^\circ$ がそれぞれ浸透および浸せきぬれ、拡張ぬれの判定条件となる²⁾³⁾。

一般のぬれを問題とする場合には湿潤張力 A を用いるのが合理的であり、液体が固体上で有限の接触角をつくれば

$$A = \gamma_L \cos \theta \quad (6)$$

によって A を計算することができる。表 1 には Käst-

ner の考え方にしたがって配列した θ の大きさとぬれの状況および二、三の実例を示した⁴⁾。

Young の式(1)は、固体表面が平滑でエネルギー的に均質であり、かつ固体の表面に液体の蒸気が吸着されないことを条件としている。

したがって固体表面が平滑でない場合は、真の接触角 θ は Wenzel の式

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (7)$$

r : 滑らかな面の 1 cm^2 に対し、実際の面積が $r \text{ cm}^2$ であるときの粗度で、 $r > 1$

により見かけの接触角 θ_w になるし、エネルギー的に不均質な場合は、Cassie の式

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (8)$$

θ_1, θ_2 : 滑らかな固体表面 1, 2 の真の接触角

f_1, f_2 : 実際の表面を固体 1, 2 が占める割合で、 $f_1 + f_2 = 1$

により見かけの接触角 θ_c となる。固体の一つが空気であれば、空気とのぬれは無限であるから $\theta_2 = 180^\circ$ 、ゆえに式(8)は、

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta - f_2 \quad (9)$$

以上の $\theta, \theta_w, \theta_c$ はいずれも平衡接触角であるが、液滴が動いているときには 2 種の接触角が観測される。液滴が面上を広がる (前進する) ときの接触角を前進接触角 θ_A 、面上から引上げる (後退する) ときの接触角を後退接触角 θ_R といい、 $\theta_A > \text{平衡接触角} > \theta_R$ の関係がある。この現象を接触角ヒステリシスという。

表 1 接触角の大きさとぬれの状況

$\theta = 180^\circ$	非 湿 潤	非湿潤は起り得ない 接触角 180° には $\gamma_L = \infty$ が必要
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	部分湿潤	PTFE 上の水銀 PTFE 上の水 パラフィン上の水 ニトロラッカー塗布カートン上の水	$\theta = 150^\circ$ $\theta = 108^\circ$ $\theta = 100 \sim 105^\circ$ $\theta = 93^\circ$
$\theta = 90^\circ$	部分湿潤 と湿潤の 境界	未処理 PE, PP 上の水	$\theta \approx 90^\circ$
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	湿 潤	コロホニウム上の水 PVC 上の水 ニトロラッカー塗布カートン上のエタノール	$\theta \approx 70^\circ$ $\theta = 62^\circ$ $\theta = 16^\circ$
$\theta = 0^\circ$	拡 張	$W_a \geq W_c$ のとき拡張が起る $\gamma_L < 17.5 \text{ dyne/cm}$ ならば液体 は固体上に広がる

ヒステリシスの大きさ $\theta_A - \theta_R$ は液滴の大きさに依存し、一般に液滴の小さいほうがヒステリシスが大きい¹⁾。このような接触角ヒステリシスは、固体表面が粗かったり不均質であったりすると、局所的自由エネルギーが極小になるようないくつかの接触角が存在していて、これらが準安定な状態になり、液滴の動きに伴ってこれらの準安定な接触角からつぎの準安定な接触角に移っていくために起るものと考えられている。このような局所的な極小値に対し、Wenzel や Cassie の接触角は絶対的な極小値に対応するものとみられる⁵⁾。

つぎに固体表面に液体の蒸気が吸着する場合には、固体表面の自由エネルギーは吸着仕事(表面圧) π に相当するだけ低下しているはずである。これを考慮すると上述(2)~(4)式はそれぞれ

$$W_a' = \gamma_L(\cos \theta + 1) + \pi \quad (2')$$

$$W_p', W_i' = \gamma_L \cos \theta + \pi \quad (3')$$

$$W_s' = \gamma_L(\cos \theta - 1) + \pi \quad (4')$$

となり、湿潤張力 A および拡張係数 S にも π が加わる。液体が水で固体が疎水性物質の場合は、水蒸気の吸着が少ないので π を無視してもよいが、親水性物質たとえばガラスや金属では、純粋表面の場合比表面自由エネルギーは $200 \sim 5,000 \text{ erg/cm}^2$ のオーダーであるが、水蒸気の吸着層をもつ普通条件では $60 \pm 10 \text{ erg/cm}^2$ に低下するといわれる⁶⁾。 π は等温吸着の測定から求めることができる。

最後に固体の表面張力について簡単に触れる。液体の表面張力は接触角とともに測定可能であり、種々の測定法があるが^{2,7)}、固体の表面張力は直接には測定できない。そこでつぎのような間接法が提案されている⁸⁾。

1) Zisman による臨界面張力 γ_c

表面張力の異なる種々の液体で同一固体をぬらすときの $\cos \theta$ を γ_L に対してプロットする。アルカンなどの同族列液体ではほぼ直線となるから、これを外挿し、 $\cos \theta = 1$ の線との交点に相当する γ_L を γ_c とする。非同族列の液体を使用すると測定点はある幅の中に入り、 γ_c は区間として与えられる。また γ_L が高いと γ_L の低い液体で測定した線にはのらず、 $\cos \theta$ の値の大きいほうへシフトする。低表面張力の固体では γ_c は近似的に γ_s に等しいと置くことができる。

2) Sell & Neumann による臨界湿潤張力 A_c

Zisman 法におけるばらつきを減ずるため提案された方法で、 $\cos \theta$ を湿潤張力 A に対してプロットする。この直線を外挿し、同様に $\cos \theta = 1$ の線との交点に相当する臨界湿潤張力 A_c を求めるのであるが、 $\cos$

$\theta = 0$ のとき $A = 0$ (式(6)) で点 $(0, 0)$ を通るから、外挿が容易である。Sell らによれば $\theta = 0^\circ$ で拡張が始まる時 γ_{SL} は 0 であるから、 $A = \gamma_s - \gamma_{SL}$ により $A_c = \gamma_s$ となる。

3) 相対接着仕事値からの臨界湿潤張力 A_c

同様に Sell & Neumann の提案になるもので、 $\cos \theta$ の代りに相対接着仕事値

$$Z_a = \frac{W_a}{W_c} = \frac{\gamma_L(\cos \theta + 1)}{2\gamma_L} = \frac{\cos \theta + 1}{2} \quad (10)$$

を計算し、これを湿潤張力 A に対してプロットする。このプロットから単調曲線が得られるので、外挿により $Z_a = 1$ の線との交点に相当する臨界湿潤張力 A_c を求める。この場合も A_c は γ_s に等しいといわれる。

4) 界面エネルギーの状態方程式による計算

界面エネルギーの状態方程式

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_s} - \sqrt{\gamma_L})^2}{1 - 0.015\sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_L}} \quad (11)$$

と式(1)から得られる

$$\cos \theta = \frac{(0.015\gamma_s - 2)\sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_L} + \gamma_L}{\gamma_L(0.015\sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_L} - 1)} \quad (12)$$

を用い、 θ を測定して γ_s を計算する。この方程式は 3 次式となり、そのうちの 1 つの解だけが物理的に意味のある値となる。この方法には、 $\gamma_L \leq 66.7 \text{ dyne/cm}$ 、 $\gamma_s \leq 40 \text{ dyne/cm}$ など使用上の制限があるが、水 ($\gamma_L = 72.8 \text{ dyne/cm}$, 20°C) でも $\gamma_s \leq 40 \text{ dyne/cm}$ のとき使用できるという報告もある。

5) 等張力液線からの測定

液体を一定とし固体表面を変化させれば、その液体に対する等張力液線 ($\gamma_L = \text{一定}$) が得られ、これを用いればある固体の θ を測定して γ_s を知ることができる。水に対する等張力液線は Hirsch⁹⁾ によって確立されており、 $\gamma_s = 5 \sim 72 \text{ dyne/cm}$ の範囲で使用可能である。またとくに $\gamma_s < 40 \text{ dyne/cm}$ では

$$\cos \theta = -0.9983 + 0.03844\gamma_s \quad (13)$$

が成立する。

6) 表面張力の分散および極性部分からの測定

Fowkes によれば分子間力による表面自由エネルギーには加成性があり、

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (14)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (15)$$

と置くことができる。ただし水素結合による双極子部分なども極性項に一括した。また界面張力 γ_{SL} は、

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p} \quad (16)$$

で与えられるから、これを式(1)と組合せると、

$$\frac{\cos \theta + 1}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L - \gamma_L^d}{\gamma_L^d}} \quad (17)$$

となる⁹⁾。 γ_L^d が既知であれば、 $(\cos \theta + 1)\gamma_L/2\sqrt{\gamma_L^d}$ を $\sqrt{(\gamma_L - \gamma_L^d)/\gamma_L^d}$ に対してプロットし、直線の縦軸切片およびこう配から γ_S^d と γ_S^p を同時に求めることができる。式(17)において $\sqrt{\gamma_S^p}$ が無視できる場合は、

$$\cos \theta = -1 + \frac{2\sqrt{\gamma_S^d} \sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} \quad (18)$$

となり、 $\cos \theta$ と $\sqrt{\gamma_L^d}/\gamma_L$ のプロットは $(-1, 0)$ を通るこう配 $2\sqrt{\gamma_S^d}$ の直線となる。また液体の極性が無視できるときは $\gamma_L = \gamma_L^d$ となるので、

$$\cos \theta = -1 + \frac{2\sqrt{\gamma_S^d}}{\sqrt{\gamma_L}} \quad (19)$$

が得られる。

液体の γ_L^d が不明であるときは、 γ_S が既知で $\gamma_S = \gamma_S^d$ であるような固体、たとえばPTFE($\gamma_S = 18.5 \text{ dyne/cm}$)またはパラフィン($\gamma_S = 25.5 \text{ dyne/cm}$)を用いて θ を測定し、式(18)から γ_L^d を求めるか、 $\gamma_L = \gamma_L^d$ であるような第2の液体に対する液/液界面張力を測定して決めることができる。

液体蒸気の吸着による表面圧 π が無視できない高エネルギー面については、式(17)で π 項を入れる必要があることは当然であり、吸着実験から π を求めて γ_S^d を計算する。

以上は幾何平均法と呼ばれる方法であるが、

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - (\gamma_S^d + \gamma_L^d) \quad (20)$$

と置いた算術平均法においても同様に処理することができ、式(18)に対応して

$$\cos \theta = -1 + \frac{\gamma_L^d}{\gamma_L} + \frac{\gamma_S^d}{\gamma_L} \quad (21)$$

から、 $\cos \theta$ と $1/\gamma_L$ のプロットにより γ_S^d を求める

ことができる¹⁰⁾。

3. 繊維のぬれ

3.1 パルプ繊維のぬれ

水に対するパルプ繊維のぬれは、パルプの乾燥、抄紙性ならびに紙の繊維結合に影響し、また紙加工時の再湿潤性、繊維のリサイクリング特性、サイジング効果などを評価するうえでも重要である。湿潤性の測定は簡便のため成紙表面で行われることが多いが、繊維ネットワークの影響を排除するには、単繊維について直接測定することが必要である。

パルプ単繊維のようなきわめて細い固体表面では、液体との平衡接触角を直接測定することは困難であるので^{11),12)}、Wilhelmyの原理によるつり棒法が利用されている。液体中に挿入した固体の棒に働く引張力 F と接触角 θ の間には

$$F = P\gamma_L \cos \theta \quad (22)$$

P : 3相の境界線に沿った棒の周囲長さ

γ_L : 液体の表面張力

の関係があり、また繊維の湿潤性 W は

$$W = \frac{\text{繊維当りの力}}{\text{繊維の周囲長さ}} = \frac{F}{P} \quad (23)$$

で定義されるので、繊維を力の測定装置(電子バランス)につるし、液体に浸せきするときの重量の増加と繊維の周囲長さを測定すれば、湿潤性と接触角を求めることができる。この場合浮力は無視することができ、補正の必要はないが、周囲長さの正確な測定と繊維の膨潤に対する注意が必要である。水の吸収による膨潤は周囲長さとの力の増加をもたらすが、前者はきわめてわずかであり、後者は繊維-液体相互作用の初期の力を読取ることによって最小にすることができる。

この方法を用いて Young¹³⁾ は3種のパルプおよび3種のグラフト変性パルプ繊維の湿潤性と接触角を測定し、表2の結果を得た。

表2 パルプおよび変性パルプ繊維の水湿潤性

繊維	リグニン含有率 %	F mg	W ^{a)} dyne/cm	cos θ	θ
N(ダグラスファー)KP	8.3	0.58	44.4	0.61	52°
L(アスペン)TMP	26.5	0.49	52.9	0.73	43°
L-NSSCP	13.0	0.95	145.4	2.01	0°
繊維	ポリマー負荷率 %	F mg	W ^{a)} dyne/cm	cos θ	θ
AN-グラフト化 KP	95.2	0.55	42.2	0.58	54°
St-グラフト化 KP	32.4	0.29	22.2	0.31	72°
St-グラフト化 NSSCP	18.8	0.20	21.6	0.30	73°

a) W = 前進湿潤性

パルプ繊維の湿潤データは変動が大きく、95%信頼レベルでの変動は、 $KP \pm 4$, $TMP \pm 7$, $NSSCP \pm 5$ dyne/cm であった。これにより湿潤性は、繊維表面の化学組成と形態的特性に負うところが大きいことがわかる。

表2のデータで TMP の湿潤性が高いのは、繊維分離が比較的低温 (110°C) で行われ、表面にセルロース性の物質を露出して $S1$ 層で起っているためであり、 $NSSCP$ のぬれが異常に高いのは、パルプ化中にリグニン構造に導入されたスルホン基の存在によるものであろうと説明されている。グラフト化はパルプの表面を疎水化し、接触角を大にする。スチレンはアクリロニトリルよりも疎水化能が高く、初期湿潤性の高い $NSSCP$ のぬれもスチレンのグラフト化によって大きく低下している。

上述 Young の方法では、繊維を切断し、その周囲長さを検量した接眼レンズ付の光学顕微鏡で観察して測定しているが、繊維の断面は長さ方向に不均一であるから、厳密には繊維が液体表面と接している正確な位置で周囲長さを測定しなければならない。この難を避けるため Klunness¹⁴⁾ は、図1のように、液体レベルの上げ下げに昇降台ではなくサイホン装置を使用

した。ここで、1本の繊維を水に浸せき後水面を下げる時、すなわち液体との接触が破れる直前に接触角(湿潤角)が0になるとして

$$P = \frac{F_0}{r_L} \quad (24)$$

$F_0: \theta = 0^{\circ} (\cos \theta = 1)$ のときの力

と置き、また水面を下げ始める直前の平衡時の力を F_w とすれば、

$$\cos \theta = \frac{F_w}{P r_L} = \frac{F_w}{F_0} \quad (25)$$

であるから、この2つの力 F_0 , F_w を記録装置から読取ることによって接触角を求めることができる。この方法は繊維を切断する必要がないので、測定をより迅速に行うことができる。

リグニン含有率の異なる3種のロブローリーパイン KP の接触角をこの方法で測定した結果を表3に示した。

接触角はリグニン含有率の低下とともに減少する。またリグニン含有率が低下するにつれて繊維内での接触角の変動は減少するが、繊維間の変動は木材パルプの不均一な性質を反映して意外と大きい。

なお木材成分の比表面自由エネルギー(固体表面張力)として、セルロース68.7, L材リグニン36(Zisman法), 52.5 (Good & Girifalco 法³⁾) erg/cm^2 がある⁴⁾。また単離した木材各成分のぬれのデータとして表4が報告されている^{15)~17)}。これは木材ポリマーのキャストフィルムをつくってその表面の接触角、臨界表面張力を測定したもので、か酷な処理により表面性および形態の性格は天然の状態から著しく変化していると考えられる。

3.2 その他の繊維、フィラメントのぬれ

合成繊維および羊毛の見かけ接触角を表5に示した¹²⁾¹⁸⁾。これらは合成繊維紙抄造時の繊維のぬれや抄紙用ファブリックのぬれに関係する。

図1 単繊維の湿潤性測定装置

表3 オープンドライ KP の接触角

リグニン含有率 %	接 触 角 平 均 度	繊 維 数	測 定 数 ^{a)}	繊維間標準偏差	繊維内標準偏差
16.2	48.75	19	91	21.29	14.16
4.8	43.32	23	110	22.54	12.93
0.2	20.82	19	98	23.83	9.13
全 体		61	299	22.58	

a) 繊維1本当たり1~9回測定

注3) 表面張力の分散および極性部分からの γ_s 測定法

表 4 単離木材ポリマーのぬれ特性^{a)}

木 材 ポ リ マ ー	水 接 触 角 度	臨 界 表 面 張 力 dyne/cm
セルロース：	34 ¹⁵⁾	35.5
	33 ¹⁶⁾	—
	27.8 ^{b) 16)}	—
ヘミセルロース ¹⁵⁾ ：		
アラビノガラクトタン	—	33
ガラクトグルコマンナン	—	36.5
L材キシラン	—	33~36.5
N材キシラン	—	35
リグニン ¹⁷⁾ ：		
L材リグニン	60	36
N材リグニン	58	37

a) 相対湿度 32%, b) 相対湿度 66%

表 5 各種繊維に対する水の見かけ接触角¹⁸⁾

繊 維	前進接触角	後退接触角
ポリエチレン	86°	49°
ナイロン	83°	60°
〃	68° ¹²⁾	—
ポリエステル	79°	74°
〃	80° ¹²⁾	—
羊毛	85°	34°
〃 抽出 1 回 ^{a)}	87°	38°
〃 〃 2 回	77°	38°
〃 〃 3 回	65°	37°

a) 温エーテル、アルコールおよび水で抽出

Miller ら¹⁹⁾ は合成繊維モノフィラメントの湿潤性を先のつり棒法によって測定し、表 6 の結果を得ている。前進湿潤性は水面を上げていくときの力、後退湿潤性は水面を下げていくときの力である。ポリプロピレンは他の繊維に比べて最初ぬれにくい、一度ぬれた後は湿潤性がきわめてよくなり、ヒステリシス比の大きいことによって特性づけられる。

また合成繊維フィラメントの湿潤性は後処理による表面変性によって変化する(表 7)。無拘束のアニールングによってポリエステル繊維の湿潤性は増加するが、これは重合鎖の折り重なり、再結晶化ならびにオリゴマーの表面へのマイグレーションなどによるものである。ポリプロピレンもアニールングによる寸法変

表 6 前進および後退水湿潤性

繊 維	前進湿潤性(A) dyne/cm	後退湿潤性(B) dyne/cm	ヒステリシス比 (B/A)
ナイロン“Tynex”	23.2	37.4	1.6
ポリエステル	18.4	33.7	1.8
ポリプロピレン	4.9	42.9	8.8

表 7 水湿潤性Wに及ぼす後処理の影響

繊 維	未 処 理			アニールング処理 ^{a)}		メタノール浸せき W, dyne/cm
	W dyne/cm	cos θ	θ	W(無拘束) dyne/cm	W(拘束) dyne/cm	
ナイロン“Tynex”	23.2	0.32	71°	—	—	12.8
ポリエステル	18.4	0.25	75°	20.7 (収縮率16%)	18.4	7.2
ポリプロピレン	4.9	0.07	86°	—	—	0.6

a) 200°C, 10min

図2 ポリプロピレンモノフィラメントの張力下アニーリング処理の影響

化が湿潤性に大きく影響し、収縮による効果はとくに著しい。これは上述と同様の理由のほかに、繰返し単位が短いことにより準結晶性充てんを生じやすいため、図2の結果が報告されている。メタノール処理は繊維表面の粗面化により湿潤性を低下させる。

4. てん料, 顔料のぬれ

てん料や顔料のぬれは、紙料液への添加、塗工用カラーの調成、印刷インキの製造などできわめて重要な問題である。これらの粉体は一般に一次結晶の集合体であり、表面は化学的に不均質で、とくに無機顔料は極性が強く表面エネルギーが高い。表8に二、三の無機顔料の比表面自由エネルギーを示した⁴⁾²⁰⁾。二酸化チタンや石英とともにカオリンはとくに高い値を示す。表面エネルギーは粉体の物性を支配する主要なパラメータで、粉体の表面積が増加するとともに顕著に増大する。表面エネルギーの大きい^{注4)} 顔料はぬれやすく、表面活性が高い。

表8 無機顔料の表面エネルギー

顔	料	比表面自由エネルギー erg/cm ²			
カ	オ	リン	508~668		
タ	ル	ク	68		
カ	ル	サイ	78		
二	酸	化	チ	タン	640
石		英	780		
セ	ッ	コ	ウ	39	
リ	ン	灰	石	186	

注4) 比表面自由エネルギー 70 erg/cm² を境にして定性的に高エネルギーという

図3 エンスリンピペット模式図

粉体の接触角は、圧搾ペレットをつくるか、鉤石片が得られる場合にはそれを利用して、一般の多孔性固体と同じように測定できるが、粉末のままで測定する場合には、粉末柱毛管上昇法²¹⁾、圧力変位法²²⁾などを用いる。簡便なぬれ速度の測定法としてエンスリンピペットを用いる方法がある²³⁾。これは図3のように粉末柱を横にして測定することができ、ピペットの液量変化 v が浸透長さ l に比例するとして

$$v^2 = \frac{k^2 r^2 \gamma_L \cos \theta}{2 \eta} t$$

r : カラム中の空けきの相当毛管半径

γ_L : 液体の表面張力

η : 液体の粘度

t : 時間

k : 定数

により $v^2 \sim t$ の直線関係から、同一試料なら充てん度 $k^2 r^2$ を一定にすることができるので、 $\gamma_L \cos \theta$ (湿潤張力 A に等しい) の相对比较が可能である。また γ_L , θ 既知の液体を用い $k^2 r^2$ を定めることができる。しかし顔料が異なったり、同じ顔料でも粒度や粒度分布が異なると相当毛管半径を同じにすることが難しいのは通常の毛管上昇法の場合と同様である。

各種鉤石の水に対する接触角を表9に示した²⁴⁾。これらは浮遊選鉤におけるぬれに関連して測定されたも

表9 鉤石の水に対する接触角

鉤	石	前 接 触 角	後 接 触 角
無 水 ケ イ 酸	SiO ₂	0~10°	0°
酸化アルミニウム	Al ₂ O ₃	—	26°
方 解 石	CaCO ₃	0~10°	0°
炭 酸 亜 鉛 鉤	ZnCO ₃	47°	0°
重 晶 石	BaSO ₄	—	25°
タルク(へき開面)		69~77°	52°
石 墨		55~60°	59°

のである。

タルクは製紙用でん料、塗工用顔料のほか、微粉状のものは周知のようにピッチコントロール剤として使用される。このタルクについて種々の液体で接触角を測定した例がある²¹⁾。まず水に対する接触角は、脱イオン装置と炭素ろ過器を通ったもの 88°, 普通に脱イオン化したもの 64~72°, 蒸留水 70~72° と、水の純度が高くなるほど接触角の高いことが認められた。脱イオン水に各種の溶質を 5% 添加する場合は、塩化カリは接触角を 4° 上昇、塩酸は 8° 低下、水酸化ナトリウムも 20° 低下、メタノールおよびエタノールはそれ

ぞれ 20°, 22° 低下させた。これらは各溶液の表面張力と関係し、また低 pH よりも高 pH でタルクがぬれやすいことを示している。

各種の有機液体を用いてタルクの親媒性を調べると、表面張力の高い液体でのみ接触角の測定が可能であり、ピッチに含まれる多くの物質はタルクを完全にぬらすことが認められた(表 10)。また液体の表面張力と $\cos \theta$ の関係は図 4 のようで、タルクの臨界表面張力は約 35 dyne/cm である。

表 11、表 12 には各種有機顔料の前進および後退接触角とそれから計算した表面張力を示した²²⁾。これらは振動するガラス板に真空下で顔料の層を蒸着させて測定したもので、顔料が化学的に単一であり、表面エネルギーの高い領域が存在しないにもかかわらず、前進接触角と後退接触角はかなり大きく異なっている。

表 10 タルク上の接触角 (25°C)

液 体	表面張力 dyne/cm	接触角 度
水	72.8	88
メ タ ノ ール	26.6	0
エ タ ノ ール	22.3	0
プロパノール	—	0
アミルアルコール	25.7	0
グリセリン	63.4	56
ギ 酸	37.6	22
酢 酸	27.6	0
ベンゼン	28.9	0
トルエン	28.5	0
シクロヘキサン	25.5	0
トリエタノールアミン	—	0
アニリン	44.1	40
ピッチ成分	トル油 32.5~35.8	0
	D-リモネン —	0
	D-ピネン —	0
	酢酸ボルニル —	0

図 4 表面張力と接触角の関係

表 11 各種有機顔料の前進接触角と表面張力

顔 料	水		グリセリン		チ オ ジ グリコール		エチレン グリコール		トリクレジル ホスフェート		ピ リ ジ ン	
	$\gamma_L=72.8$		$\gamma_L=63.4$		$\gamma_L=54.0$		$\gamma_L=47.7$		$\gamma_L=40.9$		$\gamma_L=34.9$	
	θ_A	γ_S	θ_A	γ_S	θ_A	γ_S	θ_A	γ_S	θ_A	γ_S	θ_A	γ_S
パーマネントバイオレットRL	89.8	30.6	77.3	31.1	63.1	32.0	55.5	31.5	31.5	35.4	21.7	32.5
ハンザレッドB	83.5	35.0	74.3	32.9	57.8	34.4	51.5	33.2	40.7	32.0	10.3	34.2
ヘリオゲンブルーLBGO	83.8	35.0	73.0	34.2	57.0	34.9	50.0	34.0	36.0	34.6	6.5	34.8
ヘリオゲンブルーLBGN	85.3	34.0	71.0	34.9	54.3	36.3	51.5	33.2	36.0	34.6	6.8	34.7
パーマネントレッドBL	85.5	34.0	70.4	35.0	—	—	51.8	33.2	24.7	37.3	13.5	33.9
パーマネントローズE	82.7	35.9	74.8	32.7	56.7	35.0	46.7	35.2	33.7	34.7	12.2	34.1
ハンザイエローG	82.2	36.0	74.1	33.6	52.9	37.2	47.2	35.6	28.3	36.4	10.3	34.2
インダンスレンブリリアント オレンジGR	79.2	37.3	69.3	35.9	55.4	35.8	54.3	31.7	21.2	38.0	7.0	34.8

γ_L : 液体表面張力, dyne/cm, γ_S : 固体表面張力, dyne/cm, θ_A : 前進接触角, 度

表 12 各種有機顔料の後退接触角と表面張力

顔 料	水		グリセリン		チ オ ル ジ グ リ コ ール		エ チ レ ン グ リ コ ール	
	$\gamma_L=72.8$		$\gamma_L=63.4$		$\gamma_L=54.0$		$\gamma_L=47.7$	
	θ_R	γ_S	θ_R	γ_S	θ_R	γ_S	θ_R	γ_S
パーマネントバイオレット RL	49.5	53.6	35.1	53.0	27.8	48.2	27.8	43.6
ヘリオゲンブルー LBGO	61.5	46.5	46.0	47.4	34.8	45.3	27.7	43.8
ヘリオゲンブルー LBGN	62.1	46.2	43.8	48.7	28.7	47.8	31.3	41.2
パーマネントレッド BL	56.8	49.3	45.7	47.8	—	—	28.5	42.3
パーマネントローズ E	53.3	51.5	57.2	41.3	30.6	47.3	—	—
ハンザイエロー G	61.8	46.2	49.0	45.6	38.0	43.9	27.4	43.8
インダンスレンブリリアントオレンジ GR	58.7	47.9	47.8	46.5	26.0	48.7	27.5	43.8

γ_L : 液体表面張力, dyne/cm, γ_S : 固体表面張力, dyne/cm, θ_R : 後退接触角, 度

粉体ではぬれの評価法として, 接触角を測定するかわりに, 湿潤熱または浸せき熱といわれる量を測定することも広く行われている。これは表面の全エネルギー変化に関係し, 粉体を液体中に浸せきするとき発生する熱量である。測定は薄肉の試料バルブに入れた粉体を熱量計に入れ, バルブを破壊して液と固体を接触させ, 相互作用によって発生する熱量を検定する²⁾。粉体の表面積が約 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下になると熱量検出に複雑なマイクロリメータが必要になるが, 数百分の一 m^2/g 程度の表面積でも有用な結果が得られる。湿潤熱の測定には, 固体表面に吸着する空気その他の気体, 液中に存在する不純物や水分, 固体の粒度, 粗度, 液中への溶解熱などが大きく影響する。

水による湿潤熱は固体表面の極性の定性的な尺度として用いることができ, 一般に無機顔料のような極性表面では, 湿潤熱は浸せき液体の双極子モーメントの増加とともに増大する。図 5 は一連の n -ブチル誘導体についてこの関係を示したものである²³⁾。無極性固体の場合は分散力 (London-van der Waals 力) の相互作用しか働かないため, 液体の極性には影響され

ない。

各種粉体材料の湿潤熱データを表 13, 表 14 に示し

図 6 シリカ-水系の湿潤熱と処理温度

図 5 各種極性固体 n -ブチル誘導体中の湿潤熱

図 7 酸化チタン-水系の湿潤熱と処理温度

表 13 各種粉体の湿潤熱 (I)

固 体	表面積 m ² /g	脱ガス 温 度 °C	湿 潤 熱 erg/cm ² 水 他 ^{a)} の液 体 ^{a)}	固 体	表面積 m ² /g	脱ガス 温 度 °C	湿 潤 熱 erg/cm ² 水 他 ^{a)} の液 体 ^{a)}
TiO ₂ :				CaCO ₃ :			
アナターゼ	10.5	100	504	カルサイト	0.705	110	767
	10.5	200	628		2.78	110	730
	10.5	300	695	粘土鉱物 :			
	174	200	557	カオリナイト	13.30	110	508
	174	400	540	アタパルジャイト	160	190	1070
	251	100	352		200	100	777
	251	400	515		217	25	507
ル チ ル	5.8	50	409	ハロイサイト	75	150	533
	5.8	100	498	マスコバイト	11.0	150	627
	6.45	200	542	含水雲母	84	150	393
	6.45	400	645	ベントナイト	34.5	25	1590
	114	400	449	モンモリロナイト	67	150	1015
	188	400	398				
SiO ₂ :				C :			
石 英	0.082	115	1450	グラファイト	86	300	47.5
	0.91	115	450	グラフオン	91	300	117
	0.91	300	650		97	25	32
α-形	13.6	160	359	カーボンブラック	13.7	25	43
	15.0	200	350	F T			
β-形	0.07	160	847	金 属 :			
	0.07	200	811	銅	0.76	200	725
	0.54	110	457	アルミニウム	0.38	300	1112
	1.28	260	892		0.43	300	—
β-クリストバライト	0.54	110	638	その他 :			
エロジール	120	—	165	Fe ₂ O ₃	10.8	25	366
無 定 形	353	100	210	ZnO	3.9	200	800
				SnO ₂	—	200	407
Al ₂ O ₃ :				Cr ₂ O ₃	—	200	646
α-形	2.72	100	581	ZnS	0.87	300	2050
	2.72	160	693	CaF ₂	1.35	300	1050
	2.72	300	931	PbS	0.120	300	2600
	13.43	300	773	テフロン	9.0	25	6
	103.2	300	648				
γ-形	415	400	430				
無 定 形	104	160	454				

a) B : ベンゼン, Bu : ブタノール, H : n-ヘキサン, Hp : n-ヘプタン, M : メタノール, O : n-オクタン

た^{23)~25)}。一般に粒度が細くなると単位面積当りの湿潤熱は減少する傾向にあるが、この原因は表面層が非晶状態になるためであるといわれている。ほかに水に対する顔料の湿潤熱として表 15 のような測定値もある²⁵⁾。

金属酸化物の表面には通常多くの OH 基が存在し、

加熱処理によって、縮合脱水し、また再水和などの変化をする。このような表面状態の変化と湿潤熱の関係を示したのが図 6 および図 7 である²⁵⁾。いずれも処理温度 300~400°C に湿潤熱の極大が見られるが、これは表面 OH 基の縮合脱水によって形成された Me-O-Me 結合が、水に浸せきすると再水和反応を起して

表 14 各種粉末の湿潤熱 (II) (erg/cm², 25°C)

固 体 液 体	BaSO ₄	TiO ₂	SiO ₂	SnO ₂	ZrO ₂	ジルコン ZrSiO ₄	グラフト ファイト 0.46%灰分	グラフト ファイト 0.01%灰分	グ ラ フ オ ン
水	490	520	600	680	600	850	265	47.3	32.2
メチルアルコール	—	426	—	—	—	—	—	—	102
エチルアルコール	—	500	500	—	—	—	250	—	110
ブチルアルコール	360	350	420	500	—	—	—	106	114
酢 酸 エ チ ル	370	360	460	530	—	—	—	—	—
四 塩 化 炭 素	220	240	320	—	270	410	195	115	—
ベ ン ゼ ン	140	150	150	220	190	260	225	114	—
ニトロベンゼン	—	280	—	—	310	430	—	—	—
オ ク タ ン	—	105	—	—	110	190	—	120	127
イソオクタン	—	105	—	120	—	—	—	—	—

表 15 顔 料 の 湿 潤 熱

顔 料	比表面積 ^{a)} m ² /g	湿 潤 熱 ^{b)} erg/cm ²	顔 料	比表面積 ^{a)} m ² /g	湿 潤 熱 ^{b)} erg/cm ²
カドミウム 黄	20.7	125	セルリアン 青	1.60	290
カドミウム 橙	4.56	106	キネット 緑	214	166
カドミウム 赤	3.81	124	骨 炭	75.3	187
コバルト 緑	0.91	134	群 青	1.99	165
コバルト 紫	1.45	56	紺 青	29.9	363
コバルト 青	50.8	121	酸 化 チ タ ン	8.34	114
バリウム 黄	5.65	81	べ ん が ら	9.02	135
ストロンチウム黄	6.44	121	焼 シ ェ ナ	93.7	88

a) N₂ ガス吸着 BET 法, b) 減圧排気せず, 110°C で乾燥した試料の水に対する値

開裂し、その際発熱が伴うため湿潤熱は処理温度の上昇とともに増大するが、400°C を越えると、Me-O-Me 結合が熱的に安定化して再水和反応が遅れるか、または起らなくなるためと考えられている。シリカに比べて酸化チタンの湿潤熱が高いのは、後者の水和エネルギーが前者よりも大きいことを示すものとされて

いる。

5. 製紙助剤の界面エネルギーデータ

製紙助剤の界面エネルギーの基本量に関するデータは数が少ないが、表 16 にまとめた。重縮合体についてはさらに後述する。

表 16 製紙助剤の界面エネルギーデータ

固 体	比表面積 erg/cm ²	水に対する 接触角 度	固 体	比表面積 erg/cm ²	水に対する 接触角 度
ポリビニルアルコール	37	36.7	コロホニウム	~45	—
ポリ酢酸ビニル	41	56.5	パラフィン	25	108
ポリアクリル酸エステル	36.8	—	ビチューメン	33	—
酢酸ビニル/アクリル酸エステル 共重合体	30.7	—	ステアリン酸	21.8	106
メチルセルロース	73~77	—	ステアリン酸亜鉛	—	135
エチルセルロース	—	72.6	トリステアリン	—	110
オキシエチルメチルセルロース	68~82	—	パーフルオロスチアリン酸	8.8	—
アルブミン	62~73	—	パーフルオロラウリン酸	12.3	—

塗工紙などで顔料とバインダーの接着を強固にするには、顔料へのバインダーの吸着が良好に行われなければならない。そのためにはバインダーの表面エネルギーが顔料のそれよりも低いことが必要である。表16中の合成バインダーはいずれも低い表面エネルギーを示している。天然バインダーのデンプンの表面エネルギーはセルロース (68.7 erg/cm^2) に近いと推定されるので、カオリン (500 erg/cm^2 以上) にはよく吸着するが、炭酸カルシウム (78 erg/cm^2) にはあまり吸着しないことが実験的に示されている²⁶⁾。逆にサイジングに対する効果は、表面エネルギーの低い炭酸カルシウムやタルクがカオリンよりもすぐれている^{26) 27)}。

また多孔性材料の疎水化および疎油化において、それぞれ水 ($\gamma_L=72.8 \text{ dyne/cm}$, 20°C)、油 (ヒマシ油 36.4 dyne/cm , 18°C ; オリーブ油 33.1 dyne/cm , 18°C ; オレイン酸 32.5 dyne/cm , 20°C から $\gamma_L=35 \text{ dyne/cm}$ と仮定) に対する接触角 90° 以上を形成させるためには、理論的に固体の表面張力 γ_s が前者では 31 dyne/cm 以下、後者では 10 dyne/cm 以下が必要である。したがって疎水化はパラフィンやステアリン酸によって達することが可能であるが、疎油化にはパーフルオロステアリン酸のようなフッ素化製品が必要であることがわかる²⁶⁾。

6. 製紙用ワイヤのぬれ

水に対するワイヤのぬれは脱水性の観点から興味もたれる。結論的に両者の間には直接の関係はないが、これについて Kufferath²⁸⁾ のユニークな報告があるのでここに紹介しておく。

図8は水道水に対するブロンズおよびポリエステルをつり棒法による湿潤角(接触角)を示したものである。測定は光学ベンチ上で行い、角が測定できるように画像を投影したものである。1 mm 以下の細いものになると結果にばらつきを生ずるが、ブロンズの針金

図8 ブロンズ針金とプラスチック糸の湿潤性の比較

では $26\sim 38^\circ$ (平均 29°)、プラスチック糸では $46\sim 56^\circ$ (平均 53°) で、後者のほうが本質的にぬれにくいことが示された。しかし織上った両種のワイヤに水滴をのせて接触角を測ると図9のようになり、ブロンズワイヤ(以下BW)の接触角がプラスチックワイヤ(以下PW)のそれよりも大きい。この逆転は図10に示すように、ワイヤ表面の仮定の平面と液体との間の界面角 θ_s として測定したことによるもので、ワイヤの単一糸と液体との間の境界線での真の界面角 θ_f として測れば矛盾は解消する。

ワイヤの下側にぶら下る水滴の形成する接触角は、BW では $18\sim 25^\circ$ (平均 20°)、PW では $39\sim 47^\circ$ (平均約 43°) となり、やはり BW のほうが小さい。これに関連する一つの観察として、ワイヤを十分にぬらした状態で水平に張り、上から水滴を与えると、BW でも PW でも全く同様に滴はすぐワイヤの下側に移動する。また乾いた BW または PW 傾斜面では滴を転がすことができるが、湿ったワイヤでは滴は直ちにワイヤの下側にしみ通り、前方へ移動する。

ワイヤの保水能もぬれに関係し、ぬれないワイヤは保水能力がない。メッシュ度の異なる通常の縦2本織 BW と PW で、蒸留水に浸して引上げたときの保水

図9 PW と BW の接触角の比較

図10 織上りワイヤの接触角と単一糸の接触角の定義

図 11 BW と PW の保水能

図 12 濡潤性の悪いワイヤ上での水膜の形成

度はいずれも 9.32 kg/m^2 であった。また数 μ の銅を被覆した PW と通常の PW の間にも、前者が 9.23 kg/m^2 、後者が 9.22 kg/m^2 とワイヤによって運ばれる水の量に差がなかった。図 11 はワイヤの保水状態を示したもので、ぬれの相違により接触角は異なるが、吸収する水の量は同じである。これに対してワイヤの全表面をパラフィンの薄い層で覆うような場合、充分に目が細かいと、水は接触角によって目の中でいわゆるメニスカス湾曲を形成し、強い水圧が働かない限り水がワイヤを通り抜けることがない (図 12)。

さて実際の抄紙機においては、ウェットパートの最初の部分、すなわちブレストロールから第 1 テーブルロール辺りまでは、ワイヤは両側から水で包まれ、本質的にワイヤと紙料液の 2 相が作用するのみで接触角は形成されない、ワイヤは乾かず、BW でも PW でも保水能をもっているので常に水をもって走っている。ワイヤのこの性質が保証される限り、ワイヤ材料のぬれの悪さによる脱水の悪化は認められない。ワイヤの下側での水滴の裂け (除去) はぬれと関係し、ぬれが悪いと滴はより容易に裂ける。PW はしたがって脱水がより容易であるということになるが、実際には自由なワイヤ脱水は意味がなく、強制脱水が行われるので、その効果を期待することはできない。自由なワイヤ脱水が現われうるようなところでは 2 相だけの作用となるので、ぬれはいかなる役割も演じない。

ワイヤの下側から空気が入り込んで 3 相の間に部分的な界面が考えられるウェットパートの乾燥ゾーン、すなわち水の鏡面が消えるところでは、ワイヤによ

て水が運ばれないため、材質のぬれによる効果が現われると考えられるが、この効果はフリースから水を取上げ、フリースの大きな水力学的な抵抗を克服するために費される機械的な力によって完全に打ち負かされる。したがってワイヤに多少とも湿潤性があり、水の吸収能がある限り、ぬれの強さは脱水性に影響しない。

文 献

- 1) 北原文雄, 日本印刷学会編「印刷工学便覧」p. 121—137 (1983), 技報堂出版
- 2) 佐々木恒孝, 日本化学会編「実験化学講座 7 界面化学」p. 63—118 (1956), 丸善
- 3) 佐々木恒孝, 高分子学会接着科学委員会編「接着理論と応用」改訂増補版, p. 68—96 (1965), 丸善
- 4) Kästner, H. U., Zellstoff u. Papier, 29, (3), 108—113 (1980)
- 5) 小野 周, 「表面張力」p. 71—85 (1980), 共立出版
- 6) Kästner, H. U. & Trauzeddel, P., Papier u. Druck, 27, (5), 74—80 (1978)
- 7) 松浦良平, 玉井康勝, 日本化学会編「新実験化学講座 18 界面とコロイド」p. 69—106 (1977), 丸善
- 8) Hirsch, G., Chemie-Ing.-Techn., 40, (13), 639—645 (1968)
- 9) Rabel, W., Farbe u. Lack, 77, (10), 997—1006 (1971)
- 10) Zettlemoyer, A. C., Garey, C. L. Ed., "Physical Chemistry of Pigments in Paper Coating" p. 172—200 (1977), TAPPI Press
- 11) Jones, W. C. & Porter, M. C., J. Coll. Interface Sci., 24, 1—3 (1967)
- 12) Grindstaff, T. H., Textile Res. J., 39, 958—962 (1969)
- 13) Young, R. A., Wood and Fiber, V8, (2), 120—128 (1976)
- 14) Klunness, J. H., Tappi, 64, (12), 65—66 (1981)
- 15) Luner, P. & Sandell, M., J. Polymer Sci., Pt. C, 28, 115—142 (1969)
- 16) Borgin, K., Norsk Skogind., 13, 429—42 (1959)
- 17) Lee, S. B. & Luner, P., Tappi, 55, 116—121 (1972)
- 18) 平野二郎, 西, 今井, 笠井編「界面活性剤便覧」p. 186 (1960), 産業図書

- 19) Miller, B. & Young, R. A., *Textile Res. J.*, **45**, 359—365 (1975)
- 20) Huber, O., *Wochenbl. für Papierfabr.*, **101**, (17), 657—662 (1973)
- 21) Baak, T. & Gill, G. J., *Paperi ja Puu*, **53**, (8), 449—451, 453—457 (1971)
- 22) Hellwig, G. E. H. & Neumann, A. W., *Farbe u. Lack*, **73**, 823—829 (1967)
- 23) Zettlemoyer, A. C., "Surface and Coatings Related to Paper and Wood" p. 127—156 (1967), Syracuse Univ. Press
- 24) 小石真純, 角田光雄, 「粉体の表面化学」 p. 53—92 (1975), 日刊工業新聞
- 25) 鶴田栄一, 表面, **19**, (7), 386—410 (1981)
- 26) Kästner, H. U., *Zellstoff u. Papier*, **29**, (4), 167—171 (1980)
- 27) Weigl, J., *Das Papier*, **35**, (11), 489—499 (1981)
- 28) Kufferath, W., *Das Papier*, **26**, (10A), 699—715 (1972)