短時間での液体浸透量測定法 —Bristow 法について—

北越製紙株式会社 佐藤 勤, 金子 正一郎

Method for measuring the transfer of liquid into paper during short time intervals (Bristow's Method)

Tsutomu Sato and Shoichiro Kaneko

Hokuetsu Paper Mills, Ltd.

1. 緒 言

紙・板紙の接着・印刷・塗工プロセスにおいて、液体の紙に対するぬれ性、あるいは吸収性は重要な因子である。この特性を評価する方法として我が国では JIS 規格および、紙パルプ試験方法で各種の試験方法が規定されている。

しかしながら、これらはいずれも数秒～数百秒間における液体と紙との接触による吸収性の測定を行っている。

最近、海外では Bristow 装置を用いて短時間での液体浸透量を測定する事により、種々の紙を評価しようとする動きが活発である。

また筆者の知り得る限りでは、国内でも 1983 年、Bristow 装置を用いた種々の研究を発表した M. B. Lyne (当時 PPRIC) が東京大学に滞在した頃から同様の装置を自作し、短時間での吸収を評価しようとする動きが起った。当協会の試験規格委員会はこれらの点に着目し、ミリ秒オーダーの短時間における液体浸透量測定法として“紙および板紙の液体吸収性試験方法 (ブリストー法)”を制定した。

本報ではぬれ性、吸収性に関する現行規格および短時間における吸収量の測定法について概観し、更に Bristow 法に関する文献の紹介を行う。

2. 現 行 規 格

我が国では JIS 規格において、紙及び板紙の吸水量試験方法 (コップ法, P8140)、紙のクレム法による吸水量試験方法 (P8141)、紙のステキヒトサイズ度

試験方法 (P8122)、および紙及び板紙の吸油量試験方法 (P8130) が規定されている。

コップ法は紙または板紙の片面から一定時間、水に接触する場合の吸水量を測定する方法であるが、その特徴は

- (1) 結果に再現性があり、水以外の他の液体を使用できる。
- (2) 厚さが極端に薄い場合を除き米坪に関係なく測定比較できる。
- (3) 測定面積が大きく、小さな傷に影響されない。
- (4) 強サイズ紙でも一定時間で測定可能である。

等があげられるが、試験には熟練を要し、また弱サイズ紙には適さないなどの欠点がある。また通常測定時間は 60 秒ないし 300 秒間である。

クレム吸水量試験法はタオル紙、化粧用薄紙などの吸水性の大きい紙の一端を水に浸漬し、一定時間における吸水性を測定する方法であり、紙の種類による相対比較はできるが、吸水量そのものを表わすことはできない。測定時間は 1 分間あるいは 10 分間が通常である。

ステキヒトサイズ度試験方法は紙の水系浸透性試験で、紙の片面よりロダンアンモニウム 2% 溶液、他面より塩化第 2 鉄 1% 溶液を同時に浸透させ、両者が紙層中で接触し、赤色はん点を呈するまでの時間を測定する方法であり、測定値は坪量の 2 乗に比例して増加する。古くから我が国で行われている方法であるが、個人差を生じがちであり、また吸水量そのものを測定する方法ではない。

吸油量試験方法は油吸収メーターにより一定圧力で

試験片に塗布した油膜が試験片に吸収されるまでの時間を、この油膜面上に投射した光の正反射光量の変化により測定する方法であり、紙の種類による相対比較はできるが吸油量そのものを測定する方法ではない。

J. TAPPI 試験方法ではペン書きサイズ度試験方法 (No. 12), KBB サイズ度試験方法 (No. 13), 紙の吸水度試験方法 (No. 14), 吸水性の紙の吸水速度及び吸水量試験方法 (No. 32), 吸水性の紙の吸水速度試験方法 (滴下法) (No. 33), 紙及び板紙の印刷インキ (K & N) 受理性試験方法 (No. 46) 等があるが、いずれも吸水量、吸油度の絶対量を知ることはできず、また液体と試験紙の接触時間も長い。

その他、Tappi の規格においては上記の方法と同一原理に基づく試験方法以外に、水滴を紙表面に滴下したときの 5 秒から 60 秒後までの接触角を測定する方法 (T4580m-84) がみとめられる。

以上のごとく紙・板紙への液体の吸収浸透あるいはぬれ性の測定において規格化された方法としては、液体との接触による吸液量の測定、毛管現象による吸液高さの測定、浸透時間の測定、にじみあるいは接触角の測定などが行われているが、液体に接した後の測定時間が一部数秒間の場合もあるが多くの場合は数十秒から数百秒である。しかしながら現実の工業的プロセスにおいては、数ミリ秒ないしは数 100 ミリ秒における液体の吸収挙動を問題とすることが多いと考えられる。

次に、ミリ秒オーダーの短時間での液体浸透量測定装置の発展経過を述べる。

3. 短時間での水の吸収を評価する試み

短時間での水の浸透の絶対量を評価するのに種々の試みがなされた。Wink と Van den Akker¹⁾ はゴムロール上の紙とガラス平面に出来たニップ間に既知量の液体を添加し、紙匹のニップ通過後、紙匹上に広がったパターンの面積を算出する方法を考案した。

この方法で紙匹の通過速度を変化させることにより、表面粗さと吸収性を評価することができた。

これは後に Bromley²⁾ により単純な計算法で済むようになったが、表面粗さと吸収性を評価するには複雑な計算が必要である。Sweerman³⁾ は水ヘッドの高さを変化させることにより、外圧を調節して常に毛管力だけによる浸透が起こるような装置を考案した。

この方法により紙の水受理性と表面粗さを知る事ができるが、それぞれのサンプルについて適当な外圧を見いだすことは時間のかかることであった。

Hawks, Bedford⁴⁾ らは平らな面に置いた紙面上を、スリットを持つ小さなスライダーが移動する装置を考

案した。スリットから液体が紙に転移し、この面積を測ることにより転移量が測定される。この操作を繰り返し、異なるスライダー移動速度により表面粗さと吸収を評価することができる。同様な装置は Bikerman, Whitney⁵⁾ らにより考案された。

更に最近では Rosen, Hemstock⁶⁾ が同じような原理で、ポンドタイプのブレードコーターをシミュレートする装置を用いて表面粗さと吸収を評価している。

Bristow⁷⁾ は Hawks, Bedford らの研究を基に紙の表面粗さ、吸収を評価するために、よりルーチンワークに適した装置を作製した。これが Bristow 装置と呼ばれる装置であり、今日までに本装置を使った数多くの報告がなされている。

4. Bristow 装置の原理と得られる情報

4.1 Bristow 装置の原理

図 1 のように Bristow 装置は、速度を変えることのできる回転ホイールとスリット幅 1 mm のヘッドボックスから構成される。

接触時間

$$t = \frac{L_b}{V_p} \text{ 秒}$$

$$\text{転移量} = \frac{\text{液体添加量}}{\text{幅} \times \text{長さ}} \text{ ml/m}^2$$

V_p = 回転ホイールの速度 mm/s

L_b = ヘッドボックスのスリット幅 (1 mm)

図 1 短時間吸水量測定装置の原理

既知量の液体をヘッドボックスに入れ、回転ホイール上に固定した紙匹と接触させ、液体が紙匹に完全に吸収されるまでホイールを回転させる。

ここで液体の吸収時間 T は次式で表わせる。

$$\text{吸収時間 } T \text{ (ms)} = \frac{\text{スリット幅 (mm)}}{\text{ホイールの周速 (m/s)}}$$

また液体の転移量 V は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \text{液体の転移量 } V \text{ (ml/m}^2\text{)} \\ &= \frac{x(\mu\text{l})}{\text{トレース長 (m)} \times \text{スリット長 (mm)}} \end{aligned}$$

吸収時間と液体の転移量との関係は、一般的に図 2 のようになり、Bristow の実験から次式で表わされ、

図 2 時間を関数とした液体転移量，水と油の場合の比較
水の場合，吸収が始まる前にぬれ時間が存在する。

図 3 時間，表面張力，粘度を関数とした油転移量

極く短時間での紙の液体吸収特性を知ることができる。

$$V = V_r \quad (T \leq T_w) \quad (1)$$

$$V = V_r + K_a \sqrt{T - T_w} \quad (T > T_w) \quad (2)$$

V : 液体の転移量

V_r : 粗さ指数

K_a : 吸収係数

T : 吸収時間

T_w : ぬれ時間

一般に毛管浸透では Lucas-Washburn 式

$$h^2 = \frac{R \cdot \gamma \cos \theta}{2\eta} \cdot t$$

h : 浸透深さ

R : 毛管半径

γ : 液体の表面張力

θ : 接触角

η : 液体の粘度

t : 時間

が知られているが，この式を用いて(2)式は

$$V = V_r + K_a' [(\gamma \cos \theta)(t - t_w)/\eta]^{1/2} \quad (3)$$

と書き表わすこともができる。

4.2 水と油の吸収

Bristow⁷⁾ による水と油 A (ミネラルオイル粘度 3cP, 表面張力 21 dyn/cm, 比重 0.81) および B (パラフィンオイル粘度 112cP, 表面張力 32 dyn/cm, 比重 0.86) の吸収曲線を図 2 に示した。

水は一般的にぬれ時間 (wetting delay) を生じて，折れた吸収曲線になる。ぬれ時間は水の浸透には関係が無く，水が紙表面をぬらしてから浸透が始まるまでの時間と考えられている。

油はぬれ時間を示さず，またあってもこの装置では検出できないほど短い時間であり吸収曲線は直線になる。

図 3 に(3)式に従い表面張力と粘度を補正した後の油 A, B の吸収曲線を示したが，両者は同一直線になる。これは用いた油の紙に対する接触角が 0°であることを示唆する。

なお，ホイール速度が 2.5 cm/sec まではパラフィンオイルでも問題無いが，それ以上の速度では粘度が高いために適切な転移が得られない現象が起こる。

Bristow 装置により得られる吸収曲線からはぬれ時間，粗さ指数，吸収係数が得られるが，これらの情報についての考察が Bristow⁷⁾ および最近では E. Daub⁸⁾⁹⁾ らにより報告されているので若干触れてみたい。

4.3 粗さ指数

Bristow⁷⁾ によるライナ，中しんの粗さ指数と Bendtsen roughness の関係を図 4 に示した。信頼性は不十分とはしているものの高い相関性を持つ。

また図 5, 6 に Daub⁸⁾ らのライナ，中しんの Bendtsen roughness および Bekk 平滑と粗さ指数との関係を示したが，いずれもかなりの相関を持っている。

Bristow⁷⁾ はクラフトライナについて油と水を用い

図 4 Bendsen 粗さ値と Bristow 装置から得られた粗さ指数 K_r の関係

た時、粗さ指数は一致すると述べているが、Daub⁹⁾らは液体の種類により異なるとしている。

Daub らの油と水を用いた時の粗さ指数の比較を図 7 に示すが前者がやや低い値をとっている。その原因として油は親水性表面上に広がり、極端な場合は単分

図 7 水 (pH 7) と油の粗さ指数 K_r の比較

図 5 水 (pH 7) における粗さ指数 K_r と粗さ (Bentsen) の比較

図 8 水 (pH 7) とデンプン 溶液の粗さ指数 K_r の比較

図 6 水 (pH 7) における粗さ指数 K_r と平滑度 (ベック C) の比較

図 9 粗さ指数 K_r に及ぼす温度の影響

子層にまで薄く広がり、水と同じ厚さで表面に塗られても、層の厚さは小さくなり、したがって粗さ指数は低くなるとしている。

また Höke⁹⁾ らはライナと中しんについて水(pH 7)とデンプンサスペンションを用いた場合の粗さ指数の比較を行い、デンプンサスペンションの粗さ指数が水のそれよりも大きくなり、これは紙表面を被う層の厚さがデンプンサスペンションのほうが大となるためと報告している(図8)。

粗さ指数の温度による影響は Höke⁹⁾ らの試料を常温(23°C)および80°Cに加熱した場合の報告によればあまり変化しない(図9)。

4.4 ぬれ時間

ぬれ時間は前述したように紙への液体の浸透には何ら寄与しない時間であり、この間、液体は表面の凹みを均一にぬらす。

Bristow⁷⁾ による粗さ指数とぬれ時間の関係を図10に示すが若干の相関が認められる。

図10 ライナー、中しんから得られたぬれ時間と粗さ指数の関係

一方 Daub⁸⁾ らも水(pH 7)と水酸化ナトリウム水(pH 12)とでライナ、中しんへの浸透挙動を評価し、それらのぬれ時間は一致することを見いだした。

これは水酸化ナトリウム水がぬれ時間内には紙の表面油脂分に対しケン化などの化学作用を起さないことを意味しており、したがってぬれ現象は物理的、熱力学的であるためとしている。

しかし Bendtsen roughness とぬれ時間の関係は Bristow とは異なり相関は無いとしている。

4.5 吸収係数

液体が紙に浸透する場合、液体の浸透に伴って繊維の膨潤による紙の空孔構造の変化が起きない場合、そしてまた紙の空隙が液体により完全に満たされ切っていない場合は、(1)式に従い吸収曲線は直線となる。この直線の傾きは液体の紙への浸透速度の指標となるものであり吸収係数と呼ばれる。

吸収係数は Daub⁸⁾ らによれば図11に示すように

$$K_a = \frac{Z_2 - Z_1}{\sqrt{t_2 - t_w} - \sqrt{t_1 - t_w}}$$

で表わされる。

Bristow⁷⁾ は吸収係数と1分間コップ値の比較をラ

図11 短時間吸収テストの測定値からの粗さ指数 K_r 、ぬれ時間 t_w 、吸収係数 K_a

図12 Bristow 装置からの吸収係数と1分間コップ値の関係

イナについて行ったが、良い相関は得られず測定結果を基に1分間後に外挿した吸収量はコップ値よりも大きくなってしまふことを報告している(図12)。

短時間での吸水速度を用いて長い時間での浸透量を外挿する場合は繊維の膨潤、紙の空孔構造内に液体が飽和してしまうこともあり当然のことといえる。

一方 Daub⁸⁾ らは Cobb/Unger 装置を用いた3秒間での水吸収量をライナ、中しんについて測定し吸収係数との比較を行ったが良く相関する(図13)。

水と油の吸収係数には単純な相関関係は無い。水が浸透する場合、表面の化学的性質により影響を受けや

図13 水 (pH7) の Cobb/Unger (3秒間の吸水量) と吸収係数 K_a の比較

図14 短時間吸水テスターによる水 (pH7) の吸収曲線

図15 短時間吸水テスターによる油の吸収曲線

すく接触角が変化する。油が浸透する場合は、主に空孔径のような紙の物理的特性により影響される。

Daub⁸⁾ らのクラフトライナ、かす紙、試作ライナへの水、油の吸収曲線を図14、15に示す。

水の吸収に対してはかす紙が大きな吸収係数を示すが、油の吸収に対してはクラフトライナが大きな吸収係数を示す。このように明らかに水と油は同一紙に対して異なる吸収を示す。油の吸収からは紙の空孔構造を評価する事ができる。

すなわち Lucas-Washburn 式により

$$z = \sqrt{\frac{d \cdot \gamma \cos \theta}{4\eta}} \cdot \sqrt{t} = K_a(\text{油}) \cdot \sqrt{t}$$

油の場合は $\cos \theta = 1$ であることが知られているので

$$d = \frac{4\eta \cdot K_a^2(\text{油})}{\gamma}$$

で評価される。

この式が基本的には正しい事が図16に示したように Bendtsen 空孔径と吸収係数との比較で示される。

図16 吸収係数 K_a (油) と空孔径 (Bendtsen) の関係

Daub⁶⁾ らは吸収係数に關与する因子の相関分析を行い次の結果を得ている。

(1) 油の場合 (図 16)

$$K_a(\text{油}) = 1.79 \cdot P^{0.47}$$

P : Bendtsen 空孔度 ml/min

・実験値と理論値の相関係数は $r=0.83$ であった。

(2) 水の場合 (図 17)

$$K_a(\text{水 pH 7})$$

$$= 0.036 \cdot R^{1.09} \cdot t_w^{-0.45} \cdot P^{-0.87} \cdot \rho_p^{-5.98}$$

K_a : 吸収係数

R : Bendtsen 粗さ ml/min

t_w : ぬれ時間 (秒)

P : Bendtsen 空孔度 ml/min

ρ_p : 密度 g/cm³

・実験値と理論値の相関係数は $r=0.83$ であった。

図 17 水 (pH 7) に対する吸収係数 K_a の実測値と予測値の比較

図 18 酸化デンプン溶液の吸収係数 K_a の実測値と予測値の比較

また、デンプン溶液が 80°C に加温したホイル上に巻きつけた紙匹へ浸透する場合の吸収係数 K_a は

$$K_a = 0.22 \cdot R^{0.47} \cdot P^{0.24} \cdot \rho^{1.9}$$

で表わされ相関係数 $r=0.79$ であった (図 18)。

Daub らは吸収係数と温度の関係を調査し、温度の高い方が吸収係数は高いことを示した (図 19)。

更に吸収係数と粗さ指数の比較をデンプン溶液について行い、両者の相関は高いとしている (図 20)。

図 19 吸収係数 K_a におよぼす温度の影響

図 20 Bristow 装置によるデンプン溶液の吸収係数 K_a と粗さ指数 K_r の関係

5. Bristow 装置の使用例

Bristow 装置は短時間での液体浸透挙動を評価する装置であり液体の浸透、ぬれに関する総説でしばしば紹介されている。

Lyne¹⁰⁾ らは Bristow 装置を用いて、ぬれの遅れについて深い検討を加えた。Aspler¹¹⁾¹²⁾ らは新聞用紙の自己サイジングにおよぼすミョウバン、pH、界面

表 1 インクジェット用コート紙の性質

塗工顔料	バインダー	塗工層の厚さ μm	吸収の タイプ*	k_r mLm^{-2}	k_a $\text{mLm}^{-2}\text{sec}^{-1/2}$	ドット 真円性	平均 ドット径 μm	個々の ドット径 濃度	平均印刷 濃度	プリント スルー
$\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3^{**}$	デンブロン	12	I	18	8	1.23 ± 0.07	215 ± 5	0.594	0.252	0.05
$\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3^{**}$	デンブロン-SBR**	20	I	22	8	1.16 ± 0.06	218 ± 5	0.598	0.200	0.07
$\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3^{**}$	デンブロン	6	II	—	74	1.16 ± 0.06	242 ± 10	0.581	0.238	0.06
SiO_2	デンブロン-SBR** - PVA**	2層 10 μm づつ	I	20	10	1.16 ± 0.08	228 ± 8	0.606	0.210	0.03
$\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3^{**}$	デンブロン	5, 原紙に含まれる	II	—	85	1.12 ± 0.04	297 ± 12	0.530	0.313	0.03
$\text{SiO}_2\text{-BaSO}_4$	デンブロン	8	I	9	0	1.13 ± 0.04	314 ± 7	0.553	0.384	0.07
$\text{SiO}_2\text{-BaSO}_4$	タンパク	5, ポリエチレン塗工し た原紙	I	9	0	1.09 ± 0.02	321 ± 6	0.572	0.376	0.05

* Type I : コート層表面ポイドの飽和につづき基紙への遅い浸透

Type II : 速いぬれが起る。 k_a は大変高いが k_r は不明

** 成分は少量

表 2 サイズプレスコートおよび未コート用紙の性質

紙	塗料/フイラー 顔料	バインダー /サイジング	吸収の* タイプ	k_r mLm^{-2}	k_a $\text{mLm}^{-2}\text{sec}^{-1/2}$	ドット 真円性	平均 ドット径 μm	個々の ドット径 濃度	平均印刷 濃度	プリント スルー
サイズプレスコート										
	$\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$	デンブロン-PVA**	II	—	40	1.23 ± 0.14	289 ± 23	0.425	0.286	0.09
	$\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3^{**}$	デンブロン-PVA**	II	—	70	1.19 ± 0.08	327 ± 15	0.443	0.367	0.08
	クレー	デンブロン-タンパク**	II	—	70	1.17 ± 0.18	323 ± 16	0.447	0.321	0.06
	$\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3^{**}$	デンブロン	II	—	134	1.17 ± 0.06	304 ± 14	0.477	0.341	0.03
	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	デンブロン	I	7	5	1.49 ± 0.24	315 ± 26	0.449	0.358	0.05
未コート										
	タルク	デンブロン	II	—	56	1.26 ± 0.11	359 ± 17	0.437	0.450	0.11
	クレー	デンブロン	II	—	140	1.12 ± 0.09	327 ± 14	0.409	0.311	0.03
	クレー	デンブロン	I	10	17	1.47 ± 0.25	362 ± 24	0.439	0.419	0.05

* Type I : コート層表面ポイドの飽和につづき基紙への遅い浸透

Type II : 速いぬれが起る。 k_a は大変高いが k_r は不明

** 成分は少量

活性剤の影響について検討した。これらは既に門屋¹³⁾、山田¹⁴⁾のすぐれた総説で紹介されているのでその他の例について触れ、また筆者らの若干の実験結果について示す。

Lyne¹⁵⁾らは近年コンピュータのアウトプットとしてのインクジェット用紙が製造されているが、そのインクジェット適性と Bristow の吸水性との関係を報告している。

インクジェット適性の良好な紙は表 1, 2 に示したようにドットの真円性, 高いドット濃度, 低いプリントスルーを持つことが要求され, これに適合するのは厚いコロイダルシリカ層を持つ紙である。

図 21 に典型的なサイズ普通紙とクレーコート紙の吸収曲線を示した。普通紙はコート紙に比べて平滑度が劣るため, より大きな粗さ指数を示し, またサイズ性が強いためにぬれ時間が長くなる。コート紙のぬれ時間は用いられている接着剤, 顔料のぬれ性に影響される。

図 21 サイズ普通紙と LWC クレーコート紙の吸水曲線

吸収係数はコート紙の場合小さく, より大きな空孔径を持つ普通紙のほうが大きい。

したがって, コート紙は表面粗さが小さいが吸水性が悪いので, 普通紙は吸水性は良いものの表面粗さが大きくドット再現性が悪いために, いずれもインクジェット用紙としては適さない。図 22 にはシリカコート紙および界面活性剤処理した普通紙の吸収曲線を示した。

図 21 に示したものと異なりぬれ時間は明らかに出てこないが, これはシリカコートを施した紙では数ミリ秒で全コート層が飽和されてしまうためと考えら

図 22 インクジェット用紙の吸水量

タイプ I ではコート層が飽和した後基紙への吸水が起る。

タイプ II では速い吸水とその後に飽和が起る。

活性剤処理紙 タイプ II
シリカダブル塗工 } タイプ I
シリカのライトコート

れる。粗さ指数は通常紙表面の粗さを表わす指標であるが, シリカコート紙のような場合には塗工層の空げき容積を表わしている。したがって, より塗工層の厚いシリカダブルコート紙が大きな粗さ指数を持つ。液との接触時間が長くなるとサイズが利いた原紙層への浸透が始まり, これは図 22 で曲線がやや上向きになっている部分で示されている。これと同型の吸収特性が一部の市販インクジェット用紙に見られる (タイプ I)。この場合の吸収係数はシリカコート層への液体吸収速度を表わしていないことに注意する必要がある。

同じく図 22 に示した界面活性剤処理を施したボンド紙は初期の吸収速度が速く, 急激な吸収を示すが 400 ms 付近で飽和傾向となる。このタイプの吸収特性を有するインクジェット用紙も市販の一部に見られる (タイプ II), 液滴の吸収を十分にさせるためにタイプ I は粗さ指数を, またタイプ II は吸収係数を大きくしていることがうかがえる。

津野¹⁶⁾らはオフセット印刷における中性紙と酸性紙のインクセツ性, 乾燥性の違いはその空孔構造も一因すると推定している。

図 23, 24 に酸性紙とてん料率の異なる中性紙の Bristow 装置を用いた吸水, 吸油特性を示した。

水の浸透では吸収係数は中性紙間では差が無く酸性紙はやや低い。一方, 油の浸透では吸収係数は酸性紙

が最も低く、ついで中性紙（てん料率8%）、中性紙（てん料率25%）となっている。

吸油性の大きい中性紙は紙面上へのインク転移量も多いが、空孔径も大きいためにセット、乾燥性が速くなっていると考えられる。

筆者らはある種の市販コート板紙の吸水性を測定し図25に示す結果を得た。

市販製品は各様の吸水特性を示しており、塗料成分、原紙のサイズ性等により異なると思われる。

図26にはある種の洋紙の吸水特性を示した。

図23 酸性紙、中性紙への水転移量

図24 酸性紙、中性紙への油転移量

通常、洋紙のサイズ度試験はステキヒトサイズ度が一般的であるが米坪の影響を受け、また表裏差も顕著に表われないが、一方 Bristow 法では米坪による厚さの影響を受けず、また表裏差も明りょうに区別され

図25 市販コート板紙の吸水曲線

図26 洋紙の吸水特性

る、これはワイヤサイドからの微細繊維の脱落およびサイズ剤の留りが低いためにワイヤ面が吸水性に富んでいるためと思われる。

6. Bristow 法についての若干の問題点

Bristow 法の試験法制定の過程で試験規格委員会で若干問題となった諸点について触れてみたい。

6.1 液体接触時間およびヘッドボックス底部の試験片押付圧について

Bristow, Lyne らによれば液体接触時間はスリット幅を試験片移動速度で除した値としており、今回制定の J. TAPPI 規格もこれに従った。しかしながら Eklund⁽⁷⁾ は図 27 のごとくスリット幅にスリット後部側壁の厚さを加えた値(湿潤幅と称している)を試験片移動速度で除して算出すべきであるとしている。

図 27 アプリーケーターにおける湿潤幅
(図 29 の装置概要のアプリーケーターの拡大図)

また Eklund は液体にかかる圧力が紙・板紙への液体吸収に大きく影響すると論じているが、ヘッドボックス底部が試験片を押しつける圧力については Bristow と Lyne では若干異なっている。

Bristow が用いたヘッドボックスはスリット幅 1 mm, スリット長さ 10 mm であり、底部側壁の厚さはスリット幅方向が 1 mm, スリット長さ方向が 0.5 mm であり、押付圧を 2 kgf/cm^2 (0.196 MPa) のオーダーとしている。

一方 Lyne らはスリット幅 1 mm, スリット長さ 15 mm のヘッドボックスを用い押付圧を 0.1 MPa としている。底部側壁の厚さは Lyne らが用いたカナダの Noram Quality Control & Research Equipment Ltd. のものはスリット幅方向 1.1 mm, スリット長さ方向 1.4 mm となっている。

今回制定した J. TAPPI 試験方法では現在広く使われている Lyne らの用いたヘッドボックスの寸法、および押付圧を採用した。

なお、この押付圧の転移量への影響については Bikermam らが口の広さ $3.8 \text{ cm} \times 4.7 \text{ cm}$ のカップ(側壁の厚さ 0.35 cm) に液体を入れ、これを逆さにして試験片の上に伏せ、速度を種々変えて液体の紙への転移量を測定する実験において、カップを紙に押し付ける荷重を 0.7 kg (0.011 MPa に相当) から 5.5 kg (0.084 MPa に相当) の範囲で変えてみたが転移量に影響がなかったとしている。

6.2 粗さ指数, ぬれ時間, 吸収係数の求め方について

前述の如く Bristow 法で各種接触時間における転移量を測定すると 4.1 の項で示した(1), (2)式で表わされる関係となり、横軸に接触時間を平方根のスケールで目盛り、縦軸に転移量を等尺スケールで目盛ってグラフを描くと、(2)式に相当する傾斜部分はぬれ時間(T_w) が 0 でないかぎり厳密には直線とはならない。そこで三個の特性値(粗さ指数, ぬれ時間, 吸収係数)の求め方が問題となるが文献には詳しい説明はなされていない。図 28 は 4 種の試料について Bristow 法で水を用い測定した結果を示しているが、この例を用い筆者らが行っている三特性の求め方について次に説明する。

図 28 水系吸収曲線

粗さ指数 V_r は接触時間 T が短い領域で転移量 V がほぼ一定値をとる部分の平均値とする。

ぬれ時間 T_w はグラフ上で水平部分と傾斜部分の境界点であり、明らかにグラフから読みとれば問題はないが、試料によっては境界点が判然としない場合も多い。この場合には下記のように K_a との関連の中

で求める方法をとっている。

すなわち(2)式は $V - V_r = K_a \sqrt{T - T_w}$ とも表わせるので、グラフの傾斜部分に相当する $V - V_r$ と $\sqrt{T - T_w}$ のデータの組を使って算出するが、上記のように T_w がグラフから明らかに求められない場合には、 T_w 値を想定される範囲内で幾つか仮定し、この T_w の仮定値を使って $V - V_r$ と $\sqrt{T - T_w}$ の値を基に最小二乗法により吸収係数 K_a を求める。更に(2)式の変形式

$$T_w = T - \left(\frac{V - V_r}{K_a} \right)^2$$

に T , $V - V_r$ の値を代入し求めた K_a の値を使って T_w の値を算出し、この値と仮定値との差が最も小さいときの T_w 値を最も確からしい T_w とし、同時に K_a 値も定める。

以上の T_w と K_a の求め方はやや煩雑であるが Bristow の提唱した(2)式によっている点で意味があると考えられる。

しかし主として K_a のみを導き出したい場合には、グラフの傾斜部分を近似的に直線とみなし $V = A + B\sqrt{T}$ で表わせると仮定することにより最小二乗法で B 値を求め、これを近似的に K_a とすることも行っている。

表3は図28に示した4種の試験につき、2種の方法で K_a の値を求めた結果を示した。

表3 計算例の比較

試料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
定数				
粗さ指数 ml/m^2	11.1	6.1	8.7	8.6
ぬれ時間* ms	53	80	80	170
吸収係数* $ml/m^2 \cdot ms^{1/2}$	0.47	0.18	0.33	0.15
吸収係数** $ml/m^2 \cdot ms^{1/2}$	0.50	0.21	0.40	0.19

* 式 $V - V_r = K_a \sqrt{T - T_w}$ により求めた値

** 式 $V = A + B\sqrt{T}$ より B を求め近似的に K_a とした値

$V = A + B\sqrt{T}$ により求めた K_a 値は別法によるよりも値が大きくなる傾向にあるが、その差は特に大ではなく相対比較を行う場合は問題ないと考えられる。

7. Bristow 装置の発展

近年、印刷物のビジュアル化が進みコート紙分野の伸びが著しいが、このようなコート紙原紙への水吸収特性は塗工操業、塗工紙品質に多大な影響をおよぼすと考えられる。

Bristow 装置は短時間での液体吸収挙動の測定に適

するが、しかし加圧下での浸透およびオンコーターを想定した紙面温度が高い状態での浸透を測定することは難しい。

これに対し Eklund¹⁷⁾ は図29に示すような装置を考案し、液体の温度、圧力を種々変えて測定することを可能にした。

1. バッキングロール
2. アプリケーター
(z = 壁 厚)
(b = すき間)
3. ピュレット
4. リザーバー
5. リザーバー
6. 三方弁

図29 吸水量測定装置の概要

バッキングロールの回転速度は紙との接触時間が0.001~20秒になるよう調節できる。アプリケーターはバッキングロールを加圧しており、アプリケーター内には電熱装置が施され、かくはん子も付属している。紙への水の転移量はピュレット内の気泡の移動で測定される。Bristow 装置では転移した液体の軌跡のエンドポイントが明確になりにくい、本装置はエンドポイントの決定が容易であるとしている。

水の吸収に及ぼす水温の影響を図30に示す。

明らかに温度が高いほど吸収速度は大となるが Lucas-Washburn 式に従えば、液温上昇により液体の粘度は下がる一方、表面張力も下がるため、浸透速

図30 中質塗工原紙 52g/m² における液温の吸水性におよぼす影響

図 31 塗工原紙 52 g/m² における水の圧力浸透

度への影響は相殺されるが、水の浸透に先立ち水蒸気が繊維表面に拡散し、水と紙の接触角が下がると考えるとこの現象は説明できるとしている。

水の吸収に及ぼす圧力の影響を図 31 に示す。

無圧下では吸収量は時間の平方根に対し直線関係であったものが、加圧下では放物線になり、圧力が加わるにつれ吸収量が増大することを示している。

このように Eklund の装置は Bristow 装置を更に発展させたものとして注目される。

7. 終 り に

この度、J. TAPPI にて Bristow 法が規格化されるにあたり、その経緯を述べ、関連文献の紹介、Bristow 法に関する若干の問題点等について触れた。

前述のごとく Bristow 法は短時間における液体吸収挙動を測定することが可能である点に特徴があるが、問題点もあり今後も改良が加えられ発展していくことと思われる。

J. TAPPI の“紙および板紙の液体吸収性試験法 (Bristow)” 法および本報がいささかでもお役に立てれば幸いである。

参考文献

- 1) W. A. Wink and J. A. Van den Akker : Tappi 40(7), 528 (1957)
- 2) R. H. Bromley : Tappi 47(2), 121 (1964)
- 3) A. J. W. Sweerman : Tappi 44(7), 172A (1961)
- 4) C. V. Hawkes and T. Bedford : PATRA, Lab. Report 51, (1963)
- 5) J. J. Bikerman and W. Whitney : Tappi 46 (11), 689 (1963)
- 6) A. Rosen and G. A. Hemstock : Tappi 50(1), 7 (1967)
- 7) J. A. Bristow : Svensk Papperstidn. 70(19), 623 (1967)
- 8) E. Daub, H. Sindel and L. Götsching : Das Papier 40(6), 250 (1986)
- 9) U. Höke and E. Daub : Das Papier 40(10A), V76 (1986)
- 10) M. B. Lyne and J. S. Aspler : Tappi J. 65(12), 98 (1982)
- 11) J. S. Aspler, S. Davis and M. B. Lyne : Tappi J. 67(9), 128 (1984)
- 12) J. S. Aspler and M. B. Lyne : Tappi J. 67(10), 96 (1984)
- 13) 門屋 卓 : 紙パ技協誌 38(7), 717 (1984)
- 14) 山田 博 : 紙パ技協誌 39(11), 1021 (1985)
- 15) M. B. Lyne and J. S. Aspler : Tappi J. 68(5), 106 (1985)
- 16) 津野誠一, 佐藤 勤, 小林耕作 : 日本印刷学会論文 22(3), 143 (1985)
- 17) D. E. Eklund : 1986 TAPPI Coating Conference Proceedings, 1-5