研 究 報 文

紙の動的ぬれの測定について（その3）^{*1)}東京農工大学農学部 越智 隆^{*2)}, 岡山 隆之, 大江礼三郎Measurement on Dynamic Wettability
of Paper Surface. Part 3Takashi Ochi, Takayuki Okayama and Raysabro Oye
Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture & Technology

Dynamic wettability of paper has been investigated by measuring contact angle on paper in minute time by means of the apparatus reported in the previous papers and following results were obtained.

Contact angles of water on handsheets and pulp tablets had differences and changed with time, however, no change could be observed on the above specimens after metal coating. This implied surface roughness had little influence on the dynamic contact angle.

Moisture regain had considerable effects on dynamic contact angle in minute time and initial liquid absorption rates. In case of the paper specimen conditioned in 93% relative humidity, water could be absorbed within 100 ms and specimens conditioned in 65 and 24% were slow. Surface tension and viscosity of liquid also effected on dynamic contact angle, however, surface tension had no influence on liquid spreading.

Keywords : Wettability, Contact angle, TMP Critical surface tension,
Surface roughness

1. 緒 言

製紙、加工工程での高速化やインクジェットプリンタなどの発達に伴い、微小時間で紙への液体の浸透に関するメカニズムを知ることが重要になってきている。

数多くの研究がなされているが、最近その1つである Bristow の装置を用いた試験法が、ブリストー法として J. TAPPI に制定された^{1),2)}。

紙への液体の浸透性を考えるときには、紙表面におけるぬれは重要な因子であり、その尺度として接触角が多くの場合用いられる。

筆者らは、ストロボスコープを用いた液滴連続撮影装置を考案し、紙表面での液体の動的接触角の測定を行い報告した^{3),4)}。その結果、接触角を 10 ms あるいは 1 ms 毎に再現性良く測定することが可能となり、またインクジェット用紙間の微小時間における挙動の違いや、パルプ繊維の急速老化処理が接触角の減少を抑制するなどの知見を得た。

本報告では表面粗さの異なる試料を用い、また滴下する液体の表面張力、紙試料の平衡含水率などを変化させて測定を行い、微小時間における紙への液体の転移性に検討を加えた。

2. 実 験

2.1 液滴の動的接触角および体積測定

動的接触角の測定は、前報^{3),4)}と同様な装置を組み立て、10 ms 毎あるいは 1 ms 毎に連続撮影を行い、得

*1) 本報告の一部は繊維学会昭和 62 年度年次大会研究発表会 (1987 年 6 月, 東京) において発表した。

*2) 現在、十條製紙(株)勿来工場

られた連続写真から液滴の接触角および大きさを求めた。

液滴の体積も前報⁹⁾と同様に、パーソナルコンピュータに接続したデジタイザを用いて測定した。ポリエチレンフィルムおよびガラス表面に液滴を滴下し、蒸発による体積変化の影響は無視できることを確認した。

2.2 試料の表面粗さ測定

小坂研究所製三次元粗さ測定器 SE-3 AK 型を用いて試料の三次元表面粗さ図を求めた。なお、測定条件は X 軸 50 倍、Y 軸テーブルピッチ 0.005 mm、シフト量 1 mm、Z 軸 200 倍、測定範囲 $X \times Y = 4 \times 0.8$ mm、測定速度 0.1 mm/s、カットオフ値 0.8 mm とした。

2.3 試料

紙試料は N・BKP および TMP の手すきシート (N・BKP は PFI ミルで 350 ml C.s.f に叩解し、TMP は実験室用標準ビータで 160 ml C.s.f. までに叩解した。)、N・BKP および TMP 圧縮試験片 (タブレット) を使用した。

タブレットは、乾燥パルプを 10 メッシュの金網にこすりつけて解繊し、IR 測定用錠剤成形器にその繊維を入れて、150 kg/cm² の圧力で 5 分間圧縮し作製した。これにより、手すきシートと表面の化学的性質は同じで粗さの違う試料を得ることができた。

紙試料の調湿は飽和塩溶液を用い、循環式可変恒湿器中で温度 20°C、相対湿度 24% および 93% 雰囲気中で行い、65% のものと比較した。紙の平衡含水率は、N・BKP シートで相対湿度の低い順から 4.2、7.5、10.9%、TMP シートでは 5.6、10.4、13.5% であった。

滴下液体としては純水 (逆浸透処理水)、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコール、純水とエチルアルコールの容量比 9:1 および 7:3 の混合液体、重量で 0.5、2.0、4.5% のブチルアルコール水溶液を使用した。

3. 結果および考察

紙表面は構造的、化学的に不均質であり、また未サイジング紙などでは液体の浸透が速い。紙表面におけるぬれや液体の浸透は、紙組成の不均質性、紙の水分含有量、紙表面の粗さ、経過時間などの要因に大きく左右されると考えられる。

固体表面での静的接触角の場合、Wenzel の式 $r \cos \theta = \cos \theta'$ (r は見かけの表面積 A_a と真の表面積 A_r の比を示し $r \geq 1$ である。 θ は真の接触角、 θ' は粗面上の

接触角を示す。) より真の接触角が 90° より小さければ表面が粗くなると見かけの接触角は減少し、真の接触角が 90° より大きければ、この逆となることが知られている⁵⁾。

そこで本実験では、紙の表面粗さが微小時間における動的接触角に与える影響を知るために、N・BKP と TMP の手すきシート、N・BKP と TMP のタブレット、および N・BKP シートとタブレットに真空蒸着装置を用い、金を 300 Å 蒸着したものについて測定を行った。

図 1 に蒸着 N・BKP シート(a)、蒸着タブレット(b)の三次元表面粗さ図を示した。シートとタブレットの蒸着表面を比べると、蒸着シートの方がより粗いことが認められた。

図 2 に 1 ms 毎の蒸着表面における純水の接触角の経時変化、図 3 に液滴の幅の経時変化を示した。シートおよびタブレットの蒸着表面上において、接触角と幅の経時変化にはほとんど差がないことが認められた。以上の結果から、紙表面の粗さは微小時間の動的接触

Fig.1 Three dimensional surface roughness (N・BKP, (a) Metalized handsheet, (b) Metalized tablet)

Fig. 2 Effect of surface roughness on contact angle variations
(N・BKP, ○ Metalized handsheet, ● Metalized tablet)

Fig. 3 Effect of surface roughness on base diameter variations
(N・BKP, ○ Metalized handsheet, ● Metalized tablet)

角に影響を与えないと考えられる。

図4に蒸着処理を行っていないN・BKPシート(a)、タブレット(b)の三次元表面粗さ図を示した。図1(a)の蒸着シート表面より未蒸着シート表面はやや平滑であるが、シートとタブレットの表面粗さにはかなりの差があり、タブレットがより平滑になっている。

図5にはTMPシート(a)およびTMPタブレット(b)の三次元表面粗さ図を示した。TMPシートは図4(a)のN・BKPシートに比べ、特に深さ方向に粗いことが観察できる。この場合もタブレットはシートに比べかなり平滑である。

Fig. 4 Three dimensional surface roughness
((a) N・BKP handsheet, (b) N・BKP tablet)

図6には1 ms毎のシートおよびタブレット表面上における純水の接触角の経時変化を示した。(a)はN・BKP, (b)はTMPの場合である。シートとタブレットの経時変化には明らかな差がみられ、タブレット表面における接触角はシートの場合よりも大きい。またその差はTMPの場合より、N・BKPの方が顕著である。

図7は図6に示した試料における1 ms毎の液滴幅の経時変化を示したものである。液滴の幅の増加がタブレットでは抑制されていることがわかる。

紙のような多孔性物質での液体の接触角の経時変化は、液滴が表面を水平方向に広がる速度と、液体が紙内部に浸透する速度によって影響される。連続写真から液滴の体積をデジタイザを用いて測定したが、シートおよびタブレット間には体積減少傾向(吸収性)に差は認められなかった。シートとタブレットの液体吸収性には差がなく、また表面粗さも微小時間の動的接触角に影響を与えないので、このシートとタブレット間にみられる差は、主に液滴の幅方向の広がり方に起

Fig. 5 Three dimensional surface roughness
(a) TMP handsheet, (b) TMP tablet)

因していると考えられる。

Clark⁶⁾の仮説によると、セルロース繊維表面には分子の末端が表面より突出し、フィブリル状に起毛したように(図8)なっていると考えられる。一方、溶解パルプなどではこの分子フィブリルが少ないと考えられ、この分子フィブリルがパルプ繊維の凝集力に大きく関係するとしている。

筆者らは水滴滴下直後に、試料表面上記の親水性分子フィブリルの存在を考え、この分子フィブリルの毛細管作用により、純水の液滴が拡がり易く考えた。一方、未叩解のタブレットの繊維には親水性分子フィブリルの数が少なく、さらに作製時の圧縮によって分子フィブリルが繊維表面に密着されるため、タブレット上における液滴の拡がりシート試料表面よりも小さい。水よりも極性の小さいブチルアルコールを滴下液体とした実験では、液滴の挙動はシートとタブレット上で差が見られなかった。これは上記の推論で理解できる。また、TMPにおいてシートとタブレットの差が小さくなるのは、N・BKPに比べリグニ

Fig. 6 Contact angle variations on handsheets and tablets
(a) N・BKP, (b) TMP, ○ Handsheet, ● Tablet)

ン、樹脂分など疎水性成分が多く、親水性分子フィブリルによる効果が小さくなるためである。

紙試料の平衡含水率が微小時間における動的接触角におよぼす影響を知るために、試料を循環式調湿器で調湿し、標準条件(65% RH)のものと比較した。

滴下液体を純水とした1 ms毎32 msまでの測定から、N・BKPシートでは平衡含水率の影響はみられなかった。一方、TMPシートでは差がみられ、平衡含水率が大きくなると接触角が小さく、すなわちぬれ易くなることが認められた。TMPでは疎水性成分の効果が調湿による水分子の増減で影響を受けるために、ぬれ易さが変化し、N・BKPではその効果がなく、もともとぬれ易いために水分子の影響が小さく、30 ms付近までの極く微小な時間では差が認められない。

図9に24, 65, 93%RH雰囲気中で測定したN・BKP

Fig. 7 Base diameter variations on handsheets and tablets
((a) N·BKP, (b) TMP, ○ Handsheet, ● Tablet)

Fig. 8 Models of sample surface

シート(a), TMP シート(b)の接触角の経時変化を示した。N·BKP シートは24%の調湿条件での接触角の経時変化が、93%や65%の場合に比べ大きく抑制されることが知られた。しかし93%と65%の調湿における測定の間には比較的差が見られなかった。TMP シートは疎水性成分が多いためN·BKP シートに比べぬれ難いと考えられ、24%で調湿後、50 ms 付近までは標準条件のものと差は認められないが、それ以降は接触角

Fig. 9 Effect of moisture content on contact angle variations
((a) N·BKP, (b) TMP, ○ 24%RH, ● 65%RH, △ 93%RH)

の経時変化が抑制された。93%の調湿後、接触角の経時変化は加速されたが、24%で調湿したN·BKP シートの接触角よりもその値は大きく、ぬれ難いことが認められた。

さらに、連続写真撮影によって体積変化を測定した結果を図10に示す。N·BKP, TMP 両試料について、24%と標準条件において調湿した試料の間では、大きな差はなく緩やかな体積減少傾向が認められた。93%の調湿では標準条件のものと異なり、100 ms 付近までに急激な体積減少が生じる。100 ms 以後は緩やかな減少傾向を示すが、TMP ではN·BKP よりその減少傾向が大きいことが認められ、接触角の経時変化の挙動と良く対応した。このことから、93%で調湿された試料は、100 ms 付近までに純水が急激に浸透して、液滴直下の紙の表層がほぼ飽水状態に達し、その後は浸透速度が遅くなると考えられる。体積減少が緩

Fig. 10 Effect of moisture content on drop volume variations

((a) N·BKP, (b) TMP, ○ 24%RH, ● 65%RH, △ 93%RH)

やかになった後のN・BKPとTMPのシートの挙動の差は試料の密度(N・BKPは0.73, TMPは0.50)による吸収能の差によると考えられる。一方, 24%で調湿した両試料は標準条件のものと差は認められず, 緩やかな体積減少傾向を示した。

Eklund⁷⁾によれば圧力をかけない状態での水の浸透速さは, 気体相の水分子の繊維表面への吸着によって支配される。このことから考えると93%RHの調湿では, 多孔システムである紙の繊維表面に十分に水分子が吸着しているために, 繊維表面をぬらすに必要なタイムラグがなく, 素早く浸透が起こり, 24%, 65%ではまだ気体水分子の吸着が不十分なために素早い浸透が起こらない。また, 一旦ぬれてしまうとN・BKPよりTMPのほうが吸収性が高い。

紙表面を液体でぬらす, あるいは液体を浸透させることは水に限らない。たとえば, インクジェットプリンタに用いられるインクでは, より良い像を得るため

Table 1 Surface tension and viscosity of selected liquids (20°C)

Liquid	Surface tension (dyne/cm)	Coefficient of viscosity (η /mPas)
Water	72.8	1.00
Ethyl alcohol	25.7	1.20
Propyl alcohol	26.8	2.20
Butyl alcohol	29.0	2.95
Ethylene glycol	52.0	19.90
Water-ethyl alcohol (9:1)	51.3	—
Water-ethyl alcohol (7:3)	36.1	—

Fig. 11 Contact angle variations of water-ethyl alcohol mixtures on handsheets

((a) N·BKP, (b) TMP, ○ Water, ● Water-ethyl alcohol=9:1, △ Water-ethyl alcohol=7:3, ▲ Ethyl alcohol)

に種々の粘度、表面張力の液体が研究されている⁸⁾。

本実験でも表面張力および粘度の違う液体を用いて、微小時間の動的接触角の測定を行った。供試液体の表面張力、粘性率の文献値^{9),10)}を表1に示した。

図11に滴下液体として、純水、純水・エチルアルコール(容量比9:1および7:3)、エチルアルコールを用いた1 ms毎の測定結果を示した。N・BKPシート(a)では純水と9:1混液はほぼ同じような接触角の経時変化を示したが、純水を除いた液体を比較すると、表面張力の大きい液体による接触角の減少が遅れることを認めた。TMPシート(b)ではこの差が明瞭に観察された。エチルアルコールの接触角の経時変化はN・BKP, TMPについてほぼ同じ傾向を示した。純水、純水・エチルアルコール混液はN・BKPよりもTMPでより大きな接触角を示した。TMPで明瞭に差が認められたのは、表面張力が大きくなったことと、水が増すことによる疎水性成分の影響の両作用によるものと考えられる。以上のことから、液体の表面張力が大きくなると、接触角の減少速度が小さくなることが認められた。

しかし、異なる液体を滴下してぬれの比較をする場合、ぬれの尺度として、湿潤張力 A ($A = \gamma_L \cos \theta$, γ_L : 液体の表面張力, θ : 接触角) を用いる必要がある。そこで、20 ms 時の接触角 θ を用いて A の比較を行ったが、ぬれ易さに関しては液体の表面張力の影響は認められなかった。

図12には種々の液体の接触角の経時変化を示した。エチレングリコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールを比較すると、22 ms 付近までは表面張力の順に接触角が大きく、それ以後はほぼ同じ値を示した。またN・BKP, TMPシート間ではエチレングリコールの接触角が最大であった。エチレングリコールは純水・エチルアルコール(9:1)とほぼ等しい表面張力を持つが、粘度にはかなりの差がある。9:1の混液は純水とほぼ同じ接触角の経時変化を示した。図11(a)との比較から液体の粘度は接触角の経時変化に影響すると考えられる。

一般に固体の表面張力は固体表面のぬれに大きな影響があるとされている。これを測定する方法としては、表面張力の異なる液体を同一固体表面に滴下し、平衡接触角の余弦と液体の表面張力から、固体の臨界表面張力 γ_c を求める Zisman の方法¹¹⁾が知られている。

表面張力が 29 dyne/cm のブチルアルコールと 72.8 dyne/cm の水を用い、約 10 dyne/cm 間隔で表面張力の異なる液体を調製し¹²⁾、一定時間後における接触角を平衡状態にあるものと仮定し、紙の臨界表面張

Fig.12 Contact angle variations of selected liquids on handseets
(a) N・BKP, (b) TMP, ○ Water, ● Ethyl alcohol, □ Propyl alcohol, ■ Butyl alcohol, △ Ethylene glycol)

Table 2 Critical surface tension of various samples (dyne/cm)

Sample	10 ms	20 ms	30 ms
N・BKP tablet	11.4	14.7	15.1
TMP handsheet	16.6	23.6	23.5
TMP tablet	18.9	22.0	22.8

力を求めた。

結果を図13, 表2に示した。図13において時間の経過に伴って直線の傾きが、特にN・BKPタブレットで小さくなるのは、高表面張力の液体の $\cos \theta$ の値が時間とともに低表面張力の液体の $\cos \theta$ の値より大きく変化するためである。

Fig. 13 Zisman plot of handsets and tablets

((a) at 10 ms, (b) at 20 ms, (c) at 30 ms, ○——TMP sheets, ●----TMP tablet, △—·—N·BKP tablet)

表2に各時間での紙の臨界表面張力 γ_c を示した。10 ms より 20 ms 時での γ_c が大きくなり、よりぬれ易い表面になっていることがわかる。20 ms と 30 ms 時では γ_c はほぼ同じ値であって、接触角が経時的に大きく変化していないことになる。

4. 結 論

ストロボスコープを用いた液滴連続撮影装置で、滴下液体、あるいは紙試料の条件を変えて測定を行い、微小時間における紙への液体の転移性について検討し、以下の結果を得た。

(1) シートおよびタブレット状試料について、純水の動的接触角の経時変化には相違が認められたが、金属蒸着後の両試料については相違が認められなかった。従って、紙の表面粗さは動的接触角にほとんど影響しないと考えられた。

(2) 紙の平衡含水率は微小時間の動的接触角および吸収性に影響を与える。93% RH 雰囲気中で調湿すると、100 ms 以内に純水の浸透が起こるが、24, 65% RH の調湿によっては、このことは認められなかった。

(3) 液体の表面張力および粘度は微小時間の動的接触角に影響を与える。しかし、液体の表面張力はぬれ易さには影響しないことが認められた。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金（一般研究(B), 課題番号 61470137, 研究代表者大江礼三郎) による。

引用文献

- 1) 佐藤 勤, 金子正一郎: 紙パ技協誌, 41 (8) 675 (1987)
- 2) J. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 51-87 (1987)
- 3) 岡山隆之, 木村重昭, 大江礼三郎: 紙パ技協誌, 39 (12) 1157 (1985)
- 4) 岡山隆之, 越智 隆, 大江礼三郎: 紙パ技協誌, 41 (6) 515 (1987)
- 5) 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.94 丸善 (1977)
- 6) Clark, J. d'A: "Pulp Technology & Treatment for Paper", p.151 Miller Freeman Pub., Sa. Franc. (1978)
- 7) Ekulund, D. E., Salminen, P. J.: Tappi J. 69 (9) 116 (1986)
- 8) 太田徳也: 電子写真学会誌 24 (4) 354 (1985)
- 9) 日本化学会編: 改訂 3 版「化学便覧基礎編 II」p. II 42, p. II 79 丸善 (1984)
- 10) 山田 博: 紙パ技協誌, 40 (9) 819 (1986)
- 11) Zisman, W. A.: "Contact Angle, Wettability, and Adhesion", Adv. Chem. Ser. 43 p.1, American Chemical Soc., Washington D. C. (1964)
- 12) Swanson, J. W., Becher, J. J.: Tappi J. 49 (5) 198 (1966)

(受理 62.10.19)