走査吸液測定による紙の吸液特性の解析 (第2報) 紙の表面平滑性と表裏差

東京大学大学院農学生命科学研究科 片岡裕司, 空閑重則, 尾鍋史彦

Analysis of Liquid Absorptivity of Paper by Dynamic Scanning Absorptometry Part II. Correlation with Smoothness and Two-Sidedness of Paper

Hiroshi Kataoka, Shigenori Kuga and Fumihiko Onabe
Department of Biomaterials Science, Graduate School of Agriculture
and Life Sciences, The University of Tokyo

Influence of surface roughness of paper on its liquid absorption behavior was studied by dynamic scanning absorptometry (DSA). Commercial wood-free and newsprint papers showed small but definite differences in water absorptivity between top side and bottom side, apparently due to the difference in surface roughness. Laboratory handsheets with surface roughness modified by combinations of various wet press conditions and drying methods showed significant variations in roughness index and absorption coefficient. Handsheets with widely differing roughness prepared by wet-pressing against sand papers of various grades gave roughness index values corresponding to the sand paper grade used. There is positive correlations between the roughness index and the absorption coefficient for water, showing that surface roughness itself is a controlling factor for absorptivity; the relation, however, depends on the level of sizing. Roughness index with linseed oil as test liquid showed more direct dependence on surface roughness than with water. Absorptivity of linseed oil, on the other hand, did not depend on surface roughness. Roughness index values from DSA measurement showed a universal correlation with the air-leak type smoothness (Oken Smoothness) for a wide range of roughness.

1. はじめに

紙表面の平滑性は印刷品質, 触感, 摩擦等に影響を及ぼす重要な因子である。走査吸液型の試験 (プリスト一法) では, 接触時間の平方根に対する吸液量のプロットで時間をゼロに外挿した Y 切片が有限の正の値を取る。これが紙表面の凹凸を液体が満たすために転移する量を表わしていることは, 従来の研究によって確立されている^{1,2)}。したがってこの測定を紙の平滑性の試験として利用することができるはずである。しかし従来はこの試験が非常に手間のかかる方法で行

なわれていたため, そのようなデータの報告例は少数に止まっている。

最近開発された動的走査吸液計 (Dynamic Scanning Absorptometer, 以下 DSA)^{3,4)} は 1 つの吸液曲線 (データ数 10~23) を数分の測定で求めることができるため, 粗さ指数の測定も簡単に行なえる。本研究ではいくつかの市販紙, およびウェットプレスと乾燥の条件を様々に変え, またプレス時にサンドペーパーを押し当てることにより表面粗さを変えた手抄き紙について吸液測定を行ない, 粗さ指数と空気漏洩式の平滑度試験値との相関を調べた。また非膨潤性の液体

としてアamani油を用いて吸液試験を行ない、水の場合と比較した。

2. 実 験

(1) 紙 試 料

広葉樹材漂白クラフトパルプ (PFI ミルで6,000回叩解。470 CSF) から坪量 60 g/m^2 、2種類のサイズ度 (強化ロジンを対パルプ 0.25%および1.0%添加。アラムはいずれも対パルプ 2.5%添加) の手抄き紙を調製した。この試料のウェットプレス時に、紙の下面 (ワイヤ側) を (i) 常法通りプレートに当てたもの、(ii) ろ紙 (アドバンテック定性ろ紙 No.2) を当てたもの、および (iii) #1000, #600, #320 の耐水サンドペーパー (番号が大きいほど細かい) を表面に押し当てたもの、を調製した。ウェットプレス後の試料はプレート (またはろ紙、またはサンドペーパー) を当てたままでリング固定による緊張乾燥、または加熱ドラムによる乾燥を行なった。王研平滑度と粗さ指数の関係の検討においては、上記の手抄き市販紙試料として新聞用紙、上質紙、中質紙などを用いた。

(2) 試験液体

脱イオン水およびアamani油

(3) 走査吸液測定

動的走査吸液計³⁾ (Dynamic Scanning Absorptometer, DSA。協和精工 KM-350 D 型) を用い、走査方向 1 mm、横方向 5 mm のスリットから液を供給して測定した。測定は同一条件で 3 回ずつ繰り返して平均を取った。粗さ指数は、ミリ秒で表わした接触時間の平方根に対する吸水曲線 (ブリストープロット) で短時間側の直線部 (最小二乗法による) を外挿した時の Y 切片の値を採った。

(4) 王研式平滑度 (J. TAPPI No.5-B)

王研式平滑度試験器 (旭精工機製) を用いて標準条件で測定した。

3. 結果と考察

3.1 市販紙の表裏差

市販上質紙および新聞用紙のいずれにおいても、表裏の吸水挙動に小さいながらも有意の差が現われた (図 1, 2)。上質紙では短時間側で吸水曲線はほぼ水平になっており、「濡れ時間」の挙動を示すが、新聞用紙では変化がなだらかで、転移点は不明瞭である。このように濡れ時間という考え方が正しいかどうかについては依然として議論の余地があるが、強サイズ紙で試験液が水の場合に初期の吸収速度が遅いということは間違いのない事実であって、吸液曲線に明確な折

Fig.1 Water absorption curves of commercial wood-free paper. Stoeckigt sizing degree, 28.6 s; Oken Smoothness, 36.7 s (wire side) and 45.8 s (felt side). Both sides show wetting delays of ca. 100 ms.

Fig.2 Water absorption curves of a newsprint. Stoeckigt sizing degree, 0(+) s; Oken Smoothness, 68.0 s (wire side) and 55.4 s (felt side).

れ曲がりが生じる場合にはこれを濡れ時間という概念で表わすことは便利な方法である。強サイズである上質紙では濡れ時間は裏表とも約 100 ms である。しかし弱サイズの新聞用紙では 4 ms 以下まで測定しても吸液曲線は水平にならず、濡れ時間を定義することはできない。

市販上質紙、新聞用紙のいずれにおいてもワイヤ面の方が粗さ指数、吸収係数の両方が 10-20% 大きい。これは王研式平滑度 (フェルト面/ワイヤ面について、上質紙 45.8 s/36.7 s; 新聞用紙 68.0 s/55.4 s) で示される粗さの傾向と一致している。Bristow は粗さ指数と濡れ時間の間に一定の相関 ($R=0.72$) が見られ

るとしている¹⁾。つまり「粗い表面の方が液体吸収が速い」という傾向がある。

この理由として考えられることは、短時間の吸収においては粗い表面の方が実効的な接触面積が大きいという点である。もう一つの因子として、抄紙の過程で微細繊維や填料がフェルト面の方で多くなっており、これらにサイズ剤が補足されやすいためにフェルト面のサイズ度が高くなっているという可能性がある。

3.2 手抄き紙でのウェットプレスおよび乾燥条件の影響と表裏差

2種類のプレス（下面に金属プレートあるいはろ紙を当てる）、および2種類の乾燥法（リング固定での室温乾燥あるいはドラム乾燥機での加熱乾燥）を行なった4種類の手抄きシートを調製した（表1）。これら4種（Plate-Ring [P-R], Plate-Dryer [P-D], Felt-Ring [F-R], Felt-Dryer [F-D]）の表裏面8種のうちP-Rのプレート接触面（P-R, plate side）、P-Dのドラム接触面（P-D, drum side）、F-Rの開放面（F-R, free side）、F-Rのプレート接触面（F-R,

plate side）、F-Dのドラム接触面（F-D, drum side）、F-Dのフェルト接触面（F-D, felt side）の6種類について走査吸液測定を行なった（図3）。

ウェットプレス時に両面にろ紙を当てたもの（F-…の試料）で、リング乾燥試料、ドラム乾燥試料ともに、粗さ指数、吸収係数（曲線の勾配）の両方について表裏差はほとんどない。これはウェットプレス時の条件が表裏で対称的になっているためである。またリング乾燥とドライヤー乾燥を比べると粗さ指数はいずれも17-18 ml/m²で差がなく、これは王研平滑度の結果とも一致している（表1）。しかし400 ms（平方根値で20）以上の領域での吸水速度を見るとリング乾燥のものの方が顕著に大きい。これら二種の試料では拘束条件と温度条件の両方が異なっているので解釈が難しいが、表1において密度はリング乾燥物のほうが大きいので、繊維間空隙の大きさの違いでは説明できない。熱処理の有無によりサイズ効果の発現に違いが生じた可能性がある。

プレートを当ててウェットプレスし、リングまたはドライヤーで乾燥した手抄き紙のプレートまたはドラムに接触した面は、両面をろ紙でウェットプレスした試料よりも小さな粗さ指数を示し、とくにリング乾燥の場合に小さい。プレートでプレスした面は平滑度が高いことは当然であるが、乾燥時にプレートを外してドライヤーを用いたもの（プレート側の面をドラムに当てた）の平滑度がリング乾燥のものに比べかなり下がっていることから、乾燥時にある程度の収縮が起こり表面に凹凸が生じていると考えられる。また吸収係数においても上質紙・新聞用紙の場合と同様、粗い表面の方が吸収が速いという傾向が出ている。

3.3 サンドペーパーでプレス処理した手抄き紙

Bristow は粗さ指数8-23 ml/m²の紙でBentsen平滑度（王研式と類似した空気漏洩法）との間に高い直線的相関（R=-0.92）を見出している¹⁾。ここでは表面状態をさらに極端にし、ウェットプレス時にサンドペーパーを押して、そのままリング固定で乾燥することで表面粗さを変えた手抄き紙を調製して、粗

Fig.3 Water absorption curves of handsheets with the surface modified by pressing material (plate or filter paper) and drying method (ring-fixing or drum heater).

Table 1 Handsheets with various wet-pressing and drying conditions

Designation	Wire-side condition	Drying method	Oken Smoothness, s		Density, g/cm ³
			Felt side	Wire side	
R-R	metal plate	ring-fixed	5.5	32.7	0.69
P-D	metal plate	drum heater	3.7	22.0	0.66
F-R	filter paper	ring-fixed	4.1	4.0	0.64
F-D	filter paper	drum heater	2.8	2.7	0.60

Table 2 Sandpaper-pressed handsheets

Rosin amount	Sandpaper number	Oken Smoothness s	Thickness μm	Density g/cm^3	Stoeckigt s	Roughness Index ml/m^2 (water)	Roughness Index ml/m^2 (oil)
0.25%	Plate	40.4	91.1	0.66	10.3	—	—
	#1000	9.5	97.0	0.62	10.1	—	—
	#600	6.3	98.0	0.61	10.3	—	—
	#320	4.1	104.2	0.58	10.2	—	—
1.00%	Plate	43.7	90.6	0.66	22.4	3.5	9.0
	#1000	8.2	98.3	0.61	22.2	10.0	12.0
	#600	6.2	99.7	0.60	22.7	11.5	16.0
	#320	3.7	104.0	0.58	20.6	13.0	20.0

Fig.4 Water absorption curves of handsheets with the surface modified by pressing against sand papers. Bleached hardwood kraft pulp with 0.25% rosin added (dry pulp basis). Stoeckigt sizing degree, 10.3 s (plate); 10.2 s (#320); 10.3 s (#600); 10.1 s (#1000).

Fig.5 Same as in Fig.4 but with 1.0% rosin added. Stoeckigt sizing degree, 22.4 s (plate); 20.6 s (#320); 22.7 s (#600); 22.2 s (#1000).

さ指数と王研平滑度の関係を調べた。封乾燥パルプでロジンを0.25%および1.0%添加した紙での結果を表2および図4, 5に示す。

弱サイズの条件（ロジン0.25%添加）ではプレート当たりの試料とサンドペーパーを当たった試料の差は顕著であるが、用いたサンドペーパーの種類による違いは粗さ指数、吸収係数ともわずかである（図4）。これに対し、王研平滑度はサンドペーパーの粗さの順になっている（表2）。すなわち、弱サイズ紙では水の浸透が非常に速いためサンドペーパーで付いた凹凸が繊維の膨潤により瞬時に崩れるために、吸液測定で

は微妙な違いは検出されなかったものと思われる。なお、ステキヒトサイズ度はプレートを当てたものも含めすべての試料で10.1-10.3 sの範囲にあるので、走査吸液挙動の違いは表面付近の現象での違いを鋭敏に示していることが分かる。

強サイズの試料（ロジン1.0%添加）の場合もステキヒトサイズ度にはほとんど差がないが、粗さ指数と吸収係数はサンドペーパーの粗さにより系統的に変化する（図5）。王研式平滑度も目の細かさの順になっている（王研式平滑度と粗さ指数の定量的相関については後述）。

このような挙動の要因を調べるため、同じ試料（1%ロジン添加）について無極性液体（アamani油）の吸収挙動を調べた（図6）。この場合には水の場合と

Fig.6 Linseed oil absorption curves of hand-sheets same as in Fig.5 (1.0% rosin).

異なり粗さ指数は系統的に変化しているが、吸収係数はサンドペーパーの番手と無関係に一定値を示している。すなわちアマニ油では表面粗さが内部への浸透挙動に影響を及ぼさない。また水の場合と異なり最短時間の領域（約 25 ms）から一定の傾斜を持ち、濡れ時間の挙動はまったくない。図 5, 6 において左側の直線部を時間ゼロに外挿した値を粗さ指数として求めた結果を表 2 に示す。このように水と油で粗さ指数がかなり異なる。その理由は不明であるが、油では測定範囲を外れた短時間側で挙動が直線的になっていない可能性がある。

4. 王研式平滑度と粗さ指数の相関

9 種の市販紙および上記の手抄き紙について、水での粗さ指数と王研式平滑度の関係を図 7 に示す。全体として相関は高く、その関係はサイズ度には依存しない。とくに横軸（王研式平滑度）で 10 から 60 の範囲では直線関係にある。左端の粗さの大きい領域では、直線関係から上側に外れる傾向がある。この傾向はアマニ油での結果においてより顕著である（図の+印）。元来これら二つの量はまったく異なる物理的過程に基づくので、全域で直線相関を持たねばならないという理由はない。重要なことは、パルプの種類、サイズ度、調製法のまったく異なる多数の紙で、両者の間にはほぼ一定の関係があるという点である。さらに特性の異なる塗工紙などでこの関係がどのようにになっているかについて興味を持たれる。

走査吸液測定による表面粗さの評価を王研式平滑度と比べると、測定の簡便・迅速さは同程度であるが、測定値の物理的意味が明確であり、サイズ度の評価と同時に与えられるという特徴があるので、紙の表面仕上げ状態の実際的评价法として利用価値がある。

Fig.7 Relation between Oken Smoothness and roughness index by DSA. The line shows linear regression for roughness index for water ($\blacktriangle$ [commercial papers] and $\triangle$ [handsheets]; $R = -0.89$). “+” represent results for linseed oil.

5. 結 論

動的走査吸液計での測定により市販紙、手抄き紙のいずれにおいても表面吸液挙動の表裏差を鋭敏に検出することができた。このように紙の液体吸収に対する表面粗さの影響は、サイズ度、液体の種類、凹凸の程度など種々の要因に依存する複雑な現象であって、現在までの知見では十分な解釈はできないものの、粗さ指数と透気型平滑度の間に負の相関があること、および粗さと吸収係数の間に正の相関があることは一般的な傾向である。また水とアマニ油の挙動を比べると、水の場合には初期浸透の遅い領域があり（濡れ時間の現象）、また粗さ指数と初期の吸収速度に正の相関があることが特徴である。

謝 辞

本研究の一部は平成 7 年度文部省科学研究費補助金試験研究(BX1) 07556100 により実施された。

参 考 文 献

- 1) J. A. Bristow : Svensk Papperstidning, 19, 623 (1967)
- 2) 佐藤勤, 金子正一郎 : 紙パ技協誌 41 (8), 33 (1987)
- 3) 空閑重則, 片岡浩史, 江前敏晴, 尾鍋史彦, 八木信男, 深海治 : 紙パ技協誌 48 (5), 730 (1994)
- 4) 片岡浩史, 空閑重則, 尾鍋史彦 : 紙パ技協誌 49 (6), 951 (1995)

(受理: '97.4.9)

走査吸液測定による紙の吸液特性の解析 (第2報) 紙の表面平滑性と表裏差

東京大学大学院農学生命科学研究科 片岡裕司, 空閑重則, 尾鍋史彦

紙の表面構造が吸液特性に与える影響を動的走査吸液試験によって調べた。市販の上質紙および新聞用紙の水吸収では明確な表裏差があり、これは表面粗さの違いに起因すると考えられる。手抄き紙の調製時にウェットプレス条件と乾燥法を様々に変えると、条件に応じて粗さ指数と吸収速度が変化した。ウェットプレス時にサンドペーパーを押し当てることにより粗さを調節した手抄き紙はサンドペーパーの粗さに応じた粗さ指数を与えた。水に対しては粗さ指数と吸収係数の間に一般に正の相関があり、表面粗さ自体が吸収挙動を支配する因子であるが、両者の関係はサイズ度にも依存する。アモニ油での走査吸液では粗さの違いがより直接的に粗さ指数に反映するが、水の場合と異なり吸収係数には影響がない。各種の試料について粗さ指数と空気漏洩式平滑度試験値は広い範囲にわたり高い相関を示した。

(本文 74 ページ)

熱分解ガスクロマトグラフィーによるリグニンの構造解析 (第6報) 熱帯産広葉樹材リグニンの分析

筑波大学農林工学系 大井 洋, 安田有紀野, 和泉明子, 黒田健一

Py-GC によって熱帯産広葉樹材リグニンのシリングル核とグアイアシル核の比 (S/G 比) を求めたところ、S/G 比はニトロベンゼン酸化によるシリングアルデヒド/バニリン比とほぼ良い相関が認められ、Py-GC が簡便で有効な方法あることが示された。カプール材 70% アセトン/水抽出物のパイログラムでは、主要ピークとしてグアイアコール、4-ビニルグアイアコール、シリングール、4-ビニルシリングールが同定された。カプール材 1% 水酸化ナトリウム水溶液熱抽出物のパイログラムでは、主要ピークとしてバニリンおよびアセトグアイアコンが認められ、この特徴は明らかにリグニンのパイログラムの特徴と異なっていた。

(本文 79 ページ)