

応用材料物理学

(水曜 3時限 13:00-14:30)

農学部1号館第9講義室

大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻

えのまえ としはる

江前敏晴

応用材料物理学－2011年度の日程

		江前	岩田	信田
10月12日	(水)	○		
10月19日	(水)	○		
10月26日	(水)	○		
11月2日	(水)	○		
11月9日	(水)		○	
11月16日	(水)		○	
11月30日	(水)		○	
12月7日	(水)		○	
12月14日	(水)			○
12月21日	(水)			○
1月11日	(水)			○
1月18日	(水)			○
2月1日	(水)	テスト		

応用材料物理学－講義の趣旨

繊維、紙、高分子材料、木材、建築を題材として、これらに関する物理学(力学、粘弾性、高分子構造の解析法、熱学、熱力学、流体力学、表面物性、光学など)を講義する。講義を通して、材料の物理学に関する知識を習得する。

応用材料物理学－講義の内容と日程

10月12日	繊維と粒子の特性評価(形状の計測と評価)
10月19日	繊維の配向と均一性の評価(紙の構造、地合、繊維配向)
10月26日	色彩科学の基礎(光散乱、色彩科学)
11月2日	多孔質体と液体の相互作用(流体力学、紙の膨潤、濡れ)

応用材料物理学－講義の内容と日程

10月12日	繊維と粒子の特性評価(形状の計測と評価)
10月19日	繊維の配向と均一性の評価(紙の構造、地合、繊維配向)
10月26日	色彩科学の基礎(光散乱、色彩科学)
11月2日	多孔質体と液体の相互作用(流体力学、紙の膨潤、濡れ)

繊維と粒子の特性評価 (形状の計測と評価)

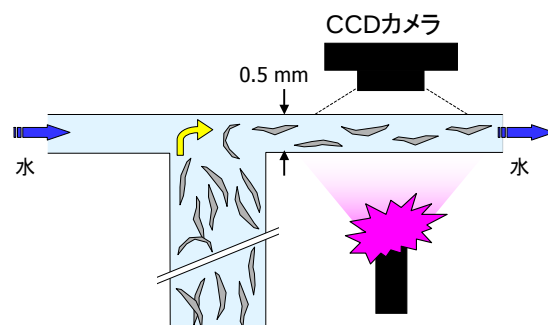
- 粒子の大きさの求め方
 - 沈降法…重力や遠心力による粒子の沈降速度を測定し、ストークスの式から求める。
 - 光散乱法…粒子の大きさにより照射した光を散乱する角度や強度が分布を持つことを利用して求める。
 - 写真法…顕微鏡写真から画像解析などにより求める。
- 解析
 - 平均値…単なる平均でよいのか。
個々の粒子の大きさがわからないときは？

繊維長と幅の分布



L&W社 Fiber Testerを使用

繊維長と幅の分布

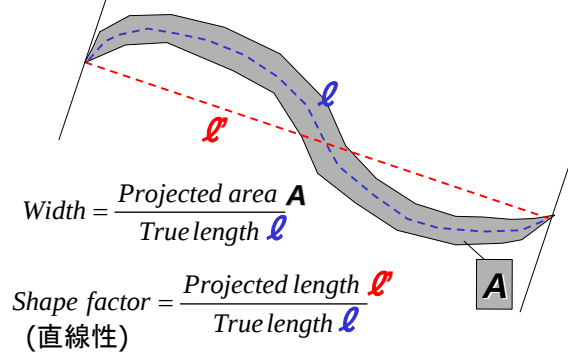


繊維長と幅の分布



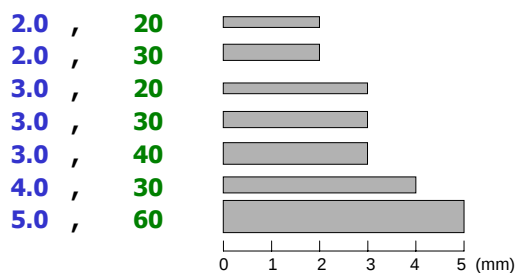
撮影画像例

繊維長と幅の分布



繊維長と幅の分布

- 結果の分析
 - 平均繊維長, (平均幅, 平均shape factor)
- 平均の取り方? n=7本の繊維の次のような繊維長(mm), 幅(μm)があったとすると、平均繊維長は?



平均繊維長

- 数平均繊維長

繊維長ℓ(mm)	幅w(μm)
2	20
2	30
3	20
3	30
3	40
4	30
5	60
Σ=22	

$$\begin{aligned} \bar{L} &= \frac{1}{n} \sum \ell_i \\ &= \frac{1}{7} (2 + 2 + 3 + 3 + 3 + 4 + 5) \\ &= 3.14(\text{mm}) \end{aligned}$$

平均繊維長

- 加重平均繊維長(幅平均繊維長)

ℓ (mm)	w (μ m)	$\ell \times w$
2	20	40
2	30	60
3	20	60
3	30	90
3	40	120
4	30	120
5	60	300
$\Sigma=22$	$\Sigma=230$	$\Sigma=790$

$$\bar{L} = \frac{1}{\sum w_i} \sum \ell_i w_i$$

$$= \frac{40 + 60 + 60 + 90 + 120 + 120 + 300}{20 + 30 + 20 + 30 + 40 + 30 + 60}$$

$$= 3.43(\text{mm})$$

$$= \frac{1 \times 20 + 2 \times 30 + 3 \times 20 + 3 \times 30 + 3 \times 40 + 4 \times 30 + 5 \times 60}{20 + 30 + 20 + 30 + 40 + 30 + 60}$$

平均繊維長

- 加重平均繊維長(長さ平均繊維長)

ℓ (mm)	w (μ m)	$\ell \times \ell$
2	20	4
2	30	4
3	20	9
3	30	9
3	40	9
4	30	16
5	60	25
$\Sigma=22$	$\Sigma=230$	$\Sigma=76$

$$\bar{L} = \frac{1}{\sum \ell_i} \sum \ell_i^2$$

$$= \frac{4 + 4 + 9 + 9 + 9 + 16 + 25}{2 + 2 + 3 + 3 + 3 + 4 + 5}$$

$$= 3.46(\text{mm})$$

$$= \frac{2 \times 2 + 2 \times 2 + 3 \times 3 + 3 \times 3 + 3 \times 3 + 4 \times 4 + 5 \times 5}{2 + 2 + 3 + 3 + 3 + 4 + 5}$$

平均繊維長

- 加重平均繊維長(長さ平均繊維長)

- 実際には個々の繊維長を測定できない。各クラスの平均繊維長 L と本数 n を使う。

L (mm)	n	nL	$L \times L$	$nL \times L$
2	2	4	4	8
3	3	9	9	27
4	1	4	16	16
5	1	5	25	25
$\Sigma=22$				$\Sigma=76$

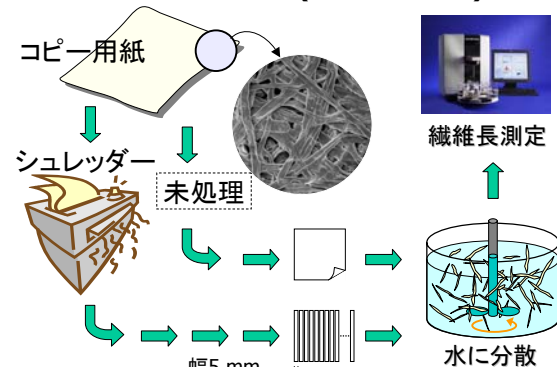
$$\bar{L} = \frac{1}{\sum n_i L_i} \sum n_i L_i^2$$

$$= \frac{8 + 27 + 16 + 25}{4 + 9 + 4 + 5}$$

$$= 3.46(\text{mm})$$

$$\bar{L} = \frac{1}{\sum n_i L_i} \sum n_i L_i \times L_i$$

平均繊維長(演習問題)



平均繊維長(演習問題)

- シュレッダーを**使わず**そのまま解繊し、懸濁液にしたときのパルプ繊維の長さの分布。白い枠に数値を記入せよ。

L (mm) class	L_i (mm)	n_i	$n_i L_i$	$L_i \times L_i$	$n_i L_i \times L_i$
0.3~0.5		2500			
0.5~1.5		2900			
1.5~2.5		1500			
2.5~3.5		900			
3.5~4.5		200			
4.5~5.5		100			
Σ					
L_{mean}					

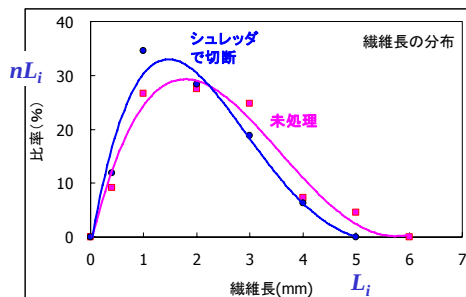
平均繊維長(演習問題)

- シュレッダーを**使い**5mm幅に切断して解繊し、懸濁液にしたときのパルプの繊維長。白い枠に数値を記入せよ。

L (mm) class	L_i (mm)	n_i	$n_i L_i$	$L_i \times L_i$	$n_i L_i \times L_i$
0.3~0.5		1900			
0.5~1.5		2200			
1.5~2.5		900			
2.5~3.5		400			
3.5~4.5		100			
4.5~		0			
Σ					
L_{mean}					

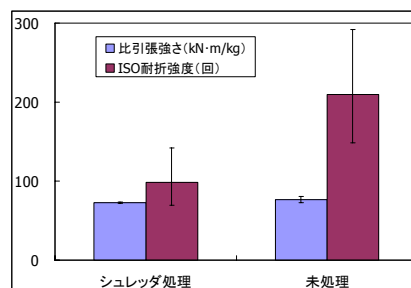
平均繊維長

- シュレッダーを使ったときと使わないときで比較した、水に懸濁させたパルプの繊維長分布(長さ平均繊維長)



平均繊維長

- 繊維の懸濁液から再生紙を調製し、力学的な強度を調べ、シュレッダーによる切断の有無で比較した。



高分子のモル質量の求め方

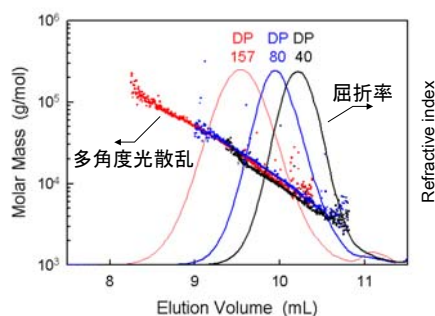
- 高分子のモル質量 (式量)
 - 単分散...全ての分子が同じモル質量をもつ。純粋なタンパク質など
 - 多分散...鎖長やモル質量がまちまちの分子 → 平均値を測定や計算で求める。
- 測定法
 - マスペクトル...個々の分子を気化させて測定
 - 浸透圧...数平均モル質量 粘度...粘度平均モル質量
 - 光散乱...重量平均モル質量
 - 沈降平衡...z平均モル質量
 - サイズ排除クロマトグラフィー ...

サイズ排除クロマトグラフィー

- = SEC (Size Exclusion Chromatography)
- 試料の分子サイズ(=分子が占有する体積 ≠ 分子量)に基づく篩い分け
- 高分子溶液を担体(固体、ゲル)の間に流してやると、小サイズの分子が担体にある微小な孔に拡散して、マクロに見れば流速が落ちる(大サイズの分子はそのまま流れる)。

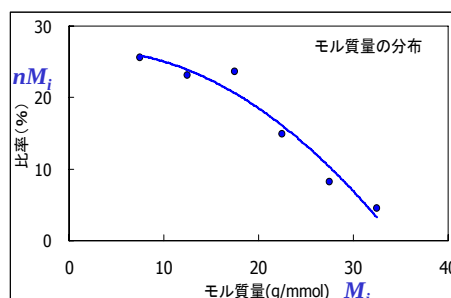
サイズ排除クロマトグラフィー

- 測定例...酸化セルロース



高分子のモル質量(演習問題)

- ポリ塩化ビニルの数平均モル質量と重量平均モル質量を決定せよ。白い枠に数値を記入せよ。(アトキンス物理化学(下)p.739)



高分子のモル質量(演習問題)

- ポリ塩化ビニルの数平均モル質量と重量平均モル質量を決定せよ。白い枠に数値を記入せよ。(アトキンス物理化学(下)p.739)

Molar mass class (g/mol)	Mean molar mass M_i (g/mol)	n_i (mmol)	Class total mass $n_i M_i$ (g)	$n_i M_i \times M_i$	$n_i M_i^2 \times M_i$
5~10	7.5		9.6		
10~15	12.5		8.7		
15~20	17.5		8.9		
20~25	22.5		5.6		
25~30	27.5		3.1		
35~35	32.5		1.7		
Σ			37.6		
M_{mean}					

平均繊維長

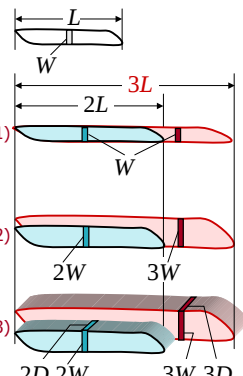
■ 繊維長計算法

i 番目のグループに、繊維長 L_i の繊維が n_i 本あるとすると、

$$1. \text{数平均繊維長 } \bar{L}_1 = \frac{\sum n_i L_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

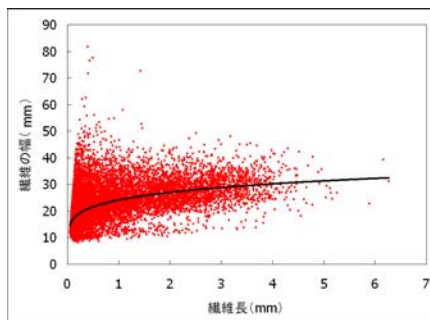
$$2. \text{長さ平均繊維長 } \bar{L}_2 = \frac{\sum n_i L_i^2}{\sum n_i L_i} \quad (2)$$

$$3. \text{長さ-長さ平均繊維長 } \bar{L}_3 = \frac{\sum n_i L_i^3}{\sum n_i L_i^2} \quad (3)$$



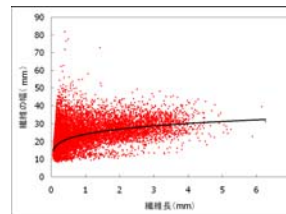
平均繊維長

- 長さ平均繊維長(ポリマーの重量平均分子量に相当)を求めるのが通例だがなぜか？



平均繊維長

- 長さ平均繊維長(ポリマーの重量平均分子量に相当)を求めるのが通例だがなぜか？

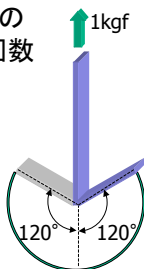


繊維長にかかわらず幅はほぼ一定

- 以前の篩い分け法では、本数はわからなかった。繊維の長さ重量が比例(幅一定)すると仮定すると、各フラクションにある繊維の総重量が、わかれば重量平均繊維長がわかる。このやり方に合わせるため。
- 長さ0.2mm以下の微細繊維が多数あり、その影響を強く受けすぎるため。

力学特性-耐折強度

- 左右120° ずつ往復折り曲げ
- 破断するまでの往復折曲げ回数



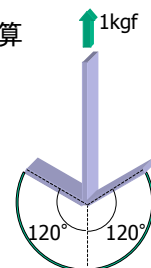
力学特性-耐折強度

- 往復折曲げ回数 N_i
- N_i の常用対数の平均値 $\overline{FE}$ を計算

$$\overline{FE} = \log_{10} N_i$$

- ISO耐折回数=その真数 FN

$$FN = 10^{\overline{FE}}$$



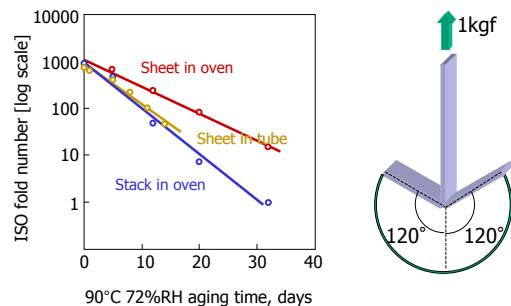
ISO耐折回数

- 対数(log)に変えてから平均するとどう変わるか。

処理	耐折回数	回数のlog	logの平均	平均の真数	回数の平均
シュレッター	57	1.756	1.994	99	105
	114	2.057			
	81	1.908			
	104	2.017			
	170	2.230			
未処理	165	2.217	2.321	209	216
	190	2.279			
	293	2.467			

力学特性-耐折強度

- ISO耐折回数に影響を与える因子



平均繊維長(演習問題)

- シュレッターを**使わず**そのまま解繊し、懸濁液にしたときのパルプ繊維の長さの分布。白い枠に数値を記入せよ。

$L(\text{mm})$ class	$L_i(\text{mm})$	n_i	$n_i L_i$	$L_i \times L_i$	$n_i L_i \times L_i$
0.3~0.5	0.4	2500	1000	0.16	400
0.5~1.5	1	2900	2900	1	2900
1.5~2.5	2	1500	3000	4	6000
2.5~3.5	3	900	2700	9	8100
3.5~4.5	4	200	800	16	3200
4.5~5.5	5	100	500	25	2500
Σ		8100	10900		23100
L_{mean}			1.35		2.12

平均繊維長(演習問題)

- シュレッターを**使い**5mm幅に切断して解繊し、懸濁液にしたときのパルプの繊維長。白い枠に数値を記入せよ。

$L(\text{mm})$ class	$L_i(\text{mm})$	n_i	$n_i L_i$	$L_i \times L_i$	$n_i L_i \times L_i$
0.3~0.5	0.4	1900	760	0.16	304
0.5~1.5	1	2200	2200	1	2200
1.5~2.5	2	900	1800	4	3600
2.5~3.5	3	400	1200	9	3600
3.5~4.5	4	100	400	16	1600
4.5~		0		0	0
Σ		5500	6360		11304
L_{mean}			1.16		1.78

高分子のモル質量(演習問題)

- ポリ塩化ビニルの数平均モル質量と重量平均モル質量を決定せよ。

Molar mass class (g/mol)	Mean molar mass M_i (g/mol)	n_i (mmol)	Class total mass $n_i M_i$ (g)	$n_i M_i \times M_i$	$n_i M_i^2 \times M_i$
5~10	7.5	1.28	9.6	72	540
10~15	12.5	0.70	8.7	109	1359
15~20	17.5	0.51	8.9	156	2726
20~25	22.5	0.25	5.6	126	2835
25~30	27.5	0.11	3.1	85	2344
35~35	32.5	0.05	1.7	55	1796
Σ		2.90	37.6	603	11600
M_{mean}			13.0	16.0	19.2

応用材料物理学—講義の内容と日程

10月12日	繊維と粒子の特性評価(形状の計測と評価)
10月19日	繊維の配向と均一性の評価(紙の構造、地合、繊維配向)
10月26日	色彩科学の基礎(光散乱、色彩科学)
11月2日	多孔質体と液体の相互作用(流体力学、紙の膨潤、濡れ)

繊維の配向と均一性の評価

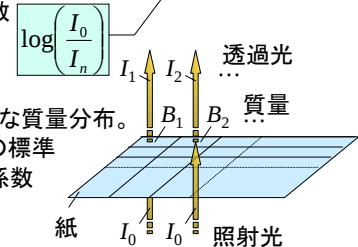
— ムラと繊維配向 —

- 紙は不均一な材料である。

紙の構造-地合(じあい)

■ 地合

- [定義1] 地合は、白色光を透過させたときに視覚的に感じられる均一性の程度。光学濃度の標準偏差又は変動係数

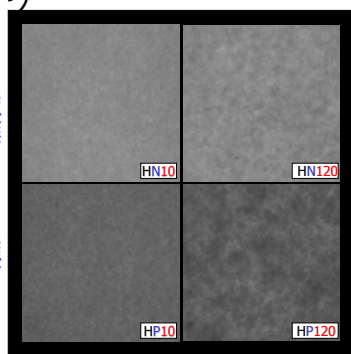


- [定義2] 局所的な質量分布。局所質量 B_n の標準偏差又は変動係数

紙の構造-地合(じあい)

ろ水までの静置時間
10秒 120秒

- 針葉樹漂白クラフトパルプシートのフラットベッドスキャナの透過光像。
- カチオンポリマーの添加、ろ水までの静置時間の延長によって地合が悪くなる。
- カチオンポリマーは繊維の歩留まりを上げる。

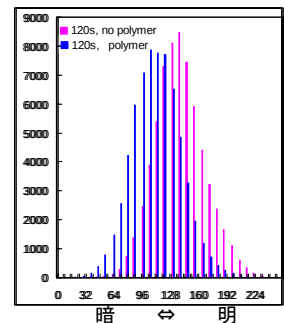
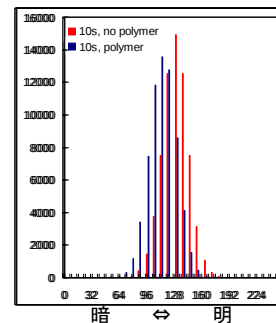


紙の構造-地合(じあい)

10秒 ろ水までの静置時間 120秒

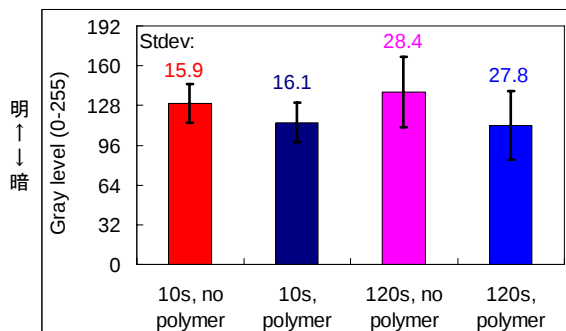
ポリマーあり ポリマーなし

ポリマーあり ポリマーなし



紙の構造-地合(じあい)

平均輝度レベルと標準偏差



紙の構造-地合(じあい)

- 地合の評価は標準偏差や変動係数でよいのか。

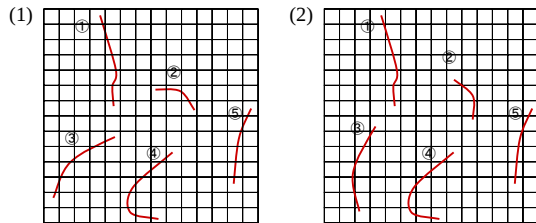
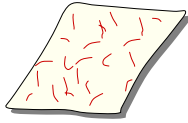
サンプル	HN10	HN120	HP10	HP120	相関係数 r
グレーレベル の平均	45.3	45.6	34.2	32.2	
" の標準偏差	2.1	2.3	1.7	3.0	0.36
光学濃度 の標準偏差	0.020	0.022	0.022	0.040	0.64
光学濃度 ² の標準偏差	0.030	0.033	0.038	0.072	0.79
(光学濃度 ² の標準偏差)/坪量, $10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$	47	53	52	95	0.86
主観評価値 (小さいほど地合良)	0.0	3.6	1.4	6.4	

※ ケンドールの相関係数は、この4種以外にも針葉樹パルプのデータを含む主観評価値と各パラメータとの間の相関を示す。

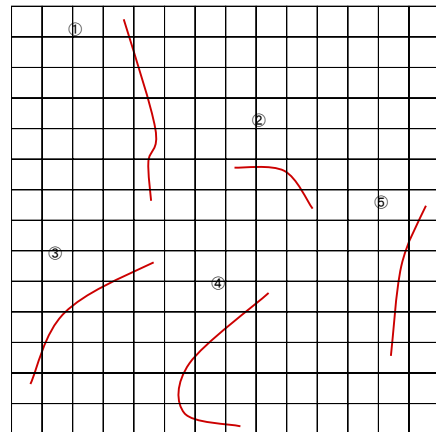
繊維の配向

■ 測定の方法

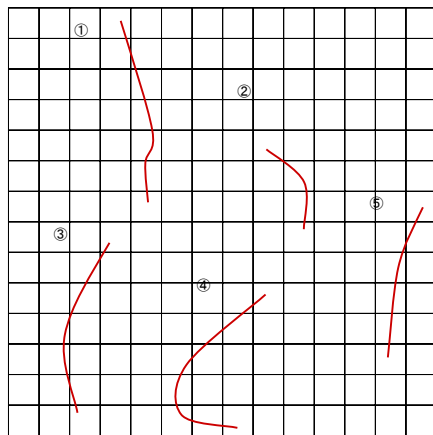
- 染色繊維を0.2～1%配合
- 染色繊維の格子線横断数



格子線横断数パターン (1)



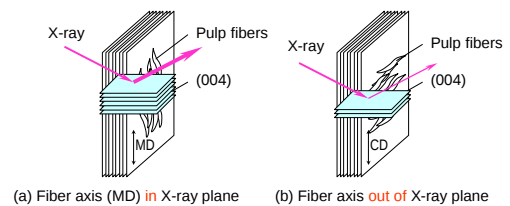
格子線横断数パターン (2)



繊維の配向

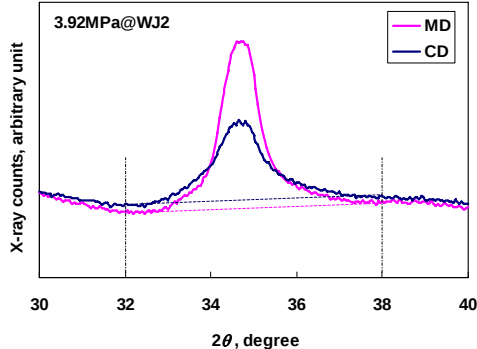
■ 繊維配向度測定—X線回折法

- セルロース結晶格子(004)面の回折ピーク強度を測定
- MD/CDの配向強度



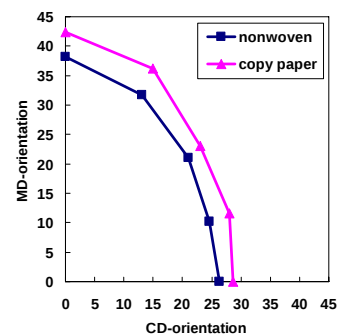
繊維の配向

【MD/CDのX線回折パターン】



繊維の配向

【X線回折法から求めた繊維配向性】



繊維の配向

画像処理-二次元フーリエ変換法

$$F(k_x, k_y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \exp\{-i2\pi(k_x x + k_y y)\}$$

(一般的な二次元フーリエ変換の式)

二次元フーリエ変換

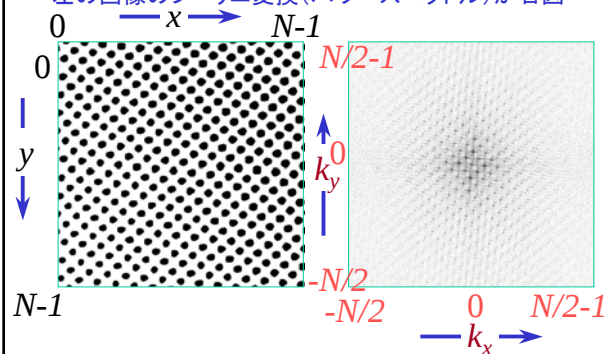
■ $N \times N$ 画素の大きさの画像 $f(x, y)$ について、フーリエ変換 $F(k_x, k_y)$ は次式で表される。なお、 f は座標 (x, y) における輝度である。

$$F(k_x, k_y) = \sum_{y=0}^{y=N-1} \sum_{x=0}^{x=N-1} f(x, y) \exp\left\{-i \frac{2\pi}{N} (k_x x + k_y y)\right\}$$

$(k_x = 0, 1, \dots, N-1 \quad k_y = 0, 1, \dots, N-1)$

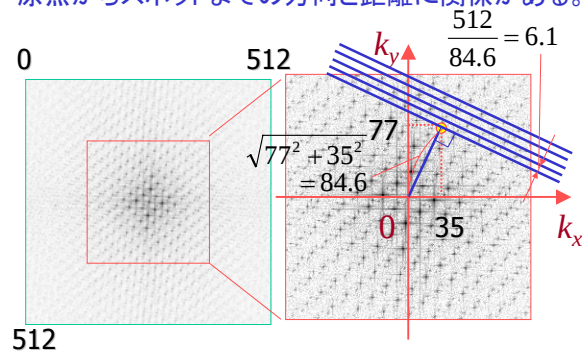
二次元フーリエ変換

左の画像のフーリエ変換(パワースペクトル)が右図



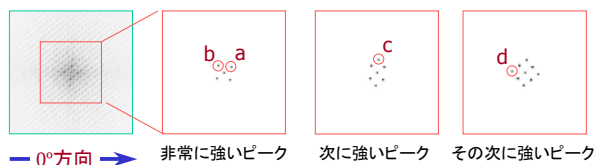
二次元フーリエ変換

原点からスポットまでの方向と距離に関係がある。



二次元フーリエ変換

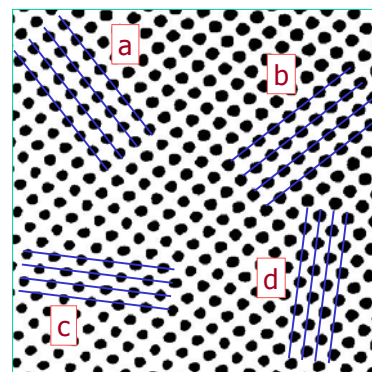
スポットの強度は規則性の強さ



- a. (15, 12) → 129° 方向で27ピクセル間隔
- b. (-15, 12) → 39° 方向で27ピクセル間隔
- c. (3, 27) → 174° 方向で19ピクセル間隔
- d. (-27, 3) → 84° 方向で19ピクセル間隔

二次元フーリエ変換

スポットに対応した規則性が存在する。



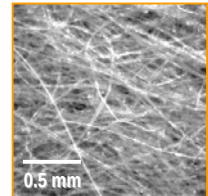
二次元フーリエ変換の応用(2)

- 紙の中での繊維配向(繊維の向き)を調べる。
- 向きや流れが見えるすべての画像に適用できる。

二次元フーリエ変換の応用(2)

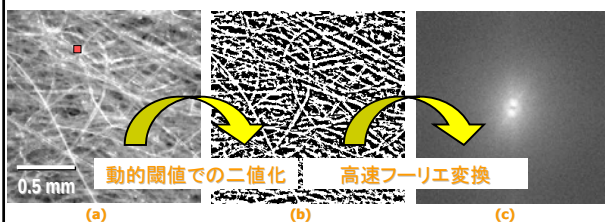
紙の中での繊維配向(繊維の向き)を調べる。

- ・ デジタル顕微鏡による紙表面の写真撮影
- ・ フーリエ変換画像処理
- ・ 繊維の配向角度と強度の決定



配向角度と配向強度

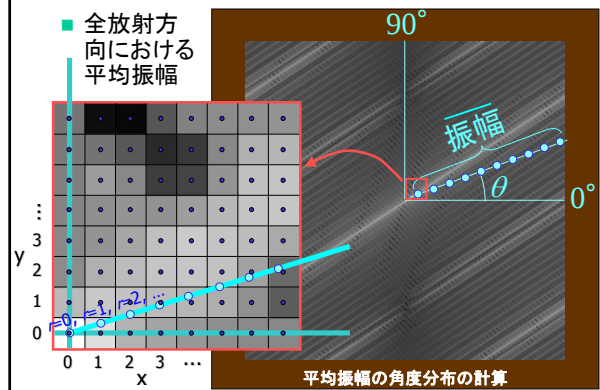
■ 実際の計算例



紙表面の光学顕微鏡写真 (a), 二値化画像 (b) 及びパワースペクトル (c)

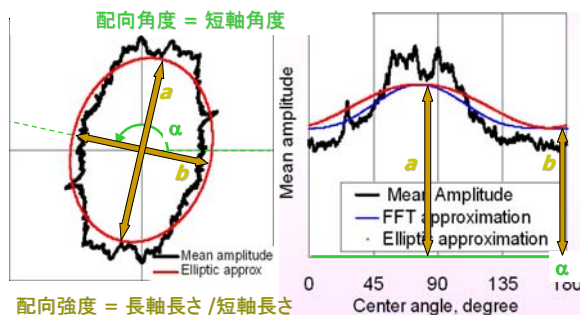
繊維配向の角度分布の計算

- 全放射方向における平均振幅



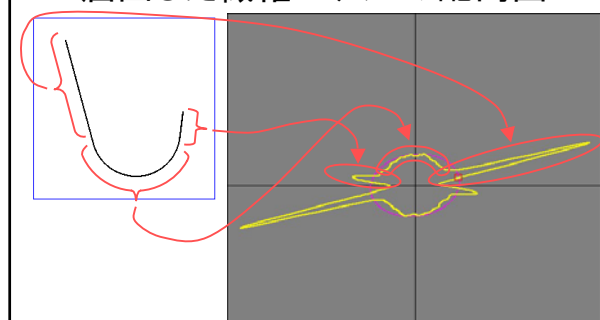
配向角度と配向強度

■ 実際の計算例



配向強度 = 長軸長さ / 短軸長さ

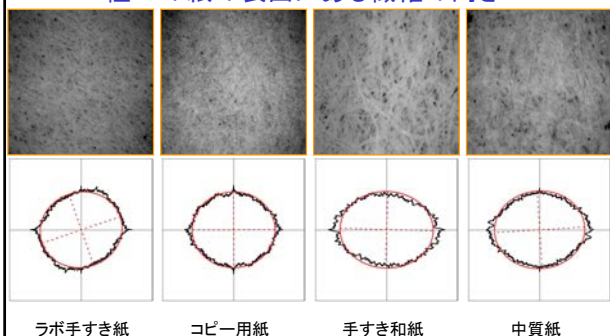
屈曲した繊維モデルの配向図



- 各繊維の向きを計算するのではなく、繊維内の各セグメントの長さや角度に応じた配向を示す。

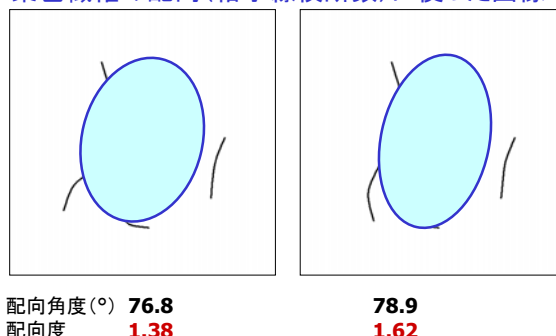
二次元フーリエ変換の応用(2)

種々の紙の表面にある繊維の向き



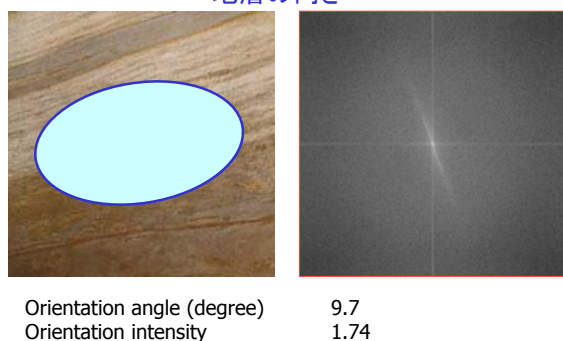
二次元フーリエ変換の応用(2)

染色繊維の配向(格子線横断数)に使った画像



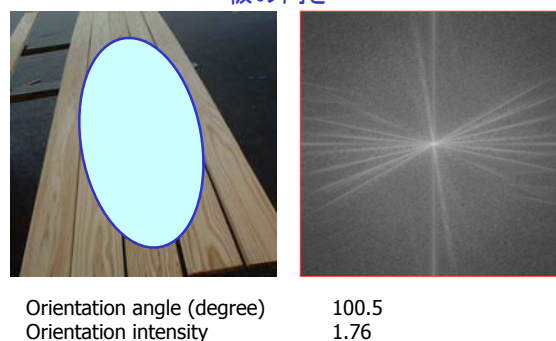
二次元フーリエ変換の応用(2)

地層の向き



二次元フーリエ変換の応用(2)

板の向き



応用材料物理学－講義の内容と日程

10月12日	繊維と粒子の特性評価(形状の計測と評価)
10月19日	繊維の配向と均一性の評価(紙の構造、地合、繊維配向)
10月26日	色彩科学の基礎(光散乱、色彩科学)
11月2日	多孔質体と液体の相互作用(流体力学、紙の膨潤、濡れ)

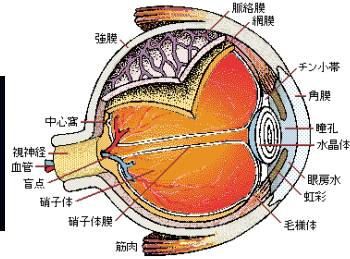
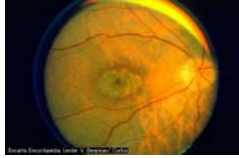
色彩科学

- 何に役に立つか
 - 分光分析
 - 人間の知覚

色彩科学

■ 目の構造

- 人間の知覚



Encarta Encyclopedia, © Microsoft Corporation. All Rights Reserved

色彩科学

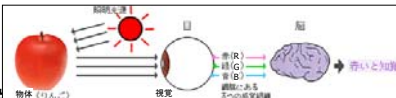
■ 文献

- 池田光男, 芦沢 昌子, どうして色は見えるのか—色彩の科学と色覚, 平凡社ライブラリー(2005)
- コニカミノルタ 色色雑学
<http://konicaminolta.jp/entertainment/colorknowledge/index.html>
- JIS規格
 - JISZ8105 色に関する用語
 - JISZ8720 測色用標準イルミナント(標準の光)及び標準光源
 - JISZ8721 色の表示方法—三属性による表示
 - JISZ8724 色の測定方法—光源色
 - JISZ8729 色の表示方法—L*a*b*表色系及びL*u*v*表色系
 - JISZ8730 色の表示方法—物体色の色差
 - JISZ8781 CIE測色用標準イルミナント
 - JISZ8782 CIE測色標準観測者の等色関数

色彩科学

■ 色を感じるのに必要な要素

- 光源
- 物体
- 視覚



■ 色の見え方 左右される条件

- 光源の違い
- 背景の違い
- 観察者の違い
- 大きさの違い

人の目の感じる色

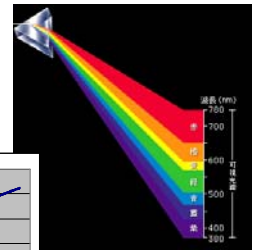
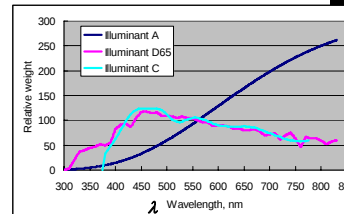
$$= s_{\lambda} \times \rho_{\lambda} \times \{r(\lambda), g(\lambda), b(\lambda)\}$$

光源の放射光パワー 物体の分光反射率 目が感じる原刺激等色関数

色彩科学

■ 光源

- 標準光源A(白熱電球)
- 標準光源D65(北空からの自然日光)
- 光源C(北窓日光)



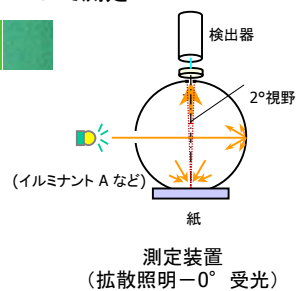
波長λ

← 光源の分光分布

色彩科学

■ 物体の反射率

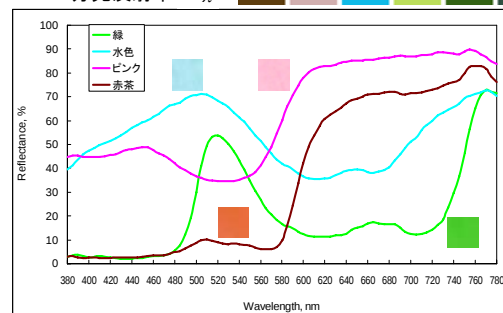
- 分光反射率を各色について測定



色彩科学

■ 物体の反射率

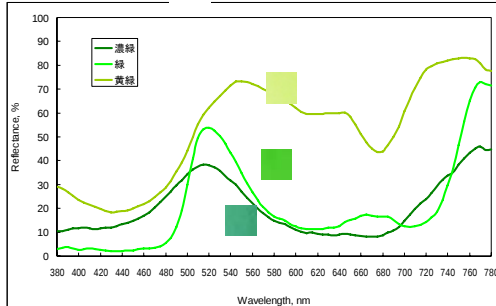
- 分光反射率 ρ_{λ}



色彩科学

■ 物体の反射率

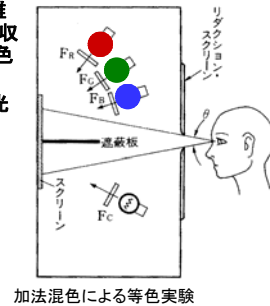
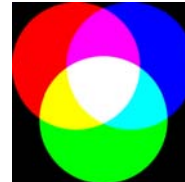
- 分光反射率 ρ_λ



色彩科学

■ 光の3原色

- 網膜内にある3種類の錐体(正確には色素)が吸収する可視光線の割合で色を知覚する。
- 各錐体は、赤、緑、青(光の3原色)

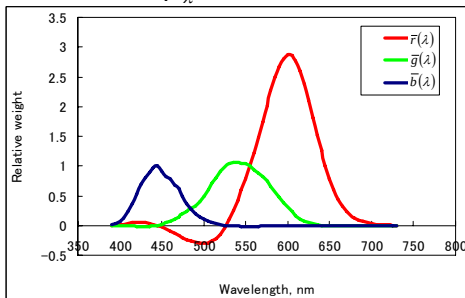


加色混色による等色実験

色彩科学

■ RGB表色系

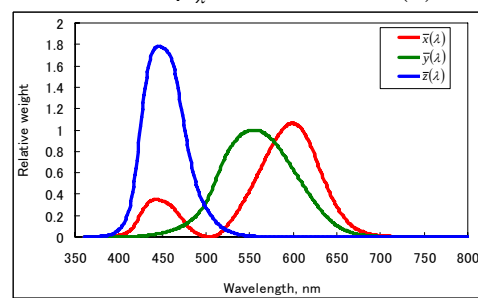
- 分光反射率 $\rho_\lambda \times$ 等色関数



色彩科学

■ XYZ表色系

- 分光反射率 $\rho_\lambda \times$ 等色関数



色彩科学

■ XYZ表色系 $\leftrightarrow$ RGB表色系

RGB $\rightarrow$ XYZ

$$X = 0.3933 \times R + 0.3651 \times G + 0.1903 \times B$$

$$Y = 0.2123 \times R + 0.7010 \times G + 0.0858 \times B$$

$$Z = 0.0182 \times R + 0.1117 \times G + 0.9570 \times B$$

XYZ $\rightarrow$ RGB

$$R = 3.5064 \times X - 1.7400 \times Y - 0.5441 \times Z$$

$$G = -1.0690 \times X + 1.9777 \times Y + 0.0352 \times Z$$

$$B = 0.0563 \times X - 0.1970 \times Y + 1.0511 \times Z$$

色彩科学

■ XYZ表色系 と RGB表色系などの比較

RGB

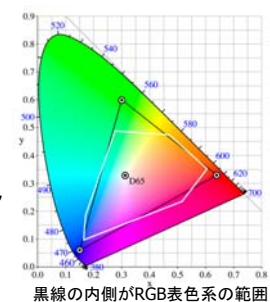
- 全ての色を表せない。(マイナスを使う必要がある)

XYZ(xyY)

- 現実には存在しない色

Lab (主流の表色系)

- 色差が知覚に合う



黒線の内側がRGB表色系の範囲

色彩科学

- XYZ表色系 ⇔ RGB表色系 ⇔ sRGB表色系

パソコンで使うRGB		CIE(リニア) RGB
【sRGB】	$R=R'^{2.2}$	【RGB】
$R'=153$	$G=G'^{2.2}$	$R=32$
$G'=227$	$B=B'^{2.2}$	$G=77$
$B'=252$		$B=97$

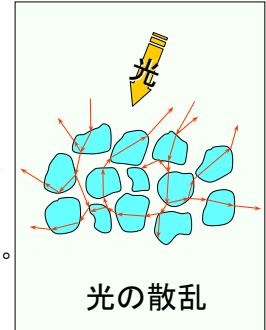
RGB→XYZ

$$\begin{aligned} X &= 0.412453 \times R + 0.35758 \times G + 0.180423 \times B \\ Y &= 0.212671 \times R + 0.71516 \times G + 0.072169 \times B \\ Z &= 0.019334 \times R + 0.119193 \times G + 0.950227 \times B \end{aligned}$$

光の散乱と白さ

- 光学特性

- 紙の特長に1つに視認性のよさがある。なぜ視認性がよいのか？
- 空気と繊維の間で光の屈折が起き、しかも細かくてランダムに配置する無数の空隙のために屈折が不特定の方向に幾重にも起こる。
- 食塩や雪が白く見えるのも同じ現象である。



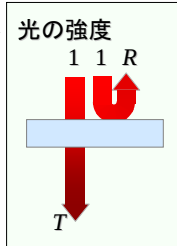
光学特性-光の散乱

クベルカ-ムンク(Kubelka-Munk)の式

- 反射率 $R = \frac{R_\infty(1 - R_g R_\infty) - (R_\infty - R_g)e^{-2bSW}}{(1 - R_g R_\infty) + R_\infty(R_\infty - R_g)e^{-2bSW}}$
- 透過率 $T = \frac{(1 - R_\infty^2)e^{-bSW}}{(1 - R_g R_\infty) - R_\infty(R_\infty - R_g)e^{-2bSW}}$
- 比散乱係数 $S = \frac{1}{bW} \operatorname{Arctgh} \frac{1 - aR_0}{bR_0}$

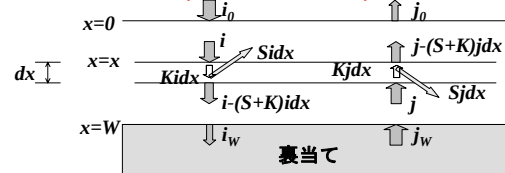
$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right)$$

S: 比散乱係数, R_g : 単一シート反射率, R_∞ : 無限積層シートの反射率(白色度), R_0 : 裏当て反射率, W: 坪量



光学特性-光の散乱

クベルカ-ムンク(Kubelka-Munk)の式の求め方



- 下向きを正方向とすると $x=x$ での光の変化量 di 及び dj は、

$$di = -(S + K)idx + Sjdx$$

$$-dj = -(S + K)jdx + Sidx$$

光学特性-光の散乱

クベルカ-ムンク(Kubelka-Munk)の式の求め方

- 境界条件

$x=0$ のとき、	$i=i_0, j=j_0, R=j_0/i_0$
$x=W$ のとき、	$i=i_W, j=j_W, R_g=j_W/i_W$ (R_g は裏当ての反射率), $T=i_W/i_0$ (T は透過率)
$x=\infty$ のとき、	$R=R_\infty$ (R_∞ は白色度)

- 反射率

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \operatorname{ctgh} bSW)}{a + b \operatorname{ctgh} bSW - R_g}$$

- 透過率

$$T = \frac{b}{a \sinh bSW + b \cosh bSW}$$

$$\left(\sinh = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \quad \cosh = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \right)$$

S: 比散乱係数, R_g : 単一シート反射率, R_∞ : 無限積層シートの反射率(白色度), R_0 : 裏当て反射率, W: 坪量

光学特性-光の散乱

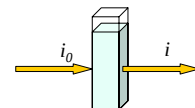
ランベルト・ベール式との比較

- [比較] ランベルト・ベール(Lambert-Beer law)の法則

$$di = -(S + K)idx + Sjdx$$

直進する光だけで光散乱のない場合は、 $S=0$ とおく。

$$A = \log_{10} \left(\frac{i_0}{i} \right) = \alpha LC$$



A: 吸光度

i_0 : ブランクセルの透過光強度

i: 試料セルの透過光強度

α : 吸光係数, L: 光路長

C: 試料濃度

- Aは光学濃度ともいう。紙の散乱係数測定測定で、光学濃度が紙の枚数に比例すれば $S=0$ であることを意味する。

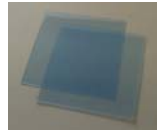
光学特性-比散乱係数の測定

■ 試料

- 標準フィルム
□ Density Step Tablet



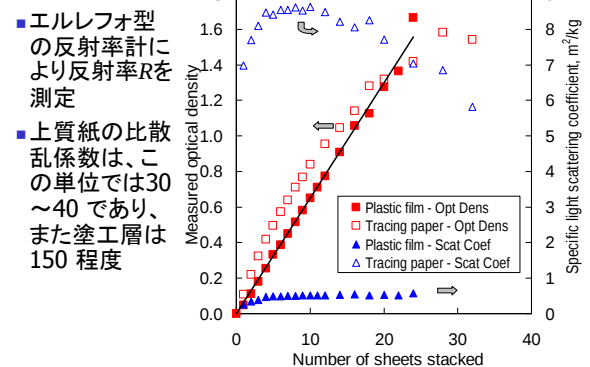
- プラスチックフィルム
□ 厚さ199 μm、坪量 178 g/m2



- トレーシングペーパー
□ 厚さ41 μm、坪量 39 g/m2



光学特性-比散乱係数の測定



応用材料物理学－講義の内容と日程

10月12日	繊維と粒子の特性評価(形状の計測と評価)
10月19日	繊維の配向と均一性の評価(紙の構造、地合、繊維配向)
10月26日	色彩科学の基礎(光散乱、色彩科学)
11月2日	多孔質体と液体の相互作用(流体力学、紙の膨潤、濡れ)

材料(紙)と水の相互作用

- 濡れ
- 接触角
- 液体の浸透

紙の表面化学特性-接触角

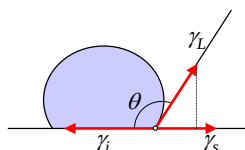
■ 接触角

- 液滴を水平な固体表面に置いたとき、固体表面と液体の表面が一定の角度をなすことがある。この角度を液体の内側で測ったものが接触角 θ である。
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$ のとき“濡らす”、 $\theta > 90^\circ$ のとき“濡らさない”

■ ヤングの方程式

- 接触角が保たれているとき、水平方向の成分の力が釣りあう。

$$\gamma_i - \gamma_s + \gamma_L \cos \theta = 0$$



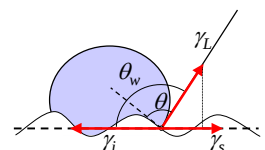
紙の表面化学特性-接触角

■ 粗い表面での接触角

- 粗い固体表面では、細かい凹凸を考慮した面積が見かけの面積の r 倍とすると、

■ ウェンゼル(Wenzel)の接触角

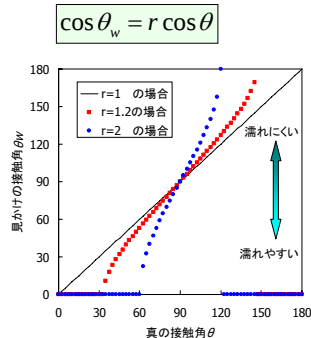
$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$



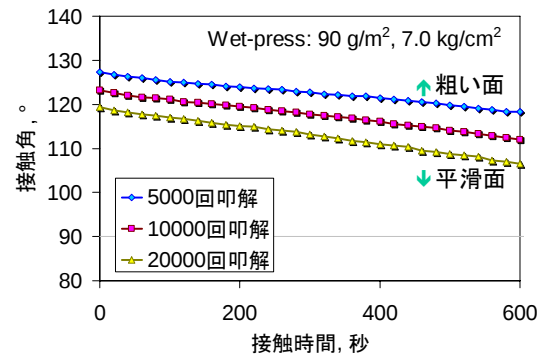
紙の表面化学特性-接触角

■ウェンゼルの接触角

- 粗面では $\theta < 90^\circ$ とき $\theta_w < \theta$ となるので、濡れやすい面は粗くするともっと濡れやすくなり、 $\theta > 90^\circ$ とき $\theta_w > \theta$ となるので、濡れにくい面は粗くするともっと濡れにくくなることを意味する。



紙と水の接触角-叩解の影響



紙の表面化学特性-接触角

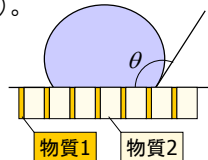
■複合面での接触角

- 表面エネルギーの異なる2種以上の材料からなる固体表面では面積率に比例した接触角 θ_c となる。

■カッシー(Cassie)の接触角

- θ_1 、 θ_2 は物質1、2の滑らかな面に対する接触角で、 Q_1 、 Q_2 は、実際の表面を物質1、2が占める割合である(したがって $Q_1 + Q_2 = 1$)。

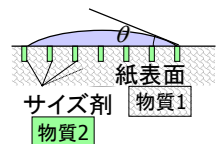
$$\cos \theta_c = Q_1 \cos \theta_1 + Q_2 \cos \theta_2$$



紙の表面化学特性-接触角

■[問題]紙の接触角

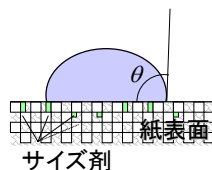
- 紙に含まれるサイズ剤ははっ水性を出すために繊維全面を覆う必要はない。繊維表面の5%を覆っているとするときの接触角は何度か？
- 本来の繊維表面は接触角 0° 、サイズ剤は 120° と仮定すると、 $\cos \theta_c = ?$



紙の表面化学特性-接触角

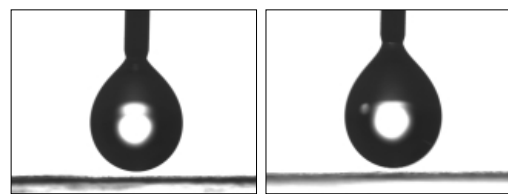
■[問題2]紙の接触角《つづき》

- 紙の約半分は空気であるので、表面の成分のうち50%が接触角 180° の空気であるとしたら接触角は何度か？
- サイズ剤を含む真の紙表面は接触角 22.3° 、空気は 180° とすると、 $\cos \theta_c = ?$



紙の表面化学特性-接触角

■羊皮紙と紙の吸水速度の比較



羊皮紙

紙(中質紙)

紙の表面化学特性- 表面エネルギーと濡れ、仕事

■“濡れ”とは

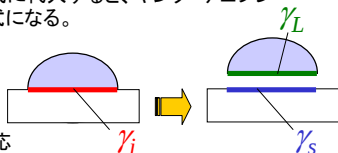
- 固体表面の一部が液体/固体界面でおきかえられる現象
- 固体/液体界面を等温可逆的に消失させて、固体表面と液体表面を新たに生成させるのに必要な“単位面積あたり仕事”(=表面張力 or 界面張力)は、

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_i \quad \dots \text{付着(接着)仕事}$$

- この式をヤングの方程式に代入すると、ヤング・デュプレ (Young-Dupre) の方程式になる。

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = W_A$$

- W_A が大きいと固/液界面を消失させにくい。 θ が小さいと濡れ易いことに対応



紙の表面化学特性- 表面エネルギーと濡れ、仕事

■浸漬“濡れ”の場合は

$$W_{IM} = \gamma_S - \gamma_i$$

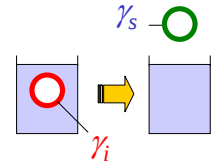
…浸漬仕事

$$\gamma_L \cos \theta = W_{IM}$$

…ヤングの方程式

- $\theta < 90^\circ$ のとき $W_{IM} > 0$ となり (→ するのに仕事が必要)、自発的な浸漬が起こる。

- $\theta > 90^\circ$ のとき $W_{sp} < 0$ となり、自発的な浸漬は起こらない。



紙の表面化学特性- 表面エネルギーと濡れ、仕事

■拡張“濡れ”の場合は

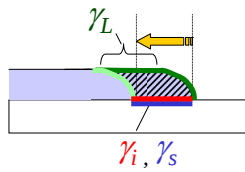
$$W_{SP} = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_i$$

…拡張仕事

$$-\gamma_L (1 - \cos \theta) = W_{SP}$$

…ヤングの方程式

- $\theta = 0^\circ$ のとき $W_{sp} = 0$ となり、液膜は動かないが、重力で自発的に広がることになる。
- $\theta > 0^\circ$ のとき $W_{sp} < 0$ となり自発的に戻ろうとするが重力と釣りあう所で止まる。



紙の表面化学特性- 表面エネルギーと濡れ、仕事

■毛管浸透“濡れ”の場合は

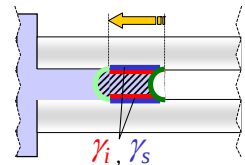
$$W_{PO} = \gamma_S - \gamma_i$$

(…浸漬仕事と同じ式)

$$\gamma_L \cos \theta = W_{PO}$$

…ヤングの方程式

- $\theta < 90^\circ$ のとき $W_{PO} > 0$ となり、自発的な毛管浸透が起こる。
- $\theta > 90^\circ$ のとき $W_{PO} < 0$ となり、自発的に退出しようとする。
- 浸漬濡れと同じである。



液体の浸透理論 毛管浸透のモデル

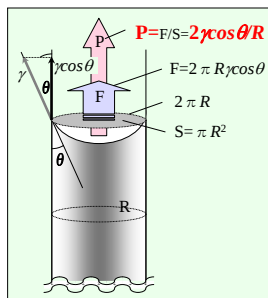
- 毛管(円管)内にできる液体のメニスカスに作用する力

■円管内定常流の式

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta l}$$

(Hagen-Poiseuilleの式)

- Hagen-Poiseuilleの式に右図の条件を代入するとLucas-Washburnの式が得られる。



液体の浸透理論 毛管浸透のモデル

- どうやって水の浸透(毛管への浸透距離を時間の関数として)を表現する式を導くか

■Hagen-Poiseuilleの式

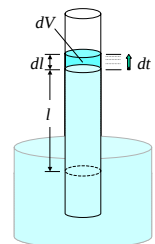
$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta l}$$

l: 毛管長さ
R: 毛管半径
 η : 液体の粘度
Q: 流量(体積速度)

←代入

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{R}$$

$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi R^2 dl}{dt}$$



液体の浸透理論 毛管浸透のモデル

つづき...

$$\frac{\pi R^2 dl}{dt} = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} \frac{\pi R^4}{8\eta l}$$

$$l dl = \frac{R\gamma \cos \theta}{4\eta} dt$$

$$\int l dl = \int \frac{R\gamma \cos \theta}{4\eta} dt$$

$$\frac{l^2}{2} = \frac{R\gamma \cos \theta}{4\eta} t \quad \left(\begin{array}{l} t=0 \text{ のとき} \\ l=0 \text{ とする} \end{array} \right)$$

■ Lucas-Washburnの式
多孔質体への液体浸透速度

$$l = \sqrt{\frac{R\gamma \cos \theta}{2\eta} t}$$

液体の浸透理論

Lucas-Washburnの式

■ 液体浸透の基本式

■ 塗工紙へのオイル(インキ)の浸透で成り立つ

$$l = \sqrt{\frac{R\gamma \cos \theta \cdot t}{2\eta}}$$

l : 浸透深さ
 R : 毛管半径
 γ : 表面張力
 θ : 接触角
 η : 液体の粘度
 t : 時間

$$V \propto l = \sqrt{\frac{R \cos \theta}{2}} \sqrt{\frac{\gamma}{\eta}}$$

V : 浸透体積

材料の構造と濡れ特性

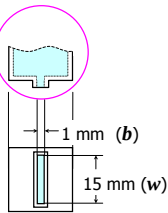
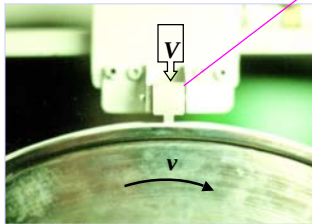
液体・時間

吸液試験装置

プリストー法

■ プリストー装置

一定量の液体を入れたヘッドを、速度可変で紙面上で走査する。短時間での吸液速度が測定できる。



- 接触時間 $t = b / v$
走査速度 v
スリット幅 b
- 液体転移量 $V_t = V / (wL)$
液体の体積 V
スリット長さ w
トレース長さ L

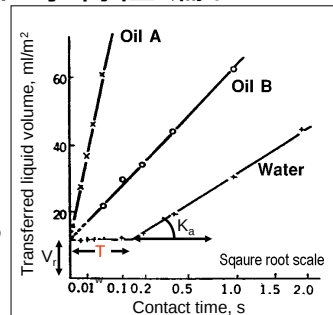
紙の表面化学特性-濡れ

■ 紙の接触角

- 接触角は変化する。
- 液体の吸収が同時に起こる。

■ 濡れ時間

- 右図の T
- 液体の浸透が始まるまでの時間でオイルには存在しない。
- 接触角が変化して $\theta < 90^\circ$ となるまでの時間



クラフト板紙でのプリストープロット。オイルでは濡れ時間が存在しない。

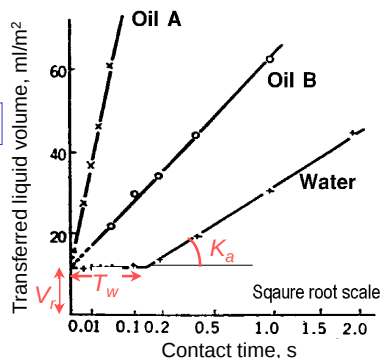
液体の吸収挙動 水とオイル

- プリストープロット
- クラフト板紙
- 水の場合

$$V = V_r + K_a \sqrt{T - T_w}$$

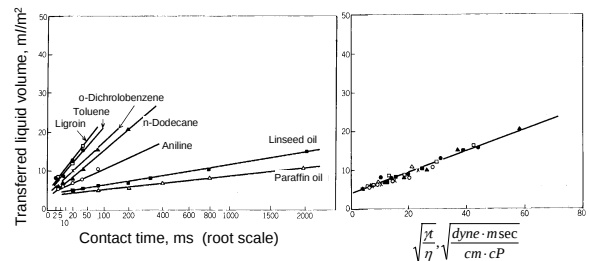
V_r 粗さ指数
 T 接触時間
 T_w 濡れ時間
 K_a 吸収係数

- オイルでは $T_w = 0$



液体の浸透

塗工紙への有機液体の吸収



- 有機液体の吸収ではLucas-Washburnの式が成り立つ。非塗工紙についても含水率によって接触角が変わる可能性もあるが、概ね成り立つ。

吸液試験装置

ブリスター法の改良

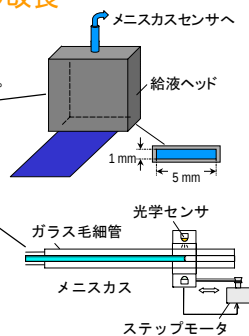
■自動走査吸液計

(らせん走査ブリスター装置)

一定量の液体を入れたヘッドを、速度可変で紙面上で走査する。短時間での吸液速度が測定できる。

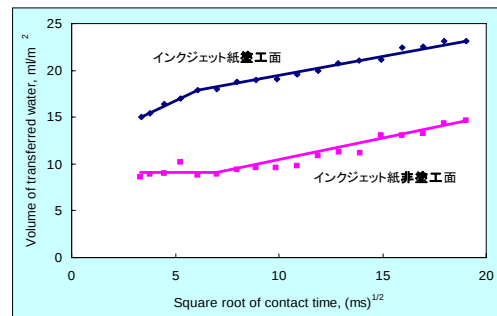


自動走査吸液計



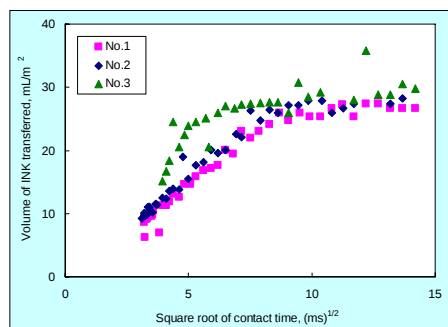
インクジェット用紙表裏面の吸水挙動

自動走査吸液計(ブリスター法)



写真画質インクジェット用紙吸水挙動

自動走査吸液計(ブリスター法)



紙の表面化学特性-接触角

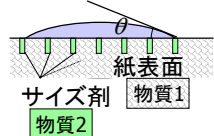
■[問題]紙の接触角

- 紙に含まれるサイズ剤ははっ水性を出すために繊維全面を覆う必要はない。繊維表面の5 %を覆っているとときの接触角は何度か？
- 本来の繊維表面は接触角0°、サイズ剤は120°と仮定すると、

$$\cos \theta_c = 0.95 \times \cos 0^\circ + 0.05 \times \cos 120^\circ$$

$$\cos \theta_c = 0.95 - 0.025 = 0.925$$

$$\theta_c = 22.3^\circ$$



紙の表面化学特性-接触角

■[問題2]紙の接触角《つづき》

- 紙の約半分は空気であるので、表面の成分のうち50%が接触角180°の空気であるとしたら接触角は何度か？
- サイズ剤を含む真の紙表面は接触角22.3°、空気は180°とすると、

$$\cos \theta_c = 0.5 \times \cos 22.3^\circ + 0.5 \times \cos 180^\circ$$

$$= 0.5 \times 0.925 + 0.5 \times (-1)$$

$$= -0.0375$$

$$\theta_c = 92.1^\circ$$

