

Relationships between macroscopic paper structure and water absorption behavior

Kuntinee Suvarnakich

*Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science
Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.*

Toshiharu Enomae and Akira Isogai

Graduate School of Agricultural and Life Sciences, the University of Tokyo

Abstract

Macroscopic structure of paper influences how paper behaves in many ways. In this research, the relationship between macroscopic paper structure and water absorption behavior was investigated. The structure of the handsheets made from commercial hardwood pulp was modified by varying basis weight, beating levels and wet press levels. The structural properties as well as the water absorption properties were measured. The results from contact angle measurement showed the same trend as the results from the automatic scanning absorptometer. Water absorption behavior greatly depends on surface structure. Smooth surface results in easy spread of a water drop and an increase in contact area. Any factors that change the paper surface structure will likely result in changes of its water absorption behavior as well. For surface chemistry, an increase in basis weight produced sheets with higher sizing agent (AKD) retention, thus causing higher contact angle of a water drop.

Keywords

Automatic scanning absorptometer, beating, contact angle, water absorption, wet press

1 . Introduction

Cellulosic fibers in paper are hydrophilic and have a strong tendency to interact with water. Though this can be beneficial for some applications, excessive water absorption is undesirable for applications like printing, where it can cause printability and runnability problems. In some printing processes where the water-based ink or liquid-based toner is used, too much or too fast absorption also means poor ink hold-out.

There are three hypothesized mechanisms for liquid penetration into paper i.e. capillary action through pores, diffusion through pores, and diffusion through fiber cell wall. Controlling the rate of water absorption can be achieved both chemically and physically. Addition of sizing agents into paper sheets provides them with hydrophobicity chemically by deposit on fiber surfaces at the microscopic level, whereas physical modification of the sheets influences the water-absorption behavior at the macroscopic

level. To study the effects of beating, basis weight, and wet pressing on water-absorption behavior of AKD-sized handsheets, contact angle of a water drop on the paper surface and water absorption rate were determined. Then, the relationship between extended wetting on surface, capillary absorption and paper structure were discussed.

2 . Experimental

2.1 Stock preparation

Commercial hardwood bleached kraft pulp was used in this research. The dry lap pulp was soaked overnight, diluted to 1.5% consistency and disintegrated for 5 minutes. The pulp was beaten using PFI mill to 3 different levels i.e. 5 000, 10 000, and 20 000 revolutions to represent moderately beaten, intermediately beaten, and substantially beaten pulp, respectively. Freeness of each pulp was measured using CSF method.

Alkyl ketene dimmer (AK-720H, Harima Chemicals Inc.), abbreviated to AKD hereafter, was used for internal sizing. The addition level was kept constant for all the pulps at 0.15% based on dry pulp mass. Polyamine amide epichlorohydrin (WS-4002, Seiko PMC Corp.), abbreviated to PAE was subsequently added at a level of 0.1% to improve AKD retention.

2.2 Handsheet making

Besides degree of beating, the effects of basis weight and wet pressing were also studied. Therefore, 4 sets of handsheets were made for each level of beating to represent 2 levels of basis weight (60 and 90 g/m²) and 2 levels of wet pressing (340 kPa- 5 minutes and 690 kPa- 10 minutes), thus making a total of 12 sets of handsheets as shown in Table 1. The handsheets were then dried using a rotary drum dryer at a surface temperature of 120 °C for 2 minutes for the 60 g/m² sheets and 4 minutes for 90 g/m² sheets.

2.3 Handsheet testing and analysis

2.3.1 Structural properties

The handsheets were tested for basis weight, thickness, smoothness and air resistance. The thickness was measured under a pressure of 50 kPa with a micrometer specified in JIS P 8118. The Oken smoothness¹ measured is a modified type of Bekk smoothness to avoid air permeation during measurement. Air resistance was measured also by the Oken tester that provides equivalent results to those from the Gurley tester, but is designed for reduced testing time by measuring differential pressure practically.

2.3.2 Water absorption behavior

The content of AKD in the handsheets was determined using pyrolysis- gas chromatography (GC-14B, Shimadzu, Co. Ltd.), abbreviated to Py-GC hereafter. The injection temperature used was 250 °C and the column temperature 200 °C. The paper samples were pyrolyzed at 500 °C and the detector temperature was set to 280°C. Preliminary test showed that the AKD used in this research exhibited a peak at the

retention time of approximately 36 minutes. The relative area under the peak to the total area is proportional to the relative AKD content².

Water absorption property of the sheets was determined by both contact angle measurement and the Bristow curve³ using automatic scanning absorptometer⁴.

Contact angles of water droplets on handsheets, along with drop height and radius were measured using Dropmaster 700 (Kyowa Interface Science, Co. Ltd.). The volume of the droplet used was 0.4 μ L. The contact angles were kept relatively high and changed very slowly over time because the paper was sufficiently sized. The images of the droplet were recorded initially at 100 ms contact time and then at 20-second intervals for 10 minutes.

The dynamic water absorption was measured using the Automatic Scanning Absorptometer (KM500win, Kumagai Riki Kogyo, Co. Ltd.). The amount of water absorbed by paper when the contact time varied from 10 to 1,000 ms was recorded.

3 . Results and discussion

3.1 Freeness

The freeness of the pulps beaten to 5 000, 10 000, and 20 000 revolutions were 518, 440, and 290 mL CSF, respectively.

3.2 Structural properties of paper

The basis weight and thickness of the handsheets are shown in Table 2. Each value represents an average of measurements from 8 handsheets.

The apparent density of each sample was calculated from the basis weight and thickness. The results are shown in Figure 1.

The apparent density increases with the increase in beating and wet press levels, as would be expected. Beating enhances fiber collapsibility, thus reducing fiber lumen volume and causing close contacts between fibers. This deformation makes the sheets denser. Wet pressing also compresses the sheets, increasing the apparent density.

The smoothness and air resistance of the sheets are shown in Figures 2 and 3, respectively. The results show that, in general, surface smoothness increases with beating and wet press levels. However, at the higher basis weight, the increase in beating to 20,000 revolutions did not result in smoother sheets, presumably because resultant close contact between fibers caused shrinkage stress and some parts of the paper dried away from the steel surface of the dryer. Air resistance was measured as an indicator of porosity. High air resistance indicates low porosity. Beating showed the greatest impact on air resistance, and the wet press level affects air resistance as well, though to a lesser degree. This result corresponds well to the apparent density result because denser sheets are more resistant to air permeation at equivalent thicknesses.

3.3 Water absorption behavior

3.3.1 Retention of AKD in the sheets

The contents of AKD retained in the sheets were measured using Py-GC technique. The results are shown in Figure 4. The most significant difference was found between sheets with different basis weights. The 90 g/m² sheets retain much higher AKD content than the 60 g/m² sheets do. This is due to the filtration mechanism of sheet forming. With the higher basis weight, there are more fines trapped in the sheets. Fines have the ability to adsorb AKD much better than long fibers due to their extensive surface area. Thus, higher amount of fines in the sheets could result in higher amount of AKD retained. There was no consistent effect of beating on AKD retention. For the 90 g/m² sheets, slightly lower AKD content resulted with heavily wet-pressed sheets, possibly because heavy wet-press squeezed out more water, and with it some AKD had been removed. Nevertheless, this effect was not observed with the 60 g/m² sheets. It is possible that since the 90 g/m² sheets have higher AKD content, the differences were more noticeable.

3.3.2 Effect of beating on water absorption behavior

The changes in contact angle over time for handsheets made from pulps beaten to different degrees were observed. The results are shown in Figures 5, 6, 7, and 8 for the standardly wet-pressed 60 g/m² sheets, heavily wet-pressed 60 g/m² sheets, standardly wet-pressed 90 g/m² sheets, and heavily wet-pressed 90 g/m² sheets, respectively. It was found that the contact angle was the lowest for the substantially beaten handsheets, and highest for the moderately beaten ones. This could be due to surface smoothness. Sheets from a substantially beaten pulp have smoother surfaces, so it is possible that the water drop spread more easily, lowering the contact angle. This phenomenon obeys the Wenzel equation⁵,⁶ teaching that smoothness decreases the contact angle for hydrophobic surfaces.

To investigate this point further, the drop radius, height and volume were also analyzed. Drop radius usually indicates spreading laterally, whereas drop height indicates penetration into the sheets. The drop radius, height, and volume of the sheets with different beating degrees show similar trends, therefore, only the plots of the standardly wet-pressed 90 g/m² sheets are shown in Figures 9, 10, and 11. Beating increases drop radius and decreases drop height. However, the volumes of the drop for every beating level are almost the same at the same contact time. This suggests that beating promotes spreading through increase in surface smoothness. When drop volume is constant, spreading causes reduction in drop height. The difference in slopes of the drop volume change over time indicates that beating slightly accelerates the rate of water absorption. However, this acceleration is assumed to be due to the large contact area between a water drop and the paper sheet prepared from the substantially beaten pulp. The water absorption volume is proportional to the area through which water penetrates paper. Actually, the decrease in drop volume normalized by dividing by the contact area came to very similar slopes for the 90 g/m² sheets.

The dynamic scanning water absorption method showed similar results. Beating appeared to increase the amount of water absorbed by the sheets. Figure 12 shows an average water volume the standardly wet-pressed 90 g/m² handsheets absorbed over a period of time. It is also possible that the increase in the volume of water absorbed was due to surface smoothness. The initial volume of water

absorbed was generally recognized as roughness index. As substantially beaten sheets have smoother but stiffer surface, its surface roughness under the dynamic pressure developed by the water supply head of the apparatus decreases very little. The rougher sheets from the moderately beaten pulp, on the other hand, become flatter under the dynamic pressure, resulting in much lower roughness index.

3.3.3 Effect of basis weight and wet-press pressure on water absorption behavior

Figure 13 shows the effects of basis weight and pressure in wet-press on contact angle for the sheets prepared from the pulps beaten for 10,000 revolutions. Note that the Y axis has been rescaled from 100-130° instead of 0-140° because the differences are less pronounced than in the case of beating.

In general, the 90 g/m² sheets give higher contact angles than the 60 g/m² sheets. This result corresponds to the AKD content previously obtained from the Py-GC analysis. Higher AKD content means higher water resistance, thus higher contact angle. The data also indicates that the higher the pressure applied to the sheets in wet press, the lower the contact angle. This could be either because more water was squeezed out together with more AKD by the higher pressure during wet-press, or because high pressure promotes smoother surface, as discussed earlier. Note that water drop can spread more readily on smooth surface. The results for the handsheets from pulps beaten to 5,000 and 20,000 revolutions showed similar trends.

Except for the results obtained from the 10,000 revolutions, the sheets with higher basis weight were found to demonstrate lower drop radius, but higher drop height, indicating low spreading and low penetration. The volume of the drop of the 90 g/m² sheets was found to be slightly higher than the 60 g/m², which confirms that the higher basis weight sheets are less water absorbent. Figures 14, 15, and 16 show the effects of basis weight and the pressure in wet-press on the radius, height and volume of water droplets above the handsheets prepared from a pulp beaten for 20,000 revolutions, respectively. The dynamic scanning water absorption, however, did not show very clear results. Figure 17 shows average water absorption per area of the handsheets prepared from a pulp beaten for 20,000 revolutions and heavily wet-pressed.

For the wet press effects, the heavily wet-pressed sheets demonstrate higher drop radius (Figure 14), which indicates more spreading. The drop heights for both the wet-press levels (Figure 15) are, however, appear to be similar. Likewise wet-press does not change drop volume considering the equivalent slopes (Figure 16). This suggests apparently that the decrease in contact angle with increase in pressure in wet-press is possibly due to water spreading alone, not due to water absorption. Figure 18 shows the dynamic scanning water absorption result of the heavily beaten 90 g/m² sheets. Though the difference is not much, the result suggests that wet-press might decrease water absorption slightly. Wet-press compresses sheet structure resulting in increased density and decreased porosity. Therefore, it is logical that the dynamic water absorption rate was reduced. The characteristic of the dynamic scanning water absorption is the restriction of lateral spreading of water by the wall of the water supply head although the water drop absorption has a freedom degree in the lateral direction besides the vertical direction.

The amount of water absorbed at different contact times was taken into consideration. The slope of dynamic scanning water absorption was calculated and shown in Figure 19. Steeper slope indicates higher rate of water absorption. Beating seems to increase the slope of water absorption markedly, whereas basis weight and wet pressing seem to reduce it slightly.

4 . Conclusion

Macroscopic structure of paper affects water-absorption behavior in different ways. By beating pulps, fibers become branched and collapse more readily. Paper sheets thus become dense and their surfaces become smoother. In this study, the effects of beating on AKD retention were not observed. The decrease in contact angle with increased beating level was likely due to an increase in surface smoothness resulting in easy spread of a water drop over a paper surface. The transferred water volume in the dynamic scanning mode increased with increased beating level, but the absorption rate did not change, because the paper surface was rigidified by beating and roughness to accommodate more water resultantly increased under the water-supply head.

An increase in basis weight produced sheets with higher AKD retention, possibly due to more fines with AKD retained in the sheets. The effects were observed in the contact angle analysis. Higher basis weight sheets gave higher contact angle, lower drop radius (less spreading), and higher drop height (less penetration), which confirms that the sheets with the higher basis weight are indeed more water-resistant.

Wet press was found to affect the water absorption behavior slightly. A decrease in AKD content due to more water loss during wet press was barely noticeable. But, the contact angle analysis indicated increase in spreading with increasing pressure, which is possibly due to an increase in surface smoothness.

References

- 1) JAPAN TAPPI Test Methods 5-2: 2000, "Paper and board - Determination of smoothness and air permeance - Oken type method"
- 2) Isogai, A., "Factors Influencing Retention of Alkylketene Dimer", The Fundamentals of Papermaking Materials, vol. 2, PIRA, 1047-1071 (1997)
- 3) Bristow, J. A., Svensk Papperstidn., 70(19): 623(1967)
- 4) Kuga, S., Kataoka, H., Enomae, T., Onabe, F., Yagi, N. and Shinkai, O., Japan TAPPI J., 48(5): 730(1994).
- 5) Wenzel, R. N., Ind. Eng. Chem., 28: 988(1936).
- 6) Marmur, A., Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?, Langmuir 19: 8343(2003).

Table 1. Twelve sets of handsheet samples prepared by different processes

Symbol	Beating level (rev)	Basis weight (g/m ²)	Wet press level*
056035	Moderate (5,000)	60	Standard
056070	Moderate (5,000)	60	Heavy
059035	Moderate (5,000)	90	Standard
059070	Moderate (5,000)	90	Heavy
106035	Intermediate (10,000)	60	Standard
106070	Intermediate (10,000)	60	Heavy
109035	Intermediate (10,000)	90	Standard
109070	Intermediate (10,000)	90	Heavy
206035	Substantial (20,000)	60	Standard
206070	Substantial (20,000)	60	Heavy
209035	Substantial (20,000)	90	Standard
209070	Substantial (20,000)	90	Heavy

* Wet press level: Standard = pressed at 340 kPa for 5 minutes
Heavy = pressed at 690 kPa for 10 minutes

Table 2 Average basis weight and thickness of each kind of sample

Symbol	Basis weight (g/m ²) (average $\pm$ SD)	Thickness (μ m) (average $\pm$ SD)
056035	62.9 $\pm$ 0.6	105.8 $\pm$ 1.5
056070	62.8 $\pm$ 0.7	97.9 $\pm$ 1.8
059035	95.6 $\pm$ 1.1	155.5 $\pm$ 2.7
059070	95.2 $\pm$ 2.6	142.5 $\pm$ 4.1
106035	64.0 $\pm$ 1.0	101.7 $\pm$ 1.8
106070	63.0 $\pm$ 0.4	93.5 $\pm$ 2.1
109035	94.3 $\pm$ 1.1	141.9 $\pm$ 2.9
109070	95.2 $\pm$ 1.4	134.7 $\pm$ 2.5
206035	62.5 $\pm$ 0.6	94.7 $\pm$ 1.4
206070	62.2 $\pm$ 0.8	90.2 $\pm$ 0.7
209035	94.1 $\pm$ 0.8	135.6 $\pm$ 1.5
209070	93.9 $\pm$ 1.1	127.8 $\pm$ 1.2

SD denotes "standard deviation".

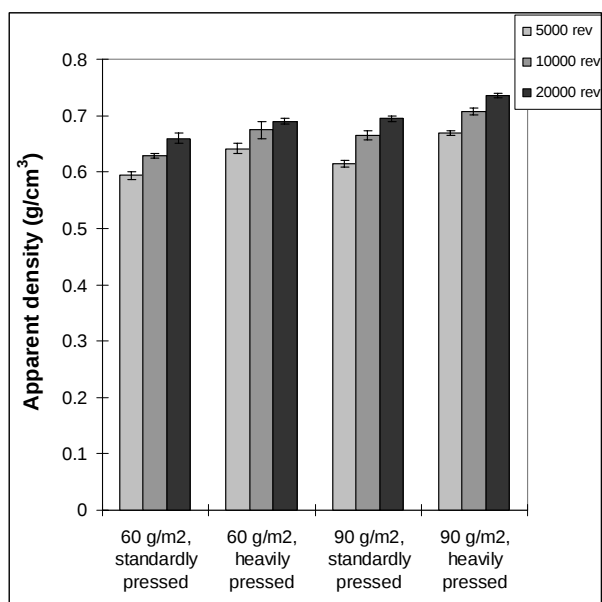


Fig. 1 Apparent density of handsheets.

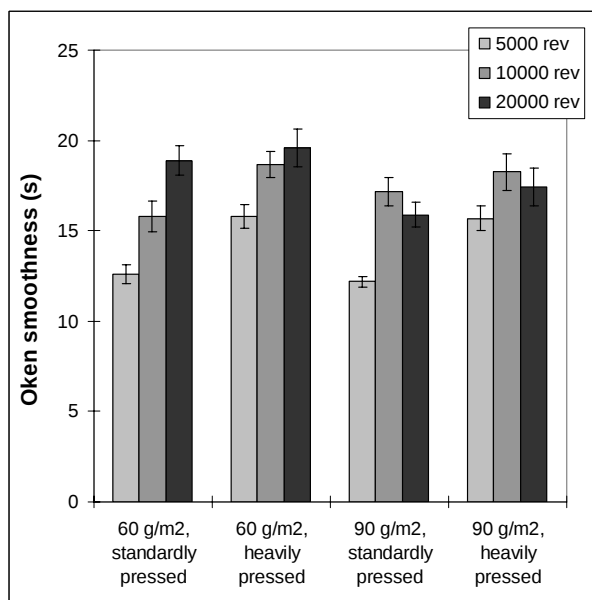


Fig. 2 Smoothness of handsheets.

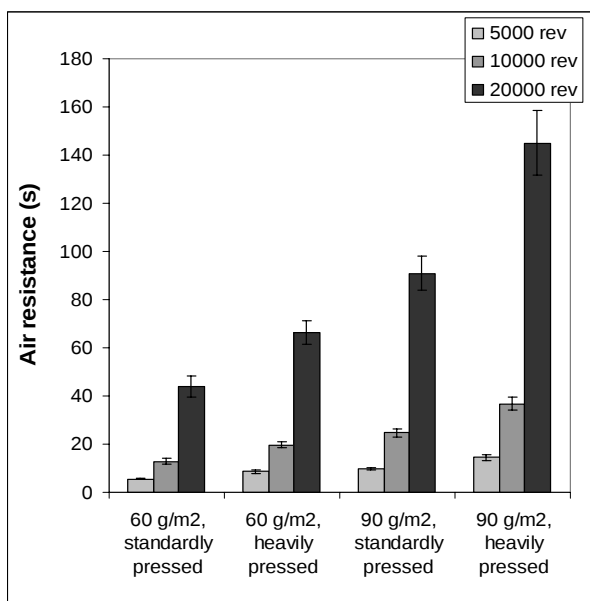


Fig. 3 Air resistance of handsheets.

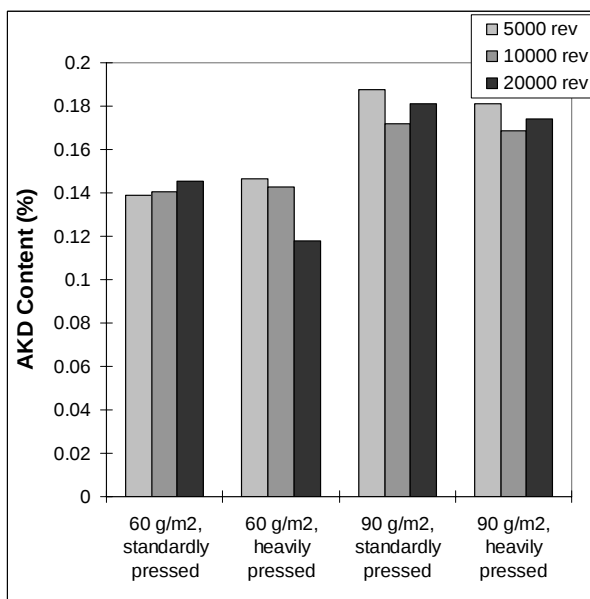


Fig. 4 AKD content of the handsheets measured by Py-GC.

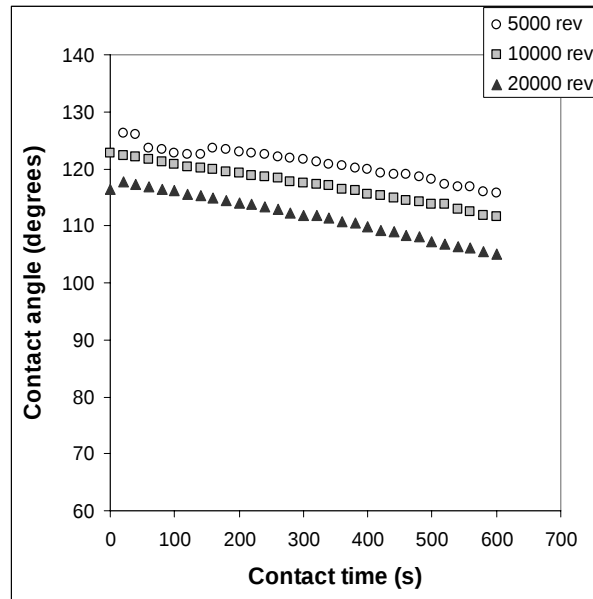


Fig. 5 Contact angle measured every 20 seconds for standardly wet-pressed 60 g/m² handseets beaten to different levels.

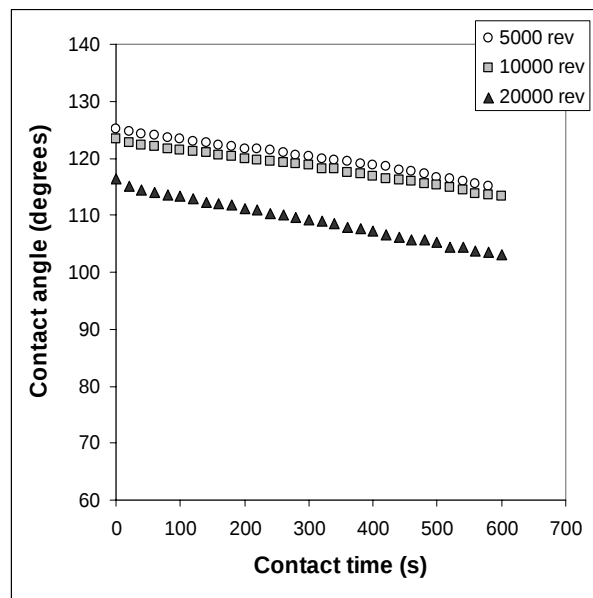


Fig. 6 Contact angle measured every 20 seconds for heavily wet-pressed 60 g/m² handseets beaten to different levels.

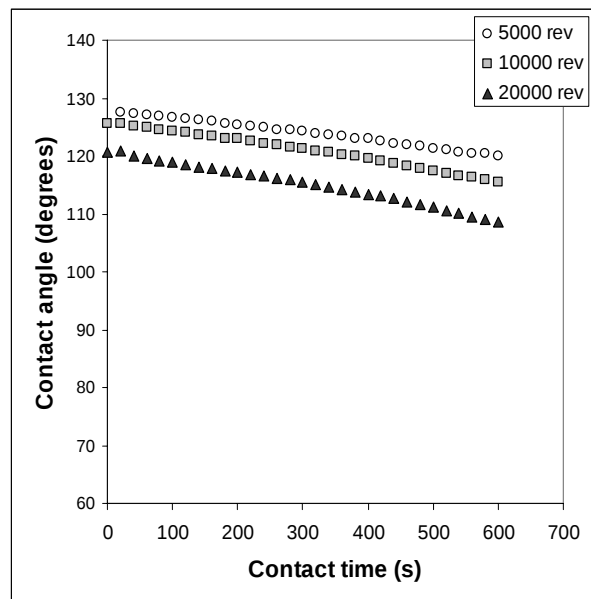


Fig. 7 Contact angle measured every 20 seconds for standardly wet-pressed 90 g/m² handseets beaten to different levels.

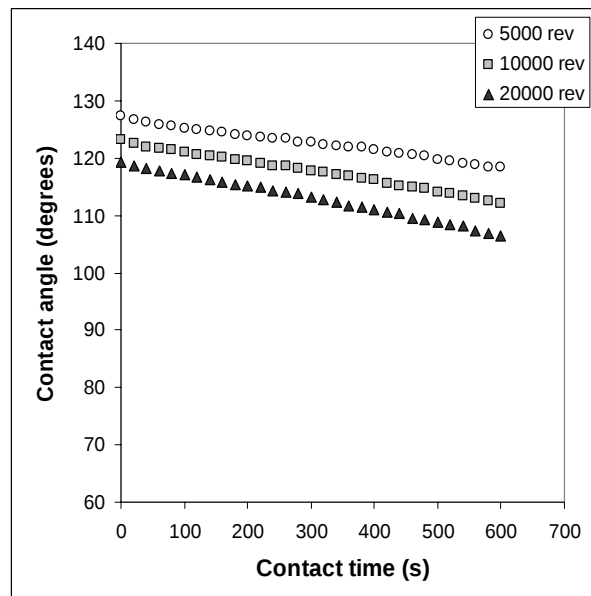


Fig. 8 Contact angle measured every 20 seconds for heavily wet-pressed 90 g/m² handseets beaten to different levels.

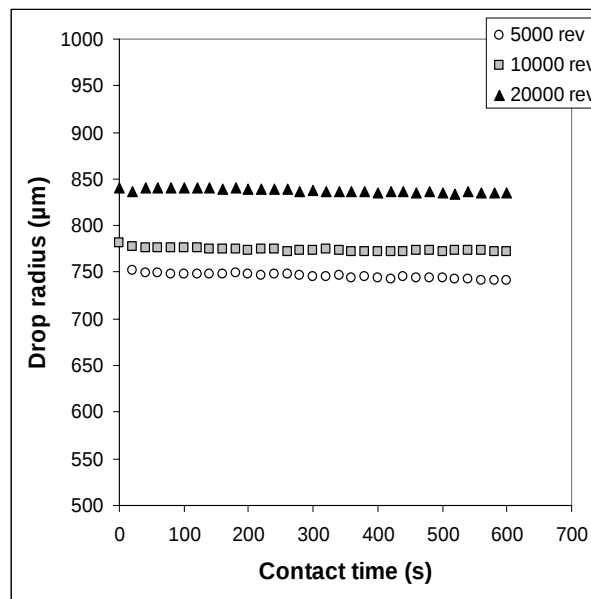


Fig. 9 Drop radius for standardly wet-pressed 90 g/m² handsheets from pulps beaten to different levels.

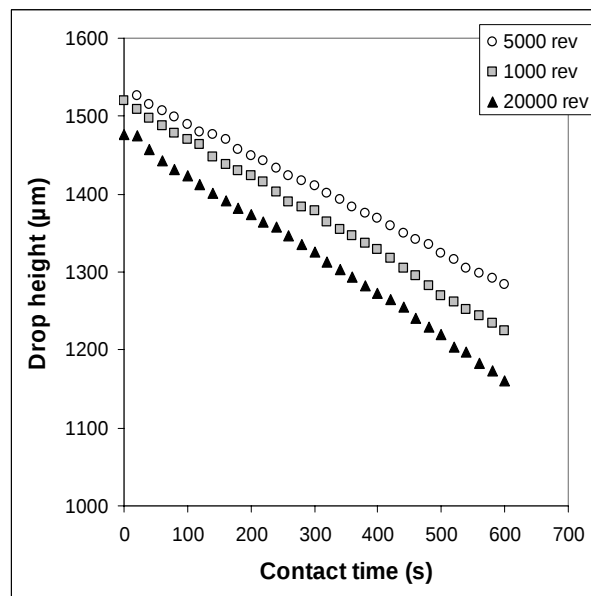


Fig. 10 Drop height for standardly wet-pressed 90 g/m² handsheets from pulps beaten to different levels.

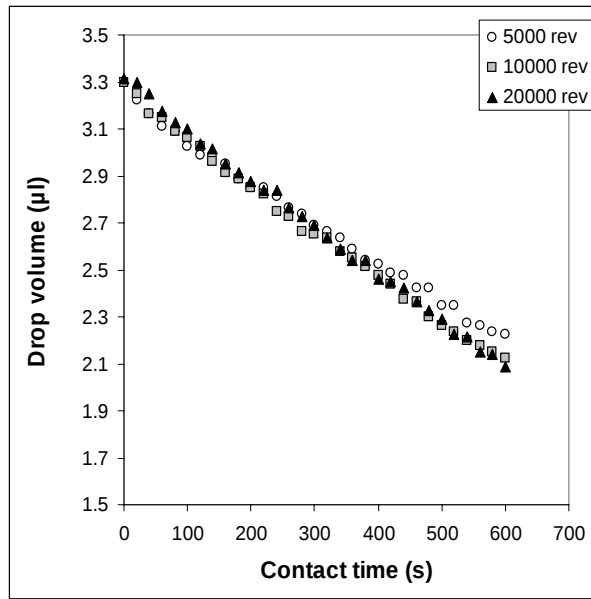


Fig. 11 Drop volume for standardly wet-pressed 90 g/m² handsheets from pulps beaten to different levels.

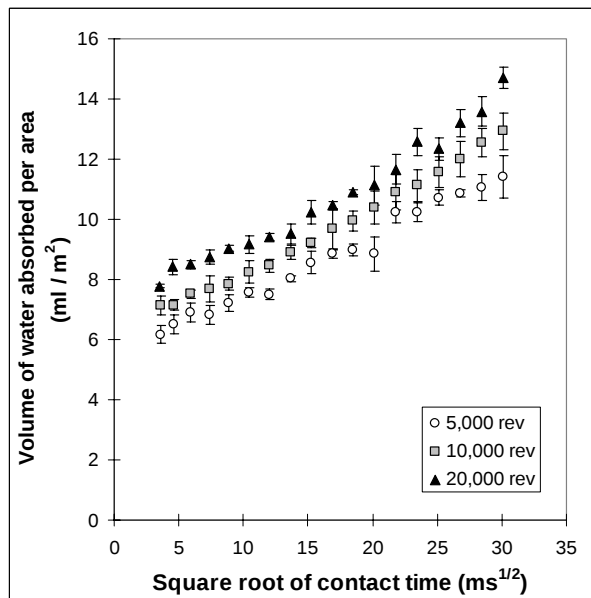


Fig. 12 Amount of water absorbed for standardly wet-pressed 90 g/m² handsheets.

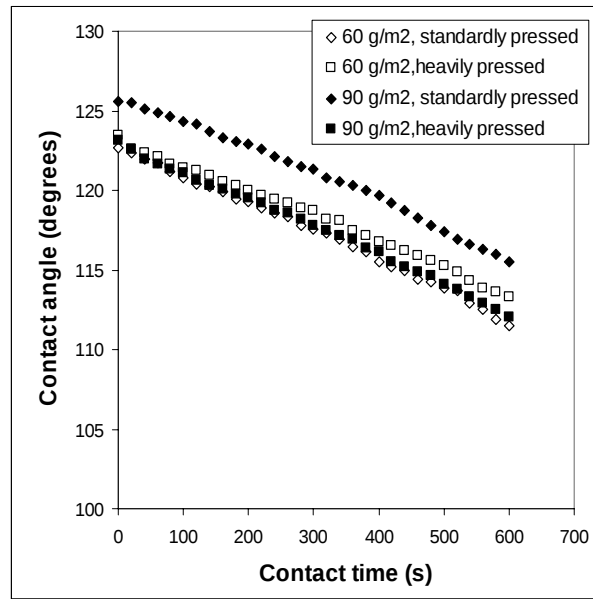


Fig. 13 Contact angle measured every 20 seconds for handsheets from a pulp beaten for 10,000 revolutions.

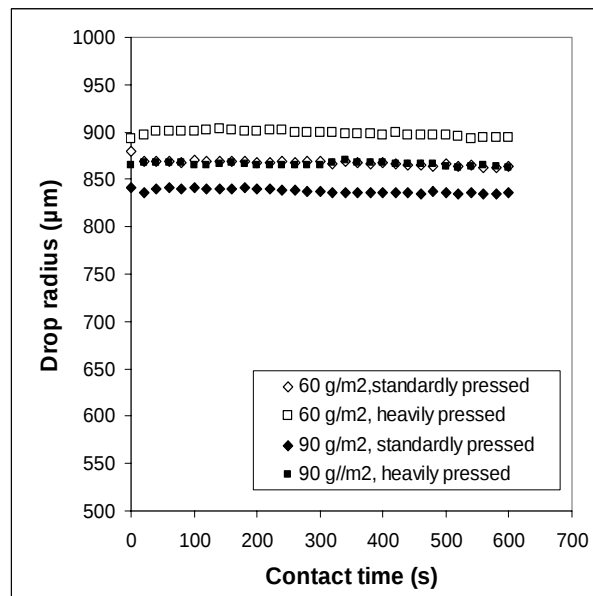


Fig. 14 Drop radius for handsheets from a pulp beaten for 20,000 revolutions.

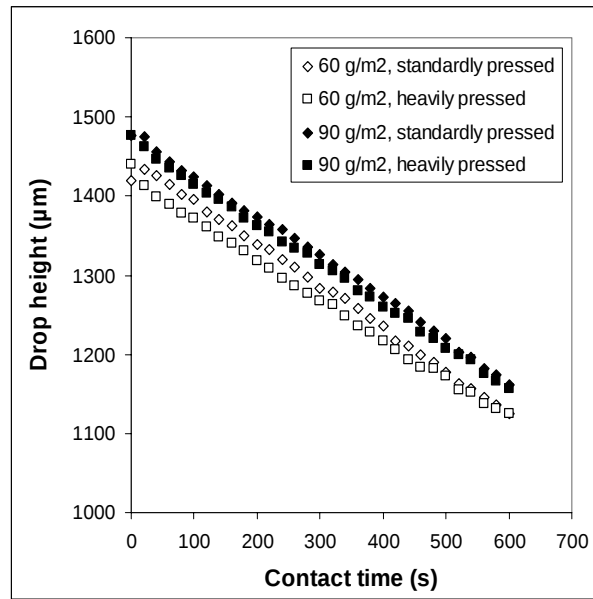


Fig. 15 Drop height for handsheets from a pulp beaten for 20,000 revolutions.

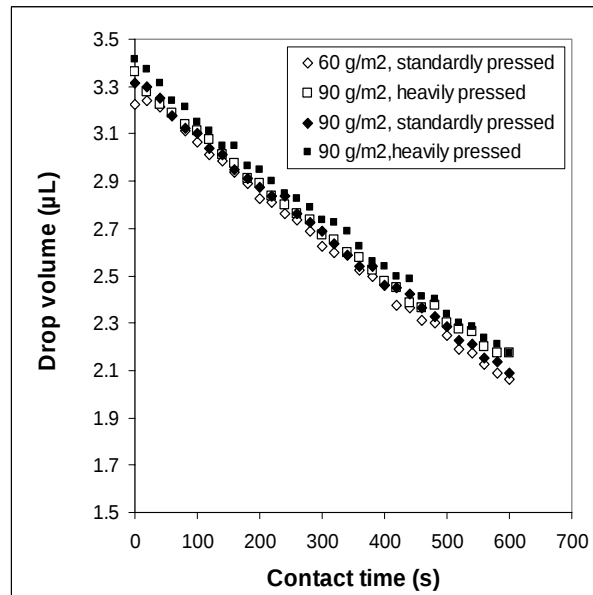


Fig. 16 Drop volume for handsheets from a pulp beaten for 20,000 revolutions.

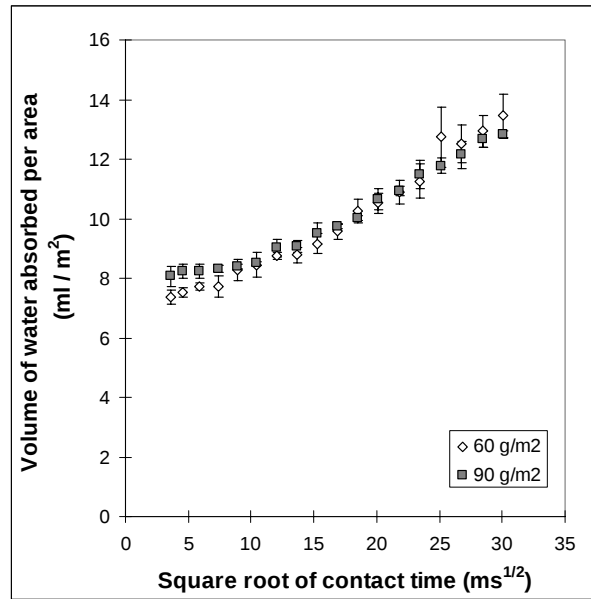


Fig. 17 Volume of water absorbed for heavily wet-pressed handsheets from a pulp beaten for 20,000 revolutions

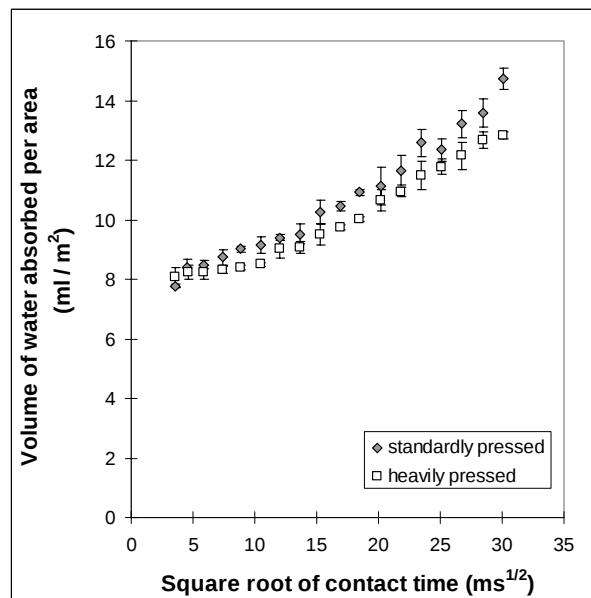


Fig. 18 Volume of water absorbed for 90 g/m² handsheets from a pulp beaten for 20,000 revolutions.

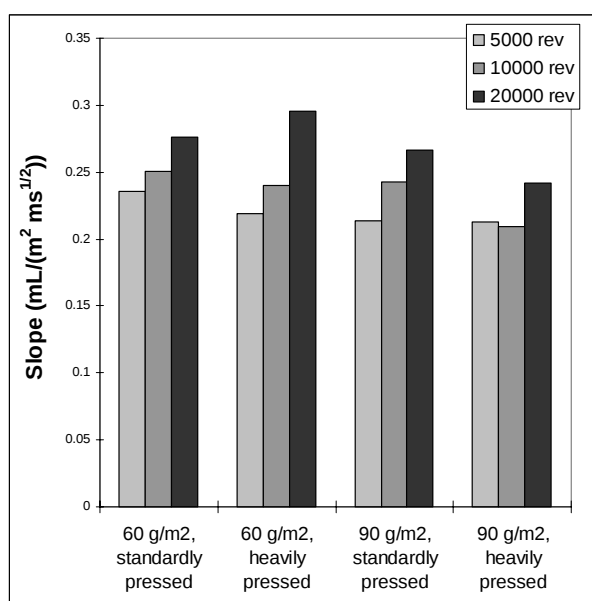


Fig. 19 Water absorption rate represented as slope of curves for dynamic scanning water absorption.

紙のマクロな構造と吸水挙動との関係

(タイ国・チュラロンコン大学) スバルナキッチ・クンティニ

(東京大学大学院農学生命科学研究科) 江前敏晴、磯貝明

和文要旨

紙のマクロな構造は、いろいろな意味での紙の挙動に影響する。本研究では、紙のマクロな構造と吸水挙動の関係を検討した。坪量、叩解の程度及びウェットプレス条件を変えることにより、マクロな構造の異なる市販広葉樹クラフトパルプの試験用手すき紙を調製した。これらの試料について構造的な特性及び吸水特性を調べた。水との接触角を測定した結果は、自動走査吸液計の結果と同様の傾向を示した。吸水挙動は紙の表面構造に対する高い依存性を示した。平滑な表面ほど、水滴は横に広がりやすく、接触面積が増加する傾向があった。紙の表面構造を変えるどのような調製条件の場合でも、紙の表面平滑性の変化で一貫して説明できるような吸水特性を示した。表面化学的には、坪量の増加はサイズ剤である AKD の歩留まりを向上させ、水との接触角は大きくなった。

1. 緒言

紙中のセルロース繊維は親水性であり、水と強い相互作用を持つ。このことが有利に働く紙の用途もあるが、過剰な吸水は印刷のような用途には好ましくない。水性インクや液体トナーが使われる印刷工程の中には、吸収が多すぎたり速すぎたりすると紙表面でのインク保持が悪くなる場合がある。

紙への液体吸収には、3つの仮説的なメカニズムがある。ポア内を通る毛管吸収、ポア内を通る拡散及び繊維壁内を通る拡散の3つである。吸水速度の制御には、化学的及び物理的な両方のアプローチが可能である。サイズ剤は、微視的なレベルで繊維表面に付着させることにより、化学的手段で水性を与える。一方、シートの物理的な処理による制御は、化学的处理に比べると巨視的なレベルで吸水挙動に影響を与える。叩解、坪量及びウェットプレスが AKD を添加したサイズ紙の吸水挙動に与える影響を検討するために、水滴が紙表面上で形成する接触角及び動的吸水速度を測定した。さらに、表面での拡張濡れ、毛管吸収及び紙の構造の間の関係について考察した。

2. 実験

2.1 紙料調成

繊維原料には市販広葉樹さらしクラフトパルプを用いた。ドライラップパルプを一晩水に浸漬した後、1.5 %濃度に希釈して5分間離解した。PFIミルを用いて5,000、10,000及び20,000回叩解をそれぞれ行い、低叩解度、中叩解度、高叩解度のパルプ試料を得た。それぞれのパルプのろ水度（カナダ標準ろ水度）を測定した。

アルキルケテンダイマー（AK-720H、ハリマ化成、以後AKDと略称）を内添サイズとして用いた。添加量は、どのパルプに対しても対乾燥質量0.15 %とした。AKDの歩留まりを向上させるため、ポリアミンアミドエピクロロヒドリン（WS-4002、星光PMC、以後PAEと略称）をこの後に添加した。添加量は0.1 %とした。

2.2 手すき紙調製

叩解度に加え、坪量とウェットプレスの影響も調べた。そのため、表1に示すとおり、3水準の叩解度、2水準の坪量（60 g/m²及び90 g/m²）及び2水準のウェットプレス強度（340 kPa - 5分及び690 kPa - 10分）のそれぞれの組み合わせ（合計12個）に対し、それぞれ手すき紙を4枚ずつ調製した。手すき紙は、ロータリードラム乾燥機を用い、ドラムの表面温度120 °Cで2分間（60 g/m²の場合）又は4分間（90 g/m²の場合）乾燥した。

2.3 手すき紙の試験と分析

2.3.1 構造的特性

手すき紙の坪量、厚さ、平滑度及び透気抵抗度を測定した。厚さは、JIS P 8118に規定するマイクロメータを用い50 kPaの圧力で抑えた状態で測定した。王研式平滑度¹⁾は、測定中に空気の透過が起きるのを防ぐために改良されたベック平滑度のことである。透気抵抗度も同じく王研式試験機で測定した。この装置はガーレー試験機と同じ結果が得られるが、実際には差圧を測定することにより測定時間が短くなるように設計されている。

2.3.2 吸水挙動

手すき紙中に含まれるAKD量は、熱分解ガスクロマトグラフィ（GC-14B、島津製作所、以後Py-GCと略称）を用いて測定した。注入口温度250 °C、カラム温度200 °Cとした。紙試料を500 °Cで熱分解し、検出器温度を280 °Cとした。予備試験では、本研究で使用したAKDは保持時間がおおよそ36分付近にピークをもつことがわかっている。ピークより下の部分が全体に占める相対面積は、相対的なAKD含有量に比例する²⁾。

シートの吸水特性は、接触角測定とプリストー吸水曲線³⁾（自動走査吸液計⁴⁾を用いて測定）から評価した。

手すき紙上の水滴が形成する接触角を、全自動接触角計（Dropmaster 700、協和界面科学）を用い、水滴高さ、接触する部分の円の半径とともに測定した。水滴の体積は0.4 µLであった。手すき紙は十分にサイズ効果が発現しているため、接触角は比較的大きいままで、変化は非常

に遅い。水滴の形状は接触後 100 ms 経過した時点から画像の保存を開始し、20 秒ごとに 10 分間記録した。

動的な吸水速度測定は自動走査吸液計（KM500win、熊谷理機工業）を用いて行った。紙への吸水量は接触時間が 10 ~ 1,000 ms となる範囲で記録した。

3. 結果と考察

3.1 ろ水度

5,000、10,000 及び 20,000 回叩解したパルプのろ水度はそれぞれ、518、440、及び 290 mL CSF であった。

3.2 手すき紙の構造的特性

手すき紙の坪量及び厚さを表 2 に示す。それぞれの値は 8 枚の手すき紙の平均値である。それぞれの試料の密度は坪量を厚さで除して求めた。その結果を図 1 に示す。

叩解とウェットプレスのレベルを高くすると、密度は、予想したとおり増加した。叩解は、繊維を潰れやすくすることにより、繊維のルーメン容積を減少させ繊維間の接触を密にする。この変形は手抄き紙を高密度化する。ウェットプレスも手抄き紙を圧縮し、密度を増加させる。

手すき紙の平滑度と透気抵抗度を、図 2 及び図 3 に示す。この結果は、一般的に表面平滑性は叩解及びウェットプレスのレベルが高くなるに連れて向上することを示している。しかし、叩解が 20,000 回になると、高坪量手すき紙は平滑にはならなかった。これは、繊維間の密着がよくなって収縮応力が大きくなると、高坪量の紙では紙の一部が鉄板から離れた状態で乾燥するためではないかと考えられる。透気抵抗度は空隙率の指標として測定され、透気抵抗度が高いと空隙率が低いことを意味する。叩解は透気抵抗度に対して最も大きく影響し、ウェットプレスのレベルも、叩解ほどではないにしろ透気抵抗度に影響した。この結果は、密度の結果とよく対応している。なぜなら、紙の厚さがどれも同じと仮定したとき、密度の高い手すき紙の方が、空気の透過に対して大きな抵抗となるからである。

3.3 吸水挙動

3.3.1 AKD の歩留まり

手すき紙に留まった AKD の含有量は Py-GC によって測定した。結果を図 4 に示す。歩留まりは、坪量の異なる手すき紙間で最も大きな差があった。90 g/m² の手すき紙では、60 g/m² の手すき紙よりはるかに高い AKD の歩留まりがあった。これは抄紙時のフィルタ効果によるものである。高坪量の場合は、手すき紙に多くの微細繊維が残る。微細繊維は、その大きな比表面積のために、AKD を吸着する効果が長繊維に比べてはるかに高い。そのため、微細繊維を含む比

率が高い手すき紙ほど AKD の歩留まりが結果として高くなったと考えられる。叩解の影響に関しては、AKD の歩留まりに対して一貫した傾向が見られなかった。90 g/m² の手すき紙では、強いウェットプレス条件の手すき紙の方が AKD の歩留まりは低かったが、おそらくウェットプレスが強い場合には多くの水を搾り出し、その水とともに AKD がいくらか多く流出したものと考えられる。しかしながら、この効果は 60 g/m² の手すき紙では見られなかった。90 g/m² の手すき紙の方が AKD の含有率が高く、効果が顕著に現れたものと考えられた。

3.3.2 叩解が吸水挙動に与える影響

叩解度の異なるパルプから調製した手すき紙に対する接触角の時間変化を測定した。標準強度及び高強度のウェットプレス条件で調製したそれぞれ 60 g/m² 及び 90 g/m² の手すき紙での結果を図 5～8 に示す。接触角は高叩解度の手すき紙で最も小さい値を、低叩解度の手すき紙で最も大きい値を示した。この結果は表面平滑性に依存するものと考えられる。高叩解度の手すき紙は、他の手すき紙よりも表面が平滑であり、そのために水滴は濡れ広がりやすく、接触角を下げるためと考えられる。この現象は、疎水性の表面は平滑であるほど接触角を小さくするというウェンゼルの式^{5,6)}に従う。

この点をさらに調べるために、水滴が紙に接触する面の半径、高さ及び体積を解析した。水滴の半径が大きいほど通常は水平方向への濡れ広がりやすいことを意味している。叩解度の異なる手すき紙で比較すると、水滴の半径、高さ及び体積とも同様の傾向を示していた。したがって、標準強度のウェットプレス条件で調製した 90 g/m² の手すき紙での結果だけを図 9～11 に示す。叩解の程度が進むに連れて水滴の半径は増加し、高さは減少した。しかし、同一の経過時間では、水滴の体積はどの叩解度の条件でもほぼ同じであった。このことは、叩解が表面を平滑にすることによって、水滴の水平方向への濡れ広がりを促進することを示唆している。水滴の体積が一定なら水平方向への濡れ広がりは高さを減少させるということである。体積の減少速度に差があるのは、叩解がわずかながら吸水速度を加速させる効果があることを意味している。

しかしながら、この加速効果は、水滴と高叩解度の手すき紙の間の接触面積が大きいことに起因すると考えられる。吸水量は水が浸透する面積に比例する。実際に 90 g/m² の手すき紙での水滴体積減少量を接触面積で除して比較すると、減少速度は叩解度の程度によらず同程度になる。

動的な吸水測定でも同様の結果を示し、叩解は吸水速度を明らかに増加させた。図 12 は、標準強度のウェットプレス条件で調製した 90 g/m² の手すき紙での平均吸水速度を示す。吸水速度の増加は、ここでも高い表面平滑性によるものと考えられる。吸水量の初期値は一般的に粗さ指数であると考えられている。高叩解度の手すき紙は、表面は平滑だが堅いため、装置の給水ヘッドの荷重で生じる動的な圧力でも表面を平滑に変形させることがほとんどない。一方、低

叩解度のパルプから調製された粗い手すき紙は、動的な圧力で表面が平坦になり、粗さ指数が小さくなったと考えられる。

3.3.3 坪量とウェットプレス圧が吸水挙動に与える影響

図 13 は、坪量とウェットプレス圧が中叩解度のパルプから調製した手すき紙の接触角に与える影響を示す。図の縦軸は $100 \sim 130^\circ$ の範囲を示している（他の図は $0 \sim 140^\circ$ ）が、叩解の影響は小さかったために拡大して表示した。

全体として、 90 g/m^2 の手すき紙は、 60 g/m^2 の手すき紙より大きい接触角を示した。この結果は、Py-GC による AKD 含有量の結果と対応している。AKD 含有率が高いほど、高いはっ水性を示すため接触角は大きくなる。また、ウェットプレス圧が高いほど接触角が小さくなるという傾向も示している。前にも考察したとおり、高いウェットプレス圧によって多くの AKD が水とともに流出したか、手すき紙表面の平滑度が上がったかのどちらかが理由として考えられる。低叩解度及び高叩解度のパルプから調製した手すき紙でも同様の傾向が見られた。

水滴形状の結果では、中叩解度の試料を除いて、高坪量の手すき紙の方が、水滴半径が小さくなり、水滴高さは大きくなることがわかった。これは、水滴が水平方向にあまり広がらず、浸透速度も小さいことを示唆する。 90 g/m^2 の手すき紙上の水滴の体積は、 60 g/m^2 の手すき紙よりわずかに大きかった。高坪量の手すき紙ほど吸水性が失われることを意味する。図 14～16 に、坪量とウェットプレス圧が水滴の半径、高さ及び体積に与える影響を、高叩解度のパルプから調製した手すき紙についてそれぞれ示す。

ウェットプレスの影響に関しては、高強度のウェットプレス条件の場合、大きい水滴半径、すなわち水平方向への濡れ広がりを示した（図 14）。しかし、水滴高さは、どちらのウェットプレス条件でも同程度であった（図 15）。同様に変化の傾きがほぼ同じであることから、ウェットプレス条件は水滴体積にも影響していないことがわかる（図 16）。これらのことは、ウェットプレス圧の増加による接触角の低下が水滴の水平方向への濡れ広がりによるものであり、吸水によるものではないことを明らかに示している。

図 17 は、高叩解度のパルプを用い高強度のウェットプレス条件で調製した手すき紙を用い、坪量の違いが平均吸水速度に与える影響を示すが、坪量による差はほとんど見られなかった。図 18 は、高叩解度の 90 g/m^2 の手すき紙での吸水速度を示しており、ウェットプレス条件間での差は大きくはなく、ウェットプレス強度を上げると、わずかに吸水速度は減少することを示唆した。ウェットプレスはシート構造を圧縮することにより、紙の密度を増加させ、空隙率を減少させる。したがって、吸水速度を減少させる効果があるということは理に適っている。動的吸水試験では、給水ヘッドの内壁のために水平方向への水の濡れ広がりが制限されるという特徴があるが、水滴の場合は鉛直方向に加え水平方向にも吸水の自由度がある。

角抄紙条件が吸水速度に与える影響を比較する。吸水速度の傾きを計算した結果を図 19 に示す。傾きが急であるほど吸水速度が大きいことを示す。叩解は、顕著に吸水速度を増加させるが、坪量とウェットプレス強度の増加は、吸水速度をわずかに減少させるようである。

4. 結論

紙のマクロな構造は、紙の吸水挙動に様々な影響を及ぼす。叩解により繊維は枝分かれし、容易に潰れるようになる。紙は高密度化し、表面は平滑になる。サイズ剤である AKD の含有量については再検討の余地があるものの、叩解度の高いパルプから調製した紙ほど水滴の接触角が小さくなる傾向が見られたが、平滑度が高くなったために水平方向に濡れ濡れ広がりやすくなったためと考えられた。動的吸水速度測定では転移した水の量は叩解度が高い紙ほど増加したが、これは叩解により紙表面が堅くなり、水を収容できるような表面粗さが給水ヘッド下で増加したためと考えられる。坪量の増加は AKD の歩留まりを向上させたが、AKD 吸着量の多い微細繊維がシート中により多く保持されたためと考えられた。その効果は接触角測定に現れた。高坪量の紙ほど高い接触角、小さい水滴半径（水平方向へは濡れ広がりにくい）及び高い水滴高さ（浸透が少ない）を示し、高坪量の紙ほどはっ水性が高いことを裏付ける結果となった。ウェットプレスを強くおこなって脱水することにより起こる AKD 含有量の低下が吸水挙動に与える影響はほとんど見られなかった。しかし、接触角を測定した結果では、ウェットプレス圧の増加とともに水平方向に濡れ広がりやすくなることを示した。これは、表面の平滑度が高くなったことによると考えられた。

-
- 1) JAPAN TAPPI Test Methods 5-2: 2000, "Paper and board - Determination of smoothness and air permeance - Oken type method"
 - 2) Isogai, A., "Factors Influencing Retention of Alkylketene Dimer", The Fundamentals of Papermaking Materials, vol. 2, PIRA, 1047-1071 (1997)
 - 3) Bristow, J. A., Svensk Papperstidn., 70(19): 623-629(1967)
 - 4) Kuga, S., Kataoka, H., Enomae, T., Onabe, F., Yagi, N. and Shinkai, O., Japan TAPPI J., 48(5): 730-734 (1994).
 - 5) Wenzel, R. N., Ind. Eng. Chem., 28: 988(1936).
 - 6) Marmur, A., Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?, Langmuir 19: 8343-8348(2003).