

原紙の塗工適性及び塗工紙の
紙層構造評価に関する研究

江前 敏晴



①

原紙の塗工適性 及び塗工紙の
紙層構造評価に関する研究

Studies on coating applicability of basepaper
and evaluation of coated paper structure

1993年 4月
April, 1993

江前敏晴
Toshiharu Enomae

第1章 序論	1
参考文献	3
第2章 原紙及び塗工紙の液体吸収特性	4
1 緒言	4
2 塗工原紙の液体吸収性	8
2-1 プリストー法による液体浸透評価	8
2-1-1 プリストー試験法について	9
2-1-2 実験	10
2-1-2-1 試料	10
2-1-2-2 浸透させる液体	10
2-1-2-3 紙の調湿条件	11
2-1-3 結果と考察	12
2-1-3-1 有機液体の浸透	12
2-1-3-2 エタノール水溶液の紙への浸透	14
2-1-3-3 表面粗さ	16
2-1-3-4 紙の調湿条件の影響	17
2-2 紙の厚さ変化の短時間連続測定による膨潤の評価	19
2-2-1 実験	19
2-2-1-1 試料	19
2-2-1-2 差動トランスによる厚さ変化測定装置の試作	19
2-2-1-3 コップ法による吸水量及び厚さ変化測定	20
2-2-1-4 プリストー試験	21
2-2-2 結果と考察	21
2-2-2-1 シート厚さの経時変化	21
2-2-2-2 差動トランス法とプリストー法の対比	23
2-2-2-3 差動トランス法による水の浸透メカニズム	25
3 塗工紙の液体吸収特性	26
3-1 プリストー法及び超音波減衰率法による塗工紙の液体吸収挙動	27
3-1-1 実験	27
3-1-1-1 試料	27
3-1-1-2 プリストー試験	28
3-1-1-3 超音波減衰率試験	28
3-1-1-4 その他	29
3-1-2 結果と考察	29
3-1-2-1 市販塗工紙の吸水特性	29
3-1-2-2 顔料組成の異なる塗工紙への水浸透特性	31

3-1-2-3	カレンダーがけが水浸透特性に与える影響	33
3-1-2-4	塗工層を水が浸透する際の超音波減衰率変化	34
3-2	原紙のサイズ強度、塗工量、及びダブル塗工と超音波減衰率との関係	35
3-2-1	実験	36
3-2-1-1	試料	36
3-2-1-2	超音波減衰率試験	37
3-2-2	結果と考察	38
3-2-2-1	手塗り塗工紙での原紙のサイズ強度、及びダブル塗工との関係	38
3-2-2-2	パイロットコーター塗工紙でのダブル塗工との関係	38
3-3	市販紙の印刷試験と超音波減衰率曲線との関係	40
3-3-1	実験	40
3-3-1-1	試料	40
3-3-1-2	超音波減衰率試験	41
3-3-1-3	印刷試験とその評価法	41
3-3-2	結果と考察	41
3-4	塗工層のバインダーマイグレーション評価	43
3-4-1	実験	43
3-4-1-1	試料	43
3-4-1-2	超音波減衰率試験	44
3-4-1-3	X線マイクロアナリシスによる測定	44
3-4-1-4	水銀圧入法によるポアサイズ分布の測定	44
3-4-2	結果と考察	45
3-4-2-1	塗工量と平滑性	45
3-4-2-2	超音波減衰率曲線	46
3-4-2-3	X線マイクロアナリシスによる評価	47
3-4-2-4	水銀圧入法によるポアサイズ分布の測定	48
4	まとめ	50
参考文献		51
第3章 原紙及び塗工紙の表面平滑性		
1	緒言	54
2	塗工原紙の表面平滑性	57
2-1	スペクトル解析による評価法の確立	57
2-1-1	実験	58
2-1-1-1	試料	58
2-1-1-2	王研式平滑度	59
2-1-1-3	触針式表面形状測定機	59
2-1-1-4	振幅スペクトル及び粗さ曲線の求め方	59
2-1-2	結果と考察	60
2-1-2-1	振幅スペクトルと王研式平滑度との相関	60

2-1-2-2	中心線平均粗さと王研式平滑度との相関	61
2-1-2-3	振幅スペクトル法と中心線平均粗さ法の比較	62
2-2	パーカープリントサーフ試験による平滑性の評価	63
2-2-1	実験	63
2-2-1-1	試料	63
2-2-1-2	パーカープリントサーフ試験	64
2-2-1-3	紙の表面形状の測定	64
2-2-2	結果と考察	64
2-2-2-1	パーカープリントサーフと王研式平滑度の関係	64
3	空気漏洩式平滑度試験器の比較	67
3-1	王研式平滑度試験器とパーカープリントサーフ試験器の比較	67
3-1-1	両試験器の理論式	68
3-1-2	理論式の計算法及びモデル化の相違点	68
3-1-2-1	王研式平滑度試験器の理論式の導き方	69
3-1-2-2	パーカープリントサーフ試験器の理論式の導き方	69
3-1-3	王研式平滑度とパーカープリントサーフ粗さの換算	70
3-2	理論的換算式と測定値との対応	71
3-2-1	実験	72
3-2-1-1	試料	72
3-2-2	結果と考察	72
4	表面平滑性と印刷適性との関係	73
4-1	印刷適性試験	73
4-1-1	実験	73
4-1-1-1	試料	73
4-1-1-2	R1テスターによる印刷試験	73
4-1-1-3	インキ濃度の測定	74
4-1-2	結果と考察	74
4-1-2-1	インキ濃度と王研式平滑度との関係	74
4-1-2-2	インキ濃度と表面形状との関係	75
5	まとめ	76
参考文献		76
第4章 塗工層/原紙界面のモルフォロジー		
1	緒言	79
2	塗工層/原紙界面の可視化法	87
2-1	トポグラフィックSEMによる界面の可視化法	87
2-1-1	トポグラフィックSEMの原理	87
2-1-2	トポグラフィックSEMの精度と特徴	88
2-2	触針式表面形状測定機とトポグラフィックSEMの比較	89
2-2-1	実験	89

2-2-1-1	試料	89
2-2-1-2	トポグラフィックSEMによる測定	89
2-2-1-3	触針式表面形状測定機による測定	90
2-2-1-4	触針式表面形状測定機による測定の精度の評価法	90
2-2-2	結果と考察	90
2-2-2-1	触針式表面形状測定機及びトポグラフィックSEMによる断面曲線の比較	90
2-2-2-2	触針式表面形状測定機の精度の評価	91
2-2-2-3	t検定による客観的評価	92
2-3	塗工紙の表面形態の観察	94
2-3-1	実験	94
2-3-1-1	試料	94
2-3-1-2	トポグラフィックSEMによる測定	94
2-3-2	結果と考察	94
2-3-2-1	市販塗工紙の表面形状	94
2-3-2-2	トポグラフィックSEMの応用の可能性	97
3	塗工工程での界面モルフォロジーの変化	97
3-1	カレンダーがけによる界面モルフォロジーの変化	97
3-1-1	実験	97
3-1-1-1	試料	97
3-1-1-2	カレンダーがけ	101
3-1-1-3	界面の観察法	101
3-1-2	結果と考察	101
3-2	水の浸透に伴う原紙の表面粗さの変化	105
3-2-1	実験	105
3-2-1-1	試料	105
3-2-1-2	水の塗布	106
3-2-1-3	表面粗さの変化の評価	106
3-2-2	結果と考察	106
3-3	原紙の粗さが界面モルフォロジーに与える影響	107
3-3-1	実験	107
3-3-1-1	試料	107
3-3-1-2	塗工及び表面、界面の粗さ測定	108
3-3-2	結果と考察	108
3-3-2-1	表面及び界面の中心線平均粗さ	108
3-3-2-2	界面形状の形成メカニズム	109
4	塗工層の表面及び界面側の組成	109
4-1	紫外光を用いた表面ラテックス濃度測定の原理	110
4-2	ラテックスがマイグレートする条件	111
4-2-1	実験	111

4-2-1-1	試料	112
4-2-1-2	塗工試料の乾燥方法	113
4-2-1-3	ラテックス濃度の測定条件	113
4-2-2	結果と考察	113
4-2-2-1	デンブがマイグレーションに及ぼす影響	113
4-2-2-2	カラー粘度がマイグレーションに及ぼす影響	114
4-2-2-3	カラーへの添加剤がマイグレーションに及ぼす影響	115
4-3	表面側及び界面側のラテックス濃度	116
4-3-1	実験	116
4-3-1-1	試料	116
4-3-1-2	界面の露出方法	116
4-3-2	結果と考察	117
4-3-2-1	表面側及び界面側のラテックス濃度比較	117
4-3-2-2	ラテックスのマイグレーションメカニズム	118
5	まとめ	118
	参考文献	119
第5章 X線回折法による塗工顔料の分析		
1	緒言	123
2	X線回折法による顔料組成評価法の確立	125
2-1	X線回折法を用いた顔料定量法の理論	125
2-2	顔料の重量比の定量法の検討	126
2-2-1	実験	126
2-2-1-1	試料	126
2-2-1-2	塗工カラーの調製	126
2-2-1-3	塗工	127
2-2-1-4	X線回折測定	127
2-2-1-5	塗工紙のX線回折図と回折強度比の計算法	127
2-2-1-6	塗工量と回折強度の関係	127
2-2-2	結果と考察	128
2-2-2-1	塗工量と回折強度の関係	128
2-2-2-2	内添顔料の補正	129
2-2-2-3	透過X線法による測定	129
3	市販塗工紙の試料調製法及びその適用	130
3-1	市販塗工紙の試料調製法の検討	130
3-1-1	実験	130
3-1-1-1	試料	130
3-1-1-2	塗工	130
3-1-1-3	X線回折測定	130
3-1-1-4	塗工層分離試料調製法の考え方	131

3-1-1-5 内部標準法	131
3-1-1-6 試料を粉末状にする調製法	131
3-1-1-7 ポリスチレン板圧着法	132
3-1-1-8 粘着剤法	132
3-1-2 結果と考察	133
3-1-2-1 顔料の重量比と回折強度比の係数の決定	133
3-1-2-2 顔料配合比率を変えた手塗り塗工紙の解析	134
3-2 市販塗工紙の解析	135
3-2-1 実験	135
3-2-1-1 試料	135
3-2-1-2 X線回折測定	135
3-2-1-3 X線マイクロアナリシス	135
3-2-2 結果と考察	135
3-2-2-1 市販塗工紙の解析結果	135
3-2-2-2 X線マイクロアナリシスとの比較	136
3-2-2-3 ダブル塗工の場合の測定について	137
4 まとめ	138
参考文献	138
第6章 総括	141
投稿論文一覧	144
学会発表一覧	145
謝辞	147

第1章 序論

塗工紙は優れた印刷適性と美観を備えた高付加価値の紙である。近年、特に需要が大きく生産量が急増しており、それに比例するかのように品質に対する要求もまた厳しくなっている。

塗工紙の起源はたいへん古く1570年にはその技術が開発されており、Safety paper（貨幣、証書類）の裏面に塗工されていたらしい¹⁾。米国で工業生産が始まったのは1852年からで、当時はクレートにかわを手で塗っていた²⁾。壁紙の白色度を上げるために下塗りに使用されていたものが印刷効果を上げるのでクレア塗工紙に応用されたようである³⁾。20世紀の初頭から商業ベースでの生産が盛んになり、1920年にはアメリカ国内で、すでに10万トンの取引量があったようである⁴⁾。それが1980年の時点で445万トンにも達している。

日本では1910年頃より塗工紙の輸入が始まり、1915年の日本アート紙合名会社設立による生産がその最初である⁵⁾。特に近年の塗工紙の生産量の増加は著しく、図1-1にその推移を示す⁶⁾。1970年に82万トンであったものが1991年には420万トンにも達している。特に1986年以降の伸びは目を見張るものがある。この伸び率がいかにか高いものかは新聞巻取紙、非塗工印刷用紙と比較すれば容易に窺い知ることができる。

このように市場の需要が大きい塗工紙の技術開発の研究は意外に遅く始まった。1907年に出版されたWatt⁸⁾の成書にはまだ塗工紙の製造に関する記述はないが、1929年のClarkとSutermeisterの成書⁷⁾にはかなり詳細な記述があり、20世紀初頭に技術的な成熟があったと思われる。塗工紙の機能は塗工層構造の制御によって決まることは経験的に知られていたが、塗工層構造に研究の目が向けられたのは1938年になってからで、体系的な研究は1956年のHageneyer⁹⁾、¹⁰⁾を待たねばならなかった。その後の研究内容の歴史的展開については第4章1の緒言で論ずる。

私が塗工紙の研究を始めた1986年頃は、日本の塗工紙の製造技術は既に世界の最高水準であったにも関わらず、日本のコーディング研究者は数少なかった。その当時まで盛んに研究成果を発表されていたのは1960年代の太田節三氏、今村力造氏、近藤充氏、高橋昭之介氏、岡本良昭氏、杉本昭人氏らで、米国での当時の研究の発展に刺激されて一時代を築いた。しかし1970年代以降は浜田忠平氏くらいのもので、実際には製紙会社等に多数の塗工紙研究者がおられたはずだが、各会社とも秘密保持のため公けの場に研究成果が公開されることはほとんどなかった。しかし、1986年以降日本人研究者の優れた発表が再び増加し、業績が高く評価されている。今や日本の研究が塗工分野の先端的研究を引っ張っていると言っても過

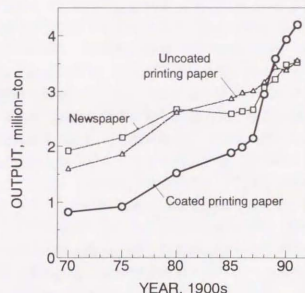


Fig. 1-1 Change of paper production in Japan

言ではない。

塗工分野の研究内容は顔料、バインダーなどの材料や原紙の設計及び製造技術、塗工カラーのレオロジー、乾燥設備や塗工ヘッドを含むコーターの技術革新、オンライン測定とコーターの運転制御技術、塗工紙の構造、印刷適性評価などの項目に分けることができるが、最終的な製品としての適性こそ求められる結果そのものであるため、とりわけ塗工紙の構造と印刷適性評価に重点が置かれていることは言うまでもない。

印刷適性という概念は非常に幅広く、紙の寸法安定性・こし・表面の摩擦係数のような物性から材料の化学構造などのような広い範囲の問題を含んでいる。しかし、通常印刷品質の良しあしを言う場合はインキ濃度の濃淡が不均一となる印刷ムラを指すことが多く、近年“モットリング”の問題として盛んに議論されている課題である。このような印刷品質を決定するのももちろん塗工層の微視的な構造であるが、それはカラー材料、原紙、塗工方法など非常に多くの要素に支配されている。本研究はその中で原紙の液体吸収特性及び平滑性、カラーと原紙の相互作用によって形成される原紙/塗工層界面のモルフォロジー、さらに塗工後の液体吸収性及び平滑性という観点から塗工層の構造を検討することにする。また、塗工層の顔料組成の分析法についても取り上げる。

第2章以降で扱う研究の概要は次の通りである。

第2章では紙の液体吸収性について扱った。原紙は塗工カラーに対して脱水作用を持ち、この脱水速度が塗工層の性質を決定する重要な要素となる。また塗工紙に対する液体吸収性も、水の場合はオフセット印刷の湿し水の吸収、オイルの場合は印刷インキの吸収と密接に関連している。最初に紙に水が吸収されるメカニズム及び吸収量を測定する手法、研究例を紹介する。次にブリスト装置を用いて液体の種類、紙の調湿条件による液体転移速度に関して得られた基礎的知見について述べる。さらに紙の場合は水に対する膨潤性があるために単純な吸収理論は当てはまらない。膨潤性を評価する試みとして、水の吸収過程で短時間のうちに起こる厚さの増加現象を正確に測定する手法を検討する。最後に塗工紙への水の吸収の場合は塗工層を経て原紙へと吸収して行くが、両層を分けて考えることはブリスト装置ではむずかしい。そこでこれが容易な超音波減衰率法を適用する。最後にこれらの結果を塗工層構造と関連づけることにする。

第3章では原紙及び塗工紙の平滑性の測定及び評価法について検討した。最初に表面平滑性の測定手段と評価法について従来から行われている考え方について概説した後、スペクトル解析を用いてカットオフ周波数を変化させたときの中心線平均粗さを比較する手法を提案する。この手法により軸針式表面形状測定機で測定された断面曲線と空気漏洩式平滑度試験機の関係を明らかにし、王研式平滑度パーカープリントサーフ（PPS）粗さの示す意味を考察する。また空気漏洩式平滑度試験機の中で最もよく使用される王研式平滑度試験器とPPS試験器の関係を理論的にも明らかにする。最後に表面形状と印刷インキ濃度の相関を検討する。

第4章では塗工層/原紙界面のモルフォロジーという概念を導入した。塗工紙の印刷適性を考える上で必要な塗工層の微視的構造について、顔料充填過程の基礎的理論、印刷適性と塗工層構造の関係、塗工層が不均一な構造を取る理由とその対策などを論じた後、その不均一構造を説明する上で塗工紙の持つ1つのパラメータとして、界面モルフォロジーという考え方を示す。これは塗工カラーが原紙上に塗布されてから、乾燥するまでの過程で塗工層の構造の大部分が決定されるが、固化するまでの過程で、一方には原紙による液層の吸収、他方には乾燥工程での水の蒸発が起きる。それと同時に顔

料、バインダー粒子の移動現象が起き、相互の位置関係が決まってゆく。このような固化過程で塗工カラーはどの程度原紙へ浸透し、原紙の膨潤による表面の変形はどのように影響しているのか、また原紙のはじめの粗さとはどういった関係にあるのか、カレンダーがけを行なうとその形状はどのように変化するのかを検討する。さらにラテックスは原紙付近でどういった移動が起きるのかを塗工層の界面側のラテックス濃度を測定して検討する。またこれらの解明に必要なトポグラフィックSEM法という、紙パルプ分野で初めて用いている表面形状測定手段も合わせて紹介する。

第5章では顔料組成の分析法について述べる。塗工層の顔料も、バインダーと同様に塗工層全体の中では必ずしも均一に分布しているわけではないため測定法の確立が必要である。ここでは顔料の定量分析をX線回折法により行なう手法を示す。従来より行われている顔料分析法を紹介し比較した後、X線回折を用いて定量を行なう基礎理論を述べる。これを塗工紙に適用する場合には、原紙に内添される填料の存在、ダブル塗工、配向によるz方向の分布など、障害となる問題がある。これをどのようにすれば市販塗工紙に適用できるかを検討し、その結果を示す。

参考文献

- ¹⁾ Frost, F. H., "Surfaces and Coatings related to Paper and Wood", Syracuse University Press, New York, 301(1967)
- ²⁾ Gunning, J. R., "Pulp and Paper manufacture volume 3", 2nd ed., MacGraw-Hill, New York, 457(1969)
- ³⁾ 飯村光徳, 紙パ技協誌 28(5), 194-197(1974)
- ⁴⁾ Hagemeyer, R. W., "Pulp & Paper", Ed. by Casy, J. P., 3rd edition, Volume 4, A Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, New York, 2013-2015 (1983)
- ⁵⁾ 紙パルプ統計年報, 昭和41~平成3年度, 通産省
- ⁶⁾ Watt, A., "The Art of Paper-Making", 3rd ed., Crosby lockwood and son, London(1907)
- ⁷⁾ Clark, N., and Sutermeister, E., "The manufacture of pulp and Paper Vol. V", McGraw-Hill book company, New York, Section4, 1-65(1929)
- ⁸⁾ Hagemeyer, R. W., Tappi 43(3), 277-288(1960)
- ⁹⁾ Hagemeyer, R. W., Tappi 47(2), 74-77(1964)
- ¹⁰⁾ Hagemeyer, R. W., Tappi 47(10), 595-598(1964)

第2章 原紙及び塗工紙の液体吸収特性

1 緒言

塗工原紙の液体吸収性は原紙の上に塗布される塗工カラーの脱水速度を決定するため塗工層のバインダーや顔料の分布など緻密な構造に大きな影響を与え、印刷適性にまで影響を及ぼす重要な因子である。

紙の液体吸収性を評価する方法として昔からステキヒトサイズ度¹⁾、コブサイズ度²⁾等のサイズ度測定が行われてきたが、最近では、塗工過程のカラーの吸収や水やインキの吸収を想定した印刷用紙の液体吸収性のよりに、もっと短時間に紙表面で起こる液体吸収現象を追跡しようという傾向が見られる。

短時間で紙の濡れ、吸収を測定する方法はHoyland³⁾、門屋⁴⁾、市川⁵⁾、山田⁶⁾らの総説に詳しく紹介されているが、これらの総説で紹介されている測定法も含めて各種の試験法について述べる。

液体吸収量直接ではないが濡れやすさの基準となる接触角を測る方法は古くから試みられている⁷⁾。紙の場合は液体吸収性があり、表面を完全に平滑にはできないので測定がむずかしい。水と紙との接触後、きわめて短時間での変化の測定は岡山⁸⁾、越智⁹⁾によって試みられている。

光の反射率変化を利用して測定する方法もある。紙の表面に滴下された液滴の表面の反射率が浸透が進むに連れて下がっていく現象を利用して一定量の液体が紙の内部に浸透するまでの時間を測るもので、表面の反射率変化を浸透させる側から測定を行う。オイルの液体吸収速度を測定する方法としてJISの規格¹⁰⁾にもなっている。この方法は一定量が浸透する時間を測ることが可能だが、浸透量の経時変化を測ることはできない。経時変化を測定する方法として浸透させる側の反対側から光の反射率変化を測定する方法もあり、Kubelka-Munkの式から浸透深さを計算する。紙の層は必ずしも光学的に均一ではないので、浸透深さを完全に正確に計算することはむずかしい。このような方法は塗工カラーからの脱水速度の測定法としてBeazley¹¹⁾やWindle¹²⁾によって行われた。光のソース及び検出器として光ファイバーを用いて、きわめて高速な反射率変化を測定した研究もある¹³⁾。

水の層によってつながった電極間の抵抗が水の層が存在しないときよりも小さくなることを利用する電気電導度法もあり、Warren法¹⁴⁾が知られている。この応用として電極を紙層内に埋め込んで浸透深さを計測する方法もある。多層抄きを利用して紙の厚さ方向に一定の間隔で電極を埋め込んでおく。紙の表面から水が浸透して行ったときに各電極に到達する時間を測定し、電極の紙表面からの距離との関係を求める方法がHoyland¹⁵⁾によって試みられた。また岡山¹⁶⁾も同様の方法で横方向への浸透を測定している。厚さ方向への浸透深さを測定する方法としては特殊な多層抄きの厚手の紙にしか適用できず、電極間の距離を予め測る必要があるがこれを精度よく行うことがすでに困難であり、一般的ではない。

液体の浸透に伴って紙の裏面から空気が追い出されていくが、この排除体積量の変化を追跡する方法はIGT penetration volumeter¹⁷⁾として知られている。これは液体吸収量を直接測定した最初の方法と思われる。

液体吸収量を直接測定しようとする試みもいろいろあり、繊維分野でよく用いられ、

標準法となっているラローズ法¹⁸⁾がある。これは連通管に水などの液体を通し、一方の側にはガラスフィルターが取り付けられフィルター内は水が満たされている。もう一方の側には径の均一なガラス管を取り付けた装置を用いる。水平に保たれたガラスフィルター上に紙などの試料を置き、水の吸収とともにガラス管内を動くメニスカス位置の変化から液体の吸収量を測定する。このメニスカス位置の高速な移動を光学的に読み取る装置と組み合わせた液体吸収試験器²⁰⁾も開発され紙にも応用されている²¹⁾。

超音波を利用して浸透を測定する方法もある。超音波の伝搬速度はヤング率に比例するが、水の浸透に伴って伝搬速度が減少することを利用して浸透の評価を行う²²⁾。またこれとは別に紙の厚さ方向に伝搬する超音波のエネルギー減衰が水の浸透に連れて増大することを利用した測定がPan²³⁾によって考案された。この超音波の減衰が水の浸透中に紙層内に残されていく空気微小な粒の散乱によって起こることが予想されているが、実際には何を測定しているのかわかっていない。しかし、水の浸透速度との相関が高いことが実験的にわかっており、本研究でもこの装置を用いて原紙、塗工紙の液体吸収性を評価した。

そのほか直接水の浸透量を測定する方法として電気容量法がある。繊維分野で多賀谷²⁴⁾によって開発された方法で、2枚のプレート状電極の間に布を挟み下端から水を吸収させる。2枚の電極をコンデンサと考え、水の浸透によって変化する電気容量を測定する方法である。紙にはまだ応用されたことが無い。印刷、塗工などを想定した場合通常厚さ方向の浸透を測定するが、この方法は側面からの浸透を測定する点が異なる。水の紙への浸透には必ず膨潤が伴う。水の浸透に伴う膨潤圧の変化を測定することにより水の浸透を評価することもSkowronski²⁵⁾によって行われた。

短時間で液体吸収量の測定法として最も普及し、標準化²⁶⁾されている方法にブリストー装置がある。Bristow²⁸⁾によってこの方式が発表されて以来、様々な研究者²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾³²⁾がこの装置を用いて測定を行ない、種々の紙での液体浸透機構を研究している。この方法は固定された液体ヘッドが紙面を走査するように工夫され、紙面上のすべての位置に対して同一の条件で水を浸透させることができ、紙と水との接触時間をきわめて短時間で正確に計算できる点が優れている。本研究もこの装置を利用した。

ブリストー装置と同様な方法で、浸透させる液体を加圧でき吸収量の変化を読み取れる改良型ブリストー装置もEklund³³⁾³⁴⁾によって開発された。この装置は液体浸透中にヘッド内の液面が下がることによる液体の圧力の変化を避けることができ、また水を染料で染色したり、紙面に残ったトレースを読みとるといったような操作を不要とする。

以上が測定方法及び装置の種類であるが、これらの方法によって測定された結果から、液体が、特に水がどのようなメカニズムで紙に吸収して行くのかを理論の変遷とともに紹介する。理論の変遷はHoyland¹⁾やEklund³³⁾の総説に詳しい。

歴史的には1921年に発表されたLucas-Washburn³⁵⁾³⁶⁾の式が古くから適用され、現在でも液体浸透の解析の基本式として用いられる。これは次の(2-1)式で表される。

$$l = \sqrt{r \gamma \cos \theta \cdot t / 2 \eta} \quad \dots (2-1)$$

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

水はかなりこの式から外れるが、オイルのように紙をほとんど膨潤させない液体の場

合この式だけで十分吸収を説明できる。

水の場合は液体の3つのパラメータと紙層内ポアの毛管半径だけでは説明がつかない複雑なメカニズムが作用しており、現在でもまだ完全な理論式は提出されていない。

Nissan⁷⁷⁾は水の場合は次のような吸収メカニズムが働いていることを最初に提唱した。

- ・ポア内での蒸気の拡散輸送
- ・ポア内での液体の毛管輸送
- ・ポア内での表面拡散
- ・繊維内部での液体の移動

2番目の“ポア内での液体の毛管輸送”だけをLucas-Washburnの式は表現しているのに対し、さらに3つの機構を考えている。

このうち“ポア内での液体の毛管輸送”と“繊維内部での液体の移動”すなわち繊維内部での拡散が主な議論の対象となった。Price⁸¹⁾は水の取着は2段階に分かれており、最初は毛管浸透、その後繊維へのゆっくりした拡散が始まると考えた。Verhoeff⁸²⁾は未サイズ紙では2段階を分けるのは不可能であり、またサイズ紙では繊維への拡散が主要な吸収メカニズムであると考えた。

Reaville⁸³⁾はこれに対し、吸収速度を決定するのは拡散であると考え、水の輸送速度は液体/気体の界面のすぐ前で起こる表面拡散で決まると述べた。ポア壁の親水性基のところで蒸気が液化し、また蒸発・液化を繰り返すのが主要な輸送プロセスであり、そのあと繊維内部での浸透が起きるとした。

Van den Akker⁴¹⁾は紙への液体浸透を表すには、Lucas-Washburn理論だけでは正確でないとし、液体の前進接触角は時間により変化し、浸透速度は蒸気層からの吸着に支配される部分もあるという仮説をたてた。したがってこの分子吸着が律速段階なので液体の浸透は時間に比例した関数となると述べた。水の吸収が紙の裏面に達したことを裏面に塗られた蛍光染料によって判断する蛍光サイズ試験、また、浸透液をガラスのロールで展べて広がった長さを測定するというブリストー試験の原型とも言える表面受性試験をサイズ紙について行った。水とCMC水溶液の透過時間がほぼ同じであることから、接触角の減少とも関連する液体の浸透速度は繊維とその表面状態の変化(膨潤)に関係するとした。

Bristow⁷⁸⁾によって初めて濡れ時間の存在が提案された。測定方法の項でも述べたようにBristowは独自の装置を考案し、その浸透曲線からオイルの場合はLucas-Washburnの式によく合うことを確かめた。水の場合は水と紙の表面が接触してもしばらく吸収が始まらない遅れ、すなわち濡れ時間が存在しそのあとはLucas-Washburnの式に従って吸収が進行することを示した。Bristowの式は2-1-1で詳述する。

またBristow⁴²⁾はコップサイズ試験法を用いて板紙に対する水の吸収速度と厚き変化量との関係を調べた。また水以外にもアルカリ水溶液、界面活性剤水溶液の吸収を調べ、膨潤について考察している。これによると、吸水量とシートの厚き変化の関係をプロットした図から、水の取着を繊維の膨潤による水の吸収と毛管力によるポアへの浸透の2つに分けてそれぞれの量を計算する方法をとった。この考察の前提として、液体の取着量はポアに進入した液体量と繊維自体の膨潤量の和に、さらに正か負かわからないがセルロースの膨潤がポアの体積を自発的に膨潤させたことを考えた。しかしその項は実測不可能であるため零と仮定した上で、吸水量とシートの厚き変化の関係を考察した。その結論として未サイズ紙ではポアと繊維への取着が同時に起こり、

サイズ紙の場合は初期の取着は繊維への拡散が主となって起こり、サイズ紙の働きでポアには水が存在せず、繊維が飽和してからポア内の流動が起こると結論した。しかしコップサイズ試験器を使って膨潤量を測定しているため接触時間は数秒以上となりブリストー試験のような1秒以内の浸透で起こる膨潤量の測定には適用できない。

膨潤現象を正確に捉えようとしたのはHoyland⁸⁴⁾であった。Lucas-Washburn式と実験データの相違を膨潤現象により説明し、蒸気拡散、表面拡散、水の繊維内への浸透などの拡散プロセスが接触角を減少させることによってポア内の水の輸送が決定されるとした。そしてBristowの式に膨潤による厚き変化の項を加えた修正式を提唱した。

$$l = \sqrt{r \gamma \cos \theta (t - t_0)} / 2\eta - K \Delta Z \quad \dots(2-2)$$

l: 浸透深さ r: 毛管半径 γ : 液体の表面張力 θ : 液体と紙の接触角
t: 接触時間 t_0 : 濡れ時間 η : 液体の粘度
 ΔZ : 時間 t における厚き増加 K: 定数

(2-2)式で示される式によって浸透を表現し、この中のK ΔZ の項を実験的に決定することを試みた。まずFickの拡散方程式から導いた式に一定時間後の厚き増加量と、厚き増加の飽和した時点での最大厚き増加量及び元のシートの厚さを代入することによって見かけの拡散係数を求めた。そしてこの拡散係数がK ΔZ に比例することを実験的に証明することにより、厚き増加が拡散の機構として明らかになった。しかし、電極を挟んだ積層シートにしか適用できないため特殊な空隙構造を持ったシートでの結果になるという問題がある。

また膨潤を膨潤圧の増加として捉え、その測定のための装置がSkowronski⁸⁵⁾によって考案されており、その結果から機械パルプでは膨潤に伴って繊維が柔軟化することによって起こるつぶれ現象を見出した。そして膨潤とパルプ繊維の種類との関係を考察した。

Eklund⁸⁶⁾もブリストー装置を改良した独自の装置を用いて実験を行い、理論を発展させた。空気抵抗、液体/気体界面での蒸気相輸送、膨潤及び繊維内への水の浸透の影響を数式化した。ポアが外気と通じる通路が極端に小さい場合には空気抵抗が生じLucas-Washburn式(2-1)より浸透が遅くなると述べた。しかしこの場合でも空気抵抗が小さいときにはLucas-Washburn式(2-1)に従い、大きいと時間に対し直線関係となって取着が進むことを理論的に導いた。また空気抵抗が大きくてもポア半径が小さいと、Lucas-Washburn式(2-1)になるとした。蒸気層からの水分子の吸着に関しては吸着が律速段階だと、時間に対して直線的に取着し、水の圧力が高いと時間の平方根に比例することを導いた。また接触角が小さい液体はLucas-Washburn式(2-1)に従うとした。

最近では濡れ時間の存在自体を否定する研究者もあり、濡れとはどういう現象なのかの議論が続いている。Lepoutre⁸⁷⁾は表面での水の拡散が起こると、自由エネルギーを減少させるために内部に向いていたアモルファスセルロースの持つ水酸基が外側に向くように回転すると考えた。その結果紙の表面エネルギーは高くなり、紙と水の間の界面エネルギーが減少し接触角が小さくなるとし、接触角 θ が90°より小さくなったときに水の浸透が始まるであろうと推測した。また表面での自発的な濡れ広がりには接触角 $\theta = 0^\circ$ で起きるが、毛管吸収は $\theta < 90^\circ$ で起きるという違いを念頭におかないと液体の表面張力が固体の表面エネルギーに近づいたときに毛管吸収が始まるというような誤解を

生む危険を指摘している。

水の紙への浸透に関しては以上のようにまだ論争が続いている状態であるが、そのほかの分野で用いられる理論について少し触れることにする。

印刷で用いられる式に次のOlsson-Pihl⁴³⁾の式がある。

$$h = \sqrt{\frac{2 r \gamma \cos \theta + p r^2}{4 \eta}} \cdot t \quad \dots(2-3)$$

印刷時のニップ圧によってインキ、あるいは水が加圧されて吸収されるので毛管圧力の項に液体に加わる外部から圧力の項を含めている。

また綿繊維(タオル)等への水の吸収で用いられる式として古くからBuras⁴⁴⁾の式が適用されている。

$$\frac{q}{Q} = 1 - \exp\left(-\frac{1}{Q} t\right) \quad \dots(2-4)$$

q : 時間 t における吸水量 Q : 平衡状態(飽和)での吸水量
I : 初期の吸水速度 t : 時間

この式は言い替えば時間 t における吸水速度 dq/dt が時間とともに指数関数的に減少していくことを意味し、水の濃度勾配に支配されてセルロースという均質物質に水が拡散していくプロセスを示すものである。毛管浸透という考え方はなくサイズ剤のまったくない綿繊維の場合に拡散によって浸透が進行するというこの式がよく当てはまることが知られている。この式では吸水量は比較的短時間のうちに飽和する。

紙分野ではまだ適用されたことはないが、Szekely⁴⁵⁾がLucas-Washburn式の修正式を提案している。

$$\frac{d}{dt} (KE + PE) = -\Delta \left(\frac{u^2}{2} + g h + \frac{P}{\rho} \right) w - W - E v = 0 \quad \dots(2-5)$$

u : 流体の速度 w : 質量流体速度
W : 周囲に対して行われる仕事の変化率
E v : 液体内の摩擦力に対して行われる仕事の変化率

Lucas-Washburn式では時間 0 の時に無限大の浸透速度を示すことになる欠点に着目した。初期の急激な液体の吸収にともなう液体の運動エネルギーを考慮してエネルギー的バランスから式を導いた。綿繊維に対する吸収ではこの式が最もよく合うことを多賀谷⁴⁶⁾が示している。

2 塗工原紙の液体吸収性

2-1 プリストー法による液体浸透評価

ここでは原紙の液体吸収性をプリストー法によって評価した。まず紙が膨潤していない状態での吸収性を評価する目的で種々の有機液体の吸収速度を測定した。印刷用として使用されるアマニ油、鉱物油等の吸収に関しては数多くの報告⁴⁷⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾⁵⁰⁾があるが、その他の有機液体の吸収に関してはコーティング、印刷などの操業上の関連が少ないために、報告は数少ない。しかし液体と紙の相互作用を知り吸収機構を考察する上で種々

の液体の吸収挙動を明かにすることは重要である。またその吸収挙動から紙のポア量を計算する方法を提案した。次に膨潤作用のある液体での評価を行うためエタノール水溶液のエタノール濃度を変え、吸収速度の変化を評価した。これにより紙表面の臨界表面張力と液体の表面張力との関係及びエタノール水溶液の膨潤作用を考察した。最後に水の吸収は紙中に存在するポアの繊維壁表面の水蒸気の吸着と関連があるという考え方から、調湿条件を変えることにより水を吸収させる前に紙の含水率を変化させておけば吸収速度に変化が現れるはずである。サイズ紙、弱サイズ紙についてこの変化を評価した。

2-1-1 プリストー試験法について

プリストー法は J. TAPPI の試験法として規格化されている。本実験でも短い接触時間に吸収される水の量を測定するためにこの測定法を用いた。手順はすべて J. TAPPI 試験法 51-87 に従った。ただし、水に加える染料としてトルイジンブルーを用い、接触時間の設定は適宜細かく行った。

プリストー法は短時間での液体の収着過程を追跡できる測定法として1967年にBristow⁵¹⁾が発表した方法で、日本でも1987年に J. TAPPI 紙パルプ試験法 No. 51-87「紙及び板紙の液体吸収性試験方法」(プリストー法)として規格化された。またこの測定法を用いた報告や水の収着機構について論じた論文が非常に数多く発表されている⁵²⁾⁵³⁾。これほどまでにこの測定法が用いられる理由は、短時間(約0.05秒)のうちに起こる液体吸収の現象は塗工や印刷のメカニズムと深く関わっておりその重要性が認識されているということと、その測定が行える唯一の装置であるということである。

測定手順は次の通りである。周開長 1 m の回転ホイールに周囲に幅 2.5 mm の試験片を、一端にセロテープを貼りつけて固定する。液体ヘッドボックスは開口部が試験片の移動方向に 1 mm、それと直角方向に 1.5 mm の幅がある。この中に染色した 4.0 μl の水をマイクロシリンジを用いて入れ、ホイールを回転させながらゆっくりヘッドを降ろす。水と試料の接触時間は接触距離 1 mm をヘッドボックスの移動速度で除して求める。

試験片上にできる帯状のトレースの長さや接触時間の関係から図 2-1 のような転移曲線を求める。Bristow は水、鉱物油についての試験結果から転移曲線を次式で示されるように解釈した。

$$V = V_r + K_a \sqrt{(\gamma \cos \theta) (T - T_w) / \eta} \quad \dots(2-6)$$

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 : 濡れ時間

すなわち水の場合は液体が紙の表面に接触してから内部に吸収が始まるまで一定の時間を要すると考えた。これを通常遅延時間または濡れ時間(T_w)と称している。これは

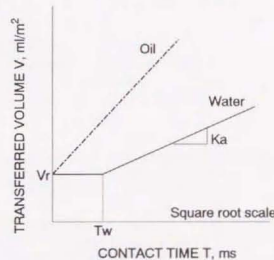


Fig. 2-1 Schematic diagram of absorption behavior.

サイズの効いた紙では長くなり、サイズ強度が小さいほど短くなる。そのあとはLucas-Washburn式に従った吸収挙動を示すとした。オイルの場合は濡れ時間は存在しないか存在しても測定不可能なほど短時間であり、紙との接触後すぐにLucas-Washburn式に従った吸収が始まる。これは式(2-6)において $T_w = 0$ とした場合に相当する。濡れ時間はその存在を否定する研究者もおり現在も論争中である。また粗さ指数 V_r は、液体の吸収は始まらないが表面の凹凸を液体が埋める量で紙の表面粗さに関係する。他の平滑度試験器との相関はかなり高いことがわかっていて^{*)}。測定上の問題として高速(接触時間の短い)側での測定はヘッドを置くときに衝撃が大きいため液体が一度に出やすく、あまり接触時間の短い領域の測定はできない。またトレースの濃度が始点と終点で差があり、均一の条件での吸収という点では完全というわけではない。また弱サイズ紙の場合15mm幅の外側に液体の1部がしみ出す場合もあるが、この意味でも吸収が完全に均一条件になっていないことになる。しかし、これらの問題も実際の測定上はほとんど問題にならない。

2-1-2 実験

2-1-2-1 試料

有機液体の吸収、及びエタノール水溶液の吸収測定に供試した紙はいずれも市販の上質紙であるが、比較のために塗工紙の試料も用いた。その種類を表2-1に示す。実験に際しては、気温20℃、相対湿度65%で24時間以上調湿した。また含水率の異なる試料に対する吸収の測定には同じく表2-1にあるコピー用紙以外の市販上質紙を用いた。

Table 2-1 Properties of paper samples tested.

Paper	side	Oken type smoothness, sec.	Air resistance, sec.	Stöckigt sizing degree, sec.
Woodfree paper for Copying machine	Wire Felt	35.9 41.0	10.7	34.1
Woodfree computer printout paper	Side 1 Side 2	46.4 47.1	19.6	28.0
Weakly-sized paper	Wire Felt	28.8 31.3	10.4	3.0
2-sided coated paper		264	306	40.2

2-1-2-2 浸透させる液体

使用した液体を表2-2に示す。水の場合はイオン交換水に約1%のトルイジンブルーを着色染料として混合し、調製した。水以外は、市販試薬(和光純薬製1級以上の等級のもの)を用いた。エタノール水溶液は、濃度を体積百分率で表し、それぞれの粘度、表面張力を表2-3に示す。

Table 2-2 Properties of organic liquids tested.

Liquid	Specific gravity, g/cc	Viscosity ^{a)} , cP	Surface ^{b)} tension, dynes/cm
(Water)	0.997	1.002	71.3
Aniline	1.023	4.290	42.6
n-Dodecane	0.750	1.439	24.6
O-dichlorobenzene	1.310	1.341	37.0
Ligroin	0.718	0.464	20.9
Linseed oil	0.933	44.983	34.0
Paraffin oil	0.855	135	30.4
Toluene	0.868	0.586	28.1

a) Viscosity was measured by the capillary method and calculated in comparison with that of water.

b) Surface tension was measured by the ring method.

Table 2-3 Ethanol content and properties of aqueous ethanol solutions.

Ethanol Content, vol%	wt%	Specific gravity, g/cc	Viscosity, cP	Surface tension, dynes/cm ^{a)}
0	0	0.997	1.002	60.4
5	3.99	0.988	1.189	52.8
10	8.06	0.982	1.397	46.4
15	12.22	0.973	1.566	46.9
20	16.48	0.972	1.831	38.9
30	25.27	0.957	2.371	32.6
100	100	0.789	1.193	22.6

a) These values are for liquids containing Toluidine blue.

2-1-2-3 紙の調湿条件

水の吸収挙動に関係する紙の条件として含水率を変化させた。調湿条件を変化させることにより表2-4に示すような含水率の試料を調製した。

Table 2-4 Moisture content of paper samples under each relative humidity and basis weight.

Paper	Moisture content, %				Basis weight, g/m ²
	Relative humidity, %				
	0	20	65	95	
Computer printout paper	0	5.37	10.19	14.17	63.8
Weakly-sized paper	0	5.44	8.05	11.86	71.3
2-sided coated paper	0	3.01	5.58	8.28	101.2

調湿条件は、温度20℃、相対湿度を0、20、65、95%に設定した。実際には65%は通常の恒温恒湿室で、0%の時はシリカゲルの入ったデシケータ中で、20、95%の時はそれぞれ亜硫酸ナトリウム、酢酸カリウムの飽和水溶液の入ったデシケータ中で調湿した。またこれらの調湿条件でのブリストー試験は圧縮空気を水の中に通

して相対湿度100%とし、大気圧まで減圧してからプリストー装置を覆ったビニルシート内に吹き込んだ。水に通す前の圧力を調節することにより任意の湿度の空気を吹き出させることができる。湿度はセンサーにより常にモニタリングしながら調節した。

2-1-3 結果と考察

2-1-3-1 有機液体の浸透

液体の紙への吸収は、紙を毛細管の集合体とするモデルを基に毛細管力の作用によって進行するというLucas-Washburnの式(2-1)が一般には適用されている。

各有機液体の、市販のコピー用紙(以下上質紙と略す)に対する吸収を図2-2に示す。横軸に液体の接触時間の平方根を、縦軸に液体転移量をとった図で、フェルト面からの吸収を示す。各有機液体とも接触時間の平方根に比例して吸収が進行して行き、吸収プロセスは、Lucas-Washburnの式(2-1)に従っていることが分かる。液体により吸収速度が異なるのは液体の粘度および表面張力が異なるためであると予想され、式(2-1)の変形により得られた(2-1)'

$$V \propto h = Ka' \sqrt{\gamma t / \eta} \quad \dots (2-1)'$$

のように横軸に $\sqrt{\gamma t / \eta}$ をとると、 $\sqrt{c \cos \theta}$ に比例した傾きの直線になるはずであり、これを図2-3に示す。どの液体もほぼ同一の直線上にプロットされる。また、ワイヤー面に関しても同様の結果が得られている。一般に、オイルに関しては紙との接触角は0度であり、この実験に使用した全ての液体で、接触角が0度であるということになる。またセルロースの臨界表面張力 γ_c は、45.5 dyne/cmであり、一般にこの値よりも小さい表面張力をもつ液体はセルロースを濡らす性質を持ち、またサイズ剤の存在も有機液体には影響しない。従って今回使われたどの有機液体も接触角が0度になるのは

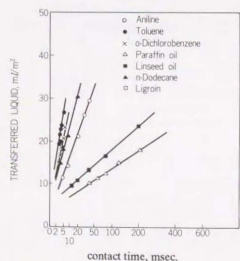


Fig.2-2 Amount of organic liquids transferred to woodfree paper on a square-root time scale.

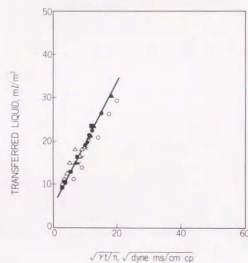


Fig.2-3 Amount of organic liquids transferred to woodfree paper versus $\sqrt{\gamma t / \eta}$. Keys are the same as shown in Fig.2-2.

当然のこととも考えられる。しかし、膨潤作用も含めてどの有機液体も完全に同じ収着現象を示すかどうかは明かではない。

有機液体のセルロースとの相互作用に関してはいくつかの文献があり、Minhas^{8,9}は無極性のベンゼン、極性のメタノール、DMFを用いてセルロースをこれらの液体に浸漬して膨潤させ、エチルタリウム(Thallous ethylate)との反応により生成したメトキシ基量の定量からそれぞれの液体が膨潤させた水酸基の比率は、全水酸基量に対し、ベンゼン0.85%、メタノール12.39%、DMF13.82%であるとした。水以外の液体でもわずかながら膨潤作用があるのでこれが吸収曲線に影響している可能性がある。

またColomboとImmergut^{8,9}は、同じ液体を用いて、コットンセルロースに対する吸着等温線及び吸着熱を求めた。そしてベンゼンの吸着は単分子層でのみ相互作用(水素結合を含む)が働き、それ以降は液化エネルギーに等しくなってしまうが、メタノール、DMFでは数層の吸着にわたって相互作用が働き、また繊維の歪の解放による発熱も伴うと述べている。このように有機液体の浸透が、毛細管吸収だけでなく、表面の濡れに対して蒸気の吸着が影響している場合には γ / η の項だけでは液体の収着速度は決まらなくなる。

Robertson^{8,9}は有機液体はどの液体も同じように浸透して行くわけではないことを示した。彼は吸収紙及びビスコスフィラメントを種々の有機液体に十分浸漬した後、乾燥させて引張り試験、初期の弾性率測定及び膨潤量の目安となる厚さの変化の測定を行った。一般に引張り強度や初期弾性率は紙が膨潤すると低下する。しかし非膨潤性となされる液体では引張り強度は下がるが弾性率の低下が少ない。これは液体に浸漬された際にシート内の結合数は維持されているが結合強度は低下していき、結合が切断されるほど強い応力が加わったときに差が出るためであろうと考察している。また膨潤は乾燥時の収縮により蓄えられた内部応力が解放されたときに起こり、それは液体の浸透が結合領域に到達したかどうかで決まる。液体の性質とセルロースの相互作用との関連は、液体の分子サイズとコンフォメーション、官能基の存在、凝集エネルギー密度(c. e. d.)などによって決まるとしているが完全な規則性はないと述べている。

図2-3の液体間のわずかな傾きの差もそれぞれの液体の持つ官能基がセルロース表面に対しどの様に作用するかという膨潤性の相違が影響している可能性がある。

図2-4は市販塗工紙(両面塗工)に対し同様のプリストー試験を行なった結果で、やはり接触時間の平方根に比例した吸収が起こ

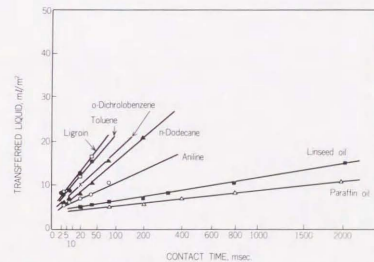


Fig.2-4 Amount of organic liquids transferred to coated paper on a square-root time scale.

り、各液体の吸収速度が異なるのが分かる。塗工紙の場合はオイルが表面の塗工層にある空隙を満たした後、原紙層内に浸透して行くはずであるが、塗工層の全空隙量を合わせても原紙内の空隙量に比較すると非常に少量であること、塗工層を浸透するのに要する時間はごく短時間であると考えられ、初期に塗工層を浸透していると考えられる部分は見られない。図2-5は、図2-4の横軸を $\sqrt{\gamma t / \eta}$ に変換したものであり、どの液体についても同一直線上に来ることがうかがえる。これは式(2-1)'において、どの液体も $\cos \theta = 1$ になっていることを示しており、Lucas-Washburnの式に基づく毛管吸収現象が起こっていることを証明している。

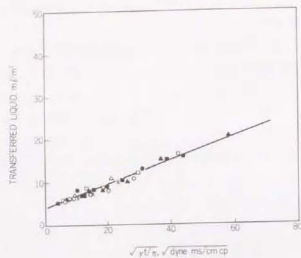


Fig.2-5 Amount of organic liquids transferred to coated paper versus $\sqrt{\gamma t / \eta}$. Keys are the same as shown in Fig.2-2.

2-1-3-2 エタノール水溶液の紙への浸透

水は有機液体と比較して極性が強く、紙(セルロース、サイズ剤、あるいは塗工層など)に対して接触角を持つため、特異な吸収曲線を描く。

エタノールの紙への浸透は、他の有機液体同様Lucas-Washburnの式に従って毛管吸収されていくが、水と相溶性があるので両者を混合することにより、その液体がどういった吸収挙動を示すかは興味を持たれる。表2-3に示すように混合比率を順次変えていくことにより粘度、表面張力を連続的に変化させたエタノール水溶液を上質紙のワイヤー面に吸収させたブリ

スター試験結果を

図2-6に示す。水を吸収させた場合約150msの間は浸透が始まらない遅延時間、すなわち濡れ時間が存在すると考えられるが、エタノール5%水溶液、10%水溶液では、初期の濡れ時間に要する時間と考えられる部分でやや液体転移量の増加が見られる。これは水の吸収に対してブリ

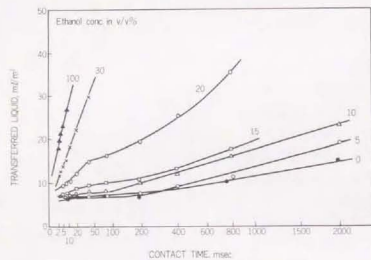


Fig.2-6 Amount of aqueous ethanol solution transferred to woodfree paper on a square root time scale. Values stand for ethanol concentration in vol./vol.%,

値 V をとるという式には当てはまらない。さらに15%、20%水溶液になると吸収曲線の初期部分は濡れに要する時間ではなく、明かに液体転移量の増加、すなわち紙中への液体の取着が見られ、そのあとの吸収もLucas-Washburnの式(2-1)に従った直線的な吸収とは考えられない。30%水溶液では全体の吸収が速くなり、吸収段階の区分は不明瞭になってくる。エタノールの場合は他の有機液体と同様のLucas-Washburnの式(2-1)に従った吸収が見られる。このように液体の吸収は、水の場合は一定の濡れ時間を要した後に接触時間の平方根に比例した吸収量を示し、オイルは濡れ時間がなく接触時間の平方根に比例して吸収されていくというBristowの提唱した式(2-6)だけでは、説明できない機構があると考えられる。

図2-7は、前図

の横軸を $\sqrt{\gamma t / \eta}$ に変換したものである。Lucas-Washburnの式(2-1)に従う吸収に対してはこの図のように横軸に $\sqrt{\gamma t / \eta}$ をとると、吸収直線は(2-1)'式により $\cos \theta$ に比例した傾きを持つ(ただし R が一定となる同種の紙に対して)。これによると5%エタノールを加えただけで傾きは大きく変わり、接触角

θ は小さくなっていることが分かる。20%以上の場合は必ずしも直線を示さないのが比較はできないが、ほぼ直線として近似するならばエタノール濃度が高いほど傾きは急になり、接触角 θ が小さくなる傾向を示している。固体の臨界表面張力より小さい表面張力の液体は、その固体の表面を濡らして広がるため、エタノール濃度30%では、表面張力が32.6dyne/cm(表2-3)とセルロースの臨界表面張力45.5dyne/cmより小さくなり、接触角は0度になる。もし、Lucas-Washburnの式(2-1)に従った吸収であるならばエタノール100%の吸収直線と重なるはずであるが、重なっていない。

図2-8、図2-9は、弱サイズ紙(機械抄き、サイズプレスによるデンプン添加あり)に対して、水を浸透させた結果であり、横軸はそれぞれ接触時間 t (msec)および接触時間の平方根 \sqrt{t} をとってある。この図から明かなように弱サイズ紙に対しては、接触時間の平方根に比例した吸収を示さず、初期の急激な吸収の後むしろ接触時間に比例して吸収が進行していることが分かる。図2-10は同じ弱サイズ紙のフェルト面にエタノール水溶液を吸収させたものである。接触時間に比例した吸収は水だけの場合よりもさらに顕著になる。したがってこの位の低い濃度では水だけの場合と同様の取着過程を経ているものと想像できる。これより高濃度のエタノール水溶液ではブリスター装置のホイールの回転スピードを極端に上げなければならない、精度の問題上測定を行わな

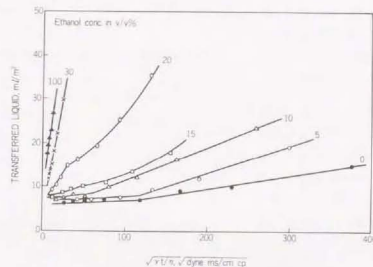


Fig.2-7 Amount of aqueous ethanol solution transferred to woodfree paper versus $\sqrt{\gamma t / \eta}$. Values stand for ethanol concentration in vol./vol.%,

のホイールの回転スピードを極端に上げなければならず、精度の問題上測定を行わなかった。またワイヤ面に関してもほぼ同様な結果が得られた。この弱サイズ紙への吸収は、Lucas-Washburnの式(2-1)に基づいた毛管吸収とは明かに異なり、膨潤や蒸気の吸着現象を考慮しなくてはならないと考えられる。

2-1-3-3 表面粗さ

液体吸収直線を接触時間 0 sec. に外挿した時の液体転移量から紙の表面粗さ指数が求められる。算出の方法は、水の場合では(2-6)式における V_c を求めればよいが、弱サイズ紙に対する水の吸収、エタノール水溶液の吸収では必ずしも(2-6)式を適用できないため求めることができない。オイルの場合は濡れ時間、膨潤量がごくわずかと考えられるのであり $t_w = 0$ とおいて V_c を算出した。ここではオイルの吸収から求めた表面粗さ指数だけを表 2-5 に示す。 V_c 値にかなりばらつきはあるものの、上質紙に関しては、フェルト面、ワイヤ面に有意な差が存在する。た

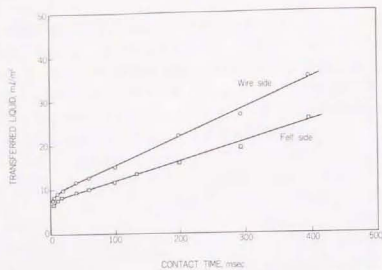


Fig. 2-8 Amount of water transferred to weakly-sized paper.

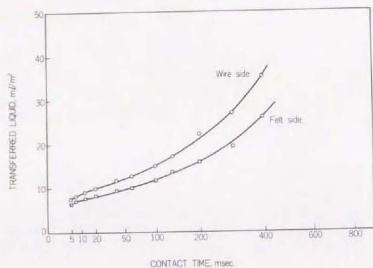


Fig. 2-9 Amount of water transferred to weakly-sized paper on a square-root time scale.

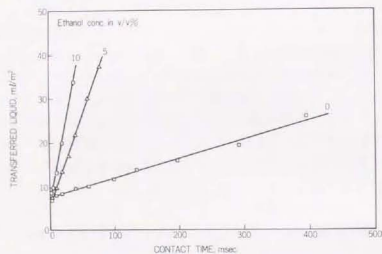


Fig. 2-10 Amount of aqueous ethanol solution transferred to weakly-sized paper.

Table 2-5 Roughness index of woodfree paper for copying machine and 2-sided coated paper measured by Bristow's method.

Liquid	Roughness Index V_c , ml/m ²		
	Woodfree paper		Coated paper
	Wire side	Felt side	
Aniline	5.92	2.56	4.18
O-dichlorobenzene	7.08	2.31	3.74
n-Dodecane	8.81	5.56	3.04
Ligroin	n.a.	n.a. ^{a)}	4.11
Linseed oil	5.00	4.93	3.92
Paraffin oil	4.79	3.54	3.80
Toluene	6.08	4.39	5.02
Average	6.28	3.88	3.97
St. Dev.	1.36	1.19	0.55

a) Steady measured values were not available because of fast absorption

ただし、塗工紙の粗さ指数は上質紙のフェルト面とはほぼ同じ値になったが、表 2-1 のベック平滑度では両面塗工紙の方が、はるかに平滑性が高い。Daub⁸⁾らはベック平滑度と粗さ指数の間に高い相関関係(相関係数 $r = 0.80$)を認めているが、本実験でのオイルの吸収によって算出された粗さ指数では塗工紙、未塗工紙を比較することには無理がある。塗工紙表面と未塗工紙表面では化学的性質あるいは圧縮性にある程度差がありこれが原因と考えられる。

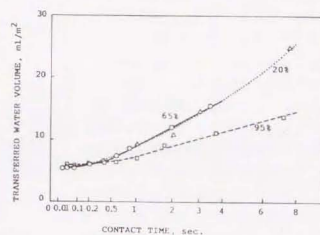


Fig. 2-11 Amount of water transferred to the felt side of computer printout paper vs. contact time. Values stand for conditioning relative humidity.

2-1-3-4 紙の調湿条件の影響

水分子の繊維壁への吸着が水の吸収速度に影響するとしたら紙の含水率によって吸収速度は大きく変わるはずである。含水率による吸収速度の差を図 2-11 に示す。強サイズ紙(ステキトサイズ度 28.0 秒)であるプリンター用紙のフェルト面に対する吸収である。調湿条件が、相対湿度 20%、65% の時はほとんど吸収速度は同じであったが、95% になると吸収速度は小さくなった。繊維壁への水分子の吸着が速ければ接触角を小さくし吸収は速くなることを予想したが、結果は含水率を高く(相対湿度 95% で約 4%)すると吸収速度は下がるという傾向を示した。また弱サイズ紙(ステキトサイズ度 3.0 秒)の結果を図 2-12 に示す。強サイズ紙の場合と異なり、含水率が上昇すると吸収速度も上がった。これは水分子の吸着が影響するという仮説と合致する結果である。塗工紙の場合を図 2-13 に示す。水が原紙を浸透していると考えられる 0.5 秒以降では相対湿度 95% で調湿したものが最も小さく、吸収速度が遅いことを示している。傾きから

判断するとこの塗工紙の原紙のサイズ強度はプリンター用紙よりやや弱い程度のサイズ強度であると考えられ、相対湿度95%調湿の試料では水の吸収速度が遅くなるという傾向はプリンター用紙の場合と同じであるが他の調湿条件の試料との差が小さい。

このように強サイズ紙と弱サイズ紙では含水率の変化に対する吸収挙動が異なることがわかった。このことに関してはSalminen²⁴⁾も同様の報告をしている。このようにサイズ剤によって挙動が異なる理由はサイズ剤のサイズ効果の発現に含水率が影響している可能性と、紙に存在するポアの大さが含水率によって変化する可能性などが考えられる。ポア構造の変化に関しては強サイズ紙と弱サイズ紙とで挙動が逆であることから否定できるが、サイズ剤の強度には影響されないオイルの吸収速度を測定すれば完全に明かにできる。プリンター用紙にアマニ油を吸収させたときのプリストー曲線を図2-14に示す。含水率によらずオイルの吸収速度が一定であることがわかった。この結果から含水率が変化しても強サイズ紙のポア半径の変化はないことがわかった。したがって強サイズ紙の場合相対湿度95%で調湿する場合はサイズ効果が向上することが考えられる。ロジンサイズを用いた手抄き紙でも同様な結果が得られているが、ロジンサイズの具体的な反応としては自由水が生じた結果硫酸アルミニウムの解離が進んでpHが下がり、その結果ロジンの解離も進んで繊維に吸着する比率が上がってサイズ効果が出るなどの仮説が考えられる。

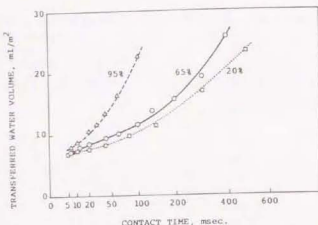


Fig.2-12 Amount of water transferred to the wire side of weakly-sized paper vs. contact time. Values stand for conditioning relative humidity.

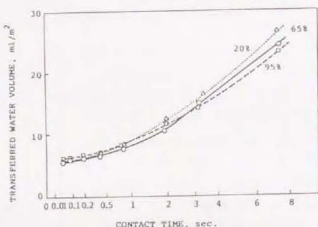


Fig.2-13 Amount of water transferred to coated paper vs. contact time. Values stand for conditioning relative humidity.

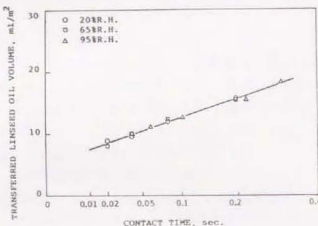


Fig.2-14 Amount of linseed oil transferred to the wire side of computer printout paper vs. contact time.

2-2 紙の厚さ変化の短時間連続測定による膨潤の評価

オイルの紙への吸収はLucas-Washburnの式(2-6)によく合うことは2-1の有機液体の吸収挙動で確かめられたが、水の場合は限られた条件でしか合わない。水の吸収メカニズムがLucas-Washburnの式(2-6)に完全に従わない理由に関していくつかの理論的考察がなされているが、その一つとして膨潤の問題がある。紙は水あるいは水溶液を吸収すると繊維自体の膨潤による体積の増加が観察されるがこれに加えて繊維間に水が浸入することにより繊維間結合が切れて紙が構造的に体積増加することも紙のようなシート構造の場合は膨潤の1要素であると推測される。水の繊維への拡散現象が膨潤の駆動力となって吸水量の経時変化に影響してくるのであるが、膨潤は水の浸透のどの段階で起こるのかという問題が水の吸収のメカニズムを解明する上で重要である。この膨潤の程度を測定する方法として一番簡単なのは厚さ変化を測定することである。本研究では膨潤量の指標となるこの厚さ変化を短時間の領域で正確に測定することを目的としてまず差動トランスを用いた厚さ変化測定装置を試作した。吸収量の経時変化測定は既製のプリストー装置を用いて行うこととして、この両者を比較し、液体吸収メカニズムに膨潤はどう関連しているかを検討することにした。また古くから行われているコップ法による測定²⁵⁾との比較検討を行った。

2-2-1 実験

2-2-1-1 試料

測定試料には、市販上質紙(コピー用紙)、塗工紙、弱サイズ紙、段ボールライナーを用いた。すべて機械抄きの紙であり、弱サイズ紙はデンプンによるサイズプレスを施してある。これら試料の膨潤前の厚さ、坪量、ステキヒトサイズ度を表2-6に示す。また段ボールライナーは5層構造になっており、そのトップライナーは強サイズ、バックライナーは糊付け性をよくするためにややサイズが弱くなっている。これらの紙を以下に述べる差動トランスを用いた装置による厚さ変化測定、コップ法を用いた厚さ及び吸液量測定、プリストー試験の試料とした。

Table 2-6 Physical values and sizing degree of samples tested.

Paper	Basis Weight,	Thickness,	Stökgit sizing deree, sec.
	g/m ²	μm	
Woodfree paper for copying machine	67.4	87.5	34.1
Weakly-sized paper	71.3	94.9	3.0
Coated paper	101.2	88.8	40.2
Linerboard	220.3	295.1	

2-2-1-2 差動トランスによる厚さ変化測定装置の試作

膨潤による紙の厚さ変化は水の吸収が開始する初期の段階から起こっている可能性があり、また弱サイズ紙の場合はきわめて短時間での変化であると考えられる。従って一定時間の吸収の後に厚さ計を用いて測定していたのでは、短時間での厚さ変化を測定することはできない。そこで水と紙の接触の瞬間から連続的に厚さの経時変化を測定できる装置を試作した。

この厚さ変化測定装置の概略図を図2-15に示す。変位の検出には差動トランス(新光電子機製MOE-05AC-2)を用いた。先端は針状になっており、紙と接触する面は直径約1mmの円形である。紙の試料上に差動トランスの先端が接触するように固定してあるが、先端に荷重がかかり過ぎないように細いワイヤーで先端部分を引っ張り上げて荷重の平衡を保たせている。先端にかかる荷重は約0.5gfであった。先端が紙の試料を押さえる圧力は約6.2kPaであり、これはダイヤルゲージ型マイクロメータによる厚さ測定時の53.9kPaに比較してはるかに小さい圧力である。紙の試料は30mm×30mm以上の大きさに採取し、両面テープを用いてスライドガラス上に固定した。完全に自由な膨潤のためにはフリーの状態を試料を保持すべきだが、膨潤量はZ方向:CD方向:MD方向では5.0:2.1と言われており^{*)}、固定する影響は少ないと考えられる。さらに差動トランスの先端と紙の接触部位のごく近いところに、内径約1mmのプラスチック製チューブの先端が、3方向から中心を向くように固定してあり、一定量の水を供給できるようになっている。測定中に水の液滴が表面上に残るように1回の供給量は2mlとした。またその脇に水と紙の接触開始点を検知できるよう導電性のワイヤーがあり、水に接触すると同時に電圧が低下し、トリガーが入るようになっている。吸水が始まり、コアになっている差動トランスの先端が持ち上がると、静電誘導の原理で内部にあるコイルの起電力が変位変位信号となる。変位信号は増幅器により増幅され、AD変換ボードを介してパーソナルコンピュータに入力される。サンプリング間隔は弱サイズ紙では0.05秒毎に、強サイズ紙の場合は0.5秒毎とした。1種類の試料について10回測定し、接触後の各時間毎に平均し、平均的なシート厚さ変化を算出した。

差動トランスを用いた厚さ計測のこのシステムでは吸収量の短時間での連続測定を同時に行うことはできないが、次のような簡便な方法で吸収量の時間変化を測定した。あらかじめ微量の水を混ぜておいた水を0.2mlと試料上の差動トランスの先端の周囲に滴下する。所定の時間が経過する直前に試料上の液滴の大部分をピペットで吸い取り、表面に残った水をティッシュペーパーで吸い取った。その後試料の重量増加を測定した。また液滴の広がった面積は、試料の乾燥後に液滴の接触部分が赤いスポットとなって残るのでデジタルスケールを用いて測定した。重量増加を面積で除して吸収量変化とし、水の比重を1と考えて ml/m^2 単位で表した。

2-2-1-3 コップ法による吸水量及び厚さ変化測定

TAPPI TEST METHOD T441及びJIS P8140にも規定されているこの試験方法は紙の片面から一定時間水が接触する場合に吸収する水の量を測定するものである。接触時間は1

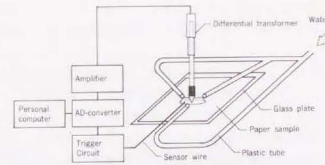


Fig.2-15 Schematic of system for measuring increase in thickness of paper.

20秒を基準としている。通常サイズがある程度強い紙及び板紙に対して適用されるが、本研究では弱サイズ紙も試料として用い、測定した。この実験では吸水量のおおまかな時間変化を測定することを目的として行い、それと同時に厚さの変化も測定した。強サイズ紙に対しては5、10、20、30、45、60、100、150、300秒の接触時間で、弱サイズ紙に対しては2、4、6、8、10、15、20、30秒の接触時間で測定した。測定手順は最初に吸水前の紙の重量を測定してから、コップサイズ測定器に固定し水を接触させた。所定の接触時間になる直前に、素早く試料を取り出してティッシュペーパーをあて、約200gの荷重を2秒間全面にかけた。ティッシュペーパーをあてる時間までが接触時間となるようにした。しわのない部分の厚さを紙厚計を用いて測定した後、重量を測定して吸水量を求めた。

2-2-1-4 プリストー試験

短時間での水の吸収量を測定するために2-1-1のプリストー試験法に従って行った。

2-2-2 結果と考察

2-2-2-1 シート厚さの経時変化

最初にこの装置の精度の確認と、膨潤性のない繊維からなるシートは厚さの変化がないことをこの測定装置で測定できるかどうかを検討した。ガラスプレート及び濾過用のガラスフィルタ上に水を滴下して変位を追跡した結果、10回の積算でもかなりのノイズを含んでおりそのノイズの大きさは $\pm 2 \mu\text{m}$ 程度であることがわかった。また膨潤性のないガラスプレートあるいはガラス繊維からなるシートでは厚さ変化がないという測定結果が得られることを確認した。

水の浸透に伴う上質紙及び塗工紙の厚さの変化を図2-16に示す。横軸は水をプラスチックチューブから滴下した瞬間からの時間をLucas-Washburn式(2-6)のプロットにならって平方根スケールで表し、縦軸は厚さの変位の増減を μm 単位で示してある。上質紙に関してはフェルトサイド、ワイヤーサイドとも水との接触後約30秒後から厚さの増加が始まる。厚さ増加の速度は接触時間の平方根にはほぼ比例している。塗工紙の場合は接触後約100秒後から厚さの増加が始まる。上質紙に比べて厚さ増加の開始が遅れるのは、水が膨潤の起こらない塗工層を浸透した後原紙層に入り、原紙層だけが厚さを増したためであると考えられる。強サイズ紙の場合、表1のステキヒトサイズ度から考えるとかなり遅く厚さの増加が起きている。

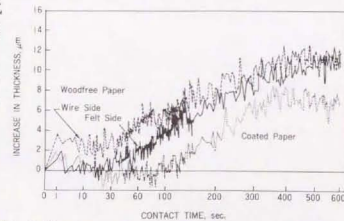


Fig.2-16 Increase in thickness of wood-free paper for xerography and coated paper vs. contact time on a square-root time scale.

図2-17は弱サイズ紙の厚さ変化を同様を示したものである。横軸は浸透の速度が早い目盛りの値は小さくとってある。フェルトサイドでは約0.5秒後から厚さが増し始め、5秒後には飽和状態になる。またワイヤサイドでは約1秒後から厚さが増し始め、約10秒後に変化がなくなる。この弱サイズ紙では水との接触後かなり早く膨潤が始まるのがわかる。表2-6のステキヒトサイズ度は約3秒であるが、この値はシートの厚さ方向に貫通する2、3のきわめて大きなポアを水が透過する時間であり、またステキヒト法は紙の両面から水溶液が浸透するので、本実験のように片側からシートの全面にわたって平均的に裏面まで水が到達する時間は最低5、6秒を要すると考えられる。フェルトサイドから水が浸透する場合の厚さ変化は約5秒で飽和していることから、水の浸透と並行して膨潤が進行していくものと考えられる。ワイヤサイドから浸透する場合は厚さの変化が遅れるが、ステキヒト法では液の浸透は両面から起きるために浸透の速い方が測定結果として現れるのでこの遅れは考慮に入れる必要はない。ステキヒト法の結果との比較からはサイズ紙では毛管浸透がきき起こり、その後少し遅れて膨潤が進むと考えられ、弱サイズ紙では毛管浸透とほぼ同時に膨潤も進行するのではないかと考えられる。

図2-18は段ボールライナーの差動トランス法によって測定した厚さ変化である。この段ボールライナーは5層構造からなり、そのトップライナーは強サイズ紙、バックライナーは弱サイズ紙を用いている。トップライナーは約40秒後から、またバックライナーは約30秒後から厚さが増し始める。両者の間には厚さの増加速度にかなりの差が認められ、それぞれのサイズ強度に対応している。また、段ボールライナーは295.1 μm の厚さを持つため、厚さ変化の絶対量が大きく、非常に精度のよい測定ができ、コップ法による厚さ変化量に比べてはるかに正確にな

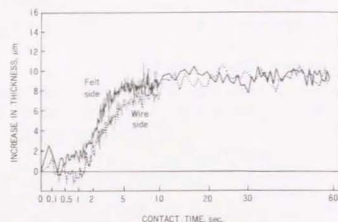


Fig.2-17 Increase in thickness of weakly-sized paper vs. contact time on a square-root of time scale.

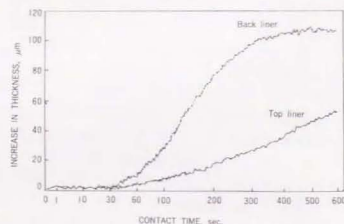


Fig.2-18 Increase in thickness of linerboard vs. contact time on a square-root time scale.

る。

以上の測定結果が示すとおり、シートの厚さ変化が示す膨潤速度はサイズ強度に対応していることは明かである。また最終的にその厚さ変化がレベルオフしたときの膨潤量はサイズ強度にはよらずシートの坪量や厚さにある程度関係しているが厳密な比例関係はない。Skowronski²¹⁾の膨潤圧の実験でも平衡膨潤圧は坪量ではなくバルブ繊維の種類や微細繊維量に依存するという結果が得られている。

本研究では特に短時間での変化を追跡できる装置として変位測定装置を開発したが、本来ならさらに吸収量も同時測定できることが望ましい。しかし両方の測定を同時に行うシステムをつくることは技術的に非常に困難であるため今回は短時間での厚さの変化だけを測定し、吸収量は一定時間後の重量増加と液滴が広がった面積から計算した。短時間での吸収速度はブリストー装置を利用して両者を対応させることを試みた。短時間での吸収を追うことはできないが、同時測定の手段としては、Bristow²²⁾と同様にコップ法による測定も行い、差動トランス法との比較検討を行った。

2-2-2-2 差動トランス法とブリストー法の対比

図2-19はコピー用上質紙のフェルトサイドにおける時間に対する水の吸収量及び厚さ変化を示す。測定法はコップ法による吸収量変化と厚さ変化、ブリストー法の吸収量変化、差動トランス法の厚さ変化である。厚さの変化量を μm 単位で表すと、Bristowの考え方に従えば増加した厚さの分だけ水が吸収されたと考えれば、 m^3/m^2 単位で表した水の吸収量変化のうち毛管作用による吸収分を除けば厚さの増加分と一致するはずである。同時測定を行ったコップ法では両者の変化はほぼ一致しており、これは毛管吸収の量が非常に少ないことを示すことになる。

しかし、吸収及びシート膨潤のメカニズムを考えると必ずしもそうとは言いきれない。つまりシートの限られた部分に水が入り込みやすく、その部分だけが特によく膨潤しやすい場合が考えられる。しかも厚さ計による厚さ測定はかなり広い面積に対して測定されるため、その面積の中の最も厚さの増加した部分に支配されるためシート全体の平均的厚さ増加よりも大きくなると考えられる。これは不均一なネットワーク構造というシート特有の構造に起因している。また所定の吸収時間後、吸い取り紙等で表面の余分な水を吸収させてから厚さ、吸収重量を測定するという手順になるが、表面の水を拭き取ってからもこの作業が手聞取っている間、厚さはどんどん変化しており吸収機構を論じる焦点となる初期の時間の誤差が大きいの。

吸水量とシートの厚さ変化の関係をプロットした図の考察から導かれた、ポア内にある状態では繊維内の拡散だけで収着が進行するというBristowのサイズ紙での結論は

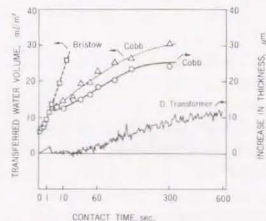


Fig.2-19 Comparison of transferred water volume and increase in thickness of wood-free paper for xerography among three methods.

収着機構としては不自然である上、図2-20に示すライナーボードに行った筆者らのコップ法を用いた実験結果では初期の段階でシートの厚き増加と吸収量は一致しなかった。これはサイズの利いたトップ側からの水の収着を測定したものである。やはり前に述べたようにコップ法での厚さの測定の仕方の問題があると考えられる。

差動トランスを使って測定した厚さの変化は、コップ法による変化よりも小さくなっているが、コップ法でみられる初期の急激な増加を除けばその変化の割合はほぼ同じである。厚さの変化を追跡する手段としては吸収初期の短時間の変化を追跡できる差動トランスを用いた方法は優れているといえる。コップ法の測定では初期の変化量が大きくなっているが、前にも述べたとおりコップ法の場合はマイクロメータを用いて広い面積で測定しているため最も厚くなった部分を測っていることになり、しかもその水を多く吸収した部分は圧縮性が悪くなっているためその分も厚さの増加になる。一方差動トランスの場合はランダムに選んだ10カ所の平均的变化に対応するため初期の増加が観察されないと考えられる。したがってコップ法-マイクロメータを用いたときに測定されるに見られるような初期の急激な増加が実際にあるとは考えられず、差動トランスによる測定が実際の厚き増加に近いと考えられる。この点は収着機構を考える上で繊維の膨潤がごく初期の内起こるかどうかの証明となる重要なポイントである。

水の収着機構を論ずる上で重要なごく初期の時間で水の転移量は通常はブリストー装置で測定される。この方法による短時間での吸水量と、差動トランスによる短時間でのシートの厚き変化を組み合わせるとすれば短時間での水の収着機構を解明できるのではないかと考えた。図2-19にはコピー用紙のワイヤーサイドについてブリストー装置で測定した吸水量の時間変化も示してある。長時間での吸水量変化は測定できないのでコップの吸水量変化と重なる時間はごく短い。図から判断できるように予想に反してブリストーの吸水曲線の傾きとコップの吸水曲線の傾きはまったく一致せず、同一変化の短時間部分と長時間部分をそれぞれ表現しているものではないことがわかった。図2-20にもライナーボードに対するブリストー曲線を示すが、やはりその延長とコップ法による吸水量変化曲線とは重ならないことは明確である。

この理由を考えてみるとコップ法及び差動トランス法での水の吸収は紙表面に接した水が自然浸透すると考えられ、特に差動トランス法では液滴を紙表面に静かに置くだけである。これに対し、ブリストー法では液体ヘッドがあり、紙が水との接触を開始したあとヘッド部分を抜け出す際にヘッドと紙の間の非常に狭い部分を突き抜けるために強いせん断力を受ける。このため水は加压されて浸透することになる。この影響で自然浸透のコップ法による吸水曲線よりかなりはやい吸水速度をもつブリストー曲線が描かれたと考えられる。またブリストー装置の解釈として接触時間を計算する際、ヘッドの開

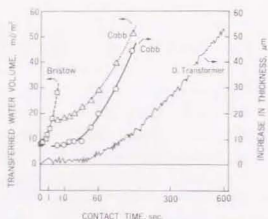


Fig.2-20 Comparison of transferred water volume and increase in thickness of linerboard (top liner) among three methods.

口部分だけでなく、紙が開口部を通過した後のヘッドの後ろ側の接触部分も紙と水の接触距離として計算すべきであるとも言われており^{8,9)}、そのように解釈すれば吸収量はもっと少なくなる。その他トレースの濃度差を生じる問題など水と紙の接触部分の解釈は単純ではなく、他の液体吸収装置と対応させる場合は注意が必要である。従って差動トランス法によるシート厚き変化を、ブリストー法による短時間での吸水量と対応させて水の収着機構を解明しようとすることは不可能であるという結論に達した。

2-2-2-3 差動トランス法による水の浸透メカニズム

そこできわめて短時間のうちに起こる吸収は解釈できないが、差動トランス法による厚き変化の測定と同じ条件で水を浸透させ、吸収量を測定した。水を滴下し、所定時間後の重量増加と液滴の広がった面積から水の吸収量の時間変化を計算した。上質紙のフェルト面での吸水量変化を図2-21に示す。実験で示したのが差動トランス法での吸水量変化で、点線はコップ法での吸水量変化である。初期の5~10秒では差動トランス法の方が吸水量が少なく、それ以降はほぼ同じ変化を示した。これは短時間ではコップ法の方が操作に手間取るため所定の時間以上に吸収が進行していたためと考えられ、実際にはこの両者の方法とも吸収速度は同じであるといえる。図2-22は横軸に膨潤量すなわち厚き変化量、縦軸に吸水量をとり、上質紙での両者の関係を示したもので、これはBristowのプロットと同じものである。この図では厚き変化にコップ法による両者の対応をみると、Bristowの解釈した通り、吸水量=膨潤量となる直線に沿って浸透が進行し、その後この直線から上方に外れていくことからまず膨潤だけによって吸水量が増加し、その後毛管浸透によってギアにも水が満たされていくという解釈になる。しかし、差動トランス法で測定した場合は、浸透曲線は最初縦方向にのみ上昇し、やがて吸水量=膨潤量の直線に平行になっていく。つまり、最初に毛管浸透が起き、次に膨潤が始まり、最後は膨潤だけによる吸水に変わっていくという浸透機構として解釈される。これはBristowの解釈とはまったく異なるものであるが、両者の厚き変化の測定法については前述したように差動トランス法の方が現実に近いと考えられるので、ここでは後者のメカニズムを提案する。しかし短時間での両者の関係をはっきりさせるには両者とも精密に同時測定する方法が必要である。

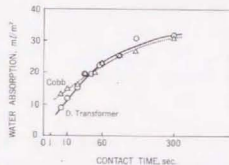


Fig.2-21 Comparison of water absorption rate between Cobb's and transducer method.

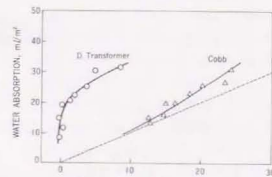


Fig.2-22 Relationship between water absorption volume and increase in thickness for both Cobb's and transducer method.

Table 2-8 Test specimens and condition in preparing manually coated papers.

Base paper	Commercial wood-free computer printout form
Application method	Wire bar (Kumagai-riki Kogyo Co. Ltd. No. 16)
Coating color	
Pigment:	Kaolin clay, Calcium carbonate
Dispersant:	Sodium hexamethaphosphate
Binder:	SB latex (15 pph of total pigment)
Solid content:	50 wt. %
Pigment composition	
Calcium carbonate / Clay (Kaolin) ratio:	20/80, 30/70, 40/60, and 50/50
Drying condition	20°C 65% R.H.
Calendering	Nip pressure: 90 and 125kgf/cm

Table 2-9 Base materials and coating weight to measure effects of only coating on ultrasonic attenuation.

Sample	Base material	Coating weight, g/m ² -side	Coating side
M1	Membrane filter	-	-
M2	Membrane filter	5.0	1-sided
M3	Membrane filter	5.0	2-sided
M4	Membrane filter	14.0	1-sided
M5	Membrane filter	14.0	2-sided
P1	Polyester	-	-
P2	Polyester	14.0	1-sided

3-1-1-2 プリストー試験

J. TAPPI 紙バルブ試験方法 No. 51-87に従ってプリストー試験を行なった。この方法についての詳細は、2-1-1ですでに述べた通りである。

3-1-1-3 超音波減衰率試験

この超音波減衰率測定法は、水の浸透に伴う厚さ方向の減衰率変化を追跡することにより、これまでサイズ度測定²⁸⁾、液体浸透速度²⁹⁾、濡れ時間²⁷⁾の測定などに利用されてきた。超音波の減衰機構については、完全には解明されていないが、サイズ紙でも長時間水に浸漬しておくで減衰率は再び減少してくることから、水が浸透する初期の段階では浸透経路となる紙層内の毛管をすべて水で満たすことなく一部空気が閉じこめられ、この空気の粒子が超音波を散乱させると考えられている。プリストー装置で測定した結果と比較すると減衰率変化及び濡れ時間に関して高い相関があることが認められる。

測定装置の模式図を

図2-23に示す。試料は、アルミ板に両面テープで張

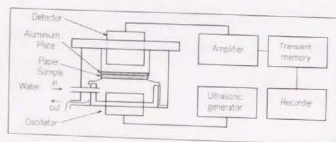


Fig. 2-23 Schematic diagram of the apparatus for the ultrasonic measurement of water penetration of paper sample.

り付けられており、受信子とアルミ板の間は水で満たされている。下方からポンプで押し上げられた水が、試料に接した瞬間から減衰率の測定が開始される。測定中は発信子と受信子の間には、水、アルミ板、試料だけが存在する。

測定時間はトランジェントメモリーへのサンプリング間隔を変えることにより自由に設定できるが、通常はサンプリング間隔を20msec.とし、81.92秒間測定した。試料の塗工層が緻密で、水の浸透が塗工層から原紙層へ移るまでに長時間を要する場合は、サンプリング間隔を200msec.と長くとり、819.2秒間測定を行った。トランジェントメモリー(川崎エレクトロニカ機製、TMR-10)に記録されたデータは、最初チャートに出力し、ディジタイザーで読み取りパーソナルコンピュータ(NEC機製、PC-9800)に入力したが、後にメモリのデータをパーソナルコンピュータに直接転送するように改良した。データの解析はすべてパーソナルコンピュータ上で行った。

超音波減衰率の値はまったく超音波が伝搬しないときを減衰率100%、完全に水とアルミ板だけを介して伝搬されるときを減衰がない状態、すなわち減衰率0%とした。測定中紙と水が接触した直後が最も低い減衰率の値を示すが、それは紙によってレベルが異なるため、表示の際は最低の減衰率値が0となるように減衰率曲線をシフトさせた。これは紙の厚さ等によって減衰率の絶対値が左右されるためである。従って超音波減衰率の値は相対値として表現することになる。

3-1-1-4 その他

市販紙の顔料分析はX線回折装置(朝日本電子製JDX-5B)を用いて行い、炭酸カルシウムの存在は $2\theta = 29.4^\circ$ のピークを利用した。炭酸カルシウム及びクレーの粒度分布は沈降型粒度分布自動測定装置(朝島津製作所製RS-1000)を用いて行った。透気度、平滑度の測定には王研式透気度平滑度試験器を用いた。

3-1-2 結果と考察

3-1-2-1 市販塗工紙の吸水特性

印刷用の両面塗工紙は灰分測定の結果、灰分27.1%であった。顔料の種類はX線回折による定性分析の結果、炭酸カルシウム以外の物質のピークは見られなかったため、無機顔料以外使用されていないとすると、ほぼ100%が炭酸カルシウムであると言える。また灰分測定は900°Cの灰化温度で行ったが、炭酸カルシウムは825°Cで炭酸カルシウムに分解するため灰分測定時には約4.4%の重量損失がある。この分を補正すると印刷用両面塗工紙中の炭酸カルシウムは約48.9g/m²になる。

熱転写プリンター用塗工紙は、走査型電子顕微鏡観察の結果、塗工層表面では、原紙の繊維の間隙を顔料が埋めている状態が観察され、塗工量のごくわずかなサイズプレス塗工紙であると考えられる。またX線回折による定性分析の結果では、やはりほぼ100%が炭酸カルシウムであった。灰分は13.8%であったので、同様な仮定では炭酸カルシウム量は約15.7g/m²である。

これら2種類の市販塗工紙のプリストー試験結果を図2-24に示す。実線は印刷用塗工紙で鎖線が熱転写プリンター用塗工紙に対する水転移量曲線である。印刷用塗工紙では接触時間約1秒付近まで勾配が緩やかで、それ以後は時間の平方根にほぼ比例した転移曲線となっている。この1秒付近までの時間は未塗工紙では通常濡れ時間と呼ばれるもので、紙の内部への浸透は起こっていないとされているが、塗工紙の場合はこれが

塗工層内部には浸透していないものか、あるいは塗工層内には浸透しているものの空隙量がごくわずかであるため転移量の増加としては現れてこないものかは分からない。熱転写プリンター用塗工紙ではこの濡れ時間に相当する部分が非常に短く、すぐに接触時間の平方根に比例するように転移量が増加していく。原紙層内の水の吸収速度を比較すると傾きから印刷用塗工紙の方が大きいことが分かる。

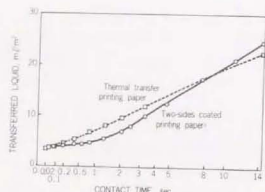


Fig. 2-24 Water absorption of commercial coated papers measured by Bristow's method.

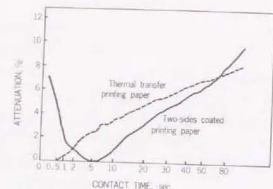


Fig. 2-25 Ultrasonic attenuation of commercial coated papers vs. contact time.

塗工紙にブリストー試験を適用した例として、Lyneら²³⁾はインクジェットプリンター用紙に関する実験を行っている。親水性シリカ塗工紙では、水が塗工層全体を飽和させるのに要する時間は数ミリ秒であり、通常の表面粗さ指数として表される V 、という量を用いた特殊な塗工紙では塗工層の全空隙量を表すものであると解釈している。しかし、水の吸収が速い親水性シリカを顔料として用いた場合には適用されても、一般の印刷用塗工紙での V 、という量はやはり表面の粗さと解釈した方が適切であろう。

図 2-25 は上記の 2 種類の市販塗工紙に対する超音波の減衰率が水の吸収に伴って経時的に変化していく様子を示す。横軸はブリストー試験の液体転移曲線にならって接触時間の平方根をとってある。実線は印刷用塗工紙で、鎖線が熱転写プリンター用塗工紙に対する変化である。印刷用塗工紙は約 5 秒まで減衰率が低下しているが、これは印刷用塗工紙は濡れが遅く、測定部分の全面積を濡らすのに約 5 秒を要することを示す。その後の減衰率変化は初期が塗工層で、水の接触後約 1.2 秒以降が原紙層への水の浸透を表すのではないかと考えられる。5 ないし 1.2 秒での減衰率変化と 1.2 秒以降の減衰率変化では前者の方が変化率が大きい。塗工紙によっては塗工層が水を浸透していると思われる部分の方が変化率が小さいこともあるが、顔料としてクレイだけを施用したような場合には塗工層は緻密であり、水の浸透が非常に遅くなり減衰率変化が小さくなる。ここで用いた市販塗工紙はそれよりもはるかに多孔性であるため超音波の減衰率変化が大きくなったと考えられる。また約 7.0 秒以降で再び変化率が大きくなっているが、これは反対側の塗工層へ水が浸透している段階に相当すると考えられる。塗工層を浸透していくと考えられる時間の長さは超音波減衰率の測定では約 1.2 秒、ブリストー試験では約 2 秒と大きな開きがある。これは水の吸収のさせ方が異なるためであろう。すなわちブリストー装置では試料がヘッドボックスと回転ホイールの隙間から出てくるときに加圧浸透が起こっているためであると考えられる。一方超音波減衰率測定では、下方からのオーバーフローさせた水面との接触であるため、加圧はまったくないと考えられ、

この差によるものであろう。

鎖線で示された熱転写プリンター用塗工紙に対する変化は塗工層が水が浸透していると考えられる部分に分けることは不可能である。すでに述べたように電子顕微鏡による観察から、塗工層は非常に薄く原紙の繊維が塗工層表面に出ていく部分も多いので、水が紙表面に接触した時点から原紙への浸透も同時に始まっているものと考えられる。

3-1-2-2 顔料組成の異なる塗工紙への水浸透特性

粒径の大きい炭酸カルシウムと小さいクレイとを混合して手塗り塗工した試料に対する結果を示す。塗工量はいずれも約 2.5 g/m^2 であった。各試料の厚さ、平滑度、透気度を図 2-26 に示す。厚さは炭酸カルシウムの増加にしたがってわずかず増加する。平滑度については、炭酸カルシウムが 2.0% のときクレイの配向が起りやすいために平滑度が向上すると考えられるが、3.0% 以上ではほとんど差がなくなる。透気度は炭酸カルシウムの増加にしたがって小さくなっていくが、大きい炭酸カルシウムの粒子間を埋めていくクレイの量が少なくなると、顔料粒子の充填が不十分になり、透気度が大きくなると考えられる。

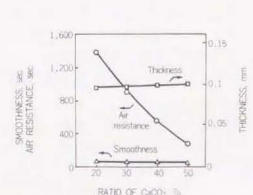


Fig. 2-26 Properties of handmade coated papers vs. ratio of CaCO_3 to the total pigments.

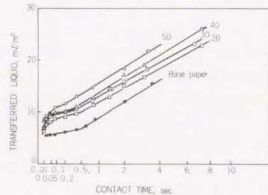


Fig. 2-27 Water absorption of handmade coated papers measured by Bristow's method.

これらの手塗り塗工紙にブリストー試験を行なった結果を図 2-27 に示す。原紙として用いたプリンター用紙と比較すると、接触時間 0.5 秒以降に平行な部分が現れるのでこの部分は原紙層での吸収を示すと考えられる。それ以前が塗工層の吸収を示しており、この時間域での吸収速度が大きいところから塗工層は原紙より水を吸収しやすい性質を持つと考えられる。0.2 ~ 0.5 秒付近でいったん吸収が遅くなるが、これは原紙層への吸収が始まる前の濡れ時間を示すものと考えられる。さらに原紙への吸収の前の水の転移量は塗工層への吸収量と表面の凹凸を埋める液体の体積の和と考えられるが、表面の平滑度は炭酸カルシウム 2.0% の場合がやや高いのを除くと、プリンター用紙を含めてほぼ同じであるので、塗工層への吸収が終わったと見られる点での水の吸収転移量と、プリンター用紙での水の吸収が始まったと考えられる点での水の転移量との差が、塗工層の空隙に吸収された水の全体積になると予想される。この考え方を適用すると塗工層の空隙量に関して次の計算が成り立つ。まず、プリンター用紙の粗さ指数 V は 0.02 秒 ~ 0.5 秒の間の直線を接触時間 0 秒に外挿すると約 4.99 ml/m^2 となる。塗工紙では直接粗さ指数を求めることは不可能であるが、王研式平滑度の値から、どの塗工紙

も原紙と同じ粗さ指数を持つとすると、それぞれ表2-10のように水吸収量から見た塗工層の全空隙量が求められる。ただしこれがそのほかの方法によって算出した全空隙量と一致しているとは限らない。

Table 2-10 Total pore volume of coating layer occupied with water calculated from Bristow's curve.

Composition of pigment CaCO ₃ /Clay	Pore volume in coating layer, ml/m ²
20/80	4.81
30/70	5.62
40/60	5.95
50/50	6.66

Lepoutre⁸²⁾ はオイルの吸収時間に関して、クレール/炭酸カルシウム、クレール/二酸化チタンなどのように組成が異なれば、たとえ塗工層の有孔度が同じでもオイルの吸収時間が異なることを示した。そして、流体の透過性は、空隙の全体積の単純な関数ではなく、ポアサイズやポアの連結の連続性が透過性を支配する要因であると述べている。

このように表面を接触角=0°で濡らすオイルですらポア構造の影響があると考えられている。さらに水の場合には塗工層の組成に起因する濡れやすさにも差があり、この方法によって計算された全空隙量、及び浸透速度には様々な要素が含まれていると考えられる。

またInoue⁸³⁾も、塗工板紙のバインダーとしてSB(poly-[styrene butadiene])ラテックス及びPVAc(polyvinyl acetate)ラテックスを用いて液体吸収速度を測定した。吸収させる液体はPVAcエマルジョン、及びポリビニルアルコール溶液を用いた。そして、バインダーがSBラテックスの塗工板紙ではバインダーレベルが増加するとPVAcエマルジョンの吸水速度が下がり、バインダーがPVAcの時は逆であった。彼らはバインダーとして用いた2つのポリマーの濡れ特性と、顔料として用いたクレール表面の被覆性の差が要因であると考察している。またポリビニルアルコール溶液を吸収させた場合は、塗工層はバリヤ効果を持ち、SBラテックスの方がその効果が大きいと考えた。そして、溶液の場合はセルロース繊維への取着と拡散が吸水機構になると述べている。顔料の種類では濡れ特性よりも粒子の形状と粒径分布が吸水速度を支配する要因であるとしている。

図2-28は上記プリスト試験で用いた同じ試料に対し超音波減衰率変化を示したものである。図中の数値は同じく炭酸カルシウムの比率を表す。どの試料に対する曲線でも直線の勾配が急な初期部分と緩やかな後半部分からなる。原紙であるプリンター用紙の傾きと塗工紙の後半部分の緩やかな部分がほぼ平行であることからこの緩やかな勾配の部分は原紙層への浸透で、急な部分が塗工層への浸透に相当すると考えられる。塗工層と原紙層の2層構造を形成している塗工紙に適用した場合は、濡れ時間として測定されるのは、塗工層表面である。塗工層及び原紙層における液体の吸収速度が異なることは、Tollenaar⁸⁴⁾がIGTのPenetration Volumeterを用いて、時間変化に対するオイルの浸透量を測定して証明した。超音波の減衰率変化でも2層の間の変化速度に差が生じると考えられる。さらに塗工層を水が浸透していく速度の指標となる減衰率の変化速度と、塗工層に水が接触してから吸収が始まるまでの時間を読み取り、比較する

と図2-29のようになる。この結果、炭酸カルシウムの比率が大きくなると濡れ時間が長くなり、また逆に減衰率の変化速度は小さくなっていくことが分かる。濡れ時間に関しては炭酸カルシウムの比率が30、40、50%と変化しても王研式平滑度はほぼ同じであるにもかかわらず、濡れ時間が長くなっており、組成の差が濡れ時間の違いとなって現れていると考えられる。減衰率の変化速度は、平均ポア半径が小さい(透気度も小さい)と考えられる炭酸カルシウム含有量の多い試料の方が小さくなっている。実際の吸収量から考えた速度は炭酸カルシウム含有量の多い試料の方が大きいと考えられるが、水の浸透に伴って生じる水/空気界面の増加速度が遅いために減衰率変化は小さくなると予想される。超音波の減衰機構には空気存在が重要な役割を果たしていることは間違いないとPan⁸⁵⁾も述べているが、まだ不明な点が多い。

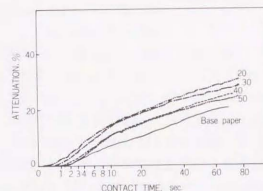


Fig.2-28 Ultrasonic attenuation of handmade coated papers vs. contact time.

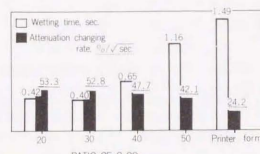


Fig.2-29 Wetting time and attenuation changing rate measured by ultrasonic method.

3-1-2-3 カレンダーがけが水浸透特性に与える影響

それぞれの手塗り塗工紙試料にカレンダーがけを施した。テスト用カレンダー装置を用い、線圧が90、125 kgf/cmの強さとなるようにそれぞれの試料につき2種類の試料を供試した。処理前後の試料の厚さ、平滑度、透気度の変化をそれぞれ図2-30、図2-31、図2-32に示す。厚さの変化は処理前の厚さの約20%の減少がみられる。原紙層の圧縮がその大部分を占めるのではないかと考えられる。平滑度は、極端に向上しており、また処理前には見られなかった組成の差がはっきりと現れている。粒径が小さく、配向しやすいクレールの比率が大きい試料の方が、より高い平滑性が得られている。透気度は、変化が小さく、塗工層内のポアの極端な圧縮はおきていないと考えられる。

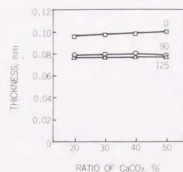


Fig.2-30 Thickness change by calendaring.

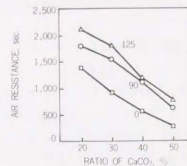


Fig.2-31 Air resistance change by calendaring.

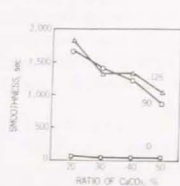


Fig. 2-32 Smoothness change by calendaring.

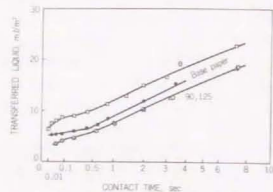


Fig. 2-33 Effect of calendaring on water absorption measured by Bristow's method.

これらのカレンダーがけを施した試料についてプリストー試験を行った。図2-33に炭酸カルシウム/クレー比が20/80の塗工層を持つ試料のカレンダー前後の結果、及び原紙として用いたプリンター用紙の結果の比較を示す。カレンダーがけ後は、平滑性が高くなったために全体の曲線が縦軸の負方向にシフトしている。ただし、塗工層自体もやや圧縮されているために接触時間約0.5秒付近までの液体転移量はそれほど多くない。また約0.5秒以降は原紙層での水の吸収を表しているが、3種の試料ともほぼ平行である。カレンダーがけによって原紙層のポア構造は平均ポア半径がかなり小さくなるような変化が起きていると予想されるにもかかわらず、吸収速度が同じであることが分かる。これは圧縮作用の働いたカレンダーがけ時に蓄えられた内部応力が解放されて、水が透過して行くのとはほぼ同時にポアがカレンダーがけ前の大きさに戻ったためではないかと考えられる。

従ってカレンダーがけが水の吸収に与える影響は、圧縮による塗工層の水吸収容量の低下のみであり、原紙部分を浸透しているときは吸収速度の低下はないことが分かった。

また線圧による差は、90、125 kgf/cmの強さの比較では観察されなかった。

3-1-2-4 塗工層を水が浸透する際の超音波減衰率変化

図2-34にメンブランフィルタに塗工した試料の超音波減衰率曲線を示す。塗工量が5 g/m²の場合である。未塗工の場合に比べて塗工層があると濡れ時間が長くなることがわかった。接触後数秒経過してからの立ち上がりは片面塗工、両面塗工となるに連れて急になる。しかし、これは減衰率軸の相対値0の設定のしかたに問題がある。それぞれの曲線の中で最低レベル

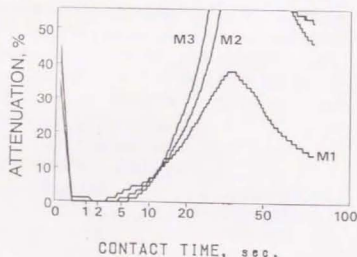


Fig. 2-34 Ultrasonic attenuation curves of 5g/m²-coated membrane filter. Symbols are shown in Table 2-9.

の減衰率をその試料の減衰率レベル=0と設定することになっている^{*)}が、塗工量の増加に連れて全体的な絶対減衰率レベルが下がってくるので水の吸収による減衰率の増加も相対的に大きくなるためである。したがってこの図に示される差では片面塗工に比べて両面塗工の方がメンブランフィルタ内での水の浸透を速くする傾向があるとはいえない。

図2-35では同じくメンブランフィルタに塗工した試料で、塗工量が14 g/m²の場合の超音波減衰率曲線を示す。これも片面塗工、両面塗工に対しては同様の傾向を示す。また塗工量による差は、両図の、減衰率が0付近を保持している時間の長さの比較からわかる通り、塗工量が多くなると濡れ時間が長くなる傾向がはっきりしている。

図2-36にはポリエステルフィルムに塗工した場合の超音波減衰率曲線の変化である。未塗工試料P1の場合は減衰率変化がまったくなく、14 g/m²塗工の試料P2の変化から塗工層の存在により徐々に減衰率が増加するのがわかる。濡れ時間も比較的にはっきりと現れている。紙に塗工した場合よりもかなり平坦であるためであると考えられる。紙に塗工した場合よりかなり遅い変化となっているが、水の浸透にともなって空気が外部に逃げていくがこれは空気の通路が塗工層のポリエステルフィルム側にまったくできないためであると考えられる。

3-2 原紙のサイズ強度、塗工量、及びダブル塗工と超音波減衰率との関係

塗工原紙のサイズ度の違いによって塗工紙の液体浸透特性は大きく変わる。塗工紙の原紙の液体吸収速度が速いという特徴だけではなく、原紙にカラーが塗工される段階でのカラーの脱水挙動が違ってくる。その結果バインダーの分布など微視的な塗工層構造の違いが現れ、塗工層の液体浸透特性にも変化が現れるはずである。またダブル塗工は

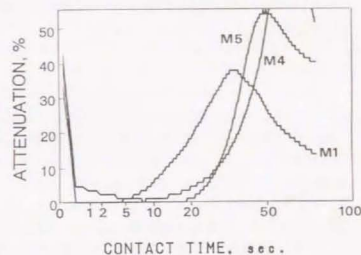


Fig. 2-35 Ultrasonic attenuation curves of 14g/m²-coated membrane filter. Symbols are shown in Table 2-9.

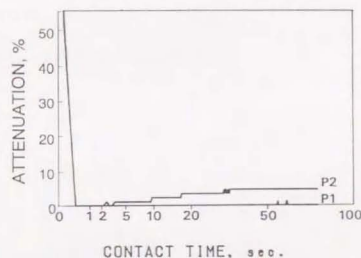


Fig. 2-36 Comparison of ultrasonic attenuation curve between uncoated (P1) and coated (P2) polyester film. Symbols are shown in Table 2-9.

原紙の上にカラーを一度ではなく2度(実際の製品ではそれ以上)塗工することであるが、操業上はごく普通の塗工方法である。そのカラーは同じことも異なることもある。ダブル塗工の際にアンダーカラーとトップカラーを異なる処方によれば液体の吸収速度も変化し、特異な超音波減衰率曲線となるはずである。ここでは手塗り、及びパイロットコートによって塗工した塗工紙試料に関して超音波減衰率試験を行った。

3-2-1 実験

3-2-1-1 試料

試料は次の通りに調製した。広葉樹クラフトパルプ(フリーネス450ml C.S.F.)と針葉樹クラフトパルプ(フリーネス600ml C.S.F.)を混合したパルプを原料とし、坪量、サイズの種類・強度を変えて計8種類の試料を手抄きし、原紙とした。これらの原紙のリストを表2-11に示す。表中の添加剤の添加量はすべて対パルプのパーセンテージを示している。サイズ剤の種類及び添加量、坪量によって8種類の原紙を調製した。酸性サイズ剤はロジンサイズ、中性サイズ剤はASA(アルケニルコハク酸)を用いた。歩留り向上剤として酸性系にはポリアクリルアミド、中性系にはコロイダルシリカを用いた。またどの試料にも填料としてタルク及び軽質炭酸カルシウムを7%、紙力増強剤としてカチオンデンプンを1%添加した。さらにそれぞれの原紙に対し、アンダーカラー、トップカラーを調製した。これらのカラーの配合を表2-12に示す。アンダー用には2級クレールと湿式重質炭酸カルシウム、トップ用には微細クレール及び1級クレールと軽質炭酸カルシウムを用いた。そのほか少量の助剤が処方されている。

Table 2-11 Basepapers of handsheets with different sizing agents, sizing degrees, and coatings.

Sample	Sizing agent.	Alum. wt. % to pulp	Retention aid.	Basis weight, g/m ²	Stöckigt sizing degree, sec.
1	0	3	0.02	55.0	0
2	0	3	0.02	65.0	0
3	Rosin 0.2	3	0.02	55.0	6
4	Rosin 0.2	3	0.02	65.0	6
5	0	1	0.08	55.0	0
6	0	1	0.08	65.0	0
7	ASA 0.2	1	0.08	55.0	16
8	ASA 0.2	1	0.08	65.0	23

Table 2-12 Composition of coating colors in pph for under-coating and top-coating.

Color	Clay	Calcium carbonate	SB-latex	Starch
Under	50	50	10	10
Top	70	30	12.5	2.5

まずアンダーカラーを約5g/m²片面塗工した。これをアンダー塗工試料とした。さら

にその上にトップカラーを約10g/m²塗工し、計約15g/m²の塗工量の塗工紙を供試した。これをダブル(アンダー+トップ)塗工試料とした。

次にパイロットコートによって塗工された試料についてさらに詳しくアンダー塗工及びトップ塗工の影響を検討した。塗工用原紙(弱サイズ紙)に対し、表2-13にある2種類のカラーをパイロットコートで塗布した。カラーAで使用した顔料は2級クレール(平均粒径1μm)及び重質炭酸カルシウム(3μm)、カラーBで使用した顔料は微細クレール(0.4μm)と1級クレール(1μm)及び軽質炭酸カルシウム(1μm)であった。カラーA、Bをそれぞれ原紙に両面塗工(塗工量はフェルト面で5g/m²、ワイヤー面で6~7g/m²)したものを供試した。カレンダーがけは行わなかった。

またこれらの試料に対し、さらにカラーBをトップ塗工した試料も供試した。フェルト面、ワイヤー面とも各8g/m²ずつの両面塗工を行い、塗工量はフェルト面で13g/m²、ワイヤー面で14~15g/m²となった。比較のためにカラーBだけを厚く塗工した試料も供試した。塗工量はフェルト面で12~13g/m²、ワイヤー面で13g/m²であり、ダブル塗工した試料とはほぼ同じにした。カレンダーがけは2水準の強度で行い、また未カレンダーのものとも比較した。これら塗工紙の試料に関してまとめると表2-14のようになる。

Table 2-13 Composition of coating colors in pph for under-coating and top-coating formulated for application by pilot coater.

Color	Clay	Calcium carbonate	SB-latex	Starch
A	30	70	13	7
B	70	30	15	5

Table 2-14 Coated paper samples with different color, application order, and calendering condition.

Paper symbol	color ^{a)}	Coating weight, g/m ² Felt / Wire side	Calendering, kg/cm
Base	-	-/-	-
Pa	A	5/6~7	-
Pb	B	5/6~7	-
Pab	A+B	13/14~15	-
Pbb	B+B	13/14~15	-
PB	B	12~13/13	-
Pab-Ca25	A+B	13/14~15	25
Pbb-Ca25	B+B	13/14~15	25
PB-Ca25	B	12~13/13	25
Pab-Ca50	A+B	13/14~15	50
Pbb-Ca50	B+B	13/14~15	50
PB-Ca50	B	12~13/13	50

a) A or B is dependent on pigment composition. Details are in Table 2-13.

3-2-1-2 超音波減衰率試験

3-1-1-3にある方法で超音波減衰率試験を行った。

3-2-2 結果と考察

3-2-2-1 手塗り塗工紙での原紙のサイズ強度、及びダブル塗工との関係

サイズ強度の異なる原紙の超音波減衰率変化を図2-37-A、Bに示す。無サイズ紙である試料1、2、5、6では無サイズ紙のパターンで、初期の減衰率の増加が大きく、約1秒後には減少に転じる。坪量が大さいほど1秒以内の初期の減衰率の増加が大きくなる傾向を示す。サイズ度が上がるに従って80秒の測定時間の間には減衰率が減少することはなくなり、初期の増加も緩やかになる。試料7、8の減衰率の上昇もサイズ度に対応したものである。試料7、8ではステキヒトサイズでは差があるがこれは坪量が異なるためで、水の浸透速度を示す超音波減衰率法では両者にほとんど差はない。

図2-38-A、Bは試料1~8にアンダー塗工をしたアンダー塗工試料に対する超音波減衰率曲線を示す。無サイズ紙に塗工したものは弱サイズ紙型の挙動を示すが、初期の急激な立ち上がりがない。これは水が塗工層中を浸透するのに2~3秒の時間を要するためである。またサイズ原紙はアンダー塗工により原紙内へ水が浸透している時間でも減衰率変化が緩やかになるが、表面に緻密な塗工層を形成した結果原紙内の水の浸透も遅くなったと考えられる。

図2-39-A、Bにはさらに 5 g/m^2 をトップ塗工し、計 15 g/m^2 の塗工量となったアンダー+トップのダブル塗工試料についての超音波減衰率曲線を示す。ダブル塗工によりアンダー塗工だけの場合よりさらに減衰率の増加が緩やかになっている。また初期の立ち上がりがさらにゆっくりしたものになり、初期の0~10秒の変化はサイズに関係なく一定になっている。

この実験で得られた結果として、アンダー塗工、つまり少量の塗工は原紙層の水の浸透を遅くするサイズ効果を持つことがわかった。ただし、これは本実験で用いた無サイズ紙、または弱サイズ紙の場合に限る。強サイズ紙の場合は原紙層の浸透がもともと遅いので原紙層の吸収速度には変化がないことは3-2-2-2のブリストー試験結果でわかっている通りである。またダブル塗工により水と接触後0~10秒間の浸透速度は原紙のサイズ度に関係なく一定にする効果を持つことがわかった。一般的にはダブル塗工の場合、印刷適性はトップ塗工層の性質がおおむね塗工紙全体の性質を支配する。Renval[®]は白色度、不透明度、表面強度、インキ濃度、表面のひび割れなどはアンダーコート層の乾燥条件には影響されないことを見いだしている。本実験ではアンダーカラーの組成を変えた場合の比較であるのでアンダーコート層の構造を無視することはできない。

3-2-2-2 パイロットコーター塗工紙でのダブル塗工との関係

図2-40にカレンダーリング処理を行わなかった試料Base、Pa、Pb、Pab、Pbb、PBの超音波減衰率曲線を示す。この図はフェルト面での測定結果で、ワイヤー面でも同様であった。塗工層があると、また塗工量が増加すると、減衰率の初期増加率は減少した。一般にクレイは平板状構造であるため緻密な塗工層を作りやすい。PaとPb、PabとPbbとの比較により、クレイの比率が高く、全顔料の平均粒子径が小さいカラーBを塗布した試料の方が減衰率の増加率は低くなっていることがわかる。しかし、PbbとPBは同じカラーをほぼ同じ量塗工したにも関わらず、PBの方が水との接触後10秒以降では増加率が上がっている。両者の違いはダブル塗工とシングル塗工の違いだけである。従ってダ

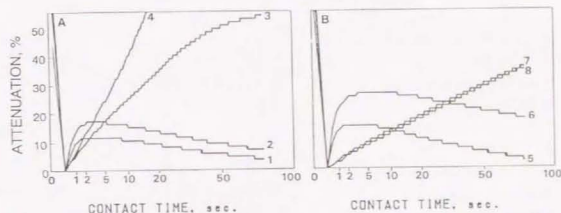


Fig.2-37 Ultrasonic attenuation curves of acidic sized basepaper (A) and neutral-sized paper (B) with different sizing degrees. Symbols are shown in Table 2-11.

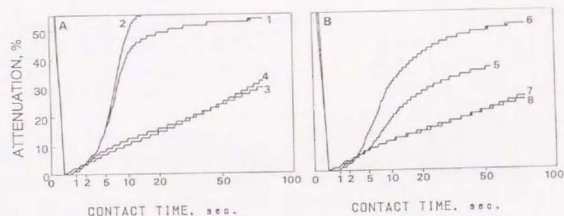


Fig.2-38 Ultrasonic attenuation curves of under-coated acidic-sized paper (A) and under-coated neutral-sized paper (B). Symbols are shown in Table 2-11.

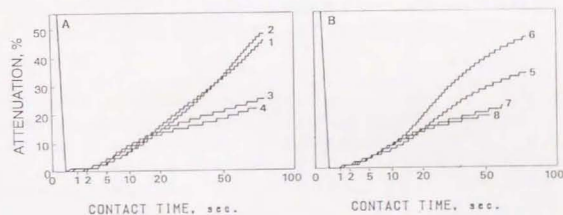


Fig.2-39 Ultrasonic attenuation curves of double-coated acidic-sized paper (A) and double-coated neutral-sized paper (B). Symbols are shown in Table 2-11.

ブル塗工は水の吸収を遅くする効果があることがわかる。これはトップカラーが固化する際、すく下にアンダー塗層があるとバインダーが塗層中に多く残るためと考えられる。

カレンダーリング処理の有無、及び強度の比較では試料間に有為な差はなかった。カレンダーがけ処理はボア構造を大きく変化させる手段であり、原紙層をかなり圧縮させる作用があるが、水の吸収時には膨潤による緩和作用²⁵⁾のために空隙構造が元の状態に戻り、原紙層での液体吸収速度は一定となる。原紙層の吸収速度

はカレンダーがけによる空隙構造の変化によってではなく、表面にある塗工層の厚さ、緻密さによって決まる。しかし、原紙のサイズ度が高い場合には塗工層の厚さ、緻密さには影響されないことはすでに述べたとおりである。

以上の結果から次のことがわかった。同じカラーを同じ塗工量だけ塗工しても、水の浸透速度の異なる塗工層を形成する。それはカレンダーがけによる塗工層構造の再分布よりもはるかに大きい影響を与える。

3-3 市販紙の印刷試験と超音波減衰率曲線との関係

各種市販紙による印刷品質試験並びに超音波法による水の浸透試験を行った。

3-3-1 実験

3-3-1-1 試料

市販の塗工紙を製紙会社別(A~E社)に5種類選んだ。いずれも塗工紙の分類で同じグレードに属しており、塗工量は両面で20 g/m²前後である。それぞれの同じ銘柄の試料の中で坪量の異なるものをそれぞれ2水準選択し、計10試料を試験に供した。その内訳は次の表2-15の通りである。印刷試験、超音波減衰率試験とも梱包の開封面を表とし、表に対して試験を行った。試料A-Dは表がフェルト面、試料Eではワイヤ一面と推測される。

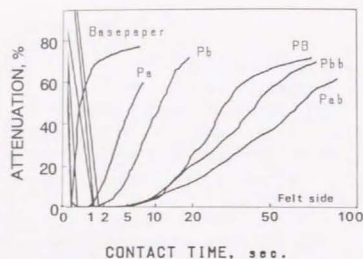


Fig.2-40 Ultrasonic curves of uncalendered coated paper with different colors and with different coating weight by using pilot coat. Symbols are shown in Table 2-14.

Table 2-15 Commercial coated paper samples for ultrasonic method and printing test.

Sample	Paper maker	Basis weight, g/m ²	Stockigt sizing, degree, sec.
A-L	A	84.9	23
A-H	A	127.9	52
B-L	B	84.9	59
B-H	B	127.9	125
C-L	C	84.9	39
C-H	C	127.9	67
D-L	D	84.9	50
D-H	D	127.9	31
E-L	E	84.9	8
E-H	E	127.9	11

3-3-1-2 超音波減衰率試験

3-1-1-3にある方法で超音波減衰率試験を行った。

3-3-1-3 印刷試験とその評価法

オフセット4色印刷機(Roland社製 Record)による印刷試験を行った。オフセット4色印刷の場合通常インキの色はスミ(ブラック)、アイ(シアン)、ベニ(マゼンタ)、キ(イエロー)の順で印刷を行う。この印刷機はユニットタイプではなくサテライトタイプと呼ばれる方式のもので圧刷1つに対し2個の印刷ユニットを持っている。従って1色目と2色目、3色目と4色目は印刷インターバルが短くなる特徴があり、その間隔は約0.1秒で、2色目と3色目の間では約1.25秒である。モットリング試験ではシアンだけの単色、及びスミ、アイ、ベニの3色で網点の印刷を行い、目視により印刷を評価した。評価は5段階(1~5点)の目視による評価を行い、モットリングの最も顕著な試料には得点1を、モットリングの最も少ない試料には得点5を与えた。数人の被験者による平均得点をその試料のモットリングの評価とした。従ってモットリングに関しては印刷適性の良好な試料ほど高い得点となる。

3-3-2 結果と考察

図2-41-a、b、cに各市販塗工紙試料についての超音波減衰率試験結果を示す。坪量の小さい各-L試料について考えると、坪量が一定でまた塗工紙のグレードが同じであるので塗工量もほぼ一定と考えられるが、試料間の水の浸透に関する挙動にはかなり差があることがわかった。塗工紙の場合、超音波減衰率変化曲線を決定する大きな要因は塗工層を透過するのに要する時間、及び原紙のサイズ度である。超音波減衰率の初期の変化のうち、初期の変化が0付近を保っている時間が塗工層を透過している時間で、A-L、B-Lの比較では両者とも塗工量はほぼ同一であることから、A-Lでは塗工層がポーラスでB-Lでは緻密であることが推察される。また途中からの立ち上がり角度が同程度であることから原紙のサイズ度は同程度であることが推定できる。

坪量の大きい試料A-H、B-H、C-H、D-Hについて考えると、坪量の小さい各-L試料と比較して超音波減衰率の変化速度は小さくなり、ゆっくりと立ち上がる傾向がある。ただし、試料D-L、D-Hに関しては坪量の小さいD-Lの方が変化速度が小さくなっていて、ステキヒトサイズ度からもD-Lの方が水の浸透が速いことがわかる。したがって原紙のサ

イズ度が異なることは明らかである。同一製紙会社の同一銘柄の製品であるが生産工場が異なっており、必ずしも同じ原紙に同じ塗工カラーを塗布したものであることがわかる。

図2-42はシアンインキで網点印刷を行い、目視によるモットリング評価をした結果である。印刷品質は試料によってかなり異なることがわかった。坪量の違いをみると坪量の大きいH試料ではモットリングは少なく、坪量の低いL試料では顕著になる傾向があるが、試料Dでは両者はほぼ同じであった。D-L、D-Hではかなり塗工紙の組成、構造が異なるためであろう。Eでも逆の結果になった。単色印刷のモットリングの場合はインキのビヒクルの吸収速度のむらに関係するが、通常オイルをビヒクルとして用いるため水の浸透速度と関連づけるのはむずかしい。

同図のシアン、マゼンタ、イエローの3色で網点印刷を行った結果から見ると、3色場合は1色目のインキを印刷したときの湿し水が完全に吸収されないうちに2色目のインキが印刷されると2色目のインキの着肉が悪くなる。したがって3色印刷でのモットリングは水の吸収速度と深く関連している。坪量による差は単色印刷の場合と同様に坪量の大きいH試料ではモットリングは少なく、坪量の低いL試料ほど顕著になる傾向があった。また、試料Eでは単色印刷の場合はモットリングがそれほど顕著ではなかったが、3色

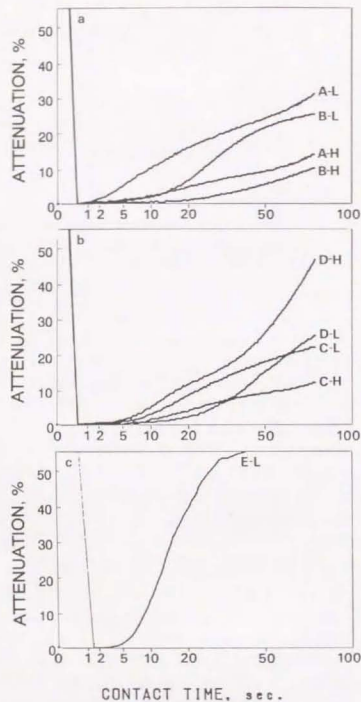


Fig.2-41 Ultrasonic curves of commercial coated papers. Symbols are shown in Table 2-15.

印刷では顕著になることから水の吸収むらが大きいことがわかった。

3色印刷によるモットリング評価の結果と超音波減衰率試験との関係を考察すると、印刷評価で良好と判断された試料D-L、D-Hでは超音波減衰率曲線は最初の立ち上がりがゆっくりで、約30秒経過してから急な上昇が見られる。測定終了時でもまだ増加傾向にあるのが特徴である。しかし、モットリングは1mm~1cm程度のむらを指すのに対し、超音波減衰率試験では半径2cm程度の領域の平均値を示しており、減衰率変化の分布に関して測定しているわけではない。完全に対応させるのはむずかしい。

3-4 塗工層のバインダーマイグレーション評価

塗工層にバインダーマイグレーションが発生した場合、どのような浸透挙動になるかをXMA、水銀圧入法によって測定した塗工層の微視的な構造との関係から検討した。

3-4-1 実験

3-4-1-1 試料

手塗り塗工紙を表2-16に示す条件により供試した。カオリンは2級グレードのものを用いた。コーティングカラーを調製する際は、ミキサーで十分攪拌し、凝集物ができないよう注意した。ラテックスの含有量と乾燥条件は表2-17のように行った。塗工面はいずれもフェルトサイドで片面塗工である。またカラー塗布後、乾燥オープン内へ入れるまでの時間は、約15秒である。

Table 2-16 Preparation conditions of coated paper samples.

Basepaper :	Woodfree paper
Coating color formulation :	
Kaolin clay	100 parts
Sodium polyacrylic acid	0.2 parts
SB-latex	Refer to table 2
Solid content	50 wt.%
Application method :	Manual bar-coating
Drying method :	forced air drying
Drying temperature :	20, 80, 120, and 160°C
Calendering :	Uncalendered

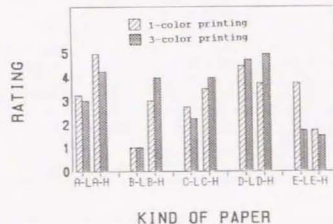


Fig.2-42 Subjective rating of print mottling on commercial coated papers printed by 1-color printing, cyan and by 3-color printing, cyan, magenta, and yellow. Higher values indicate better printability. Symbols are shown in Table 2-15.

Table 2-17 Latex contents and drying conditions.

<No.10 rod (a bar with thinner wire wound)>				
Drying temperature and time	Latex contents (pph)			
	22.5	20.0	17.5	15.0
160°C, 3 min.	160-22.5%	160-20%	160-17.5%	160-15%
120°C, 5 min.	120-22.5%	120-20%	120-17.5%	120-15%
<No.16 rod (a bar with thicker wire wound)>				
160°C, 3 min.	160-20%-16			
120°C, 5 min.	120-20%-16			
80°C, 5 min.	80-20%-16			
20°C, ∞	20-20%-16			

3-4-1-2 超音波減衰率試験

3-1-1-3にある方法で超音波減衰率試験を行った。

3-4-1-3 X線マイクロアナリシスによる測定

XMA (X-ray microanalysis) とは加速電子ビームを試料に照射したときに励起した原子から放出されるX線のエネルギーまたは波長を測定し、微量分析を行う方法である。この2次X線はそれぞれの原子に固有の特性X線であるのでスペクトル分析により各原子を同定する手段となり、この方法を塗工紙に応用した例は、数多く見られる。Cetnar⁸⁹⁾らは紙中のフィラーの分布、塗工層表面に付着した粒子の分析、顔料の塗布状態を解析した。またKrishnagopalan⁹⁰⁾らはバインダーにSBRを用い二重結合部分にオスミウムを付加させることによりラテックスの分布状態を調べることができることを可能にし、コーティングカラーの固形分率や乾燥速度が、断面の厚さ方向の分布に与える影響を考察した。

特性X線の検出方法にエネルギー分散型(EDS)と波長分散型(WDS)があるが、本実験では迅速に測定できるEDS(Energy dispersive spectroscopy)による分析を行った。まずラテックス中のブタジエン残基に存在する二重結合部分にオスミウムを付加させるため、浜田ら⁹¹⁾の方法により、4%四酸化オスミウム水溶液の蒸気中に6時間以上さらして反応させた。EDS測定条件として加速電圧25kV、吸収電流 1×10^{-10} Aで試料に電子ビームを当て、放出された特性X線のエネルギーに対するスペクトル分析を行った。XMAによる測定の前には試料に導電性を与えるために蒸着を行ったが、電子線や特性X線の吸収が少なくなるカーボンによる蒸着を行った。実験装置には日本電子製JSM-30Sの走査型電子顕微鏡にEDAX711型X線マイクロアナライザを取り付けたものを用いた。

3-4-1-4 水銀圧入法によるポアサイズ分布の測定

液体の浸透速度を決定する紙の要因として、Lucas-Washburnの式からも分かるように、紙のポアを毛細管と見立てた場合のポア半径がある。このポア半径分布を水銀圧入法により測定した。

この測定法の原理⁷²⁾は試料の細孔に圧入される水銀の容積を膨脹計(ディラトメータ)で測定し、自動的に圧力の関数として記録するものである。基本的な測定原理は、細孔半径Rと水銀の表面張力 σ 、接触角 θ 、及び圧力Pに関するKelvinの式(2-7)に基づいている。

$$P = - \frac{2\sigma}{R} \cos \theta$$

... (2-7)

この式から圧力Pを細孔半径Rに換算し、Rに関する細孔量の累積曲線及び細孔量分布曲線が求められる。

測定結果を式(2-7)により細孔半径R (nm)に換算し、細孔半径に関する細孔量の累積曲線 (mm^3/g) を作図する。さらにこの曲線を細孔半径で微分すると細孔半径に対する細孔量分布 [その他累積細孔表面積 (mm^2/g)、細孔表面積分布等] が得られる。通常はRの常用対数で表示するので横軸に $\log R$ をとり、縦軸には累積曲線はVを、細孔量分布曲線は $dV/d \log R$ をとって表示する。

ポアサイズを計算する際に必要な水銀の物性値は、表面張力を485dyne/cmとし、紙との接触角を130度とした。水銀の体積変化は、圧入時のみの変化を測定した。使用装置は島津製作所製ポロソメータ (AUTOPORE II 9220) である。

3-4-2 結果と考察

3-4-2-1 塗工量と平滑性

供試した試料の坪量、塗工量、厚さ、王研式平滑度は表2-18の通りである。No. 16のロッドで塗工した試料から分かるように、乾燥温度は坪量、塗工量、厚さに影響を及ぼしてはいない。またラテックスの含有量を上げると塗工量、厚さが減少する傾向にあるが、これはバインダーであるラテックスフィルムが顔料粒子間を埋めて空隙を減少させていくためと考えられる。またラテックス含有量が上がるとコーティングカラーの粘度が下がり、ロッドでかきとった直後に紙面上に残るカラー量が減少するためであると考えられる。乾燥温度が平滑度に与える影響は大きく、高温による乾燥の方が平滑性が失われることが分かる。これは蒸発に伴うバインダーのマイグレーション (特にラテックス粒子が表面層に移動する) 現象と関係していると考えられる。バインダーマイグレーションが起こるメカニズムとして以前は次のような説が一般的であった。塗工層の乾燥時に水分は原紙へ吸収するほか表面からも蒸発するが、原紙に十分吸収される前に急激な乾燥が起きると蒸気が塗工層表面へ抜けようとしてバインダーを押し上げるためであると説明されていた。しかし、湿潤状態の塗工層で蒸気が発生したとしたりバインダーを移動させるどころかクレーター状の跡が多数できるはずである。最近の理論では塗工層表面で蒸発する水を補給するように毛管移動がおき、そのときにはバインダーも運搬される。デンプンのような溶解性バインダーは拡散により再び内部に戻ろうとするが拡散速度より移動速度の方が速い場合にはマイグレーションが起きることになる。エマルジョンバインダーの場合は、蒸発に伴い顔料粒子同士が接近することにより、エマルジョン粒子が通過する毛管が狭くなって内部に移動しにくくなるために塗工層表面に集中すると考えられる。高温で乾燥する場合には表面の平滑性が失われる理由は乾燥速度が速くなって表面での液層の流動が激しくなり、紙面上でいったん均一に沈降にしたクレー粒子が部分的に動くためではないかと想像される。

Table 2-18 Physical values of paper samples.

Sample symbol	Basis weight, g/m ²	Coating weight, g/m ²	Thickness, μ m	Smoothness, sec.				
Base paper	64.2	0	83.3	41.0 (Felt side)				
160-22.5% 120-22.5% 20-22.5%	80.2	16.0	93.9	-				
160-20% 120-20% 20-20%					79.4	15.2	94.3	-
160-17.5% 120-17.5% 20-17.5%								
160-15% 120-15% 20-15%	81.1	17.9	95.4	-				
160-20%-16 120-20%-16					86.3	22.1	96.7	84.5
80-20%-16 20-20%-16								

3-4-2-2 超音波減衰率曲線

超音波減衰率測定法についてはこれまで未塗工のサイズ紙に適用された結果、水との接触の瞬間超音波減衰率は最低レベルに達し、再び減衰率が上昇し始めるまでの時間的遅れが存在することがわかった。これが紙の表面に水が接触してから浸透が始まるまでの時間、すなわち濡れ時間の測定が可能であることがわかってきた。この時間的遅れはブリスト装置で測定されてきた濡れ時間によく対応する。また初期の減衰率変化速度が、水の浸透速度によく対応することも認められた。塗工紙は未塗工紙に比べ浸透速度が遅いため、測定時間を十分に長く設定し減衰率変化を追跡した。最初の100秒間は、一定の変化率で徐々に減衰率が増加していき、そのあと急激に増加するようになる。この現象はこれまで測定を行ってきた未塗工紙には見られなかったものである。約100秒以後の変化は原紙の減衰率変化曲線(図には示していない)を平行移動するとほぼ重なり、水が塗工層から原紙層へと移っていった点と考えられる。この変化はTollenaar¹³⁾がPenetration Volumeterを用いて塗工紙について示した二段階直線と非常によく似ている。塗工層を透過する時間が非常に長いのは、顔料としてクレーだけしか用いていないため、層状粒子が重なり合って緻密な構造を作った結果であると考えられる。

次に乾燥工程での乾燥温度及びラテックス含有量の異なる試料の超音波減衰率変化曲線を、120°C乾燥試料は図2-43、160°C乾燥試料は図2-44に示す。乾燥温度を120°Cと一定にした場合、ラテックス含有量が少なくなるに従って浸透曲線の塗工層を表す部分が短くなって行くことが分かる。乾燥温度が160°Cの場合やばらつきがあるものと同じ傾向を示している。この理由として、ラテックスが少ないほど空隙を毛細管と見立てた場合のポア半径は大きくなり吸収が早くなるからであると思われる。そして水に対する親和性が大きいクレー表面がのぞいている割合が多くなり水との接触角が小さくなって行くためであると考えられる。またラテックスが少なければ、

表面層に移動していく量も少なくなるにも関係があると考えられる。

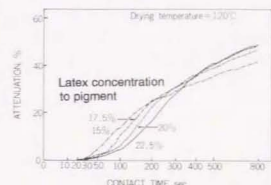


Fig. 2-43 Effect of latex concentration on ultrasonic attenuation.

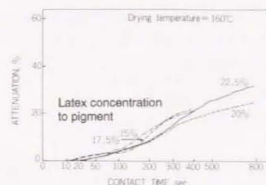


Fig. 2-44 Effect of latex concentration on ultrasonic attenuation.

乾燥温度の異なる試料を比較すると、ラテックス含有量に関係なく乾燥温度160°Cの場合、120°Cの場合よりも塗工層を透過していると考えられる時間が長いことが分かる。その時間は、例えばラテックス含有量22.5%の場合、160°C乾燥試料では、約200sec.を要し120°C乾燥では約100sec.である。乾燥温度が高くなるとバインダーマイグレーションが起きやすくなることは以前から知られているが、この試料の場合も160°Cで乾燥したものは、塗工層表面にバインダーであるラテックスがより集中し、空隙量が少なくなっていることが原因の一つと考えられる。また高温で乾燥したものはラテックス粒子の変形が大きく、空隙量が小さくなる。そのため塗工層はきわめて液体が透過しにくくなっており、水層の先端面がこのような塗工層を通過した後も影響を及ぼしていると思える。また、ラテックスがクレー表面を覆い、表面化学的にも疎水性となり浸透を妨げていることも1つの原因と考えられる。

3-4-2-3 X線マイクロアナリシスによる評価

乾燥温度によりマイグレーションの程度が異なることは、知られているが、今回用いた手塗り塗工による、しかも塗布から乾燥工程まである程度時間をおいた試料についてもマイグレーションが起こるのかどうかを確認するために測定を行った。100秒間カウントして積算し、エネルギー(eV)に対して図示すると、図2-45-A, B, C, Dのようになる。それぞれ試料160-20%-16、120-20%-16、80-20%-16、20-20%-16(Latex 20%, Rod No. 16、それぞれ160°C、120°C、80°C、20°C drying)の測定結果である。左側の1000~2000eVにあるピークはA1のK α 線(1482eV)、SiのK α 線(1752eV)を示し、ほぼ中央に存在するピークはTiのK α 線(4526eV)を示す。右側8919eVのピークはOsのL α 線でありこのピーク強度がラテックス濃度に対応する。このピーク強度面積を各試料ごとに示すと表2-19のようになる。ラテックスの存在を示すOsのL α 線のピーク強度面積は、乾燥温度の増加にしたがって大きくなって行くことが分かる。XMAによる分析の測定深度は表面5~6 μ mの範囲であり、乾燥温度が高いほどこの範囲にラテックスが集中していることが認められる。反対にクレーに由来するA1、Si、Tiのピーク強度面積は小さくなり、相対的にクレーの含有率が下がったものと考えられる。この結果により、超音波減衰率測定に用いた試料によってみると乾燥温度の違いにより微

視的構造の相違が生じることが確認された。実際の塗工工程では塗布から乾燥工程に入るまでの時間は約0.1秒という短時間である。この工程と、塗布後乾燥器に入れるまでの約1.5秒を要する手塗りによる塗工ではマイグレーションの機構や程度はかなり差があると考えられるが、本実験により、手塗りの条件でもマイグレーションを起こすことが確認された。

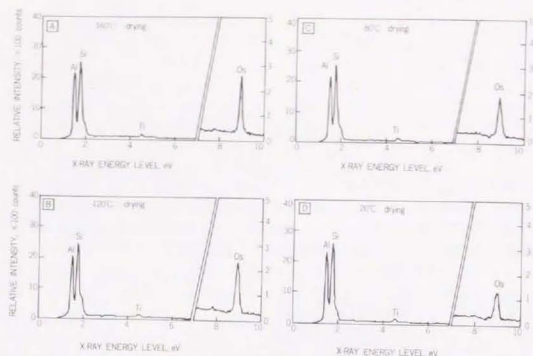


Fig.2-45 The influence of drying temperature on intensity of energy dispersive spectrum of characteristic X-ray emitted from the coated paper surface.

Table 2-19 Peak intensity area of each energy dispersive spectrum of characteristic X-ray in eV-counts.

Energy (eV)/ Element-Line	Sample symbol			
	160-20X-16	120-20X-16	80-20X-16	20-20X-16
1482/ Al K α	21784	23002	23792	27148
1752/ Si K α	23783	25399	26865	28650
4526/ Ti K α	1232	1424	1388	1506
8919/ O L α	3062	3056	2704	1759

3-4-2-4 水銀圧入法によるポアサイズ分布の測定
XMAによる分析結果から、乾燥温度が高いほど塗工層表面にラテックスがマイグレートしていることが裏付けられたが、それにより塗工層の細孔構造も変化していることが予想される。そして、その細孔構造の変化により、水の浸透速度に影響を与えると考えられる。

水銀圧入法によるポアサイズの変化からバインダーマイグレーションを考察した例としてGareyら⁷⁾¹⁷⁾の研究がある。彼らはクレースターチ系のカラーの塗膜をスズの

ホルム上に作り、熱風乾燥の場合と常温乾燥の場合とを比較したところわずかながら熱風乾燥試料の方が小さいポア半径のピークを示した。さらにこの試料のエッジと、裏面をパラフィンで密封するとその差ははっきりした。これは水銀が塗膜の表面からだけでなく内部に入るようにしたもので、塗膜表面のポア分布が反映するためである。また、バインダーの種類を変えて塗工層のポア構造の研究も行った。

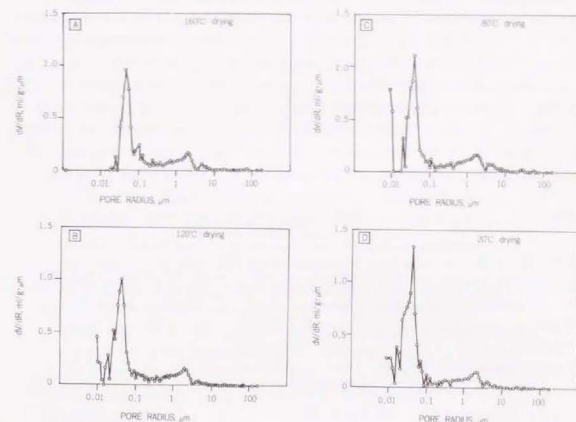


Fig.2-46 The influence of drying temperature on the pore distribution, dV/dR (V : pore volume R ; pore radius) vs. R measured by mercury intrusion method.

測定結果として得られたポア半径の分布を図2-46-A, B, C, Dに示す。横軸は水銀の圧入圧力から計算されるポア半径の対数 $\log R$ を、縦軸はポア半径に対する水銀の体積変化率 dV/dR をとってある。通常水銀圧入法の結果は縦軸に $dV/d\log R$ をとるが、これは曲線の下に来る面積が $\int (dV/d\log R) d\log R = V$ となりポア体積そのものを示すためである。しかし、本実験では塗工層のポア分布を調べるのが目的であるため通常の軸の設定の仕方では塗工層に相当する付近の分布は縮小される。この図のように縦軸に dV/dR をとるとポア半径の小さい部分の分布が拡大され、差がはっきりする。曲線から判断すると0.04 μ m付近のピークは、塗工層のピークを示し、2 μ m付近のピークは原紙のピークを示している。それぞれの乾燥温度の異なる試料についてピーク位置のポア半径を示すと表2-20ようになる。塗工層のポア半径のピーク位置は、乾燥温度160 $^{\circ}$ Cのときの半径がやや大きくそれ以下の温度ではほとんど同じであった。乾燥温度が高く乾燥速度が速い場合には原紙への浸透が抑えられて塗工層中のバインダー濃度が高くなり、またマイグレーションによりラテックスが集中してポア半径が小さくなるのではないかと予想されたが、逆の結果となった。水銀圧入法の場合は大きいポア半径の空隙から順に

水銀が満たされて行くので、ラテックスの集中する部分がかく薄い層でそのポアが構成する空隙量が少ない場合は、ピーク位置には反映しない。したがってこれは乾燥温度が高い場合はラテックスが塗工層表面に集中しやすいが逆に大部分を占める塗工層内部ではラテックス含有量が少なくなり、ポア半径が大きくなったためと考えられる。またマイグレーションすること自体固定された顔料粒子間の中にラテックスが入っていくという考え方は必ずしも正しくなく、乾燥中は液層の流動が伴うために顔料粒子間を押し広げる作用が働いてポアがそれほど小さくならない可能性もある。Gareyの示した結果はスズホイル上でのモデル的塗工層でしかもラテックスではなく溶解性のデンブデンの結果であった。そしてやはり紙に塗工した場合の塗工層のポア構造を水銀注入法で測定するのは非常に困難であるとも述べている。いずれにしてこの方法は原紙層側からも水銀が進入していくために塗工層全体のポア構造を示すものであり、塗工層全体から見ればポア構造に大きな変化は起きていないと言える。しかし、液体浸透の場合は必ず表面層から内部へと浸透して行くので、XMAでの結果から認められるごく表層付近のラテックスの集中が液体の浸透速度に大きな影響を及ぼすのである。

Table 2-20 Peak pore diameter in pore size distribution of coating and basepaper layer in μm .

Layer	Sample			
	160-20%16	120-20%16	80-20%16	20-20%16
Coating	0.0472	0.0395	0.0395	0.0395
Basepaper	1.95	2.24	1.97	2.21

4 まとめ

本編の実験で得られた結果から次のことがわかった。

- 有機液体ではLucas-Washburnの式に従い、 $V \propto \sqrt{t/\eta}$ 図では、どの液体もほぼ同一直線上にプロットされることが分かった。しかし、各有機液体の持つ官能基の違いによってセルロースを膨潤させる程度が異なり、微妙な変化が生じると考えられる。
- エタノール水溶液を吸収させると、初期の濡れ時間と考えられている液体転移の起こらないはずの時間でも液体転移量が漸増することが観察され、その増加の割合はエタノール濃度の増加にしたがって大きくなった。弱サイズ上質紙に対する水、エタノール水溶液の吸収でも接触時間に比例した液体の吸収が観察され、Bristowの提唱した式は適用できない。この原因として膨潤や蒸気層からの水の吸着の影響が考えられる。
- ブリストー法から求められる表面粗さ指数を有機液体の吸収直線から算出した結果、未塗工紙のワイヤー面、フェルト面の平滑性の差はベック平滑度に対応したが、塗工紙との比較は、表面の化学的性質、圧縮性の相違により不可能であると考えられる。
- 紙の含水率が増加するとサイズ紙では水の吸収速度が減少し、弱サイズ紙では増加した。しかし、オイルの吸収速度に変化がなかったことからポアサイズの変化は起きていなかった。
- 差動トランスを用いたシートの厚さ変化測定器を試作し、短時間領域での高速な厚さ変化も連続的に測定することができた。しかし吸収量をブリストー曲線と対応さ

せることはその吸収様式の相違からできなかった。

- 差動トランス法による厚さ変化と吸水量変化との対応からサイズ紙では最初に毛管吸収が起こり、その後膨潤が始まるということが明らかになった。コップ法による測定では厚さの測定が正確ではない。
- 水が浸透して行く際に塗工紙の厚さ方向の超音波減衰率変化を測定した結果、塗工層と原紙層では変化速度が異なることが分かった。これは両層で浸透速度が異なるためであり、このことを利用して塗工層の微視的構造の違いが液体の浸透に与える影響を容易に検討することが可能となった。
- 顔料組成の異なる塗工層を持つ塗工紙の水の吸収量は、クレーより粒径の大きい炭酸カルシウム量の多い試料の方が大きい。超音波減衰率変化速度は小さかった。
- 原紙、及び塗工後の平滑度が同じ試料なら、液体の浸透に伴って液体が占める塗工層の空隙量をブリストー曲線から計算することができた。
- カレンダーがけにより表面平滑性が向上した分、あるいはわずかではあるが、塗工層が圧縮されて減少した空隙量に分だけ液体転移量は減少するが、原紙に水が吸収して行く際の速度は膨潤作用のために変化がないことが分かった。
- 原紙が弱サイズ紙の場合、少量の塗工は原紙層の水の浸透を遅くするサイズ効果を持つことがわかった。
- ダブル塗工は水の吸収を遅くする効果があることがわかった。これはトップカラーが固化する際、すぐ下にアンダー塗工層があるとバインダーが塗工層中に多く残るためと考えられる。
- 市販塗工紙に関しては、モットリングの起こりにくい試料は最初の吸収が遅く各30秒後に急速な吸収が起こる特徴を持つ試料であった。
- 乾燥温度を変えることにより、バインダーマイグレーションの割合が変わることがEPMAにより確認された。バインダーマイグレーションの激しい試料では、水が透過するのにも長時間を要することが明らかとなった。またラテックス含有量の大きい試料では水が透過するのにも長時間を要することがわかった。

参考文献

- JIS P 8122(1976) 紙のステキヒト・サイズ度試験方法
- Tappi test methods, T441om-84, Water absorption of sized paper and paperboard (Cobb test)
- Hoyland, R. W. and Field, R., Paper Technol. and Ind. 17, 213(1976)など
- 門屋卓, 紙 \times 技協誌 38(7), 717-725(1984)
- 市川家康, わかりやすい紙・インキ・印刷の科学, 印刷局朝陽会, 49-71(1982)
- 山田博, 紙 \times 技協誌 39(11), 1021-1036(1985)
- Dunstan, D., and White, L. R., J. Colloid and Interface Sci., 111(5), 60-64(1986)
- 岡山隆之, 紙 \times 技協誌 39(12), 1157-1163(1985)
- 越智隆, 岡山隆之, 大江礼三郎, 紙 \times 技協誌 42(6), 579-586(1988)
- JIS P 8130 紙及び板紙の給油度試験

- ¹¹³ Beazley, K. M., and Climpson M., Tappi 53(12), 2227-2231(1970)
- ¹²² Windle, W., Beazley, K. M., and Climpson M., Tappi 53(12), 2232-2236(1970)
- ¹⁴³ 梶原章, 大澤純二, 第58回紙パルプ研究発表会要旨集, 2-7(1991)
- ¹⁴⁴ Stinchfield, J. C., Clift, R. A., and Thomas, J. J., Tappi 41(2), 77(1958)
- ¹⁴⁵ Hoyland, R. W. "Fiber-water interactions in paper-making", Tech Div. BPBIF, London, 557-577(1978)
- ¹⁴⁹ 岡山隆之, 第55回紙パルプ研究発表会要旨集, 20-23(1988)
- ¹⁵⁷ Tollenaar, D., Surface and Coatings related to Paper and Wood, Ed. by Marchessault, R.H. and Skaar, C., Syracuse University Press, 195(1967)
- ¹⁶¹ Tollenaar, D., Appl. Sci. Res. A2, 451(1953)
- ¹⁶² 芳住邦雄, 繊維学会年次大会予稿集, S-77(1991)
- ²⁰² 液体吸収試験器カタログ, 協和精工株式会社, 中野, 東京(1989)
- ²¹³ 空閑重則, 江前敏晴, 渡辺郁夫, 白田誠人, 繊維学会予稿集1990(S), S-65(1990)
- ²²³ Taylor, D. L., and Dill, D. R., Tappi 50(11), 536(1967)
- ²³³ Pan Y.-L., Kuga, S. and Usuda, M., Tappi 71(5), 119-122(1988)
- ²⁴³ 多賀谷久子, 繊維学会誌43(8), 422-430(1987)
- ²⁴⁵ Skowronski, J., Lepoutre, P. and Richard, W., 1988 TAPPI Coating Conference proceedings 97-102(1988)
- ²⁴⁹ J. TAPPI紙パルプ試験方法 No. 51-87:「紙及び板紙の液体吸収性試験方法」(ブリストー法), 紙パテ協誌 41(8), 57-61(1987)
- ²⁷³ 佐藤勤, 金子正一郎, 紙パテ協誌 41(8), 33-45(1987)
- ²⁸³ Bristow, J. A., Svensk papperstidn. 70(19), 623-629(1967)
- ²⁸⁴ Line, M. B. and Aspler, J. S., Tappi J. 68(5), 106-110(1985)
- ²⁹³ 山崎秀彦, 宗像弓子, 第58回紙パルプ研究発表会要旨集 12-17(1991)
- ³¹³ Aspler, J. S., Davis, S., and Line, M. B., Tappi J. 67(9), 128-181(1984)
- ³²³ Line, M. B. and Aspler, J. S., Tappi J. 65(12), 98-101(1982)
- ³³³ Eklund, D. and Salminen P., Appita 40(5), 340-346(1987)
- ³⁴³ Salminen, P. J., Tappi J. 71(9), 195-200(1988)
- ³⁸³ Lucas, R., Kolloid Zeitschrift, 23, 15(1918)
- ³⁹³ Washburn, E. W., Phs. Rev. 17(3), 273(1921)
- ⁴³³ Nissan, A. H., Proc. Tech. Sect. P.M.A. 30(1), 29(1949)
- ⁴⁴³ Price, D., Osborn, R. H. and Davis, J. W., Tappi 36(1), 42(1953)
- ⁴⁸³ Verhoeff, J., Hart, J. A. and Gally, W., Pulp and Paper Canada 64(12), T509(1963)
- ⁴⁹³ Reaville, E. T. and Hime, W. R., Tappi 50(6), 262(1967)
- ⁵¹³ Van den Akker, J. A. and Wink, W. A., Tappi 52(12), 2406-2416(1969)
- ⁵²³ Bristow, J. A., Svensk Papperstidn. 75(21), 847(1972)
- ⁵³³ Lepoutre, P., Inoue, M., Aspler, J., Tappi J. 68(12), 86(1985)
- ⁵⁴³ Olsson, I. and Pihl, L., Inter. Bull. Print. Trade., 67(1), (1954)
- ⁵⁸³ Szekely, A. et al., J. Colloid and Interface Sci., 35(2), 273-278(1971)
- ⁶⁴³ Larocque, G. L., Pulp and Paper Magazine of Canada, 39, 99-105, 123(1938)
- ⁶⁷³ Larocque, G. L., Pulp and Paper Magazine of Canada, 39, 106-119(1938)
- ⁶⁸³ 藤井良彦, 金本正美, 紙パテ協誌 13(1), 33-38(1959)
- ⁶⁹³ 藤井良彦, 金本正美, 紙パテ協誌 13(3), 189-195(1959)
- ⁸⁰³ Daub, E., Sindel, H. and Gottsching, L., Das Papier 40(6), 250-259(1986)
- ⁸²³ Minhas, P. S., Text. Res. J. 37, 400(1967)
- ⁸³³ Colombo, E. A. and Immergut, E. H., J. Polymer Sci. 31, 137(1970)
- ⁸⁵³ Robertson, A. A., Interactions of liquids with cellulose, Pulp and paper reports, Pulp and Paper Research Institute of Canada (1969)
- ⁸⁶³ Eklund, D. E., 1988 TAPPI Coating Conference proceedings, 1-5(1988)
- ⁸⁸³ 山崎秀彦, 宗像弓子, 繊維学会予稿集1991(F), F-197(1991)
- ⁸⁹³ Hsu, B., J. Colloid Sci. 18, 41(1963)
- ⁸⁹⁷ Aspler, J. S., Davis, S., and Lyne, M. B., Tappi 67(9), 128-131(1984)
- ⁹⁰³ Hattula, T. and Oittinen, P., Paperi ja Puu 64(6-7), 407-412(1982)
- ⁹³³ Ranger, A., PTI(4-5), 121-122(1986)
- ⁹⁴³ Inoue, M., Lepoutre, P., Svensk Papperstidn. 87(3), R23-28(1984)
- ⁹⁵³ 分部春樹, 原啓志, 大江礼三郎, 紙パテ協誌 42(9), 871(1988)
- ⁹⁶³ Lepoutre, P., Pulp and Paper Canada 80(2), T58(1979)
- ⁹⁸³ Pan, Y.-L., Doctoral dissertation, University of Tokyo(1988)
- ⁹⁹³ Hagen, K. G., Tappi 69(1), 93(1986)
- ⁹⁹⁷ Engström, G., Ström, G., and Norrdahl, P., Tappi 70(12), 45(1987)
- ¹⁰⁰³ Pan, Y.-L., Kuga, S., Usuda, M. and Kadoya T., Tappi 68(9), 98(1985)
- ¹⁰¹³ 潘雲龍, 尾鍋史彦, 白田誠人, 繊維学会誌, 44(6), 271(1988)
- ¹⁰³³ Renvall, S. V., Rautiainen, P. J., and Rossitto, J. C., Tappi 73(5), 143-149(1990)
- ¹⁰⁵³ Cetnar, B. W. and Heitur, I. H., Tappi 58(9), 91(1975)
- ¹⁰⁶³ Krishnagopalan, A. and Simard, G. L., Tappi 59(12), 96-99(1976)
- ¹¹³³ 浜田忠平, 河野昌宏, 紙パテ協誌, 39(5), 477-485(1985)
- ¹²³³ J. TAPPI紙パルプ試験方法 No. 48-85, 「水銀注入法による紙及び塗工紙の細孔量分布試験方法」, 紙パテ協誌 40(4), 365-368(1986)
- ¹²⁸³ Garey, C. L., Leekley, R. M., Hultman, J. D., and Nagel, S. C., Tappi 56(11), 134-138(1973)
- ¹²⁹³ Garey, C. L., Leekley, R. M., Hultman, J. D., Tappi 58(5), 79-82(1975)

第3章 原紙及び塗工紙の表面平滑性

1 緒言

塗工用原紙に限らず一般に紙の平滑性の重要性は枚挙に暇がないほどである。実際の紙の用途を考えた場合、平滑性が関与する紙の特性として印刷適性が最も重要であるほか、保管する際に積み上げておいた紙匹が荷崩れを起こす問題に関わってくる紙の摩擦係数や、印刷物の外観を支配する光沢の問題にも関係してくる。また、印刷適性と関連の深い液体吸収の問題でも液体転移量は、紙の内部に存在するポアに吸収される量以外に紙表面の凹凸を埋める量との和になっており、その量はかなり大きい。

以上のような重要性を持つ平滑性を測定する方法について以下にまとめる。

紙の平滑度を測定する装置として古くから空気漏洩式平滑度試験器が使用されている。空気漏洩式装置の歴史の変遷は知野¹⁾の総説に詳しく、最も古いBekk式²⁾を始めとして、Bendtsen式⁴⁾、Sheffield式⁵⁾、現在では、近年Parker⁶⁾によって開発されたパーカープリントサーフ試験器がよく使用される。現在ではこの装置は空気漏洩式の標準器ともなっている。またBekk式の改良型装置である圧力降下型の王研式平滑度試験器⁷⁾や真空式のスムースター⁸⁾も日本では普及している。この空気漏洩式平滑度試験器は測定に要する時間が短く、1回の測定に数秒しか要しない点が優れており、また再現性がよいことがよく使用される理由である。一方、欠点も指摘されている。印刷適性と各種の空気漏洩式平滑度との相関を種々の紙について調べた結果、同じ紙料を原料とし、同じ抄紙機で製造された紙についての相関を見いだすことができたが、たくさんの種類の紙の印刷平滑度を完全に区別することはできないとGunning⁹⁾は述べている。Bradway¹⁰⁾もまた空気漏洩式平滑度試験は紙の最終的な用途に重要な影響を与える平滑性を必ずしも表さないと述べている。

特に旧式の空気漏洩式平滑度試験器が完全に印刷適性と相関しない理由として紙の表面圧縮性、すなわち印刷圧を十分考慮していないことが挙げられる。同じ方式でも比較的新しい王研式平滑度試験器やパーカープリントサーフ試験器では圧縮性を考慮した設計を工夫している。空気漏洩式以外の装置で版胴と圧胴とに挟まれるときのノップ圧を考慮した平滑度測定装置にChapman試験器¹¹⁾が知られている。紙表面に一定の圧力でプリズムの平滑面を押しつけ、紙と接触した部分の面積、いわば光学的接触面積を光の反射率から測定する装置である。さらに動的な接触をシミュレートする工夫も見られ、高速で回転するガラスリンドラーとの接触面積の変化を測定する方法もBlokhis¹²⁾によって試みられている。

平滑なガラス面との接触を顕微干涉計を用いて測定する方法も行われている^{13), 14)}。この方法も1種の光学接触式で、紙とガラス面との間にできた微小な隙間に単色の可視光を照射したときにできる干渉縞、いわゆるニュートンリングを観察する手法である。レンズの仕上げ面の平滑性を測定するのによく使われる方法で精度が高いが、平滑性が極端に高く、光沢があって光の反射率の高いアート紙などにしか適用できない。

印刷適性と平滑性との間を関係づけるためにさらにインキフィルムの厚さに言及する研究者もいる。Bristow¹⁵⁾はインキのフィルム厚さが一定である条件のもとで表面圧縮性が印刷に関係することを示した。インキフィルムの厚さの重要性はTrice¹⁶⁾によっても指摘されている。彼らは表面圧縮性、インキフィルム厚さも含めた統括的な印刷平滑性という概念を導入した。

印刷の条件に近づけるというアプローチの他に紙表面の無加圧状態の正確な形状を測定しようとする試みも行われてきた。表面形状の測定法には触針式、光触針式^{17), 18)}、斜光線法、走査型電子顕微鏡¹⁹⁾、レーザー顕微鏡²⁰⁾を用いる方法などが知られている。トンネル顕微鏡^{21), 22)}、原子間力顕微鏡²³⁾を用いる方法も適用可能であるが、紙分野ではまだ応用がない。

最も普及しているのが触針式の表面形状測定機である。この測定法は先端が通常2~5 μmの曲率半径を持つダイヤモンド製の針を使って一定の荷重をかけながら紙の表面をなぞり、針の上下動を増幅して記録する方式である。試料の前処理も必要なく簡便に測定できる上、印刷適性と良好な相関性を持つ^{24), 25)}という利点がある。問題点としては測定に時間を要することであり、3次元測定を行う場合は数時間かかる。また触針の走査跡にスクラッチが観察される²⁶⁾ことから分かるように表面を変形させながら測定する問題もある。しかし、触針の先端半径より十分大きい波長の粗き領域では表面の形状を正確に表現できる。この精度の問題については第4編で論ずる。

斜光線法は低い角度で光を照射した場合、表面の凹凸の凸の部分が拡大されて影の像ができる。これを接写して撮像し、その画像を解析することにより表面の形状を評価しようとする方法である。高さ1~2 μmオーダーまでの凹凸を表現でき、半田²⁷⁾はワイヤマークの抽出に応用している。またこの手法を用いて桂²⁸⁾は紙の外観と平滑性との関係を論じている。

これらの方法以外に光を用いた方法として光触針式表面形状測定機、レーザー顕微鏡法を挙げたが原理的には三角測量方式、共焦点エラー検出方式、光散乱方式^{29), 30)}のいずれかであり、必ずしもレーザー光源である必要はなく白色光源でも可能である³¹⁾。同じ光を用いた方法でも光切断法は光の帯を投射したとき、光の帯と凹凸との交わった線はその線で紙を切断したときの曲線を表すことを利用する方法であるが、紙の反射率が小さく、また表面ばかりではなく紙の内部反射も影響して像が不鮮明となりあまり適当な測定法ではない³²⁾。この手法はむしろもっと大きいレベルの表面形状、例えば人体の形状測定に使われおり、紙パルプ分野ではワイヤ上のパルプマットの形状の測定などに応用されている³³⁾。

電子線、すなわち走査電子顕微鏡を用いる方法は何種類もあり、最もよく用いられるのはステレオ法で浜田³⁴⁾や原³⁵⁾によって試みられている。試料面の角度を変えて撮影した2枚1組の写真を生体視するもので定性的には優れた方法である。これを定量化して断面形状を求めるのはむずかしく、はっきりと分る対応点の位置から計算できるが、平坦に近い試料では対応点を捜すこと自体が困難である。

ステレオ法とはまったく異なる方法であるが、試料を挟んで対向する2つの反射電子検出器の出力から電子線が照射する試料表面の傾きを計算する方法^{36), 37), 38), 39)}がある。ステレオ法に比べて高き情報の計算が簡便で、電子線走査の高速性と相まって高速な表面形状の計算が可能である。検出器が試料電流と絶縁されている点があり利点であるが⁴⁰⁾、次に述べる2次電子ほど解像度は高くない。またそれぞれ反射電子と2次電子の検出器からの信号から計算により元素組成の情報を取り除いて表面形状だけを抽出しようとする試みも行われている。

2次電子を使って同様に複数の検出器の出力から試料面の傾きを計算する方法も開発された⁴¹⁾。反射電子に比べて照射電流が小さく試料の損傷が少ないので紙のような有機物に適しており、解像度が高いのが特徴である。また平坦に近い表面ほど正確に表せ

るという特徴を持つ。最新の機種では対向させる検出器をX方向だけでなくY方向にも配置し計4個の検出器を置き、1方向の表面形状だけでなく3次元の表面形状の定量的表現が可能になっている。

次に様々な手段によって計測された表面形状を数値的に評価する方法についてまとめる。触針式表面形状測定機などから通常出力される表面形状は断面曲線と呼ばれる。この断面曲線に対して平均線、及び中心線がまず定義される。平均線とは断面曲線においてその線から断面曲線までの偏差の二乗和が最小となるように設定した線で、中心線とは平均線に平行な直線を引いたとき、この直線と断面曲線で囲まれる面積がこの直線の両側で等しくなる直線のことである。

断面曲線を数値化する表現として最も簡単な指標は最大高さであり、これは断面曲線からの抜取り部分の平均線に平行な2直線で抜取り部分を挟んだとき、この2直線の間隔を断面曲線の縦倍率の方向に測定して、この値を μm で表したものをいう。

また中心線平均粗さは断面曲線のうち大きなうねりの成分を除いた粗さ曲線(定義は後述)からの中心線の方向に測定長さの部分を抜き取り、この抜取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸とし、粗さ曲線を $0 < x < l$ の範囲で $y = f(x)$ で表したとき、次の式によって求められる値を μm 単位で表したものをいう。

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx \quad \dots(3-1)$$

1.0点平均粗さは、断面曲線から基準長さだけ抜き取った部分において、平均線に平行、かつ、断面曲線を横切らない直線から縦倍率の方向に測定した最高から5番目までの山頂の標高の平均値と最深から5番目までの谷底の標高の平均値との差の値を μm で表したものをいう。これらはいずれもJIS⁴³⁾によって規定されている。そのほかよく使われる指標として米国でよく用いられる、自乗平方根粗さ⁴⁴⁾、表面くぼみ分布、最大高さ、相対負荷面積、ピークカウント、凹凸の平均間隔、平均線深さ、平均傾斜角など多数あるが紙のどのような平滑性を特徴づけるパラメータかを規定するのは困難である。Roehr⁴⁵⁾は触針式表面形状測定機によって計測し、一定高度レベルより下の谷の表面積の比率で評価したところ、コート紙では凸版の網点印刷との間の相関が高いことを見いだした。圧縮性は塗工量の低いときに重要な影響を与えているとしている。

触針式表面形状測定機などで測定される断面曲線から、通常粗さ曲線を抽出して表面の粗さを評価するわけであるが、この抽出方法はJISによって規定されている。これによれば「断面曲線から所定の波長より長い表面うねり成分をカットオフした曲線を粗さ曲線という。」という定義である。具体的な方法は上記で述べたように断面曲線を様々な長さの波長を持つ波の集合であると考え、そのうち、所定の波長より長い波長を持つ波である紙の折れやしわのような成分(規定ではこれをうねり成分と呼ぶ。)を取り除き、それより短い波長の波の成分だけを考えたものが粗さ曲線となる。この粗さ曲線の装置での従来の求め方は触針の変位の電気信号をLC回路等の電気的なアナログフィルターを直すことによって出力する方法であった。この方法ではいくつかの問題点があり、例えば一度の測定で断面曲線、あらさ曲線、うねり曲線の3つに分けて出力することができない。またカットオフ値(紙の場合標準は波長800 μm)は誤差が大きいと考えられる上、フィルターが余りシャープではなく、実際はカットオフ波長以上のうね

り成分が一部入ることになる。これはアナログフィルターであることに由来する。ただし規定では完全にカットオフする必要はないことになっているがこれはアナログフィルターによる不完全さを補うための規定と考えられる。これらの問題は最近になってメモリ装置等の発達により、触針の変位の電気信号をカットオフせずに保存し、演算によりカットオフする方法がとられるようになった。しかも市販装置は通常JIS規格に準拠しているため何段階かの所定のカットオフ値しか選択できない。

ここで問題になるのはこのカットオフ波長の選択より出力される粗さ曲線はまったく異なった曲線になるということである。通常紙の表面程度の粗さの場合、粗さ曲線を求めるためのカットオフ波長を800 μm とすることが規定されているが、もともと規定は金属などの堅い表面を対象としている。従って表面の圧縮変形が大きい紙、とくに表面の圧縮性が平滑度に関して重要視される印刷用紙に関してはこのカットオフ波長をそのまま適用するのは根拠のないことである。

2 塗工原紙の表面平滑性

2-1 スペクトル解析による評価法の確立

紙の表面に存在する粗さには様々な波長レベルの粗さが存在すると考えられる。すなわち紙のカルや、折れ目、しわのような大きなうねり成分が最も長い波長(1mm~10cm程度)を持つ粗さに相当し、フロックやワイヤーマークがその次に大きい波長(100 μm ~5mm程度)の粗さになるであろう。繊維間の間隙や、繊維の幅に相当する波長(2、3 μm ~100 μm 程度)はかなり細かい粗さになり、繊維表面にある微小なしわ(2、3 μm 以下)やコート紙の表面に存在する顔料の間隙(1 μm 以下)に到る波長レベルの粗さまで広く分布している。もともと1 μm 程度の波長領域は通常紙として制御できる限界であり、印刷適性を考えた場合インキフィルムの厚さは数 μm であるので影響の出ない領域であると考えられる。

カットオフによってうねり成分を除くという考え方はもともと断面曲線がいくつもの波長の波の集合として表されるといふスペクトルの考え方が基本になっている^{27) 28)}。つまり断面曲線をスペクトル解析すれば様々な波長の波に分解でき、特定の波長の波だけを拾い出すことが可能であるということである。またこの考え方は断面曲線に見られる山の高さや谷の深さといった粗さの大きさという概念のほかに、繊維間隙、ワイヤーマーク、カルのような粗さの幅という概念を導入することでもあり。実際にはフーリエ変換によってこの処理を行う。

このようにして抽出された特定の波長の波がどの程度空気調湿式平滑度あるいは印刷適性と相関するかを調べていけば、空気調湿式平滑度試験器によって測定される表面粗さのレベルを評価できるようになり、さらには印刷平滑度とどのレベルのものであるかを明らかにすることができるようになると思える。このような考え方はすでに西川⁴⁶⁾が適用しているが、各波長領域での変動の強度を比較するにとどまっている。またGane^{47) 48) 49)}によってWalsh関数による解析が行われているが、これは三角関数ではなく方形波による表現で、繊維1本が1つのパルスに対応するという考え方が、ランダムに折り重なる繊維1本1本の大きさを量子化する必要はないと考えられる。

本章では種々の試料について空気調湿式平滑度を測定し、触針式表面粗さ形状測定機によって測定された断面曲線のスペクトル解析結果との対比からの波長領域の波が空気調湿式平滑度を支配しているかを明らかにすることを目的とした。

2-1-1 実験

2-1-1-1 試料

2つの系列の手抄き試料を供試した。1つはPFIミルにより5000回叩解したLBKPおよびNBKPを抄紙し、それぞれの試料に対し強度条件等を変えてカレンダーかけ処理を行い、平滑度の異なる試料を得た。それぞれのカレンダーかけ条件を表3-1に示す。もう1つは同じLBKPおよびNBKPから叩解度を変えて手抄き抄紙した試料である。叩解はPFIミルで行い、回転数の条件を表3-2に示す。

Table 3-1 Preparation conditions and smoothness of calendared handsheets

Key	Pulp	Line pressure, kN/m	Pass. times	Oken type, smoothness, sec.
N0	Softwood	0	0	23.0
N10X1	Softwood	57.9	1	51.1
N10X2	Softwood	57.9	2	70.3
N20X1	Softwood	115.8	1	71.5
N20X2	Softwood	115.8	2	102
N30X1	Softwood	173.6	1	90.6
N30X2	Softwood	173.6	2	123
N40X1	Softwood	231.5	1	111
N40X2	Softwood	231.5	2	132
L0	Hardwood	0	0	25.5
L10X1	Hardwood	57.9	1	84.2
L10X2	Hardwood	57.9	2	116
L20X1	Hardwood	115.8	1	122
L20X2	Hardwood	115.8	2	163
L30X1	Hardwood	173.6	1	144
L30X2	Hardwood	173.6	2	179
L40X1	Hardwood	231.5	1	144
L40X2	Hardwood	231.5	2	193

Note: Temperature was constantly 60°C.

Table 3-2 Preparation conditions and smoothness of handsheets made from beaten pulp

Key	Pulp	PFI mill counts, revolution	C. S. Freeness, ml	Oken type, smoothness, sec.
N0K	Softwood	0	788	6.5
N5K	Softwood	5000	667	44.1
N10K	Softwood	10000	398	43.3
N15K	Softwood	15000	204	20.6
L0K	Hardwood	0	741	5.5
L5K	Hardwood	5000	602	30.3
L10K	Hardwood	10000	471	63.5
L30K	Hardwood	30000	185	126

2-1-1-2 王研式平滑度

王研式平滑度試験器は標準化されているベック式平滑度試験器の試験時間を短縮するために改良された装置である。ベック式の原理は370 mmHgの圧力の空気が試料表面と平滑な金属性プレート面とで挟まれてできる隙間を通して漏出するときに、1.0 m²の空気が流出するまでに要する秒数を測定するというものである。したがって試料の平滑性が高くなると測定に要する時間が極端に長くなるという欠点があった。これを改良するために試料表面とプレート面とで挟まれてできる隙間を通して空気が漏洩するときの前後の圧力差を定圧室と測圧室を設けることによって測定し、ベック式で測定される時間に換算できるように工夫したのがこの王研式平滑度試験器である。試料表面で空気の流路となる隙間をボアの集合体とみなした場合、空気の流入前後の圧力差とボア半径との関係はハーゲンポアゼイユ型であることがわかっており¹²⁾、次の式で表現される。

$$\frac{r^4}{l} = \frac{P_c - P}{P} \left(\frac{R^4}{L} \right) \quad \dots(3-2)$$

r : 紙表面のボアの半径
 l : 紙表面のボアの長さ
 P_c : 定圧室の圧力
 P : 測圧室の圧力
 R : 定圧室と測圧室間のボア半径
 L : 定圧室と測圧室間のボアの長さ

したがってこの式からr⁴/lに相当する平滑度が測定されることになる。また試料は金属プレート面及びゴム面で挟まれるが、金属プレートは独自の設計がなされている。その表面には同心円状の溝が刻まれており、この溝の中に空気を送出及び漏洩させる孔がある。また試料を挟む圧力は1 kgf/cm²であり、これはベック式と同じ圧力である。

2-1-1-3 触針式表面形状測定機

紙の表面形状は小坂研究所製SF-3型万能表面形状測定機を用い、触針先端半径5 μm、走査速度200 μm/秒、走査距離16.384 mmの条件で測定した。サンプリング数は2048点で、サンプリング間隔は8.192 μmであった。試料は25×50 mmの大きさに採取し、両面テープを用いガラスプレートに貼り付け測定した。触針の位置の出力信号をAD変換してメモリ(川崎エレクトロニクス製TMR-10)に記録してからパーソナルコンピュータ(日本電気製PC-9800)に転送し、データ処理を行った。データ処理の前には、試料面の傾きを補正するために平均線が高さ0の基準長さ軸となるように高さデータを変換した。この処理は最小自乗法による直線回帰を行い、得られた回帰直線を新たにX軸とするような補正を行ったことを意味する。1つの試料につき別の場所から10本の断面曲線を測定した。

2-1-1-4 振幅スペクトル及び粗さ曲線の求め方

サンプリング数n=2048で取り込んだ断面曲線の例を図3-1(A)に示す。この曲線に対し高速フーリエ変換(FFT)を行い、フーリエ級数を得た。その振幅スペクトルを図3-1(B)に示す。横軸は周波数軸であるが波長の値を目盛っている。この場合周波数は0から1024まで、波長は1から16 μmまでの範囲をとる。通常光のスペクトルなどではパワースペクトル図(振幅の2乗)を示すが、表面粗さの場合はエネルギーよりも振幅が問題になるのですべて振幅スペクトルによる表示を行った。また窓関

数についてはブラックマン窓をかけたが、実際に粗さ曲線やわり曲線を求める場合はパーソナルコンピュータの単精度実数(4バイト)による計算で生じる桁落ちの問題から、窓関数を用いずに計算を行った。粗さ曲線の求め方は、JISの規定による波長 $800\mu\text{m}$ 以上をカットオフする場合は周波数 $0\sim 2.0$ ($16384/800=20.48\sim 20$)のフーリエ係数を0に置き換え高速逆フーリエ変換(IFFT)を行った。このようにして得た粗さ曲線を図3-1(C)に示す。またわり曲線は波長 $800\mu\text{m}$ より長い波長成分だけに構成され、図3-1(B)に示される振幅スペクトル図の中で波長 $800\mu\text{m}$ 以下(周波数2以上)を0に置き換え、IFFTを行った。このようにして得られたわり曲線を図3-1(D)に示す。本研究ではどの波長領域の粗さを考えるのが、他の測定器で測定される平滑度あるいは印刷に関連した平滑度であるかを決定することを目的としているのでカットオフ波長を色々な波長のところに設定し、多数の粗さ曲線を求めた。

2-1-2 結果と考察

2-1-2-1 振幅スペクトルと王研式平滑度との相関

カレンダーがけ強度、叩解度の異なる手抄き紙について触針式表面形状測定機によって測定された断面曲線から振幅スペクトルを求めた。未塗工紙の場合はいずれも表面粗さが大きく、試料間の相対的な差が塗工紙と比べると小さいので振幅スペクトルにも少しの差しか現れない。表面粗さの最も大きい試料L0K及び最も小さいL40X2、その中間のL30Kについて振幅スペクトルを図3-2に示す。波長 $50\mu\text{m}$ から $500\mu\text{m}$ の範囲では差が大きく $50\mu\text{m}$ 以下ではほとんど差がなくなる。

同じ手抄き紙試料について王研式平滑度を測定した結果を表3-1、3-2に示す。王研式平滑度は各試料とも1つの数値で表現されるが、振幅スペクトルは1024の波長に対してそれぞれの振幅値がある。計算の簡略化と平均化のために10波長ごと(波長はとびとびの値しか取らない離散データである)に振幅を平均した。そして平均した各波長ごとに王研式平滑度との相関を調べた。波長 1638.4 、 163.84 、 $16.384\mu\text{m}$ での両者の関係をそれぞれ図3-3(A)、(B)、(C)に示す。横軸は王研式平滑度の3乗根の逆数をとってある。これは式(3-2)から表面に存在するポア半径の4乗根に比例すると考えられるが、振幅に対応する量は3乗根であることを3-1-3で明らかにする。波長領域ごとに考えると、図中に相関係数 r で示してあり波長 $1638.4\mu\text{m}$ (A)では相関が低く、波長 $163.84\mu\text{m}$ (B)では相関が高かった。波長 $16.384\mu\text{m}$ ではまったく相関がないことがわかる。

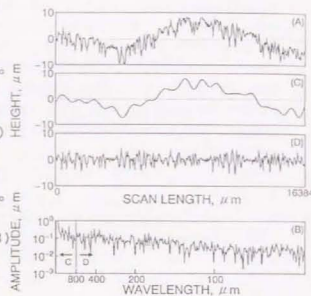


Fig. 3-1 Fourier analysis of profile curves. (A) profile curve; (B) amplitude spectrum obtained from (A) by FFT; (C) waveform curve of (A) obtained from the wavelength range denoted by 'c' in (B) by IFFT; (D) roughness curve obtained from the wavelength range denoted by 'c'.

このようにして求められた相関係数をすべての波長領域に関して相関係数を求め各波長での相関係数を図示すると図3-4のようになる。波長 $86.2\sim 273\mu\text{m}$ の範囲では相関係数が 0.82 以上であった。それ以外の波長領域では相関は低かった。またJISで規定されている波長 $800\mu\text{m}$ では相関係数は 0.66 であり、それほど高くはなかった。振幅スペクトルとの相関によるこの方法は王研式平滑度は波長 $86.2\sim 273\mu\text{m}$ の範囲の粗さに支配されているということができる。

2-1-2-2 中心線平均粗さと王研式平滑度との相関

中心線平均粗さはある粗さ曲線に関して式(3-1)により求められる量であり、簡単に言えば凹凸の山の高さあるいは谷の深さの平均値に相当する。緒言でも述べたようにカットオフ波長を変化させたときの中心線平均粗さを計算していけばそのカットオフ波長以下の波長成分の領域すべての粗さを平均的に表現できることになる。

カレンダーがけ強度を変えた手抄き紙試料についてカットオフ波長と中心線平均粗さとの関係を図3-5に示す。カレンダーリング条件を厳しくし、平滑度が上がるに連れて中心線平均粗さの値は減少することがわかる。また振幅スペクトルに比べて滑らかな変化を示しているが、これは振幅スペクトルがまったく別の10個の振幅の平均値であるのに比べ中心線平均粗さはとなり合った値が、1つの波長成分を計算に入れるか入れないかの違いだけで残りの波長成分はすべて共通のものであるためである。

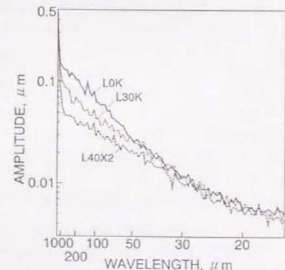


Fig. 3-2 Amplitude spectra of handpapers. L0K, made from unbleached pulp; L30K, made from 185 ml C.S.F. pulp; L40X2, severely calendared.

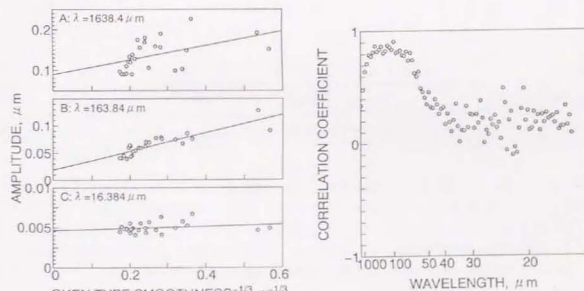


Fig. 3-3 Correlation between Oken type smoothness and amplitude of profile curves at different cut-off wavelengths.

Fig. 3-4 Distribution of Correlation coefficient between amplitude spectrum and Oken type smoothness in the whole wavelength range for all the handpapers.

次に各カットオフ波長での中心線平均粗さと王研式平滑度との関係調べた。振幅スペクトルの場合と同じく波長1638.4、163.84、16.384 μm でカットオフした場合の両者の関係を図3-6(A)、(B)、(C)にそれぞれ示す。3つの比較では波長163.84の時に相関係数 r は最も高くなる。これは振幅スペクトルとの比較の場合と同様である。AやBでは表面粗さが大きく(図の右上)なると中心線平均粗さはそれほど差がなくても王研式では差が大きくなることがわかった。また表面粗さが小さい(図の中央付近)領域では両者は比例関係にある。また振幅スペクトルの場合には波長1638.4 μm では相関は低かったが、中心線平均粗さの場合は $r=0.785$ と、かなり相関が高くなった。

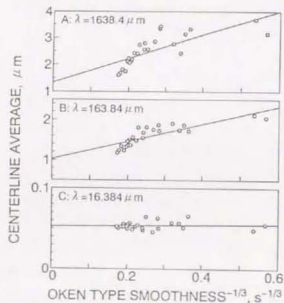


Fig 3-6 Correlation between Oken type smoothness and centerline average at different cut-off wavelengths.

最後にこのような両者の相関係数をカットオフ波長を広く変化させて計算すると図3-7になる。波長137~546 μm でカットオフしたときに相関係数は0.82以上となる。また波長205~273 μm でカットオフしたときは0.85以上であった。なおJISの規定による波長800 μm では相関係数0.81であった。この図から中心線平均粗さでは波長205~273 μm の領域の粗さによって王研式平滑度は支配されていると言える。

2-1-2-3 振幅スペクトル法と中心線平均粗さ法の比較

振幅スペクトルの場合にはある1つの波長での振幅(実際には10個の波長の単純な平

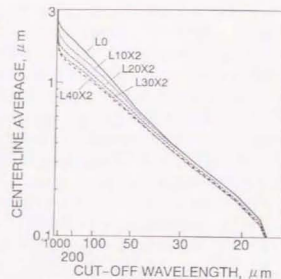


Fig 3-5 Centerline average of hand sheets made from hardwood kraft pulp. Keys denote calendaring condition.

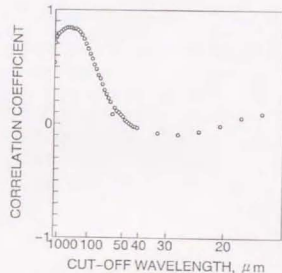


Fig 3-7 Distribution of Correlation coefficient between centerline average (ra) and Oken type smoothness at all the cut-off wavelengths for all the hand sheets.

均値)だけを調べた。しかし中心線平均粗さ法の場合にはあるカットオフ波長を設定しその波長以上のフーリエ係数を0に置き換え、カットオフ波長以下のフーリエ係数(振幅スペクトルと位相スペクトル)だけについてFFTを行い、粗さ曲線に変換してから中心線平均粗さを計算した。したがって位相成分を考慮していることになる。このことは元の断面曲線の中でどの波長成分の波がどれくらいの振幅を持って存在するかどうかだけでなく、その波がどこに位置するかということも考慮に入れていることになり、元の断面曲線の形状に対してより忠実に変換を行っていることになる。したがってこの意味では中心線平均粗さの方が優れていることになる。しかしこの方法はパーソナルコンピュータでは計算が煩雑で時間かかるという欠点がある。また実際に王研式平滑度との相関を見たときに中心線平均粗さ法も振幅スペクトル法も相関が高くなるのはほぼ同じ波長領域であった。従って位相はほぼランダムであると考えてよいことになる。

2-2 バーカープリントサーフ試験による平滑性の評価

バーカープリントサーフ試験器は印刷平滑度とも称される。近年の国外の論文等では平滑度の測定はほとんどすべてこの装置によって測定されているほどである。この試験器で得られた結果を2-1で行ったスペクトル解析法を用いて表面形状との関係を解析した。また王研式平滑度と異なる結果が得られるかどうかを調べた。

2-2-1 実験

2-2-1-1 試料

2-1-1-1で用いたNBKP及びLBKPを原料として、叩解度、カレンダーがけ強度を変えた手抄き紙試料を用いた。

これらの試料以外に塗工紙として塗工用原紙(坪量96、1 g/m^2)に配合の異なる3種類の塗工カラーを塗布した。塗工紙はそのカラーの種類と塗工量によってP0、P1、P2、P3、P4(ただしP0は未塗工の原紙)の5種類の試料を調製した。またそれぞれの試料に対し条件の異なるカレンダーがけを行い、未カレンダー紙も含めて6水準の平滑度を持つ試料C0、C1、C2、C3、C4、C5を調製した。そのカラーの配合、塗工量、カレンダーリング条件を表3-3、表3-4に示す。

Table 3-3 Coating color formulation and coating weight

Key of color	P0	P1	P2	P3	P4
Kaolin, pph	-	100	50	0	50
Calcium carbonate, pph	-	0	50	100	50
SB-latex, pph	-	10	10	10	10
Starch, pph	-	5	5	5	5
Solids, %	-	50	50	50	50
Coating weight, g/m^2	0	5.8	7.0	5.4	8.6

Table 3-4 Calendering condition

Condition	C0	C1	C2	C3	C4	C5
Pass, times	-	1	2	1	2	2
Temperature, °C	-	30	34	75	75	75
Nip pressure, kgf/cm	-	40	60	60	100	147

2-2-1-2 パーカープリントサーフ試験

この試験器はこれに王研式や他の空気漏洩式平滑度試験器では紙を測定プレート面に押しあてる荷重が一定であるのに対し、この試験器では荷重が3段階に切り替えられるほか、裏あてのプレートの材質がゴムと金属を選択できるようになっている。これは印刷機のニップで紙が受ける荷重をシミュレートするためのものである。通常上質紙ではゴムのソフトバックリングを、塗工紙では金属のハードバックリングを採用することになっている。紙を押しあてる荷重は5、10、20 kgf/cm²の圧力が選択可能である。またそれぞれの圧力は印刷方式と対応しており、凸版は20、平版は10または20、凹版は5または10 kgf/cm²の圧力で試験することを動めている。測定結果の表示及び理論等は3-1で詳しく述べる。測定装置はParker Print-Surf (H. E. MESSMER LTD., ENGLAND)を用いた。また結果は金属のプレートと紙の表面との間にできる間隙の平均的な距離として表されるため実感しやすい。

2-2-1-3 紙の表面形状の測定

触針式表面形状測定機により紙の表面形状を測定した。2-1-1-3と同様にして測定した。測定を行ったのは塗工用原紙P0及び塗工紙P1のカレンダー条件C0～C5の試料で、各試料について走査距離16 mmの断面曲線を10本ずつ測定し、各々の断面曲線についてカットオフ波長を変化させて中心線平均粗さを計算し、10本の平均を計算した。

2-2-2 結果と考察

2-2-2-1 パーカープリントサーフと王研式平滑度の関係

塗工用原紙P0及び塗工紙P1の両者の関係を図3-8、図3-9に示す。これらの試料はいずれも同一条件、同一の原料で抄造され、また塗工の材料、条件も同一であるが、カレンダー条件だけが異なる。したがって手抄き上質紙の場合のカレンダー条件だけを変えた試料に見られたのと同様にほぼ直線的な関係が存在する。P0試料に関しては王研式で最も平滑性の悪い試料(未カレンダー試料)をPPSで測定すると、最も軽い条件でカレンダーがけした試料よりやや平滑であると測定された。この塗工原紙は表面にわずかなブレ塗工が施されており、カレンダーがけの際に完全に未塗工の試料とは異なった挙動を示す可能性がある。また同じ荷重条件ならソフトバックリング(図中のS)の方がハードバックリング(H)より平滑であると測定されたが、試料によく密着し変形しやすいからであると考えられる。塗工紙と未塗工紙を比較すると同じ王研式平滑度でもPPS値は塗工紙の方が小さくなった。また配合の異なるカラーを塗工した試料P2、P3、塗工量の異なる試料P4でもP1と同じ傾向であった。

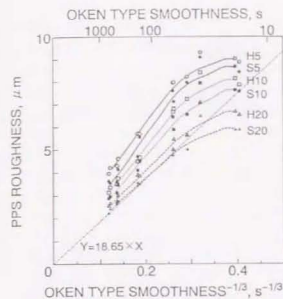


Fig. 3-8 Relationship between Oken type smoothness and PPS roughness under different pressures for basepaper. H:Hard backing, S:Soft backing. Values:backing pressure.

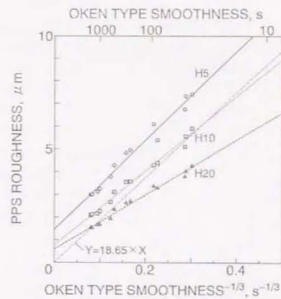


Fig. 3-9 Relationship between Oken type smoothness and PPS roughness under different pressures for coated papers. H:Hard backing, S:Soft backing. Values:backing pressure.

2-2-2-2 パーカープリントサーフと表面形状との関係

PPSでは王研式に比べて表面圧縮性の差ははっきりと現れたが、PPSと紙の表面形状(断面曲線)との関係がどうなっているかを2-1のスペクトル解析の手法を用いて検討した。まず塗工用原紙P0についてカレンダー条件をC0～C5まで変えた場合の各試料について触針式表面形状測定機によって断面曲線を測定した。それぞれの断面曲線についてカットオフ波長を変化させると中心線平均粗さはどのように変化するかを見た。この結果を図3-10及び図3-11に示す。カレンダーがけ条件を変化させた試料は、手抄き紙試料の結果で示されたのと同じように表面形状の変化は中心線平均粗さに顕著に現れる。未カレンダー試料C0についてはP0、P1ともにカットオフ波長が大きいき、すなわち大きい波長領域を見ると中心線平均粗さが大きい、カットオフ波長が200 μm付近以下の小さい領域になると急激に中心線平均粗さが小さくなっていく傾向が見られた。これは手抄き紙試料に見られなかった現象である。図3-8において未カレンダー試料C1(いちばん右端の各プロット)は王研式平滑度では最も表面の粗い試料であるが、PPSでカレンダーがけ強度C1(右から2番目の各プロット)よりも平滑であるという測定結果となったが、王研式では波長200 μm以上、PPSでは波長200 μmより少し小さい領域の凹凸を測定していると考えればうまく説明できる。

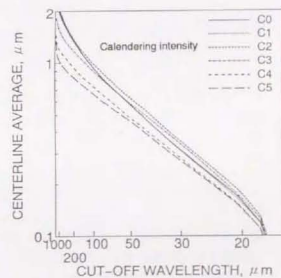


Fig. 3-10 Centerline average vs. cut-off wavelength for sample P0.

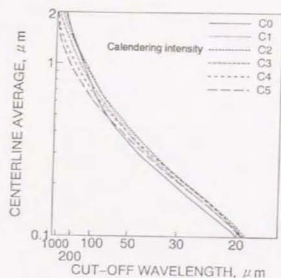


Fig. 3-11 Centerline average vs. cut-off wavelength for sample P1.

の形状をしているとすると、PPSで測定される平均間隔 G_s 、及び中心線平均粗さ R_a は次の式で計算されることになる。図では θ 軸が金属プレート面、紙の表面が $y=1+\sin n\theta$ の曲線であると考え、上下を逆転させて示してある。なお、この式の意味するところは後述の(3-6)式以下で説明する。

$$G_s = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (1+\sin\theta)^2 d\theta = \frac{-1/3}{2.5} \approx 1.36 \quad \dots(3-3)$$

$$R_a = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |\sin\theta| d\theta = \frac{2}{\pi} = 0.64 \quad \dots(3-4)$$

したがってPPS粗さと断面曲線から求められる中心線平均粗さとの間には $G_s = 2.13 \times R_a$ の関係式が得られる。

図3-13はそれぞれカットオフ波長40 μm (A)、1638.4 μm (B)、327.68 μm (C)、273.17 μm (D)、163.84 μm (E)、16.384 μm (F)のときの中心線平均粗さとPPS値との関係を示す。図中の直線は $G_s = 2.13 \times R_a$ の理論的關係を示す。N及びLはそれぞれパルプ原料が針葉樹材、広葉樹材であることを示す。叩解(●及び■)またはカレンダーがけ

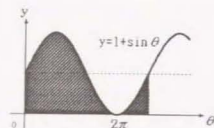


Fig. 3-12 Calculation of mean gap G_s when surface profile is assumed to be sin curve.

次にカットオフ波長を何段階かに設定しそれぞれの中心線平均粗さを計算し、PPS値(ソフトパッキングによる20 kgf/cm^2 の圧力下で測定)との相関を考えた。この両者の間には理論的には次の関係がある。もし表面の凹凸が図3-12に示すように完全な三角関数の形状をしてい

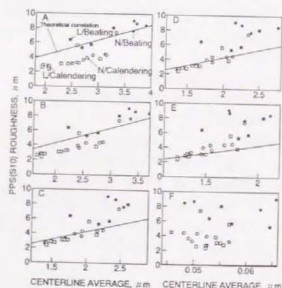


Fig. 3-13 Relationship between centerline average and PPS roughness.

(○及び□)による試料系列の違いを比較すると、叩解度を変えた紙とカレンダーがけ条件を変えた試料では大きく異なった傾向が見られる。叩解度を変えた試料間の相関は、カレンダーがけ条件を変えた試料間に見られる高い相関関係とはまったく異なり、相関は低い。PPSでは叩解度の高い試料のように表面の堅い試料では高い値を示すように王研式平滑度試験器と比較して表面の圧縮性に敏感である。

中心線平均粗さとPPS値との絶対値を比較すると、図のD~E、すなわち273.17~163.84 μm のカットオフ波長で両者の関係が理論式と良く一致する。しかしこれは金属のプレートに押された試料の表面が三角関数であると仮定した場合であり、大きいぼみが部分的に存在するのでこの係数はもっと大きい数値になると考えられる。従ってその場合はもっと小さいカットオフ波長で理論上の係数と一致することになり、PPSで測定される波長領域は200 μm 程度かまたはそれ以下ということになる。

3 空気漏洩式平滑度試験器の比較

空気漏洩式平滑度の測定原理は紙の表面を平滑な金属のプレートで一定圧力で押さえたときにできる紙とプレートの間隙を通る空気の流量を測定し、一定量の空気が流れるに要する時間などを測定し、平滑度とする。この原理はどの機種にも共通であるが、プレートと紙の接触する面積、及びその部分の形状、パッキングの種類(金属、ゴム等)、試料を抑えるクランプ圧、漏洩させる空気の圧力、平滑度として表示する値などが機種によって少しずつ異なる。この種の代表的装置としてTappi及びJISの標準法ともなっているベック式、その改良型である圧力降下型の王研式平滑度試験器がよく使用されることは前にも述べたが、これらの既存の装置に対し、印刷時の加圧に近づけるためにさらに加圧を強くし、しかも加圧時の荷重を3段階に変化させることができ、印刷適性ともよく相関する装置が1970年代にアメリカで開発され、1980年代になってから日本でもよく使用されるようになった。パーカープリントサーフ(以下PPSと略記)試験器と呼ばれる装置である。この中で王研式、PPSの両装置は平滑度として示される値が異なるが、測定される平滑度の意味を理論式を元に検討し、両者の平滑度の対応を検討した。

3-1 王研式平滑度試験器とパーカープリントサーフ試験器の比較

両試験器で大きく異なるところは試料を挟むクランプ圧、金属のプレートと紙試料の接触部分の形状及び結果の表示法である。これらは表3-5に示す通りである。王研式^{*)}では標準法であるベック式を基本的には踏襲しているため、接触部分の形状以外はベック式と同じである。従って結果の表示も秒数で表しているため、実際の紙の表面形状としてはわかりにくい数値である。パーカープリントサーフ試験器^{*)}では印刷圧を想定して試料のクランプ圧も高い。装置の構造としては環状のプレートは幅わずか5.1 μm の3本の同心円部分からなっており、その中央の1本が紙と接触する。この幅が非常に細いため空気は紙の裏面を通過して流れる量が少ない。

Table 3-5 Differences between Oken type and PPS testers

	Oken type	Parker P-S
Clamping pressure (kgf/cm ²)	1.0	5, 10, 20
Form of contact area	Nine concentric annuli	An annulus 51μ wide
Result displayed	Time when air flows (s)	Mean gap (μm)

3-1-1 両試験器の理論式

両試験器の結果を比較するためには、表示方法が異なるため、結果を求めるための理論式を考慮する必要がある。理論式を表3-6に示す。

Table 3-6 Comparison of theoretical equation

Oken type (Bekk)	Parker P-S
$T_n = \frac{8\mu V_n \ell}{\pi P_n r^4} \dots (3-5)$	$G_n = \left(\frac{12\mu b Q}{w \Delta P} \right)^{\frac{1}{3}} \dots (3-6)$
T_n = Bekk smoothness μ = viscosity of air ℓ = pore length V_n = air volume P_n = pressure drop r = pore radius	G_n = mean gap μ = viscosity of air b = distance through which air flows across metering land Q = volume of air flowing in unit time w = effective length of metering length ΔP = pressure drop across metering land

王研式平滑度試験器の理論式(3-5)の円管半径 r が PPS の理論式(3-6)の平均間隙 G に相当するため、式(3-5)を変形して r について解き、さらに $(V_n/T_n) / P_n = Q/\Delta P$ とおくことができるのでこれを代入すると次式が得られる。

$$r = \left(\frac{8\mu \ell (V_n/T_n)}{\pi P_n} \right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{8\mu \ell Q}{\pi \Delta P} \right)^{\frac{1}{4}} \dots (3-7)$$

式(3-5)からモデルの円管の半径 r は $Q/\Delta P$ の4乗根に比例すると考えられる。すなわち r は王研式平滑度を示す秒数の逆数の4乗根に比例することを意味する。一方、パーカープリントサーフの平均の間隙 G は $Q/\Delta P$ の3乗根に比例する。さらに係数も $8/\pi$ 、12と異なっている。これは次のように理論式(3-5)、(3-6)ではモデルのおき方が異なるためである。

3-1-2 理論式の計算法及びモデル化の相違点

紙表面と平滑な金属プレートの間でできる間隙を王研式とパーカープリントサーフでは図3-14に示すように平板状の間隙と考えるか、多数の円管の集合体と考えるかによって導かれる式は変わってくる。(3-5)、(3-6)式の導き方を次に示す。

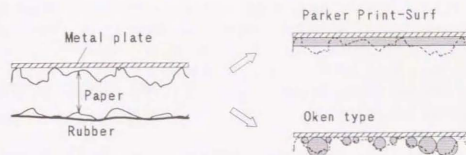


Fig.3-14 Comparison of modeling paths of air-flow between Parker Print-Surf and Oken type method.

3-1-2-1 王研式平滑度試験器の理論式の導き方

王研式(ベック式)の場合は空気の流路を半径 r 及び長さ ℓ の円管が n 本(式の中で1本と仮定し、 n を省略)あるとしてモデル化したもので、空気の流れを層流とみなした「ゲージ」の「流れ」^(*)として計算できる。

右の図3-15から断力 τ は、圧力を P とすると、

$$\tau = \frac{dP}{dx} \frac{r}{2}$$

また速度を u として、

$$\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial r}$$

$$\frac{\partial u}{\partial r} = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} \frac{r}{2}$$

となる。 u は x に無関係であるとする

$$\frac{\partial u}{\partial r} = \frac{du}{dr} \text{ であるので、}$$

$$u = \int du = \int \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} \frac{r}{2} dr = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} \frac{r^2}{4} + C$$

ここで $r=R$ のとき $u=0$ とおくと、 $u = \frac{1}{4\mu} \frac{dP}{dx} (r^2 - R^2)$ となる。

流量 Q_n は $r=0$ から R まで積分して得られ、また $\frac{dP}{dx} = -\frac{\Delta P}{\ell}$ とおくと

$$Q_n = \int_0^R 2\pi r \cdot u dr = -\frac{\pi R^4}{8\mu} \frac{dP}{dx} = \frac{\pi \Delta P}{8\mu} \frac{R^4}{\ell}$$

となり、理論式(3-5)が得られる。

3-1-2-2 パーカープリントサーフ試験器の理論式の導き方

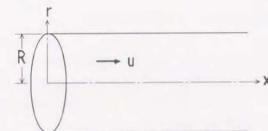


Fig.3-15 Velocity of fluid flowing in cylinder.

パーカープリントサーフでは図3-16のようにヘッドと紙の表面の間隙を平行な2枚の平面の間隙と考え、空気の流れを層流モデルとしている。

2枚の平行な板が間隔2hだけ離れており、この間を流れる2次元の非圧縮性流体の定常流れを考える。y方向の成分vは無視でき、任意のxで速度分布は同一であるとする連続の式は満足され、

$$\frac{dP}{dx} = \mu \frac{d^2 u}{dy^2}$$

境界条件を一般的に $y = -h: u = u_1$, $y = h: u = u_2$ で与え、yについて積分すれば、

$$u = \frac{u_1 + u_2}{2} + \frac{u_2 - u_1}{2} \frac{y}{h} - \frac{h^2}{2\mu} \frac{dP}{dx} \left(1 - \frac{y^2}{h^2}\right)$$

また壁面における剪断応力は、

$$(\tau_x)_y = \mu \left(\frac{du}{dy} \right)_{y=\pm h} = \frac{\mu(u_2 - u_1)}{2h} \pm h \frac{dP}{dx}$$

平行な2枚の平板が固定されている場合には $u_1 = u_2 = 0$ で、

$$u = -\frac{h^2}{2\mu} \frac{dP}{dx} \left(1 - \frac{y^2}{h^2}\right)^2$$

これは円管内の層流に対し2次元な7/8の流れ(plane Poiseuille flow)とも言われる。

この場合の流量Qは $\frac{dP}{dx} = -\frac{\Delta P}{L}$,

$$h = \frac{G_1}{2} \text{ とおくと、 } Q = \int_0^w \int_{-G_1/2}^{G_1/2} u \, dy \, dz = \frac{w G_1^3 \Delta P}{12\mu b}$$

となり、理論式(3-6)が得られる(定数は図3-17参照)。

3-1-3 王研式平滑度とパーカープリントサーフ粗さの換算

上記で述べたように両方式では測定方法が同一であるにも関わらずプレートと試料の間隙を円管の集合体とするか、平板とするかのモデルのおき方が異なることが明らかとなった。王研式の円管モデルでは半径rが表面粗さの指標となるが、r以外に円管の長

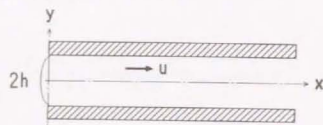


Fig. 3-16 Velocity of fluid flowing between two parallel planes.

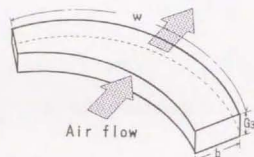


Fig. 3-17 Schematic diagram of Simplified path where air flows in Parker Print-Surf model.

さrも未知数であるため、結果からrを計算できない。従って2つの未知数を持つモデル化は意味がない。また試料が圧縮されてプレートと試料の間隙の形状が変化する場合、厚さ方向には強く圧縮されるが、面方向にはほとんど変化がないと考えられる。しかし、円管モデルでは圧縮作用を受けて円管の半径rが小さくなると思えるがrが厚さ方向小さくなったのと同じ分だけ面方向でも小さくならなければならないが、これは非現実的である。一方、パーカープリントサーフの平板モデルでは平均間隙距離がモデルの指標となるが、未知数が平均間隙距離のGだけ ($b = 51\mu\text{m}$ は装置定数) であり、圧縮時には間隙が厚さ方向にだけ小さくなるという考え方に合致する。しかも、触針式表面形状測定機などによって測定される断面曲線から求める中心線平均粗さは中心線からの平均的な距離であるので、プレートと紙の表面で挟まれた部分の平均間隙を算出するパーカープリントサーフの粗さの方がこれに対応する値である。

このような観点から両平滑度の換算は、王研式平滑度をPPSの平均間隙距離Gに換算するのがよいと考えられる。換算式は次のように導くことができる。

王研式の理論式(3-5)は、次の式(3-8)から導かれている。

$$Q = \frac{\pi(P_e - P)}{8\mu} \left(\frac{R^4}{L} \right) = \frac{\pi P}{8\mu} \left(\frac{r^4}{l} \right) \quad \dots(3-8)$$

これは低圧室から測圧室に流れる単位時間当たりの空気の流量が測圧室から外気に流れる流量が等しいとおくことによって得られる。ここでRは低圧室と測圧室をつなぐ円管の半径、Lはその長さである。またP_eをPに置き換えてある。さらに式(3-8)を変形し、 ΔP をPとおくと次の式(3-9)が得られる。

$$Q = \frac{w G^3 P}{12\mu b} \quad \dots(3-9)$$

式(3-8)の右辺は円管モデルであるのでこれを式(3-9)の平板モデルに置き換えるには式(3-8)と式(3-9)から次の式(3-10)を導く。

$$\frac{\pi(P_e - P)}{8\mu} \frac{R^4}{L} = \frac{w G^3 P}{12\mu b} \quad \dots(3-10)$$

ここで $R = 0.15\text{mm}$, $L = 5.0\text{mm}$ であり^{*)}, $w = 7.35\text{mm}$, $b = 1\text{mm}$, $(P_e - P)/P = 100/T_e$ を式(3-8)に代入すると、

$$G = 18.65 \sqrt[3]{\sqrt{T_e}} \quad \dots(3-11)$$

の換算式が得られる。従って王研式平滑度をパーカープリントサーフの粗さ単位に換算したり、触針式表面形状測定機によって得られる粗さ曲線の中心線平均粗さと比較するためには比例関係のある、王研式平滑度の3乗根の逆数を用いるべきであるという結論が得られた。ただし、これは試料測定プレート下での紙表面の形状が同じ場合に成り立つ式であり、試料を挟む圧力の差は考慮していないので同一試料を用いても両者の測定値はこの式通りにはならないはずである。

3-2 理論的換算式と測定値との対応

3-2-1 実験

叩解及びカレンダーがけの程度を変えたLBKP及びNBKPを原料とする手抄き紙、目の粗さの異なるサンドペーパーの表面を転写したLBKPを原料とする手抄き紙、カレンダーがけの程度を変えた塗工原紙を原料とし、王研式及びPPSの平滑度を測定した。また軸針式表面形状測定機を用いて各試料の断面曲線を測定し、カットオフ波長を変化させて中心線平均粗さを計算した。またRIテスターにより印刷試験を行いインキ濃度と平滑度の関係を調べた。

3-2-1-1 試料

2-1-1-1 で用いたNBKP及びLBKPを原料として、叩解度、カレンダーがけ強度を変えた手抄き紙試料を用いた。

また表面の粗い試料を調整するためにサンドペーパーの表面を転写した試料を手抄きにより抄紙した。原料として未乾燥LBKPを用い、PFIミルにより5000回叩解し、角型手抄き抄紙機を使い抄紙を行った。サンドペーパーは三共理化学製耐水性DC-C-TYPEの5種類を用いた。また最も平滑性の高い試料を調整するために手抄き抄紙用の通常の金属製乾燥用プレートも用いた。サンドペーパーを転写する方法は通常抄紙した紙のワイヤ一面を金属プレートに張り付けるが、紙と金属プレートの間にサンドペーパーの表面が紙側に向くように挟んでからプレートと張り合わせた。プレス及びリングを用いた緊張乾燥もサンドペーパーを挟んだままを行った。サンドペーパーは#400、#600、#800、#1000、#1500の5種類を使用した。番号が大きいほど目が細かく、平滑性が高い。そのほか塗工原紙(坪量96.1g/m²)にカレンダーがけ強度を変えた計6水準の平滑度を持つ試料も供試した。

3-2-2 結果と考察

図3-18に王研式平滑度とパーカープリントサーフ粗さの相関を示す。横軸の王研式平滑度は3乗根の逆数を目盛である。縦軸のPPS値はゴム製のソフトバックキングによる10kgf/cm²の圧力下での結果である。王研式と比較すると、ソフトバックキングは同じで、1.0kgf/cm²の圧力は1.0倍に相当する測定条件である。また図中の原点から引いた直線は式(3-9)の換算式を示す。樹種、処理の区別をせず全試料に関して見ると相関は低いが、カレンダーリング条件を変えた試料だけの系列ではN材、L材とも、また市販の塗工紙ではほぼ直線的な関係があることがわかる。平滑度の低い試料(サンドペーパーの表面を転写した試料、図中の太線の白抜き○)では王研式平滑度では差が大きくてもPPS値では試料間の差が小さくなっている。これは表面が非常に粗い試料では試料を挟む圧力の大きいPPSでは表面の凹凸をつぶすためであると考えられる。また試料の系列により両者の

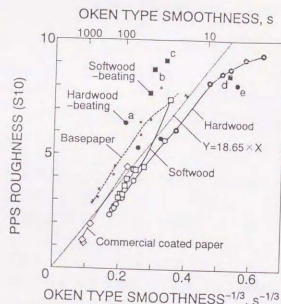


Fig. 3-18 Relationship between Oken type smoothness and PPS roughness (S10).

平滑度の関係を示す傾きはほぼ同じでもY方向のシフト量が異なる。填料の有無や叩解の程度などにより表面の圧縮性が変化するためであると想像される。特に叩解の影響は顕著で、通常の5000回(PFIミル)叩解に対し極端に叩解した試料(図のa、b、c。それぞれL材の30000回叩解、N材の10000回叩解、同15000回叩解試料)ではY軸の正方向にシフトし、逆に未叩解試料(d、e)では負方向にシフトする。叩解により繊維が堅くなり表面の圧縮性が低下したためと考えられる。このようにPPSは表面の圧縮性に敏感であるが、これはPPSでは試料に加えられる圧力が王研式の1.0倍であるためと考えられる。PPSが一般に印刷平滑度と呼ばれるのはこのためである。また換算式が正しいとすれば王研式の3乗根の逆数よりPPS値の方が大きくなる場合があることは不自然だが、バックキングのゴムの硬度の違いがあったり、圧力をかけてから測定値を得るまでの時間は王研式の方がやや長いため紙表面が圧縮され続けることなどが原因として考えられる。

4 表面平滑性と印刷適性との関係

印刷と紙の表面平滑性の関係を考える場合は紙表面の圧縮性、版刷にのるインキの量(フィルム厚さ)がインキの転移量に影響するので単に非接触、無加圧での紙の表面形状と簡単に結び付けられない。印刷圧を想定した加圧型の平滑度試験器の代表的なものが、王研式平滑度試験器やパーカープリントサーフ試験器であったが、これらによって測定される平滑度(粗さ)と印刷適性との対応をここでは考えた。

印刷試験はRIテスターを用いて印刷を行った。実際の印刷形式で行う実験装置としては最も簡単な装置の一つであり、日本では印刷に関係した基礎的な実験は必ずといってよほどこの装置が使用される。その他によく使用される装置には1GT印刷試験機^{*)}、FOGRA印刷試験機などがある。RIテスターで行う印刷方式としては平版(凸版)のべた刷りである。この印刷機を用い、アイ(シアン)インキのべた印刷を行い、インキ転移量と平滑性との関係を調べた。インキ転移量を調べる方法は色々あり、最も正確なのは印刷前後での版刷の重量を測定することであるが、RIテスターではこれがない。同位体放射性元素をトレーサーとして用いる方法^{**)}もあるが、実際的ではない。そこで最も簡便に測定できるインキ濃度をインキ転移量と考え、紙の表面平滑性との関係を考察した。

4-1 印刷適性試験

4-1-1 実験

4-1-1-1 試料

2-1-1-1 で用いたものと同じ試料を用いた。ただし、手抄き紙に関しては印刷試験は行わなかった。

4-1-1-2 RIテスターによる印刷試験

RIテスターは最も簡単な印刷装置であり、印刷の手順としてはまず金属ロールとゴムロールとの間で印刷インキを練る。このインキを練る時間はインキに含まれる揮発性溶剤が揮発する量と関係するので常に一定条件で行う必要がある。また均一にゴムロール上にインキの被膜ができるように途中で金属ロールをはずし左右を入れ換える。本実験では入れ替え前後で各1分ずつ、計2分間インキを練った。さらに1分おいて圧刷に

固定された試料に印刷される。圧胴は周囲長1mの大きさで、100rpmの回転速度では1.7m/sの印刷速度が得られる。試料は幅約2.5cmの短冊状に採取し、完全な再現性を得ることはむずかしいので比較したい試料すべてを1列に並べ、1度の印刷で相対評価を行なう。印刷圧のむらが生じないように両端には必ず同一試料から切り出した試料片を置くようにする。インキの転移量の測定はインキ濃度を測定することによって代用した。

装置は明製作所製R1-3型を用い、インキは東洋インキ製ニューブライト・アイ(タック強度「イ」)を用いた。タック強度は「イ」「ロ」「ハ」の3種類があり、「イ」ほどタック強度が強い。

4-1-1-3 インキ濃度の測定

インキ転移量は一般にはインキ着肉性という言葉で表現される。この量を測定する方法も色々あるが、インキ濃度を測定する方法もその1つである。インキ濃度は光の反射濃度として測定され、反射濃度Dは反射率Rの逆数の対数である。すなわち、

$$D = 1.0 \log (1/R) \quad \dots(3-12)$$

と表される⁸⁾。装置の光源は測定面に対して45°の方向から光を照射し、紙面の法線方向への反射光を受ける。また数種類のフィルタを装着できるようになっており、インキの色によって選択する。本実験ではアインキを使用したのでアイのフィルタを使用した。反射光量は濃度値に変換されて直読できるようになっている。測定面積は直径3mm、測定可能な濃度範囲は0~3.0である。このインキ濃度がインキ転移量と完全に比例していると考えられるのは実際には問題があり、インキ濃度は反射率と式(3-12)の関係があるのでインキ濃度は紙面上のインキの厚みには比例した量となる。しかし、パラメータとしてインキがのった場所とのらない場所の比率、すなわちインキ転移面積率を考えると直線関係が成り立たないが、インキの転移した場所でもインキの厚みにばらつきがあるのでインキの転移しなかった場所も含めて紙面上のインキの平均的厚みを測定していると考えてよい。また試料面の白色度が異なると比較できなくなるが、本実験で用いたカレンダーがけ条件だけが異なる同一試料では問題ない。測定に使用した装置はMacbeth社製 RD981である。

4-1-2 結果と考察

4-1-2-1 インキ濃度と王研式平滑度との関係

ある紙の表面の平滑度は十分に印刷に適した平滑度であるかどうかという問題を考えてとき、使用するインキの量や紙の表面エネルギー、すなわちインキとの親和性の問題もあり、一概には判定できない。これらのパラメータを考慮した結果が次のインキ転移方程式である⁸⁾、⁹⁾。

$$y = F(x) [b \cdot \phi(x) + f \cdot \{x - b \phi(x)\}] \quad \dots(3-13)$$

x: 印刷前の紙面の単位面積当たりのインキ量(g/m²)

y: 印刷物の単位面積当たりのインキ量(g/m²) f: 定数

F(x): インキと紙が接触する部分の面積率 b・φ(x): 固定化するインキ量(g/m²)

b: 紙表面のくぼみや空隙に圧し込められ固定化するインキの最大量(g/m²)

この式から考えると版胴にのっているインキ量あるいはインキの被膜厚さを変化させたときのインキ転移量を測定して初めてその紙の真の印刷平滑度が求められることになる。しかしこの一連の実験は大変であるのでこの印刷平滑度とよく対応する平滑度測定装置で平滑度を測定し、印刷適性を判断するわけである。今回仮試した試料はカレンダーがけ条件以外はまったく同じであるのでインキとの親和性は同じとみなすことができる。またインキ量は一回の印刷ではまったく同一である。王研式の平滑度とインキ濃度との関係を求めた。図3-19にインキ量が0.1ml及び0.2mlで、圧胴の回転速度100rpmの場合のインキ濃度と王研式平滑度の関係を求めた。紙の表面に存在するくぼみの深さが印刷平滑度と直線関係にあると考えられるので王研式平滑度は3乗根で目盛っている。試料はP0からP4までの4種類である。図からわかるように非常に良好な直線関係が得られた。またインキ量が多い場合は当然インキ濃度は高くなるが王研式平滑度との関係は同じ傾向であった。試料による相違は未塗工の原紙P0だけは王研式平滑度では同じ値でもインキ濃度は塗工紙と比較してかなり低い値を示した。これは白色度のわずかな違いはあるものの、紙表面のインキの親和性の違いが大きき要因であると考えられる。また塗工紙P1~P4間でもややばらつきがあるが、これは表面のインキとの親和性よりもインキの採取量の誤差が大きいためと考えられる。特に少ない量を取り出す場合には誤差が大きくなり、0.1mlのインキを測り採る場合は±10%以上の誤差を含むと考えられる。

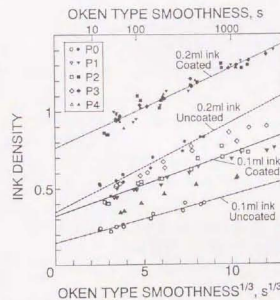


Fig. 19 Relationship between Oken type smoothness and ink density for coated (P1~4) and uncoated (P0) papers. Closed symbols represent 0.2 ml ink used; open 0.1 ml.

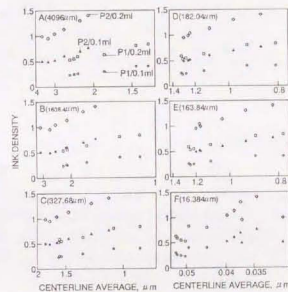


Fig. 20 Relationship between ink density and centerline average.

4-1-2-2 インキ濃度と表面形状との関係

試料P0、P1の触針式表面形状測定機によって測定した中心線平均粗さに対して2-2-2-1で示した。それぞれのカットオフ波長での中心線平均粗さの逆数とインキ濃度の関係を示したのが図3-20である。それぞれカットオフ波長4096 μm (A)、1638.4 μm (B)、327.68 μm (C)、182.04 μm (D)、163.84 μm (E)、16.384 μm

(F)のときを示す。インキ量が同じ場合であっても、同じ中心線平均粗さを持つP0、P1試料間でインキ濃度には大きな差がある。これは両試料間で表面エネルギー、すなわちインキとの親和性が異なるためであることは1で考察した。また同一の試料、インキ量で見るとカットオフしないときは両者にまったく相関はなかったが、4096 μm のカットオフ値ではかなり相関が高く、16.384 μm 以外ではどれもかなり高い相関を示した。これはカレンダーがけによる平滑化効果はどの波長領域の平滑性も同様に向上させるためであると考えられる。したがってインキ濃度、すなわち印刷平滑度を特徴づけるような波長領域をはっきりと示すことはできなかった。

5 まとめ

以上の実験から得られた結果を要約すると次のようになる。

1. 触針式表面形状測定機などにより計測される断面曲線を王研式平滑度との関係を明らかにするためのスペクトル解析法を提案した。各波長領域での振幅と王研式平滑度との相関を見る方法、カットオフ波長を変えて中心線平均粗さを計算し相関を見る方法を考案した。
2. スペクトル解析により王研式平滑度の示す波長領域は約250 μm であることがわかった。
3. パーカープリントサーフ粗さは中心線平均粗さの2.13倍に相当することが理論的计算から得られ、これに相当する波長領域は約160 μm であることがわかった。またこの領域では実験での相関も高かった。
4. パーカープリントサーフ粗さは王研式平滑度の3乗根の逆数の約18.7倍であると言いう理論計算を行なった。実験値では紙の圧縮性による差があった。
5. 印刷試験によるインキ濃度は紙の平滑性との相関が非常に高かったが、どの波長領域に支配されているか特定することはできなかった。

参考文献

- 1) 知野倅二, 紙 \times 技協誌 15(6), 368-376(1961)
- 2) JIS P8119-1976 "Testing Method for Smoothness of Paper and Paperboard by Bekk Tester"
- 3) Tappi test method T4790m-81 Smoothness of paper (Bekk method)
- 4) Bendtsen, C., Pulp & Paper Mag. Can. 39[1], 20-26, 43, [2], 232(1940)
- 5) Lashof, T. W., and Mandel, J., Tappi 43(5), 385-399(1960)
- 6) Parker, J. R., Tappi, 64(12), 56-58(1981)
- 7) Bristow, J. A. and Ekman, H., Tappi J., 64(10), 115-118(1981)
- 8) Japan Tappi紙 \times パルプ試験法No. 5_{m-74} A. スムースター (真空式) による方法
- 9) Gunning, J. R., Tappi J., 55(12), 1678-1683(1972)
- 10) Bradway, K. E., Tappi 63(11), 95-98(1980)
- 11) Chapman, S. M., Tappi 38(2), 90-95(1955)
- 12) Blokhis, G. and Kaliff, P. J., Tappi 59(8), 107-110(1976)
- 13) 片桐啓三, 久保田稔, 柏口正雄, 紙 \times 技協誌 15(6), 394-398, 409(1961)

- 14) 平面度検査器MFA-1カタログ, 溝尻光学工業所, 東京(1988)
- 15) Trice, W. H., Friend, W. H., and Trader, C. D., Tappi J., 56(12), 151-155 (1973)
- 16) Bristow, J. A. and Ekman, H., Tappi J., 64(10), 115-118(1981)
- 17) 内藤勉, 紙 \times パルプ技術タイムズ(4), 1-4(1991)
- 18) 非接触微細形状測定器ET-30カタログ, 小坂研究所, 東京(1991)
- 19) 菊川真, 城野政弘, 安井一雄, 安達正晴, 稲田裕, 材料, 23-252, 708-715(1974)
- 20) 小林克宏, 吉田徳三, 内藤勉, 繊維学会予稿集 1991(S), S-136(1991)
- 21) 走査トンネル顕微鏡V-3000カタログ, 日立, 東京
- 22) 走査トンネル顕微鏡OSTMカタログ, オリンパス光学工業, 東京(1992)
- 23) 走査型プローブ顕微鏡TMX-2000形SPMカタログ, 日製産業, 東京
- 24) Roehr, W. W., Tappi 38(11), 660-664(1955)
- 25) 佐藤和義, 紙 \times 技協誌 35(7), 565-570(1981)
- 26) 村上浩二, 今村力造, 山本辰男, 紙 \times 技協誌 27(2), 55-64(1973)
- 27) 半田美次, 土田幸造, 門屋卓, 紙 \times 技協誌 20(9), 479-484, 470(1966)
- 28) 桂徹, 紙 \times 技協誌 39(9), 870-876(1985)
- 29) Lipshitz, H., and Derman, G., 1990 Coating Conference Proceedings, 219-226 (1990)
- 30) Wiest, H., Paper Technology and Industry 27(4.5), 114-115(1986)
- 31) Catalog of "Optima M-600", Mondo, England
- 32) 太田節三, 印刷用紙, 印刷学会出版部, 東京, 107(1970)
- 33) 小川進, 鍛冶裕夫, 桂徹, 多田和博, 羽石秀昭, 三宅洋一, 第59回紙 \times パルプ研究発表会要旨集, 2-5(1992)
- 34) 浜田忠平, 博士論文, 東京大学(1980)
- 35) 原啓志, 吉村隆重, 紙 \times 技協誌 45(10), 1079-1094(1991)
- 36) "医学・生物学電子顕微鏡観察法", 電子顕微鏡学会関東支部編, 丸善(1986)
- 37) 大堀真敬, 木村好次, 佐藤善芳, 日本潤滑学会, トライボロジー会議予稿集, 福岡, 297-300(1991)
- 38) 大堀真敬, 木村好次, 佐藤善芳, 日本機械学会論文集 52(11), 2987-2981
- 39) 粉川良平, 佐藤善芳, 生産研究 40(10), 524-527(1988)
- 40) 大堀真敬(東京大学生産研究所), 私言
- 41) Suganuma, T., J. Electron Microsc., 34(4), 328-337(1985)
- 42) JIS B0610-1976「表面うねり」
- 43) JIS B0601-1982「表面粗さの定義と表示」
- 44) Schey, J., "Surface roughness", Encyclopedia of Materials Science and Engineering Volume 6, Pergamon Press, Oxford, 4806-4808(1986)
- 45) Norman, B., and Wahren D., Svensk Papperstidning 75(11), 807-818(1972)
- 46) Norman, B., Tappi 59(4), 102-106(1976)
- 47) Norman, B., Tappi J. 68(7), 104-105(1985)
- 48) 西川一哉, 押野博, 青木英明, 齊藤充利, 福地良輔, 紙 \times 技協誌 40(5), 461-468 (1986)

- ⁸⁸⁾ Kent, H. J., Climpson, N. A., Coggon, L., Hopper, J. J., and Gane, P. A. C., Tappi 69(5), 78-83(1986)
- ⁸⁹⁾ Gane, P. A. C., Paper Technology 30(4), 34-41(1989)
- ⁹⁰⁾ Gane, P. A. C., Hooper, J. J., and Baumeister, M., Tappi J. 74(9), 193-201(1991)
- ⁹¹⁾ 山本健太郎, 海田喜八, 岩崎岑子, 紙々技協誌 20(2), 81-88(1966)
- ⁹²⁾ 山本健太郎, 海田喜八, 岩崎岑子, 紙々技協誌 20(2), 17-24(1966)
- ⁹³⁾ Parker, J. R., Tappi J. 54(6), 943-949(1971)
- ⁹⁴⁾ 生井武文, 井上雅弘共著, 機械工学基礎講座:粘性流体の力学, 理工学社(1978)
- ⁹⁵⁾ Japan Tappi試験法No. 5_{m-14}, B. 王研式平滑度、透気度試験器(加圧式)による方法
- ⁹⁶⁾ Voss, H., and Garber, E., Tappi 58(9), 99-103(1975)
- ⁹⁷⁾ Buchdahl, R., and Pohlglass, Paper Trade J. 121, 3(1945)
- ⁹⁸⁾ 伊藤良彦, 紙々技協誌 39(1), 82-91(1985)
- ⁹⁹⁾ 市川家康, わかりやすい紙・インキ・印刷の科学, 印刷局朝陽会, 東京, 153-194(1981)
- ¹⁰⁰⁾ Yamazaki, H., Paper physics conference proceedings Book 2, 685-693(1991)

第4章 塗工層/原紙界面のモルフォロジー

1 緒言

塗工紙の印刷品質として特に最近問題となっているものに印刷のモットリング(ぶち、むら、むらつき、モットル)現象がある。これは印刷インキ濃度に分布ができ視覚的にむらを感じる現象である(写真4-1参照)。これは塗工紙に限ったことではなく未塗工紙の場合も表面が平滑でない場合に過剰なカレンダーがけを行うと紙表面に密度の高い部分と低い部分ができ、これがインキの吸収ムラとなってモットリングが発生する¹⁾。モットリングのようなインキの吸収ムラは塗工層の微視的な構造によって決定されると考えられる。

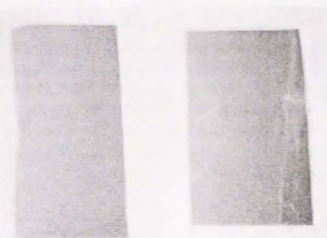


Photo 4-1 Motting of commercial prints. Left shows bad print quality, right shows good one.

塗工層の微視的な構造と印刷に関する性質との関係はどうなっているのだろうか。Lepoutre²⁾が塗工層の構造とその基本的性質の関係について論じた優れた総説をまとめている。彼の総説を中心に基本的な関係について以下に述べる。

塗工層構造を明らかにしようとする研究は1950年代にさかのぼる。そのころの研究対象はもっぱら“接着剤の必要量”であった。その頃までは顔料の比表面積が接着剤必要量の支配的要因であると考えられていたため、粒径の小さい顔料の系でも大きい顔料と同じ量の接着剤で同程度のビック強度(印刷時にインキのタックに負けて塗工層の一部がはがれる現象が見られるが、これに対する抵抗性の強さ)が得られる事実に興味が持たれていた。

Cobb³⁾⁴⁾は顔料の容積濃度(PVC=Pigment Volume Concentration)という概念をペイントの分野から導入し、顔料がどのように塗工層の基本的な骨格構造を形成するかを明らかにしようとした。この概念を用いてまず顔料粒子間空隙の全てを最小量のバインダーで埋めた場合の顔料の容積濃度(CPVC=Critical PVC)を計算した。ビック強度はこのCPVC値と直線関係にあり、空隙容積が接着剤の必要量を定めることを見いだした。つまりバインダーは顔料粒子の配列構造には影響せず、単に空隙を埋めて接点を補強する機能だけを持つと考えられた。後にWillels⁵⁾はCPVC値0.45のクレール-二酸化チタンの顔料混合物と、CPVC値0.68の二酸化チタンのみの系について同体積の接着剤を加えたところ、前者の方がはるかに強いビック強度を示した。Cobbの理論では後者の方が強くならなくては行けない。これはCPVC以外にも接着剤必要量とビック強度に関与する因子が存在することを示唆している。

クレールの充填はどのような過程で起こるのかについてHagemeyer⁶⁾⁷⁾はクレースラリ-の沈降物の空隙容積は粒子の形状によって変化し、希釈や他の顔料との混合によつて

じでも化学組成の違うものでは充填容積は和にならず、一定の混合率で最小になる事実により確かめた。Hemstock¹¹⁾はクレールに分散剤を加えた場合、ある添加量で粘度、沈降容積、乾燥フィルムの空隙容積が、最小になることを示した。

クレールの充填過程の中でもクレールのような平板状粒子の配向は特に注目される現象であるが、クレールが配向するためには塗工カラー塗布時の剪断力と脱水時に作用する表面張力によって起こると予測されるが、水に分散しているときの配向状態がある程度残っていることも重要であるとLepoutre自身は述べている。Hemstockはこれを高剪断力下と低剪断力下での粘度（この差は粒子間の滑りやすさ、すなわち分散状態での配向を示す。）と乾燥フィルムの空隙量（乾燥塗工層での配向を示す。）との間と相関があることによって推測している。水に分散しているときの配向は後にSheehan¹²⁾がクライオSEMを用いて可視化に成功し、Lepoutreの推測を証明している。またHardy¹³⁾も同様な観察を行っている。

クレールにバインダーが加わった場合の充填過程はどうなるかをBurkeとGraftonが調べた。水溶性バインダーについてある添加量までは空隙容積が増加し、それ以後減少することを水銀圧入法によって測定した。これはバインダーが顔料粒子間を単に埋めて行くだけでなく、クレールに吸着した粒子が粒子間距離を広げて充填させ、残りのバインダーが粒子間の空隙を埋めていくと推測した。ラテックスのような粒子状バインダーの場合も同様であるが、粒子の固さによって生成する空隙量に差があることをGarley¹⁴⁾が示した。

次に塗工層を形成する上でよく用いられる不動化点という概念について触れることにする。不動化点とは一定レベルより固形分が上昇し、ある時点で顔料やラテックス粒子等が相互に位置を変えなくなる状態をさす。一般に不動化点に達したときの固形分濃度と比較されるが、不動化は塗工カラーの組成にも関係する概念であるので固形分濃度の比較だけでは不十分であると考えられる。塗工層の不均一構造形成を防ぐためには塗工カラーがこの不動化点に早く達することが重要とされる。

この不動化点という概念と乾燥過程にある塗工層の構造との理論的關係はLepoutre¹⁵⁾とWatanabe¹⁶⁾が与えている。彼らはクレール-ラテックス系の塗工カラーが乾燥中に表面の光沢及び空隙率が変化する過程を追ったところ、FCC(First Critical Concentration)、SCC(Second CC)と呼ぶ大きな変化が起こる時点が存在し、それによって乾燥過程を3つの段階に区別できることがわかった。第1段階ではクレール、ラテックス粒子が自由に動く状態で、マイグレーションの発生が可能である。FCC(不動化点と考えられる)で3次元ネットワークが形成されるが、まだ局所的な変形は可能な状態にある。FCC後の第2段階では塗工層の収縮が始まり、ラテックスも融着し始める。SCCはこの融着と流動が完了する時点を示し、それ以後完全に乾燥するまでの第3段階は形成されたボアから水が消失していく段階であると述べている。

不動化点の測定法¹⁷⁾に関しては上記の光学的な測定法の他、粘度変化など多数試みられており、Herbert¹⁸⁾やEklund¹⁹⁾の総説に詳しく取り上げられている。

最後に塗工層形成後のカレンダーがけ工程ではどのような構造変化が塗工層に生じるのであろうか。クレールのような平板状顔料粒子の場合は表面で配向が起きることが予測されるが、内部で起きていないというデータはLepoutreは引用している。また炭酸カルシウムのように平板状ではない顔料を用いた場合は多孔性の塗工層ができ、カレンダー

がけ作用により、空隙量の減少が見られることも引用している。

モットリングは塗工層のどのような構造が原因となって起こるのかを次に述べる。モットリングの原因は紙だけでなく、印刷工程に起因する場合もあり、プランケットのインキや湿し水の不均一な定着が原因となることもある。また、Falter¹⁷⁾はモットリングを3つの形態に分類し、インキの凝集による場合(Pigment mottle)、紙の不均一性が原因で不規則なインキの堆積による場合(Displacement mottle)、インキが紙表面を濡らさない箇所がある場合(Nonwetting mottle)を上げている。ここではこのうち紙の不均一性、及び紙表面の不均一な濡れについて考えることにする。

モットリングの原因となる紙の構造因子としてバインダーマイグレーションがその1つであることが従来から指摘されている。バインダーマイグレーションとは、塗工カラーが原紙上に塗布された後に乾燥される過程で、デンプン、ラテックス等のバインダーが塗工紙表面に移動する現象である。しかし、表面のラテックス濃度の高い試料が必ずしもモットリングが発生しやすいとは限らないというArai¹⁸⁾の報告もあるように、バインダーマイグレーションの何がモットリングを引き起こすかはかなり混迷していた。最近では表面のバインダー濃度がマイグレーションにより高くなることが原因ではなく、バインダー濃度の不均一性がモットリングを引き起こす原因であることがたかさんの研究者によって明らかにされている。

またモットリングの原因として塗工層の面内不均一性を指摘する研究者も多く、Engström¹⁹⁾はバインダー分布と塗工量分布の間には相関があることを認めており、それは原紙や塗工カラーの種類によって微妙に異なるとしている。Saito²⁰⁾はクロードインキ試験を行いインキ濃度は表面のラテックス濃度とは相関はなく塗工量との相関が高いことを示している。河野²¹⁾は、 β 線を用いた塗工紙（塗工量そのものではない）の坪量変動とインキの受理性の変動パターンが一致することを見だし、塗工量とマイグレーションの相関のほか、印圧の掛かり方を原因として予測している。

塗工量と類似した因子として塗工層の厚さの不均一性なども指摘されている。Kent²²⁾はWalsh関数を用いて塗工層の表面粗さと厚さの不均一性を調べた。モットリング部分、つまりインキの吸収が少ないところでは塗工層厚さが厚かった。これは厚い部分では乾燥に時間がかかってマイグレーションが発生し、表面をシールすることによりインキの吸収が少なくなるからではないかと推測している。

我々は塗工層と原紙の間の界面の形状に注目し、この形状もモットリングと関係があるのではないかと考えた。原紙と塗工層の界面の粗さに比較すれば塗工層の表面は完全に平滑面であると言ってもよいほど非常に平滑であると考えられるので界面の粗さが塗工層の厚さや塗工量の分布にはほぼ比例する量とも考えられる。

界面の粗さを決定する要因は塗工前の原紙の粗さと同じであると単純に考えるのは誤りで、水系塗工カラーが接触し、液体層が原紙に吸収される過程で、原紙では様々な変化が起きることがわかっている。Skowronski²³⁾とLepoutre²⁴⁾は水がどのように原紙に影響を与えるかを調べた。水だけが紙に吸着した場合は力学的強度はほとんど変化せずに、表面粗さ、厚さを増加させ、透気（抵抗）度と光沢を減少させた。これを繊維間結合の切断、膨潤、乾燥時に蓄えられた応力の緩和作用の結果起こるものであると考

え、塗工過程ではブレードの前でこの作用が働くと同紙の粗さが増加し、塗工量が増加する。ブレードの後に働くと同紙の粗さが増加するという結果を得た。

界面の形状は視点を変えれば原紙に対する塗工層の被覆状態を示すとも考えられる。この繊維の被覆の問題もまたモットリングとの関連で重要視されている。Gane²⁷⁾ は一種の周波数解析であるWalsh関数²⁸⁾を用いた解析を行い、塗工層の原紙の被覆状態と塗工紙の表面粗さを示す指数の積がモットリングの視覚的な評価と相関が高いことを見いだした。そしてこの2つの要因がモットリングの原因になることを明らかにした。バインダーマイグレーションの不均一性は塗工量の不均一性が原因になって生じるのであって塗工層の表面粗さや被覆状態と無関係にモットリングの原因になることはないと推測している。

Salminen²⁹⁾ は繊維の被覆は、乾燥コート層の嵩、カラーの浸透、原紙の膨張(expansion)の3つの要素から成り立つと述べている。SEM写真からは被覆状態を決定するのはカラーの浸透状態よりも乾燥したコート層の嵩であるが、塗工層表面の平滑性を決めるのは原紙の膨張であるという結論を得た。塗工カラーの固形分は原紙の膨張量に影響しているとした。また原紙の膨張の程度はやはりGaneと同じようにWalsh変換解析により評価している。原紙の試料の種類が塗工層の構造と表面平滑性に与える影響を検討した研究もあり、Gane³⁰⁾ はTMPはSGW(Stone groundwood)に比べると原紙は平滑化するが膨潤作用により塗工時に粗面化しやすい。これは不均一な塗工量分布をまねくとしている。

表面の平滑性とモットリングの関係にもLepoutre³¹⁾ は言及しており、塗工層の吸収性だけがインキの転移量を決めるのではないと述べている。特に炭酸カルシウムを顔料として用いた塗工層ではインキ転移量は表面の粗さで決まる。塗工層の吸収性が増えるとインキ濃度が減少するのはインキ顔料自体が吸収されてしまうためであると推測している。従って塗工層表面の吸収性の変化が最終用途である印刷のモットリングと等価であると考えるのは誤りであるとした。

微塗工紙に見られるオレンジピールと呼ばれる表面の光沢ムラはカレンダーの圧力のかかり方が不均一となって起こり、これもモットリングの発生要因にもなることが予測される。これについてはMacGregor³²⁾は2値化画像の特徴の相関を見るという手法によりその光沢ムラはカレンダーがけ前の透過構造と相関があることを明らかにした。

インキの受理性と塗工層構造の直接的な関係はWhalen-Shaw³³⁾ によって論じられている。UV法、EDXA法、ESCA法などによって調べたところ、インキ濃度の高いところは表面のラテックス濃度が高く、平均塗工厚さが厚く、原紙界面の平均粗さが大きかった。また表面の炭酸カルシウム濃度の差も原因と考えている。

次にモットリングに影響する塗工層の不均一構造はどのようにして生成するのかを述べる。もっとも研究例の多いバインダーマイグレーションについては以下のような知見が多くの研究者によって得られている。

デンプンの塗工紙表面へのマイグレーション及びその現象が問題を引き起こすことは1930年以前にも経験的に知られていた。またそれが水の移動とともに起こることも1940～50年頃にはわかっていった。

最初にラテックスのマイグレーションを測定したのはHeiser³⁴⁾ であった。彼は塗工紙表面を深さ方向に層状に研磨する装置を用い、硫酸、硝酸を用いた試料調製を行った。削り取った各層のSBラテックス量を重量法により測定し、表面にラテックスが集中することを証明した。

乾燥過程はバインダーマイグレーションにもっとも大きく影響する因子である。乾燥工程の制御によりどのような品質の塗工紙ができるかをパイロットコーターを用いて評価した研究例が多い。Voss³⁵⁾ ははじめに強く乾燥しその後ゆっくりと乾燥した場合に品質のよい塗工紙ができるとした。Aschan³⁷⁾ は乾燥に影響されやすい固形分範囲(CSR=Critical Solids Range)があり、乾燥機の高強度部分がこの範囲に入るとモットリングが発生することを示した。またHagen³⁸⁾ もラテックスがマイグレートするのは塗布された表面での水の蒸発速度とラテックスの拡散速度のバランスで決まるため、乾燥工程中のゲル化点(不動化点)に位置する乾燥機ではゆっくりした速度で乾燥させなければならぬと述べている。Norrdahl³⁹⁾ は乾燥プロファイルを変えながら、彼の用いたカラー配合では乾燥条件に敏感な臨界固形分濃度は73～81%であるという測定を行った。

塗工カラーからカラー中の液層が原紙へと浸透する速度はカラー自体の性質や原紙の液体吸収性とも関係するが、一般にカラーの濾水性という言葉で表現される。これと反対の意味で濾水の悪さを表現する言葉として保水性と呼ぶ言い方もある。ラテックス粒子等のバインダーは水の移動とともに動くためカラーが原紙に浸透するときには顔料粒子は濾過作用を受け、バインダー等を含む液層がおもに原紙に吸収される。したがって原紙方向にもバインダーマイグレーションが起き、ブロック強度の低下をまねくことになる。また濾水性は濾水速度が大きければ不動化点に速く達するというという指標にもなるため、この観点からも塗工カラーの濾水速度が研究されている。

1970年頃までは塗工カラー中の液体が原紙側に脱水されるとき移動速度を測定することに重点がおかれ、Beazley⁴²⁾ とWindle⁴³⁾ は染色液を紙の表面から浸透させ裏面から光の反射率を調べる光学的手法と、浸透中の電導率変化を調べる電気法によって浸透速度を測定し、又両者の比較を行った。また塗工カラーに界面活性剤を添加するとカラーからの脱水速度が上がることをLepoutre⁴⁴⁾ が報告している。

最近ではEngström⁴⁵⁾ は塗工カラーの濾水速度と塗工層構造との関係に発展させたため、パイロットコーターを用いて実験を行った。塗工工程のある点で原紙上に乗った塗工カラーを掻き取ってその固形分を測定することにより濾水量を調べた。濾水量が少ないほど塗工層は多孔性となった。これはマシン速度が増えるほど塗工カラー層内の原紙側に厚いflow barrier層ができるからではないかと推測した。同様に坂野⁴⁶⁾ もパイロットコーターでの掻き取り法により原紙上の塗工カラーの固形分濃度の変化から脱水速度を計算し、動的保水性という概念を考え、原紙のフェルトサイド、ワイヤーサイドへの脱水速度、アンダー塗工層がある場合の脱水速度を計算した。この実験から原紙への初期の脱水量と塗工層形成との関連の重要性を考察した。

原紙への脱水速度という観点からマイグレーションを研究した例も多い。Lepoutre⁴⁷⁾ はミロリアフィルターとポリエステルフィルムを原紙のモデルとして用い、原紙の吸収速度と塗工層構造との関係を検討した。その結果原紙への脱水速度と微小なクレール粒子やラテックス粒子が原紙に移動し、塗工層は組成や構造の勾配が厚さ方向にでき

るとした。また十分な塗工量がある場合、カラーの固形分が高い場合、保水剤を加えた場合はその影響が小さくなるという結論を得た。

Eklund⁸⁸⁾ は原紙の種類によってマイグレーションがどう変化するかを検討した結果、吸収性の低い上質紙では乾燥条件に大きく影響され、吸収性の高い中質紙では乾燥条件に左右されにくいことを示した。これはカラーの塗布後乾燥工程に入るまでの時間にカラーの液層が原紙へ毛管吸収され、その量が多いと塗工紙表面へのバインダーマイグレーション量が少なくなることを意味する。

Fujiwara⁸⁹⁾ はカラー固形分が高いときは、固形分濃度と塗工速度が高いほど原紙への水の浸透が増加することを見だし、この場合ブレード直後の水の浸透は少なく、その後の原紙の圧縮、回復が吸収機構であるという新しい推測を行っている。

塗工カラーの組成について、Engström⁹⁰⁾ はバインダーの種類によるマイグレーション挙動の違いを研究した。デンプン系のカラーではデンプンが表面にマイグレーションしやすく、表面からの水の蒸発速度がマイグレーションの程度を決める。一方、CMC/SBラテックス系のカラーでは原紙への脱水速度がモットリングを発生させる要因となっているという結果を得た。

また塗工カラーには各種添加剤が加えられる。例えば顔料の分散剤、濾水性を抑える保水剤、粘度調整剤、消泡剤などである。このような添加剤の種類が多さが塗工層形成機構の解明を困難にしているが、これらに添加物が顔料ラテックスに対しどのように作用するかが重要であり、マイグレーションを抑える働きを持たせる可能性が十分にある。Stenius⁹¹⁾ はイオン性、非イオン性界面活性剤のクレーへの吸着挙動を調べた。Malik⁹²⁾ は水溶性ポリマーの保水性とマイグレーション傾向について調べた。水溶性高分子の役割は低剪断力下での粘度と保水度を上昇させることによりバインダーマイグレーションを抑えることであり、これを分子鎖の広がりと電気粘性効果で説明した。ポリマーの添加は水の脱水速度とマイグレーションに影響を与えることを実験的に見だし、とくにポリアクリル酸は保水作用が強く、アルギン酸、CMCはマイグレーション制御に向いていることを示した。

バインダーマイグレーションとカラーの粘度との関係について塗工カラー全体の粘度は問題ではなく、液層の粘度がマイグレーションに関係するとBushouse⁹³⁾ は述べている。しかし液層の粘度を上げる場合でもグリセリンのような低分子物質ではマイグレーション抑制効果はなく、高分子物質で効果が見られた。特に正荷電を持つアルギン酸は、CMC、PVAに比べ効果が高かった。

マイグレーション機構をシミュレーション計算により理論的に解明しようとする努力も最近始まっている。Nowicki⁹⁴⁾ は毛管力による液体の流れ、バインダーの拡散と固定、メニスカスの蒸発、水蒸気の拡散という変数を与え、水溶性バインダーを想定した計算ではバインダーの拡散が遅いときは表面のバインダー量が高くなるという結果が得られた。初期乾燥が速いと塗工層の内部にバインダーが集中するという結果は実際の経験則とは一致していない。

また塗工量の分布が不均一になる原因としてエレクトログラフ法を用いてTomimasu⁹⁵⁾ が研究を行っている。ミクロなレベルでは原紙の表面粗さが塗工量分布を支配し、マクロなレベルでは坪量分布が塗工紙表面の粗さや塗工量分布を支配していることを見

いだした。

塗工層構造の不均一化の原因がわかってくればそれに対する対策も自ずと明らかとなる。一般的な塗工層の均一化対策として塗工カラー成分の配合設計の技術(Mixture design technique)を適用⁹⁷⁾することも実践的には可能であるが、不動化点をいかに早めるか、材料を特性化するためにどのように設計するか、原紙をどのように設計するかなどを焦点に絞った研究が行われている。

不動化点と塗工層形成の関係についてBaumeister⁹⁸⁾ は凝集(不動化)固形分濃度が表面の被覆とグラビア印刷品質に影響することを示し、その濃度はバインダー粒子の表面荷電密度を減らしたり、顔料粒子への吸着親和力を上げることにより制御できるとした。

バインダーマイグレーションを抑える試みとして不動化点を早めるためにカラーの固形分を最初から上げておくことは有効な手段の1つである⁹⁹⁾。Gilder⁹¹⁾ は特別に設計したラテックスを用いて固形分を上げることによって原紙の繊維の被覆性がよくなり、先沢を上昇させることに成功した。高濃度ラテックスの設計については粒子径の異なる2種のラテックスを混合することによりラテックスの濃度を9~11重量%高めることができることを報告している⁹²⁾。

ラテックスの性質はバインダーマイグレーションと関係が深く、また設計次第でマイグレーションを抑えられることがわかっている。Purfeerst⁹³⁾ はSBラテックスのS/B比を変え、かつ分子量の調節によりゲル量(有機溶剤不溶分)を同じにしたときラテックスを用い、モットリングを調べたところ、S/B比の高いものはモットリングがひどかった。またラテックスにカチオン性基を導入するとマイグレーション抑制効果があることが知られており⁹⁴⁾、アミノ基とカルボキシル基を含有させた両性ラテックスがモットリングを軽減できる可能性が示唆されている⁹⁵⁾。Bakule⁹⁶⁾ は両性ラテックスとクレーとの反応性を調べ、嵩高な塗工層を作ることが報告している。また李⁹⁷⁾ はオスミウム酸固定によってラテックスの融着を防ぎ、両性ラテックスはpH6.3付近でクレーに吸着することを走査型電子顕微鏡の観察により確かめた。

カチオン性基の存在はラテックスだけではなく天然のプロテインバインダーにも含まれ、その効果が知られている。Whalen-Shaw⁹⁸⁾ はプロテインバインダーと顔料との相互作用について研究し、正荷電量の多いプロテインの方がクレーに吸着しやすく、保水性向上及び不動化固形分濃度の低下が見られた。さらにその結果繊維の被覆性が向上し、空隙の多い塗工層が得られたことを報告している。

またカチオン性基はバインダーにある必然性はなく、顔料分散剤にカチオン性分散剤を用いて嵩高な塗工層が得られることがRaven⁹⁹⁾ によって示されている。そのほか本来デンプンに耐水性を与えるためのポリアミドポリ尿素樹脂の持つ微カチオン性のために不動化点の低下、マイグレーション抑制効果が得られることが報告されている⁷²⁾。

乾燥法によってバインダーマイグレーションを抑えることも試みられている。Stephansen⁷³⁾ はブレードの直後に高エネルギー、高周波外線ヒーターを設置した場合、バインダーマイグレーションの顕著な防止効果が得られると報告している。ただし、含水率が2%まで過乾燥すると印刷品質がきわめて悪くなるという。これに対しHaben⁷⁶⁾

は赤外線乾燥と熱風乾燥を比較した結果塗工紙の品質には差がなく、マイグレーションを制御するには乾燥の速度が問題であり、エネルギー源は関係がないと述べている。現在では赤外線乾燥方式そのものはマイグレーションを抑える効果はないというのが通説で、ブレード直後に乾燥効果を高める目的で赤外線乾燥機を置く配置が一般的になっている。

原紙の液体吸収性を均一化しようとする試みは、填料の内添、ラテックス、デンブンプ等のブリコートをこなうことによる効果を検討する例が多い。また液体吸収性の不均一分布を測定しようとする試みは片岡ら¹³⁾によって行われている。

最後に塗工層構造を測定する手法について紹介する。

Hellawell¹⁷⁾はアクリル樹脂包埋による試料調製及び走査型電子顕微鏡による断面の観察を行った。Quackenbush¹⁸⁾はエポキシ樹脂包埋を行ってマイクロームで塗工紙の切片を作り、偏光顕微鏡で観察を行った。この手法で原紙の地合の悪い部分がピンホールなどの傷を作っていることを観察した。

Krishnagopalan¹⁹⁾はオスミウム染色及びEDXA(EFMA=XMA)を用いてラテックスのマイグレーションを初めて定量すること成功し、この手法は画像化も容易なことから現在も多く研究に用いられている。またEDXAはプリスターと塗工層構造との関係の解明にも用いられており、Matsubayashi²⁰⁾は塗工層と原紙の界面付近に炭酸カルシウムがほとんどないという観察結果から厚さ方向の不均一分布がプリスターの発生に関与していると推測している。

凍結状態の試料も観察可能なクライオSEM(Cryo-SEM)もこの分野に応用され始めた。Sheehanが水に分散した状態でもクレールは既に配向していることを明らかにし、また各種ラテックスとクレール粒子との吸着状態を観察した。

ラテックスの表面濃度を測定する手法としてIR分光法などの他、UV分光法を用いる方法が藤原によって開発されている。これは4-1で詳述する。そのほかESCAを用いる方法^{21) 22)}も盛んに行われている。

塗工量を測定する手法としては、バーナウト試験と呼ばれる原紙を炭化して黒くし、白見える塗工層の顔料の分布を目視で判定する方法が簡易的に行われてきた。定量化する手段としては軟X線、β線、可視光の透過画像から解析する手法が従来から知られている。また最近ではエレクトログラフ法を富増^{23) 24) 25) 26) 27)}が開発した。これは高圧の電子線が瞬時に紙を透過する量をフィルムに撮像し、2次元の塗工量分布を測定する手法である。またラテックスをオスミウム染色し、透過光量の分布から判定する手法も小林²²⁾によって最近開発された塗工量分布とモットリングの関係が明らかにされている。

モットリングの発生程度の測定及び評価について簡単に触れる。実際の印刷機による印刷から目視評価による判定を行うのが最良であるが、実際には大変であり、実験室用の簡易型印刷機が用いられる。外国ではIGT型、Fogra型と呼ばれる機種が用いられ、日本ではR1テストと呼ばれる印刷装置がおもに用いられる。インキはアイ色がもっとも評価しやすく網点印刷の時に差が出やすい。評価は数人の専門家が一対比較法などにより発生程度のランキング付けを行い、相対評価することが多い。最近では画像解析によるインキ濃度の不均一性の評価法も広まり、客観的な数値評価を用いようとする動きがみられる。

られる。

K&Nインキを用いる方法もある。R1テストなどで印刷してもよし、手でインキを付着させてもよい。インキ付着後一定時間をおいてからインキを拭き取りインキ濃度を測定することによりインキの吸収速度を評価する。この方法はバインダーマイグレーションを直接測定しているわけではないにもかかわらず、表面分析装置が使用されるまではその評価に何十年もの間用いられてきた^{28) 29)}。同じ用途にやや吸収性の高いクロード(Croda)インキも用いられる。これは広い面積に印刷し、モットリングの評価に用いられることが多い。

以上のように印刷に及ぼす塗工層の構造について述べてきたが、本研究ではとくに塗工層が原紙との間に作る界面の形状、及び原紙方向へのラテックスの移動によって起こる塗工層の界面側の組成変化について界面モルフォロジーという概念を与え、研究を行った。

2 塗工層/原紙界面の可視化

2-1 トポグラフィックSEMによる界面の可視化

界面を可視化する手段としてトポグラフィックSEMという新しい手段を用いた。この方法は3次元的な表面形状を複数の検出器を備えたSEMによって測定するもので、精度の高い高速な測定が非接触で行える点特徴である。ここではこの方法の原理、特徴等を概説する。

2-1-1 トポグラフィックSEMの原理

表面形状の観察、測定法については第3章1で概説した。中でもSEMを用いる方法は非接触で精度が高いのが特徴である。これまではSEMを用いたステレオ法による測定が普通であった。この方法は電子線の照射角度に対して試料面の角度が数度異なる2枚の画像から立体的位置を計算する方法で、航空写真から地形図を計算する手法を応用したものであるが、計算が煩雑で2枚の画像の対応点をはっきりとした凹凸のある画像にしか適用できなかった。トポグラフィックSEMはこの方法とはまったく異なる原理の信号処理により3次元的な形状を計算する。

図4-1にこのSEMの装置図

³⁰⁾を示す。実際には4つの検出器を備えた機種より正確な3次元形状を測定するが、単純化のために2つの検出器のモデルを示してある。

通常のSEMは点線内で示されているように1つの検出器“A”を持ち、ここで検出される2次元電量を画像化する。トポグラフィックSEMの場合はもう1つの検出器“B”を備え、さらに2つの検出器からの出力の和、差を計算する演算回路、試料台を自動

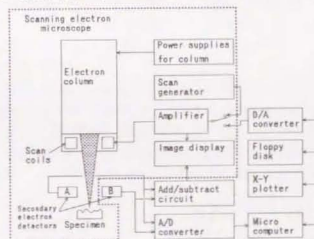


Fig. 4-1 Schematic diagram of the surface profile measuring system by topographic SEM.

的に動かす制御システム、画像の出力装置などが付属している。2つの検出器は試料を挟んで互いに向かい合っており、試料について対称の位置にある。また検出器と試料との距離は4.0mmである。2つの検出器からの和信号は通常の1つの検出器からのSEMの出力信号と同じものであるが、差信号は試料の表面形状に対応した画像を作る。

2つの検出器の差信号が表面形状に対応する原理を図4-2に示す。検出器“A”、“B”の出力信号は試料表面の勾配を表すが、厳密に言えば内部の元素情報も1部含まれる。もし最上段に示されたような表面形状を試料が持っていたとすると、信号A、B（それぞれ検出器“A”、“B”からの出力信号）は試料表面の傾きと検出器位置に関係したものとなる。さらに2つの信号の差信号A-Bをとると試料内部の元素情報は相殺され、A及びB試料表面の傾きの関数となる。この差信号A-Bを積分すると最下段で示されるように試料の表面形状を再現することができる。

実際の試料表面の傾きは実験的に次のような関係式から計算できることがわかっている。

$$\frac{dZ}{dX} = k \frac{A^2 - B^2}{(A + B)^2} \quad \dots(4-1)$$

Z: 試料表面の高さ k: 定数 A: 検出器“A”の出力 B: 検出器“B”の出力
A₀: 水平な試料表面での検出器“A”の出力
B₀: 水平な試料表面での検出器“B”の出力

以上が2つの検出器での考え方であるが、正確な3次元の形状測定のためには4つの検出器を備えたSEMが用いられる。これはX方向の2つの検出器以外にこれに直交するY方向にも2つの検出器を置く。置き方はX方向の2つの検出器とまったく同じように配置する。Y方向の場合も式(4-1)と同様にdZ/dYを求める。そして平面上の隣接する2点間の高さの差dZは

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial X} dX + \frac{\partial Z}{\partial Y} dY \quad \dots(4-2)$$

で表される。3次元の高さデータは測定開始点の高さを0と置いてこのdZを積分して計算することができる。実際には3×3点の面に対し、ある式で表される曲面を近似により求め、これをつなぎ合わせて全体を校正すると連続性が得られる^{*)}が、ソフトウェアにあるアルゴリズムは公開されていない。

2-1-2 トポグラフィックSEMの精度と特徴

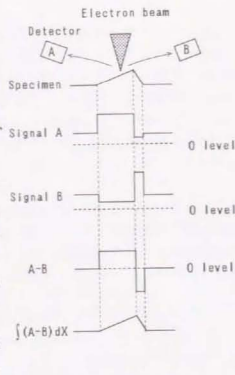


Fig. 4-2 Illustration of principle on which topographic image is obtained.

2-1-1で述べた方法で計算された試料の勾配は実際の試料表面の勾配に比べてどの程度の精度を持つかを図4-3に示す。

完全に球形をしたラテックス粒子の測定結果から得られたもので横軸が実際の角度、縦軸が測定により計算した角度である。両者の角度は0~75°でよく一致することがわかる。

このトポグラフィックSEMシステムにはそのほかの方法では実現不可能な様々な利点がある。まず分解能が非常に高いことである。Z方向では1nm、XY方向では6nmの分解能であり、XZ、YZ方向には6nm²の空間分解能を持つことになる。また測定の高速度性が挙げられる。電子線走査による高速度性に加えて32ビットコンピュータによりサンプリング数の少ないものであればわずか3分ほどで3次元の表面形状の演算処理を行う。ただし、75度以上の表面の勾配に対しては精度が下がり、また測定面積は通常最大で約50μm×50μmまでしか適用できない。これより広い面積で測定するときは電子線の照射角度の影響が無視できず、画像の端の部分がゆがんでくる。広い面積で測定したい場合は200μm以上の波長成分をカットオフするなどの処理を行って補正している^{*)}が完全ではない。さらに広い画像が必要な場合は複数の画像をつなぎ合わせることにする。

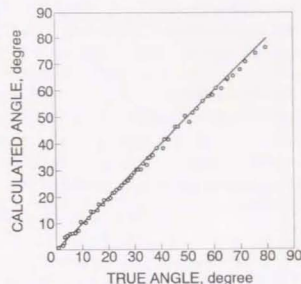


Fig. 4-3 The relationship between calculated and true angle of gradient of specimen surface.

2-2 触針式表面形状測定機とトポグラフィックSEMの比較

この新しいトポグラフィックSEMシステムは紙の分野で適用された例はないので、従来から確立された方法と比較してどの程度の正確さ、精度を持つかをあらかじめ検討する必要がある。比較の対象として触針式表面形状測定機を選んだ。この方法は触針の先端によって紙表面に引っかき傷を作りながら測定を行っているため完全な非接触状態の表面形状を測定するものではないという点と触針の先端直径以上に細かいレベルの凹凸を再現することはできないという点が問題となる。しかし、通常使用される直径5μmの先端をもつ触針で測定を行う場合、十分に長い波長以上のオーダーの凹凸を見る限り問題はないと考えられるが、この点についても検討した。

2-2-1 実験

2-2-1-1 試料

2種類の紙を供試した。NBKPからPF1ミルにより5000回叩解し、サイズ剤、填料等は無添加のシートを手抄きにより調製した。もう1つの試料として市販のキャストコート紙を用いた。

2-2-1-2 トポグラフィックSEMによる測定

使用したトポグラフィックSEMの装置はエリオニクス機製ERA-3000または

ERA-8000を用いて行った。ERA-3000は2検出器タイプ、ERA-8000は4検出器タイプである。紙試料の同一の場所でのプロフィールを2つの測定法によって比較するために次のように測定を行った。試料上にきた、触針式表面形状測定機の触針先端の走査跡がある場所をSEMによって観察しながら押し出し、その走査跡が観察画面の中央に位置し、X軸と平行になるように試料を回転、移動させた。その走査跡の上を電子線によって走査し、断面曲線を出した。触針の走査跡は2mm以上であり1画面では測定できないため、上質紙の場合は15画面に分割して測定した。1画面の中では中央に触針跡があり、これと平行に90 μ mの距離をおいて上下に2本の触針跡のない箇所の断面曲線を設定した。全体で触針跡のある断面曲線を15本、触針跡の無い断面曲線を30本計測した。またキャストコート紙では9画面に分割して測定し、断面曲線をそれぞれ9本、18本得た。

2-2-1-3 触針式表面形状測定機による測定

第3章2-2-1-3と同様の方法で測定を行った。サンプルは測定後すぐにトポグラフィックSEMの測定に入れるようにあらかじめ電子顕微鏡用試料台に導電性両面テープで固定してから行った。測定長は手抄き上質紙、キャストコート紙とも2mm以上であった。このシステムでは高さ方向に0.024 μ mの分解能を持つ。

2-2-1-4 触針式表面形状測定機による測定の精度の評価法

触針式表面形状測定機の精度の評価法として触針の走査跡がある場所とない場所でトポグラフィックSEMによる断面曲線の比較を行った。触針の走査跡のある場所では15本の断面曲線、ない場所では30本の断面曲線から解析を行った。解析法は第3章2-2-1-4の中心線平均粗さ法により行った。

2-2-2 結果と考察

2-2-2-1 触針式表面形状測定機及びトポグラフィックSEMによる断面曲線の比較

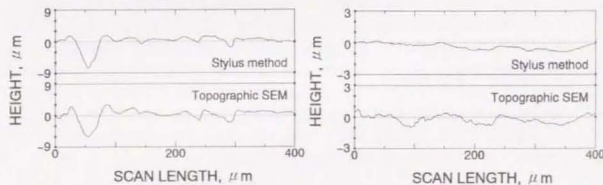


Fig.4-4 Comparison of profile curve of woodfree paper measured by stylus method and by topographic SEM.

Fig.4-5 Comparison of profile curve of cast coated paper measured by stylus method and by topographic SEM.

図4-4は触針式表面形状測定機によって測定された断面曲線とトポグラフィックSEMによって測定された断面曲線の比較である。上が触針式、下がトポグラフィックSEMの断面曲線である。2つの曲線はほとんど完全に一致していることがわかる。触針式表面形状測定機では触針先端によるスクラッチの問題があるが、この両者の比較では

触針式表面形状測定機による測定の上をトポグラフィックSEMによって測定したのでその影響はまったく受けずに同一試料について両者の出力がどの程度一致するかを比較していることになる。また触針先端によるスクラッチを評価するにはトポグラフィックSEMによる測定後に触針式表面形状測定機による測定を行えばよいが、実際には触針をトポグラフィックSEMの測定箇所に合わせて走査させることは不可能である。

図4-5は同じく両方法によるキャストコート紙の断面曲線の比較である。上が触針式、下がトポグラフィックSEMの断面曲線である。キャストコート紙の場合は上質紙の場合と異なり完全には一致しない。両方の断面曲線とも大きな形状は似ているが、トポグラフィックSEMの断面曲線の方が非常に細かい領域まで拾い出していることがわかる。これは触針式表面形状測定機では先端径が5 μ mの触針であるためキャストコート紙表面の細かい凹凸を捉えることはできないが、トポグラフィックSEMは精度が高いため細かい凹凸を捉えているからであると考えられる。

2-2-2-2 触針式表面形状測定機の精度の評価

触針の走査跡のある場所とない場所でのトポグラフィックSEMによる断面曲線を計測したが、この計測は各画面600 μ mの走査距離を1本の断面曲線と考えそれぞれの断面曲線について計算した後、中心線平均粗さの平均値を求めた。手抄き上質紙に関する結果を図4-6に示す。横軸はカットオフ波長である。中心線平均粗さを触針跡の有無について比較すると、波長約50 μ m以上では両者はほぼ一致している。またそれより短い波長の領域では、波長が短くなるに連れて両者の中心線平均粗さの差が大きくなっていく。触針式表面形状測定機によって計測された断面曲線から計算した中心線平均粗さはやはり波長50 μ m以上の領域ではトポグラフィックSEMでの計算値と良く一致しているがそれ以下の領域では小さい値を示している。

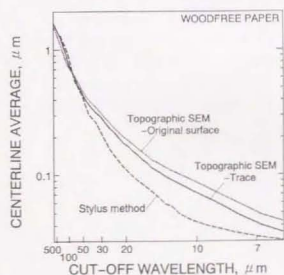


Fig.4-6 Comparison of centerline average with decrease in cut-off wavelength of profiles between with and without stylus traces.

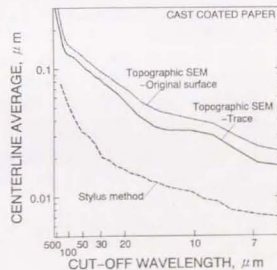


Fig.4-7 Comparison of centerline average with decrease in cut-off wavelength of profiles between with and without stylus traces.

図4-7はキャストコート紙の表面の断面曲線から計算した中心線平均粗さを示す。キャストコート紙の場合は、トポグラフィックSEMによる計測結果から計算した中心線平均粗さについてはすべての波長領域で触針跡の有無による差が認められる。触針式

表面形状測定機によって計測された中心線平均粗さは全波長領域にわたってトポグラフィックSEMによる中心線平均粗さよりはるかに小さい値を示すことがわかる。最も大きな波長レベルでも中心線平均粗さが異なることは図4-5の両者の断面曲線が一致しないことに対応する。

特にキャストコート紙のような平滑性の高い表面では触針式表面形状測定機では触針のトレースの傷の跡が大きく、トポグラフィックSEMによる測定では深さ約5μm程度の溝を作ることがわかっている。従って触針でなぞることが平滑化効果を生み出していると考えられる。また両方法によって測定された断面曲線の中心線平均粗さの差が特にキャストコート紙で大きく異なっているのは次の理由による。トポグラフィックSEMでは1画面の走査距離が大きくなると電子線の見込み角が大きくなり、計算される表面の角度の誤差が大きくなる。したがって図4-8に示されるような縁端部のゆがんだ断面曲線が出力されることになるので中心線平均粗さの値は見かけ上大きくなる。この誤差は粗さの大きい上質紙では問題にならないが、平滑なキャストコート紙では無視できないために中心線平均粗さの差が大きくなったと考えられる。

長い走査距離を必要とする場合は中央部分だけを取り出して複数の画面を連結する処理を行うが、このゆがみを完全に排除することはできない。従って触針のトレース跡の変形の影響を評価するには触針跡の有無によるトポグラフィックSEMによって計測された断面曲線どうしの相違を検討する方がよいと考えられる。トポグラフィックSEMでは触針の通過後の変位の復元が飽和した状態を測定しているのであって触針式表面形状測定機での出力は変形時の形状であるため必ずしも同一の断面曲線ではない可能性があるという問題は残るが、これもここでは無視する。主観的には、上質紙では波長約50μm以下の領域で、またキャストコート紙では全波長(512μm以下)領域で触針跡の有無による中心線平均粗さに差があると判断したが、それが有為な差であるかどうかを統計的に判定する必要がある。

2-2-2-3 t検定による客観的評価

検定はt検定で行った。量tは次のように定義される。

$$t = \frac{(\bar{x} - \bar{x}') - (\mu_s - \mu_s')}{\sqrt{V/n + V'/n'}} \quad \dots (4-3)$$

ここで \bar{x} 、 \bar{x}' は各カットオフ波長での触針跡のあるものと、無いものの中心線平均粗さ(標本)の平均値であり、 μ_s 、 μ_s' 及び n 、 n' はそれぞれの母平均及び標本数である。またVは2組の標本に共通の不偏分散である。仮説H: $\mu_s - \mu_s' = 0$ を検定したところ、各カットオフ波長でのtの値は表4-1のようになった。上質紙に関しては量tが2.02あるいは2.70以上ならそれぞれ危険率5%及び1%で仮説Hは棄却される。同様に

紙に関して、95%の信頼度では波長16.17μm以下の領域で触針跡の影響が認められる、と結論できる。また99%の信頼度では触針の影響が出る領域があるとは認められないことになる。キャストコート紙に関しては95%の信頼度ではすべての波長領域で触針跡の影響が認められることがわかった。また99%の信頼度では27.93μm以下の波長領域で触針跡の影響が出ていると言えることがわかった。ここで注意しなくてはならないのは上記の閾値にあたる波長成分よりも長い波長成分に注目した場合、触針跡の変形の影響が断面曲線に認められるという検定結果は得られなかったが、これはある値以上の波長成分については断面曲線に触針跡の影響がまったくないということには必ずしもならない。あくまでも今回使用したデータの解析結果に過ぎず、信頼度を上げるためにはもっと十分に長い距離を走査した上での解析が必要である。

Table 4-1 Quantity t calculated from Ra values.

Cut-off wavelength, μm	Woodfree paper			Cast coated paper		
	Ra, μm		t	Ra, μm		t
	Trace	Nontrace		Trace	Nontrace	
∞	1.628	1.518	0.898	0.427	0.496	1.877
614.40	1.486	1.386	0.845	0.287	0.369	2.614
307.20	1.359	1.231	1.221	0.231	0.309	9.012
204.80	1.244	1.093	1.495	0.193	0.244	2.880
153.60	1.084	0.958	1.521	0.155	0.199	3.596
122.88	0.956	0.830	1.932	0.138	0.171	3.839
102.40	0.809	0.744	1.236	0.131	0.157	3.118
87.77	0.714	0.700	0.281	0.128	0.151	2.770
76.80	0.653	0.657	0.073	0.126	0.146	2.682
68.27	0.593	0.619	0.585	0.122	0.141	2.387
61.44	0.530	0.569	1.023	0.118	0.137	2.432
51.20	0.460	0.485	0.799	0.108	0.128	2.440
43.89	0.389	0.421	1.206	0.100	0.118	2.525
38.40	0.348	0.379	1.424	0.095	0.111	2.442
34.13	0.316	0.349	1.646	0.087	0.103	2.669
30.72	0.293	0.315	1.243	0.083	0.097	2.286
27.93	0.262	0.286	1.551	0.076	0.091	3.178
25.60	0.234	0.258	1.713	0.072	0.086	3.297
23.63	0.217	0.236	1.398	0.067	0.081	3.240
21.94	0.195	0.217	1.754	0.063	0.076	3.315
20.48	0.178	0.200	1.914	0.058	0.072	4.132
19.20	0.168	0.187	1.767	0.053	0.069	4.436
18.07	0.154	0.175	1.913	0.049	0.064	4.909
17.07	0.144	0.163	1.927	0.045	0.059	5.634
16.17	0.132	0.152	2.200	0.042	0.055	5.536
15.36	0.125	0.142	2.043	0.040	0.053	5.258
14.63	0.114	0.132	2.218	0.038	0.051	5.563
13.96	0.108	0.127	2.407	0.035	0.049	6.576
13.36	0.103	0.121	2.439	0.035	0.047	6.226
12.80	0.097	0.115	2.617	0.034	0.046	5.875
12.29	0.093	0.110	2.539	0.033	0.045	5.809
10.24	0.074	0.090	2.618	0.033	0.041	4.406

トポグラフィックSEM法ではないが、触針式表面形状測定機とレーザー顕微鏡を使って断面曲線の比較を行った例もある。Wägberg³³⁾はやはり周波数解析を行って両者の

比較を行い、未塗工上質紙であるコピー用紙では波長40~80 μm 領域では両者に差がなく、波長20~40 μm 領域、10~20 μm 領域では触針式表面形状測定機による断面曲線の振幅の方が小さくなることを見いだした。検定による証明は行っていないが、本実験結果とまったく一致していることは興味深い。

しかし、本実験の1検定で得られた結果は、触針のスクラッチがあったとしてもある値以上に長い波長成分を見ている限り、スクラッチがないときと同じ断面曲線が得られるということを証明するものではない。単に触針のスクラッチの影響があるとは言えないということを意味するにすぎない。

2-3 塗工紙の表面形態の観察

トポグラフィックSEMの精度は非常に高いものであることが確認され、また表面が平滑に近いものに対しては特に精度が高いことから紙の場合、特に塗工紙の表面形態を観察、測定する手段として有効であると考えられる。塗工量、塗工方法の異なる市販の塗工紙についてトポグラフィックSEMによる観察及び3次元形状図の計測を行った。

2-3-1 実験

2-3-1-1 試料

市販の塗工紙として、キャストコート紙、マットコート紙、コート紙、軽量コート紙の観察、測定を行った。比較のために市販の上質紙の観察、測定も行った。

2-3-1-2 トポグラフィックSEMによる測定

2-2-1-2 と同じである。1画面のサンプリング数は399(X方向)×299(Y方向)点で、測定長は240(X方向)×180(Y方向) μm であった。

2-3-2 結果と考察

2-3-2-1 市販塗工紙の表面形状

写真4-2(A)に未塗工上質紙表面の通常の2次電子像を示す。この通常の2次電子像からいえることは繊維の表面にはマイクロコンプレッションが観察されるなど画像の鮮明さはあるが、表面の高低差に関してははっきりしないということである。一般にSEM像は表面の凹凸を表すと言われるが、正確には内部の元素組成に関する情報も反映している。なぜなら2次電子検出器は、原子番号にその放射量が比例する反射電子に対しても1部反応してしまうからである。なお、この写真はトポグラフィックSEMの2つの検出器の和信号によって構成された写真である。写真同(B)は、トポグラフィック2次電子像で2つの検出器の差信号から構成された画像である。(A)とまったく同じ試料上の同一場所である。この写真は左側から光を照射したときの明暗の画像に相当する。この写真から1本の繊維表面では中央部分がへこみ、端の部分が盛り上がっていることがわかる。この中央部分のへこみは図4-9の3次元表示図からもわかる通り、繊維幅約15 μm に対し最大で5 μm 程度のへこみがあることがわかる。

写真4-3(A)、(B)にそれぞれ軽量コート紙の通常の2次電子像、トポグラフィック2次電子像を示す。(A)の写真では表面に引っかき傷のような跡が随所に観察され、繊維の一部が塗工層によって覆い切れていないことが観察されるが、その部分はへこみか盛り上がりかははっきりしない。(B)ではその部分は明らかに繊維の1部が塗工層から突き出している凸の場所であることがわかる。またその部分の形状は上質紙で観察さ

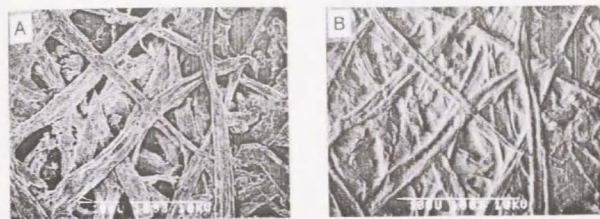


Photo 4-2 Conventional secondary electron image(SEI) (A) and topographic SEI (B) of uncoated woodfree paper surface.

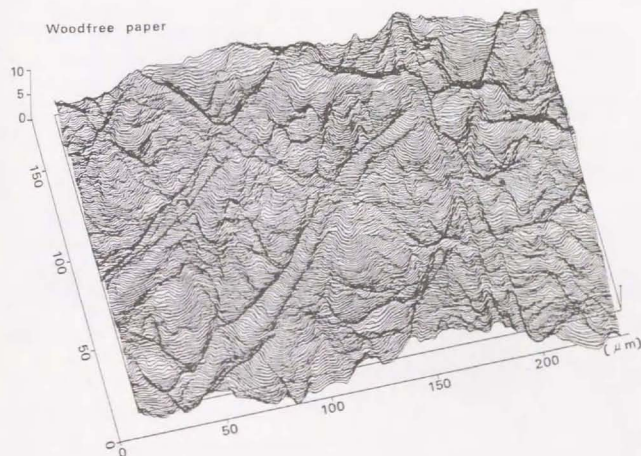


Fig.4-9 Three dimensional integrated image of woodfree paper surface. Measured area is the same as that of Phot 4-2(A), (B).

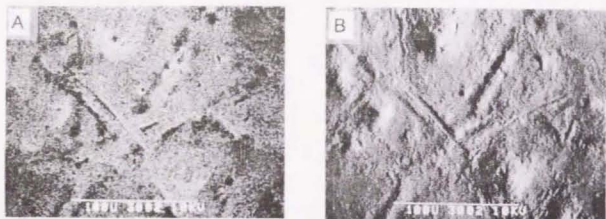


Photo 4-3 Conventional (A) and topographic (B) SEI of lightweight coated paper surface.

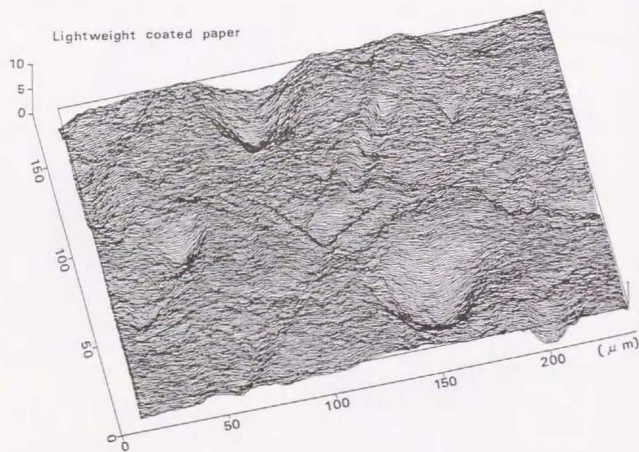


Fig.4-10 Three dimensional integrated image of lightweight coated paper surface. Measured area is the same as that of Phot 4-3(A), (B).

れた繊維の形状と同じで中央部分がへこみ、端の部分が盛り上がっていることがわかる。また凹凸の程度からいえば繊維が突き出した部分より繊維間隙に塗工層が陥没している方が目立つ。図4-10からもその陥没の深さの方がはるかに繊維部分の突き出した高さよりも大きいことがわかる。したがって軽量コート紙では表面の粗さに関して塗工層が繊維表面を覆い切れていないことが問題となるが、それよりも繊維間隙への塗工層の陥没の方が影響していると言える。繊維に対する被覆に関しては、塗工カラーの不動態が重要であることを示す写真である。

写真4-4、写真4-5、写真4-6の(A)、(B)はそれぞれマットコート紙、コート紙、キャストコート紙の通常の2次電子像、トポグラフィック2次電子像を示す。通常の2次電子像(A)ではこの3種類の塗工紙の表面の平滑性を区別することは不可能である。しかしトポグラフィック2次電子像(B)ではその差がはっきり異なることがわかる。マットコート紙では図4-11の3次元表示図からもわかるように5~10μm幅の細かい突起が表面に存在し、その高さは約2~5μm程度であることがわかる。この突起が光を散乱しマット効果を出していると考えられる。光沢と表面形状の関係を明らかにするためにトポグラフィックSEM法は重要な手段になりうるということがわかる。深谷^{*)}らはプラスチックピグメントの粒径と光沢の関係の解明にこの手法を用いている。

図4-12はコート紙の3次元表示図である。コート紙は軽量コート紙やマットコート紙と比較してはるかに平滑な表面を持つことがわかる。そしてこれはブレード塗工によって形成される表面としては最高の平滑性を示すものである。

キャストコート紙は鏡面仕上げを行った金属性のキャストロールの表面を転写して作られるのでブレード塗工よりも平滑な表面を作ることができる。またおもしろいことに写真4-5(B)では表面には多数の筋状の盛り上がりが見られる。これは他のどんな方法によっても発見されなかった事実である。キャストコート紙の3次元表示図、図4-13から判断すると、この筋状の盛り上がりは長さ50~100μmで幅が5μm程度、また高さは1μm以下であることがわかる。この盛り上がりができる原因はキャストロール面からコート紙が離れる際に、ちょうど粘着剤が糸を引くように表面でも糸引きが起こり、表面が一部変形するものと推測される。またキャストロール表面の研磨跡、あるいはキャストロール表面に塗布された剥離剤の跡などが原因とも考えられるが、製造工程がわからないので事実は不明である。

2-3-2-2 トポグラフィックSEMの応用可能性

通常の2次電子像やそのほかの表面形状測定法では不可能であった表面形状の観察及び測定がトポグラフィックSEMでは可能であるので、以下のことにとくに応用できる可能性がある。光沢と表面平滑性との関係、ブレード塗工面のストリークの解析、印刷インキフィルムの紙表面での存在形態などである。

3 塗工工程での界面モルフォロジーの変化

3-1 カレンダーがけによる界面モルフォロジーの変化

3-1-1 実験

3-1-1-1 試料

坪量96g/m²の塗工用原紙(上質紙)に表4-2にある塗工カラーを手回しブレードコ

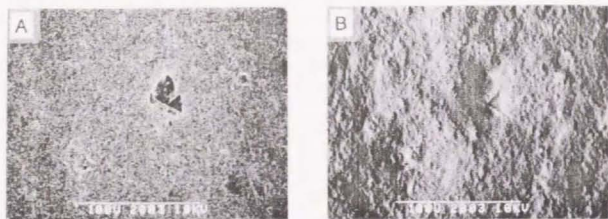


Photo 4-4 Conventional (A) and topographic (B) SEI of mat coated paper surface.

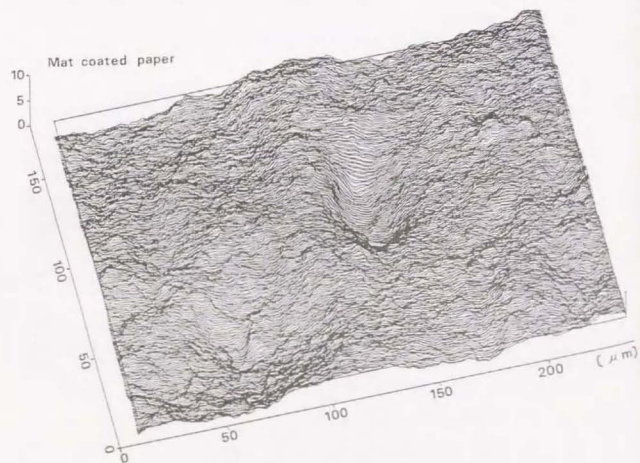


Fig.4-11 Three dimensional integrated image of mat coated paper surface. Measured area is the same as that of Phot 4-4(A), (B).

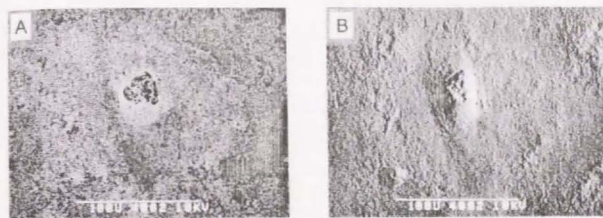


Photo 4-5 Conventional (A) and topographic (B) SEI of coated paper surface.

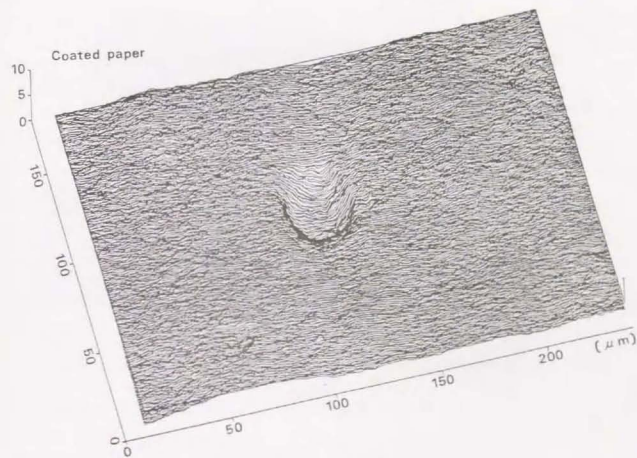


Fig.4-12 Three dimensional integrated image of coated paper surface. Measured area is the same as that of Phot 4-5(A), (B).

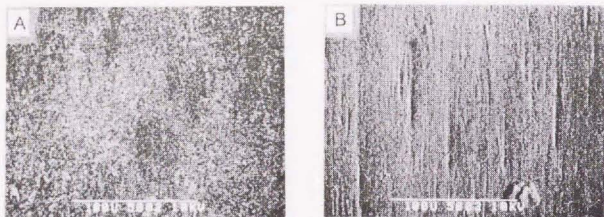


Photo 4-6 Conventional (A) and topographic (B) SEI of cast coated paper surface.

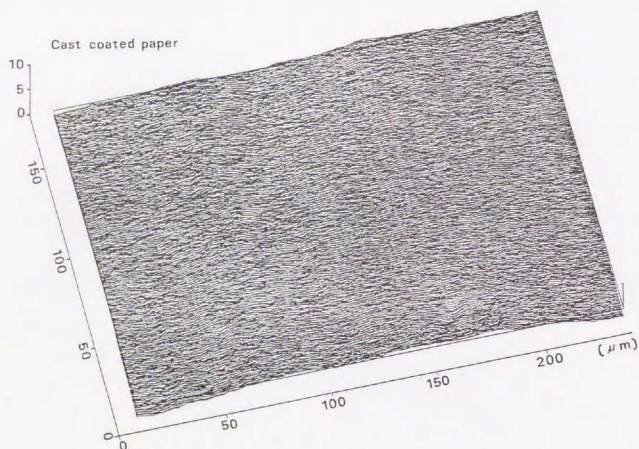


Fig. 4-13 Three dimensional integrated image of cast coated paper surface. Measured area is the same as that of Phot 4-6(A), (B).

ーター（熊谷理機製）で塗工した試料を用いた。乾燥は120度で30秒間行った。塗工量は約8g/m²であった。

Table 4-2 Coating color formulation.

Kaolin Clay	Sodium hexamethaphosphate	SB-latex	Starch	Solids
100pph	0.4pph	10pph	5pph	50%

3-1-1-2 カレンダーがけ

それぞれの試料に対し、条件を変えてカレンダーがけを行い表面の平滑性を変化させた。カレンダーがけ装置は熊谷理機製テストカレンダー-25FC-200Eを用いた。カレンダーリング条件は表4-3に示すように未カレンダーのものも含めると6水準である。

Table 4-3 Calendaring condition and Oken type smoothness.

Level	Pass. times	Temperature, °C	Nip pressure, kgf/cm	Smoothness, sec.
C0	-	-	-	42
C1	1	30	40	95
C2	2	34	60	210
C3	1	75	60	430
C4	2	75	100	1000
C5	2	75	147	1950

3-1-1-3 界面の観察法

界面粗さの観察、測定を行うには塗工層/原紙の界面を露出させなければならない。これはまず基材として塩化ビニルを用いた両面テープを塗工層表面に貼りつけ、セルラゼ溶液に24時間以上浸漬した。大部分の原紙は溶解、分散するので残った塗工層をさらに0.5mol/l銅エチレンジアミン溶液に1分程度浸漬した。水洗、乾燥後トポグラフィックSEM観察用試料とした。この方法の具体的方法は第5章3-2-1-8の接着剤法と同じである。

トポグラフィックSEMによる観察法は2-1-1-2と同じである。1画面のサンプリング数は300(X方向)×225(Y方向)点で、測定長は300(X方向)×225(Y方向)μmであった。また塗工層/原紙界面と同様に塗工層表面も観察、測定した。塗工層の表面は王研式平滑度だけでなく評価可能であるが、原紙界面は王研式平滑度を測定するだけの広い面積の試料調製は大変であり、また触針式表面形状測定機では触針により塗工層表面を傷つけやすいのでトポグラフィックSEMで行った。

表面粗さの数値の評価は第3章1で述べた中心線平均粗さ法で行った。

3-1-2 結果と考察

写真4-7のC0(S)、C5(S)はそれぞれ表4-3にあるカレンダーがけ試料C0、C5の塗工層表面のトポグラフィックSEM写真を示す。C1-C4についてはC0とC5の間の傾向を示すので省略する。カレンダーがけ強度が上がるに従って表面が平滑化する様子が分かる。また同じく写真4-8のC0(I)、C5(I)は塗工層の原紙側界面のトポグラフィックS

EM写真である。塗工層の原紙側界面の写真では表面の繊維の跡が多数観察され、塗工カラーが原紙の隙間を埋めながら塗工層を形成した跡がうかがえる。また界面は表面と比較してはるかに平滑性が低いことがわかり、もっともカレンダーがけ強度を上げた塗工層界面C5(I)でも、未カレンダー塗工層表面C0(S)よりもはるかに平滑性が低いことがわかる。これは1の緒言で述べた「原紙と塗工層の界面の粗さに比較すれば塗工層の表面は完全に平滑面であると言ってよほど非常に平滑である」という仮定は正しかったことになる。塗工層表面はカレンダーがけ強度が上がるに連れて表面が平滑化することが各試料の写真の違いから観察される。しかし、塗工層の原紙側界面はどれもほとんど差がないことがわかる。

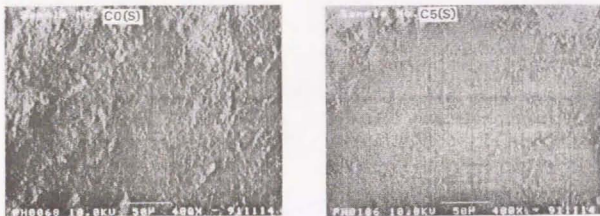


Photo 4-7 Topographic SEI of surface of uncalendered coated paper C0(S) and calendered one with highest intensity C5(S).

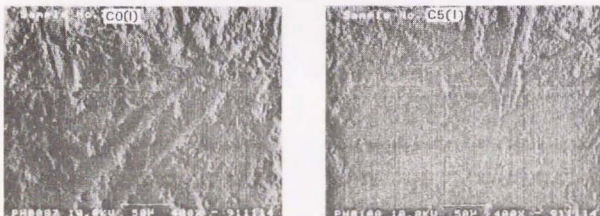


Photo 4-8 Topographic SEI of interface of uncalendered coated paper C0(I) and calendered one with highest intensity C5(I).

それぞれの3次元形状図を図4-14のC0(S)、C5(S)及び図4-15のC0(I)、C5(I)に示す。この3次元形状図は塗工層の表面及び原紙側界面の平滑性の差の有無がよりはっきりする。

表面粗さを数値的に表現するために、この3次元形状図から中心線平均粗さを計算した。塗工層表面の場合を図4-16に、塗工層の原紙側界面の場合を図4-17にそれぞれ示す。いずれも横軸はカットオフ波長で、逆数で目盛っている。塗工層の表面はカレンダーがけ強度が上がるに従ってほどの領域でも中心線平均粗さが小さくなっていくことがわかる。カレンダーがけは通常ラテックスのガラス転移温度よりも高い60~70

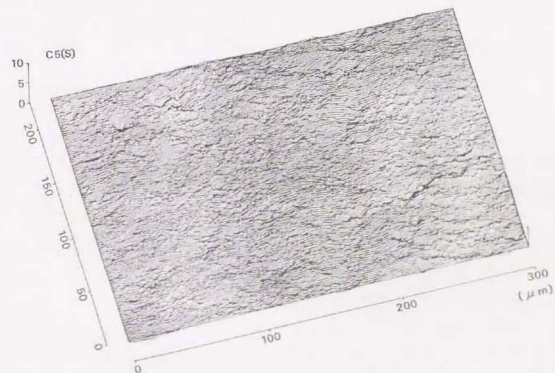
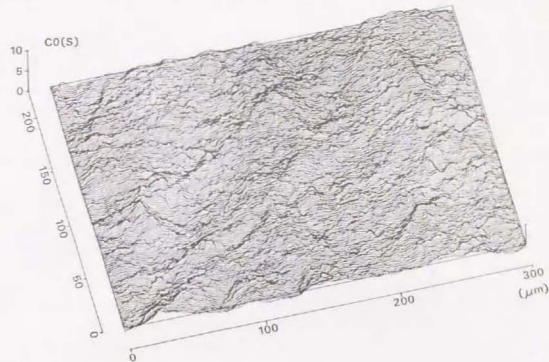


Fig.4-14 Three dimensional integrated image of surface of uncalendered coated paper C0(S) and calendered one C5(S).

℃にロールを加熱して行すが、C1、C2のように室温程度にするとわずかしかカレンダーがけ効果が出ないことがC0～C2で差が小さいことからわかる。これはカレンダーがけによる塗工層の変形がロールの熱が伝わるごく表層でしか起きないためであると考えられる。原紙側界面の場合はカレンダーがけ強度に無関係な中心線平均粗さを示すことがわかる。繊維の大きさのオーダーに相当する12.8 μm のカットオフ波長での各試料の塗工

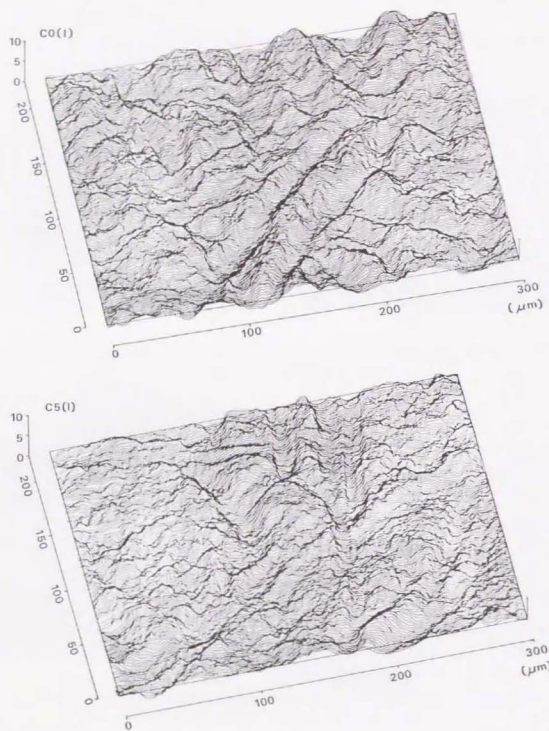


Fig.4-15 Three dimensional integrated image of interface of uncalendered coated paper C0(I) and calendered one C5(I).

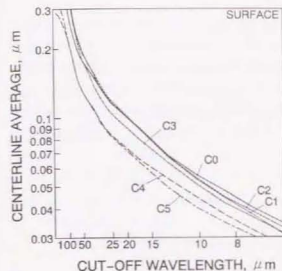


Fig.4-16 Change in centerline average of coated paper surface with decrease in cut-off wavelength.

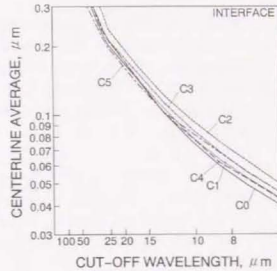


Fig.4-17 Change in centerline average of coated paper interface with decrease in cut-off wavelength.

層の表面及び原紙側界面の中心線平均粗さだけに注目し、比較を行ったのが図4-18である。この図から塗工層の界面は表面よりはるかに大きな表面粗さを示し、また界面の粗さをカレンダーがけによって改善することはできないということが再確認された。

3-2 水の浸透に伴う原紙の表面粗さの変化

原紙は塗工カラー中の液層を吸収して塗工層を固化させる働きがあるが、紙は水に吸収によって膨潤作用、応力緩和作用を示すため必ず表面の変形が起きる。この変形が塗工層の原紙側界面の粗さに与える影響が大きいと考えられるので原紙の表面形状は水の吸収によりどう変化するかを調べた。その際、変形の程度は原紙面内の質量分布、密度分布、及びサイズムラ等に影響される可能性があるため、ここでは塗工前の原紙の表面粗さの違いによって水を吸収して変形した後の形状にどのような違いが生じるかを調べた。表面粗さだけが異なるようにするためサンドペーパーの表面を転写した原紙を調製した。塗工カラーの液層が原紙に浸透したときの原紙表面の変形を単純化するためにまず水だけの吸収により原紙の表面形状はどう変化するかを調べた。

3-2-1 実験

3-2-1-1 試料

密度、地合が同じで表面粗さだけの異なる原紙を調製するために目の粗さの異なるサンドペーパーを転写した試料を調製した。原紙の表面粗さを変えるには通常、叩解度、プレス圧、カレンダーがけ強度を変えるのが普通であるが、これらの方法では表面粗さだけではなく繊維の柔軟性の変化、密度の分布、内部応力の蓄積量の変化などを伴うと考えられ、表面粗さだけを変えたことにはならない。水の吸収による膨潤、変形を考

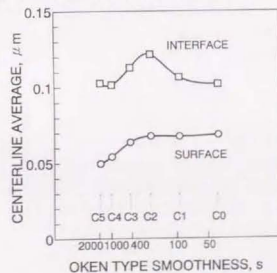


Fig.4-18 Comparison of centerline average at cut-off wavelength of 12.8 μm between of surface and of interface.

えた場合、これらの付随的な変化の影響を無視することはできない。

原料は未乾燥 L B K P を用い、P F I ミルにより 5 0 0 回叩解した。角型手抄き抄紙機を使い抄紙を行った。サンドペーパーは三共理化学製耐水性 DCC-TYPE の 4 種類を用いた。また最も平滑性の高い試料を調整するために手抄き抄紙用の通常の金属製乾燥用プレートも用いた。サンドペーパーを転写する方法は通常抄紙した紙のワイヤー面を金属プレートに張り付けるが、紙と金属プレートの間にサンドペーパーの表面が紙側に向くように挟んでからプレートと張り合わせた。プレス及びリングを用いた緊張乾燥もサンドペーパーを挟んだまま行った。サンドペーパーは #400、#600、#1000、#1500 の 4 種類を使用した。番号が大きいくほど目が細かく、平滑性が高い。サイズ剤はアルキルケテンダイマー（デイクハークュレス製ハーコン 6 0 1）を対バルブ 0.03% 添加し、ステキヒトサイズ度は 1 秒以下の弱サイズ紙であった。坪量は 60g/m² であった。

3-2-1-2 水の塗布

水の塗布は試料の一端にセロテープを貼り、その上に水を滴下する。No16 のワイヤーを用いて紙試料の全面に水を塗布する。室温で放置し、乾燥させた。

3-2-1-3 表面粗さの変化の評価

表面粗さを王研式平滑度及び触針式表面形状測定機で断面曲線を測定し、中心線平均粗さを計算して評価した。中心線平均粗さを計算は 1 0 本の断面曲線から計算して平均した。

3-2-2 結果と考察

図 4-1 9 に、サンドペーパー及び金属プレートの平滑度、転写して調整した紙試料の水の吸収前後の平滑度の変化を示す。いずれも王研式平滑度試験器による測定結果である。サンドペーパーに比べて紙の方が平滑度が高いが、これは紙の方が表面圧縮性が高いためであると考えられる。水の吸収による変化では、平滑性の高い紙の方が平滑度の低下率が大きいことがわかる。表面の粗い #400、#600 ではわずかな低下しかないが、王研式の場合は圧縮下の表面形状を見るため元々表面の粗い紙がさらに粗く変形したとしても測定結果には現れにくい。

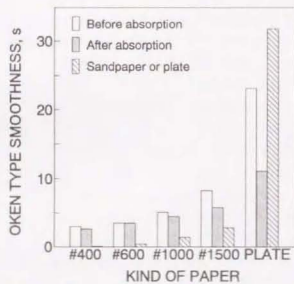


Fig.4-19 Oken type smoothness of sandpaper, metal plate, and paper surface before and after water absorption.

次に水の吸収によりどの波長領域の表面粗さが増加したかを検討するために触針式表面形状測定機で測定した断面曲線からカットオフ波長を変化させて中心線平均粗さを計算した。図 4-2 0 に水の吸収前の、図 4-2 1 に吸収後の結果を示す。金属プレート面を転写した試料はカットオフ波長が長いときは中心線平均粗さが他の表面が粗い試料よりも大きく、波長約 2 0 0 μm 以下になると中心線平均粗さは急激に小さくなる特徴がある。また平滑性の低い試料の場合、王研式平滑度でははっきりした差が出るが、触

針式表面形状測定機による断面曲線では試料間の差は出にくい。図 4-2 2 は #1000 のサンドペーパー及び金属プレートを転写した試料の水の吸収前後の変化を示す。どの波長領域でも同じように中心線平均粗さが増加することから水の吸収による粗面化はどの波長領域に対しても並行して増大することがわかった。ただし、本実験で用いた試料は弱サイズ紙であり、強サイズ紙の場合のように水の浸透量が少ないときは異なる結果が得られるかも知れない。

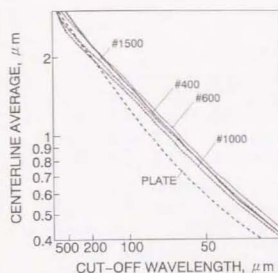


Fig.4-20 Centerline average of paper surface before water absorption with decrease in cut-off wavelength.

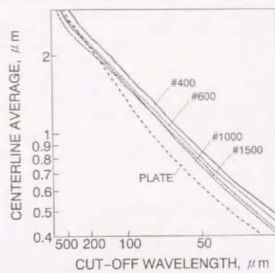


Fig.4-21 Centerline average of paper surface after water absorption with decrease in cut-off wavelength.

3-3 原紙の粗さが界面モルフォロジーに与える影響

3-1 では塗工層/原紙界面の形状はカレンダーがけ処理によって変化させることはできないという結果を示した。また紙は水の吸収により膨潤が起こり、厚さの増加などがみられるが、表面の粗さにも変化が起きることは 3-2 で示した。そこで界面の形状は塗工前の原紙の粗さで決まるものなのかどうかをここで検討してみることにする。塗工カラーが接触して液層の吸収が起こったときの界面の形状の変化を表面粗さの異なる原紙間で比較した。

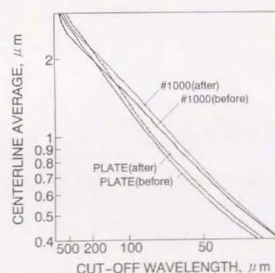


Fig.4-22 Comparison of centerline average of paper surface before and after water absorption with decrease in cut-off wavelength.

3-3-1 実験

3-3-1-1 試料

表面粗さの異なる原紙は 3-2-1-1 で示したようにサンドペーパー表面を転写する方法で調整した。サンドペーパーは #400、#600、#1000、#1500 の 4 種類を使用し、もっとも平滑な面は標準法に従い、金属プレート面を転写して調整した。サイズ剤はアルキルケテンダイマーを対バルブ重量比 0.02% 添加した。ステキヒトサイズ度は約 2 秒

の弱サイズ紙である。

3-3-1-2 塗工及び表面、界面の粗さ測定

表4-4のカラーを用いた。塗工装置は手回しブレードコーターを用いた。表面を完全に被覆するため3回塗を行った。

Table 4-4 Coating color formulation.

Kaolin clay (UW-90)	100 pph
SB-latex (Polylac 144-16)	10 pph
Dispersant (Sodium hexamethosphosphate)	0.4 pph
Solids content	55 %

表面の断面曲線の測定はカレンダーがけ前に行い、トポグラフィックSEMにより断面曲線を測定した。界面は7%硫酸に数時間浸漬し、原紙を溶解した後ポリエステルフィルムに固定し、触針式表面形状測定機により断面曲線を測定した。中心線平均粗さによる解析は第3章2に示す方法により行った。

3-3-2 結果と考察

3-3-2-1 表面及び界面の中心線平均粗さ

塗工量及びカレンダー処理前後の玉研式平滑度を表4-5に示す。ブレード圧などの条件を同一にして塗工を行ったので表面の粗い試料ほど塗工量が高くなっているが、カレンダー処理後はカレンダー条件が同じであるにも関わらずほぼ同じ平滑度を示した。

Table 4-5 Coating weight and smoothness of basepaper and coated paper.

Sandpaper or plate	#400	#600	#1000	#1500	PLATE
Basepaper smoothness, s	4.1	4.9	7.7	9.7	18.8
Coating weight, g/m ²	26.3	24.8	19.0	17.8	12.3
Coated paper smoothness, s (before calendaring)	42.9	50.0	168	219	1150
Coated paper smoothness, s (after calendaring)	3700	3500	3800	3600	3500

図4-2-3はカレンダー処理前の表面の中心線平均粗さをカットオフ波長を変化させて計算した結果を示す。カットオフ波長50~25 μ mでは原紙の粗さに対応する中心線平均粗さを示した。PLATE試料では中心線平均粗さが小さいが波長100 μ m以上では大きくなっている。未塗工試料や水だけを吸収させて乾燥した場合も同様であったようにプレートに張りつけて乾燥させた試料は、カットオフ波長が大きくなると相対的に大きくなる傾向がある。

図4-2-4は同じくカレンダー処理前の界面の中心線平均粗さを示す。触針式表面形状測定機によって測定された断面曲線から計算したものである。波長約150 μ m以下ではほぼ原紙の粗さに対応した中心線平均粗さを示すが、波長約250 μ m以上になると#1500やPLATEは相対的に大きい値となる。

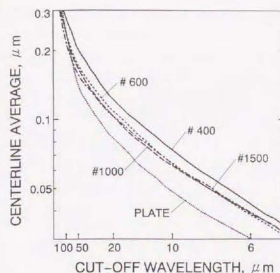


Fig. 4-23 Centerline average of coating surface with decrease in cut-off wavelength calculated from topographic SEM profiles.

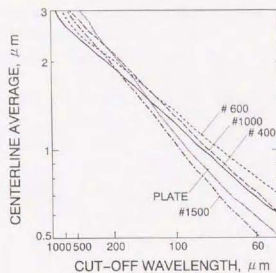


Fig. 4-24 Centerline average of coating/basepaper interface with decrease in cut-off wavelength calculated from stylus profile curves.

3-3-2-2 界面形状の形成メカニズム

界面形状の形成は塗工層が繊維をどのように被覆するかという問題と関連する。本実験では界面の形成を原紙の膨張、すなわち原紙の変形という観点で考えることにする。上記の結果から繊維の大きさのオーダーでは原紙の粗さにはほぼ対応し、フロックの大きさのオーダーでは原紙が平滑な方が界面の粗さが大きくなることがわかった。

界面の粗さが大きくなるのは原紙が乾燥中に蓄えた内部応力は原紙が平滑なほど大きく、その解放は繊維サイズではなくフロックサイズオーダーで起こるために本実験での結果が得られたと考えられる。水の吸収によって起こった膨潤変形は通常乾燥過程で収縮するが、繊維間にカラーが浸透すると変形状態を保持したまま固化、乾燥することが予測される。Gane^{9,11}はこのオーダーをフロックサイズではなく一本一本の繊維が水の吸収により表面から浮き上がってくるためではないかと示唆したが、水の吸収により表面ではどのような変化が実際に起こっているかを確認するのはむずかしい。

4 塗工層の表面及び界面側の組成

3では、界面の形状が、塗工前後あるいはカレンダーがけの前後でどのように変化するかを検討した。モットリングを引き起こす原因としてバインダーマイグレーションの塗工層表面での不均一な分布が指摘されているが、バインダーが不均一に分布するとうしてモットリングを引き起こすかは、次の2つが推測される。1つはバインダー濃度が高いところはバインダーが顔料粒子間の空隙を埋めるために細孔量が少なくなり、印刷インキのビヒクルを吸収する速度が遅くなること。もう1つは表面での顔料とバインダー量の比率が局所的に変化することにより平均的な表面エネルギーが変化し、印刷インキのトラップ量が増減することである。

塗工層が脱水する過程で、急速な乾燥を行うと一般にラテックス粒子は塗工層表面に移動するが、塗工カラー中の液層が原紙に吸収されるためにラテックス粒子は原紙側にも移動する。塗工層中でラテックスが厚き方向にどのように分布するかはこの2つの移動速度のバランスによって決まるが、面内のラテックスの分布はこの2つの移動速度のバランスが面内で不均一であることにより生じると考えられる。界面の形状が粗くなると、塗工層が原紙層に深く入り込む部分と入り込まない部分ができ、これが乾燥速度と

液層の原紙層への取のバランスの偏在を引き起こし、ラテックスの面内局在化へ進行すると予測される。従って界面形状の粗さとラテックスの表面での不均一分布もこのような関連があると思像される。

ラテックス粒子の移動経路については、ラテックス粒子は塗工層の内部から表面へ、すなわち厚さ方向に移動すると考えられるが、その場合は表面のラテックス濃度が高い場所ではその場所の界面側のラテックス濃度は低くなることが予測される。しかし厚さ方向の移動がなく、表面層で平面方向だけに移動すると仮定しても、塗工層表面での面内のラテックス分布が不均一になることを理論的に説明することは可能である。これらのことを明らかにするために塗工層の表面側と界面側とのラテックスの分布を測定した。測定は紫外光を用いたコート紙表面分析システムCS-9000C（昭光通商機製）を使用した。

4-1 紫外光を用いた表面ラテックス濃度測定の方法

本測定方法は藤原^{91,92,93,94}が開発した手法である。測定システムは光学測定部のCS-9300C型（島津製作所機製）及びソフトウェアにより構成されている。CS-9300C装置は元来薄層や電気泳動のクロマトグラフィーの濃度パターンを検出するための装置である。光源からのスポット光（スポットサイズは可変）がコート紙の紙面に対して垂直に照射され、散乱光の強度が45°の位置に設置された検出器により測定される。一方ソフトウェアは、試料を載せたXYステージの移動、紫外光の波長及びスポットサイズを選択、吸光度の計算、ラテックス濃度プロファイルの表示等を行う。

コート紙表面ラテックス濃度は次のように計算される。SBラテックスは基本的にスチレンとブタジエンの共重合体であり、重合後もその構造内にベンゼン環を有している。ベンゼン環の共役二重結合は紫外部の波長260nmに吸収ピークを持っており、この吸光度からSBラテックスの濃度を定量できる。ただし、この吸光度は試料の光沢に依存するので単に吸光度だけではラテックス濃度を表すことにはならない。

図4-25は同一塗工紙試料のスーパーカレンダ処理前後の紫外外部吸収スペクトルを示す。両者はほぼ同一の形状のラインを描くが、光沢度の高い方が高い吸光度を示すことがわかる。そこで図に示すように最大吸収波長を挟む2波長（235、285nm）でベースラインを引き、そのベースラインと最大吸収波長との差（図のAおよびC、以下この値を $\Delta 260\text{nm}$ と呼ぶ。）をとると、光沢度の違いに関わらず同一の値になることを明らかにした。この3波長測定により $\Delta 260\text{nm}$ を測定した結果SBラテックスの配合部数と $\Delta 260\text{nm}$ との間に直線関係が得られた。またこの方法は塗工層表面から約1g/m²程度の厚さの表面分析であることがわかっている。

このコート紙表面分析システムCS-9000Cではベンゼン環の吸収を見るだけであるためこれをSBラテックス濃度として表すにはラテックス濃度があらかじめわかっ

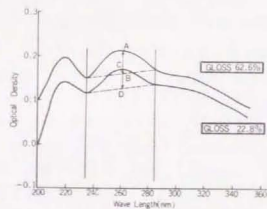


Fig.4-25 UV absorption of coated layer.

ている試料について測定を行い較正曲線を作っておかなくてはならない。顔料、分散剤等の配合比率が同じでSBラテックスの配合量だけを変化させたカラーをポリエステルフィルム等に塗工し、較正用試料とするのが通常の方法である¹⁰⁰。

4-2 ラテックスがマイグレートする条件

ラテックスが表面に移動する現象、すなわちマイグレーションが発生する条件は通常不動化点に達する直前に原紙上の塗工カラーを強く乾燥させ、表面からの水の蒸発量も十分に大きくなることである。塗工カラーの組成とマイグレーション挙動との関係について我々は塗工カラーの配合をなるべく単純化するために、クレール及び分散剤とソール用ラテックスだけを配合してマイグレーションの発生を調べる予備実験を行なった。なお、ソール用とはバインダーとしてラテックスだけを用いるときに使用するラテックスで、不飽和カルボン酸を多く重合させたアルカリ膨潤型^{101,102}のラテックスである。十分強い乾燥条件下でもこの配合ではマイグレーションはきわめて起こりにくいことがわかった。この原因として通常配合されるデンブンを使用していなかったことのほか、塗工カラーの保水性（原紙による脱水に対する抵抗性）がないこと、カラー粘度が低いこと、なども考えられる。そこで、デンブンの有無、カラーの粘度がマイグレーションに及ぼす影響について検討した。

4-2-1 実験

バインダー-マイグレーションはデンブンを配合することによって起こるのかどうかを検討するため、予備実験に用いたアルカリ膨潤型ラテックス以外に酸化デンブンを塗工カラーに配合し、表面のラテックス濃度を測定した。この実験系列をA系列とする。

塗工カラーの粘度はデンブンの配合によってかなり差があったため、デンブンの配合によってマイグレーションが起こったとしても粘度の影響を排除できない。そこでB系列の実験として粘度とマイグレーションの発生との関係を調べた。アルカリ膨潤型ラテックスはカラーのpHをアルカリ側にして使用する。このときカルボン酸の解離が進行してラテックス粒子が膨潤し粘度が上がると言われている。この挙動を図4-26に示す。カオリクレールとアルカリ膨潤性SBラテックスを使用し、アンモニア水でpHを上げていったときの变化である。pH

7前後でカルボン酸の解離が進行し、急激な粘度上昇が見られる。pH調整を行わない状態ではカラーのpHは約5.8であり、この状態ではラテックス自体に付加されているカルボン酸がフリー型の状態安定性が低く、凝集しやすい状態にある。従って原紙上に塗布されたときに脱水が起こると同時に凝集が始まり、マイグレーションが発生しなくなることが考えられる。また高温になったところほど凝集しやすいために熱風を当てたところはラテックス濃度が低くなった可能性がある。従ってpH5.7の状態ではこのような安

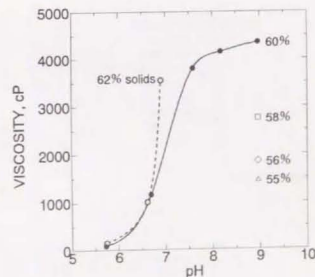


Fig.4-26 Relationship between pH and viscosity of coating color containing kaolin clay, alkali-swelling SB-latices.

定性の問題が原因でマイグレーションが発生しないのか、あるいは単に液層の粘度が低いことが原因しているのかを明らかにするために同一組成カラーにアンモニア水を順次添加しpHを上げて塗工を行い、pH、粘度、マイグレーションの関係を調べた。

4-2-1-1 試料

バインダーとしてアルカリ膨潤型SBラテックス(三井東圧化学㈱製*リナク144-16)、また通常のSBラテックス(同T0-64)を用い、顔料はカオリンクレ(インケルード社製*リナク90)または炭酸カルシウム(白石工業㈱製Brilliant-15)、分散剤はポリアクリル酸ナトリウム(東亜合成化学㈱製T-40)またはヘキサメチレン酸ナトリウムを用いた。カラーはA系列及びB、C系列の3種類を調製し、配合を表4-6、表4-7、表4-8に示す。デンプンは王子ナショナル㈱製エースAを使用した。また、原紙には市販上質紙、及びポリエステルフィルムを用いた。

Table 4-6 Coating color formulation (A).

Kaolin clay (UW-90)	100 pph
SB-latex (Polylac 144-16)	10 pph
Oxidized starch (Ace A)	5 pph
Dispersant (T-40)	0.1 pph
Solids content	60 %

Table 4-7 Coating color formulation (B).

Kaolin clay (UW-90)	100 pph			
SB-latex (Polylac 144-16)	15 pph			
Dispersant (T-40)	0.1 pph			
Solids content	55 %			
pH (prepared with ammonia solution)	5.84	6.71	7.28	8.71
Viscosity, cP (Brookfield)	37.5	130	750	1000

Table 4-8 Coating color formulation (C).

Kaolin clay (UW-90)	100 pph
SB-latex (T0-64)	12 pph
Dispersant (T-40)	0.1 pph
Solids content	60 %
-Polymers added to color described above	
1. None (latex only as binder)	
2. Starch	3pph
3. CMC	0.5pph
4. CMC	0.5pph & Glucose 3pph

4-2-1-2 塗工試料の乾燥方法

バインダーマイグレーションの程度は乾燥条件に強く影響されるが、原紙への脱水速度とも深い関係があるので、乾燥条件の相違でマイグレーションの程度を比較するには原紙への脱水速度が一定で、乾燥条件だけが異なる試料を調製する必要がある。同一試料上で乾燥条件だけが異なる試料を調製するのがこの条件を満たすためには望ましいので、図4-27に示すような乾燥方法を用いた。まずワイヤーを用いて手塗りした後、中央に金属製の仕切り板を素早く乗せ片面だけをヘッドドライヤーで集中的に乾燥させる。ラテックス濃度の測定は熱風乾燥部分から風乾部分までを連続的に測定した。

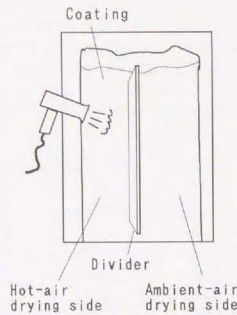


Fig. 4-27 Schematics of preparation for coating surfaces under different drying condition within one coated paper.

4-2-1-3 ラテックス濃度の測定条件

測定にあたってはUV光が試料に照射されるスポット径及び測定点(面積)をあらかじめ設定する。スポットは1mm×1.6mmの大ききで128点の測定を行った。測定面積は1.6mm×1.28mmであった。

4-2-2 結果と考察

4-2-2-1 デンプンがマイグレーションに及ぼす影響

図4-28にデンプンの配合によりどのように表面ラテックス濃度が変化したかを示す。カラーはA系列の配合を用いた。デンプンを配合せずアルカリ膨潤型ラテックスを単独で用いた場合は、熱風乾燥部分は風乾部分とほぼ同じラテックス濃度であることを前述した(図4-29、30の37.5cP参照)が、デンプンを配合すると熱風乾燥部分は顕著なマイグレーションを示し、表面のラテックス濃度は配合量の3倍にも達することがわかった。風乾部分は配合量である10pph近くを示しており、また原紙に塗工した場合もフィルム上に塗工した場合もラテックス濃度は同じであることから、デンプン

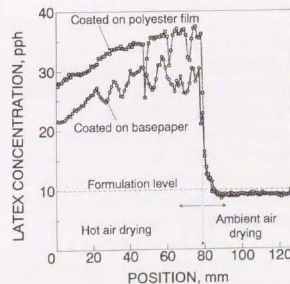


Fig. 4-28 Migration tendency of kaolin/SB-latex/starch coating on basepaper and polyester film.

の配合により原紙へのラテックスの移動が抑えられていることを示唆する。フィルム及び原紙に塗工した場合の比較ではフィルム上に塗工した方が熱風乾燥部分のラテックス濃度が高い。熱風乾燥部分では原紙に塗工した場合は原紙への脱水とともにラテックスが界面側にも移動するためと考えられる。

以上の結果からデンプンの配合はラテックスの表面へのマイグレーションを促進する効果があることは疑いないが、その効果がデンプン固有の性質に由来するものか、単に粘度の増加によるものかはこの実験だけでは結論できない。

4-2-2-2 カラー粘度がマイグレーションに及ぼす影響

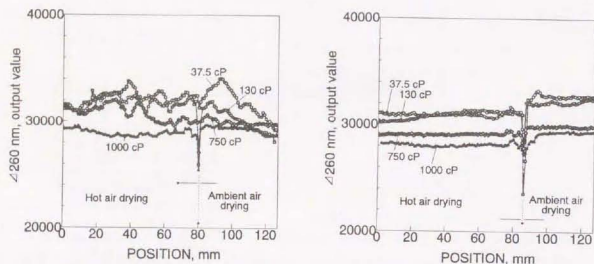


Fig. 4-29 Migration tendency of kaolin/SB-latex coating on basepaper influenced by color viscosity.

Fig. 4-30 Migration tendency of kaolin/SB-latex coating on polyester film influenced by color viscosity.

上記で述べたデンプンのマイグレーション促進作用はデンプン自体に由来するのか、あるいはカラー粘度の増加によるものかを明らかにするためにB系列のカラーを用いた。この配合の特徴はアルカリ膨潤型ラテックスを使用しているため、アンモニア水を添加してpHを上げることにより塗工カラーの粘度を上げることができることである。とくにpHを最も高くした場合は1000cPの粘度を示したが、これは配合Aのカラーよりも十分に高い粘度である。塗工紙表面のラテックス濃度を、市販上質紙に塗工した場合を図4-29に、ポリエチレンフィルムに塗工した場合を図4-30にそれぞれ示す。図から明らかのように原紙に塗工した場合もフィルムに塗工した場合も表面へのラテックスの顕著なマイグレーションは観察されなかった。1000cPで原紙に塗工したもの、及びフィルムに塗工したものについてはむしろ熱風乾燥した部分の方がラテックス濃度は低くなった。また原紙に塗工した場合は、カラーの粘度が低くなるほどプロファイルが乱れる傾向にある。ポリエチレンフィルムに塗工した場合の風乾部分が示すラテックス濃度はカラー調整時の濃度を示すが、それぞれのカラー粘度でラテックスの配合量は同じであったにも関わらず、信号値に違いが現れている。アンモニア水の添加が風乾部分のラテックスのマイグレーションに何らかの影響を及ぼしていると考えられ、風乾部分でもわずかにラテックスが移動している可能性が予測される。

この結果アルカリ膨潤型ラテックスは塗工カラーの粘度が高い場合でもマイグレーション

が発生しないことがわかった。この現象は文献でもほとんど報告されていないが、河野¹⁹³⁾の総説の中には不飽和カルボン酸を多量に共重合したアルカリ感応(膨潤または溶解)型のラテックスはマイグレーションが少ないと報じられている、という記述があるのみである。

4-2-2-3 カラーへの添加剤がマイグレーションに及ぼす影響

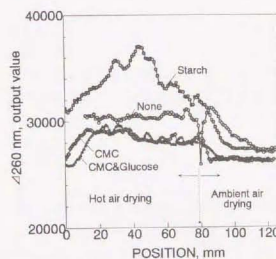


Fig. 4-31 Migration tendency influenced by additives in coating color containing latex. Substrate was basepaper.

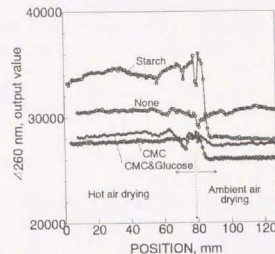


Fig. 4-32 Migration tendency influenced by additives in coating color containing latex. Substrate was polyester film.

A及びB系列のカラー配合ではアルカリ膨潤型ラテックスを用い、バインダーとしてラテックス単独ではカラー粘度を高くしても表面へのマイグレーションは起こらず、デンプンの添加によってマイグレーションが起こることがわかったが、ここでは通常のラテックス及び、デンプン以外の添加剤を添加した場合のマイグレーション傾向を調べた。C系列の配合カラーを市販上質紙に塗工した場合の表面のラテックス濃度を図4-31に、ポリエチレンフィルムに塗工した場合の表面のラテックス濃度を図4-32にそれぞれ示す。原紙が上質紙であってもフィルムであっても、デンプンを添加した場合のマイグレーションが顕著であることがわかる。ラテックスだけの場合はフィルムではまったくマイグレーションが観察されないが、原紙ではややマイグレーションが発生している。またCMC、あるいはCMCとグルコースを添加した場合はわずかではあるが、マイグレーションの発生が観察される。しかし、デンプンに比べるとわずかな量である。この結果やはりデンプンの存在がラテックスのマイグレーションに強く影響していることが明らかである。またデンプンであることが重要でグルコースのような低分子量のものでは顕著なマイグレーションは起きないことがわかる。そのほかの天然バインダーについて見てみると、Aschan¹⁹⁴⁾はカゼインをバインダーとして用いた方が方がデンプンよりK&Nインキの吸収が均一であり、またK&N値が急激に変化する臨界乾燥条件が存在しないという結果を得ている。これはカゼインはマイグレーションを起こしにくいことを示している。図4-28、29で示されるようにアルカリ膨潤型ラテックスでは粘度が十分高い場合でもマイグレーションは起こらなかったが、この実験に使用した通常のラテックスではラテックス単独の場合も、CMCの添加によりカラー粘度を上げ

た場合も、わずかではあるがマイグレーションを起こす傾向があることがわかった。ただし、カルボキシル基が多いという化学的な特徴以外にもマイグレーションを支配する因子として粒径が考えられる。しかしここで用いたアルカリ膨潤型ラテックスは粒径が150 nm、通常のラテックスが135 nmで、両者ともマイグレーションを発生させるには十分小さい粒径を持つ。従って両者のマイグレーションのしやすさの違いに関しては粒径という因子は該当しない。

4-3 表面側及び界面側のラテックス濃度

界面のモルフロジーとして界面側の塗工層の組成、すなわち界面側のラテックス濃度も重要である。塗工カラーが原紙と接触するとカラーの液層は原紙に吸収され同時にラテックスは原紙との界面に集中することが予想される。また熱風による乾燥を行うと原紙への吸収と同時に表面からも水が蒸発するためラテックスは表面及び原紙界面の両方に動くことになる。乾燥温度を高くし表面からの水の蒸発が多い部分では表面側のラテックス濃度が高くなり、逆にその反対側の原紙との界面側では濃度が低くなるのが予想される。また表面でのラテックス濃度が低いところでは界面側では高くなるのではないかと考えられる。

既往の研究例は数少ないが、唯一Kline¹⁹⁵³がフィルム上で乾燥させた塗工層の表面と裏面のラテックス濃度を調べている。プロテインをバインダーとして用いた場合は、表面のプロテイン濃度が高くなったが、ラテックスでは表、裏面に差がなくマイグレーションが起きていないことを明らかにした。

本実験ではフィルムではなく吸収性のある原紙に塗工を行い、同一試料内のマイグレーションの起きている場所と起きていない場所とで表面及び界面のラテックス濃度の比較を行うことにする。

4-3-1 実験

4-3-1-1 試料

塗工カラーは顔料の違いによる差を見るためにカオリンを含むカラー及び炭酸カルシウムを含むカラーを用いた。カオリンを含むカラーは4-2-1-1にあるカラー配合(C)の2(デンブン配合)及び3(CMC配合)を、また炭酸カルシウムを含むカラーは表4-9に示す配合(D)を用いた。塗工層表面を削り取って厚さ方向の濃度勾配を測定する実験ではカラー配合(C)の2(デンブン配合)を用いた。原紙にはいずれも市販上質紙を用いた。

Table 4-9 Coating color formulation (D).

Calcium carbonate (Brilliant-15)	100 pph
S8-latex (Polylac 144-16)	12.1 pph
Dispersant (Sodium hexamethosphosphate)	0.4 pph
Solids content	55 %

4-3-1-2 界面の露出方法

ラテックス濃度を測定するためには塗工紙から原紙層を除去しなければならない。塗工紙の塗工層側にポリエチレンフィルムを基材とする市販のクリアテープを貼り付けそ

れをさらに塩化ビニルを基材とする両面テープでポリエステルフィルムに固定した。カオリンだけを顔料として用いた配合(A)の場合は7.2%硫酸に、炭酸カルシウムを用いた配合(D)の場合は銅エチレンジアミン水溶液にそれぞれ数時間浸漬し原紙を溶解させた。十分水洗した後測定に供した。

また塗工層内のZ方向のラテックス濃度勾配を調べるためにサンドペーパーで表面を削り、約40mmの長さにわってまったく削られない表面から原紙が露出する界面付近まで削り取る深さを変化させた試料を調製した。削り取る深さと試料上の距離は完全に比例しているわけではないので塗工層の表面からの深さとラテックス濃度の定量的関係は得られないが、定性的な知見が得られる。

4-3-2 結果と考察

4-3-2-1 表面側及び界面側のラテックス濃度比較

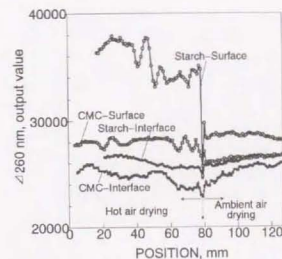


Fig. 4-33 Comparison of latex concentration between of surface side and of interface side of coated paper.

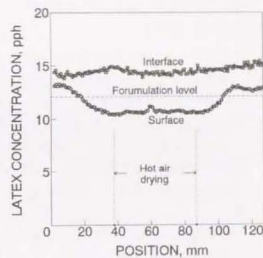


Fig. 4-34 Comparison of latex concentration between of surface side and of interface side of coating containing calcium carbonate.

図4-33に配合(C)のデンブン配合カラー及びCMC配合カラーを塗工した場合の表面及び界面のラテックス濃度プロファイルを示す。表面の乾燥条件の違いによるマイグレーションははっきりと認められるが、界面側でのプロファイルは乾燥条件によらずその濃度はほぼ一定していることがわかる。従って表面のラテックス濃度の高い部分の界面側はラテックス濃度が低くなるという仮説は否定される。したがって界面側のラテックス濃度は乾燥温度の影響を受けないということがわかった。

図4-34は配合(D)の炭酸カルシウムを含む塗工カラーを塗布した場合で、縦軸はラテックス濃度(pph)に換算してある。表面側のラテックス濃度は熱風乾燥部分の方が低くなっているが、これはアルカリ膨潤型ラテックスを用いたためで前に示した結果と同様である。この塗工層の界面側のラテックス濃度プロファイルを見るとやはり乾燥条件や表面側のラテックス濃度に関係なく界面側では濃度がほぼ一定していることがわかる。熱風乾燥部分のマイグレーション方向が原紙側であっても原紙側のラテックス濃度プロファイルが乾燥温度の影響を受けないことがわかった。

図4-35は表面を斜めに削った塗工層表面のラテックス濃度プロファイルである。横軸の相対距離20~60mmの部位が表面を削った部分で20mm付近が塗工層表面60mm付近が原紙が露出し始める部位である。20~35mmでの濃度勾配がきわめて大きくごく表面付近のラテックス濃度だけが高くなるという事がわかる。塗工層の厚さ方向のラテックス濃度勾配は通常塗工紙断面をオスミウム酸でSBラテックスを染色し、XMA (X-ray Micro Analysis = EDX, EPMA) によってオスミウムのピーク強度を測定するのが一般的であるがここでは測定を行っていない。

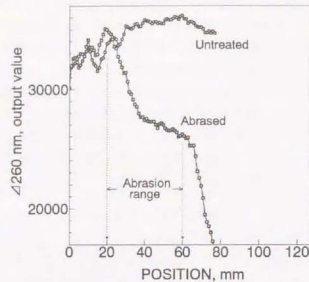


Fig.4-35 Comparison of latex concentration between of abraded surface and of untreated surface of coated paper with color containing starch.

4-3-2-2 ラテックスのマイグレーションメカニズム

界面側のラテックス濃度は乾燥温度の影響を受けないことから、塗工カラーが原紙と接触すると、乾燥の影響を受ける前における厚さの不動化層を形成することが予測される。UV光を用いたラテックス濃度測定装置で測定可能な塗工量が約 1 g/m^2 (厚さで約 $1 \mu\text{m}$)であることを考えると、これよりも少し厚い層であることになる。熱風乾燥が始まるとその不動化層より上にあるラテックスがまだ移動可能な層でのみマイグレーションが発生するというメカニズムである。これはまったく他の研究からEngströmも原紙に近い側にflow barrierを作るという推論をしており、Saitoらは塗工量分布とモットリングの関係からこのようなモデルを導いたが、これと一致するものである。またデンプンがカラーに配合されるとラテックスのマイグレーションを促進する結果が得られたが、このメカニズムは次のように考えられる。一般にデンプンのような水溶性バインダーの方がラテックス粒子よりマイグレーションが発生しやすい。デンプン分子がラテックス粒子に吸着し、ラテックスがデンプンに近い挙動を示すようになるのではないかと考えられる。

しかし、AraiらはESCAを用いた測定で、デンプンに対するラテックスの比率が塗工層表面で高く、内部に入るにしたがって低くなることを報告しており、これが正しいとすると、上記のメカニズムは当てはまらない。デンプンがラテックスにどういう作用をするのかは今後の研究課題である。

5 まとめ

本編の実験により得られた結果をまとめると次のようになる。

1. トポグラフィックSEMにより平坦に近い塗工層表面の形状を可視化でき、また3次元形状の測定を行うことが可能となった。
2. 触針式表面形状測定機によって紙の表面上に形成される触針の走査跡の形状をトポグラフィックSEMにより測定し、走査跡のない表面形状との比較を行った結果、上質紙に関しては95%の信頼度で波長 $1.6 \sim 1.7 \mu\text{m}$ 以下の領域では触針跡の影響

が出る事がわかり、キャストコート紙に関してはすべての波長領域で触針跡の影響が出る事がわかった。

3. 上質紙及び種々の塗工方法によって製造された塗工紙の表面形状をトポグラフィックSEMによって観察した結果、上質紙では繊維の中央部分がくぼんでいること、キャストコート紙では5~ $10 \mu\text{m}$ 幅の細かい突起が表面に存在すること、キャストコート紙では多数の筋状の盛り上がりが存在することがわかった。これらの事実はいずれも通常のSEMではわからなかったことである。
4. トポグラフィックSEMによる塗工紙表面及び塗工層/原紙界面の観察結果から塗工紙表面に比べて界面ははるかに粗い形状を持つことが明らかとなった。
5. 塗工紙後にカレンダーがけ強度を上げて塗工紙表面をいくらか平滑にしても界面を平滑にはできない。従って界面の形状がモットリングに影響するという仮定のもとでは、カレンダーがけ強度を上げることはモットリング対策にはならない。
6. 水の吸収による原紙の表面の変形はどの波長領域の粗さも並行して増大する。
7. 塗工カラーを吸収する場合は波長 $1.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 以下の領域では原紙の粗さに対応して界面の粗さが決まる。
8. 界面の粗さは波長 $2.7 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 以上の領域では必ずしも原紙の粗さに比例しない。膨潤による表面の変形は比較的大きなこの領域で起こると考えられる。
9. ラテックスのマイグレーションの程度はラテックスの種類や添加剤の種類に影響される。アルカリ膨潤型ラテックスは十分粘度が高いカラーでもマイグレーションは発生しない。またデンプンはマイグレーションを促進する作用がある。
10. 界面側のラテックス濃度は乾燥温度に影響されない。表面側のラテックス濃度が高くてもその界面側は低くはならない。

参考文献

- ¹⁾ 市川家康, わかりやすい紙・インキ・印刷の科学, 印刷局朝陽会, 東京, 45 (1981)
- ²⁾ Lepoutre, P., Tappi 59 (12), 70-75 (1976)
- ³⁾ Cobb, R. M. K., Tappi 41 (10), 581-586 (1958)
- ⁴⁾ Cobb, R. M. K., Tappi 41 (10), 587-600 (1958)
- ⁵⁾ Willets, W. R., and Marchetti, F. R., Tappi 41 (12), 743-749 (1958)
- ⁶⁾ Hagemyer, R. W., Tappi 47 (2), 74-77 (1964)
- ⁷⁾ Hagemyer, R. W., Tappi 47 (10), 595-598 (1964)
- ⁸⁾ Hemstock, G. A., and Bergmann, R. J., Tappi 51 (11), 489-496 (1968)
- ⁹⁾ Sheehan, J. G., and Whalen-Shaw, M., Tappi 73 (5), 171-178 (1990)
- ¹⁰⁾ Hardy, R. E., Hurst, V. J., Barker, W., and Farmer, M. A., Tappi J. 75 (5), 151-158 (1992)
- ¹¹⁾ Garley, C. L., Leekley, R. M., Hultman, J. D., and Nagel, S. C., Tappi 56 (11), 134-138 (1973)
- ¹²⁾ Lepoutre, P., Pulp & Paper Canada 80 (2), T58-T61 (1979)
- ¹³⁾ Watanabe, J., and Lepoutre, P., Journal of Applied Polymer Science 27, 4207-4219 (1982)

- ¹⁴³ Reinhold, I., and Ullrich, H., *Tappi* 63(1), 47-51(1980)
- ¹⁴⁴ Herbert, A. J., ed., Review methods to measure coating immobilization solids and associated coating dehydration ratio, TAPPI PRESS, Atlanta(1988)
- ¹⁴⁵ Eklund, D. E., and Palsanen, J. A., *Tappi* 53(10), 1925-1930(1970)
- ¹⁴⁶ Falter, K-A. and Schmitt, V., 1988 TAPPI Coating Conference proceedings, 159-182(1988)
- ¹⁴⁷ Arai, T., Yamasaki, T., Suzuki, K., Ogura, T., and Sakai, Y., 1988 TAPPI Coating Conference proceedings, 187-192(1988)
- ¹⁴⁸ Engström, G., and Rigdahl, M., Kline, J., and Anlroos, J., 1991 TAPPI Coating Conference proceedings, 169-177(1991)
- ¹⁴⁹ Engström, G., and Rigdahl, M., Kline, J., and Anlroos, J., *Tappi* 74(5), 171-179(1991)
- ¹⁵⁰ Saito, Y., Matsubayashi, H., Takagishi, Y., Miyamoto, K., and Kataoka, Y., Pan-Pacific Pulp & Paper Technology Conference proceedings, 45-52(1992)
- ¹⁵¹ 河野昌宏, 浜田忠平, 紙パ技協誌 40(3), 295-303(1986)
- ¹⁵² Kent, H. J., Climpson, N. A., Coggon, L., Hopper, J. J., and Gane, P. A. C., *Tappi* 69(5), 78-83(1986)
- ¹⁵³ Skowronski, J., and Lepoutre, P., 1985 TAPPI Coating Conference proceedings, 159(1985)
- ¹⁵⁴ Skowronski, J., and Lepoutre, P., *Tappi* 68(11), 98-102(1985)
- ¹⁵⁵ Lepoutre, P., Bichard, W., and Skowronski, J., *Tappi* 69(12), 66-70(1986)
- ¹⁵⁶ Gane, P. A. C., *Paper Technology* 30(4), 34-41(1989)
- ¹⁵⁷ 金丸晴夫, 松井由孝, 中町昭彦, 紙パルプ技術タイムス, 33(10), 7-15(1990)
- ¹⁵⁸ Salminen, P., and Fors S., 1992 TAPPI Coating Conference proceedings, 7-22(1992)
- ¹⁵⁹ Gane, P. A. C., Hooper, J. J., and Baumeister, M., *Tappi J.* 74(9), 193-201(1991)
- ¹⁶⁰ Lepoutre, P., DeGrace, J. H., and Mangin, P. J., *Tappi* 62(5), 33-36(1979)
- ¹⁶¹ MacGregor, M. A., and Johansson, P-A., *Tappi* 73(12), 161-168(1990)
- ¹⁶² MacGregor, M. A., and Johansson, P-A., *Tappi* 74(1), 187-194(1991)
- ¹⁶³ Whalen-Shaw, M., and Eby, T., *Tappi* 74(12), 188-194(1991)
- ¹⁶⁴ Heiser, E. J., and Cullen, D. W., *Tappi* 48(8), 80A-85A(1965)
- ¹⁶⁵ Voss, H., and Gärber, W. E., *Tappi* 58(9), 99-103(1975)
- ¹⁶⁶ Aschan, P. J., *Tappi J.* 69(12), 35-38(1986)
- ¹⁶⁷ Hagen, K. G., *Tappi J.* 69(1), 93-96(1986)
- ¹⁶⁸ Hagen, K. G., 1985 Coating Conference proceedings, 131-137(1985)
- ¹⁶⁹ Norddahl, P. C., 1991 TAPPI Coating Conference proceedings, 417-435(1991)
- ¹⁷⁰ Norddahl, P. C., *Tappi* 74(5), 73-78(1991)
- ¹⁷¹ Beazley, K. M., and Climpson, M., *Tappi* 53(12), 2227-2231(1970)
- ¹⁷² Windle, W., Beazley, K. M., and Climpson, M., *Tappi* 53(12), 2232-2236(1970)
- ¹⁷³ Lepoutre, P., and Inoue, M., *Tappi J.* 68(3), 114-115(1983)
- ¹⁷⁴ Engström, G., and Rigdahl, M., *Tappi J.* 69(1), 86-89(1986)
- ¹⁷⁵ 坂野正博, 重富統一郎, 紙パ技協誌 44(11), 1218-1228(1990)
- ¹⁷⁶ Lepoutre, P., *Tappi* 61(5), 51-55(1978)
- ¹⁷⁷ Eklund, D. E., and Palsanen, J. A., *Tappi* 53(10), 1925-1930(1970)
- ¹⁷⁸ Fujiwara, H., Fujisaki, N., Shimizu, I., and Kano, I., *Tappi* 72(5), 91-97(1989)
- ¹⁷⁹ Engström, G., Fineman, I., Persson, A., and Akesson, R., *Tappi J.* 65(11), 81-84(1982)
- ¹⁸⁰ Stenius, P., Kuortti, J., and Kronberg, B., *Tappi* 67(5), 56-59(1984)
- ¹⁸¹ Malik, J. S., and Kline, J. E., 1992 Coating Conference proceedings, 105-113(1992)
- ¹⁸² Bushhouse, S. G., *Tappi J.* 75(3), 231-237(1992)
- ¹⁸³ Nowicki, S. C., Davis H. T., and Scriven L. E., 1991 TAPPI Coating Conference proceedings, 337-353(1991)
- ¹⁸⁴ Tomimasu, H., Suzuki, K., Ogura, T., and Luner, P., 1990 TAPPI Coating Conference proceedings, 65-76(1990)
- ¹⁸⁵ Tomimasu, H., Suzuki, K., Ogura, T., and Luner, P., *Tappi J.* 73(5), 179-187(1990)
- ¹⁸⁶ Joseph, D. C., *Tappi J.* 68(5), 94-100(1985)
- ¹⁸⁷ Lee, H. L., Kang, H. C., and Bae, J. H., Pan-Pacific Pulp & Paper Technology Conference proceedings, 37-43(1992)
- ¹⁸⁸ Baumeister, M., and Kraff, K., *Tappi* 64(1), 85-89(1981)
- ¹⁸⁹ 鴻野銃二郎, 紙パ技協誌 39(7), 617-626(1985)
- ¹⁹⁰ Gilder, R. L. V., and Purfeerst, R. D., *Tappi J.* 69(5), 62-67(1986)
- ¹⁹¹ Gilder, R. V., Lee, D. L., Purfeerst, R., and Allswede, J., *Tappi* 66(11), 49(1983)
- ¹⁹² Purfeerst, R. D., and Van Gilder, R. L., 1991 Coating Conference proceedings, 461-472(1991)
- ¹⁹³ 宮本健三, 紙パルプ技術タイムス, 32(10), 1-12(1988)
- ¹⁹⁴ 小池敏夫, 及川保夫, 手塚隆, 関矢正良, 第4回高分子ミクロソフエア討論会予稿集, 97(1986)
- ¹⁹⁵ Bakule, R. D., Mlyhar, L., Sweeney, E. M., and Gill, R. A., *Tappi* 59(12), 88-91(1976)
- ¹⁹⁶ 李鎔奎, 空閑重則, 尾鍋史彦, 臼田誠人, 紙パ技協誌 45(10), 1144-1145
- ¹⁹⁷ 李鎔奎, 博士論文, 東京大学, 89-96(1992)
- ¹⁹⁸ Whalen-Shaw, M., 1984 TAPPI Coating Conference proceedings, 11-20(1985)
- ¹⁹⁹ Whalen-Shaw, M., Coco, C. E., *Tappi J.* 67(5), 60-64(1985)
- ²⁰⁰ Von Raven, A., Strittmatter, G., and Weigl, J., *Tappi* 71(12), 141-148(1988)
- ²⁰¹ 岩田三喜雄, 紙パルプ技術タイムス 32(10), 22-26(1989)
- ²⁰² Stephansen, E. W., 1985 TAPPI Coating Conference proceedings, 139-146(1985)
- ²⁰³ エリック・W・ステファンセン, 紙パ技協誌 40(5), 445-451(1986)

第5章 X線回折法による塗工顔料の分析

1 緒言

コーティングカラーの主成分は顔料であり、通常処方されるコーティングカラーの固形分のうちの80%以上を占める。コーティング用顔料としてよく用いられるものにはカオリンクレー（結晶学的にはカオリナイトが主成分であるが実際に使用されるものにはわずかに不純物が混ざっている。）、炭酸カルシウム（カルサイト）がある。これ以外にも、二酸化チタン、タルク、セリサイトクレー¹⁾、炭酸カルシウム（アラゴナイト）など何種類もの顔料が通常使用される。最近では沈降性炭酸カルシウムの製造段階で1次的に生成することが知られていた塩基性炭酸カルシウムを製品化したり²⁾、無機電解質であるペントナイトを添加剤として配合し塗工カラーの高剪断力下での粘度コントロールを行い操作性を上げようとする方法も試みられている³⁾。このようにこれらの顔料は粒子形状や水に分散したときの表面の荷電⁴⁾⁵⁾も様々であり、さらに製造方法の制御により粒子径を自由に变化させることができる。そのため、カラーに配合する顔料の種類や配合比率を変えることによって塗工カラーのダイラタンシーや顔料分散性、あるいは塗工紙の力学的特性、光学的特性、印刷適性を制御することができる⁶⁾⁷⁾。また種類や比率だけでなく塗工層中の厚さ方向の顔料の分布⁸⁾⁹⁾、面内の分布¹⁰⁾、特にクレーで見られる粒子の配向¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾、粒子の2次的な凝集体構造の影響¹⁶⁾¹⁷⁾も塗工層の性質を決める重要な要因となる。

このように塗工紙の物性に多様な影響を与える顔料の種類や比率、分布等を分析することは、種々の条件下で供試した塗工紙及び市販塗工紙の特性を明らかにするために必要不可欠である。

塗工層の組成の大部分は顔料であるため、塗工量の面内の分布は顔料の分布であると考えて差し支えない。塗工量の分布が塗工紙の印刷適性と関連があることはEngström¹⁸⁾によって見いだされており、彼らはオフセット印刷時に見られるモットリング現象と塗工量の面内分布の標準偏差との相関が高いことを示した。

顔料の種類、重量等を測定する手段として本研究ではX線回折法を用いたが、分析法はこの方法以外にも様々な手法が試みられている。古典的な化学分析¹⁹⁾や光学顕微鏡による結晶形の観察のほか各種の機器分析などがあり、その種類と適用性の良否の評価を表5-1に示す。ただしこの評価は個人的な判断によるものである。

Table 5-1 Comparison between several analytical methods of pigments in the coatings.

	IR spectrum	X-ray diffraction	X-ray micro-analysis	Thermal analysis
Qualitative analysis	⊙	⊙	△	△
Quantitative analysis	○	○	⊙	○

Keys: ⊙=suitable, ○=possible, △=inadequate

赤外分光法は装置の普及度、測定の手簡便性の点から早くから適用が試みられていたが¹⁹⁾²⁰⁾、通常結晶形の異なる同一組成顔料（例えば炭酸カルシウムのカルサイトとアラ

- ⁷⁸⁾ Hagen, K. G., Tappi J. 72(5), 72-83(1989)
- ⁷⁹⁾ 片岡裕史, 江前敏晴, 尾崎史彦, 臼田誠人, 平成4年繊維学会年次大会研究発表会予稿集 1992(S), S-228(1992)
- ⁷⁹⁾ Hellawell, J. M., and Nelson, R., Tappi 54(1), 47-52(1971)
- ⁷⁹⁾ Quackenbush, D. W., Tappi 54(1), 47-52(1971)
- ⁷⁹⁾ Krishnagopalan, A., Simard G. L., Tappi 59(12), 96-99(1976)
- ⁸⁰⁾ Matsubayashi, H., Miyamoto, K., Takagishi, Y., and Kataoka Y., Tappi 73(5), 161-170(1990)
- ⁸¹⁾ 藤原秀樹, 紙バ技協誌 42(4), 317-329(1988)
- ⁸²⁾ 荒井隆夫, 山崎岳志, 小倉利允, 堺康之輔, 第5回紙バルブ研究発表会要旨集, 34-39(1988)
- ⁸³⁾ 富増弘, フィリップ・ルナー, 紙バ技協誌 44(9), 1011-1017(1990)
- ⁸⁴⁾ 富増弘, フィリップ・ルナー, 紙バ技協誌 45(3), 371-382(1991)
- ⁸⁵⁾ 富増弘, 馬場進, フィリップ・ルナー, 紙バ技協誌 45(7), 802-808(1991)
- ⁸⁶⁾ 富増弘, フィリップ・ルナー, 紙バ技協誌 45(10), 1134-1143(1991)
- ⁸⁷⁾ 小林治, 小池敏夫, 片岡靖男, 第5回紙バルブ技術研究発表会要旨集, 120-123(1991)
- ⁸⁸⁾ Aschan, P. J., Paperi ja Puu 56(11), 910-922(1974)
- ⁸⁹⁾ Hattula, T., and Oittinen, P., Paperi ja Puu 6-7, 407-412(1982)
- ⁹⁰⁾ Sugauma, T., J. Electron Microsc., 34(4), 328-337(1985)
- ⁹¹⁾ 大塚真敬(東京大学生産技術研究所), 私信
- ⁹²⁾ 吉田三知世(エリオニクス㈱営業部応用課), 私信
- ⁹³⁾ Wägberg, P., and Johansson, P., 1992 Paper Physics Seminar, Otaniemi, Finland, 1-4(1992)
- ⁹⁴⁾ Fukaya, S., et. al., 1993 TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium, Minneapolis(1993), to be presented.
- ⁹⁵⁾ Gane, P. A. C., personal communication.
- ⁹⁶⁾ Fujiwara, H., and Kline, J. E., 1987 TAPPI Coating Conference proceedings, 29-34(1987)
- ⁹⁷⁾ Fujiwara, H., and Kline, J. E., Tappi J., 70(12), 97-100(1987)
- ⁹⁸⁾ 藤原秀樹, 加賀千鶴, 紙バ技協誌, 42(11), 1010-1021(1987)
- ⁹⁹⁾ 藤原秀樹, 鹿野勲, 第5回紙バルブ研究発表会要旨集, 28-33(1988)
- ¹⁰⁰⁾ 藤原秀樹(十條製紙㈱中央研究所), 私信
- ¹⁰¹⁾ Procter, A. R., and Hoover, J. F., 1990 Coating Binder Short Course, TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A., 93-108(1990)
- ¹⁰²⁾ 井上俊弘, 原田幸一, 宮本健三, 関矢正良, 第5回紙バルブ技術研究発表会要旨集, 54-57(1988)
- ¹⁰³⁾ 鴻野純二郎, 紙バ技協誌 39(8), 723-732(1985)
- ¹⁰⁴⁾ Aschan, P. J., Tappi 56(4), 78-81(1973)
- ¹⁰⁵⁾ Kline, J. E., 1988 TAPPI Coating Conference proceedings, 62-72(1988)

ゴナイト)を区別することはできない。分解能の高いFT-IRが普及してから、炭酸カルシウムのカルサイトとアラゴナイトの赤外吸収ピークのわずかなシフトを検知できることが最近報告され、定量法も試みられている^{31) 32)}。

X線をを用いた分析法にも様々な手段があり本研究で用いたX線回折法と、X線分光分析に分けられる³³⁾。

X線分光分析は測定物質から2次的に放射されるX線を分光して分析する手法であるが、物質に照射する線源としてX線を用いるものと電子線を用いるものがある。

X線を線源として用いるものとしてまずX線吸収分析がある。これは元素による質量吸収係数の差を利用する方法である。X線を用いたオンライン型の灰分計³⁴⁾はこの原理を応用している。⁵⁵F eの放射同位元素のX線を線源として塗工量測定を試みたPuimalainen³⁵⁾の研究も同様の原理である。元素に関係なく質量に比例した吸収があるβ線と組み合わせた精度の高いオンライン型の塗工量測定装置の製品化もLang³⁶⁾によって紹介されている。同じくγ線と灰分測定をする研究もGloeckner³⁷⁾によって報告されている。同じくX線と灰分測定をする特性X線を分析する方法は蛍光X線分析と呼ばれ、Arendt³⁸⁾が塗工紙へ適用した。また最近でもNilsson³⁹⁾がコーターでのオンライン装置へと発展させた論文を発表している。

X線マイクロアナリシス(XMA)は電子線を照射した際に放出される特性X線を分光するもので、電子線を照射した際に放出される特性X線の波長あるいはエネルギーの差を分光して定量する方法である。存在する元素によってX線の波長あるいはエネルギーが異なり、またその検出器によるカウント数比は重量比に比例することを利用して定量できる。この方法はコーティング分野で最も一般的に使用されている顔料分析法であり、研究例^{32) 31) 32)}も多い。電子顕微鏡との組み合わせで使用でき、微小部分を拡大して測定できるという他の方法にはないメリットがあり、ダブル塗工の際の測定に威力を発揮する。ただし元素分析の1種であるため顔料自体を区別することはできない。例えばクレーを判別するときはケイ素あるいはアルミニウムのピークの有無を見ることになる。また同じくアルミニウムを含むタルクが含まれているとアルミニウムのピークで判断することはできなくなるなどの注意が必要である。

熱分析は試料を昇温させていったときに結晶形の変化が起こると吸熱発熱を起こすことを利用するものであるが、吸熱発熱のないものや温度域の重なるものには適用できない。カオリン、炭酸カルシウム、タルクを内添させた紙についての定量分析をPapp³⁹⁾が行っており、クレーは1000°Cで結晶形が変化し、炭酸カルシウムは700~900°Cで分解し、タルクは900~1000°Cで脱水して吸熱ピークを持つことを示した。塗工分野での研究例は見当たらないが、この手法は塗工層にも適用可能である。

X線回折法はセルロースの結晶構造解析によく用いられる手法であるが、この手法は顔料分析にも有効である。コーティング用及び内添用顔料などの無機鉱物は100%近い結晶化度を持つ物質であり、そのX線回折図から分かるのとおり鋭い回折線を持つ。一般的に用いられる塗工用顔料のX線回折図は図5-1に示す通りである。この図からどの位置に回折線が存在するかにより定性的にその顔料の存在を知ることが容易である。Garey⁴⁴⁾は種々の内添用やコーティング用顔料を用いた紙を試し、含有する物質に特有の回折図が得られることを最初に示した。また山岡³⁹⁾はクレーの分析にX線回折法を応用し、一般的にクレーとして使用されるカオリンのほかロー石クレー、セリサイト、加水ハロサイトの市販紙での有無を決定している。岡本³⁸⁾も濃硫酸を用い

た原紙剥離法と組み合わせて塗布クレーの定性分析を行った。応用的にはParham³⁷⁾は、X線回折とEDXA/SEMの組合せにより非晶ポリマー顔料も含めた分析を試みた。定量法としてX線回折を内添顔料の定量に用いる方法は一般的に行われており³⁸⁾、応用例としてはBlumh³⁹⁾によって行われた内部標準法による無機顔料の測定がある。また古くは杉松⁴⁰⁾が顔料の含有量、塗工量測定法として体系化している。

X線回折法には次の特徴がある。X線マイクロアナリシスは電子線を照射するのに対し、透過力の強いX線を直接当てるので厚さ方向に深いところまで分析できる。X線吸収分析、X線マイクロアナリシスとも元素分析法であるため、異なる顔料に同一の元素が含まれている場合の補正が必要であるが、回折法では同一の元素が含まれていても判別可能であり、また結晶の違いによる回折を利用しているため、同一組成の物質で結晶形だけが異なるような顔料(例えば炭酸カルシウムのカルサイトとアラゴナイト)をも判別できるという利点がある。さらに回折線が強く、また顔料によって回折線の位置がはっきり異なっている。そのため1回の測定で定性分析と同時に定量分析も行えるので効率の良い分析法となる。

しかし、X線回折法にも問題があり、顔料粒子の配向の影響を受けるという他の方法にはない特徴があるが、試料調製法を工夫すれば簡単に解決する。また焼成クレー等の非晶性鉱物もまれに使用されるのでこのような非晶性物質の場合は適用不可能である。

このようにX線回折法はコート紙へ適用しやすく、測定も簡便で迅速である。本章は塗工紙の塗工層に含まれる顔料の比率、存在量をX線回折法により迅速かつ正確に定量する方法を確立することを目的とし、以下の実験を行った。

2 X線回折法による顔料組成評価法の確立

2-1 X線回折法を用いた顔料定量法の理論

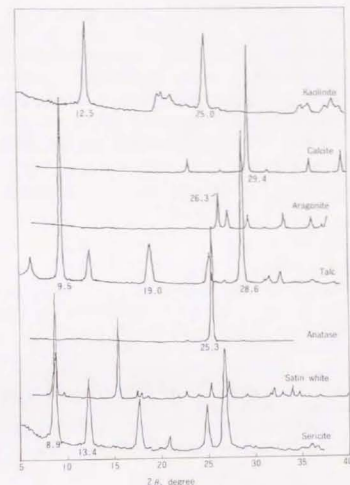


Fig.5-1 X-ray diffractogram of representative coating pigments.

X線回折による塗工層顔料の定量法は Alexanderら^{41) 42)}の理論に基づいた粉末法による定量法である。この方法では試料は平板状で、 n 個の成分よりなり、その粒子の大きさは消滅の効果が無視できるほど十分に細かいものであって、また試料の厚みは測定すべき回折線の回折強度が最大になるのに十分であると仮定すると、それぞれ i 番目の成分の回折強度 (I_i)、その固有の性質並びに装置に由来する定数 (K_i)、重量分比 (x_i)、密度 (ρ_i)、質量吸収係数 (μ^*_i) の間には式(5-1)の関係が成立する。さらに任意の2成分の回折強度の比 I_1/I_2 をとれば式(5-2)のように重量分比と比例関係があることが分かる。したがってどの2成分とどの回折線のピークをとるかで決まる係数 K' が分かればピーク強度比から重量分比を求めることができる。

$$I_i = K_i \cdot \frac{x_i / \rho_i}{\sum_1^n \mu^*_i \cdot x_i} \quad \dots(5-1)$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{\frac{1}{\sum_1^n \mu^*_i \cdot x_i}}{\frac{1}{\sum_1^n \mu^*_i \cdot x_i}} = K' \cdot \frac{x_1}{x_2} \quad \dots(5-2)$$

I_i : i 成分の回折強度 x_i : i 成分の重量分比
 K_i : i 成分の固有の性質並びに装置に由来する定数
 ρ_i : i 成分の密度 μ^*_i : i 成分の質量吸収係数

定量の計算にあたっては顔料のどの回折線を定量に用いるかをあらかじめ決めておかなければならない。また式(5-2)の中の K' をあらかじめ求めおく必要がある。

2-2 顔料の重量比の定量法の検討

式(5-2)は係数 K' が既知であれば任意の2成分の顔料の重量比を回折強度ひから求められることを意味する。式(5-2)が成り立つためには塗工層に十分な厚みがあるなどの条件が必要である。ここではこれらの条件を検討した上で、任意の2成分の重量比の決定を試みた。

2-2-1 実験

2-2-1-1 試料

顔料としてカオリンクレイ (ジョージアカオリン Ultra White 90)、炭酸カルシウム (カルサイト・白石工業製 Brilliant-15) を用いた。Ultra White 90 は平均粒径が $0.84 \mu\text{m}$ 、Brilliant-15 は $0.54 \mu\text{m}$ である⁴³⁾。バインダーとして Sブラテックス (三井東圧化学製 η_{sp}/c 0.614) を、顔料の分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを用いた。原紙には市販上質紙 (P P C用紙) を用いた。

2-2-1-2 塗工カラーの調製

カオリンクレイ 50部、炭酸カルシウム 50部を家庭用ミキサーに入れ、これにヘキサメタリン酸ナトリウム 1%水溶液を対顔料 0.4% となるように加え、約2分攪拌した。その後 Sブラテックスを 15部加え、さらに 30分攪拌した。

2-2-1-3 塗工

市販上質紙を原紙として卓上型ブレードコーター (熊谷理機園製) で塗工した。この装置は直径約 200mm のモーター駆動の硬質樹脂製シリンダーと、これにはば平行位置に接しているブレードからなっている。塗工は次のように行った。シリンダー上に原紙を巻き付けて、ブレードと原紙の間約 5ml の塗工カラーを流し入れる。その直後にシリンダーを高速回転させてカラーを塗布する。試料をはがして塗布後 10 秒以内に乾燥器中に入れた。乾燥は 120°C で 30 分行った。塗工量を変えるときはブレードが原紙を押す圧力をコンプレッサーで調節した。片面塗工で塗工量は $6\text{--}14\text{g}/\text{m}^2$ であり、カレンダーがけは行わなかった。また調製したこれらの塗工紙の塗工層は、コーティングカラー調製段階で顔料が十分に混合されているので、X線回折に関しては粉末試料と同様に十分細かく混合された試料であると考えられている。

2-2-1-4 X線回折測定

X線回折は、日本電子製 JDX-5B を用いて、Ni フィルターを通した $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) で測定した。X線ランプの管電圧、管電流は 30 kV 、 25 mA であった。測定法として反射法及び透過法の両方で行った。顔料をそのまま測定するときは乳鉢で十分混合して X線回折反射法用のガラス製試料台にのせて測定を行った。調製した塗工紙試料を測定する場合は $15\text{mm} \times 35\text{mm}$ に採取し、平面ガラス上に載せて、X線が照射されない端の部分を選択して固定した。

2-2-1-5 塗工紙の X線回折図と回折強度比の計算法

塗工紙の代表的回折図を図 5-2 に示す。顔料としてクレイ及び炭酸カルシウムを用いている。

$2\theta = 14^\circ \sim 17^\circ$ のピークと 22.8° のピークは原紙のセルロースに由来するが、他の3つの鋭いピークは顔料に由来し、図 5-1 からわかるとおり、 12.3° 、 24.8° はカオリンクレイの、 29.4° は炭酸カルシウムのピークに帰属される。各回折線の回折強度はセルロースの非晶領域からの散乱を示すベースラインから上の高さとした。その高さを順に Hcl1 (12.3°)、Hcl2 (24.8°)、Hca (29.4°) として、強度比 Hcl1/Hca、Hcl2/Hca を計算した。カオリンクレイでは Hcl2 (24.8°) を定量に用いるピークとしたが、回折角度の選択による影響を見るために Hcl1 (12.3°) も検討することにした。

2-2-1-6 塗工量と回折強度の関係

塗工紙をそのまま X線回折の試料とする場合、塗工量が X線の回折を最大にする程十

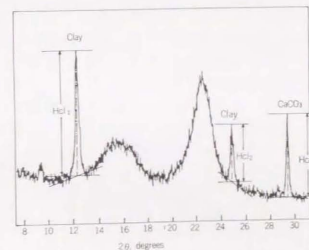


Fig.5-2 X-ray diffraction pattern of coated paper sample measured by reflection method.

分厚ければ塗工紙サンプルそのものから得られる回折図から顔料の定量が可能である。その可能性を確かめるために塗工量と回折強度の関係を調べた。

一般に回折強度は存在する顔料の質量 m 、線吸収係数 μ に対して $1 - \exp(-2\mu m)$ に比例して大きくなる。試料の厚さが十分大きいときは、 m に関係なく回折強度はほぼ一定値となるが、塗工紙の塗工層の厚さがX線の反射が最大になるほど十分に大きいかどうかを確認するため、塗工紙の塗工量と回折強度との関係を調べた。

2-2-2 結果と考察

2-2-2-1 塗工量と回折強度の関係

塗工量と回折強度の関係を図5-3に示す。横軸は塗工量を示し、縦軸はシンチレーションカウンターによる1秒当りのカウント数である。この塗工量の範囲ではほぼ直線的に回折強度も大きくなっているのが分かる。理論的に $1 - \exp(-2\mu m)$ をべき級数に展開して、質量 m の値が十分小さいとして2次以上の項を無視すると、回折強度は質量 m に比例すると、近似することができる。したがって塗工量 $6-14\text{g/m}^2$ の塗工紙はX線の回折強度を十分大きくするほど厚い試料ではないことになる。また逆にこの直線に近似できる関係を利用してピーク強度だけからも各顔料の重量が計算できるが、比例関係であるとして近似してもよい m の範囲が未知であるため困難である。

さらに実際にはX線の照射位置と試料の微妙な位置関係、試料の平滑性などに影響されるため再現性はそれほど良くない。従って定量法としては不適当と考えられる。

そこでAlexanderの理論に従って各ピークの強度比をとり、塗工量との関係を示すと図5-4のようになる。クレーの2つの回折線の強度比 $\text{Hcl1}/\text{Hcl2}$ は一定であるが、クレーと炭酸カルシウムのピーク強度比 $\text{Hcl1}/\text{Hca}$ 、 $\text{Hcl2}/\text{Hca}$ は塗工量の増加に従って大きくなっていく。混合試料では存在量比が一定ならばその物質の絶対的存在量に関わらず強度比も一定になるはずである。X線回折の粉末法の試料の条件として良く混合された試料を用いなければならないことを考えると、強度比が一定にならない原因として

- ①厚き方向に分布を持っている。
- ②配向しているものがある。

などが考えられる。これらの試料はカレンダーがけていないことから①に原因があると考えられる。原紙である上質紙の塗工前のX線回折図から填料として炭酸カルシウムが用いられていることが分かった。また回折強度が一定になるほど塗工量の多い試料ではないことはわかっているので炭酸カルシウムの回折線の中にこの内添され

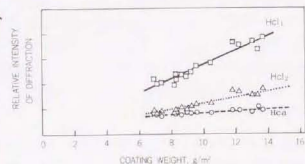


Fig.5-3 Relative intensity of diffraction of pigments vs. coating weight.

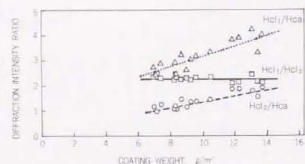


Fig.5-4 Diffraction intensity ratio vs. coating weight.

た炭酸カルシウムによる回折が一部が含まれていることが明らかとなった。

2-2-2-2 内添顔料の補正

塗工層に含まれる顔料組成を求める場合、炭酸カルシウムのピークを内添炭酸カルシウムに由来するものと、塗工顔料に由来するものとに分離する必要がある。その試みとして、セルロースの(101)、(10 $\bar{1}$)面のピーク強度との比較により内添部分の炭酸カルシウムピーク強度を差し引くことを考えた。すなわち同様にして求めたセルロース(101)、(10 $\bar{1}$)面のピークの山の高さを Hce とする。ここでこの2つの面のピーク位置を基準にしたのは、(002)面よりも一般に定量性がいいためである⁴⁴⁾。またこの2つのピークは接近しており分離できないので一番強度の大きい部分をピーク強度とした。

まず原紙だけの回折図から炭酸カルシウムとセルロースのピーク強度比 $\text{Hca}/\text{Hce}=0.68$ を算出した。次に各コート紙の Hce を測り、 $\text{Hca}=0.68 \times \text{Hce}$ をそれぞれのコート紙の塗工層だけにある炭酸カルシウムに由来する回折強度と考えた。この式は原紙中に存在する炭酸カルシウムの回折強度もセルロースの回折強度も塗工層中を透過する間に同じ比率で減衰することを意味する。したがって塗工層中に存在する炭酸カルシウムだけの回折強度を Hca' とすると、

$$\text{Hca}' = \text{Hca} - 0.68 \times \text{Hce} \quad \dots (5-3)$$

となる。そして炭酸カルシウムのピーク強度を補正した値に代えて強度比 $\text{Hcl1}/\text{Hca}'$ 、 $\text{Hcl2}/\text{Hca}'$ を再計算し、塗工量との関係を求めた。これを図5-5に示す。ややばらつきはあるものの塗工量とは無関係に一定値をとることが示された。ばらつきが大きい原因として原紙中に存在する炭酸カルシウムがかなり不均一に分布しているためではないかと考えられる。

杉松ら³²⁾はセルロースの $2\theta = 22.5^\circ$ の回折線を基準に用いており、さらにそのピークに対する顔料のピーク強度比の対数がコート顔料灰分量に比例すると仮定しているがこの仮定がどの程度の塗工レベルまで成り立つかは疑問が残る。また原紙の坪量が変動すると誤差が大きくなる。これらの関係は塗工層と原紙層の層構造を持つサンプルに対して適用しているためは粉末法の理論での解釈は適用できない。

2-2-2-3 透過X線法による測定

原紙に内添されている炭酸カルシウムを評価し、厚き方向の分布の不均一性を除去することを目的としてもう一つの方法である透過X線法による測定を検討したが、回折強度は弱くなり、透過量の大きいセルロースの回折線ははっきりと現れるものの、クレーの回折線はほとんど確認できなかった。また炭酸カルシウムの回折線ははっきりしているがブロードになった。クレーの回折線が現れないのは、クレーの線吸収係数が大きいX線透過量が少なくなるためであると考えられる。この結果顔料の定量には透過法は適当でないことが分かった。

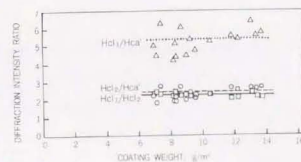


Fig.5-5 Diffraction intensity ratio vs. coating weight after correction of internally loaded CaCO_3 .

3 市販塗工紙の試料調製法及びその適用

2では原紙層に含まれている填料の分を補正することができれば塗工層中の顔料の重量比を求めることができた。しかし市販塗工紙の塗工層の顔料比率を測定する場合は、通常原紙だけのX線回折測定はできないためこの解析法を適用することができない。またそれ以外にも市販塗工紙の場合、両面塗工、スーパーカレンダーによるクレーの配向、ダブル塗工による塗工層内での厚き方向の分布の存在など更に考慮しなければならない点が多くある。これらの問題を解決するための手法を検討し、3種類の市販塗工紙に適用した。また測定結果をX線マイクロアナリシスによる結果と比較検討した。

3-1 市販塗工紙の試料調製法の検討

3-1-1 実験

3-1-1-1 試料

本実験で用いたサンプルを表5-2に示す。まず、あらかじめ顔料の配合が既知である試料について確認しておく必要性からカオリン(ジョージアカオリンUltra White 90)と炭酸カルシウム(カルサイト・白石工業Brilliant-15)の配合比率を重量比で30/70、40/60、50/50、60/40、70/30とした手塗り塗工紙を用いた。原紙には市販上質紙を用い、バインダーはS Bラテックス(三井東圧化学ポリラック614)を顔料100部に対して15部使用した。

Table 5-2 List of coated paper samples tested.

Manually-coated paper						
Basepaper: Application method: Key of paper	Commercial woodfree paper					
	Wire bar	1	2	3	4	5
Kaolin		30	40	50	60	70
Calcium carbonate		70	60	50	40	30
SB-latex		15	15	15	15	15
Sodium hexamethaphosphate	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Solids content, %		50	50	50	50	50
Commercial coated paper						
Mat coated paper, cast coated paper, and lightweight coated paper						

3-1-1-2 塗工

市販上質紙に手塗り塗工した。平滑なガラス板上に原紙をおき一端に重しをおく。ワイヤーバー(熊谷理機機製コーティングロッドNo.6及びNo.10)を用い、あらかじめ滴下しておいたカラー(約5ml)をすばやく延べる。塗工後10秒以内に乾燥器に入れ、120℃中で30秒乾燥した。塗工量は8~10g/m²であった。カレンダーがけはしなかった。

3-1-1-3 X線回折測定

2-2-1-4にある方法に従って行った。試料に対するX線の照射は反射法で行った。

3-1-1-4 塗工層分離試料調製法の考え方

市販塗工紙の塗工層に含まれる顔料の定量分析に当たって留意すべき点は次のようにまとめられる。

- ①配合比率だけでなく各顔料の絶対量を定量できるようにする。
- ②クレー等の配向及び厚き方向の分布のむらの影響を受けないように乳鉢を用いてよく粉砕、混合する。
- ③塗工層に含まれる顔料だけの回折を測定できるようにすること。原紙だけの回折図からの補正は一般の市販紙では適用できないため原紙層を取り除くことにより原紙層に含まれる顔料がX線回折試料に混入しないようにすることが最良と考えられる。これらの点を考慮に入れた上で、市販塗工紙試料をX線回折用の粉末試料とするための試料調製法を検討した。

3-1-1-5 内部標準法

上記①で述べたように顔料の存在量比率だけでなく、各顔料がどれだけ試料に含まれるかの絶対量を測定する方法として内部標準法を導入した。内部標準法とは試料全体に対し、一定量の標準物質を添加する方法である。標準物質を添加すると、定量しようとする成分の濃度と、混合系の各成分の密度、吸収係数のいかにかわらず、標準試料を強度の目盛りとして測った強度との間に常に直線的な関係が存在する。実際にはこの直線の傾きを予め各顔料について求めておけば、標準物質の添加量及び回折強度比から各顔料の絶対量を計算できる。

この内部標準法として塩化ナトリウムを用いた例¹³⁾があるが様々な結晶性物質で検討したところ、臭化カリウムが非常によい直線性を示したので標準試料として今後臭化カリウムを用いることにした。

定量に用いる校正直線を決定するために臭化カリウムのどの回折線を選択するか、またその回折強度と、代表的塗工用顔料であるカオリン及び炭酸カルシウムなどの回折強度との関係を予め求めておかななくてはならない。定量に用いる回折線を選ぶ基準として、

- ・他の顔料の回折線と重ならないこと。
- ・他の顔料の回折線と比較的近い回折角にあること。
- ・定量の精度を上げるため回折強度がなるべく大きいこと。

が重要である。この基準に従って、定量に用いる回折線の回折角を選択した。2-2-1-5 同様炭酸カルシウム(カルサイト)は $2\theta = 29.4^\circ$ 、カオリンは 28.8° とした。またタルクは 28.6° とした。本研究で用いた顔料及び解析した市販塗工紙に含まれる顔料は以上の3種類だけであったのでそれ以外の顔料については基準回折角をとくに選んでいない。また内部標準の臭化カリウムは 27.0° の回折角を選んだ。次にカオリンと臭化カリウム、炭酸カルシウムと臭化カリウム、及びタルクと臭化カリウムをそれぞれ5段階以上の重量比率でよく混合し、X線回折を測定し、式(5-2)の中の係数 K' を決定した。

3-1-1-6 試料を粉末状にする調製法

試料調製の際の留意点②で述べたように、クレーの配向、厚き方向の分布の影響を排除する方法は、塗工紙試料全体を微粉砕して完全に均一な試料を作ることである。塗工紙試料そのままを粉砕することは不可能であるため、液体窒素で凍結させてから粉砕する方法等を試みたが失敗に終わった。そこで、マッフル炉中で $250 \sim 280^\circ\text{C}$ に加熱

し炭化させたあと、乳鉢で粉砕し均一な微粉試料を得た。この方法では原紙は炭化するのでセルロースのX線回折線は消え、ピークが現れるのは原紙に内添されていた填料も含めた顔料のみとなる。塗工層の顔料組成、及び内添顔料の種類と量が既知である手塗り塗工紙で行った試験からこの方法が有効であることを確認した。ただし、この炭化法は留意点③にあるように塗工層の顔料だけを定量するという目的では市販塗工紙に直接適用できず、通常の上質紙に内添されている顔料の分析には有効な方法であると考えられる。またこの炭化法は市販塗工紙の解折の場合は後述の粘着剤法で適用した。

炭化温度に関しては、Tappi⁴³⁾、JIS⁴⁴⁾等で規定されている900℃の炭化温度で原紙を含む他の有機物を完全に分解させるのが望ましいが、炭化温度ではクレーは非晶化して焼成クレーとなり、炭酸カルシウムは825℃で炭酸カルシウムに分解するため処理できない。さらに高温にするとクレーは950℃でスピネル型構造、950~1000℃でムライト、1200℃付近ではクリストバライト型に変化する⁴⁵⁾。この温度で生成した物質の回折線はやや弱く定量するのはむずかかった。

塗工紙を微細に粉砕して均一試料を作るための別の方法として、原紙部分を溶解することが考えられる。

3-1-1-7 ポリスチレン板圧着法

この方法は浜田⁴⁶⁾が用いた方法とほぼ同じ方法で、手順は以下の通りである。

- ①コート紙サンプルを採取する。大きさは80mm×80mm。
- ②試料の測定したい塗工層側にポリスチレン板(市販ポリスチレン製容器を利用した100mm×110mmの大きさのもの)をあて、両側に2枚のガラス板(250mm×200mm)で挟む。
- ③ガラス板の上約2kgの荷重をかけ、乾燥器中で150℃、2時間加熱し圧着する。
- ④室温になるまで放冷する。
- ⑤銅エチレンジアミン水溶液(0.5mol/l)に24時間浸漬し、原紙を溶解する。
- ⑥炭酸カルシウム飽和溶液で洗浄する(炭酸カルシウムはわずかではあるが水に可溶であるため)。
- ⑦臭化カリウムを適当量精秤して加え、乳鉢でよく粉砕、混合しX線回折の試料とする。

3-1-1-8 粘着剤法

本方法は上記ポリスチレン板圧着法と基本的には同じで、コート紙を固定する方法を簡便化した方法である。手順は以下の通りである。

- ①両面粘着テープ(回折図の非晶部分を小さくするためには粘着剤の方が望ましい)を測定したいコート紙サンプルの塗工面に貼りつけて、ポリエチレン等のフィルムに固定する。
- ②銅エチレンジアミン水溶液(0.5mol/l)に24時間浸漬し、原紙を溶解する。
- ③炭酸カルシウム飽和溶液で洗浄する(炭酸カルシウムはわずかではあるが水に可溶であるため)。
- ④ポリエチレンフィルムを取り除いて粘着テープに固定された塗工層を280℃中で12時間以上置き、炭化させる。
- ⑤臭化カリウムを適当量精秤して加え、乳鉢でよく粉砕、混合しX線回折の試料とする。

る。

塗工紙を固定した後の原紙の溶解法として、銅エチレンジアミン溶液だけではなく、何種類かのセルロース溶剤が考えられるが、強酸による加水分解は炭酸カルシウムを溶解するのので使えないなどの限定があるため、ジメチルホルムド(DMSO)を溶媒とする二酸化硫黄(SO₂)-ジエチル7シ(DEA)系⁴⁷⁾をまず試みた。この系は調製が比較的簡単に、原紙の溶解も迅速である。最初に行ったのは固定した塗工紙ではなくまず塗工紙そのままをDMSO溶液中に浸漬して溶解させてみた。30分程度で大部分は溶解した。溶解後は、DMSOで濾過し、さらにアセトンで濾過してDMSOを除いた。乾燥後は乳鉢で粉砕し、臭化カリウムを適当量加えてX線回折測定を行った。定量結果も炭化法とほぼ同様であった。しかしこの方法では、セルロースが溶解することにより溶液の粘度が極端に高くなってDMSOで濾過するのが困難であり、洗浄等にも時間を要する。また原紙中に含まれる不溶の樹脂分などもあり、原紙部分を完全に溶解するわけではなく、乾燥すると粒状の塊ができる。したがって原紙溶解法としては銅エチレンジアミン溶液処理の方がよいという結論に達した。

浜田⁴⁶⁾の方法ではおもにセルラーゼを用いて原紙を溶解しているが、セルラーゼを使用する場合の問題として、通常酸性側で使用するため近年塗工紙に多く使用される炭酸カルシウムが少量ではあるが溶解する。塗工層にデンプンを多く含む試料では銅エチレンジアミン溶液の強い膨潤性のために原紙溶解中に塗工層が流れ出すものもある。最近アルカリ側でも活性のあるセルラーゼも市場に出ているのでこれを利用することも可能である。塗工層中のデンプンが存在しないか、またごく少量しか存在せず処理後に塗工層が崩壊しなければ簡便な銅エチレンジアミン溶液処理を適用できる。

また、ポリスチレン板圧着法と粘着剤法を比較すると、前者はポリスチレン板に圧着した塗工層を完全に回収できるわけではないのでより表面層の顔料の比率が内部と異なるような場合は適用できない。また粘着剤法では不完全に固定された箇所があるとその部分だけ抜け落ちる心配がある。いずれも一長一短がある。

3-1-2 結果と考察

3-1-2-1 顔料の重量比と回折強度比の係数の決定

図5-6にそれぞれの顔料と臭化カリウムの重量比と回折線強度比の関係を示す。図に示すとおり両者は比例関係にあり、その強度比/重量比の係数 K' はカオリンと臭化カリウムでは0.130、炭酸カルシウムと臭化カリウムでは0.397、タルクでは0.499であることが計算できた。また相関係数も高く十分に定量できる関係にあると考えられる。未知の試料については臭化カリウムを重量 W_s だけ取り試料に混合した後、X線回折を測定し、含有量の知りたい顔料の回折線と臭化カリウムの回折線強度比 K' を求めると、未知試料に含まれるその顔料の重量 W は、式

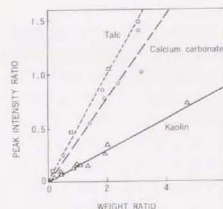


Fig.5-6 Master lines showing relationship between peak intensity ratio of X-ray diffraction and weight ratio of pigments to KBr.

$$W = W_s \div K' \quad \dots(5-4)$$

から計算することができる。

3-1-2-2 顔料配合比率を変えた手塗り塗工紙の解析

ポリスチレン板圧着法を用いて定量した結果を表5-3に示す。予め、顔料の配合比率のわかっている手塗りコート紙での結果である。表中にある重量法による顔料の重量の求め方は、原紙の坪量はどの塗工紙の場合も一定で、1枚のシート内でも坪量変動はないと仮定する。塗工後の各サンプルの坪量を測定し、原紙の坪量を引いてまず塗工量を求める。そしてコーティングカー調製時の配合から各顔料の重量を計算するという方法である。X線回折法ではクレーの比率が低い場合は重量が少なく計算される傾向が見られるが、この理由としてクレーの24.8°の回折線は他の回折線に比べて強度が小さく絶対量が少ない場合は回折線がブロードになり、回折線強度を高さで計算する場合は本来の強度より小さく計算されたと考えられる。回折線強度を面積で計算するとともに精度が上がるはずである。炭酸カルシウムの場合は少量でも比較的回折線強度が大きく定量性がきわめてよいことが確認された。

Table 5-3 Comparison of calculated pigments weight between gravimetry and X-ray diffractometry for manually-coated papers.

Kaolin/Carbonate ratio	Kaolin		Calcium carbonate	
	Gravimetry (g)	X-ray (g)	Gravimetry (g)	X-ray (g)
30/70	0.0075	0.0051	0.0174	0.0159
40/60	0.0215	0.0187	0.0322	0.0321
50/50	0.0250	0.0193	0.0250	0.0248
60/40	0.0486	0.0451	0.0324	0.0365
70/30	0.0487	0.0605	0.0209	0.0254

重量法の場合は使用した塗工紙サンプルの塗工量は、原紙の坪量の変動が大きく影響するので完全には正確な値にならない。また非破壊で正確な塗工量を測定する手段もないため、この表に示される比較の結果もまた定量の精度を完全に示すことにはならない。したがって手塗り塗工紙は存在する顔料の比率だけが正確な試料であると言える。そこで図5-7は塗工カラーのクレーと炭酸カルシウムの重量組成を取り、縦軸にX線回折法から計算した比率をとり、表5-3のデータをグラフ化した。

図5-8は粘着テープ法によって調製した場合の同様の測定結果である。相関係数はそれぞれ0.95、0.97であり、相関はかなり

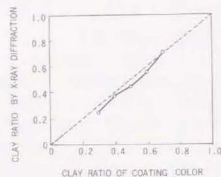


Fig.5-7 Relationship between calculated ratios of clay to kaolin by proposed method and those in preparation. Test samples were prepared by polystyrene-plate pressing method.

よい。

3-2 市販塗工紙の解析

3-2-1 実験

3-2-1-1 試料

解析する市販紙としてマットコート紙、キャストコート紙、軽量コート紙を用いた。

3-2-1-2 X線回折測定

2-2-1-4にある方法に従って行った。試料に対するX線の照射は反射法で行った。

3-2-1-3 X線マイクロアナリシス

X線回折法の精度確認するため塗工紙の分析によく用いられるエネルギー分散型のX線マイクロアナリシスも適用した。試料はカーボン蒸着を行った。走査電子顕微鏡はJSM-35C(日本電子側製)を用い、加速電圧15kV、試料電流 0.6×10^{-9} Aで、電子線を照射し、放出される特性X線を100秒間検出器でカウントした。電子線が照射される試料面積は $0.12\text{mm} \times 0.09\text{mm}$ とした。この面積は試料全体の元素組成の定量に用いるには狭すぎる可能性があったので照射面積を100倍にして測定を行ったが、各元素のカウント数比率に差がないことを確認した。すなわちX線回折の測定と同じく乳鉢を用いて粉砕、混合した試料調製を行ったのでこの程度の微小面積でもバルクの元素比率と同じであることを確認することができた。

同一試料の3箇所異なる照射箇所を選びX線カウント数を測定し、平均した。

3-2-2 結果と考察

3-2-2-1 市販塗工紙の解析結果

市販の軽量コート紙を例にとり、調製を行わずそのままX線回折の試料として測定した回折図を図5-9(A)に示す。主な回折線の位置からタルク、カオリンクレー、炭酸カルシウム(カルサイト)を含有することがわかる。さらにそれぞれの顔料の含有量を知るために粘着法を用いて試料調製し、臭化カリウムを適量加えて回折強度を測定

した。これを同図(B)に示す。試料は原紙が除去されているのでセルロースの回折線

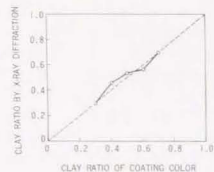


Fig.5-8 Relationship between calculated ratios of clay to kaolin by proposed method and those in preparation. Test samples were prepared by adhesive tape method.

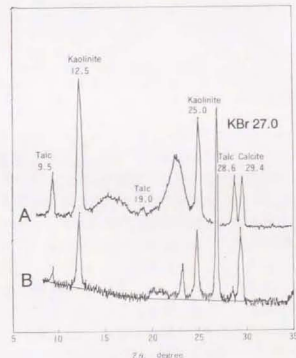


Fig.5-9 X-ray diffractogram of lightweight coated paper and its treated coating by adhesive tape - and - carbonizing method.

はなくなり、新たに内部標準として加えた臭化カリウムの回折線が現れ、また顔料の厚さ方向分布や配向の影響が消えたため回折線の強度比が少し変化している。この回折線強度比に予め求めた係数 K' を用い、式(5-4)を適用すると、それぞれの顔料の重量を計算できる。これを試料として用いた面積で除すと、 g/m^2 単位で顔料の含有量を知ることができる。

表5-4にその定量結果を示す。軽量コート紙の他マットコート紙、キャストコート紙の結果も示す。Side 1, 2とあるのはコート紙の両面を区別できないので、カタログで印刷のある方をSide 1、ない方をSide 2とした。3種類の市販コート紙を比較すると、両面で大きくカラー配合が異なることはないことがわかった。またいずれのコート紙もカオリンを多く使っていることがわかり、顔料100部中、マットコート紙では約73部、キャストコート紙と軽量コート紙は67~69部であることがわかった。キャストコート紙はタルクを使わず、マットコート紙は定性的には使用していることがわかったが微量であるため、計算結果は $0 g/m^2$ に近かった。

Table 5-4 Quantitative analysis of pigment composition by X-ray diffractometry for commercial coated papers compared with that measured by XMA.

Sample	Side	X-ray diffractometry				XMA				
		Pigment weight g/m^2	K	C	T	Ratio K / C / T	K	C	T	Ratio K / C / T
Mat coated paper	1	12.2/4.3/n.d.	74	26	n.d.	71.9	28.0	0/-		
	2	15.6/6.0/n.d.	72	28	n.d.	73.4	26.5	0/-		
Cast coated paper	1	17.3/8.5/0	67	33	0	64.2	35.7	0/-		
	2	16.0/6.7/0	70	30	0	64.3	35.6	0/-		
Lightweight coated paper	1	2.9/1.2/0.1	68	29	3	65.0	34.9	0/-		
	2	3.1/1.6/n.d.	66	34	n.d.	64.7	35.2	0/-		

K: Kaolin C: Calcium Carbonate T: Talc
n.d.: not detectable -/: not measured

3-2-2-2 X線マイクロアナリシスとの比較

市販コート紙でのX線回折法による定量法の適用結果がどのくらい正しいかを知るために元素分析の1方法として常用されるX線マイクロアナリシス(XMA)でも同じ試料を分析した。3種類の市販塗工紙ともアラゴナイト形炭酸カルシウムなど塗工層中に上記3種の顔料と同一組成の顔料が存在しないことはすでにわかっているのでXMAを適用することができる。図5-10は軽量コート紙の特性X線のスペクトルを示す。カオリンはAlとSi、炭酸カルシウムはCaのピークをそれぞれ持つ。そのほかの金属はタルクまたはカオリンに含まれる不純物である。これらのピーク面積から各顔料の重量比率を求めるがまず検量線作成のためカオリンと炭酸カルシウムを5段階の適当な重量比率でよく混合した試料を作り、プレス器でペレット状に成型しXMA測定を行った。市販塗工紙に含有される顔料の組成元素であるAl、Ca、Siを選び、X線カウント数比Al/Ca、Si/Caを各検量線用試料について計算した。図5-11にそれぞれの比とカオリンと炭酸カルシウムの重量比との関係を示す。またほぼ完全な直線関係にあり定量性が高いことがわかる。ただし、タルクは $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ の組成からわ

かるようにSiを含んでいるので、SiのX線カウント数はカオリン由来するものとタルク由来するものが混在しており定量には使えない。従ってAl/Caを測定しカオリンと炭酸カルシウムの含有量比を計算した。実際の塗工紙試料は粘着剤法による調製を行い、検量線用試料と同様にプレス器でペレット状に成型し定した。この場合は臭化カリウムも内部標準として加えたので、絶対量も定量できるはずであったが、臭素のピークが偶然にも他の元素のピークと重なるためできなかった。その結果を表5-4のいちばん右の列に示す。タルク量は計算できないのでカオリンと炭酸カルシウムの重量比率だけを示した。XMAに比べてX線回折法ではカオリンの比率がやや高く計算される傾向があり、2~5部大きく欠けている。マットコート紙ではキャストコート紙や軽量コート紙と比べてややカオリンの比率が大きくなっているという傾向は一致している。以上からわかるようにX線回折法による結果はXMA法の結果とよく一致することがわかった。

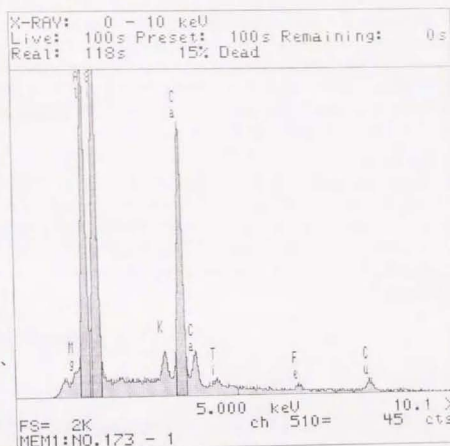


Fig-5-10 Energy dispersive spectrum of characteristic X-ray from surface of treated coating of lightweight coated paper.

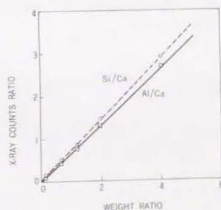


Fig-5-11 Master lines showing relationship between X-ray counts ratio measured by XMA and weight ratio of kaolin to calcium carbonate.

3-2-2-3 ダブル塗工の場合の測定について

異なるカラーを用いてダブル塗工を施してある塗工紙では各層を分離してX線回折法を適用することは困難である。この場合は塗工層全体の顔料の種類及び全顔料のそれぞ

れの重量をX線回折法により求めておく、そしてXMA法により予め塗工層が何層から形成されているかを確認し、各層の元素配合比率を求めておく。顔料の種類がわかっているのでの元素の回折線を用いれば重量比率が計算できるかは自ずとわかるはずである。ここでn種類の顔料があり、m層からなる塗工層を考え、i番目の顔料がj番目の層に重量 $W(i, j)$ だけ存在すると、X線回折法から $\sum_{j=1}^m W(i, j)$ が計算でき、またXMAから $W(1, j)$, $W(2, j)$, ..., $W(n, j)$ の間の比率がわかるのでm元1次連立方程式となり $W(i, j)$ をすべて計算できる。

4 まとめ

1. 各顔料の回折強度比が重量比に比例するという関係を用いて塗工層の顔料組成を定量的に分析することが可能となった。
2. 原紙に内添された顔料と、塗工された顔料が同じ結晶形を持つ物質である場合は、セルロースの(101)、(10 $\bar{1}$)面のピーク強度との比較により内添部分を差し引けば定量が可能である。ただしこれは原紙のX線回折図が得られるときに限られる。
3. 透過法は適当でない。これはクレーの線吸収係数が大きいためX線透過量が少なくなるためであると考えられる。
4. 臭化カリウムを内部標準として加えることにより、顔料の比率だけでなく絶対量を定量することが可能となった。
5. 市販塗工紙に対しても銅エチレンジアミン溶液処理による原紙溶解法や炭化法と組み合わせたポリスチレン板圧着法、粘着剤法で試料調製することによりカレンダーがけによるクレー等の配向や原紙層に含まれる顔料の影響を排除し、両面塗工に対してもそれぞれの面での定量分析が行えるようになった。
6. 市販の軽量コート紙、マットコート紙、キャストコート紙に対してX線回折法による定量法を適用した。その結果、顔料の含有比率はX線マイクロアナリシス(XMA)による解析結果とよく一致した。またXMAと比較してX線回折法は、同一元素を含む顔料及び同一組成で結晶形の異なる顔料を区別し定量することができる利点がある。

参考文献

- 1) 品川俊一, 熊谷八百三, 背川浩明, 第5回紙パルプ研究発表会要旨集, 74-77(1991)
- 2) 鈴木博良, 土居賢次, 永見恭一, 齊藤文和, 紙パルプ技術タイムズ 32(10), 17-21(1989)
- 3) Janes, R. L., McKenzie, J. D., Tappi 59(12), 76-80(1976)
- 4) Gerischer, G. F. R., and Sanderson, R. D., Paperi ja Puu 63(8), 477-497(1981)
- 5) Gerischer, G. F. R., and Sanderson, R. D., Paperi ja Puu 63(9), 561-566(1981)
- 6) Herbert, A. J., and Lopez, H. A., Tappi J. 68(7), 86-92(1985)
- 7) Ahonen, P., Tappi J. 68(11), 92-97(1985)

- 8) 松林秀幸, 高岸幸雄, 宮本健三, 片岡靖男, 第5回紙パルプ研究発表会要旨集, 124-127(1989)
- 9) 荒井隆夫, 鈴木邦夫, 小倉利光, 第5回紙パルプ研究発表会要旨集, 124-127(1989)
- 10) Engström, G., Rigdahl, M., Kline, J., and Ahoroos, J., Tappi J. 74(5), 171-179(1991)
- 11) 今村力造, 山岡昭美, 紙パテ協誌 17, 365(1963)
- 12) 今村力造, 山岡昭美, 紙パテ協誌 18(1), 23-26, 22(1964)
- 13) Gate, L., Windle, W., and Hine, M., 56(3), 61-65(1973)
- 14) Sundarajan, P. R., Tappi, 64(10), 111-114(1981)
- 15) 宮本健三, 原田幸一, 関矢正良, 紙パテ協誌 43(2), 159-166(1989)
- 16) Slepety, R. A., and Morgan, L. J., Tappi J., 74(1), 195-201(1991)
- 17) Ishley, J. N., 1989 Coating conference proceedings, 155-167(1989)
- 18) Tappi test method T6650m-83 Analysis of talc.
- 19) 今村力造, 山岡昭美, 青木公二, 紙パテ協誌 19(1), 33-42(1965)
- 20) Michell, A. J., Appita 26(1), 25-29(1972)
- 21) 立花龍彦, 藤平茂夫, 重富統一郎, 永井弘一, 第5回紙パルプ研究発表会要旨集, 124-127(1991)
- 22) 立花龍彦, 藤平茂夫, 重富統一郎, 永井弘一, 紙パテ協誌, 46(11), 1438-1446(1992)
- 23) 理化学辞典第3版, 岩波書店(1987)
- 24) 磯崎健二, 紙パテ協誌 42(12), 1140(1988)
- 25) Puumalainen, P., Venäläinen, H., and Rantanen, R., Tappi, 63(7), 55(1980)
- 26) Lang, D., McNelles, L., Ellilä, M., and MacHattie, R., 1991 Coating Conference proceedings, 521-528(1991)
- 27) Gloeckner, J., and Ploharski, L., Tappi 69(5), 84-86(1986)
- 28) Arendt, F. P., and Oleson W. D., Tappi 58(9), 96-98(1975)
- 29) Nilsson, B., Baecklund, J., 1991 Coating Conference proceedings, 529-533(1991)
- 30) Windhager, R. H. and Carter, H. W., Tappi 58(9), 108(1975)
- 31) 浜田忠平, 河野昌宏, 紙パテ協誌 39(5), 477(1985)
- 32) 河野昌宏, 浜田忠平, 紙パテ協誌 40(3), 295-303(1985)
- 33) Papp, J., Svensk Papperstidn., nr17, 487(1980)
- 34) Garey, C. L. and Swanson, J. W., Tappi 43(10), 813(1960)
- 35) 山岡昭美, 今村力造, 紙パテ協誌 17(6), 365(1963)
- 36) 岡本良昭, 飯田幾太郎, 紙パテ協誌 21(2), 87(1967)
- 37) Parham, R. A. and Hultman, J. D., Tappi 59(1), 152(1976)
- 38) Shimazu application news, No. X165(1989)
- 39) Blum, T. L., Jones, A. Y., and Deslandes, Y., Tappi 67(7), 96(1984)
- 40) 杉本昭人, 繊維と工業, 1(10), 614(1968)
- 41) Alexander, L. E. 著, 桜田一郎, 浜田文輝, 梶慶輔訳, “高分子のX線回折(上)

下)”, 化学同人, 東京(1973)

⁴²⁾ 仁田勇監修, “X線結晶学(下)”, 丸善, 東京(1961)など

⁴³⁾ 石本一彦, 川崎宗之輔, 第53回紙パルプ研究発表会要旨集, 8-9(1986)

⁴⁴⁾ Isogai, A., Usuda, M., Sen'i Gakkaishi, 46(8), 324(1990)

⁴⁵⁾ Tappi test method T413 Ash in paper and paperboard.

⁴⁶⁾ JIS P8128-1976 紙及び板紙の灰分試験法

⁴⁷⁾ 粉体工学会・(社)日本粉体工業技術協会編, “粉体物性図説”, 日経技術図書, 東京(1985)

⁴⁸⁾ 浜田忠平, 博士論文, 東京大学(1980)

⁴⁹⁾ Isogai, A., Ishizu, A., Nakano, J., J. Appl. Polym. Sci., 33, 1283-1290 (1987).

第0章 総括

本研究で得られた成果を今後の研究課題とともにまとめてみる。

第2章では塗工用紙及び塗工紙の液体吸収性、膨潤の影響、塗工層構造との関係について論じた。有機液体ではLucas-Washburnの式に従い、 $V \sim \sqrt{t}$ の関数では、どの液体もほぼ同一直線上にプロットされることが分かった。しかし、各有機液体の持つ官能基の違いによってセルロースを膨潤させる程度が異なり、微妙な変化が生じると考えられる。さらに詳しい解析を行うにはセルロースの有機液体に対する膨潤性もパラメータに加える必要があると考えられる。エタノール水溶液を吸収させると、初期の濡れ時間と考えられている液体転移の起こらないはずの時間でも液体転移量が漸増することが観察され、その増加の割合はエタノール濃度の増加にしたがって大きくなった。弱サイズ上質紙に対する水、エタノール水溶液の吸収でも接触時間に比例した液体の吸収が観察され、Bristowの提唱した式は適用できない。この原因として膨潤や蒸気層からの水の吸着の影響が考えられる。溶液の吸収や弱サイズ紙の特異な吸収挙動を表現する理論の確立が求められる。また、プリストー法から求められる表面粗さ指数を有機液体の吸収直線から算出した結果、未塗工紙のワイヤー面、フェルト面の平滑性はベック平滑度に対応したが、塗工紙との比較は、表面の化学的性質、圧縮性の相違により不可能であると考えられる。カレンダーがけにより表面平滑性が向上した分、あるいは必ずかではあるが、塗工層が圧縮されて減少した空隙量のみで液体転移量は減少するが、原紙に水が吸収して行く際の速度は膨潤作用のために変化がないことが分かった。原紙及び塗工後の平滑度が同じ試料なら、液体の浸透に伴って液体が占める塗工層の空隙量をプリストー曲線から計算することができたカレンダーがけ処理が与える紙層構造の変化、さらに水を吸収したときの変化の解明が課題である。紙の含水率が増加するとサイズ紙では水の吸収速度が減少し、弱サイズ紙では増加した。しかし、オイルの吸収速度に変化がなかったことからポアサイズの変化は起きていなかった。含水率の増加により紙にどのような変化が起きたのかを現象論としてではなく解明する必要がある。

作動トランスを用いたシートの厚き変化測定器を試作し、短時間領域での高速度厚き変化も連続的に測定したが、吸収量をプリストー曲線と対応させることはその吸収様式の相違からできなかった。試作装置としては非接触の光方式の方がもっと正確であろう。作動トランス法による厚き変化と吸水量変化との対応からはサイズ紙では最初に毛管吸収が起こり、その後膨潤が始まることがわかった。

水が浸透して行く際に塗工紙の厚き方向の超音波減衰率の挙動を見ると、顔料組成の異なる塗工層を持つ塗工紙の水の吸収量は、クレーより粒径の大きい炭酸カルシウム量の多い試料の方が大きい。超音波減衰率変化速度は小さかった。原紙が弱サイズ紙の場合、少量の塗工は原紙層の水の浸透を遅くするサイズ効果を持つことがわかった。ダブル塗工は水の吸収を遅くする効果があることがわかった。これはトップカラーが固化する際、すぐ下にアンダー塗工層があるとバインダーが塗工層中に多く残るためと考えられる。プリコート役割を体系化する研究が課題である。市販塗工紙に関しては、モットリングの起こりにくい試料は最初の吸収が遅く各30秒後に急速な吸収が起こる特徴を持つ試料であった。

乾燥温度を変えることにより、バインダーマイグレーションの度合が変わることがED

XAにより確認された。バインダーマイグレーションの激しい試料では、水が透過するのにも長時間を要することが明らかとなった。またラテックス含有量の大きい試料では水が透過するのにも長時間を要することがわかった。

第3章では原紙及び塗工紙の平滑性のスペクトル解析の手法及びその応用として表面形状と空気漏洩式平滑度試験器、印刷後のインキ濃度との関係について論じた。触針式表面形状測定機などにより計測される断面曲線を王研式平滑度との関係を明らかにするためのスペクトル解析法を提案した。各波長領域での振幅と王研式平滑度との相関を見る方法、カットオフ波長を変えて中心線平均粗さを計算し相関を見る方法を考案した。その結果王研式平滑度の示す波長領域は約250 μm であることがわかった。パーカプリーントサーフ粗さは中心線平均粗さの2.13倍に相当することが理論的計算から得られ、これに相当する波長領域は約200 μm 以下であることがわかった。またこの領域では実験での相関も高かった。パーカプリーントサーフ粗さは王研式平滑度の3乗根の逆数の約18.7倍であると言う理論計算を行なった。実験値では紙の圧縮性による差があった。印刷試験によるインキ濃度は紙の平滑性との相関が非常に高かったが、どの波長領域に支配されているか特定することはできなかった。正確な平滑度との関係はインキ転移式に基づいてインキ量を変化させて測定を行う必要がある。またここで提案したスペクトル解析法とGaneがよく用いるWalsh関数との理論的対応を明らかにする必要がある。

第4章では塗工紙の構造に対して塗工層/原紙界面のモルフォロジーのアプローチを行なった。触針式表面形状測定機によって紙の表面上に形成される触針の走査跡の形状をトポグラフィックSEMにより測定し、走査跡のない表面形状との比較を行った結果、上質紙に関して95%の信頼度で見ると、波長16.17 μm 以下の領域では触針跡の影響が出るのがわかり、キャストコート紙に関してはすべての波長領域で触針跡の影響が出るのがわかった。試料走査型のレーザー顕微鏡を用いると長波長領域の比較も精度が高くなると考えられる。上質紙及び種々の塗工方法によって製造された塗工紙の表面形状をトポグラフィックSEMによって観察した結果、上質紙では繊維の中央部分がくぼんでいること、マットコート紙では5~10 μm 幅の細かい突起が表面に存在すること、キャストコート紙では多数の筋状の盛り上がりが見られることがわかった。これらの事実はいずれも通常のSEMではわからなかったことである。

トポグラフィックSEMによる塗工紙表面及び塗工層/原紙界面の観察結果から塗工紙表面に比べて界面ははるかに粗い形状を持つことが明らかとなった。塗工後にカレンダーがけ強度を上げて塗工紙表面をいくら平滑にしても界面を平滑にはできない。従って界面の形状がモットリングに影響するという仮定のもとでは、カレンダーがけ強度を上げることがモットリング対策にはならない。水の吸収による原紙の表面の変形はどの波長領域の粗さも並行して増大する。また塗工カラーを吸収する場合は波長150 μm 以下の領域では原紙の粗さに対応して界面の粗さが決まり、波長270 μm 以上の領域では必ずしも原紙の粗さに比例しない。膨潤による表面の変形は比較的大きなこの領域で起こると考えられる。

ラテックスのマイグレーションの程度はラテックスの種類や添加剤の種類に影響される。アルカリ膨潤型ラテックスは十分粘度が高いカラーでもマイグレーションは発生せず、またダンブンはマイグレーションを促進する作用がある。このような現象のメカニズム解明が課題である。界面側のラテックス濃度は乾燥温度に影響されず、表面側のラ

テックス濃度が高くてもその界面側は低くはならない。

第5章では塗工層に含まれる顔料をX線回折法によって定量する手法について論じた。各顔料の回折強度比が重量分比に比例するという関係を用いて塗工層の顔料組成を定量的に分析する手法を用いた結果、原紙に内添された顔料と、塗工された顔料が同じ結晶形を持つ物質である場合は、セルロースの(101)、(10 $\bar{1}$)面のピーク強度との比較により内添部分を差し引けば定量が可能であることがわかった。ただしこれは原紙のX線回折図が得られるときに限られる。臭化カリウムを内部標準として加えることにより、顔料の比率だけでなく絶対量を定量することが可能である。市販塗工紙に適用する場合は銅エチレンジアミン溶液処理による原紙溶解法や炭化法と組み合わせたポリスチレン板圧着法、粘着剤法で試料調製することによりカレンダーがけによるクレー等の配向や原紙層に含まれる顔料の影響を排除し、両面塗工に対してもそれぞれの面での定量分析が行えるようになる。市販の軽量コート紙、マットコート紙、キャストコート紙に対して分析した結果、顔料の含有比率はX線マイクロアナリシス(XMA)による解析結果とよく一致した。またXMAと比較してX線回折法は、同一元素を含む顔料及び同一組成で結晶形の異なる顔料を区別し定量することができる利点がある。

以上、全編を通じ塗工紙製造工程での流れに沿って諸現象の解明、解析を行った。第1章で塗工紙の歴史、生産、研究に関連した背景に触れ、第2章では塗工紙製造工程中の塗工カラー塗布工程に於ける水の吸収現象について考察した。さらに第3章では平滑性の評価法を論じた後、第4章で水の吸収過程に於ける原紙の表面粗さがどのように界面で変化し、どのように塗工紙の表面粗さに反映するかを考察した。さらに第5章では製造された塗工紙の顔料の分布について解析法を提案した。

投稿論文一覧

- 1) "Water absorption mechanism of coated papers under different humidity conditions"
WOOD PROCESSING AND UTILIZATION ed. by J. F. Kennedy et. al., 155-160(1989)
Enomae, T., Onabe, F., and Usuda, M.
- 2) 「液体浸透測定から見た塗工紙の微視的構造」
紙バ技協誌 44(3), 391-398(1990)
江前敏晴・尾鍋史彦・臼田誠人
- 3) 「紙の液体浸透特性について(第1報)
—有機液体及びエタノール水溶液の浸透—」
紙バ技協誌 44(7), 811-820(1990)
江前敏晴・尾鍋史彦・臼田誠人
- 4) 「紙の液体浸透特性について(第2報)
—顔料組成及びカレンダーがコート紙への液体浸透に与える影響—」
紙バ技協誌 45(2), 285-291(1991)
江前敏晴・尾鍋史彦・臼田誠人
- 5) 「X線回折による塗工紙の分析(第1報) —顔料配合比率定量法の試み—」
紙バ技協誌 45(3), 383-389(1991)
江前敏晴・尾鍋史彦・臼田誠人
- 6) 「X線回折による塗工紙の分析(第2報)
—新しい調製法による顔料の定量分析の市販塗工紙への適用—」
紙バ技協誌 46(7), 903-911(1992)
江前敏晴・尾鍋史彦・臼田誠人
- 7) 「作動トランスを用いた膨潤による紙の厚き変化の短時間連続測定—」
紙バ技協誌 46(6), 790-798(1992)
江前敏晴・稲田宏之・尾鍋史彦・臼田誠人
- 8) "Characterization of air-leak smoothness of paper by analysis of correlation"
Sen'i Gakkaishi 48(9), 493-500(1992)
Enomae, T., Ishida, S., Onabe, F., and Usuda, M.

- 9) "Application of New Profilometry Using Topographic SEM to Paper Surface Topography"
Tappi 76(1), 85-90(1993)
Enomae, T., Onabe, F., and Usuda, M.
- 10) "Estimation of paper surface profile measured by stylus profilometry"
Sen'i Gakkaishi, in press.
Enomae, T., Onabe, F.
- 11) 「塗工層/原紙界面のモルフォロジー」
紙バ技協誌 印刷中
江前敏晴・尾鍋史彦・臼田誠人

学会発表一覧

- 1) 「コート紙に関する研究 —ラテックスの接着性と原紙との関係—」
昭和62年度繊維学会年次大会研究発表会講演要旨集, 106(1987)
江前敏晴・尾鍋史彦・臼田誠人
- 2) 「種々の液体を用いた紙への吸収特性について」
昭和63年度繊維学会年次大会研究発表会講演要旨集, S-54(1988)
江前敏晴・尾鍋史彦・臼田誠人
- 3) "Water absorption mechanism of coated papers under different humidity conditions"
CELLCON 88 JAPAN preprints, Kyoto, Japan, 157(1988)
- 4) 「X線回折による塗工紙の分析
(第1報) 顔料配合比率定量法の試み」
第56回紙バルブ研究発表会要旨集, 128-131(1989)
江前敏晴・尾鍋史彦・臼田誠人
- 5) 「膨潤による紙の厚き変化の測定」
第40回日本木材学会大会(つくば)研究発表要旨集, 293(1990)
江前敏晴・稲田宏之・尾鍋史彦・臼田誠人
- 6) 「X線回折による塗工紙の分析
(第2報) 原紙除去法による顔料の定量分析」
第57回紙バルブ研究発表会要旨集, 124-127(1990)
江前敏晴・尾鍋史彦・臼田誠人

- 7) 「紙の平滑性のスペクトル解析」
 (第2報) 未塗工紙の相関法による解析)
 第41回木材学会大会(松江) 研究発表要旨集, 343(1991)
 江前敏晴、石田統一郎、尾鍋史彦、臼田誠人
- 8) 「X線回折による塗工紙の分析」
 (第3報) 市販コート紙への適用)
 平成3年度繊維学会年次大会研究発表会(東京) 予稿集1991(S), S-147(1991)
 江前敏晴、尾鍋史彦、臼田誠人
- 9) 「トポグラフィックSEMによる紙の表面形態の観察」
 平成3年度繊維学会秋季大会研究発表会(京都) 予稿集1991(F), F-204(1991)
 江前敏晴、尾鍋史彦、臼田誠人
- 10) 「塗工層/原紙界面のモルフォロジー的研究」
 (第1報) カレンダーがけによる界面形状の変化)
 第59回紙パルプ技術研究発表会要旨集, 92-95(1992)
 江前敏晴、尾鍋史彦、臼田誠人
- 11) 「紙の平滑度評価法の比較」(※病気のため実際には発表していません。)
 平成4年度繊維学会年次大会研究発表会(東京) 予稿集, S-229(1992)
 江前敏晴、尾鍋史彦、臼田誠人
- 12) "Morphology of coating/basepaper interface"
 Pan-Pacific Pulp & Paper Technology Conference proceedings part B, 135-140
 (1992)
 Enomae, T., Onabe, F., and Usuda, M.

謝辞

本研究は私が大学院博士課程に進学した1986年4月から1992年9月までの間に行なったことをまとめたものです。研究に当たり様々な方々の御指導、御援助を頂いたことに感謝の意を表します。本論文の主査を務めて頂いた、林産学科パルプ学・製紙学研究室尾鍋史彦教授に感謝致します。先生には卒論で『インキの浸透』に関するテーマで御指導を仰いで以来、私の研究に方向付けを与えて下さいました。論文審査をして頂いた林産学科の大熊幹章教授、太田正光助教授、水町浩教授、飯塚亮介助教授に感謝致します。またパルプ学・製紙学研究室の臼田誠人前教授には研究全般に亘って御指導を賜り、ほとんどの投稿論文に目を通して頂きました。空閑重則博士、磯貝明博士には数々の御助言を頂きました。また論文の構成や英語の用法に関しての懇切な指導もして頂きましたことを感謝致します。そのほかパルプ学・製紙学研究室の先輩方、学生諸氏、林産学科の先輩諸氏に感謝します。とりわけ超音波を用いた水の浸透測定技術を開発して頂いた潘雲龍博士(米国Mead社)、スペクトル解析を参考にさせて頂いた孫昌満博士(韓国化学研究所)、パソコン計画に関する情報を教えて頂いた清水弘博士(松下電工)、塗工分野の研究に関して共に学んだ李鎔奎博士(韓国江原大学)、X線回折測定でお世話になりました稲葉政満博士(東京芸術大学)、さらに塗工紙製造に関して御意見を頂いた松田裕司氏(特種製紙)に感謝します。また共同実験者であった稲田宏之氏(明治生命)、石田統一郎氏(特種製紙)に感謝致します。

会社の方々にも実験等で大変お世話になりました。水銀注入法の測定でお世話になりました三菱製紙の鈴木邦夫氏・小川進氏、電子顕微鏡を用いたラテックス濃度測定などでお世話になりました山陽国策パルプの浜田忠平博士、塗工層構造に関して御助言を頂きました日本ゼオンの宮本健三氏、トポグラフィックSEMの測定でお世話になりましたエリオニクスの高山隆一氏、全般的な塗工試験、印刷試験、顔料分析等でお世話になりました三井東圧化学の深谷将世氏・早野三郎氏・前田豊氏・中上明氏・田中顕夫氏・柳原壮氏・大喜多泰郎氏・菅野公生氏に感謝します。UV法によるラテックス濃度測定に関して測定でお世話になり、また御助言を頂いた十策製紙の藤原秀樹氏に感謝します。試料を提供して頂いた白石工業、林六、東亜合成化学、日本P.M.C、王子ナショナルの各メーカーに感謝します。

最後に大学院在学中に経済的負担を掛け、そして論文を執筆した約1年の間にわたって精神的支えとなってくれた我が妻直子と、疲れた頭を笑顔で癒してくれた2歳の長男喬樹に感謝し、この論文を捧げます。

