

複合材料学

2004年 11月9日, 11月16日
11月30日, 12月7日

製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえとしはる

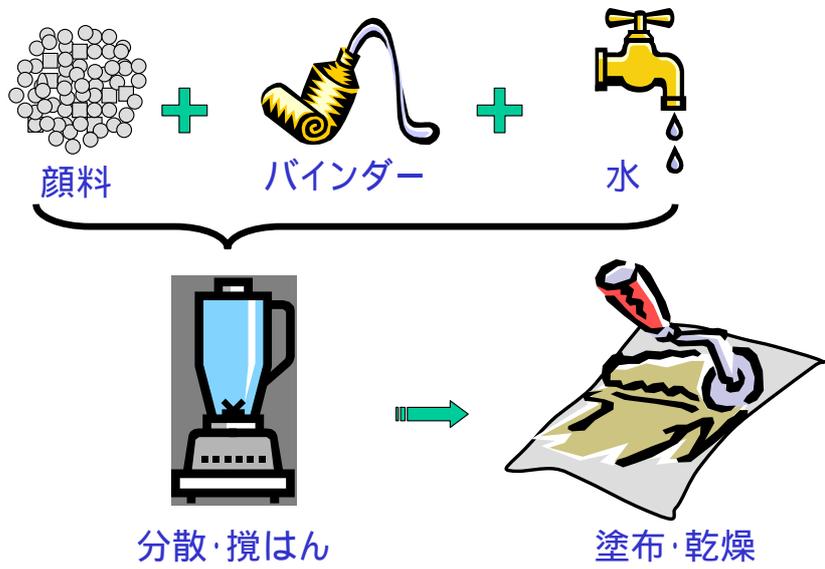
= 塗工紙の材料学 =

- 紙系多孔質体の物性とその特徴
 - 材料－顔料及びバインダ
 - 塗工方法と乾燥固化
 - 塗工紙の物性－構造、力学特性、光学特性、印刷適性
 - インクジェット紙－水性インクの浸透挙動

顔料塗工とは

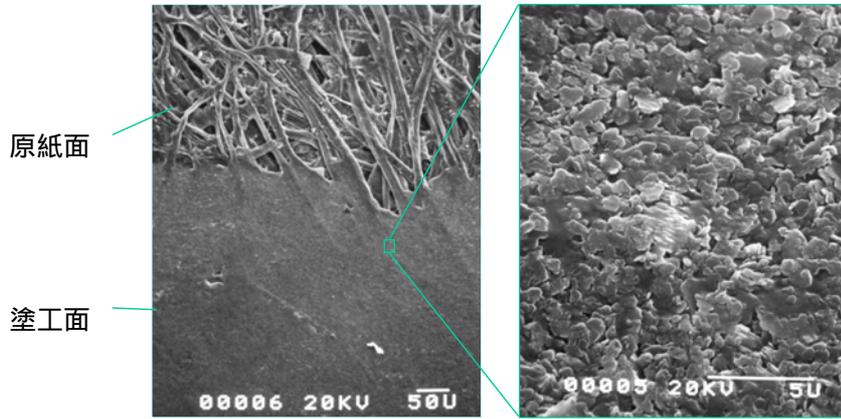
- 印刷適性の改良を目的として、おもに鉱物性の顔料をバインダとともに紙に塗布・乾燥する工程で、そのように加工された紙を塗工紙とよぶ。

顔料塗工とは



塗工紙表面

走査型電子顕微鏡写真



塗工紙の基礎

塗工紙製造・機能に関する要素

- 原紙
 - 平滑性、地合、繊維の種類、サイズ度、空隙構造、強度(紙切れ、こし)
- 塗工材料及びカラー
 - 顔料・バインダーの種類と配合、保水性、レオロジー、ゼータ電位
- 塗工工程
 - 塗工機、乾燥方法、カレンダーリング、ダブル塗工、塗布(工)量、被覆状態
- 塗工紙(層)の性質
 - 印刷適性

塗工紙の基礎

塗工紙(層)に求められる性質

- 白色度
 - 顔料の種類
- 不透明度
- 平滑度
 - 顔料の粒径、形状、バインダーの種類
- 光沢 - 白紙光沢、印刷光沢
- インキ受理性 - 耐ブリストアー性
 - 空隙構造、ラテックスフィルムの溶剤膨潤性
- ピック強度 - ドライピック、ウェットピック、背割れ
- 軽量化、リサイクル適性

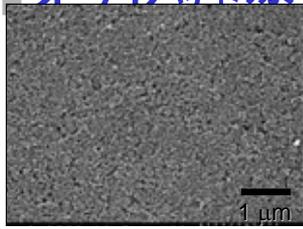
関連する基礎学問分野

- 顔料等の材料
 - コロイド科学、界面科学、粉体工学
- 塗工方法と乾燥固化
 - 流体力学、レオロジー、界面科学
- 塗工紙の物性
 - 界面科学、材料力学、光学
- インクジェット紙における水性インクの挙動
 - 流体力学、レオロジー、界面科学

塗工の材料

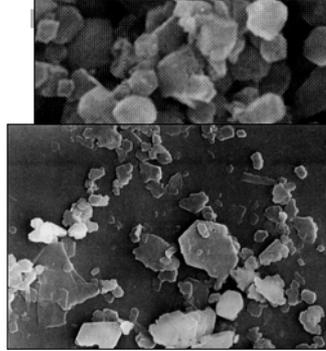
顔料及びバインダーの種類

オフセット塗工



シリカ
✓粒径0.2 ~ 2 μm

インクジェット塗工



クレー (カオリン)

塗工の材料

顔料及びバインダーの種類

■クレー (カオリン)

- 非反応性(水に不溶。フッ化水素酸には溶解)
- 毒性がない。
- 色(白色である。二酸化チタンや炭酸カルシウムと比べると白色度が劣る)
- 良分散性(高い固形分でも容易に水に分散する)
- 板状の粒子形状(インキ受理性がよく、印刷品質がよくなる)

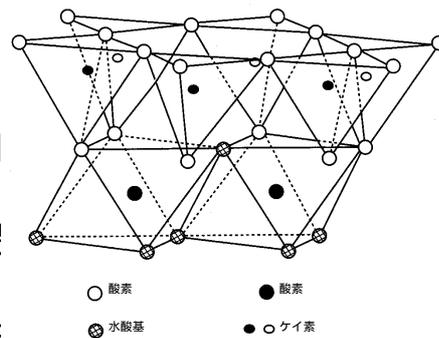
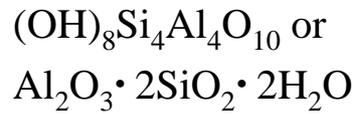


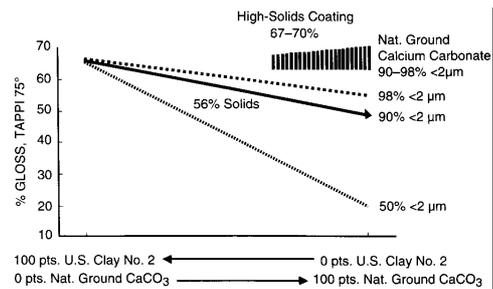
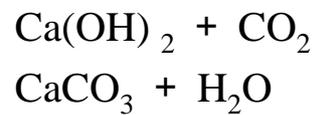
図2.1 カオリンの結晶構造

塗工の材料

顔料及びバインダーの種類

■炭酸カルシウム

- 重質炭酸カルシウム(天然の石灰石を粉砕して製造したの、GCC)と軽質炭酸カルシウム(一部溶解させて沈降させたもの、PCC)
- 毒性がない。
- カルサイト(立方体と紡錘形)の他、アラゴナイト(針状)とバテライト(球状集合体)



カオリンクレーと炭酸カルシウムの配合比率を変えたときの光沢度

塗工の材料

顔料及びバインダーの種類

- 二酸化チタン TiO_2
 - 結晶形はアナターゼとルチル
 - 白色度が非常に高いが高価

顔料	屈折率	密度, g/cm ³	モース硬度
二酸化チタン(ルチル)	2.72	3.8-4.2	6.0-6.5
二酸化チタン(アナターゼ)	2.55	3.7-3.9	5.5-6.0
カオリンクレー	1.57	2.6	1.5-2.0
炭酸カルシウム(重質)	1.56	2.6	1.5-2.0
炭酸カルシウム(軽質)	1.66	2.7	3.0
焼成クレー	1.57	2.9	3.0
水酸化アルミニウム	1.57	2.6	2.5-3.5
沈降型非晶シリカ	1.45	2.4	

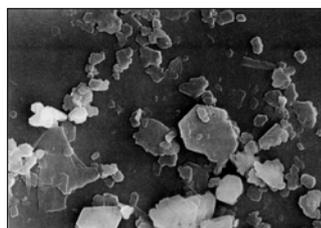
塗工の材料

顔料及びバインダーの種類

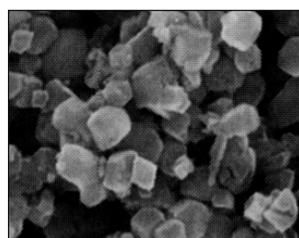
■ オフセット塗工

- クレー (カオリン)
- 炭酸カルシウム
- 二酸化チタン
- 硫酸バリウム
- ポリスチレン

✓ 粒径0.2 ~ 2 μm



クレー (カオリン)



炭酸カルシウム

塗工の材料

顔料及びバインダーの種類

■ バインダー

ラテックス

- SB、アクリル、酢ビ
- ✓粒径0.1 ~ 0.2 μm

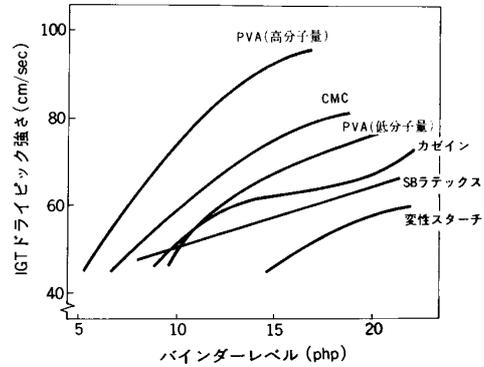
デンプン

- 酸化、リン酸エステル化

プロテイン

- カゼイン、大豆

ポリビニルアルコール



ポリビニルアルコール (PVA) は最大の接着力を示す

塗工の材料

顔料及びバインダーの種類

合成ラテックスに使われる代表的モノマー

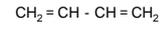
■ラテックス (ゴム系エマルション)

- SBラテックス
- アクリル系ラテックス
- 酢ビ系ラテックス
- ✓粒径0.1~0.2 μm

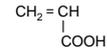
スチレン



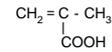
ブタジエン



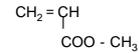
アクリル酸



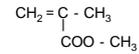
メタクリル酸



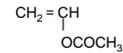
アクリル酸メチル



メタクリル酸メチル



酢酸ビニル



アクリロニトリル



塗工の材料

顔料及びバインダーの種類

■デンプン

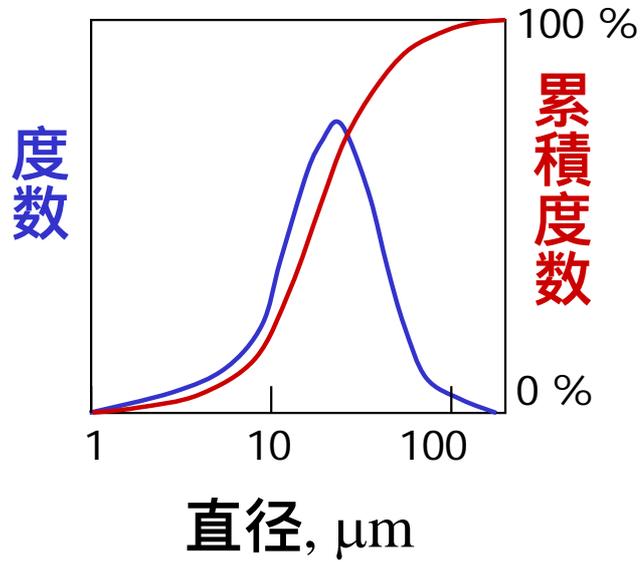
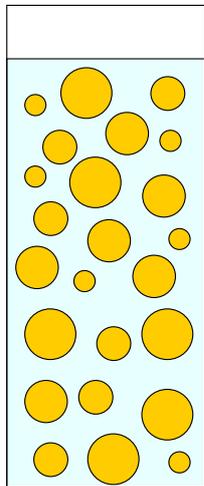
- コーン、馬鈴薯、小麦
- 天然のデンプンは低濃度の水溶液でも高粘度となり、また温度が下がるとゲル化により粘度が上昇し作業性が悪い
- 酵素、熱、化学的な変性

塗工用変性デンプンの化学構造

未変性デンプン	Starch - OH
酸化デンプン（カルボン酸）	Starch - O - COOH
酸化デンプン（アルデヒド）	Starch - O - CHO
ヒドロキシエチルエーテル化デンプン	Starch - O - CH ₂ - CH ₂ - OH
リン酸エステル化デンプン	Starch - O - $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{P} - \text{ONa} \\ \\ \text{O} \end{array}$

粒度測定法

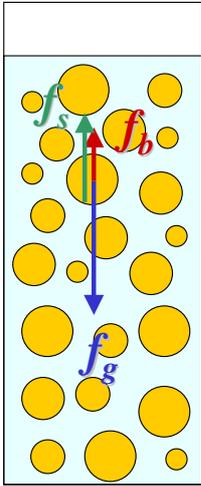
- 粒度分布 = 粒子直径 (= 粒径 = 粒子径) の分布



累積度数分布 = 積分形
度数分布 = 微分形

粒度測定法

- 沈降法=粒子が媒質中で沈降する速度から粒子径を求める。



- 密度 ρ_0 の媒質中にある、密度 ρ で半径 r の球状粒子に作用する力は、重力 f_g 、浮力 f_b と沈降速度 v に比例する抵抗力 f_s である。

$$f_g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g, \quad f_b = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g, \quad f_s = f v$$

- 粒子の沈降速度が一定となると、力がつりあうので、 $\frac{4}{3}\pi r^3 \rho g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g + f v$ である。
- 粘度 η の媒質中を速度 v で沈降する時に受ける抵抗の摩擦係数 f は、

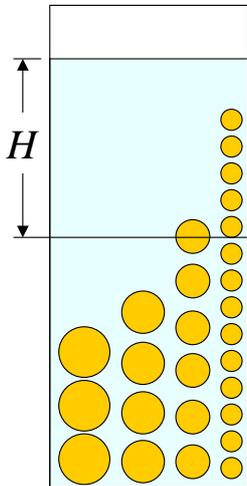
$$f = 6\pi r \eta \quad [\text{ストークス(Stokes)の式}]$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6 \pi r \eta v$$

$$2r^2 (\rho - \rho_0) g = 9 \eta v$$

粒度測定法

■ 沈降法



- 代入すると、

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi r\eta v$$

$$v = \frac{2}{9} r^2 (\rho - \rho_0) g / \eta = \frac{D^2 (\rho - \rho_0) g}{18\eta}$$

ここで、粒径(=直径)を D とする。

- 時間 t における沈降距離を H とすると、

$$H = vt = \frac{D^2 (\rho - \rho_0) g}{18\eta} t$$

となる。ある時間 t のときにいろいろな深さ H での密度を測定する。

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6 \pi r \eta v$$

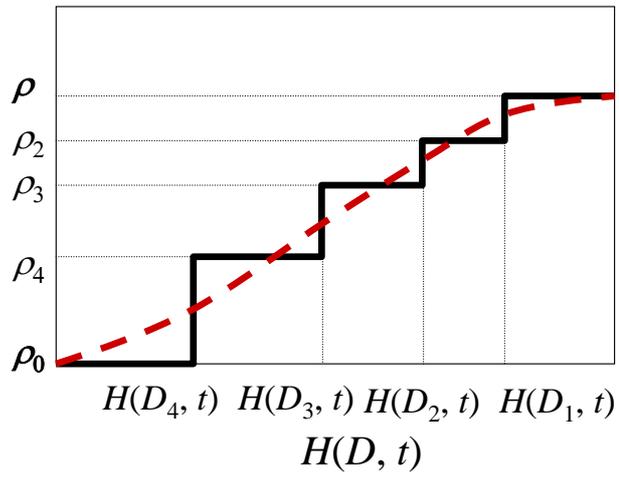
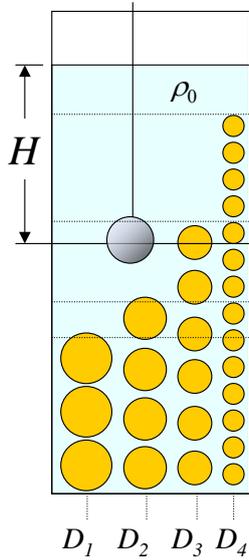
$$\frac{2}{9} r^2 (\rho - \rho_0) g = \eta v$$

粒度測定法

■ 沈降法

- 沈降距離 H は、粒子径 D の2乗に比例

$$H = kD^2t$$



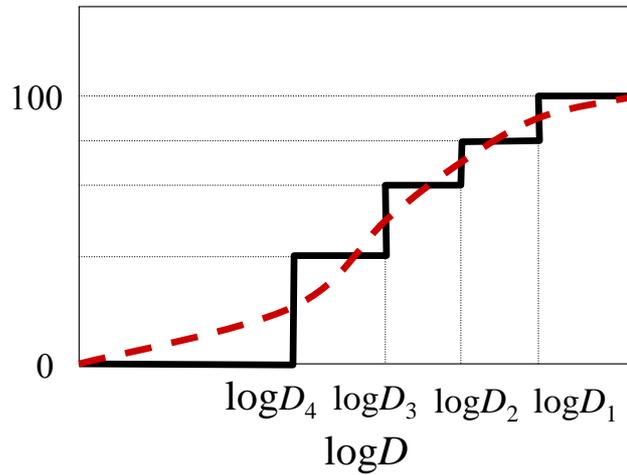
粒度測定法

■ 沈降法による粒度分布-累積曲線

- 粒子径 D は、沈降距離 H の平方根に比例
- 複数の t で測定し、広範囲の D を求める

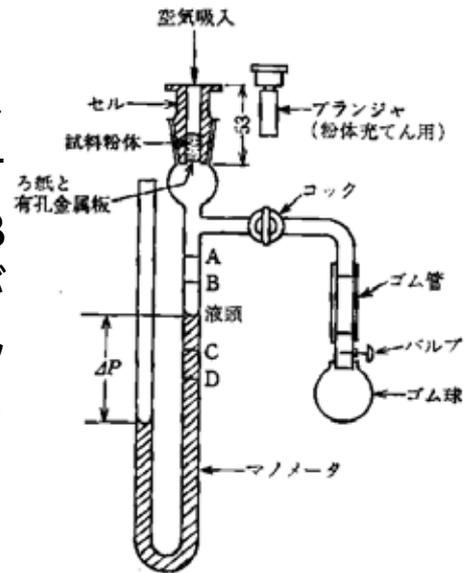
$$D = \sqrt{\frac{H}{kt}}$$

累積質量 (%)



空気透過法

- 空気透過法の原理
 - 粉体をセルに詰めプランジヤで一定体積とする。ゴム球で減圧し、B漂線からC漂線に下がるまでの時間を測定し標準試料との比から比表面積求める

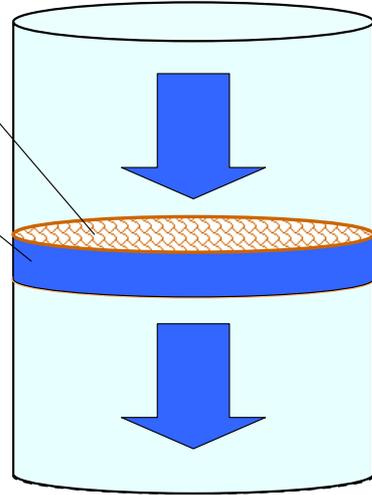


ブレン空気透過装置

水透過法

■ 水透過法の原理

- パルプを管に詰め2枚の金網に挟む。上から金網を押してパルプパッド厚さを変えながら、それを透過して流れる水量を測定してパルプの比表面積を測定する。



空気(水)透過法

■ 空気(水)透過法の原理

- 空隙のあるパッド(ベッド)を通過する流体の流速は次のDarcyの法則で与えられる。

$$Q = \frac{KA \cdot \Delta p}{\eta L}$$

- 半径 r を持つ平行な円形毛細管がパッドの軸に沿って並んでいるような構造を考えれば、流速はPoiseuille(ポアゼイユ)の法則で与えられる。

$$Q = \frac{\pi r^4 NA \cdot \Delta p}{8\eta L}$$

Qはパッドを透過して流れる流体(この場合は液体)の体積速度

pはパッドの上下端での圧力差

ηは流体の粘度

Lはパッドの厚さ

Kはパッドの透過係数

Nは単位面積あたりの毛細管の数

空気(水)透過法

■ 空気(水)透過法の原理

- Darcyの法則とPoiseuilleの法則からKozeney-Carman(コゼニー-カーマン)式が求められる。
- 空隙率は ε である。
- 透過する流体に接するパッド内部の全表面は、毛細管の内壁の総面積であり、固形分 $1 - \varepsilon$ に相当する部分の単位体積あたりの表面積 S_0 は右式のようになる。
- 以上の3つの式からKozeney-Carman式を S_0 と ε で表す。

$$K = \frac{\pi r^4 N}{8}$$

$$\varepsilon = \pi r^2 N$$

$$S_0 = \frac{2\pi r N}{1 - \varepsilon}$$

$$K = \frac{1}{2S_0^2} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$$

= $\rho^2 N$ から

$\rho N =$ ρ を K と S_0 の式に
代入

空気(水)透過法

■ 空気(水)透過法の原理

- 毛細管の屈曲などを考慮して前式の係数2を変数 k とおくとKozeney-Carmanの一般式となる。

$$K = \frac{1}{kS_0^2} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}$$

- 粉体(膨潤繊維)の有効体積を α (mL/g)とすると、濃度 c (g/mL)のときの空隙率 ε は右式となる。

$$\varepsilon = 1 - \alpha c$$

- $k=5.55$ とおくと、2つの式から、

$$K = \frac{1}{5.55S_0^2} \frac{(1-\alpha c)^3}{\alpha^2 c^2}$$

ここで、測定できるのは K と c であり、 α は未知

有効体積 = 細孔内に滞った水のように透過に関与しない部分を含めた体積

空気(水)透過法

■ 空気(水)透過法の原理

- δ を粉体(繊維)1gあたりの外部比表面積とすると、 δ は右式となる。

$$\delta = \alpha S_0$$

- これを前式に代入して変形すると

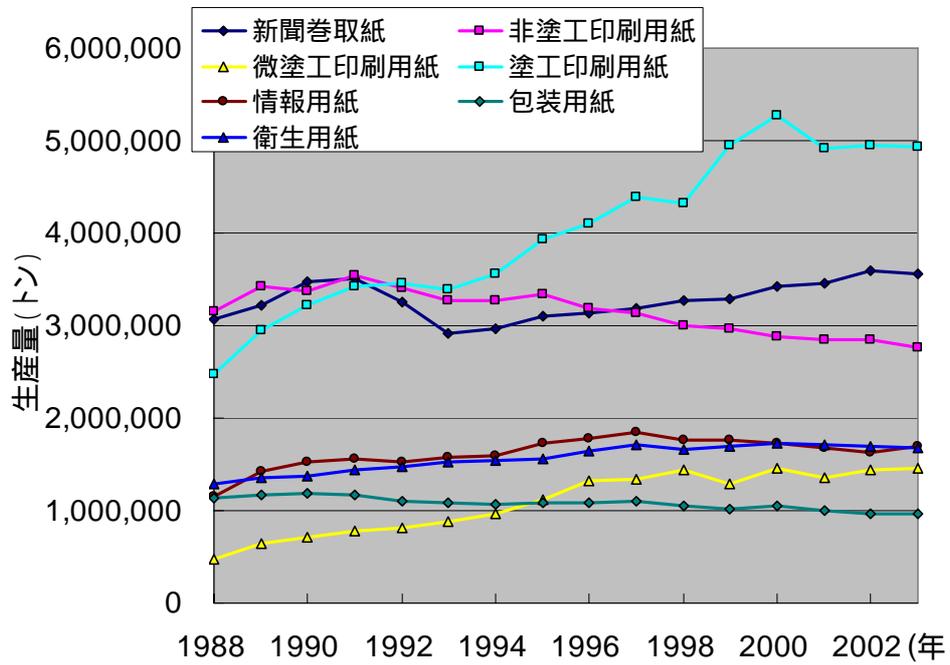
$$(Kc^2)^{1/3} = \left(\frac{1}{5.55\delta^2} \right)^{1/3} (1 - \alpha c)$$

- $(Kc^2)^{1/3}$ を c に対してプロットした直線の切片から比表面積 δ を計算できる。

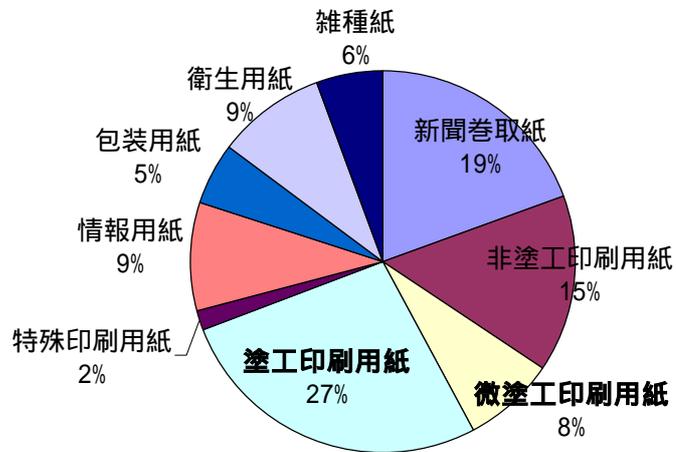
S_0 は固形分体積あたりの表面積である。

変形は、**がわかっていない条件で K と c から** **を**
求めることを考えて行う。傾きから
もわかることになる。

紙の生産量推移

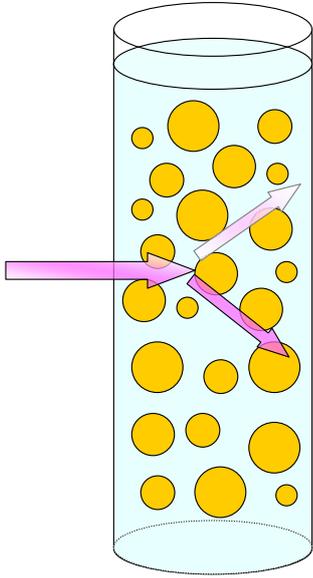


塗工紙の生産量



2003年の紙・板紙生産量は3,000千万トン(30,456,878t)
そのうち紙は、1,800万トン(18,396,362t)

粒度測定法



- 光散乱法=粒子に当たった光の挙動から粒子径を求める。
 - 動的光散乱法

光散乱の基礎

- 光が物体に当たると電子分布を強制振動させ、放射が起こる。
- 媒質が均質(放射線の波長のスケールで)なら、2次波は元の進行方向以外では干渉で弱めあう。不均質なら他の方向にも散乱される。空気中のほこりなど。
- 入射光の波長よりもずっと小さい粒子による散乱光強度 $I(\theta)$ は、

$$I(\theta) = I_0 \left(\frac{2\pi^2 V p^2}{R^2 \lambda^2} \right) (\epsilon - 1)^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

(レイリー(Rayleigh)散乱)

- 単位体積あたりの散乱光強度は粒子直径 D_p に対し、

$$\frac{I(\theta)}{V p} = k V p = k' D_p^3$$

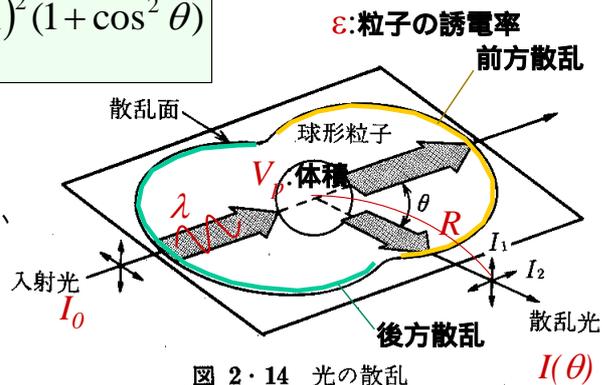


図 2・14 光の散乱

$D_p \ll \lambda$ のとき、 $I(\theta)/V_p \propto D_p^3$

光散乱の基礎

- 光の波長の1/2程度の直径の粒子による散乱光強度は、少しの粒子径変化に対し、極大・極小を取りながら複雑に変化する。
〔ミー(Mie)散乱〕

$$I(\theta) = I_0 \left(\frac{\lambda^2}{8\pi^2 R^2} \right) (i_1 - i_2)^2$$

- i_1 と i_2 は、波長、粒子径、屈折率で決まる複雑な関数
- 広い角度の散乱角に渡って集光して測定することにより平均化して粒子径を計算

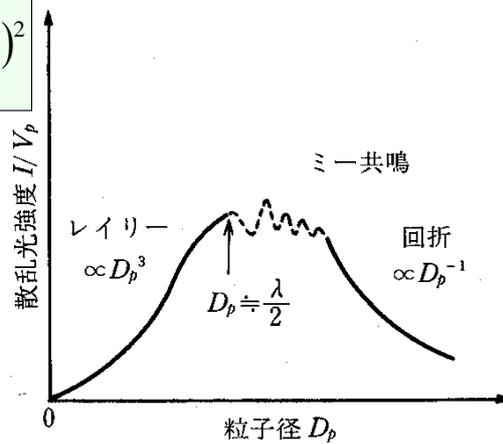


図 2・15 粒子体積当りの散乱光強度の粒子径による変化

光散乱の基礎

- 光の波長より十分大きい直径 ($>1\mu\text{m}$) の粒子による回折
〔フラウンホーファー(Fraunhofer)回折〕

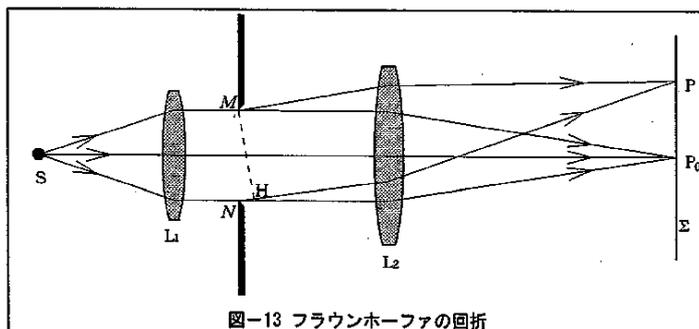


図-13 フラウンホーファの回折



図-15 フラウンホーファの回折像

光散乱の基礎

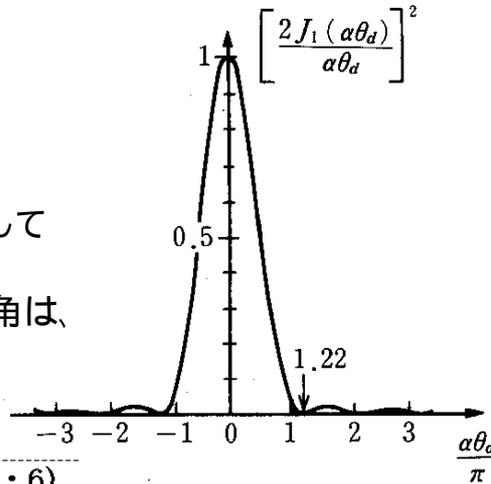
- フラウンホーファー(Fraunhofer)回折において、回折パターンの回折角 θ_d による強度分布 $I(\theta_d)$ は、 (J_1 :1次のベッセル関数)

$$I(\theta_d) = \frac{\alpha^2}{4\pi} \left[\frac{2J_1(\alpha\theta_d)}{\alpha\theta_d} \right]^2$$

ここで α は粒径パラメータ (光の波長に対する粒子の大きさ) で、 $\alpha = \pi D_p / \lambda$

- $I(\theta_d) / (\alpha^2/4\pi)$ を $\alpha\theta_d/\pi$ に対してプロットすると右図となる。
- 最初の暗部に対する回折角は、

$$\theta_d = \frac{1.22\pi}{\alpha} = \frac{1.22\lambda}{D_p}$$



$$J_1(x) = x/2 - x^3/(2^2 \cdot 4) + x^5/(2^2 \cdot 4^2 \cdot 6) - x^7/(2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2 \cdot 8) + \dots$$

フラウンホーファー回折光の強度分布

$I(\theta_d) = \dots$ の式から

光散乱による粒子径の測定

■ 動的散乱法

- $D_p < 0.1\mu\text{m}$ では、
溶媒分子の熱運動により粒子がブラウン運動する。この運動は小さい粒子は速く、大きい粒子はゆっくり動く (nmオーダーの粒子は数mm/s、 μm オーダーの粒子は、数 $\mu\text{m/s}$)。運動している粒子にレーザー光を照射すると、その速度に応じた位相の違う光の散乱(ドップラーシフト)が生じる。干渉光の測定からドップラーシフトした粒子径情報を検出して粒度分布を求める。
- $D_p > 0.1\mu\text{m}$ では、
散乱光の強度は粒子径の2乗に比例し、フラウンホーファー回折像の広がりには粒子径に反比例することから粒子径を求める。(レーザー回折法)
- $D_p > 0.1\mu\text{m}$ の範囲でも動的散乱法を使うことも多い。

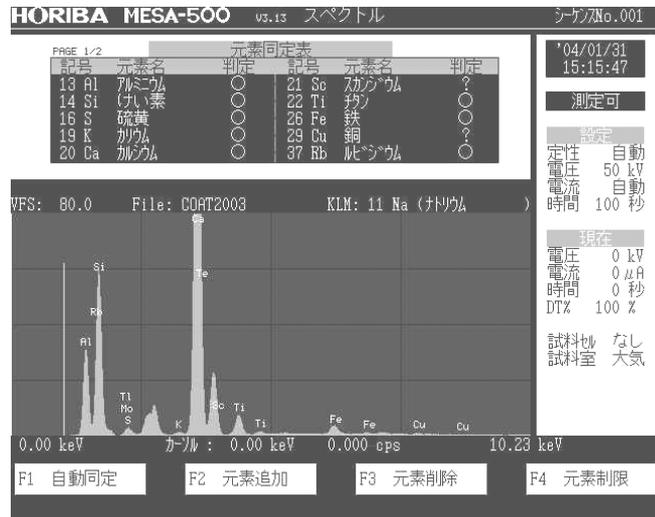
$I(\theta) = \dots$ の式から

顔料の元素分析

■ 蛍光X線分析法 (X-Ray Fluorescence Spectrometry)

- 物質に X 線を照射するとき、二次的に蛍光 X 線 (固有 X 線) が放射されるが、その波長及びエネルギーはその物質に含まれる元素に特有であることを利用し、どのような元素が含まれるか (定性分析)、また蛍光 X 線の強度からどの程度含まれるか (定量分析) を測定。

- 図はコート紙の例で、Caから炭酸カルシウムが、SiとAlからカオリンが含有されていることが推測できる。



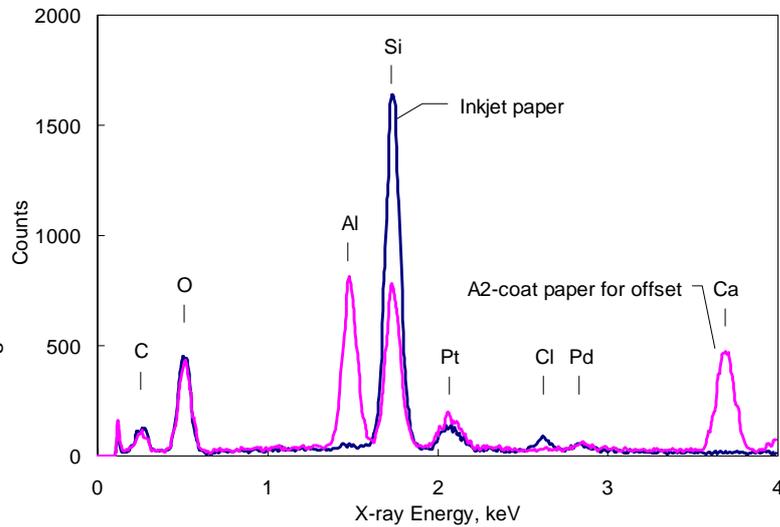
顔料の元素分析

■ 蛍光X線分析法 (X-Ray Fluorescence Spectrometry)

- 物質に電子線を照射したときにも同様の特性X線が放射される。SEM-EDX(Energy Dispersive X-ray analysis)などと呼ばれる

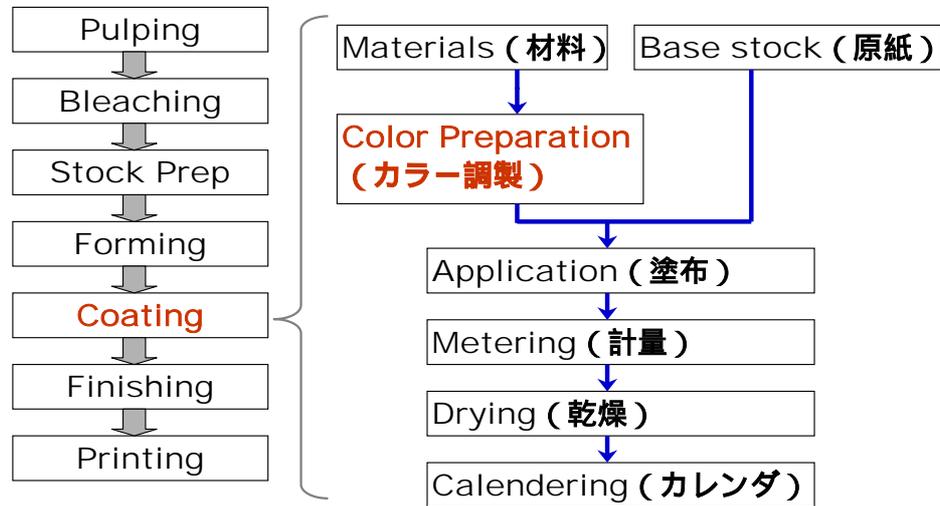
- 図では、

- インクジェットコート紙のSiは、 SiO_2 、
- オフセット用コート紙ではSiはカオリン、Caは CaCO_3 の顔料と推定。
- Pt, Pdは、導電性を与えるためのプラチナコート由来



塗工カラー調成工程

■ 顔料・バインダ等を水に分散させる工程



塗工カラーの組成

オフセット印刷用

材料	配合量(pph)
カオリンクレー (No.1 グレード)	50
軽質炭酸カルシウム	50
ポリアクリル酸ナトリウム (顔料分散剤)	0.4
ヒドロキシエチルエーテル化デンプン	2
SBラテックス	12
CMC (粘度調整剤、保水剤)	0.4
ステアリン酸カルシウム (潤滑剤)	1

(固形分 65 %)

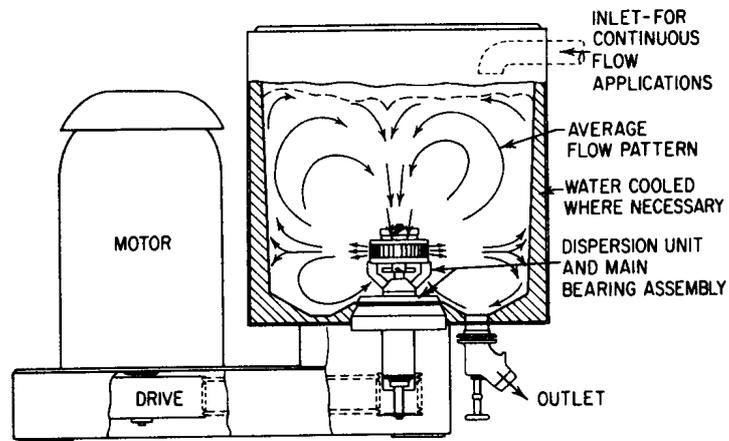
塗工カラーの組成

オフセット印刷用 (学生実験)

材料	配合量(pph)			
カオリンクレー	100	67	33	0
炭酸カルシウム	0	33	67	100
ポリアクリル酸ナトリウム (顔料分散剤)	0.4	0.4	0.4	0.4
リン酸エステル化デンプン	4	4	4	4
SBラテックス	12	12	12	12

(固形分 65%)

塗工カラーの調製分散方法



顔料分散機（Kady mill）

- 顔料をよく分散させるために高いせん断力を加える

顔料・バインダ粒子の分散安定性

- 電気二重層による安定化(静電斥力)
 - 電気二重層が別の粒子間で静電的な斥力が働く。
- ファンデルワールス力
 - ファンデルワールス引力は、ごく接近したときにしたときにしか働かず、通常は電気二重層による安定化のために粒子間は離れている。
- 界面活性剤による安定化
- ラテックスポリマーのカルボキシル化
 - スチレンブタジエンラテックスなどで不飽和酸モノマー共重合し、pH をアルカリ側に調整してカルボキシル基を解離させると分散安定性がよくなる。

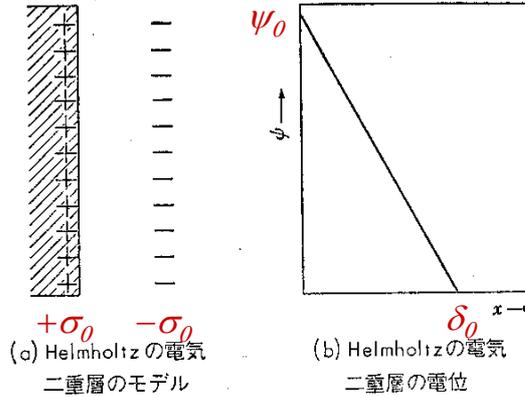
顔料・バインダ粒子の分散安定性

■電気二重層による安定化(静電斥力)

- 固体(粒子)と電解質水溶液の界面では、液中のイオンの選択的吸着、固体表面分子の解離、双極子の界面への配列吸着などによる電荷の再配列を電気二重層と呼ぶ。

- 誘電率 ϵ の分散媒中にある粒子固体表面の単位面積あたりの電気量を σ_0 、距離 δ_0 の位置に対イオン $-\sigma_0$ のある平行板コンデンサとすると、粒子の界面電位 ψ_0 は、

$$\psi_0 = \frac{4\pi\sigma_0}{\epsilon} \delta_0$$



第2・3図 Helmholtz の電気二重層のモデルとその電位図

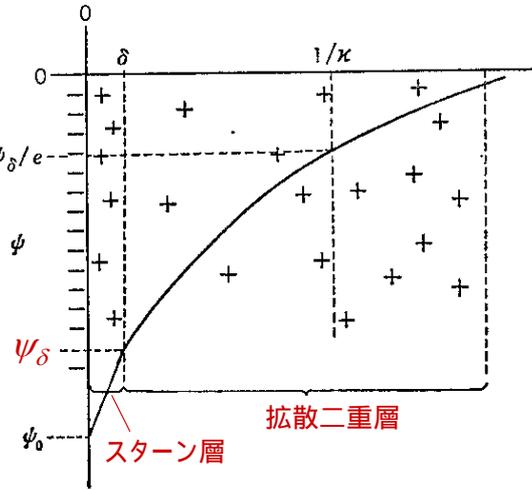
プサイ

顔料・バイнда粒子の分散安定性

■ 拡散二重層(電気二重層)とゼータ電位

- 粒子界面に強固に吸着した薄い対イオンの層(スターン(Stern)層)ができる。固相の一部とみなされるスターン層を超えると**拡散二重層**があり、 ψ_δ/e イオンはかなり自由に動く。
- スターン電位 ψ_δ は移動中の粒子の固層界面の電位(ゼータ電位) ζ にほぼ等しい。
- ゼータ電位 ζ は、粘度 η の媒質中を電場 E の作用で速度 u で移動するとき、次のHelmholtzの式が成り立つ。

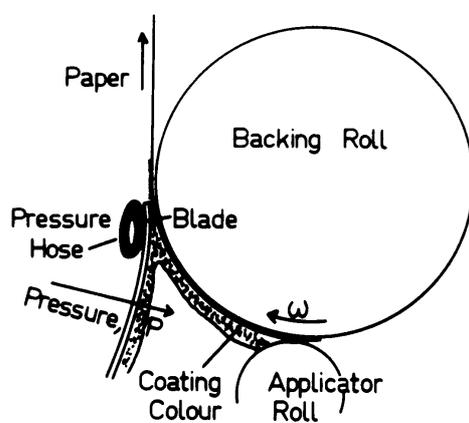
$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon E} u$$



第2・4図 典型的な電気二重層の構造とその電位図

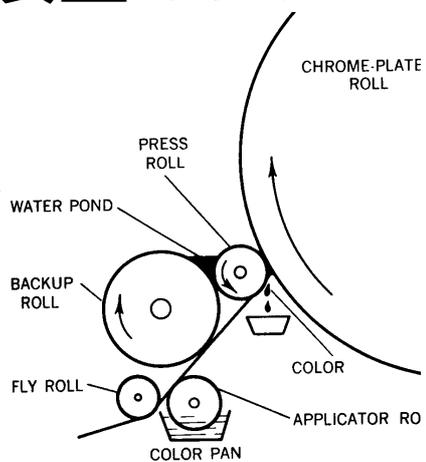
プサイ

塗工装置 ブレードコーター



- アプリケーターロールでカラーを塗布したあと
ベントブレードでかき落とすタイプ
- 高速塗工に向く

塗工装置 キャストコーター



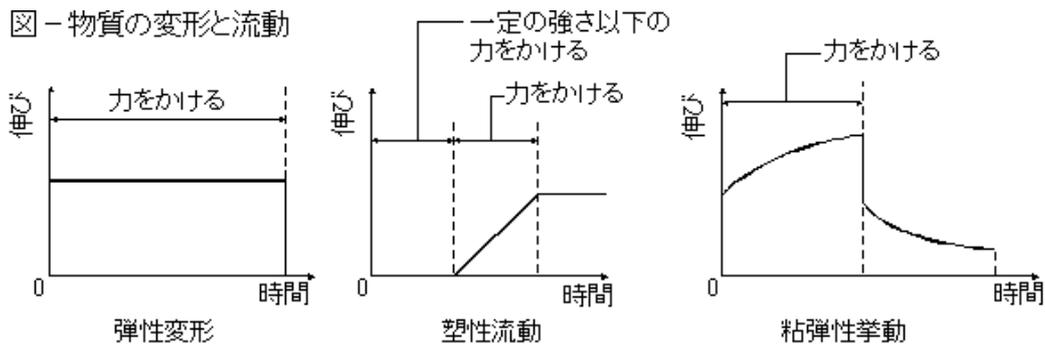
- 湿潤状態の塗工紙表面をドラムにあて乾燥させる
- 光沢面、空隙率大きい

粘弾性の基礎

■物質に力を加えたときに起こる挙動

- **弾性変形** 力を加えると瞬間的に変形-鋼鉄
- **粘性流動** 少しでも力を加えると連続的に変形 - 液体
- **塑性流動** ある程度以上の力で初めて物質の変形が連続して起こり、力を加えるのを止めても変形が回復しない性質 - 粘土
- **粘弾性** 弾性変形と流動とが組み合わさって起こる挙動

図 - 物質の変形と流動



粘弾性の基礎

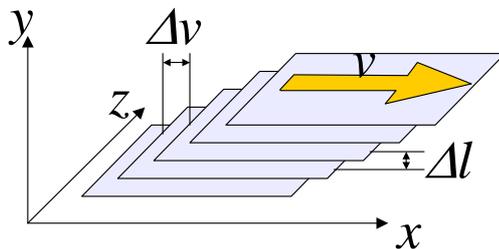
■物質に力を加えたときに起こる挙動

- 弾性変形 力を加えると瞬間的に変形-鋼鉄

$$\sigma = M\gamma \quad \sigma: \text{応力}, M: \text{弾性率}, \gamma: \text{ひずみ}$$

- 粘性流動 少しでも力を加えると連続的に変形 -液体

$$\sigma = \eta \frac{\Delta v}{\Delta l} = \eta(dx/dt)/dy = \eta(dx/dy)/dt$$

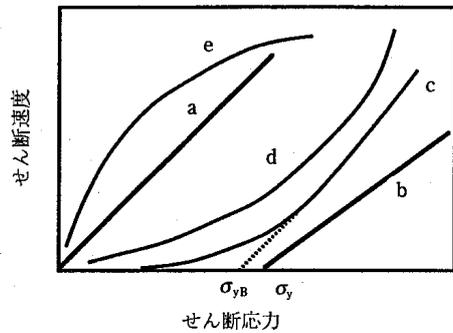


dx/dy はせん断ひずみ
 $(dx/dy)dt$ は、ひずみ速度

粘弾性の基礎

■流動曲線

- せん断応力とせん断ひずみの関係(σ :応力、 γ :ひずみ)



a : ニュートン流動, b : 塑性流動, c : 擬塑性流動,
d : 狭義の非ニュートン流動, e : ダイラタント流動
 σ_y (σ_{yB}) は降伏値 (ビンガム降伏値) を表す

図 1.29 各種流動曲線

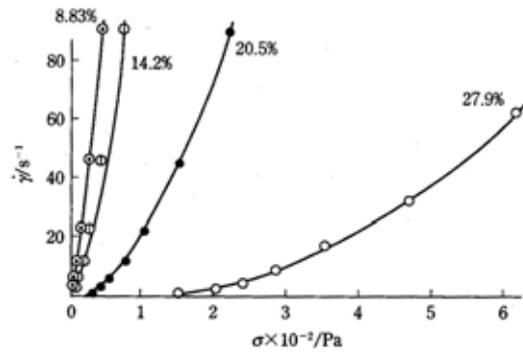


図 1.31 クレー-水系サスペンションの流動曲線
図中の数字はクレーの重量濃度を表す。

このあと

粘弾性-Maxwell, Vogt, 4要素モデル

せん断応力-せん断速度の流動曲線、ニュートン流動、塑性流動など
顔料の流動曲線例-高速塗工での挙動の推定

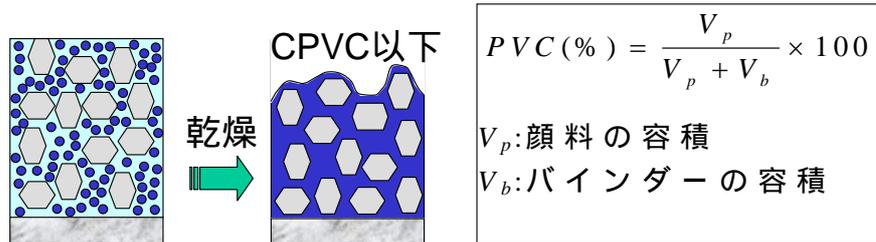
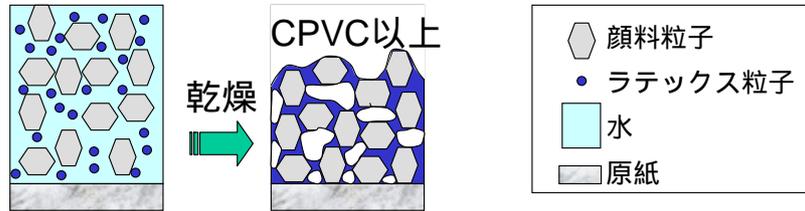
カラーの保水性

塗工装置 **ドライヤー**

- フロータドライヤー
- 赤外線（IR）ドライヤー
- ドラムドライヤー（キャストコーター）

塗工層構造形成(臨界顔料容積濃度)

Critical Pigment Volume Concentration = CPVC



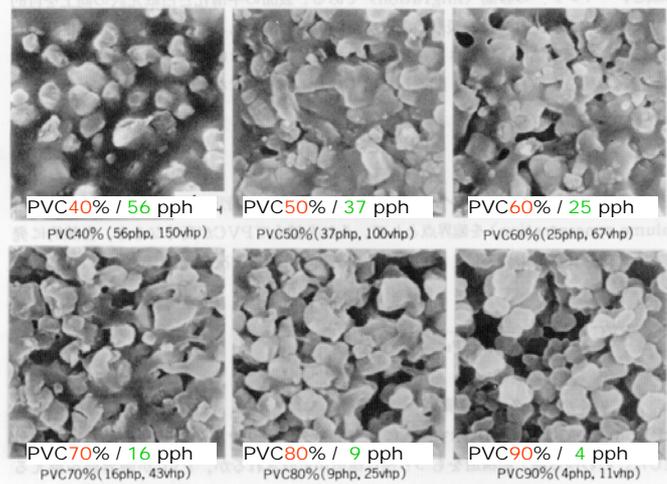
塗工層構造形成(臨界顔料容積濃度)

PVCとともに変化する塗工層内部の構造

走査型電子 顕微鏡写真

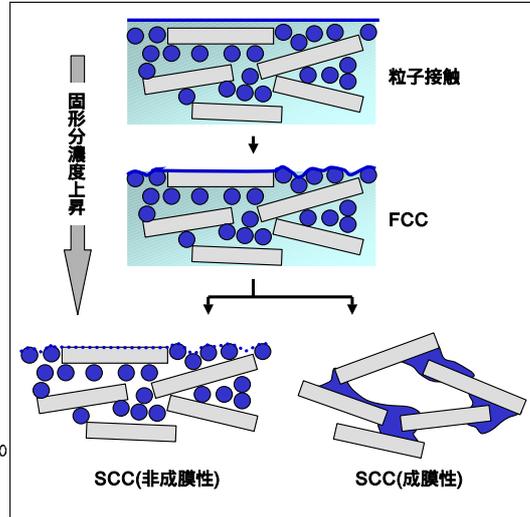
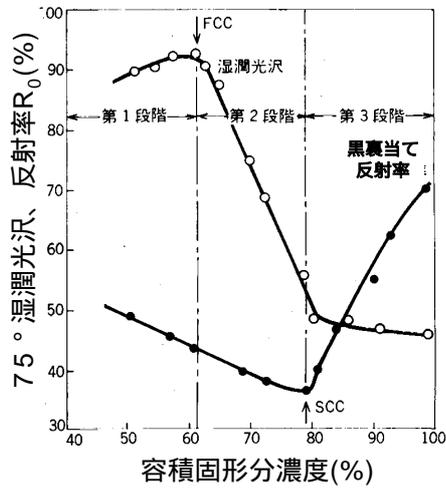
PVC/ラテックス配合量(pph)

pph=顔料の重量を100と
したときの重量



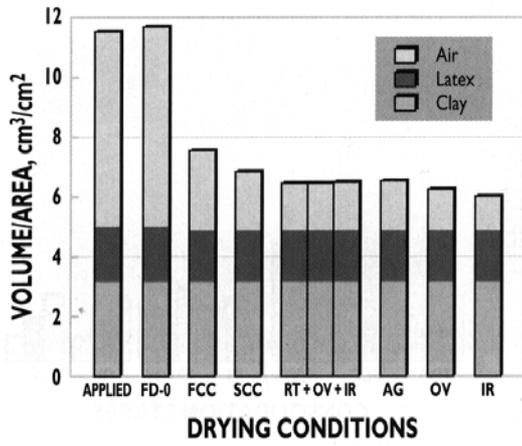
塗工層構造形成(空隙の発生過程)

FCC and SCC concepts

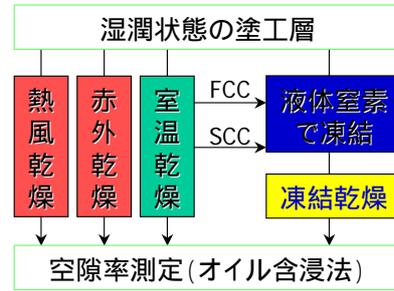


乾燥と塗工層の空隙形成

乾燥方法の影響



塗工層乾燥過程での空隙体積の変化



段階	状態
FCC	顔料・バインダの粒子形状が表面に発現
SCC	乾燥等による空隙発生
不動化	粒子の移動がなくなる

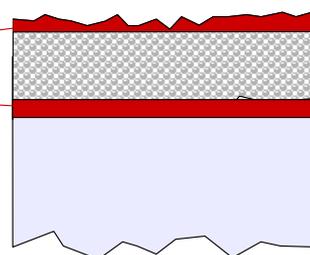
塗工層構造形成

バインダのマイグレーション

■ 乾燥過程でバインダ成分(ラテックスやデンプン)が表層に集中する現象

■ 顔料より小さい粒子(分子)からなるバインダ成分は、

- 速い乾燥により表層側に
- 原紙による吸収で原紙側に集中する。



デンプンのマイグレーション

ヨウ素染色-実体顕微鏡観察

■ヨウ素アセトン溶液に浸漬後水蒸気をあて発色させる。

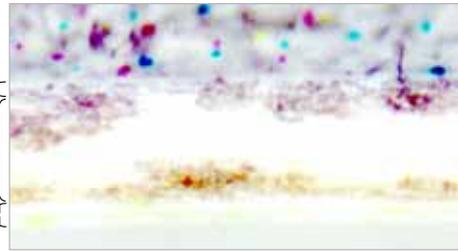
手塗り塗工紙

デンプン
集中層
塗工層
原紙層



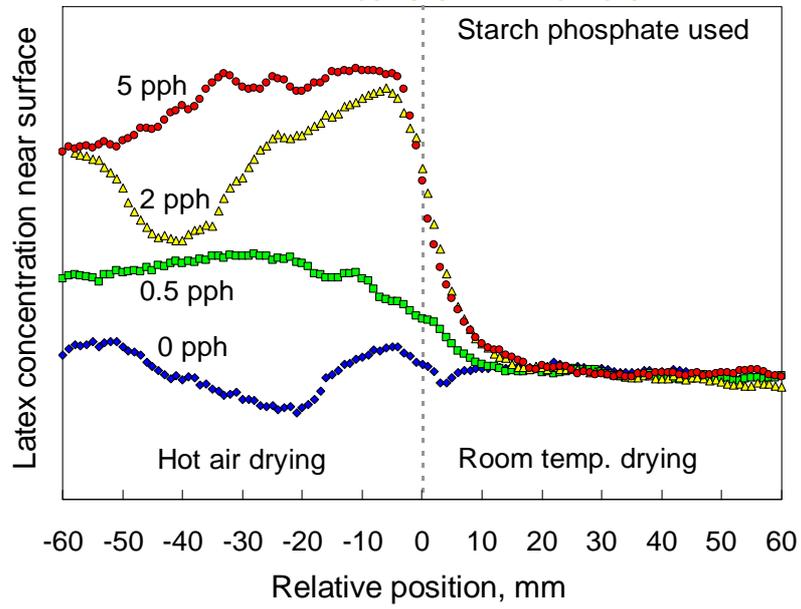
市販塗工紙

塗工層
原紙層
塗工層



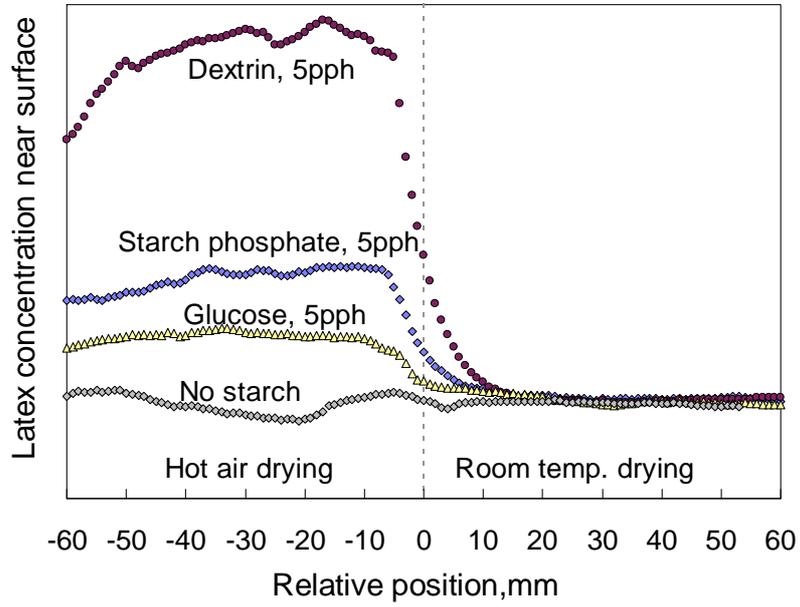
ラテックスのマイグレーション

デンプン配合量の影響



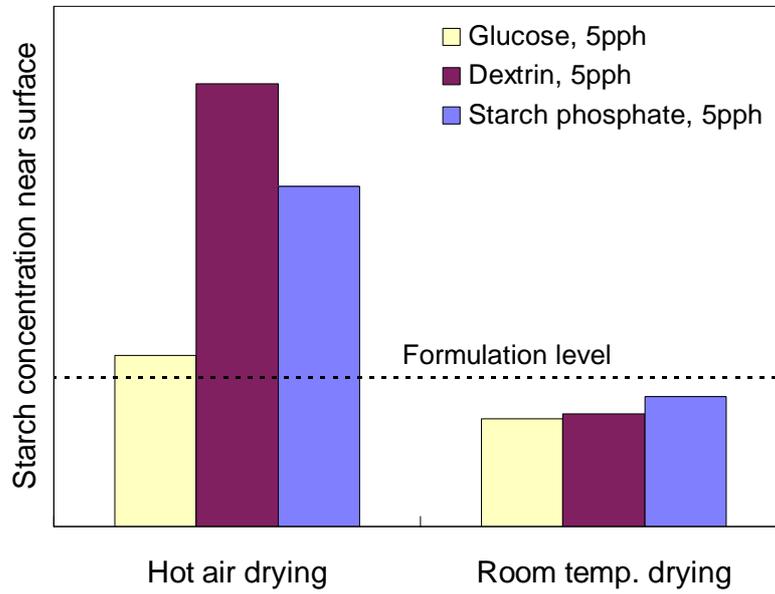
ラテックスのマイグレーション

デンプンの重合度の影響



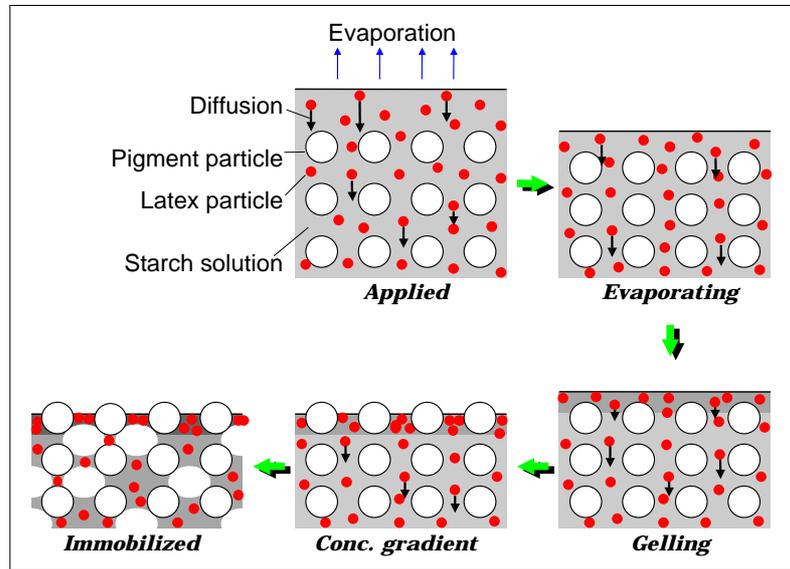
デンプンのマイグレーション

デンプンの重合度の影響



ラテックスのマイグレーション

スターチのゲル化による発生 (仮説)



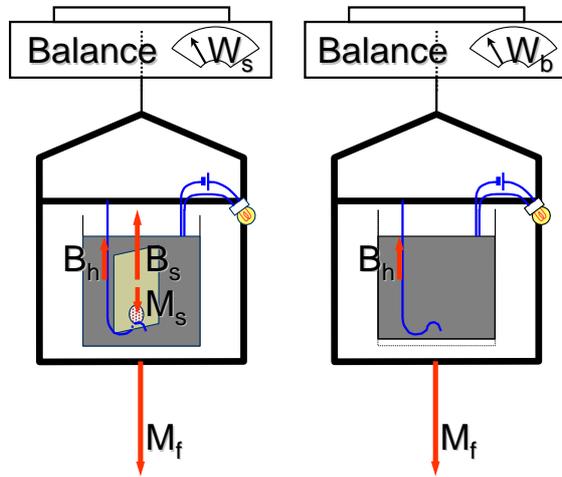
塗工紙の物性と評価

- 塗工紙の物性
 - 構造-空隙率、細孔分布
 - 力学特性-曲げこわさ、ヤング率
 - 光学特性-比散乱係数、クベルカムの式
 - 印刷適性

塗工層空隙率測定法 水銀浮力法

- 従来はオイルを浸透させて表面の余剰分を拭き取り、質量測定する。
- 水銀に沈めた試料の**浮力**を測定
 - 不規則な形状を持つ紙や顔料塗工層の**体積**を測定し**空隙率**を求めることができる
- 平滑で平坦な面上に形成した塗工層の表面形状を測定し、体積を計算する。

水銀浮力法 裝置



$$W_s = M_f + M_s - B_s - B_h$$

$$W_b = M_f - B_h$$

$$B_s = W_b - W_s + M_s$$

$$V_s = B_s / d_{Hg}$$

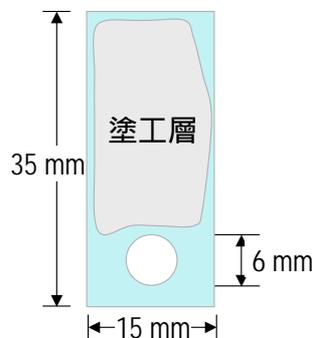
$$d_{Hg} \approx 13.55 \text{ g/cm}^3$$

水銀浮力法 装置写真



水銀浮力法 試料の採取

- 塗工層の場合
 - PETフィルムだけの体積を測定
 - PETフィルム + 塗工層の体積を測定



■ 問題

- 1.17gの試料をつけたときの質量 $W_s=56.62\text{g}$ で、試料をつけないときの質量 $W_b=64.85\text{g}$ であった。この塗工層の配合は顔料である炭酸カルシウム(密度 2.62 g/cm^3)を100 pphとしたときSBラテックス(密度 1.05 g/cm^3)を14 pph加えてある。
- この塗工層の空隙率 ϕ を求めよ。

$$W_s=65.11(M_f)+1.17(M_s)-B_s-0.26(B_h)=56.62(\text{ g})$$

$$W_b=65.11(M_f)-0.26(B_h)=64.85(\text{ g})$$

$$B_s=64.85(W_b)-56.62(W_s)+1.17(M_s)=9.4(\text{ g})$$

$$V_s=9.4/13.55=0.694(\text{ cm}^3)$$

顔料は、炭酸カルシウム($d=2.62\text{g/cm}^3$) 100pph

バインダは、SBラテックス($d=1.05\text{g/cm}^3$) 14pph

顔料 $x(\text{g})$ がこの塗工層1.17(g)含まれるとすると、

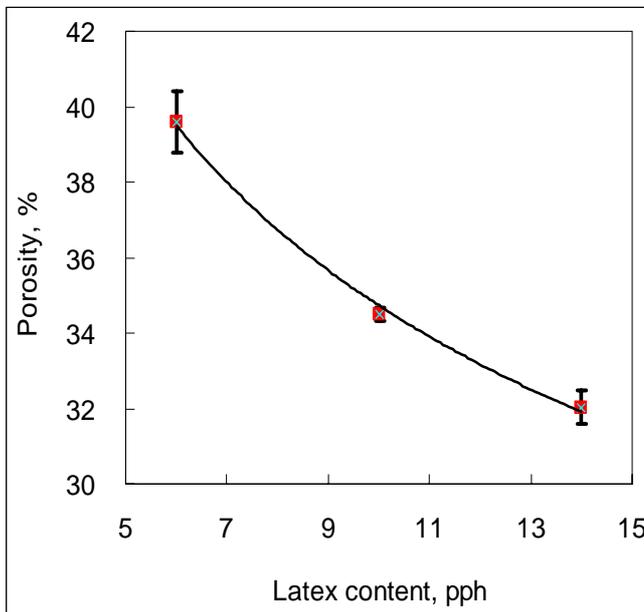
$$x+14x/100=1.14x=1.17 \quad \text{よって、} x=1.03(\text{g})$$

塗工層の固形部分の体積は、

$$V_s = 1.03/2.62+1.03*13/100/1.05 \text{ cm}^3=0.521(\text{ cm}^3) \text{ となる。}$$

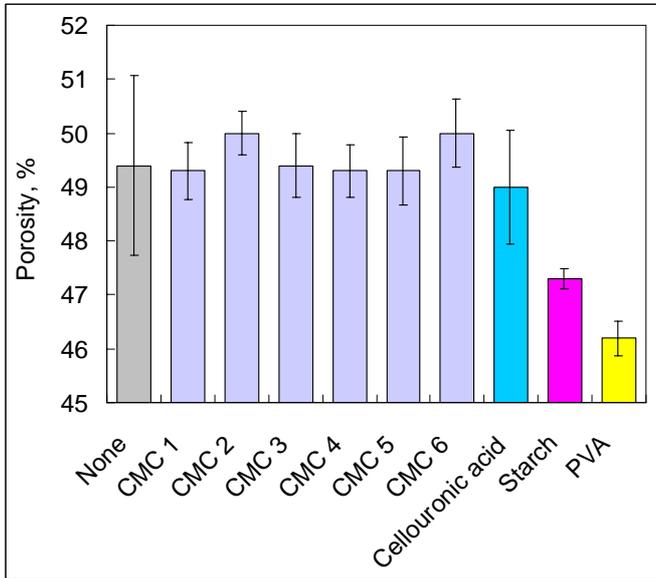
$$V_s=0.694\text{cm}^3 \text{ であるから、空隙率 } \phi=(0.694-0.521)/0.521=0.332=\text{約}33\% \text{ となる。}$$

塗工層空隙率 ラテックス配合量による違い



Ingredient	Content, pph
Calcium carbonate	30
Clay	70
Polyacrylate	1
SB-latex	6, 10 and 14
Starch	2
Solids	55%

塗工層空隙率 水溶性ポリマーによる違い



Ingredient	Content, pph
Calcium carbonate	100
Polyacrylate	1
SB-latex	10
CMC	1
Cellouronic acid	1
PVA	1
Starch	1
Solids	25%

塗工層空隙率に影響する因子

- 空隙率を大きくするには、
 - バインダ量を減らし、顔料マトリクスの空隙を残す。強度が下がる。
 - 収縮の大きい水溶性バインダよりラテックス系バインダを使う。ヤング率が下がる。
 - 水溶性ポリマーを配合する場合セルロース系ポリマーを使う。
 - 粒子径のそろった顔料を使う。固形分濃度が上がり粘度が上がらない。
 - モノモーダルという。バイモーダル

塗工層空隙率が影響する物性

■ 吸液速度

- Lucas-Washburnの式において、図の n 本の毛管集合体のモデルでは

$$V = n \pi r^2 l$$

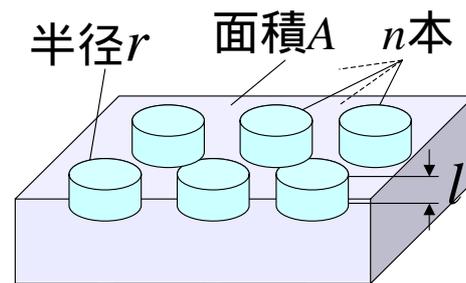
- 毛管集合体のモデルでは空隙率 ϕ は $\phi = n \pi r^2 / A$

- 単位面積あたり吸液量 V/A は、

$$\frac{V}{A} = \phi \sqrt{\frac{R\gamma \cos \theta}{2\eta} t}$$

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

Lucas-Washburnの式

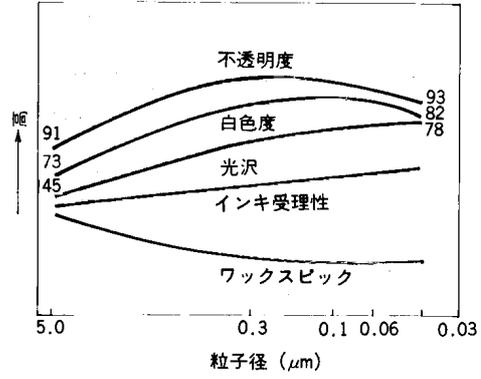
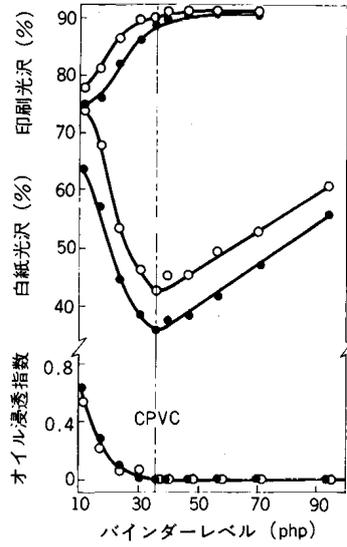


■ 多孔質体としての密度

- 軽量化できる。

塗工紙物性

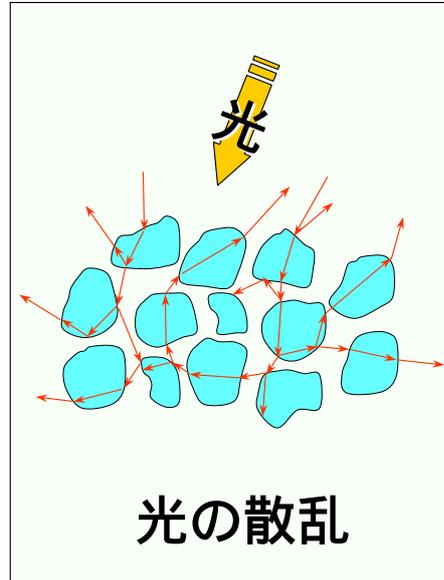
バインダー配合量とクレ－粒子径の影響



塗工層空隙率が影響する物性

■ 光学特性

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



光学特性-光の散乱

クベルカ-ムンク(Kubelka-Munk)の式

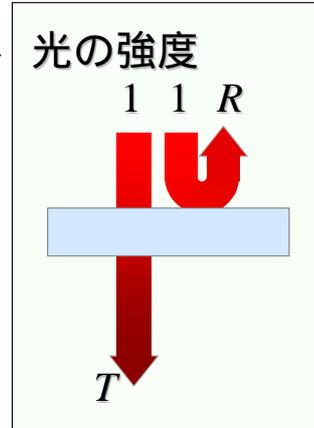
■ 反射率 $R = \frac{R_\infty(1 - R_g R_\infty) - (R_\infty - R_g)e^{-2bSW}}{(1 - R_g R_\infty) - R_\infty(R_\infty - R_g)e^{-2bSW}}$

■ 透過率 $T = \frac{(1 - R_\infty^2)e^{-bSW}}{(1 - R_g R_\infty) - R_\infty(R_\infty - R_g)e^{-2bSW}}$

■ 比散乱係数 $S = \frac{1}{bW} \text{Arctgh} \frac{1 - aR_0}{bR_0}$

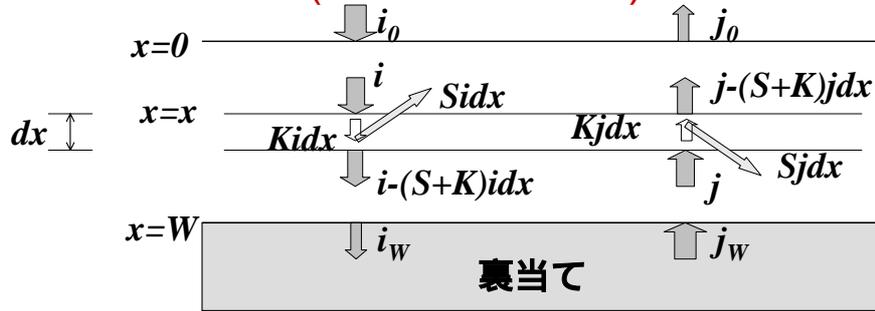
$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right)$$

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



光学特性-光の散乱

クベルカ-ムンク(Kubelka-Munk)の式の求め方



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

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

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

$$\frac{d^2i}{dx^2} = \{(S + K)^2 + S^2\}i$$

$$\frac{d^2j}{dx^2} = \{(S + K)^2 + S^2\}j$$

光学特性-光の散乱

クベルカ-ムンク(Kubelka-Munk)の式の求め方

■ 境界条件

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

■ 反射率

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

■ 透過率

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

(双曲正弦関数など) $\left(\sinh = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \cosh = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \right)$

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

光学特性-比散乱係数の測定

■ 試料

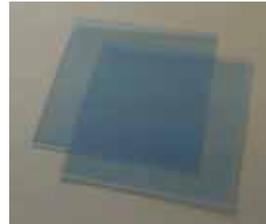
■ 標準フィルム

■ Density Step Tablet



■ プラスチックフィルム

■ 厚さ199 μm 、坪量 178 g/m²



■ トレーシングペーパー

■ 厚さ41 μm 、坪量 39 g/m²

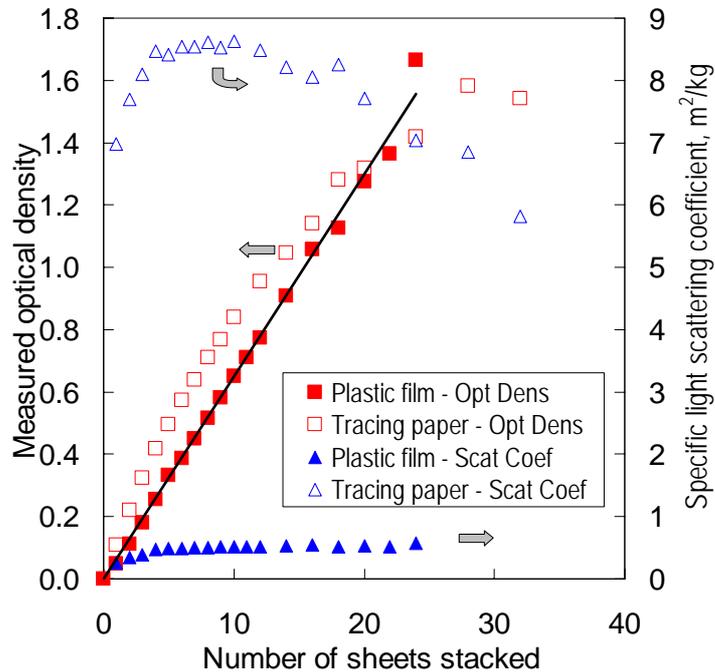


To figure out output characteristics, a standard film called Density Step Tablet was used. This tablet is a film consisting of portions at several different densities calibrated in a standard manner.

Besides, plastic film that is colored blue, but transparent and tracing paper that is of low light scattering for paper, but translucent were used. Some sheets of them were stacked and measured.

光学特性-比散乱係数の測定

- エルレフォ型の反射率計により反射率 R を測定
- 上質紙の比散乱係数は、この単位では30~40であり、また塗工層は150程度



This figure shows optical density and specific light scattering coefficient measured by Elrepho for the plastic film and the tracing paper.

Optical density of the plastic film, filled squares, was exactly proportional to the number of sheets.

This is explained by Lambert's law. Lambert's law applies limitedly to the case that light scattering is negligible.

Accordingly, the coefficient was very low.

For the tracing paper, open squares, optical density was not proportional to the number of sheets.

This behavior is typical to paper having many fiber-air interfaces that tend to scatter light, as taught by the Kubelka-Munk equation.

Specific light scattering coefficient is about 8 for this tracing paper while, for common wood-free paper, it ranges from 30 to 40.

光学特性-紙の光学特性値

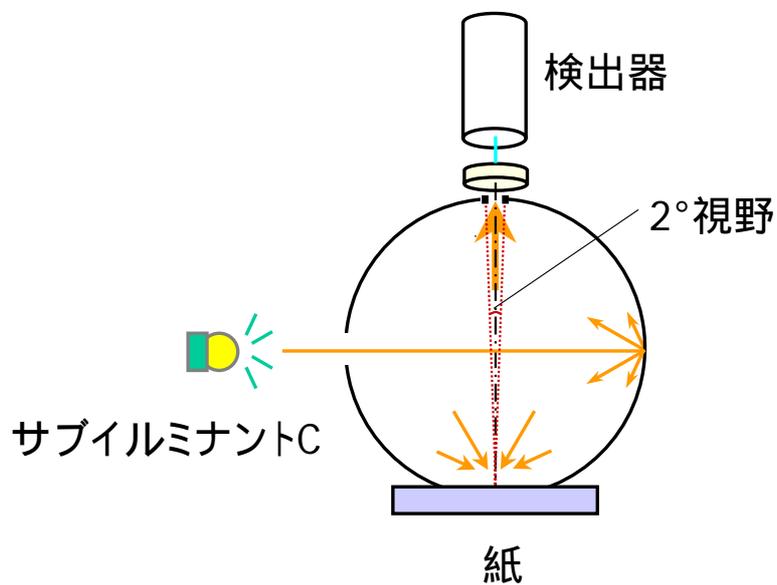
- 拡散照明/0° 受光による反射率係数
 - 白色度
 - 不透明度
 - 色
 - 比散乱係数
- 同一の入射角/反射角による反射率係数
 - 光沢

As a standard apparatus to determine optical density, Elrepho type reflectometer consisting of an integrating sphere with D65 diffuse illuminant and normal observer.

Optical density was determined from brightness and single sheet reflectance measured by Elrepho as well as from basis weight according to the Kubelka-Munk equation.

反射率計(エルレフォ型)

■ 拡散照明 / 0° 受光の光学系



光学特性-白色度

■ エルレフォ型

- 457 nm(青色光)のフィルタを受光側に
- 十分厚く紙を重ねたときの反射率

一般的な紙の白色度

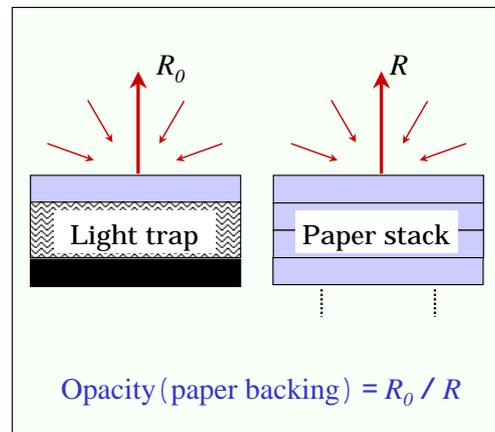
紙	白色度(%)
コピー用紙	89
上質紙(オフセット印刷用)	82.5
-塗工紙(カオリン13.0 g/m ²)	80.9
-塗工紙(炭酸カルシウム15.2 g/m ²)	85.6
新聞用紙	55-60
インクジェット用専用紙(塗工面)	91

As a standard apparatus to determine optical density, Elrepho type reflectometer consisting of an integrating sphere with D65 diffuse illuminant and normal observer.

Optical density was determined from brightness and single sheet reflectance measured by Elrepho as well as from basis weight according to the Kubelka-Munk equation.

光学特性-不透明度

- 黒色筒を裏当てした単一シートの反射率の、無限に厚い(十分な枚数を重ねた)シートの反射率に対する比
- 89%白色板の裏当てではなく、同種の紙を重ねて裏当て
- 受光側にフィルタを入れた緑色光(560 nm)



As a standard apparatus to determine optical density, Elrepho type reflectometer consisting of an integrating sphere with D65 diffuse illuminant and normal observer.

Optical density was determined from brightness and single sheet reflectance measured by Elrepho as well as from basis weight according to the Kubelka-Munk equation.

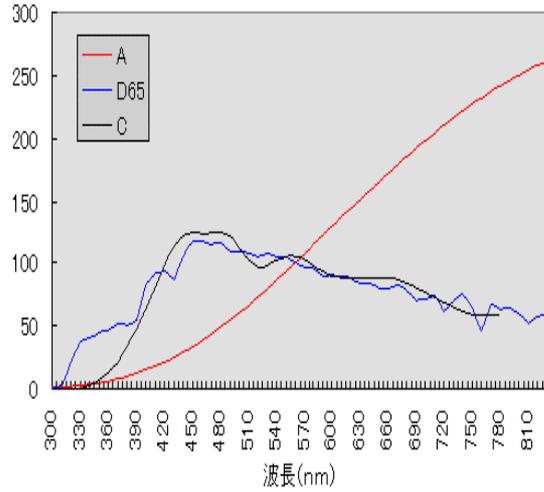
光学特性-光源

サブイルミナントC vs A及びD₆₅

■ 紫外光量

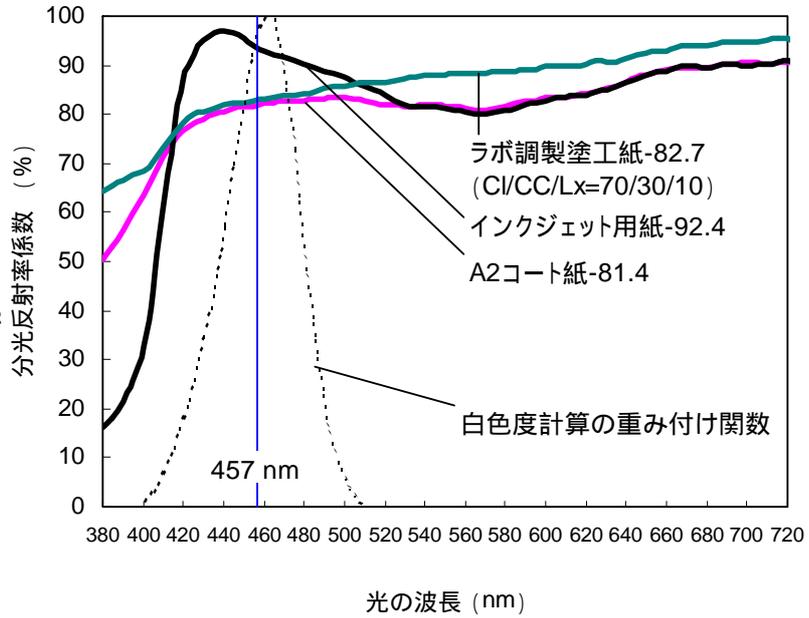
- **イルミナントA**
(紙の光沢用標準照明光)
- ▲
- **サブイルミナントC**
(紙の照明光)
- ▲
- **イルミナントD₆₅**
(一般的な標準照明光)

標準の光 A, D65, C の相対分光分布



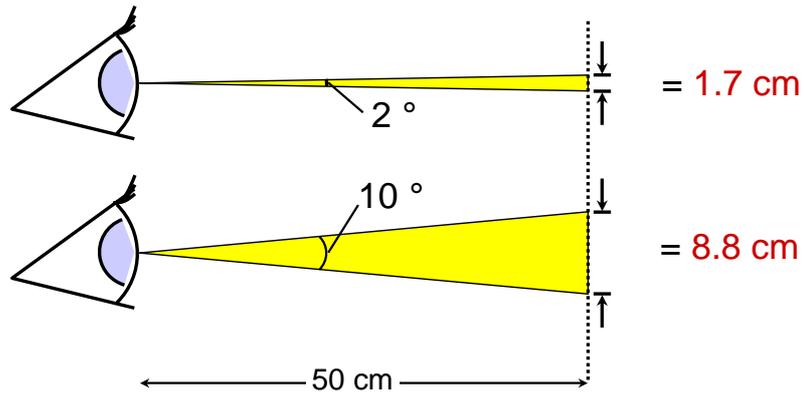
光学特性-紙の分光反射率

- サブイルミナントC
- 蛍光増白剤は白色度測定波長域付近で蛍光を発する



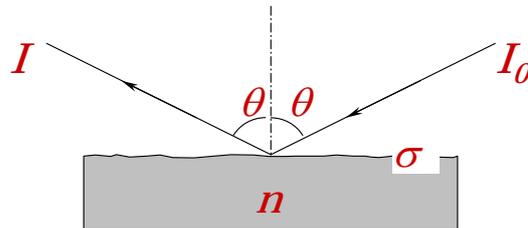
光学特性-視野

- 紙及び板紙 - 拡散照明法式による色 (C/2°) の測定方法
 - 視野角2°と10°では人間の目に映る分光特性が異なる



光学特性-紙の光沢度の定義

- $\theta=75^\circ$ での光の強度比 I/I_0 を求める。
- 光沢度は、屈折率1.567のガラスの鏡面研磨面に対する 75° 光沢度を100 % (反射率26.46 %)としたときの相対値
- 表面平滑性の指標
- カレンダリング処理によって光沢度は上がる。



As a standard apparatus to determine optical density, Elrepho type reflectometer consisting of an integrating sphere with D65 diffuse illuminant and normal observer.

Optical density was determined from brightness and single sheet reflectance measured by Elrepho as well as from basis weight according to the Kubelka-Munk equation.

光学特性-光沢度の理論

■ 光沢度 $G = \frac{I/I_0}{0.2646} \quad \frac{I}{I_0} = f(\theta, \lambda) \exp \left[- \left(\frac{4\pi\sigma \cos \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$

■ フレネル係数

$$f(\theta, \lambda) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\cos \theta - \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 \theta}} \right)^2 + \left(\frac{n(\lambda)^2 \cos \theta - \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 \theta}}{n(\lambda)^2 \cos \theta + \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 \theta}} \right)^2 \right]$$

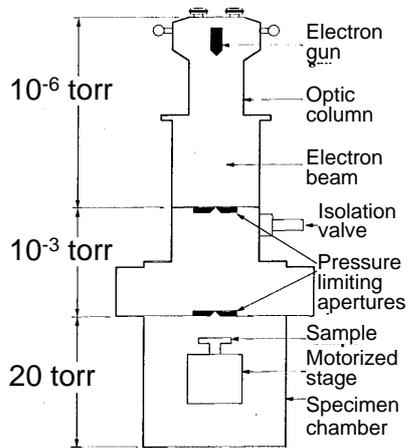
I : 鏡面反射光強度、 I_0 : 入射光強度、 σ : 表面粗さの標準偏差、
 $n(\lambda)$: 波長 λ における屈折率

As a standard apparatus to determine optical density, Elrepho type reflectometer consisting of an integrating sphere with D65 diffuse illuminant and normal observer.

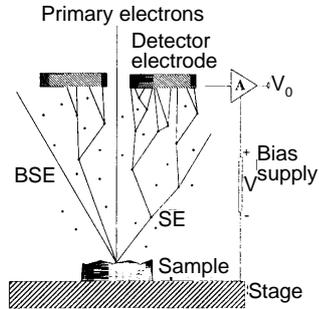
Optical density was determined from brightness and single sheet reflectance measured by Elrepho as well as from basis weight according to the Kubelka-Munk equation.

塗工紙と水の相互作用

ESEM(環境制御型走査型電子顕微鏡)



ESEM模式図

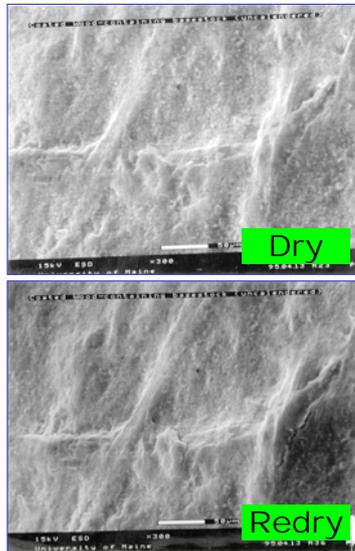


ESD
(環境制御2次電子検出器)

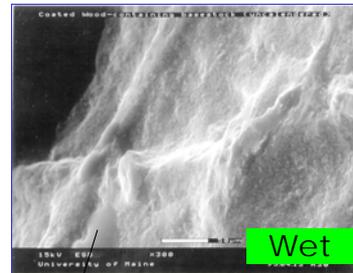
- 無蒸着低真空(1/40気圧まで可能)観察
- 水を直接観察することが可能

塗工紙と水の相互作用

塗工紙表面の観察(乾燥 湿潤 再乾燥)



ステージ
露点以下
に冷却



水

ステージを
室温に戻す

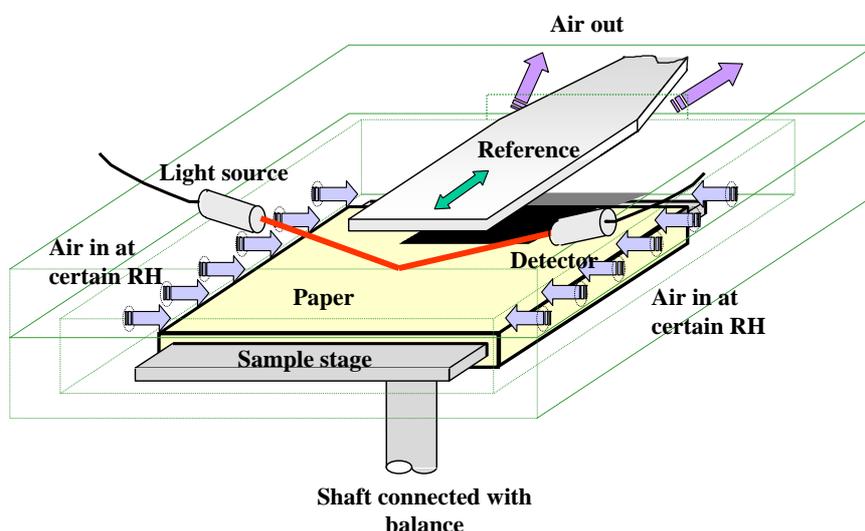


試料：未カレンダー中質塗工紙

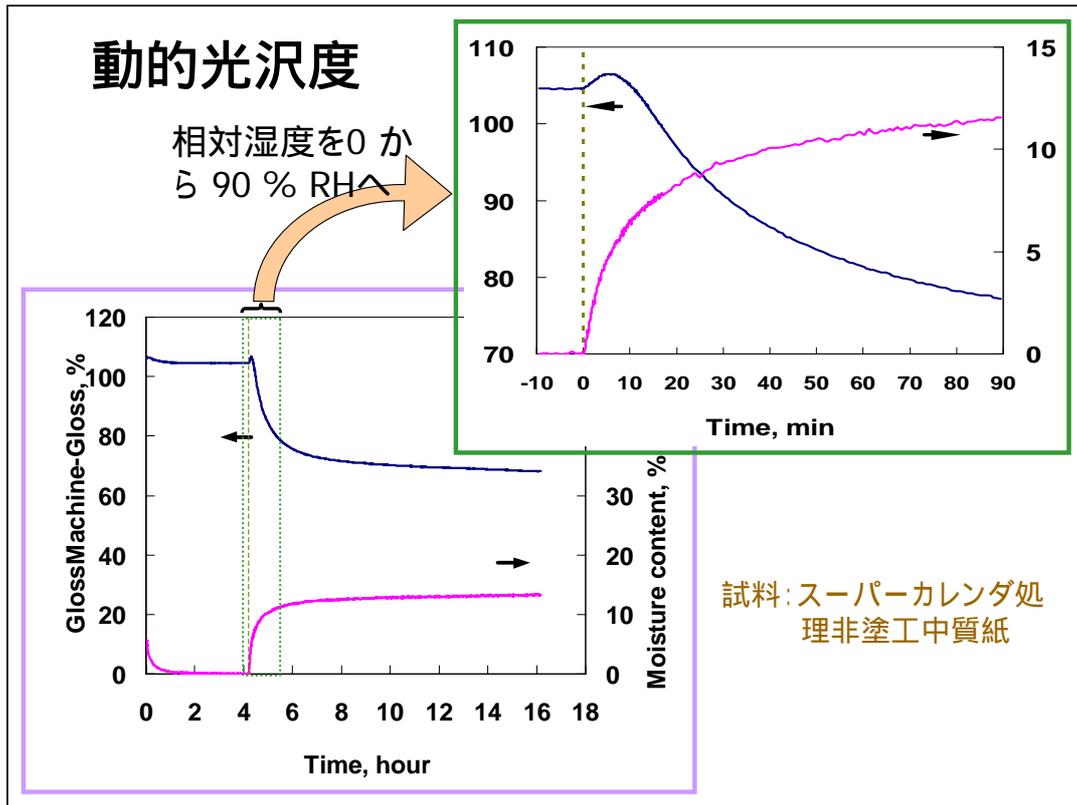
- 繊維の毛羽立ち(fiber rising)を直接観察できる。

塗工紙と水の相互作用

吸湿と光沢度変化



To acquire a roughening phenomenon quantitatively, we developed an apparatus to measure gloss changes. This is a sketch of the GlossMachine. A paper sample is attached to a metal stage with two-sided adhesive tape. The stage is directly supported on a top-loading balance so that sample weight can be converted into moisture content. The chamber ceiling is equipped with a light source and detector for gloss measurement set at equidistant angles of 75 degrees. A metal plate is used as a reference. The ratio of paper gloss to that of the reference plate provides a relative gloss value. This system is for compensating for electrical drift and for eliminating absorption of light in the near infrared band by water vapor. Humid air or dry air is supplied through small openings.

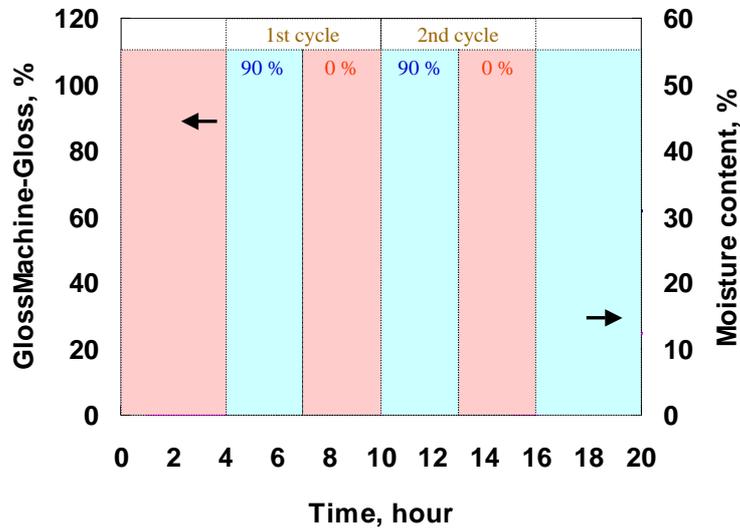


Results.

This figure shows changes in gloss and moisture content for supercalendered uncoated wood-containing paper. After drying, the sample was moistened at 90%. On switching to 90%, the moisture content quickly increased and continued to increase even after 12 hours. Gloss decreased correspondingly, but its initial rate of decrease was lower than the rate of moisture pickup. The fact that gloss lags behind moisture pickup and is still decreasing well after the equilibrium at surface suggests that the surface continues to reflect the reconfiguration of fibers across the bulk even after a long time. In this sense, gloss relaxation can be considered, paradoxically, as a "bulk" process.

塗工紙と水の相互作用

0 - 90 % RH 繰り返し



This figure shows the gloss relaxation and moisture content change as relative humidity was varied cyclically. Moisture content changed the same way every cycle. However, the gloss dropped step-by-step during the humidity cycles. This way, gloss reduction was accompanied by irreversible changes as if mechanical stress relaxation had occurred.

共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用いた インクジェット印字の3次元ドット形態観察

(東京大学大学院農学生命科学研究科)

江前敏晴、イブチン・ドミトリー、磯貝明

はじめに

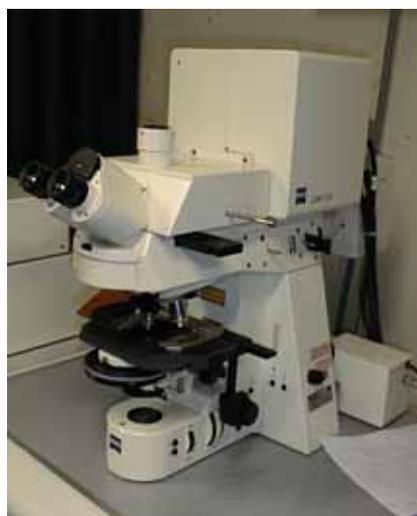
- 印刷物が人間の目にどのように映るかは定着したインクの形態に大きく依存する。
- インクジェット方式において、明瞭な固体の形状をもたない染料インクの分布を測定することは、顔料インクよりも困難である。
- インクジェット用インクに含まれる蛍光染料の分布を共焦点レーザー走査顕微鏡を用いて測定することにより、インクドットの立体的な形状測定が可能である。

印刷物が人間目にどのように映るかは定着したインクの形態や光学特性に大きく依存する。このような視点からすれば、印刷方式がどのようなものであれインクの浸透および定着のメカニズムは非常に重要となる。染料インクで記録されたインクジェット方式の印刷物でインクの分布を測定するのはやさしいことではない。染料インクは、分子オーダーでパルプ繊維や塗工顔料と結合しているが、カチオン性ポリマーを介することによって湿潤時にもその結合は簡単に切れることはない。インクおよびカチオン性ポリマーは両方とも水溶性であり、乾燥後も一定の形状は持たない。したがって、顔料インクとは異なり、固体に対する形態学的手法で染料インク分布を測定することは困難である。本研究では、通常の有色染料に加えてインクジェット用インクに配合されている蛍光染料に着目した。これらの蛍光染料の分布を測定すれば、試料を別の蛍光試薬で染色することなしに共焦点レーザー走査顕微鏡(以下CLSMと呼ぶ)下でインクドットの形状観察が可能となることがわかった。

実験-

共焦点レーザー走査顕微鏡

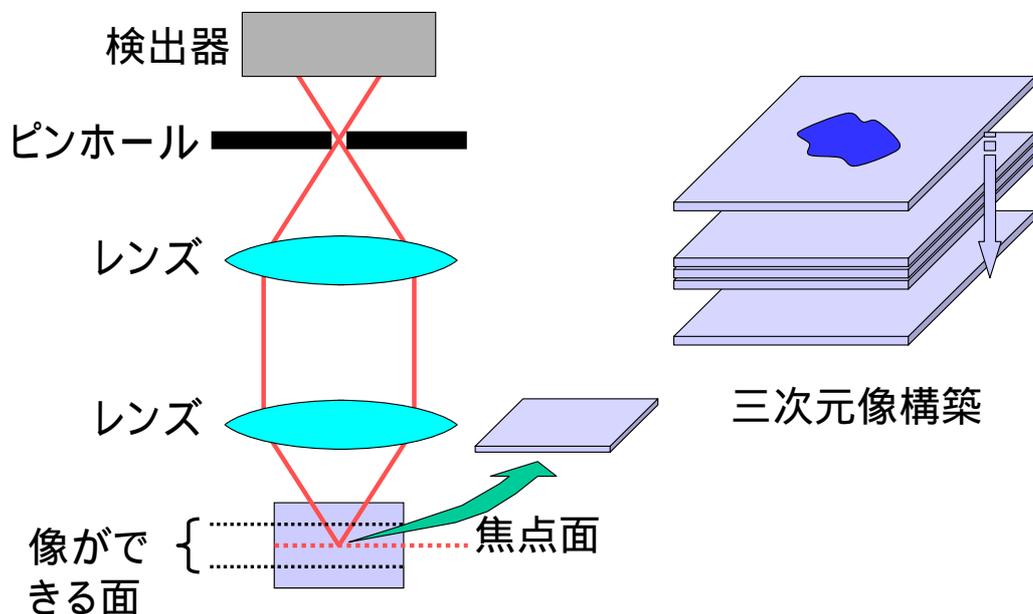
- ▶ カールツァイス製
LSM 510
- ▶ 三次元像構築の機能
 - ✦ 共焦点機構による厚さ方向の光学的切片作製が可能
 - ✦ 共焦点によって起こる光量の低下を補うためのレーザー光による強力な照明



共焦点機構による厚さ方向の光学的切片作製が可能であること
共焦点によって起こる光量の低下を補うためのレーザー光による強力な照明が可能であること

実験-

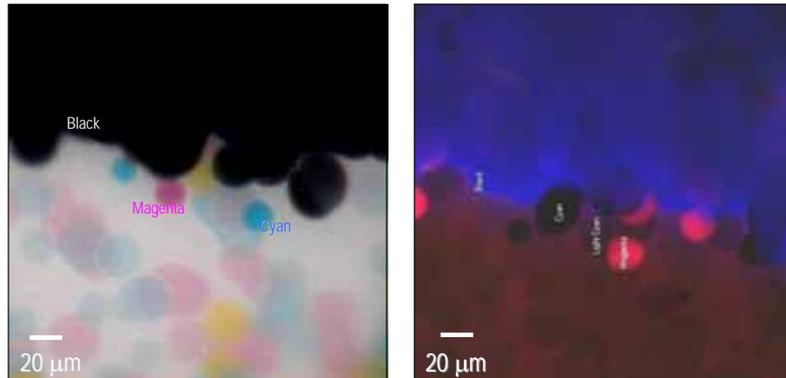
共焦点とは



ピンホールを使って焦点の合っていない部位からの反射光を除く
非常に薄い単一層にだけ焦点を合わせてその層だけからの光を集める
三次元像は一連の単一層共焦点像をデジタル的に積算することにより構築される。

実験-

反射画像と蛍光像



インクドットの通常の反射画像(左)と蛍光像(右)

- ▶ マゼンタとブラックインク (キヤノン)だけがそれぞれ緑黄と赤の蛍光を発光した。擬似カラーは、それぞれ赤と青である。

実験-

蛍光像の取り込み条件

- ▶ 対物レンズ Plan-Neofluar 40X/0.75
- ▶ 画像の面積 $230.3 \times 230.3 \mu\text{m}^2$
- ▶ 画像の画素数 1024×1024
- ▶ 共焦点面厚さ $0.60 \mu\text{m}$
- ▶ 積層枚数 約20枚

- ▶ レーザー走査速度 約30又は60秒 / 画像
- ▶ 光源・フィルタのモード FITC/Rhod/Cy5

- ▶ 印字濃度 面積率10 ~ 20%
- ▶ 印字機種 キヤノン Pixus 950i

実験-

インク色と蛍光特性

Color of ink-jet ink emitting fluorescence	(for pulp)	Magenta	Black
Fluorescence dye type	FITC	Rhod	Cy5
Optimum exciting wavelength, nm	490	550	650
Maximum fluorescence wavelength, nm	520	580	667
Wavelength and intensity of irradiation laser, nm	488 (30 %)	543 (100 %)	633 (80 %)
Wavelength of reflected light filtered, nm	505-530	560-615	>650
Pseudo-color in image	Green	Red	Blue

実験-

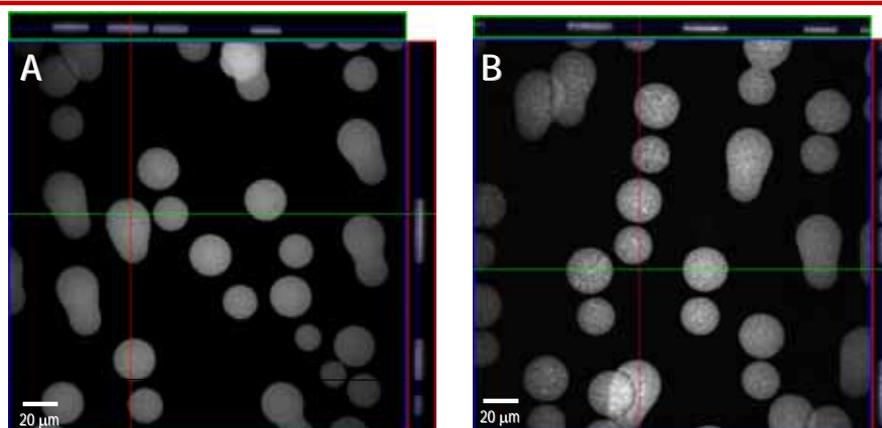
試料

インクジェット専用紙

Grade	Basis weight, g/m ²	60° Gloss
Photo quality (A)	295.9	39
Photo quality (B)	232.3	32
High gloss type (C)	193.2	44
High gloss type (D)	183.5	57
Medium grade (E)	108.6	3
Medium grade (F)	100.1	3

結果と考察-

写真画質専用紙 A 及び B



- ▶ 写真画質専用紙 A (左) 及び B (右)上のマゼンタインクドット. 厚さの均一なコイン形状.

正射影図

上側にある細長い図は緑の線で断面を作った場合のXZ平面の図で、右側の細長い図は同じく赤い線で断面を作った場合のYZ平面の図です。

写真画質紙上のドットは厚さの均一なコイン形状である。

厚みは4 μm程度。

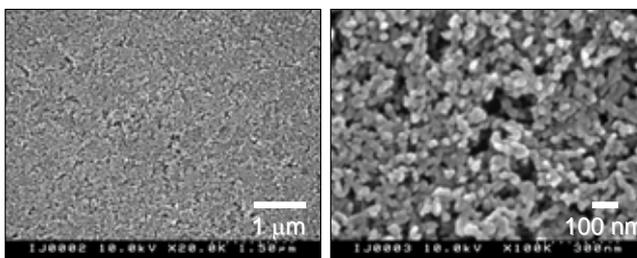
AとBを比較すると、Bは表面がざらついて、粗い面であると考えられます。

結果と考察-

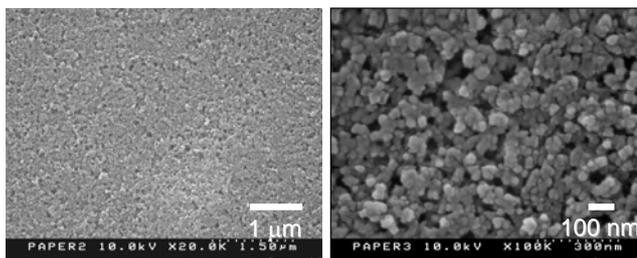
写真画質専用紙 A 及び B

走査電子顕微鏡写真

(A)



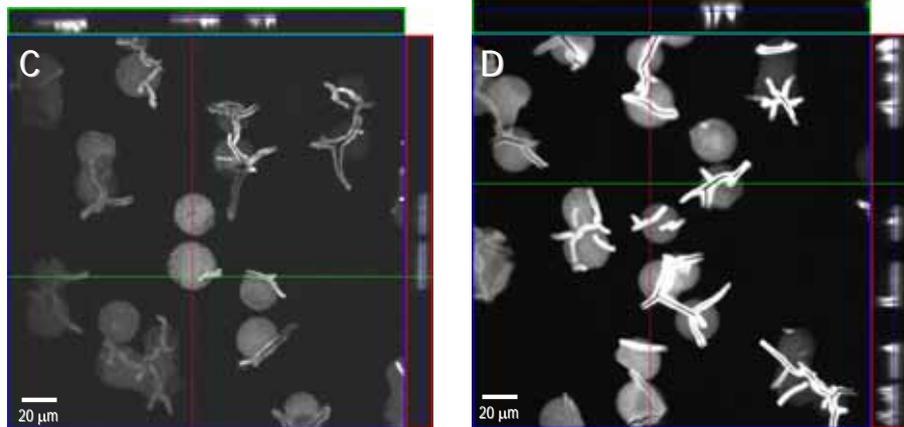
(B)



AとBを比較すると、Bの方が空隙が少なく、緻密な構造をとっていることがわかります。しかし、倍率を上げて一次粒子を観察すると、Aは、粒子径がおおよそ50nmですが、Bはやや大きいことがわかります。

結果と考察-

高光沢タイプ C 及び D



- ▶ 高光沢タイプC (左) 及びD (右)上のマゼンタインクドット. インクはクラックに沿って浸透.

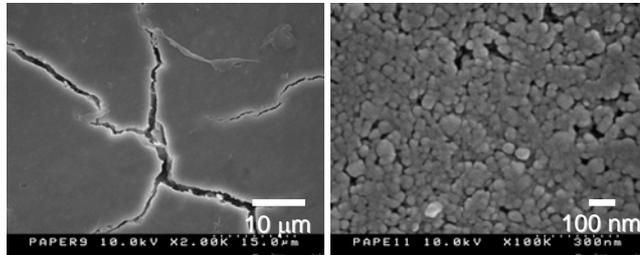
高光沢紙では、ドットと重なって強い蛍光を示す筋が多数見られた。断面図から、ドットから深さ方向に伸びる足のようなもので長さが10 μ mほどであった。

結果と考察-

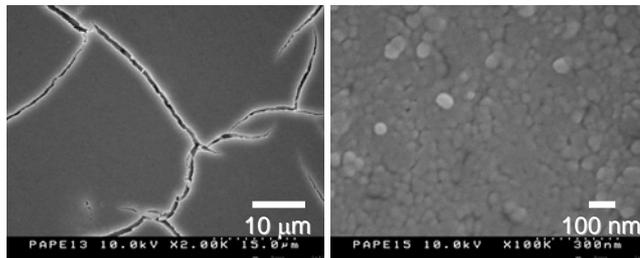
高光沢タイプ C 及び D

走査電子顕微鏡写真

(C)



(D)



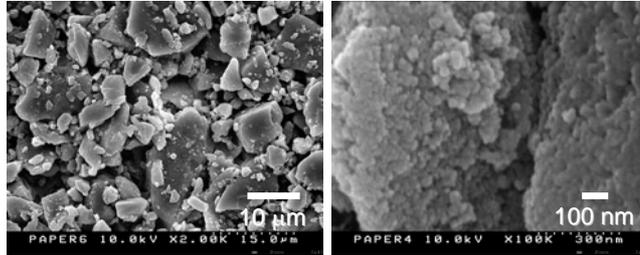
表面に多数のクラックが見られた。クラックの壁に沿ってインクが浸透し、その浸透部分は正常なコイン状部分より2~3倍長い足を形成していた。また、一次粒子はやはり50 μm程度でした。

結果と考察-

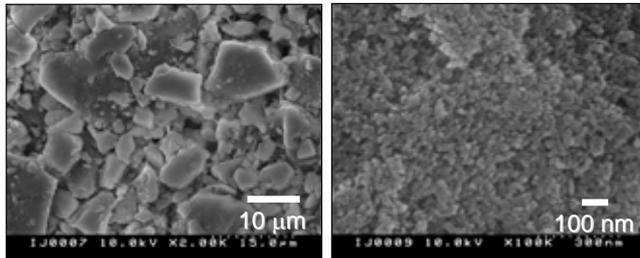
汎用紙 E及びF

走査電子顕微鏡写真

(E)



(F)

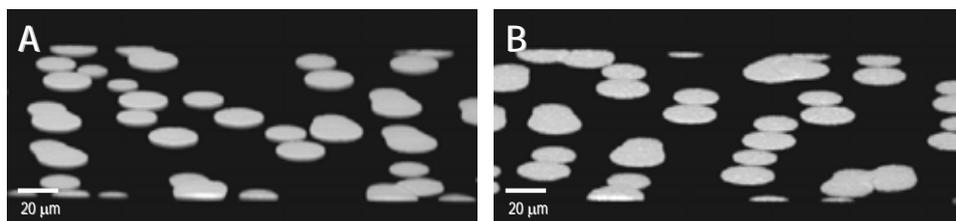
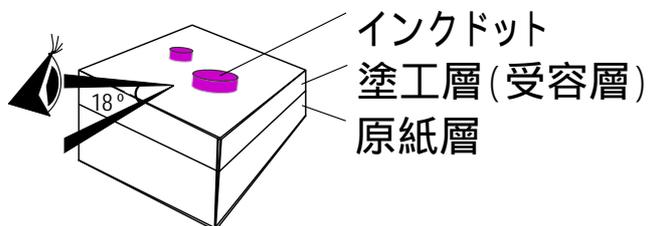


汎用紙では一次粒子は小さいものの10 μm径の二次粒子を形成しており、繊維間にまでインクが浸透することにより凹凸の大きいドットを形成することがわかった。

結果と考察-

写真画質専用紙 A 及び B

鳥瞰図

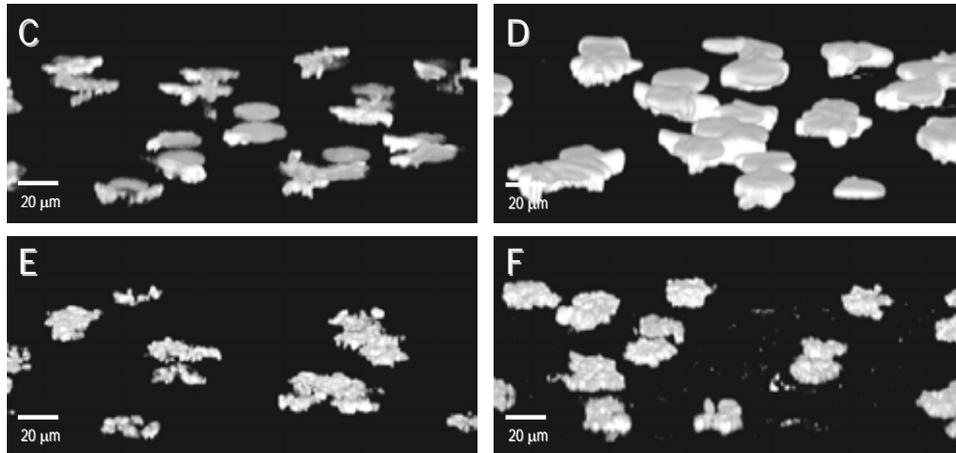


3次的に構築した立体図から任意の角度で眺めた透視図や任意の角度で切った断面図を作成することが可能となります。ここで示す鳥瞰図は、ある程度透明であるという条件で作成したものです。写真画質専用紙ではコイン状の形状が、

結果と考察-

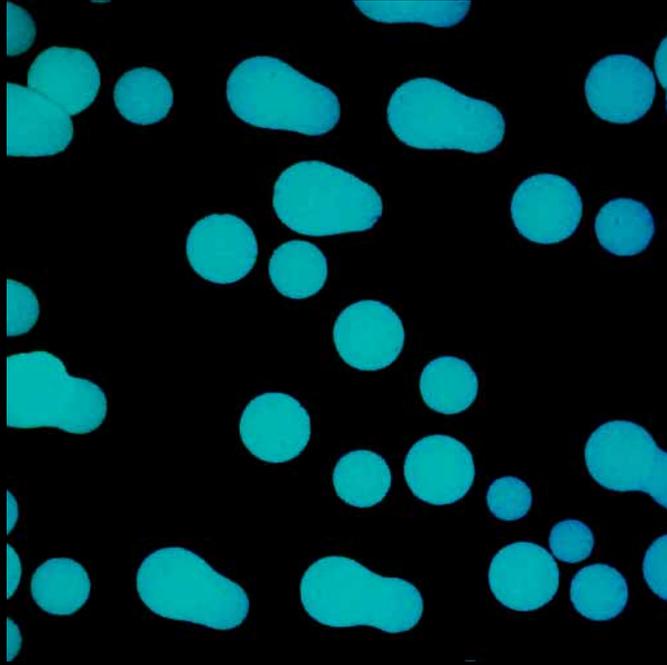
高光沢タイプ (C, D) と汎用紙 (E, F)

鳥瞰図



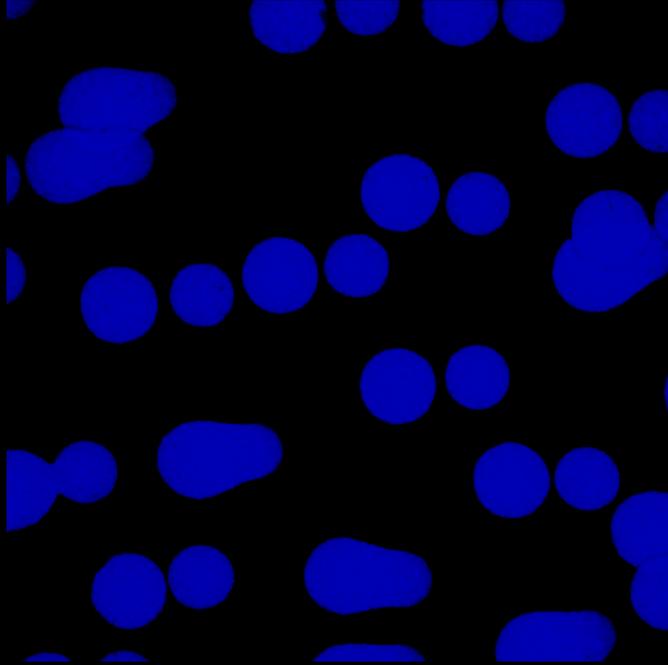
高光沢タイプでは、コイン形状のドットに長い足が繋がっている様子が観察される。汎用紙では、塗工量が少なく紙を原紙としているため、ドットの輪郭は凹凸がひどく、1つのドットがいくつかの小さなセグメントに分断されている。これは、おそらくシリカの大きい二次粒子がインクの均一な浸透を阻害しているためと考えられる。

3 D view of ink-jet dots



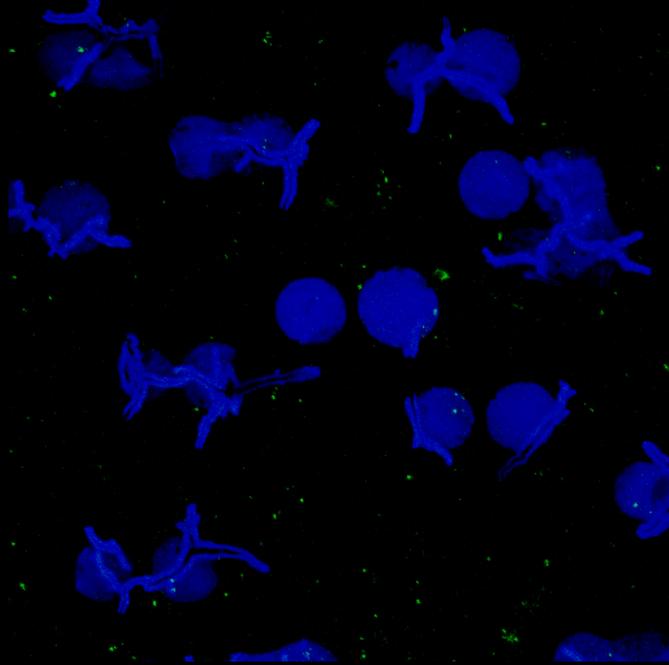
写真画質専用紙 **A**

3 D view of ink-jet dots



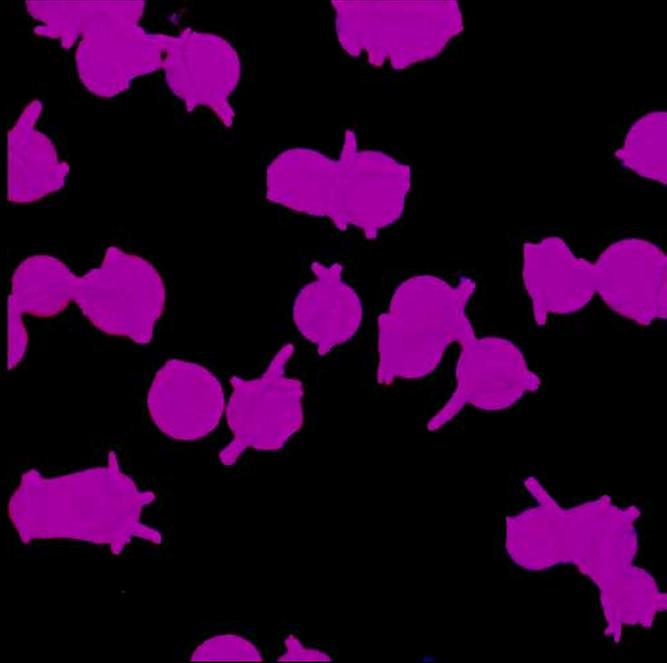
写真画質専用紙 **B**

3D view of ink-jet inks



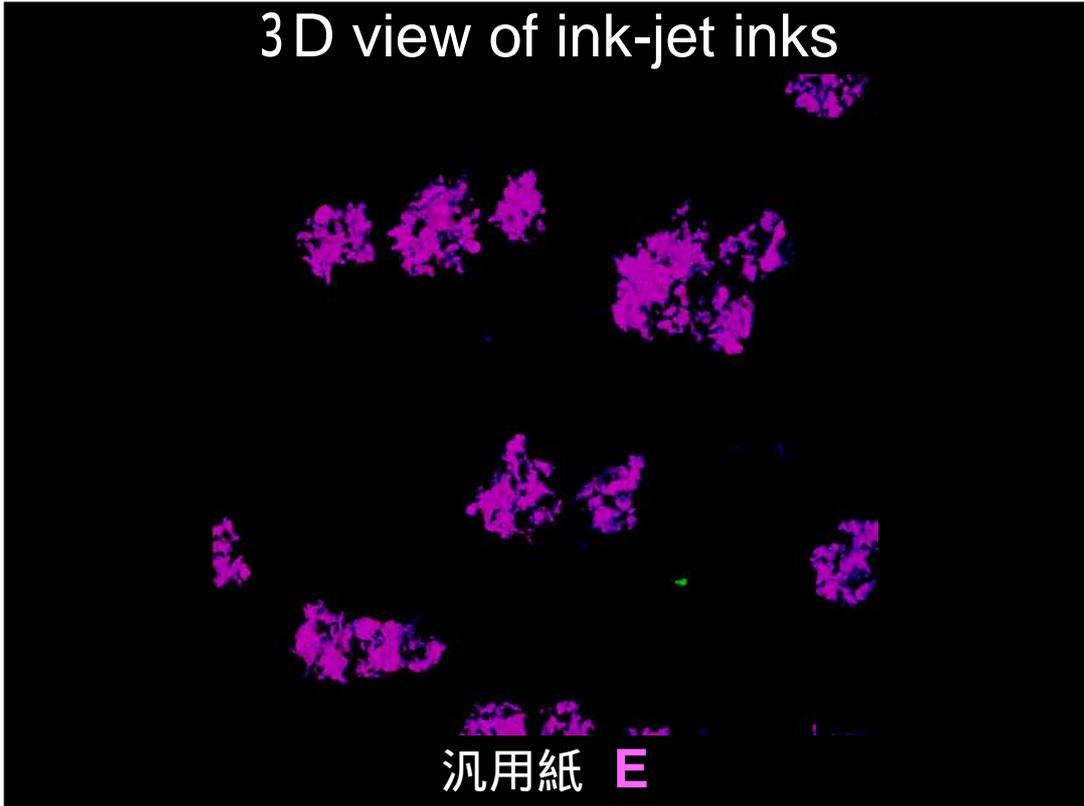
高光沢タイプ C

3 D view of ink-jet dots



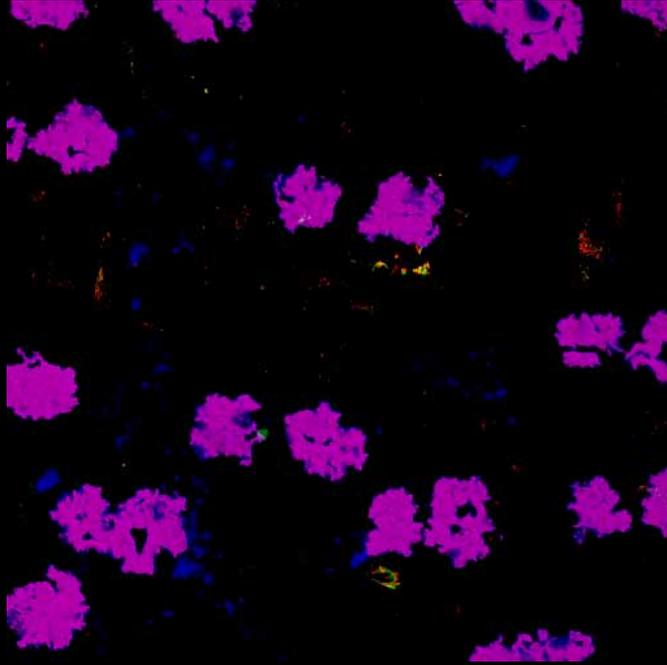
高光沢タイプ **D**

3D view of ink-jet inks



沉用紙 E

3 D view of ink-jet dots



汎用紙 F

まとめ

- インクジェット用マゼンタ及びブラックの染料インクが発光する蛍光を利用し、共焦点レーザー走査顕微鏡を使って3次元的なドット形状を知ることができた。
- インクジェット紙上のドットの形状は顔料の均一性と吸水速度に関係していることが予測された。
- 定量的な画像解析により、ドット内のインクの厚さ方向分布がわかった。