

複合材料学

2007年 **10月16日**, 10月23日
10月30日, 11月6日

製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえ としはる

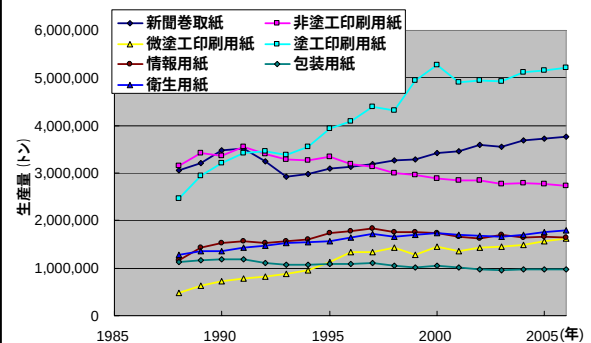
複合材料としての紙

- 紙そのものが複合材料 (均質な複合化)
 - 填料—炭酸カルシウム—物性の改善
 - サイズ剤等の薬品—化学的性質、物性
- 多層化 (積層化)
 - 多層抄き—外観、印刷適性のよい層を外側
 - 顔料塗工—印刷適性の改善
 - ラミネート—ポリエチレン—防水性
- 立体複合化 (3次元的な複合化)
 - 埋め込み—ICチップなど—機能性材料化
 - 微細構造形成—機能性材料化

塗工紙の材料学

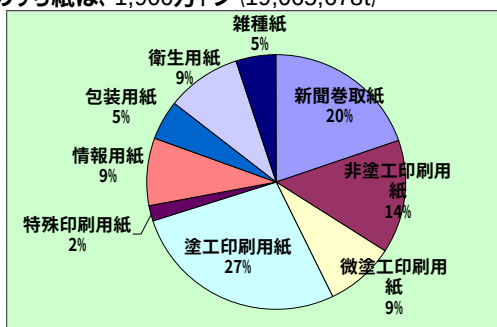
- 紙系多孔質体の物性とその特徴
 - 材料—顔料及びバインダ
 - 塗工方法と乾燥固化
 - 塗工紙の物性—構造、力学特性、光学特性、印刷適性
 - インクジェット紙—水性インクの浸透挙動

紙の生産量推移



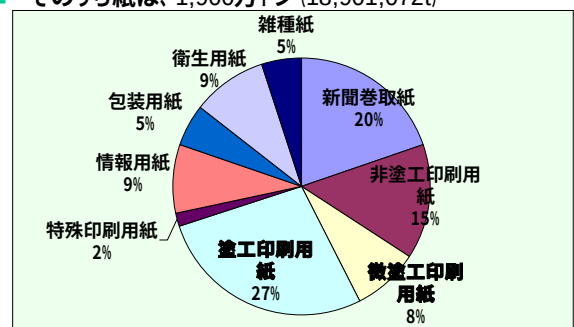
塗工紙の生産量

- 2006年の紙・板紙生産量は3,100千万トン (31,107,618t)
- そのうち紙は、1,900万トン (19,065,678t)



塗工紙の生産量

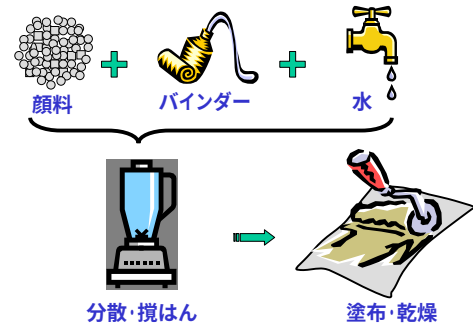
- 2005年の紙・板紙生産量は3,100千万トン (30,952,326t)
- そのうち紙は、1,900万トン (18,901,072t)



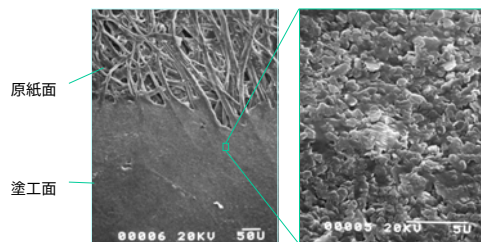
顔料塗工とは

- 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ーとともに紙に塗布・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

顔料の種類

■オフセット塗工

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

➢ 粒径0.2~2 μm

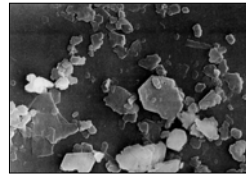
■インクジェット塗工

- 非晶質シリカ
- アルミナ
- 炭酸カルシウム？
- カオリン？

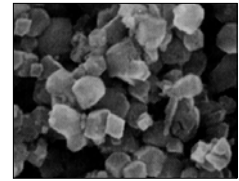
➢ 粒径0.02~10 μm
(二次粒子)

塗工の材料

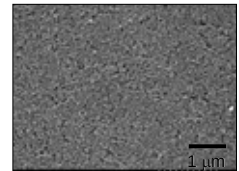
顔料の形状



クレー (カオリン)



炭酸カルシウム



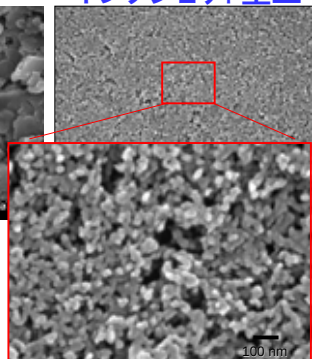
シリカ

走査電子顕微鏡(SEM)写真

オフセット塗工



インクジェット塗工



塗工の材料

バインダの種類

■オフセット塗工

- 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
- カルボキシメチルセルロース (CMC)

■インクジェット塗工

- ポリビニルアルコール (PVA)
- ラテックス (EVA)

コーティングカラーの組成

■オフセット塗工(例)

材料	部数 (pph)
炭酸カルシウム	50
カオリンクレー	50
SBラテックス	10
デンプン	2
カルボキシメチルセルロース	0.4
ステアリン酸カルシウム	1
(固形分)	65 (%)

■インクジェット塗工(例)

材料	部数 (pph)
非晶シリカ	100
EVAラテックス	35
ポリビニルアルコール	20
ポリダドマック	20
(固形分)	40 (%)

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)

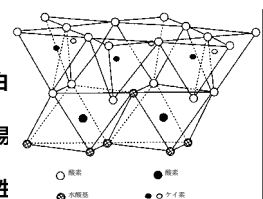
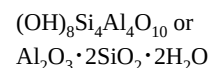


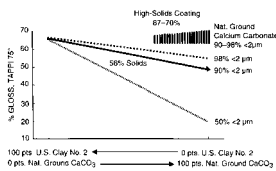
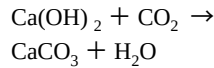
図2.1 カオリンの結晶構造

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



- 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	6.0

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

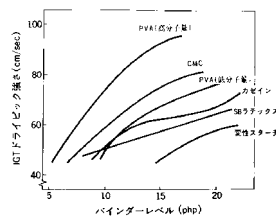
デンプン

- ・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

■ラテックス

(ゴム系エマルジョン)

- ・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

合成ラテックスに使われる代表的モノマー

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-P(=O)(OH)-O ⁻ Na ⁺

顔料粒子の大きさ・形状

■粒子径(粒子の直径)

- 平均粒子径
- 粒度分布(粒子径の分布)

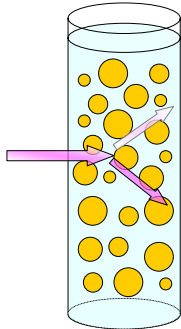
■粒子径が塗工層の物性に与える影響

- 空隙率
 - 塗工層の密度、液体吸収性、光散乱性(白色度)
- 粒子間にできる空隙の毛管半径
 - 液体吸収速度

■粒子形状が塗工層の物性に与える影響

- 空隙率
 - 平板状のクレーは空隙率が低い

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、

$$\frac{I(\theta)}{Vp} = kVp = k'D_p^3$$

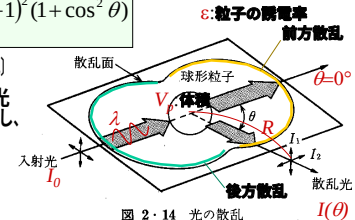


図 2・14 光の散乱

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

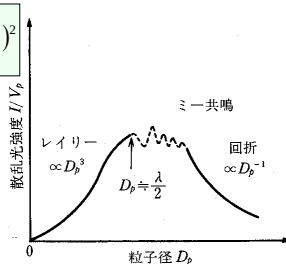


図 2・15 粒子体積当りの散乱光強度の粒子径による変化

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)

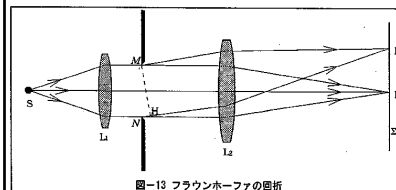


図-13 フラウンホーファの回折

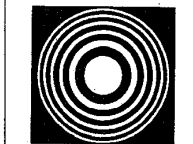


図-15 フラウンホーファの回折像

光散乱の基礎

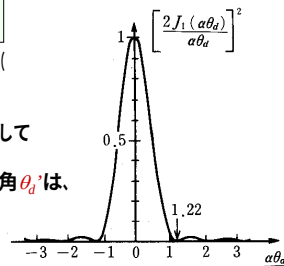
- フラウンホーファー(Fraunhofer)回折において、回折パターン(回折角 θ_d による強度分布 $I(\theta_d)$)は、(J_1 :1次のベッセル関数)

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

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 θ_d' 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

光散乱による粒子径の測定

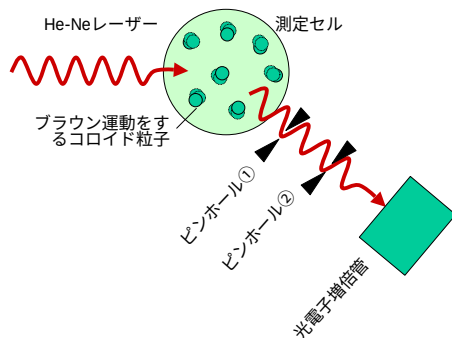
動的散乱法

- $D_p < 0.1\mu\text{m}$ 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(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。

光散乱による粒子径の測定

動的光散乱法



複合材料学

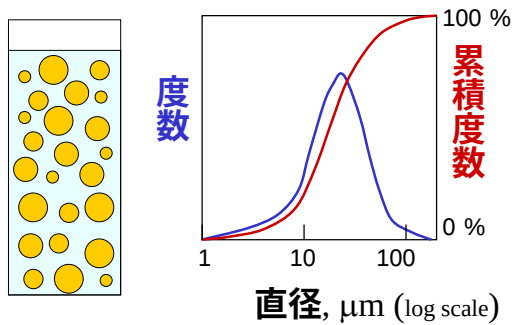
2007年 10月16日, 10月23日
10月30日, 11月6日

製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえ としはる

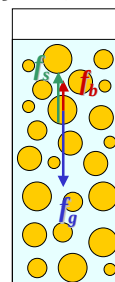
粒度測定法 (沈降法)

沈降法による粒度分布



粒度測定法

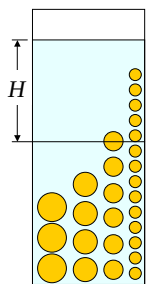
沈降法=粒子が媒質中で沈降する速度から粒子径を求める。



- 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。
 $f_g = 4/3\pi r^3 \rho g$, $f_b = 4/3\pi r^3 \rho_0 g$, $f_s = f v$ である。
- 粒子の沈降速度が一定となると、力がつりあうので、 $4/3\pi r^3 \rho g = 4/3\pi r^3 \rho_0 g + f v$ 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、
 $f = 6\pi r \eta$ (ストークス(Stokes)の式) である。

粒度測定法

沈降法



- 代入すると、
 $4/3\pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6\pi r \eta v$

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

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、

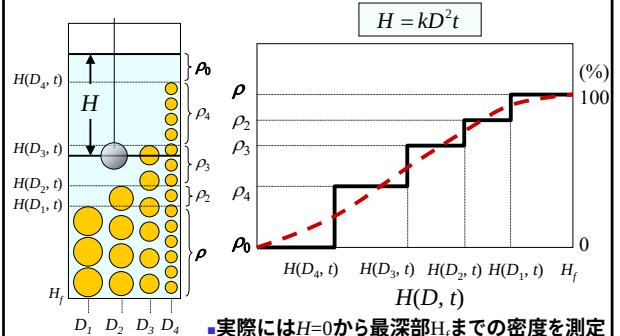
$$H = vt = \frac{D^2 (\rho - \rho_0) g}{18\eta} t$$

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。

粒度測定法

沈降法

- 沈降距離 H は、粒子径 D の2乗に比例

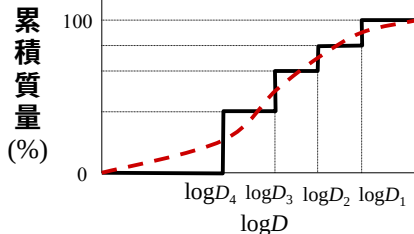


粒度測定法

■ 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

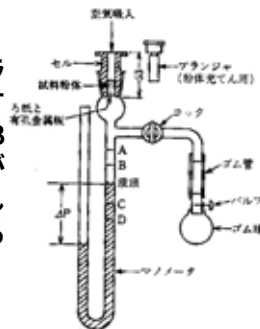
$$D = \sqrt{\frac{H}{kt}}$$



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ャで一定体積とする。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

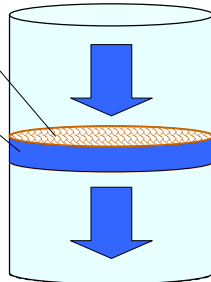


ブレン空気透過装置

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。

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

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Kozeny-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 は右式のようなになる。
- 以上の3つの式からKozeny-Carman式を S_0 と ε で表す。

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

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

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

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

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Kozeny-Carmanの一般式となる。
- 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。
- $k=5.55$ とおくと、2つの式から、

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

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

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

ここで、測定できるのは K と c であり、 α は未知

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。
- これを前式に代入して変形すると

$$\delta = \alpha S_0$$

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

- $(Kc^2)^{1/3}$ 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。

顔料の元素分析

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

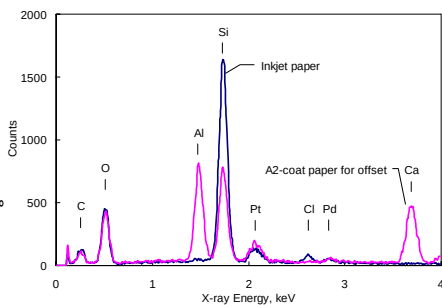
- 物質に X 線を照射するとき、二次的に蛍光 X 線 (固有 X 線) が放射されるが、その波長及びエネルギーはその物質に含まれる元素に特有であることを利用し、どのような元素が含まれるか (定性分析)、また蛍光 X 線の強度からどの程度含まれるか (定量分析) を測定。
- 図はコート紙の例で、Caから炭酸カルシウムが、SiとAlからカオリンが含まれていることが推測できる。



顔料の元素分析

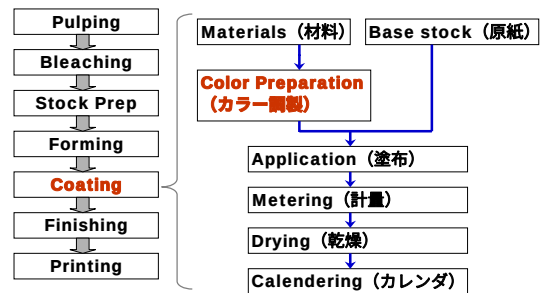
■ 蛍光X線分析法 (X-Ray Fluorescence Spectrometry)

- 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 %)

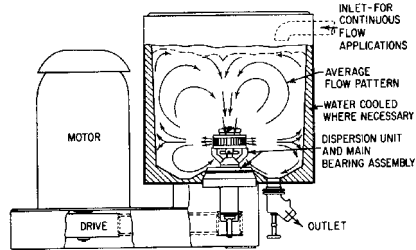
塗工カラーの組成

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нда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。

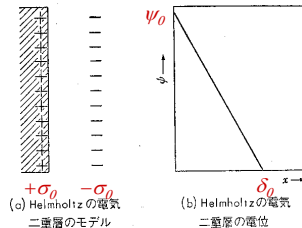
顔料・バイнда粒子の分散安定性

■ 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荷量を 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、

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



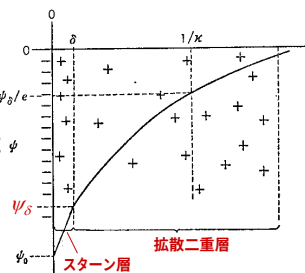
第2・3図 Helmholtz の電気二重層のモデルとその電位図

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

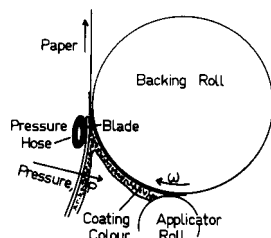
- 粒子界面に強固に吸着した薄い対イオンの層 (スターン (Stern) 層) ができる。固相の一部とみなされるスターン層を超えると拡散二重層があり、イオンはかなり自由に動く。
- スターン電位 ψ_δ は移動中の粒子の固相界面の電位 (ゼータ電位) ζ にほぼ等しい。
- ゼータ電位 ζ は、粘度 η の媒質中を電場 E の作用で速度 u で移動するとき、次のHelmholtzの式が成り立つ。

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



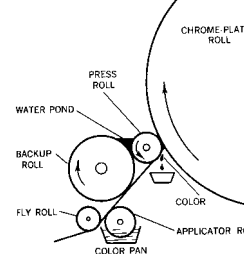
第2・4図 典型的な電気二重層の構造とその電位図

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



- 湿润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

複合材料学

2007年 10月16日, 10月23日
10月30日, 11月6日

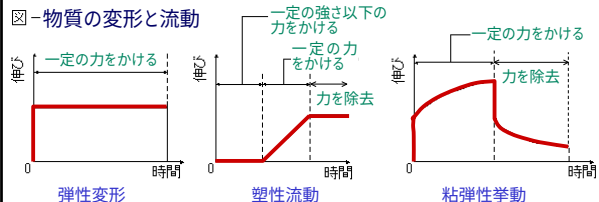
製紙科学研究室
江前敏晴
えのまえ としはる

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



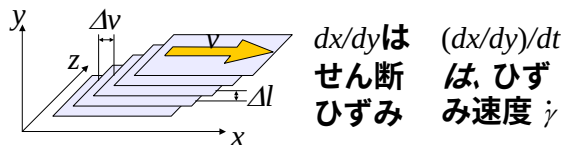
粘弾性の基礎

■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
 $\sigma = M\gamma$ σ : 応力, M : 弾性率, γ : 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

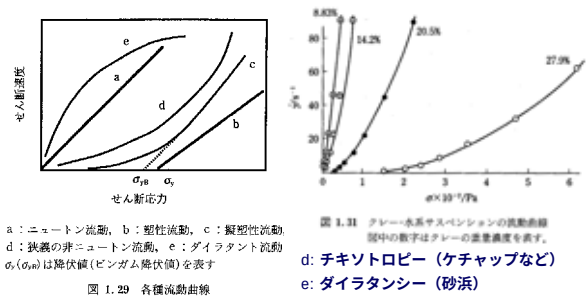
$$\sigma = \eta \frac{\Delta v}{\Delta t} = \eta \left(\frac{dx}{dt} \right) / dy = \eta \left(\frac{dx}{dy} \right) / dt = \eta \dot{\gamma}$$



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)



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①)

Critical Pigment Volume Concentration = CPVC



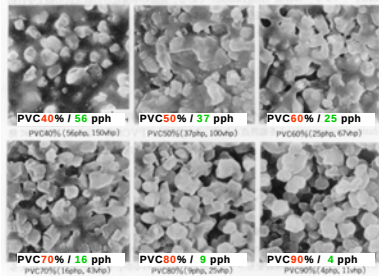
$$PVC(\%) = \frac{V_p}{V_p + V_b} \times 100$$

V_p : 顔料の容積
 V_b : バインダーの容積

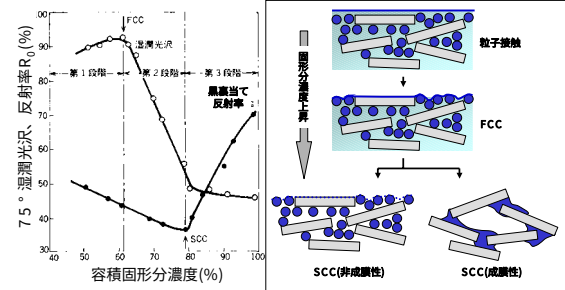
塗工層構造形成(臨界顔料容積濃度②) PVCとともに変化する塗工層内部の構造

走査型電子
顕微鏡写真
PVC/ラテックス配合量(pph)

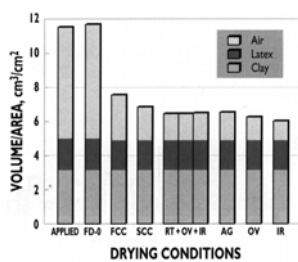
pph=顔料の重量を100と
したときの重量



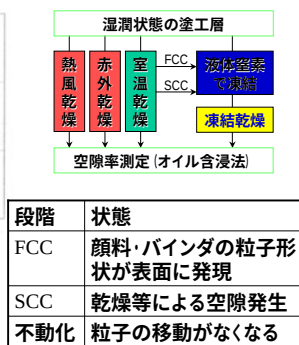
塗工層構造形成(空隙の発生過程) FCC and SCC concepts



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

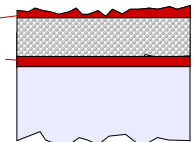


塗工層構造形成 バインダのマイグレーション

- 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、

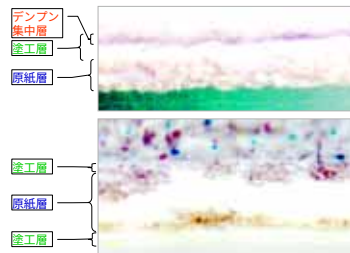
- 速い乾燥により表層側に
- 原紙による吸収で原紙側に集中する。



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

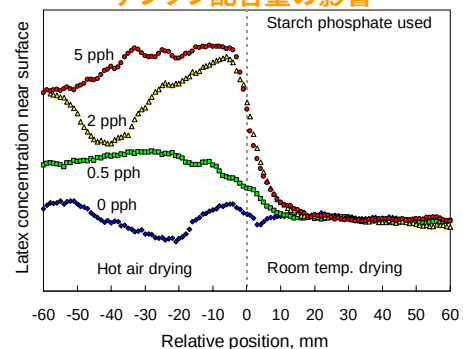
- ヨウ素アセトン溶液に浸漬後水蒸気をあて発色させる。

手塗り塗工紙



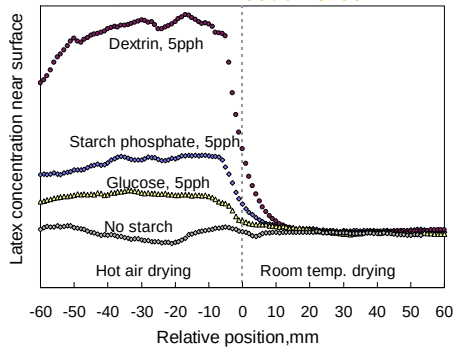
市販塗工紙

ラテックスのマイグレーション デンプン配合量の影響



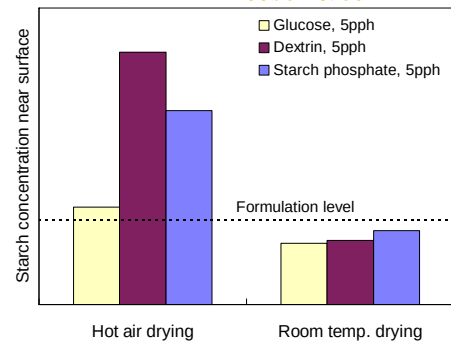
ラテックスのマイグレーション

デンプンの重合度の影響



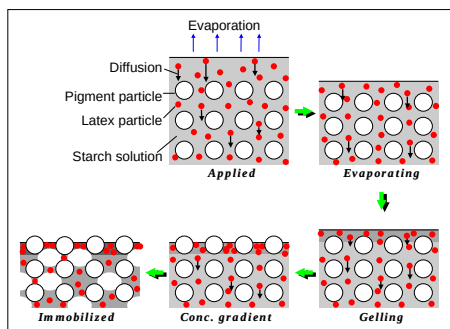
デンプンのマイグレーション

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

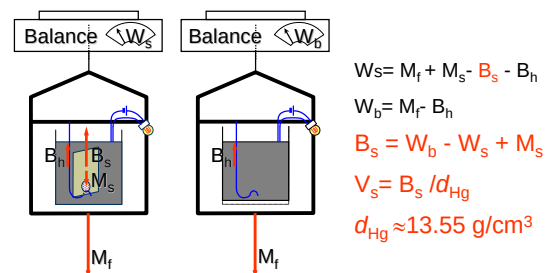
■ 塗工紙の物性

- 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

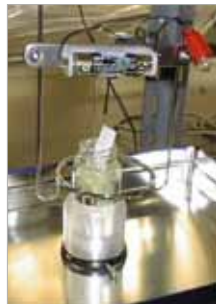
塗工層空隙率測定法 水銀浮力法

- 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 装置

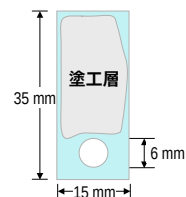


水銀浮力法 装置写真



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。

水銀浮力法 試料の採取

■ 前スライドの問題の解答

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

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

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

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

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 (g) がこの塗工層1.17 (g) 含まれるとすると、

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

塗工層の固形部分の体積は、

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

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

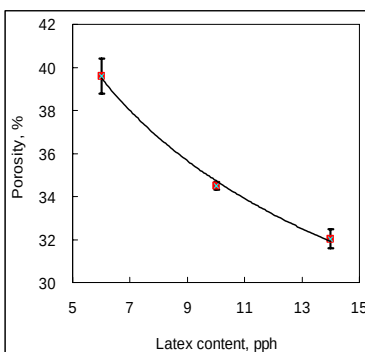
複合材料学

2007年 10月16日, 10月23日
10月30日, 11月6日

製紙科学研究室

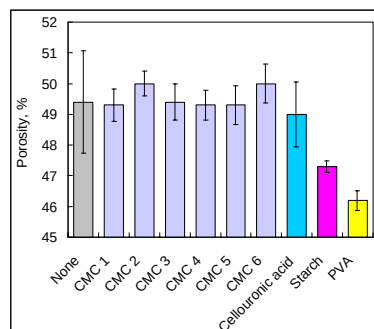
江前敏晴
えのまえとしはる

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、

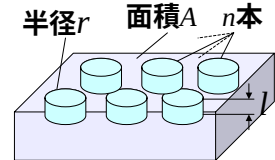
- バインダ量を減らし、顔料マトリクスの空隙を残す。▲強度が下がる。
- 収縮の大きい水溶性バインダよりラテックス系バインダを使う。▲ヤング率が下がる。
- 水溶性ポリマーを配合する場合セルロース系ポリマーを使う。
- 粒子径のそろった顔料を使う。▲固形分濃度が上がり粘度が上がらない。
 - モノモーダルという。⇔バイモーダル

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 $l = \sqrt{\frac{R\gamma \cos \theta}{2\eta} t}$
- 毛管集合体のモデルでは空隙率 ϕ は Lucas-Washburnの式 $\phi = n \pi r^2 / A$
- 単位面積あたり吸液量 V/A は、

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

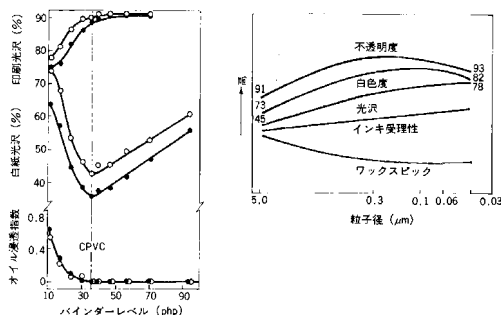


■多孔質体としての密度

- 軽量化できる。

塗工紙物性

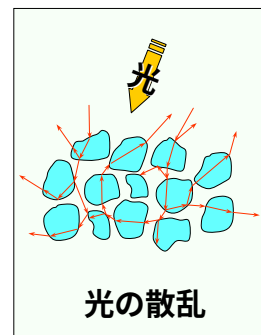
バインダー配合量とクレーパー粒子径の影響



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

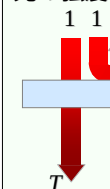
■ 透過率 $T = \frac{(1 - R_\infty^2)e^{-bSW}}{(1 - R_g R_\infty) - R_\infty(R_\infty - R_g)e^{-2bSW}}$

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

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

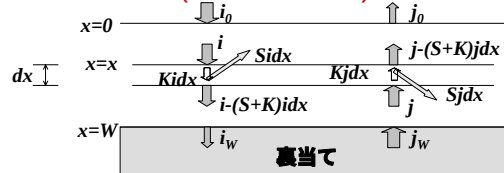
S: 比散乱係数, R_0 : 単一シート反射率, R_∞ : 無限積層シートの反射率(白色度), R_g : 裏当て反射率, W: 坪量

光の強度



光学特性-光の散乱

クベルカ-ムンク(Kubelka-Munk)の式の求め方



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

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

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

光学特性-光の散乱

クベルカ-ムンク(Kubelka-Munk)の式の求め方

■ 境界条件

$x=0$ のとき、	$i=i_0, j=j_0, R=j_0/i_0$
$x=W$ のとき、	$i=iW, j=jW, R_0=jW/iW$ (R_0 は裏当ての反射率), $T=i_W/i_0$ (T は透過率)
$x=\infty$ のとき、	$R=R_\infty$ (R_∞ は白色度)

■ 反射率

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

(双曲線関数) $\left(\sinh = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \cosh = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \right)$

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

■ 透過率

光学特性-光の散乱

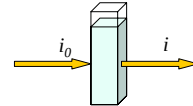
ランベルト・ベール式との比較

■ [比較] ランベルト・ベール(Lambert-Beer law)の法則

$$di = -(S + K)idix + Sjdix$$

直進する光だけで光散乱のない場合は、 $S=0$ とおく。

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



A: 吸光度

i_0 : ブランクセルの透過光強度

i : 試料セルの透過光強度

α : 吸光係数, L : 光路長

C : 試料濃度

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

光学特性-比散乱係数の測定

■ 試料

■ 標準フィルム

■ Density Step Tablet



■ プラスチックフィルム

■ 厚さ199 μm 、坪量 178 g/m²



■ トレーシングペーパー

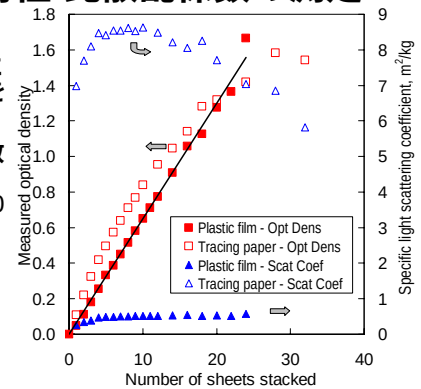
■ 厚さ41 μm 、坪量 39 g/m²



光学特性-比散乱係数の測定

- 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



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

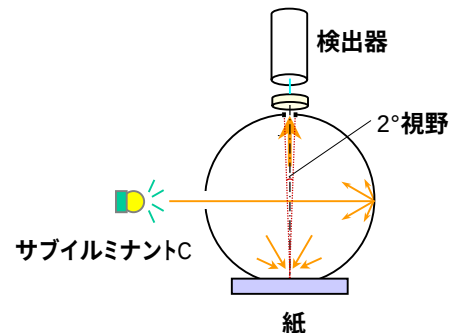
- 白色度
- 不透明度
- 色
- 比散乱係数

■ 同一の入射角/反射角による反射率係数

- 光沢

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

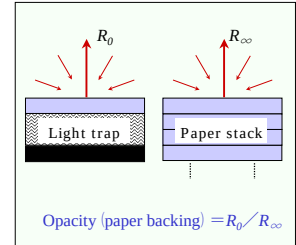
- 457 nm (青色光) のフィルタを受光側に
- 十分厚く紙を重ねたときの反射率

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

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)

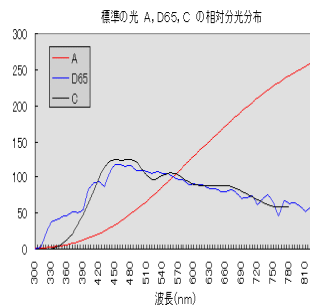


光学特性-光源

サブイミナントC vs A及びD₆₅

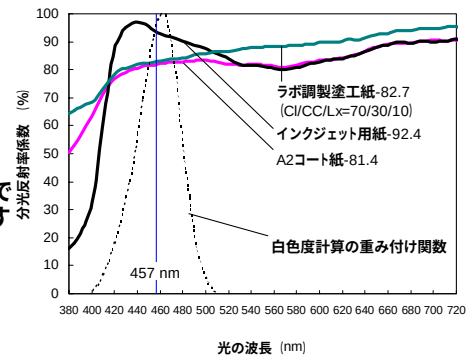
■ 紫外光量

- 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)



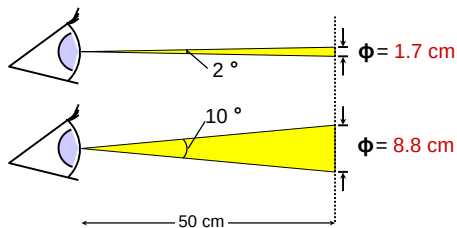
光学特性-紙の分光反射率

- サブイミナントC
- 蛍光増白剤は白色度測定波長域付近で蛍光を発する



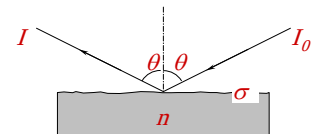
光学特性-視野

- 紙及び板紙一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
- カレンダー処理によって光沢度は上がる。



光学特性-光沢度の理論

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

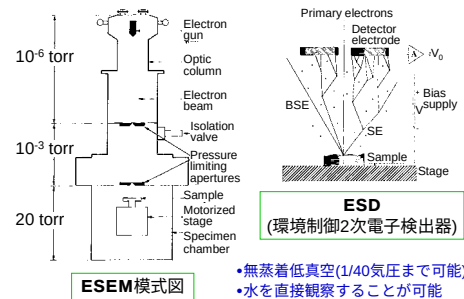
■ フレネル係数

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

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

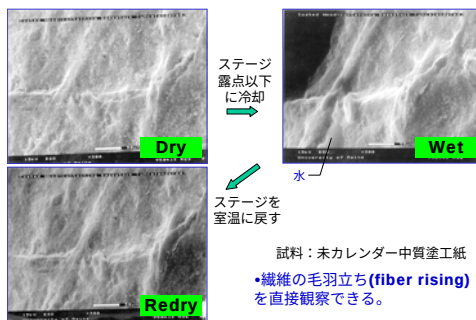
塗工紙と水の相互作用

ESEM(環境制御型走査型電子顕微鏡)①



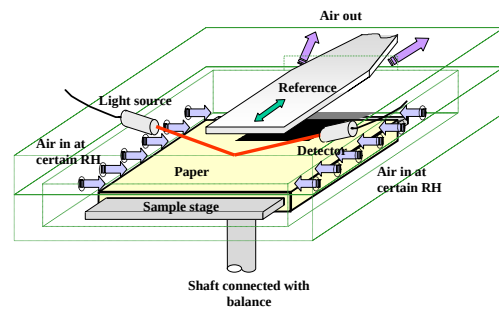
塗工紙と水の相互作用

塗工紙表面の観察(乾燥→湿潤→再乾燥)



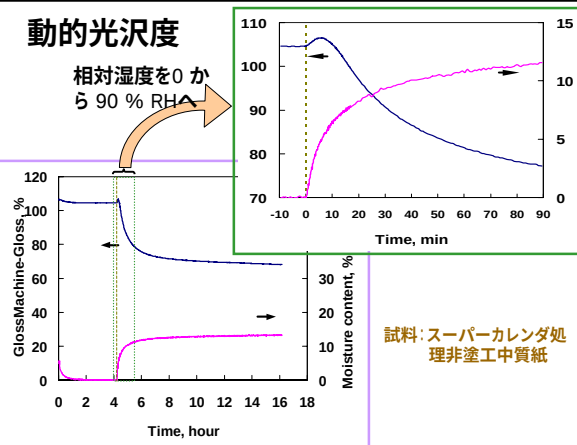
塗工紙と水の相互作用

吸湿と光沢度変化



動的な光沢度

相対湿度を0から90% RHへ



塗工紙と水の相互作用

0 - 90 % RH 繰り返し

