

複合材料学

2009年 11月17日, **11月24日**,
12月1日, 12月8日,
12月15日

製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえ としはる

★11月17日は休講でした

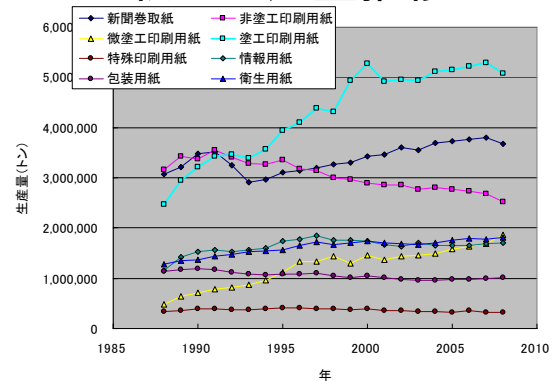
複合材料としての紙

- 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

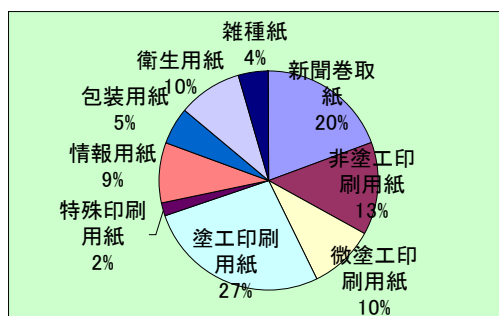
- 紙系多孔質体の物性とその特徴
 - 材料—顔料及びバインダ
 - 塗工方法と乾燥固化
 - 塗工紙の物性—構造、力学特性、光学特性、印刷適性
 - インクジェット紙—水性インクの浸透挙動

紙の生産量推移



塗工紙の生産量

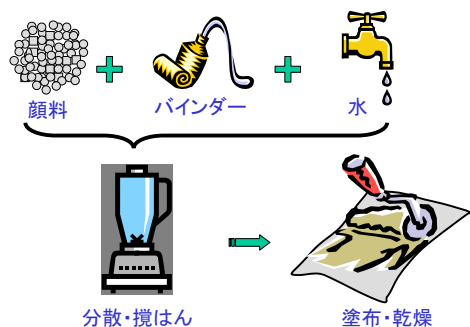
- 2008年の紙・板紙生産量は3100万トン(30,625,236t)
- そのうち紙は、1900万トン(18,825,698t)



顔料塗工とは

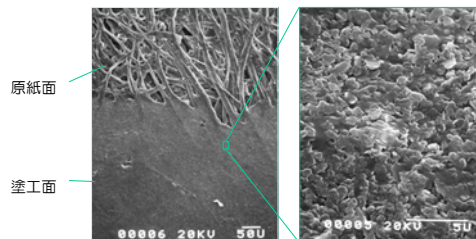
- 印刷適性の改良を目的として、おもに鉱物性の顔料をバインダとともに紙に塗布・乾燥する工程で、そのように加工された紙を塗工紙とよぶ。

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

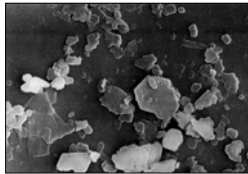
- オフセット塗工
 - 炭酸カルシウム
 - クレー (カオリン)
 - 二酸化チタン
 - ポリスチレン

➢ 粒径 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$

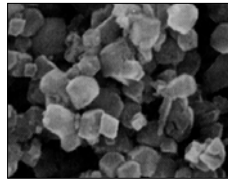
- インクジェット塗工
 - 非晶質シリカ
 - アルミナ
 - 炭酸カルシウム?
 - カオリン?

➢ 粒径 $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$
(二次粒子)

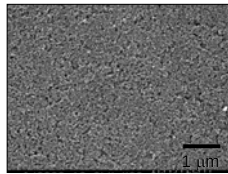
塗工の材料 顔料の形状



クレー (カオリン)



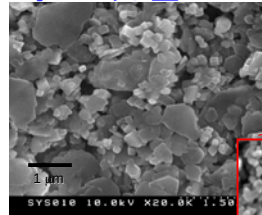
炭酸カルシウム



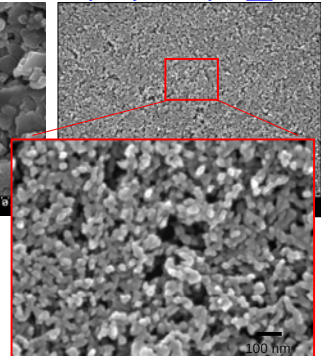
シリカ

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

バインダーの種類

■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)

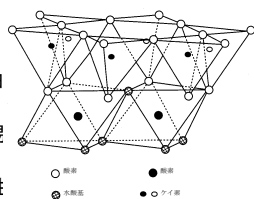
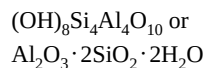


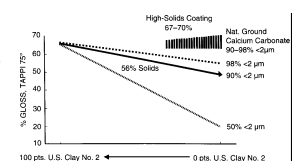
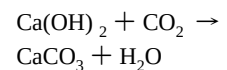
図2-1 カオリンの結晶構造

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

TiO₂

- 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

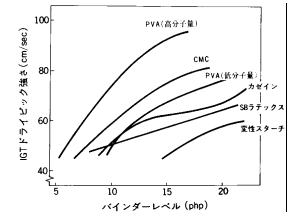
デンプン

- ・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	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$
ブタジエン	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
アクリル酸	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
メタクリル酸	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
アクリル酸メチル	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_3$
メタクリル酸メチル	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_3$
酢酸ビニル	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$
アクリロニトリル	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$

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)-ONa

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)

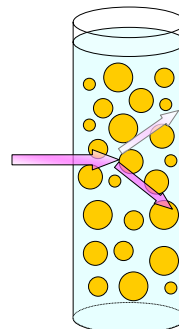
■ 粒子径が塗工層の物性に与える影響

- 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。
 - 動的光散乱法

複合材料学

2009年 11月17日, 11月24日,
12月1日, 12月8日,
12月15日

製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえ としはる

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、

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

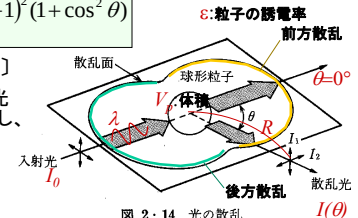


図 2・14 光の散乱

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

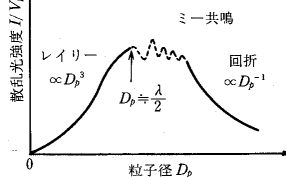


図 2・15 粒子体積当りの散乱光強度の粒子径による変化

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〕

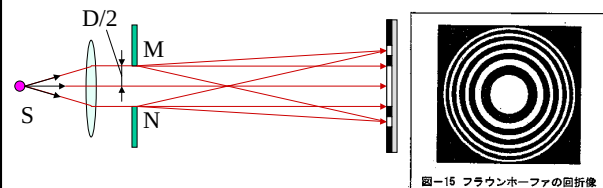


図-15 フラウンホーファの回折像

光散乱の基礎

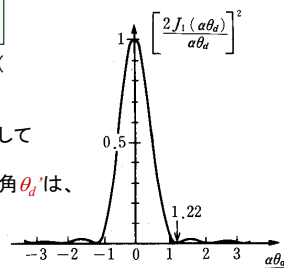
- フラウンホーファー(Fraunhofer)回折において、回折パターンの回折角 θ_d による強度分布 $I(\theta_d)$ は、 (J_1 : 1次のベッセル関数)

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

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 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

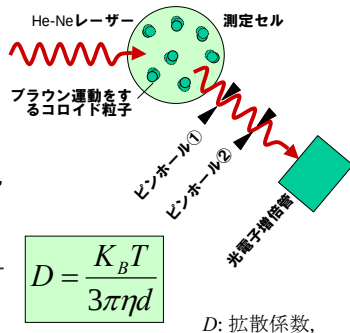
動的散乱法

- $D_p < 0.1\mu\text{m}$ 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。

光散乱による粒子径の測定

■ 動的光散乱法

ブラウン運動による光散乱強度の変化(揺らぎ)は、粒子の大きさによって変わる。強度の時間変化について自己相関関数を計算すると拡散係数を求めることができるのでアインシュタイン・ストークスの式から粒子径を求める。



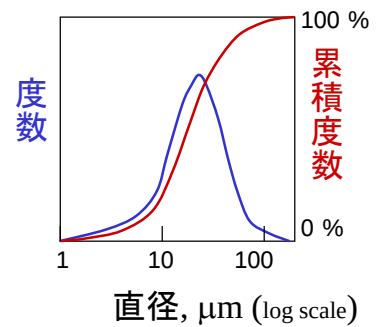
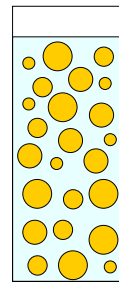
$$D = \frac{K_B T}{3\pi\eta d}$$

D : 拡散係数,

K_B : ボルツマン定数, T : 温度(K), η : 媒質粘度, d : 粒径

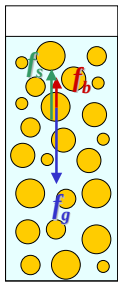
粒度測定法(沈降法)

■ 沈降法による粒度分布



粒度測定法

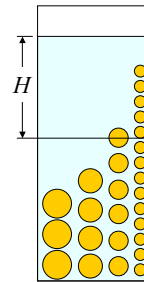
■ 沈降法=粒子が媒質中で沈降する速度から粒子径を求める。



- 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、

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

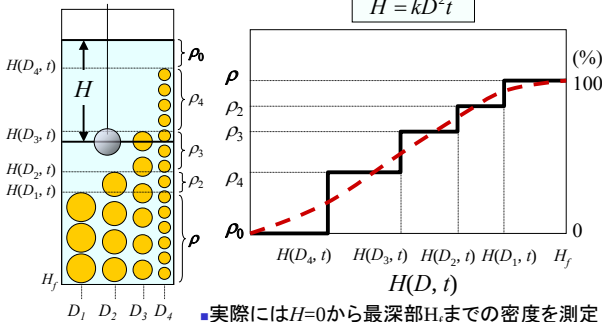
となる。ある時間 t のときにいろいろな深さ H での密度を測定する。

粒度測定法

■ 沈降法

- 沈降距離 H は、粒子径 D の2乗に比例

$$H = kD^2 t$$



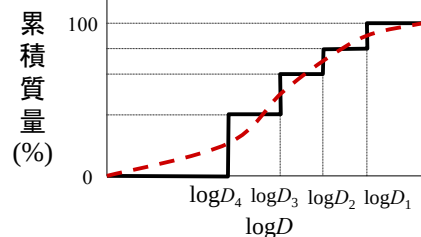
- 実際には $H=0$ から最深部 H_f までの密度を測定

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

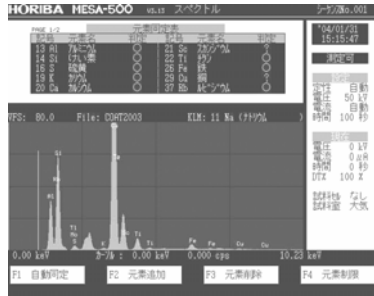
$$D = \sqrt{\frac{H}{kt}}$$



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)

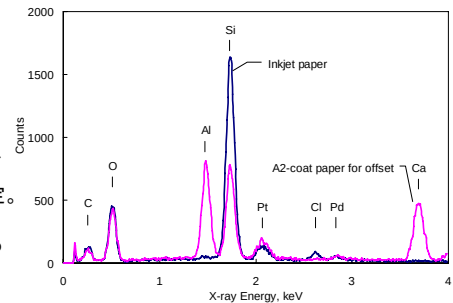
- 物質に電子線を照射したときにも同様の特性X線が放射される。SEM-EDX(Energy Dispersive X-ray analysis)などと呼ばれる

- 図では、

- インクジェットコート紙のSiは、 SiO_2 、

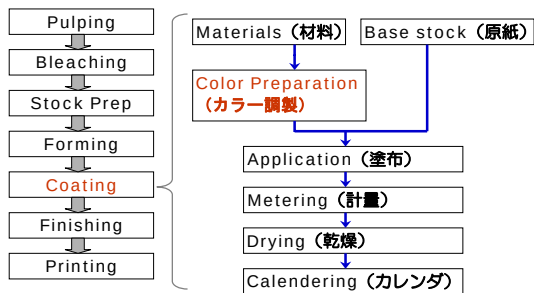
- オフセット用コート紙ではSiはカオリン、Caは CaCO_3 の顔料と推定。

- 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

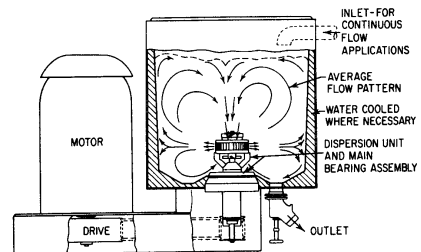
材料	配合量(pph)
カオリンクレー (No.1 グレード)	50
軽質炭酸カルシウム	50
ポリアクリル酸ナトリウム (顔料分散剤)	0.4
ヒドロキシエチルエーテル化デンプン	2
SBラテックス	12
CMC (粘度調整剤、保水剤)	0.4
ステアリン酸カルシウム (潤滑剤)	1
(固形分 65 %)	

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

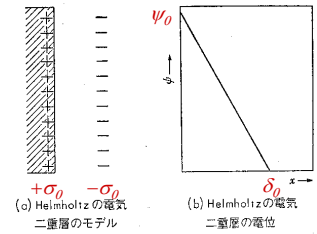
- 電気二重層による安定化(静電斥力)
 - 電気二重層が別の粒子間で静電的な斥力が働く。
- ファンデルワールス力
 - ファンデルワールス引力は、ごく接近したときにしにしか働かず、通常は電気二重層による安定化のために粒子間は離れている。
- 界面活性剤による安定化
- ラテックスポリマーのカルボキシル化
 - スチレンブタジエンラテックスなどで不飽和酸モノマー共重合し、pH をアルカリ側に調整してカルボキシル基を解離させると分散安定性がよくなる。

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、

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

フサイ



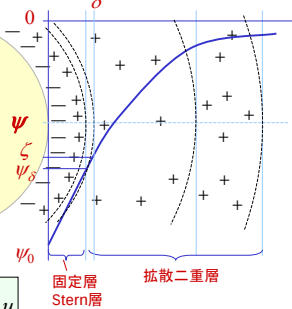
第2・3図 Helmholtz の電気二重層のモデルとその電位図

顔料・バインダ粒子の分散安定性

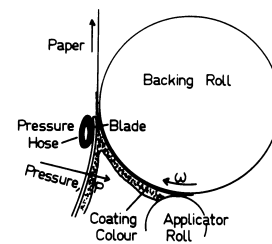
■ 拡散二重層(電気二重層)とゼータ電位

- 粒子界面に強固に吸着した薄い対イオンの層(固定(Stern)層)ができる。固定相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。
- 運動する粒子の表面(すべり面)の電位がゼータ電位 ζ でありスターン電位 ψ_δ より少し外側に位置する。
- ゼータ電位 ζ は、粘度 η の媒質中を電場 E の作用により速度 u で粒子が移動するとき、次のHelmholtzの式が成り立つ。

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

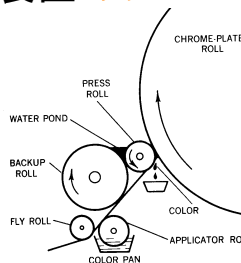


塗工装置 ブレードコーター



- 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



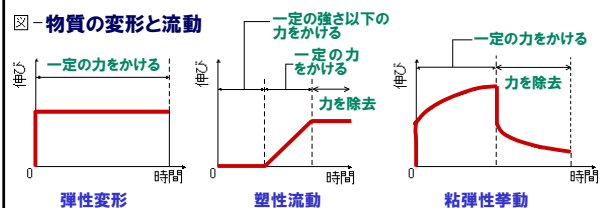
- 湿潤状態の塗工紙表面をドラムにて乾燥させる
- 光沢面、空隙率大きい

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

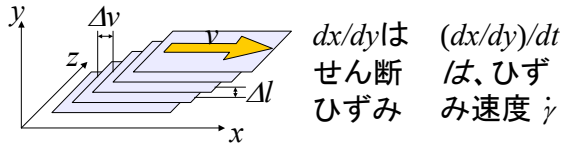
■物質に力を加えたときに起こる挙動

- 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

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



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)

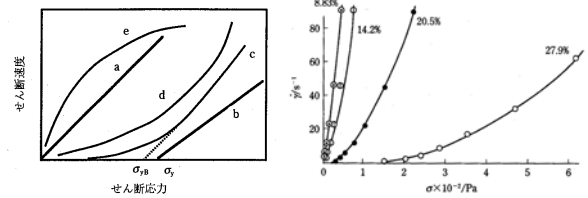


図 1.29 各種流動曲線
a: ニュートン流動, b: 塑性流動, c: 擬塑性流動,
d: 狭義の非ニュートン流動, e: ダイラタント流動
σ₀(σ_y)は降伏値(ビンガム降伏値)を表す

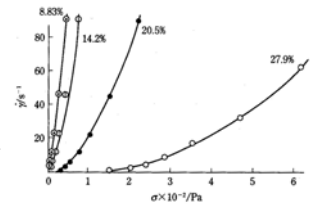


図 1.31 クレー-水系サスペンションの流動曲線
図中の数字はクレーの重量濃度を表す。

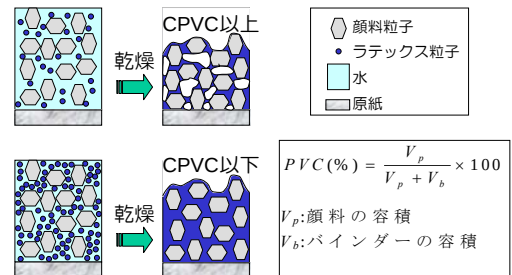
- d: チキソトロピー (ケチャップなど)
- e: ダイラタンスー (砂浜)

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



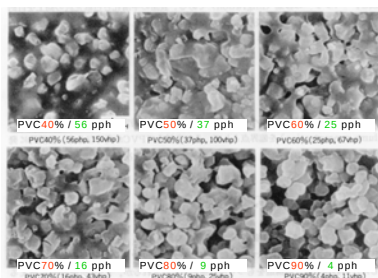
塗工層構造形成(臨界顔料容積濃度②)

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

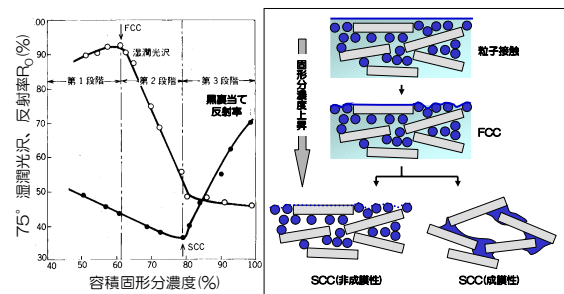
PVC/ラテックス配合量(pph)

pph=顔料の重量を100としたときの重量



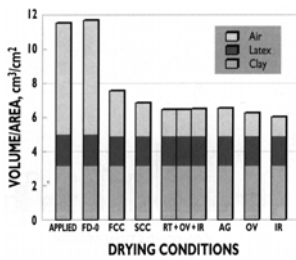
塗工層構造形成(空隙の発生過程)

FCC and SCC concepts

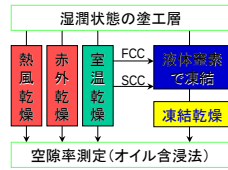


乾燥と塗工層の空隙形成

乾燥方法の影響



塗工層乾燥過程での空隙
体積の変化



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

複合材料学

2008年 10月7日, 10月21日
10月28日, 11月4日

製紙科学研究室

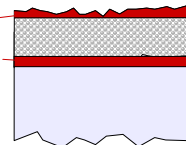
江前敏晴
えのまえ としはる

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

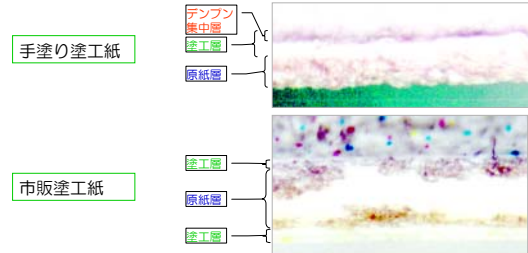
- 顔料より小さい粒子(分子)からなるバインダ成分は、
 - 速い乾燥により表層側に
 - 原紙による吸収で原紙側に集中する。



デンプンのマイグレーション

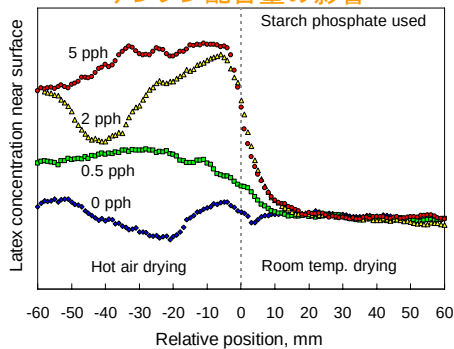
ヨウ素染色-実体顕微鏡観察

- ヨウ素アセトン溶液に浸漬後水蒸気をあて発色させる。



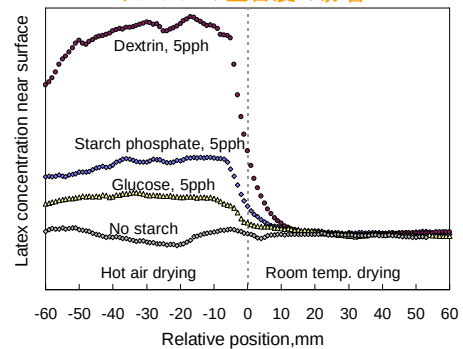
ラテックスのマイグレーション

デンプン配合量の影響



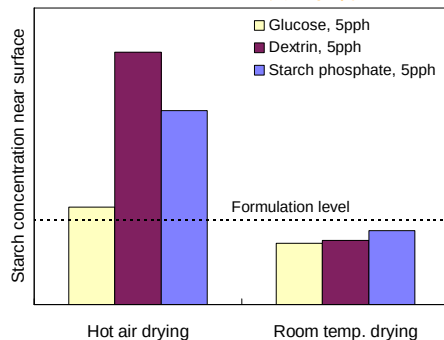
ラテックスのマイグレーション

デンプンの重合度の影響



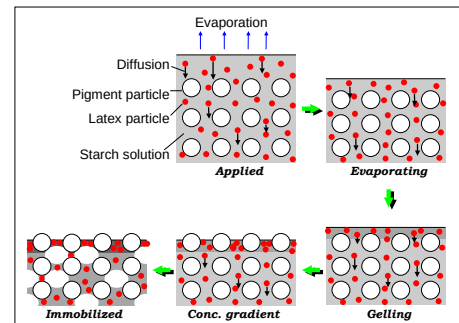
デンプンのマイグレーション

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〕



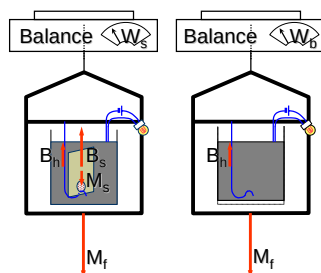
塗工紙の物性と評価

- 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、クベルカムクの式
 - 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



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

$$W_b = M_f - B_h$$

$$B_s = W_b - W_s + M_s$$

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

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

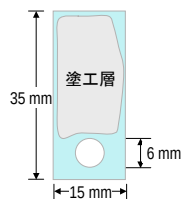
水銀浮力法 装置写真



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。

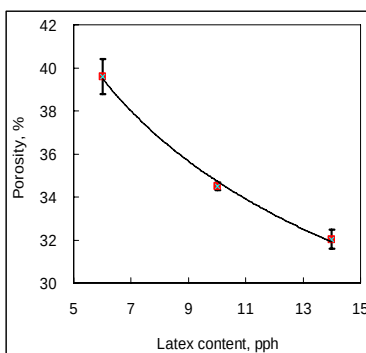
複合材料学

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

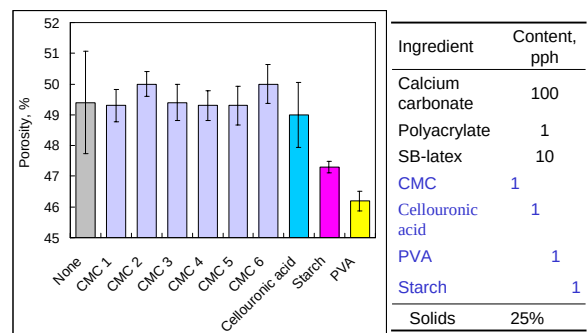
製紙科学研究室

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



塗工層空隙率 水溶性ポリマーによる違い



塗工層空隙率に影響する因子

■ 空隙率を大きくするには、

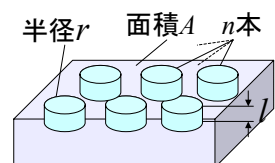
- バインダ量を減らし、顔料マトリクスの空隙を残す。▲強度が下がる。
- 収縮の大きい水溶性バインダよりラテックス系バインダを使う。▲ヤング率が下がる。
- 水溶性ポリマーを配合する場合セルロース系ポリマーを使う。
- 粒子径のそろった顔料を使う。▲固形分濃度が上がり粘度が上がらない。
- モノモーダルという。⇔バイモーダル

塗工層空隙率に影響する物性

■ 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、

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

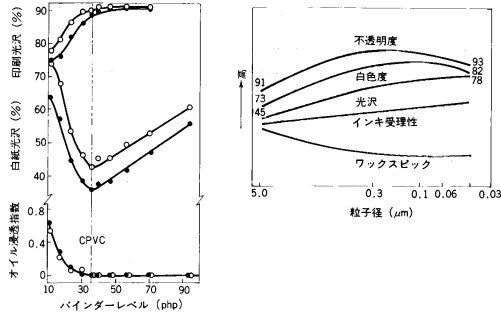


■ 多孔質体としての密度

- 軽量化できる。

塗工紙物性

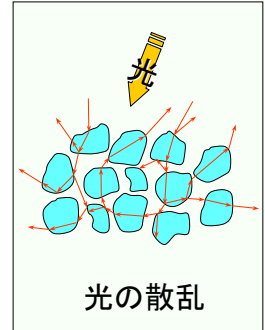
バインダー配合量とクレーパー粒子径の影響



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。



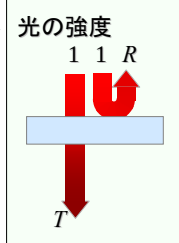
光学特性-光の散乱

ケベルカ-ムンク(Kubelka-Munk)の式

- 反射率 $R = \frac{R_\infty(1 - R_g R_\infty) - (R_\infty - R_g)e^{-2bSW}}{(1 - R_g R_\infty) + (R_\infty - R_g)e^{-2bSW}}$
- 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 $S = \frac{1}{bW} \text{Arctgh} \frac{1 - aR_0}{bR_0}$

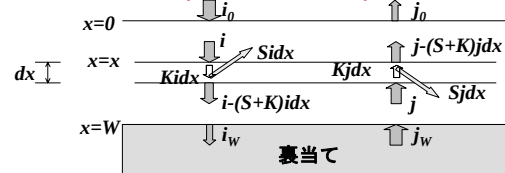
$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right)$$

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



光学特性-光の散乱

ケベルカ-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、

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

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

光学特性-光の散乱

ケベルカ-ムンク(Kubelka-Munk)の式の求め方

■ 境界条件

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

■ 反射率

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

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

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

■ 透過率

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

光学特性-光の散乱

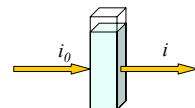
ランベルト・ベール式との比較

- [比較] ランベルト・ベール(Lambert-Beer law)の法則

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

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。

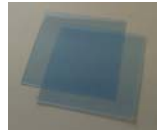
光学特性-比散乱係数の測定

■ 試料

- 標準フィルム
- Density Step Tablet



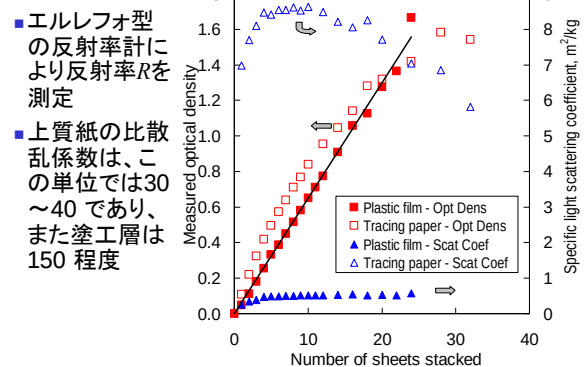
- プラスチックフィルム
- 厚さ199 μm 、坪量 178 g/m²



- 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

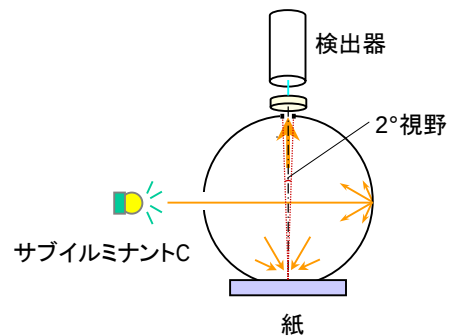


光学特性-紙の光学特性値

- 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(エルレフオ型)

- 拡散照明/ 0° 受光の光学系



光学特性-白色度

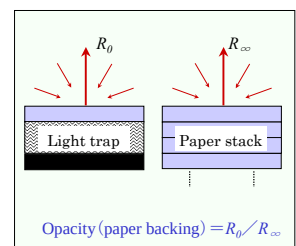
- エルレフオ型
 - 457 nm(青色光)のフィルタを受光側に
 - 十分厚く紙を重ねたときの反射率

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

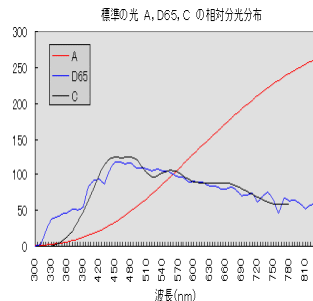
- 黒色筒を裏当てした単一シートの反射率の、無限に厚い(十分な枚数を重ねた)シートの反射率に対する比
- 89%白色板の裏当てではなく、同種の紙を重ねて裏当て
- 受光側にフィルタを入れた緑色光(560 nm)



光学特性-光源 サブイルミナントC vs A及びD₆₅

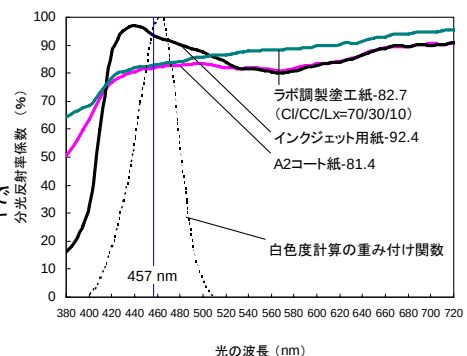
■ 紫外光量

- **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)



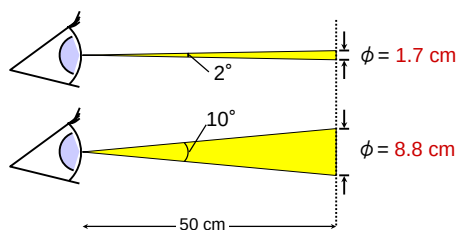
光学特性-紙の分光反射率

- 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



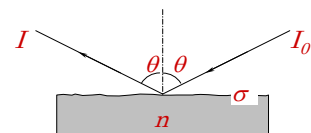
光学特性-視野

- 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。



光学特性-光沢度の理論

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

- 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

複合材料学

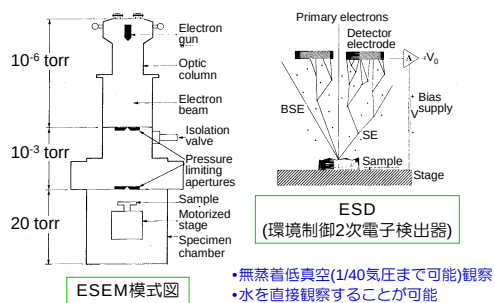
2008年 10月7日, 10月21日
10月28日, **11月4日**

製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえ としはる

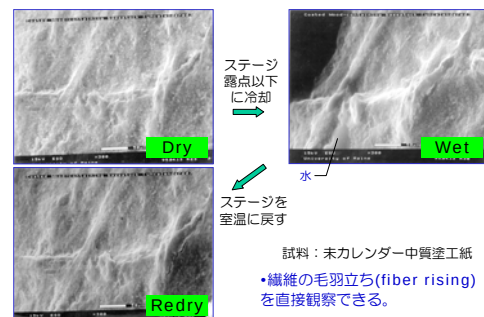
塗工紙と水の相互作用

ESEM(環境制御型走査型電子顕微鏡)①



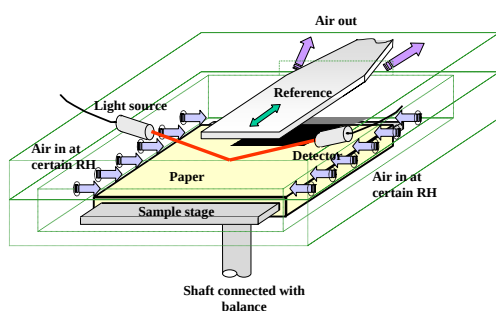
塗工紙と水の相互作用

塗工紙表面の観察(乾燥→湿潤→再乾燥)



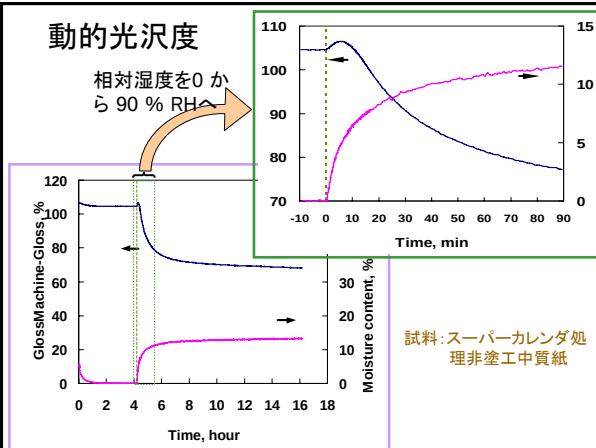
塗工紙と水の相互作用

吸湿と光沢度変化



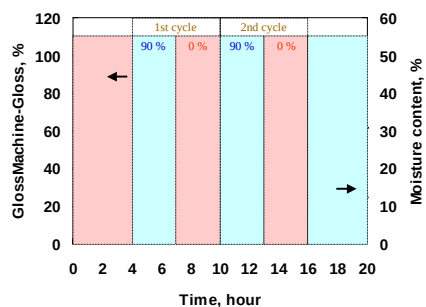
動的な光沢度

相対湿度を0 から 90 % RHへ



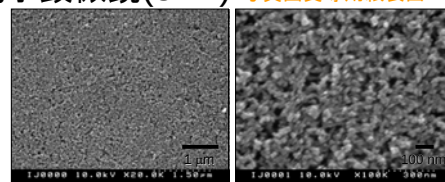
塗工紙と水の相互作用

0 - 90 % RH 繰り返し

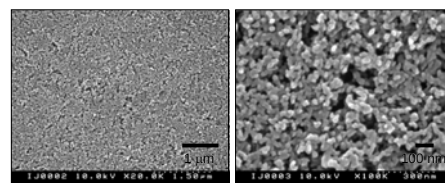


走査電子顕微鏡(SEM) 写真画質専用紙表面

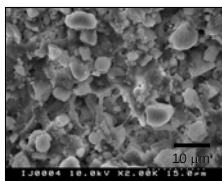
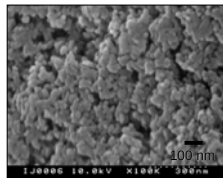
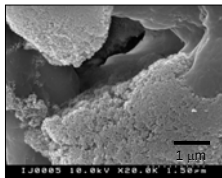
Epson PM
写真用紙



Konica
Photolike
QP

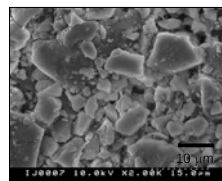
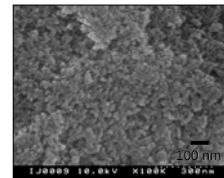
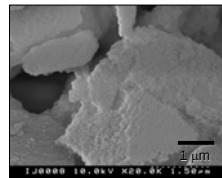


走査電子顕微鏡(SEM) 汎用専用紙表面



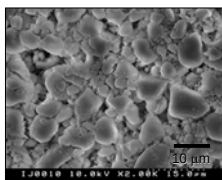
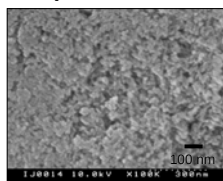
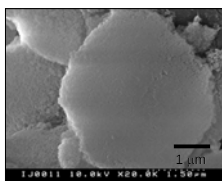
三菱化学
High Grade

走査電子顕微鏡(SEM) 汎用専用紙表面



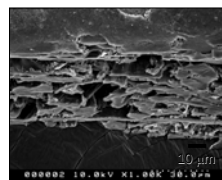
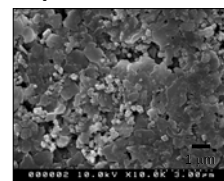
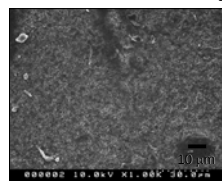
三菱化学
Super High Grade

走査電子顕微鏡(SEM) 汎用専用紙表面



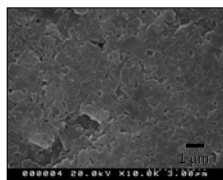
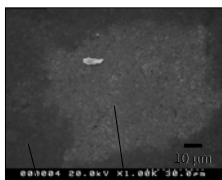
キヤノン高品位専用紙
HR-101

走査電子顕微鏡(SEM) 商業印刷用塗工紙表面



試験用塗工紙
(クレー70部、炭酸カルシウム30部、カレンダーリング有り)

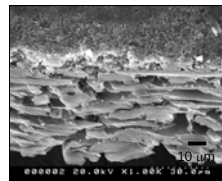
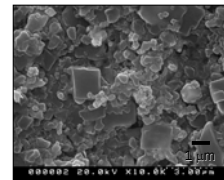
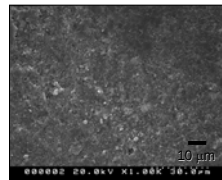
走査電子顕微鏡(SEM) 商業印刷用塗工紙表面



非画像部
画像部

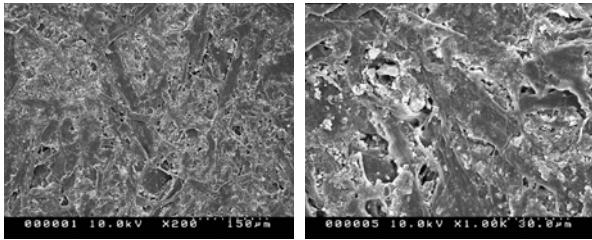
漫画本の口絵の用紙
(コート紙)

走査電子顕微鏡(SEM) 特殊塗工紙表面



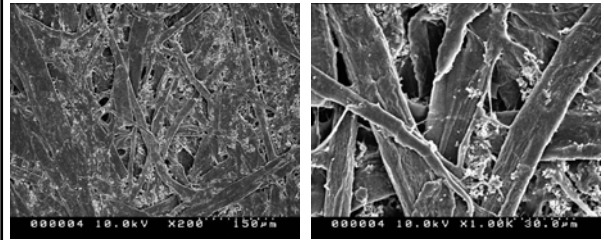
JRキップの感熱紙側表面

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



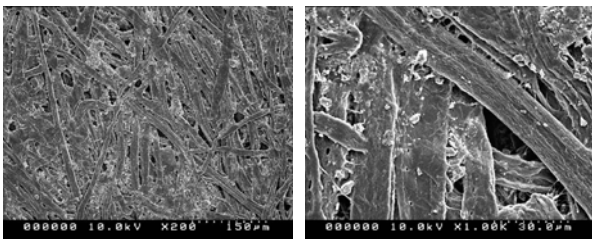
新聞用紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



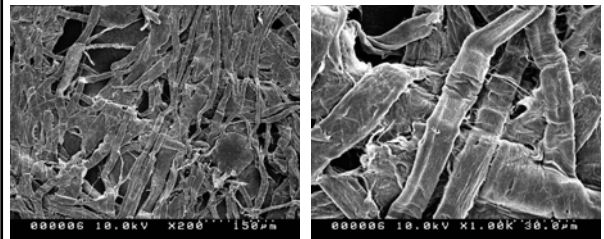
再生紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



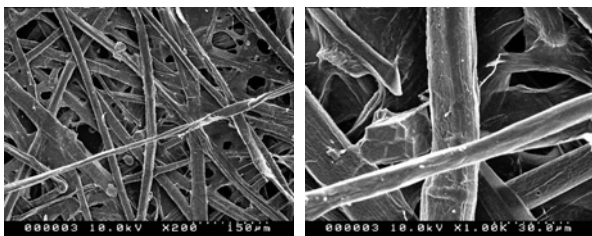
オフセット印刷用上質紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



ティッシュペーパー
何の紙でしょう？

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



手すき和紙
何の紙でしょう？

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、イブーチン・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。

実験-

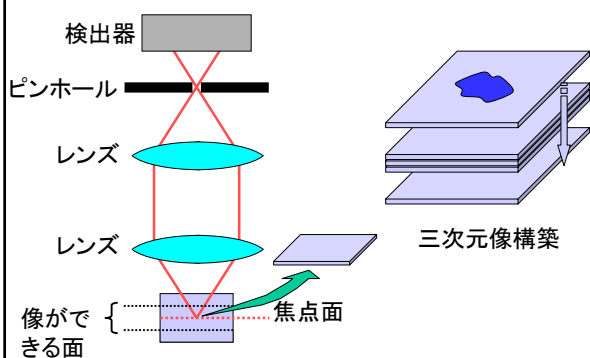
共焦点レーザー走査顕微鏡

- ▶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



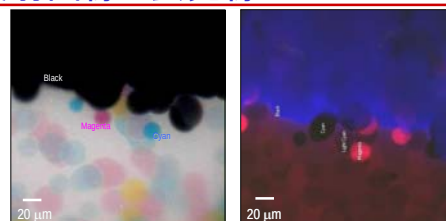
実験-

共焦点とは



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-

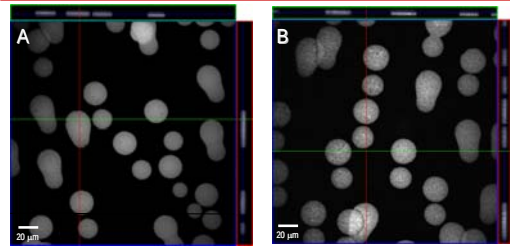
試料

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



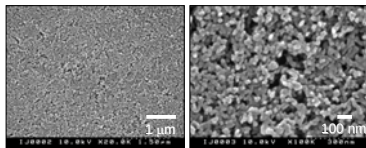
▶ 写真画質専用紙 A (左) 及び B (右)上のマゼンタインクドット. 厚さの均一なコイン形状.

結果と考察-

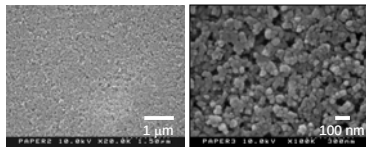
写真画質専用紙 A 及び B

走査電子顕微鏡写真

(A)

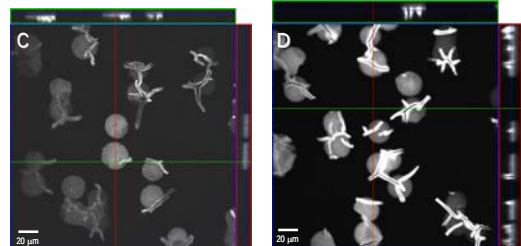


(B)



結果と考察-

高光沢タイプ C 及び D



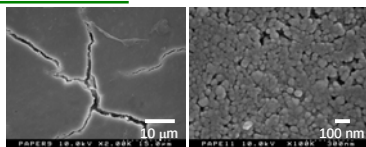
▶ 高光沢タイプC (左) 及びD (右)上のマゼンタインクドット. インクはクラックに沿って浸透.

結果と考察-

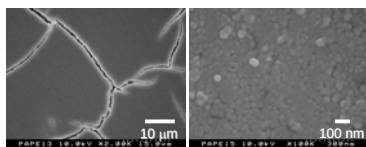
高光沢タイプ C 及び D

走査電子顕微鏡写真

(C)



(D)

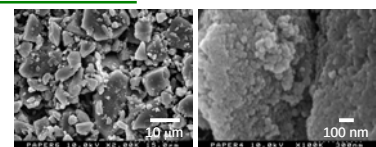


結果と考察-

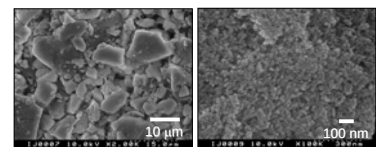
汎用紙 E 及び F

走査電子顕微鏡写真

(E)



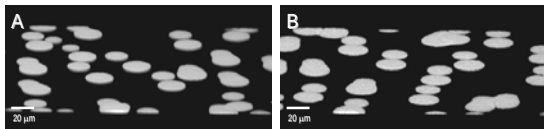
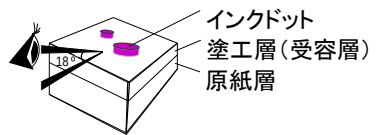
(F)



結果と考察-

写真画質専用紙 A 及び B

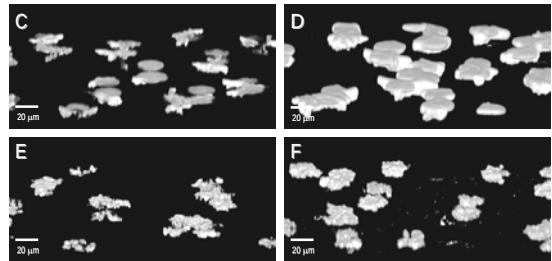
鳥瞰図



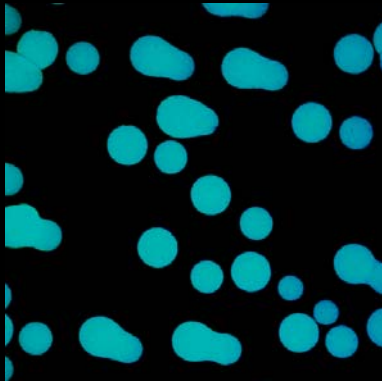
結果と考察-

高光沢タイプ (C, D) と汎用紙 (E, F)

鳥瞰図

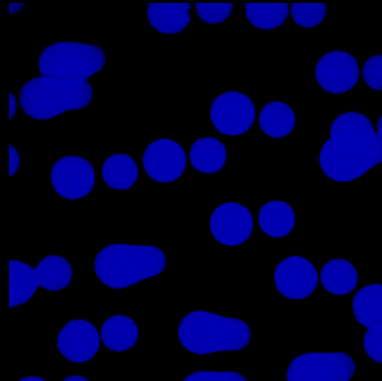


3D view of ink-jet dots



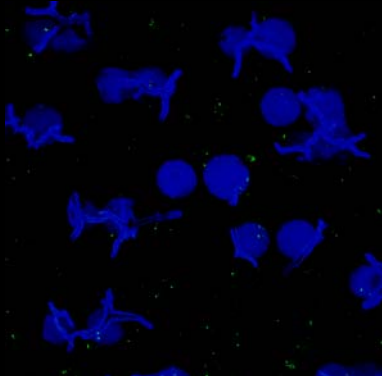
写真画質専用紙 A

3D view of ink-jet dots



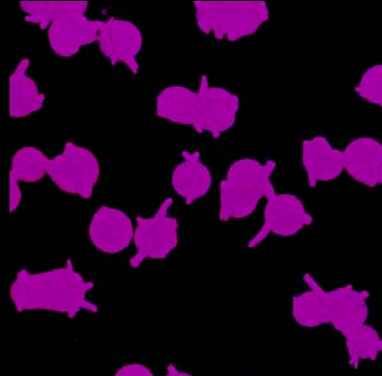
写真画質専用紙 B

3D view of ink-jet inks

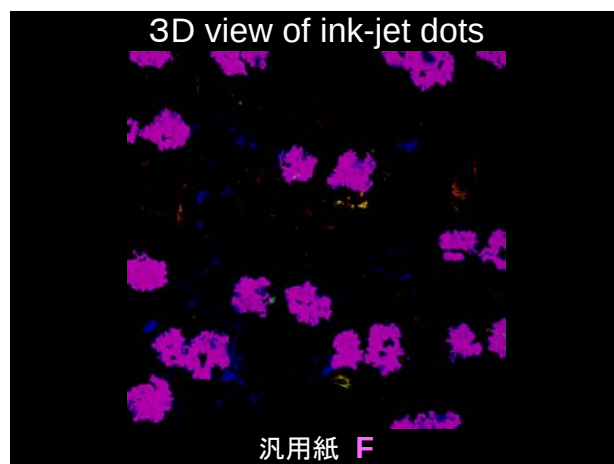
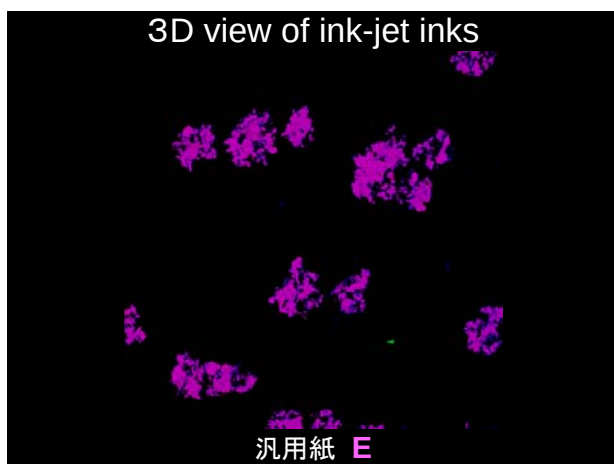


高光沢タイプ C

3D view of ink-jet dots



高光沢タイプ D



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。