

マイクロサイズ度による紙の吸水性・はっ水性評価

(東京大学大学院農学生命科学研究科) 江前敏晴、森陽太、磯貝明

Evaluation of water-absorptivity and water-repellency of paper by micro-sizing degree

Toshiharu Enomae, Yohta Mori and Akira Isogai

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

Abstract

Nowadays, the target of ink jet printing systems is not only personal use, but advanced commercial printing capable of outputting variable information continuously etc. Commercial ink-jet papers with a silica or alumina coating seek high image quality. On the other hand, the industrial and office printing markets demand uncoated papers compatible with both offset printing and electrophotography. The present work aims at research of the behavior of a micro liquid droplet of water-based ink-jet inks or simply water absorbed into uncoated paper. In the experiment, laboratory handsheets were prepared by adding alkyl ketene dimmer (AKD) as a sizing agent at different levels; none, 0.05, 0.10 and 0.20 % on dry pulp mass. The landing action and the absorption into paper of water droplets ejected from an ink-jet head were recorded by the microscopic high-speed video camera system every millisecond. The period of time between the landing and the completion of absorption was defined as "micro-sizing degree". The micro-sizing degree was approximately 3 ms up to 0.10 % AKD addition. It is lower than that of commercial silica-coated ink-jet papers which was approximately 8 ms although silica-coated papers are known to absorb water very quickly. However, the micro-sizing degree was approximately 45 ms for the handsheets of 0.20 % AKD addition. This result implies that the water-repellency by AKD is evenly distributed over fiber surfaces at the micrometer level such as the diameters a few micrometers of ink-jet water droplets.

Keywords: *alkyl ketene dimmer, ink-jet printing, micro-sizing degree, paper*

1 緒言

インクジェット方式の印刷は、小型でありながら高品質を実現するパーソナルユースのプリンタとして発展してきたが、これにとどまらず現在では、商業印刷においてはプリプレス用途やオフセット印刷と組み合わせたバリアブル印刷（可変情報印刷）などに広く普及している。また非接触方式である利点を生かした非平面形状の容器への印刷や、布や不織布の捺染など産業印刷にも活用されている。新しい分野として、精確な位置決め技術を利用した液晶カラーフィルタ生産、半導体等のナノパターンニングなど幅広く各種産業にも応用されつつある。このような動きの中で、インクジェットメディアである紙は、写真画質が実現できるようなインクジェット紙が普及してきている反面、従来は十分な印刷品質が得られないような非塗工の“にじみ易い紙”もインク滴の微小化とにじみにくいインクの開発によって、印刷品質のレベルが自ずと向上している。さらにはバリアブル印刷に必要なオフセット/インクジェット共用紙も開発されつつあり、インクジェット印刷は、高品質を目指した特殊印刷だけでなく、紙を選ばない汎用型印刷も志向していると言える。

本研究ではこのような視点に立って、非塗工の普通紙表面への微小インク滴の吸収性を再度検討するために行った。紙への吸液速度は、通常ブリストー法などで測定され、Lucas-Washburn 式で解釈される。この場合供給される液体は無限にあると仮定され、このバルクの供給元液体の表面積の

減少は無視される。微小液滴ではバルク液体の吸収と比較すると、液体の分子間力や表面張力の影響が格段に大きくなる。紙面上にある半球状の微小な水滴では表面張力が毛管吸収に対して無視できない圧力となって作用することが予測される。このように微小な液滴の吸収メカニズムは従来のようなバルクの液体と異なる挙動を示す可能性がある。また、安定した微細構造パターンニングに液体の表面張力や毛管吸収が利用可能であり、微細な多孔質基板上への液体吸収性の知識は有用と考えられる。

表面の均質なインクジェット紙での微小水滴吸収速度については既に発表を行った¹⁾が、本報告では非塗工の普通紙について微小水滴吸収速度を測定した結果について報告する。

2 実験

2.1 試料

2.1.1 サイズ剤添加量の異なる手すき紙の調製

市販漂白クラフトパルプを PFI ミルで叩解（ろ水度約 400mL CSF）し、サイズ剤（アルキルケテンダイマー = AKD、ハリマ化成製 AK-720H）を 0.05、0.10 及び 0.20%（対絶乾パルプ質量比）添加した手抄きパルプシートを調製した。歩留まり助剤（ポリアミドアミンエピクロロヒドリン = PAE、星光 PMC 製 WS-4002）も、それぞれ AKD の半分量を添加した。PAE を先に添加し 5 分間攪はん後 AKD を添加した。また AKD、PAE とも無添加のシートも併せて調製した。調製の手順は JIS P 8122 従ったが、ウェットプレスは 310 kPa で 5 分間 1 回だけ行った。

2.2 顕微高速度ビデオ撮影

装置全体の写真を図 1 に示す。印字には試験用インクジェットヘッド（コニカミノルタ製 HEK-1）を用いた。ヘッドは、256 個×2 列の合計 512 個のノズルをもつ。256 pixel 幅の任意の白黒画像を作成し、制御用ソフトウェアからその画像を出力できる。本実験では、全ノズルから一定時間間隔となるように多数の水滴を吐出した。吐出するための電圧データ（弾性板を振動させるために piezo 素子に印加する加圧方向電圧値及び負圧方向電圧値、周波数など）を適宜設定した。液体は脱イオン水だけを使用した。

顕微鏡（オリンパス製 CX41）に高速度カメラ（朋栄製 VFC-1000 モノクロモデル）を取り付けた。撮影速度は 1000 フレーム/秒（1 ms ごとの記録）、シャッター時間は 1/2000 秒又は 1/5000 秒に設定し、1 回の吐出につき 4 秒間ずつ撮影した。各フレーム画像の解像度は 256×212 画素である。紙試料は金属ブロックの側面に両面テープで固定し、対物レンズ（通常 10 倍）の真下に紙面が鉛直となるように置いた。水滴は水平方向に吐出させ、上から撮影した。照明は、シャッター時間を短くするために標準のランプをはずして出力の大きいハロゲンランプから光ファイバーで導いた冷光を使用した。ノズルと紙面との間は 20 ~ 30 mm 程度離れており、1 mm 程度に設定してある実際のインクジェットプリンタよりインク滴が紙面に衝突する速度はかなり小さい。

カメラ自体に IP アドレスが割り振られているので、パソコン上で通常のブラウザを利用し、イーサネットケーブルを介してビデオ画像をパソコンに転送し、動画の各フレームの画像をビットマップファイルとして保存し、それぞれのフレーム画像について画像解析を行った。

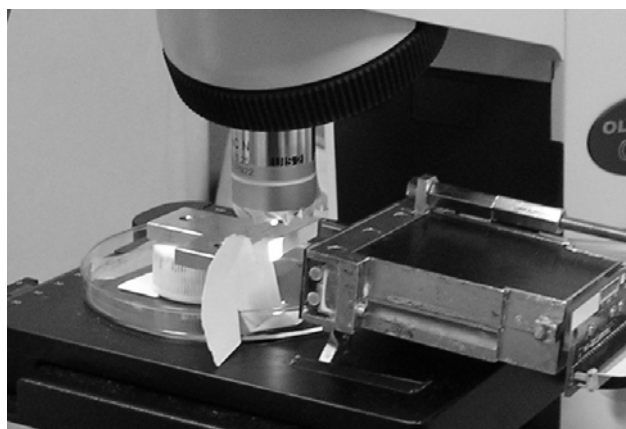


Fig. 1 Microscopic high-speed video camera system for absorption of micro-scale liquid droplet.

2.3 紙面上水滴の体積測定

紙表面に乗った半球状の水滴の体積の変化を画像から測定した。半球状水滴投影画像の、紙 / 空気 / 水の接点となる左右の 2 点と頂上部の点を合わせた合計 3 点の座標と水滴が球体的一部分であると仮定して計算した。スケール用プレパラートを撮影した画像から、対物レンズ 10 倍では $0.746 \mu\text{m}/$ 画素の縮尺となり、この縮尺を基に実際の水滴の体積を計算した。

結果及び考察

3.1 水滴の大きさ

ノズルから吐出される水滴の大きさはかなり広範囲に及んでおり、図 2 に示すように、左から非常に小さいもの、中間的な大きさのものと巨大なものに大別される。この図では直径はそれぞれ 8.0 、 20.5 及び $36.9 \mu\text{m}$ であり、球体として体積を計算すると、それぞれ 0.3 、 4.5 及び

26.4 pL に相当する。ノズルから水滴が吐出された瞬間に、尾っぽに相当する部分が分断されて最も微小なサテライト（衛星）となる（図-左）。本体部分（惑星、図-中）の方がサテライトよりはるかに大きい。また、吐出の瞬間あるいは飛翔中にいくつかの水滴が一緒になって巨大な水滴（図-右）となることもあるようである。実際の測定では、着弾前の飛翔中の水滴の体積は $0.3 \sim 29.2 \text{ pL}$ の範囲に分布していた。

3.2 着弾

図 3 は、AKD を対絶乾パルプ 0.05% (a) 及び 0.20% (b) 添加して調製した手すき紙に水滴を着弾させときの水滴形状の変化の例を示す。着弾した瞬間又は直後の画像を時間 0 ms とした。着弾前の画像（(a) の -2 ms 画像など）では、水平方向に白い線が見えるが、これは繊維の表面である。なるべく繊維方向が画像の左右方向に水平になる箇所を選んで測定した。焦点の合わない水滴は繊維の手前か向こう側を通過して空隙に落下するだけで、図に見られるように焦

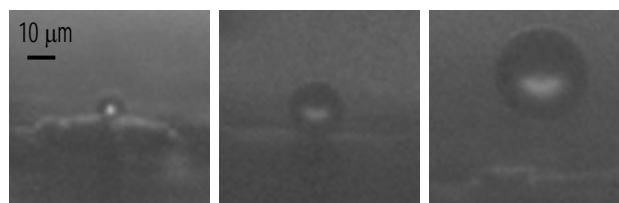


Fig. 2 Satellite drop (left), primary planet drop (middle) and coalescent drop (right) of water.

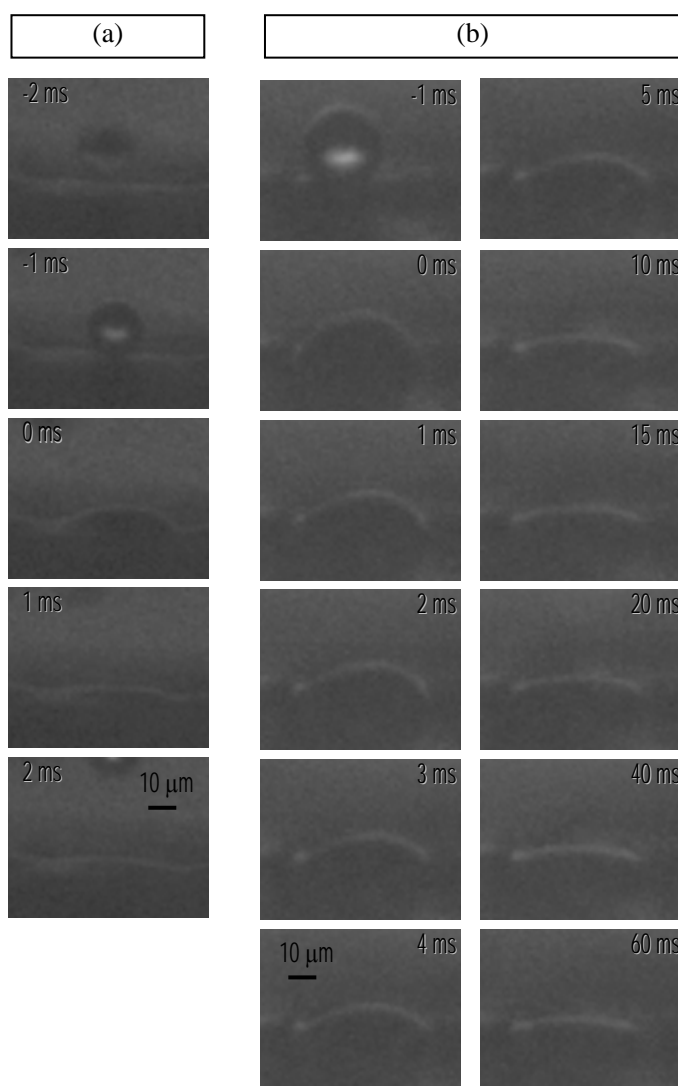


Fig. 3 Landing of water droplet on fiber surface of pulp sheets prepared with AKD added at (a) 0.05 and (b) 0.20% , respectively.

点の合った繊維上を濡れ広がることはない。繊維が毛羽立っているような場合は、その突端に引っかかった状態で水滴が静止し、数 ms 経過した後に一気に吸収されるような場合もあった。ハスの葉の毛が並んでいるところは濡れにくくて水滴が転がる現象と同じであると考えられる。またシリカ塗工層のあるインクジェット専用紙に比べると AKD 無添加のパルプシートであっても水滴が着弾しにくく、多数の水滴が表面付近を流れて通り過ぎる場合が多かった。静電気による反発力が作用しているためではないかと考えられた。表面に接近し数 ms 間浮遊した水滴が突然引っ張り込まれるように吸収されていくような場合もあった。以上のように、個々の水滴では多様な吸収挙動を示した。

3.3 マイクロサイズ度

図 3(a)では繊維上を濡れ広がっている水滴が写っているフレーム数(この場合は2)に、それらのフレームの前後に半フレームの時間に相当する長さのフレームが誤差として存在すると考え、2つの半フレーム時間を合わせた1フレーム時間(ここでは1 ms)を追加した合計時間を、水滴の接触から吸収し終わるまでに要した時間とし、これをマイクロサイズ度(ms)と定義した。図の水滴ではマイクロサイズ度は3 msである。測定対象としたすべての水滴についてマイクロサイズ度を求め、平均、標準偏差、95%信頼度区間を計算した。表1及び図4にこの結果を示す。AKD添加量0.10%まではマイクロサイズ度に差がなかったが、0.20%では大きく増加した。

Table 1 Micro-sizing degree for differently sized pulp sheets

AKD addition, % on dry pulp mass	0	0.05	0.10	0.20
Micro-sizing degree, ms	2.1	3.4	2.3	44.9
Standard deviation, ms	0.7	4.7	1.0	28.6
95% confidence interval, ms	0.4	2.5	0.7	21.2
Number of measured droplets	11	14	7	7

3.4 水滴の体積変化

図4に個々の水滴が吸収されときの紙面上の体積変化を示す。シリカ塗工のインクジェット専用紙での結果から時間の平方根に対し、水滴の体積が直線的に減少する結果が得られていたので、横軸は時間の平方根をとっている。着弾前の水滴の体積が広い範囲にわたっているが、必ずしも大きい水滴ほどマイクロサイズ度が長くなるとは限らなかった。また繊維の突端部分に引っかかるようにして着弾した水滴は吸収が始まるまでに数 ms を要することもあり、この現象はサイズ剤添加量が0.20%の試料でよく観察されたが、添加量が少ない試料(0.05%)でも観察された。

ブリストー試験の結果などからシリカ塗工のインクジェット専用紙は、一般に吸水が非常に速いことが知られているが、無サイズの非塗工紙での測定は、測定中に破壊が起きる問題から正確な吸水速度を求めることは難しい。インクジェット専用紙ではマイクロサイズ度は6~10 ms程度であったが、本実験で得られた非塗工の手すき紙の場合、AKD

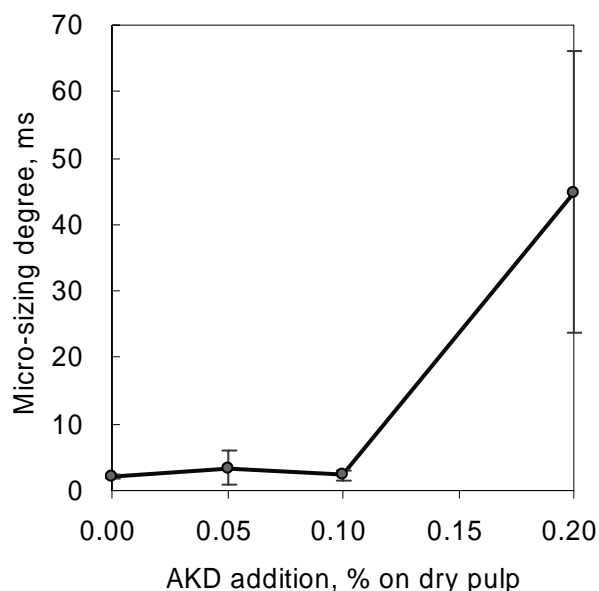


Fig. 4 Micro-sizing degree as a function of AKD addition to pulp fibers in preparation.

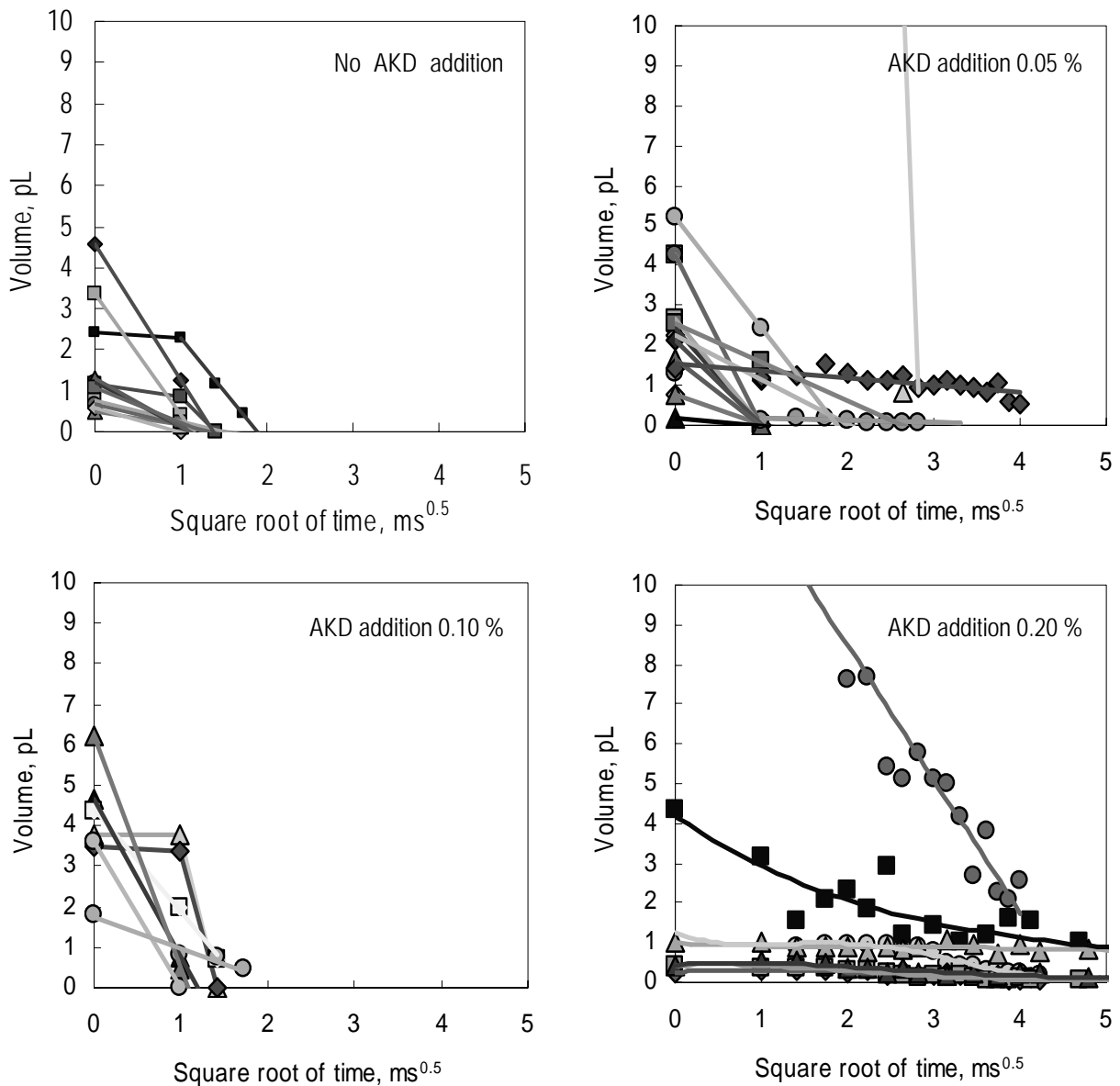


Fig. 4 Volume changes of water drops above surface plane of handsheets prepared by adding different amounts of size (AKD) on dry pulp mass as indicated.

添加 0.10 % までは 3 ms 程度あることを考えると、シリカ塗工が急激な吸水速度上昇をもたらしているわけでもないことになる。

微小なミクロンオーダーの領域ではサイズ剤が機能しない可能性も考えられたが、AKD 添加 0.20 % 手抄き紙では、水滴の繊維上での濡れ広がりには添加 0.10 % までの手すき紙と比較して、相対的には十分遅く、極端に早い例は見られなかった。直径数 μm までの水滴に対しては、繊維表面は均質なはっ水性を示すことがわかった。

4. 結論

インクジェットヘッドを利用して形成した微小水滴 (体積 0.3 ~ 29.2 pL) を紙が吸収する挙動を、顕微高速度ビデオカメラで撮影した。着弾後に紙面上に残る水滴の体積変化から、着弾してから吸収が完了するまでの時間を計測した。この時間をマイクロサイズ度 (ms) と定義し、AKD サイズ剤添加量の異なる手すき紙で比較した。AKD 添加量 0、0.05 及び 0.10 % ではマイクロサイズ度が

3 ms 程度であり、市販のシリカ塗工インクジェット専用紙の場合の 8 ms 程度よりも短かった。AKD 添加量 0.20 % では 45 ms 程度であった。水滴の直径数 μm までの水滴に対しては、AKD のはっ水性は繊維表面で均質であるとみなせることがわかった。

謝辞

試験用 II ヘッドを貸与していただいたコニカミノルタ II(株)の松本和正氏に感謝します。

引用文献

- 1) 江前敏晴, 森陽太, 磯貝明, 内藤美紀子, "インクジェットメディアのマイクロサイズ度", 第 117 回秋期研究発表会 (福岡) 講演予稿集, 日本印刷学会, 22-27(2006)