液体浸透測定から見た塗工層の微視的構造

(東京大学農学部) 江前敏晴、尾鍋史彦、臼田誠人

和文抄録

塗工紙製造の際のコーティングカラー中のラテックス濃度や乾燥温度は、塗工紙の表面特性 やポア構造に大きな影響を与える。今回の報告では、この影響を水の浸透速度から把握しようと 試みた。塗工紙への水浸透速度測定は、超音波法によって行った。これは、水が浸透する際の 紙の厚さ方向の超音波減衰率の変化として表すものである。

この測定法により得られた結果を以下に示す。

- 1. 塗工層と原紙層では超音波減衰率変化速度が異なり、構造上の相違が液体浸透に与える影響を容易に評価することが可能になった。
- 2. コーティングカラー中のラテックス濃度が高いほど、また乾燥温度が高いほど、水が透過す るのに長時間を要することが明らかとなった。

また、乾燥温度の異なる試料のバインダーマイグレーションの度合が異なることは、EPMA によ リ確認されたが、水銀圧入法ではポアサイズ分布はほぼ同じであった。

1. 緒言

コート紙の製造条件や、コーティングカラーの組成がコート紙の液体浸透特性、あるいは塗工 層の構造に与える影響は極めて大きい。製造条件に関しては、プレード、エアナイフ、ゲートロー ルなどの塗布方法はもちろん、乾燥工程に入るまでの時間、乾燥段階では、乾燥の温度、時間、 方式、仕上げ工程でのカレンダリングの条件等影響を与えるファクターは多い。さらに乾燥工程で は、熱風方式、赤外線方式等の順序、間隔、温度や時間の設定条件の微妙な変化が、製品の品 質を左右するため、塗工層の乾燥過程のモデルから最適の乾燥プロファイルを計算する研究¹⁾ や、水の蒸発速度とモットリングとの関係に関しての研究²⁾が行われた。カレンダリング条件に関し ても同様である。

今回はこれらの製造条件のうち乾燥条件及びコーティングカラー中のラテックス濃度に着目して、手塗り塗工紙を供試して実験を行った。この二つに着眼点を絞ったのは、印刷に多大な影響を及ぼすバインダーマイグレーションがどのように起こるのか、またバインダーマイグレーションが どのような性質の塗工層を形成するのかを液体浸透という観点から調べるためである。

コート紙の液体浸透特性は、Y.L.Pan^{3,4)}の考案した超音波減衰率測定装置を用いた。この装置 では、液体の浸透過程での厚さ方向の超音波減衰率の変化を追うことにより、液体が紙表面に接 触してから浸透が始まるまでの時間、浸透中の減衰率の変化速度が液体の浸透速度と密接な関 係のあることが実証されている。さらにラテックスが表面にどれくらい移動しているかを調べるため に、ラテックスにオスミウム酸を付加して EPMA (Electron Probe of Xray Microanalyzer)を用い て定量した。また水銀圧入法により塗工層の細孔分布を調べた。

2.実験

2-1.供試サンプルの作製条件

手塗り塗工紙を表 1 に示す条件により供試した。コーティングカラーを調製する際は、ミキサー で十分撹拌し、凝集物ができないよう注意した。塗工面はいずれもフェルトサイドで片面塗工であ る。またカラー塗布後、乾燥オーブン内へ入れるまでの時間は、約 15 秒である。

2-2.超音波減衰率測定

この超音波減衰率測定法は、水の浸透に伴う厚さ方向の減衰率変化を追跡することにより、これまでサイズ度測定⁵⁾、液体浸透速度³⁾、濡れ時間⁴⁾の測定などに利用されてきた。超音波の減 衰機構については、完全には解明されてはいないが、ブリストー装置で測定した結果と比較する と減衰率変化と濡れ時間の間には高い相関があることが認められる。

測定装置の模式図を図 1 に示す。サンプルは、アルミ板 に両面テープで張り付けられており、 受信子とアルミ板の間は水で満たされている。下方からポンプで押し上げられた水が、サンプル に接した瞬間から減衰率の測定が開始される。測定中は発信子と受信子の間には、水、アルミ板、 サンプルだけが存在する。

測定時間はトランジェントメモリーへのサンプリング間隔を変えることにより自由に設定できるが、 サンプルの塗工層が緻密であり、水の浸透が塗工層から原紙層へ移るまでに長時間を要したの で、サンプリング間隔を200 msec.と長くとり、800 秒間行った。時間軸を平方根で表す場合は、記 録されたチャートをディジタイザーで読み取りパーソナルコンピューターを用いて解析を行った。

2-3. E P M A による表面分析

EPMA (Electron Probe of X-ray microanalysis) とは加速電子ビームをサンプルに照射したとき に励起した原子から放出されるX線のエネルギーまたは波長を測定し、微量分析を行う方法であ る。この2次X線はそれぞれの原子に固有の特性X線であるのでスペク Hレ分析により各原子を同 定する手段となり、この方法を塗工紙に応用した例は、数多く見られる。

Cetnar⁶⁾ らは紙中のフィラーの分布、塗工層表面に付着した粒子の分析、顔料の塗布状態を 解析した。

また Krishnagopalan⁷⁾ らはバインダーにSBRを用い二重結合部分にオスミウムを付加させることによりラテックスの分布状態を調べることを可能にし、コーティングカラーの固形分率や乾燥速度が、断面の厚さ方向の分布に与える影響を考察した。

本実験では、表 1、及び表 2 に示した 160-20%-16、120-20%-16、80-20%-16、 20-20%-16 (Latex 20%, Rod No.16, それぞれ 160[°] C, 120[°] C, 80[°] C, 20[°] C drying)の4つのサンプルに対し て EDS (Energy dispersive spectroscopy)による分析を行った。オスミウムを付加する方法は、浜田 ら⁸⁾の方法にならって、ベルジャー内に 4 %四酸化オスミウムの入ったシャーレを置き、その上に サンプルを固定したスライドガラスを置いて6時間以上放置した。EPMAによる測定の前にカーボン蒸着を行った。実験装置には日本電子製 JSM-U3 の走査型電子顕微鏡に EDAX711 型 X線マイクロアナライザを取り付けたものを用いた。

2-4.水銀圧入法によるポアサイズ分布の測定

液体の浸透速度を決定する紙の要因として、Lucas-Washburn の式からも分かるように、紙のポ アを毛細管と見立てた場合のポア半径がある。このポア半径分布を水銀圧入法により測定した。 ポアサイズを計算する際に必要な水銀の物性値は、表面張力を485 dyne/cm とし、紙との接触角 を 130 度とした。水銀の体積変化は、圧入時のみの変化を測定した。使用装置は島津製作所製 ポロシメータAUTOPORE 9220)である。

3. 結果及び考察

3-1.供試サンプル物性値

供試したサンプルの坪量、塗工量、厚さ、ベック平滑度は表 3 の通りである。No.16 のロッドで 塗工したサンプルから分かるように、乾燥温度は坪量、塗工量、厚さに影響を及ぼしてはいない。 またラテックスの含有量を上げると塗工量、厚さが減少する傾向にあるが、これはバインダーであ るラテックスフィルムが顔料粒子間を埋めていくためであり、またコーティングカラーの粘度が下が り、ロッドでかきとった直後に紙面上に残るカラー量が減少するためであると考えられる。また乾燥 温度が平滑度に与える影響が大きく、高温による乾燥の方が平滑性が失われることが分かる。こ れは塗工層の水分が原紙に吸収されて不動化点に達する前に塗工層側へ抜けようとする蒸気が 表面のクレーを押し上げるためであると予想され、これがバインダーマイグレーションとも関係が深 いと考えられる。

3-2.超音波減衰率曲線

超音波減衰率測定法についてはこれまで未塗工紙に適用された結果、プリストー装置による測定で示されてきた濡れ時間に対応する、減衰率変化が始まるまでの時間的遅れが存在し、濡れ時間の測定が可能であることがわかってきた。また初期の減衰率変化速度が、水の浸透速度によく対応することも認められた。塗工層と原紙層の2層構造を形成しているコート紙に適用した場合は、濡れ時間として測定されるのは、塗工層表面である。塗工層及び原紙層における液体の吸収速度が異なることは、Tollenaar⁹⁾がIGTのPenetration Volumeterを用いて、時間変化に対するオイルの浸透量を測定して証明した。超音波の減衰率変化でも2つの層の間の変化速度に差が生じると考えられる。コート紙は未塗工紙に比べ浸透速度が遅いため、測定時間を十分に長く設定し減衰率変化を追跡した。

コート紙の場合の特徴的な変化を図 2 に示す。実線で示したのは、サンプル 120-20% (Latex 20%, 120'C drying)に対する減衰率曲線で、横軸はブリストー試験の液体転移曲線にならって接触時間の平方根をとってある。縦軸は、まったく超音波が伝わらない状態を減衰率 100 %とし、

サンプルを取り除きアルミ板だけを介して伝わる状態を減衰率 0 %としたときの相対値を目盛っ てある。また点線は原紙として用いた上質紙を示す。コート紙では、最初の100秒間は、一定の変 化率で徐々に減衰率が増加していき、そのあと急激に増加するようになる。この現象はこれまで 測定を行ってきた未塗工紙には見られなかったものである。約 100 秒以後の変化は原紙の減衰 率変化曲線を平行移動するとほぼ重なり、水が、塗工層から原紙層へと移っていった点と考えら れる。この変化はTollenaar⁹⁾が Penetration Volumeter を用いてコート紙について示した二段階直 線と非常によく似ている。塗工層を透過する時間が非常に長いのは、顔料としてクレーだけしか 用いていないため、層状粒子が重なり会って緻密な構造を作った結果であると考えられる。

次に乾燥工程での乾燥温度及びラテックス含有量の異なるサンプルを比較してみると、図 3、 図4のようになる。図3は120 乾燥試料、図4は160 乾燥試料の減衰率変化曲線を示す。 乾燥温度を120 と一定にした場合、ラテックス含有量が少なくなるに従って浸透曲線の塗工層 を表す部分が短くなって行くことが分かる。乾燥温度が160 度の場合ややばらつきがあるもの の同じ傾向を示している。この理由として、ラテックスが少ないほど空隙を毛細管と見立てた場合 のポア半径は大きくなり吸収が早くなるからであると予想される。そして水に対する化学的な親和 性が大きいクレー表面がのぞいている割合が多くなり水との接触角が小さくなって行くためである と考えられる。またラテックスが少なければ、表面層に移動していく量も少なくなることにも関係が あると考えられる。

乾燥温度の異なるサンプルを比較すると、ラテックス含有量に関係なく乾燥温度 160 の場合 が、120 の場合よりも塗工層を透過していると考えられる時間が長いことが分かる。その時間は、 例えばラテックス含有量 22.5% の場合、160 乾燥試料では、約 200 sec.を要し120 乾燥では 約 100 sec. である。乾燥温度が高くなるとバインダーマイグレーションが起きやすくなることは以前 から知られているが、このサンプルの場合も 160 で乾燥したものは、塗工層表面にバインダー であるラテックスがより集中し、空隙量が少なくなっていると考えられる。そのためごく表面層はき わめて液体が透過しにくくなっており、水層の先端面がこのバインダーが集中した層を通過した 後も影響を及ぼしていると予想される。また、ラテックスがクレー表面を覆い、表面化学的にも疎水 性となり浸透を妨げていると考えられる。

3-3. EPMA による塗工層表面の観察

乾燥温度によりマイグレーションの程度が異なることは、知られているが、今回用いたサンプル についてもそのことを確認しておく必要がある。最も迅速に確認できる方法として、EPMA を用い た。まずラテックス中のブタジエン残基に存在する二重結合部分にオスミウムを付加させるため、 浜田ら⁸⁾の方法により、4%四酸化オスミウム水溶液の蒸気中に6時間以上さらして反応させた。E DS測定条件として加速電圧25kV、吸収電流1×10-10Aで試料に電子ビームを当て、放出され た特性X線のエネルギーに対するスペク HV分析を行った。100 秒間カウン Hして積算し、エネル ギー (eV) に対して図示すると、図 5-a,b,c,d ようになる。それぞれサンプル 160-20%-16、 120-20%-16、80-20%-16、20-20%-16 (Latex 20%, Rod No.16、それぞれ 160°C、120°C、80°C、 20°C drying)の測定結果である。左側の 1000~2000 eV にあるピークはA DK α 線(1482 eV)、Si のK<線(1752eV)を示し、ほぼ中央に存在するピークはT のK<線(4526eV)を示す。右側 8919eV のピークはO のL<線でありこのピーク強度がラテックス濃度に対応する。このピーク強度面積を 各サンプルごとに示すと表 4 のようになる。ラテックスの存在を示すO sの Lα線のピーク強度面積 は、乾燥温度の増加にしたがって大きくなって行くことが分かる。EPMA による分析の測定深度は 表層5~6 μm の範囲であり、乾燥温度が高いほどこの範囲にラテックスが集中していることが認め られる。反対にクレーに由来する Al、Si、Ti のピーク強度面積は小さくなり、相対的にクレーの含 有率が下がったものと考えられる。この結果により、超音波減衰率測定に用いた試料についてみ ると乾燥温度の差により微視的構造の相違が生じることが確認された。

3-4.ポアサイズ分布の比較

EPMA による分析結果から、乾燥温度が高いほど塗工層表層にラテックスがマイグレートしていることが裏付けられたが、それにより塗工層の細孔構造も変化していることが予想される。そして、その細孔構造の変化により、水の浸透速度に影響を与えると考えられる。

水銀圧入法によるポアサイズの変化からバインダーマイグレーションを考察した例として Garey ら^{10,11)}の研究がある。彼らはクレー - スターチ系のカラーの塗膜をスズのホイル上に作り、熱風乾 燥の場合と常温乾燥の場合とを比較したところわずかながら熱風乾燥試料の方が小さいポア半 径のピークを示した。さらにこの試料のエッジと、裏面をパラフィンで密封するとその差がはっきり した。これは水銀が塗膜の表面からだけ内部に入るようにしたもので、塗膜表面のポア分布が反 映するためである。また、バインダーの種類を変えて塗工層のポア構造の研究も行った。

このように乾燥温度がポア半径分布に影響を与えていると考えられるので、サンプル 160-20%-16、120-20%-16、80-20%-16、20-20%-16 (Latex 20%, Rod No.16, それぞれ 160°C, 120°C, 80°C, 20°C drying)の4種の試料に対して、測定を行った。測定結果を図 6-a, b, c, d に 示す。横軸は水銀の圧力に相当するポア半径で縦軸は、ポア半径に対する水銀の体積変化率 dV/dRである。0.04 µm 付近のピークは、塗工層のピークを示し、2 µm 付近のピークは原紙のピー クを示している。それぞれの試料についてピークのポア半径を示すと表 5 のようになる。塗工層の ポア半径のピークは、乾燥温度 160 のときがやや大きくそれ以下の温度ではほとんど同じであ った。意外な結果であったが、これはラテックスが集中している塗工層表層部とは逆に塗工層内 部ではラテックス含有量が少なくなり、ポア半径が大きくなったためと考えられる。Garey らはやは リ紙に塗工した場合の塗工層のポア構造を水銀圧入法で測定するのは非常に困難であるとも述 べている。いずれにしろこの方法は原紙層側からも水銀が進入していくために塗工層全体のポア 構造を示すものであり、塗工層全体から見ればポア構造に大きな変化は起きていないと言える。 従って EMPA での結果から認められる、ごく表層付近のラテックスの集中が液体の浸透速度に大 きな影響を及ぼすのである。

4. 結論

1.水が浸透して行く際に塗工紙の厚さ方向の超音波減衰率変化を測定した結果、塗工層と原 紙層では変化速度が異なることが分かった。これは両層で浸透速度が異なるためであり、こ のことを利用すれば塗工層の微視的構造の違いが液体の浸透に与える影響を容易に検討 することが可能となった。

2. 乾燥温度を変えることにより、バインダーマイグレーションの度合が変わることが EPMA により 確認された。バインダーマイグレーションの激しい試料では、水が透過するのにも長時間を要 することが明らかとなった。またラテックス含有量の大きい試料では水が透過するのにも長時 間を要することがわかった。

謝辞

本研究の試料の一部を提供して頂いた三井東圧化学㈱、林六㈱に感謝致します。また実験に 際してお世話になった山陽国策パルプ㈱の浜田忠平氏、三菱製紙㈱の小川進氏に感謝致しま す。

参考文献

- 1) Hagen, K. G., Tappi 69(1): 93(1986)
- 2) Engstrom, G., Strom, G., and Norrdahl, P., Tappi 70(12): 45(1987)
- 3) Pan, Y-L., Kuga, S. and Usuda, M., Tappi 71(5): 119(1988)
- 4) 潘,尾鍋,臼田; 繊維学会誌, 44(6): 271(1988)
- 5) Pan, Y-L., Kuga, S., Usuda, M. and Kadoya T., Tappi 68(9): 98(1985)
- 6) Cetnar, B. W. and Heitur, I. H., Tappi 58(9): 91(1975)
- 7) Krishnagopalan, A. and Simard, G. L., Tappi 59(12): 96(1976)
- 8) 浜田,河野; 紙パ技協誌, 39(5): 477(1985)
- Tollenaar, D., "Surface and Coatings related to Paper and Wood". Ed. Marchessault, R.H. and Skaar, C., Syracuse University Press, 195 (1967)
- 10) Garey, C. L., Leekley, J.D., Hultman, R.M. and Nagel, S.C., Tappi 56 (11): 134(1973)
- 11) Garey, C. L., Leekley, J. D. and Hultman, R. M., Tappi 58(5): 79 (1975)

Base paper	Woodfree paper		
Coating color formulation:			
Kaolin clay	100 parts		
Dispersant ^{*1}	0.2 parts		
SB-latex ^{*2}	Refer to Table 2		
Solid content	50 %		
Application method:	Manual coating by rod #10 and 16		
Drying method:	Forced air drying		
Drying temperature:	Refer to table 2		
Calendering:	Uncalendered		
^{*1} 東亜合成化学㈱製:T-50	*2 三井東圧化学㈱製:ボリラック 614		

Table 1 Preparation conditions of hand-made coated papers

Table 2 Latex contents and drying conditions

Drying temperature	Latex contents, pph			
and time	22.5	20.0	17.5	15.0
<no.10 rod=""></no.10>				
160 [°] C , 3 min.	160-22.5%	160-20%	160-17.5%	160-15%
120 [°] C , 5 min.	120-22.5%	120-20%	120-17.5%	120-15%
<no.16 rod=""></no.16>				
160 [°] C , 3 min.		160-20%-16		
120 $^{\circ}$ C , 5 min.		120-20%-16		
80 \degree C , 5 min.		80-20%-16		
20 °C,		20-20%-16		

p				
Sample name	Basis weight,	Coat weight, q/m^2	Thickness,	Smoothness,
Base paper	64.2	- -	83.3	41.0 (Felt side)
160-22.5% 120-22.5% 20-22.5%	80.2	16.0	93.9	
160-20% 120-20% 20-20%	79.4	15.2	94.3	
160-17.5% 120-17.5% 20-17.5%	80.6	16.4	95.4	
160-15% 120-15% 20-15%	81.1	17.9	95.4	
160-20%-16	86.3	22.1	96.7	84.5
120-20%-16	88.6	24.4	96.3	95.3
80-20%-16	85.7	21.5	95.8	112.8
20-20%-16	87.7	23.5	97.2	129.1

Table 3 Physical values of paper samples

Table 4 Peak intensity area of each energy disperse spectrum of characteristic X-ray in eV-counts

Energy(eV) /	Sample			
Element-Line	160-20%-16	120-20%-16	80-20%-16	20-20%-16
1482 / Al-Kα	21734	23002	23792	27148
1752 / Si-Kα	23783	25399	26865	28650
4526 / Ti-Kα	1232	1424	1388	1506
8919 / Os-Lα	3062	3056	2204	1759

Table 5 Peak position of pore size distribution corresponding to each layer in ? m

Kinds of layer	Sample			
	160-20%-16	120-20%-16	80-20%-16	20-20%-16
Coating	0.0472	0.0395	0.0395	0.0395
Base paper	1.95	2.24	1.97	2.21







Fig.2 Representative ultrasonic attenuation curve of coated paper compared to that of base paper (dotted line)



Fig.3 Effect of latex concentration on ultrasonic attenuation



Fig.4 Effect of latex concentration on ultrasonic attenuation



Fig.5 Influence of drying temperature on intensity of energy dispersive spectrum of characteristic X-ray emitted from coated paper surface.



Fig.6 Influence of drying temperature on pore distribution, dV/dR (V; pore volume R; pore radius) vs. R measured by mercury intrusion method