(1999年1月5日受付・1999年2月25日受理)

ロジンサイズ剤の紙表面におけるキャラクタリゼーション —ロジンサイズ剤の表面被覆率と吸液特性との関係—

大蔵省印刷局研究所 尾崎 靖
東京農工大学農学部 佐渡 篤

Surface Characterization of Rosin Sizing Agents on Paper —Relationship between Surface Coverage Ratio of Rosin Sizing Agents on Pulp Fiber and the Liquid Absorption Characteristics—

Yasushi Ozaki^{*1} and Atsushi Sawatari^{*2}

^{*1}Research Institute, Printing Bureau, Ministry of Finance, 6-4-20, Sakawa, Odawara-City, Kanagawa, 256-0816 Japan

^{*2}Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8, Saiwaicho, Fuchu-City, Tokyo, 183-8509 Japan

Abstract : The relationship between the surface coverage ratio of rosin sizing agents on pulp fiber and the liquid absorption characteristics was examined. The surface coverage ratio of rosin on paper sheets was estimated by the degree of surface carbon atom concentration, which was obtained from the ESCA angle-dependent technique. The Stöckigt sizing degree, the rate of change in contact angle with the elapse of time and the magnitude of slope of the line in dynamic contact angle were adopted as the liquid absorption characteristics.

In the case of the emulsion type rosin, the liquid absorption characteristics changed notably by heat treatment in comparison to those in the soap type rosin.

The Stöckigt sizing degree increased with the surface coverage ratio, and the rate of change in contact angle with elapse of time and the magnitude of slope to the line in dynamic contact angle decreased with the increase in the surface coverage ratio. Furthermore, the rate of change in contact angle and the magnitude of slope to the line in dynamic contact angle decreased remarkably by heat treatment.

(Received 5 January, 1999 ; Accepted 25 February, 1999)

1. 緒 言

サイズ剤の添加による紙の表面変化は、用紙の印刷適性を評価する上で極めて重要である。内面添加剤であるロジンサイズ剤は抄紙前の紙料中に混合され、定着剤(硫酸アルミニウム)によりパルプ繊維に定着する。ロジンサイズ剤の添加量が1%以下のわずかな量であっても、製紙後の紙表面に大きいサイズ効果を付与する。このこと

は、一つにはサイズ剤がパルプ繊維表面に多く定着していることによる。パルプ繊維の表面の一部をサイズ剤が被覆することは、EPMA, ESCAおよびTOF-SIMSを用いてロジンサイズ剤の紙表面における分布を観察した研究により明らかにされている[1]。さらにESCA角度変化法を用いて、ロジンサイズ剤を添加したパルプからの紙について表層の炭素原子比率から、ロジンサイズ剤の最表面における被覆率が算出できた[2]。

ここでは、得られたロジンサイズ剤の最表面の被覆率とシートの吸液特性との関係について検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試料

ロジンサイズ剤としてソーブ型ロジン溶液(ハリマ化成(株)製L-750, 濃度30%)と, エマルション型ロジン溶液(ハリマ化成(株)製NES-405, 濃度50%)を使用した。広葉樹漂白クラフトパルプ(L・BKP)を濾水度250ml C.s.f.に叩解した。各ロジンサイズ剤を0, 0.3, 0.5, 1.0および2.0%の添加量でパルプスラリーへ加え, 硫酸アルミニウムを1.2%添加して定着後, 坪量60g/m²の手すきシートを調製した。そして, ウエットプレスした手すきシートを, 20℃相対湿度65%において1日以上乾燥させて調湿した。また, 得られた手すきシート試料を170℃において20秒間接触加熱処理した試料も用いた。

2.2 表面被覆率の算出[2]

ESCAにより光電子の取り込み角度を20°, 22.5°, 25°, 30°, 45°および90°として各ロジン添加済手すきシートについての測定を行った。ナロースキャンモード(パスイネルギー58.7eVステップ幅0.5eV)により求めたC_{1s}およびO_{1s}のピーク面積にそれぞれの感度係数17.1および41.1を乗じて表層の炭素原子比率Nc(atom%)を求めた。ここでNc+N_o=100であり, N_oは酸素原子比率である。次に, 各々の試料について得られたデータから取り込み角度を0°に外挿し, 各試料の最表面のNcを求めた。そして, ロジンの表面被覆率を ϕ_c (%)とすると, ϕ_c はStrömらの式(1)により求めることができる[3]。

$$\phi_c = [(N_{cp} - N_{co}) / (N_{c100} - N_{co})] \times 100 \quad (1)$$

ここで, N_{cp}(%)は各試料の最表面のNc, N_{co}(%)はロジンを添加していないL・BKPシートの最表面のNc, N_{c100}(%)は各々ソーブ型およびエマルション型サイズ剤を105℃において5時間乾燥されて得られた固体の表層部分をかき取った表面のESCAの強度から求めたNcである。加熱前後では各々, N_{co}=58.2, N_{co}=58.6の値が得られ, またソーブ型ロジンサイズ剤についてはN_{c100}=85.7, エマルション型ロジンサイズ剤についてはN_{c100}=84.8の値が得られた。

2.3 手すきシート中の平均濃度の算出[4]

気相中で手すきシート中のロジンサイズ剤をOsO₄によりラベル化処理を施した。次にEPMAにおいてOsM α 線により表面の200 μ m $\times$ 150 μ mの面積におけるマッピング分析を行った。マッピングの平均濃度は, OsM α の表面マッピング領域全体におけるオスミウムの定量値である。この値は, 全面に金属オスミウムが存在するときの濃度

を100wt%としている。オスミウムの平均濃度はX線強度と濃度(wt%)との直線関係から算出した。ここでは, EPMAを用いて上記のように求めたこの濃度を以下EPMA平均濃度と呼ぶこととする。なお, EPMA平均濃度はオスミウムの付加量が増えれば電子線の浸透深さが浅くなるため, より浅い深さ領域を検出していることになる。

2.4 ステキヒトサイズ度の測定

JIS P8122に準じて各試料のステキヒトサイズ度を測定した。

2.5 接触角の変化速度の測定

接触角の測定は液体に蒸留水を使用する液滴法により, 接触角計(協和界面科学(株)製CA-X型)を用いて5秒後および60秒後の接触角を測定し, 各々5回の測定を行った。結果は, 次式(2)により算出される接触角の平均変化速度(度/秒)として表した。

$$R = (C_5 - C_{60}) / 55 \quad (2)$$

R: 接触角の平均変化速度(度/秒)

C₅: 5秒後の平均接触角

C₆₀: 60秒後の平均接触角

2.6 動的接触角の測定

動的接触角の測定は, 接触角計(協和界面科学(株)製CA-X型)と動的接触角解析システム(協和界面科学(株)製ZERO-I型)により液滴滴下2秒後から30秒まで4秒間隔における接触角を求めた。

3. 結果と考察

3.1 表面被覆率とステキヒトサイズ度との関係

図1に, シート表面におけるロジンの表面被覆率とステキヒトサイズ度との関係を示す。ソーブ型ロジンの場合には, ロジンの被覆率の増加に伴ってステキヒトサイズ度は高くなり, 加熱処理によってサイズ度のわずかな向上が認められる。エマルション型ロジンの場合にもロジンの被覆率の増加に伴ってステキヒトサイズ度は大きくなるが, 加熱処理前においては被覆率の増加に対してステキヒトサイズ度の増加は小さく, 加熱してはじめてサイズ度の著しい向上が認められた。

3.2 EPMA平均濃度とステキヒトサイズ度との関係

表1および表2にソーブ型ロジンおよびエマルション型ロジンのL・BKP手すきシートのEPMA平均濃度を示す。EPMAにより得られた平均濃度は, 表面から約7 μ mの深さ領域における値であるので[1], シート内部とくに繊維壁のロジン量に対応していると考えることとする。ロジンの表面被覆率は表面における水浸透抑制効果の要因の一つであり, EPMA平均濃度はシート内部における水浸透抑制効果の要因の一つであると考えられる。

そこで, 図2にEPMA平均濃度とステキヒトサイズ度

Fig. 1 Relationship between Stöckigt sizing degree and the rosin apparent coverage (%) of L·BKP handsheet
(A) Soap type rosin, (B) Emulsion type rosin, before heat treatment (■), after heat treatment (●)

Table 1 The average concentration* (%) of OsM α images on the L·BKP handsheet added with soap type rosin

rosin added (%)	0.0	0.3	0.5	1.0	2.0
before heat treatment	0.24	0.34	0.44	0.64	0.85
after heat treatment	0.24	0.69	0.60	0.93	1.14

*The average concentration (%) was calculated from each OsM α image of surface of the handsheet.

Table 2 The average concentration* (%) of OsM α images on the L·BKP handsheet added with emulsion type rosin

rosin added (%)	0.0	0.3	0.5	1.0	2.0
before heat treatment	0.24	0.51	0.34	0.44	0.96
after heat treatment	0.24	0.55	0.54	0.85	1.50

*The average concentration (%) was calculated from each OsM α image of surface of the handsheet.

との関係を示す。ソーブ型ロジンの場合、EPMA平均濃度の増加によりサイズ度の増加がみられ、加熱処理によって平均濃度は増加する。しかし、ステキヒトサイズ度はあまり増加しなかった。一方エマルジョン型ロジンの場合、加熱処理を行うことによって、平均濃度とステキヒトサイズ度のどちらも著しく増加した。

3.3 表面被覆率×EPMA平均濃度とステキヒトサイズ度との関係

表面被覆率とEPMA平均濃度の相乗効果を求めるために、図3に被覆率とEPMA平均濃度を掛け合わせた値とステキヒトサイズ度との関係を示した。その結果ソーブ

型ロジンの場合、被覆率とEPMA平均濃度を掛け合わせた値が増加するに従って、ステキヒトサイズ度も増加したが、加熱前後においてはほぼ近い結果を示した。一方エマルジョン型ロジンの場合、加熱前と比較して加熱後において被覆率とEPMA平均濃度を掛け合わせた値は著しく増加し、ステキヒトサイズ度も増加した。図1～図3の結果は、ロジンの表面被覆率だけでなく、パルプ繊維壁中のロジンの濃度もステキヒトサイズ度にとって大きな因子であり、両因子を考察する必要があることを示唆している。

3.4 表面被覆率と接触角の変化速度の関係

図4に、シート表面におけるロジンの表面被覆率と接触角の平均変化速度(R)との関係を示す。この図から、接触角の平均変化速度は被覆率の増加によって減少するが、加熱前後において大きな変化を示した。また、この結果は、ステキヒトサイズ度の結果とは異なり、ソーブ型ロジンの場合ですら熱処理によって接触角の減少速度が小さくなり、熱処理の影響が著しいことを示している。

3.5 EPMA平均濃度と接触角の変化速度の関係

図5にEPMA平均濃度と接触角の平均変化速度(R)との関係を示す。ソーブ型およびエマルジョン型ともに加熱処理を施すことによって接触角の変化速度は小さくなった。ソーブ型とエマルジョン型を比較するとエマルジョン型の方が加熱による変化が大きいことも分かった。

3.6 表面被覆率×EPMA平均濃度と接触角の変化速度の関係

図6に被覆率とEPMA平均濃度を掛け合わせた値と平均変化速度(R)との関係を示す。被覆率とEPMA平均濃度を掛け合わせた結果は図5の結果とほぼ同じ挙動を示した。

Fig. 2 Relationship between Stöckigt sizing degree and the rosin average concentration of L·BKP handsheet by EPMA

(A) Soap type rosin, (B) Emulsion type rosin, before heat treatment (■), after heat treatment (●)

Fig. 3 Relationship between Stöckigt sizing degree and the rosin apparent coverage × EPMA average concentration

(A) Soap type rosin, (B) Emulsion type rosin, before heat treatment (■), after heat treatment (●)

Fig. 4 Relationship between the rate of change in contact angle (R) and the rosin apparent coverage (%) of L·BKP handsheet

(A) Soap type rosin, (B) Emulsion type rosin, before heat treatment (■), after heat treatment (●)

Fig. 5 Relationship between the rate of change in contact angle and the rosin average concentration of L·BKP handsheet by EPMA

(A) Soap type rosin, (B) Emulsion type rosin, before heat treatment (■), after heat treatment (●)

Fig. 6 Relationship between the rate of change in contact angle and the rosin apparent coverage × EPMA average concentration

(A) Soap type rosin, (B) Emulsion type rosin, before heat treatment (■), after heat treatment (●)

3.7 表面被覆率と動的接触角の時間変化の関係

図7および図8にソーブ型およびエマルジョン型ロジンサイズ剤を添加したL·BKP手すきシート表面の動的接触角を示す。この結果から、各々の動的接触角データから得られた回帰直線の傾きを求めた。この傾きは、接触角の時間変化を示す。そこで、動的接触角の傾きの絶対値とシート表面におけるロジンの表面被覆率との関係を図9に示す。ソーブ型ロジンサイズ剤の場合、被覆率の増加により、動的接触角の傾きの絶対値は小さくなり、加熱後はさらに小さくなった。エマルジョン型ロジンサイズ剤の場合には、ソーブ型ロジンサイズ剤と比較して加熱前においては動的接触角の傾きの絶対値は非常に大きかった。熱処理を行うことによりその値は小さくなったが、ソーブ型ロジンの場合よりも高い結果となった。

また、EPMA平均濃度および表面被覆率×EPMA平均濃度と動的接触角の傾きの関係は、図5および6とほぼ類似の結果を示した。

これらの結果をまとめると、1) ロジンによるパルプ繊維表面の被覆率が大きくなるとステキヒトサイズ度は大きくなる。2) 水の浸透の速さとなれの指標である接触角の減少速さは被覆率が大きくなると小さくなり、熱処理によっても著しく小さくなる。

これらのことは、著者らの研究により得られた結果[4]、すなわち、ソーブ型ロジンサイズ剤の場合、加熱前でもかなり水の浸透抑制効果を示したが、加熱することによってさらに抑制されること、そして、エマルジョン型ロジンサイズ剤の場合、加熱により水の浸透抑制効果が著しく向上したと良く符合している。

Fig. 7 Dynamic contact angle on L·BKP handsheet added with soap type rosin
(A) before heat treatment, (B) after heat treatment
Sample : L·BKP handsheet, which was added with soap type rosin 0.3% (■), 0.5% (●), 1.0% (▲) and 2.0% (◆)

Fig. 8 Dynamic contact angle on L·BKP handsheet added with emulsion type rosin
(A) before heat treatment, (B) after heat treatment
Sample : L·BKP handsheet, which was added with emulsion type rosin 0.3% (■), 0.5% (●), 1.0% (▲) and 2.0% (◆)

Fig. 9 Relationship between slope of the line in dynamic contact angle (Fig.7 and 8) and the rosin apparent coverage of L·BKP handsheet by the ESCA angle dependent technique
(A) Soap type rosin, (B) Emulsion type rosin, before heat treatment (■), after heat treatment (●)

また図3と図6の結果は、水の浸透抑制効果はロジンの表面被覆率だけでなく、繊維壁内部のロジン濃度も考慮すべき因子であることを示唆していると考えられた。

文 献

1. Y. Ozaki and A. Sawatari, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **12**(4), 260 (1997).
2. Y. Ozaki and A. Sawatari, *Sen'i Gakkaishi*, **55**(2), 57 (1999).
3. G. Ström and G. Carlsson, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**(6), 745 (1992).
4. Y. Ozaki and A. Sawatari, *Sen'i Gakkaishi*, **54**(9), 467 (1998).