コーテッド紙に関する研究*

第1報 X線的研究—塗装されたクレーの分析

山岡 昭 美・今 村 力 造**

Studies on Coated Papers

1. Identification of Clays Coated on Papers by X-ray Techniques

Akiyoshi Yamaoka and Rikizo Imamura

(Dept. of Applied Chem., Himeji Technical College, Idei, Himeji, Hyogo, Japan)

This paper deals with the identification of the clays (kaolin, sericite, rōseki-clay, hydrated halloysite and others) coated on papers by using the X-ray diffractometer with Geiger counter. In the preliminary experiments, the X-ray diffraction intensity curves of clays, clay-contained films and handcoated papers (non-supercalendered and supercalendered) were examined and it was found as follows:

- (1) the intensities of X-ray diffraction patterns vary with the orientation of clays and
- (2) the X-ray diffraction patterns of the pigments filled in original papers conform to those of coated clays. If care is given to these points, this method may be concluded to be very valuable to identify the clays coated on commercial papers, even in Japan where various kinds of clays are used.

緒 言

本研究はコーテッド紙に塗装されたクレーの分析に関するものである。すなわち、品質の良いカオリンの産出量が少ないという特殊事情にある我が国では、カオリンのほかにはロー石クレー、セリサイト、加水ハロイサイトなどが使用されている。このように種類が多いため、使用されているクレーの分析に何かと問題も多い。しかし最近計数管を用いた自記録X線ディフラクトメーターの出現により、この種の分析も容易に行ない得るようになったが、その例は C. L. Garey および J. W. Swanson の米国産カオリンおよびそれを塗装したコーテッド紙のクレーの分析にみられる¹⁾。本研究は同様の手法を我が国で使用されている数種のクレーおよびそれらを塗装したコーテッド紙のクレーの分析に適用したもので、若干の基礎的研究をつけ加え報告する。

試料および実験方法

(1) 試料の作製

基礎的知見を得るため、クレー、接着剤でシート状としたクレー、ドクターブレードコーターによる手塗り紙のクレーおよび市販コーテッド紙のそれを比較検討したが、これらの供試試料を一括して下記する。

クレー：—

カオリン、加水ハロイサイト、セリサイト、ロー石クレー

クレー含有フィルム：—

カゼインを接着剤として上記クレーをシート状とする

手塗り紙：—

カゼインを接着剤として上記クレーをドクターブレードコーターで市販原紙の上に塗装する

市販コーテッド紙：—

国産 0社製品4種、P社製品3種、Q社製品1種

外国産 米国製品3種、ドイツ製品3種

ただし、上記試料のうちクレー含有フィルムおよび手塗り紙は次のようにして作製した。

a) クレー含有フィルム

4種類のクレーを用い、カゼインを接着剤として作った薄いフィルムである。すなわちガラス板上に酢酸セルロースの薄膜を作り、その上に第1表に示すごとくして²⁾調整した塗料をドクターブレードコーター(東洋精機製作所製 0.004)によって塗装しかつ乾燥した。酢酸セルロースの薄膜の上に塗装したのはフィルムの剝離を容易にするためである。

b) 手塗り紙

第1表に示すごとくして調製した塗料をドクターブ

* 原稿受付 38. 2. 20

** 姫路工業大学・応用化学教室

Table 1 Preparation of coating mixture

Clay	100 g	Homo mixer	Coating mixture	
TSPP (Dispersing agent)	0.3 g			
H ₂ O	100 g			
Casein	20 g		Solid in %	40
2.5% NH ₄ OH aq. soln.	80 g		Adhesive in %	20
			(Based on clay solids)	

レドコーター (東洋精機製作所製 0.004) によって原紙上に塗装しかつ乾燥した。ただし、スーパーカレンダー仕上げしないものを未仕上げ紙、スーパーカレンダー仕上げ (工場依頼) したものをスーパーカレンダー仕上げ紙と以下略称する。

(2) 測定法

ガイガー計数管を用いた自記録X線ディフラクトメーター (理学電機株式会社製) を使用した。測定条件は銅対陰極、ニッケルフィルターによる Cu K α 線を使用し、管球電圧 30 kV, 管球電流 15 mA, カウントフルスケール 1600 c. p. s, 目盛係数 32, 倍数值 1, 時定数 4 秒, 走査速度 1°/分であり, 5°(2 θ) から 40°(2 θ) まで走査させた。ただし, 実験に際し, クレーはメノウ乳鉢で十分すりつぶした後所定の通りプラスチック製試料ホルダーにつめ, コーテッド紙試料は所定の通りプラスチック製試料ホルダーにはりつけX線回折に付した。

実験結果および考察

1. クレーのX線回折

実験に使用した4種類のクレーのX線干渉強度曲線を第1図に示した。各種クレーについて得られた干渉

第1図 X-ray diffraction intensity curve of clay

を, 既報の研究³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾のそれと対比して検討したが,

測定範囲内で, 既報された干渉のほとんど全部が現われており, また回折角 (2 θ) もよく一致することが認められた。この事実は干渉の対比によりクレー, 塗装されたクレーあるいは充填されたクレーなど種々の状態のクレーを分析し得る基礎となることは言うまでもない。ただし, 名称は同じクレーでも産地によって結晶形, 結晶度, 粒子の大きさなどに違いがあることが知られているので, その相違の程度を確める目的で, まず出所の異なる数種のカオリンのX線干渉強度曲線を検討した結果を第2図に示した。B, Fは国産カオリン,

第2図 X-ray diffraction intensity curve of kaolin

リン, その他は外国産カオリンである。この結果より, 若干の相違はあるにしても, クレーの分析に支障を来たす程度のものでないことが知られる。さらに回折角 8.8°(2 θ) に干渉の現われているものと現われていないものがあるが, 干渉の現われているものは異種クレー, 恐らくはセリサイトの混入によるものと推定される。なお石英の干渉が現われているものもあるが, これはカオリンに限らず他のクレーの場合にもよく見受けられる。ただし, 分析に際し支障を来たすことはほとんどない。なお石英の干渉は (100), (101), (110), (102) などが主として出現することを注意しておこう。それぞれの回折角 (2 θ) は 20.9°, 26.7°, 36.6°, 39.5°である。

塗装されたクレーは配向している可能性があるが、この点を確認する目的で以下の実験を行なった。すなわち試料ホルダーに充填したクレー面を水でぬらし、一定方向になぜてクレーの配向を起させ、そのX線干渉強度曲線の変化を検討した。カオリンについての結果を第3図に示す。すなわち配向が起れば(00L)の干

第3図 X-ray diffraction intensity curve showed orientation of kaolin

第4図 X-ray diffraction intensity curve showed orientation of hydrated halloysite

第5図 X-ray diffraction intensity curve showed orientation of sericite

第6図 X-ray diffraction intensity curve showed orientation of rōseki clay

渉は相対強度を著しく増大し、一方そのほかの干渉は相対強度を減少する⁷⁾。同様の研究を加水ハロイサイト、セリサイト、ロー石クレーについても行なったが、その結果をそれぞれ第4図、第5図、第6図に示す。この結果から、加水ハロイサイトでは配向の傾向が少なく、セリサイト、ロー石クレーはいずれもカオリンと同程度顕著に配向することが判る。かかるクレーの配向は重要であり、配向に関する研究結果の詳細は後報⁸⁾する。

2. 手塗り紙のX線回折

第7図は使用した原紙のX線干渉強度曲線である。

第7図 X-ray diffraction intensity curve of base paper

このX線干渉強度曲線にはセルロースの(101), (10 $\bar{1}$), (002)の干渉が現われるが、これらの干渉が重畳するかあるいは極く近い位置をとる場合、クレーの干渉の識別を妨げることが予想される。しかし後のデータにみられるようにそのような場合が比較的少ないのは、偶然とはいえクレーの分析に好都合である。なお原紙にロー石クレーの干渉が認められるが、これは原紙製

造に際し填料として充填されたか、あるいは回収した廃紙を混入して抄造することにより混入したものである。

第8図はカオリンとそれを塗装した手塗り紙につい

第8図 X-ray diffraction intensity curve of hand-coated paper coated kaolin

ての結果であり、(a) はカオリンのみ、(b) は未仕上げ紙、(c) はスーパーカレンダー仕上げ紙のX線干渉強度曲線である。手塗り紙にみられる干渉はいずれもカオリンのそれに相当し、また (001) の干渉の相対強度は、(a), (b), (c) の順に増大していることが認められるが、後の事実はカオリンの配向が塗装の工程で相当惹起され、さらにスーパーカレンダー仕上げの工程で強くなることを推定させる。詳しくは後報⁸⁾を参照されたい。第9図は加水ハロサイトとそれを塗装した手

第9図 X-ray diffraction intensity curve of hand-coated paper coated hydrated halloysite

塗り紙についての結果であり、手塗り紙にみられる干渉が加水ハロサイトのそれであることは言うまでもない。なお、ここで (001) の干渉が、カオリンを塗装した場合のようにその相対強度を増大していないこと

に気付かれるが、このことは塗装およびスーパーカレンダー仕上げのいずれの工程でも、クレーの配向があまり起らないことを示す。ただし、配向し相対強度を増大している干渉があるが、これは原紙に充填されているロー石クレーの干渉に相当することに注意されたい。詳しくは後述する。

セリサイト、ロー石クレーおよびそれらを塗装した手塗り紙のX線干渉強度曲線を第10図、第11図に示

第10図 X-ray diffraction intensity curve of hand-coated paper coated sericite

第11図 X-ray diffraction intensity curve of hand-coated paper coated rōseki clay

したが、いずれもカオリンを塗装した手塗り紙の場合と同様の傾向をもつことが認められる。

3. 市販コーテッド紙のX線回析

以上の実験結果より、コーテッド紙に塗装されたクレーの分析を行なうに際し、基準となる干渉を配向傾向をも考慮に入れ、第2表のように決定した。○印は分析に際し特に役立つ干渉であることを示す。

次いで市販コーテッド紙のX線干渉強度曲線を求め、第2表に示した基準となる干渉と対比してそれに塗装されたクレーの分析を行なった。すなわち前述のごと

Table 2 Characteristic diffraction patterns of various kinds of clays

Kaolin					Hydrated halloysite				
Diffraction angle, $(2\theta)^\circ$	Spacing, (d) Å	Miller index, (hkl)	Relative diffraction intensity	Characteristic diffraction line	Diffraction angle, $(2\theta)^\circ$	Spacing, (d) Å	Miller index, (hkl)	Relative diffraction intensity	Characteristic diffraction line
12.3	7.20	(001)	V S	○	8.6	10.28	(001)	V S	○
19.8	4.48	(020)	S		11.5	7.69		W	
20.2	4.40	(110)	S		19.9	4.46	(02) (11)	S	
21.2	4.19	(111)	S		21.8	4.08	F	W	
22.4	3.97	?	W		24.7	3.60		W	○
23.7	3.75	(021)	W		26.5	3.36	(003)	W	○
24.8	3.59	(002)	V S	○	34.8	2.58	(13) (20)	W	
34.9	2.57	(201) (130) (130)	W		35.8	2.51		W	
35.3	2.54	(131) (112)	W		38.3	2.35		W	
35.8	2.51	(200) (112) (131)	W						
37.6	2.39	(003)	W						
38.3	2.35	(202) (131) (113)	S	○					
39.2	2.30	(113) (131), Q	W						
Sericite					Röseki clay				
Diffraction angle, $(2\theta)^\circ$	Spacing, (d) Å	Miller index, (hkl)	Relative diffraction intensity	Characteristic diffraction line	Diffraction angle, $(2\theta)^\circ$	Spacing, (d) Å	Miller index, (hkl)	Relative diffraction intensity	Characteristic diffraction line
8.7	10.16	(002)	W	○	9.5	9.31	(002)	S	○
12.2	7.25		S		12.2	7.25		VW	○
17.6	5.04	(004)	W	○	19.1	4.65	(004)	S	○
19.7	4.51	(110) (020)	W		19.9	4.46	(020) (111) (110) (021)	W	
20.8	4.27	Q (100)	S		20.8	4.27	Q (100)	S	
24.8	3.59		S		21.2	4.19	(112) (111)	VW	
26.5	3.36	(006), Q (101)	V S		22.2	4.00		VW	
29.0	3.08		VW	○	24.0	3.71		VW	
29.8	3.00	(115) (025)	VW		24.8	3.59		VW	
34.9	2.57	(131) (201)	W		25.6	3.48		VW	
35.8	2.51		VW		26.6	3.35		V S	
36.5	2.46	(008), Q (110)	W		29.0	3.08	Q (101)	S	○
37.6	2.39		W		35.1	2.56	(006)	W	
38.4	2.34		W		35.3	2.54	(200) (132)	W	
39.4	2.29	Q (102)	W		36.5	2.46	(202) (132) Q (110)	W	
					37.1	2.42		W	
					39.5	2.28	(008), Q (102)	W	

く国産のO社製品4種, P社製品3種, Q社製品1種および米国製品3種, ドイツ製品3種について分析を行なったが, そのうち国産市販コーテッド紙についての代表例を第12図, 第13図に示した。実線はいずれ

第12図 X-ray diffraction intensity curve of commercial coated paper and its base paper

第13図 X-ray diffraction intensity curve of commercial coated paper and its base paper

も市販コーテッド紙のX線干渉強度曲線であり, 第12図においては, 第2表に示したカオリンの基準干渉を主にし, さらにロー石クレーのそれが若干認められる。第13図においては, 第2表に示したセリサイトの基準干渉を主にし, さらにロー石クレーのそれが若干認められる。ただし, 若干認められるロー石クレーの干渉がコート層を剝離した試料に充填されているロー石クレーに起因するものであることは, コート層を剝離した試料のX線干渉強度曲線を吟味することにより判明した。点線で示すのがそれである。以上より知られることは, 前者にはカオリン, 後者にはセリサイトが塗装されているということであり, またコート層を剝

離した試料に少量のロー石クレーが充填されているということである。

外国産市販コーテッド紙についての代表例を第14図, 第15図に示した。米国製市販コーテッド紙のX線干渉強度曲線, すなわち第14図には第2表に示したカオリンの基準干渉が認められるが, コート層を剝離し

第14図 X-ray diffraction intensity curve of commercial coated paper and its base paper

第15図 X-ray diffraction intensity curve of commercial coated paper and its base paper

た試料のそれにはセルロースの干渉が認められるのみで, クレー充填の形跡は認められない。第15図に示されるドイツ製市販コーテッド紙のX線干渉強度曲線においては, 第2表に示したカオリンの基準干渉, さらに少量の雲母型粘土鉱物, 無機顔料の干渉が認められる。なおコート層を剝離した試料にはカオリン, 少量の雲母型粘土鉱物の干渉が認められた。

以上の実験より, X線回析法により簡便かつ確実にコーテッド紙に塗装されたクレーの分析を行ない得ることは明らかである。なお得られた結果について検討を要するのは, 米国製市販コーテッド紙のコート層を剝離した試料には何らのクレーも含まれていないが, 国産市販コーテッド紙のコート層を剝離した試料には一般に少量のロー石クレーが充填されている点である。

塗装されたクレーと同一種である場合は、そのクレーがコート層の剥離に際し（十分な注意にかかわらず）コート層を剥離した試料に残ることも考えられるが、全く異種のクレーの場合もある。したがってコート層を剥離した試料に填料として充填されていたか、あるいは廃紙を混抄してコート層を剥離した試料を製造したことに起因すると考えるほうが妥当のように思える。なお我が国では緒言に述べたごとくカオリンのほかにはセリサイト、ロー石クレーなどが主として使用されており、米国ではカオリンを、ドイツではカオリンを主とし少量の雲母型粘土鉱物を含んだものを使用していることが確認された。ただし、最後者については塗装されたクレー中に少量の無機顔料（ $2\theta=25.8^\circ$ は硫酸バリウム、 $2\theta=31.5^\circ$ はサチン白^{1) 9)}）が混入されていることに注意を要しよう。コート層を剥離した試料のX線干渉強度曲線にはこれらの無機顔料の干渉のないのは第15図にみられる通りである。

結 言

ガイガー計数管を用いた自記録X線ディフラクトメーターを用いてコーテッド紙に塗装されたクレーを分析するにさきだち、基礎的研究を行なった。その結果、カオリン、セリサイト、ロー石クレーなどは紙面上で顕著に配向し、このため塗装されたクレーの分析を行なうに際し、基準となる干渉の決定には、この点に留意すること、また塗装されたクレーの干渉がコート層を剥離した試料に充填されたクレーあるいは顔料の干渉と重畳するため、これらを区別する方法を講ず

る必要のあることなどが知られた。

以上のごとく若干の注意を必要とするが、本方法による塗装されたクレーの分析法は非破壊的であり、しかも簡便かつ確実、わが国のように使用するクレーの種類が多岐にわたる場合でもなお十分利用価値のあることは疑いない。なおこの方法で数種の国産市販コーテッド紙および外国産市販コーテッド紙の塗装クレーの分析を行ない、そのうちの代表例の若干を示した。

（昭和37年4月、日本化学会第15年会で講演）

本研究は文部省科学研究費によって行なわれたものである。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) C. L. Garey, J. W. Swanson: TAPPI, 43, 813 (1960)
- 2) 牧野 洋: 高分子, 7, 362 (昭和33年)
- 3) 須藤俊男: 鉱維, 3, 286 (1957)
- 4) E. Maegdefrau, U. Hofmann: Z. Krist., 98, 31 (1937)
- 5) 粘土研究会編: 粘土科学の進歩 (1), (1960)
- 6) 久保輝一郎, 加藤誠軌編: X線回折による化学分析 (昭30年)
- 7) B. D. Cullity: Elements of X-ray diffraction, (1959)
- 8) 今村力造, 山岡昭美: 紙パ技協誌 (投稿予定)
- 9) Alphabetical and Numerical Indexes of X-ray Diffraction Patterns, Special Tech. Pub. No. 48-E. Phila., ASTM (1955)

報 文 募 集

紙パルプ技術協会

我が業界は昨年10月愈々自由化に踏切ったが、来るべき試練には何と言っても『紙』を中心とした新しいマーケットの開発こそ、この難関を突破する道の一つでしょう。

この時に当り当協会は以前に増して会員諸賢の研究発表の場を益々広め、貴重な御発表を期待すると同時に、特に関係諸会社、研究試験所、学校その他の御支援を得たく、御送稿を鶴首致します。

なお、貴殿の「報文」はその「英文抄録」を通して権威ある外国の機関誌に貴重な「文献」として発表されております。