研 究 報 文

EPMA による塗工紙のラテックス分布状態の判定及び観察

(1) 塗工層表面のラテックス分布状態判定方法の検討

山陽同策パルプ株式会社 総合研究所 東京研究部 浜田 忠平, 河野 昌宏

Evaluation and Observation of Latex Distribution in Coated Paper by means of EPMA

(1) Study for evaluating latex distribution at coated layer surfaces

Tadahira Hamada and Masahiro Kohno

Tokyo Research Laboratory of Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.

The study was undertaken to evaluate the degree of latex (SBR) distribution at the coated layer surfaces by means of EPMA (Electron Probe X-Ray Microanalyser).

It was found that the latex of coated layer was able to be tagged with osmium by exposing the specimen to osmium tetroxide vapor for over 6 hours and the X-ray intensities of osmium were proportional to latex contents of coated layers. EPMA technique analyzes as thin layer as a few microns from the surface, so, the degree of latex migration to the surface can be evaluated semiquantitatively by this technique.

The similar results were obtained by exposing the specimen to bromine for 10~15 minutes instead of osmium tetroxide.

The results obtained using energy dispersive spectrometer (EDS) were compared with those obtained from wave length dispersive spectrometer (WDS).

WDS proved more effective in this kind of analysis owing to its higher peak to background ratio and better spectral dispersion.

Keywords: Latex, EPMA, Osmiumtetroxide, Migration, EDS, WDS.

1. 緒 言

塗工紙の表面はカオリンや炭酸カルシウムなどの微細な顔料がラテックス、デンプンなどのバインダーで相互に接着され、微細な多孔構造を形成している。

原紙に塗工液が塗工されて乾燥される際に、バイン

ダーが蒸発する水分とともに塗工層表面に移動したり、また原紙内部に吸収される水とともに塗工層と原紙との境界付近に移動して塗工層のバインダー分布状態が不均一となることがある。この現象はバインダーマイグレーションと呼ばれ、塗工紙の紙質や印刷適性と密接な関係があるため、その度合いを測定することは重

要で種々の方法が検討されてきた^{1)~11)}。

Heiser³⁾らは表面研摩機によって塗工層を数層に分割し、各フラクションの化学分析を行って塗工層のバインダーマイグレーションの度合いを測定することを試みた。この方法によって各種塗工条件とバインダーマイグレーションとの関係を検討した結果、塗工層表面へのバインダーマイグレーションは塗工液の濃度が薄いほど、また乾燥温度が高いほど著しいことを確認した。

Krishnagopalan¹¹⁾らはオスミウム酸を付加させたラテックスを使用して塗工液を調製し、これを塗工した塗工紙について EPMA すなわち X 線マイクロアナライザでその分布状態を測定し、Heiser らの結果を実証している。

筆者⁶⁾は直接カーボンレプリカ法を改良した透過電子顕微鏡法によって塗工層表面に存在するラテックスの分布状態が直接観察できることを見出し、この方法によって高速オフセット印刷の際の吸水性不良の原因が塗工層表面へのラテックスの過度のマイグレーションに起因することを認めた。

しかし、電子顕微鏡観察による方法では比較的高倍率に限定されるため、印刷の際に発生するトラッピングムラのようなマクロな現象と対応させるためには困難な場合も少なくない。このような問題に対処するためにはより低倍率で行える方法を確立する必要がある。

EPMA (Electron probe X-ray microanalyzer) は試料表面から深さ数 μ の領域の分析ができる。そこで本報では、試料をオスミウム酸気相中で処理し、塗工層のラテックスにオスミウム酸を付加させた後、EPMA で Os の X 線強度を測定し、その分布状態を調べる方法について検討を試みた。また、オスミウム酸のかわりに臭素を使用する方法についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

市販塗工紙及びテストブレードコーターで塗工したテスト塗工紙を供試した。テスト塗工紙はカオリンにラテックスとデンブンの配合比率の異なるバインダーを添加した塗工液を塗工し調製した。バインダー添加量は顔料 100 部に対し 15 部とした。

2.2 オスミウム酸、臭素の付加

塗工層にオスミウム酸を付加させる場合、図 1 に示したように直径 10 cm、高さ 13 cm の吸引鐘をゴム栓とピンチコックで密閉し、この中に直径 6 cm のシャーレーを置き、4% OsO_4 溶液 10 ml を入れて置

Fig. 1 Device for tagging latex of specimen with osmium tetroxide or bromine.

く。スライドガラス上に試料を固定し、これをシャーレー上に置く。この状態で最適処理時間など試料の各種処理条件を検討した。

臭素の場合も同様にシャーレー中に 99% 臭素 2 ml を入れて行った。

2.3 X線マイクロアナリシス

オスミウム酸または臭素を付加した試料は 1 cm 角に切断し、カーボン試料台上に両面テープで固定する。試料の周囲に導電性樹脂塗料 (Dotite Black) を塗布し、真空蒸着装置内でカーボン蒸着を行い、EPMA で測定を行った。

エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザ (EDS) は日本電子 JSM-U 3 型走査電子顕微鏡に EDAX 711 型 X 線マイクロアナライザを取付けたものを使用した。

波長分散型 X 線マイクロアナライザ (WDS) は日本電子 JXA 733 型を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 オスミウム酸を付加する方法

3.1.1 試料の処理及び測定条件の検討

図 2 に市販塗工紙の高速オフセット印刷の際に、著しい吸水ムラの発生した試料(B)と正常な試料(A)の塗工層表面 (白紙面) の高倍率走査電子顕微鏡写真を示した。

正常な試料ではバインダーが塗工層表面に適度に分布し、顔料粒子の輪郭が明瞭に認められ、顔料粒子間の微細な間隙が存在している。吸水ムラの発生した試料では過剰のバインダーが被膜状となって表面を覆い、顔料粒子間の微細な間隙がふさがれている。

図 3 は同じ試料表面をかなり低倍率で観察した場合の走査電子顕微鏡写真で、両者の間にほとんど相違は認められない。

このように電子顕微鏡による方法ではかなり高い倍

Fig. 2 Scanning electron micrographs of coated layer surfaces at higher magnification

Fig. 3 Scanning electron micrographs of coated layer surfaces at lower magnification

率でないとバインダーの分布状態を観察することは不可能で、マクロな現象と対応させるためには低倍率で行える方法を検討しなければならない。

オスミウム酸がラテックスに付加することはよく知られているが、もし塗工層のラテックスにオスミウム酸が付加できれば、EPMAによって塗工層表面のラテックスの分布状態を調べることが可能となる。しかし塗工層のラテックスは加熱乾燥されているため、オスミウム酸が果して定量的に付加するかどうか確認しなければならない。そこで、試料をオスミウム酸の気相中で24時間処理した後、エネルギー分散型X線マイクロアナライザ(EDS)で表面のX線強度測定を行った(加速電圧 25 kV, 吸収電流 1×10^{-10} A, 測定時間 60 秒)。

図4はそのX線エネルギースペクトルでAは未処理、Bはオスミウム酸処理後を示す。

オスミウム酸で処理することによって塗工層の顔料成分である $\text{AlK}\alpha$ (1487 eV), $\text{SiK}\alpha$ (1740 eV), $\text{CaK}\alpha$ (3692 eV) のピークのほかに、 $\text{OsM}\alpha$ (1910 eV), $\text{OsL}\alpha$ (8910 eV) のピークがあらわれ、オスミウム酸が付加したことがわかる。この場合 $\text{OsM}\alpha$ のピークは $\text{SiK}\alpha$ のピークと一部重なるため、EDSで表面ラテックス分布量との関係を調べるためには $\text{OsL}\alpha$ のピークを利用した方が有効である。

図5に図2の試料を同様に処理した場合のX線エネルギースペクトルを示した。

著しい吸水ムラを起こした試料すなわち表面バインダー量の高い試料(B)では正常な試料(A)より $\text{OsL}\alpha$ のビ

(A) Before OsO_4 treatment (B) After OsO_4 treatment

Fig. 4 X-ray energy spectra of coated layer surface before and after OsO_4 treatment.

(A) Coated layer surface with lower latex contents

(B) Coated layer surface with higher latex contents

Fig. 5 X-ray energy spectra of coated paper surfaces shown in Fig. 2

Fig. 6 X-ray energy spectrum showing the effect of accelerating voltage on OsL_α X-ray intensity

Fig. 7 OsL_α X-ray intensity at the coated layer surface versus retention time in OsO_4 vapor

ークがかなり高い値を示すことから、表面ラテックス量と OsL_α X線強度とは相関するように思われる。

紙のような導電性の悪い試料を EDS で測定する場合、加速電圧はできるだけ低い方が良く、加速電圧を 25 kV から 15 kV に低下させて測定を行った。

図 6 はその X 線エネルギー スペクトルで、Dot が 25 kV、Bar が 15 kV である。加速電圧を 15 kV に低下させると OsL_α のピークは著しく低下する。したがって、この場合は加速電圧を低下させると測定精度は著しく低下する。

図 7 に電子顕微鏡観察によって判定した表面バインダー量の異なる 4 種の試料 (図 2 の試料も含む) をオスミウム酸気相中で処理する際の、処理時間と OsL_α X線強度 (8910 ± 150 eV のピーク面積) との関係を示した。

どの試料についても処理時間と共に OsL_α X線強度は増加し、6 時間以上で一定値に到達する。またその値は表面ラテックス量の多い試料ほど高い。

以上の結果から試料の処理及び測定条件を下記の如く設定し、EDS による塗工層表面のラテックス分布

状態の測定はすべてこの条件で行った。

OsO ₄ 処理時間	6 時間以上
加 速 電 圧	25 kV
吸 取 電 流	1×10^{-10} A
測定ピーク面積	8910 ± 150 eV
測 定 時 間	60 秒

塗工量が異なる場合、表面の OsL α の強度に影響を及ぼすかどうか、同一ラテックス配合率の試料（ラテックス配合率 82%）について検討を行った。

図 8 に塗工量と OsL α X 線強度との関係を示した。塗工量 10~16 g/m² の範囲では OsL α X 線強度はほぼ一定となり、この範囲では塗工量による影響は全く認められない。

Fig. 8 OsL α X-ray intensity at the coated layer surface versus coating weight

3.1.2 バインダー中のラテックス配合率と塗工層表面の OsL α X 線強度

バインダー中のラテックス配合率と OsL α X 線強度との関係を調べるため、ラテックス配合率を変えたテスト塗工紙を調製し、風乾及び加熱（送風）乾燥を行い、塗工層表面の Os の X 線強度を測定した。

表 1 及び図 9 に EDS によって測定したテスト塗工紙表面の OsL α X 線強度とラテックス配合率との関係を示した。

OsL α X 線強度はラテックス配合率の増加とともに高くなるが、加熱乾燥試料は風乾試料に比較してラテ

Fig. 9 OsL α X-ray intensity at the coated layer surface versus latex contents in binder (EDS)

Table 1 Relation between OsL α X-ray intensity of coated layer surface and latex contents in binder determined by means of EDS

No.		1	2	3	4	5	6
Latex contents in binder	%	0	20	50	65	80	100
OsL α X-ray intensity counts	Airdried	125	1147	2602	2901	3769	4389
	Ovendried	163	1099	2673	3180	4014	4675

Table 2 Relation between Os X-ray intensity of coated layer surface and latex contents in binder determined by means of WDS

No.		1	2	3	4	5	6
Latex contents in binder	%	0	20	50	65	80	100
Os X-ray intensity counts	M α	348	4417	10677	13018	16196	19380
	L α	123	1393	3164	3871	4776	5710

Fig. 10 Os X-ray intensity at the coated layer surface versus latex contents in binder (WDS and EDS)

ックスの表面へのマイグレーションの度合いがやや高い傾向が認められた。

表2及び図10に同じ試料(加熱乾燥)をより測定精度の高いWDSで測定したOsM α , OsL α X線強度とラテックス配合率との関係を示した(加速電圧15 kV, 吸収電流0.2 μ A, 測定時間10秒, 倍率 $\times$ 260)。また比較のため図9のEDSによる結果を同一スケールで示した。

WDSの場合もEDSによる結果と同様にOsM α , OsL α の強度はラテックス配合率とよく相関するが, 特にOsM α の強度はEDSの場合に比較して著しく高く, 直線性も良好である。

これらの結果は1 cm²の試料上をEDSの場合には1 mm², WDSの場合には0.25 mm²の面積で8箇所測定し, その平均値を示した。

表3にEDS及びWDSで測定したラテックス配合率50%の試料のOs X線強度の測定結果を示した。

EDSとWDSでは測定条件(加速電圧, 吸収電流, 測定時間, 測定面積など)はかなり異なるが, 測定値の変動係数は同程度で, 測定値のバラッキは試料のラテックス分布ムラによる影響が大きいものと考えられる。

WDSではEDSで測定できなかった加速電圧15

Table 3 Examples of Os X-ray intensity data determined by means of EDS and WDS

Specimen : No. 3 in Table 1 and 2
(Latex contents in binder : 50%)

	Os X-ray intensity counts	
	EDS (Os L α)	WDS (Os M α)
Counts on 8 positions of the specimen	2592	10865
	2585	10893
	2675	10550
	2616	10713
	2797	10541
	2663	10358
	2724	11000
	2734	10497
Average	2673	10677
Standard deviation	70	211
Coefficient of variance %	2.6	2.0

kV (EDSでは25 kV)でも非常に高い強度を示し, 測定時間も10秒(EDSでは60秒)とかなり短縮される。またEDSではSiK α のピークとオーバーラップして測定困難なOsM α の強度が測定できるため, このような測定にはWDSの方が精度が高く有効である。

以上の結果から, 塗工層表面のラテックスにオスミウム酸を付加させ, EPMAを使用し, 一定条件で表面のOsのX線強度を測定すれば, 塗工層表面のラテックスの分布状態を比較判定することができる。

3.2 臭素を付加する方法

3.2.1 試料の処理及び測定条件の検討

塗工層のラテックスにオスミウム酸が定量的に付加することから, 臭素, 沃素なども同様に付加させることができると考えられる。しかし沃素はラテックスと共存するデンブンにも吸着されるため, この目的には不適當である。そこで試料を臭素気相中で処理し, 臭素のX線強度を測定する方法を検討した。

オスミウム酸の場合, 試料の処理は6時間以上行う必要があるため, 臭素の場合も同じように6時間処理を行ったところ, 試料は著しく劣化し, EDSでBrK α X線強度を測定すると, ラテックス無配合の試料でもかなり高い値を示し, 臭素が吸着されることがわかった。そこで処理時間をオスミウム酸の場合よりかなり短縮して検討を行った。

図11に臭素気相中での試料の処理時間とBrK α X線強度との関係を示した。試料はラテックス配合率0,

50, 100% のテスト塗工紙でオスミウム酸の場合と同じ加速電圧で 25 kV 測定した。

BrK α X線強度は処理時間 2～5 分の間に急激に増

Fig. 11 BrK α X-ray intensity at the coated layer surface versus retention time in bromine vapor

(A) Before Br $_2$ treatment

(B) After Br $_2$ treatment

Fig. 12 X-ray energy spectra of coated layer surface before and after Br $_2$ treatment

加し, 10 分以降徐々に増加する傾向が認められた。このように試料の処理時間は 10～15 分が最適と考えられる。

図 12 に臭素気相中で 10 分間処理したテスト塗工紙 (ラテックス配合率 100%) の処理前後の X 線エネルギースペクトルを示した。

処理後の試料では 11907 eV に BrK α , 13286 eV に BrK β , 1480 eV に BrL α のピークが認められる。

図 13 は加速電圧と BrK α X線強度との関係を示し

Fig. 13 X-ray energy spectrum showing the effect of accelerating voltage on BrK α X-ray intensity

た X 線エネルギースペクトルで加速電圧を 25 kV から 15 kV に低下させると, OsL α の場合と同様に BrK α の X 線強度も著しく低下する。

以上の結果から試料の処理及び EDS による測定条件を次のように設定した。

Br $_2$ 処理時間	10 分
加速電圧	25 kV
吸収電流	1×10^{-10} A
測定ピーク面積	11907 ± 150 eV
測定時間	60 秒

3.2.2 バインダー中のラテックス配合率と塗工層表面の BrK α X線強度

ラテックス配合率の異なるテスト塗工紙 (3.1.2 と同一試料) についてラテックス配合率と BrK α X線強度との関係を EDS 及び WDS (加速電圧 25 kV, 吸収電流 0.1 μ A, 測定時間 10 秒, 倍率 $\times 200$) によって測定した結果を表 4 及び図 14 に示した。

両者ともラテックス配合率の増加とともに BrK α X線強度は高くなるが, その割合は WDS の方がかなり高く直線性も良好である。

表 5 に表 4 のなかでラテックス配合率 80% の試料 (No. 5) の BrK α X線強度測定結果を示した。

オスミウム酸を付加する場合よりも測定値の変動係数が若干高い傾向が認められる。特に WDS の場合

Table 4 Relation between BrK α X-ray intensity of coated layer surface and latex contents in binder determined by means of EDS and WDS

No.		1	2	3	4	5	6
Latex contents in binder	%	0	20	50	65	80	100
BrK α X-ray intensity counts	EDS	248	1373	3038	3992	4638	5566
	WDS	351	2638	5531	—	8671	10538

Fig. 14 BrK α X-ray intensity at the coated layer surface versus latex contents in binder (WDS and EDS)

にこの傾向が強いのはオスミウム酸の場合より臭素の付加がやや不均一なため、精度が高く、測定倍率の高いWDS (EDS $\times 100$, WDS $\times 200$)の方がその影響が大きいと考えられる。

4. 総 括

塗工層表面(表面から数 μ の領域)のラテックス分布状態を判定するための手段として、塗工層のラテックスにオスミウム酸を付加させ、EPMAでオスミウムのX線強度を測定する方法を検討した。

(1) 試料をオスミウム酸の気相中で処理すると、塗工層のラテックスにオスミウム酸が付加し、8910 eV (OsL α)にピークがあらわれる。OsL α X線強度は処理時間とともに増加するが6時間で最高となり、以後、

Table 5 Examples of Br K α X-ray intensity data determined by means of EDS and WDS

Specimen : No. 5 in Table 4 (Latex contents in binder : 80%)

	Br K α X-ray intensity counts	
	EDS	WDS
Counts on 8 positions of the specimen	4446	8123
	4451	9163
	4700	9364
	4565	8820
	4715	7917
	4844	9294
	4650	7946
	4730	8738
Average	4638	8671
Standard deviation	131	563
Coefficient of variance	% 2.9	6.5

処理時間を増しても変化しない。

(2) EDSで測定条件を検討した結果、加速電圧 25 kV, 吸収電流 1×10^{-10} A, 測定倍率 100 倍, 測定時間 60 秒で OsL α X線強度 (8910 $\pm$ 150 eV のピーク面積) を測定すれば、塗工層表面のラテックス分布状態が判定できることを確認した。

(3) この方法は塗工層のごく表層(表面から 5 ~ 6 μ m)に存在するラテックスを測定するため、塗工量 (10 g/m² 以上) による影響は全く認められない。

(4) ラテックス配合率の異なるテスト塗工紙を調製し、この方法によって塗工層表面のオスミウムのX線強度を測定した結果、オスミウムのX線強度とラテックス配合率とは相関することがわかった。また WDS と EDS とを比較すると、WDSの方がEDSより測定精度が高く、直線性が良好で、この種の測定にはより有効と考えられる。

(5) 試料をオスミウム酸のかわりに臭素で処理し、BrK α X線強度を測定する方法を試みた結果、オスミ

ウム酸の場合と同様に、この方法でも塗工層表面のラテックスの分布状態の判定ができることを見出した。臭素の場合、試料の処理時間はオスミウム酸の場合より非常に短かく10~15分で十分である。しかし測定値のバラツキは若干大きく、臭素の付加がオスミウム酸の場合よりやや不均一であると考えられる。

謝 辞

WDS による測定に懇切な御配慮をいただいた日本電子(株) SA グループ応用研究室瀬尾芳弘氏、近藤裕而氏、高木滋夫氏、日本電子(株)営業本部佐橋罔男氏に、また塗工紙の調製に御協力をいただいた山陽国策パルプ(株)総合研究所東京研究部対島清司氏、岡山健勝氏、大谷貞一氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Dappen, J. W. ; Tappi, 34 (7), 324 (1951)
- 2) Bradford, E. B. and Vanderhoff, J. W. ; J. Polymer Sci., C3, 41 (1963)
- 3) Heiser, E. J. and Cullen, D. W. ; Tappi, 48 (8), 80 A (1965)
- 4) 今村力造, 山岡昭美, 前田省三 ; 紙パ技協誌, 21, 444 (1967)
- 5) Heiser, E. J. and Baker, H. M. ; Tappi, 51 (11), 528 (1968)
- 6) 浜田忠平 ; 紙パ技協誌, 24 (6), 303 (1970)
- 7) Huang, F. E. and Kleine, J. E. ; Tappi coating conference preprint P93 (1975)
- 8) Hawarth, P., Smith, F. H. and Fenton, F. ; Journal of Physics E : Scientific Instrument, 8, 1055 (1975)
- 9) Fifi, P. A. and Arendt, F. P. ; Tappi, 53 (10), 1954 (1970)
- 10) Eklund, D. E. and Palsanen, J. A. ; Tappi, 53 (10), 1925 (1970)
- 11) Krishnagopalan, A. and Simard, G. L. ; Tappi, 59 (12), 96 (1976)

(受理 : 59. 10. 23)