1993 年 Advanced Coating Fundamentals Symposium の概要報告

三井東圧化学㈱工業樹脂研究所 星 野 太

Report on 1993 Advanced Coating Fundamentals Symposium

Futoshi Hoshino

Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Industrial Resins Research Laboratory

The 1993 Advanced Coating Fundamentals Symposium cosponsored by TAPPI and Japan TAPPI was held at the Marriott City Center in Minneapolis, Minnesota, on April 30—May 1.

This Symposium objective was to discuss deeply on fundamental aspects of paper coatings, especially, coating consolidation and structure. The program was divided into 3 sessions, and composed of 14 presentations including 4 presentations by Japanese and roundtable discussion at the end of every session.

144 researchers and engineers from numerous countries attended the Symposium and made lively discussions on the above issues.

In this paper, an outline of the Symposium are reported.

1. はじめに

1993 年度の Advanced Coating Fundamentals Symposium は 4 月 30 日、5 月 1 日の 2 日間、ミネソタ州ミネアポリスのマリOTTシティセンターにて開催された。

このシンポジウムは 1991 年にモントリオールで初めて開催され、その名の通り、コート技術の基礎に焦点を絞り、研究発表よりもむしろ活発な討論を行うことを目的としたものである。2 回目となる今回は、近年の日本におけるコート基礎研究の成果を背景として、米国側の希望にもより、米国 TAPPI と日本 TAPPI

の共催という形がとられた。

特に今回のシンポジウムは塗工層の不動化及び構造に焦点を絞り、3 つのセッションから構成され、各セッションの最初に行われた KEY NOTE PRESENTATION を含む 14 件の発表が行われた。発表終了毎に 5 分間の質問時間が設けられていたが、更に本シンポジウムの趣旨から、各セッション毎に Roundtable Discussion が 45 分設けられ、活発な質問、討論を展開する場が提供されていた。

日本からの発表は合計 4 件 (session 2) であったが、その 4 件の発表には主催者側の御厚意で 2 名の現地在住の日本人同時通訳者がつき、特に質疑応答時には大いに助けられた。

2 日間の参加者は 144 名であったが、欧米諸国はもとより、アジアからも日本以外に韓国やタイからの参加があった。なお、日本からは製紙会社から米国駐在の方を含め 7 名、大学関係から 1 名、ラテックスなどの材料メーカーから 8 名、合計 16 名の参加があった。

以下にシンポジウムのプログラム内容を紹介する。

2. プログラム内容

1-1 塗工カラーのレオロジー：レオロジー研究者の視点

ミネアポリスの中心部を望む

P. J. Carreau and P. A. Lavoie, Ecole Polytechnique de Montreal, Canada

- 1-2 粒子運動モデルによるレオロジーと構造の相関

D. W. Bousfield, University of Maine, USA

- 1-3 カオリン系塗工層における CMC とテンブンによる不動化学動及び特性の相違点

U. Eriksson and M. Rigdahl, Swedish Pulp and Paper Research Institute, Sweden

- 1-4 紙塗工における動的レオロジー挙動

S. Purkayastha and M. E. Oja, A. E. Staley Mfg. Company, USA

- 2-1 塗工層の形成と不動化及びオフセット印刷むらへの影響

G. Engstrom, Swedish Pulp and Paper Research Institute, Sweden

- 2-2 紙塗工における塗工層の粘弾性の研究

Y. Yamaguchi, O. Ishikawa, T. Yamashita and A. Tsuji, Japan Synthetic Rubber, Japan

- 2-3 コート紙における微小領域での光沢変動の定量的評価に関する研究

N. Shiratori, H. Ishimura, N. Yoshidomi, M. Taniguchi and Y. Nakahara, Asahi Chemical Industry, Japan

- 2-4 新規手法による紙吸収性の平面分布の測定

T. Enomae, H. Kataoka and F. Onabe, University of Tokyo, Japan

- 2-5 ポリスチレン粒子添加による白紙光沢発現に関する研究

F. Hoshino, S. Fukaya and T. Yanagihara, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan

- 3-1 紙塗工におけるラテックス移動の基礎的側面

J. E. Kline, Western Michigan University, USA

- 3-2 ラテックスフィルム形成：融着時の変形力の決定

C. S. Kan, The Dow Chemical Company, USA

- 3-3 高分解能クライオ走査電子顕微鏡によるコーティング中の微細構造発現の観察

J. G. Sheehan, K. Takamura, H. T. Davis and L. E. Scriven, BASF Corporation and University of Minnesota, USA

- 3-4 ピグメント化コーティングの空隙構造と透過性のコンピューターモデル化

J. P. Kettle and G. P. Matthews, ECC International Ltd and University of Plymouth, USA

- 3-5 蒸発法による塗工層不動化の特性解析と中質原紙塗工での凹凸性予備への応用

G. Fugitt, Mead Central Research, USA

3. 発表内容の概略

以下に筆者自身が行った発表も含め、筆者が特に興味を持った発表につき内容の概略を紹介する。なお、図及び表の番号は本報告書での通し番号とさせていただきます。

1-1 塗工カラーのレオロジー：レオロジー研究者の視点

カオリン系カラーのレオロジーにつき、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 及び下式で示される複合粘度 η^* から詳細な検証を試みている。

$$\eta^* = \eta' - i\eta''$$

$$(\eta' = G'/\omega, \eta'' = G''/\omega, \omega: \text{振動数})$$

カオリン単独系 (44 vol%) では貯蔵弾性率 (G') 及び損失弾性率 (G'') のずり速度 $\dot{\gamma}$ 依存性 (又は ω 依存性) の解析から、カオリン粒子間の相互作用による構造化、粘弾性固体 ($\tan \delta \approx 0.1$) としての挙動が示されているが、図 1 に示すように、貯蔵弾性率は 1,200 秒後でも一定とならず、これは内部構造の復元性に起因している。この復元性或いは可逆性については図 2 に示される粘度の時間依存性を各ずり速度下で連続的に調べた (各テスト間隔は数秒) 結果からも明確である。

また、SBR ラテックス及びカルボキシメチルセル

図 1 レオロジー特性の時間依存性 ($\omega = 6 \text{ s}^{-1}$, $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$)

図 2 異なるずり速度下でのずり粘度の時間依存性

図 3 SBR ラテックス粒子ずり粘度に及ぼす影響

図 4 高変形速度におけるレオロジー測定に使用した装置

(a) ステンレス製ドラム, (b) 速度計, (c) ローラーベアリングニードル, (d) エアーベアリング, (e) 流体入口, (f) ダッシュポット, (g) 変位計, (h) スケール, (i) 重り

ロースの添加効果についても検討を行っているが、図 3 に示すように CMC の添加は粘度を増大させるが、CMC が添加されている系に SBR ラテックス (0.16 μ) を添加すると、若干粘度が低下する傾向を示す。これは相互作用が存在するカオリン粒子間に相互作用の無いラテックス粒子が入り込むことにより、充填体積が増大するためとしている。

更に図 4 に示すような装置を用い、ローラーの線速によるローラーとスライド部の間隙 h の変化を調べた (ずり速度 $\approx 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) 結果、ニュートニアン挙動を示す直線関係を得ている。このことより、非常に高いずり速度下では、液の粘弾性は無視できるようになっている。

1-2 粒子運動モデルによるレオロジーと構造の相関

発表者が従来より行っている研究であるが、今回は分散系中での球状粒子が構成する 6 種の 2 次元配列につき、粒子間に作用する流体力学的相互作用と非流体力学的相互作用 (静電反発力、ファンデルワールス引力、及び Born 反発力の 3 種) から固体境界面近傍での粒子の動きをモデル化し、分散系の粘度を予測している。

粒子の面積分率を 0.605 (体積分率で 0.39 に相当) とした時の 2 次元配列モデルを図 5~10 に示す (ランダム配列, 層配列, 分散配列, 凝集配列, 部分凝集配列, ストレスチェーン配列)。これらの配列において、静電反発力のみを考慮した場合の還元粘度の計算値を表 1 に示す。

計算の結果は凝集配列で最も粘度が高く、層配列で

図 5 球状粒子のランダム配列

図 6 球状粒子の層配列

図 7 球状粒子の分散配列

図 8 球状粒子の凝集配列

図 9 球状粒子の部分凝集配列

図 10 球状粒子のストレスチェーン配列

表 1 図 5 ~ 10 の配列における還元粘度

Structure	Reduced Viscosity
Random	3.7
Layered	3.0
Dispersed	3.6
Floc	4.1
Partial Floc	3.5

最も粘度が低くなるということを示しているが、更にはランダム配列の粘度が分散配列や部分凝集配列のそれよりも高くなっていることに着目し、境界近傍における粒子濃度が非常に重要であるとしている。

今後はより現実的な高い粒子濃度での検討を進める

とのことであったが、今回の計算は一定の静電反発力のみを想定したものであり、各配列を想定するにはそれぞれに異なった斥力、反発力などの非流体力学相互作用を設定する必要があるのではと思われる。

1-4 紙塗工における動的レオロジー挙動

クレー／炭酸カルシウム系カラーにおいて、水溶性ポリマーとして、ヒドロキシエチル化デンプン及びカルボキシメチルセルロースを用いた2種類のカラーにつき、広範な塗り速度における粘弾性挙動からレオロジーパラメーターを求めることを試みている。

配合を表 2, 3 に示すが、カラー固形分はデンプン及び CMC の中間分子量 (Coating 2 & 5) を使用した時の 25℃ における Brook Field 粘度が 1,900 ~ 2,100

表 2 デンプン系カラー配合

# 1 Coating Clay	75 Parts	
Fine Ground Calcium Carbonate	25	
Sodium Polyphosphate	0.05	
Surfactant	0.15	
Calcium Stearate	0.40	
SBR Latex	8	
Hydroxyethylated Starch	8	
Blocked Glyoxal Crosslinker	0.60	
Water to adjust the solids to 57%		
Starch Molecular Weight		
	M _w	M _N
Coating 1	107,000	19,000
Coating 2	709,000	69,000
Coating 3	2,010,000	111,000

表 3 CMC 系カラー配合

# 1 Coating Clay	75 Parts
Fine Ground Calcium Carbonate	25
Sodium Polyphosphate	0.05
Surfactant	0.15
Calcium Stearate	0.40
SBR Latex	16
Carboxymethyl Cellulose	1
Blocked Glyoxal Crosslinker	0.60
Water to adjust the solids to 60.5%	
CMC Molecular Weight	
	Degree of Substitution
Coating 4	M _w 70,000 0.7
Coating 5	90,000 0.7
Coating 6	250,000 0.7

図 11 リニアな粘弾性領域における種々のカラーにおける貯蔵弾性率

図 12 粘弾性の異なる領域における tan δ

図 13 Bohlin VOR 粘度計と Hercules 粘度計で測定されたずり応力

cps (40℃では1,200~1,400 cps) となるように各々調整されている。低ずり速度における粘度は Bohlin VOR 粘度計を用いて測定したが、図 11, 12 に示されるように、水溶性ポリマーの分子量が大きくなるにつれて貯蔵弾性率 (G') が大きくなり、 $\tan \delta$ の値が小さくなることを示しているが、特に CMC 系で顕著になっている。このことは固体としての挙動を表すものであり、カラー中における強い相互作用を示唆するものである。Hercules 粘度計による中～高ずり速度領域の粘度を併せると図 13 のようになるが、この結果は下に示される Herschel-Bulkley model と非常に良く一致している。

$$\sigma = \sigma_0 + K\gamma^n$$

σ : ずり応力, σ_0 : 降伏応力, K : 定数, γ : ずり速度, n : 流動指数

ここで、 $n=1$ であれば流動後はニュートニアンであるが、1 以下の場合はずり速度流動化になる。以上の測定結果から上式の各パラメーターを求めたものが表 4 である。

CLC コーターで 1,000 m/分前後 (40℃) で塗工した時に Coating 2 & 5 で最も良好な塗工面が得られ、Coating 1 & 4 ではスピッツ、Coating 3 & 6 ではストリークの発生が認められたとし、この現象に対して降伏応力 σ_0 と $\tan \delta$ が最も影響を及ぼしていると予想しているが、明確な相関は未だ認められていない模様である。

2-2 紙塗工における塗工層の粘弾性の研究

塗工層の構造と印刷適性との相関を検討するため、Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) による塗工層の動的粘弾性測定から、その動的な構造を解析する試みがなされている。

ラテックス単独フィルムの貯蔵弾性率 E' は通常の

表 4 Herschel-Bulkley モデルパラメーター

Formulation	Combined Data				VOR Data Only		
	σ_0 (Pa)	K (Pa·s ⁿ)	n	r^2	K (Pa·s ⁿ)	n	r^2
Coating 1	2.02	2.49	0.55	0.98	2.99	0.39	0.92
Coating 2	11.95	6.98	0.52	1.00	7.59	0.46	1.00
Coating 3	18.23	21.39	0.43	0.99	24.00	0.34	0.99
Coating 4	3.30	7.03	0.43	0.97	8.41	0.29	0.98
Coating 5	14.77	16.24	0.42	0.97	19.56	0.26	0.95
Coating 6	27.33	15.48	0.42	0.98	17.77	0.31	0.95

表 5 塗工層の転移挙動とラテックスポリマーの相関

Latex	1 st	2 nd	3 rd
High polymer content	No shift	Vanish	—
High Tg	Shift to higher temperature	No shift	—
High gel fraction	No shift	No shift	Shift to higher temperature
Large particle size	Deep dip	Deep dip	—

図 14 顔料塗工の粘弾性挙動における各転移領域の定義

図 15 ラテックス／顔料(L/P)体積比による粘弾性特性の時間依存性の変化

ポリマーと同じ挙動を示したのに対して、ポリイミドフィルム上に形成された1級クレ－／ラテックス混合フィルムの E' は、図 14 に示すようにポリマーの T_g 付近まで減少した後(第1転移領域)、再び増大し(第2転移領域)、更に高温側で再び減少するという特異な粘弾性挙動を示した。ラテックスとクレ－の混合比、ラテックスの T_g 、ゲル含量、粒子径を変化させた時の E' における転移領域の変化をまとめて表 5 に示す。この結果より、第1転移はラテックスポリマーの T_g と相関し、第3転移はラテックスポリマーの溶融によるコート層の変形に相関していることが示唆された。一

図 16 塗工層の構造変化

方、第2転移は図 15 に示されるように、ラテックスポリマーの特性よりはその量に強く依存することから、これはラテックスポリマーの軟化に伴う顔料粒子同士の接触による構造変化を反映したものであるとされた。このことは、測定前後のフィルム表面の SEM 観察からも裏付けられ、最終的に温度変化による塗工層の構造変化は図 16 のように推定された。クレ－と炭酸カルシウムの違いなどが若干示されているが、種々の塗工層に対する動的粘弾性挙動と印刷適性などの塗工紙物性がどのように関連付けられるのか興味を持たれるところである。

2-3 コート紙における微小領域での光沢変動の定量的評価に関する研究

塗工紙物性の中で、「面感」として視覚的に評価されている微小領域での白紙光沢変動を新たな観点から定量化する試みがなされている。

図 17 に測定装置の概略を示す。測定は1画素を40

図 17 光沢変動測定装置

図 18 塗工紙の2次元光沢イメージ

図 19 強調イメージにおける白色部面積の標準偏差と目視判定順位の関係

$\mu \times 40 \mu$, 測定面積を $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ として, 25° の角度で反射された光を A/D コンバーターで 256 階調に分類 (0: 黒, 255: 白) し, 更にこのオリジナル画像をフーリエ変換することにより, 黒色部と白色部に分類した強調画像を (図 18), それぞれの分布と光沢変動との相関を調べている。

図 19, 20 に市販の A2 塗工紙に対する 18 人の専門の評価者による目視判定 (ランク 1~9; 1 が最良) と, 白色部面積の標準偏差 (図 19) 及び黒色部面積の標準

図 20 強調イメージにおける黒色部面積の標準偏差と目視判定順位の関係

偏差 (図 20) との相関を示すが, 黒色部と非常に良い相関を示した。同様な傾向は平均面積, 単位面積当たりの数においても黒色部と目視判定で良い相関を示すことが確認された。同様な結果は市販の A0~A3 塗工紙の全てのグレードで得られている。さらに強調画像に変換する際の波長範囲と強調係数についても検討を行い, それぞれ $0.4\text{--}8.0 \text{ mm}$, 10 で最も良い相関が得られるとしている。

更に Tg の異なるプラスチックピグメントを含有する塗工紙についても同様の解析を試みており, プラスチックピグメントの Tg を下げることにより, カレンダーロール温度が低くても良好な光沢の均一性が得られることを示している。

2-4 新規手法による紙吸収性の平面分布の測定

モットリングの原因となるバインダーの分布状態などの塗工面及び塗工層における種々の不均一性は, その原紙の不均一性に由来するとし, 原紙の水吸収性の均一性を新たに開発した装置で評価する試みが行われている。

図 21 にその概略を示すが, この装置ではサンプル台

図 21 吸収プロファイル測定装置

図 22 サイズ度の異なる原紙の走査に伴う水の転写体積変化

図 24 非良質原紙における重量プロファイルと吸収プロファイルの比較

図 23 良質原紙における重量プロファイルと吸収プロファイルの比較

表 6 良質および非良質原紙における転写水体积の統計値

Scanning speed, mm/min Formation	300		20	
	Better	Worse	Better	Worse
Average, ml/m ²	5.03	5.69	19.68	5.65
Standard deviation, ml/m ²	2.49	2.75	8.28	14.64
Coefficient of variation	0.49	0.48	0.42	0.57

が任意の速度で移動し、全ての測定点においてサンプル表面に接触する液体の諸条件を常に一定に保つことが出来る為、従来のプリストー法と異なり、走査距離方向での吸収量変化を詳細に解析することができるとしている。図 22 はサイズ度の異なる市販の上質紙サンプルに対する走査距離と吸水量の関係を示しているが、この直線性が走査方向での吸水量の不均一性を表して

いる。図 23, 24 は重量における均一性の異なる 2 種の原紙 (Better & Worse) と吸収プロファイルと透過光強度プロファイルと比較したものであるが、ここでは明確な相関は得られなかった。表 6 には吸収プロファイルと測定時の走査速度の関係を示す。ここで、300 mm/min (計算接触時間は 0.2 秒) の時は原紙の影響が余り見られないが、一方、20 mm/min (同接触時間は 3 秒) の時には原紙の重量プロファイルの影響が明確に認められる。これは接触時間が 0.2 秒と短い場合には、水の浸透が起こっておらず、吸収プロファイル

は原紙の表面平滑性に依存してしまう為と考えられた。

2-5 ポリスチレン粒子添加による白紙光沢発現に関する研究

本発表は筆者の行ったものであるが、ポリスチレン粒子 (PP) の粒子径による白紙光沢の変化を塗工層の構造変化から考察し、特に同粒子の添加による白紙光沢の発現機構を見直す試みを行った。

図 25, 26 に示されるように、白紙光沢の PP 粒子依存性は、カレンダーの有無に関わらず一定であり、また共存する無機顔料により、クレー系では 0.2 nm 付近、炭酸カルシウム系では 0.5 nm 付近とその白紙光沢に対する最適粒子径が変化した。

このような粒子径依存性が塗工層構造の変化に由来

図 27 PP 表面濃度に及ぼす粒子径の効果

図 25 白紙光沢に及ぼす粒子径の効果 (カレンダー有り)

塗工量: 12 g/m²

スーパーカレンダー: 60°×100 kg/cm, 2 回

○: クレー/PP=90/10

●: クレー単独

図 26 白紙光沢に及ぼす粒子径の効果 (カレンダー無し)

塗工量: 12 g/m²

○: クレー/PP=90×10

●: クレー単独

するものとして、カレンダー処理を行っていないクレー系の塗工層につき、その構造解析を行った。図 27 は表面 PP 濃度の粒子径依存性であるが、最も高い白紙光沢を示した 200 nm 付近で最小値を示しており、白紙光沢の発現には、PP が塗工層内に均一に分布していることが重要であると予想された。更に微小領域での表面平滑性及びクレーの配向性が 200 nm 付近で最も高くなることを確認し、PP 添加による白紙光沢の発現は、その熱可塑性に起因するカレンダー時の変形、表面平滑化よりも、むしろ顔料の充填構造の変化が主要因であると推測した。

なお質問及び意見は全てカレンダーによる白紙光沢発現の解釈に集中した。

3-1 紙塗工におけるラテックス移動の基礎的側面
バインダー (ラテックス) の移動を塗工表面への移動 (Migration) と原紙内部への移動 (Penetration) に分けた上で、マイグレーションに関してこれまでに報告された論文が多数紹介された。

図 28, 29 は無機顔料/ラテックスからなるモデル系について、顔料の種類、粒子サイズ、及び乾燥条件がマイグレーションに及ぼす影響を示している。クレー系、炭酸カルシウム系ともに粒子径が小さくなるに伴ってマイグレーションが抑制されているが、これは顔料充填構造によって決定されるポアサイズとの相関を如実に示したものであり、形状の違いによって、炭酸カルシウム系でマイグレーションがより顕著になることも示されている。ここで、FCC (第 1 臨界濃度) に達した後に熱風乾燥した時のマイグレーションは、塗工後直ちに熱風乾燥した場合と同程度の値を示していることが注目出来る。このことは不動化点を過ぎてもラテックスがまだ移動出来ることを示すものである。なお、この際、表面のポアサイズ等は変化していない

図 28 ラテックス移動に及ぼすクレイ粒子サイズの影響

図 29 ラテックス移動に及ぼす炭酸カルシウム粒子サイズの影響

図 30 酸化テンブン存在下でのラテックスマイグレーション

ことから、ラテックス粒子とポア、或いは無機顔料との相対的なサイズが重要であるとしている。

カラー中に添加されるスターチなどの水溶性ポリマーがラテックスのマイグレーションに及ぼす影響に

ついては、保水性や粘度の影響よりも、顔料とラテックスの相互作用に及ぼす影響が主であるとしている。図 30 に示すように、ラテックス単独の場合にはカルボキシ量の多いもののほどマイグレーションが顕著であるが、酸化テンブンを添加した場合、いずれもその度合いが強くなる。これは、ラテックス自体のコロイド安定性及び酸化テンブンの吸着による安定化という解釈が出来る。酸化テンブんと保水性が同一のヒドロキシエチル化物やカルボキシメチル化物では、図 30 のような単純な傾向は示さず、添加量に対してラテックスのマイグレーション度合いが極小値を示すようになる。この現象では安定化効果ではなく、むしろ凝集構造の生成などといった別の機構を考える必要があるとしている。

3-3 高分解能クライオ走査電子顕微鏡によるコーティング中の微細構造発現の観察

2 種の SBR ラテックス粒子の成膜過程（ウェット状態）をクライオ走査電子顕微鏡による凍結状態の直接観察から解析している。

ラテックスは Tg(約 0°C)、架橋度、粒子径(140 nm)が同一で、カルボキシル基含量が異なる(低: LC, 高:

クライオ SEM

SEM

図 31 ラテックス/炭酸カルシウム (1:6) の SEM 観察

HC) 2 種類のものを使用した。各ラテックスを塩化カルシウム水溶液 (HC: 0.1 M, LC: 0.02 M) に滴下して得られた凝集物のクライオ SEM 観察より, HC では粒子の変形は認められなかったが, LC では完全に融合していることが観察された。このことより, 成膜過程における粒子の変形はファンデルワールス引力と静電反発力のバランスに依存していると解釈された。図 31 には炭酸カルシウム/ラテックス (6:1) スラリーに対する, 凍結サンプル (ウェット) のクライオ SEM 写真, 及び完全乾燥サンプル (ドライ) の SEM 写真を示す。いずれも炭酸カルシウム表面でラテックス粒子が会合した状態をとっているが, LC は水相 (氷相) にラテックスは余り存在せず, 炭酸カルシウム表面では融着, 変形した状態になっている。一方, HC ではウェット状態, ドライ状態ともに粒子が確認され, ヘキサゴナル配列を示している。

0.02 M の塩化カルシウム溶液中で調製したスラリーは, ウェット状態では HC と同様の傾向を示しているが, ドライ状態では LC よりも粒子の融着は進んでいる。これは, 水の蒸発に伴うカルシウムイオン濃度の上昇によって, LC よりも不安定化した為と考えられる。

図 32 HC ラテックス (20 重量%) の不動化前のクライオ SEM 写真

HC を PET フィルム上に塗布して 20 秒乾燥させた後の凍結断面サンプルでは, 図 32 に示すように (A では上部: 不動化部, 中部: 不動化途中, 下部: 非不動化部, B—D では中部に相当するもの無し), 電解質濃度が低い状態では, 不動化後にヘキサゴナル配列をとっているが, 電解質濃度が高い状態では, 不動化前のウェット状態で既にヘキサゴナル配列に凝集し, その凝集体が不動化している様子が観察された。

研究は緒についたばかりとのことであるが, 実際の塗工カラーによる観察から, コロイドの解釈と塗膜強度との間にどのような相関が見出されるのか興味を持たれる。

3-5 蒸発法による塗工層不動化の特性解析と 中質原紙塗工での凹凸性予測への応用

塗工層の不動化を「保水性」「塗工層の固定化点」から解析するべく, 塗工後の水分減少挙動を測定し, 更にその解析から塗工層の表面平滑性の予測を試みている。

図 33, 34 に水分減少挙動を連続的にモニターする装置の概略, 及び得られる水分減少曲線を示す。水分減

図 33 MEAD 製コーティング不動化テストの概略図

図 34 蒸発コーティング不動化テストにおける用語説明

少挙動は2段階からなり、水分減少速度が一定である第1段階（バルク水の減少段階）と減少速度が低下する第2段階に分けられ、曲線より規定された第1段階の水分減少速度、固定化点、及び自由水量が求められた。先ず、種々の顔料スラリーによる実験では、水分減少速度は顔料の種類や濃度に依存せず、一定の値をとったが、固定化点は図35に示すように顔料濃度の増大に伴って高固形分側へシフトした。これは、ウェット状態での顔料1粒子当たりの移動空間が狭くなるために、充填体積が減少したことに起因すると予想された。なお、顔料粒子径の影響については、粒子径よりも粒子径分布の影響が大きいとしている。また、自由水については、充填体積の減少とスラリー中の水分量減量が相殺することにより、大きな変化はなかった。次に増粘剤の種類、量の影響が1級クレー/ラテックス(90/10)系カラーで検討されたが、図36に示すように上記顔料の影響と同じく固定化点に大きな影響を及ぼし、増粘剤の増量に伴い低固形分側へシフトした。更にパイロットコーター(300 m/min)にて、クレー/ラテックス/澱粉(64/6/30、固形分59~66%)

図 35 不動化点に及ぼすスラリー固形分と顔料の種類の影響

からなるカラーを中質原紙に塗工し、各カラーの水分減少挙動と表面平滑性(Parker Print Surf, 5 kgf)との相関を調べた。図37及び表7に示すように、平滑性は塗工量及びカラー固形分濃度、特に自由水量の影響を強く受けることが明確となり、結論として以下のよ

図 36 不動化点に及ぼす増粘剤の種類と添加量の影響

図 37 表面平滑性 (PPS-5) に及ぼす塗工固形分の影響

表 7 ウェット塗工テストデータ

Solids (%)	Low Shear Viscosity (cP @ 100 rpm)	High Shear Viscosity (cP)	Free Water (g/100 g)	Immob. Solids (%)
66.2	7,600	182	6.4	70.1
65.3	1,200	117	7.4	70.9
63.5	180	59	7.9	68.9
61.9	120	58	8.4	67.6
59.0	104	42	9.3	65.0

うな相関式を得た。

$$\text{平滑性 (PPS)} = 4.7 + 0.262 \times \text{自由水} - 0.059 \times \text{塗工量} \\ (\text{相関: } 0.916)$$

4. おわりに

以上、発表内容の概略を紹介させて頂いたが、紙面の関係もあり、全ての内容を詳細にご紹介出来なかったことをご容赦頂きたい。Dr. G. Engstrom 氏のモットリングに関する総説的な発表など、ご紹介出来なかった他の発表についても、いずれも示唆に富むものであり、本報告で紹介した発表も含め、ご興味のある方は是非とも Proceeding で詳細を確認して頂きたい。

本シンポジウムに参加した方は、筆者も含めて殆ど引き続いて開催された TAPPI Coating Conference に出席していた。盛大なレセプションで幕を開けたカンファレンスに比べると、地味なシンポジウムではあったが、基礎的な議論が活発に行われたその内容の濃さはカンファレンスを凌ぐものであった。

筆者自身に関わることで恐縮ではあるが、セッション 2 の Roundtable Discussion は、筆者の発表に対する質問、反論で半分以上の時間をさいてしまい、内容

の詰めの甘さ、説明のまずさを反省するとともに、完全に納得するまで妥協しない研究者としての態度には大いに感服させられた。このシンポジウムを通して、個人的には、欧米の研究者のデータに対する厳密さと日本の研究者の現象に対する解析の細やかさを強く感じた。

会場となったホテルの心地好いサービスを始め、ダウンタウンにあるビル群を 2 階部分で結んだ迷路のような "Sky Way", ミシシッピー川沿いの快適な散歩道、ツインズの本拠地であるメトロドーム、そして空港近くにあるアメリカ最大のショッピングモール "Mall of America" などが思い出されるが、ミネアポリスの街は決して派手さはないものの、非常に落ち着きがあり、本シンポジウムの開催地としては最適な場所であった。

なお、次回のシンポジウムは 2 年後の 1995 年に開催される予定である。

図、表、写真は Advanced Coating Fundamentals Symposium Course Notes より転用した。