プラスチックpigメント添加による白紙光沢発現の機構解析

三井東圧化学株式会社高分子研究所 星野 太, 深谷将世, 柳原 壮

Mechanism analysis of sheet gloss development by addition of plastic pigment

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

Effects of the particle size of plastic pigment on sheet gloss and structure of coatings which were constituted of clay/plastic pigment/binder were studied. The most effective particle size for sheet gloss was about 200 nm and the ranking of the size for sheet gloss did not vary before and after supercalendering. In addition, such ranking was not affected by the kind of binder coexisted in coating.

From structural analysis, it was found that the coating having highest sheet gloss showed highest degree of orientation of clay particles, highest surface smoothness in submicron range, and lowest surface concentration of plastic pigment.

Those results indicated that clay/plastic pigment packing manner, which would affect the orientation of clay particles and the surface smoothness, was a dominant factor for sheet gloss development rather than thermoplasticity of plastic pigment.

1. はじめに

近年, 高分子化合物からなる有機微粒子, 即ちプラスチックpigメント (以下, PP と略す) が主に白紙光沢を向上させる目的からクレーや炭酸カルシウムなど無機顔料の一部を置き換えて使用される傾向が増している。ここで PP 添加による効果としては, 上記白紙光沢をはじめ白色度, 白紙不透明度, インク受理性などの向上, および軽量化を挙げることができ¹⁾, これまでに種々報告がなされている。

上記, PP の特性で光散乱特性については理論的にもかなり明確な報告がなされているが^{2),3)}, 最も重要な特性である白紙光沢の発現については, ① PP の熱可塑性によるカレンダー効果の増大⁴⁾, ②顔料充填構造の変化による表面平滑性の向上⁵⁾であるという報告がなされているものの明確にはなっていないと思われる。

本報では粒子径の異なる 6 種のポリスチレン粒子を PP とし, 白紙光沢および塗工層の構造に及ぼす PP 粒子径の影響を評価し, その結果より PP 添加による白紙光沢発現の機構を推測した。

2. 実 験

PP としては乳化重合によって調製した粒子径が 77, 125, 170, 479, 748, 941 nm の 6 種類のポリスチレン製の密実型粒子を使用した。

塗工液の配合を表 1 に示す。塗工は自動塗工機でアプリケーションバーを用いて行った。なお塗工後の乾燥は 120°C, 20 秒とした。

3. 結果および考察

3.1 白紙光沢に及ぼす PP 粒子径の影響

先ず, 上質原紙 (66.5 g/m²) 上に下記塗工液を塗布

表 1 塗工液配合

成 分	重量部数
クレー (UW 90)	90
PP	10
分散剤 (アロン T-40)	0.25
SBR ラテックス	12
リン酸エステル化澱粉 (MS 4600)	3
塗料固形分	60%

平成 4 年度年次大会 (紀伊勝浦) において発表した。

図 1 白紙光沢に及ぼす PP 粒子径の影響
 UW 90/PP=90/10, 塗工量: 12 g/m²(上質紙)
 ○: PP 添加系, カレンダー無し
 ●: UW 90 単独系, カレンダー無し
 □: PP 添加系, カレンダー有り (60°×100 kg/cm, 2 回)
 ■: UW 90 単独系, カレンダー有り (同上)

し、カレンダー処理を行った場合 (60°×100 kg/cm, 2 回通紙) と行わなかった場合の白紙光沢の値を図 1 に示す。図 1 より白紙光沢は PP の粒子径が 170 nm で最大となる曲線を示し、これは 200 nm 付近で白紙光沢が最も高くなるとした既報⁶⁾と同様なものであった。また、その白紙光沢—PP 粒子径の関係はカレンダー処理の有無によって変化することはなく、カレンダー処理による白紙光沢の向上率は PP 無添加系の方が大きいという結果を得た。

以上の結果は、PP を添加することによる白紙光沢向上の主要因が PP の熱可塑性によるカレンダー効果の増大ではないことを示唆している。

上記の結果を踏まえ、以下の塗工は全て PET フィルム (ルミラー S 100: パナック^(株)製) を使用し、カレンダー処理を行わない条件で各種の測定、分析を行った。

図 2 に再度 PET フィルム上に塗布した時 (塗工量: 12 および 22 g/m²) の白紙光沢を示す。図 2 の結果は塗工量により曲線の形が若干変化するものの、上質紙に塗工した図 1 と同様な白紙光沢—PP 粒子径の関係を示した。

図 3 には無機顔料を一切含まない PP/SBR ラテックス=100/50 の時の白紙光沢の値を示す。この系では白紙光沢は PP の粒子径が小さくなるに従ってその値

図 2 白紙光沢に及ぼす PP 粒子径の影響
 UW 90/PP=90/10
 塗工量: ○: 12 g/m², □: 22 g/m² (PET)

図 3 PP 単独使用時の白紙光沢
 PP/SB latex=100/50,
 塗工量: 30 g/m²

が大きくなる傾向を示した。

図 2 および図 3 の結果より、PP 添加による白紙光沢発現は無機顔料と PP との相互作用に依存することを示唆していると考えられる。

3.2 塗工層の構造解析

白紙光沢が PP の粒子径に依存する原因を解析するため、図 2 の塗工量 22 g/m² の塗工層を用い、以下の 3 項目の測定からその構造解析を試みた。

1) 塗工層の表面 PP 濃度

塗工層表面への PP のマイグレーション、即ち塗工層中での PP の分布状態と白紙光沢との相関を検討する目的で表面の PP 濃度を測定した。

測定は^(株)島津製作所製コート紙表面分析システム

図4 表面PP濃度の粒子径による変化

CS 9000 C を用い, スチレンのベンゼン環由来の 260 nm の UV 吸収より濃度を求めた。なお SBR ラテックスに由来する吸収を消去するため, PP を含有しない系の塗工層表面から求めた値を差し引くことにより PP 由来の吸収を求めた。結果を図 4 に示す。

図 4 より PP の表面濃度と白紙光沢は非常に良い相関を示し, 白紙光沢が最大であった 170 nm の系で PP の表面濃度が最低となった。

この結果は PP が塗工層表面にマイグレートせずに均一に分布していることが白紙光沢発現の因子になることを示唆しているものと考えられる。

2) 塗工層の表面モルフォロジー

白紙光沢発現に大きく影響を及ぼすと考えられる塗工層表面のモルフォロジー (幾何学的凹凸度) につき, 株式会社エリオニクス社製のトポグラフィック SEM (ERA-8000) を使用して塗工層表面の中心線平均粗さ Ra を測定した。表 2 に測定条件を示す。

測定はサンプルを変えて 3 回行い, 図 5 に示すような表面の幾何学的凹凸度の測定チャートよりコンピュータ計算で中心線平均粗さ Ra を算出した。結果を図 6 に示す。

図 6 の結果は白紙光沢の結果と非常に良い一致を示しており, 白紙光沢が最大となった粒子径 170 nm の系で最も高い幾何学的な平滑性を示した。以上の結果

表 2 表面モルフォロジー測定条件

SEM 倍率	10,000 倍
ビーム直径	15 nm
測定領域	12,000×9,000 (nm)
測定スポット間隔	50 nm
測定スポット数	43,200 点

図 5 表面モルフォロジー測定チャート

図 6 表面平滑性に及ぼす PP 粒子径の影響

より, トポグラフィック SEM を用いて測定した微小領域での凹凸度, 即ち平滑性が白紙光沢を決定していることが確認された。

3) クレーの配向度合い

白紙光沢とクレー配向の相関を検討する目的で, 既報⁷⁾に基づき X 線回折法 (オフセット法) によりクレーの配向状態を測定した。なお配向状態を明確に測定する目的から, サンプルは表 1 に示した UW 90 をより鱗片状のコマルコカオリンに変えて作製したものを用いた。ここで白紙光沢と PP 粒子径の関係は UW 90 の場合と同様であった。

測定は $2\theta = 37.7^\circ$ 付近の (003) 面を対象面とし, オフセット角度 $\alpha = 0^\circ, 3^\circ, 6^\circ, 9^\circ$ の 4 点測定から強度の減少率を算出した。結果を図 7 に示す。

図 7 よりクレーの配向度合いと白紙光沢は非常に良い相関を示し, 白紙光沢が最大であった 170 nm の系でクレーの強度減少率が最大, 即ち配向度合いが最大であった。

3.3 PP 添加による白紙光沢発現機構

以上の結果のみから PP 添加による白紙光沢発現機

図 7 クレーの配向に及ぼす PP 粒子径の影響

構を断定することは困難ではあるが、本報告の系の場合、従来考えられていた PP 自体の熱可塑性によるカレンダー効果の増大ではなく、PP とクレーの相互作用が重要な因子であり、塗工層内で両者が均一に分布し、クレーの配向が向上するために表面の微視的な平滑性が向上し、白紙光沢が発現したものと推測される。

ここで、PP はクレーのミクロな分散を向上させ、配向状態をよりとり易くするための、所謂、「コロ」の役目を果たしているとも考えられる。

最後に塗工層の表面モルフォロジー測定に多大なる御協力を頂いた㈱エリオニクス社に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 浜口, 紙パルプ技術協会平成 2 年度年次大会講演要旨集, p 81
- 2) J. Borch and P. Lepoutre, Tappi, 61 (2), 45 (1978)
- 3) B. Alince and P. Lepoutre, J. Colloid & Interface Sci., 76, 182 (1980)
- 4) E. J. Heiser and A. Shand, Tappi, 56 (1), 70 (1973)
- 5) B. Alince and P. Lepoutre, Tappi, 63 (5), 49 (1980)
- 6) E. H. Rossin, PULP & PAPER, June, 57 (1974)
- 7) D. J. Kraske, Tappi, 43 (1), 73 (1960)