塗工層／原紙界面のモルフォロジー

東京大学農学部 江前敏晴, 尾鍋史彦, 臼田誠人*²

Morphology of Coating/Basepaper Interface

Toshiharu Enomae, Fumihiko Onabe and Mokoto Usuda*²

Faculty of Agriculture, The University of Tokyo

The geometrical profile and the latex concentration of the coating/basepaper interface, namely, interface morphology were studied. The interface roughness supposed to concern mottling was measured by a topographic SEM system or stylus instrument for coated papers with different basepaper roughness. In the wavelength range below 150 μm , the roughness of the interface profile corresponded to that of the basepaper before coating. On the contrary, above 250 μm , the smoother the basepaper before coating, the rougher the interface profile. The wetting deformation was expected to occur in a floc size scale, not in a fine scale such as fiber size. The latex concentrations of both sides of coatings were also compared. Starch accelerated the migration of SB-latex in the hot air drying. However, the interface of the coating with high surface latex concentration does not always have low latex concentration. It implies that the latex concentration profile of the interface side of coatings is not influenced by the drying condition.

Keywords : Basepaper, Coating, Interface, Morphology, Stylus instrument, Surface profile, Topographic SEM

1. 緒 言

塗工紙の印刷品質として特に最近問題となっているものに印刷のモットリング（ぶち、むら、むらつき、モットル）現象がある。これは印刷インキ濃度に分布ができ視覚的にむらを感じる現象である。これは塗工紙に限ったことではなく、未塗工紙の場合も表面が平滑でない場合に過剰なカレンダーがけを行うと、紙表面に密度の高い部分と低い部分ができ、これがインキの吸収ムラとなってモットリングが発生する¹⁾。塗工紙ではモットリングのようなインキの吸収ムラは塗工層の微視的な構造によって決定されと考えられる。

モットリングは塗工層のどういう構造が原因となって起こるのであろうか。モットリングの原因は紙だけでなく、印刷工程に起因する場合もあり、ブランケットのインキや湿し水の不均一な定着が原因となることもある。Falter²⁾はモットリングを3つの形態に分類し、インキの凝集による場合(Pigment mottle)、紙の不均一性が原因で不規則なインキの堆積が起こる場合(Displacement mottle)、インキが紙表面を濡らさない箇所がある場合(Nonwetting mottle)を挙げている。本研究では紙の構造を問題にしているので、これらのうち2つめの紙の不均一性、および3つめの紙表面の不均一な濡れについて考えることにする。

モットリングの原因となる紙の構造因子としてバインダーマイグレーションがその1つであることが従来から指摘されている。バインダーマイグレーションとは、塗工カラーが原紙上に塗布された後に乾燥される過程でデンプン、ラテックス等のバインダーが塗工紙表面に移動する現象である。しかし、表面のラテック

*¹ 本研究の1部は環太平洋紙パルプ技術会議(1992年9月、浦安)において発表した。

*² 現在の所属 宇都宮大学教育学部
Present address : Faculty of Education,
Utsunomiya University

ス濃度の高い試料が必ずしもモットリングが発生しやすいとは限らないという Arai³⁾の報告もあるように、マイグレーションにより表面のバインダー濃度が高くなることが直接の原因ではなく、表面のバインダー濃度の不均一性がモットリングの原因となっていることが多くの研究者によって指摘されている*。

またモットリングの原因として塗工量の面内不均一性を指摘する研究者も多く、Engström⁴⁾はバインダー分布と塗工量分布の間には相関があることを認めており、また原紙や塗工カラーの種類がその関係に影響するとしている。Saito⁵⁾はクロードインキ試験を行い、インキ濃度は表面のラテックス濃度とは相関が低く、塗工量との相関が高いことを示している。河野⁷⁾は β 線を用いた塗工紙の坪量変動(塗工量変動ではない)とインキの受理性の変動パターンが一致することを見だし、塗工量とマイグレーションの相関のほか、印圧の掛かり方を原因として予測している。

塗工量と類似した因子として塗工層の厚さの不均一性なども指摘されている。Kent⁸⁾は Walsh 関数を用いて塗工層の表面粗さと厚さの不均一性を調べた。モットリング部分、つまりインキの吸収が少ないところでは塗工層厚さが厚かった。これは厚い部分では乾燥に時間がかかってマイグレーションが発生し、表面をシールすることによりインキの吸収が少なくなるからではないかと推測している。

Whalen-Shaw⁹⁾はインキの受理性と塗工層構造との関係を上記に述べた種々のパラメータから論じている。UV 法、EDXA 法、ESCA 法などによって調べたところ、インキ濃度の高いところは表面のラテックス濃度が高く、平均塗工厚さが厚く、原紙界面の平均粗さが大きかった。また、表面の炭酸カルシウム濃度の差も原因と考えている。

我々は塗工層と原紙の間の界面の形状という塗工紙の構造パラメータに注目し、この形状もモットリングと関係があるのではないかと考えた。原紙と塗工層の界面の粗さに比較すれば、塗工層の表面は完全に平滑面であると言ってよいほど非常に平滑であると考えられるので、界面の粗さが塗工層の厚さや塗工量の分布にはほぼ比例する量とも考えられる。また、塗工カラーと原紙の相互作用を反映する量とも考えられ、これらを包含したパラメータである。

界面の粗さを決定する要因は塗工前の原紙の粗さと同じであると考えるのは誤りで、界面形成のメカニズムは単純ではない。水系塗工カラーが接触し、液体層が原紙に吸収される過程で、界面では様々な変化が起きていることが分かっている。Skowronski¹⁰⁾¹¹⁾と

Lepoutre¹²⁾は水がどのように原紙に影響を与えるかを調べた。水だけが紙に収着した場合は力学的強度はほとんど変化せずに、表面粗さ、厚さを増加させ、透気(抵抗)度と光沢を減少させた。これを繊維間結合の切断、膨潤、乾燥時に蓄えられた応力の緩和作用の結果起こるものであると考え、塗工過程ではブレードの前でこの作用が働くと原紙の粗さが増加し、塗工量が増加する。ブレードの後に働くと塗工紙の粗さが増加するという結果を得ている。

界面の形状は視点を変えれば原紙に対する塗工層の被覆状態を示すとも考えられる。この繊維の被覆の問題もまたモットリングとの関連で重要視されている。Gane¹³⁾は一種の周波数解析である Walsh 関数¹⁴⁾を用いた解析を行い、塗工層の原紙の被覆状態と塗工紙の表面粗さを示す指数の積がモットリングの視覚的な評価と相関が高いことを見だした。そして、この2つの要因がモットリングの原因になることを明らかにした。バインダーマイグレーションの不均一性は塗工量の不均一性が原因になって生じるのであって、塗工層の表面粗さや被覆状態と無関係にモットリングの原因になることはないかと推測している。

以上のように、印刷品質に及ぼす塗工層の構造について述べてきたが、我々はとくに塗工層が原紙との間に作る界面の形状について界面モルフォロジーという概念を与え、原紙の表面粗さと界面の形状との関係を調べた。

界面のモルフォロジーの1面として界面側の塗工層の組成、すなわち界面側のラテックス濃度も重要である。塗工カラーが原紙と接触すると、カラーの液層は原紙に吸収され、同時にラテックスは原紙との界面に集中することが予想される。また、熱風による乾燥を行うと、原紙への吸収と同時に表面からも水が蒸発するため、ラテックスは表面及び原紙界面の両方に動くことになる。乾燥温度を高くし表面からの水の蒸発が多くなる部分では表面側のラテックス濃度が高くなり、逆にその反対側の原紙との界面側では濃度が低くなることが予想される。また、表面でのラテックス濃度が低いところでは界面側では高くなるのではないかと考えられる。

既往の研究例は数少ないが、唯一 Kline¹⁵⁾がフィルム上で乾燥させた塗工層の表面と裏面のラテックス濃度を調べている。プロテインをバインダーとして用いた場合は、表面のプロテイン濃度が界面より高くなったが、ラテックスでは表、界面に差がなくマイグレーションが起きていないという結果を得ている。

本実験ではフィルムではなく吸収性のある原紙に塗

工を行い、同一試料内のマイグレーションの発生した箇所と、していない箇所とで表面および界面のラテックス濃度の比較を行った。

2. 実験

最初に原紙の表面粗さがどのように界面粗さに反映するかを検討したあと、塗工層の界面側のラテックス濃度は表面側とどのように異なるかを検討した。

2.1 表面粗さの異なる原紙

密度、地合いが同じで表面粗さだけの異なる原紙を調製するために、目の粗さの異なるサンドペーパーを転写した試料を調整した。原紙の表面粗さを変えるには通常、叩解度、プレス圧、カレンダー掛け強度を変えるのが普通であるが、これらの方法では表面粗さだけではなく繊維の柔軟性の変化、密度の分布、内部応力の蓄積量の変化などを伴うと考えられ、表面粗さだけを変えたことにはならない。水の吸収による膨潤、変形を考えた場合、これらの付随的な変化の影響を無視することはできない。

原料は乾燥履歴のないLBKPを用い、PFIミルにより5,000回叩解した。角型手抄き抄紙機を使い抄紙した。サンドペーパーは三共理化学㈱製耐水性DCC-TYPEの4種類、#400、#600、#1000、#1500を用

いた。番号が大きいほど目が細かく、平滑性が高い。また、最も平滑性の高い試料を調製するために、手抄き抄紙用の通常の金属製乾燥用プレートも用いた。サンドペーパーを転写する方法は、通常は直接張り合わせるが、紙と金属プレートの間にサンドペーパーの表面が紙側に向くように挟んだ。プレス及びびリングを用いた緊張乾燥もサンドペーパーを挟んだまま行った。サイズ剤はアルキルケテンダイマー（ディックハーキュレス㈱製ハーコン601）を対パルプ0.03%添加し、ステキヒトサイズ度は約2秒であった。坪量は約60 g/m²であった。

2.2 塗工カラー

原紙の表面粗さと塗工後の界面粗さの関係を調べる実験には表1に示す塗工カラーを用いた。塗工装置は手回しブレードコーター（熊谷理機㈱製）を用いた。表面を完全に被覆するため同一カラーで3回重ね塗りを行った。

また、塗工層表面のマイグレーションを発生させる条件を調べる実験、塗工層の界面側のラテックス濃度を測定する実験では次のような塗工カラーを用いた。

A, B, C, D系列の4種類を調製し、配合を表2, 表3, 表4, 表5にそれぞれ示す。原紙には市販上質紙、またはポリエステルフィルムを用いた。

表1~5に示す配合材料は次のような試薬類を用いた。バインダーとしてアルカリ膨潤型SBラテックス

Table 1 Coating color formulation

Kaolin clay (UW-90)	100 pph
SB-latex (Polylac 144-16)	10 pph
Dispersant (Sodium hexamethaphosphate)	0.4 pph
Solids content	55%

Table 2 Coating color formulation (A)

Kaolin clay (UW-90)	100 pph
SB-latex (Polylac 144-16)	10 pph
Oxidized starch (Ace A)	5 pph
Dispersant (T-40)	0.1 pph
Solids content	60%

Table 4 Coating color formulation (C)

Kaolin clay (UW-90)	100 pph
SB-latex (Polylac 686 TO-65)	12 pph
Dispersant (T-40)	0.1 pph
Solids content	60%

-Following polymers added to color above.

1. None (Latex only as binder)
2. Starch 3 pph
3. CMC 0.5 pph
4. CMC 0.5 pph & Glucose 3 pph

Table 3 Coating color formulation (B)

Kaolin clay (UW-90)	100 pph
SB-latex (Polylac 144-16)	15 pph
Dispersant (T-40)	0.1 pph
Solids content	55%
pH (prepared with ammonia solution)	5.84 6.71 7.28 8.71
Viscosity, cP (Brookfield)	37.5 130 750 1,000

Table 5 Coating color formulation (D)

Calcium carbonate (Brilliant-15)	100 pph
SB-latex (Polylac 144-16)	12.1 pph
Dispersant (Sodium hexamethaphosphate)	0.4 pph
Solids content	55%

(三井東圧化学㈱製ポリラック 144-16), 又は通常の SB ラテックス (同ポリラック 686 TO-65), 及びテンブ (王子ナショナル㈱製エース A) を使用し, 顔料はカオリンクレ (エンゲルハード社製カオリン UW-90) 又は炭酸カルシウム (白石工業㈱製 Brilliant-15), 分散剤はポリアクリル酸ナトリウム (東亜合成化学㈱製 T-40) 又はヘキサメタリン酸ナトリウム (和光純薬㈱製化学用) を使用した。添加剤として CMC (カルボキシメチルセルロース, 第一工業製薬㈱製セロゲン PR), グルコース (和光純薬㈱製化学用) も使用した。

2.3 塗工層表面及び界面の観察及び粗さ測定

塗工層表面の粗さはカレンダー掛け前に観察, 測定を行った。観察及び断面曲線の測定はトポグラフィック SEM を用いた。界面はポリエステルフィルムに粘着テープを用いて固定し, 72%硫酸に数時間浸漬して原紙を溶解させて露出させた。観察はトポグラフィック SEM を用いて行い, 断面曲線は触針式表面形状測定機を用いて測定した。塗工前の原紙表面の断面曲線も触針式表面形状測定機を用いて測定しておいた。

2.4 トポグラフィック SEM による界面の可視化法

界面を可視化する手段としてトポグラフィック SEM という新しい手段を用いた。装置はエリオニクス㈱製 ERA-8000 を用いた。本システムの原理等については Appendix 1 で後述する。

2.5 界面粗さの評価法

原紙表面の粗さ及び界面の粗さは断面曲線から中心線平均粗さを計算して比較した。その際, カットオフ波長を変化させることにより, 特定の波長, すなわちフロクの大きさや繊維の幅に対応した波長以下の粗さだけを抽出して粗さ比較を行った。この計算方法については Appendix 2 で後述する。

2.6 マイグレーション測定用試料の乾燥方法

バインダーマイグレーションの程度は乾燥条件に強く影響されるが, 原紙への脱水速度にも影響されるので, 乾燥条件を変化させてマイグレーションの程度を比較するには原紙への脱水速度が一定で, 乾燥条件だけが異なる試料を調製する必要がある。同一試料上で

Fig. 1 Schematic of preparation for coating surfaces under different drying conditions for one coated paper.

乾燥条件だけが異なる試料を調製するのが, この条件を満たすためには望ましいので, 図 1 に示すような乾燥方法を用いた。まずワイヤーバーを用いて手塗りした後, 中央に金属製の仕切り板を素早く乗せ片面だけをヘアドライヤーで集中的に熱風乾燥させる。ラテックス濃度の測定は熱風乾燥部分から風乾部分までを境界をまたぐように連続的に測定した。

2.7 塗工層の界面側ラテックス濃度測定

界面を露出させるため 2.3 と同様に 2%硫酸を用いて原紙を溶解させた。炭酸カルシウムを用いた配合 (D) の場合は銅エチレンジアミン水溶液にそれぞれ数時間浸漬し原紙を溶解させた。

ラテックス濃度の測定は紫外光を用いたコート紙表面分析システム CS-9000 C (昭光通商㈱製) を使用した。この測定法は藤原¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾が開発した手法である。測定システムは光学測定部の CS-9000 C 型 (島津製作所㈱製) 及びソフトウェアにより構成されている。UV 光が試料に照射されるスポット径は 1 mm×16 mm の大きさに設定し, 128 点の測定を行い, 測定面積を 128 mm×16 mm とした。

3. 結果と考察

3.1 表面及び界面の中心線平均粗さ

塗工量及びカレンダー処理前後の王研式平滑度を表 6 に示す。ブレード圧などの条件を同一にして塗工を行ったので, 表面の粗い試料ほど塗工量が高くなっているが, カレンダー処理後はカレンダー条件が同じで

Table 6 Coating weight and smoothness of basepaper and coated paper

Sandpaper or plate	# 400	# 600	# 1000	# 1500	PLATE
Basepaper smoothness, s	4.1	4.9	7.7	9.7	18.8
Coating weight, g/m ²	26.3	24.8	19.0	17.8	12.3
Coated paper smoothness, s (before calendering)	42.9	50.0	168	219	1,150
Coated paper smoothness, s (after calendering)	3,700	3,500	3,800	3,600	3,500

Photo. 1 Topographic SEM image of coating surface.

Photo. 2 Topographic SEM image of coating interface.

あるにもかかわらずほぼ同じ平滑度を示した。

写真1はカレンダー処理前の塗工表面を観察したトポグラフィックSEM写真である。また写真2は塗工層/原紙界面を原紙を溶解除去することによって観察したトポグラフィックSEM写真である。試料はいずれも#400に塗工したものである。界面側には繊維跡がはっきり観察され、表面側よりもはるかに粗いことが分かる。

図2はカレンダー処理前の表面の中心線平均粗さをカットオフ波長を変化させて計算した結果を示す。

Fig. 2 Centerline average of coating surface with decrease in cut-off wavelength calculated from topographic SEM profiles.

カットオフ波長50~25μmでは原紙の粗さに対応する中心線平均粗さを示した。PLATE試料では中心線平均粗さが小さいが、波長100μm以上では大きくなっている。プレートに張りつけて乾燥させた試料は、カットオフ波長が大きくなると相対的に大きくなる傾向がある。これは未塗工試料や水だけを吸収させて乾燥した試料の場合でも同様であった。

図3は同じくカレンダー処理前の界面の中心線平均粗さを示す。触針式表面形状測定機によって測定された断面曲線から計算したものである。波長約150μm以下ではほぼ原紙の粗さに対応した中心線平均粗さを示すが、波長約250μm以上になると#1500やPLATEは相対的に大きい値となる。

3.2 界面形状の形成メカニズム

界面形状の形成は塗工層が繊維をどのように被覆するかという問題と関連する。本実験では界面の形成を原紙の膨張、すなわち原紙の変形という観点で考えることにする。上記の結果から判断すると、塗工後の界

Fig. 3 Centerline average of coating/basepaper interface with decrease in cut-off wavelength calculated from stylus profiles.

面の粗さは繊維サイズのレベルでは原紙の粗さにほぼ対応し、フロックサイズのレベルでは原紙が平滑な方が界面の粗さが大きくなることが分かった。

界面の粗さが大きくなるメカニズムとして、原紙が乾燥中に蓄えた内部応力は平滑な原紙ほど大きく、その解放は繊維サイズではなく、フロックサイズのレベルで起こることが予測される。したがって、#1500やPLATE試料の場合、波長250 μm以上では中心線平均粗さが大きくなったと考えられる。さらに水の吸収によって起こった膨潤変形は通常、乾燥過程で収縮するが、繊維間にカラーが浸透すると変形状態を保持したまま固化、乾燥することが予測される。我々がフロックサイズと考えたレベルをGane²⁰⁾はフロックサイズではなく一本一本の繊維が水の吸収により表面から浮き上がってくる集合体のサイズで、通常フロックサイズより小さいのではないかと示唆したが、水の吸収により表面ではどのような変化が実際に起こっているかを確認するのはむずかしい。

3.3 ラテックスがマイグレートする条件

ラテックスが表面に移動する現象、すなわち、マイグレーションが発生する条件は通常、不動化点に達する直前に原紙上の塗工カラーを強く乾燥させ、表面からの水の蒸発量を十分大きくすることである。塗工カラーの組成とマイグレーション挙動との関係について、我々は塗工カラーの配合をなるべく単純化するために、クレイ及び分散剤とソール用ラテックスだけを配合してマイグレーションの発生を調べる予備実験を行った。なお、ソール用とはバインダーとしてラテックスだけ

を用いるときに使用するラテックスで、不飽和カルボン酸を多く重合させたアルカリ膨潤型²¹⁾²²⁾のラテックスである。この結果、十分強い乾燥条件下でもこの配合ではマイグレーションはきわめて起こりにくいことが分かった(図5、6の37.5 cPの測定結果がこれに相当する)。この原因として通常配合されるデンプンを使用していなかったことのほか、塗工カラーの保水性(原紙による脱水に対する抵抗性)がないこと、カラー粘度が低いこと、などが考えられた。そこで、デンプンの有無、カラーの粘度等がマイグレーションに及ぼす影響について検討した。

3.4 デンプンがマイグレーションに及ぼす影響

デンプンの配合によりどのように表面ラテックス濃度が変化したかを図4に示す。カラーはA系列の配合を用いた。デンプンを配合せずアルカリ膨潤型ラテックスを単独で用いた場合は、熱風乾燥部分は風乾部分とはほぼ同じラテックス濃度であったが、デンプンを配合すると熱風乾燥部分は顕著なマイグレーションを示し、表面のラテックス濃度は配合量の3倍にも達することが分かった。風乾部分は配合量である10 pph近くを示しており、また原紙に塗工した場合もフィルム上に塗工した場合もラテックス濃度は同じであることから、デンプンの配合により原紙へのラテックスの移動が抑えられていることを示唆する。フィルム及び原紙に塗工した場合の比較では、フィルム上に塗工した方が熱風乾燥部分のラテックス濃度が高い。熱風乾燥部分では原紙に塗工した場合は原紙への脱水とともにラテックスが界面側にも移動するためと考えられる。

Fig. 4 Migration tendency of kaolin/SB-latex/starch coating on basepaper and polyester film.

以上の結果から、デンプンの配合はラテックスの表面へのマイグレーションを促進する効果があることは疑いないが、その効果がデンプン固有の性質に由来するものか、単に粘度の増加によるものかはこの実験だけでは結論できない。

3.5 カラー粘度がマイグレーションに及ぼす影響

上記で述べたデンプンのマイグレーション促進作用はデンプン自体に由来するのか、あるいはカラー粘度の増加によるものかを明らかにするためにB系列のカラーを用いた。この配合の特徴はアルカリ膨潤型ラテックスを使用しているため、アンモニア水を添加してpHを上げることにより塗工カラーの粘度を上げることができることである。とくにpHを最も高めた場合は1,000 cPの粘度を示したが、これは配合Aのデンプン配合カラーよりも十分に高い粘度である。塗工紙表面のラテックス濃度を、市販上質紙に塗工した場合を図5に、ポリエステルフィルムに塗工した場合を図6にそれぞれ示す。図から明らかなように、原紙に塗工した場合もフィルムに塗工した場合も表面へのラテックスの顕著なマイグレーションは観察されなかった。1,000 cPで原紙に塗工したもの、及びフィルムに塗工したものについてはむしろ熱風乾燥した部分の方がラテックス濃度は低くなった。また原紙に塗工した場合は、カラーの粘度が低くなるほどプロファイルが乱れる傾向にある。

以上の結果から、アルカリ膨潤型ラテックスでは塗工カラーの粘度が高い場合でもマイグレーションが発生しないことが分かった。この現象は文献でもほとん

Fig. 5 Migration tendency of kaolin/SB-latex coating on basepaper influenced by color viscosity.

Fig. 6 Migration tendency of kaolin/SB-latex coating on polyester film influenced by color viscosity.

ど報告されていないが、鴻野²³⁾の総説の中に不飽和カルボン酸を多量に共重合したアルカリ感応(膨潤または溶解)型のラテックスはマイグレーションが少ないと報じられている、という記述がある。

3.6 カラーへの添加剤がマイグレーションに及ぼす影響

次にアルカリ膨潤型ラテックスではなく、通常のラテックスを使用し、さらにデンプン以外の添加剤を添加した場合のマイグレーションを調べた。C系列の配合カラーを市販上質紙に塗工した場合の表面のラテックス濃度を図7に、ポリエステルフィルムに塗工した場合の表面のラテックス濃度を図8にそれぞれ示す。原紙が上質紙であってもフィルムであっても、デンプンを添加した場合のマイグレーションが顕著であることが分かる。ラテックスだけの場合はフィルムではまったくマイグレーションが観察されないが、原紙ではややマイグレーションが発生している。またCMC(カルボキシメチルセルロース)、あるいはCMCとグルコースを添加した場合は、わずかではあるがマイグレーションの発生が観察される。しかし、デンプンに比べるとわずかな量である。この結果、やはりデンプンの存在がラテックスのマイグレーションに強く影響していることが明らかである。また、デンプンであることが重要で、グルコースのような低分子量のものでは顕著なマイグレーションは起きていない。デンプンは単独で塗工カラーに配合された場合でも、デンプン自体がマイグレーションしやすいことは昔から知られている²⁴⁾。また、Aschan²⁵⁾はカゼインをバインダーと

Fig. 7 Migration tendency influenced by additives in coating color containing latex. Substrate was basepaper.

Fig. 8 Migration tendency influenced by additives in coating color containing latex. Substrate was polyester film.

して用いた方がデンプンより K & N インキの吸収が均一であり、また K & N 値が急激に変化する臨界乾燥条件が存在しないという結果を得ている。これは、デンプンの方がカゼインよりマイグレーションが発生しやすいことを示している。

次にラテックスの種類によるマイグレーションの発生の有無について考えるてみると、図 5, 6 で示されるようにアルカリ膨潤型ラテックスでは粘度が十分高い場合でもマイグレーションは起こらなかった。しかし、この実験に使用した通常の SB ラテックスでは、ラ

テックス単独の場合でも、また CMC の添加によりカラー粘度を上げた場合でも、わずかではあるがマイグレーションを起こす傾向があることが分かった。ただし、カルボキシル基が多いという化学的な特徴以外にもマイグレーションを支配する因子として粒径が考えられる。しかし、ここで用いたアルカリ膨潤型ラテックスは粒径が 150 nm、通常のラテックスが 135 nm で、両者ともマイグレーションを発生させるには十分小さい粒径を持つ。従って両者のマイグレーションのしやすさの違いに関して粒径という因子は該当せず、カルボキシル基の含有量の差が原因と考えられる。

3.7 表面側及び界面側のラテックス濃度

図 9 に配合 (C) のデンプン配合カラー及び CMC 配合カラーを塗工した場合の表面及び界面のラテックス濃度プロファイルを示す。表面の乾燥条件の違いによるマイグレーションの差ははっきりと認められるが、界面側でのプロファイルは乾燥条件によらずその濃度はほぼ一定していることが分かる。従って表面のラテックス濃度の高い部分の界面側は、ラテックス濃度が低くなるという仮説は否定される。つまり界面側のラテックス濃度は乾燥温度の影響を受けないということが分かった。

図 10 は配合 (D) の炭酸カルシウムを含む塗工カラーを塗布した場合で、縦軸はラテックス濃度 (pph) に換算してある。また熱風乾燥部分は総体位置 8~86 mm に相当する。表面側のラテックス濃度は熱風乾燥部分の方が低くなっているが、これはアルカリ膨潤型ラテックスを用いたためで前に示した結果と同様であ

Fig. 9 Comparison of latex concentration between surface side and interface side of coated paper.

Fig. 10 Comparison of latex concentration profile between surface side and interface side of coating containing calcium carbonate.

る。しかし、この塗工層の界面側のラテックス濃度プロファイルを見ると、やはり前図同様、乾燥条件や表面側のラテックス濃度に関係なく界面側では濃度がほぼ一定していることが分かる。熱風乾燥部分のマイグレーション方向が原紙側であっても、原紙側のラテックス濃度プロファイルが乾燥温度の影響を受けないことが分かった。

3.8 ラテックスのマイグレーションメカニズム

界面側のラテックス濃度は乾燥温度の影響を受けないことから、塗工カラーが原紙と接触すると、乾燥の影響を受ける前にある厚さの不動化層を形成することが予測される。紫外光を用いたラテックス濃度測定装置で測定可能な塗工量が約 1 g/m^2 (厚さで約 $1 \mu\text{m}$) である¹⁵⁾ことを考えると、この不動化層はこれよりもっと厚い層であることになる。熱風乾燥が始まると、その不動化層より上にあるラテックスがまだ移動可能な層でのみマイグレーションが発生するというメカニズムが考えられる。これはまったく他の研究から Engström も原紙に近い側に flow barrier を作るという推論をしており、Saito⁹⁾は塗工量分布とモットリングの関係からこのようなモデルを導いたが、これと一致するものである。またデンプンがカラーに配合されると、ラテックスのマイグレーションを促進する結果が得られたが、このメカニズムは次のように考えられる。一般にデンプンのような水溶性バインダーの方がラテックス粒子よりマイグレーションが発生しやすい。デンプン分子がラテックス粒子に吸着し、ラテックスがデンプンに近い挙動を示すようになるのではないかと、ま

た吸着したデンプン層に多くの水が存在するため、ラテックスと顔料粒子との吸着や接着を阻害するためではないかと考えられる。

しかし、Arai¹⁹⁾らは ESCA を用いた測定で、デンプンに対するラテックスの比率が塗工層表面で高く、内部に入るにしたがって低くなることを報告しており、これが正しいとすると、ラテックス粒子とデンプンは一緒に移動すると考える上記のメカニズムは当てはまらない。デンプンがラテックスにどのような作用をするのかは今後の研究課題である。

4. 結 論

以上の結果をまとめると以下のようになる。

(1) 塗工層／原紙界面の形状は波長約 $150 \mu\text{m}$ 以下ではほぼ塗工前の原紙の粗さに対応した中心線平均粗さを示すが、波長約 $250 \mu\text{m}$ 以上になると平滑な原紙の方が相対的に大きくなった。すなわち、界面の粗さは繊維サイズのレベルでは原紙の粗さにはほぼ対応し、ブロックサイズのレベルでは平滑な原紙の方が界面の粗さが大きくなることを示す。

(2) アルカリ膨潤型ラテックスは pH を上げてカラー粘度を高くしても表面へのマイグレーションは起こらない。

(3) 塗工カラー中にデンプンを添加することによってラテックスのマイグレーションが顕著に起こることが分かった。グルコースのような低分子量のものでは顕著なマイグレーションは起きない。

(4) 塗工層の界面側のラテックス濃度プロファイルを見ると乾燥条件や表面側のラテックス濃度に関係なく、界面側では濃度がほぼ一定しており、熱風乾燥部分のマイグレーション方向が原紙側であっても原紙側のラテックス濃度プロファイルは乾燥温度の影響を受けない。

Appendix 1 トポグラフィック SEM の原理

図 11 にこの SEM の装置図²⁰⁾を示す。実際には 4 つの検出器を備えた機種により正確な 2 次元形状を測定するが、単純化のために 2 つの検出器のモデルを示してある。通常の SEM は点線内で示されているように 1 つの検出器“A”を持ち、ここで検出される 2 次電子量を画像化する。トポグラフィック SEM の場合はもう 1 つの検出器“B”を備え、さらに 2 つの検出器からの出力の和、差を計算する演算回路、試料台を自動的に動かす制御システム、画像の出力装置などが付属している。2 つの検出器は試料を挟んで互いに向かい合っており、試料について対称の位置にある。また検

Fig. 11 Schematic diagram of surface profile measuring system using topographic SEM.

Fig. 12 Illustration of principle on which topographic image is based.

出器と試料との距離は 40 mm である。2つの検出器からの和信号は通常の1つの検出器からのSEMの出力信号と同じものであるが、差信号は試料の表面形状に対応した画像を作る。

2つの検出器の差信号が表面形状に対応する原理を図12に示す。検出器“A”、“B”の出力信号は試料表面の勾配を表すが、厳密に言えば内部の元素情報も1部含まれる。もし最上段に示されたような表面形状を試料が持っていたとすると、信号A、B(それぞれ検出器“A”、“B”からの出力信号)は試料表面の傾きと検出器位置に関係したものとなる。さらに2つの信号の差信号A-Bをとると試料内部の元素情報は相殺され、A、B試料表面の傾きの関数となる。この差信号A-Bを積分すると最下段で示されるように試料の表面形状を再現することができる。

実際の試料表面の傾きは実験的に次のような関係式から計算できることが分かっている。

$$\frac{dZ}{dX} = k \frac{A^2 - B^2}{(A_n + B_n)^2}$$

Z: 試料表面の高さ

k: 定数

A: 検出器“A”の出力

B: 検出器“B”の出力

A_n : 水平な試料表面での検出器“A”の出力

B_n : 水平な試料表面での検出器“B”の出力

以上が2つの検出器での考え方であるが、正確な3次元の形状測定のためには4つの検出器を備えたSEMが用いられる。これはX方向の2つの検出器以外にこれに直交するY方向にも2つの検出器を置く。置き方はX方向の2つの検出器とまったく同じよう

に配置する。Y 方向の場合も前式と同様に dZ/dY を求める。そして平面上の隣接する 2 点間の高さの差 dZ は

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial X} dX + \frac{\partial Z}{\partial Y} dY$$

で表される。3 次元的な高さデータは測定開始点の高さを 0 と置いてこの dZ を積分して計算することができる。実際には 3×3 点の面に対し、ある式で表される曲面を近似により求め、これをつなぎ合わせて全体を較正すると連続性が得られる²⁷⁾が、ソフトウェアにあるアルゴリズムは公開されていない。

Appendix 2 スペクトル解析法

サンプリング数 $n=2,048$ で取り込んだ断面曲線の例を図 13 (A) に示す。この曲線に対し高速フーリエ変換 (FFT) を行い、フーリエ級数を得る。その振幅スペクトルを同図 (B) に示す。横軸は周波数軸であるが波長の値をとって目盛っている。この場合、周波数は 0 から 1,024 まで、波長は ∞ から $16 \mu\text{m}$ までの範囲をとる。粗さ曲線の求め方は、JIS の規定による波長 $800 \mu\text{m}$ 以上をカットオフする場合は周波数 $0 \sim 20$ ($16,384/800=20.48 \approx 20$) のフーリエ係数を 0 に置き換え高速逆フーリエ変換 (IFFT) を行った。このようにして得た粗さ曲線を同図 (D) に示す。またうねり曲

線は波長 $800 \mu\text{m}$ より長い波長成分だけにより構成され、同図 (B) に示される振幅スペクトル図の中で波長 $800 \mu\text{m}$ 以下 (周波数 21 以上) を 0 に置き換え、IFFT を行った。このようにして得られた、うねり曲線を同図 (C) に示す。本研究ではどの波長領域の粗さを考えるのが、他の測定器で測定される平滑度、あるいは印刷に関連した平滑度であるかを決定することを目的としているので、カットオフ波長を色々な波長のところに設定し、多数の粗さ曲線を求めた。

次に粗さ曲線を解析する方法について述べる。粗さ曲線に対して平均線、及び中心線がまず定義される。平均線とは粗さ曲線においてその線から粗さ曲線までの偏差の二乗和が最小となるように設定した線で、中心線とは平均線に平行な直線を引いたとき、この直線と粗さ曲線で囲まれる面積がこの直線の両側で等しくなる直線のことである。

粗さ曲線を数値化する表現として最も一般的な指標を中心線平均粗さ (R_a) である。中心線平均粗さは粗さ曲線からその中心線の方に測定長さの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線を X 軸、縦倍率の方向を Y 軸とし、粗さ曲線を $0 < x < l$ の範囲で $y=f(x)$ と表したとき、次の式によって求められる値を μm 単位で表したものである。

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

謝 辞

本研究にあたって、トポグラフィック SEM の観察及び測定をして頂いたエリオニクス㈱の高山隆一氏、試料提供及びラテックス濃度測定でお世話になりました三井東圧化学㈱高分子研究所の方々、ラテックス濃度測定に関して御助言を頂いた十条製紙㈱ (現日本製紙㈱) の藤原秀樹氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 市川家康, わかりやすい紙・インキ・印刷の科学, 印刷局朝陽会, 東京: 45 (1981)
- 2) Falter, K-A, and Schmitt, V., 1988 TAPPI Coating Conference Proceedings: 159-182 (1988)
- 3) Arai, T., Yamasaki, T., Suzuki, K., Ogura, T., and Sakai, Y., 1988 TAPPI Coating Conference Proceedings: 187-192 (1988)
- 4) Engström, G., and Rigdahl, M., Kline, J., and Anlroos, J., 1991 TAPPI Coating Conference Proceedings: 169-177 (1991)
- 5) Engström, G., and Rigdahl, M., Kline, J., and

Fig. 13 Fourier analysis of profile curve. (A) : profile curve; (B) amplitude spectrum obtained from (A) by FFT; (C) waviness curve of (A) obtained from the wavelength range denoted by $\vec{C}$ in (B) by IFFT; (D) roughness curve obtained from the wavelength range denoted by $\vec{D}$.

- Anlroos, J., Tappi 74 (5) : 171-179 (1991)
- 6) Saito, Y., Matsubayashi, H., Takagishi, Y., Miyamoto, K., and Kataoka, Y., Pan-Pacific Pulp & Paper Technology Conference Proceedings : 45-52 (1992)
- 7) 河野昌宏, 浜田忠平, 紙パ技協誌 40 (3) : 295-303 (1986)
- 8) Kent, H.J., Climpson, N. A., Coggon, L., Hopper, J. J., and Gane, P. A. C., Tappi 69 (5) : 78-83 (1986)
- 9) Whalen-Shaw, M., and Eby, T., Tappi 74 (12) : 188-194 (1991)
- 10) Skowronski, J., and Lepoutre, P., 1985 TAPPI Coating Conference Proceedings : 159 (1985)
- 11) Skowronski, J., and Lepoutre, P., Tappi 68 (11) : 98-102 (1985)
- 12) Lepoutre, P., Bichard, W., and Skworonski, J., Tappi 69 (12) : 66-70 (1986)
- 13) Gane, P. A. C., Paper Technology 30 (4) : 34-41 (1989)
- 14) 金丸晴夫, 松井由孝, 中町昭彦, 紙パルプ技術タイムス, 33 (10) : 7-15 (1990)
- 15) Kline, J. E., 1988 TAPPI Coating Conference Proceedings : 62-72 (1988)
- 16) Fujiwara, H., and Kline, J. E., 1987 TAPPI Coating Conference Proceedings : 29-34 (1987)
- 17) Fujiwara, H., and Kline, J. E., Tappi J., 70 (12) : 97-100 (1987)
- 18) 藤原秀樹, 加賀千鶴, 紙パ技協誌, 42 (11) : 1010-1021 (1987)
- 19) 藤原秀樹, 鹿野 勲, 第 55 回紙パルプ研究発表会要旨集 : 28-33 (1988)
- 20) Gane, P. A. C., suggestion
- 21) Procter, A. R., and Hoover, J. F., 1990 Coating Binder Short Course, TAPPI PRESS, Atlanta, U. S. A : 93-108 (1990)
- 22) 井上俊弘, 原田幸一, 宮本健三, 関矢正良, 第 55 回紙パルプ技術研究発表会要旨集 : 54-57 (1988)
- 23) 鴻野銃二郎, 紙パ技協誌 39 (8) : 723-732 (1985)
- 24) Heiser, E. J., and Cullen, D. W., Tappi 48 (8), 80 A-85 A (1965)
- 25) Aschan, P. J., Tappi 56 (4) : 78-81 (1973)
- 26) Suganuma, T., J. Electron Microsc., 34 (4) : 328-337 (1985)
- 27) 大堀真敬 (東京大学生産技術研究所), 私信

(受理 : '92.12.7)