

# 印刷材料学

2006年5月22日  
第6回(第2回江前担当分)

東京大学 大学院農学生命科学研究科  
生物材料科学専攻 製紙科学研究室

江前敏晴  
えのみえとしはる

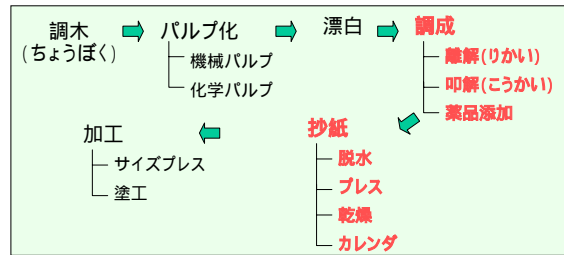
## 東京大学大学院農学生命科学研究科 2007年度大学院修士・博士課程学生募集 公開ガイダンス日程

- 〒113-8657 東京都文京区弥生1-1-1  
Tel 03-5841-8199(江前)
- 生物材料科学専攻
- 日時: 2006年6月6日(火) 15:00~17:00  
東京大学農学部弥生講堂
- <http://web2.fp.a.u-tokyo.ac.jp/index-j.html>
- 17:30から研究室ツアー
- 出願7/14~20 試験8/21, 22, 29

### 講義の分担

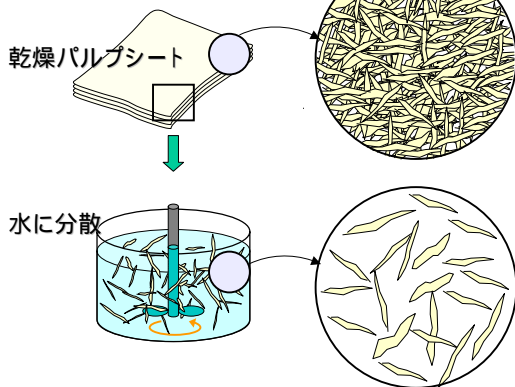
4/ 17	江前	概説	メディアの変遷、生産量、歴史、文献
24	岡山	パルプ	パルプ化/リサイクル(詳細は未定)
5/ 1	岡山	パルプ	パルプ化/リサイクル(詳細は未定)
8	岡山	パルプ	パルプ化/リサイクル(詳細は未定)
15	岡山	パルプ	パルプ化/リサイクル(詳細は未定)
22	江前	抄紙	叩解、紙料調成、薬品、抄紙、乾燥、カレンダー
29	岡山	パルプ	パルプ化/リサイクル(詳細は未定)
6/ 5	江前	基礎物性	紙の構造、サイズ度、吸水、吸油性
12	江前	光学・力学物性	光学特性、力学特性
19	岡山	パルプ	パルプ化/リサイクル(詳細は未定)
26	江前	光学・力学物性	光学特性、力学特性
7/ 3	岡山	パルプ	パルプ化/リサイクル(詳細は未定)
10	江前	紙と画像	画像の形成と印字品質評価
24	江前	実習(2回分)	実験1 - 抄紙、実験2 - 物性測定
31	江前		(休講の予定ですが、この日に実習を行うかもしれません)

### 製紙における調成工程



- 抄紙機に紙料(しりょう)を送り込む直前の工程
  - 離解 (defibration)
  - 叩解 (beating, refining)
  - 薬品類の添加・配合

### 離解(りかい)

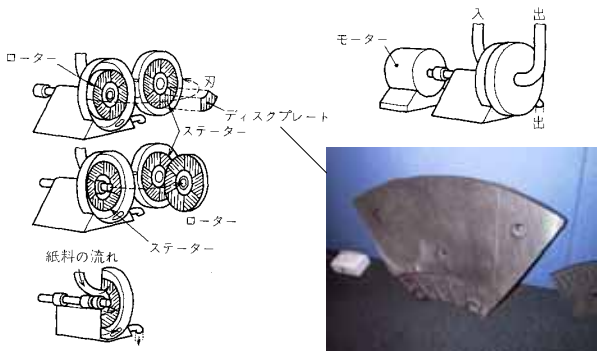


### 叩解の作用と離解との違い

- **離解**とは、乾燥パルプシートから繊維を個々に分離し、パルプの水懸濁液を作る工程
- **叩解**とは、繊維に機械的剪断力を与え、毛羽立たせたり、同心円状の緩みを与えることにより繊維を柔軟にし、乾燥時の繊維間結合を強くする工程

### 叩解装置 - リファイナー(リファイニング)

・ リファイナーで行う(リファイニング)



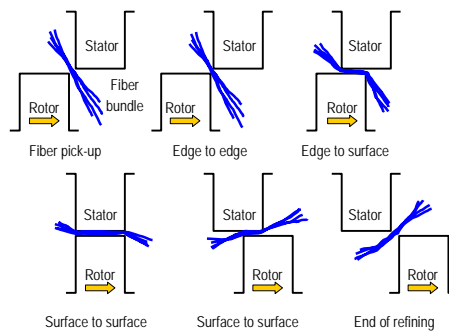
### 叩解装置 - 実験室ではPFミル



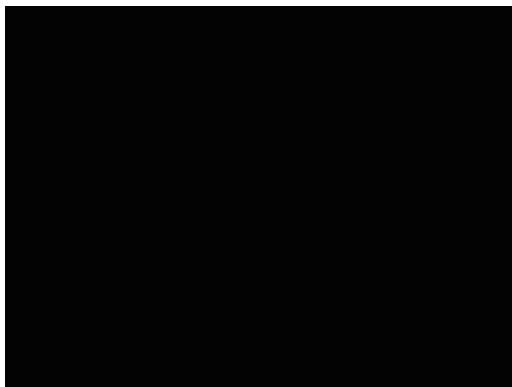
### ホルンダービーターの発明(1670)



### 叩解 - メカニズム(1)



### 叩解 - リファイナ - ビデオ



### 叩解 - メカニズム(2)

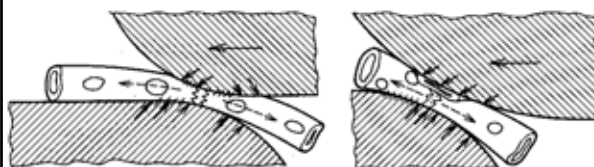
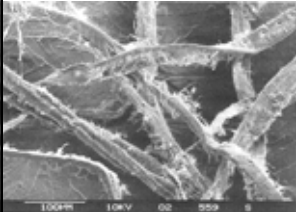


図 4.12 叩解中のパルプ繊維に及ぼす刃の作用<sup>32)</sup>

## 叩解 - 繊維の変化(1)

外部フィブリル化



叩解後の針葉樹漂白クラフトパルプの走査電子顕微鏡写真

内部フィブリル化



叩解による細胞壁の層状の剥離

## 叩解 - フィブリル化

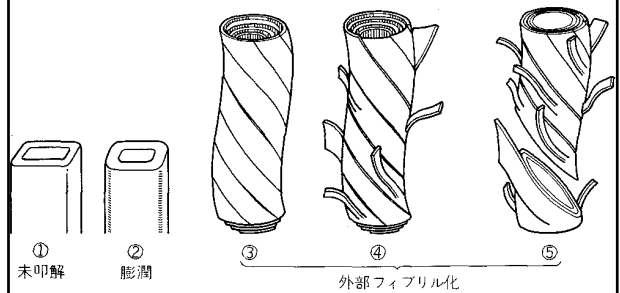
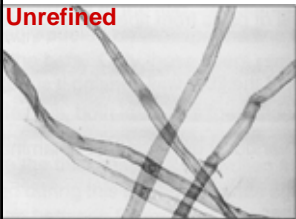


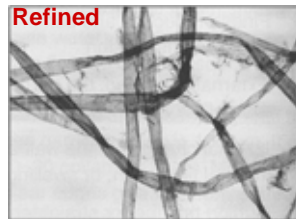
図 4.11 フィブリル化過程の模式図

## 叩解 - 繊維の変化

Unrefined



Refined



- 叩解前後の針葉樹漂白クラフトパルプ
- 叩解により毛羽立ちが見られる。

## 叩解 - 繊維の変化(2)

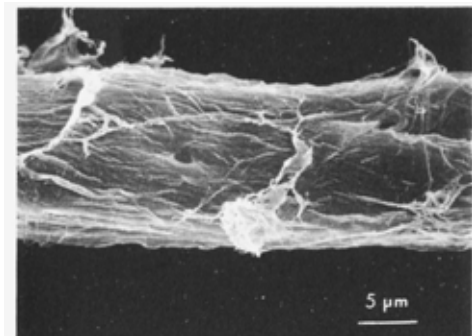
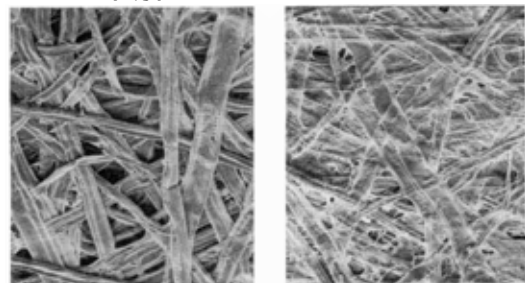


図 4.10 叩解によるフィブリル化 (NBKP) の様子

## パルプ繊維に与える叩解の影響

1. 繊維長 切断作用の影響
2. 比表面積増加 フィブリル化の影響
3. 柔軟性 内部フィブリル化の影響
4. 膨潤性と可塑性 内部フィブリル化の影響
5. 一次壁の除去 極端なフィブリル化の影響
6. 繊維の曲がりとおじれ フィブリル化の影響
7. 水素結合の再分布 フィブリル化の過程で発生
8. 繊維の短小化を伴うマイクロクレージング 観察は可能であるが測定は不可能
9. 繊維強度 - ほとんど影響なし
10. ゼータ電位 - 叩解ではなく、薬品添加で制御

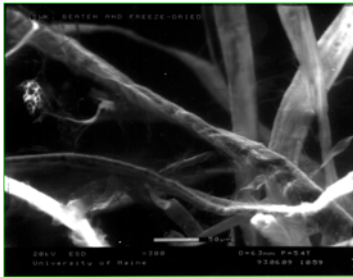
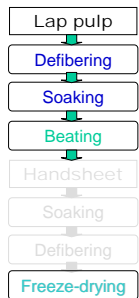
## 叩解 - シート構造の変化



(A) Kraft, softwood pulp, unbeaten (B) Kraft, softwood pulp, 50 minutes beating  
叩解及び未叩解の針葉樹漂白クラフトパルプシートの表面写真 (SEM)

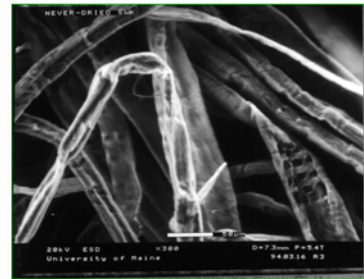
- 叩解により繊維及びシートはどう変化したか？

## ドライラップパルプを離解して叩解



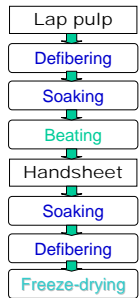
- いったん乾燥したパルプでも未叩解で乾燥したものはそれほど扁平化していない。

## ネバードライパルプ



- 乾燥履歴のないパルプは扁平化していないが、完全に木材組織中の形状を維持しているわけではない

## 叩解してシート化してから再度離解



- 繊維の扁平化は叩解後の乾燥過程で起こる。

## 叩解した繊維の特性評価

- ・ 比表面積の測定法
  1. 窒素吸着法 - ラングミュア法とBET法
  2. 溶質排除法
  3. 水透過法

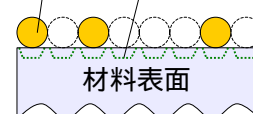
## 窒素吸着法

- ・ ラングミュア法
  - 単分子層の吸着である。
  - すべての吸着点は等価で表面は一様である。
  - ある吸着点への吸着は隣の吸着点に分子があるかどうかに関係ない。

## 窒素吸着法

- ・ ラングミュア法(つづき)
  - 表面被覆率 $\theta$ の変化速度は、気体の分圧 $p$ と未吸着点の数 $N(1-\theta)$ に比例する
  - 脱着速度は、 $N\theta$ に比例する

窒素分子 吸着点



## 窒素吸着法

- ラングミュア法(つづき)
  - 次のラングミュア等温式が得られる。

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad Kp\theta + \theta = Kp \quad \text{ただし、} K = \frac{k_a}{k_d}$$

- 吸着気体の体積をV (1atmに換算)とし、完全に被覆したときの体積をV<sub>∞</sub> とすると、θ=V/V<sub>∞</sub> となり、次のように書きなおせる。

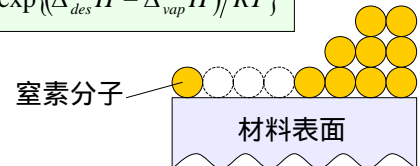
$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{KV_\infty}$$

■ p/Vをpに対してプロットすると、勾配が1/V<sub>∞</sub> で、切片が1/KV<sub>∞</sub> の直線が得られる。

## 窒素吸着法

- BET法(実際にはこの方法を用いる)
  - 最初に吸着した単分子層の上にも吸着可能。
  - 単分子層にある吸着質分子の脱着エンタルピーΔ<sub>des</sub>Hと2層め以降に相当する液体の吸着質分子の蒸発エンタルピー-Δ<sub>vap</sub>Hが異なる

$$c = \exp\left\{\frac{(\Delta_{des}H - \Delta_{vap}H)}{RT}\right\}$$



## 窒素吸着法

- BET法(つづき)
  - 次のBET等温式が得られる。

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad \text{ただし、} z = \frac{p}{p_0}$$

- P<sub>0</sub>を1分子以上の厚さがある純粋なバルクの液体に似た吸着質の層の上の蒸気圧、V<sub>mon</sub>を単分子層被覆に相当する体積 とすると、

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)z}{cV_{mon}}$$

## 窒素吸着法

- BET法(つづき)
  - $\frac{z}{(1-z)V}$  を z に対してプロットすると、勾配が  $\frac{(c-1)}{cV_{mon}}$  で、切片が  $\frac{1}{cV_{mon}}$  の直線となる。
  - 体積V<sub>mon</sub>を使って気体方程式により、窒素分子数n=V<sub>mon</sub>/RTがわかる。窒素分子1個の吸着面積A<sub>m</sub>(=約0.162 nm<sup>2</sup>)を乗じて表面積S<sub>a</sub>を計算する。NAはアボガドロ数である。

$$S_a = n \times NA \times A_m$$

## 窒素吸着法

- BET等温式練習問題
  - 75Kで(P<sub>0</sub>=570 Torr)のある材料への窒素吸着で、気体部分の窒素分圧p、吸着分子の体積V(1atmに換算)は、次表のとおりである。V<sub>mon</sub>とcを求めよ。

p, Torr    1.2    14    45.8    87.5    127.7    164.4    204.7

V, cm<sup>3</sup>    235    559    649    719    790    860    950

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)z}{cV_{mon}} \quad \frac{z}{(1-z)V} \text{を} z \text{ に対しプロットすると}$$

- 勾配が  $\frac{(c-1)}{cV_{mon}}$  で、切片が  $\frac{1}{cV_{mon}}$  の直線

## 窒素吸着法

- BET等温式練習問題
  - 通常c>>0である。c= と考えて、BET等温式を簡略化せよ。
  - 簡略化すると1点の分圧だけで比表面積が計算でき、測定が迅速化できる。通常z=0.3付近で計算する。前問に適用せよ。

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)z}{cV_{mon}} \quad \frac{z}{(1-z)V} \text{を} z \text{ に対しプロットすると}$$

- 勾配が  $\frac{(c-1)}{cV_{mon}}$  で、切片が  $\frac{1}{cV_{mon}}$  の直線

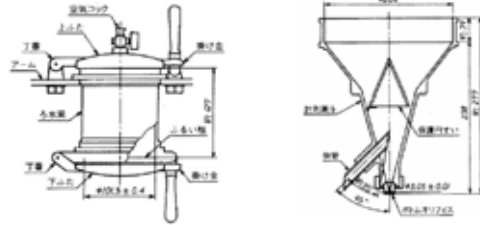
## 紙及びパルプの比表面積

試料処理法	試料	BET比表面積, m <sup>2</sup> /g
溶媒置換乾燥	未漂白トウヒKP	230
	漂白トウヒKP	185
	トウヒ セルロース	185
	トウヒGP	25
	カバKP	129
水浸漬後溶媒置換乾燥	トウヒ材	3 ~ 6
	トウヒ材	0.6 ~ 0.8
105 で水から乾燥	非結合パルプ繊維	1.2
	紙	0.5 ~ 1.0

## 叩解によるろ水性・膨潤性の評価

- カナダ標準ろ(濾)水度(mLCSF)
  - 0.3%濃度、20 のパルプ1Lを入れ計測漏斗の側管からあふれた水量(mL)を測定

図2 カナダ標準ろ水度試験器のろ水筒の詳細 単位:mm  
図3 カナダ標準ろ水度試験器の計測漏斗の詳細 単位:mm



## 叩解によるろ水性・膨潤性の評価

- カナダ標準ろ水度
  - 未叩解パルプ 約650 mLCSF
  - 叩解パルプ 約400 mLCSF

## 叩解によるろ水性・膨潤性の評価

- 保水値(Water Retention Value)
  - パルプをガラスフィルタ(又は金網)の仕切りのある容器に入れ、3000Gの加速度がかかるように30分間遠心を行う。
  - $M_w$ : 遠心後の湿潤パルプ質量、 $M_d$ : 絶乾後のパルプ質量とすると、

$$\text{保水値(\%)} = 100 \times (M_w - M_d) / M_d$$

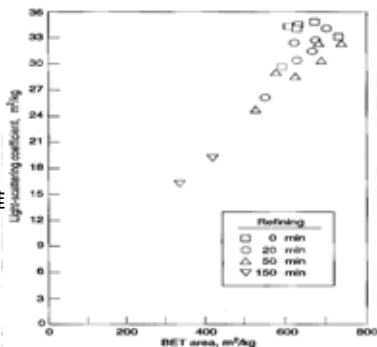
問題: 2桁の精度で各保水値(%)を求めよ。

パルプ	遠心後(g)	絶乾(g)
NBKP叩解	0.61	0.23
NBKP未叩解	0.59	0.28
LBKP叩解	0.54	0.22
LBKP未叩解	0.45	0.24

## 紙の特性に与える叩解の影響

- 比表面積が光散乱係数に与える影響

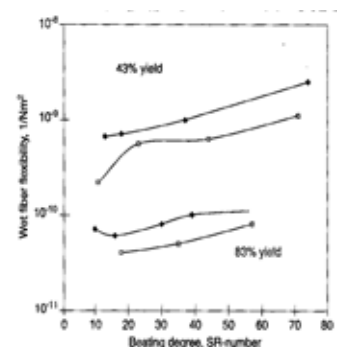
- 光散乱係数は繊維間結合が増えると減少
- 繊維間結合面積は比表面積で評価可能
- 叩解により繊維間結合面積が増加



## 紙の特性に与える叩解の影響

- 叩解により湿潤繊維柔軟性が上がる

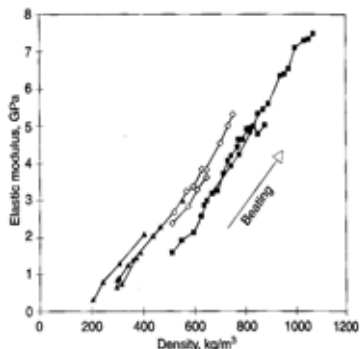
- 湿潤単繊維の曲げこわさを測定しWFFを求める



## 紙の特性に与える叩解の影響

- 叩解により**密度**及び**引張弾性率**が上がる

- 他の抄紙条件が同じであれば叩解の程度によらず、密度と弾性率に一定の関係がある。



## 紙の特性に与える叩解の影響

- 叩解により**引張破断伸び**は一定値まで上がる

- 叩解が進むと密度とともに**引張破断伸び**も大きくなるが、ある密度に達すると、**引張破断伸び**は一定となる。

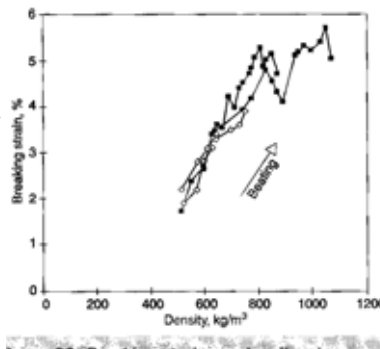
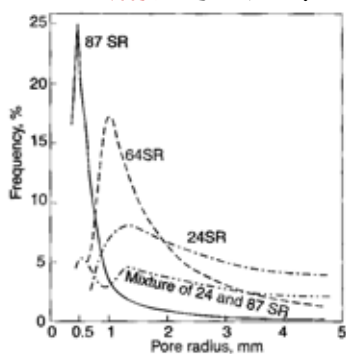


Figure 38 Breaking strain vs. density when vary

## 紙の特性に与える叩解の影響

- 叩解によりパルプシートの**細孔**は小さくなる。

- 叩解が進むとパルプシートの繊維内及び繊維間の空隙(水銀圧入法による測定)は小さくなる。
- SR(ショッパーリーグレー)は叩解の程度を示す。大きい数値ほど叩解が進んでいる。

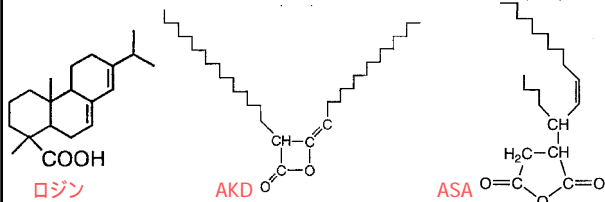


## 試料調成 - 薬品添加

- 紙の品質制御
  - サイズ剤-撥水性の制御
  - 填料-白色度・不透明度の向上
  - 紙力剤
  - 染料・蛍光増白剤
- 紙の生産性制御
  - 凝集剤(アラムなど)-微細繊維・填料・サイズ剤の歩留まり向上
  - 防腐剤

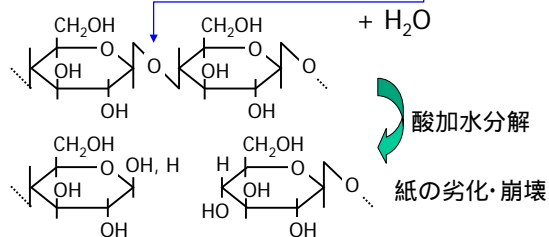
## 薬品 - サイズ剤・填料

	酸性紙	中性紙
サイズ剤	ロジン(アビエチン酸)	アルキルケテンダイマー(AKD)、アルケニル無水コハク酸(ASA)
定着助剤(歩留まり剤)	硫酸アルミニウム(アラム) 劣化の原因	カチオン性ポリアクリルアミド



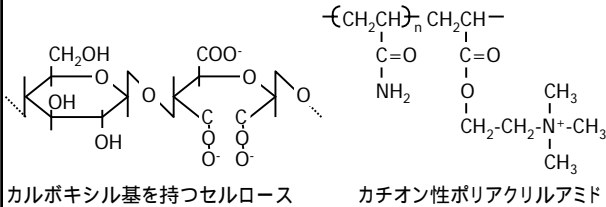
## 薬品 - 酸性紙の劣化

硫酸アルミニウム(アラム) 劣化の原因

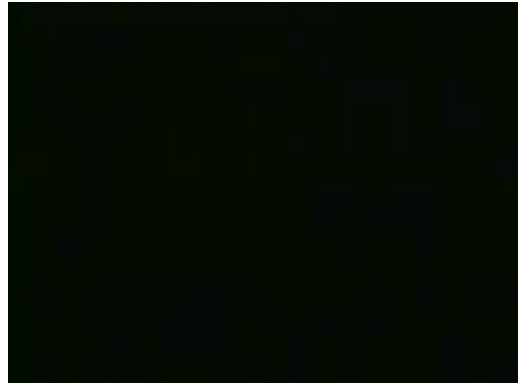


## 薬品 - サイズ剤・填料(2)

	酸性紙	中性紙
紙力剤	カチオン性ポリアクリルアミド	カチオン性デンプン
填料	クレー、タルク	炭酸カルシウム
抄紙pH	4~5	7~8.5



## 抄紙 - 薬品添加 - ビデオ



## 抄紙 - アプローチパート

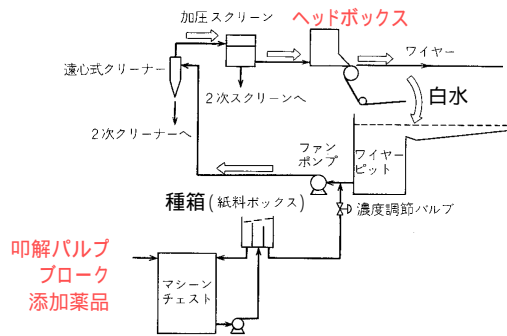


図 4.19 長網抄紙機のアプローチ系<sup>(4)</sup>

## 抄紙 - ワイヤーパート

- ワイヤ(網)を使ってる過作用によって紙料から脱水する工程
- ワイヤの種類
  - PETのプラスチックワイヤ (以前はブロンズ製)
  - サテン織
    - 1本の横糸の上、3本の横糸の下を縦糸が通る。縦糸の磨耗防止
  - 二重織
    - 上層が微細繊維の歩留まり向上、下層が耐磨耗性、脱水性に適する構造
- 脱水の促進
  - サクションボックス、クーチロールなど

## 抄紙 - プレスパート

- 加圧によってさらに脱水し、密度と湿紙強度を高める工程
- 乾燥よりプレスによる脱水の方がエネルギー消費が少なくてすむ
- 湿紙をはさむフェルトに水分を移動させる

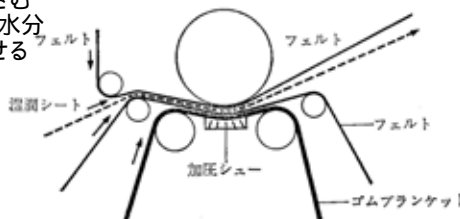
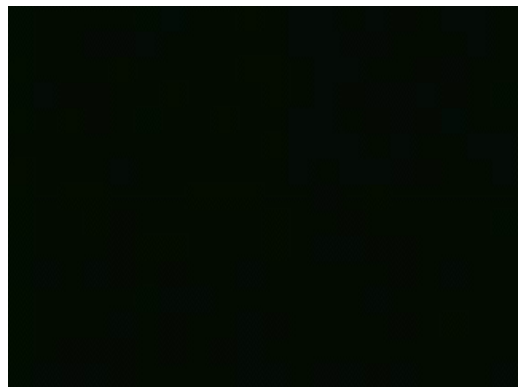


図 72 プレスの一例 (エキステンデッドニッププレス)

## 抄紙 - ヘッドボックス~プレスパート - ビデオ





## 抄紙 - ドライヤパート

- 加熱して水を蒸発させる工程。
- 繊維間の自由水が蒸発し、ついで繊維内及びフィブリル間の自由水が蒸発し、水分9%以下では結合水が蒸発。繊維間結合が生成する。
- 多筒式ドライヤのシリンダにキャンパス(又はフェルト)で押さえつけて乾燥

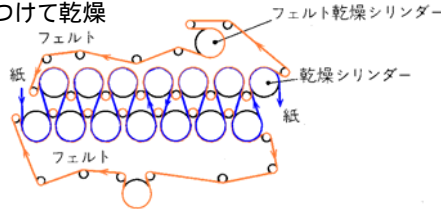


図 4.25 抄紙機ドライヤパート<sup>16)</sup>

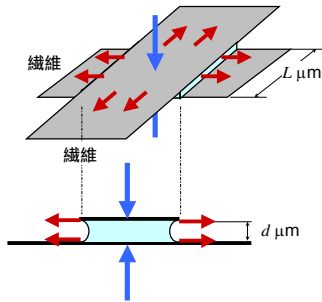
## 化学結合の種類

- ・ **イオン結合** 陽イオンと陰イオン同士の静電引力による結合。結合は強い。
- ・ **共有結合** 原子同士で互いの電子を共有することによって生じる結合。結合は強い(数百kJ/mol)。
- ・ **水素結合** 窒素、酸素、フッ素と水素が共有結合しているときに生じる、水素を仲立ちとする分子間あるいは分子内の結合。分子間力の一種で、ファンデルワールス力よりは強く、共有結合よりは弱い(数十kJ/mol)。
- ・ **ファンデルワールス結合** 中性で無極性な分子でも瞬間的に非対称な電子分布をもつ電気双極子となり、互いに引力が働く。この分子間力が原子、分子間などに働くことによりできる結合で非常に弱い。
- ・ **配位結合**
- ・ **金属結合**

## 繊維間の結合

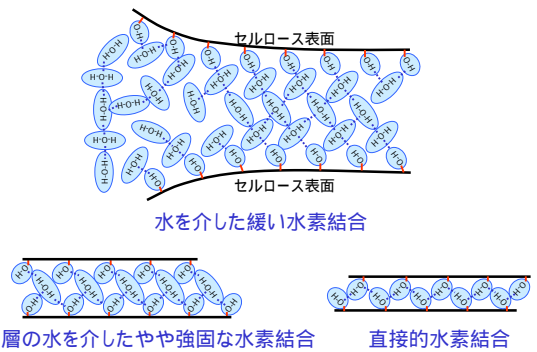
### 繊維結合の生成に与える水の影響

- リボン状(扁平な)直行する2本の繊維を考える。交点は正方形になり、1辺の長さを $L$ とする。乾燥が進んで繊維間距離が $1\mu\text{m}$ になると、どの程度の収縮応力が働くか?
- このように繊維間で引き合う力をCampbell(キャンベル)効果と呼ぶ。



## 繊維間の結合

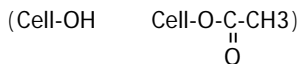
### 水の蒸発に伴う繊維間の接近と水素結合生成



## 繊維間の結合

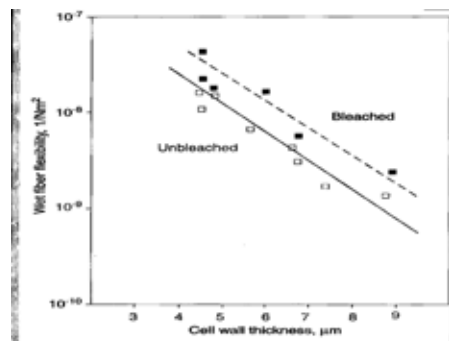
### 水素結合の証拠

- 重水( $\text{D}_2\text{O}$ )の水蒸気中に紙を置き、平衡状態になったときの質量変化を測定する。全水酸基中0.5~2%は重水素に置換されなかった。これは水素結合している水酸基の割合に相当する。(水素結合している水酸基の水素は重水素に置換しない。)
- 水素結合の破断に要するエネルギー  
4.5kcal/mol=19kJ/mol
- 水酸基をアセチル化すると、置換量に比例して紙力が低下する。



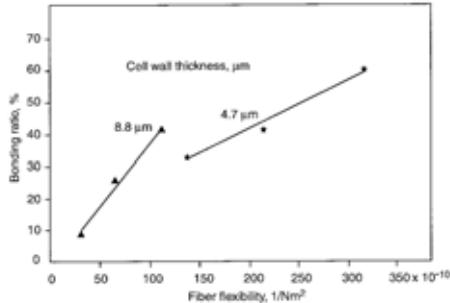
## 繊維間の結合

### 繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響

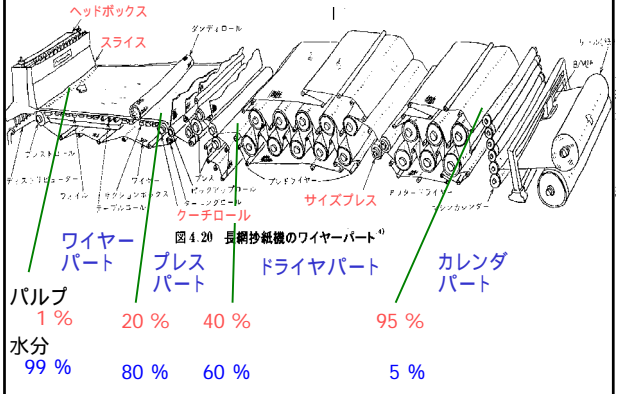


## 繊維間の結合

- 繊維の柔軟性が相対(繊維間)結合面積RBA (=Relative Bonded Area)に与える効果



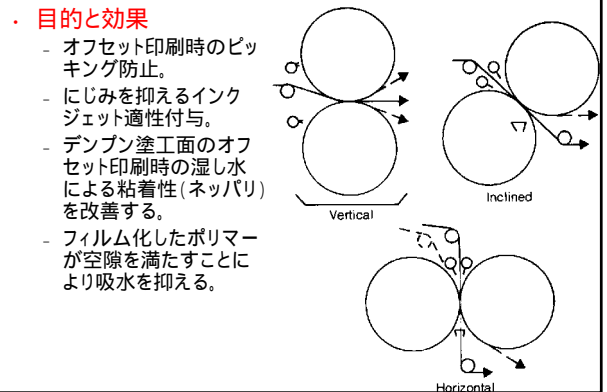
## 抄紙 - 抄紙工程(広義のワイヤーパート)と水分



## 抄紙 - サイズプレス

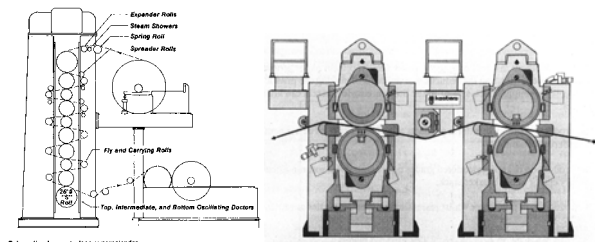
- サイジング
  - 内添サイズ (Internal sizing) - パルプ懸濁液に添加
  - 外添 (又は表面) サイズ (External or Surface sizing)
- 表面サイジング (サイズプレス) とは
  - デンプンなどの物質を塗布することにより水などの液体に対する耐性を紙に与える処理を意味する。
  - 広義には耐水性以外の特性付与や、顔料を配合する場合も含む (固形分がおよそ30%を越えると塗工と呼ぶ)。
  - デンプンの他、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド(PAM)、スチレンアクリル酸系ポリマーなど多数。疎水性が強い必要がない。
  - 歩留まりが100%である。
  - 内添で見られる紙抄機の汚れや泡立ちがない。

## 抄紙 - サイズプレス



## 抄紙 - カレンダーリング

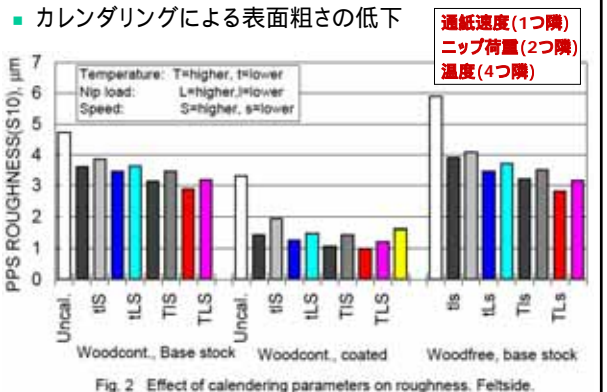
- ロールによる圧縮、摩擦により、密度を上げ、平滑性、光沢を付与する工程



**スーパーカレンダー**  
オフマシンで10前後のニップを通す

**ソフトカレンダー**  
左のユニットでは下側が百数十度に加熱するスチールロールで上側が樹脂ロール

## 抄紙 - カレンダーリングと表面粗さ



## 抄紙 - カレンダーリングと光沢

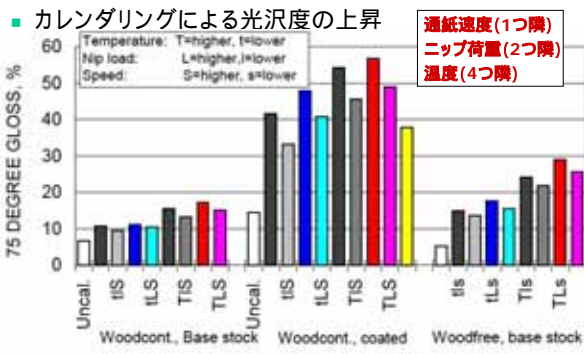


Fig. 1 Effect of calendering parameters on 75 degree gloss.  
Feltside. Crossmachine direction.

## 抄紙 - ドライヤパート以降のビデオ

