

印刷材料学

2006年6月6日
第8回(第3回江前担当)

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
えのまえ としはる

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、吸油特性
12	江前	光学・カ学物性	光学特性、カ学特性
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・カ学物性	光学特性、カ学特性
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)

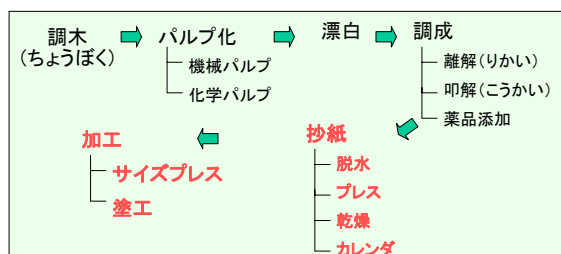
講義の情報

- 「印刷材料学」のホームページ
<http://psl.fp.a.u-tokyo.ac.jp/hp/enomae/chiba2006/>
- 江前のメールアドレス
enomae@psl.fp.a.u-tokyo.ac.jp

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

- 生物材料科学専攻オープンハウス
 - 2006年6月6日(火) 15:00~17:00
東京大学農学部弥生講堂(東京外口南北線東大前)
〒113-8657 東京都文京区弥生1-1-1
Tel 03-5841-8199(江前)
 - <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
- この日以外でもいつでも見学可能です。

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

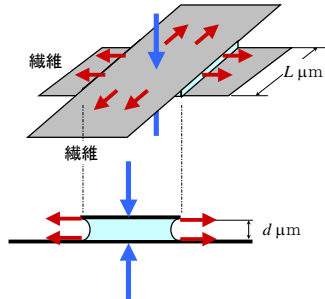
化学結合の種類

- ・ **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

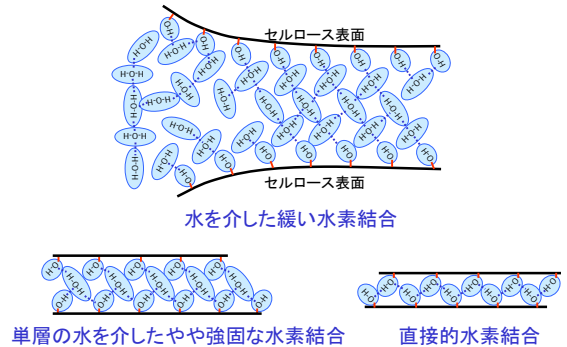
繊維結合の生成に与える水の影響

- 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

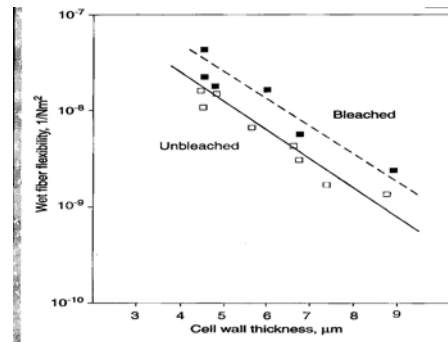
水素結合の証拠

- 重水 (D_2O) 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 $4.5\text{kcal/mol} = 19\text{kJ/mol}$
- 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。
($\text{Cell-OH} \rightarrow \text{Cell-O-C-CH}_3$)



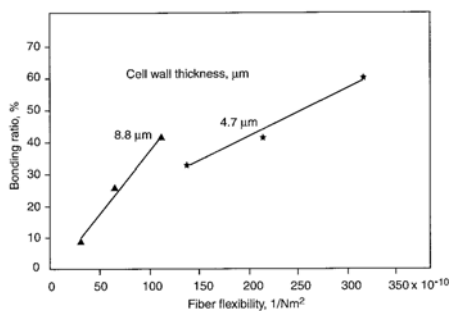
繊維間の結合

繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響

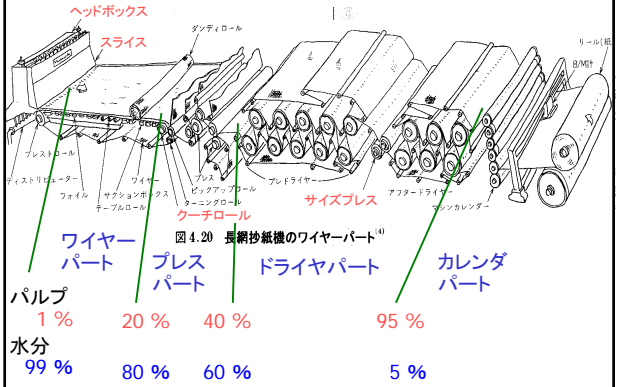


繊維間の結合

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)

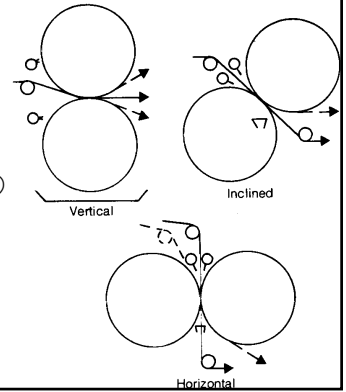
・表面サイジング(サイズプレス)とは

- 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

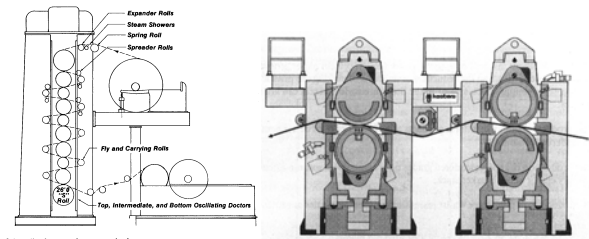
・目的と効果

- オフセット印刷時のピッキング防止。
- にじみを抑えるインクジェット適性付与。
- デンプン塗工面のオフセット印刷時の湿し水による粘着性(ネツパリ)を改善する。
- フィルム化したポリマーが空隙を満たすことにより吸水を抑える。



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

- カレンダーリングによる表面粗さの低下

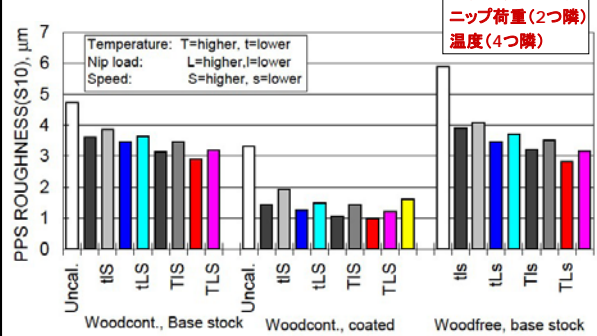


Fig. 2 Effect of calendaring parameters on roughness. Feltside.

抄紙—カレンダーリングと光沢

- カレンダーリングによる光沢度の上昇

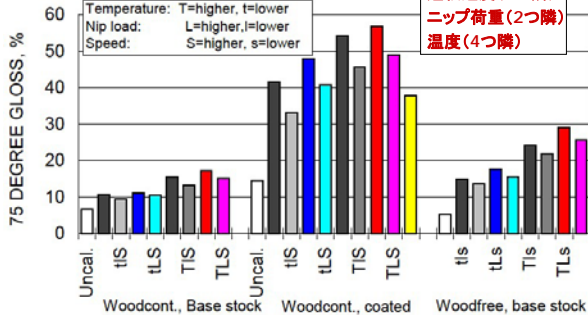
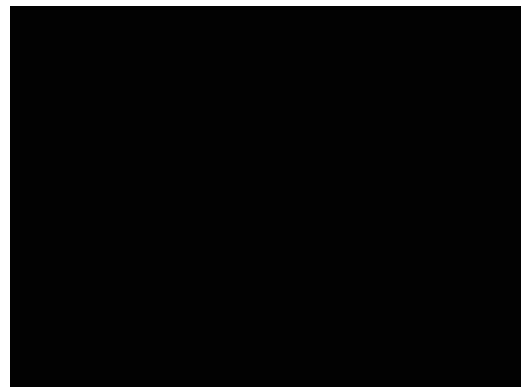
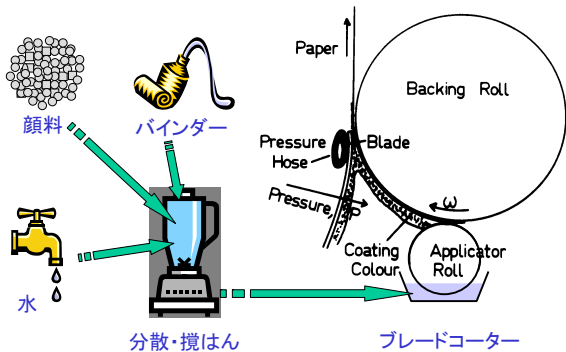


Fig. 1 Effect of calendaring parameters on 75 degree gloss. Feltside, Crossmachine direction.

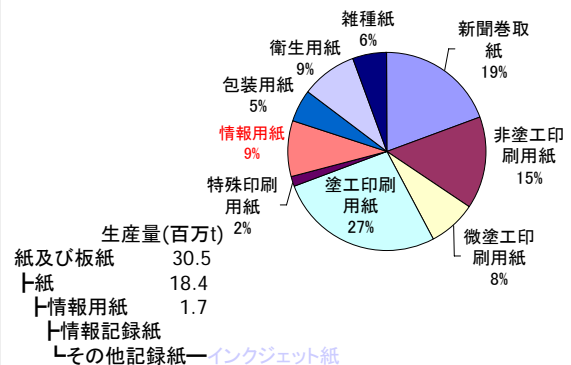
抄紙—ドライヤパート以降のビデオ



顔料塗工とは



塗工紙の生産量



塗工紙の基礎

塗工紙製造・機能に関する要素

- 原紙
 - 平滑性、地合、繊維の種類、サイズ度、空隙構造、強度(紙切れ、こし)
- 塗工材料及びカラー
 - 顔料・バインダーの種類と配合、保水性、レオロジー、ゼータ電位
- 塗工工程
 - 塗工機、乾燥方法、カレンダーリング、ダブル塗工、塗布(工)量、被覆状態
- 塗工紙(層)の性質
 - 印刷適性

塗工紙の基礎

塗工紙(層)に求められる性質

- 白色度
 - 顔料の種類
- 不透明度
- 平滑度
 - 顔料の粒径、形状、バインダーの種類
- 光沢—白紙光沢、印刷光沢
- インキ受理性—耐プリスター性
 - 空隙構造、ラテックスフィルムの溶剤膨潤性
- ピック強度—ドライピック、ウェットピック、背割れ
- 軽量化、リサイクル適性

塗工の材料

顔料の種類

■ オフセット塗工

- 炭酸カルシウム
- クレー (カオリン)
- 二酸化チタン
- ポリスチレン

➢ 粒径0.2~2 μm

■ インクジェット塗工

- 非晶質シリカ
- アルミナ
- 炭酸カルシウム?
- カオリン?

➢ 粒径0.02~10 μm (二次粒子)

塗工の材料

バインダーの種類

■ オフセット塗工

- ラテックス
 - SB、アクリル、酢ビ
 - 粒径0.1~0.2 μm
- デンプン
 - 酸化、リン酸エステル化
- プロテイン
 - カゼイン、大豆
- カルボキシメチルセルロース(CMC)

■ インクジェット塗工

- ポリビニルアルコール(PVA)
- ラテックス(EVA)

コーティングカラーの組成

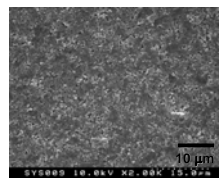
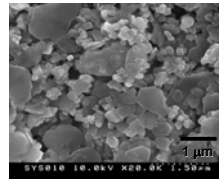
■オフセット塗工(例)

材料	部数 (pph)
炭酸カルシウム	50
カオリンクレー	50
SBラテックス	10
デンブン	2
カルボキシメチルセルロース	0.4
ステアリン酸カルシウム	1
(固形分)	65 %

■インクジェット塗工(例)

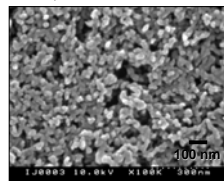
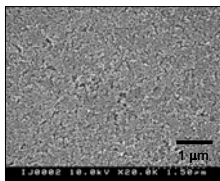
材料	部数 (pph)
非晶シリカ	100
EVAラテックス	35
ポリビニルアルコール	20
ポリダドマック	20
(固形分)	40 %

走査電子顕微鏡(SEM) 商業印刷用塗工紙



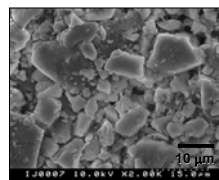
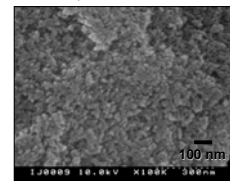
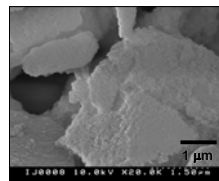
■オフセット印刷用塗工紙
炭酸カルシウム33%+
カオリン67%

走査電子顕微鏡(SEM) 写真画質専用紙表面



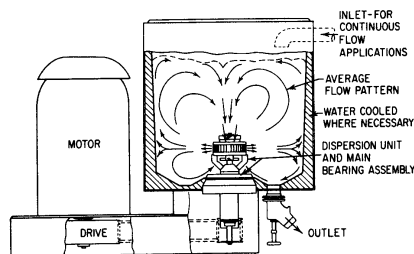
■インクジェット紙
Konica - Minolta
Photolike QP

走査電子顕微鏡(SEM) 汎用専用紙表面



■インクジェット紙
三菱化学
Super High Grade

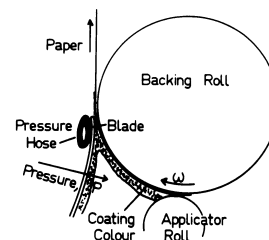
塗工の材料分散方法



顔料分散機 (Kady mill)

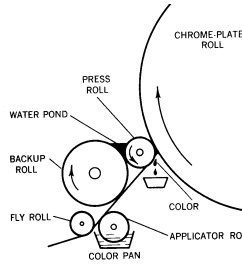
- 分散をよくするために高いせん断力を加える

塗工装置 ブレードコーター



- アプリケーターロールでカラーを塗布したあと
ベントブレードでかき落とすタイプ
- 高速塗工に向く

塗工装置 キャストコーター

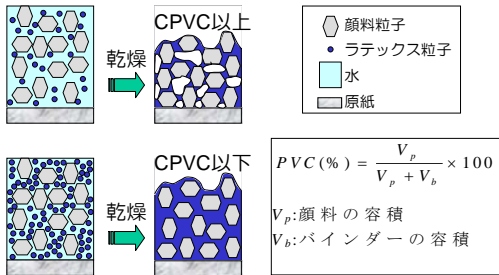


- 湿潤状態の塗工紙表面をドラムにて乾燥させる
- 光沢面、空隙率大きい

塗工装置 ドライヤー

- フロータドライヤー
- 赤外線 (IR) ドライヤー
- ドラムドライヤー (キャストコーター)

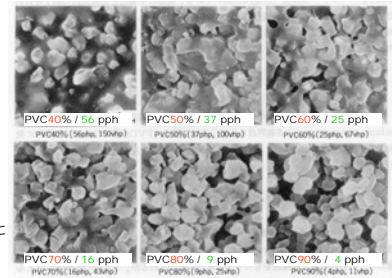
塗工層構造形成(臨界顔料容積濃度①) Critical Pigment Volume Concentration = CPVC



塗工層構造形成(臨界顔料容積濃度②) PVCとともに変化する塗工層内部の構造

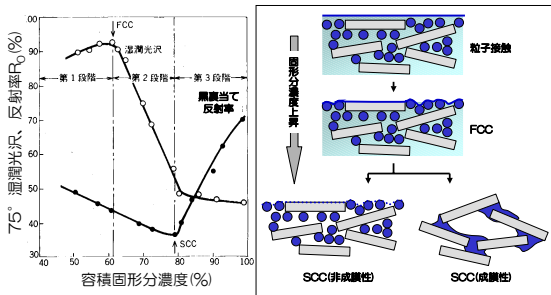
走査型電子顕微鏡写真

PVC/ラテックス配合量 (pph)

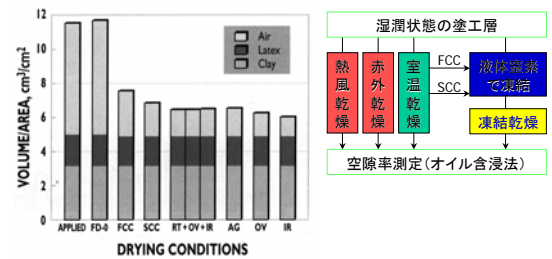


pph=顔料の重量を100としたときの重量

塗工層構造形成(空隙の発生過程) FCC and SCC concept



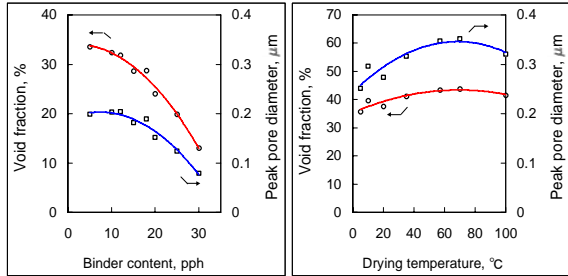
乾燥と塗工層の空隙形成 乾燥方法の影響



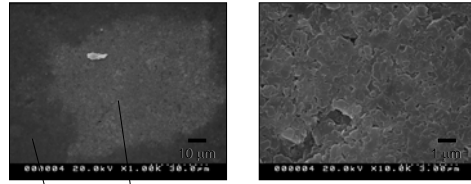
塗工層乾燥過程での空隙体積の変化

塗工層空隙率

バインダー配合量と乾燥温度の影響

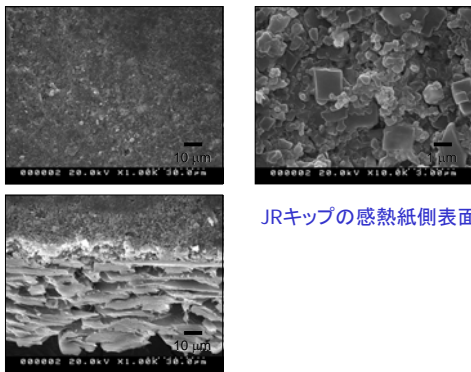


走査電子顕微鏡(SEM) 商業印刷用塗工紙表面



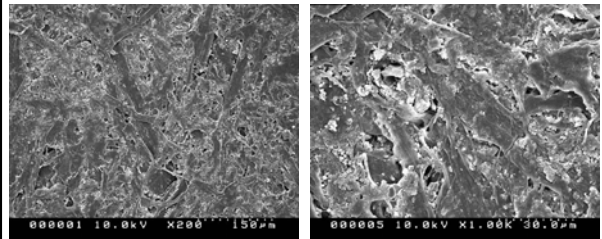
画像部
非画像部
漫画本の口絵の用紙 (コート紙)

走査電子顕微鏡(SEM) 特殊塗工紙表面



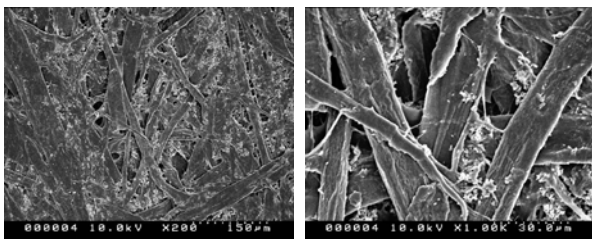
JRキップの感熱紙側表面

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



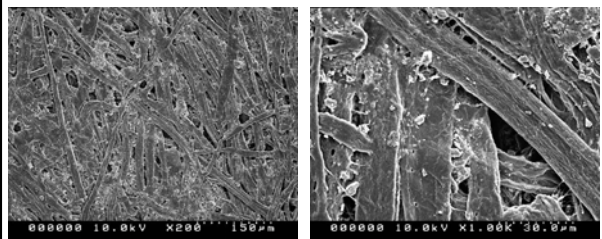
新聞用紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



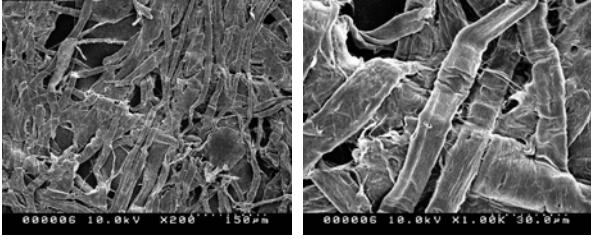
再生紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



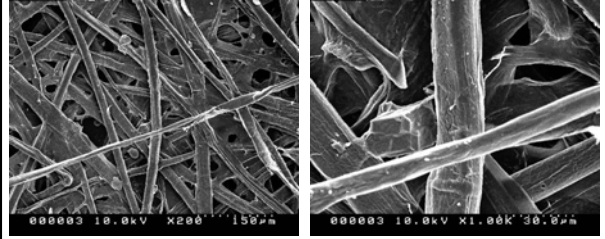
オフセット印刷用上質紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



ティッシュペーパー
何の紙でしょう？

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



手すき和紙
何の紙でしょう？

紙の構造と物性

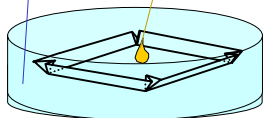
- 紙の物性
 - 構造
 - 力学
 - 光学
 - 液体との相互作用
 - サイズ度
 - 吸水・吸油特性

サイズ度

- サイズ度とは、はっ水性及び吸水性の程度で一般的な試験方法として次のものがある。
 - ステキヒトサイズ度
 - コブサイズ度
 - クレム吸水量

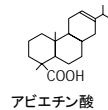
サイズ度

- ステキヒトサイズ度
 - シャーレにチオシアン酸アンモニウム水溶液を入れ、試験片を浮かべると同時に、その上に塩化第二鉄水溶液を1滴落とす。その瞬間から3個の赤色斑点が現れるまでの時間(秒)をサイズ度とする。
 - 上下から浸透した両液が反応し、赤色のチオシアン酸鉄の錯イオン $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ が生成する。
 - サイズ度の低い紙は測れない。
 - 紙の厚さに影響を受ける欠点がある。



サイズ度

- ロジンエマルジョン型サイズ剤量とステキヒトサイズ度との関係



- サイズ剤添加量の増加に伴い、紙中ロジン量も増加し、サイズ度も上がる。
- (硫酸)アルミニウム量は一定。アルミニウムはまずパルプ繊維表面に吸着

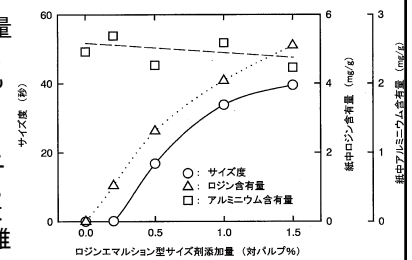


図 6.3 ロジンエマルジョン型サイズ剤の添加量と紙のサイズ度、紙中サイズ剤およびアルミニウム含有量の関係。硫酸アルミニウム添加量は対パルプ重量に対して2%で固定、pHは6.2

サイズ度

- ロジンエマルジョン型サイズ剤使用時の硫酸アルミニウム(助剤)量とステキヒトサイズ度

- 硫酸アルミニウムを加えないとサイズ効果がない

- ロジンエマルジョン表面はアニオン性(マイナス荷電)で、プラスのアルミニウムが繊維表面に吸着した部分に吸着

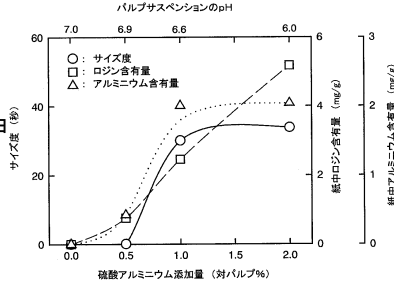


図 6.4 硫酸アルミニウム添加量と紙のサイズ度、紙中サイズ剤およびアルミニウム含有量の関係。ロジンエマルジョン型サイズ剤の添加量は対パルプ重量に対して1%で固定

液体の浸透理論 毛管浸透のモデル

- 毛管(円管)内に行ける液体のメニスカスに作用する力

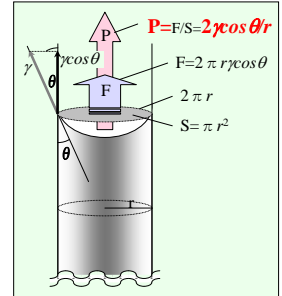
- 円管内定常流の式

$$Q = \frac{\pi Pr^4}{8\eta l}$$

l : 毛管長さ
 r : 毛管半径
 η : 液体の粘度
 Q : 流量(体積速度)

(Hagen-Poiseulleの式)

- Hagen-Poiseulleの式に右図の条件を代入するとLucas-Washburnの式が得られる。



液体の浸透理論

Lucas-Washburnの式

- 液体浸透の基本式

- 塗工紙へのオイル(インキ)の浸透で成り立つ

$$l = \sqrt{\frac{R\gamma \cos\theta \cdot t}{2\eta}}$$

l : 浸透深さ
 R : 毛管半径
 γ : 表面張力
 θ : 接触角
 η : 液体の粘度
 t : 時間

$$V \propto l = \sqrt{\frac{R \cos\theta}{2}} \sqrt{\frac{\gamma}{\eta}} t$$

V : 浸透体積

塗工層

液体・時間

塗工層空隙率が影響する物性

- 吸液速度

- Lucas-Washburnの式において、図の n 本の毛管集合体のモデルでは

$$l = \sqrt{\frac{R\gamma \cos\theta}{2\eta} t}$$

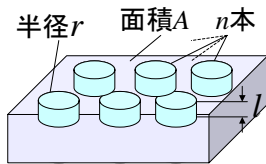
$$V = n \pi r^2 l$$

- 毛管集合体のモデルでは空隙率 ϕ は Lucas-Washburnの式

$$\phi = n \pi r^2 / A$$

- 単位面積あたり吸液量 V/A は、

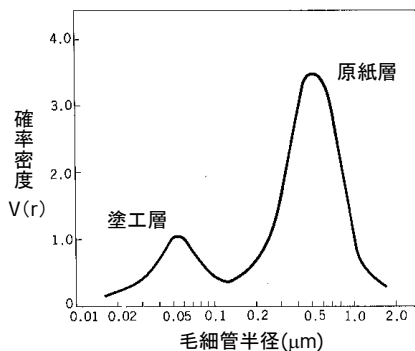
$$\frac{V}{A} = \phi \sqrt{\frac{R\gamma \cos\theta}{2\eta} t}$$



- 多孔質体としての密度

- 軽量化できる。

塗工紙の毛細管の分布



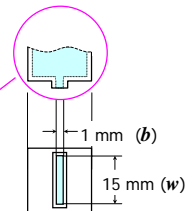
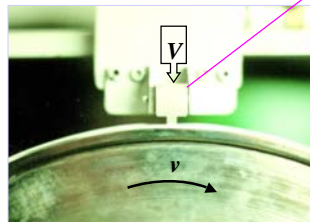
- 塗工層の平均毛細管半径は約0.05 μmで原紙0.5 μmの約10分の1

吸液試験装置

ブリストー法

- ブリストー装置

一定量の液体を入れたヘッドを、速度可変で紙面上で走査する。短時間での吸液速度が測定できる。



- 接触時間 $t = v/b$
- 走査速度 v
- スリット幅 b
- 液体転移量 $V = V/(wL)$
- 液体の体積 V
- スリット長さ w
- トレース長 L

吸水性の変化

自動走査吸液計と超音波減衰率測定器



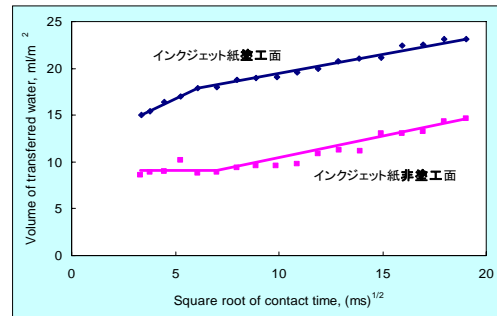
Automatic Scanning Absorptometer



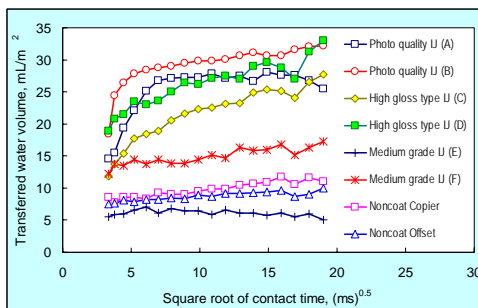
EST

インクジェット用紙表裏面の吸水挙動

自動走査吸液計(ブリストー法)

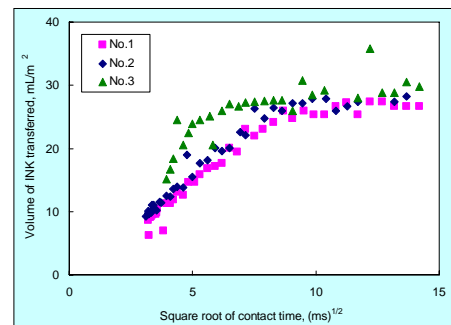


各種インクジェット専用紙の吸水挙動



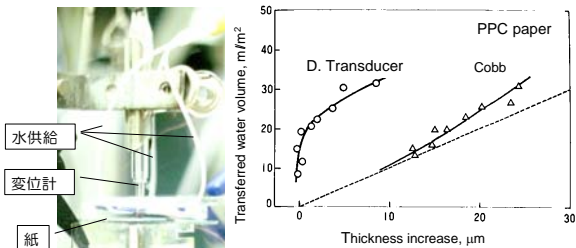
写真画質インクジェット用紙吸水挙動

自動走査吸液計(ブリストー法)



液体の浸透理論

水の吸収-短時間での膨潤厚さ変化



- Cobb試験では短時間での膨潤（厚さ増加）は測定できない。
- 「サイズ紙でも毛管吸収の後、繊維への拡散が起こる」可能性もあり。