

印刷材料学

2009年6月1日
第7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

4/13	江前	概説・抄紙	メディアの衰退、生産量、歴史、叩解、紙料調成
20	岡山	パルプ	パルプ化／リサイクル(詳細は未定)
27	岡山	パルプ	パルプ化／リサイクル(詳細は未定)
5/11	江前	抄紙・物性	薬品、抄紙、乾燥、カレンダー、紙の構造
18	岡山	パルプ	パルプ化／リサイクル(詳細は未定)
25	岡山	パルプ	パルプ化／リサイクル(詳細は未定)
6/1	江前	抄紙・物性	薬品、抄紙、乾燥、カレンダー(2)
8	岡山	パルプ	パルプ化／リサイクル(詳細は未定)
15	江前	物性	サイズ度、吸水
22	岡山	パルプ	パルプ化／リサイクル(詳細は未定)
29	江前	紙加工	吸油特性塗工の基礎と応用、印刷適性
7/6	江前	画像解析	画像解析を利用した紙の特性評価
13	岡山	パルプ	パルプ化／リサイクル(詳細は未定)
27	江前	抄紙実習	実験1-抄紙、実験2-物性測定(2回分)
30		(休講)	

印刷材料学の 講義用ホームページ

<http://psl.fp.a.u-tokyo.ac.jp/hp/enomae/chiba2009>

連絡用メールアドレス

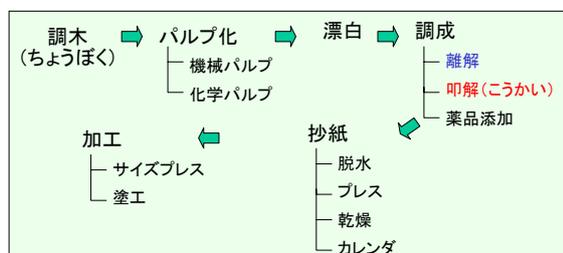
enomae@psl.fp.a.u-tokyo.ac.jp (江前敏晴)

- 自分のメールアドレスを江前まで連絡してください。休講や実習の急な案内を出します。

東京大学大学院農学生命科学研究科 2009年度大学院修士・博士課程学生募集 大学院受験ガイダンス日程

- 生物材料科学専攻オープンラボ
 - 2008年6月6日(土) 13:00~15:00
東京大学農学部セイホクギャラリー(東京メトロ南北線東大前) 千113-8657 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>
 - 終了後研究室ツアー
- 修士課程出願7/13~17 試験8/19, 20 面接8/27
- 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



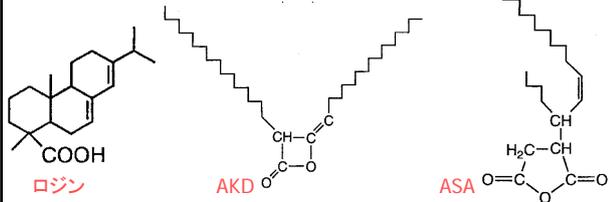
- 調成工程(抄紙機に紙料を送り込む直前の工程)
 - パルプシート化(Wet or Dry)
 - 離解 (defibration)
 - 輸送
 - 叩解 (beating, refining)
 - 薬品類の添加・配合

試料調成一薬品添加

- 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

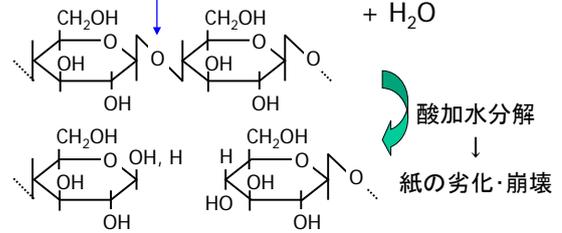
薬品—サイズ剤・填料

	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



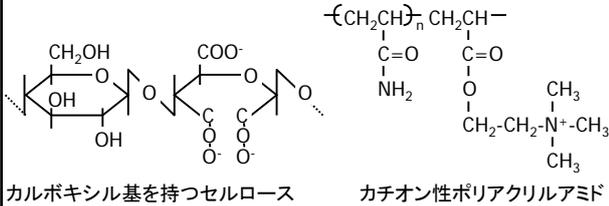
薬品—酸性紙の劣化

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

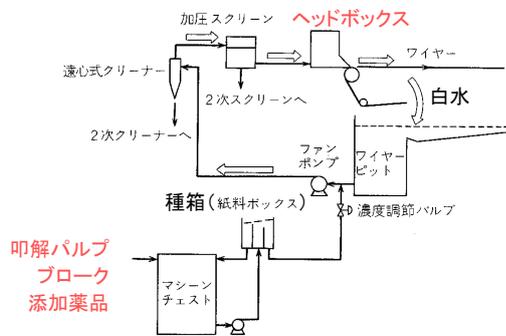


図 4.19 長網抄紙機のアプローチ系¹⁴⁾

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本の横系の上、3本の横系の下を縦系が通る。縦系の磨耗防止
 - 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

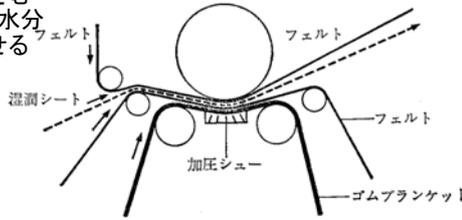


図 72 プレスの一例 (エキステンデッドニッププレス)

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バス(又はフェルト)で押さえつけて乾燥

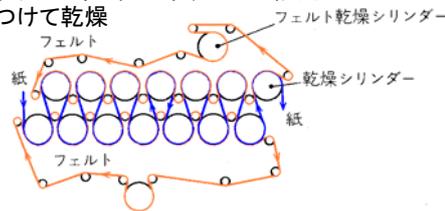


図 4.25 抄紙機ドライヤパート¹⁶⁾

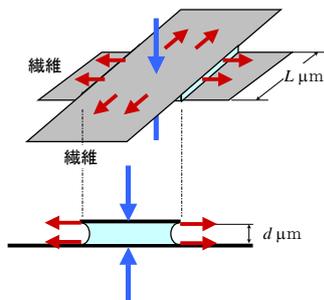
化学結合の種類

- ・ **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

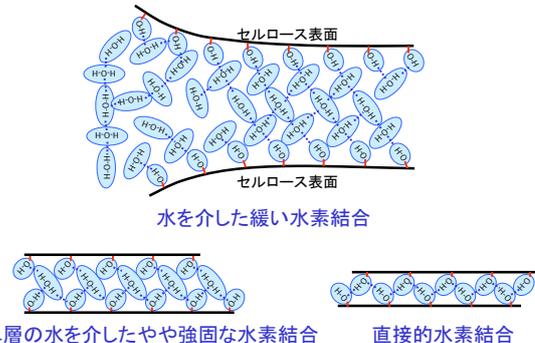
繊維結合の生成に与える水の影響

- 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



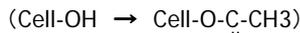
繊維間の結合

水素結合の証拠

■ 重水 (D₂O) 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。)

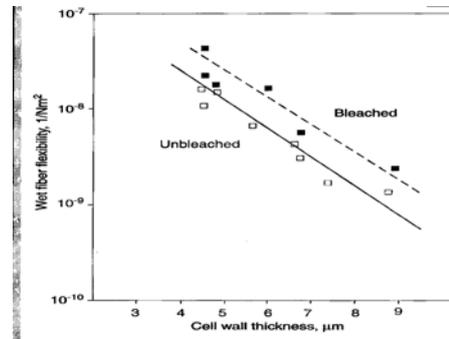
■ 水素結合の破断に要するエネルギー
4.5kcal/mol=19kJ/mol

■ 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。



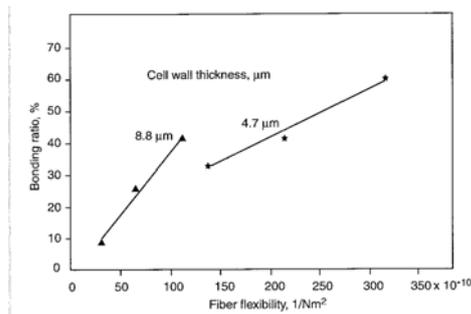
繊維間の結合

繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響

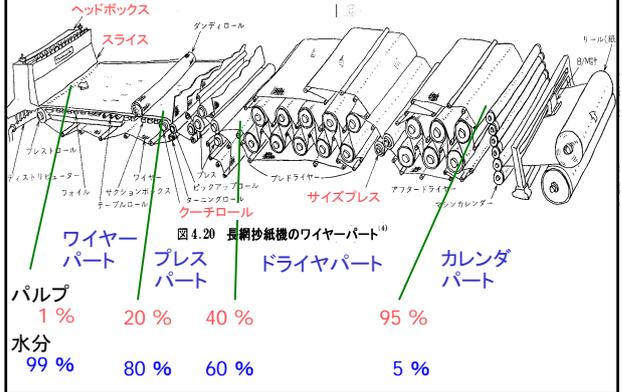


繊維間の結合

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(広義のワイヤ部分)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)

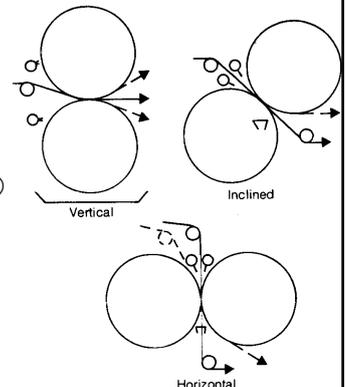
表面サイジング(サイズプレス)とは

- 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

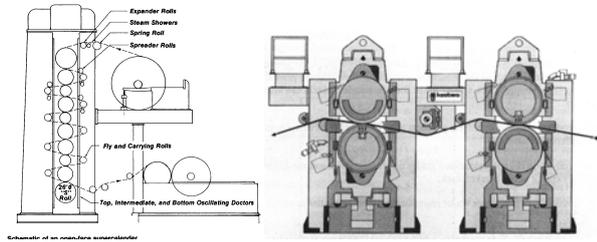
目的と効果

- 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(ネツバリ)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

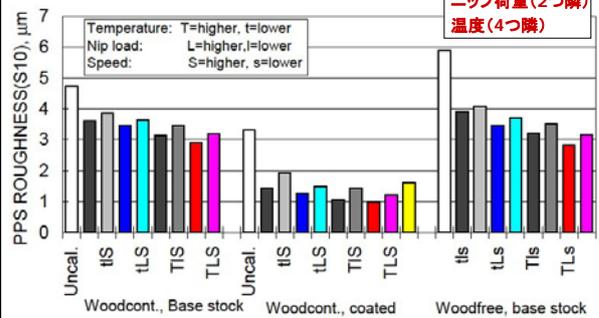


Fig. 2 Effect of calendaring parameters on roughness. Feltside.

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

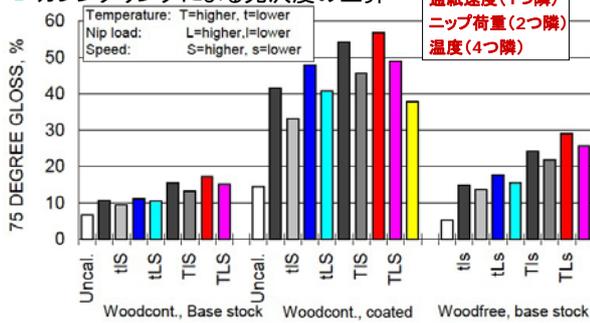
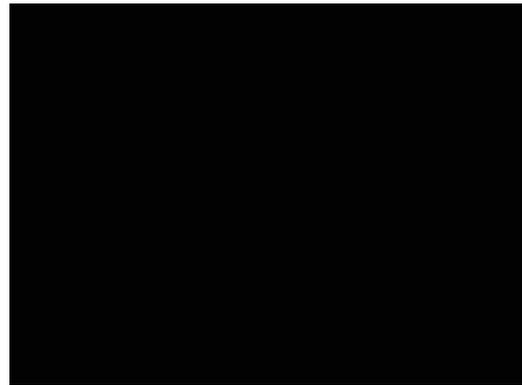
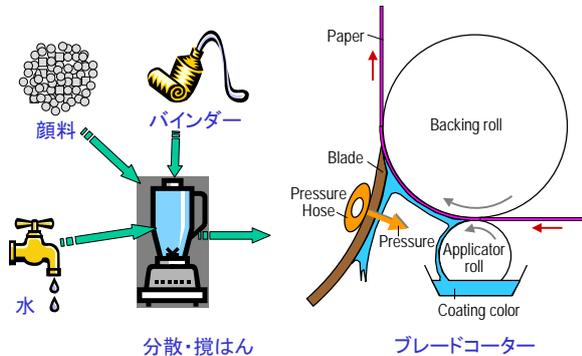


Fig. 1 Effect of calendaring parameters on 75 degree gloss. Feltside, Crossmachine direction.

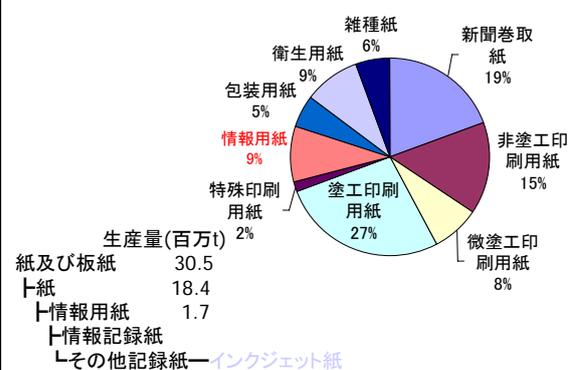
抄紙—ドライヤパート以降のビデオ



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、サイズ度、空隙構造、
- 塗工材料及びカラー
 - 顔料・バインダーの種類と配合、
- 塗工工程
 - 塗工機、乾燥方法、
- 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 - 耐ブリストア性
 - 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

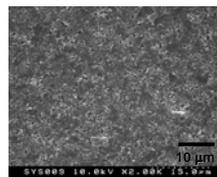
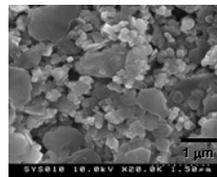
■オフセット塗工(例)

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
デンプン	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)

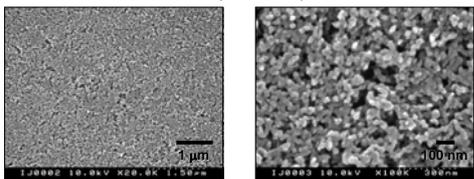
材料	部数 (pph)
非晶質シリカ	100
EVAラテックス	35
ポリビニルアルコール	20
ポリダドマック	20
(固形分)	40 %

走査電子顕微鏡(SEM) 商業印刷用塗工紙



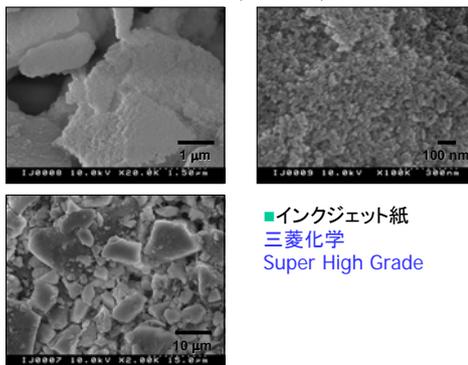
■オフセット印刷用塗工紙
炭酸カルシウム33%+
カオリン67%

走査電子顕微鏡(SEM) 写真画質専用紙表面



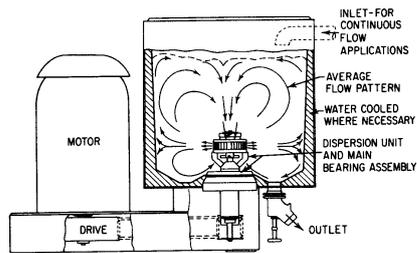
■インクジェット紙
Konica - Minolta
Photolike QP

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)

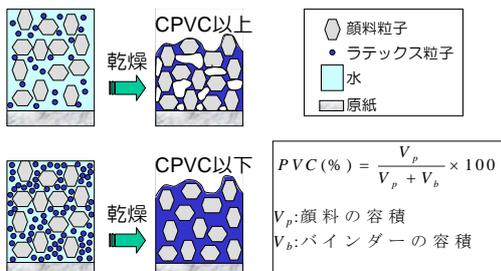
- 分散をよくするために高いせん断力を加える

塗工装置 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

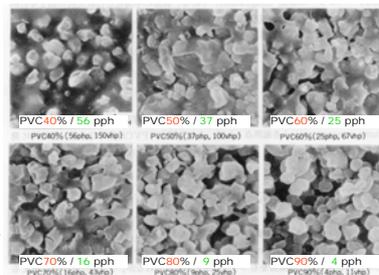


塗工層構造形成(臨界顔料容積濃度②)

PVCとともに変化する塗工層内部の構造

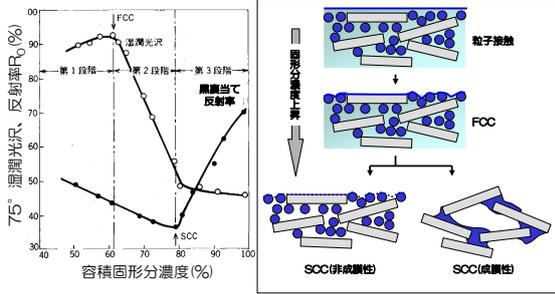
走査型電子顕微鏡写真

PVC/ラテックス配合量 (pph)

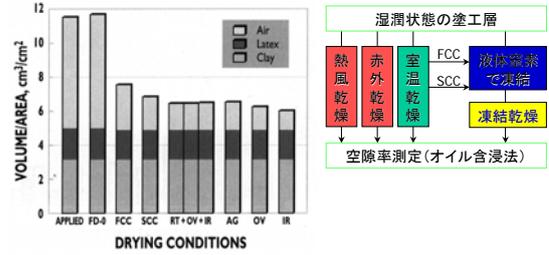


pph=顔料の重量を100としたときの重量

塗工層構造形成(空隙の発生過程) FCC and SCC concept



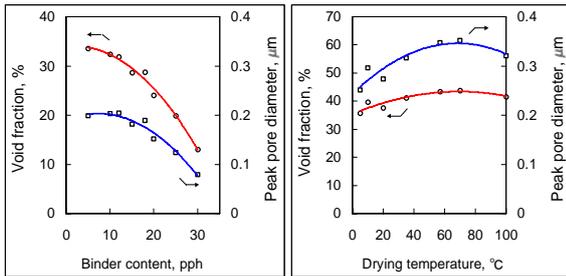
乾燥と塗工層の空隙形成 乾燥方法の影響



塗工層乾燥過程での空隙体積の変化

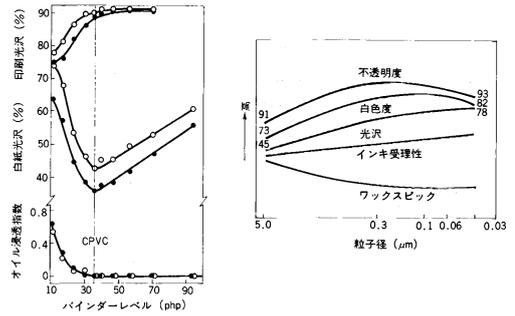
塗工層空隙率

バインダー配合量と乾燥温度の影響



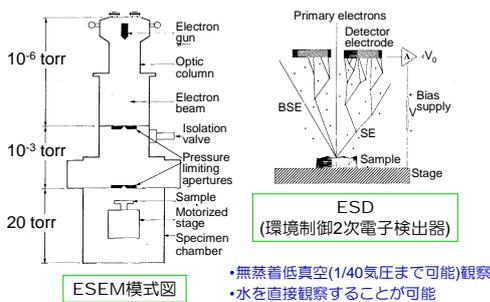
塗工紙物性

バインダー配合量とクレア粒子径の影響



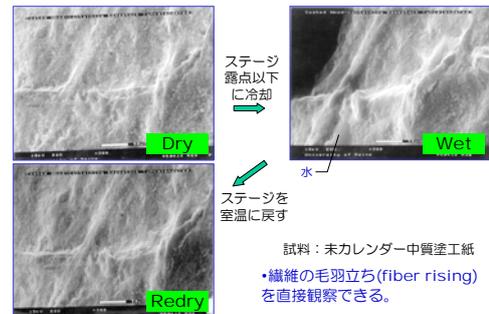
ESEM(環境制御型走査型電子顕微鏡)①

構造と機能

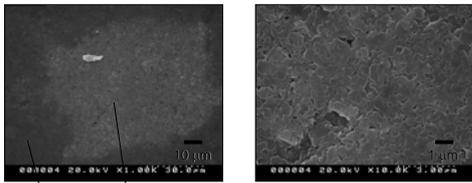


ESEM(環境制御型走査型電子顕微鏡)②

塗工紙表面の観察(乾燥→湿潤→再乾燥)

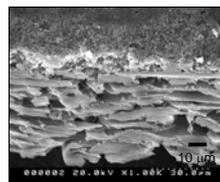
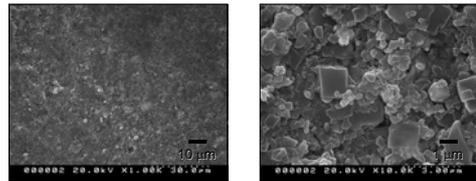


走査電子顕微鏡(SEM) 商業印刷用塗工紙表面



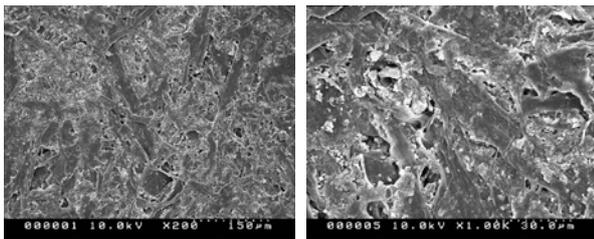
非画像部
画像部
漫画本の口絵の用紙
(コート紙)

走査電子顕微鏡(SEM) 特殊塗工紙表面



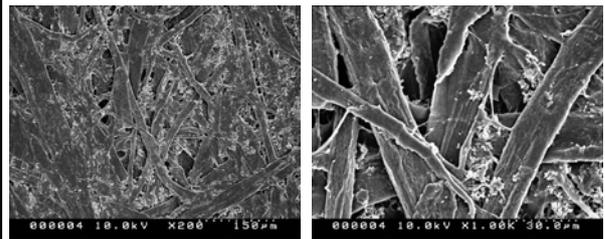
JRキップの感熱紙側表面

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



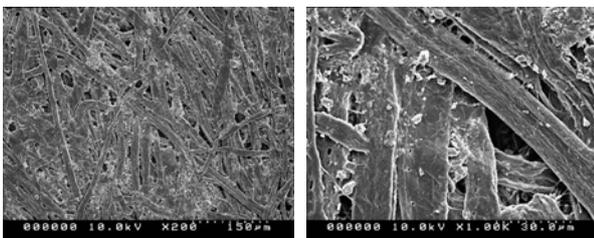
新聞用紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



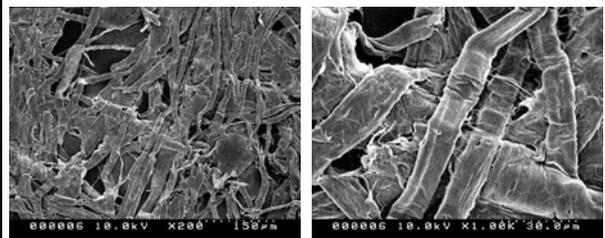
再生紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



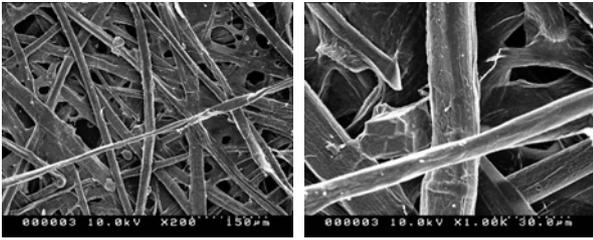
オフセット印刷用上質紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



何の紙でしょう？

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



何の紙でしょう？