

印刷材料学

2009年7月6日
第12回(第5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	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
27	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(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	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
25	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(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	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
15	江前	物性	サイズ度、吸水
22	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
29	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
7/6	江前	紙加工	紙の物性、吸液特性、印刷適性
13	江前	画像解析	画像解析を利用した紙の特性評価
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 2010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(終了)
 - 2009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)
〒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。

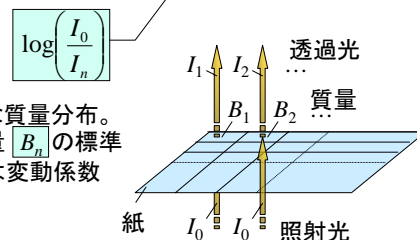
紙の構造と物性

- 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

紙の構造-地合(じあい)

■地合

- [定義1]地合は、白色光を透過させたときに視覚的に感じられるむら。光学濃度の標準偏差又は変動係数

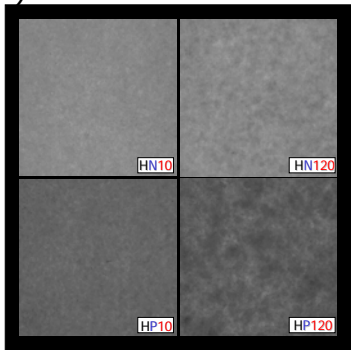


- 局所的な質量分布。局所質量 B_n の標準偏差又は変動係数

紙の構造-地合(じあい)

ろ水までの静置時間
10秒 120秒

- 針葉樹漂白クラフトパルプシートのフラットベッドスキャナの透過光像。
- カチオンポリマーの添加、ろ水までの静置時間の延長によって地合が悪くなる。
- カチオンポリマーは繊維の歩留まりを上げる。



紙の構造-地合(じあい)

■ 地合の評価は標準偏差や変動係数でよいのか。

サンプル	HN10	HN120	HP10	HP120	相関係数 r
グレーレベル の平均	45.3	45.6	34.2	32.2	
" の標準偏差	2.1	2.3	1.7	3.0	0.36
光学濃度 の標準偏差	0.020	0.022	0.022	0.040	0.64
光学濃度 ² の標準偏差	0.030	0.033	0.038	0.072	0.79
(光学濃度 ² の標準偏差)/坪量, 10 ⁻³ m ² /g	47	53	52	95	0.86
主観評価値 (小さいほど地合良)	0.0	3.6	1.4	6.4	

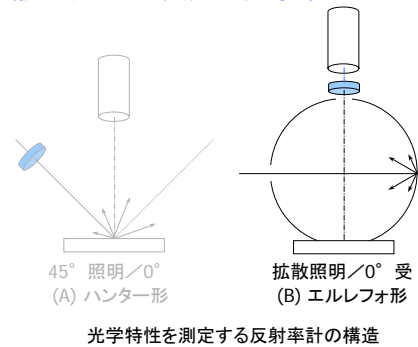
※ ケンドールの相関係数 r は、この4種以外にも針葉樹パルプのデータを含む主観評価値と各パラメータとの間の相関を示す。

光学特性

- 拡散照明/0° 受光による反射率係数
 - 白色度
 - 不透明度
 - 比散乱係数
 - 色
- 同一の入射角/反射角拡散照明/0° 受光による反射率係数
 - 光沢

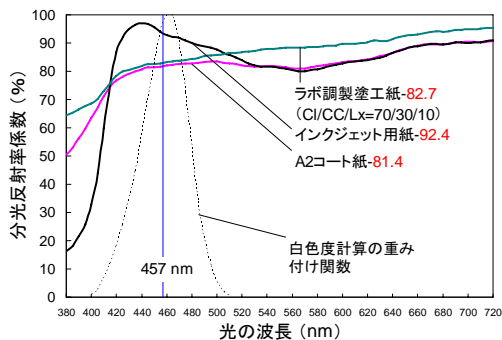
反射率計

- 拡散照明/0° 受光の光学系



分光スペクトルと白色度

- 白色度と蛍光増白剤の作用



白色度と不透明度の定義

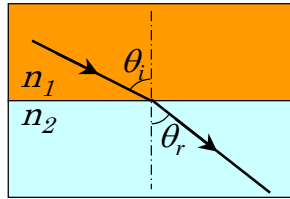
- 白色度
拡散照明光を当て、(試料面に垂直な)0° 方向で受光したときの反射光量の、完全拡散反射面によって反射された光量に対して百分率で表した値。このときの試料は 十分不透明なほど厚いか、十分な枚数を重ねるものとする。
- 不透明度
緑色光 (560 nm) を使い、黒色筒を裏当てした単一シートの反射率の、無限に厚い(十分な枚数を重ねた)シートの反射率に対する比を百分率で表した値

光の散乱とは-屈折

■スネルの法則

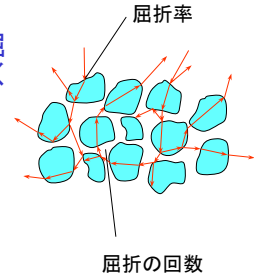
屈折率 n_1 の媒質からの n_2 の媒質へ光が入射するときの屈折

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r} = \frac{n_1}{n_2}$$



光の散乱とは

- 空気と繊維 (顔料やラテックス) の間で光の屈折が起き、しかも細かくてランダムに配置する無数の空隙のために屈折が不特定の方向に幾重にも起こる。
- 食塩や雪が白く見えるのも同じ現象である。



光の散乱 クベルカームクの式

- 反射率係数

$$R = \frac{1 - R_g (a - b \operatorname{ctgh} bSW)}{a + b \operatorname{ctgh} bSW - R_g}$$

- 透過率

$$T = \frac{b}{a \sinh bSW + b \cosh bSW}$$

$$s = \frac{1}{bW} \operatorname{Arctgh} \frac{1 - aR_0}{bR_0} \quad a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{参考} \quad \operatorname{ctgh}(x) = \frac{1}{\operatorname{tgh}(x)} = \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} = \frac{(e^x + e^{-x})/2}{(e^x - e^{-x})/2} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} \\ y = \operatorname{ctgh}(x) \quad \text{とすると、} \quad x = \operatorname{Arctgh}(y) \end{array} \right]$$

s : 比散乱係数, R_0 : 単一シート(裏当てあり)反射率係数, R_∞ : 無限積層シート束の反射率計数, R_g : 裏当ての反射率計数, W : 坪量

比散乱係数の測定 試料

■ 試料

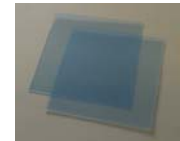
■ 標準フィルム

- Density Step Tablet



■ プラスチックフィルム

- 厚さ199 μm、坪量 178 g/m2

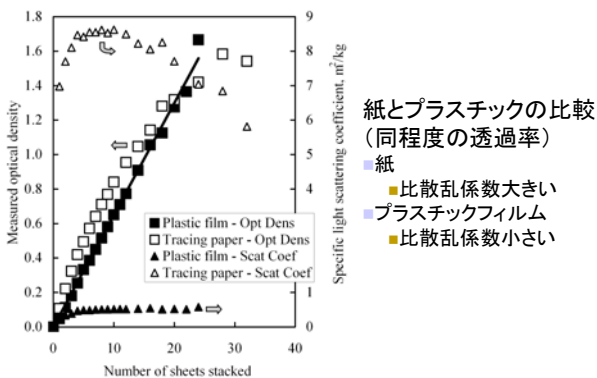


■ トレーシングペーパー

- 厚さ41 μm、坪量 39 g/m2

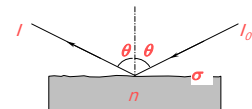


比散乱係数の測定 結果



光沢 定義

- 紙の場合、75° の入射角で光 I_0 を当て、同じく75° の反射角で反射光 I を検出し、その光の強度の比率 I/I_0 を測定して求める。
- 光沢度の単位は屈折率1.567のガラスの鏡面研磨面に対する75° 光沢度を100(%)とする。これは反射率26.46%に相当する。
- 表面平滑性の指標となる。
- カレンダリング処理によって光沢が上がる。



光沢理論

■ 光沢度 $G = \frac{I/I_0}{0.2646} \quad \frac{I}{I_0} = f(\theta, \lambda) \exp\left[-\left(\frac{4\pi\sigma \cos\theta}{\lambda}\right)^2\right]$

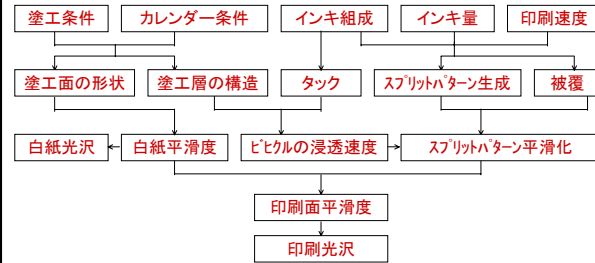
■ フレネル係数

$$f(\theta, \lambda) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\cos\theta - \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2\theta}}{\cos\theta + \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2\theta}} \right)^2 + \left(\frac{n(\lambda)^2 \cos\theta - \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2\theta}}{n(\lambda)^2 \cos\theta + \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2\theta}} \right)^2 \right]$$

I : 鏡面反射光強度、 I_0 : 入射光強度、 σ : 表面粗さの標準偏差、
 $n(\lambda)$: 波長 λ における屈折率

印刷光沢①

- 印刷光沢 = 印刷面の光沢
- 白紙光沢 = 印刷前の紙の光沢
- 塗工紙での印刷光沢の発現要因



印刷光沢② スプリットパターンの消失

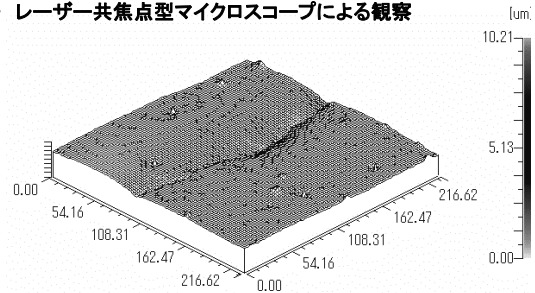
- ニップで生成するスプリットパターンの大きさ
- 溶剤がインキから塗工層に吸収されインキが硬化する速度



A2塗工紙に印刷したときのスプリットパターン消失過程

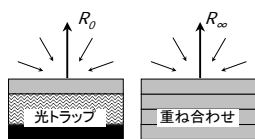
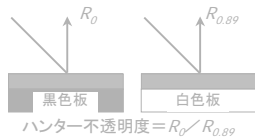
印刷光沢③ スプリットパターンの形状

- レーザー共焦点型マイクروسコープによる観察



不透明度 測定方法

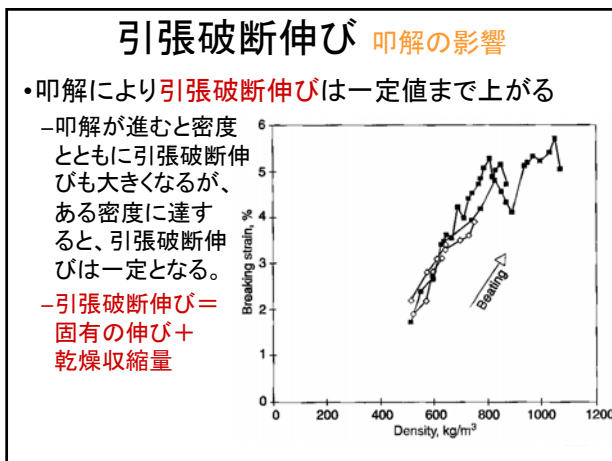
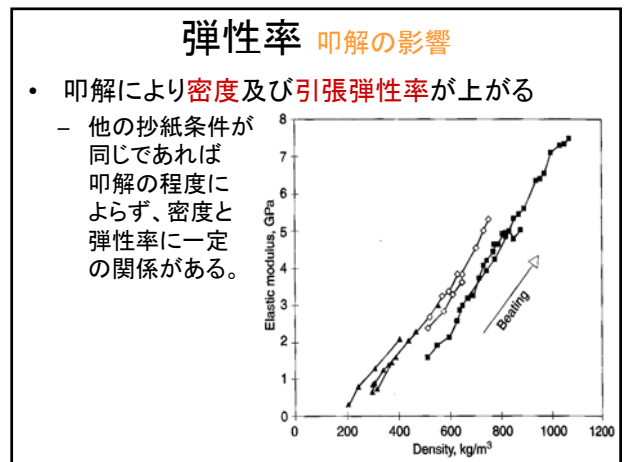
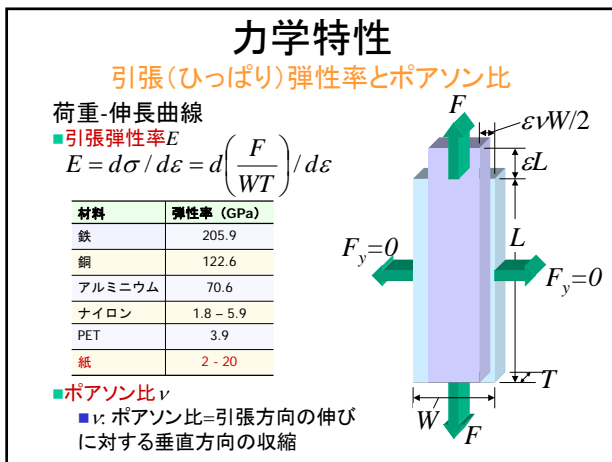
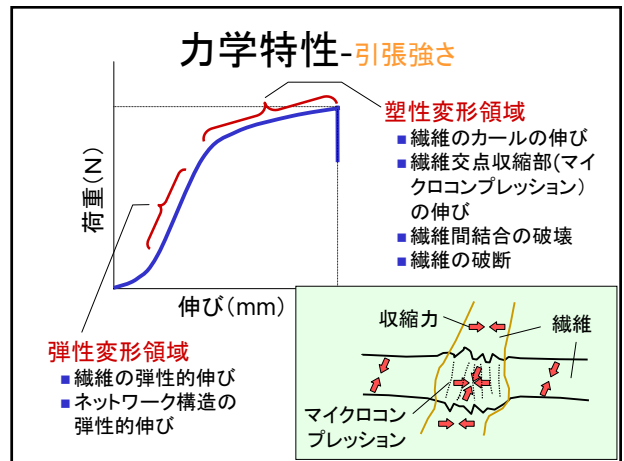
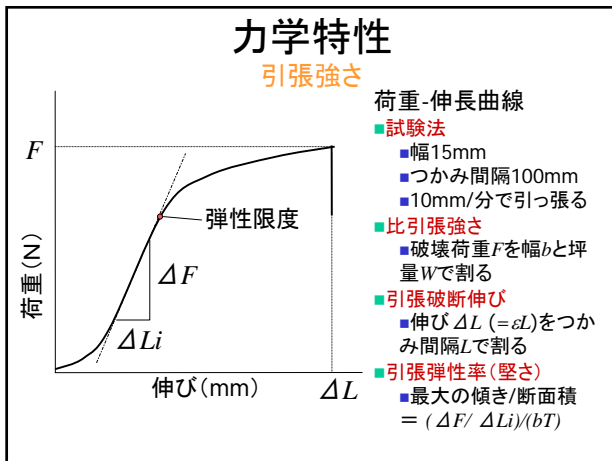
- 従来の試料の置き方と現在の置き方



不透明度 (紙の裏当て) = R_0 / R_∞

力学特性

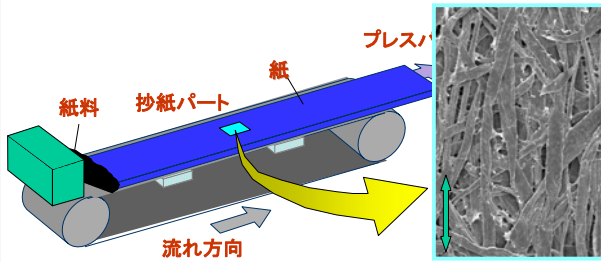
- 引張(ひっぱり)
- 耐折(たいせつ)
- 引裂(ひきさき)
- 曲げこわさ
- 摩擦
- 破裂
- リングクラッシュ圧縮
- ショートスパン圧縮



紙の異方性 種類と発生原因

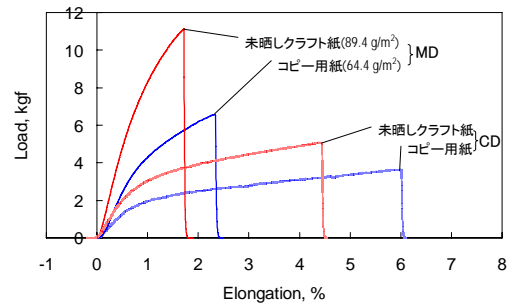
- 縦方向 (MD) と横方向 (CD)
 - スライスでの紙料の流れの中でMDに繊維が配向
 - 紙料内での繊維の速度とワイヤーの速度比により配向
- 面配向
 - 繊維がワイヤー面に平行になるように配向

紙の繊維配向とは

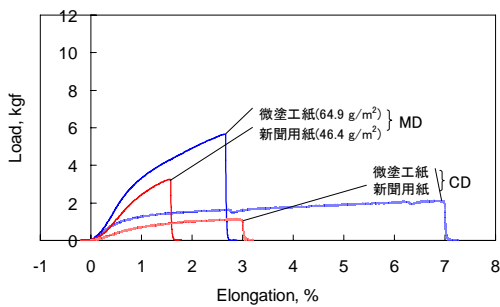


- 強度や伸びなどの異方性(方向性)が生じる.
- 縦と横では裂けやすさが違う

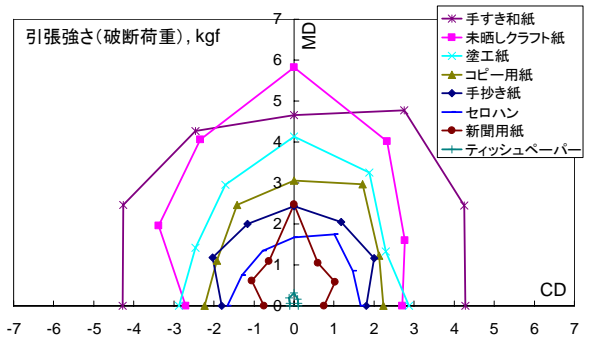
異方性 引張試験(荷重-変形曲線)



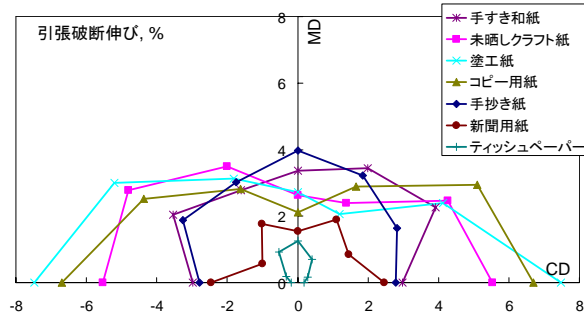
異方性 引張試験(荷重-変形曲線)



異方性 引張強さ

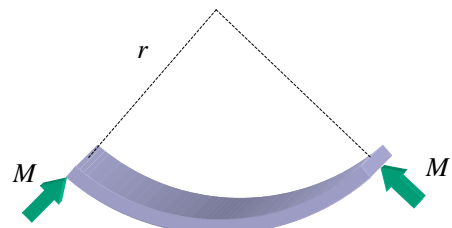


異方性 引張破断伸び



力学特性-曲げこわさ

- 曲げこわさ S は、材料の曲がりにくさを示す。
- $S=Mr$ (M はモーメント、 r は曲率半径)
- $S=EI$ (E はヤング率、 I は断面二次モーメント)



力学特性-曲げこわさ測定器

・クラークこわさ

- 試験片を挟んで上に向けて支持する。つかみの回転によりある角度で反対側に反り返る。この角度の左右両側での差が90度となるよう、つかみから試験片を張り出す。その張り出し長さL(cm)の3乗の100分の1をクラークこわさとする。

$$\frac{L^3}{100} \propto \frac{L^3}{203} = \frac{EI}{bW} = \frac{ET^3}{12W}$$

ここで、坪量Wはkg/m²、厚さTはm、ヤング率EはPaを単位とする。



力学特性-曲げこわさ測定器

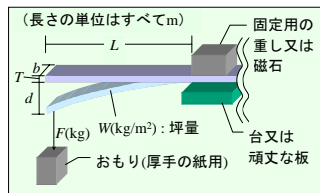
・デーバーこわさ

- 幅38mmの試験片を挟んで15° 曲げ、荷重長が50mmとなったときの曲げモーメントを測定。
- この曲げモーメントをこわさ(デーバー)と定義する。



力学特性-曲げこわさ

- 片持ち梁の試験片を、15度曲げるのに要する曲げモーメントS(N・m²)を求める。
- ヤング率Eも評価できる。

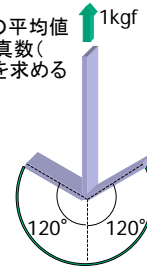


$$S = \left(\frac{Wlb}{8} + \frac{F}{3} \right) \frac{L^3}{d} \times 9.81$$

$$S = E \cdot I = E \frac{bT^3}{12} \quad (\text{板状試料の場合})$$

力学特性-耐折強度

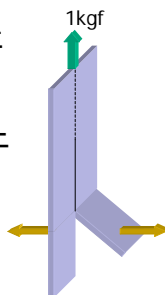
- 試験片を左右120° ずつ折り曲げ、破断するまでの往復折曲げ回数を測定する。
- その常用対数の平均値を計算し、その真数(ISO耐折回数)を求める。
- 繊維長が長いと耐折強度が上がる。



力学特性-引裂強度

・引裂強度

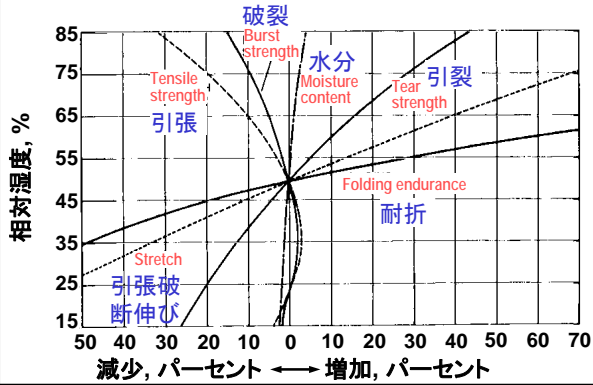
- 切れ目を入れて、90度方向に引き裂くときの仕事を測定し、荷重に換算する。
- 繊維長が長いと耐折強度が上がる。



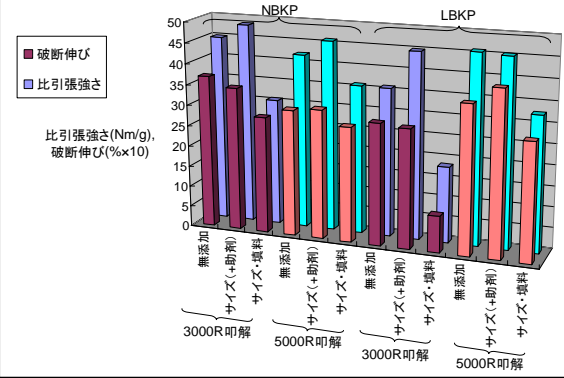
紙の強度発現に影響する因子

- ・ **組成**
 - 繊維の長さ・粗度
 - 填料の量と分布
- ・ **紙層構造**
 - 地合(ムラ)
 - 方向性(MDとCD)
 - 密度
- ・ **抄紙の履歴**
 - ウェットプレス
 - 叩解
 - 乾燥時の収縮量
 - 乾湿・温度の履歴
- ・ **環境**
 - 含水率
 - 温度

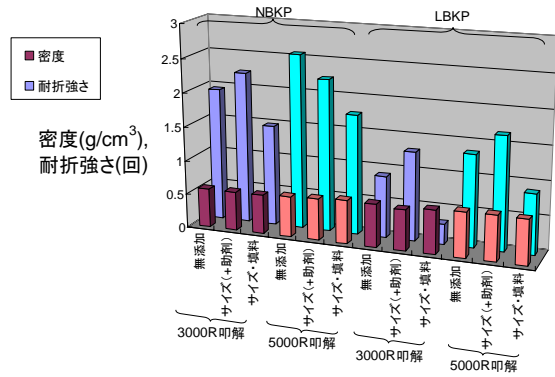
紙の強度- 含水率の影響



紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響

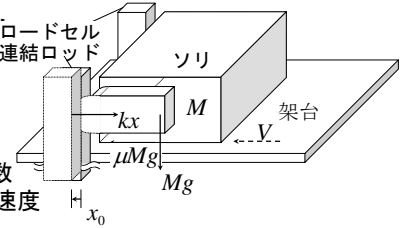


紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響



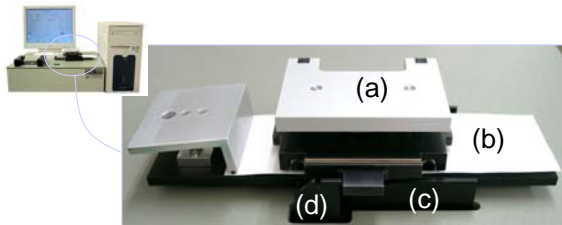
摩擦係数測定装置

x : ソリの変位
 M : ソリの質量
 k : ロッドの弾性係数
 V : テーブルの移動速度



ソリ側試料:	接触部分の面積が60 mm × 60 mm
架台側試料:	幅 > 60 mm
鉛直圧力:	2.2 kPa (800 gのおもりに相当)
滑り距離:	25 mm
滑り速度:	0.2 mm/s(静摩擦), 20 mm/s(動摩擦)

力学特性-摩擦係数



摩擦試験機 (野村商事製 NSF-100)
 ソリ(a), 架台 (b), エレベータ (c),
 摩擦力測定ロッド (d)

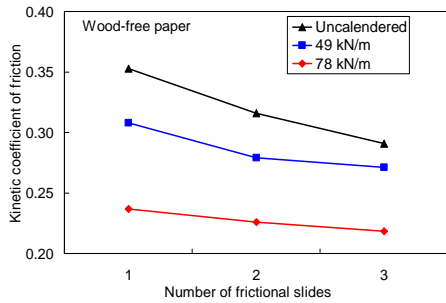
力学特性-摩擦係数 μ

$$\mu = \frac{\bar{F}}{mg}$$

μ : 静摩擦係数又は動摩擦係数
 \bar{F} : 平均摩擦力
 m : ソリの質量
 g : 重力加速度= 9.81 m/s²

力学特性-摩擦係数

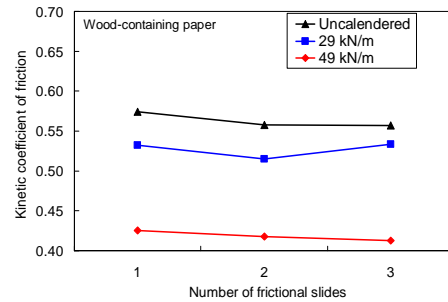
市販上質板紙にさらにカレンダーリング



- 平滑であるほど動摩擦係数は小さい

力学特性-摩擦係数

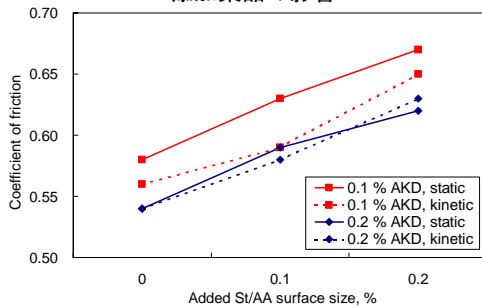
-中質紙 (74 g/m²)



- 上質紙より動摩擦係数大きい
- 摩擦力の変動が大きく、測定中の低下がない。繊維が剛直で変形しにくい。

力学特性-摩擦係数

添加薬品の影響



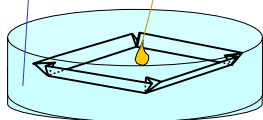
- AKDは紙を滑りやすくする
- St/AA(スチレン/アクリル酸)+酸化デンプンをサイズプレスし防滑性を付与

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

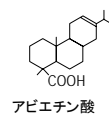
サイズ度

- 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個の赤色斑点が見れるまでの時間(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

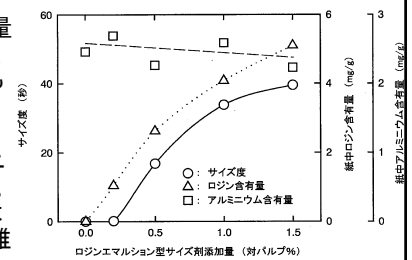


図 6.3 ロジンエマルジョン型サイズ剤の添加量と紙のサイズ度、紙中サイズ剤およびアルミニウム含有量の関係。硫酸アルミニウム添加量は対パルプ重量に対して2%で固定、pHは6.2

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

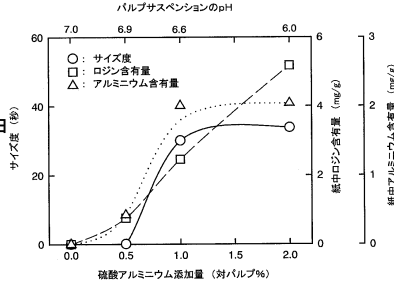


図 6.4 硫酸アルミニウム添加量と紙のサイズ度、紙中サイズ剤およびアルミニウム含有量の関係。ロジンエマルジョン型サイズ剤の添加量は対パルプ重量に対して1%で固定

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

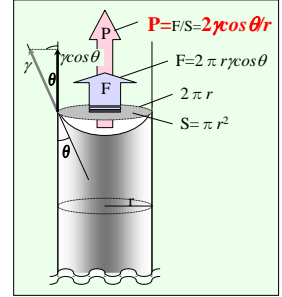
- 円管内定常流の式

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

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

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

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

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

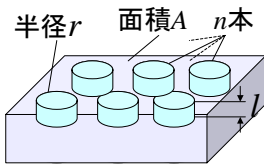
$$V = n \pi r^2 l$$

- 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、

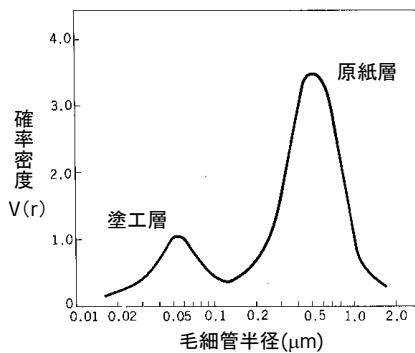
$$\frac{V}{A} = \phi \sqrt{\frac{R\gamma \cos \theta}{2\eta} t}$$



- 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



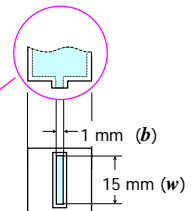
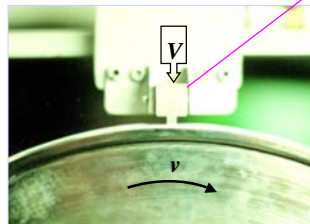
- 塗工層の平均毛細管半径は約0.05 μm で原紙0.5 μm の約10分の1

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。



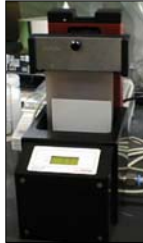
- 接触時間 $t = v/b$
- 走査速度 v
- スリット幅 b
- 液体転移量 $V = V/(wL)$
- 液体の体積 V
- スリット長さ w
- トレース長 L

吸水性の変化

自動走査吸液計と超音波減衰率測定器



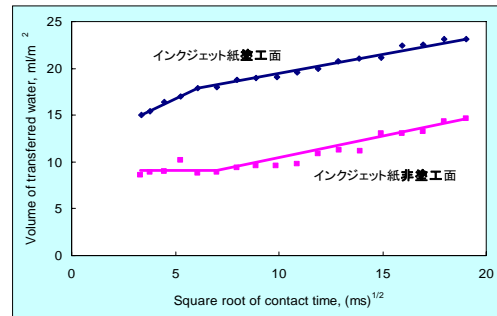
Automatic Scanning Absorptometer



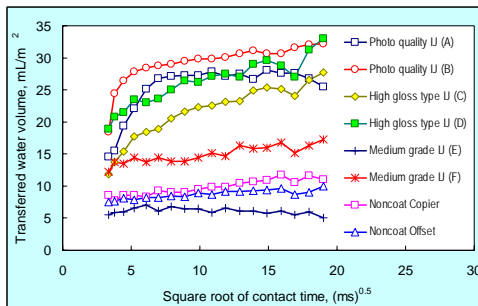
EST

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)

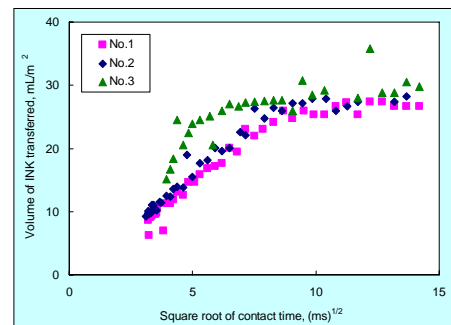


各種インクジェット専用紙の吸水挙動



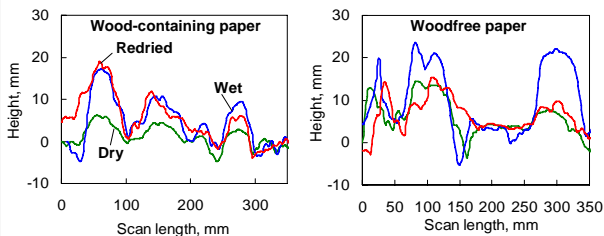
写真画質インクジェット用紙吸水挙動

自動走査吸液計(ブリストー法)



非塗工紙の吸水

吸水と乾燥による表面プロファイルの変化



- 上質紙（化学パルプ）は中質紙（機械パルプ）よりも大きく膨潤する
- 中質紙は再乾燥時に収縮しない