

# 印刷材料学 (2010年度)

2010年5月11日  
第4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  
えのまえ としはる

## 講義の分担

4/ 12	江前	概説・抄紙	メディアの変遷、生産量、歴史、叩解、紙料調成
19	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
26	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
5/ 10	江前	抄紙・物性	薬品、抄紙、乾燥、カレンダー、紙の構造
17	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
24	江前	研究の実際	大学院生による実験の話
31	江前	物性	サイズ度、吸水
6/ 7	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
14	江前	紙加工	吸油性塗工の基礎と応用、印刷適性
21	江前	画像解析	画像解析を利用した紙の特性評価
28	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
7/ 5	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
12	岡山	パルプ	パルプ化ノリサイクル(詳細は未定)
26	江前	抄紙実習	実験1-抄紙、実験2-物性測定(2回分)
8/ 2		(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/chiba2010>

## 連絡用メールアドレス

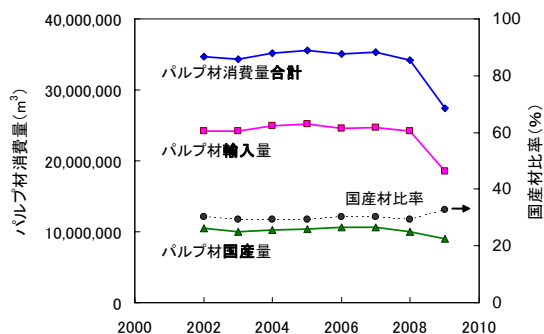
[enomae@psl.fp.a.u-tokyo.ac.jp](mailto:enomae@psl.fp.a.u-tokyo.ac.jp) (江前敏晴)

- 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。

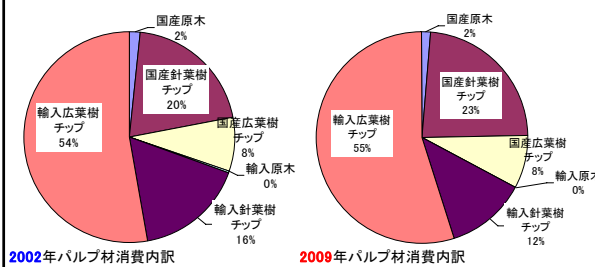
## 東京大学大学院農学生命科学研究科 2010年度大学院修士・博士課程学生募集 大学院受験ガイダンス日程

- 生物材料科学専攻オープンラボ
  - 2010年6月5日(土) 13:00~15:00  
東京大学弥生講堂セイホクギャラリー・アネックス講義室  
(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://www.fp.a.u-tokyo.ac.jp/graduate/index.html>
  - 終了後研究室ツアー
- 修士課程出願7/12~16 試験8/18,19 面接8/27
- この日以外でもいつでも見学可能です。

## 日本のパルプ材の内訳と消費量 (2002~2007年) 単位:m<sup>3</sup>



## 日本のパルプ材の内訳比較



## 製造業の中の紙パルプ産業

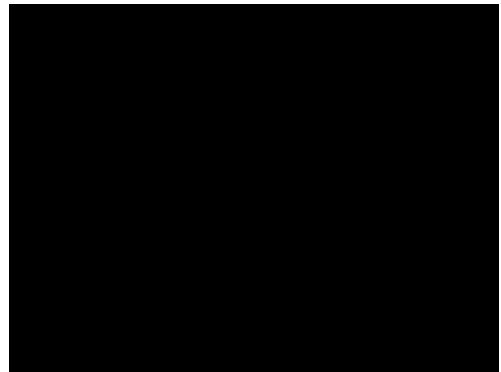
紙産業に占める紙パルプ産業の位置 (2008)



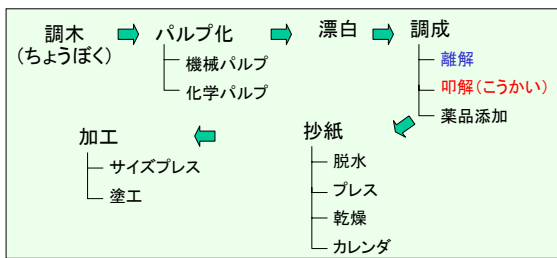
(製紙連合会資料)

資料: 経済産業省「H18年工業統計表」(産業編)

## 紙の用途(どんな用途があるかメモ)



## 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)
  - 輸送
  - 離解 (defibration)
  - 叩解 (beating, refining)
  - 薬品類の添加・配合

## パルプの形態



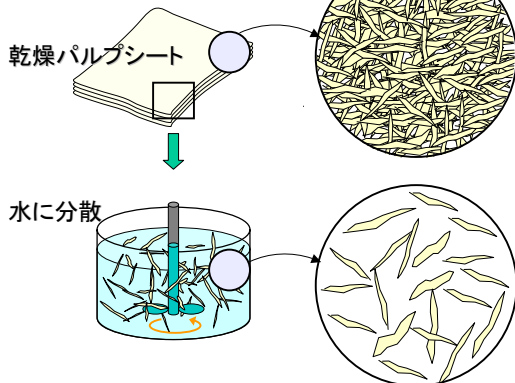
ドライラップパルプ



パルプバールの運搬

- スラッシュ (slush) パルプ  
濃度1-4%程度の薄い懸濁液の状態のパルプ
- ラップ (lap) パルプ  
ウェットマシンですいて折りたたんだパルプ。乾燥したものはドライラップと呼ぶ
- バール (bale) パルプ  
荷造機で圧縮して縛った包みとなった状態のパルプ

## 離解-個々の繊維に分散



## 実験用標準離解機

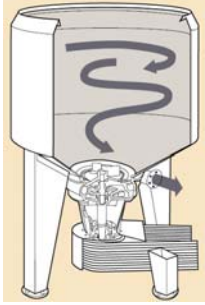
(disintegrator, defibrator)



- 約3.4Lの円筒形容器に水に浸漬したパルプを入れ、3000 min<sup>-1</sup> (rpm)の回転速度でプロペラを回し解繊する。
- レーテンシの除去を高温で

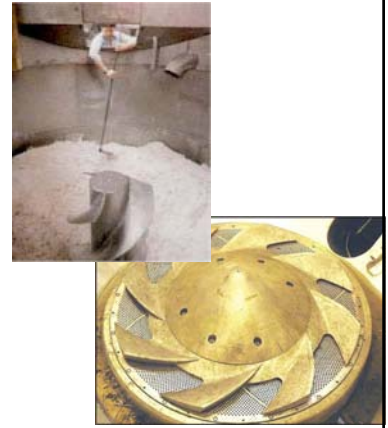
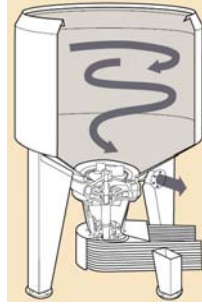
パルプの種類	絶乾試料量	水の量	総回転数
化学パルプ	30 g	2.0 L	30000
機械パルプ	60 g	2.7 L	60000

## パルパー(大型の離解機)



- ・ 巨大な(5~20 m<sup>3</sup>ほど)ミキサー状の機械(パルパー / Hydrapulper)にラップパルプ(古紙、損紙もある)とアルカリ水等を投入し、粥状にほぐす。ほぐした原料は、機械底部の多孔板からパイプで輸送され次の工程に入る。

## パルパー



## りかい こうかい 離解と叩解の違い

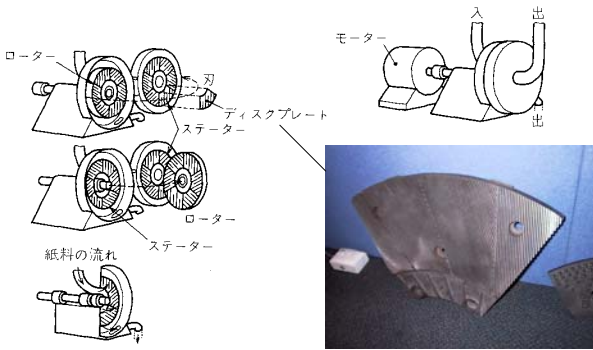
- ・ **離解**とは、乾燥パルプシートから**繊維を個々に分離**し、パルプの水懸濁液を作る工程
- ・ **叩解**とは、繊維に機械的剪断力を与え、**毛羽立たせたり、同心円状の緩みを与える**ことにより繊維を柔軟にし、乾燥時の繊維間結合を強くする工程

## 叩解の英語名

- ・ **Beating (ビーティング)**とは、ビーターを用いて行う叩解
- ・ **Refining (リファイニング)**とは、ディスクリファイナーを用いて行う叩解と、チップを入れて磨砕パルプを製造する工程の両方を指す。

## 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)



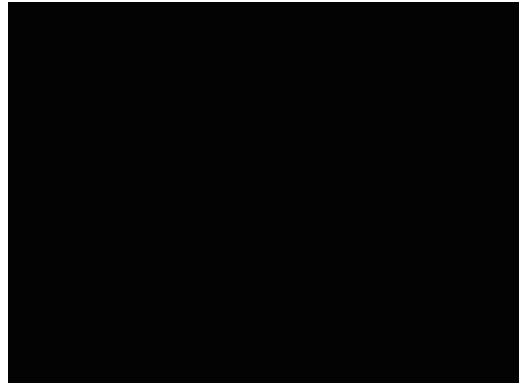
## 叩解装置—実験室ではPFIミル



## ホルンダービーターの発明(1670)



## 叩解—リファイナービデオ



## 叩解—メカニズム(2)

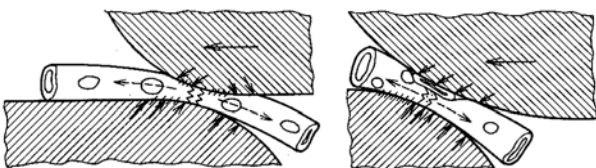
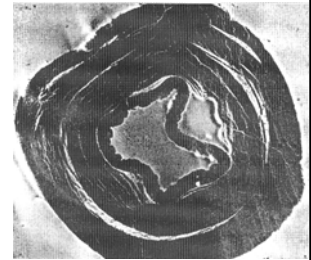
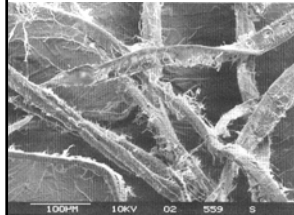


図 4.12 叩解中のパルプ繊維に及ぼす刃の作用<sup>32)</sup>

## 叩解—繊維の変化(1)

外部フィブリル化

内部フィブリル化

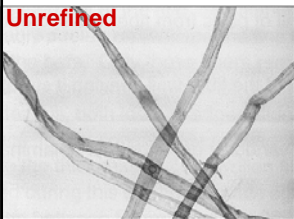


叩解後の針葉樹漂白クラフトパルプの走査電子顕微鏡写真

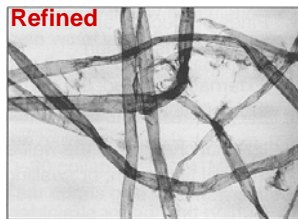
叩解による細胞壁の層状の剥離

## 叩解—繊維の変化

Unrefined

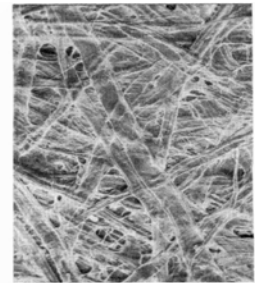
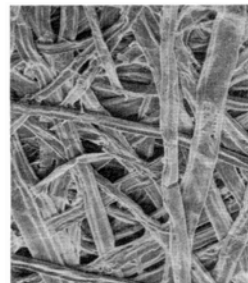


Refined



- 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—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？

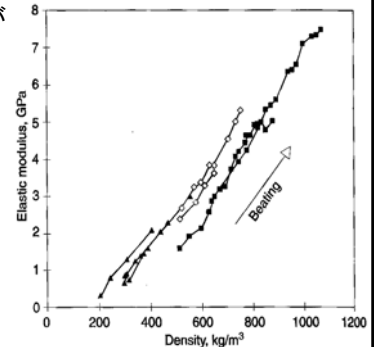
## 紙及びパルプの比表面積

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α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°Cで水から乾燥	非結合パルプ繊維	1.2
	紙	0.5 ~ 1.0

## 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。

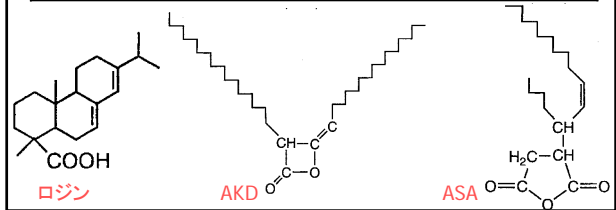


## 試料調成一薬品添加

- 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

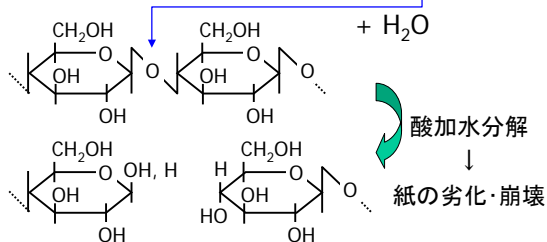
## 薬品一サイズ剤・填料

	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



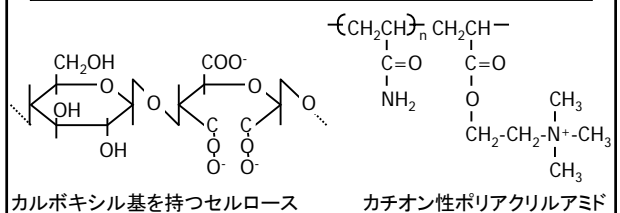
## 薬品一酸性紙の劣化

硫酸アルミニウム(アラム)→劣化の原因



## 薬品一サイズ剤・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	カチオン性デンブレン
填料	クレー、タルク	炭酸カルシウム
抄紙pH	4~5	7~8.5



カルボキシル基を持つセルロース

カチオン性ポリアクリルアミド



### 抄紙－薬品添加－ビデオ



### 抄紙－アプローチパート

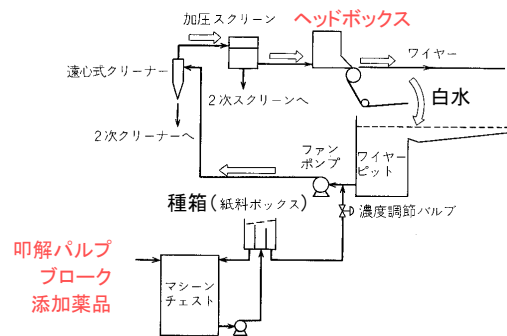


図 4.19 長網抄紙機のアプローチ系<sup>14)</sup>

### 抄紙－ワイヤーパート

- ワイヤ(網)を使つてろ過作用によつ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

- 加圧によつてさらに脱水し、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

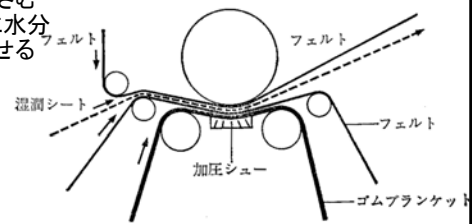
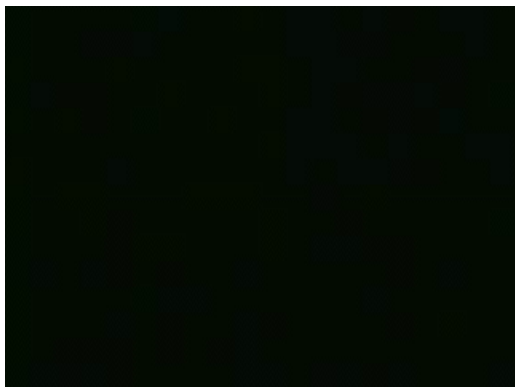


図 72 プレスの一例 (エキステンデッドニッププレス)

### 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

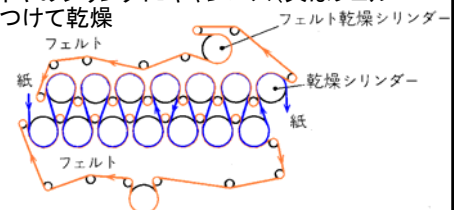


図 4.25 抄紙機ドライヤパート<sup>16)</sup>

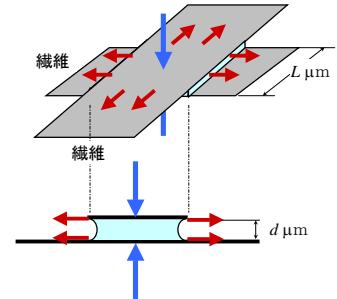
## 化学結合の種類

- ・ **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

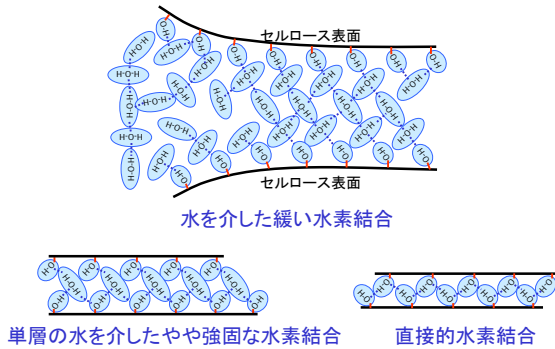
### 繊維結合の生成に与える水の影響

- 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



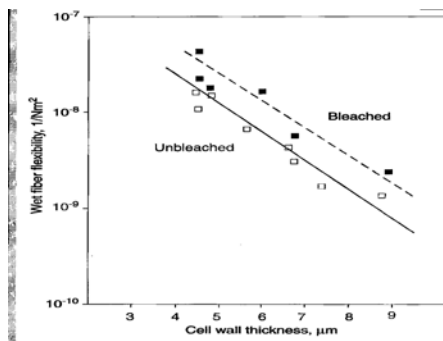
## 繊維間の結合

### 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。  
(Cell-OH  $\rightarrow$  Cell-O-C-CH<sub>3</sub>)

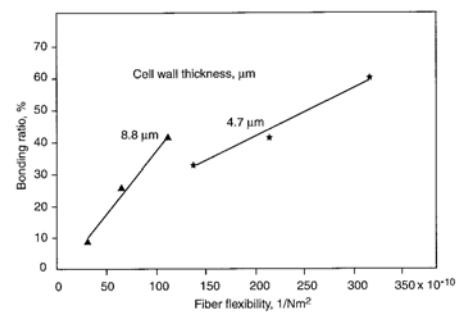
## 繊維間の結合

### 繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響

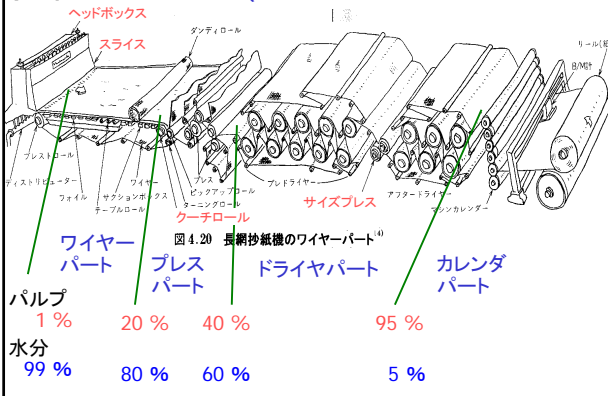


## 繊維間の結合

### 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)

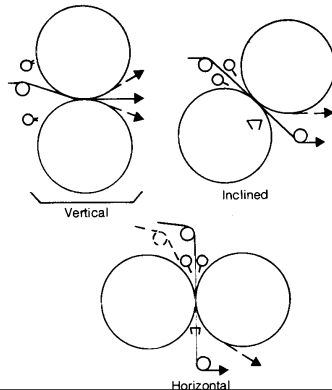
### ・表面サイジング(サイズプレス)とは

- 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

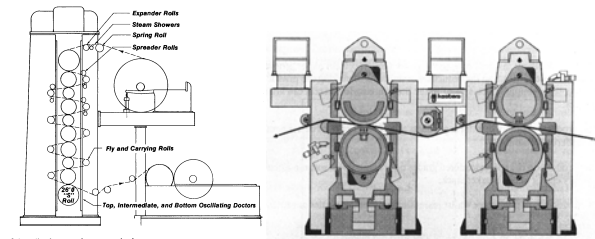
### ・目的と効果

- 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

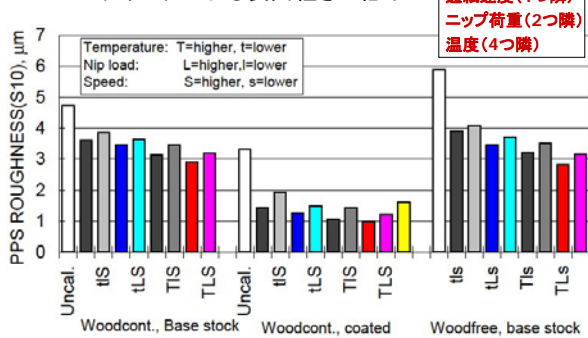


Fig. 2 Effect of calendaring parameters on roughness. Feltside.