

印刷材料学 (2010年度)

2010年5月31日
第7回(第4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/リサイクル(詳細は未定)
26	岡山	パルプ	パルプ化/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/リサイクル(詳細は未定)
24	江前	物性	カレンダー、紙の構造、サイズ度、吸水
31	江前	紙加工	吸油特性塗工の基礎と応用、印刷適性
6/ 7	岡山	パルプ	パルプ化/リサイクル(詳細は未定)
14	江前	画像解析	画像解析を利用した紙の特性評価
21	江前	研究の実際	大学院生による実験の話
28	岡山	パルプ	パルプ化/リサイクル(詳細は未定)
7/ 5	岡山	パルプ	パルプ化/リサイクル(詳細は未定)
12	岡山	パルプ	パルプ化/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 (江前敏晴)

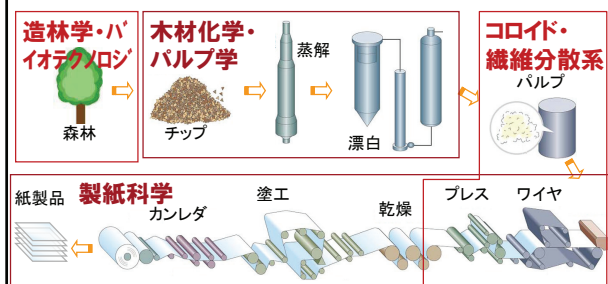
- 自分のメールアドレスを江前まで連絡してください。休講や実習の急な案内を出します。

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

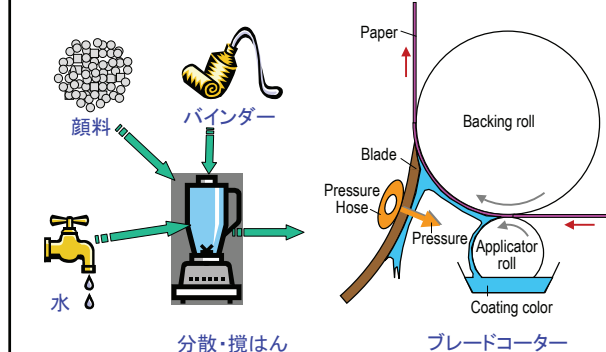
- 生物材料科学専攻オープンラボ
 - 2010年6月5日(土) 13:00~15:00
東京大学弥生講堂セイホクギャラリー・アネックス講義室
(東京メトロ南北線東大前)
〒113-8657 東京都文京区弥生1-1-1
Tel 03-5841-8199(江前)
 - <http://www.fp.a.u-tokyo.ac.jp/graduate/index.html>
 - 終了後研究室ツアー
- 修士課程出願7/12~16 試験8/18,19 面接8/27
- この日以外でもいつでも見学可能です。

製紙工程の流れ

■ 製紙関連科学のいろいろ



顔料塗工とは



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

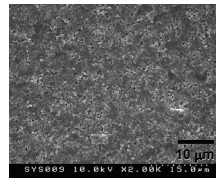
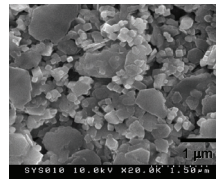
■ オフセット塗工(例)

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)

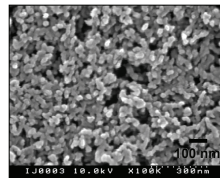
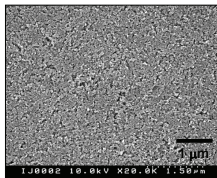
材料	部数 (pph)
非晶シリカ	100
EVAラテックス	35
ポリビニルアルコール	20
ポリダドマック	20
(固形分)	40 %

走査電子顕微鏡(SEM) 商業印刷用塗工紙



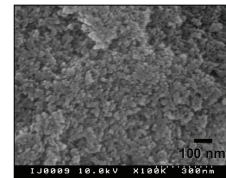
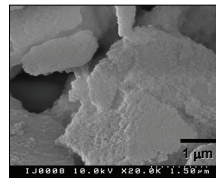
■ オフセット印刷用塗工紙
炭酸カルシウム33% +
カオリン67%

走査電子顕微鏡(SEM) 写真画質専用紙表面



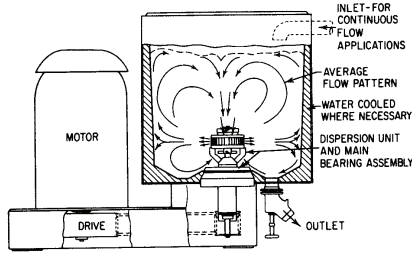
■ インクジェット紙
Konica - Minolta
Photolike QP

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



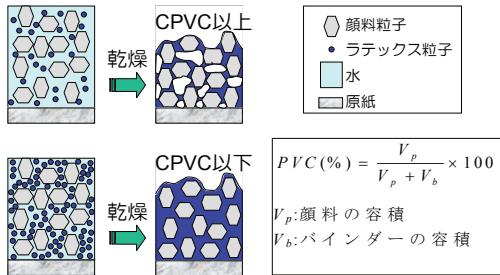
顔料分散機 (Kady mill)

- 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)

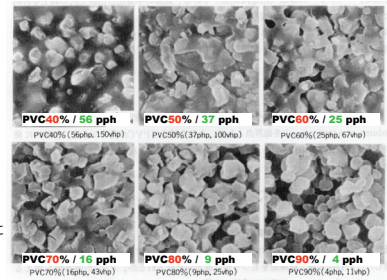
塗工層構造形成(臨界顔料容積濃度①) Critical Pigment Volume Concentration = CPVC



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

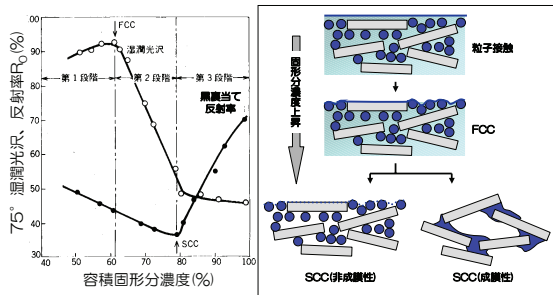
走査型電子顕微鏡写真

PVC/ラテックス配合量(pph)

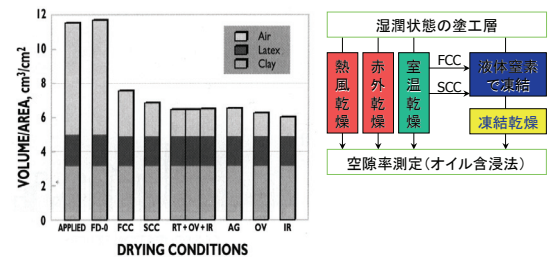


pph=顔料の重量を100としたときの重量

塗工層構造形成(空隙の発生過程) FCC and SCC concept



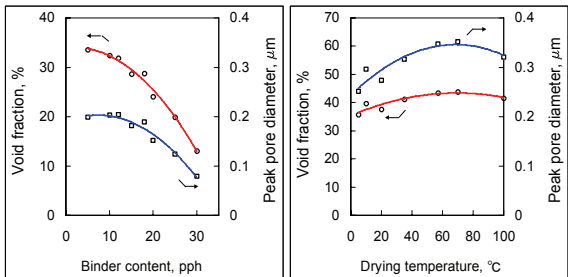
乾燥と塗工層の空隙形成 乾燥方法の影響



塗工層乾燥過程での空隙体積の変化

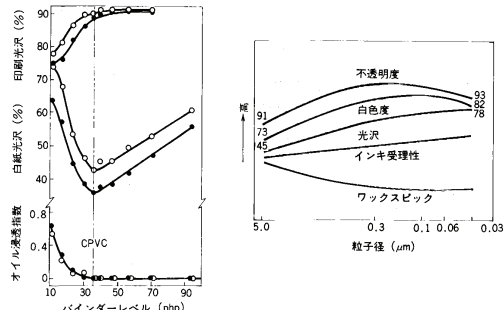
塗工層空隙率

バインダー配合量と乾燥温度の影響



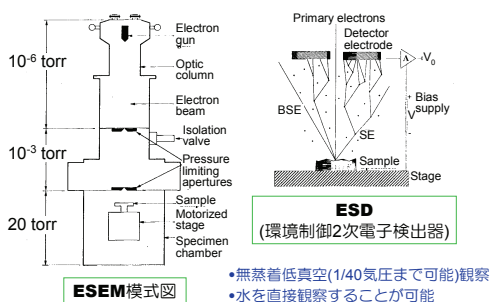
塗工紙物性

バインダー配合量とクレー粒子径の影響



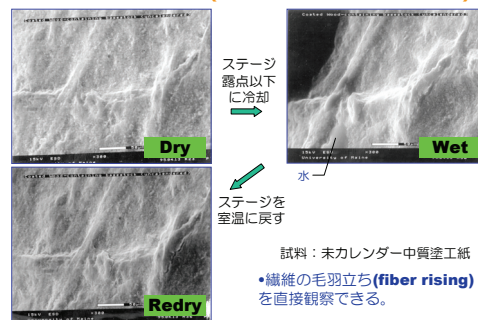
ESEM(環境制御型走査型電子顕微鏡)①

構造と機能

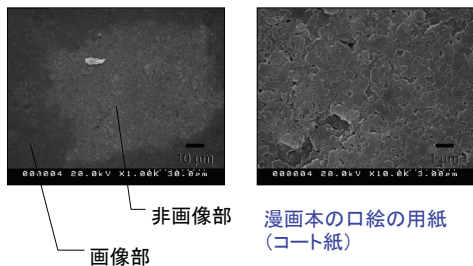


ESEM(環境制御型走査型電子顕微鏡)②

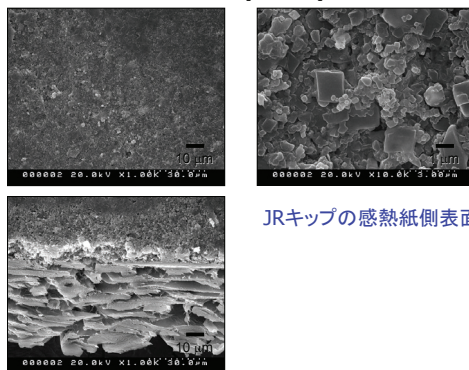
塗工紙表面の観察(乾燥→湿潤→再乾燥)



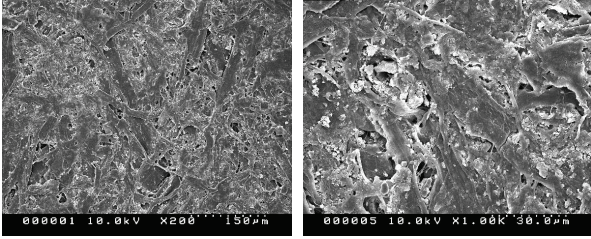
走査電子顕微鏡(SEM) 商業印刷用塗工紙表面



走査電子顕微鏡(SEM) 特殊塗工紙表面

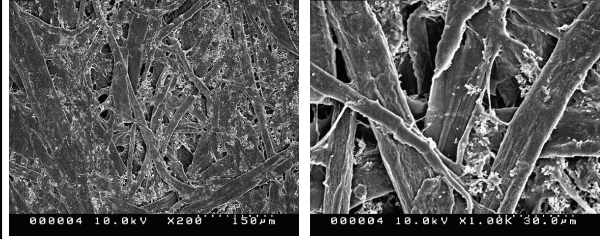


走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



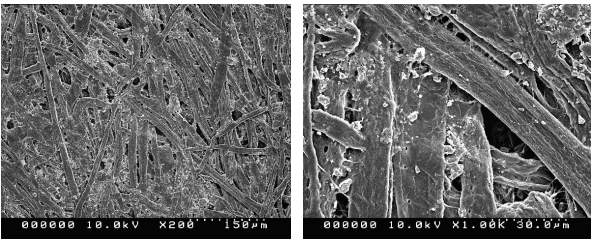
新聞用紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



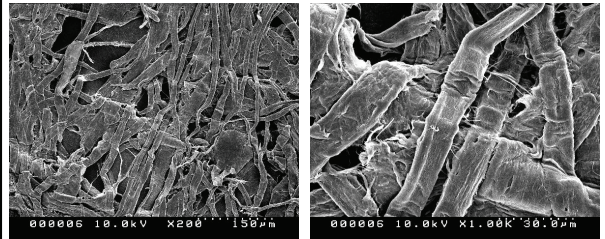
再生紙

走査電子顕微鏡(SEM) 色々な紙



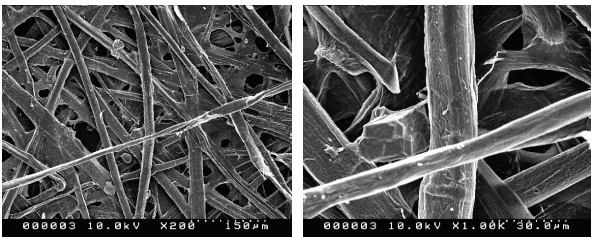
オフセット印刷用上質紙

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？

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

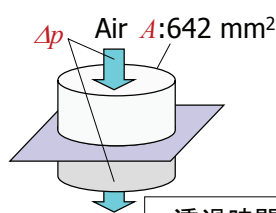
紙の構造的なパラメータ

- 坪量 (g/m²)
 - 1m²あたりの標準調湿条件下での質量
- 厚さ (μm)
 - 2枚の金属板ではさんだときの距離
- 密度 (g/cm³)
 - 坪量 / 厚さ
- 比容積 (cm³/g)
 - 密度の逆数
- 平滑度 (表面粗さ)
 - 空気漏洩式と表面形状測定
- 透気度
 - 空気の透過速度

紙の構造-透気度

測定方法

- ガーレー試験機法



ISO透気度 P [$\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$]

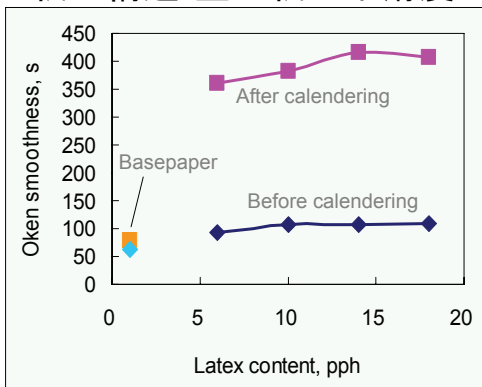
$$P = \frac{V}{1000 \times A \Delta p t}$$

今後は一般化されたISO透気度で表現

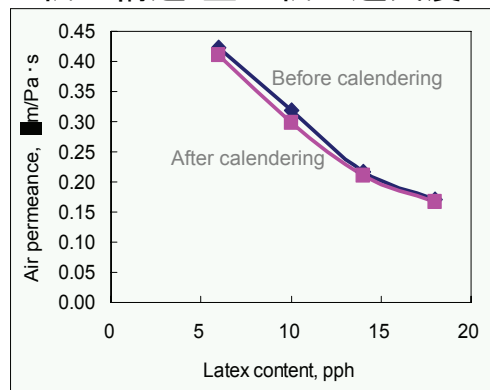
V: 100 mL

t: 透過時間 (秒) = 透気抵抗度 (ガーレー)

紙の構造-塗工紙の平滑度



紙の構造-塗工紙の透気度



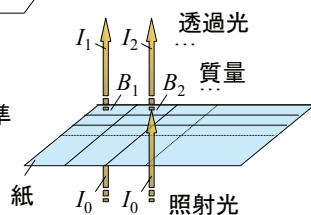
紙の構造-地合(じあい)

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

$$\log \left(\frac{I_0}{I_n} \right)$$

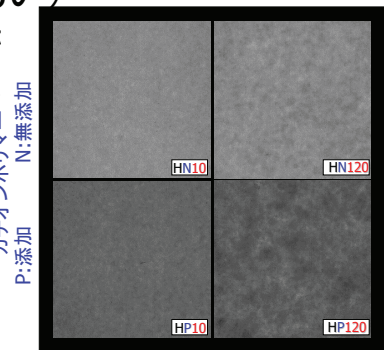
- 局所的な質量分布。局所質量 B_n の標準偏差又は変動係数



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 <i>r</i>
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	

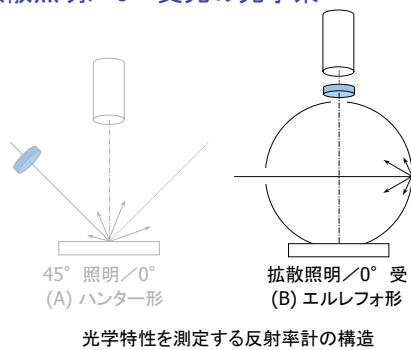
※ ケンドールの相関係数は、この4種以外にも針葉樹パルプのデータを含む主観評価値と各パラメータとの間の相関を示す。

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

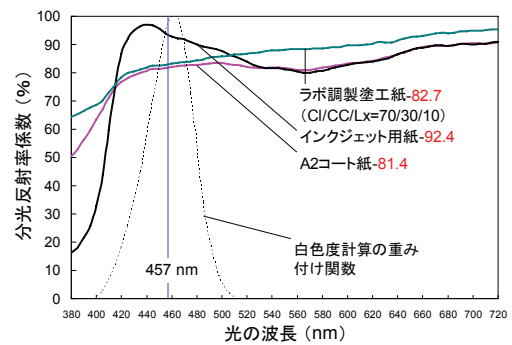
反射率計

■ 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

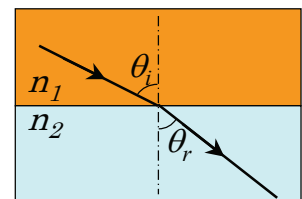
緑色光(560 nm)を使い、黒色筒を裏当てした単一シートの反射率の、無限に厚い(十分な枚数を重ねた)シートの反射率に対する比を百分率で表した値

光の散乱とは-屈折

■ スネルの法則

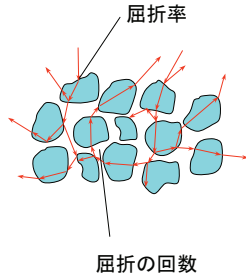
屈折率 n_1 の媒質からの n_2 の媒質へ光が入るときの屈折

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



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 ケルカームクの式

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

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

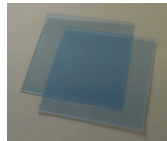
【参考】 $\operatorname{ctgh}(x) = \frac{1}{\operatorname{tgh}(x)} = \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} = \frac{(e^x + e^{-x})/2}{(e^x - e^{-x})/2} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$
 $y = \operatorname{ctgh}(x)$ とすると、 $x = \operatorname{Arctgh}(y)$

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

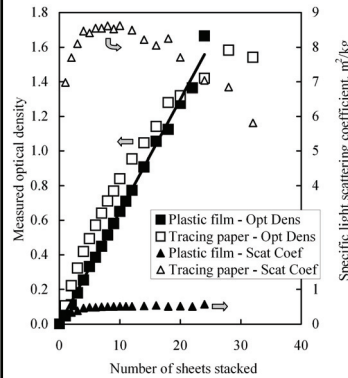
比散乱係数の測定 試料

■ 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



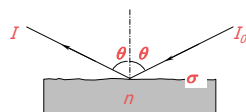
比散乱係数の測定 結果



紙とプラスチックの比較 (同程度の透過率)
 ■ 紙
 ■ 比散乱係数大きい
 ■ プラスチックフィルム
 ■ 比散乱係数小さい

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

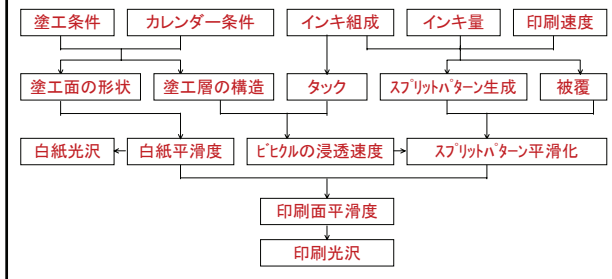
■ フレネル係数

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

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

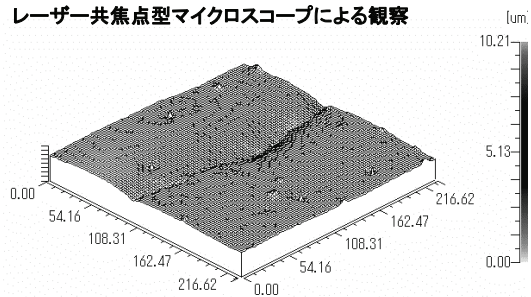


2 s(gloss 72.4) 5 s(gloss 81.3) 10 s(gloss 85.7)

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

- レーザー共焦点型顕微鏡による観察



不透明度 測定方法

- 従来の試料の置き方と現在の置き方

