

生物材料科学汎論

2006-12-25

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

生物材料科学汎論

生物材料科学専攻

- 生物材料物理学研究室
- 木質材料科学研究室
- 製紙科学研究室
- 森林化学研究室
- 木材化学研究室
- 高分子材料科学研究室
- 生物素材科学研究室

2006-12-25

- 紙の起源
- 製紙技術の歴史と変遷
- 紙・パルプの生産量
- 抄紙工程
- トピック

一番影響を与えた人

- あるアメリカのインターネット上の投票で「現在までで自分に一番影響を与えた人」
- 第二位はイエス・キリスト。
- 第一位は蔡倫であった。
- 当然紙がなければ、出版技術も発達していないし、現在の(比較的)裕福な生活は保障されていなかったであろう

紙の起源

- 紙は、一説には蔡倫なる人物が紀元105年頃に発明したと言われているが、実際には製紙法の改良、製紙法の確立者である。
- 当時蔡倫が紙作りに用いたには、麻のボロきれや、樹皮、漁網(ぎょうもう)などであった。



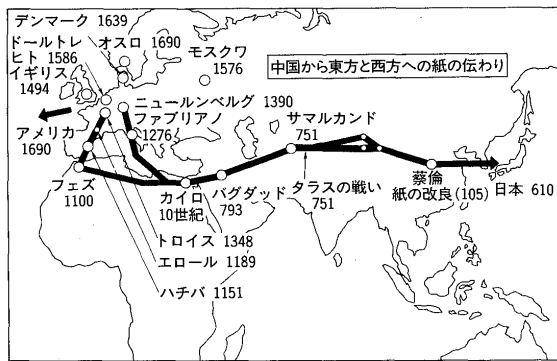
蔡倫

紙の起源

- 紀元前150年頃の世界最古の紙といわれている。
- 前漢時代の地図が書かれていた。



放馬灘(ほうばたん)紙



製紙法の伝播

製紙技術の変遷-原料

- ・ **麻 (大麻・亜麻)**
 - 大麻は古代より中国・日本で布や網の材料。亜麻はヨーロッパで使用された。繊維は強靱で処理に手間。
- ・ **ボロ**
 - 布のリサイクル。元の原料は麻。綿は産業革命期から。絹は書写材料として紙よりも古い歴史。屑は製紙原料。
- ・ **その他韌皮繊維** (麻も韌皮繊維である)
 - コウソ、ガンビ、ミツマタ (江戸時代から)、
- ・ **木材**
 - 大量供給が可能
- ・ **ケナフ**
 - 麻の一種。森林保護のために利用が進められた。
- ・ **プラスチック**
 - コボ、ポリプロピレンの合成紙。電子ペーパーのベース？



グーテンベルグ
(1400年頃～1468年頃)

1445年頃に鉛合金の活字とアマニオイルを煮詰めた油性インク、ワイン絞り機にヒントを得た印刷用プレス機を発明した。



42行聖書を印刷し刊行

- ・ 200部程度の聖書 (42行聖書) を印刷し刊行した。
- ・ 現代印刷技術の原型

紙との関係

- ・ 紙の需要増大
- ・ 紙の大量生産技術の発展
- ・ 製紙原料としての木材利用開始
- ・ 連続抄紙機の開発



過去二千年間で最も重要な発明

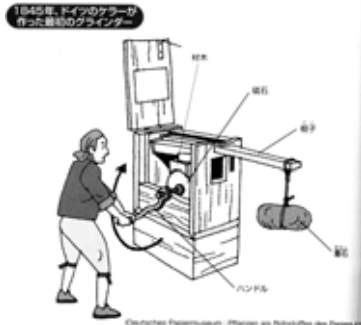
- ・ 『米国の作家が、欧米の名だたる自然科学者らに「過去二千年間で最も重要な発明や発見は何か」と問いかけ、ノーベル賞受賞者を含む百人以上がインターネットの電子会議室で論争を続けている。「老眼鏡」「消しゴム」など意表を突く見解も出て、議論は当然続きそうだ。ニューヨークの作家ジョン・ブロックマン氏が主宰する電子会議室「エッジ」がその舞台。ノーベル物理学賞を受けた米フィリップ・アンダーソン博士ら **大勢が「印刷技術」を挙げた。特権階級が独占していた知識を大衆に広めた功績が評価された。**別の物理学者は「個人の感覚頼りだった時の経過を数量化した」という理由で「時計」を推す。…「地動説」や「数学」「微積分」のほか、「民主主義」「宗教」も有力だ。』
(朝日新聞1999年2月4日付け朝刊)

近代製紙産業技術史

1670	ホランダ・ピーターの発明 (オランダ)
1719	レオミュールはスズメバチの巣を見て 木材から紙ができるはずと学会に提案 (フランス)
1798	ルイ・ロベールが 長網抄紙機 を発明 (フランス)
1844	ケラーが碎木パルプを発明 (ドイツ)
1851	ワットとバルガスは木材を原料としたソーダパルプを発明
1852	フェルターが碎木機を実用化 (ドイツ)
1856	ハーレイは初めて 段ボール の特許を取得 (イギリス)
1856	ティルマンが 亜硫酸パルプ (Ca法) を発明 (アメリカ)
1884	ダールが クラフトパルプ を発明 (スウェーデン)
1950	広葉樹材のパルプ化始まる (日本)
1968	サーモメカニカルパルプ (TMP) を開発 (スウェーデン)
1977	キノン添加パルプ蒸解法 の発明 (日本)

機械パルプ - 碎木パルプ

- 碎木(さいぼく)パルプ =
GP or SGW ([Stone] Groundwood Pulp)



日本の古い印刷物

- 藤原仲麻呂の乱後の764年(奈良時代)に孝謙天皇が国家安泰を願い、「無垢浄光陀羅尼經」を100万枚印刷させ、これを木製の三重小塔100万基の中にそれぞれ納めて、法隆寺や東大寺など十大寺に分置した



世界最古の印刷物

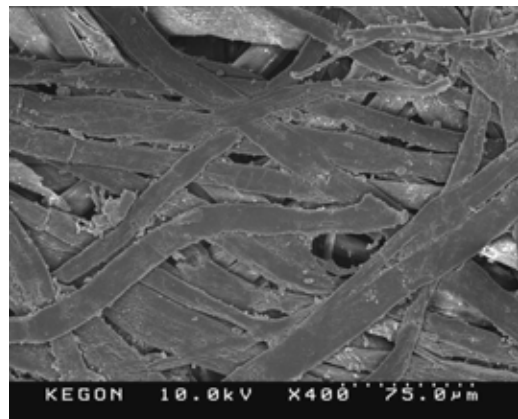
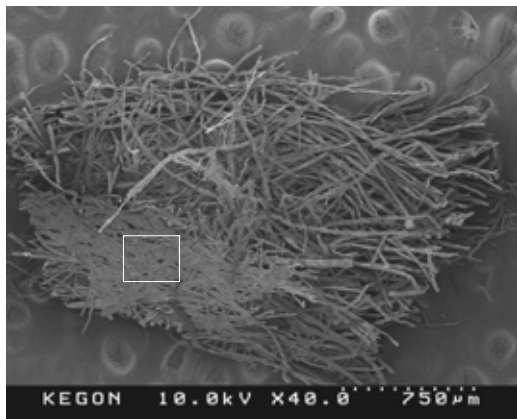
- 1966年に新羅(韓国)慶州の仏国寺の釈迦塔で見つかった無垢浄光陀羅尼經。釈迦塔創建の751年の印刷とされている。

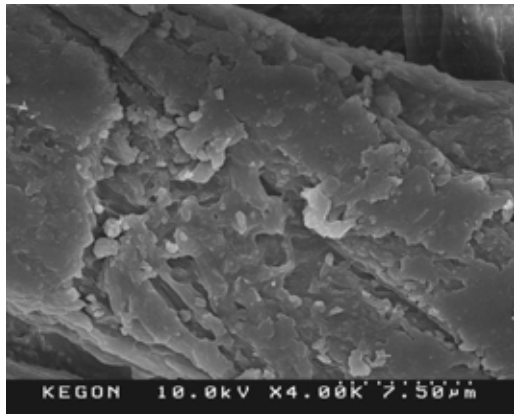


世界最古の印刷物

の紙と同時代の紙

- 755年に新羅時代の華嚴經が書かれた紙





世界の紙・板紙生産量と消費量

順位	生産量(万t/年)		消費量(万t/年)	
	アメリカ	8,022	アメリカ	8,815
		8,806		9,465
	中国	4,166	中国	4,650
		2,961		3,030
	日本	3,457	日本	3,096
		3,063		3,586
	カナダ	2,006	ドイツ	1,852
		2,021		1,764
	ドイツ	1,931	イギリス	1,246
		1,974		1,269

・ 2003年の統計

・ 1999年の統計

世界の紙・板紙1人当消費量順位 (kg/年)

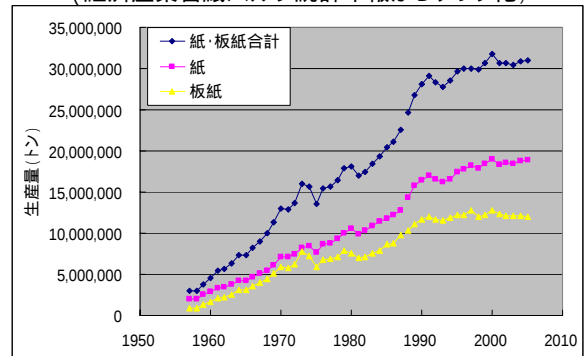
ベルギー	335	モナコ	247
	344		233
ルクセンブルク	315	日本	242
			239
フィンランド	308	デンマーク	235
	321		
アメリカ	300	ドイツ	141
	374		
スウェーデン	268		
	245		
オーストリア	249		

・ 2003年の統計

・ 1999年の統計

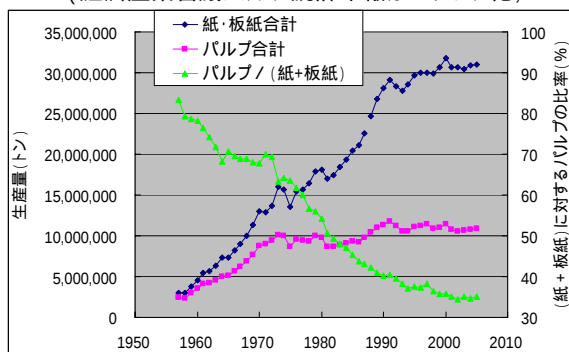
日本の紙・板紙の生産量

(経済産業省紙パルプ統計年報からグラフ化)



日本のパルプの生産量

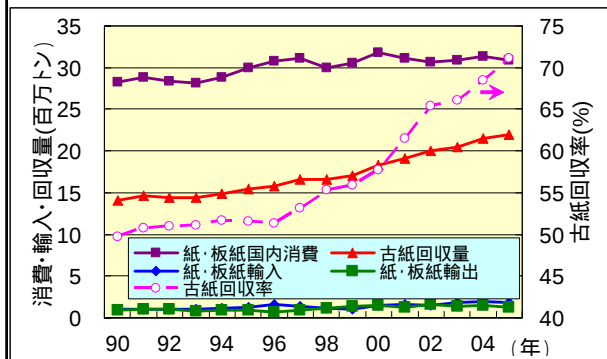
(経済産業省紙パルプ統計年報からグラフ化)



日本のパルプ材の内訳と消費量 (2005年及び2002年) 単位:m³

材種	原木	針葉樹チップ	広葉樹チップ	計
国産	518,858	7,454,127	2,428,367	10,401,352
	616,883	7,035,858	2,800,411	10,453,152
輸入	135,736	5,612,678	19,397,654	25,146,068
	163,799	5,703,517	18,336,728	24,204,044
合計				35,547,420
				34,657,196

古紙回収率推移



古紙回収率と古紙回収率

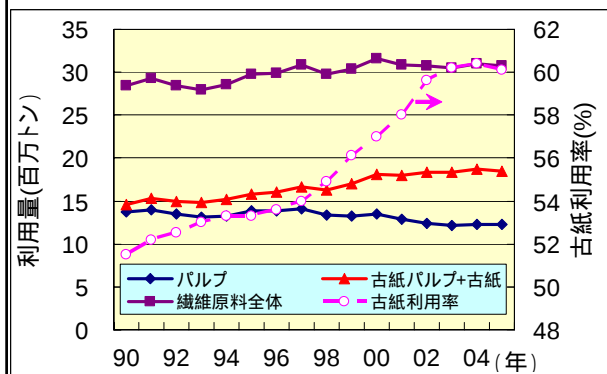
紙の流通

$$\text{古紙回収率}(\%) = \frac{\text{古紙国内回収量(メーカー入荷+輸出-輸入)}}{\text{紙・板紙国内消費量(メーカー払出-輸出+輸入)}} \times 100$$

紙の製造

$$\text{古紙利用率}(\%) = \frac{\text{古紙消費量+古紙パルプ消費量}}{\text{繊維原料合計消費量(パルプ+古紙+古紙パルプ+その他)}} \times 100$$

古紙利用率推移



国別 古紙回収率と古紙消費率 (2003年) 単位:m³

	古紙回収率 %		古紙消費率 %
韓国	78.1	韓国	74.9
ドイツ	73.7	ドイツ	64.5
日本	66.0	日本	61.0
スウェーデン	63.0	フランス	58.2
フランス	57.4	イタリア	56.0

製造業の中の紙パルプ産業

■製造業に占める紙パルプ産業の位置(2002年)



製紙工程の流れ

- 調木(ちょうぼく)
- パルプ化 = 繊維を取り出すこと
 - 機械パルプ、化学パルプ
- 漂白
- 調成
 - 印解(こうかい)、薬品添加
- 抄紙
 - 脱水、プレス、乾燥、カレンダー
- 加工
 - サイズプレス、塗工

抄紙 - アプローチパート

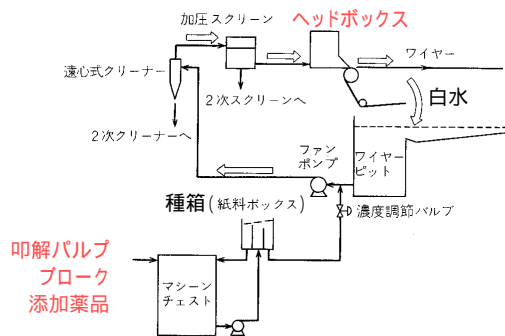
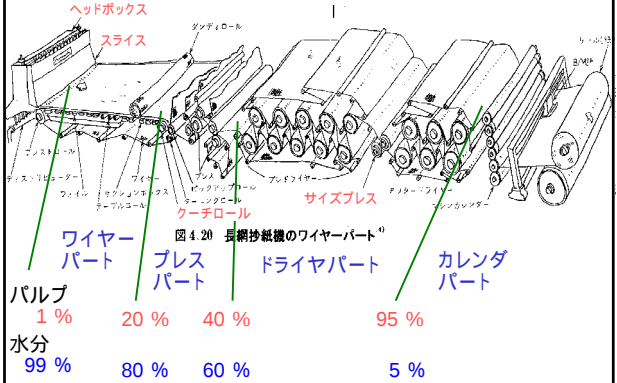


図 4.19 長網抄紙機のアプローチ系⁽⁴⁾

抄紙 - 抄紙工程(広義のワイヤーパート)と水分



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

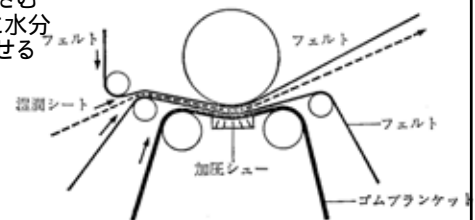
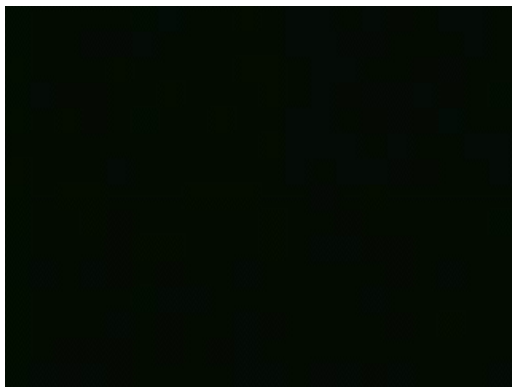


図 72 プレスの一例 (エキステンデッドニッププレス)

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)で押えつけて乾燥

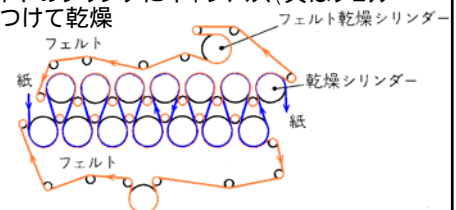
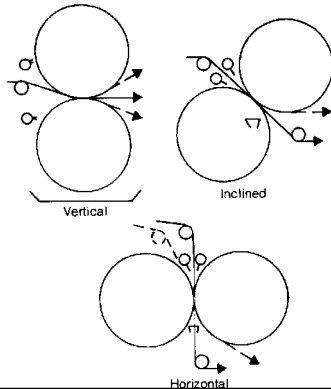


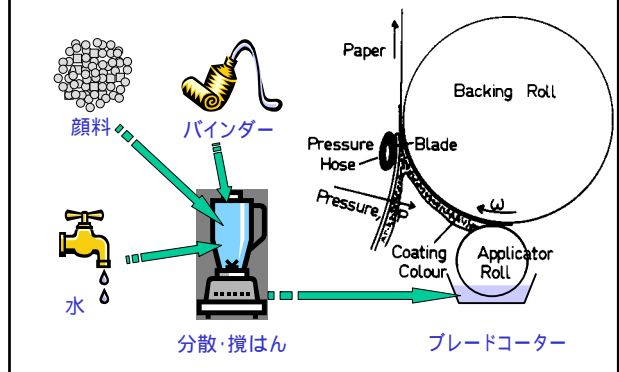
図 4.25 抄紙機ドライヤパート⁽⁴⁾

抄紙 - サイズプレス

- 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工程
- 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) など多数
- 疎水基を持つサイズ剤とは異なり、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。

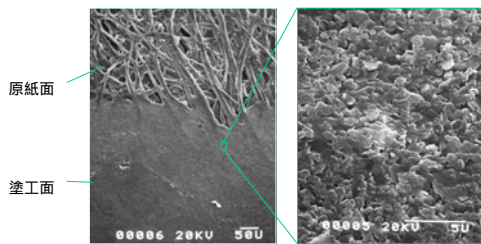


顔料塗工とは



塗工紙表面

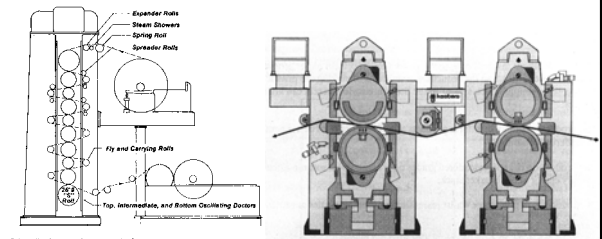
走査型電子顕微鏡写真



- 平滑性、白色度、不透明度、光沢の向上、液体浸透の制御などを目的とする。

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 - カレンダーリングによる紙の変化

- カレンダーリングによる光沢度の上昇と紙の圧縮

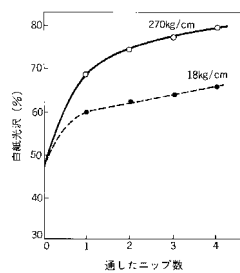


図 5.27 通したニップ数の関数としての白紙光沢の向上 (オールSBラテックス系塗工カラー)¹¹⁾

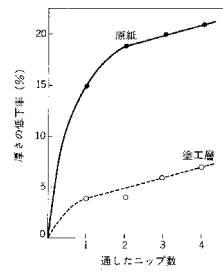
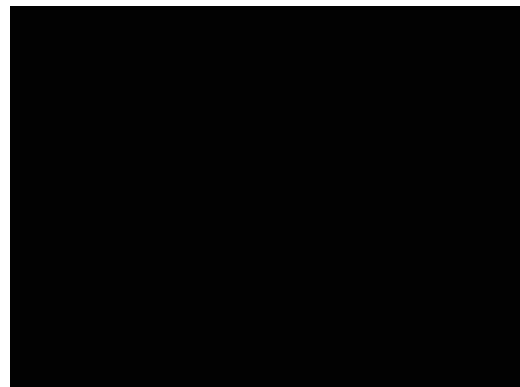


図 5.30 通したニップ数の関数としての塗工層と原紙の圧縮 (オールSBラテックス系塗工カラー)¹¹⁾

抄紙 - ドライヤパート以降のビデオ

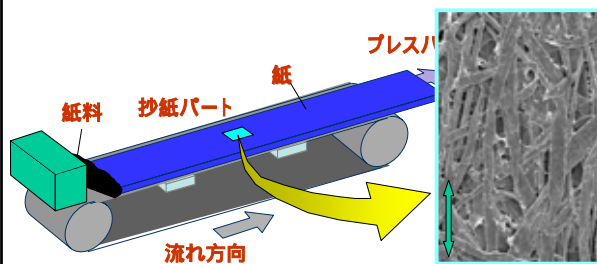


紙の繊維配向をフーリエ画像解析により求める手法

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

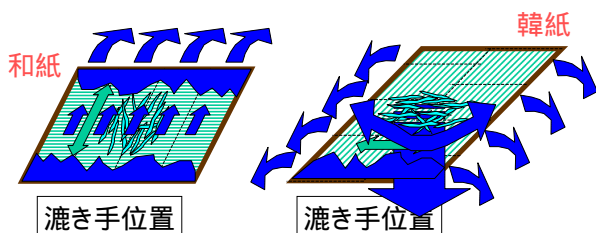
○ 江前 敏晴、韓 允熙、磯貝 明

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

伝統的手漉き紙の繊維配向



- 紙料の流れが繊維配向に反映される
- 繊維配向がわかれば漉き方が推測できる
- 時代や産地の推定

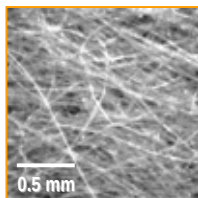
研究の目的

- 繊維配向の角度と強度を求め、和紙及び韓紙の抄紙工程に由来する特徴を抽出すること.
- 実際の紙文化財で繊維配向を測定し、当時の抄紙技術を推定する.
- 修復紙の選択や設計に必要な情報とすること.

繊維配向を求める手順

- デジタル顕微鏡による紙表面の写真撮影

➢ $1.7 \times 1.7 \text{ mm}^2$



- フーリエ変換画像処理

➢ 繊維の配向角度と強度の決定

フーリエ変換

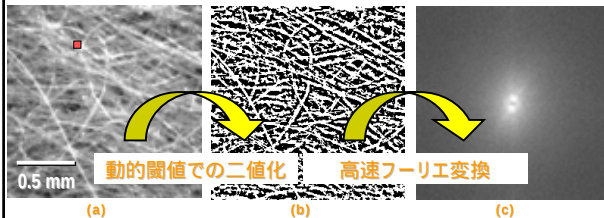
- $N \times N$ 画素の大きさの画像 $f(x, y)$ について、フーリエ変換 $F(k_x, k_y)$ は次式で表される. なお、 f は座標 (x, y) における輝度である.

$$F(k_x, k_y) = \sum_{y=0}^{y=N-1} \sum_{x=0}^{x=N-1} f(x, y) \exp \left\{ -i \frac{2\pi}{N} (k_x x + k_y y) \right\}$$

($k_x = 0, 1, \dots, N-1$ $k_y = 0, 1, \dots, N-1$)

配向角度と配向強度

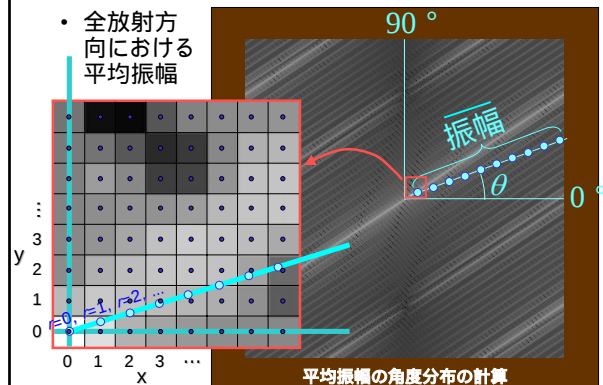
• 実際の計算例



紙表面の光学顕微鏡写真 (a), 二値化画像 (b) 及びパワースペクトル (c)

繊維配向の角度分布の計算

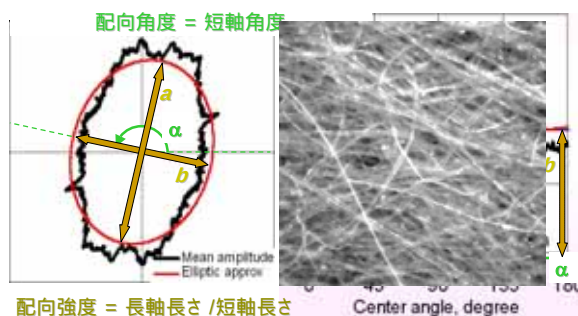
• 全放射方向における平均振幅



平均振幅の角度分布の計算

配向角度と配向強度

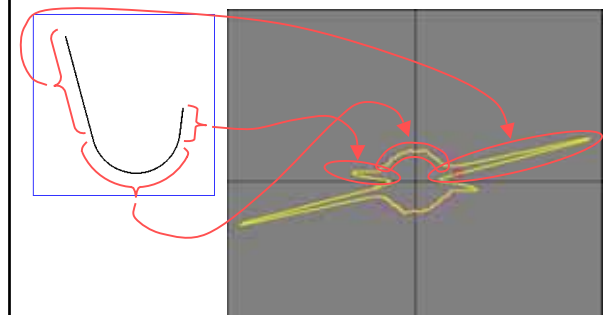
• 実際の計算例



配向強度 = 長軸長さ / 短軸長さ

Center angle, degree

屈曲した繊維モデルの配向図



■ 各繊維の向きを計算するのではなく、繊維内の各セグメントの長さや角度に応じた配向を示す。

実験 – 試料

• 市販紙

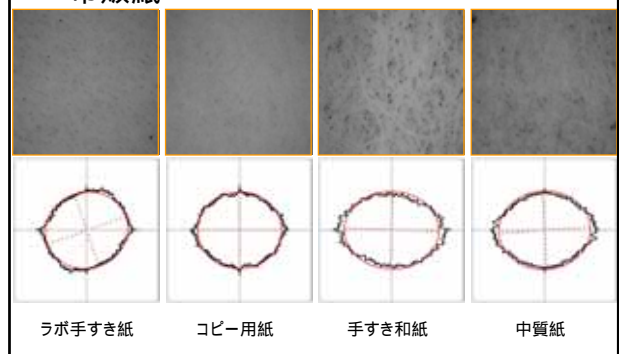
紙	坪量, g/m ²
試験用ラボ手すき紙	69.7
コピー用紙	67.4
手すき和紙 (便箋用)	48.9
中質紙	51.5

■ 伝統技術による手すき紙

韓紙	和紙
■ Uiryeong-k	■ Yoshi-j
■ Uiryeong-j	
■ Zangji-k	

結果と考察

• 市販紙



ラボ手すき紙

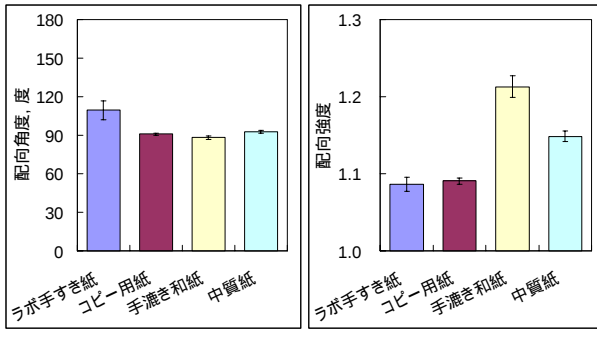
コピー用紙

手すき和紙

中質紙

結果と考察

市販紙—配向角度と配向強度



共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用いた インクジェット印字の3次元ドット形態観察

(東京大学大学院農学生命科学研究科)

○江前敏晴、イブーチン・ドミトリー、磯貝明

はじめに

- 印刷物が人間の目にどのように映るかは定着したインクの形態に大きく依存する。
- インクジェット方式において、明瞭な固体の形状をもたない染料インクの分布を測定することは、顔料インクよりも困難である。
- インクジェット用インクに含まれる蛍光染料の分布を共焦点レーザー走査顕微鏡を用いて測定することにより、インクドットの立体的な形状測定が可能である。

実験-

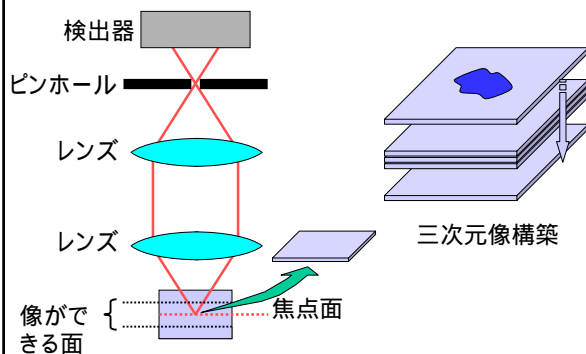
共焦点レーザー走査顕微鏡

- ▶カールツァイス製 LSM 510
- ▶三次元像構築の機能
 - ✦共焦点機構による厚さ方向の光学的切片作製が可能
 - ✦共焦点によって起こる光量の低下を補うためのレーザー光による強力な照明



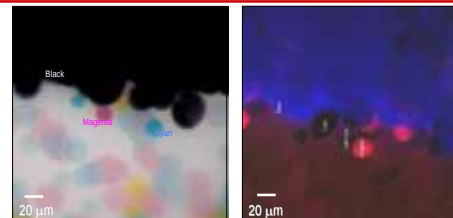
実験-

共焦点とは



実験-

反射画像と蛍光像



インクドットの通常の反射画像(左)と蛍光像(右)

- ▶マゼンタとブラックインク (キヤノン)だけがそれぞれ緑黄と赤の蛍光を発光した。擬似カラーは、それぞれ赤と青である。

実験-

蛍光像の取り込み条件

- ▶ 対物レンズ Plan-Neofluar 40X/0.75
- ▶ 画像の面積 $230.3 \times 230.3 \mu\text{m}^2$
- ▶ 画像の画素数 1024×1024
- ▶ 共焦点面厚さ $0.60 \mu\text{m}$
- ▶ 積層枚数 約20枚
- ▶ レーザー走査速度 約30又は60秒 / 画像
- ▶ 光源・フィルタのモード FITC/Rhod/Cy5
- ▶ 印字濃度 面積率10 ~ 20%
- ▶ 印字機種 キヤノン Pixus 950i

実験-

インク色と蛍光特性

Color of ink-jet ink emitting fluorescence	(for pulp)	Magenta	Black
Fluorescence dye type	FITC	Rhod	Cy5
Optimum exciting wavelength, nm	490	550	650
Maximum fluorescence wavelength, nm	520	580	667
Wavelength and intensity of irradiation laser, nm	488 (30 %)	543 (100 %)	633 (80 %)
Wavelength of reflected light filtered, nm	505-530	560-615	>650
Pseudo-color in image	Green	Red	Blue

実験-

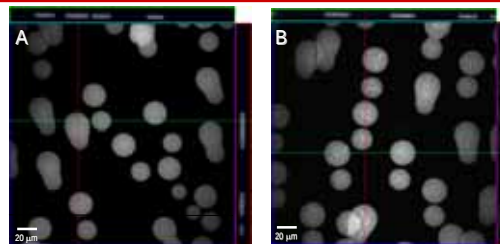
試料

インクジェット専用紙

Grade	Basis weight, g/m ²	60° Gloss
Photo quality (A)	295.9	39
Photo quality (B)	232.3	32
High gloss type (C)	193.2	44
High gloss type (D)	183.5	57
Medium grade (E)	108.6	3
Medium grade (F)	100.1	3

結果と考察-

写真画質専用紙 A 及び B



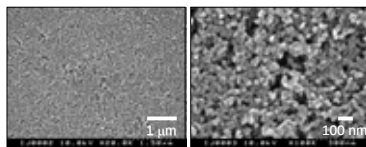
- ▶ 写真画質専用紙 A (左) 及び B (右)上のマゼンタインクドット. 厚さの均一なコイン形状.

結果と考察-

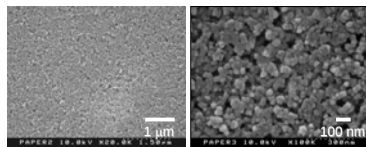
写真画質専用紙 A 及び B

走査電子顕微鏡写真

(A)

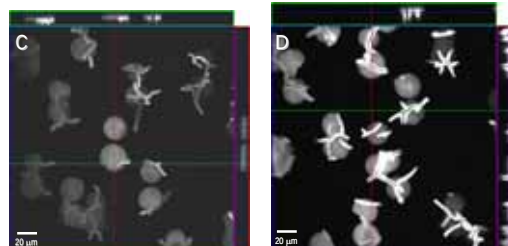


(B)



結果と考察-

高光沢タイプ C 及び D



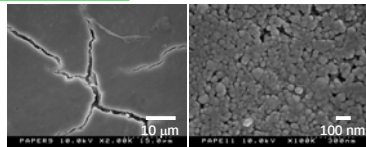
- ▶ 高光沢タイプC (左) 及びD (右)上のマゼンタインクドット. インクはクラックに沿って浸透.

結果と考察-

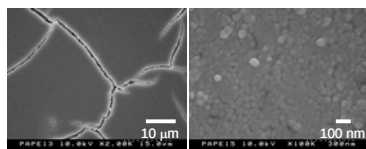
高光沢タイプ C 及び D

走査電子顕微鏡写真

(C)



(D)

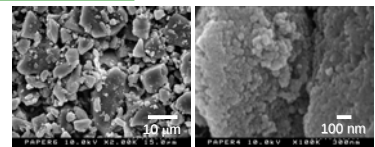


結果と考察-

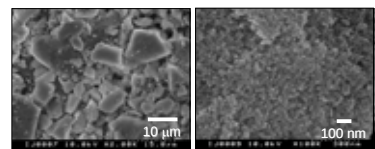
汎用紙 E 及び F

走査電子顕微鏡写真

(E)



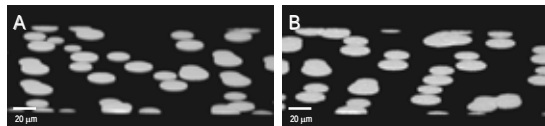
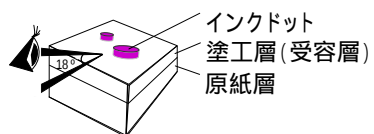
(F)



結果と考察-

写真画質専用紙 A 及び B

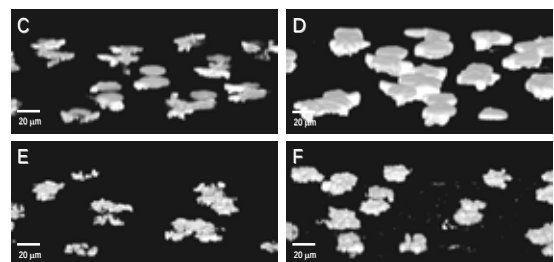
鳥瞰図



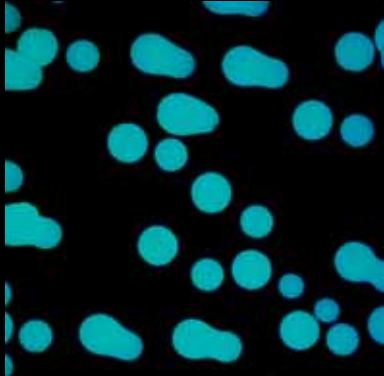
結果と考察-

高光沢タイプ (C, D) と汎用紙 (E, F)

鳥瞰図

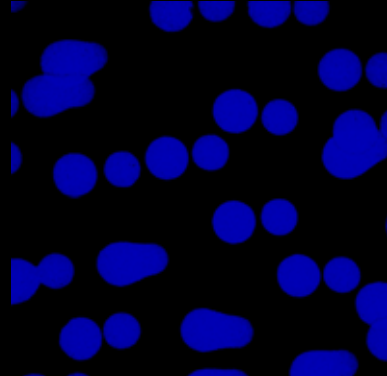


3D view of ink-jet dots

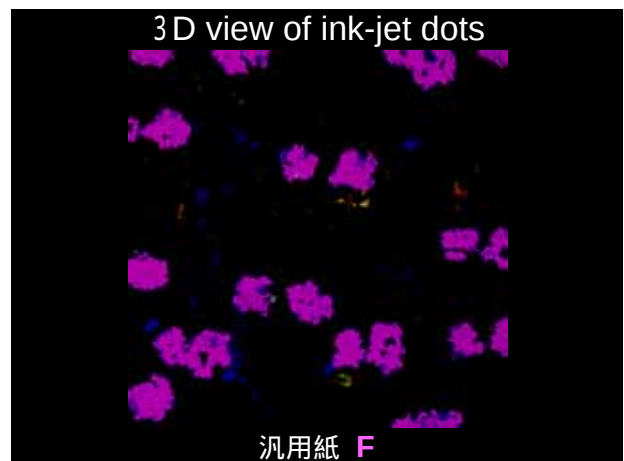
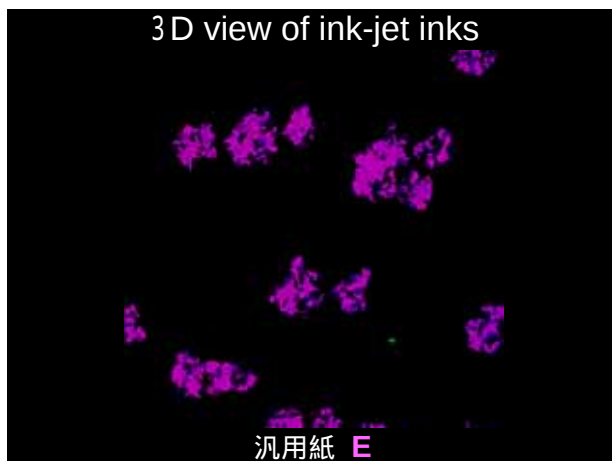
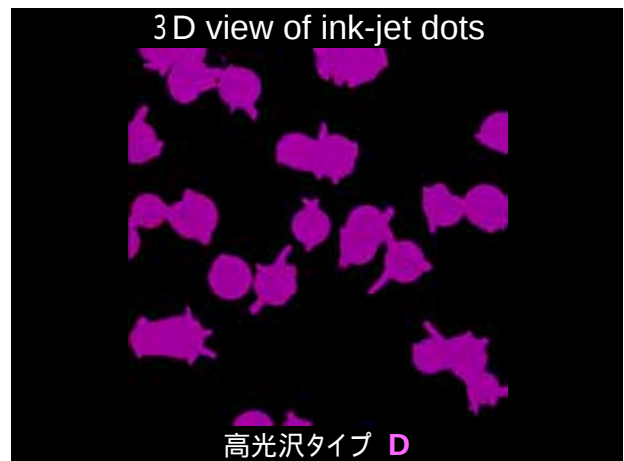
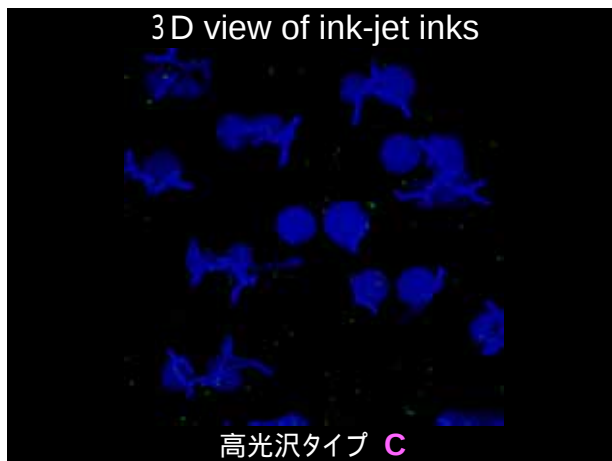


写真画質専用紙 A

3D view of ink-jet dots



写真画質専用紙 B



まとめ

- インクジェット用マゼンタ及びブラックの染料インクが発光する蛍光を利用し、共焦点レーザー走査顕微鏡を使って3次元的なドット形状を知ることができた。
- インクジェット紙上のドットの形状は顔料の均一性と吸水速度に関係していることが予測された。
- 定量的な画像解析により、ドット内のインクの厚さ方向分布がわかった。