

製紙科学

2004年 10月26日, 11月2日, 30日,
12月7日, 14日, 21日

製紙科学研究室

江前敏晴

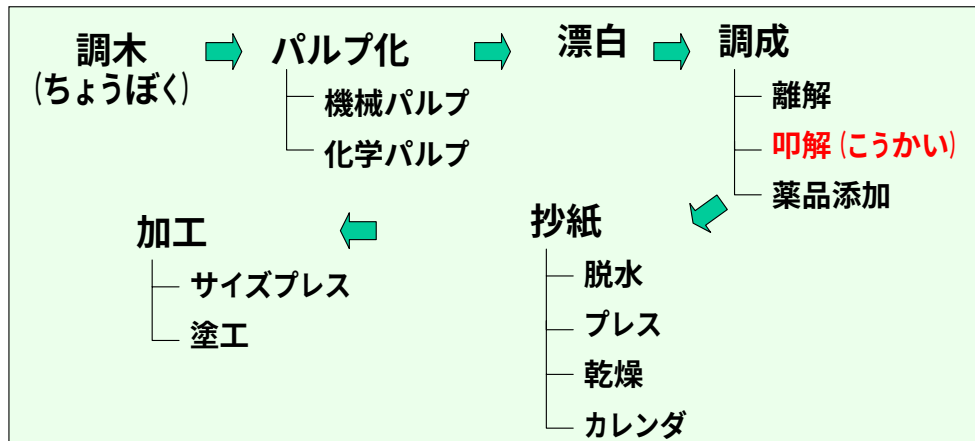
えのまえ としはる

内容

- 製紙工程における叩解の方法
- パルプ繊維に与える叩解の影響
- 叩解した繊維の特性評価
- 紙の特性に与える叩解の影響

製紙工程における叩解の位置

- 抄紙機に紙料を送り込む直前の工程
 - 離解 (defibration)
 - **叩解 (beating, refining)**
 - 薬品類の添加・配合



叩解

└beating(ビーティング) —beater

└ダー) ビーター (実験室、バッチ)

└refining(リファイニング) —refiner

(刃が細かい)

(刃が粗い)

└ナイヤガラ (ホラン

└PFIミル (実験室)

└化学パルプの叩解

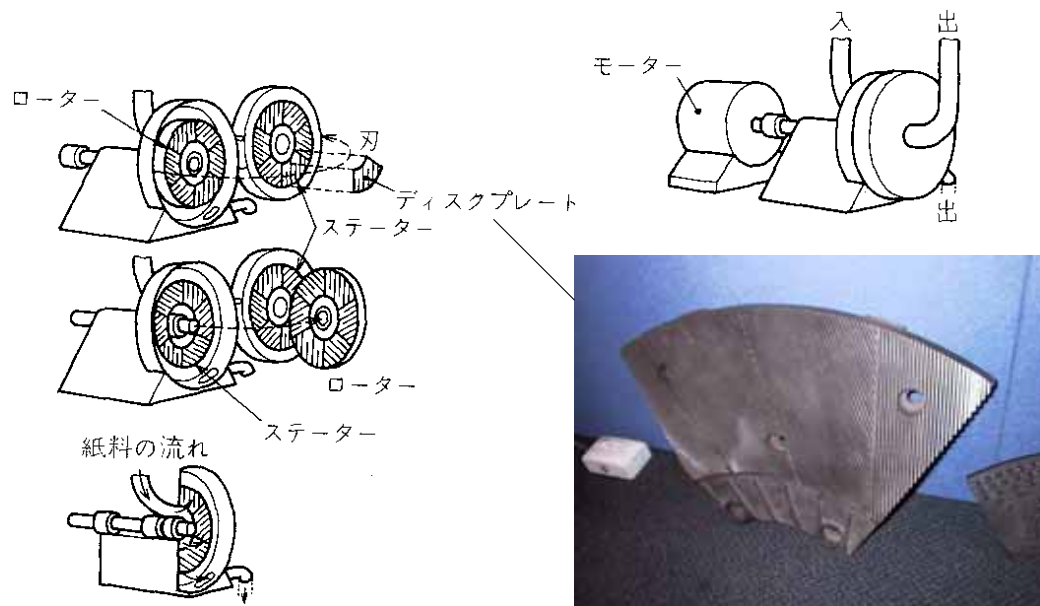
└機械パルプの製造

叩解の作用と離解との違い

- **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
- **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

叩解装置ーリファイナー (リファイニング)

■ リファイナーで行う (リファイニング)



パルプ濃度2-5%

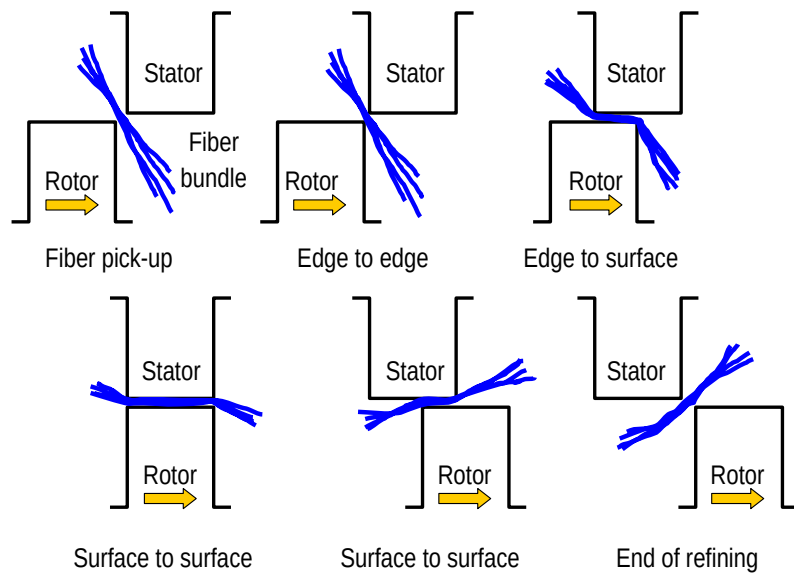
叩解装置 — 実験室ではPFIミル



ホルンダービーターの発明(1670)



叩解—メカニズム(1)

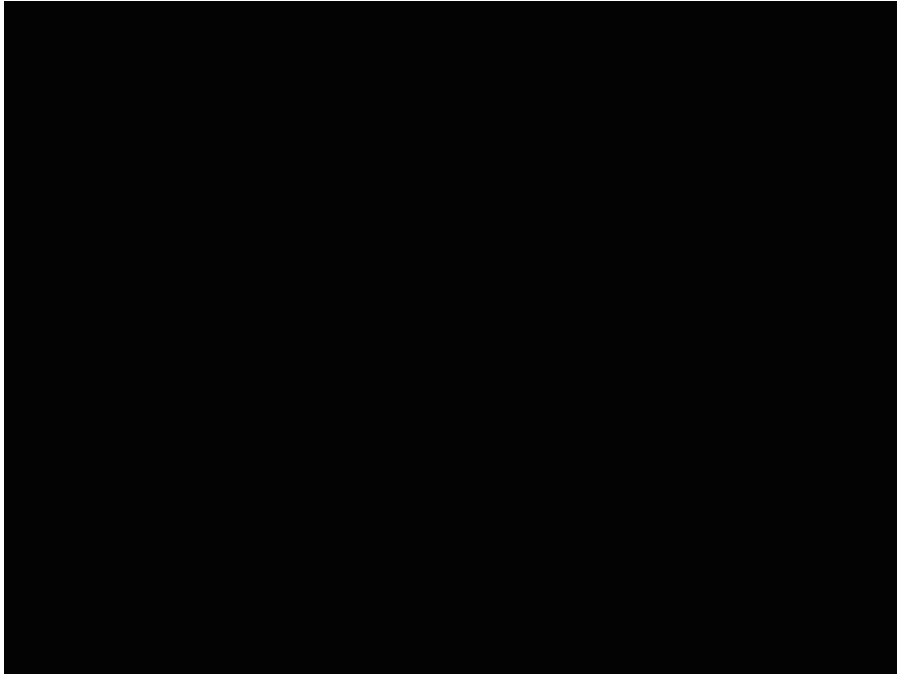


・クリアランス (ロータとステータの隙間) は約0.1mm

※NBKP繊維の幅 約50 μm

※LBKP繊維の幅 約20 μm

叩解—リファイナー—ビデオ



3種類の力が作用している

- Compression(圧縮)
- Shear stress (せん断力)
- Tension (張力)

叩解—メカニズム(2)

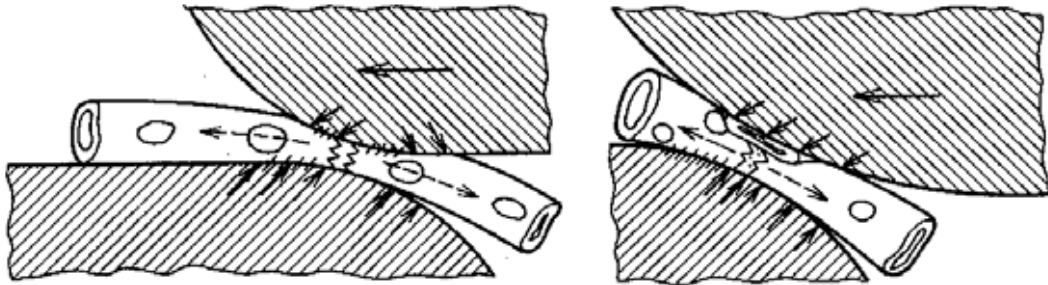
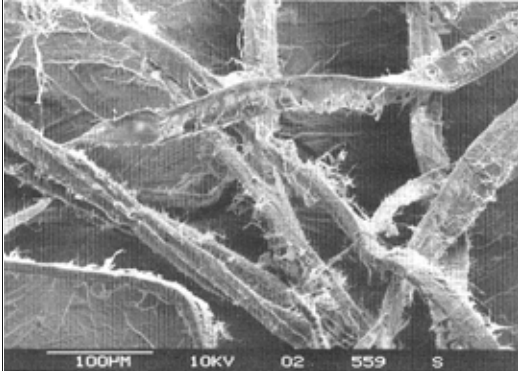


図 4.12 叩解中のパルプ繊維に及ぼす刃の作用³²⁾

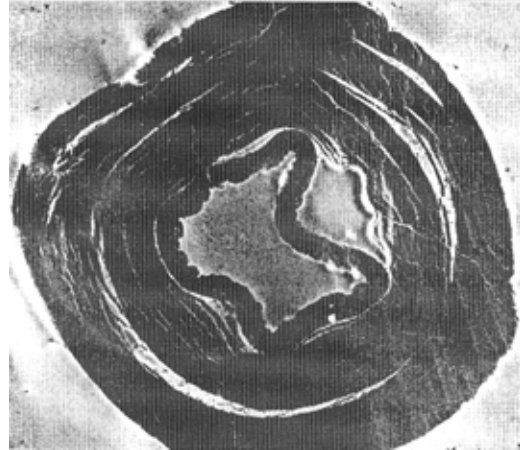
叩解—繊維の変化 (1)

外部フィブリル化



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

内部フィブリル化



叩解による細胞壁の層状の剥離

外部フィブリル化のフィブリル＝繊維表面の毛羽立ち

内部フィブリル化＝同心円状の緩み (層状の剥離)

リグニンの溶出した小さな空隙の連

結など

叩解—フィブリル化

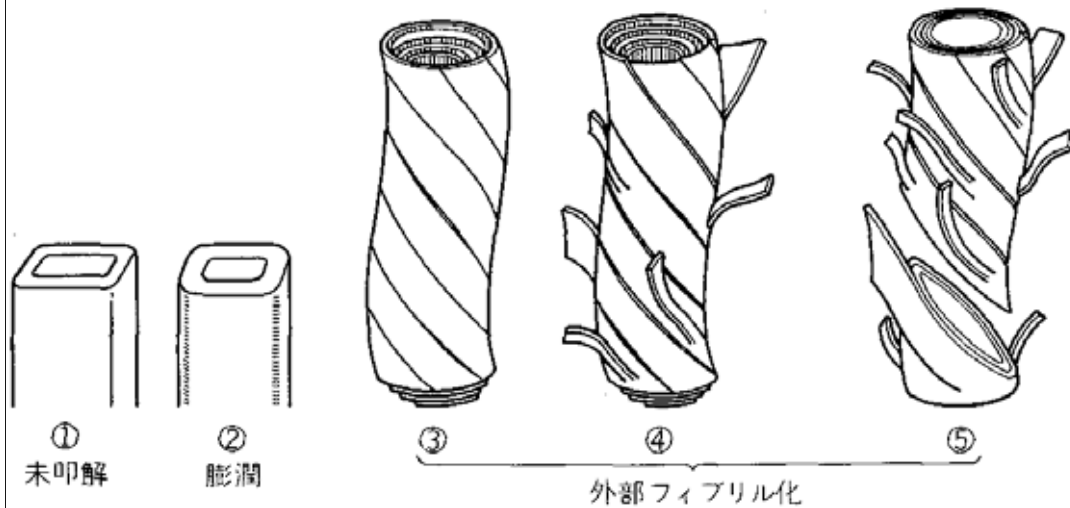


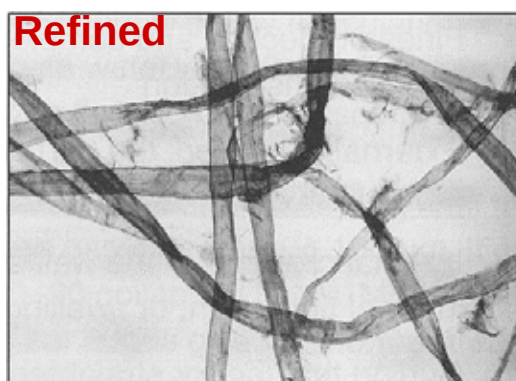
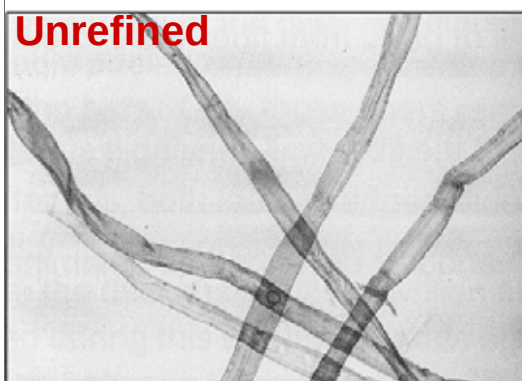
図 4.11 フィブリル化過程の模式図

一次壁 (P層) と二次壁外層 (S1) の一部 ⇒ 微細繊維 (ファイン=fines)

二次壁中層 (S2) の一部 ⇒ 外部フィブリル

(ここで言うフィブリルは≠マイクロフィブリル)

叩解—繊維の変化



- 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。

叩解一繊維の変化 (2)

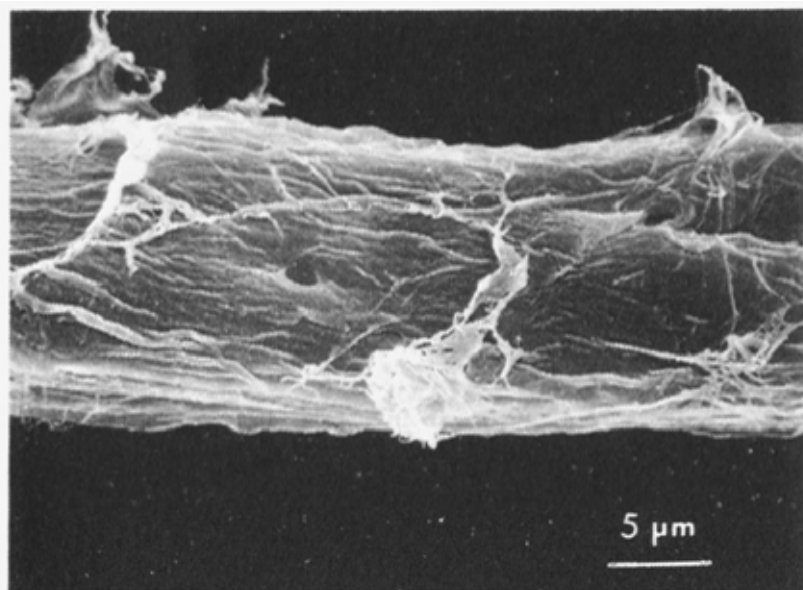
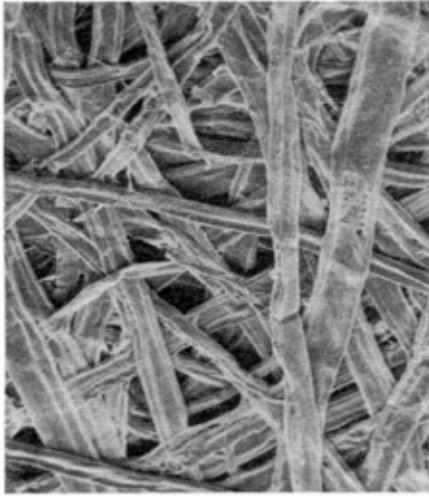


図 4.10 叩解によるフィブリル化 (NBKP) の様子

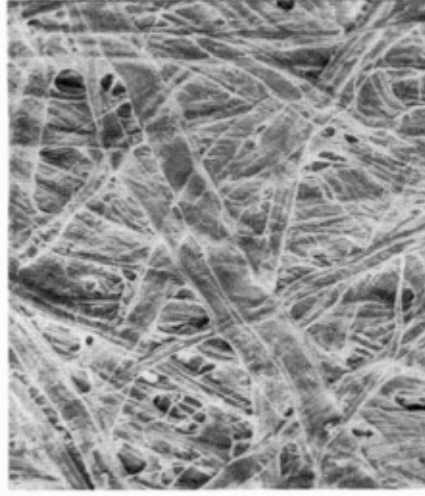
パルプ繊維に与える叩解の影響

1. 繊維長 ↓ 切断作用の影響
2. 比表面積増加 ↑ フィブリル化の影響
3. 柔軟性 ↑ 内部フィブリル化の影響
4. 膨潤性と可塑性 ↑ 内部フィブリル化の影響
5. 一次壁の除去 極端なフィブリル化の影響
6. 繊維の曲がりとおねじれ ↑ フィブリル化の影響
7. 水素結合の再分布 フィブリル化の過程で発生
8. 繊維の短小化を伴うマイクロクレーピング 観察は可能であるが測定は不可能
9. 繊維強度 — ほとんど影響なし
10. ゼータ電位 — 叩解ではなく、薬品添加で制御

叩解—シート構造の変化



(A) Kraft, softwood pulp, unbeaten



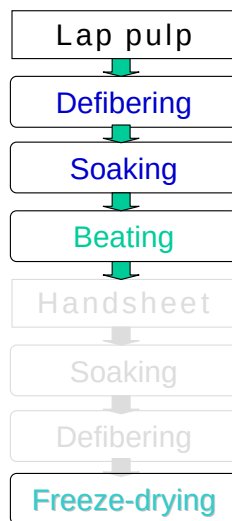
(B) Kraft, softwood pulp, 50 minutes beating

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？

- 繊維の扁平化 (叩解しなくてもある程度 扁平になる)
- 繊維間の密着
- 空隙減少と密度増加、

ドライラップパルプを離解して叩解



- **いったん乾燥したパルプでも未叩解で乾燥したものはそれほど扁平化していない。**

Lap pulpとは、ウェット・マシンで漉いて折りたたんだパルプ。乾燥したものはDry lap pulpと呼ぶことがある。

ネバードライパルプ

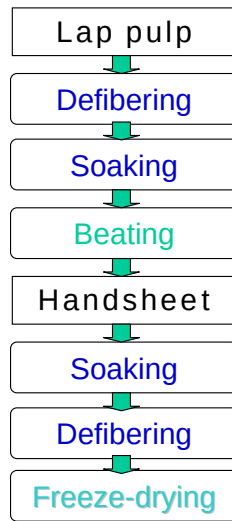
Never-dried
pulp

Freeze-drying



- 乾燥履歴のないパルプは扁平化していないが、完全に木材組織中の形状を維持しているわけではない

叩解してシート化してから再度離解



- 繊維の扁平化は叩解後の乾燥過程で起こる。

叩解した繊維の特性評価

- 比表面積の測定法
 1. 窒素吸着法ーラングミュア法とBET法
 2. 溶質排除法
 3. 水透過法

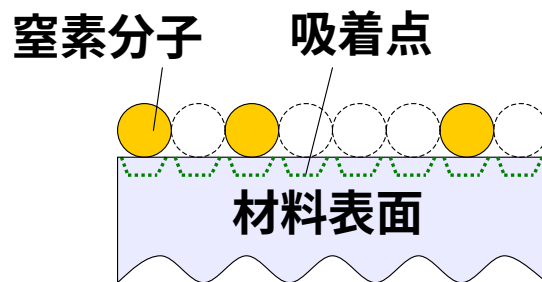
窒素吸着法

- **ラングミュア法**
 - 単分子層の吸着である。
 - すべての吸着点は等価で表面は一樣である。
 - ある吸着点への吸着は隣の吸着点に分子があるかどうかに関係ない。

窒素吸着法

■ ラングミュア法 (つづき)

- 表面被覆率 θ の変化速度は、気体の分圧 p と未吸着点の数 $N(1-\theta)$ に比例する
- 脱着速度は、 $N\theta$ に比例する



$$d\theta/dt = k_a p N(1-\theta)$$

$$d\theta/dt = k_d N\theta$$

$$\text{辺々引くと } k_a p (1-\theta) - k_d \theta = 0$$

$$K = k_a / k_d \text{ とおくと、 } Kp(1-\theta) - \theta = 0、Kp = \theta + K\theta$$

窒素吸着法

■ ラングミュア法 (つづき)

- 次のラングミュア等温式が得られる。

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad Kp\theta + \theta = Kp \quad \text{ただし、} K = \frac{k_a}{k_d}$$

- 吸着気体の体積を V (1atmに換算) とし、完全に被覆したときの体積を V_∞ とすると、 $\theta = V/V_\infty$ となり、次のように書きなおせる。

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{KV_\infty}$$

- p/V を p に対してプロットすると、勾配が $1/V_\infty$ で、切片が $1/KV_\infty$ の直線が得られる。

$K\pi = \theta + K\pi\theta$ に $\theta = V/V_\infty$ を代入し、

$$Kp = V/V_\infty + K\pi V/V_\infty$$

$\pi/\zeta = 1/KV_\infty + \pi/V_\infty$ となる。

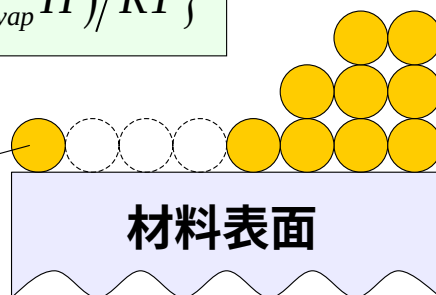
等温式とは一定温度での気体の分圧に対する吸着量を示す式

窒素吸着法

- BET法 (実際にはこの方法を用いる)
 - 最初に吸着した単分子層の上にも吸着可能。
 - 単分子層にある吸着質分子の脱着エンタルピー $\Delta_{des}H$ と2層め以降に相当する液体の吸着質分子の蒸発エンタルピー $\Delta_{vap}H$ が異なる

$$c = \exp\left\{\left(\Delta_{des}H - \Delta_{vap}H\right)/RT\right\}$$

窒素分子



窒素吸着法

■ BET法 (つづき)

- 次のBET等温式が得られる。

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cZ}{(1-Z)\{1-(1-c)Z\}} \quad \text{ただし、} Z = \frac{p}{p_0}$$

- P_0 を1分子以上の厚さがある純粋なバルクの液体に似た吸着質の層上の蒸気圧、 V_{mon} を単分子層被覆に相当する体積 とすると、

$$\frac{Z}{(1-Z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)Z}{cV_{mon}}$$

窒素吸着法

■ BET法 (つづき)

- $\frac{z}{(1-z)V}$ を z に対してプロットすると、勾配が

$\frac{(c-1)}{cV_{mon}}$ で、切片が $\frac{1}{cV_{mon}}$ の直線となる。

- 体積 V_{mon} を使って気体方程式により、窒素分子数 $n = V_{mon} / RT$ がわかる。窒素分子1個の吸着面積 A_m (=約0.162 nm²) を乗じて表面積 S_a を計算する。NAはアボガドロ数である。

$$S_a = n \times NA \times A_m$$

窒素吸着法

■ BET等温式練習問題

- 75Kで ($P_0=570$ Torr) のある材料への窒素吸着で、
 気体部分の窒素分圧 p 、吸着分子の体積 V (1atm
 に換算) は、次表のとおりである。 V_{mon} と c を求めよ。

p, Torr	1.2	14	45.8	87.5	127.7	164.4	204.7
V, cm^3	235	559	649	719	790	860	950

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)z}{cV_{mon}} \quad \frac{z}{(1-z)V} \text{を } z \text{ に対しプロットすると}$$

- 勾配が $\frac{(c-1)}{cV_{mon}}$ で、切片が $\frac{1}{cV_{mon}}$ の直線

正解

$1/(cV_{mon})$ 4.39E-06

$(c-1)/(cV_{mon})$ 0.00162

c 370

V_{mon}, cm^3 615

V_{mon}, mol 0.0274

S_a, m^2 2640

窒素吸着法

■ BET等温式練習問題

- 通常 $c \gg 0$ である。 $c = \infty$ と考えて、BET等温式を簡略化せよ。
- 簡略化すると1点の分圧だけで比表面積が計算でき、測定が迅速化できる。通常 $z = 0.3$ 付近で計算する。前問に適用せよ。

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)z}{cV_{mon}} \quad \frac{z}{(1-z)V} \text{を } z \text{ に対しプロットすると}$$

- 勾配が $\frac{(c-1)}{cV_{mon}}$ で、切片が $\frac{1}{cV_{mon}}$ の直線

$V_{mon} = (1-z) \times V$ となる。

$V_{mon, cm^3} \quad (z = 0.288 \text{ (0.3 付近)})$

612

紙及びパルプの比表面積

試料処理法	試料	BET比表面積, m ² /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
105℃で水から乾燥	トウヒ材	0.6 ~ 0.8
	非結合パルプ繊維	1.2
	紙	0.5 ~ 1.0

溶質排除法

■ 溶質排除法の原理

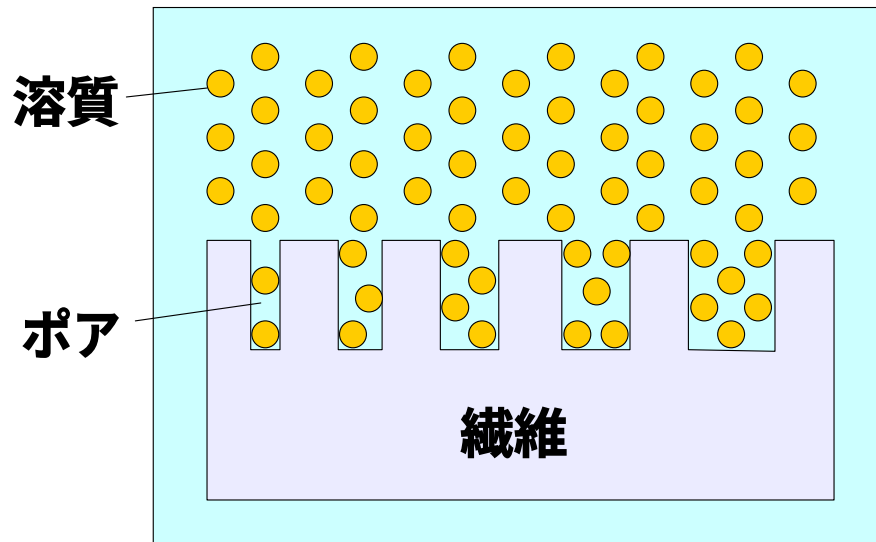
- 繊維壁にはパルプ化中にリグニンが溶出した跡の細孔が存在し、叩解により大きさが変化することが予測される。
- 湿潤状態のままの細孔(ポア)の体積を測定する方法
- (原理) 吸着のない溶質が入り込めるポアの大きさは、その溶質の大きさよりも大きくてはならない。分子量の異なる一連の溶質を使ってポアに入り込んだ溶質量を調べれば、ポアの大きさがわかる。

紙や繊維には大きさのレベルの異なる空隙が存在する。

- ・繊維間の空隙
- ・ルーメン
- ・繊維壁内の空隙

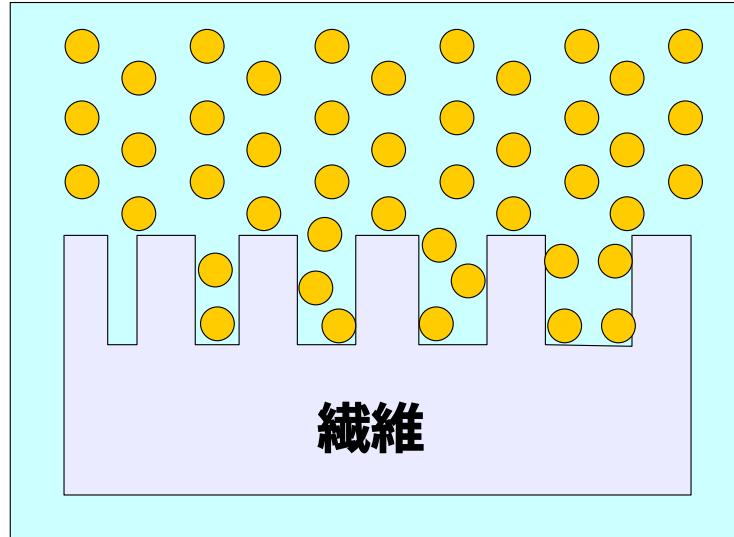
溶質排除法

■ 溶質排除法の原理



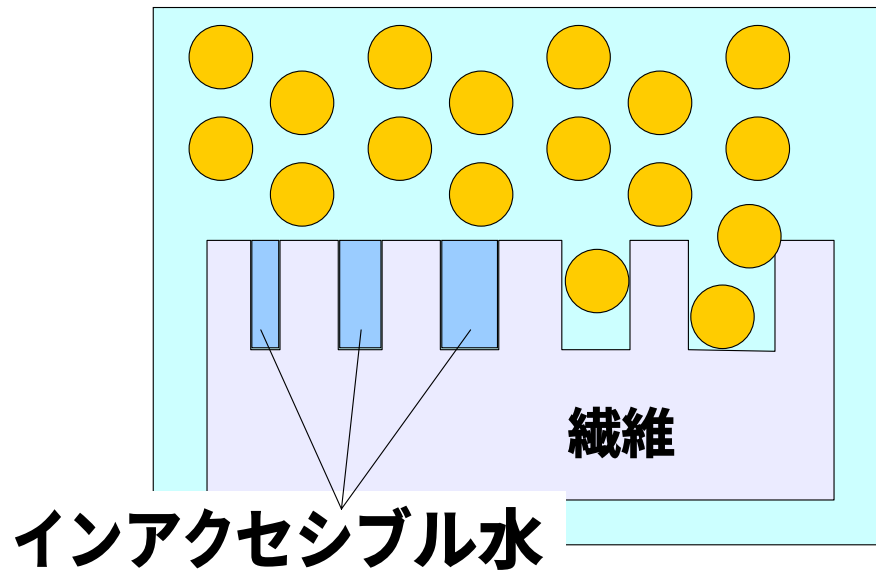
溶質排除法

■ 溶質排除法の原理



溶質排除法

■ 溶質排除法の原理



溶質排除法

■ 溶質排除法の原理

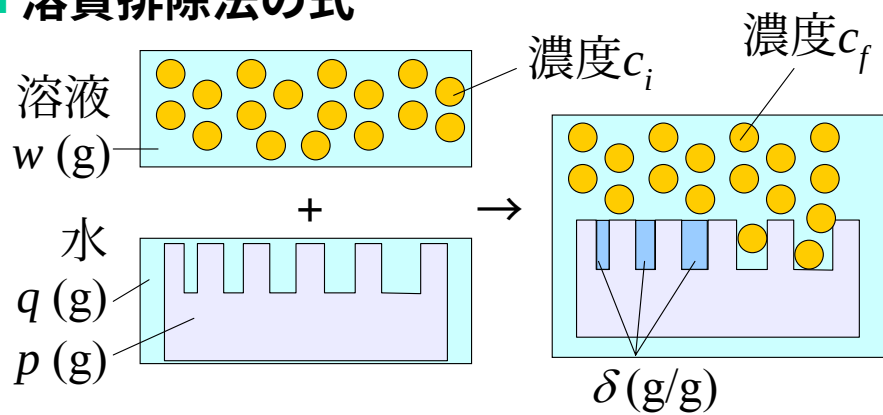
$$Diameter = \frac{RT}{3\pi\eta DN}$$

TABLE I — Properties of macromolecules.

Macromolecule		Molecular weight, M_w	$\frac{M_w}{M_n}$	Molecular diameter in solution, Å
●	Glucose	180	1.0	8
	Maltose	342	1.0	10
↑↓	Raffinose	504	1.0	12
	Stachyose	666	1.0	14
●	Dextran 1.4	1400	1.3	20
	2.6	2600	1.3	26
↑↓	5.4	5400	1.3	36
	8.8	8800	1.4	45
●	10	11,200	2.0	51
	20	21,800	1.5	68
↑↓	40	39,800	1.5	90
	100	100,500	1.6	140
●	500	420,000	2.7	270
	2,000	2×10^6	—	560
●	24,000	24×10^6	—	1600

溶質排除法

■ 溶質排除法の式



$$c_f = \frac{w c_i}{w + q + \delta p}$$

$$\delta = \frac{w + q}{p} \left\{ 1 - \frac{w}{w + q} \cdot \frac{c_i}{c_f} \right\}$$

左の式の中で- δp であるので注意
実際には1g程度のパルプを使用。

溶質排除法

■ 溶質排除法の原理—収率の異なるクラフトパルプ

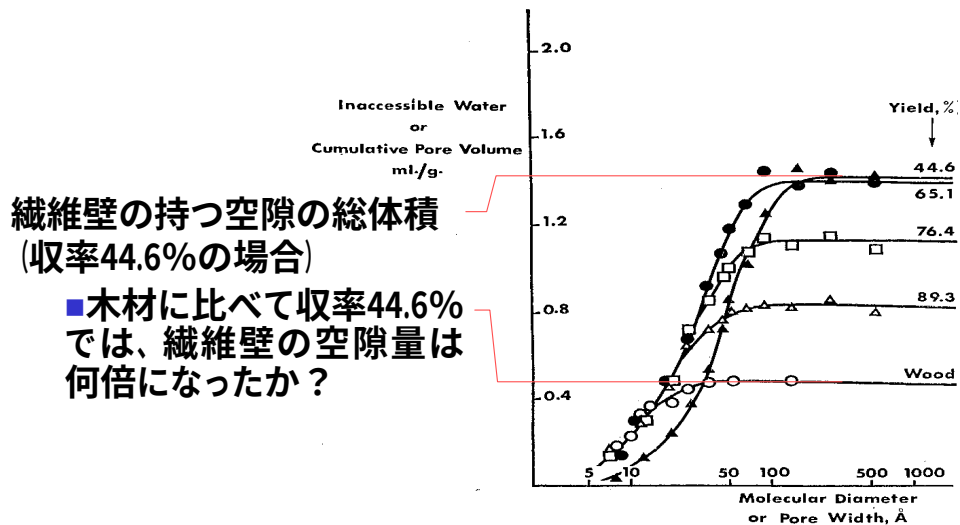


FIG. 1. Accessibility curves of sprucewood and some of the kraft pulps.



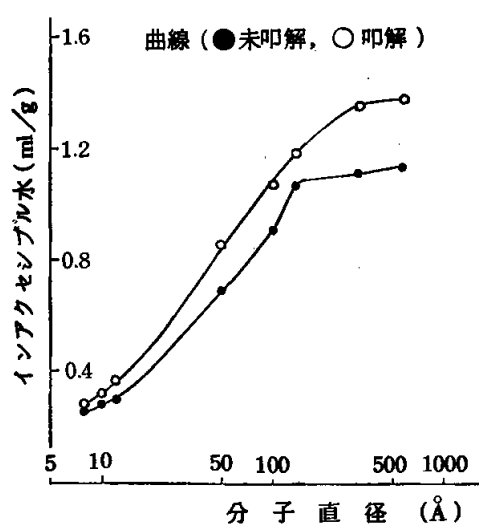
■木材に比べて収率44%では、繊維壁の空隙量は何倍になったか？

木材 0.49mL/g

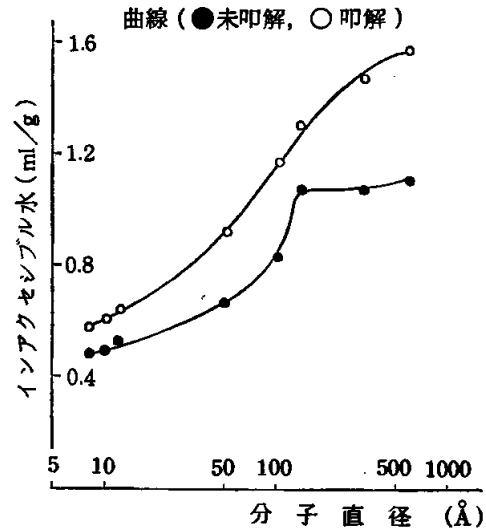
44.6% 1.42mL/g

約2.9倍になった

叩解した繊維の特性評価



第10-20図 L・BKPの叩解前後の溶出排除曲線

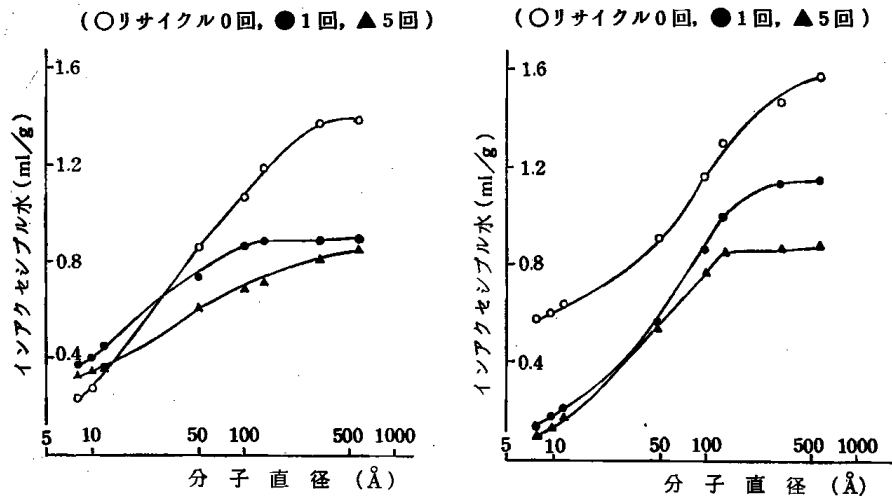


第10-21図 N・BKPの叩解前後の溶出排除曲線

■ 叩解により繊維飽和点すなわち比表面積が増加

大江礼三郎, 製紙科学, 中外産業, p.329(1982)

リサイクル繊維の特性評価



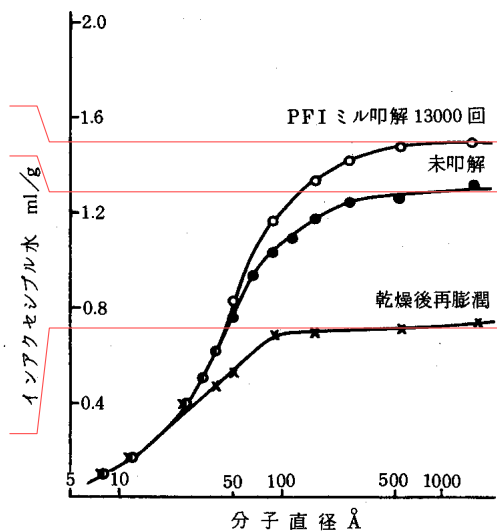
第10-22図 リサイクルL・BKPの溶質排除曲線

第10-23図 リサイクルN・BKPの溶質排除曲線

■ リサイクルにより比表面積が減少

大江礼三郎, 製紙科学, 中外産業, p.329(1982)

繊維壁の空隙率を求める



第1-7図 クラフトパルプの16メッシュフラクションの溶質排除曲線³⁵⁾

- それぞれの空隙量 δ は？
- 繊維壁の空隙率 (体積分率) ϕ の求め方は？
- 3種のパルプ繊維壁の空隙率 ϕ は？

臼田誠人, 製紙科学, 中外産業, p.18(1982)

δ = レベルオフしたときのインアクセシブル水の量 mL/g

$$\phi = \delta / (1/\delta + \delta)$$

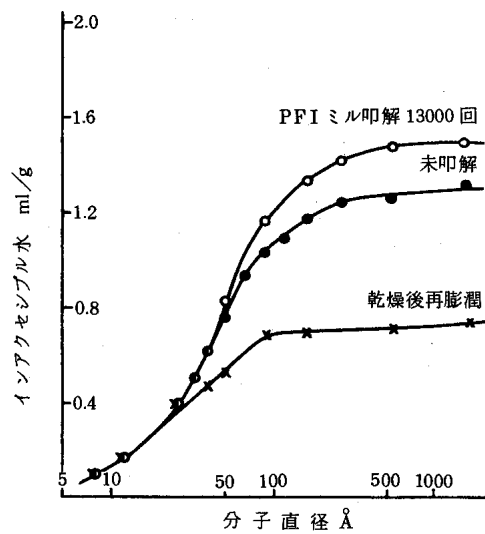
	Beaten	Unbeaten	dried
and soaked			
delta δ , ml/g	1.50	1.28	0.72
Density d, g/mL	1.50	1.50	1.50
Porosity ϕ	0.50	0.46	0.32

叩解した繊維の特性評価

■ 比表面積の測定法

1. 窒素吸着法
 - 比較的迅速、他材料と比較可能
 - × 乾燥方法に影響される
2. 溶質排除法
 - 水中での状態を評価できる
 - × 時間がかかる
3. 水透過法
 - 水中での状態を評価できる
 - × 水分子が動かない小さいポアは評価外

繊維壁の空隙率を求める



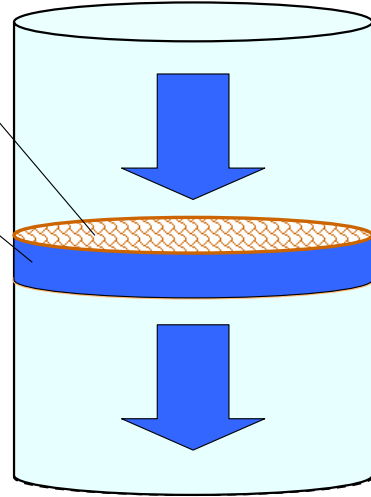
- それぞれの空隙量 δ は？
- 繊維壁の空隙率 (体積分率) ϕ の求め方は？
- 3種のパルプ繊維の空隙率 ϕ は？

第1-7図 クラフトパルプの16メッシュフラクションの溶質排除曲線³⁵⁾

水透過法

■ 水透過法の原理

- パルプを管に詰め2枚の金網に挟む。上から**金網**を押して**パルプパッド**厚さを変えながら、それを透過して流れる水量を測定してパルプの比表面積を測定する。



水透過法

■ 水透過法の原理

- 空隙のあるパッドを通過する液体の流速は次のDarcyの法則で与えられる。

$$Q = \frac{KA \cdot \Delta p}{\eta L}$$

- 半径 r を持つ平行な円形毛細管がパッドの軸に沿って並んでいるような構造を考えれば、流速はPoiseuille (ポアゼイユ) の法則で与えられる。

$$Q = \frac{\pi^4 NA \cdot \Delta p}{8\eta L}$$

Q はパッドを透過して流れる流体 (この場合は液体) の体積速度

Δp はパッドの上下端での圧力差

η は流体の粘度

L はパッドの厚さ

K はパッドの透過係数

N は単位面積あたりの毛細管の数

水透過法

■ 水透過法の原理

- Darcy の法則と Poiseuille の法則から Kozeney-Carman (コゼニー-カーマン) 式が求められる。
- 空隙率は ε である。
- 透過する液体に接するパッド内部の全表面は、毛細管の内壁の総面積であり、固形分 $1 - \varepsilon$ に相当する部分の単位体積あたりの表面積 S_0 は右式のようなになる。
- 以上の3つの式から Kozeney-Carman 式を S_0 と ε で表す。

$$K = \frac{\pi r^4 N}{8}$$

$$\varepsilon = \pi r^2 N$$

$$S_0 = \frac{2\pi r N}{1 - \varepsilon}$$

$$K = \frac{1}{2S_0^2} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$$

$$\varepsilon = \pi \rho^2 N \text{ から}$$

$\pi \rho N = \varepsilon / \rho$ を K と S_0 の式に
代入

水透過法

■ 水透過法の原理

- 毛細管の屈曲などを考慮して前式の係数2を変数 k とおくとKozeney-Carmanの一般式となる。

$$K = \frac{1}{kS_0^2} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}$$

- 膨潤繊維の有効体積を $\alpha(\text{mL/g})$ とすると、濃度 $c(\text{g/mL})$ のときの空隙率 ε は右式となる。

$$\varepsilon = 1 - \alpha c$$

- $k=5.55$ とおくと、2つの式から、

$$K = \frac{1}{5.55S_0^2} \frac{(1-\alpha c)^3}{\alpha^2 c^2}$$

ここで、測定できるのは
 K と c であり、 α は未知

有効体積＝細孔内に滞った水のように透過に関与しない部分を含めた体積

水透過法

■ 水透過法の原理

- δ を繊維1gあたりの外部比表面積とすると、 δ は右式となる。
- これを前式に代入して変形すると

$$\delta = \alpha S_0$$

$$(Kc^2)^{1/3} = \left(\frac{1}{5.55\delta^2} \right)^{1/3} (1 - \alpha c)$$

- $(Kc^2)^{1/3}$ を c に対してプロットした直線の切片から比表面積 δ を計算できる。

S_0 は固形分体積あたりの表面積である。

変形は、 α がわかっていない条件で **K と c から δ を求めることを考えて行う。傾きから α もわかることになる。**

叩解によるろ水性・膨潤性の評価

- カナダ標準ろ（濾）水度 (mLCSF)
- 0.3%濃度、20℃のパルプ1Lを入れ計測漏斗の側管からあふれた水量 (mL) を測定

図2 カナダ標準ろ水度試験器のろ水筒の詳細
単位 mm

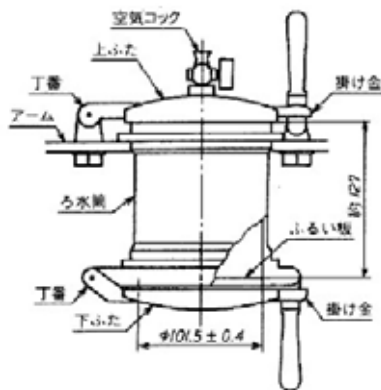
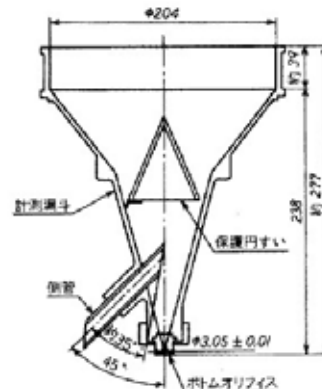


図3 カナダ標準ろ水度試験器の計測漏斗の詳細
単位 mm



Canadian Standard Freeness (CSF)

叩解によるろ水性・膨潤性の評価

■ カナダ標準ろ水度

- 未叩解パルプ 約650 mLCSF
- 叩解パルプ 約400 mLCSF

叩解によるろ水性・膨潤性の評価

■ 保水値 (Water Retention Value)

- パルプをガラスフィルタ (又は金網) の仕切りのある容器に入れ、3000Gの加速度がかかるように30分間遠心を行う。

- M_w : 遠心後の湿潤パルプ質量、 M_d : 絶乾後のパルプ質量とすると、

$$\text{保水値(\%)} = 100 \times (M_w - M_d) / M_d$$

問題: 2桁の精度で各保水値(%)を求めよ。

パルプ	遠心後(g)	絶乾(g)
NBKP叩解	0.61	0.23
NBKP未叩解	0.59	0.28
LBKP叩解	0.54	0.22
LBKP未叩解	0.45	0.24

- 膨潤は分子レベルで固体物質内に吸水することにより体積が増すこと
- 保水度は膨潤の程度を評価するが、自由水もある程度残っている。
- 水

結合水-いろいろな結合状態にある水のこと

結晶水-水素結合

水和水-ファンデルワールス力

自由水-液体の水で、固体表面の分子から何の束縛も受けない水

遠心力 $Z(G)$ = 角速度 $\omega^2 \times$ 半径 r / 重力加速度 G

ω (rad/s) = 回転周波数 N (rpm, min⁻¹) $\times 2\pi / 60$

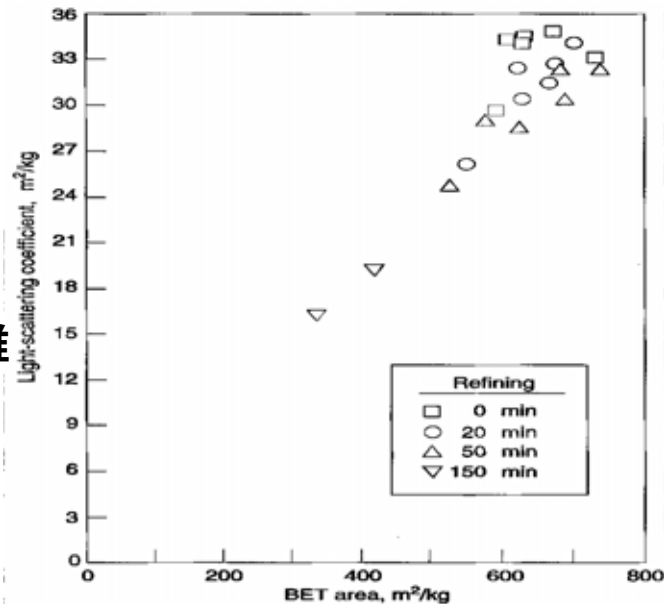
問題: 2桁の精度で各保水値(%)を求めよ。

パルプ	遠心後の湿潤状態 (g)	絶乾(g)	保水値(%)
NBKP叩解	0.61 170	0.23	
NBKP未叩解	0.59 110	0.28	
LBKP叩解	0.54 150	0.22	

紙の特性に与える叩解の影響

■ 比表面積が光散乱係数に与える影響

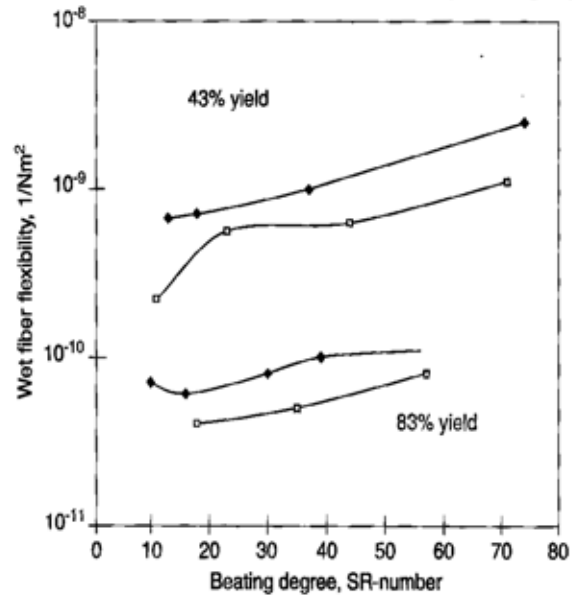
- 光散乱係数は繊維間結合が増えると減少
- 繊維間結合面積は比表面積で評価可能
- 叩解により繊維間結合面積が増加



紙の特性に与える叩解の影響

- 叩解により**湿潤繊維柔軟性**が上がる

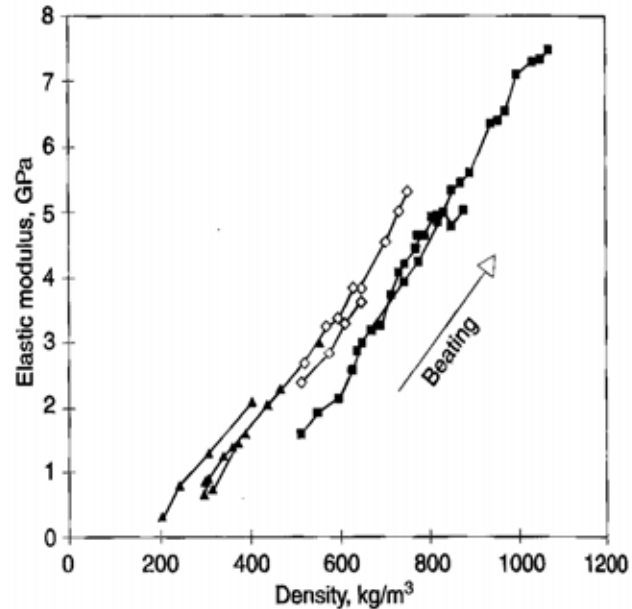
- 湿潤単繊維の
曲げこわさを
測定しWFFを
求める



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。



紙の特性に与える叩解の影響

■ 叩解により**引張破断伸び**は一定値まで上がる

- 叩解が進むと密度とともに**引張破断伸び**も大きくなるが、ある密度に達すると、**引張破断伸び**は一定となる。

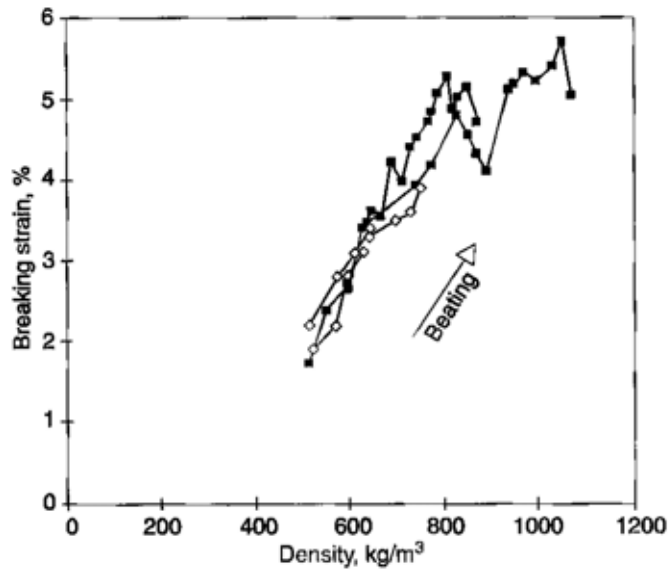
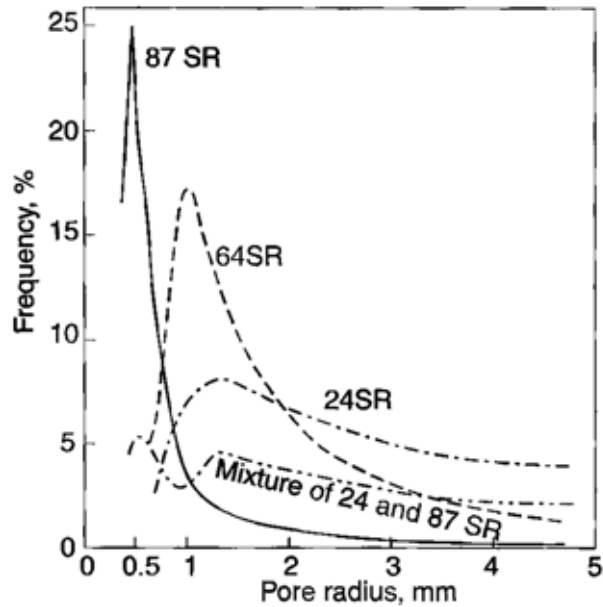


Figure 38. Breaking strain vs. density when varying beating.

紙の特性に与える叩解の影響

- 叩解によりパルプシートの**細孔**は小さくなる。

- 叩解が進むとパルプシートの繊維内及び繊維間の空隙(水銀圧入法による測定)は小さくなる。
- SR(ショッパーリーグラ)は叩解の程度を示す。大きい数値ほど叩解が進んでいる。



混合パルプの細孔分布は説明がつかない。通常正規分布となるが、混合不十分でドメインを作っているのかもしれない。

内容

- 繊維間結合の生成
- 紙の加工
 - サイズプレス
 - 塗工
- 紙の物性
 - 調湿条件
 - 構造を表す基本物性
 - 表面化学特性
 - 吸液特性
 - 力学特性
 - 光学特性

化学結合の種類

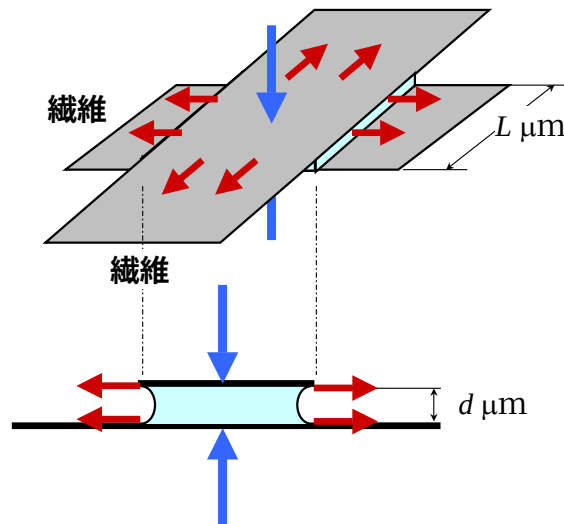
- **イオン結合** 陽イオンと陰イオン同士の静電引力による結合。結合は強い。
- **共有結合** 原子同士で互いの電子を共有することによって生じる結合。結合は強い (数百kJ/mol)。
- **水素結合** 窒素、酸素、フッ素と水素が共有結合しているときに生じる、水素を仲立ちとする分子間あるいは分子内の結合。分子間力の一種で、ファンデルワールス力よりは強く、共有結合よりは弱い (数十kJ/mol)。
- **ファンデルワールス結合** 中性で無極性な分子でも瞬間的に非対称な電子分布をもつ電気双極子となり、互いに引力が働く。この分子間力が原子、分子間などに働くことによりできる結合で非常に弱い。
- **配位結合**
- **金属結合**

セルロース分子内の結合	共有結合
セルロース分子間の結合	共有結合
繊維間の結合	水素結合

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。



•表面張力 $F = 2L(\mu\mu) \times \gamma$ (dyne/cm)

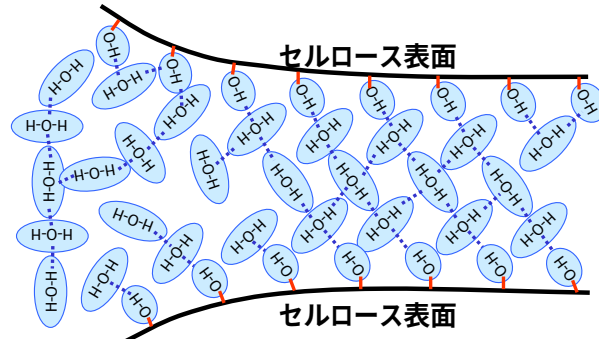
•圧力 $P = F/\text{面積} = 2L\gamma / (d(\mu\mu) \times L(\mu\mu)) = 2\gamma/d$
(dyne/(cm $\cdot\mu\mu$))

•Pは収縮圧力でもある。 $d = 1\mu\mu$ とすると、 $\Pi = 2 \times 72.8 / 1 = 145.6$
 $(10^{-5}\text{N} / (10^{-2} \times 10^{-6})\text{m}^2) = 145.6 \times 10^3 \text{ (N/ m}^2\text{)}$
 $= 145.6 \text{ kPa}$

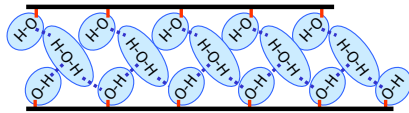
これは 1cm^2 で 1.5kgf である。もし $d = 1\text{nm}$ まで接近したら 1cm^2 で 1.5t である。

繊維間の結合

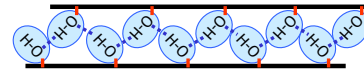
■ 水の蒸発に伴う繊維間の接近と水素結合生成



水を介した緩い水素結合



単層の水を介したやや強固な水素結合

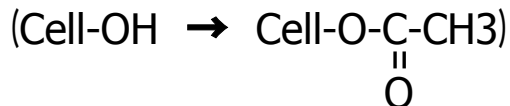


直接的水素結合

繊維間の結合

■ 水素結合の証拠

- 重水 (D_2O) 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。

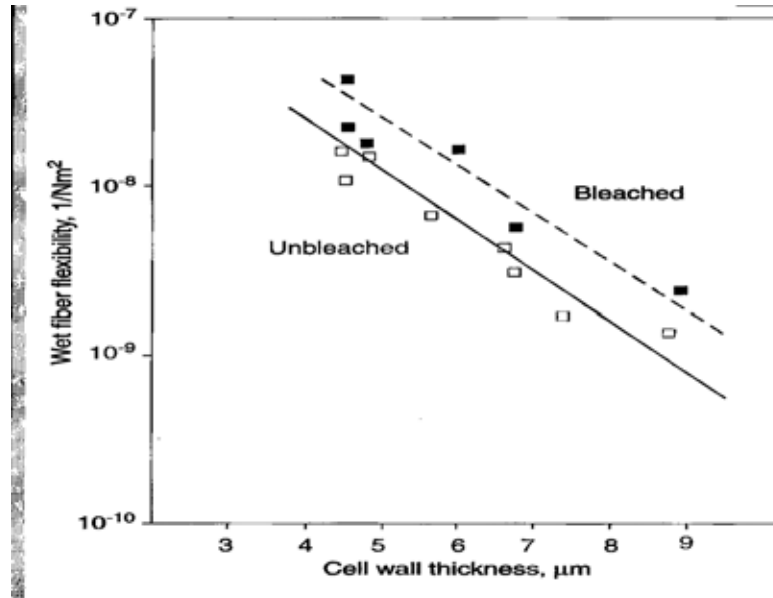


4.5kcal/mol **紙の破壊強度から計算したものと思われる。**

Casey → Corte, Schaschek and
Broens, Tappi 40(6), 441(1957)

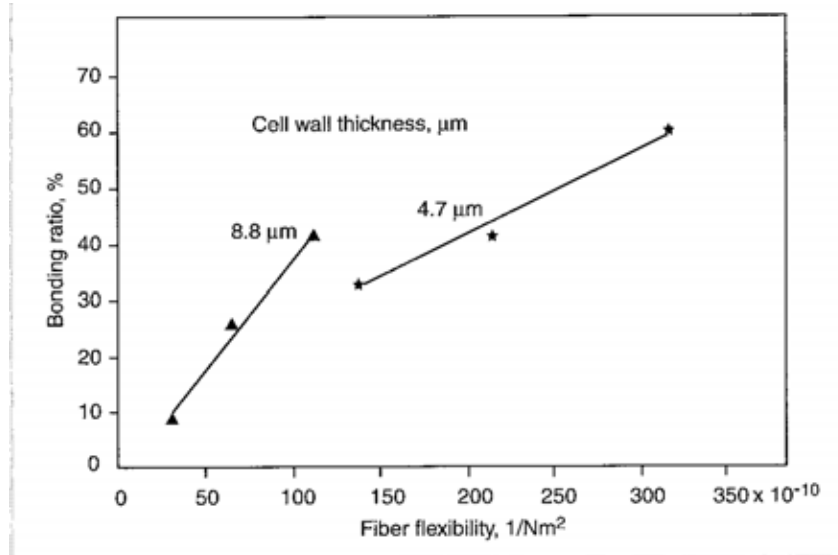
繊維間の結合

- 繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響

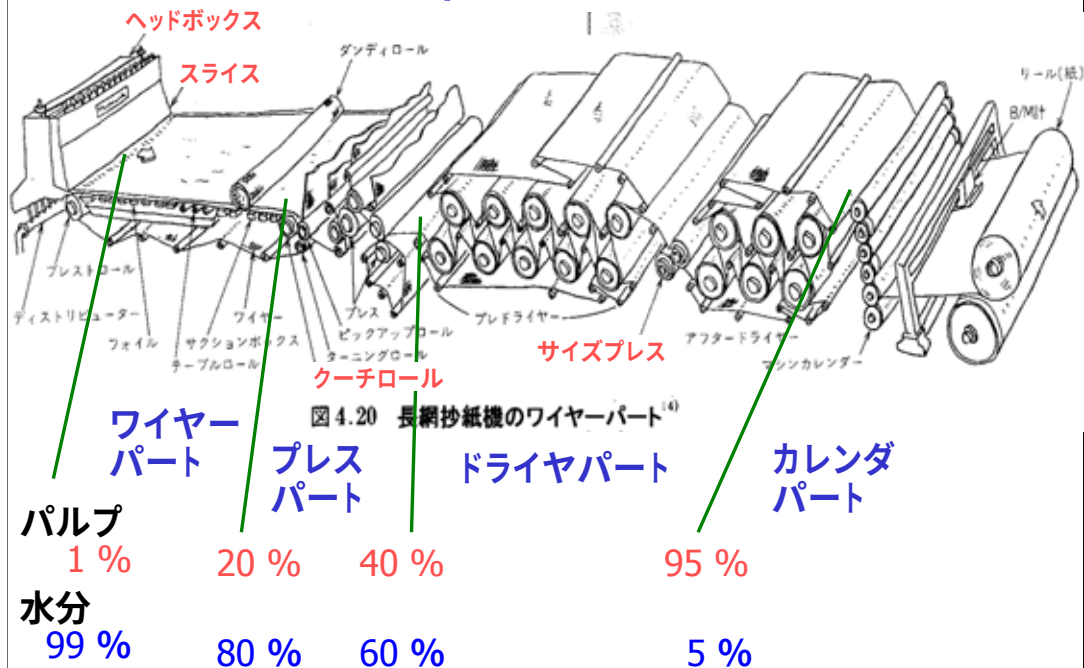


繊維間の結合

- 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



抄紙ーヘッドボックス～プレスパートービデオ



抄紙ードライヤパート

- 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

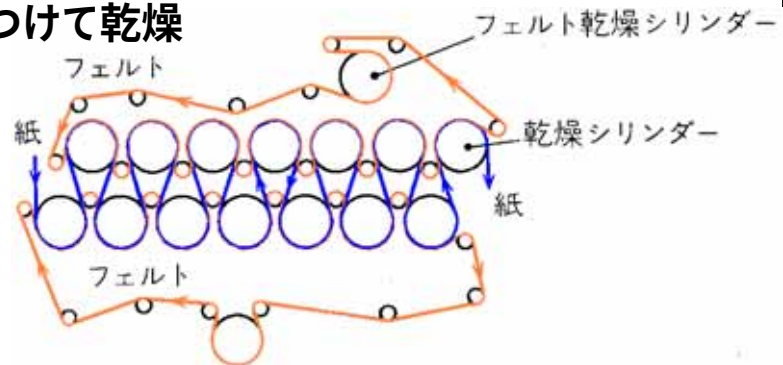


図 4.25 抄紙機ドライヤパート¹⁶⁾

抄紙ーサイズプレス

■ 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)

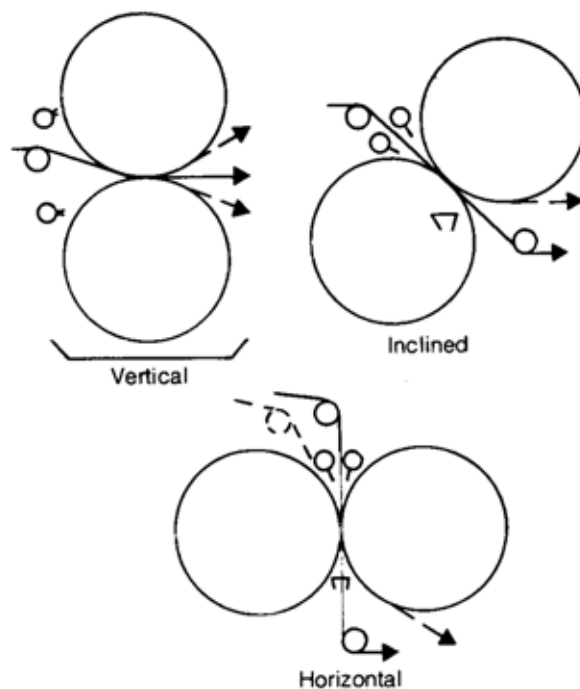
■ 表面サイジング (サイズプレス) とは

- 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。

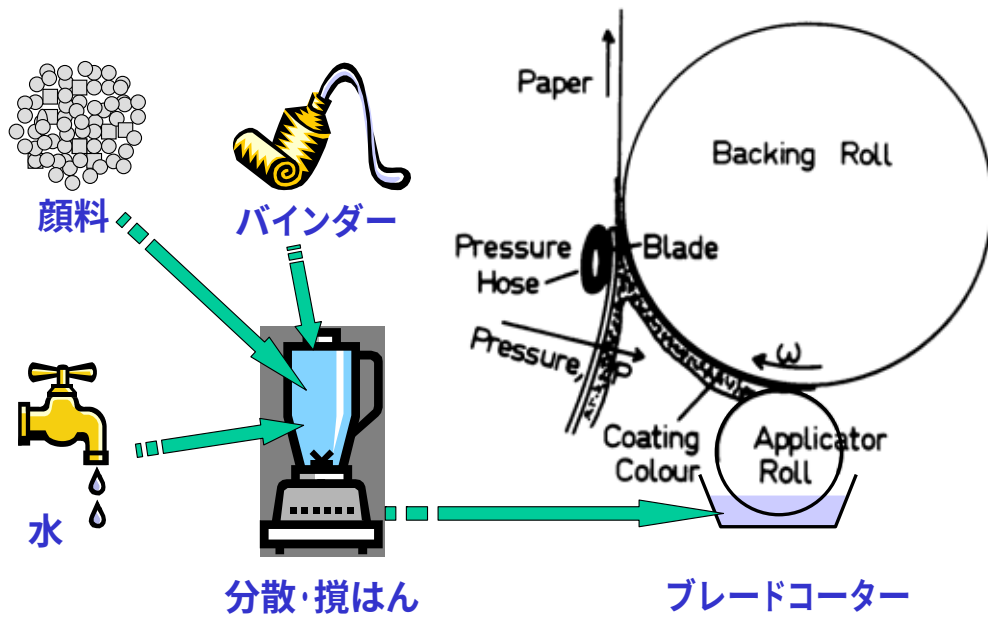
抄紙—サイズプレス

■ 目的と効果

- オフセット印刷時のピックアップ防止。
- 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（ネッパリ）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。

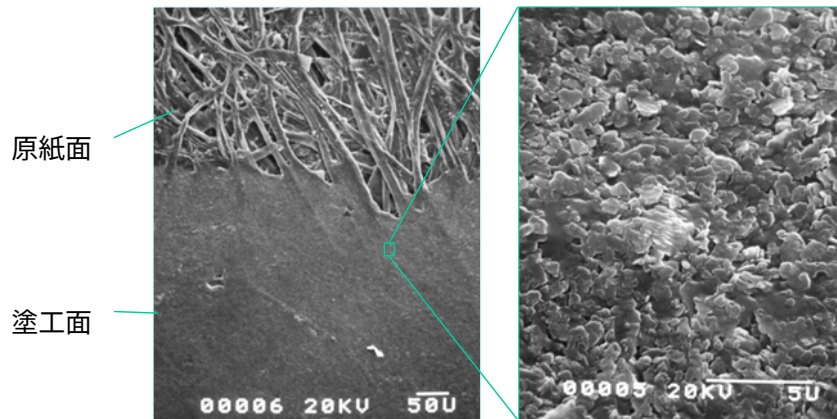


顔料塗工とは



塗工紙表面

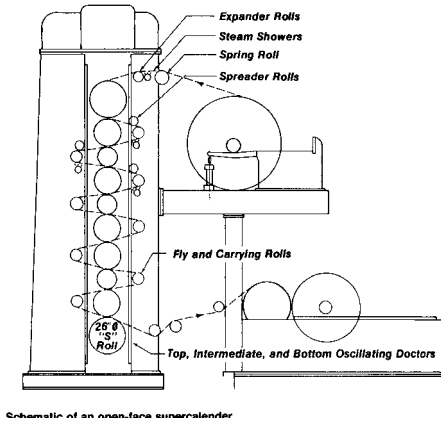
走査型電子顕微鏡写真



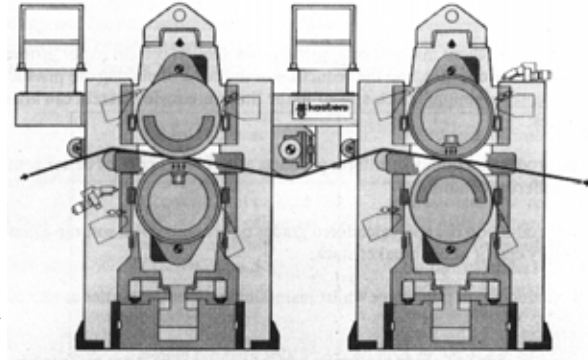
- 平滑性、白色度、不透明度、光沢の向上、液体浸透の制御などを目的とする。

抄紙ーカレンダー

- 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



Schematic of an non-fane supercalender



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

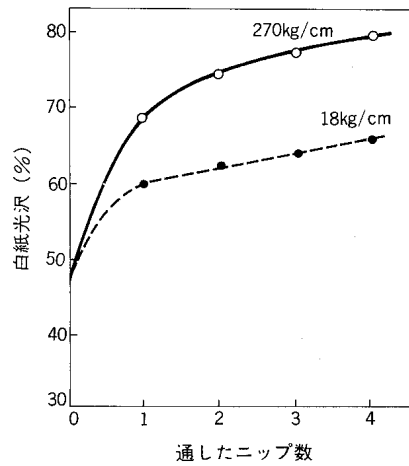


図 5.27 通したニップ数の関数としての白紙光沢の向上（オールSBラテックス系塗工カラー）¹¹⁾

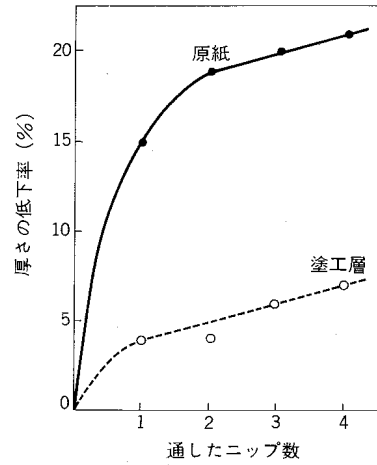
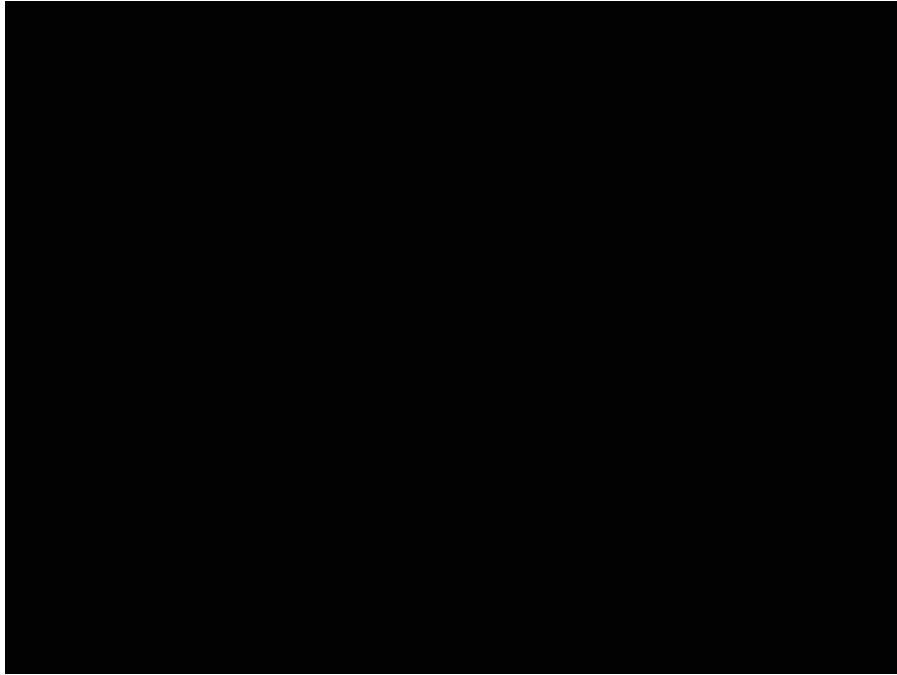


図 5.30 通したニップ数の関数としての塗工層と原紙の圧縮（オールSBラテックス系塗工カラー）¹¹⁾

抄紙ードライヤパート以降のビデオ



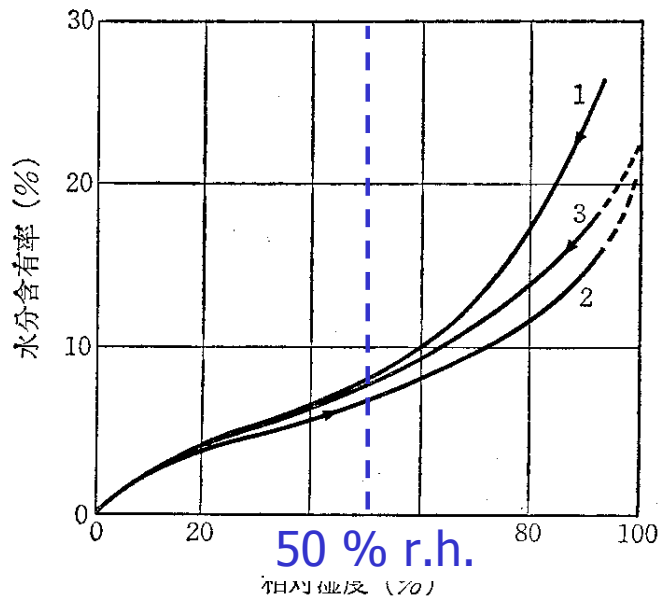
紙の構造を表す基本物性

- 調湿条件
 - 構造を表す基本物性
 - 表面化学特性
 - 吸液特性
 - 力学特性
 - 光学特性
- など

調湿及び試験環境条件

- **温度23 °C 相対湿度50%**
 - 紙の物性は温度依存性はほとんどなく、湿度依存性が強い
 - ただし、温度が10°C以上変わると引張（ひっぱり）強度などに有意な差が現れる。

調湿及び試験環境条件



- ヒステリシス
- 平衡含水率の1/2まで乾燥させてから吸湿し試験を行う
- 含水率は結晶化度に影響される

図 98 亜硫酸パルプシートの水分収着等温線
(Seborg, C. O. et al., 1938)

紙の構造的なパラメータ

■坪量 (g/m^2)

- 1m^2 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/cm^3)

- 坪量／厚さ

■比容積 (cm^3/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

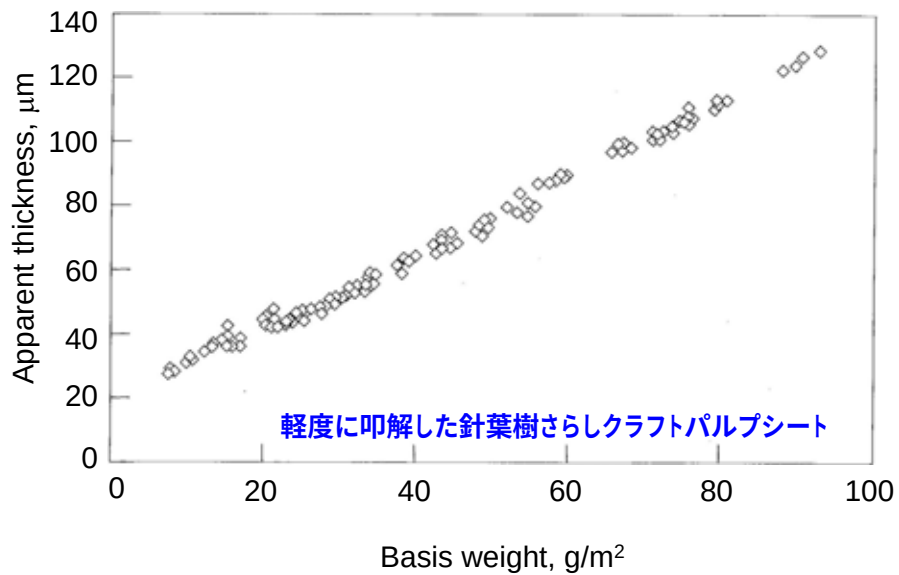
- 空気の透過速度

紙の構造-基本物性

- **坪量(g/m^2)**
 - 20°C 50%r.h.における 1m^2 あたりの質量(g)
 - 105°C で恒量となるまで乾燥すると絶乾坪量
- **厚さ**
 - 2つの平行な円形加圧面で挟む構造のマイクロメータを使い、 50kPa 又は 100kPa の加圧下で測定
 - バルク厚さ (10枚重ね) と単一シート厚さ
 - 表面の凹凸も含めた厚さであるので厚めに測定される。
- **密度**
 - 坪量/厚さで、単位は g/cm^3 である。 Kg/m^3 が使われることもある。

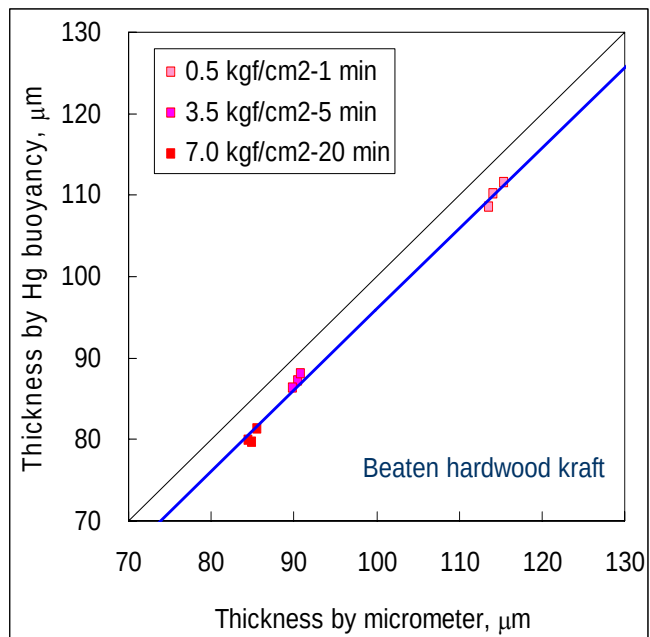
紙の構造-基本物性

- 密度 (坪量／厚さ) は、坪量に影響される!?



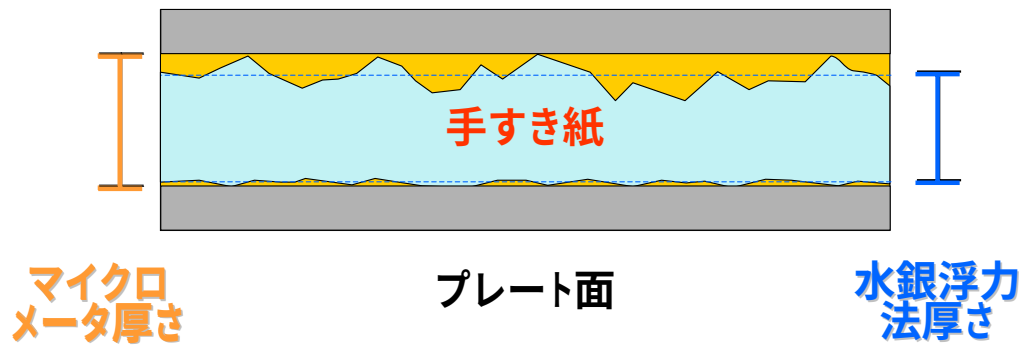
紙の構造-厚さの測り方

- マイクロメータ
- 水銀浮力法



紙の構造- なぜ測定される厚さが異なるか

ろ紙面

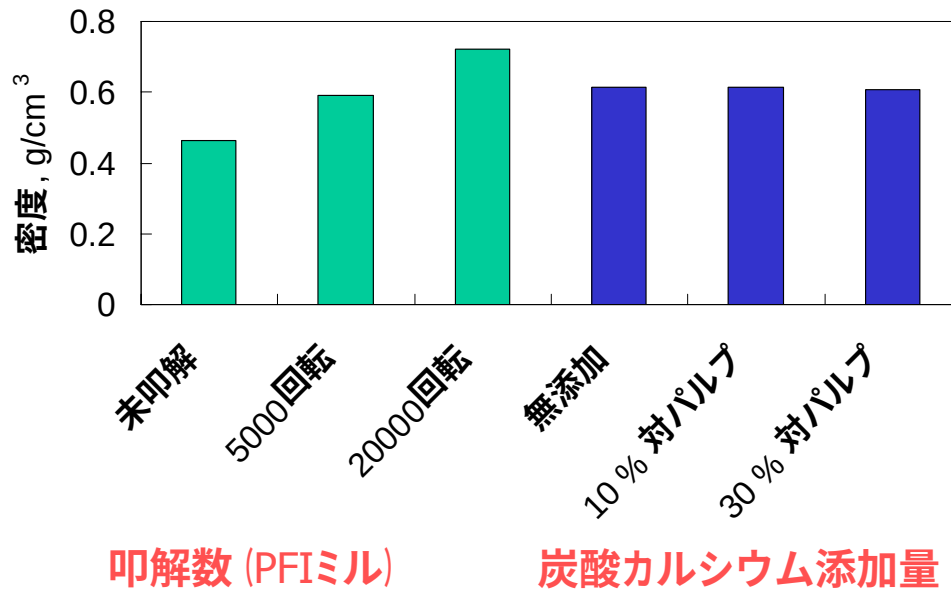


紙の構造- 製紙工程の処理と密度

工程	条件	密度, g/cm ³
叩解	未叩解	0.463
	5000 回転 (PFI ミル)	0.592
	20000回転 (PFI ミル)	0.722
填料 (炭酸カルシウム)	無添加	0.615
	10 % 対乾燥パルプ	0.614
	30 %対乾燥パルプ	0.606
ウェットプレス	49 kPa 1分間	0.521
	343 kPa 5分間	0.595
	686 kPa 20分間	0.647
カレンダー	未カレンダー	0.540
	線圧29 kN/m	0.588
	線圧49 kN/m	0.624

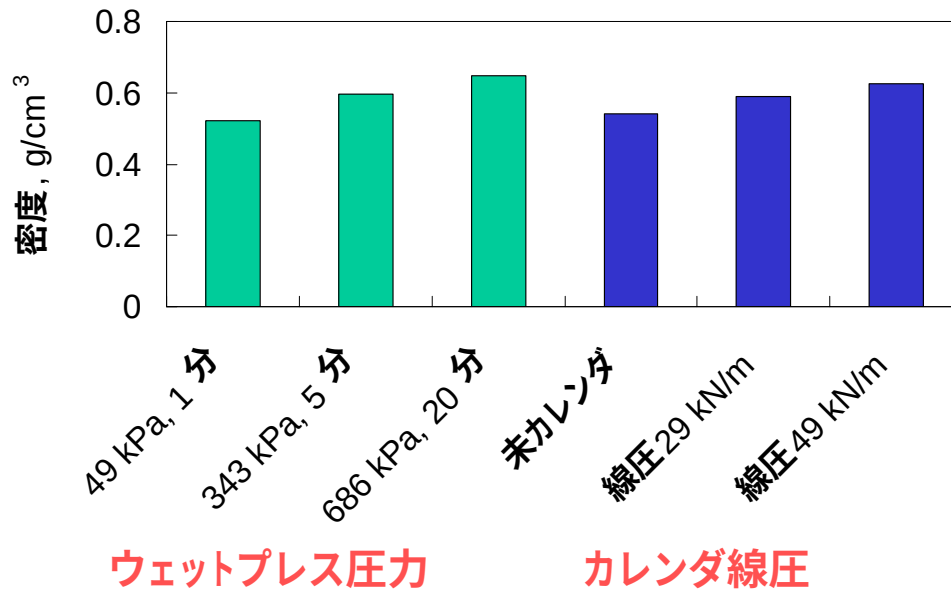
紙の構造-密度に影響する因子

■叩解と填料の影響

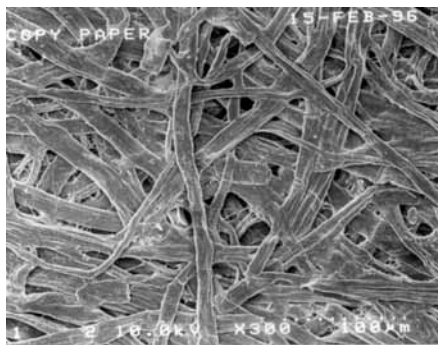


紙の構造-密度に影響する因子

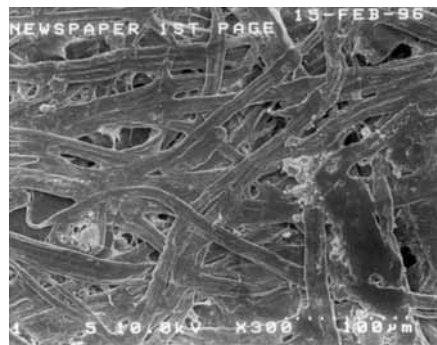
■ウェットプレスとカレンダーの影響



紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①



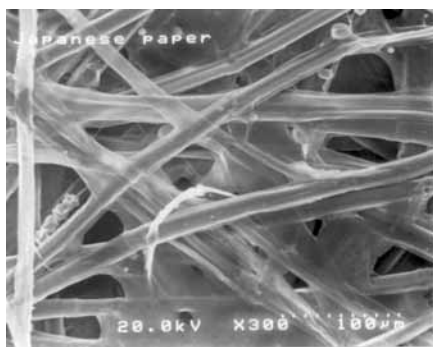
コピー用紙



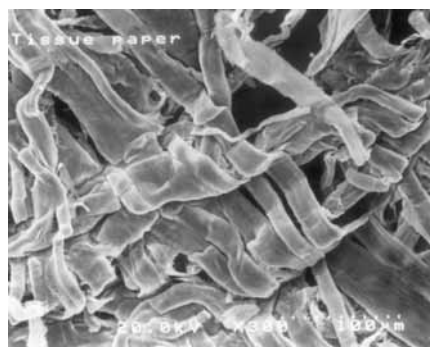
新聞用紙

100 µm

紙の構造-走査型電子顕微鏡写真②



和紙



ティッシュペーパー

100 µm

紙の構造-平滑性 (表面粗さ)

■ 空気漏洩式

- 平滑な金属面と紙表面が接触したときにできる隙間を空気が漏れ出る速度で表現

■ 表面形状測定 (顕微鏡を利用)

■ 測定方式

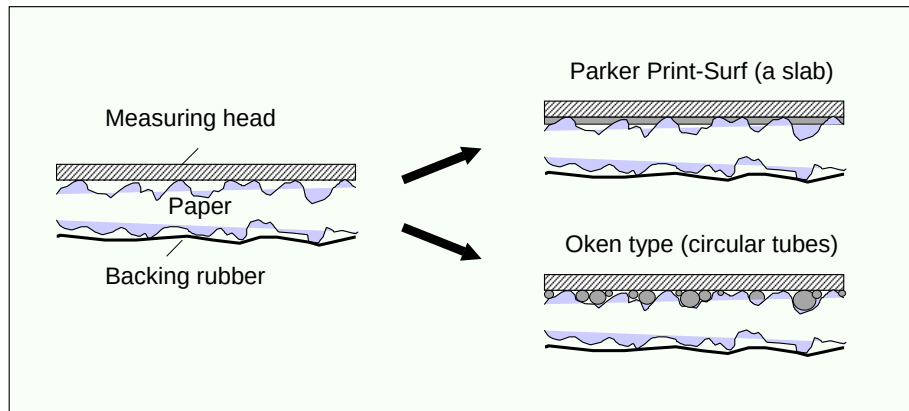
- 触針式
- 走査型プローブ顕微鏡
- 共焦点式光学顕微鏡
- 干渉式光学顕微鏡
- 多検出器走査電子顕微鏡

■ 粗さの表現方法

紙の構造-平滑度

■ 空気漏洩式

- プリントサーフ粗さ(μm)
- ベック平滑度、王研式平滑度(秒)



紙の構造-平滑度

■ 空気漏洩式の理論

■ ハーゲンポアゼイユの流れ

$$Q = \frac{\pi \Delta P}{8 \mu} \frac{r^4}{l}$$

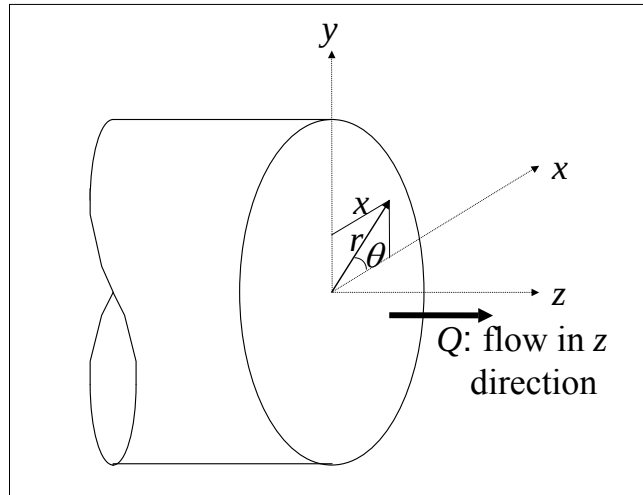
Q : 空気の体積速度

ΔP : 圧力差

μ : 空気の粘度

r : 円管半径

l : 円管長さ



紙の構造-平滑度

■ プリントサーフ粗さのモデル図

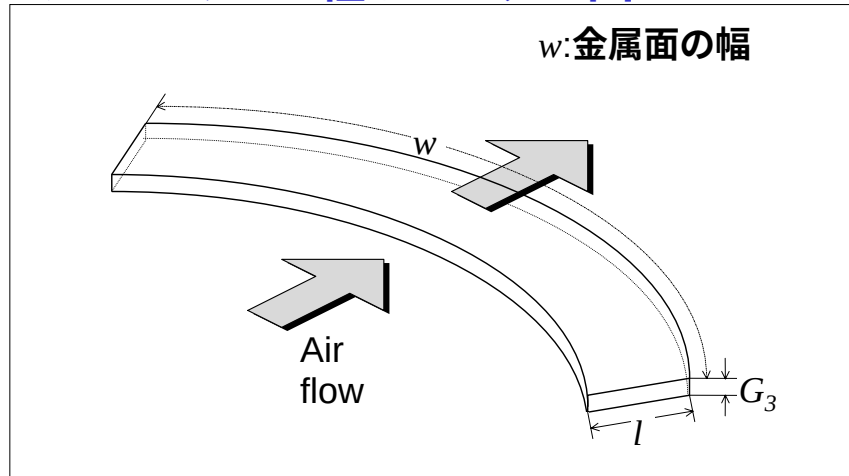


Fig. 3 Schematic diagram of a channel for air leak in the PPS model.

紙の構造-平滑度

■ プリントサーフ粗さと王研式平滑度の比較

プリントサーフ粗さ(μm)	王研式(ベック) 平滑度(秒)
$G_3 = \left(\frac{12\mu l Q}{w \Delta P} \right)^{\frac{1}{3}}$	$T_B = \frac{8\mu V l}{\pi \Delta P r^4} = \frac{8\mu V}{\pi (P_c - P)} \frac{L_0}{R_0^4}$
G_3 : 平均間隙 (距離)	T_B : 王研式平滑度 (時間)
μ : 空気の粘度	μ : ←
l : 金属面の長さ	l : ポア長さ, L_0 : 連結管の長さ
Q : 空気の体積速度	V : 空気の体積 = $Q \times T_B$
w : 金属面の幅	r : ポア半径, R_0 : 連結管の長さ
ΔP : 圧力差	ΔP : ←, $P_c - P$: 定圧室と測圧室の圧力差

$$Q = w \Delta P G_3^3 / (12 \mu l)$$

$$Q = V / T_B = \pi \Delta P r^4 / (8 \mu l)$$

王研式では定圧室から測圧室に移動する空気量は紙表面を伝わって漏洩する空気量と同じと考え、両室をつなぐパイプのR (0.15 mm, and 1 mm) とL (50 mm) を代入する。プリントサーフ式のw (735 mm) とl (51 μm) も代入する。

両式から

$$G_3 = 18.65 / (T_B)^{(1/3)} \text{ が得られる。}$$

紙の構造-表面形状測定

- 表面形状を2次元または3次元のプロファイルとして測定する方法もある。
- 触針、光 (レーザー)、電子線、プローブ (走査型プローブ顕微鏡) などを用いる。

- 自乗平均平方根粗さ

$$R_a = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |y| dy$$

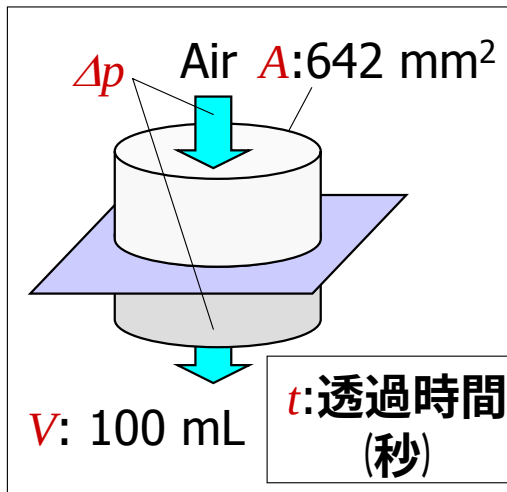
- 中心線平均粗さ

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} y^2 dy}$$

紙の構造-透気度

■ 測定方法

■ ガーレー試験機法



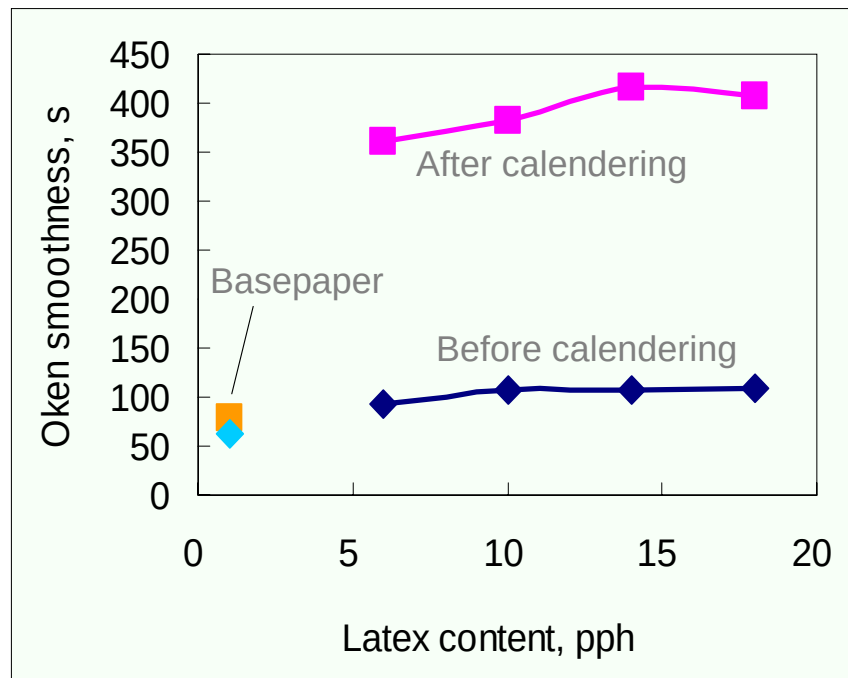
ISO透気度 P [$\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$]

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

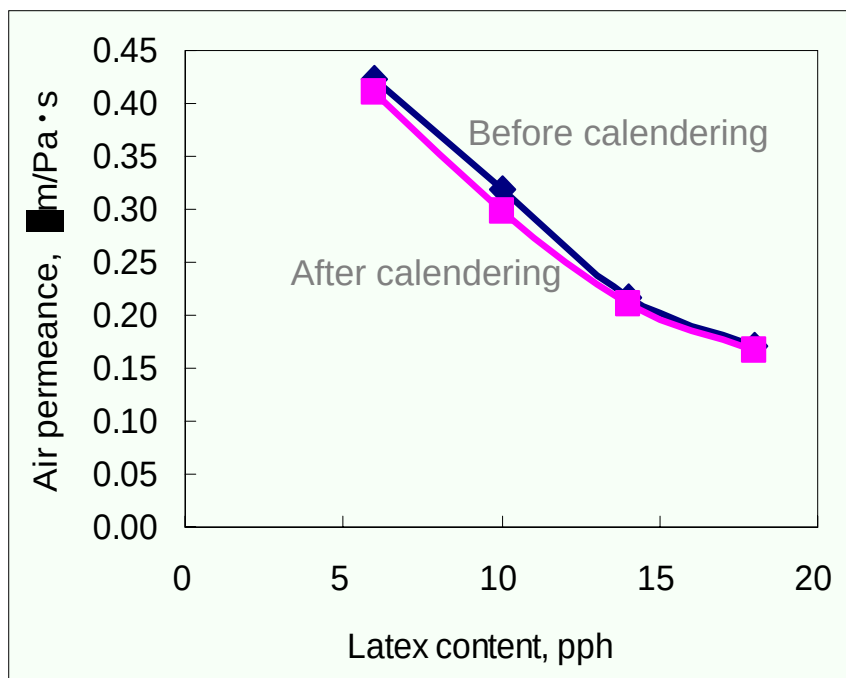
今後は一般化された
ISO透気度で表現

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



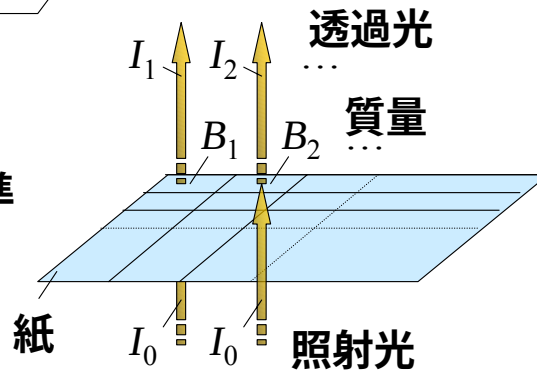
紙の構造-地合 (じあい)

■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

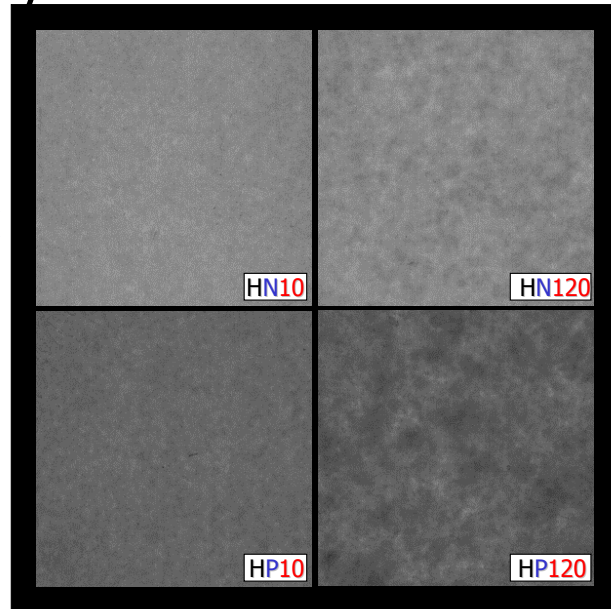


質量分布は、カレンダーリングなどの処理を行ってもほとんど変化がなく扱いやすい量である。透過光は繊維間の結合量や接触距離によって散乱の程度が変化するので、カレンダーリングや吸水・乾燥により変化するので扱いにくい、視覚的に一致する。

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。



カチオンポリマー
N:無添加
P:添加

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*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。

光学濃度は、紙のないところのグレーレベル250くらいに対し

$\text{Log}(250/45.3) = 0.742$

紙と水 (液体) の相互作用

- 濡れ
- 接触角
- 紙の表面エネルギー
- サイズ度
- 液体の浸透
- 膨潤

紙の表面化学特性-接触角

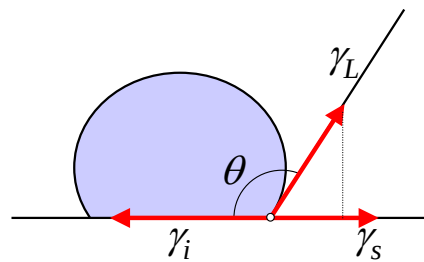
■接触角

- 液滴を水平な固体表面に置いたとき、固体表面と液体の表面が一定の角度をなすことがある。この角度を液体の内側で測ったものが接触角 θ である。
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$ のとき“濡らす”、 $\theta > 90^\circ$ のとき“濡らさない”

■ヤングの方程式

- 接触角が保たれているとき、水平方向の成分の力が釣りあう。

$$\gamma_i - \gamma_s + \gamma_L \cos \theta = 0$$



$\gamma_s > \gamma_i + \gamma_L$ であると、このような接触角は存在せず、液体は固体表面を自然に拡がって完全に濡らしてしまう。

紙の表面化学特性-接触角

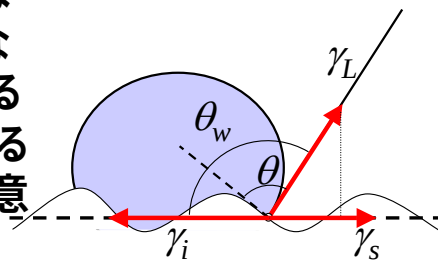
■粗い表面での接触角

- 粗い固体表面ではに置いたとき、細かい凹凸を考慮した面積が見かけの面積の r 倍とすると、

■ウェンゼル(Wenzel)の接触角

$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$

- 粗面では $\theta < 90^\circ$ とき $\theta_w < \theta$ となるので、濡れやすい面は粗くするともっと濡れやすくなり、 $\theta > 90^\circ$ とき $\theta_w > \theta$ となるので、濡れにくい面は粗くするともっと濡れにくくなることを意味する。



$\theta = 60^\circ$ とし、 $r = 1.414 (\sqrt{2})$ とすると θ_w は何度か？

$$\cos \theta_w = \sqrt{2} \times \cos 60^\circ = \sqrt{2} \times 1/2 = 1/\sqrt{2}$$

よって、 $\theta_w = 45^\circ$

同一の条件で、 $\theta = 120^\circ$ の場合はどうか？

$$\cos \theta_w = \sqrt{2} \times \cos 120^\circ = \sqrt{2} \times (-1/2) = -(1/\sqrt{2})$$

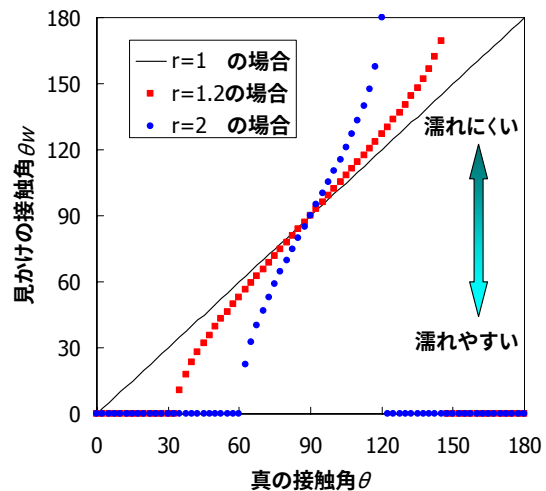
よって、 $\theta_w = 135^\circ$

紙の表面化学特性-接触角

■ウェンゼルの接触角

- 粗面では $\theta < 90^\circ$ とき
 $\theta_w < \theta$ となるので、濡れやすい面は粗くするともっと濡れやすくなり、 $\theta > 90^\circ$ とき $\theta_w > \theta$ となるので、濡れにくい面は粗くするともっと濡れにくくなることを意味する。

$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$



紙の表面化学特性-接触角

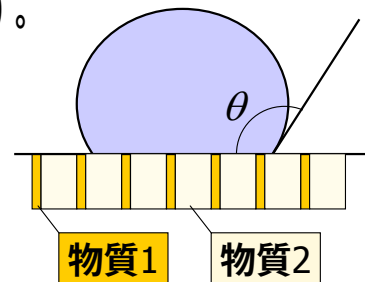
■複合面での接触角

- 表面エネルギーの異なる2種以上の材料からなる固体表面では面積率に比例した接触角 θ_c となる。

■カッシー(Cassie)の接触角

- θ_1 、 θ_2 は物質1、2の滑らかな面に対する接触角で、 Q_1 、 Q_2 は、実際の表面を物質1、2 が占める割合である (したがって $Q_1 + Q_2 = 1$)。

$$\cos \theta_c = Q_1 \cos \theta_1 + Q_2 \cos \theta_2$$

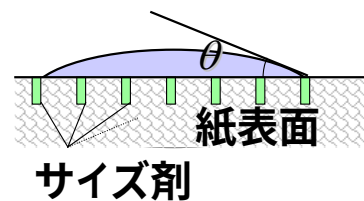


紙の表面化学特性-接触角

■ (問題) 紙の接触角

- 紙に含まれるサイズ剤ははっ水性を出すために繊維全面を覆う必要はない。繊維表面の5 %を覆っているとするときの接触角は何度か？
- 本来の繊維表面は接触角 0° 、サイズ剤は 120° と仮定すると、

$$\begin{aligned}\cos \theta_c &= 0.95 \times \cos 0^\circ + \\ &\quad 0.05 \times \cos 120^\circ \\ \cos \theta_c &= 0.95 - 0.025 = 0.925 \\ \theta_c &= 22.3^\circ\end{aligned}$$



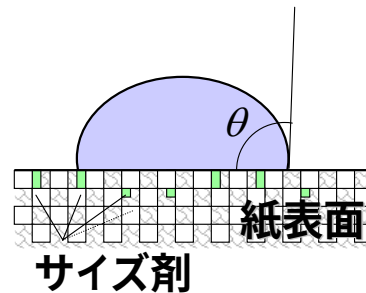
紙の表面化学特性-接触角

■ (問題2) 紙の接触角《つづき》

- 紙の約半分は空気であるので、表面の成分のうち50%が接触角 180° の空気であるとしたら接触角は何度か？
- サイズ剤を含む真の紙表面は接触角 22.3° 、空気は 180° とすると、

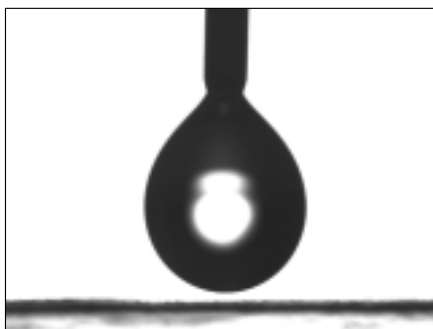
$$\begin{aligned}\cos \theta_c &= 0.5 \times \cos 22.3^\circ + 0.5 \times \cos 180^\circ \\ \cos \theta_c &= 0.5 \times 0.925 - 0.5 \\ &= 0.155\end{aligned}$$

$$\theta_c = 92.1^\circ$$

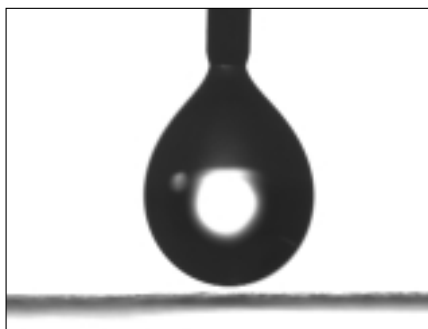


紙の表面化学特性-接触角

■ 羊皮紙と紙の吸水速度の比較



羊皮紙



紙 (中質紙)

紙の表面化学特性-

表面エネルギーと濡れ、仕事

■“濡れ”とは

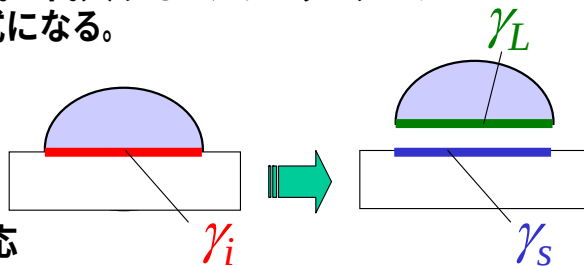
- 固体表面の一部が液体/固体界面でおきかえられる現象
- 固体/液体界面を等温可逆的に消失させて、固体表面と液体表面を新たに生成させるのに必要な仕事 (単位面積あたり) は、

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_i \quad \dots \text{付着 (接着) 仕事}$$

- この式をヤングの方程式に代入すると、ヤング・デュプレ (Young-Dupre) の方程式になる。

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = W_A$$

- W_A が大きいと個/液界面を消失させにくい。 θ が小さいと濡れ易いことに対応



表面 (界面) 張力の単位は“仕事／面積”であるので、
 $\text{Nm/m}^2 = \text{N/m}$

ヤングの方程式は $\gamma_i - \gamma_s + \gamma_L \cos \theta = 0$

付着仕事の式を変形し、 $\gamma_s - \gamma_i + \gamma_L = W_A$

辺々足し合わせると γ_s と γ_i が消えて、 $\gamma_L (1 + \cos \theta) = W_A$ となる。

紙の表面化学特性- 表面エネルギーと濡れ、仕事

■浸漬“濡れ”の場合は

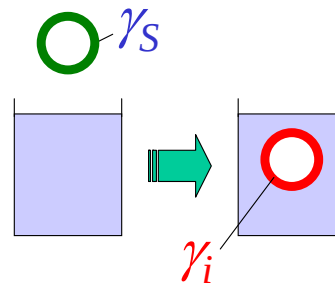
$$W_{IM} = \gamma_i - \gamma_s$$

…浸漬仕事

$$-\gamma_L \cos \theta = W_{IM}$$

…ヤングの方程式

- $\theta < 90^\circ$ のとき $W_{IM} < 0$ となり、自発的な浸漬が起こる。
- $\theta > 90^\circ$ のとき $W_{sp} > 0$ となり、自発的浸漬は起こらない。



ヤングの方程式は $\gamma_i - \gamma_s + \gamma_L \cos \theta = 0$

$\gamma_i - \gamma_s = W_{im}$ を代入し、

$$W_{im} + \gamma_L \cos \theta = 0$$

$$W_{im} = -\gamma_L \cos \theta$$

紙の表面化学特性- 表面エネルギーと濡れ、仕事

■拡張“濡れ”の場合は

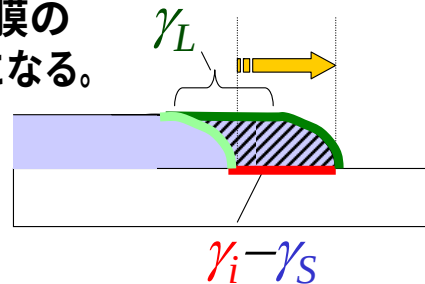
$$W_{SP} = \gamma_L + \gamma_i - \gamma_s$$

…拡張仕事

$$\gamma_L (1 - \cos \theta) = W_{SP}$$

…ヤングの方程式

- $\theta = 0^\circ$ のとき $W_{sp} = 0$ となり、液膜の重力で自発的に広がることになる。
- $\theta > 0^\circ$ のとき $W_{sp} > 0$ となり自発的には濡れ広がらない。



第1講f.docでは、 W_{sp} を仕事に負の記号をつけた拡張係数と定義したが、不自然なので仕事のままにしておく。

ヤングの方程式は $\gamma_i - \gamma_s + \gamma_L \cos \theta = 0$

$\gamma_i - \gamma_s = W_{sp} - \gamma_L$ を代入し、

$$W_{sp} - \gamma_L + \gamma_L \cos \theta = 0$$

$$W_{sp} = \gamma_L (1 - \cos \theta)$$

紙の表面化学特性- 表面エネルギーと濡れ、仕事

■毛管浸透“濡れ”の場合は

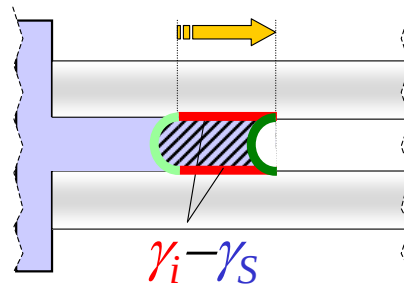
$$W_{PO} = \gamma_i - \gamma_s$$

(…浸漬仕事と同じ式)

$$-\gamma_L \cos \theta = W_{PO}$$

…ヤングの方程式

- $\theta < 90^\circ$ のとき $W_{PO} < 0$ となり、自発的な毛管浸透が起こる。
- $\theta > 90^\circ$ のとき $W_{PO} > 0$ となり、自発的な毛管浸透は起こらない。
- 浸漬濡れと同じである。



ヤングの方程式は $\gamma_i - \gamma_s + \gamma_L \cos \theta = 0$

$\gamma_i - \gamma_s = W_{sp} - \gamma_L$ を代入し、

$$W_{sp} - \gamma_L + \gamma_L \cos \theta = 0$$

$$W_{sp} = \gamma_L (1 - \cos \theta)$$

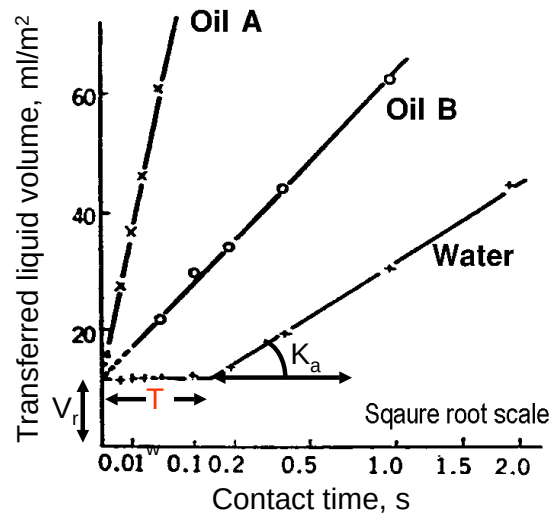
紙の表面化学特性-濡れ

■紙の接触角

- 接触角は変化する。
- 液体の吸収が同時に起こる。

■濡れ時間

- 右図のT
- 液体の浸透が始まるまでの時間でオイルには存在しない。
- 接触角が変化して $\theta < 90^\circ$ となるまでの時間



クラフト板紙でのブリストープロット。オイルでは濡れ時間が存在しない。

液体の浸透理論 毛管浸透のモデル

- 毛管 (円管) 内にできる液体のメニスカスに作用する力

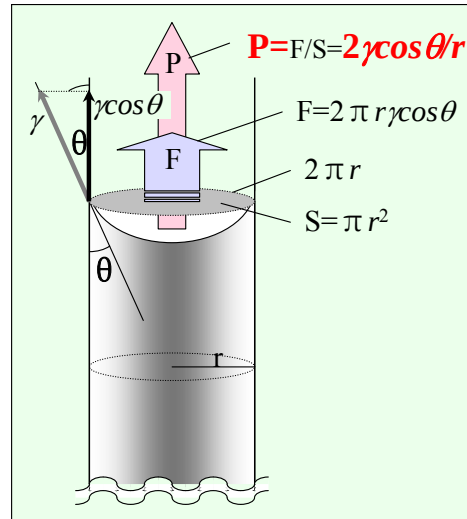
- 円管内定常流の式

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

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。



$P = F/S = 2\gamma\cos\theta/r$ をHagen-Poiseulleの式に代入して、

$$Q = (\pi \times 2\gamma\cos\theta/r \times r^4) / 8\eta l = \pi r^3 \gamma\cos\theta / 4\eta l$$

ここで、 $Q = dV/dt$ 、 $dV = \pi r^2 dl$ なので

$l dl = (r\gamma\cos\theta/4\eta) dt$ となる。辺々積分して、

$l = \sqrt{(r\gamma\cos\theta/2\eta) t}$ となり、Lucas-Washburnの式となる。

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

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

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

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 : 浸透体積

塗工層

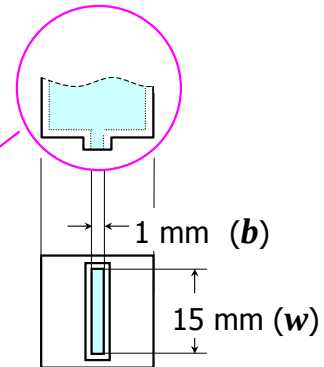
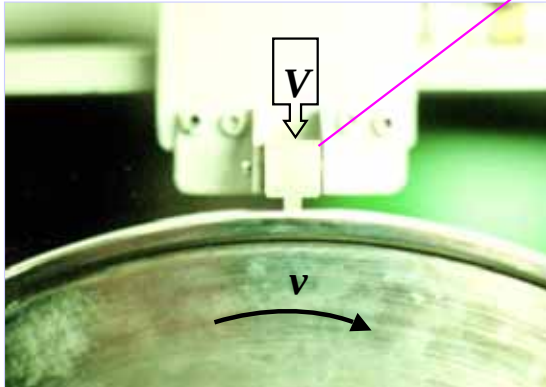
液体・時間

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 $V_t = V/(wL)$
- 液体の体積 V
- スリット長さ w
- トレース長 L

液体の吸収挙動 水とオイル

- ブリストープロット
- クラフト板紙
- 水の場合

$$V = V_r + K_a \sqrt{T - T_w}$$

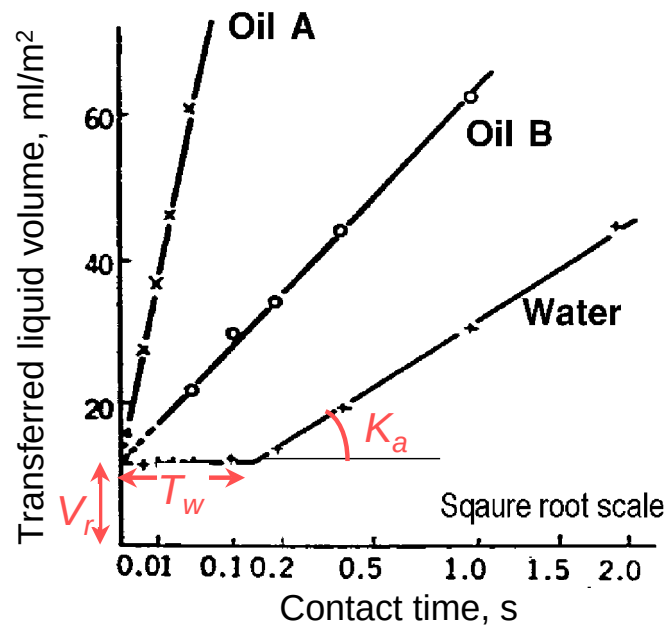
V_r 粗さ指数

T 接触時間

T_w 濡れ時間

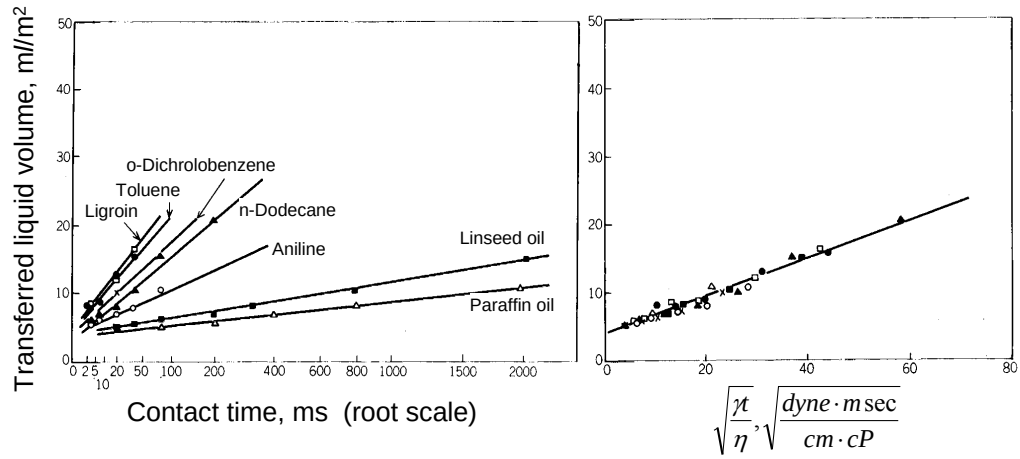
K_a 吸収係数

- オイルでは $T_w = 0$



液体の浸透

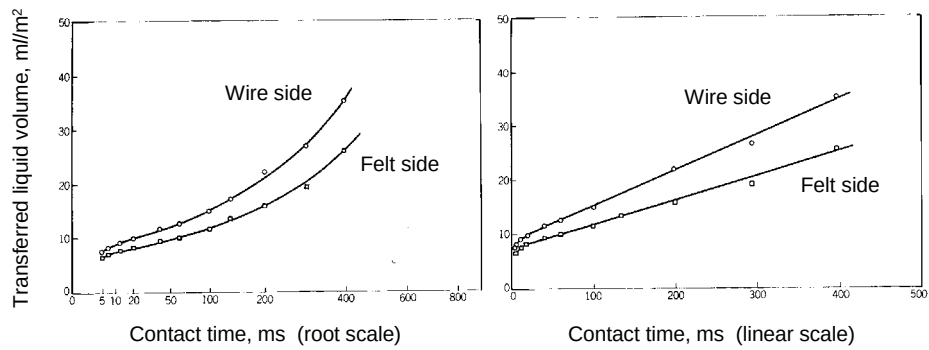
塗工紙への有機液体の吸収



- 有機液体の吸収ではLucas-Washburnの式が成り立つ。非塗工紙についても含水率によって接触角が変わる可能性もあるが、概ね成り立つ。

液体の浸透

水の吸収-弱サイズ非塗工紙



- 水の吸収ではLucas-Washburnの式が成り立たない。繊維（上質紙の場合セルロース）中への水分子の拡散で説明される。

吸液試験装置

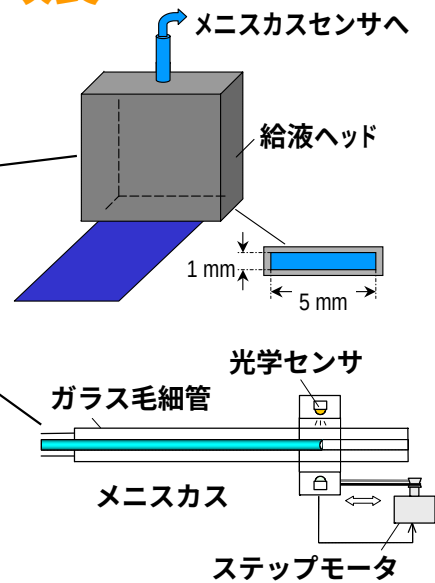
ブリストー法の改良

■自動走査吸液計 (らせん走査ブリストー装置)

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。

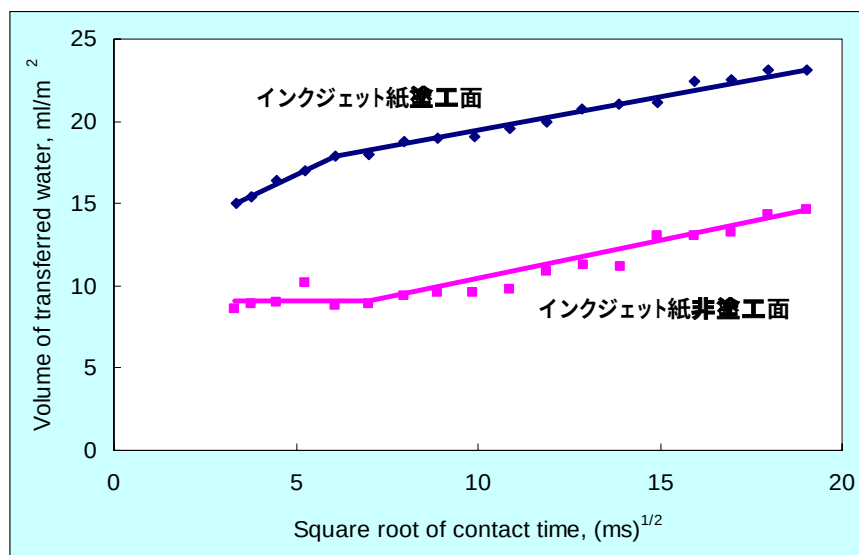


自動走査吸液計



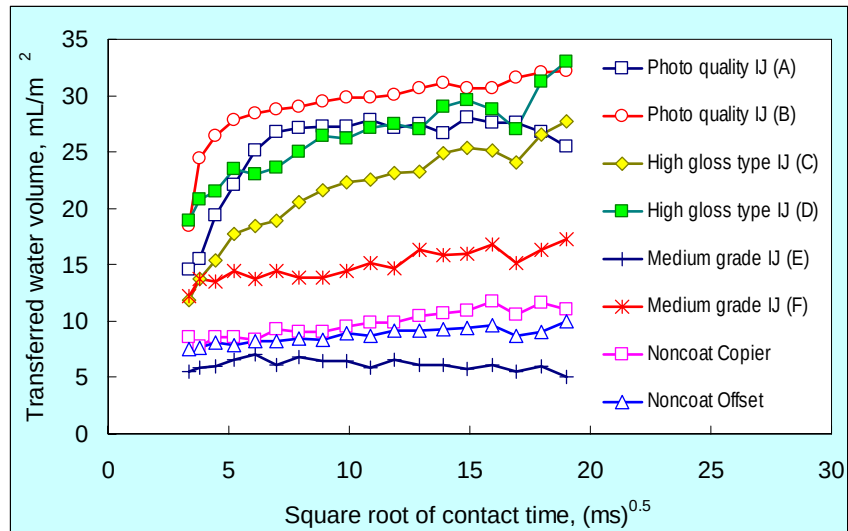
インクジェット用紙表裏面の吸水挙動

自動走査吸液計 (ブリストー法)



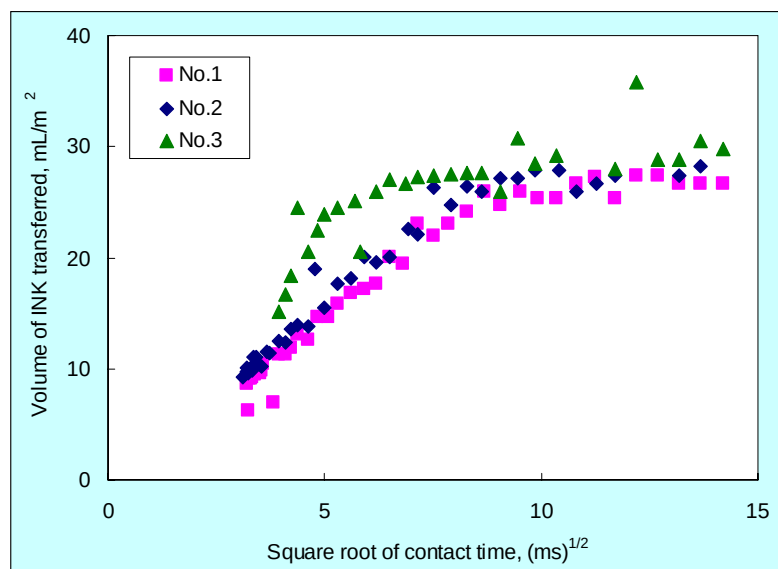
インクジェット用紙吸水挙動

各種インクジェット専用紙の吸水挙動



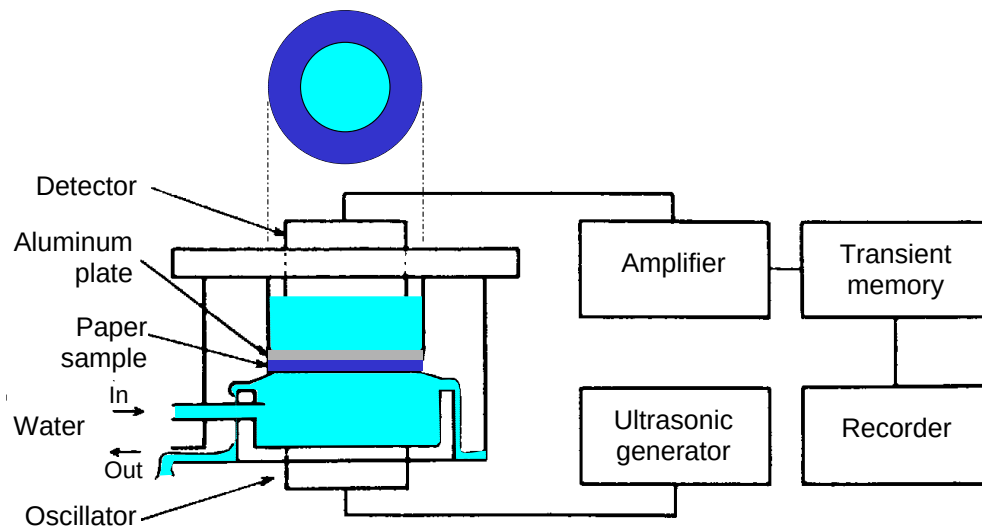
写真画質インクジェット用紙吸水挙動

自動走査吸液計 (ブリストー法)



超音波減衰率測定器

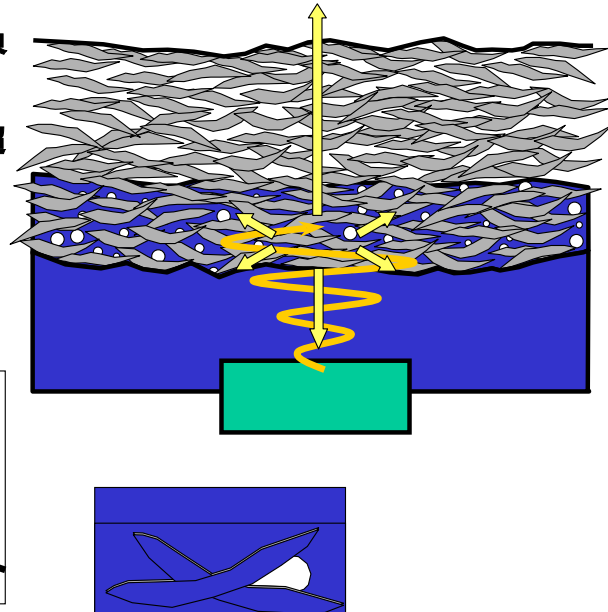
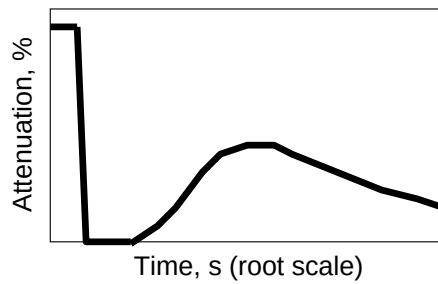
構造と測定法



オーバーフロー型の超音波 (液体浸透) 減衰率測定器

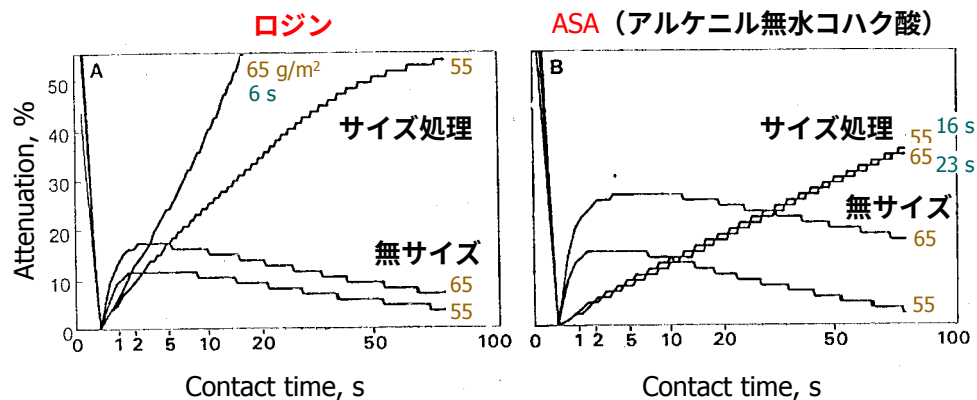
超音波減衰と吸水の関係

- 弾性的性質の異なるものの境界面で超音波は反射する。
- 材料内部に傷(空気)があると超音波は、反射／散乱される。
- その度合は傷の大きさで決まり、波長に比べて充分小さい傷は、反射／散乱をほとんど起こさない。



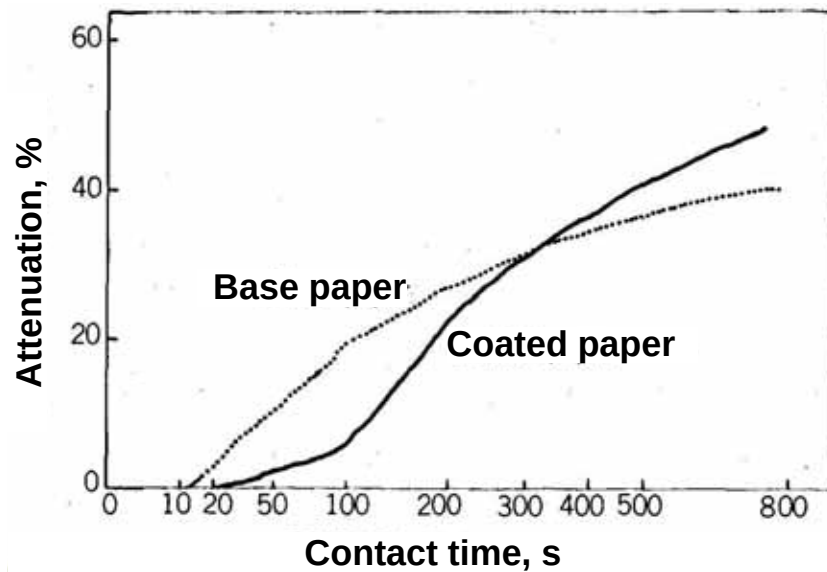
塗工原紙の超音波減衰率曲線

坪量・サイズ度の影響



- 異なる坪量
- 異なる種類のサイズ剤を含有した手すき紙
- 異なるステキヒトサイズ度 (秒)

塗工紙の吸水 ラボ塗工紙

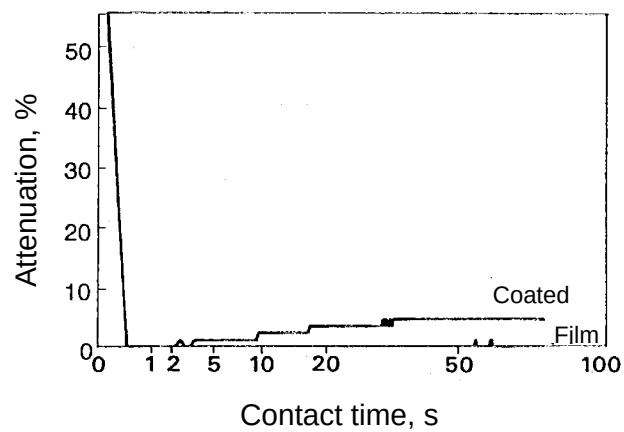


- 塗工紙とその原紙の超音波減衰率曲線、塗工層と原紙層を水が浸透する過程で減衰速度が異なることがわかる。

塗工紙の超音波減衰率曲線

塗工PETフィルムの場合

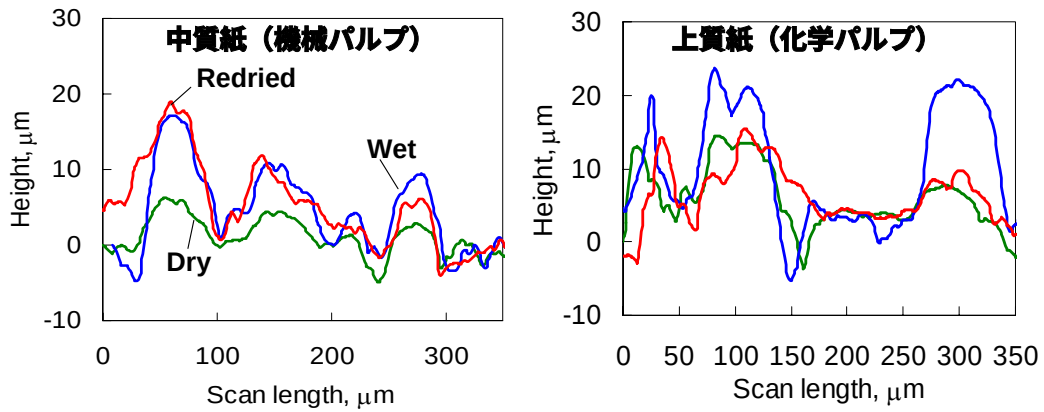
塗工量: 14 g/m²



- 非吸収性フィルム上の塗工層 (片面塗工)
- オイルでは減衰率は一定

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



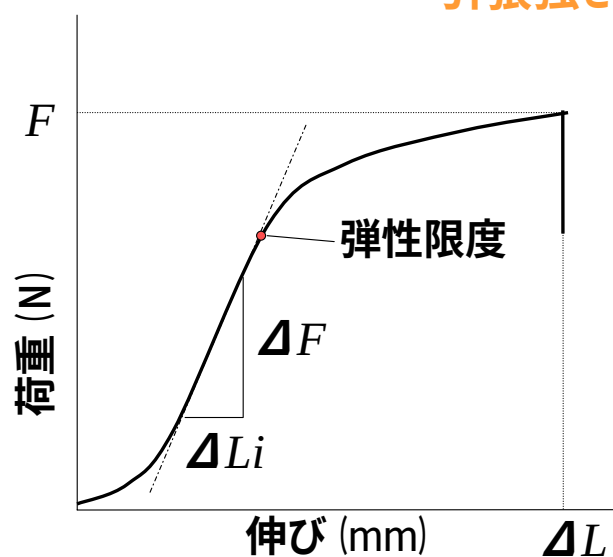
- 化学パルプ繊維は 機械パルプ繊維よりよく膨潤する。
- 機械パルプ繊維は、再乾燥後に収縮しない。

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
- ショートのスパン圧縮

力学特性

引張強さ



荷重-伸長曲線

■試験法

- 幅15mm
- つかみ間隔100mm
- 10mm/分で引っ張る

■比引張強さ

- 破壊荷重 F を幅 b と坪量 W で割る

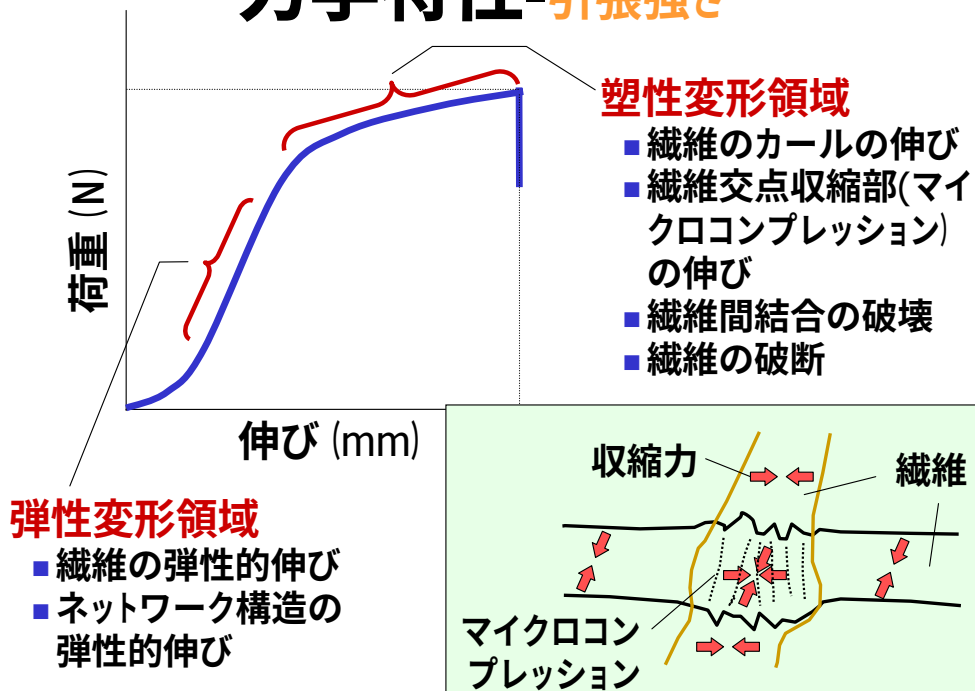
■引張破断伸び

- 伸び $\Delta L (= \varepsilon L)$ をつかみ間隔 L で割る

■引張弾性率 (堅さ)

- 最大の傾き/断面積
 $= (\Delta F / \Delta Li) / (bT)$

力学特性-引張強さ



力学特性

引張 (ひっぱり) 弾性率とポアソン比

荷重-伸長曲線

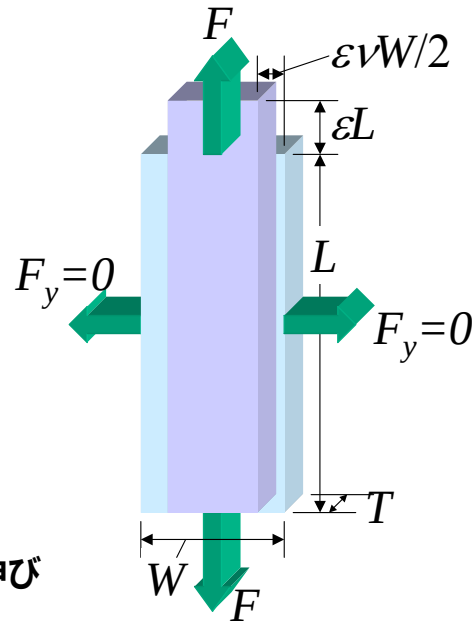
■ 引張弾性率 E

$$E = d\sigma / d\varepsilon = d\left(\frac{F}{WT}\right) / d\varepsilon$$

材料	弾性率 (GPa)
鉄	205.9
銅	122.6
アルミニウム	70.6
ナイロン	1.8 - 5.9
PET	3.9
紙	2 - 20

■ ポアソン比 ν

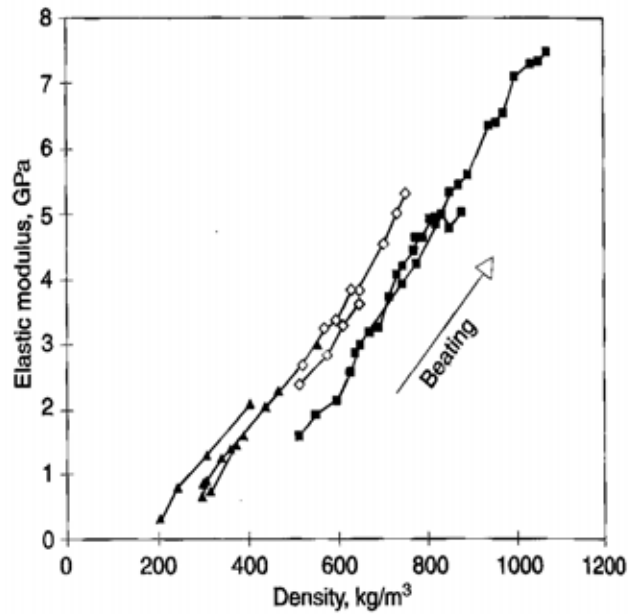
- ν : ポアソン比=引張方向の伸びに対する垂直方向の収縮



弾性率 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。

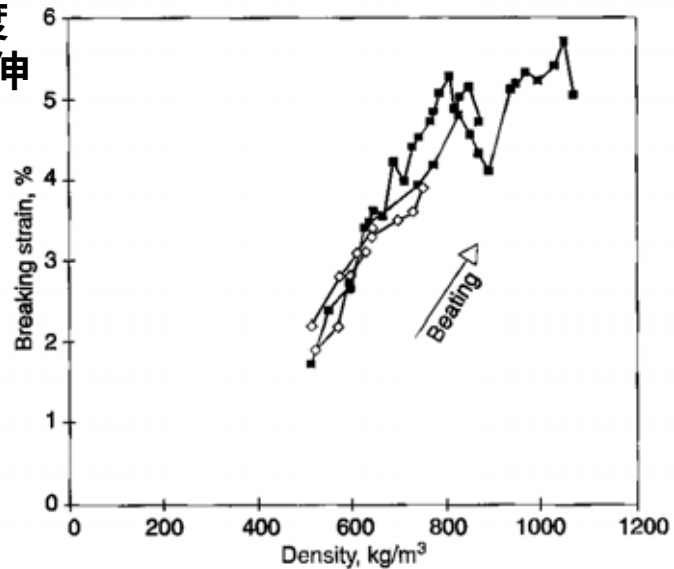


引張破断伸び 叩解の影響

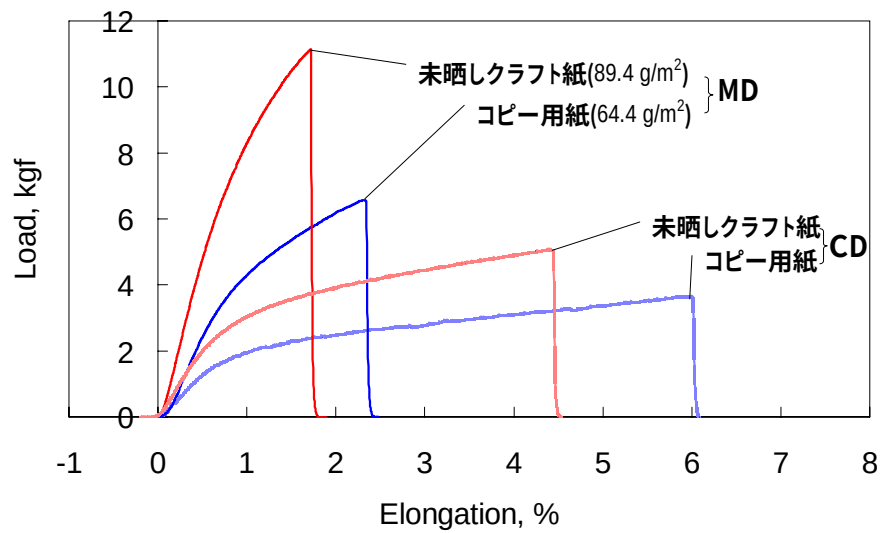
■叩解により引張破断伸びは一定値まで上がる

■叩解が進むと密度とともに引張破断伸びも大きくなるが、ある密度に達すると、引張破断伸びは一定となる。

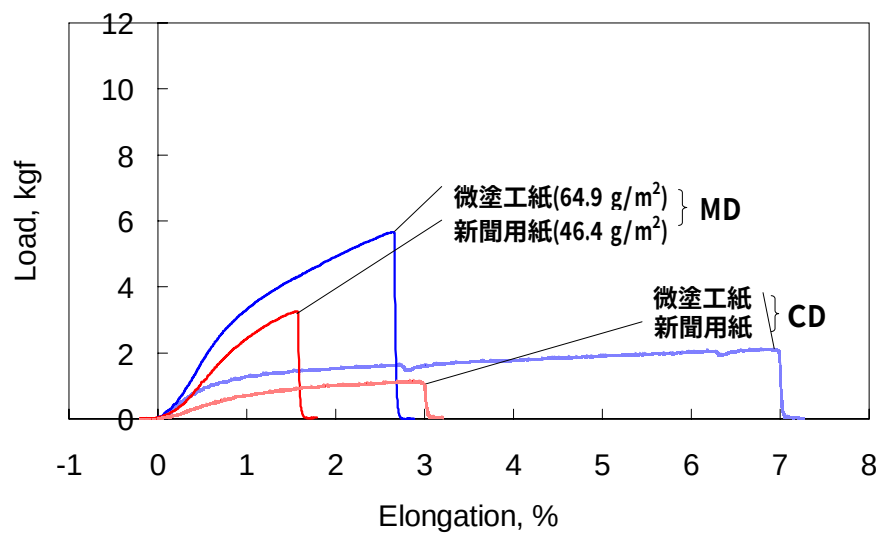
■引張破断伸び = 固有の伸び + 乾燥収縮量



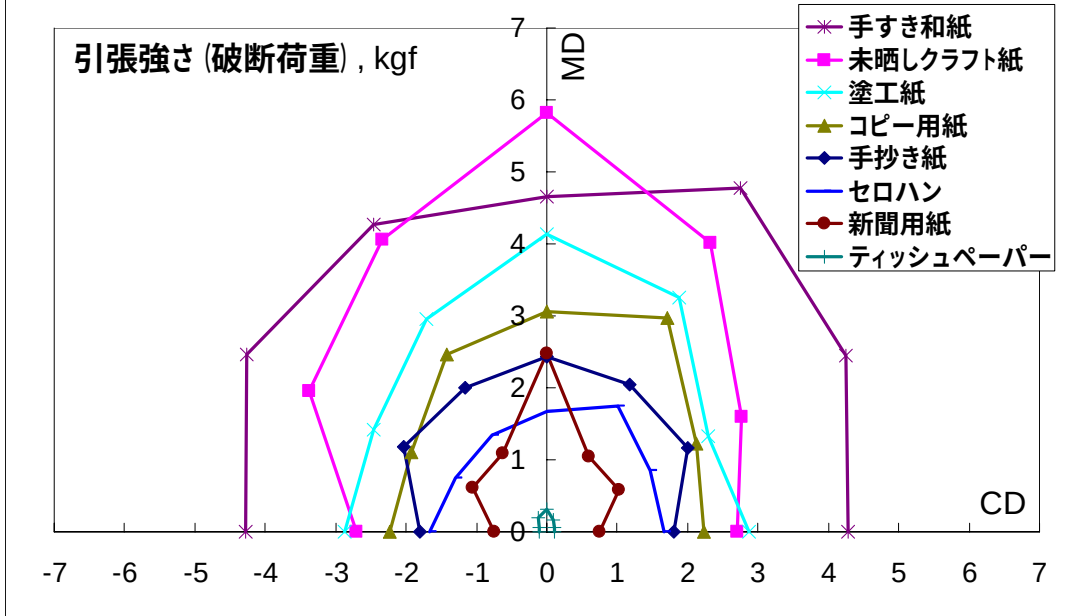
異方性 引張試験 (荷重-変形曲線)



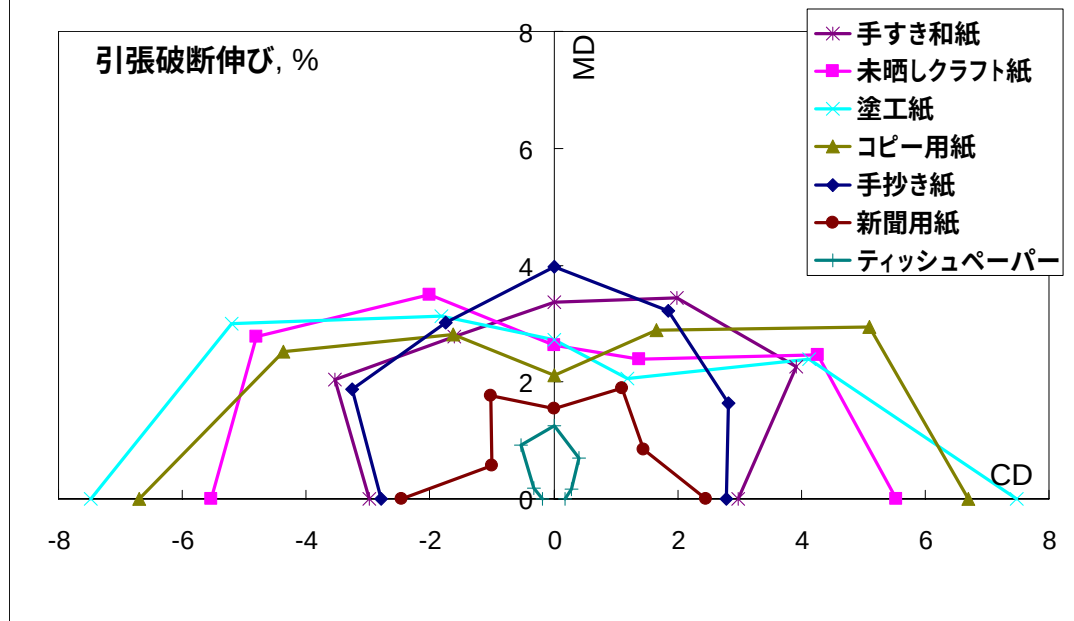
異方性 引張試験 (荷重-変形曲線)



異方性 引張強さ



異方性 引張破断伸び



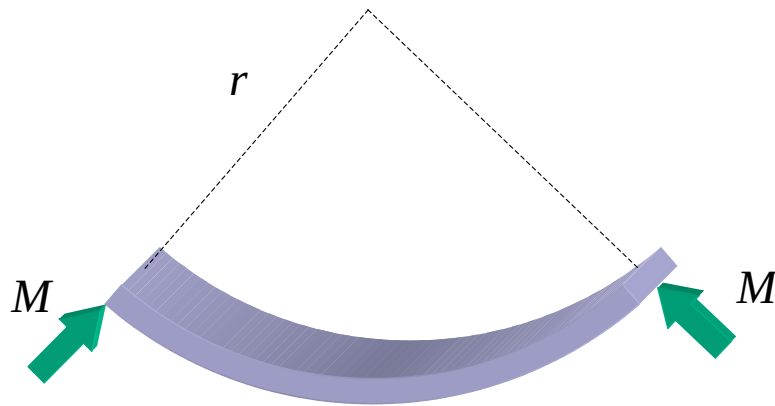
- ・ティッシュペーパーは伸びも引張強度もMD方向に大きい。MD方向にはシワ付け
- ・塗工紙はCD方向によく伸びる。塗工後のエアフォイル乾燥ではオープンローの距離が長く張力が強いのでCD方向に収集が大きいため。

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。

$$S = Mr \quad (M \text{ はモーメント、} r \text{ は曲率半径})$$

$$S = EI \quad (E \text{ はヤング率、} I \text{ は断面二次モーメント})$$



コピー用紙で10cm机の端からはみ出させたら、先端の垂れ下がり、表1.5cm、裏で3.5cmであった。坪量は60g/m²とすると、 $d = (1.5 + 3.5)/2 = 2.5\text{cm}$ 、 $T = 100\text{ }\mu\text{m}$ として、

$$S = (60 \cdot 10^{-3}) \cdot 0.1b \cdot 0.1^3 / 0.025 \cdot 9.81 = 0.0023544b \text{ (Nm}^2\text{)}$$

$$E = 12S / (bT^3) = 12 \cdot 0.0023544b / (bT^3) = 12 \cdot 0.0023544 / (100 \cdot 10^{-6})^3 \\ = 0.02825 \cdot 10^{12} = 28.3 \cdot 10^9 \text{ (N/m}^2\text{)} = 28.3 \text{ (GPa)}$$

12cm, 3cm, 4cm

$$S = (60 \cdot 10^{-3}) \cdot 0.12b \cdot 0.12^3 / 0.035 \cdot 9.81 = 0.0034872b \text{ (Nm}^2\text{)}$$

$$E = 12S / (bT^3) = 12 \cdot 0.0034872b / (bT^3) = 12 \cdot 0.0034872 / (100 \cdot 10^{-6})^3 \\ = 0.0715149 \cdot 10^{12} = 41.8 \cdot 10^9 \text{ (N/m}^2\text{)}$$

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/m^2 、厚さ T は m 、ヤング率 E は Pa を単位とする。



クラーク (低坪量用)

力学特性-曲げこわさ測定器

■テーバーこわさ

■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。

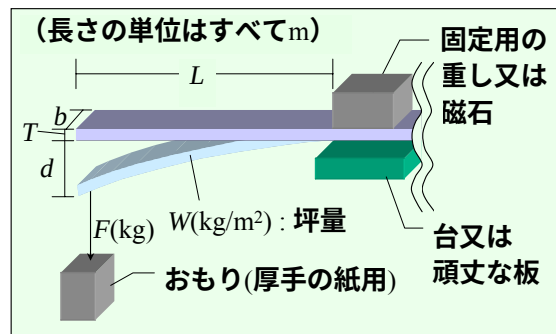
■この曲げモーメントをこわさ(テーバー)と定義する。



テーバー (主に高坪量用)

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 ($\text{N}\cdot\text{m}^2$) を求める。
- ヤング率 E も評価できる。



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

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

コピー用紙で10cm机の端からはみ出させたら、先端の垂れ下がり、表1.5cm、裏で3.5cmであった。坪量は60g/m²とすると、 $d = (1.5 + 3.5)/2 = 2.5\text{cm}$ 、 $T = 100\text{ }\mu\text{m}$ として、

$$S = (60 \cdot 10^{-3}) \cdot 0.1b \cdot 0.1^3 / 0.025 \cdot 9.81 = 0.0023544b \text{ (Nm}^2\text{)}$$

$$E = 12S / (bT^3) = 12 \cdot 0.0023544b / (bT^3) = 12 \cdot 0.0023544 / (100 \cdot 10^{-6})^3 \\ = 0.02825 \cdot 10^{12} = 28.3 \cdot 10^9 \text{ (N/m}^2\text{)} = 28.3 \text{ (GPa)}$$

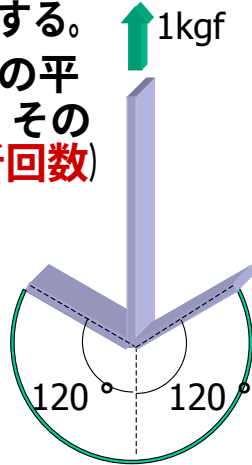
12cm, 3cm, 4cm

$$S = (60 \cdot 10^{-3}) \cdot 0.12b \cdot 0.12^3 / 0.035 \cdot 9.81 = 0.0034872b \text{ (Nm}^2\text{)}$$

$$E = 12S / (bT^3) = 12 \cdot 0.0034872b / (bT^3) = 12 \cdot 0.0034872 / (100 \cdot 10^{-6})^3 \\ = 0.0715149 \cdot 10^{12} = 41.8 \cdot 10^9 \text{ (N/m}^2\text{)}$$

力学特性-耐折強度

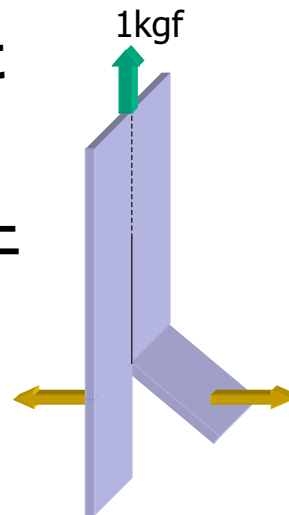
- 試験片を左右120°
ずつ折り曲げ、破断
するまでの往復折曲
げ回数を測定する。
- その常用対数の平
均値を計算し、その
真数 (ISO耐折回数)
を求める。
- 繊維長が長
いと耐折強度
が上がる。



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

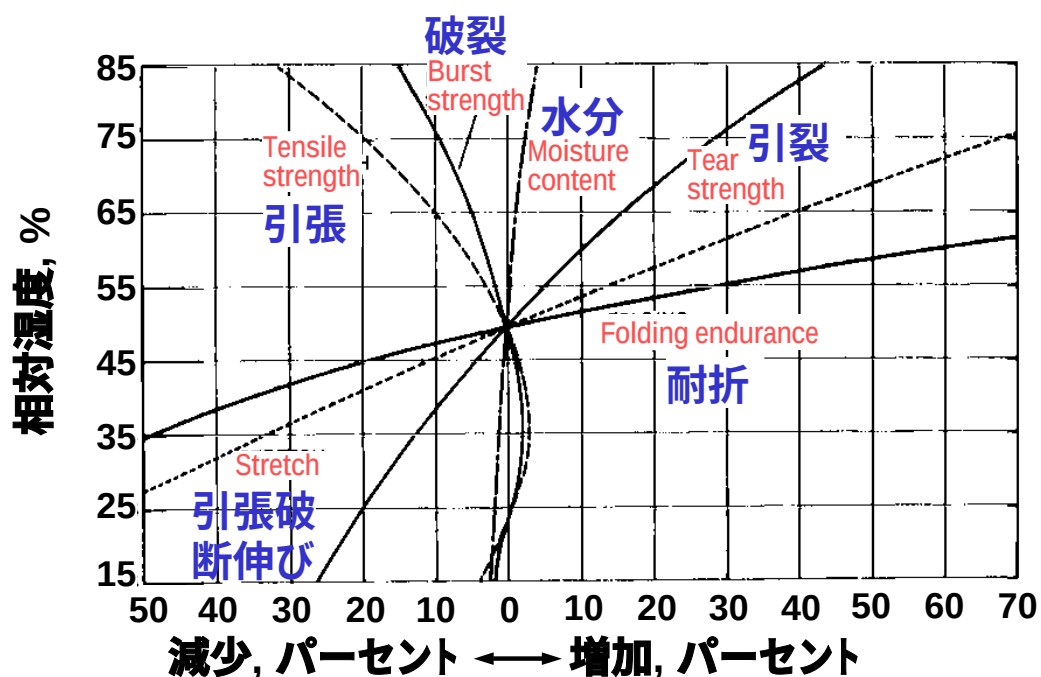
■ 抄紙の履歴

- 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

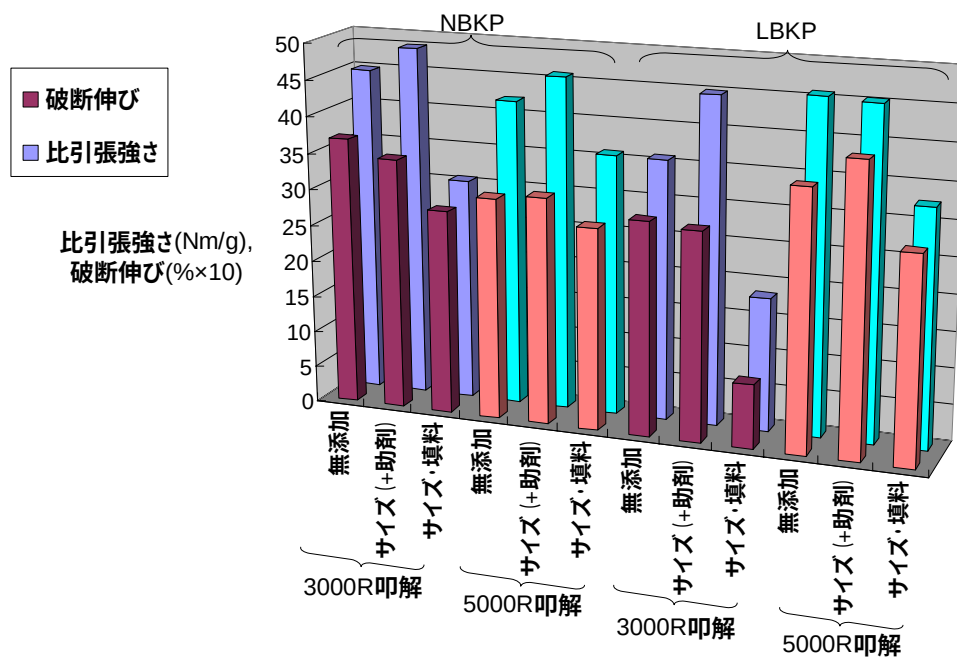
紙の強度- 含水率の影響



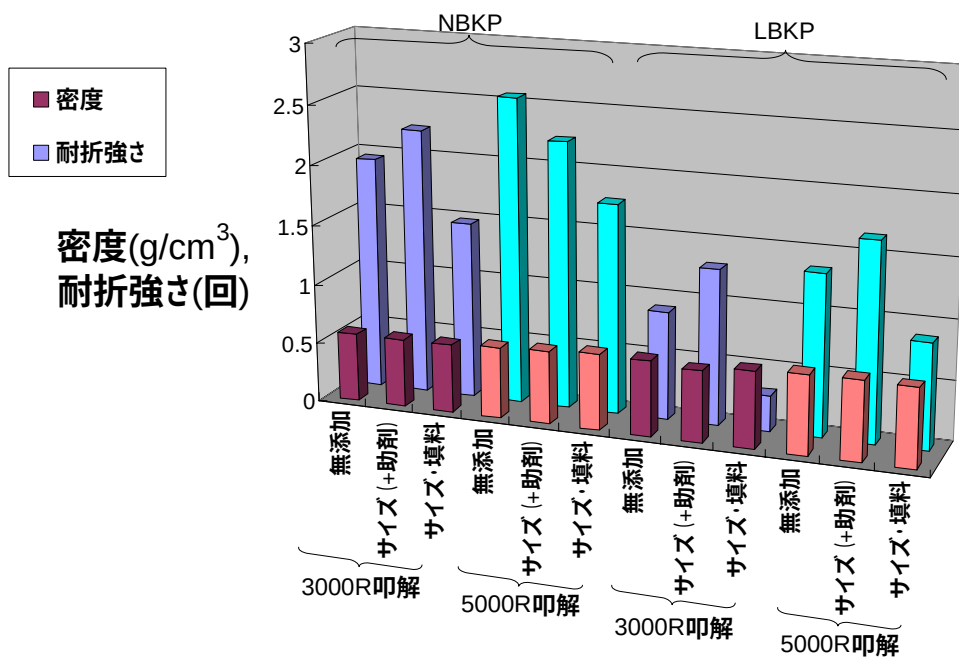
引裂強度及び耐折強度だけは、相対湿度が上がると増加する。繊維間の摩擦が要因になっている。

繊維の含水率が上がると摩擦係数が大きくなり、繊維の引き抜きが減る。そのため強度が増加する。

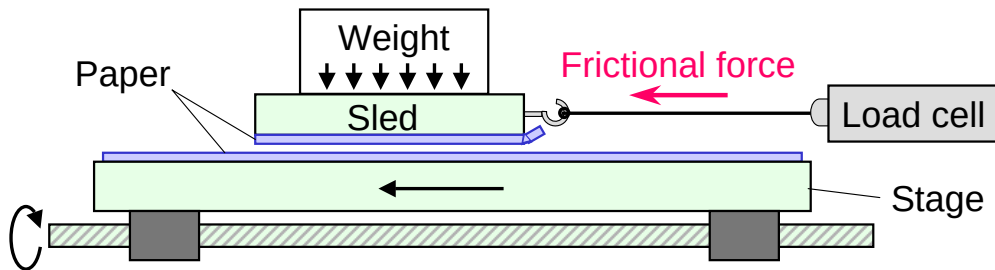
紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響



紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響



力学特性-摩擦係数



Paper on sled: 50 mm (L) × 35 mm (W)

Paper on stage: 40 mm (W)

Pressure: 1.98 kPa (353 g / 1750 mm²)

Slide length: 25 mm

Slide speed: 0.2 mm/s

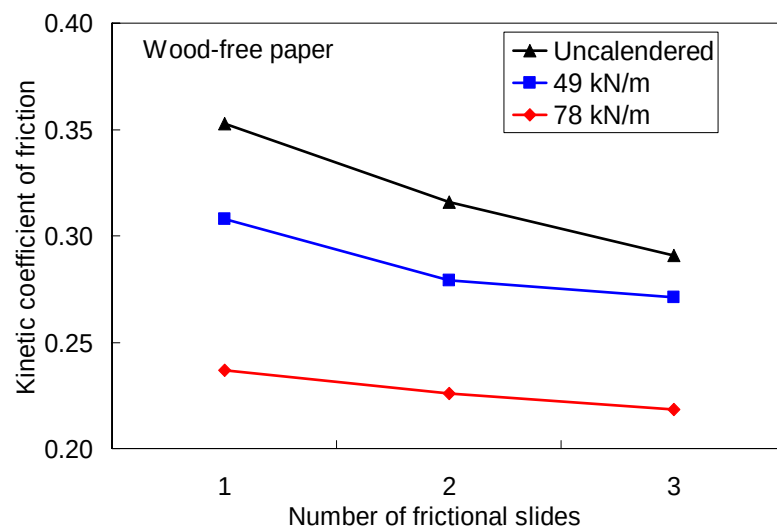
力学特性-摩擦係数 μ

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

- μ : the static or kinetic coefficient of friction
 $\overline{F}$: the mean frictional force
 m : the mass of the sled
 g : 9.81 m/s²

力学特性-摩擦係数

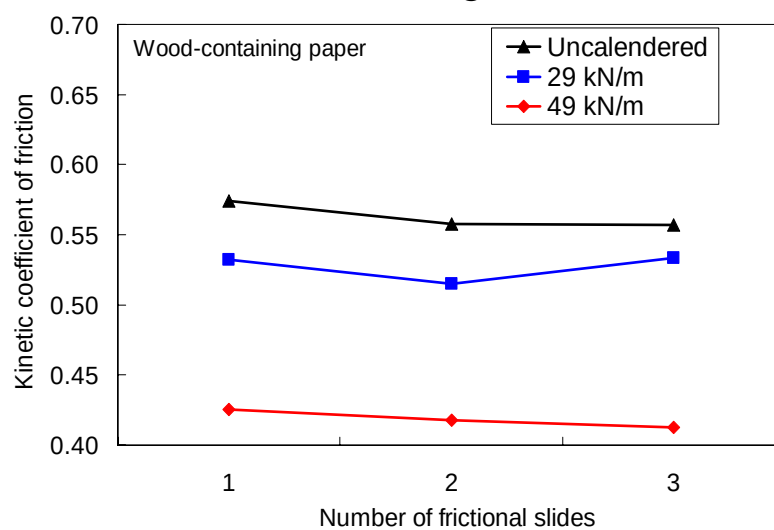
市販上質板紙にさらにカレンダーリング



- 平滑であるほど動摩擦係数は小さい

力学特性-摩擦係数

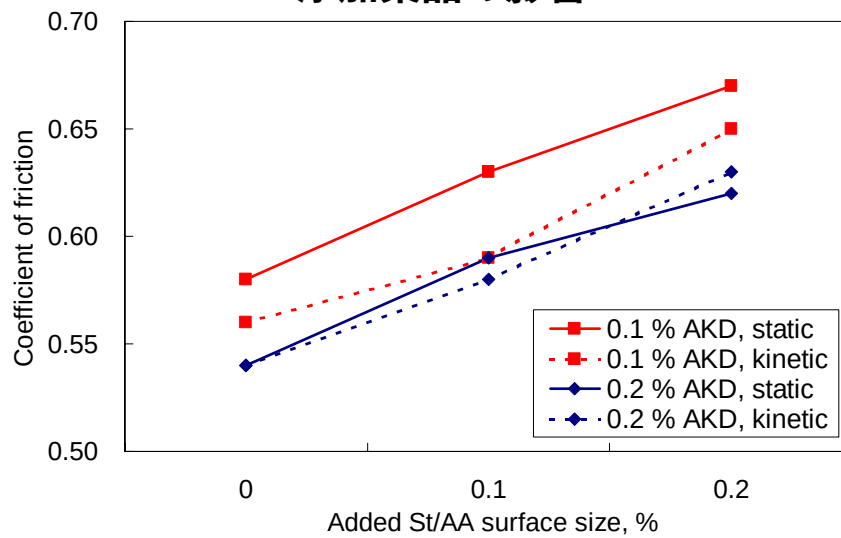
-中質紙 (74 g/m²)



- 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