

製紙科学(江前担当分)

2009年 12月2日、9日、16日、
2010年 1月13日、20日、27日

製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえ としはる

内容(予定)

日付	内容
12月2日	離解、叩解、パルプ纖維評価
12月9日	纖維評価、抄紙機、紙層形成
12月16日	紙の構造、吸液特性、
1月13日	ウェットエンド化学(磯貝先生担当)
1月20日	紙の物性-力学特性
1月27日	紙の物性-力学特性

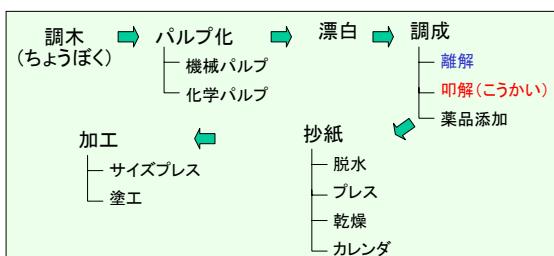
講義の情報

- 「製紙科学講義(江前分)」のホームページ
<http://psl.fp.a.u-tokyo.ac.jp/hp/enomae/>
→ 講義資料
- 江前のメールアドレス
enomae@psl.fp.a.u-tokyo.ac.jp

本日の内容

- 離解の方法
- 叩解の方法と纖維に与える影響
- 纖維の特性評価

製紙における調成工程

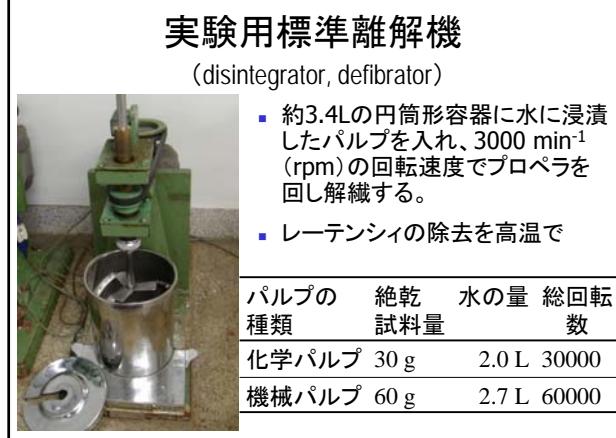
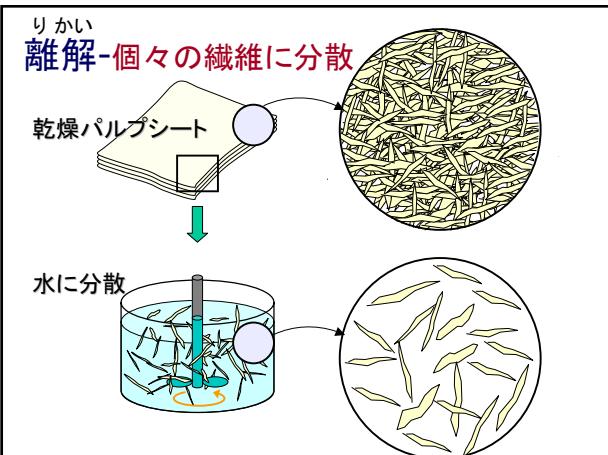


- 調成工程(抄紙機に紙料を送り込む直前の工程)
 - パルプシート化(Wet or Dry)
 - 離解 (defibration)
 - 叩解 (beating, refining)
 - 薬品類の添加・配合

パルプの形態



- **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
- **ベール(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



パルパー(大型の離解機)



- 巨大な(5~20 m³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

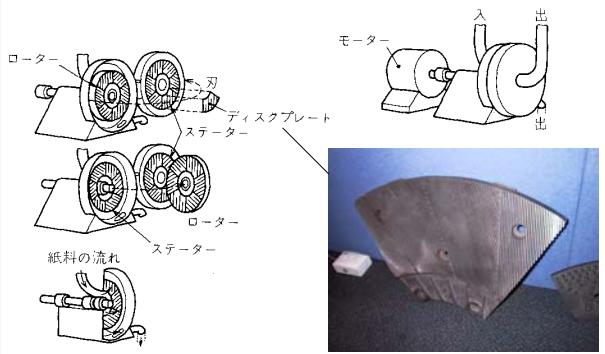
- 離解**とは、乾燥パルプシートから纖維を個々に分離し、パルプの水懸濁液を作る工程
- 叩解**とは、纖維に機械的剪断力を与え、毛羽立たせたり、同心円状の緩みを与えることにより纖維を柔軟にし、乾燥時の纖維間結合を強くする工程

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、チップを入れて磨碎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)



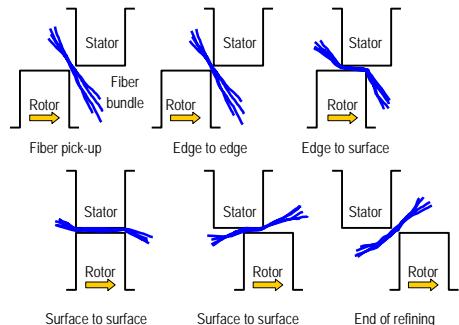
叩解装置—実験室ではPFIミル



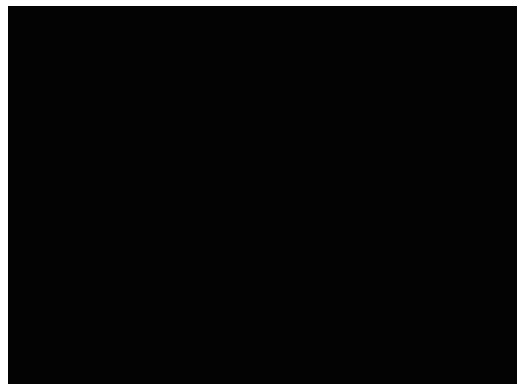
ホランダービーターの発明(1670)



叩解—メカニズム(1)



叩解—リファイナービデオ



叩解—メカニズム(2)

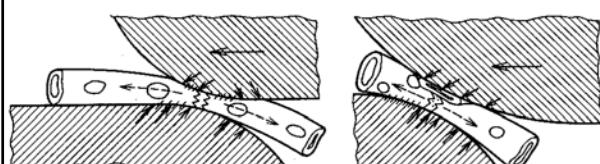
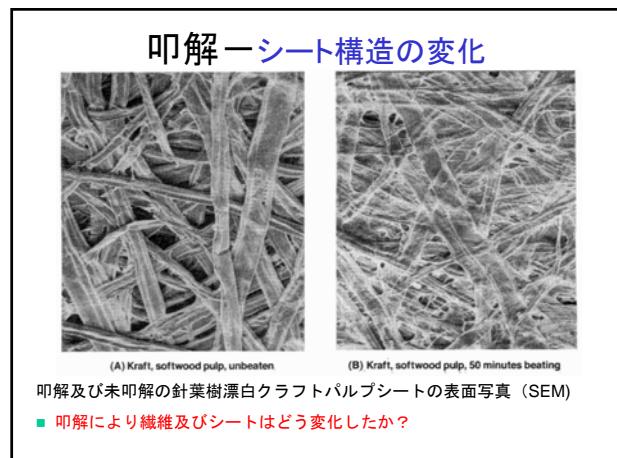
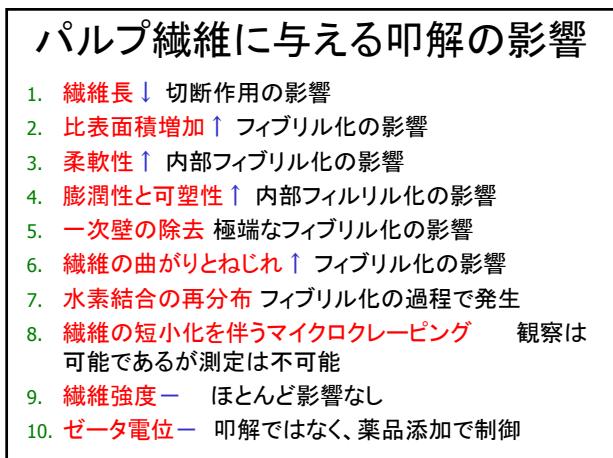
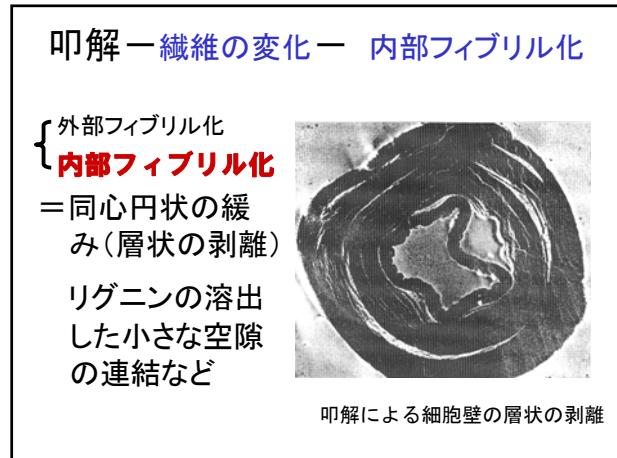
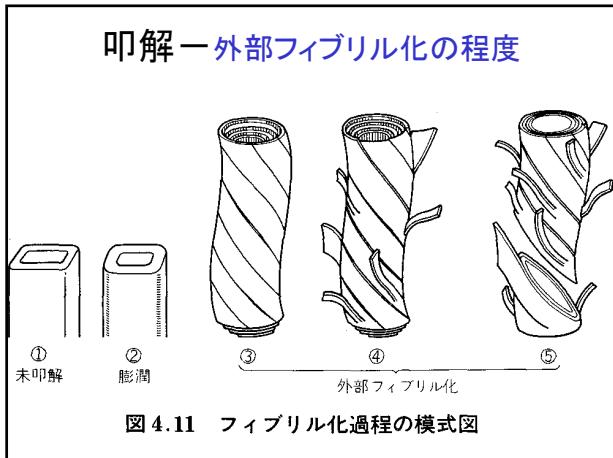
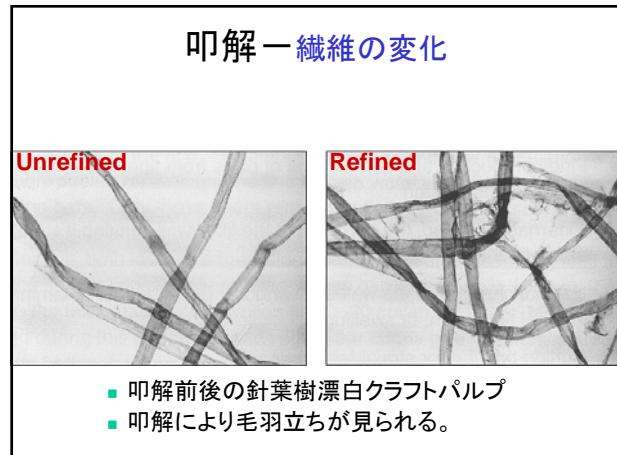
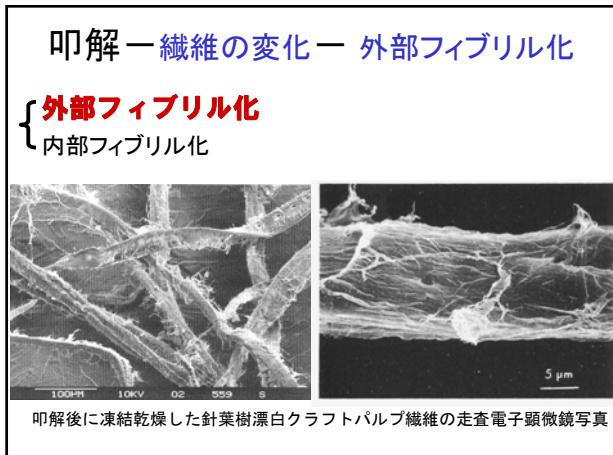


図 4.12 叩解中のパルプ繊維に及ぼす刃の作用³²⁾



乾燥履歴と纖維形状—ネバードライパルプ

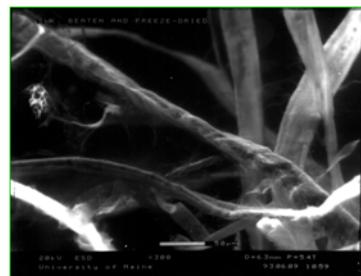
Never-dried pulp
Freeze-drying



- 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。

ドライラップパルプを離解して叩解

Lap pulp
Defibering
Soaking
Beating
Handsheets
Soaking
Defibering
Freeze-drying



- い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。

叩解してシート化してから再度離解

Lap pulp
Defibering
Soaking
Beating
Handsheets
Soaking
Defibering
Freeze-drying



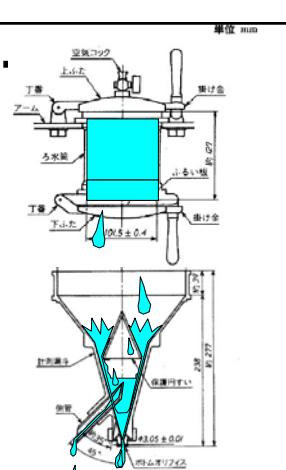
- 纖維の扁平化は叩解後の乾燥過程で起こる。

纖維の特性評価

- ろ水性(水切れのよさ)
- 比表面積
- 纖維長分布
- 纖維粗度
- カール指数
- (染色液による識別)

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°C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



叩解によるろ水性・膨潤性の評価

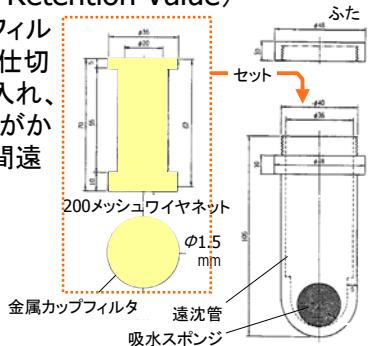
- カナダ標準ろ水度
 - 未叩解パルプ 約650 mLCSF
 - 叩解パルプ 約400 mLCSF
 - 叩解によりろ水性が低下する理由
 - 微細纖維(ファイン)の増加
 - フィブリル化
- により、形成されるパルプマット纖維間、纖維内の流路が細く、曲がりくねって長くなるため

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。

■ 200メッシュ＝
200本/インチ＝
0.13 mm/本



■ 保水値(2)

- 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、

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

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)
NBKPKP叩解	0.61	0.23
NBKPKP未叩解	0.59	0.28
LBKPKP叩解	0.54	0.22
LBKPKP未叩解	0.45	0.24

Sample	WRV, %
Bleached softwood	102
Bleached hardwood	101
TMP	139
CTMP (hardwood)	122
CTMP (50% HW + 50% SW)	124
Unbleached sulphite	104
Recycled pulp	159
Non-wood pulp	204
Never-dried Kraft pulp	114

■ 保水値(3)

- 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、

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

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)
NBKPKP叩解	0.61	0.23
NBKPKP未叩解	0.59	0.28
LBKPKP叩解	0.54	0.22
LBKPKP未叩解	0.45	0.24

■ 叩解した纖維の特性評価

■ 比表面積の測定法

1. 窒素吸着法—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

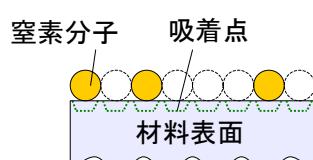
■ ラングミュア法

- 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様である。
- 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



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。

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

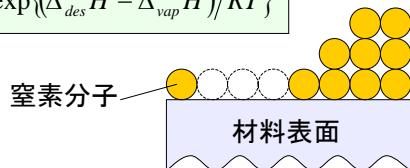
- 吸着気体の体積を V (1atmに換算)とし、完全に被覆したときの被覆分の体積を V_∞ とする、 $\theta=V/V_\infty$ となり、次のように書きなおせる。

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{KV_\infty} \quad \begin{aligned} &\text{p/Vをpに対してプロットする} \\ &\text{と、勾配が} 1/V_\infty \text{で、切片が} 1/KV_\infty \text{の直線が得られる。} \end{aligned}$$

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つて純粋なバルクの液体に似た吸着質の層の上の蒸気圧、 V_{mon} を单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} を使って理想気体の状態方程式により、窒素分子数 $n = p_0 V_{mon} / RT$ 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。

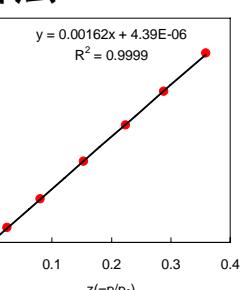
$$S_a = n \times NA \times A_m$$

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、気体部分の窒素分压 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



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。前間に適用せよ。

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)z}{cV_{mon}} \quad \frac{z}{(1-z)V} \text{を } z \text{ に 对 し } \frac{z}{(1-z)V} \text{ プロットする}$$

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

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°C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

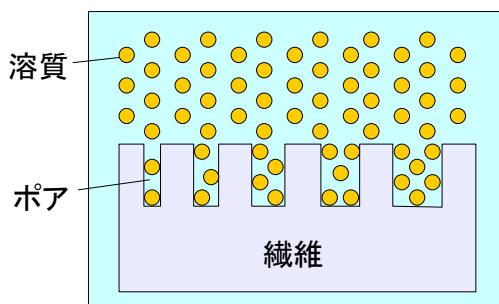
溶質排除法

■ 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。

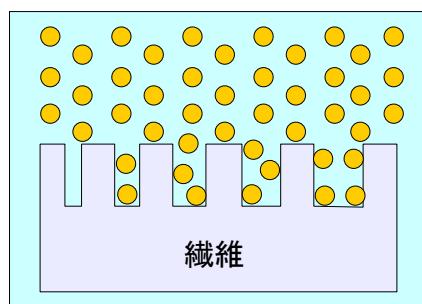
溶質排除法

■ 溶質排除法の原理



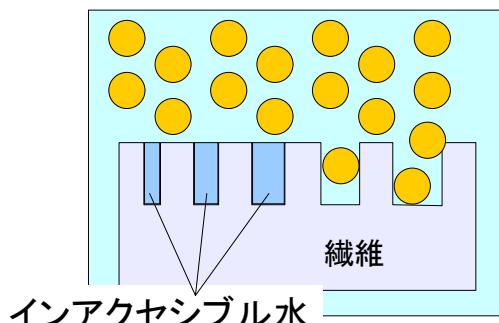
溶質排除法

■ 溶質排除法の原理



溶質排除法

■ 溶質排除法の原理



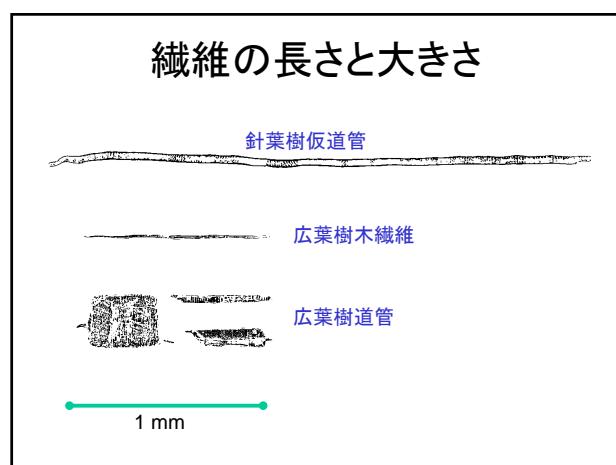
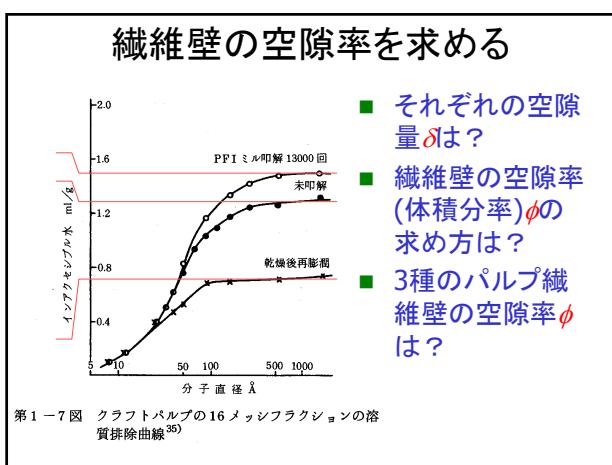
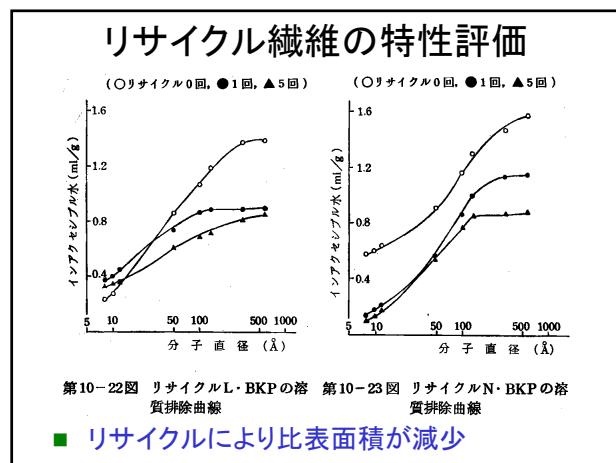
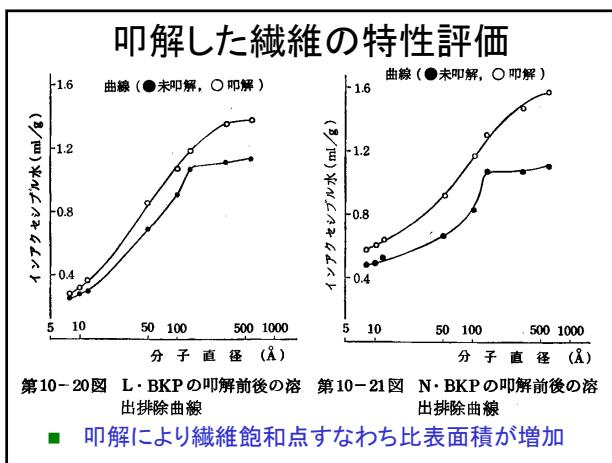
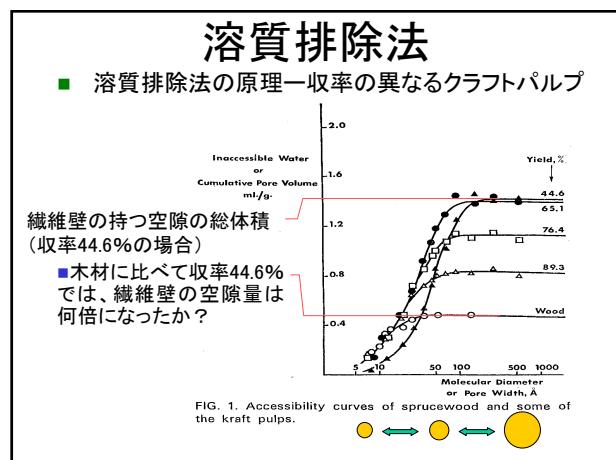
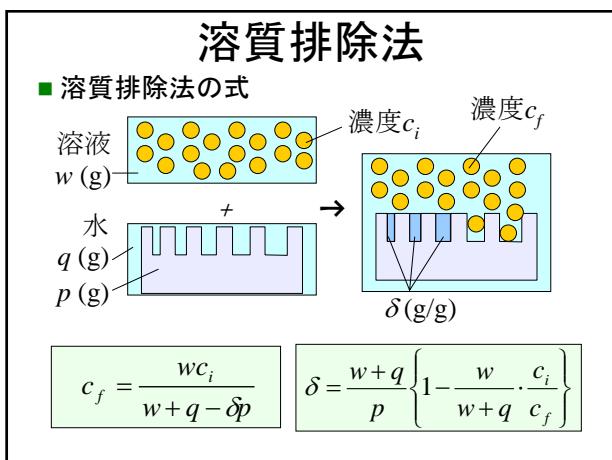
溶質排除法

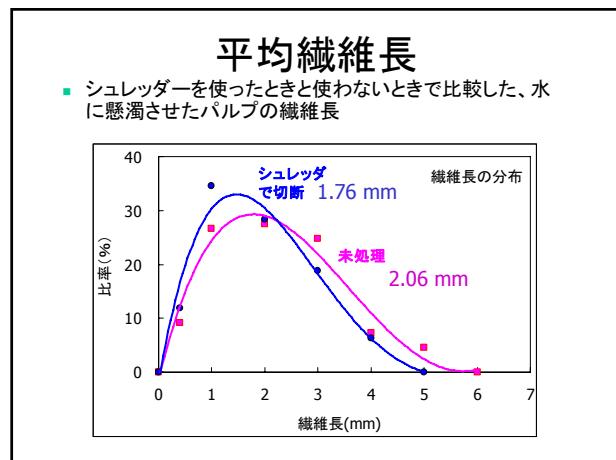
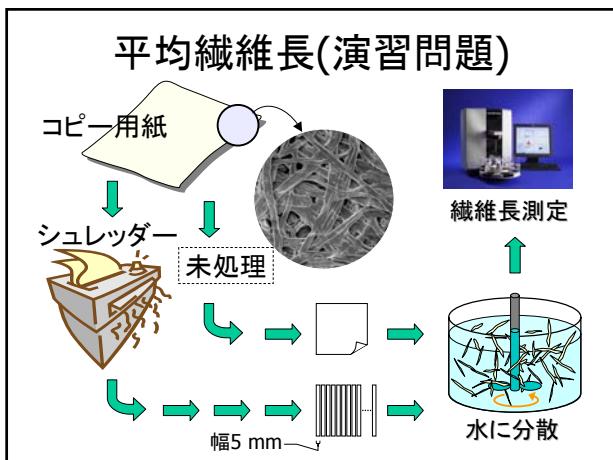
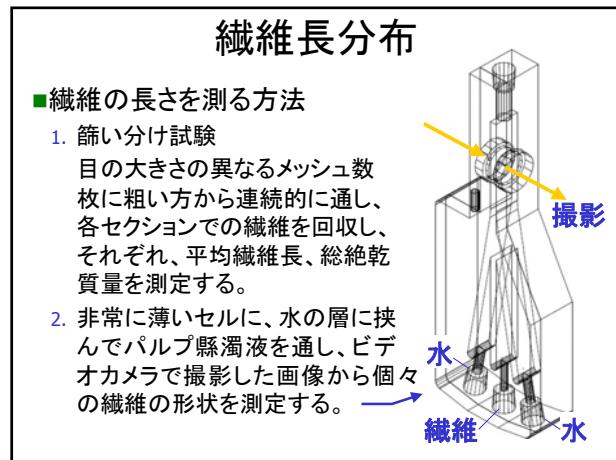
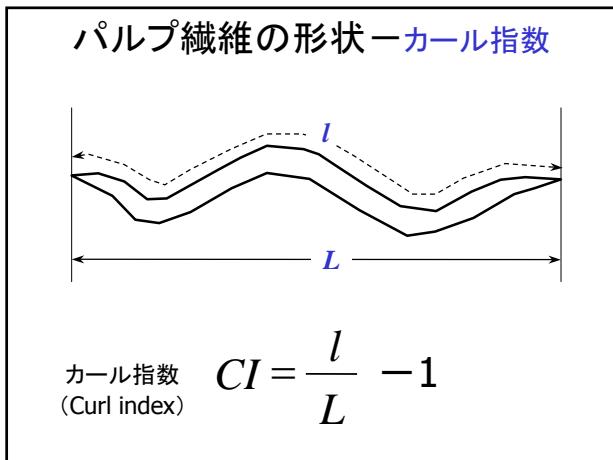
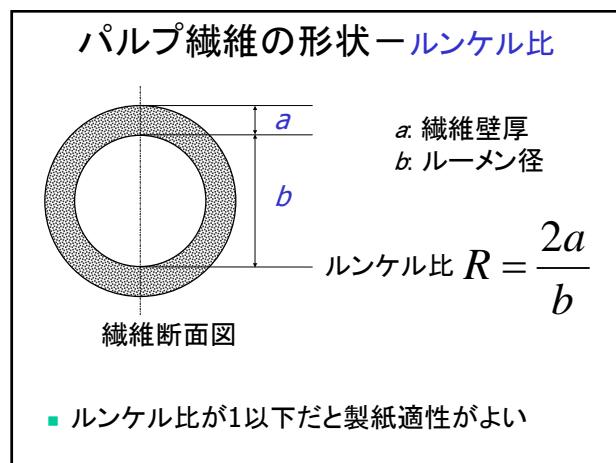
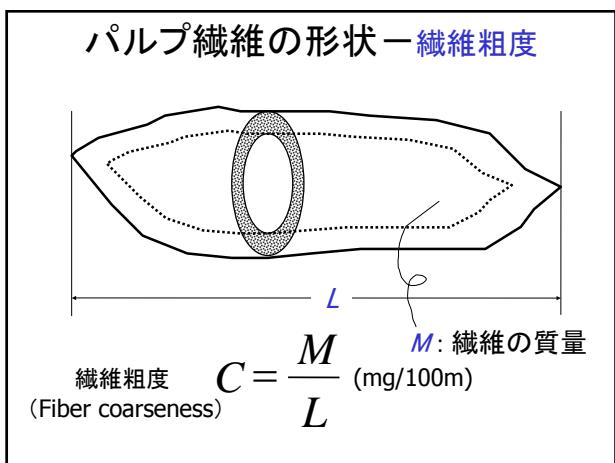
■ 溶質排除法の原理

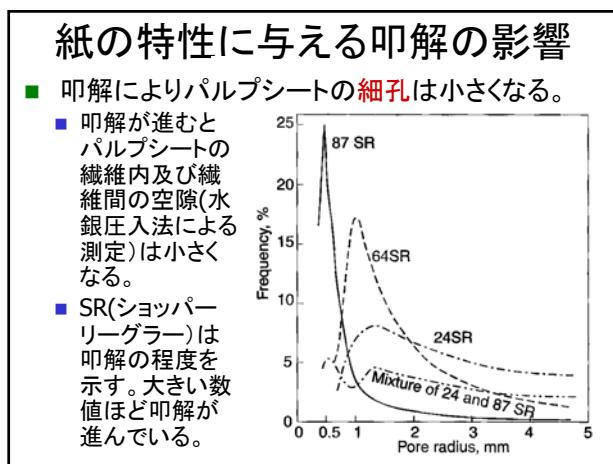
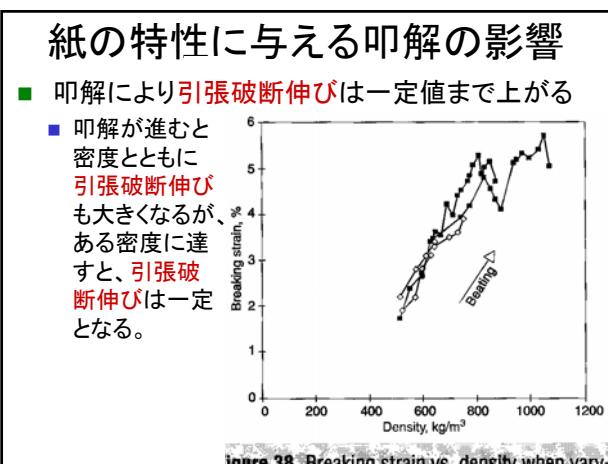
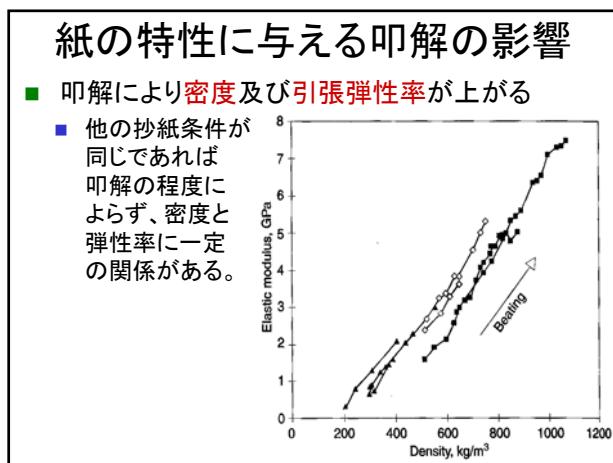
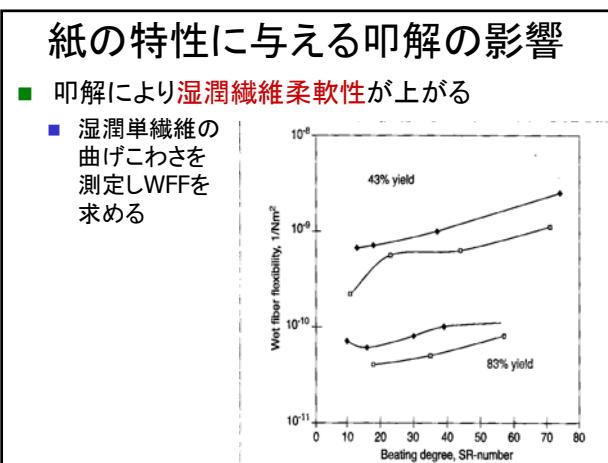
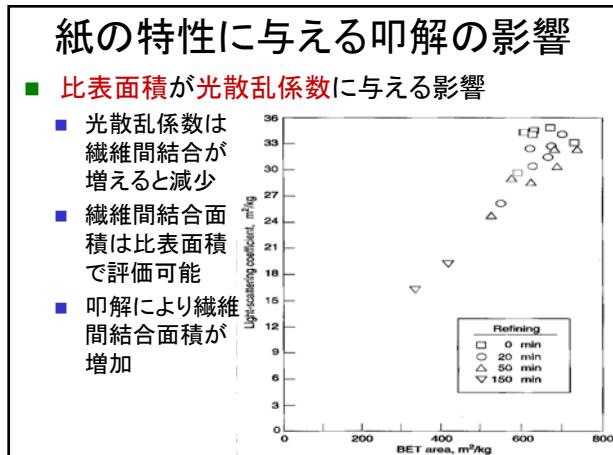
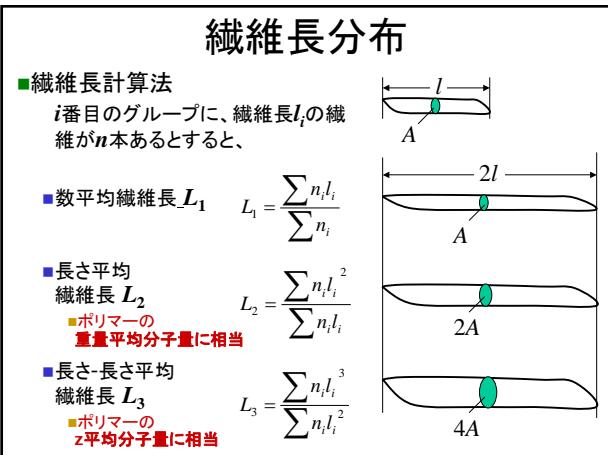
$$\text{Diameter} = \frac{RT}{3\eta\eta DN}$$

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 2,6 5,4 8,8 10 20 40 100 500 2,000 24,000	1.4 1.3 1.3 1.4 2.0 1.5 1.5 1.6 2.7 — —	20 26 36 45 51 68 90 140 270 560 1600







抄紙－アプローチパート

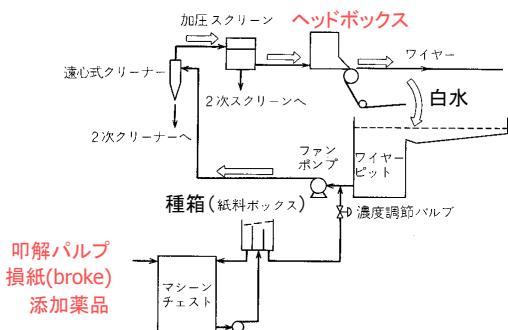
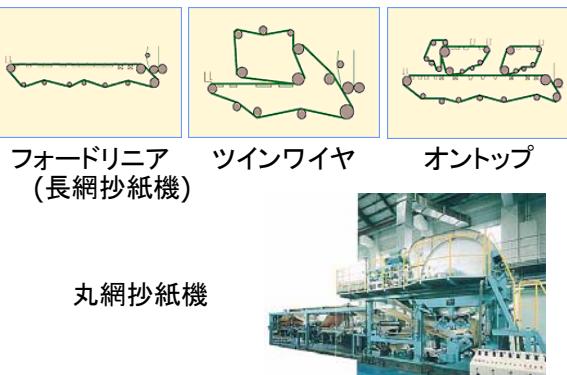


図 4.19 長網抄紙機のアプローチ系¹⁴⁾

抄紙－ワイヤーパート

- ワイヤ(網)を使ってろ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本の横糸の上、3本の横糸の下を縦糸が通る。縦糸の磨耗防止
 - 二重織
 - 上層が微細織維の歩留まり向上、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－ワイヤーパート



抄紙－プレスパート

- 加圧によってさらに脱水し、密度と湿紙强度を高める工程
- 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

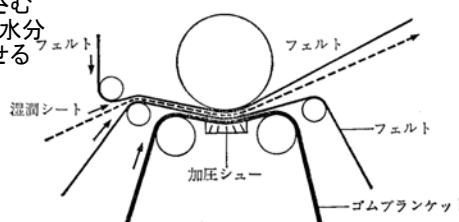


図 72 プレスの一例 (エキステンデッドニッププレス)

抄紙－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、ついで纖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。纖維間結合が生成する。
- 多筒式ドライヤのシリンダーにキャンバス(又はフェルト)で押さえつけて乾燥

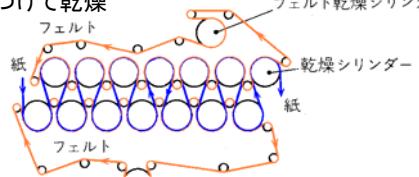
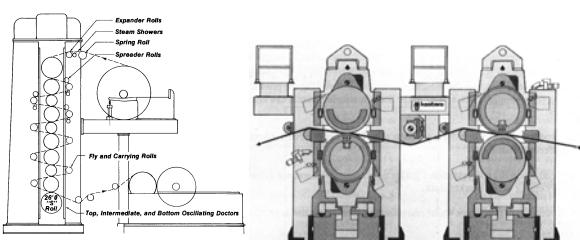


図 4.25 抄紙機ドライヤパート¹⁶⁾

抄紙－カレンダリング

- 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

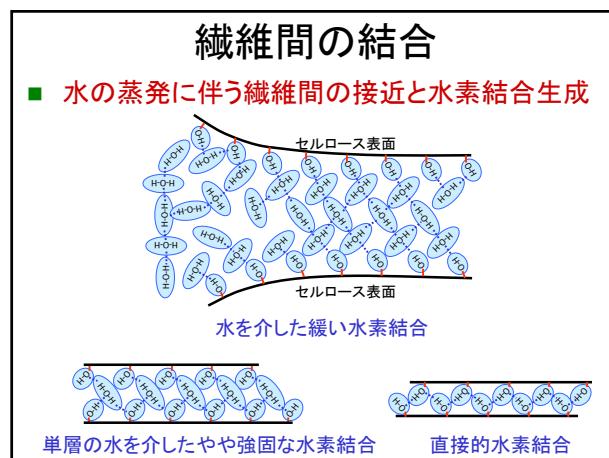
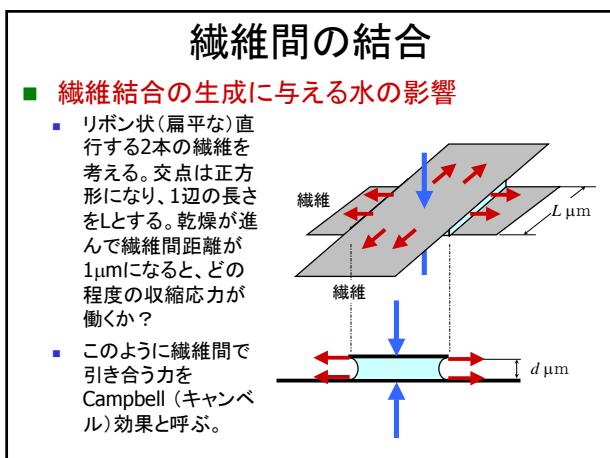
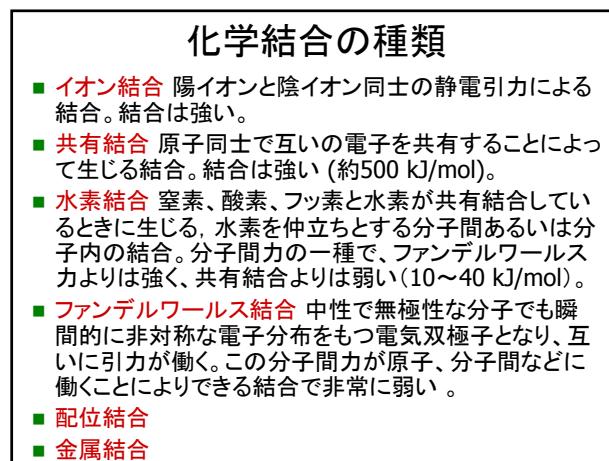
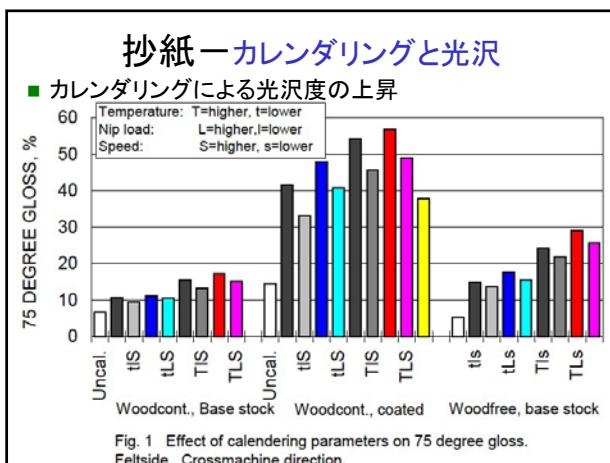
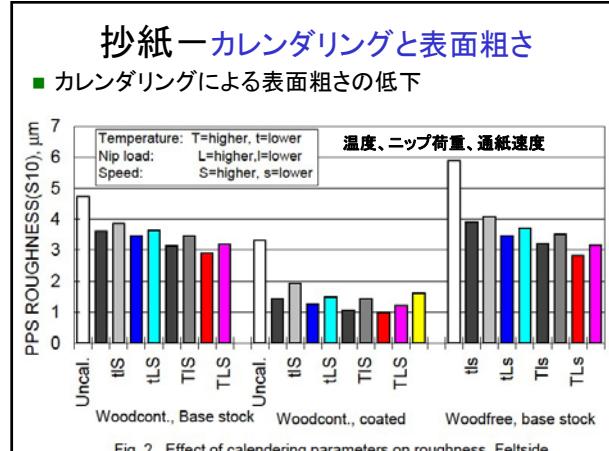
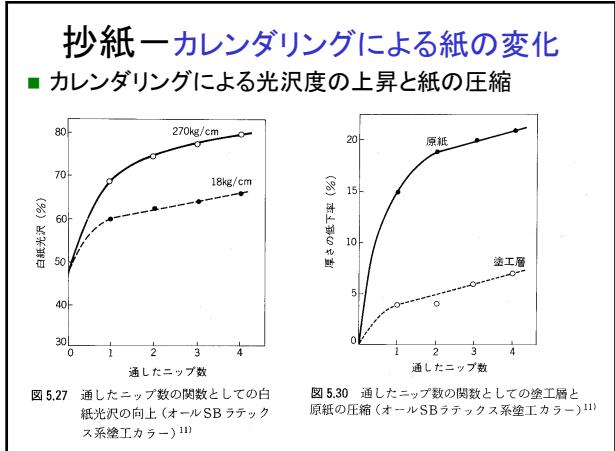


スーパー・カレンダ

オフマシンで10前後のニップを通す

ソフト・カレンダ

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



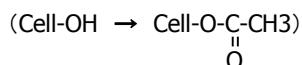
繊維間の結合

■ 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。)

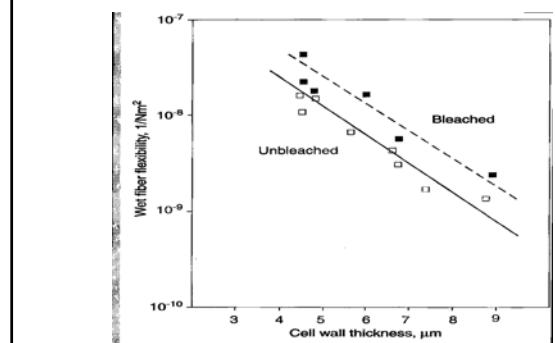
■ 引張破断に要するエネルギーを計算すると、
4.5kcal/mol=19kJ/mol (水素結合に相当)

■ 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。



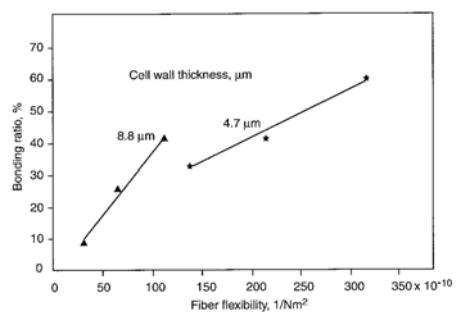
繊維間の結合

■ 繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響

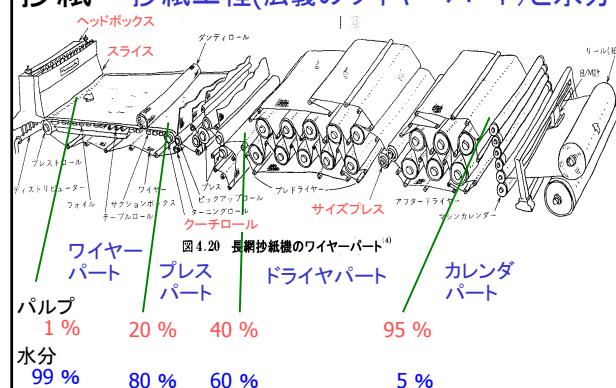


繊維間の結合

■ 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—ヘッドボックス～プレスパート～ビデオ



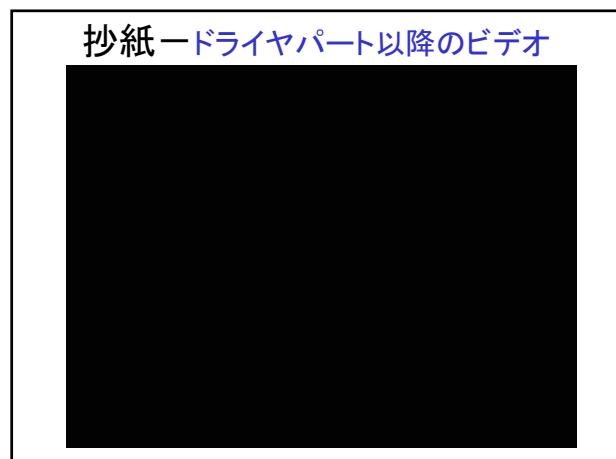
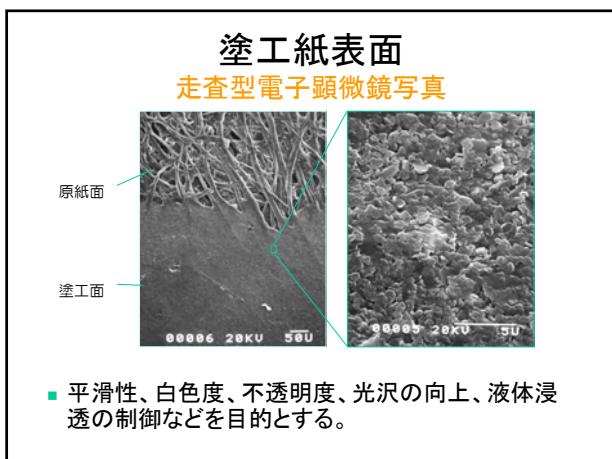
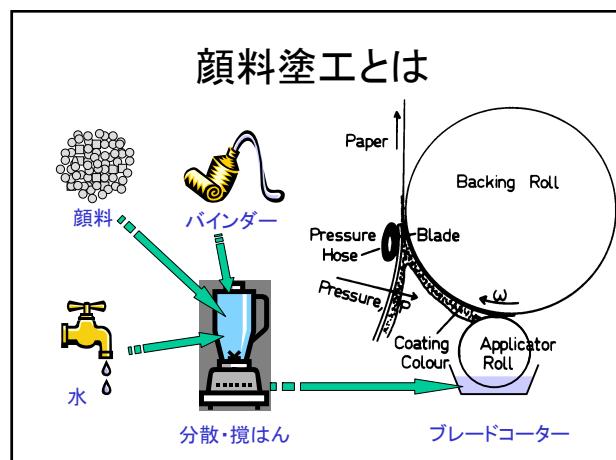
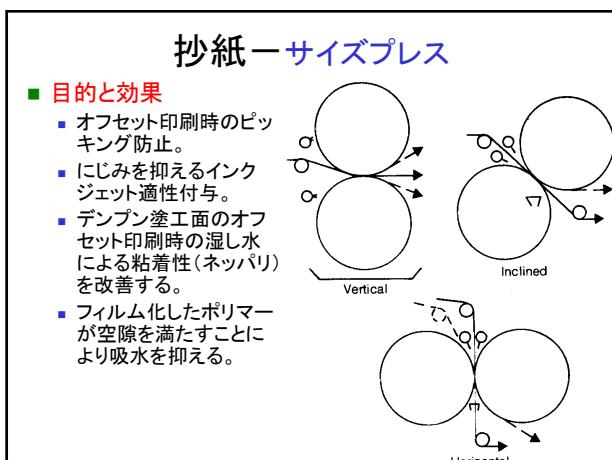
抄紙—サイズプレス

■ 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)

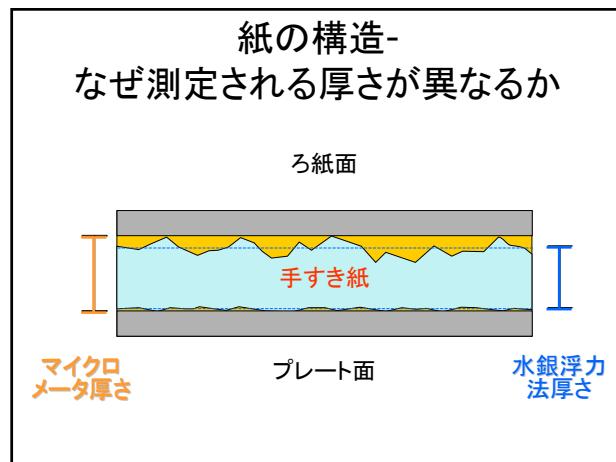
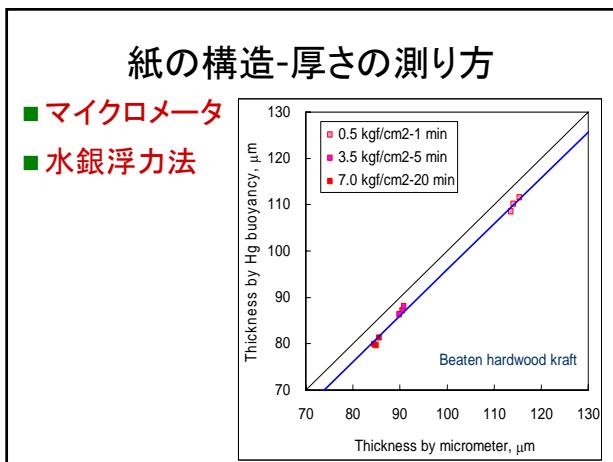
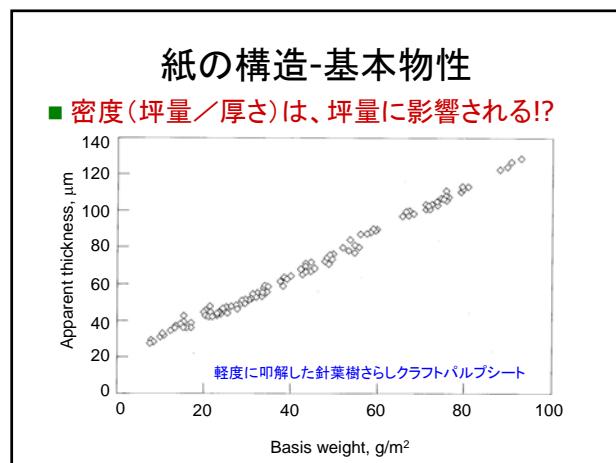
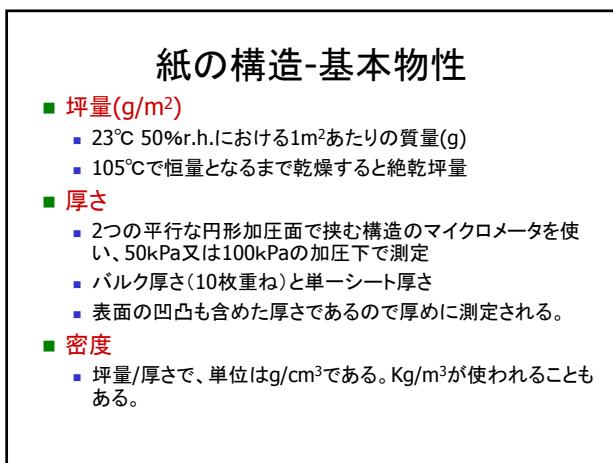
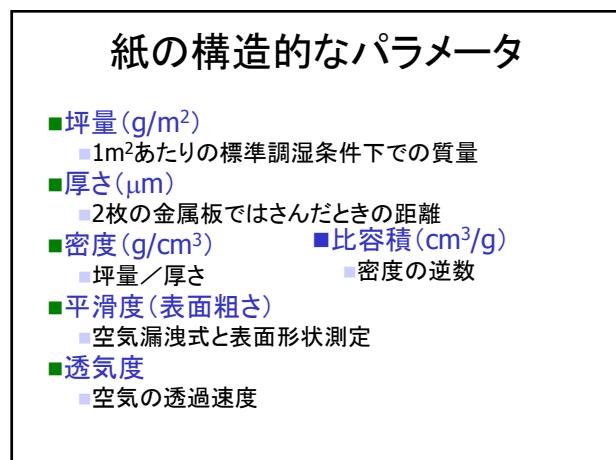
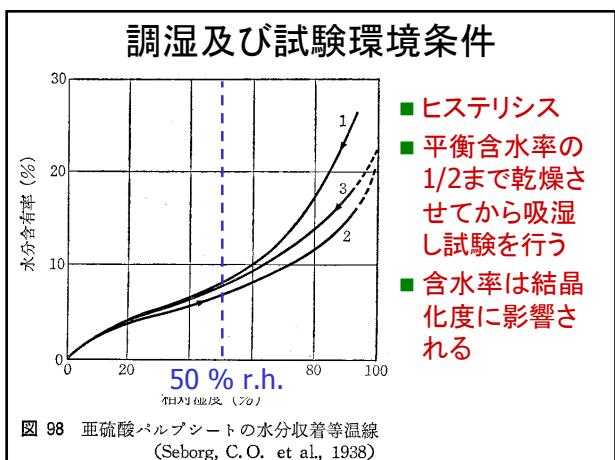
■ 表面サイジング(サイズプレス)とは

- デンブ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 %を超えると塗工と呼ぶ)。
- デンブンの他、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。



- ### 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。

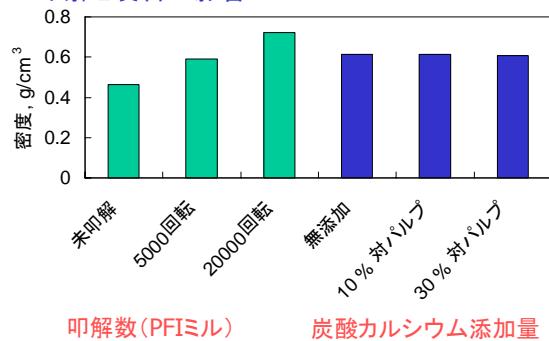


紙の構造- 製紙工程の処理と密度

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	未カレンダ	0.540
	線圧29 kN/m	0.588
	線圧49 kN/m	0.624

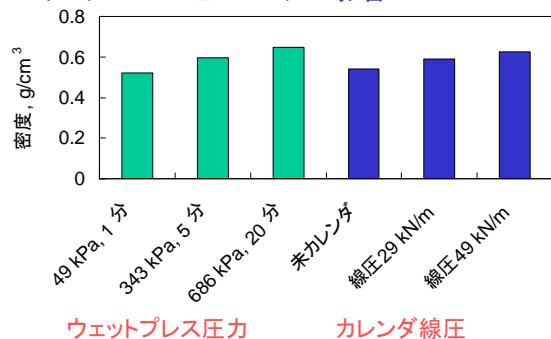
紙の構造-密度に影響する因子

■叩解と填料の影響

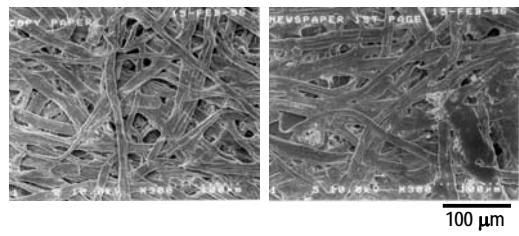


紙の構造-密度に影響する因子

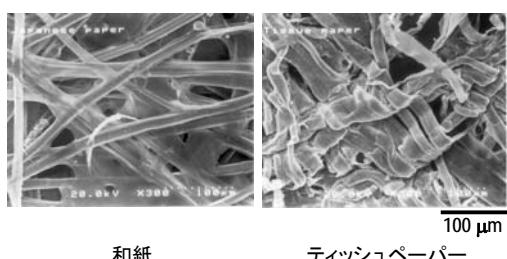
■ウェットプレスとカレンダの影響



紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①



紙の構造-走査型電子顕微鏡写真②



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す速度で表現

■表面形状測定(顕微鏡を利用)

■測定方式

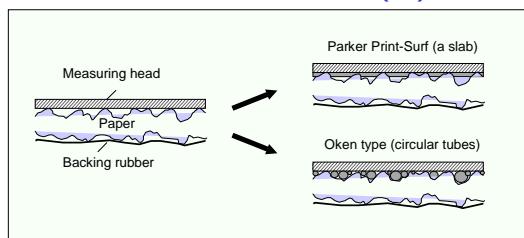
- 触針式
- 走査型プローブ顕微鏡
- 共焦点式光学顕微鏡
- 干渉式光学顕微鏡
- 多検出器走査電子顕微鏡

■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)



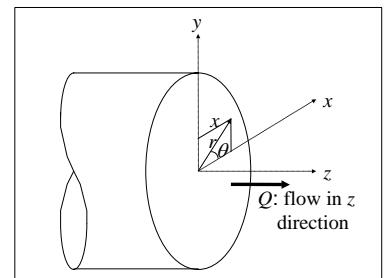
紙の構造-平滑度

■ 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

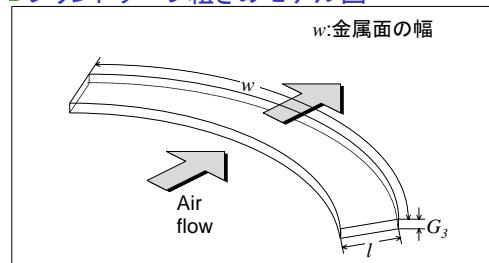


Fig. 3 Schematic diagram of a channel for air leak in the PPS model.

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(beck)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 : 平均隙間[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

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。

■ 中心線平均粗さ

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

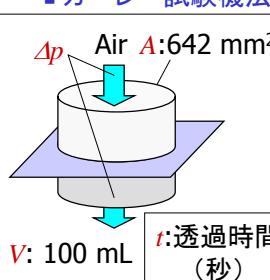
■ 自乗平均平方根粗さ

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

紙の構造-透気度

■ 測定方法

■ ガーレー試験機法

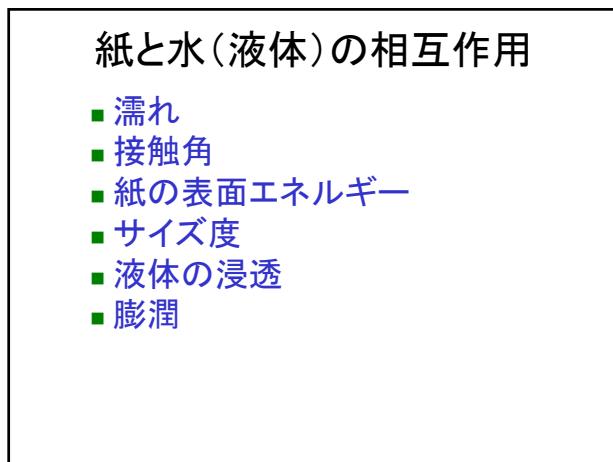
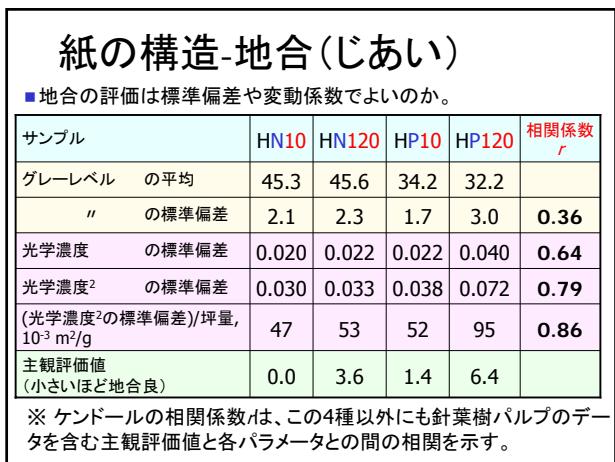
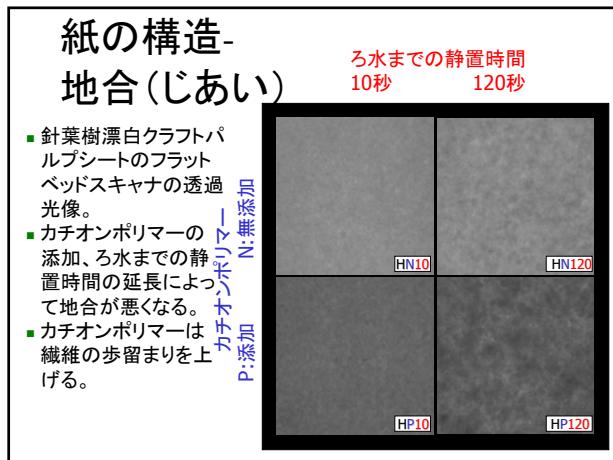
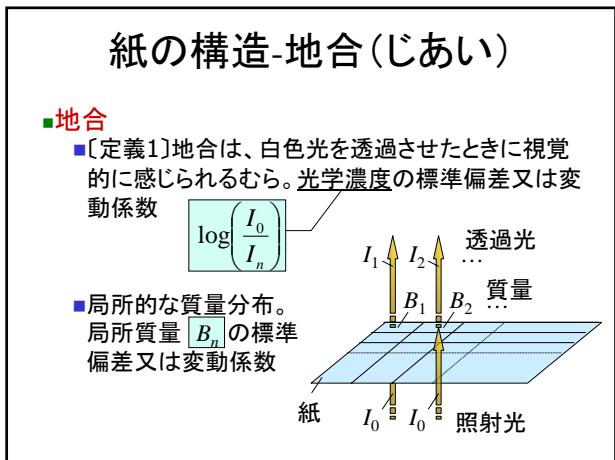
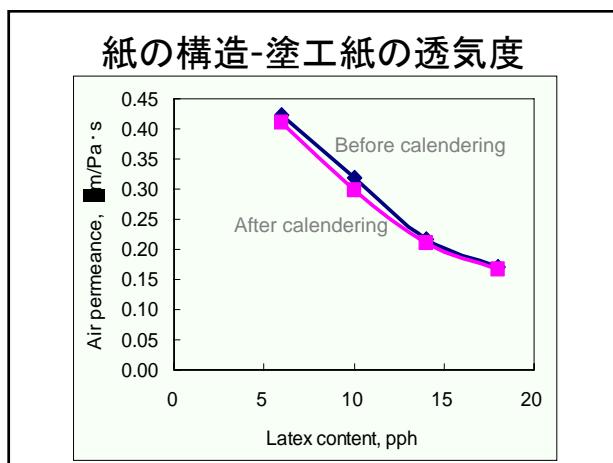
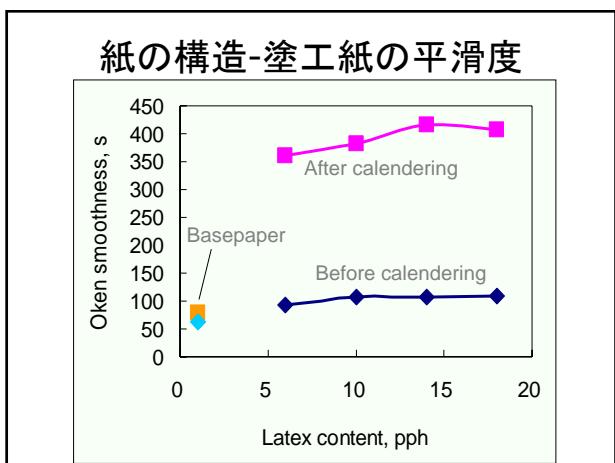


ISO透気度 P [μm/(Pa·s)]

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

今後は一般化された
ISO透気度で表現

V : 100 mL t : 透過時間 = 透気抵抗度 (ガーレー)



紙の表面化学特性-接触角

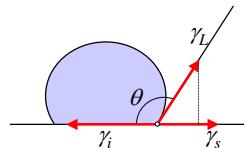
接触角

- 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つりあう。

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



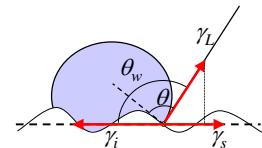
紙の表面化学特性-接触角

粗い表面での接触角

- 粗い固体表面では、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

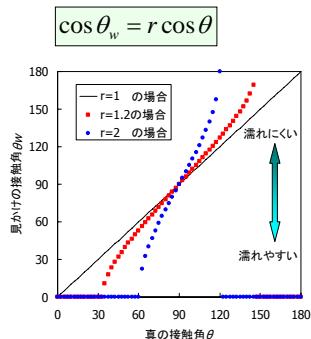
$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$



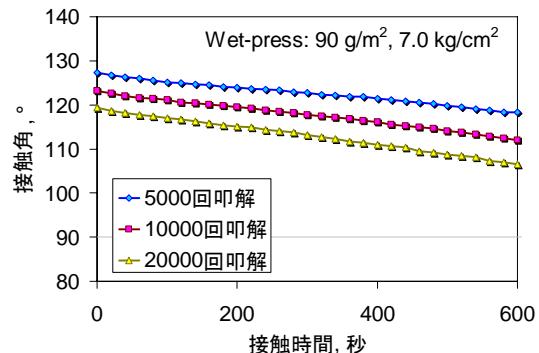
紙の表面化学特性-接触角

ウェンゼルの接触角

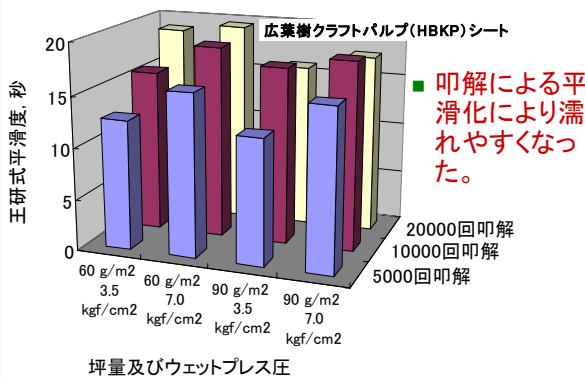
- 粗面では $\theta < 90^\circ$ とき $\theta_w < \theta$ となるので、濡れやすい面は粗くするともっと濡れやすくなり、 $\theta > 90^\circ$ とき $\theta_w > \theta$ となるので、濡れにくい面は粗くするともっと濡れにくくなることを意味する。



紙と水の接触角-叩解の影響



叩解と平滑度



紙の表面化学特性-接触角

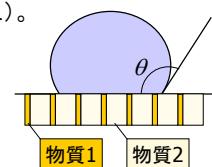
複合面での接触角

- 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 $Q_1 + Q_2 = 1$)。

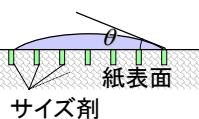
$$\cos \theta_c = Q_1 \cos \theta_1 + Q_2 \cos \theta_2$$



紙の表面化学特性-接触角

【問題】紙の接触角

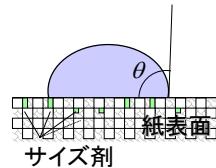
- 紙に含まれるサイズ剤ははつ水性を出すために繊維全面を覆う必要はない。繊維表面の5%を覆っているとするときの接触角は何度か？
- 本来の繊維表面は接触角0°、サイズ剤は120°と仮定すると、
 $\cos\theta_c = 0.95 \times \cos 0^\circ + 0.05 \times \cos 120^\circ$
 $\cos\theta_c = 0.95 - 0.025 = 0.925$
 $\theta_c = 22.3^\circ$



紙の表面化学特性-接触角

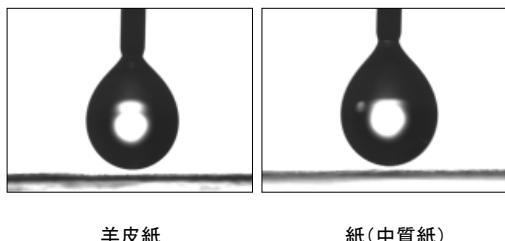
【問題2】紙の接触角《つづき》

- 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、
 $\cos\theta_c = 0.5 \times \cos 22.3^\circ + 0.5 \times \cos 180^\circ$
 $\cos\theta_c = 0.5 \times 0.925 - 0.5 = 0.155$
 $\theta_c = 92.1^\circ$



紙の表面化学特性-接触角

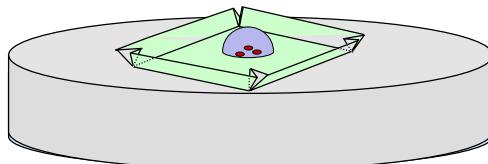
羊皮紙と紙の吸水速度の比較



紙のサイズ度 ステキヒトサイズ度

紙の両面から吸水させたとき、水が中央で接触するまでの時間(秒)をステキヒトサイズ度とする。

- 5 cm四方の紙を船の形に折る
- チオシアノ酸アンモニウム水溶液に浮かべ、塩化第二鉄水溶液を滴下し、計時を開始
- 赤色斑点が3つ現れるまでの時間(秒)を測定



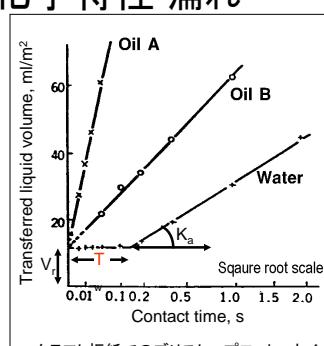
紙の表面化学特性-濡れ

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



液体の浸透理論 毛管浸透のモデル

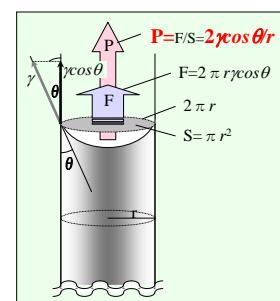
- 毛管(円管)内にできる液体のメニスカスに作用する力

円管内定常流の式

$$Q = \frac{\pi P r^4}{8\eta l} \quad \begin{array}{l} l: \text{毛管長さ} \\ r: \text{毛管半径} \\ \eta: \text{液体の粘度} \\ Q: \text{流量(体積速度)} \end{array}$$

(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

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

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

材料の構造と濡れ特性

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

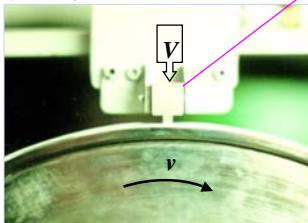
液体・時間

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。



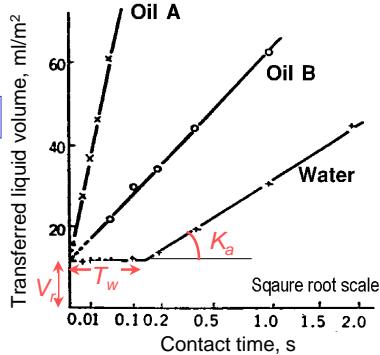
- 接触時間 $t = b / v$
- 走査速度 v
- スリット幅 b
- 液体転移量 $V_t = V / (wL)$
- 液体の体積 V
- スリット長さ w
- トレース長 L

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

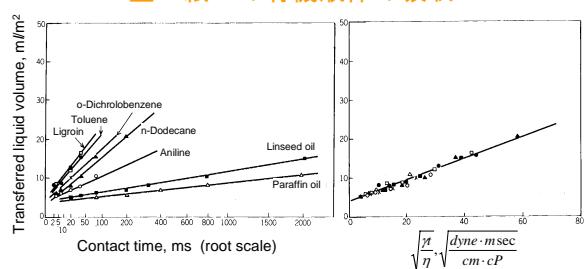
$$V = V_r + K_a \sqrt{T - T_w}$$

V_r: 粗さ指數
 T: 接触時間
 T_w: 濡れ時間
 K_a: 吸收係数
 オイルでは T_w=0



液体の浸透

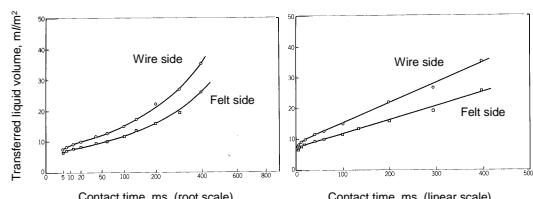
塗工紙への有機液体の吸収



- 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)中の分子拡散で説明される。

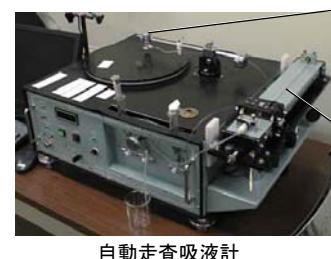
吸液試験装置

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。



メンスカスセンサへ

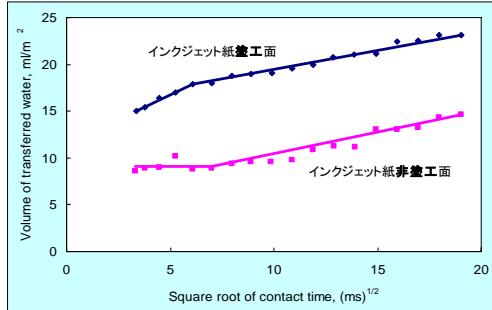
給液ヘッド

光学センサ

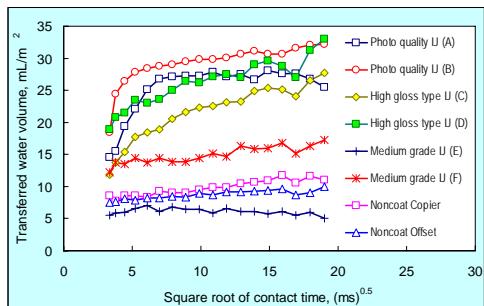
メンスカス

ステップモータ

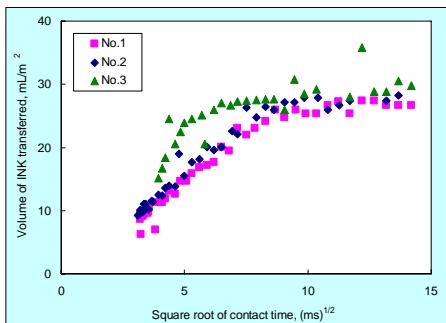
インクジェット用紙表裏面の吸水挙動 自動走査吸液計(プリストー法)



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(プリストー法)



液体の浸透理論 毛管浸透のモデル

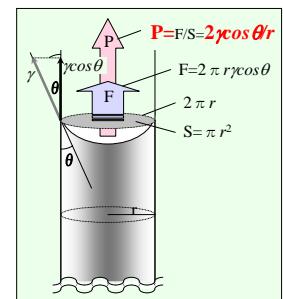
- 毛管(円管)内にできる液体のメニスカスに作用する力

- 円管内定常流の式

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

(Hagen-Poiseuilleの式)

- Hagen-Poiseuille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

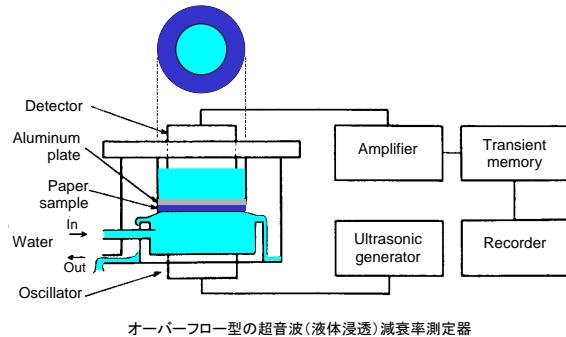
$$l = \sqrt{\frac{R\gamma \cos \theta \cdot t}{2\eta}}$$

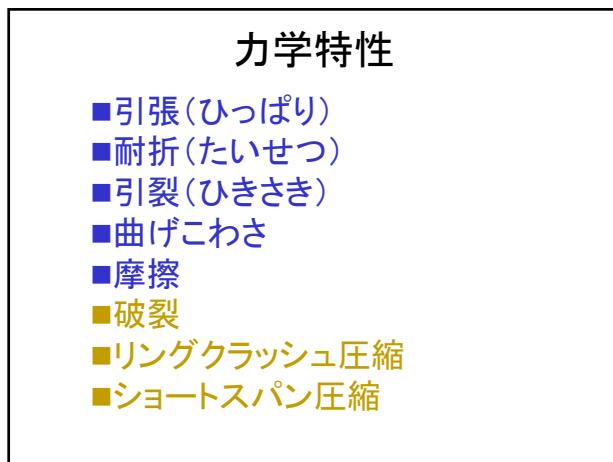
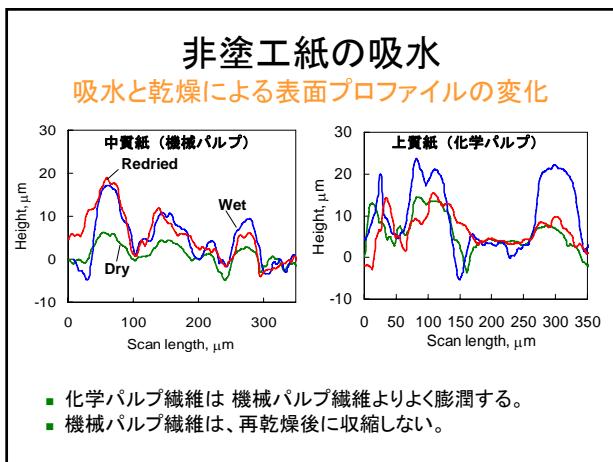
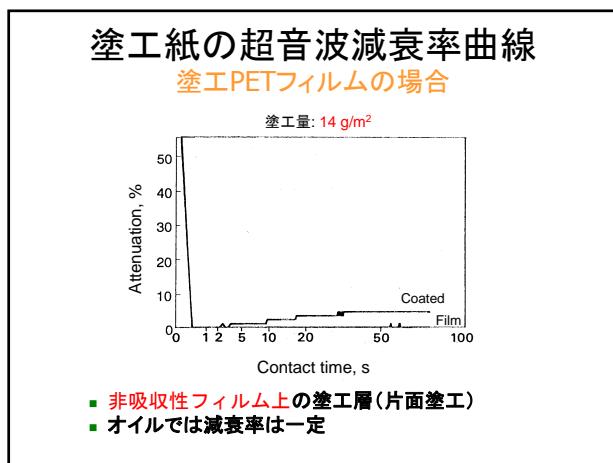
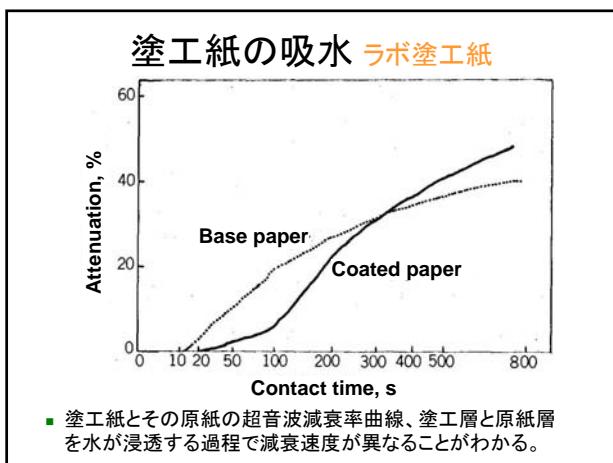
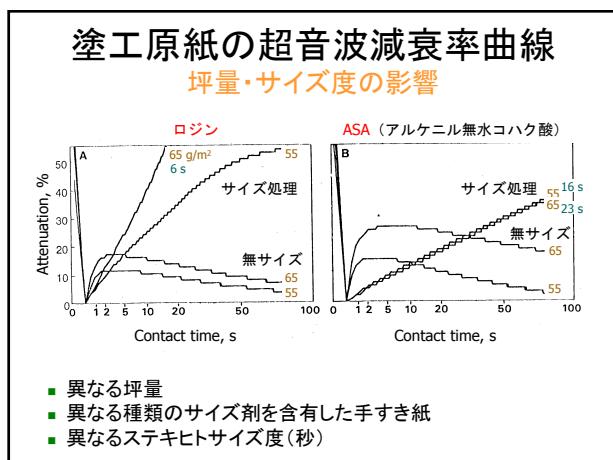
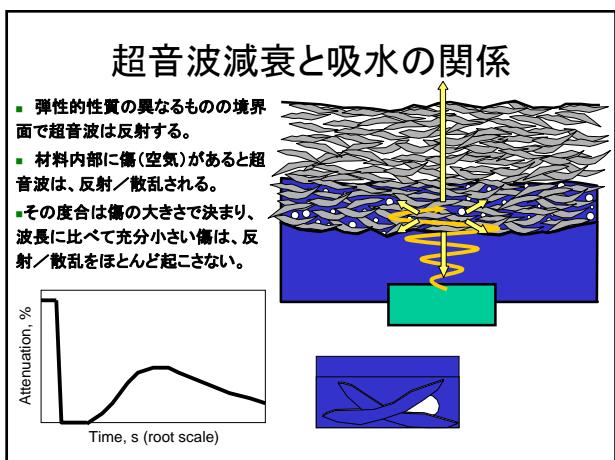
$$V \propto l = \sqrt{\frac{R \cos \theta}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{\eta} t}$$

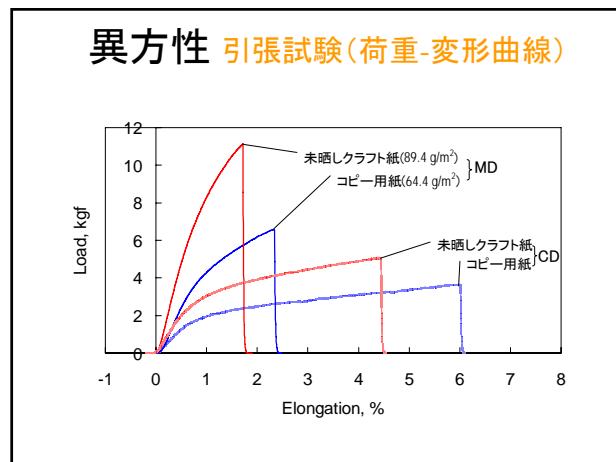
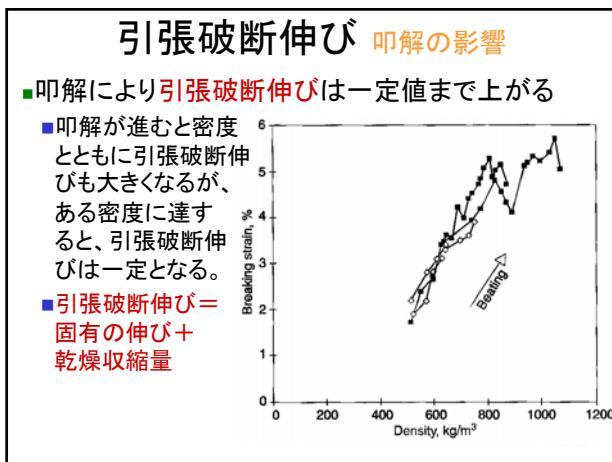
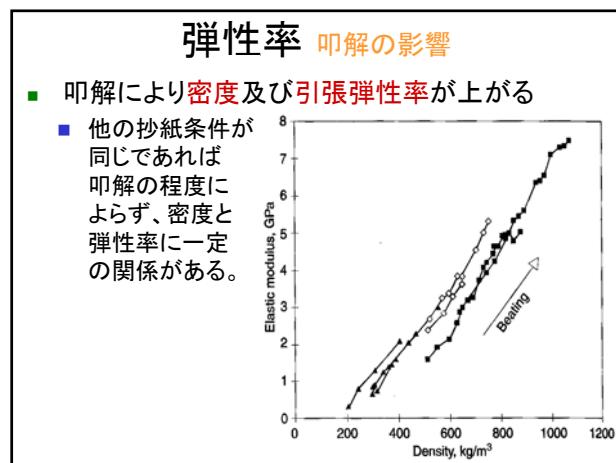
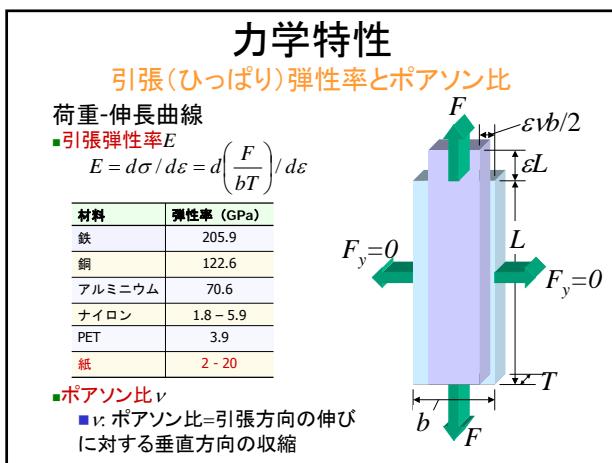
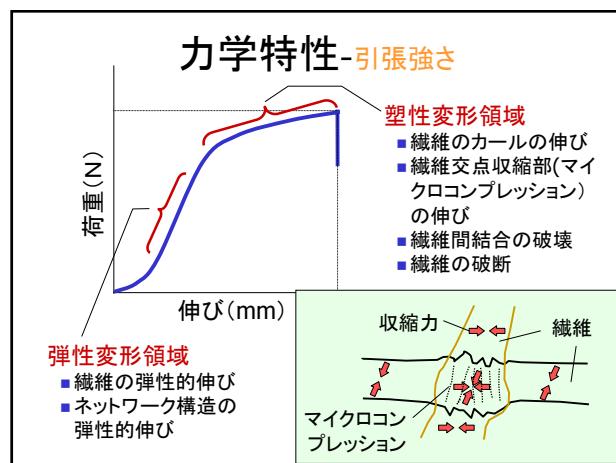
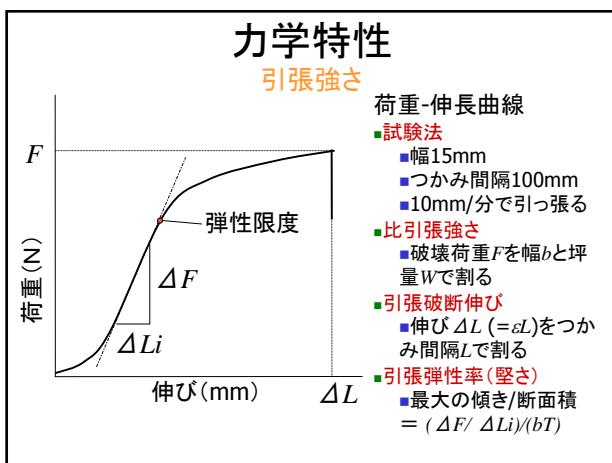
材料の構造と濡れ特性

液体・時間

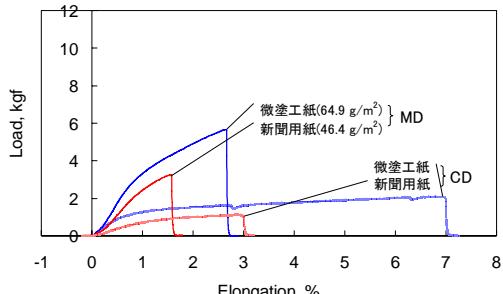
超音波減衰率測定器 構造と測定法



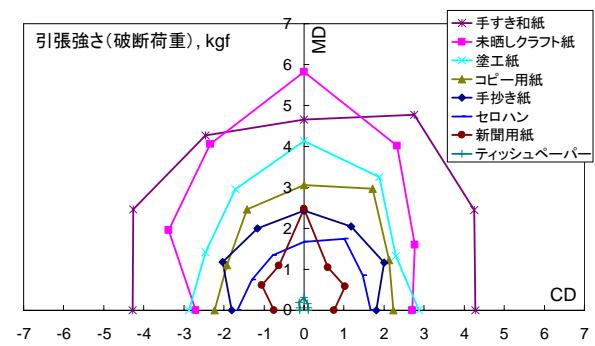




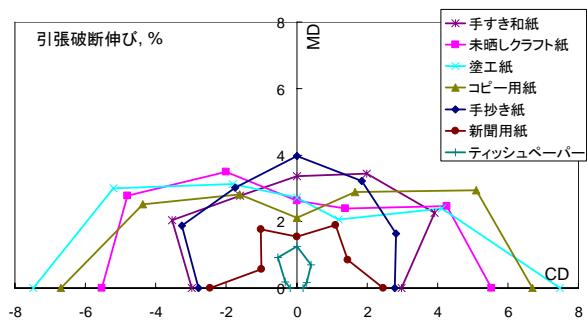
異方性 引張試験(荷重-変形曲線)



異方性 引張強さ

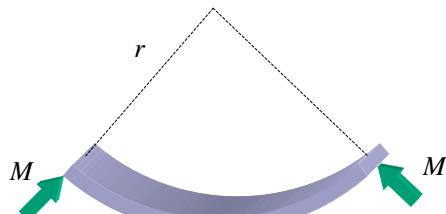


異方性 引張破断伸び



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

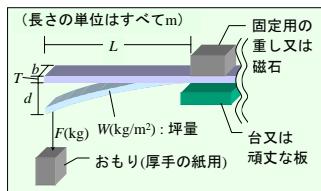
テーバーこわさ

■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。



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。

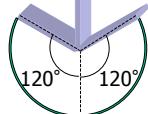


$$S = \left(\frac{WLb}{8} + \frac{F}{3} \right) \frac{L^3}{d} \times 9.81$$

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

力学特性-耐折強度

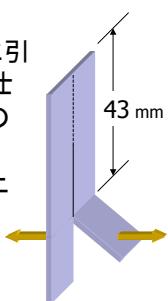
- 試験片を左右120°ずつ折り曲げ、破断するまでの往復折曲げ回数を測定する。
- その常用対数の平均値を計算し、その真数(ISO耐折回数)を求める。
- 繊維長が長いと耐折強度が上がる。



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(43 mmの長さ)ときの仕事を測定し、引き裂き続けるのに必要な力(mN)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

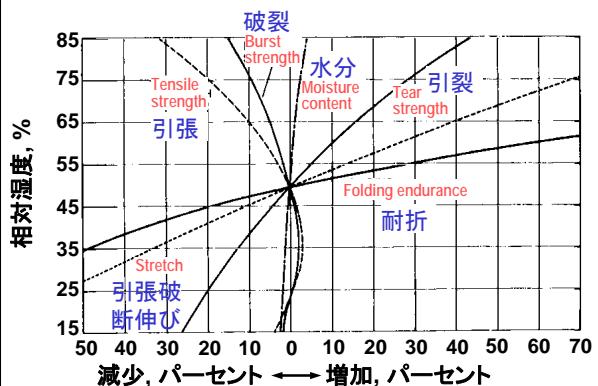
抄紙の履歴

- ウェットプレス
- 叩解
- 乾燥時の収縮量
- 乾湿・温度の履歴

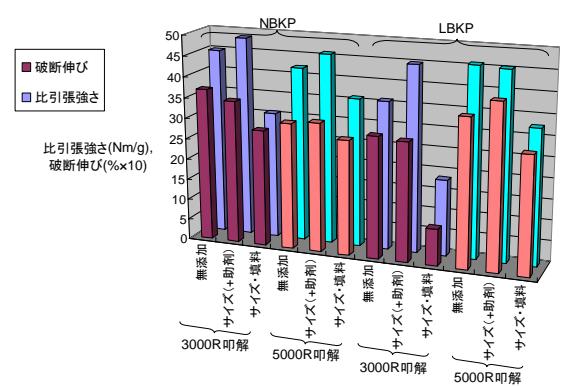
環境

- 含水率
- 温度

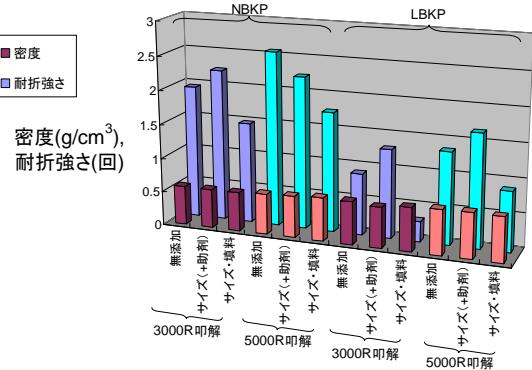
紙の強度-含水率の影響



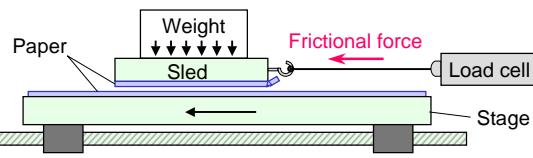
紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響



紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響



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

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

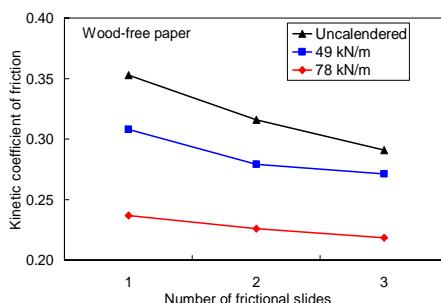
μ : the static or kinetic coefficient of friction

\bar{F} : the mean frictional force

m : the mass of the sled

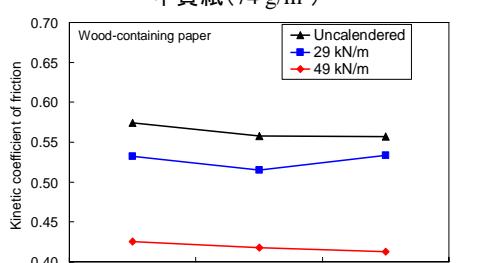
g : 9.81 m/s²

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



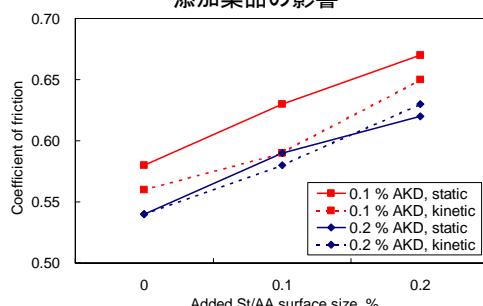
■ 平滑であるほど動摩擦係数は小さい

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(ステレン/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