

製紙科学(江前担当分)

2010年 12月8日、15日、22日、
2011年 1月12日、19日、27日(金)
2月2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8日	離解、叩解、パルプ繊維評価
12月15日	繊維評価、抄紙機、紙層形成
12月22日	紙の構造、吸液特性、
1月12日	ウェットエンド化学(磯貝先生担当)
1月19日	紙の物性-力学特性
1月27日(金)	紙の物性-力学特性
2月2日	紙の物性-力学特性

製紙科学の範疇

■ コロイド科学(繊維分散系)+ 応用製紙科学



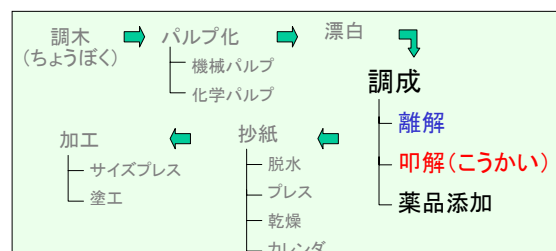
講義の情報

- 「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

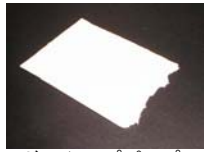
- 離解の方法
- 叩解の方法と繊維に与える影響
- 繊維の特性評価

製紙全体における工程



- 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)
 - 輸送
 - 薬品類の添加・配合

パルプの形態



ドライラップパルプ



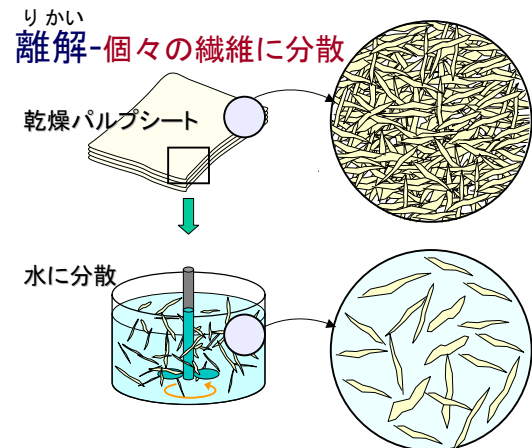
パルプバールの運搬

- **スラッシュ (slush) パルプ**
濃度1-4%程度の薄い懸濁液の状態のパルプ
- **ラップ (lap) パルプ**
ウェットマシンですいて折りたたんだパルプ。乾燥したものは**ドライラップ**と呼ぶ
- **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

離解-個々の繊維に分散

乾燥パルプシート

水に分散



実験用標準離解機

(disintegrator, defibrator)



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

パルプの種類	絶乾試料量	水の量	総回転数
化学パルプ	30 g	2.0 L	30,000
機械パルプ	60 g	2.7 L	60,000

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



叩解

- 調成工程における離解の次の工程
- 叩解とは、水を含む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、乾燥時に生じる繊維間結合を強くする工程。この処理により紙の強度が増す。

り かい こうかい
離解と叩解の違い

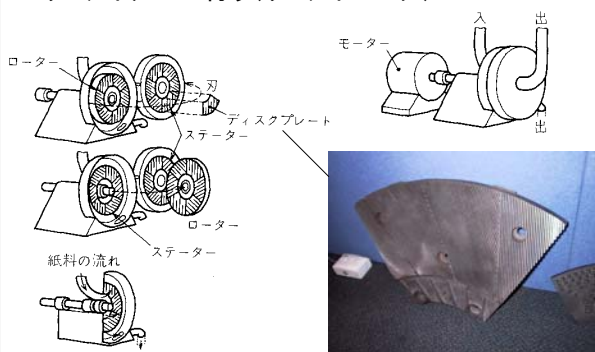
- **離解**は、乾燥パルプシートから**繊維を個々に分離**する処理で、**繊維そのものの性状は変わらない**。
- **叩解**は、**個々の繊維に対する機械的処理**で、**繊維の性状が変化する**。

叩解 の英語名

- Beating** — Beater
(ビーティング)
 - ナイヤガラビーター (バッチ式)
 - PFIミル (実験室用)
 - Refining** — Refiner
(リファイニング)
 - ディスクリファイナー (連続式)
 - 化学パルプの叩解 (刃が細かい)
 - 機械パルプの製造 (刃が粗い)
- **リファイニング**は、ディスクリファイナーを用いて行う叩解と、チップを入れて磨砕パルプを製造する工程の両方を指す。

叩解装置—リファイナー(リファイニング)

- リファイナーで行う(リファイニング)



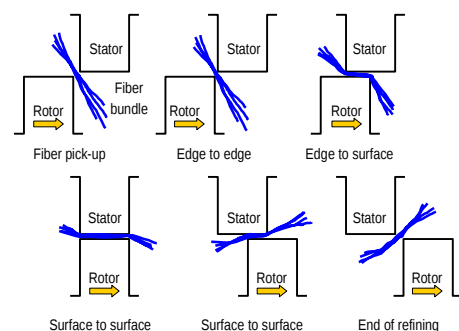
叩解装置—実験室ではPFIミル



ホランダービーターの発明(1670)



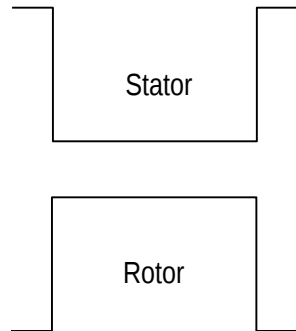
叩解—メカニズム(1)



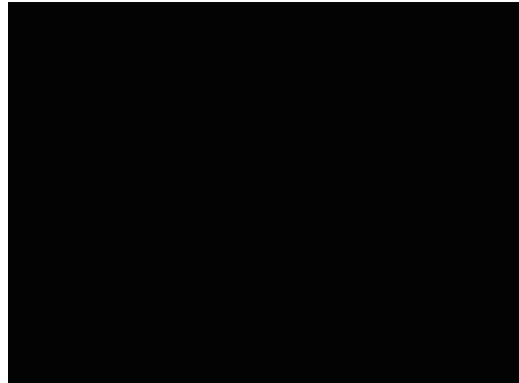
叩解—メカニズム(1)

〔問題〕

クリアランス(ロータとステータの隙間)は約0.1mmである。叩解するときに挟まれたの広葉樹パルプ繊維の様子を描け。



叩解—リファイナービデオ



叩解—メカニズム(2)

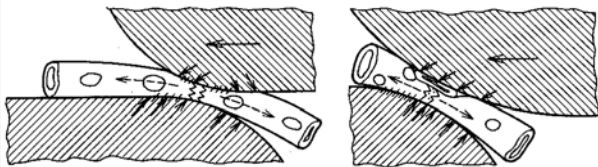
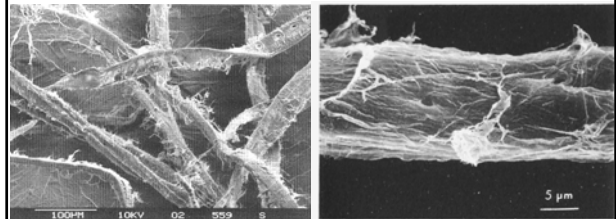


図 4.12 叩解中のパルプ繊維に及ぼす刃の作用³²⁾

叩解—繊維の変化— 外部フィブリル化

{ 外部フィブリル化
内部フィブリル化



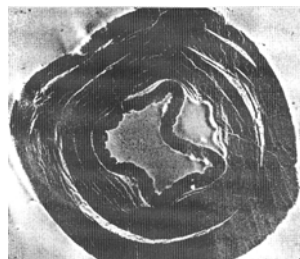
叩解後に凍結乾燥した針葉樹漂白クラフトパルプ繊維の走査電子顕微鏡写真

叩解—繊維の変化— 内部フィブリル化

{ 外部フィブリル化
内部フィブリル化

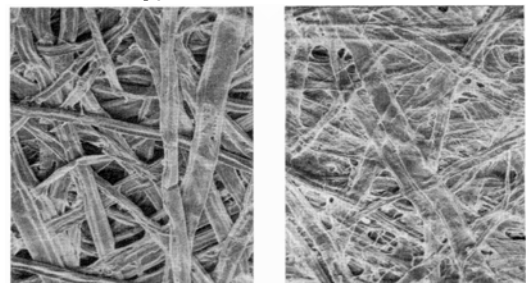
= 同心円状の緩み(層状の剥離)

リグニンの溶出した小さな空隙の連結など



叩解による細胞壁の層状の剥離

叩解—シート構造の変化



(A) Kraft, softwood pulp, unbeaten

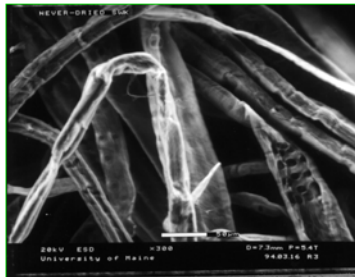
(B) Kraft, softwood pulp, 50 minutes beating

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？

乾燥履歴と繊維形状－ネバードライパルプ

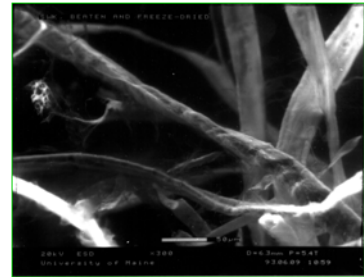
Never-dried
pulp
Freeze-drying



- 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
Handsheet
Soaking
Defibering
Freeze-drying



- 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。

叩解してシート化してから再度離解

Lap pulp
Defibering
Soaking
Beating
Handsheet
Soaking
Defibering
Freeze-drying



- 繊維の扁平化は叩解後の乾燥過程で起こる。

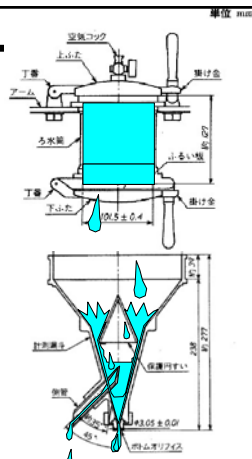
繊維の特性評価

1. ろ水性（水切れのよさ）
2. 比表面積
3. 繊維長分布
4. 繊維粗度
5. カール指数
6. （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℃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

- 微細繊維（ファイン）の増加
- フィブリル化

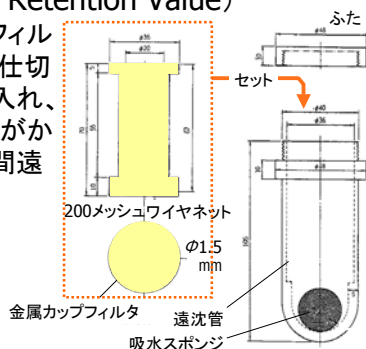
により、形成されるパルプマット繊維間、繊維内の流路が細く、曲がりくねって長くなるため

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)
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

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)
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

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

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。

製紙科学(江前担当分)

2010年 12月8日、15日、22日、
2011年 1月12日、19日、27日(金)
2月2日

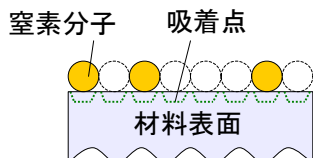
製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえ としはる

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 (吸着した状態の体積は微小だが1atmの気体として換算)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。

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

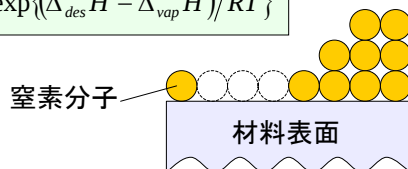
- p/V を p に対してプロットすると、勾配が $1/V_\infty$ で、切片が $1/KV_\infty$ の直線が得られる。

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る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

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

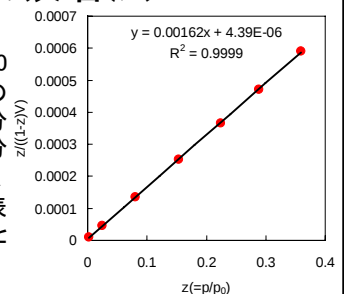
- 体積 V_{mon} を使って理想気体の状態方程式により、窒素分子数 $n = p_0 V_{mon} / RT$ がわかる。窒素分子1個の吸着面積 A_m (=約0.162 nm²)を乗じて表面積 S_a を計算する。 NA はアボガドロ数である。

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

窒素吸着法

■ BET等温式を使って

〔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、273K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。前問に適用せよ。

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

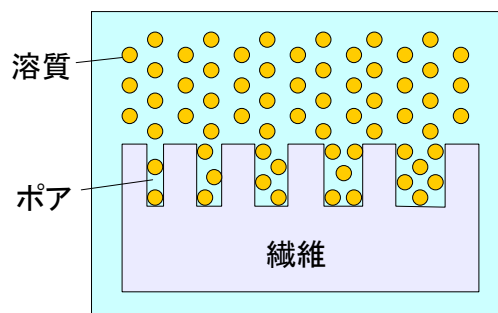
溶質排除法

■ 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。

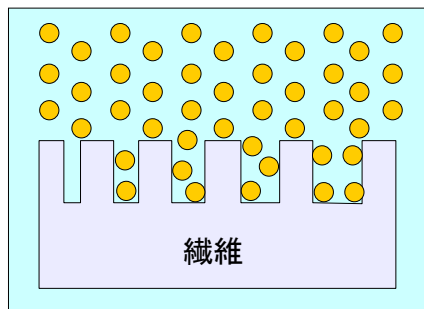
溶質排除法

■ 溶質排除法の原理



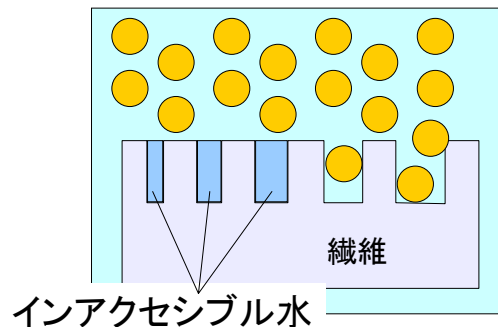
溶質排除法

■ 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

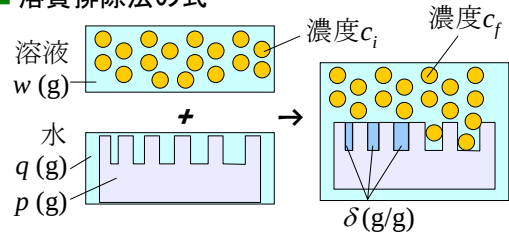
$$\text{Diameter} = \frac{RT}{3\pi\eta DN}$$

TABLE I — Properties of macromolecules.

Macromolecule	Molecular weight, M_w	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	20
...	2.6	2600	26
...	5.4	5400	36
...	8.8	8800	45
...	10	11,200	51
...	20	21,800	68
...	40	39,800	90
...	100	100,500	140
...	500	420,000	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



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

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

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

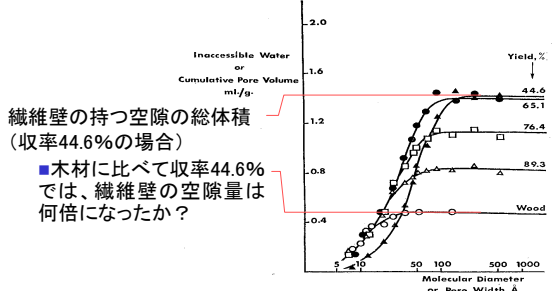
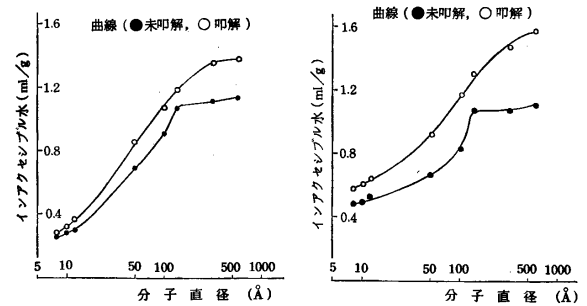


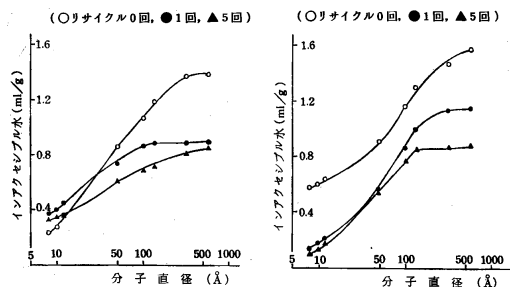
FIG. 1. Accessibility curves of sprucewood and some of the kraft pulps.

叩解した繊維の特性評価



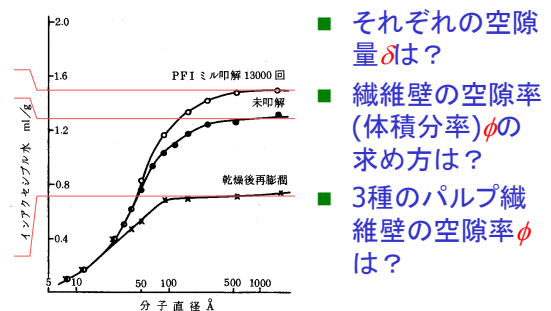
■ 叩解により繊維飽和点すなわち比表面積が増加

リサイクル繊維の特性評価



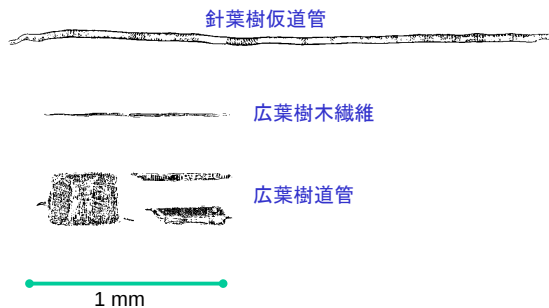
■ リサイクルにより比表面積が減少

繊維壁の空隙率を求める

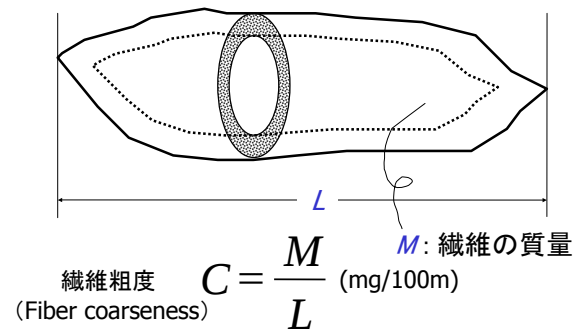


- それぞれの空隙量 δ は?
- 繊維壁の空隙率(体積分率) ϕ の求め方は?
- 3種のパルプ繊維壁の空隙率 ϕ は?

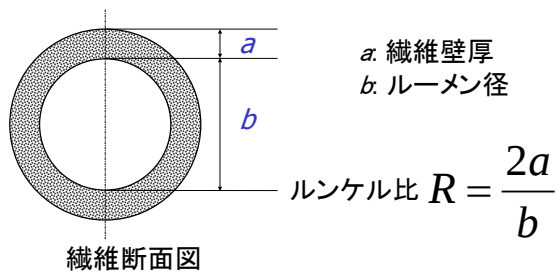
繊維の長さと大きさ



パルプ繊維の形状－繊維粗度

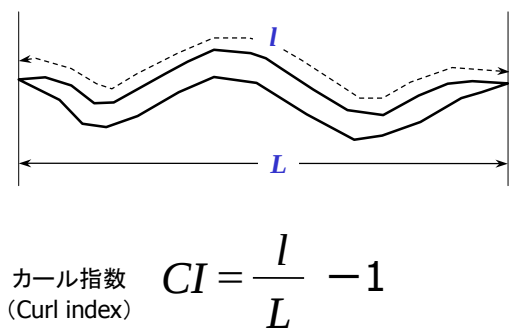


パルプ繊維の形状－ルンケル比



- ルンケル比が1以下だと製紙適性がよい

パルプ繊維の形状－カール指数



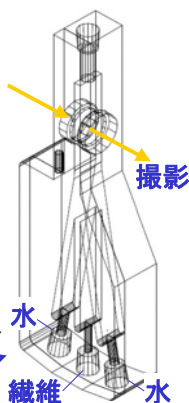
繊維長分布

■ 繊維の長さを測る方法

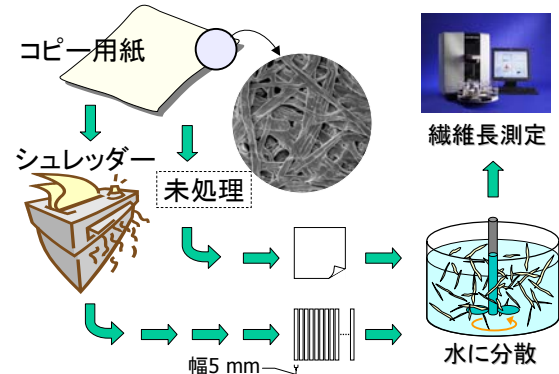
1. 篩い分け試験

目の大きさの異なるメッシュ数枚に粗い方から連続的に通し、各セクションでの繊維を回収し、それぞれ、平均繊維長、総絶対質量を測定する。

2. 非常に薄いセルに、水の層に挟んでパルプ懸濁液を通し、ビデオカメラで撮影した画像から個々の繊維の形状を測定する。

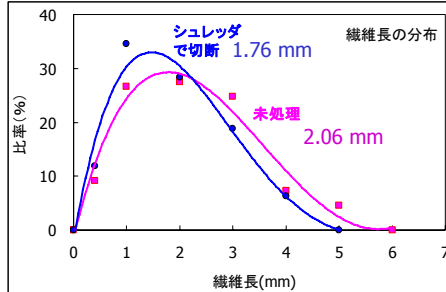


平均繊維長(演習問題)



平均繊維長

- シュレッダーを使ったときと使わないときで比較した、水に懸濁させたパルプの繊維長



繊維長分布

■ 繊維長計算法

i 番目のグループに、繊維長 l_i の繊維が n 本あるとすると、

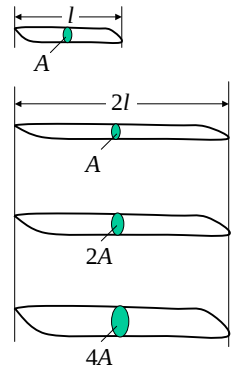
■ 数平均繊維長 L_1
$$L_1 = \frac{\sum n_i l_i}{\sum n_i}$$

■ 長さ平均繊維長 L_2
$$L_2 = \frac{\sum n_i l_i^2}{\sum n_i l_i}$$

 ■ ポリマーの重量平均分子量に相当

■ 長さ-長さ平均繊維長 L_3
$$L_3 = \frac{\sum n_i l_i^3}{\sum n_i l_i^2}$$

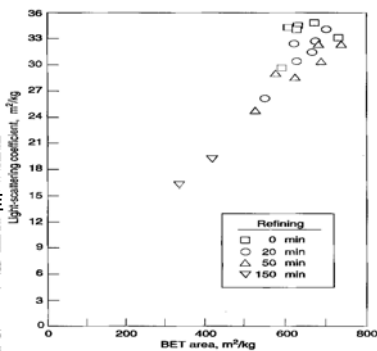
 ■ ポリマーのz平均分子量に相当



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

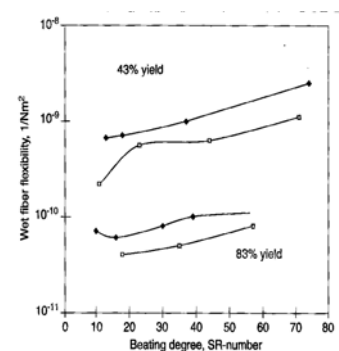
- 光散乱係数は繊維間結合が増えると減少
- 繊維間結合面積は比表面積で評価可能
- 叩解により繊維間結合面積が増加



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

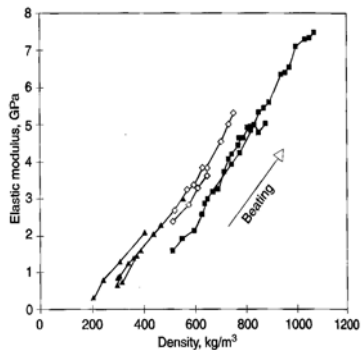
- 湿潤単繊維の曲げこわさを測定しWFFを求める



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。

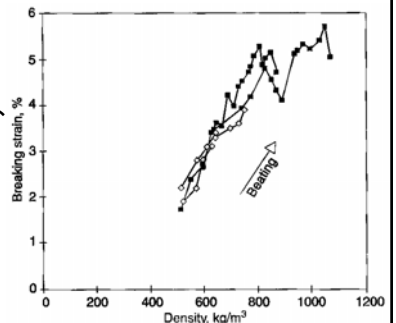


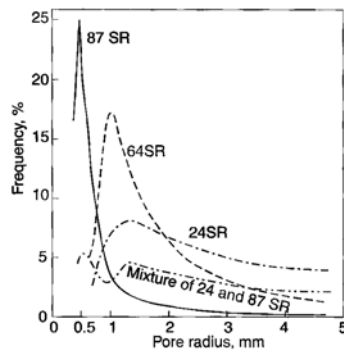
Figure 38 Breaking strain vs. density when vary

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(ショツパーリーグラ)は叩解の程度を示す。大きい数値ほど叩解が進んでいる。



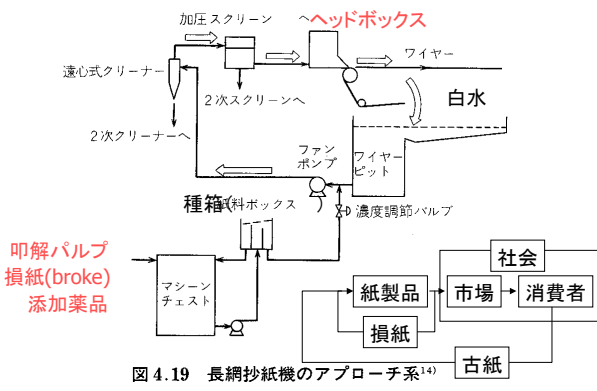
製紙科学(江前担当分)

2010年 12月8日、15日、**22日**、
2011年 1月12日、19日、27日(金)
2月2日

製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえ としはる

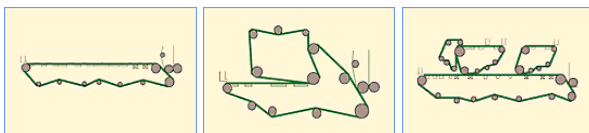
抄紙－アプローチパート



抄紙－ワイヤーパート

- ワイヤ(網)を使つ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
 - 上層が微細繊維の歩留まり向上、下層が耐磨耗性、脱水性に適する構造
- 脱水の促進
 - サクションボックス、クーチロールなど

抄紙－ワイヤーパート



フォードリニア
(長網抄紙機)

ツインワイヤ

オントップ

丸網抄紙機



抄紙－プレスパート

- 加圧によってさらに脱水し、密度と湿紙強度を高める工程
- 乾燥よりプレスによる脱水の方がエネルギー消費が少なくてすむ
- 湿紙をはさむフェルトに水分を移動させる

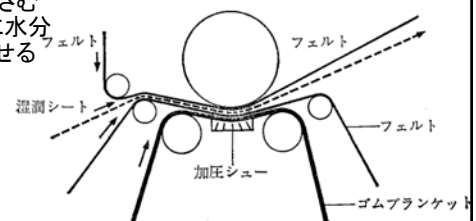


図 72 プレスの一例 (エキステンデッドニッププレス)

抄紙－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

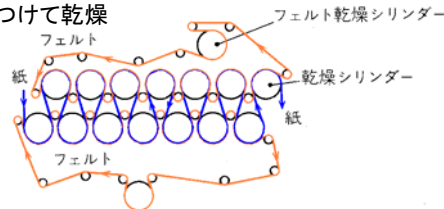
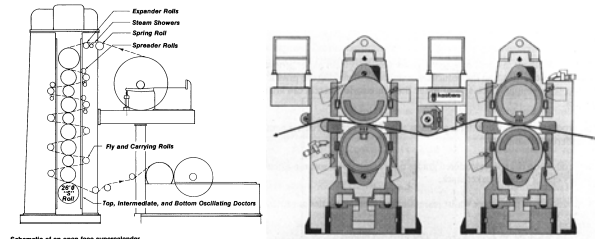


図 4.25 抄紙機ドライヤパート¹⁶⁾

抄紙－カレンダーリング

- ロールによる圧縮、摩擦により、密度を上げ、平滑性、光沢を付与する工程



スーパーカレンダー
オフマシンで10前後のニップを通す

ソフトカレンダー
左のユニットでは下側が百数十度に加熱するスチールロールで上側が樹脂ロール

抄紙－カレンダーリングによる紙の変化

- カレンダーリングによる光沢度の上昇と紙の圧縮

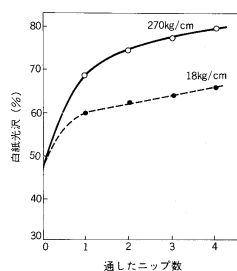


図 5.27 通したニップ数の関数としての白度光沢の向上 (オールSBラテックス系塗工カラー)¹¹⁾

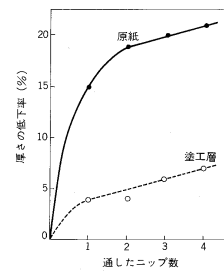


図 5.30 通したニップ数の関数としての塗工層と原紙の圧縮 (オールSBラテックス系塗工カラー)¹¹⁾

抄紙－カレンダーリングと表面粗さ

- カレンダーリングによる表面粗さの低下

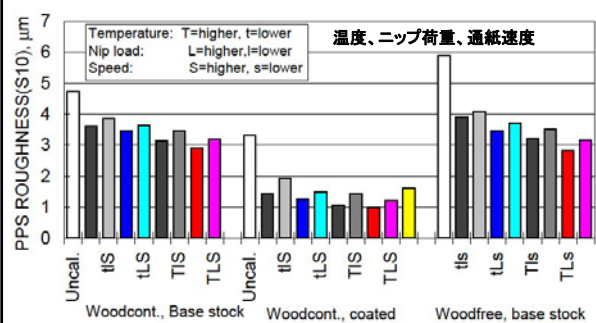


Fig. 2 Effect of calendaring parameters on roughness. Feltside.

抄紙－カレンダーリングと光沢

- カレンダーリングによる光沢度の上昇

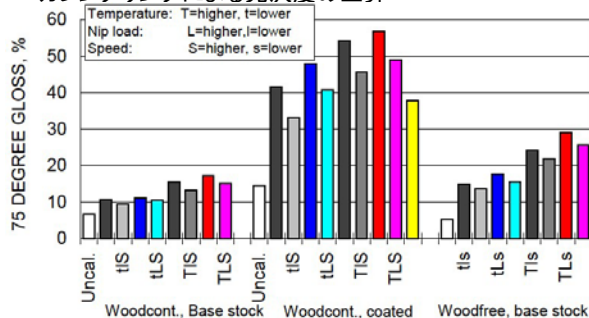


Fig. 1 Effect of calendaring parameters on 75 degree gloss. Feltside. Crossmachine direction.

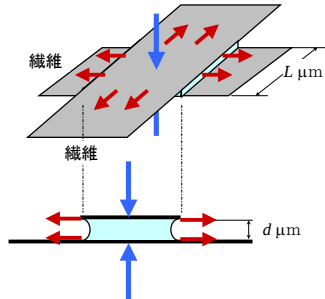
化学結合の種類

- **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 (約500 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。分子間力の一つで、ファンデルワールス力よりは強く、共有結合よりは弱い(10~40 kJ/mol)。
- **ファンデルワールス結合** 中性で無極性な分子でも瞬間的に非対称な電子分布をもつ電気双極子となり、互いに引力が働く。この分子間力が原子、分子間などに働くことによりできる結合で非常に弱い。
- **配位結合**
- **金属結合**

繊維間の結合

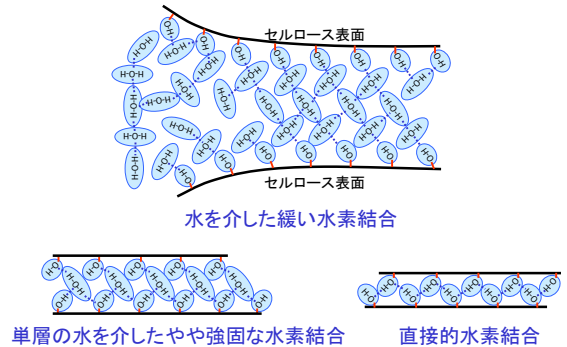
■ 繊維結合の生成に与える水の影響

- リボン状(扁平な)直行する2本の繊維を考える。交点は正方形になり、1辺の長さを l とする。乾燥が進んで繊維間距離が $1\mu\text{m}$ になると、どの程度の収縮応力が働くか？
- このように繊維間で引き合う力をCampbell (キャンベル) 効果と呼ぶ。



繊維間の結合

■ 水の蒸発に伴う繊維間の接近と水素結合生成



繊維間の結合

■ 水素結合の証拠

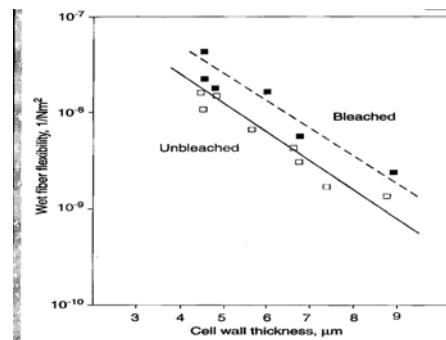
- 重水 (D_2O) の水蒸気中に紙を置き、平衡状態になったときの質量変化を測定する。全水酸基中0.5~2%は重水素に置換されなかった。これは水素結合している水酸基の割合に相当する。(水素結合している水酸基の水素は重水素に置換しない。)
- 引張破断に要するエネルギーを計算すると、 $4.5\text{kcal/mol} = 19\text{kJ/mol}$ (水素結合に相当)
- 水酸基をアセチル化すると、置換量に比例して紙力が低下する。

$$\text{Cell-OH} \rightarrow \text{Cell-O-C-CH}_3$$

$$\text{O}=\text{C}$$

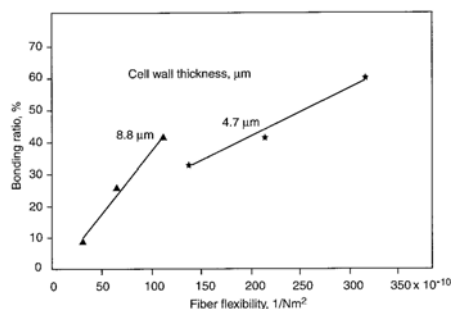
繊維間の結合

■ 繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響

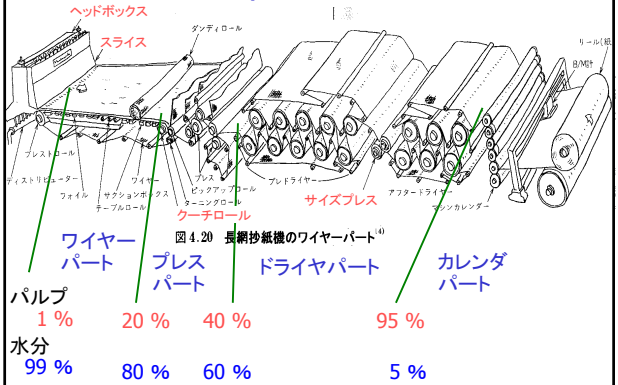


繊維間の結合

■ 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～プレスパートービデオ



製紙科学(江前担当分)

2010年 12月8日、15日、22日、
2011年 1月12日、19日、27日(木)
2月2日

製紙科学研究室

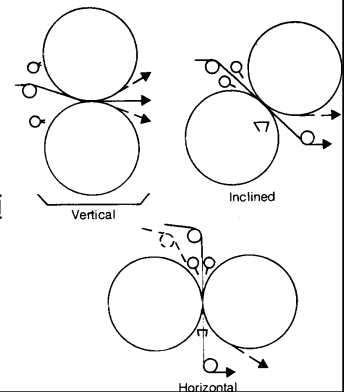
江前敏晴
えのまえ としはる

抄紙－サイズプレス

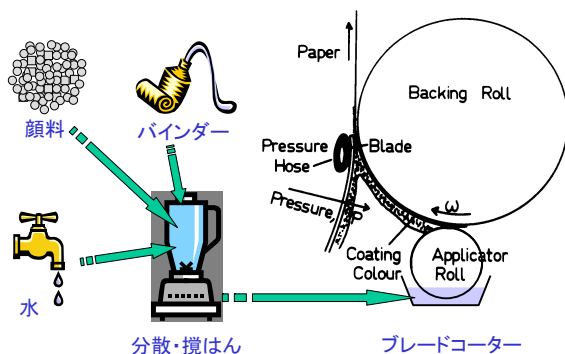
- **サイジング**
 - 内添サイズ (Internal sizing) - パルプ懸濁液に添加
 - 外添 (又は表面) サイズ (External or Surface sizing)
- **表面サイジング (サイズプレス) とは**
 - デンプンなどの物質を塗布し、フィルム化することにより水などの液体に対する耐性を紙に与える処理を意味する。
 - デンプンの他、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド(PAM)、スチレンアクリル酸系ポリマーなど。疎水性が強い必要がない。
- **内添と比較したメリット**
 - 歩留まりが100%で、紙抄機の汚れや泡立ちがない。

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。

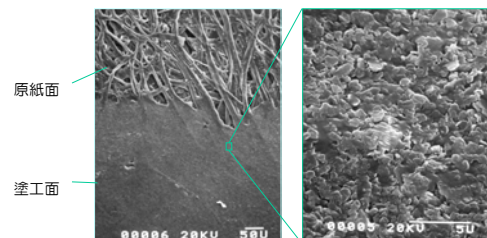


顔料塗工とは



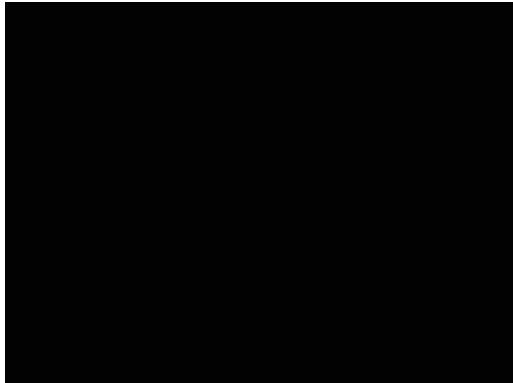
塗工紙表面

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



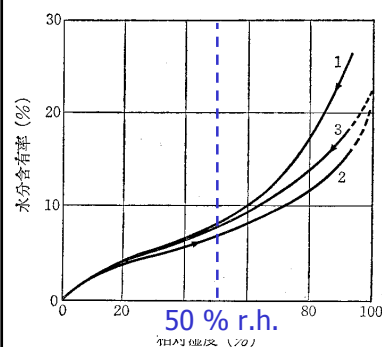
紙の構造を表す基本物性

- 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℃ 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℃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吸着等温線 (Seborg, C. O. et al., 1938)

紙の構造的なパラメータ

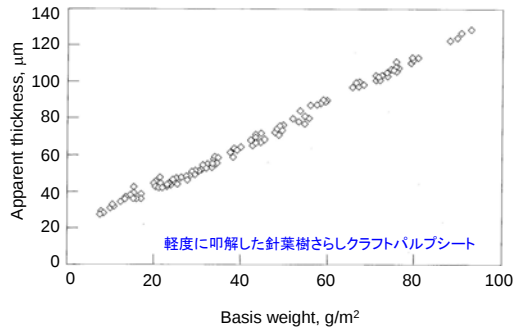
- 坪量 (g/m^2)
 - 1 m^2 あたりの標準調湿条件下での質量
- 厚さ (μm)
 - 2枚の金属板ではさんだときの距離
- 密度 (g/cm^3) ■ 比容積 (cm^3/g)
 - 坪量 / 厚さ ■ 密度の逆数
- 平滑度 (表面粗さ)
 - 空気漏洩式と表面形状測定
- 透気度
 - 空気の透過速度

紙の構造-基本物性

- 坪量 (g/m^2)
 - 23℃ 50%r.h.における1 m^2 あたりの質量(g)
 - 105℃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。

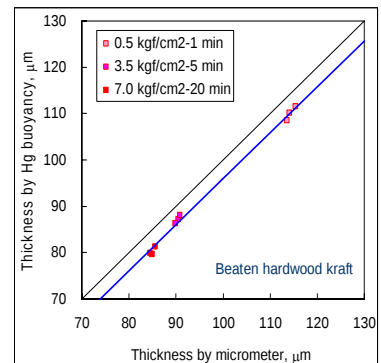
紙の構造-基本物性

- 密度(坪量/厚さ)は、坪量に影響される!?

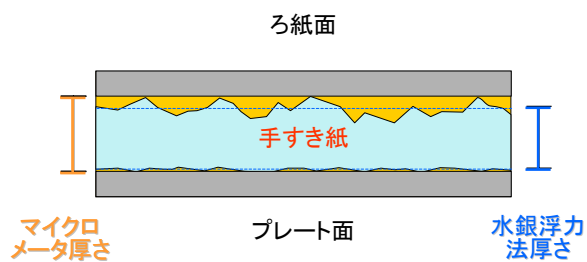


紙の構造-厚さの測り方

- 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

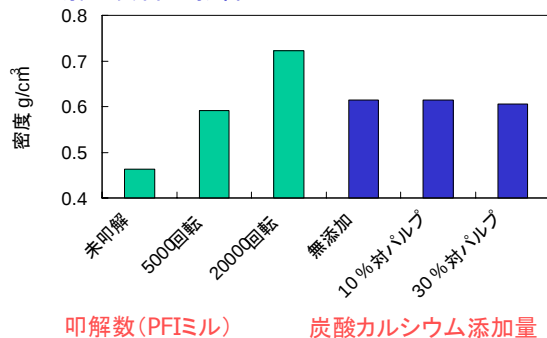


紙の構造- 製紙工程の処理と密度

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

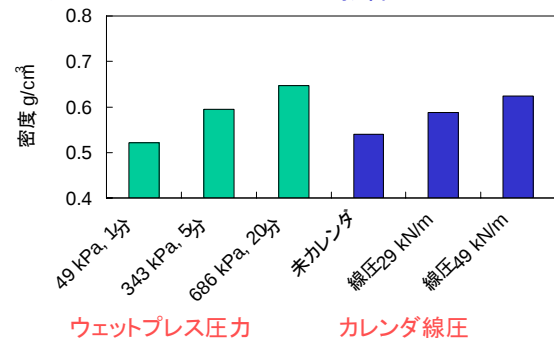
紙の構造-密度に影響する因子

- 叩解と填料の影響

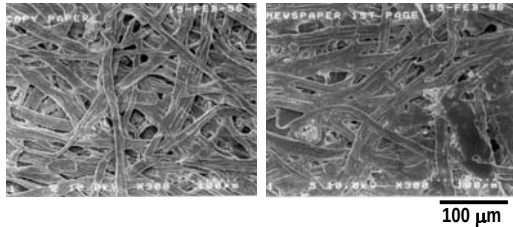


紙の構造-密度に影響する因子

- ウェットプレスとカレンダーの影響



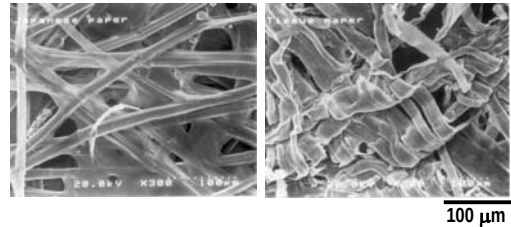
紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①



コピー用紙

新聞用紙

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

製紙科学(江前担当分)

2010年 12月8日、15日、22日、
2011年 1月12日、19日、27日(木)
2月2日

製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえ としはる

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

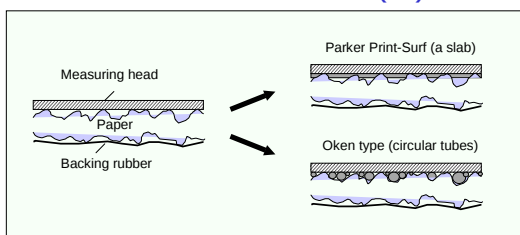
■表面形状測定(顕微鏡を利用)

- 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)



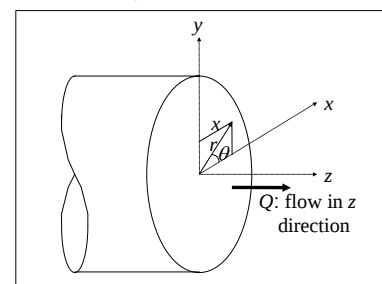
紙の構造-平滑度

■空気漏洩式の理論

- ハーゲンポアゼユの流れ

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

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

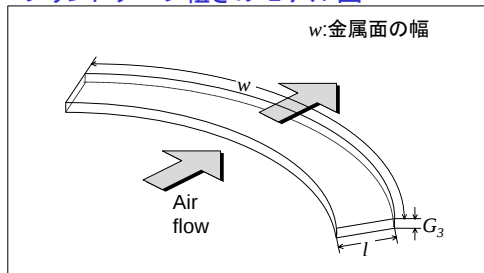


Fig. 3 Schematic diagram of a channel for air leak in the PPS model.

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 : 平均間隔[距離]	T_B : 王研式平滑度[時間]
μ : 空気粘度	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

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

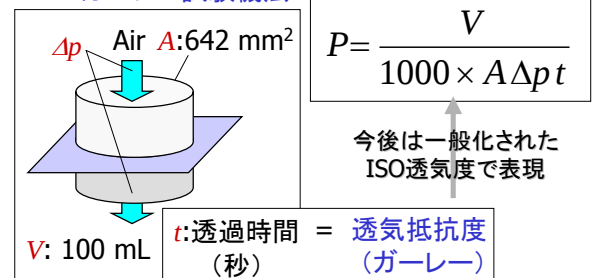
■ 自乗平均平方根粗さ

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

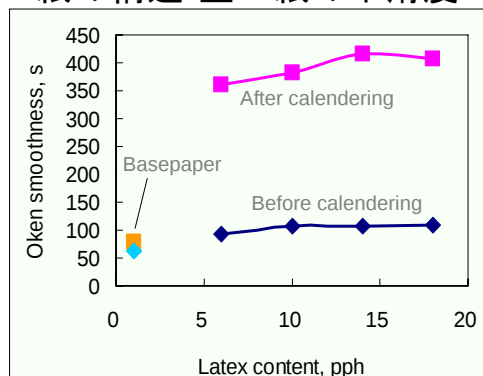
紙の構造-透気度

■ 測定方法

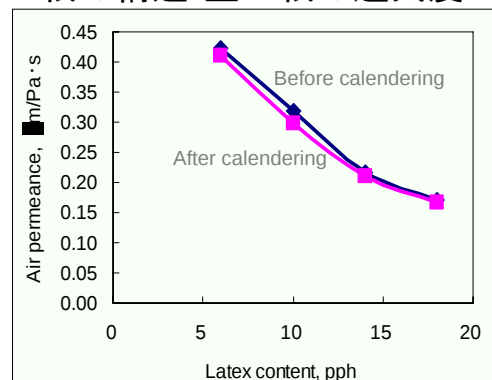
■ ガーレー試験機法



紙の構造-塗工紙の平滑度



紙の構造-塗工紙の透気度



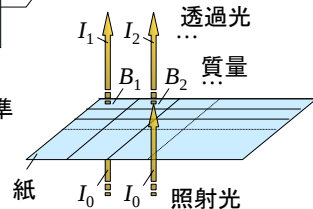
紙の構造-地合(じあい)

■地合

- 〔定義1〕地合は、白色光を透過させたときに視覚的に感じられるむら。光学濃度の標準偏差又は変動係数

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

- 局所的な質量分布。局所質量 B_n の標準偏差又は変動係数

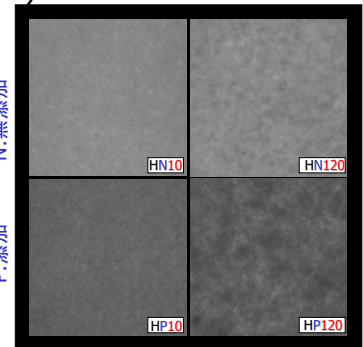


紙の構造-地合(じあい)

ろ水までの静置時間
10秒 120秒

- 針葉樹漂白クラフトパルプシートのフラットベッドスキャナの透過光像。
- カチオンポリマーの添加、ろ水までの静置時間の延長によって地合が悪くなる。
- カチオンポリマーは繊維の歩留まりを上げる。

N:無添加
P:添加
カチオンポリマー



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 r
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。

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

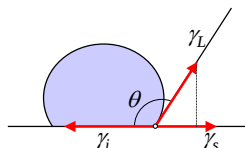
■接触角

- 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。

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



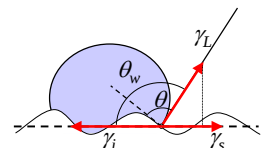
紙の表面化学特性-接触角

■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

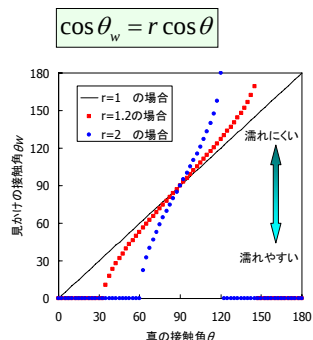
$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$



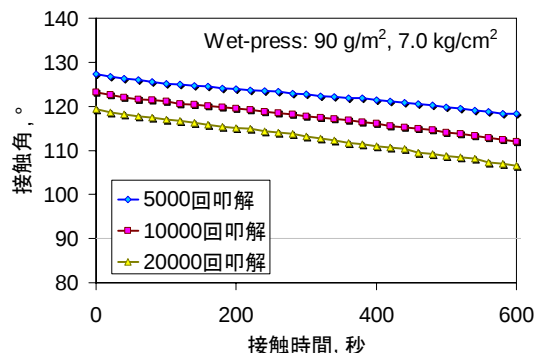
紙の表面化学特性-接触角

■ウェンゼルの接触角

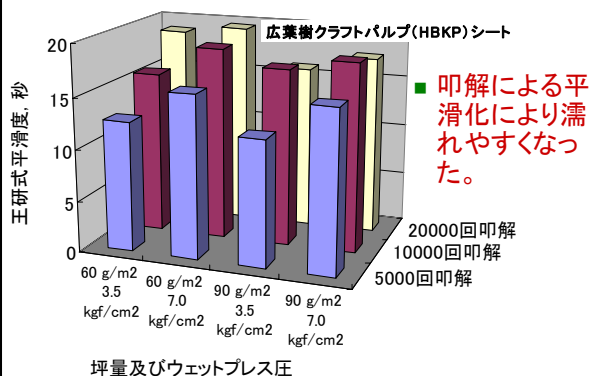
- 粗面では $\theta < 90^\circ$ とき $\theta_w < \theta$ となるので、濡れやすい面は粗くするともっと濡れやすくなり、 $\theta > 90^\circ$ とき $\theta_w > \theta$ となるので、濡れにくい面は粗くするともっと濡れにくくなることを意味する。



紙と水の接触角-叩解の影響

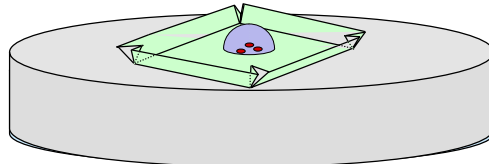


叩解と平滑度



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
- チオシアン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



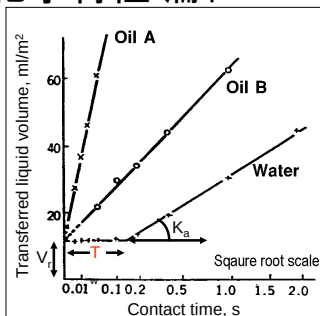
紙の表面化学特性-濡れ

■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 $\sim 90^\circ$ となるまでの時間



クラフト板紙でのプリストープロット。オイルでは濡れ時間が存在しない。

製紙科学(江前担当分)

2010年 12月8日、15日、22日、
2011年 1月12日、19日、27日(木)
2月2日

製紙科学研究室

江前敏晴
えのまえ としはる

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

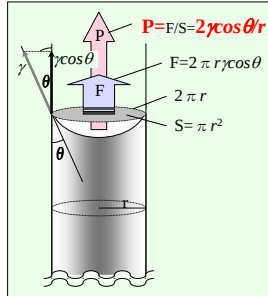
■ 円管内定常流の式

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

l : 毛管長さ
 r : 毛管半径
 η : 液体の粘度
 Q : 流量(体積速度)

(Hagen-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

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

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

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

V : 浸透体積

材料の構造と濡れ特性

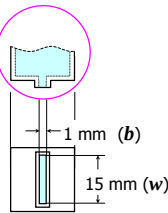
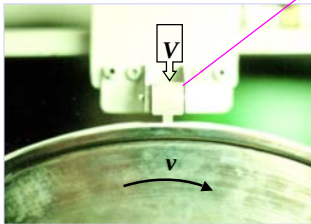
液体・時間

吸液試験装置

ブリストー法

■ ブリスト装置

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

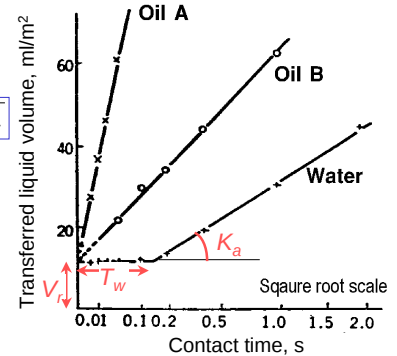
液体の吸収挙動 水とオイル

- ブリストプロット
- クラフト板紙
- 水の場合

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

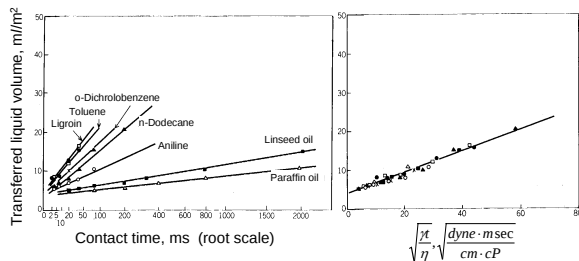
- V_r : 粗さ指数
- T : 接触時間
- T_w : 濡れ時間
- K_a : 吸収係数

- オイルでは $T_w = 0$



液体の浸透

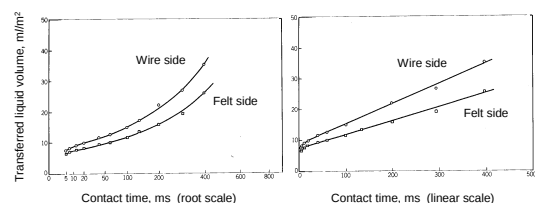
塗工紙への有機液体の吸収



- 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があるが、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

ブリスター法の改良

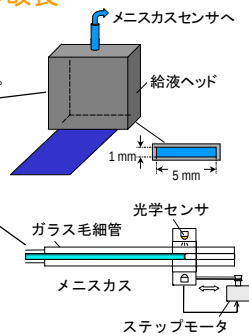
■自動走査吸液計

(らせん走査ブリスター装置)

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。

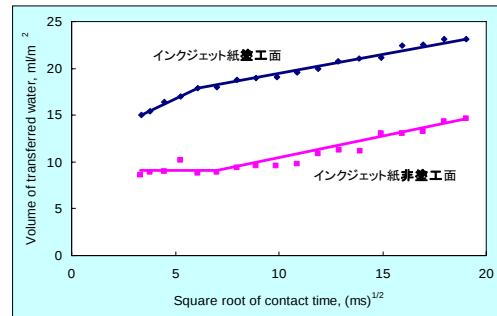


自動走査吸液計



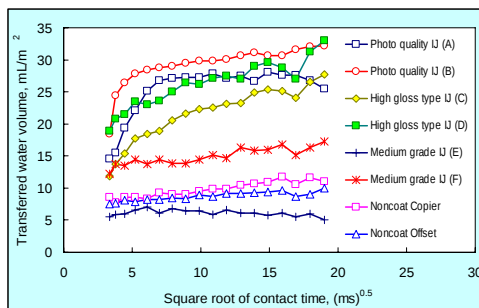
インクジェット用紙表裏面の吸水挙動

自動走査吸液計(ブリスター法)



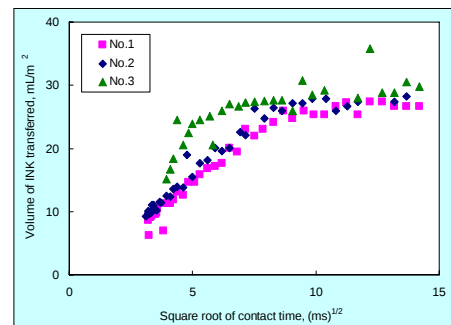
インクジェット用紙吸水挙動

各種インクジェット専用紙の吸水挙動



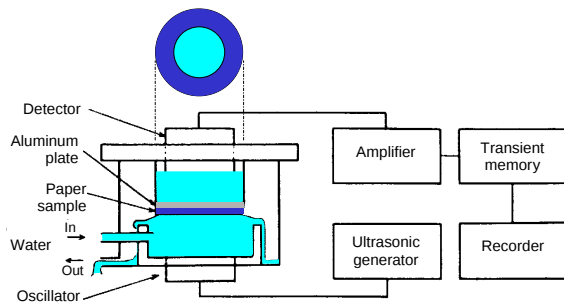
写真画質インクジェット用紙吸水挙動

自動走査吸液計(ブリスター法)



超音波減衰率測定器

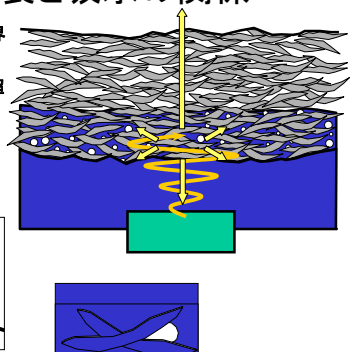
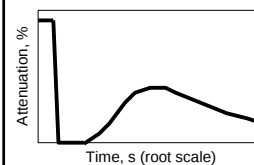
構造と測定法



オーバーフロー型の超音波(液体浸透)減衰率測定器

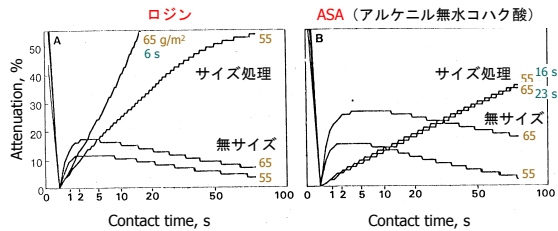
超音波減衰と吸水の関係

- 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。



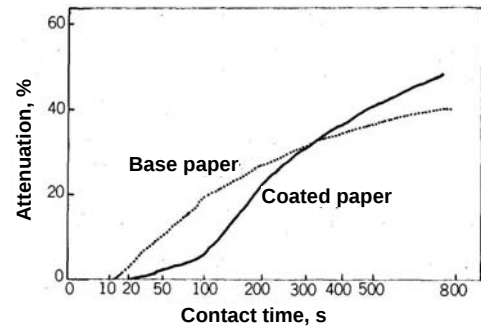
塗工原紙の超音波減衰率曲線

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)

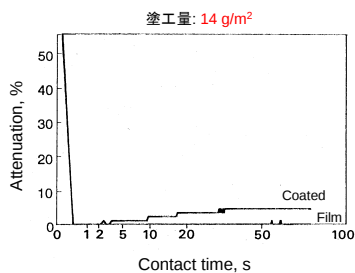
塗工紙の吸水 ラボ塗工紙



- 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

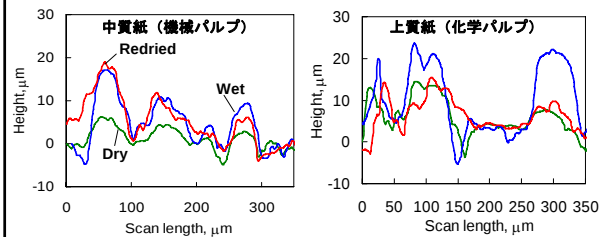
塗工PETフィルムの場合



- 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



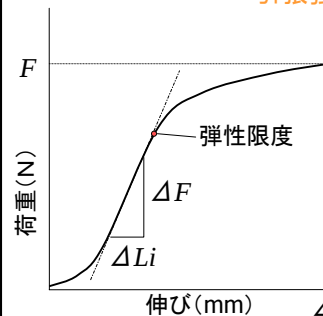
- 化学パルプ繊維は 機械パルプ繊維よりよく膨潤する。
- 機械パルプ繊維は、再乾燥後に収縮しない。

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

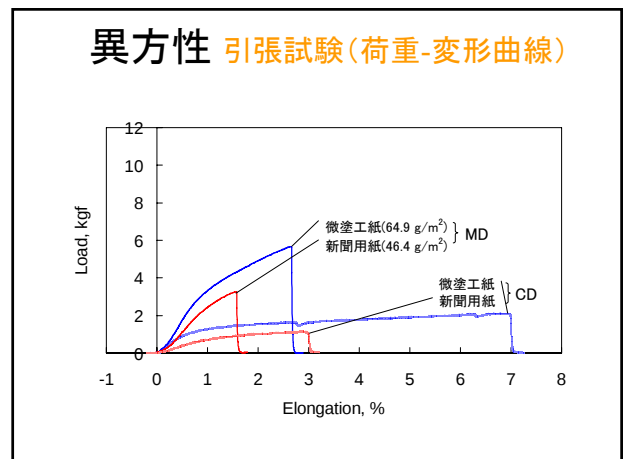
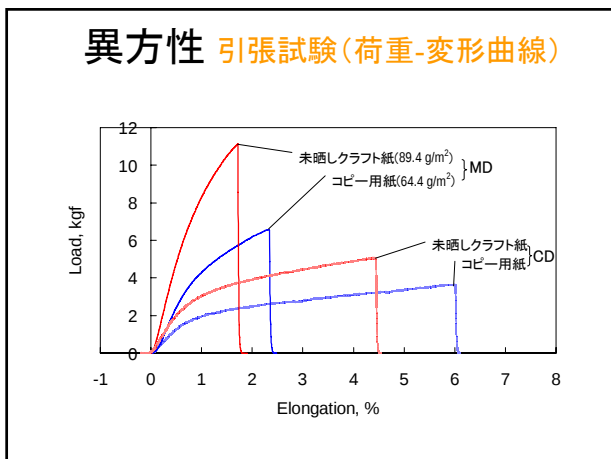
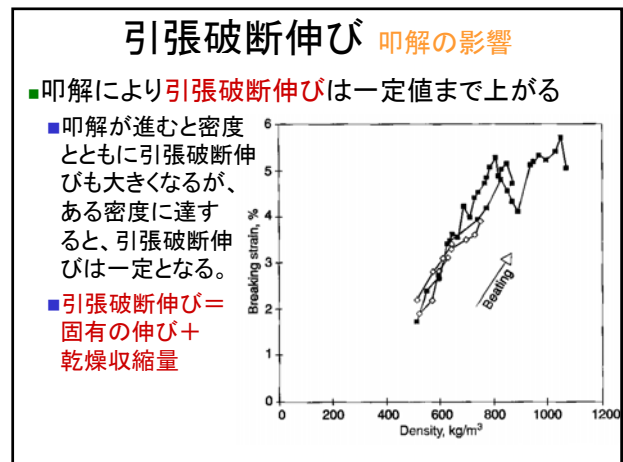
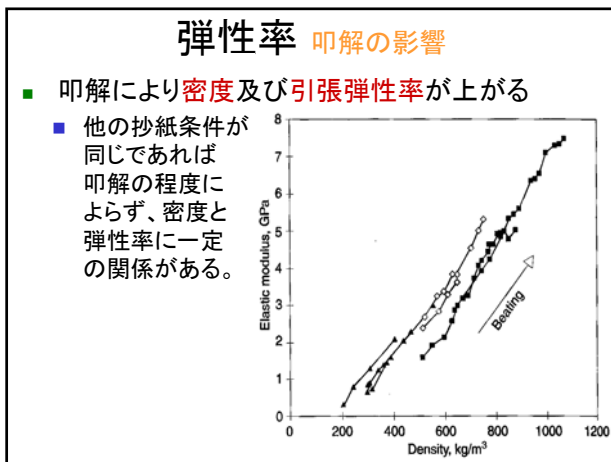
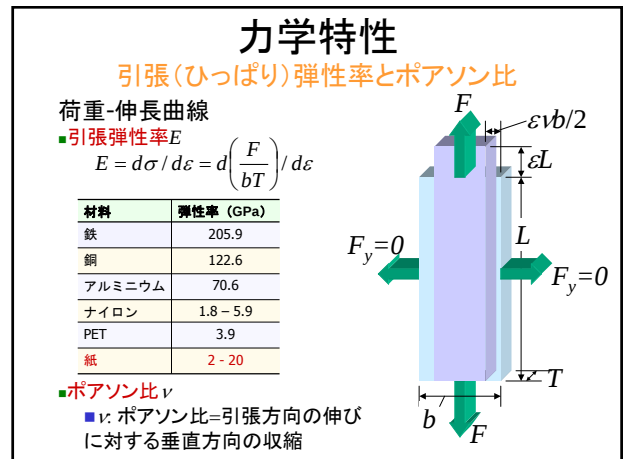
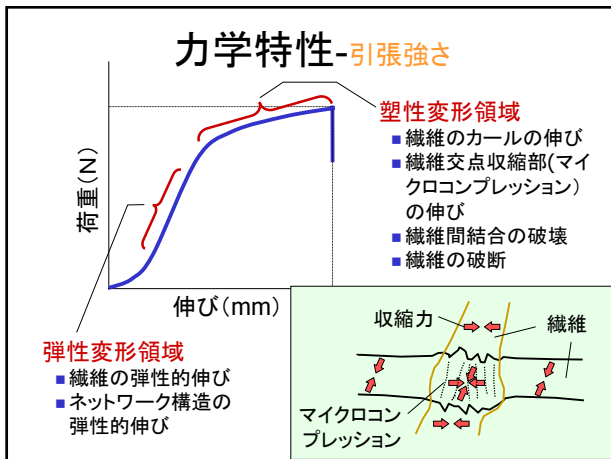
力学特性

引張強さ

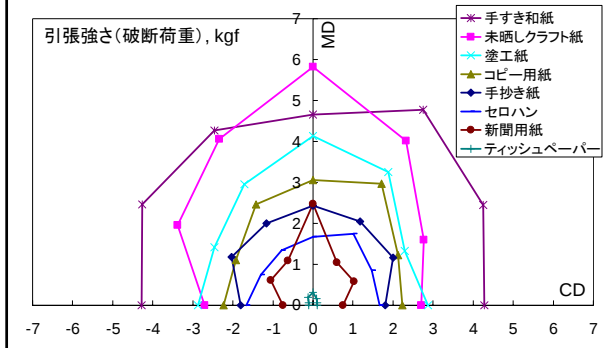


荷重-伸長曲線

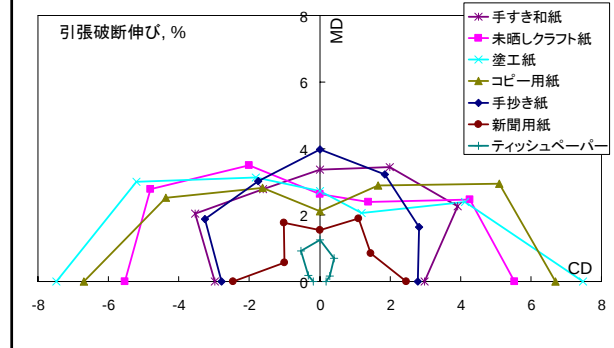
- 試験法
 - 幅15mm
 - つかみ間隔100mm
 - 10mm/分で引っ張る
- 比引張強さ
 - 破壊荷重Fを幅bと坪量Wで割る
- 引張破断伸び
 - 伸び ΔL ($=\epsilon L$)をつかみ間隔Lで割る
- 引張弾性率(堅さ)
 - 最大の傾き/断面積 $= (\Delta F / \Delta Li) / (bT)$



異方性 引張強さ

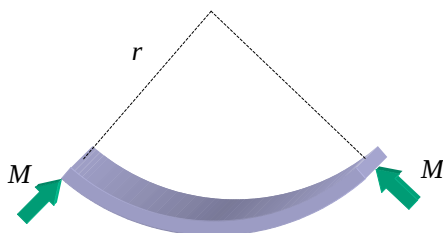


異方性 引張破断伸び



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/m^2 、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

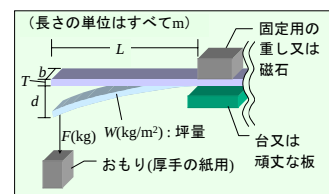
- テーバーこわさ
 - 幅38mmの試験片を挟んで15° 曲げ、荷重長が50mmとなったときの曲げモーメントを測定。
 - この曲げモーメントをこわさ(テーバー)と定義する。



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。

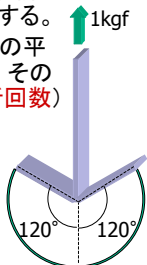


$$S = \left(\frac{WLb}{8} + \frac{F}{3} \right) \frac{L^3}{d} \times 9.81$$

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

力学特性-耐折強度

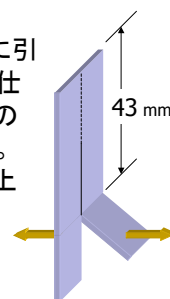
- 試験片を左右120°ずつ折り曲げ、破断するまでの往復折り曲げ回数を測定する。
- その常用対数の平均値を計算し、その真数(ISO耐折回数)を求める。
- 繊維長が長いと耐折強度が上がる。



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

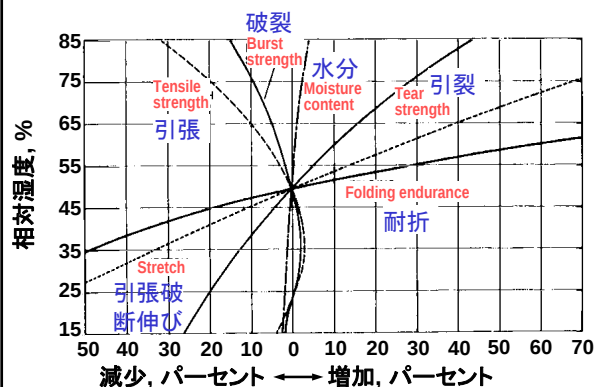
■抄紙の履歴

- ウェットプレス
- 叩解
- 乾燥時の収縮量
- 乾湿・温度の履歴

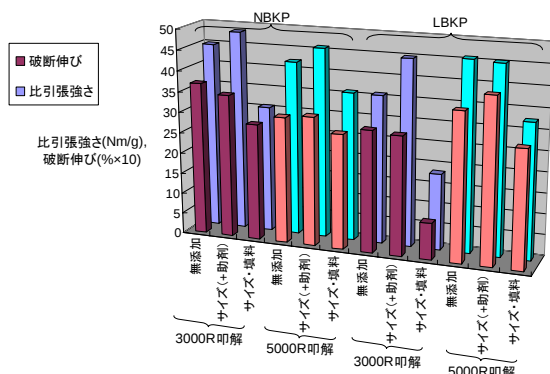
■環境

- 含水率
- 温度

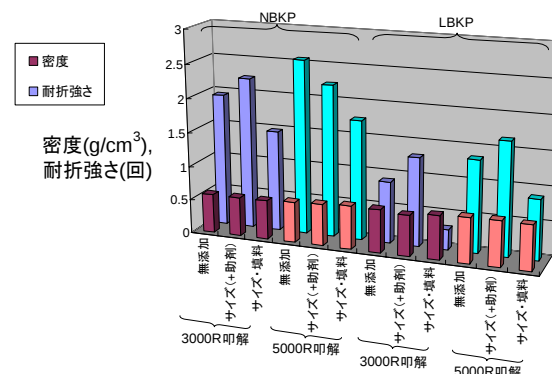
紙の強度-含水率の影響



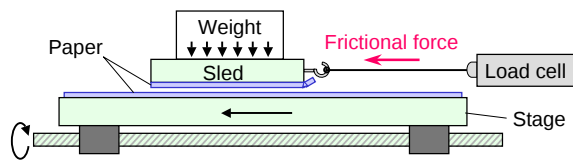
紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響



紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響



力学特性-摩擦係数



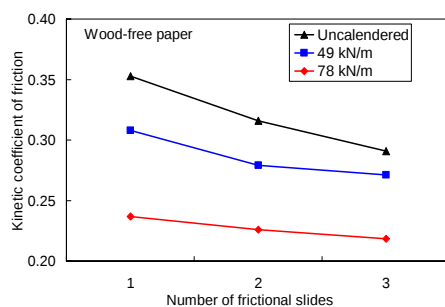
Paper on sled: 50 mm (L) × 35 mm (W)
 Paper on stage: 40 mm (W)
 Pressure: 1.98 kPa (353 g / 1750 mm²)
 Slide length: 25 mm
 Slide speed: 0.2 mm/s

力学特性-摩擦係数 μ

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

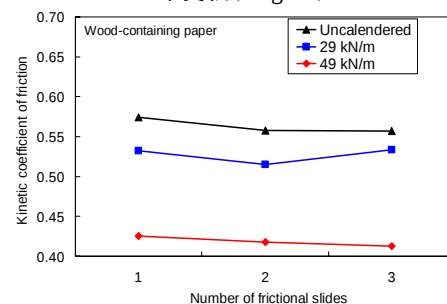
μ : the static or kinetic coefficient of friction
 $\bar{F}$: the mean frictional force
 m : the mass of the sled
 g : 9.81 m/s²

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



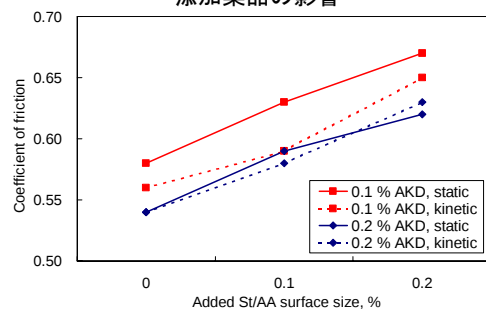
■ 平滑であるほど動摩擦係数は小さい

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
 ■ Si/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