

生物材料学

えのまえ としはる
担当/江前敏晴

2単位 3年 2学期 火1/2 (2D306)

生物材料と生物材料学

▶ 生物材料とは

生物体を構成する成分や構造体に、利用に必要な加工を施した材料

木材、紙、セロハン、ゴム、皮革、ポリ乳酸など

▶ 生物材料学とは

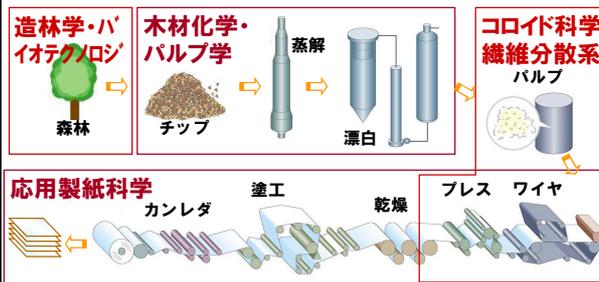
生物材料を高機能化するための分析、製造、加工などの科学と技術

生物材料学(江前担当分日程)

週	月日	内容
1	10/16	レポート作成
2	10/23	天然繊維の物理的加工と評価
3	10/30	天然繊維のコロイド科学 天然繊維/無機物の複合体と紙の光学特性
4	11/06	「アインシュタインの目」などビデオ鑑賞
5	11/13	紙の力学的特性と水との相互作用 紙の新規な利用技術と紙文化財保存科学

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://www.enomae.com/>
→ 講義資料

▶ 江前のメールアドレス
t@enomae.com

“紙”とは一定義

▶ “植物などの繊維を水に分散させて、すき上げ、薄く平らにして、乾燥させたもの”。

▶ このような紙の原料となる植物繊維のことをパルプと呼ぶ。特に木材由来の繊維のこと。



木材の組織 - ブナ材の細胞

広葉樹材組織の組成	
道管	20%
木繊維	60%
軸方向柔細胞	10%
放射組織	10%

図 48 ブナ材を構成する細胞
 a, b: 道管要素 (×100); c: 年輪の内外の近くの道管要素 (×100);
 d: 軸方向柔細胞(束細胞) (×100); e, f: 繊維状区道管(×100);
 g: 真正木繊維 (×100); h, i, j: 放射組織細胞(×200); h: 方形細胞; i, j: 平伏細胞; k: 放射組織中の平伏細胞。

化学パルプ - 樹種による繊維形態の違い

針葉樹パルプ繊維 | 広葉樹パルプ繊維

コピー用紙 (広葉樹パルプ繊維からなる)

木材の成分 - 主要3成分の比率

化学成分	おおよその比率(%)		漂白クラフトパルプ
	針葉樹	広葉樹	
セルロース	45	45	40%
ヘミセルロース	25	30	10%
リグニン	25	20	2%
その他 テルペン 樹脂酸 脂肪酸 など	2 - 8		5%

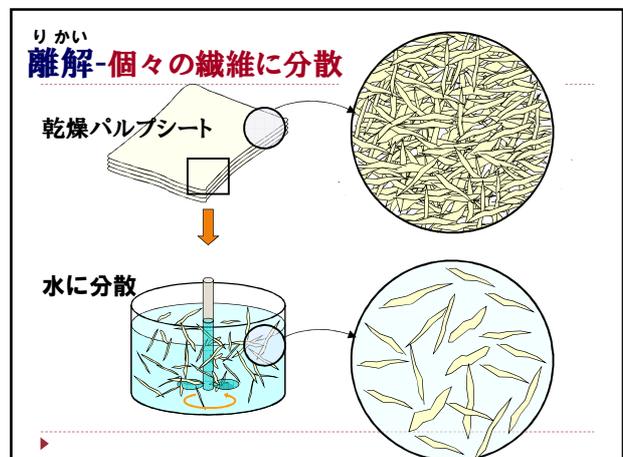
クラフト法による広葉樹材 (パルプ) 組成の変化

パルプの形態

ドライラップパルプ

- 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

パルプベールの運搬



実験用標準離解機 (disintegrator, defibrator)



- ▶ 約3.4Lの円筒形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

こうかい 叩解

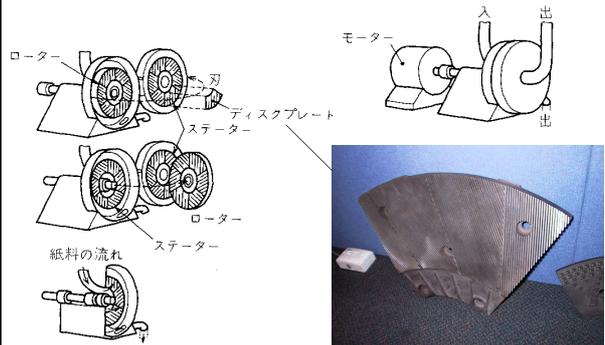
- ▶ 離解の次の工程
- ▶ 叩解とは、水を含む繊維に機械的剪断力を与え、**毛羽立たせたり、同心円状の緩みを与える**ことにより繊維を柔軟にし、乾燥時に生じる繊維間結合を強くする工程。
- ▶ この処理により紙の強度が増す。

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



叩解－メカニズム

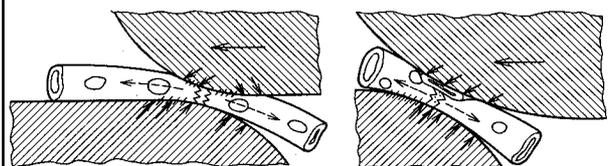


図 4.12 叩解中のパルプ繊維に及ぼす刃の作用³²⁾

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 mL CSF
- ▶ 叩解パルプ 約400 mL CSF
- ▶ 叩解による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

保水値

- ▶ 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

窒素吸着法

ラングミュア法

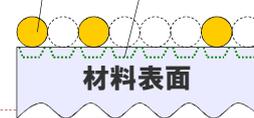
- ▶ 単分子層の吸着である。
- ▶ すべての吸着点は等価で表面は一樣である。
- ▶ ある吸着点への吸着は隣の吸着点に分子があるかどうかに関係ない。

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 $M(1 - \theta)$ に比例
- ▶ 脱着速度は、 $N\theta$ に比例

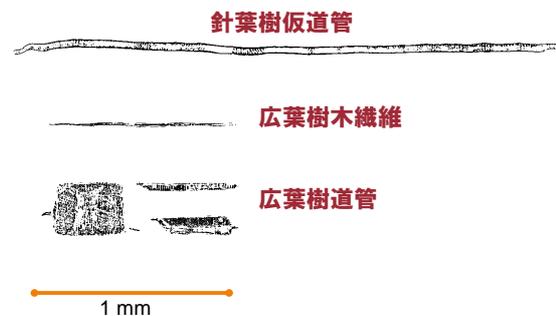
窒素分子 吸着点



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
	トウヒ材	0.6 ~ 0.8
105°Cで水から乾燥	非結合パルプ繊維	1.2
	紙	0.5 ~ 1.0

繊維の長さとおおきさ

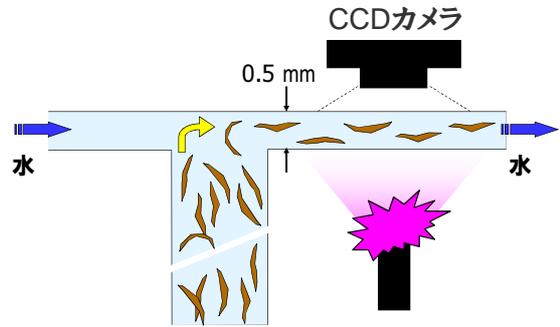


繊維長と幅の分布



L&W社 Fiber Testerを使用

繊維長と幅の分布

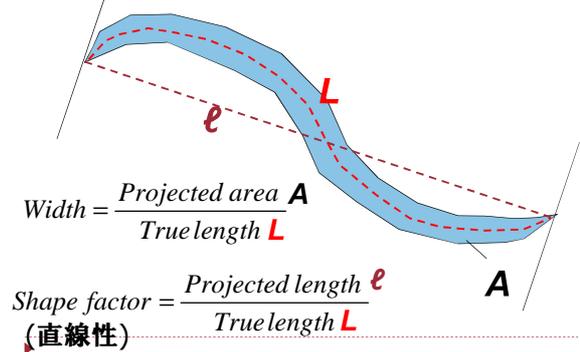


繊維長と幅の分布

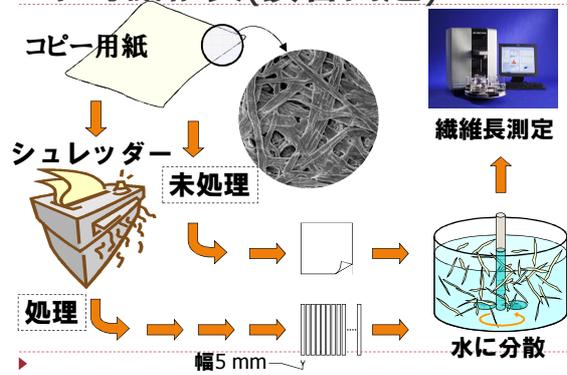


撮影画像例

繊維長と幅の分布

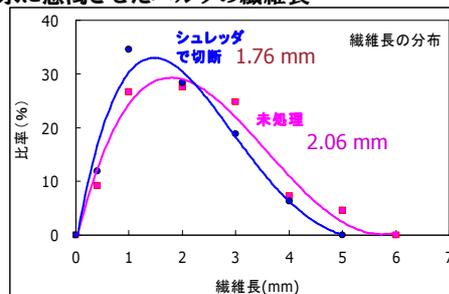


平均繊維長(演習問題)



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



平均繊維長

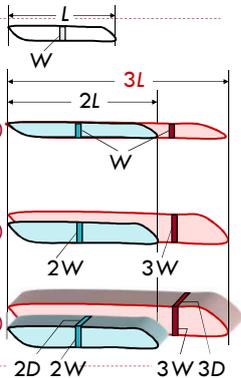
繊維長計算法

i番目のグループに、繊維長 L_i の繊維が n_i 本あるとすると、

1. 数平均繊維長 \bar{L}_1 $\bar{L}_1 = \frac{\sum n_i L_i}{\sum n_i}$ (1)

2. 長さ平均繊維長 \bar{L}_2 $\bar{L}_2 = \frac{\sum n_i L_i^2}{\sum n_i L_i}$ (2)
 ※ポリマーの重量平均分子量に相当

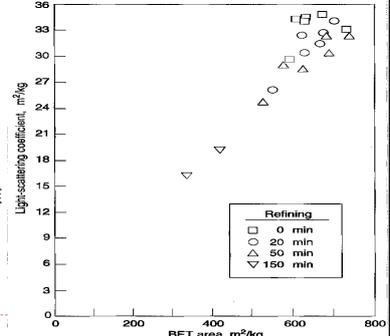
3. 長さ-長さ平均繊維長 \bar{L}_3 $\bar{L}_3 = \frac{\sum n_i L_i^3}{\sum n_i L_i^2}$ (3)
 ※ポリマーの平均分子量に相当



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

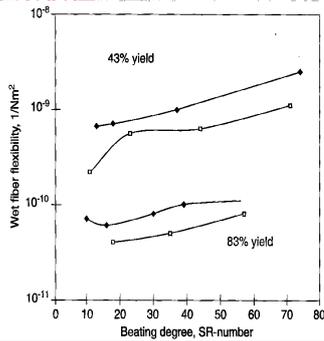
- ▶ 光散乱係数は繊維間結合が増えると減少
- ▶ 繊維間結合面積は比表面積で評価可能
- ▶ 叩解により繊維間結合面積が増加



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

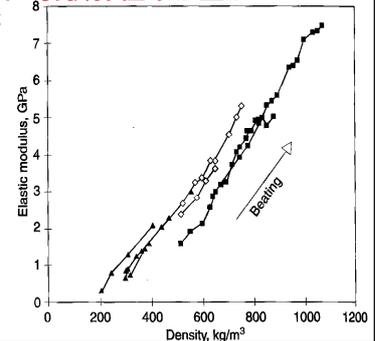
- ▶ 湿潤単繊維の曲げこわさを測定しWFFを求める



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

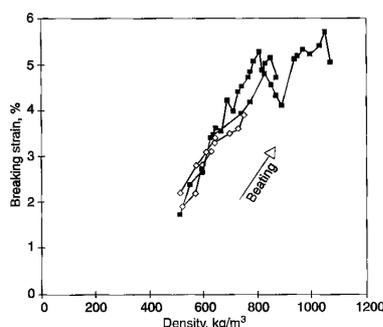
- ▶ 他の抄紙条件が同じであれば叩解の程度によらず、密度と弾性率に一定の関係がある。



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。



試料調成 - 薬品添加

紙の品質制御

- ▶ サイズ剤-撥水性の制御
 - ▶ 填料-白色度・不透明度の向上
 - ▶ 紙力剤
 - ▶ 染料・蛍光増白剤
- ### 紙の生産性制御
- ▶ 凝集剤(アラムなど)-微細繊維・填料・サイズ剤の歩留まり向上
 - ▶ 防腐剤

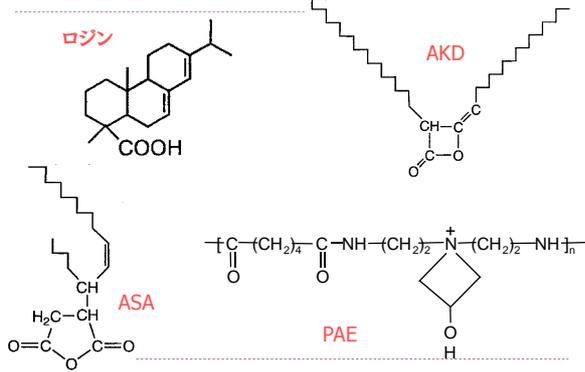
生物材料学

▶ 10月30日(火)

薬品 - サイズ剤・填料

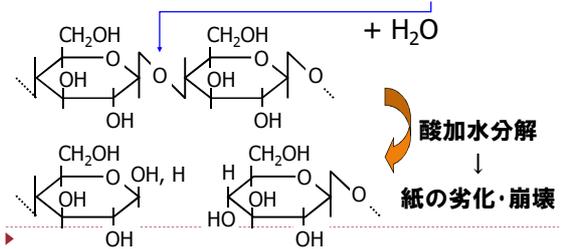
	酸性紙	中性紙
サイズ剤	ロジン(アビエチン酸)	アルキルケテンダイマー(AKD)、アルケニル無水コハク酸(ASA)
定着助剤(歩留まり剤)	硫酸アルミニウム(アラム)→劣化の原因	カチオン性高分子
填料	クレー、二酸化チタン、タルク等	炭酸カルシウム、二酸化チタン等
抄紙pH	4.5~5.5	7.5~8.5

薬品 - サイズ剤・填料



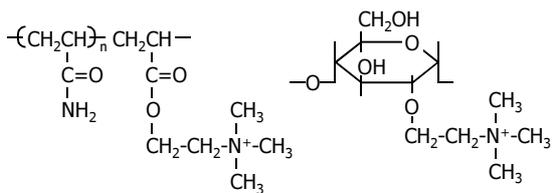
薬品 - 酸性紙の劣化

硫酸アルミニウム(アラム)→劣化の原因



薬品 - サイズ剤・填料(2)

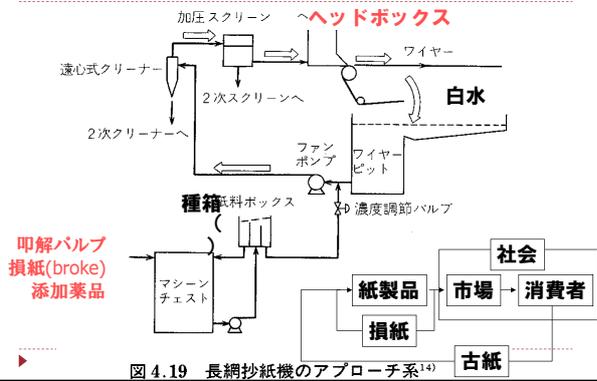
	酸性紙	中性紙
紙力剤	カチオン性ポリアクリルアミド	カチオン性デンプン



抄紙 - 薬品添加 - ビデオ



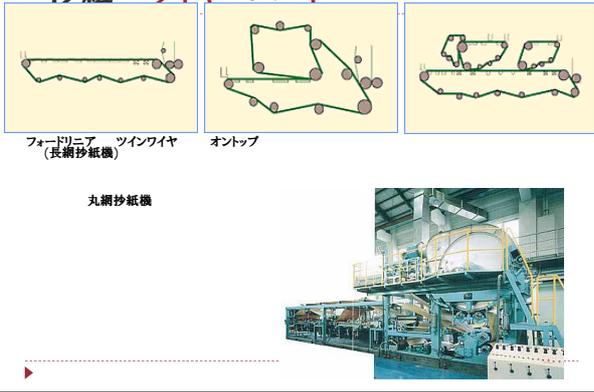
抄紙－アプローチパート



抄紙－ワイヤーパート

- ▶ ワイヤ(網)を使ってる過作用によって紙料から脱水する工程
- ▶ ワイヤの種類
 - ▶ PETのプラスチックワイヤ (以前はブロンズ製)
 - ▶ サテン織
 - ▶ 1本の横糸の上、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



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

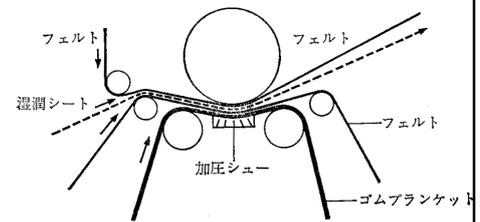


図 72 プレスの一例 (エキステンデッドニッププレス)

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

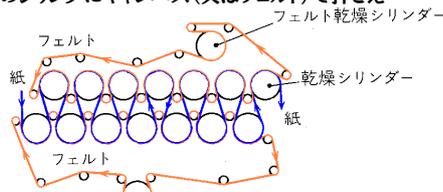
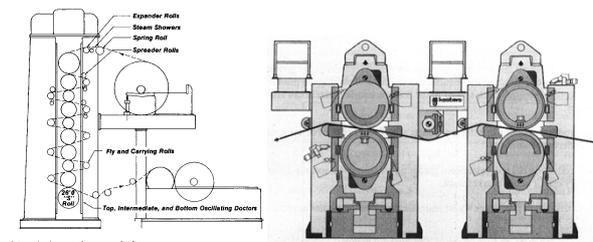


図 4.25 抄紙機ドライヤパート¹⁶⁾

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

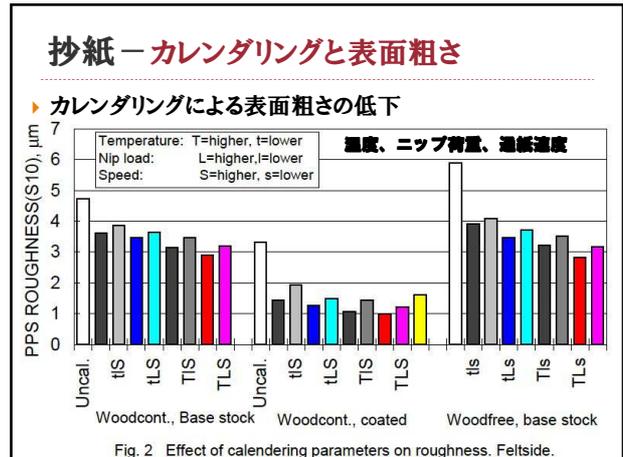
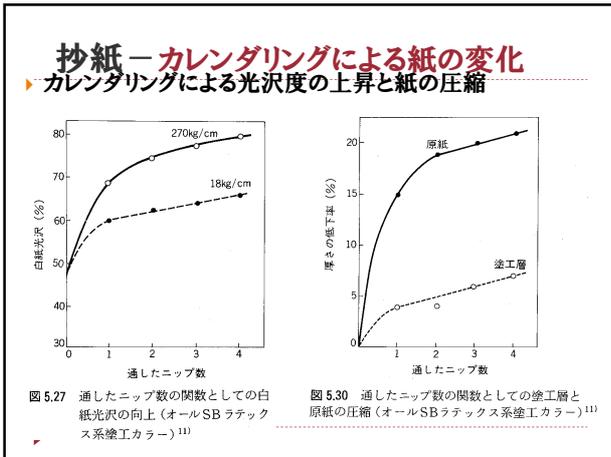


スーパーカレンダー

- ▶ 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



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 (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**

セルロース表面

セルロース表面

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 直接的な水素結合

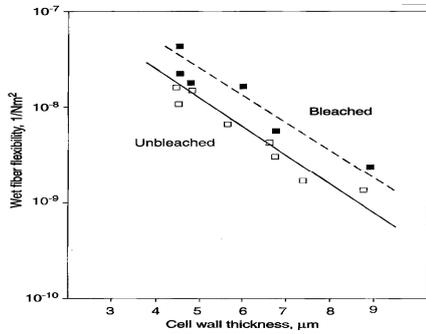
繊維間の結合

▶ **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。)
- 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。
($\text{Cell-OH} \rightarrow \text{Cell-O-C-CH}_3$)

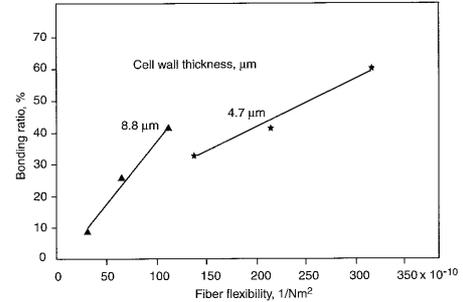
繊維間の結合

▶ 繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響

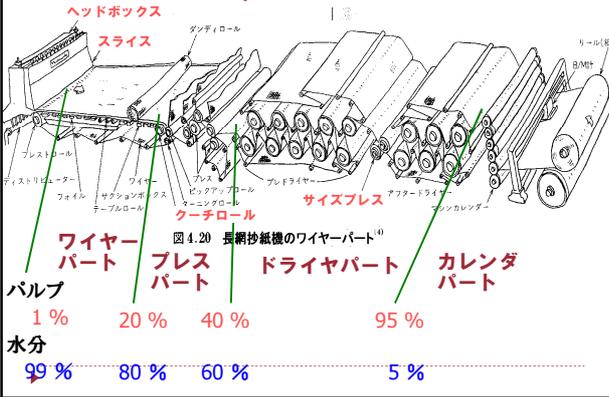


繊維間の結合

▶ 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 - 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。

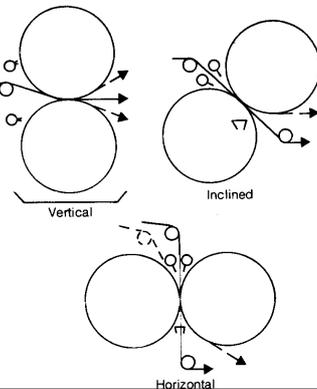
▶ 内添と比較したメリット

- ▶ 歩留まりが100%で、紙抄機の汚れや泡立ちがない。

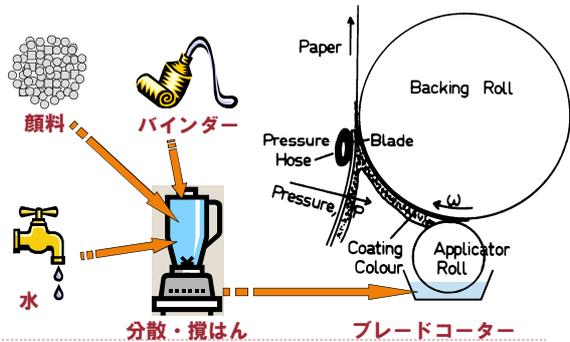
抄紙 - サイズプレス

▶ 目的と効果

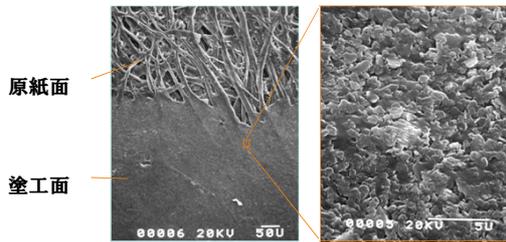
- ▶ オフセット印刷時のピックアップ防止。
- ▶ にじみを抑えるインクジェット適性付与。



顔料塗工とは

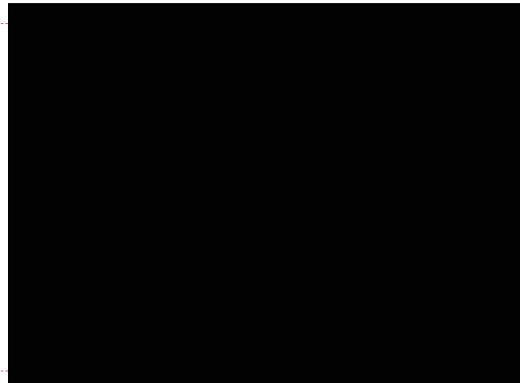


塗工紙表面-走査型電子顕微鏡写真



- 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-ドライヤパート以降のビデオ



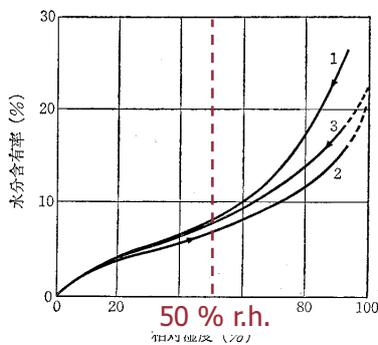
紙の構造を表す基本物性

- 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

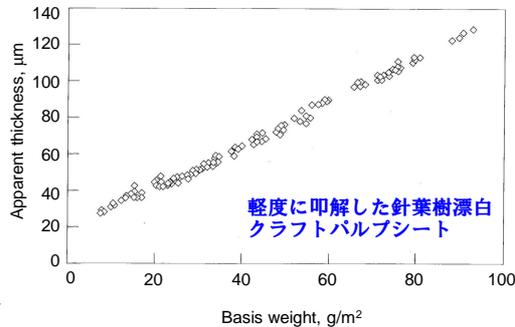
図 98 亜硫酸パルプシートの水分吸着等温線 (Seborg, C. O. et al., 1938)

紙の構造-基本物性

- ▶ **坪量(g/m²)**
 - ▶ 23°C 50%RHにおける1m²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、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/cm³である。

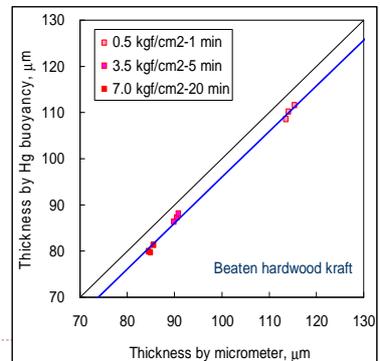
紙の構造-基本物性

▶ 密度 (坪量/厚さ) は、坪量に影響される!?

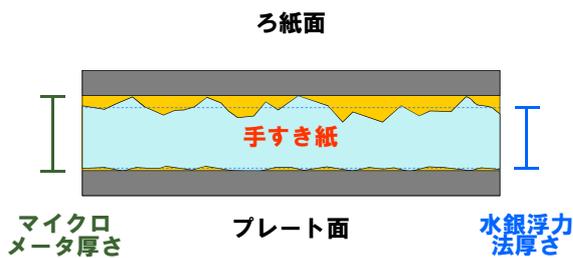


紙の構造-厚さの測り方

▶ 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

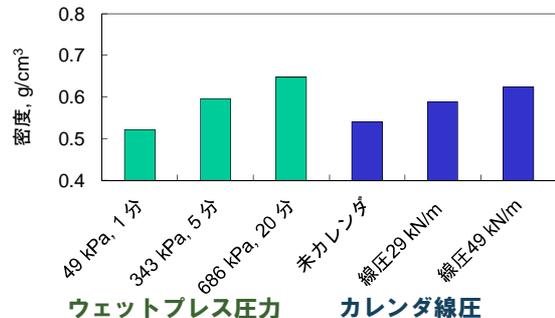
紙の構造-密度に影響する因子

■ 叩解と填料の影響

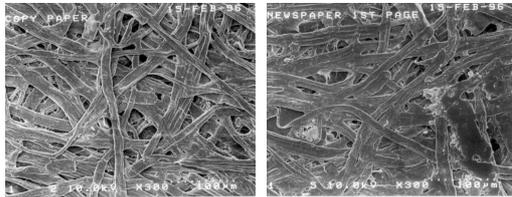


紙の構造-密度に影響する因子

■ ウェットプレスとカレンダーの影響



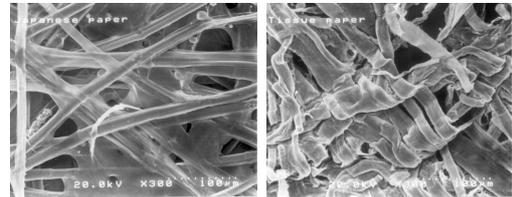
紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①



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

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

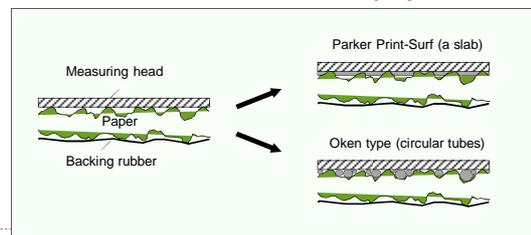
- 触針式
- 走査型プローブ顕微鏡
- 共焦点式光学顕微鏡
- 干渉式光学顕微鏡
- 多検出器走査電子顕微鏡

■ 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)



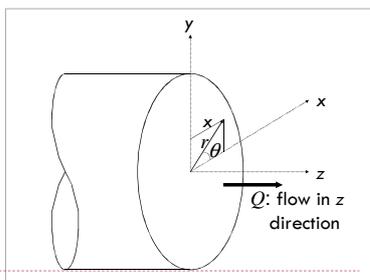
紙の構造-平滑度

▶ 空気漏洩式の理論

▶ ハーゲンポアゼイユの流れ

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

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-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

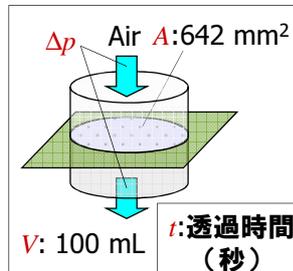
$$R_a = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |y| dy$$

■ 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



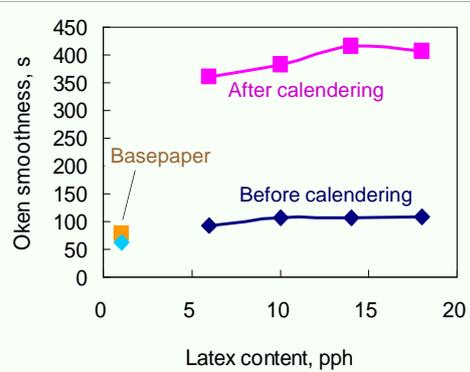
ISO透気度 P [mm/(Pa·s)]

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

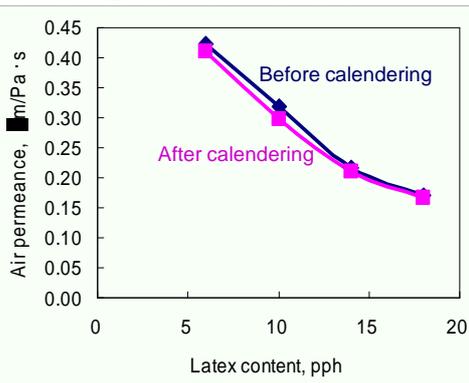
今後は一般化されたISO透気度で表現

t : 透過時間 (秒) = 透気抵抗度 (ガーレー)

紙の構造-塗工紙の平滑度



紙の構造-塗工紙の透気度



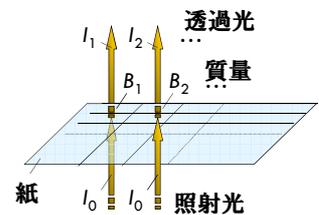
紙の構造-地合(じあい)

■地合

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

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

- 局所的な質量分布。局所質量 B_n の標準偏差又は変動係数

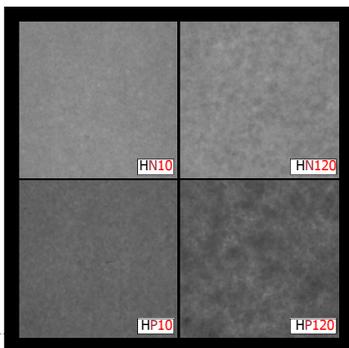


紙の構造-地合(じあい)

ろ水までの静置時間
10秒 120秒

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

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 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。

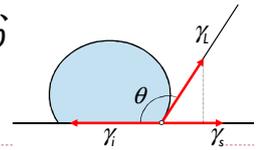
紙と水(液体)の相互作用

- ▶ 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つりあう。

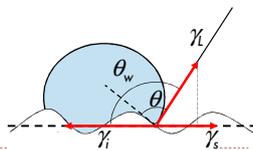
$$\gamma_l - \gamma_s + \gamma_l \cos \theta = 0$$



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

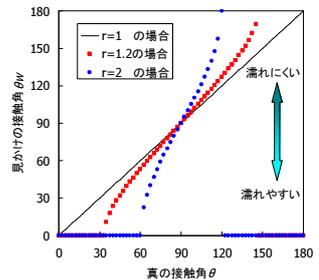
$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$



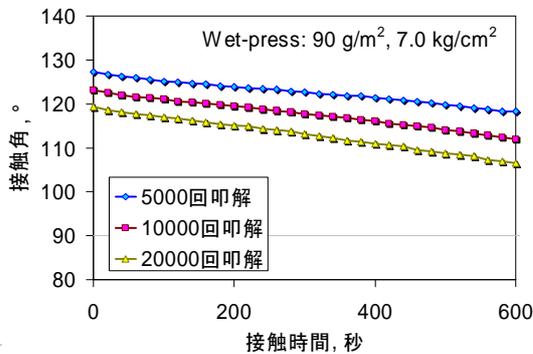
紙の表面化学特性-接触角

- 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。

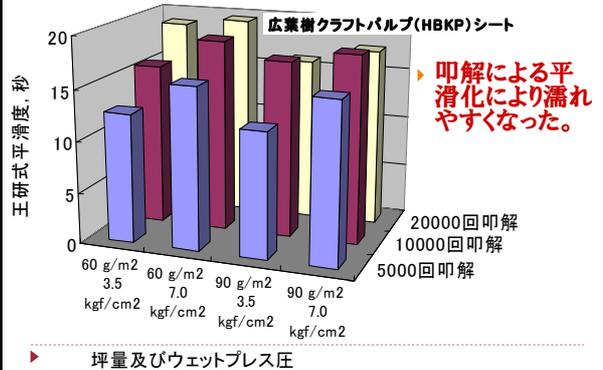
$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$



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

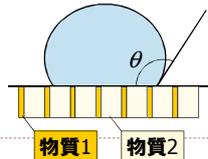
■ 複合面での接触角

- 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 $Q_1 + Q_2 = 1$)。

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



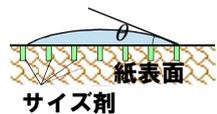
紙の表面化学特性-接触角

■ (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、

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



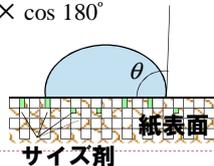
紙の表面化学特性-接触角

■ (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、

$$\begin{aligned} \cos \theta_c &= 0.5 \times \cos 22.3^\circ + 0.5 \times \cos 180^\circ \\ \cos \theta_c &= 0.5 \times 0.925 - 0.5 \\ &= 0.155 \\ \theta_c &= 92.1^\circ \end{aligned}$$



紙の表面化学特性-接触角

■ 羊皮紙と紙の吸水速度の比較



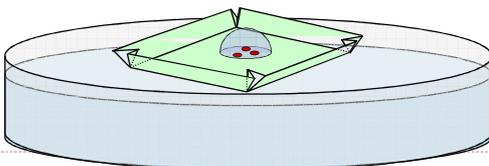
羊皮紙

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



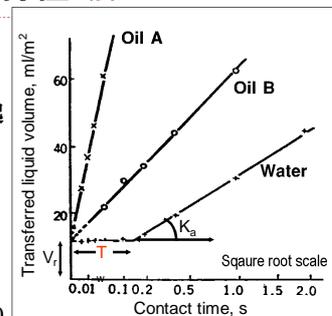
紙の表面化学特性-濡れ

■ 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 $\theta < 90^\circ$ 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。

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

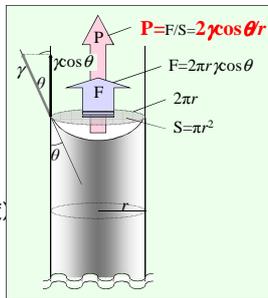
- 円管内定常流の式

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

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

(Hagen-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

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

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

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

V : 浸透体積

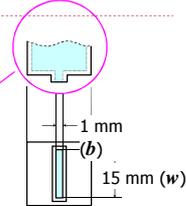
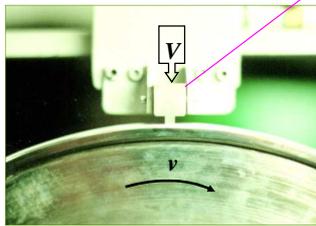
材料の構造と濡れ特性

液体・時間

吸液試験装置-プリストー法

- プリストー装置

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
- ▶ スリット長さ L

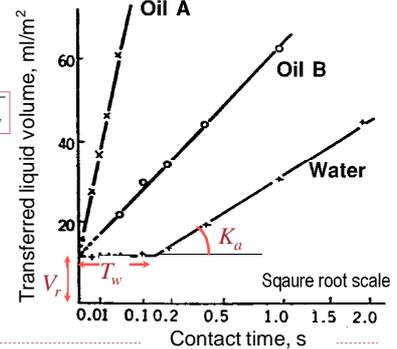
液体の吸収挙動-水とオイル

- プリストープロット
- クラフト板紙
- 水の場合

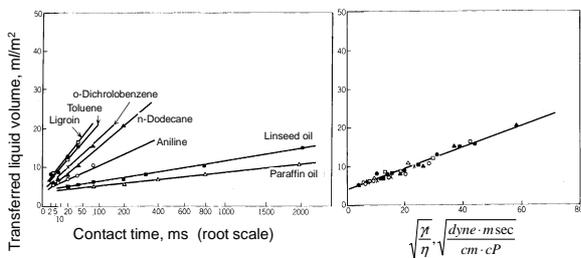
$$V = V_r + K_a \sqrt{T - T_w}$$

- 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 $T_w = 0$

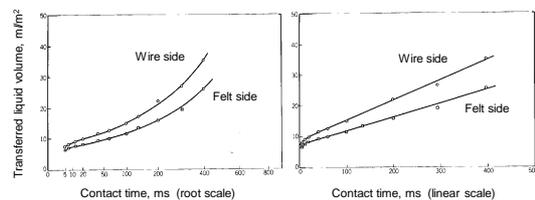


液体の浸透-塗工紙への有機液体の吸収



- 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



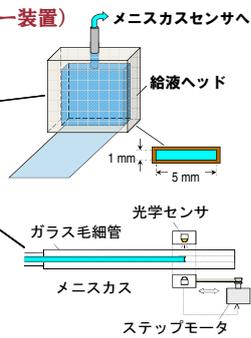
- 水の吸収ではLucas-Washburnの式が成り立たない。繊維(上質紙の場合セルロース)中への水分子の拡散で説明される。

吸液試験装置-ブリストー法の改良

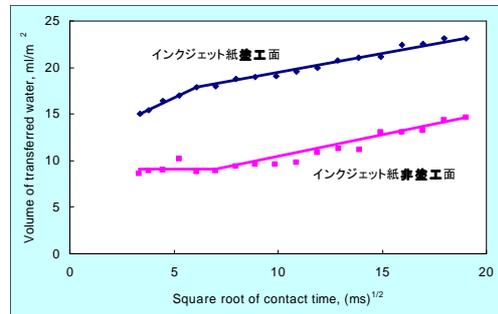
自動走査吸液計(らせん走査ブリストー装置) メニスカスセンサへ一定量の液体を入れたヘッドを、速度可変で紙面上で走査する。短時間での吸液速度が測定できる。



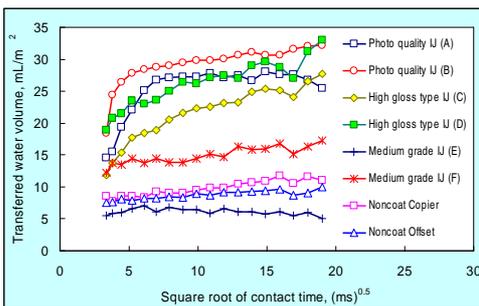
自動走査吸液計



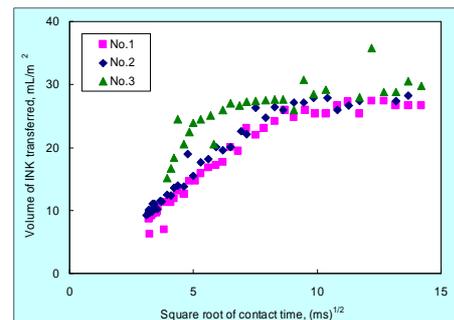
インクジェット紙の吸水挙動-自動走査吸液計



インクジェット紙の吸水挙動

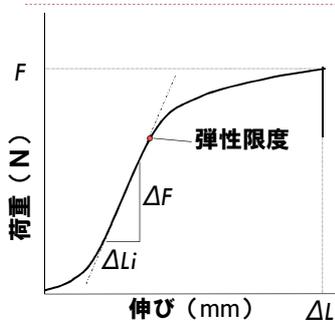


写真画質インクジェット紙吸水挙動



力学特性

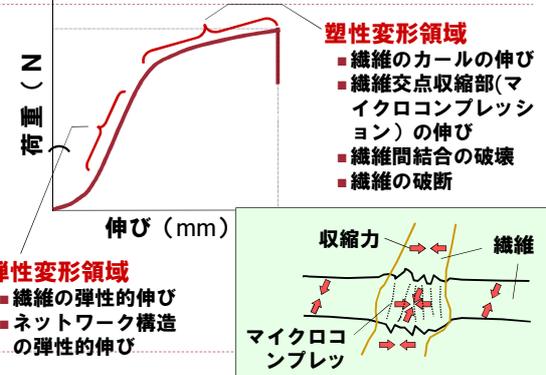
引張強さ



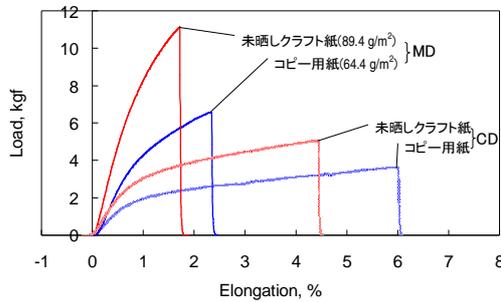
荷重-伸長曲線

- 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 $\Delta L (=eL)$ 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 = $(\Delta F / \Delta Li) / (bT)$

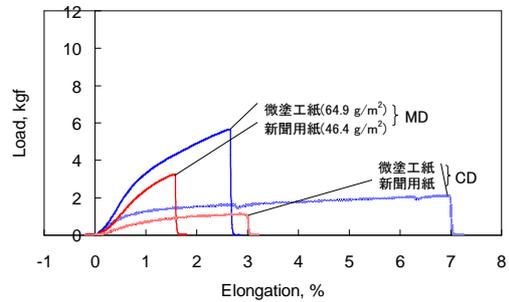
力学特性-引張強さ



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)



力学特性- 曲げこわさ測定器

クラークこわさ

試験片を扶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。

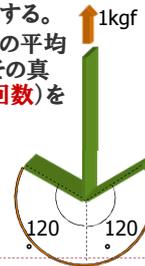
ここで、坪量 M は kg/m²、厚さ T は m、

$$\frac{L^3}{100} \propto \frac{L^3}{203} = \frac{EI}{bW} = \frac{ET^3}{12W}$$

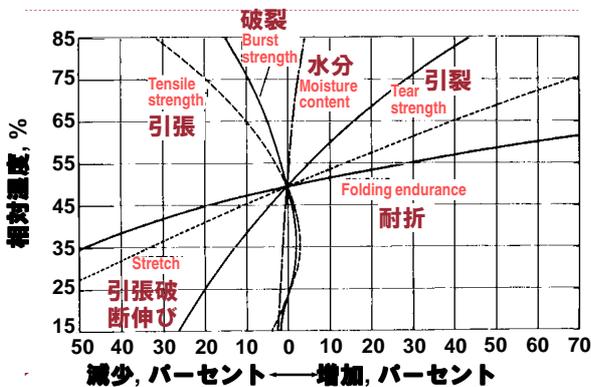


力学特性- 耐折強度

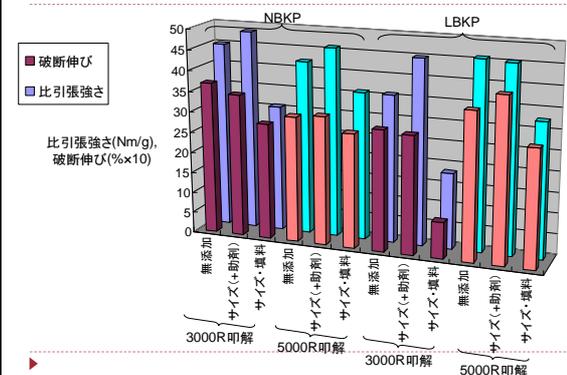
- 試験片を左右120°ずつ折り曲げ、破断するまでの往復折曲げ回数を測定する。
- その常用対数の平均値を計算し、その真数 (ISO耐折回数) を求める。
- 繊維長が長いと耐折強度が上がる。



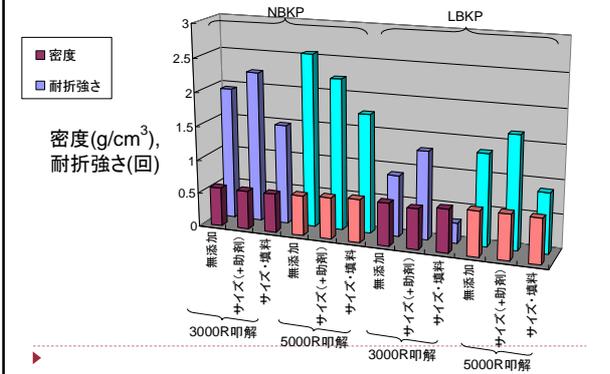
紙の強度- 含水率の影響



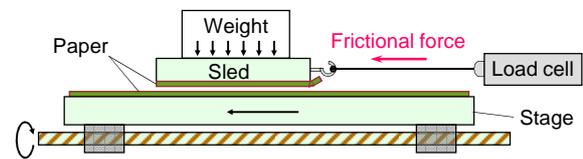
紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響



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

紙は吸水する

紙:

- ▶ 細孔構造に由来する毛管作用
- ▶ 印刷材料としての適性
- ◀ 均質な構造
- ▶ 液体輸送
- ◀ 流路を設計(パターニング)

- A) Lab-on-paper — 健康診断チップへの応用
 B) 紙をプラットフォームにする細菌培養システム

吸水機能、インクジェット印刷技術(潜在力)

A) Lab-on-paper — 健康診断チップへの応用

在宅健康診断

- ・入院患者数の減少
 - ・入院期間の短縮
- 適切な医療体制の確保



安価で取り扱いやすい紙ツール(デバイス)を使う

電気化学的なLab-on-Paper

紙

- ・液体輸送

+

作製

- ・インクジェット

+

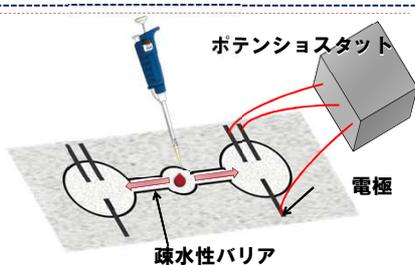
マイクロ流路

- ・多項目診断
- ・少量の液体

+

電気化学分析

- ・酵素電極を利用した定量的測定



健康診断チップ用紙の調製

印刷適性向上

- ・ポアサイズの減少 → インクのにじみを抑制
- ・コットンリナーを使用 → 不純物が少ない

#	叩解-PFIミル (回転数)	紙の密度 (g/cm ³)
1	10000	0.568
2	20000	0.622
3	30000	0.641

用紙を設計できた

電気化学的なLab-on-Paper

紙
液体輸送

作製
インクジェット
マイクロ流路

多項目診断
少量の液体

電気化学分析
酵素電極を利用した定量的測定

UV 硬化インク (疎水性バリア)

UV照射により重合
エタノール可溶材料 → VOC (揮発性有機化合物) フリー

UV 硬化インクの材料

<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC=CC(=O)OC</chem>	<chem>CCCCCCCCCOC(=O)C=CC(=O)OC</chem>	<chem>COC(=O)C1=CC=CC=C1C1=CC=CC=C1</chem>
Octadecyl acrylate	1,10-decanediol acrylate	Irgacure 819
59.5%	25.5%	15.0%

(m/m)

ソルVENTフリー & グリーンマテリアル

Citterio, D. et al., Proc. MicroTAS 2011, 2099-2101

マイクロ流路の作製

IJ printing UV irradiation

Paper Top Back Perspective

Top Back 3 mm

マイクロ流路が作製できた

電気化学的なLab-on-Paper

紙
液体輸送

作製
インクジェット
マイクロ流路

多項目診断
少量の液体

電気化学分析
酵素電極を利用した定量的測定

電極の作製工程

調製した用紙

PEDOT:PSSを印刷し電極作製

UV-硬化インクを印刷しマイクロ流路作製

ポリドーパミン (PDA) 印刷
酵素(グルコースオキシダーゼ)印刷

酵素 PDA (バインダー+メディエータ)
PEDOT:PSS (電極)

Lab-on-Paperを作製できた

ポリドーパミンの利用

ムール貝(Mussel)の接着性タンパク質

- 強い接着力 - Teflon®にも接着
- 成分 - DOPA (アミノ酸)

N[C@@H](Cc1ccc(O)c(O)c1)C(=O)O
DOPA

Lee, H. et al., Science 318, 426 (2007)

Poly(dopamine) (PDA)

- ムール貝タンパク質の模倣ポリマー
- 簡単に重合

NCCc1ccc(O)c(O)c1 + NaOH 水溶液 → Polydopamine

Hong, S., Adv. Funct. Mater. 2012, Early View.

グルコース濃度測定

ポテンショスタット

Dispense

グルコース水溶液

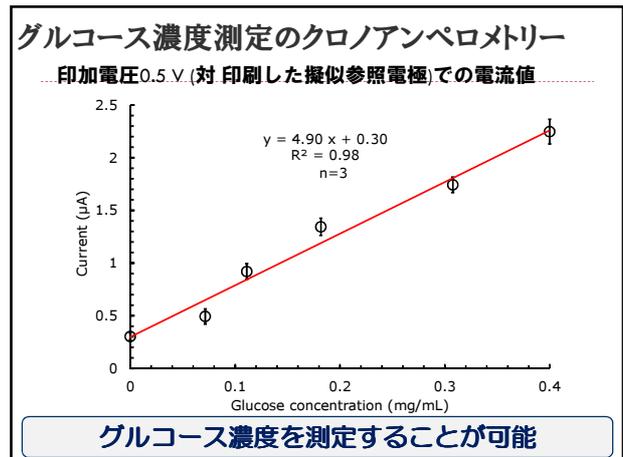
- 1 M KCl
- 1 M PBS バッファ
- 異なるグルコース濃度

グルコン酸 + H⁺

グルコースオキシダーゼ

グルコース + O₂

137



まとめ

- 全工程にわたるインクジェット印刷とグリーンプロセスを使ってLab-on-Paperを開発できた。
- 電気化学的分析評価法に初めてポドパミンを応用した。
- グルコース濃度の測定に成功した。

139

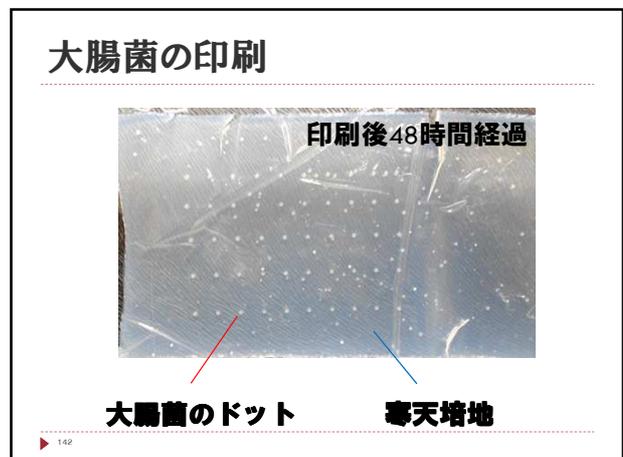
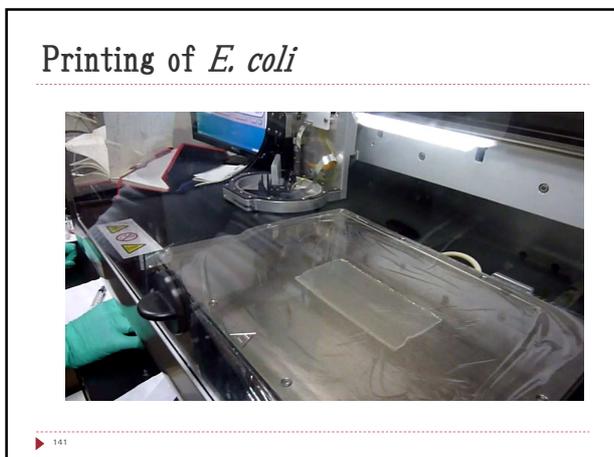
B) 紙をプラットフォームにする細菌培養システム

細胞の型を紙に印刷

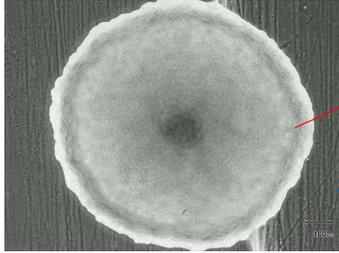
- 同数の細胞を接種
- 接種の形状が同一
- 複数の環境条件を紙の上に

ペトリ皿

140



大腸菌の印刷



成長した
大腸菌

寒天培地

