

生物材料学

えのまえ としはる
担当/江前敏晴

3年次 秋学期AB 月2(2D303)

1

2014/12/14

生物材料学 日程

週	月日	内容
1	10/06	生物材料の種類、特性、利用法
2	10/17	紙の産業史と植物繊維の特徴(金曜)
3	10/20	紙の製造工程(1)離解、叩解、パルプ繊維の評価方法
4	10/27	紙の製造工程(2) 紙料調成、薬品添加、ウェットエンド化学、コロイド化学
5	11/05	紙の製造工程(3)(水曜) 抄紙機上での脱水と紙層形成、乾燥、繊維間結合生成
6	11/10	紙の物性(1)液体吸収性
7	11/17	紙の物性(2)光学特性
8	12/1	紙の物性(3)力学特性
9	12/8	紙の高度利用技術-エレクトロニクスとバイオセンサー
10	12/15	紙文化財の保存科学
-	12/22	試験

2014/12/14

生物材料と生物材料学

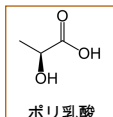
▶ 生物材料とは

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



▶ 3

2014/12/14

講義の情報

▶ 「生物材料学」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

▶ 4

2014/12/14

“紙”とは－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。

▶ 5

2014/12/14

生物材料学-製紙科学分野の範疇

▶ コロイド科学(繊維分散系) + 応用製紙科学



▶ 6

2014/12/14

“紙” 一定義

- ▶ “繊維—特に植物繊維—をシート状にして乾燥させて得られる薄く平らな材料”
- ▶ “A thin, flat material made from crushed wood or cloth used especially for writing and printing on and in packaging”
- Cambridge Dict.
- ▶ Plant fibers, especially wood-sourced, as a raw material of paper are called “a pulp”

2014/12/14

一番影響を与えた人

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

▶ 8

2014/12/14

紙の起源

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



蔡倫

▶ 9

2014/12/14

紙の起源

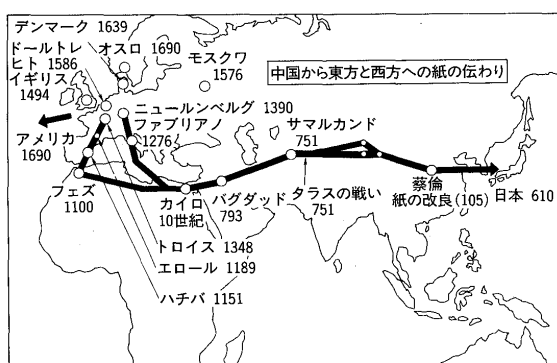
- ▶ 世界最古の紙は古代墳墓で発見され、紀元前179～142年頃(前漢時代)の紙と言われている。
- ▶ 山、水路、道路などが描かれた地図として使われていた。



放馬灘(ほうばたん)紙

▶ 10

2014/12/14



製紙法の伝播

▶ 2014/12/14

11

製紙技術の変遷-原料

- ▶ **麻(大麻・亜麻)**
 - ▶ 大麻(Cannabis)は古代より中国・日本で布や網の材料。亜麻(Linen)はヨーロッパで使用された。繊維は強靱で処理に手間。
- ▶ **ポロ**
 - ▶ 布のリサイクル。元の原料は麻。綿は産業革命期から。絹は書写材料として紙よりも古い歴史。屑は製紙原料。
- ▶ **その他韌皮繊維(麻も韌皮繊維である)**
 - ▶ コウゾ、ガンピ、ミツマタ(江戸時代から)、



Hemp

▶ 12

2014/12/14

製紙技術の変遷-原料

▶ 葉

- ▶ Treang treeの葉
Sastra(記録文書)の原料

▶ 木材

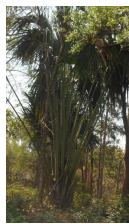
- ▶ 大量供給が可能

▶ ケナフ

- ▶ 麻の一種。森林保護のために利用が進められたが、現在では保護効果無し、とする見解。

▶ プラスチック

- ▶ ユボ。ポリプロピレンの合成紙。
電子ペーパーのベース?



Treang tree



2014/12/14 Sastra

▶ 13

印刷技術の起源

グーテンベルグ

(1395年頃～1468年)

1445年頃に印刷機を発明した。

- ▶ 鉛合金の活字
- ▶ アマニオイルを煮詰めた油性インク
- ▶ 農作物用絞り機にヒントを得た木製印刷用プレス機

書籍(印刷物)の大量生産を可能にし、印刷業者及び読者にとっても経済性、実用性に優れた技術となった。



Johannes Gutenberg



Movable type

▶ 14

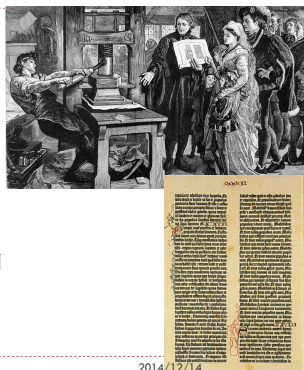
2014/12/14

42行聖書を印刷し刊行

- ▶ グーテンベルグは180部の聖書(42行聖書)を印刷し刊行した。
- ▶ 現代印刷技術の原型

▶ 紙との関係

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



2014/12/14

▶ 15

過去二千年間で最も重要な発明

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



▶ 16

2014/12/14

近代製紙産業技術史

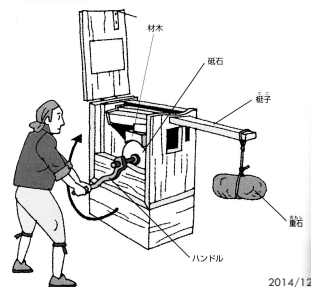
1670	ホランダール・ピーターの発明[オランダ]
1719	レオミュールはスズメバチの巣を見て木材から紙ができるはずと学会に提案[フランス]
1798	ルイ・ロベールが長網抄紙機を発明[フランス]
1844	ケラーが碎木パルプを発明[ドイツ]
1851	ワットとバルガスは木材を原料としたソーダパルプを発明
1852	フェルターが碎木機を実用化[ドイツ]
1856	ハーレイは初めて段ボールの特許を取得[イギリス]
1856	ティルマンが亜硫酸パルプ(Ca法)を発明[アメリカ]
1884	ダールがクラフトパルプを発明[スウェーデン]
1950	広葉樹材のパルプ化始まる[日本]
1968	サーモメ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

2014/12/14

機械パルプ-碎木パルプ

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

1845年、ドイツのケラーが作った最初のグラインダー



▶ 18

2014/12/14

(Deutsches Papiermuseum: Pflanzen als Rohstoffe des Papiers)

日本の古い印刷物

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



▶ 19

世界最古の印刷物

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



▶ 20

2014/12/14

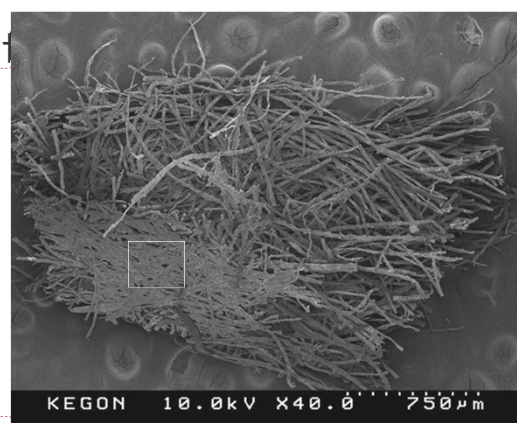
世界最古の印刷物

の紙と同時代の紙

- ▶ 755年に新羅時代の華嚴経が書かれた紙

▶ 21

2014/12/14



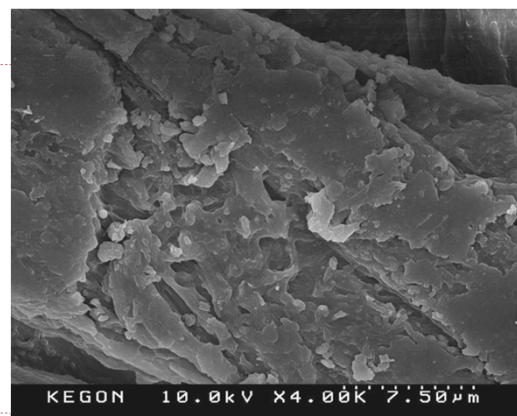
▶

2014/12/14



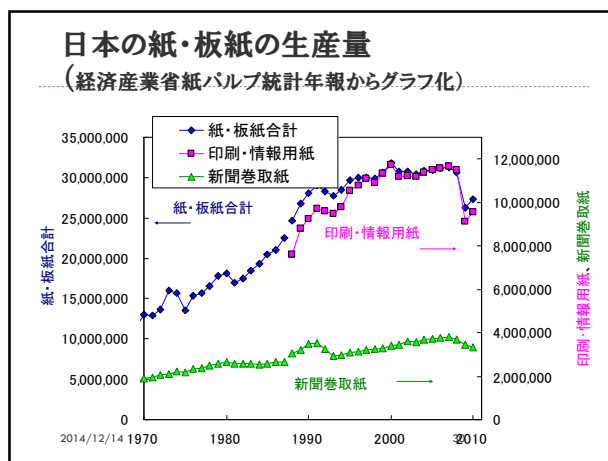
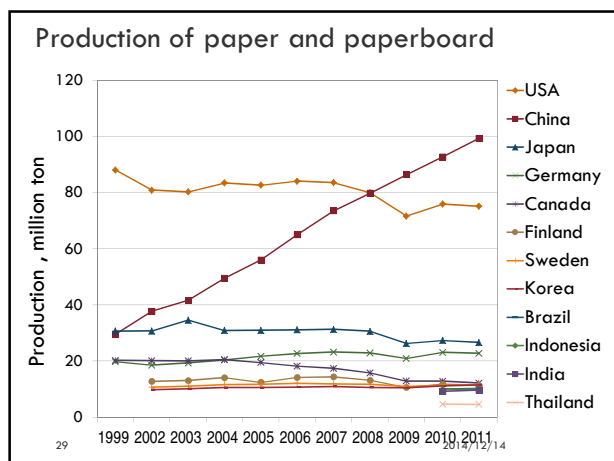
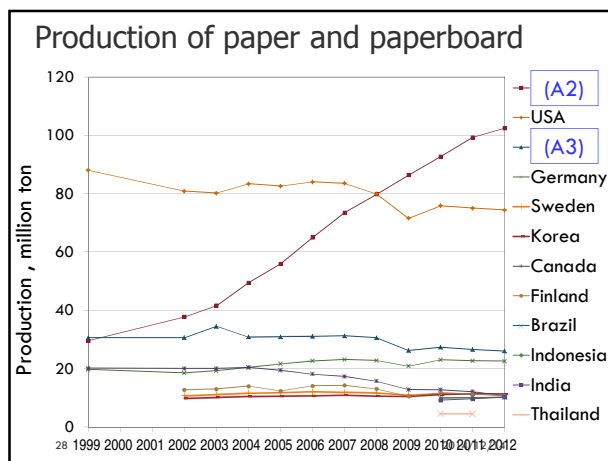
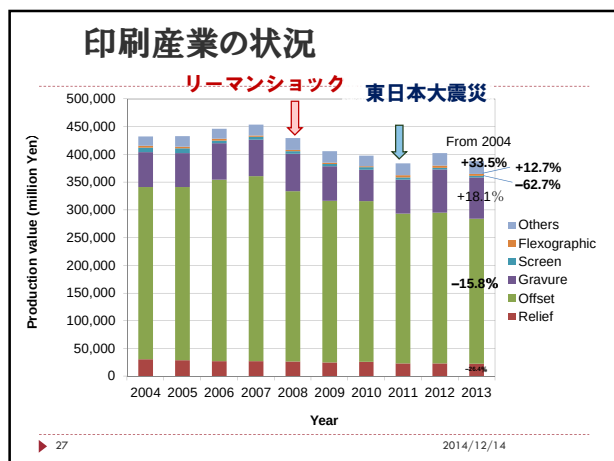
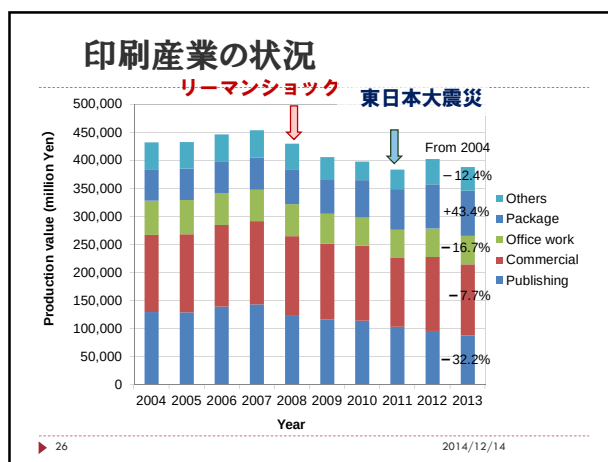
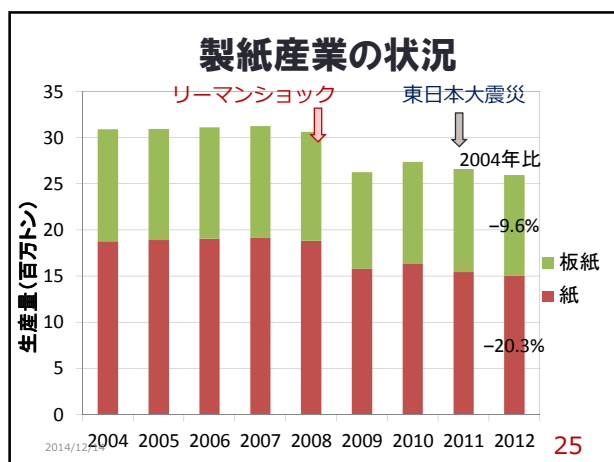
▶ 22

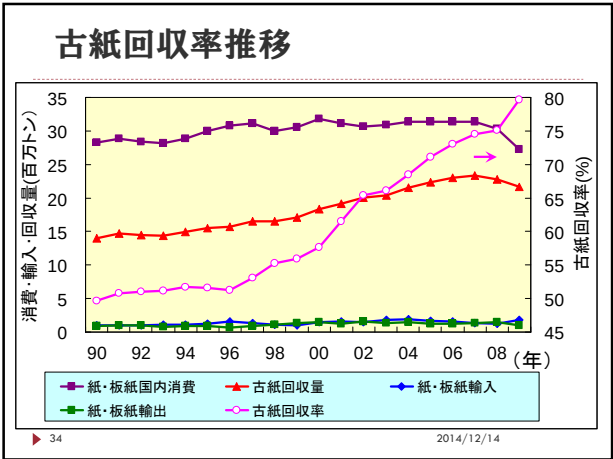
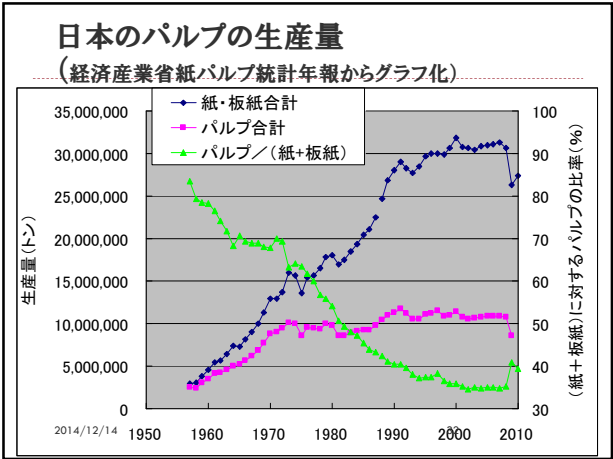
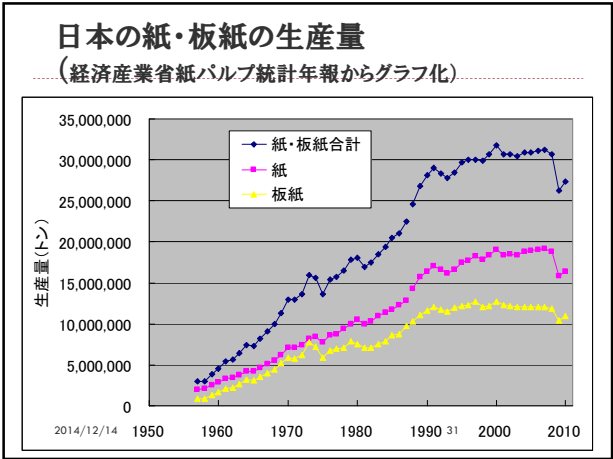
2014/12/14



▶ 23

2014/12/14





古紙回収率と古紙回収率

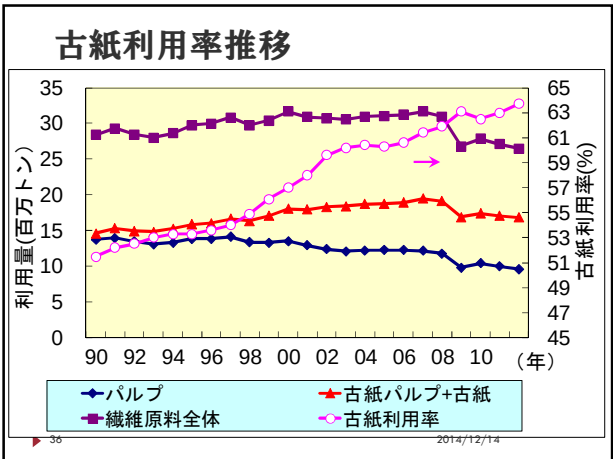
紙の流通

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

紙の製造

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

古紙配合率(%) = 古紙利用率と同じだが、個々の紙についての言い方



国別 古紙回収率と古紙消費率

紙生産量順10位の国(2009年)

古紙回収率 %		古紙消費(利用)率 %	
① 韓国	91.6	韓国	81.2
② ドイツ	84.8	中国	71.5
③ 日本	79.3	ドイツ	70.7
④ スウェーデン	67.7	日本	63.9
⑤ カナダ	57.4	インドネシア	57.1
⑥ 米国	63.6	ブラジル	41.1
⑦ インドネシア	53.4	米国	36.2
⑧ フィンランド	48.9	カナダ	29.2
⑨ ブラジル	44.3	スウェーデン	17.1
⑩ 中国	40.0	フィンランド	5.1

かみつくかた

紙の作り方

「木」から作る

The diagram illustrates the paper-making process. It starts with a pile of wood chips (チップ), which are processed into pulp (パルプ). The pulp is then used to create paper (紙). The process is shown in a circular flow, with arrows indicating the sequence of steps. The final product is a stack of paper.

38

2/14

木材の組織ーブナ材の細胞

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%

Microscopic images of wood tissue cells. The images show various cell types, including tracheids (a, b, c), fibers (d, e, f, g), and other cells (h, i, j). The images are labeled with letters a through j, corresponding to the descriptions in the caption.

39

軸方向柔細胞

Microscopic images of wood tissue cells. The left image shows a tracheid (柔細胞) in bright field (明視野). The right image shows a tracheid (柔細胞) in dark field (暗視野). The images are labeled with letters a and b, corresponding to the descriptions in the caption.

40

2014/12/14

化学パルプー樹種による繊維形態の違い

Microscopic images of wood tissue cells. The images show various cell types, including tracheids (a, b, c), fibers (d, e, f, g), and other cells (h, i, j). The images are labeled with letters a through j, corresponding to the descriptions in the caption.

41

2014/12/14

木材の成分ー主要3成分の比率

化学成分	おおよその比率(%)	
	針葉樹	広葉樹
セルロース	45	45
ヘミセルロース	25	30
リグニン	25	20
その他 テルペン 樹脂酸 脂肪酸 など	2 - 8	

The diagram shows the composition of wood components. It is divided into two main sections: '広葉樹材' (Broadleaf wood) and '針葉樹材' (Needleleaf wood). The '広葉樹材' section shows a bar chart with the following values: セルロース 45%, ヘミセルロース 30%, リグニン 20%, その他 5%. The '針葉樹材' section shows a bar chart with the following values: セルロース 45%, ヘミセルロース 25%, リグニン 25%, その他 2-8%.

42

2014/12/14

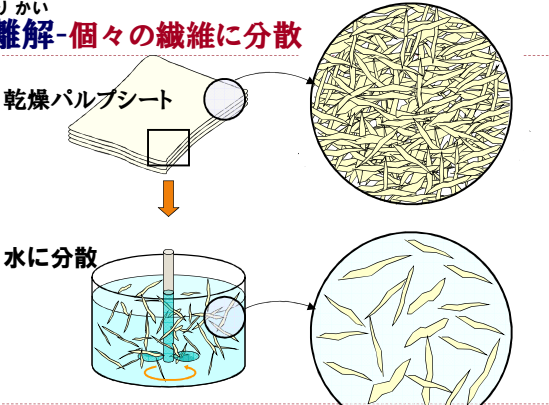
パルプの形態

The diagram shows the composition of wood components. It is divided into two main sections: '広葉樹材' (Broadleaf wood) and '針葉樹材' (Needleleaf wood). The '広葉樹材' section shows a bar chart with the following values: セルロース 45%, ヘミセルロース 30%, リグニン 20%, その他 5%. The '針葉樹材' section shows a bar chart with the following values: セルロース 45%, ヘミセルロース 25%, リグニン 25%, その他 2-8%.

43

2014/12/14

り かい
離解-個々の繊維に分散



乾燥パルプシート

水に分散

44

2014/12/14

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

45

2014/12/14

古紙ヤード



46

2014/12/14

古紙とフレッシュパルプ



47

2014/12/14

ベルトコンベア



48

2014/12/14

ベルトコンベア(日本)



49

2014/12/14

ベルトコンベア(日本)



▶ 50

2014/12/14

ベルトコンベア(日本)



▶ 51

2014/12/14

製紙工程における離解 (パルパー)



▶ 52

2014/12/14

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。

▶ 53

2014/12/14

り かい こうかい
離解と叩解の違い

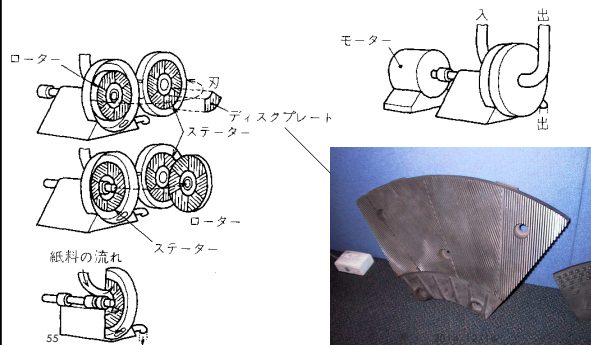
- ▶ **離解**は、乾燥パルプシートから**繊維を個々に分離**する処理で、**繊維そのものの性状は変わらない**。
- ▶ **叩解**は、**個々の繊維に対する機械的処理**で、**繊維の性状が変化する**。

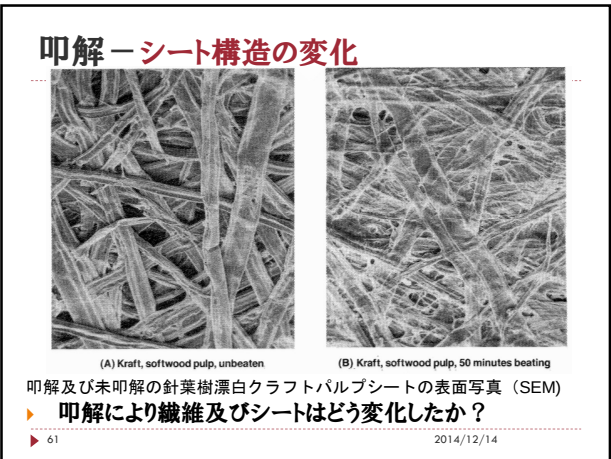
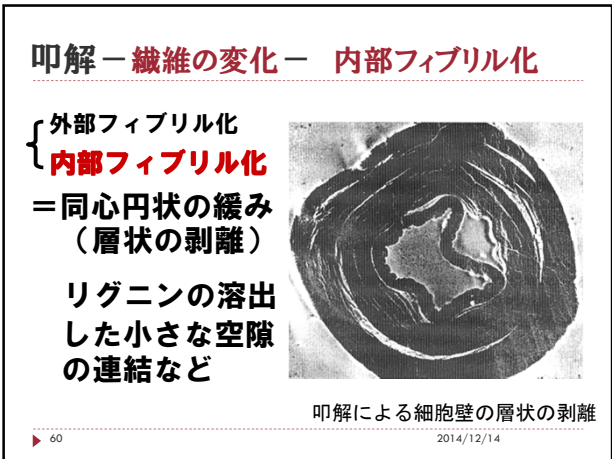
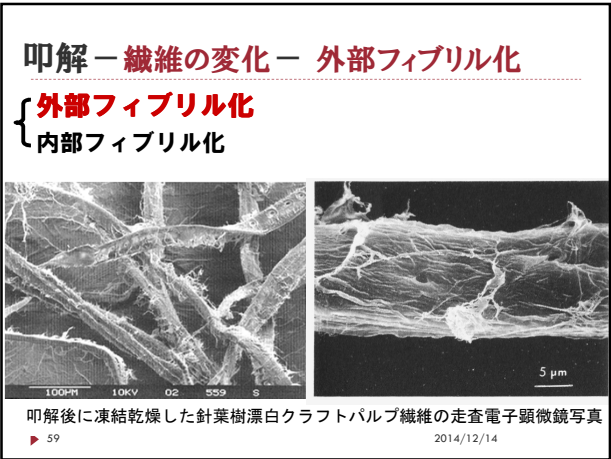
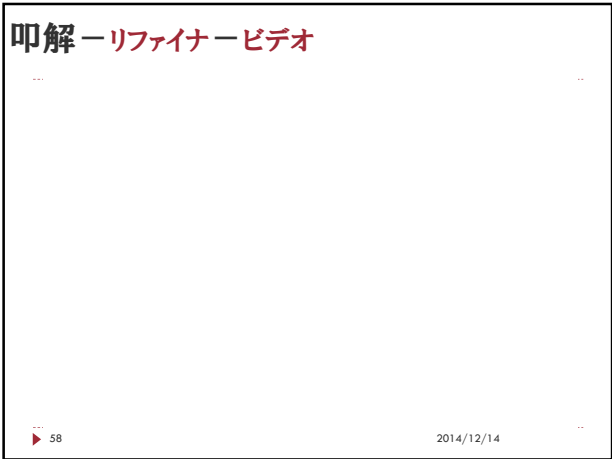
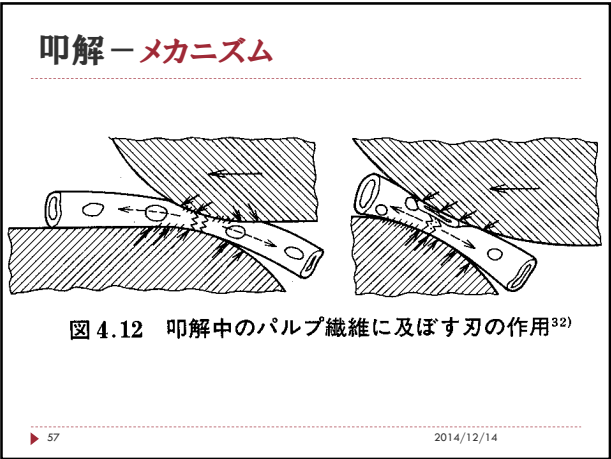
▶ 54

2014/12/14

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)





繊維の特性評価

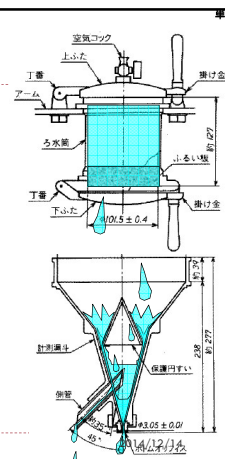
- ▶ ろ水性(水切れのよさ)
- ▶ 比表面積
- ▶ 繊維長分布
- ▶ 染色液による識別
- ▶ 繊維粗度
- ▶ カール指数

▶ 62

2014/12/14

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



▶ 63

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

▶ 64

2014/12/14

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

▶ 65

2014/12/14

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

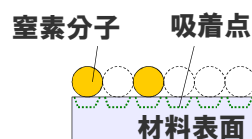
- ▶ ラングミュア法
 - ▶ 単分子層の吸着である。
 - ▶ すべての吸着点は等価で表面は一樣である。
 - ▶ ある吸着点への吸着は隣の吸着点に分子があるかどうかに関係ない。

▶ 66

2014/12/14

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
 - ▶ 脱着速度は、 $N\theta$ に比例



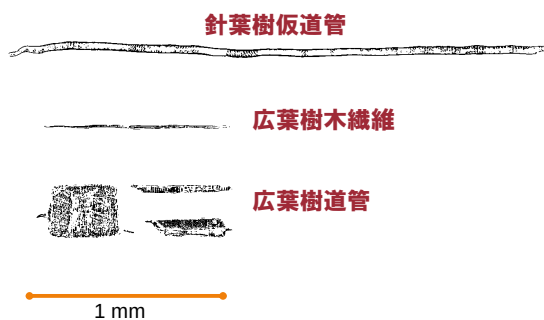
▶ 67

2014/12/14

紙及びパルプの比表面積

試料処理法	試料	BET比表面積, m ² /g
溶媒置換乾燥	未漂白トウヒKP	230
	漂白トウヒKP	185
	トウヒαセルロース	185
	トウヒGP	25
	カバKP	129
水浸漬後溶媒置換乾燥	トウヒ材	3 ~ 6
105℃で水から乾燥	トウヒ材	0.6 ~ 0.8
	非結合パルプ繊維	1.2
	紙	0.5 ~ 1.0

繊維の長さとかさ

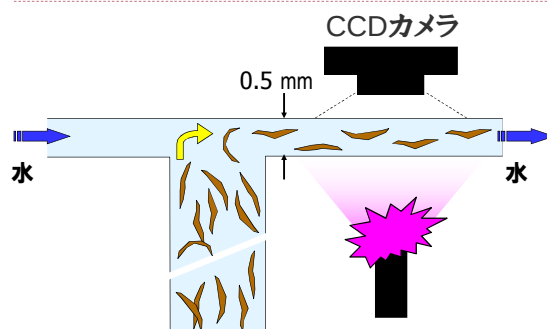


繊維長と幅の分布

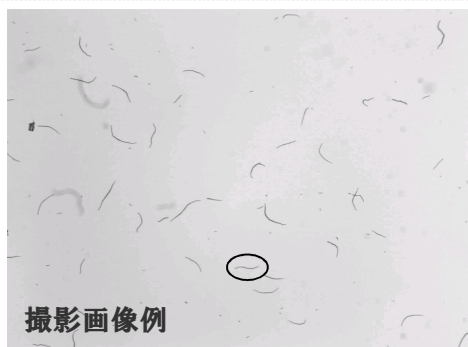


L&W社 Fiber Testerを使用

繊維長と幅の分布

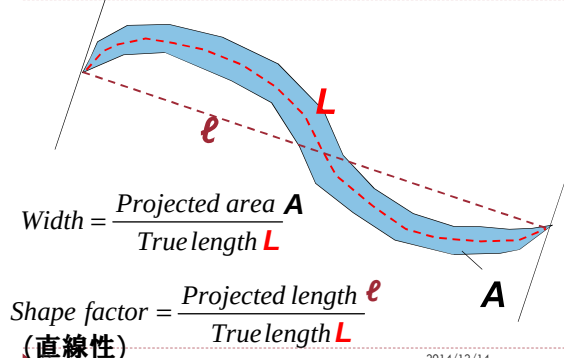


繊維長と幅の分布



撮影画像例

繊維長と幅の分布



平均繊維長(演習問題)

コピー用紙

シュレッダー

未処理

処理

幅5 mm

繊維長測定

水に分散

74

2014/12/14

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

繊維長の分布

シュレッダーで切断 1.76 mm

未処理 2.06 mm

比率 (%)

繊維長 (mm)

75

2014/12/14

繊維長と幅の分布

結果の分析

平均繊維長, (平均幅, 平均shape factor)

平均の取り方? n=7本の繊維の次のような繊維長(mm), 幅(μm)があったとすると、平均繊維長は?

2.0 , 20

2.0 , 30

3.0 , 20

3.0 , 30

3.0 , 40

4.0 , 30

5.0 , 60

76

2014/12/14

平均繊維長

数平均繊維長

繊維長ℓ (mm)	幅w(μm)
2	20
2	30
3	20
3	30
3	40
4	30
5	60
Σ=22	

$$\bar{L} = \frac{1}{n} \sum \ell_i$$
$$= \frac{1}{7} (2+2+3+3+3+4+5)$$
$$= 3.14(mm)$$

77

2014/12/14

平均繊維長

加重平均繊維長(幅平均繊維長)

ℓ (mm)	w(μm)	ℓ × w
2	20	40
2	30	60
3	20	60
3	30	90
3	40	120
4	30	120
5	60	300
Σ=22	Σ=230	Σ=790

$$\bar{L} = \frac{1}{\sum w_i} \sum \ell_i w_i$$
$$= \frac{40+60+60+90+120+120+300}{20+30+20+30+40+30+60}$$
$$= 3.43(mm)$$
$$= \frac{1 \times 20 + 2 \times 30 + 3 \times 20 + 3 \times 30 + 3 \times 40 + 4 \times 30 + 5 \times 60}{20+30+20+30+40+30+60}$$

78

2014/12/14

平均繊維長

加重平均繊維長(長さ平均繊維長)

ℓ (mm)	w(μm)	ℓ × ℓ
2	20	4
2	30	4
3	20	9
3	30	9
3	40	9
4	30	16
5	60	25
Σ=22	Σ=230	Σ=76

$$\bar{L} = \frac{1}{\sum \ell_i} \sum \ell_i^2$$
$$= \frac{4+4+9+9+9+16+25}{2+2+3+3+3+4+5}$$
$$= 3.46(mm)$$
$$= \frac{2 \times 2 + 2 \times 2 + 3 \times 3 + 3 \times 3 + 3 \times 3 + 4 \times 4 + 5 \times 5}{2+2+3+3+3+4+5}$$

79

2014/12/14

平均繊維長

- 加重平均繊維長(長さ平均繊維長)
- 実際には個々の繊維長を測定できない。各クラスの平均繊維長*L*と本数*n*を使う。

<i>L</i> (mm)	<i>n</i>	<i>nL</i>	<i>L</i> × <i>L</i>	<i>nL</i> × <i>L</i>
2	2	4	4	8
3	3	9	9	27
4	1	4	16	16
5	1	5	25	25
Σ=22				Σ=76

$$\bar{L} = \frac{1}{\sum n_i L_i} \sum n_i L_i^2$$
$$= \frac{8+27+16+25}{4+9+4+5}$$
$$= 3.46(mm)$$
$$\bar{L} = \frac{1}{\sum n_i L_i} \sum n_i L_i \times L_i$$

2014/12/1480

平均繊維長(演習問題)

- シュレッダーを使わずそのまま解繊し、懸濁液にしたときのパルプ繊維の長さの分布。白い枠に数値を記入せよ。

<i>L</i> (mm) class	<i>L_i</i> (mm)	<i>n_i</i>	<i>n_iL_i</i>	<i>L_i</i> × <i>L_i</i>	<i>n_iL_i</i> × <i>L_i</i>
0.3~0.5		2500			
0.5~1.5		2900			
1.5~2.5		1500			
2.5~3.5		900			
3.5~4.5		200			
4.5~5.5		100			
Σ					
<i>L_{mean}</i>					

2014/12/1481

平均繊維長(演習問題)

- シュレッダーを使い5mm幅に切断して解繊し、懸濁液にしたときのパルプの繊維長。白い枠に数値を記入せよ。

<i>L</i> (mm) class	<i>L_i</i> (mm)	<i>n_i</i>	<i>n_iL_i</i>	<i>L_i</i> × <i>L_i</i>	<i>n_iL_i</i> × <i>L_i</i>
0.3~0.5		1900			
0.5~1.5		2200			
1.5~2.5		900			
2.5~3.5		400			
3.5~4.5		100			
4.5~		0			
Σ					
<i>L_{mean}</i>					

2014/12/1482

平均繊維長(演習問題)

- シュレッダーを使わずそのまま解繊し、懸濁液にしたときのパルプ繊維の長さの分布。白い枠に数値を記入せよ。

<i>L</i> (mm) class	<i>L_i</i> (mm)	<i>n_i</i>	<i>n_iL_i</i>	<i>L_i</i> × <i>L_i</i>	<i>n_iL_i</i> × <i>L_i</i>
0.3~0.5	0.4	2500	1000	0.16	400
0.5~1.5	1	2900	2900	1	2900
1.5~2.5	2	1500	3000	4	6000
2.5~3.5	3	900	2700	9	8100
3.5~4.5	4	200	800	16	3200
4.5~5.5	5	100	500	25	2500
Σ		8100	10900		23100
<i>L_{mean}</i>			1.35		2.12

2014/12/1483

平均繊維長(演習問題)

- シュレッダーを使い5mm幅に切断して解繊し、懸濁液にしたときのパルプの繊維長。白い枠に数値を記入せよ。

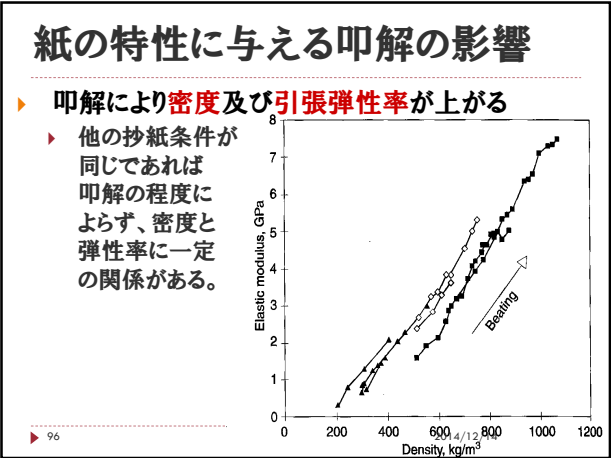
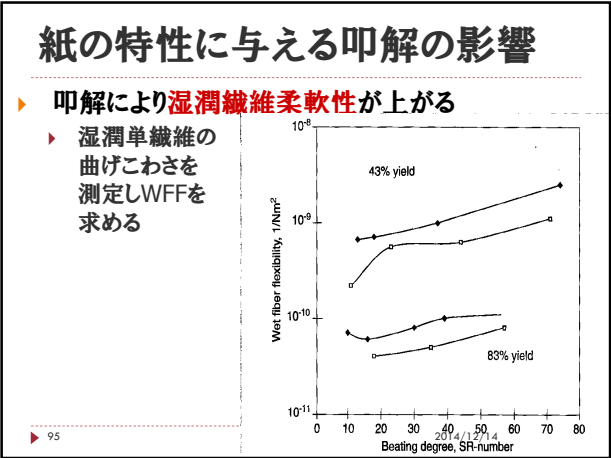
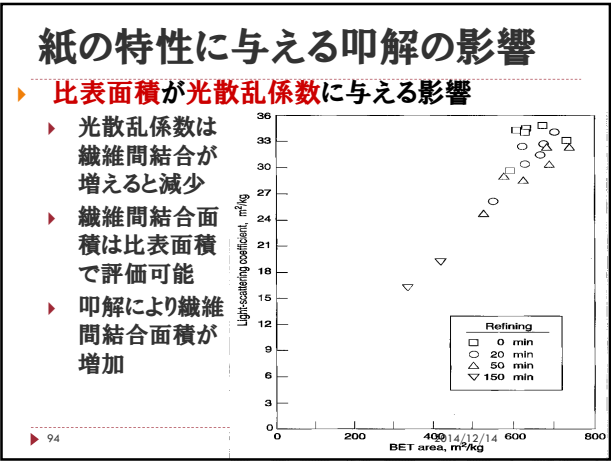
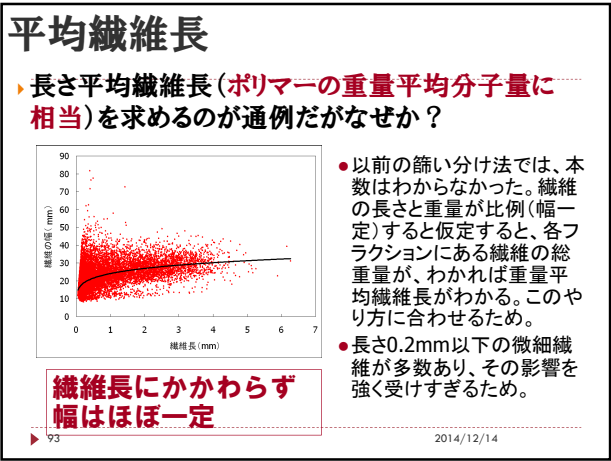
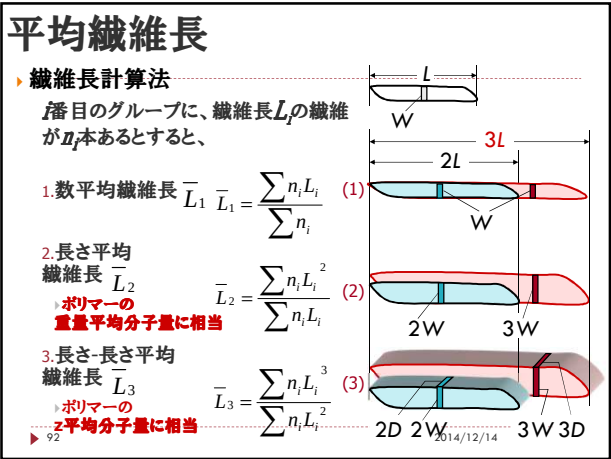
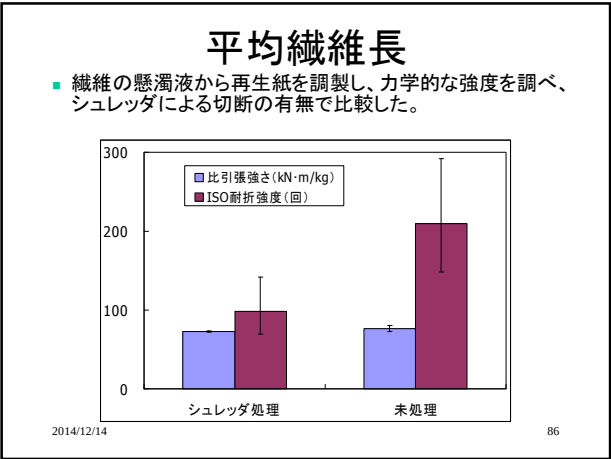
<i>L</i> (mm) class	<i>L_i</i> (mm)	<i>n_i</i>	<i>n_iL_i</i>	<i>L_i</i> × <i>L_i</i>	<i>n_iL_i</i> × <i>L_i</i>
0.3~0.5	0.4	1900	760	0.16	304
0.5~1.5	1	2200	2200	1	2200
1.5~2.5	2	900	1800	4	3600
2.5~3.5	3	400	1200	9	3600
3.5~4.5	4	100	400	16	1600
4.5~		0		0	0
Σ		5500	6360		11304
<i>L_{mean}</i>			1.16		1.78

2014/12/1484

平均繊維長

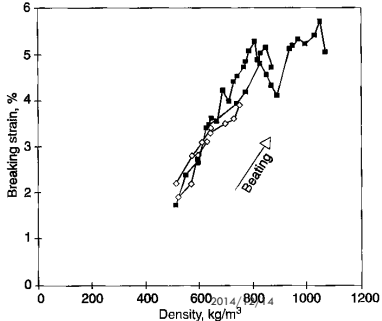
- シュレッダーを使ったときと使わないときと比較した、水に懸濁させたパルプの繊維長分布(長さ平均繊維長)

2014/12/1485



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。



97

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

98

2014/12/14

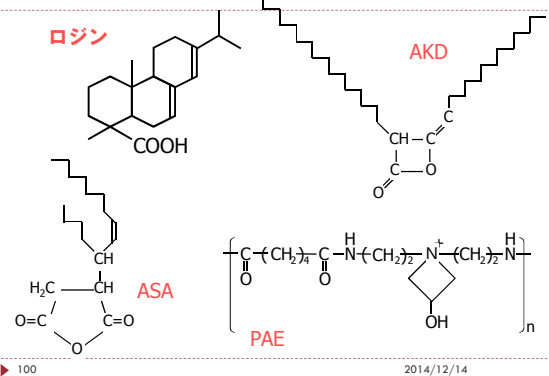
薬品－サイズ剤・填料

	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

99

2014/12/14

薬品－サイズ剤・填料

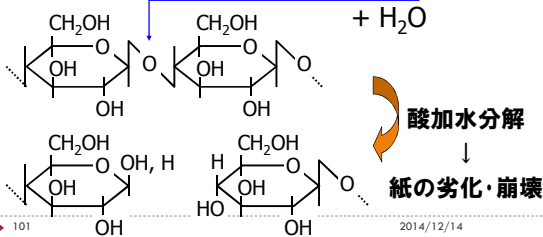


100

2014/12/14

薬品－酸性紙の劣化

硫酸アルミニウム(アラム)→劣化の原因

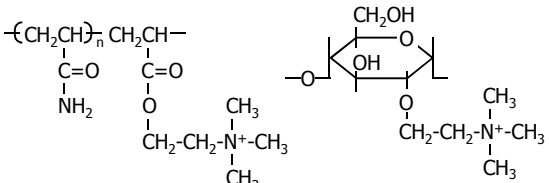


101

2014/12/14

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



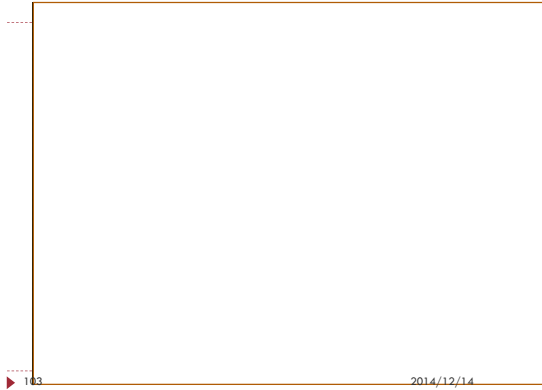
カチオン性ポリアクリルアミド

カチオン性デンプン

102

2014/12/14

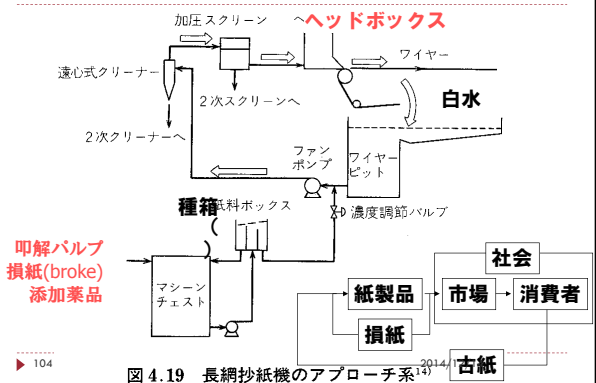
抄紙－薬品添加－ビデオ



▶ 103

2014/12/14

抄紙－アプローチパート



▶ 104

図 4.19 長網抄紙機のアプローチ系

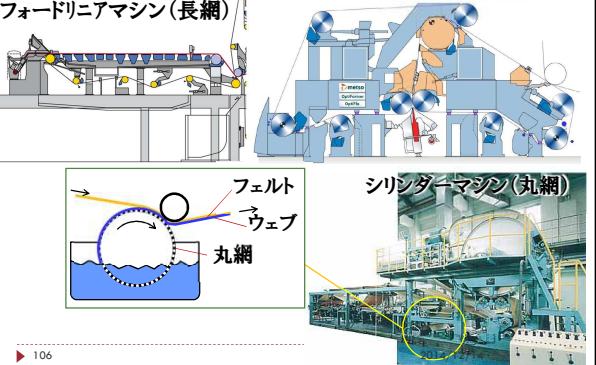
抄紙－ワイヤーパート

- ▶ 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

▶ 105

2014/12/14

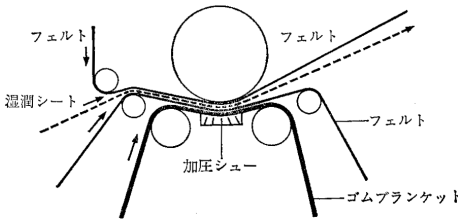
抄紙－ワイヤーパート



▶ 106

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



▶ 107

図 72 プレスの一例 (エキステンデッドニッププレス)

抄紙－プレスパート

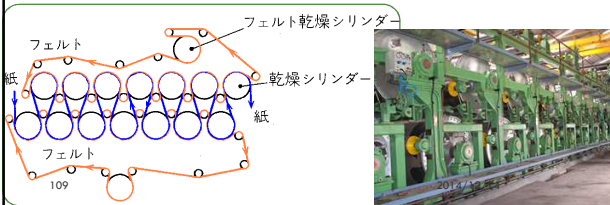


▶ 108

Vietnam Paper Corporation (2014)

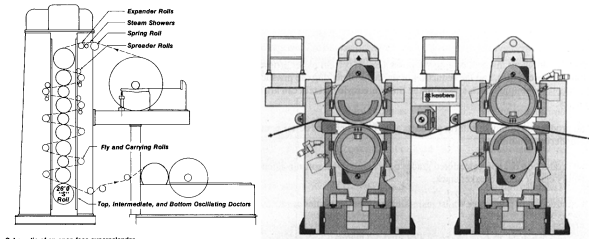
抄紙－ドライヤパート

- ▶ 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パス（又はフェルト）で押さえつけて乾燥



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



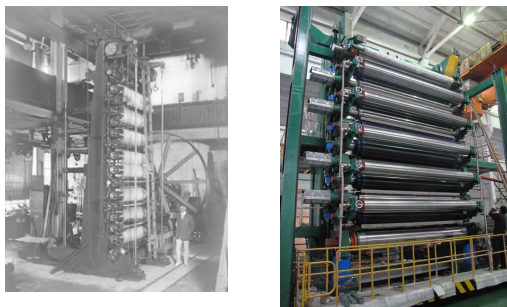
スーパーカレンダー

- ▶ 新マシンで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



▶ 111

2014/12/14

抄紙－カレンダーリングによる紙の変化

- ▶ カレンダーリングによる光沢度の上昇と紙の圧縮

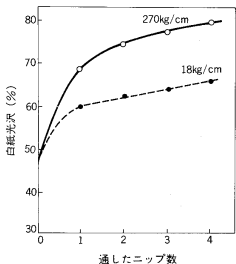


図 5.27 通したニップ数の関数としての白紙光沢の向上（オールSBラテック

▶ 112 ス系統工カラー）¹¹⁾

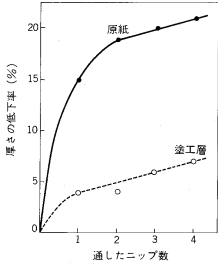


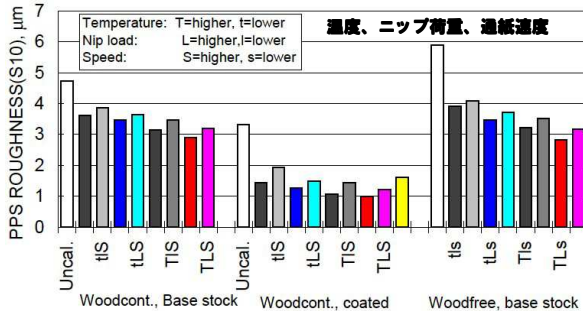
図 5.30 通したニップ数の関数としての塗工層と原紙の圧縮（オールSBラテックス系統工カラー）¹¹⁾

▶ 112 ス系統工カラー）¹¹⁾

2014/12/14

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



▶ 113

2014/12/14

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**

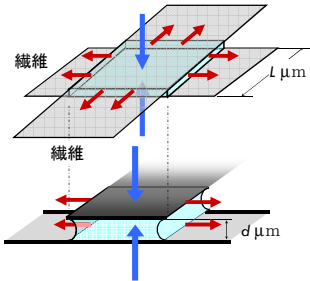
▶ 115

2014/12/14

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1μm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。

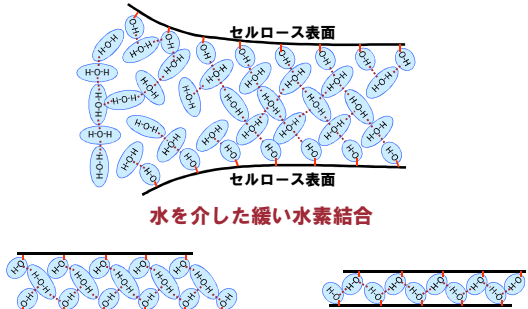


116

2014/12/14

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

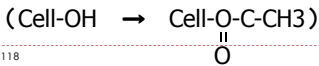


直接的な水素結合

繊維間の結合

水素結合の証拠

- 重水（D₂O）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。

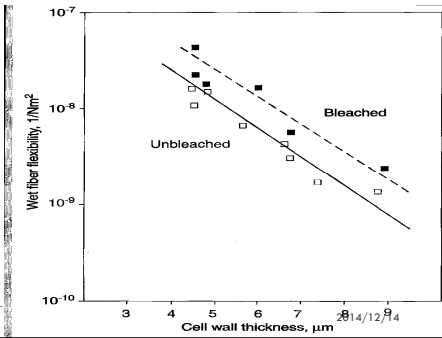


118

2014/12/14

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

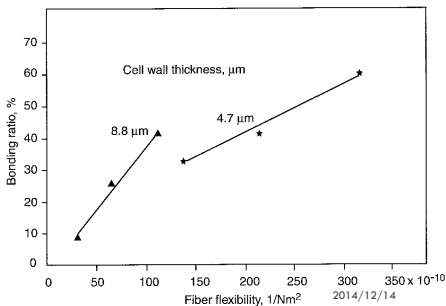


119

2014/12/14

繊維間の結合

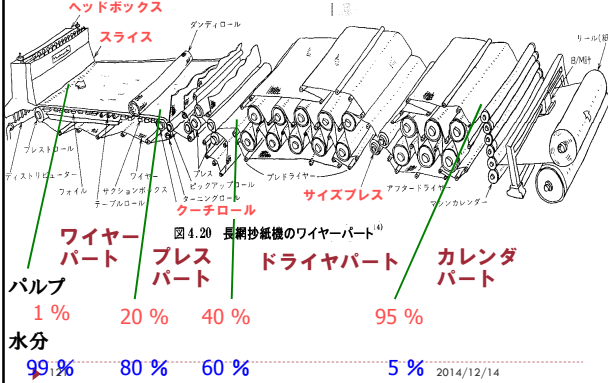
繊維の柔軟性が相対（繊維間）結合面積RBA (=Relative Bonded Area) に与える効果



120

2014/12/14

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。

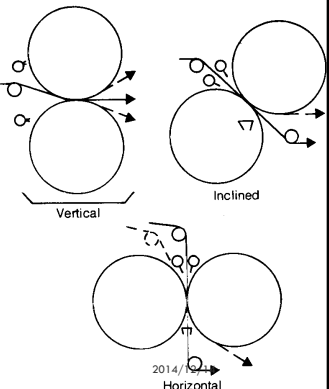
▶ 122

2014/12/14

抄紙－サイズプレス

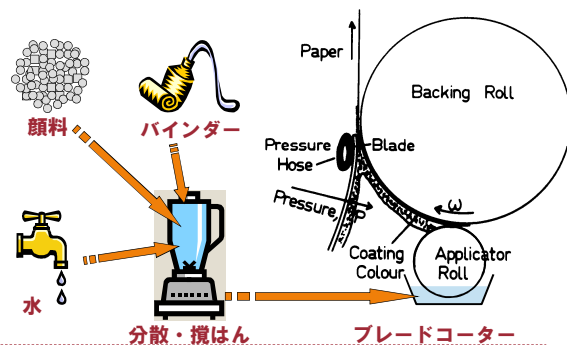
▶ 目的と効果

- ▶ 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。



▶ 123

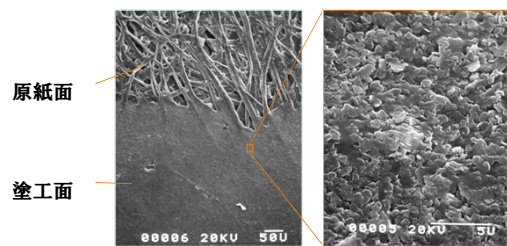
顔料塗工とは



▶ 124

2014/12/14

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。

▶ 125

2014/12/14

抄紙－ドライヤパート以降のビデオ

▶ 126

2014/12/14

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

▶ 127

2014/12/14

調湿及び試験環境条件

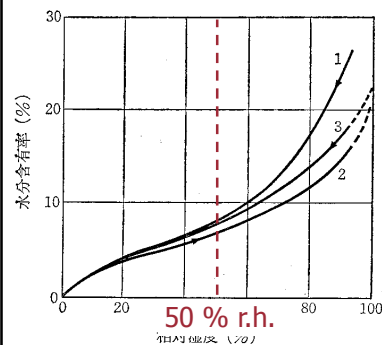
▶ 温度23 °C 相対湿度50%

- ▶ 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。

▶ 128

2014/12/14

調湿及び試験環境条件



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

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

129

2014/12/14

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。



▶ 130

2014/12/14

紙の構造-基本物性

▶ 厚さ

- ▶ バルク厚さ(10枚重ねで測った時の1枚当たりの厚さ)と単一シート厚さではどちらが厚い(大きい数値となる)か?

▶ 密度

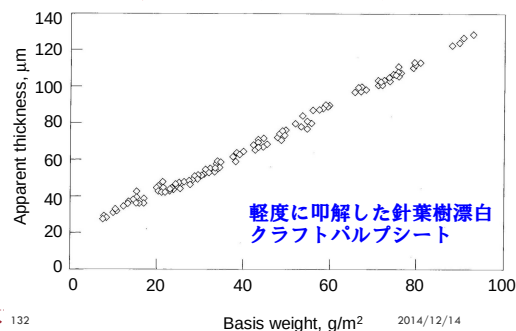
- ▶ 坪量/厚さで、単位はg/cm³である。

▶ 131

2014/12/14

紙の構造-基本物性

▶ 密度(坪量/厚さ)は、坪量に影響される!?

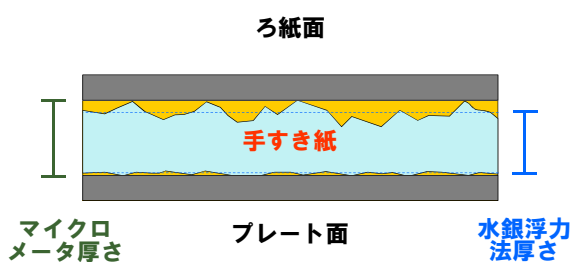


▶ 132

Basis weight, g/m²

2014/12/14

紙の構造-なぜ測定される厚さが異なるか



▶ 134

2014/12/14

紙の構造-製紙工程の処理と密度

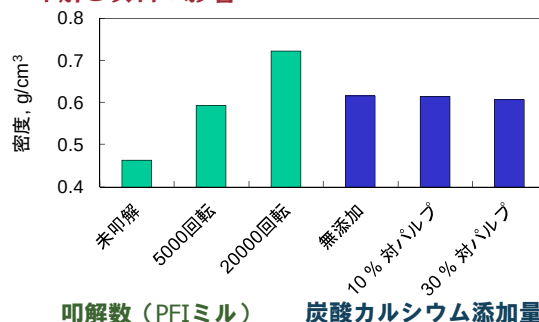
工程	条件	密度, g/cm ³
叩解	未叩解	0.463
	5000 回転 (PFI ミル)	0.592
	20000回転 (PFI ミル)	0.722
填料 (炭酸カルシウム)	無添加	0.615
	10 % 対乾燥パルプ	0.614
	30 % 対乾燥パルプ	0.606
ウェットプレス	49 kPa 1分間	0.521
	343 kPa 5分間	0.595
	686 kPa 20分間	0.647
カレンダー	未カレンダー	0.540
	線圧29 kN/m	0.588
	線圧49 kN/m	0.624

▶ 135

2014/12/14

紙の構造-密度に影響する因子

■ 叩解と填料の影響

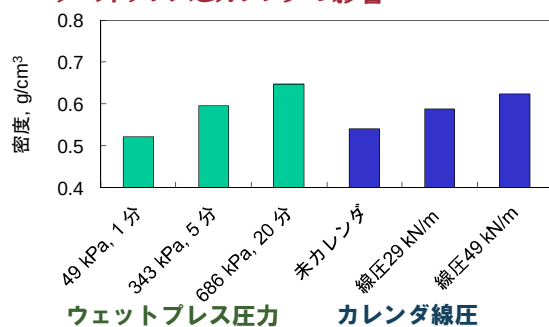


▶ 136

2014/12/14

紙の構造-密度に影響する因子

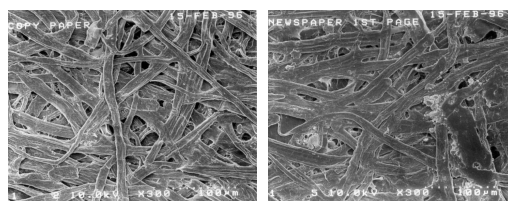
■ ウェットプレスとカレンダーの影響



▶ 137

2014/12/14

紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①



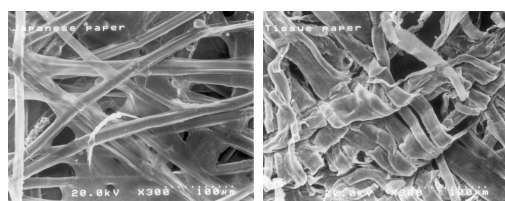
コピー用紙

新聞用紙

▶ 138

2014/12/14

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

▶ 139

2014/12/14

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

▶ 140

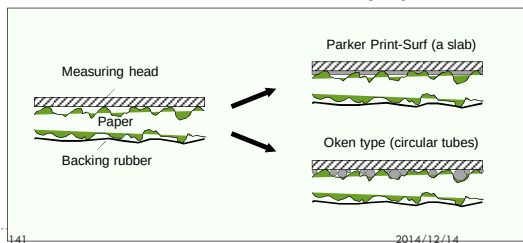
2014/12/14

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)



▶ 141

2014/12/14

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

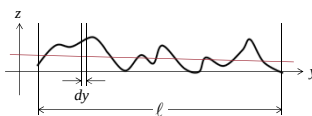
▶ 触針、レーザー、電子線、原子間力顕微鏡

■ 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

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



▶ 145

2014/12/14

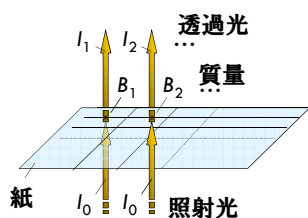
紙の構造-地合(じあい)

■ 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



▶ 149

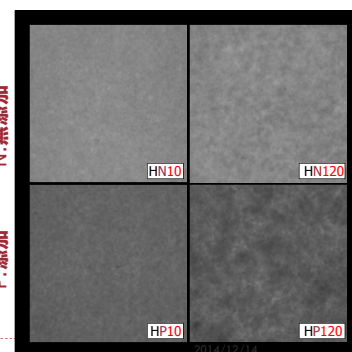
2014/12/14

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を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



▶ 150

2014/12/14

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

▶ 152

2014/12/14

紙の表面化学特性-接触角

■ 接触角

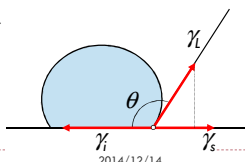
■ 液滴を水平な固体表面に置いたとき、固体表面と液体の表面が一定の角度をなすことがある。この角度を液体の内側で測ったものが接触角 θ である。

■ $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 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。

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



▶ 153

2014/12/14

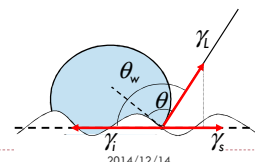
紙の表面化学特性-接触角

■ 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

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



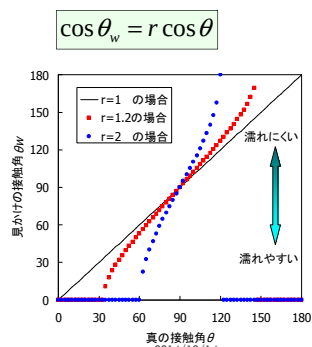
▶ 154

2014/12/14

紙の表面化学特性-接触角

■ ウェンゼルの接触角

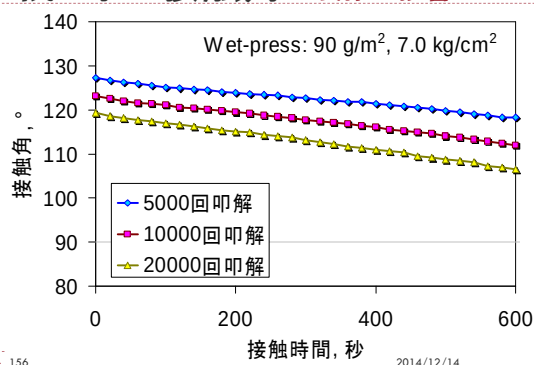
■ 粗面では $\theta < 90^\circ$ とき $\theta_w < \theta$ となるので、濡れやすい面は粗くするともっと濡れやすくなり、 $\theta > 90^\circ$ とき $\theta_w > \theta$ となるので、濡れにくい面は粗くするともっと濡れにくくなることを意味する。



▶ 155

2014/12/14

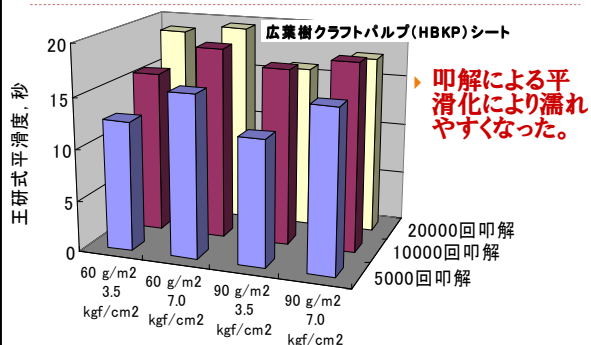
紙と水の接触角-叩解の影響



▶ 156

2014/12/14

叩解と平滑度



▶ 157

坪量及びウェットプレス圧

2014/12/14

紙の表面化学特性-接触角

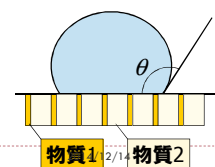
■ 複合面での接触角

■ 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 $Q_1 + Q_2 = 1$)。

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

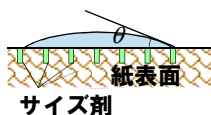


▶ 158

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、
- $\cos \theta_c = 0.95 \times \cos 0^\circ + 0.05 \times \cos 120^\circ$
 $\cos \theta_c = 0.95 - 0.025 = 0.925$
 $\theta_c = 22.3^\circ$



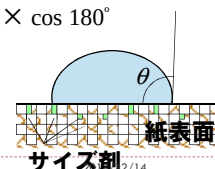
▶ 159

2014/12/14

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、
- $\cos \theta_c = 0.5 \times \cos 22.3^\circ + 0.5 \times \cos 180^\circ$
 $\cos \theta_c = 0.5 \times 0.925 - 0.5$
 $= -0.0375$
 $\theta_c = 92.1^\circ$

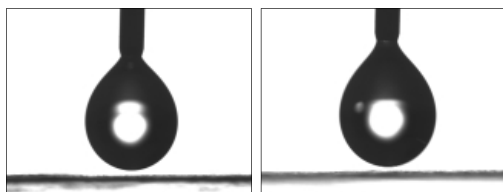


▶ 160

2014/12/14

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

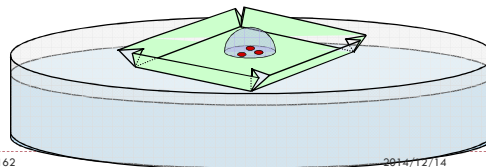
紙（中質紙）

▶ 161

2014/12/14

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



▶ 162

2014/12/14

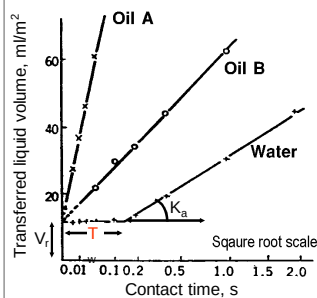
紙の表面化学特性-濡れ

■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



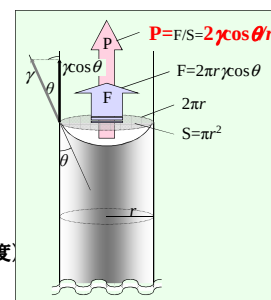
クラフト板紙でのプリストープロット。オイルでは濡れ時間が存在しない。

2014/12/14

▶ 163

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)

▶ 164

2014/12/14

液体の浸透理論-毛管浸透のモデル

Q. 図に書かれた関係をH-P式に代入し、Lucas-Washburn 式を導け。

H-P 式

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

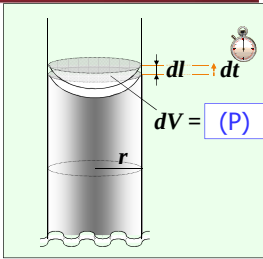
代入

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

$Q = \frac{dV}{dt} = (Q)$

Lucas-Washburn 式

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



2014/12/14

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

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

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

l: 浸透深さ

R: 毛管半径

γ : 表面張力

θ : 接触角

η : 液体の粘度

t: 時間

V: 浸透体積

材料の構造と濡れ特性

液体・時間

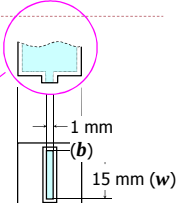
166

2014/12/14

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

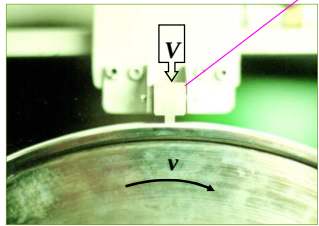
スリット幅 b

液体転移量 $V_t = V/(wL)$

液体の体積 V

スリット長さ w

トレース長 L



167

2014/12/14

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

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

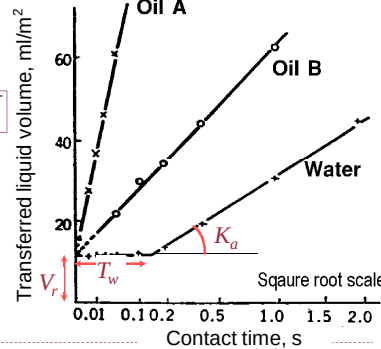
V_r : 粗さ指数

T : 接触時間

T_w : 濡れ時間

K_a : 吸収係数

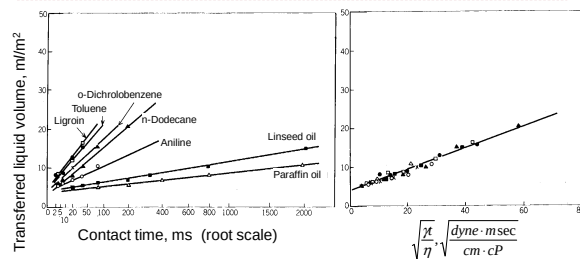
オイルでは $T_w = 0$



168

2014/12/14

液体の浸透-塗工紙への有機液体の吸収

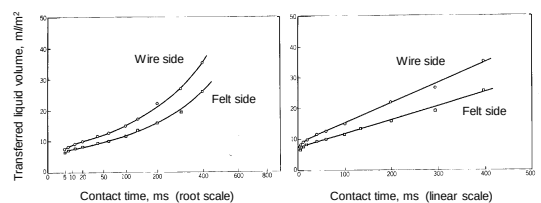


有機液体の吸収ではLucas-Washburnの式が成り立つ。非塗工紙についても含水率によって接触角が変わる可能性もあるが、概ね成り立つ。

169

2014/12/14

液体の浸透-水の吸収-弱サイズ非塗工紙



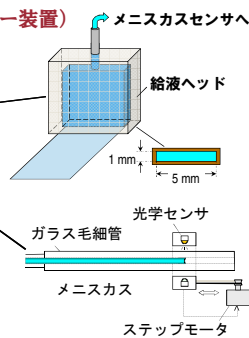
水の吸収ではLucas-Washburnの式が成り立たない。繊維(上質紙の場合セルロース)中への水分子の拡散で説明される。

170

2014/12/14

吸液試験装置-プリストー法の改良

▶ **自動走査吸液計** (らせん走査プリストー装置) 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。

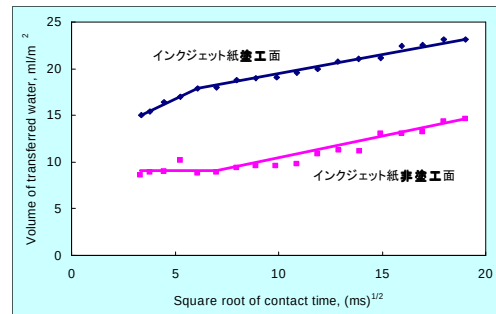


自動走査吸液計

▶ 171

2014/12/14

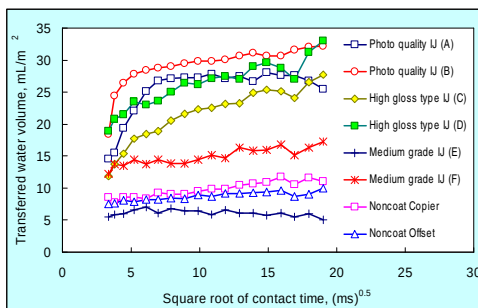
インクジェット紙の吸水挙動-自動走査吸液計



▶ 172

2014/12/14

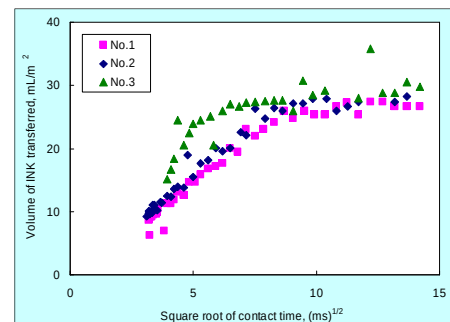
インクジェット紙の吸水挙動



▶ 173

2014/12/14

写真画質インクジェット紙吸水挙動

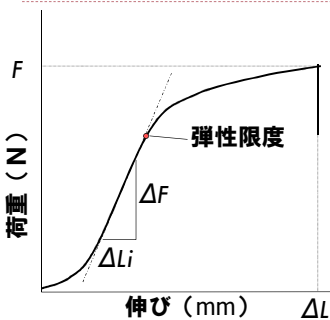


▶ 174

2014/12/14

力学特性

引張強さ

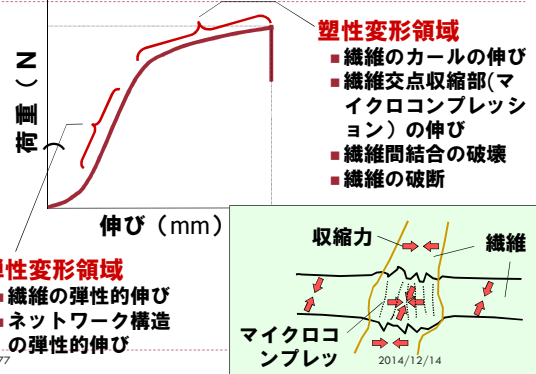


▶ 175

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をつかみ間隔Lで割り、100倍する
- **引張弾性率 (GPa)=堅さ**
 - 最大の傾き/断面積
 - $= (\Delta F \cdot L / \Delta L_i) / (bT)$ (Tは紙の厚さ)

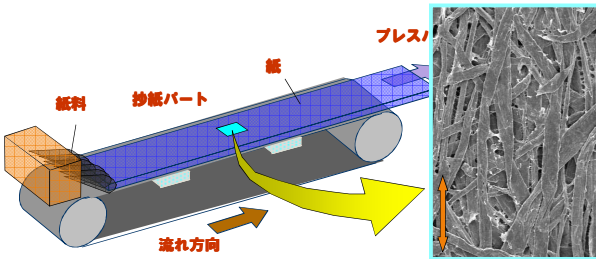
力学特性-引張強さ



▶ 177

2014/12/14

紙の繊維配向とは

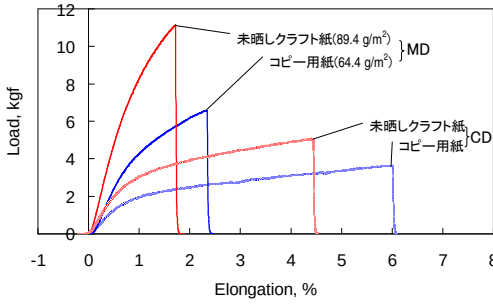


- ▶ 強度や伸びなどの異方性(方向性)が生じる。
- ▶ 縦と横では裂けやすさが違う

178

2014/12/14

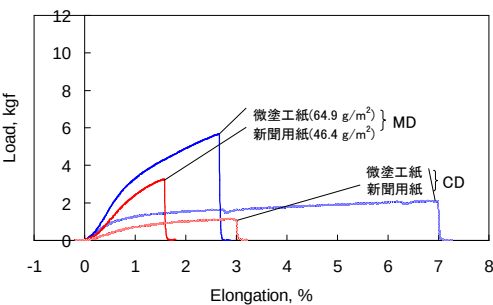
異方性 引張試験(荷重-変形曲線)



179

2014/12/14

異方性 引張試験(荷重-変形曲線)



180

2014/12/14

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。

ここで、坪量 M は kg/m^2 、厚さ T は m 、ヤング率 E は Pa を単位とする。

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

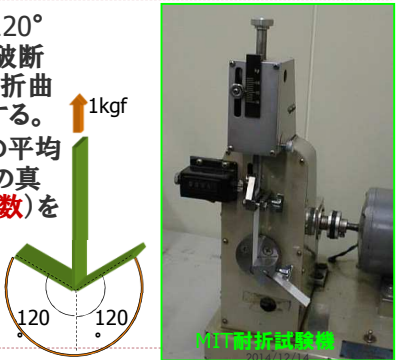


▶ クラーク (低坪量用)

181

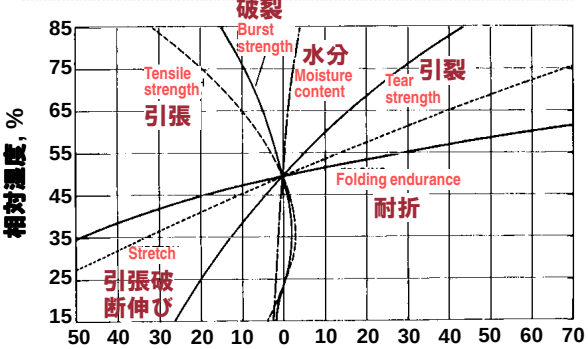
力学特性-耐折強度

- ▶ 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。

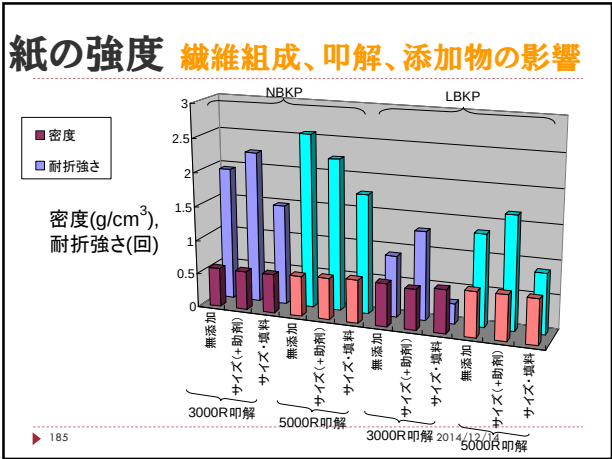
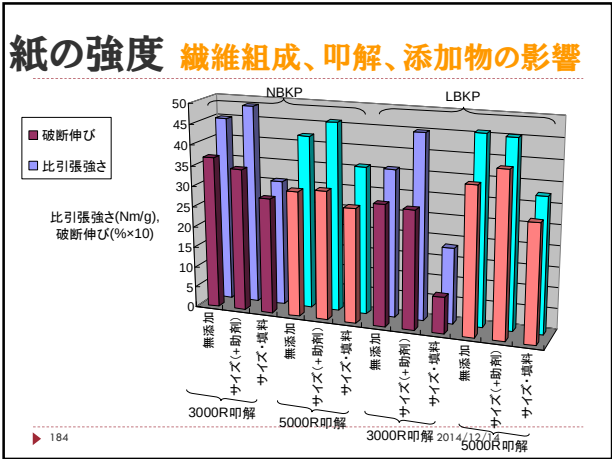


182

紙の強度- 含水率の影響



183



光の散乱と白さ

光学特性

- 紙の特長に1つに視認性のよさがある。なぜ視認性がよいのか？
- 空気と繊維の間で光の屈折が起き、しかも細かくてランダムに配置する無数の空隙のために屈折が不特定の方向に幾重にも起こる。
- 食塩や雪が白く見えるのも同じ現象である。

光の散乱

2014/12/14

光学特性-光の散乱

クベルカームンク(Kubelka-Munk)の式

反射率 $R = \frac{R_{\infty}(1 - R_g R_{\infty}) - (R_{\infty} - R_g)e^{-2bSW}}{(1 - R_g R_{\infty}) - R_{\infty}(R_{\infty} - R_g)e^{-2bSW}}$

透過率 $T = \frac{(1 - R_{\infty}^2)e^{-bSW}}{(1 - R_g R_{\infty}) - R_{\infty}(R_{\infty} - R_g)e^{-2bSW}}$

比散乱係数 $S = \frac{1}{bW} \text{Arctgh} \frac{1 - aR_0}{bR_0}$

$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_{\infty}} + R_{\infty} \right), \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_{\infty}} - R_{\infty} \right)$

S : 比散乱係数, R_0 : 単一シート反射率, R_{∞} : 無限積層シートの反射率(白色度), R_g : 裏当て反射率, W : 坪量

光の強度

1 1 R

T

2014/12/14

光学特性-光の散乱

クベルカームンク(Kubelka-Munk)の式の求め方

境界条件

$x=0$ のとき、	$i=i_0, j=j_0, R=j_0/i_0$
$x=W$ のとき、	$i=i_W, j=j_W, R_g=j_W/i_W$ (R_g は裏当ての反射率), $T=i_W/i_0$ (T は透過率)
$x=\infty$ のとき、	$R=R_{\infty}$ (R_{∞} は白色度)

反射率 $R = \frac{1 - R_g(a - b \text{ctgh } bSW)}{a + b \text{ctgh } bSW - R_g}$

透過率 $T = \frac{b}{a \sinh bSW + b \cosh bSW}$

(双曲線関数) $\left(\sinh = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \cosh = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \right)$

S : 比散乱係数, R_0 : 単一シート反射率, R_{∞} : 無限積層シートの反射率(白色度), R_g : 裏当て反射率, W : 坪量

2014/12/14

光学特性-光の散乱

クベルカームンク(Kubelka-Munk)の式の求め方

境界条件

$x=0$ のとき、	$i=i_0, j=j_0, R=j_0/i_0$
$x=W$ のとき、	$i=i_W, j=j_W, R_g=j_W/i_W$ (R_g は裏当ての反射率), $T=i_W/i_0$ (T は透過率)
$x=\infty$ のとき、	$R=R_{\infty}$ (R_{∞} は白色度)

反射率 $R = \frac{1 - R_g(a - b \text{ctgh } bSW)}{a + b \text{ctgh } bSW - R_g}$

透過率 $T = \frac{b}{a \sinh bSW + b \cosh bSW}$

(双曲線関数) $\left(\sinh = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \cosh = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \right)$

S : 比散乱係数, R_0 : 単一シート反射率, R_{∞} : 無限積層シートの反射率(白色度), R_g : 裏当て反射率, W : 坪量

2014/12/14

光学特性-光の散乱

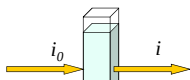
ランベルト・ベール式との比較

[比較] ランベルト・ベール(Lambert-Beer law)の法則

$$di = -(S + K)idx + Sidx$$

直進する光だけで光散乱のない場合は、 $S=0$ とおく。

$$A = \log_{10} \left(\frac{i_0}{i} \right) = \alpha LC$$



A: 吸光度

 i_0 : ブランクセルの透過光強度 α : 吸光係数、L: 光路長

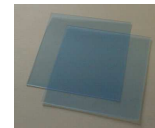
i: 試料セルの透過光強度

C: 試料濃度

- Aは光学濃度ともいう。紙の散乱係数測定で、光学濃度が紙の枚数に比例すれば $S=0$ であることを意味する。

光学特性-比散乱係数の測定

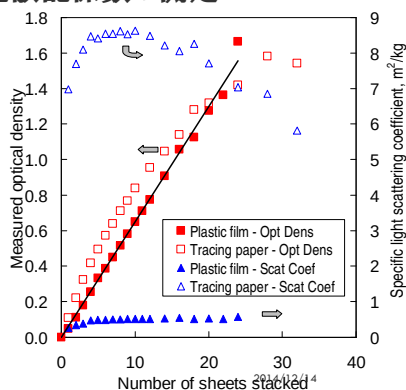
試料

▶ 標準フィルム
Density Step Tablet▶ プラスチックフィルム
厚さ199 μm 、坪量 178 g/m^2 ▶ トレーシングペーパー
厚さ41 μm 、坪量 39 g/m^2 

光学特性-比散乱係数の測定

- エルレフォ型の反射率計により反射率Rを測定

- 上質紙の比散乱係数は、この単位では30~40であり、また塗工層は150程度



紙デバイスを作る

● 紙デバイス

(特定の機能をもった装置や道具、IT分野では電子部品のこと)

■ ペーパーエレクトロニクス

本来の紙の機能を維持しつつ電氣的/電子的機能を持つ紙

- 無機ELを混抄した光る紙
交流電場に置くことによって光るデバイス
- 紙基板健康診断チップ
微量液体輸送及び分析デバイス
- エネルギー供給デバイス
他の紙デバイスを電源独立型にするデバイス

紙基板健康診断チップ

自宅自己診断



- ・入院患者数の減少 / 入院日数の短縮
→ 病院での適切な医療サービスの保障

安価で扱いやすいデバイスが必要

インクジェット印刷で作る
ペーパーエレクトロニクス創製

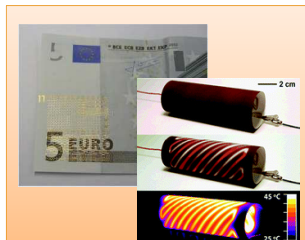
緒言

プリントドエレクトロニクス

エレクトロニクス製造 蒸着 → 印刷
シリコン、ガラス、プラスチック → “紙”

紙基板の利点

易廃棄性/リサイクル性
低価格と安定供給
軽量/携帯性



(右上写真: Ute Zschieschang, et al., Adv. Mater., 2011, 23, 654–658)
(右下写真: Adam C. Siegel, et al., Lab Chip, 2009, 9, 2775–2781)

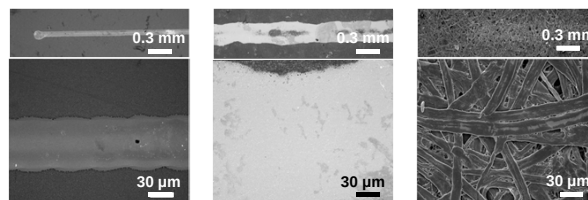
2014/12/14

196

結果と考察

走査型電子顕微鏡(SEM)観察

写真画質紙 オフセット用コート紙 試験用手すき紙



銀配線のSEM画像

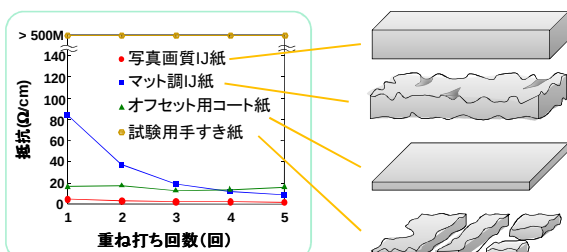
ミリオオーダーの観察では銀ナノ粒子インクの連続性がすべての紙試料で観察された

2014/12/14

197

結果と考察

銀配線の形状と抵抗値



導電性(銀ナノ粒子連結)に必要な配線および紙

落ち込み、分断のない構造

・平滑性

厚い構造、厚さが均一

・細かい空隙 → 粘度上昇
・低表面エネルギー → 濡れ広がりにくさ

2014/12/14

198

低表面エネルギー化

① 紙試料のフッ素処理



フッ素樹脂溶液
(0.2%)に浸漬し、10秒
間振とう



80°Cで1 時間加熱
1日 大気中で乾燥

② 印刷による銀配線パターンニング

③ 焼成 (180°C, 1 h)

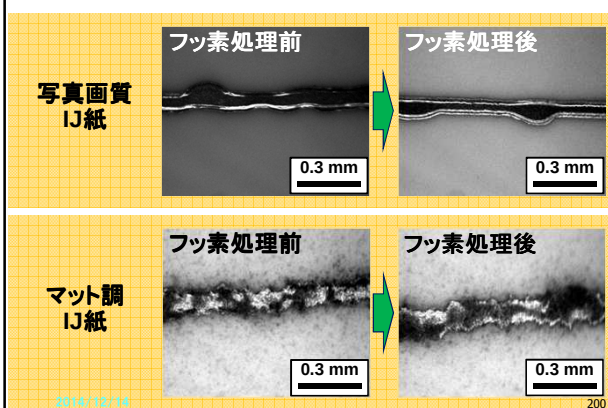
④ テトラデカンと紙の接触角測定

⑤ 銀配線形状と電気特性の評価

2014/12/14

199

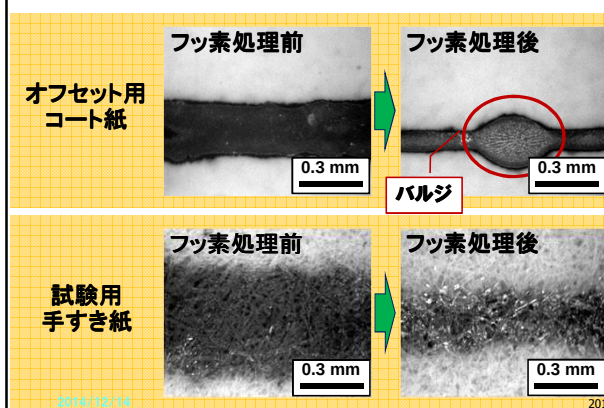
銀配線の電子顕微鏡写真



2014/12/14

200

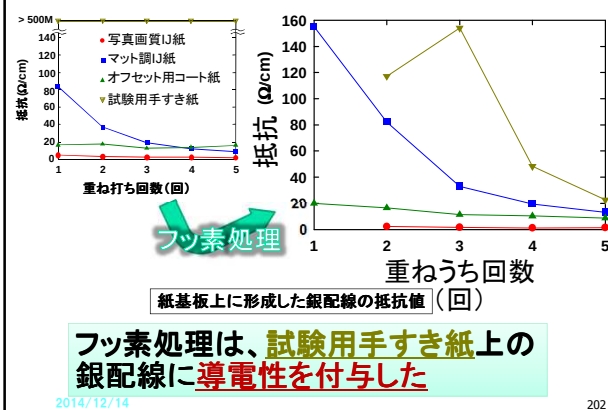
銀配線の電子顕微鏡写真



2014/12/14

201

銀配線の抵抗値(フッ素処理前後)



2014/12/14

202

紙基板健康診断チップ

ラブ オン チップ (Lab-on-a-chip) 技術 ...

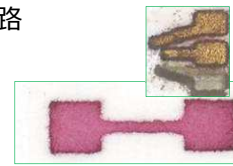
1 つまたは複数の試験検査機能を 1 つの小さいチップの上に組み込む技術

紙基板

- 安価、易廃棄性、携帯性、フレキシブル
- 空隙構造 → 微小流路

インクジェット技術

- コンパクト
- 自由なパターンニング

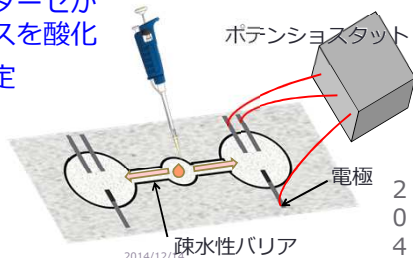


2014/12/14

203

血糖濃度を検出するセンサー

- ① 少量の血液を滴下
- ② 微小流路を伝わり電極に到達
- ③ グルコナーゼがグルコースを酸化
- ④ 血糖値推定



2014/12/14

204

健康診断チップの構成

作製

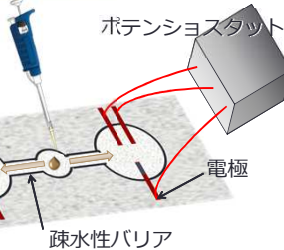
- インクジェット

紙

- 液体輸送

微小流路

- 多項目診断
- 僅かな液体試料



電気化学的分析

- 定量分析

205

健康診断チップの構成

作製

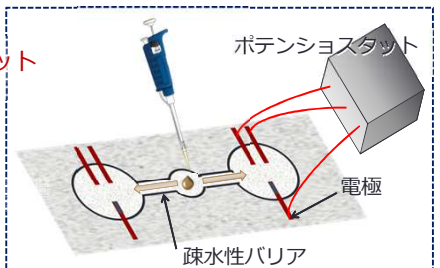
- インクジェット

紙

- 液体輸送

微小流路

- 多項目診断
- 僅かな液体試料



電気化学的分析

- 定量分析

206

センサー用紙の調製

印刷適性改善

- ポアサイズを小さく → インクのにじみを低減
- 材料...コットンリンターパルプ → 不純物少ない

#	叩解(回, PFIミル)	密度(g/cm ³)
1	10000	0.568
2	20000	0.622
3	30000	0.641

叩解により紙の密度が大きくなった

試験用紙の適正化を行うことができた

207

叩解（こうかい）とは？

未叩解

叩解

PFI ミル

センサー用紙の調製

印刷適性改善

- ポアサイズを小さく → インクのにじみを低減
- 材料...コットンリンターパルプ → 不純物少ない

#	叩解(回, PFIミル)	密度(g/cm³)
1	10000	0.568
2	20000	0.622
3	30000	0.641

叩解により紙の密度が大きくなった

試験用紙の適正化を行うことができた

健康診断チップの構成

作製

- インクジェット

+

紙

- 液体輸送

+

微小流路

- 多項目診断
- 僅かな液体試料

+

電気化学的分析

- 定量分析

ポテンシオスタット

電極

疎水性バリア

微小流路を作る疎水性バリア

インクジェット印刷

紫外線照射

紫外線硬化インク

紙

表

裏

透視イメージ

疎水性バリアの材料

紫外線硬化インクの組成

モノマー	オリゴマー	開始剤
 Octadecyl acrylate アクリル酸オクタデシル 70	 1,10-decanediol acrylate ジアクリル酸デカンジオール 30	 Benzyl dimethyl ketal ベンジルジメチルケタール 10.5 (m/m)

揮発性溶媒を含まない環境に優しいインク

Citterio, D. et al., Proc. MicroTAS 2011, 2099-2104

健康診断チップの構成

作製

- インクジェット

+

紙

- 液体輸送

+

微小流路

- 多項目診断
- 僅かな液体試料

+

電気化学的分析

- 定量分析

ポテンシオスタット

電極

疎水性バリア

酵素電極の作製-電極

① PEDOT: PSS(導電性ポリマー)を印刷した電極

② 紫外線硬化インクを印刷した微小流路

PEDOT= poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

PSS = poly(styrenesulfonate)

214

酵素電極の作製-酵素固定

① PEDOT: PSS(導電性ポリマー)を印刷した電極

② 紫外線硬化インクを印刷した微小流路

③ 生体模倣ポリマー(BMP)を印刷

④ グルコシダーゼ印刷

酵素

接着剤&メディエーター(BMP)

電極(PEDOT:PSS)

電気化学分析が可能

215

グルコースの定量

試験液

- 0.5 M KCl
- 2 mM $K_3[Fe(CN)_6]$
- 15 U/mL HRP
- グルコース溶液 (0~4.16 mM)

分注 (4 μ L)

ポテンシostat

Glucose + $O_2 \rightarrow$ Gluconic acid + $H^+ + e^-$

グルコース濃度が測定できた。

Current (t=10 s) [mA]

Glucose Concentration [mmol]

$y = 0.160x + 0.203$
 $R^2 = 0.979$
 $n=3$

2014/12/14

216

健康診断チップ-試作品

30 mm

全工程インクジェット印刷による紙基板健康診断チップを以下のグリーンテクノロジーを使って試作した。

- 高印刷適性をもつ高密度化センサー用紙の調製
- 水系導電性ポリマーインクを用いた電極
- vocフリー紫外線硬化樹脂による微小流路
- 酵素固定電極を用いた電気化学分析システム

2014/12/14

217

センサー用紙の高機能化

微小流路作製

30 mm

4 mm

インクジェットプリンタ
Dimatix DMP-2831
富士フイルム

アルキルケテンダイマー (AKD)

インク

- AKD, CP-900, ハリマ化成
- ニュートラルレッド

218

センサー用紙の高機能化

センサー用紙の調製

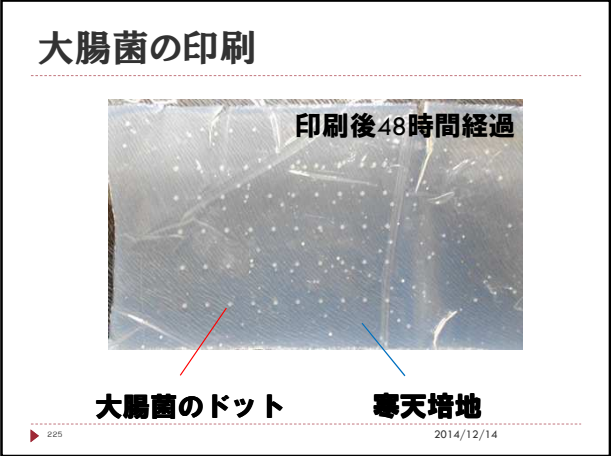
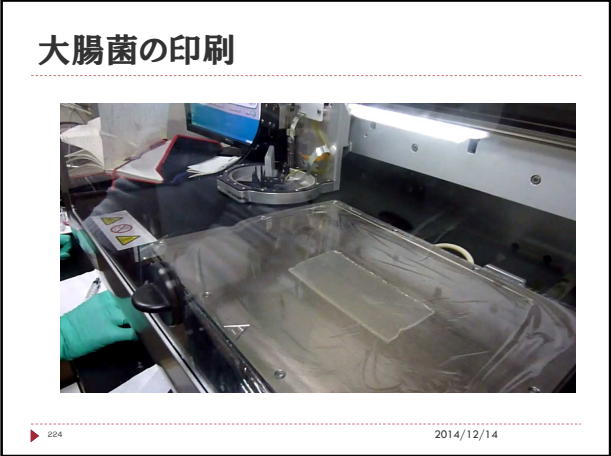
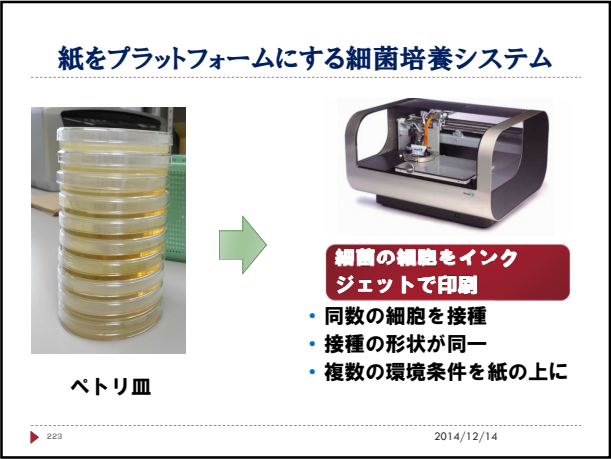
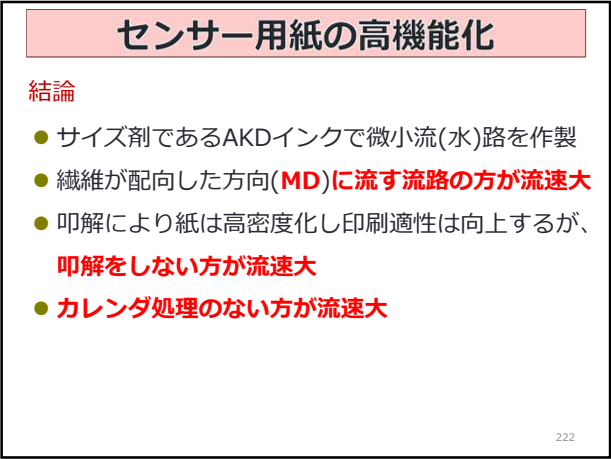
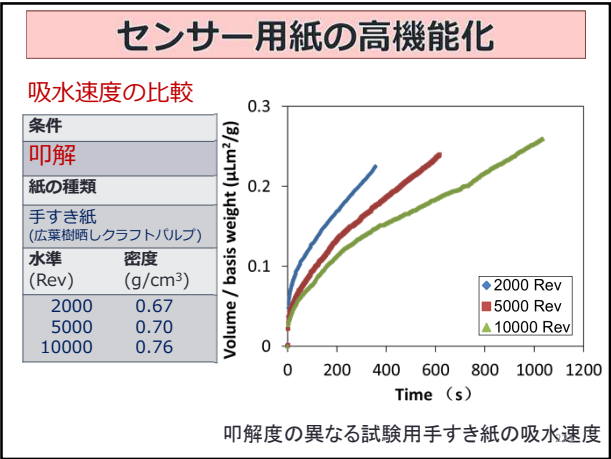
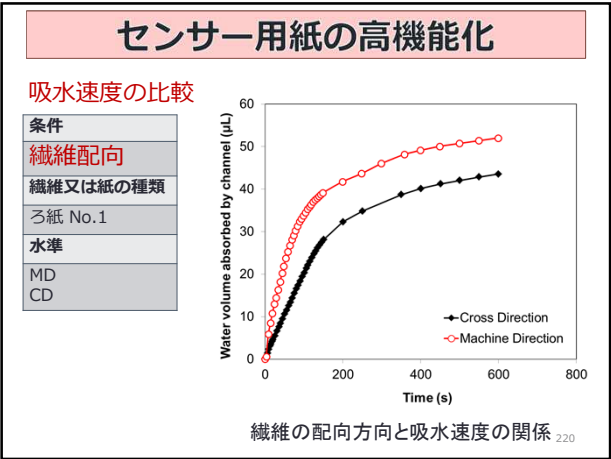
条件	繊維又は紙の種類	水準
繊維配向	ろ紙 No.1(コットンリンスター)	MD, CD
叩解 (PFIミル)	広葉樹晒しクラフトパルプ	2000, 5000, 10000回

水の流速測定

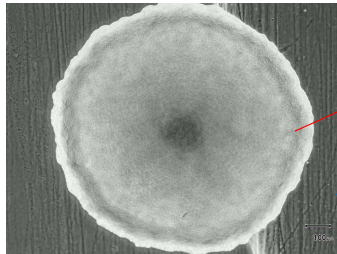
吸水速度を測定

自動走査吸液計 (熊谷理機工業製)

219



大腸菌の印刷



成長した
大腸菌

寒天培地

226

2014/12/14



水害被災した印刷用紙の 塩水保存と塩の影響

(筑波大学 生命環境科学研究科)
タンチラ プンヤピバット、中川 明子、江前 敏晴

227

背景

✓ 水害被災した紙文書類に**カビが繁殖**



カビの害

- 文字の判読困難(着色)
- 異臭、健康被害
- 美術的価値の喪失
- 劣化

✓ 対処法 ・吸い取り紙による吸水と風乾 }
・真空凍結乾燥

すぐに実行困難

→ 簡便な処置として、塩水に浸漬
しておく緊急保存法を提案

228

研究のきっかけ(アラーの奇跡)

2004年スマトラ島沖地震による大津波

✓ 土地台帳16トンが水没



✓ 濡れたまま高温高湿の熱帯で、2カ月以上カビが繁殖せず
✓ 洗浄・真空凍結乾燥処理で、97%が変形や固着なく復元

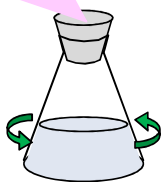
→ 高い塩濃度によるカビ抑制効果の確認
新しい保存技術へ応用

229

Trichoderma reesei を用いた定量的な菌繁殖試験

実験

- 微結晶セルロース
- 塩濃度を変化させたWood培地(液体)
人工海水塩、NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂
- Trichoderma reesei (1.0×10⁶孢子数/L)

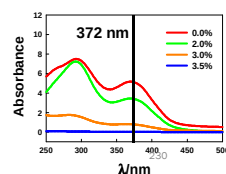


37 °C、150 min⁻¹で9日間振とう培養



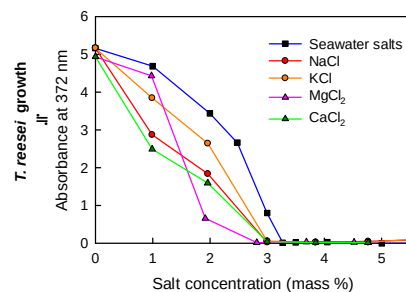
0% 2.0% 3.0% 3.5%
塩濃度

成長時に黄色の代謝物質を分泌
黄色の濃度と菌の成長量



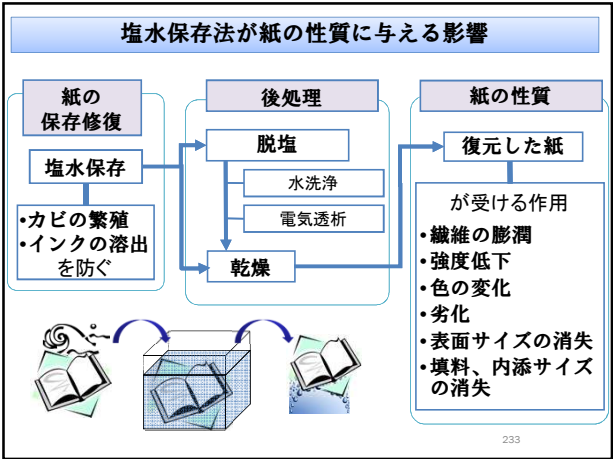
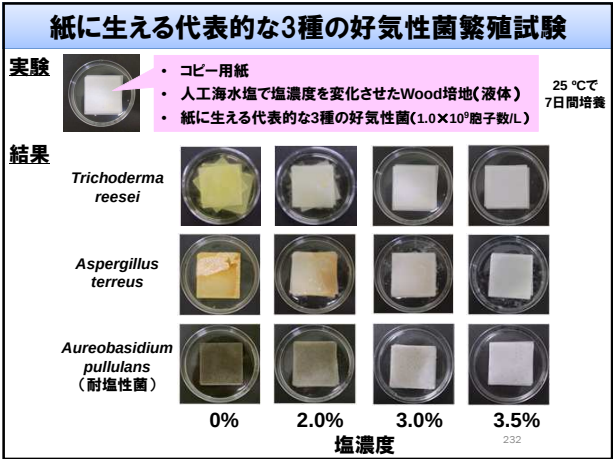
Trichoderma reesei を用いた定量的な菌繁殖試験

結果



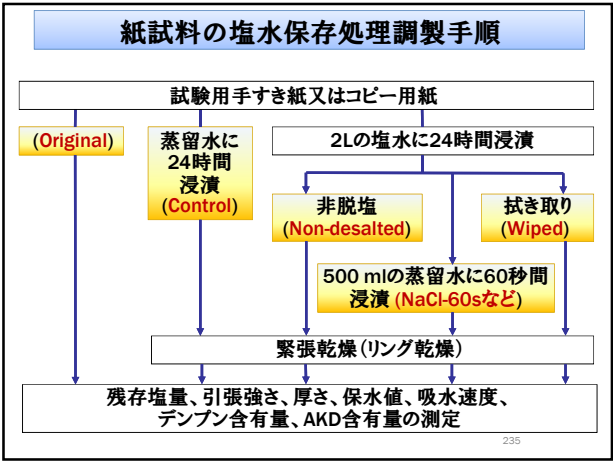
✓ Trichoderma reesei は塩濃度3.2%以上で成長抑制
✓ 海水の他に、NaCl水溶液が保存塩水として適用可能
✓ 菌の繁殖が抑制された理由は、主に塩水の浸透圧効果

231

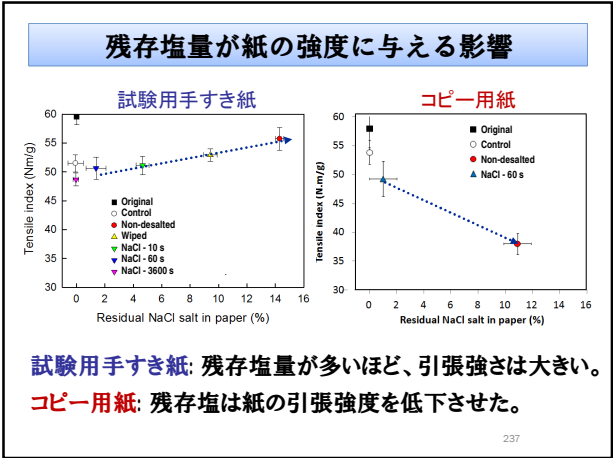


材料

- 紙試料
 - コピー用紙 (サイズ剤、填料、デンプン)
 - 市販の印刷筆記用紙 (Fine PPC, 紀州製紙)
 - A4 判, 70 g/m²
 - 試験用手すき紙 (パルプ繊維のみ)
 - 広葉樹漂白クラフトパルプシート
 - PFI ミルで5,000回叩解
 - 60 g/m²
- 塩溶液
 - 3.5% (m/m) NaCl 水溶液



結果と考察



塩水が繊維の膨潤に与える影響

試験用手すき紙
コピー用紙

H₂O

NaCl

遠心脱水
5000 min⁻¹,
23 °C, 15 分

WRV=Water Retention Value (保水値)

WRV =

保持している水(g)
乾燥パルプ繊維(g)

238

塩水が繊維の膨潤に与える影響

WRV (g)

HBKP sheet

Copy paper

AKD Content (% on paper)

Original

NaCl-60s

- 塩は水による繊維の膨潤性を低下させた。
- コピー用紙は膨潤性が低かった。
- サイズ剤 (AKD) は蒸留水でも塩水でも流出しなかった。

239

塩水が紙の吸水速度(サイズ度)に与える影響

測定方法

紙試料

1 mm

Copy paper

Original

Control

Non-desalted

Washed for 60 s

- 吸水曲線の傾き (10~20 s) を吸水速度 (WAR = Water absorption rate) と定義

240

塩水が紙の吸水速度(サイズ度)に与える影響

試験用手すき紙

コピー用紙

Water absorption rate (μL/s)

Laboratory sheet

Water absorption rate (μL/s)

Copy paper

- いずれの紙の吸水速度も浸漬により上がる。
- コピー用紙のサイズ度が低下したことに対応する。
- 繊維間の空隙が大きくなった結果である。

241

塩水の浸漬がデンプンの流出に与える影響

Residual starch after immersion (% on paper)

Original

Control

NaCl-60s

- デンプンは浸漬により流出 (溶解又は剥離後分散) した。
- 塩はこの流出を促進した。
- 流出の結果、サイズ度が低下し、吸水速度は増加した。

242

塩水の浸漬が填料の流出に与える影響

Ash content (%)

Original

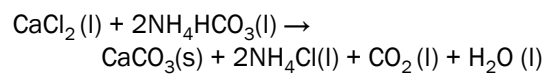
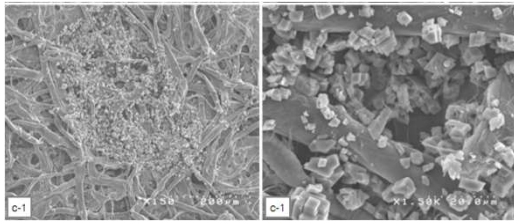
Control

NaCl 60s

- 填料の流出はなかった。

243

脱塩と炭酸カルシウムの生成



244

結論

245

- **繊維の膨潤**
 - 塩水 < 蒸留水
 - 試験用手すき紙 > コピー用紙 (AKD+デンプン)
- **コピー用紙の成分変化**
 - デンプンは溶出 – 填料、AKDは流失しなかった
- **塩水浸漬による強度変化**
 - 試験用手すき紙は残存塩が多いと強度大
 - コピー用紙は残存塩が多いと強度小
- **炭酸化による潮解性塩の除去**

246