

生物材料学

えのまえ としはる

担当/江前敏晴

3年次 EC33401 生物材料学
春AB火3時限(2D303)

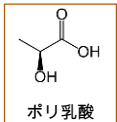
生物材料学 日程

週	月日	内容
1	4/14	生物材料の種類、特性、利用法
2	4/21	紙の産業史と植物繊維の特徴
3	4/28	紙の製造工程(1)離解、叩解、パルプ繊維の評価方法
4	5/12	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	5/19	紙の製造工程(3) 抄紙機上での脱水と紙層形成、乾燥、繊維間結合生成
6	5/26	紙の物性(1)液体吸収性
7	6/2	紙の物性(2)光学特性
8	6/9	紙の物性(3)力学特性
9	6/16	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	6/23	紙文化財の保存科学
-	6/30	試験

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



講義の情報

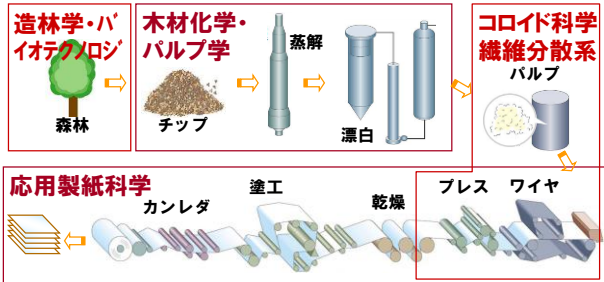
- ▶ 「生物材料学」のホームページ
▶ <http://www.enomae.com/>
→ 講義資料
- ▶ 江前のメールアドレス
t@enomae.com

“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。

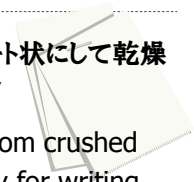
生物材料学-製紙科学分野の範疇

- ▶ コロイド科学(繊維分散系)+ 応用製紙科学



“紙” 一定義

- ▶ “纖維—特に植物纖維—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”



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

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。



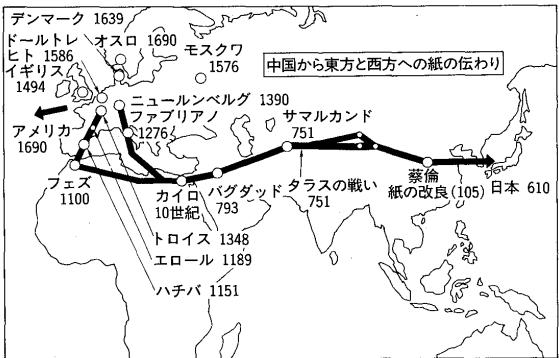
蔡倫

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



製紙法の伝播

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、ガンビ、ミツマタ (江戸時代から)、



Hemp

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**
 - ▶ ユポ。ポリプロピレンの合成紙。電子ペーパーのベース？



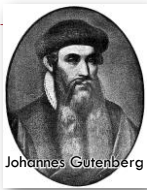
Treang tree



Sastra

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。



Movable type

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



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)

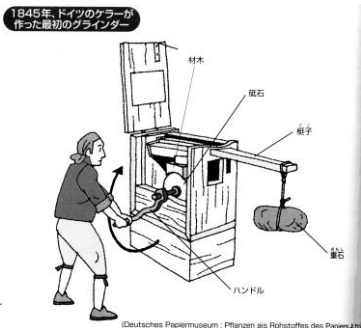


近代製紙産業技術史

1670	ホランダ―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]

機械パルプー碎木パルプ

- ▶ **碎木(さいばく)パルプ**=
GP or SGW ([Stone] Groundwood Pulp)



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



世界最古の印刷物

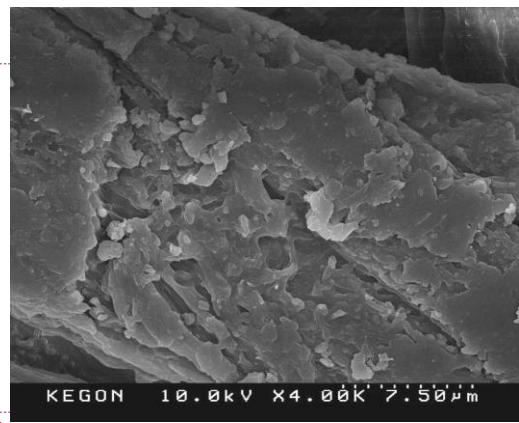
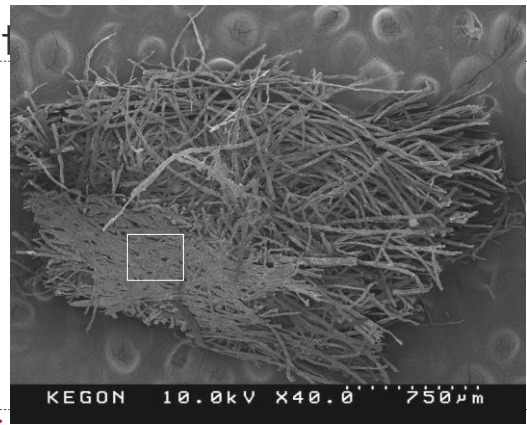
▶ 1966年に新羅(韓国)慶州の仏国寺の釈迦塔で見つかった無垢浄光陀羅尼経。釈迦塔創建の751年の印刷とされている。



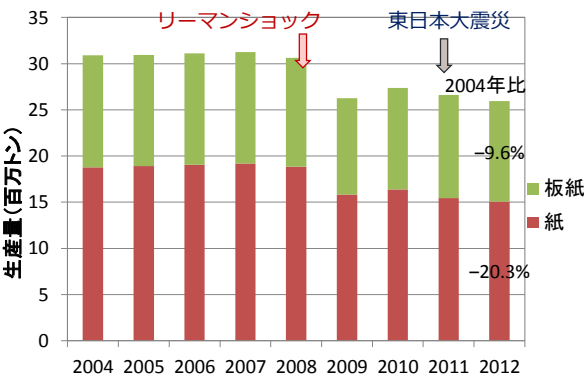
世界最古の印刷物

の紙と同時代の紙

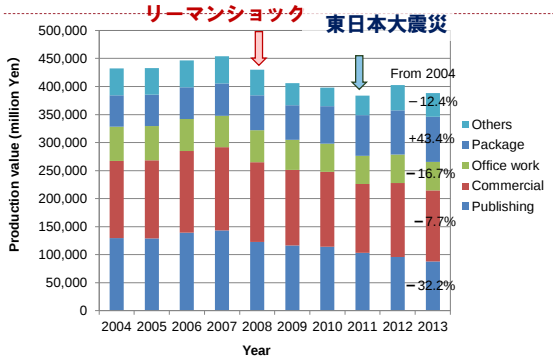
▶ 755年に新羅時代の華嚴経が書かれた紙



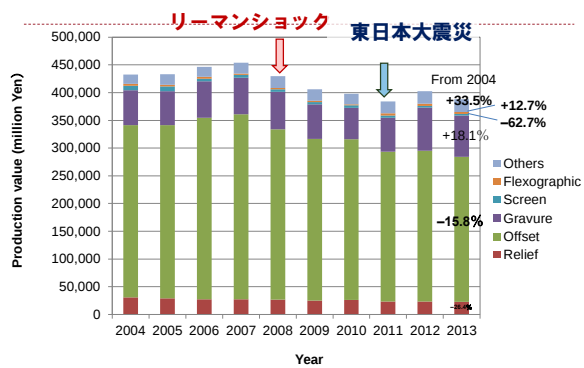
製紙産業の状況



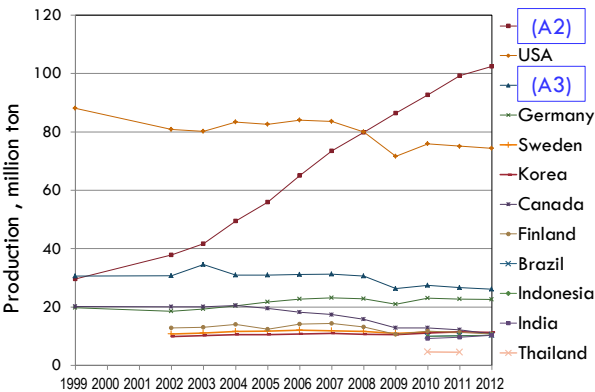
印刷産業の状況



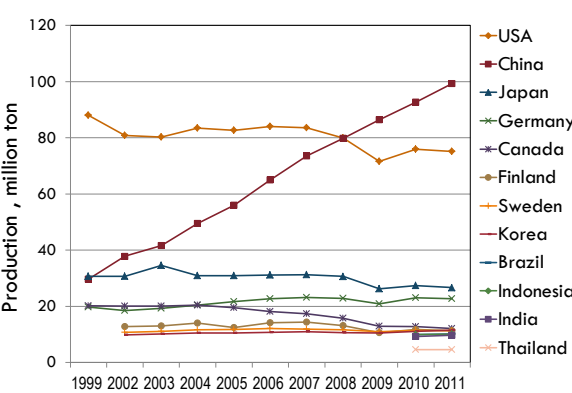
印刷産業の状況



Production of paper and paperboard

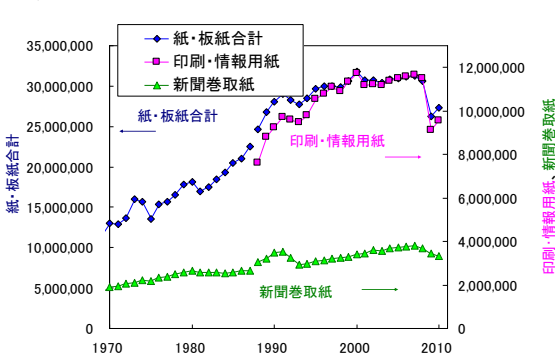


Production of paper and paperboard



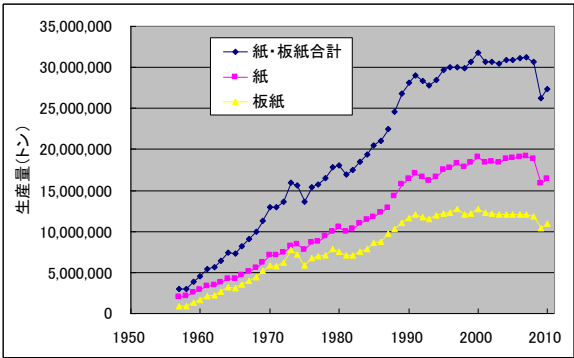
日本の紙・板紙の生産量

(経済産業省紙パルプ統計年報からグラフ化)



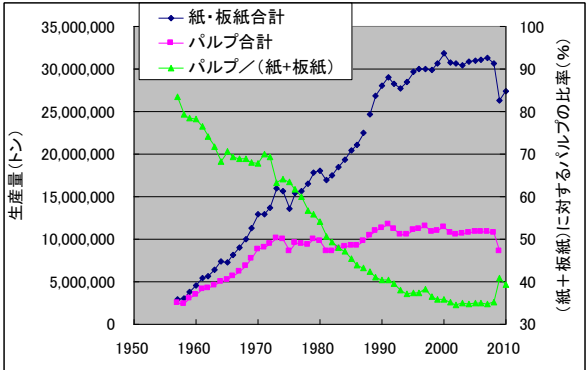
日本の紙・板紙の生産量

(経済産業省紙パルプ統計年報からグラフ化)



日本のパルプの生産量

(経済産業省紙パルプ統計年報からグラフ化)



古紙回収率と古紙回収率

古紙回収率(%) =

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

紙の流通

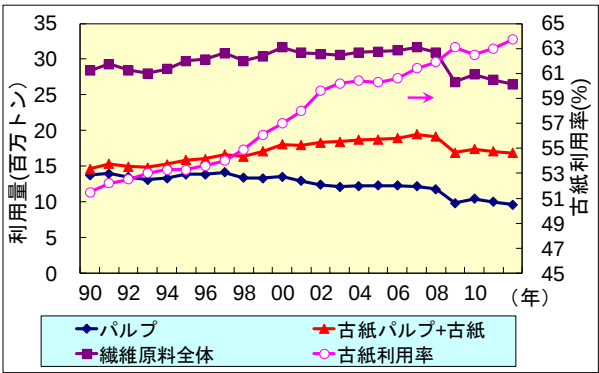
古紙利用率(%) =

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

紙の製造

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

古紙利用率推移



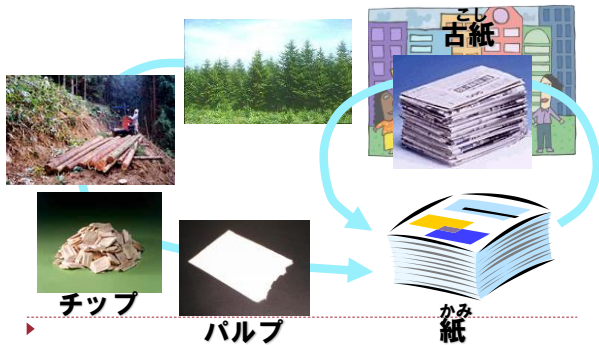
国別 古紙回収率と古紙消費率

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

紙の作り方

「木」から作る



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%

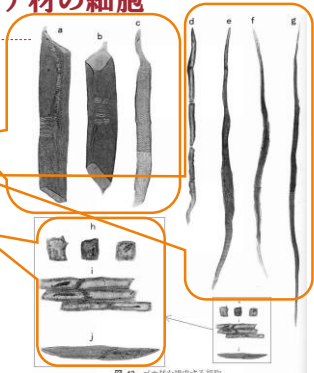
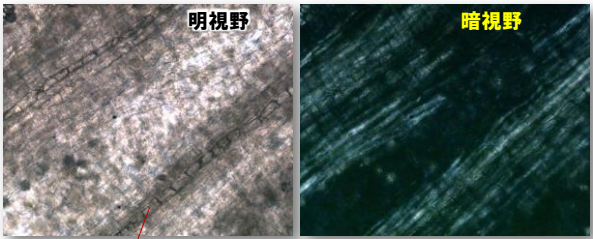


図 43 ブナ材を構成する細胞
a, b: 道管細胞 (×100), c: 年輪の内外に近くの中位の道管細胞 (×100),
d: 軸方向柔細胞 (放射状×100), e: 放射状細胞 (放射状×100),
f: 真正木繊維 (×100), g, h, i: 放射状細胞 (×200), h: 方形細胞, i, j: 平伏細胞, j は放射状細胞中の平伏細胞。

軸方向柔細胞

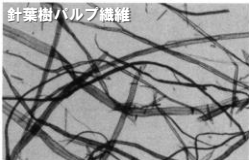


柔細胞

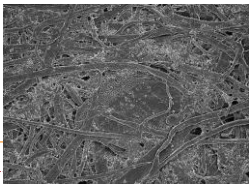
靱皮繊維

0.1 mm

化学パルプ－樹種による繊維形態の違い



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(%)		広葉樹材		漂白クラフトパ ルプ
	針葉樹	広葉樹	セルロース 45 %	ヘミセルロース 30 %	
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		リグニン 20 %		そ の 他 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



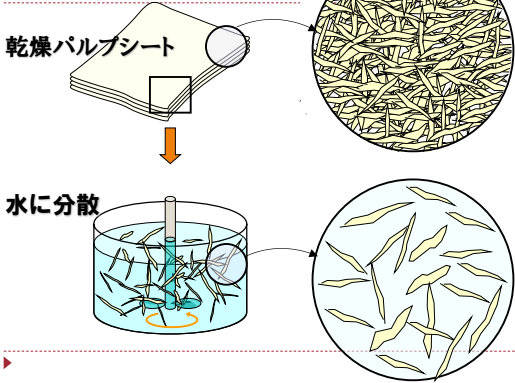
ドライラップパルプ



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

リ かい
離解-個々の繊維に分散



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

古紙ヤード



古紙とフレッシュパルプ



ベルトコンベア



ベルトコンベア(日本)



ベルトコンベア(日本)



ベルトコンベア(日本)



製紙工程における離解 (パルパー)



こうかい
叩解

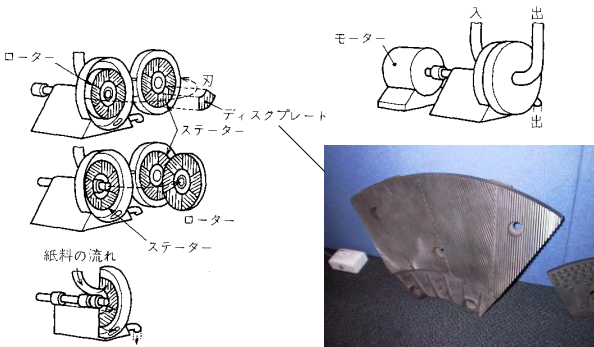
- ▶ 離解の次の工程
- ▶ 叩解とは、水を含む繊維に機械的剪断力を与え、毛羽立たせたり、同心円状の緩みを与えることにより繊維を柔軟にし、乾燥時に生じる繊維間結合を強くする工程。
- ▶ この処理により紙の強度が増す。

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

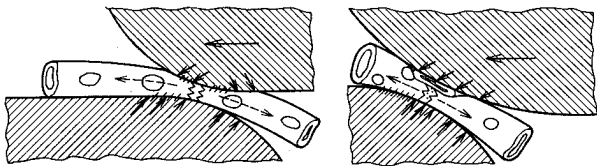
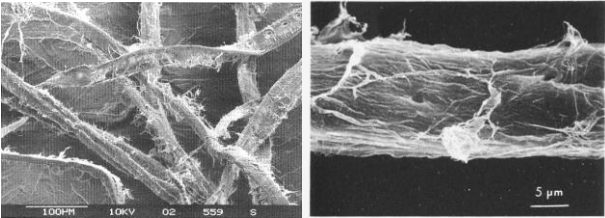


図 4.12 叩解中のパルプ繊維に及ぼす刃の作用³²⁾

叩解－リファイナービデオ

叩解－繊維の変化－ 外部フィブリル化

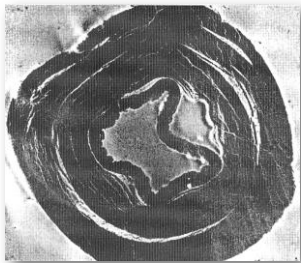
{ 外部フィブリル化
内部フィブリル化



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

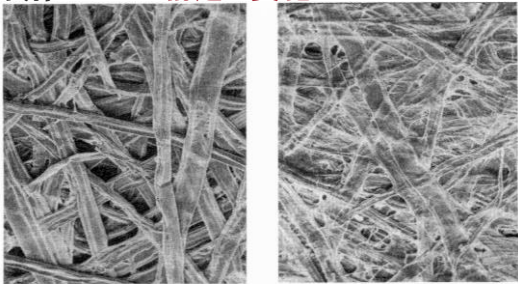
叩解－繊維の変化－ 内部フィブリル化

{ 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）

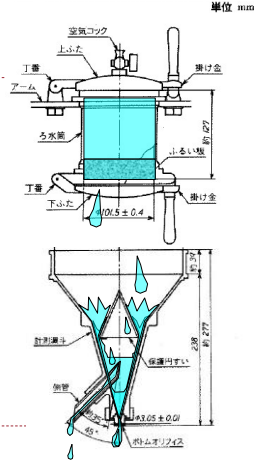
叩解により繊維及びシートはどう変化したか？

繊維の特性評価

- ▶ る水性（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

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 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、

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

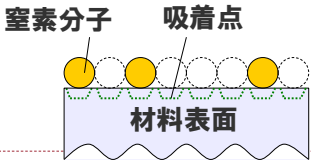
Sample	WRV, %
Bleached softwood	102
Bleached hardwood	101
TMP	139
CTMP (hardwood)	122
CTMP (50% HW + 50% SW)	124
Unbleached sulphite	104
Recycled pulp	159
Non-wood pulp	204
Never-dried Kraft pulp	114

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
様である。
 - ある吸着点への吸着は隣の吸着点
に分子があるかどうかに関係ない。

窒素吸着法

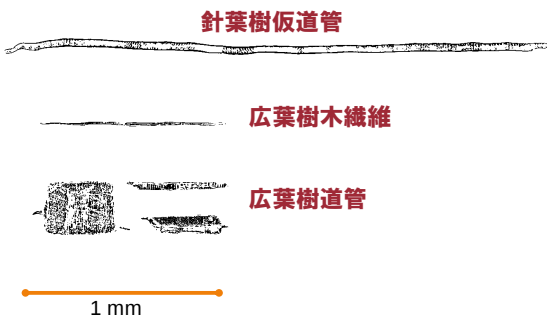
- ラングミュア法(つづき)
 - 表面被覆率 θ の変化速度は、気体の
分圧 p と未吸着点の数 $N(1 - \theta)$ に比例
 - 脱着速度は、 $N\theta$ に比例



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

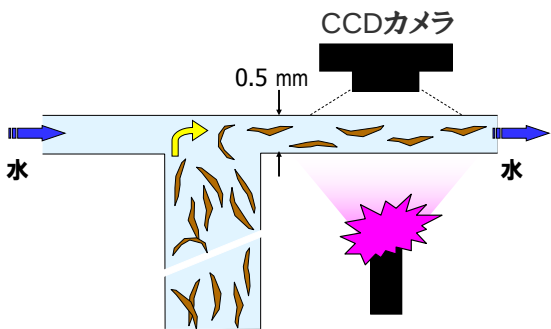


繊維長と幅の分布

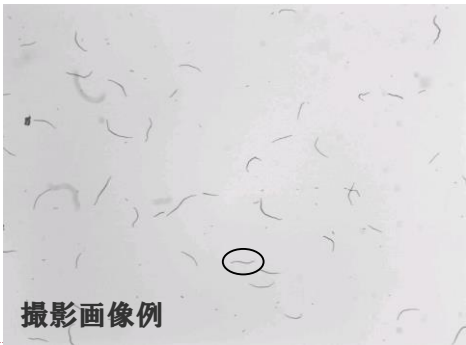


L&W社 Fiber Testerを使用

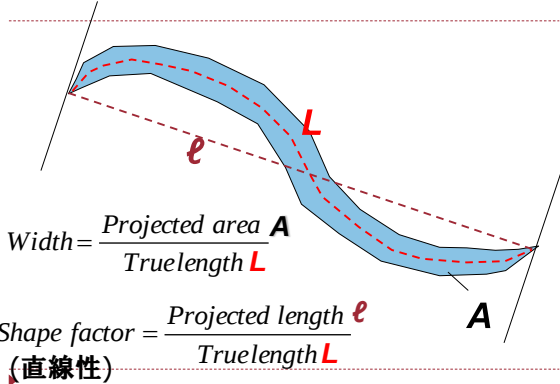
繊維長と幅の分布



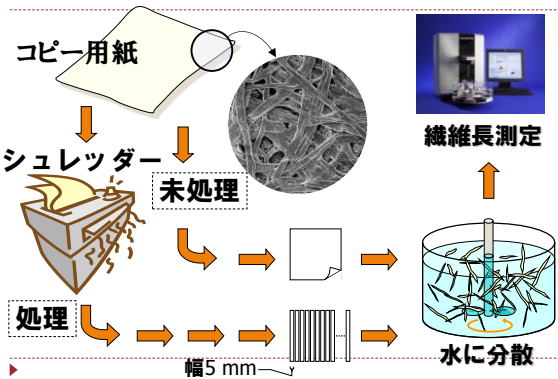
繊維長と幅の分布



繊維長と幅の分布

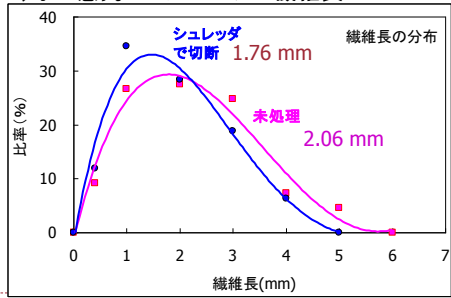


平均繊維長(演習問題)



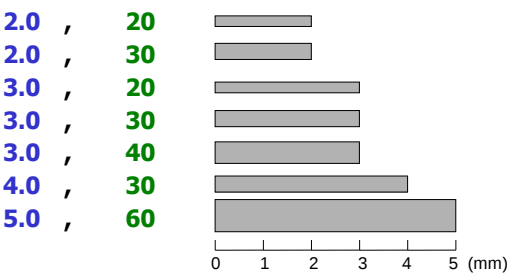
平均繊維長

- 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



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？



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	

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

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

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

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

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

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。

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

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

平均繊維長(演習問題)

- シュレッターを**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。

$L(\text{mm})$ class	$L_i(\text{mm})$	n_i	$n_i L_i$	$L_i \times L_i$	$n_i L_i \times L_i$
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					
L_{mean}					

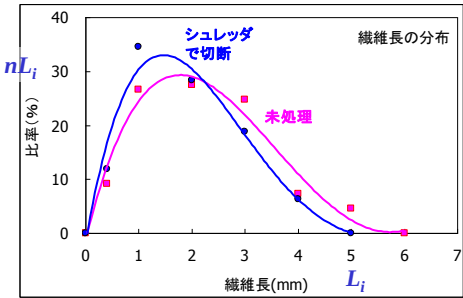
平均繊維長(演習問題)

- シュレッターを**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。

$L(\text{mm})$ class	$L_i(\text{mm})$	n_i	$n_i L_i$	$L_i \times L_i$	$n_i L_i \times L_i$
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					
L_{mean}					

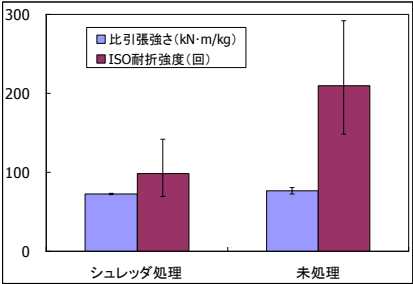
平均繊維長

- シュレッタ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分布(長さ平均繊維長)



平均繊維長

- 繊維の懸濁液から再生紙を調製し、力学的な強度を調べ、シュレッターによる切断の有無で比較した。



平均繊維長

繊維長計算法

j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、

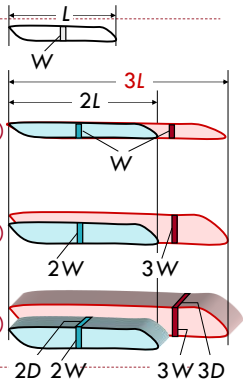
1. 数平均繊維長 $\bar{L}_1$
$$\bar{L}_1 = \frac{\sum n_i L_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

2. 長さ平均繊維長 $\bar{L}_2$
$$\bar{L}_2 = \frac{\sum n_i L_i^2}{\sum n_i L_i} \quad (2)$$

▶ **ポリマーの重量平均分子量に相当**

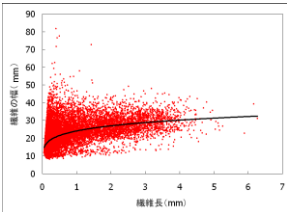
3. 長さ-長さ平均繊維長 $\bar{L}_3$
$$\bar{L}_3 = \frac{\sum n_i L_i^3}{\sum n_i L_i^2} \quad (3)$$

▶ **ポリマーの2平均分子量に相当**



平均繊維長

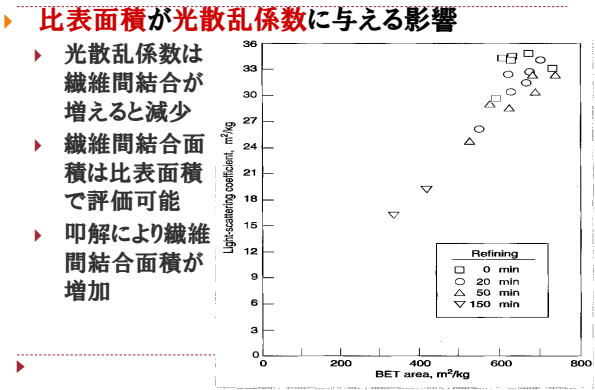
- ▶ 長さ平均繊維長(ポリマーの重量平均分子量に相当)を求めるのが通例だがなぜか？



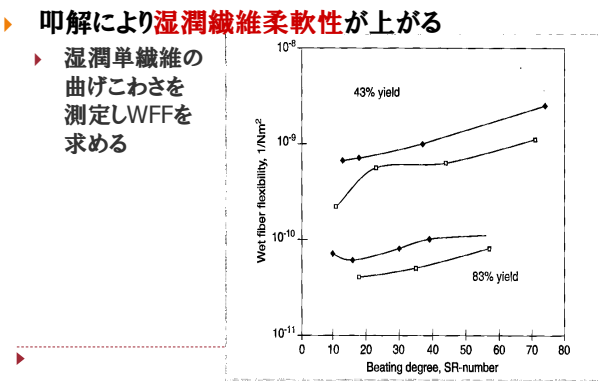
- 以前の篩い分け法では、本数はわからなかった。繊維の長さと重量が比例(幅一定)すると仮定すると、各フラクションにある繊維の総重量が、わかれば重量平均繊維長がわかる。このやり方に合わせるため。
- 長さ0.2mm以下の微細繊維が多数あり、その影響を強く受けすぎるため。

繊維長にかかわらず幅はほぼ一定

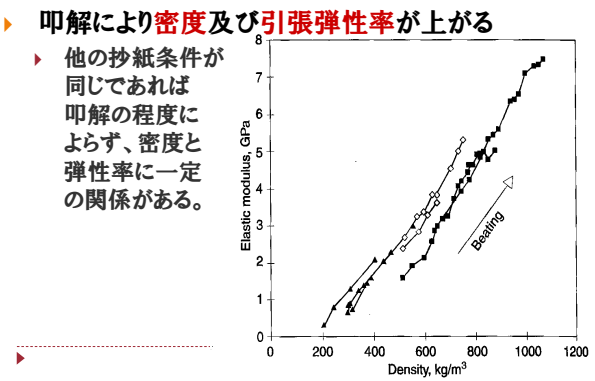
紙の特性に与える叩解の影響



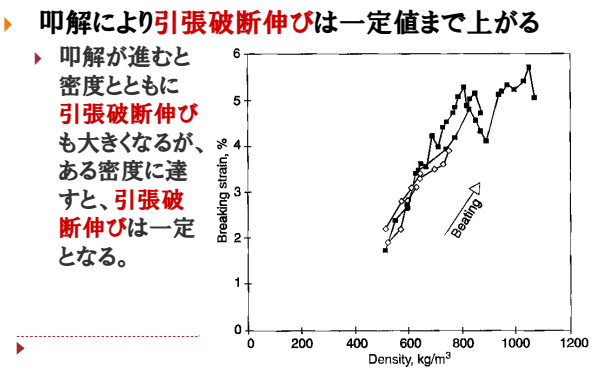
紙の特性に与える叩解の影響



紙の特性に与える叩解の影響



紙の特性に与える叩解の影響



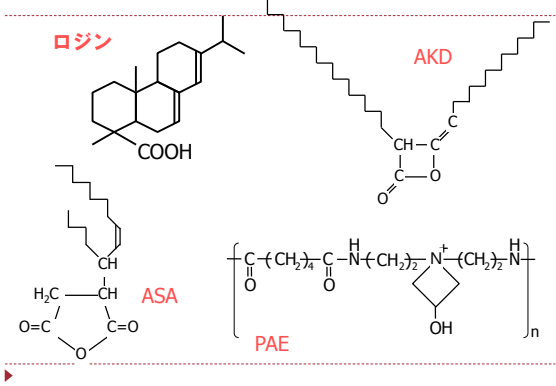
試料調成－薬品添加

- ▶ **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

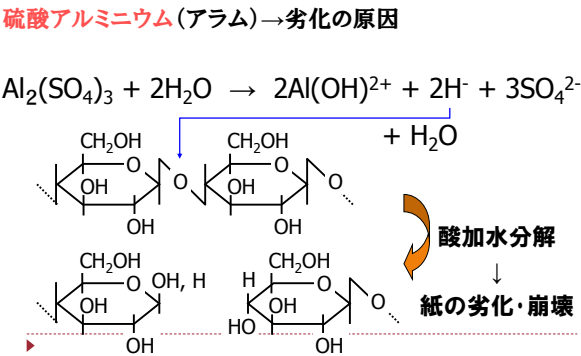
薬品－サイズ剤・填料

	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

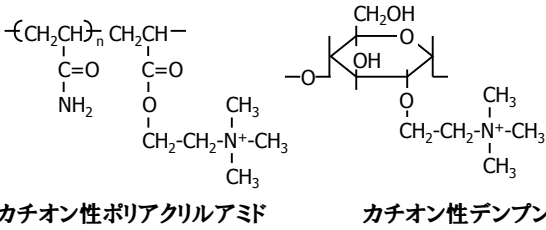


薬品－酸性紙の劣化

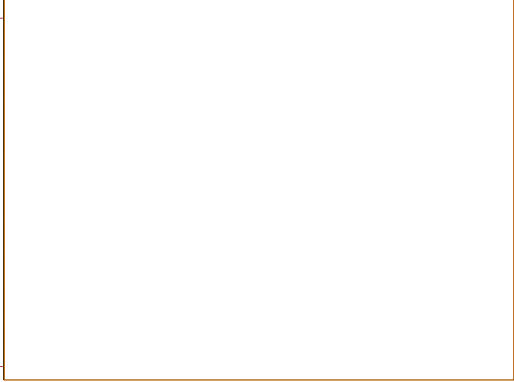


薬品－サイズ剤・填料(2)

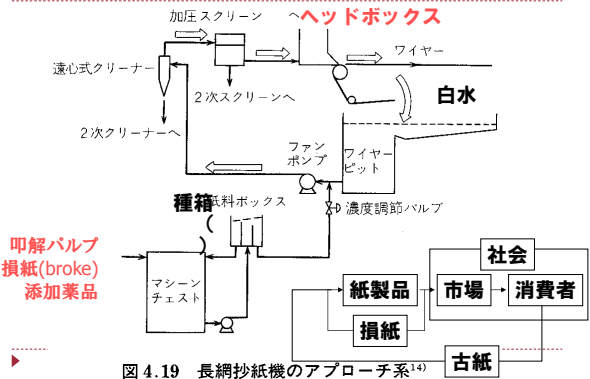
	酸性紙	中性紙
紙力剤	カチオン性ポリアクリルアミド	カチオン性デンプン



抄紙－薬品添加－ビデオ



抄紙－アプローチパート



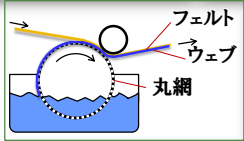
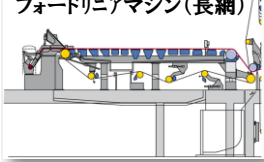
抄紙－ワイヤーパート

- 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
 - サクシオンボックス、クーチロールなど

抄紙－ワイヤーパート

フォードリニアマシン(長網)

ツインワイヤーマシン



シリンダーマシン(丸網)



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

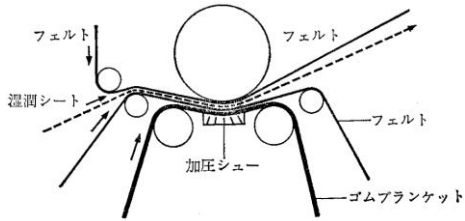


図 72 プレスの一例(エキステンデッドニッププレス)

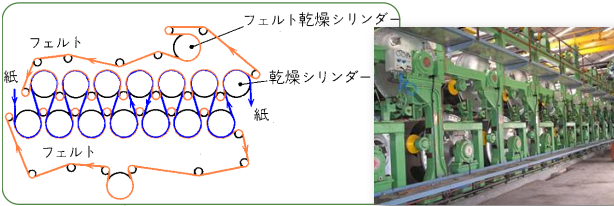
抄紙－プレスパート



Vietnam Paper Corporation (2014)

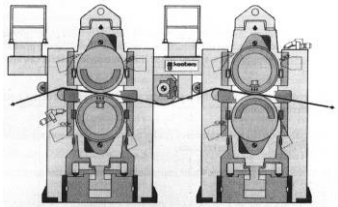
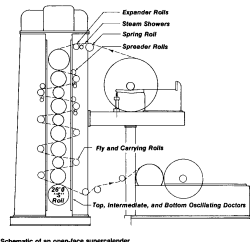
抄紙－ドライヤパート

- ▶ 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ーにキャンパス(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



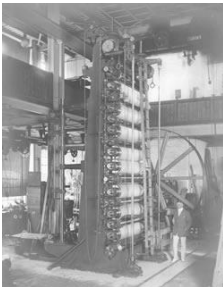
スーパーカレンダー

- ▶ 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



抄紙－カレンダーリングによる紙の変化

▶ カレンダーリングによる光沢度の上昇と紙の圧縮

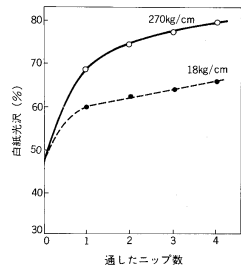


図 5.27 通したニップ数の関数としての白紙光沢の向上（オールSBラテックス系塗工カラー）¹¹⁾

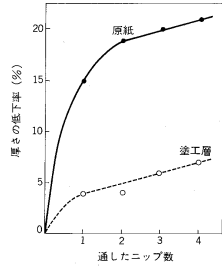


図 5.30 通したニップ数の関数としての塗工層と原紙の圧縮（オールSBラテックス系塗工カラー）¹¹⁾

抄紙－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

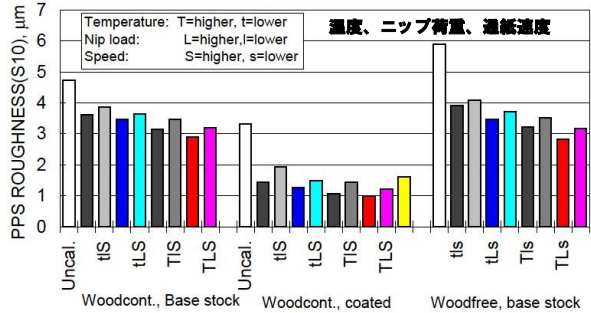


Fig. 2 Effect of calendaring parameters on roughness. Feltside.

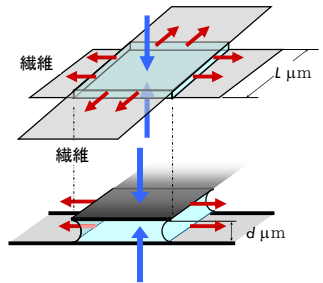
化学結合の種類

- ▶ **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

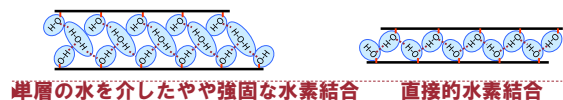
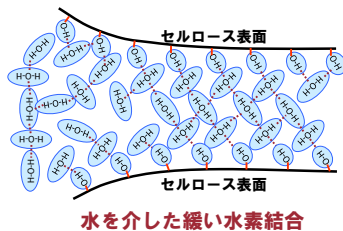
▶ 繊維結合の生成に与える水の影響

- 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。



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



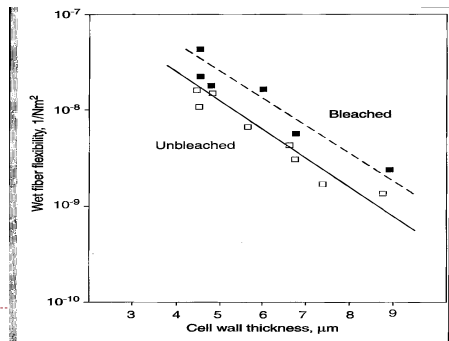
繊維間の結合

▶ 水素結合の証拠

- 重水（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。
(Cell-OH → Cell-O-C-CH₃)

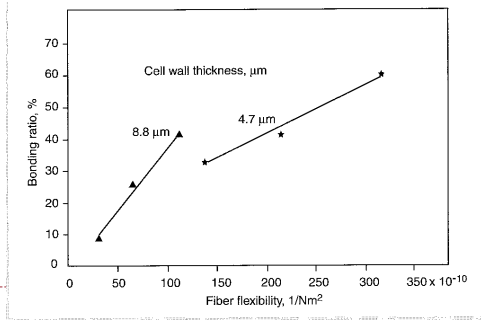
繊維間の結合

繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響

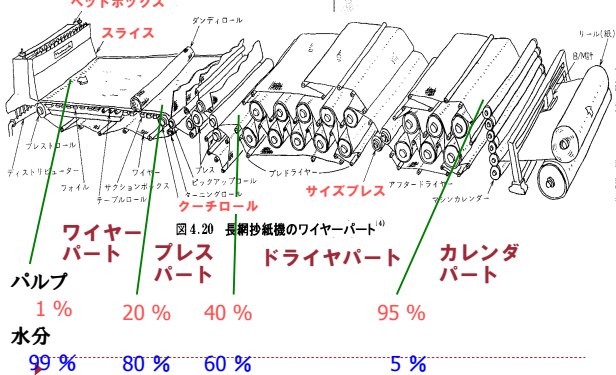


繊維間の結合

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

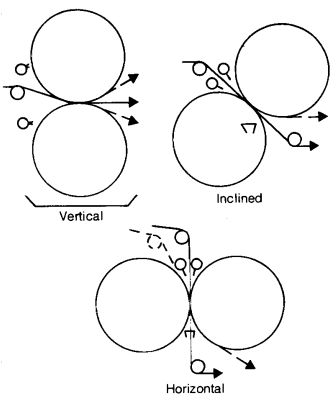
サイジング

- 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。

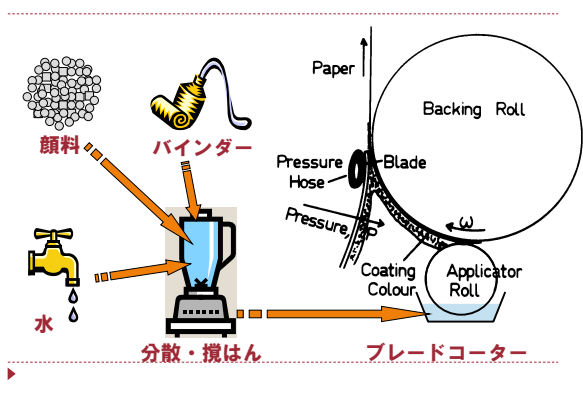
抄紙－サイズプレス

目的と効果

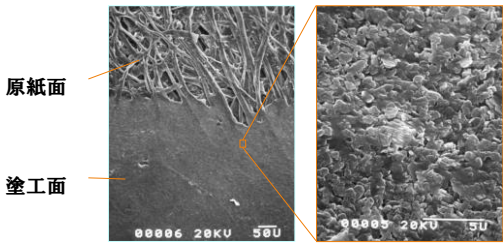
- オフセット印刷時のビッキング防止。
- にじみを抑えるインクジェット適性付与。



顔料塗工とは

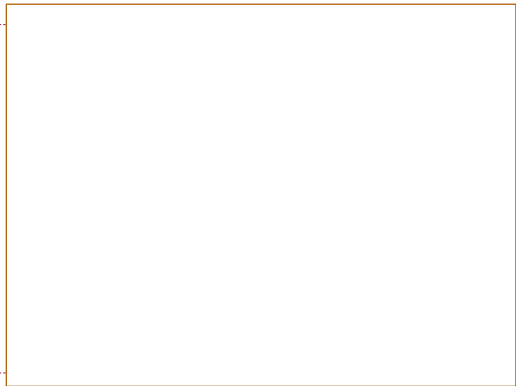


塗工紙表面-走査型電子顕微鏡写真



- 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

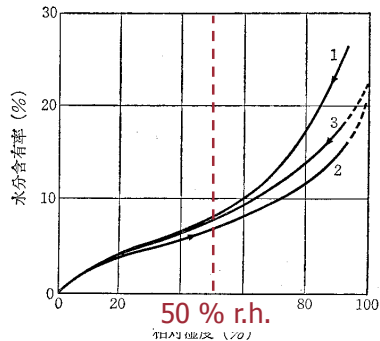


図 98 亜硫酸パルプシートの水分収着等温線 (Seborg, C. O. et al., 1938)

- ▶ 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

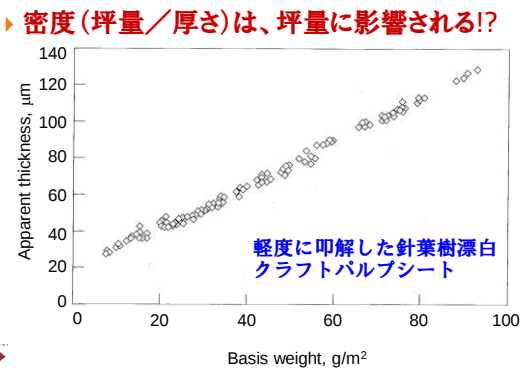
紙の構造-基本物性

- ▶ 坪量(g/m²)
 - ▶ 23℃ 50%RHにおける1m²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、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。

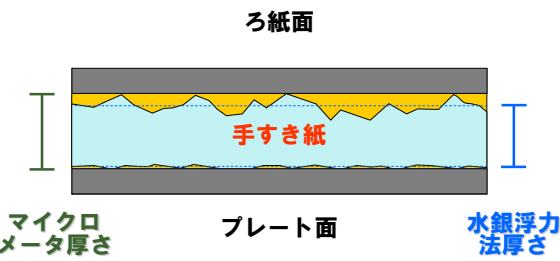
紙の構造-基本物性

- ▶ 厚さ
 - ❶ 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。

紙の構造-基本物性



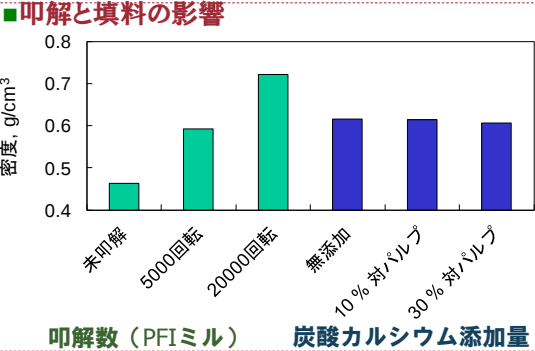
紙の構造-なぜ測定される厚さが異なるか



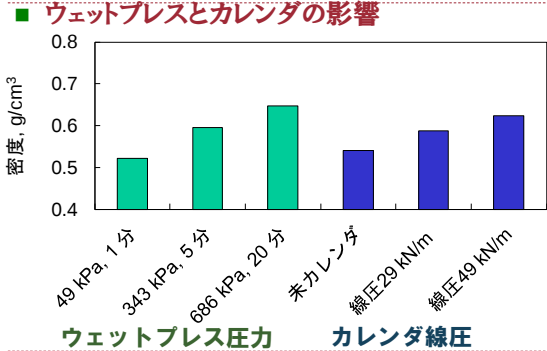
紙の構造-製紙工程の処理と密度

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

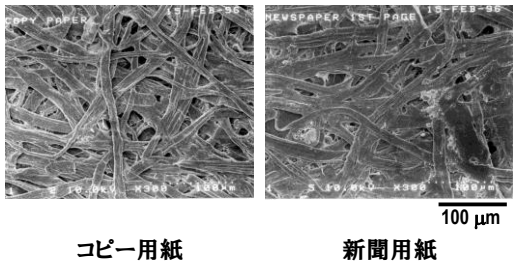
紙の構造-密度に影響する因子



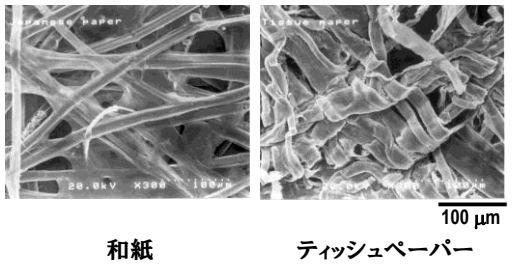
紙の構造-密度に影響する因子



紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①



紙の構造-走査型電子顕微鏡写真②

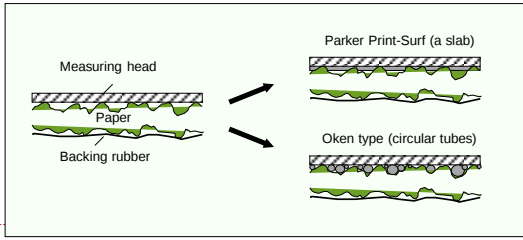


紙の構造-平滑性(表面粗さ)

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

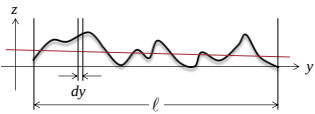
- ▶ 表面形状を2次元または3次元のプロファイルとして測定
- ▶ 触針、レーザー、電子線、原子間力顕微鏡

■ 中心線平均粗さ

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

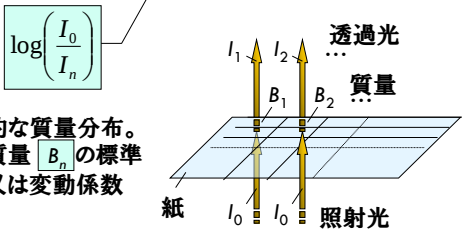
■ 自乗平均平方根粗さ

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



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
- 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

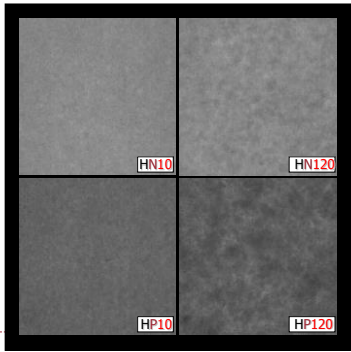


紙の構造-地合(じあい)

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。

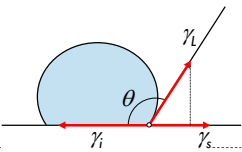
紙と水(液体)の相互作用

- ▶ 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。

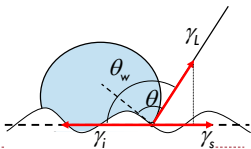
$$\gamma_l - \gamma_s + \gamma_l \cos \theta = 0$$



紙の表面化学特性-接触角

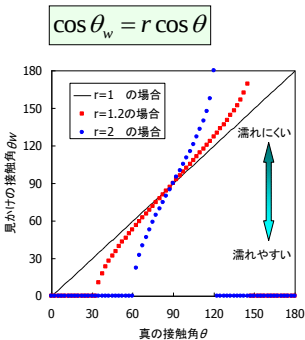
- 粗い表面での接触角
 - 粗い固体表面では、細かい凹凸を考慮した面積が見かけの面積の r 倍とすると、
- ウェンゼル(Wenzel)の接触角

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

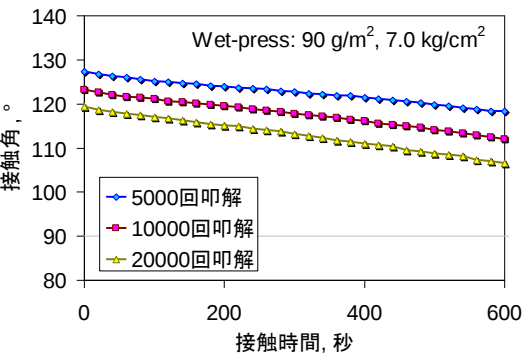


紙の表面化学特性-接触角

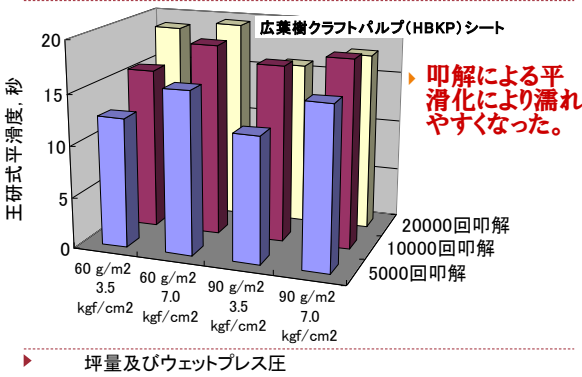
- ウェンゼルの接触角
 - 粗面では $\theta < 90^\circ$ とき $\theta_w < \theta$ となるので、濡れやすい面は粗くするともっと濡れやすくなり、 $\theta > 90^\circ$ とき $\theta_w > \theta$ となるので、濡れにくい面は粗くするともっと濡れにくくなることを意味する。



紙と水の接触角 - 叩解の影響

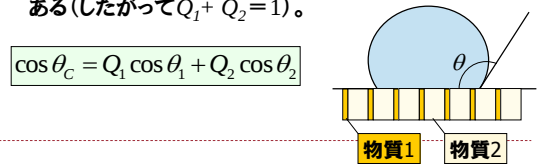


叩解と平滑度



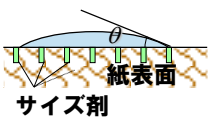
紙の表面化学特性 - 接触角

- 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 $Q_1 + Q_2 = 1$)。



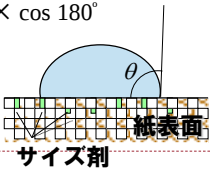
紙の表面化学特性 - 接触角

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



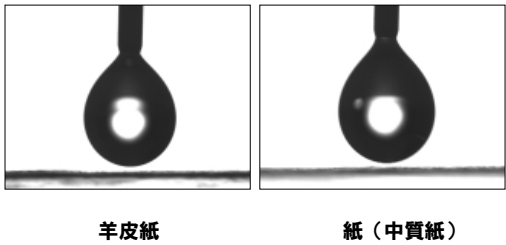
紙の表面化学特性 - 接触角

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



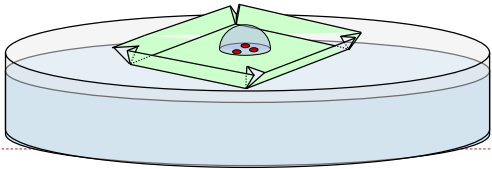
紙の表面化学特性 - 接触角

- 羊皮紙と紙の吸水速度の比較



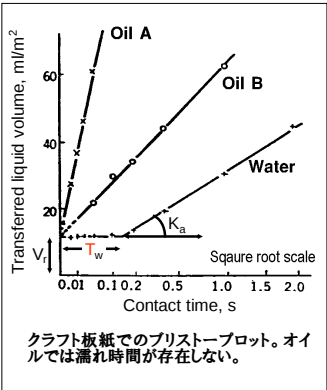
紙のサイズ度-ステキヒトサイズ度

- 紙の両面から吸水させたととき、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θ<90°となるまでの時間



液体の浸透理論-毛管浸透のモデル

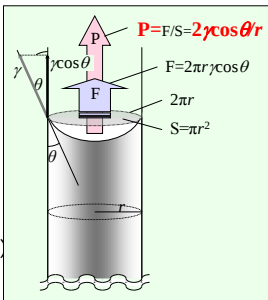
- 毛管(円管)内にできる液体のメニスカスに作用する力

■円管内定常流の式

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

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)



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

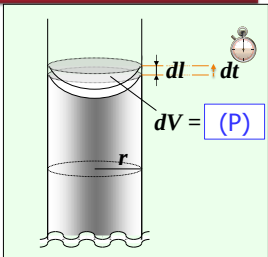
$$Q = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l}$$

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

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

■Lucas-Washburn 式

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



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: 浸透体積

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

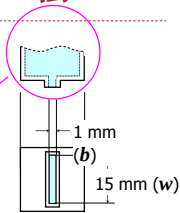
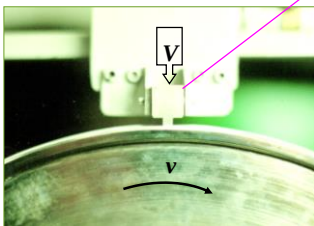
材料の構造と濡れ特性

液体・時間

吸液試験装置-プリストー法

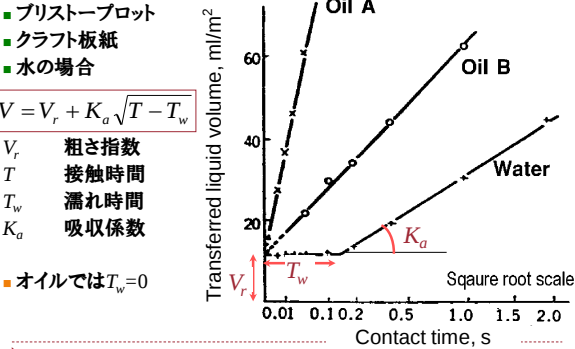
■プリストー装置

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。

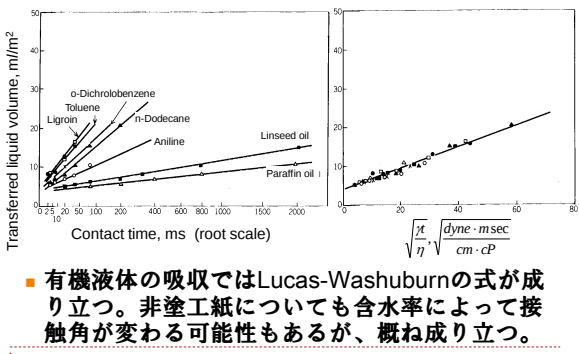


- ▶ 接触時間 $t = b/v$
- ▶ 走査速度 v
- ▶ スリット幅 b
- ▶ 液体転移量 $V_t = V/(wL)$
- ▶ 液体の体積 V
- ▶ スリット長さ w
- ▶ トレース長 L

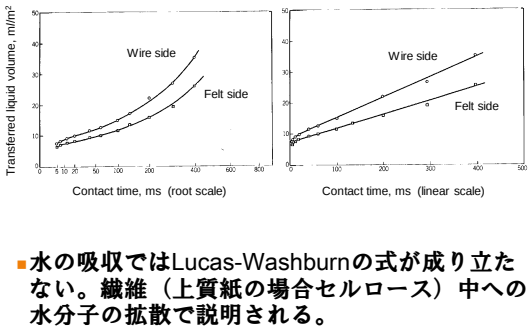
液体の吸収挙動-水とオイル



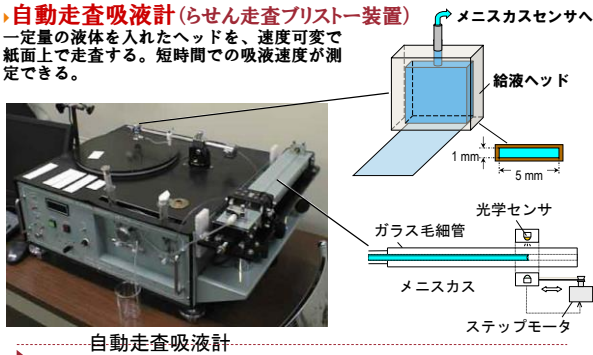
液体の浸透-塗工紙への有機液体の吸収



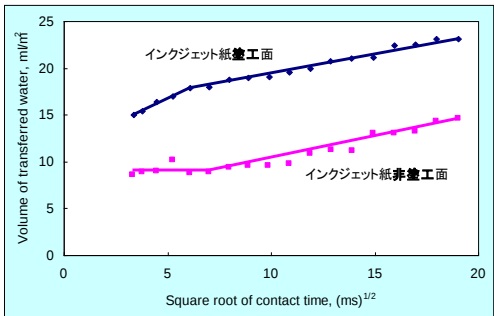
液体の浸透-水の吸収-弱サイズ非塗工紙



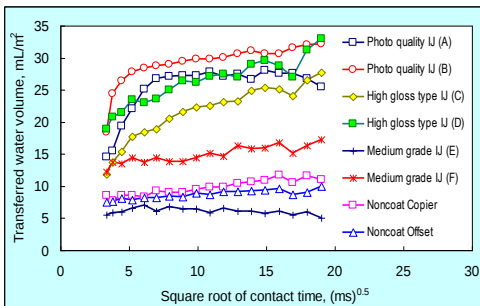
吸液試験装置-プリストー法の改良



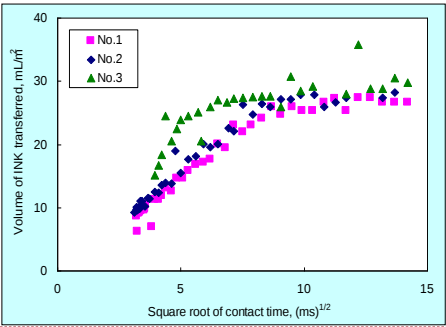
インクジェット紙の吸水挙動-自動走査吸液計



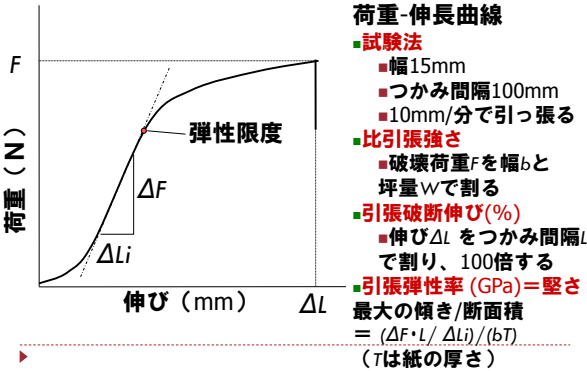
インクジェット紙の吸水挙動



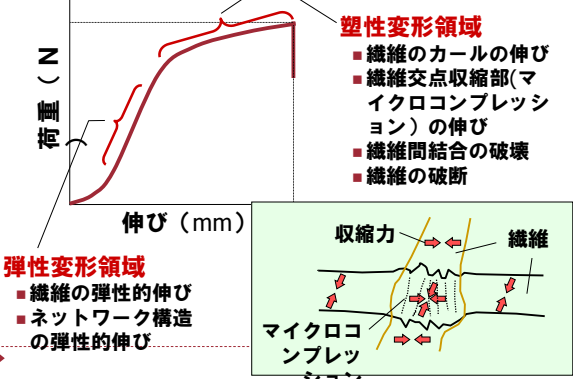
写真画質インクジェット紙吸水挙動



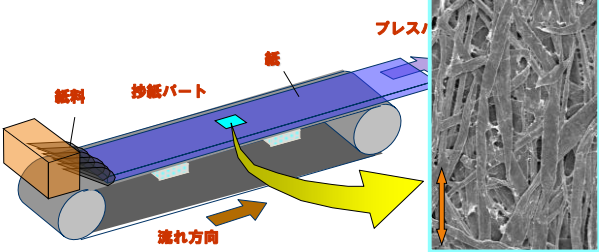
力学特性
引張強さ



力学特性-引張強さ

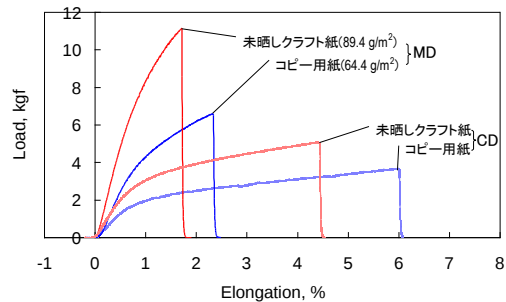


紙の繊維配向とは

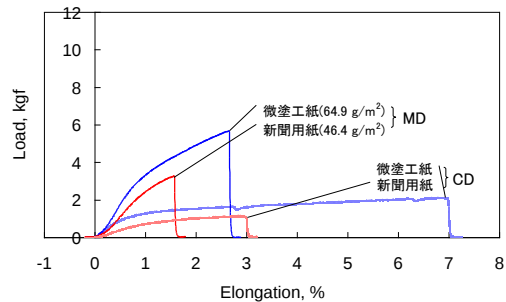


- ▶ 強度や伸びなどの異方性(方向性)が生じる。
- ▶ 縦と横では裂けやすさが違う

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)



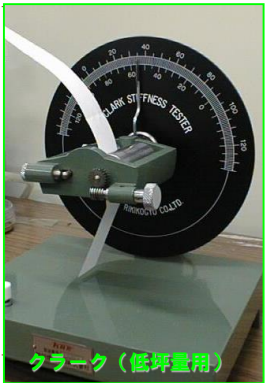
力学特性- 曲げこわさ測定器

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/m²、厚さTはm、ヤング率EはPaを単位とする。

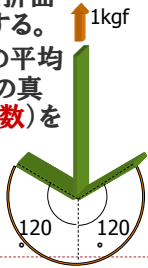
$$\frac{L^3}{100} \propto \frac{L^3}{203} = \frac{EI}{bW} = \frac{ET^3}{12W}$$



クラーク (低坪量用)

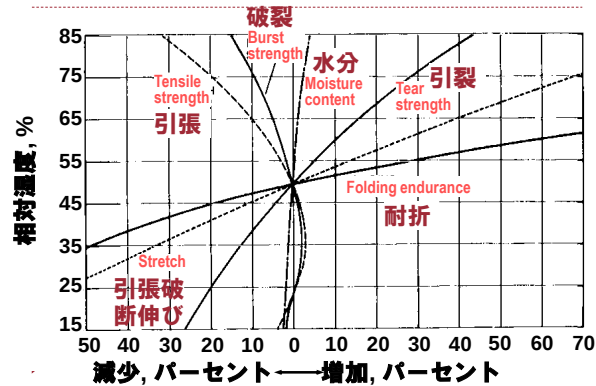
力学特性- 耐折強度

- ▶ 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。

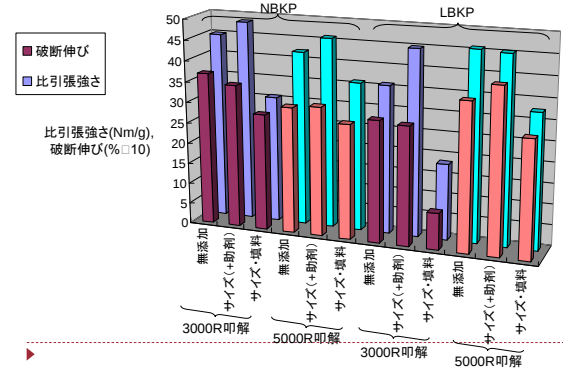


MIT耐折試験機

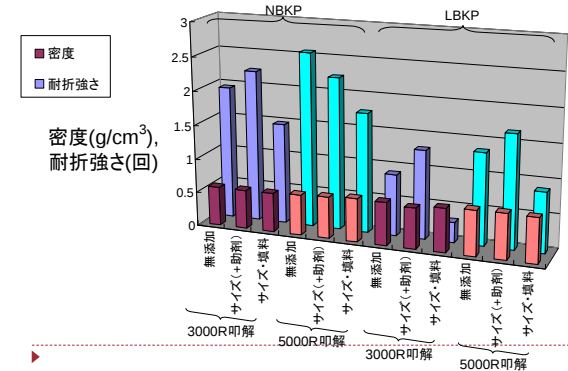
紙の強度- 含水率の影響



紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響



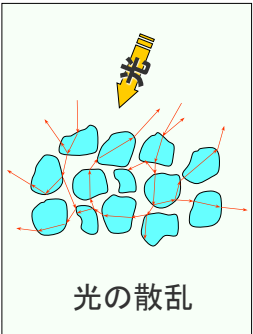
紙の強度 繊維組成、叩解、添加物の影響



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

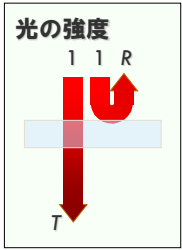
$$R = \frac{R_{\infty}(1-R_gR_{\infty}) - (R_{\infty}-R_g)e^{-2bSW}}{(1-R_gR_{\infty}) - R_{\infty}(R_{\infty}-R_g)e^{-2bSW}}$$

透過率

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

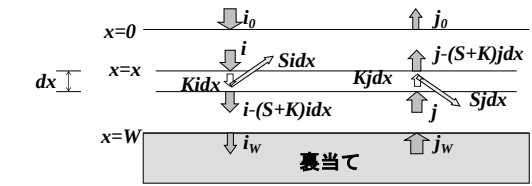
比散乱係数

$$S = \frac{1}{bW} \operatorname{Arctgh} \frac{1-aR_0}{bR_0}$$
$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_{\infty}} + R_{\infty} \right) \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_{\infty}} - R_{\infty} \right)$$



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

光学特性-光の散乱
クベルカームンク(Kubelka-Munk)の式の求め方



下向きを正方向とすると $x=x$ での光の変化量 di 及び dj は、

$$di = -(S + K)jdx + Sjdx$$
$$-dj = -(S + K)jdx + Sidx$$

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、	$i=i_0, j=j_0, R=R_0/i_0$
$x=W$ 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

透過率

$$R = \frac{1-R_g(a-b\operatorname{ctgh}bSW)}{a+b\operatorname{ctgh}bSW-R_g} \quad T = \frac{b}{a\sinh bSW+b\cosh bSW}$$

(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

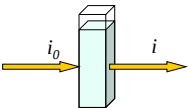
光学特性-光の散乱
ランベルト・ベール式との比較

[比較] ランベルト・ベール(Lambert-Beer law)の法則

$$di = -(S + K)jdx + Sjdx$$

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

i: 試料セルの透過光強度

α : 吸光係数, L: 光路長

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。

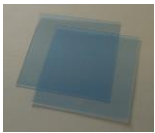
光学特性-比散乱係数の測定

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



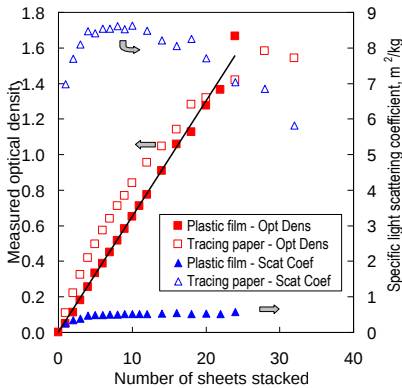
▶ トレーシングペーパー
厚さ41 μm 、坪量 39 g/m^2



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

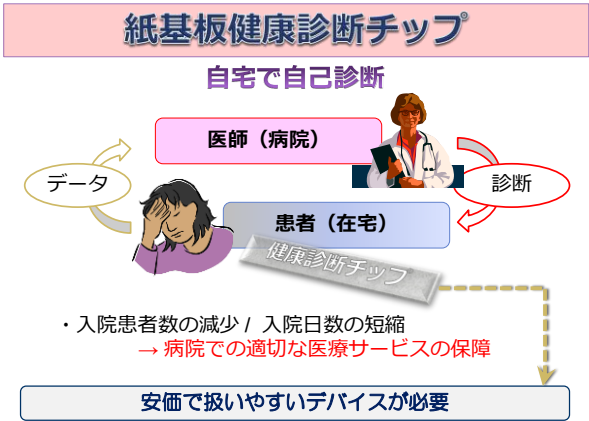


紙デバイスを作る

- 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

193

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

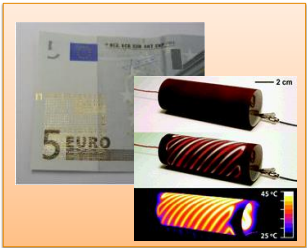
プリントエレクトロニクス

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)



196

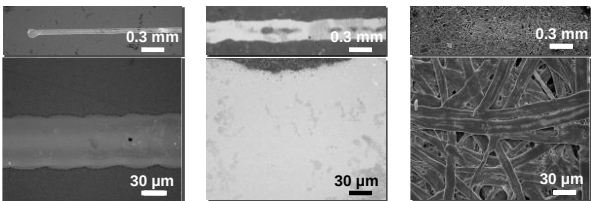
結果と考察

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



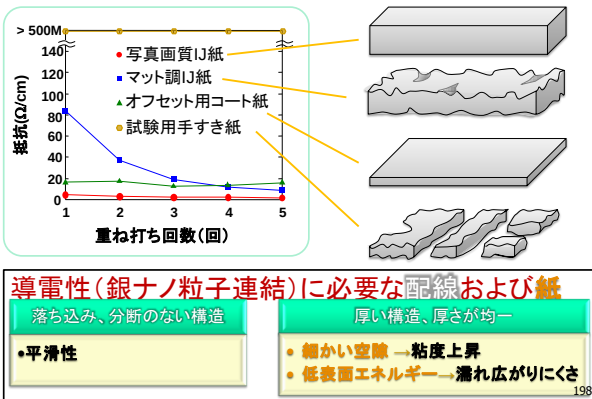
銀配線のSEM画像

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

197

結果と考察

銀配線の形状と抵抗値



198

低表面エネルギー化

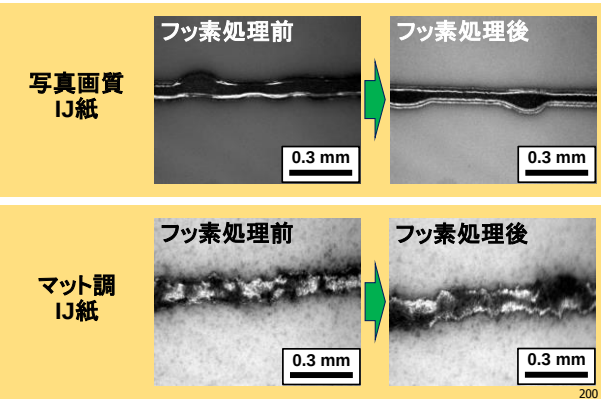
① 紙試料のフッ素処理



- 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

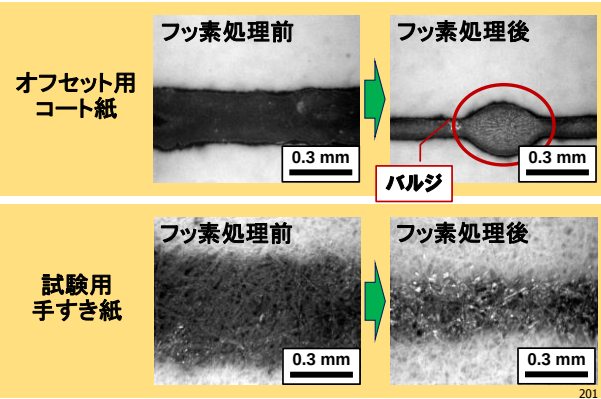
199

銀配線の電子顕微鏡写真



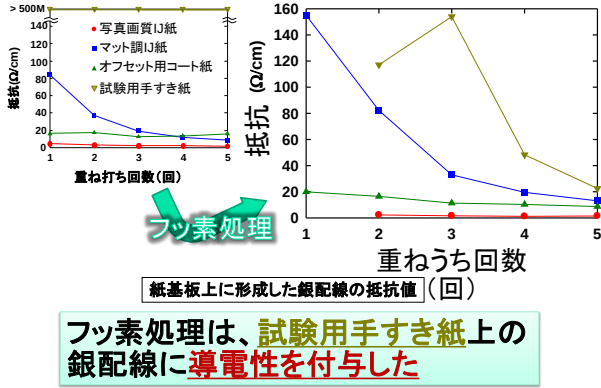
200

銀配線の電子顕微鏡写真



201

銀配線の抵抗値(フッ素処理前後)



202

紙基板健康診断チップ®

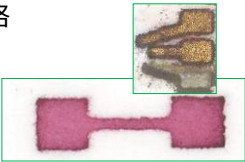
ラブ オン チップ(Lab-on-a-chip) 技術 ...
1 つまたは複数の試験検査機能を 1 つの小さいチップの上に組み込む技術

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

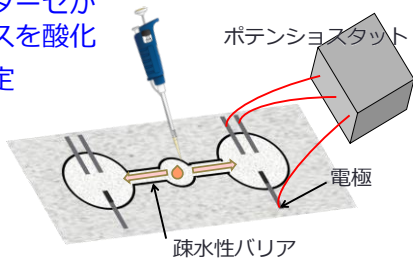
インクジェット技術

- コンパクト
- 自由なパターンニング



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 グルコシダーゼがグルコースを酸化
- ④ 血糖値推定



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

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

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

叩解（こうかい）とは？

PFI ミル

未叩解

叩解

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

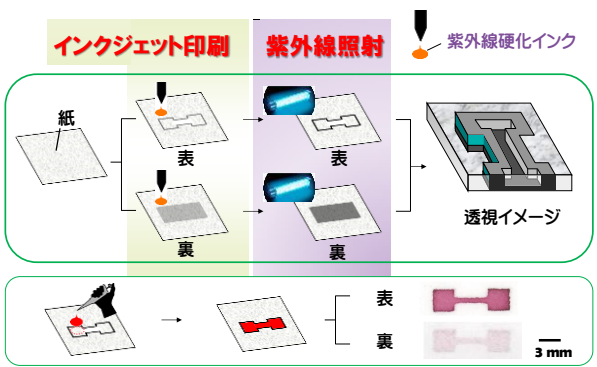
• 定量分析

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



疎水性バリアの材料

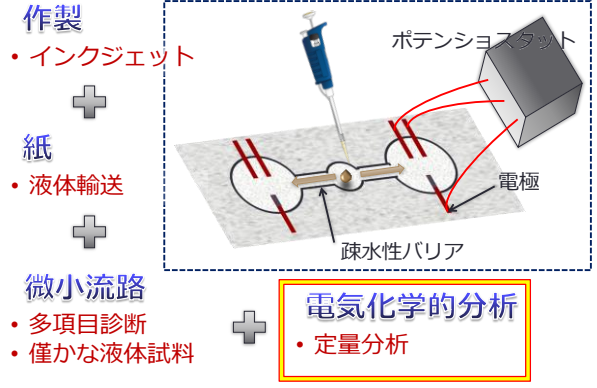
紫外線硬化インクの組成

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)

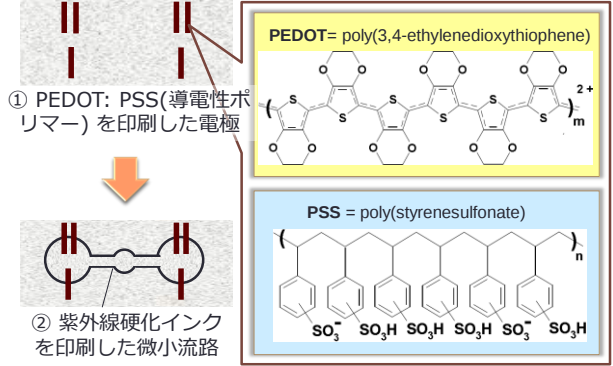
揮発性溶媒を含まない環境に優しいインク

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

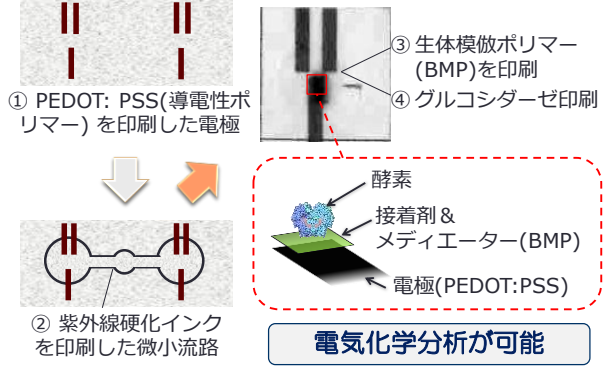
健康診断チップの構成



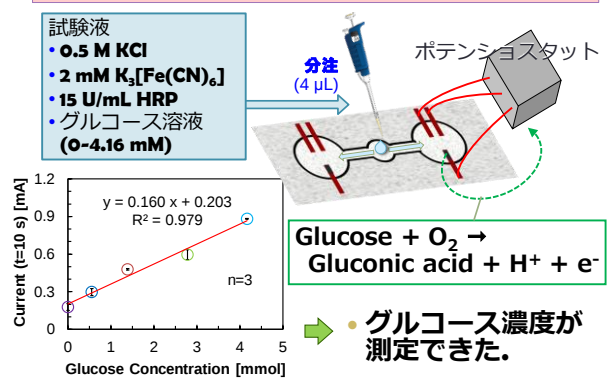
酵素電極の作製-電極



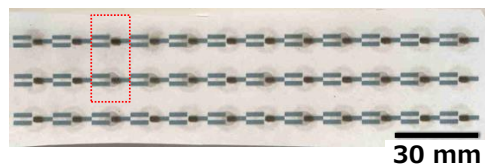
酵素電極の作製-酵素固定



グルコースの定量



健康診断チップ®-試作品



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
- **水系導電性ポリマリーンク**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

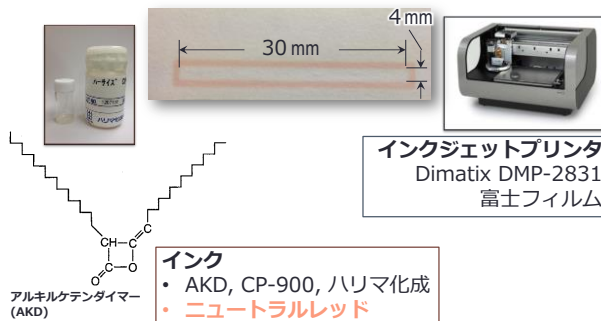
- **水系導電性ポリマーインク**を用いた電極

- **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

センサー用紙の高機能化

微小流路作製



インクジェットプリンタ
Dimatix DMP-2831
富士フイルム

Dimatix DMP-2831

富士フイルム

インク

- AKD, CP-900, ハリマ化成
- ニュートラルレッド

- ・ ニュートラルレッド

センサー用紙の高機能化

センサー用紙の調製

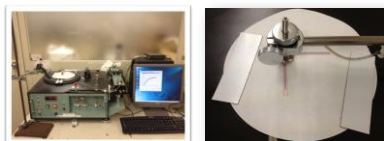
条件	繊維又は紙の種類	水準
繊維配向	ろ紙 No.1(コットンリントー)	MD, CD
叩解 (PFIミル)	広葉樹晒クラフトパルプ	2000, 5000, 10000回

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)

自動走査吸液計

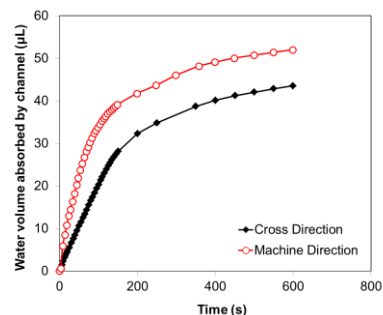
(熊谷理機工業製)



センサー用紙の高機能化

吸水速度の比較

条件
繊維配向
繊維又は紙の種類
ろ紙 No.1
水準
MD
CD



繊維の配向方向と吸水速度の関係

センサー用紙の高機能化

吸水速度の比較

条件	
叩解	
紙の種類	
手すき紙 (広葉樹晒シクラフトパルプ)	
水準 (Rev)	密度 (g/cm ³)
2000	0.67
5000	0.70
10000	0.76

The graph plots Volume / basis weight (μm²/g) on the y-axis (0 to 0.3) against Time (s) on the x-axis (0 to 1200). Three data series are shown: 2000 Rev (blue diamonds), 5000 Rev (red squares), and 10000 Rev (green triangles). All series show an increase in volume over time, with the 10000 Rev series reaching the highest volume of approximately 0.26 μm²/g at 1000 seconds.

Time (s)	2000 Rev (μm²/g)	5000 Rev (μm²/g)	10000 Rev (μm²/g)
0	0.02	0.02	0.02
100	0.10	0.07	0.05
200	0.18	0.12	0.09
300	0.22	0.15	0.12
400	-	0.18	0.15
500	-	0.20	0.17
600	-	0.22	0.19
700	-	-	0.21
800	-	-	0.23
900	-	-	0.25
1000	-	-	0.26

叩解度の異なる試験用手すき紙の吸水速度

センサー用紙の高機能化

結論

- サイズ剤であるAKDインクで微小流(水)路を作製
- 繊維が配向した方向(MD)に流す流路の方が流速大
- 叩解により紙は高密度化し印刷適性は向上する
が、叩解をしない方が流速大
- カレンダ処理のない方が流速大

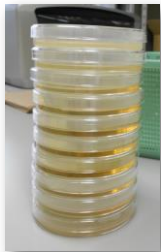
- 繊維が配向した方向(MD)に流す流路の方が流速大

- 叩解により紙は高密度化し印刷適性は向上する

が、叩解をしない方が流速大

- カレンダ処理のない方が流速大

紙をプラットフォームにする細菌培養システム



ペトリ皿

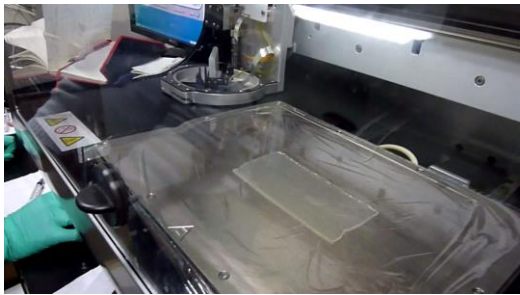


細菌の細胞をインク
ジェットで印刷

- 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

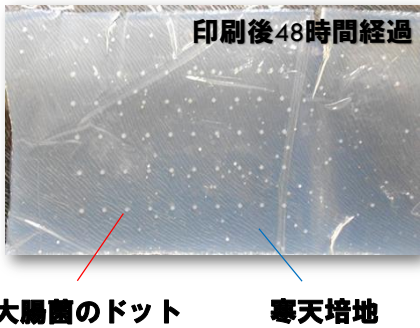
▶ 223

大腸菌の印刷



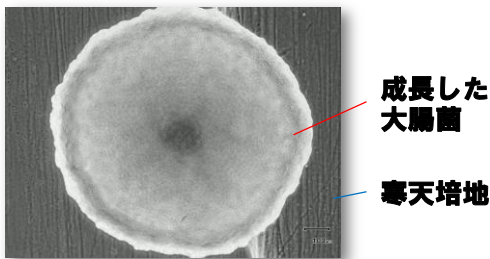
▶ 224

大腸菌の印刷



▶ 225

大腸菌の印刷



▶



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 プンヤピパット、中川 明子、江前 敏晴

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

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



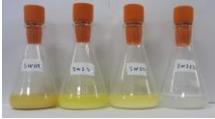
✓ 濡れたまま高温高湿の熱帯で、2カ月以上カビが繁殖せず
✓ 洗浄・真空凍結乾燥処理で、97%が変形や固着なく復元

- 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

Trichoderma reesei を用いた定量的な菌繁殖試験

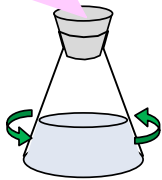
実験

- 微結晶セルロース
- 塩濃度を变化させたWood培地（液体）
↳ 人工海水塩、NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂
- Trichoderma reesei (1.0×10⁸胞子数/L)

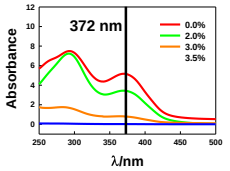


0% 2.0% 3.0% 3.5%
塩濃度

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

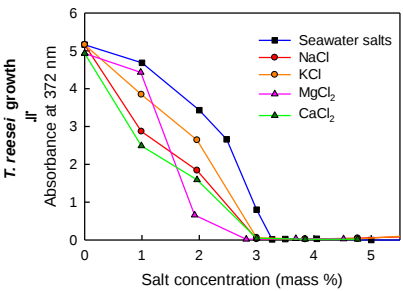


37 °C、150 min⁻¹で9日間振とう培養



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

紙に生える代表的な3種の好気性菌繁殖試験

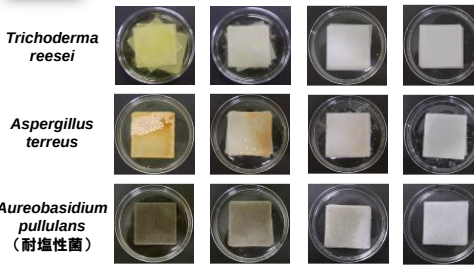
実験



- コピー用紙
- 人工海水塩で塩濃度を变化させたWood培地（液体）
- 紙に生える代表的な3種の好気性菌(1.0×10⁸胞子数/L)

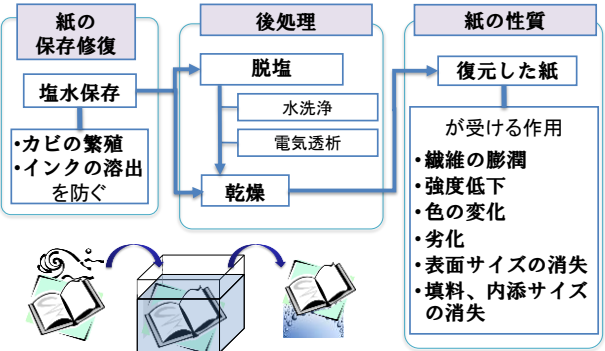
25 °Cで7日間培養

結果



0% 2.0% 3.0% 3.5%
塩濃度

塩水保存法が紙の性質に与える影響



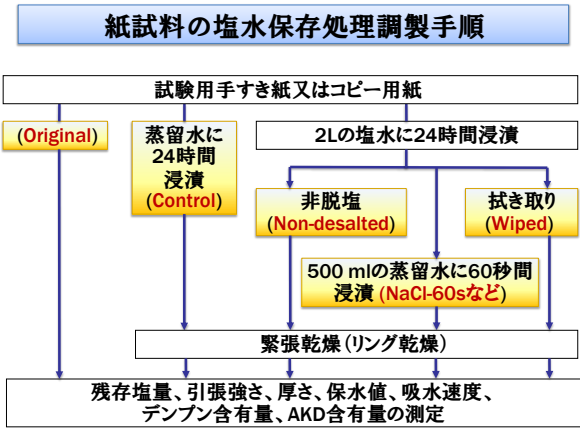
材料

紙試料

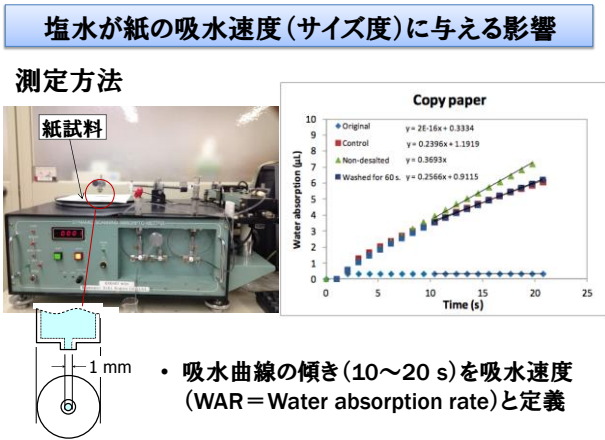
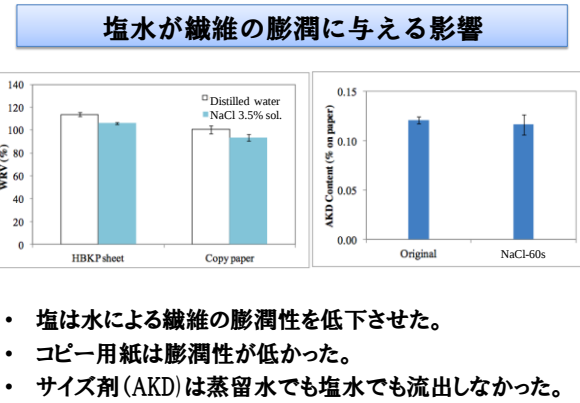
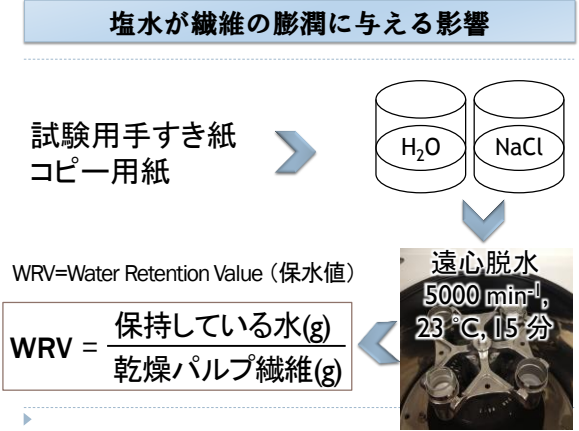
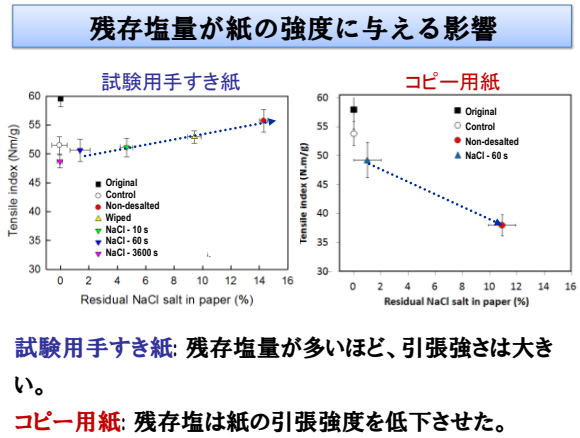
- コピー用紙（サイズ剤、填料、デンプン）
 - 市販の印刷筆記用紙 (Fine PPC, 紀州製紙)
 - A4 判, 70 g/m²
- 試験用手すき紙（パルプ繊維のみ）
 - 広葉樹漂白クラフトパルプシート
 - PFI ミルで5,000回叩解
 - 60 g/m²

塩溶液

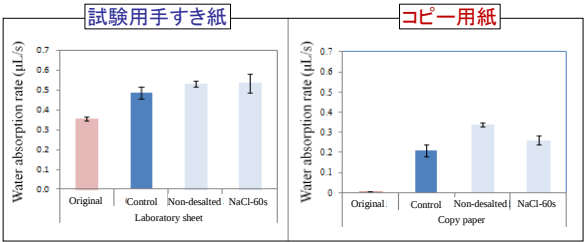
- 3.5% (m/m) NaCl 水溶液



結果と考察

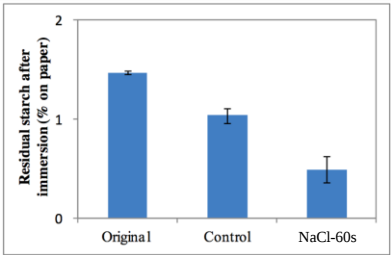


塩水が紙の吸水速度(サイズ度)に与える影響



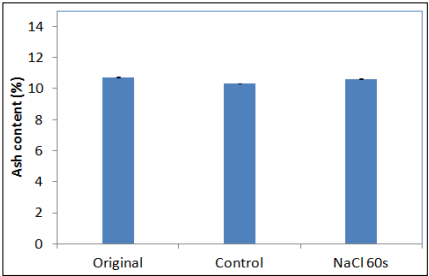
- いずれの紙の吸水速度も浸漬により上がる。
- コピー用紙のサイズ度が低下したことに対応する。
- 繊維間の空隙が大きくなった結果である。

塩水の浸漬がデンプンの流出に与える影響



- 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

塩水の浸漬が填料の流出に与える影響

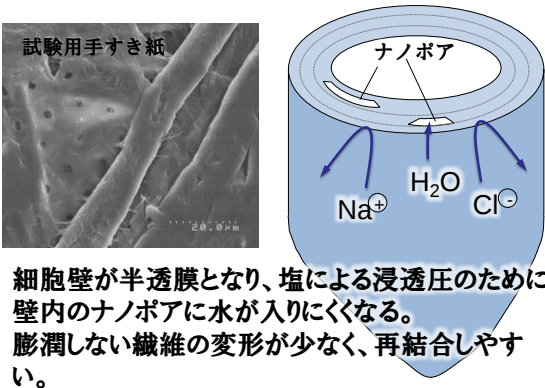


- 填料の流出はなかった。

結論

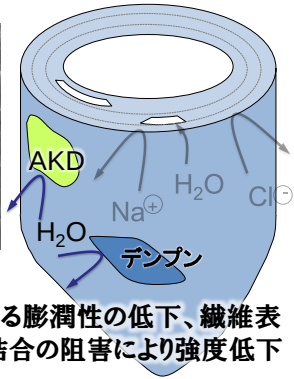
- **繊維の膨潤**
 - 塩水 < 蒸留水
 - 試験用手すき紙 > コピー用紙 (AKD+デンプン)
- **コピー用紙の成分変化**
 - デンプンは溶出した
 - 填料、AKDは流失しなかった
- **塩水浸漬による強度変化**
 - 試験用手すき紙は残存塩が多いと強度大
 - コピー用紙は残存塩が多いと強度小

試験用手すき紙－塩水による膨潤の低下



- 細胞壁が半透膜となり、塩による浸透圧のために壁内のナノポアに水が入りにくくなる。
- 膨潤しない繊維の変形が少なく、再結合しやすい。

コピー用紙ー塩水による強度の低下



デンプンの流出とAKDによる膨潤性の低下、繊維表面に析出した塩による再結合の阻害により強度低下