

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	4/19	生物材料の種類、特性、利用法
2	4/26	紙の産業史と植物繊維の特徴
3	5/2	紙の製造工程(1)離解、叩解、パルプ繊維の評価方法
4	5/10	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	5/17	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	5/24	紙の物性(1)液体吸収性
7	5/31	紙の物性(2)光学特性
8	6/7	紙の物性(3)力学特性
9	6/14	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	6/21	紙文化財の保存科学
-	6/28	試験

生物材料と生物材料学

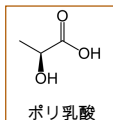
▶ 生物材料とは

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－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

- ▶ “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”

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

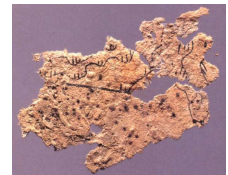
- ▶ 紙は、一説には蔡倫なる人物が紀元105年頃に発明したと言われているが、実際には製紙法の改良、製紙法の確立者である。
- ▶ 当時蔡倫が紙作りに用いたには、麻のボロきれや、樹皮、漁網(ぎょうもう)などであった。



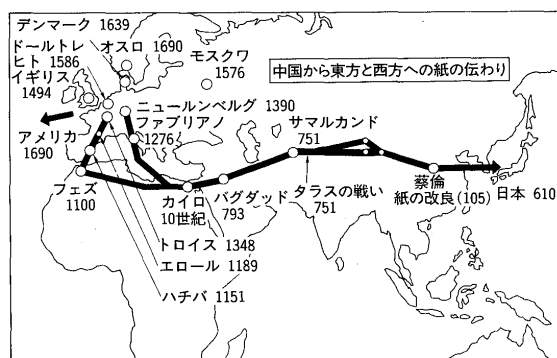
蔡倫

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、ガンピ、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

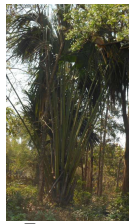
- ▶ 大量供給が可能

▶ 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

- ▶ ユボ。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

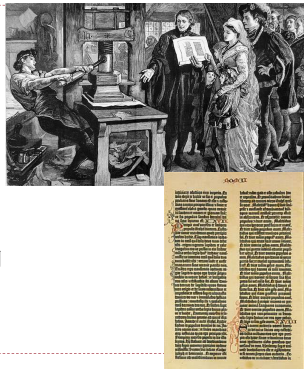
42行聖書を印刷し刊行

- ▶ 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)



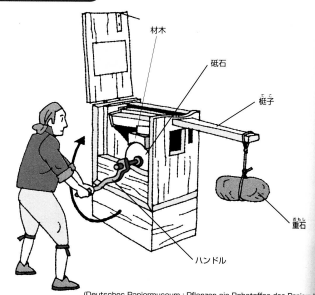
近代製紙産業技術史

1670	ホランダ―ビーターの発明[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



(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



世界最古の印刷物

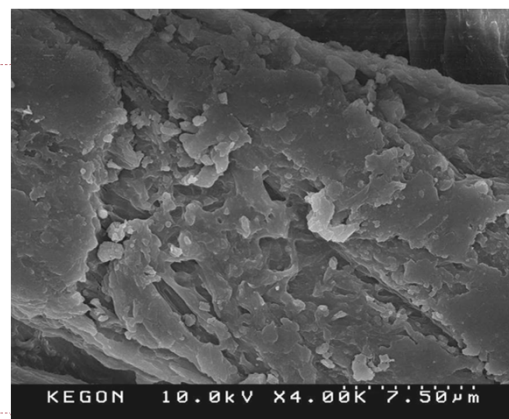
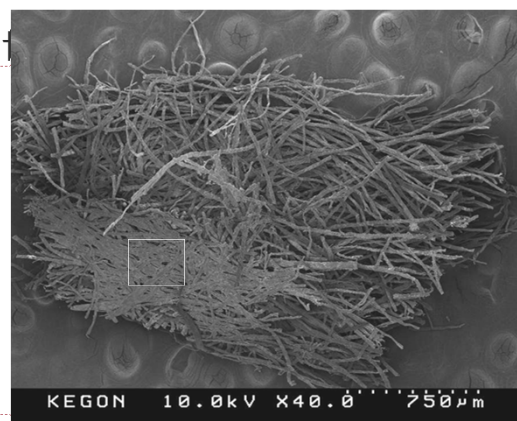
- ▶ 1966年に新羅(韓国)慶州の仏国寺の釈迦塔で見つかった無垢浄光陀羅尼経。釈迦塔創建の751年の印刷とされている。

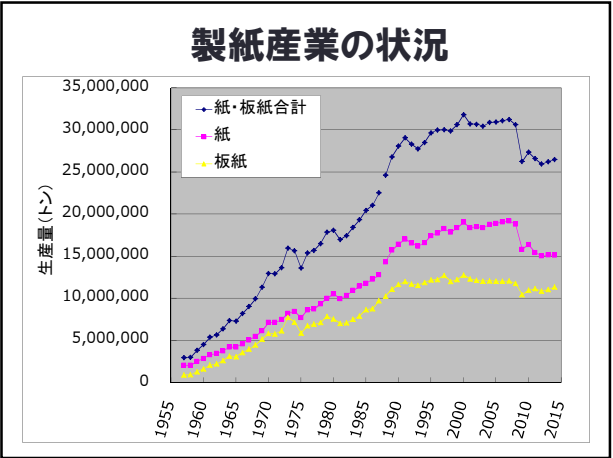
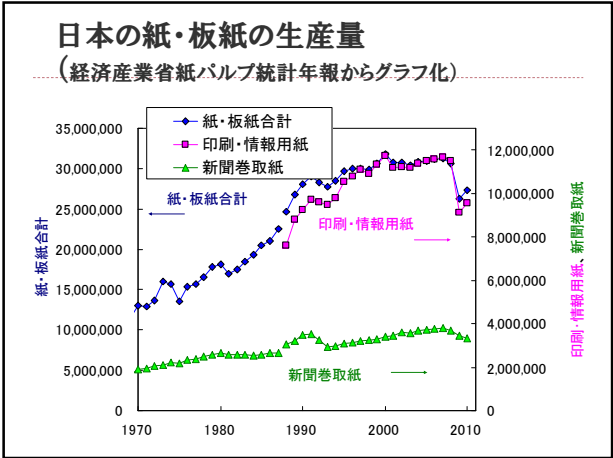
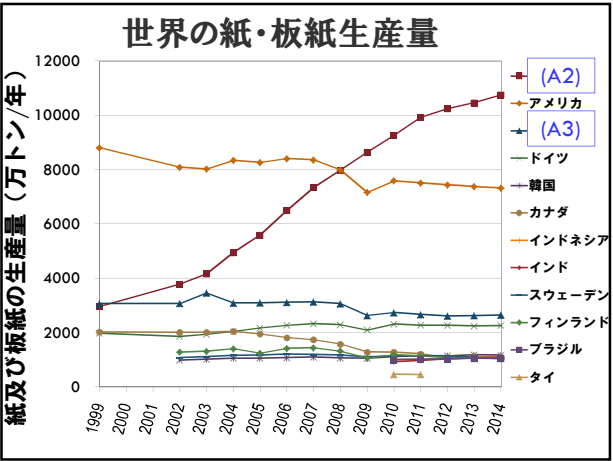
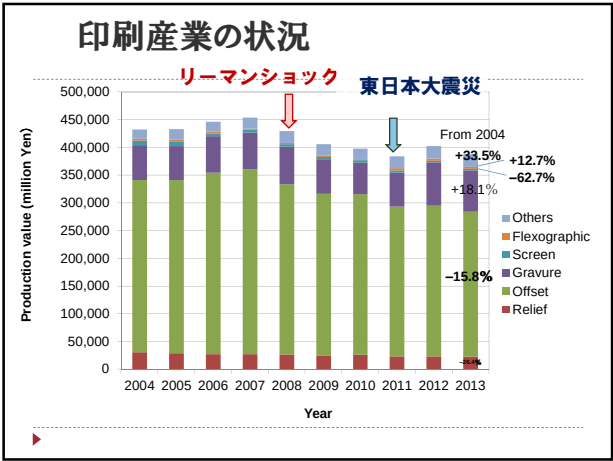
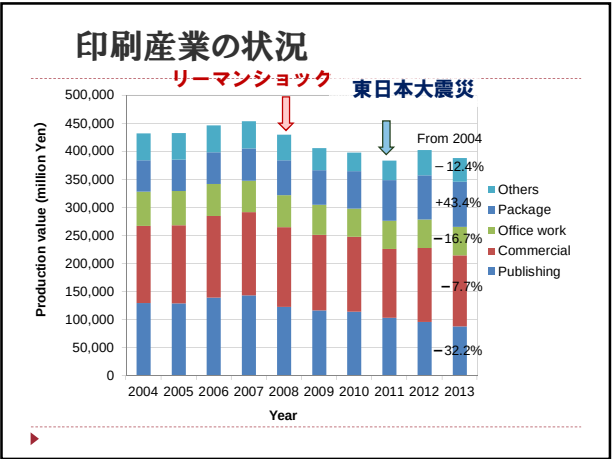
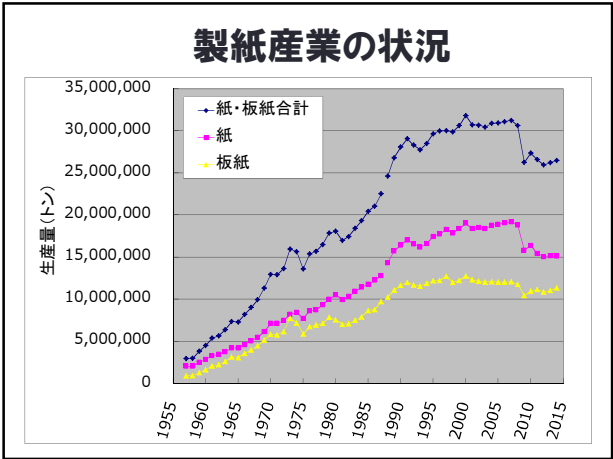


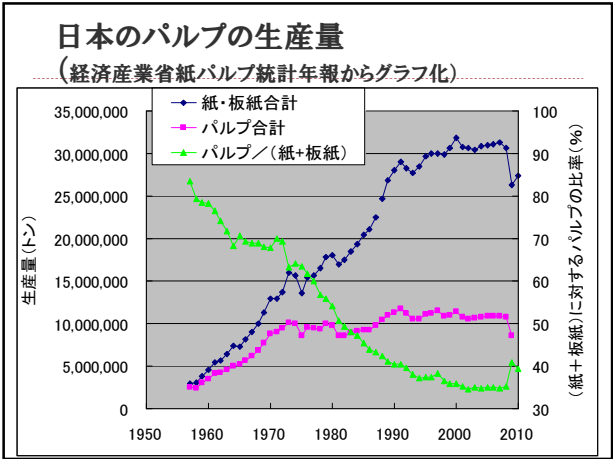
世界最古の印刷物

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







古紙回収率と古紙利用率

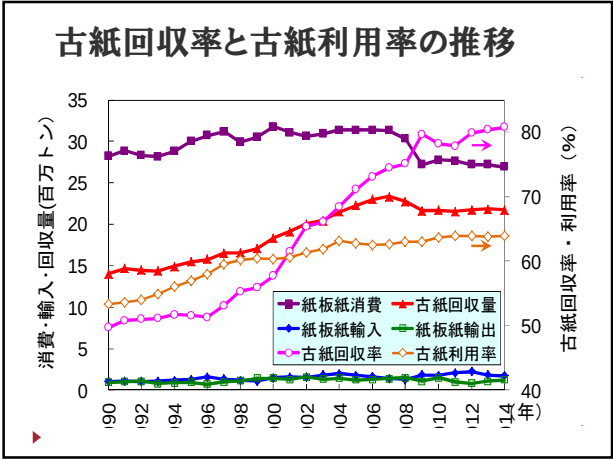
紙の流通

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 古紙回収率と古紙利用率

紙生産量上位10ヶ国(2013年) 資料: Annual Review of Global Pulp and Paper Statistics (GRSP)

生産量順位	国名	古紙回収率 %	古紙利用率 %
5	韓国	96.0	87.5
3	日本	79.8	64.5
4	ドイツ	78.7	73.6
6	カナダ	71.4	24.1
7	スウェーデン	67.7	12.8
2	米国	63.8	36.1
9	フィンランド	61.7	5.7
10	インドネシア	56.6	59.1
1	中国	44.8	71.1
8	インド	27.8	56.3



木材の組織 - プナ材の細胞

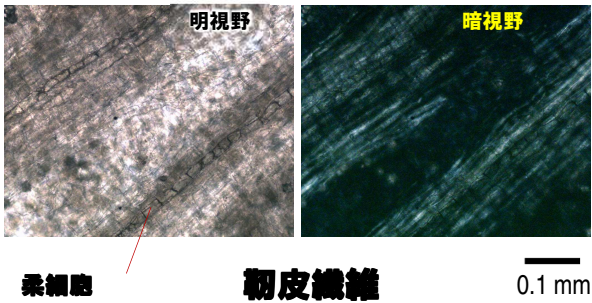
広葉樹材組織の組成

組織	組成
道管	20%
木繊維	60%
軸方向柔細胞	10%
放射組織	10%

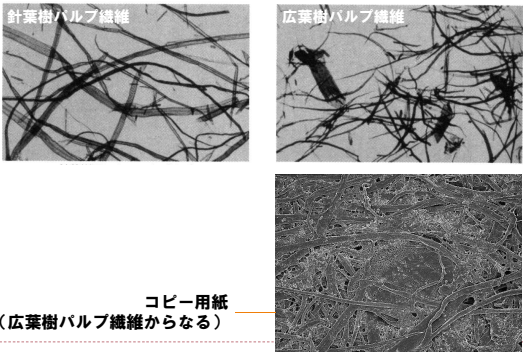
図 43 プナ材を構成する細胞

a, b: 道管要素 (×100), c: 年輪の終わりに近くの小径の道管要素 (×100), d: 軸方向柔細胞 (柔細胞ストラップ) (×100), e, f: 繊維状道管 (×100), g: 真正木繊維 (×100), h, i, j: 放射組織細胞 (×200), h: 方形細胞, i, j: 木質細胞, k: 放射組織細胞の放射組織。

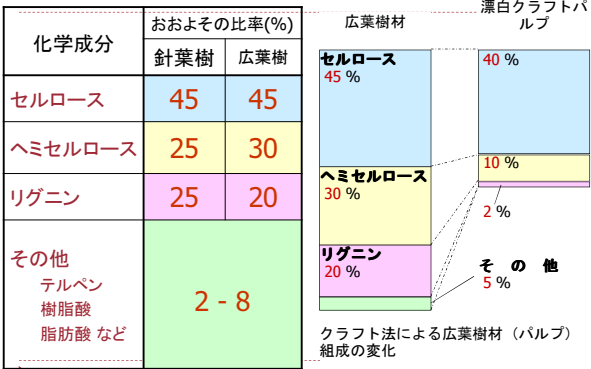
軸方向柔細胞



化学パルプー 樹種による繊維形態の違い



木材の成分ー 主要3成分の比率

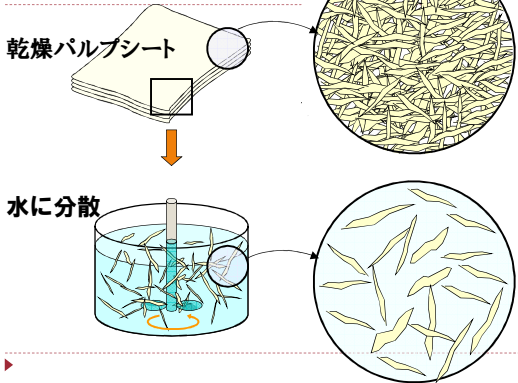


パルプの形態



- スラッシュ (slush)パルプ
濃度1-4%程度の薄い懸濁液の状態のパルプ
- ラップ(lap)パルプ
ウェットマシンですいて折りたたんだパルプ。乾燥したものはドライラップと呼ぶ
- ベール(bale) パルプ
荷造機で圧縮して縛った包みとなった状態のパルプ

離解-個々の繊維に分散



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)



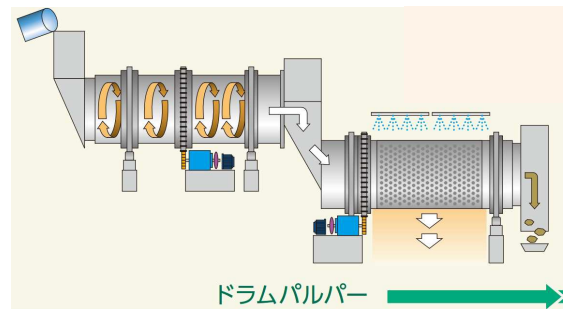
ベルトコンベア(日本)



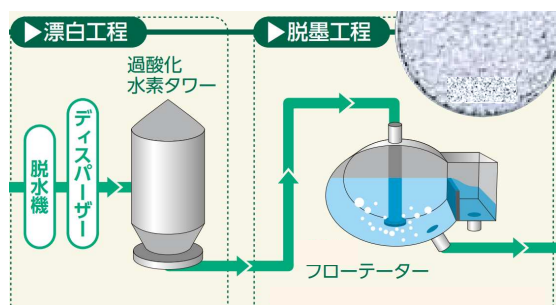
製紙工程における離解 (パルパー)



製紙工程における離解 (ドラムパルパー)

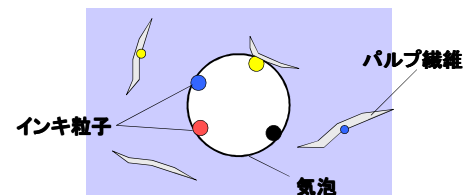


フローテーション



古紙から紙へのリサイクル工程(2)

フローテーション法 (泡沫浮遊選鉱法)



- 粉碎されたインキ粒子を含むパルプ繊維懸濁液に、界面活性剤を添加し、その後細かい多数の気泡を吹き込んで、その気泡表面に疎水性のインキ粒子を付着させ、浮上させて分離除去する方法。

フローテーション (フローテーター)

こうかい
叩解

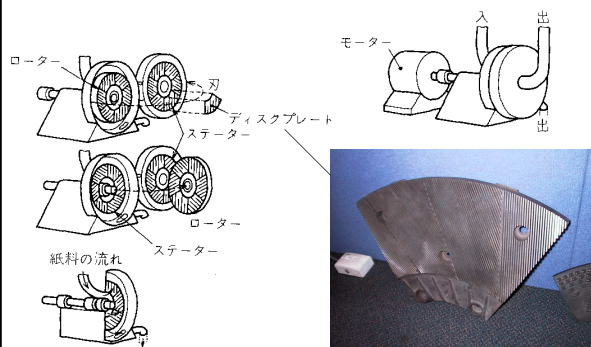
- ▶ 離解の次の工程
- ▶ 叩解とは、水を含む繊維に機械的剪断力を与え、毛羽立たせたり、同心円状の緩みを与えることにより繊維を柔軟にし、乾燥時に生じる繊維間結合を強くする工程。
- ▶ この処理により紙の強度が増す。

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

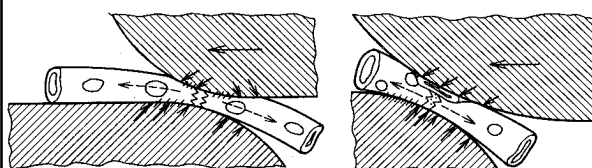
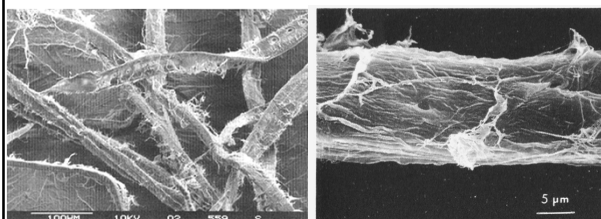


図 4.12 叩解中のパルプ繊維に及ぼす刃の作用³²⁾

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

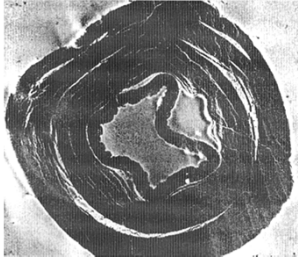
内部フィブリル化

=同心円状の緩み

(層状の剥離)

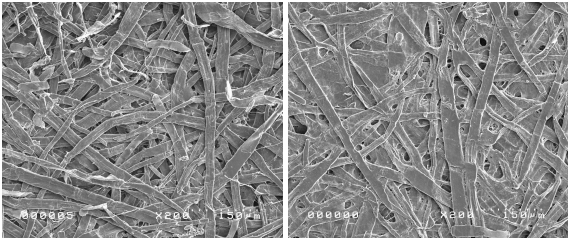
リグニンの溶出した小さな空隙

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



Kraft hardwood pulp sheet - unbeaten

Kraft hardwood pulp sheet - beaten

叩解及び未叩解の針葉樹漂白クラフトパートの表面写真 (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

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

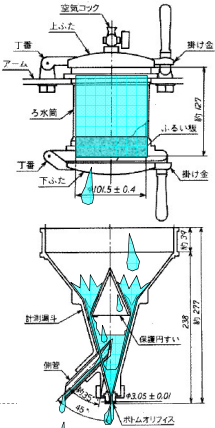
繊維粗度

カール指数

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

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

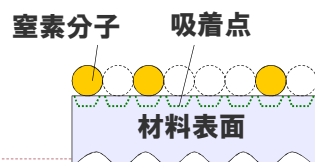
▶ ラングミュア法

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

窒素吸着法

▶ ラングミュア法(つづき)

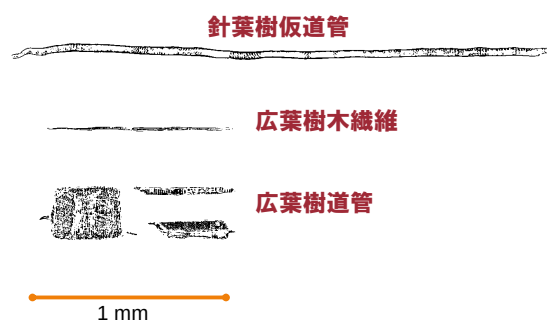
- ▶ 表面被覆率 θ の変化速度は、気体の分圧 p と未吸着点の数 $N(1-\theta)$ に比例
- ▶ 脱着速度は、 $N\theta$ に比例



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

繊維の長さと大きさ

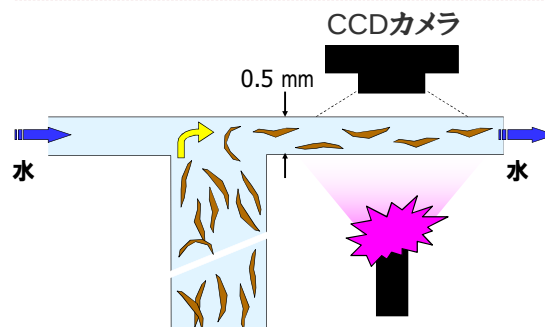


繊維長と幅の分布

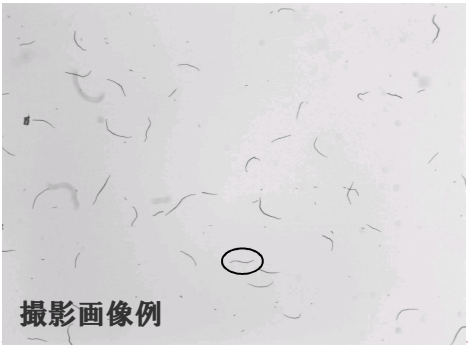


L&W社 Fiber Testerを使用

繊維長と幅の分布

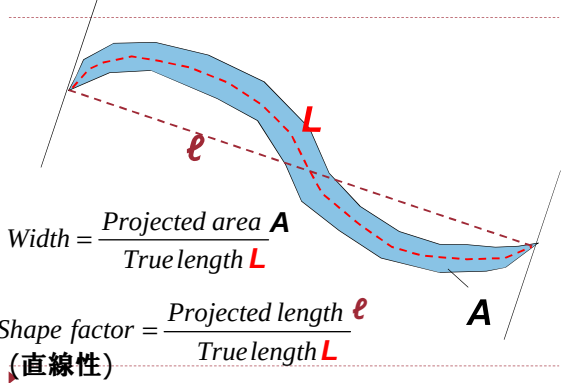


繊維長と幅の分布

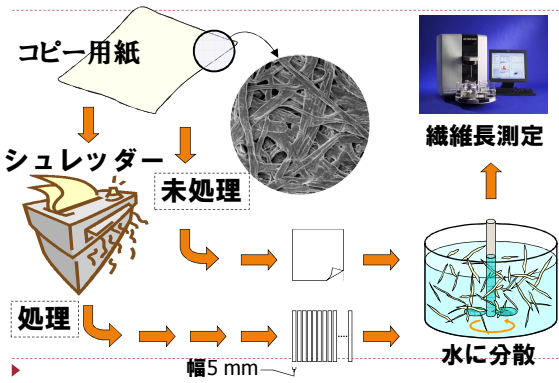


撮影画像例

繊維長と幅の分布

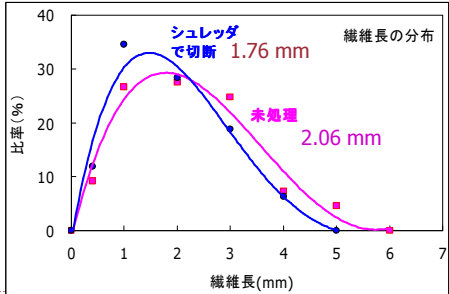


平均繊維長(演習問題)



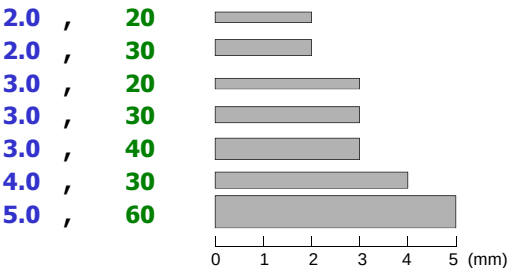
平均繊維長

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



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

■ 幅加重平均繊維長

ℓ (mm)	$w(\mu\text{m})$	$\ell \times w$
2	20	40
2	30	60
3	20	60
3	30	90
3	40	120
4	30	120
5	60	300
$\Sigma=22$	$\Sigma=230$	$\Sigma=790$

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

平均繊維長

■ 長さ加重平均繊維長

ℓ (mm)	$w(\mu\text{m})$	$\ell \times \ell$
2	20	4
2	30	4
3	20	9
3	30	9
3	40	9
4	30	16
5	60	25
$\Sigma=22$	$\Sigma=230$	$\Sigma=76$

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

平均繊維長

■ 長さ加重平均繊維長

■ 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	$L \times L$	$nL \times L$
2	2	4	4	8
3	3	9	9	27
4	1	4	16	16
5	1	5	25	25
$\Sigma=22$				$\Sigma=76$

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

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。

L (mm) class	L_i (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}					

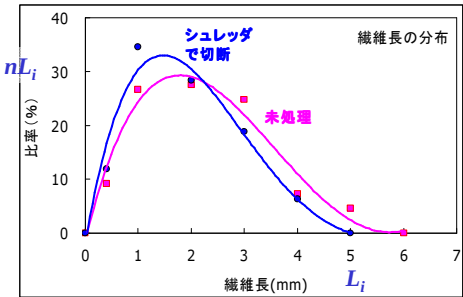
平均繊維長(演習問題)

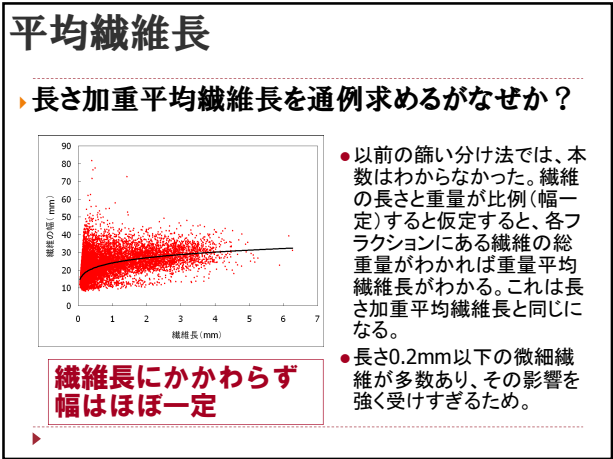
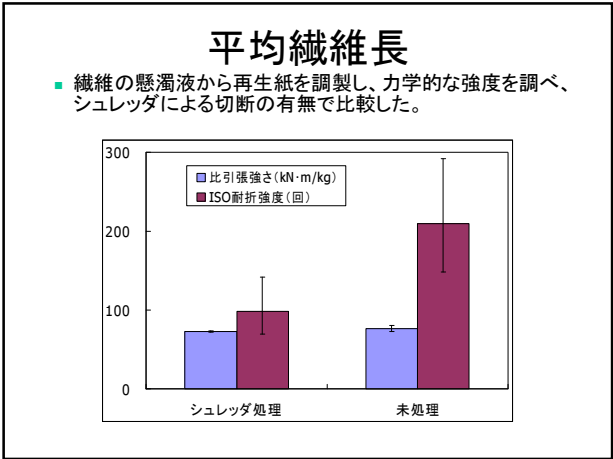
■ シュレッダーを使い5mm幅に切断して解繊し、懸濁液にしたときのパルプの繊維長。白い枠に数値を記入せよ。

L (mm) class	L_i (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)





平均繊維長(演習問題)

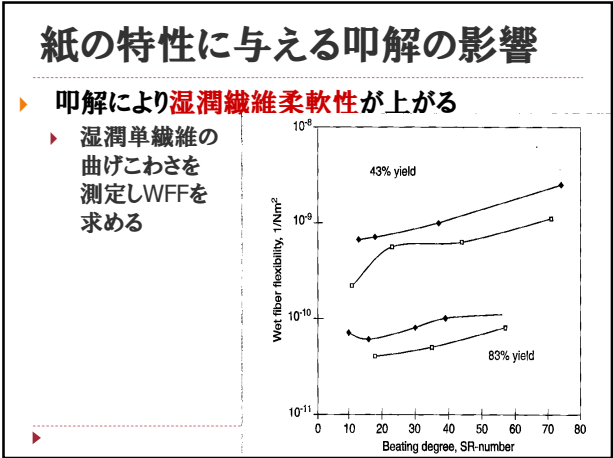
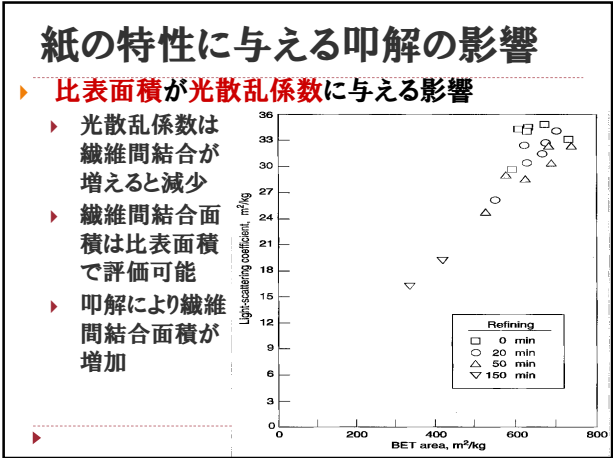
■ シュレッターを**使わず**そのまま解繊し、懸濁液にしたときのパルプ繊維の長さの分布。白い枠に数値を記入せよ。

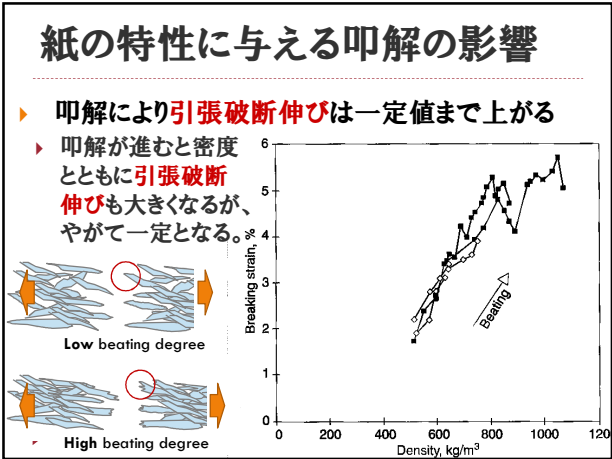
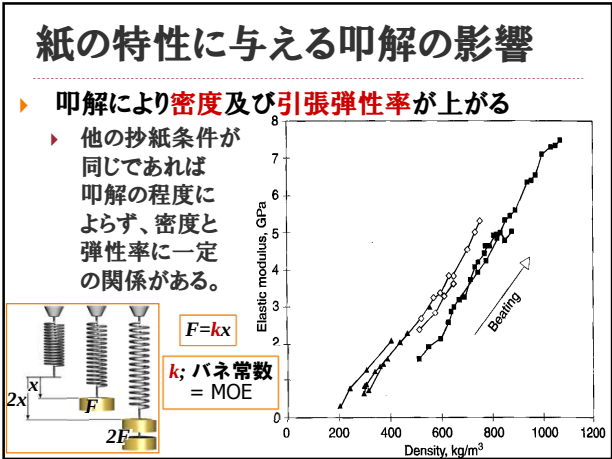
$L_i(\text{mm})$ class	$L_i(\text{mm})$	n_i	$n_i L_i$	$L_i \times L_i$	$n_i L_i \times L_i$
0.3~0.5	0.4	2500	1000	0.16	400
0.5~1.5	1	2900	2900	1	2900
1.5~2.5	2	1500	3000	4	6000
2.5~3.5	3	900	2700	9	8100
3.5~4.5	4	200	800	16	3200
4.5~5.5	5	100	500	25	2500
Σ		8100	10900		23100
L_{mean}			1.35		2.12

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。

$L_i(\text{mm})$ 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	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
L_{mean}			1.16		1.78





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

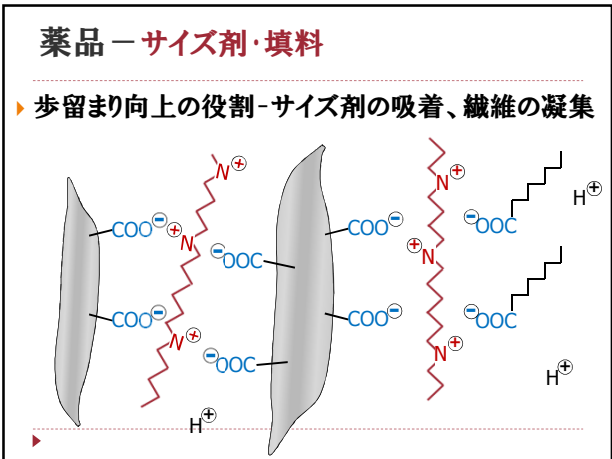
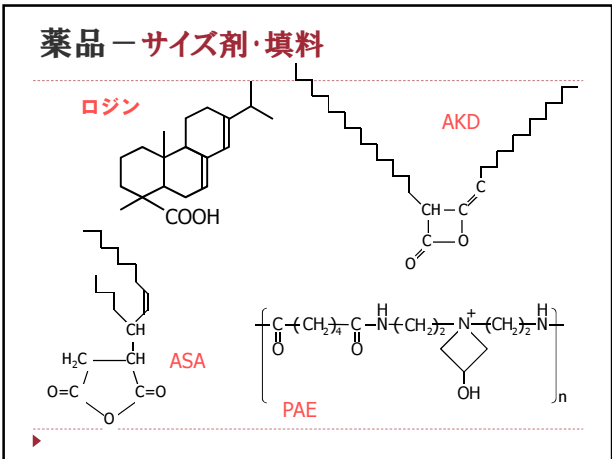
紙の生産性制御

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

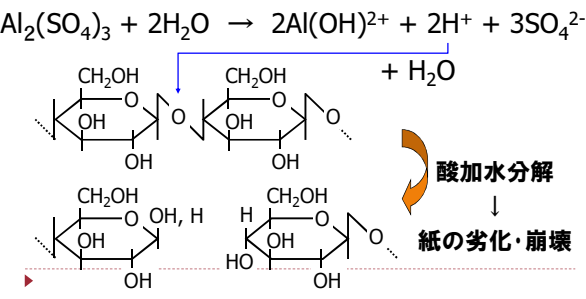
薬品－サイズ剤・填料

	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



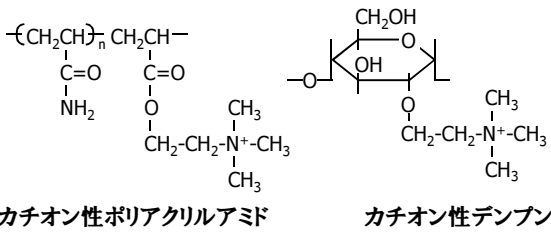
薬品－酸性紙の劣化

硫酸アルミニウム(アラム)→劣化の原因



薬品－サイズ剤・填料(2)

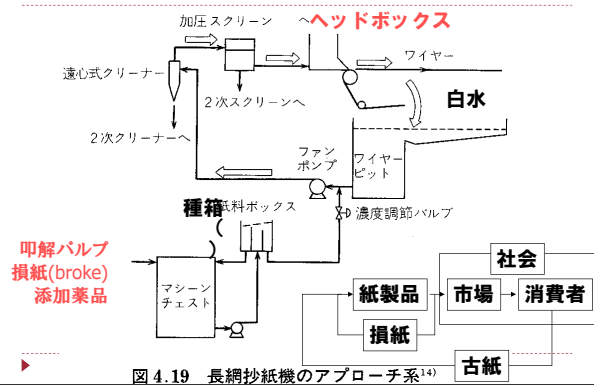
	酸性紙	中性紙
紙力剤	カチオン性ポリアクリルアミド	カチオン性デンプン



抄紙－薬品添加－ビデオ



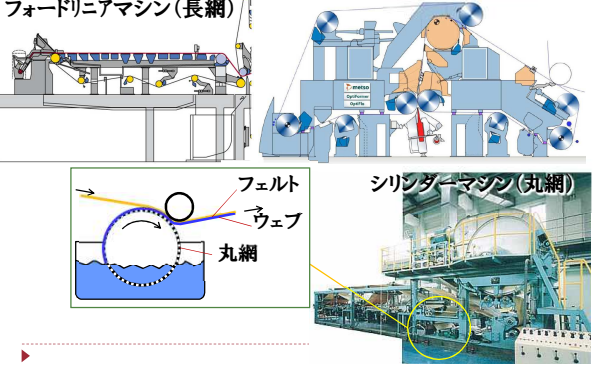
抄紙－アプローチパート



抄紙－ワイヤーパート

- ワイヤ(網)を使って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、下層が耐摩耗性、脱水性に適する構造
- 脱水の促進
 - サクションボックス、クーチロールなど

抄紙－ワイヤーパート



抄紙－プレスパート

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

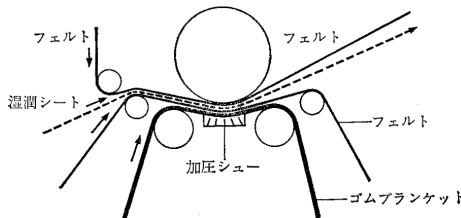


図 72 プレスの一例（エキステンデッドニッププレス）

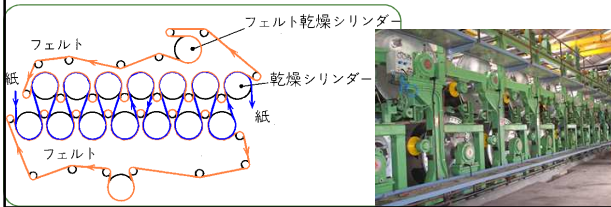
抄紙－プレスパート



Vietnam Paper Corporation (2014)

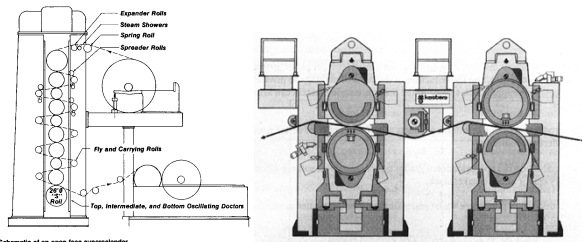
抄紙－ドライヤパート

- ▶ 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にキャンバス（又はフェルト）で押さえて乾燥



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



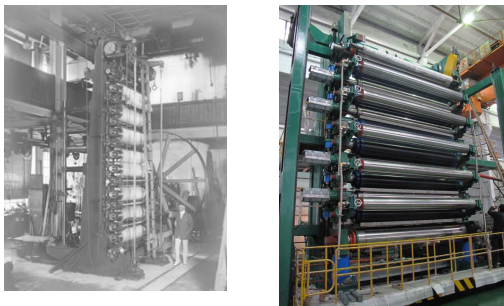
スーパーカレンダー

- ▶ 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

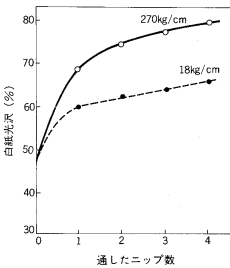


図 5.27 通したニップ数の関数としての白紙光沢の向上（オールSBラテックス系塗工カラー）¹¹⁾

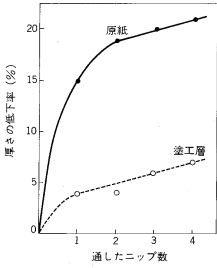
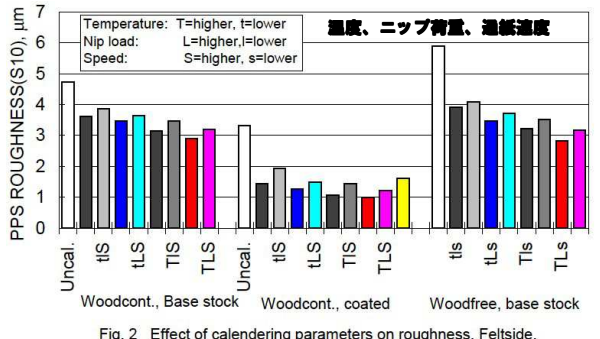


図 5.30 通したニップ数の関数としての塗工層と原紙の圧縮（オールSBラテックス系塗工カラー）¹¹⁾

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



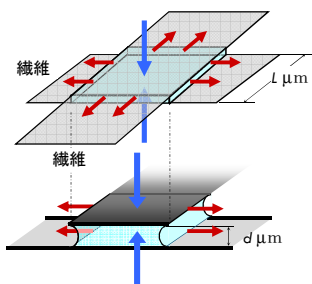
化学結合の種類

- ▶ **イオン結合** 陽イオンと陰イオン同士の静電引力による結合。結合は強い。
- ▶ **共有結合** 原子同士で互いの電子を共有することによって生じる結合。結合は強い (約500 kJ/mol)。
- ▶ **水素結合** 窒素、酸素、フッ素と水素が共有結合しているときに生じる、水素を仲立ちとする分子間あるいは分子内の結合。分子間力の一種で、ファンデルワールス力よりは強く、共有結合よりは弱い (10~40 kJ/mol)。
- ▶ **ファンデルワールス結合** 中性で無極性な分子でも瞬間的に非対称な電子分布をもつ電気双極子となり、互いに引力が働く。この分子間力が原子、分子間などに働くことによりできる結合で非常に弱い。
- ▶ **配位結合**
- ▶ **金属結合**

繊維間の結合

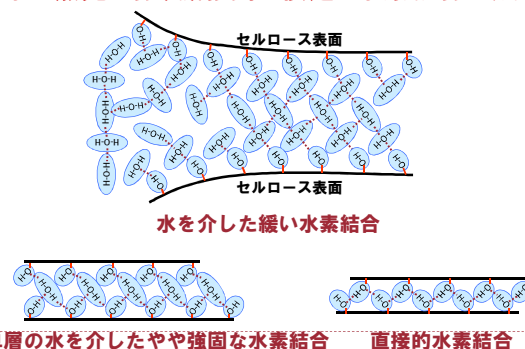
繊維結合の生成に与える水の影響

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



繊維間の結合

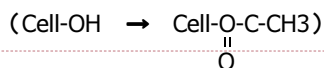
水の蒸発に伴う繊維間の接近と水素結合生成



繊維間の結合

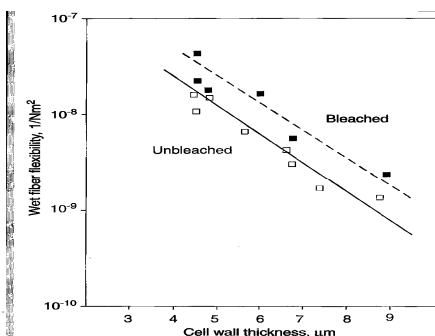
水素結合の証拠

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



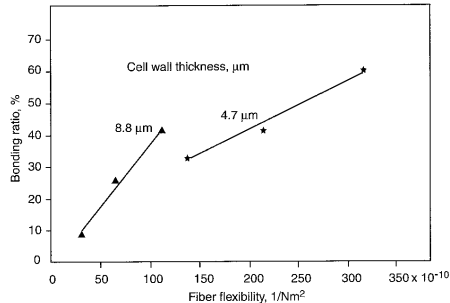
繊維間の結合

繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響

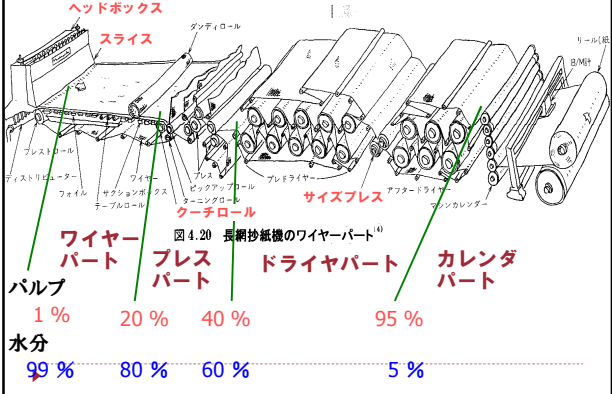


繊維間の結合

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



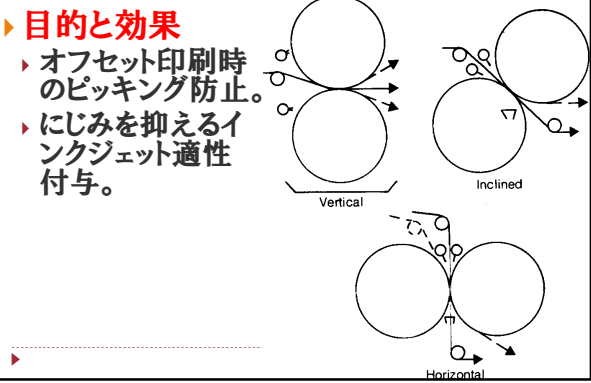
抄紙－抄紙工程(広義のワイヤーパート)と水分



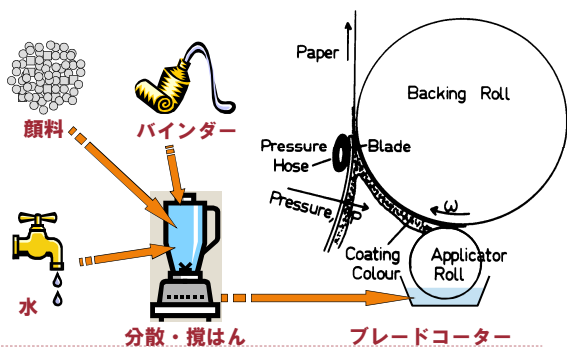
抄紙－サイズプレス

- 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。

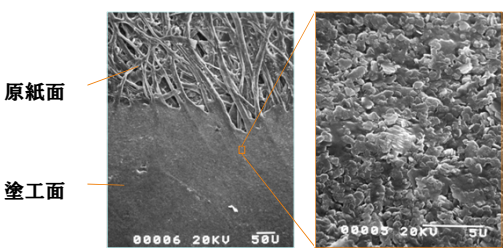
抄紙－サイズプレス



顔料塗工とは



塗工紙表面-走査型電子顕微鏡写真



- 平滑性、白色度、不透明度、光沢の向上、液体浸透の制御などを目的とする。

抄紙ードライヤパート以降のビデオ



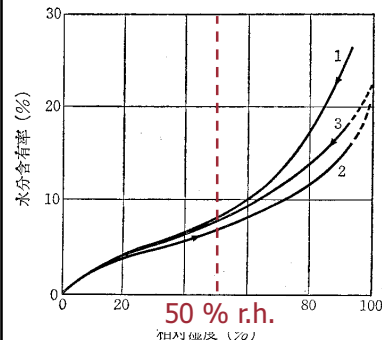
紙の構造を表す基本物性

- 調湿条件
- 構造を表す基本物性
- 表面化学特性
- 吸液特性
- 力学特性
- 光学特性
- など

調湿及び試験環境条件

- ▶ **温度23℃ 相対湿度50%**
 - ▶ 紙の物性は温度依存性はほとんどなく、湿度依存性が強い
 - ▶ ただし、温度が10℃以上変わると引張(ひっぱり)強度などに有意な差が現れる。

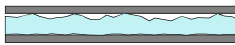
調湿及び試験環境条件



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

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

紙の構造-基本物性

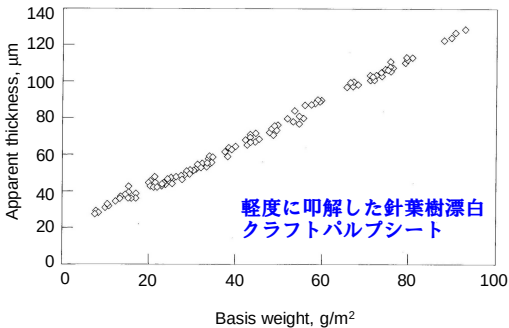
- ▶ **坪量(g/m²)**
 - ▶ 23℃ 50%RHにおける1m²あたりの質量(g)
 - ▶ 105℃で恒量となるまで乾燥すると絶乾坪量
- ▶ **厚さ**

 - ▶ 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

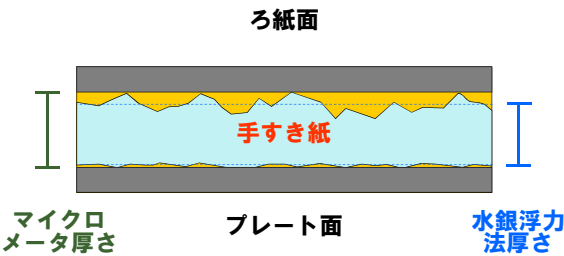
- ▶ **厚さ**
 - ① バルク厚さ(10枚重ねで測った時の1枚当たりの厚さ)と単一シート厚さではどちらが厚い(大きい数値となる)か?
- ▶ **密度**
 - ▶ 坪量/厚さで、単位はg/cm³である。

紙の構造-基本物性

▶ 密度 (坪量/厚さ) は、坪量に影響される!?



紙の構造-なぜ測定される厚さが異なるか

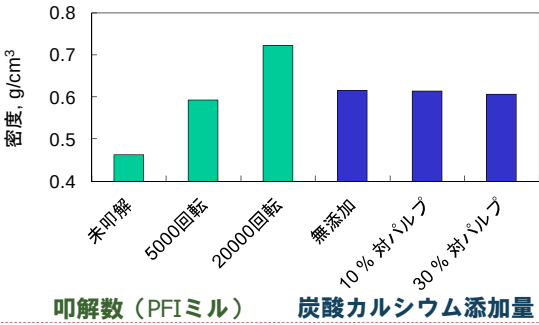


紙の構造-製紙工程の処理と密度

工程	条件	密度, g/cm³
叩解	未叩解	0.463
	5000 回転 (PFI ミル)	0.592
	20000 回転 (PFI ミル)	0.722
填料 (炭酸カルシウム)	無添加	0.615
	10 % 対乾燥パルプ	0.614
	30 % 対乾燥パルプ	0.606
ウェットプレス	49 kPa 1分間	0.521
	343 kPa 5分間	0.595
	686 kPa 20分間	0.647
カレンダー	未カレンダー	0.540
	線圧29 kN/m	0.588
	線圧49 kN/m	0.624

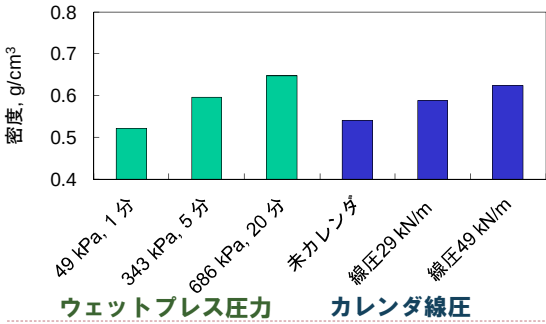
紙の構造-密度に影響する因子

■ 叩解と填料の影響

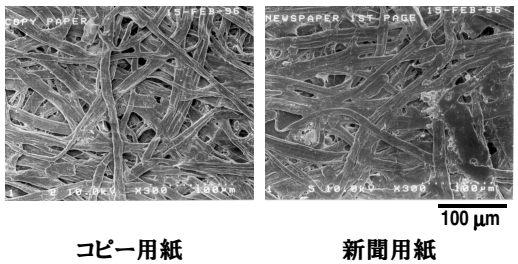


紙の構造-密度に影響する因子

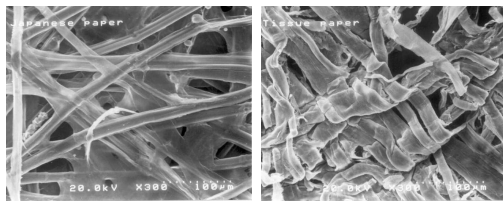
■ ウェットプレスとカレンダーの影響



紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①



紙の構造-走査型電子顕微鏡写真②



和紙

ティッシュペーパー

紙の構造-平滑性(表面粗さ)

■空気漏洩式

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

■表面形状測定(顕微鏡を利用)

■測定方式

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

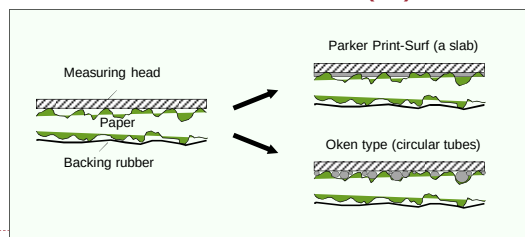
■粗さの表現方法

紙の構造-平滑度

▶空気漏洩式

▶プリントサーフ粗さ(μm)

▶ベック平滑度、王研式平滑度(秒)



紙の構造-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

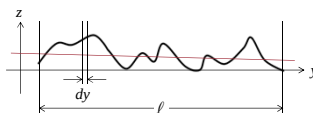
▶触針、レーザー、電子線、原子間力顕微鏡

■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

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



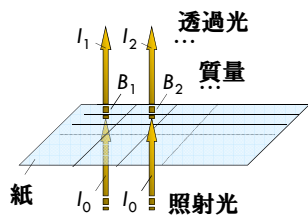
紙の構造-地合(じあい)

■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

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

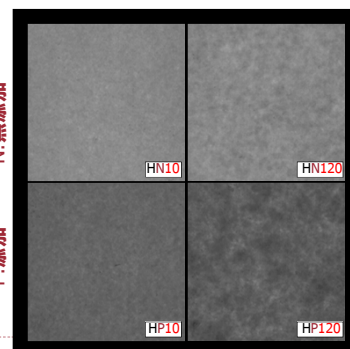
- 局所的な質量分布。局所質量 B_n の標準偏差又は変動係数



紙の構造-地合(じあい)

ろ水までの静置時間
10秒 120秒

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



紙の構造-地合(じあい)

■地合の評価は標準偏差や変動係数でよいのか。

サンプル	HN10	HN120	HP10	HP120	相関係数 r
グレーレベル の平均	45.3	45.6	34.2	32.2	
" の標準偏差	2.1	2.3	1.7	3.0	0.36
光学濃度 の標準偏差	0.020	0.022	0.022	0.040	0.64
光学濃度 ² の標準偏差	0.030	0.033	0.038	0.072	0.79
(光学濃度 ² の標準偏差)/坪量, 10 ⁻³ m ² /g	47	53	52	95	0.86
主観評価値 (小さいほど地合良)	0.0	3.6	1.4	6.4	

■ケンドールの相関係数は、この4種以外にも針葉樹パルプのデータを含む主観評価値と各パラメータとの間の相関を示す。

紙と水(液体)の相互作用

- ▶ 濡れ
- ▶ 接触角
- ▶ 紙の表面エネルギー
- ▶ サイズ度
- ▶ 液体の浸透
- ▶ 膨潤

紙の表面化学特性-接触角

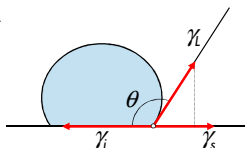
■ 接触角

- 液滴を水平な固体表面に置いたとき、固体表面と液体の表面が一定の角度をなすことがある。この角度を液体の内側で測ったものが接触角 θ である。
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$ のとき“濡らす”、 $\theta > 90^\circ$ のとき“濡らさない”

■ ヤングの方程式

- 接触角が保たれているとき、水平方向の成分の力がつりあう。

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



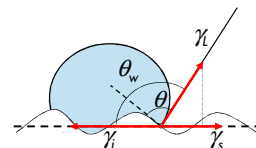
紙の表面化学特性-接触角

■ 粗い表面での接触角

- 粗い固体表面では、細かい凹凸を考慮した面積が見かけの面積の r 倍とすると、

■ ウェンゼル (Wenzel) の接触角

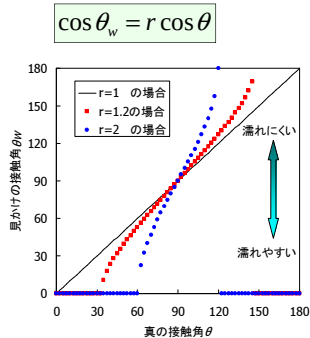
$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$



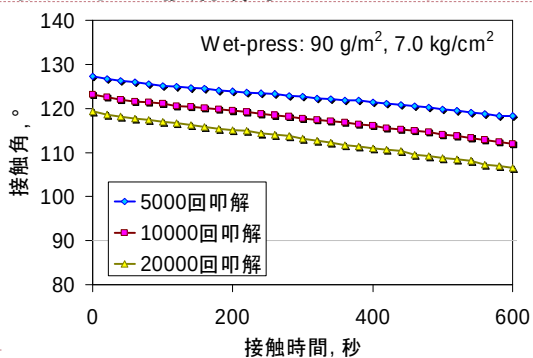
紙の表面化学特性-接触角

■ ウェンゼルの接触角

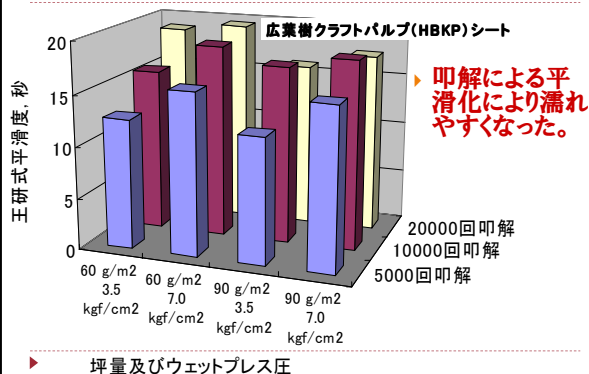
- 粗面では $\theta < 90^\circ$ とき $\theta_w < \theta$ となるので、濡れやすい面は粗くすると濡れやすくなり、 $\theta > 90^\circ$ とき $\theta_w > \theta$ となるので、濡れにくい面は粗くすると濡れにくくなることを意味する。



紙と水の接触角-叩解の影響



叩解と平滑度



紙の表面化学特性-接触角

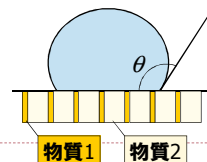
■ 複合面での接触角

- 表面エネルギーの異なる2種以上の材料からなる固体表面では面積率に比例した接触角 θ_c となる。

■ カッシー(Cassie)の接触角

- θ_1 、 θ_2 は物質1、2の滑らかな面に対する接触角で、 Q_1 、 Q_2 は、実際の表面を物質1、2が占める割合である(したがって $Q_1 + Q_2 = 1$)。

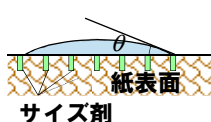
$$\cos \theta_c = Q_1 \cos \theta_1 + Q_2 \cos \theta_2$$



紙の表面化学特性-接触角

■ (問題) 紙の接触角

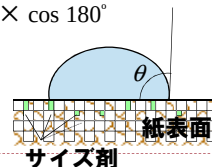
- 紙に含まれるサイズ剤は水性を出すために繊維全面を覆う必要はない。繊維表面の5%を覆っているときの接触角は何度か？
- 本来の繊維表面は接触角 0° 、サイズ剤は 120° と仮定すると、
- $\cos \theta_c = 0.95 \times \cos 0^\circ + 0.05 \times \cos 120^\circ$
 $\cos \theta_c = 0.95 - 0.025 = 0.925$
 $\theta_c = 22.3^\circ$



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



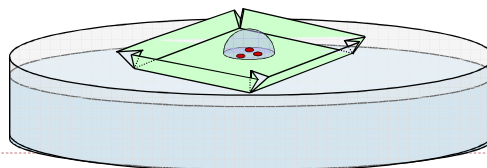
羊皮紙

紙 (中質紙)

紙のサイズ度-ステキヒトサイズ度

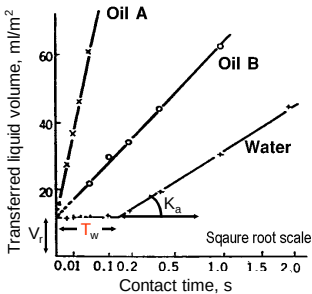
- 紙の両面から吸水させたとき、水が中央で接触するまでの時間(秒)をステキヒトサイズ度とする。

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



紙の表面化学特性-濡れ

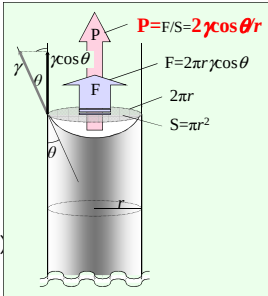
- 紙の接触角
 - 接触角は変化する。
 - 液体の吸収が同時に起こる。
- 濡れ時間
 - 右図のT
 - 液体の浸透が始まるまでの時間でオイルには存在しない。
 - 接触角が変化してθ<90°となるまでの時間



クラフト板紙でのプリストープロット。オイルでは濡れ時間が存在しない。

液体の浸透理論-毛管浸透のモデル

- 毛管(円管)内のできる液体のメニスカスに作用する力
- 円管内定常流の式
 - $Q = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l}$
 - 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

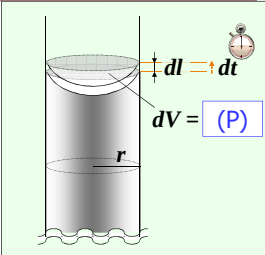
Q. 図に書かれた関係をH-P式に代入し、Lucas-Washburn 式を導け。

- 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

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

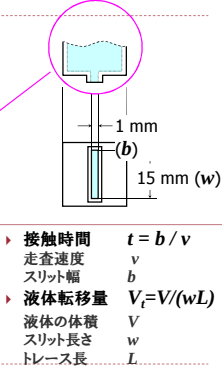
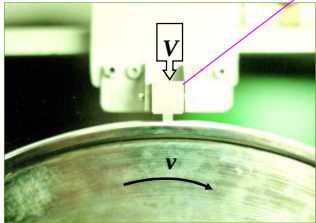
材料の構造と濡れ特性

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。



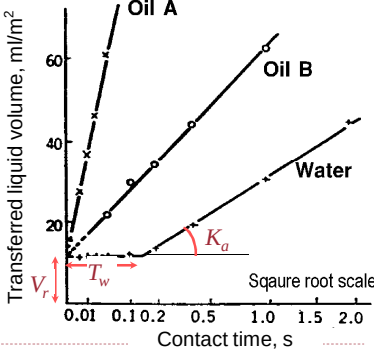
液体の吸収挙動-水とオイル

- プリストープロット
- クラフト板紙
- 水の場合

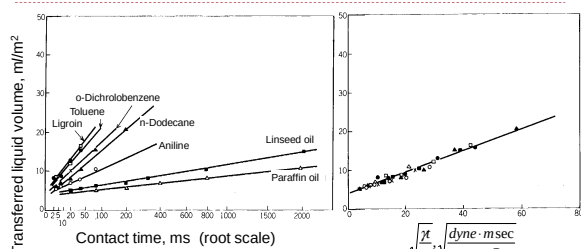
$$V = V_r + K_a \sqrt{T - T_w}$$

V_r 粗さ指数
T 接触時間
T_w 濡れ時間
K_a 吸収係数

- オイルではT_w=0

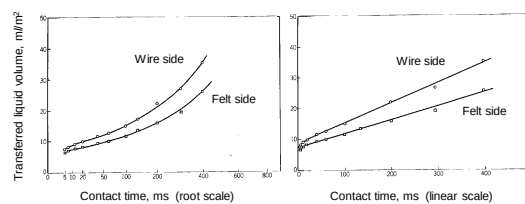


液体の浸透-塗工紙への有機液体の吸収



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

液体の浸透-水の吸収-弱サイズ非塗工紙



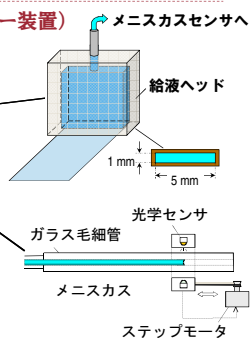
- 水の吸収ではLucas-Washburnの式が成り立たない。繊維（上質紙の場合セルロース）中への水分子の拡散で説明される。

吸液試験装置-プリースト法の改良

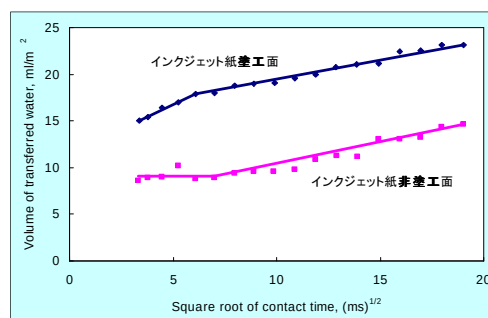
▶ 自動走査吸液計（らせん走査プリースト装置）
一定量の液体を入れたヘッドを、速度可変で紙面上で走査する。短時間での吸液速度が測定できる。



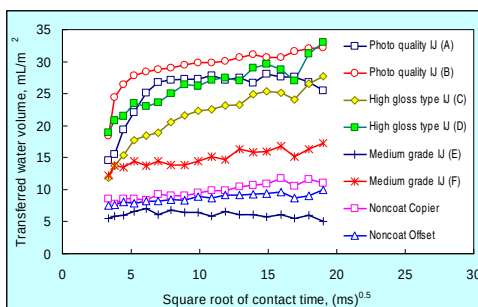
自動走査吸液計



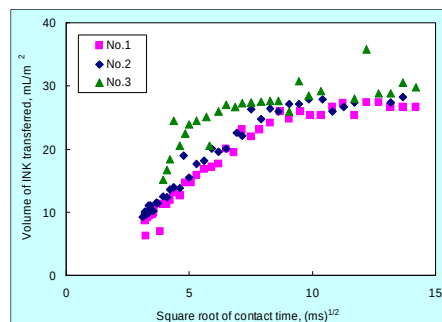
インクジェット紙の吸水挙動-自動走査吸液計

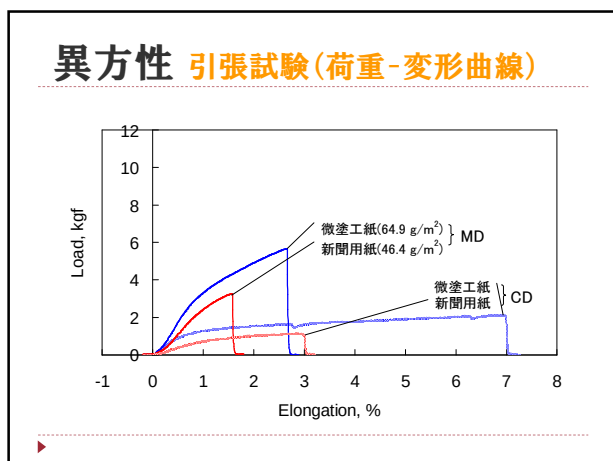
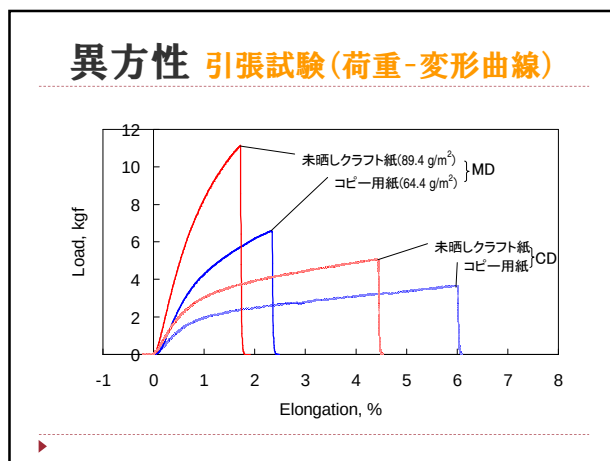
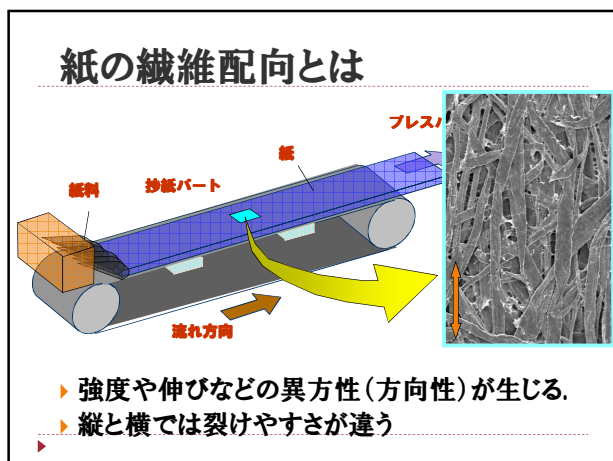
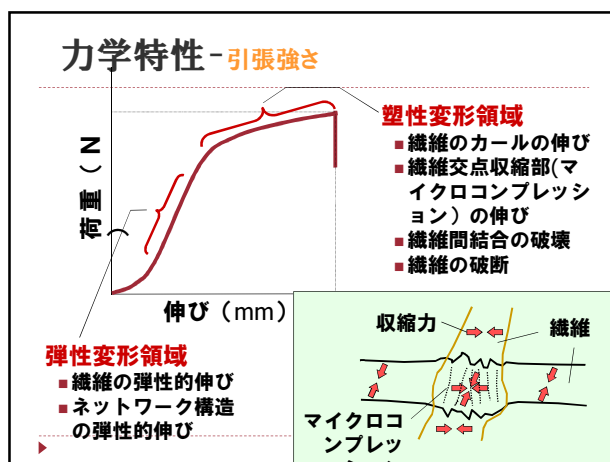
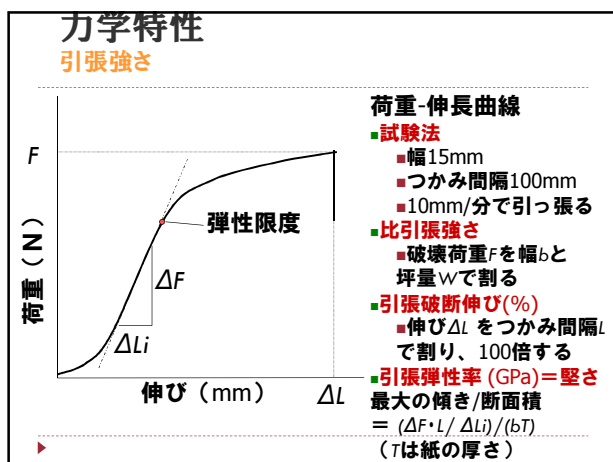


インクジェット紙の吸水挙動



写真画質インクジェット紙吸水挙動



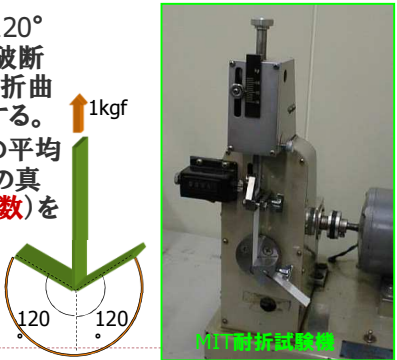


力学特性-耐折強度

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。

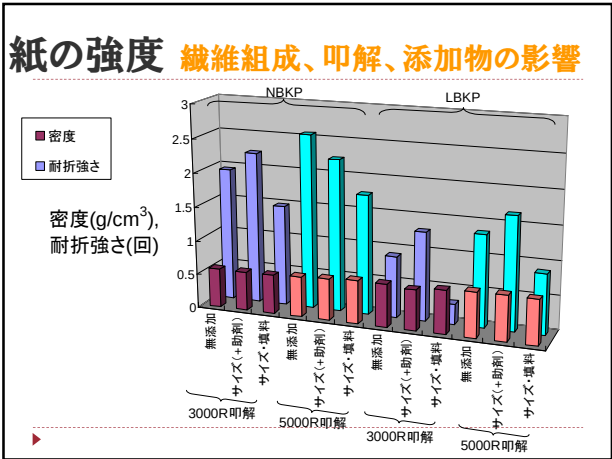
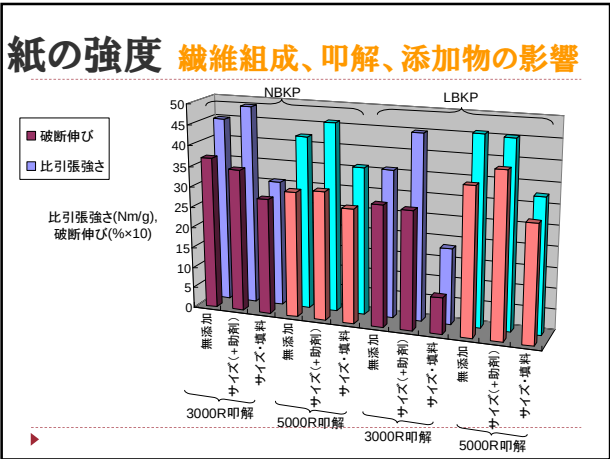
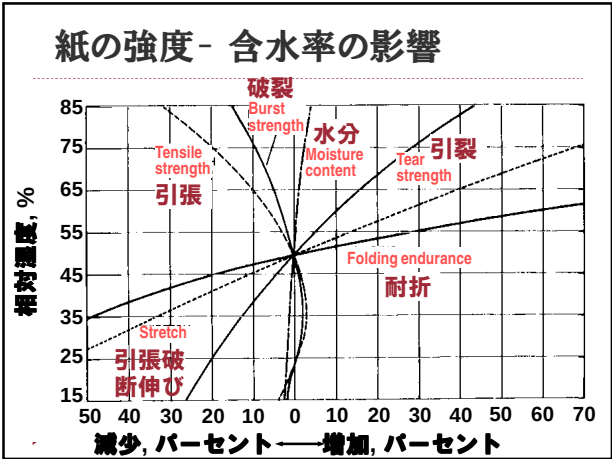
繊維長が長いと耐折強度が上がる。



120° 120°

↑1kgf

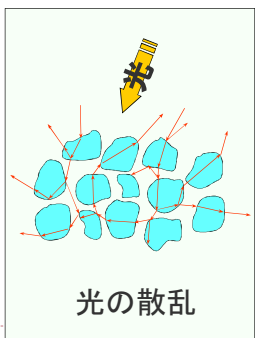
MIT耐折試験機



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。



光の散乱

光学特性-光の散乱

クベルカームンク(Kubelka-Munk)の式

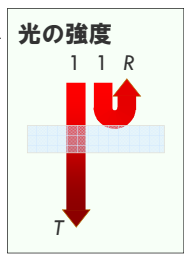
反射率 $R = \frac{R_{\infty}(1 - R_g R_{\infty}) - (R_{\infty} - R_g)e^{-2bSW}}{(1 - R_g R_{\infty}) - R_{\infty}(R_{\infty} - R_g)e^{-2bSW}}$

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 $S = \frac{1}{bW} \operatorname{Arctgh} \frac{1 - aR_0}{bR_0}$

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

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



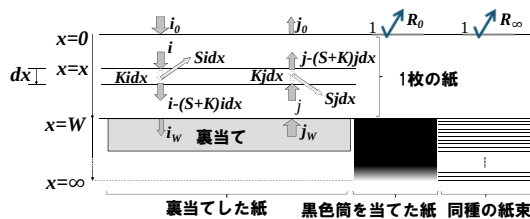
光の強度

1 1 R

T

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、

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

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

江前 敏晴, 基礎から学ぶ紙の科学 (V) 一紙の光学特性一, 日本画像学会誌 53(1), 88-93(2014).

光学特性-光の散乱

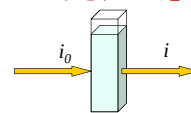
ランベルト・ベール式との比較

[比較] ランベルト・ベール(Lambert-Beer law)の法則

$$di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (1)$$

直進する光だけで光散乱のない
合は、 $S=0$ となる。**【問題】式(1)**
で $S=0$ とおき、L-B式を導け

$$A = \log_{10} \left(\frac{i_0}{i} \right) = \alpha LC \quad (2)$$



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。

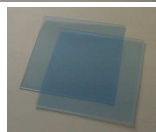
光学特性-比散乱係数の測定

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

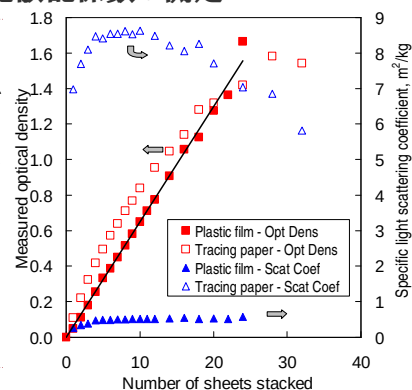


- ▶ トレーシングペーパー
厚さ41 μm 、坪量 39 g/m^2



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

196

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

197

緒言

プリンテッドエレクトロニクス

エレクトロニクス製造 蒸着 → 印刷 “紙”

シリコン、ガラス、プラスチック →

紙基板の利点

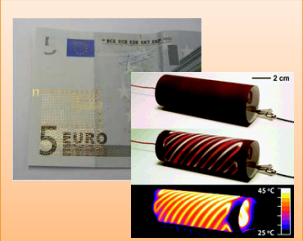
易廃棄性/リサイクル性

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)

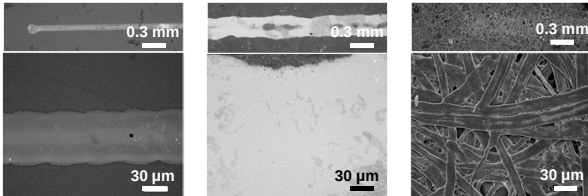
(右下写真: Adam C. Siegel, et al., Lab Chip, 2009, 9, 2775–2781)



結果と考察

走査型電子顕微鏡(SEM)観察

写真画質IJ紙 オフセット用コート紙 試験用手すり紙

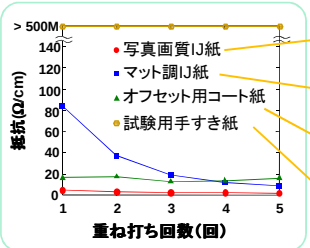


銀配線のSEM画像

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

結果と考察

銀配線の形状と抵抗値



重ね打ち回数 (回)	写真画質IJ紙 (Ω/cm)	マット調IJ紙 (Ω/cm)	オフセット用コート紙 (Ω/cm)	試験用手すり紙 (Ω/cm)
1	~140	~100	~20	~10
2	~140	~60	~15	~10
3	~140	~30	~10	~10
4	~140	~20	~10	~10
5	~140	~15	~10	~10

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

厚い構造、厚さが均一

•平滑性

•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

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℃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℃, 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

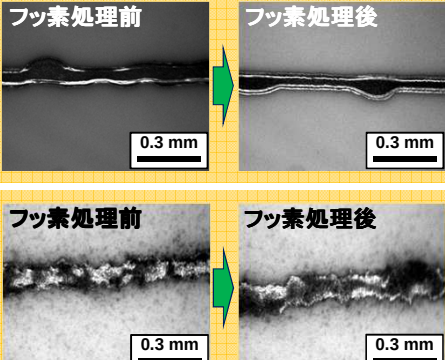
銀配線の電子顕微鏡写真

写真画質IJ紙

フッ素処理前 フッ素処理後

マット調IJ紙

フッ素処理前 フッ素処理後



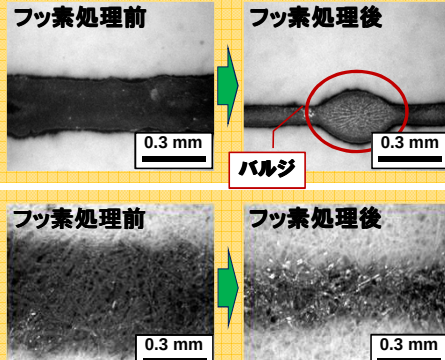
銀配線の電子顕微鏡写真

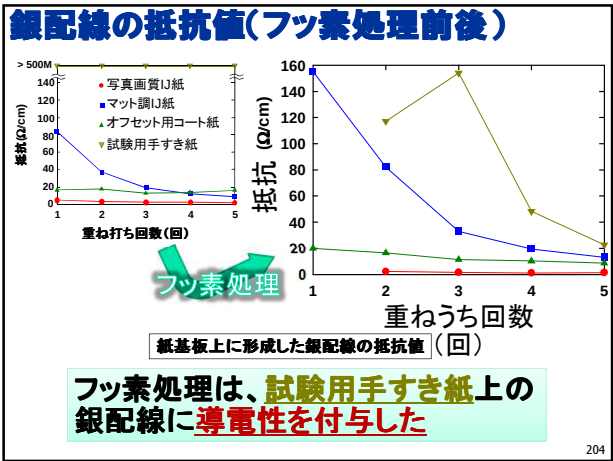
オフセット用コート紙

フッ素処理前 フッ素処理後

試験用手すり紙

フッ素処理前 フッ素処理後

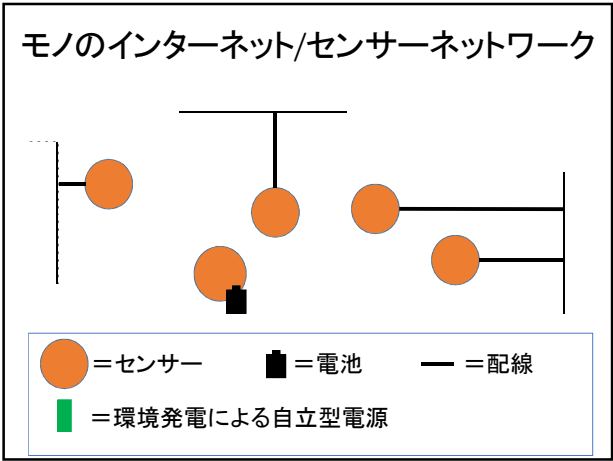




静電誘導を利用した紙の振動による発電技術の開発

June 23, 2016

JTAAPP2016@Tokyo



環境発電(エネルギーハーベスティング)

50-100,000 μW/cm² 発電効率 25-35%

光

1-1000 μW/cm² 発電効率 2-5%

熱

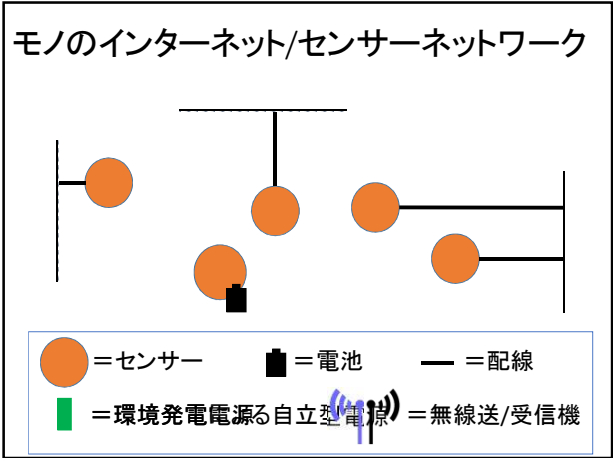
50-1000 μW/cm² 発電効率 20-70%

振動

0.1-100 μW/cm²

電波

pr.fujitsu.com/jp/news/2010/12/9.html



環境発電とセンサーネットワーク

● = センサー

■ = 電池

— = 配線

■ = 環境発電電源

無線送/受信機

自立電源型紙デバイス

騒音, 声, 音を
利用した環境発電

紙の振動

自立型電源

無機EL混抄紙
交流電場
フレキシブル
照明

光る紙

水溶液
紙
銅イオンのセンサー
電極

有害重金属イオン、放射性
物質など有害物質の検出

June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

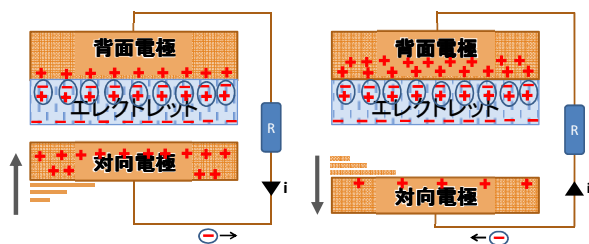
目的

騒音, 声, 音を利用した静電誘導型発電機を開発するに当たり、紙を機械的に強制振動させることによってどの程度の電力が発生するのかを確認する。

June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

静電誘導の原理



June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

振動による発電



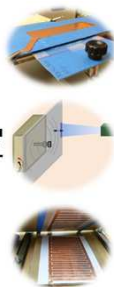
軽くたたいて（タッピング）発電

June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

実験

1. 静電誘導発電機 (タッピングタイプ) の作製
2. 振動による紙の変位測定
3. 静電誘導発電機 (スライドタイプ) の作製

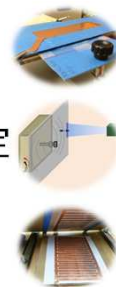


June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

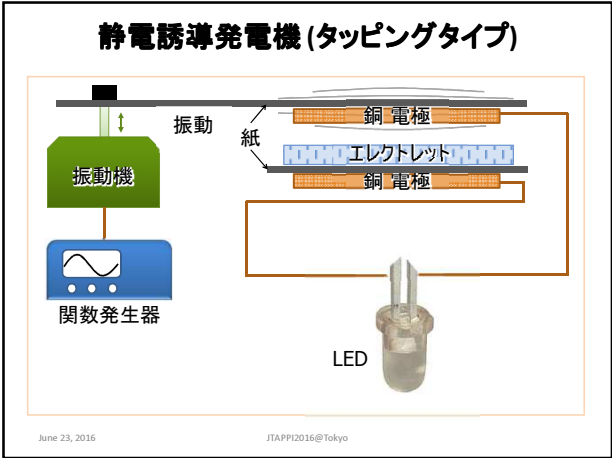
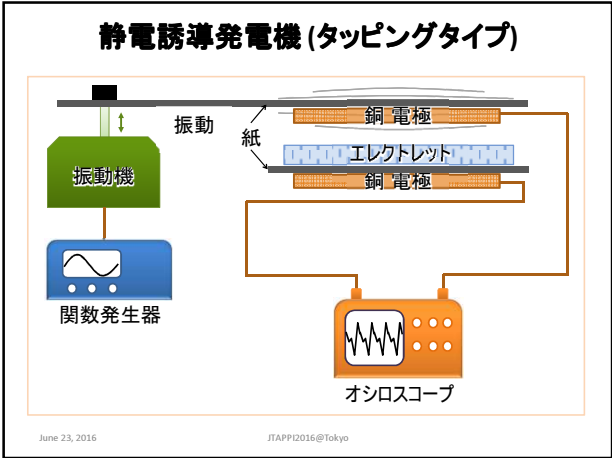
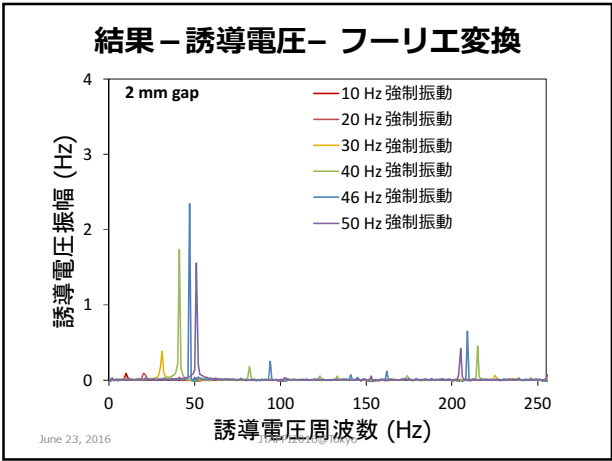
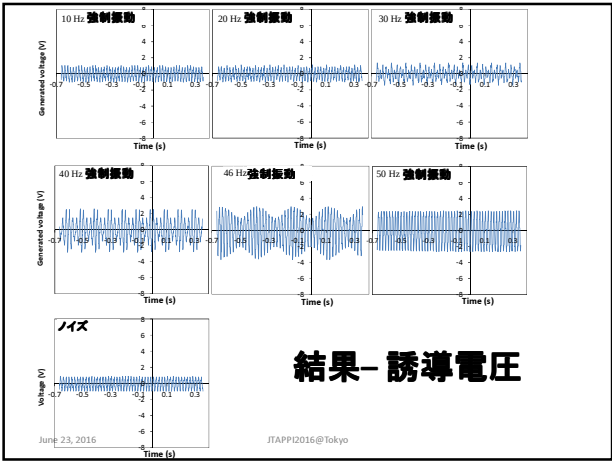
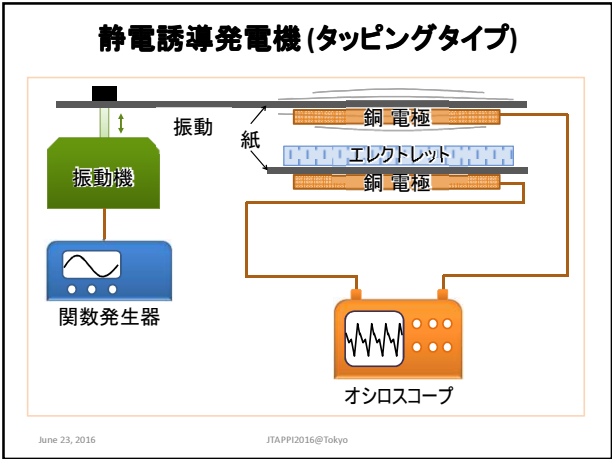
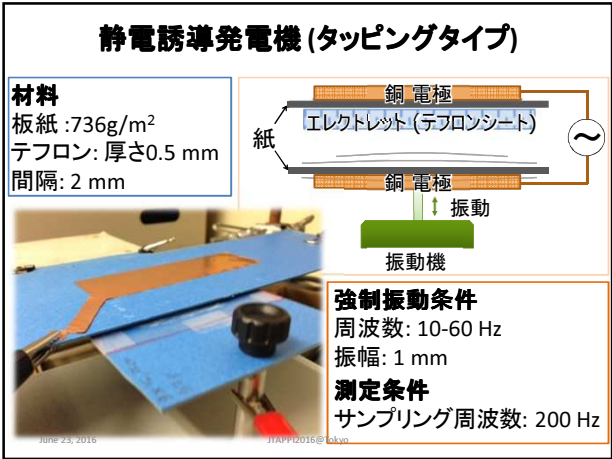
実験

1. 静電誘導発電機 (タッピングタイプ) の作製
2. 振動による紙の変位測定
3. 静電誘導発電機 (スライドタイプ) の作製



June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo



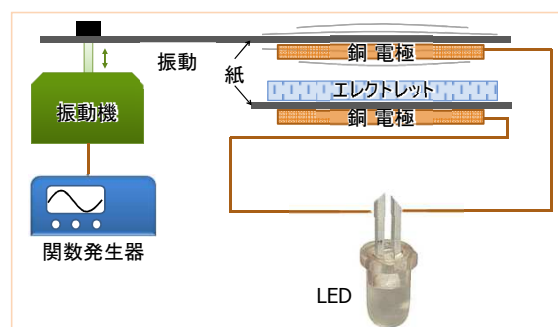
発電によりLEDを点灯させる



June 23, 2016

JTAPP12016@Tokyo

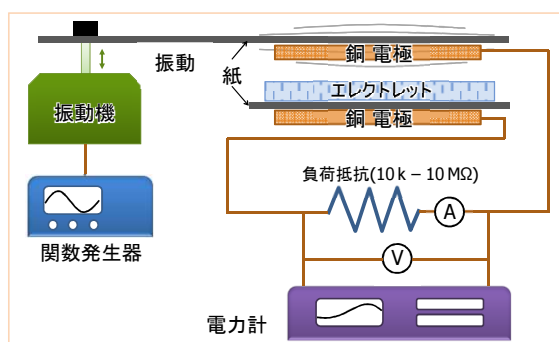
静電誘導発電機 (タッピングタイプ)



June 23, 2016

JTAPP12016@Tokyo

静電誘導発電機 (タッピングタイプ)

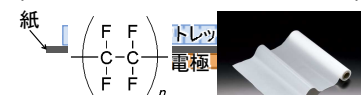


June 23, 2016

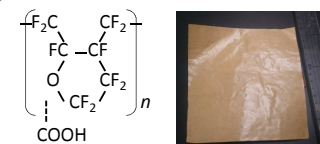
JTAPP12016@Tokyo

エレクトレット材料の比較

テフロン(結晶性ペルフルオロポリマー)



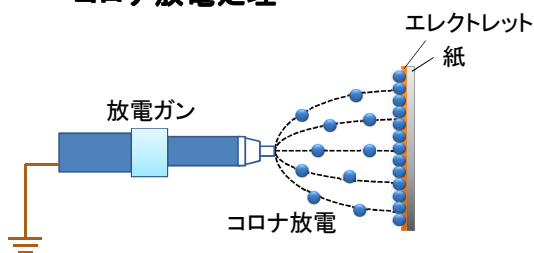
サイトップ(非晶性ペルフルオロポリマー)



June 23, 2016

JTAPP12016@Tokyo

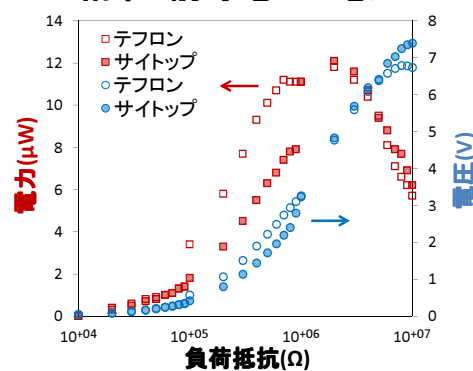
エレクトレット材料の比較

テフロン及びサイトップの
コロナ放電処理

June 23, 2016

JTAPP12016@Tokyo

結果- 誘導電圧と電力



June 23, 2016

JTAPP12016@Tokyo

結果- 誘導電圧と電力

エレクトレット材料	最大電力 (μW)	Thickness (μm)
テフロン	11.8	514
サイトップ	12.1	10

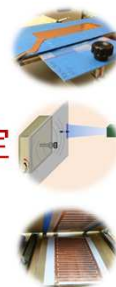
非晶性ペルフルオロポリマー(サイトップ)
 → 高出力電圧
 → 薄膜形成能
 → 紙への強い接着力

June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

実験

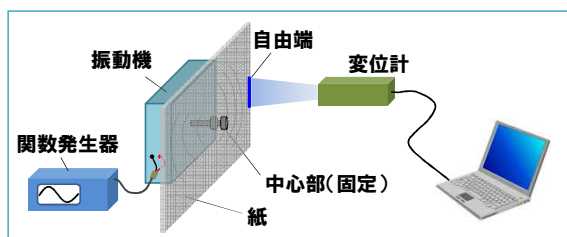
1. 静電誘導発電機 (タッピングタイプ)の作製
2. 振動による紙の変位測定
3. 静電誘導発電機 (スライドタイプ)の作製



June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

実験-紙の共振



紙試料

坪量: 80 g/m^2
 寸法: A4 サイズ ($210 \times 297 \text{ mm}^2$)
 方向: MD及びCD

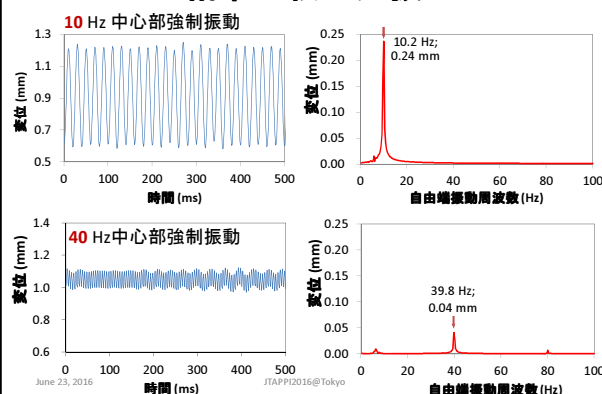
測定条件

強制振動周波数: 1-65 Hz
 サンプル周波数: 200 Hz

June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

結果-紙の共振

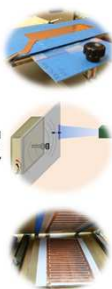


June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

実験

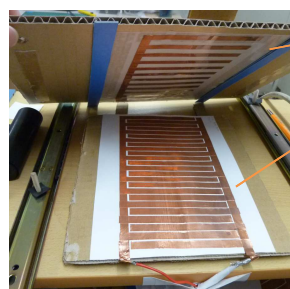
1. 静電誘導発電機 (タッピングタイプ)の作製
2. 振動による紙の変位測定
3. 静電誘導発電機 (スライドタイプ)の作製



June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

静電誘導発電機 (スライドタイプ)



可動部

固定部

電極
 形状: 櫛形

測定条件
 手動による往復運動

June 23, 2016

JTAPPI2016@Tokyo

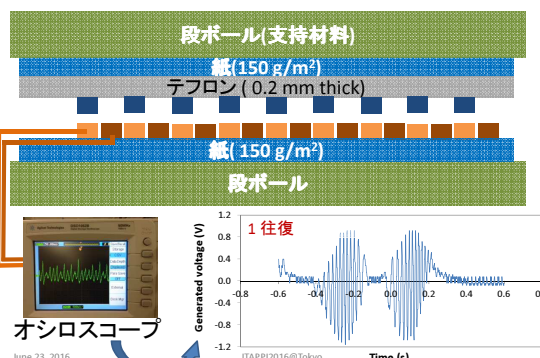
静電誘導発電機 (スライドタイプ)

可動部

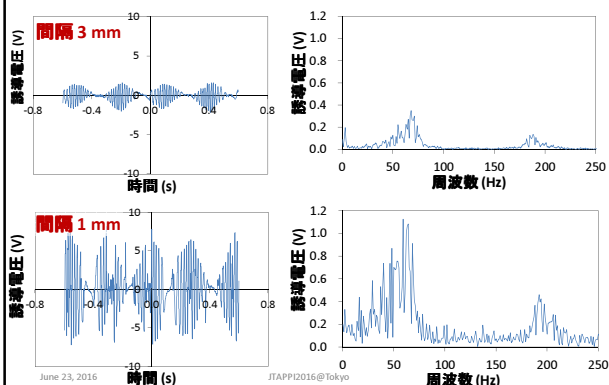
固定部



静電誘導発電機 (スライドタイプ)



結果-スライドによる発電



結論

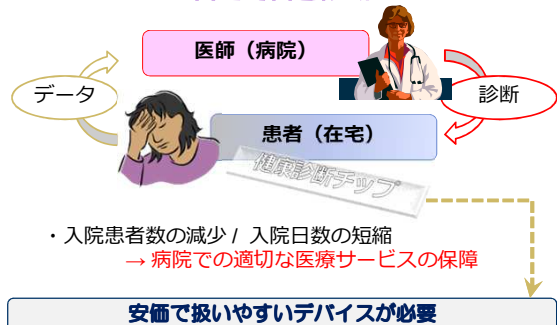
エレクトレットを利用した静電誘導を使い、紙を振動させることにより発電することができた。

特にサイトップを使ったエレクトレットでは、10 μm の厚さで12.1 μW の出力電圧が得られた。

高誘電率のセルロースナノペーパーを利用して出力電圧が向上した。

紙基板健康診断チップ

自宅で自己診断



紙基板健康診断チップ

ラブ オン チップ (Lab-on-a-chip) 技術 ...

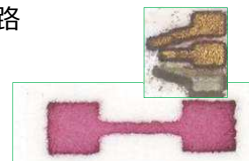
1 つまたは複数の試験検査機能を 1 つの小さいチップの上に組み込む技術

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

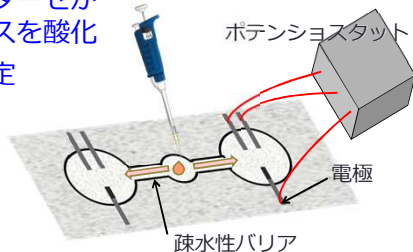
インクジェット技術

- 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

+

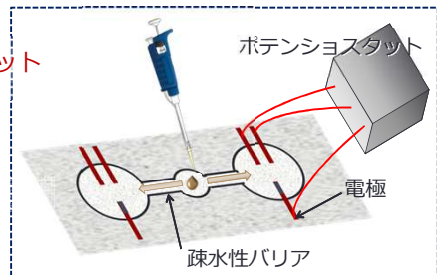
微小流路

- 多項目診断
- 僅かな液体試料

+

電気化学的分析

- 定量分析



健康診断チップの構成

作製

- インクジェット

+

紙

- 液体輸送

+

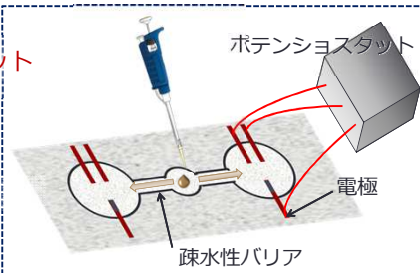
微小流路

- 多項目診断
- 僅かな液体試料

+

電気化学的分析

- 定量分析



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

253

健康診断チップの構成

作製

- インクジェット

+

紙

- 液体輸送

+

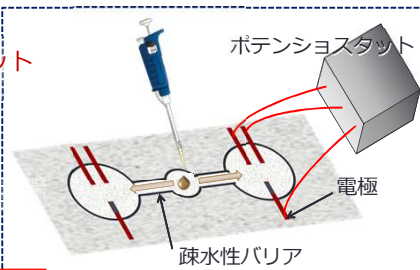
微小流路

- 多項目診断
- 僅かな液体試料

+

電気化学的分析

- 定量分析

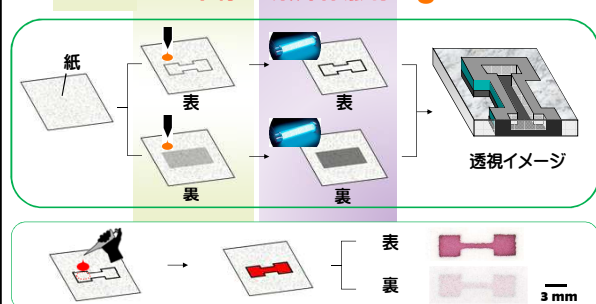


微小流路を作る疎水性バリア

インクジェット印刷

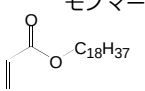
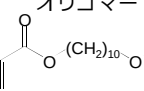
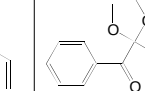
紫外線照射

紫外線硬化インク



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

作製

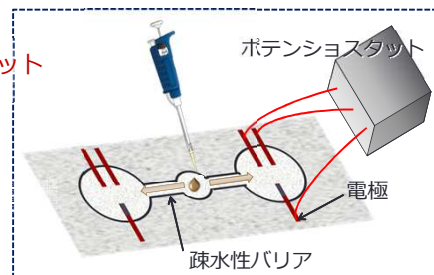
- インクジェット

紙

- 液体輸送

微小流路

- 多項目診断
- 僅かな液体試料

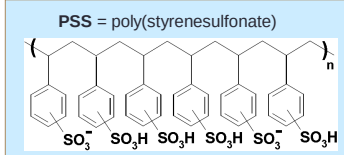
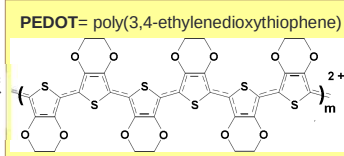


電気化学的分析

- 定量分析

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

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

- ③ 生体模倣ポリマー(BMP)を印刷
- ④ グルコシダーゼ印刷

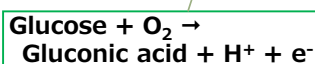
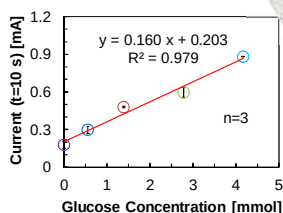
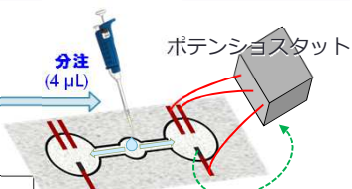
- ② 紫外線硬化インクを印刷した微小流路



電気化学分析が可能

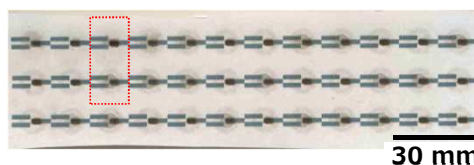
グルコースの定量

- 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)



グルコース濃度が測定できた。

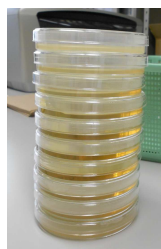
健康診断チップ-試作品



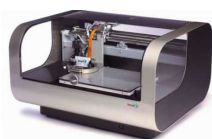
全工程インクジェット印刷による紙基板健康診断チップを以下のグリーンテクノロジーを使って試作した。

- 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

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

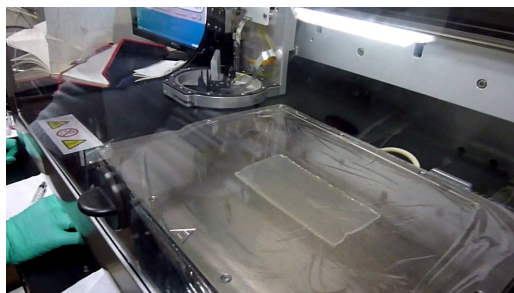


細菌の細胞をインク
ジェットで印刷

- 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

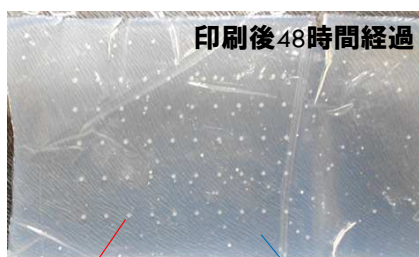
▶ 267

大腸菌の印刷



▶ 268

大腸菌の印刷



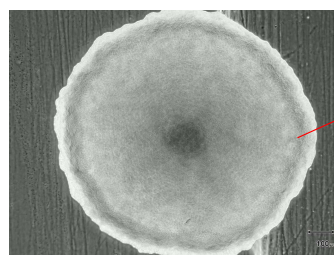
印刷後48時間経過

大腸菌のドット

寒天培地

▶ 269

大腸菌の印刷

成長した
大腸菌

寒天培地

▶

水害被災した紙の 塩水保存と塩の影響

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

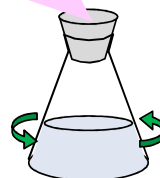
実験

- 微結晶セルロース
- 塩濃度を変化させたWood培地(液体)
→ 人工海水塩、NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂
- Trichoderma reesei (1.0×10⁹胞子数/L)

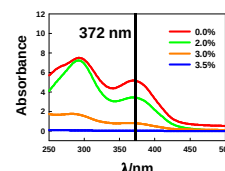


0% 2.0% 3.0% 3.5%
塩濃度

成長時に黄色の代謝物質を分泌
黄色の濃度＝菌の成長量

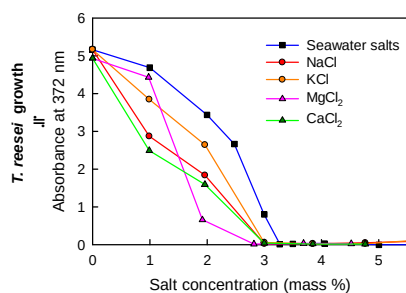


37 °C、150 min⁻¹で9日間振とう培養



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

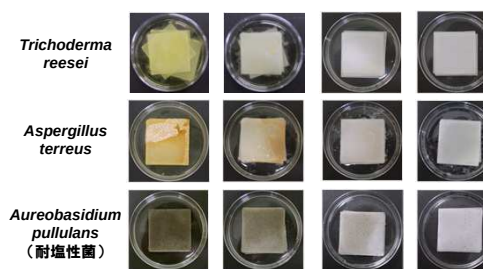
紙に生える代表的な3種の好気性菌繁殖試験

実験

- コピー用紙
- 人工海水塩で塩濃度を変化させたWood培地(液体)
- 紙に生える代表的な3種の好気性菌(1.0×10⁹胞子数/L)

25 °Cで
7日間培養

結果



0% 2.0% 3.0% 3.5%
塩濃度