

第3章 パルプ・製紙工業に関する表面・界面技術

東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻製紙科学研究室

助教授 江前敏晴

第4節 顔料塗工による紙の表面加工薬剤と表面・界面

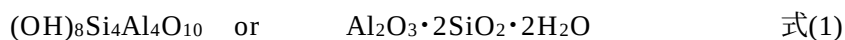
顔料塗工とは鉱物性の顔料（最近ではポリスチレンなどの有機物からなるものもある）に顔料粒子を接着するバインダを加えた塗工カラーを原紙に塗布する処理工程である。19世紀の半ばに考案され（紀元700年頃に中国で行われていたという記録もある）、初期にはクレ－をにかわとともに手塗りし、乾燥後に手作業でつや出しを行っていた。その後ロールコーターやブレードコーターなどが発明され、現在では印刷用紙の半分以上は塗工紙である。新聞用紙への微塗工も一般的になりつつあり、それを含めれば印刷用紙の大半が塗工紙ということになる。顔料塗工の第1の目的は印刷品質の向上であり、非塗工紙に比べ、平滑性、インキ受理性、光沢、白色度、不透明度が格段に向上する。以下順を追って顔料塗工の材料、工程、塗工層構造の形成過程などについて概説する。

4.1 顔料¹⁾

塗工カラーを構成する主成分は顔料とバインダである。商業印刷（オフセットやグラビア）向けの印刷用紙では、顔料として、カオリンクレ－、炭酸カルシウム、二酸化チタンを主な鉱物性顔料として使用する。

4.1.1 カオリンクレ－

クレ－は主にカオリンからなる粘土鉱物で幾つかの種類があり、また不純物をたくさん含んでいるのが普通である。したがってカオリン以外のクレ－（例えばセリサイトクレ－）も存在する。現在塗工用に用いられるクレ－といえばカオリンのことである。カオリンという呼び名はその中のカオリナイトという物質に由来し、純粋なものは次の組成式及び図1の模式図に示すような規則正しい構造を持つ。



からなるものである。2番目の組成式は酸化アルミニウムと二酸化ケイ素が結晶水を保持していることを示しているが、覚えやすい形になっているだけでこの水は結晶水とは異なる。図2に実際の結晶形態を示す。六角形の薄板状であることがわかる。

カオリンは内添も含め広く使用されている顔料である。イギリスのCornwallやアメリカのGeorgia、ブラジル、オーストラリアなどで産出する。性質は産地にもよる（不純物の種類や割合が微妙に異なる）が、次のような特長を持つ。

- 非反応性（水に不溶。フッ化水素酸には溶解）
- 毒性がない。

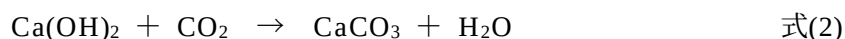
- 色（白色である。二酸化チタンや炭酸カルシウムと比べると白色度が劣る）
- 良分散性（高い固形分でも容易に水に分散する）
- 板状の粒子形状（インキ受理性がよく、印刷品質がよくなる）

4.1.2 炭酸カルシウム

紙の中性化（溶液型ロジンサイズを定着させる硫酸アルミニウムは弱酸性を示すため、繊維の主成分であるセルロースを加水分解し紙を劣化させるが、AKDやASAなどの中性サイズ剤を使用するとこれが防げる）に伴い、塗工用顔料及び填料として1960年代に急速に普及した。それ以前はほとんどが酸性紙であり、酸性下で溶解する炭酸カルシウムは使用できなかった。製造工程により、重質炭酸カルシウム（天然の石灰石を粉砕して製造したの、GCC = Ground Calcium Carbonate）と軽質炭酸カルシウム（一部溶解させて沈降させたもの、PCC = Precipitated Calcium Carbonate）に分類できる。特にPCCは特性を制御しやすいので、粒径、粒度分布、表面積、粒子形状を用途に合わせて設計できる。このような特性は塗工紙の印刷適性に大きな影響を与える要素である。PCCは製造コストが高くなるが、微細なGCCと比較し、塗工層の白色度、透気度、ポロシティ（有孔度）などに優れている他、特に白紙（未印刷の塗工紙の）光沢が高くなる。ポロシティについては、粒径の大きく異なる粒子の集合体であるGCCは、大きな粒子間の隙間を小さい粒子が埋めるように詰まっていくのでポロシティが下がり、インキの液層成分吸収が遅くなる。

粒子形状はまず一次粒子の結晶形態によって決まる。カルサイト（立方体と紡錘形）が最も一般的に使用される。アラゴナイト（針状）とバテライト（球状集合体）は不安定で400℃以上に加熱するとカルサイトになると言われている。また800～900℃以上になると分解し、生石灰（酸化カルシウム）になる。条件によっては550℃くらいでも分解が始まるので、熱分解して重量から求める灰分測定では525℃で行う。また水に微溶で、スラリーはpH8.5程度になる。

製造は天然の石灰石を高温で酸化カルシウムと二酸化炭素に分解し（不純物の除去作用あり）、酸化カルシウムを水に入れ水酸化カルシウムとする（消和）。これに、条件（温度、濃度、攪拌の程度）を制御しながら二酸化炭素を吹き込み、次の反応式に示されるように炭酸カルシウムを得る。



一般に商業印刷用紙向けの塗工用顔料では、カオリンクレーと炭酸カルシウムが全使用量の大部分を占める。炭酸カルシウムは白色度、不透明度、ポロシティ（インキ受理性がよいのでウェブオフセット用途に向く。なお、インキのビヒクルが速く吸収されてセットが速いときインキ受理性がよいという。）、塗工カラーのレオロジー適性、低バインダ必要量の点で優れている。レオロジーでは、図3に示すとおりほぼ同一の粒子径（90 % > 2 μm）

であっても球状に近い形態を持つ炭酸カルシウムの方が高せん断応力下では低い粘度を示す。これはブレード塗工などで低塗工量の制御が高固形分で（乾燥コストの低減につながる）可能であることを意味する。また、オフセット印刷におけるピッキング（顔料粒子や塗工層の一部がインキの粘着性のためはぎ取られる現象）に対する抵抗性をカオリンクレーに比べて3部程度低いSBラテックス量で実現できる。一方、カオリンクレーは白紙光沢、印刷光沢、平滑度、価格に優れている。図4は中質の軽量塗工紙をカオリンクレーと種々の粒径を持つ炭酸カルシウムを使って製造したときの光沢を示す。炭酸カルシウムの配合量を増加させると光沢は低下し、粒径の大きい炭酸カルシウムほどその傾向が強いことがわかる。したがって大粒径のGCCは低光沢のつや消しとして用いられることもある。カオリンクレーが高い光沢を発現するのは、平板状構造であるためカレンダーリングによってその面が紙面方向に配向するためであると言われている。このように長所、短所を生かして用途に応じて比率を決定する。

4.1.3 二酸化チタン

最も白色度の高い顔料であり、少ない配合で白色度を増加させたい場合に用いられる。結晶形としては、アナターゼ（anatase）型とルチル（rutile）型がある。高い白色度は高い光散乱能を持つことに由来する。光散乱は2つの物質の屈折率の差が大きいときに起こる。空隙の大きい紙の場合は一方は空気であり、もう一方は、パルプ繊維や顔料などになる。表1にあるように二酸化チタンは最も高い屈折率を持つ。高価なので白板紙ライナーボードや軽量コート用に5～10 pphの範囲で用いられる。

4.1.4 非晶質シリカ

インクジェット用塗工層に配合する顔料である。シリカ（ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ）モノマーをシロキサン結合（ Si-O-Si ）によって重合すると、凝集体構造の一次粒子を形成する。これが3次元的にネットワーク構造を作りゲル化するか、あるいは最終的に100 nm径の粒子を形成してゾルになる。このような生成過程のために非晶質シリカは空隙率が高くなる。また細孔の多い構造となり、比表面積は200 m^2/g にも達する（乾燥したパルプは～2 m^2/g 、通常の顔料は～20 m^2/g 程度）。したがって、親水性であることと合わせて水性インキの吸収が速く、インクジェット印刷適性を示す。

4.1.5 その他の顔料

その他の顔料もいくつかあるが市場全体としての使用量は少ない。サチンホワイトは酸化カルシウムに硫酸アルミニウムを反応させて作った硫酸カルシウムである。白色度、光沢、耐水性の改良を目的として添加されるが、～20 pphまでである。水酸化アルミニウムは薄い六角板状の結晶形を持つ。白色度の改良を目的とするが、不透明度、光沢、平滑度及びインキ受理性も向上する。また、ポリスチレンのエマルジョンからなる有機顔料（プラスチックピグメント）も使用され、カレンダー処理により光沢が出やすくなる長所がある。

不透明度が下がらないように中空のポリスチレン^{2, 3)}も使用される。

4.2 バインダ

塗工カラーには顔料粒子同士を結合するために必ずバインダを配合する。バインダは塗工カラーに配合する主成分としては高価なものであり、製造コストの観点からなるべく使用量を抑えたいが、配合量が少なすぎると顔料粒子同士の結合力が低下するのでオフセット印刷などではピックアップが発生しやすい。また多すぎても空隙量が減少するのでインキ受理性が悪くなる。

4.2.1 ラテックス

塗工用バインダとして広く使われているのが（特に SB）ラテックスである。固形分 48～50 %程度のものが商品として取り扱われていることからわかるように高濃度でも粘度が低いという特長がある。

a. SB ラテックス

代表的なものがスチレンブタジエン（SB）ラテックスである。ラテックスの中では顔料結合力が高く、比較的安価である。表 2 に合成ラテックスに使われる代表的なモノマーを示す。全てエチレン結合の付加重合反応によりポリマーは生成する。SB ラテックスはスチレンとブタジエンを乳化重合して製造される。この共重合したポリマーは、S/B の共重合率により大きく物性が変わり、その最も重要な性質の 1 つがガラス転移温度（Tg）である。ブタジエンの比率が高いものは Tg が下がり軟らかくなる。またブタジエンの付加様式により直鎖状になる 1,4 付加と、橋かけ構造を作る 1,2 付加があり、橋かけの程度はゲル分率（エタノール不溶分率）として測定され、有機液体に対する膨潤性の指標となる。また二重結合が残るため紫外線により黄変する欠点もある。

b. アクリル系ラテックス

アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル（メタクリル酸メチルなど）の共重合により製造される。メタクリル酸メチルの代わりにスチレンが用いられる場合もある。結合強度や耐光性（黄変しない）、耐水性に優れるが、製造コストが高いため用途が限られる。

c. 酢酸ビニル系ラテックス

酢酸ビニルと、アクリル酸エステル（アクリル酸ブチルなど）やメタクリル酸エステルとの共重合体である。耐光性があるが耐水性に劣る。スチレン（残留モノマーが臭う）をまったく重合せず臭いがないので食品包装用の板紙に用いられる。

4.2.2 水溶性バインダ

ラテックスはエマルション型の分散液であるのに対し水溶液型のバインダは塗工カラーを乾燥固化したときに空隙率が低くなる特徴がある反面、顔料結合力はラテックスよりも大きい。一般に耐水性が低く不溶化剤を入れる必要がある。

a. デンプン

SB ラテックスのコバインダーとして広く用いられる。安価であるという最大の長所に加え、紙にこし（剛性）を与える。コーン、馬鈴薯、小麦などから生産されるが、天然のデ

ンプンのままでは低濃度の水溶液でも高粘度となり、また温度が下がるとゲル化により粘度が上昇し作業性が悪いので、酵素、熱、化学的な変性を経て塗工に供される。表 2 に変性デンプンの種類と化学構造を示す。

化学的変性デンプンとして、酸化デンプンがある。細粒 (granule) のまま次亜塩素酸ナトリウムで酸化する。特にアミロース鎖の水酸基をカルボキシル化またはカルボニル化する。最も使用量が多い。リン酸エステル化デンプンは、水酸基をオルトリン酸 (NaH_2PO_4) によりエステル化して製造する。ヒドロキシエチルエーテル化デンプンは、アミロースの短い側鎖をヒドロキシエチル基に置換するので老化 (retrogradation) しにくく粘度安定性がよいが、高価である。

b. ポリビニルアルコール

製造法の点から見ると、ラテックス同様合成バインダに分類される。図 5 からわかるように単位重量あたりでは最も結合強度の強いバインダであるので配合量を減らすことができ、そのため水溶性のバインダとしては空隙の多い塗工層を形成することが可能である。しかし、高価で高粘度となるのでインクジェット用紙などの付加価値の高い用途以外は使用量が少ない。

4.3 分散剤⁴⁾

顔料、バインダ以外の材料は添加量が少なく助剤、あるいは添加剤として総称される。代表的な物の 1 つが顔料分散剤である。顔料を塗工カラーとして調製するには、乾燥に要するエネルギー低減のために高固形分の水分散液とすることが望ましい。塗工工程では、塗工カラーがブレードでかきとられたり、スクラッチやストリークが発生したりしないように高い流動性が必要である。そのための添加剤が分散剤である。分散剤に期待される効果は、(1)凝集した顔料粒子を分離するのに必要なエネルギーを低減する。(2)水分散液の保存中に粒子同士の凝集を防ぐ。(3)高固形分であっても液の粘度を極力低く抑える。以上の 3 つが挙げられる。分散剤の種類には、アニオン性ポリマー、ポリリン酸塩、アルカリケイ酸塩、アルカリ、ノニオン製ポリマーなどがある。分散剤は界面活性剤の一種と思われるが、そうではなく、表面張力を下げる効果はほとんどない、泡立ちが少ない、濡れやすくする作用がほとんどないといった特徴がある。アニオン性ポリマーでは、ポリアクリル酸塩がよく使われ、経時安定性がよいことから使用量が多い。

4.4 潤滑剤⁴⁾

塗工カラー塗布時の流動性を上げることと、最終的な製品としての塗工紙の摩擦係数を下げることが目的として潤滑剤が添加される。脆くなりやすい水溶性バインダに対しては柔軟性を与える作用も持つため、ドライヤやカレンダーのような製造工程及び印刷工程における搬送時のダスティングを防ぐことになり、印刷汚れ（印刷されたインクが転移して別のシートの白紙面を汚すこと）を軽減することにも効果がある⁵⁾。ステアリン酸カルシウムに代表される脂肪酸カルシウム、ワックスエマルジョン、大豆レシチン／オレイン酸混合物

などが使われる。摩擦係数を低下させる効果を表面化学的に考えれば、木材の抽出成分の中で長鎖飽和脂肪酸、脂肪族アルコール、トリステアリンが最も低下させる効果が高かったと報告されている⁶⁾。紙間摩擦については後節で説明する。

4.5 その他の添加剤

その他の添加剤として消泡剤や発泡防止剤が用いられる。塗工カラーに泡が混入するとピンホールやクレター（大きなピンホール）を表面に作ったり、ストリークが発生（ブレードに大きな粒子が引っかかると筋状の傷ができる）したりする原因となる。薬品としては、ポリグリコール、シリコンエマルジョン、乳化性パインオイルなどが用いられる。その他には、粘度調整剤（CMC=カルボキシメチル化セルロース）、耐水化剤、保水剤、色材、印刷適性向上剤（かさ高い構造を作る）などが用いられる。印刷適性向上剤は、耐水化剤と同一のものであり、バインダと化学結合して不溶化する。ポリアミド尿素-ホルムアルデヒド系樹脂などが使われる。

4.6 紙間摩擦係数に影響する紙の表面特性

4.6.1 紙の平滑性と摩擦係数

紙同士を重ねたときの摩擦係数は、架台側に固定した紙とおもり側に固定した同種の紙の間の摩擦を、おもりの自重によって垂直な方向に圧力2.2 kPa ををかけ、20 mm/sの速度で引っ張った。同一箇所どうしを3回繰り返して測定する。図6は、通常のカレンダ処理（鏡面仕上げの鉄ロールで表面を潰す処理）を行った3層ずき上質板紙（坪量170g/m²）にさらに追加してカレンダ処理を行って平滑にした紙2種類を試料としたときの摩擦係数である。カレンダ線圧を上げて紙を平滑にするほど動摩擦係数は小さくなった。図7は、同様に市販の中質紙（針葉樹クラフトパルプ／碎木パルプ（GP）／サーモメカニカルプル（TMP）=15／40／45、坪量74 g/m²）にカレンダ処理を行った紙での比較である。上質紙に比べて動摩擦係数をはるかに大きく、またおもり走行中の摩擦力変動が大きかった。布などの触感では、この変動が大きいと、ざらつき感があることが分かっており⁷⁾、確かに中質紙の表面は、平滑度の測定値以上にざらついた感じがする。また、摩擦回数による動摩擦係数の減少は少なく、他の紙で1回目の摩擦試験時に観察されたように、初期の急激な摩擦力低下が観察されなかった。GPやTMPなどの機械パルプの繊維は剛直であるためと考えられる。以上のようにカレンダ条件の異なる紙では、一般に平滑度の高い紙の方が動摩擦係数は低いことがわかった。

カレンダリングは表面の平滑化と同時に高密度化する効果がある。両者の効果を区別するために、密度は同じで平滑度だけの異なる紙を手すきで調製した。目の粗さの異なるサンドペーパーを紙に密着させてからプレス及び乾燥を行った。図8（粗い方から#800、#1000及、#1500、金属プレート。凡例の王研式平滑度（秒）で、数値の大きいものほど平滑）が示すように、密度が同じ場合でも表面の平滑な紙ほど動摩擦係数は小さくなることが分かる。

4.6.2 紙の弾性率と摩擦係数

図9は、叩解（高濃度のパルプ懸濁液にせん断力を加えることにより表面を毛羽立たせ、繊維壁に層間剥離を起こさせることにより水膨潤性及び柔軟性を向上させる工程）の程度が異なる3種類のパルプから調製した手すき紙での比較で、ろ水度の数値（ml CSF）が低いほど叩解が進んでいる。また、高叩解度のパルプほど水中では繊維が柔軟になり、繊維どうしがシート内でよく密着するので乾燥後の紙の密度が上がり、また紙としての弾性率が大きくなる。叩解が進むと、表面の平滑度もある程度大きくなるにもかかわらず、叩解によって緊密化した紙の方が動摩擦係数が大きくなることが分かる。繊維が堅くなることにより摩擦中の変形が少ないので滑らかに滑らなくなるためと考えられる。しかし、動摩擦係数の値を見ると、叩解度より表面粗さの影響を強く受けることがわかる。

4.6.3 添加薬品と摩擦係数

表面の平滑性や繊維の堅さ以外にも薬品の添加により摩擦係数は異なる。内添サイズ剤（水の浸透性を制御）としてよく使用されるAKD（アルキルケテンダイマー）は、紙を滑りやすくする。表面サイズ（抄紙後に行う含浸・塗工処理）によって防滑性を与えることが可能でSt/AA（スチレン/アクリル酸の共重合物が酸化デンプンと共に用いられる⁸⁾。図10は、AKDの添加量を多くすると摩擦係数が低下すること、及びSt/AA系の表面サイズ処理により摩擦係数が回復することを示している。AKDは、高級脂肪酸を原料とするワックス系の物質であり、紙の中ではアルキル鎖を外に向けていると言われている⁹⁾。またSt/AA共重合体はゴム系の物質であり、防滑効果があることを示している。

潤滑剤は逆に摩擦係数を下げる働きを持つ。図11は、摩擦係数に与える潤滑剤の効果を示す。ステアリン酸カルシウムA及びB（炭化水素鎖がAより短い）とポリオレフィンワックスを2pph添加したクレ－／炭酸カルシウム塗工紙で摩擦係数を比較した。ワックスタイプが最も摩擦係数を下げる効果が大きく、またどの潤滑剤でも静摩擦より動摩擦係数を下げる効果が大きかった。潤滑剤が摩擦係数に与える効果を議論する文献⁶⁾ **がある。**

表1 塗工用顔料の物性

顔料	屈折率	密度, g/cm ³	モース硬度
二酸化チタン（ルチル）	2.72	3.8-4.2	6.0-6.5
二酸化チタン（アナターゼ）	2.55	3.7-3.9	5.5-6.0
カオリンクレー	1.57	2.6	1.5-2.0
炭酸カルシウム（重質）	1.56	2.6	1.5-2.0
炭酸カルシウム（軽質）	1.66	2.7	3.0
焼成クレー	1.57	2.9	3.0
水酸化アルミニウム	1.57	2.6	2.5-3.5
沈降型非晶シリカ	1.45	2.4	

表 2 合成ラテックスに使われる代表的モノマー

スチレン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
ブタジエン	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
アクリル酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
メタクリル酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
アクリル酸メチル	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_3 \end{array}$
メタクリル酸メチル	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_3 \end{array}$
酢酸ビニル	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$
アクリロニトリル	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$

表3 塗工用変性デンプンの化学構造

未変性デンプン	$\boxed{\text{Starch}}-\text{OH}$
酸化デンプン（カルボン酸）	$\boxed{\text{Starch}}-\text{O}-\text{COOH}$
酸化デンプン（アルデヒド）	$\boxed{\text{Starch}}-\text{O}-\text{CHO}$
ヒドロキシエチルエーテル化デンプン	$\boxed{\text{Starch}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
リン酸エステル化デンプン	$\boxed{\text{Starch}}-\text{O}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{ONa}$

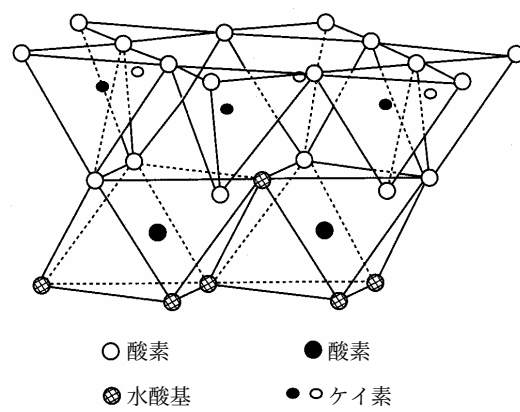


図 1 カオリンの結晶構造

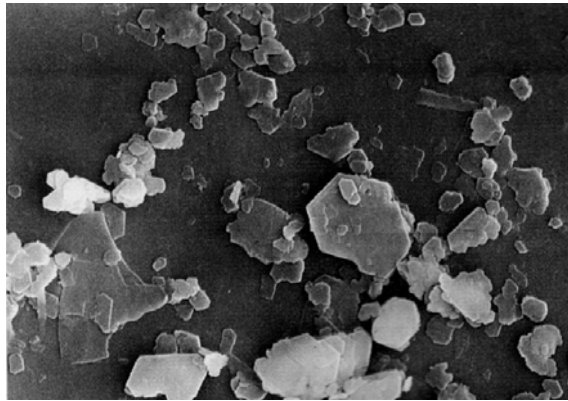


図 2 アメリカ Georgia 産のカオリン微粒子の走査型電子顕微鏡写真。平均粒径は $0.8\ \mu\text{m}$ 程度である。

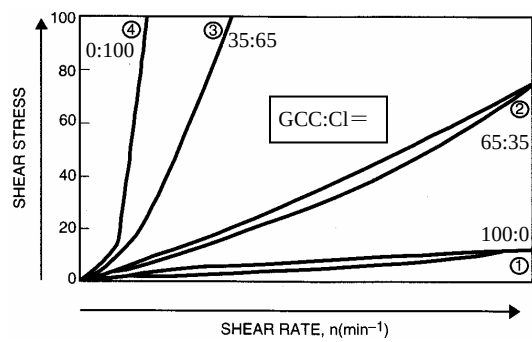


図3 高せん断応力下でのひずみ-応力曲線
 数値は、重質炭酸カルシウム(GCC)と US. No.2 グレードのカオリンクレー(Cl)の比率

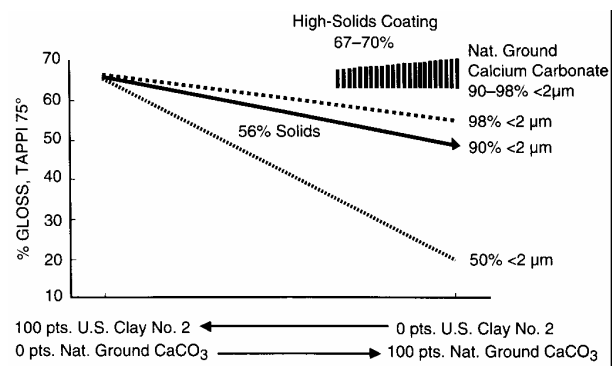


図 4 カオリンクレイと炭酸カルシウムの配合比率を変えたときの光沢度

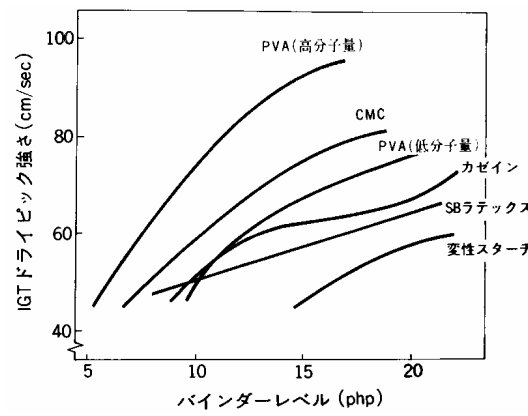


図5 塗工用（水溶性）バインダの顔料結合力。デンプン以外ではラテックスより強度が大きい。

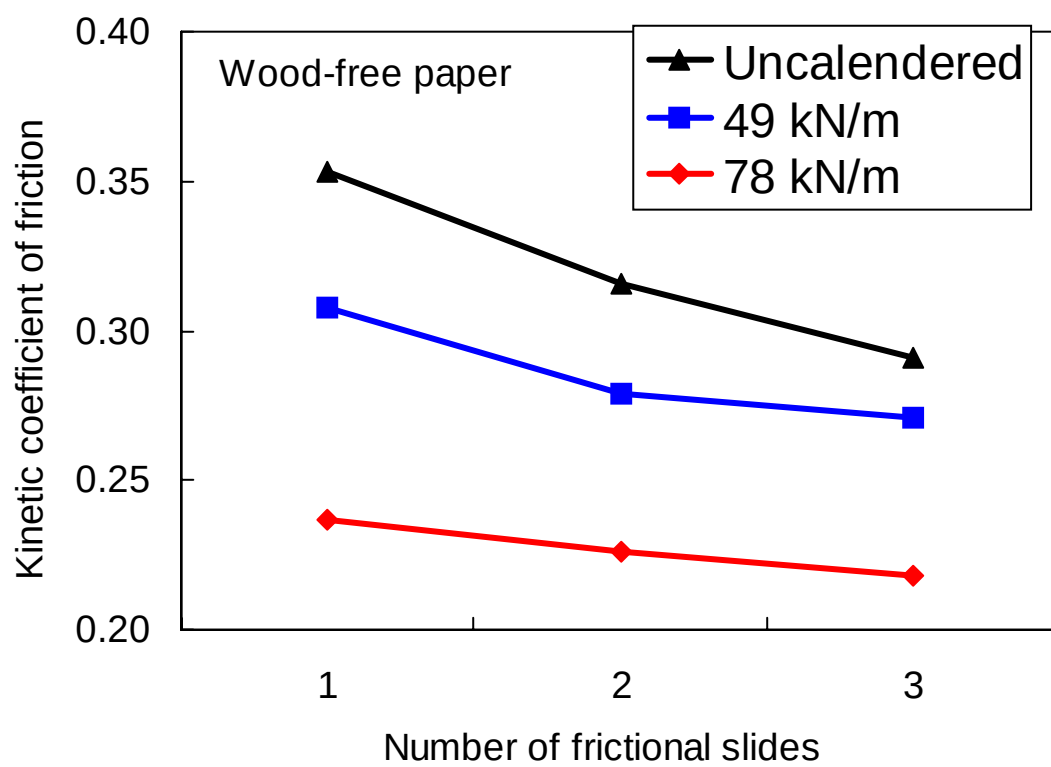


図 6 上質板紙の摩擦係数に与えるカンレダリングの影響

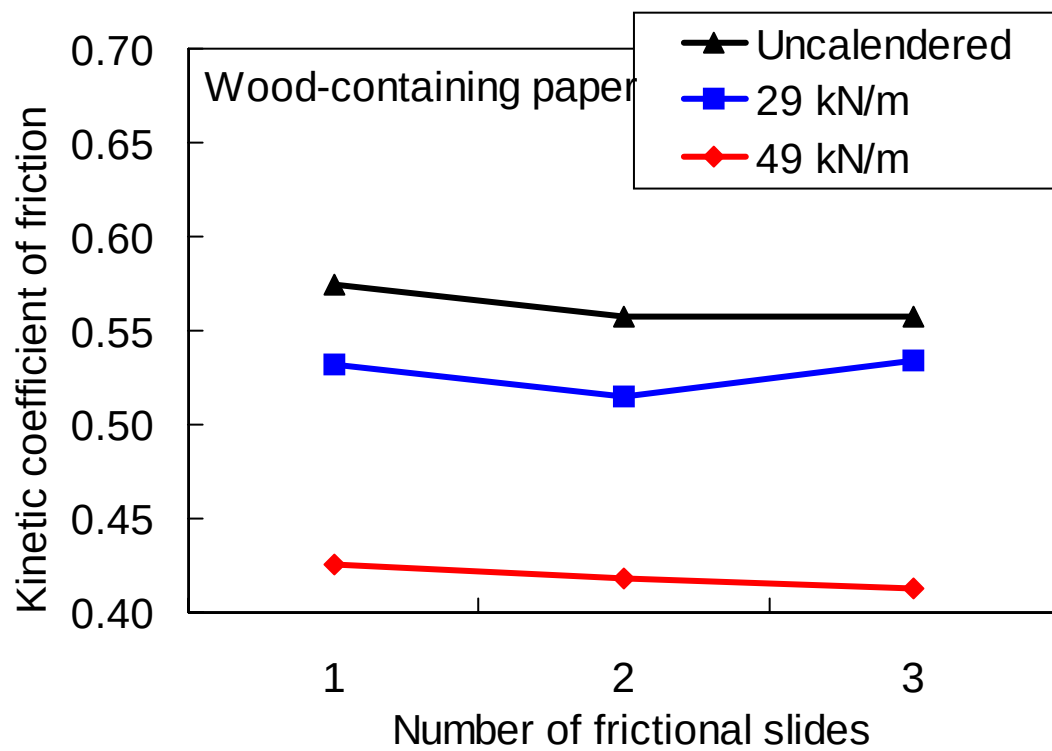


図7 中質紙の摩擦係数に与えるカンレダリングの影響

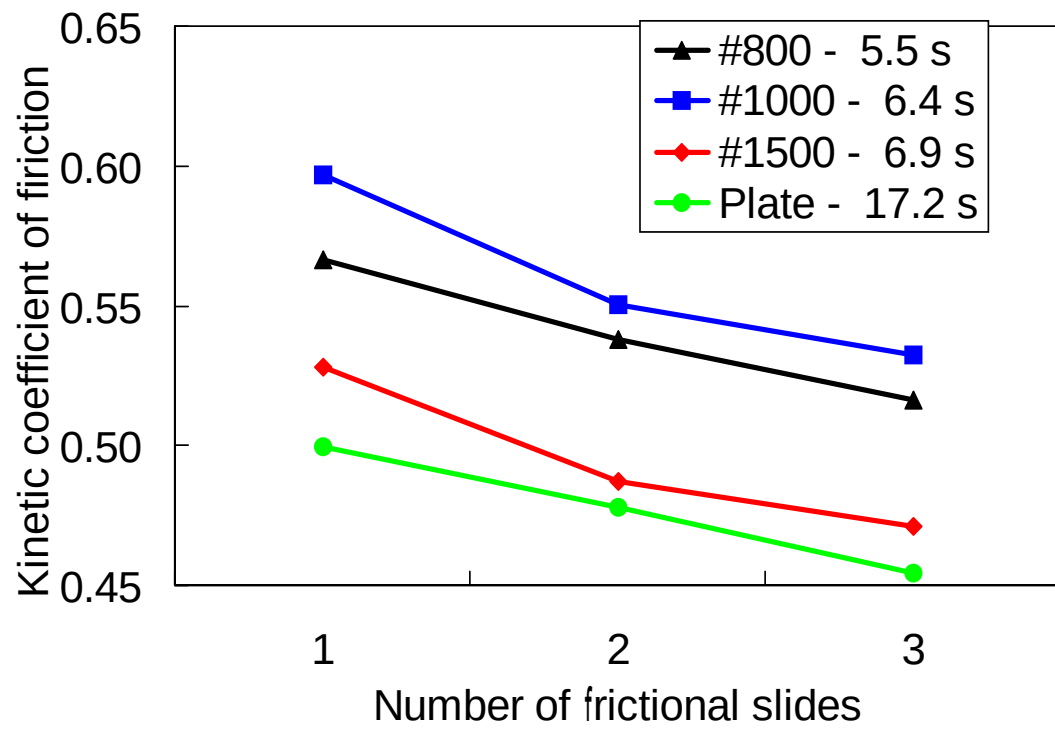


図8 サンドペーパー転写手すり紙の摩擦係数に与える平滑度の影響

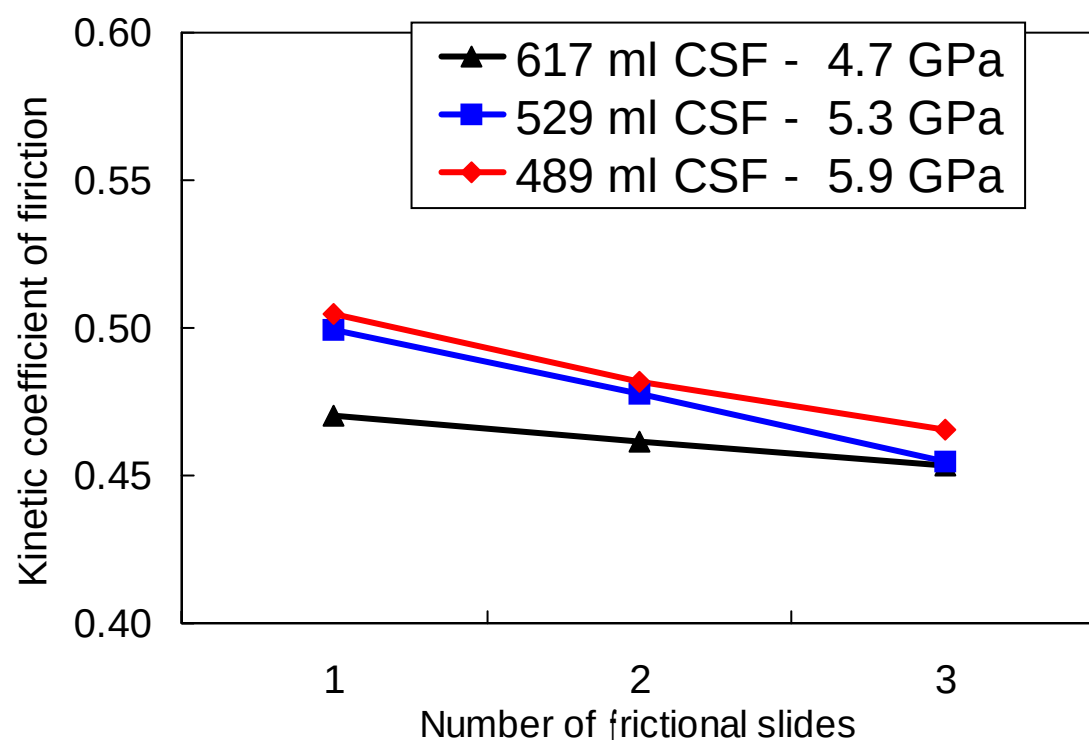


図9 手すき紙の摩擦係数に及ぼす叩解の影響

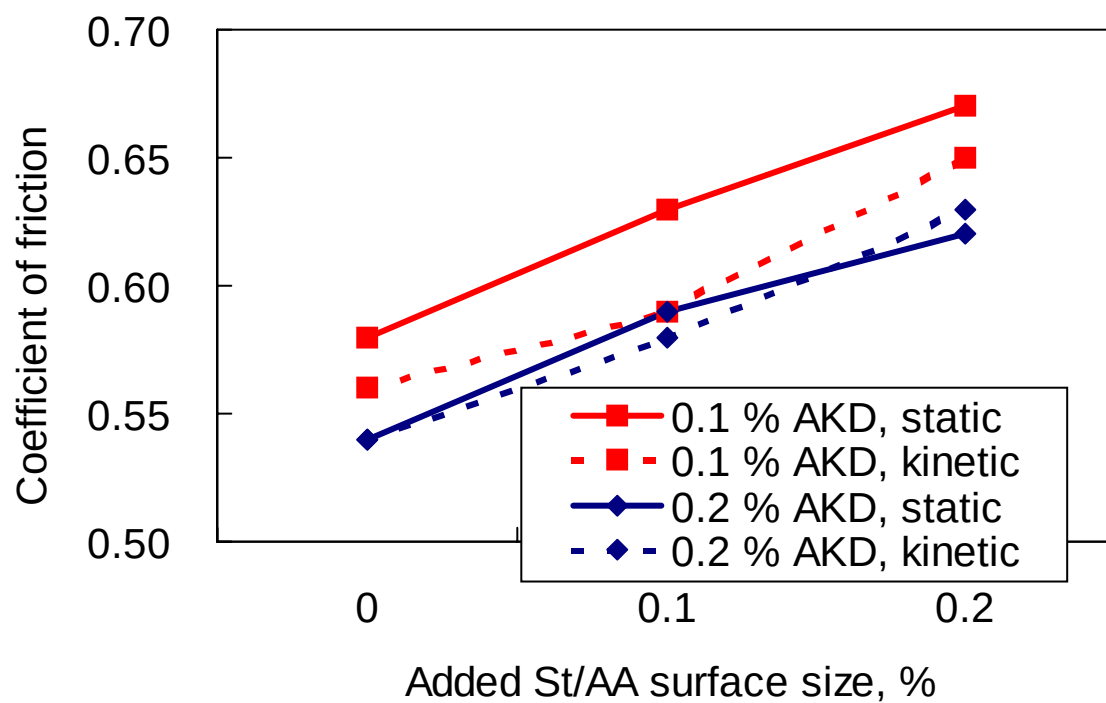


図 10 機械ずき紙の摩擦係数に与える添加剤の影響

[出典: 文献 8]のデータから作成]

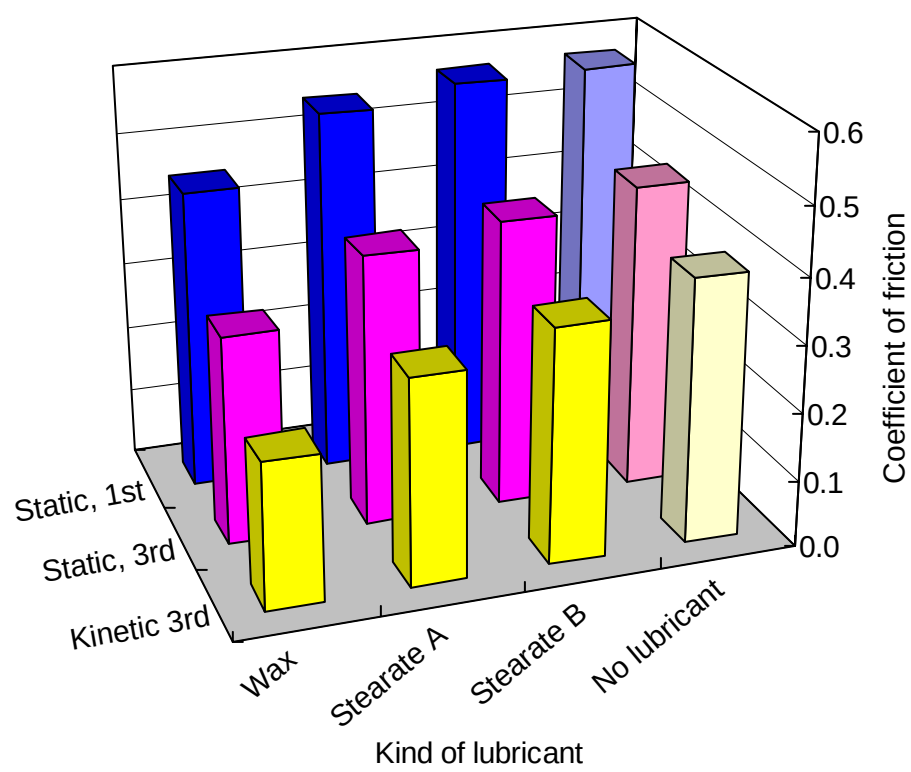


図 11 潤滑剤が塗工紙の摩擦係数に与える影響

-
- ¹⁾ Pigments for Paper, ed. by Hagemeyer, R. W., TAPPI PRESS(1997)
 - ²⁾ Hamada, H., Enomae, T., Onabe F. and Saito Y., "Characteristics of hollow sphere plastic pigment (Part I) - Optical properties of coated paper and colorimetric control in printing -", Japan Tappi J., 55(11)79-86(2001)
 - ³⁾ 斉藤陽子, 任田英樹, 葛西潤二, 濱田仁美, 江前敏晴, 尾鍋史彦, "有機白色顔料を含む塗工層の構造解析", 紙パ技協誌, 58(4), 56-63(2004)
 - ⁴⁾ Paper Coating Additives, TAPPI PRESS(1995)
 - ⁵⁾ サンノブコ株式会社資料
 - ⁶⁾ Fellers. C., Bäckström M., and Htun, M., "Paper-to-paper friction – paper structure and moisture", Nordic Pulp Paper Res. J. 13(3): 225-232(1998)
 - ⁷⁾ 近藤智吏: "不織布・紙の快適性評価とその最近の測定機", 紙パルプ技術タイムス, 31, 5 (1988) 44
 - ⁸⁾ 木村進一: "サイズプレス用薬品", 製紙薬品の最前線ープロセスの最適化と製品の高品質化をめざしてー, 繊維学会紙パルプシンポジウム, 繊維学会紙パルプ研究委員会, (1996) 97
 - ⁹⁾ 磯貝明: セルロースの材料科学, 東京大学出版会, (2001) 88