

中性上質紙の耐久性

呉, 宗華

九州大学農学部木材化学工学講座

川畑, 桂

九州大学農学部木材化学工学講座

田中, 浩雄

九州大学農学部木材化学工学講座

<https://doi.org/10.15017/23604>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 52 (1/2), pp.43-49, 1997-12. 九州大学農学部

バージョン：

権利関係：

中性上質紙の耐久性

呉 宗 華・川 畑 桂・田 中 浩 雄

九州大学農学部木材化学工学講座

(1997年7月30日受付, 1997年8月25日受理)

Permanence of Neutral Wood-Free Papers

Zong-hua WU, Katsura KAWABATA and Hiroo TANAKA

Laboratory of Industrial Chemistry of Wood, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, Fukuoka 812-81

緒 言

紙は、記録材料として様々な分野で利用されている。欧米では産業革命後、紙の需要が高まり、長網抄紙機の実用化に伴い大量生産が開始された。しかし、これ以降洋紙は酸性で生産されたので、永続性のある和紙と違い、耐久性が著しく低下した。1979年に米国国会図書館は蔵書の調査を行い、1800万冊の三分の一が貸し出すと修理不能になるひどい劣化状態にあると報告し、文書保管に深刻な問題を提起した(白田, 1984; 大江, 1988)。

上質紙は、従来硫酸アルミニウムとロジンサイズ剤の組み合わせでインキ止めを施すため、酸性であった。紙の保存中に、酸により紙を構成しているセルロース及びヘミセルロースが加水分解を受け、その重合度が低下する。これが紙劣化の主な原因になっている(Luner, 1969; Arney, 1974; 白田, 1982)。そのため、最近では上質紙の製造条件は酸性から中性あるいはアルカリ性へ移行しつつある。

しかし、最近著者ら(Wu and Tanaka, 1998)は、25年間自然保存した中性上質紙の黄色化は酸性紙のそれより速いことを見出した。また中性上質紙中の酸化防止剤や増白剤などの製紙用添加剤が黄色化の原因物質になると指摘されている(Mailly *et al.*, 1997)。自然老化した中性上質紙の耐折強さの低下は酸性紙のそれほど大きくないが、かなり進行していることが認められた(Wu and Tanaka, 1998)。製紙用添加剤などが中性上質紙の耐久性にも大きな影響を与えることが示唆される。文書の長期保存の観点から、それら

の影響の解明が望まれる。

本研究では、中性及び酸性の上質紙をTAPPI標準法に従って強制劣化させ、紙の白色度と耐折強さの低下を比較検討した。また、紙劣化の機構を解明するため、近赤外フーリエ変換ラマン分光光度計(FT-Raman)及び熱分解ガスクロマトグラフィー(熱分解GC)を使用して紙の成分の経時変化を追跡した。

試料と方法

1. 試料

市販の中性上質紙(坪量70g/m², A4判), 70%のリサイクル繊維を含む中性上質紙(同前)及び酸性上質紙(同前)を使用した。紙のpHはそれぞれ8.1, 8.1及び5.0であった。濾紙(No.2, φ110mm)は東洋濾紙(株)の製品であった。紙の耐久性に及ぼす印刷の影響を調べるために、供試した用紙の一部をレーザープリンター(40字×30行, EPSON LPA3 ETC2トナー), またはコピー機で印字した(40字×30行, FUJI XEROXトナー黒)。

2. 乾熱強制劣化処理

TAPPI標準法T453 om-89に従って、供試用紙を送風乾燥機中、105℃で加熱した。所定の時間に用紙からサンプルを切り取り、20℃, 65% RHで24時間調湿した。この紙の白色度をMINOLTA CR-200色彩色差計で測定した。紙のMIT耐折強さをTAPPI標準法T511 om-88に従って測定した。

3. 紙のラマンスペクトル

Perkin Elmer社製近赤外フーリエ変換ラマン分光光度計(System 2000R)を使用して測定した。測

定条件は、レーザー出力600mW、分解能 4 cm^{-1} 、スキャン回数100回であった。

4. 熱分解ガスクロマトグラフィー分析

熱分解装置には、島津製作所製 PYR-4A 使用した。試料は $500\text{ }\mu\text{g}$ 程度を精秤し、 $4\text{ }\mu\text{L}$ の tetramethylammonium hydroxide を加えて 450°C で熱分解後、ガスクロマトグラフィー（島津製作所製 GC-17A）で分析した。その他の分析条件は以下に示す。

カラム：島津製作所製 CBP₅-M₂₅-025；カラム温度： 80°C で1分間保持後、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 300°C まで昇温；検出器：FID。

結果と考察

1. 乾熱強制劣化処理による上質紙の耐折強さの低下

乾熱強制劣化処理を行った四種類の紙の耐折強さの低下を Fig. 1 に示す。FP (filter paper), WP (neutral wood-free paper), RP (neutral wood-free paper containing recycled fibers) 及び AP (acidic wood-free paper) はそれぞれ濾紙、中性上質紙、リサイクル繊維を含む中性上質紙と酸性上質紙を表す。加熱による濾紙 FP の耐折強さの減少は僅かであった。これに対して、酸性上質紙 AP は加熱時間の増加につれて耐折強さが急激に減少し、10日間の処理で耐折強さは零になった。中性上質紙 WP と RP も加熱時間の増加につれて耐折強さが減少するが、

RP の方がその程度はやや大であった。例えば、3日間の乾熱処理で WP と RP の耐折数はそれぞれ69回と67回から急速に49回と51回に減少し、28日間加熱すると、さらに32回と27回へ低下した。減少率はそれぞれ53.6%と59.7%であった。書類の長期保存では中性上質紙の劣化も無視できないことが示された。

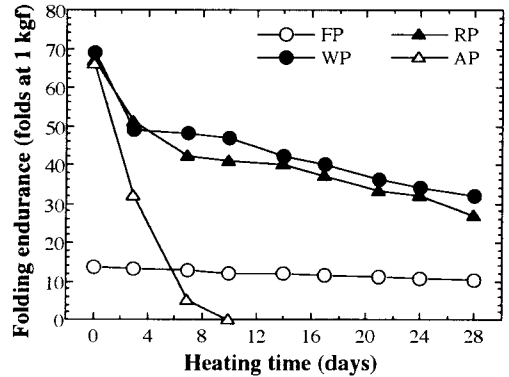


Fig. 1. Decreases in MIT folding endurance of the papers during dry heating.
 FP : filter paper;
 WP : neutral wood-free paper;
 RP : neutral wood-free paper containing recycled fibers;
 AP : acidic wood-free paper.

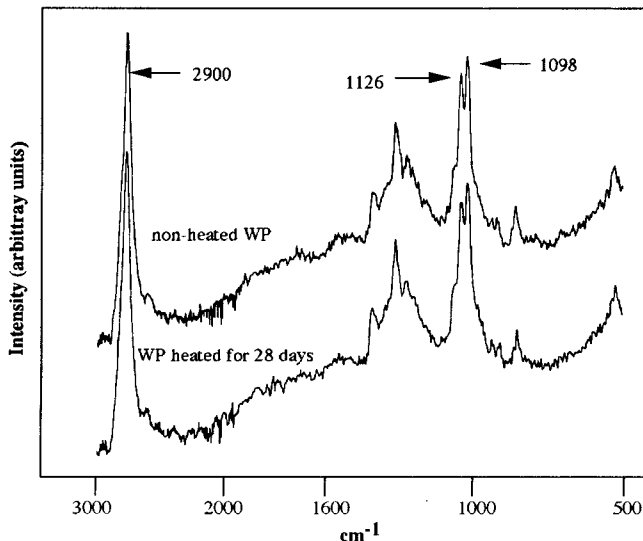


Fig. 2. Raman spectra of neutral wood-free papers heated for 0 day and 28 days, respectively.

中性上質紙の劣化機構を解明するため、紙の表面成分の経時変化をFT-Ramanで分析した。Fig. 2に加熱しないWPと28日乾熱劣化処理したWPのラマンスペクトルを示した。加熱により 1126cm^{-1} と 1098cm^{-1} でのラマン散乱強度のわずかな減少が認められる。これらのバンドはそれぞれ α -グリコシド結合と β -グリコシド結合の伸縮振動に由来する。 1126cm^{-1} でのラマン散乱強度の減少は α -グリコシド結合をもつヘミセルロース及びデンプン系紙力増強剤の熱加水分解 (thermohydrolytic degradation), 1098cm^{-1} のラマン散乱強度の減少は β -グリコシド結合を有するセルロースとヘミセルロースの熱加水分解に起因すると考えられる (Edward and Farwid, 1996; 呉・田中, 1997a)。

上質紙WPのラマンスペクトルでは、 CH_2 に帰属する 2900cm^{-1} のバンドは熱に対して安定である (Forsskahl and Jason, 1992; Edward and Farwill, 1996)。そこで、このバンドを内部標準として、乾熱劣化処理における 1126cm^{-1} と 1098cm^{-1} でのラマン散乱強度の経時変化を追跡した。 2900cm^{-1} のバンドと 1098cm^{-1} バンドの強度比 I_{1098}/I_{2900} および 1126cm^{-1} のバンドと 1098cm^{-1} バンドの強度比 I_{1126}/I_{1098} を Fig. 3に示した。強度比 I_{1098}/I_{2900} の減少により β -グリコシド結合の開裂は加熱時間の増加に伴って進行していることが分かった。また、強度比 I_{1126}/I_{1098} が加熱時間の増加につれて低下しているか

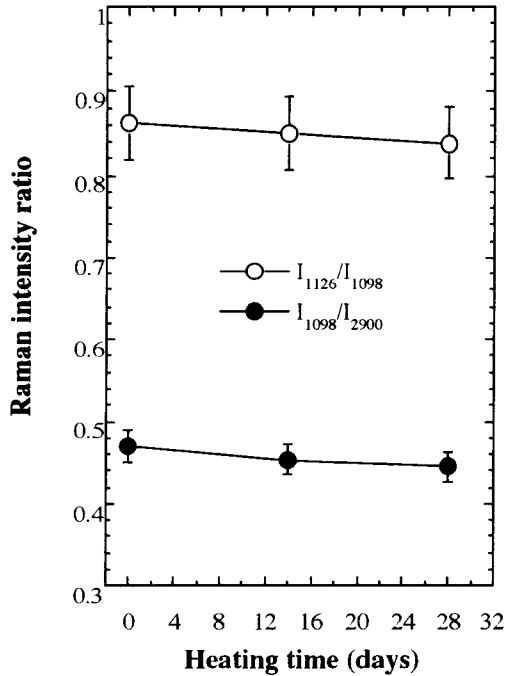


Fig. 3. Decrease in the glycosidic linkages of the papers during heating.

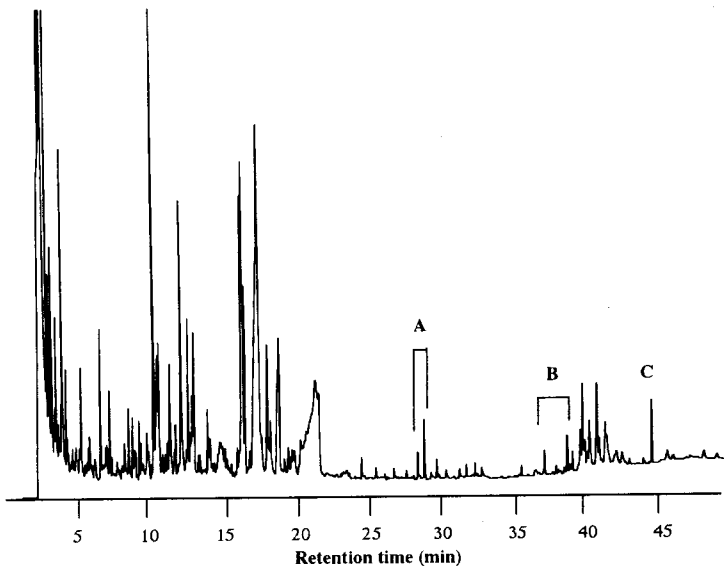


Fig. 4. The pyrogram of a neutral wood-free paper.

ら、加熱による α -グリコシド結合の開裂は β -グリコシド結合のそれより速いと考えられる。比較としての濾紙FPには、加熱によるこれらの強度比の変化はほとんど見られなかった。これらの結果から、加熱による中性紙中の α 及び β -グリコシド結合の開裂が紙の耐折強度低下の一因と推定できる。

2. 熱分解GCによる紙中の製紙用添加剤の定量

緒言で述べたように、製紙用添加剤が紙劣化の主な原因物質である。紙中の添加剤含有量と強制劣化による紙の耐折強さの低下との関係を解析するため、使用した四種類の紙の熱分解GC分析を行った。Fig. 4に中性上質紙のパイログラムを示す。標準物としてのセルロース、ヘミセルロース、リグニン、でんぷん、ロジンサイズ剤あるいはポリアクリルアミドなどのパイログラムと比較した結果より、Fig. 4に示すAとCのピークは紙中のヘミセルロースとでんぷんに由来し、保持時間36-38分間のピークはサイズ剤とポリアクリルアミドに帰属する(呉・田中, 1997b)。濾紙FPと上質紙AP, RPとWPのパイログラムの比較をFig. 5とTable 1に示す。FPのA+C及びBのピーク強度が極めて小さいので、紙中のヘミセルロース、でんぷん、サイズ剤とポリアクリルアミドは微量であることが分かった。このことは強制劣化処理で濾紙の耐折強さ低下が僅かである理由になると考えられる。また、AP, RPとWPにサイズ剤とポリアクリルアミドの含有量を表すBのピーク強度は、AP(97) > RP(30) > WP(15)の順になっている。これは、Fig. 1に示す劣化処理による紙の耐折強さ低下の順、AP > RP > WPと同じであり、つまり、紙中の製紙用添加剤の含有量が多いほど、紙の劣化速度が速くなる。以上の結果から、紙の耐久性にはそのpHだけではなく、製紙用添加剤の含有量も深く関連することが分かった。

3. 上質紙の耐久性に及ぼす印刷の影響

上質紙は主に印刷用紙として使用されている。従って、紙の耐久性の評価には、印刷による影響を考えなければならない。ここでは、レーザープリンターとコピー機でRPに印刷し、強制劣化処理してその耐折強さの低下を調べた。それらの結果をFig. 6に示す。

印字するだけでLRP(レーザープリンターで印字したRP)とCRP(コピー機で印字したRP)の耐折強さはそれぞれRPの67回から58回と53回に減少した。減少率はそれぞれ13.5%と20.9%である。コピー機あるいはレーザープリンターで印字する際、トナーの融着のため紙に高温の熱をかけられる。コピー機の

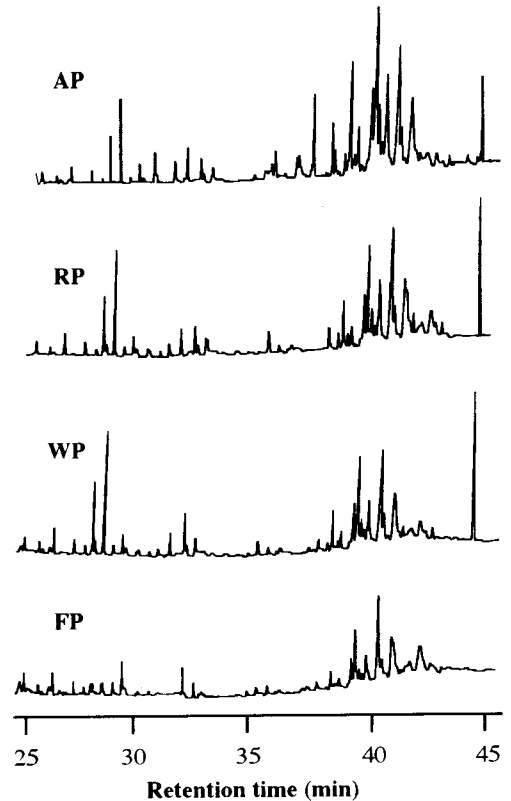


Fig. 5. Comparison of the pyrograms of the four wood-free papers.

Note: see Fig. 1.

Table 1 Comparison of the papermaking additives in the papers.

Paper	Peak intensity (counts/ μ g paper)	
	A+C	B
FP	3	4
WP	45	15
RP	50	30
AP	38	97

Note: see Fig. 1.

場合、融着温度は180℃前後である。セルロースとヘミセルロースの熱加水分解反応は170℃以上の高温で加速されると報告された。これはコピー機あるいはレーザープリンターの印刷による耐折強さ低下の一因と考えられる。

乾熱強制劣化処理における加熱の時間の増大につれ

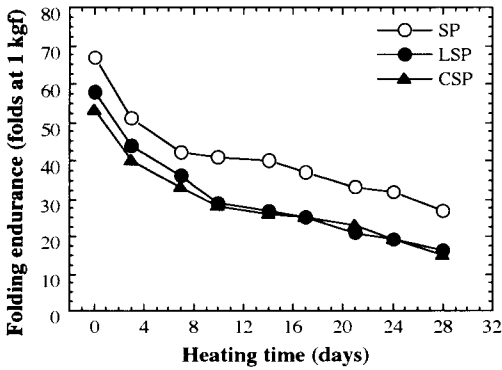


Fig. 6. Decreases in MIT folding endurance of the papers during heating.

RP : neutral wood-free paper containing recycled fibers;
LRP : RP printed with a laser printer;
CRP : RP printed with a copier.

て、LRPとCRPの耐折強さの減少傾向はRPのそれより大きくなった (Fig. 6)。28日間加熱すると、RP、LRPとCRPの耐折強さはそれぞれ67回、58回、53回から27回、16回、15回に低下し、これを減少率に直すと59.8%、72.5%、71.7%であった。また、印字せずに、レーザープリンターあるいはコピー機を通したRPを28日間劣化処理すると、耐折強さは67回から22回と19回に減少した。減少率は63.3%と66.1%で、印字した場合より小であった。これは紙の印字部分がより多くの熱を受け、硬くなるためと考えられる。

4. 乾熱強制劣化処理による上質紙の白色度の低下

紙の白色度は紙の耐久性を表すもう一つの重要な性質である。上質紙AP、RPとWPに共通して見られた変化は最初の3日間における白色度の低下が大きいことであった (Fig. 7)。105℃、0% RHの条件下で3日間加熱したFP、AP、RPとWPの白色度はそれぞれ標準白色板に対し、97%、87%、86%と87%から96%、82%、83%と84%に減少し、減少率はそれぞれ1.0%、5.7%、3.4%と3.5%であった。これは、加熱の初期に紙からの水分がある限界以上に失われ、繊維の角質化あるいは紙表面に着色物質の生成が起ったと考えられる。

28日間加熱すると、FP、AP、RPとWPの白色度はさらに91%、72%、76%と78%に減少し、減少率はそれぞれ6.2%、17.2%、11.6%と10.3%であった。

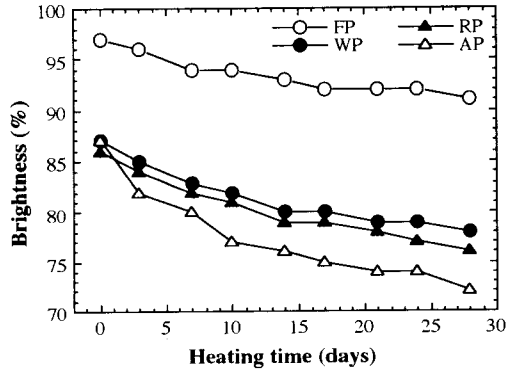


Fig. 7. Decreases in brightnesses of the papers during dry heating.

Note : see Fig. 1.

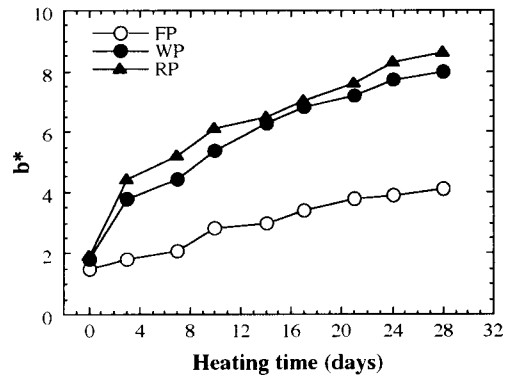


Fig. 8. Increases in b* of the papers during dry heating.

Note : see Fig. 1.

濾紙の白色度の低下はWPとRPの半分程度であった。これは濾紙中に製紙添加剤がほとんど存在しないからである。RPの白色度の減少率はWPのそれより1.3ポイント、約13%大であった。これは、リサイクル繊維は新繊維より紙の白色の安定性に悪く影響することを示している。また、酸性紙Aほどではないが、中性紙WP、RPの白色度の低下もかなり大きいことが分かった。この結果は25年間保存した中性紙の白色度低下の結果 (Wu and Tanaka, 1998) と類似している。pHのみならず、パルプの質や製紙用添加剤の種類と量も紙の白色度の安定性に大きく影響することが示された。

乾熱劣化処理後の紙のb*値の変化をFig. 8に示す。L*a*b*表色系では、L*は黒(L*=0)と白(L*=100)を、a*は緑(a*<0)と赤(a*>0)を、b*

は青 ($b^* < 0$) と黄 ($b^* > 0$) をそれぞれ意味している。L*値と a*値に関しては、強制劣化処理による濾紙と上質紙の変化が小さかった。これに対して、 b^* 値は三種類の上質紙とも加熱時間の増加に伴い著しく上昇し、紙の黄色化の進むことが示された。

要 約

濾紙 (FP), 酸性上質紙 (AP), 中性上質紙 (WP) 及びリサイクル繊維を含む中性上質紙 (RP) を乾熱の条件下で強制劣化させ、中性上質紙の耐久性を検討した。10日間乾熱強制劣化処理すると、APの耐折強さは零になった。これに対して、RPとWPは28日間加熱すると、耐折強さの減少はそれぞれ59.7%と53.6%であった。中性上質紙の劣化は酸性紙ほど強くはないが、かなり進行していることがわかった。RPとWPのラマンスペクトルは強制劣化処理中に、紙中のセルロース、ヘミセルロース及びでんぷんの熱加水分解反応が起きたことを示唆した。熱分解GCによる紙の製紙用添加剤の分析結果は中性紙の劣化が紙中のロジンサイズ剤及びポリアクリルアミドの含有量と深く関連していることを示した。コピー機あるいはレーザープリンターで印字することで、上質紙の耐折強さの低下が加速された。

28日加熱処理によるFP, AP, RPとWPの白色度の減少率はそれぞれ6.2%, 17.2%, 11.6%と10.3%であった。強制劣化処理による中性紙RPとWPの白色度の低下も相当にある。RPの白色度の減少率はWPのそれより13%大きくなった。紙の白色度の安定性に及ぼすリサイクル繊維と添加剤の影響がかなり大きいことがわかった。また、 $L^*a^*b^*$ 表色系では、 b^* 値がAP, RPとWPとも加熱時間の増加に伴い著しく上昇し、紙は黄色化することが分かった。

文 献

- Arney, J. S. and A. J. Jacobs 1979 Accelerated aging of paper: the relative importance of atmospheric oxidation. *Tappi*, **62** (7): 89-91
- Edward, H. G. M. and D. M. Farwill 1996 Preliminary study of the application of FT-IR to the analysis of degraded archaeological linen textiles, *J. Raman Spectroscopy*, **27**: 663-669
- Forsskahl, I. and J. Jason 1992 Sequential treatment of mechanical and chemi-mechanical pulps with light and heat, *Nodic Pulp Paper Res. J.*, **7**(2): 48-54
- Luner, P. 1969 Paper Permanence. *Tappi*, **52** (5): 89-98
- Mailly, V., J. F. L. Nest, J. M. S. Tosio and J. Silvy 1997 Yellowing of coated papers under the action of heat, daylight rediation, and nitrogen oxide gas. *Tappi J.*, **80**(5): 176-183
- 大江礼三郎 1980 リサイクルにおけるパルプ繊維の変質. 紙パルプ技術タイムズ, **23**: 30-36
- 大江礼三郎 1988 資料の劣化と保存対策. 木材学会誌, **34**: 781-787
- 白田誠人 1982 中性サイズ紙. 紙バ技協誌, **36**: 100-108
- 白田誠人 1984 紙の劣化問題の現状と劣化機構. 紙バ技協誌, **38**: 48-58
- 呉 宗華, 田中浩雄 1997a 近赤外 FT-ラマン分光法による上質紙の自然劣化機構の解明. 47回日本木材学会大会要旨, p.328
- 呉 宗華, 田中浩雄 1997b (未発表データ)
- Wu, Z.-h. and Tanaka, H. 1998 Permanence of wood-free papers. —Effects of paper-making additives on deterioration of printed wood-free papers—, *Mokuzai Gakkaishi*, (in press)

Summary

Filter paper (FP), acidic wood-free paper (AP), neutral wood-free paper (WP) and neutral wood-free paper containing recycled fibers (RP) were heated to investigate the permanence of the neutral wood-free papers. The folding endurance of AP become zero after being heated for 10 days, while RP and WP heated for 28 days lost their folding endurances by 59.7% and 53.6%, respectively. This indicated that although the deterioration of the neutral wood-free papers was not so fast as that of the acidic wood-free paper was, it was progressing during accelerated aging. The Raman spectra of RP and WP suggested that thermohydrolytic degradation of cellulose, hemicellulose

and starch in the papers took place during heating. The analyses on RP and WP by pyrolysis-gas chromatography suggested that the losses in the folding endurances of the papers depended deeply on the contents of rosin sizes and polyacrylamides in the papers. Printing with a laser printer or a copier greatly reduced the folding endurances of the papers.

FP, AP, RP and WP heated for 28 days lost their brightnesses by 6.2%, 17.2%, 11.6% and 10.3%, respectively. The neutral papers also suffered significant losses in the brightnesses during the accelerated aging. The fact that RP lost 13% more brightness demonstrated that recycled fibers and papermaking additives in the papers influenced the brightness stability of the papers.