紙の衝撃引張り破断特性について

(第2報) 含水率依存性*

東京大学農学部 木村 実, 門屋 卓

Mechanical Properties of Paper under Impact Conditions

(2) Effect of Moisture Content

Minoru Kimura, and Takashi Kadoya

Faculty of Agriculture, University of Tokyo.

Moisture dependence of mechanical properties of paper under impact conditions were investigated. The apparatus adopted here was identical with that of the report 1 of this series. It was found that the maximum values in the impulse and the rupture energy exist in 70~80% RH, and these tendencies are in good agreement with other previous papers. When the moisture dependence of impact strength of NBKP compared with that of cellophane, it is assumed that molecular motion of cellulose is concerned with the rupture mechanism of pulp sheet. A rapid decrease in the rupture energy above 80% RH is due to the occurrence of slip between fibers.

1. 緒 言

紙の高速現象に関する知見の必要性については第1報¹⁾に述べた。また、紙の衝撃破断吸収エネルギーを測定した場合、その最大値は含水率15~18%前後に存在することが認められている^{2)~4)}が、そのメカニズムについては未だ明らかにされていない。

本研究は第1報で定義した、紙の衝撃破断時における、破断時間、破断伸び、力積および吸収エネルギーの相対湿度依存性を求め、定速引張り試験で得られる値と比較するとともに、上述した、吸収エネルギーが含水率15~18%で最大値を示す原因について検討を加えようとするものである。

2. 実験の部

2.1 試 料

前報と同じNBKPを用い、PFIミルで500回叩解して抄紙した。これらのパルプシートは、20℃、RH60%で坪量69.0~70.5 g/m²、厚さ0.011 cmであり、これらを長さ13.5 cm (スパン:10 cm)、幅

1.5 cmの形状で測定に供した。また比較のため、RH60%で厚さ0.002 cmの無添加セロファン(東セロ製)を長さ15 cm (スパン:10 cm)、幅1.5 cmの形状で併せて測定に供した。

2.2 測定装置および測定条件

衝撃用および定速引張り用測定装置は前報で用いたものと同一である。

試料は、内部応力の影響を除くため、一旦相対湿度100%のデシケータ中に10日間放置した後、これらを種々の飽和塩を用いて調湿したデシケータ中に、1週間放置した。測定直前に、試料を流動パラフィン中に浸漬し、取り出したあと、少なくとも30秒以内に衝撃測定を行なった。相対湿度は、20℃で、それぞれ20%、44%、53%、60%、65%、69%、76%、81%、84%、93%、97%及び100%のものをを用いた。

衝撃試験のハンマーの振り上げ角はNBKPの場合は85°で、セロファンの場合は100°であった。

定速引張り試験の引張り速度は1.5 mm/minであった。

* 本報告の一部は第26回日本木材学会大会(1976年4月、静岡)において発表した。

Fig. 1 Desorption isotherm for NBKP sheet.

3. 結 果

図1に、使用したパルプシートの脱着等温線を示す。実験条件に合わせてRH 100%からの脱着曲線のみを示す。使用したパルプの種類によって、多少値は異なるものと考えられるが、既往の研究における吸収エネルギーの最大値を示す含水率15~18%とは、おおよそRH 80%前後に相当している。

図2~5にそれぞれ、破断時間、破断伸び、力積および吸収エネルギーの相対湿度依存性の結果を示す。図2において、RH 20%からRH 80%前後にかけては、相対湿度が高くなるに従って、破断時間は直線的に長くなるが、RH 80%以上においては、ほぼレベルオフするという傾向が認められた。一方、図3の破断伸びは、相対湿度が高くなるに従って、直線的に増大し、RH 20%では1.9%であったものが、RH 100%近くでは3.5%にも達した。定速引張り試験の場合、紙の破断時間と破断伸びとは対応する値であるが、この衝撃試験の場合は、RH 80%以上では対応していないことが明らかになった。

また、静的試験の伸びと衝撃伸びとを比較すると、静的伸びの方が全般にわたって大きい。このことは引張り速度という点からみて妥当であろう。しかし、高い相対湿度下では、両者の差は低い相対湿度下における場合ほど顕著ではない。

Fig. 2 Time-to-failure vs. relative humidity curve of NBKP.

Fig. 3 Strain-to-failure vs. relative humidity curves of NBKP. ▲—▲: under impact condition, ●...●: under static condition.

図4及び5において、力積、吸収エネルギーは、相

Fig. 4 Impulse vs. relative humidity curve of NBKP.

Fig. 5 Energy absorption vs. relative humidity curves of NBKP. $\blacktriangle$ — $\blacktriangle$: under impact condition, $\bigcirc$ — $\bigcirc$: under static condition

対湿度に対して同じ傾向を示しており、ともに RH 70～80%に最大値が認められた。これらは既往の結果と良い対応を示している。また吸収エネルギーに関して、衝撃試験結果と、静的試験結果を比較した場合、RH 20～60%では静的試験の方が大きく、低相対湿度であ

Fig. 6(a) Tensile stress strain curves of NBKP for various moisture content levels. (rate of elongation: 1.5 mm/min, span: 10 cm)

Fig. 6(b) Photograph showing the failure spot of NBKP conditioned at 97% RH under static elongation.

るほどその差は大きくなった。RH 70%以上では、両者に余り差が認められず、わずかに衝撃吸収エネルギーの方が大きい程度であった。

4. 考 察

前述したように、図2及び3において、破断時間と

伸びとは RH 80% 以上の高い相対湿度下では対応していないことが明らかになった。従って、RH 80%前後を境として、シートの衝撃破断のメカニズムが変化しているものと推定される。図 6(a) に、RH 20%, 53% 及び 97% 中で処理した試料についての、静的試験における応力-ひずみ曲線を、(b) に RH 97% の場合での、静的試験におけるシートの破断面を観察した写真とをそれぞれ示す。RH 60%の雰囲気下での定速引張り破断における破断点の生長は、数百 μ 秒のオーダーであることが見出されている⁵⁾。しかし、図 6(a), (b) に示されるように、高い相対湿度下では、シートは一瞬にして破断するという傾向はみられず、繊維が引き抜かれながら破断するものと考えられる。このような現象は、RH 80% 以上で処理したパルプシートについてほぼ例外なく観測された。

図 7 に RH 53% と 97% 中で処理した試料における衝撃試験でのシートの破断面を観察した結果を示す。これらの図においても、高い相対湿度下では、繊維は破断しているというよりも、むしろ引き抜かれているものとみなすことができる。従って衝撃試験において、破断時間がレベルオフするという事実は、この繊維間のすべりによる繊維の引き抜きが主な原因ではないかと推定される。

ここでセルロースの吸着水について触れてみたい。セルロースの吸着水については古くから関心が持たれ、いわゆる“bound water”についてはよく研究されてきた^{6)~9)}。1950 年代から、測定機器の発達に伴い、NMR^{10)~15)}、誘電緩和^{16), 17)} およびその他の方法¹⁸⁾ により数多くの研究成果があげられている。これらによると、約 5% (w/w) 以上の吸着水は、主にその緩和時間により 2 つに分類することができる。緩和時間の長い吸着水を“localized (bound) water”, 短いものを“mobile (free) water”としているが、後者はいわゆる“bulk water”とは異なり、セルロースとの相互作用がある程度認められるものである。Odajima ら¹²⁾ 及び Takeda¹⁶⁾ によると、これらの境界は含水率 18~20% (w/w) 前後であり、更に Takeda は 5% 以下の吸着水は、より強固にセルロースと結びついていると推定している。また Froix ら¹⁵⁾ は、吸着水を緩和時間により、“primary bound water”, “secondary bound water”, “free water” 及び “bulk water” とに分類している。しかし、こういった分類の境界は明確なものでなく、例えば RH 20% の低湿度域においてさえ、少量の free water が存在しているという報告¹⁵⁾ もある。

一方このような分類方法の他に、主にセルロースの

(a)

(b)

(c)

Fig. 7 Photographs of NBKP sheets failed by impact elongation.

(a), (b): conditioned at 97% RH,
(c): conditioned at 53% RH.

吸着等温線から、吸着状態を分類している研究もある。和田¹⁹⁾、武ら²⁰⁾の考え方の大略は以下のようなものである。(a): RH 0%—10~20%; 単分子吸着水 (水分 I), (b): RH 10~20%—RH 70~80%; 多分子層吸着水 (水分 II), (c): RH 70~80% 以上; 毛管凝縮水 (水分 III)。もちろんこれらの分類も明確なものではなく、おおざっぱな概念である。

また, NMR 及び誘電的方法からの “bound water” の上限は, 測定法, 測定者によりまちまちであるが, おおよそ 12~18% (w/w) 程度であるところを見ると, 多分子層吸着水が bound water, 毛管凝縮水が free water にそれぞれ対応するものと考えられよう。

以上のことから, RH 70~80% 以上の雰囲気中で, 緩和時間のより短い吸着水, すなわち毛管凝縮水が存在するようになると, 衝撃破断時に繊維同士はすべり易くなり, 容易に引き抜きが起こるものと考えられる。

力積と吸収エネルギーの相対湿度変化は, 図 4 及び 5 から明らかなように, 両者とも同じ傾向にあり, RH 70~80% で最大値を示した。また RH 60% 以下では静的試験の場合の方が, 吸収エネルギーは大きい。これは図 3 に示すように, 破断伸びの大小にその原因の一部があると思われるが, 光学的方法などによる詳しい研究は今後に期待したい。

ここで衝撃試験と応力-ひずみ試験との間には一つの重要な相違点があることに注意しなければならない。衝撃試験では, 試料をハンマーで打つとき, 衝撃を受けた試料に非常に強い振動が起こる。そしてこの振動が紙の衝撃強さに大きな影響を及ぼすことは十分に考えられる。

図 8 にセロファンについての衝撃吸収エネルギーの相対湿度依存性の結果を示す。この図は図 5 の NBKP シートの場合に比べて, かなりバラツキがあるものの, シートの場合と同じく RH 70~80% に最大値が見出せる。NBKP シートの場合は木材繊維の集合体であり, セロファンはセルロース分子の集合体である。この両者が吸収エネルギーに関して同じ傾向にあるということは大変興味深い。著者ら²¹⁾は, リンターセルロースシートを用いた動的粘弾性の温度分散の結果が, 再生セルロースのそれ²²⁾と一致することを見出した。このことは, 繊維の集合体であるシートにおいても, その物性にセルロース分子の運動が反映する場合もあり得ることを示している。従って, 図 5 及び 8 の結果から, シート状試料においても, 振動という因子により, 繊維構造を一つ飛び越えて, セルロース分子のエネルギー吸収機構が関与する可能性が考えられる。

また著者らが, 今までに無定形セルロースの水分による結晶化挙動について, DSC²³⁾, X線および TBA 法²⁴⁾を用いて観測した結果, 以下のように推定することができた。(a): RH 80% 以上の雰囲気中で処理すると, X線回折図に無定形セルロースの結晶化が認められた。このことは無定形セルロースが, ランダムな状態から X線で検知される程度に配列したことを示している。従って, RH 80% 以上の雰囲気中で吸着する

Fig. 8 Energy absorption v. s. relative humidity curve of cellophane.

水分の存在下では, セルロースは比較的大きい単位での運動が可能であるといえる。(b): RH 80% 以下の雰囲気中では, X線的には結晶化が認められなかった。しかし, DSC 及び TBA 測定からは, 相互に近接する水酸基同士の水素結合形成が行なわれたことを示す結果が得られた。このことは, 比較的低い相対湿度下では, ある程度の吸着水が存在しても, 主鎖は大規模な運動をすることができないが, 近接する水酸基同士が水素結合をする程度の運動が可能であることを示している。また RH 80% 以下という範囲内では, 相対湿度が高くなるに従って, 水素結合形成はよりすみやかに行なわれる。

さらに, 和田らの考え方¹⁹⁾²⁵⁾, NMR を用いた結果²⁶⁾²⁷⁾において, 吸着水が増大すると, セルロース間の水素結合は切断され, セルロース分子の易動性が高まり, ガラス転移点は室温まで下降することが認められている。つまり, ある程度の吸着水が存在すると, セルロース分子はマイクロ・ブラウン運動が可能になるものと推定される。

これらのことから, パルプシートの衝撃試験において, RH 70~80% 前後に, 力積および吸収エネルギーが最大値を示す理由として以下のように考えられよう。

RH 20% から RH 70~80% にかけて吸収エネルギーが増大する原因の一つとして, セルロース分子の内部摩擦が吸着水の増加に伴って大きくなることが考えられる。また, このような雰囲気下で存在する吸着水により, セルロース分子は short range な運動が可能のため, ひずみによりシート内に発生する応力集中を分散させる役割を果たすことが可能であり, 更に

この作用は吸着水の増加ともに大きくなることも重要な因子になっているものと推定される。

しかし、この応力分散機構については未だ不明な点が多く、例えば応力緩和²⁸⁾、クリープ破壊挙動の相対湿度依存性などの測定により、更に幅広い検討を重ねる必要がある。

一般に結晶性高分子においては、測定温度よりもガラス転移点があるときは、衝撃強さは大きくなる²⁹⁾。従って、RH 80%以上での吸収エネルギーの急激な減少は、水分が多くなると、衝撃強さに対してセルロースの内部摩擦が支配的因子ではなくなることを示している。つまり、吸収エネルギーの低下は、前述したように、吸着水により繊維間結合が弱められ、衝撃引張りに対して繊維が容易に引き抜かれるということに主な原因があるものと考えられる。

従って、吸着水によるセルロースの分子運動の変化と、シート変形時の繊維の引き抜き作用の有無との複合効果により、RH 70~80%に衝撃吸収エネルギーの最大値が存在するものと考えられる。なおセロファン[®]の RH 80% 以上での吸収エネルギーの減少は、膨潤により、分子間相互作用が弱められた結果であり、繊維構造が存在しないことから、シートの場合と比べて、そのメカニズムに若干の違いがあるものと思われる。

(受理 51-7-13)

謝 辞

この研究を進めるにあたり、種々御討論いただいた東京大学農学部、白田誠人助教授に感謝致します。

文 献

- 1) 木村 実, 太田正光, 門屋 卓: 紙パ技協誌, **30**, 598 (1976)
- 2) O. Anderson: Svensk Papperstidn., **56**, 403 (1953)
- 3) 吉野 勇: 繊維学誌, **14**, 92 (1958); 高分子, **10**, 546 (1961)
- 4) 門屋 卓: 紙パ技協誌, **25**, 475 (1971)
- 5) 門屋 卓, 空閑重則: 第25回日本木材学会大会研究発表要旨 p. 105 (1975年4月, 福岡)
- 6) E. Filby and O. Maass: Can. J. Res., **7**, 162 (1932)
- 7) A. J. Stamm and W. K. Loughborough: J. Phys. Chem., **39**, 121 (1934)
- 8) F. C. Magne, H. J. Portas and H. J. Wakeham: J. Am. Chem. Soc., **69**, 1896 (1947)
- 9) F. C. Magne and E. L. Skau: Text. Res. J., **22**, 748 (1952)
- 10) M. Tanaka and K. Yamagata: Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 90 (1955)
- 11) A. Odajima and S. Watanabe: Repts. Prog. Polym. Phys. Japan, **2**, 191 (1958)
- 12) A. Odajima, J. Sohma and S. Watanabe: J. Chem. Phys., **31**, 276 (1959)
- 13) M. Sasaki, T. Kawai, A. Hirai, T. Hashi and A. Odajima: J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1652 (1960)
- 14) J. Carles and A. Scallan: J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1855 (1975)
- 15) M. F. Froix and R. Nelson: Macromolecules, **8**, 726 (1975)
- 16) M. Takeda, Bull. Chem. Soc. Japan, **24**, 169 (1951)
- 17) J. J. Windel and T. M. Shaw: J. Chem. Phys., **22**, 1752 (1954); **25**, 435 (1956)
- 18) C. E. Boesen: Cellulose Chem. Technol., **4**, 149 (1970)
- 19) 和田八三久: 高分子, **10**, 520 (1961); **12**, 276 (1963)
- 20) 武祐一郎, 太田隆之, 八十島治雄, 紙パ技協誌, **18**, 155 (1964)
- 21) 木村 実, 白田誠人, 門屋 卓: 繊維学誌, **30**, T-221 (1974)
- 22) S. Nakamura, J. K. Gillham and A. V. Tobolsky: Repts. Prog. Polym. Phys. Japan, **13**, 89 (1970)
- 23) M. Kimura, T. Hatakeyama and J. Nakano: J. Appl. Polym. Sci., **18**, 3069 (1974)
- 24) 木村 実, 畠山兵衛, 矢野彰一郎, 門屋 卓: 木材誌, **22**, 401 (1976)
- 25) K. Tsuge and Y. Wada: J. Phys. Soc. Japan, **17**, 156 (1962)
- 26) Y. Ogiwara, H. Kubota, S. Hayashi and N. Mitomo: J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1689 (1969); **14**, 303 (1970)
- 27) M. Kimura, H. Hatakeyama, M. Usuda and J. Nakano: ibid., **16**, 1749 (1972)
- 28) 白田誠人, 加藤秀樹: 繊維学会研究発表会講演要旨集, p. 125 (1976年, 6月, 東京)
- 29) L. L. Nielsen 著, 小野木重治訳: 高分子の力学的性質 (化学同人) p. 123 (1969)