紙 の 評 価 に つ い て

製紙科学研究所 門 屋 卓

On the Evaluation of Paper

Takashi Kadoya

Paper Science Research Laboratory

This paper is described on the critical view how to evaluate the behavior of papers.

In order to measure the fundamental properties of paper in accurately, first of all, we should carefully measure the moisture content and thickness of paper considering relative humidity-temperature dependence and surface roughness influences.

The subjective evaluation of stiffness of paper not only depend on the elastic modulus and caliper of paper but also the balance of these two factors. In addition, this paper discusses the permanence of paper. In spite of much research works and even though the factor which cause ageing are fairly clear, it is still impossible to predict with precision the permanence of individual paper samples using artificial test. This paper also introduce the subjective evaluation of degraded paper by five level of Excellent (4 point), Good (3 point), Fair (2 point), Brittle (1 point) and Very Brittle (0 point) which are proposed by Japanese Library Committee.

Finally, the typical results of subjective evaluation of 8 terms for 9 kinds of commercial printing papers (64 g/m^2) are presented.

Keywords : Paper properties, moisture dependency, temperature dependency, stiffness, subjective evaluation, permanence of paper.

1. はじめに

今年の6月7日から9日まで金沢工業大学で「資料の保存, 劣化防止および修復等に関する国際セミナー」('84 International Seminar on Preservation, Conservation, and Restoration of Materials) と言う変わった会合が開催され筆者は講師の一人として参加した。このセミナーの目的は現在各国の図書館で大きな問題となっている蔵書の保存をいかにすべきかと言うことを中心に開かれたものであり、海外からは米国図書館振興財団、ニューヨーク公共図書館、コロンビア大学図書館学校などの専門家が講師として招かれ、

本文は第14回繊維学会夏期セミナー(昭和56年)で講演した内容の一部を大幅に加筆してまとめたものである。

日本からは筆者の他に機能紙研究会・前松氏、富士フィルム㈱・笹森氏、国文学研究資料館・安沢教授、複製本印刷㈱・牧氏と言う今までの紙パの会合には見られない顔ぶれで約200名を超える参加者によって3日間極めて有意義な発表と討論が行われた。

参加者のほとんどは大学、公共機関の図書、情報の関係者であり紙パ関係では農工大・大江教授他数名を数える程度であった。

ここではこのセミナーの詳細について報告するつもりはない。しかし、3日間のセミナー、パーティなどを通してこれらの多くの人々と交流する機会が得られ、紙という材料に対して我々以外に極めて高い関心を持ち紙の本質をさらに理解しようとする多くの人々がいることを知った。

紙は言うまでもなく長い歴史を持った材料であるが、その大量生産の技術が確立し自由に紙を使えるように

なったのは1800年 Keller によるグラウンドパルプの製法の発明からであり、ここで始めて木材と紙とのかかり合いが生まれた。以来、木材を原料とする紙の製法は次々と発展し現在の洋紙の時代を形造っている。

しかし、紙の量的製造法が確立し一般の人々に使われ始めた頃はまだ紙は貴重品として大事に使われていたものと思われる。そこでの紙はどのように評価されその判定に基づいてどのような用途に向けられていたかを知ることは極めて興味のあるところである。そこでの紙は恐らく目でながめ、手で触り、折ったりちぎったりすることによってその紙が何に使えるかを判定していたものと思われる。

紙の各種の製造法が開発され量的な普及が進むにつれてその用途に合わせて独自の評価方法が出現し次々と試験法が出来上って行った。だが、その試験法が正しく紙の姿を現しているかと考えると多くの疑問が生じることは紙を扱う我々にとって常に経験することである。

このように考えると紙を正しく評価し理解することは極めて重要なことであり、これからの紙の発展にもつながることではないかと考える。

以上、いろいろなことをふまえて紙の評価について幾つかの点を拾いあげ問題の提起としたい。

2. 紙の試験方法の歴史

物事が進歩する蔭には、それがどんな背景と根拠で、どんな発想で、どんなふうに展開して行ったか、いわゆる科学史的考察が必要であらうが、紙の評価法に関して大綱としては幾つかの資料が見受けられるが、個々のものについては残念ながら筆者にはその詳細な資料はない。紙の試験方法に関してもこのような主旨で一度はまとめて見る必要があると思われるが、ここでは「紙及びパルプ年表」(昭和53年)¹⁾から拾いあげて見た。

前述のように、種々の試験機が出現する前の紙の評価は種々の感覚的方法によって行われ、それが意外と正しい表現をしていたのではないかと思われる。本稿では触れないが叩解度の判定も測定機が出現する前は、手の感覚で評価され叩解による原料の変化を微妙にとらえていたものと見なされる。

年表によれば、紙を本格的に定量化して測定しようとする方法が出現したのは1890年ドイツのルイ・ショッパーによるショッパー型引張試験機である。このことは、1840年のGPの製造より50年後であり、近代洋紙の主原料であるクラフトパルプ(1884年スウェーデン Dahl)の発明より遅れること数年である

点興味深いものがあり、試験機の出現が紙の引張強度の定量化を背景にして始まったと推測することもできる。

いま、同年表から代表的な紙の試験機が出現した時期を抽出して見ると以下のようなになる。

年代	国籍	発明者	試験機の種類
1890	ドイツ	ルイ・ショッパー	ショッパー型引張試験機
1897	"	"	ショッパー型耐折試験機
1909	"	テクル	ダイヤル式紙厚計
1909	米国	ミューレン	ミューレン破裂度試験機
1912	"	サメット	不透明度測定器
1915	"	I P C	インガゾル光沢測定法
1920	ドイツ	エレメンドルフ	エレメンドルフ引裂試験法
1920	米国	ツイング・インツルメント社	同上試験機
1921	"	セントラル・サイエンティ・フィック社	インガゾル光沢試験機
1924	"	カーソン	紙のカール度測定法
1925	"	ヤコブソン・ホフマン	ゼロスパン測定機
1926	ドイツ	フェンチェル	フェンチェル伸縮試験機
1930	"	ベック	ベック平滑度試験機
1933	米国	スナイダー及びカーソン	M I T耐折試験機
1934	"	カーソン	透気度試験法
1935	"	クラーク	クラークこわさ試験機
1936	米国	デエイビス	チャップマン平滑試験法
1938	"	ガーレ	ガーレSPS試験器
1938	"	カークバドリック及びウィリアム	デニソンワックス
1940	"	ガードナー社	ハンター光度計
1952	オランダ	I G T	I G T印刷適性試験機

この表から言えることは、紙の評価はまずその力学的測定を中心に始まり続いて紙の表面とかカールのような印刷に結びつく測定法に移行し、その後さらにそれをより詳細に検討しようとする測定法が提案されていることに気がつく。さらに、紙の力学的性質をしらべる試験法だけに注目して見ると、引張強さ、破断伸

び、破裂強さ、引裂強さ、耐折強さなどでありこれらはすべて破壊試験である。

紙の品質をこのような破壊試験だけで判定しようとする習慣は、紙の実用的な面からの要求よりむしろ、紙の製造と出荷という品質管理の前提に立て行われているものと考えられる。すなわち、紙の品質は原質は勿論のこと前処理の条件や抄紙時の変動によってその性質が大きく変化する。たとえば、同じ原質でも叩解の条件によって前述の5つの破壊時の値や他の物理的性質のバランスがかなり変化し、紙の技術者は永い経験に基づいてこれを破壊という最終値で判断し、製造の指針を得るとともに出荷の基準として採用していたものと考えられる。1953年初版の *Pulp and Paper Manufacture*²⁾ の第5章 Paper Testing の項の冒頭に “Why paper is tested” という書き出しで(1)品質改良への製造指針、(2)品質安定のための監視、(3)前のスペックを守っているか、と言う3点をあげており、紙の用途を意識した試験については全く触れていない。

しかし、紙は実用面で破壊して使用するケースはまれであり、破壊が進むまでの過程とか、破壊前にどんな挙動を示すかが重要ではないかと考える。このように考えると紙の力学的評価として、他の材料分野で用いられる応力ひずみ曲線を測定し、これより弾性率を算出し示すこともかなり重要になってくるのではないと思われる。しかし、このような基本的性質を求めるに当って紙と言う材料は極めて扱いにくい特徴を持っている。これについて以下幾つかの項目をあげ述べてみよう。

3. 紙の水分、厚さ

言うまでもなく、紙はきわめて吸湿性の高い材料で

あり、空気中の湿度の変化によって紙の含有水分は変化しそれに応じて紙の物性は変化する。紙の含水率は当然大気相対湿度によって変化するが、その場合湿度がどのように影響するかは類似の材料として木綿については種々の測定例がある³⁾ が紙そのものについては例は極めて少ない。図1はクラフト紙(坪量に 70 g/m^2) について温度を $-20^\circ\text{C} \sim +20^\circ\text{C}$ の範囲で相対湿度を $30\% \sim 95\%$ まで変化させた場合の含水率の変化を求めたものである⁴⁾。これより明かなように同じ相対湿度の条件下でもそのときの温度が異なれば紙の含水率は僅かに異なり、とくに相対湿度が高い場合は温度の影響が大きく現われる。また図から明かなように $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 近辺の温度で含水率のピークが見受けられる。

また、紙の含水率の測定は JIS では $105 \pm 3^\circ\text{C}$ の温度下で1～2時間加熱し、測定を2回くり返したときの質量差が 0.1% 以下となった場合の重量を絶乾重量としているが、これを厳密な絶乾重量として扱えない場合がしばしばある。すなわち、上記の条件で乾燥した試料を減圧すると重量が減少する。このことは紙の中にまだ水分が残っていることを意味する。さらに、かなり高温の場合でも乾燥機内の相対湿度が測定値に影響することはよく知られており何をもって絶乾の基準とするかは厳密には定められない。

つぎに、紙の厚さの測定は紙の密度、比容積、弾性率、紙のこしなどの算出には不可欠のものであり、とくに紙のこしに関して試料の断面二次モーメントを求める計算には(厚さ)の3乗を求める必要があり、厚さの測定精度が極めて重要な因子となる。

JIS による厚さの測定は一定面積の平行板で紙の内面を一定圧力ではさみ、平行板の間隙を 0.002 mm ま

Fig. 1-1 Adsorption isotherms.

Fig. 1-2 Moisture content vs. temperature.

Fig. 2 Relation of Basis Weight and Thickness

で読みとることが明示されている。いま、同じパルプ原料を坪量を変えて抄紙した試料の厚さを JIS に従って測定すると図 2 の白点のような直線となる。この直線を外挿した場合、紙の坪量がゼロになっても“厚さがある”と言う奇妙な結果が生れる。つまり、JIS の測定では紙の真の厚さを表していないことを意味する。これは紙の表面の凹凸によるもので未叩解のパルプで抄いた紙は凹凸が烈しいのでこの現象が強調され 30% の誤差を生ずるという報告も知られている⁵⁾。

真の紙の厚さを求める方法についてはいろいろな方法が提案されているが^{6,7)} 水銀の浮力を利用する方法によって比較的正確に厚みを求めることができ、これを図 2 の黒点にて示した⁸⁾。この直線の外挿値はかなり原点に近いところを通過し JIS 法との違いを表している。JIS 法の厚さの測定は真の紙の厚さに対し厚目な値が測定されているので、この誤差が前記の紙の密度、弾性率、こしなどの計算に食い違いが生じる 1 つの因子となっている。

4. 紙の曲げこわさ

紙の特徴の一つは比較的高い弾性率にあるものと思われる。その値は特殊な紙を除いて静的弾性率で $2 \sim 8 \times 10^{10}$ dyne/cm² 程度である。これに対してポリエチレン (高圧法) は 4×10^9 dyne/cm²、塩化ビニル (軟質) は 2×10^9 dyne/cm²、ポリスチレンは 1.2×10^{10} dyne/cm² といずれも紙より下廻る値であり、紙が作業性、加工性などの面でもフィルム類と違った存

Fig. 3 Schematic Drawing of Torsion Pendulum.

在であることがこれから分かる。

この値は直接紙の曲げこわさに関係し、いわゆる紙のこしを決める重要な因子であるが、弾性率と言う値は紙の実用試験という面ではあまりとり挙げられていない。

最近伸びこわさと言う表現が使われ始めているが¹⁰⁾ 前述の試験方法の歴史で登場するのは 1935 年 クラーク試験機であり Paper Trade Journal 1935 年 3 月号に Clark によって論文が発表されている¹¹⁾。ここではすでに現在使われている $\text{Stiffness} = L^3/100$, $\text{Rigidity} = L^2W/10,000$ など紙のこわさの 4 つの表示法が提案されている。さらに同誌 1940 年 2 月号にその検討結果が発表されており図 3 のような測定法との比較が行われており興味深い¹²⁾。図 3 は一種の振り振子でこれに試料をとりつけ振動させたときの振子のふれから試料の曲げこわさを求めようとするもので

$$EI = 4\pi^2 I_0 [b^3/6(b+a)^2] \times [(1/T)^2 - (1/T_0)^2]$$

なる式によって曲げこわさ EI が求められている。ただし、I は試料、 I_0 は吊下質量の断面二次モーメント、T、 T_0 は試片をとりつけた場合とはづしたときの振子の振動周期である。クラーク試験機との比較の結果はかなりの精度で一致しクラークの信頼性を示している。しかし、このような試験法の発想は極めて貴重な資料である。

このように紙のこわさについての測定はかなり以前から行われ、クラーク試験法以外テーパー、オルゼンなど多くの測定機が出現し相互の比較がなされている

が、測定値の物理的意味について検討した例は少ない。

クラークの Stiffness の場合 $L^3/100$ で表しこれは $ET^3/12W$ に当り (Eは試料の弾性率, Tは紙の厚さ, Wは坪量), EとTを正確に求めれば両者の間に高い相関が得られることは知られている⁹⁾。しかしWが一定の場合, ある Stiffness の値に対しEとTの値は無数に存在する。いま, A, B, C……と言う紙があって $E \times T^3$ の値がすべて同じならばそれらの紙はすべて同じこわさとして我々の手に感じるかどうか, また実用面で同じと扱えるかどうか明らかではない。一つの試みとして坪量一定で LBKP と GP の 配合比を変え抄紙した試料について触感による判定, 厚さ, 引張強さ, テーパーこわさを求めて比較すると図4のようになる。触感による判定を等間隔で示すことには多少問題はあるが GP 100% は最も軟く, LBKP の比率が増すにつれて急速に増加するが 50% からその影響は少くなる。テーパーによる測定結果では紙を 15 度曲げた場合のモーメント値として S_{15} で示すと LBKP 25 : GP 75 のところに最大値があり触感とは全く一致しない。 S_{15}/d という厚さの補正をすることによってやや近い対応が観察される¹³⁾。このことは, EI が一定でもこしの評価は同じではないと言うことを示唆している。このことは, 従来の紙の評価は常にそれを弾性体として扱っていることに一因があると思われる。

Fig. 4 Relation between sensory rank and mechanical properties of handsheets A

Fig. 5 Effect of load on elongational creep of printing paper in machine direction. Temp.=30°C. Regain=7.7%.

その最も理解しやすい例として図5のクリープ試験結果が引用される。すなわち, $6.1\text{kg/cm}^2 \sim 18.2\text{kg/cm}^2$ という極めて低荷重の領域での紙のクリープは荷重の初期は瞬間弾性体として対応しているが, 数分後にクリープ現象が現われ, さらに一定時間経過すると安定した状態になる¹⁴⁾。つまりかなり低荷重でも紙は時間のとり方によって弾性体と塑性体との二つの挙動を示すことを意味する。

紙を円筒に巻きつけて一端をはなすと復元する。復元するまでの時間をライブリネス (Liveliness) と称し布の評価にしばしば使われている。紙の場合円筒に巻きつける時間を変えてライブリネスと前述の EI との関係を求めると図6のようになる (円筒は半径 4.20 cm)。図は RH 92% の高湿度下ではあるが巻きつけ

Fig. 6 Relationship between liveliness and EI at 20°C, 92% R. H.

る時間が長くなると EI が一定でも紙はこしが無くなってゆくことが分かる¹⁵⁾。このような現象は低含水率でも認められ、紙を扱う場合の一つの評価法としてこれからの課題となるかも知れない。

5. 紙の主観的評価

はじめに述べたように、紙は各種の試験法が出現する以前から使用されてきた。また、いくつかの例で示したように、紙の用途によっては既存の試験機で十分評価できないことが多い。一方、紙を永い間取扱って

表 1 Ranking of feeling by individual judgment

Basis weight (g/m ²)	58.0	62.5	69.0	73.2	79.5	85.2
A	1	2	3	5	4	6
B	1	2	3	4	5	6
C	1	2	4	3	5	6
D	1	2	3	4	6	5
E	1	2	3	4	5	6
F	1	2	3	4	6	5
Total	6	12	19	24	31	34
Average	1.0	2.0	3.2	4.0	5.2	5.8

Fig. 7

いる経験者は紙をながめ、手で触ってその紙がどんな用途に向くかを評価していた。このような主観的な評価がどれだけ正確に紙の姿をとらえ計器の測定値と対応しているのか、あるいはどのような物性で今後評価すべきかは極めて重要な課題であり興味ある研究の対象ではないかと考える。

表1はNBKPの手抄き紙を坪量 $58 \text{ g/m}^2 \sim 85 \text{ g/m}^2$ まで 5.0 g/m^2 ずつ変化させて得られた試料を6名の検定者によって判定させた結果である。この場合紙の密度、弾性率などはほとんど変っていない。同一の原料で抄紙法の条件が一定の場合は坪量又は厚さあるいはこの違いを適格に区別していることが分かる。しかも低坪量の紙ほど区別の一致性がよいことは極めて興味深い。

紙にも風合いという言葉が時々使われることがある。しかし、紙の風合いとは何であるかを解析した研究は見当たらない。そこで筆者等の紙の物性研究会では坪量 64 g/m^2 の印刷用紙A, 9種類について43名の紙を取扱っている経験者に15項目の判定項目をあげ5段階の格付けを行ってもらった。図7は格付け順位の一致性の高い官能検査8項目についてその平均点を図形化したものである。この図形から、それぞれの試料の特徴が認められ印刷用紙Aという内容にも極めて幅があることがうかがわれる。本項の詳細は別紙報文を参照されたい¹⁶⁾。

6. 紙の耐候性

はじめに述べたように紙パルプの関係者とは別の分野で資料の保存、劣化防止と言う課題が国際的な話題となっている。

我が国においても書籍380万冊、定期刊行物も含めて700万部の蔵書を有する国会図書館で崩壊が激しく借出しを停止している書物があると聞いている。

この問題に関しては新聞やラジオ、テレビなどでとりあげられ耐候性についての学術論文も幾つか見当るようになってきた¹⁷⁻¹⁹⁾。しかし、現在我々が日夜手にしている紙がどの程度劣化が進行し、あと何年持つのかと言う点になると推測することは極めて難しい。電子分光法によって表面の状態を測定した例はあるが²⁰⁾詳細な研究は今後の課題である。さらに紙を含めた印刷物という対象になると体形的な研究はさらに少ない。

中性紙、酸性紙の問題については改めて触れることにして、図書館の関係者等が紙が“ボロボロになる”という表現はどのような感覚で受け止めているかしらべてみた。表2は現在図書館担当者でとりきめた紙の

表2 紙の劣化基準 (Subjective Standard of Degradation of Paper in Japan)

紙の劣化の状態			点数
劣化の程度	Excellent	非常に良好な状態。	4点
	Good	しなやかで、折り曲げても簡単には折目のつかない状態。軽く折り曲げると、元に戻ろうとする。弾力性有り。	3
	Fair	折り曲げると、折り目はつくが、切れてしまうことのない状態。折り曲げると、折れないが元に戻ろうとしない。弾力性無し。	2
	Brittle	折り曲げると、切れてしまう状態。逆曲げずるときれる。実験でそうなったもの。	1
	Very Brittle	崩れかかっている状態。既にそうなったもの。	0
変色の度合	変色のないものから、中程度の変色（周囲だけの変色）。		0
	甚しい変色（内部にまで変色が進んでいる）。		-1

劣化状態の基準である。この基準は米国のミシガン大学で行っている判定基準を国会図書館が検討して1983年秋の国会で報告され、以後我が国の一部の図書館で引用されているとのことである。

紙の劣化の程度を定量的に求める方法として現在耐折強さが最も有意差が得られる方法として使われている。しかしこの方法は個々の測定値の変動が烈しく、少数の試片では信頼性に欠ける問題がある。一方、表2の判定はあくまでも主観的評価であり、これを耐折強さで測定したとしたらどのような値と対応するか、今のところ全く明らかになっていない。

また、現在試料の耐候性の判定はTappiスタンダードでは105℃、72時間処理した試料の耐折強度で表わし、自然放置下の24年に相当するとしている。しかし、最近Lunerの研究で知られるように80℃の中温下でも相対湿度が高い環境に紙を放置した場合は極めて急速に劣化が進むことが明らかになった¹⁷⁾。図8は彼の報告の一部を示した。これから明らかのように環境湿度が高くなればなるほど劣化が促進し、RH 81%の場合は17日程度で強度がゼロになってしまふ。

現在我が国の紙の製造は原料は国外から仰ぎ、古紙を大量にリサイクルし、抄紙技術も以前とは種々な点で変わってきている。また、中性抄紙も次第に普及し

Fig. 8 Effect of humidity of folding endurance (bond paper aged at 80°C)

てきているが、これらの紙が耐候性という点でどの辺に位置づけられるのか評価された資料はほとんど見当たらない。紙の劣化についてはまだ不明の点が多くこれからの研究課題ではないかと考える。

7. む す び

以上、紙の評価という観点で幾つかの事例をとりあげ考察してみた。紙が世の中に存在しそれが多種多様に使われている限り、それを正確に評価することは極めて重要なことであるが厳密に追究してゆくとまだ多くの問題が残されている。今回の事例にはとりあげなかったが、紙の導電性なども正しい評価をするためにはさらに追究する余地が数多くあると思われ、JISそのものも矛盾の点が多い²¹⁾。

今回は出来上った紙を対象として、その評価について述べたが当然原料であるパルプ、およびその周辺の物理、化学的評価も重要なことであり、これについては何れ機会を見て述べて見たい。

引用文献

- 1) 紙及びパルプ年表. 昭和49年, 紙パルプ技術協会編.
- 2) Pulp and Paper Manufacture, vol. 3, p. 838, 1953 McGraw-Hill.
- 3) A. R. Urquhart and A. M. Williams, J. Textil Inst. 15, T 559 (1924).
- 4) R. T. Skogman and C. E. Scheie, Tappi, 489, 1977.
- 5) D. L. Taylor, Tappi, 47, 7, 165 A, 1964.
- 6) R. B. Wasser, Tappi, 57, 166, 1974.
- 7) T. Uesaka, K. Murakami and R. Imamura, Tappi, 62, 1, 1974.
- 8) 木村, 小田, 岩崎, 門屋, 木材学会誌. 25, 2, 140, 1979.
- 9) 小田, 門屋, 臼田, 木村, 紙パ技協誌. 33, 3, 214, 1979.
- 10) V. C. Setterholm, Tappi, 57, 3, 164, 1974.
- 11) J. d. A. Clark, Paper Trade J. Mar. 28, 41, 1935.
- 12) I. P. C., Paper Trade J., Feb., 15, 29, 1940.
- 13) 数森, 内藤, 臼田, 門屋, 紙パ技協誌. 35, 8, 703, 1981.
- 14) 広瀬, 柘植, 和田, 応用物理. 30, 6, 417, 1961.
- 15) 加藤, 内藤, 臼田, 門屋, 紙パ技協誌. 37, 5, 430, 1983.
- 16) 岡川章夫, 計測と制御. 23, 3, 306, 1984.
- 17) P. Luner and P. D. Cardwell, "The Fundamental Properties of Paper Related to Its Uses. p. 724, 1976.
- 18) 門屋 卓, 古文化財の科学. 26, 81, 1981.
- 19) 臼田誠人, 紙パ技協誌. 38, 1, 48, 1984.
- 20) 門屋 卓, 古文化財に関する保存科学と人文自然科学, 昭和57年度年次報告 p. 134, 昭和58年3月.
- 21) 門屋 卓, 繊維学会第14回夏期セミナーテキスト p. 54, 1982.