紙の劣化試験のための加速劣化処理条件について

三菱製紙㈱ 高 橋 厚*

Some Surveys on Accelerated Ageing Conditions for Deterioration Test of Paper and Board

Atsushi Takahashi

Mitsubishi Paper Mills, Ltd.

As an interest in permanence of paper has been increasing, the Testing Standards Committee of J. TAPPI recently prepared J. TAPPI Testing Standard No. 50 「Accelerated Ageing Conditions for Paper and Board」.

In preparing it, the committee carried out some surveys including the conditions which are taken actually in this country, foreign standard methods, literatures concerning effects of moisture, and performance of temperature-humidity chambers. This is a report of the surveys.

1. ま え が き

近年、図書館の蔵書がボロボロになりつつあるという問題がクローズアップされて以来、紙の保存性に対する関心が我が国においても急速に高まってきた。

それに従い、当然保存性の評価をいかにして合理的に、しかも短時間に行うかが問題となってきた。

勿論、数十年あるいはそれ以上の長時間にわたる紙の劣化を実際に行うことは無理であり、その代替として普通加速劣化処理が行われる。その方法としては光などによる処理もあるが、一般には加熱または加熱と加湿によって劣化を促進させる方法が広く行われている。

しかし我が国には、電気絶縁紙等特殊な用途の紙を対象とするものを除いては加速劣化の条件について公的な規格は無く、製紙メーカーはじめ各機関では海外の規格や文献を参考に、処理設備の性能も考慮しながらそれぞれ独自に設定しているのが実情である。

当試験規格委員会では、この処理条件の標準化を図ることとし、この度 J. TAPPI 試験方法 No. 50-87 「紙及び板紙の加速劣化処理条件」を制定したが、その過程において、当委員会ではアンケートや海外規格の調査など一連の調査活動を行ったので、その内容を中心ここに取りまとめた。

2. 国内の現状——アンケート調査の結果

当委員会では内容の検討に先立って国内での実情を把握するため、61年4月に主な製紙メーカー、試験研究機関及び大学の協力を得てアンケート調査を実施した。32機関に依頼し、28機関（うち2機関は各2事業所）から30件の回答を得た（表1）。

表1 アンケート依頼先の数及び回答状況

	依頼	回 答		回答率
		有	無	
製紙メーカー	22	18(20)	4	82%
試験研究機関・大学	10	10	0	100%
計	32	28(30)	4	88%

（ ）内：1社で2事業所から回答があったことによる回答数

設問に当っては、長期の経時に伴ういわゆる“書籍の崩壊”をひきおこすような紙の劣化を対象とすることとし、書籍を店頭に並べた場合の退色や電気絶縁紙の耐久性などは対象外とすることを注記した。

2.1 劣化試験実施状況

先ず劣化試験を行ったことがあるかどうか、行った

* 現 紙パルプ技術協会

前 紙パルプ試験規格委員会副委員長

表 2 劣化試験実施状況

	回答数	%
1. 日常絶えず又はしばしば行っている	1	3
2. 必要に応じて時々行う	14	47
3. めったにないが行うことがある, 又は行ったことがある	7	23
4. 以前にかなり行ったことがあるが, 現在は行っていない, 又は時々しか行っていない	2	7
5. 行ったことなし	6	20
計	30件	

ことがあるとすればその程度について質問したところ表2の通りであった。行ったことがないのは20%のみで、大体は行った経験があり、その中では“必要に応じて時々行う”が過半数を占めた。

2.2 処理条件

1) 乾式・湿式の別

加熱のみ行い、湿度については特に調節せずに乾燥状態とする方法（以下乾式という）と、温度、湿度とも所定の値に調節する方法（以下湿式という）のどちらを採用しているか回答を分類した（表3）。

表 3

	件数	%
乾 式	19	70
湿 式	8	30
計	27 件	

乾式、湿式を併用している事業所が3箇所あり、これらを含め延27件中70%が乾式であり、湿式で行っているところは30%にとどまった。

乾式法が多く行われているのは装置が湿式法より簡易であることに加え、TAPPI Standardにもその規格が定められており、また湿度の影響が大きいことが広く知られるようになったのが比較的新しいためと考えられる。

2) 温湿度条件

表 4 乾式の条件

	件数	%
105°C	15	79
100°C	2	11
150°C, 200°C	1	5
不 明	1	5
計	19 件	

湿式の条件

	件数	%
80°C, 80% RH	4	50
80°C, 90% RH	1	13
85°C, 95% RH	1	13
80°C, 65% RH	1	13
80~90°C, 60~65% RH	1	13
計	8 件	

表4に示すように乾式では105°Cが大勢であるが、湿式では80°C, 80% RHを中心に、80~90°C, 60~95% RHの範囲でバラツキが出た。湿式の場合、今まで特に準拠できるような規格がなかったので、その温湿度条件の設定は文献を参照することになるわけであるが、実際問題として数日から数週間もかかるかなり長いエージング時間を少しでも短くしたいという願望から、恒温恒湿器の性能が正しく維持できる範囲内で、なるべく厳しい条件になるように決められることが多かったと思われる。

3) エージング時間

乾式で15分~30日（720時間）、湿式で1日~56日（1,344時間）の範囲の回答が得られた。

4) 空気の流動

表 5

	件数	%	件数内訳	
			乾式	湿式
強 制 循 環	20	77	13	7
自 然 循 環	6	23	5	1
計	26 件		18 件	8 件

おおむね強制循環方式が使われているが、乾式では自然循環方式が5件みられた（表5）。なお、湿式の自然循環方式1件の回答には、空気の流動をさせないと値のバラツキが大きいに感じるとのコメントが付いていた。

強制循環の場合、その風速あるいは風量についても質問したが、回答は2件（1.5~2 m/sec 及び 50 l/min）のみであった。

表 6 準拠した試験法

	件数	%	件数内訳	
			乾式	湿式
TAPPI	14	52	14	—
文 献	6	22	3	3
“特になし” 又は記載なし	7	26	2	5
計	27 件		19 件	8 件

2.3 準拠した試験法

条件を設定するに当って、準拠した試験法（規格）について答えてもらった（表6）。

乾式の場合はやはり TAPPI Standard T 453 (105°C) が多かったが、湿式では文献3件にとどまった。

TAPPI と ISO の湿式法が使われていないのは、これらの温湿度の発生設備が容易に得にくいこと、湿度が低いことのほか、これら規格の制定が極く最近（1985年）であるなどによるものと思われる。

2.4 装 置

恒温器、恒温恒湿器のメーカーは多数あると言われ、そのことを反映して使われている装置名は多種多様であった。手作りも1件あった。

2.5 評価方法

参考にエージング処理後の試料の評価方法についても質問した（表7, 8）。

表 7 項 目
件数(延)

1. 強 度	38	内訳耐折	22
		引張	8
		引裂	4
		その他	4 (破裂, 仕事量, 破断伸び, 濡れ強度)
2. 色関係	11	色・白度, 色度, 着色, 褪色性	
3. その他	3	ヤング率, 表面反射スペクトル, pH	
計	52	件	

表 8 表 示 方 法

件数(延)

1. エージング前後の比較, 変化率, 残存率など	8
2. 加熱時間との対比 (グラフ) など	6
3. 耐折強さ半減までの加熱時間	2
4. 標準中性紙と比較	1
5. 記載なし	8
計	25

表 9 海 外・国 内 規 格 一 覧

規 格	番 号	題 名	処 理 条 件	備 考
TAPPI	T 453 su-70	Effect of heating on folding endurance (Relative stability of paper)	乾式 105±2°C	T 453 pm-85 へ移行
TAPPI	T 453 pm-85	Effect of dry heat on properties of paper	乾式 105±2°C	ISO 5630/1 と実質的に同一
TAPPI	T 544 pm-85	Effect of moist heat on properties of paper and board	湿式 90±0.5°C, 25±1% RH	ISO 5630/2 と実質的に同一
ISO	5630/1	Paper and board—Accelerated ageing—Part 1: Dry heat treatment	乾式 105±2°C	1982年12月制定
ISO	5630/2	Paper and board—Accelerated ageing—Part 2: Moist heat treatment at 90°C and 25% relative humidity	湿式 90±0.2°C, 25±0.5% RH	1985年11月制定
ISO	5630/3	未 詳	湿式 80°C, 65% RH	制定準備中
ISO	5630/4 (DRAFT)	Paper and board—Accelerated ageing—Part 4: Dry heat treatment at 120 or 150°C	乾式 120±2°C or 150±2°C	1985年ドラフト作成 電気絶縁紙のような高純度の紙に適用
ASTM	D 776-65	Relative stability of paper (Effect of heat on folding endurance)	乾式 105±2°C	
JIS	C 2111-84	電気絶縁紙試験方法	乾式 140±3°C	
J. TAPPI	No. 50-87	紙及び板紙の加速劣化処理条件	乾式 105±2°C 湿式 (1)法 80±2°C, 65±3% RH (2)法 90±2°C, 25±2% RH	

やはり強度関係が圧倒的に多く、その中でも予想通り耐折が特に多い。これらを強度残存率、加熱時間に対してプロットしたグラフなどでみる方法が最も一般的に行われている。

3. 海外規格

加速劣化のための条件を規定した海外の規格を国内のものも含め表9に示した。大きく分けて乾式法と湿式法があるが、このうち湿式法については、ようやく最近になって制定され始めたというのが実情である。

Luner¹⁾ も次のようにのべている。“われわれの研究や他の研究者らの結果は、劣化速度に大きく影響するのは湿度であることを示しており、従って一定の湿度で加速劣化を行うことが、乾燥器による劣化よりもっと自然劣化に近い状態をシミュレートしていると結論している。紙の耐水性について ASTM, TAPPI 試験法のどちらも加熱乾燥だけしか指示していないことは驚きである”と。

3.1 乾式法

このうち乾式法は TAPPI, ASTM にみられるようになかなり以前から制定されており、その条件も電気絶縁紙のような特殊な紙を目的とした ISO 5630/4 を除いて、いずれも $105 \pm 2^\circ\text{C}$ に統一されているので特に問題のないところである。またその温度も紙の水分測定の際の乾燥温度と同一で対処しやすい。

3.2 湿式法

一方、湿式法については、最近 TAPPI と ISO で相次いで 90°C , 25% RH の比較的低湿度の条件の規格が制定された。この2つの規格 TAPPI T 544 pm-85 と ISO 5630/2 は実質的に同じものである。

これらの規格では 90°C , 25% の条件を発生・維持するための装置も示している。図1がそれで、右側の

57.3°C のオイルバスに入れられた2本のベッセルにおいて水蒸気で飽和した 57.3°C の空気を作り、それを左側のオイルバスでコイルチューブを通して 90°C まで昇温した後、同オイルバス中の試料を入れたエージングベッセルに送り込む仕組みになっている。

57.3°C の飽和水蒸気圧が 90°C におけるその $\frac{1}{4}$ 、即ち 25% であることに基づく。

本装置は湿度発生機の基礎的な原理を利用した、シンプルではあるが精密な温湿度発生装置で、湿度センサーの検定用装置や必要な温湿度を得る実験装置として、紙以外の分野で利用されている。

しかし、 90°C , 25% RH という条件は高温低湿のゆえに国内で現在一般に市販され、広く使用されている恒温恒湿器ではおおむね制御範囲外にある(図10)。このため現段階でこの条件で処理しようとすれば、装置について何らかの対応が必要となる。

なお、この ISO 5630/2 では温湿度の許容差が $\pm 0.2^\circ\text{C}$, $\pm 0.5\%$ RH とかなり小さい点が目につく。

ISO では 80°C , 65% RH の条件を ISO 5630/3 として制定する旨表明している。このことが J. TAPPI 規格の内容に大きな影響を与えたが、まだドラフトも発行されていない段階にあり、その詳細について情報を入手するよう努力しているところである。

4. 加速劣化における湿分の影響について

紙の加速劣化速度に影響を及ぼすと考えられる因子は幾つもあるが、近年その中でも湿度(水分)の影響が大きいことが明らかになってきた。

そして今回の J. TAPPI 試験方法の制定に当たっても、湿度の条件をどのレベルに設定すべきか、この点が装置の性能との関連もあり、最も大きな焦点となった。

このことから、特に湿度が加速劣化速度に及ぼす影

図1 温湿度発生装置 (ISO 5630/2 記載)

響を扱った幾つかの文献について要点を紹介したい。

4.1 海外の文献

当委員会ではその代表的文献であり TAPPI, ISO の規格を制定する上で学術的根拠を与えたアメリカ財務省証券印刷局の技師である Graminski らの 2 編の文献^{2) 3)} を大蔵省印刷局研究所の御努力で入手することができ、今回の審議に役立てることができた。

2 編とも 0.1 N 塩酸で脱塩処理した NBKP によって 70 g/m² に作られた手抄きシートを使用し、温度、湿度、エージング時間を種々に変えて加速劣化処理を行い、耐折強さ、引張り強さ、白度、アルカリ溶解度、銅価、pH などを測定することによって、紙の加速劣化における水分（湿度）と劣化速度の関係を解明しようと試みた論文である。

1978 年に発表された論文²⁾ は温度を 60 乃至 90°C、湿度を 0 から 50% RH（一部 75% RH）まで変えて試験した結果として、エージングの空気が乾燥している場合にはどの温度であっても、例外として湿潤強度が著しく増加したほかは、物理的性質はほとんど変化がなく、またいずれの場合も物理的性質の劣化、あるいは化学的性質の変化の速さは相対湿度が増えるとともに増加した、と述べている。

図 2 引裂強さの変化 (90°C)

図 3 水蒸気分圧と耐折強さの劣化速度の関係

図 4 水蒸気分圧と引張強さの劣化速度の関係

多数の図と表の中から 3 点を図 2～4 に例示した。図 2 の引裂強さ、図 3 の耐折強さ、図 4 の引張強さのいずれも湿度の影響を強く受けていることが分る。

Graminski のもう一つの論文³⁾ は湿度範囲を 90% RH まで拡げて同様の試験を行ったもので、その中で以下のように述べている。

すべての物理的性質の変化率は、エージング環境中の水蒸気量に比例して増加した。紙の劣化速度に与える水分の影響は大きく、最も重要な環境因子であろう。

図 5 相対湿度とゼロスパン引張強さの劣化速度の関係

図 6 相対湿度と耐折強さの劣化速度の関係

図7 水分とゼロスパン引張強さの劣化速度の関係

図7のように紙の水分に対して劣化速度をプロットすると直線関係が得られる。それらの直線が原点よりかなり大きな点でx軸を切っていることは、結合水の一部分が不活性であることを示しており興味深い。

その直線の傾きが大きいことから、信頼度の高い結果を得るためには、環境条件のコントロールが非常に重要であることが分かる。

この結果はまた、100～105℃の単純な熱乾エージングではセルロースの結合水量は非常に少く、極めて不活性であり、幻の結果に終ることを示している。

処理条件として90℃以上の温度が高過ぎるという結果は得られなかったが、信頼度の高いデータを得るためには、80℃以上の温度においては温度、湿度の両方を極めて正確にコントロールしなければならない。

以上の通り述べ、紙の加速劣化処理における湿分の重要性を強調している。

4.2 国内の文献

国内には湿度が加速劣化に及ぼす影響について述べた文献はあまり見当たらないが、以下に東京農工大学大江ほかの2編の論文を紹介する。

「紙の劣化速度に関する検討」⁴⁾において大江ほかは酸性上質紙、中性上質紙、和紙の劣化速度を測定、対比し、また劣化速度に影響する諸因子について検討を行っているが、その中で劣化処理における湿度の影響に関して、劣化速度定数を使って図8及び表10のようなデータを示している。

そして、雁皮紙は楮紙よりも、中性紙は酸性紙よりも、湿度による影響を受け難かった、と述べている。

なお、ここで劣化速度定数とは、ある特性値(特性値によってはその対数)と処理時間の関係が一般に図9に示すように直線関係になることから、その直線の傾きを劣化し易さの指数として表わしたものである。

「紙の劣化速度に関する試験」⁵⁾は古紙のパルプ織

図8 老化速度定数と老化湿度の関係(80℃)

○ 酸性紙 ● 中性紙
△ 楮和紙 ▲ 雁皮和紙

表10 80℃老化における湿度と老化速度および相対寿命

試料	相対湿度 %	老化速度 秒 ⁻²	相対寿命*
酸性紙	80	1.1×10^{-6}	1.0
	50	9.4×10^{-7}	1.2
	40	5.8×10^{-7}	1.9
中性紙	80	4.2×10^{-7}	2.6
	50	3.3×10^{-7}	3.3
	40	3.1×10^{-7}	3.6
雁皮和紙	80	1.7×10^{-7}	6.7
	50	1.6×10^{-7}	6.7
	40	1.5×10^{-7}	7.1
楮和紙	80	4.7×10^{-7}	2.3
	50	1.7×10^{-7}	6.7
	40	2.3×10^{-7}	4.8
マニラ紙	80	1.5×10^{-7}	7.1
手すきシート	80	1.3×10^{-7}	8.8
三極	80		
手抄きシート	80		

* 老化速度の逆数で、酸性紙 80℃, 80% R.H. の値を1とする。

維の劣化を検討する目的で行った試験のまとめである。市販上質紙(中性紙及び酸性紙)、クラフトライナ、TMPの手抄きシートを用いて加熱、加湿による耐折強さ、白度、pHなど紙の諸特性の変化を劣化速度定数としてとらえ、論じている。

この中で、湿度の影響に関するものとして、温度80℃、相対湿度50、65、80% RHの条件で処理した上質紙5種類について、劣化処理時間と白度の相関係数及び劣化速度定数が示され、相対湿度が高いほど劣化速度定数は大きくなることが認められた(表11)。

図 9 80°C, 80% RH で老化する時の耐折強さ (対数) の低下

- 酸性紙 ● 中性紙
△ 楮和紙 ▲ 雁皮和紙
□ マニラ麻パルプ紙 ■ 三極パルプ紙

なお、湿度の影響は紙中灰分、pH、繊維組成などによっても影響されるようで、特性値によっては必ずしもはっきりした相関を示さない場合も見られる。

5. 恒温恒湿器の性能について

適正な加速劣化処理を行うためには、当然のことながらその条件を十分満たす性能を持った装置が入手できなければならない。ここでは一般市販の恒温恒湿器の性能について簡単に触れてみたい。

5.1 温湿度制御範囲

恒温恒湿器のメーカーは国内に相当数ある模様であるが、うち数社の標準的な恒温恒湿器について温湿度制御範囲を図10にまとめた。メーカーによって制御範囲に若干の差はあるが、パターンにそれ程大きな違いは見られない。メーカーの話では、その機構上、高温低湿の条件を出しにくいことと、ユーザーからその

図 10 恒温恒湿器の温湿度制御範囲

表 11 上質紙試料の白色度の劣化速度定数

試料	老化条件		相関係数	劣化速度定数 (sec ⁻¹)
	温度 (°C)	湿度 (%RH)		
A	65	65	0.949	5.59×10^{-6}
	70	65	0.912	8.26×10^{-6}
	75	65	0.959	1.32×10^{-5}
	80	65	0.881	1.79×10^{-5}
	85	65	0.941	2.24×10^{-5}
B	65	65	0.992	2.22×10^{-6}
	70	65	0.994	4.17×10^{-6}
	75	65	0.980	8.45×10^{-6}
	80	65	0.910	1.25×10^{-5}
	85	65	0.977	1.70×10^{-5}
C	65	65	0.969	2.40×10^{-6}
	70	65	0.873	4.17×10^{-6}
	75	65	0.961	7.69×10^{-6}
	80	65	0.911	1.11×10^{-5}
	85	65	0.887	1.42×10^{-5}
D	65	65	0.951	4.99×10^{-6}
	70	65	0.943	8.33×10^{-6}
	75	65	0.966	1.30×10^{-5}
	80	65	0.900	1.82×10^{-5}
	85	65	0.929	2.19×10^{-5}
E	65	65	0.958	4.11×10^{-6}
	70	65	0.949	7.01×10^{-6}
	75	65	0.990	1.62×10^{-5}
	80	65	0.910	1.45×10^{-5}
	85	65	0.949	2.05×10^{-5}

要望がなかったことから 90°C, 25% RH の条件は僅かながら範囲外となっているが、短期間であればこの条件に制御は可能である。現装置で数週間のような長期間の連続使用は若干問題があるが、装置に手を加えることによって対応は十分可能とのことである。

80°C, 65% RH の条件はいずれも制御範囲内にある。

5.2 精 度

恒温恒湿器の精度については、日本試験機工業会規格 JTM K 01-1985「恒温恒湿槽の性能基準」に温度(湿度)変動幅⁽¹⁾と温度(湿度)分布⁽²⁾の2項目について定義と算出方法が詳細に規定されている。

各メーカーのカタログに記載されている数値は変動

注 (1) 温度(湿度)変動幅……槽の中心における平均最高温度(湿度)と平均最低温度(湿度)の差

注 (2) 温度(湿度)分布……槽の中心の温度(湿度)と有効内容積の他の任意の点における温度(湿度)の差

幅が $\pm 0.2 \sim 0.5^\circ\text{C}$, $\pm 2 \sim 3\%$ RH 程度, 分布幅が $\pm 0.5 \sim 0.2^\circ\text{C}$, $\pm 3 \sim 6\%$ RH 程度である。

実際に試料が受ける温湿度のバラツキは時間的変動と槽内の位置的分布が複雑に絡み合ったもので, 試料に対する実効値を把握することは殆ど不可能であろう。

厳密な処理を必要とする場合には, 装置の精度についても十分考慮に入れておく必要がある。

6. あとがき

紙の劣化問題は記録という紙の3大機能の1つを揺るがしている大きな問題であり, また100年を単位とするような超長期を対象とした課題である。今後も劣化に係る研究は息長く地道に続けられるであろうが, J. TAPPI 試験方法 No. 50 “紙及び板紙の加速劣化処理条件” 及び本報がいささかでもお役に立てば幸いである。

終りに当試験方法の制定及び本報のまとめに当り, 種々御指導下さった東京農工大学農学部大江教授, 東京大学農学部白田教授, 並びに恒温恒湿器についての

資料及び情報を御提供頂いたタバイエスベック様に厚く感謝申し上げる。

引用文献

- 1) P. Luner, '86 Suga International Weathering Symposium Proceedings (1986)
- 2) E. L. Graminski, E. J. Parks, and E. E. Toth, The Effects of Temperature and Moisture on the Accelerated Aging of Paper, NBSIR 78-1443 (1978)
- 3) E. L. Graminski, E. J. Parks, and E. E. Toth, The Effects of Temperature and Moisture on the Accelerated Aging of Paper, ACS Symposium Series No. 95, Durability of Macromolecular Materials
- 4) 尾関昌幸, 大江礼三郎, 三浦定俊, 紙パ技協誌, 39, (2) 233 (1985)
- 5) 大江礼三郎, 古田 拓, “紙の劣化速度に関する試験”, 段ボール古紙繊維劣化回復に関する調査報告書, 69-96 (1986)

TESTER'S TESTING MACHINES

経済的で切れ味抜群!
■サンプルパンチ

- 打抜刃の交換が簡単
- 特注刃型もOK

自動塗工装置
■塗膜調整の名人

- パーコータ・ドクターブレード 兼用
- 再現性抜群

安全機構型
■学振型摩擦擦堅度試験機

- 試料 6本掛
- プリセットカウンター 4桁付
- ネジ式締付チャック付

営業品目

プラスチック、ゴム試験機・紙、パルプ試験機・繊維 塗料、インキ試験機・理化学機器・特殊機器設計、製作

試験機・計測器のコンサルタント

テスター産業株式会社

本 社 東京都千代田区内神田2-7-11堀江ビル TEL (03) 256-1035(代)
工 場 埼玉県入間郡三芳町大字北永井152-3 TEL (0492) 58-7671~2