研 究 報 文

紫外線照射処理による紙の物性値の変化

東京大学農学部 金 鳳庸, 磯貝 明, 尾鍋史彦, 臼田誠人

Influences of UV treatments on paper properties

Bong-Yong Kim, Akira Isogai, Fumihiko Onabe and Makoto Usuda

Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, The University of Tokyo

No additive paper and four kinds of paper containing rosin-alum, alum only, alkylketenedimer (AKD)-cation polymer and cation polymer only were treated by UV light in air to study changes of paper properties, from the viewpoints of natural deterioration of paper.

Photodegradation of cellulose and hemicellulose chains in paper brings about the slight increase in tensile strength and Young's modulus, and the drastic decrease in folding endurance for every paper examined so far. These findings may be explained by molecular rearrangements of degraded cellulose and hemicellulose to form new stable hydrogen bonds during irradiation. Sizing and retention chemicals have little influence on such paper properties even though some of them are chemically modified by UV irradiation.

Since rosin-size has UV absorption at the relatively long wavelength region, UV treatments bring about the gradual loss of sizing effects and influence wet tensile strength and water absorption properties.

Optical properties are primarily influenced by additives. Rosin-sized paper showed the darkest color after UV treatment because of its UV instability. AKD seems to suppress the coloring reactions to give lower discolored paper compared with paper without additive.

Keywords : Photo degradation, Hydrogen bond, Sizing chemicals,
Photochemical reaction, UV treatments.

1. 結 言

近年保存図書の劣化が問題視されはじめ、紙の劣化要因およびその対策などが報告されている。紙の劣化要因としては光、熱、薬品、かび、虫、機械的応力、酸素などの大気中の成分などが考えられるが¹⁾、特に硫酸ばん土を用いて抄紙したことによる紙の酸性が劣化に大きく関係することが既に示されている^{2)~6)}。何十年単位の紙の劣化現象を捕らえるためには、強制劣化処理による実験に頼らざるをえないが、いわゆる熱劣化あるいは加湿加熱劣化では、自然劣化にはない熱の影響を完全には除くことができない。また、これらの強制劣化に伴う含水率の急激な変化はマクロな繊維形態、

繊維集合形態を変えてしまうため、それらの形状変化による物性値への影響もかなり大きいと考えられる。

一方、紙は光によっても確かに劣化する。特にUV吸収能を持つサイズ剤、リグニンなどを含有する紙は光により着色され、強度的にも変化することが予想される。そこで、大気中での紙の紫外線による照射処理による力学的、光学的性質の変化を添加剤の影響などを考慮し劣化機構の観点から検討した⁷⁾。本実験では熱の影響を受けず紫外線と酸素による影響のみを選択的に見ることができ、また、紫外線照射およびその後の調湿処理による繊維形態、繊維集合形態に変化がほとんどないので、実際の自然劣化により近い条件で劣化を捉らえることができる。

2. 実験方法

2.1 試 料

市販の針葉樹クラフトパルプをPFIミルでフリーネス500 mlに叩解してパルプ原料とした。このパルプから表1に示すように坪量約60 g/m²の無添加(#1), 硫酸ばん土添加(#2), ロジン-硫酸ばん土添加(#3), カチオンポリマー添加(#4), アルキルケテンダイマー(AKD)-カチオンポリマー添加(#5)シートを調製した。

Table 1 Preparation conditions of sheet samples

#1	No-additive
#2	Alum 3% ^a
#3	Rosin 2% and alum 3% ^a
#4	Cation polymer 0.1% ^{a,b}
#5	AKD 0.2% and cation polymer 0.05% ^{a,b}

a) Weight % to dry pulp.

b) Kymene was used as cation polymer.

2.2 紫外線照射処理

照射ランプは主波長365 nmを有する東芝社製近紫外線用ランプH400-Pを使用した。予備実験の結果からシートが熱の影響を受けない55 cmのランプ-シート間距離を設定して所定時間垂直照射した⁷⁾。この距離でのシート温度は43℃以下であった。

2.3 シートの特性試験

引張り強度, 伸び, 耐折強度はTAPPI標準法に従った。湿潤引張り強さおよび吸水率は水温20℃の蒸留水に1秒浸してから測定した。ゼロスパン引張り強さはPulmac社のゼロスパンテスターを用い, 弾性率はMorgan社のダイナミック・モジュラステスターPPM-5Rを用いて測定した。 ΔE はハンター白色度計から求めたA, B, Gから下式に従って求めた⁸⁾。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

ここで

$$L = 10.0 * \sqrt{G}$$

$$a = \frac{17.5 * \{1.02 * (0.80 * A + 0.18 * B) - G\}}{\sqrt{G}}$$

$$b = \frac{7.0 * (G - 0.847 * 1.18 * B)}{\sqrt{G}}$$

2.4 pHおよび重合度

シートの重合度は紫外線照射処理したシートをミキサーで数秒間解繊し, 溶媒置換によって得られたパルプを0.5モルの銅エチレンジアミンに溶解させ, 粘度法により測定した⁹⁾。重合度の算出は下式に従った¹⁰⁾。

$$0.75 * [\eta] = DP_v^{0.905}$$

シートのpHはJIS-P 8133に従い, シート1.0 gを細かく切ってから70 mlの冷水で1時間抽出し, 得られた抽出液のpHを測定した¹¹⁾。

3. 結果と考察

3.1 乾燥強度の変化

紫外線照射処理した試料を20℃, 65%相対湿度で1日以上調湿した後の引張り強さ, 弾性率の変化, ゼロスパン引張り強さ, 耐折強さ, 処理シートの調湿後の含水率を図1から図5に示した。

図1において, カチオンポリマー添加シート以外の引張り強さは本実験の紫外線照射処理によってやや増加する傾向を示した。後述するように紫外線照射による物性値の変化をひきおこす原因はセルロース, ヘミセルロースの紫外線分解である。これらの分解にもかかわらず引張り強さがやや増加する原因として, 図2に示すように, この紫外線分解によってシートの弾性率が増加していることから, それまで引張り強さに関与していなかった非晶領域のセルロース, ヘミセルロースの一部が, 分解によって切断されて動き易くなり, 新たな水素結合を形成して繊維の方向に沿って再配列したためと考えられる。ここでは示さないが, 引張り試験の際の伸びはいずれも減少傾向を示し, 上記の配向性の増加を裏付けていた。

図3のゼロスパン引張り強さの結果とあわせてみると, 紫外線照射処理により繊維内, 繊維間共にこの配向性の増加による効果が現われている。

一方, カチオンポリマー添加シートはこの処理で引張り強さが減少する傾向を示した。ここで用いたカチオンポリマーは本実験で用いた紫外線ランプの波長領

Fig. 1 Tensile strength of papers treated by UV irradiation.

Fig. 2 Young's modulus of papers treated by UV irradiation.

Fig. 3 Zero-span tensile strength of papers treated by UV irradiation.

域に UV 吸収を持つことから、紫外線照射により繊維間結合強さに関与していたカチオンポリマーが分解し、その役割が低下したためと考えられる。実際、図 3 に示すように、ゼロスパン引張り強さは他の無添加および添加シートと同様な増加傾向を示したことから、繊維内では他のシートと同様のセルロース、ヘミセルロースの配向性の増加が起きているが、繊維間結合に関与しているカチオンポリマーの分解によって引張り強さが減少する結果を招いている。

図 4 の耐折強さの変化は、添加剤の種類に依らず同

様にかなりの低下傾向を示した。一般の紙の耐折強さは含水率の変化に最も敏感に反応し、同じ紙であれば調湿環境の湿度が高いほど耐折強さは増加することが知られている¹²⁾。これは耐折試験では紙が曲げ応力と引張り応力の 2 応力を受け、水分の依存が曲げ応力に対する抵抗性を著しく高めるためと説明されている。そこで、処理シートの調湿後の含水率を測定したところ、図 5 に示すように、僅かながら低下していく。すなわち紫外線照射処理によりセルロース、ヘミセル

Fig. 4 Relative double folds of papers treated by UV irradiation.*

* : at 1 kg load

Fig. 5 Moisture content of papers treated by UV irradiation.*

* : Determined after conditioning at 20°C and 65% RH for 1 day.

ロースの配向性が増加し、いわゆるオートサイジングによって調湿後の含水率が減少し、これが図4に示すような耐折強さの減少の一つの要因になっているものと思われる。また、セルロース、ヘミセルロースの主鎖切断ポイントの増加が、引張り応力に対しては鈍感であっても曲げ応力に対しては敏感に現われたことも原因として考えられる。

3.2 湿潤強度の変化

図6に湿潤引張り強さ、図7にその際の吸水性の変化を示した。ロジン添加シート以外は、前述の紫外線によって部分的に分解されたセルロース、ヘミセルロースの配向性の増加により水によって切れない新たな水素結合が増加し、そのオートサイジング効果によって吸水性は減少し、それに伴って湿潤引張り強さは増加する傾向を示した。本実験で用いたAKDは紫外線に対して安定で、照射処理後もそのサイズ効果は維持された。

一方、ロジン添加シートだけは、吸水性は増加、湿潤引張り強さは低下した。これは本実験で用いたロジンが、この紫外線照射処理ランプの波長領域にUV吸収を持ち、特にその中の例えば2重結合部分は、特に酸素存在下で紫外線および照射に付随して生じる一重項酸素によりハイドロパーオキシド、カルボニルを生成し、更にはカルボキシル基の導入にまで達することが知られている¹⁾。本実験においても、UV処理をしたロジンを¹³C-NMRで分析したところ、新たなカルボキシル基の導入が認められており¹³⁾、そのような親

Fig. 6 Wet tensile strength of papers treated by UV irradiation.*

*: soaking time is 1 second.

Fig. 7 Water absorption of papers treated by UV irradiation.*

*: soaking time is 1 second.

水性基の導入がサイズ効果の減少をもたらしている。

なお、各紫外線処理シートのスチキトサイズ度も測定し、サイズ紙については図7と対応する結果が得られた。しかし、無サイズ紙のスチキトサイズ度では紫外線処理による僅かなサイズ効果を検出できず、いずれも0秒であった。

3.3 光学的性質の変化

図8および図9に紫外線照射処理による白色度および ΔE の変化を示した。白色度の低下は添加剤の影響を受け易く、前述したようにこの紫外線領域にUV吸収を持つロジン添加シートが最も低下した。白色度では、硫酸ばん土およびカチオンポリマー添加シートもかなりの低下を示したが、硫酸ばん土自身はこの紫外線領域に吸収を持たないのでこの白色度の減少原因については不明である。しかし、着色の目安となる ΔE の図9は、ロジン添加シートの着色は著しいが、硫酸ばん土、カチオンポリマー、無添加シートはいずれも同様なパターンを示した。この結果から、添加剤としての硫酸ばん土およびカチオンポリマーによる着色増加作用は少ないと言える。

一方、AKD-カチオンポリマーシートは無添加シートよりも着色量が少なかったことから、AKDはむしろパルプの着色を抑える働きがあるのかもしれない。しかし、AKDのようなアルキル長鎖およびカルボン

Fig. 8 Brightness of papers treated by UV irradiation.

Fig. 9 ΔE of papers treated by UV irradiation.

酸、エステルにラジカル捕捉、ハイドロパーオキシド分解、UV 吸収剤など紫外線および紫外線による反応をおさえる役割があることは報告されていない。

3.4 pH および重合度の変化

図 10 に紫外線照射処理シートの冷水抽出液の pH を、図 11 に照射処理シートの重合度を示した。

pH の低下傾向は、3.3 で示したように紫外線照射処理による着色傾向 (図 9) のパターンとの相関が高く、添加剤の影響を強く受けている。ロジン添加シートの紫外線照射処理による pH の低下原因については既に 3.2 で述べた。AKD 添加シートは無添加シートに比べて着色も少なく pH の低下も少ない。一方、図 11 の重合度の低下の結果を見ると、いずれもセルロース、ヘミセルロースの紫外線分解により著しい重合度低下が起こっているが、この分解は冷水抽出による

Fig. 10 pH of papers treated by UV irradiation.

Fig. 11 Degree of polymerization of papers treated by UV irradiation.

pH には影響していない。すなわちセルロース、ヘミセルロースの主鎖切断部分の変質基ではなく、シート中の紫外線による着色の要因となる少量の漂白リグニン残渣あるいは糖変質物の影響で着色および pH が変化するものと考えられる。

重合度は紫外線照射処理により添加剤の有無、種類に関係なくかなり低下した。この低下傾向は図 4 で示した耐折強さの低下パターンと相関が高く、紫外線照射処理による引張り、耐折強さなどの強度変化はこのセルロース、ヘミセルロースの重合度低下に端を発していることは明らかである。すなわち、シート中の非晶領域のセルロース、ヘミセルロースが紫外線による

主鎖切断によって新たに安定で強固な繊維内および繊維間水素結合を形成し、繊維方向への配向性が高まる。この配向性の増加が引張り強度を高め、吸湿性の低下をもたらす耐折強さの減少および湿潤引張り強さ、弾性率の増加となる。

紙の強制熱劣化試験では引張り強さの増加は、セルロース分子間の架橋構造の形成によるという意見もある¹⁴⁾。しかし、紫外線照射処理では架橋構造は形成されていないことを示す実験結果が得られたが、それについては別の機会に発表する。

4. 結 論

無添加および各種添加シートの紫外線照射処理による力学的、光学的特性の変化を検討したところ以下の結果が得られた。

- (1) 紫外線照射によるセルロース、ヘミセルロースの主鎖の切断により、新たにより安定強固な水素結合が形成され、引張り強さのやや増加、伸びの減少、弾性率の増加、耐折強さの激減をもたらす。添加剤の UV 吸収の有無にはそれほど影響されない。
- (2) サイズ剤の内、比較的長波長側に UV 吸収を持つロジンは紫外線により親水性基が導入され、サイズ効果が低下するが、AKD は安定である。
- (3) 着色については、添加剤の紫外線に対する安定性が最も影響し、セルロース、ヘミセルロースの分解の影響はほとんどない。すなわち、ロジンは

紫外線照射処理による着色を大きく促進し、AKD は着色を抑える効果がある。

文 献

- 1) 大沢善次郎：高分子の光劣化と安定化，(株)シーエムシー (1986)。
- 2) 臼田誠人：紙パ技協誌，38(1)，48 (1984)。
- 3) Luner, P.: Suga International Weathering Symposium, Proceedings p 23 (1986)。
- 4) Spinner, I. H.: TAPPI, 45(6)，495 (1962)。
- 5) Roberson, D. D.: TAPPI, 59(12)，63 (1976)。
- 6) Luner, P.: TAPPI, 52(5)，796 (1969)。
- 7) 金 鳳庸, 磯貝 明, 尾鍋史彦, 臼田誠人：繊維学会 62 年度年次大会講演要旨集，p 105 (1987)。
- 8) 茶木 清：色材，57(10)，558 (1984)。
- 9) TAPPI Standard, T 230。
- 10) SCAN, C 15: 62。
- 11) JIS-P 8133。
- 12) “紙パルプの種類とその試験法”，紙パルプ技術協会編，p 148 (1960)。
- 13) 金 鳳庸, 磯貝 明, 尾鍋史彦, 臼田誠人：木材学会誌，投稿予定。
- 14) Back, E. L., Klinaga L. O.: Svensk Papperstidning, 19 (15)，745 (1963)。

(受理 63. 6. 7)