研 究 報 文

紫外線照射処理による高収率パルプ
含有シートの物性値変化東京大学農学部 金 鳳 庸, 磯 貝 明
尾 鍋 史 彦, 白 田 誠 人Changes in physical properties of paper containing
high-yield pulp by UV treatments*Bong-Yong Kim, Akira Isogai, Fumihiko Onabe and Makoto Usuda*
Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, The University of Tokyo

Mechanical and optical properties of paper prepared from the mixture of bleached kraft pulp and high-yield pulp (GP) were examined in order to elucidate the influence of lignin in paper on those properties by UV irradiation. Sheet density, tensile strength, Young's modulus and double folds decrease with increase in GP content. The Kubelka-Munk equation was found to be adaptable well on the optical properties such as printing opacities, scattering coefficients and absorption coefficients of those sheets with different mixing ratios.

Changes of tensile strength, Young's modulus, double folds, wet tensile strength, water absorption, brightness and K/S values of those sheets treated by UV light were studied. Especially, the strength of double folds decrease drastically by UV treatments, although GP content, i.e. the lignin content in sheets, does not accelerate the decrease in double folds. On the other hand, GP content has strong influence on discoloration of the sheets treated by UV light. Namely, the rate constant of discoloration by UV light increases linearly up to 15% of GP content. As described in the previous paper¹³⁾, we have found that the decrease in double folds is stemmed from depolymerization of cellulose chains by UV light. Thus, the results obtained in this work indicate that reactive groups formed from lignin by UV irradiation in the presence of oxygen, such as radicals, peroxides, singlet molecular oxygen, superoxide anions, etc, does not take part in depolymerization reactions of cellulose.

Keywords : High-yield pulp, UV treatment, Photo degradation, Double folds,
K/S values, Rate constant, Kubelka-Munk equation.

1. 緒 言

高収率パルプを用いたシートは不透明度、印刷適性などが優れているが、化学パルプと比較するとリグニンを含有しているため、熱や光によって変色しやすい。従って、高収率パルプの色戻りの対策あるいはその機構に関する研究が盛んになっている¹⁻⁷⁾。

紫外線による高収率パルプ中のリグニンの着色機構

としては、励起された α -カルボニルの水素引き抜きによるフェノキシラジカルの生成⁸⁾、生成したフェノキシラジカルと酸素の反応^{9,10)}、酸化一側鎖脱離によって生じるキノンの生成¹¹⁾、励起カルボニルと3重項酸素から生じる1重項酸素によるフェノール性水酸基の脱水素¹²⁾などが提案されている。

前報¹³⁾では、漂白化学パルプから調製した酸性紙(ロジン-硫酸アルミニウム系)、中性紙(アルキルケテン

ゲイマー—ポリアミンポリアミドエピクロロヒドリン樹脂系) および無添加紙の紫外線照射処理による力学および光学特性の変化を検討し, 紫外線照射処理による耐折強度の急激な低下はセルロース, ヘミセルロースの重合度低下パターンとよく対応すること, この低下パターンは酸性紙, 中性紙, 無添加紙の間でほとんど差がないことを示した。一方, 着色などの光学的性質の変化は添加剤に依存し, ロジンを含有する酸性紙の着色が大きく, 同時にロジンによるサイズ特性が紫外線照射によって失われていくことを確認した。

そこで本報では, 高収率パルプを含有している中質紙の紫外線照射による物性値変化をリグニン含有量, すなわち高収率パルプ含有量の観点から検討するため, まず, 漂白化学パルプに高収率パルプを混抄したシートを調製し, 高収率パルプ含有率とシートの各種特性値との関係を求めた。次に, それらのシートを紫外線照射処理し, このように高収率パルプの混抄の形で導入されたりグニン量と紫外線照射処理による力学および光学特性の変化の関係を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

高収率パルプとして, 市販の針葉樹未漂白碎木パルプ (GP, CSF=100ml) を用い, 化学パルプとしては PFI ミルで CSF を 500 ml/ まで叩解した市販の針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP) を用い, GP の混入率が異なる 7 種類の坪量 60 g/m² の手抄きシートを調製した。

2.2 紫外線照射処理

照射ランプは主波長 365 nm の近紫外線用の水銀ランプ H 400-P (㈱東芝製) を使用し, シートが熱の影響を受けないように, ランプ—シート間距離を 55 cm に設定し, シートの片面を所定時間垂直照射した。この距離でのシート温度は約 40℃ であった。

2.3 シートの物性試験

紫外線処理したシートは温度 20℃, 相対湿度 65% の恒温恒湿室で 1 日以上調湿した。引張り強度, 伸び, 耐折強度の測定は TAPPI 標準法に従った。

湿潤引張り強度および吸水率は, 20℃ の蒸留水に短冊状試験片を 1 秒間浸漬した後, 濾紙により軽く押さえて過剰の水を除去して測定した。ヤング率はダイナミック・モジュラステスター PPM-5 (Morgan 社製) を用いて測定した。

光学的特性はハンター白色度計を用い, 紫外線照射処理した面を測定した。シートの白色度は青色フィルターを用いた R_{∞} から, 不透明度は緑色フィルターを

用いた R_0 , R_{∞} から印刷不透明度として表した。着色の程度を表す K/S 値, 比散乱係数および比吸収係数は下式に従って求めた。

$$K/S = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty}$$

$$K' = \frac{1}{2W} \times \frac{1 - R_{\infty}}{1 + R_{\infty}} \times \ln \frac{R_{\infty}(1 - R_0 \times R_{\infty})}{R_{\infty} - R_0}$$

$$S' = \frac{1}{W} \times \frac{R_{\infty}}{1 - R_{\infty}^2} \times \ln \frac{R_{\infty}(1 - R_0 \times R_{\infty})}{R_{\infty} - R_0}$$

ここで, K: 吸収係数, S: 散乱係数

K': 比吸収係数 (cm²/g)

S': 比散乱係数 (cm²/g)

R_0 : シート一枚の反射率

R_{∞} : 厚さ ∞ のシートの反射率

W: g/cm² 単位のシートの絶乾坪量

3. 結果と考察

3.1 GP の混抄による特性変化

3.1.1 力学的特性の変化

耐折強度, 引張り強度の変化を図 1 に, 密度およびヤング率の変化を図 2 に示した。シート密度は GP の添加により直線的に低下した。引張り強度とヤング率はほぼ同様な低下傾向を示した。すなわち, GP 添加 10% までは低下率が低いが, 15% を越えると低下率がやや大きくなる。また, 耐折強度は GP の添加量 20% を越えると低下率がやや大きくなった。GP 添加量 10% 程度までは強度低下率が小さいことは, この程度の GP 添加量では長繊維である NBKP どうしの繊維間結合の形成をほとんど妨げず, むしろ結合以外の空隙部分を埋め

Fig.1 Double folds and tensile strength of paper containing ground wood pulp (GP).

Fig.2 Sheet density and Young's modulus of paper containing GP.

Fig.3 Wet tensile strength and water absorption values of paper containing GP.

る微細繊維の役割をするためであろう^{14,15)}。

図3には、GP 混入率に対する湿潤引張り強度とその際の吸水率の変化を示した。吸水率はGPの添加によって直線的に増加した。吸水率はシートの空隙率や液体浸透によって説明できる^{16,17)}。GPを添加した場合、その剛直性からシートの毛細管の平均半径は増加し、液体との接触角もリグニンの存在によりやや変化する可能性がある。しかし、接触角がほとんど変化せず、膨潤の効果を無視すれば、吸水率の変化は空隙率の変化と一致するはずである。今回は空隙率は測定しなかったが、Kozeny-Carman式¹⁸⁾によると空隙率は密度とほぼ負の比例関係があることから、図2に示されるようにシート密度がGP混入率に対して直線的に

低下し、同時に空隙率が直線的に増加することによって吸水率も直線的に増加したものと考えられる。

湿潤強度は、GP添加10%程度までの低下率が大きく、その後はゆるやかに低下した。乾燥状態での引張り強度、ヤング率の変化がこの程度のGP添加では小さいことを考慮すると、少量の吸水率の増加に対応する水分がNBKPの繊維間結合の開裂を大きく促進することが示唆された。

3.1.2 光学的特性の変化

GPの添加による白色度と不透明度の変化を図4に、比散乱係数と比吸収係数の変化を図5に示した。なお、ここでは白色度は青色フィルターを用いた場合の R_{∞} から求め、不透明度としては印刷不透明度を用いた。

紙の光吸収および光透過特性を定量的に取扱う理論としてはKubelka-Munk (K-M) 理論¹⁸⁾があり、この理論を用いることにより、多種類のパルプあるいは填料を混合したシートの不透明度や白色度を計算により推定することができる。これらの特性値の計算はS値とK値に加成性があることが基本的になっており、各パルプあるいは填料の構成比率およびそれぞれのS値とK値が分かっているれば次のような加算が可能となる。なお、 $C_1, C_2, \dots, C_n$ は各シート構成成分の重量比率である。

$$K = C_1 K_1 + C_2 K_2 + \dots + C_n K_n$$

$$S = C_1 S_1 + C_2 S_2 + \dots + C_n S_n$$

本実験の場合、NBKP 100%のシートとGP 100%のシートそれぞれの R_0, R_{∞} を測定しておけば、坪量、K/S値（前述したように R_{∞} から計算可能）からNBKP 100%、GP 100%のK、Sを求めることが可能となる。

Fig.4 Brightness and printing opacity of paper containing GP.

Fig.5 Specific scattering coefficients and specific absorption coefficients of paper containing GP.

更にこれらのK, S値とGPの配合比率から R_0 , $R_{0.89}$ ($R_{0.89}$ も)の値が計算可能となり, 印刷不透明度の計算値が得られる¹⁹⁾。白色度は青色フィルターを用いたので本実験では適用できない。

図4にGP混入率に対する実測の印刷不透明度の値と, 計算によって求めた値を示したが, これらの結果はよく一致しており, GPの添加における光学的性質は広い範囲で互いに独立であり, K-M理論がよく当てはまることを示している。

図5の比散乱係数と比吸収係数の実測値についても, GP混入率に対して直線関係にあることから, K-M理論の各成分の加成性が成立する。

3.2 GP含有シートの紫外線照射処理による特性変化

3.2.1 力学特性の変化

GP含有率の異なるシートを所定時間紫外線照射処理した後の引張り強度を図6に示した。既に前報¹³⁾で, 紫外線照射処理によって引張り強度はほとんど大きな変化がないことを示したが, GP混入シートについても含有率の変化にかかわらずほぼ同様のパターンを示しており, リグニンすなわちGPを多く含んだシートの引張り強度の変化が特に大きいということではなかった。紙のヤング率は紫外線照射処理によって増加する傾向を示す¹³⁾が, 図7のヤング率の変化から, GPの含有量が多くなると増加の程度は小さくなる。これは, GP含有率の増加によってヤング率そのものの値がかなり小さくなり, 紫外線照射処理によってヤング率を増加させるだけの水素結合形成が少ないためであろう。

熱あるいは光による劣化によって最も大きく変化する

Fig.6 UV irradiation time vs. tensile strength of paper containing GP.

Fig.7 UV irradiation time vs. Young's modulus of paper containing GP.

る力学特性は耐折強度であり, 劣化処理時間を横軸に, 縦軸に耐折強度の対数をプロットすることによって得られる直線の傾きから, 劣化による耐折強度の低下速度を計算する場合が多い。図8にGP含有量の異なるシートの紫外線照射処理による耐折強度の変化を対数表示した。図中の直線の傾きから, いずれのシートもGP含有量によらずほぼ同じ速度で低下していくことが分かる。既に前報で示したように¹³⁾, 紫外線照射処理による紙の耐折強度の低下は, パルプの重合度低下の

Fig.8 UV irradiation time vs. double folds of paper containing GP.

程度と相関が高く、重合度低下とそれによって生成する新たな水素結合が繊維の柔軟性、含水率を低下させ、シートの曲げこわさが増加し、結果的に耐折強度の急激な低下をもたらすものと考えられる²⁰⁾。

高収率パルプ混入の形で導入されたりグニン量が増加すれば、紫外線照射処理によって生成する反応性種であるラジカル ($R\cdot$)、過酸化水素 ($ROOH$)、1重項酸素 (1O_2)、スーパーオキシドアニオン ($O_2^{\cdot-}$) などは当然増加するはずである。しかし、耐折強度の低下の程度はGP含有率、すなわちリグニン量によらずに一定であることから、GP混入の形で導入されたりグニンから紫外線照射処理によって生じる反応性種は、少なくともGP含有率50%まではセルロース、ヘミセルロースの重合度低下に関与せず、影響を与えないことが示唆された。

この結果は、紫外線を吸収して変質、着色するロジンを含むシートの重合度低下、あるいは耐折強度の低下が、ロジンを含むシートの低下と同じ傾向を示し、ロジンの存在が重合度低下および耐折強度の低下に関与しないという前報の結果¹³⁾とよく対応している。

湿潤引張り強度は、繊維間結合力と吸水性に依存することが知られている。図9と図10にGP含有シートの紫外線照射処理による湿潤引張り強度および吸水率の変化を示した。吸水率の変化はシートの空隙構造と親水性に依存するが、紫外線照射処理ではシートの空隙構造自身はほとんど変化しなかった²¹⁾。すなわち、紫外線照射処理は明らかにシートの親水性を低下させ、その結果として生じる吸水率の低下に対して湿潤引張

Fig.9 UV irradiation time vs. wet tensile strength of paper containing GP.

Fig.10 UV irradiation time vs. water absorption values of paper containing GP.

り強度が敏感に増加していくのが分かる。特に紫外線照射2時間以降では、各シートとも吸水率の変化は僅かであるにもかかわらず湿潤引張り強度は大きく増加していることから、少量の吸水量の変化が繊維間結合の維持に大きく影響することが示唆された。

3.2.2 光学的性質の変化

紫外線照射処理によるGP含有率の異なったシートの白色度およびK/S値の変化を図11, 12に示した。高

収率パルプの紫外線による着色反応は、各種単離リグニンやリグニンモデル化合物を用いた研究により、リグニンと紫外線および酸素の関与する反応であることが報告されており、GP 混入率を上げれば着色反応は促進されるはずである。実際、図 11 の白色度の低下パターンでは、少量の GP の添加が白色度の低下に大きく影響することが示されている。

熱あるいは紫外線照射などによる材料の着色の程度を表す場合、下式で示すようにポストカラーナンバー (P. C. No.) を用いることが多い。P. C. No. は K/S 値から計算されるものであり、K/S 値の変化は着色の程度

を速度論的に表すのに適している²²⁾。

$$P.C.No. = 100 \times (K/S - K_0/S_0)$$

ここで、 K_0/S_0 と K/S はそれぞれ、劣化処理前と後の値である。

図 11 の白色度の変化では、各 GP 含有シートの紫外線照射による着色を速度論的に考察するのは困難であるが、図 12 のように各紫外線照射シートの K/S 値を照射時間の平方根に対してプロットするとほぼ直線関係が得られる。図 12 の K/S 値の変化の傾きを比べると、GP 含有率が高いほど、すなわち、リグニンの量が多いほど着色の度合いが大きくなる。このように、GP 混入の形で導入されたリグニン量の増加と紫外線照射による着色の増加は明らかな相関がある。

図は省略したが、所定時間紫外線照射処理したシートの比散乱係数、比吸収係数を GP 含有率に対してプロットしたところ、図 5 に示した未処理のシートと同様、直線関係が得られた。また、印刷不透明度についても実測値と K-M 理論から計算された値がほとんど一致し、紫外線照射処理によって着色した GP と着色の程度の小さい NBKP それぞれの散乱係数、吸収係数の加算則が成り立つことが示された。

3.2.3 紫外線照射処理による劣化速度

既に 3.2.1 および 3.2.2 で述べたように、紫外線照射処理による力学強度の低下速度は耐折強度の対数と処理時間のグラフから、着色の増加速度は K/S 値を処理時間の平方根で表したグラフから検討できることを示した。これらのグラフ (図 8, 12) の傾きを紫外線照射処理による劣化速度定数とし、表 1 に GP 含有率との関係、それぞれの傾きを得るプロットの直線としての相関係数、および各劣化速度の相対値を示した。いずれのプロットも直線として高い相関係数を有している。また、これらの劣化速度定数と GP 含有率との関係を図 13 に示した。

これらの表および図から、耐折強度の低下速度定数に対しては、GP 含有率はほとんど影響せず、相対劣化速度定数はほぼ 1 で変化しないのに対し、K/S 値の相対速度定数は GP 含有率 15% までは直線的に増加し、元の定数の 4.5 倍までになった。GP 含有率が 20% を越えると、速度定数の増加は直線からはずれ、GP 50% 添加ではかえって K/S 値の増加速度定数は低下したが、これは GP の混入率の増加に伴うシート構造の変化と紫外線照射による着色の相乗効果によるものと推定される。既に前章で示したように、これらの結果から、GP 混入の形で導入されたリグニンの存在は、紫外線照射による着色には影響するが、乾燥強度変化、特に耐折強度の低下には影響しないこと、すなわちリグ

Fig.11 UV irradiation time vs. brightness of paper containing GP.

Fig.12 UV irradiation time vs. K/S values of paper containing GP.

Table 1 Constants of deterioration rates of paper sheets containing ground wood pulp by UV light.

GP content (%)	Double fold			K/S Value		
	Coefficient of correlation*1	Rate constant*2 ($\times 10^{-2}$, hr $^{-1}$)	Relative rate constant	Coefficient of correlation*1	Rate constant*3 ($\times 10^{-4}$, hr $^{-0.5}$)	Relative rate constant
0	0.987	1.08	1.00	0.946	3.28	1.00
5	0.977	1.11	1.03	0.983	7.38	2.25
10	0.983	1.09	1.01	0.944	11.63	3.55
15	0.987	1.05	0.97	0.998	14.76	4.50
20	0.985	1.12	1.04	0.990	15.03	4.58
50	0.977	1.10	1.02	0.980	10.76	3.28

*1: Coefficient of correlation of double folds or K/S values calculated on the assumption that these data were on straight lines.

*2: Deterioration rate constant (k_d) of double fold obtained from the following equation:
 $\ln(\text{double fold}) = -k_d \times t$.

*3: Deterioration rate constant ($k_{k/s}$) of K/S value obtained from the following equation:
 $K/S = k_{k/s} \times t^{0.5}$.

Fig.13 Relationship between GP contents in sheets, and deterioration rate constants of double folds and discoloration rate constants by UV irradiation.

ニンと紫外線および酸素などから生じる反応性種はセルロース、ヘミセルロースの主鎖切断にはほとんど関与していないことが示された。

4. 結 論

光劣化に敏感な高収率パルプを含有する中質紙の紫外線照射による力学および光学特性の変化を検討する

ため、高収率パルプの含有量が異なるパルプシートを調製し、紫外線照射による各種特性値の変化をGP含有率に対して検討した結果、以下の結論が得られた。

- (1) NBKPシートへのGPの混入により密度は直線的に低下していく。
- (2) GPの混入率が10%程度までは、引張り強度、ヤング率、耐折強度の低下の程度は少ないが、15%を越えると低下の程度が大きくなる。
- (3) GPの混入による密度の低下と、吸水率の増加は相関がある。
- (4) GPの混入による光学特性の変化にはKubelka-Munk理論が適用でき、NBKPのみのシートおよびGPのみのシートの光学特性を測定すれば、ある比率から成る混抄シートの光学特性を計算によって推定できる。
- (5) 紫外線照射による力学特性の変化に対しては、GPの混入はほとんど影響しない。
- (6) 紫外線照射による着色の程度は、K/S値で表すことにより速度論的に考察できる。
- (7) GPの混入量、すなわちリグニン量によって着色速度は大きく影響を受け、GPの混入量15%までは着色速度定数は直線的に増加する。
- (8) 所定時間の紫外線照射処理により着色したGPとNBKPシートそれぞれの光学特性値から、各比率の混抄シートの着色の程度をK-M理論に基づいて計算によって推定できる。

文 献

- 1) Janson, J., Forsskahl, I. : Proceedings of 4th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, Vol. 1, p.313 (1987)
- 2) Cole, B. J., Sarknen, K. V., Hopper, J. E. : *ibid.*, Vol. 1, p.315 (1987)
- 3) Engstrand, P., Htun, M., Hammar, C. A. : *ibid.*, Vol. 1, p.333 (1987)
- 4) Lewin, N. : *ibid.*, Vol. 1, p.345 (1987)
- 5) Castellan, A., Vanucci, C., Fournier de Violet, P., B.-Laurent, H. : *ibid.*, Vol. 2, p.239 (1987)
- 6) Tylli, H., Olkkonen, C., Forsskahl, I. : *ibid.*, Vol. 2, p.245 (1987)
- 7) Nolan, P., Van den Akker, J. A., Wink, W. A. : Paper Trade J., 121 (11), T-101 (1945)
- 8) Kringstad, K. P., Lin, S. Y. : TAPPI, 53 (12) 2296 (1970)
- 9) Leary, G. J. : TAPPI, 50 (1), 17 (1967)
- 10) Leary, G. J. : TAPPI, 51 (6), 257 (1968)
- 11) Gellersted, G., Pettersson, E. L. : Svensk Papperstidn., 80 (1), 15 (1977)
- 12) Brunow, G., Sivonen, M. : Paperi Ja Puu, 25, 215 (1975)
- 13) 金 鳳庸, 磯貝 明, 尾鍋史彦, 白田誠人 : 紙パ技協紙, 42 (12) 1165, (1988)
- 14) Robinson, J. V. : "Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology", Ed. Casey J. P., Vol. 1, p.192 (1980)
- 15) 桂 徹, 村上浩二 : 紙パ技協紙, 41 (8) 724 (1987)
- 16) 門屋 卓 : "製紙科学", 門屋, 白田, 大江編, p. 243, 中外産業 (1982)
- 17) 大竹利則, 白田誠人, 門屋 卓 : 紙パ技協紙, 38 (10) 1033 (1980)
- 18) Kubelka, P. : J. Opt. Soc. Am., 38, 448 (1948)
- 19) Barndon, C. E. : "Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology", Ed. Casey, J. P., Vol. 3, p.1420 (1980)
- 20) 金 鳳庸, 磯貝 明, 尾鍋史彦, 白田誠人 : 紙パ技協紙, 投稿中
- 21) 金 鳳庸, 磯貝 明, 尾鍋史彦, 白田誠人 : 未発表データ
- 22) Tongren, J. C. : Paper Trade J., 107 (8) 76 (1938)

(受理 : '89.4.19)