電子線照射の紙質に及ぼす影響

大蔵省印刷局研究所 武藤直一, 高橋公也, 山崎秀彦

Effect of electron beam irradiation on characteristics of paper

*Naoichi Muto, Kimiya Takahashi and
Hidehiko Yamazaki*

Research Institute, Printing Bureau, Ministry of Finance

武藤直一

高橋公也

山崎秀彦

Low energy electron beam irradiating instruments are applied for surface treatment and paint cure because of their compactness compared with corresponding high energy instruments. As electron beam has higher transmittance than UV light, it is supposed to be suitable for high-speed curing of relatively thick ink film such as intaglio ink film.

However, electron beam irradiation causes degradation of organic high-polymer induced by radical reaction, involving the main chain scission and crosslinking reaction of the polymer. In the case of paper, electron beam irradiation decreases degree of polymerization of cellulose and sheet strength.

In this paper the effects of electron beam irradiation on the physical and chemical properties of handsheets were studied.

Following results were obtained.

(1) The fiber strength of the handsheets, given by the wet zero-span breaking length, decreased with electron beam irradiation, while the fiber bonding strengths, as given by Pulmac B factor, wet breaking length and Young's modulus, increased. Besides, the microphotographs of the fractured areas of the handsheets showed that the sheet fracture pattern shifted from the inter-fiber bond breakage mode to the fiber breakage mode.

(2) The contributions of the fiber strength and fiber bonding strength to the double folds and tensile strength were determined by multiple regression analysis using the equation; $T = kF^aB^bL^c$ (T : Physical property of handsheet, F : Fiber strength, B : Fiber bonding strength, L : Fiber length, k, a, b, c : Parameter). It was found that the decreases of double folds and tensile strength caused by electron beam irradiation are mainly attributed to the decrease of fiber strength.

(3) The GPC analysis of the irradiated handsheets showed that the decrease of fiber strength is caused by the decrease of degree of polymerization of cellulose.

(4) With high dose of irradiation different kinds of pulp sheets showed similar values of probability of main chain scission, while with low dose of irradiation each pulp sheet

showed different value of that.

(5) Amount of chemical groups such as aldehyde and carboxyl groups and copper number of the handsheets increased with irradiation.

Keywords : Electron beam irradiation, Degradation, Fiber strength, Fiber bonding strength, Main chain scission

1. はじめに

低エネルギー電子線照射装置はコンパクトに組み入れられることから表面加工や塗料の硬化に応用されている。電子線は透過性が高く、エネルギー効率が高いという特徴を有し、凹版インキのように比較的厚い皮膜の高速乾燥に適している。

電子線等の放射線の照射が高分子に及ぼす影響にはラジカルの発生による主鎖の切断とそれにもなう架橋反応があるが、紙の場合には、セルロース分子の重合度低下¹⁾²⁾及び紙質強度の低下³⁾⁴⁾⁵⁾が起こることが知られている。

本研究においては、低エネルギー電子線照射による紙の強度変化を解明するために、紙の強度を紙を構成する繊維自身の強度、繊維間の結合強度の二つの要因に分け、電子線照射がこれら二つの要因に及ぼす影響を調べ、紙の強度との関係を明らかにする。また、紙が電子線照射を受けるとき、紙の主成分であるセルロースに生じる重合度分布の変化、主鎖切断確率、紙の光学的変化及び官能基の生成等の化学的变化を明らかにする。

2. 実 験

2.1 シートの作製

木綿パルプ、LBKP、アバカパルプそれぞれについてTAPPI式シートマシンを用いてJISの方法に従い、坪量 60 g/m² のシートを作製した。木綿パルプ、アバカパルプはリファイナー処理したパルプ（ろ水時間約 40 秒）を使用し、LBKP は PFI ミル（クリアランス 0.2 mm、圧力 1.8 kg/cm²）で 5,000 回こう解し（ろ水時間約 15 秒）使用した。

2.2 電子線照射

電子線照射装置は日新ハイボルテージ(株)製の Curetron (EBC-200-AA 2) を使用した。真空チャンバー中のカソードから電子線が金属箔を透過し、窒素気流中で用紙に照射され、ここで用紙照射窓の下を搬送されることによって一定量の電子線照射が行われる（図 1）。電子線照射装置の基本性能は以下のようになっている。

電子線照射装置の基本特性

- ・加速電圧 200 kV
- ・電子流 最大 20 mA
- ・試料搬送速度 20 m/min

本研究においては、電流値を変化させることにより電子線照射量を変化させ、照射量の異なるサンプルを作製した（表 1）。ここで、Gy は電子線の吸収線量を表す単位であるが、実用上、装置の照射線量の設定値として用いられているため、ここでもその表示値法に準拠した。

なお、吸収線量（Gy）については坪量 60 g/m² のシートに 200 kV の電圧で電子線照射を行った場合、約 90% の電子線が透過する⁶⁾ことから、実際の吸収線量は表示値の約 10 分の 1 であると推定される。

Fig.1 Electron beam irradiating instrument

Table 1 Irradiating condition

Current (mA)	0.8	3.1	7.7	15.4
Dose (kGy)*	5	20	50	100

*The value represents nominal dose usually employed by the electron-beam irradiating instrument. Actual dose is assumed to be about 1/10 of the nominal value when a handsheet with grammage of 60 g/m² is irradiated with 200 kV electron-beam.

2.3 電子線照射による紙質特性変化の評価

(1) 強度的性質

強度的性質の評価のために引張強さ, 湿潤引張強さ, MIT 耐折強さ, ヤング率, パルマックのゼロスパン引張強さ試験機によるゼロスパン引張強さ, ショートスパン引張強さ, ウェットゼロスパン引張強さ, ウェットショートスパン引張強さの測定を行った。ショートスパン引張強さのスパン間隔は 0.4 mm とした。

また, 基本物性としての固有繊維強度ファクター (F), 繊維間結合強度ファクター (B) の値を Cowan の方法⁷⁾により求めた。おな, 固有繊維強度ファクター (F) は標準坪量 (60 g/m²) のシートのウェットゼロスパン引張強さで与えられ, 繊維間結合強度ファクター (B) はドライショートスパン引張強さとウェットショートスパン引張強さの測定値の比で与えられる。

ヤング率については引張強さ試験機によるストレス-ストレイン曲線の初期勾配から式(1)により求めた。

$$E = \frac{\delta}{\varepsilon} \quad \cdots \cdots (1)$$

ここに, E: ヤング率

δ : 応力 (Pa)

ε : ひずみ量

以上の測定はすべて 20°C, 60%RH の部屋で行った。

(2) 強度関係式の作成

紙の強度的特性として耐折強さ, 裂断長などが用いられているが, これらの強度的性質は紙を構成する繊維自身の強度, 繊維間の結合強度, 繊維長などにより基本的な物性に支配されており, 従来さまざまな検討がなされている。

一般によく知られている強度関係式に, Clark の強度関係式(5)があり⁸⁾, これはゼロスパン引張強さ, 粘着性, 長さ加重平均繊維長, 粗度, かさといった五つの基本物性のベキ乗の積で紙の強度 (耐折強さ, 引張強さ等) を表す方法である。

$$T = kZ^a H^b L^c G^d V^e \quad \cdots \cdots (2)$$

ここに:

T: 紙の強度

Z: ゼロスパン引張強さ

H: 粘着性 (cohesiveness)
(=Z 方向引張強さ)

L: 長さ加重平均繊維長

G: 粗度 (mg/100 m)

V: かさ

k, a, b, c, d, e: パラメータ

また, Cowan によれば, 紙のドライショートスパン,

ウェットショートスパン及びウェットゼロスパン引張強さの測定値を用いて, 紙の強度は(1)紙を構成する繊維自身の強度, (2)繊維間の結合強度, (3)繊維長の各要因に分解して表される。

本研究では, これらの三つの基本物性を用いて次式に示すように Clark 式と類似した式の形態による紙の強度を与える関係式を提案し, 各要因の紙の強度への寄与を明らかにする。

$$T = kF^a B^b L^c \quad \cdots \cdots (3)$$

ここに,

T: 紙の強度

F: 紙を構成する繊維自身の強度 (固有繊維強度) を表すファクター

B: 繊維間の結合強度 (繊維間結合力) を表すファクター

L: 繊維長を表すファクター

a, b, c: パラメータ

今回の実験ではシートの状態で電子線照射を行っていることから繊維長は変化せず L^c は一定値として k に含めることができるため, 式(3)は式(4)のように表せる。

$$T = kF^a B^b \quad \cdots \cdots (4)$$

耐折強さ及び引張強さのそれぞれについて(4)で対数をとって線形変式に変換し重回帰分析を行うことにより, k, a, b の値並びに各ファクターの寄与率 (= 偏相関係数²⁾) を求めた。

(3) セルロースの重合度分布の測定

① セルロースのフェニルイソシアネート化

60°C の真空乾燥した紙片約 0.02 g を 10 ml の脱水ピリジン中に入れ, これに 0.5 ml のフェニルイソシアネートを加えて密栓し, 80°C の油浴中でフェニルイソシアネート化反応を 1 昼夜行なった⁹⁾。試料が完全に溶解した後, 少量のメタノール (PIC に対しやや過剰等量) を加えて未反応の PIC を消費させ, 試験管の内容物を 90 ml の 80%メタノール (水:メタノール=1:4) に入れて混ぜ, 生じた沈澱を 80%メタノールで遠心分離し洗浄した。

② GPC 測定

得られたセルローストリカルバニレートと THF (Tetrahydrofuran) に溶解し以下の条件で GPC 測定を行った。

カラム Linear+500 Å (Waters)

示差屈折率計感度 1/16

ポンプ流速 1.0 ml/min

GPC 分析による平均重合度の算出¹⁰⁾は標準試料としてポリスチレンを用いて以下の関係式により行った。

式(7)はセルローストリフェニルイソシアネートがカラムから溶出する場合のポリスチレン分子量との関係を示す。

$$[\eta]_{ps} = K_{ps} M_{ps}^{aps} \quad \cdots \cdots (5)$$

$$[\eta]_{CTC} = K_{CTC} M_{CTC}^{aCTC} \quad \cdots \cdots (6)$$

$$[\eta]_{ps} M_{ps} = [\eta]_{CTC} M_{CTC} \quad \cdots \cdots (7)$$

$$\text{Log } M_{CTC} = \frac{\text{Log } K_{ps} - \text{Log } K_{CTC} + (1 + a_{ps}) \text{Log } M_{ps}}{1 + a_{CTC}} \quad \cdots \cdots (8)$$

ここに、

$$K_{ps} = 0.00203, K_{CTC} = 0.0043,$$

$$a_{ps} = 0.678, a_{CTC} = 0.84$$

$[\eta]$: 固有粘度

ps: ポリスチレン

CTC: セルロースのフェニルイソシアネート誘導体 (cellulose tricarbanilate)

(4) セルロース分子の主鎖切断の確率

一般に電子線照射により高分子には主鎖切断及び架橋反応が起こると考えられ、単位線量当たりの1個の単量体の主鎖切断する確率と架橋する確率と数平均重合度の関係は式(9)のように表される。

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1 - \overline{DP}_0(r_x - r_s)R}{\overline{DP}_0} \quad \cdots \cdots (9)$$

$$\text{切片} = \frac{1}{\overline{DP}_0}$$

$$\text{勾配} = -(r_x - r_s)$$

ここに、

$\overline{DP}_0$: 初期重合度

$\overline{DP}_n$: 数平均重合度

r_s : 単位線量当たり1個の単量体の主鎖切断の確率

r_x : 単位線量当たり1個の単量体が架橋する確率

R: 電子線照射量

式(9)は理論的にいかなる初期重合度分布の場合でも成り立ち、x軸に照射量、y軸に数平均重合度の逆数とした場合に直線の傾きが主鎖切断の確率の架橋の確率の差を表す。なお、主鎖切断の確率が架橋の確率よりも極端に大きい場合 ($r_s \gg r_x$) には、 $r_x - r_s \approx -r_s$ となり、主鎖切断反応の起こる確率を照射量による $1/\overline{DP}_n$ の変化から求めることができる¹¹⁾。セルロースの場合は過去の報告例¹²⁾を参照すると $r_s \gg r_x$ と考えられる。

(5) 光学的性質及びセルロースの劣化

光学的性質の評価はUV領域における反射率の測定により行った。

シートの光学的性質に影響を与えるカルボキシル基及びアルデヒド基量¹³⁾、還元性基の量を示す銅価¹⁴⁾の電子線照射による変化を調べた。また電子線照射により分解し低分子化したセルロースの10%水酸化ナトリウム溶解度¹⁵⁾の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 シート強度への影響

諸物性の測定結果を表2に示す。電子線照射の結果、各パルプシートとも強度的性質については全体的に低下し、とりわけ耐折強さに明瞭な変化がみられた(図2)。100 kGyの照射で耐折強さは各パルプシートともほぼ同程度まで低下することが分かる。引張強さ(図3、図4、図5)については、木綿及びLBKPシートでは初期の段階(低照射線量)でわずかに増加するが、照射量が多くなるにつれて緩やかに低下していく。この照射初期の引張強さのわずかな増加は紫外線照射¹⁶⁾やγ線照射¹⁷⁾の場合にもみられる現象である。一方、ゼロスパン引張強さ(図3、図4、図5)は照射により単調に減少する。照射量が増加するにつれて引張強さとゼロスパン引張強さの差が少なくなり100 kGy照射ではほとんど同程度の強度となることが分かる。

Table 2 Physical properties of handsheets after electron beam irradiation

Dose (kGy)	Cotton				Bleached kraft hardwood					Abaca				
	0	5	20	100	0	5	20	50	100	0	5	20	50	100
Double folds	1,246	956	800	79	121	111	85	57	29	2,403	1,574	876	348	92
Breaking length (km)	5.8	5.9	5.8	5.2	6.2	6.4	6.1	5.6	5.3	8.7	8.7	8.4	7.9	6.7
Dry zero span breaking length(km)	15.2	13.7	12.2	7.6	12.4	9.8	8.1	6.8	5.3	15.1	12.8	11.2	9.9	6.9
Wet zero span breaking length(km) (F)	9.8	9.0	7.7	4.3	7.9	6.8	5.1	3.7	2.1	9.5	8.6	7.1	4.8	2.8
Fiber bonding strength factor(B)	2.54	2.78	2.94	3.57	3.87	4.02	4.33	4.77	5.06	3.07	3.15	3.29	3.85	4.38
Wet breaking length (km)	—	—	—	—	0.17	0.20	0.26	0.31	0.36	0.12	0.18	0.26	0.36	0.39
Young's modulus (GPa)	3.53	3.53	3.57	3.98	3.72	3.87	3.79	4.00	4.16	4.10	4.19	4.24	4.39	4.45

Fig.2 Effect of electron beam irradiation on double folds of habdsheets

Fig.3 Effect of electron beam irradiation on breaking length and zero-span breaking length of cotton handsheets

この現象すなわち、繊維本体強度の値がシート強度の値に近づくことは通常の紙ではみられないことであり、電子線照射によるシート劣化においては、外見上シートの形態を保持したまま主として繊維本体の強度低下のみが起こるという特徴を示している。さらに、繊維本体の強度が電子線照射により低下するのに反して、繊維間結合強度ファクターBは電子線照射によりむしろ増加する傾向を示しており(図6)、その理由として、繊維間結合部分において架橋の形成もしくは水素結合の増加が生じていることが考えられる。この架橋の形成については、電子線照射により湿潤引張強さ(図7)、ヤング率(図8)がともに増加することからも推測される。湿潤引張強さの増加は、水によって破壊されない新たな結合の形成を示しており、またヤング率の増加は同一の張力のかかった場合に電子線の照射とともに

Fig.4 Effect of electron beam irradiation on breaking length and zero-span breaking length of bleached kraft hardwood pulp handsheets

Fig.5 Effect of electron beam irradiation on breaking length and zero-span breaking length of abaca handsheets

にシートの変形が少なくなることを意味し、やはり繊維間結合の増加を示唆している。

3.2 電子線照射シートの破断のパターンの変化

引張りによる破断は、1本1本の繊維で考えてみると(a)繊維本体が切断されて破断するパターンと(b)繊維間結合部分がはがれて繊維が引き抜かれるパターンとの二通りが考えられる(図9)。電子線照射により繊維本体の強度が低下することから、破断のパターンは照射線量が増加するにつれてbのパターンからaのパターンに移っていくと考えられる。図10は未照射木綿シートの引張りによる破断面で、図11は100 kGy照射後の木綿シートの破断面である。電子線照射後は繊維間結合部分で繊維が抜ける割合が減少し繊

維本体が切断されて破断する割合が増加するために毛羽立ちが減少している様子が観察される。

3.3 電子線劣化における強度関係式

耐折強さ及び引張強さのそれぞれについて式(4)で対

Fig.6 Effect of electron beam irradiation on fiber bonding strength factor of handsheets

数を取り線形な式に変換し重回帰分析を行うことにより k , a , b の値並びに各ファクターの寄与率 (= 偏相関係数²⁾) を求めた結果を表 3 及び表 4 に示す。ただし、この計算のためにデータ数を多くし結果の信頼性を増すため、同一照射量での酸素濃度の異なる繰返し試験も含めた。サンプル数は木綿は 7, LBKP 及びアバカは 9 である。いずれの場合も重相関係数 r の値が 0.9 以上と高いことから式(4)がよく成り立つことがわかる。いずれのシートの場合も耐折強さ (表 3) には繊維間結合強度ファクター (B) の寄与は少なく、電子線照射によるシートの耐折強さの低下は、主に繊維自身の強度低下によることが分かる。引張強さ (表 4) についても重相関係数 r が 0.9 以上の式が得られたが、木綿シートを除いて各ファクターの寄与は明確でない。これは引張強さは耐折強さに比べて電子線照射に対して大きな低下をしない (表 2) ことによると考えられる。しかし、各パルプシートとも固有繊維強度ファクター (F) の寄与は繊維間結合強度ファクター (B) に比べて大きく、引張強さの低下は繊維自身

Fig.7 Effect of electron beam irradiation on wet breaking length of handsheets

Fig.8 Effect of electron beam irradiation on Young's modulus of handsheets

Fig.9 Schematic diagram of two typical fracture mechanisms

の強度低下によることが分かる。

3.4 セルロースの重合度分布の変化

電子線の照射量と各種パルプシートのセルロースの平均重合度の関係を図 12 に示す。また、種類の異なるパルプの重合度分布の変化を図 13, 図 14, 図 15,

図 16 に示す。未照射の時はアバカシートの重合度分布が他のシートに比べ高いが、電子線照射につれて重合度分布の差が少なくなり 20 kGy 以上の照射ではいずれのシートの重合度分布も同様の値となった。このことより、セルロースの重合度低下は主として高分子

Fig.10 A microphotograph of the fractured area of an original cotton handsheet after breaking length measurement

Fig.11 A microphotograph of the fractured area of an 100 kGy electron beam irradiated cotton handsheet after breaking length measurement

Table 3 Effect of fiber strength and fiber bonding strength on double folds

	Parameter			Contribution		R
	k	a	b	Fiber strength	Fiber bonding	
				(F)	strength (B)	
Cotton	0.735	3.25	0.07	0.873	0.000	0.970
Bleached kraft hardwood	0.137	1.63	2.53	0.797	0.266	0.957
Abaca	150	2.05	-1.82	0.803	0.182	0.984

Note ; Double folds= kF^aB^b

Contribution = (Partial correlation coefficient)²

R = Multiple correlation coefficient

Table 4 Effect of fiber strength and fiber bonding strength on tensile strength

	Parameter			Contribution		R
	k	a	b	Fiber strength	Fiber bonding	
				(F)	strength (B)	
Cotton	2.15	0.281	0.375	0.927	0.685	0.987
Bleached kraft hardwood	3.68	0.155	0.169	0.398	0.029	0.915
Abaca	7.07	0.173	-0.148	0.442	0.039	0.970

Note ; Tensile strength= kF^aB^b

Contribution = (Partial correlation coefficient)²

R = Multiple correlation coefficient

Fig. 12 Effect of electron beam irradiation on the weight-average degree of polymerization of cellulose of handsheets

Fig. 13 Weighted DP distributions of cellulose of original handsheets obtained by gel permeation chromatography

Fig. 14 Weighted DP distributions of cellulose of handsheets after 5 kGy irradiation obtained by gel permeation chromatography

Fig. 15 Weighted DP distributions of cellulose of handsheets after 20 kGy irradiation obtained by gel permeation chromatography

Fig. 16 Weighted DP distributions of cellulose of handsheets after 100 kGy irradiation obtained by gel permeation chromatography

成分で起こり繊維の種類や構造とは無関係にランダムに起こることが分かる。

また、セルロースの平均重合度の変化に対する固有繊維強度ファクター、すなわち、ウェットゼロスパン断裂長の変化を図 17 に示す。固有繊維強度の低下の主要な原因はシート中のセルロースの重合度低下であることが分かる。

3.5 セルロース分子の主鎖切断の確率

セルロース分子の主鎖切断の確率については式(9)の理論的關係が知られており、また銅アンモニア溶液の固有粘度から経験式により単位線量当たりの主鎖切断の確率を算出した報告¹²⁾があり、いずれもあらゆる照射線量の領域で同一のメカニズムで主鎖切断が起こることを前提としている。図 18 は式(9)に基づき、 $1/DP_n$ と照射量の関係を表したものであり、低照射線量と高照射線量 (20 kGy 以上) では劣化のメカニズ

ムがパルプシートの種類により異なることが推測される。そこで、低照射線量における主鎖切断の確率と高照射線量における主鎖切断の確率は別々に検討した。

図 18 及び表 5 から、20 kGy より大きい照射線量ではいずれの種類のシート中のセルロースも同様の主鎖切断確率を示し $4 \sim 6 \times 10^{-5}$ となっている。一方 5 kGy 程度の低照射線量では主鎖切断の確率は木綿シートで 4.1×10^{-5} 、アバカシートで 4.9×10^{-4} となっている。木綿シートは 20 kGy 以上の場合とほぼ同一であるが、カバカシートは低照射線量で高い主鎖切断確率 (20 kGy の場合の約 10 倍) を示すことが分かる。また、LBKP シートでは 5 kGy の照射で $r_s < r_x$ と

り主鎖切断よりも架橋の起こる確率が高いことを示している。これらのことから、初期の低線量照射においては高線量照射の場合と劣化の機構が異なっていることを示している。

3.6 光学的性質

電子線照射の光学的性質への影響については、紫外域 (図 19, 図 20, 図 21) 及び可視光の紫外域に近い波長で反射率変化 (吸収) がみられた。また、280 nm 付近の反射率が大きく低下していることから、電子線照射によりセルロース中にカルボニル基などの新たな 2 重結合の生成が起こっているものと推測される。また、アバカシート及び LBKP シートについてはペクチン、リグニンの電子線照射による変化が予想され

Fig. 17 Relationship between weight-average DP of cellulose and wet zero-span breaking length of irradiated handsheets

Fig. 18 Effect of electron beam irradiation on $1/\overline{DP}_n$ on cellulose of handsheets
Note ; $\overline{DP}_n$ = Number-average degree of polymerization

Table 5 Probability of main chain degradation of cellulose per glucose unit per 1 kGy electron beam irradiation under more than 20 kGy irradiation

	Intercept	Slope	r_s
Cotton	0.0036	0.000044	0.000044
Bleached kraft hardwood	0.0024	0.000063	0.000063
Abaca	0.0027	0.000060	0.000060

Note ; r_s = Probability of main chain degradation per glucose unit per 1 kGy electron beam irradiation

$$\text{Intercept} = \frac{1}{\overline{DP}_0}$$

$$\begin{aligned} \text{Slope} &= r_s \\ \frac{1}{\overline{DP}_n} &= \frac{1 + \overline{DP}_0 r_s R}{\overline{DP}_0} \end{aligned}$$

Fig. 19 Effect of electron beam irradiation on UV reflectance of cotton handsheets

Fig. 21 Effect of electron beam irradiation on UV reflectance of abaca handsheets

Fig. 20 Effect of electron beam irradiation on UV reflectance of bleached kraft hardwood pulp handsheets

Fig. 22 Effect of electron beam irradiation on contents of carboxyl and aldehyde groups, copper number and 10% NaOH solubility of cotton handsheets

る。

3.7 セルロースの化学的变化

図 22, 図 23, 図 24 に電子線の照射による各シートのカルボキシル基, アルデヒド基, 銅価及び 10% アルカリ溶解度の変化を示す。

いずれのシートの場合も照射量の増加とともにこれらの量が増加することが分かる。電子線照射によりアルデヒド基は増加し, カルボキシル基は微増している。これは Sonntag¹⁸⁾¹⁹⁾ らの γ 線照射によるラジカル発

生機構からも推定されるものであり, 電子線照射によってもセルロースにラジカルが発生し, それを契機とした主鎖切断とこれらの官能基生成が引き起こされることが分かる。アバカシートにカルボキシル基が多いのはシートに含有されるペクチンの影響と考えられる。還元性末端基量を示すといわれる銅価はいずれのシートの場合も電子線の照射量とともにほぼ直線的に増加することが分かる。グルコース単位で 100 個当たりの還元性末端基数は電子線 100 kGy 照射に対して, 木

Fig. 23 Effect of electron beam irradiation on contents of carboxyl and aldehyde groups, copper number and 10%NaOH solubility of bleached kraft hardwood pulp handsheets

Fig. 24 Effect of electron beam irradiation on contents of carboxyl and aldehyde groups, copper number and 10%NaOH solubility of Abaca handsheets

綿シートでは4.5個増加し, LBKPシートでは11.1個増加し, アバカシートでは5.6個増加することが分かる。

セルロースの劣化については低分子化したセルロースが10%水酸化ナトリウム水溶液に溶解することからその程度が分かる。20 kGy以上の照射ではいずれのシートもほぼ同程度の重合度になるにもかかわらず, 10%水酸化ナトリウム溶解度について木綿シートが他のシートと比べ小さいのは, 木綿繊維のセルロースの結晶化度が高く, 水酸化ナトリウム水溶液に対するアクセシビリティが低いことによるものと考えられる。

4. ま と め

電子線照射が紙質に及ぼす影響を調べた。その結果, 電子線照射によるシートの強度低下は繊維本体の強度低下が原因であることが分かった。繊維間結合力は逆に電子線照射により増加し, 高照射線量ではシートの破断の際には繊維本体での破断が主となることが分かった。

更に, 電子線照射による繊維本体の強度低下はセルロースの重合度低下に起因しており, 分子鎖の切断は高分子量成分が主であり, 繊維の種類や構造とは無関係に起こることが明らかとなった。また, セルロースの重合度低下とともにアルデヒド基や銅価の増加が認められた。

引用文献

- 1) R. Imamura, T. Ueno, K. Murakami: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 50 (1), 51 (1972)
- 2) 杉松, 仙田, 原田: 工業化学雑誌, 62 (4), 576 (1959)
- 3) 草木, 山岡: 印刷学会論文集, 238 (4), 39 (1986)
- 4) T. Granfeldt, S. L. Iverson, C. A. Chuaqui, M. Jackson, D. Free: Tappi Journal, 75 (6), 175 (1992)
- 5) K. Nitzl: Fotokopien gebührenpflichtig, 39 (10 A), V 102 (1985)
- 6) 富増, 馬場, ルナー: 紙パ技協誌, 45 (7), 802 (1991)
- 7) W. F. Cowan: Pulp & Paper, 60 (5), 84 (1986)
- 8) J. d'A, Clark: Tappi, 56 (7), 122 (1973)
- 9) L. R. Schroeder and F. C. Haigh: Tappi, 62 (10), 103 (1979)
- 10) J. J. Cael, D. J. Cietek, F. J. Kolpak: J. Appl. Polym. Sci., 37, 509 (1983)
- 11) 高分子学会編: 高分子工学講座 高分子の物理学 381 (1963)
- 12) M. Horio, R. Imamura, H. Mizukami: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 41, 17 (1963)
- 13) 木材化学実験書II, P 169, 中外産業 (1985)
- 14) TAPPI T 430
- 15) JIS 8101
- 16) 金, 磯貝, 尾鍋, 白田: 紙パ技協誌, 42 (12), 1165 (1988)

- 17) 鈴木, 高橋, 上埜, 小役丸: 紙パ技協誌, 46 (7), 896 (1992) can Chemical Society Symposium Series No.48, 313 (1977)
- 18) G. O. Phillips, P. J. Baugh, J. F. McKellar, C. von Sonntag: "Cellulose Chemistry and Technology" (J. C. Arthur Jr.m, Ed.), Ameri- 19) C. Von Sonntag, M. Dizdoroğlu: Z. Naturforsch., 30 b, 416 (1975)
- (受理: '95.1.10)
-