

## 再生紙の新たな品質評価手法の検討（第1報）

## — リサイクルによりシートおよびパルプ繊維が受ける影響 —

製紙スタッフ 河部千香\* 齊藤将人\* 深沢博之\*

## Examination of New Evaluation Method of Recovered Paper's Quality

## — Effects of Recycle on Sheets or Fibers —

Now we can't tell the differences between wood fiber and recovered fiber because pulp is affected by heat and beating during the process of paper production. But we sometimes need to tell the balance with the use of wood and recovered one. For this reason we need the assessment of deterioration of paper instead of the balance. For an investigation of it, we should understand what properties of paper are changed by recycling treatment first of all. In this report we made sure of the thermal and machine's effects of recycle on handsheets or fibers.

## 1. はじめに

2007年末～2008年にかけて注目された「古紙偽造問題」は、「古紙配合率が表示よりも低い紙が製品として供給されていた」ということから、環境への影響や企業責任など様々な議論がなされた。このような問題が起こった原因の一つとして、紙の分析によって古紙配合率を求めることが事実上不可能であることが挙げられる。それは、紙が出来上がった時点で、その中に含まれるパルプは、すでに劣化が起っており、バージンパルプか古紙パルプかを区別できないからである。実際に、あまり劣化が起っていない古紙パルプを使用している製品と、極端に劣化が起っている古紙パルプを、様々な工夫を施して使用している製品が存在する。これらを客観的に判断できる指標が消費者にとっても製紙業界にとっても必要であると思われる。古紙のリサイクルについては、過去に、熱および機械的要因によるパルプ繊維のリサイクル特性について<sup>1~4)</sup>や薬品によるパルプ繊維のパルプ物性変化について<sup>5)</sup>など、いくつかの研究成果が報告されている。

本研究では、従来の古紙配合率「○%」といった表記だけではなく、紙に含まれるパルプがどの程度劣化しているのかという度合いを評価する手法について検討する。

その評価手法の検討の前段階として、紙のリサイクル工程における、熱および機械的要因によりシートおよびパルプ繊維がどの程度影響を受けるかについて検討した。

## 2. 実験方法

## 2. 1 原料

すべての試験には、市販のLBKPを用いた。LBKPは未叩解の時、ろ水度670ml CSFで繊維長0.92mmのものを使用した。

## 2. 2 手すき紙の作製

バージンパルプをJIS P 8220に規定する標準離解機を用いて原料濃度3%で離解し、JIS P 8221-1に規定するビーターで、ろ水度450ml CSFとなるように原料濃度2.6%で叩解した後、JIS P 8222に準じて手すき紙を作製した。このとき、物性評価用手すき紙（目標坪量60g/m<sup>2</sup>）とリサイクル用手すき紙（目標坪量120g/m<sup>2</sup>）の2種類について150メッシュの金網を使用して作製し、回転ドライヤーにより110℃で2分間乾燥した。ここで得られた物性評価用手すき紙をリサイクル0回目とし、リサイクル用手すき紙は、再び離解し、ろ水度450ml CSFに叩解し、物性評価用手すき紙（リサイクル1回目）お

\*) 現 製紙科

【報告】

よびリサイクル用すき紙を作製した。以下、同様な手順を繰り返し、5回目までのリサイクル処理を行った。ただし、物性評価用すき紙は0回、1回、3回、5回の時に限って作製した。

いずれの場合も標準離解機およびビーターにおける原料濃度はリサイクル0回目の時と等しくした。

2. 3 紙物性の測定

2. 2の方法により得られた物性評価用すき紙について、JIS法に従い、坪量、厚さ、密度、比引張強さ、引張破断伸び、比引裂強さ、耐折強さ、比破裂強さ、比ゼロスパン引張強さ、クラークこわさ、クレム吸水度、ISO白色度、不透明度、ガーレー透気抵抗度を測定した。

2. 4 パルプ繊維特性の測定

各試料について、パルプの保水度および繊維形態の測定、結晶化度の測定、走査型電子顕微鏡による観察を行った。

パルプの保水度は、J. TAPPI No.26の方法により測定した。

繊維長、ファイン比、カール、キंक、繊維幅は、OpTest Equipment Inc. 製の Fiber Quality Analyzer LDA02を用いて1測定20000本とし、それぞれ、長さ加重平均繊維長、長さ加重平均ファイン比、カール長さ加重平均、キंकインデックスの測定を3回行い、平均値で結果を表した。なお、カールはファイバーが徐々にかつ連続的に湾曲している

ものであり、式①により示される各ファイバーのカールインデックスに、その輪郭の長さLを掛けたものの合計である。

$$(カールインデックス) = (L/I) - 1 \dots\dots ①$$

ただし、L：繊維の輪郭の長さ

I：端から端までの投影された長さ

また、キंकはファイバー形状が急に変化し湾曲しているもので折れ曲がり状態のものを示す。ここで用いたキंकインデックスは式②により示される。

(キंकインデックス)

$$= (2N_{(21-45)} + 3N_{(46-80)} + 4N_{(81-180)}) / L_{total} \dots\dots ②$$

ただし、Nx：Xの範囲内のキंक数

X：キंकインデックス角

L<sub>total</sub>：全ファイバー長

結晶化度については、Segalらの手法<sup>6,7)</sup>により、Miller指数である200のピーク強度(I<sub>200</sub>)と回折角2θ=18.5°のピーク強度(I<sub>18.5</sub>)により式③より算出した。

$$(結晶化度(\%)) = (I_{200} - I_{18.5}) / I_{200} \times 100 \dots\dots ③$$

また、走査型電子顕微鏡による観察は、日本電子(株)製JSM-6400走査型電子顕微鏡により、加速電圧20 kVで倍率100~5000倍で行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 リサイクルによる紙物性の変化

リサイクルを繰り返した時の比引張強さの変化を図1、密度の変化を図2、そのほかの紙物性の測定結果を表1に示す。

表1 リサイクルを繰り返した時の紙物性の変化

項目	0回目	1回目	3回目	5回目
引張破断伸び(%)	2.2	1.6	1.8	1.6
比ゼロスパン引張強さ(kN・m/g)	0.128	0.120	0.124	0.124
比引裂強さ(mN・m <sup>2</sup> /g)	9.46	9.76	9.17	7.75
耐折強さ	2.67	1.83	1.55	1.12
比破裂強さ(kPa・m <sup>2</sup> /g)	3.15	2.25	2.03	1.63
クラークこわさ(cm <sup>3</sup> )	94.5	99.1	97.9	101
クレム吸水度(mm)	52	78	72	90
ガーレー透気抵抗度(s)	13	4.1	4.2	2.6
ISO白色度(%)	87.25	88.80	87.50	87.15
不透明度(%)	76.9	77.2	78.8	79.3

図1に示すように、リサイクル回数が増えるにつれ比引張強さは低下し、同様に比引裂強さ、比破裂強さ、耐折強さも低下した。しかし、単繊維強度の指標として用いられる比ゼロスパン引張強さはほぼ変化しなかった。これは、比引張強さの低下などにより示される紙の劣化は単繊維強度が弱くなることによるものではなく、繊維間結合が弱くなることによるものであることを示している。伸び率が低下した理由も、繊維間結合の低下によるものと推測される。

図2に示す密度の低下 および透気抵抗度の低下は、繊維間結合が弱くなったため、シート内部に細かい空隙が増え、かさ高くなったのだと推測される。クラークこわさの増加に関しては、クラークこわさのように自重のたわみを利用して測定するこわさは試料厚さの3乗に比例すると考えられている<sup>3)</sup>ことから、密度の低下、つまり、厚さの増加による効果が大きいと考えられる。

クレム吸水度の増加は、シート内部に細かい空隙が増えたことにより、毛細管現象による吸水性が増大したためだと考えられる。

白色度に関して、リサイクル1回目に増加しているのは、セルロースの表面を覆っていたヘミセルロースや樹脂などの不純物が、叩解を重ねることにより剥離し、より純粋なセルロース成分が増加したからだと考えられる。その後の減少はリサイクルにより劣化し、黄変したと推測される。

### 3. 2 リサイクルによるパルプ繊維特性の変化

リサイクルを繰り返した時のパルプ繊維特性の測定結果を表2に示す。

保水度は、未叩解パルプを叩解することで増加し、リサイクルを繰り返すことで低下した。これは、膨

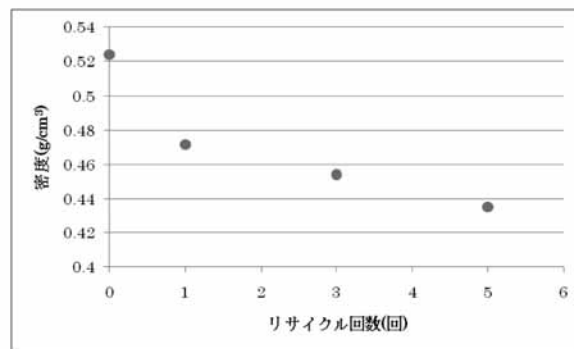


図1 リサイクルによる紙の比引張強さの変化

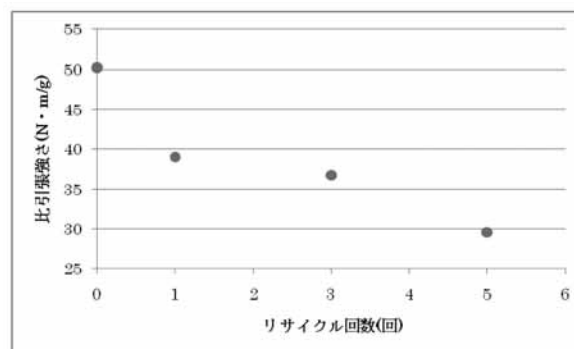


図2 リサイクルによる紙の密度の変化

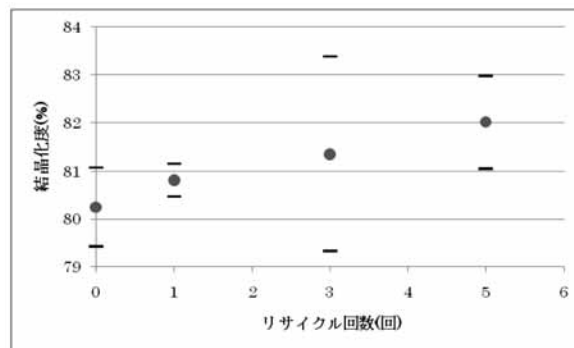


図3 リサイクルによる紙の結晶化度の変化

潤性が叩解を行うことにより増加し、リサイクルを繰り返す事により低下することを示している。叩解により繊維が内部フィブリル化し、パルプ繊維内の

表2 リサイクルを繰り返した時のパルプ繊維特性の変化

項目	未叩解	0回目	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
保水度(%)	81	153	130	119	92	87	85
平均繊維長(mm)	0.92	0.89	0.84	0.85	0.87	0.89	0.91
ファイン比(%)	22.1	22.1	23.9	22.0	20.6	18.8	16.1
カール	0.152	0.0825	0.0852	0.0864	0.0812	0.0847	0.0838
キンク	2.13	1.42	1.47	1.48	1.40	1.43	1.42
繊維幅(μm)	18.8	18.3	18.4	18.2	17.7	17.3	17.5

【報告】

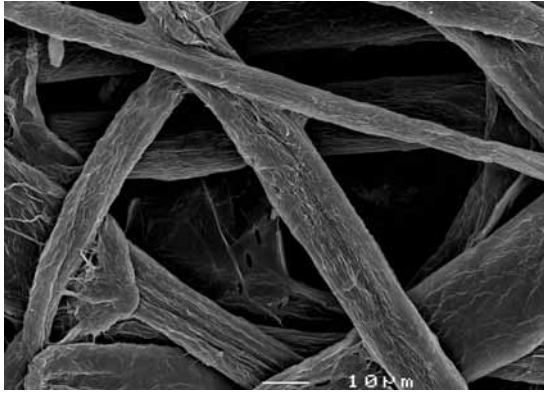


写真1 リサイクル0回目のパルプ繊維表面のSEM像



写真2 リサイクル5回目のパルプ繊維表面のSEM像

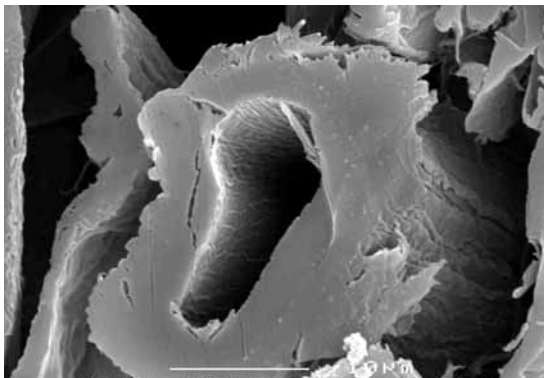


写真3 リサイクル0回目のパルプ繊維断面のSEM像

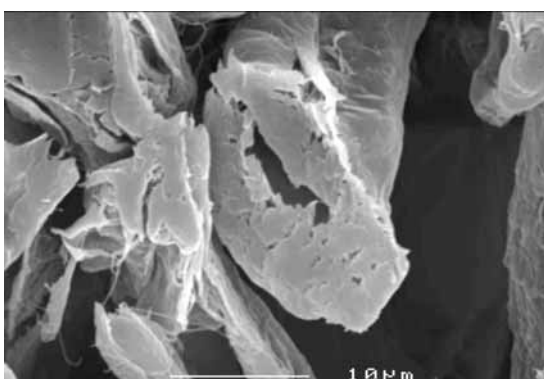


写真4 リサイクル5回目のパルプ繊維断面のSEM像

セルロース間に、水素結合により水分子が取り込まれやすくなったが、リサイクルにおける熱的要因や機械的要因により、セルロース間の結合が強固になったことによると考えられる。

結晶化度の変化を図3に示す。ばらつきが大きいですが、わずかに増加している。この現象は、リサイクルを繰り返し、紙を乾燥する際の熱エネルギーを与えたことにより、非晶領域のセルロースが再配列し、結晶化したためだと考えられる。この結果、乾燥前の非晶領域の水素結合が、不可逆的で強固なものに変化し、水が存在しても元には戻らなくなる。

繊維形態の測定では、リサイクルにより繊維長が短くなるという報告<sup>9)</sup>もあるが、ここでは繊維長は殆ど変化しなかった。ファイン比の減少については、微細繊維は手すき紙の作製の際に用いるワイヤーを通過し、減少したものと考えられる。カールおよびキンクについては、叩解を行った後はほぼ変化しないのに対し、未叩解の状態では大きくカールおよびキンクしているという結果になった。これは、叩解を行うことにより、膨潤性が上がって、繊維内に水が浸入し、繊維の柔軟性が向上したことを示唆している。繊維幅の減少は、リサイクルを繰り返し、叩解で機械的な力を加えることにより、フィブリル化した繊維表面が剥離し、繊維壁厚が減少したことと、膨潤性の低下により、パルプ繊維内のセルロースとセルロース間の水素結合が不可逆的なものとなり、収縮したままとなったため、繊維壁厚が減少したことの2つの理由が考えられる。

走査型電子顕微鏡を用いてパルプ繊維の表面を観察した結果を写真1、写真2に示す。岡山らは、リサイクルを受け、膨潤と収縮を繰り返すことによって、繊維壁最外層のS<sub>1</sub>層が剥離し、叩解による影響が小さかった内側のS<sub>2</sub>層の表面が露出してくると報告している<sup>3, 4, 10)</sup>。今回の観察では、はっきりしたS<sub>1</sub>層の剥離が確認されなかったが、リサイクル0回目比べてリサイクル5回目ではわずかに表面のしわが減少している。これは、S<sub>1</sub>層がわずかではあるが剥離したことを示している。また、リサイクル0回目比べて外部フィブリル化が増加していることが観察される。

## 【報告】

また、パルプ繊維の断面図に関して、リサイクル0回目を写真3に、リサイクル5回目を写真4に示す。湿潤・乾燥を繰り返すことで、 $S_1$ 層と $S_2$ 層の収縮率の差から $S_1$ 層- $S_2$ 層界面での分離が起こり、ついで $S_2$ 層内の乾燥時の応力により、 $S_2$ 層内の凝集力の弱い面が分割し、デラミネーションを引き起こし、さらに放射方向のクラックを生ずるまでになるものと考察されている報告<sup>3, 4, 10)</sup>がある。しかしながら、今回の結果では、表面観察と同様、叩解の程度が少なく、はっきりしたデラミネーション、クラックを観察できるものは少なかったが、ここに示すように、リサイクル0回目に比べ、リサイクル5回目の方に少量の放射状のクラックが観察された。

## 3. まとめ

今回、リサイクル処理がシートおよびパルプ繊維に与える影響について、いくつかの項目の試験を行うことにより調査した。その結果、紙の一般的強度である比引張強さや比破裂強さ、比引裂強さ、耐折強さなどが減少し、クラックこわさ、クレム吸水度、結晶化度が増加し、密度や透気抵抗度、保水度が減少し、繊維幅は減少するが繊維長は変化しないことなどが再確認された。

この原因として、①パルプ繊維間結合が弱まること、②パルプ繊維内のセルロース間の水素結合が不可逆的で強固なものになることが挙げられる。

今後、①および②についてさらに詳しく原因を追究し、リサイクルを繰り返した時のセルロースの分子レベルでの化学的变化や膨潤性、結晶化度などについて研究し、紙の劣化のメカニズムについて明らかにする予定である。その後、テーマである再生紙の新たな品質評価手法について提案したい。

## 参考文献

- 1) 勝山敦弘他：再生パルプに関する研究，静岡県製紙工業試験場報告，29，1-16 (1977)
- 2) 岡山隆之他：リサイクルによる木材パルプ繊維の変質 第4報，紙パ技協誌，36(3)，388-399 (1982)
- 3) 北山拓夫他：リサイクルにおける化学パルプ繊維

の変質，SEN-I GAKKAISHI，43(9)，486-494 (1987)

- 4) 岡山隆之：リサイクルによる古紙パルプの物性変化について，紙パ技協誌，56(7)，986-992 (2002)
- 5) 八重澤貴志：リサイクルにおけるパルプ物性変化，紙パ技協誌，61(12)，78-89 (2007)
- 6) Somwang, K. et al. : Changes in crystallinity and re-swelling capability of pulp fibers by recycling treatment, Japan Tappi J., 56, 863-869 (2002)
- 7) Akira Isogai et al. : Crystallinity indexes of cellulosic materials, SEN-I GAKKAISHI, 46(8), 324-329 (1990)
- 8) 小田正孝：紙のこわさについて（第一報），紙パ技協誌，33(3)，35-40 (1979)
- 9) Richard L. Ellis et al. : Recycled vs. virgin fiber characteristics: a comparison, Tappi Journal, 76(2), 143-146 (1993)
- 10) 岡山隆之他：リサイクルによる木材パルプ繊維の変質 第3報，紙パ技協誌，36(2)，311-320 (1982)