

## 再生紙の新たな品質評価手法の検討（第3報）

— リサイクルに伴う繊維結合変化に関して —

製紙科 河部千香 齊藤将人 深沢博之

## Discussion of New Evaluation Method on Recycled Paper's Quality (3rd report)

— On the variation of inter- and/or intra-fibrous bonding state with recycling —

Chika Kawabe, Masato Saito and Hiroyuki Fukasawa

From the viewpoint of effective paper-recycling, mixture balance between wood and recovered fiber is of great importance. But we think the evaluation of deterioration degree of paper quality via recycling is more important than the balance in order to maintain the reliability of paper production. To evaluate the deterioration degree, we should understand what factor is the most important. In previous work, the principal component analysis of near-infrared (NIR) spectra for hardwood bleached kraft pulp (LBKP) has revealed the linear relationships between recycled times and score as well as between tensile strength and score. In this report, this analytical technique was further developed and applied to not only LBKP but also softwood bleached kraft pulp (NBKP), which has lead us the speculation that the deterioration is closely connected with non-bonded water. Consequently, we formulated a hypothesis on the deterioration mechanism, and proposed a simple method for the evaluation of deterioration degree based on the determination of moisture content.

## 1. はじめに

古紙を再生するとその強度は低下する。このことは古くから多くの研究者により研究され、今日では周知の事実である。一方、古紙利用率は63.0% (2011年)<sup>1)</sup>と高く、製紙工場などでは古紙を利用せざるを得ないが、上質な古紙と低質な古紙との混合比の工夫や操業の工夫などにより、紙の強度低下による問題発生が起こっていないのが現状である。

ここで、上質な古紙と低質な古紙があることを述べたが、実際、リサイクルによりパルプ繊維（以下、単に繊維と記す）が劣化するため、3～5回程リサイクルを繰り返すとその繊維は使用できないと言われている。

では、リサイクルを繰り返すと、どのように繊維が変化し、強度が低下するのか。紙は、その主成分であるセルロースの水酸基による水素結合を主とした繊維間結合によって形成されている。再生時に紙中に水が浸入すると、比較的弱い繊維間結合が破壊され、単繊維化する。再度乾燥することにより、水が蒸発し、繊維間結合が再形成され、紙となる。この際、同様に、1本の繊維内でもフィブリル間の水

素結合の変化が起こる。リサイクルを繰り返すとこれらの結合の変化が徐々に不可逆的になり、水が浸入しにくくなる<sup>2)</sup>。このことを一般的に「角質化」と呼んでおり、本研究ではこの角質化の度合いを数値化したいと考えた。

平成22年度までの研究<sup>2),3)</sup>では、近赤外分析計（以下NIR）の測定結果から、リサイクルによる強度低下は遊離水によるものである可能性が示された。ここで示す遊離水は、1つのセルロース分子から一定距離離れて結合しており、強度決定因子の一つであると考えられたが、この他にも、よりマクロな、繊維同士の結合にも変化があるものと考え、黒インキを使用した手法による繊維間結合面積測定方法を提案した。

平成23年度の研究では、平成22年度までに提案した2つの手法について、広葉樹漂白クラフトパルプ（以下、LBKP）だけではなく、針葉樹漂白クラフトパルプ（以下、NBKP）についても検討することにより、共通の評価手法の確立を目指した。

【報告】

2. 実験方法

2.1 原料

すべての試験には、市販のLBKP、NBKPおよびアドバンテック東洋(株)製No.1 定性ろ紙を用いた。LBKPは未叩解時のろ水度が670mℓ/CSFで平均繊維長が0.92mm、NBKPは未叩解時のろ水度が690mℓ/CSFで平均繊維長が2.31mmのものを使用した。

2.2 手すき紙の作製

前報<sup>2)</sup>と同様の方法により、物性評価用手すき紙をリサイクル0、1、3、5回目について作製した。

2.3 評価方法

(1) 繊維間結合面積の測定

LBKP、NBKP、ろ紙のリサイクル0回目、1回目、3回目、5回目試料(計12サンプル)について、前報<sup>3)</sup>と同様の方法により黒色面積の測定を行った(図1)。ただし、試料作製時に油性ペンは使用せず、ダイロンジャパン(株)製ダイロンワールドA52ブラックによりパルプを染色して行った。また、測定回数は20回とした。

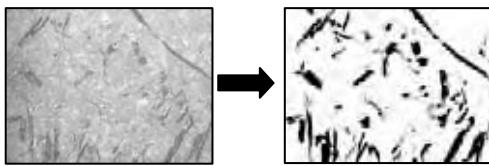


図1 デジタルマイクロスコープにより撮影した黒色面積測定画像例。(左;元の画像、右;二値化後の画像)

(2) NIRスペクトル測定

(1)と同じ種類のサンプル(計12サンプル)について、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いて脱湿した後、23±1℃、一定の湿度下((40±2)%r. h.、(50±2)%r.h.、(70±2)%r. h.)で24時間以上調湿した。日本ビュッヒ(株)のNIRFlex N-500 (solid)を用いて、4cm×4cmに裁断した試料片を10枚ずつ重ねて7回測定を行った。

(3) 水分の測定

① 熱風乾燥機(105℃)乾燥法

(1)と同じ種類のサンプル(計12サンプル)について、TAPPI T 550に準じて行った。

② 減圧高温(0.3 Pa以下、150℃)乾燥法

(1)と同じ種類のサンプル(計12サンプル)について、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で脱湿し、23±1℃、(50±2)

%r. h.で24時間以上調湿した。方法については①熱風乾燥機(105℃)乾燥法に準じて行ったが、乾燥は、0.3 Pa以下に減圧し、150℃で24時間乾燥した。

3. 結果及び考察

3.1 繊維間結合面積の測定結果

紙力を評価する方法の一つとして、1969年、Pageら<sup>4)</sup>により導かれた経験則がよく利用される。この式によると、シートの裂断長は単繊維強度と繊維間結合から算出できる。

$$1/T=9/(8Z) + 12Apg/(bPL(R.B.A.))$$

ここで、Tは裂断長、Zはゼロスパン引張強さ、Aは繊維の平均断面積、pは繊維の密度、gは重力加速度、bは単位面積当たりの結合力、Pは繊維断面の周囲長、Lは繊維長、R.B.Aは相対結合面積を示す。

前報<sup>2)</sup>の結果から、リサイクルにより単繊維強度の低下は見られなかった。そこで、リサイクルにより低下した紙力を求めるために、繊維間結合を測定することが重要であると考えた。

一般的に、比散乱係数により繊維間結合面積が算出されているが、比散乱係数はルーメンの寄与を考慮していない点などから問題点も指摘されている。そこで、冷田ら<sup>5)</sup>により提案された方法を用いて、リサイクル試料の評価を行った。

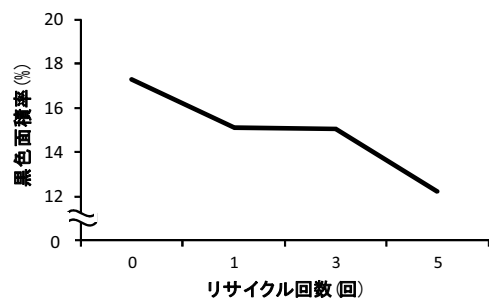


図2 LBKPのリサイクル回数に対する黒色面積率の変化

LBKPの結果について図2に示す。この結果から、リサイクルを繰り返すに従って、面積率は減少していることが確認された。また、LBKPとNBKPのリサイクル試料について、比引張強さと黒色面積率を比較してみると図3のようになり、直線関係になっていることが示された。一方、LBKP、NBKP、ろ

## 【報告】

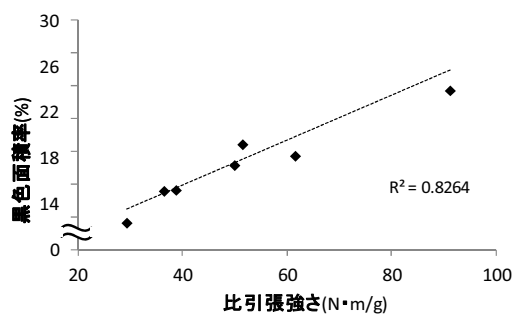


図3 LBKP、NBKPの比引張強さと黒色面積率の関係

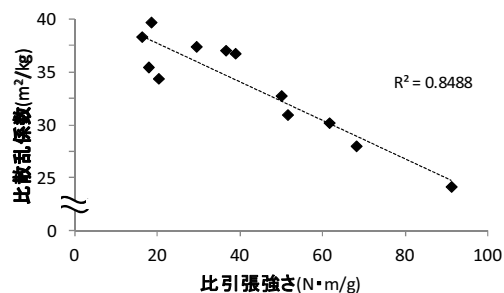


図4 LBKP、NBKP、ろ紙の比引張強さと比散乱係数の関係

紙の試料について、比引張強さと比散乱係数を比較してみると、図4のようになり、より高い相関を示していることが確認された。これは、この手法により得られた黒色面積は、1本の繊維が部分的に別の繊維と結合しているとすると、画像解析の際、厳密にその繊維結合部分を区別できるわけではなく、その周辺も黒色部分であると認識されてしまう場合があるからであると考え。そこで、この手法による繊維間結合面積率算出は、繊維間結合面積を直接的に算出するという面で優れているが、算出の際の誤差が大きく、比散乱係数の算出の方が現実的であると言える。

また、比散乱係数を用いることで、裂断長が求められることはわかっているが、劣化度を算出するためには直接的ではないと言える。

### 3.2 NIRスペクトル解析結果

3.1節で繊維間結合を直接的に測定する方法について検討したが、この手法により得られる結果より、さらにマイクロな結合に着目する必要がある。一般に、パルプの繊維結合として、①機械的結合、②極性引力、③水素結合、④化学結合が存在すると考えられている<sup>6)</sup>。①については繊維間で真の引力が働き、結合しているというわけではないが、他の結

合については、水酸基や水の結合、あるいはエーテル化等であり、実際にこれらの結合状態に変化があるのであれば、繊維内外で構造変化がおり、何らかの方法により観測できることが期待できる。有機物の構造変化を測定する際、最も一般的に用いられている装置は赤外分光光度計であるが、近赤外領域の光を分析する、近赤外分光光度計の使用も、近年増加傾向にある。

平成22年度の研究<sup>3),7)</sup>から、LBKPリサイクル試料について、NIRにより得られたスペクトルをクラスター分析し、スペクトルへの寄与率が2番目に多い第2主成分がリサイクル回数、および紙力に相関があることが示された(図5、図6)。

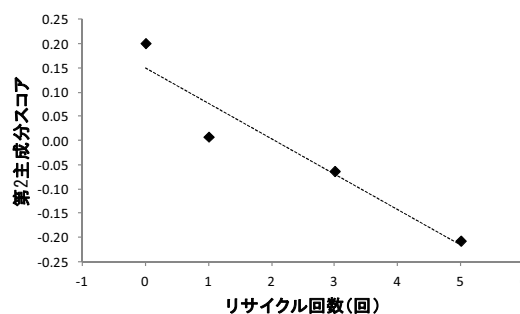


図5 LBKPのリサイクル回数に対する第2主成分スコアの変化

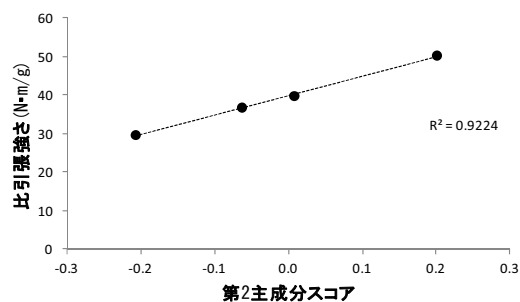


図6 LBKPの第2主成分スコアと比引張強さの関係

そこで、平成23年度はLBKPだけでなく、NBKPについても同様な傾向を示すのか、また、LBKPで示された第2主成分は何を示しているのかについてさらに追究することにした。

#### (1) NBKPリサイクル試料の測定

NBKPのリサイクル試料について、NIR測定を行った。この時の、第1主成分、第2主成分のローディング結果とLBKPの第2主成分のローディング結果との比較を図7に示す。ここに示すように、この測定においては、第1主成分が、LBKPの

【報告】

NIR測定の際に注目していた第2主成分に該当する。

この主成分スコアと比引張強さの関係を図8に示す。この結果から、LBKPと同様、この成分はリサイクルにより引き起こされる強度低下に影響を与えていることが分かる。

では、この成分は一体何を示しているのか。文献値<sup>8)</sup>から、この成分のピークは、水素結合していない水のピークと類似しており、このことからこの成分は水に関係していることが分かった。NIRスペクトルについては、現在、さらなる解析を行っている。

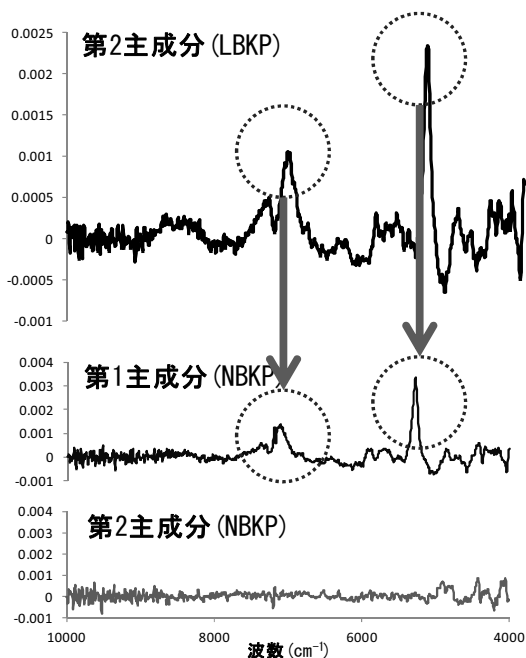


図7 LBKPの第2主成分とNBKPの第1、第2主成分ローディング結果の比較。

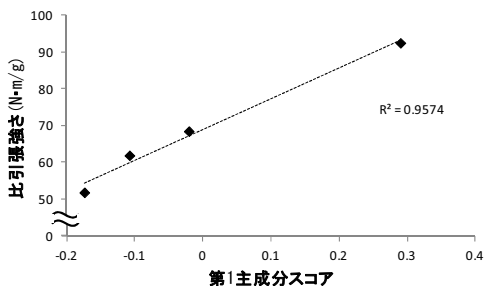


図8 NBKPの第1主成分スコアに対する比引張強さの関係

(2) 湿度変化に対するNBKPリサイクル試料のスコア変化

紙中の水分と一言で言っても、毛管凝縮水、遊

離水、分子内に保持されている水と、様々であり、繊維との結合状態により分けられる。しかし、毛管凝縮水や遊離水のように比較的低いエネルギーで結合している水は、環境の湿度にも影響を受けると考えられ、LBKPの測定の際に注目していた第2主成分の解明のため、調湿および測定環境を変化させ、スコアの変化を調べた。

調湿および測定環境の湿度を40%r.h.、50%r.h.、70%r.h.と変化させた際のスコアの変化を追った。着目していた成分は、この場合第2主成分として観測された。スコアは、測定環境湿度を変化させても変化せず、この水分は周りの環境に左右されないことが示された。

3.3 水分の測定結果

水は、繊維の柔軟性を高めることから、紙力やその他性質に影響を与えることが経験的に知られており、紙中の水分を調べることは極めて重要である。

(1) 熱風乾燥機(105°C)乾燥法による水分測定結果

まず、熱風乾燥機乾燥法による水分の測定を行った。この方法により得られる水分は、測定環境湿度に依存すると考えられ、NIRによる分析において注目していた成分とは異なるはずである。

この結果、測定環境湿度が40%r.h.、50%r.h.、70%r.h.のいずれの場合も、リサイクルを繰り返しても、傾向のある変化はしておらず、この方法により得られる水分は変化しないことが確認された。

(2) 減圧高温 (0.3 Pa以下、150°C) 乾燥法による水分測定結果

この方法によるNBKPの測定結果を図9、LBKPの測定結果を図10に示す。この結果から、減圧高温乾燥法により得られた水分(以下、減圧水分)は、リサイクルを繰り返すに従って減少していることが分かった。ただし、ろ紙については、直線関係を示したものの、傾きは正となった。

(3) 考察

分子内に保持される水は、まず、セルロースのC2、C3、C6位の水酸基に結合する<sup>6)</sup>。これら水酸基に結合し、単分子層を形成した後、次の層、

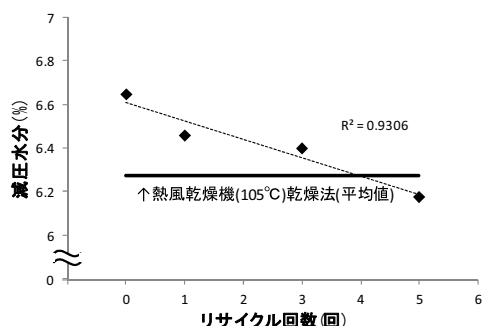


図9 NBKPのリサイクル回数に対する減圧水分変化

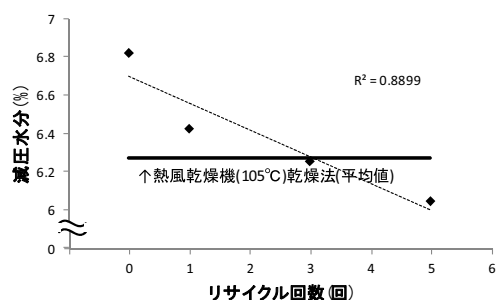


図10 LBKPのリサイクル回数に対する減圧水分変化

さらに次の層というように、多分子層を形成していると考えられている。(1)の方法により得られた水分(以下、①の水分)は、セルロース分子から一定距離離れており、セルロースからの分子間力の影響をあまり受けない水が測定されたと考えられる。一方、減圧水分は、①の水分に加えて、(2)の方法により得られた水(以下、②の水)よりセルロース分子に近く、セルロースにより強く束縛されている水、さらに、非晶領域に存在し、セルロース分子内に包接された水(以下、包接水(図11))が測定されたと考えられる。つまり、①の水分は、比較的緩く結合している水(毛管凝縮水や遊離水)、②の水分は、①の水と、①の水よりもやや強固に束縛されている水、一部の包接水が測定されたと考えられる。ただし、セルロースに包接されずに、セルロースの分子間力が働いている水、すなわち、セルロース分子の外側の水はリサイクル回数により変化せず、実際には、包接水がリサイクルにより影響を受けていると考えられる。この包接水は、リサイクルに伴う紙の柔軟性や強度変化に影響を与え、劣化を示す一つの指標となるだろう。

リサイクルを繰り返すに従って包接水が減少す

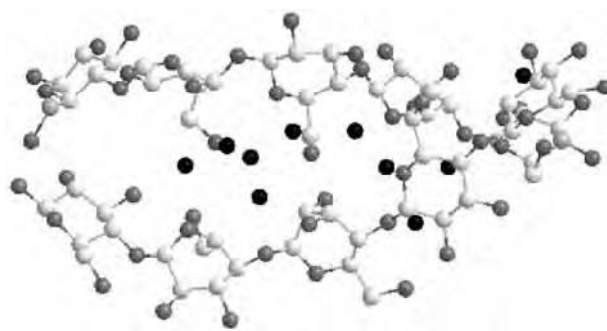


図11 セルロース分子間に存在する包接水のモデル図。  
(薄灰色；炭素、濃灰色；酸素(セルロース由来)、  
黒；酸素(包接水由来)。ただし、水素原子は省略。)

る原因として、リサイクルによる再膨潤により、セルロースからの分子間力が弱まり、包接水が自由に動きやすくなり、さらに、乾燥による熱で、紙中から脱離したということが考えられる。しかし、セルロース分子と比較すると、水分子の体積はごく小さく、容易には紙中から脱離できないものと考えられるため、このほか、水分子よりも立体的に障害の大きい、紙中の低分子のヘミセルロースの減少が、包接水減少に影響を与えていると考えられる。セルロースより比較的鎖長が短いヘミセルロースはセルロースに比べて水分子との親和性が高く、非晶領域で、セルロースとセルロースの結合の間を埋めて、繊維に柔軟性を与える。リサイクルによる再膨潤により、親水性の高い低分子のヘミセルロース、およびその周辺の包接水は脱離しやすくなる。続いて、乾燥による加熱で、隣り合ったセルロース同士が再配列したと考えられる。このヘミセルロースの減少量は、紙中のごくわずかであるため、重合度の測定結果<sup>3)</sup>には影響を与えなかったものと考えられ、この真偽を確認するためには、さらに、厳密なヘミセルロース量の測定を行う必要がある。包接水のみが脱離した場合と、ヘミセルロースを介して包接水が脱離した場合のどちらの場合も、セルロースの再配列と同時に、包接水あるいはヘミセルロースの脱離が起こり、その空間を埋め、強固な結合が形成されたと考えられる。この結果、セルロース間の結合は不可逆になり、再度膨潤させても、水分子の浸入は起こらなくなったのだろう。このことは、リサイクルを繰り返すにつれて結晶化度が上昇す

【報告】

る<sup>3),9)</sup>ことから裏付けられた。

ろ紙が異なる挙動を示したのは、もとよりヘミセルロースの量が少なく、リサイクルにより、高純度なセルロースが分解し、低分子のヘミセルロースが増加したことが顕著に表れたことが原因だろう。

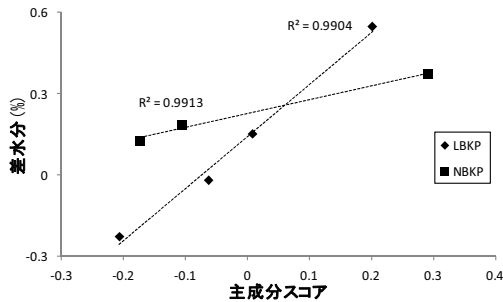


図12 近赤外分析計により得られた主成分スコアと差水分の関係

さて、包接水分を測定することは困難なため、ここでは仮に、包接水分を①の水分と②の水分の差（以下、差水分）とし、3.2節で得られたスコアとの相関性について調べた。その結果について、図12に示す。この図から、リサイクルを繰り返した時、NIR測定において得られたスコアは包接された水分に相当することが分かった。

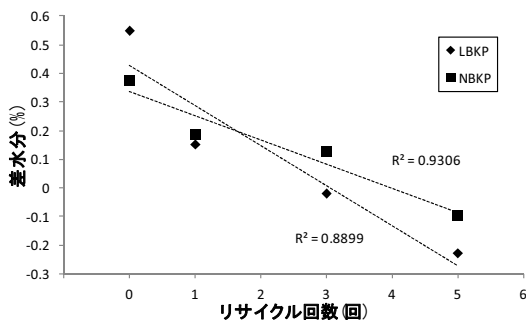


図13 LBKPとNBKPについて、リサイクルを繰り返した時の差水分の変化

LBKPとNBKPのリサイクル回数に対する差水分の関係を図13に示した。リサイクルにより、加えられる熱量等を考慮すると、差水分の変化率（図13の傾き）は、LBKPとNBKPにより大きく異なるとは考えづらく、実際、どちらも似た傾きを示している。しかし、市場には様々な種類のLBKPとNBKPがあり、重合度や成分量、結晶性などが異なっており、どんな試料であっても同一

直線上に位置するとは言い切れない。より多くの水準について測定し、この手法の妥当性を検討する必要がある、この手法に別の補正項を加えることによって、より妥当な手法を提案できる可能性があると言える。

4. まとめ

今回、NIR測定・解析からリサイクルを繰り返すに従って、水素結合していない水分に該当する主成分スコアが直線的に変化することを見いだすことができ、この値は包接された水である可能性が示された。また、この値は、紙力を含む物性値の多くと高い相関を示した。この方法をさらに追究することにより、紙の劣化度合いをNIRにて評価することが可能になると考えられ、現在、これに関する研究を継続中である。

また、減圧高温の下で水分を測定することでも紙の劣化度合いを評価することが可能となる可能性が示された。LBKPとNBKPの両方を同じ評価法を用いて評価するためには、さらなる補正項が必要であると考えられ、これらについては、今後さらに研究を続けていく予定である。この手法がより実用化できるようになれば、個々の製紙工場における古紙の混合比の最適化が容易になり、生産性の向上が期待できるとともに、リサイクル適性のある樹種の選別も可能になる。

謝辞

本研究を行うにあたり、NIR測定および適切な助言等をしてくださった合同会社近赤外応用技術研究所、小林洋子博士に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) (公財)古紙再生促進センター編：日本の紙リサイクル, 8, (公財)古紙再生促進センター
- 2) 河部千香他：再生紙の新たな品質評価手法の検討 (第1報), 静岡県工業技術研究所研究報告, 第3号, 89-93 (2010).
- 3) 河部千香他：再生紙の新たな品質評価手法の検討 (第2報), 静岡県工業技術研究所研究報告,

【報告】

- 第4号, 140-146 (2011).
- 4) D. H. Page : A Theory for the Tensile Strength of Paper, Tappi, 52 (4), 674-681 (1969) .
- 5) 冷田 薫他 : パルプの紙層形成能力 (第1報), 紙パ技協誌, 46 (11), 1429-1437 (1992).
- 6) 上野桂助 : 紙の強度, 4-69, 丸善(株)(1972).
- 7) 小林洋子他 : 再生紙のための近赤外分光法 (定性分析) を利用した新しい取り組み, 第78回紙パ  
ルプ研究発表会 (2011).
- 8) Jerry Workman Jr. et al. : Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy, CRC Press, 63-70 (2008).
- 9) Khantayanuwong Somwang et al. : Changes in Crystallinity and Re-swelling Capability of Pulp Fibers by Recycling Treatment, 紙パ技協誌, 56 (6), 863-869 (2002).