

# パルプおよび製紙に関する研究

## 第22報 合成繊維を用いたシートの性質 (1)

製紙試験研究室 木村 良次・寺谷 文之

(昭和35年12月5日受理)

Yoshitsugu KIMURA and Fumiyuki TERATANI : Studies on Pulp and Papermaking. XXII. Properties of handmade sheet consisted of synthetic fiber (1).

最近合成繊維を使用して、紙および織物の分野に新しい製品を送り出すことが盛んに試みられ、また工業的にも製造されつつある。合成繊維を木材パルプと混合してあるいは単独の原料として加工し、種々の新製品が試作され、その独自の性質によつて多くの用途を見出さんとしている。繊維をシート状に成形するには、織機を使用して織物とする方法と、これを使用せずにシートを造る不織法とが考えられる。後者は更に水を分散剤として使用する湿式法と、**carding** または **air felting** による乾式法とに大別される。不織法においては原料繊維の性質とともに、これをシート状に保持するための接着法および接着剤の性質が非常に重要な因子となる。接着法としては(1)加熱圧縮による繊維間の熔接、(2)無機溶媒による溶着、(3)接着剤による接着などの方法<sup>1,2)</sup>が用いられている。

本研究は従来の抄紙機が利用できる点を考慮して湿式法を対象とし、合成繊維の使用によつていかなる紙質が得られるかを実験し、木材パルプによる紙質と対照しつつ考察を進めた。

### 実 験 結 果

#### 1. 合成粘剤水溶液の繊維分散性について

合成繊維は一般的に疎水性であるから、長時間水中に分散懸垂状態を保持せしめるには分散剤が必要である。繊維の分散剤として日本では古くからネリと呼ばれる植物性粘剤(主として黄蜀葵 *Abelmoschus manihot medic.* の根に含まれている粘液)が使用されてきた。現在でも手漉紙あるいは機械漉和紙の抄造の際に使用されている。しかし近来合成粘剤として優秀なものが生産されるようになってきた。本実験では市販の CMC (カルボキシメチルセルロース) および PA・Na (ポリアクリル酸ナトリウム) を使用し、その水溶液の粘性を調べた。使用した CMC は粉末状であり水中に攪拌しつつ徐々に添加すれば、短時間のうちに完全に溶解した。一方 PA・Na は寒天状ゲルであつて細断して水中に攪拌しつつ長時間吸水膨潤せしめてからでないと完全に溶解しない。

Fig. 1 は粘剤の濃度と粘度との関係を示したものである。PA・Na を溶解するに際して水道水と蒸留水を使用した場合、低濃度溶液においては粘性に少し差が生じている。PA・Na 水溶液はあるイオン濃度以下では2価および3価の金属イオンをポリマーに固定し、イオン封鎖

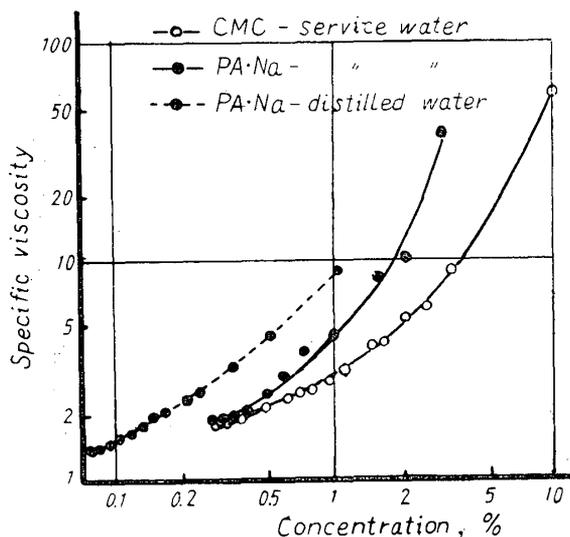


Fig. 1 Specific viscosity *versus* concentration for viscous solutions of carboxymethyl cellulose and sodium polyacrylate.

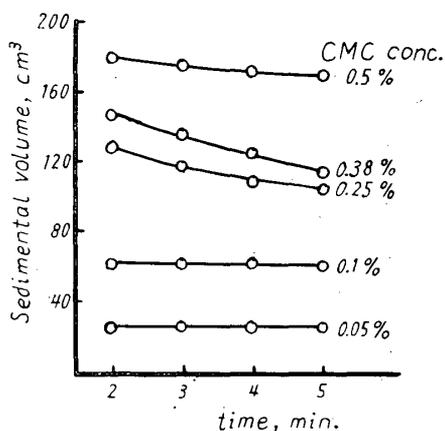


Fig. 2 Sedimentation of glass fiber from dispersion stage in 200 ml. solution of carboxymethyl cellulose.

ている。1.0~1.5% CMC 溶液を用いた場合は *freeness* が非常に小さく、汙水に要する時間が非常に長い。かかる性質のスラリーは通常の長網抄紙機および *test sheet machine* には不適當である。

実際に合成粘剤の水溶液を使用する場合は、当然その粘度の測定によつて一定に調整することになる。従つてこれまでの諸結果より総合的に判断すれば、合成繊維を分散懸垂せしむるに適當な粘剤溶液の比粘度は、ほぼ1.7~2.5の範囲内にあると考えられる。

## 2. 合成繊維を含むシートの性質について

アカマツの UKP を S-R 880ml, 450ml, 200ml の3段階の *freeness* に叩解し、それぞれについて 3mm の長さに切断した AF を種々の割合で混合し、シートを抄造した。アカマツは平均繊維長が 3.32mm, 平均繊維巾が 0.039mm<sup>1)</sup> であるから、実験に用いた AF と比

を行なうために粘度が低下する<sup>3)</sup>。従つて水道水には各種の塩類が溶解しており、当然 PA·Na 水溶液の粘性に影響するわけである。

粘剤溶液の繊維分散性を調べるために、繊維の沈降の時間経過による変化を測定する方法によつた。5mm の長さに切断したガラス繊維を 2 g とり、種々の濃度の CMC 水溶液 200ml 中に攪拌分散せしめ、静置後のガラス繊維の沈積状態を観察した。Fig. 2 にその結果を示す。0.1%以下の濃度では 2 分以内にガラス繊維はすべて沈降し、大体 0.25% 以上で繊維の分散懸垂の効果が現われた。

同様な実験を未叩解 NUKP (針葉樹未晒クラフトパルプ) と AF (アクリル繊維, 商品名エクスラン) との混合物について行なつた。AF は軽く捲縮し、織度 3.0den., 長さ 3mm に切断したものである。NUKP の混入率を変えて実験した結果, Fig. 3 の結果を得た。NUKP の混入率の小さいほど沈降容積は全体に低い, いづれにしても CMC 濃度が増加するにつれて繊維の分散性は向上した。これらのスラリーについて S-R *freeness* tester によつて *freeness* を, また *test sheet machine* によつて汙水時間を測定した (Fig. 4)。これらの測定値には NUKP の混入率の差は殆んど現れず, もつぱら分散溶液の粘度が影響し

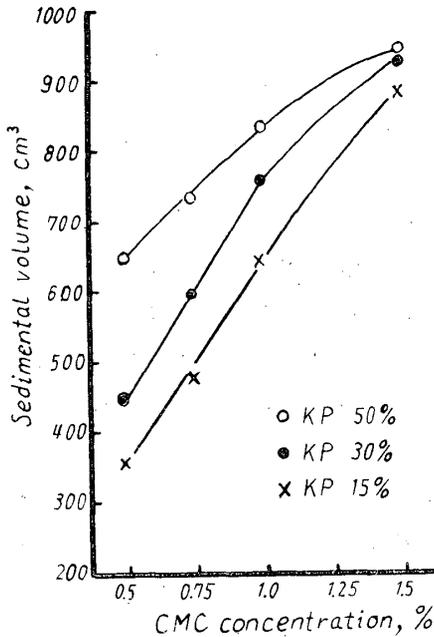


Fig. 3 Sedimental volume of the blend of kraft pulp and acrylic fiber at 5 min. after dispersion.

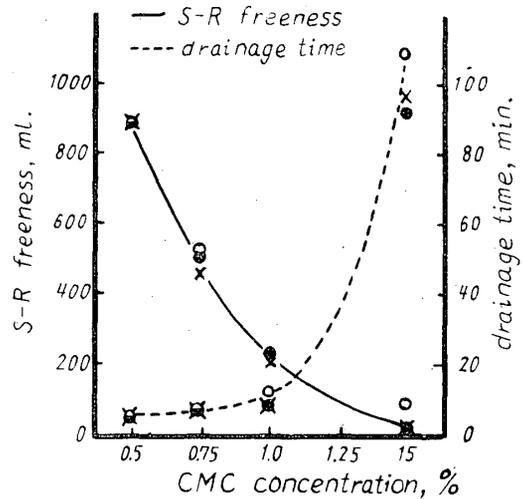


Fig. 4 Drainage properties of the slurry which disperse kraft pulp and acrylic fiber in carboxymethyl cellulose solution.

較すれば、繊維長は大体同様で、繊維巾が 0.011mm の AF よりも相当大きいことになる。

シートの作成方法はまず所定量の NUKP をとり、予め水洗し PA·Na 溶液中で攪拌した AF の所定量とを併せて、小型ミキサーで約30秒間攪拌した。ついで繊維濃度が 0.263% となるごとく分散したスラリーから、シートの坪量が 115g/m<sup>2</sup> となるごとく必要量(950ml)をとり、test sheet machine で抄造し、公定法に準じて脱水、圧縮、風乾した。かくして得たシートの物理的諸性質を Table 1 に示す。

AF 含有率が増加するとシートの厚さはほぼ直線的に増大するので、従つてシートの密度が減少した (Fig. 5)。もちろん叩解された NUKP を用いたシートの方が、同一の AF 含有率では高い密度を示した。また AF の含有率が大きくなるとシートの剛性は減少するが、この剛性の指標として次のような測定法<sup>4)</sup>を用いた。15×150mm の試片の一端を固定し、自重

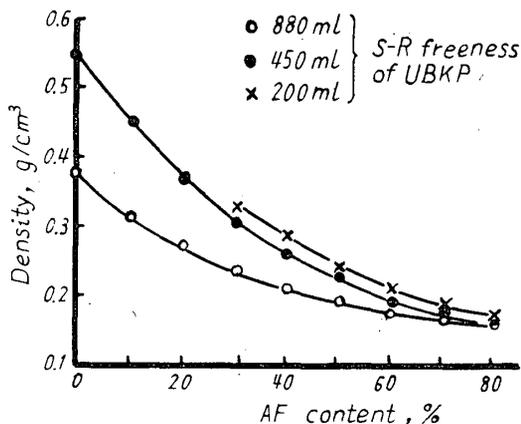


Fig. 5 Effect of acrylic fiber content on the density of sheets which are prepared from the blend of acrylic fiber and unbleached kraft pulp beaten on three stages of freeness.

により降下する他端と固定点とを結ぶ直線が垂直線となす角度を測定する。すなわち角度大なるほどシートの剛性は大きい。この剛性と AF 含有率との関係は Fig. 6 に示される。混合した NUKP の freeness の小さいほど剛性が大きく、また AF 含有率50%までは剛性に殆んど変化がない。これに反して freeness の大なる UBKP を用いた場合は、AF 含有率の増加とともにシートの剛性は減少し、特に60%以上では急激に剛性が減少した。これらの事実はシート中の木材繊維の屈曲剛性に対する叩解の影響が、AF を混合することによつて

Table 1. Physical properties of the handmade test sheets consisted of wood pulp and acrylic fiber.

| sample No. | acrylic fiber content % | basis weight g/m <sup>2</sup> | thickness mm | density g/cm <sup>3</sup> | breaking length km | elongation % | burst factor | tear factor | stiffness | air resistance sec/dl |
|------------|-------------------------|-------------------------------|--------------|---------------------------|--------------------|--------------|--------------|-------------|-----------|-----------------------|
| A 10       | 0                       | 112                           | 0.300        | 0.37                      | 1.095              | 1.2          | —            | 130         | 77        | 0.678                 |
| // 9       | 10                      | 113                           | 0.367        | 0.31                      | 0.767              | 0.8          | —            | 116         | 79        | 0.332                 |
| // 8       | 20                      | 111                           | 0.413        | 0.27                      | 0.373              | 0.8          | —            | 83          | 75        | 0.168                 |
| // 7       | 30                      | 113                           | 0.494        | 0.23                      | 0.366              | 1.2          | —            | 56          | 71        | 0.105                 |
| // 6       | 40                      | 115                           | 0.567        | 0.20                      | 0.168              | 1.2          | —            | 49          | 67        | 0.067                 |
| // 5       | 50                      | 116                           | 0.617        | 0.19                      | —                  | —            | —            | 39          | 60        | 0.046                 |
| // 4       | 60                      | 117                           | 0.685        | 0.17                      | —                  | —            | —            | 20          | 45        | 0.035                 |
| // 3       | 70                      | 121                           | 0.752        | 0.16                      | —                  | —            | —            | —           | 34        | 0.027                 |
| // 2       | 80                      | 122                           | 0.796        | 0.15                      | —                  | —            | —            | —           | 17        | 0.021                 |
| B 10       | 0                       | 103                           | 0.190        | 0.54                      | 5.180              | 2.4          | 4.29         | 176         | 83        | 27.7                  |
| // 9       | 10                      | 98                            | 0.219        | 0.45                      | 4.250              | 2.0          | 2.03         | 207         | 79        | 5.84                  |
| // 8       | 20                      | 102                           | 0.280        | 0.36                      | 3.110              | 2.0          | 0.74         | 243         | 80        | 1.25                  |
| // 7       | 30                      | 106                           | 0.354        | 0.30                      | 2.250              | 1.9          | —            | 218         | 83        | 0.436                 |
| // 6       | 40                      | 109                           | 0.427        | 0.26                      | 1.490              | 2.0          | —            | 166         | 80        | 0.154                 |
| // 5       | 50                      | 114                           | 0.505        | 0.23                      | 0.790              | 1.7          | —            | 134         | 80        | 0.072                 |
| // 4       | 60                      | 113                           | 0.611        | 0.19                      | 0.507              | 2.1          | —            | 84          | 76        | 0.041                 |
| // 3       | 70                      | 115                           | 0.678        | 0.17                      | 0.243              | 1.9          | —            | 49          | 69        | 0.029                 |
| // 2       | 80                      | 115                           | 0.735        | 0.16                      | —                  | —            | —            | 19          | 51        | 0.024                 |
| C 7        | 30                      | 112                           | 0.343        | 0.33                      | 2.520              | 1.9          | 2.01         | 217         | 83        | 0.792                 |
| // 6       | 40                      | 116                           | 0.410        | 0.28                      | 1.850              | 1.7          | 1.71         | 182         | 84        | 0.396                 |
| // 5       | 50                      | 114                           | 0.493        | 0.23                      | 1.180              | 1.2          | 1.25         | 108         | 83        | 0.146                 |
| // 4       | 60                      | 117                           | 0.557        | 0.21                      | 0.695              | 1.2          | 0.94         | 102         | 81        | 0.072                 |
| // 3       | 70                      | 120                           | 0.672        | 0.18                      | 0.469              | 1.0          | 0.65         | 62          | 79        | 0.045                 |
| // 2       | 80                      | 122                           | 0.730        | 0.17                      | 0.279              | 1.1          | 0.48         | 36          | 62        | 0.032                 |

S-R freeness of unbleached kraft pulp { sample A ..... 880ml  
 // B ..... 450ml  
 // C ..... 200ml

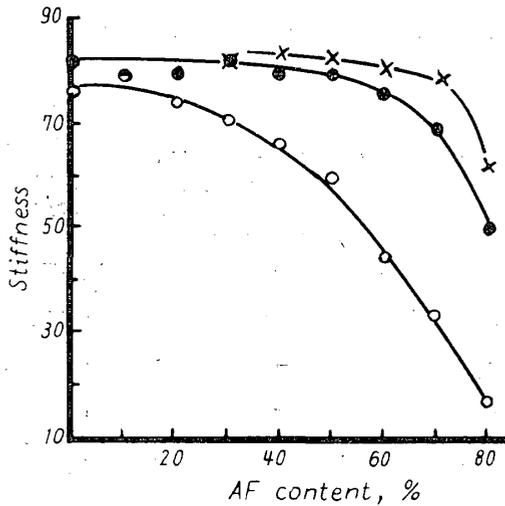


Fig. 6 Effect of acrylic fiber content on the stiffness of sheet.

非常に明瞭に現われたものと考えられる。  
 シートの機械的性質は一般的に AF 含量が増加すれば当然低下するのであるが、引張強度と引裂強度との間には大きな相違が存在する。そもそも木材繊維によるシートの紙力発生の機構は、パルプが叩解によつて外部から巨大な剪断力をうけ、繊維組織が弛緩すると同時に水の侵入を容易ならしめ、繊維はますます吸水膨潤し内部 fibrillation を起す。この膨潤が max. に近づく頃より繊維表面に fibril の分枝が生じ、外部 fibrillation は盛んに増大していく。かくして充分な可塑性を獲得した叩解繊維は、金網上で脱水されて他の繊維と重積、絡合し、分枝された fibril は相互に撈み合う。この湿潤シートはプレスロールによつて強く圧縮され、繊維間隙に保持する水を殆んど取り除かれると同時に、繊維のもつ可塑性によつて他の繊維との接合面積を増大し、fibril の撈み合いは一段と緊密になる。かかる状態を保持しつつ、乾燥によつて水分が繊維組織内より蒸発し去る間に、膨潤していた繊維は収縮を起し、水素結合を起し得る程度にまで密接した fibril および繊維表面の cellulose chain の OH 基間に水素結合を生じる<sup>5)</sup>。以上が紙力発生の概要と考えられるものであるが、本実験のごとくパルプと合成繊維を混合したシートでは、両者間には化学的には何ら紙力の要素となるような作用は存在しない。AF 100% で造つたシートは単に繊維が絡合してシート状を保つだけであり、測定し得るとき強度は殆んど存在しない。従つて NUKP と AF を混抄したシートもその紙力は全く cellulose 繊維に由来するものであり、AF 含有率が高くなれば捲縮せる AF の bulky な性質のために急激に紙力が低下することになる (Fig. 7)。

ただ問題となるのは Fig. 8 に示された比引裂度の曲線のうち、AF 含有率20%において極

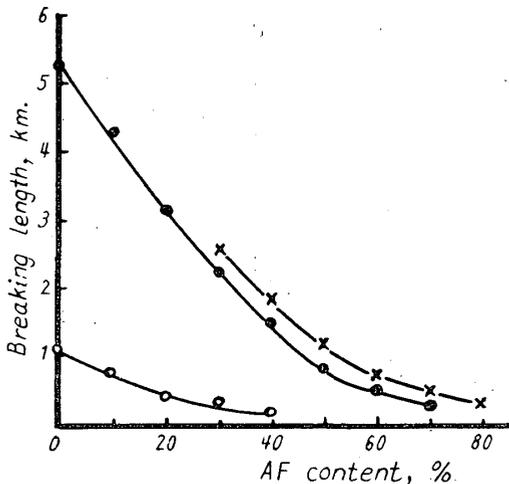


Fig. 7 Effect of acrylic fiber content on the breaking length of sheet.

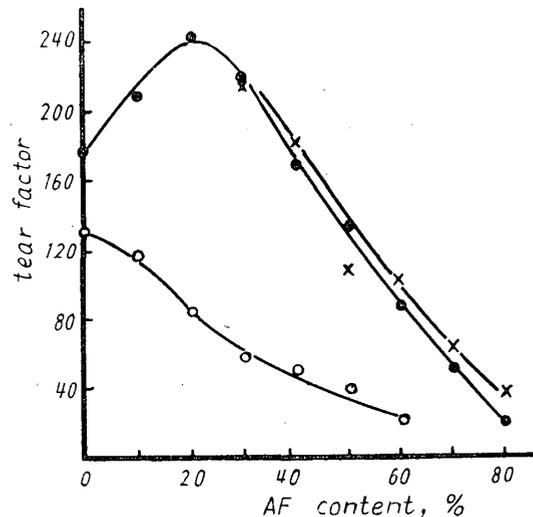


Fig. 8 Effect of acrylic fiber content on the tear factor of sheet.

大を示すものがあるという事実である。NUKP の *freeness* が大なる場合は極大は現われず、叩解されて *freeness* の低くなつた NUKP を用いた場合に顕著に極大が現われる。この原因を考えるにあたり、まず引裂試験の本質は瞬間的な荷重をシートの厚さ方向に与え、この衝撃によつて一定長のシートが引裂かれるに要する仕事量を測定するものである。従つて引張や破裂試験のごとくある面積全体に荷重が加わることはなく、引裂試験ではシートの一線上に衝撃力が加わつていくものと考えられる。充分叩解された木材繊維のシートについて考えると、その線上に存在する繊維の一部はシート組織より引抜かれるが、他の一部は結合面積が充分大きくて引抜抵抗が大なるため衝撃によつて切断される<sup>6)</sup>。もしこの切断されるべき繊維が cellulose 繊維よりも衝撃抵抗の大なる AF に置換された場合は、AF は切断されずに密接した周囲の cellulose 繊維の *not work* から引抜かれることになる。その際捲縮せる AF の伸長のために衝撃エネルギーはいくらか吸収されるであろう。かくして AF の引抜摩擦に要する仕事量が、cellulose 繊維の衝撃切断に要するそれよりも大なるために、シートの引裂強度が増大したと考えられる。しかしながら AF 含有率が 20% 以上に増加すると、もはや引裂線上の AF を固定すべき周囲の cellulose 繊維が不足するようになり、引抜の摩擦抵抗が減少し、従つて引裂強度も AF の増加に伴つて低下していく。以上のごとく考えるならば、比引裂度曲線が極大現象を示す理由を説明することができる。

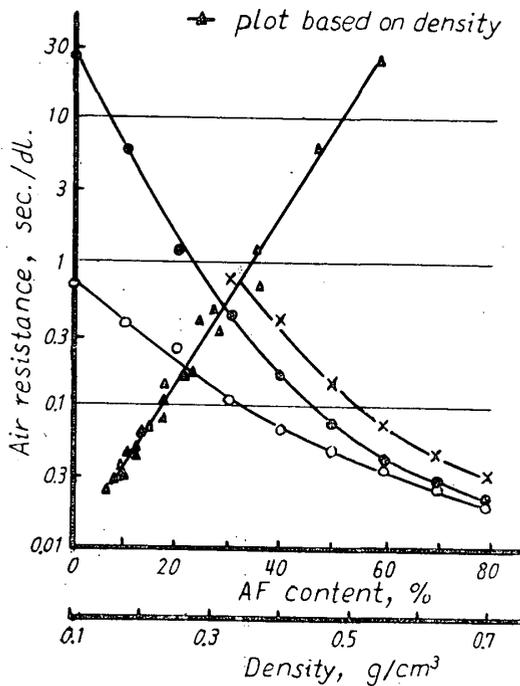


Fig. 9 Effect of acrylic fiber content on the air resistance, and relation of sheet density to air resistance.

NUKP と AF の混合比率を順次変化せしめ、0.263% の繊維を含む比粘度 2.4 の分散液を 950 ml とり、test sheet machine で抄造し公定法に準じて脱水、圧縮、風乾した。これらのシートの物理的性質と AF 含有率との関係を考察した。AF 含有率が増加すると密度、引張強度、破裂強度、透気度、剛性などは減少した。NUKP の叩解の差異はこれらすべての性質に

AF を混入したシートの通気性については、Fig. 9 に示すごとく、AF が増加すると透気抵抗は急減した。透気抵抗は根本的にシートの密度と関係するので、この両者の関係も同図に示したが、密度と透気抵抗の対数とが直線的関係を示し、また混合した NUKP の *freeness* に殆んど影響されないことも認められた。

#### 要 約

叩解の度合を変えて作つたアカマツ UKP (未晒クラフトパルプ) の 3 種のスラリーと、軽く捲縮した 3.0den. の AF (アクリル繊維) を 3mm に切断したものを混合し、合成粘剤の水溶液中に攪拌分散せしめた。使用した合成粘剤は PA・Na (ポリアクリル酸ナトリウム) で、合成繊維の良好な分散状態を得るためには比粘度 1.7~2.5 の水溶液が適当であることを認めた。

影響を与え、充分叩解されて freeness の小なる NUKP を混合したシートの方が、同一 AF 含有率においては高い値を示した。木材パルプと合成繊維との単なる混合シートにおいて紙力の源泉となるものは、cellulose 繊維相互間の結合作用のみであることは当然予想されたが、実験結果によつてもこれが確認された。ただ充分叩解された NUKP に AF を混合したシートの引裂強度が、AF 含有率20%までは一旦上昇し、それ以上に AF が増加すれば減少する結果を示した。この極大現象は AF の衝撃抵抗が木材パルプよりも大であつて、AF を固定すべき cellulose 繊維の net work が充分強い場合は、AF の引抜摩擦に要する仕事量が cellulose 繊維の切断に要する仕事量よりも大なるために起つたものと考えられる。

以上のごとき諸結果より、非常によく叩解された木材パルプの少量を合成繊維に添加することによつて、抄造や取り扱いに必要な最小限の強度を保持しつつ、非常に低密度で通気性の著しく大なるシートを形成することが可能であることを認めた。

### Résumé

The blends of acrylic fiber (3.0 den., 3 mm.) and unbleached kraft pulps of softwood which were beaten to three stage of freeness were dispersed with violent stir in the viscous solution of sodium polyacrylate. From the results shown in Fig. 1~4, the viscous solution having the specific viscosity ranged from 1.7 to 2.5 was suitable to obtain the dispersion of synthetic fiber for sheet making. The handmade test sheets were formed from 950 ml. of the dispersion contained 0.263% fiber, and followed by couching, pressing and air drying of the ordinary method.

The effects of acrylic fiber content in sheet on the physical properties of test sheets are observed on Table 1. The density (Fig. 5), stiffness (Fig. 6), strengths (Fig. 7 & 8) and air resistance (Fig. 9) decreased with the increase of acrylic fiber content. Because the differences of freeness among three kraft pulps effected on those properties, at the same acrylic fiber content, the lower freeness of beaten pulp showed the higher value of the physical properties of sheet. The particular state was, however, observed on the tearing strength curve in Fig. 8. It was recognized that the blend sheet consisted of 20% acrylic fiber and 80% well beaten pulp exhibited the maximum tearing strength. This maximum phenomenon occurred on the case of the fiber bonding in the cellulose fiber net work is enough strong to fix the acrylic fiber, and was caused by the following fact that the work required to pluck out the acrylic fiber from the sheet texture was larger than the work for shearing the cellulose fiber because of the high impact strength of acrylic fiber.

In a word, the acrylic fiber sheet containing small amount of well beaten pulp had the very low density and air resistance and the minimum strength necessary for sheet making.

文 献

- 1) J. K. Hubbard, F. H. Kootz, J. R. McCartney, R. A. A. Hentschel : TAPPI, 38, 257 (1955).
- 2) H. H. Arledter : TAPPI, 39, 299 (1956).
- 3) 東亜合成化学株式会社：紙パルプの技術 9, No.1 (1958). “アクリル酸エステル”
- 4) 右田伸彦：“パルプ及び製紙工業実験法” (1950).
- 5) A. H. Nissan : TAPPI, 41, 131 (1958).
- 6) J. A. van den Akker, A. L. Lathrop, M. H. Voelker, and L. R. Dearth : TAPPI, 41, 416 (1958).