(昭和 57 年 2 月 17 日受理)

耐水性を有するイオン交換紙の製造^{*1}三菱レイヨン株式会社 宮松徳久^{*2}・小口 登^{*3}PREPARATION OF WATER-PROOF ION EXCHANGE PAPER^{*1}By Tokuhiisa Miyamatsu^{*2} and Noboru Oguchi^{*3}(Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Product Development Center,
600 Daiko-cho, Higashi-ku, Nagoya City, Aichi Pref., Japan 461)

The preparation of water-proof ion exchange paper is carried out as follows:

(1) Wet paper is made of the fine fibrous ion exchanger having heat-adhesive property with TAPPI standard paper making machine. As reported in a previous paper, the skeleton of the ion exchanger is composed of high density polyethylene.

(2) After the wet paper is dried, it is treated with heat of 150°C for ten seconds to give water-proof properties.

The characteristics of the ion exchange paper are clarified as follows:

(a) As heat-treatment brings about adhesion between contacting points of fibrous ion exchanger, the ion exchange paper does not disperse in water even with stirring, so it can be used repeatedly.

(b) A well balanced ion exchange paper similar to filter paper is gained by adding wood pulp 30 wt%.

(c) Ion exchange capacities of the ion exchange paper prepared under the optimum condition are as follows:

Ion exchange group of I.E. Paper	Ion exchange capacity (meq/g)
$-\text{SO}_3\text{Na}$	2.1
$-\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{Cl}^{\ominus}$	1.3
$-\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1.8

(Received February 17, 1982)

^{*1} この報文を「繊維状イオン交換体及びその応用に関する研究(第10報), Study on fibrous ion exchanger and its application (Part 10)」とする。

^{*2} 現在の所属: ダイアフロク株式会社(東京都千代田区丸の内1の5の1)
Present address: Dia-flock Co. Ltd.(Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan 100)

^{*3} 現在の所属: 日本女子大学被服学科(東京都文京区目白台2-8-1)
Present address: Japan Women's University (Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan 112)

1. 緒 言

合成バルブとして市販されている高密度ポリエチレン製微細繊維にスチレン(またはビニルベンジルククロライド)とジビニルベンゼンを繊維内共重合せしめた後イオン交換基の導入を行なって得た熱接着性を有する微細繊維状イオン交換体¹⁾を主原料とするイオン交換紙の製造について検討した。

その結果,

1. パルプを30%程混抄すると地合いの良い沱紙状のイオン交換紙が得られる。

2. 乾燥後、150℃、10秒間の熱処理を施すことにより、水中での繊維状イオン交換体の膨潤に抗して水中で繰り返し使用可能な耐水性を付与することができる。

3. 乾燥および熱処理工程で失われるイオン交換容量は、強塩基性アニオン交換基(第4級アンモニウム基)の場合が最大で約20%であり、弱塩基性アニオン交換基(ジエチルアミノメチル基)の場合で約10%、強酸性カチオン交換基(スルホン酸基)の場合は無視できる程僅かであることが明らかになった。

得られるイオン交換紙は従来のものに比べ、イオン交換体の混率が著しく高く均質で、イオン交換容量も高く、同時に湿潤時の紙力が良好である等の特性を有するためイオン交換クロマトグラフィーを始めとする分析用途の他二次元の多孔性シート状イオン交換体としての利用が考えられる。

2. 実 験

2.1 原料および薬品

(1) 原料繊維

三井ゼラパック社製 SWP E-400 (合成木材パルプとして市販されている高密度ポリエチレン製フィブリル化繊維、平均繊維長は0.9mm²⁾)を風乾して用いた。

(2) パルプ

晒したクラフトパルプ

(3) 試 薬

スチレン(St)、ビニルベンジルククロライド(VBC)、ジビニルベンゼン(DVB)および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)については既報³⁾と同じものを用い、他の薬品については特記しない限り試薬一級または特級を用いた。

2.2 製 造

(1) ベース繊維の製造

厚紙状の原料繊維500gに、モノマー溶液650ccを加え均一に含浸させたのち無水芒硝10g/l水溶液に投入する。ホモキサー(特殊機化工業株式会社製)を用い、原料繊維の離解および分解を行ないつつ85℃で4時間かけて重合を行なう。

なお、モノマーについては予備検討の結果次の条件を採用した。

〈モノマー組成〉

カチオン交換用モノマー

$$\text{St} : \text{DVB} = (100 - x) : x \text{ (重量比)}$$

x は20, 10および5の3条件

アニオン交換用モノマー

$$\text{VBC} : \text{St} : \text{DVB} = 81 : 9 : 10 \text{ (重量比)}$$

〈重合開始剤(AIBN)使用量〉

$$\text{AIBN} / \text{全モノマー} = 0.005 \text{ (重量比)}$$

〈モノマー稀釈剤および稀釈倍率〉

原料繊維に対する重合体導入率(PC)³⁾を変える場合、トルエンをモノマー稀釈剤として用いた。検討したトルエンの添加量は50 vol %である。

以上の条件で得られたSt-DVB系およびVBC-St-DVB系ベース繊維は、乾燥した後、次のイオン交換基導入工程に供した。

(2) イオン交換基の導入と繊維状イオン交換体(IEF)の調製

St-DVB系ベース繊維は98%硫酸で処理することにより、繊維状強酸性カチオン交換体(CEF)に、また、VBC-St-DVB系ベース繊維はトリメチルアミン処理することにより強塩基性アニオン交換体(AEF)に、さらにジエチルアミン処理することにより、ジエチルアミノメチル基を交換基とする弱塩基性アニオン交換体(WAEF)とした。

これらのイオン交換基の導入はいずれも既報^{1,3)}にしたがい実施し得られたIEFはCEFはNa形、AEFはCl形およびWAEFはOH形とし、脱水して密閉容器内に保存し、使用時に所要量を固形分率より逆算して使用した。

2.3 イオン交換紙の製造

上記のIEFのいずれか一方または、これに木材パルプを加えたものを、所定量秤取し、あらかじめ水によく分散させた後、TAPPI標準抄紙機(熊谷理機株式会社製)を用いて抄紙し、得られた湿紙の両面に沱紙とパルプの厚紙をあて、プレスして余剰水を除去する。

坪量は予備検討の結果160g/m²を適当と認めこれを標準とした。

なお、抄紙時の繊維の凝集および沈降速度差等を改良し、地合いを良くする目的でポリエチレングリコール系粘剤(商品名アルコックス、明星化成工業)を分散液に0.05g/lの割合で添加して用い、また、水はNa形カチオン交換樹脂を通して軟水化したものを用いた。

プレスした湿紙はヤンキードライヤーを用い乾燥した。乾燥条件は115℃、90秒を標準条件とした。

最後に耐水性を与えるため、140℃～160℃の温度で所定時間ヒュージングプレス機〔本来繊維製品の熱セットを目的として製作されたものでアイロン台のように、クッション性のある布でカバーされた上下のボード間に試料を挟み、熱処理する機械〔製作Kannegiesset & Co. (西独)、型式:XVOB、輸入:東京清水機工(株)〕を用い熱処理を行なった。

2.4 得られたイオン交換紙の評価

(1) イオン交換容量の測定

総イオン交換容量および中性塩分解能については既報³⁾と同様にして行なった。

ただし、耐水処理したイオン交換紙は約3mm×1mm角の小片に切りきざんで供試した。

(2) 耐水性の評価

約1gの紙を約3mm×1mmの小片に切りきざみ、その全量を約2lの熱水中に入れ、30分間激しく煮沸処理したもののについてその形態の崩壊状況を観察して判断した。

(3) 寸法変化の測定

乾燥紙を湿らした場合(乾→湿寸法変化)および湿潤状態から乾燥した場合(湿→乾寸法変化)について測定した。

なお、湿→乾寸法変化の測定は約5cm角のサンプルを脱イオン水に浸漬した状態での寸法をまず測定し、ついであらかじめ乾いた厚紙間で湿紙を圧縮した後、サンプルを伸縮性のあるネットに乗せた状態で風乾したサンプルの寸法を測定する方法によった。

3. 結果および考察

3.1 抄紙について

均一な紙を得るには、まず繊維を水に良く分散させることが前提となる。水(井戸水を使用)をそのまま用いると、凝集する傾向がみられたが過剰Na形カチオン交換樹脂カラムを通し軟化した水を用いることにより解決した。AEF, WAEFの場合には軟化水を用いてもなお、凝集が起きるばかりか凝集と同時に浮上が起きた。

よく観察すると、直径1mm以下の小さな気泡を核とし、これにAEFまたはWAEFが付着し、凝集していることが判明した。これは一昼夜放置して、微細気泡を除いた水を用いることにより解決できた。

AEFが気泡を吸着しやすい原因として、AEFがやや疎水性で、気液界面で気体により親和性があるか、あるいは、微小気泡と水との界面は、表面電位がマイナスになってアニオン交換体に吸着され易い等の要因が考えられる。

AEFはパルプと混抄する場合、僅かながら互いに吸着する様に凝集する傾向がみられた。また、一般にパルプと混抄する場合、比重差により上下に分離する傾向がみられた。これらの障害に対し高分子増粘剤(アルコックス)を0.05g/lの割合で添加した水を用い、分散性を改良し、得られる紙の地合いの向上を計った。

3.2 パルプとの混抄、および混抄率の決定

パルプ混抄は、紙質の改良と工程通過性を良くする目

的で行なった。

すなわち、IEF 100%抄紙の場合、得られる紙は市販の炉紙に比べて緻密で、折れ易い傾向が強かった。

これは、IEFがポリエチレン製成パルプの中でも比較的繊維長の長いものを鋳型として製造されたとは言え、その過程で、繊維の切断、あるいは繊維の会合等により形態が変化したこと、繊維強度の低下を招いたこと、および乾燥および熱処理工程でポリエチレンの配向性が失われ、強度を失うため、と考えている。

また、IEF 100%での抄紙は特に架橋度の低いIEFを用いる場合、抄紙直後の含水率が著しく高く、湿紙を抄紙ネットより剥すことができないほど、湿紙強度が無い場合、紙切れが多発した。また、湿潤状態から乾燥する際の収縮のため乾燥工程での紙切れや不均一化を招いた。

IEFを単独で抄紙する場合のこれらの問題点は、比較的繊維長の長いパルプを混抄することにより、効果的に改良されることが明らかになった。

図1は、CEFとパルプとの混抄紙を、無拘束状態で乾燥した場合における、パルプの混合率と、乾燥による収縮率の関係である。架橋度が低く、膨潤度の高いCEFの場合も、架橋度が高く、膨潤度の低いCEFの場合のいずれも、パルプ混率が高まるにつれ収縮率が減少し、特に30%以上で収縮は、ほぼ一定になる。

Fig. 1. Effect of wood pulp content on shrinkage of wet cation exchange paper by drying.

これは、乾燥過程で、ほとんど収縮しないパルプの繊維よりなる二次元ネットワークによる収縮阻止機構がパルプの存在率(混率)が30%以上になると、有効に機能するものと考えられる。

なお、乾燥したIEF紙を濡らした場合、面積方向への伸長が生じるが、この伸長率とパルプ混抄率との間には

先の収縮率と混抄率との間で認められた同じ関係が認められた。

紙としての性質は、パルプ混抄率が高いほど、良いのは当然であるが、イオン交換紙としては、一般的に異物が少なく交換容量が高いことが望まれるため、パルプ混抄率は低い方が好ましい。

幸いパルプ混抄率 30% で上記したパルプ混抄による抄紙工程通過性の改善ばかりでなく市販の沪紙にかなり近い地合いを有するイオン交換紙が得られたので本検討におけるパルプ混抄率は 30% を中心に検討した。

3.3 乾燥および熱接着処理

〈乾燥について〉

抄紙し、脱水した湿紙の乾燥にはヤンキードライヤーを用いた。

乾燥ローラーの表面温度は 100℃ 以下の場合、乾燥速度が遅く逆に、過度に高温の場合、イオン交換基の分解等のトラブルが予想されたので 100～130℃ の範囲で検討した。

その結果 130℃ および 110℃ における乾燥に必要な時間は 130℃ で約 50 秒、110℃ で約 65 秒を要した。ローラーの表面温度が 125℃、130℃ と高くなるにつれ、乾燥を繰り返し行なうとフェルトおよびローラー表面に IEF が局所的ではあるが、付着し、次第に付着部分が拡大する傾向が見られた。

付着物を観察したところ IEF の接着が見られた。ローラー表面がポリエチレンの融点に近くなり弱い接着が発生し始めたことが原因と考えられる。

Table 1. Relation between drying condition and ion exchange capacity.

Ion exchange group	Ion exchange capacity (meq/g)	
	before drying	after drying
—SO ₃ Na	2.1	2.1
$\text{Cl}^{\ominus}$ $-\text{N}^{\oplus} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	1.5 (salt stripping cap.)	1.3 (salt stripping cap.)
$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	1.9	1.8

Drying conditions

Dryer: Yankee dryer

Temp.: 115℃ (Surface temp.)

Time: for 90 seconds

Ion exchange paper tested

Wood pulp 30 wt%

I.E.F. 70 wt%

このことから、ローラー表面をより高温に保ち乾燥と次の熱処理を一連の工程として行なうことは、付着物発生の上からも不都合であり、さらに後述の検討より、イオン交換紙が高温領域に滞在する時間が長くなることは、特に AEF の交換容量を低下させ好ましくない事が判明した。このため乾燥条件は、115℃、ほぼ 65 秒間程で乾燥するが余裕を持たせ、115℃、90 秒とした。

表 1 はイオン交換紙のこの乾燥条件による乾燥前後のイオン交換容量を調べた結果である。強塩基性アニオン交換紙で、中性塩分解能が、2 割近く低下している点を除けば乾燥によるイオン交換容量の低下は、ほとんどないか、極めて僅かである。

〈熱接着について〉

乾燥したイオン交換紙に耐水性を与える熱接着処理はヒュージングプレス機を用いた。

熱接着条件と処理されたイオン交換紙の耐水性およびイオン交換容量との関係を表 2 にまとめた。処理条件と得られる耐水性効果との関連については、アニオンおよびカチオン間ほとんど差がなく共に 150℃、10 秒程の処理条件で十分である。150℃、10 秒間の熱処理条件では、イオン交換紙の変色、交換容量の低下も僅かである。

この様に極めて短時間の処理で十分な耐水性が得られるのは、処理装置であるヒュージングプレス機が加熱空気をイオン交換紙に貫通せしめる機構になっており、温度上昇が瞬時に達成されるためと考えている。

なお、イオン交換体、特に IER の高温でのイオン交換

Table 2. Effects of heat-adhesive treatment on waterproof property and ion exchange capacity

Condition of heat-adhesive treatment	Waterproof property*			Ion exchange cap. (meq/g)		
	CEP	AEP	WAEF	CEP**	AEP**	WAEF
130℃×30 sec.	△			2.1	1.2	
140℃×10 sec.	△			2.1	1.2	
140℃×30 sec.	○			2.1	1.1	
150℃×5 sec.	○△			2.1	1.2	
150℃×10 sec.	○	○	○	2.1	1.2	1.7
150℃×30 sec.	○			2.1	1.0	
160℃×5 sec.	○			2.1	1.2	
160℃×30 sec.	○			2.1	0.7	
non treatment	▲	▲	▲	2.1	1.3	1.8

*○: good waterproof property **Salt stripping cap.

△: poor waterproof property

▲: no waterproof property

IEF used as raw material

Crosslinking density: DVB 5.5%

Content ratio in IEP: 70wt%

容量保持率については、多くの報告⁴⁾があるが、ほとんど水中または、湿潤状態での分解に関するもので、乾燥状態での試験は極めて少ない。

田村ら⁵⁾は、スチレン系 IER 粉末をポリプロピレンと 180℃ の熱ロールで混練り後、プレス成形機で、220℃ で製膜し、ポリプロピレン系不均質イオン交換膜の製造を行なっている。その過程で失われたイオン交換容量は強酸性カチオン交換樹脂 (Na 形) で 0~5%, 強塩基性アニオン交換樹脂 (Diaion PA-316, Cl 形) の場合総イオン交換容量で約 11%, 中性塩分解能で 74.4%, さらに二級アミノ基を交換基とする Diaion WA-30 の場合で、22% 弱であることを報告している。

この報告に比べて、最終の熱接着工程でイオン交換容量の損失が少ない理由として、処理時間が極めて短いことの他、前の乾燥工程で一度熱履歴を受けていることが影響していると考えている。

乾燥工程と熱接着工程で失われたイオン交換容量は、AEF (Cl 形) の総イオン交換容量で 10%, 中性塩分解能になると、20% に達し、WAEF (OH 形) で 10.5% である。一方、CEF (Na 形) は、イオン交換容量の低下は見られなかった。

3.4 得られたイオン交換紙の特徴

得られたイオン交換紙のイオン交換容量については、乾燥および熱接着条件との関連で言及したのでここでは、その他の点について考察する。

〈寸法変化および耐水性〉

表 3 は、イオン交換紙の乾→湿寸法変化と耐水性を、その構成成分との関連で調べた結果である。これより、乾→湿寸法変化に対しては、

1. 面方向の寸法変化はパルプ混抄率 30% および 70% 共極めて少なく、しかもほとんど差が無い。
2. これに比べ厚さの増加は、かなり大きいことが注目される。

これは、製造時の乾燥条件に起因すると考えられる。すなわち、乾燥に用いたヤンキードライヤーは、加熱ドラムとフェルトの間に湿紙を挟んで乾燥を行なうタイプであり、したがって乾燥に伴い元来、収縮する性質のある IEF は、面方向に対しては、拘束状態にあるため収縮しない。一方、厚さ方向に対しては、圧縮されつつ乾燥が行なわれる。

したがって、得られたイオン交換紙が水に浸漬されるとほとんど湿紙の状態に戻るため、面方向に対しては、目立った寸法変化も起きないが、厚さ方向に対しては、IEF の膨潤がそのまま厚さの増大に寄与するものと考えることができる。

PC の高い IEF 混抄紙の乾→湿厚さの増加は大きい。架橋度の高い IEF 混抄紙では小さい等、IEF の膨潤度と厚さの増加度とは密接な関係があり、耐水性についても、膨潤度 (架橋度) の影響が大きく、膨潤度が低い程、耐水性が良好であることが明らかとなった。

Fig. 3. Property of cation exchange paper and its components.

Sample No.	CEF as raw material		Wood pulp content (%)	Dimension increase (% Dry → Wet state)		Waterproof property*
	PC (%)	Crosslinking density (DVB %)		Plane	Thickness	
A	118	11.0	30	3.8	26	○
B	118	11.0	70	1.2	12	○
C	120	2.75	30	4.0	58	○~△
D	120	2.75	70	1.3	20	▲
E	55	2.75	70	1.2	14	○

* Same as Table 2.

Table 4. Dimensional changes after repetition of wetting and drying of cation exchange paper*.

Times of repetition	Dimension change ratio** (%)			
	Dry state		Wet state	
	plane direction	thickness direction	plane direction	thickness direction
0	0 (reference)	0 (reference)	3.8	26
1	-1.2	18	3.7	25
2	-1.6	20	3.6	26
3	-1.4	20	3.8	28

* Cation exchange paper tested: Sample A in Table 3.

** Measured on basis of original dry cation exchange paper.

表4は繰り返し使用される場合を想定し、表3Aの試料について、さらに風乾→水浸漬を繰り返しその間の寸法変化を追跡した結果である。

面方向の寸法については、乾燥状態の寸法に比べ、湿潤状態の寸法が僅かながら大きい、湿→乾の繰り返し回数に対しては安定している。

また、厚さ方向については、最初の水浸漬により大きく増大するが以後、乾・湿の厚さの差も少なくなり、湿乾の繰り返し処理による影響もほとんどみられない。

イオン交換紙はほとんどの場合、湿潤状態で使用されるものであり、寸法変化についても湿状態についてのみ考慮すればよいと考えられる。この意味において、最初の水浸漬により紙厚の増大がかなり大きいことは、まず障害になることはない様に思われる。

なお、この繰り返し試験の間耐水性は目立った変化がみられなかった。

以上の結果から本法で得られるイオン交換紙は、繰り返し使用に耐える耐水性と寸法安定性を備えていると考ええる。

〈イオン交換紙の構造〉

イオン交換紙として市販されているものに微粒 IER または、IER 粉末をパルプと共に抄き込んだもの(図2)がある。IER はパルプの繊維間隙に単に保持されただけであり、軽く叩けば勿論、簡単な摩擦によっても、樹脂の脱落、移動が起きる。これに比べ本法で得られるイオン交換紙(図3)は、実質的にパルプの形状をした IEF より構成されており、イオン交換体の混率の高さ、分布の均一性、存在の連続性、さらにその安定性においても好ましい状態にあると言える。

また、イオン交換セルロースをパルプと混抄したイオン交換紙も市販されている。これらのイオン交換紙^{6,7,8)}に比べ本報で得られるものはイオン交換容量が高く、耐水性、耐薬品性に優れた特徴がある。

Fig. 2. Scanning electron micrograph of surface of ion-exchange paper, product of Miles Laboratories, U.S.A.

4. 結 語

合成パルプとして市販されている高密度ポリエチレン製微細繊維にスチレン(またはビニルベンジクロライド)とジビニルベンゼンを繊維内重合させた後、イオン交換基の導入を行なって得た熱接着性を有する微細繊維状イオン交換体を主原料として用いたイオン交換紙の製造について検討した。

その結果

1. パルプを30%程混抄すると、地合いの良い炉紙状のバランスのとれたイオン交換が得られる。
2. さらに乾燥後、10秒間程の熱処理を行なうことにより、繰り返し使用可能な耐水性を付与することができる。
3. 乾燥および熱処理工程で失われるイオン交換容量は、強塩基性アニオン交換基(第4級アンモニウム基)の場合が最大で約20%、弱塩基性アニオン交換基(ジエチルアミノメチル基)の場合で約10%、強塩基性カチオン交換基(スルホン酸基)の場合は、無視できるほど僅

Fig. 3. Scanning electron micrograph of ion exchange paper: surface (a), cross-section (b) and (c).

かであることが明らかになった。

得られるイオン交換紙は従来のものに比べイオン交換容量も高く、同時に湿潤時の紙力が良好であるなどの特性を有するため、イオン交換クロマトグラフィーを始めとする分析用途の他、二次元の多孔性イオン交換体としての利用が考えられる。

終りに本研究の発表を許可して下さい了三菱レイヨン株式会社、および実験に助力された三菱レイヨン(株)商品開発研究所の山本省吾研究員、および宮本多加子氏に心より感謝の意を表します。

文 献

- 1) 宮松徳久, 小口 登, 織学誌, **36**, T-364 (1980)
 - 2) 三井ゼラパック株式会社, SWP説明資料
 - 3) 宮松徳久, 小口 登, 織学誌, **36**, T-208 (1980)
 - 4) 例えば久山 宏, 高見沢行雄, 肥後崎信行, 日化誌 10, 2020 (1979)
 - 5) 田村紀義, 垣花秀武, 日化誌, No. 2, 284 (1976)
 - 6) 東洋濾紙 K. K., 「東洋イオン交換濾紙」, 説明試料
 - 7) フナコシ薬品株式会社, フナコシ技術レポート, ワットマン, イオン交換セルロース(その 1~その 17)
 - 8) 住友化学工業株式会社, "金属イオン捕捉用濾紙「エクスバピール」", PR 資料
-