ノ ー ト

澱粉-ホウ酸錯体コロイド溶液で処理した紙の性質

村 上 良 一

Properties of Paper Treated with Starch-Borate Complex Colloidal Solution

Ryoichi MURAKAMI

*Department of Industrial Chemistry, Kumamoto Institute of Technology
(4-22-1, Ikeda, Kumamoto 860, Japan)*

Paper is commonly surface-sized by means of a size press. Surface sizing of paper is primarily done to decrease the porosity of the surface. Starch is the principal surface sizing agent used commercially. This study is concerned with starch-borate complex colloidal solution as sizing agent. The properties, *i. e.*, dry strength, moisture-resistant property, the degree of sizing and resistance to flame, were improved in comparison with starch only. In the case of preparation of colloidal solution, the most suitable amount of borax added to starch is 1.5 mmol/g (starch). Successively by the addition of phosphoric acid to starch-borate complex colloidal solution there has been remarkable progress in the degree of sizing and resistance to flame.

製紙工業において、紙の強度向上あるいは印刷適性向上のため種々の加工が行われている。内添用紙力増強剤としてはポリアクリルアミド、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等が耐水増強剤として多用されている。また、インキのにじみやのりづけ不良等の紙の吸水性に起因するトラブルに対してはサイズ剤が使用され、澱粉およびその誘導体、カゼイン、ワックス等がもっぱら使われている^{1,2)}。一方、澱粉にホウ砂を加え加熱攪拌することにより、澱粉の無水グルコース単位約 20 個に 1 個の割合で負荷電部を有するホウ酸錯体コロイド溶液が得られる³⁾。本報告では、澱粉-ホウ酸錯体コロイド溶液が示す特異な物理的性質⁴⁾を利用して紙加工への応用を試み、その紙力増強効果、サイズ効果について検討した。また、ホウ酸あるいはホウ砂が難燃化処理の薬剤として使用されている⁵⁾ことから、燃焼性についても検討を加えた。

実験方法

1. 澱粉-ホウ酸錯体コロイド溶液の調製

濃度 2% のトウモロコシ澱粉 (極限粘度 $[\eta]=138$ ml/

熊本工業大学工業化学科 (860 熊本市池田 4-22-1)

g (ジメチルスルホキシド溶媒, 30°C), アミロース/アミロペクチン=3/7 (Schoch のブタノール法による), 和光純薬(株) コロイド溶液に所定量のホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬(株)) を加え, 95°C で 1 時間加熱攪拌することにより澱粉-ホウ酸錯体コロイド溶液を調製した。

2. 粘度の測定

粘度の測定には、円錐平板型の回転式粘度計である E 型粘度計 (東京計器(株)) を使用した。測定ロータ部 (円錐ロータの角度, $\phi=1^\circ 34'$) にコロイド溶液 1.2 ml を注入し, ロータ回転速度 20 rpm (ずり速度 384 sec^{-1}) にて測定した。測定温度は 25°C とした。

3. 引張り強さおよび耐湿性

1. で調製したコロイド溶液を含浸液とした。含浸用の試験片として、厚さ 0.35 mm, 幅 30 mm, 長さ 60 mm のケント紙 (市販品をエタノール/ベンゼン (1/2) 混液にて 6 時間抽出処理) を用いた。錯体コロイド溶液に試験片を 30 分間浸漬することにより含浸試験片を調製した。含浸量は、紙の重量に対して約 1% であった。含浸後, 80°C で 30 分間予備乾燥した後, 圧力 50 kg/cm^2 , 温度 120°C で 30 分間プレス加工した。含浸試験片は, JIS P8113 に準じて 20°C, 65% RH の環境に 24 時間放

Fig. 1. Relation between tensile strength and the amount of borax added to starch 1 g.

○, dry strength; ●, moisture-resistant property.

置後、ショッパー式引張り試験機を用いて引張り強さを測定した。クランプの間隔は 40 mm とした。また加工紙の耐湿性の尺度として、20°C、100% RH のもとに 24 時間放置後の試験片の引張り強さを求めた。

4. サイズ度試験

サイズ度試験は、3. と同様にして作製した含浸紙について、JIS P8112 により行った。試験片として、大きさ 50 mm × 50 mm のものを 10 枚作製し試験を行う。試験片の四周を折り、20°C に保ったチオシアン酸アンモニウム水溶液 (2%) 上に浮かべ、同時に同温度の塩化第二鉄水溶液 (1%) をピペットで一滴落とし、試験片上に 3 個の赤色斑点が現れるまでの時間を測り、その秒数をサイズ度とする。

5. 燃焼性試験

燃焼性の試験は、ASTM D635-56T に準じて行った。60 mm × 60 mm の試験片の一端にブンゼンバーナーの炎を 5 秒間あて、自然性の場合炎が試験片の上に刻まれた 40 mm の間隔の二つの印の間を進行する時間を測定

Fig. 2. Relation between tensile strength and pH of impregnating solution with the amount of borax added 1.5 mmol/g (starch).

○, dry strength; ●, moisture-resistant property (adjusting the pH values to 9-6 by the addition of hydrochloric acid). △, dry strength; ▲, moisture-resistant property (adjusting the pH values to 9-5.7 by the addition of phosphoric acid).

した。燃焼速度は、燃焼した面積を時間で割った値で表した。

結果および考察

澱粉 (2%) にホウ砂を加えて調製したコロイド溶液の粘度はホウ砂添加量の増大とともに大きくなり、添加量 1.5 mmol/g (澱粉) で最大を示す。この場合の 25°C における粘度は 19.3 cp である。この値は表面サイジングによく使われている酸化澱粉系の粘度 (通常 10 cp 以下) に比べると少し大きい。Fig. 1 にホウ砂添加量の異なる錯体コロイド溶液から調製した含浸紙の引張り強さおよび耐湿性を示した。ホウ砂添加量の増大とともに引張り強さ、耐湿性のいずれも大きくなり 1.5 mmol/g (澱粉) のホウ砂添加量で最大を示す。紙の強度は繊維間結合の強弱に大きく支配される⁶⁾。引張り強さがホウ

Fig. 3. Relation between the degree of size and the amount of borax added to starch 1 g.

Fig. 4. Relation between the degree of size and pH of impregnating solution with the amount of borax added 1.5 mmol/g (starch).

(Adjusting the pH values to 9–5.7 by the addition of phosphoric acid).

Fig. 5. (a) Relation between combustion rate and the amount of borax added to starch 1 g. (b) Relation between combustion rate and pH of impregnating solution with the amount of borax added 1.5 mmol/g (starch).

(Adjusting the pH values to 9–7 by the addition of phosphoric acid).

砂添加系でより大きいことは、澱粉-ホウ酸錯体コロイドが澱粉のみの場合よりも繊維間結合を強める働きをもっているからであろう。また、耐湿性は水分子が繊維間結合の弱化にどれほど寄与するかで決まる。ホウ酸錯体コロイドによる処理が耐湿性を大きくすることに寄与することから、ホウ酸錯体コロイドが固化してできた膜の表面は澱粉のみの場合よりも水分子の攻撃を受けにくい構造になっていると考えられる。一方、錯体コロイドの濃厚溶液は、放置すれば短時間のうちに表面に膜を形成する性質を有する⁷⁾。これは、負荷電部をもつホウ酸錯体の形成により澱粉分子鎖の親水部および疎水部のバランス構造が変化し、表面に疎水膜が形成されやすい構造に移行したからであると考えられる。固化の際、この疎水膜が含浸紙の表面を覆うとすれば、錯体コロイドの固化物は澱粉だけの場合よりも、水分子の攻撃に対してより抵抗性をもつことになるかと推測される。

澱粉にホウ砂を加えて調製した錯体コロイド溶液の pH は約 9.1 である。この錯体コロイド溶液に酸を添加することにより pH を変えた系から作製した含浸紙の強度を Fig. 2 に示した。塩酸添加系では引張り強さ、耐湿性とも低下するが、リン酸添加系では引張り強さはいくらか低下するのに対し、耐湿性はわずかに増大する傾向がみられた。

Fig. 3 に示すように、ホウ砂添加量の増大とともにサイズ度は著しく向上し、ホウ砂添加量 1.5 mmol/g (澱粉) の系で最大を示す。この傾向は、耐湿性のホウ砂添加量による変化と相対応しており、同様の錯体構造の生成に起因すると考えてよいであろう。錯体コロイド溶液にリン酸を加えることにより含浸液の pH を変えた場合、Fig. 4 に示すように pH 7~8 にサイズ度の極大がみられた。このことからリン酸添加錯体コロイド溶液による紙の加工はサイズ度の向上にも有効であるといえる。

Fig. 5 に示すように、燃焼速度はホウ砂添加量の増大

とともに急激に小さくなる。これは、ホウ素が酸化物を形成しガラス化するためと考えられる。また、錯体コロイド溶液にリン酸を添加した場合、燃焼速度はさらに小さくなり、この系による紙の加工は難燃性の向上に著しく寄与することがわかる。

文 献

- 1) 長谷川久：「水溶性高分子」，中村亦夫監修，化学工業社，東京，p. 170-192 (1974)。
- 2) R. STRAUSS：TAPPI, **52**, 2076-2085 (1969)。
- 3) 村上良一：熊本工業大学研究報告，**7**, 35-39 (1982)。
- 4) R. MURAKAMI：Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., **25**, 183-184 (1982)。
- 5) 岡崎宇良：高分子，**22** (4), 224-229 (1973)。
- 6) K. W. BRITT：TAPPI, **46**, 154-159 (1963)。
- 7) 村上良一：高分子論文集，**43** (7), 389-393 (1986)。

(平成 4 年 3 月 10 日受付，平成 4 年 5 月 25 日受理)