特殊人造繊維紙について*

木 村 良 次**

Man-Made Fiber Papers

by

Yoshitsugu KIMURA

(Wood Research Institute Kyoto University, Uji)

1 緒 言

紙は紀元前 100 年ごろ支那において発明されたといわれている。以後数千年の間、天然の繊維素繊維を対象としてきた。しかしながら、天然の繊維素繊維のみを対象とした従来の紙は、品質的に飛躍的發展を期待することは不可能である。

あらゆる近代工業は、もっと耐熱性、耐薬品性、耐候性等のすぐれた紙、その他の特性を紙に要求している。

一方近代化学は有機、無機の多くの合成繊維を生み出した。

このような状況のもとに、従来の紙とその性質、用途を異にした特殊繊維紙が生まれ、そして成長しようとしている。特殊繊維紙には、有機合成繊維を対象としたもの、無機合成繊維を対象としたものがある。

前者はいまから約 30 年前に生まれたものである。この短期間の間に品質、コスト、品種等に関して著しい進歩を遂げ、今後ますますその傾向が増大することは明らかである。

一方無機合成繊維、すなわち硝子繊維をはじめ、各種のセラミック繊維、金属繊維等を原料とした紙も、R. Petri の開発にかかる 100% ガラス繊維による紙の出現によって著しい進歩を遂げ、合成化学の進歩とともに、あらゆる方向に発展しつつある。

さて人造繊維をもって紙を造ることは、1936 年 Eloed がレイヨンによる紙の製造に関するドイツ特許を得たところより始まったといつてよい。最近紙の衣料 (Paper dress) の出現によって、注目を寄せられつつある。

また 1951 年ごろ、H.F. Arledter によってガラス繊維、セラミック繊維を原料とした紙の本格的研究が、パイロットプラントの抄紙機を使用して行なわれるに至った。

近年に至って、わが国においても化繊紙という名称で工業生産され、種々の用途を拡大しつつある。

しかしながら、特殊繊維紙の製造にあたっては、いまだ幾多の困難があり、本格的発展は今後に期待されている。

2 特殊繊維紙の特性

有機、無機の天然ならびに人造の繊維のすべては、特殊繊維紙の原料の対象となったものであるが、特に現在、新しいものとしては研究の対象となっているものは、有機合成繊維では、レイヨン、ナイロン、アクリル系繊維、テトロン等のポリエステル系繊維、等である。また、無機合成繊維ではガラス繊維をはじめ、スラッグウール、ロックウール、メタルファイバー、セラミックファイバー等である。なお、特殊な繊維としては天然ならびに人造のたんぱく繊維、植物繊維ではカポックのような中空繊維、あるいはテフロンのような特殊合成繊維によるものも研究されている。特殊繊維紙の特性は原料繊維の特性によるものであるから、原料繊維の特性が特殊繊維紙の特性の一部を形成することはもちろんであるが、このような特殊繊維紙の性質¹⁾に関して O.A. Battista は次のように結論している。

(1) 耐折強度 (繰返し折り曲げ強度) においては、従来の紙の 200 倍に達する 2 000 000 回に向上した。

(2) 引張強度は従来の紙の 10 倍に達しうる可能性を得た。

(3) 引裂強度は従来の紙の 3 ~ 5 倍に達する。

(4) 耐候性は 100 倍 ~ 1 000 倍に達する。

(5) 湿潤強度は乾燥強度の 50% が最大であった従来の紙に比較し、80 ~ 100% にまで向上しうる。

(6) 寸法安定性は従来の紙と比較できないほど向上する。

(7) 耐熱性は -270℃ より 1 700℃ までのものが期待できる。

(8) 電気抵抗はその最低、最高の幅が著しく増大した。

* 原稿受理 昭和 42 年 6 月 3 日

** 京都大学木材研究所 宇治市五ヶ庄

(9) ろ紙の Poresize は 0.3μ より 100μ で、ろ過速度は従来のものの10~1 000倍のものが得られた。

(10) 合成繊維で強化されたプラスチックはたわみ強度において3倍(100 000psi)、また衝撃強度では20~30倍のものが得られた。

(11) 坪量は $5\text{gr}(\text{m}^2\text{あたり})$ 以下の薄いものが得られる。

(12) テフロン繊維で造った紙のように、あらゆる化学薬品に耐えうる紙から、水に浸すとただちに溶解してしまう紙まで造りえた。

以上の結論から、従来の普通の紙では期待できない種々の用途に向けることが想像できる。

3 特殊繊維紙の製造工程における問題点

しかしながら、上記の結果は多分に実験室的データによるものと想像される。いかなる分野においてもそうであるように、実験室的試作は工業的規模による生産にそのまま適用することはできない。特殊繊維紙の場合、原料繊維は主としてはさみを使用して、適当の長さで切断することが実験室においては普通行なわれている。はさみの切断では繊維長の均一なものが得られるのに反し、工業的切断では繊維長の均一性を期待することは現状では問題である。また、有機合成繊維は熱可塑性のものが多い。したがって切断時に繊維相互が融着することがある。工業的生産では、1/1 000、あるいはそれ以下の量であっても、異状の長繊維の混在や、融着による繊維集団の存在は致命的である。

米国において、この種の研究では最も進歩していると思われる E.I. du Pont においても同様な困難に直面し、繊維切断機の改良、試作²⁾に3年の年月を費したことを W.E. Hansen の報告²⁾から知ることができる。

従来の紙は、原料が繊維素系であるため、親水性であり、水中における分散が容易であったが、合成繊維の多くは疎水性で、水中における均一な分散相を得ることがはなはだ困難である。したがって、パルプ濃度(繊維の水に対する割合)も従来の場合に比べ、特別の注意を必要とする。初期の研究においては完全な分散を得るためには0.05%以下の低濃度の必要性が強調されていたが、最近ではむしろ0.5%程度の高濃度の分散が好都合であるともいわれる。0.5%濃度でフローボックスまで送り、ここで急激に低濃度に落とすことが研究されている。

なお、和紙製造の際のねり液のような粘剤使用も必要とされ、種々の合成粘剤が研究されているが、原料繊維の種類に従って、おのおの適当した粘剤を選ぶべきである。

なおまた繊維表面をあらかじめ、親水性の物質で処理しておく等のくふうもされている。

また、合成繊維は木材パルプのように、繊維間の機

械的結合性(フィブリル発生に原因する)もなく、また分子間引力や水素結合のような強い結合力を欠くため、繊維相互間をなんらかの接着剤で結合する必要がある。

いかなる形のいかなる種類の接着剤を抄紙工程中のいかなる場所で添加するかは重要な研究課題である。

A. Hentschel³⁾は、特殊繊維紙の製造にあたっては接着剤がその成否のかぎであるといっている。

現在、最も注目されているものは繊維状の接着剤である。繊維状接着剤は原料繊維と混合して使用しうる便利があり、ロスが少ないことが大きな利点である。

du Pont で開発された繊維状バインダーは“フィブリッド”と呼ばれている。このフィブリッドを抄紙機のヘッドボックスに添加して、湿潤紙匹の強度を高めると同時に、ドライヤで乾燥する際に、熱で硬化または可塑性となり繊維を接着させる作用をもつものであるらしい。

このフィブリッドを使用して造った特殊紙を“テキストリル”と呼んでいる。フィブリッドは原料合成繊維の化学的性質に近い性質をもつ特殊繊維状接着剤であって、原料繊維の種類に相応したフィブリッドを選ぶ必要がある。

わが国では京大岡村教授の発明によるポリビニルアルコール系繊維のフィブリボンがある。

以上の繊維状接着剤のほかに、それ自身は接着性を有しないが、その表面に接着性を有する物質を吸着させることにより、繊維状接着剤の代換品となるものも考えられる。繊維状バインダーについては次項においてさらに詳述するつもりである。

4 特殊繊維紙の種類

おもな有機または無機の合成繊維による特殊紙を次にあげる。従来、比較的普遍的となっているガラス繊維、石綿繊維、スラッグウール、ロックウールによるものは紙面の関係で割愛する。

4.1 レーヨンペーパー

レーヨンは多くの有機合成繊維中、最も安価であり、親水性であるため、利用度がいちばん高い。また、従来の木材パルプ等とブレンドして使用するとき、従来の抄紙機でなんらの特別な技術を要せずして、紙の諸性質をある程度改良することが可能であるという便利さがある。

他の合成繊維においても同様であるが、繊維の太さ、長さ、強さ、伸び、形状、クリンプの程度、クリンプの型式すなわち波状か、スパイラル状かなどによって、製品にいろいろな特色を与えるものであるが、レーヨンはそれらの点において、適応性に富んでいるばかりではなく、光学的均一性を任意に調整することが可能であるという利点を有している。

また、100%のレーヨン紙を製造することもできるが、他の合成繊維とブレンドして使用することができ、用途の多角性の立役者の存在である。

木材パルプとブレンドして使用する際、繊維の太さを調整することによって、紙のかき高性をいくらかでも向上することができ、したがって紙の多孔性を高めることが可能である。

このようにして得た多孔性の紙は、ろ紙類、エアフィルター用、その他種々の樹脂含浸用原紙として重要な用途が見いだされつつある。

また、繊維の長さを調整することにより、湿潤強度を高めうるなど、加工紙原料としての特性の向上に役だつ。

しかしながら、普通のレーヨン繊維は木材パルプ等のように叩解によってフィブリル化したり、水和作用を起こして、乾燥時に水素結合等による強力な結合を起こしうる性質がない。

したがって、レーヨン100%の紙を造るためには、繊維間を接着させるなんらかの方法を考えなければならない。

乾燥後に樹脂加工によって繊維間を接着し、強度を高めることが可能であるとしても、樹脂含浸等の方法によるときは、その操作に耐えうる湿潤強度をあらかじめ保持している必要がある。

そのための一つの方法は叩解機、その他の場所であらかじめ樹脂を混入するということも考えられるが、多くの場合、このような方法では加えた樹脂の100%を有効に利用することができない。のみならず、金網の目を詰めたり、毛布をよごしたり、ロールに付着したりして操作上多くの困難を伴う。

このような欠点をなくする目的で登場したのが、繊維状接着剤すなわちフィブラスバインダーである。

フィブラスバインダーは繊維状であるため、主原料と混合して使用し、なんらのロスなく主原料繊維間に均等に介在し、これを加熱、その他の方法で溶融接着を行なうことにより、繊維間を接着させることができる。

わが国で開発されたポリビニルアルコール系の繊維状接着剤はこの種のものである。

またアメリカンビスコース社で開発されたRD-101と呼ばれる繊維状接着剤は、自己接着性レーヨン繊維ともいわれ、個々のフィラメントが、多くの細胞を含んだような形で紡糸されたものである。すなわち、クロスセクションでは膜の薄いマカロニ状を呈しており、これが押しつぶされたような形をしており、インテグラルセクションでは単繊維の中に細い多くの細胞を含有した形態のものである。

この繊維をカットファイバーとして、主原料レーヨ

ンと混合して抄紙後、加圧加熱、乾燥すれば、そのままレーヨン紙となるが、さらに強度上昇のため尿素樹脂で処理したり、あるいは60%塩化亜鉛溶液で処理して乾燥する方法が採用されている。

また、同社は木材パルプのように、叩解によってフィブリル化を起こすレーヨン繊維を開発している。

その第一のタイプのものの製法は、普通のレーヨンを化学処理して得ている。すなわち、10%硫酸で80℃前後に10分間加水分解し、重合度D.P.160内外に落として造ったものであるといわれる。

第二のタイプのものは、“フィブリッドファイバー”と呼ばれ、叩解によって150Åあるいはそれ以下のフィブリルが発生し、この種のものは真の水素結合を起こすといわれているが、その製法は不明である。

第三のタイプのものは“アビスコファイバー776”と呼ばれ、まだ市販されていない様子であるが、親水性のセルロースエーテル系の繊維である。この種のものにはセルロース系のものでカーボキシエチルセルロース、あるいはヒドロキシプロピルセルロース等があり、エチル基の増大とともに紙の抗張力、破裂強度、引裂強度等が向上するといわれている。

また、ガーボキシエチルセルロース繊維は紡糸前にビスコースの中にアクリロニトリルを加えておくことによりいっそうその親水性が増大したフィブラスバインダーが得られるといわれる。

その他、前述したようにDu Pont社では主原料繊維の種類に応じた、おのおのその化学性を等しくした種のフィブラスバインダーが研究されているといわれている。

わが国においても、ビスコースよりレーヨン系の紡糸の際、種々のくふうを施した、特殊レーヨン繊維の研究が秘密裏に行なわれていると聞いている。

4・2 アクリル繊維紙

アクリル繊維とはアクリロニトリルのコーポリマーであって、わが国の製品では、カシミロン、エクスラン、ボンネル、ニトロン等がこれに相当する。

アクリル繊維のあるものは叩解によって多少、フィブリル化するものがあるが、しかしそのみでは充分な強度は得がたい。たいていの場合、他種の接着剤で接着して補強する。

特別の方法として、塩化亜鉛とかカルシウムチオシアネートのような塩の水溶液で繊維表面を部分的に溶解する方法がある。

その他、ガラス繊維の表面をあらかじめ熱可塑性の樹脂でコーティングしたものをブレンドして使用方法等がある。

また、Du Pontの開発した“フィブリッド201”と呼ばれるアクリル繊維専用のフィブラスバインダーが

あるが、その内容は明らかでない。

アクリル繊維紙の特性は次のとおりである。

- (1) 耐老化性が大
- (2) 化学薬品に対する抵抗性が大
- (3) かびに対する抵抗性が大
- (4) 紫外線に対する抵抗性が大
- (5) 寸法安定性が大
- (6) 光の屈折率が、ポリエステル樹脂あるいはアクリル樹脂のそれと接近しているため、その透明度が大であり、合板の表面加工用、オーバーレイ原紙として有望視されている。

4・3 ポリアミド繊維紙（ナイロン紙）

すなわち、ナイロンペーパーである。ナイロンには6-ナイロン、66-ナイロン、8-ナイロン、11-ナイロン等の種類があるが、ナイロン繊維は自己接着性がないため、接着法としては次の方法がある。

(1) タイプ8ナイロン溶液、またはエマルジョン液を使用して接着する方法

(2) カルシウムチオシアネート等による部分溶解法

(3) フィブリッドバインダー型式法。前述の Du Pont が開発した繊維状接着剤による方法

(4) フィブリボンドを使用する方法。すなわち、ポリビニルアルコール系フィブラスバインダーを使用する方法。等である。

ナイロン紙の特徴は主として、強度増大と柔軟性増大に役だつ。特に引裂強度の増大には有効であり、木材パルプとブレンドして使用するとき、クラフト紙の10倍程度のものが得られる。また、耐折強度は20万回に達するものがある。

4・4 ポリエステル繊維紙（テトロン紙）

エチレングリコールとジメチルフタレートの重合によって得た繊維でわが国のテトロンに相当する。

ポリエステル繊維紙は耐酸、耐酸化性（熱、紫外線の存在下）が大きいこと、電気絶縁性にすぐれていること、湿度の吸収が少ないこと等が特徴とされている。

したがって湿潤強度、寸法安定性が大であり、地図用紙、外装用、電気絶縁紙、トレーシングペーパー等の用途に向く。

接着剤としてはアクリレート、あるいはブタジエンアクリロニトリル等が使用される。

また、パルプ等とブレンドしても使用されている。

なおまた有機合成繊維としては、ポリオレフィン系繊維、すなわち、ポリエチレン繊維やポリプロピレン繊維等も使用されているが、ここでは割愛する。

次に無機繊維であるが、その中で天然繊維の代表的なものはアスベストであり、無機合成繊維というべきものには、ガラス繊維、スラッグウール、ロックウール、等がある。これらの繊維は比較的古くから開発さ

れているものであり、ここでは割愛する。

新しいものとしては、メタル繊維、セラミック繊維等がある。

4・5 メタル繊維紙（金属繊維紙）

メタルファイバーとして現在開発されているものはアルミニウム、スズ、青銅、ステンレススチール、黄銅、金層メッキしたガラス等である。

金属繊維紙の製法、金属繊維の製法については割愛する。金属繊維紙の主たる用途は次のとおりである。

- (1) 美観と耐熱性を兼ねたテーブルトップ用
- (2) 強化プラスチックの基材
- (3) 吸音材料
- (4) 震動衝撃に対するクッション材料
- (5) 各種ろ材（触媒用等）
- (6) 永久磁石の表面
- (7) 耐熱、防熱材料
- (8) ガスケット
- (9) 耐熱耐震用クロス等

4・6 セラミックの繊維紙

セラミック繊維はボーキサイト、カオリン、マグネシア等を原料としたもので、ナトリウム、カリウム、リチウムの含有量が2%以下である点においてガラス繊維と区別される。

繊維の製法、繊維紙の製法は割愛する。

セラミック繊維紙の特性、用途は次のとおりである。

- (1) 対高熱材料
- (2) 対薬品材料
- (3) 絶縁その他の電気関係材料
- (4) 対腐食材料

なお耐熱性が、アスベスト、ガラス繊維、金属繊維等と比較して著しく良好で2000~4000°F、将来は5000~6000°Fまでのものが期待できる。

接着剤としては普通の合成樹脂のあるものも使用されるが、シリコンやテフロン樹脂も使用される。また、コロイダルシリカ、コロイダルマグネシウムシリケート、あるいはベントナイト等が使用されるが、樹脂処理後2000°F前後の加熱処理を行なう。

5 結 び

以上のとおり、特殊繊維を使用して造った特殊繊維は industrial paper と呼ばれ、従来の普通の紙と区別されることがある。

実際には用途、目的に応じて種々の天然繊維または合成繊維と混合して使用される。

なお、特殊繊維紙の中には植物繊維ではカボックのように中空繊維を使用したものや、動物繊維では各種のウール類、あるいは皮革のコラーゲン繊維を使用したものが含まれるが、紙面の関係上割愛させてもらった。

なお特殊繊維の抄紙法についても、従来の普通の抄紙機によるもの、それを改良したもの、あるいは特別に考案されたもの等があるが、特に新しい方法としては乾式法半乾式法の製法もあり、湿式法においてもソ連で開発中といわれる堅型抄紙機等の方法もあるようである。

未開発の天然繊維紙は新しい合成繊維を使用し、新しい方法によって生まれるのである。将来の特殊繊維紙は、従来の紙の概念とはまったく異なったものとして成長するであろうと思われる。

宇宙時代の今日、ロケット用として対高熱性の紙が要望されているばかりでなく、宇宙服の材料として紙

の衣料が考案されつつある。

また、電気、電子工学の分野、建築資材、プラスチックの工業基材、あるいは使いすての衣料、あるいは人造皮革の基材等々、工業資材としての特殊繊維紙の役割は多くかつ大であるといわねばならない。

参 考 文 献

- 1) Battista, O.A., "Synthetic Fibers in Papermaking" (1964) John Wiley & Sons.
- 2) Hansen, W.E., Paper Trade Journal, **15**, 66 (1959).
- 3) Hentschel, R.A.A., Tappi, **44**, No. 1, 22 (1961).

(808頁より)

いろいろの温度で引張破壊したブラック・スプリース仮道管放射膜の電顕による研究 (Electron Microscopy of Radial Tracheid Surface of Black Spruce Separated by Tensile Failure at Various Temperatures) by Z. Koran, Tappi, **50** (2) 60-67 (1967)

機械的パルプの表面性研究にききだって、接線方向の引張破壊により現われた放射膜を光顕、電顕で詳細に調べた。破壊型には二つあって、膜横断破壊は、一つの仮道管を二つに分けるような、膜と内腔を通る破壊であり、膜内破壊は破壊面が2個の仮道管の膜の合わさった内を通るものである。膜内破壊は細胞間層のどちらかの側で一次膜と二次膜外層との間に起こり、二次膜中層では観察されなかった。分野 (Cross-field) での破壊の進路も、仮道管が放射組織細胞の一次膜と二次膜外層との間であった。膜孔での割裂は膜孔の境界か膜孔縁で起こった。

温度は木材を構成するいろいろの細胞の結合強度や破壊面の形態に明らかに影響を及ぼした。0°から150°Cへの温度の上昇は、木材の引張強度を82%減少し、膜横断破壊による繊維の破壊率を77%減少した。有縁膜孔においても温度の上昇に従って膜孔縁破壊が減少した。これらの結果、温度の高いときほど平滑な破壊面となった。(林 昭三)

照射域における紙の挙動—(1)照射による包装紙の機械的性質の変化—(Verhalten von technischen Papieren im Strahlenfeld. Änderung der mechanischen Eigenschaften von Packpapier durch Bestrahlung. 1 Mitt) von Sorantin, H. and A. Bardon, Das Papier, **21**, 114-116 (1967)

食品を発送前に包装された状態で放射線照射することにより殺菌する場合、包装紙の放射線に対する挙動、特に機械的性質の変化が重要となる。この報告では⁶⁰Coのガンマ線および中性子照射によるクラフト紙の強度変化について述べてある。ガンマ線照射は1000キューリーの、円筒状に並べられた⁶⁰Co線源のすぐ内側(線量率不明)に位置する二つの半円筒状外套に沿って試料紙を張り付けて行なった。40時間照射により紙質の裂断長、破裂度、耐折度および引裂度は著しく低下し、80時間後には紙質は完全に崩壊した。同時に行なわれた実験では、他の試料がASTRA原子炉中で照射された。この場合、ガンマ線と中性子が同時に照射されることになり、紙の変質はより急速であった。 $8.14 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ の中性子束により強度的性質は完全に破壊された。長時間照射すると紙質は樹脂状化した。種々の強度の中性子束による照射前後の強度値が表示してある。(越島哲夫)

(838頁へ)