紙の樹脂加工に関する研究

第5報 非可塑化および可塑化ビニルラテックス加工の破裂度に及ぼす効果*

藤井 光雄・大塚 保治**

緒 言

合成樹脂ラテックスにより紙を樹脂加工する場合に、その加工原理を明らかにすることは重要であって、すでに著者らは合成樹脂ラテックス加工の透気度、抗張力に及ぼす効果について種々な角度より研究¹⁾²⁾³⁾⁴⁾を行い、基本的原理を明かしたが、本研究はさらに加工の破裂度に及ぼす効果につき基本的に研究し、ラテックスによる加工原理に知見を加えたものである。

実験方法

合成樹脂ラテックスとしては、既報の研究¹⁾²⁾³⁾⁴⁾と同様に皮膜形成温度の T_f の低い塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合ラテックス ($T_f=15^\circ\text{C}$, ラテックス A と名付く) と T_f が高い塩化ビニルラテックス ($T_f=75^\circ\text{C}$, ラテックス B と名付く) との2種を用いた。研究はラテックスを可塑化しない場合と可塑化した場合とについて行ったが、可塑化は可塑剤 (DOP) エマルジョンを種々な割合で加え、完全に溶解するために長時間放置して行った。

加工方法は第1, 2報¹⁾²⁾と同様であって、水を加えて種々な濃度のラテックスを作り、これに市販クラフト紙を90分間浸漬し、引上げてガラス板上でゴムローラーを軽く用いて過剰のラテックスを除いた。非可塑化ラテックスの場合は乾燥温度を変え、可塑化ラテックスの場合には乾燥温度を一定として加工紙を作成した。また加工紙の一部を 120°C で5分間加熱し熱処理を施した。熱処理後の破裂度を処理前のそれで除した値(%)を熱処理効果と名付け、この値が100%以上の場合を熱処理効果が正であるとし、100%以下のときを負であるとした。

破裂度はミューレン破裂度試験機によって測定を行った。

かくて研究は次の如き場合について行ったことになる。

- (1) 非可塑化ラテックス A (乾燥温度変更)
- (2) 同 上 ラテックス B (同 上)

図1 非可塑化ラテックスAによる加工紙の破裂度と樹脂附着力の関係

- (3) 可塑化ラテックス A (可塑剤含有量変更, 乾燥温度一定)
- (4) 可塑化ラテックス B (同 上)

実験結果

(1) 非可塑化ラテックス A の場合

乾燥温度を変えた場合の附着量と破裂度の関係を第1図に示した。縦軸に原紙(一旦水につき乾燥したもの)に対する百分率も併記してある。ラテックス A の T_f

図2 非可塑化ラテックスAによる加工紙の破裂度と乾燥温度の関係

* 原稿受付 30. 10. 27

** 慶応大工学部応用化学科

オ3 図 非可塑化ラテックスAによる加工紙の破裂度の熱処理効果と樹脂附着量の関係

は15°Cであるから、この図で明かな如く、乾燥温度が T_f 以下の場合（乾燥温度8°C）は附着量が増加しても破裂度は殆んど増さず、しかも原紙より低い値となっている（曲線I）。 T_f 以上の乾燥温度のものは附着量の増大とともに破裂度は増し、極大点を経て低下する傾向を示している。熱処理を施した場合（I→I', II→II', III→III'）には極大点の存在が明かである。

第2図に乾燥温度と破裂度との関係を附着量20%までのものについて示した。乾燥温度が高くなると破裂度は増し、また乾燥温度の低いもの程熱処理による増加が著しい。

第3図は附着量と熱処理効果の関係を示したもので

第4図 非可塑化ラテックスBによる加工紙の破裂度と樹脂附着量の関係

第5図 非可塑化ラテックスBによる加工紙の破裂度と乾燥温度の関係

ある。

第1, 2, 3図で明かな如く、乾燥温度が T_f 以上の場合には乾燥温度の変化による破裂度の変化は少く、また熱処理効果も小さい。以上の結果は第3報³⁾の抗張力の場合と同一傾向を示している。

(2) 非可塑化ラテックス B の場合

附着量と各乾燥温度における破裂度との関係を第4図に示す。ラテックス B の T_f は75°Cであって、乾燥温度が T_f 以下の場合（曲線I, II）は附着量が増加するにつれて破裂度は低下していくが、 T_f 以上の場合（曲線III）では附着量の増すほど大きくなっていく。熱処理後の値は乾燥温度の低い程大きい。

第5図に乾燥温度の効果を20%までの附着量のものについて示したが、乾燥温度が T_f 以下の場合には

第6図 非可塑化ラテックスBによる加工紙の破裂度の熱処理効果と樹脂附着量の関係

オ7 図樹脂附着量20%のときの非可塑化ラテックスA及びBによる加工紙の破裂度の熱処理効果と乾燥温度の関係

附着量の多い方が破裂度は低いが、 T_g 以上となると逆となっている。熱処理を施した場合についてみると附着量の多いものほど破裂度は大きく、乾燥温度の影響は少ない。

第6図に熱処理効果を示したが、乾燥温度が、 T_g 以下の場合には大きな効果がある。

第7図は附着量20%の場合の熱処理効果を比較したものである。

(3) 可塑化ラテックス A の場合

可塑化ラテックスの場合は乾燥温度を40°Cに定めて実験を行ったもので、実験結果を第8, 9, 10図に示した。第8図の附着量と破裂度の関係は第4報⁽⁴⁾の抗張力の場合と類似の傾向を示している。すなわち可塑剤を加えると抗張力は減少していくが、第6図で明かな如く破裂度の場合には顕著ではないが、極大点を示す傾向が認められる。

第10図に熱処理効果を示したが、可塑剤を含まな

第8図 可塑化ラテックスAによる加工紙の破裂度と樹脂附着量の関係

第9図 可塑化ラテックスAによる加工紙の破裂度とDOP含有量の関係

オ10図 可塑化ラテックスAによる加工紙の破裂度の熱処理効果と樹脂附着量の関係

いものは附着量が増すにつれて、効果は減少していくが、可塑剤が増すと極大点を示すようになる。

(4) 可塑化ラテックス B の場合

(3)の場合と同じく乾燥温度は40°Cであって、実験結果は第11, 12, 13図に示した。第11図で判る如く、可塑化しない場合には附着量が増すにつれて、破裂度は低下する傾向があるが、可塑剤を増すにつれて破裂度が增大している(第8図と反対)。しかし可塑剤量が多くなると逆に低下する(曲線E)。

すなわち第12図で明かな如く附着量20%までのものについて比較すると、可塑剤25%附近に極大点が認められ、熱処理を施すと極大点の存在は不明瞭となる。

熱処理効果は第13図で明かな如く、可塑剤の少ないもの程著しい。

第14図に附着量20%のものについて、可塑化したA, B両ラテックスの熱処理効果を比較したが、Aの場合にはあまり変化がなく、Bの場合には可塑剤の少ないときに著しい。

考 察

抗張力と破裂度との間には相関関係があり、ラテッ

第11図 可塑化ラテックスBによる加工紙の破裂度と樹脂附着力の関係

クスによる樹脂加工の破裂度に及ぼす効果については抗張力³⁾の場合と類似した考察を行うことができる。

(1) 非可塑化ラテックス A の場合

第1, 2図で明かしく乾燥温度がラテックスの T_f (15°C) 以下の場合には原紙より小さい値 (100%以下) となっているが、これは粒子の癒着性が少ないことから説明される。 T_f の意義については既に多くの報告²⁾を行ったが、 T_f 以下の温度ではラテックス粒子は剛性に富み、癒着性は極めて少い。したがって抗張力の場合³⁾にも説明した如く、 T_f 以下の場合にはラテックス粒子は無機填料の如く行動し、繊維間の膠着を妨げることになる。乾燥温度が上昇するとともに破裂度が増大すること、および低温乾燥のもの程熱処理効果が大いことなどは当然既発表の研究からも

第12図 可塑化ラテックスBによる加工紙の破裂度とDOP含有量の関係

第13図 可塑化ラテックスBによる加工紙の破裂度の熱処理効果と樹脂附着力の関係

首肯できる。また乾燥温度が T_f を越えると、乾燥温度の影響が少なくなっているが、これも T_f の意義から容易に推察することができる。

附着量がある値以上となると破裂度が低下する傾向が認められる (第1図、熱処理したものは著しい)。これは抗張力の場合³⁾にも認められた現象であって、粒子の軟化凝集による皮膜の破壊現象によって説明したが、破裂度の場合も同様に説明され、附着量が多いと一層甚だしいものと考えられる (第3報³⁾ 参照のこと)。

第3図で乾燥温度の低いもの程熱処理効果が大いことは当然であるが、この効果と附着量の関係は抗張力の場合程明かでないが、粒子の癒着と凝集との関係によるものと思われる (第3報、第3図³⁾)。

(2) 非可塑化ラテックス B の場合

第4図をみると乾燥温度がラテックスの T_f (75°C) 以下の場合に破裂度は原紙より低く、かつ附着量が増

第14図 樹脂附着力20%のときの可塑化ラテックスA及びBによる加工紙の破裂度の熱処理効果とDOP含有量の関係

大するにしたがってなお低下している。これは既述の説明の如く、粒子の剛性から説明することができる。乾燥温度が 95°C の場合には当然破裂度は増加している。熱処理を行った場合の破裂度の結果も容易に理解することができる。

第5図に附着量 20% までのものについて乾燥温度と破裂度の関係を示したが、乾燥温度が T_f 以下と以上の場合とでは附着量からみた破裂度は逆となっている。また乾燥温度が 60°C 附近のとき極小となっている。これらの現象は既述の説明で容易に理解することができる。すなわち T_f 以下では粒子は無機填料的の如く行動するから、附着量の多い程破裂度は少く、 T_f 以上では癒着性が向上するから、附着量の多いもの程破裂度は大となる。また 60°C 附近で極小となるのは粒子の軟化による凝集の影響が現われたものと思われる。熱処理の結果についても容易に推察することができる。

第6図において乾燥温度が低いもの程熱処理効果が大いことは当然であり、かつ附着量の増大により効果が大きくなっているのは癒着粒子の増大による破裂度の増加が大きいためであろう。

第7図のラテックス B (T_f の高いもの) の方が熱処理効果が大いこと、ならびに乾燥温度が高くなると効果が減少することなどは首肯できることである。

(3) 非可塑化ラテックス A の場合

この場合は可塑化ラテックスの抗張力に及ぼす効果の場合⁴⁾と殆んど同様に考察することができる。

可塑化しないラテックス A の T_f は 15°C であり、本実験における乾燥温度 40°C より低い。したがって可塑化すれば一層 T_f は低下し⁵⁾、皮膜の形成は容易で、熱処理効果は少ないことになる。一方可塑化により重合体自身の強度は減少する。これらのことは第8図で明らかである、すなわち可塑剤の多いもの程破裂度は低下し、また抗張力の場合⁴⁾と同じく附着量が増すと樹脂の潤滑作用が大きくなるため、ある量以上の附着量となると破裂度は減少する、したがって極大点の存在が認められる。可塑剤の多いもの(曲線 E)は始めから減少しているのは当然であろう。

第9図において極大点が僅かに認められるが、これは可塑剤の増加のため粒子の軟化による癒着性の向上のための破裂度の増加と、可塑剤の増加による重合体の強度低下との二因子の関係において現われるものと

思われる(第4報⁴⁾, 第2, 17図参照)。

第10図の附着量と熱処理効果の関係も既述の諸説明より考察することができる。

(4) 非可塑化ラテックス B の場合

この場合も抗張力の場合と殆んど同様に考察される。

第11図の結果で明かな如く、可塑剤の多いものは T_f が低下⁵⁾し、40°C でも皮膜を作り易くなるため破裂度が上昇し、同時に附着量が増すにしたがって破裂度が增大していることは理解できる。また可塑剤を含まない場合(曲線 A)は T_f が高いため、粒子の剛性が大きく無機填料的の如く行動し、破裂度を低下させる。また可塑剤が著るしく多い場合(曲線 E)は重合体の強度が低いため破裂度を低下させる。かくて第12図で極大点が認められるのは、前節と第4報⁴⁾の考察と同様な理由に基づいている。

第13, 14図の結果も容易に首肯できる(第4報, 第9, 13図参照)。

結 言

2種の合成樹脂ラテックスを使用し、種々な方法によってクラフト紙を加工し、破裂度を測定し、その結果を解析し、抗張力の場合と根本的には同様な現象により種々な加工効果が発現されるものであるとした。

ラテックスによって加工を行った場合の紙の物理的性質の変化に関してラテックスの皮膜形成温度が重要な役割を演じていることを明かとした。

本研究は第1~4報と密接な関係を有するもので、各研究を通じて、紙の合成樹脂ラテックス加工に関する根本原理を見出し、ラテックスによる加工を行う場合に必要の基礎知識を明かしたものである。

〔附記〕本研究に使用した諸測定機について富士川製紙井上社長の御援助によった、ここに厚く謝意を表する。

文 献

- 1) 藤井, 大塚: 本誌 投稿中
- 2) 藤井, 大塚: 本誌 投稿中
- 3) 藤井, 大塚: 本誌 投稿中
- 4) 藤井, 大塚: 本誌 投稿中
- 5) 藤井, 大塚: 高化, 12, 93 (1955)
- 6) 藤井, 大塚: 高化, 12, 296 (1955)
- 7) 藤井, 大塚: 高化, 12, 327 (1955)

Studies on the Synthetic Resin Coating of Papers

Report V. The Effect of Synthetic Resin Coating on the Bursting Strength of Papers

Mitsuo Fujii and Yasuji Otsuka

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio Univ. No. 794

Koganei-machi, Kitatama-gun, Tokyo, Japan

The effects of unplasticized and plasticized synthetic resin coating on the bursting strength (BS) of papers were studied.

The commercial kraft papers were coated with two kinds of commercial vinyl latices (PVC latex and PVC-polyvinylidene chloride latex) of various conc. under various drying conditions.

When the coated papers are dried below the film-forming temp. T_f of latices (M. Fujii and Y. Otsuka; Chem. of High Polym., Japan, 12, 93 (1955) and see Report I), the BS of the papers are smaller than the BS of untreated paper, but the curing effect is great. Too much plasticizer content decreases the BS, in spite of good film are formed.

The authors have discussed the experimental results from the T_f of the latices and the strength of resin mass, and have succeeded to show the important nature of T_f of latices for the paper coating (see Report I, II, III and IV).

文 献 抄 録

(48頁より)

するためシクナーとして100センチボイズのメチルセルローズを使用した。原紙には食糧包装用として優秀性があるためグラシン紙を使用した。塗被紙は塗層の薄い場合でも、湿度50%、73°Fの大気中で1000時間落花生油で処理するも、完全にその浸透を防止し得た。本塗被紙に就て水蒸気透過試験を行った結果によると、メチルセルローズはシクナーとして最少量使用すべきで、その理由はこの量が多くなるに従って蒸気の透過率は益々多くなるからである。この透過率はコーティングの厚さで変る。透過率は約18ポンドコーティングするまで低下を続け、これ以上コーティング量を増加するも目立った効果が見えない。塗りむらを改善するため白土を添加すると透過率を増す結果となる。コーティング中に微品質ワックスを配合せんとする案は、微アルカリ性ワックス乳化液が微酸性懸濁質と混合すると沈澱を起したため、失敗した。恒定速度でコーティングするため実験用ブレード・コーターを作製し、操業方式が改良された。懸濁質の粘度特性に就て広範の報告がなされた。懸濁質そのものはブソイド・プラスチック質と思われるが、メチル・セルローズを添加すると幾分チキソトロビーが発展してくる。これらの粘度は注意深い調整条件下に得られたものである。

(佐 藤)

J. R. Gunning: Tappi. Vol. 38 No. 12, 1955.

工業的生産者はコーティング液中に気泡が含まれると、見掛上の粘度の増加、塗面の凹凸(塗りむら)、塗紙面の斑孔及びピンホールの如き悪影響のあることをよく知っている。Rotarcaed of Canada Ltd.の設計にかかるDeculatorは紙料中から空気を除去する効果があるから、これと類似の装置は各種のコーティングに対しても実用し得ようと考えられた。不銹鋼製容器を作製し、Georgetownにおいて真空ポンプ、塗料ポンプ及び多数の調整機械から成る必要な補助装置と共に組立てた。コーティングを密閉系装置を循環させ、悪影響のないことを実証するため、予備評価を実施した。しかし空気は有効に除去されたことを示した。収集データは次に設置された空気ナイフ・コーターに取付けた新装置の再設計に利用された。加工紙と機械操作に就ての成績を検討した。

(佐 藤)

○透明紙(フィルム)の蠟引法の進歩と問題点

N. N. Allg. Papier-Rdsch 1955, 533-536 (1955), Nr. 12.

適当な包装法を正しく選択すれば、包装物品の価値は著るしく向上する。従ってごく最近に至りパラフィン紙の用途が頗る拡大された。この場合の原料として主として注目されるのは純パラフィンであるが、その

(16頁へ続く)

○コーティング塗料の脱気泡方法