合成樹脂の紙への利用研究 (第2報)*

珪素樹脂のビーター添加について

中場幸郎・大山茂雄・松尾隆吉**

Studies on the Application of Synthetic Resin to Various Papers.

(Report 2.) Admixture of silicone in the beating process.

Yukio Nakaba, Shigeo Oyama and Riukiti Matuo

We have got a good water-repellent sort of paper by admixing of low-temperature hardening silicone methyl hydrogen polysiloxane, in the emulsified state dispersed in the acid colloidal solution of melamine, to the pulp together with aluminum sulfate.

The breaking strength of the above-mentioned paper decreased along with the increasing amounts of admixture of silicone, which would mean the interruption of entwining and adhesion contributing to the mechanical strengths, it is supposed.

We have got a full-fledged repellency with the amount of admixing of the silicone to the pulp, i. e. such indices of repellency as 38.3 dyne/cm by 120°C, 20min. or 35.0 dyne/cm by 150°C, 5min. of the after heat treatments were obtained respectively.

Seeing that these indices are sufficient and their porosity is suitable for the practical purposes, we can expect many applications in the various fields.

1. 緒 言

メラミン・フォルムアルデヒド樹脂および尿素・フォルムアルデヒド樹脂等のアミノ系樹脂が、紙の樹脂加工に用いられていることは衆知のことである¹⁾²⁾。すなわちメラミン・フォルムアルデヒド樹脂はカチオン型にて用いられ、また尿素・フォルムアルデヒド樹脂はアニオン型およびカチオン型で用いられる。これらのアミノ系樹脂をビニール系エマルジョンのビーター添加の際併用すれば、ビニール系エマルジョンの pulp に対する吸着に効果のあることは筆者等の指摘するところである³⁾。これらのアミノ系樹脂を珪素樹脂のビーター添加の際併用して、撥水性の良好な紙を得たので報告する。

2. 実 験

前報に述べた如く珪素樹脂のエマルジョンを塗布方式にて紙に処理したる場合、親水性の乳化剤の影響により良好な撥水性をうることは困難である。しかしこの乳化剤の熱分解まで熱処理温度を上げることにより撥水性の発現は求められるが⁴⁾、一般に乳化剤の熱分解温度は高く紙質が変化するので好ましくない。そこで筆者等はアミノ系樹脂の水溶液中に珪素樹脂の油状のものを分散乳化さし、これをビーター中に添加して

紙を抄造した。

使用した珪素樹脂は市販の比較的低温にて良好な撥水性を現わす alkyl hydrogen polysiloxane を用いた。これは RHSiX_2 なる型のもので、普通 R 基としては methyl が用いられていて、このものは次の如く表わされる。

この methyl hydrogen polysiloxane は、中尾の報告による如く繊維に塗布して常温に放置しておくのみで耐水圧は向上する⁵⁾。筆者等もこれについて接触角

第 1 図

* 原稿受付, 31.5.14

** 通産省工業技術院・大阪工業試験所・四国出版所

の測定により確認した。すなわち上質薄葉紙にこの型の珪素樹脂をベンゾール溶液となして塗布し、放置後1週間毎に接触角を測定せる結果を第1表および第2図に示す。

測定方法は Kneen および Benton の提唱せる滴形投影法によった⁶⁾。これは第1図に示す如く液体をある固体表面上に滴下した場合、界面張力は面積に、重力は体積に比例するから、液体が充分小さくなると界面張力に比して重力の影響は閑却できるはずであって、表面張力のみ働くとすれば、滴の自由面は球面をなすから、滴の形から接触角を計算するには幾何学的な手段で行えるわけである。すなわち次式によって接触角 θ は求められる。

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r}$$

ここで h は滴の高さ、 r は接触面の半径を表わす。

測定の要領は紙料を硝子板上に張り、その紙料の表面へ毛细管ピペットで、水滴の径が3mm以下になるように滴下し、この水滴に光をあてて拡大投影して適当な方法で h と r を求める。

第1表 珪素樹脂塗布紙の接触角の変化

週	1 %			2 %			3 %		
	h	r	θ°	h	r	θ°	h	r	θ°
1 週間	2.0	3.6	58	2.0	2.6	76	2.0	2.4	80
2 同	3.0	4.0	74	2.5	2.8	84	3.0	2.8	94
3 同	3.5	3.7	87	3.0	2.8	94	3.2	3.0	94
4 同	3.5	3.6	88	4.0	3.9	91	4.6	4.5	92
5 同	3.8	3.8	90	3.9	3.8	91	4.6	4.5	92

但し 25°C の恒温器中にて放置、測定温度 15°C

第1表および第2図の測定結果に見る如く、この型の珪素樹脂は前述の如く常温放置にても耐水性が向上する。このような性質を有する珪素樹脂を本実験に使用し、樹脂分は100%のものを用いた。

またこの実験に用いた紙料は SP : KP は 80 : 20 の割合で配合し、叩解度は S.R30 になし漂白水洗を行ったものを用いた。

1) 珪素樹脂添加に対する硫酸アルミニウムの影響

初めに珪素樹脂のみパルプに対して加えた結果を検討した。加えた量は下記の通りである。

試料番号	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
パルプに対する樹脂添加率 %	0.5	1	2	3	4	5

添加方法は水を分散剤とし、ホモジナイザーで 10,000 r.p.m. にて2分間攪拌を行い、エマルジョンのこわれないうちに手早くパルプに加えた。この方法により得られた紙の物理的性質を第2表に示す。

次に上記と同じ要領で珪素樹脂を加えた後、直にパルプに対して硫酸アルミニウムを2%添加して得た紙

第2図 珪素樹脂塗布紙の接触角の変化

の物理的性質を検討した。珪素樹脂および硫酸アルミニウムの添加割合を次に示す。

第2表 珪素樹脂のみ添加したる紙の物理的性質

試料番号	米坪量 gr/m ²	厚mm	抗張力 kg/mm ²	裂断長km	引裂度gr
原紙	50.5	0.07	2.89	4.00	32
S-1	44.5	0.07	2.24	3.52	32
S-2	46.9	0.07	2.30	3.44	37
S-3	43.7	0.07	2.10	3.37	34
S-4	47.8	0.07	2.10	3.07	32
S-5	47.1	0.075	1.90	3.01	40
S-6	45.3	0.07	1.90	2.93	32

試料番号	SA-1	SA-2	SA-3	SA-4	SA-5	SA-6
パルプに対する樹脂添加率 %	0.5	1	2	3	4	5
パルプに対する Al ₂ (SO ₄) ₃ の添加率 %	2	2	2	2	2	2

この配合比にて添加して得られた紙の物理的性質は第3表に示す。

第3表 珪素樹脂、硫酸アルミニウム併用に
よる紙の物理的性質

試料番号	米坪量 gr/m ²	厚mm	抗張力 kg/mm ²	裂断長km	引裂度gr
原紙	50.5	0.07	2.89	4.00	32
SA-1	51.1	0.08	2.08	3.26	43
SA-2	46.0	0.07	1.90	2.90	40
SA-3	46.9	0.08	1.68	2.87	46
SA-4	49.6	0.08	1.69	2.73	43
SA-5	45.6	0.075	1.53	2.52	38
SA-6	52.1	0.08	1.67	2.56	45

珪素樹脂のみパルプに添加した場合は、第2表および第3図に示す如く裂断長は徐々に低下している。これは Bergendahl および Libby も指摘している。この裂断長の低下は、珪素樹脂が完全に熱硬化をしていないために、繊維間の結合において摩擦力が減じ、また繊維間の接着を妨げたものと推察される。珪素樹脂のみ添加の場合には、樹脂の添加量に比例しては樹脂は繊維に付着せず、僅かに付着量が増大しているのみのようである。

第3図 S及SA添加紙の強度

第3表および第3図に示すごとく硫酸アルミニウムを併用した場合は、珪素樹脂のみの場合と同様に裂断長は徐々に低下しているが、珪素樹脂のみの添加に比較して樹脂の付着量がやや増加すると思われる。すなわち裂断長が一樣に低い値を示していることにより推察される。しかし引張度は珪素樹脂のみを添加した場合に比較して良くなる。

第3図に示すごとく珪素樹脂の添加の線と硫酸アルミニウム併用の線とはほぼ平行線を示し、どちらも添加量に対し比例的に繊維に珪素樹脂が付着していることが推察される。原紙に対する裂断長の低下率はSにおいて最高27%、最低12%を示し、またSAにおいては最高36%、最低19%を示していることがわかる。

次に珪素樹脂のみ添加して得られた紙および硫酸アルミニウムを併用して得られた紙の撥水度の測定を行った結果を第4表および第5表に示す。測定に際し前報に述べた如く抄紙の熱処理は120℃にて20分間、150℃にて5分間を適当とするのでこの二種類の熱処理を行った。撥水度の測定は Rolling Drop Method により行った。

第4表 珪素樹脂のみ添加した紙の撥水度

試料番号	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
熱処理条件						
120℃/20分	×	×	×	×	×	×
150℃/5分	×	×	×	×	×	72.2

×……測定不能 測定温度……10℃

第5表 珪素樹脂、硫酸アルミニウム併用による紙の撥水度

試料番号	SA-1	SA-2	SA-3	SA-4	SA-5	SA-6
熱処理条件						
120℃/20分	×	×	×	×	×	×
150℃/5分	×	×	×	62.6	50.9	50.9

×……測定不能 測定温度……10℃

第4表および第5表でみられる如く撥水度測定においても、硫酸アルミニウムを併用した場合は珪素樹脂のみの添加に比較して、僅かに珪素樹脂の繊維に対する付着量が増していることがわかる。

2) 珪素樹脂添加に対するメラミン樹脂の酸コロイド溶液の影響

常法により調整したメラミン樹脂の10%酸コロイド溶液に、珪素樹脂を分散乳化したものをパルプに添加した。添加割合は次に示す。

試料番号	SM-1	SM-2	SM-3	SM-4	SM-5	SM-6
パルプに対する珪素樹脂添加率 %	0.5	1	2	3	4	5
パルプに対するメラミン樹脂添加率 %	2	2	2	2	2	2

添加方法はメラミン樹脂の酸コロイド溶液を分散剤とし、ホモジナイザーで10000 rpmにて2分間攪拌を行い、なるべく早くパルプに加えた。この方法にて得られた紙の物理的性質を第6表に示す。

第6表 珪素樹脂、メラミン樹脂併用による紙の物理的性質

試料番号	米坪量 gr/m²	厚mm	抗張力 kg/mm²	裂断長km	引張度gr
原紙	60.5	0.07	2.89	4.00	32
SM-1	47.0	0.07	2.90	4.33	32
SM-2	44.9	0.07	2.65	4.13	32
SM-3	48.6	0.07	2.84	4.09	35
SM-4	49.6	0.07	2.31	3.71	32
SM-5	47.3	0.07	2.48	3.66	32
SM-6	48.7	0.07	2.25	3.23	35

第6表および第4図に示す如くメラミン樹脂のため、紙は原紙よりあまり弱くはなっていないが、珪素樹脂の添加量の増加とともに裂断長は低下している。これも先程述べた如く珪素樹脂のため繊維間の接着を妨げ、また結合の摩擦力を弱める結果によるものと推察される。この紙の撥水度の測定を行った結果は第7表の如くである。

第7表および第4図に示す如くこの方法は明らかに

第4図 SM添加紙の強度と撥水度

第7表 珪素樹脂，メラミン樹脂併用による紙の撥水度

試料番号 熱処理条件	SM-1	SM-2	SM-3	SM-4	SM-5	SM-6
120°C/20分	×	×	×	×	62.6	43.5
150°C/5分	×	67.9	50.9	38.3	38.3	38.3

×……測定不能 測定温度……10°C

前の二方法に比較して良好な結果を与えている。メラミン樹脂の酸コロイド溶液中に珪素樹脂を分散乳化さしパルプに添加することは、パルプに相当量の珪素樹脂を付着させることができることがわかる。この場合第4図にみる如く抄紙後の熱処理は高温短時間が良く、3%以上の珪素樹脂の添加では撥水度の測定に、その指数は38.3 dyne/cmを示し一定の値である。

3) 珪素樹脂，メラミン樹脂酸コロイド，硫酸アルミニウム併用による影響

以上珪素樹脂，硫酸アルミニウムおよび珪素樹脂，メラミン樹脂の酸コロイド溶液の二者を検討した。次に珪素樹脂，メラミン樹脂酸コロイド，硫酸アルミニウムの三者併用による紙を抄紙した結果を検討する。添加割合は次の通り。

試料番号	SMA-1	SMA-2	SMA-3	SMA-4	SMA-5	SMA-6
パルプに対する珪素樹脂添加率 %	0.5	2	2	3	4	5
パルプに対するメラミン樹脂添加率 %	2	2	2	2	2	2
パルプに対するAl ₂ (SO ₄) ₃ 添加率 %	2	2	2	2	2	2

添加方法は前述の如く，メラミン樹脂の酸コロイド溶液中に珪素樹脂を入れ，ホモジナイザーで10000rpmで2分間攪拌して直にパルプに加え，次に硫酸アルミ

ニウムを加えて抄紙した。得られた紙の物理的性質は第8表に示す。

第8表 珪素樹脂，メラミン樹脂酸コロイド，硫酸アルミニウム添加による紙の物理的性質

試料番号	米坪量 gr/m ²	厚mm	抗張力 kg/mm ²	裂断長kg	引裂度gr
原紙	59.2	0.075	3.02	3.83	35
SMA-1	60.2	0.085	3.38	4.77	32
SMA-2	52.9	0.075	3.15	4.46	26
SMA-3	49.7	0.075	2.91	4.38	29
SMA-4	58.1	0.085	2.88	4.22	30
SMA-5	66.1	0.085	2.98	3.83	34
SMA-6	61.8	0.075	3.03	3.69	32

第8表に示す如く，やはり前述の如く珪素樹脂の添加量の増加とともに裂断長は低下する。このこともやはり摩擦力および接着等繊維の強度成因を，珪素樹脂が妨げるものと思われる。次にこれにより得られた紙の撥水度の測定結果を第9表に示す。

第9表 珪素樹脂，メラミン樹脂酸コロイド，硫酸アルミニウム添加による紙の撥水度

試料番号 熱処理条件	SMA-1	SMA-2	SMA-3	SMA-4	SMA-5	SMA-6
120°C/20分	50.9	43.5	38.3	36.3	33.2	33.2
150°C/5分	43.5	40.5	35.0	33.2	32.3	31.8

測定温度……10°C

第5図 SMA添加紙の強度と撥水度

第9表および第5図にみる如く，SMA-3が充分実用範囲にあることが分る。また硫酸アルミニウムは珪素樹脂のパルプに対する付着量を増すのみでなく，珪素樹脂の硬化剤的作用をするものと考えられる。強度においてSMA-5にて原紙と同じ強度を示している。

4) 珪素樹脂にて処理されたる繊維の撥水性

SMA-3 により抄紙された紙を 150°C で5分間熱処理をなし、熱処理された紙をほぐして、水を繊維の間に圧入し、圧入10分後に顕微鏡写真にしたものが、第6図、第7図および第8図である。

第6図 SMA-3, $150^{\circ}\text{C}/5\text{分}$

第7図 SMA-3, $150^{\circ}\text{C}/5\text{分}$

第8図 SMA-3, $150^{\circ}\text{C}/5\text{分}$

第6図にみる如く、水滴は繊維上に球形をなして保持されている。第7図において繊維間にも毛細管現象により卵形に水滴が保持され、また第8図においては単繊維上に完全球形にて水滴が保持されている。すなわち繊維の表面が珪素樹脂により疎水化され、圧入さ

れた水が表面張力の作用により、卵形あるいは球形をなし繊維上に保持されるわけで、水滴の大きさよりして圧入が困難で良く撥水されていることがわかる。

3. 結 言

珪素樹脂のビーター添加に際して、メラミン樹脂の酸コロイド溶液中に珪素樹脂を分散乳化させ、硫酸アルミニウムとともに加えることにより撥水性の良好な紙を得ることができた。

低温硬化性の methyl hydrogen polysiloxane を使用したる場合、充分な撥水性を得るにはパルプに対し2%の添加でよく、抄紙後の熱処理は高温で短時間行うことが望ましい。珪素樹脂の添加において、樹脂の添加量が増大するに従い裂断長は低下する。この現象は繊維の絡合の摩擦力が低下し、また繊維間の接着を珪素樹脂が妨げるものと思われるが、しかしメラミン樹脂の酸コロイド溶液を併用することにより、裂断長は原紙より低下することなく充分な強度を与えることができる。

撥水度においては SMA-3 は 120°C で20分間熱処理を行った結果 38.3 dyne/cm の撥水指数を示し、 150°C で5分間熱処理を行った結果 35.0 dyne/cm の撥水指数を示した。このことはスプレーテストにおいて以上の値を示すので、撥水紙として満足すべき結果であり、通気性のあることよりして種々な方面への利用が考えられる。

付 記

本報告の結果は特願 30—28777 とし申請中なることを付記する。

参考文献

- 1) 中場・外 パルプ紙工業雑誌 5 (昭26)
- 2) 吉野・外 パルプ紙工業雑誌 5(昭26), 6(昭27)
- 3) 中場・大山 未発表
- 4) 中尾 シリコーンの加工と応用
- 5) 中尾・和田 樹脂加工 8, 9 (1956)
- 6) 谷口 化学評論 8 (昭17)
- Kneen and Benton, J. Phys. Chem., 41,1195 (1937)
- Bartell and Merrill, J. Phys. Chem., 36,1178 (1932)
- 7) C. J. Bergendahl and C. E. Libby, Paper Trade Journal., 125,10 (1947)
- 8) 大山・中場 紙パルプ技術協会誌 9,10 (1955)