ナイロン混抄みつまた紙の研究

抄紙機による工業的製造についての検討

森 本 正 和**・堀

洗***

Studies on the Nylon blended Mitsumata Paper

Masakazu Morimoto, Hiroshi Hori

In manufacturing a synthetic fiber, such as nylon paper, the following differences in papermaking properties are observed between paper of cellulosic fibers and synthetic fibers.

- (1) Because of the hydrophobic nature of nylon fiber, it is difficult to disperse it properly in water.
- (2) Nylon fiber has no fibril structure.
- (3) Nylon fibers do not bond on drying or with pressure alone, unlike hydrated and fibrillated cellulose.

It is possible that synthetic fiber papers, in general, may have the application to the non-woven fabric and the usual type of paper for printing.

This experiment was carried out to manufacturing the latter type of synthetic fiber paper. To overcome the lack of printability of nylon synthetic fiber paper, Mitsumata cellulosic fiber was blended into nylon stock with the ratio of 1:1.

In this paper a summary of the results of examination concerned with commercial production of the nylon blended Mitsumata paper is presented.

The following results were obtained in consequence of the experiments:

1. Polyacrylate was found to be effective to yield better fiber dispersion and better sheet formation in the fourdrinier machine process.
2. Bonding agent was added to the water leaves of nylon blended Mitsumata by dipping them in the emulsion or methanol solution of bonding agents.
3. Two types of nylon derivatives were used as the bonding agent of nylon blended Mitsumata sheet. N-methoxymethyl nylon 6 proved most effective to improve the wearing quality, strength properties and resistibility to chemicals of sheets.
4. The sheet properties were remarkably improved in folding endurance, wearing quality and resistibility to chemicals.
5. Amount of ink transfer from form to the nylon blended Mitsumata paper, in general, was less than to the Mitsumata paper.
6. The nylon blended Mitsumata paper had a weaker tendency to cause the troubles of strike through and show through of the print.

I 緒 言

製紙の歴史は3000年に近いが、その原料はほとんどすべて植物繊維などのセルロース系繊維に依存して来ている。従って製紙技術は多くセルロースの性質を検討し解明することにより進歩して来た餓がある。これは従来の製紙用繊維が植物体から適当な手段により抽出した繊維細胞およびその他の細胞からなり、これらの形態的要素および化学的要素はすべて植物の生育過程において形成されたものであるので当然なことである。

セルロース系植物繊維を製紙用繊維として見た場合の大きな特徴は

1. 親水性であること。従って効果的な膨潤を起し、水への分散性もよい。
2. フィブリル構造をもつこと。
3. 脱水乾燥により簡単に繊維間結合が形成されること。
4. 安価であること。

これらの特徴は製紙用繊維のような微小な繊維個体が集合して紙としてのシートを形成するためには非常にうまい性質であり、水に分散させて適当な叩解を行った後脱水乾燥するという物理化学的には非常に簡単な操作のみで紙ができることになる。

一方ナイロンなどの合成繊維はすべて20世紀中葉から量産されて来たものであり、完全に人為的に合成される繊維でわが国で広く使用されているナイロン繊維はベンゾール、硫酸、アンモニアを原料としている。

* 原稿受付 33.2.10

** 大蔵省印刷局研究所

*** " 小田原工場

ナイロン繊維の最大の特徴はその比類ない耐摩耗性および耐化学薬品性にあるようで、これは戦後繊維関係でわが国でも広く知られて来た事実である。従ってこのような繊維を使って紙を作れば従来のセルロース繊維紙では全然想像できなかった特殊な用途をも期待できるであろうということは当然考えられて来た。たとえば特に過酷な物理的および化学的条件でも使用されて機械的および化学的に耐久性のあることを要するというような用途をもった紙にナイロン繊維を応用することはいわばうってつけの条件とも考えられる。

紙にナイロン繊維を使用する試みは各国である程度なされている¹⁻⁶⁾ ようで一部米国で工業的に実施したという報告もあるが大部分は実験室的段階を越えていないようである。これには種々の理由があると考えられるが、製紙技術上から見るとナイロン繊維を含めた合成繊維は一般に次のような問題点を持っている。すなわち、

1. 一般に疎水性である。従って水への分散性もあまりよくない。
2. フィブリル構造を持たない。
3. 脱水乾燥のみでは有効な繊維間結合を発生し得ない。

以上の性質はセルロース系植物繊維とは全く逆な性質であり、従来の方法による湿式抄紙法のみでは強度の性質がほとんど零に近い無結合シートしか作れない。従って適当な結合剤を選んで結合処理は別個に行う必要がある。その他ナイロン繊維の単価がセルロース繊維系植物繊維すなわち通常の製紙用パルプに比し未だかなり高いこともかなりの障害になっているようである。

現在わが国の国産による用紙原料の一つとしてみつまたパルプが使われているが、このものは種々の点で大きな特徴をもち製紙用繊維としては最高級のものであることが幾多の実験的裏付けにより確かめられている。しかしセルロース系繊維がその本質的な強さ（耐久性を含めて）を材質的にはセルロースの物理的、化学的性質に負っている以上達成し得る耐久性の程度に限りのあることは最近の紙の強さに関する理論からもうなづける。

一方ナイロン繊維については先述したような条件をもち、製紙上の問題点は多々あるがこれを90%使っているナイロン紙を作った場合⁷⁾ シートの強度的性質が実にすばらしいことは実験的にも著者らが確かめている処であるが残念なことは印刷上の性質は極端に劣りほとんど印刷不可能に近いことも明らかになっている。

一般にナイロン繊維などの合成繊維を使って紙を作る場合には使用目的に次の通りの考え方があるようである。すなわち、

1. 非紡織布として織物と同様に使用する。
2. 従来の紙と同様に使用する。

前者の場合は強さ、織物様の触感、染色性などが問題となり、後者については強さ、印刷上の性質、紙としての風合いなどが必要となる。

従来のタイプの紙はおよそ印刷するために作られるようなものであるから合成繊維を従来の紙の範囲で考える時は印刷上の性質も充分考慮しなければならない。

このように考えて来ると従来のタイプの紙と同様にしてナイロン繊維を使用するにはセルロース系植物繊維にナイロン繊維を混じて使用するのが最も合理的のようと思われる。すなわち、この型をとることにより、

1. 従来の湿紙抄紙機を使用する際の製紙技術上の問題である湿紙強度の点も大幅に改善される。
2. 従って結合処理を浸漬処理により行うことも容易になる。
3. 物理的、化学的に耐久性があり、しかも印刷上の性質も具備した紙の得られる可能性が強くなる
4. 価格も従来の紙に比してやや高くなる程度ですむ。

などの諸項が満足されるに違いない。

従って上記のような推論に基づき植物繊維としてみつまた繊維を選び、これにナイロン繊維を混じて紙を作るという考えで実験室的にもかなりの実験を重ねた結果ある程度の成案を得たので実際の抄紙機を使用してナイロン混抄みつまた紙を抄造し、その製紙系統における技術的問題点の究明、結合処理法の検討、できた紙の紙質評価を行って見たので以下その結果について詳述して見る。

II 実 験 1

長網抄紙機によるナイロン混抄みつまた紙の抄造

みつまた単独で紙を作る場合は緒言でものべたように通常の抄紙機上で脱水乾燥を行うのみで強固な繊維間結合が形成されシートになるが、ナイロンをみつまたに混抄する時は脱水乾燥のみではみつまた—みつまたの結合は成立しても、みつまた—ナイロン、ナイロン—ナイロンの結合は成立しない。従ってみつまた—ナイロン、ナイロン—ナイロンの結合を完結して初めて理想的なナイロン混抄みつまた紙が生まれる訳である。

みつまたにナイロンを混抄するのみで結合処理を行わない場合は引裂強さを除き裂断長、破裂強さ、耐折

強さ、透気度などの基本的性質はすべて落ちる7)。

従ってたとえばメラミンフォルムアルデヒド樹脂が従来のパルプにビーター添加するのみでいちぢるしく紙の強度を増進する(結合強度を上げる)ようになるらかの結合剤をビーターからフローボックスの間で添加することにより、ナイロン—ナイロン、ナイロン—みつまたの結合が起ればこれに越したことはない。結合剤に関する考察は後述するが、以上の点も考慮して実験を計画した。

1. 使用原料

繊維原料としてはナイロン、みつまたを選び、各々の配合比率は1:1とした。各繊維の状態を示せば下記の通りである。

ナイロン：東洋レーヨン製ナイロン(化学的にはポリカブラミド)、太さ1.5デニール、これを平均長さ3.0mmに切断したもの。ナイロンの太さは未叩解みつまたの顕微鏡測定による平均幅とほぼ同じであった。比重1.14。

みつまた：丸釜で加圧ソーダ灰蒸煮したものを叩解後晒液で半晒したもので、平均長さ3.2mm、叩解度は59.5°SR、濾水時間(TAPPI T_{221m}-51) 24.6秒、ブライトネス42.4%，真比重約1.5。

分散剤は上記の繊維配合においても必要であり、ポリアクリル酸ソーダの平均重合度21,000のものを使用した。

結合剤としてはナイロン—ナイロン結合を起させる目的でポリアミド系結合剤を使用して見た。繊維の水懸濁液中に投入する目的のためエマルジョンを用いて見た。その内訳は次の通りで2種類である。

N-メトキシメチルナイロン6(以下略称T8ナイロン)すなわちナイロン6(ポリカブラミド)のアミド基につく水素をメトキシメチル基($-\text{CH}_2\text{OCH}_3$)で置換したもので、フレーク状の白色固型物であり、熱メタノールに易溶である。置換率約25%で、この場合固型分濃度5%のエマルジョンとしたものを使用した。平均粒子径は約5 μ である。

ナイロン6, 6・6, 6・10 共重縮合物(以下略称T6ナイロン)ε-カプロラクタム、およびナイロン6・6, 6・10それぞれのナイロン塩の3者の共重縮合物で乳白色半透明で粒状にしてある。N-メトキシメチルナイロン6と同様熱でに易溶、この場合固型分濃度5%のエマルジョンとして用い平均粒子径は約5 μ である。

その他糊料としてCMC, PVAを若干使用計画に入れたが、これの使用目的は消極的であり、繊維の分散剤としてあるいはみつまた—みつまた、およびみつまた—ナイロン間の結合剤としてどの程度に役割をはた

し得るかを調べた。

2. 調合および所見

調合は通常のビーターを使用して行った。

調合には各原材料の量を水6000L、ナイロン30kg、みつまた30kg、分散剤2.3kg、糊料若干とし、この順序でビーター中に添加し総作業時間は2時間である。この調合時の諸データは次の通りである。すなわち、温度13.5°C、繊維濃度1.0%、調合終了時pH 6.5、回流速度20m/分、叩解度77°SR、濾水時間15秒であった。

所見：ナイロン繊維は水に投入直後は水に対する湿潤能力が弱いので水面上に浮いているがロールをくぐるにより繊維表面も急速に湿潤し水に分散して行き大きなトラブルはなかった。ただしやや繊維表面に細かい気泡が附着しこれが完全にとれるにはかなり時間を要するようであったが、みつまたを投入することにより分散はさらに促進され、分散剤を添加するに及んで完全な分散状態になった。この時ナイロン繊維表面上の気泡もほとんどなくなっていた。

分散剤としてのポリアクリル酸ソーダは顕著な効力を発揮し、十分な能力をもつことが実見された。

糊料としてのCMC, PVAについてはともに紙料液の粘度を極端に上げ、さらに後者は泡を発生する危険性が強いので分散剤としては不適のように考えた。

3. 抄造

調合を終った紙料はマシンチェストに落した後通常の長網抄紙機に送り抄造を行った。

抄造条件：この際の主な抄造条件およびデータを記すと次のようになる。

繊維濃度はチェストで1.0%、フローボックスで0.47%、白水中繊維濃度0.03%、ワイヤー抄速7.5/分、ドライヤー抄幅700mm、含水率(%)はクーチ後74.8、ワイヤー入口200、リール4.6、標準坪量40~50g/m²、紙厚80~90 μ 。

上記のような抄造条件およびデータであったが、この場合原料の配合がみつまた50%であるため、みつまた繊維による結合性により湿紙西強度はかなり改善されワイヤーからプレスフェルトへの湿紙西の移行は問題なく行えた。ただ他の実験により分散剤および糊量が過量の場合はサクションボックスでの吸引が悪くなり湿紙西は含水量高かつ粘状になるのでワイヤーからプレスフェルトへの移行も難かしく、たとえば移行してもプレスにより紙層が押し潰されるような状態が見られた。

分散剤は適量があり、これを越すとかえって効果は逆になるようであった。これは抄造後の乾燥シート中の分散剤または糊料の量がほとんど零に等しいことを

考え合せると無駄に浪費される分が多いことでもあるので注意を要すると考えられる。

以上はすべて結合剤については無添加の場合について述べたのであるが、さらに結合剤エマルジョンを抄紙工程中で添加する実験もあわせて行った。

結合剤エマルジョンの添加

ナイロン—ナイロン結合を行わせる目的で前述の種類の結合剤、すなわち T8 ナイロン、T6 ナイロンの各エマルジョンを使用して見た。添加位置はフローボックス附近とし連続して流れる紙料液中に流量を規定してエマルジョンを投入するようにした。添加率は紙料中の繊維に対し固型分として T6 を 30% および 50%、T8 を 30% とした。このようにして繊維懸濁液中にエマルジョンを添加してその一部できたら大部分がワイヤーパートを通過した湿紙匹中に留ることが、繊維とエマルジョン中の粒子の荷電状態から物理化学的な吸着は無理（ナイロン繊維はナイロン分子中の $-NH\cdot CO-$ 基や末端の $-NH_2$ 、 $-COOH$ により水中でやや負に帯電しており、また結合剤エマルジョンは脂肪酸のアルカリ塩を乳化剤として使っているため粒子は同じく負に帯電している）としても紙料繊維の濾過作用により行われることを期待したのであるが、結果は平均粒子径 5μ でもなお小さ過ぎたものか香ばしいものではなかった。すなわち結合剤添加総量の約 $1/9 \sim 1/20$ しか紙層中に留まっていなかったことがわかった。

結合剤をいわゆるピーターあるいはフローボックス添加により紙料液中に投入することによるのみで有効に紙料繊維に結合させることができればナイロン混抄みつまた紙の製造上の問題点の一つが容易に解決されたことになるのであり、この辺に製紙技術者の探究の目が注がれているようであるが、最も簡易な方法は繊維の形状をもちそれ自体が後の処理により結合剤の役割を発揮するようなものを選ぶことのように見受けられた。

III 実 験 2

ナイロン混抄みつまた紙の結合処理

ナイロン混抄みつまた紙はナイロン—ナイロン、およびナイロン—みつまたの両繊維間結合が完成して初めて最大の機能を発揮し得る。この内現在のところナイロン—みつまたの繊維間結合を達成し得る結合剤に適當なものがないのが現状である。しかしナイロン—ナイロン繊維間結合を行わせる結合剤はあり、T6 ナイロン、T8 ナイロンはこの部類に属する。

フローボックス附近でこれらの結合剤エマルジョンを添加した場合の結合剤の歩留は悲観的であったが、

一度乾燥した水漉紙に浸漬処理した場合は結合剤の留ることは確実である。従ってさらに結合剤液にナイロン混抄みつまた紙の無処理紙を浸漬する方法による結合処理を実施して見た。

1. 結 合 剤

結合剤としては T8 ナイロンおよび T6 ナイロンを選んだことはフローボックス添加の際と同様であるが、T6 はエマルジョン（平均粒子径 5μ ）および熱メタノール溶液（便宜上以下 T6 の熱メタノール溶液を M6 と称する）、T8 については熱メタノール溶液のみについて使用した。

結合剤の熱メタノール溶液を作るには容器に入れたメタノール 8 容、水 2 容の溶媒に規定濃度に達するよう予め秤量した結合剤を投入し、逆流冷却器つきで熱板上で加熱すれば容易に結合剤の熱メタノール溶液が得られる。

2. 結 合 処 理

結合処理は結合剤溶液に無処理紙を浸漬し、乾燥しさらに加圧加熱することにより完結する。

浸漬および乾燥：浸漬は工業的条件を想定すればタブサイズプレスなどにより連続処理することになるのであるが、この実験では便宜上、ロールに巻取った無処理紙を枚葉断裁機で枚葉にした後結合剤溶液を張った適当なバットにこの枚葉無処理紙を浸漬して処理を行った。無処理紙への結合剤の添加量は結合剤溶液の濃度を変えることにより変化させた。ただエマルジョンの場合原液の濃度が 5% であるので濃度は 1, 2, 3, 5% を選び、熱メタノール溶液の場合は 1, 2, 3, 5, 7% とした。

浸漬処理を行う場合ベースの浸漬液に対する湿潤強度が極度に低い時は連続的な浸漬処理は行い難いが、この点ナイロン混抄みつまた紙の場合は無処理紙の乾燥時および湿潤時強度は次のごとくであるので問題のないことは明らかである。

Tensile strength of nylon blended
mitsumata water-leaf

Substance g/m ²	Dry tensile strength lb/15mm		Wet tensile strength lb/15mm			
			water		methanol	
	MD	CD	MD	CD	MD	CD
51.2	5.4	3.2	0.6	0.3	1.2	0.6

加熱加圧：浸漬処理により結合剤を添加して風乾しただけでは結合剤はナイロン繊維表面でフィルム形成をしていないのでシートの強度も非常に低い。結合剤は T8、T6 共熱可塑性で融点はいずれも約 160°C である。従って結合剤により繊維相互を効果的に接着す

るには 160°C 程度に加熱する必要がある、さらに有効結合表面を大きくするには加圧して圧搾する必要がある。加圧加熱には次のような条件を選んだ。すなわち、

プレスは通常の水圧式プレスで、圧搾面積は 50cm × 50cm であり、加圧面は両面とも内蔵された加熱コイルにより全面均一に加熱できるようになっている。圧力は 14kg/cm²、温度は 160°C、時間は 1 分とした。

加圧時間 1 分は工業的条件を想定して定めた時間である。

IV 実 験 3

ナイロン混抄みつまた紙の紙質評価

次に実験 2 において結合処理を行ったナイロン混抄みつまた紙の紙質を種々の角度から検討して見た。

検討の着眼点は物理的および化学的に特にすぐれた従来のタイプの紙としての立場においたが緒論にも述べたようにこのようなタイプの紙に要求される性質は通常用いられる試験項目のすべてを網羅しているので、これらの項目を数種類に大別して紙質の評価を行って見た。

1. 一般的性質

実験 3 で製造した用紙の性質の内、坪量、密度、平衡水分、湿度による伸びをそれぞれに対応する用紙中の結合剤含有量と併記すると Table 1 のような結果を得ている。

測定方法：測定項目の内平衡水分、湿度による伸びと結合剤含有量は次の方法により求めた。他は JIS の方法に準じた。

平衡水分：試験片を一片がタテ方向に一致するよう正方形に切り取り、これを最初 20°C、RH 65 % で平衡させて風乾量 (W_1) を秤量した後、20°C RH 60 % の雰囲気中に平衡させ同様に秤量 (W_2) の後 20°C RH 80 % で平衡させ (W_3) 秤量の後清水に約 24 時間浸漬して風乾しさらに乾燥器で絶乾し絶乾重量 (W_0) を求める。平衡水分は下式により計算した。秤量はすべて直示天秤を使って行った。

$$\text{平衡水分(\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

湿度による伸び：平衡水分を求める際 RH 60 % および 80 % におけるタテ、ヨコの寸法を読取顕微鏡で最小単位 μ まで測定し、RH 80 % および 60 % における長さの差を湿度による伸びとした。

結合剤含有量：未処理シートを結合剤液に浸漬し風乾した物の一部をメタノール 80 部水 20 部よりなる液で温抽出し、抽出物量の処理紙に対する % で求めた。

2. 強度的性質

強度的性質の内最も一般的な試験項目は引張り強さ、破裂強さ、引裂き強さ、耐折強さであるがその他に耐久性を試験するために老化試験、乾時および湿時耐摩耗試験、および皺付けによる紙質の劣力試験をも行って見た。

測定方法：測定項目の破裂強さ、耐折強さ、引裂き強さについては JIS の方法に従って行った。また引張り試験はつかみの間隔をにして行なった。湿潤時を 8cm 除き試験紙はすべて JIS に規定された空気調節された室内で試験を行った。なおその他の項目については下記の方法によった。

Table 1

Bonding agent	Concentration of bonding agent solution %	Bonding agent content %	Basis weight g/m ²	Apparent density	Moisture content at every RH %			Hygroexpansivity % RH 60%→80%	
					60%	65%	80%	MC	CD
T 6	1	3.6	48.0	0.443	9.0	9.4	11.3	2.0	4.4
	2	9.7	52.2	0.442	8.6	9.1	10.6	2.1	3.3
	3	14.6	56.9	0.455	8.5	9.0	10.4	2.1	3.1
	5	27.9	62.0	0.484	8.3	8.8	10.5	2.1	3.2
T 8	1	4.2	51.1	0.437	8.6	8.7	10.4	2.4	3.5
	2	8.9	52.0	0.460	8.3	8.6	10.2	2.0	2.7
	3	14.1	52.6	0.457	8.3	8.6	10.0	1.9	2.7
	5	26.2	57.0	0.548	7.7	8.4	9.5	1.7	2.3
	7	43.9	61.4	0.558	7.5	8.3	9.4	1.5	2.0
M 6	1	5.0	53.7	0.475	8.8	9.6	10.9	2.4	3.8
	2	10.4	54.8	0.489	8.9	9.4	10.5	2.2	3.3
	3	13.0	56.3	0.526	8.7	9.2	10.4	1.9	3.3
	5	21.8	60.6	0.518	8.3	8.9	10.1	1.8	3.0
	7	27.4	67.3	0.542	8.4	8.9	10.0	1.7	3.0

T 6 : Emulsion of copolymer of nylon 6, 6-6, 6-10

T 8 : Methanol (Methanol 8 : water 2) solution of N-methoxymethyl nylon 6.

M 6 : Methanol (Methanol 8 : water 2) solution of copolymer of nylon 6, 6-6, 6-10

老化試験：タテ、ヨコ各方向に規定の方法により断
 截した 100mm×15mm の試験片（耐折強さ試験片と
 同じ）を老化試験機を用いて 105°C に 72 時間加熱し、

再度 20°C, RH 65 % で処理した後の 耐折強さを測定
 し老化による耐折強さの変化を調べる方法をとった。

乾時および湿時耐摩耗試験：乾時耐摩耗試験器およ

Table 2

Bonding agent	Bonding agent content	Tearing strength		Bursting strength lb/□"	Tensile strength lb/15mm after crumpled				Air resistance sec/100cc after crumpled	Folding endurance accelerated aging				Dry abrasion loss mg/100 rounds	Wet scuffing resistance	Wet tensile strength lb/15mm		
		MD	CD		MD	CD	MD	CD		MD	CD	MD	CD					
T 6	3.6	80	78	24	7.4	3.2	4.1	2.3	4.5	2.2	120	51	200	100	19.3	13	0.9	0.4
	9.7	86	104	26	8.4	4.3	4.9	2.5	4.5	1.9	340	110	580	150	15.4	16	1.4	0.5
	14.6	88	134	30	8.9	5.8	5.4	2.9	5.8	2.3	480	210	960	440	13.4	20	1.6	0.6
	27.9	94	150	35	10.3	6.3	6.5	4.4	6.0	2.9	770	430	2000	1000	11.4	30	1.6	1.1
T 8	4.2	86	120	30	10.0	5.7	6.7	3.9	4.8	2.5	800	410	1800	780	14.9	25	3.2	1.3
	8.9	104	130	37	12.1	7.6	9.6	6.1	4.5	3.7	14000	4700	9100	7600	14.2	83	3.4	1.8
	14.1	122	132	40	12.3	7.9	10.2	6.6	6.7	6.3	15000	6700	10000	8000	12.7	118	4.5	2.3
	26.2	128	126	48	13.7	9.3	12.1	8.5	10.6	10.1	56000	37000	41000	35000	10.0	134	5.0	2.4
	43.9	106	112	53	14.0	9.5	13.4	9.2	13.2	12.0	130000	48000	120000	43000	9.0	217	5.6	2.4
M 6	5.0	66	78	23	7.8	4.6	4.2	2.3	3.6	1.8	130	86	210	110	20.2	34	1.6	0.7
	10.4	96	116	32	8.5	6.4	6.2	4.1	4.9	2.0	980	360	1600	670	11.5	39	1.6	1.1
	13.0	112	136	35	11.1	7.0	8.6	4.8	5.6	2.7	1800	820	3400	1200	8.0	149	2.3	1.3
	21.8	122	122	40	13.1	7.6	10.3	5.9	10.8	7.0	5900	3000	13000	3400	2.5	401	4.0	2.4
	2.74	100	106	47	13.7	8.9	12.4	8.0	24.2	21.2	19000	5600	29000	8200	2.0	433	5.1	2.5

び湿時耐摩耗試験器(紙パ技協誌 11 卷 4 号 13~17 頁「紙の耐摩耗性試験」参照)により, 前者は摩耗 100 回転当りの重量減(単位 mg)を, 後者は摩擦により湿潤試験片の破断するまでの摩擦片の往復回数(ウェイトは 1kg)を測定することにより行った。

皺付け試験：これも紙ベ技協誌 11 巻 4 号 13~17 頁所載の方法によった。ただし圧縮比は 10:2, 皺付け回数はサイクル 16 回とし, 皺付け前後の引張り強さおよび透気度を比較することとした。

これらの項目の試験結果は Table 2 にまとめて記載してあるが, この内引裂強さ, 引張り強さ, 耐折強さ, 乾時耐摩耗性, 湿時耐摩耗性について図示したものが前記 Fig 1~7 である。

3. 印刷上の性質

印刷上の性質は一般に i) 印刷機械にかける際に必要とされる性質と ii) 印刷が行われる際すなわちインキが紙に移ることに對する性質と iii) 印刷が終了後の状態に影響する性質とに分けられる。

i) 項については紙のこわさ, カール, 伸縮などがあるが湿度による伸びについては一般的性質の項で取扱った。ii) 項については平滑度, 油吸収度, 表面強度, インキ転移率など, iii) 項については不透明度, 白度, インキ乾燥度などが問題となる。

以上の項目の内こわさ, 不透明度, 平滑度, インキ転移率, 表面強度, インキ乾燥度などについて調べて見た。

測定方法：測定方法について記述して見ると次のごとくである。

こわさ：ガーレーのスチフネステスターにより測定した。

不透明度：Bausch & Lomb のオパシメーターを使用した。

平滑度：Bekk の平滑度試験器を用いて行った。

インキ転移率：印刷局式印刷適性試験機を用い凸版用インキ(粘度 50p 比重 1.52 のもの)をインキ添加量 8.41g/m² (この時版面上のインキ膜厚は計算上 5.53μ), 印刷圧 15kg/cm, 印刷速度 2m/sec で行った。

Table 3

Bonding agent	Bonding agent content %	Stiffness		Opacity	Percent transfer ink %	ink drying time min
		MD	CD			
T 6	3.6	66.7	31.2	76.8	37.5	190
	9.7	73.4	40.0	75.7	35.5	180
	14.6	84.5	53.4	73.9	31.5	170
	27.9	88.9	66.7	72.8	28.7	160
T 8	4.2	84.5	35.6	75.0	33.7	210
	8.9	88.9	44.5	72.4	30.0	210
	14.1	93.4	48.9	72.1	35.9	220
	26.2	115.2	53.4	66.8	34.3	210
	43.9	133.4	53.4	63.7	34.8	210
M 6	5.0	62.2	40.0	77.3	32.2	180
	10.4	66.7	44.5	74.5	28.2	170
	13.0	75.6	62.2	67.0	30.6	160
	21.8	84.5	62.2	65.0	26.2	180
	27.4	93.4	66.7	57.0	23.2	180

表面強度：デニソンワックスによる方法と上記の印刷適性試験機を使って印刷状態で紙むけ抵抗を調べる方法の両者について行った。印刷適性試験機を使う場合は印刷圧 15kg/cm, 印刷速度 2m/sec, インキは粘度 800p, タック値 35.4 (314ft/min) 比重 0.94 でワニスはポリブテンを用いて作ったものをインキ添加量を 4.88g/m² と 9.76g/m² の 2 通りに変えて行った。

インキ乾燥度：印刷局式インキ乾燥度試験機を用いて行った。インキは凸版用インキを使った。結果は Table 3 に示してあるが, この内こわさのみを図示したのが Fig 8 である。

4. 特殊試験

安定性を特殊な角度から検討するため次の各項目について試験を行った。測定方法とともに列記し

Fig. 9

て見ると下のようになる。

遅燃性：本実験において製造した紙はセルロース系繊維であるみつまたを全繊維量の半分含むから当然燃えるのであるがナイロンを含みさらにナイロン系の結合剤で結合してあるので従来の紙に比べれば燃焼し難いことは当然考えられる。従ってこの種の紙は不燃紙 (flammable paper) ではないが遅燃紙 (flame retardant paper) としての機能はあるのではないかと考え、この実験を行った。

遅燃性の評価は Fig 9 に示した 1 対の枠に試験紙一片を挟み垂直に釣り下げ下部のブンゼン焰 (焰長 1cm) に点下してから焰が枠の上端に燃え上るまでの時間を測定することにより行った。

耐化学薬品性：沸騰している 10% の NaOH 液または H_2SO_4 液に試験紙片を投入し 10 分間処理後の重量減の百分率でそれぞれの耐アルカリ性および耐酸性を調べた。

耐光性：アクメの耐光度試験機を用い 3 時間露光する前後の可視部分光反射率曲線を分光々電光度計により測定し、アダムスの色差計算式により色差を計算した。

結果は次の Table 4 に示してみる。

Table 4

Bonding agent	Bonding agent content %	Flame retardativity sec	Solubility to chemicals		Fastness to light
			alkali	acid	
T 6	3.6	5.2	17.0	10.0	1.4
	9.7	5.1	16.5	10.9	1.5
	14.6	6.3	17.0	12.2	1.7
	27.9	6.8	17.3	12.0	0.9
T 8	4.2	5.1	—	—	2.4
	8.9	5.3	6.5	13.3	1.6
	14.1	6.1	6.8	13.0	1.9
	26.2	6.8	6.3	11.5	1.1
	43.9	6.9	6.9	10.0	1.8
M 6	5.0	5.8	17.3	10.2	1.8
	10.4	6.1	16.6	10.4	0.8
	13.0	5.9	15.6	10.2	1.4
	21.8	7.0	15.1	11.7	0.6
	27.4	7.8	14.1	12.8	0.7

V 実験結果の考察および結論

上述の実験より次のことが判った。

1. 工業的製造法について

ナイロン混抄みつまた紙に限らず一般の紙を工業的に生産するためには、どうしても連続生産方式により連続シートとして作らなければならない。この条件を満たすためには次の諸問題が附随して来る。すなわち

i) **ナイロン繊維の切断：**製紙用としてのナイロン繊維は 3mm 程度に切断したものが強度の上では良好であることが判り、この程度でも製紙用繊維としてはむしろ長目であるがこの長さにおいてもなお切断には相当手間どるようである。大量に切断繊維を作るには、工業的なカッターを使用する必要があるが急速に切断を行なう場合にはカッターのナイフが繊維との摩擦により発熱し遂には切断された繊維束の切断面が互いに融着するというトラブルを起す。このような融着繊維片が製紙上非常に有害物となるのは当然であるので、ナイロン繊維などの熱可塑性繊維については切断方法のいかにナイロン紙料を調達する上で大きな問題となる。ナイロン繊維は切断するのみで紙料となり得るから普通の製紙工程における叩解操作が省ける利点を持つが、切断には以上のような問題点のあることにも留意しなければならない。

ii) **結合剤の添加：**ナイロン混抄のみつまた紙はナイロン—ナイロン、ナイロン—みつまたの各繊維間結合の双方もしくは前者のみのいずれかが起らなければ強度的性質の良さも期待できない。本実験で使用した 2 種類の結合剤はナイロン—ナイロンの繊維間結合のみをなし得るものであるが、抄紙工程のフローボックス以前で結合剤エマルジョンを添加することは結合剤の紙中への歩留の点で悲観的であった。しかし、一旦ナイロン、みつまたの混抄水漉紙を作った後結合剤液に浸漬する方法は結合剤のエマルジョンおよびメタノール溶液の双方について可能であることが判ったから、タブサイズの方式によって結合剤を添加することは可能である。諸種の条件を考慮するとエマルジョンを使用することが危険が少なく経費の点でも有利と考えられるが、エマルジョンの分散媒である水を再度乾燥する必要が起る。しかしこの点もドライパートをやや長くすることにより解決できるのではなからうか。

iii) **加圧加熱処理：**本実験に使用したタイプの結合剤を使用する場合には、結合剤を添加した後加圧加熱処理を行うことはどうしても必要である。本実験では便宜上水圧式ホットプレスを使用して枚葉紙についてこの処理を実施したが、工業的にエンドレスに行うには適当なホットカレンダーを必要とする。

iv) **結合剤の選択：**結合剤についてはまだ研究すべき余地は沢山あるようである。本実験に使用した結合剤の内 N-メトキシメチルナイロン 6 はかなり優秀なものであることがわかったが、適当な結合剤の選び方によりこのような紙を作るプロセス自体が決められてしまうから、なるべく工程を簡略化する上でも結合剤の研究および選択は重要である。

原理的には繊維状の結合剤を原料の調合時に混合して抄き込むことにより本実験におけるように結合剤添加の処理工程は省略できるのであるが N-メトキシメチルナイロン6のようなナイロン系結合剤を繊維状に作り出すことは難かしいようである。繊維状の結合剤が得られても、結合の仕方は結合剤が軟化もしくは熔融することにより隣接ナイロン繊維相互を接着させることによるのであるから、結合剤の融点は原繊維であるナイロンのそれより高いことはあり得ないが低すぎ

Type of bonding agent		T6	T8	M6
Usual properties	Bonding agent content	2	3	1
	Basis weight	2	3	1
	Apparent density	3	2	1
	Moisture in paper	2	1	3
	Hygroexpansivity	3	1	2
Strength properties	Tensile strength (dry)	3	1	2
	" " (wet)	3*	1**	2*
	Bursting strength	3*	1*	2*
	Tearing strength	3*	1*	2*
	Folding endurance	3**	1**	2**
	Relative stability (Folding endurance after accelerated aging)	1*	3*	2*
	Tensile strength after crumpling	3*	1**	2*
	Air resistance after crumpling	3*	1**	2*
	Dry abrasion resistance	3*	2*	1*
Printing quality	Wet scuffing resistance	3**	2**	1**
	Stiffness			
	Machine direction	2	1	3
	Cross direction	1	3	2
	Opacity	1	2	3
	Smoothness	—	—	—
	Oil absorbability	—	—	—
	Surface bonding strength (Dennison wax test)	3	1*	2
	Pick resistance (printability tester)	3*	1**	2**
Special quality	Ink drying	1**	3**	2**
	Ink transfer	2	1	3
	Flame retardativity	3	2*	1*
	Resistibility to chemicals (alkali)	3**	1**	2**
	(acid)	1*	3*	2*
	Fastness to light	1	3	2

* は結合剤3%液処理以上でみつまた紙より全般的に優れていることを示す。

** は " " " 極めて優れている。

ても紙としての耐熱性が失われることになる。従って結合剤の融点の選び方はこのような紙の使用目的により決められるものであると考えるが、技術的には抄紙機のドライヤーで実現可能な温度附近の融点をもつ結合剤を使った場合は加圧加熱のプロセスが抄紙機の乾燥部で行える可能性がでてくる。

結合処理温度が抄紙機ドライヤーで可能な温度以上を必要とする時は繊維状結合剤を抄き込む場合も結合剤液をタブサイズにより添加する方法においてもいずれもホットカレンダーなどの加圧加熱装置を必要とす

昭和33年5月]

る。

2. 紙質について

ナイロン混抄みつまた結合処理紙の紙質の評価結果を 1) 結合剤の種類による差 2) 一般のみつまた紙との優劣の比較の点から総括検討すると大体次の表のようになる。

以上の表から判るように強度的性質は全般的に優れており、特に耐折強さおよび耐摩耗性など耐久性に富んでいることが判った。しかし、印刷上の性質についてはなお欠ける点が多く、特に平滑度、油吸収度は非常に低かった。実際に印刷を行って見ると一般紙に比しインキ転移量が少ないにもかかわらず滲み透しの傾向を示した不透明度が低いのですき通しの傾向があった。

従って印刷上の性質をさらに向上するためにセルローズ系繊維の含有量をさらにやや多くすることにより強度的性質と印刷上の性質の双方を満足する紙ができるものと考ええる。またインキを改善することもこのような紙の印刷性能を改善する一つの手段であろう。

本研究の発表については紙パルプ技術協会中西、小村両理事の貴重な御尽力を得ており、さらに印刷局小田原工場今井工場長に多大の技術的指導を載いたことを深謝するとともにこの研究の推進には製造部、小田原工場および研究部各研究室の御助力を得ていることを附記して謝意を表する次第である。

参考文献

- (1) Hubbard J. K., Kootz F. H., McCartney J. R., and Hentschel: Tappi 38 [5] 257~260(1955)
- (2) Paper T. J. 140 [10] 38, 40 (1956)
- (3) Arledter H. F.: Tappi 39 [5] 299~303 (1956)
- (4) Emery J. R., Howell J. D., and Sands Seymour: Tappi 39 [11] 781~786 (1956)
- (5) The West-Germany Official News-Agency Reports, Service Chemical Fibres, Jan. 1955.
- (6) World's Paper Trade Review, 460 (1955)
- (7) 森本, 毛塚, 熊田: 印刷局研究所報告 [1] 13~18 (1957)

正 誤

Vol. 12 No. 3 堺 芳郎:「色彩調節の現段階」

2 頁	1) の 12 行目	色彩調節は色の——→色彩調節は色を
3 頁	3) の 11 行目	Hittsburgh——→Pittsburgh
7 頁	結び 5 行目	御参考になれば——→御参考になれば幸である