和紙抄造用粘液に関する研究 (第2報)*

町田 誠之**・錦 織 禎 徳***

Studies on the Mucilaginous Solution Concerning Japanese Hand-made Paper. Part II.

Seishi Machida and Sadanori Nishikiori

Using aqueous solutions of polyethylene oxides of various degrees of polymerisation as dispersing agent, paper making by means of Japanese traditional hand-process was studied.

Concerning the dispersibility, some properties of the solution of polyethylene oxide were also investigated.

Results obtained are summarized as follows.

- 1) Water soluble polyethylene oxide can be used as the dispersing agent in the paper making, and the dispersibility is generally proportional to degree of polymerization of the polymer. The paper making properties of the solution, however, differ from those of Tororo-aoi mucilage.
- 2) Block copolymer of propylene oxide and ethylene oxide has not the dispersibility, but the mixture of the block copolymer and polyethylene oxide indicates good dispersibility.
- 3) The dispersibility of polyethylene oxide is improved by adding sodium alginate or CMC, but the paper making properties of the solution differ appreciably from those of Tororo-aoi mucilage.
- 4) Addition of phosphates has no influence upon the dispersibility of polyethylene oxide.
- 5) Paper made up by use of polyethylene oxide as the dispersing agent has somewhat worse texture but rather better toughness than that made up by using Tororo-aoi mucilage.
- 6) Viscosity and filterability of the solution of polyethylene oxide and sedimentation velocity of pulp fibers in the solution have not direct relation to the dispersibility of the solution.

I. 緒 言

第1報¹⁾においてトロロアオイ粘液, アルギン酸ナトリウム, およびポリリン酸カリウムナトリウムを用いて手漉和紙の抄造試験を行ない, 各溶液の粘性, 繊維沈降性, 濾水性などと抄紙性との関係について研究した。そして和紙抄造用粘液の繊維分散の機構について考察した。

本報では, ポリ酸化エチレンを用いて同様な研究を行った結果について報告する。ポリ酸化エチレンは, 石油より容易に多量に生産される酸化エチレンを重合させて合成される。ことにアルカリ土金属の炭酸塩やある種の有機金属化合物を触媒として重合させたものは非常に高重合度の結晶として得られる²⁾, しかもこれは水に室温で完全に溶解し, その粘性, 引糸性等の物理的性状はトロロアオイ粘液とよく似ている。それでこの水溶液を和紙抄造用の分散剤として利用することを考えた。そのために, 各種の重合度のポリ酸化エチレン類の市販品を用いて, この物の単独, および適

当に配合したもの, さらに他の関連物質を添加した溶液を調製し, これらの粘液を用いて第1報と同様な抄紙試験を行い, 実際の抄紙性を調べた。また, 粘度, 繊維沈降性, 濾水性などを測定し, これらの物理的性質と抄紙性との関係について検討を加えた。

II. 実験方法および結果

1. 試 料

i) 抄紙用繊維紙料: 一常法によって調製されたコウゾパルプおよび広葉樹漂白サルファイトパルプをそれぞれ7:3に混合した紙料(混合後の叩解度15°SR)を使用した。

ii) 沈降速度試験用の繊維試料: 一第1報と同様の紙料を新たに調製した。

iii) 各種粘液試料: 一下記の16種のものを使用した。

No. 1. ポリ酸化エチレンA

No. 2. ポリ酸化エチレンB

No. 3. ポリ酸化エチレンE

No. 4. ポリ酸化エチレンA + ポリ酸化エチレンE
(1:1)

No. 5. ポリ酸化エチレンB + ポリ酸化エチレンD

* 原稿受付 35,10,3

** 京都工芸繊維大学, 繊維化学教室

*** 島根県工業試験場

(1:1)

No. 6. ポリ酸化エチレンC + ポリ酸化エチレンD

(1:1)

No. 7. ポリ酸化エチレンC + ポリ酸化エチレンE

(2:1)

No. 8. ポリ酸化プロピレン-ポリ酸化エチレン共重合体A

No. 9. ポリ酸化プロピレン-ポリ酸化エチレン共重合体B

No. 10. ポリ酸化プロピレン-ポリ酸化エチレン共重合体B + ポリ酸化エチレンA (1:1)

No. 11. ポリ酸化エチレンC + アルギン酸ナトリウム (2:1)

No. 12. ポリ酸化エチレンB + CMC (2:1:1)

No. 13. ポリ酸化エチレンA + ヘキサメタリン酸ナトリウム (1:1)

No. 14. ポリ酸化エチレンC + ポリ酸化エチレンE + ヘキサメタリン酸ナトリウム (1:1)

No. 15. ポリ酸化プロピレン-ポリ酸化エチレン共重合体B + ヘキサメタリン酸ナトリウム (45:5)

No. 16. ポリ酸化エチレンA + リン酸ナトリウム (1:1)

ただし、ポリ酸化エチレンA, B, Cはそれぞれ

Union Carbide & Carbon 社製の市販品 Polyox 701, 301, 205 である。いずれも分子量は 3,000,000 以上である。また、ポリ酸化エチレンDおよびEも同社製の Carbowax 10,000 および 4,000 で分子量はそれぞれ約 4,000 および 10,000~20,000 である。ポリ酸化プロピレン-ポリ酸化エチレン共重合体Aは、ポリ酸化プロピレン (分子量 1,025) とポリ酸化エチレン (分子量 1,310) のブロック重合体で、両成分の重量比は 40:60 である。同じく Bは両成分の分子量おのおの 2,025, 重量比 50:50 のものである。なお各カッコ内に示した混合比は重量比を表わしたものである。

2, 粘 度 測 定

第1報¹⁾と同様の条件で、オストワルド粘度計で測定した。

3, 抄 紙 試 験

手漉試験用漉槽に 23 l の水を入れ、紙料濃度約 0.3 % になるように紙料を投入、あらかじめ溶解した各種粘液試料を適量添加して 62 × 32 cm の簀桁を用いて手漉常法により 6.5 g ± 0.5 g の紙葉を抄紙した。そしておのおのについて粘液添加量と粘度およびトロロアオイ粘液との抄紙状態の比較を検討した。また抄紙可能な限界まで抄紙を行ない、粘液試料単位重量あたりの抄紙量を算出した。表1にこれらの結果を示した。

4, 粘液中における繊維沈降試験

Table 1

試料 No.	添加量 g	粘度 η_{rel}	トロロアオイ粘液と比較した抄紙状態	単位重量あたりの抄紙量 g/g (第3回目まで の総抄紙量)
1	10	1.37 (第1回目) 1.26 (第2回目) 1.25 (第3回目)	抄紙可能, 地合はトロロアオイにやや劣る	14.3
2	10	1.33	抄紙困難	2.0
3	10	1.00	抄紙不能	—
4	10	1.21	抄紙性良好, 地合もトロロアオイと殆んど同程度, 発泡は最も少ない	9.1
5	10	1.22	抄紙性良好, 地合もトロロアオイと殆んど同程度	9.1
6	5	1.14	抄紙性良好, 地合もトロロアオイと殆んど同程度 抄紙作業中に粘りが強く感じられる	22.8
7	5	1.14	抄紙性良好, 地合もトロロアオイと殆んど同程度 これ以上粘液を添加すると抄紙速度低下して, 簀上より湿床への移行困難となる	13.9
8	50	1.03	抄紙不能	—
9	50	—	抄紙不能	—
10	7.5 10	1.12	抄紙性良好, 地合もトロロアオイと殆んど同程度	6.5
11	3 6	1.18 1.26	抄紙性可能, 地合トロロアオイにやや劣る 抄紙速度低下	22.7
12	5	1.28	抄紙可能, 地合トロロアオイにやや劣る	21.5
13	10	1.20	No.1 より水洩れ早く抄紙困難	5.9
14	15	1.21	抄紙殆んど下能	1.3
15	50	—	抄紙不能	—
16	5	1.12	No.1 より水洩れ早く抄紙困難	—

第1報¹⁾と同様な方法によった、その結果は図1～10に示した。

1. 試料 No.1 の 0.05 % 溶液 ($\eta_{rel}=1.54$)
2. " " 0.025 % " ($\eta_{rel}=1.24$)
3. " " 0.0125 % " ($\eta_{rel}=1.12$)
4. 水

1. 試料 No.2 の 0.05 % 溶液 ($\eta_{rel}=1.17$)
2. " " 0.025 % " ($\eta_{rel}=1.06$)
3. " No.3 の 0.05 % " ($\eta_{rel}=1.01$)

1. 試料 No.4 の 0.05 % 溶液 ($\eta_{rel}=1.28$)
2. " " 0.025 % " ($\eta_{rel}=1.11$)

1. 試料 No.5 の 0.05 % 溶液 ($\eta_{rel}=1.24$)
2. " " 0.025 % " ($\eta_{rel}=1.11$)
3. " " 0.0125 % " ($\eta_{rel}=1.06$)

1. 試料 No.6 の 0.05 % 溶液 ($\eta_{rel}=1.49$)
2. " " 0.025 % " ($\eta_{rel}=1.22$)
3. " " 0.0125 % " ($\eta_{rel}=1.10$)

1. 試料 No.7 の 0.05 % 溶液 ($\eta_{rel}=1.59$)
2. " " 0.025 % " ($\eta_{rel}=1.26$)
3. " " 0.0125 % " ($\eta_{rel}=1.12$)

1. 試料 No. 11 の 0.05 % 溶液 ($\gamma_{rel}=2.10$)
2. " " 0.025 % " ($\gamma_{rel}=1.52$)
3. " " 0.0125 % " ($\gamma_{rel}=1.25$)

1. 試料 No. 16 の 0.05 % 溶液 ($\gamma_{rel}=1.18$)
2. " " 0.025 % " ($\gamma_{rel}=1.09$)
3. " " 0.0125 % " ($\gamma_{rel}=1.04$)

5. 濾水性試験

繊維沈降試験に使用した繊維試料を用いて、第1報と同様にして濾水速度を測定した。結果は表2に示した。

Table 2

試料	溶液濃度 %	粘度 γ_{rel}	濾水速度 SR
1	0.05	1.54	35
2	0.05	1.17	23
3	0.05	1.01	34
4	0.05	1.28	31
5	0.05	1.24	33
6	0.05	1.49	54
7	0.05	1.59	41
8	0.25	1.02	33
11	0.05	2.10	54
12	0.05	2.19	54
14	0.05	1.21	27
16	0.05	1.18	29
トロアオイ粘液	—	1.31	41

1. 試料 No. 12 の 0.05 % 溶液 ($\gamma_{rel}=2.19$)
2. " " 0.025 % " ($\gamma_{rel}=1.60$)
3. " " 0.0125 % " ($\gamma_{rel}=1.33$)

1. 試料 No. 14 の 0.1 % 溶液 ($\gamma_{rel}=1.49$)
2. " " 0.05 % " ($\gamma_{rel}=1.21$)
3. " " 0.025 % " ($\gamma_{rel}=1.11$)

III. 考察

表1の結果から、これらの粘液試料はその抄紙能力によって次の6つのグループに別けることができる。

Aグループ：最も抄紙性良好で単位重量あたりの抄紙量が付 20g/g 付近の試料

Bグループ：単位重量あたりの抄紙量 14g/g 付近の試料

Cグループ：単位重量あたりの抄紙量 9 g/g 付近の試料

Dグループ：単位重量あたりの抄紙量 6 g/g 付近の試料

Eグループ：ほとんど抄紙不能で単位重量あたりの抄紙量 2 g/g 付近の試料

Fグループ：全く抄紙不能の試料

この区分にもとづいて表1, 2の結果を整理すると、

Table 3

試料番号 No.	A			B		C		D			E		F			
	6	11	12	1	7	4	5	10	13	16	2	14	3	8	9	15
粘度 η_{rel}	1.49	2.10	2.19	1.54	1.59	1.28	1.24			1.18	1.17	1.21	1.01	1.02		
濾過速度 SR	54	54	54	35	41	31	33			29	23	27	34	33		

表3が得られる。表3のA, B, C, D, Eの各グループとFグループを比較すると、前者はいずれも高重合度ポリ酸化エチレン単独あるいはこれに他種の界面活性剤、糊料などを混合したものである。そして後者はいずれも高重合度ポリ酸化エチレンを含まない。このように高重合度ポリ酸化エチレンは抄紙性を有し、しかも重合度の高いものほど良い抄紙性が認められる。

一般に和紙抄造に用いられる粘質物は高分子電解質でなければならないと考えられていた²⁾が、本研究によって、非電離性の水溶性糸状高分子化合物も同様な繊維分散性を示すことが明らかにされた。

高重合度ポリ酸化エチレンは単独で使用するよりも、これに低重合度のポリ酸化エチレンを混合したものが、より良い抄紙性を示す。すなわち表1のNo. 4, No. 5, No. 6, No. 7に認められるごとく、本研究に使用した粘液試料中もともとトロロアオイ粘液に近い抄紙挙動を示す。そして低い粘度でかなり良い抄紙性を有する。

ポリ酸化プロピレン-ポリ酸化エチレンブロック共重合物も同様の効果を示すが、低重合度のポリ酸化エチレンほど明らかではない。この差異は、化学構造のちがひによるものと考えられるが、この種のブロック共重合物のH.L.B.と分散性との関係を検討することは今後に残された興味ある問題の一つと考えられる。低重合度のポリ酸化エチレンおよびポリ酸化プロピレン-ポリ酸化エチレンブロック共重合物について、今一つの特記すべきことは、表2のNo. 3およびNo. 8に示されたごとく、きわめて低粘度にもかかわらず、濾水速度が遅いことである。この特性はこれらの物質が単独では抄紙性を示さないが、高重合度ポリ酸化エチレンに混合した場合に、その抄紙性に好影響を与える事実に関係があると考えられる。

また、アルギン酸ナトリウムあるいはCMCを混合しても良い抄紙性がみられる。この場合はトロロアオイ粘液と見掛け上かなり異った抄紙性を示すようであり、単位重量あたりの抄紙量もむしろ増加する。

リン酸ナトリウムやヘキサメタリン酸ナトリウムの添加の効果はほとんど認められない。

なお高重合度ポリ酸化エチレンの粘液によって抄造された紙は、トロロアオイ粘液によって抄造された紙に比較して、地合は悪いが、いわゆる紙の腰、かたさ、が向上するように見受けられた。

つぎに濾水速度、繊維沈降速度および粘度の測定結果と抄紙試験の結果の関係について検討する。まず濾水速度については、抄紙可能なA~Eグループにおいて、濾水速度の遅いものほど抄紙性が大きい結果が得られている。しかし抄紙し得ないFグループにおいては、かかる規則性は全く認められない。それ故、抄紙し得る粘液は濾水速度が遅いことが必要条件であるが、これがかならずしもじゅうぶん条件であるとは考えられない。

繊維沈降試験については、たとえば図5と図7を比較すると、かなりの相異が認められるが、実際の抄紙試験においてはそのような相異は認められない。それ故、このような方法で求めた繊維沈降試験の結果は実際の抄紙性とは、あまり関係がないと推察される。

粘度については、たとえば表1のNo. 1とNo. 2に認められるように、粘度がほぼ同一でも抄紙性にかなりの相違が認められる。この様な粘度と抄紙性との間にも明確な関係を見出すことは困難である。

このように、粘液の繊維分散性を評価するのに単に粘性、濾水性、繊維沈降速度などだけから論ずることは適当でない。この事実はすでに第1報¹⁾で認めたことであり、繊維分散作用の機構はさらに深いところに原因を求めなければならないと考えられる。

IV. 総 括

各種の重合度のポリ酸化エチレン類の水溶液を用いて和紙の抄造試験を行った。同時にその粘液の粘性、繊維沈降性、濾水性等を測定してこれらの関係を研究した。そして次のような結果を得た。

1) 水溶性のポリ酸化エチレンは、本研究に使用した重合度の範囲内のものは、いずれも抄紙性を有する。そして重合度が高いものほど抄紙性が良好である。すなわち、抄紙性は分子量と密接な関係が認められる。しかしその抄紙挙動はトロロアオイ粘液のそれと多少異っている。

2) ポリ酸化プロピレン-ポリ酸化エチレンブロック共重合物は単独では抄紙性を示さないが、高重合度ポリ酸化エチレンと併用すると、トロロアオイ粘液に近い抄紙性を示す。

3) 高重合度ポリ酸化エチレンにアルギン酸ナトリウム、CMCなどを併用するときは、単位重量あたり

の抄紙量をいちぢるしく増加させる。しかしその抄紙性はトロロアオイ粘液とかなり異なるようである。

4) ポリ酸化エチレンにリン酸塩類を混合して使用しても殆んど影響は認められない。

5) 高重合度ポリ酸化エチレンの粘液によって抄造された紙は、トロロアオイ粘液で抄造した紙に比較して地合は悪いが、かたさが向上するようである。

6) 粘液の繊維沈降速度、粘度、濾水速度などは抄紙性と直接の関係は認められなかった。

終りに、本研究に使用した粘液試料について御高配を賜ったユシロ化学工業株式会社々長森本貫一氏に感

謝の意を表わす。

文 献

- 1) 町田, 錦織: 本誌, 14, 35 (1960)
- 2) F. N. Hill, F. E. Bailey, Jr., and J. T. Fitzpatrick: Ind. Eng. Chem., 50, 5 (1958)
F. E. Bailey, Jr., George M. Pomell, and Keith L. Smith: Ibid., 50, 8 (1958)
Keith L. Smith and Russell van Cleve Ibid., 50, 12 (1958)
- 3) たとえば, 大橋: 高分子, 6, 380 (1957)
- 4) 町田: コロイドと界面活性剤, 1, 283 (1960)

新しいコーチング法

最近特許公報された神崎製紙(株)の方法について、要点を紹介する。これは高度の表面平滑性を有する印刷用塗被紙の製造法に関し、顔料および接着剤よりなる水性塗料を原紙に塗布して顔料塗被紙を製造するに当り、塗料が湿潤して可塑状態にある間に融点40°C以上であり、かつ水との接触角が70度以上である物質を表面にもつ、加熱セル回転ロール或いは、これらの物質で表面処理を施した加熱回転ロールで、塗料を圧着または加圧して表面を乾燥すると同時に、面ならしを行いその後従来の方法で、乾燥を完結するという特徴をもっている。

操業法の一例を示せば――

コーチングクレー100部にピロリン酸ソーダ0.3部を加えて、泥漿としカゼイン15部をアンモニアで溶解させたものを加え、よく攪拌して全体固分が45%となる如くに調製された塗料を81.68 gr/m²の原紙にエアーナイフコーターにより20.42 gr/m²の程度に塗布後100°Cに加熱されたトンネル型乾燥室で紙匹の含水量が20%になるように半乾燥を行った後、ポリエチレン皮膜でカバーされた80°Cの加熱金属ロールと重ね合せたゴムロールのニップの間を通過させることにより、加圧し塗料の表面をならした。然してこのロールのニップを通過した後の紙匹の含水率は18%であった。次いで再び第2のトンネル型乾燥室を通過させて完全乾燥させた。コーチング速度は毎分280尺であり、得られたアート紙は平滑な表面を有しておった。

因に、面ならし用加熱回転ロールの表面物質であるが、前記ポリエチレン皮膜の他に

- (1) ポリプロピレン樹脂、弗素樹脂、シリコン樹脂、ビニール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイソブチレン樹脂、ポリ

エチレンテレフタレート、ポリアミド樹脂等の単一重合物、もしくは、共重合物、エチルセルローズを用いうるし、また

- (2) 前第1項に列記した物質のエマルジョンまたは溶液、脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、脂肪酸アミド、高級アルコール、パラフィンワックス、植物性硫酸化油、植物性硬化油、牛脂、トリブチル燐酸等の油剤の単一、もしくは混合物を用いてこの物質の薄い皮膜を形成するように金属ロールの表面処理を施したロールの使用も特許に含まれる。

本法を実施する装置の一例を示せば次図の如きものである。

第1図

第2図

(1) マシンオフ法 (第1図)

1. 原紙巻取 2. カラーロール 3. 塗料槽 4. エアーナイフ
5. 誘導ロール 6. サクションテーブル 7. 第1乾燥室 8. 面ならし用加熱回転ロール 9. ゴムロール 10. 第2乾燥室 11. テンションロール 12. 塗被紙巻取

(2) マシンオン (マシンコーチング) 法 (第2図)

1. 3. 塗料槽 4. カラーロール 7. 抄紙機ドライヤー 8. 面ならし用加熱回転ロール 9. ゴムロール 10. 第2乾燥用ドライヤー