ポリクラール繊維紙の製造に関する研究

福岡県福島工業試験場 猿渡高治

工業技術院四国工業技術試験所 西山昌史, 大山茂雄, 松尾隆吉

(株) 興人 毛利邦夫

ポリクラール繊維は塩化ビニルの乳化重合によって得られるマエルジョンをポリビニルアルコールをマトリックスとして湿式法により紡糸されたものである。この繊維には熱水に易溶のものと難溶のものがあ。前者を繊維間接着剤とし、後者を主体繊維として、従来から使用されている PVA バインダーやパルプと混合抄紙を行ない、それらの成紙について強度特性、抄紙性について次のような結果を得た。

- 1) 易溶性ポリクラール繊維は繊維接着剤としての充分な機能を有し、ポリクラール繊維だけによる紙が得られた。
- 2) 難溶性繊維に対する接着剤としては紙力の点で易溶性繊維より PVA バインダーの方が勝った。
- 3) 易溶性繊維をパルプと混抄した結果、それは紙力増強剤としての挙動を示したが、その効果は PVA バインダーに劣った。
- 4) ポリクラール繊維紙は繊維組成中の PVC による難燃性を示した。

Studies on the Papermaking by Polychlal Fiber

Fukuoka Prefecture Fukushima Industrial Research Institute; Takaharu Saruwatari

Government Industrial Research Institute, Shikoku;

Masafumi Nishiyama, Shigeo Ōyama, Ryūichi Matsuo

Kojin Co., Ltd. Kunio Mōri

Polychlal fiber are produced by the wet spinning method of polymer-blend solution which is derived from polyvinyl alcohol and vinylchloride emulsion.

In hot water, these behave to melt easily and not do. The former was mixed as an adhesive and the later was used as a subject of the paper. On the other hand these was mixed with the PVA adhesive fiber or wood pulp being utilized as the adhesive or the subject of the paper from usual.

The obtained paper were investigated for these physical properties principally, and following results were given.

- 1) The former displayed the function enough to adhere fibers, and that was possible to make the paper of polychlal fiber only.
- 2) On the paper strength, polychlal fiber was inferior to the PVA adhesive fiber, when it behaved as a fiber-fiber binder.
- 3) The former behaved to strengthen the paper to mix and make the paper with the wood pulp.
- 4) The paper made with the polychlal fiber alone had the flame proofing property.

1. 緒 言

従来合成繊維の製造には溶融、乾式、湿式の3種類の紡糸方法があり、大部分の繊維は溶融、乾式の2種類の紡糸方法で製造されている。しかし原料がビニロンの如く水溶性のものは湿式法によるが、エマジョンを原料とするものは不可能であった。ところが最近ポリビニルアルコール（以下 PVA と略す）の存在下に

塩化ビニル（以下 VC と略す）を乳化重合して得られるエマルジョンポリマーから、湿式紡糸法で新しい繊維を造ることが可能となり、これが工業化されたものにポリクラール繊維（商品名コーデラン）がある。

この繊維は VC の乳化重合によって得られるエマルジョンポリマーよりの湿式紡糸が不可能であったのを、PVA をマトリックスとして紡糸した繊維であって、紡糸原液はまず PVA の存在下に VC の乳化重

合によるエマルジョンを作っておく。このエマルジョン中には PVA に VC がグラフト共重合したものが含まれており、これに更に PVA をマトリックスとして添加したもので、原液はグラフト共重合物の存在により相分離を起さない安定なエマルジョンである。⁽¹⁾

このような紡糸原液より、湿式紡糸法で造られる繊維の製造工程はビニロンと殆んど同じで、耐熱水性を与えるためには最終工程でホルマル化が行なわれる。このホルマル化が行なわれる以前の繊維はビニロンと同じで、易溶性と難溶性のものが得られ、我々のビニロン紙の研究からこれの合成繊維紙への利用は可能と考えられる。そこでこの繊維紙の製造に関する研究を行なったので報告する。

2. 実験と考察

2-1 供試試料

この実験に用いた各種ポリクラール繊維、PVA 繊維状接着剤、パルプについて次に示す。

(1) ポリクラール繊維

- イ. 繊維 A; m.p.=105°C 以上. PVC/PVA=50/50, 2^d×5mm.
- ロ. 繊維 B; m.p.=99°C, PVC/PVA=50/50, 2^d×5mm.
- ハ. 繊維 C; m.p.=83°C, PVC/PVA=50/50, 2^d×5mm.
- ニ. 繊維 D; m.p.=73~75°C, PVC/PVA=50/50, 2^d×5mm.

(2) PVA 繊維状接着剤, VPB 105-2×3.

(3) パルプ, NBKP, C.S.F.=430cc.

2-2 ポリクラール繊維の性質

この繊維は上述したように、PVA の存在下に VC を PVA にグラフト共重合させて、得られた PVC エマルジョンにさらに PVA を添加して紡糸原液を作り、その原液から湿式紡糸として得られたものであるから、当然 PVA との混合比によって繊維の性質が変化する。

Table 1 Properties of polychlal fiber for the PVA/PVC ratio

PVC /PVA	elongated ratio	tensile strength (g/d)	elongation (%)	state after the extraction of PVA
0/100	5.0	8.40	11.8	melt
20/80	5.0	5.67	20.8	diffusion
40/60	5.0	3.96	24.6	hold the fiber form
50/50	5.0	2.75	35.2	"
60/40	5.0	1.68	34.8	"

表1の紡糸原液は PVC のエマルジョン濃度 31.2%, 粒子径 300Å, PVA の平均重合度は 1700 で完全ケン化物である。紡糸浴は 45°C の飽和ボウ硝液で延伸は湿熱, 乾熱, ローラ延伸を行ない, 湿熱延伸は 85°C の飽和ボウ硝液中で, 乾熱延伸は 160~180°C の空気浴で, ローラ延伸は室温で, 後の熱処理は 225°C の空気浴で 15 秒間処理したものである。⁽²⁾

表1にみられるように、繊維組成中の PVA が減少し PVC が増加するにしたがって単繊維強度は低下し、伸度は大きくなっている。そしてこの繊維中の PVA の熱水抽出後の繊維形態は、PVC 40% 以上のものが繊維形態を保っている。このことは、PVC 40% 以上のものは PVC のエマルジョン粒子が PVA をマトリックスとして融着連続化して繊維化していることで、実際は PVC と PVA の比が 50/50 のものが商品化されている。表2に参考のため市販品の一般的性質を示す。

Table 2 General properties of polychlal-fiber ("Cordelan" F type)⁽³⁾

tensile strength (g/d)	dry	2.8~3.3
	wet	2.0~2.3
elongation (%)	dry	20~24
	wet	20~24
apparent Young's modulus (kg/mm ²)		300~400
modulus of elasticity (%)	elongation of 3%	80~90
heat-proofing (°C)	softening temp.	180~200
	beginning temp. of contraction	170~180
flame-proofing		non-self combustion, immediately die out to detach the flame
stability in acids or alkalis		good
influence of chemical reagents		generally hold a good resistance
influence of solvents		hold a goodness for the drycleaning
influence of insects or molds		hold the perfect resistance

表にみられるように、引張強度は湿潤時が乾燥時より低い、伸度は乾湿とも変化がなく、耐燃性として自然性がないことが大きな特徴である。

次にこの繊維の熱水浸漬下の挙動を顕微鏡観察した結果を写真に示す。

Photo 1 Original fiber

Photo 2 70°C

Photo 3 75°C

Photo 4 80°C

Photographs, photomicrograph of the polychloral-fiber in hot water, 70, 75, 80°C.

前にも述べたように、この繊維の製造工程がビニロンのそれとほとんど同じであるが、表1よりPVCのエマルジョン粒子がPVA中で融着連続化して繊維化しているものと、していないものがあるはずで、これがこの繊維の易溶性と難溶性との大きな相違になるはずである。そこでまず易溶性繊維に相当する1.5d×4mmのものを選んで70°C、75°C、80°Cの各々の熱水浸漬になるよう中温加熱炉中で加熱して、それを顕微鏡で観察したものである。

写真1は原繊維で、写真2は70°Cの浸漬状態であるが、繊維は膨潤が著しく写真3の75°CになるとPVAが溶解し始め崩壊しかかっている。写真4では完全にPVAが溶解し、PVCの粒子は融着連続化しておらず崩壊しているのがわかる。

これらの写真にもみられるように、ポリクラール繊維はPVCの粒子がPVAの溶液中に均一に分散し、これが紡糸後の熱処理によって繊維化するのであるが、熱処理が不十分のためマトリックスのPVAが溶解するとともに、PVCの融着不十分のものが崩壊して熱水中に不溶解分として残る。これはポリクラール繊維紙製造の場合に考慮すべきものと思われる。この他難溶性に相当する繊維を95°Cの熱水に浸漬して観察したが繊維は膨潤するだけで他に変化はみられなかった。

2-3 難溶性及び易溶性ポリクラール繊維の混抄

顕微鏡観察からもわかるように易溶性のものは75°C付近で熱水に溶融するところから、ビニロン紙製造の手法を用いて難溶性のものを主体繊維とし、易溶性のものを繊維間接着剤として混抄し、ポリクラール繊維だけによる紙を試作し、これの物理的特性と抄紙性について検討した。抄紙はいずれも粘剤としてポリエチレンオキサライド(PEO)を用い、TAPPIスタンダードシートマシンによって行ない、95~100°Cにて乾燥した。

2-3-1 繊維Aと繊維Dの混抄

前者は製造工程中でも耐熱性向上の為にこなされるホルマル化の後に得られるもので、難溶性繊維の中でも最も耐熱度の高いものである。これに易溶性の後者を種々の配合比で混抄し、得た成紙について諸強度の検討を行なった。

繊維DはAに対して繊維間接着剤として働き、混合量の増加に伴って諸強度は増大している。同じ難溶性繊維でも特に注意すべきは熱水溶融温度と紙葉乾燥温度である。つまり溶融温度が乾燥温度より高いか、低いかにより諸強度への影響も大きい。主体繊維として用いた繊維Aの場合には、顕微鏡観察からもわかるように膨潤するだけで乾燥による影響は受けていない

Fig. 1 Strength of the paper made of Fiber A and Fiber D.

ものと考えられる。繊維Dだけが乾燥時に溶融して繊維間の接着の寄与しているものである。この点において後述する繊維B、Cと繊維Dの混抄紙と比較した場合の強度の差異に興味を持たれる。

2-3-2 繊維Bと繊維Dの混抄

繊維Bはホルマル化工程の前に得られるもので、その溶融温度は繊維Aに比べわずかに低くなっている。そこでこれを繊維Dと混合、抄紙して繊維A—Dの混抄紙と強度についての比較をした。

その結果、引裂強度を除き引張、破裂の各強度ともかなりの増加を示した。このことは2-3-1、でもふれたが繊維AとBとの溶融湿度の差によるものと考えられ、乾燥温度よりやや低いところに溶融点をもつ繊維Bはその一部が溶融して自己接着性を有しているとみることができ、結果的には接着剤としての繊維Dの混合率を高めたのと同様になる。又、引裂強度についてみると、繊維A—Dの混抄紙では配合比80/20にピークを持ち最高値も245あったものが、繊維B—Dの混抄紙ではピークが配合比85/5に移行し、最高値も216と約12%低くなっていることから推察される。

2-3-3 繊維Cと繊維Dの混抄

繊維CはBに比べ更に溶融温度の低いもので、その成紙においては当然乾燥時における溶融がかなり進行しているものと考えられる。それ故繊維A、Bの混抄紙に比べ、繊維Cの混抄紙は破裂、引張強度において著しい伸びを示しているとともに接着繊維で

Fig. 2 Strength of the paper made of Fiber B and Fiber D.

ある繊維 D の混合率が増加するにつれ強度は低下の傾向を示している。引裂強度についても同様のことがいえる。

以上、繊維 A, B, C の 3 種類の難溶性繊維と繊維間接着剤としての繊維 D の混抄について述べたが、熔融温度の差による強度上の問題はあにしる実験的にはポリクラールだけによる紙の製造が可能であることがわかった。しかし従来から製紙用として使用されているビニロン繊維 100% の紙と比較した場合、強度

Fig. 3 Strength of the paper made of Fiber C and Fiber D.

面では劣るようであるが成紙自体としての諸強度は満足すべきものと考えられる。

2-4 難溶性繊維 (繊維 B) と PVA 繊維状接着剤の混抄

前述のようにポリクラール繊維 100% の紙の製造が可能になったことがわかったが、従来から化学合成繊維紙の接着剤には一般に PVA 繊維状接着剤が用いられている。このものの繊維組成が PVA 100% であるのに比べ、易溶性ポリクラール繊維では組成中の PVA が 50% となっていることは当然繊維間の接着力において差異が生じるものと考えられる。そこで繊維 B を主体繊維とし、これに PVA 繊維状接着剤を混抄して強度面の比較検討を行なった。

Fig. 4 Strength of the paper made of Fiber B and PVA binder

その結果 PVA 接着剤の混抄紙の方が引張、引裂強度ともに優った。これは主体繊維自体にも多少の自己接着性があるが、PVA 接着剤と繊維 D について比較すると、熔融して接着作用にあずかる組成分としての PVA の含有量が前者に比べ後者は半分であるところに起因しているものと思われる。このことは図の引裂強度を例にとると、PVA 接着剤では 5% の混抄で最高となるのに対して、繊維 D では最高値が 15% 混抄のところに来ていることから推察できる。

2-5 パルプと易溶性ポリクラール繊維の混抄

難溶性及び易溶性ポリクラール繊維の混抄において後者は接着剤の効果のあることが判明したので、これを紙力増強剤としてパルプに混合抄紙しその成紙について検討を行なった。ただしポリクラール繊維は繊維 D 相当のもので 1.5d×4mm のものを用いた。

Fig. 5 Strength of the paper made of NBKP and Fiber D.

この成紙におけるポリクラール繊維の混合量は乾燥時の紙葉のドライヤーへの融着のため40%が限度であった。成紙強度は引張、破裂強度については混合量の増加とともに増し、20%で最高となった。一方引裂強度はパルプだけの紙より低下している。これはPVA 繊維状接着剤の混合の場合と同じ傾向を示すものであり、易溶性ポリクラール繊維組成中のPVAもこれと同様の挙動をしていると考えられる。

2-6 ポリクラール繊維紙の難燃性について

最近、火災事故による損害が増大している折から建築、インテリア素材の難燃化に強い関心がよせられ、消防法等の改正ともあいまって一部では難燃材の使用が義務づけられて来ている。

紙も従来からの障子紙やふすま紙に加え最近では生活様式変遷に伴い壁紙やその他室内装飾的な方面での需要が高まりつつあり、従来の天然繊維や化学繊維等可燃性のものは用途によっては何らかの処理、あるいは成紙素材そのものの転換によって難燃化することが急務となっている。

ポリクラール繊維は始めにも述べたようにPVCとPVAのポリマーブレンドによる合成繊維であるため、このうちのPVCに起因する自己消火性を有している。そこでポリクラール繊維100%の紙及びこれにレーヨンを混抄した場合の紙について、タッピ・スタンダードの試験方法に基づき金枠に試片を垂直に固定し、これにガスバーナーの炎を一定時間あてた後、炭化長を

Table 3 Flame-proofing test of the polychloral fiber paper.

ratio of mixtures			areal weight (g/m ²)	carbonized length (mm)
Fiber A	Rayon	Fiber D		
80	0	20	66.6	87
75	5	20	67.0	104
70	10	20	69.6	122
65	15	20	67.0	140
60	20	20	66.5	153
55	25	20	67.5	self-combustion
50	30	20	67.0	"
40	40	20	66.9	"

測定しその防炎性について検討した。

この結果、ポリクラール繊維100%の紙についてはかなりの防炎性が認められた。一方レーヨンを混抄していくと炭化長も長くなり混抄率が25%を越えると防炎性は全く失われ、レーヨンは助燃剤のような挙動を示した。

従来から無機薬品による難燃処理は広く行われているが変色、増湿等解決さるべき諸問題が残されており、繊維そのものに難燃又は不燃性を具備しているものとしてはガラス繊維、石棉等特殊なものに限られ紙の素材として常用されるものではなかった。この点からもポリクラール繊維は今後に期待の持たれる繊維である。

3. 総 括

PVAとPVCのポリマーブレンドにより得られるポリクラール繊維を利用した紙の製造と特性について検討した結果、次のような知見を得た。

(1) ポリクラール繊維はその製造工程中、熱処理工程あるいはホルマル化工程の如何によって、熱水に易溶のものと難溶のものとがあり、その熔融温度も各種のものが得られ顕微鏡観察の結果、熔融点の低いものは水温の上昇とともに膨潤、崩壊し、高いものは膨潤するだけで繊維形態を保った。

(2) 熱水熔融温度の異なる繊維を混合抄紙して得た紙は、易溶性繊維が接着剤として主体繊維として使用した難溶性繊維の繊維間接着に大きく寄与し、ポリクラール繊維だけによる紙を造り得たが紙力は従来の合成繊維に劣った。

(3) パルプに易溶性繊維を混抄したところ、紙力増強剤としての挙動を示したが、その効果はPVA繊維状接着剤より劣った。

(4) 主体繊維として使用した難溶性ポリクラール繊維に、PVA 繊維状接着剤を混抄したところ易溶性繊維より紙力の点では優ったが、可能配合比は狭い幅であった。

(5) ポリクラール繊維の組成中、PVC による難燃性に着目して成紙の防炎試験を行なった結果、ポリクラール繊維 100% の紙についてはかなりの効果が認められた。これにレーヨンを順次配合比を増していった結果 10% 配合までは効果が認められたが、25% 配合を越えるとレーヨン繊維は助燃剤として働き、成紙の自己消火性は全く失われた。

ポリクラール繊維は工業化されて日も浅く、製紙用

原料としては満足すべきものではないが、今後の研究により改善されるならば興味のあるものとなろう。終りに各種試料を提供された(株)興人八代支社に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) 朝倉宏; 繊維と工業, Vol. 21, 26 (1965)
- 2) 第 12 回高分子大会; 東洋化学研究所発表要旨
- 3) (株)興人, パンフレット “コーデラン”
- 4) 是松; 高分子加工, 6, 25 (1969)
- 5) 是松; 化繊紙研究会誌, 6, 34 (1967)

(原稿受付 昭 46.1.8)

TAPPI 26th Engineering Conference

時 期: 1971 年 11 月 14—18 日

会 場: Regency Hyatt House, Atlanta, Ga., U.S.A.

技術的プログラム: 機械技術関係, 液体の機構, 蒸気と動力, 工業技術関係, 圧縮と乾燥, 電気技術, 腐食と材料の選択, プロセス・システムと制御, 保守技術, 技術経済と計画管理

出席希望者は上記ホテル宛, TAPPI 関係と付記して直接申込むこと。

紹介先: Mr. H. O. Teeple, TAPPI, 360 Lexington Avenue, New York, N. Y. 10017, U.S.A.

(松 井)

The 1st Paper Makers Conference (1972)

主 催: TAPPI

時 日: 1972 年 6 月 5—8 日

会 場: Sheraton Biltmore Hotel, Atlanta, Georgia, U.S.A.

報文発表の主題: 化学薬品, 長綱抄紙機, すきあわせ板紙原料調成, 繊維原料, 湿潤強度, 繊維間結合関係で従来は TAPP の年間各種会議に分割して, 処理されていたもの。

報文の提出希望の場合の紹介先:

Technical Program Chairman, Mr. A. Pociluyko, Scott Paper Co., Scott Plaza, Pa. 19113, U.S.A.

出席希望の場合の紹介先:

Mr. H. O. Teeple, TAPPI, 360 Lexington Avenue, New York, N. Y. 10017, U.S.A.

宿舎の予約は上記ホテルへ TAPPI 関係と言及して直接申込むことになっている。(松 井)

The 3rd TAPPI/CPPA Paper Physics Conference

時 期: 1971 年 9 月 20—23 日

会 場: Mont Gabriel Lodge, Montreal, Quebec, Canada

分科会: (1)紙匹形成と構造; (2)構成特性関係; (3)繊維と結合特性; (4)一般繊維紙の特性関係; (5)繊維特性に関連する機械的特性; (6)紙のその他の特性

照会先: Mr. D. H. Peterson, Tech. Section, CPPA, 2300 Sun Life Bldg., Montreal 110, Quebec, Canada または

Mr. M. J. Williams, TAPPI, 360 Lexington Avenue, New York 17, N. Y. 10017, U.S.A.

(松 井)

技協誌 6 月号掲載研究報告訂正

SCP 廃液の熱分解に関する研究 (第 2 報) 還元性ふん囲気での熱分解……長屋喜一, 仲田俊之, 橘登志夫, 前田一雄の 4 氏の研究報告に編集上の手落ちがありましたので, 次のように訂正させて戴きます。

p. 29 Fig. 4 の図に p. 31 Fig. 7 の図を入れる (Fig. の標題, 説明はそのまま)

p. 30 Fig. 5 の図に p. 31 Fig. 8 の図を入れる (Fig. の標題, 説明はそのまま)

p. 30 Fig. 6 の図に p. 29 Fig. 4 の図を入れる (Fig. の標題, 説明はそのまま)

p. 31 Fig. 7 の図に p. 30 Fig. 5 の図を入れる (Fig. の標題, 説明はそのまま)

p. 31 Fig. 8 の図に p. 30 Fig. 6 の図を入れる (Fig. の標題, 説明はそのまま)

(編集部)