レーヨン紙製造法の展望 I

愛媛県製紙試験場 前 松 陸 郎

Review in the Technique of Rayon Paper Making

Rokuro Maematsu

Paper-making Experiment Station, Kawanoeshi, Ehime Prefecture

This paper presents the developments in the technique of rayon paper making in Japan, Europe and America.

1. Fibrous and powered polyvinylalcohol (PVA) binders.
2. Cutting and dispersing rayon fibers.
3. Drying and a prevention against adhesion.
4. Self-bonding rayon fibers.
5. Fibrillatable rayon fibers.
6. Solution method.
7. Sizing of rayon paper.
8. Vinyon as fibrous binder for rayon
9. Powdered polyethylene binder.
10. Fibrous polyolefin binder.
11. Combination rayon paper

概 要

通常のビスコースレーヨン繊維は叩解しても天然セルロース繊維のように枝状化されない。さらに多数のヒドロキシル基が先天的に存在していても代表的なレーヨン繊維は加圧した場合でさえも湿紙匹から乾燥した場合に、叩解かつ枝状化した天然繊維と同じ程度に、水素結合を生じない¹⁾。それにもかかわらず今日のようレーヨン紙が発展した理由には、つぎのような要因が考えられる²⁾。

(1) PVA 繊維および粉末バインダーの発明で、今まで抄紙不能であったレーヨンが簡単に抄紙できるようになったこと。

(2) 繊維カッターの発達で、3～5～10 mmという抄紙にマッチした繊維長のものが均一に、多量に生産できるようになったこと。

(3) 和紙メーカーの努力で障子紙・化粧紙・サニタリーナプキンの被覆紙というレーヨンの特長をじゅうぶん生かした消費分野を開拓したこと。

(4) レーヨンはセルロースであり、すぐそのままビーターで分散するだけで簡単に抄紙できる利点が、従来の天然靱皮繊維に必要であった蒸煮・漂白・選別などの工程を不要にし、人件費を節約できるので今日の技術革新の時流にマッチしたこと。

(5) 化繊メーカーが新用途開発として製紙用レーヨンの製品化に努力したこと。それに、レーヨンはあら

ゆる有機および無機合成繊維のうちで最も安価であること。製紙用レーヨンの需要増大にともなって、紙葉構成密度の向上を主目的とした1 d以下の細デニール、また自己接着性を主目的とした主に5 d以下の大中空、独特の光沢を生かしたりボンストローなどの製紙用レーヨンが市場に登上した²⁾。

レーヨン紙製造法の技術開発は、バインダーの開発といって過言ではなく、本報では愛媛県製紙試験場で行なった実験結果を中心に化繊紙研究会誌などに発表された内外の文献・特許から引用し、体系的にまとめて概説したいと思う。

1. PVA 繊維および粉末。
2. レーヨン繊維のカットおよび分散。
3. レーヨン紙の乾燥と付着防止。
4. 自己接着性レーヨン繊維。
5. ファイブリル化できるレーヨン繊維。
6. 溶液法
7. レーヨン紙のサイジング
8. Vinyon 繊維バインダー
9. ポリエチレン粉末
10. 繊維状ポリオレフィン
11. 抄き合わせ

は じ め に

紙の定義としては、

- 天然繊維を原料として水中でからみ合せ、乾燥によりその弾性を回復するとともに、繊維の接着により形状ならびに強度を与えた薄葉状のもの。(村井操：紙及加工紙)
- 紙は植物繊維が互にからみ合い、膠着し合ってきた薄層である。(厚木：パルプ及紙 p 273, S 32)
- 紙とは天然セルロースを水の存在下により薄葉に形成したもの。(化学便覧：P 1636, S-35)

しかるに、不織布・フィルム・合成紙が商業的に市販されている今日では、従来の紙の定義は変更を余儀なくされる。稲垣寛³⁾の見解によると、水の存在下による繊維のからみ合いとは抄くことであり、薄層は、web のことであり、繊維は天然繊維（植物繊維、動物繊維、鉱物繊維）でも化学繊維（無機繊維、再生繊維、半合成繊維、合成繊維）でも、どちらでも良い。紙の強度は繊維のからみ合いによるといわれてきたが、最近では OH 基同志の結合、水素結合説に変ってきている。従って、稲垣寛は次のように定義された。化繊紙と不織布と合成紙を区別するには、完璧な根拠といえよう。

- 紙とは繊維を水の存在下で薄葉状となし、かつ繊維間の強度を有するもの。(稲垣寛)

1. PVA 繊維および粉末

レーヨン紙の結合法としては、ポリビニルアルコール（以下、PVA と略称する）繊維⁴⁾および粉末⁵⁾による熱接着法がわが国において商業的に行なわれているが、前松ら⁵⁾、町田・錦織⁶⁾、梶谷⁷⁾、牧⁸⁾、松尾⁹⁾、三田村¹⁰⁾、新田¹¹⁾の報告がある。

PVA 繊維および粉末の接着効果について、町田・錦織⁶⁾はレーヨンステップと SP を 7 : 3 に混合した紙料を使用し、手漉和紙流しずきの技法でレーヨン紙を製造し、接着剤として使用する PVA の形状と紙に与える強度の関係について研究した結果、PVA 繊維および PVA 粉末の添加量と、紙に与える強度特性の関係は、両者ともほとんど同様な傾向を示すこと。紙料繊維が PVA と化学的に同質のレーヨンの場合には繊維と繊維長との比率が 1 ~ 1.5 d : 5 mm 以上になると、紙に与える PVA 繊維の強度効果が PVA 粉末のそれにまさること。この比率が小さい場合には両者の間に差異を認めたいこと。裂断長における PVA 繊維と PVA 粉末の効果を比較すると、200 メッシュ以上の小さい粒度の PVA 粉末と PVA 繊維の間にはいかなる繊維長においても差異を認めたく、PVA 粉末の粒子は均一で小さいほど、紙に与える強度効果が高いことを報告されている⁹⁾。さらに前松・山盛ら⁵⁾はレーヨン紙の結合剤として、PVA 粉末と

繊維の接着効果について、ビーター添加で長綱テスト抄紙機を用いた中間実験を行なった結果、PVA 粉末は取り扱いが簡便で容易に実用的に抄紙でき、地合形成が良好であること。最も効果的ならしめるためには、粒子の大きさは適応した（200 メッシュの篩を通過した細かい）ものを選択することが必要である。直感的に PVA 粉末バインダーのレーヨン薄葉紙では微粒子がワイヤーから漏れサクシオンボックスやプレスで流出しやすく樹脂歩留が悪いものと思われ易いが、われわれは厚い紙より薄葉紙の方が長綱抄紙機のワイヤー上の水漏れが緩慢となる特異な現象を認めた。すなわち抄速を同一にして 40 g/m² の厚い紙から 15 g/m² の薄葉紙に切替えたとき、紙料を薄める循環白水量と黄蜀葵粘液の添加量をやや少なくしなければならない。しかもこの現象は PVA 繊維より PVA 粉末を使用した方が、その割合は非常に大きい。しかるにパルプ紙料では一般に厚い紙より薄葉紙の方が循環白水および黄蜀葵粘液の添加量を多くしなければならない傾向がある。しかし厚いレーヨン紙ではワイヤー上で見た湿紙匹の地合が薄葉紙に比べかなり劣るが、クーチロールやプレスロールなどで加圧され紙の地合はワイヤー上で感じたほど悪くない。抄紙したシート中の PVA の含有量から大約の歩留を求めた結果を第 1 表に示す。その測定方法はシート 5 g を精秤し、水 700 cc 中に投入後、約 1 時間煮沸する。

その後、温時に濾過し濾紙上のパルプを再び同様に煮沸する。この操作を繰返すことにより濾液中の残存を認めなくなった時に止め、溶出した PVA の量から歩留を求めた。第 1 表から PVA 粉末の歩留は PVA 繊維に劣らないことがわかる。この中間実験で得られたシートの物理的特性を第 1 表に示す。第 1 表と既発表の PVA 繊維をバインダーとしたレーヨン紙の強度と比べると、PVA 粉末のレーヨン紙は、優るとも劣らぬ強度といえる。20%前後の使用量で、裂断長・比破裂度・光沢が最高となる。ビッキングは和紙に比べはるかに優れているが、透明すぎて、しみ通し、透き通しはさけられない。耐酸・耐アルカリ性試験および紫外線による老化試験の結果を第 2 表、第 3 表に示す。第 2 ~ 3 表から、これらの性質はビニロン紙に比べやや劣るが、その強度低下の差は、数%に過ぎない⁵⁾。

次に PVA 繊維をバインダーとしたレーヨン・マニラ麻混抄紙の物理的性質を第 4 表に示す¹²⁾。

市販レーヨン紙の PVA バインダーの添加量は 5 ~ 20% で、紙の要求品質、使用レーヨンの種類、レーヨンと他繊維との混合割合あるいは紙の価格などを考慮して決められる。

第1表 PVA 粉末バインダーによるレーヨン紙とレーヨンパルプ混抄紙の物理的・光学的性質

実験番号 実験項目		RC-1		RC-2		RC-3		RC-4		RC-5		RC-6		RC-7		RT-1		RT-5	
		MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD
混合割合 %	RB レーヨン (1.5 d × 4 mm)	47.5		47.5		47.5		39		90		80		47.5		47.5		90	
	NBKP (SR 20°)	47.5		47.5		47.5		58		0		0		47.5		47.5		0	
	PVA 粉末A品種	5		0		0		3		10		20		0		5		10	
	" B品種	0		5		0		0		0		0		0		0		0	
	" C品種	0		0		5		0		0		0		0		0		0	
	PVA 繊維	0		0		0		0		0		0		5		0		0	
坪 量 (g/m ²)		43.1		42.3		39.2		41.4		38.0		44.1		37.4		21.0		23.8	
厚 さ (mm)		0.081		0.083		0.070		0.069		0.109		0.108		0.069		0.037		0.057	
密 度 (g/cm ³)		0.53		0.51		0.56		0.60		0.35		0.41		0.54		0.57		0.42	
乾強 度	裂 断 長 (km)	4.02	2.62	3.69	2.22	4.57	2.84	4.41	3.03	3.39	2.23	4.57	3.17	4.63	2.83	2.83	1.71	2.30	1.76
	伸 度 (%)	1.64	1.24	1.20	1.12	1.76	1.56	1.87	1.56	2.26	2.00	3.00	2.08	1.34	10.4	1.00	0.82	1.40	0.26
湿強 度	裂 断 長 (km)	0.23	0.19	0.28	0.19	0.29	0.15	0.24	0.19	0.16	0.12	0.23	0.17	0.34	0.20	0.16	0.10	0.17	0.11
	伸 度 (%)	4.20	4.00	4.23	4.23	4.27	4.20	4.07	4.83	3.35	3.40	4.30	5.00	3.55	0.70	5.10	5.85	5.65	4.05
引裂強度 (g)		93.7	115	88.0	112	70.3	93.8	67.4	85.2	101	114	72.8	86.9	76.8	100	49.1	61.2	60.0	70.6
() は %		(217)	(267)	(208)	(265)	(179)	(239)	(163)	(206)	(266)	(300)	(165)	(197)	(205)	(267)	(234)	(291)	(252)	(297)
耐 折 度 0.5kg/(回)		1,000	350	1,500	110	1,400	660	860	520	1,200	980	790	530	1,200	230	2.5	0	6	2
硬 度 (L ³ /100)		30.5	24.1	39.4	28.0	25.7	15.2	20.5	19.5	41.7	30.5	52.7	44.9	19.1	16.0	7.05	5.72	8.04	6.81
破 裂 度 (kg/cm ²)		1.09		0.95		1.08		1.18		1.03		1.59		0.94		0.43		0.54	
() は %		(2.53)		(2.25)		(2.76)		(2.85)		(2.71)		(3.61)		(2.51)		(2.05)		(2.27)	
透 気 度 (秒)		0.23		0.19		0.24		0.36		0.06		0.18		0.28		0.05		0.04	
平 滑 度 (秒)		6		13		4.5		13		1.5		4.5		9.5		17		4.5	
表面強度 (A)		16						14						13		14			
白 色 度 (%)		79.3		79.4		79.3		80.0		80.0		79.0		78.0		79.5		79.0	
不透明度 (%)		52.9		46.2		56.2		60.0		48.1		52.8		55.8		40.9		38.6	
光 沢 度 (%)		16.3		15.1		18.3		20.1		16.6		25.8		11.9		20.5		16.6	
歩 留 (%)		81.5												82.9		76.0			

第2表 レーヨン紙の耐酸耐アルカリ試験

実験番号	処 理 条 件				強度 (対原紙) (%)
	酸および アルカリ	濃度 %	温度 ℃	時間分	
RC-2	原 紙	—	20	—	100
	H ₂ SO ₄	10	20	5	89
	アルカリ	30	20	5	85
RC-7	原 紙	—	20	—	100
	H ₂ SO ₄	10	20	5	93
	アルカリ	30	20	5	83

松尾⁹⁾は中温加熱炉(ユニオン光学MHS-3型)中で、PVA バインダーの溶融状態を顕微鏡観察した。水中軟化温度 60℃ のもので、太さ 1 d 長さ 3 mm の PVA 繊維、100~150 メッシュ約 14%、150~200 メッシュ約 21%、200 メッシュ通過約 60% の粒度分布を

第3表 レーヨン紙の紫外線による老化

実験番号	照 射 後 (kg/15 mm)	照射後/前 (%)
RC-1	3.48	134
RC-5	2.01	142
RC-7	2.62	116

もった PVA 粉末について、湿潤状態において加熱すると、約 70℃ において繊維状バインダーは収縮膨潤し、粉末バインダーは粒子の細かいものから溶融し始め、いずれも約 80℃ で完全に溶融する。100℃ 以上になると、水分が蒸発し、繊維状粉末状いずれも同様な皮膜を形成して凝固する。

また、湿紙匹の水分によって、バインダーの拡がり大きく変化する。水分 30% では 100℃ になっても

第1図 ドライヤーへの付着防止剤の塗布方法⁸⁾

一般に第1図¹⁸⁾のような方法で付着防止剤を塗布する。付着防止剤はポリゾール PO-10* またはゴーセリケー S** を白灯油などで10～20倍に稀めて使用する。シリコン離型剤、パラフィンエマルジョン¹⁹⁾も使用される。最近では、脂肪酸系カチオン型サイズ剤のネオモデロン S-30*** がドライクレビングに特に実用されている。

供給者: * 昭和高分子化学, ** 日本合成化学工業, *** 東邦化学

レーヨン紙の損紙はPVA バインダーがその水中軟化点以上の水に溶解するので、パルパーなどを用い、80°C以上の熱水中でバインダーを溶解せしめて、主体繊維を回収することができる。この場合、常温の水に損紙を入れてから加熱するのではなく、あらかじめ、80°C以上に加熱した水中に損紙を投入したほうが良い²⁰⁾。

4. 自己接着性レーヨン繊維

自己接着性レーヨン繊維はAvisco社が1960年にRD-101を発表して以来^{1), 21), 22), 23)}, ノーバインダーで抄紙可能というユニークな特性からクローズアップされた製紙用レーヨンである。RD-101のトレースについて前松ら²⁴⁾, 国産化開発について佐藤和雄²⁵⁾, 小竹龍之助²⁾, 梶谷²⁾, 大山²⁶⁾の報告がある。

4.1 RD-101

Avisco社のRD-101はスラリーを形成するために

第2図 RD-101 横断面写真 ×100

染色: Procion Black 10%液に2～3分染色後水洗。染色した部分がスキン層。封入: グリセリン

水以外に繊維の精製とか、パルプ、填料または結合剤の添加を必要とせず、100%の人造繊維から紙の製造を最初に可能とした新レーヨンであると説明されており、Self-bonding rayon fiber (自己結合レーヨン繊維という新しい言葉で表現されている。第2図および第3図はRD-101の断面および側面である。RD-101は大中空部と普通の繊維部から成りたっている。入手したRD-101は1.5デニール、 $\frac{1}{4}$ インチ、マット状の乾燥塊で、これを水に入るとすぐ湿潤分離し、水中における分散状態は極めて良好である。RD-101紙の物理的性質を第5～6表に示す。地合形成は普通レ

第3図 RD-101 側面写真 ×100

第5表 H. E. Shearer の RD-101 繊維紙の実験結果^{21), 22)}

RD-101	%	100	100	100	100	100	5	10
BKP	%						95	90
坪 量	g/m ²	62	10.4	25.3	59.8	70.3	146.3	151.9
厚 さ	mm		0.033	0.051	0.114	0.124	0.252	0.259
裂 断 長		3.65	2.81	3.72	3.55	3.30	4.74	4.47
引張強さ	kg/15 mm	3.4						
比張裂度	%	2.26	2.05	1.97	3.23	2.95	3.02	3.02
比引裂度	%	108	207	185	179	142	209	196

第6表 100% RD-101 繊維板の物理的特性

			高結合型	低結合型
坪 量	g/m ²		48.8	62.7
厚 さ	mm		0.088	0.102
密 度	g/cm ³		0.55	0.61
乾 燥 強 度	引張強さ	MD	2.09	2.52
		C D	1.13	1.75
	裂 断 長	MD	2.86	2.68
		C D	1.54	1.86
	伸 度	MD	2.45	1.37
		C D	1.40	0.90
	比破裂度	%	1.91	2.92
	比引裂度	MD	135	129
		C D	196	204
	耐 折 度	MD	386	720
		C D	51	140
透 気 度 秒			6.5	7.4
硬 さ	MD		14.04	—
	L ₃ /100	C D	10.61	
湿潤強度			認められず	認められず

第5図 RD-101 側面(乾) × 60

第4図 RD-101 断面(乾) × 300

第6図 RD-101 側面(湿) × 60

ーオンと変りなく、プレスでは普通レーヨンの水分約65%より多少水紋りが悪く、水分の多い傾向が認められた。比較的強力のあるばりついた紙で、透気度は普通レーヨンの0.02~0.04秒より秒数がはるかに高い。湿潤強度は全く認められず、抄槽内でかきまぜただけで離解分散できる。また、乾燥工程で湿紙匹は著しく収縮する。

低結合のRD-101断面写真を第4図、側面写真を第5~6図に示す。低結合RD-101紙の物理的性質を第6表に示す。この紙は高結合型に比べ、収縮性が改善され、水吸収性が良く、緊度、透気度が高く、光輝度のある絹状光沢がある²⁴⁾。

4.2 国産自己接着性レーヨン

国産自己接着性レーヨンでは、普通中空レーヨン、大中空レーヨン、強力中空レーヨンの品種が市販されている。一般に中空スフを自己接着性のみで抄紙した場合、裂断長が1.8km程度のものを普通中空スフ、裂断長が3km程度のものを大中空スフと呼んでいる。このものは扁平度が異なり、大中空スフの方が普通中空スフより扁平度が大きく同じ繊維でも繊維の幅が広い。したがって同じ坪量に抄紙した場合、大中空スフのものが普通中空スフより紙厚は薄くなる。1.5dのこれらの繊維を用いてタッピー手抄器で抄紙した大山の実験結果を第7表に示す。第7表から大中空スフ紙は接着面積の増大から引張り強度は高い値を示し、引裂強度も扁平度の増大にかかわらず良い結果を示す。なお、

第7表 普通中空スフ紙と大中空スフ紙の比較
(大山²⁶⁾の報告より)

No.	試料	坪量 (g/cm ²)	厚さ (mm)	裂断長 (km)	比引 裂度	比破 裂度	密度 (g/cm ³)
1	普	70.30	0.14	1.99	250	2.48	0.50
2	通	78.38	0.13	2.38	359	4.27	0.60
3	中	73.15	0.13	1.96	326	3.55	0.56
4	空	71.00	0.15	1.55	270	2.92	0.47
5	スフ	70.45	0.15	1.58	279	2.44	0.47
6	強	48.52	0.08	1.81	247	1.89	0.61
7	力	56.79	0.12	1.72	292	2.81	0.47
8	中	54.05	0.09	1.49	217	1.72	0.60
9	空	54.86	0.09	1.83	262	2.22	0.61
10	スフ	54.08	0.09	1.63	269	1.66	0.60
11	大	59.48	0.07	3.93	315	4.62	0.85
12	中	62.09	0.07	3.12	303	4.57	0.89
13	空	63.19	0.07	3.79	273	4.67	0.90
14	ス	64.34	0.07	3.72	283	3.87	0.92
15	フ	63.21	0.08	3.16	284	4.52	0.79

普通中空スフは製造方法により単繊維強度の強いものができ、これを強力中空スフと呼んでいる²⁶⁾。

4.3 自己接着性レーヨンの接着機構

レーヨンはフィブリル化ができないので、単繊維間の絡合接触面積増加はフィブリル化以外の手段によらねばならない。この点をRD-101は薄い皮膜でできた大中空構造をレーヨンにとり入れてうまく解決している。大中空皮膜は薄く平滑で、抄紙において繊維同志の接触面積が非常に大きくなるので自己接着性が強いのであろう。さらにこの大中空皮膜が薄ければ薄いほど、単位重量あたりの接触面積がふえるので接着力が強くなる。単位重量あたりの接触面積をふやす手段としては、面接着性を利用して自己接着性を与えるのであるから、RD-101の形態に必ずしもまねる必要がないので、円筒状の大中空レーヨンやリボンストローレーヨンであってもなら差し支えない。光沢効果をねらった主として10~40dの大中空レーヨンは繊維が太いので自己接着性が低い。同様な光沢効果だけを目的としたリボンストローは扁平部分に凹凸をつけている。

扁平ビスコースレーヨン繊維の製法には、吉岡²⁷⁾などの日本特許がある。すなわちビスコース繊維に水膨潤性高分子、ビスコース変態剤を混合し微細気泡と界面活性剤を含ませたチューブ状中空扁平レーヨン繊維である。水膨潤性高分子物質はPVA、PVA誘導体、ヘミセルロース、メチルセルロース、CMCなどを用い、微細気泡は空気またはN₂を分散させる。ビスコース変態剤はいわゆるオールスキン構造を持った強力ビスコース繊維を製造するため用いられるものと同じで、ポリエチレングリコール、シクロヘキシルアミンなどを用いる。さらに、アルカリセルロースに二硫化炭素とアクリロニトリルを同時に反応させたものを溶解、脱泡、熟成した後衝撃を加えて、溶存空気を発泡させ、気泡を含んだビスコースを常法の紡糸浴中で紡糸する方法²⁸⁾もある。また同様にアクリロニトリルを反応させて繊維を部分シアノエチル化する方法²⁹⁾もある。

自己接着性レーヨンは自己接着であること以外に、物理的強度では特に和紙に比べ数倍強いといった特長はないが、バランスのとれた物理的性能をもち、光輝の強い光沢、均斉のとれた美しさ、加工性がよいなどの特長がある。これを普通レーヨンに比べると、次のような特長利点がある。

	普通レーヨン	自己接着性 レーヨン
抄紙性	良好。PVA バインダーを使用。	良好。バインダー不用。
光沢	よい。	特によい。
損紙回収	PVA バインダーを溶解する必要がある。	容易
通気性	(カサ高い紙葉) 低い	(密度の高い紙葉) 高い。
風合	柔かく化粧紙用	パリッとして薄葉紙用

表から 100% タフセル繊維紙は、叩解度が高くなる程、密度、強度、白色度、不透明度が向上することがわかる。平山ら³⁰⁾はタフセル繊維紙の用途として証券用紙、証書用紙、上級印刷用紙の製造に好適であるとしている³⁰⁾。

第7図 従来のビスコース繊維

第8図 タフセル TF-Z

5. ファイブリル化できるレーヨン繊維

レーヨン繊維は天然セルロースと違ってファイブリル化構造に欠けているが、重合度・酸浴、結晶化・配向度、前加水分解処理などの紡糸工程の改変によってファイブリル化が可能となった¹⁾。

平山³⁰⁾らはセルロース重合度の低下を防止しつつ高重合度セルロース・キサントゲン酸塩を調成し、これから得た高粘度ビスコースを再生力緩く、凝固力に乏しい酸性浴中に紡糸することによってビスコース人造繊維を得ることと、これを 10 mm 以下の短繊維に切断し、これにファイブリル化処理を与えて後、紙葉に抄造することを特長とする製造法によって日本特許を得ている。

前松ら³¹⁾は、平山らの高重合度・低酸法によるタフセル繊維 TF-Z 4 mm (デニール不明) により手漉応用実験を行なった。その物理的性質を第8表に示す。叩解は試験用ビーターで紙料濃度 1.25%，ロール刃とベットプレートの間隔は、紙料と接触する程度で叩解し、高叩解度の紙料調成は刃を鋭く接触せしめ切断叩解を行なった。叩解度と叩解時間の関係を第8表、および顕微鏡下の枝状化の状態を第7～13図に示す。切断叩解した SR 20°, 25°, 30° の場合は、簀上の水漏が悪く、流漉ができないので溜漉で抄紙した。第8

第9図 SR 10°

第10図 SR 15°

第11図 SR 21°

第12図 SR 25°

第8表 100% タフセル繊維紙の物理的性質

実験 番号	叩 解			密 度 (g/cm ³)	裂断長 (km)	比引裂度		白色度	不透明度
	方法	SR°	時間 (分)			MD	C D		
1	遊離	10	15	0.17	0.41	4.72	68.2	69.1	51.0
2	"	15	110	0.23	1.52	286		70.3	56.5
3	切断	21	67	0.26	1.19	146	148	77.5	66.0
4	"	25	70	0.30	1.62	173	185	77.9	59.7
5	"	30	90

第13図 SR 30°

Shearer¹⁾ は機械的叩解によってある程度までフィブリル化できるレーヨンを開発した。この発明になるレーヨンは結晶化度 85~91%, 配向度 18~24° に対し, 普通レーヨンはそれぞれ 75~82%, 25~32° という¹⁾。

後になって, American Viscose Division of FMC Co. の研究所にいて 2 タイプの実験的フィブリル化できるレーヨン繊維を開発した。

5.1 可フィブリルビスコースレーヨン繊維

一つのタイプは普通レーヨン (平均重合度 135~160) を 10% H₂SO₄ により 80~85°C で 10 分間, 前加水分解して得られ, 水中で叩解して容易にフィブリ化する。第 14 図は漸増的フィブリル化を受けているこの種フィラメントを示す。この個々の繊維はなお全く厚く (約 7500Å), また普通に叩解した天然繊維のフィブリルより非親水性で, 嵩高の紙となるが, ウエブの形成中の乾燥によって多くの水素結合を生じない。

5.2 ハイブリッド繊維

もう一つのタイプは hybrid (混成物) と呼ばれ, その直径が 150°A あるいはそれ以下なので比較的温和叩解によってフィブリル化する。このフィブリルは叩解した天然繊維と同じ寸法範囲にあり, かつ真の水素結合を有しているので独特である。第 15 図は 150A° 以下の直径の長いフィブリルを有する実験室的人造ハイブリッド繊維の電子顕微鏡写真である。これらのフィブリルは, 50% のビスコースレーヨンと 50% のヒ

第 14 図 ブラッシングによるフィブリル形成を示す
可フィブリルビスコースレーヨン繊維
(×750)(O.A. Battista の図書より)

第 9 表 再生セルロース-ポリアクリレートハイブリッド繊維紙の性質

ヒブリッド繊維の組成		乾 燥 紙 の 物 理 的 性 質						
再生セルロース (%)	ポリアクリレート (%)	TAPPI 連重量	裂 断 長 (m)	引裂強さ	破裂強さ	伸度 (%)	厚さ (mil)	比 容 積
95	5	46.7	132	73	6	2.1	10.3	3.98
85	15	45.3	373	151	9	1.4	9.6	3.83
75	25	45.7	2006	303	14	1.8	8.2	3.24

(O.A. Battista の図書より)

第 10 表 カルボキシエチルとヒドロキシプロピルセルロース繊維状バインダーの紙質

組 成			乾 燥 紙 の 物 理 的 性 質						
継繊維状バインダー	X L レーヨン (%)	継繊維状バインダー	TAPPI 連重量	裂 断 長 (m)	引裂強さ	破裂強さ	伸び (%)	厚 さ (mil)	比容積
I	90	10	40.5	3119	219	33	3.6	6.2	2.76
I	75	25	43.4	2598	290	26	3.2	7.0	2.91
J	85	15	41.5	2387	617	52	7.3	8.0	3.48

I = カルボキシエチルセルロース繊維バインダー

J = ヒドロキシプロピルセルロース繊維状バインダー

(O.A. Battista の図書より)

ドロキシエチルセルロースで成るハイブリッド繊維を化学的に処理し、次いで叩解することによって得たものである。第9表に、種々な量のレーヨンとポリアクリレートで成るハイブリッド繊維をフィブリ化することによって得られる物理性に対する著しい効果を示す²⁾。

5.3 自己結合親水性セルロースエーテルバインダー

第三のタイプは Avisco Fiber 776 として実験室的に知られる自己結合親水性繊維状セルロースエーテルバインダーである。これにはカルボキシエチルセルロース繊維とヒドロキシプロピル繊維とあり、特に興味あることはヒドロキシプロピル繊維では、第10表に示すように高引裂性が得られる¹⁾。

次に、前松らの行なった繊維状ジアルデヒドデンプンのレーヨン紙のバインダーとしての特性を第11表に示す³²⁾。

第15図 ヒブリッド繊維 (150A°: 25,000×)

(O.A. Battista の図書より)

6. 溶 液 法

Norman A. Bates と W.I. Lyness³³⁾ は、90%アンモニア溶液によるレーヨンウェブの結合法について報告した。すなわち、紡織用レーヨン繊維から作ったウェブを、90%のアンモニアと10%の水を含む溶液から引上げて乾燥すると、繊維間結合で熔融する。このレーヨン紙は高い乾湿強度と硬化した熱可塑ウェブの外観を有し、8 g/denier 以上のレーヨンでは高い固着で熔融が得られないとしている。この熔融は高度に可塑化した粘着性の流れによるものと思われる。

実験方法としては、長さ3～5 mmにカットした紡織用レーヨン繊維を、タッピ離解機中で離解し、この稀薄懸濁液を金網上へ流してウェブ作り、湿ウェブはプレスしないで室温で乾燥する。次に、100メッシュ金網上に乾燥ウェブを静置し、もう一つの100メッシュでおおい、ばねクリップで締め、90%アンモニア液中へ1分間浸透した後、排水し、水平状態で風乾する。2分間後上部の金網を取除く。ただし、90%アンモニアによる熔融は、乾燥の際、室温または室温以下で行なった。このようにして得られたレーヨン紙の性質を第12表に示す。乾燥強度はある種の未叩解パルプのそれより優れ、かつ著しい湿潤強度が得られる³³⁾。

第12表 90%アンモニア中より引上げたレーヨン紙の強度

繊維	デニール	長さ (mm)	重量 (g/m ²)	厚さ (mil)	断裂長 (m)	
					乾燥	湿潤
Rayflex	3.75	3	24.0	3.9	2710	700
Fortisan	1.0	4	25.2	3.1	5200	2280

N.A. Bates W.I. Lyness;

TAPPI: 48, 474 (1965)

第11表 ジアルデヒドデンプン繊維によるレーヨン紙の品質

組成 (%)		乾 燥									湿 潤	
レーヨン繊維	DAS繊維	坪量 (g/m ²)	裂断 長 km	伸 度 %	比破 裂度	比引 裂度	耐 折 度 (回)	硬 度 L ₃ /100	白 色 度 %	光 沢 度 %	裂断 長 km	伸 度 %
85	15	92.0	1.67	1.88	2.55	240	75	76.5	74.8	13.6	0.81	5.05
80	20	94.7	2.48	2.08	3.22	294	170	140	72.6	18.1	0.85	6.50
75	25	98.9	2.18	2.10	2.48	283	230	125	73	20.8	0.85	4.95
75	30	87.9	4.00	4.23	4.73	151	180	88.7	76.2	12.4	0.74	7.94

7. レーヨン紙のサイジング

従来、レーヨン紙のサイジングは至難とされていたが、町田⁸⁴⁾は、ポリエチレンジイミン（以下、PEIと略称する）をサイジング剤の定着剤に応用したところ有効であり、化学繊維紙のサイジング剤として優秀な効果が見られ、ことに石油樹脂系サイジング剤の定着に応用すると、従来の欠点であったインキにじみを完全に除くことが認められたと報告している。

一般にロジンサイジングの定着として硫酸アルミニウムが広く使用されており、その作用機構は、ロジンの微粒子とアルミナフロックとの複合体がパルプ繊維に定着するものと考えられ、パルプセルロースに微量

に存在するカルボキシル基がこの複合体の定着する座を与えるものと考えられている。木材パルプの叩解によるフィブリル化は多くこの座を生成するのに反して、化学繊維は化学的にも物理的にも安定で堅固な構造をもつから、フィブリル化も困難で陰イオン性も微弱である。そのためロジンサイジングの有効な定着が困難であると考えられる⁸⁴⁾。

前松らはサイジング剤として PEI を使用して手漉抄法で追試した結果、PEI はロジン系サイジング剤より石油樹脂系サイジング剤に効果があることを確認したが、欠点として、PEI の 0.2% 添加で発泡トラブルが起る。さらに、テスト抄紙機による中間実験を行なってこれを確認した⁸⁵⁾。サンタリーナプキンの被覆紙のサイジ

ングには、撥水性が好まれて PIE による石油樹脂系サイ

ズが商業的にこなわれている。松尾ら⁸⁶⁾は、TAPPI スタンダードシートマシン (110°C 5 分間乾燥) により、パルプにレーヨンを混抄した場合、マレイン化ロジンによってサイジングすれば、レーヨンの混合量の増加とともにステキヒトサイズ度は急激に増大する。これには紙厚と密度との影響があるので、レーヨン混抄紙

第16図 普通スフ混合による坪量とサイズ度 (松尾の報告による)

第17図 テスト抄紙機による普通スフ混合による坪量とサイズ度

のサイズ性はパルプ紙に比べて大きいあるいは同等であると報告している³⁶⁾。

谷ら³⁷⁾は、第17図に示す条件で中間規模のテスト抄紙機で抄紙し、ドライヤー表面温度100~110°Cで乾燥し、追試した結果、第17図から100%レーヨン紙、レーヨンプル混抄紙では、70 g/m²以下の場合ステキヒトサイズ度の秒数は認められなかったが、レーヨンプル混抄紙では、松尾らの指摘するように、70 g/m²の紙でステキヒトサイズは急激に増大する。

また、レーヨン紙のサイズ施行法として、マレイン化ロジンサイズにCMC(対紙料1~3%)を併用することによって高いサイズ効果が得られるという報告もある³⁸⁾。

8. Vinyon 繊維バインダー

米国において、Vinyon 繊維バインダー³⁹⁾として知られる熱可塑性塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂繊維の特性は、繊維直径17.78~25.4μ、抗張力1.5~2.75 g、繊維長12.7~101.6 mm、軟化温度60~66°C、粘着温度85~102°C、融点135~177°C、比重1.34、水吸収性0.1%、耐酸性良好、耐有機溶媒性不良、誘電強度ミル対650ボルト、製紙用としてHHタイプの未延伸ビニオンステープルが良い。

この開発の初期には、繊維のミスカットおよび分散のトラブル対策に苦心としたといわれる。

良好に分散せしめるには、繊維の表面にできる気泡を除き、浮き上りを防止しなければならなかったが、これを界面活性剤で克服した。すなわち、Triton K-60、アルキル第4級アンモニウムタイプの苛性湿潤剤が最も効果的で、気泡を置きかえ、繊維を十分に分散せしめる。直接ビーターへ加えてかきまぜると、著しく発泡するが、消泡剤Nopco KFを用いると良く分散する。この最適濃度は水の重量に対し0.05~0.1%である。

長網で抄紙したVinyon 混抄紙は常法で乾燥でき、ドライヤー群を通過中、接触する熱と圧力で良好な結合強度が得られる。Vinyon から最高の結合強度を得るためにはシートを熱カレンダーで処理する。

ヒートシール紙用としては、Vinyon 繊維を約15~20%使用し、温度約115~130°C、圧力200 LbS/in²で熱処理すると十分な耐水性が得られる。

ビニオン・クラフト配合の重量紙は、Vinyon が温度と圧力で熱処理されると、良好な寸法安定性を発揮し、電池隔離板、電気的応用、および前成型した鋳型用紙に適する。Vinyon 繊維は難燃性であるから、これを適量使用すると、紙は燃燃性を減少する³⁹⁾。

第13表 ビニオン、レーヨン混合紙の強度
(Cruz による)

Vinyon	レーヨン %	引張り強さ (1 b) (kg)		引裂強さ (gm)
0	100	0	0	0
10	90	2.1	0.56	104
20	80	5.0	1.34	136
30	70	8.5	2.27	64

1. 使用したレーヨン: 1.5 デニール, 1/4 インチ
XL ステープル

Cruzによるレーヨン紙のバインダーとしてVinyon 繊維を用いた実験結果を第13表に示す。ショートカットしたVinyon 原質を一定量添加すると、引裂性は著しく改良される¹⁾。

9. ポリエチレン粉末

前松らは低融点ポリエチレン粉末バインダーの開発を行なった。

レーヨン繊維は、0.5 d × 3 mm、ポリエチレン粉末は密度0.918、粒子70~100 ムッシュ、軟化点ASTM D 1528—587 で83°C、融点105~110°Cのものを試料とした。

抄槽内紙料濃度0.25%のレーヨン繊維の中へポリエチレン粉末を混合し、手すきで抄いた紙層を長網ワイヤー上に移し、圧力20 kg/cm²のプレスロールで脱水し、ドライヤーのタッチロールの圧力40 kg/cm²、表面温度140~150°Cで乾燥した。槽内の粉末は径がこまかいためか、紙層に見えないほどで浮遊粒子も少なく、繊維の混合状態は良好であった。地合は従来のレーヨン紙と変わりなく、ドライヤーの付着と乾燥ではシートが剥がれるときに2枚に分離するので、補助タッチロールに2回通過せしめて乾燥した。得られたシートの物理的性質を第14表に示す。このようにして得られたシートは、ポリエチレン粉末の混合率の低いほど柔らかく繊維間の結合力に乏しく期待する強度が得られず、PVA バインダーのレーヨン紙に比べ非常に弱い⁴⁰⁾。

しかるに、M. M. Cruz¹⁾は高密度高配向ポリエチレン繊維(商品名 Marlex 50)をレーヨン紙のバインダーとして127°C、53 kg/cm²、30秒間、熱プレスしたデータを報告している。これを第15表に示す。第14表と第15表から、われわれの得たポリエチレン粉末の強度は、Cruz のテーブルテストで得られたと思われるポリエチレン繊維のデータとほぼ、同程度である。

第14表 ポリエチレン粉末バインダー
によるレーヨン紙の強度

試料番号		F-4	F-5	F-6	F-7
フローレン 混合率 (%)		5	10	15	20
米 坪 g		65.8	70.6	95.2	96.6
引張強さ kg	MD	0.54	0.68	1.51	1.48
	CD	0.45	0.54	1.29	1.27
裂 断 長 km	MD	0.55	0.64	1.06	1.02
	CD	0.46	0.51	0.90	0.88
伸 び %	MD	1.30	1.60	2.07	2.90
	CD	1.07	1.37	2.50	2.83
引張強さ g	MD	49	106	151	158
	CD	54	110	152	169

第15表 バインダーとしての繊維状
ポリオレフィン
高密度、高配向ポリエチレン (Marlex 50)

バインダー (%)	引張強さ (1 b/in)	引張強さ (kg/15 mm)	引裂強さ (g)
5	1.2	0.32	77
10	3.7	0.99	109
15	5.2	1.39	206

10. 繊維状ポリオレフィンバインダー

繊維状ポリオレフィンバインダーは、粉状ポリオレフィンよりもレーヨン繊維と共に均一に分散できる¹⁾。実験室寸法の Valley ピーターをレーヨン繊維・ポリオレフィンバインダー混合物の分散に用いた結果を要約すると、(1) バインダーの効果はポリエチレンが引裂強さを除きポリプロピレンよりすぐれている。(2) バインダー量の効果はその増量と共に低下し、これに反し破裂および引張強さは増大する。(3) アンカー剤は物理性に著しい効果がある。たとえば、メラミンホルムアルデヒド樹脂とポリエチレンイミンの効果は等しく、尿素ホルムアルデヒド樹脂の効果は pH に鋭敏であるという。

11. 抄 き 合 わ せ

現在商業生産のレーヨン紙は、レーヨン繊維単独ではなく、品質および価格の点からレーヨンにパルプを配合したものが多く、紙の種類および配合率によってレーヨンとパルプを混抄することも、抄き合わせることも可能である。短網・円網コンビネーション抄紙機を使用して、中空レーヨンや普通レーヨンとパルプと

抄き合せて、障子紙、壁紙、襖紙などの建築材料、衣装着用紙箱などの和紙の風合いを生かした用途に利用されている。

井原⁴¹⁾は長網の紙層と円網の紙層をプレスロールで重ね合わせる方式の中間実験用テスト抄紙機で、レーヨンとパルプを抄き合わせた紙層の接着性について検討した。抄速 9 m/min、ニップ圧はプレスロールおよびタッチロールとも、42 kg/cm、プレスロールで抄き合わせた湿紙の水分は 60% 前後で、パルプ紙料には黄蜀葵粘液を用いないで、レーヨンにはわずかに使用して坪量 60~80 g/m² の紙を抄紙して実験した。初めに、レーヨンがドライヤー表面へ接するように、円網でレーヨン、長網でパルプを抄いて重ね合わせて乾燥すると、ドライヤーから紙が離れるとき紙層が二つに剥離して捲取れなかった。

この反対に、パルプがドライヤー表面へ接するように、円網でパルプ、長網でレーヨンを抄いて重ね合わせて乾燥すると、紙層が剥離することなく抄紙できた。後者の場合、レーヨン繊維独特の光沢が生かされており、中空レーヨンでは特に著しい。さらに、中空レーヨンは収縮率が大きいため、波状のシワが生じ易いが、この点は緩和される。レーヨンとパルプの抄き合わせ紙は、欠点としてレーヨン側ヘカールし易い特性がある。下野^{42) 43)}は中空レーヨンと普通レーヨンの配合比を 1:1 にしてパルプと抄き合わせた結果、紙のカールは中空レーヨン単独のときに比べて非常に少なかったと報告している。

吉岡⁴⁴⁾はレーヨン 50% とパルプ 50% の配合比、50 g/m² の坪量の紙について、レーヨンとパルプを混抄したものと、抄き合わせたものとを標準型手すり機で作りその物性を比較し、混抄と抄き合わせについての得失についての知見として、1) 普通レーヨン、ポリノジックレーヨンでは、混抄紙のほうが抄き合わせ紙よりも密度が高く、中空レーヨンでは抄き合わせ紙のほうが混抄紙よりも密度が高い。2) レーヨン、パルプ、およびバインダー（繊維状）の量が同じ場合、全般に混抄紙の紙力がもっとも強く、つぎにレーヨンにバインダーの全量を混抄してパルプと抄き合わせたものが続き、バインダーを半量ずつレーヨンとパルプに混抄して抄き合わせた場合がもっとも弱い。3) 普通レーヨン、ポリノジックレーヨンでは、混抄紙の透気性が大きすぎる（レーヨン 50% の障子紙の場合）。これは抄き合わせ、あるいは中空レーヨンの混抄によって改善することができる、と述べている⁴⁴⁾。

参 考 文 献

- 1) Synthetic Fibers in Papermaking, Edited by

- O.A. Battista ; 1964, Interscience Publishers (U. S. A)
- 2) 小竹龍之助; 化纖紙研究会誌, No. 1, p 17, Sep. 1962
- 3) 稲垣寛; 第 263 回工経連講座テキスト「合成樹脂の紙加工への応用」p. 1, (日本工業経済連盟)
- 4) 前松, 谷, 井原; 樹脂加工, 9, 451~454 (1960)
- 5) 前松; 山盛ら, 高分子加工, 14, 138~144(1965)
- 6) 町田, 錦織; 織学誌, 19, 290~294 (1963)
- 7) 梶谷; 化纖紙研究会誌, No. 1, p 35~39, Sep. 1962
- 8) 牧 桂己; 化纖紙研究会誌, No. 2, p 32~37 (1963), No. 3, p. 47~58 (1964)
- 9) 松尾; 化纖紙研究会誌, No. 3, p. 31~35(1964)
- 10) 三田村; 化纖紙研究会誌, No. 2, p. 38~44(1963)
- 11) 新田 尚; 化纖紙研究会誌, No. 4, p. 58~63(1965)
- 12) 谷, 井原; 愛媛県製紙試験場研究発表会, 昭和 36 年 6 月
- 13) Richard P. Bourdon, Tappi 54(7): 1103 (1971)
- 14) 松下精機(株): カタログ
- 15) 倉敷レイヨン: 「製紙用カッスフの製造法」公告番号 昭 39—24824
- 16) 小竹; 化纖紙研究会誌, No. 1, 44~45 (Sep, 1962)
- 17) 錦織禎徳; 化纖紙研究会誌, No. 3, 42 (Sep. 1964)
- 18) 牧 桂己; 化纖紙研究会誌, No. 3, 50~52 (Sep 1964)
- 19) 佐藤輝雄; 化纖紙研究会誌, No. 1, 17~23 (Sep. 1962)
- 20) 梶谷; 化纖紙研究会誌, No. 1, 35~39 (Sep, 1962)
- 21) H. E. Shearer ; P. T. J. Nov. 7 (1960), p. 42 ~43
- 22) H. E. Shearer; Pulp & Paper. 1 月号 1961
- 23) George Jayme; Tappi, Sep, 552~564 (1963)
- 24) 元木, 前松; 樹脂加工, 11, 345~348 (1962): 14, 85~90 (1965)
- 25) 佐藤和雄; 化纖紙研究会誌, No. 1, 25~34 (Sep. 1962)
- 26) 大山; 化纖紙研究会誌, No. 2, 24~31 (Oct. 1963)
- 27) 倉敷レイヨン(株); 公告番号 昭 40—13009
- 28) 倉敷レイヨン(株); 公告番号 昭 41—17013
- 29) 倉敷レイヨン(株); 公告番号 昭 41—17014
- 30) 平山; 公告番号 昭 38—3952, 東洋紡(株), 特許第 172865 号, 特許第 205564 号
- 31) 前松・元木; 高分子加工, 13, 508~513 (1964)
- 32) 元木・前松; 樹脂加工, 12, 454~456 (1963)
- 33) Norman A. Bates and W. I. Lyness; Tappi, 48, 979 (1959)
- 34) 町田ら; 紙バ技協誌, 19, 8, 389 (1965)
- 35) 前松・谷, 井原; 化纖紙研究会誌, No. 4, 12~16 (Oct. 1965)
- 36) 松尾ら; 化纖紙研究会誌, No. 4, 35~39 (Oct. 1965)
- 37) 谷静男; 未発表
- 38) 山口昭次; 化纖紙研究会誌, No. 5, 23~26 (Oct. 1965)
- 39) Howard E. Shearer; Tapp, 31, 586~588 (June 1948)
- 40) 前松・井原・谷・元木, 曾我部; 「化学繊維に対する樹脂加工法の研究」p. 7~10, (中小企業庁, 昭 42)
- 41) 井原・谷; 愛媛県製紙試験場報告, Vol. 15, No. 1 (1963)
- 42) 下野; 化纖紙研究会誌, 3, 3~7 (Sep. 1964)
- 43) 下野; 「化学繊維紙に対する樹脂加工法の研究」p. 159~165, (中小企業庁, 昭 42)
- 44) 吉岡; 化纖紙研究会誌, No. 6, 37~40 (Oct. 1967)

(原稿受付 昭 47. 4. 11)

書 籍 紹 介

磯田清蔵著 パルプ機械 A 5 判 230 ページ

最新版 図 146 表 36 900 円

磯田 著 日—英, 仏, 独, 西, 瑞, 露, 中国語対訳

製紙辞典 A 5 判 400 P 2,000 円

製紙技術者ばかりでなく, 一般の方にも役立ちます。

磯田著 抄紙機械解説(長網編) B 5 判200P 600 円

磯田著 紙パルプ工業の熱利用 A 5 判230P 800 円

以上の本を購読希望の方は, 各冊送料 100 円をそえ

〒174 東京都板橋区常盤台 1—21—19 磯田清蔵

(振替東京 151428) あて直接お申込み下さい。