コロナ放電処理によるセルロース繊維シート物性の変化

東京農工大学農学部応用生物科学科 佐渡 篤, 桜井邦夫*¹, 大橋 隆*²
東京農工大学工学部電子情報工学科 松井 満

Change in Physical Properties of Cellulose Fibre Sheets by Corona Discharge Treatment

A. Sawatari, K. Sakurai and T. Ohhashi

Lab. of Cellulose Sci. & Technol., Dept. of Applied Biological Sci., Faculty of
Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology

M. Matsui

Lab. of Applied Electromagnetics, Dept. of Electronics and Information Engineering,
Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology

Whatman #1 filter paper, handsheet from softwood bleached sulfate pulp (abbreviated as NBKP hereafter), handsheet from thermomechanical pulp (abbreviated as TMP hereafter) and regenerated cellulose film were treated with 401 watts/m² of corona discharge for the duration of 0 to 180 min. Some changes were examined in the SEM images of the cellulose fibre sheets, in the sheet strength and in the sheet porosity by the increase in the duration of the corona treatment. The following results were obtained.

(1) The SEM images changed with the Whatman #1 filter paper, the handsheet from NBKP and the handsheet from TMP. That is, perforation or boring occurred in the case of the higher duration of 30 min. and 60 min. But, no changes occurred with the regenerated cellulose film, as the duration of the corona treatment increased.

(2) The tensile index and Young's modulus of the fibre sheets decreased gradually but significantly with the increase in duration of the corona discharge treatment. At that time, the zero span tensile strength also decreased slightly. The tensile index and tensile modulus decreased also in the case of regenerated cellulose film with the increase in the duration.

(3) As the duration of corona treatment increased, the cellulose fibre sheets became more permeable. The porosity and mean pore radius obtained by the mercury intrusion method also increased with the increase in the duration. However, no changes occurred in permeability with the regenerated cellulose film, even in the duration of 180 min.

From the above-described facts, the corona-induced defects is considered to partly bring about the decrease in the cellulose fibre sheet strength.

Another mechanism should be considered further from the fact that the tensile strength and the tensile modulus decreased with the increase in the duration for the regenerated cellulose film. A certain fraction of the more microscopical framework which resists against an external force, must be degraded by the oxidation processes. Both mechanism are proposed to affect the reduction in cellulose sheet strength by the corona treatment for a long duration. At the present state, the

*¹ 現在, 富士ゼロックス(株)画像技術研究所

*² 現在, 王子油化合成紙(株)開発研究所

importance of the two mechanisms cannot be estimated for the reduction in the sheet strength.

Keywords : Corona Discharge Treatment, Mercury Intrusion Method, Air Permeability, Porosity, Mean Pore Radius, Boring, Defect, Oxidation Process

1. 緒 言

紙匹に溶融ポリオレフィンを押出し塗工する場合、紙匹のコロナ放電処理は必須の前処理であり¹⁾、現実の工程で広く採用されている。このコロナ放電処理による紙匹の表面改質機構は未だ解明されていない²⁻⁵⁾。従来からこの機構解明のための実験室規模の試みはいくつか行なわれているが、その放電の強さなどの条件が一致せず、各研究者により各地で得られたデータを比較することも困難であった。それらの放電条件をまとめて表1に示す⁵⁻¹⁰⁾。表1からわかる様にそれらの放電条件は各研究者によってそれぞれ異なり、他のデータと比較出来ないことが多い。ここでは、そうしたデータの比較のために放電処理を受ける側の物性変化から処理条件を比較出来ないかと考えた。そのために、紙匹の主要構成成分であるセルロース繊維シートが受ける物性変化に着目することとした。そのために、バッチ式コロナ放電処理装置を用いて0~180分にわたって種々の時間コロナ放電処理をおこない、各種シート物性の変化、つまりシートの引張り強さ、ヤング係数、厚さ、密度、吸着水分、多孔性などの変化について調べ検討をおこなった。

2. 実 験

2.1 試 料

ワットマン No. 1 濾紙はソックスレー抽出器を用いて10時間エタノール/ベンゼン混液によって抽出後、数日間風乾してから試料とした。試料はシリカゲルを

入れた褐色プラスチック製デシケータ中に保管した。

NBKP 手すき紙は市販のNBKPをPFIミルによってろ水度 400 ml C. s. f. に叩解し、常法によって坪量 60 g/m² の手すき紙を得た。そのシートをワットマン No. 1 濾紙と同様に、エタノール/ベンゼン抽出処理し風乾後保管した。

TMP 手すき紙はラジアータパイン TMP をナイアガラビータによりろ水度 170 ml C. s. f. に叩解してから抄造して得た。この TMP 手抄き紙はワットマン No. 1 濾紙、NBKP 手すき紙と同様に抽出し風乾後保管した。

再生セルロースフィルムはセロファンテープ用セロファン(東京セロファン紙(株)製 PT No. 500)を水道水洗浄後、蒸留水洗浄、有機溶剤洗浄、蒸留水洗浄してから、風乾して再生セルロースフィルムを得た。この処理過程を詳記すると、(1) 300 mm×830 mm の大きさに切り出したセロファンを水道水中に浸漬して水道水を一昼夜流して洗浄する。(2) 蒸留水に2日間浸漬する。この間合計で蒸留水を4回入れ換える。(3) メタノール、エタノール、ベンゼン、エタノール、メタノール、メタノール/水(1+1)、ミリρ水、ミリQ水の順にセロファンの両面にかけて洗浄する。ミリρ水とミリQ水は500 ml ずつ、その他の溶剤は50 ml ずつ使用する。精製水による仕上げの洗浄は特に丁寧におこなう。(4) 洗浄済セロファンの長さ方向に両端をおよそ長さ25 mm ずつガラス棒に巻き付け、一様に延ばした状態でテフロンシートをコートした240 mm×745 mm の大きさの木枠に張り付ける。次にガラス棒の四隅に305

Table 1 Corona discharge conditions in published studies⁵⁻¹⁰⁾.

Researcher's Name	Applied Voltage (kV)	Frequency (Hz)	Electrode Gap (mm)	Dielectric Layer Thickness (mm)	Air Gap (mm)
M. Morita & I. Sakata ⁶⁾ (1987)	15	60	6.0	—	—
I. Sakata & D. A. I. Goring ⁷⁾ (1976)	15	60	3.0	—	—
M. Stradal & D. A. I. Goring ⁸⁾ (1977)	19	45	—	—	—
P. Blais, D. J. Carlsson & D. M. Wiles ⁹⁾ (1971)	25	0.5 M	31.0	3.0	25.0
J. F. Carley & P. T. Kitze ^{10)*} (1978)	—	1.9 k	2.5	0.5	1.5
A. Sawatari & H. Nakamura ⁵⁾ (1992)	13	50	5.2	3.0	2.2

* : This mark shows continuous system. The others, that is, those with no * mark show batch system.

g の重りを吊るし、更に 120 g と 170 g の重りを付けたクリップを全長辺にアルミニウム棒を介してほぼ均等に取付けて 20°C、65%RH の雰囲気中で、上にカバーをかけ汚れやほこりがつかない様に注意して 24 時間乾燥させた。これらの重りや棒は乾燥中にフィルム面にしわを生じさせない様に張力をかけるために使用した。洗浄済みセロファンをこの乾燥用の木枠に掛けて乾燥する模様を図 1 に示す。乾燥の終了した試料は 100 mm×100 mm 及び 100 mm×160 mm の大きさに切り、上記と同様に保管した。

2.2 コロナ放電処理

本実験においては図 2 にその外観を示すコロナ放電処理装置を使用した。この装置は張ら¹¹⁾が使用した装置と基本的には類似している。IEC 電極^{12,13)}を本体としており、バッチ式で試料固定型のものである。外気の混入を防ぐ為に、処理部を内径 220 mmφ 容積 8 l のベルジャーによって覆いチャンバーとした。この時の電気系回路図を図 3 に示す。この装置は高電圧発生装置としてネオントランス(最大出力電圧 15 kV、2 次側短絡時電流 20 mA)を使用し、1 次側電圧を摺動電圧調整器(商品名スライダック)により変えることによって 2 次側電圧を調節する形式のものである。電極間の

出力電圧は 13 kV とした。図 4 に電極構成を示す。この IEC 型電極は平行平板電極であり、放電を均一にするために、真ちゅう板電極の間に誘電体としてガラス板を隔壁材料に用い、高電圧側(上側)のガラス板にアルミ箔をはり付けて印加電極とした。またアース側(下側)のガラス板に試験片の四隅を両面テープにより固定して放電した。

本実験では、放電雰囲気酸素とした。まず試料を装填してから、チャンバー内を真空ポンプにより吸引後、ボンベから酸素ガスをチャンバー内に導入し、流量計を見ながらバルブを開閉し 80 ml/min. の一定流量にした。処理条件は周波数 50 Hz、処理電圧 13 kV、放電出力 4.01 Watt、電極板面積： $1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ 、電極板間距離：5.2 mm、空隙幅：2.2 mm、誘電体(ガラス板)厚さ：3.0 mm の一定として室温、大気圧下、酸素雰囲気(流量 80 ml/min.)で 0~180 分間にわたってコロナ放電をおこなった。

Fig. 1 Drying apparatus for regenerated cellulose film.

Fig. 2 External appearance of corona discharge apparatus used.

Fig. 3 Electrical circuit for corona discharge treatment system.

Fig. 4 Composition of electrodes.

2.3 処理面のSEMによる観察

両面テープにより試料ホルダーに放電済みシート試料を固定し、試料の側端に導電性銀ペースト（ドータイト）を塗布してから、日本電子（株）製 JFC-1100 型イオンスパッタリング装置により 1,200 V、10 mA で 3 分間金を蒸着した。

日本電子（株）製走査型電子顕微鏡 JSM-25 型によって処理面を観察した。加速電圧は 15 kV、試料傾斜角は 0° とした。

2.4 シートの物理的性質

シート試料の坪量、厚さ、密度は JIS-P-8118 に準じて測定した。

2.5 シートの引張り試験

引張り試験は JIS-P-8113 に準じ、 20°C 、65%RH の恒温恒湿室中で東洋ボールドウィン（株）製 UTM-II-20 型により、試験つかみ間隔：100 mm、クロスヘッドスピード 10 mm/min. としておこなった。

2.6 水銀ポロシメータによる多孔性測定

多孔性測定のための水銀圧入法ポロシメータは島津製作所製ポアサイザー 9310 を使用した。水銀の表面張力は 484.0 dynes/cm、接触角は 130.0° とし、水銀の密度は 20.0°C で 13.546 g/c.c. とした。細孔直径についての累積曲線から、圧入された水銀の累積量 50% に相当する細孔半径を読みとって中央値とした。また試験片の体積 (mm^3) に対する累積総圧入量 (mm^3) の比をパーセント表示して空隙率とした。

2.7 透気度の測定

旭精工（株）製王研式透気度平滑度試験機を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 SEM による処理面の観察

SEM によって観察する前に肉眼によってシート面の観察をおこなった。各シートを光に透かしてみるとワットマン濾紙とパルプ繊維からの手すき紙の場合、処理時間が 30 分から 60 分以上になると、未処理シートに比較して光の透過量が増えることを観察した。このことは、放電の進行によってシート処理面に穿孔を生じたために起こったのではないかと考え、処理面を SEM によって観察した。その結果を図 5～7 に示す。図において白い矢印が穿孔を示し、それらの直径は約 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ である。ワットマン No.1 濾紙では 60 分以上になると穿孔が認められ、NBKP 手すき紙では 30 分以上になると穿孔が認められること、そして TMP 手すき紙では 30 分から明確に穿孔が認められることを観察した。これらの穿孔は処理時間が増加すると、孔の大きさと数が共に増加する傾向が認められ、その傾向は TMP 手すき紙、NBKP 手すき紙、ワットマン濾紙の順に強かった。しかし再生セルロースフィルムについては、少なくともこの実験条件及び撮影条件の場合には穿孔を認めることは出来なかった。以上の観察結果をまとめて表 2 に示す。門屋は紙をスパーク放電すると紙に元来あった細孔がスパークによって広げられるが、新たに穿孔が見られることはなく強度低下も見られないと述べている¹⁴⁾。しかし今回の観察結果では新たに穿孔が見られる場合もあった。

3.2 シート物性の変化

コロナ処理した各試料の坪量、厚さ、密度、比引張り強さ、ヤング係数、破断までの伸び率、水分を表 3～7 にまとめて示す。表の中でコロナ処理時間の増大に伴って明らかに減少を示しているのは引張り強さ、比引張り強さそしてヤング係数である。比引張り強さと裂断長について図示したのが図 8 であり、ヤング係数について図示したのが図 9 である。比引張り強さもヤング係数も小さい減少率であるが確実に減少することが分る。しかもここで注目すべきことは、再生セルロースフィルムについてもコロナ処理の進行によって比引張り強さとヤング係数が減少していることである。また、コロナ処理の進行によるゼロスパン強度の変化を図 10 に示す。図からコロナ処理の進行によって繊維強度が極く僅かに減少することが分る。表 3～7 に示す様に密度や吸着水分の変化が大きくないこと及び X 線回折図から求めた結晶化指数の変化が小さいこと（図 11）から考えると、一つには穿孔部分の寸法の増大と穿孔数の増加、つまり欠陥部分の寸法の増大と欠陥部

Fig. 5 Scanning electron micrograph of Whatman No. 1 filter paper corona-treated for 0 min., 90 min. and 180 min.

Fig. 6 Scanning electron micrograph of NBKP handsheet corona-treated for 0 min., 90 min. and 180 min.

分の数の増加によって強度低下がもたらされた^{15,16)}のではないかと考えられた。

従って次に欠陥部分の特性化を行うために次の3.3において細孔分布の変化を検討した。

3.3 水銀ポロシメータによる細孔分布の変化の検討

水銀ポロシメータを使用して、コロナ処理によるシートの多孔性の変化について検討をおこなった。図

12にワットマン No. 1 濾紙の圧入容積の変化を図13に、細孔分布の変化を表8に中央値で表した平均細孔半径並びに空隙率の変化によって示す。平均細孔径が放電処理によって増加することが分り、また多孔度が増加することが分る。しかしこの際シート密度の変化が小さいことは興味深い(図14)。

3.4 透気度による多孔性の変化の検討

図15にコロナ処理時間の増加に伴う各試料シート

Fig. 7 Scanning electron micrograph of TMP handsheet corona-treated for 0 min., 90 min. and 180 min.

Table 2 Appearance of boring on the cellulose sheets by the increase in the duration of corona discharge treatment.

Duration(min.)	0	30	60	90	120	180
Sample Sheet						
Whatman No.1 Filter Paper	×	×	△	○	○	○
Handsheet from NBKP	×	△	○	○	○	○
Handsheet from TMP	×	○	○	○	○	○
Regenerated Cellulose Film	×	×	×	×	×	×

× : No Change, △ : Partial Change, ○ : Significant Appearance

Table 3 Change in physical properties of NBKP handsheet by the progress of corona discharge treatment.

Duration of Corona Treatment (min.)	0	1	5	10	20	30	60	90	120	180
Basis Weight (g/m ²)	57.6	59.0	58.1	59.5	58.4	59.1	56.7	59.7	58.7	58.7
Caliper (mm)	0.082	0.088	0.088	0.089	0.089	0.089	0.086	0.087	0.089	0.091
Density (g/cm ³)	0.70	0.67	0.66	0.67	0.66	0.66	0.66	0.69	0.66	0.64
Tensile Index (N·m/g)	78.7	77.2	78.0	75.8	75.4	74.2	74.1	71.7	72.1	67.6
Young's Modulus (×10 ⁹ Pa) (Initial Modulus)	3.62	3.54	3.54	3.39	3.31	3.29	3.19	3.00	3.00	2.78
Elongation (%)	4.23	4.73	4.54	4.41	4.43	4.44	4.74	4.81	4.45	4.58
Moisture Content (%)	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7

Table 4 Change in physical properties of TMP handsheet by the progress of corona discharge treatment.

Duration of Corona Treatment (min.)	0	1	5	10	20	30	60	90	120	180
Basis Weight (g/m ²)	60.6	58.4	59.3	58.7	58.1	60.6	58.3	60.0	58.3	60.1
Caliper (mm)	0.157	0.151	0.154	0.155	0.154	0.154	0.157	0.155	0.154	0.159
Density (g/cm ³)	0.39	0.38	0.39	0.42	0.41	0.39	0.42	0.49	0.41	0.38
Tensile Index (N·m/g)	23.2	23.7	23.2	23.4	23.5	22.0	21.5	22.0	21.2	18.7
Young's Modulus (×10 ⁹ Pa) (Initial Modulus)	0.882	0.883	0.854	0.860	0.868	0.854	0.816	0.827	0.816	0.770
Elongation (%)	2.04	1.84	1.88	1.65	1.60	1.73	1.83	1.94	1.68	1.64
Moisture Content (%)	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9

Table 5 Change in physical properties of regenerated cellulose films (longitudinal direction) by the progress of corona discharge treatment.

Duration of Corona Treatment (min.)	0	1	5	10	20	30	60	90	120	180
Basis Weight (g/m ²)	38.8	—	—	38.8	39.2	38.9	38.2	38.8	38.6	38.1
Caliper (mm)	0.031	—	—	0.030	0.030	0.030	0.030	0.031	0.030	0.030
Density (g/cm ³)	1.25	—	—	1.29	1.31	1.30	1.27	1.25	1.29	1.27
Tensile Index (N·m/g)	82.9	—	—	78.2	78.4	78.7	77.9	74.5	74.7	66.1
Young's Modulus (×10 ⁹ Pa) (Initial Modulus)	5.96	—	—	5.94	5.81	5.71	5.58	5.38	5.42	5.23
Elongation (%)	8.93	—	—	9.66	12.5	11.2	12.0	12.0	12.5	12.0
Moisture Content (%)	11.0	—	—	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0

Table 6 Change in physical properties of regenerated cellulose films (cross direction) by the progress of corona discharge treatment.

Duration of Corona Treatment (min.)	0	1	5	10	20	30	60	90	120	180
Basis Weight (g/m ²)	38.3	—	—	37.9	37.7	37.6	38.2	37.5	37.7	37.6
Caliper (mm)	0.030	—	—	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030
Density (g/cm ³)	1.28	—	—	1.26	1.26	1.25	1.27	1.25	1.30	1.25
Tensile Index (N·m/g)	58.7	—	—	58.7	58.4	58.3	56.7	56.5	55.8	55.3
Young's Modulus (×10 ⁹ Pa) (Initial Modulus)	4.87	—	—	4.80	4.73	4.67	4.60	4.46	4.58	4.34
Elongation (%)	20.9	—	—	21.3	22.0	26.8	17.4	22.4	19.3	17.1
Moisture Content (%)	12.2	—	—	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2

Table 7 Change in physical properties of Whatman No.1 filter paper by the progress of corona discharge treatment.*

Duration of Corona Treatment (min.)	0	10 sec.	1	10	20	30	60	90	120	180
Basis Weight (g/m ²)	95.0	91.5	91.2	95.3	91.4	90.0	93.2	88.5	93.9	91.3
Caliper (mm)	0.182	0.171	0.177	0.183	0.171	0.176	0.179	0.172	0.178	0.175
Density (g/cm ³)	0.52	0.53	0.53	0.52	0.53	0.51	0.52	0.51	0.53	0.52
Moisture Content (%)	6.9	6.6	6.7	6.9	6.8	6.5	6.4	6.4	6.6	6.4

*: The data about strength properties are lacking for this filter paper.

Fig. 8 The effect of duration of corona discharge treatment on tensile index or breaking length with various sheets.

RC : Regenerated Cellulose, MD : Machine Direction, CD : Cross direction, NBKP : Softwood Bleached Sulfate Pulp, TMP : Thermomechanical Pulp

Fig. 9 The effect of duration of corona discharge treatment on Young's modulus of various sheets.

RC : Regenerated Cellulose, MD : Machine Direction, CD : Cross direction, NBKP : Softwood Bleached Sulfate Pulp, TMP : Thermomechanical Pulp

の透気度の変化を示す。NBKP 手すき紙、TMP 手すき紙及びワットマン No.1 濾紙では、コロナ処理時間が増加すると透気性が増し透気度の値が小さくなることから分る。つまり肉眼や SEM 像によって観察されたのと同様に、穿孔が生じたために透気度の値が下がったものと考えられる。しかし、再生セルロースフィルムでは透気度は全く変化しないことが図 15 から分り、SEM 像でも穿孔が認められなかった事実と良い一致を示す。

3.5 総合的考察

0~180 分にわたってバッチ式コロナ処理装置によってコロナ処理をおこなうとき、セルロース繊維シートの物性と構造がどのように変化するかを検討した。その結果、コロナ放電処理時間の増加によってシート

Fig. 10 The effect of duration of corona discharge treatment on zero span breaking length of the sheets.

Fig. 11 Change in crystallinity index* of the cellulose fibre sheet by the increase in duration of corona treatment.

*: The crystallinity index is calculated from X-ray diffractogram by L. Segal's method¹⁷⁾ which is adaptable to native cellulose.

Fig. 12 Mercury intrusion curves of Whatman No. 1 filter paper.

の引張り強さやヤング係数は緩やかではあるが確実に減少した。また繊維シートの処理面をSEMによって観察すると、シートの種類によって若干異なるが、処理時間が30分から60分になると穿孔を生じ、放電処理時間が更に増加するとその半径や個数が増加する傾向があった。このことは、水銀ポロシメータから得た多孔度の増加と平均細孔半径の増加や透気性の増加と

Fig. 13 Pore distribution of Whatman No. 1 filter paper.

Fig. 14 Effect of duration of corona treatment on sheet density.

Table 8 Median (μm) and air fraction (%) calculated from the mercury intrusion curve for Whatman No. 1 filter paper with various duration of corona treatment.

Duration (sec.)	0	10	600	7,200	10,800
Median (μm)	9.2	8.0	9.3	9.5	17.0
Air Fraction (%)	39.9	48.0	41.5	49.8	51.2

Fig. 15 Relationship between air permeability and duration of corona treatment with various cellulose sheets. Air permeability was measured by Gurley type densometer (Oken-shiki).

言った変化とも良い一致を示していた。以上のことから、処理時間の増加に伴うシート強度の減少は、一つには穿孔による欠陥部分の寸法の増大と欠陥部分の数の増加によって起こるものと考えられた。

また、シート密度や吸着水分はコロナ処理時間の増加によって殆ど変化しないが、X線回折図から得た結晶化度がNBKP手すき紙やTMP手すき紙の場合、僅かに減少して一定となることは興味深い。コロナ処理によってSEMによって見える程度の大きさの欠陥を生じる過程と結晶化度が僅かに減少する過程があることを示している。後者の過程はシートに力を加える時、外力に対して抵抗するより微視的な範囲の骨格部分の一部を酸化によって切断することなどの劣化過程を含むものと考えられる。この様に考えると、再生セルロースフィルムの場合、コロナ処理の進行によって穿孔が見られず透気度も変化しないにもかかわらず強度低下が見られる事実(図8, 9)を説明出来る。

シートの強度低下についての上述の2つの機構の重みに関しては、現在のところそれを判断する根拠が充分になく更に論ずることは出来ない。

なお、ポリオレフィンラミネーションのための前処理に用いる放電エネルギーは5 kJ/m²程度であり¹⁸⁾、ここでおこなった処理に比較して極めて小さく処理時間として出力を401 W/m²として計算すると、本実験で使用した装置においては僅か12.5秒の放電処理にしか相当しない。一方、60分の処理は401 W/m²として計算すると1,444 kJ/m²で現実の処理エネルギーより圧倒的に大きい。当初期待した様に放電条件を放電を受ける基材であるシート物性の側から捉える試み

は、現実の操業条件の300倍程度の放電エネルギーを与えてもシート物性の変化が大きくなかったと言う事実によって大きい意味を持たないことが分った。表面改質のための前処理としてコロナ処理は、シートのバルクとしての物性はほとんど変化させないものと考えられる。従って現実の紙匹に対するコロナ処理は、少なくともここで検討したシート物性には殆ど変化を与えず、主に表面の化学変化^{4,5)}或いは電気的変化¹⁹⁾だけを与えるものと考えられた。

4. 結 論

ワットマン No.1 濾紙, NBKP 手すき紙, TMP 手すき紙及び再生セルロースフィルムを401 W/m²の出力で種々の時間コロナ放電処理してSEM像の変化、シート強度の変化及び多孔度と透気度の変化などを調べ検討した。その結果、次のことが判明した。

- (1) コロナ処理時間が増加するとワットマン濾紙, NBKP 手すき紙, 及び TMP 手すき紙の処理面のSEM像に変化が現れ, コロナ放電処理時間が30分から60分以上になると直径10 μmから20 μm程度の穿孔が生じることを観察した。しかし再生セルロースフィルムについては, コロナ処理時間の増加に伴うSEM像の変化はなく穿孔も認められなかった。
- (2) シートの比引張り強さ及びヤング係数は, コロナ処理時間の増大によって緩やかに減少した。この傾向はSEM像に変化のなかった再生セルロースフィルムについても認められた。このとき, ゼロスパン強さも極く僅かながら減少する傾向があった。X線回折図から得た結晶化指数は, コロナ処理時間の増加に伴って僅かに減少してから一定になる試料と, ほとんど変化しない試料があったが変化率は小さかった。
- (3) コロナ処理時間の増加によってセルロース繊維シートは透気性を増し, 水銀ポロシメータにより求めた多孔度も増加し, 中央値として表わした平均細孔半径も大きくなった。しかし再生セルロースフィルムについては透気性の変化は認められなかった。

以上の諸事実は、一つにはコロナ放電によりセルロース繊維シートに生じた直径10~20 μm程度の細孔が欠陥部分となり、それらのセルロース繊維シートの強度低下をもたらすものと考えたと説明出来た。

また再生セルロースフィルムのコロナ処理による強度低下には、再生セルロースに穿孔が認められず透気度の変化も無いことから、フィルム中の微視的な骨格

部分の一部が酸化によって切断する過程が関与するものと推察した。

従ってセルロースシートのコロナ放電による強度低下には、比較的巨視的に見て認められる穿孔並びに酸化による微視的部分の劣化の両者が関わっているものと考えられた。しかしこの二つの機構の重みについては現在のところ評価し難い。

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、紙のスパーク放電による穿孔について貴重なご示唆を戴いた神奈川大学理学部応用科学科 門屋 卓教授、並びにセルロース繊維シート多孔性に関して貴重なご示唆を戴いた三島製紙(株) 原 啓志氏及び同社 高野晃義氏に厚く御礼申し上げます。また予備実験の一部を担当して戴いた末武秀太氏並びに透気度の測定にご協力を賜りました山陽国策パルプ(株)商品開発研究所 吉村次郎氏に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) R. H. Cramm, "Pulp and Paper Vol. IV" (Ed. by J. P. Casey), p. 2530-2531, Wiley-Interscience, N. Y. (1983)
- 2) D. A. I. Goring, Pulp & Paper Mag. of Can. **68**, T 372-376 (1967)
- 3) G. Suranyi, D. G. Gray and D. A. I. Goring, Tappi, **63** (4), 153-154 (1980)
- 4) A. Sawatari, Y. Hayashi and T. Kurihara, "CELLULOSE-structural and functional aspects" (Ed. by J. F. Kennedy, G. O. Phillips and P. A. Williams), p. 137-142 (1989), Ellis Horwood Ltd, Chichester
- 5) A. Sawatari and H. Nakamura, J. Soc. Fiber Sci. & Technol. Japan., [to be published on June in 1993, as **49** (6), (1993)]; Cellcon '90 Abstract, p. 73 (1990)
- 6) 森田義博, 坂田 功, 繊維学会誌, **43** (9), 85 (1987)
- 7) I. Sakata and D. A. I. Goring, J. Appl. Polym. Sci., **20**, 574 (1976)
- 8) M. Stradal and D. A. I. Goring, Polym. Eng. Sci., **17** (1), 39 (1977)
- 9) P. Blais, D. J. Carsson and D. M. Wiles, J. Appl. Polym. Sci., **15**, 129 (1971)
- 10) J. F. Carley and P. T. Kitze, Polym. Eng. Sci., **18** (4), 326-334 (1978)
- 11) 張 恒雄, 村上浩二, 今村力造, 材料, **26** (284), 477-481 (1977)
- 12) 絶縁照射専門委員会編: 電気学会技術報告 (I 部) 第 74 号 (1966)
- 13) 新田: 電気絶縁材料の化学, 150-156, 焙風館 (1983)
- 14) 門屋 卓: 「天然紙質の力学的挙動に関する研究」, pp. 58-90, 東北大学博士学位論文 (1971); 私信
- 15) 横堀武夫: 材料強度学, 技報堂, p. 74, p. 82 (1973)
- 16) 横堀武夫: 材料強度学, 岩波書店, p. 106 (1963)
- 17) L. Segal, J. J. Greely, A. E. Martin Jr. and C. M. Conrad, Text. Res. J., **29**, 786 (1959)
- 18) E. L. Back and S. Danielsson, Proc. 4th. ISWPC, p. 109-120 (1987)
- 19) D. A. I. Goring, "The Fundamental Properties of Paper Related to Its Uses", Vol. I, p. 172-189, Ernest Benn Ltd., London (1976)

(受理: '92.9.20)