

紙の高機能化と品質管理に関する研究(第1報)

—紙の高機能化に関する研究—

神山真一、大平武俊

Research on high function and quality evaluation of paper (I)

- Research on high function of paper -

Shinichi KOYAMA and Taketoshi OHIRA

製紙関連企業では新たな機能紙の開発が求められている中で、難燃性と他の機能を同時に有したハイブリット機能紙の作製技術の検討と評価に関する研究を行った。

珪藻土やゼオライト等の機能性無機多孔体は、水中における不純物の除去や有害物質の吸着、水分の吸放湿性等の特性を備えていることから多くの分野で利用されている。今回は、多孔体材料の中から珪藻土を使用して、抄造時に添着を行う内添紙の作製技術の検討と機能評価に関する検証を行った。また、市販の難燃剤を含浸させた難燃紙との比較検討も行った。

1. はじめに

製紙関連企業では、高付加価値化した新しい機能性を備えた紙製品の開発が望まれている。機能性微粒子を抄造工程において紙料の中で添着させる内添加工法や、含浸や塗工による後加工の方法で付着をさせることにより多様な機能紙が作られている。

近年、当所では紙製ボードや段ボールを製造している企業や和紙を加工したインテリア品を製造している企業、パルプモールド製品を製造している企業等から、防災や難燃に関連した新製品開発や評価法に関する相談を受けている。そこで、「難燃」の機能と他の機能を同時に併せ持ったハイブリット機能紙の作製技術と機能評価に関する検証を行うことにした。

さて、珪藻土やゼオライト等の無機多孔体は、飲料や水中における不純物の除去、気体中における有害物質の吸着除去、水分に対する吸放湿性等の特性を備えていることから多くの分野で利用されている。また、珪藻土は、上記性能の他に耐火性を利用した七輪や吸水性を活かした足ふきマット等の製品も製造されている。紙分野においても、臭いの吸着や吸放湿性のある壁紙等が製品化されている。

今回は、機能性無機多孔体として珪藻土を使用して、紙料の中で添着をさせる内添加工により内添紙を作製して、難燃性と吸放湿性の機能評価を実施した。さらに、珪藻土内添紙に市販の難燃剤を含浸させた供試品について比較検討を行った。

2. 実験方法

2.1 珪藻土内添紙の作製

水に浸漬させた段ボールシートを小型パルパーにより離解して紙料を調製した。次に、スラリー中で珪藻土を添加して、硫酸バンドと高分子系定着剤により内添を行った後、角型シートマシンを使用して湿紙を得た。得られた湿紙を簡易

プレス乾燥装置((株)ハシマ製)で乾燥して珪藻土内添紙を作製した。ボードやパルプモールドへの展開を想定して、坪量は500~600 g/m²程度とした。

珪藻土の粉末は、採取した土を乾燥させた乾燥品や融材を表面に焼成して白化させた融剤焼成品等の製品がある。今回は、融剤焼成品、小径の融剤焼成品、乾燥品の3種類について検討を行った。平均粒子径は融剤焼成品が30.3 μm、小径品が8.1 μm、乾燥品が13.6 μmのサンプルを使用した。抄造時の排水中に古紙パルプが流れ出ていないものと仮定して、紙料中に投入した珪藻土と古紙パルプの合計重量と抄紙後に得られた内添紙の重量から、計算により無機粉体の歩留を求め、配合割合を計算した。なお、配合割合は添加時の目安として30wt%、50wt%、70wt%(以後、%で表記)程度に設定をして内添紙を作製した。

2.2 難燃紙の作製

比較用の難燃紙サンプルとして、上記条件で作製した珪藻土内添紙(融剤焼成品)に市販の難燃剤を含浸して難燃加工を行った。過剰に付着した難燃剤を取り除くために、含浸直後に吸水度試験(JIS P8140:1998 紙及び板紙—吸水度試験方法—コップ法)用の吸水紙を置き、金属ローラーで圧力をかけずに1往復転がす処理をした。難燃剤は、市販のホウ素系難燃剤と窒素リン系難燃剤の2種類を使用した。乾燥は、105℃の熱風乾燥機中に30分放置して乾燥をさせた。

2.3 難燃性試験による評価

紙製のインテリア品や住宅用の資材として使用する場合に難燃性能や防災性能が求められる。公益財団法人日本防災協会は防災製品の性能試験基準を規定¹⁾しており、基準を満たした製品のみ認定が受けられる制度になっている。紙関連の一部製品の試験法を表1に示した。なお、詳細は協会資料等で確認をして頂きたい。今回作製した内添紙は、450 g/m²以上であることから、襖紙や障子紙の試験法が展

示用パネルやローパーティションの基準をクリアする必要がある。そこで、炎の高さが 65 mm のメッセルバーナーを使用した燃焼試験により評価を行った。燃焼試験後の写真を図 1 に示した。

表 1 防災製品性能試験基準による試験方法(抜粋)

◎襖紙、障子紙等の場合(450 g/m²越える)

*45° メッセルバーナー法

- ・加熱時間:2分(着炎するもの:着炎後6秒)
- ・残炎時間:5秒
- ・残じん時間:20秒
- ・炭化面積:40 cm²以下

◎展示用パネル、ローパーティション等の場合

*45° メッセルバーナー法

- ・加熱時間:2分
- ・残炎時間:10秒
- ・残じん時間:30秒
- ・炭化面積:70 cm²以下
- ・加熱終了より15分後に発炎くすぶりが認められないこと



図 1 メッセルバーナーによる燃焼試験

2.4 吸放湿性試験による評価

吸放湿性は、所定の温湿度に調製した恒温恒湿条件下での経時における重量変化により評価を行った。はじめに、供試品を 23℃・50%の恒温恒湿室に 24h 放置して調湿をさせた。その時の重量を起点のゼロとした。次に、30℃・80%に調整した恒温恒湿槽に供試品をセットして、2、4、6、8、24h の各時間経過後における吸湿重量を測定した。さらに、30℃・40%に調整しておいた恒温恒湿槽にサンプルを移動して、2、4、6、8h の各時間経過後の放湿重量を測定し、一連の吸放湿性の評価とした。

3. 結果及び考察

3.1 珪藻土内添紙

各種の作製した珪藻土内添紙の配合割合は、歩留が異なり表 2 の結果となった。70%以上配合した場合は、いずれも剛度が小さく、特に乾燥品が顕著に柔らかい紙であった。

表 2 作製した珪藻土内添紙の配合率

融剤焼成品	36%、53%、71%
融剤焼成小径品	54%、73%
乾燥品	54%、73%

融剤焼成品を 53%配合した珪藻土内添紙の電子顕微鏡写真を図 2 に示した。珪藻土が一部で密集している場所があったが、分散良好な状態で付着している様子が見られた。また、拡大観察をしてみると、円盤状の粒子に細かな微細孔が数多く空いている様子が確認できた。

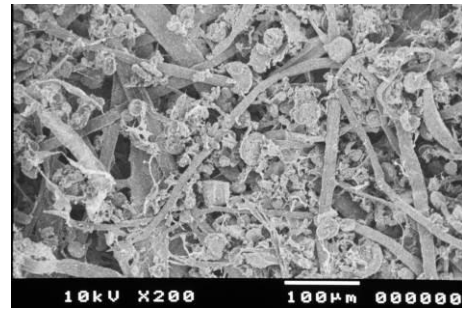


図 2 珪藻土内添紙(融剤焼成品)の電子顕微鏡写真

3.2 難燃紙

難燃化剤を含浸する前の 53%珪藻土内添紙(融剤焼成品)の坪量と含浸後の付着量を表 3 に示した。窒素リン系難燃化剤を含浸したサンプルは、倍以上の付着量で触感が堅い板状になっていた。次に、ホウ素系難燃化剤を含浸した珪藻土内添紙の電子顕微鏡写真を図 3 に示した。含浸前に比べると、珪藻土の微細孔が覆われているように見えた。また、紙の表面の所々にキラキラと光る結晶が析出していた。そこで、含浸条件は同じで、乾燥時間を倍の 1 時間と長くした場合と乾燥温度を低くして 50℃で 2 時間にした場合の 2 条件について確認試験を試みてみたが、結晶の析出を防ぐことが出来なかった。

表 3 含浸後の難燃化剤の含浸量

含浸前(珪藻土難燃紙)の坪量	569 g/m ²
ホウ素系難燃化剤含浸後の付着量	159 g/m ²
窒素リン系難燃化剤含浸後の付着量	662 g/m ²

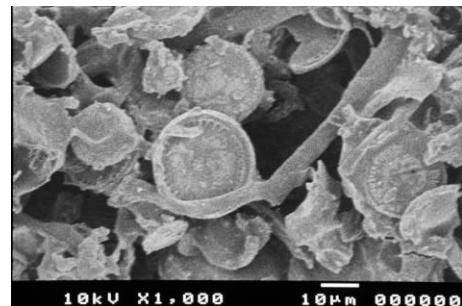


図 3 難燃化剤を含浸した珪藻土内添紙の電子顕微鏡写真

3.3 難燃性試験

各サンプルについて難燃試験の結果は、粒径の大小に関わらず融剤焼成タイプの珪藻土内添紙は、全ての配合率において図4に示したとおり燃焼した。

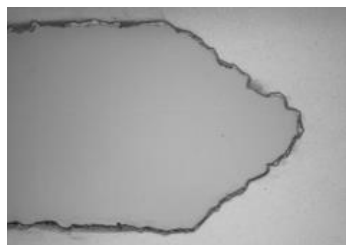


図4 燃焼後サンプル(73%珪藻土内添紙(融剤焼成小径))

一方、乾燥品の珪藻土内添紙の場合は、燃焼時にメッセルバーナーの炎が接触する部分が炭化して、30秒程度でその部分は開口し、炎がそこを通り抜ける状態で2分間経過した。燃焼後の写真を図5に示した。残炎と残じんは1秒以下で、炭化面積が28.5 cm²で炭化長が9.5 cmであった。

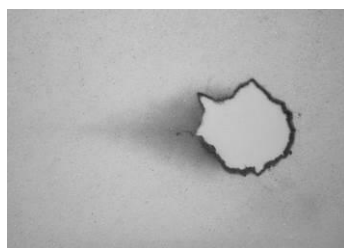


図5 燃焼後サンプル(73%珪藻土内添紙_乾燥品)

次に、珪藻土内添紙(融剤焼成品)にホウ素系難燃剤を含浸したサンプルに対する燃焼試験後の写真を図6に示した。炎が当たり続けた部分が黒変しただけで炭化面積も最も少なく、12.5 cm²で、炭化長が5.5 cm、残炎と残じん時間は1秒以下と良好な結果であった。



図6 燃焼後サンプル(ホウ素系難燃剤を含浸)

一方、窒素リン系難燃剤を含浸したサンプルの燃焼試験後の写真を図7に示した。防災製品性能試験基準を満たしていたが、炭化面積は16.0 cm²で炭化長が7.0 cmと長く、ホウ素系難燃剤を含浸した場合より、付着量は多かったが難燃性能で劣る結果となった。

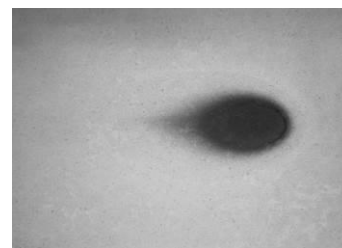


図7 燃焼後サンプル(窒素リン系難燃剤を含浸)

3.4 吸放湿性試験

珪藻土の配合量による影響をみるため、融剤焼成品の割合をかえた内添紙と blanks の未配合紙サンプルについて、吸放湿重量の変化を測定したグラフを図8に示した。吸湿と放湿のどちらの場合もパルプだけの blanks が最も増減量は大きく、珪藻土の割合が増える毎に吸放湿性能が小さくなる傾向がみられた。配合量の増加に伴い吸湿量が高くなることを予想していたが、真逆の結果となった。

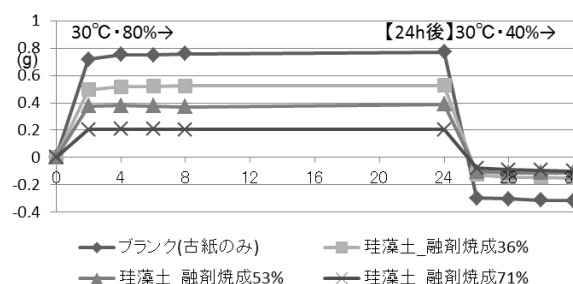


図8 珪藻土内添紙(融剤焼成品)の吸放湿量

次に、それぞれの珪藻土を約50%配合した内添紙に対する吸放湿重量の変化を図9のグラフに示した。融材が表面処理されていない乾燥品を配合したサンプルの方が、若干ではあるが吸放湿性が高かった。図8と図9の結果から、吸放湿特性はパルプの方が珪藻土よりかなり大きく、パルプの量に依存することが分かった。内添を行う時に使用した添加薬品が珪藻土の吸放湿に影響を及ぼした可能性も考えられる。

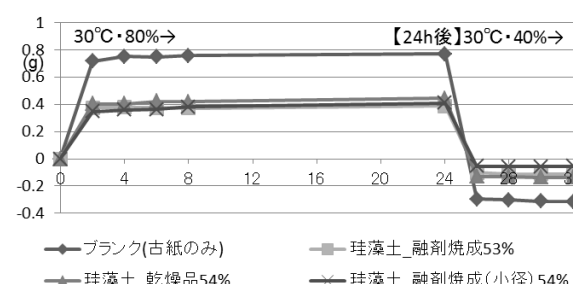


図9 種々の珪藻土内添紙の吸放湿量

最後に、市販の難燃化剤を含浸した珪藻土内添紙の吸放湿の重量変化を図10のグラフに示した。含浸前の blanks の吸湿時の重量増加率が1.4%であったのに対し、ホウ素系

難燃剤を含浸したサンプルは、4%を越える増加率がみられた。また、窒素リン系難燃剤を含浸したサンプルは、14%を越える吸湿量の増加がみられ、測定開始時はボードのような硬さであったが、吸湿することでしなる程柔らかくなっていた。また、今回検討したホウ素系難燃剤は、木材分野で加工実績²⁾がある材料で防蟻効果も確認されている。濃度や付着量、乾燥等の最適な加工条件を見い出して結晶が析出しない材料になれば、住宅分野において、紙製建材等として有用な素材になるのではないかと考える。

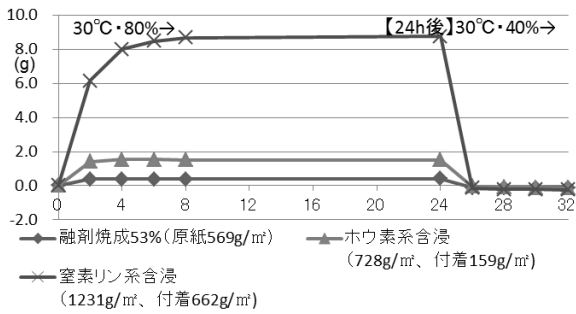


図 10 難燃化した珪藻土内添紙の吸放湿量

4. まとめ

無機多孔体で機能性のある珪藻土を配合した珪藻土内添紙を作製して、難燃性と吸放湿性を同時に有するハイブリッド機能紙の作製技術と性能評価を行ったところ、以下のような結果が得られた。

- 乾燥品の珪藻土を 73%と高い割合で配合した内添紙は、難燃性がみられたが脆い柔らかい紙であった。
- 珪藻土内添紙に難燃剤を含浸した場合、窒素リン系よりホウ素系難燃剤の方が高い難燃性がみられた。
- 珪藻土の配合割合が大きくなる程、内添紙の吸放湿性は小さくなり、パルプ量に依存することが分かった。
- 窒素リン系難燃剤を含浸した珪藻土内添紙は、含浸前はボードのように堅かったが、最大で 14%を越える吸湿量を示し非常に柔らかいシートになった。

【参考文献】

- 1) 公益財団法人日本防災協会, 防災製品いろいろ
- 2) 西澤ら, 難燃技術の基礎と最新の開発動向, pp.172-175, 2016