

ISSN 1342-4068

# 高知県立紙産業技術センター報告

第11号

THE REPORT ON WORKS  
OF  
KOCHI PREFECTURAL  
PAPER TECHNOLOGY CENTER

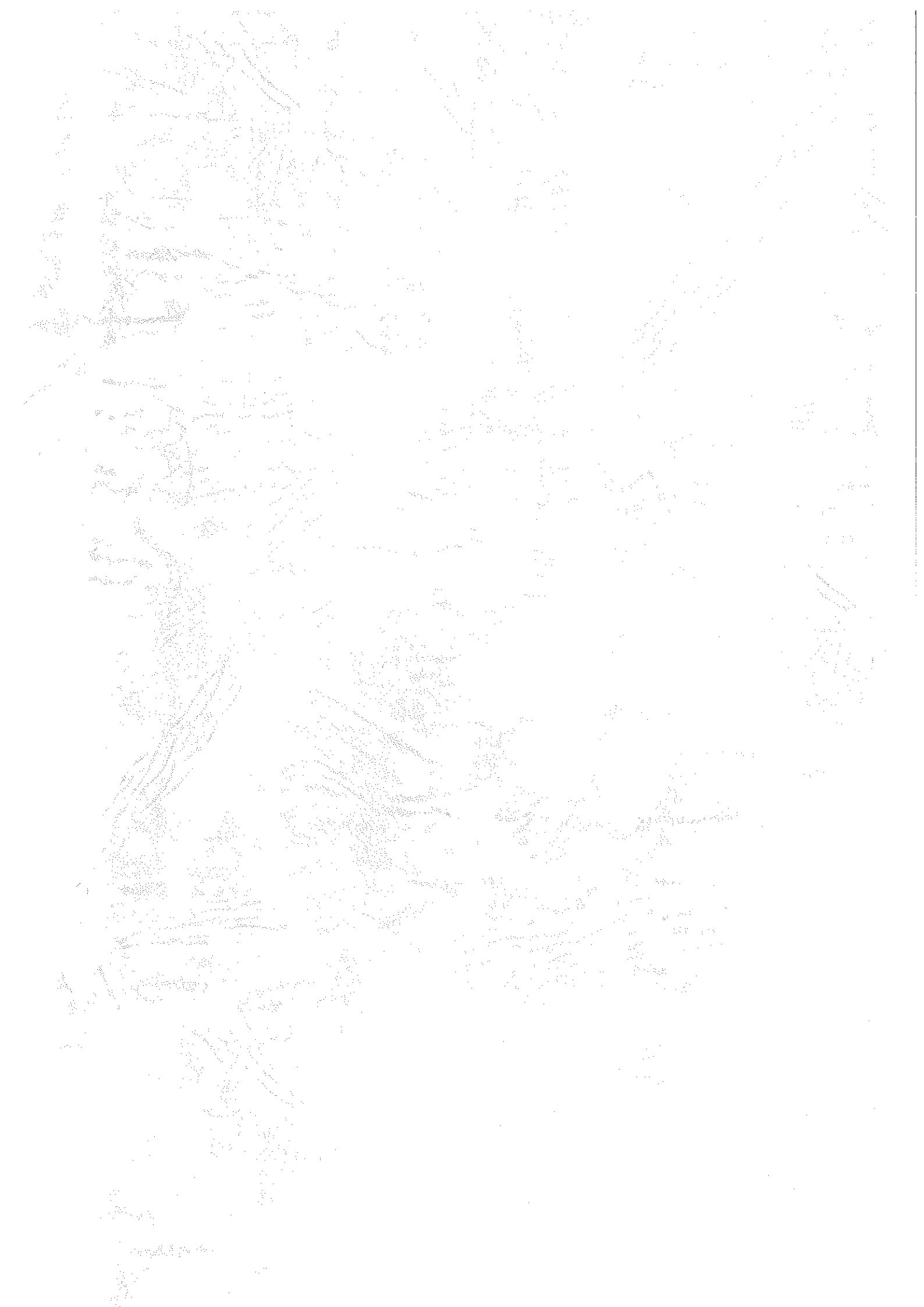
VOL. 11

2006

高知県立紙産業技術センター

KOCHI PREFECTURAL PAPER TECHNOLOGY CENTER

287-4 Hakawa, Ino-cho, Agawa-gun, Kochi, 781-2128 JAPAN



# 目 次

はじめに	1
<b>I 紙産業技術センターの概要</b>	
1 沿革	2
2 組織及び業務	3
3 職員の構成	4
4 施設の概要	4
5 決算	4
6 試験手数料及び機械器具使用料	5
7 所有主要設備	8
<b>II 業務概要</b>	
1 試験研究	15
2 技術相談及び技術指導	15
3 依頼試験及び設備使用	16
4 工業所有権	16
5 開放試験設備利用研修事業	16
6 研修生の受け入れ	17
7 講師派遣及び口頭発表	17
8 客員研究員招へい事業	18
9 新商品開発研究事業	18
<b>III 研究調査報告</b>	
介護用ケアシートの感性機能評価（第1報）	19
製紙用原料の改質による機能性繊維の開発（第1報）	30
紙の劣化に関する研究（第5報）	54
木材パルプの柔らかさ等を含めた評価試験の報告	57
科学技術立県を支える人材育成事業の報告（紙布製品の開発）	64

## はじめに

当センターでは、平成17年度の経営方針として「ものづくり技術」を基盤に「高機能な紙・不織布への挑戦」「環境関連技術の開発」「紙文化への貢献」などをキーワードとして取り組んでまいりました。

具体的には、一般研究として、「新感覚不織布シートの開発」、「製紙用繊維の改質による新清浄用紙の開発」の2テーマを追加し、16年度から継続の「天然物由来の加工薬品を用いた紙・不織布加工技術の研究」、「水流交絡法による次世代機能シートの開発」、「紙の劣化に関する研究」の5テーマを実施してきました。その成果の一つとして、嵩高で柔軟な保湿ティッシュペーパーを得るためのエンボス加工クレープ紙に関する特許を含め3件出願し、共同研究企業などで製品化の計画が進められています。また、16年度企業等と共同で開発した抗菌性鮮度保持シートは、天然物由来の安全な抗菌成分を担持したシートで魚の鮮色保持、医療現場でのシーツなどへの用途開発を行っており、17年度の地場産業大賞を受賞するなど知名度の向上と販路拡大が期待されます。

経済産業省の地域新生コンソーシアム研究開発事業に平成17年7月採択された「保湿不織布による介護用ケアシートの開発」は、9月議会で補正計上し事業を開始しました。県内企業2社、京都女子大学及び県との共同研究で、不織布に保湿機能を付与した柔らかさと強度を併せ持った敏感肌の人でも安心して使用できる介護用ケアシートを目指しています。このプロジェクトには18年度から高知大学医学部が皮膚への安全性の評価を中心に加わります。

紙産業技術振興促進費では、県内紙産業や業界団体と連携し、当センターの保有する技術ノウハウを用いて技術開発や商品化支援を行うため、新たに「紙産業技術センター技術支援事業」を開始しました。

センターの特徴であるプラントを使った研究成果や新素材の紹介、技術相談環境の充実のための企業巡回や従事者・後継者研修を行いました。また、当センターでは古文書などの文化財修復のための繊維分析や和紙復元等に技術的蓄積があり、京都にある国宝修理装こう師連盟からの委託事業として、中世の和紙復元と同時に人材養成を開始しました。さらに、従来センター設備開放化のための開放試験設備利用研修、技術情報こうちや研究報告書の発行、客員研究員による指導、ホームページの充実、メールニュースによる情報提供なども定着してきました。

科学技術立県を支える人材育成事業では、染織作家の山本眞壽氏の提案を受け、「紙布製品の開発」を共同で実施して県内の特徴ある商品の袋物などのパッケージを開発しました。

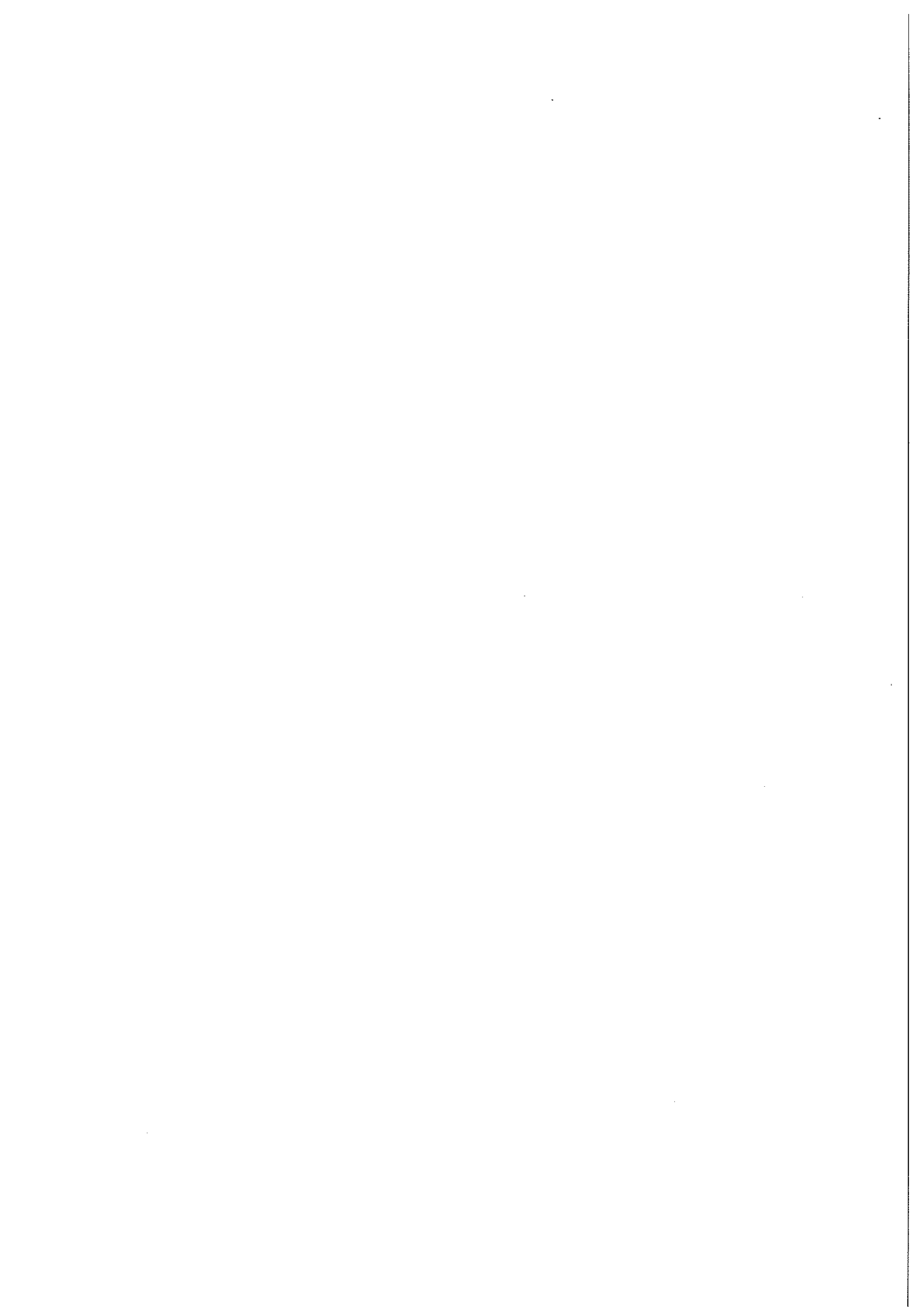
次に、17年度の依頼試験ですが、4月1日から県外業者の手数料価格改定を行い、その影響もあり2,508件（対前年比77%）と大幅な減少となりました。一方、設備使用は大半が県内企業ということもあって価格改定の影響はなく、893件（対前年比115%）と昨年実績を上回りました。12年度からは1千万円以上の手数料収入を上げており、県外企業からも当センターのものづくりの試作や評価技術が高く評価されているものと考えています。

この報告者は、当センターの平成17年度の業務全般と研究成果についてまとめたものです。ご高覧いただき、皆様の業務にお役に立てれば幸甚に存じます。今後も「地域産業の技術的支援機関」として、関係機関の皆様方のニーズを大切にしながら、成果の普及と技術支援に力を入れていく所存ですので、ご理解とご支援をお願いします。

平成18年9月

高知県立紙産業技術センター  
所長 池 典 泰

# I 紙産業技術センターの概要

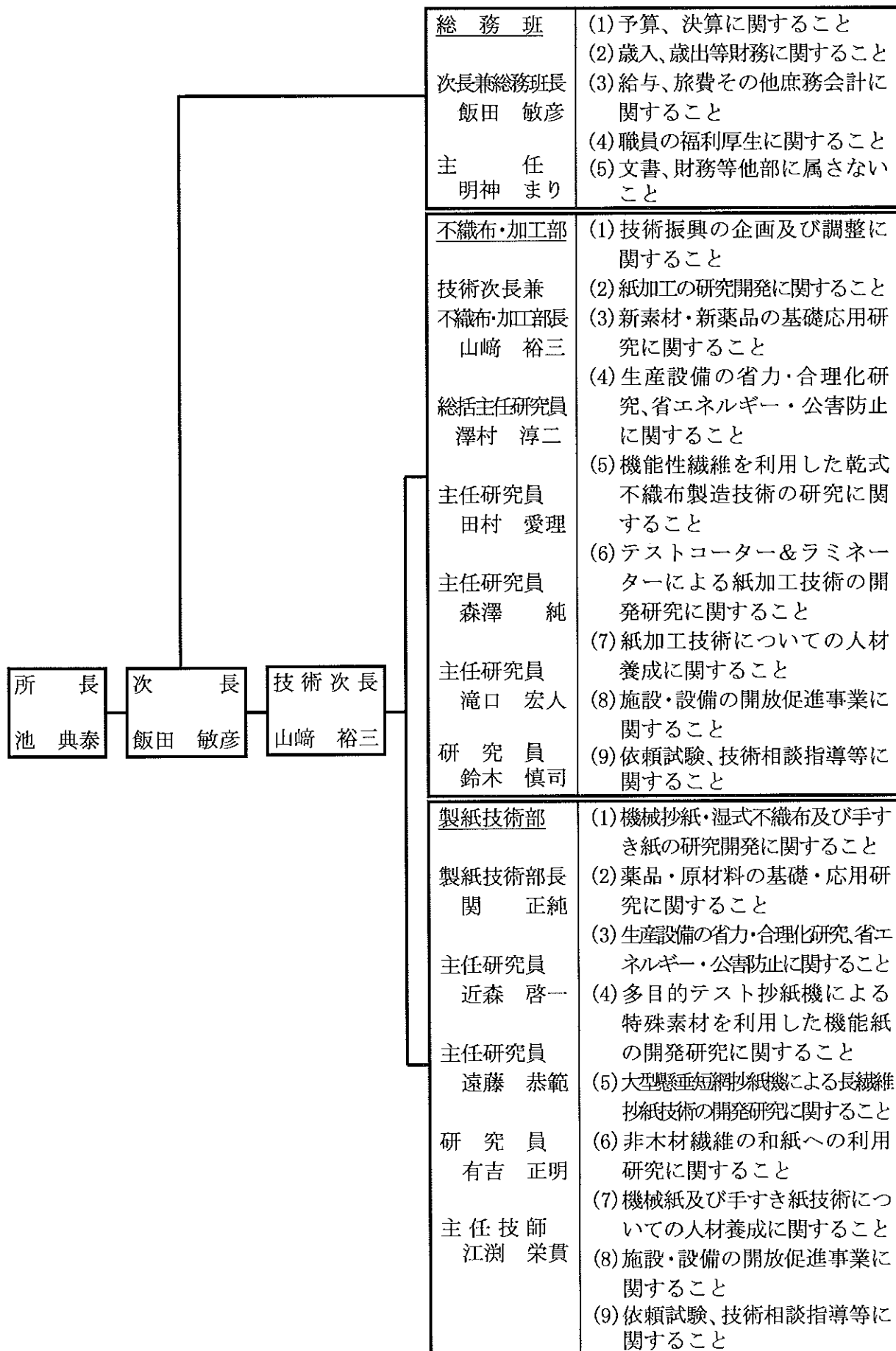


## 1 沿革

- 昭和7年 明治41年に設立された土佐紙業組合製紙試験場が県に移管され、高知県商工課工業試験所となる。
- 昭和10年 高知県商工奨励館設立により、同館工業試験場となる。
- 昭和16年 製紙部門を独立し、高知県紙業試験場となる。
- 昭和17年 本館及び手すき実験室を改築する。
- 昭和34年 機械すき抄紙設備を改築する。
- 昭和38年 場の整備強化に着手する。
- 昭和40年 第一工場（機械すき、手すき試験室）が竣工する。
- 昭和42年 本館が竣工し、加工科を新設する。
- 昭和43年 第二工場（加工試験室、パルプ室、車庫）が竣工する。
- 昭和45年 第二工場に恒温恒湿機械装置を設置する。
- 昭和47年 工場排水処理施設の設置とともに、第一工場廃液処理室が竣工する。
- 昭和56年 第一工場手すき仕上げ室を試験室に整備拡充する。
- 昭和57年 機構改革に伴い、手すき紙科を新設、第二工場加工試験室を整備拡充する。
- 昭和59年 指導施設費補助事業により、試験機を充実する。
- 平成元年 技術開発補助事業（融合化研究）により、試験機を充実する。
- 平成2年 技術パイオニア養成事業により、試験機を充実する。
- 平成5年 戦略的地域技術形成事業により、試験機を充実する。
- 平成6年 建築工事（本館棟、第一研究棟、第二研究棟他）が竣工し、多目的抄紙機、大型懸垂短網抄紙機、多目的不織布製造装置及びテストコーター&ラミネーターのプラント設備をはじめ、試験研究設備を整備拡充する。  
戦略的地域技術形成事業により、傾斜型短網抄紙機等を設置する。
- 平成7年 吾川郡伊野町波川に高知県立紙産業技術センターと名称変更して、移転する。機構改革により、組織を総務班、技術第一部、技術第二部とする。  
戦略的地域技術形成事業により、試験機を充実する。
- 平成8  
～9年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業により、試験機を充実する。
- 平成10  
～11年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業及びベンチャー企業育成型地域コンソーシアム研究開発事業により、試験機を充実する。
- 平成12  
～13年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業及び中小企業技術開発産学官連携促進事業により、試験機を充実する。
- 平成15年 機構改革により、組織を総務班、不織布・加工部、製紙技術部とする。
- 平成17年 地域新生コンソーシアム研究開発事業により、試験機を充実する。

2 組織及び業務

平成18年4月1日現在





### 3 職員の構成

班 部 別	事 務 職 員	技 術 職 員	技 能 職 員	計
所 長		1		1
次 長	1			1
技 術 次 長		1		1
総 務 班	2 (1兼)			2 (1兼)
不織布・加工部		6 (1兼)		6 (1兼)
製 紙 技 術 部		4	1	5
計	2	11	1	14

### 4 施設の概要

敷地面積		13,069.79 m <sup>2</sup>
建物延面積		5,788.51 m <sup>2</sup>
本 館 棟 (鉄筋コンクリート造 一部3階建)	建築面積	1,205.68 m <sup>2</sup>
	延面積	2,615.42 m <sup>2</sup>
第一研究棟 (鉄筋コンクリート造 一部鉄骨2階建)	建築面積	920.79 m <sup>2</sup>
	延面積	1,465.60 m <sup>2</sup>
第二研究棟 (鉄筋コンクリート造 一部鉄骨2階建)	建築面積	1,035.98 m <sup>2</sup>
	延面積	1,550.40 m <sup>2</sup>
その他	車 庫 (鉄骨造)	31.33 m <sup>2</sup>
	駐 輪 場 (鉄骨造)	17.62 m <sup>2</sup>
	受 水 槽 施 設 (鉄筋コンクリート造)	40.00 m <sup>2</sup>
	排 水 処 理 施 設 (鉄筋コンクリート造)	59.78 m <sup>2</sup>
	焼 却 炉 (鉄筋コンクリート造 一部鉄骨) (現在は使用禁止)	8.36 m <sup>2</sup>

### 5 決算

(歳 出)

費 目	金 額(千円)	備 考
紙産業技術センター管理運営費	32,256	
紙産業技術センター試験研究費	12,048	
紙産業技術振興促進費	2,906	
科学技術振興事業費	564	
科学技術共同研究費	2,079	
試験研究機関施設整備費	3,315	
計	53,168	

(収 入)

科 目	金 額(千円)	備 考
使 用 料	824	機械器具使用料等
手 数 料	10,573	試験手数料
諸 収 入	4,654	委託研究、ライセンス研修負担金等
計	16,051	

## 6 試験手数料及び機械器具使用料

### (1) 試験手数料(県内)

平成18年4月1日現在

区 分	種 別	単 位	金額(円)	
定性分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	1,570	
	特殊なもの	指定成分1成分につき	3,050	
定量分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	3,050	
	特殊なもの	指定成分1成分につき	6,250	
	特殊機器によるもの 簡易なもの	1件(指定成分1成分)につき	12,700	
	特殊機器によるもの 複雑なもの	1件(指定成分1成分)につき	27,940	
物理化学試験	紙及び板紙の物理試験	1件につき	1,650	
	不織布風合い試験	1件につき	1,650	
	段ボールの物理試験	1件につき	1,990	
	さらし率試験	1試料につき	3,610	
	繊維相対粘度試験	1試料につき	5,170	
	樹脂抽出試験	1試料につき	5,140	
	灰分試験	1試料につき	3,310	
	紙料水分試験	1試料につき	1,660	
	ろ水度試験	1試料につき	1,290	
	サイズ度試験	1試料につき	1,570	
	きょう雑物試験	1試料につき	1,790	
	pH試験	1試料につき	1,790	
	繊維組成試験 光学顕微鏡によるもの	1試料につき	1,950	
	繊維組成試験 薬品溶解定量によるもの	1試料につき	3,960	
	指示薬を使用する紙質試験	1試料につき	620	
	褪色度試験	1件(1時間まで)につき	1,360	
	褪色度試験 追加分	1時間を超える場合は1時間につき	380	
	印刷適性試験	1件につき	3,330	
	顕微鏡写真撮影 手札型	1件(3枚まで)につき	3,330	
	顕微鏡写真撮影 手札型 追加分	焼き増し1枚につき	240	
	走査電子顕微鏡写真撮影 手札型	1件(3枚まで)につき	4,540	
	走査電子顕微鏡写真撮影 手札型 追加分	焼き増し1枚につき	360	
	繊維長分布測定試験	1試料につき	2,180	
	細孔分布測定試験	1試料につき	2,600	
	不織布地合測定試験	1件につき	2,150	
	ガス透過率測定試験	1件につき	4,120	
	恒温恒湿槽試料処理試験	1件(1時間まで)につき	1,500	
	恒温恒湿槽試料処理試験 追加分	1時間を超える場合は1時間につき	620	
	落下衝撃試験	1試料につき	4,690	
	ラウンダーメータによる処理試験	1試料につき	1,990	
	燃焼速度試験機	1試料につき	2,340	
	原料処理試験	紙料調整試験	1件(1kgまで)につき	1,740
		大型開放釜による煮熟試験	1件につき	12,480
中型開放釜による煮熟試験		1件につき	10,190	
小型開放釜による煮熟試験		1件につき	4,520	
オートクレープによる蒸解試験(使用薬品を除く)		1件につき	6,770	
地球釜による蒸解試験(使用薬品を除く)		1件につき	20,940	
湿式紡糸装置による紡糸試験		1件につき	11,920	
粉砕処理試験		1件につき	3,700	
抄紙試験	多目的テスト抄紙機による抄紙試験	1時間につき	28,030	
	多目的不織布製造試験装置による抄紙試験	1時間につき	19,870	
	小型抄紙機による抄紙試験	1時間につき	9,520	
	大型懸垂短毛抄紙機による抄紙試験	1時間につき	16,020	
	モールド試験機による抄紙試験	1時間につき	4,970	
	手すき抄紙試験	1時間(10枚)につき	3,490	
	シートマシンによる抄紙試験	1時間(10枚)につき	2,410	
加工試験	テストコーナー&ラミネーターによる加工試験	1時間につき	13,750	
	樹脂加工試験機による加工試験	1時間につき	6,000	
	圧縮成型プレス試験	1時間につき	5,190	
	サイズプレス試験	1時間につき	3,720	
	エンボス試験	1時間につき	4,240	
	熱カレンダー加工試験	1時間につき	2,770	
	紙の手加工試験	1時間につき	2,490	
	スーパーカレンダーによる加工試験	1時間につき	2,680	
	設計図料	A2判	1件(1枚)につき	18,240
成績書の謄本又は証明書		1通につき	560	

## (2) 試験手数料(県外)

平成18年4月1日現在

区 分	種 別	単 位	金額(円)	
定性分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	3,140	
	特殊なもの	指定成分1成分につき	6,100	
定量分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	6,100	
	特殊なもの	指定成分1成分につき	12,500	
	特殊機器によるもの 簡易なもの	1件(指定成分1成分)につき	25,400	
	特殊機器によるもの 複雑なもの	1件(指定成分1成分)につき	55,880	
物理化学試験	紙及び板紙の物理試験	1件につき	3,300	
	不織布風合い試験	1件につき	3,300	
	段ボールの物理試験	1件につき	3,980	
	さらし率試験	1試料につき	7,220	
	繊維相対粘度試験	1試料につき	10,340	
	樹脂抽出試験	1試料につき	10,280	
	灰分試験	1試料につき	6,620	
	紙料水分試験	1試料につき	3,320	
	ろ水度試験	1試料につき	2,580	
	サイズ度試験	1試料につき	3,140	
	きょう雑物試験	1試料につき	3,580	
	pH試験	1試料につき	3,580	
	繊維組成試験 光学顕微鏡によるもの	1試料につき	3,900	
	繊維組成試験 薬品溶解定量によるもの	1試料につき	7,920	
	指示薬を使用する紙質試験	1試料につき	1,240	
	褪色度試験	1件(1時間まで)につき	2,720	
	褪色度試験 追加分	1時間を超える場合は1時間につき	760	
	印刷適性試験	1件につき	6,660	
	顕微鏡写真撮影 手札型	1件(3枚まで)につき	6,660	
	顕微鏡写真撮影 手札型 追加分	焼き増し1枚につき	480	
	走査電子顕微鏡写真撮影 手札型	1件(3枚まで)につき	9,080	
	走査電子顕微鏡写真撮影 手札型 追加分	焼き増し1枚につき	720	
	繊維長分布測定試験	1試料につき	4,360	
	細孔分布測定試験	1試料につき	5,200	
	不織布地合測定試験	1件につき	4,300	
	ガス透過率測定試験	1件につき	8,240	
	恒温恒湿槽試料処理試験	1件(1時間まで)につき	3,000	
	恒温恒湿槽試料処理試験 追加分	1時間を超える場合は1時間につき	1,240	
	落下衝撃試験	1試料につき	9,380	
	ラウンダーメータによる処理試験	1試料につき	3,980	
	燃焼速度試験機	1試料につき	4,680	
	原料処理試験	紙料調整試験	1件(1kgまで)につき	3,480
		大型開放釜による煮熟試験	1件につき	24,960
中型開放釜による煮熟試験		1件につき	20,380	
小型開放釜による煮熟試験		1件につき	9,040	
オートクレーブによる蒸解試験(使用薬品を除く)		1件につき	13,540	
地球釜による蒸解試験(使用薬品を除く)		1件につき	41,880	
湿式紡糸装置による紡糸試験		1件につき	23,840	
粉碎処理試験		1件につき	7,400	
抄紙試験	多目的テスト抄紙機による抄紙試験	1時間につき	56,060	
	多目的不織布製造試験装置による抄紙試験	1時間につき	39,740	
	小型抄紙機による抄紙試験	1時間につき	19,040	
	大型懸垂短毛抄紙機による抄紙試験	1時間につき	32,040	
	モールド試験機による抄紙試験	1時間につき	9,940	
	手すき抄紙試験	1時間(10枚)につき	6,980	
	シートマシンによる抄紙試験	1時間(10枚)につき	4,820	
加工試験	デストコーター&ラミネーターによる加工試験	1時間につき	27,500	
	樹脂加工試験機による加工試験	1時間につき	12,000	
	圧縮成型プレス試験	1時間につき	10,380	
	サイズプレス試験	1時間につき	7,440	
	エンボス試験	1時間につき	8,480	
	熱カレンダー加工試験	1時間につき	5,540	
	紙の手加工試験	1時間につき	4,980	
	スーパーカレンダーによる加工試験	1時間につき	5,360	
設計図料	A2判	1件(1枚)につき	36,480	
成績書の謄本又は証明書		1通につき	1,120	

## (3) 機械器具使用料(県内)

平成18年4月1日現在

区 分	種 別	単 位	金額(円)	
原料処理機器	1kg ホーレンダー型ピーター	1台1時間につき	590	
	8kg ホーレンダー型ピーター	1台1時間につき	650	
	18kg ホイト型ピーター	1台1時間につき	680	
	38kg ホイト型ピーター	1台1時間につき	1,410	
	1kg ナギナタ型ピーター	1台1時間につき	590	
	10kg ナギナタ型ピーター	1台1時間につき	620	
	スクリーン	1台1時間につき	680	
	セントリクリーナー	1台1時間につき	650	
	蒸解用オートクレーブ	1台1時間につき	1,020	
	地球釜	1台1時間につき	3,070	
	粉砕機	1台1時間につき	1,340	
	その他の原料処理機	1台1時間につき	590	
	試験器機	熱風循環式高温炉	1台1時間につき	1,220
		万能試験機(テンシロン)	1台1時間につき	1,140
フェードメーター		1台1時間につき	1,240	
フラジール通気度試験器		1台1時間につき	500	
偏光顕微鏡		1台1時間につき	640	
パームポロシメーター		1台1時間につき	740	
紙伸縮計		1台1時間につき	610	
横型引張試験器		1台1時間につき	680	
白色度計		1台1時間につき	800	
繊維長分布測定装置		1台1時間につき	1,230	
印刷適性試験器		1台1時間につき	1,540	
マイクロハイスコープ		1台1時間につき	1,870	
ハンディー圧縮器		1台1時間につき	710	
クリーンベンチ		1台1時間につき	660	
ガス透過率測定装置		1台1時間につき	910	
イメージアナライザー		1台1時間につき	720	
走査電子顕微鏡		1台1時間につき	3,050	
織物摩耗試験器		1台1時間につき	900	
落下衝撃試験器		1台1時間につき	970	
ショッパー型耐水度試験器		1台1時間につき	780	
風合い測定試験器		1台1時間につき	1,100	
ラウンダーメータ		1台1時間につき	680	
保温性試験機		1台1時間につき	810	
燃焼速度試験機		1台1時間につき	700	
その他の試験器機		1台1時間につき	620	
抄紙加工機		サイズプレス	1台1時間につき	980
		自動テストプレス	1台1時間につき	1,620
	樹脂成形プレス機	1台1時間につき	820	
	エンボスマシン	1台1時間につき	1,430	
	熱カレンダー	1台1時間につき	1,060	
	樹脂加工機	1台1時間につき	2,120	
	モールド試験機	1台1時間につき	900	
	艶付け機(亜鉛板を除く)	1台1時間につき	900	
	小型抄紙機	1台1時間につき	6,700	
	手すき抄紙室に据え付ける器具	1台1時間につき	530	
	スーパーカレンダー	1台1時間につき	1,380	
	その他の抄紙加工機	1台1時間につき	570	
	分析機器	顕微FT-IR	1台1時間につき	5,210
高速液体クロマトグラフ		1台1時間につき	900	
ガスクロマトグラフ		1台1時間につき	800	
自記分光光度計		1台1時間につき	660	
イオンクロマトグラフ		1台1時間につき	860	
元素分析用低真空電子顕微鏡		1台1時間につき	6,950	
ICP発光分析装置		1台1時間につき	3,730	
全有機炭素分析器		1台1時間につき	950	
熱分析装置(DSC)		1台1時間につき	990	
その他の分析機器		1台1時間につき	590	
加算額		電気、水道、付属設備を著しく使用する場合		実 費
施設	研修室[1]	半日につき	6,460	
	会議室	半日につき	4,270	
	研修室[1]	一日につき	12,930	
	会議室	一日につき	8,550	
	研修室[1]および[2]	半日につき	12,930	
	研修室[1]および[2]	一日につき	25,860	

## 7 所有主要設備

### (1) 抄紙・原料処理設備

設備名	製作所	型式	仕様	導入年度
多目的テスト抄紙機	川之江造機(株)		傾斜短網・順流式円網組合せ式 傾斜型短網傾斜角：0～20度 抄紙幅：550mm 抄紙速度：10～200m/min 抄紙坪量：12～250g/m <sup>2</sup>	H. 6 H. 12
	(株)大昌鉄工所		ウォータージェット処理装置 最大水圧：10Mpa、最大水量：66L/min 水門数：2門	
大型懸垂短網抄紙機	(株)梅原製作所		短網・短網組合せ式 抄紙幅：最大1000mm 抄紙速度：5～20m/min 抄紙坪量：8～200g/m <sup>2</sup> ウェットクレープ装置、抄紙部加熱化 タンデムローラー、キック配合装置	H. 6 H. 8 H. 14 H. 15 H. 16
小型傾斜短網抄紙機	(株)大昌鉄工所		順流円網・傾斜短網組合せ式 抄速：3～13m/min 抄紙幅：300mm 斜度：0～20度 ウォータージェット装置：圧力160kgf/cm <sup>2</sup>	H. 6
多目的テスト抄紙機 原料調整設備	(株)大昌鉄工所		パルパー：2m <sup>3</sup> セントリクリナー DDR：75kw×6P サイクリングタンク、配合ボーター、マンチェスト	H. 6
大型懸垂短網抄紙機 原料調整設備	(株)大昌鉄工所		バケットチェスト、振動スクリーン、スーパークロン セントリクリナー、インクライトローラープレス	H. 6
スーパーハイプレーター	(株)長谷川鉄工所	300-TB	ディスク径：300mm	S. 51
回転蒸解缶（地球釜）	羽田鉄工所		内容積：1.2m <sup>3</sup> 最高圧力：14kgf/cm <sup>2</sup> 原料処理量：約300kg	S. 46
ナイアガラピーター	熊谷理機工業(株)	TAPPI 標準型	ベットのプレート：厚さ3.2mm、幅43mm ローラー：直径194mm 面長：152mm 回転数：500rpm 標準処理量：約360g	S. 54
フラットスクリーン	(株)梅原製作所		振動式スクリーンプレート：7/1000in	H. 5
小野打カッター	小野打製作所	DL-150		S. 57
全自動平プレス	(株)羽島	HP-54A	最大加圧力：500g/cm <sup>2</sup> 最高温度：220℃ 加圧時間：0～30sec プレス寸法：500×400mm	H. 6
パルプ標準離解機	(株)東洋精機		TAPPI標準、JIS対応	S. 55
遠心脱水機	国産遠心機(株)	H-130-B		S. 58
叩解度試験機	東洋テスター(株)	ショッパー型	JISP8121に対応	S. 62

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
ろ水度試験機	東洋テスター(株)	カデイト型	JISP8121に対応	S. 62
パルプ保水度測定用 遠心分離器	熊谷理機工	RF-051N	最高回転数：4700rpm 最大遠心力：3020×g	H. 6
手すき道具一式			簀桁、漉槽、圧搾機	
大型打解機	(株)大昌鉄工所			H. 6
原料煮熟釜			大釜：約 30 kg 中釜：約 10 kg 小釜：約 3 kg	
回転蒸解缶	東洋テスター(株)		電気式(ヒーター)回転型 原料処理量：約 400g	S. 54
蒸解用オートクレーブ	坂本鉄工所		加熱方式：電気、蒸気 有効容積：120 ℓ 最高圧力：15 kg/cm <sup>2</sup>	H. 6
ナギナタピーター	(株)梅原製作所		容量：1 kg、2 kg	S. 42
ホルンダーピーター	(株)梅原製作所		容量：1 kg、4kg、8 kg、10 kg	S. 42 H. 6 H. 11
円型シートマシン	(株)東洋精機製作所		作成シートの大きさ：160 mm 金網：150 メッシュ	S. 49
角型シートマシン	熊谷理機工業(株)		作成シートの大きさ：25cm 角	S. 55
自動クーチング装置 付き角型シートマシン	熊谷理機工業(株)		作成シートの大きさ：25cm 角 クーチング回数：5回 クーチング速度：20 cm/sec	H. 7
多目的抄紙機 円網シリンダー	(株)梅原製作所		上網(14メッシュ)、下網(80メッシュ) 外寸：φ1220mm 幅：650mm	H. 11
小型抄紙機 円網シリンダー	(株)梅原製作所		上網(14メッシュ)、下網(80メッシュ) 外寸：φ655mm 幅：400mm	H. 11
高性能ミキサー	(株)エーテックジ ヤパン	Distromix B DB60-H	ローターステーター式攪拌装置 バッチ処理量：1.0~20 ℓ 最大回転数：3,000rpm	H. 17

(2)加工設備

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
多目的不織布製造装置	川之江造機(株)		抄速：1~10m/min オープン2台：働巾 250 mm ホッパーフィーダー2台：働巾 500 mm カート機2台：働巾 500 mm ウォータージェット装置：圧力 15Mpa サーマルライター、サーマルキレンター 速度制御システム	H. 6 H. 7 H. 11 H. 17
樹脂加工機	(株)勝賀瀬鉄工所		加工巾：600 mm 加工速度：0~10.0m/s	H. 5

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
テストコーター & ラミネーター	岡崎機械工業(株)	TC/DL-700S	加工速度：3～60m/min 加工巾：500mm（最大650mm） グラビコーター、S字トップコーター、 スプレコーター、ティップ式コーター、 ウェットラミネーター、ドライラミネーター、 計測制御システム	H. 6 H. 8 H. 11 H. 12
樹脂成形プレス	(株)神藤金属工業	AWFA-37	最高使用圧力：210 kg/cm <sup>2</sup> 成形型寸法：355×305mm 常用使用温度：200℃	H. 5
断 裁 機	余田機械工業(株)	富士デジタル スリッター型	裁断幅：1015mm	H. 6
モールド試験機	(株)垣内		紙漉型(金網)：リソグラフ吸引式 成型型(上下1組)：リソグラフ吸引 電気ヒーター、水蒸気吸引圧搾 乾燥成型型	H. 6
自動テストプレス	(株)神藤金属工業	AF-50 C	最大圧力：210 kg/cm <sup>2</sup> プレス面積：50×50cm 最高温度：400℃	H. 元
粉 碎 器	(株)吉田製作所	1029-JC	790rpm	H. 4
熱カレンダー	熊谷理機工業(株)		加工巾：400mm 最高使用温度：180℃ 加工速度：6.0m/s	S. 57
テスト用 エンボスマシン	(有)吉永鉄工	EM-600	加工巾：600mm 最高使用温度：150℃	H. 3
熱風循環式高温炉	旭科学(株)	HF-60	使用温度：0～600℃	H. 3
万能スリッター	(有)勝賀瀬鉄工所		許容坪量：12～250g/m <sup>2</sup> 最大幅：1000mm 巻き取り最大径：700mm	H. 6
スーパーカレンダー	(有)吉永鉄工		最大線圧：16 kg f/cm 最大速度：28m/min 最大温度：200℃	H. 7
スリッター	(株)西村製作所	TB-2A型	材料巾：550mm～250mm 材料最大径 φ600mm	H. 13
撚糸装置	金生鉄工所		10 錘	H. 13
織り機	(有)中村機械製作所	NS-M型	織り巾900mm	H. 13

### (3) 試験設備

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
生物顕微鏡	(株)ニコン	80iF-21-1	倍率：×4、×10、×20 ダブルポート装置付属	H. 17
万能投影機	(株)ニコン	V-12	倍率：×20、×100、×200 透過光及び反射光切替可能	H. 元
偏光顕微鏡	(株)ニコン	オプティコ 2 ポル	倍率：×4、×10、×40、×100 写真撮影装置付属	H. 6

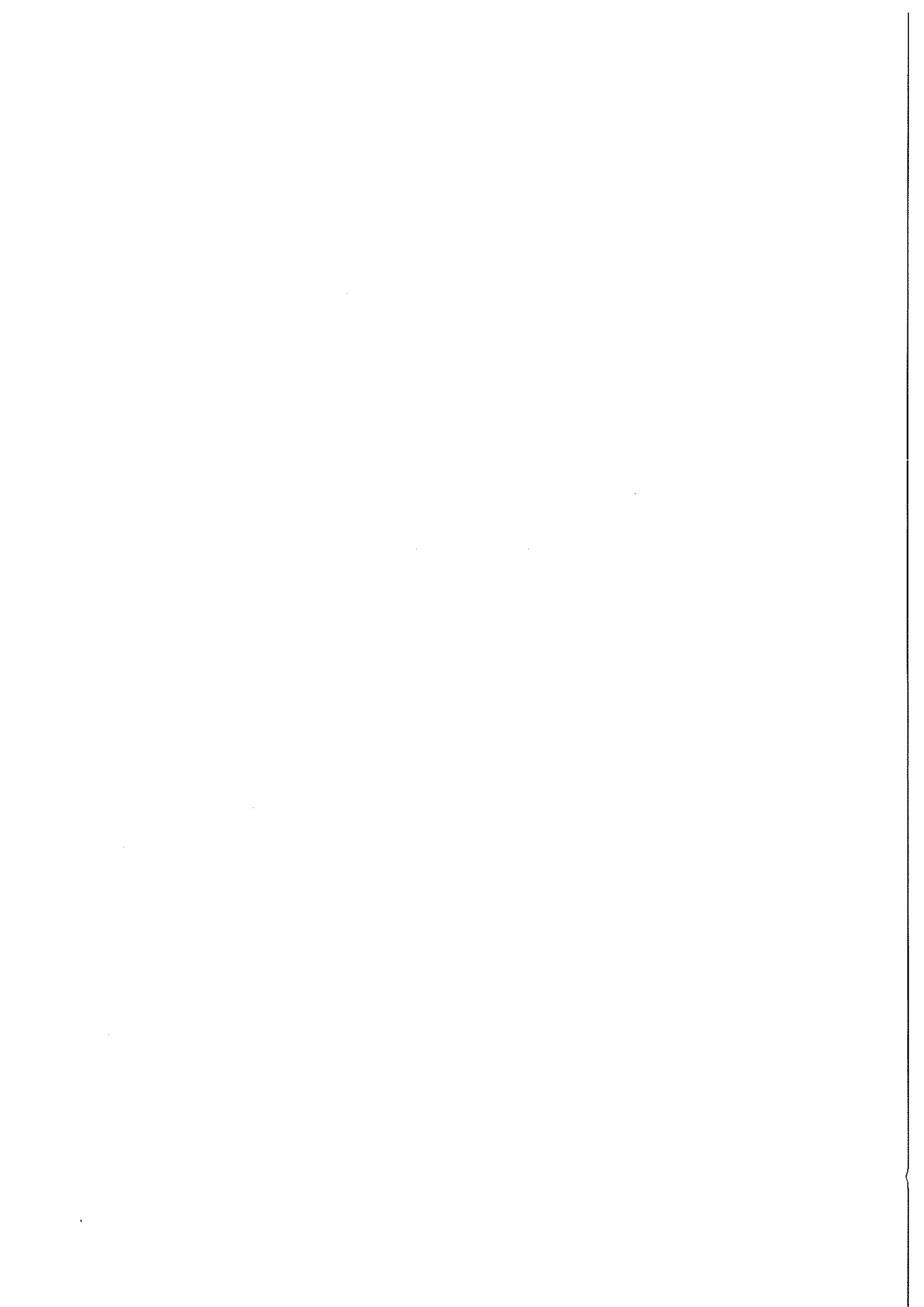
設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
生 物 顕 微 鏡	㈱ニコン	ワフチフオト2	倍率：×4、×10、×40、×100 マルチフォーカシング装置付属 顕微鏡カラーテレビ装置付属 カラーモニターユニット付属	H. 6
イオンクロマト	横河アナリティカルシステムズ(株)	IC-7000E	測定イオン：F、Cl、NO <sub>3</sub> 、NO <sub>2</sub> 、Br、SO <sub>4</sub>	H. 6
自記分光光度計	㈱日立製作所	U-3210	分光器：グレーティング・グレーティング 取差補正、ダブルモノクロ 瀬谷-波マウント 測定波長範囲：190nm～900nm 光源：無調整重水素ランプ 無調整ヨ素タンクステン	H. 3
繊維長測定装置	メツオオートメーション(株)	FS-200	分解能：50μm 測定速度：最大100本/秒、100ml/分	H. 6
顕微FTIR	日本電子(株)	JIR-DIAMOND20	波数領域：4000～400cm <sup>-1</sup> 最高分解能：2cm <sup>-1</sup> 光学系：シングルビーム トランスポート干渉計 検出器：DTGS 赤外顕微鏡 検出器：MCT 倍率：×400	H. 5
フーリエ変換赤外分光光度計	㈱島津製作所	FTIR-8300	波数領域：7800～350cm <sup>-1</sup> 光学系：シングルビーム方式 検出器：高感度焦電検出器(DLATGS) 干渉計：30°入射マイケルソン干渉計 S/N：2,600:1以上	H. 17
表面体積抵抗率測定機	㈱アトバンテスト	R12704/R8340A	電極寸法 主電極：φ50mm ガード電極：φ80mm φ70mm 対抗電極：110×110mm 試料最大寸法：150×140×厚さ5mm 最小寸法：φ85mm以上	H. 5
サイズテスター	熊谷理機工業(株)	2070	KBB法に対応	S. 59
バック平滑度試験機	㈱東洋精機	165	真空度表示範囲：0～760mmHg 真空度の設定：デジタルスイッチによる 1mmHgステップ	S. 63
通気性試験機	カトーテック(株)	KES-F8-API	圧力センサー半導体差圧ゲージ型 感度：フルスケール10V Lレンジ：2000Pa M、Hレンジ：200Pa	H. 元
IGT印刷適性試験機	熊谷理機工業(株)		印刷方法：振り子法、スプリング法	S. 58
動的浸透性試験機	㈱東洋精機製作所	No. 115	試験片寸法：幅25mm、長さ1000mm 円板の速度：15m/min以下 スリット寸法：1mm及び0.5mm×15mm	H. 元
高圧破裂度試験機	日本理学工業(株)	ミューロン型	最高圧力：45kg/cm <sup>2</sup> 、自動クランプ	S. 56



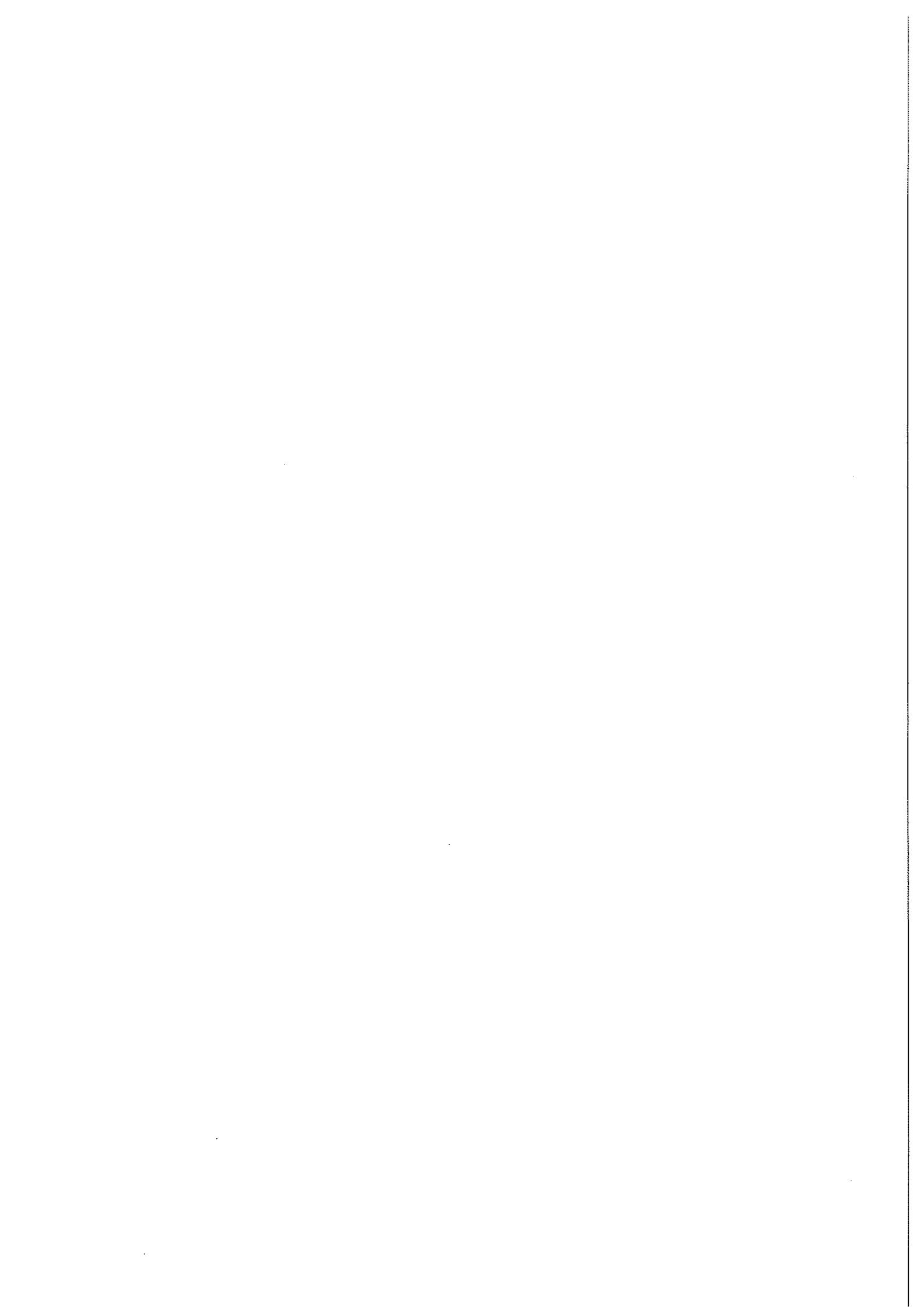
設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
ハンディー圧縮試験器	カトーテック(株)	KES-G5	検出器：リグ状力計 差動トランス方式 感度：フルスケール10V、1kgfまで 圧縮速度：0.01、0.1、1cm/sec、 0.02、0.00667mm/sec 試料寸法：2×2cm以上	H. 5
パームポロメーター	POROUS MATERIALS INC.		サンプル径：4.25cm 最大細孔径範囲：600～0.5μm(水) 130～0.035μm(FC-40)	H. 6
フラジール 通気度試験機	(株)大栄科学精器 製作所	AP-360	測定範囲：0.3～390cc/cm <sup>2</sup> /sec	H. 6
クラーク柔軟度試験機	(株)東洋精機製作所	108	回転速度：90°/15sec JIS P8143、L1709、L1003に対応	S. 59
複合印刷適性試験機	熊谷理機工業(株)	2277	印刷の種類：ダイレクトラビア印刷 オフセットラビア印刷 フレキ(フォーム)印刷 ホットメット加工 印刷方式：枚葉方式 印刷速度：約10～100m/分	H. 6
紙伸縮計	(株)安田精機	309	チャック間隔：0～100mm可変 変位測定：差動トランス 測定範囲：-10～10mm	H. 6
万能試験機	(株)村エテック	テンシロン UTA-1T	最大荷重：1ton エアチャック有	H. 5
白色度計	日本電色工業(株)	PF-10	積分球による拡散光照明の垂直受光 方式(エルベ方式)、蛍光度測定、 不透明度	H. 6
軽荷重引裂度試験機	熊谷理機工業(株)	エレメントル 型	目盛範囲：0～33g	H. 6
低圧破裂度試験機	(株)安田精機製作所	ミューロン型 No.305-YPL	適用範囲：破裂強さ1373KPa以下 厚さ：0.64mm以下 デジタル圧力計	H. 6
自動昇降式紙厚計	熊谷理機工業(株)	TM500	測定範囲：0～1.999mm 測定精度：0.001mm 測定圧力：0.55±0.05kg/cm <sup>2</sup> デジタル表示、記録計付属	H. 6
引裂度試験機	(株)東洋精機	エレメントル型	デジタル表示、エアチャック使用	H. 6
M I T耐折度試験機	熊谷理機工業(株)	2015-MR	折り曲げ荷重：0.5～1.5kg つかみ回転速度：175±10rpm	H. 6
ガーデンスオメーター	(株)東洋精機	158	空気透過量：最大350ml 透過面穴径：286±0.1mm	H. 6
イメージアナライザー	東洋紡績		画像マトリ：512×400画素×8ビット×12 画面 画像処理機能：個数、面積、 円相当径、フェル径、 最大弦長、周囲長等	H. 6

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
元 素 分 析 用 低 真 空 S E M	日本電子(株)	JSM-5310 L/JED2100	走査電子顕微鏡 検出器：大型高感度半導体 二次電子分解能：4.5nm(WD8 mm) 二次電子倍率：×15～×200,000 反射電子分解能：5.5nm(WD8 mm) 反射電子倍率：×15～×100,000 スーム型コンデンソンス 装備 加速電圧：0.5～3kv(0.1kv 幅) 真空度：6Pa～270Pa X線分析装置 リトラクタブル型 QBaseによる定性分析データベース	H. 6
オートクレーブ	サンヨー(株)		滅菌温度：105℃～121℃	H. 5
ハンドル-O-メーター	熊谷理機工業(株)		測定範囲：25g、50g すき間間隔：5～20 mm	S. 53
段ボール圧縮試験機	日本理学工業(株)	SAC	最大容量：5トン 圧縮板間隔：0～1000 mm 圧縮板大きさ：1000 mm四方	S. 44
万能引張試験機	東洋ホールディング	UTM-4L	最大荷重：300 kg ストローク：最大 1300 mm 引張速度：5～1000 mm/min	S. 45
恒温恒湿装置	タバイ	PR-3GM	温度範囲：-20～100℃ 湿度範囲：30～98%RH 内容量：60×85×80cm	S. 59
フェードメーター	スガ試験機(株)	紫外線フッ グライタイプ FAL-5	試料回転式、送風式、タイムスイッチ 温度調節装置	S. 59
インキュベーター	サンヨー	MIR-152	温度範囲：-10～50℃	H. 元
実体顕微鏡	(株)ニコン			H. 元
マイクロハイスコープ	(株)ハイロックス	DH-2200	倍率：20～100 可変、ビデオプリンター	H. 5
色彩色差計	(株)ミノルタ	CR-200		H. 3
変角光沢計	日本電色(株)	VGS-1001DP		H. 元
クリーンベンチ	サンヨー(株)	MCV-13BSF		H. 6
高速液体 クロマトグラフ	日製産業(株)	L-6000	検出器：UV-VIS 検出器、195～700nm 示差屈折率検出器、電導度検出器	S. 63
ガスクロマトグラフ 分析装置	(株)島津製作所	GC-7A	検出器：FID, TCD	S. 59
ガスクロマトグラフ 分析装置	(株)島津製作所	CG-14A	検出器：FID, TCD	H. 17
ICP発光分析装置	(株)パーキンエルマー	OPTIMA3000		H. 7
全有機体炭素計	(株)島津製作所	TOC-5000A	4ppb～4000ppm	H. 7
不織布風合い 計測システム	カトーテック(株)	KES-FB1 KES-FB2 KES-FB3 KES-FB4	引張り・せん断試験機 純曲げ試験機 圧縮試験機 表面試験機	H. 10

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
カスタム式織物 摩 耗 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	CAT-125	往復摩擦台距離：25 cm 往復摩擦台速度：125±5 回/分 ゴム膜、空気圧：0.5 kg/cm <sup>2</sup> JIS L-1906, L-1096 対応	H. 8
テーバー型織物 摩 耗 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	DTB-50	試験片寸法：φ13 cm 試験片回転速度：約70rpm JIS L-1906, L-1096 対応	H. 8
ショッパー型 耐 水 度 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	WR-1600DM	JIS L-1092 耐水度試験対応	H. 10
緩衝材用落下 衝 撃 試 験 装 置	吉田精機(株)	ACST-200	落下重錘質量：0.9～50 kg JIS Z-0235-76 対応	H. 9
保温性試験機	(株)大栄科学精器 製作所	ASTM 型 (恒温法)	衣料素材、ふとん、敷物、カーテン、建 築資材類の保温性能を評価する	H. 10
冷却遠心器	(株)日立製作所	CF-7DS		H. 7
粉 碎 機	ターボ工業(株)	T250-4J	粉碎室内径：φ250 mm 回転数：4000～10000rpm	H. 8
水蒸気透過度テスター	八洲貿易(株) Dr. Lyssy 社製	L80-4000 型 Ver. J	JIS Z-0208 及び K-7129 対応	H. 10
燃 焼 速 度 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	HFT-30	JIS L-1091C 法対応	H. 10
スプレーテスター は っ 水 度 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	SR-1	JIS L-1092 はっ水度試験対応	H. 10
マーチンゲール 摩 耗 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	403	JIS L-1096 摩耗試験機対応	H. 10
ラウンダーメーター	(株)大栄科学精器 製作所	L-8	不織布、繊維製品の水及び洗濯にす る堅牢度の測定	H. 11
分光蛍光光度計	(株)日立製作所	F-4500	光源：150Xe ランプ 分光器：ホリカワリソグ 900L/m 測定波長範囲：EX, EM200～730nm 分解：1.0nm	H. 10
環境総合実験システム	カトーテック(株)		衣服素材の清涼感による快適性を、 熱を水分の移動に関する特性によ り、数値化するシステム	H. 12
炭 化 装 置	光洋サーモシス テム(株)	KTF045N	加熱方式：電気抵抗加熱 温度制御システム 設定精度：±(0.3%FS+1digit) 最高使用温度：1100℃ 温度設定分解能：1℃ 調節動作：オートチューニング付き PID 制御	H. 13
熱 分 析 装 置	(株)島津製作所	DSC-60	温度範囲：常温～600℃	H. 15
電 気 炉	ヤマト科学(株)	FO-710	使用温度範囲：100～1150℃	H. 16
顕微鏡デジタルカメラ	(株)ニコン	DS-5M-L1	スラットアライメントコントロールユニット	H. 17
少量棚式チャンバー 凍 結 乾 燥 シ ス テ ム	東京理化器械(株)	FDU-1100 DRC-1N	トラップ温度：-45℃ 試料棚サイズ：W200mm×D230mm2 段	H. 17



## Ⅱ 業 務 概 要



## 1 試験研究

研 究 テ ー マ	予 算 項 目	担 当 部
保湿不織布による介護用ケアシートの開発	地域コンソ	不織布・加工部
製紙用繊維の改質による新清浄用紙の開発研究	一般研究	製紙技術部
天然物由来の加工薬品を用いた紙・不織布加工技術の研究	一般研究	不織布・加工部
紙の劣化に関する研究	一般研究	製紙技術部
新感覚不織布シートの開発	一般研究	不織布・加工部
水流交絡法による次世代機能シートの開発	一般研究	不織布・加工部

## 2 技術相談及び技術指導

### (1) 技術相談

項 目	件 数	内 容
原質調整	638	紙料の叩解、配合
抄紙加工技術	640	機能紙の抄造、含浸加工
紙の生産管理技術	649	抄紙合理化、品質向上
設備改善、設計	133	抄紙設備、加工機
省エネルギー技術	34	蒸気管理、節電
公害防止技術	44	排水処理
計	2,138	

### (2) 技術指導・技術支援

担 当 部	内 容
不織布・加工部	生産工程における異物混入防止に関する指導 パーマネント紙の加工方法について 不織布マスク改善指導 あく取りシートの性能について ファンシー用紙材料の試作について
製紙技術部	家庭紙の柔らかさについて 衛生用紙の用途開発について 東大寺文書ほか中世期の和紙に書かれた文化財修復復元について ISO取得維持管理指導 短網抄紙機の乾燥条件に関する指導

### 3 依頼試験及び設備使用

#### (1) 依頼試験

年 度	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
件 数	1,680	2,582	2,258	2,687	2,885	2,281	2,988	3,605	3,061	3,257	2,508
手数料(千円)	3,385	6,312	6,841	6,402	6,712	10,113	10,245	12,302	11,129	11,154	10,574

#### (2) 設備使用

年 度	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
件 数	460	634	672	893	1,040	860	1,021	893	1,250	775	893
使用料(千円)	281	488	488	636	848	675	941	756	915	513	594

### 4 工業所有権

区 分	状 況	出 願 日 等	工業所有権の名称	
特 許	登 録	登録日 H 8. 9. 18	紙風船	
特 許	登 録	登録日 H12. 12. 8	印刷用和紙の製造方法	
2001-262454	特 許	公開中	公開日 H13. 9. 26	無機粉体担持不織布シート
2004-065052	特 許	公開中	公開日 H16. 3. 4	多量の血液等を吸収できる吸収性物品とその使用方法
2004-187553	特 許	公開中	公開日 H16. 7. 8	家畜解体用の吸液マットおよび吸液沈材の保持シート
2005-113287	特 許	公開中	公開日 H17. 4. 28	模様付き不織布の製造方法および模様付き不織布
2006-159000	特 許	公開中	公開日 H18. 6. 22	微生物担持シートおよび排水浄化方法
2006-207046	特 許	出願中	出願日 H17. 2. 25	抗菌性の紙、不織布または繊維製品
	特 許	出願中	出願日 H17. 6. 9	エンボス加工クレープ紙の製造方法およびエンボス加工クレープ紙
	特 許	出願中	出願日 H18. 3. 9	石英ガラス不織布の製造方法
	特 許	出願中	出願日 H18. 3. 30	保湿不織布及びその製造方法

### 5 開放試験設備利用研修事業

日 程	設 備	名	研修修了者数
H17. 7. 26	KES風合い計測システム		1名
H18. 1. 17	低真空走査型電子顕微鏡		4名



## 6 研修生の受け入れ

人数	期 間	内 容	備 考
1	5/16～ 5/18	紙の試作研修	京都工芸繊維大学大学院
2	7/25～ 7/28	紙の試作研修	京都工芸繊維大学大学院
2	8/22～ 9/ 2	インターンシップ	高知工科大学
2	8/22～ 8/26	インターンシップ	高知工業高等専門学校
7	8/23～ 8/24	不織布の物性測定に関する研修	京都女子大学
3	8/29～ 9/ 1	紙の分析に関する研修	吉備国際大学大学院
1	9/ 5～ 9/ 9	手すき和紙の作製研修	高知女子大学
3	9/12～ 9/16	楮紙製造工程の研修	昭和女子大学
1	9/26～ 9/28	顕微鏡による表面観察に関する研修	広島市立大学
2	10/ 3～10/ 7	製紙技術の研修	㈲矢口浩悦庵
2	10/24～10/26	紙の試作研修	京都工芸繊維大学大学院
1	12/19～12/21	紙の試作研修	京都工芸繊維大学大学院
3	9/26～ 9/30	文化財修復和紙の作製研修(一期生)	国宝修理装こう師連盟
3	10/24～10/28	文化財修復和紙の作製研修(二期生)	国宝修理装こう師連盟

## 7 講師派遣及び口頭発表

会 名	場 所	テ ー マ	発 表 者	年 月 日
日本繊維機械学会 第 58 回年次大会	大阪市	竹の有効利用としての竹/PLA 複合材料における竹フィブリ ル化の影響	近森啓一	H17. 5.26
文化財保存修復学会	東京都	セルロース誘導体を用いた紙 資料の強化法について (その3)	関 正純	H17. 5.14
産業技術連携推進会 議物質工学部会第1 4回木質科学分科会	山形市	天然物由来の加工薬品を用い た紙・不織布加工技術の研究	森澤 純	H17.10. 4
第 4 4 回機能紙 研究発表講演会	徳島市	天然物由来の加工薬品を用い た紙・不織布加工技術の研究	森澤 純	H17.11. 8
成形加工シンポジ ア' 05	仙台市	製紙技術を利用した竹/PLA 複 合材料の圧縮成型	近森啓一	H17.11.24
R S P 成果説明会 2005～2006	高知市	天然物由来の加工薬品を用い た紙・不織布加工技術の研究	森澤 純	H18. 2.28
四国紙パルプ研究協 議会平成17年度第 2回講演会	当セン ター	木材パルプの柔らかさ等を含 めた評価試験の報告	有吉正明	H18. 3.10

## 8 客員研究員招へい事業

客員研究員名	矢井田 修	役職名	京都女子大学家政学部生活造形学科教授
項目	日程	内容	
研究手法及び職員 資質向上の指導	H17. 7. 27	保湿ケアシートに適する基材不織布について	
	H17. 8. 22・23	保湿ケアシートの市場動向及び感性機能評価方法について	
	H17. 11. 10	保湿ケアシートの感性機能評価試験項目について	
	H18. 2. 14	平成17年度共同研究結果の取りまとめについて	
	H18. 3. 17	不織布の海外情勢について	

## 9 新商品開発研究事業

### (1) 多目的不織布製造装置研究部会(会員数: 43名)

開催日	テーマ	等	参加数
H18. 3. 9	ソロテックスを用いた不織布の製造 ソロテックス繊維 (ポリトリメチレンテレフタレート) P T T (1.1dt×38mm 100%) カシミア並みのソフト性、嵩高性、ストレッチ性、成形性等の 特徴を持つソロテックス繊維を用いた水流交絡不織布を作製		5
計			5

### (2) コーター&ラミネーター研究部会(会員数: 42名)

開催日	テーマ	等	参加数
H17. 6. 16	間欠グラビアロールによる加工試験 原紙: 水解紙、PETフィルム ①間欠グラビアロールによるグラビア加工 ②間欠グラビアロールによるドライラミ加工		5
計			5

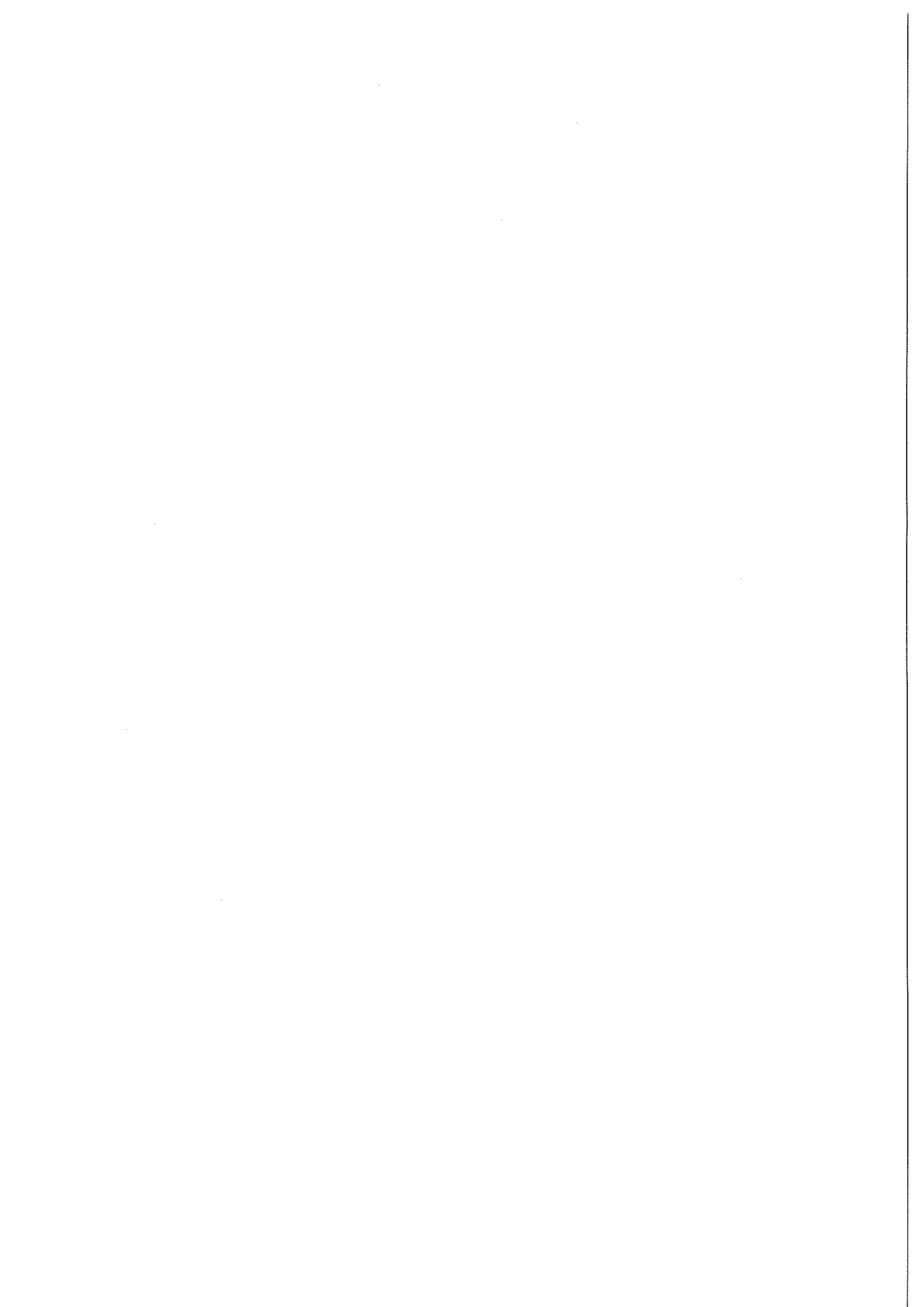
### (3) 多目的抄紙機研究部会(会員数: 43名)

開催日	テーマ	等	参加数
H17. 6. 23	0.8dtex ポリ乳酸紙の試作		3
H17. 8. 4	センター開放事業 クレープ紙の試作		40
H18. 1. 25	内添可能な耐油剤を使用した紙の抄紙		4
計			47

### (4) 紙質研究会(会員数: 11名)

開催日	テーマ	等	参加数
H17. 9. 12 ～ H17. 9. 14	様々なネリ (ノリウツギ、アオギリ等) を使った紙の試作 講師: 高知県立紙産業技術センター 元 技術第二部長 大川 昭典		5
H18. 1. 10 ～ H18. 1. 12	土 (白土、胡粉など) 入り、米 (もち米) 入りの紙の試作 講師: 高知県立紙産業技術センター 元 技術第二部長 大川 昭典		6
H18. 3. 16	版画用試作紙の評価と版画用紙について 講師: 愛知県立芸術大学 美術学部 助教授 倉知 久		8
計			19

### Ⅲ 調查研究報告



## 介護用ケアシートの感性機能評価 (第1報)

松本 博 澤村 淳二 田村 愛理 森澤 純 鈴木 慎司 池 典泰 山崎 裕三  
矢井田 修\* 岩田 侑子\* 山田 奈々\*

### *Sensitivity Functional Evaluation of Care Sheets for Nursing (Part 1)*

*Hiromu MATSUMOTO Kiyotsugu SAWAMURA Eri TAMURA  
Jun MORISAWA Shinji SUZUKI Noriyasu IKE Yuzo YAMASAKI  
Osamu YAIDA\* Yuko IWATA\* Nana YAMADA\**

#### 1. 目的

介護用ケアシートは介護者の手に直接触れるものであり、被介護者の皮膚に直接触れるものである。

また、ただシートが強ければいい、破れなければいいというものではなく、介護者が使いやすく、被介護者が心地良いものでなければならない。

そのため、一般的な強伸度試験なども当然必要であるが、その他にも製品を使用するシーンを想像して、そのシーンで求められる特性を数値化する方法を考える必要がある。

そこで、KESの測定法を参考にして、シートが使用される状況をできるだけ再現した実験条件を設定し、感性機能測定値とモニターに試作品を触って評価してもらい官能試験との関係をより明確にした上で、感性機能測定値による目標の数値化、試作品の評価を行う。

#### 2. 試験内容

高知県立紙産業技術センター設置の多目的不織布製造装置を使用して、2台のカード機からウェブ(レーヨン、PET)を出し、その間にティッシュペーパーをはさみ、水流交絡処理装置(WJ装置)で複合、一体化してパルプ入りспанレース不織布を試作

し、保湿加工を行った。

製造条件は、以下のとおりである。

#### ・不織布原紙製造条件

ティッシュペーパー：河野製紙株式会社製(NBK P100%、目付21 g/m<sup>2</sup>)

レーヨン繊維：1.7dt×40mm

PET繊維：0.9dt×44mm、2.2dt×51mm、6.4dt×64mm、4.0dt×51mm(中空繊維)

ライン速度：7 m/min

乾燥温度：120℃

WJ搬送ベルト：50メッシュ

WJノズル：0.08mm(孔径)×0.5mm(ピッチ)

WJ圧力：5.0MPa(両面処理)

#### ・保湿加工条件

不織布に保湿液を十分に浸み込ませた後、高知県立紙産業技術センター設置の樹脂加工機の絞りロールを使用して、保水率200%になるように加工した。

保湿液は、河野製紙株式会社製保湿液を10倍に希釈したものを使用した。

乾燥は、80℃に設定した熱風オーブンで十分に熱風乾燥した後、23℃、50%RHの部屋で24時間以上調湿してから測定に用いた。

表1 供試サンプルの仕様

試料No.	ティッシュペーパー層		ウェブ層			目付 (g/m <sup>2</sup> )
	パルプ 配合量(%)	レーヨン 配合量(%)	PET			
			配合量(%)	繊維度(dt)	繊維長(mm)	
⑤-1	50	35	15	0.9	44	47.0
⑤-2	50	25	25	0.9	44	44.1
⑥-1	50	35	15	2.2	51	45.5
⑥-2	50	25	25	2.2	51	41.6
⑦-1	50	35	15	6.4	64	54.0
⑦-2	50	25	25	6.4	64	52.3
⑧-1	50	35	15	4.0	51	59.0
⑧-2	50	25	25	4.0	51	48.6
③-3	50	50				47.1

\*京都女子大学家政学部

## 2. 1 強伸度測定

万能引張試験機を使用して、チャック間距離100mm、サンプル幅50mm、試験速度300mm/minの条件で強伸度測定を行った。

## 2. 2 ドレープ性の試験

布状物質の柔軟度(ドレープ性)を数値及びグラフで表示するドレープテスターを使用した。

布を採取する前に、布に軽くアイロンをかけて、余分なしわをとる。次に型紙を用い、試料に直径25.4cmの円形のしるしを正確につけ、しるしどおりに裁断する。

この際、試料裁断面に「ホツレ」や「毛羽立ち」が無いように注意し、その中心には3mm程度の穴をあける。

試料は各2枚ずつ採取し、2回ずつの平均値を示す。

ドレープテスターの試料台に試験片をのせ、さらに、試料押さえ円盤をのせた後、記録紙をセットする。

試験操作(自動計測)に従って操作を行い、ドレープ形状を描画するとともに、ディスプレイに表示された投影面積( $\text{cm}^2$ )を記録する。

また、試料を試験機からはずす前に、ドレープのひだ(数、方向、形状など)についても観察・記録する。

次に、下記の式を用いてドレープ係数を求める。

$$\text{ドレープ係数 } F (\%) = (A_d - S_1) / (S_2 - S_1) \times 100$$

$A_d$  : 試料片の垂直投影面積(ドレープ形状面積)

$S_1$  : 試料台の面積(直径12.7cm)

$S_2$  : 試料の面積(直径25.4cm)

ドレープ係数 $F$ の値が小さいものほど、ドレープしやすいと言える。

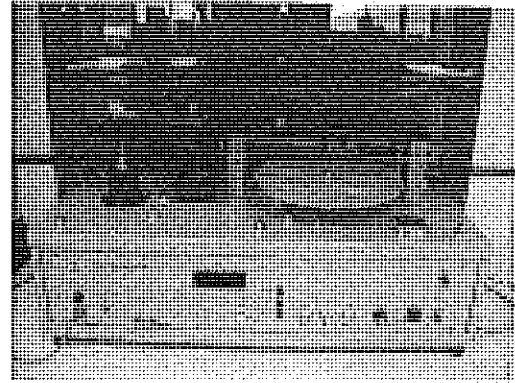


写真1 ドレープテスター

## 2. 3 吸水性評価

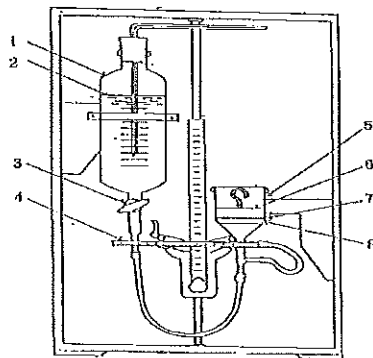
吸水性試験は、吸水速度、飽和吸水量が同時に評価できるラローズ法により評価を行った。

ラローズ法は、20°Cの蒸留水を吸水容器①に入れ、水平な直径6cmのガラスフィルター⑧の表面に一定圧力で直径6cmの円形試料を接触させ、コック③を開き、ガラスフィルター上部及び吸水計測管(ピペット)④からにじみ出た水を軽く拭き取り、ピペット内の水の移動により測定する。

ガラスフィルター上に試料⑦とその上に重り⑥を載せるが、試料をつけた重りをガラスフィルター面上に静かにのせた時が実験開始時刻となる。

ピペットの目盛りを読み取る時間は、吸水状態に合わせて、1秒、3秒、5秒、7秒、9秒〜飽和状態までとした。

荷重は、ラローズ法で定められている17g/ $\text{cm}^2$ を用いた。



- |             |               |
|-------------|---------------|
| 1. 吸水容器     | 5. 吸水試験部      |
| 2. 20°Cの蒸留水 | 6. 重り         |
| 3. コック      | 7. 直径6cmの円形試料 |
| 4. 吸水計測管    | 8. ガラスフィルター   |

図1 ラローズ法吸水測定装置

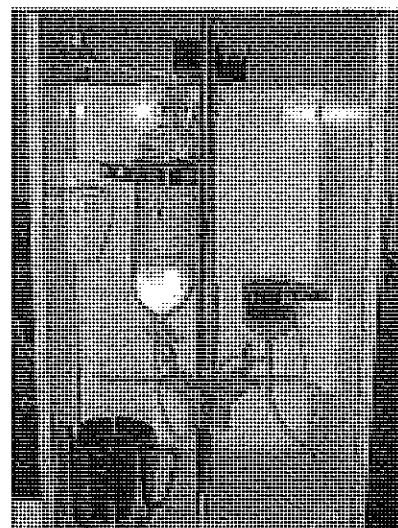


写真2 ラローズ法吸水測定装置

## 2. 4 KESシステムによる測定

引張、曲げ、剪断、圧縮、表面特性をKES-FBシステムで、 $q$ -max、定常熱伝導、保温性はKES-F7で測定した。KES-FBシステムは、それぞれの機種(KES-FB1~4)が一台のメインアンプブロックとコンピューティングブロックに連結されており、20cm×20cmの大きさの試料一枚ですべての測定を行うことができる。

測定項目及び単位は、KES測定項目に記すとおりである。

### ・KES-FB1 引張試験

『ストリップ二軸引張変形』と呼ばれる変形様式で行い、歪の速度は $4.00 \times 10^{-3}/\text{sec}$ である。

最大荷重 $F_m=500\text{gf}/\text{cm}$ まで引っ張り、変形回復過程に移る。

特性値は次のように定義される。

LT：引張の線形性

WT：単位面積あたりの引張エネルギー

RT：引張レジリエンス

EMT：最大荷重(500gf/cm)の伸び率

### ・KES-FB1 剪断試験

引張試験と同様のストリップ二軸引張変形様式で、たて方向に力 $W$ を与え、よこ方向に剪断変形を与える。

剪断ずり速度は $0.417\text{mm}/\text{sec}$ とし、力 $W$ は $\text{gf}/\text{cm}^2$ とする。

特性値は次のように定義される。

G：剪断剛性

2HG：剪断角0.5度におけるヒステリシス

2HG5：剪断角5度におけるヒステリシス

### ・KES-FB2 曲げ試験

曲率 $K=-2.5 \sim +2.5(\text{cm}^{-1})$ の範囲で等速度曲率の純曲げを行う。

変形速度は $0.50(\text{cm}^{-1})/\text{sec}$ である。

特性値は次のように定義される。

B：単位長さあたりの曲げ剛性

2HB：曲げヒステリシス

### ・KES-FB3 圧縮試験

面積 $2\text{cm}^2$ の円形平面を持つ剛板間で圧縮する。

特性値は次のように定義される。

LC：圧縮特性の線形性

WC：圧縮エネルギー

RC：圧縮レジリエンス

### ・KES-FB4 表面試験

試料は平滑な金属平面状に置き、 $0.1\text{cm}/\text{sec}$ の一定の速さで水平に $2\text{cm}$ 移動させる。試料には、 $20\text{gf}/\text{cm}$ (単位幅当たりの力)の一軸張力が与えられる。

特性値は次のように定義される。

MIU：平均摩擦係数

MMD：摩擦係数 $\mu$ の平均偏差

SMD：表面の粗さの平均偏差(厚みの平均偏差)

ここでは、 $\mu$ は摩擦力/試料を圧する力である。

### ・KES-F7 $q$ -max測定(冷温感測定)

試料はCoolBase(断熱材)の上に置く。

$30^\circ\text{C}$ に設定したT-Box(貯熱板)をすばやく試料の上に置き、 $10^\circ\text{C}$ 温度差での単位面積当たりの熱流束を測定する。

測定時の圧力は $P = 90\text{gf}/9\text{cm}^2 = 10\text{gf}/\text{cm}^2$ (T-Box重量：90g)である。

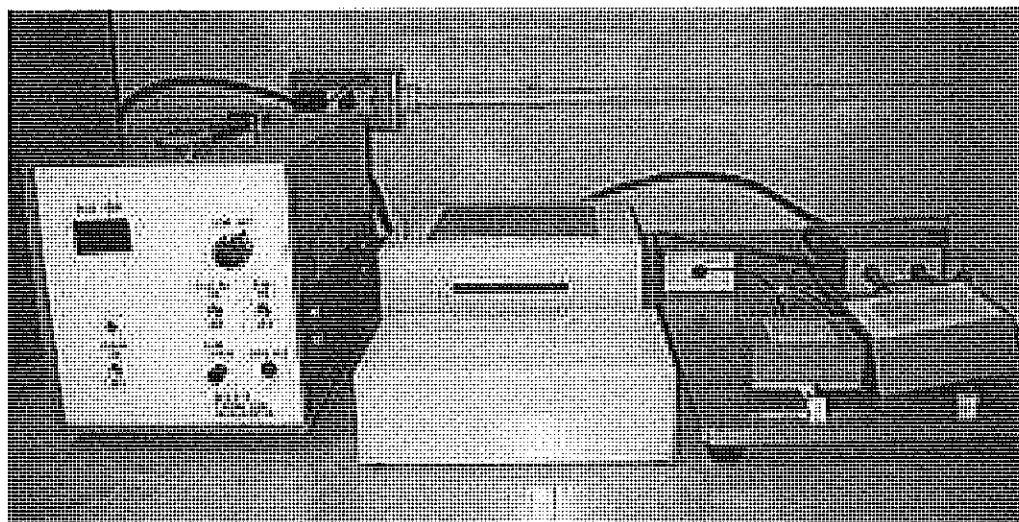


写真3 KES-F7  $q$ -max測定機

表2 KESの測定項目

特性	項目	特性値の内容	単位	備考
引張	LT	引張線形		値が小さい程初期に伸び柔らかい。
	WT	引張仕事量	$g \cdot cm/m^2$	値が大きい程よく伸びる。
	RT	引張レジリエンス	%	値が大きい程回復性がよい。
曲げ	B	曲げ剛性	$g \cdot m^2/cm$	値が大きい程曲げ剛い。
	2HB	曲げヒステリシス	$g \cdot cm/cm$	値が大きい程曲げ変形からの回復性が悪く、布の弾力感がない。
せん断	G	せん断剛性	$g/cm \cdot degree$	値が大きい程せん断剛い。
	2HG	せん断角0.5度におけるヒステリシス	$g/cm$	値が大きい程わずかなせん断変形における回復性が悪い。
	2HG5	せん断角5度におけるヒステリシス	$g/cm$	値が大きい程大きなせん断変形における回復性が悪い。
圧縮	LC	圧縮線形特性		値が小さい程初期に圧縮柔らかい。
	WC	圧縮仕事量	$g \cdot cm/cm^2$	値が大きい程つぶれやすい。
	RC	圧縮レジリエンス	%	値が大きい程圧縮変形からの回復性がよい。
表面	MIU	摩擦係数		値が大きい程布の表面がザラザラしている。
	MMD	摩擦係数の平均偏差		値が小さい程MIU値が一定であり、より滑らかである。
	SMD	表面の凹凸のばらつき	$\mu$	値が大きい程布の厚みが一定でなく場所によるばらつきが大きい。

## 2. 5 官能試験

人間が使用する上で肌触りなどをどのように感じ、拭き心地がどのようなかを調べるために官能試験を行った。

試料は、保湿加工後にエンボス加工した試料を使用し、最終的には最もケアシートとして適している一枚を決定することとした。

### 2. 5. 1 SD法

まず、結果が視覚的に分かりやすい点からSD法を用いることにした。

SD法とは、さまざまな形容語の対で構成された複数の評定尺度を用いて、各項目の印象を各尺度上に評定する。

この評定を何人かの被験者に行ってもらい、その評定平均を求めて結果とする方法である。

形容語にはケアシートに求められる特性を数個対にして使用した。

しかしながら、試料ひとつずつを評定するため被験者に多大な負担がかかり、期待していたほどに分かりやすい結果には至らず、SD法による官能検査は失敗に終わった。

### 2. 5. 2 順位法

次に、被験者の負担を考え、一度に多数の試料を

処理できるため、時間、労力が少なくすむとされる順位法を用いた。

順位法とは、ある特性または嗜好について順位をつけさせるものである。

特性項目にはSD法のときに用いた、ケアシートに求められる特性を使用した。

ケアシートとして実際使用したいと思う順位もつけてもらい、結果は、試料ごとに順位を集計し、また、順位を得点化して評価した。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 強伸度測定

各サンプルについて強伸度測定を行った。

図2、3に各サンプルの破断強度測定結果を示す。破断強度はサンプルの強さのメジャーとして最も一般的である。

保湿加工をすると強度が原紙の5～7割に低下している。

原紙を触った感触ではPETを配合していない③-3が最もしっかり繊維が交絡しているように感じるが、特に⑤や⑧のシリーズは保湿前後とも③-3より強い結果となった。

図4、5に各サンプルの破断伸度の測定結果を示す。



破断伸度はサンプルの伸びやすさのメジャーとして最も一般的である。

③-3と比べてPETを配合している⑤~⑧すべてのサンプルが特にMD方向でよく伸びた結果となった。

配合したPETの繊維長は44mmから64mmまで変化させたが、破断伸度には直接的には影響しなかった。

破断伸度、破断強度からいろいろな情報は得られるが、実際に介護用ケアシートとして用いる際には、破断するまで変形させて使用することはほとんどない。

拭くものの形に添って変形するのに必要なのはせいぜい5~10%である。

快適に使える介護用ケアシートにするためには、この領域で適度な変形のしやすさと強度を両立することである。

図6、7に10%変形させたときの強度の測定結果を示す。

保湿加工したとき、破断強度が低下した割合以上に10%伸度強度は低下している。

このことは、初期は弱い力で拭くものの形に変形して、柔らかい触感を与え、ある変形割合を超えると強度が上がり、しっかり拭くことができる理想に近い変形の仕方であることが分かる。

また、10%伸度強度は実際に触ったときの柔らかさに対応した挙動を示すので、柔らかさの目安として使うこともできる。

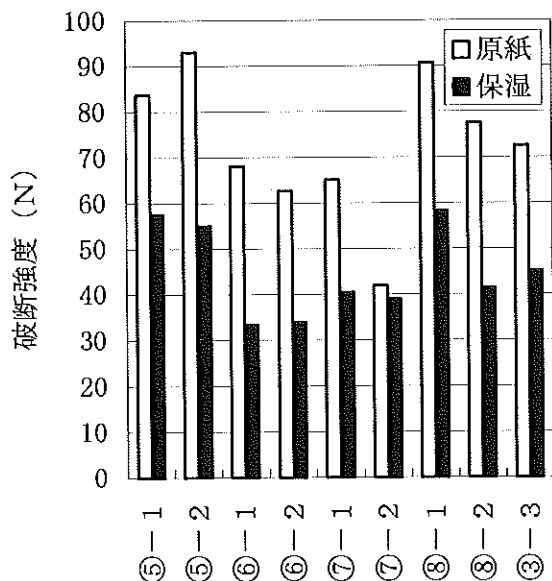


図2 原紙及び保湿加工後のMD方向の破断強度

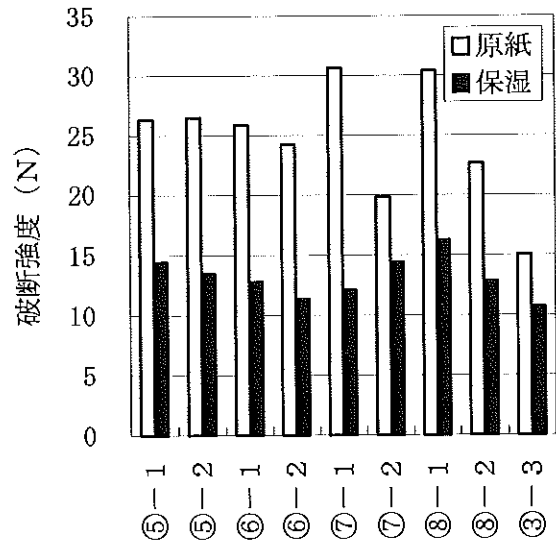


図3 原紙及び保湿加工後のCD方向の破断強度

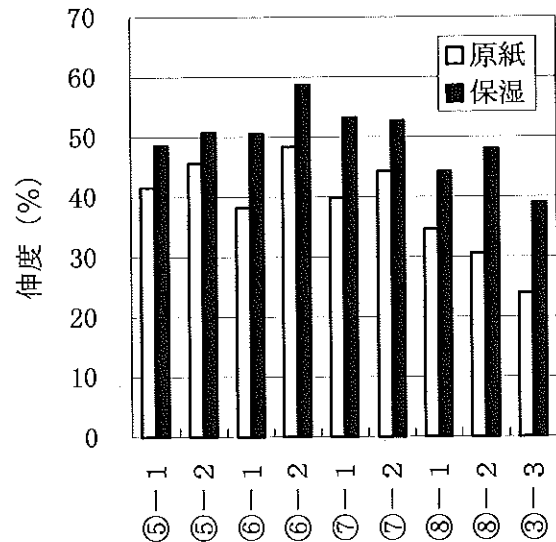


図4 原紙及び保湿加工後のMD方向の破断伸度

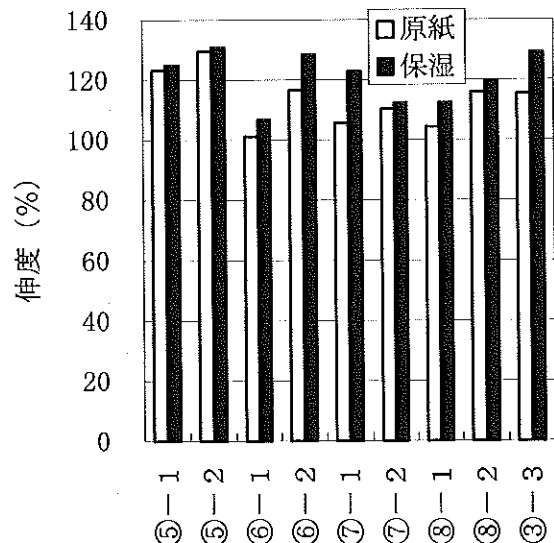


図5 原紙及び保湿加工後のCD方向の破断伸度

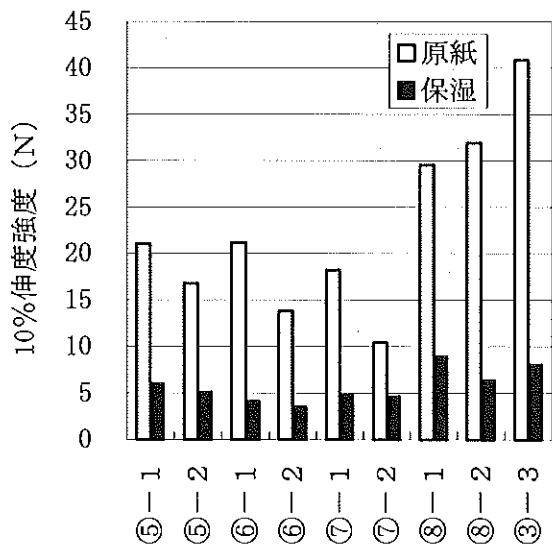


図6 原紙及び保湿加工後のMD方向の10%伸度強度

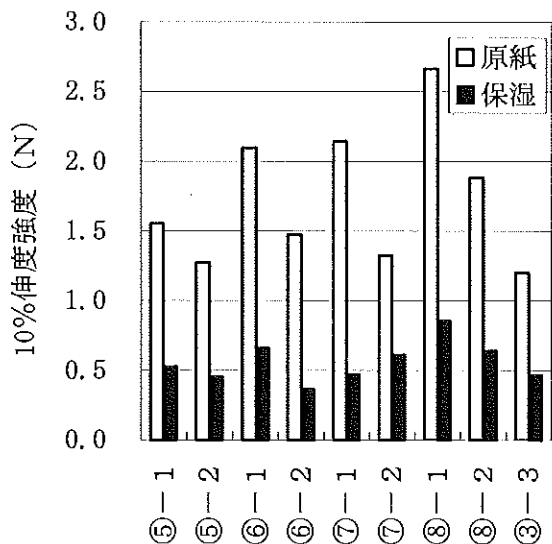


図7 原紙及び保湿加工後のCD方向の10%伸度強度

### 3.2 ドレープ性の試験

図8にドレープ率を測定した結果を示す。保湿加工したことによりドレープ率が大きく低下し、肌触りが大きく向上することが分かった。

PETを配合していない③-3がドレープ率が小さくなっているが、PETを配合したものについては、サンプル間の差があまり明確にあらわれなかった。

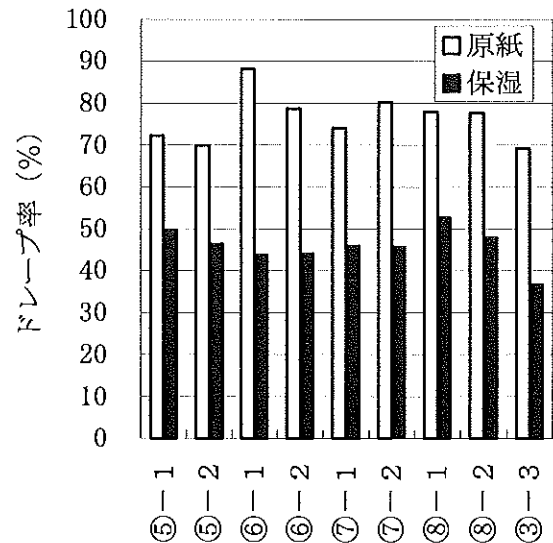


図8 原紙及び保湿加工後のドレープ率

### 3.3 吸水性評価

図9、10に原紙及び保湿加工後の不織布についてラローズ法による吸水性を測定した結果を示す。

保湿加工すると吸水性は原紙の約半分に低下することが分かった。

保湿加工率を上げていくと、ますます吸水性が低下することが考えられるので注意が必要である。

PETの配合量が少ない方が吸水性が良い結果となった。

PETよりレーヨンの方が親水性が高い繊維といわれているので妥当な結果である。また、繊度の小さい繊維を配合したほうが吸水性が高くなっている。

繊度が小さいほど繊維間の隙間が多くなり、水を吸いやすくなるためと考えられる。

吸水速度の速い繊維は到達の吸水量も多い。

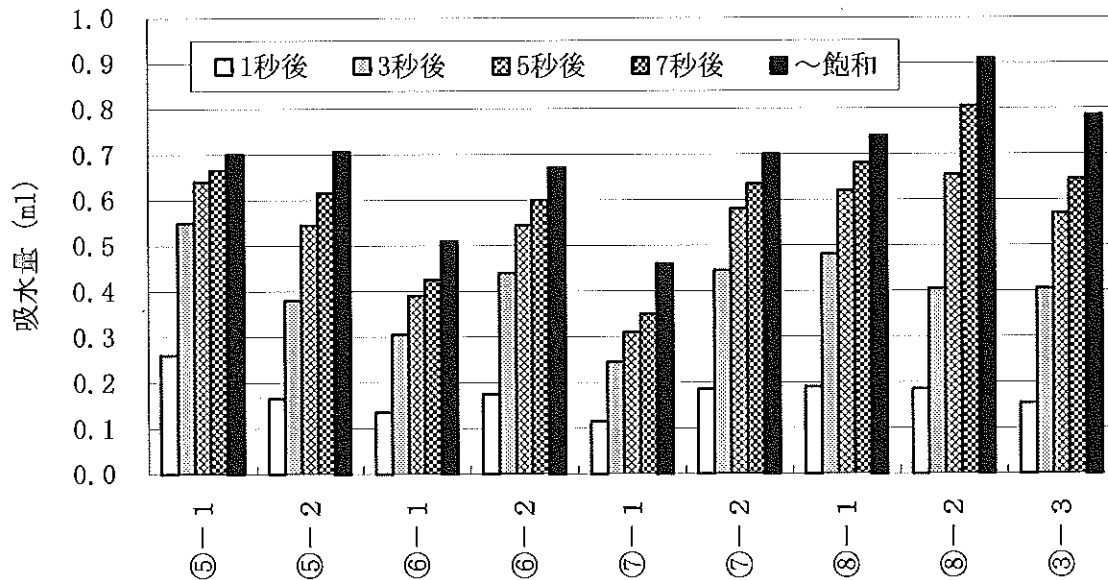


図9 原紙の吸水性試験結果

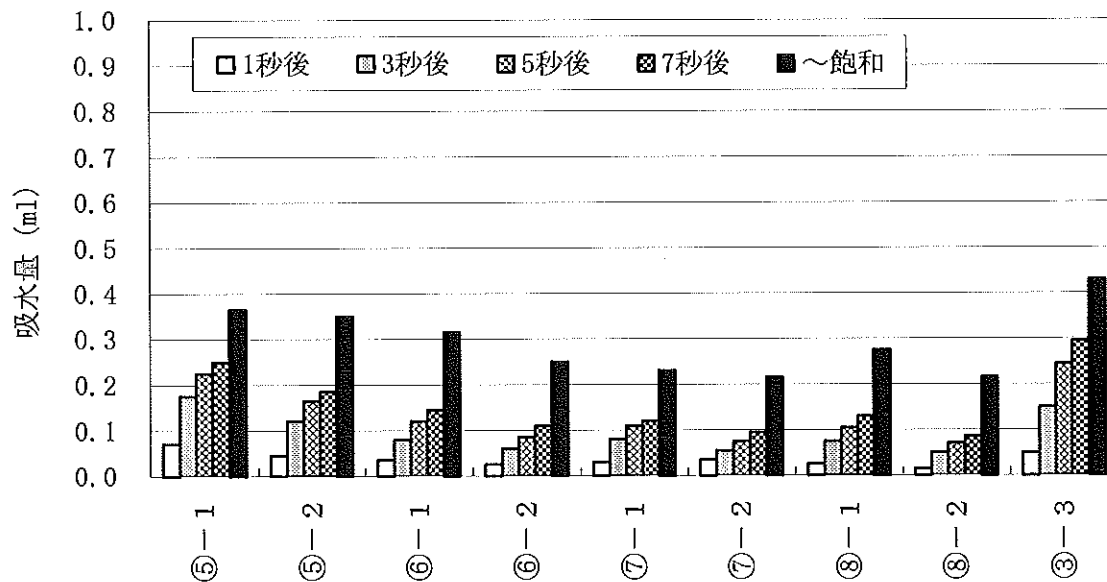


図10 保湿加工後の吸水性試験結果

### 3. 4 KESシステムによる測定

図11、12にKES-FB1 LT測定結果を示す。

この測定領域ではいずれのサンプルも引張の線形性が高く、サンプル間の差異は見られなかった。

図13、14にKES-FB1 G測定結果を示す。

サンプル間の差異が大きく現れ、実際に触ったときの柔らかさと相関があり、今後、サンプルを評価していくうえで有用な評価方法となる。

図15、16にKES-FB2 B測定結果を示す。

サンプル間の差異が大きく現れている。

サンプルを折り曲げるのに必要な力を直接測定しており、実際に触ったときの柔らかさと強い相関があり、今後、KES-FB1 G同様、サンプルを評価

していく上で有用な評価方法となる。

図17、18にKES-FB3 LCおよびWC測定結果を示す。

ふんわり感、厚み感の評価に使えることを期待していたが、サンプル間の差異が明確でないため、測定条件を含め、再検討する。

図19、20にKES-FB4 MIU、図21、22にMMD、図23、24にSMD測定結果を示す。

不織布表面のなめらかさの評価に使えることを期待していたが、保湿加工により繊維の表面エネルギーが変化する効果、保湿加工により柔らかくなり測定端子が沈み込みやすくなる効果、保湿加工により不織布製造装置の乾燥ネットの網目が消える効

果などが影響しあって単純には理解できない結果となった。

図25にKES-F7 q-max測定結果を示す。

保湿加工した方、レーヨンが多い方、PETの織度が小さい方がq-maxは大きい結果となった。

保湿加工すると熱伝導率の高い液体が繊維と測定板の間に入ることになり、q-maxは大きくなる。

レーヨンはPETより熱伝導率が大きいので、レーヨンの配合比が大きい方がq-maxは大きくなる。

PETの織度が小さい方が不織布表面が緻密になり、測定版との接触面積が大きくなるためq-maxが大きくなる。

以上は、非常にリーズナブルな結果が得られたことになる。

今後は、q-maxの値がいくらまでなら、ユーザーが使用したときに冷たく感じることがないかを調べる。

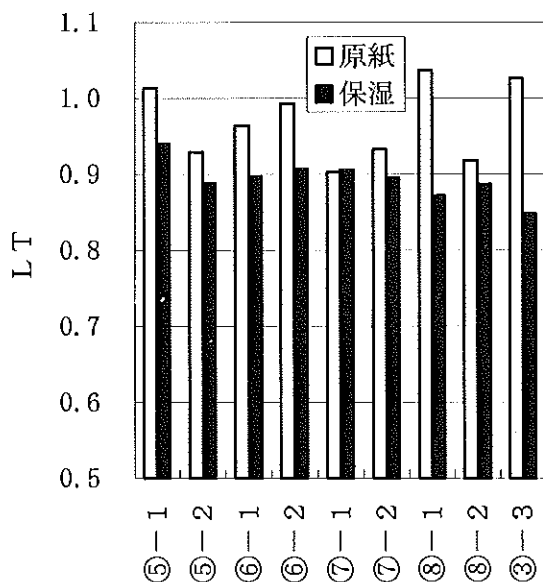


図11 原紙及び保湿加工後のMD方向のKES-FB1 LT (引張の線形性)

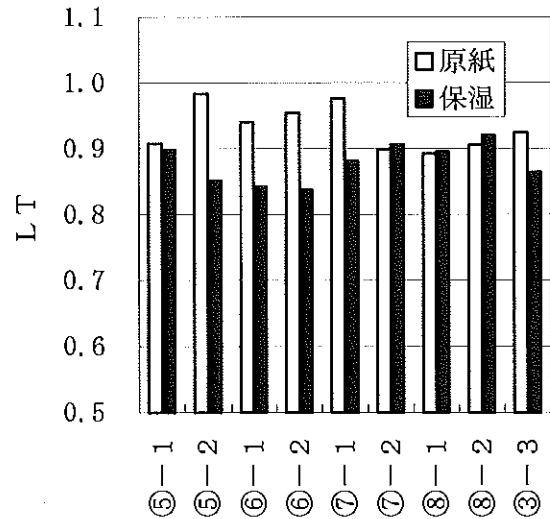


図12 原紙及び保湿加工後のCD方向のKES-FB1 LT (引張の線形性)

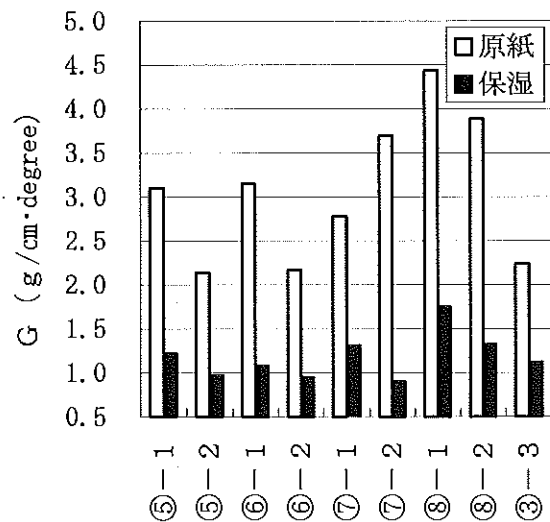


図13 原紙及び保湿加工後のMD方向のKES-FB1 G (せん断剛性)

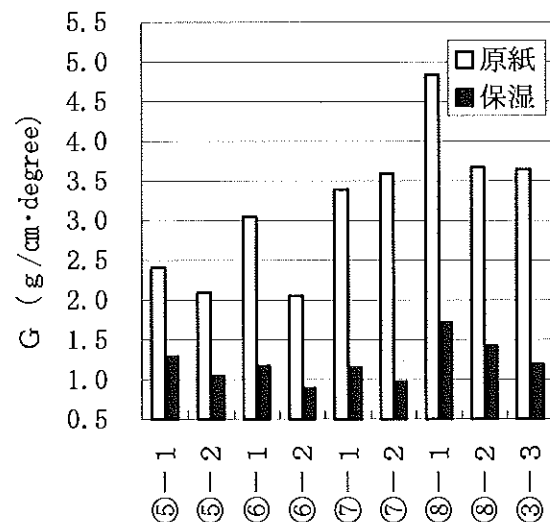


図14 原紙及び保湿加工後のCD方向のKES-FB1 G (せん断剛性)

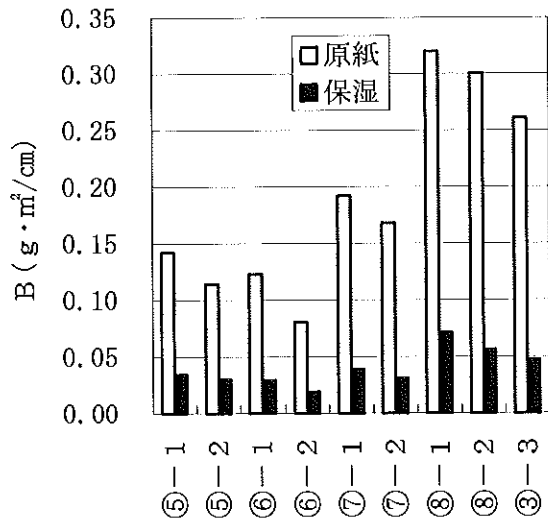


図15 原紙及び保湿加工後のMD方向のKES-FB2 B(単位長さあたりの曲げ剛性)

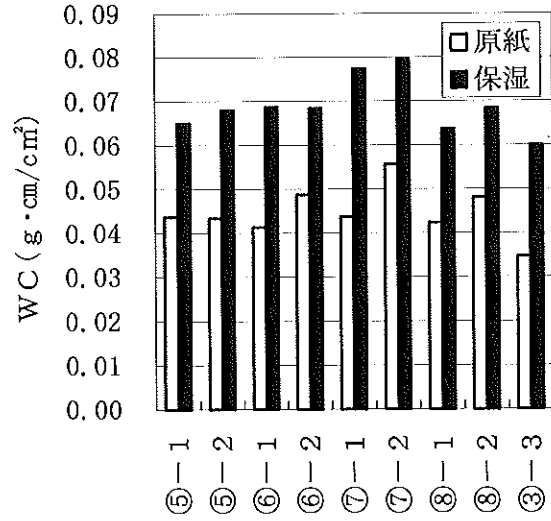


図18 原紙及び保湿加工後のKES-FB3 WC(圧縮エネルギー)

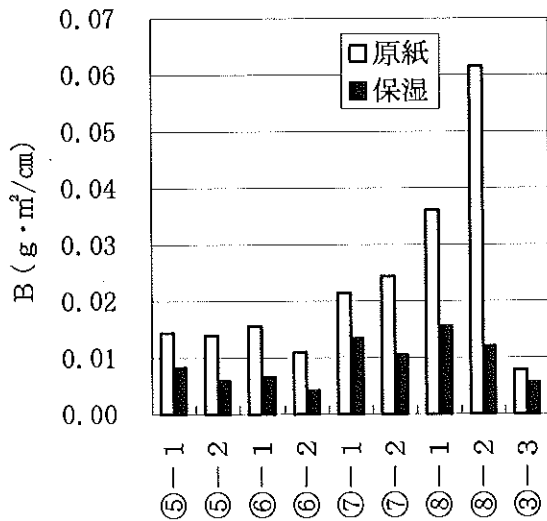


図16 原紙及び保湿加工後のCD方向のKES-FB2 B(単位長さあたりの曲げ剛性)

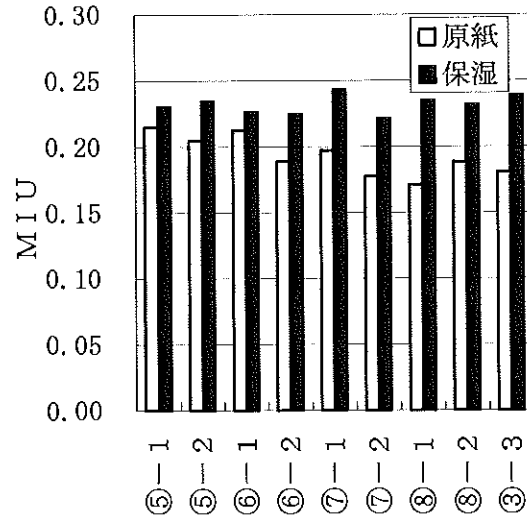


図19 原紙及び保湿加工後のMD方向のKES-FB4 MIU(平均摩擦係数)

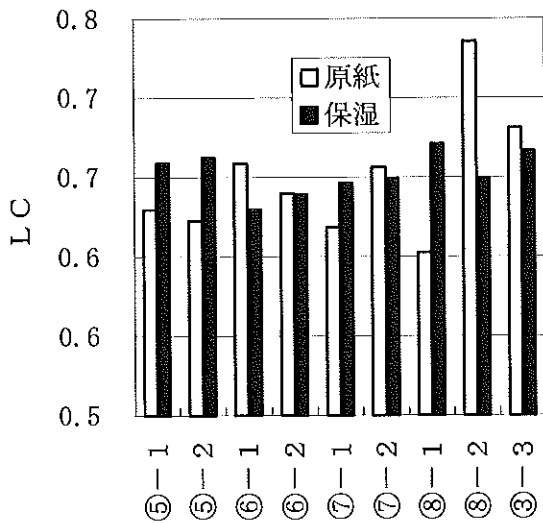


図17 原紙及び保湿加工後のKES-FB3 LC(圧縮特性の線形性)

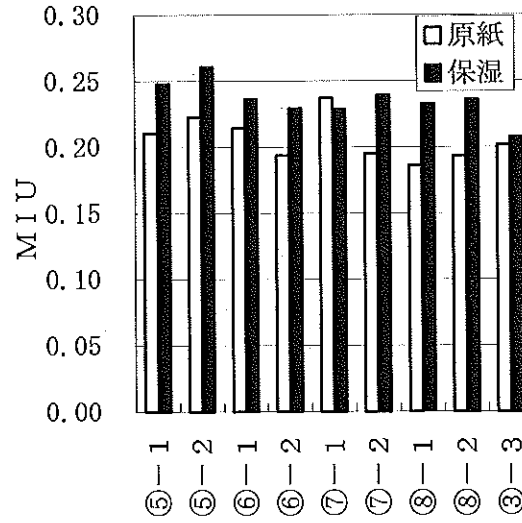


図20 原紙及び保湿加工後のCD方向のKES-FB4 MIU(平均摩擦係数)

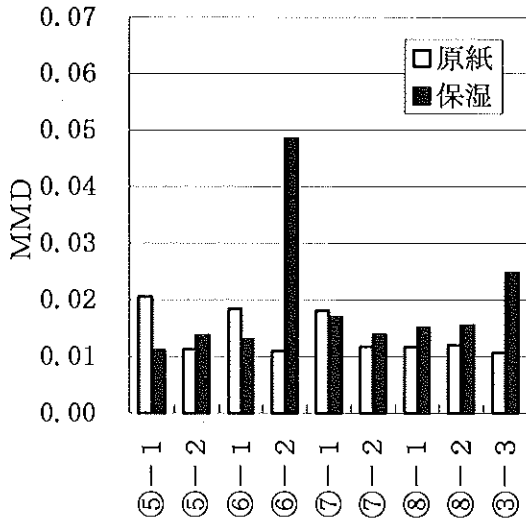


図21 原紙及び保湿加工後のMD方向のKES-FB4 MMD (摩擦係数 $\mu$ の平均偏差)

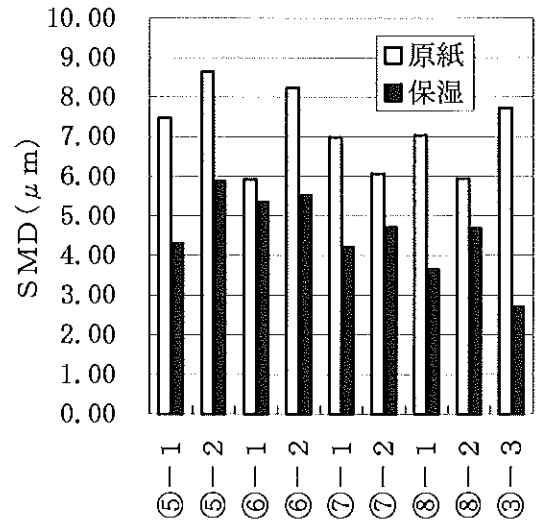


図24 原紙及び保湿加工後のCD方向のKES-FB4 SMD (表面の粗さの平均偏差)

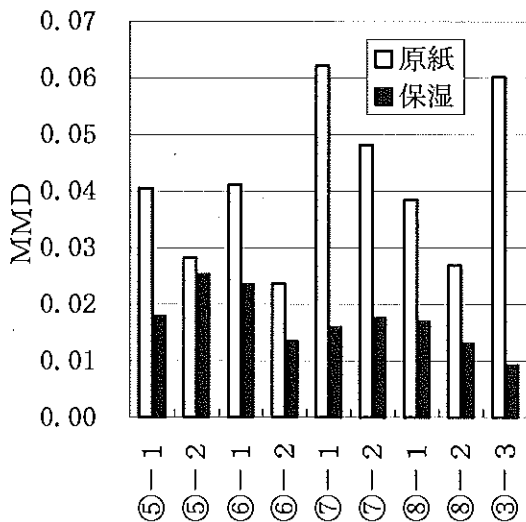


図22 原紙及び保湿加工後のCD方向のKES-FB4 MMD (摩擦係数 $\mu$ の平均偏差)

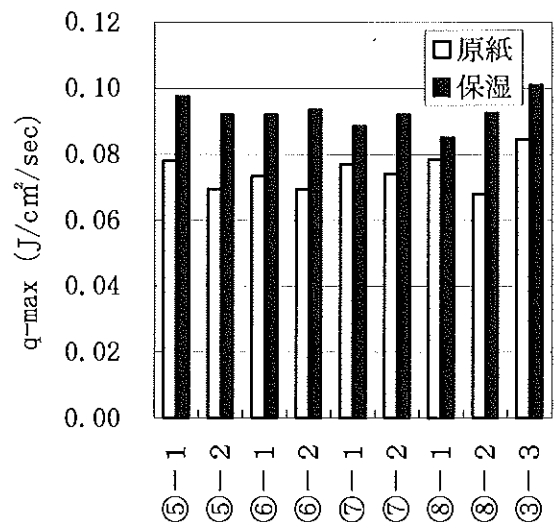


図25 原紙及び保湿加工後のKES-F7 q-max

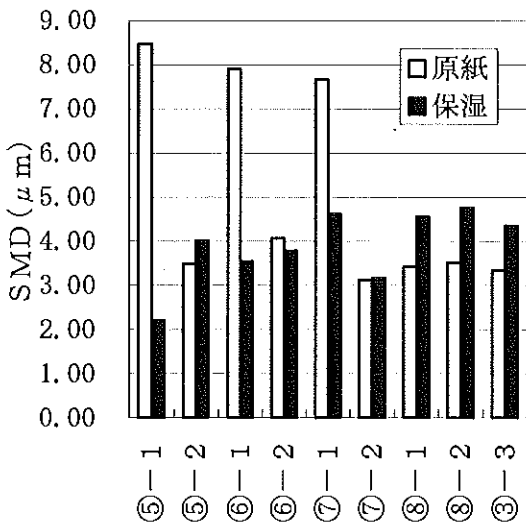


図23 原紙及び保湿加工後のMD方向のKES-FB4 SMD (表面の粗さの平均偏差)

### 3.5 官能試験

順位法により官能試験を行った結果の一部を図26に示す。

4つのサンプルについて、合計10人に各質問項目について1~4の順位をつけてもらい、評価の良いものから4点、3点、2点、1点として集計した。全員から最高の評価をもらえば40点、全員から最低の評価をもらえば10点となる。

「すべすべした」、「柔らかい」、「しっとりした」、「肌触りがよい」の4つの項目で⑤-2のサンプルが他を大きく引き離して1位であったことが目立つ。

逆に「かさ高な」、「弾力性がある」では4位の評価であった。

結果として、総合評価では「厚み感」、「弾力性」

が評価された⑧-1が最も高く評価された。  
表3に官能試験評価結果と対応すると考えられる感性機能評価値との対応を示す。

順位の入れ替わりも一部に見られるが、全体的には対応が取れている。

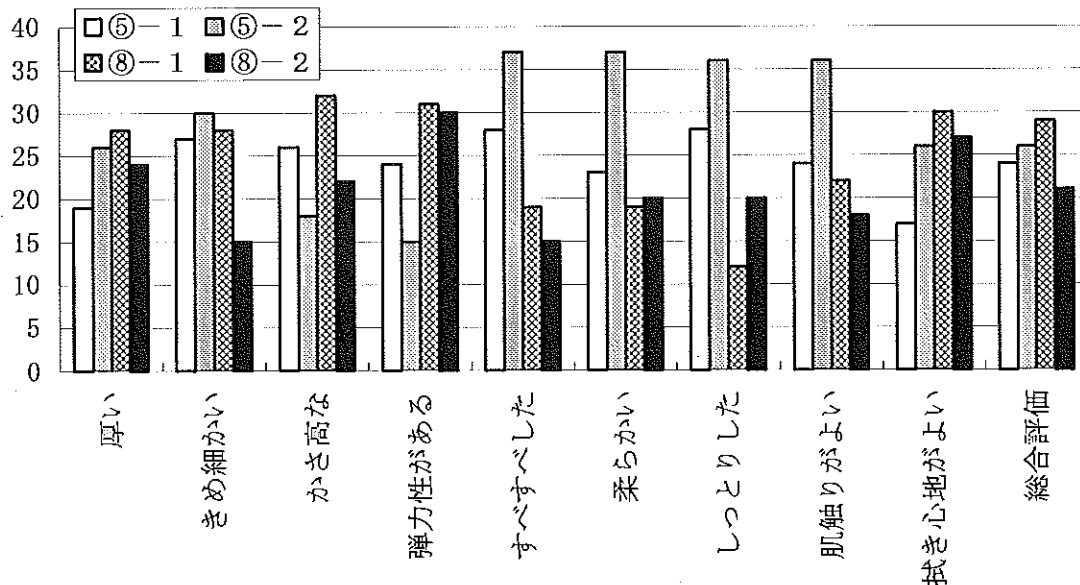


図26 順位法により官能試験を行った結果

表3 官能試験結果と感性機能測定結果の対応

サンプル名	⑤-1	⑤-2	⑧-1	⑧-2
柔らかい	2 (23)	1 (37)	4 (19)	3 (20)
KES B	1 (0.032)	2 (0.033)	4 (0.074)	3 (0.059)
しっとりした	2 (28)	1 (36)	4 (12)	3 (20)
q-max	1 (0.095)	2 (0.094)	3 (0.090)	4 (0.087)
すべすべした	2 (28)	1 (37)	3 (19)	4 (15)
KES MMD	1 (0.0089)	1 (0.0089)	3 (0.0095)	4 (0.0097)
弾力性がある	3 (24)	4 (15)	1 (31)	2 (30)
KES LC	4 (0.68)	2 (0.74)	1 (0.75)	3 (0.72)

#### 4. まとめ

曲げ柔らかさ、せん断の柔らかさ、ドレープ性などはサンプル間の測定値の違いが明確になり、実際に手で触れたときの感触と一致したので、感性機能評価方法としてこれから大いに活用したいと考える。

一方、ふんわり感、弾力性、滑らかさの指標として期待した測定ではサンプル間の測定値の違いが明確でなかったり、実際に手で触れたときの感触と一致しなかったため、一致しない要因を分析し、測定法、測定条件などを再検討する。

官能試験については、順位法を用いれば特性の似た不織布でも官能試験で明確な結果が得られることが判明したため、今後、サンプル数を増やし、データを蓄積する。

しかしながら、官能試験結果と感性機能評価値の対応については、まだ十分できたとはいえない。

今回は官能試験結果と感性機能評価値の1対1の対応について調べたが、官能試験結果に影響を与える感性機能評価値は複数あることが多いので、今後はその点をクリアできる評価方法を検討する。

## 製紙用原料の改質による機能性繊維の開発 (第1報)

遠藤恭範

### *Development of High-performance Fiber by Modification (Part 1)*

Yasunori ENDO

紙・不織布製造の基本となるセルロース系繊維自体を簡易に改質・変質させる技術を確立させることで、低コストを反映させた低価格の機能商品への応用など特殊紙製造へと転換させることを目的とした機能性繊維の開発を行った。改質薬剤の選抜や改質方法の検討、テストシートを作製し様々な物性や化学構造を評価、解析した結果水酸化ナトリウムを用いて浸せき時間を長くしたり、叩解処理を行ったパルプを改質させる方法が最適であると確認できた。また改質パルプは未処理のパルプと比べて繊維幅は一回り細くなり、結晶化度も大きくなって剛直な繊維に変化していることが確認された。

#### 1. 背景と目的

##### 1. 1 県内製紙業界の現状

様々な機能を持つ薬剤やフィラーを練り込んだ化学合成繊維や化学修飾させたセルロース系繊維が市場に投入され衣料分野で多く商品化されているが、これらの機能性繊維は高価であり紙及び不織布などを基材とした比較的低価格帯の商品にはほとんど応用されていない。また紙・不織布産業における機能性付与の方法として、製造時に薬剤やフィラーを混合させたり製造後のスプレー塗布などの二次加工を行っているが、加工薬剤等の付着量が少ないことや期待された効果が十分に発揮できていないこと、また高価な薬剤の使用や加工設備への投資などにより高騰する生産コストなどが市場拡大の妨げとなっている現状である。

また本県の製紙業はティッシュペーパーやトイレットペーパーなど単価を低く抑えられた生活用紙製造が全体の50%以上を占めており、逆に比較的単価を高額に設定できる付加価値を付けた機能紙商品生産では完全に遅れを取っていて、本県製紙業の製品出荷額や売上額の低迷、そして製紙会社の倒産へと強く結びついている現状が見られる。製品価値を高める加工技術のノウハウを持たず、また不況のため設備投資のできない本県家庭紙業界にとって、紙製品に付加価値を与え商品価値を高めて、出荷額や売上額を上げていくには製紙用繊維の簡易的な改質・多機能化を目指すに他ならない。

##### 1. 2 繊維改質と機能化の現状

セルロースの改質方法は様々であり、酸アルカリ性薬品や有機溶媒、酵素などを用いる化学的な改質方法と高圧水蒸気やプラズマ処理、マイクロ波加熱などの物理的な改質方法が主体である。しかしそれらのほとんどは衣料、織物などの長繊維(フィラメント)においてよく行われている改質方法であり製紙原料などの短繊維(ステープル)ではあまり活用されていない。

また過去の研究にはマーセル化と呼ばれるアルカリ処理方法の他、酢酸セルロース、硝酸セルロース、エチルセルロース(EC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などのセルロース誘導体の開発などがあり、近年でもTEMPO触媒酸化法によるパルプ紙の紙力向上、また繊維内にフィラーを充填させる方法などが報告されているが最近セルロース科学ではセルロースやヘミセルロース、リグニンなどを溶解させ現状と全く異なった素材に変換して複合材料とする応用研究が盛んであるためセルロース系繊維、特に製紙用において新しい機能を付与させるという分野は現在多く研究されていない。

製紙用繊維とは木材パルプの他、マニラ麻などの非木材繊維や種毛繊維であるコットンリントナーなどであり天然のセルロース繊維が主流であり、レーヨンやポリエステルなどの化学合成繊維も含まれる。化学合成繊維は製造過程において化学



的・物理的な表面処理や機能性物質の充填、また特殊な高分子構造の形成などが可能であるため、紡糸時に抗菌剤やゼオライトなどを練り込んだレーヨン繊維などの機能性繊維が開発、上市されている。しかし天然の製紙用セルロース繊維を用いた「機能性繊維」と呼ばれる商品はマーセル化パルプや微細セルロース繊維など含めてもほとんど存在していない。

### 1. 3 研究目的

紙・不織布製造の基本となるセルロース系繊維自体を簡易に改質・変質させる技術を確立させることで、表面状態や内部構造を変化させて吸着力や保水力などを向上させるとともに改質時に薬剤やフィラーを固着させるなど、従来の繊維と異なった物性を持つ製紙用繊維の開発を行い、低コストを反映させた低価格の機能商品への応用など特殊紙製造へと転換させることを目的とする。

また今回研究を行うのは酸アルカリ性薬品を用いた天然セルロース繊維の改質であり、環境負荷を大きくかけることなく既存の製紙工程内で行うことである。高圧水蒸気などの物理的改質方法はその機械設備の充実と高エネルギーが必要不可欠であり、これにかかる高額な設備投資が中小零細企業には難しい。また化学的改質方法では回収工程が必要となる有機溶媒は廃液回収のための設備コストが高くなり、酵素による改質は薬品コストが高くつくうえに溶液温度やpHの管理調整が難しいため既存の工程内では安定した改質が期待できないと考えられる。その点酸アルカリ性薬品は水溶性で中和処理も容易であり従来の製紙工程内で十分な改質効果が期待できる。

## 2. 研究内容

### 2. 1 試験内容

まず酸アルカリ性薬品を主とした改質薬品の選定を行い次に効率の良い改質方法の選定を行う。これにより選抜された改質薬剤と方法を用いて改質を行い生成した改質繊維での手すきシート作製及びそのシートの物性試験を行った。また改質と並行して改質繊維の化学構造分析も行った。

### 2. 2 試験に用いた繊維

使用する天然セルロース繊維は木材パルプと、非木材繊維であるマニラ麻パルプである。木材パ

ルプは NBKP（針葉樹漂白クラフトパルプ：HOWESAND300）、マニラ麻パルプは JK/BL と呼ばれるグレードであり両者とも高知県内でよく用いられるパルプである。

マニラ麻はバショウ科に属する多年生植物であり、フィリピンで多く生産されるためこのような名称が付けられているが別名アバカとも呼ばれている。製紙用に用いられる繊維は外皮部分であり、皮剥された繊維の精選度によって S2 や Y などのグレードに分類される。今回用いた JK/BL は中間グレードである JK を漂白処理したパルプであり繊維長もコストも平均的な値を持っている<sup>り</sup>。日本国内でマニラ麻パルプは紙幣の原料をはじめ、脂取り紙や高級包装紙に用いられている。

木材パルプ及びマニラ麻パルプのシートを JIS P-8221-1 に基づいたビーター法により解繊、叩解処理を行った。それぞれ 3 水準のパルプを調整し、そのろ水度は表 1 のとおりである。ろ水度とはパルプの水切れの程度を表し数値化したものであり、JIS P-8121 に基づくカナディアンフリーネス法で表示した。叩解処理することによりパルプの保水性は向上し、ろ水度は低下する。但しマニラ麻パルプ及び木材パルプの一部の改質方法においては、パルプ A（フリー）の解繊処理にビーター法を用いず、市販のジューサーミキサーで解繊させ調整したものとした。

表 1 試料パルプのろ水度

	木材パルプ HOWESAND300	マニラ麻パルプ JK/BL
パルプ A	750ml	705ml
パルプ B	475ml	485ml
パルプ C	230ml	260ml

## 3. 改質薬剤の選定

### 3. 1 選定基準

改質させる薬品の選定を木材パルプ（パルプ A：フリー）を用いて行った。天然セルロース繊維の改質に用いる酸アルカリ性薬品は基本的にセルロースを膨潤させたり溶解させたりすることの可能な種類をピックアップし、その濃度調整や異種混合により改質効果が現れるかどうか検討した。またこれらの薬品に酸化性の強い薬品を適度に添加させることで繊維に変化が現れるかどうか確認を行った。

### 3. 2 選定方法

100ml ビーカーを用いてパルプ濃度 1~2%でスラリーを調整し、これに改質薬品を適度に加えて数分~1 時間攪拌させた後中和処理を行い、次にろ過処理、また一部は中和処理せずそのままろ過処理させた。ろ過処理した繊維は十分に水洗を行い、プレパラートに繊維を採取してC染色液を滴下させ光学顕微鏡（㈱ニコン製エクリップス 80i）を用いその染色状況や繊維の表面など形状変化を観察した。

C 染色液は JIS P-8120 に規定されている繊維組成試験に用いる染色液であり木材パルプや非木材繊維の色覚的判別に多く用いられている。また木材パルプの中でもその製造方法別や漂白工程の有無まで色覚的に判断することができる点などから、天然セルロース繊維の内部構造が変化すれば染色液の反応度や浸透度が違ってきて繊維全体の染色状態も異なってくると考えることができ、繊維の変化（改質状態）の簡易な確認方法として有用であると判断した。

### 3. 3 試験結果

効果があると確認された酸アルカリ性薬品は水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、リン酸、硫酸、塩酸、塩化亜鉛、塩化リチウム、塩化カルシウム、チオシアン酸カルシウムであり、また酸化添加剤としてはギ酸、無水酢酸、過酸化水素水が効果的であることを確認した。

写真1 未改質木材パルプのC染色処理



写真2 水酸化ナトリウム改質パルプのC染色処理

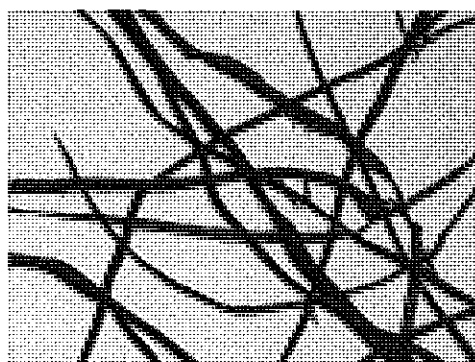
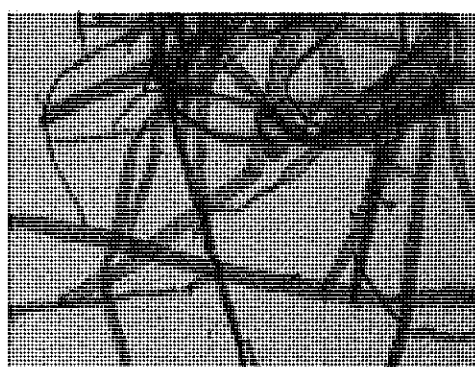


写真3 硫酸改質パルプのC染色処理



但し水酸化カリウムについては高濃度溶液を調整する際非常に大量の薬品が必要となり、選択試験の時点で手間やコスト的に使用が難しいこと、また水酸化バリウムについては溶解性が悪いため均一に溶解した溶液を調整することが困難であることを確認した。塩酸については改質とともに酸加水分解による木材パルプの短繊維化が生じてシート作製が困難であるため、今回はテストシートの作製及び物性評価の対象から除外することとした。

### 4. 改質方法の選定

選定した改質薬品及び酸化添加剤を用いて実際の改質処理条件に近い方法を検討した。改質方法は容量の大きいステンレス容器の中にパルプ濃度を 3%に調整したスラリーを作製して、これを攪拌機で上部から攪拌させながら改質薬品を注入する方法（以下、改質方法①とする。）と市販のジャーミキサーにパルプシートを入れて事前に湿潤させた後、余分な水を取り除きこれに改質薬品を注入させる方法（以下、改質方法②とする。）の 2 系統を試行することとした。中和処理

をする場合には反応容器内でそのまま行い、目開き 53 ミクロン (280 メッシュ) のフルイでろ過処理させ改質した繊維 (以下、改質パルプとする) を取り出した。改質パルプは十分に水洗して次の試験に用いた。またろ過処理後に中和処理する場合には同じ目開きのフルイでろ過処理させ、ろ液を中和処理し、改質パルプを十分に水洗する方法を採用した。

改質方法を 2 系統としたのは実際の原料処理工程に近い改質方法①に新たに考えた改質方法②を追加したためである。改質方法①の場合スラリー作製時に水を加えているため添加する改質薬品の濃度と実際に改質される時の濃度に差が生じる。このため改質方法①では高濃度による酸アルカリ性薬品での改質が事実上不可能となってしまう。したがってこの問題を解消するために最初に使う水を最小限にとどめた改質方法②を試行することとした。

## 5. 改質パルプの手すきシート作製と物性評価

### 5. 1 手すきシートの作製

十分に水洗された改質パルプは JIS P-8222 に基づいて円形のテストシートを抄紙作製した。

### 5. 2 物性試験

作製した手すきシートについて、次の項目で物性試験を行った。

- 坪量 (単位:  $\text{g}/\text{m}^2$ )  
規格: JIS P-8124  
試験機: メトラー製 PC400
- 厚さ (単位: mm)  
規格: JIS P-8118  
試験機: 熊谷理機工業株製 TM-500
- 密度 (単位:  $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
規格: JIS P-8118
- 引張強さ (単位:  $\text{kN}/\text{m}$ )  
規格: JIS P-8113  
試験機: オリエンテック株製 UTA-1T  
つかみ間隔: 100mm
- 比引張強さ (単位:  $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$ )  
規格: JIS P-8113  
比引張強さとは引張強さの数値を坪量で除した値 (JIS P-0001 より) であり、強度と相関性の高い因子である坪量の影響を除いた比較に用いる値である。

- 透気抵抗度 (単位: sec)  
規格: JIS P-8117 (ガーレー式)  
試験機: 東洋精機製作所株製 デンソメーター  
上下通気口:  $\phi 10\text{mm}$   
測定時間: 300sec
- 柔らかさ (単位:  $\text{mN}/100\text{mm}$ )  
規格: J. TAPPI No. 34  
試験機: 熊谷理機工業株製 ハンドル 0 メータ  
スリット幅: 20mm  
試験片幅: 100mm
- 吸水度 (単位: mm)  
規格: JIS P-8141 (クレム式)  
試験機: 東洋精機製作所株製  
測定時間: 5分間
- 保水度 (単位: %)  
規格: J. TAPPI No. 26  
試験機: 熊谷理機工業株製 パルプ保水度試験機

## 5. 3 改質パルプの物性評価

### 5. 3. 1 水酸化ナトリウム

#### 1) 効果の現状

水酸化ナトリウムによるセルロース系繊維の改質は 1844 年に John Mercer が偶然に見出し特許権を獲得した歴史がある<sup>2)</sup>。繊維の化学加工の初めとも言われ現在でも衣料用繊維の木綿や麻、製紙用パルプにおいてマーセリゼーション (マーセル化) と呼ばれ広く用いられている。マーセル化とは綿糸または綿布を水酸化ナトリウム溶液で処理することで絹のような光沢を付与させる加工をいい、シルケット加工とも呼ばれる。水酸化ナトリウム溶液の濃度は通常 20~25% で糸または布を緊張させたまま処理され、そのまま水洗し温湯洗浄、中和、水洗の工程で行われる<sup>3)</sup>。また木綿の非晶化方法として 20~45% 水酸化ナトリウム溶液に水温 20~35°C で 1 時間処理した後水洗する方法も報告されている<sup>4)</sup>。

#### 2) 改質条件

改質方法①によって注入した水酸化ナトリウム濃度 (比重による) は 10%、30%、48% の 3 水準、改質方法②によって注入した水酸化ナトリウム濃度 48% の 1 水準合計 4 水準の改質試験を行い、各々のテストシートを作製して未改質 (改質濃度 0%) のテストシートと比較する形で物性評価を行った。こ

ここで改質方法①においてスラリー量に対して水酸化ナトリウム溶液を等量使用したため、実際の改質濃度は比重換算で5%、15%、24%となり、改質方法②においては同じく約40%となっている。また中和処理は改質系内で硫酸溶液を使って行った。

### 3) 改質による物性変化

図1 改質濃度と比引張強さの関係

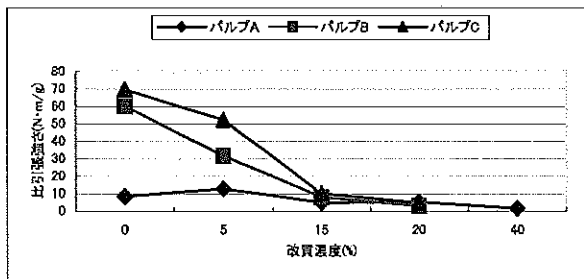


図2 改質濃度と通気抵抗度の関係

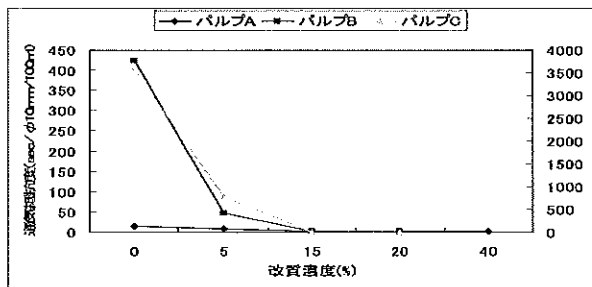


図3 改質濃度と柔らかさの関係

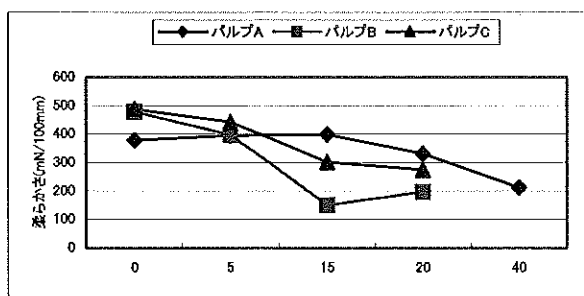
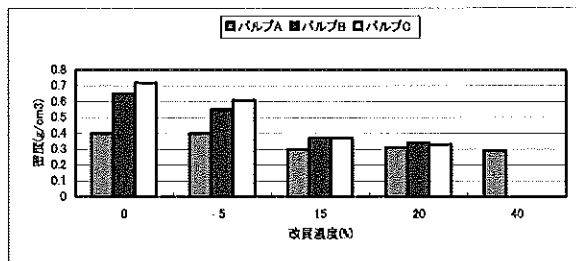


図1～図3の結果より改質濃度15%まではパルプAには物性にほとんど変化がみられないが、ろ水度を低下させたパルプB及びパルプCについて強度及び通気性の値が小さくなり柔軟性が向上して（値が小さくなって）いる。また改質濃度15%以上になると3水準ともに物性的に変化はほとんど見られない。よって水酸化ナトリウム溶液による改質は改質濃度15%程度まで反応は進行し、15%を越えると

反応が鈍化もしくは停止すると考えられる。また図4より密度の変化も改質濃度15%以上では近似した値となっており物性の変化と関係している。

図4 改質濃度とシート密度の関係



ろ水度を小さくさせる、すなわち叩解を進めていくことで木材パルプの繊維はフィブリル化が起こって繊維表面が一種の「ささくれ」状態になっていく。この「ささくれ=フィブリル」により繊維間の結合力が増大しシートの密度も大きくなって強度、通気性、柔軟性の値が大きくなることは一般的に知られている。しかしフィブリル化させ、ろ水度が小さくなったパルプを水酸化ナトリウム溶液で改質を行うことにより、生じたフィブリルの消滅もしくは変質が始まり繊維間の結合力が低下していくことが物性結果より判断できる。実際にパルプB及びパルプCを改質濃度5%、15%、20%で処理することで、それぞれのろ水度は順に473ml→679ml→713ml→741ml、230ml→472ml→718ml→723mlと増加しており、叩解されていないパルプAのろ水度が750mlであることからフィブリルは濃度とともに消滅傾向が高くなるもしくは変質が進むことが分かる。そして15%以上ではフィブリルの消滅状態はほぼ同じ（変質速度が律速または停止）になることを物性結果は意味していると考えられる。

写真4 パルプBのC染色処理

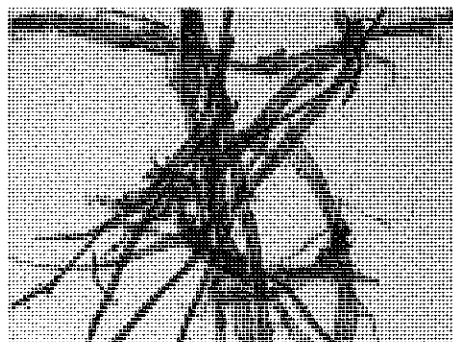


写真5 パルプCのC染色処理

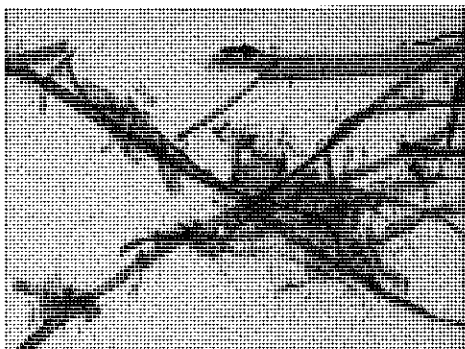


写真6 30%水酸化ナトリウム改質されたパルプBのC染色処理



写真7 30%水酸化ナトリウム改質されたパルプCのC染色処理

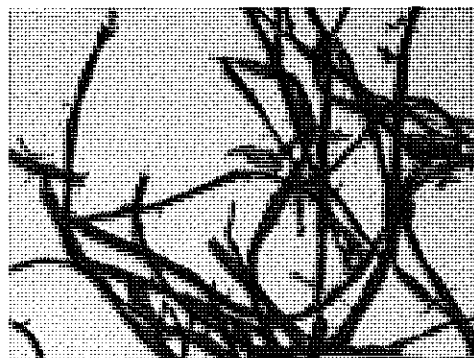


図5 改質濃度と保水度の関係

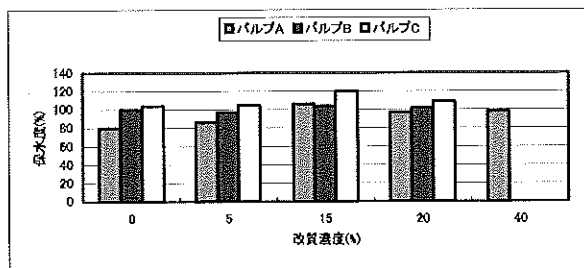
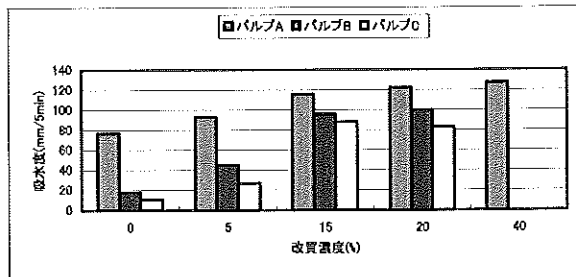


図6 改質濃度と吸水度との関係



保水性についても改質濃度 15%までにはわずかながら向上しているが 15%以上ではほとんど変化がみられない。叩解によるフィブリル化によって繊維の水分保持量が多くなり、パルプのろ水度は低下し保水性は向上するのだが、叩解させたパルプであるパルプB及びパルプCは水酸化ナトリウム溶液による改質で保水性の大きな変化が見えない。先述の繊維間結合力は改質の影響を受けるものの保水性は影響を受けないということになる。これは水酸化ナトリウムによりセルロースは変質し繊維自体の保水性は向上していると思われるが、保水性と相関関係があるフィブリルが改質により減少して効果が相殺されてしまい結果的に変化がほとんどなくなってしまったと考えられる。

#### 4) 改質パルプの化学構造分析

繊維自体の変質を確認するためにC染色液処理後の改質パルプの繊維を光学顕微鏡で観察した。改質濃度 5%では特に変化・変色は見られないものの、改質濃度 15%では赤紫色を呈しているリボン状の繊維が観察され、また改質濃度 40%ではリボン状態は変わらないが濃青色へと変色した繊維が観察された。したがって繊維自体は水酸化ナトリウム溶液の濃度を高めることにより変質(改質)が進んでいることは間違いなく、保水性向上は水酸化ナトリウムでのマーセル化による改質、すなわちセルロースの形態がIからIIへ変化することに関係があると考えられる。

セルロースIIはほとんどセルロースIで構成されている天然セルロースをマーセル化あるいは溶解、誘導体生成後再生することによる転移により得ることができ、レーヨン繊維などの再生セルロース繊維も該当する<sup>5)</sup>。またセルロースの結晶膨潤は水酸化ナトリウムの場合、重量濃度 10%以上で顕著となり約 14%以上でアルカリセルロースを生成する<sup>6)</sup>。保水性の結果だけでなく吸水性につ

いても改質濃度 15%まで増加しているものの 15%以上ではあまり向上していないことから、木材パルプの水酸化ナトリウム溶液による改質は濃度 15%をピークに鈍化していると考えられ、これはセルロース I から II への形態変化と密接に関係していると考えられる。

水酸化ナトリウムによる木材パルプの改質状態を確認するために SEM (走査型電子顕微鏡: 日本電子製 JSM-5310LV) を用いて改質パルプの繊維の表面状態を観察し、また繊維長分布測定装置 (L&W 社製 FiberMaster 及びメッツオオートメーション社製 KAJAANI FS-200) を用いて改質パルプの繊維形状を解析した。

写真7 パルプAのSEM画像(×1500)

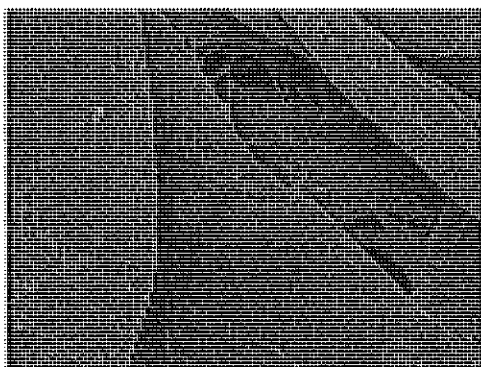


写真8 48%水酸化ナトリウム溶液改質後のSEM画像(×1500)



表2 水酸化ナトリウム改質による繊維の変化

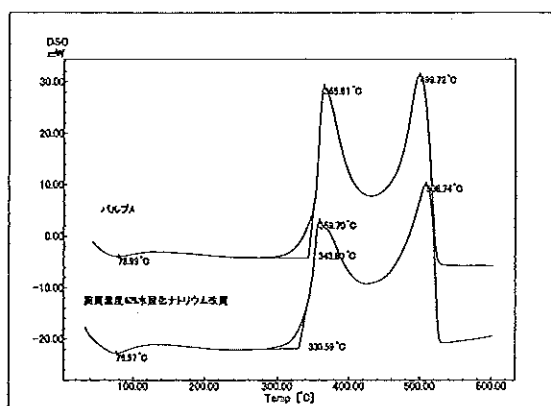
	パルプ A	48%水酸化ナトリウム溶液処理 A
長さ加重平均繊維長 mm	2.46	2.19
繊維幅 $\mu\text{m}$	28.2	27.6
最大屈曲率 %	5.0	4.6
繊維粗度 mg/m	0.115	0.130

\*繊維粗度の結果は KAJAANI FS-200 の測定値であり、これ以外の結果は FiberMaster での測定値である。

SEM 画像の比較では水酸化ナトリウム溶液で改質すると繊維方向への細かい皺が発生しており、また繊維に存在する気孔と呼ばれる穴部分が深部へと掘り下げられたように変化していることが観察できる。繊維長分布測定結果からは改質により平均繊維長及び繊維幅がそれぞれ約 10%及び約 2%減少しており繊維粗度は約 13%増加している。繊維粗度は単位長さあたりの重量であり米国紙パルプ協会規格 TAPPI T-234 では mg/100m で表される<sup>7)</sup>が、今回は分析機器の表示上 mg/m で示している。一般的に繊維の幅や比重などの因子に影響されるが、値が増加しているということは改質によるヘミセルロースなどの溶出による重量変化よりも繊維長の減少割合が大きいとも考えられる。最大屈曲率とは外力を加えた時の繊維のひずみ(曲がり度合い)を表したもので、数値が大きいほどスラリー中での柔軟性が高いことを示す。水酸化ナトリウム改質によりこの最大屈曲率が改質前より小さくなっており、セルロース II への変質やヘミセルロースなどの溶出の影響により繊維が硬化、剛直していると考えられる。

熱分析によるセルロースの変化の解析は木材構成成分に関して示差走査熱量計 (DSC) を用いて変化を追跡した報告があり大気中での木材の DSC カーブは2本の大きな発熱ピークが得られている<sup>8)</sup>。今回の分析は島津製作所製 DSC-60 を使い、アルミニウム製のクリンプセルに試料を収めて温度範囲は常温~600°C、昇温速度 20°C/min の条件で測定した。

図7 未改質パルプ(上段)と水酸化ナトリウム改質パルプ(下段)の大気中での DSC グラフ



木材パルプにおいても2つの発熱ピークが確認されている。改質された木材パルプについても同様のグラフとなっているが発熱ピークの温度が異なっており、改質されることで最初のピーク温度は低温側へ、2つ目のピーク温度は高温側へ移動している。また最初と2つ目のピーク間に見られるグラフの勾配も変化しており、パルプ中のセルロースやヘミセルロースに何らかの変性(変質)が認められている。

セルロースの結晶状態の変化を見分けるためにX線回折による分析を行った。リガク製RINT2000を用い、Cu-K $\alpha$ 線で電圧50kV、電流300mAのX線を照射して回折強度を測定した。得られたデータを多重ピーク分離処理すると未処理の木材パルプでは $2\theta=14\sim 17^\circ$ 及び $22^\circ$ 付近にピークが見られるが、約40%濃度の水酸化ナトリウム溶液による改質パルプでは、 $2\theta=12$ 及び $17^\circ$ 、また $20$ 及び $22^\circ$ 付近にピークが確認された。この結果より高濃度の水酸化ナトリウム溶液で処理を行うと、木材パルプ本来のセルロース結晶構造とは大きく異なり、また結晶化度が大きくなることが分かった。

#### 5) 改質時の浸せき時間別による物性変化

次に改質方法②を用いて48%水酸化ナトリウム溶液による浸せき時間別の物性評価を行った。実際の改質濃度は約40%程度である。

図8 48%NaOH 浸せき時間別比引張強さの変化

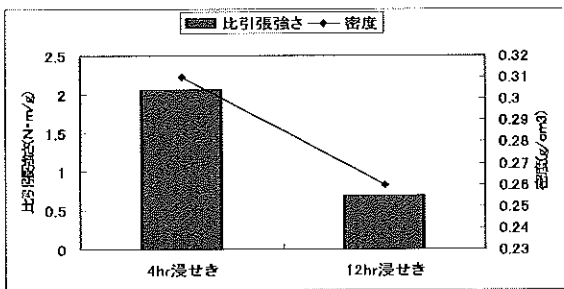


図9 48%NaOH 浸せき時間別通気抵抗度の変化

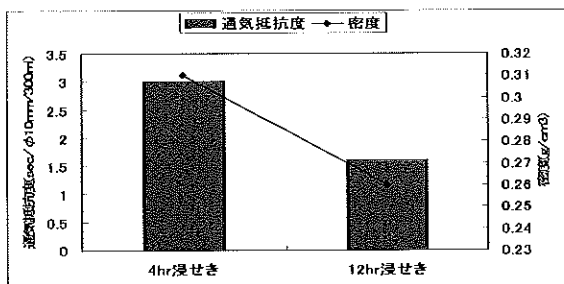
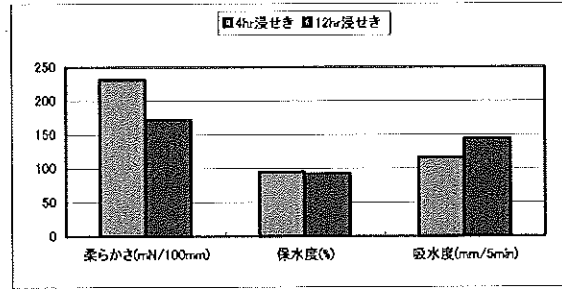


図10 48%NaOH 浸せき時間による諸物性の変化



浸せき時間が長いほどシートの密度は約20%、強度は約70%、通気性の値は約50%、柔軟性の値は約30%それぞれ減少しており、保水性はほぼ変化がみられないが吸水性は約20%増大している。したがって浸せき時間とともにシートの強度は低下して通気性や柔軟性、吸水性が向上すると言える。

次に改質方法②を用いて48%水酸化ナトリウム溶液にパルプシートを浸せき、離解させた後、系内で硫酸溶液による中和処理をせずそのまま過処理を行い、ろ過処理された改質パルプを10% (w/w) 酢酸溶液を使って十分に洗浄してみた。この改質パルプで作製したテストシートの物性を、従来の硫酸溶液による中和処理及び中和処理をせず水洗のみの処理の2方法で作製したテストシートの物性と比較した。従来のマーセル化工程では酸性溶液による中和処理は行わず水洗、温水処理後に中和処理を行っている。

図11 中和処理方法の違いによる改質の違い (その1)

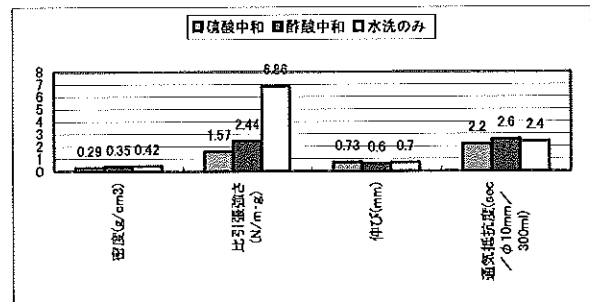
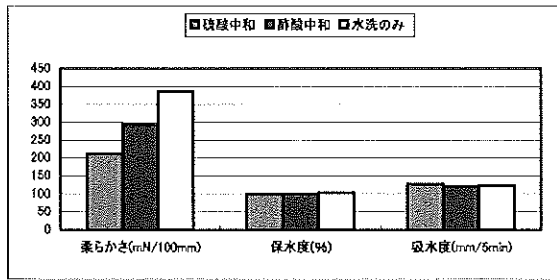


図12 中和処理方法の違いによる改質の違い  
(その2)



改質時に中和処理をせず水洗のみの処理と硫酸溶液による中和処理、及び酢酸溶液による中和処理の物性の違いを比べた形となっている。密度は中和処理を行うと低下しており酢酸の方が硫酸より低下割合が小さい。また強度と柔軟性についても同様の傾向が見られる。酢酸溶液による中和処理では硫酸溶液による中和処理に比べて物性変化はマイルドであり、これは弱酸と強酸の違いによる中和力の違いから得られる変化とも考えられる。アルカリ処理後希酢酸による洗浄を行うことで木材のサーモグラムは処理前のそれに近づくという有馬の報告がある<sup>9)</sup>。理由は判明していないがアルカリにより溶解したヘミセルロースなどが再吸着結合すると推論されている。今回の試験結果から硫酸溶液に比べて酢酸溶液はこのような作用が大きいと考えられる。

また次のようにも考えることができる。マーセル化した木材パルプを水洗浄後水温 20~90°Cの温湯中で一定時間攪拌すると、その木材パルプで作製したシートの密度が減少したという報告<sup>10)</sup>から、今回の硫酸及び酢酸中和における改質パルプシート密度の減少傾向とこの報告の結果が非常に似ていることが分かった。一般的に酸とアルカリが反応する際には必ず中和熱が発生し、硫酸のような強酸と水酸化ナトリウムのような強アルカリが中和反応する時は多量の発熱が生じて場合によっては突沸が起こる。また弱酸である酢酸を使ったアルカリとの中和でも強酸と比べて発熱量は小さいが中和熱を生じる。このことから酸アルカリの中和工程が前述の報告における「温湯処理」の効果に該当し発熱量に比例関係が見られると考えることもできる。

## 6) 考察

以上の物性結果より、ろ水度を低下させた(叩

解度を上げた)パルプに対して水酸化ナトリウム溶液での改質濃度を15%以下とすることにより、未叩解のパルプと比べて強度があり通気性及び柔軟性、吸水性も劣ることなく叩解時からの高い保水性も維持したシートが作製できることが分かった。また高濃度水酸化ナトリウム溶液を用いてパルプシートの浸せき時間を長くすると柔軟性と吸水性が向上することも分かり、従来の木材パルプ製品に配合することでこれらの物性を必要とするティッシュペーパーやトイレトペーパーなどの家庭用清浄用紙の高機能化を進めることができる。また強度不足を補填するため不織布などでサンドイッチさせることで、柔軟性を維持したおむつライナーなどの高吸水性複合シートへの応用も模索できると考えられる。さらに中和薬品を強酸である硫酸から弱酸である酢酸に変更することで強度と柔軟性の値の上昇が見られたことは、必要とする機能性を選択的に向上させることのできる方法として利用可能であると考えられる。

## 5. 3. 2 リン酸

### 1) 効果の現状

リン酸はセルロースの溶媒としてよく知られており濃度85%以上で酸加水分解が進み溶解する。またポリリン酸と硫酸の混合では液晶が形成されること<sup>11)</sup>が知られており、またセルロースのリン酸エステル化などに用いられる。

### 2) 改質条件

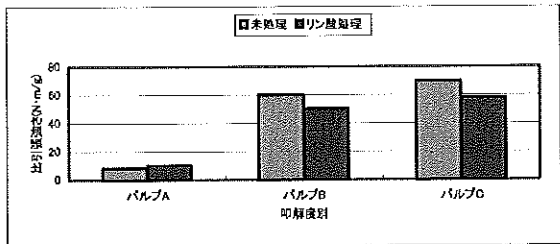
今回は改質方法①において比重換算によるリン酸溶液濃度85%、改質方法②において同じくリン酸溶液濃度75%の2段階で改質試験を行った。中和処理はろ過処理した後のろ液のみで今回は水酸化ナトリウムもしくは水酸化カルシウムを用いて行った。また改質繊維は十分に水洗してシートを作製した。実際の改質濃度は改質方法①で約60%②で約70%に調整した。

リン酸の中和処理でろ液のみを対象としたのは、リン酸水溶液の特異性から中和点がpH値で酸性側とアルカリ側の2点存在するために簡易な中和処理が難しいこと、またリン酸は現在もっとも高価な薬品であり、改質後に回収し再利用することも視野に入れたためである。

### 3) 改質による物性変化



図13 リン酸改質による比引張強さへの影響



改質方法①について図10より木材パルプをリン酸で改質を行うと、叩解したパルプB及びパルプCでは改質後強度が15%余り低下しているが、未叩解であるパルプAでは逆に約20%向上している。

図14 リン酸改質による通気抵抗度への影響

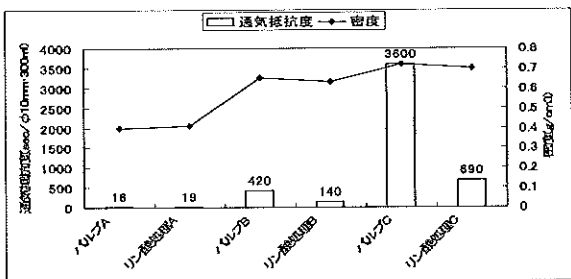


図15 リン酸改質による柔らかさへの影響

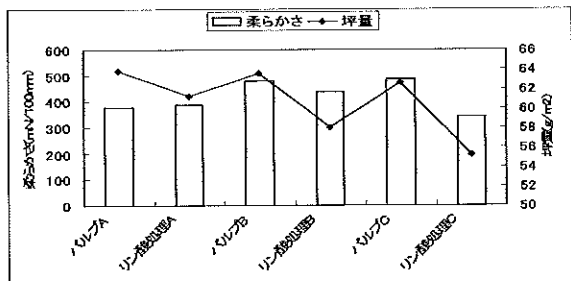
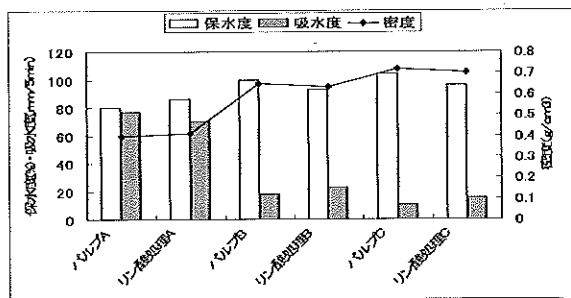


図16 リン酸改質による保水度及び吸水度への影響



リン酸改質を行ったシートの物性結果を見てみると、通気性では叩解したパルプB及びパルプC

では改質後それぞれ改質前の約30%、約20%の値に減少しているが、パルプAは改質前より約19%も値が増加している。一般的に通気性はシートの密度に大きく関係するがパルプB及びパルプCでは密度はわずかに低下しパルプAではわずかに上昇していることより、叩解したパルプB及びパルプCでは通気性の減少率が密度の減少率より大きいという点の他には特に改質による特異性は見られない。

柔軟性においても叩解による差異が生じており、パルプB及びパルプCは改質により柔軟性が向上しているがパルプAでは値が上昇し堅くなっている。一般的に柔軟性は坪量と比例関係にあるが、叩解したパルプB及びパルプCでは特に異なった関係ではないもののパルプAでは坪量が減少しているにもかかわらず柔軟性の値が大きく(堅く)なっていて特異的な結果となっている。また保水性及び吸水性についても柔軟性と同様叩解の差異が生じており、パルプB及びパルプCでは保水性の低下と吸水性の上昇が生じているが、パルプAでは逆に保水性の上昇と吸水性の低下となっている。

これらの結果からリン酸改質は叩解の影響により物性が変化することが判断できる。叩解を行っているパルプの水酸化ナトリウムによる改質は機能向上性が小さく、それぞれの物性値がその他の物性因子(坪量や密度)の影響が多分にあると考えられるが、未叩解のパルプに関する物性値の変化は坪量や密度などの因子とは無関係と考えることができる。これはリン酸の化学的な影響によるものと捉えることができると思われる。

#### 4) 改質パルプの化学構造解析

リン酸の加水分解効果による繊維への影響を確認するためにSEM観察及び繊維長分布測定を行った。写真9 リン酸改質したパルプAの繊維(×1500)

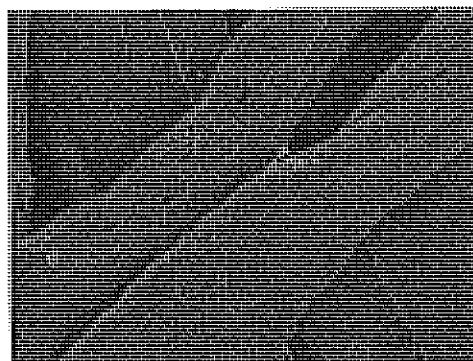


表3 リン酸改質による繊維の変化

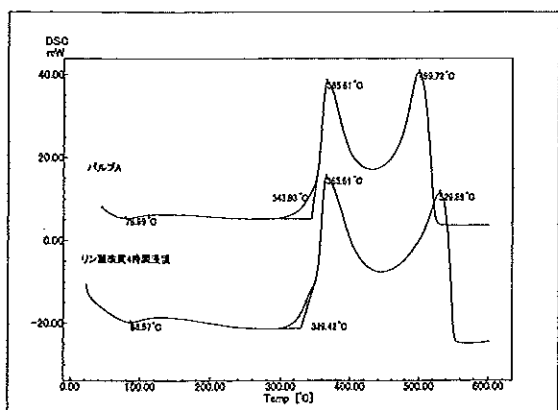
	パルプ A	リン酸 処理 A
長さ加重平均繊維長 mm	2.46	2.38
繊維幅 $\mu\text{m}$	28.2	27.7
最大屈曲率 %	5.0	6.9
繊維粗度 mg/m	0.115	0.096

\*繊維粗度の結果は KAJAANI FS-200 の測定値であり、これ以外の結果はFiberMasterでの測定値である。

SEMによる繊維観察では水酸化ナトリウムによる改質と同じような皺と気孔が見られ他に特異的な変化は観察できない。繊維長分布測定の結果からはリン酸で改質することにより平均繊維長は約5%短くなり繊維幅も約2%減少している。測定値が減少している要因としてリン酸処理を行うことで酸加水分解が進行しセルロースやヘミセルロースなどが溶出したと思われる。また最大屈曲率が大きくなっていて酸加水分解の影響により繊維の柔軟性が向上していると思われる。

熱分析による解析では、特にリン酸による化学処理を施した木材に関して示差走査熱量計 (DSC) を用いて変化を追跡した報告がある<sup>12)</sup>。温度 200℃~400℃の範囲内で生ずる発熱ピークの温度がリン酸による処理を行うことで低温側へ移行することが報告されている。

図17 未改質パルプ(上段)とリン酸改質パルプ(下段)の大気中でのDSC グラフ



報告どおり最初の発熱ピーク温度はわずかではあるが低温側に移動しており、また水酸化ナトリウム改質パルプのDSC グラフと同様2つ目のピークは高温側に移動している。ピークの形状も改質

を行うことでいくらか変形していて、未改質パルプでは最初のピークより2つ目のピークの熱量が幾分大きく測定されていたが、リン酸改質パルプでは最初のピークの熱量が2つ目のピークのそれより大きく測定されている。

X線回折の結果ではピーク強度は少し異なるもののピーク位置は未処理の木材パルプのデータとほぼ同じである。よってリン酸による改質ではセルロースの結晶構造は変化しないことが判断でき、改質繊維の変化はセルロースの加水分解による重合度低下に起因すると思われる。

### 5) 改質時の浸せき時間別による物性変化

改質方法②を用いてリン酸改質したパルプについて、浸せき時間による物性の差異を評価した。

表4 浸せき時間別によるリン酸改質の物性

試験項目	リン酸 処理 改質方 法①	リン酸 処理 4hr	リン酸 処理 12hr
密度 $\text{g}/\text{cm}^3$	0.41	0.40	0.42
比引張強さ $\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$	10.1	8.54	10.2
通気抵抗度 $\text{sec}/\phi 10\text{mm}/300\text{ml}$	19	16	23
柔らかさ $\text{mV}/100\text{mm}$	388.6	386.2	374.6
保水度 %	86	84	81
吸水度 $\text{mm}/5\text{min}$	70	66	66

リン酸改質に関しては浸せき時間による差異はほとんどない。また改質方法別での差異も同様に見られないので、リン酸改質による木材パルプのシート物性はその改質方法や時間に無関係であることが分かる。

### 6) 考察

今回分析したシート物性に関しては未叩解のパルプについてリン酸改質を行うと強度や保水性の向上つながることが分かる。

セルロースを常温の濃度 85%のリン酸に分散させると2日ほどで溶解し均一溶液となる<sup>13)</sup>。このことから50時間程度の浸せき時間が効果の高い改質に必要であると思われるが、今回は主目的である工業生産効率の視点から評価対象から除外した。またリン酸改質を行うことにより何故叩解の有無に関係してこのような差異が生じるのかと

いう疑問についての理論解析も興味ある点であり、両者は今後の研究テーマとして継続していきたいと考えている。

リン酸の中和処理後の回収には石灰凝集法や硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウムを用いた金属塩凝集などがあるが、水酸化カルシウムも用いた石灰凝集法では pH 値を 10.5 以上にすることがあるため高濃度のリン酸溶液では大量の薬品が必要となり発生する汚泥量も大量となる。このため改質系内における中和処理は不適である。金属塩凝集法では pH 値を事前に中性域に調整する必要があり高濃度のリン酸溶液ではアルカリ性薬品を大量に使用することとなるが、系内での中和処理作業は可能であり今回の改質過程では有用と思われる<sup>14)</sup>。しかし今回の物性データを工業生産の視点から判断すると、高価な改質薬品を使用する割に改質効果が低いと見受けられる。

### 5. 3. 3 硫酸

#### 1) 効果の現状

硫酸はセルロースの溶媒として代表格であり、濃度 65%以上で酸加水分解が生じて溶解する<sup>11)</sup>。この特性は JIS (日本工業規格) における繊維製品の混用率試験方法 (L-1030) に採用されていて、再生セルロースで構成されているレーヨン繊維などは濃度 60%以上の硫酸溶液に溶解し、天然セルロースで構成されている綿繊維は濃度 70%以上の硫酸溶液に溶解すると規定されている<sup>15)</sup>。

#### 2) 改質条件

今回は改質方法①及び②ともに比重換算による硫酸溶液濃度 70%を用い、改質方法①においてはスラリー量に対して等倍量、2 倍量、3 倍量加える 3 段階、計 6 段階で改質試験を行った。改質方法②においてはパルプと硫酸との間に急激な溶解・変質反応が起きないように、硫酸溶液投入前に水 100ml をミキサーに加えることとした。中和処理はろ過処理した後のろ液のみで水酸化ナトリウムを用い、改質パルプは十分に水洗してシートを作製した。実際の改質濃度は改質方法①において等倍量投入で約 35%、2 倍量投入で約 47%、3 倍量投入で約 53%であり、改質方法②においては約 58%に調整されている。改質容器内での攪拌時間は等倍量の改質薬品を投入した時は 15 分とし、2 倍量及び 3 倍量及び改質方法②の場合では攪拌時

間は混合させる時間のみとした。これは 2 倍量での改質試験時に攪拌時間を数分行ったところでパルプの短繊維化が生じ、テストシートの作製及びその物性評価ができなかったからである。このことより硫酸溶液 2 倍量以上では酸加水分解が容易に起こりうるということが分かった。

硫酸改質においてろ液を中和処理することにしたのは、事前のテストにおいて改質系内で中和処理した時の繊維の変化が確認できず水洗のみの場合に確認できたからである。また今回は改質方法②において改質系内 (ミキサー内) で水酸化ナトリウムによる中和処理を行った改質繊維で作製したシートについても物性評価を行った。

#### 3) 改質による物性変化

図 18 硫酸溶液濃度別による比引張強さの変化

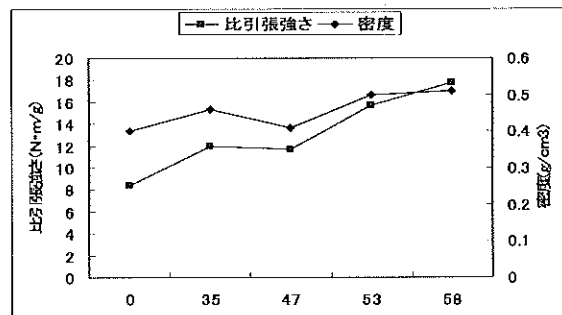


図 19 硫酸溶液濃度別による柔らかさの変化

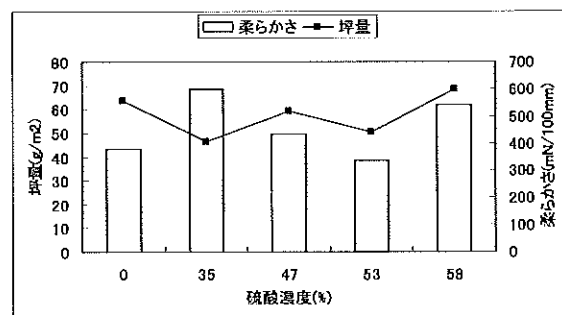
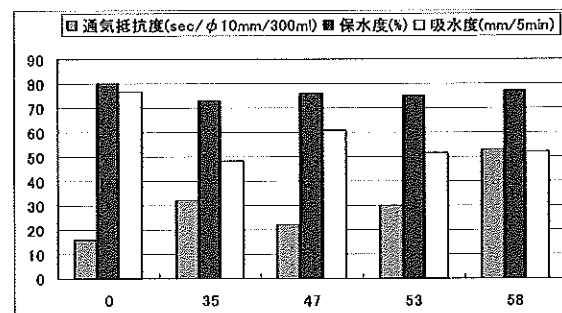


図 20 硫酸溶液濃度別による諸物性の変化



硫酸溶液の濃度を上昇させるにつれてシートの強度及び通気性の値は増加傾向となっており吸水性は減少傾向となっている。これらの物性値はシートの密度に関係しており、一般的に密度の増加に伴い強度と通気性は向上し吸水性は低下することと一致している。保水性については硫酸溶液濃度とは無関係な結果となっており改質することによる変化はないと考えられ、また柔軟性については今回の結果からは硫酸溶液濃度や坪量などの物性因子に影響されていないと考えられる。

図 21 53%硫酸溶液濃度による叩解度別比引張強さの変化

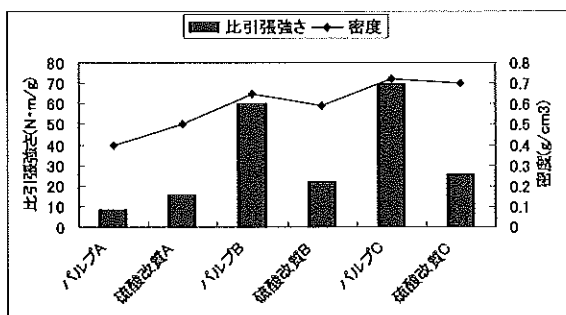


図 22 53%硫酸溶液濃度による叩解度別諸物性の変化 (その1)

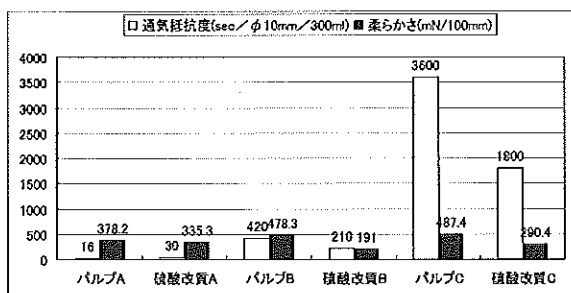
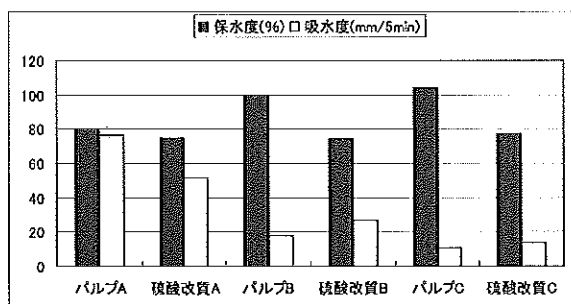


図 23 53%硫酸溶液濃度による叩解度別諸物性の変化 (その2)



53%硫酸溶液濃度における叩解度別の改質変化を

見てみると、密度及び強度、通気性、また柔軟性は未叩解繊維の改質では増加傾向、叩解繊維の改質では低下傾向となっている。また吸水性は逆に未叩解繊維の改質では減少傾向で叩解繊維の改質では増加傾向となっておりリン酸改質による物性変化と近似している。保水性については未叩解繊維の改質においてリン酸改質での物性結果とは異なり減少傾向となっている。

次に改質方法②における (硫酸溶液濃度 58%による改質) 物性データは次のとおりである。

表 5 改質方法②による硫酸での改質物性変化

	パルプA	系外での中和	系内での中和
ろ水度 ml	750	696	741
比引張強さ N·m/g	8.41	17.8	15.2
引張破断時伸び mm	1.0	1.8	0.9
通気抵抗度 sec/φ10mm/300ml	16	53	23
柔らかさ mN/100mm	378.2	542.8	380.6
保水度 %	80	77	79
吸水度 mm/5min	77	52	66

硫酸溶液濃度58%による改質について未改質の繊維のシート物性と比較すると、ろ水度、保水度及び吸水度の低下と、強度、引張破断時の伸び、通気性及び柔軟性の値の上昇が確認されることは先述の物性比較図と同様である。しかし改質系内で中和処理を行うことにより未改質繊維の物性に近づいている (戻ってきている) ことが確認できる。この結果は酸により加水分解され低分子もしくは異なった状態に変化した物質が、中和処理することによって繊維に再吸着するような化学変化のイメージを想像させる。

#### 4) 改質パルプの化学構造分析

硫酸による改質での繊維の変化についてSEMによる観察と繊維長分布測定を行った。

写真10 硫酸改質したパルプA (×1500)



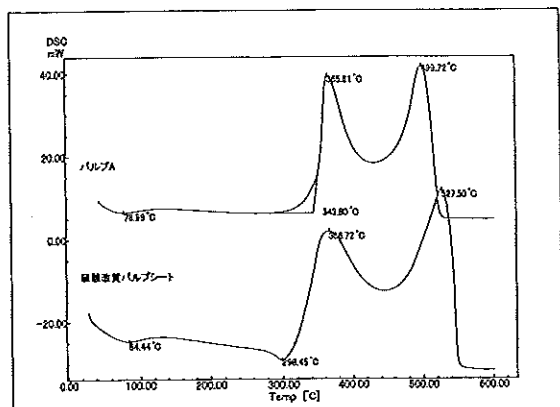
表6 硫酸改質による繊維の変化

	パルプA	硫酸処理A
長さ加重平均繊維長 mm	2.46	1.84
繊維幅 $\mu\text{m}$	28.2	26.9
最大屈曲率 %	5.0	6.3
繊維粗度 mg/m	0.115	0.103

\*繊維粗度の結果は KAJAANI FS-200 の測定値であり、これ以外の結果はFiberMasterでの測定値である。

SEMによる繊維観察では未改質の繊維と比べて立体感が見られず潰れているように見受けられ繊維自身が非常に柔らかくなっていると感じられる。これは最大屈曲率の上昇に見られる繊維の柔軟性が向上していることの説明にもなっていると考える。また平均繊維長は約25%、繊維幅は約5%減少しまた繊維粗度も減少しており、酸加水分解によるセルロース分子量または重合度の低下や親水基を持つヘミセルロースなどの溶出による影響であると考えられる。

図24 未改質パルプ(上段)と硫酸改質パルプ(下段)の大気中でのDSC グラフ



熱分析の結果からは硫酸改質パルプのDSC グラフの形状がかなり変形しており、最初のピーク温度はほとんど変わらないものの2つ目のピーク温度は高温側に移動している。特徴的であるのは最初のピーク前に吸熱反応で生じたピークが確認されていることであり、その温度は未改質パルプにおける最初のピークの接線交点温度よりもかなり低温側である。

X線回折結果ではリン酸改質と同様に未処理の木材パルプのデータとほぼ同じとなった。硫酸改質においても酸加水分解によるセルロースの重合度低下が進んでいると確認できるが、繊維長分布測定やDSCのデータなどを考慮するとリン酸と硫酸では酸加水分解のメカニズムが異なっていると考えられ、これが改質パルプシートの物性の違いにつながっていると思われる。

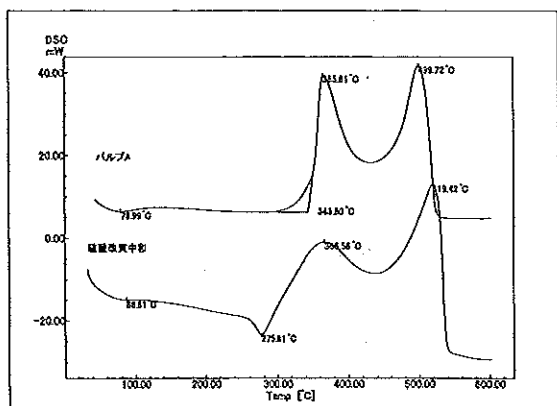
写真11 硫酸改質での中和処理後におけるパルプA (×200)



写真12 硫酸改質での中和処理後におけるパルプA (×1500)



図25 未改質パルプ(上段)と硫酸改質中和処理パルプ(下段)の大気中でのDSC グラフ



改質方法②において、物性値が系内での中和と未改質繊維が近似している報告をしたが、SEMによる観察では硫酸改質パルプと大差ないように見受けられ、またDSCによる分析ではグラフに大きな相違が見られることから、改質系内で中和処理を行うことにより未改質繊維の物性に近づいている(戻ってきている)ことの化学的な立証は難しい。これらの詳細なメカニズムの解析は今後継続して研究を行う予定である。

### 5) 考察

硫酸溶液による改質では特異的な物性変化を確認することはできないが、同じ改質系内における中和処理を行うことによって未改質の繊維物性に近似してくるものの、強度向上など特定の物性について優位を保っていることを見出した。しかし全体的な物性では改質コストなどを考慮すると変化の小さい改質薬品であることが言える。

また今回の研究結果から、酸による加水分解時に外力となる攪拌(剪断力)を加えることで、木材パルプを容易に短繊維化させることを見出した。結晶セルロースや微細繊維状セルロースの製造方法ではすでに利用されていること、また塩酸を用いることで短繊維化する知見はすでに得ていたが、攪拌回転数を変化させることにより短くなる繊維長をコントロールすることが可能であれば非常に興味深い現象であり、今後の研究課題としてみたい。

### 5. 3. 4 リン酸と硫酸の組み合わせ

#### 1) 改質条件

セルロースの溶媒であるリン酸と硫酸を組み合

わせて改質を試行した。改質方法①については未叩解のパルプAに対して比重換算した濃度70%の硫酸溶液と濃リン酸溶液を全て等量に加え、改質方法②についてはパルプシートに対して最初に比重換算した70%リン酸溶液で1時間もしくは12時間浸せきさせ改質後70%硫酸溶液もしくは50%硫酸溶液(ともに比重換算)でさらに改質を行うこととし合計5段階を試行した。改質パルプはろ過処理後十分水洗した後シートを作製し、ろ液は水酸化ナトリウム溶液で中和処理を行った。

#### 2) 改質による物性変化

改質方法①による改質を「実験1」、改質方法②によるリン酸1時間浸せき後に50%硫酸での改質を「実験2」、改質方法②によるリン酸12時間浸せき後に50%硫酸での改質を「実験3」として得られた物性を比較した。

表7 リン酸と硫酸の混合溶液による物性変化

	パルプA	実験1	実験2	実験3
密度 g/cm <sup>3</sup>	0.40	0.41	0.40	0.40
比引張強さ N・m/g	8.41	12.5	10.0	10.5
通気抵抗度 sec/φ10mm /300ml	16	22	13	8.8
柔らかさ mV/100mm	378.2	343.6	395.8	362.6
保水度 %	80	80	93	93
吸水度 mm/5min	77	61	76	77

#### 3) 考察

全ての改質方法及び薬品の組み合わせにおいても未改質のパルプによるシート物性とほとんど変わらないということが確認できる。この組み合わせによる改質は薬品のコスト高や手法の手間の割に効果がないため、工業生産を目的とした改質には不適であると考えられる。

### 5. 3. 5 塩化亜鉛と塩化リチウム

#### 1) 効果の現状

塩化亜鉛溶液もセルロースを溶解させる溶媒と

して知られており濃度 64%以上で膨潤し液温を上昇させると溶解（酸化分解）する<sup>11)</sup>。また濃度 71%の塩化亜鉛溶液にて水温 35°Cで 1 時間処理した後水洗を行うと木綿は非晶化する報告もなされている<sup>4)</sup>。原紙を塩化亜鉛溶液で処理して部分的に膠化させて製造した紙はバルカナイズドファイバーと言われ強度の必要な容器や器具、絶縁材料などに用いられる。また塩化リチウムは 6%濃度（溶媒はジメチルアセトアミド）で溶解するとされており、セルロースを用いた様々な研究での前処理として活用されている<sup>11)</sup>。

## 2) 改質条件

塩化亜鉛溶液による改質は改質方法②を採用し 65%濃度 (w/w) でパルプシートを事前に膨潤処理させずに 4 時間及び 24 時間の浸せき、及び湿潤処理させたパルプシートを使って 4 時間浸せきによる合計 3 段階、また塩化リチウムでは同様に改質方法②を採用しジメチルアセトアミドを溶媒とした 7%濃度 (w/w) で 24 時間浸せきを行い、事前にパルプシート湿潤処理の有無別による 2 段階を試行した。中和処理については両者とも重金属であり再利用を考慮していること、また硫酸の項で見いだしたとおり系内で中和処理を行うと物性が変化しにくいことが予想されたため今回はろ液を回収することとし、改質パルプは十分に水洗を行ってテストシートを作製した。

塩化亜鉛溶液でパルプシートを事前に湿潤処理させなかった場合には、浸せき時間に無関係で改質後テストシート作製の際、離解状態が不十分となりパルプシートの小片が多く残存した。事前に湿潤処理をさせた場合このような状態を生じなかったことより、塩化亜鉛溶液がパルプシートの細部（繊維1本1本）まで十分に浸透しなかったこともしくは改質途中で浸透速度が律速、停滞してしまっことが考えられる。また塩化リチウムにおいても同様の傾向を示している。ジメチルアセトアミドは水やメタノールに溶解しやすい薬品であることから、事前に水分がパルプ内に侵入しているとジメチルアセトアミドの親水性効果からジメチルアセトアミドのみの場合と比べて改質溶液が浸透しやすい（浸透率が高い）のではないかと考える。

## 3) 改質による物性変化

塩化亜鉛を用いてパルプシートを事前に膨潤処理させずに4時間浸せきさせ改質した試料を「亜鉛1」、同じく24時間浸せきさせ改質した試料を「亜鉛2」、湿潤処理させたパルプシートを使って4時間浸せきさせ改質した試料を「亜鉛3」として得られた物性データを比較した。また塩化リチウムを用いた改質は事前にパルプシートの湿潤処理をせず24時間浸せきさせたものを「リチウム1」、事前にパルプシート湿潤処理を行い24時間浸せきさせたものを「リチウム2」として比較した。

図26 塩化亜鉛改質による密度、強度及び通気抵抗度の違い

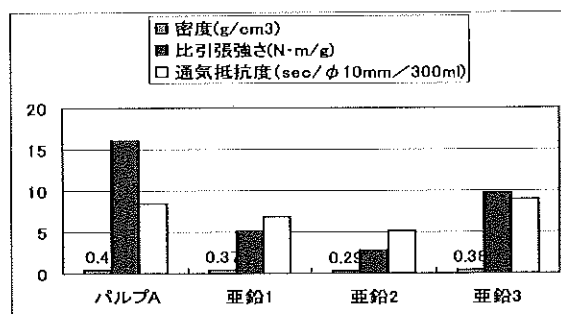


図27 塩化リチウム改質による密度、強度及び通気抵抗度の違い

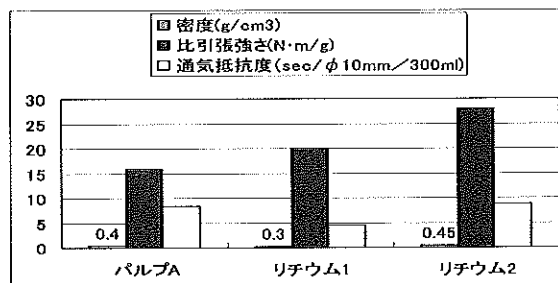


図28 塩化亜鉛改質による保水度、吸水度及び柔らかさの違い

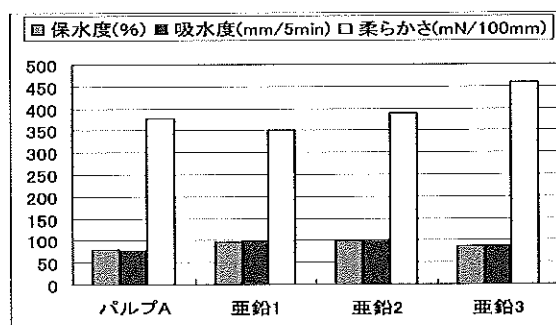
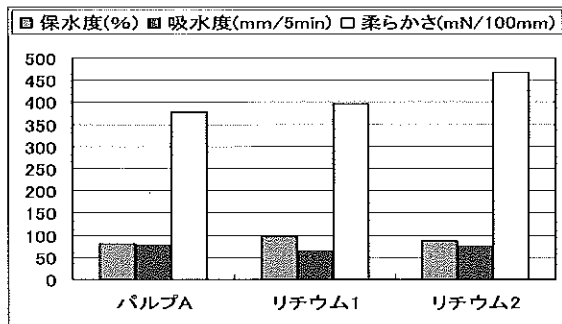


図29 塩化リチウム改質による保水度、吸水量及び柔らかさの違い

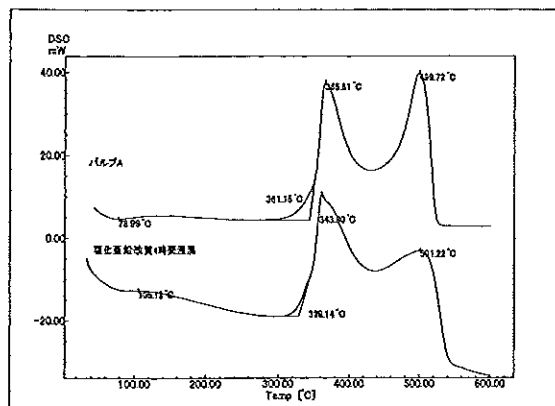


塩化亜鉛による改質では湿潤処理無しでは密度や強度は減少するが湿潤処理を事前に行った場合は密度の低下は同様でありその減少率は小さいが強度は増している。また通気抵抗度は湿潤処理に無関係で減少しているが膨潤させると減少割合は小さい。保水度及び吸水量では全ての段階で向上しているが湿潤処理を行うとその増加率が湿潤処理を行わない場合と比べて小さい。

塩化亜鉛改質において湿潤処理させた場合実際の改質濃度は60%以下になると思われるがそれでも木材パルプは膨潤し改質は進行する。その場合のみ特異的に強度の向上が確認された。密度と強度は比例関係があるが、事前に湿潤処理を行った場合未改質と比べて密度がわずかに低下しているにもかかわらず強度は約7%向上している。その他の物性では通気抵抗度は低下し保水度及び吸水量は増加している。柔らかさについてはほとんど変化が見られないと考えてよい。

#### 4) 改質パルプの化学構造分析

図30 未改質パルプ(上段)と塩化亜鉛改質パルプ(下段)の大气中でのDSCグラフ



塩化亜鉛改質パルプの熱分析では特異的な形状をしたグラフが得られた。最初の発熱ピークは低温側へ移動し鋭い形状をなし、2つ目の発熱ピークは丸みを持った形状となり低温側へと移動している。また最初のピークが2つ目のピークの熱量よりも大きいことはリン酸改質パルプでも確認されているがそれよりも2つのピーク差が顕著となっている。これらのデータに加えC染色液処理後の繊維を観察すると濃青色を呈する繊維が多く確認されたことも考慮すると塩化亜鉛によるパルプの改質は大きく進行していると考えられる。

またX線回折による分析においては、ピーク位置は未処理の木材パルプとほぼ同じように見られるが、 $2\theta = 12^\circ$  及び  $19^\circ$  付近に新しくピークが確認され、全体的なピーク強度も低下していることから、塩化亜鉛溶液での改質により結晶化度の低い本来の結晶構造とは大きく異なる構造部分が存在することが分かった。

#### 5) 考察

以上の結果を考察すると塩化亜鉛による改質では湿潤処理を行った場合行わない場合と比べて物性変化が小さくなっていることが言えるが、実際の改質効率やシート作製時の繊維分散性を考慮すると湿潤処理を行う方法が未改質のパルプより強度が向上し、保水度及び吸水量が向上し有用であると考えられる。

塩化リチウムによる改質では湿潤処理の有無で大きく物性が変化している。湿潤処理無しの場合密度、強度及び吸水量は低下し通気抵抗度及び保水度は向上しているが、逆に湿潤処理を行った場合密度、強度は向上し通気抵抗度及び保水度はわずかに向上している。

塩化亜鉛の中和処理後の回収については水酸化物による沈殿法が一般的であるが高濃度の塩化亜鉛溶液をpH値9~10に変化させるためには大量の高濃度水酸化物が必要となってくる<sup>16)</sup>。また系内での中和処理は生成した亜鉛化合物を製造したシート内に取り込むこととなり商品化の障害となりうる。よって塩化亜鉛による改質は中和処理せずろ過処理を行い、ろ液を回収して再改質などに利用することが経済的に有用であると考えられる。また塩化リチウムについてもその希少性から塩化亜鉛と同様に回収、再改質に利用する方法が妥当と考える。



塩化亜鉛及び塩化リチウムによる改質ではパルプシートの事前の湿潤処理による違いにより物性の違いが生じることが確認できた。湿潤処理を行わない方が物性的に変化が大きくなるが、離解状態から湿潤処理を行う方が抄紙適正を含めて総合的に物性の向上が期待できると考える。また塩化亜鉛による改質ではセルロースの非晶化が進んでいることが確認され、保水度及び吸水度が向上していることと大いに相関性があると思われる。

### 5. 3. 6 ギ酸、無水酢酸、過酸化水素水添加

#### 1) 効果の現状

ギ酸、無水酢酸及び過酸化水素水は酸化剤として知られている。ギ酸は還元性も示す最も単純なカルボン酸であり非常に強い酸性を示す。また濃硫酸と混合して加熱を行うと一酸化炭素を発生する特徴も持っている。無水酢酸は酢酸2分子が脱水縮合して生成するカルボン酸の無水物であり従来の酢酸とは異なる。過酸化水素水は不安定で酸素を放出しやすく殺菌消毒や漂白剤として用いられている。

#### 2) 改質条件

水酸化ナトリウム及びリン酸及び硫酸による改質時にこれらの酸化剤を添加して物性の変化を追跡した。文献としては濃度18%の水酸化ナトリウム溶液を用いて室温で30分浸せき後さらに無水酢酸に15分浸せきさせ水洗する木綿の非晶化方法がある<sup>4)</sup>。改質方法②を用いて水酸化ナトリウムでは過酸化水素水のみを添加とし、リン酸及び硫酸ではギ酸、無水酢酸及び過酸化水素水を添加して試行した。水酸化ナトリウム改質に対する過酸化水素水の添加割合、またリン酸に対するギ酸、無水酢酸及び過酸化水素水の添加割合は全て1:1とし、硫酸に対する3種類の酸化剤の添加割合は全て5:2とした。

#### 3) 改質による物性変化

図31 水酸化ナトリウムにおける過酸化水素水添加の違い (その1)

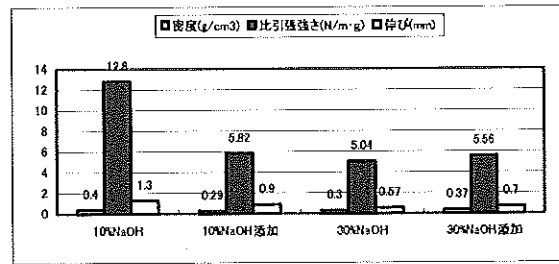
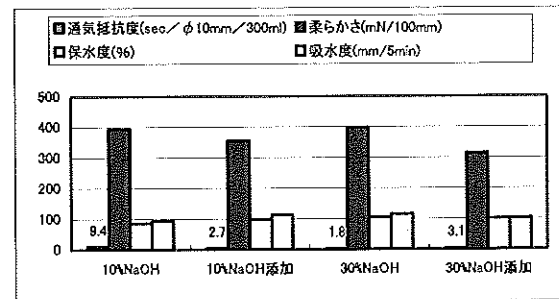


図32 水酸化ナトリウムにおける過酸化水素水添加の違い (その2)



水酸化ナトリウム溶液の改質濃度を10% (実質8%) 及び30% (実質20%) と2段階としそれぞれに過酸化水素水 (濃度約35%) の添加の有無で比較した。その結果10%水酸化ナトリウム溶液の場合過酸化水素水を添加することで密度や強度、通気抵抗度や柔らかさの低下と保水度及び吸水度の上昇が見られるが、30%水酸化ナトリウム溶液の場合過酸化水素水を添加することで密度と強度、通気抵抗度の上昇と吸水度の低下というほとんど逆の物性変化が確認された。

10%濃度と30%濃度の水酸化ナトリウム溶液による改質の違いは先に述べているようにアルカリセルロースの生成の違いと考えられる。アルカリセルロースとなっていない10%濃度の水酸化ナトリウム溶液に対する過酸化水素水の添加で考えられる木材パルプの化学的変化は、酸化作用による更なる改質と考えられヘミセルロースなどの除去を中心に行われていると思われる。またアルカリセルロースを生成している30%濃度の水酸化ナトリウム溶液に対する過酸化水素水の添加では、酸加水分解作用によるセルロースの低分子化を中心に行われていると考え木材パルプの短繊維化や軟化を引き起こしていると思われる。実際30%水酸化ナトリウム溶液に対する過酸化水素水の添加量

を 1:5 とした試験を行っていたがパルプの短繊維化が生じてしまいテストシートの作製が不可能であった。

図33 リン酸における酸化剤別物性の違い (その1)

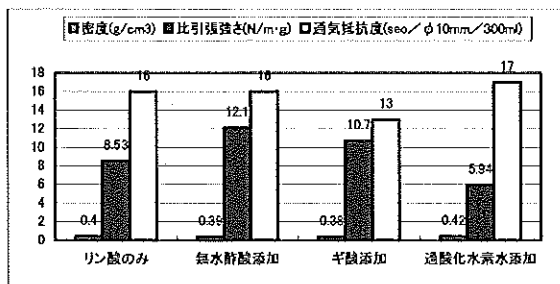
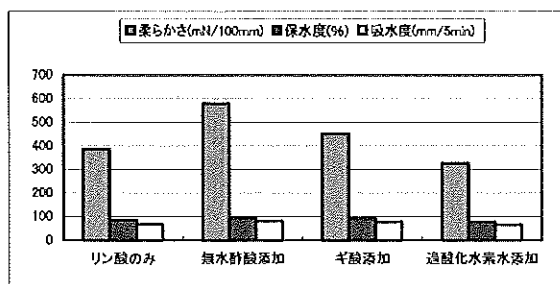


図34 リン酸における酸化剤別物性の違い (その2)



リン酸に対して無水酢酸を添加した場合はリン酸のみと比較して強度が向上するものの柔らかさは堅くなっている。またギ酸の添加では無水酢酸よりも変化はしていないが同様に強度の向上と柔らかさ値の上昇（堅くなる）が確認された。過酸化水素水の添加では前者とは逆に強度と柔らかさ値の低下が見られる。

図35 硫酸における酸化剤別物性の違い(その1)

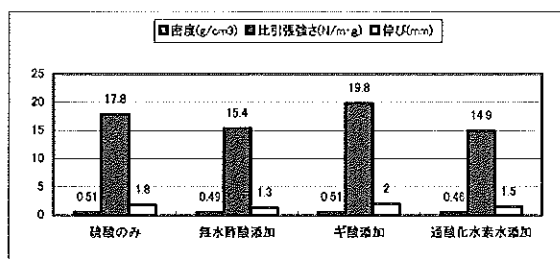
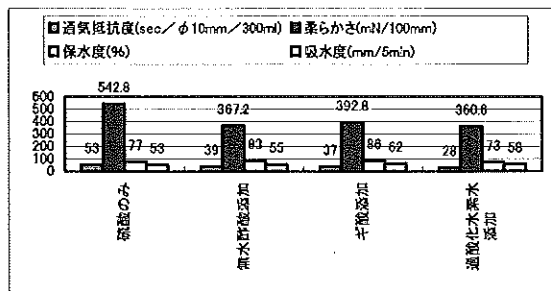


図36 硫酸における酸化剤別物性の違い (その2)



硫酸に対する無水酢酸の添加ではリン酸とは逆に強度と柔らかさ値の低下、また保水性及び吸水度の向上が見られる。ギ酸の添加では強度や保水性、吸水度の向上と柔らかさ値や通気抵抗度の低下が確認され、過酸化水素水の添加では無水酢酸とほぼ同様の傾向が見られる。

4) 改質パルプの化学構造分析

写真13 30%水酸化ナトリウム溶液に過酸化水素水を添加し改質したパルプAのSEM画像 (×200)

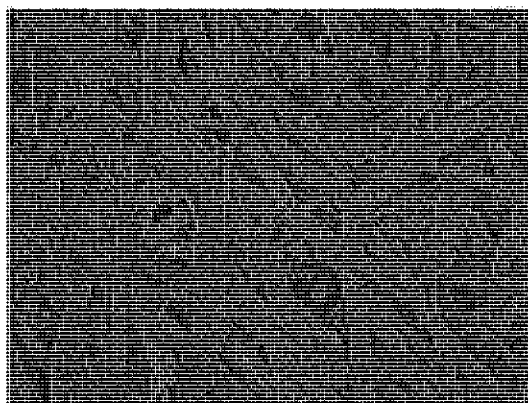


写真14 30%水酸化ナトリウム溶液に過酸化水素水を添加し改質したパルプAのSEM画像 (×1500)



図 37 水酸化ナトリウム(上段)と水酸化ナトリウム+過酸化水素水添加による改質パルプ(下段)の大気中のDSC グラフ

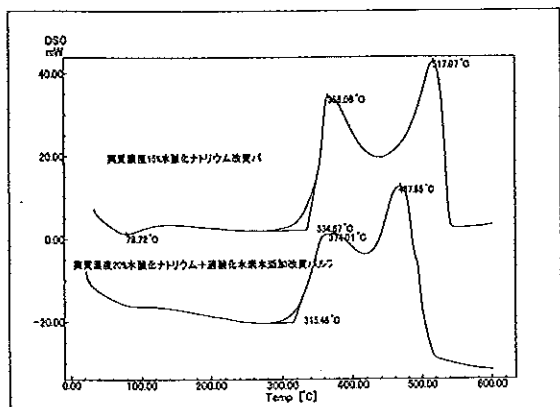
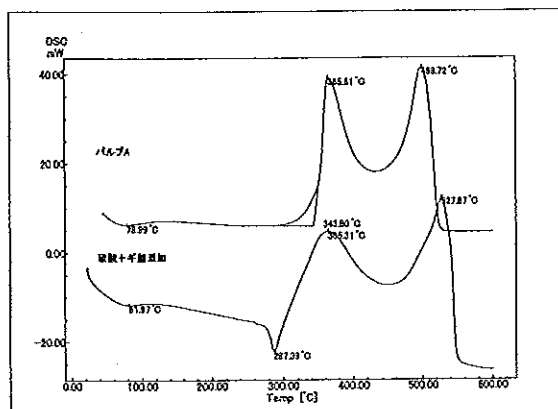


図 38 未改質パルプ(上段)と硫酸+ギ酸添加改質パルプ(下段)の大気中でのDSC グラフ



水酸化ナトリウムに過酸化水素水を添加した場合は、シートのSEM画像から繊維は細くなり柔軟性を持っているように感じられ、繊維自身にも皺や亀裂が生じていることが確認できる。DSCグラフからは水酸化ナトリウムで改質を行うことにより最初のピーク温度は低温側、2つ目のピーク温度は高温側に移動することは前述したとおりであるが、この改質では全体的に鋭いピークは消え起伏の少ないグラフとなった。最初のピークではトップが明確に検出されずピーク温度が高温側へと移動した結果となり、2つ目のピーク温度は低温側へ移動した。またピーク間の凹凸変化が小さくなっていることも特徴的であり、過酸化水素水の酸化水分解作用によるセルロースの低分子化などの変化を示していると思われる。

硫酸にギ酸を添加する改質では硫酸改質パルプと比べて最初のピークと2つ目のピークの間でグラフ勾配が緩やかとなり、吸熱ピークの熱量が大き

くなっていることが確認される。この変化が物性値の向上につながっていると思われる。

## 5) 考察

30%濃度の水酸化ナトリウム溶液による改質に比べて10%濃度の水酸化ナトリウム溶液に過酸化水素水を添加する改質での物性値が強度や柔らかさの点で上回り、保水性及び吸水性の面で互角となっている。また過酸化水素水を添加することで木材パルプの漂白が進行し、JIS P-8148に基づいてシートの白色度を測定すると水酸化ナトリウム改質のみの場合と比較して約2%の増加が確認され、機能性向上と白色度向上というダブル効果が得られていることが分かる。但し改質時留意する点として反応時及び中和時にパルプスラリーが発泡しやすいことが挙げられるが、この組み合わせは非常に有効的な方法であると考えられる。

また硫酸に対してギ酸を添加する改質手段は機能性を付加させる有効的な方法であると思われ、リン酸における酸化剤の添加では有効的な改質は期待できないことが判断できる。

## 5. 3. 7 塩化カルシウム、チオシアン酸カルシウム

### 1) 効果の現状

チオシアン酸カルシウムは衣料・織物では染色前の前処理剤として用いられるが、古くから知られたセルロースの溶剤であり濃度50%以上で加熱を行うことにより溶解を経てさらに分解にまで反応が進行する<sup>11)</sup>。また塩化カルシウムは水分吸湿剤や融雪剤として用いられ、その溶液はセルロースを膨潤させる性質を持っている。

### 2) 改質条件

両者とも改質方法②を用いて試行した。チオシアン酸カルシウムでは濃度 50% (w/w) 溶液内に木材パルプのシートを投入後約 80°C で 30 分間加熱し放冷後解繊を行ったうえで過処理及び改質繊維の水洗を行うこととし、パルプシート投入後すぐに加熱するパターンと 12 時間改質溶液内に浸せきさせた後加熱を行う 2 段階でテストシートの作製を行った。塩化カルシウムについては改質溶液 (比重 1.23) に 4 時間浸せきさせる過処理及び水洗を行ったもの、また 1 時間浸せきさせた後、ギ酸、無水酢酸並びに過酸化水素水を改質溶

液に対して 1:1 で混合させた後ろ過処理及び水洗を行ったもの合計 4 段階でテストシートを作製した。

### 3) 改質による物性変化

チオシアン酸カルシウムによる改質では、パルプシート投入後すぐに加熱するパターンを「チオシアン1」、12時間改質溶液内に浸せきさせた後加熱を行うパターンを「チオシアン2」として比較を行った。

表8 チオシアン酸カルシウム改質による物性値の違い

	パルプA	チオシアン1	チオシアン2
密度 g/cm <sup>3</sup>	0.40	0.41	0.40
比引張強さ N・m/g	8.41	8.95	7.50
通気抵抗度 sec/φ10mm/300ml	16	18	13
柔らかさ mN/100mm	378.2	451.0	352.0
保水度 %	80	85	84
吸水度 mm/5min	77	73	82

図39 塩化カルシウム溶液改質による物性の変化(その1)

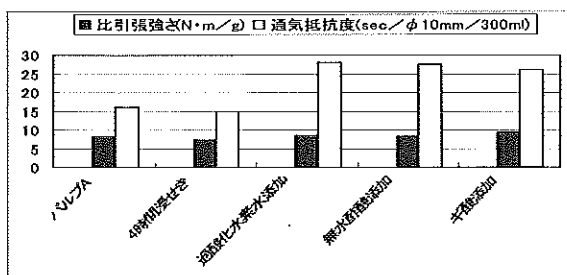


図40 塩化カルシウム溶液改質による物性の変化(その2)

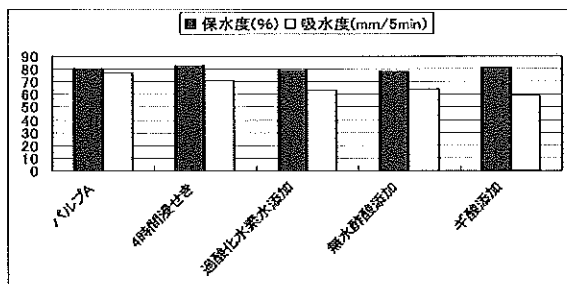
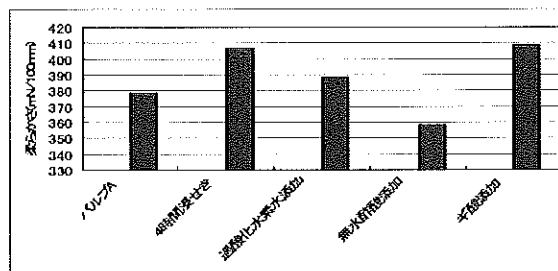


図41 塩化カルシウム溶液改質による物性の変化(その3)



### 5) 考察

チオシアン酸カルシウムによる改質では物性の変化は大きく起こらないことが分かった。チオシアン酸カルシウムは低温貯蔵が必要であることやコスト面から考えて効果の低い改質薬品であると判断できる。

塩化カルシウムに4時間浸せきさせ改質した物性は未改質の物性と比較すると強度と通気抵抗度及び吸水度の低下が見られ柔らかさ値の上昇が確認できる。また酸化剤の添加では通気抵抗度の上昇と吸水度の低下が顕著に見られる。柔らかさについては無水酢酸添加が未改質より低下し柔らかくなっているが、ギ酸及び過酸化水素水添加では値が上昇し難くなっていることが分かる。以上のことより塩化カルシウムによる改質では無水酢酸を添加することで柔らかくなることが確認できるが、その他の物性値では未改質のシートよりも有効と思われる値は見られず特筆すべき効果はないと判断される。

### 5.4 マニラ麻パルプの改質による物性変化

木材パルプでの改質効果や作業性を基に水酸化ナトリウム、リン酸、硫酸、塩化亜鉛の改質薬品を選定しマニラ麻パルプの改質を行った。

#### 5.4.1 水酸化ナトリウム

##### 1) 改質条件

改質方法①を用いてパルプB、Cの2水準に対し水酸化ナトリウム溶液の濃度を10%及び30%の2水準合計4段階の改質を試行し、また改質方法②を用いてパルプAを10%濃度の水酸化ナトリウム溶液で改質させた。実際の改質濃度は約5%及び約15%である。

## 2) 改質による物性変化

図 42 マニラ麻パルプの改質濃度別・叩解度別による強度の違い

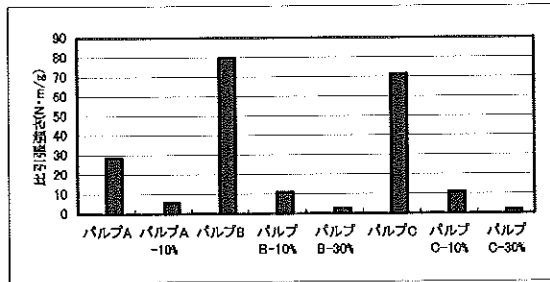


図 43 マニラ麻パルプの改質濃度別・叩解度別による柔らかさの違い

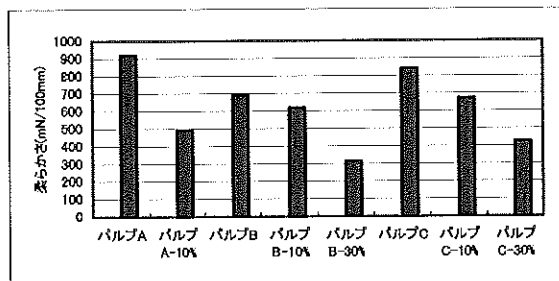
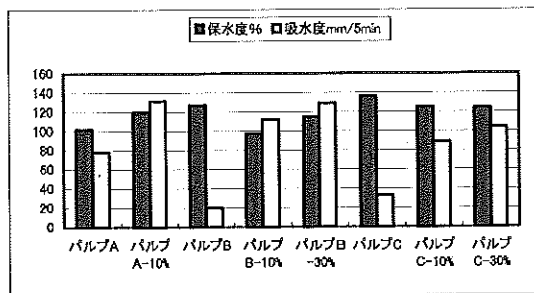


図 44 マニラ麻パルプの改質濃度別・叩解度別による諸物性の違い



10%水酸化ナトリウム溶液での改質において強度の低下はパルプAでは約80%、パルプB及びパルプCでは約85%となっており、30%水酸化ナトリウム溶液になると実に未改質時の3%程度の強度となってしまうことが分かった。これは木材パルプにおける同様の改質での強度低下の比率に比べてかなり大きい値である。柔らかさについては木材パルプと同じような減少傾向を示しているが、保水度ではバラツキが大きく改質濃度及び叩解度に対する相関関係は得られていない。吸水度については改質濃度と比例関係の結果が得られている

が、叩解度別での10%水酸化ナトリウム溶液による吸水度の増加率はパルプAで約1.5倍、パルプBで約5倍、パルプCで約2.7倍となっていてパルプBの吸水度増加率が高いことが分かる。またパルプAの10%水酸化ナトリウム溶液改質時の値とパルプBの30%水酸化ナトリウム溶液改質時の値が近似していることも興味深い。

未改質時の物性値においてマニラ麻パルプは木材パルプよりも強度、柔らかさ、保水度、吸水度は大きくなっている。しかしそれぞれのパルプの叩解度による違いで見ると、木材パルプでは叩解度が大きくなる(ろ水度が小さくなる)につれてそれぞれの物性値は比例的に増減しているが、マニラ麻パルプではそのような関係は見られず、パルプB(ろ水度485ml)の物性値が強度や吸水度が大きく柔らかさ値が小さいという特徴が見出されている。マニラ麻パルプを叩解度別に繊維長分布を測定すると、未叩解パルプの長さ加重平均繊維長は2.90nmであったがろ水度485mlでは2.91nm、ろ水度260mlでは2.72nmとなっていることから、ろ水度約500mlに叩解すると繊維のフィブリル化が進み強度の向上や通気抵抗度の上昇、吸水度の低下が見られるが、ろ水度を約250mlにまで叩解するとフィブリル化に加えて繊維自身の切断が始まり強度や通気抵抗度の低下や吸水度の上昇を引き起こしていると思われる。今回のテストではろ水度500ml程度に調整したマニラ麻パルプを使って水酸化ナトリウムを用いた改質を行うと、シート物性やエネルギー効率から見ても実用性の高いシートの開発が行えると思われる。

## 3) 改質パルプの化学構造分析

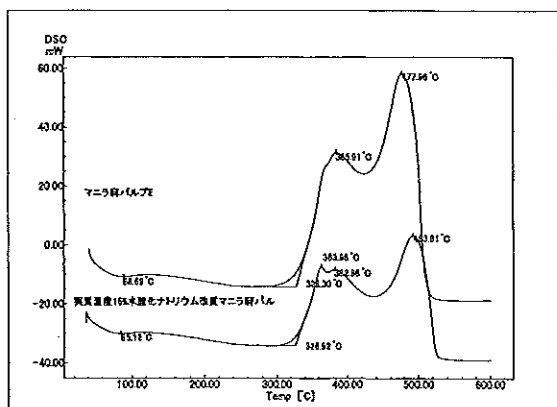
写真 15 未処理のマニラ麻パルプのSEM画像 (×1500)



写真 16 48%水酸化ナトリウム溶液中での改質パルプのSEM画像 (×1500)



図 45 未改質マニラ麻パルプ(上段)と水酸化ナトリウム改質パルプ(下段)の大気中でのDSC グラフ



マニラ麻パルプのSEM画像では48%水酸化ナトリウム溶液中で改質することで繊維表面の皺が増加し柔軟性が大きくなっているように見られる。DSC グラフは木材パルプのそれと比較すると最初のピークと2つ目のピークの熱量に差が生じていて2つ目のピークがかなり大きくなっている。またピーク間の凹凸も小さい変化となっている。このマニラ麻パルプを水酸化ナトリウムにより改質を行うと最初のピーク部分で2つのピークトップが現れ、2つのピークにおける熱量差が小さくかつピーク間の凹凸が少し大きく変化していることが分かる。マニラ麻パルプは水酸化ナトリウムにより改質され変化が生じていることが確認され、また木材パルプでの同様の改質とは異なったグラフが得られることは、前述した繊維構造及び改質状態の違いを裏付けているものと考えられる。

#### 4) 考察

木材パルプとマニラ麻パルプでは繊維の構造的な面で異なっていることは木材繊維と非木材繊維の違いということからも明確であり、繊維の種別によって同一の改質薬品による改質状態及び物性値は大きく変化することが証明できたと考えている。

#### 5. 4. 2 リン酸、硫酸、塩化亜鉛

##### 1) 改質条件

全て改質方法②による改質である。

##### 2) 改質による物性変化

表 9 マニラ麻パルプにおける改質薬品別物性値の違い

	パルプ A	リン酸改質 A	硫酸改質 A	塩化亜鉛改質 A
密度 g/cm <sup>3</sup>	0.46	0.42	0.32	0.25
比引張強さ N・m/g	28.5	31.4	15.8	5.35
通気抵抗度 sec/φ10mm /300ml	26	19	3.1	2.1
柔らかさ mN/100mm	919.4	745.4	551.4	467.4
保水度 %	102	110	91	135
吸水度 mm/5min	78	72	101	127

##### 3) 考察

未改質のパルプに比べてリン酸改質では強度及び保水度の向上と柔らかさ値の低下が、また塩化亜鉛改質では保水度及び通気抵抗度の向上と柔らかさ値の低下が確認された。しかし硫酸改質の物性値は他の改質薬品と比べて特異的な数値は確認できなかった。マニラ麻パルプは塩化亜鉛による改質でシートの物性値は大きく変化することが分かったが、紙シートとしての機能性を考慮するとリン酸改質での物性値が実用性が高いと考えられ、塩化亜鉛改質は不織布など強度の高い基材との組み合わせによりその効果を発揮する製品化が行えると考えられる。

## 5. 5 まとめ

今回の研究目的である「既存の設備を用いてコストを抑えた機能性繊維の開発」に最も合致している結果は水酸化ナトリウムを使った木材パルプやマニラ麻パルプの改質であることが確認された。特に高濃度水酸化ナトリウム溶液を用いてパルプシートの改質（浸せき）時間を長くすると柔軟性と吸水性が向上した。従来の木材パルプ製品に配合することでこれらの物性を必要とするティッシュペーパーやトイレトペーパーなどの家庭用清浄用紙の高機能化を進めることができる。しかし高濃度での改質ではコストが割高となることから、薬剤の回収・再利用などの有効な改質システムを構築させることも並行させて研究を継続することが必要である。

水酸化ナトリウム以外の改質薬剤についても、今回の目的には合致しなかったものの天然セルロース繊維（パルプ）の改質挙動の一部が解明され、紙の物性にどのような影響を与えているか一定の見解が得られている。またいくつかの改質薬剤では特異的な結果が得られ、その効果を検証すべく新たな研究テーマを立ち上げる必要性も生じた。いずれにしても今回得られた結果を商品が必要とする物性を得るための基礎判断材料として、今後の機能紙開発につなげていきたいと考えている。

この研究は独立行政法人科学技術振興機構による平成17年度地域研究開発促進拠点支援(RSP)事業(研究成果育成型)の委託により行いました。

またL&W社の大川〇〇氏には貴社製品である繊維分析器FiberMasterを用いた分析を快くお引き受けしていただき、ここに感謝します。

### <引用文献>

- 1) 桜井昌弘, 横溝秀尚: 印刷局時報非木材パルプ特集, 印刷局研究所, (1976) 65
- 2) 祖父江寛: 繊維加工便覧 改訂版, (株)高分子刊行会, (1970) 3
- 3) 砺波宏明他: 繊維便覧 加工編, 繊維学会編, 丸善(株), (1982) 922-923
- 4) 滝崎巖: 繊維加工便覧 改訂版, (株)高分子刊行会, (1970) 98
- 5) 高井光男, 田島健次: セルロースの事典, セルロース学会編, (株)朝倉書店, (2000) 93-96
- 6) 空閑重則: セルロースの事典, セルロース学会

編, (株)朝倉書店, (2000) 295

7) 紙パルプ技術協会編: 紙パルプ事典, 金原出版(株), (1990) 80

8) 有馬孝禮: 木材学会誌, vol.19, No. 9, (1973) 435-442

9) 有馬孝禮: 木材学会誌, vol.19, No. 9, (1973) 443-450 及び同No. 10, (1973) 475-482

10) 菊池彩, 山崎洋一: 第70回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 東京, (2003) 78-79

11) 齋藤政利: セルロースの事典, セルロース学会編, (株)朝倉書店, (2000) 115

12) 熊谷八百三他: 木材学会誌, vol. 20, No. 8, (1974) 381-387

13) 磯貝明: セルロースの科学, (株)朝倉書店, (2003) 61

14) 三好康彦: 汚水・排水処理の知識と技術, オーム社, (2005) 207

15) 日本規格協会: JIS ハンドブック繊維, (財)日本規格協会, (2005) 901-920

16) 三好康彦: 汚水・排水処理の知識と技術, オーム社, (2005) 183

## 紙の劣化に関する研究 (第5報)

有吉正明 池典泰 江渕栄貫 関正純 近森啓一 遠藤恭範

### *Study on Paper Degradation (Part 5)*

Masaaki ARIYOSHI Noriyasu IKE Eikan EBUCHI  
Masazumi SEKI Keiichi CHIKAMORI Yasunori ENDO

#### 1 まえがき

これまでの報告で、1) 種々の填料、サイズ剤、紙力増強剤を内添したサンプルの試作、2) 試作したサンプルの強制劣化処理の実施 (ISO5630-4 Paper and board - Accelerated ageing - 120°C加熱乾燥法、および、温度 40°C湿度 90%の恒温恒湿条件と温度 90°C湿度 40%の恒温恒湿条件を24時間ごとに繰り返し変化させる方法の二通りの方法を実施)、3) 強制劣化処理サンプルの物性試験等の実施、およびその結果から強制劣化によるサンプルの変化を明確に表すことができる試験方法の検討等について報告した。その中で、強制劣化処理による物性の変化は、紙の強度測定で一般的な引張試験よりも、引裂試験や耐折度試験の方が劣化によるサンプルの強度低下をより明確に表せること、耐折度試験は少量のサンプルで実施できるため劣化状態を表す指標として適していること、また、紙のpHも劣化状態を表す指標として有効であること等を報告した。

一方、試作したサンプルのうち、強制劣化処理に供した以外の残りのサンプルは、直射光の入らない室内に保管することによって、「自然劣化処理」を実施し現在も継続中である。これらのサンプルは、自然劣化処理の開始後定期的 (5、10年ごと) なサンプリングおよび、引裂、耐折、pH等のデータ収集を行い、強制劣化処理の試験結果との比較を行うことによって、強制劣化処理方法の妥当性や劣化サンプルの評価方法の検討を行う。最終的には紙の劣化に対する耐久性を短期間で評価する方法の確立を目的とする。

本報告では、第1報で報告した試作サンプルを4年間自然劣化させた試験片について引裂試験、耐折度試験、pHの各試験を実施し、第1報で報告した強制劣化後の試験結果との

比較を行って、自然劣化処理と強制劣化処理の相関性について考察したので報告する。

#### 2 自然劣化処理方法および試験方法

##### 2.1 試験紙の自然劣化処理について

「紙の劣化に関する研究 (第1報)」で報告した填料とその添加量が異なる8種類の試作紙 (表1) を直射光が入らない室内で4年間保管することによって自然劣化させた。保管期間中、室内の温度と湿度の測定は行わなかったが、当センターから最も近い観測点の高知気象台発表の温度と湿度の記録は、気温 36.9°C ~ -5.1°C、湿度 90% ~ 10%であったことから、この条件に近い環境下で保管されていたと考える。自然劣化処理を行った試作紙はサンプリングした後、恒温恒湿室 (温度 23°C、相対湿度 50%) に24時間以上置いた後、試験に供した。

表1 試料番号

No.1	ブランク	
No.2	炭酸カルシウム	0.1%
No.3	炭酸カルシウム	1%
No.4	炭酸マグネシウム	0.1%
No.5	炭酸マグネシウム	1%
No.6	酸化チタン	0.1%
No.7	酸化チタン	1%
No.8	タルク	0.1%
No.9	タルク	1%
No.10	ゾリン系サイズ + 硫酸バント	

##### 2.2 試験方法について

自然劣化処理した各試料について、坪量、耐折度、引裂、pHの各試験を実施した。試



験方法は日本工業規格（JIS）が定めた方法に準じて実施した。また、各試験結果と第1報で報告した強制劣化処理（温度 40℃、湿度 90%の恒温恒湿条件と温度 90℃、湿度 40%の恒温恒湿条件を 24 時間ごとに繰り返し変化させる方法）の試験結果を比較し、4年後の劣化状態が強制劣化処理をどの位の時間行った状態に相当するかを調べた。

### 3 試験結果および考察

#### 3.1 坪量

坪量の測定は JIS P 8124 に準じて実施した。自然劣化処理サンプルの試験結果と第1報で報告した坪量の試験結果を表2にまとめて示した。自然劣化処理サンプルと強制劣化処理サンプルで坪量に差がある場合が見られるため、引裂試験については坪量で補正した比引裂強さで評価を行った。

#### 3.2 引裂試験

引裂試験は JIS P 8116 に準じて縦方向について実施した。比引裂強さの試験結果と第1報で報告した強制劣化試験の結果をまとめて表3に示した。

ほとんどのサンプルでは4年間自然劣化処理したサンプルの比引裂強さは 1000~2000 時間強制劣化処理したサンプルの比引裂強さに対応していた。No.4、5については、今回の結果から評価できなかったため、今後の試験結果と合わせて考察する。

#### 3.3 耐折試験

耐折試験は JIS P 8115 に準じて縦方向に

ついて実施した。耐折回数の試験結果と第1報で報告した強制劣化処理したサンプルの試験の結果をまとめて表4に示した。

自然劣化処理したサンプルの耐折回数は強制劣化処理を 3000~4000 時間、もしくはそれ以上強制劣化したサンプルの耐折回数に対応していた。自然劣化による耐折強度の低下が予想以上に進んでおり、これ以上自然劣化させた場合、強制劣化試験の結果と対応させることが出来なくなると考えられる。

#### 3.4 pH 試験

pH 試験は JIS P 8133 に基づき冷水抽出法にて実施した。試験結果と第1報で報告した強制劣化試験の結果をまとめて表5に示した。

No.3、5については強制劣化処理 500 時間の測定値が他の強制劣化処理時間から予測される測定値より明らかに低かった。そのため、自然劣化処理の測定結果と比較する際に、この点を考慮した結果、自然劣化処理サンプルのうちほとんどのサンプルでは pH は 500~1000 時間強制劣化処理したサンプルの pH に対応していた。

#### 4. まとめ

4年間自然劣化処理したサンプルの引裂、耐折、pH の各試験を行い、第1報で報告した強制劣化処理サンプルの試験の結果と比較を行った。その結果、引裂試験では、ほとんどのサンプルで 1000~2000 時間、耐折試験では 3000 時間以上、pH 試験では 500~1000 時間強制劣化処理した測定値に対応しており、試験方法によって対応する強制劣化処理時間

表2 坪量

	自然劣化サンプル (g/m <sup>2</sup> )	強制劣化処理サンプル (g/m <sup>2</sup> )					
		0 hr	500 hr	1000 hr	2000 hr	3000 hr	4000 hr
No.1	37.5	35.5	35.7	35.4	36.1	35.0	35.9
No.2	36.6	32.8	34.4	33.1	33.6	33.5	34.0
No.3	34.9	33.5	34.6	33.5	34.8	33.8	34.8
No.4	34.4	33.4	33.6	33.8	34.7	33.4	34.3
No.5	30.9	29.7	30.6	30.0	30.0	30.2	30.3
No.6	32.9	30.9	32.1	31.3	32.3	31.3	31.9
No.7	34.6	33.5	34.1	34.4	34.3	34.5	35.3
No.8	34.5	33.0	33.7	33.3	34.8	34.3	33.0
No.9	35.4	34.4	34.6	34.4	31.9	33.9	34.9
No.10	32.1	31.9	31.5	31.6	31.8	31.6	31.5

表3 比引裂強さ

	自然劣化後 (mN・m <sup>2</sup> /g) / 対応する強制劣化時間 (hr)	強制劣化処理後 (mN・m <sup>2</sup> /g)					
		0 hr	500 hr	1000 hr	2000 hr	3000 hr	4000 hr
No.1	12.5 / 1000~2000	14.2	13.5	13.1	10.3	9.0	7.8
No.2	12.7 / 1000~2000	14.1	14.4	13.3	11.6	9.8	8.7
No.3	11.6 / 1000~2000	15.2	13.8	12.5	11.4	10.5	10.6
No.4	13.3 / ~0	12.6	11.9	11.8	11.1	8.9	9.2
No.5	12.1 / 4000~	14.2	13.7	13.1	13.7	12.5	12.6
No.6	11.9 / 500~1000	12.3	13.6	11.5	10.5	8.8	7.6
No.7	13.0 / 1000~2000	14.7	13.2	13.3	11.1	10.4	9.1
No.8	11.9 / 1000~2000	13.4	13.6	12.5	9.7	9.2	8.5
No.9	12.0 / 2000~3000	13.4	14.0	12.3	12.6	9.5	8.4
No.10	12.2 / 500~1000	14.1	12.6	11.7	11.2	8.9	8.2

表4 耐折回数

	自然劣化後 (回) / 対応する強制劣化時間 (hr)	強制劣化処理後 (回)					
		0 hr	500 hr	1000 hr	2000 hr	3000 hr	4000 hr
No.1	133 / 3000~4000	270	160	160	220	140	110
No.2	92 / 500~1000	130	130	80	85	57	60
No.3	64 / 4000~	170	84	110	99	53	66
No.4	55 / 4000~	92	110	97	91	89	60
No.5	53 / 3000~4000	86	78	60	40	64	50
No.6	81 / 500~1000	140	130	76	76	64	51
No.7	53 / 4000~	79	84	100	81	70	64
No.8	63 / 3000~4000	160	120	100	110	86	57
No.9	47 / 4000~	140	83	100	97	96	50
No.10	31 / 4000~	37	72	54	49	42	35

表5 pH

	自然劣化後 / 対応する強制劣化時間 (hr)	強制劣化処理後					
		0 hr	500 hr	1000 hr	2000 hr	3000 hr	4000 hr
No.1	6.2 / 500~1000	6.7	6.5	6.1	5.9	5.9	5.7
No.2	7.0 / 0~500	7.2	6.9	6.4	6.5	6.2	6.1
No.3	9.4 / 500~1000	9.7	8.2	9.3	9.1	9.1	8.9
No.4	6.5 / 500~1000	6.9	6.8	6.5	6.1	6.0	6.0
No.5	9.6 / 500~1000	10.2	8.0	9.5	9.1	8.8	8.3
No.6	6.2 / 1000~2000	6.9	6.5	6.4	6.0	6.0	5.8
No.7	6.3 / 500~1000	6.7	6.3	6.2	6.2	6.0	5.9
No.8	6.2 / 1000~2000	6.4	6.3	6.3	6.1	6.1	5.9
No.9	6.3 / 500~1000	6.6	6.3	6.3	6.1	6.1	5.9
No.10	6.2 / 1000~2000	6.7	6.4	6.3	6.1	6.1	6.0

が異なっていた。しかし、同一試験においてはほとんどのサンプルで対応する強制劣化処理時間が集中する傾向が見られた。そのため、各試験からはサンプル間の劣化速度の違いを反映した結果が得られていると考える。

耐折試験については、予想以上に自然劣化

による耐折回数の低下が進んでおり、今後、強制劣化試験の結果との対応が難しくなると予測されるが、引裂、pH試験については、今後も継続してデータの収集を行い、強制劣化処理との相関性を検討する予定である。

## 木材パルプの柔らかさ等を含めた評価試験の報告

有吉正明

### *Evaluation of Physical Properties of Wood pulps.*

*Masaaki ARIYOSHI*

#### 1 まえがき

木材パルプの物性は原料となる木材の種類や産地、蒸解方法等によって異なるため、目的とする製品に適したパルプを選択する事が重要である。当センターでは昭和54年に25種類の木材パルプを入手し、強度や歩留まりを中心に試験を行い、各パルプの物性について報告した。それから25年が経過し、その間 ECF 漂白法の導入が進むなど、パルプの品質も変化していると考えられる。

そこで今回、以下に示した木材パルプ、NBKP 21種類、LBKP 7種類、その他2種類を入手し、各パルプについて試験を行った。試験は各パルプからシートマシンで試験シートを作製した後、それらシートの密度、引張などの物性試験とティッシュや衛生紙に重要なシートの柔らかさの評価に関する試験を行ったので、その試験結果と各パルプの比較について報告する。

#### 2. 供試料

今回試験を行った木材パルプの名称を以下に示した。

##### (NBKP)

マッケンジー、クロフトン CKBC、クロフトン CKHF、パナソフト、ARAUCO、SQUAMISH-K、HINTON、HARMAC R、HARMAC M10、Alabama Pine、Northwood、Intercontinental、CARIBOO、CRESTBROOK、ハウサンド 200、ハウサンド 300、ハウサンド 400、Grande Prairie、ラポニアパイン、STRANSO NORRLAND、ELK PRIME

##### (LBKP)

Alabama River、CENIBRA、BAHIA SUL、RIAU ACACIA、TL Acacia Prime、VOTORANTIM、St.Anne

#### (その他)

日本製紙 NBSP、  
レオニアサルファテート L-マーセル

#### 3. 試験方法

##### (1) シートの作製

JIS P 8220 で規定された方法に従ってパルプを標準離解機にて離解後、角型シートマシンで坪量 30g/m<sup>2</sup> を目標として10枚抄紙した。脱水は自動コーチングマシンで行い、プレス機による脱水行わなかった。乾燥は加熱回転乾燥機にて110℃で行い、その際タッチロールでプレスを行った。作製した10枚のうち、坪量 30g/m<sup>2</sup> に最も近い3枚を選択し試験シートとした。

##### (2) 各種試験方法

坪量、厚さ、密度、引張、柔らかさ、クラークこわさ、表面摩擦抵抗、長さ平均繊維長、カナダ標準ろ水度の各試験を行った。各試験方法の詳細については以下に記載した。

i) 坪量試験：JIS P 8124 に準じて実施した。試験は 10cm×10cm の試験片4枚の重量を測定し、1平方メートル当たりの重量に換算し試験結果とした。

ii) 厚さ試験：JIS P 8118 に基づいて実施した。

iii) 引張試験：JIS P 8113 に準じて実施し、5回測定した平均を測定値とした。

iv) 柔らかさ試験：JAPAN TAPPI No.34 に準じて実施した。100mm×100mm の試験片を4枚準備し、ハンドル-オーメーターで4回測定した平均を試験結果とした。クリアランスは10mmとした。

v) クラークこわさ試験：JIS P 8143 に準じて実施した。250mm×30mm の試験片を3枚準備し、3回測定した平均値からクラークこわさを算出し試験結果とした。

vi) 表面摩擦抵抗試験：カトーテック社製

KES-SE 摩擦感テスターにて測定した。測定は、100mm×100mm の試験片を4枚準備し、表面と裏面についてそれぞれ2回測定し平均して、表面と裏面の試験結果とした。

- vii) 長さ平均繊維長：カヤニ FS-200 繊維長分布測定装置にて各試験シートの長さ平均繊維長を測定した。
- viii) カナダ標準ろ水度試験：JIS P 8121 に基づいて、各パルプのカナダ標準ろ水度を測定した。

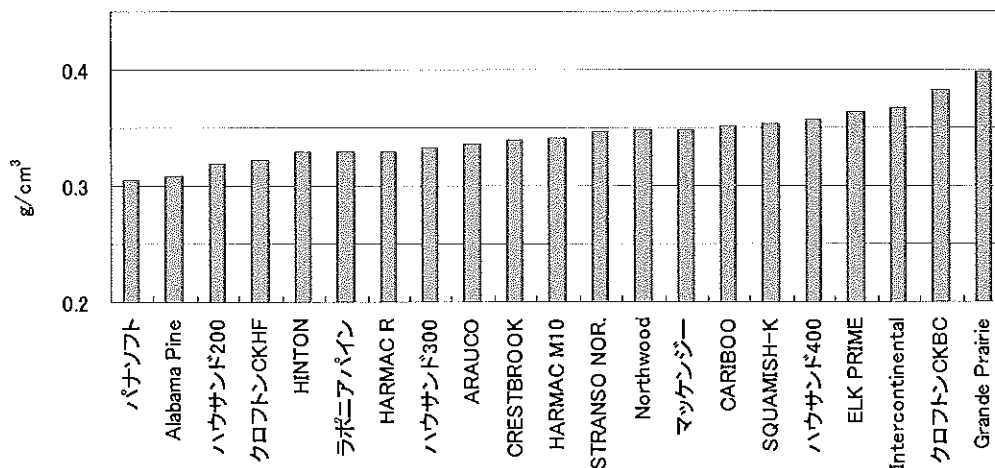
#### 4. 結果と考察

各パルプの試験結果は以下のとおりであった。

#### (1) 密度

各試験シートの密度を図1および図2に示した。NBKP の最低値はパナソフトの  $0.31\text{g/cm}^3$ 、最高値は Grande Prairie の  $0.40\text{g/cm}^3$  であった。一方、LBKP の最低値は RIAU ACACIA の  $0.33\text{g/cm}^3$ 、最高値は St.Anne の  $0.38\text{g/cm}^3$  であった。最も密度の高かった Grande Prairie は製品データシートにパルプ中のヘミセルロース分が高くなるようパルプ化されていることが記載されており、密度の高い要因の一つと考えられる。

図1 密度 (NBKP)



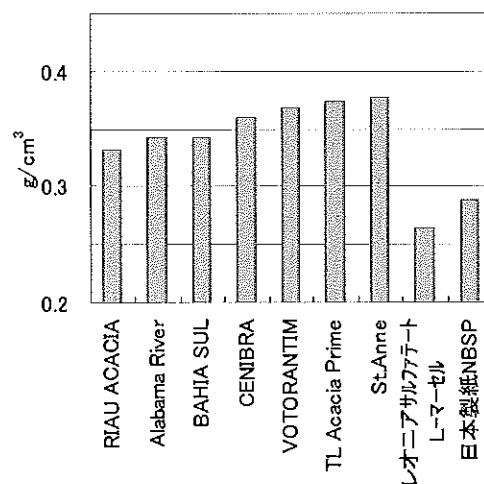
#### (2) 引張 (裂断長、引張エネルギー吸収量 (TEA))

NBKP と LBKP の裂断長と引張エネルギー吸収量 (TEA) の試験結果をそれぞれ図3および図4にまとめて示した。裂断長はNBKP では Grande Prairie、クロフトンCKBC が大きく、ARAUCO、Alabama Pine 等が低い結果であった。裂断長の大きいパルプは密度も高い傾向が見られたが、裂断長の小さいパルプと密度の低いパルプは必ずしも一致していなかった。NBKP の裂断長と密度の関係を図5に示した。

裂断長は繊維間結合の形成能力との関係が強いと言われている。本試験の結果では、密度が高かったサンプルについて見ると密度と裂断長の間に相関性が見られた。そのため、密度の増加は効果的な繊維間結合が形成されていることによる結果と考えられる。

裂断長の小さいパルプについては、密度

図2 密度 (LBKP 他)



が低い場合とそうでない場合に分かれる。Alabama Pine やハウサンド200 は密度が低く裂断長も小さいため、これは裂断長が大きいパルプの場合と逆のパターンと考えること

が出来る。一方、ARUCO、CRESTBROOK、SQUAMISH-Kは他の同程度の密度を有するパルプと比較すると、密度に対して裂断長が小さく、繊維間結合が効果的に形成されていないと推測される。逆に、密度が低いパルプが必ずしも裂断長が小さくなるとは限らず、パナソフト、クロフトンCKHF、ハウサンド300は密度に対して裂断長が大きかった。繊維間結合を形成する能力は、繊維の形態や柔軟性、漂白による繊維への影響などが関係するため、そのような違いが試験結果に反映さ

れていると考えられる。

LBKPについては、密度が大きいパルプほど裂断長も大きい傾向が見られた(図6)。

TEAは引張強さと伸びの複合値で、紙の粘りや丈夫さを表していると言われている。裂断長が大きいパルプはTEAも大きい傾向が見られる。ELK PRIMEの測定値が低いのは、繊維長が他のNBKPに比べてかなり短く(図14)伸びが少ないためで、逆にハウサンド400は伸びが大きい分TEAも大きかった。

図3 裂断長、TEA (NBKP)

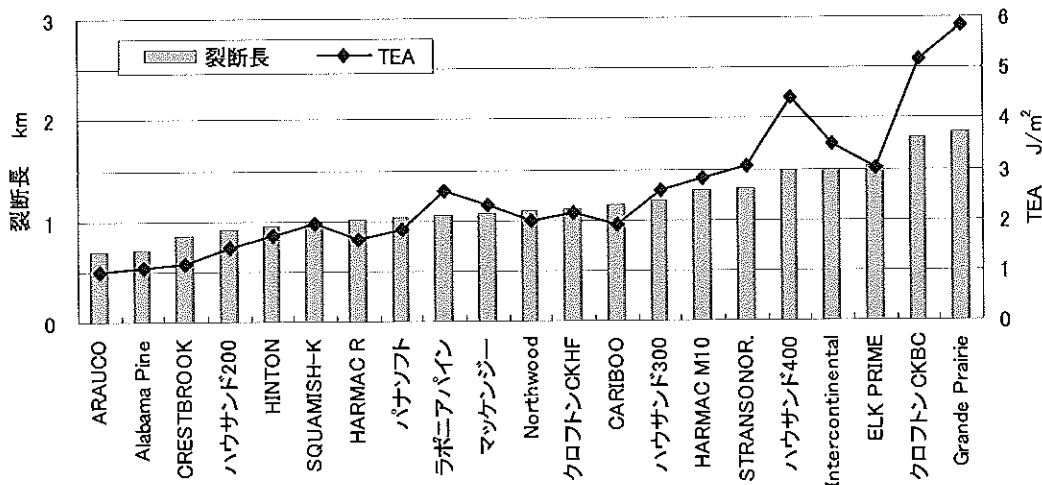


図4 裂断長、TEA (LBKP 他)

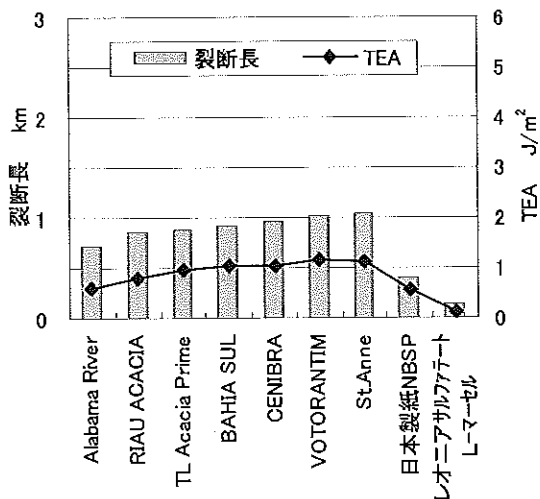


図5 裂断長と密度の関係 (NBKP)

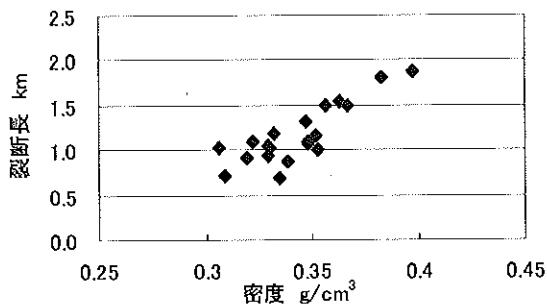
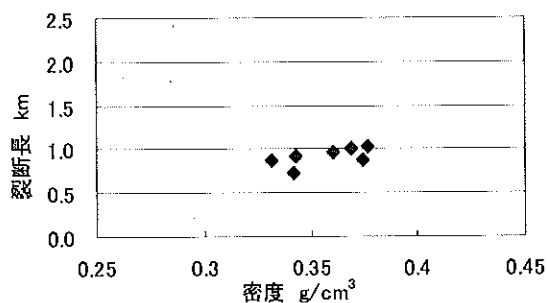


図6 裂断長と密度の関係 (LBKP)



### (3) 柔らかさ

ハンドルーオーメーターによる柔らかさは、試験片の外力に対する曲げ抵抗と試験片をクリアランスに押し込む時の滑りの複合値と言われている。測定値は小さいほど柔らかいことを示している。各パルプの柔らかさの試験結果を図7および図8に示した。NBKPではARAUCO、Alabama Pine、CRESTBROOK、LBKPではTL Acacia Primeが最も柔らかい結果であった。また、NBKPとLBKPの柔らかさと裂断長の関係を図9、10に示した。NBKPにおいては、裂断長の小さいパルプほど柔らかい傾向が見られた。

### (4) クラークこわさ

クラークこわさは紙が自重によってたわむときの曲がりにくさを示しており、人間の主観的な要素である「紙のこし」とも相関性があると言われている。そのため、衛生紙などの柔らかさを表す因子の一つと考えられる。測定結果は図7および図8に示した。NBKPでこわさの小さいパルプはHINTON、SQUAMISH-K、LBKPではTL Acacia Prime、VOTORANTIMであった。

図7 柔らかさ、クラークこわさ (NBKP)

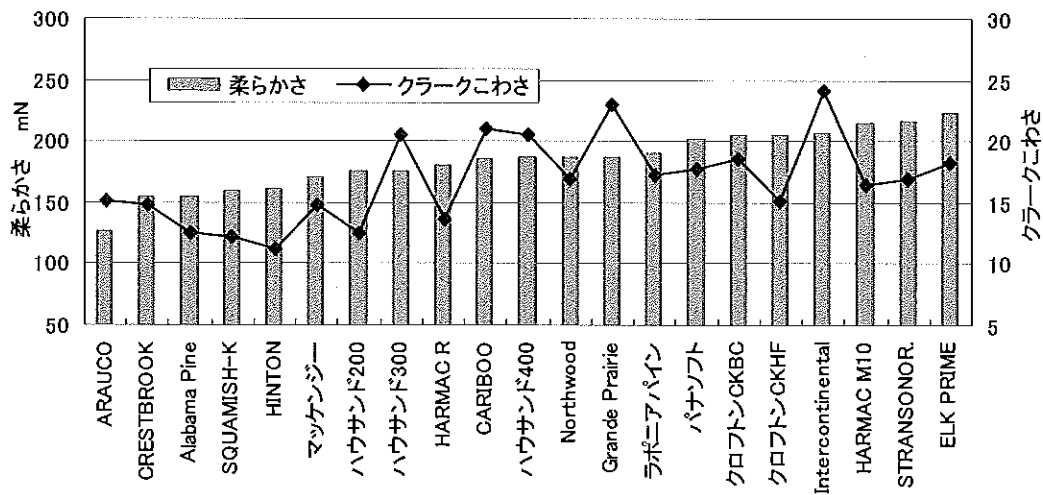


図8 柔らかさ、クラークこわさ (LBKP 他)

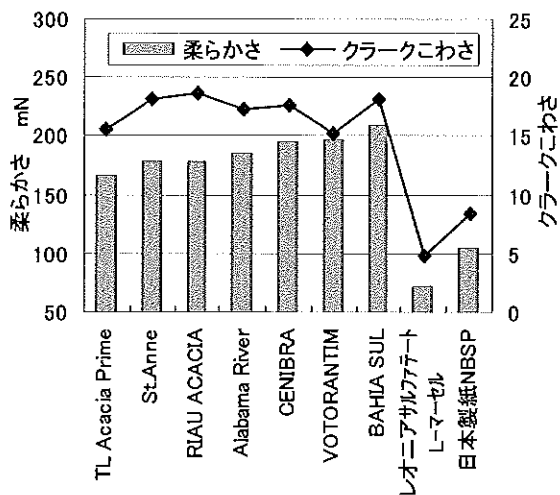


図9 柔らかさと裂断長の関係 (NBKP)

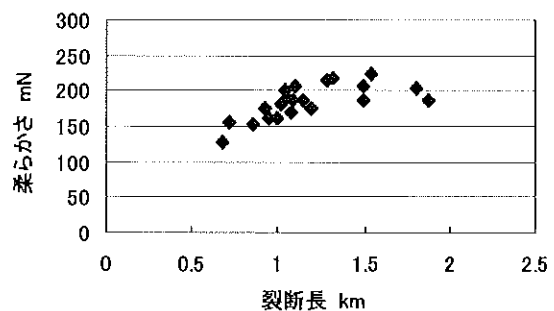
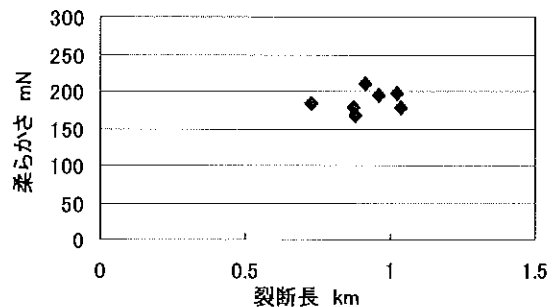


図10 柔らかさと裂断長の関係 (LBKP)



(5) 表面摩擦抵抗

表面摩擦抵抗はカトーテック社製 KES-SE 摩擦感テスターにて測定した。この装置は人間の指を想定した表面粗さ計であり、測定値である MMD (平均摩擦係数の変動) はなめらかさやざらつき感を示していると言われている。そのため、MMD の測定結果から、各試験シートの滑らかさの比較を行った。測定は表面 (試験シートを乾燥する際、回転乾燥機のドラムに接した面) と裏面について行ったが、表面はドラムに接触した影響が考えられるため、滑らかさの比較は裏面の MMD にて行った。試験結果を図 1 1 および図 1 2 に示した。測定値は小さいほど滑らかであることを示している。

その結果、NBKP ではラポニアパイン、SQUAMISH-K、Intercontinental 等が滑らかであり、また、LBKP では BAHIA SUL が最も滑らかであった。

滑らかさは柔らかさに関係する因子の一つであり、滑らかなほど柔らかく感じる傾向があると言われている。NBKP の柔らかさ、クラークこわさ、裏面の MMD の試験結果をまとめて図 1 3 に示した。その結果、図の左端の ARAUCO からハウサンド 200 までの各パルプは柔らかさ、クラークこわさの値が共に他のパルプに比べ小さい傾向が見られ、その内 Alabama Pine、CRESTBROOK を除いたパルプは表面の滑らかさも他のパルプに比べて優れていた。

図 1 1 MMD (NBKP)

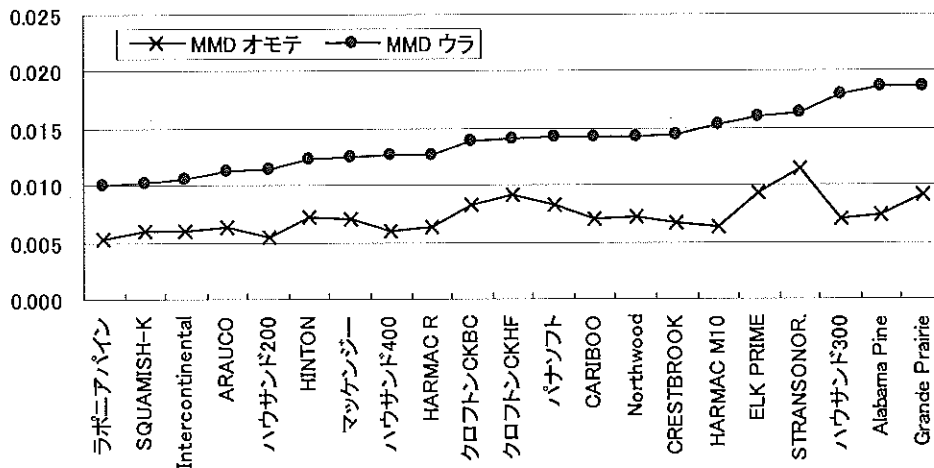
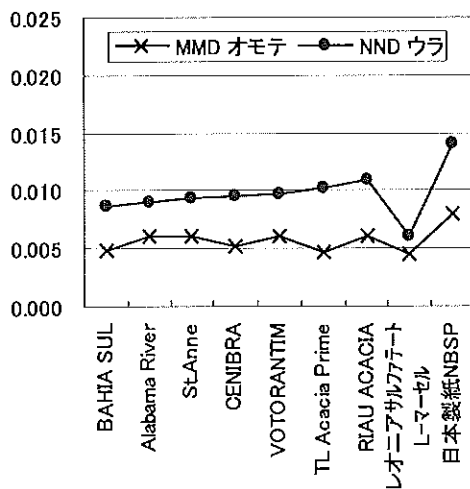


図 1 2 MMD (LBKP 他)



(6) 長さ平均繊維長

試験結果は図 1 4 に示した。NBKP では Alabama Pine、クロフトン CKHF の繊維長が長く、ELK PRIME は NBKP と LBKP の中間の繊維長を有していた。LBKP では、Alabama River の繊維長が最も長く、その他については大きな違いは見られなかった。

(7) カナダ標準ろ水度 (CSF)

試験結果は図 1 5 に示した。NBKP では Alabama Pine が最も高く ELK PRIME が最も低かった。また、LBKP では Alabama River が最も高く TL Acacia Prime が最も低かった。カナダ標準ろ水度と裂断長の関係を図 1 6、1 7 に示した。ろ水度が低いパルプほど裂断長が高くなる傾向が見られた。

図13 柔らかさ、クラークこわさ、MMD (NBKP)

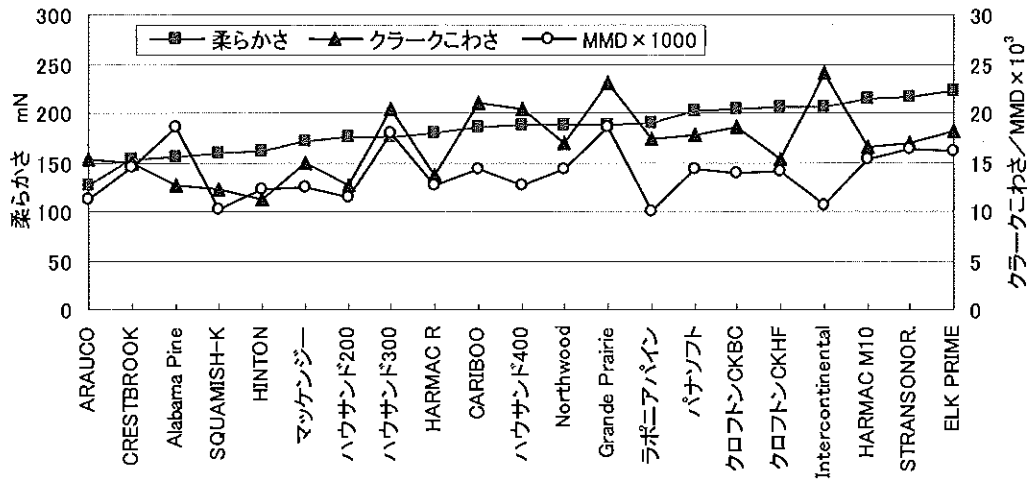


図14 長さ平均繊維長 (NBKP、LBKP 他)

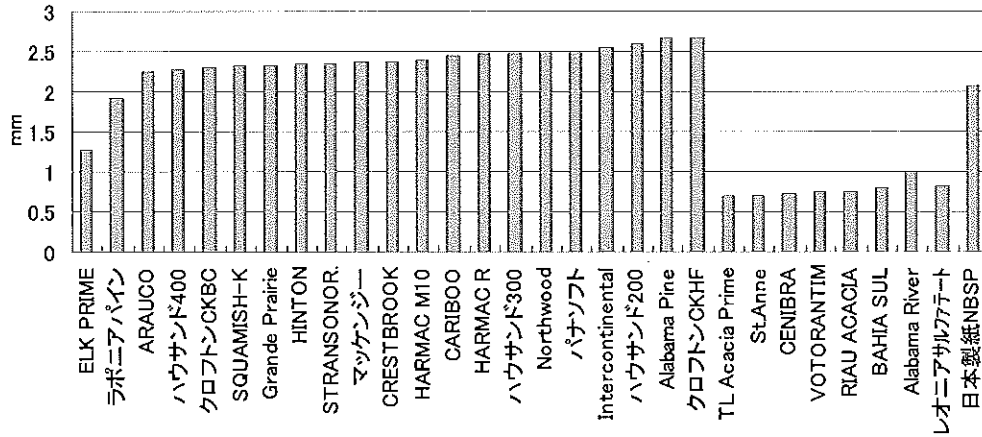


図15 カナダ標準ろ水度 (NBKP、LBKP 他)

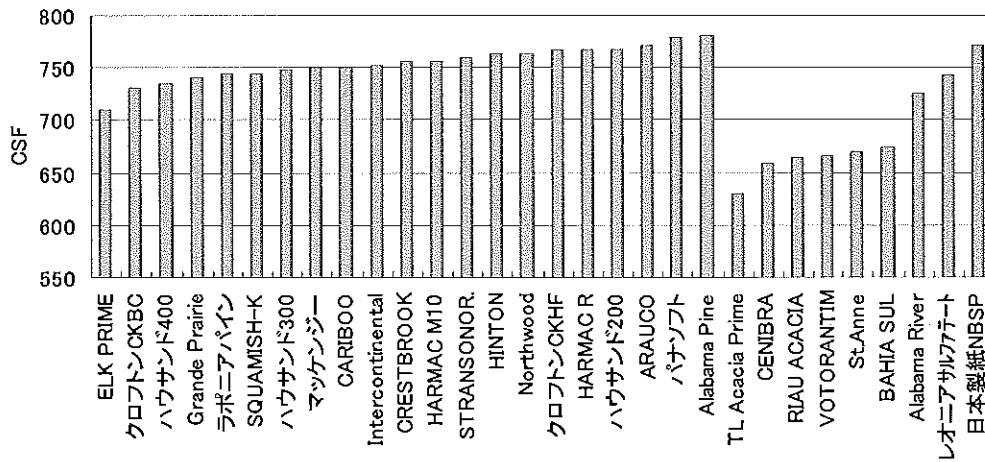




図 1 6 ろ水度と裂断長の関係 (NBKP)

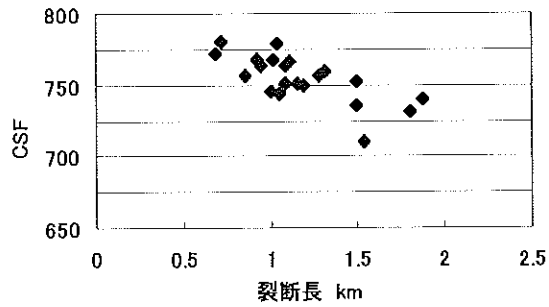
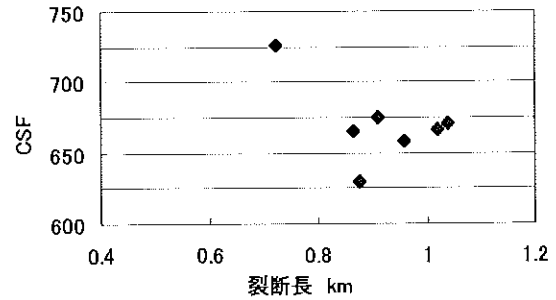


図 1 7 ろ水度と裂断長の関係 (LBKP 他)



## 5. まとめ

今回は特にティッシュや衛生紙において重要な柔らかさの評価に関する試験を中心に行った。NBKP の柔らかさ試験、クラークこわさ試験、MMD の試験結果の総合評価では、ARUCO、SQUAMISH-K、HINTON、マッケンジー、ハウサンド 200 の各パルプが他の NBKP に比べて柔らかさや滑らかさの面で優れていた。また、引張の強いパルプは NBKP では Grande Prairie、クロフトン CKBC、ELK PEIME 等、LBKP では St. Anne であった。これらのパルプはいずれも密度が高く、ろ水度が低い傾向が見られ、効率的な繊維間結合が形成されていると考えられる。今回行った試験結果を総合的に判断することにより、木材パルプを選択する際の指標になると考える。

最後に、示した測定値は今回行った抄紙条件で作製したシートによるものであり、絶対値でないことを記す。

## 科学技術立県を支える人材育成事業の報告

紙布製品の開発

山本眞壽 近森啓一

*Report of talent promotion business that*

*supports prefecture that consists of science and technology*

*Development of paper fabric products*

*Masu YAMAMOTO Keiichi CHIKAMORI*

平成 17 年度の科学技術立県を支える人材育成事業において、提案者山本眞壽氏と当センターとの共同研究により「紙布製品の開発」を行った。目的は、紙から作られたことを感じさせる紙布の開発及び製造作業性の改善である。

### 1 背景・目的

江戸時代には特産品として幕府に献上されるほど有名な紙布が存在した。産業革命以後は安価な布が大量に供給されたため、布製品におけるシェアは極めて小さくなったと考えられる。近年では、軽くて硬い等の特徴が注目され様々な市販品が存在する。

本県においては、帯用の金糸銀糸の原紙生産で全国シェアの半分を占めたり、西陣織の着物用に雁皮紙の供給を行ったりしており、原紙供給の点では実績がある。一方、山本眞壽氏は手織りの設備を所有しており最終製品の製造が可能である。当センターの紙布試作に携わった経歴があり、今回の開発では紙布製品に紙の風合いを求めると同時に作業性の改善を試みて新たな高知県の特産品となることを目指した。

### 2 研究方法

他の紙布製品との差別化を図るため、製品に紙から作られたことを感じさせる風合いを出す工夫として糸、織り、デザインの検討を行った。

#### ○糸の検討

紙原料の種類、紙原料の改質（こう解）と坪量  
糸の撚り数と漏斗の有無  
糸の硬化加工（AG ガム加工、柿渋加工）

#### ○織りの検討

織り方の検討（平織りとしじら織り、もろ紙布）  
糸の太さの変化（紙のスリット幅と坪量）

#### ○デザインの検討

高付加価値を期待できる「花瓶」  
紙布の特徴である軽さを活かした「鞆」  
紙で出来たことを感じさせる風合いを表現した「衣類」

### 3 結果

紙の原料として楮を使うと布に近い風合いになる。紙から作られたことを感じさせる風合いを求めため、紙の強度及び入手の容易さも考慮してマニラ麻を原料とした。原料にこう解処理を施すと紙の強度は向上するものの取扱の悪い糸になるため、こう解作業は行わないこととした。坪量について、薄くなると紙から作られたことを表現しにくいため機械で撚糸可能な範囲内で出来るだけ厚いものを選択した。糸を硬化させることにより紙から作られたことを感じさせる風合いを検討し、柿渋を使用した。織りにおいてはしじら織り（表面に凹凸ができる織り方）を検討したが、紙糸では平織りとの違いが出にくいため平織りを選択した。以上の取り組みから出来た製品を Fig.1 から 5 に示す。

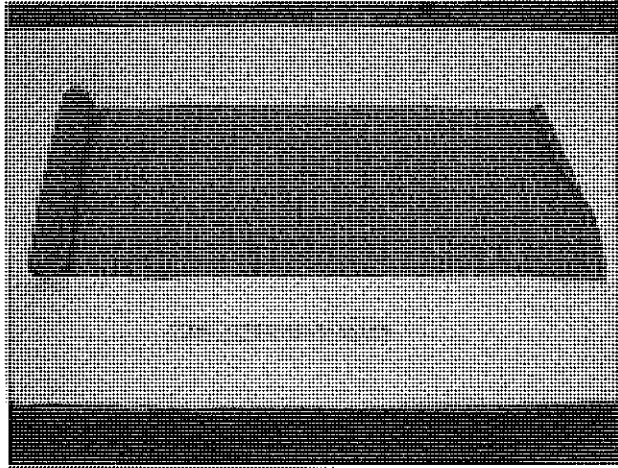


Fig.1 紙布 (柿渋加工、横糸は紙糸)

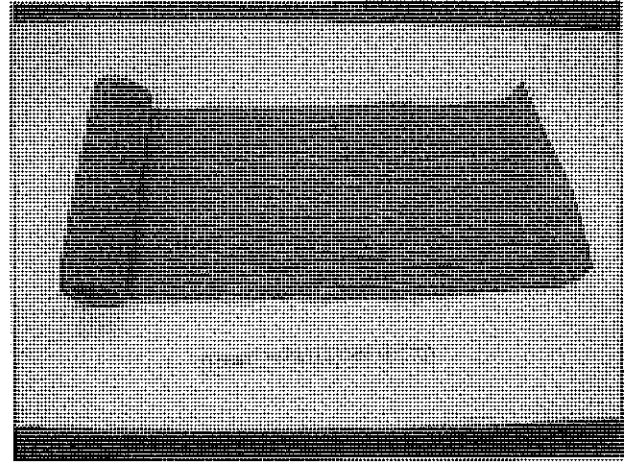


Fig.2 もろ紙布 (柿渋加工)

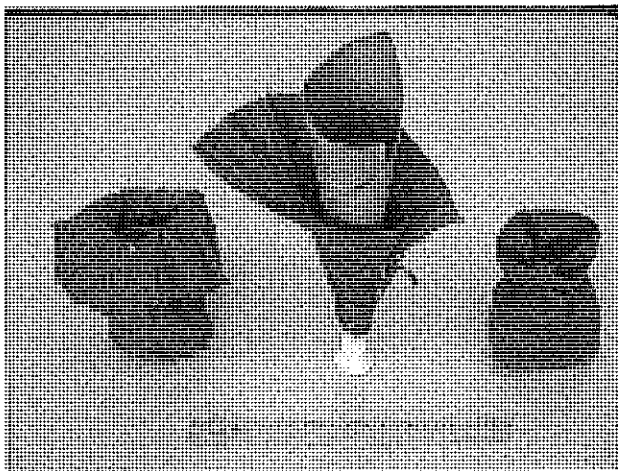


Fig.3 花瓶

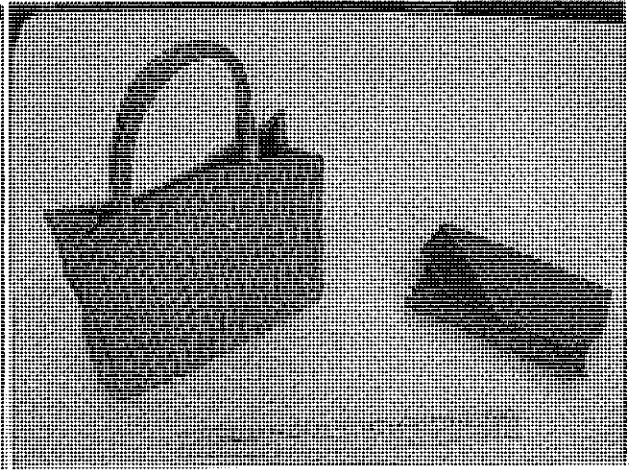


Fig.4 靴

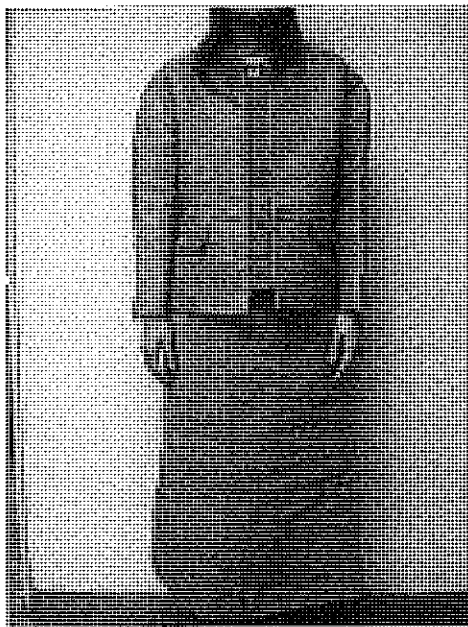


Fig.5 衣類

平成18年度高知県立紙産業技術センター報告第11号  
平成18年9月30日 印刷発行

編集発行 高知県立紙産業技術センター  
Kochi Prefectural Paper Technology Center  
〒781-2128 高知県吾川郡いの町波川 287-4  
電話(088)892-2220 FAX(088)892-2209  
<http://www.pref.kochi.jp/~kami/>

印刷 西富謄写堂

