

イソシアネート樹脂含浸処理による 紙管の強化

山 科 創 中 村 史 門
境 一 男* 佐 藤 裕*
湊 和 秀*

Strengthening Paper-Pipe Cores with Aromatic Isocyanate Compounds

Hajime YAMASHINA Fumito NAKAMURA
Kazuo SAKAI Yutaka SATOH
Kazuhide MINATO

Paper pipes are used as cores for rolling various blank sheets of paper in the paper-making industry. Recently in particular, there is a greater demand for the pipes, and their usage has been diversified. There is also a strong request for improving their strength qualities and adding further functions to them. For these reasons, studies were made on impregnating the pipes with synthetic resins as a treatment for strengthening their qualities. Studies were also made on ways of reducing their production cost and avoiding as much trouble as possible in the manufacturing process. As the results, it was found that aromatic isocyanate compounds helped increase the compression strength and metal-cap torque of the pipes and keep their qualities stable even when humidity changed.

製紙工業で使用されている用紙巻取用の紙管は、需要の増大と用途の多様化にともない、種々の強度性能の向上と機能の付加が要求されてきている。そのためには樹脂の含浸、硬化処理が一つの方法として考えられる。そこで、コスト面からの制約や、工程上の問題を考慮し、種々の樹脂含浸、硬化（重合）処理について検討を行った。その結果、芳香族イソシアネートを用いると、圧縮強さ、口金トルク強さ、耐湿性等が大幅に向上することがわかった。

1. はじめに

製紙工業で使用される各種用紙の巻取用紙管については、巻取量の増大、印刷機の高速度などに伴い、さまざまな性能の向上が要求されている。なかでも、口金部分のトルク強度の向上、乾湿に対する寸度安定性

の向上などへの要求が強い。これら品質向上の一手段として、紙管に各種の樹脂含浸処理を行い、各種の強度について比較検討した。その結果、芳香族イソシアネートを含浸、硬化したものに大幅な強度向上が認められたため、今回は各種イソシアネートで処理した紙

管の口金トルク強度、圧縮破壊強度（潰し強度）とさらに、吸脱湿に対する寸度安定性についての検討結果を報告する。

なお、本報告は第20回日本木材学会北海道支部（1987年、帯広市）で発表したものの要旨である。

2. 実験

含浸、硬化に用いた樹脂は、ポリエチレングリコールメタクリレート（PE-90, PE-350）、アクリルプレポリマー（SY-102）、アクリルオリゴマー（M-6300）、不飽和ポリエステル（エスターFA2020）-スチレンモノマーの熱可塑性樹脂と、多官能型イソシアネート（ミリオネートMR100, 200, 300, 400, MTL）である。これらについて含浸量、硬化（重合）条件及び、各種強度性能の比較検討を行った。

含浸処理は常圧で行い、紙管の断面から液面までの浸せき深さが10～15cmになるように各樹脂液に浸せきした。浸せき時間は第1表に示してある。なお、MR400は粘度が他のイソシアネートにくらべて高く、常圧浸せきでは十分な含浸量が得られないことも考えられたため、希釈溶媒としてトルエンを加え、第1表に示す組成比のものを調製して用いた。

また、不飽和ポリエステルとスチレンの混合系については、比較の意味も含め標準的条件による減圧注入処理も併せて行った。

口金トルク強度の測定はつぎのように行った。すなわち、60cmの長さとした紙管に鉄製の口金を装着する。これをトルク試験機に

セットし、紙管の両端に一定の圧力をかけた後、紙管を固定する。その状態のまま口金部分に片側のチャックで回転力をかけ、口金と紙管とが分離して動き出すトルク（kgf・m）を求め、口金トルク強度とした。

圧縮破壊強度（潰し強度）の測定には、万能破壊試験機（島津製作所製）を用いた。一定の長さ（7～15cm）に切断した紙管について、横方向からの圧縮破壊強度荷重の測定値（kg）を求めて潰し強度とした。

耐湿性試験はつぎのように行った。まず、60cm長（今回の試験体の標準長さ）とした紙管全体をイソシアネート樹脂液中に1時間浸せき後、取り出して室温で1週間放置した。ついで、硬化促進剤としてモノエタノールアミンをスプレーし、試験体とした。この試験体を温度20℃、関係湿度（RH）65%の状態でも1週間放置して恒量とした後、40℃、90%RH下に11日間、続いて10℃、30%RHで10日間、さらに20℃、65%RH下に10日間

第1表 使用樹脂の種類と紙管の強度

No	樹脂液	浸せき時間 (分)	樹脂含浸量 (%)	口金トルク (kgf・m)	潰し強度 (kgf)	水分 (%)
1.	PE-90	60	26.6	52.7	106.5	5.9
2.	"	5	10.5	52.7	137.7	5.4
3.	PE-350	60	16.2	49.7	126.4	5.7
4.	"	5	7.1	51.0	135.6	5.9
5.	SY-102:PE-90 2:1	60	7.0	53.7	157.6	4.9
6.	" 1:1	60	8.6	53.7	158.3	4.9
7.	M-6300	60	10.6	56.0	147.0	3.5
8.	"	60	9.5	53.0	147.7	3.5
9.	FA2020:ST 1:1	60	9.4	58.0	135.6	6.5
10.	MR-400:トルエン 2:1	60	8.8	66.0	227.9	5.9
11.	無処理	—	—	52.8	150.5	4.0

樹脂の種類

PE-90, PE-350: PEGMA (ポリエチレングリコールメタクリレート)
 ST-102 : アクリルプレポリマー
 M-6300 : アクリルオリゴマー
 FA 2020 : 不飽和ポリエステル
 ST : スチレンモノマー
 MR-400 : 多官能型イソシアネート

重合開始剤と重合方法

No.1～6 : 1% H₂O₂ 使用, 65℃で18時間処理
 No.7 : 0.5% 過酸化ベンゾイル使用, 100℃で3時間処理
 No.8～9 : 0.5% 過酸化ベンゾイル使用, 65℃で18時間処理
 No.10 : モノエタノールアミン:アセトン1:1, 65℃ 18時間処理

第2表 MR 100使用時の硬化条件と強度の関係

樹脂含浸時間 (分)	樹脂含浸量 (%)		口金トルク強度 (kgf・m)		潰し強度 (kgf)		
	60	90	60	90	60	90	
使用硬化剤	塩化第一スズ1%溶液	8.6	8.6	91.2	92.2	198	191
	ナフテン酸コバルト1%トルエン溶液	8.2	8.2	88.8	96.5	200	200
	モノエタノールアミン : アセトン = 1 : 1	8.5	8.9	87.5	92.5	196	204
	なし	8.2	9.1	92.5	93.0	—	—

硬化促進剤として知られているのは金属塩類、アミンなどであるが、今回は金属塩として塩化第一スズ、ナフテン酸コバルト、アミンとしてモノエタノールアミンを使用した。結果を第2表に示すが、促進剤の相異なる強度差はみられず、硬化時間が短縮される効果

を別にすれば、促進剤を使用しないものとの差もみられなかった。この理由としては、促進剤による硬化反応プロセスが同じ¹⁾であり、それはさらに、促進剤を使用しない場合での紙管中水分とイソシアネートとの反応とも同じ¹⁾であるため差異が生じないものと思われる。したがって、以後の試験では硬化促進剤としては取扱いの容易なナフテン酸コバルトの1%トルエン溶液を使用することとした。

3. 結果と考察

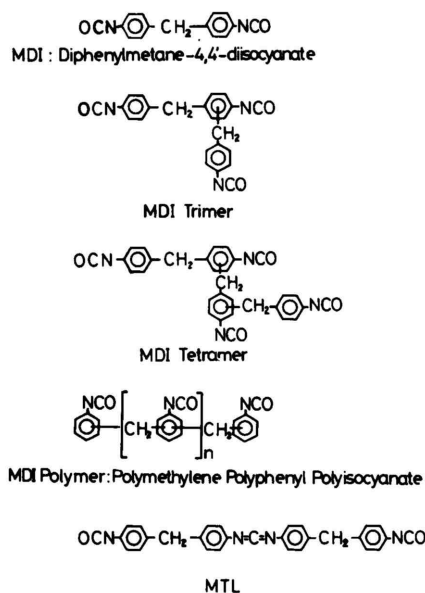
各種樹脂の含浸、硬化の状態と、紙管の口金トルク強度、潰し強度の結果を第1表に示すが、これによれば、重量増加率は10%前後から最大26.6%の値となり、常圧含浸法でも十分に樹脂を含浸させることがわかる。含浸した樹脂が紙管の強度に及ぼす効果については、SY102 : PE90の混合系が無処理紙管に比べ若干強度が向上したのみで、アクリル系各樹脂、不飽和ポリエステル系ではともに強度の向上はみられなかった。特に減圧注入した不飽和ポリエステルは、常圧含浸に比べ約8倍注入されるにもかかわらず、強度の向上には効果がなかった。またポリエチレングリコールメタクリレート樹脂のように、強度が無処理紙管に比べ低下し、むしろ軟化させる作用をもつと思われるものもみられた。

一方、イソシアネート樹脂 (MR400 : トルエン) では、対照的に口金トルクで25%、潰し強度で50%と大幅な強度の向上がみられた。

イソシアネート以外の樹脂について強度が十分あがらない理由としては、紙管の含有水分によって重合が若干阻害されることや、セルロースに樹脂モノマーがグラフトしてしまい高分子化しないことなどが考えられるが、さらに検討を要する。

これらの結果から、以後の試験は強度向上に効果のあるイソシアネート樹脂を用いることとし、まず硬化条件について検討した。

組成の異なる5種類のイソシアネート樹脂について、それぞれ5~120分までの含浸時間と含浸量及び口金トルク強度、潰し強度の関係を検討した。使用したイソシアネートの化学構造は第1図に示すようになって



第1図 イソシアネートの構造

おり²⁾、いずれもMDI (Diphenylmethane-4, 4 diisocyanate) の重合体でMR100からMR400へと品番が大きくなるに従って重合度の高い分子の配合量が増すようになっている。また、MTLはMDIのカルボジミド変成物である。結果を総括的に第3表に示す。

含浸時間と含浸量の関係は、重量増加率で比較すると、含浸時間が長くなるに従って含浸量は増加するが、60分以降の増加の程度は徐々に小さくなっている。MR200のみが特異な増加傾向を示すが、これが樹脂の特性によるものか否かは未検討である。MR400の含浸量が多いのはトルエンに溶解させて含浸したことによるものと思われる。

含浸時間と口金トルク強度の関係は全条件とも無処理に比べ大幅な強度増加がみられ、MR200、MR300が特に顕著で、MR200では無処理に対し最大2.9倍増加した。しかし、いずれの場合も含浸時間60分まではほぼ直線的に増加するが、60分を超えると含浸量は増加するにもかかわらず、横ばい傾向となることがわかる。口金トルク強度が増加する理由としては、紙管内壁に樹脂が含浸し、口金周辺の紙が強化されたこと、鉄製の口金とイソシアネートが反応して接着された状態になったことなどが考えられる。

さらに、潰し強度も含浸時間が長くなるに従って増加する。その傾向はトルク強度と同様直線的であるが、60分を超えると強度の増加はトルクのとときと同様にやや鈍る傾向がみえる。樹脂間の比較ではMR400と

第3表 イソシアネート樹脂の含浸時間と含浸量、口金トルク強度、潰し強度との関係

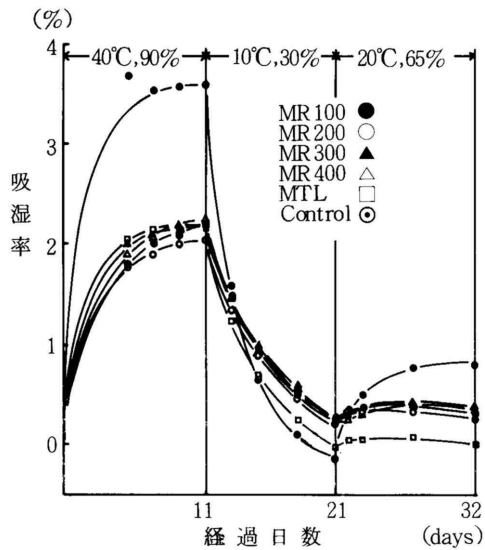
		樹脂含浸時間(分)						
		5	15	30	60	90	120	
樹脂含浸量(%)	MR-100	6.5	7.5	8.4	8.7	9.9	8.9	
	樹 a)	MR-200	7.0	8.3	8.7	9.1	10.0	10.4
		MR-300	6.6	8.0	9.0	9.6	13.9	14.7
	脂	MR-200	7.1	8.8	9.0	9.6	13.9	14.7
		MR-300	7.0	8.2	8.7	9.0	10.4	9.3
		MR-400	7.6	7.1	9.1	10.3	11.1	11.1
		MTL	5.4	7.2	8.2	9.8	8.4	10.4
	量	MR-400	6.5	8.7	10.1	12.6	11.0	13.7
		MTL	7.6	9.7	10.5	11.1	12.9	14.2
		無処理	7.8	9.9	10.6	12.4	12.4	15.1
口金トルク強度(kgf·m)	MR-100	55.2	56.4	59.2	59.0	60.2	58.6	
	MR-200	90.6	97.6	103.4	106.6	100.4	110.2	
	MR-300	67.2	74.0	75.8	85.0	79.6	89.2	
	MR-400	51.6	53.4	57.8	61.8	50.4	51.0	
	MTL	52.2	58.0	57.4	55.4	67.0	57.4	
	無処理	38.4						
	潰し強度(kgf)	MR-100	173.8	178.6	184.2	188.0	186.6	191.0
潰し強度(kgf)	MR-200	175.0	183.2	184.8	194.6	200.6	203.4	
	MR-300	168.6	177.8	175.2	182.2	182.6	185.4	
	MR-400	189.4	212.6	223.0	249.2	252.8	268.0	
	MTL	174.0	186.4	195.6	217.8	225.0	249.0	
	無処理	140.3						

a) 各含浸樹脂の、上段の数値は口金トルク強度測定部の値、下段は潰し強度測定部の値

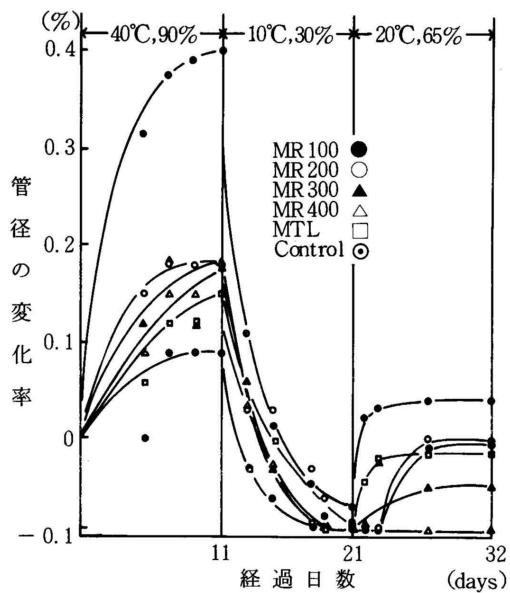
b) 潰し強度測定の実験体 長さ71 mm

MTLが良好な結果を示している。特にMR400の120分含浸の条件では、無処理に比べ90%もの増加が見られた。強度の増加する理由としては、樹脂の含浸、硬化によって紙管の剛性が増すためと考えられる。

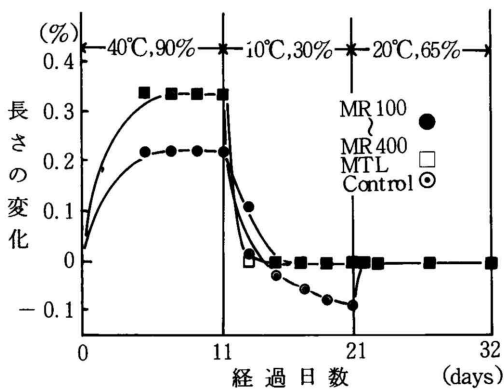
次に、耐湿試験の結果を第2~4図にそれぞれ示す。第2図の吸湿率の変化については、いずれの処理紙管も無処理紙管に比べ吸湿速度は遅くなり吸湿量も約1/2となることがわかる。吸湿による長さ変化を第3図に示すが、MTL処理のものを除くと無処理に比べ、約30%伸縮性が低下する傾向が確認された。第4図の管径の変化については、伸縮速度そのものは無処理と大差ないが、管径の変化量が小さくなることがわかった。これらの結果は、紙管にイソシアネート樹脂を含浸、硬化させることにより、耐湿性能も大幅に向上することを意味している。



第2図 吸湿率の変化



第4図 吸脱湿による管径の変化



第3図 吸脱湿による長さの変化

謝辞

本試験を行うにあたり、イソシアネート樹脂のサンプルを提供いただき、さらに種々のご助言をいただいたトーメンプラスチック販売株式会社の箕箸武夫氏、及び日本ポリウレタン工業株式会社に対し厚く御礼申し上げます。

文献

- 1) 岩田敬治：プラスチック材料講座2，ポリウレタン樹脂
- 2) 日本ポリウレタン工業（株）：製品案内

4. まとめ

紙管にイソシアネート樹脂を含浸、硬化させることにより、口金トルク強度、潰し強度、耐湿性などが大幅に向上し、これまでにない品質の優れた紙管を製造しうる可能性があることが確認された。

イソシアネート樹脂と、紙管のセルロース分子の水酸基、あるいは残さリグニン中のフェノール性水酸基、側鎖のアルコール性水酸基との反応が考えられるが、これらの反応機構に関しては今後の検討課題である。

- 林産化学部 木材化学科 -
 - *王子建材工業(株) -
 (原稿受理 昭63.4.1)