

第 6 表 作業員数と枕立製材石数

作業員数	1人1時間当り 枕立製材石数 (石)	%
10	1.145	100
11	1.040	90.83
12	0.954	83.32
13	0.878	76.68
14	0.817	71.35
15	0.763	66.64

ると云われています。この点について、北海道の製材工場では、もう少し考えねばならぬのではないのでしょうか。

1人1日当り8石とすれば、1時間当り1石ですから、この競技会の平均的作業速度では、もう1人ぐらいいしか増やされないこととなります。しかし、もう1人か2人増えることによって、原木の搬入から製品のマーク刷りや発送までやれるのでしょうか。もつと製材の作業速度を高め、又は、高めうるように製材のやり方を変えねばならぬのではないのでしょうか。

さて、第1表の平均値について、作業別延時間を割出してみると第7表のようになります。但し、計算の都合上、台車作業は4人、テーブル作業は3人、選別その他作業は3人とします。

第 7 表 作業別、作業延時間

作業区分	人員	作業時間	作業延時間
台車	4	921"	3684"
テーブル	3	1082	3246
選別その他	3	1132	3396
			844
			150
計	10人	1132	11320

第7表中の作業延時間のうちの844"、150"は夫々次のように計算しました。

$$4 \times (1132 - 921) = 844"$$

$$3 \times (1132 - 1082) = 150"$$

第7表から、選別その他作業に繰入れられた時間の994"は全延作業時間の8.79%に及ぶことが見い出されます。

原木、機械配置、に制約されておこなわれる競技ですが、いかなる製材工場でも、機械配置、作業の流れ管理の3項目は、絶対に必要であるという思想が、この競技会によって確認されねばならぬと思います。

テーブル作業完了後、なお994"に及ぶ延時間を要した点より反省すると、選別作業をもっと効率的におこなうための研究が必要であると考えられます。私はこの競技会を見て、選別作業の効率化の重要性を教えられました。又、テーブル作業での最終材が選別完了されるまでの時間が、もっとちぢまなければならぬという重要性を教えられました。たった50"という僅かな時間でも、作業員全員の身にふりかかると、実に大きな時間となることの実態を、つくづく教えられました。

あとがき

私は、文筆の才がないために、当日の各チームの努力の模様を、手にとるように表現することはできませんでした。あなたは、きっと、重箱の隅をほじくる如しと云われるでしょう。ただ、私は、作業時間の計測審査員として感じたことの2、3を思いつくままに書きつらねたわけですが、この小文が、いささかなりとも貴工場のお役に立つならば望外の幸いと思います。

— 林業指導課木材加工SP —

— 研 究 —

湿式法のハードボード製造に於ける 市販石油樹脂サイズの検討

新 納 守 前 田 市 雄
育 藤 光 雄 佐 野 実

I 緒 言

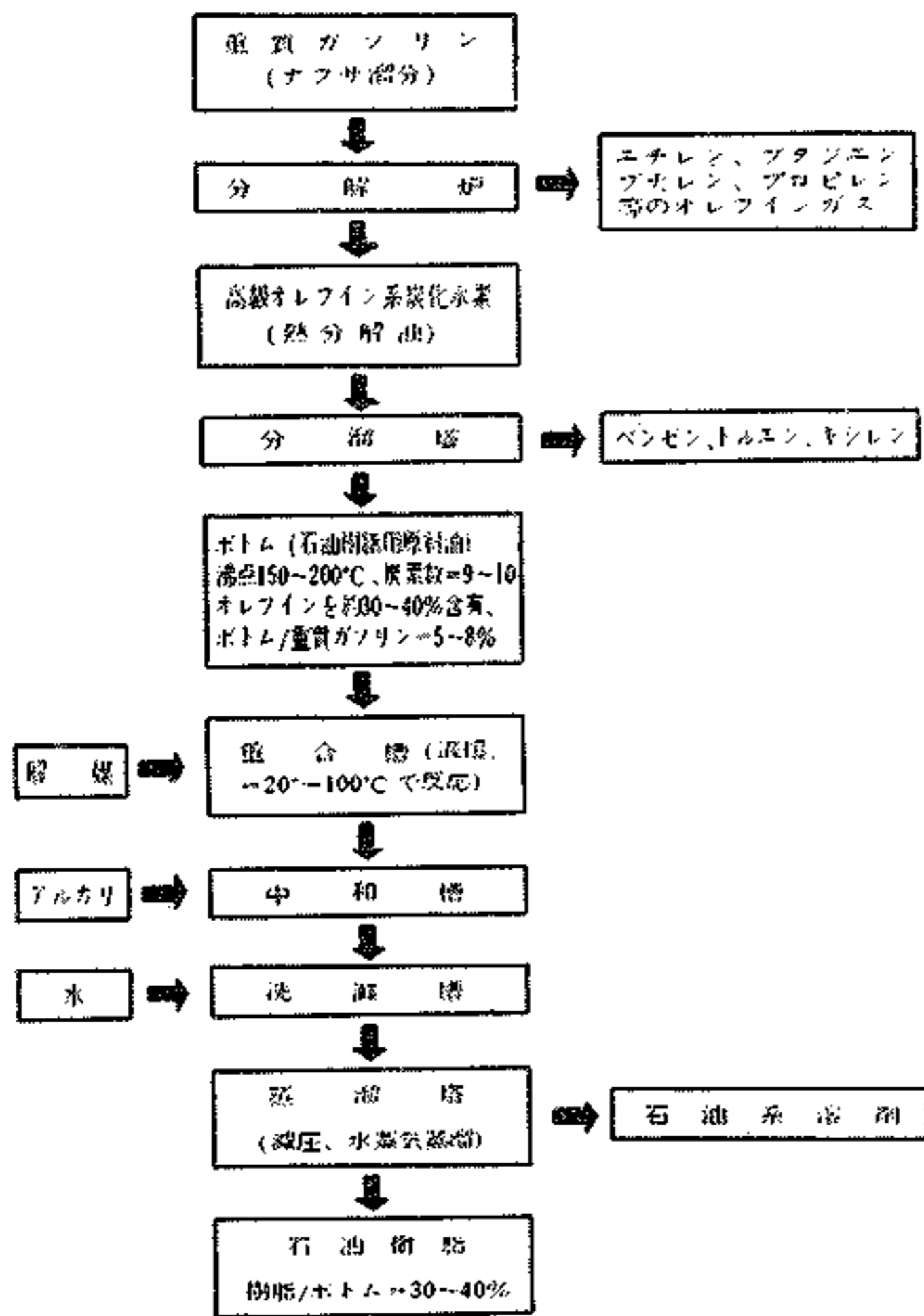
石油化学の発展にともない我が国でも石油化学工業が急速に企業化されており、その製品は合成樹脂の分野でも樹脂加工剤、塗料、その他広く利用価値が見出されつつある。

本試験は前報¹⁾に引続き水溶性フェノール・レジンに各社から一・二の市販石油樹脂を選び、ハードボードのサイズ剤として混用した場合のサイズ効果について比較検討を行った。また従来の混用耐水性サイズ剤であるパラフィン・エマルジョンの効果についても比

較検討したので併せて報告する。

II 石油樹脂について

石油樹脂について、その概略を簡単に説明する。石油化学工業でエチレン、プロピレン、或はブタジエン等のオレフィン・ガスを製造するためには、石油精製の際に生ずる廃ガスのみならず、石油自体の分解によっている。この際に目的とする上記のオレフィン・ガス以外にどうしても用途の少ない分子量の大きな液状のオレフィンが副生するのは避けられない。この液状オレフィンの利用の一方法として最近脚光を浴びてきたのがこの石油樹脂である。



第 1 図 石油樹脂の製造法

石油樹脂というのは特殊なスチレン系の樹脂の他にシクロペンタジエン、アルキルスチレン、インデン等の高級オレフィンの重合体で、換言すれば石油分解油中の炭素数5以上の高級不飽和炭化水素の混合物を或る条件下で共重合させて得られる炭化水素系の、比較的低分子量の熱可塑性合成樹脂の総称であって、一般に酸価、鹼化価が低く、そのために耐水性、耐光性、電気絶縁性がすぐ

れているという特徴をもっている。

製法は 第1図 に示すようにエチレン、ブタジエンプロピレン等のオレフィン・ガスを製造するために、石油中の重質ガソリン (ナフサ溜分) を分解しているが、この際液状の重合反応に富む高級オレフィン系の炭化水素を生ずる。一般に石油樹脂はこれらの高級オレフィン系炭化水素の混合物をそのまま重合させたもので、従つてその性状は原料油中のオレフィンの組成、重合度等によって異つてくるのは当然である。

原料油の沸点は 150~200 °C であつて、その組成の一例としては、芳香族系の炭素数 9~10 のオレフィンが約 30~40 %、ナフテン、パラフィン系炭化水素が約 10%、その他が炭素数 9~10 のアルキルベンゼンである。

以上のような組成の原料油はナフサ分解によって重質ガソリンの 5~8 % を生成する。この原料油を重合槽中で液相で - 20 °C ~ 100 °C で触媒の存在の下に重合させる。触媒としては硫酸、無水塩化アルミニウム、弗化硼素、塩化錫、アルキル硫酸等が用いられるが、一般的には硫酸、無水塩化アルミニウム及び弗化硼素が用いられている。又、一般に重合温度の低いほど生成樹脂は淡色で、且つ重合度は大となる。

重合反応完了後、稀アルカリで中和、更に水洗して常圧、減圧及び水蒸気蒸溜を併用して樹脂を得る。樹脂の収率は原料油に対して 30~40% である。

石油樹脂は

1. 他の樹脂に較べて比較的安価である。
2. 化学的に安定である。
3. 溶剤に対する溶解性が良い。

等の特徴をもっているので、今後の用途開発はめざましいものがある。

例えば 1957 年の米国に於ける各種合成樹脂の生産量及び価格は 第1表 の通りである。

また石油樹脂の用途としては

- (1) 床用タイルのバインダー

第 1 表 米国に於ける合成樹脂の生産量と価格 (1957年)

合 成 樹 脂 名	生 産 量 (トン/年)	価 格 (円/kg)
石油樹脂 (クマロン樹脂も含む)	130,000	95
アルキッド樹脂	40,000	180
エポキシ樹脂	21,000	500
フェノール樹脂	242,000	180
フタル酸系アルキッド樹脂	197,000	450
ポリエステル樹脂	44,000	280
ポリエチレン樹脂	321,000	320
ポリスチレン樹脂	206,000	240
尿素及びメラミン樹脂	158,000	120 (尿素樹脂)
ビニール樹脂及びビニール共重合樹脂	402,000	240

第 2 表 各社石油樹脂の性能表

商 品 名	カーボサイズ M	カーボサイズ M.C.	サイズベトロン 1050	コーサイズ 101	コーサイズ 302
外 観	暗褐色液状	暗褐色ペースト状	淡黄土色液状	白黄色乳状	淡褐色乳状
不揮発分 (固形分)	35 ± 1 %	60 ± 2 %	50 ~ 51 %	40 %	30 %
pH	12 ± 0.5	11 ± 0.5	9.4 ~ 9.8 (20 °C、5 %液)	9.0 ~ 10.0 (5 %液)	10.0
分散性	水に完全に溶解	60 °C の温湯に 完全に溶解	良 好	---	---
比重 (20 °C)	---	---	1.058 ~ 1.066	1.02 以上	1.03
粘 度	低粘度、液状	高粘度、ペースト状	60 秒以下 (20 °C、フォードカップ 井 4)	100 cps 以下 (30 °C、B型粘度計)	50 cps 以下 (30 °C、B型粘度計)
固形物の融点	56 ± 4 °C	56 ± 4 °C	---	---	---
安定性	---	---	---	良 好	良 好

- (2) 天然、合成ゴムの配合剤
- (3) 印刷用インキ
- (4) 塗料、(5) 接着剤
- (6) 防水剤、(7) 他の合成樹脂との混合
- (8) 製紙用サイズ剤等がある

III 供試石油樹脂

日本ライヒホールド製のカーボサイズ M と M.C. 荒川林産製のサイズベトロン 1050、及び高分子化学製のコーサイズ 101 と同 302 の 5 種類の石油樹脂を試験に供した。尚各社石油樹脂の性能表を第 2 表に示す。

また諸言にも述べた如く、これら石油樹脂のサイズ効果と従来使用されてきているパラフィン・エマルジョンによるサイズ効果の比較のために、某社製のパラフィン、エマルジョン 1 種を追加した。

IV 試験方法

1. 供試パルプ

当所繊維板試験工場、タモ (ヤチダモ) 小径木を原料として、蒸煮時の蒸気圧力 9 kg/cm²、蒸煮時間 6 分で製造したパルプを試験に用いた。尚同パルプ

第 3 表 供試パルプの性質

フ リ ー ネ ス	28.8 (秒)
篩分試験	
~ 8 (メッシュ)	10.4 (%)
8 ~ 16 (")	15.8 (")
16 ~ 30 (")	12.7 (")
30 ~ 60 (")	19.3 (")
60 ~ 120 (")	12.9 (")
120 ~ (")	28.9 (")

の性質は第 3 表に示す通りであり、フリーネスはアスブルンド、デハイブレーター・フリーネス・テスターで測定したものである。

2. 実験因子と水準

実験にとりあげた因子は各石油樹脂の添加率と、同樹脂を繊維に定着させるための硫酸アルミニウム (硫酸バンド) の添加比率及びホットプレスの成型温度であり、その水準は第 4 表に示す通りの 3 水準である。

第 4 表 実験因子と水準

因 子 名	第 1 水準	第 2 水準	第 3 水準	単位
石油樹脂添加率	0.3	0.6	0.9	%
硫酸アルミニウム添加比率	0.6	0.9	1.2	—
ホットプレス成型温度	170	180	190	°C

3. 試験方法

実験のわりつけは前報²⁾ 同様各石油樹脂毎に L₉ (3⁴) 直支配列表にわりつけ試験を繰返した。また各石油樹脂及び水溶性フェノール・レジン (日本ライヒホールド製フェノール・レジン P-398) の添加率はボード 1 枚 (厚さ 3.5 mm、40 × 40 cm として) 所要絶乾パルプ重量 550 g に対しての固形分換算による要量百分率であり、フェノール・レジンの添加率は 0.6 % に一定とした。また硫酸アルミニウムの添加比率は前報¹⁾ と同様に両サイズ剤の加算添加率に対する比率である。

更にサイジングは濃度約 2 % のパルプに石油樹脂 → フェノール・レジン → 硫酸アルミニウムの順に添加し夫々の攪拌時間を 2 分、即ち全サイジング時間を 6 分とした。

その他実験因子にとりあげなかった製造条件は、コールドプレス 10 kg/cm² - 1分、ホットプレスの成型圧力 50-5-30 kg/cm²、成型時間 2-4-3 分の3段成型法、テンパー温度 170 C°、処理時間2時間にすべて一定とした。またハードボードの製造は常法通りである。

ハードボードの材質試験は JIS A 5907-1961 により行い、比重、含水率、吸水率試験片は 7×7cm で行つた。

V 試験結果及び考察

以上の試験方法によって5種類の石油樹脂と水溶性フェノール・レジンを用いたハードボードを無作為的に A, B, C, D 及び E、また某社製のパラフィン、エマルジョンと水溶性フェノール・レジンを用いたハードボードを F として、夫々の曲げ強さ及び吸水率測定値の分散分析結果及び寄与率を第5表に示す

尚分散比は同表に記載した寄与率でわかるように、残差が僅少であって F 検定に於いて、この残差僅少による過誤を引き起す可能性が充分にあるため、前報¹⁾と同様に効果の小さかった因子を誤差に繰入れ検定を行つた。したがって誤差以外の変動因子で分散比が示されていないところはすべて誤差に繰入れ、他の

因子の不偏分散を除いて得た値をこの表の分散比として示した。

以上の分散分析結果は次の如くである。

(1) テンパー前の曲げ強さで石油樹脂の添加率、即ち 0.3% から 0.9% に増加した場合に有意差の認められたのは A, C, D ボードであり、またホットプレスの成型温度によって B ボードが有意となった。

テンパー後の曲げ強さでは、石油樹脂の添加率は A, B, C, E ボードが、ホットプレスの成型温度はテンパー前と同様に B ボードが有意となった。

したがってテンパー処理の前後とも、硫酸アルミニウム添加比率即ち最終 pH による影響は認められなかった。また F ボード即ちパラフィン・エマルジョンを添加したボードと石油樹脂を添加したボードとの違いは吸水率よりも曲げ強さに顕著に示され、石油樹脂ボードでは A, C, E ボード等の寄与率にみられる如く、石油樹脂添加の影響が他の因子の寄与率に較べて大きく、約 70% を占めているのに反し、パラフィン・エマルジョン添加のボードでは3変動因子に略々等分された比率で寄与率が示されている。即ち、パラフィン、エマルジョンによるボードの曲げ強さでは、夫々の因子の影響が略々等しくなり、したがって F 検定によりすべて有意差が認められない結果となった。

第5表 分散分析結果と寄与率

特性	因子	A		B		C		D		E		F	
		分散比	寄与率 (%)	分散比	寄与率 (%)	分散比	寄与率 (%)	分散比	寄与率 (%)	分散比	寄与率 (%)	分散比	寄与率 (%)
曲げ強さ	石油樹脂添加率	8.70*	67.1	5.86	36.7	10.82*	74.3	7.21*	48.7	6.54	67.0	—	20.4
	硫酸アルミニウム添加比率	—	13.1	—	9.7	—	6.9	—	5.0	1.22	12.5	1.74	35.1
	成型温度	2.27	17.5	8.12*	50.8	1.73	11.9	5.82	37.8	—	9.8	1.22	24.6
	残差	—	2.3	—	2.8	—	6.9	—	8.5	—	10.7	—	19.9
吸水率	石油樹脂添加率	19.40**	80.7	14.00*	56.2	11.00*	69.9	6.22	62.6	18.81**	75.6	3.11	44.2
	硫酸アルミニウム添加比率	—	1.5	—	6.8	—	5.1	—	4.7	4.09	16.4	1.94	27.5
	成型温度	2.65	11.0	8.21*	35.2	2.74	17.4	1.73	17.3	—	1.0	—	16.9
	残差	—	6.8	—	1.8	—	7.6	—	15.4	—	7.0	—	11.4
吸水率	石油樹脂添加率	30.27*	87.3	3.18	41.4	25.70**	89.4	3.95	45.5	29.61**	89.4	16.91*	70.8
	硫酸アルミニウム添加比率	—	4.8	—	22.1	1.05	3.7	2.73	31.4	—	1.0	4.97	20.8
	成型湿度	2.40	6.9	2.50	32.6	—	1.1	—	15.5	1.53	4.6	—	7.7
	残差	—	1.0	—	3.9	—	5.8	—	7.6	—	5.0	—	0.7
吸水率	石油樹脂添加率	11.27*	55.5	19.87**	45.4	15.79*	54.3	5.56	36.6	25.78**	68.6	9.39*	45.2
	硫酸アルミニウム添加比率	7.04*	34.7	21.87**	50.0	11.30*	38.9	7.62*	50.3	9.83*	26.1	9.40*	45.2
	成型温度	—	6.7	—	0.9	—	2.0	—	9.4	—	1.0	—	8.3
	残差	—	3.1	—	3.7	—	4.8	—	3.7	—	4.3	—	1.3

(註) *印 1 個は F 検定により危険率 5% で有意差のあるもの $F_{4}^{2}(0.05) = 6.94$

*印 2 個は F 検定により危険率 1% で有意差のあるもの $F_{4}^{2}(0.01) = 18.00$

(2) テンパー前の吸水率で石油樹脂添加率によって有意差の認められたのは A, C, E ボードであり、パラフィン・エマルジョン添加の影響も認められた。またテンパー前では他の両因子の影響を認めることができなかったが、硫酸アルミニウム添加比率では D ボード、ホットプレスの成型温度では B ボードが他のボードの効果に比べて大きく寄与率で 30% 強を示した

テンパー後の吸水率では石油樹脂添加率によって有意差の認められたのは A, B, C, E 及び F ボードであって、特に B 及び E ボードは高度に有意であった。また D ボードのみ F 検定により有意とはならなかったが寄与率 36.6% を示しており、他の樹脂と同様に影響するものと思われる。更に硫酸アルミニウムの添加比率の影響は曲げ強さ及びテンパー前吸水率と異なり、すべて有意差が認められた。ホットプレスの成型温度ではテンパー前吸水率と同様にすべてのハードボードとも有意差が認められず、その寄与率は 10% 以下の僅少であった。

次に各因子の水準変化による効果グラフを第2図より第4図に示す。尚参考までに無サイズ及びフェノール・レジのみ添加（この製造条件は第4表の中位条件と本試験の定条件による）ボードの曲げ強さ及び吸水率測定結果を示せば第6表

の如くである。

第2図の石油樹脂添加率の影響についてみると、すべてのボードとも添加率の増加によって曲げ強さは低下し、吸水率は減少している。これは F ボード（パラフィン・エマルジョン添加）にもあらわれているが、従来の耐水性サイズ剤についても同じことがいえる。

したがって第6表のフェノール・レジンのみのボードに比べて曲げ強さは低下している。

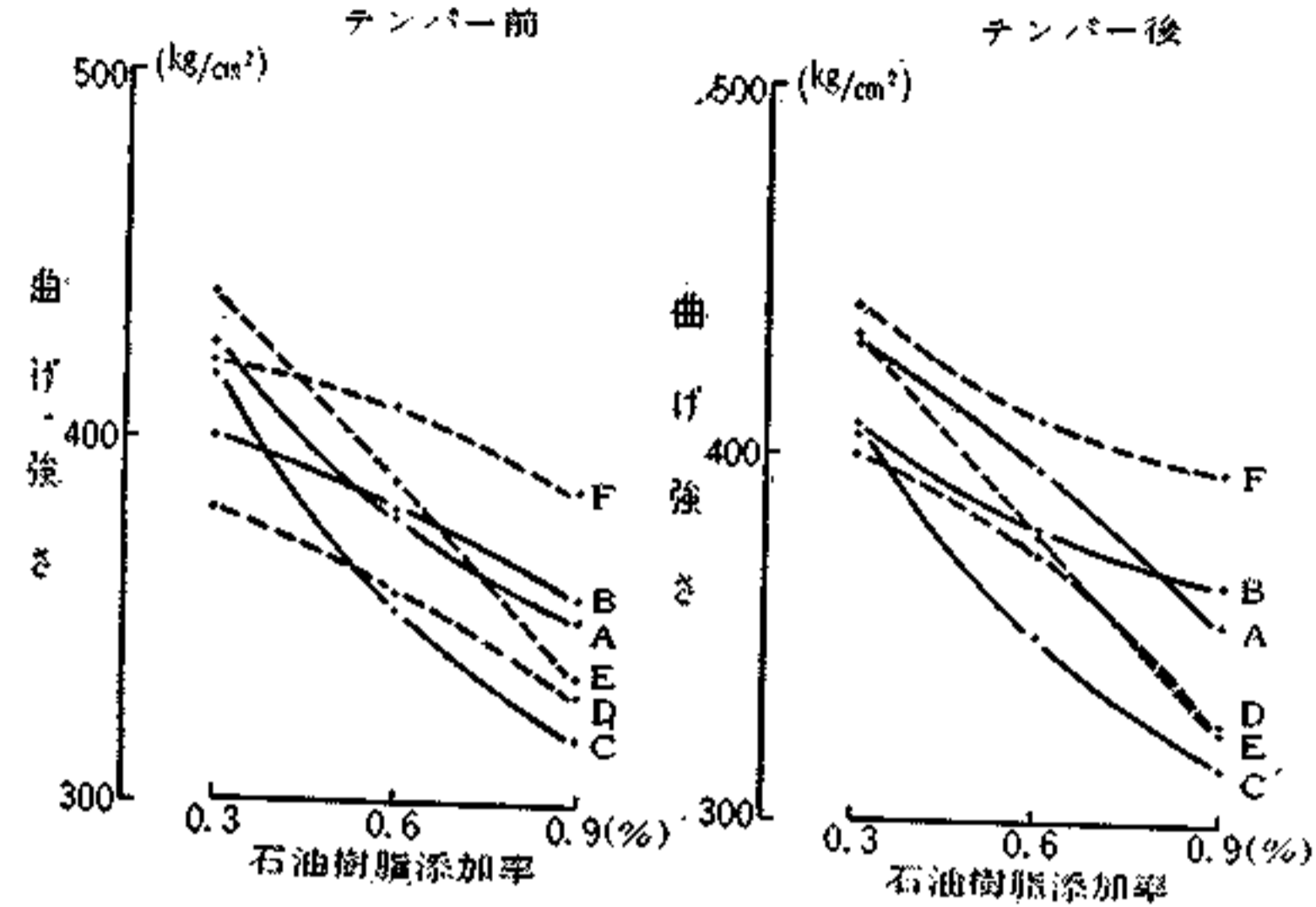
次に F ボードと他の石油樹脂ボードとの比較をみると、F ボードの曲げ強さ及び吸水率が高い結果を示した。即ち、曲げ強さでは若干ながら他の石油樹脂ボードに比べ優れているが、反対に吸水率では B ボードを除いて、石油樹脂ボードの吸水率が小さく、耐水性サイズ剤としての効果がパラフィン・エマルジョンよりも大である。特に A, C, E ボードのテンパー前吸水率の減少が顕著であった。このようなパラフィン・エマルジョンとの相違は、この樹脂添加率の場合だけ

第6表 無サイズ及びフェノール、レジ添加ボードの試験結果

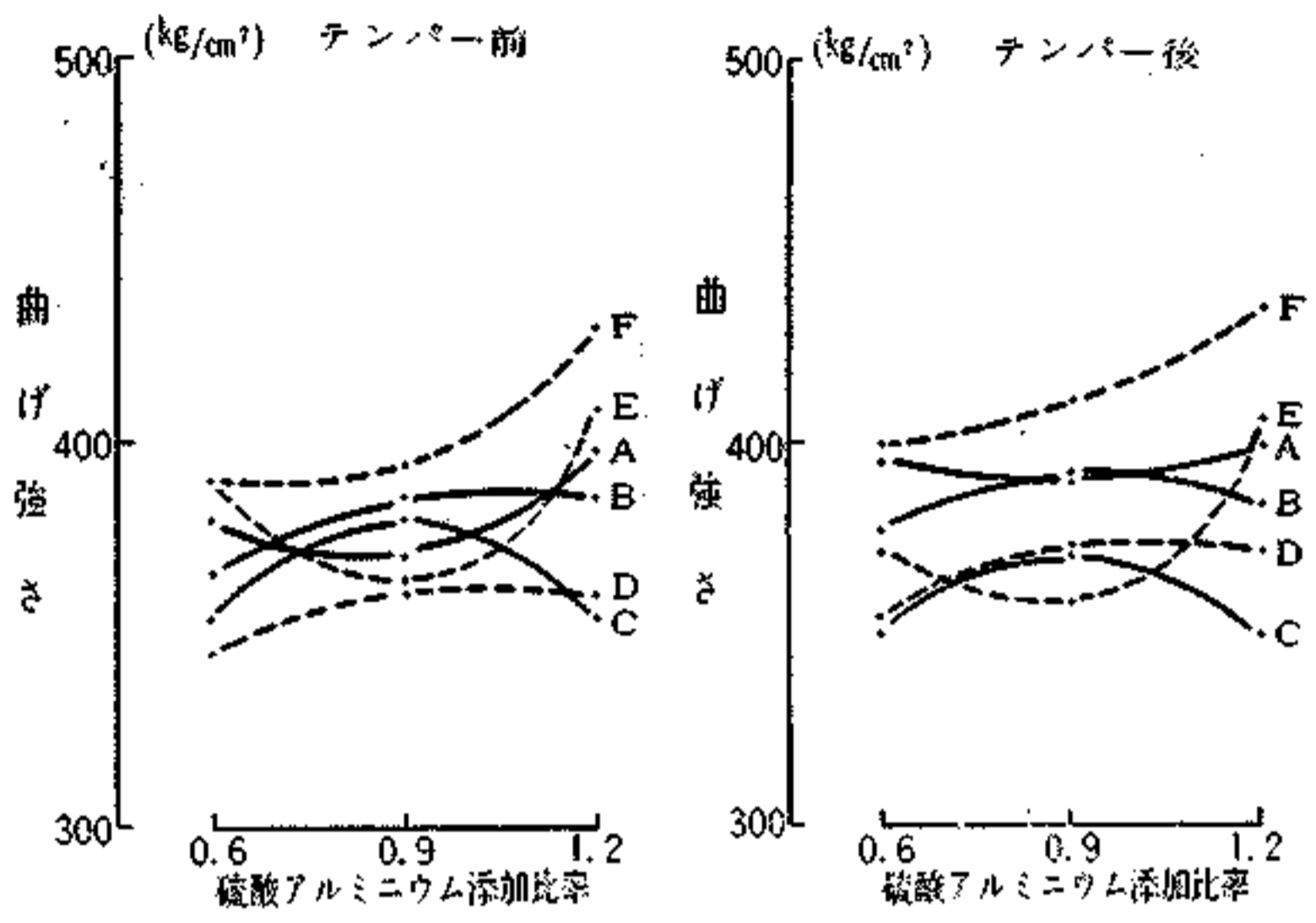
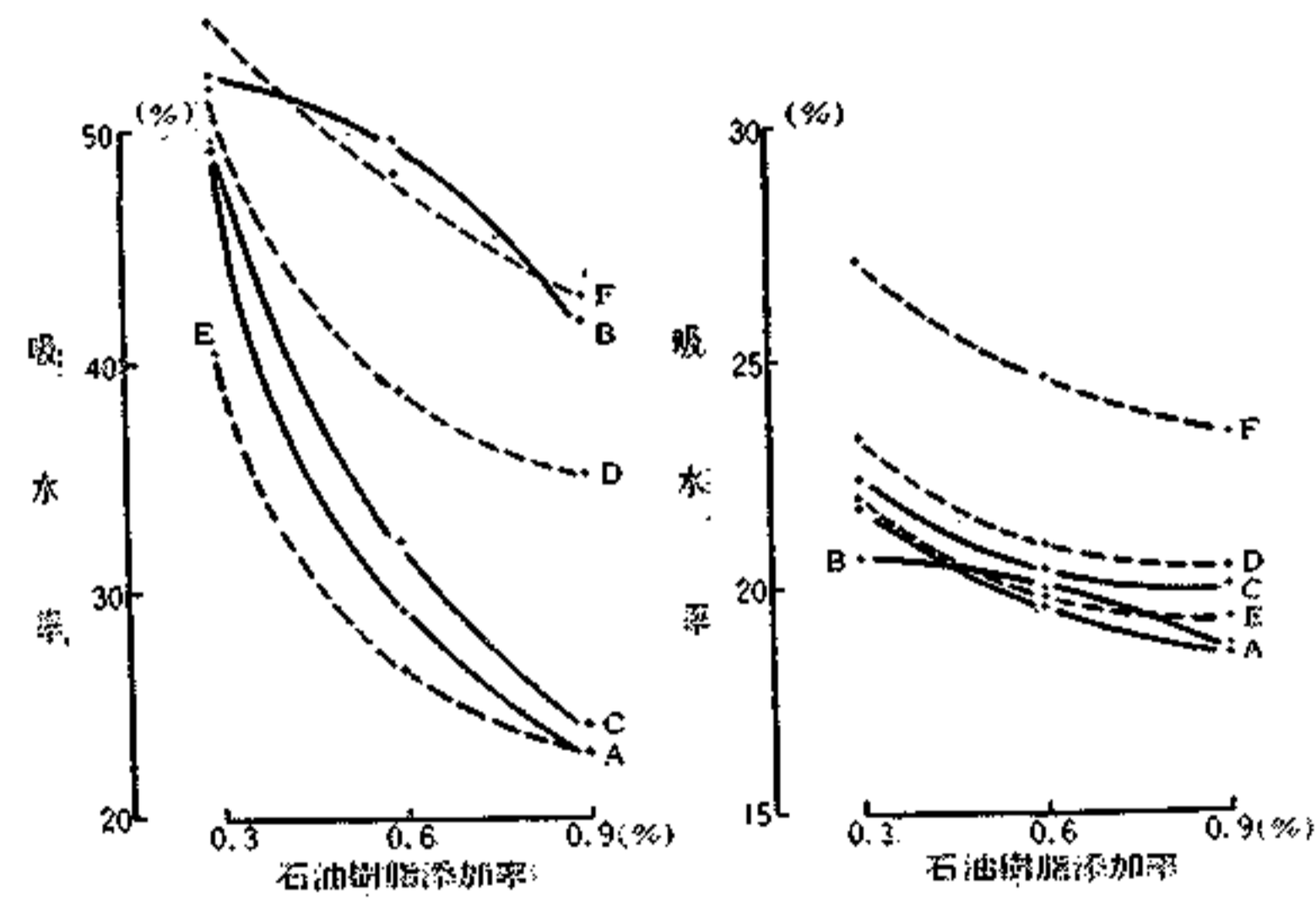
ボ ー ド 名	テ ン パ ー 前		テ ン パ ー 後	
	曲げ強さ (kg/cm ²)	吸 水 率 (%)	曲げ強さ (kg/cm ²)	吸 水 率 (%)
無 サ イ ズ	365	83.2	375	57.2
フェノール、レジ、サイズ	482	54.8	510	39.1

第7表 工程平均推定結果

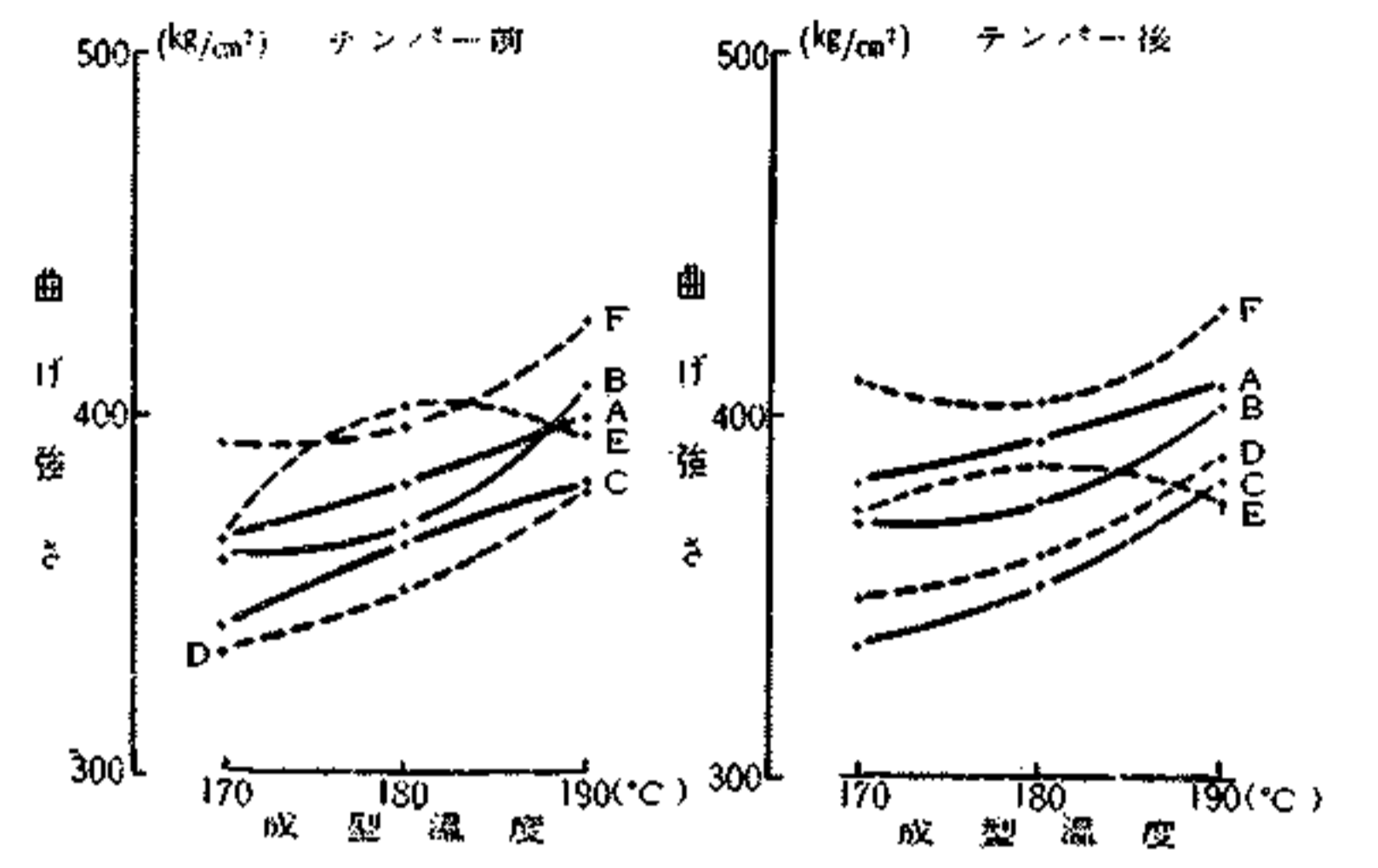
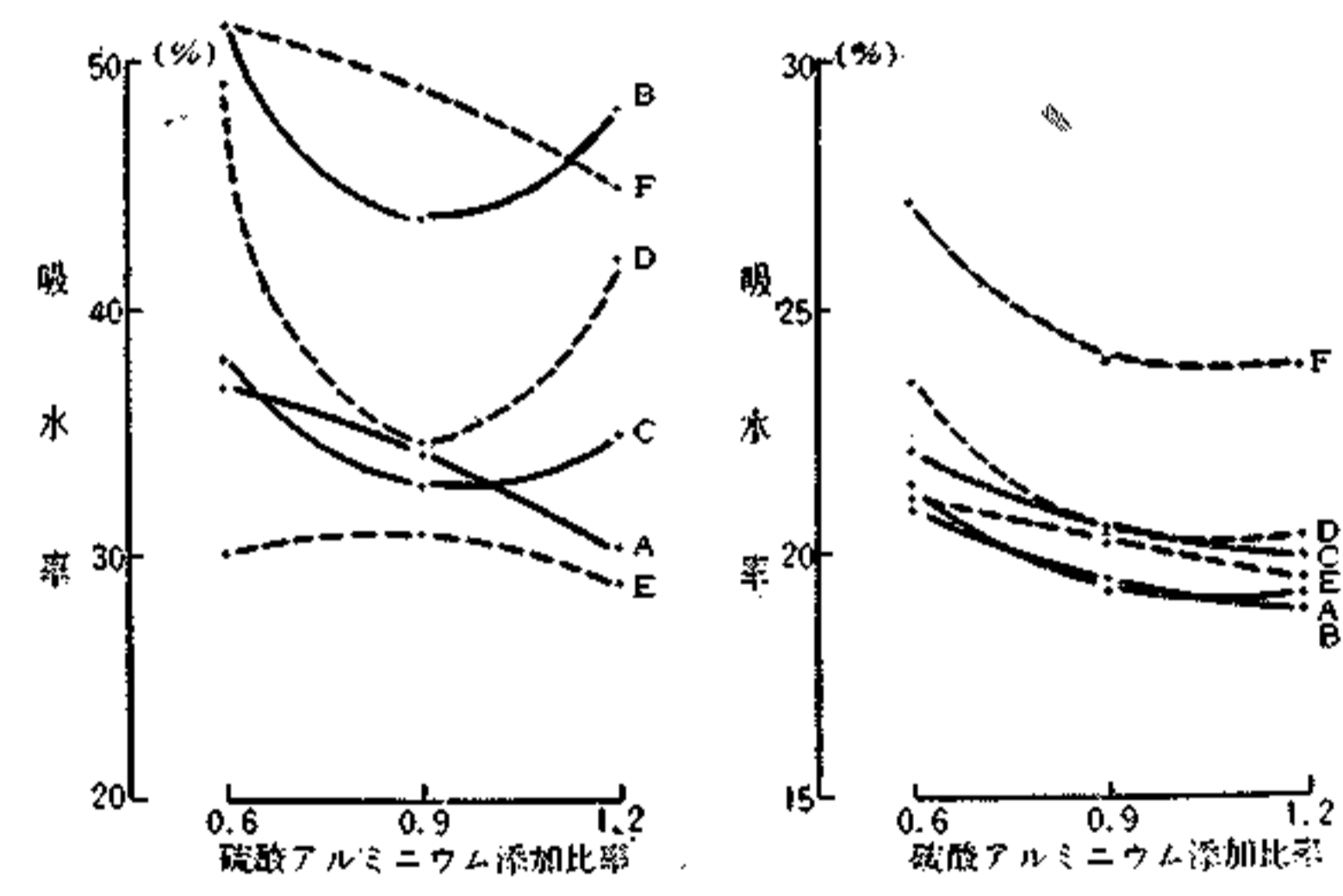
ボ ー ド	特 性 値 樹脂添加率 (%)	テ ン パ ー 前						テ ン パ ー 後						
		曲げ強さ (kg/cm ²)			吸 水 率 (%)			曲げ強さ (kg/cm ²)			吸 水 率 (%)			
		0.3	0.6	0.9	0.3	0.6	0.9	0.3	0.6	0.9	0.3	0.6	0.9	
A	硫ミ添加 酸ニ比 アウ比 ルム率	0.6	413	375	348	52.4	32.2	25.9	431	396	357	23.2	21.0	20.0
		0.9	403	365	338	49.7	29.5	23.2	426	391	352	21.0	18.8	17.8
		1.2	432	394	367	45.9	25.7	19.4	436	401	362	20.9	18.7	17.7
B	硫ミ添加 酸ニ比 アウ比 ルム率	0.6	416	396	373	50.6	47.7	39.7	421	392	378	21.8	21.1	19.8
		0.9	436	416	393	42.5	39.6	31.6	436	407	393	20.3	19.6	18.3
		1.2	435	415	392	47.5	44.6	36.6	428	399	385	19.7	19.0	17.7
C	硫ミ添加 酸ニ比 アウ比 ルム率	0.6	408	344	309	52.3	34.9	26.0	399	344	308	23.6	21.6	21.2
		0.9	434	370	335	47.1	29.7	21.7	420	365	329	22.0	20.0	19.6
		1.2	408	344	309	49.2	31.8	23.8	399	344	308	21.4	19.4	19.0
D	硫ミ添加 酸ニ比 アウ比 ルム率	0.6	371	347	320	59.3	46.0	42.4	389	362	316	25.3	22.9	22.4
		0.9	385	361	334	44.6	31.3	27.7	407	380	334	22.2	19.8	19.3
		1.2	385	361	334	52.1	38.8	35.2	406	379	333	22.1	19.7	19.2
E	硫ミ添加 酸ニ比 アウ比 ルム率	0.6	442	391	338	40.7	26.7	23.0	425	371	319	22.7	20.5	20.0
		0.9	416	365	312	41.4	27.4	23.7	411	357	305	21.9	19.7	19.2
		1.2	460	409	356	39.4	25.4	21.7	459	405	353	21.0	18.8	18.3
F	硫ミ添加 酸ニ比 アウ比 ルム率	0.6	405	393	371	58.0	51.3	45.9	425	393	380	29.3	26.7	25.5
		0.9	409	397	375	55.3	48.6	43.2	437	405	392	26.0	23.4	22.2
		1.2	445	433	411	51.3	44.6	39.2	461	429	416	25.9	23.2	22.1



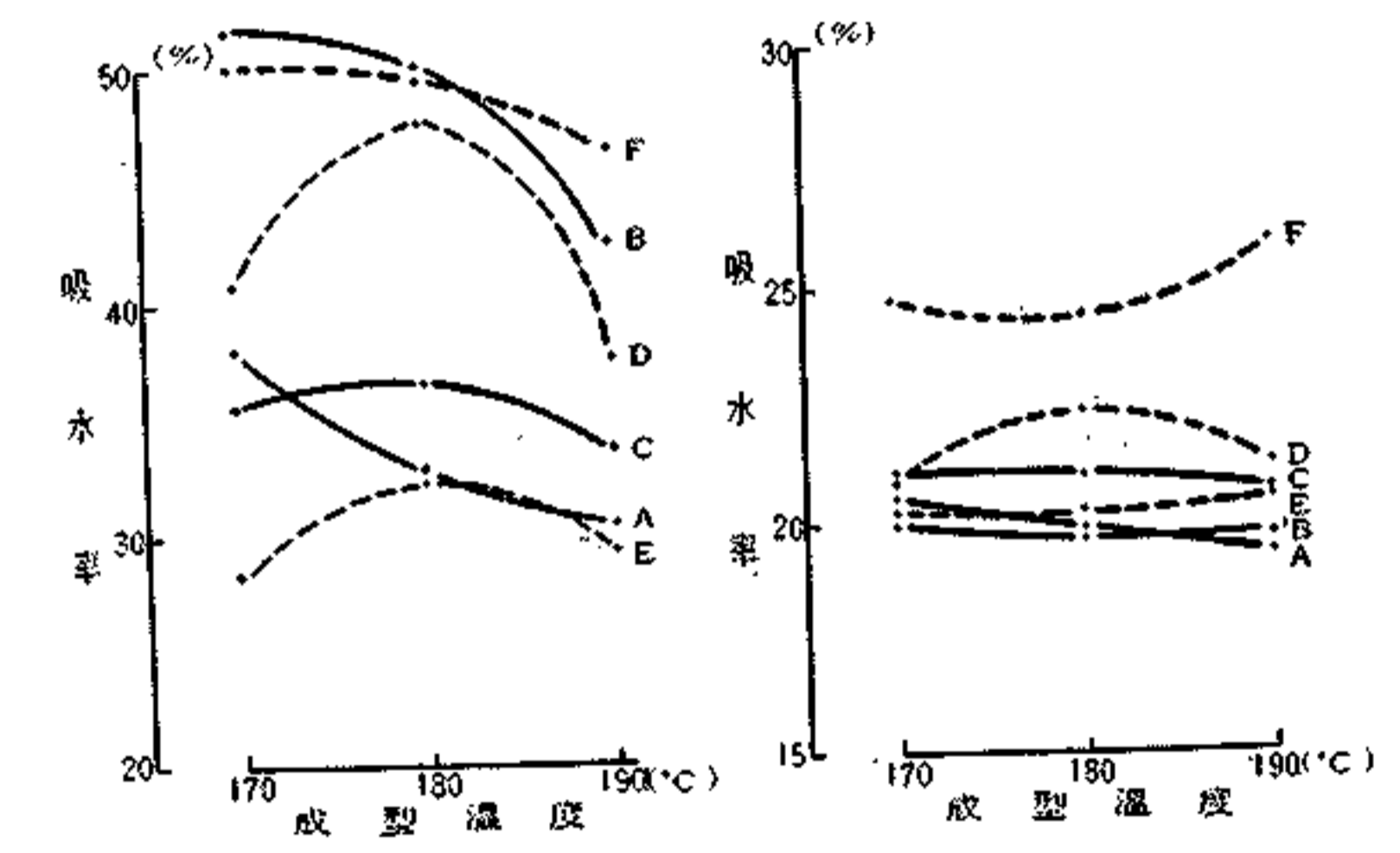
第 2 図 曲げ強さ及び吸水率に及ぼす石油樹脂添加率の影響



第 3 図 曲げ強さ及び吸水率に及ぼす硫酸アルミニウム添加比率 (最終 pH) の影響



第 4 図 曲げ強さ及び吸水率に及ぼすホットプレス成型温度の影響



でなく、第3図及び第4図の場合にも同じ結果を示した。

第3図の硫酸アルミニウム添加比率の影響で、曲げ強さは第5表の分散分析結果と寄与率に示されている如く、水準変化の影響及び各石油樹脂間の相違は認められなかったが、Fボードは若干ながら添加比率の増すことによって増加する傾向がみられた。またテンパー前吸水率ではB、C及びDボードが中位の条件で吸水率が小さく、Aボードが添加比率の増すことにより減少している。更にテンパー後ではすべてのボードが僅かながら前記Aボードと同様な効果を示した。

尚本試験では先に述べた如く硫酸アルミニウムの添加が、両サイズ剤の加算添加率に対する比率であってサイジング時の最終pHは各石油樹脂毎に異つた値を示し、pH範囲は全試験を通じ4.0~4.9であった。また各石油樹脂毎（パラフィン・エマルジョン添加も含む）試験9枚の最終pHの平均値を算出した結果pHの低いものから列記すればB→D→C→F→E→Aの順であった。

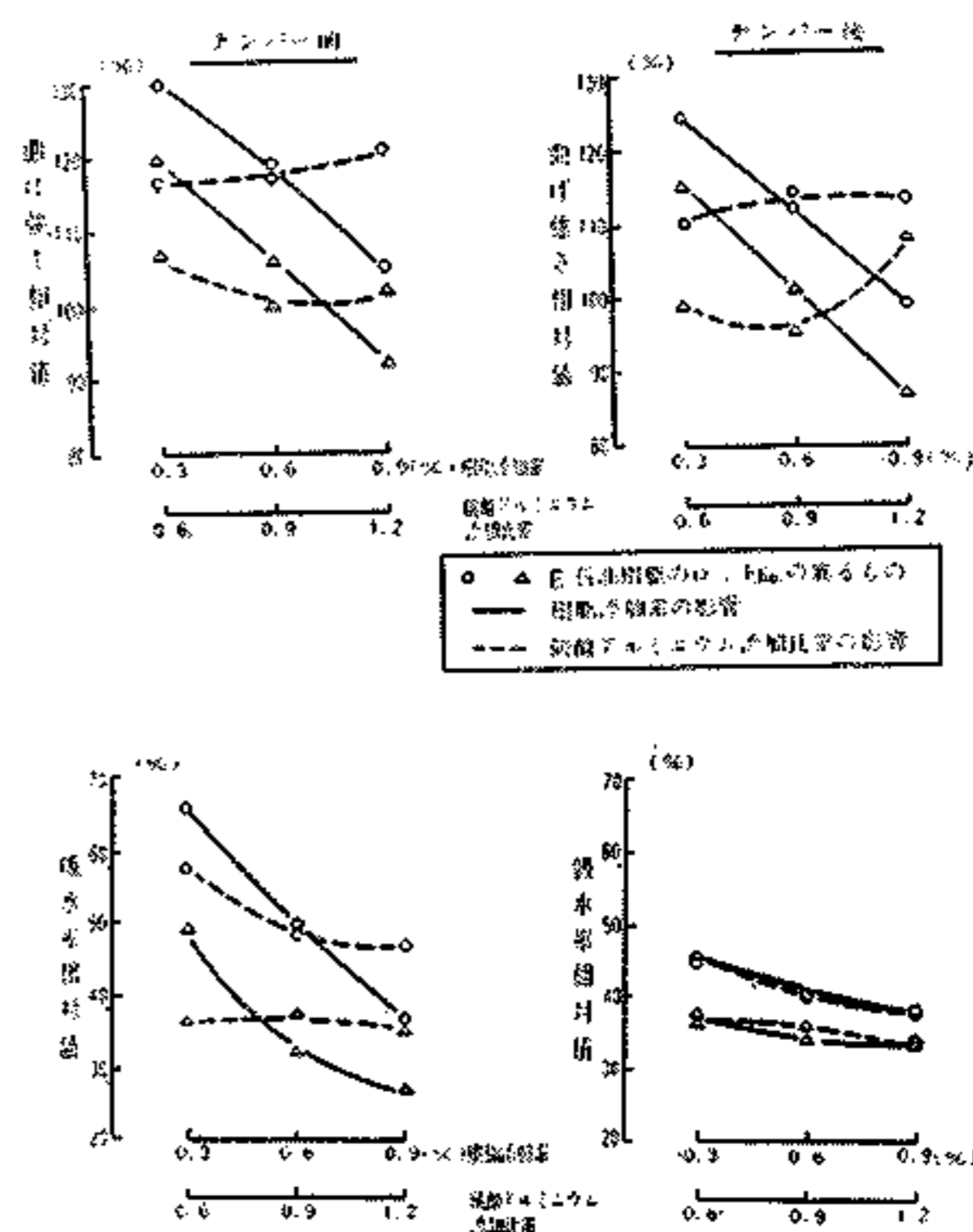
第4図のホットプレス成型温度の影響についてみると、曲げ強さではEボードを除きすべてのボードが温度の上昇により増加する傾向を示した。またテンパー前吸水率で反対に減少する傾向を示したのはA、B及びFボードであり、中位の温度で増加する傾向を示したのはC、D及びEボードであった。これらの結果から曲げ強さの低下の顕著なのはC、D及びE樹脂、耐水性の顕著なのはA、C及びE樹脂であろう。

次にJISのハードボードS-350（曲げ強さ350 kg/cm²以上、吸水率25%以下）に相当する石油樹脂添加率と硫酸アルミニウム添加比率との関係を求めるため、工程平均の推定を行つた結果は第7表の如くであった。尚参考までにFボード（パラフィン・エマルジョン添加）の推定値も附加した。またBボードはF検定の結果ホットプレスの成型温度が有意となったので、同温度190℃とした場合の推定結果であり、他のボードはすべて同温度の効果が無いものとして推定してある。

この結果テンパー前ではAボードとBボードのみが樹脂添加率0.9%、硫酸アルミニウム添加比率1.2で合格する推定値が得られ、他の石油樹脂及びパラフィン・エマルジョンではフェノール・レジンの添加率を増加しない限り本供試原料では不可能な推定結果を示した。またテンパー後ではFボードを除きすべての石油樹脂ボードが樹脂添加率0.3%で、S-350に合格する推定結果が得られた。尚硫酸アルミニウムの添加比率はA、B、C及びEボードが0.6、Dボ-

ードでは0.9であり、Fボードはパラフィン・エマルジョンの添加率0.6%、硫酸アルミニウムの添加比率0.9であった。

更に第5図はE石油樹脂のロットNo.の異つた場合について試験したもので、ボードの曲げ強さ及び吸水率結果を無サイズボードの各々の値に対する相対値によつて図示したものである。尚同図の○及び△印は夫々ロットNo.の違いを示し、実線は樹脂添加率の変化の影響、点線は硫酸アルミニウム添加比率の影響を示す。この図にみられる如く、曲げ強さに及ぼす硫酸アルミニウム添加比率の影響が若干異つた傾向を示したが、その他は略同一傾向を示しているがロットNo.間の差が認められた。この結果がそのまま他の石油樹脂に当てはまるものではないが、これら石油樹脂は製造を初めてから未だ日も浅く又、石油樹脂製造の際の原料油の組成の変化も当然考えられるので、一定な品質を保つことは困難な状態ではないかと考えられる。



第5図 ハードボードの曲げ強さ及び吸水率に及ぼすE石油樹脂のロットNo.の相違による影響

次に本試験のように2種類または数種類のサイズ剤を添加する場合に、サイズ剤及び定着剤の添加順位がサイズ効果にどのように影響するかを検討するため次の如き試験を行つた。

尚この試験に用いたパルプは当所繊維板工場でカラマツ小径木を原料として、蒸汽圧力11 kg/cm²、蒸煮時間8分の中性亜硫酸ソーダ蒸解によるもので、フリーネス（アスブルンド・デハイブレーター・フリー

ネス・テスターによる) 22.5 秒のバルブである。またサイズ剤としては日本ライヒホールド製水溶性フェノール・レジン P-398 と A 石油樹脂及び定着剤には鹿印一級の結晶硫酸アルミニウムを用いた。更に添加率は両サイズ剤とも 0.6%、硫酸アルミニウム添加比率 0.9 であり、添加順序 A は常法の石油樹脂→フェノール・レジン→定着剤、B はフェノール・レジン→定着剤→石油樹脂、C は定着剤→石油樹脂→フェノール・レジンの順で 3 通りについて試験した。その他の製造条件は前述の試験方法の通りである。

試験結果は 第 8 表 の如くであった。

以上の試験条件以外に多数の効果因子が考えられるが本試験範囲内に於いてはこの表の結果に示された如

第 8 表 混合サイズ剤の添加順位による影響試験結果

添 加 順 位	A	B	C
樹脂添加率 (%)	0.6	0.6	0.6
フェノール・レジン添加率 (%)	0.6	0.6	0.6
硫酸アルミニウム添加比率	0.9	0.9	0.9
原料バルブ液の pH	7.0	7.0	7.0
第 1 サイズ剤添加後の pH	7.4	8.1	4.6
第 2 " " pH	8.2	4.9	4.7
第 3 " " pH	4.9	5.1	5.0
テンパー前			
曲げ強さ (kg/cm ²)	498	469	507
吸水率 (%)	33.4	29.0	31.5
テンパー後			
曲げ強さ (kg/cm ²)	475	434	445
吸水率 (%)	20.7	20.8	21.0

く、添加順序の変更による大きな材質の差は認められなかった。

VI 結論

最後に本試験範囲内の結果を総括すると、従来使用されてきたパラフィン・エマルジョンに較べて曲げ強さの低下が大きいことの欠点はあるが、耐水性に富んだサイズ剤であり、5 石油樹脂中特に A、C 及び E 樹脂の効果は顕著であった。また工程平均推定値によれば、テンパー処理前では A、E 樹脂添加によるボードが JIS の S-350 に合格するに過ぎなかったが、テンパー処理後はすべての樹脂とも添加率 0.3 % の僅少であっても充分規格内に合格するボードを製造することが可能であろう。

更に混合サイズの添加順序の相違による影響について試験したが、その差は僅少であって影響の有意を察知するに致らなかった。

以上市販石油樹脂添加によるハードボードの材質について比較検討したが、すべての変動因子を含んだ再現性のある充分な結果とは云いがたいが、利用者及び製造メーカーにとって多少なりとも参考になれば幸いである。

引用文献

- (1) 林指月報 No. 117. Oct. 1961
- (2) 林指月報 No. 116. Sep. 1961

— 林指繊維板研究室 —

タンク式難燃材料防火試験装置の加熱調整試験

(II) 着火温度について

布 村 昭 夫
伊 東 英 武
駒 沢 克 己

1. まえがき

難燃材料の加熱方法としては、加熱面の温度分布がある程度以上 (第 1 図参照) 大きくないことと同時に加熱標準として無処理の杉板が 400 ± 20 °C で着火することが必要とされている。前報* に於ては、主として前者の温度分布についての調製試験を行い、その結果を報告したが、今回はこの 400 °C 内外で着火する

条件を求めめるために送気量を 17~26 l/min の範囲内で変えることにより着火時間を調整すると共に、更にその際の温度分布を最小とする様、再び試験体の高さ及び火焰整流板の形を変化させ試験したのでその結果を報告する。

* 前報を (I) 温度分布について とする。

- 研究 -

湿式法のハードボード製造に於ける市販石油樹脂サイズの検討

新納 守 前田 市雄

斉藤 光雄 佐野 実

緒言

石油化学の発展にともない我が国でも石油化学工業が急速に企業化されており、その製品は合成樹脂の分野でも樹脂加工剤、塗料、その他広く利用価値が見出されつつある。

本試験は前報¹⁾に引続き水溶性フェノール・レジンに各社から一・二の市販石油樹脂を選び、ハードボードのサイズ剤として混用した場合のサイズ効果について比較検討を行った。また従来混用耐水性サイズ剤であるパラフィン・エマルジョンの効果についても比

較検討したので併せて報告する。

石油樹脂について

石油樹脂について、その概略を簡単に説明する。石油化学工業でエチレン、プロピレン、
或はブタジエン等のオレフィン・ガスを製造するためには、石油精製の際に生ずる廃ガス
のみならず、石油自体の分解によっている。この際に目的とする上記のオレフィン・ガス
以外にどうしても用途の少い分子量の大きな液状のオレフィンが副生するのは避けられな
い。この液状オレフィンの利用の一方法として最近脚光を浴びてきたのがこの石油樹脂で
ある。

第 1 図 石油樹脂の製造法

石油樹脂というのは特殊なスチレン系の樹脂の他にシクロペンタチェン、アルキルスチ
レン、インデン等の高級オレフィンの重合体で、換言すれば石油分解油中の炭素数 5 以上
の高級不飽和炭化水素の混合物を或る条件下で共重合させて得られる炭化水素系の、比較
的低分子量の熱可塑性合成樹脂の総様であって、一般に酸価、鹼化価が低く、そのために
耐水性、耐光性、電気絶縁性がすぐれているという特徴をもっている。

製法は第 1 図に示すようにエチレン、ブタジエンプロピレン等のオレフィン・ガスを製
造するために、石油中の重質ガソリン（ナフサ溜分）を分解しているが、この際液状の重
合反応に富む高級オレフィン系の炭化水素を生ずる。一般に石油樹脂はこれらの高級オレ
フィン系炭化水素の混合物をそのまま重合させたもので、従ってその性状は原料油中の
オレフィン組成、重合度等によって異ってくるのは当然である。

原料油の沸点は 150～200 であって、その組成の一例としては、芳香族系の炭素数 9～
10 のオレフィンが約 30～40%、ナフテン、パラフィン系炭化水素が約 10%、その他が炭
素数 9～10 のアルキルベンゼンである。

以上のような組成の原料油はナフサ分解によって重質ガソリンの 5～8%を生成する。こ
の原料油を重合槽中で液相で -20 ～100 で解媒の存在の下に重合させる。解媒としては
硫酸、無水塩化アルミニウム、弗化硼素、塩化錫、アルキル硫酸等が用いられるが、一般
的には硫酸、無水塩化アルミニウム及び弗化硼素が用いられている。又、一般に重合温度
の低いほど生成樹脂は淡色で、且つ重合度は大となる。

重合反応完了後、稀アルカリで中和、更に水洗いして常圧、減圧及び水蒸気蒸留を併用
して樹脂を得る。樹脂の収率は原料油に対して 30～40%である。

石油樹脂は

- 1.他の樹脂に較べて比較的安価である。
- 2.化学的に安定である。
- 3.溶剤に対する溶解性が良い。

等の特徴をもっているので、今後の用途開発はめざましいものがある。

例えば 1957 年の米国に於ける各種合成樹脂の生産量及び価格は第 1 表の通りである。

また石油樹脂の用途としては

- (1) 床用タイルのバインダー

第 1 表 米国に於ける合成樹脂の生産量と価格 (1957 年)

第 2 表 各社石油樹脂の性能表

- (2) 天然、合成ゴムの配合剤
- (3) 印刷用インキ
- (4) 塗料、(5) 接着剤
- (6) 防水剤、(7) 他の合成樹脂との混合
- (8) 製紙用サイズ剤等がある

供試石油樹脂

日本ライヒホールド製のカーボンサイズ M と M.C.荒川林産製のサイズペトロン 1050、及び高分子化学製のコーサイズ 101 と同 302 の 5 種類の石油樹脂を試験に供した。尚各社石油樹脂の性能表を第 2 表に示す。

また諸言にも述べた如く、これら石油樹脂のサイズ効果と従来使用されてきているパラフィン・エマルジョンによるサイズ効果の比較のために、某社製のパラフィン、エマルジョン 1 種を追加した。

試験方法

1. 供試パルプ

当所繊維試験工場で、タモ(ヤチダモ)小径木を原料として、蒸煮時の蒸気圧力 9kg/cm^2 、蒸煮時間 6 分で製造したパルプを試験に用いた。尚同パルプの性質は第 3 表に示す通りであり、フリーネスはアスプルンド、デハイブレーター・フリーネス・テスターで測定したものである。

第 3 表 供試パルプの性質

2. 実験因子と水準

実験にとりあげた因子は各石油樹脂の添加率と、同樹脂を繊維に定着させるための硫酸アルミニウム(硫酸バンド)の添加比率及びホットプレスの成型温度であり、その水準は第 4 表に示す通りの 3 水準である。

3. 試験方法

実験わりつけは前報²⁾同様各石油樹脂毎に $L_9(3^4)$ 直支配列表にわりつけ試験を繰返した。又各石油樹脂及び水溶性フェノール・レジン(日本ライヒホールド製フェノール・レジン p - 398)の添加率はボードは 1 枚 8 厚さ 3.5mm、 $40 \times 40\text{cm}$ として) 所要絶乾パルプ重量 550g に対しての固形分換算による要領百分率であり、フェノール・レジンの添加率は 0.6% に一定とした。また硫酸アルミニウムの添加比率は前報¹⁾と同様に両サイズ剤の加算添加率に対する比率である。

更にサイジングは濃度約 2% のパルプに石油樹脂 フェノール・レジン 硫酸アルミニウムの順に添加し夫々の攪拌時間を 2 分、即ち全サイジング時間を 6 分とした。

その他実験因子にとりあげなかった製造条件はコールドプレス 10kg / cm² - 1 分、ホットプレスの成型圧力 50 - 5 - 30kg / cm²、成型時間 2 - 4 - 3 分の 3 段成型法、テンパー温度 170 、処理時間 2 時間にすべて一定とした。またハードボードの製造は常法通りである。

ハードボードの材質試験結果は JIS5907 - 1961 により行い比重、含水率、吸水率試験片は 7×7cm で行った。

5 試験結果及び考察

以上の試験方法によって 5 種類の石油樹脂と水溶性フェノール・レジンを用いたハードボードを無作為的に A, B, C, D 及び E、また某社製のパラフィン、エマルジョンと水溶性フェノール・レジンを用いたハードボードを F として、夫々の曲げ強さ及び吸水率測定値の分散分析結果及び寄与率を第 5 表に示す。

尚分散比は同表に記載した寄与率でわかるように、残差が僅少であって F 検定に於いて、この残差僅少による過誤を引き起す可能性が充分にあるため、前報¹⁾と同様に効果の小さかった因子を誤差に繰入れ検定を行った。したがって誤差以外の変動因子で分散比が示されていないところはすべて誤差に繰入れ、他の因子の不偏分散を除いて得た値をこの表の分散比として示した。

以上の分散分析結果は次の如くである。

(1) テンパー前の曲げ強さで石油樹脂の添加率、即ち 0.3% から 0.9% に増加した場合に有意差の認められたのは A, C, D ボードであり、またホットプレスの成型温度によって B ボードが有意となった。

テンパー後の曲げ強さでは、石油樹脂の添加率は A, B, C, E ボードが有意となった。

したがってテンパー処理の前後とも、硫酸アルミニウム添加比率即ち最終 pH による影響は認められなかった。また F ボード即ちパラフィン・エマルジョンを添加したボードと石油樹脂を添加したボードとの違いは吸水率よりも曲げ強さに顕著に示され、石油樹脂ボードでは A, C, E ボード等の寄与率にみられる如く、石油樹脂添加の影響が他の因子の寄与率に較べて大きく、約 70% を占めているのに反し、パラフィン・エマルジョン添加のボードでは 3 変動因子に略々等分された比率で寄与率が示されている。即ち、パラフィン・エマルジョンによるボードの曲げ強さでは、夫々の因子の影響が略々等しくなり、したがって F 検定によりすべて有意差が認められない結果となった。

第 5 表 分散分析結果と寄与率

(注) *印 1 個は F 検定による危険率 5% で有意差のあるもの $F_{4}^{2} (0.05) = 6.94$

*印 2 個は F 検定により危険率 1% で有意差のあるもの $F_{4}^{2} (0.01) = 18.00$

(2) テンパー前の吸水率で石油樹脂添加率によって有意差の認められたのは A、C、E ボードであり、パラフィン・エマルジョン添加の影響も認められた。またテンパー前では他の両因子の影響を認めることができなかったが、硫酸アルミニウム添加比率では D ボード、ホットプレスの成型温度では B ボードが他のボードの効果に比べて大きく寄与率で 30%強を示した。

テンパー後の吸水率では石油樹脂添加率によって有意差の認められたのは A、B、C、E 及び F ボードであって、特に B 及び E ボードは高度に有意であった。また D ボードのみ F 検定により有意とはならなかったが寄与率 36.6%を示しており、他の樹脂と同様に影響するものと思われる。更に硫酸アルミニウムの添加率の影響は曲げ強さ及びテンパー前吸水率と異り、すべて有意差が認められた。ホットプレスの成型温度ではテンパー前吸水率と同様にすべてのハードボードとも有意差が認められず、その寄与率は 10%以下の僅少であった。

次に各因子の水準変化による効果グラフを第 2 図より第 4 図に示す。尚参考までに無サイズ及びフェノール・レジのみ添加(この製造条件は第 4 表の中位条件と本試験の定条件による)ボードの曲げ強さ及び吸水率測定結果を示せば第 6 表の如くである。

第 2 図の石油樹脂添加率の影響についてみると、すべてのボードとも添加率の増加によって曲げ強さは低下し、吸水率は減少している。これは F ボード(パラフィン・エマルジョン添加)にもあらわれているが、従来の耐水性サイズ剤についても同じことがいえる。

したがって第 6 表のフェノール・レジンのみのボードに較べて曲げ強さは低下している。

次に F ボードと他の石油樹脂ボードとの比較をすると、F ボードの曲げ強さ及び吸水率が高い結果を示した。即ち、曲げ強さでは若干ながら他の石油樹脂ボードに較べ優れているが、反対に吸水率では B ボードを除いて、石油樹脂ボードの吸水率が小さく、耐水性サイズ剤としての効果がパラフィン・エマルジョンよりも大である。特に A、C、E ボードのテンパー前吸水率の減少が顕著であった。このようなパラフィン・エマルジョンとの相違は、この樹脂添加率の場合だけ

第 6 表 無サイズ及びフェノール、レジンを添加ボードの試験結果。

第 7 表 工程平均推定結果

第 2 図 曲げ強さ及び吸水率に及ぼす石油樹脂添加率の影響

第 3 図 曲げ強さ及び吸水性に及ぼす硫酸アルミニウム添加比率（最終 pH）の影響

第 4 図 曲げ強さ及び吸水率に及ぼすプレス成型温度の影響

でなく、第 3 図及び第 4 図の場合にも同じ結果を示した。

第 3 図の硫酸アルミニウム添加比率の影響で、曲げ強さは第 5 表の分散分析結果と寄与率に示されている如く、水準変化の影響及び各石油樹脂間の相違は認められなかったが、F ボードは若干ながら添加比率の増すことによって増加する傾向がみられた。またテンパー前吸水率では B、C 及び D ボードが中位の条件で吸水率が小さく、A ボードが添加比率の増すことにより減少している。更にテンパー後ではすべてのボードが僅かながら前記 A ボードと同様な効果を示した。

尚本試験では先に述べた如く硫酸アルミニウムの添加が、両サイズ剤の加算添加率に対する比率であってサイジング時の最終 pH は各石油樹脂毎に異った値を示し、pH 範囲は全試験を通じ 4.0～4.9 であった。また各石油樹脂毎（パラフィン・エマルジョン添加も含む）試験 9 枚の最終 pH の平均値を算出した結果 pH の低いものから列記すれば B D C E A の順であった。

第 4 図のホットプレス成型温度の影響についてみると、曲げ強さでは E ボードを除きすべてのボードが温度の上昇により増加する傾向を示した。またテンパー前吸水率で反対に減少する傾向を示したのは A、B 及び F ボードであり、中位の温度で増加する傾向を示したのは C、D 及び E ボードであった。これらの結果から曲げ強さの低下の顕著なのは C、D 及び E 樹脂、耐水性の顕著なのは A、C 及び E 樹脂であろう。

次に JIS のハードボード S 350（曲げ強さ 350kg/cm² 以上、吸水率 25% 以下）に相当する石油樹脂添加率と硫酸アルミニウム添加比率との関係を求めるため、工程平均の推定を行った結果は第 7 表の如くであった。尚参考までに F ボード（パラフィン・エマルジョン添加）の推定値も附加した。また B ボードは F 検定の結果ホットプレスの成型温度が有意となったので、同温度 190 とした場合の推定結果であり、他のボードはすべて同温度の効果が無いものとして推定してある。

この結果テンパー前では A ボードと B ボードのみが樹脂添加率 0.9%、硫酸アルミニウム添加比率 1.2 で合格する推定値が得られ、他の石油樹脂及びパラフィン・エマルジョンではフェノール・レジン添加率を増加しない限り本供試原料では不可能な推定結果を示した。またテンパー後では F ボードを除きすべての石油樹脂ボードが樹脂添加率 0.3% で、S-350 に合格する推定結果が得られた。尚硫酸アルミニウムの添加比率は A、B、C 及び E ボードが 0.6、D ボードでは 0.9 であり、F ボードはパラフィン・エマルジョンの添加率 0.6%、硫酸アルミニウムの添加比率 0.9 であった。

更に第 5 図は E 石油樹脂のロット No.の異った場合について試験したもので、ボードの曲げ強さ及び吸水率結果を無サイズボードの各々の値に対する相対値によって図示したものである。尚同図の○及び印は夫々ロット No.の違いを示し、実線は樹脂添加率の変化の影響、点線は硫酸アルミニウム添加比率の変化の影響を示す。この図にみられる如く、曲げ強さに及ぼす硫酸アルミニウム添加比率の影響が若干異った傾向を示したが、その他は略同一傾向を示しているがロット No.間の差が認められた。この結果がそのまま他の石油樹脂に当てはまるものではないが、これら石油樹脂は製造を初めてから未だ日も浅く又、石油樹脂製造の際の原料油の組成の変化も当然考えられるので、一定な品質を保つことは困難な状態ではないかと考えられる

第 5 図 ハードボードの曲げ強さ及び吸水率に及ぼす E 石油樹脂のロット No.の相違による影響

次に本試験のように 2 種類または数種類のサイズ剤を添加する場合に、サイズ剤及び定着剤の添加順位がサイズ効果にどのように影響するかを検討するため次の如き試験を行った。

尚この試験に用いたパルプは当所繊維板工場でカラマツ小径木を原料として、蒸気圧力 11kg/cm²、蒸煮時間 8 分の中性亜硫酸ソーダ蒸解によるもので、フリーネス（アスブルンド・デハイプレーター・フリー

ネス・テスターによる) 22.5 秒のパルプである。またサイズ剤としては日本ライヒホールド製水溶性フェノール・レジン P-398 と A 石油樹脂及び定着剤には鹿印一級の結晶硫酸アルミニウムを用いた。更に添加率は両サイズ剤とも 0.6%、硫酸アルミニウム添加比率 0.9 であり、添加順序 A は常法の石油樹脂 フェノール・レジン 定着剤、B はフェノール・レジン 定着剤 石油樹脂、C は定着剤 石油樹脂 フェノール・レジンの順で 3 通りについて試験した。その他の製造条件は前述の試験方法の通りである。

試験結果は第 8 表の如くであった。

以上の試験条件以外に多数の効果因子が考えられるが本試験範囲内に於いてはこの表の結果に示された如く、添加順序の変更による大きな材質の差は認められなかった。

第 8 表 混合サイズ剤の添加順位による影響試験結果

結論

最後に本試験範囲内での結果を総括すると、従来使用されてきたパラフィン・エマルジョンに較べて曲げ強さの低下が大きいことの欠点はあるが、耐水性に富んだサイズ剤であり、5 石油樹脂中特に A、C 及び E 樹脂の効果が顕著であった。また工程平均推定値によれば、テンパー処理前では A、E 樹脂添加によるボードが JIS の S-350 に合格するに過ぎなかったが、テンパー処理後はすべての樹脂とも添加率 0.3% の僅少であっても充分規格内に合格するボードを製造することが可能であろう。

更に混合サイズの添加順序の相違による影響について試験したが、その差は僅少であって影響の有意を察知するに致らなかった。

以上市販石油樹脂添加によるハードボードの材質について比較検討したが、すべての変動因子を含んだ再現性のある充分な結果とは云いがたいが、利用者及び製造メーカーにとって多少なりとも参考になれば幸いである。

引用文献

(1) 林指月報 No.117. Oct. 1961

(2) 林指月報 No.116 Sep. 1961

- 林指繊維板研究室 -