

乾式繊維板におよぼすフェノール樹脂の影響

新 納 守 北 村 維 朗
西 川 介 二 松 本 章

はじめに

現在、ハードボード製造過程において、ドライおよびウェット・プロセスを問わず、多かれ少なかれ、それぞれに適したフェノール樹脂を添加し、その材質向上を計っている。

本試験の目的は、パルプに対する浸透性が比較的良好と考えられる、フェノール樹脂の初期縮合物(以下低分子量フェノール樹脂と呼ぶ)、および現在ドライ・プロセスにおいて一般に用いられている縮合度の高い樹脂(以下高分子量フェノール樹脂と呼ぶ)をそれぞれ単独に、または一定の割合に混合してパルプに添加し、ハードボードを製造して、その強度的性質および寸度安定性を検討することである。この場合、低分子量フェノール樹脂により寸度安定性が向上し、また高分子量フェノール樹脂によって強度的性質が向上するものと期待される。

なお、本試験に使用のフェノール樹脂は二つのメー

カーから提供を受けたものであるが、D社の低分子量フェノール樹脂は、ハードボード用のサイズ剤として試験的に製造したものである。

試験方法

1. ボードの製造

使用したフェノール樹脂の種類、および性状は第1表に示したとおりである。

パルプ原料はシナノキ (*Tilia japonica*) の剥芯で、これを 6 kg/cm^2 の飽和蒸気 (約158) で5分間蒸煮し、ダブル・ディスク・レハイナー(クリアランス1.00mm)で解繊した。

フェノール樹脂は絶乾パルプ重量に対して9%添加した。また、低分子量フェノール樹脂と高分子量フェノール樹脂を混合添加する場合、あらかじめこれらフェノール樹脂を4:1の割合に混合した後、パルプに対して規定量を添加した。添加の方法はパルプをブレ

第1表 供試フェノール樹脂の性状

商 品 名 粘 不 揮 発 分 pH 比 重 硬 化 時 間 水 溶 性 主 用 途 メ ー カ ー	低 分 子 量 樹 脂		高 分 子 量 樹 脂	
	Exp・H2021 0.3(ボアズ/25°C)	PR-50182 1.0~3.5(ボアズ/25°C)	Forasite 5100 2.2(ボアズ/25°C)	PR-9500 0.6~1.5(ボアズ/25°C)
粘 不 揮 発 分	48%	68~72%	48%	48~52%
pH	11.4	7.5~7.7	10.0	9.6~9.8
比 重	1.14	1.21~1.23	1.16	1.16~1.18
硬 化 時 間	—	3~5(分/150°C)	—	50~80(秒/150°C)
水 溶 性	—	20 倍 以 上	—	5 倍 以 上
主 用 途	—	バッテリー セパレーター用	乾式法ハード ボード用樹脂	同 左
メ ー カ ー	D 社	S 社	D 社	S 社

ンダー中で攪拌しながら、25%濃度に希釈したフェノール樹脂をスプレーガンにより噴霧した。次にフラッシュ・ドライヤーによりこのパルプの含水率を7.5~8.5%に調整した後、実験室用小型フェルティング・マシンによりドライ・マットを抄造し、次のホットプレス条件でハードボードを製造した。

熱板温度	220
圧縮圧力	70 - 20 kg/cm ²
圧縮時間	5 - 2 10

なお、最高圧力到達時間は35秒で、圧縮時間の合計は2分50秒である。

ドライ・プロセスにより得られたハードボードに対しては熱処理の効果は小さいといわれ、またそれにより接着剤の老化を来し、むしろ強度の低下を引き起こすことがあるとして、一般にはおこなわれていないが、低分子量フェノール樹脂の硬化時間が150 で3~5分であり、またプレス時間が2分50秒ということも考えあわせ、低分子量フェノール樹脂の完全硬化を推進する意味で、得られたボードの一部を170、1時間の条件で熱処理をおこなった。

試験片は20、65%相対湿度の恒温恒湿中で3週間調湿をした後、常法により材質試験をおこなった。

なお、実験データは第2表に示したような三元配置法により解析をおこなった。

2. フェノール樹脂の定性分析

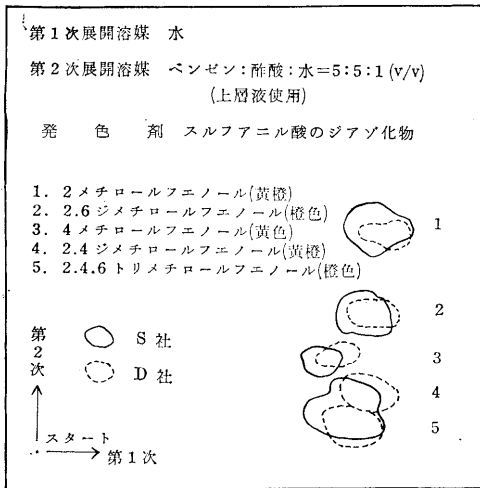
フェノール樹脂の分析をペーパークロマトグラフィー(以下P P Cと略す)、薄層クロマトグラフィー(以下T L Cと略す)およびセファデックスゲル濾過法(以下G P Cと略す)などの手段を用いて、おおよその成分定性をおこなった。

P P C(東洋濾紙No. 50使用)によるフェノール樹脂の分離定性に関しては、瀬戸、尾崎ら¹⁾の提案している二次元法を採用した。この方法は第一次元の展開溶媒として水を用い、これによりフェノールアルコールの一核体が最高R f値に、以下二、三核体と続き、多核体になるほど低いR f値を示すように分離される。さらに第二次元の展開溶媒として、ベンゼン：酢酸：水=5：5：1(V/V)の混合液の上層液を用い、メチロール基の数および位置の違いによりフェノールアルコールが分離される。発色剤としてはスルファニル酸をジアゾ化して、2%濃度の炭酸ナトリウム水溶液に溶解して使用した。

その結果、低分子量フェノール樹脂については二社の製品に定性的な相違は認められず、いずれも一核体のみからなり、分子量の高い二核体以上の多核体は含まれていないことが確認された(第1図)。スポットの大きさおよび発色の状態から判断すると、フェノールアルコールとしては2, 4, 6トリメチロールフェ

第2表 三元配置法によるデータ解析

要 因	水準数	水 準
フェノール樹脂の種類 (A)	3	A ₁ : 低分子量フェノール樹脂 A ₂ : 低高分子量フェノール樹脂混合(4:1) A ₃ : 高分子量フェノール樹脂
メーカーの種類 (B)	2	B ₁ : D社 B ₂ : S社
熱処理の有無 (C)	2	C ₁ : 熱処理なし C ₂ : 熱処理あり



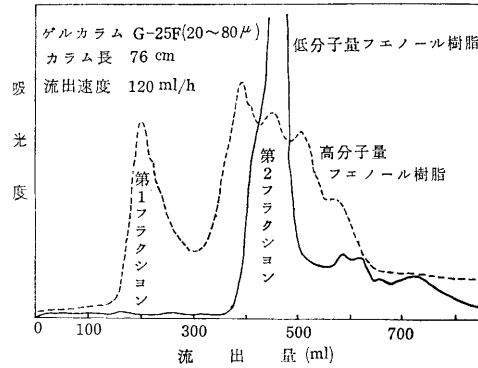
第1図 低分子量フェノール樹脂のペーパークロマトグラム

ノール(第二次元展開のRf値0.13, 橙色)が特に多く, その他に4個のスポットが確認されたが, これらは2メチロールフェノール(Rf値0.60, 黄橙), 2, 6ジメチロールフェノール(Rf値0.47, 橙色), 4メチロールフェノール(Rf値0.37, 黄色)および2, 4ジメチロールフェノール(Rf値0.23, 黄橙)であろうと推定される。

高分子量フェノール樹脂についてはTLCにより分離を試みた。薄層材料としてはアビセル(旭化成製セルロースの結晶部分のみからなる粉末)を用い, 展開溶媒および発色剤はPPC法に従った。低分子量フェノール樹脂についてもTLCによる分離を試みたが, PPCとほぼ同じ結果が得られた。

高分子量フェノール樹脂については, 水ではまったく移動しない高分子多核体のスポットをはじめ, 一核体のスポットまでテーリング状に連続しており(このことはGPCによっても確認された), 一核体としては3個のスポットが確認されたが, 初期縮合物の中で2, 6ジメチロールフェノールおよび2, 4, 6トリメチロールフェノールが反応の進行にともない, 縮合して消滅する事実より²⁾, これら3個のスポットは2メチロールフェノール, 4メチロールフェノールおよび2, 4ジメチロールフェノールであろうと推定される。

さらにGPC法により, 低分子量フェノール樹脂および高分子量フェノール樹脂について水を溶媒として分離を試みた。ゲルカラムはG25F(20~80 μ), カラム長76cm, カラム内径26mm, 流出速度は1時間に120mlである。流出液をフラクション・コレクターで10mlづつ採取し, 波長270 μ mの吸光度を測定した(第2図)。

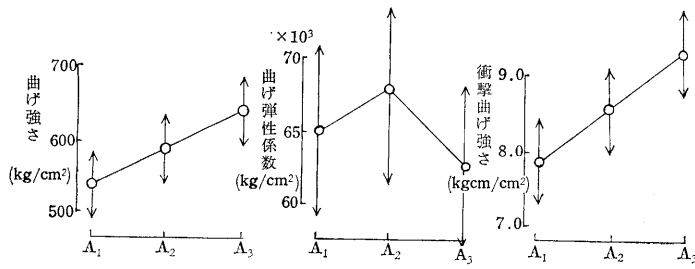


第2図 ゲル濾過法によるフェノール樹脂の分子量分布

高分子量フェノール樹脂については, 流出液200ml(1時間40分後)にピークを持つフラクション(第1フラクション)が300~600ml(2時間30分~5時間後)にわたる幅広いフラクション(第2フラクション)から区別されるが, 低分子量フェノール樹脂については, この第1フラクションに相当する部分はほとんど認められない。ゲル濾過法ではその分子篩効果により, 分子量の高いフラクションは早く流出するので, 高分子量フェノール樹脂にみられた第1フラクションは, TLCでも確認されたように多核体のフェノール樹脂と考えられ, 第2フラクションについては低高分子量フェノール樹脂とも一核体の混合物であろうと推定される。

結果と考察

強度的性質のうち, 曲げ強さおよび衝撃曲げ強さについては, とりあげた3個の要因のうち, 主効果Aが95%の信頼限界で有意性が認められ, また寄与率もそれぞれ57%および78%で, これら特性値に対してきわめて大きな比重を占めていることがわかる(第3表)



第3図 強度的性質に関する効果グラフ(寄与率)

第3表 強度的性質に関する分散分析

要因	曲げ強さ		曲げ弾性係数		衝撃曲げ強さ	
	F検定	寄与率	F検定	寄与率	F検定	寄与率
A	20.1 *	57.1	3.1	22.5	28.1 *	78.0
B	4.7	5.6	2.1	5.8	1.7	1.0
C	1.4	0.6	0.9	—	1.7	1.0
A × B	3.4	7.3	3.3	24.9	3.6	7.4
B × C	1.3	0.5	0.4	—	0.4	—
A × C	5.2	12.5	0.2	—	0.1	—
e		16.4		46.8		12.6

効果グラフ(第3図)からもわかるとおり、高分子量フェノール樹脂はこれら強度的性質に対しプラスの効果をおよぼし、A₂(低高分子量フェノール樹脂混合)、A₁(低分子量フェノール樹脂単独)となるにしたがって、その効果が低下することが明らかとなった。

一方、曲げ弾性係数についてはどの因子も有意性は認められず、誤差項の寄与率が47%でほぼ半分近くを占めたことは、これに影響をおよぼす因子が他にあるものと思われる。

なお工程平均の推定値は曲げ強さ、衝撃曲げ強さおよび弾性係数について、それぞれ576~702kg/cm²(A₃B₁C₁)、8.6~10.0kg・cm/cm²(A₃B₁C₁)および60.6~76.0×10³kg/cm²(A₂B₂C₂)となった。

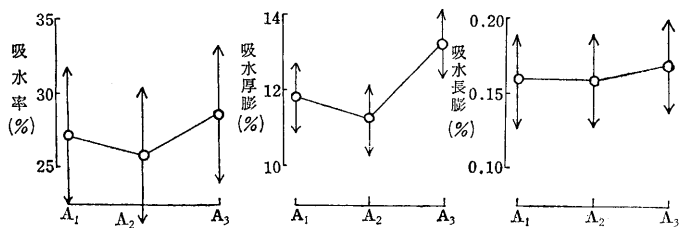
常法により製造した(フェノール樹脂、ワックスをともに2%添加)ボードの曲げ強さは、本試験の範囲内で、370~400kg/cm²の値が得られた。この場合、ワックスを添加せずにフェノール樹脂のみを2%添加すると、少なくとも400~450kg/cm²以上の強度が期待できるが、ワックスを添加したことにより、繊維間

の接着不良やスベリを引き起こし、そのため曲げ強さが低下したものである。本試験ではフェノール樹脂の添加率が高かったせいもあるが、曲げ強さは600kg/cm²前後の高い値が得られ、低高分子量フェノール樹脂混合によるサイズ効果の一つの目的である、強度的性質の向上は果せたものと

思われる。

吸水率および吸水による厚さ膨潤率と長さ方向の伸び率については期待したほどの効果は得られなかった。しかし厚さ膨潤率と長さ方向の伸び率に関しては、少なくともワックスを添加するという常法により製造したボードの寸度安定性とほぼ同程度の値が得られた。吸水率に関しては熱処理を施しても27%前後の値であり、JIS-A-5907に規定されている「S350についても25%以下」という規格に対してさえも不合格となり、今後フェノール樹脂の改善などの善後策が望まれる。一方常法により製造したボードについては、ワックスの耐水効果により、吸水率が約15%で良い結果が得られたが、吸水の場合、そのほとんどの水分は繊維間の空隙に浸入するといわれ、この点に関してフェノール樹脂はこの種の自由水に対する耐水効果はワックスほど良くないものと思われる。しかし吸水量が多いにもかかわらず、寸度変化がワックス添加ボードと差がないということは、フェノール樹脂の寸度安定性に対する効果は十分認めないわけにはいかないものと思われる。効果グラフ(第4図)からもわかるように、吸水率および吸水による厚さ膨潤率に関しては、低高分子量フェノール樹脂を混合したもの、すなわち水準A₂が幾分良いようにも思われるが、信頼限界の巾がかなり広く、確信はできない。各要因のこれら特性値に対する有意性は、吸水による厚さ膨潤率に対して主効果Aが認められたのみである(第4表)。

なお、工程平均の推定値は、吸水率および吸水による厚さ膨潤率と長さ方向の伸び率に関して、それぞれ25.0~29.4%(A₁B₂C₁)、10.1~12.5%(A₁B₂



第4図 吸水特性直に関する効果グラフ

と報告している。本試験においては (パルプ原料, プレス条件の違いはあるが), 高分子量フェノール樹脂のみを9%添加したときの長さの伸び率は, 約0.297%で, 一方低分子量フェノール樹脂のみを9%添加したときは0.237%の値が得られた。

第4表 吸水特性値に関する分散分析

要因	吸水率		吸水厚膨		吸水長膨	
	F検定	寄与率	F検定	寄与率	F検定	寄与率
A	1.2	2.5	22.9 *	51.8	0.7	10.3
B	8.8	47.2	16.3	18.1	0.3	—
C	0.7	—	0.4	—	0.9	—
A×B	0.8	—	8.5	17.7	0.3	—
B×C	0.1	—	0.7	—	0.3	—
A×C	0.5	—	1.2	0.4	0.0	—
e		50.3		12.0		89.7

C₁)および0.12~0.20% (A₁B₁C₂) であった。

各相対湿度 (33, 65, 94% R.H.) における吸湿率, すなわち平衡含水率に関しては, ワックスを添加して製造したボードと比較した場合, ほとんど同程度かまたはわずかではあるが良い結果が得られ, 吸湿による長さ方向の伸び率に関しても, ほぼ同程度の効果が認められた。

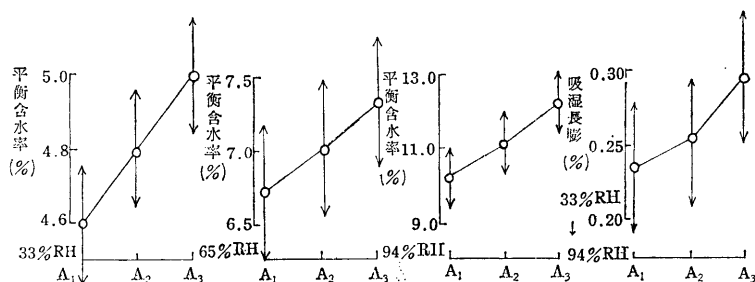
が認められた。

フェノール樹脂の高添加率によるボードの寸度安定性の改善に関しては Steinhilber, Fahey³⁾の研究がある。彼等はパルサムモミ (Abies balsamea) のアスプレンド・パルプを原料とし, フェノール樹脂の添加率を0, 9.2および15.5%としたとき, それぞれ0.287, 0.248および0.220%の長さの伸び率(30-90-30%RHの吸脱湿サイクルを9回繰り返した後の永久長さの伸び率)を示した

効果グラフからもわかるとおり (第5図), 各相対湿度における平衡含水率に対しては, 低分子量フェノール樹脂の効果がはっきりと認められ, また吸湿による長さの伸び率に関しても, 同様な結果が得られた。主効果Aはこれら吸湿に関する材質特性値に対して, 70%以上の寄与率を示し, 吸湿による長さの伸び率以外には主効果Aの有意性が認められた (第5表)。

なお, 工程平均の推定値は33, 65および94% R.H. における平衡含水率に関して, それぞれ4.3~4.7% (A₁B₂C₁), 6.3~6.7% (A₁B₂C₁) および9.0~11.0% (A₁B₂C₁) であった。また吸湿による長さの伸び率に関しては, 0.170~0.288% (A₁B₁C₂) の値が得られた。

吸水の場合, 既存の繊維間隙に浸透する自由水がほ



第5図 吸湿特性値に対する効果グラフ

第5表 吸湿特性値に関する分散分析

要因	平衡含水率 (33% RH)		平衡含水率 (65% RH)		平衡含水率 (94% RH)		吸湿長膨 (33→94% RH)	
	F検定	寄与率	F検定	寄与率	F検定	寄与率	F検定	寄与率
A	21.1 *	72.4	49.0 *	80.0	28.6 *	77.6	8.1	70.1
B	7.0	10.1	7.1	5.1	0.2	—	1.0	0.2
C	1.3	0.5	7.1	5.1	5.8	6.8	0.2	—
A×B	1.0	0.0	1.5	0.7	1.4	1.1	0.1	—
B×C	0.2	—	0.0	—	0.2	—	0.4	—
A×C	0.4	—	1.5	0.7	1.5	1.4	0.1	—
e		17.0		8.4		13.1		29.7

とんどを占め⁴⁾、そのため寸度変化はそれほど激しくなく、一方吸湿の場合は細胞壁まで浸透し、繊維の親水基と結合する水分が多く、そのため寸度変化が大きくなるものといわれている⁵⁾。すなわち吸水による寸度変化率は、吸湿によるそれに比較し、同一水分吸収率では著しく低いことがいわれており、本試験においても水分吸収率1%当たり、吸水の場合には約0.006%、吸湿の場合には約0.04%の長さの伸びの変化率を示し、約7倍の相違があることが示された。このことから細胞壁内へ浸透した水分が寸度安定性に対していかに悪影響をおよぼすかが推察されるが、この細胞壁内へ浸透する水分をいかにして最少限にとどめるかということに関しては、今後さらに十分な検討を必要とするものと思われる。

おわりに

強度的性質を向上させながら、なおかつ寸度安定性を少なくともワックス添加ボードと同程度におさえら

れたことは、高分子量フェノール樹脂および低分子量フェノール樹脂がそれぞれの特長を生かした結果と思われる。ただこの場合、低分子量のフェノール樹脂がどの程度のパルプに対する浸透性を持ち、実際に繊維の細胞壁内に浸透した場合、いかなるメカニズムによりセルロースやリグニンの活性基と反応し、その特長を発揮するのか、不明の点が多く、繊維同志の接着の機構とあわせて今後の検討課題としたい。

参考文献

- 1) 瀬戸正二, 尾崎公一; 工業化学雑誌 56, 12, 936(1953)
- 2) 瀬戸正二, 尾崎公一; 工業化学雑誌 57, 4, 309(1954)
- 3) P.E. Steinmetz; D.J. Fahey, F.P.J. 18, 9, 71 (1968)
- 4) E.L. Back; Svensk Papperstidn., 68, 6, 173 (1965)
- 5) J.W. Johnson; F.P.J. Report, T-16(1956)

—林産化学部 繊維化学科—

(原稿受理45. 6. 20)