

白水循環使用におけるフェノール樹脂の挙動(1)

- フェノール樹脂歩止りの測定 -

松本 章 西川 介 二
新 納 守*

1. はじめに

湿式法により繊維板を製造する場合、通常フェノールホルムアルデヒド樹脂接着剤を添加して、ボード材質の向上を計っている。

この接着剤は「古くて新しい接着剤」とも言われており、古くからその性質に関しては研究が行われており、現在では問題となるようなことはあまりないようにも思われている。しかし、実際にこの接着剤を使用してみると、同一メーカーのものであっても、ロットの違いによって例えば、分子量や分子量分布などが異なるというような原因がもとで、ボード材質が一定とならないような問題に遭遇することがある。

このような接着剤を用いて湿式法により繊維板を製造する場合、一般的に硫酸アルミニウム等の沈殿剤を用いてpHを4.5前後に調整し、フェノール樹脂接着剤のパルプへの沈着を助けている。この場合、すべてのフェノール樹脂がパルプに定着されるわけではなく、その一部は廃液中に溶解、あるいはサスペンドした状態で微小ファイバーと共に排出される。

公害防止、あるいは省資源の面からみると、このような接着剤及び微小ファイバーを含む廃液が直接川や

海に流出するのを防止するため、廃液を循環して使用したり、なんらかの処理を施した後排出しなければならないのは当然のことであろう。

しかしながら、このような廃液を循環して使用した場合、フェノール樹脂がどのような挙動を示すのかほとんど知られておらず、更にパルプスラリーのpH、瀘水性の変化、ボード材質へ及ぼす影響など問題となる点が多い。

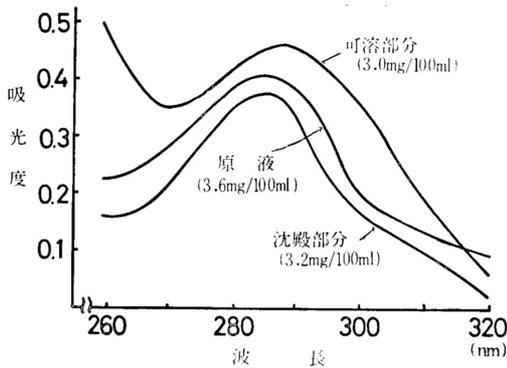
これらに関して小規模ながら、実験室的に要因を設定して検討を加えたのでその結果について報告する。本報ではフェノール樹脂接着剤の歩止りを測定する上での問題点、及び測定方法について述べる。

2. 実験方法

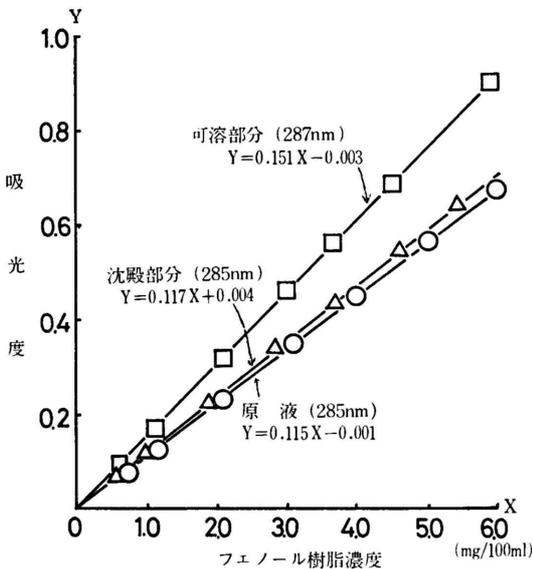
フェノール樹脂接着剤の歩止りを測定するためには、ボード(又はウェットマット)あるいは廃液中のフェノール樹脂量を定量しなければならない。これに関しては高木¹⁾らが詳細に検討を加えているので、ほぼそれに準じて行った。

まず、0.1%濃度のフェノール樹脂接着剤の水溶液100mlに硫酸アルミニウム(10%濃度)を添加しpH

を4.5に調整する。次に遠心分離(3,000rpm, 10分)によりフェノール樹脂接着剤を溶解部分と沈殿部分とに分別する。溶解部分は0.1Nアンモニア水溶液でpHを10.0に調整する。一方、沈殿部分には同濃度のアンモニア水溶液を20ml加え十分攪拌しながら沈殿物を完全に溶解し20分間放置する。この時のpHも約10となる。それぞれの溶液中のフェノール樹脂量は後述のごとく既知なので、適宜希釈して0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0mg/100ml前後の濃度のものを調整した。検量線作成に先立って、フェノール樹脂原液、溶解部分、沈殿部分の紫外線吸収曲線より、最大吸収を示す波長を求めた(第1図)。沈殿部分は



第1図 フェノール樹脂の紫外線吸収曲線



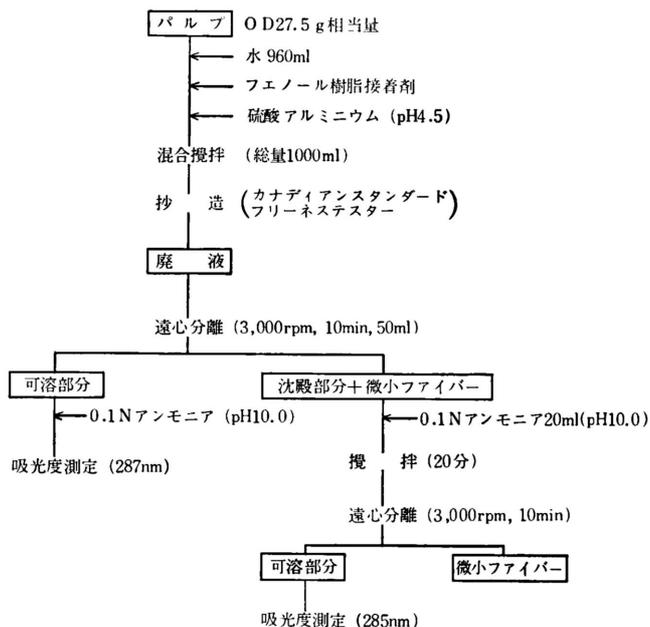
第2図 フェノール樹脂濃度と吸光度の関係

原液中の91.6%を占めているので検量線(第2図)においても原液と大きな差は認められなかった。なお、この検量線は同じフェノール樹脂でも、後述のごとく、メーカーの異なる時はもちろん、同一メーカーのものであっても、ロットの違い、製造してからの経過日数の相違によっても変化することは明らかなので、その都度作成しなければならない。

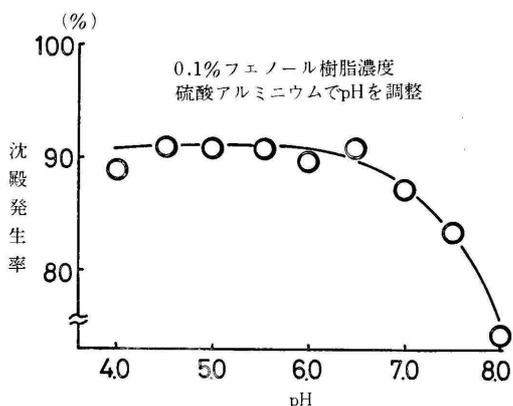
絶乾27.5g相当量のウェットパルプに水960mlを加え、次いで一定量のフェノール樹脂接着剤(対パルプ0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0%)を添加し、攪拌しながら10%濃度の硫酸アルミニウム水溶液を加えpHを4.5に調整し総量を1000mlとする。このパルプスラリーをカナディアンスタンダードフリーネステスター(24メッシュの金網使用)で抄造し、ウェットマットと廃液約960mlを得た。以下の操作は検量線作成時の方法と同じであるが、パルプにフェノール樹脂を添加して歩止りを測定する場合、溶解部分のフェノール樹脂定量に際しては、水によるパルプ成分の抽出の影響(本実験では吸光度で約0.3)、沈殿部分のフェノール樹脂定量に際しては、アンモニア水溶液による共存する微小ファイバーからの抽出物の影響(同0.1)を取り除く方策が必要である。廃液中のフェノール樹脂定量の手順は第3図に示した。

3. 実験結果と考察

湿式繊維板用のフェノール樹脂接着剤はアルカリを触媒として作られ、得られた樹脂液は通常pH10~12、固型分40%前後の褐色粘着性物質であり、このpH値では無限に水に溶解する。これを硫酸アルミニウムあるいは硫酸などの酸性物質でpHを順次下げていくと、pHが7前後で白色(フェノール樹脂の種類によりうすい褐色を呈するものもある)を呈したフェノール樹脂の沈殿が発生し始める。第4図はフェノール樹脂の0.1%水溶液に硫酸アルミニウムを順次添加してpHを下げた時の沈殿発生率を示したものである。沈殿発生後ほぼ1時間以内に(24時間経過後でも差はほとんど認められなかった)東洋濾紙No.5cで濾



第3図 フェノール樹脂定量手順



第4図 pHと沈殿発生率の関係

過後乾燥秤量した。なお、濾過は一回では一部微小沈殿物が濾液中に逃げるため、濾液を最低3回濾過し、濾液が完全に透明状態となったのを確認した。図より明らかなように、pHが4.5~6.5の範囲では沈殿発生率に大差は認められない。しかし、pHが5.5以上では非常に濾過がしにくく、したがって沈殿粒子の大きさが細かいことを物語っており、なお且つ、一回の濾過操作では濾液中に逃げる量も多いという現象も認められた。

一般的にフェノール樹脂接着剤がパルプに定着する場合、化学的に吸着される量(主として沈殿しないで溶解した状態のフェノール樹脂に由来すると考えられている)はかなり少なく、大部分は沈殿物としてパルプ間に単純に沈着すると考えられている。したがって上記のような場合、実作業時に接着剤のパルプへの定着が悪くなる原因とも考えられる。一方、pH4.5のときは濾過がしやすく、これとは逆にパルプへの定着率が高くなる原因にもなり、これまでpHが4.5前後でボード材質が良いという多くの研究結果をある程度裏付けるデータとも考えられる。

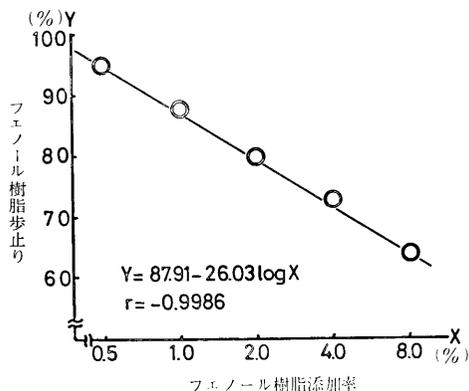
沈殿発生率はpH4.5のときに91.6%で、この値はフェノール樹脂接着剤の製造後の経過日数によっても変化し、この時から6ヵ月経過して測定した時は93.7%で2%ほど高い値を示した。また、ロットの違いにより15%以上も低い値を示したのもあった。

pHを酸性物質により順次下げた場合、ほぼ分子量の高いものから沈殿し始めるので、このようなデータは時間の経過とともにフェノール樹脂の分子量、更には分子量分布の状態が変化し、また、ロットの違いによっても同様のことが言えることを物語っている。

沈殿発生率は測定時のフェノール樹脂液濃度が0.05(パルプ濃度2.75%とすれば対パルプ1.8%相当量)、0.10(3.6%)及び0.20%(7.3%)の範囲では全く差は認められなかった。

沈殿剤として硫酸を用いた場合、pHが4.5でも沈殿発生率は74.8%(6ヵ月経過後で78.1%)で、硫酸アルミニウムを用いた時に比較して、かなり低い値を示し、硫酸でpHを調整した場合はパルプへの定着率が当然のことながらかなり低くなるものと考えられる。

フェノール樹脂の添加率と歩止りの関係については第5図に示した。両者の関係はフェノール樹脂添加率



第5図 フェノール樹脂添加率と歩止りの関係

を対数で表すと、極めて良い直線性が得られ、相関係数もほぼ-1に近く、非常に高い相関性が認められた。

高木¹⁾らの測定した結果では、パルプ濃度約2.6%、フェノール樹脂添加率5%、フェノール樹脂濃度0.125%という条件で、歩止り43~44%という値を得ている。この値は我々の実験結果(式より算出すると5%添加で約70%)に比べるとかなり低いが、比較的縮合の進んでいないフェノール樹脂接着剤を用いていること(製造メーカーが異なる)、硫酸によりpHを調整しているため、フェノール樹脂の沈殿率が76.8%と低いこと等によるものと思われる。

また、Stannettら²⁾によると製紙用パルプに対し、5%のフェノール樹脂を添加し、歩止り77%の値を得ており、この値は我々の実験結果より7%ほど高い。この時の実験条件はパルプ濃度1.57%、フェノール樹脂濃度0.08%である。この実験の中で、分子量と相関のあるフェノール樹脂接着剤原液の粘度、添加時の温度などの影響も見逃すわけにはいかないと指摘している。例えば粘度が39cPのときの歩止りはわずか20%程度であるのに、4,500cPの高粘度では70%以上の歩止りを示したと報告している。いずれも硫酸アルミニウムを用いてpHを4.0に調整している。これは分子量の違いにより、沈殿発生率がかなり異なることに起因するものと思われる。

また、フェノール樹脂を受け取る側、すなわちパル

プの性状も当然のことながら、歩止りに影響する。特に最近ではパルプのもつゼータ電位と種々のサイズ剤の歩止りに関して、非常に多くの研究が発表されているが³⁾、本実験では特にパルプの性状については検討を加えておらず、ラワンを主原料とするフリーネス25秒程度の通常の繊維板製造用パルプを用いた。

4. おわりに

湿式法による繊維板製造用のフェノール樹脂接着剤は、製造条件の相違により例えば分子量分布などが異なってくる。

乾式法による繊維板製造用のフェノール樹脂接着剤でも、比較的分子量の高いものを使用すれば、強度的性質が改善され、低分子量のものを用いると、寸度安定性が改善されることが知られている⁴⁾。湿式法の場合は、低分子量のフェノール樹脂接着剤を用いても歩止りが悪く、乾式法のような効果はあまり期待できないが、フェノール樹脂接着剤の接着効果に直接影響すると思われる接着剤の歩止りを高めるためにも、その分子量や分子量分布が湿式法により適合した接着剤の開発が必要となろう。

なお、本報告は第11回日本木材学会北海道支部大会において発表した。

文献

- 1) 高木純・河口昌徳・木材学会誌, 9, 97 (1963)
- 2) LONG, N.G., CHURCH, S.E., and STANNETT, V.: Tappi 42, 24 (1959)
- 3) 例えば
EKLUND, D.: Norsk Skogindustri, 21, 4, 1 (1967)
ARNO, J.N.etal: Tappi, 57, 12, 97 (1974)
STRAZDINS, E.: Tappi, 57, 12, 76 (1974)
- 4) 新納ら: 本誌, 9月 (1970)

— 林産化学部 繊維化学科 —
— *特別 研 究 員—
(原稿受理 昭和53.11.10)