

硬化不良樹種による木質セメント板の 製造に関する研究

山 岸 宏 一 北 沢 政 幸
波 岡 保 夫 穴 沢 忠
江 畑 進 葛 西 章
駒 沢 克 己 高 橋 利 男
飯 田 信 男 小田島 輝 一¹⁾
布 村 昭 夫²⁾ 佐 野 嘉 拓³⁾
榊 原 彰³⁾

目 次

1. 緒言	1
2. カラマツ小片の油処理効果	2
2.1 実 験	2
2.1.1 供試原料と処理条件	2
2.1.2 ボードの製造条件	2
2.1.3 ボードの養生条件と材質試験方法	2
2.2 結果と考察	2
2.2.1 尿素・メラミン系樹脂処理	2
2.2.2 尿素・メラミン系樹脂と 流動パラフィンの混合処理	3
2.2.3 流動パラフィン処理	4
2.2.4 廃油処理	4
2.2.5 処理量とボードの吸水率, 厚さ膨潤率の関係	5
2.2.6 北洋カラマツ材への適用	5
2.3 まとめ	6
3. 含水率の異なる小片の油処理効果	7
3.1 実 験	7
3.1.1 供試小片とその調製	7
3.1.2 油の種類と処理条件	7
3.1.3 ボードの製造条件	7
3.1.4 ボードの製造と養生条件	8
3.1.5 材質試験方法	8
3.2 結果と考察	8
3.2.1 小片含水率20%の場合	8

-
- 1) 北海道きのこ農業協同組合(元 林産試験場副場長)
 - 2) 北海道東海大学芸術工学部(元 林産試験場林産化学部長)
 - 3) 北海道大学農学部林産学科木材化学教室

3.2.1.1	曲げ強さ	8
3.2.1.2	はく離強さと衝撃強さ	9
3.2.1.3	吸水率と吸水厚さ膨潤率	9
3.2.2	小片含水率60%の場合	9
3.2.2.1	曲げ強さ	9
3.2.2.2	はく離強さと吸水率	10
3.2.3	小片含水率80%の場合	10
3.2.3.1	曲げ強さ	10
3.2.3.2	はく離強さと衝撃強さ	11
3.2.3.3	吸水率と厚さ膨潤率	12
3.3	まとめ	12
4.	カラマツ・フレーク状小片への適用	12
4.1	実験	13
4.1.1	供試原料と油処理条件	13
4.1.2	ボード製造条件	13
4.2	結果と考察	13
4.2.1	予備試験	13
4.2.2	小片厚さ 0.2mm のボードの材質	13
4.2.3	小片厚さ 0.4mm のボードの材質	14
4.2.4	小片厚さ 0.5mm のボードの材質	15
4.2.5	分散分析	15
4.2.5.1	曲げ強さ	16
4.2.5.2	曲げヤング係数	17
4.2.5.3	はく離強さ	17
4.2.5.4	吸水率と厚さ膨潤率	18
4.3	まとめ	18
5.	ボードの難燃性能	19
5.1	実験	19
5.2	結果と考察	20
5.2.1	ボードの材質試験	20
5.2.2	ボードの燃焼試験	20
5.2.2.1	ボードの重量減少率	21
5.2.2.2	T _c と油処理の関係	21
5.2.2.3	発煙量と油処理量の関係	21
5.2.2.4	発熱量と油処理量の関係	22
5.2.2.5	残炎時間と油処理量の関係	22
5.3	まとめ	22
6.	りん酸エステルによる前処理	23
6.1	実験	23
6.1.1	原料, 防炎剤と処理条件	23
6.1.2	ボード製造条件および材質試験, 燃焼試験方法	24
6.2	結果と考察	24

6.2.1	りん酸エステルによる前処理効果	24
6.2.1.1	水/セメント比と曲げ強さ, ヤング係数の関係	24
6.2.2	りん酸エステルの処理量とボード材質, 難燃性能との関係	27
6.2.2.1	処理量と曲げ強さ, ヤング係数, 吸水率の関係	27
6.2.3	油処理量とボードの難燃性能の関係	27
6.2.3.1	油処理量と T_c の関係	28
6.2.3.2	油処理量と発熱量の関係	29
6.2.3.3	油処理量と残炎時間の関係	29
6.2.3.4	油処理量と発煙量, 一酸化炭素 (CO), 二酸化炭素 (CO ₂) の関係	30
6.3	まとめ	31
7.	小片の長さ効果と配向効果	31
7.1	小片形状とボード製造条件	31
7.2	結果と考察	31
7.2.1	小片形状と配向角	31
7.2.2	ボードの材質試験	32
7.2.2.1	曲げ強さ	32
7.2.2.2	ヤング係数	33
7.2.2.3	エチルホスフェート	33
7.2.2.4	はく離強さ	33
7.2.2.5	ボードの吸水率	34
7.2.2.6	工程平均	34
7.3	まとめ	34
8.	油処理の効果について	34
8.1	実験	35
8.1.1	セメント混練水による抽出	35
8.1.2	抽出液の中性部と酸性部フラクション	35
8.1.3	抽出液中の糖成分の分析	35
8.1.4	カラマツの化学組成	36
8.2	結果と考察	36
8.2.1	処理及び無処理小片の抽出量の変化	36
8.2.2	抽出時間と抽出量の関係	37
8.2.3	中性部及び酸性部フラクション	37
8.2.4	酸性部フラクションの紫外線吸収スペクトル	37
8.2.5	多糖類及びアラビノガラクトンの抽出量	39
8.2.6	カラマツ材の化学分析	40
8.3	まとめ	40
9.	結言	41
10.	要約	42
	文献	45
	Résumé	46

1. 緒 言

本道の人工林は140万haをこえ、そのうち約50万haはカラマツ人工林である。カラマツ林は現在、大径優良材を生産するための間伐期を迎えており、間伐を促進しなければならない。しかし、この間伐小径材の有効な利用方法がないため、間伐は進んではない。このことから、カラマツ小径材の利用技術の開発が林業・林産サイドから強く求められ、各方面で検討されている。

林産試験場では各分野において利用技術の開発を進めており、円柱材、パネルボードなどすでに実用化に移されたものもあり、成果は着実に上がっている。

ボード部門の研究分野では構造用パーティクルボード研究、木質難燃ボード研究が位置付けられており、各種試験を実施してきた。木質難燃ボード研究はセメントを結合材とした準不燃材料の製造試験で、用途としては外装壁材を目標としたものである。

カラマツをセメントボード原料として利用する上で、最大の課題はセメント硬化阻害の対策である。この課題は同時に木質セメント板工業全体のものであり、その防止技術の確立は古くから求められているものでもある。

このことに対し、古くから多くの研究者により、原因究明、防止法が試みられ報告されている。継田ら¹⁾は木質・水・セメント混合時に発生する水和熱の測定により、南ら²⁾はコンクリート表面の硬化不良深さの測定により、セメント硬化不良樹種の判定、適正樹種の選別を行っている。

セメントは硬化過程で有機物の混入を極度に嫌うため、木質セメント板のような有機物の多量な混合は一面では矛盾がある。木材はセルロース、ヘミセルロース、リグニンの三大要素から成り立っており、これらはセメントゲル水によってある程度溶出されるので、セメントの硬化に対して何らかの作用をすることは明らかである。鈴木ら³⁾は有機物とセメントの作用をみるため、糖類（単糖、二糖、多糖類）、アルコール、有機酸、無機酸について、セメントの凝結、材料強度への影響を報告している。また、南ら⁴⁾、善本ら⁵⁾は有機物のセメント硬化不良発生機構について示唆している。これらの報告によると、セメントが硬化不良を起こすのは、木材中の抽出成分が原因であり、阻害物質も樹種により異なるとされている。カラマツ材の場合は水抽出によって多量に溶出するアラビノガラクトンが主要因であるとされている⁶⁾。

また、セメントの硬化不良を防止するため、各種の防止法が検討されている。それらは大別して、抽出除去処理^{7,8,9)}、薬品処理、熱処理で阻害物質を水に不溶化する方法^{6,10,11)}などであるが、いずれも企業化への段階には至っていない。

セメントは水との混合により、水和反応を起こしセメントゲルを形成し、未反応のセメント粒子の水和を進めながら構造体を形成していく¹²⁾。また、セメントの凝結はセメントに水を混合してから数十分で開始し、更にその後数十分で終結することが知られている。セメントの硬化阻害はこのようなセメント・水・木質の混合過程と凝結過程における阻害物質とセメント成分との反応によって生ずるものである。

一方、木材からの抽出成分の溶出はセメントゲル水が木材中に浸透し、セメントゲル中に抽出成分を移行させることによる。この現象は主として木質細胞孔において行われる。

以上のことから、木質を水溶性物質で処理し、セメント硬化不良を防止することを検討した。

近年、住宅産業の近代化、工業化と共に住宅の外装材には乾式壁工法が普及し、各種の外装用ボードが市販されている。主なものは金属サイディング、窯業サイディングであるが、このうち窯業系サイディング材が寒冷地に特に好まれ用いられている。窯業系サイディング

材のなかでは一部を除き比較的新しい製品が多く、防火性、断熱性、耐水性、耐凍結融解性、施工性など多種多様な性能が要求されるため、今後ますます競争激化が予想される。

2. カラマツ小片の油処理効果

カラマツ材のセメント硬化不良を防止することを目的とし、セメント・水の混合前に合成樹脂や油類等での前処理を検討した。

2.1 実験

2.1.1 供試原料と処理条件

供試原料は北海道産カラマツ間伐材と北洋カラマツ材の厚さ0.5mmの衝突型切削片（通称パールマンチップ）とフレークで、その含水率は11%である。セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。処理薬剤は尿素・メラミン樹脂、流動パラフィン、潤滑油、廃油を用いた。処理量は1～10%（重量比）である。木質への処理は140l容の回分式横型攪拌機中で、木片を攪拌しながら処理剤をスプレーする方法で行った。なお、スプレーガンの圧力は5 kg/cm²、ブレンダ - の攪拌羽根の回転数は250rpmである。

2.1.2 ボードの製造条件

ボードの製造条件は準不燃、外装用の硬質木片セメント板を目標に設定した¹³⁻¹⁷⁾。製造条件は、木質/セメント比 1/3、水/セメント比 0.40/1、ボード比重 1.0、ボード厚さ15 mmである。

なお、凝結促進剤としてセメントに対し3%（重量比）の塩化カルシウムを添加した。

2.1.3 ボードの養生条件と材質試験方法

成型したボードマットはクランプ後、約1昼夜、室温で養生し、脱型したボードを25℃、60%RHの恒温恒湿室で開放養生した。ボードの強度発現過程を測定するため、養生期間1、2、4週ごとにボードを裁断し、それぞれの曲げ、圧縮強度を測定した。

また、ボードの耐水性能を測定するため、4週養生試料について、25℃、24時間水浸せき処理のあと、曲げ、圧縮試験を行い、残存強度を測定した。また、同時にボードの吸水率、厚さ膨潤率を求めた。

曲げ試験は幅5cm、長さ24cmの試験片で、スパン22cm、荷重速度10mm/min.で、圧縮試験は曲げ試験測定後の試験片から、長さ6cm幅5cmの試験片を裁断し、荷重速度1mm/min.で行った。

2.2 結果と考察

2.2.1 尿素・メラミン系樹脂処理

第1表は尿素・メラミン系樹脂処理によるボードの強度と吸水率、厚さ膨潤率を示したものである。

処理量が1～5%の範囲ではボードの曲げ強さは4週強度が50kg/cm²以下であった。エ

第1表 尿素・メラミン系樹脂処理量とボード材質

Table 1. Properties of larch cement board in relation to treatment with urea-melamine resin.

樹脂処理量 Treatment (%)	第 1 週 1 week after remove cramp		第 2 週 2 week after remove cramp		第 4 週 4 week after remove cramp		水浸漬後の残存強度と吸水率、厚さ膨潤率 Residual strength, water absorption, thickness swelling after soaking			
	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	厚さ膨潤率 Thickness swelling (%)
1	24.0	—	24.7	—	23.5	—	17.8	—	33.7	2.3
3	29.2	—	31.7	—	33.4	—	19.4	—	30.6	1.9
5	32.9	—	38.6	—	53.3	—	18.3	—	32.8	1.6
10	69.7	88.4	71.4	94.0	78.0	105.4	47.7	51.7	18.3	1.2

ゾマツ・トドマツ材を原料として比重1.0近くのボードの曲げ強度¹³⁾は約70~80kg/cm²である。このことから、今回のボード製造条件で正常な硬化をした場合、カラマツ材という原料樹種の違いを考慮しなければならないが、上記程度の値が予想される。樹脂の処理量が1~5%の範囲では不十分であり、セメントの硬化不良を起こしていることがうかがわれる。しかし、処理量が10%では4週強度が78.0kg/cm²を示し、セメントの硬化はほぼ正常であることが明らかとなった。また、水浸せき処理後の曲げ強さは47.7kg/cm²で、常態強度の60%の残存率を示し、吸水率は18.3%、吸水厚さ膨潤率は1.2%であった。一方、処理量の少ない条件では吸水率約30%、厚さ膨潤率1.6~2.3%を示し、硬化が不十分の場合、耐水性能も低い。

以上のことから、尿素・メラミン系樹脂による前処理はセメントの硬化を正常なものとするためには10%程度を必要とする。しかし、このような処理量の多い条件は、通常のパーティクルボードの製造条件と同じか、それ以上のものである。このことから、木質セメントボードの製造条件からみて、このような処理は実生産上に採用するのは難かしいものと判断される。

2.2.2 尿素・メラミン系樹脂と流動パラフィンの混合処理

第2表は尿素・メラミン樹脂に流動パラフィンを混合し、その混合物を小片に前処理した場合のボードの機械的性能を示したものである。流動パラフィンの処理量は木質に対し5%（絶乾換算）になるように樹脂に混合した。また、一部にカラマツのフレーク状小片への適用も考慮して試験した。

表からも明らかのように、樹脂でみて3~7%の範囲の処理条件で、ボードの4週曲げ強さが63~83kg/cm²を示しており、セメントの硬化が正常であった。10%と処理量を増加してもボードの機械的性能はほとんど変わらず、樹脂の前処理効果は混合処理の条件ではあまり認められない。また、樹脂が1/3に減少しても同様の硬化状態であったことから、セメント硬化不良の防止には、樹脂の効果より、むしろ流動パラフィンの処理が効果を示すことを示唆するものであると考える。

また、パールマンチップ処理とフレーク状小片での比較では、曲げ強さをみると、フレーク状小片の方が30%程度強度が上昇している。一般にボードの機械的性能には、原料とする小片の形状が長いものほど曲げ強さは高く出るが、この場合も小片形状の違いは明らかに現れている。市販されている外装用の硬質木片セメントボードの曲げ強さ¹⁸⁾をみると、パールマンチップ状小片ではやや劣るため、市販ボードと同等の曲げ強さを付与するためには、フレーク状小片を原料としなければならないものと判断される。

水浸せき処理後のボードの機械的性能は処理条件による差異はなく、吸水率は約18%、厚

第2表 5%流動パラフィン添加尿素樹脂処理量とポート材質

Table 2 Properties of larch cement board in relation to treatment with urea formaldehyde resin mixed 5% liquid paraffin.

樹脂処理量 Treatment (%)	第 1 週 1 week after remove cramp		第 2 週 2 week after remove cramp		第 4 週 4 week after remove cramp		水浸漬後の残存強度と吸水率、厚さ膨潤率 Residual strength, water absorption, thickness swelling after soaking			
	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	厚さ膨潤率 Thickness swelling (%)
3	41.6	68.5	54.7	80.4	63.6	73.1	41.6	51.7	19.3	0.9
5	55.6	71.2	59.9	81.2	83.2	79.3	46.1	57.9	19.4	0.3
7	45.2	70.6	55.0	76.1	81.2	95.1	51.2	70.3	18.0	0.2
10	47.1	73.1	50.7	78.5	59.5	78.6	31.5	48.3	18.8	0.6
10 ^{a)}	59.6	78.6	63.8	82.4	75.5	97.1	52.3	55.4	17.9	0.2

注 a) 木質としてカラマツのフレーク状小片を用いたもの
Remark a) Board which is composed of flake type larch particle

さ膨潤率は 0.3%前後を示している。樹脂単独処理と比べて、耐水性能は優れているが、これは流動パラフィンの混合により、はっ水効果が示されたものであると考える。

ボードの養生期間 1 週と 4 週との曲げ強さを比較すると、この前処理の場合には 1 週ですら 4 週曲げ強さの 60% 前後の強度が発現していることが特徴的である。

2.2.3 流動パラフィン処理

尿素・メラミン樹脂と流動パラフィン混合処理の実験で、流動パラフィンがセメントの硬化不良防止に顕著な効果を示したことから、流動パラフィンによる効果を見るため、それによる単独の前処理効果を試験した。

第 3 表は流動パラフィンやセメント硬化不良防止の前処理効果を示したものである。

流動パラフィンの処理は 1 ~ 10% の範囲でセメントの硬化が正常であることを示している。曲げ強さをみると、いずれの条件も 1 週強度で 60 ~ 70 kg / cm² であり、4 週強度は 70 ~ 80 kg / cm² であった。この強度は樹脂、流動パラフィン混合処理と同等であることを示している。処理量の違いでみると、10% 処理条件のものはやや曲げ強さが低くなっており、処理量が多すぎるとボードの曲げ強さはむしろ低下する傾向にあることを示している。木質セメントボードの養生時間と強度上昇との相関をみると¹⁹⁾ 材齢 1 週で約 30 ~ 40%、4 週で 70 ~ 80% の強度発現をすとされているが、流動パラフィン前処理においては、1 週強度で 70 ~ 80 kg / cm² を示し、4 週になっても強度上昇は 1 ~ 7 kg / cm² と極めて小さいことを示している。このように強度発現が早目に行われることは、ボードの実生産上有利な現象である。この現象はボード製造条件において水 / セメント比が 0.40 / 1 と低いこと、凝結促進剤である塩化カルシウムの効果が大きいと思われるが、更に流動パラフィンの効果も現れているものと考えられる。

第 3 表 流動パラフィン処理量とボード材質

Table 3. Properties of larch cement board in relation to treatment with liquid paraffin .

油処理量 Treatment (%)	第 1 週 1 week after remove cramp		第 2 週 2 week after remove cramp		第 4 週 4 week after remove cramp		水浸漬後の残存強度と吸水率、厚さ膨潤率 Residual strength, water absorption, thickness swelling after soaking			
	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	厚さ膨潤率 Thickness swelling (%)
1	68.6	88.3	68.5	69.7	69.7	80.3	44.6	49.2	18.2	2.3
2	73.0	84.0	66.9	92.2	80.5	84.6	43.5	52.1	18.1	2.0
3	73.9	101.7	64.3	106.9	81.4	102.5	47.1	60.4	18.2	1.6
5	70.6	85.8	62.8	89.0	72.7	103.5	49.5	63.2	17.9	1.3
10	61.1	84.1	66.6	83.5	68.7	95.2	45.9	54.4	18.1	0.9

ボードの水浸せき処理による機械的性能をみると残存強度は樹脂混合処理とあまり変わらないが、ボードの吸水厚さ膨潤率は処理量が低い条件ではやや高い値を示している。ボードの用途として外装用壁材を考えると、硬化不良防止と共に水に対する性能も考慮に入れなければならない。総合的にボード製造条件をみると 5% 程度の処理が適しているものと判断される。

2.2.4 廃油処理

第 4 表はエンジンオイルの廃油による処理を検討したものである。流動パラフィンによる処理コストを考えると、それを低下させるためには、潤滑油の廃油が適するものと考え、それによるボードを製造し、性能を試験した。

廃油による処理は流動パラフィンとほぼ同等の傾向を示し、2 ~ 3% と少量で硬化不良が防止された。養生時間との関係では 1 週と 4 週強度の差はなく、強度の発現傾向はみられない。水浸せき処理における性能では、流動パラフィン処理より、吸水率はわずかに高くなるが、厚さ膨潤率はそれとは逆に低いことを示した。廃油処理は価格が安い点は有利であるが

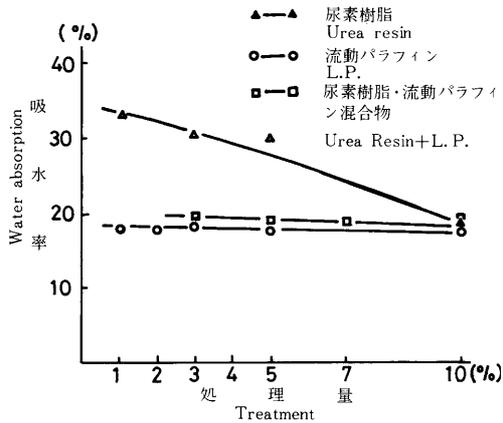
第4表 廃油処理量とボード材質
Table 4. Properties of larch cement board in relation to treatment with waste oil.

油処理量 Treatment (%)	第 1 週 1 week after remove cramp		第 2 週 2 week after remove cramp		第 4 週 4 week after remove cramp		水浸漬後の残存強度と吸水率、厚さ膨潤率 Residual strength, water absorption, thickness swelling after soaking			
	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	厚さ膨潤率 Thickness swelling (%)
2	66.4	87.0	69.7	93.4	65.6	89.4	49.3	63.2	19.1	1.7
3	67.2	91.0	68.0	88.4	72.6	79.4	49.3	58.7	18.3	1.2

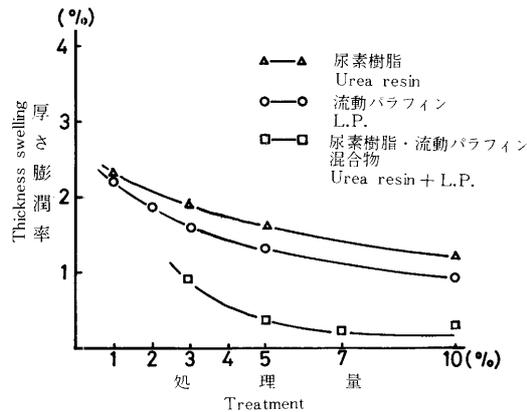
取り扱いや臭気がある点などを考慮する必要がある。

2.2.5 処理量とボードの吸水率、厚さ膨潤率の関係

第1, 2 図は各薬剤の処理量とボードの吸水率、吸水厚さ膨潤率との関係を示したものである。樹脂処理では5%以下が一部硬化不良がみられる状態であるが、このときボードの吸水率は約30%近くである。10%と処理量を増やすと硬化は正常となったが、吸水率は20%前後と低くなることを示している。



第1図 各薬剤の処理量と吸水率との関係
Fig. 1 Relationship between treatment and water absorption of board.



第2図 各薬剤処理と厚さ膨潤率の関係
Fig. 2 Relationship between treatment and thickness swelling of board.

一方、樹脂と流動パラフィン混合処理、流動パラフィン単独処理では1~10%の処理範囲で吸水率は20%前後で一定しており、硬化が正常となることを示す。流動パラフィンの処理量を増加すると、ボードの吸水率も低下する傾向にある。

ボードの吸水厚さ膨潤率はいずれの処理も処理量を多くすると急激に低下する傾向にある。尿素樹脂と流動パラフィンの比較では、流動パラフィンの方がやや優れた値を示している。樹脂と流動パラフィン混合物処理は両者単独より優れた結果を示したが、このことについては、セメント硬化不良防止効果と樹脂の内部結合力上昇効果が相乗的に働いたものと考えられる。

2.2.6 北洋カラマツ材への適用

このような油類によるセメント硬化不良防止効果の普遍性を確認するため、木質として、北洋カラマツ材を原料としたボード製造を検討した。北洋カラマツ材への適用は流動パラフィン単独では硬化不良防止の目的を達せられなかったため、他の油類をも試験した。

第5表は北洋カラマツ材を原料として、流動パラフィン、廃油、潤滑油を前処理剤として用いて製造したボードの機械的性質を示したものである。

第5表 北洋カラマツ材の油類処理における処理量とボード材質
 Table 5. Properties of wood cement board composed of Siberian larch by various oils.

処 理 油 Kind of oil	処 理 量 Treatment (%)	第 4 週 4 week after remove cramp		水浸漬後の残存強度と吸水率、厚さ膨潤率 Residual strength, water absorption, thickness swelling after soaking			
		曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	圧縮強さ Compress. strength (kg/cm ²)	吸 水 率 Water absorption (%)	厚さ膨潤率 Thickness swelling (%)
流動パラフィン Liquid paraffin	3	—	—	—	—	—	—
	5	30.7	13.2	3.9	6.3	38.7	2.4
	7	26.2	10.0	5.0	5.6	41.5	1.9
廃 油 Waste oil	10	—	—	—	—	—	—
	2	11.7	9.8	—	—	45.6	3.5
潤 滑 油 Lubricating oil	3	12.3	13.8	—	—	47.5	4.6
	2	60.3	82.9	22.1	26.2	23.6	1.6
潤 滑 油 Lubricating oil	4	72.2	54.5	48.5	47.2	20.1	1.3
	5	75.2	66.3	52.8	52.7	18.1	0.7
	7	57.0	40.8	25.2	33.4	24.8	1.7

表からも明らかなように、流動パラフィン、廃油処理は2～10%の処理量の範囲で、4週の曲げ強さがそれぞれ20～30kg/cm²、約10kg/cm²程度で、強度が極めて低いことを示し、セメントが硬化不良を起こしていることを示している。流動パラフィン処理では、5、7%処理以外は脱型時にボードは破壊してしまったため、強度の測定はできなかった。また、廃油処理の条件も流動パラフィンとは異なるが、2、3%以外はボードとならなかった。

一方、潤滑油処理の場合には、道産カラマツ材とほぼ同程度の曲げ強さが得られ、硬化不良は防止されることが明らかとなった。2、7%の処理条件では4週強度において正常と思われる強度を示したが、水浸せき処理後の残存強度でみると、約20%と低い値を示した。このことについては、なお詳細な検討が必要であるが、北洋カラマツ材を原料とする場合には、潤滑油による5%前後の処理が適当と思われる。水浸せき処理後のボードの耐水性能も、硬化不良を生じたものは、正常と思われるものよりかなり低下している。

以上のことから、流動パラフィン、廃油による前後処理は、道産カラマツ材には適用できるが、北洋カラマツ材には効果がないことが示された。このことは、北洋カラマツ材は木質表面上に分布する細胞孔が小さく、油滴が十分に充填されにくいものと考えられる。潤滑油処理は流動パラフィン、廃油より粘度が低いため、スプレーによる噴霧滴が適当であったので、セメント硬化が正常に行われたものと考えられる。

このように、油類によるセメント硬化不良防止処理は、原料とする木質樹種の特性に合わせた、処理薬剤、処理条件を求める必要があると思われる。

2.3 まとめ

実験の結果、道産カラマツ材のセメント硬化不良を防止するためには、尿素・メラミン系樹脂処理では10%程度が必要とされる。また、流動パラフィンと廃油処理では1～5%程度で良いことが明らかとなった。北洋カラマツ材を原料とする場合は、流動パラフィン、廃油ではセメントの硬化不良を防止することができず、潤滑油による5%前後の処理が適当であることが示された。

全般的に、油類による処理は水浸せき処理の結果、耐水性能にも優れていることが明らかとなった。

木材は細胞の集合体であり、それを切削した小片の表面は無数の細孔が分布している。油を霧状にして木質と混合処理すると、混合条件や油の性質が適切な場合、木質表面部分の開口した細胞には毛細管現象により、油は充填される。細胞は細胞壁によって仕切られているため、油の内部への侵入は少ないので、処理量が少なくともセメント硬化不良に対し防止効果を示すものと考えられる。

道産カラマツ材と北洋カラマツにおける処理油と効果の違いをみると、処理には油の粘度、噴霧条件、混合条件など原料木質の特性に合った条件の設定が必要であると考えられる。

このような条件を考慮して処理した場合、細胞孔に充填された油は飽和炭化水素であるので、はっ水性を示し水には不溶である。また化学的に安定であるので、セメントと反応したり、化学的に変性しにくく、細胞孔中に安定して存在するものと考えられる。また、細胞孔中に存在した場合、処理木質と水・セメント等を混合する工程でも、容易に離脱することはない。その上、セメント硬化後は木質の表面や表層近くに存在するので、ボードの耐水性能も高まったものと考えられる。

以上のことから、カラマツ材を原料として木質セメントボードを製造するためには、油処理の結果が示すような前処理が安価で、処理工程が容易で、しかも少量の処理で効果を示すものが適切であると考えられる。

3. 含水率の異なる小片の油処理効果

油処理によってカラマツのセメント硬化不良を防止できることが分かった。しかし、2章における実験に用いた小片の含水率は約10%前後と低く、気乾状態のものであった。木質セメントボードの実生産工程では、このような気乾状態ばかりの小片は少なく、むしろ比較的高い含水率のものが使用されると考えられる。油処理によってセメントの硬化不良を防止できることは判明したが、処理が気乾状態の小片に限定されたものならば、生産工程に、生材からの小片を乾燥する工程を付加することが必要となる。このことは生産工程を複雑化し、更に生産コストも高くなるものである。

以上のことから、油処理が高含水率の小片に適応されることは重要な意味を持っている。そこで、含水率の異なる小片を調製し、油処理の効果とボードの機械的性質について試験を行った。

3.1 実験

3.1.1 供試小片とその調製

試験に用いた原木は径級が9～11cmの北海道産カラマツ間伐材である。原木はパルプチッパーで粗砕した後、そのチップをパルマンチッパーにより、刃出し約0.5mmの小片とした。この小片の含水率は61.5%であった。更に、異なる含水率の小片を得るために、この小片を乾燥し、20%と80%の含水率になるように転倒式ドラム型ミキサー中で攪拌しながら水を噴霧して調製した。

3.1.2 油の種類と処理条件

処理油は流動パラフィン、廃油、機械油とA重油の4種類を用い、処理効果と油の特性を検討した。処理量は木質絶乾重量比で1～10%である。

小片への処理は転倒式ドラム型ミキサー（160 l容）中で小片を攪拌しながら、油を噴霧、混合する方法で行った。

なお、このときのエアースプレーガンの噴霧圧は5 kg / cm²、攪拌羽根の回転数 200rpmである。

3.1.3 ボード製造条件

ボードの製造条件は準不燃材で外装用硬質木片セメントボードの製造を目標に設定した。

第6表は製造因子とその条件を示したものである。油処理量は含水率20%と80%のものは1～6%、60%のものは2.5～10%である。

製造因子に水/セメント比を0.30～0.45、凝結促進剤の有無を考慮して加えた。

また、予定比重の設定において、セメント硬化後の結合水量をセメント重量の25%とした。

3.1.4 ボードの製造と養生条件

処理小片を品川式25A M - Qr型万能攪拌機(25 l容)に入れ,塩化カルシウム溶液と水を加えて攪拌後,セメントを加え十分に混練した。このセメント混練小片は成型枠(32×34cm)に手でホーミングし,ハンドプレスで圧縮し,クランプ後室温で養生した。クランプしたボードは約1昼夜後脱型し,ボードは25,65%RHで6週間養生した。

3.1.5 材質試験方法

養生したボードは両面を超硬刃付ブレンダーで研削し,厚さを13~14mmと一定にした。このボードから5×28cmの曲げ試験片を裁断し,曲げ試験終

第6表 製板条件
Table 6. Board manufacture condition.

因子 Factor	条件 Condition
小片含水率(%) Moisture content	80, 60, 20,
油の種類 Kind of oil	流動パラフィン Liquid paraffin 機械油 Machine oil 廃油 Waste oil A-重油 A-heavy oil
処理量(対木質%) Treatment	6, 4, 2, 1 (小片含水率80, 20%の場合) (For M.C. of 80, 20%) 10, 7.5, 5, 2.5 (小片含水率60%の場合) (For M.C. of 60%)
水/セメント比 Water/cement ratio	0.45, 0.40, 0.35, 0.30
木/セメント比 Wood/cement ratio	1 : 3
塩化カルシウム(%) Addition of CaCl ₂	3, 0% (対セメント重量比) (Ratio of cement weight)
ボード比重 S.G. of board	1.1 (気乾比重) (S. G.)
ボード厚さ Thickness of board	15mm

了後の試験片から5×5cmのはく離試験片と吸水試験片及び1.25×12cmの衝撃試験片を得た。

曲げ試験は500kgのオルゼン型試験機で,2章と同じ条件で行った。はく離試験は試片の両面にエポキシ樹脂で鉄製アタッチメントを接着し,荷重速度10mm/min.で行った。衝撃試験はシャルピー型試験機(能力30kg·cm)により,スパン8cmで行った。吸水試験は2章と同じ条件である。

3.2 結果と考察

20%と80%に調製した小片の含水率を測定した結果は20.1,74.1%であった。また,製造条件に凝結促進剤である塩化カルシウム無添加のものを加えたが,これらのボードは今回のクランプ状態での養生条件に合わなかったため,脱型時にすべて破壊した。また,水/セメント比が0.50以上の条件も加えたが,0.50以上の条件のものもすべて脱型時に破壊したため,ボードとならなかった。

0.5mm厚のパールマンチッパーによる小片のエゾマツ・トドマツを原料とした木質セメントボードの材質は¹⁴⁾ボード比重が1.0近くでは曲げ強さとして50~60kg/cm²,はく離強さ4~5kg/cm²,衝撃曲げ吸収エネルギー,約2.5kg·cm/cm²であり,また,吸水率,吸水厚さ膨潤率はそれぞれ35%,3%と報告されている。今回の実験において得られるボードの材質も,セメントの硬化が正常ならばほぼ上記程度の値が得られるものと考え。そこで,今回製造したボードはこの数値を基準として硬化の正常,不正常を評価したものである。

3.2.1 小片含水率20%の場合

第7表は含水率が20%の小片を原料としたボードの材質試験結果を示したものである。

3.2.1.1 曲げ強さ

油類の違いによる曲げ強さは明確な差は認められず38~55kg/cm²の範囲にあり,全体的にやや低目の値を示している。このうち廃油4%処理条件のものが55.4kg/cm²と一番高い値を示した。油処理量の比較では曲げ強さととの相関は認められず,この処理範囲ではほとんど変化ないことが分かった。

油種類の違いでみると流動パラフィンと廃油がやや高目であった。

第3図は水/セメント比と曲げ強さの関係を示したものである。いずれの油も水/セメン

第7表 含水率20%の小片によるボード材質
Table 7. Properties of wood cement board composed of 20%-moisture-content particles.

油の種類 Kind of oil	処理量 Treatment	曲げ強度 Bending strength (kg/cm ²)	はくり強度 Internal bond (kg/cm ²)	衝撃曲げ 吸収エネルギー Absorbed energy in impact bending (kg·cm/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	吸水厚さ 膨潤率 Thickness swelling (%)
流動パラフィン Liquid paraffin	6	47.1	3.4	1.5	26.5	2.5
	4	45.6	4.5	2.0	27.8	1.8
	2	45.1	3.5	1.6	27.4	2.5
	1	52.3	6.9	2.4	25.2	1.6
廃油 Waste oil	6	42.6	4.2	2.1	28.9	1.9
	4	55.4	4.8	1.9	31.6	1.8
	2	45.8	4.0	1.6	31.8	2.3
	1	49.0	3.9	1.8	32.6	2.5
機械油 Machine oil	6	37.8	4.1	1.7	31.1	2.7
	4	40.3	4.1	1.7	32.1	2.6
	2	38.4	4.1	1.7	33.4	2.7
	1	42.7	4.4	2.1	33.5	2.9
A重油 A-heavy oil	6	39.2	4.1	1.7	33.0	2.4
	4	45.5	4.3	1.5	32.1	2.2
	2	47.8	4.3	1.5	32.8	2.3
	1	46.5	4.3	1.8	27.1	2.4

ト比が高くなると曲げ強さも向上する傾向にある。しかし、0.50の条件のボードは脱型時すべて破壊した。この現象については今のところ解析できていない。同一水/セメント比でみると、流動パラフィンと廃油が優れており、A重油は総体的に低い傾向にある。

3.2.1.2 はく離強さと衝撃強さ

はく離強さは廃油、機械油、A重油がほとんど同程度で4.0 kg/cm²であった。流動パラフィンはややバラツキはあるが、1%の処理量が6.9kg/cm²と高い値を示した。はく離強さでみるとほぼ目標値に近いものが得られたといえる。

衝撃強さについても全体的に大差なく、やや流動パラフィンにやや高目の値がみられた。

3.2.1.3 吸水率と厚さ膨潤率

ボードの吸水率はすべて目標値の35%以下であり、耐水性能が良好であることを示している。流動パラフィンは25~27%の範囲にあり約10%程度吸水率が低い。他のものは30%程度であり、流動パラフィンほど顕著ではない。処理量と吸水率との関係を見ると、バラツキはあるが処理量の増加により吸水率は低下する傾向にある。

吸水厚さ膨潤率も吸水率とほとんど同じ傾向にあり、明瞭な差異は認められなかった。

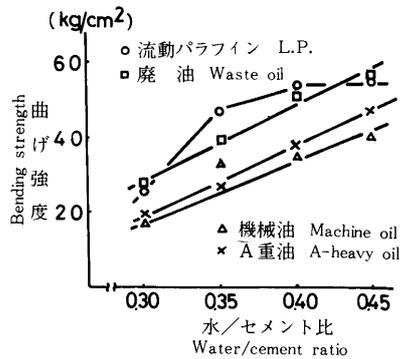
3.2.2 小片含水率60%の場合

第8表は含水率60%の小片を原料に用いたボードの材質試験結果を示したものである。

3.2.2.1 曲げ強さ

小片の含水率が高い原料では、油種類の違いに差が生じることが分かった。流動パラフィンと廃油は小片含水率が20%のものと同ほとんど変わらない強さであるが、機械油とA重油では大きな強度低下をみせ、半分以下の強度のものもある。このことから、小片含水率が高い条件では両者は適さないものとする。機械油とA重油はパラフィンや廃油より精度が低い。ため、このような処理結果になったものと思われる。

処理量と曲げ強さの関係ではA重油と機械油については処理量の多いものの方が効果を示



第3図 含水率20%の小片によるボードの曲げ強度と水セメント比の関係
Fig. 3 Relationship between water/cement ratio and bending strength of board (moisture content of flake : 20%) .

第8表 含水率60%の小片によるボード材質
Table 8. Properties of wood cement board composed of 60% -moisture- content particles .

油の種類 King of oil	処理量 Treatment (%)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	はくり強さ Internal bond (kg/cm ²)	衝撃曲げ 吸収エネルギー Absorbed energy in impact bending (kg・cm/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	吸水厚さ 膨潤率 Thickness swelling (%)
流動パラフィン Liquid paraffin	10.0	47.3	4.1	2.2	32.2	2.6
	7.5	42.3	3.3	2.0	31.1	3.1
	5.0	40.4	2.8	1.7	33.0	3.5
	2.5	45.6	3.8	2.0	34.9	3.4
廃油 Waste oil	10.0	62.6	5.0	2.0	25.2	2.0
	7.5	37.6	3.5	1.7	33.6	2.5
	5.0	46.9	4.9	1.7	33.4	2.2
	2.5	40.1	3.0	1.9	36.5	2.4
機械油 Machine oil	10.0	36.0	2.6	1.7	31.8	2.9
	7.5	25.9	1.1	1.7	37.7	3.6
	5.0	22.5	1.4	1.5	41.0	3.4
	2.5	23.1	1.6	1.6	40.2	3.4
A重油 A-heavy oil	10.0	31.6	1.9	1.4	36.7	2.3
	7.5	24.1	1.4	1.8	36.6	2.6
	5.0	16.6	1.0	1.4	41.5	3.3
	2.5	16.1	0.8	1.3	46.3	3.6

す傾向にあるが、廃油、流動パラフィンの場合はバラツキがあって、このような結果では判断できなかった。

第4図は水/セメント比と処理油の種類によるボードの曲げ強さの関係を示したものである。小片含水率が20%のときと同様に、水/セメント比の増加に伴いボードの曲げ強さは上

昇する傾向にあるが、機械油の場合は上昇傾向は小さく、またA重油では0.35を境としてむしろ低下する結果を示した。このことからみても、A重油、機械油は高含水率の条件には適さないことを示すものである。A重油処理では水/セメント比0.45の条件のものは、脱型時ボードが破壊したため強度の測定はできなかった。

3.2.2.2 はく離強さと吸水率

はく離強さは流動パラフィンと廃油処理が3.0～5.0kg/cm²の範囲にあり、ほぼ目標値に近い値を示した。機械油とA重油は1～2kg/cm²の範囲にあり、半分以下の数値であった。はく離強さは油種類間の違いが明確となり、流動パラフィン、廃油が優位性を示した。

吸水率は小片含水率20%の結果と比べて全体的にやや高く、耐水性の点ではやや劣るものと思われる。

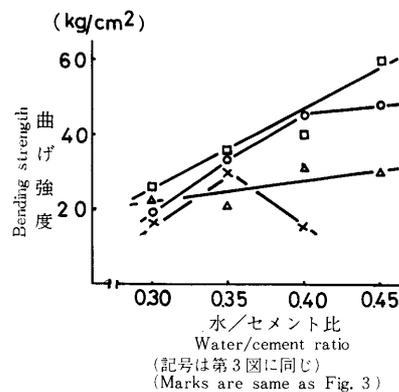
れる。機械油とA重油では目標値を上回るものが多くみられた。吸水厚さ膨潤率については廃油処理が優れているように思われる。

3.2.3 小片含水率80%の場合

第9表は含水率が80%の小片を原料として製造したボードの材質試験結果を示したものである。

3.2.3.1 曲げ強さ

含水率が高い小片の場合、全体的に曲げ強さが大きいことを示した。流動パラフィンでは50～60kg/cm²の範囲にあり、目標値と同等であった。処理量が4%のものは63.2kg/cm²の最高値を示した。廃油と機械油は42～49kg/cm²にあり流動パラフィンよりやや低い傾向にあ



第4図 含水率60%の小片によるボードの曲げ強度と水セメント比の関係
Fig. 4 Relationship between water / cement Ratio and bending strength of board (M.C. of flake : 60%) .

第9表 含水率80%の小片によるボード材質
Table 9. Properties of wood cement board composed of
80 %-moisture-content particles.

油の種類 Kind of oil	処理量 Treatment (%)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	はく離強さ Internal bond (kg/cm ²)	衝撃曲げ 吸収エネルギー Absorbed energy in impact bending (kg·cm/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	吸水厚さ 膨潤率 Thickness swelling (%)
流動パラフィン Liquid paraffin	6	53.1	5.2	1.8	25.4	2.6
	4	63.2	6.3	2.0	23.5	2.1
	2	47.6	4.6	1.8	31.4	2.5
	1	51.0	4.6	1.9	33.6	2.6
廃油 Waste oil	6	44.4	3.8	2.1	33.1	2.6
	4	46.3	4.4	1.8	34.5	2.7
	2	44.8	4.0	1.9	32.7	2.9
	1	47.9	3.6	1.7	31.8	3.2
機械油 Machine oil	6	46.4	5.2	1.8	30.9	3.0
	4	48.8	3.5	2.0	33.7	2.8
	2	42.4	4.4	1.6	29.6	2.8
	1	42.4	3.8	1.8	33.6	3.3
A重油 A-heavy oil	6	35.1	3.2	1.8	33.6	2.6
	4	32.5	2.6	1.7	34.0	2.6
	2	30.6	2.7	1.8	36.0	2.8
	1	36.6	3.7	1.4	31.2	2.6

る。一方、A重油は全体的に60%含水率の条件より、良い結果を示しているが20~30%低目の値であった。A重油の場合、小片含水率が20, 60, 80%の三者で比較すると相互に関連性が無い結果を得た。このことについては解析中であるが、他の要因もあると考えるのが妥当と思われる。

油処理量との関係を見ると一部バラツキはあるが、この処理範囲では処理量の多い方がやや有利な傾向を示している。機械油、A重油は1~6%の範囲で全く変化は認められなかった。

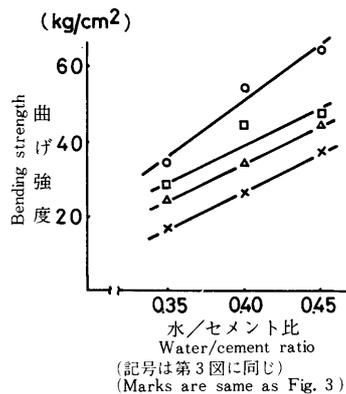
第5図は油種類による水/セメント比と曲げ強さの関係を示したものである。

図からも明らかなように、いずれの油処理も水/セメント比の増加に伴い曲げ強さは上昇している。処理油で比較すると流動パラフィン、廃油、機械油、A重油の順となり、目標の強度をもつものは流動パラフィンと廃油で、水/セメント比が0.40~0.45の条件であった。しかし、水/セメント比は0.50では矢張り脱型時に破壊した。このような現象は極めて奇異で説明できないことである。何故、油処理がこのような狭い範囲でしか適用できないのか、油の処理が一定以上の水の混合では、何か大きな変化を来すものと思われる。

A重油の場合では、20%と80%の小片含水率の場合がほぼ同等の結果であったことから、20, 80%の小片は一度乾燥し、水を噴霧処理し調製したものである。A重油の挙動はこのような原料調製における条件の違いとして表されたものと考えられる。

3.2.3.2 はく離強さと衝撃強さ

はく離強さは流動パラフィンが4.5~6.0kg/cm²の範囲にあり、良好な値を示した。このうち処理量が4%では6.3kg/cm²と一番高かった。他の油も比較的高い値を示したが、流動パラフィンと比較するとやや劣る結果を得た。はく離強度でみると油の処理量の違いはこの範囲では認められなかった。



第5図 含水率80%の小片によるボードの曲げ強度と水セメント比の関係
Fig. 5 Relationship between water / cement ratio and bending strength of board (M.C. of flake : 80%) .

衝撃強さは全体的にあまり大きな差異はなかったが、流動パラフィンがやや優位にあるとみることができる。

3.2.3.3 吸水率と厚さ膨潤率

吸水率は流動パラフィンが目標値より低目に出た。廃油と機械油はほぼ同等でA重油は高目な値を示し、各油種類の違いが良く現れている。

流動パラフィンは油の処理量が増加するに伴い吸水率は低下し、6%では約25%の吸水率であり、目標値より10%も低く、ボードの耐水性が向上していることが良く分かった。

他の油は一部において低下する傾向もみられるが、パラツキもありこの処理量の範囲では明確な傾向は認められない。

吸水厚さ膨潤率では全体的に目標値の3%を下回るものが多く、このような性能に対しては油処理が有利であることを示している。

3.3 まとめ

以上のことから、油処理によるセメント硬化不良の防止は小片の含水率が高い場合や生材から直接製造したものにも適用できることが分かった。

ボードの製造条件において、凝結促進剤である塩化カルシウムの無添加や水/セメント比の高いものを取り入れたが、これらのボードは脱型時にすべて破壊をして材質試験は実施できなかった。これらのことから、油処理によるセメント硬化不良防止には、このような養生条件においては凝結促進剤の添加が不可欠であり、また、水/セメント比の範囲もボードの材質の面からみると0.40~0.45と極めて狭いものであることが分かった。更に、水/セメント比の設定は小片を絶乾換算で行うことが必要なため、より高含水率の小片を原料とするボードの製造は大変困難なものとなることが予想される。

小片含水率が低い場合は油種類、処理量とボード材質の相関は特に認められないが、高い場合には流動パラフィン>廃油 機械油>A重油の順となり、流動パラフィンでは処理量の増加に伴い、ボードの吸水率は低下する傾向を見せ、耐水性能が向上することが分かった。

一般に木質セメントボード工場では原料小片の含水率は40~60%といわれる。このことから考えると、油処理が高含水率の小片にも適用できることが認められたことは、実際のボード製造工程に採用可能であることを示すものである。

4. カラマツ、フレーク小片への適用

これまでの試験はカラマツ材に対する油の処理の有効性を検討したもので、カラマツセメントボードの製造条件を検討したものではなかった。本研究の目標は外装用硬質木片セメントボードの製造であるので、それに見合った材料性能を持たせることが必要である。市販の外装用ボードの性能^⑧でみると、曲げ強さとして約90~100kg/cm²程度のものが求められると考える。これまで用いた小片はカラマツ材のパールマンチッパーによる小片であり、このような小片を原料とすると、比重が1.0前後で曲げ強さは50~60kg/cm²が限界と思われる。そのため、この曲げ強さを向上させる何らかの手段を取らなければならない。ボードの曲げ強さはセメントの配合比、比重、小片の形状に左右されるので、この3者のうちでどれを改善するかが課題となる。ボード比重を上げる点については、製品化した時に他のボードより重くなるため、極めて不利な条件となる。セメント配合比を変えた場合にはこのボードの最大の利点である材料性能の準不燃というグレードからはずれることになってしまい、外装用ボードとして使用できない。

そこで、残りの要因である小片の形状を変える方法に求めようと考えた。小片形状はボードの曲げ強さに大きく影響するため、フレーク状(短冊状)の小片を製造し、これを原料と

して、適正な小片形状を選択し、ボードの機械的性質から、外装用途に適したものを得られるよう検討した。

4.1 実験

4.1.1 供試原料と油処理条件

供試原料は北海道産カラマツ間伐材（径級9～12cm）である。原木ははく皮した後、玉切りし、ディスク型シェビングマシンで切削した。チップの刃出しを0.2, 0.4, 0.5mmとし、長さ40mmの小片を得た。この小片は更にハンマーミルにより、小片の幅方向を粗砕し、回転フルイ（網目10mm）で微粉を除去した。

油処理は小片を転倒式ドラム型ミキサー（160l容）中で攪拌しながら、エアスプレーガンで噴霧する方法で行った。なお、スプレーガンの噴霧圧は3kg/cm²、攪拌羽根の回転数は200rpmである。

4.1.2 ボード製造条件

フレーク状小片を原料とした場合に、油処理が適用できるかどうかの予備試験を行った。第10表はボードの製造条件の因子と条件を示したものである。この条件は予備試験において

得られた結果から設定したものである。

ボードの養生方法、材質試験方法については3章に記載した条件と同一である。

4.2 結果と考察

実験に用いた小片の厚さは0.2, 0.4, 0.5mmの小片は実測した結果、平均値でそれぞれ0.18, 0.36, 0.50mmであった。

なお、小片の含水率は平均70%であった。

4.2.1 予備試験

フレーク状小片への適用実験を実施する前段として予備試験を行った。こ

第10表 製板条件
Table 10. Board manufacture condition.

因子 Factor	条件 Condition
小片厚さ(mm) Thickness of flake	0.2, 0.4, 0.5
油の種類 Kind of oil	流動パラフィン Liquid paraffin
処理量(対木質%) Treatment (Ratio of wood weight)	2.5, 5.0, 7.5, 10.0 (%)
水/セメント比 Water/cement ratio	0.50, 0.55, 0.60
木/セメント比 Wood/cement ratio	1 : 3
塩化カルシウム(%) Addition of CaCl ₂	3～6% (対セメント重量比) (Ratio of cement weight)
ボード比重 S.G. of board	1.1 (気乾比重) (S. G.)

の実験ではセメントの硬化不良の有無を脱型時におけるボードの状態を判断した。フレークは厚さ0.2mmの気乾状態（含水率10%）のものをを用いた。予備試験は水/セメント比を0.45～0.60をとり、凝結促進剤である塩化カルシウムの添加量を3～6%においてボードを製造し、硬化状態をみた。塩化カルシウム3%では水/セメント比が0.45でもボードの硬化は不十分であった。他の条件のものはすべて脱型破壊を起こしたため、3%の条件のものは採用できないことが分かった。塩化カルシウム4%のものは水/セメント比が0.45のものが正常であったが、それ以上の水/セメント比のものは硬化不良がみられ、ボードの強さは軟弱であった。塩化カルシウムが5%以上の条件のものは水/セメント比が0.45～0.60の全範囲で硬化が正常であると判断された。

4.2.2 小片厚さ0.2mmのボードの材質

第11表は小片の厚さ形状が0.2mmの原料を用いたボードの材質試験結果を示したものである。油処理量が5～10%で水/セメント比0.60の条件のボードは、脱型破壊を起こしたため材質試験は実施できなかった。

ボードの曲げ強さについてみると、油処理量の増加に伴い小さくなる傾向を示しており、10%処理では2.5%処理の30～40%強度低下がみられる。塩化カルシウムの添加量の関係で

第11表 小片厚さ0.2mmボードの材質
Table 11. Properties of wood cement board composed of 0.2 mm thickness particles.

油処理量 (流動パラフィン) Treatment of liquid paraffin (%)	塩化カルシウム 添加量 Addition of CaCl ₂ (%)	水/セメント比 Water/cement ratio	ボード 比重 S. G. of board	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	比例限度 Stress at prop. limit (kg/cm ²)	ヤング係数 Young's modulus (ton/cm ²)	はく離強さ Internal board (kg/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	吸水厚さ 膨潤率 Thickness swelling (%)
2.5	6	0.50	1.08	81.9	43.5	22.5	2.1	27.0	3.4
		0.55	1.06	80.5	44.9	22.0	1.4	30.0	3.2
		0.60	1.11	87.7	49.7	25.0	2.3	23.0	3.2
	5	0.50	1.05	62.9	37.8	17.4	1.5	31.9	3.8
		0.55	1.05	73.8	39.0	19.5	1.3	28.2	3.5
		0.60	1.02	58.7	33.1	13.8	0.5	32.9	4.3
5.0	6	0.50	1.03	59.6	33.9	15.4	0.8	30.9	3.5
		0.55	1.09	72.7	38.1	21.0	1.4	25.7	3.0
		0.60	1.10	84.4	47.0	24.0	2.7	24.0	2.6
	5	0.50	1.05	70.1	41.5	20.6	1.2	28.6	3.0
		0.55	1.02	52.5	29.9	13.0	0.8	32.3	3.8
		0.60							
7.5	6	0.50	1.07	74.1	40.0	22.8	2.0	26.1	2.8
		0.55	1.08	77.1	38.5	22.2	2.4	23.0	2.8
		0.60	1.03	53.1	30.9	14.8	0.9	28.6	3.5
	5	0.50	1.04	50.3	33.1	14.4	1.0	29.0	3.4
		0.55	0.99	39.5	24.4	9.9	0.3	34.1	4.9
		0.60							
10.0	6	0.50	1.02	51.8	27.0	12.6	0.6	29.3	3.2
		0.55	1.08	74.2	34.1	21.3	1.6	23.2	2.7
		0.60	1.04	57.6	24.4	15.1	0.7	26.8	2.9
	5	0.50	1.04	68.4	35.6	17.3	1.1	29.2	3.0
		0.55	0.97	40.0	25.0	9.8	0.5	32.0	4.8
		0.60							

みると添加量の多い条件がボードの曲げ強さが高いことが示された。油処理量が少なく、塩化カルシウムの添加量6%の条件で曲げ強さは約90kg/cm²を示しており、ほぼ目標の90~100kg/cm²に相当する。しかし、0.2mmのフレークでは全体的に強度は低く、今回の目標である外装用ボードに適した性能のものは得られなかったと言える。

水/セメント比でみると0.60の条件のものは脱型破壊をしたが、0.50と0.55両者における違いはあまり認められなかった。このことから、小片厚さ0.2mmの原料を用いたボードの製造は油処理量2.5%、塩化カルシウム6%、水/セメント比0.50~0.55の条件で曲げ強さ約80~90kg/cm²が得られることが分かった。

他の強度もほぼ曲げ強さと同程度の傾向であった。内部結合力は全体的に2.0kg/cm²前後で低い値を示した。0.2mm小片の場合、表面積が多く、セメントの被覆量が低下するため、このような結果に現れたものと考えられる。

吸水率は23~33%の範囲にあり、はく離強さと同様に、小片表面のセメントの量が少ないため、あまり効果を示さなかったものと考えられる。しかし、全体的に低い値を示していると言える。

4.2.3 小片厚さ0.4mmのボードの材質

第12表は小片厚さ形状が0.4mmの原料を用いたボードの材質試験結果を示したものである。

0.4mmの小片形状のものは水/セメント比0.50~0.60の範囲では硬化不良による脱型破壊のボードは見当たらなかった。油処理量の違いによるボードの曲げ強さは10%を除くとほぼ同等であり、85~100kg/cm²を示し、目標とする強度が得られたものと判断される。塩化カルシウムの添加量の違いでは5%でも100kg/cm²近い強度が得られ、0.2mmの小片と比較すると製造条件側でも、材質強度にも優れていることが分かった。

はく離強さも2~5kg/cm²を示し、ボードの内部結合力も大きいことが分かった。はく離強さは水/セメント比の大きな条件の方が有利であることが示され、更に、油処理量の多

第12表 小片厚さ0.4mmボードの材質
Table 12. Properties of wood cement board composed of 0.4mm thickness particles.

油処理量 (流動パラフィン) Treatment of liquid paraffin (%)	塩化カルシウム 添加量 Addition of CaCl ₂ (%)	水/セメント比 Water/cement ratio	ボード 比重 S. G. of board	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	比例限度 Stress at prop. limit (kg/cm ²)	ヤング係数 Young's modulus (ton/cm ²)	はく離強さ Internal bond (kg/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	吸水厚さ 膨潤率 Thickness swelling (%)
2.5	6	0.50	1.05	83.6	47.5	25.2	1.8	28.7	3.5
		0.55	1.07	96.0	55.7	28.0	3.0	27.3	3.1
		0.60	1.08	86.7	51.3	27.7	4.5	22.5	3.4
	5	0.50	1.02	85.2	48.3	22.8	1.7	32.2	3.8
		0.55	1.05	99.5	52.0	26.1	2.4	26.7	3.2
		0.60	1.07	88.1	52.4	26.5	3.2	26.3	3.3
5.0	6	0.50	1.02	83.3	40.5	21.0	2.3	27.4	3.0
		0.55	1.06	81.7	44.3	24.7	3.9	26.5	3.1
		0.60	1.05	82.4	44.8	25.3	4.0	24.0	3.0
	5	0.50	1.07	89.1	46.4	27.7	3.3	28.6	3.0
		0.55	1.08	85.8	46.7	25.8	3.3	25.8	2.9
		0.60	1.08	96.8	52.0	28.7	3.1	23.5	3.1
7.0	6	0.50	1.08	99.5	48.0	27.1	2.7	24.1	3.0
		0.55	1.07	85.2	42.6	25.9	5.1	23.1	2.7
		0.60	1.09	87.3	46.8	24.4	4.8	20.5	2.6
	5	0.50	1.09	85.9	43.4	26.3	3.6	22.9	3.2
		0.55	1.07	86.8	45.3	26.3	4.0	25.5	3.2
		0.60	1.07	82.6	42.1	27.1	4.2	22.2	2.8
10.0	6	0.50	1.07	82.4	33.7	20.1	3.4	21.8	3.2
		0.55	1.08	77.4	38.6	22.5	4.5	23.2	2.9
		0.60	1.09	78.1	41.6	24.1	5.4	20.6	2.6
	5	0.50	1.07	85.2	42.1	25.2	3.8	24.5	2.8
		0.55	1.06	78.1	40.8	23.9	3.5	26.8	3.1
		0.66	1.07	85.9	41.9	25.2	3.1	24.9	3.2

いものの方が内部結合が高い傾向にあることが分かった。

吸水率は20～28%の範囲にあり、矢張り油処理によって吸水率は約10%ほど低くなること
が示されており、ボードの耐水性能は良くなることが認められた。吸水厚さ膨潤率はほぼ3
%台を前後しており、製造条件の違いによる差はほとんどないと言える。

4.2.4 小片厚さ0.5mmのボードの材質

第13表は小片の厚さ形状が0.5mmの原料としたボードの材質試験結果を示したものであ
る。

ボードの曲げ強さは55～80kg/cm²の範囲にあり、0.4mmの小片と比較すると20%程度
低い強度となっている。このことは、ボードを構成する小片が0.5mmではボードの密実性
の点で欠陥をもつために、このような強度傾向として現れたものと判断される。0.5mmの小
片の場合も塩化カルシウムの添加量の多いものが高目のものが目立つが、バラツキもあり、特
に優位性があるとは言えない。また、油処理の違いによる変化も特に認められず、ほぼ全体
的に同程度の曲げ強さになったものと思われる。

はく離強さは0.4mmと比べるとやや高目のものが目立つが、これは4.2.2で述べたよう
に、小片を被覆するセメントが多いためであると判断される。0.4mmの小片では油処理量
が多い場合の方が内部結合が高くなる傾向にあったが、0.5mmではもはやこのようなボ
ードの製造条件下では限界の数値であると思われる。

吸水率をみると19～27%の範囲にあり、全体として吸水率の低下がみられる。この傾向は
油処理量が多くなるほど強く、油処理の耐水性能における優位性が特に認められた。

4.2.5 分散分析

油処理によるセメント硬化不良の防止効果と処理量のボード材質に及ぼす影響をみるため
に、またボードの最適製造条件を把握するために、分散分析を行い、ボード材質と製造因子
の相関を検討した。

要因としてはフレークの厚さ形状、油処理量、水/セメント比をとりあげた。その際、塩

第13表 小片厚さ0.5 mmボードの材質
Table 13. Properties of wood cement board composed of 0.5mm thickness particles.

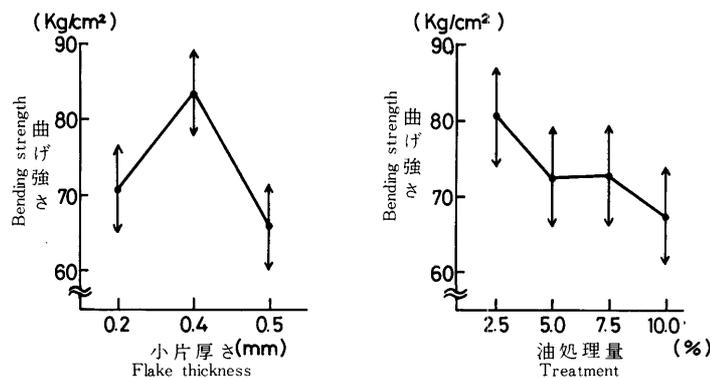
油処理量 (流動パラフィン) Treatment of liquid paraffin (%)	塩化カルシウム 添加率 Addition of CaCl ₂ (%)	水/セメント比 Water/cement ratio	ボード 比重 S. G. of board	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	比例限度 Stress at prop. limit (kg/cm ²)	ヤング係数 Young's modulus (ton/cm ²)	はく離強さ Internal bond (kg/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	吸水厚さ 膨潤率 Thickness swelling (%)
2.5	6	0.50	1.04	64.8	34.4	22.1	2.4	26.5	3.7
		0.55	1.05	80.9	40.3	23.8	3.8	26.9	2.9
		0.60	1.07	63.3	36.0	22.3	4.8	22.6	3.3
	5	0.50	1.04	65.6	34.9	20.8	2.7	25.0	4.0
		0.55	1.06	76.5	41.9	24.9	3.5	24.8	2.9
		0.60	1.07	65.9	35.9	22.9			
5.0	6	0.50	1.04	54.8	30.5	20.1	4.0	21.6	3.0
		0.55	1.06	78.6	38.2	26.0	4.3	21.6	3.1
		0.60	1.05	61.0	30.9	21.4			
	5	0.50	1.02	56.9	30.9	18.4	3.9	22.4	2.8
		0.55	1.07	64.8	34.2	22.6	4.4	19.7	3.0
		0.60	1.07	60.8	32.5	21.3			
7.5	6	0.50	1.05	68.1	32.0	21.7	3.4	22.6	2.8
		0.55	1.06	55.4	29.7	22.1	4.1	19.6	3.3
		0.60	1.05	55.5	30.4	20.9			
	5	0.50	1.05	70.0	36.6	23.8	3.9	18.8	2.9
		0.55	1.06	60.3	33.2	21.0	4.1	20.1	2.8
		0.60	1.04	50.3	26.1	18.5			
10.0	6	0.50	1.04	65.6	31.6	20.8	4.4	20.7	2.4
		0.55	1.06	74.7	40.5	25.1	4.8	19.4	2.8
		0.60	1.08	66.4	36.2	24.6			
	5	0.50	1.07	73.5	38.2	23.1	3.7	22.4	3.3
		0.55	1.06	55.2	29.6	20.6	4.4	20.8	3.2
		0.60	1.06	61.9	36.3	20.3			

化カルシウム添加量5%のものはデータに欠落があるため、データ処理には塩化カルシウム6%だけを取りあげたものである。

4.2.5.1 曲げ強さ

第6図は油処理量と小片の厚さ形状とボードの曲げ強さとの関係を示したものである。小片厚さ0.2, 0.4, 0.5mmのボードの曲げ強さはそれぞれ72, 83, 63kg/cm² (±7kg/cm²)で0.4mmの小片が特に優れていることを示している。曲げ強さにこのような有意差がでたのはボードの密実性の相異が強く現れたものと考ええる。

また、油処理量における関係では、処理量の増加に伴い、曲げ強さが低下することを示している。ボードの曲げ強さは厚さ方向に平行なせん断破壊が作用するが、このような傾向が出たのは、処理油がボードのせん断破壊に対してマイナスの効果として働くものと考えられる。このような傾向は曲げ比例限度力度においても全く同じ傾向であった。



第6図 フレー形状、油処理量とボードの曲げ強さの関係
Fig. 6 Effect of flake thickness and oil treatment in bending strength of board.

4.2.5.2 曲げヤング係数

第7図は小片厚さ形状と油処理量及び水/セメント比と曲げヤング係数の関係を示したものである。

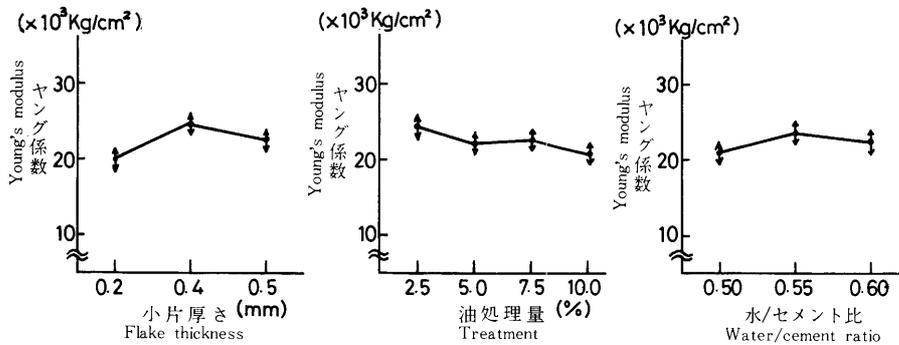
曲げヤング係数で見ると0.2mmの小片はやや低いが、0.4と0.5mmのものはほぼ同等であると言える。また、油処理量との関係でも、曲げ強さほど大きな有意差はなく、ほぼ20~25ton/cm²の範囲内にある。しかし、わずかに油処理量の増加に伴い小さくなる傾向にあった。

水/セメント比との関係で見ると、0.50はやや低目であるが、0.55と0.60ではほとんど同程度で、0.55の方がわずかに優れていることを示す。

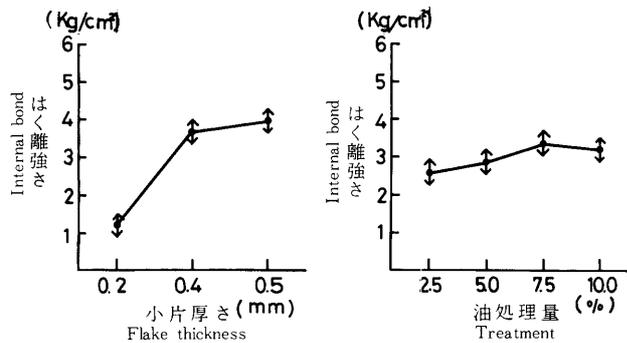
4.2.5.3 はく離強さ

第8図は小片の厚さ形状と油処理量とはく離強さの関係を示したものである。

小片形状が0.2mmでは1.2kg/cm²と低いが0.4と0.5mmでは4.0~5.0kg/cm²にあり、小片形状において厚い方が有利であることを示す。はく離強さは木材とセメントの結合力とセメント層の結合力の和となって現れる。また、木質とセメントの結合力は木質を被覆するセメント量が重要な因子となる。このことが0.2mmの小片では顕著に現れたものと考えられる。そのうえ、小片の厚さ形状が薄い場合は木質中の抽出成分も溶出しやすいため、セメントの硬化不良を生じやすいものと思われる。



第7図 小片形状、油処理量、水/セメント比とヤング係数の関係
Fig. 7 Effect of flake thickness, oil treatment and water cement ratio in Young's modulus of board.

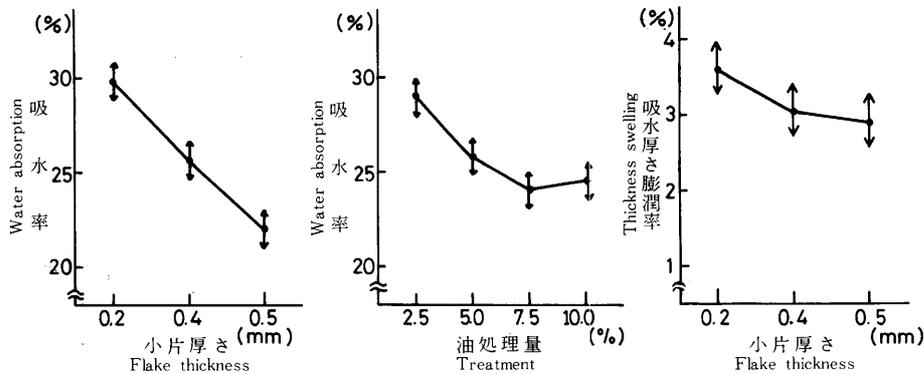


第8図 小片形状、油処理とはく離強さの関係
Fig. 8 Effect of flake thickness and oil treatment rate in internal bond of board.

油処理量との関係では曲げ強さの傾向とは逆に処理量が多い方が、わずかに高くなっている。このことは、ボードのはく離強さを形成している因子に対し、処理油はあまり影響がないことを示すものである。

4.2.5.4 吸水率と厚さ膨潤率

第9図はボードの吸水率と厚さ膨潤率と小片厚さ、油処理量との関係を示したものである。



第9図 小片厚さ、油処理量と吸水率、吸水厚さ膨潤率との関係

Fig. 9 Effect of flake thickness and oil treatment in water absorption and thickness swelling.

吸水率についてみると小片の厚さ形状の効果が大変大きいことが良く示されている。0.2 mmのもので約30%で0.5mmの小片では22%と8%もの吸水率の低下がみられる。このことは小片を被覆するセメント量の違いと共に、セメントの硬化不良を防止する上で小片の厚いものが有利に働くことを示している。また油の処理率でみると、油の処理量が多くなるにしたがい吸水率は低下する傾向にあり、ボードの耐水性能に油が大きく影響することを示している。しかし、7.5と10.0%ではほとんど差が認められなかった。

ボードの吸水厚さ膨潤率と小片厚さの関係でも、小片の厚さ効果が示され、吸水率ほどではないが、厚いものほど膨潤が少ないことを意味している。

4.3 まとめ

以上のことから、フレーク状小片を原料としても油処理によるセメント硬化不良防止方法は適用できることが分かった。また、フレークの厚さ形状では0.4mmのものが製造条件とその材質の点から優れていると言える。

油の処理量はボードの耐水性を高める点では多い方が有利であるが、曲げ強さの点からは少ない方が良いと言える。

塩化カルシウムの添加量は多い方がボード材質には良いが、0.4mmの小片では5%と6%でほとんど差はない。

水/セメント比は塩化カルシウムの添加率と密接な関係があり、製造条件でこれを高めたいならば、塩化カルシウムの添加率をも高めねばならない。

これらのことから、総合的に判断してボードの製造因子として、小片厚さ0.4mm、塩化カルシウム5%、水/セメント比0.55を採用したとき、得られるボードの材質としては曲げ強さ $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、曲げヤング係数 $27\text{ton}/\text{cm}^2$ 、曲げ比例限度 $55\text{kg}/\text{cm}^2$ 、はく離強さ $4.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 、吸水率25%、吸水厚さ膨潤率3.0%が得られ、外装用の硬質木片セメントボードの製造は可能であると言える。

5. ボードの難燃性能

これまでの実験は主としてカラマツセメントボードの製造に関して、セメント硬化不良の防止と製造条件をボードの機械的性能の点から検討して来たが、その結果ではカラマツ材が木質セメントボード原料として利用できることを示した^{20, 21, 22)}。

木質セメントボードは耐火性、耐久性、吸温性、断熱性等にすぐれた材料であるため、建物の屋根下地、床下地、壁材などに用いられている。大きな特徴としては難燃性が高いという点である。難燃材は建築基準法により JIS A 1321 で建築物の内装に用いる材料及び工法の初期火災における難燃試験によって規定されている。材料は「不燃材料」「準不燃材料」「難燃材料」の3つのグレードに分類され、それぞれ異なる試験法により、材料の性能を評価されることになっている。その評価から材料が防火材料としての認定を受けるものである(第14表)。

第14表 防火材料と性能試験と表面試験の判定基準

Table 14. Testing method for fire-proof board material by JIS A 1321 and
The item with requirement value in surface test.

等級区分 Material grade on incombustibility	表面の燃焼性 Combustibility of surface	基材の燃焼性 Combustibility of body	ガス有害性 Toxity of combustion gas		
不燃材料 Grade 1	表面試験 Heating test from one side of surface	基材試験 Heating test from whole side	—		
準不燃材料 Grade 2		穿孔試験 Heating test from one surface with holes	マウス試験 Mouse test		
難燃材料 Grade 3		—	—		
等級区分 Grade	T _c (min)	発熱指数 Tdθ Heat generation index (°C×min)	発煙指数 C. A. Smoke density index	残炎時間 A. F. Aftre flame (sec)	貫通亀裂 Crack for- mation through board
不燃材料 Grade 1	3 以上 3 or more	0	30 以下 30 or less	30 以下 30 or less	厚さの 1/10 以下 1/10 of thickness or less
準不燃材料 Grade 2		100 以下 100 or less	60 以下 60 or less		
難燃材料 Grade 3		350 以下 350 or less	120 以下 120 or less		

近年建築物に対する耐久性、安全性が強く求められており、材料としても木質系、石こう、セメント、プラスチック、金属など各種材料を構成要素とする製品が開発されてきている。昭和52年からはこれまで燃えない、燃えにくい材料としての評価であったものに、燃焼時に有害なガスの発生のないものが要求されるようになった。このため一部の材料は市場から姿を消したものもある。

本研究のカラマツ材利用の木質セメントボードは外装用途がねらいである。外装材に用いられる材料は少なくとも準不燃グレード以上の性能が求められるので、製造したボードの難燃性能としては第14表の試験項目にすべて合格する値を得なければならない。

そこで、ここでは前処理油がボードの難燃性能にどのような影響を与えるか、について検討した。

5.1 実験

実験に用いた原料小片は 0.2mm の厚さのもので、その含水率は約13%である。ボードの製造条件は第15表に示たとおりである。

燃焼試験は JIS A 1321 に定められた規格炉により準不燃材料の表面試験(加熱時間 10 分間)を行った。

この試験により T_c 、発熱指数(T_d)、発煙指数(C.A.)、残炎時間及び重量減少量を測定した。また試験体の発熱量を知るために、パーティライト板の排気温度曲線と試料の排気温度曲線を囲む面積から、 Q (・分)²³⁾を求めた。

5.2 結果と考察

5.2.1 ボードの材質試験

第16表はボードの材質試験結果を示したものである。

原料の小片含水率は13%で、ほぼ気乾状態であったので、小片形状が0.2mmでのボード材質²²⁾と比較すると、全体的に低い値であった。

5.2.2 ボードの燃焼試験

第17表はボードの燃焼試験結果を示したものである。

表からもみられるように、ボードの燃焼性には油処理の影響が大きく反映されている。準

第16表 流動パラフィン処理ボードの物理的材質

Table 16. Physical properties of wood cement board composed of flake type larch particle treated with liquid paraffin.

油処理量 (流動パラフィン) Treatment of liquid paraffin (%)	水/セメント比 Water/cement ratio	ボード重 比 S. G. of board	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	比例限度 Stress at prop. limit (kg/cm ²)	ヤング係数 Young's modulus (ton/cm ²)	はく離強さ Internal bond (kg/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	吸水厚さ 膨潤率 Thickness swelling (%)
2.5	0.50	1.05	69.9	35.1	21.0	1.5	28.2	2.8
	0.55	1.07	68.5	34.1	21.3	1.6	28.1	3.2
	0.60	1.08	60.9	32.6	22.9	2.7	23.6	2.9
5.0	0.50	1.05	50.4	38.5	18.3	1.4	27.7	3.5
	0.55	1.07	57.5	30.6	21.0	2.2	26.1	3.9
	0.60	0.98	34.4	20.3	11.2	0.6	30.7	4.3
7.5	0.50	1.06	62.3	35.7	22.1	3.2	28.8	3.4
	0.55	1.07	59.0	31.5	21.3	4.1	24.5	2.8
	0.60	1.06	65.0	34.5	21.9	3.9	25.8	3.0
10.0	0.50	1.07	57.2	29.3	19.8	3.1	27.6	3.6
	0.55	1.08	58.4	31.2	21.0	3.1	24.7	3.6
	0.60	1.06	50.6	27.8	19.6	2.9	27.6	3.3

第17表 流動パラフィン処理ボードの難燃性能
Table 17. Fire-proof performance of wood cement board composed of flake type larch particle treated with liquid paraffin.

油処理量 (流動パラフィン) Treatment of liquid paraffin (%)	水/セメント比 Water/cement ratio	T_c (min.) (sec.)		発熱指数 (T_d) Heat gene- ration index (°C×min.)	全発熱量 (Q) Total heat generation (°C×min.)	発煙指数 (C.A.) Smoke density index	残炎時間 (A.F.) After flame (sec.)	重量減少率 Weight loss (%)
2.5	平均 (Average)	0.50	8	45	10.0	199.5	6.3	29
		0.55	7	42	36.3	221.9	3.8	35
		0.60	9	00	6.3	173.8	5.0	29
		平均	8	33	17.5	198.4	5.0	31
5.0	平均 (Average)	0.50	6	15	95.0	326.3	6.3	46
		0.55	5	49	82.5	342.5	6.5	46
		0.60	6	23	93.8	345.0	5.6	47
		平均	6	08	90.8	338.0	6.1	45
7.5	平均 (Average)	0.50	5	38	121.3	433.8	6.9	48
		0.55	6	05	88.2	331.9	5.0	45
		0.60	6	15	91.3	338.2	7.9	45
		平均	5	59	100.3	368.0	6.6	46
10.0	平均 (Average)	0.50	4	57	263.8	535.0	7.5	65
		0.55	6	53	118.9	339.3	5.8	55
		0.60	5	40	182.5	439.5	7.1	52
		平均	5	49	179.0	438.0	6.5	57

第15表 製板条件
Table 15. Board manufacture condition.

因子 Factor	条件 Condition
油の種類 Kind of oil	流動パラフィン Liquid paraffin
処理量(%) Treatment	2.5, 5.0, 7.5, 10.0
水/セメント比 Water/cement ratio	0.50, 0.55, 0.60
塩化カルシウム(%) Addition of CaCl ₂	6.0
木/セメント比 Wood/cement ratio	3.0
ボード比重 S.G. of board	1.1 (気乾比重) (S.G.)

不燃材料の規格に合格したものは油処理量が 2.5%の条件だけであった。2.5%の処理条件においてみると発熱量，発煙量の点には問題ないが，残炎の点で一部30秒を超えるものがある。

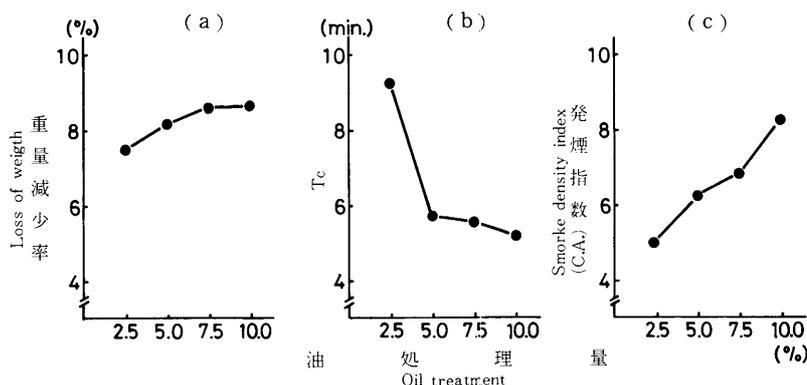
発熱量の挙動をみると油処理量が 2.5%と低い場合は20 分と小さいが，処理量が高くなるに従い発熱量が上昇し，7.5%のもので一部，10.0%のもののすべての条件で100 分の規格値を上回ることが認められた。TcとC.A.については全く問題ない数値を示している。

なお，燃焼試験中，あるいは終了後において，ボードのすべてが，変形や貫通亀裂等の発生は認められなかった。

全発熱量でみると処理量が10.0%のものは2.5%の約 2 倍の発熱をすることが分かった。

5.2.2.1 ボードの重量減少率

第10図 (a) は油処理量と燃焼試験後におけるボードの重量減少率の関係を示したもので



第10図 油処理量と各性能の関係

Fig. 10 Relationship between oil treatment and fire proof performance .

ある。油の処理量の増加はボードの重量減少の上昇となって現れ，油が可燃物である影響を強く反映している。燃焼によるボードの重量減少は木質と油の燃焼及びボード中の水分，セメント結合水の放出に起因するが，木質の燃焼量と水の放出量はほぼ同一条件であると考えられるので，ボードの重量減少の増加は，明らかに油が影響しているものである。

5.2.2.2 Tcと油処理量の関係

第10図 (b) はTcと油処理量の関係を示したものである。

準不燃材料の規格ではTcは3分以上であることが要求されている。Tcは主として表面部分でのボードの燃焼挙動に影響されるため，木質セメントボードではほとんど問題とされない部分である。今回の試験ではすべての条件でTcは3分以上であった。油処理量との関係でみると25%のものが9分程度であったが，処理量が多くなると発熱量が増加するためにTcも小さくなっている。

5.2.2.3 発煙量と油処理量の関係

第10図 (c) は油処理量とボードの発煙量 (C.A.) との相関を示したものである。

一般に，木質セメントボードは燃焼時に煙の発生量は極めて少ないことが特徴的である。ボードの材料構成において木質 / セメント比が1 / 3では煙の発生量はほとんど0である¹⁵⁾。

今回行った実験ではC.A.の値は5～10を示してり，煙の発生がわずかにある。

準不燃材料の規格ではC.A.の値は60以下となっているが，この項目についてはほとんど

問題ないことを示している。油処理量との関係では、処理が多くなる程C.A.は高くなっており、この点でも油は良い影響を与えないことが明らかとなった。

準不燃材料ではこの表面試験による結果と共に、ボードの燃焼時に有害なガスの発生がないことも要求される。このため、マウスによるガス有害性試験が義務づけられている。そのため、このボードのマウステストによる試験を行った結果²⁴⁾、油処理量2.5～10.0%の範囲で合格する値が得られている。

5.2.2.4 発熱量と油処理量の関係

第11図は発熱量と油処理量との関係を示したものである。

発熱量も油処理量の増加に伴い上昇する傾向にある。図では水/セメント比の違いによる差をみると0.50のものはやや発熱量が多くなる傾向にあるが、0.55と0.60ではむしろ逆転していることから、他の項目と同様に、ボード製造条件における水/セメント比とボードの燃焼性とは明確な相関は認められないと言える。発熱量でみると油処理量が2.5で平均18・分のものが10.0%に増加すると10倍程度に増えることを示している。また、規格値の100・分以下の数値を得るには、油処理量は7.5%以下に抑える必要がある。このように、油はボードの発熱量を増加させる要因となることが分かった。

5.2.2.5 残炎時間と油処理量の関係

第12図は残炎時間と油処理量との関係を示したものである。

図より明らかなように、油処理量の増加につれ残炎時間も増加することが認められた。残炎時間はボードの燃焼試験後にボードの可

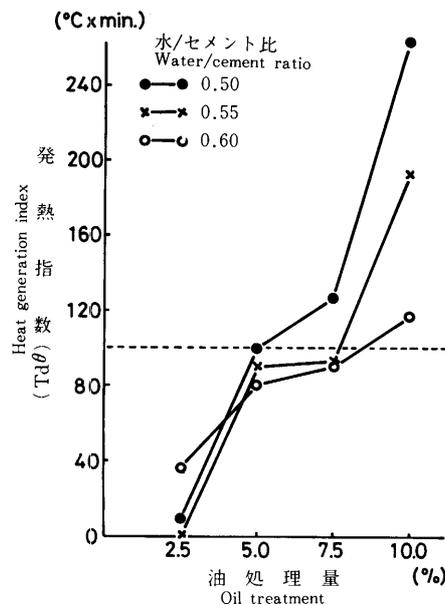
燃物が熱分解を継続し、可燃性ガスの発生が多いために生ずるが、油処理によってボード中に含まれる油が燃焼後も熱分解を受けていることが分かった。

油処理量が2.5%ではほぼ30秒で、準不燃材料の規格値にぎりぎり合格とも言えるが、これ以上の油処理量は不合格となるため、実生産の製造工程では油は2.5%以下の条件を採用しなければならない。

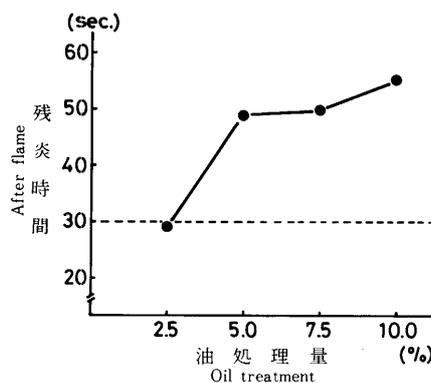
5.3 まとめ

カラマツ材を原料とした木質セメントボードを外装用に使用するには準不燃材料の規格に合格するものである必要がある。

そのため、ボードの難燃性能に油処理がどのような影響を及ぼすか試験したが、準不燃材



第11図 油処理量と発熱指数との関係
Fig. 11 Relationship between oil treatment and heat generation index.



第12図 油処理量と残炎時間との関係
Fig. 12 Relationship between oil treatment and after flame.

料の規格に合格するためには2.5%以下の処理にしなければならない。ボードの燃焼における油の挙動をみると、油は発熱量を増加させ、煙の発生がわずかに認められた。ボードは特に異常な変形や貫通亀裂はなく、マウステスト（ガス有害性試験）でも悪性ガスの発生は認められなかった。

総合的にみると油処理を実際の生産工程に採用するには処理量を少なくしなければならないが、難燃性を付与することも検討しなければならない場合もあると言える。

6. りん酸エステルによる前処理

カラマツ間伐材を原料とした木質セメントボードの製造を検討し、セメント硬化不良を防止する目的で油処理を行ってきたが^(20,21,22,24,25)、油処理量を増やすとボードの難燃性能に問題を生じ、製造条件によっては準不燃材料のグレードに合格しないものが出ることが分かった。このことは、ボードの製造条件が狭いことを意味しており、実生産に問題を生ずることも考えられる。そこでこの章ではボードの難燃化処理を検討した。

元来、木質セメントボードは木質を無機質のセメントで結合して製造するために、他の木質系ボードと比較すると、難燃性能には優れた材料である。しかし、ボードの難燃性能は製造工程における木質とセメントとの配合比に支配される。木質配合比を増やすとボードはち密になり、曲げ強さ、断熱性能が高まり、軽量化も可能である。しかし、一定以上の木質の混合比率の増加はボードの難燃性能において、可燃物が多くなることから、低下する。これまでの報告では⁽²⁶⁾、ボードが JIS A 1321 の不燃材料の規格に合格するためには、木質/セメント比は1/3程度にしなければならない。また、ボードの耐水性改善を目的とした防水処理を行うにも、可燃性薬剤の使用は制限される。

以上のことから、木質セメントボードの難燃化処理はボードの材質向上や用途拡大などに重要な意味をもっていると言える。

木質セメントボードの難燃化処理技術は確立していない。たとえば、木質系防炎剤として良く知られているりん酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、臭化アンモニウム等の無機系のもは、ボード製造工程の水・セメントと木質の混合時に、セメント混練水の強いアルカリによって分解反応を起こし、アンモニアを放出する。このため作業性は悪くなり、しかもせっかく処理した薬剤はボードの燃焼を抑制する効力を失ってしまう。また、分解した物質はセメントの材質に悪影響を与えることにもなる。また、分解を起こさない他の無機系の難燃剤も、セメントの硬化不良を起こすものであったり、ボードの材質を低下させる等の欠点をもつものが多い。

このようなことを踏まえて、ここでカラマツセメントボードに難燃性付与を検討したが、そのために使用する防炎剤は水・セメントと木質の混合工程で、セメントのアルカリと反応したり、分解したりせず、かつボードの材質を低下させないものを選択する必要がある。

以上のことから、流動パラフィンや潤滑油などと同等の物理的性能を持ち、かつは水性と難燃性を伴有する防炎剤であるりん酸エステルに着目し、これを用いてカラマツ材のセメント硬化不良を防止し、製品ボードに難燃性を付与する処理方法を検討した⁽²⁷⁾。

6.1 実験

6.1.1 原料、防炎剤と処理条件

実験に用いた原料は3, 4, 5章と同様であり、小片の形状は厚さ0.4mm, 長さ40mmのフレーク状のものである。小片は生材状態のものであり、含水率は約60%であった。

防炎剤としてのりん酸エステルはトリス・クロロエチル・ホスフェート（以下エチルホスフェートと称する）とトリス・クロロプロピル・ホスフェート（以下、プロピルホスフェー

トと称する)の2種類を用いた。

薬剤の処理は前回と同じであるが、スプレーガンの噴霧圧は3 kg/cm²、攪拌羽根の回転数は80rpmである。

6.1.2 ボードの製造条件及び材質試験、燃焼試験方法

ボードの材質試験方法及び燃焼試験方法はすべて3, 4章と同様である。

実験は第1にりん酸エステルのセメント硬化不良防止効果とボード製造条件(適正水/セメント比, 塩化カルシウム添加量)を求めるもの【第18(1)表】と第2にりん酸エステル処理による処理量, 製造条件とボードの難燃性の関係を求めるもの【第18(2)表】について行った。

第18表(1) 第19表のための製板条件 Table 18(1) . Board manufacture condition for Table 19 .		第18表(2) 第20表, 第21表のための製板条件 Table18(2) . Board manufacture condition for Table 20, 21 .	
因子 Factor	条件 Condition	因子 Factor	条件 Condition
油の種類 Kind of oil	エチルホスフェート, プロピルホスフェート Ethyl phosphate, Propyl phosphate	油の種類 Kind of oil	流動パラフィン, エチルホスフェート Liquid paraffin, Ethyl phosphate プロピルホスフェート Propyl phosphate
処理量(%) Treatment	5 (%)	処理量(%) Treatment	2, 4, 6, 8 (%)
水/セメント比 Water/cement ratio	0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70	水/セメント比 Water/cement ratio	0.50
塩化カルシウム(%) Addition of CaCl ₂	3, 4, 5 (%)	塩化カルシウム(%) Addition of CaCl ₂	4, 5, 6 (%)
木/セメント比 Wood/cement ratio	1 : 3	木/セメント比 Wood/cement ratio	1 : 3
ボード比重 S.G. of board	1.1	ボード比重 S.G. of board	1.1

なお、ボードの難燃性能を検討する実験は流動パラフィンとりん酸エステルの性能を比較するためであるので、ボード製造条件には流動パラフィンの最適条件を採用した。

また、これまでの実験の結果²⁵⁾から、ボードの難燃性能とボード製造時の水/セメント比の相関が認められなかったことから、水/セメント比の条件は0.50に固定した。

6.2 結果と考察

6.2.1 りん酸エステルによる前処理効果

第19表はりん酸エステルによるボードの材質試験結果を示したものである。

表からも明らかのように、りん酸エステルによる前処理は流動パラフィンや潤滑油などの処理と同様に、カラマツ材のセメントの硬化不良が防止されることが分かった。製造条件でみると、塩化カルシウム添加量は3~5%, 水/セメント比は0.50~0.70と広い範囲で使用できることが認められる。

ボードの材質では一部でやや低いものもみられるが、曲げ強さは90~100kg/cm²と平均して、流動パラフィン処理より、高目の値を示した。また、はく離強さは3~6kg/cm²の範囲にあり、ボードの内部結合力も高いことが分かった。ボードの吸水率は流動パラフィン処理とほぼ同等であると言える。

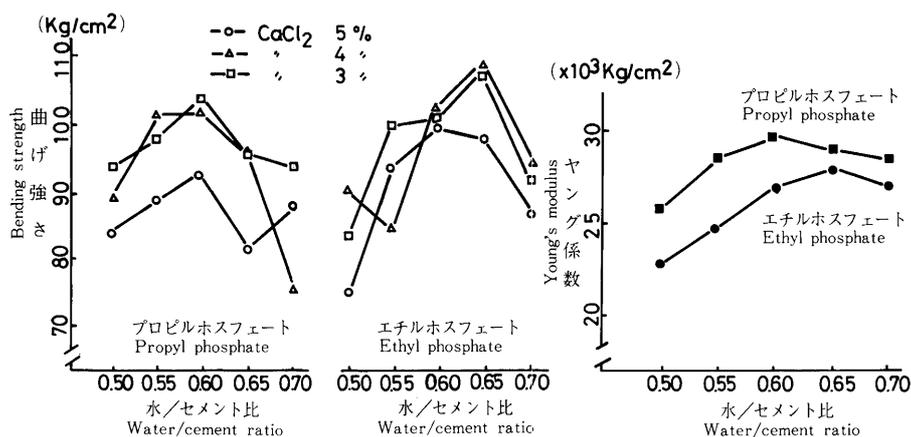
6.2.1.1 水/セメント比と曲げ強さ、ヤング係数の関係

第13図は水/セメント比とボードの曲げ強さとヤング係数の関係を示したものである。

流動パラフィン処理の場合にはセメントの硬化不良の関係から、あまり水が多いと脱型破壊を起こすため水/セメント比の採用可能な範囲は0.50が上限であった。これに対し、りん酸エステル処理では0.50~0.70の範囲で脱型破壊を起こさずボード製造が可能であることを示している。りん酸エステルの種類の違いでは若干製造条件で異なった挙動を示している。エチ

第19表 リン酸エステル処理ボードの材質
Table 19. Properties of wood cement board composed of flake type
larch particle treated with phosphoric esters.

油の種類 Kind of oil	塩化カルシウム添加率 Addition of CaCl ₂ (%)	水/セメント比 Water/cement ratio	ボード比重 S. G. of board	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	比例限度 Stress at prop. limit (kg/cm ²)	ヤング係数 Young's modulus (ton/cm ²)	はく離強さ Internal bond (kg/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	吸水厚さ膨潤率 Thickness swelling (%)
エチルホスフェート Ethyl phosphate	3	0.50	0.99	83.5	45.8	21.8	2.0	27.0	3.3
		0.55	1.02	99.5	55.2	23.9	2.4	28.6	3.2
		0.60	1.02	100.7	56.5	24.3	2.8	27.6	3.1
		0.65	1.05	107.1	55.6	29.3	4.6	23.6	2.8
		0.70	1.05	92.4	52.4	26.0	4.1	23.6	3.0
	4	0.50	1.03	90.8	50.7	25.0	3.1	26.8	2.4
		0.55	1.02	83.1	49.3	25.1	2.9	24.0	2.8
		0.60	1.05	100.9	57.6	27.5	3.5	25.3	1.7
		0.65	1.08	108.8	59.9	30.9	5.2	23.6	2.1
		0.70	1.09	93.7	53.8	30.5	6.0	20.0	2.3
	5	0.50	0.98	75.2	45.3	20.4	3.0	31.9	3.4
		0.55	1.01	93.9	50.5	24.6	2.9	27.1	2.8
		0.60	1.03	99.4	53.0	28.8	4.4	26.9	2.3
		0.65	1.04	97.3	54.1	25.0	2.7	25.7	3.0
		0.70	1.04	86.0	52.1	24.1	3.5	25.0	2.7
プロピルホスフェート Propyl phosphate	3	0.50	1.03	93.4	48.5	24.0	3.0	29.4	3.6
		0.55	1.09	97.6	52.4	27.3	4.5	25.6	3.2
		0.60	1.08	102.4	48.5	29.4	4.8	24.2	2.6
		0.65	1.06	95.9	49.3	31.9	5.3	21.7	3.1
		0.70	1.06	93.6	45.8	30.0	4.9	23.0	2.6
	4	0.50	0.87	89.7	49.6	28.0	4.6	24.2	3.2
		0.55	1.06	101.7	49.6	28.7	4.2	25.1	2.9
		0.60	1.07	101.8	51.6	30.7	5.8	22.3	2.8
		0.65	1.08	95.9	47.6	28.2	4.1	23.5	2.7
		0.70	1.04	74.3	45.0	26.3	4.8	24.1	2.2
	5	0.50	1.03	84.1	41.4	24.9	5.4	29.0	3.0
		0.55	1.09	85.5	45.8	29.1	5.7	22.3	2.9
		0.60	1.08	92.8	50.6	28.4	5.7	23.5	2.5
		0.65	1.06	80.4	42.7	25.1	4.4	23.6	2.9
		0.70	1.06	87.5	48.9	29.1	5.4	24.3	3.1



第13図 水/セメント比と曲げ強さ、ヤング係数の関係

Fig. 13 Effect of water/cement ratio in bending strength and Young's modulus

ルホスフェートでは水/セメント比が0.65がピークで曲げ強さ107kg/cm²、プロピルホスフェートでは0.60で103kg/cm²を示した。しかし、両者とも0.70では曲げ強さにおいて低下する傾向が見られる。今回行った実験における小片形状では0.70以上の水/セメント比では、圧縮工程でマットからセメント混練水がしみ出してくる。このことはボードの実生産において、作業上や機械の腐食の点で問題となるため、セメント混練水がしみ出る条件は採用しない方が良いと考える。

水/セメント比の条件はボードの製造工程ならびにボード材質に大きく影響する因子の1

つである。この最適条件は樹種，小片形状等によって若干異なることとされている^{28), 29)}。

たとえば，ストロブマツを原料とし，小片形状が厚さ0.2mm，長さ40mmでのボード製造条件は水/セメント比が0.55である²⁹⁾となっている。

今回の実験において，りん酸エステル処理における最適水/セメント比が上記のような値となったのは，樹種がカラマツ・小片形状が0.4mm厚，長さ40mmのフレークで，更に小片の表層ははっ水性のあるりん酸エステルが存在しているために，処理小片の吸水特性も当然異なるためである。

流動パラフィンとりん酸エステルであるエチルエステル，プロピルエステルで最適水/セメント比が異なるが，これらは小片との親和性，浸透性の違い，処理油とセメント混練水の関係などによると思われる。しかし，これらの関係を明らかにするためには，更にくわしい検索が必要と考える。

凝結促進剤の添加量の違いによる曲げ強さの挙動をみると，3，4%の添加量ではほぼ同等であることが認められる。5%の添加量の条件は若干異なる挙動をみせ，プロピルエステル処理ではむしろ曲げ強さの低下がみられる。ボード製造工程上やコストからも多量の凝結促進剤の添加は好ましいものではないので，3%程度が適していると言える。また，流動パラフィンと比較すると，4%以上必要だったことを考えると，りん酸エステル処理はこの点でも有利であると判断される。

第20表 りん酸エステル処理量とボード材質

Table 20. Properties of wood cement board composed of flake type larch particle in relation to treatment of phosphoric esters.

油の種類 Kind of oil	油処理量 Treatment (%)	塩化カルシウム添加率 Addition of CaCl ₂ (%)	ボード比重 S. G. of board	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	比例限度 Stress at prop. limit (kg/cm ²)	ヤング係数 Young's modulus (ton/cm ²)	はく離強さ Internal bond (kg/cm ²)	吸水率 Water absorption (%)	吸水厚さ膨潤率 Thickness swelling (%)
流動パラフィン Liquid paraffin	2	4	1.04	78.9	40.7	19.1	2.3	31.4	3.7
		5	1.06	88.9	50.2	25.6	3.2	28.6	3.3
		6	1.05	84.0	47.5	25.4	4.7	27.7	3.1
	4	4	1.05	91.0	46.5	26.3	2.9	31.5	3.8
		5	1.05	96.7	48.7	27.0	4.1	27.8	3.2
		6	1.05	81.7	45.3	25.1	4.3	27.6	2.9
	6	4	1.08	90.2	45.6	25.0	2.6	31.8	3.2
		5	1.08	85.6	44.5	25.3	3.2	30.0	2.9
		6	1.09	83.2	44.1	25.5	3.9	27.6	3.3
	8	4	1.08	91.2	48.0	23.6	2.6	28.3	3.2
		5	1.08	100.8	51.9	27.6	4.0	26.5	2.9
		6	1.08	89.7	46.4	23.9	4.5	23.5	3.1
エチルホスフェート Ethyl phosphate	2	4	1.04	91.1	46.0	25.2	2.6	28.3	3.4
		5	1.03	95.0	49.1	26.9	4.0	26.5	2.7
		6	1.05	89.8	46.9	28.8	4.5	23.5	2.9
	4	4	1.05	97.7	50.3	26.5	3.5	27.3	3.3
		5	1.08	100.4	54.1	28.5	4.2	24.5	2.9
		6	1.06	91.5	49.5	27.0	5.4	25.5	2.7
	6	4	1.08	95.6	49.2	27.2	3.4	28.3	2.6
		5	1.09	88.8	46.6	26.7	4.1	23.5	2.5
		6	1.07	94.1	47.6	26.4	4.1	24.5	2.4
	8	4	1.06	84.8	43.3	22.5	3.5	27.3	2.6
		5	1.07	93.6	42.1	26.5	3.4	26.9	2.7
		6	1.08	89.6	44.2	24.2	4.3	24.2	2.5
プロピルホスフェート Propyl phosphate	2	4	1.05	89.1	37.5	18.2	2.3	31.5	3.2
		5	1.06	90.8	45.9	25.6	3.0	25.0	2.4
		6	1.07	102.3	53.5	30.6	4.8	22.7	1.9
	4	4	1.06	99.1	47.0	28.2	4.2	24.0	2.5
		5	1.08	96.8	48.0	29.3	5.2	24.8	2.3
		6	1.08	92.9	46.6	27.7	5.5	22.2	2.2
	6	4	1.05	88.8	50.1	26.6	3.1	23.5	2.9
		5	1.09	91.2	41.5	27.8	4.1	23.2	2.4
		6	1.07	82.9	43.3	26.1	4.0	22.3	2.4
	8	4	1.07	77.9	42.5	21.7	2.9	29.5	2.9
		5	1.07	83.8	40.0	22.0	3.4	25.7	3.2
		6	1.08	83.1	41.2	21.2	2.9	26.0	3.2

ヤング係数も曲げ強さとほとんど同様の傾向をみせたが、図より明らかなようにプロピルホスフェートの方が若干高目に出ることを示している。この点、曲げ強さと逆の傾向にある。

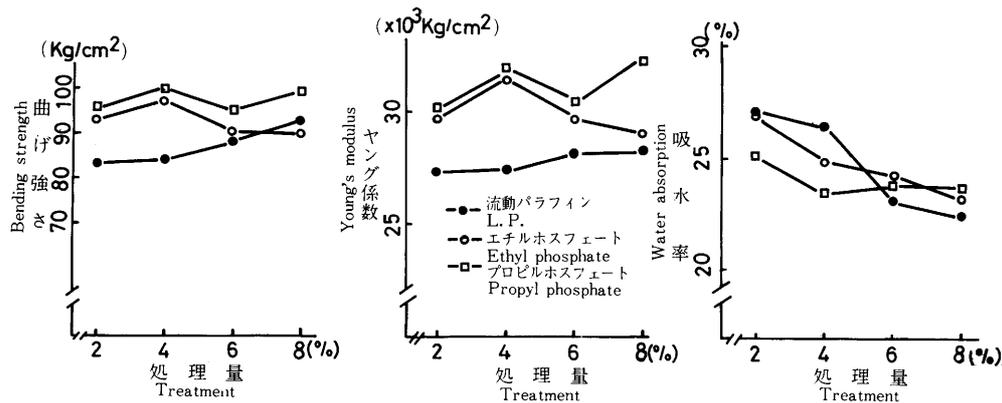
6.2.2 リン酸エステルの処理量とボード材質，難燃性能の関係

第20表は油の処理量の違いによるボードの材質試験結果を示したものである。

ボード製造条件において、流動パラフィンとリン酸エステルの比較をするため、流動パラフィンの製造条件が狭い範囲であることから、その最適製造条件を用いたため、リン酸エステルの最適条件は採用できなかった。この結果、リン酸エステル処理のボード材質は低目の値が示されている。

6.2.2.1 処理量と曲げ強さ，ヤング係数，吸水率の関係

第14図は各薬剤の処理量とボードの曲げ強さ，ヤング係数，ボードの吸水率との関係を示したものである。



第14図 処理量と曲げ強さヤング係数ボードの吸水率との関係
Fig. 14 Effect of oil treatment rate in bending strength, Young's modulus and water absorption

曲げ強さは2～8%の処理量の範囲で大きな変化は見られず、処理量との相関は認められない。流動パラフィン処理は低い処理量の領域で、わずかに低い値が認められた。リン酸エステルは水/セメント比が0.50なので条件的にはあまり良くないところであり、やや低目の強度を示している。ヤング係数も処理量による相関はないと言えるが、処理油でみると流動パラフィンが全体的に低い。

ボードの吸水率と処理量の間をみると、いずれの油も処理量の増加に伴い低下傾向にある。このことは、原料小片には水性の油が存在するためであり、それだけ水のボード中への浸透が防げられたものと考えられる。このことから、油の処理量の決定は処理コストをみながら、ボードの吸水率をどの程度に設定するかによって判断する必要がある。

リン酸エステルの比較では処理量が低い条件ではプロピルエステルが効果的であるが、一定以上処理量が多くなるとほとんど変わらない。

6.2.3 油処理量とボードの難燃性能の関係

第21表はボードの難燃性能を示している。JIS A 1321の準不燃材料の規格にある表面試験で、このようなボードで問題となる点は、主として発熱量、発煙量及び残炎時間である。表からも明らかなように、リン酸エステルはこのような処理範囲ですべて規格値を満足させる値を示している。

一方、流動パラフィンは処理量が2%の条件だけが規格に合格する値を示しているが、こ

第21表 りん酸エステル処理量とボード難燃性能
Table 21. Fire proof performance of wood cement board composed of flake type larch particle in relation to treatment of phosphoric esters.

油の種類 Kind of oil	油処理量 Treatment (%)	塩化カルシウム添加率 Addition of CaCl ₂ (%)	T _c (min.) (sec.)		発熱指数 (Tdθ) Heat generation index (°C × min.)	全発熱量 (Q) Total heat generation (°C × min.)	発煙指数 (C.A.) Smoke density index	残炎時間 (A.F.) After flame (sec.)	一酸化炭素 (CO) (%)	二酸化炭素 (CO ₂) (%)
流動パラフィン Liquid paraffin	2	4	8	45	9.4	191.3	2.5	21	0.064	0.435
		5	7	30	26.9	266.3	2.5	24	0.064	0.476
		6	7	08	32.5	260.0	2.5	30	0.058	0.475
	4	4	6	23	90.0	393.8	3.5	38	0.053	0.502
		5	6	24	96.3	395.0	2.5	37	0.063	0.526
		6	5	38	122.5	406.3	3.5	39	0.064	0.594
	6	4	5	18	185.0	463.8	6.5	40	0.061	0.666
		5	5	38	151.3	410.0	5.5	42	0.060	0.619
		6	6	18	90.0	328.8	6.5	37	0.073	0.555
	8	4	4	54	300.0	581.3	7.5	51	0.061	0.743
		5	5	03	295.0	580.0	7.5	51	0.058	0.736
		6	5	00	285.0	580.0	7.5	53	0.064	0.861
エチルホスフェート Ethyl phosphate	2	4	9	15	4.1	197.5	0	17	0.075	0.360
		5	8	45	7.8	223.8	0	16	0.071	0.354
		6	9	33	2.5	185.0	0	16	0.075	0.310
	4	4	8	18	12.5	230.0	0	16	0.065	0.337
		5	8	20	12.8	236.3	0	18	0.071	0.349
		6	8	18	12.5	251.3	0	20	0.069	0.357
	6	4	8	18	11.9	255.0	1.5	19	0.075	0.361
		5	8	38	10.6	237.5	0	21	0.080	0.332
		6	8	05	20.0	263.0	0	23	0.071	0.347
	8	4	7	13	26.3	266.3	0	26	0.067	0.411
		5	7	58	18.8	240.3	1.5	24	0.070	0.404
		6	7	25	26.3	272.5	0	25	0.074	0.384
プロピルホスフェート Propyl phosphate	2	4	9	03	5.4	208.8	0	16	0.072	0.350
		5	9	35	1.3	215.0	0	17	0.077	0.340
		6	10	00	0	191.5	0	16	0.077	0.324
	4	4	8	20	13.7	239.5	0	21	0.069	0.382
		5	9	35	3.7	200.0	0	16	0.074	0.357
		6	10	00	0	216.3	0	11	0.075	0.325
	6	4	8	48	8.8	225.0	1.5	25	0.070	0.469
		5	8	33	16.3	226.3	1.5	19	0.068	0.402
		6	8	10	15.6	236.3	0	22	0.062	0.459
	8	4	8	20	15.0	215.0	0.5	22	0.068	0.515
		5	7	30	32.5	285.0	0.5	24	0.069	0.601
		6	7	23	33.1	290.0	1.5	25	0.076	0.627

れ以上の処理では発熱量と残炎時間の点で不合格となることが分かる。

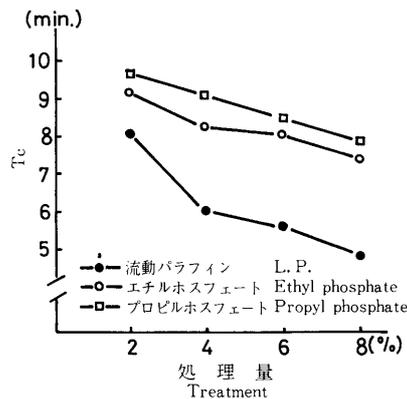
凝結促進剤の難燃性に与える効果については発熱量、発煙量、残炎時間、COの発生量のいずれの項目にも認められない。波岡ら²⁸⁾は塩化カルシウムの添加が発熱量と残炎時間の減少に寄与することを報告しているが、今回の実験では、流動パラフィン、りん酸エステル両方に認められていない。

6.2.3.1 油処理量とTcの関係

第15図は油処理量とTcの関係を示したものである。

流動パラフィンは処理量が少ない条件では約8分と良好な値を示したが、4%となると急激に低くなり、8%では約5分であった。これは流動パラフィンがボードの加熱初期において分解し、燃焼するため、処理量が多くなると発熱量が増大することに起因する。

一方、りん酸エステルは処理量が8%でも約8分と流動パラフィン2%処理とほぼ同程度の値を



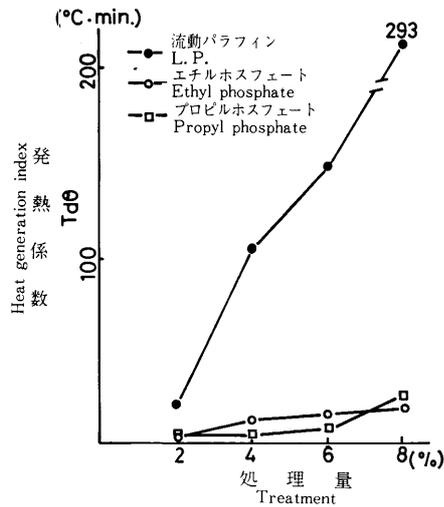
第15図 処理とTcの関係
Fig. 15 Relationship of oil treatment and T_c.

示し、ボードの加熱初期における燃焼反応が抑制されていることが分かった。

6.2.3.2 油処理量と発熱量の関係

第16図は油処理量と発熱量との関係を示したものである。流動パラフィン処理量が2%と低いときは発熱量 (Td 30・分) も小さいが、処理量の増加に伴い急激な上昇をみせ4%処理で100・分を超え、8%では約300・分と10倍近い増加をみせている。流動パラフィンの熱分解による発熱量の大きさが分かる。

これに対し、りん酸エステルは処理量の少ない2%では発熱量 (Td 約10・分) が極めて小さく、8%処理でも30・分である。このことは、りん酸エステルがボードの燃焼反応の抑制に効果的に作用していることを示すものである。エチルホスフェートとプロピルホスフェートではほとんど差異が認められず、難燃性能



第16図 処理量と発熱係数 (Tdθ) の関係
Fig. 16 Relationship between oil treatment rate and heat generation index

の点では両者はほぼ同等であると言える。

りん酸エステルはその分子内に木質の難燃化に必要なりんとハロゲン分子を含有した化合物である。この難燃剤の加熱分解温度は270~290 であるが、その加熱温度領域は木質の熱分解温度より低い。このためりん酸エステルは木質が大きな燃焼反応を起こす前に分解し、りんとハロゲン分子を放出する。このためにボードの難燃に大きく寄与したものと考えられる。

木質の熱分解反応の抑制において、りんとハロゲン分子はそれぞれ異なった作用をする。分解したりん分子はりん酸を形成し、主として固相に近い状態で木質に作用し、木質の脱水炭化を促進する。このことにより、木質の加熱により生成される極めて反応性の高いIOHラジカル分子の発生が抑制され、連鎖的に起きる燃焼反応が減少するものである。

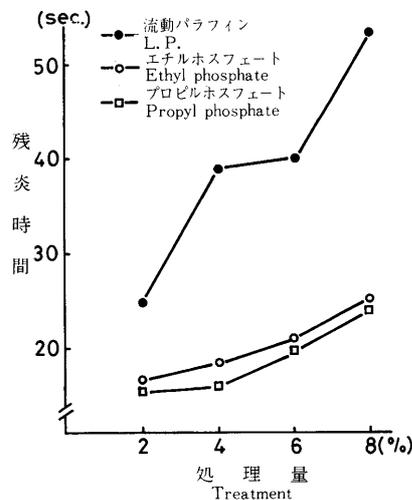
一方、ハロゲン分子は気化し、木質の熱分解によって生成する可燃性ガスと気相状態で反応、不燃化させるものである。

このように、りん酸エステルは比較的低温領域で分解し、木質の燃焼形態での固相から気相にまたがる各相において、燃焼反応を抑制するために、このような性能を示したものとする。

6.2.3.3 油処理量と残炎時間の関係

第17図は油処理量と残炎時間の関係を示したものである。

図からも明らかのように、流動パラフィンとりん酸エステルでは大きな違いがみられる。処理量が2%のときは25秒であるが処理量が多くなると急激に上昇している。この図から、流動パラフィンの処理限界は3%程度とみることが



第17図 処理量と残炎時間との関係
Fig. 17 Relationship of oil treatment and after flame

出来る。

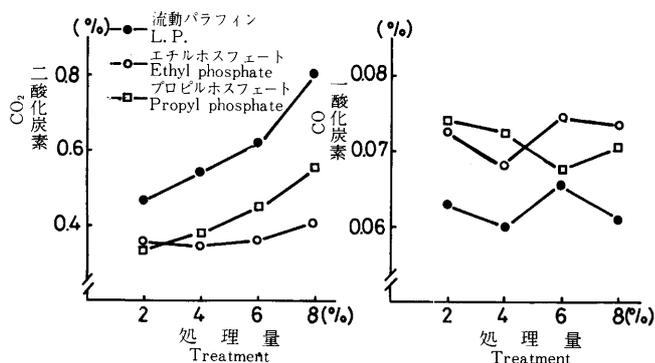
これに対し、りん酸エステルは、処理量が2%のとき15秒で、これより処理量が増えても、上昇傾向は極めて小さい。エチルホスフェートとプロピルホスフェートの比較では、多少プロピルホスフェートの方が良い傾向もみられるが、この程度では差のないものと言える。りん酸エステルの場合も処理量が多くなると残炎時間も多少長くなることを示している。

残炎はボードに対する加熱が止まっても、それまで加えられた熱とまだ進行している熱分解反応で生成される可燃性ガスの燃焼によって生ずる。りん酸エステルが残炎時間を減少させたのは、主としてりん酸エステルのハロゲン分子である塩素が気相状態で可燃性ガスと反応したのと考えられる。

6.2.3.4 油処理量と発煙量、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)の関係

本来、木質セメントボードは煙の発生が少ない材料であるため、発煙量はほとんど問題とはならない。煙の発生量でみるとりん酸エステルではほとんど無いが、流動パラフィンでは多少煙の発生がみられた。

第18図は油処理量とCO、CO₂の発生量の関係を示したものである。



第18図 処理量と二酸化炭素(CO₂)一酸化炭素(CO)の発生量との関係

Fig. 18 Effect of oil treatment rate in CO₂ and CO emission on board.

CO₂でみるといずれの油も処理量の増加に伴い発生量も増加している。特に流動パラフィンの増加傾向が著しいが、これは流動パラフィンの熱分解反応によって生成されたものと言える。りん酸エステルでは多少増加傾向は認められるが、あまり大きくなく、この処理範囲ではあまり問題とはならない。CO₂の発生量は燃焼量が少ないことを意味しており、この点からも燃焼の抑制を意味している。

油処理量とCOの発生量の間でみると、CO₂とは異なり、バラツキがみられ、はっきりとした相関は認められなかった。この図からは各油間の違いはあるが、処理量によってはほとんど変化がないと言える。しかし、流動パラフィンはりん酸エステルより総体的に低いカーブを示している。このことはりん酸エステルの場合、分子内のハロゲンやりんが木質の燃焼反応を抑制するため、それだけ不完全燃焼反応が多く発生していることを意味している。

建築材料として、燃焼的にCOガスの発生量が多い材料は好ましくない。火災時に毒性ガスやCOの大量発生は火災からの避難を困難にし、人命に大きな影響を及ぼす。このためにJISで有害ガスの発生量をチェックしているが、りん酸エステルを処理したセメントボードのマウステストの結果³⁰⁾ではりん酸エステルの処理量が10%の範囲で、すべてのボードがマウステストに合格しており、この点についても全く問題ないと言える。

6.3 まとめ

以上のことから次のことが明らかとなった。りん酸エステルは分子量やアルキル基の種類によってその性質は異なるが、水にほとんど溶けない。これを原料木質に前処理すると、流動パラフィンと同様に、カラマツのセメント硬化不良防止効果をもっている。また、その前処理も流動パラフィン等と比べ、噴霧条件、混合条件が優れており、作業性も良いことが分かった。一方、ボード製造条件において水/セメントが0.50~0.70と広い範囲で採用可能で、しかも凝結促進剤である塩化カルシウム添加量も3%と低い条件で十分であった。

エチルホスフェートは水/セメント比0.65が最適でボードの曲げ強さ 110kg/cm^2 が得られる。プロピルホスフェートは水/セメント比0.50で 103kg/cm^2 の曲げ強さが得られることが明らかとなった。

ボードの難燃性能については、流動パラフィン処理は3%以下でなければならないが、りん酸エステル処理は2~8%の範囲ですべての条件で規格に合格する値が得られた。

りん酸エステルと流動パラフィンの比較では発熱量は10分の1程度で、残炎時間は約半分程度まで低下する。

これらのことから、りん酸エステルによる前処理はカラマツのセメント硬化不良を防止する処理条件、ボード製造条件、ボード性能、難燃性能の点で優れており、実生産に採用可能な方法であると言える。

7. 小片の長さ効果と配向効果

これまで実験に用いてきた小片形状は厚さ0.4mm程度が最適と判断されて来た。一般に木質系ボードにおいては小片が薄いほど曲げ強さは大きくなる。しかし、カラマツセメントボードの製造においては、セメント硬化不良という点を考慮しなければならず、ボードの曲げ強さを高めようとした場合、このような小片形状では限界があると言える。このため、ボードの曲げ強さの高いボードの製造には小片形状におけるもう一つの因子である、小片長さについて検討する必要がある。また、同時に成型方法による効果も検討した。

7.1 小片形状とボード製造条件

木質原料はカラマツ小径木をテーブルバンドソーにより、厚さ5~6mmの薄板に挽き、これを重ね合わせて、リングフレイカーにかけ小片化した。小片の形状は厚さ0.4mm、幅5~6mm、長さ20、40、60mmの3種類である。なお、小片の含水率は70~80%であった。

第22表はボード製造条件を示したものである。また、配向成型の装置は第19図に示す。

ボード製造条件では流動パラフィンとりん酸エステルの比較を行う目的で、流動パラフィンの最適条件を採用した。また、配向方法は第19図に示すように成形枠にスリットを付けた装置によって行った。スリットの間隔は小片長さの半分に固定し、スリットの下端とマットの距離(小片の落下距離)は小片形状によって20mm、40mm小片は10~15mm、60mm小片は15~20mmにした。この落下距離の設定は予備実験において各小片の配向角度が一定となることの確認から、決めたものである。

なお、ボードの養生条件、材質試験方法は6章と同一である。

実験は小片長さ、油種類、成型方法を因子として三元配置を行った。

7.2 結果と考察

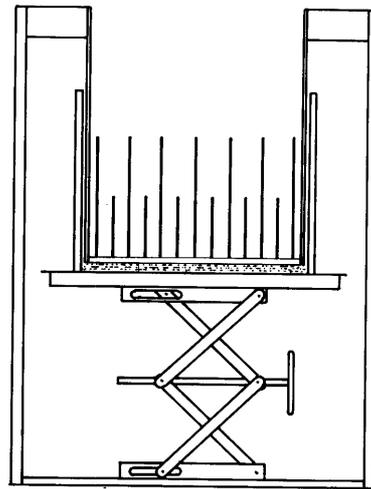
7.2.1 小片形状と配向角

第20図は原料小片の厚さの頻度分布を示したものである。

小片の長さについては60mm小片が設定した長さに対して約10%程短いものとなったが、20と40mmはほぼ設定どおりであった。

第22表 製板条件
Table 22. Board manufacture condition.

因子 Factor	条件 Condition	
小片長さ (mm) Length of flake	20, 40, 60	
油の種類 Kind of oil	流動パラフィン Liquid paraffin	エチルホスフェート Ethyl phosphate
処理量 (%) Treatment	2	
水/セメント比 Water/cement ratio	0.55	
塩化カルシウム (%) Addition of CaCl ₂	5	
木/セメント比 Wood/cement ratio	1 : 3	
マット成型 Mat forming	ランダム Random	配向 Orientation
ボード比重 S.G. of board	1.1	
くり返し数 Number of repeat	2	



第19図 小片配向方法
Fig. 19 Flake orientation procedure.

小片の厚さについては小片長さ形状による差はほとんどなかった。厚さ形状は平均0.35mmとやや設定より薄い方に分布していることが明らかとなった。

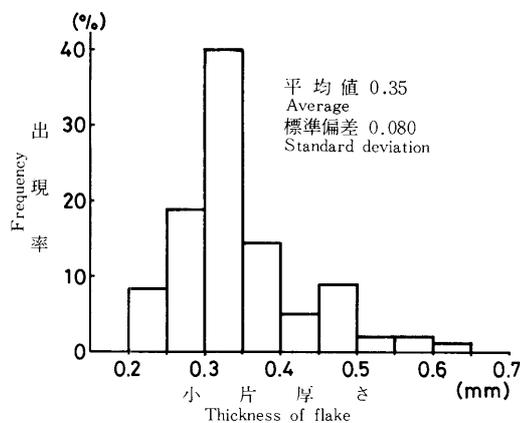
第23表は小片の長さ形状が20, 40, 60 mmの配向角を示したものである。

小片配向角はスリットと小片のなす角度を測定して求めたものであるが、各小片長さ条件とも配向角は一定となっており、10~11°を示し、分布状態が良く似ていることを示している。このことは、ボード材質に対する試験結果が、小片長さの違いによる配向角の影響がないことを意味している。

7.2.2 ボードの材質試験

7.2.2.1 曲げ強さ

第21図はボードの曲げ強さと成型方法、油種類、小片長さの効果図を示したものである。成型方法については高度に有意差(危険率1%)が、油種類、小片長さについても危険率5%で有意差が認めら

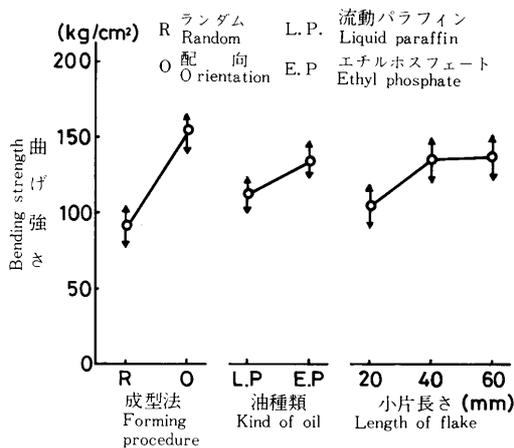


第20図 原料小片の厚さ頻度分布
Fig. 20 Frequency distribution of flake thickness.

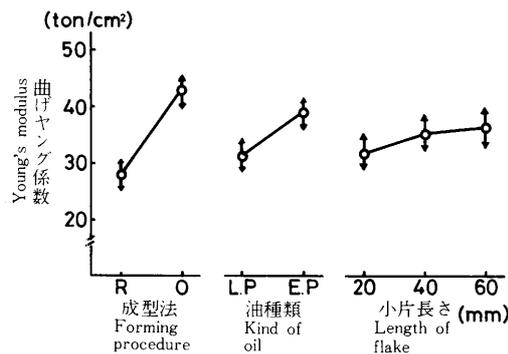
第23表 小片の配向度
Table 23. Orientation of flake.

小片長さ Length of flake (mm)	平均配向角 Av. of orientation angle (degree)	標準偏差 Standard deviation (degree)	測定数 Number of measurement
20	10.7	13.3	101
40	10.5	13.5	127
60	10.8	13.3	110

れる。成型方法についてはランダム成型に対し配向成型は約1.5倍の効果があることが示された。また、この製造条件は流動パラフィンの最適条件であるが、エチルホスフェートが10~20%高いことを示した。小片の長さ効果についても、水準間に有意な差が認められたが、40mmと60mmとではあまり変化はみられない。曲げ強さは小片長さが60~100mmまではほぼ比例して高くなるとされているが^(31, 32)、今回の実験の結果では多少異なった。このことは、60mm小片の長さ形状が設定より10%短かったこと、結合剤がセメントであり、その上



第21図 曲げ強さにおける効果図
Fig. 21 Effect graph on bending strength.



第22図 曲げヤング係数における効果図
Fig. 22 Effect graph on Young's modulus.

油処理の有無なども考えられるが、更に検討する必要があると思われる。曲げ強さでみると20mmの小片長さを100とすると40mmで124, 60mmで127となると言える。

7.2.2.2 ヤング係数

第22図は曲げヤング係数における分散分析の効果図を示したものである。

結果は曲げ強さと同様に、成型方法、小片長さ、油種類に有意差が認められた。成型方法についてはランダム成型に比べ約50%程高い値を示した。20mm小片のボードの曲げヤング係数100とすると40mmで109, 60mm小片で112となる。

7.2.2.3 エチルホスフェート

第23図はエチルホスフェートについての小片の長さに対する曲げ性能変化を示したものである。

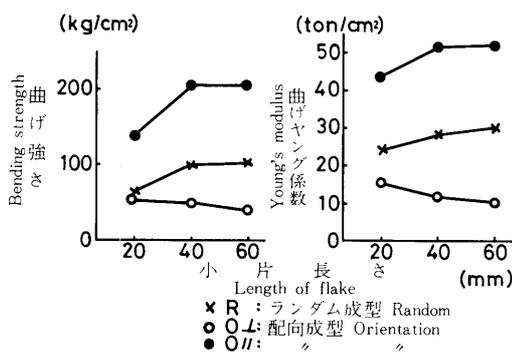
曲げ強さ、曲げヤング係数については、小片長さが長くなるに伴い高い値を示すが、配向ボードの直交方向では、それらは多少低くなる傾向を示している。配向ボードの直交方向の曲げ強さに対する平行方向の値は、20mm小片で2.5倍、40mm小片で4.2倍、60mm小片で5.2倍と小片長さが長くなるほど両者の差が大きくなり、平行方向の強度が著しく高くなることを示している。

また、各々の配向角は平均10°と高くしかも均一であるので、小片の長さ効果が大変大きいことを意味している。

7.2.2.4 はく離強さ

第24図ははく離強さの分散分析の効果図を示したものである。

はく離強さについては、今回のボード製造条件では特別多くの因子を与えなかったため、油種類だけに有意差が認められた。成型方法、小片形状には有意差の現れる要因がないためこのような結果となった。図よりも明らかなようにエチルホスフェートは流動パラフィンと比べて



第23図 ランダム成型、配向成型(//)別ボードの曲げ性能

Fig. 23 Bending properties of board in relation to mat formation procedure.

約30%内部結合が高くなることを示している。

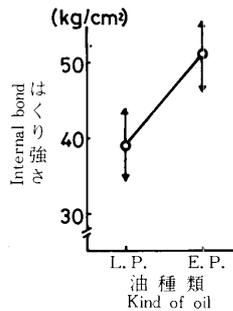
7.2.2.5 ボードの吸水率

第25図はボードの吸水率についての分散分析の効果図を示したものである。

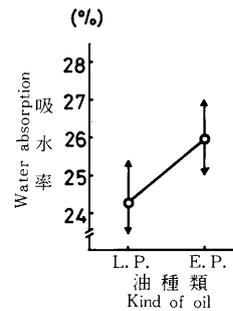
ボードの吸水率についても、これを左右する因子は少ないため、油種類間だけに有意差が認められた。エチルホスフェートは流動パラフィンより強度の面では好ましいが、ボードの吸水率に対してはむしろ数%の低下がみられた。ボードの表面形状は小片長さが長くなるほど悪くなり、吸水率への影響が懸念されたが、今回行った実験結果では、そのような結果はみられなかった。

7.2.2.6 工程平均

曲げ強さ、曲げヤング係数、はく離強さについては、工程平均を推定した結果(第24表)、ランダム成型では曲げ強さ約100kg/cm²、曲げヤング係数約30ton/cm²、はく離強さ



第24図 はく離強さについての効果図
Fig. 24 Effect graph on internal bond.



第25図 吸水率についての効果図
Fig. 25 effect graph on water absorption.

第24表 マット成型方法別ボード材質 (95%信頼区間)

Table 24. Properties of wood cement board composed of flake type larch particle in relation to mat forming method (95% confidence interval).

マット成型法 (フレイク散布法) Mat forming method (Flake spreading)	曲げ強さ Bending strength (kg/cm ²)	ヤング係数 Young's modulus (ton/cm ²)	はく離強さ Internal bond (kg/cm ²)
ランダム散布 Random	103±15	30±4	4.6±0.5
配向散布 Orientation	201±18	51±4	4.6±0.5

約 5.0kg/cm²のボードが、配向成型では曲げ強さ 200kg/cm²、曲げヤング係数 50ton/cm²、はく離強さ約5.0kg/cm²のボードが製造できるものと推定される。

7.3 まとめ

小片の長さについては60mm小片が最も高い曲げ性能が得られる。これを原料としてエチルホスフェートを前処理剤に用い、ランダム成型すると、曲げ強さ100kg/cm²、曲げヤング係数30ton/cm²、はく離強度4.6kg/cm²のボードが得られる。

また、60mm小片で配向成型方法を採用した場合、曲げ強さ200kg/cm²、曲げヤング係数50ton/cm²、はく離強さ4.6kg/cm²のボードが得られることが明らかとなった。

配向成型方法を採用した場合、ランダム成型の2倍の曲げ強度、ヤング係数が得られることから、この製品の用途には床下地材への適応も考えられる。また、他の性能も優れていることから、本道のような冬期における床下環境が非常に多湿となる地域では、この種のボードの応用も大きな可能性をもつものとする。

8. 油処理の効果について

木質セメントボードに関するセメントの硬化不良の原因を明らかにし、その防止方法を見出すことは、この種ボード工業の発展にとって欠くことのできない重要課題の1つである。我々はカラマツを原料とするセメントボードの製造を検討してきたが、そのセメント硬化不良の防止方法として油処理を実施してきた^{20, 21, 22, 25, 27, 33, 34}。しかしながら、セメント硬化不良を防止する油の効果についてはいまだ十分な検討がなされていない。そこで今回は油処理前後での小片からの抽出物の挙動について検討を加えた。

8.1 実験

実験に用いた小片は厚さ0.4mm、長さ40mmであり、小片は乾燥せず油処理を行った。油処理量は木質重量比で5%である。

セメント混練水の調製は、セメント1kgに対し、水を1.2l加え、時々攪拌しながら室温で1時間放置した。混合物はろ別し、そのろ液に新しくセメントを1kg加え、同様に処理した。この方法をくりかえし、水1.2lに対してセメント3kgになるようにセメント混練水を調製した。

ろ液は薄緑色でpHは13.6であった。

8.1.1 セメント混練水による抽出

処理及び無処理小片をそれぞれ15gひょう量し、150mlのセメント混練水を加え抽出を行った。その後、小片をろ別し、ろ液を抽出液としての以下の実験に供した。

抽出時間は抽出量の経時的変化を把握するため、20分、1、2、3、6及び12時間とした。

8.1.2 抽出液の中性部と酸性部フラクション

各抽出時間により得られた抽出液から、各々50mlの液を採取し、石油エーテルで6時間連続抽出を行った。この石油エーテル抽出液に無水硫酸ナトリウムを加え、脱水、乾燥をした後、溶媒を減圧留去した。更に、この残渣を45℃で減圧乾燥し、中性部フラクションとした。

一方、石油エーテル抽出した各残渣は希硫酸でpHを2.0とした後、エーテルで6時間連続抽出を行った。エーテル抽出液は無水硫酸アンモニウムで脱水、乾燥した後、エーテルを減圧留去し、その残渣を40℃で減圧乾燥し、酸性部フラクションとした。

また、酸性部フラクションは95%アルコール50mlに溶解し、紫外線吸収スペクトルを測定した。更に、酸性部フラクションのフェノール性水酸基の性質を知るため、中性溶液とアルカリ溶液による示差吸収スペクトルを測定した。

8.1.3 抽出液中の糖成分の分析

各抽出液から50mlを採取し、72%硫酸2.5mlに水を加え、3%の硫酸濃度に調製した。これを環流冷却しながら、抽出液中の多糖類を2時間、酸加水分解した。この際、酸不溶物は1G3のグラスフィルターでろ別し水洗浄した。また、この洗浄液もろ液に入れ全量を100mlとし、酸加水分解液とした。

加水分解後、メスピペットで10mlを採取し、含有する還元糖量をベルトランド法で測定した。還元糖の定量のためにカラマツの水抽出物から単離、精製したアラビノガラクトンを使用し検量線を作製した。

また、酸加水分解液中に含まれる単糖類を検討するため、陰イオン交換樹脂(R-45CO₃型)で加水分解液を脱イオンした。その溶液を一度、減圧乾固して2mlの水:アルコール(1:1)を加え、これに100mgの四水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)を添加し、4時間放置して還元反応を行った。反応終了後、過剰なNaBH₄は酢酸で分解し陽イオン交換樹脂(R-120H型)でナトリウムイオン(Na⁺)を除去した。更に、これに10mlのメチルアルコールを加え、減圧留去する操作を数回繰り返しホウ酸を除いた。得られた糖残渣を十分に減圧乾燥した後、ピリジン2mlと無水酢酸2mlを加え閉管し、105℃、24時間加熱しアセチル化した。アセチル化物はジオキサンに溶かし、ガスクロマトグラフィーにより、単糖類の測定を行った。

なお、ガスクロマトグラフィーの条件は下記のとおりである。

- 1) 固定相液体: ECNSS - M (3%) , (Organo silicon polymer)
- 2) 担体 : Gas chrom Q60 / 80mesh , (Applied Science 社製)
- 3) カラム温度 : 200

- 4) 注入口・検出器温度：250
 5) キャリアガス，流量：N₂，50 ml/min.

8.1.4 カラマツの化学組成

カラマツ材の化学組成を知るために，各種溶媒による抽出とリグニン含有量の分析を行った。用いた溶媒は石油エーテル，エーテル，95%エチルアルコール，アルコール：ベンゼン混液（1：2），冷水（48時間），温水（3時間），1%NaOH（1時間）である。このうち冷水，温水抽出液は酸加水分解し，構成糖をガスクロマトグラフィーによって測定した。

8.2 結果と考察

今回行った実験条件は実際のボード製造条件に合わせた。これまでの結果から，木質/セメント比が1/3の時，水/セメント比は0.40/1が最適とされている。このため，木質100gに対しては水が120gが上記条件に相当する。このような条件を採用すると，小片が水に十分浸せきしなくなる。セメント混練水に木質が十分浸せきされることが，再現性ある結果を得るために必要な条件である。しかし，実験では，若干実際のボード製造条件とは異なるがやむを得ず小片15gに対し，水150mlのセメント混練水を用いた。

8.2.1 処理及び無処理小片の抽出量の変化

第25表は処理及び無処理小片の各抽出時間における抽出量の変化と酸性部フラクションの紫外線吸収スペクトル，示差吸収スペクトルの極大値の変化を示したものである。

表からも明らかのように，無処理と処理小片では抽出量において顕著な差が認められた。各フラクションとも抽出時間が長くなると抽出量が増加することが示された。

抽出物では中性部が3～9%と最も少なく，酸性部は13～27%で，糖類が最も多く全体の60～80%を占めている。このことから，セメント混練水には糖類が主体的に抽出されている

第25表 油処理および無処理小片の抽出量とその紫外線吸収スペクトル

Table 25. Extract from oil treated and no-treated larch flake by water of portland cement and their UV spectrum absorbancy.

小片種類 Kind of flake	抽出時間 Extraction time (h)	抽出量 Extraction				UVスペクトル吸光度 UV Spectrum		
		中性部 Neutral fraction (mg) (%)	酸性部 Acidic fraction (mg) (%)	還元糖 Reducing sugar (mg) (%)	合計 Total (mg) (%)	95% EtOH λ 287 mμ	示差 λ 332 mμ	$\frac{d\lambda 332 m\mu}{\lambda 287 m\mu}$
無処理フレーク Untreated	20 (min)	72.1 (8.9)	220.2 (27.1)	520.4 (64.0)	812.7 (100.0)	0.62	0.42	0.68
	1	96.0 (7.8)	231.9 (18.9)	899.7 (73.3)	1227.7 (100.0)	1.16	0.86	0.74
	2	103.4 (6.5)	371.7 (23.4)	1113.2 (70.1)	1588.3 (100.0)	1.56	1.07	0.69
	3	102.1 (6.3)	312.2 (19.3)	1200.7 (74.3)	1615.0 (100.0)	1.86	1.38	0.74
	6	109.1 (6.7)	320.7 (19.7)	1195.3 (73.6)	1625.1 (100.0)	2.34	1.57	0.67
	12			1454.1				
油処理フレーク Oil treated	20 (min)	23.5 (5.0)	90.3 (19.3)	353.2 (75.7)	467.0 (100.0)	0.56	0.43	0.77
	1	51.7 (6.7)	119.3 (15.5)	596.7 (77.7)	767.8 (100.0)	0.88	0.66	0.75
	2	50.1 (4.9)	154.4 (15.0)	822.3 (80.1)	1026.8 (100.0)	1.14	0.85	0.75
	3	88.4 (6.6)	242.3 (18.7)	999.9 (75.1)	1330.6 (100.0)	1.42	1.04	0.75
	6	58.9 (3.7)	212.1 (13.4)	1316.2 (82.9)	1587.2 (100.0)	1.78	1.36	0.76
	12			1334.6				

ことが認められた。

8.2.2 抽出時間と抽出量の関係

第26図は処理及び無処理小片の抽出量の変化を示したものである。抽出時間20分における抽出量は無処理小片が813mgであるのに対し、処理小片は467mgで、油処理によって抽出量は約半分に減少することが分かった。抽出時間が長ければ無処理、処理とも抽出量が増加するが、処理小片の方が増加傾向は小さく油の処理効果が明瞭に示された。処理時間が6時間を超えると両者の差はなくなるが、セメントの硬化現象でみると、セメントの硬化はセメントと水の混合以降、数十分から開始されるので、木質の成分がセメントに作用するのは比較的早い時間なため効果を示したものと考えられる。

油処理は水・セメントの混合の初期段階で抽出を大きく抑制するためには、セメントの硬化に対して悪影響を示さないものと思われる。

8.2.3 中性部及び酸性部フラクション

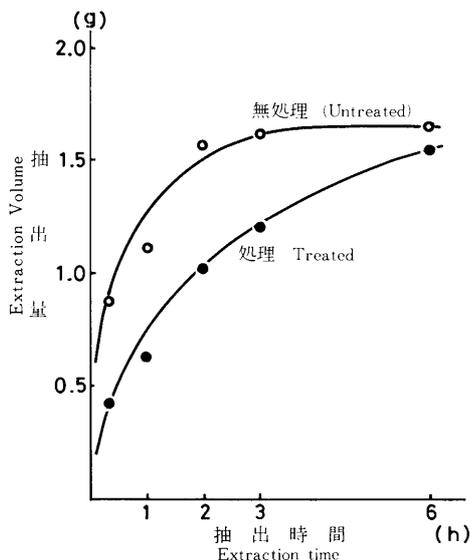
第27図は中性部と酸性部フラクションの時間的抽出量変化を示したものである。

一般に、中性部フラクション部分には-ピネン、1-メントールなどのテルペノイド類、-シトステロール、テトラコシルアルコールなどの高級アルコールが含有している。20分において処理小片が23.5mgであるのに対し、無処理は72.1mgで約3倍抽出量が多くなっている。このことは、油処理が中性部フラクションにおいても、抽出抑制効果を示すことを意味している。中性部は他のフラクションと異なり、抽出量は約1時間程度の抽出時間でほぼ一定となり、その後はあまり変化しないことを示している。

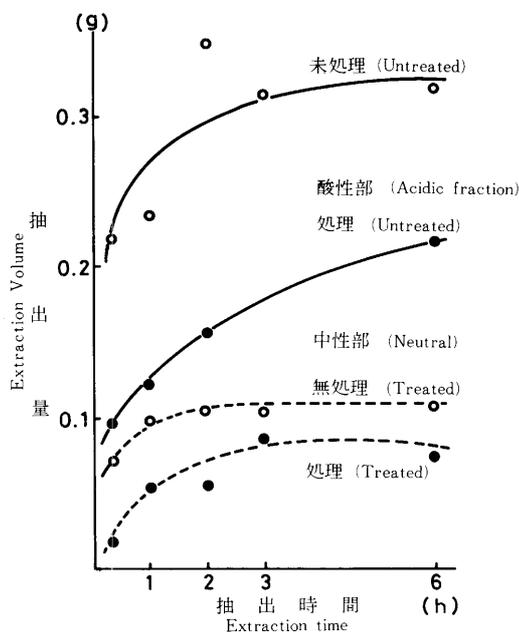
酸性部フラクションは樹脂酸のような脂肪酸類及びフラボノイド、リグナン、タンニンなどのポリフェノール類を含む。抽出量の変化は中性部と同様に、処理されたものの方が抽出量が少なくなっている。抽出量は約半分程度の減少がみられる。

8.2.4 酸性部フラクションの紫外線吸収スペクトル

酸性部のポリフェノール類に関する知見を得るために、酸性部を95%アルコールに溶解し



第26図 抽出量の経時変化
Fig. 26 The change of extraction.

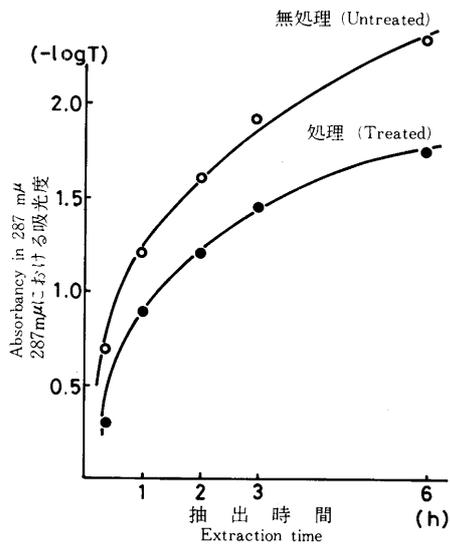


第27図 中性部、酸性部フラクションの経時変化
Fig. 27 The change of neutral and acidic fraction

て、紫外線吸収スペクトルを測定した。また、ポリフェノール類の水酸基の置換パターン、及び水酸基含量に関する知見を得るために、中性部とアルカリ溶液の示差吸収スペクトルを測定した。

第28図は287m μ での吸光度の変化を経時間にしたものである。吸光度に関しても、抽出時間により抽出量は増加の傾向を示している。また、第29、30図は紫外線吸収スペクトルと示差吸収スペクトルの違いにおける吸収曲線を示したものである。

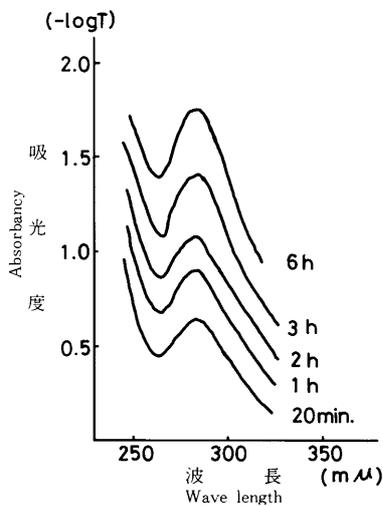
両曲線は油処理の有無にかかわらず、また、抽出時間の増加に関係なく、ほとんど類似したパターンを示した。抽出されるものはほとんど同一のものであることを意味している。しかし、極大吸収を示す287m μ の吸光度は、抽出時間の増加に伴い大きくなる傾向をみせており、ポリフェノール類の抽出量の増加が認められる。



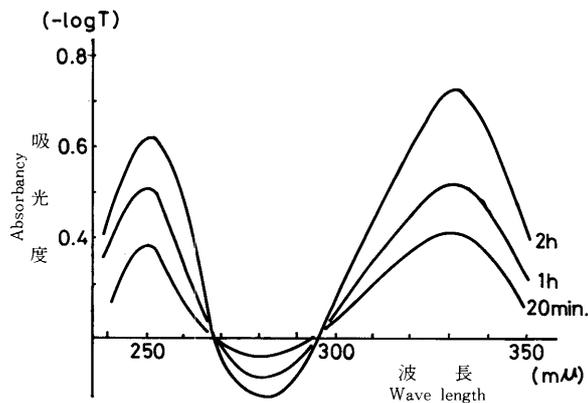
第28図 287m μ における経時変化
Fig. 28 The change in 287m μ

ポリフェノール類の水酸基含量の指針となる 287m μ の吸光度に対する示差吸収スペクトル曲線の極大吸収を示す 250m μ と332m μ の吸光度の比は、油処理の有無にかかわらず、およそ0.74を示した。

簡単なリグニンモデル化合物を参考にして計算するとセメント混練水により抽出されたポリフェノール類は、芳香核当たり 0.5個のフェノール性水酸を有すると思われる。287m μ の極大吸収波長はジヒドロフラバノール類が主要なポリフェノール類の1つと推定される。一般に、フラボノール類は 320~370m μ 、カテキン誘導体、タンニン類及びリグナン類は 270~285m μ 、スチルベン類は 360m μ 付近に極大吸収を示す。このことから、示差吸収スペ



第29図 紫外線吸収スペクトル
曲線 (処理)
Fig. 29 UV spectrum of treated



第30図 示差吸収スペクトル曲線 (処理)
Fig. 30 Differential absorbance spectrum (treated)

クトルによる332m μ の波長は5.7.4 - トリヒドロキシフラボノールの置換パターンに酷似している。

タンニン類、フミン質やリグノスルホン酸カルシウム等のポリフェノール類がセメントの硬化に悪影響を及ぼすことが知られている。これらのフェノール類はセメント可溶性成分である水酸化カルシウムと反応し、にかわ質や難溶性の物質を形成し、セメント粒子の周囲に沈着し、セメントの水和、結晶化を妨げる。

5.7.4 - トリヒドロキシフラボノール類もタンニン酸骨格である。カテキン誘導体の水酸基置換パターンを有するので、同様にカラマツのセメント硬化阻害物質の1つと推定される。

なお、酸性部の脂肪酸の量的割合は検討しなかったが、脂肪酸は心材部よりも辺材部に多く含有する成分なので、カラマツ間伐材においても重要な成分となる。脂肪酸のある種類ものはセメント硬化不能もしくは硬化を遅らせることが知られている。この酸はセメントペーストに混入すると約30分間でセメントペースト中のカルボン酸濃度が著しく減少する。また、影響を与えないものは30分を経過しても、凝結終了後でもセメントペースト中の濃度はあまり変わらない。

これは、生じた脂肪酸カルシウムの溶解度の相違に基因し、カルシウム塩の溶解度の小さなものは、セメント粒子の表面に析出してしまいうためである。

8.2.5 多糖類及びアラビノガラクトンの抽出量

糖類も中性部、酸性部の場合と同様に、油処理することにより多糖類の溶出を抑制することが認められた。また、その効果は浸せき時間、すなわち抽出時間が短いときに大きいことを示している。

セメント混練水により抽出されるカラマツ間伐材の抽出物中に占める多糖類の量及び比率は油処理小片で20分間、1時間、6時間の抽出で各々 353mg (75.7%)、597mg (77.7%)と1316mg (82.9%)で、無処理小片は各々 520mg (64.0%)、899mg (73.3%)と1190mg (73.6%)であり、抽出時間の増加に伴い、その量と比率が増加する傾向にある。

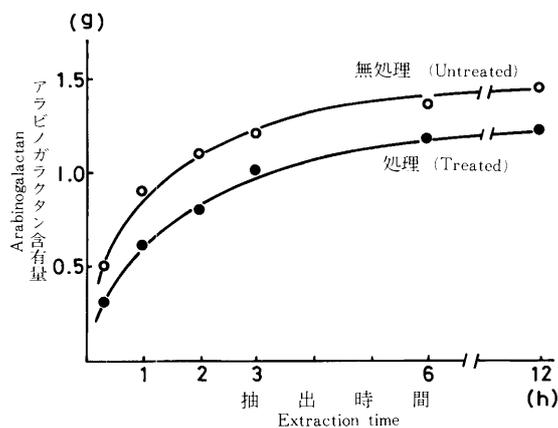
第31図は抽出物中のアラビノガラクトンの抽出量の経時変化を示したものである。

図からもみられるように、油処理の有無にかかわらず、抽出量は抽出時間が長くなるに伴いアラビノガラクトンも増加している。しかし、油処理を行うと全体として約30%ほど抽出量が抑制されたことが分かった。多糖類の構成残基を検討するために、抽出物の酸加水分解

液の単糖類を糖アセテートにかえてガスクロマトグラフィーで検索した。

第32図はアラビノガラクトンの加水分解物のアセテートと抽出物の酸加水分解物のアセテートのガスクロマトグラムを示したものである。

抽出物のガスクロマトグラムは標品のアラビノガラクトンのそれとほぼ一致している。クロマトグラムはアラビノースとガラクトースに相当する主要なピークキシロースに当たる小さなピークの存在を示した。したがって、抽出物の糖類はアラビノガラクトンと結論づけられる。



第31図 アラビノガラクトン含有量の経時変化
Fig. 31 The change of Arabinogalactan.

糖類がセメント硬化に悪影響を与えることは良く知られている。ショ糖の研究結果³⁾によるとごく少量であってもセメントの凝結硬化は有害で、0.075~0.1%で緩結が最もひどく、0.1~0.2付近で急結性となる。糖類はセメントペースト中の水酸化石灰とカルシウムサッカレート $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$ にも似た構造を持つ難溶性物質を形成する。ガラクトランも同様にセメントや水酸化石灰と練り混ぜた時著しい濃度低下を示すことから、セメントの硬化に異常をきたすものと考えられる。

8.2.6 カラマツ材の化学分析

カラマツ木粉を石油エーテル、エーテル、95%エチルアルコール及びアルコール、ベンゼン混液で順次抽出したが、各溶媒の収率は各々0.4、0.3、2.2と0.6%であった。抽出物の全量は3.5%であった。

冷水、温水及び1%NaOH抽出物量は脱脂木粉に対し各々4.4、5.8、22.2%であり、未脱脂木粉に対しては各々4.3、5.6、22.2%であった。

カラマツ材のアルカリ抽出液は褐色を呈し、なお、若干のポリフェノール類を含むものと思われる。脱脂木粉の klason リグニン含有量は31.4%であったが、温水及びアルカリ抽出後のカラマツ残渣木粉のそれは29.6と26.0%であった。したがって、温水、アルカリ抽出によって1.8と5.4%の高分子フェノール類が溶出したことになる。

8.3 まとめ

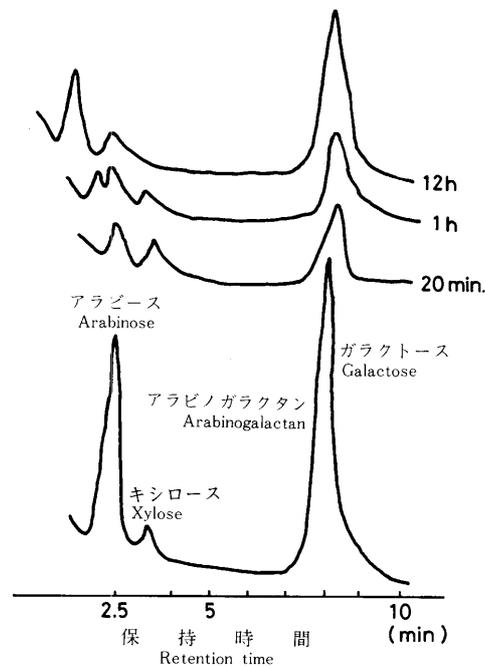
カラマツ材のセメント硬化不良防止法として開発した油処理の有効性を検討した。

セメントペーストから調製したセメント混練水によるカラマツ油処理小片の抽出量は未処理小片に対し、抽出初期段階では約半分程度に抑制されることが明らかとなった。

セメントの硬化にとっては、水・セメントの初期段階で大きな影響を与えるため、このような現象は極めて効果的であることを示している。

以上のことから、カラマツの硬化不良を防止するための前処理として油類の採用は有効な方法であると言える。

なお、りん酸エステル処理による糖類の挙動について検索した結果³⁶⁾では流動パラフィンとは若干異なった挙動を示したが、カラマツのセメント硬化阻害物質として知られたアラビノガラクトランの抽出量は大きく抑制されており、流動パラフィンと同様の効果のあることが示されている。



第32図 アラビノガラクトランと抽出物のガスクロマトグラフ
Fig. 32 Gaschromatogram of arabinogalactan and extracts

9. 結 言

木質セメントボードの製造において、原料木質によるセメント硬化不良問題は最大の課題であり、この種工業の発展において大きな壁となっている。

本研究はカラマツ間伐材の利用技術開発の一環として取り組まれ、カラマツ材によるセメント硬化阻害を防止する方法を見出し、外装用硬質木片セメント板の製造技術の確立を検討したものである。

本研究では、まず第1にカラマツ材のセメント硬化不良を防止する方法として油処理方法を考案し、これによるボードの製造条件とボードの材質性能を検討した。

その結果、容易でしかも比較的少量の油でセメントの硬化不良を防止できることが明らかとなった。また、この方法は生材状態（高含水率の小片）にも適用が可能であることが判明し、実生産工程に容易に取り入れられることが分かった。

しかしながら、この種ボードの最大の特徴である、難燃性能については、極めて少量の処理（3%以下）しか採用できず、処理油はボードの難燃性を低下させる原因となることが明らかとなった。

そこで第2に、カラマツ材のセメント硬化不良を防止しつつ、ボードに難燃性を付与することを検討した。木質の難燃化技術において主として用いられる薬剤は無機系防火剤であるが、これら無機防火剤の多くは、セメント・水との混合時において、セメントの強いアルカリによって分解し、その性能を十分発揮しなかったり、ボードの材質を低下させるため採用できないことが知られており、木質セメントボードの難燃化技術は確立していない。

そこで、油と同等の物理化学的性質を持ち、かつ木質の難燃化に有効に作用する防火剤の採用を検討した。そのため、はっ水性と難燃性を合わせ持つ鉍酸のハロゲン化エステルに着目し、セメントの硬化不良を防止しつつ、ボードに難燃性を付与することを検討した。この処理剤としてクロロエチルホスフェートとクロロプロピルホスフェートを選択し、これによるボードの製造とボードの材質試験を実施した。

その結果、鉍酸のハロゲン化エステルはセメントの硬化不良を防止する効果をもち、かつボードの製造条件も幅広いことが分かった。その上、油処理のようなボードの難燃性能を低下させることもなく、JIS A 1321 の準不燃材料の規格に合格するボードの製造が可能であることが明らかとなった。

本方法によるセメント硬化不良防止のメカニズムについてはいまだ不明の点が多いが、そのメカニズム解明のための基礎的実験では、油処理によりセメントの結晶化・強度発現に重要な混合の初期的段階において、木質からの抽出物の浸出が大幅に抑制される結果を得ている。

本道の気候風土は積雪寒冷地であり、住宅部材には多くの過酷な条件が加わる。そのため外装用ボードの性能も耐久性（耐水、耐火、耐凍結融解性等）と断熱性において優れたものが求められる。近年、本道の木造住宅には乾式壁工法が普及し、各種サイディングボードが大きな伸びをみせて使用されている。しかし、本道における外装用ボードメーカーは少なく、また規模も小さいため、流通しているボードの多くは、本州から移入されているものである。

このような背景から、道内資源を原料とした外装用ボード工場の道内立地条件は十分にあると考えられる。カラマツ材のセメント硬化不良を防止し、外装用木質セメントボード製造技術の基礎資料は得られたものと判断されるので、今後この基礎資料をもとに民間企業へ技術移転し、道内企業による道内工場立地のための検討を行いたいと考える。

10. 要約

本研究は道産カラマツ間伐材を原料とする木質セメントボードに関するものである。

本道のカラマツ人工林は戦後急激に増加し、現在50万haにも達している。これらのカラマツ人工林は間伐期を迎えており、将来カラマツの優良大径木を生産する上で、間伐はより一層促進されなければならない。

このような状況から、カラマツ間伐小径材の利用技術開発は林業・林産業の両サイドから強く求められている急務な課題である。

一方、本道の木造住宅の外壁材は近年大きな変化をみせている。これまで主であったモルタル壁が年々急激な減少をみせ、これに換わって各種サイディングボードが大きな伸びをみせている。これはモルタルは強度がなく、クラックが入る欠点を持ち、断熱性が無いためである。それに対し、各種サイディングボードは乾式壁工法の普及、省エネルギー思想の広まりによる高断熱材料へのニーズの高まり、住宅に対する耐久性、居住性の追求などにより、品質が均一で、性能の高い材料として認められてきたためである。

このような背景から、カラマツ間伐材を原料とする外装用木質セメントボードの道内立地を検討するため、ボードの製造試験を実施した。

カラマツ材を木質セメントボードの原料として利用する上で最大の課題は何と言ってもカラマツ材のセメント硬化不良を克服することである。カラマツ材に限らず、原料とする木質によってセメントが硬化不良を起こすため、この種工業では原料木質の選択を余儀なくされており、このことがより大きな発展の妨げとなっている。このセメント硬化不良を防止するため、古くから多くの研究者によって検討されているが、未だ工業化されたものはない。

以上のことから、本研究は木質セメントボードの製造に関し、そのセメント硬化不良を防止する方法を見出し、ボードの製造技術に関する基本的知見を得たものである。

第2章 カラマツ材のセメント硬化不良を防止するため、木質から阻害物質がセメントゲル中に溶出する、木質の細胞孔の密閉に注目し、その処理剤として、尿素・メラミン系樹脂、流動パラフィン、廃油を用いた実験結果を示す。

カラマツ材のセメント硬化不良を防止するためには尿素・メラミン系樹脂は10%、流動パラフィン、廃油は1～5%の処理が必要であることが明らかとなった。また、北洋カラマツ材についても油処理により、セメントの硬化不良は防止できることが認められた。

カラマツ材のセメント硬化不良を防止する方法として油処理法は容易で安価なものであり、ボードの実生産工程に採用可能な方法ではないかと考えられる。

第3章 第2章の実験で用いた原料の含水率は気乾状態のものであった。しかし、木質セメントボードの実生産工程では原料木質は生材状態（高含水率）で用いられている。このことから、本章では高含水率の小片を用い、油処理の適用を試みたものである。

油処理による方法は高含水率の小片にも適用できることが明らかとなった。しかし、実験において、脱型時間が約16時間では、塩化カルシウムの添加は不可欠であることが認められた。小片の含水率が高い場合には油種類によって異なり、流動パラフィンによる処理がボード材質において最も良好な値を示した。

第4章 第2、3章ではカラマツ材によるセメント硬化不良防止の方法について基礎的知見を得たものである。本章では製品とするボードの性能として、外装用途に使用可能な材質とするため、小片としてフレーク状小片を用い、その小片の厚さ形状とボード材質の相関を求め、外装用ボードとしての製造条件を検討したものである。

油処理方法のフレーク状小片への適用はボード材質の点から必要である。フレーク状小片の厚さ形状としては0.4mmのものが適していることが明らかとなった。油の処理量はでき

る限り少ない方が材質において優れている。

ボードの製造因子として、小片厚さ0.4mm、塩化カルシウム5%、水/セメント比0.55を採用した場合、ボードの材質は曲げ強さ100kg/cm²、曲げヤング係数27ton/cm²、はく離強さ4.0kg/cm²、吸水率25%、厚さ膨潤率3.0%となることが明らかとなった。

第5章 木質セメントボードは面材として建築物の壁や野地板に用いられているが、その大きな特徴は難燃性能にある。日本における難燃材料は JIS A 1321 によって規定されており、木造住宅の外装材料としては準不燃以上のグレードが求められている。

本章ではボードの難燃性能を試験し、処理油の難燃性能に与える影響について検討したものである。JIS A 1321 による規格のうち、T_c、C.A.I.については全く問題はなかった。しかし、油の処理量が多くなると発熱量(T_d)は急激に増加し、同時に残炎時間も長くなることが明らかとなった。規格値にすべて合格するには油の処理量は2.5%以下にしなければならないことが分かった。ただし、マウステスト(ガス有害性試験)の結果ではすべての条件で合格し、有害なガスの発生は認められなかった。

第6章 第5章における結果から、処理油は一定以上の処理量になると、難燃性能が低下するため、ボードの製造条件が狭く実生産工程において問題を生ずることが明らかとなった。このため本章ではボードに難燃性を付与することが必要となった。しかし、木質セメントボードの難燃化処理技術は未だ確立していない。一般に木質の難燃化に用いられる防炎剤は、木質セメント・水の混合時に、セメントの強いアルカリによって分解し、その機能を十分に発揮しない。

ここでは、油類とほぼ同等の物理的性能と難燃性とを合わせ持つりん酸エステルに注目し、これを用いてセメントの硬化不良を防止しつつ、ボードに難燃性を付与することを検討したものである。

りん酸エステルは流動パラフィン等の潤滑油と同様に、カラマツ材のセメント硬化不良を防止する効果を持っている。また、薬剤の処理は流動パラフィンと比べ、混合時間が短く、作業性も良いことが分かった。

りん酸エステルはボード製造条件において、水/セメント比が0.50~0.70と広い範囲で採用可能であり、また、塩化カルシウムの添加率も3%で十分である。

ボードの製造条件として水/セメント比が0.65、塩化カルシウム3%のとき、ボードの材質は曲げ強さ110kg/cm²、ヤング係数30ton/cm²、はく離強さ5.0kg/cm²が求められる。

りん酸エステル処理ボードの難燃性能はその処理量が2~8%の範囲で準不燃材料の JIS A 1321 にすべて合格することが明らかとなった。流動パラフィンと比較すると発熱量は約1/10、残炎時間は1/2に減少する。

マウステストによる有害ガス発生試験ではすべてのボードが合格であった。

以上のことから、りん酸エステルによる処理方法はセメント硬化不良防止条件、ボードの製造条件、ボード材質、難燃性能の点で流動パラフィン処理より優れていることが明らかとなった。

第7章 本章では原料小片の長さ形状の効果と小片の配向効果についてボードの材質をもとに検討した。

小片の長さ効果については60mmの小片を用いた場合に最も高い曲げ強さが求められる。この小片を用いてランダム成型法でホーミングしたボードは曲げ強さとして100kg/cm²が得られる。一方、同一小片形状で配向法でホーミングした場合には曲げ強さとして約200kg/cm²、曲げヤング係数50ton/cm²と約2倍の強度が得られることが明らかとなった。

このような製造条件によるボード製造は、この種ボードの新しい用途の拡大につながるも

のと考えられる。

第8章 本章はカラマツ・セメントボードの製造に関する前処理油のセメント硬化不良防止に対する効果を検討したものである。

実験はセメントゲル水を調製し、これにより、処理、無処理小片を経時的に抽出処理し、総抽出量、中性部、酸性部、糖類の挙動を測定した

油処理小片による抽出量は抽出初期段階で大幅に抑制され、未処理小片の約半分程度であった。抽出物中の中性部、酸性部及び環元糖の各フラクションも類似した挙動を示した。

以上のことから、カラマツ小片を油処理を行った場合、小片からの抽出物のセメントゲル中への移行が、セメント硬化に重要な意味を持つ小片、セメント、水三者の混合初期段階において、大きく抑制されるため、セメントの硬化不良が防止できたものと結論付けられる。

これらのことから、カラマツ材を原料とする木質セメントボード製造に関する基本的知見は得られたものと考ええる。

今後はこれらの知見を基に、外装用木質セメントボード製造工場の道内立地を検討する段階に入ることになる。

本研究の遂行に当たり北海道林務部部長千廣俊幸氏、林産試験場長信太 寿氏、林務部林産課主任技師川上英夫氏には終始御激励と有益なる御意見をいただいたことに深く感謝の意を表したい。

文 献

- 1) 継田視明ら：木材工業，Vol. 24，No.2，34（1969）
- 2) 商 享二ら：同 上，同 上，30（1969）
- 3) 鈴木節三ら：セメント技術年報，Vol. 13，160（1969）
- 4) 南 享二ら：建築技術，179号，135（1966）
- 5) 善本知孝ら：木材工業，Vol. 28，No. 7，6（1973）
- 6) 農林省農林水産技術会議：カラマツ利用開発に関する研究，93（1978）
- 7) 岡 淳平ら：木材工業，Vol. 13，No. 12，6（1958）
- 8) 屋代 真ら：木材工業，Vol. 23，No. 9，19（1968）
- 9) 同 上：同 上，Vol. 23，No. 11，15（1968）
- 10) 川村恵洋：第23回日本木材学会大会要旨集，124（1973）
- 11) 善本知孝ら：木材学会誌，Vol. 22，No. 1，63（1975）
- 12) 高木茂栄：化学，Vol. 4，270（1976）
- 13) 波岡保夫ら：林産試月報，231，17（1971）
- 14) 高橋利男ら：同 上，245，8（1972）
- 15) 同 上：同 上，247，6（1973）
- 16) 同 上：同 上，254，12（1973）
- 17) 同 上：同 上，259，14（1973）
- 18) 建築研究所：小規模住宅の新施行法の開発，181（1974）
- 19) 高橋利男ら：林産試月報，292，1（1972）
- 20) 山岸宏一ら：同 上，342，7（1980）
- 21) 同 上：同 上，347，8（1980）
- 22) 同 上：同 上，358，1（1981）
- 23) 葛西 章ら：同 上，314，6（1978）
- 24) 未発表資料
- 25) 山岸宏一ら：林産試月報，362，10（1982）
- 26) 波岡保夫ら：林産試研究報告 65号，85（1976）
- 27) 山岸宏一ら：第32回日本木材学会大会要旨集，170（1982）
- 28) 波岡保夫ら：林産試研報 65，88（1975）
- 29) 小野寺重男ら：林産試研報 69，57（1980）
- 30) 未発表資料
- 31) 高橋利男ら：林産試月報，336，1（1980）
- 32) 高野了一ら：木材と技術，13，4（1973）
- 33) 山岸宏一ら：林産試月報，369，1（1982）
- 34) 飯田信男ら：同 上，372，8（1982）
- 35) 佐野嘉拓ら：昭和57年度林産試委託研究報告書