

レジンシートによるオーバーレイに関する研究（第6報）

フェノール樹脂のビーター添加法によるレジンシートの製造に関する一実験

松 本 庸 夫⁽¹⁾

高 野 勲⁽²⁾

I 結 言

前報¹⁾²⁾では樹脂含浸法によって製造したレジンシートのオーバーレイ処理について報告したが、この方法では含浸操作上、ある程度以上厚いシートを製造することは困難であるうえ、材面の欠点を被覆したり、塗装性の改善を目的とする低含脂率のレジンシートの製造の際には多量の溶媒を蒸発させねばならず、熱効率の点で大変不利である。米国においてはフェノール樹脂をビーター中の繊維に添加して樹脂をふくむ厚い紙（含脂率は約15%といわれているが正確な数値は不明）を抄造し、それを合板にオーバーレイする方法が実用化されている。

ハードボードの品質向上のためや、湿潤強力紙をうるために、水中に分散させたパルプに水溶性のフェノール樹脂を添加し、その分散液を酸性化することによって繊維に樹脂を沈着せしめ、しかるのち抄造する方法が工業的に行なわれ、その際の樹脂の沈着率に関する研究も報告されている³⁾⁴⁾。これと同様の原理により、もっと多量の樹脂をビーター中のパルプに添加することによって低含脂率のレジンシートを作ることの可能性が予備試験によって認められた。そこで、この実験では繊維への樹脂の沈着率（Resin retention）におよぼすパルプの樹脂処理時の因子を調べ、さらにこの方法で得られたレジンシートの性質を調べたので、その結果を報告する。

本実験を行なうにあたり、終始ご指導いただいた堀岡邦典前材質改良科長（東京農工大学教授）、米沢保正林産化学部長、とりまとめにあたり適切なお助言をたまわった岩下 陸材質改良研究室長および同研究室のかたがた、香山 彊パルプ研究室長に厚く感謝する。

II 実 験 方 法

1. パルプの樹脂処理条件と樹脂沈着率（Resin retention）の解析

i) パルプの樹脂処理条件

パルプを前述の方法で樹脂処理する場合の変因子としてはいろいろのものが考えられるが、これらの中からつぎの5因子をえらび、これらが Resin retention に影響するか否かを解析した。このため、各因子に2水準をもうけ、これを $L_{16}(2^5)$ 型直交配列表にわりつけたのち、ランダムな順序で実験を行なった。採用した5因子はパルプの蒸解度、パルプのフリーネス、フェノール樹脂の重合度、樹脂添加量、樹脂処理時の温度である。各因子の2水準は Table 1 に示した。また、直交配列表への因子のわりつけに

(1) 木材部材質改良科材質改良研究室員 (2) 林産化学部パルプ繊維板科パルプ研究室員

Table 1. パルプを樹脂処理する時の条件因子と水準
Five factors and two levels of each at resin treatment of pulp.

因 子 Factors		水 準 Levels	
		1	2
A	フェノール樹脂の重合度 Degree of polymerization of phenolic resin	大	小
B	パルプの蒸解度 (未精選パルプのローエ価) Roe number of pulp before fine screening	5.1	17.4
C	パルプのフリーネス (カナディアン) (ml) Freeness (Canadian) of pulp	700~800 未叩解 Unbeaten	約 350
D	樹脂添加量 (全乾パルプに対する固形分量) (%) Amount of resin added (solid percentage based on dry pulp)	20	30
F	樹脂処理時の温度 (°C) Temperature at resin treatment of pulp	12	30

Table 2. 直交配列表 $L_{16}(2^{15})$ への因子割付表
Laying out factors to orthogonal table $L_{16}(2^{15})$.

No.	列 番															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2		1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3		1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4		1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5		1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6		1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7		1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8		1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
9		2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10		2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11		2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12		2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13		2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14		2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15		2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16		2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1
わりつけた因子 Laid out factor		A	B	A × B	C	A × C	B × C	D × F	F	A × F	B × F	C × D	C × F	B × D	A × D	D

あたっては、すべての2因子交互作用が解析できるように Table 2 のごとくわりつけた。

その他の樹脂処理条件については iii) に記述する。

ii) 試料

パルプ：蒸解度を異にするアカマツのクラフトパルプ（蒸解液の硫化度25%）2種（クラフトパルプとセミクラフトパルプの程度）を使用した。精選パルプはそれぞれの半量をフリーネス（カナディアン）約 350 ml まで Tappi スタandard ナイヤガラ型ビーターで叩解した。これらのパルプの諸性質は Table 3 のとおりである。パルプは遠心脱水器で脱水し、できるだけこまかくほぐしてよく混合し、含水率を測定したのち（含水率約70%，対湿潤パルプ），ポリエチレン袋に入れて冷凍室に保存した。

Table 3. 供試パルプの性質
Properties of pulps used.

パルプの記号* Symbol of pulp	未精選パルプの Roe number before fine screening	叩 解 Beating			リグニン含有量 Lignin content (%)
		叩 解 条 件 Beating condition		フリーネス (カナディアン) Freeness (Canadian) (ml)	
		Pulp concentration	Time		
B ₁ C ₁	5.1	叩解せず	Unbeaten	740	4.07
B ₁ C ₂		2 %	2 1/2 hrs	350	3.45
B ₂ C ₁	17.4	叩解せず	Unbeaten	725	14.5
B ₂ C ₂		2 %	4 2/3 hrs	355	13.5

* アルファベットは因子 Alphabets show factors.

数字は水準を示す Numbers show levels.

樹脂：材質改良研究室で合成したフェノール系樹脂（フェノール0.9モル，レゾルシノール0.1モル，ホルムアルデヒド2モル⁵⁾を用いた。フェノール 254 g と37%ホルマリン 486 g を混合し，20%カ性ソーダ水溶液を加えて pH を9.0に調整（20%カ性ソーダ 33 ml を要した）し，逆流冷却器を付して攪拌しながら 90~95°C にて反応せしめ，40~45 分後に水と度（反応物 5 g をとって冷却し，これに水を滴加して樹脂分が遊離してにごるまでに加えられる水量（%））が約300になれば約60°C に冷却し，レゾルシノール 33 g を等量のメタノールに溶解して反応液に加え，70°C でさらに反応を続け，全反応時間2時間25分のもものと3時間15分のももの2種（25°C における粘度は0.88ポイズおよび1.05ポイズ）を試験に供した。その合成経過は Fig. 1 に，樹脂の性質は Table 4 に示した。この樹脂の特色はほぼ中性であり，かつ自由な割合に水でうすめうること（水と度無限大）である。

Table 4. 供試フェノール系樹脂の性質
Properties of phenolic resins used.

樹脂の記号 Symbol of resin	全反応時間 Total reaction time (hour : min)	水 和 度 Water dilutability	粘度 (25°C) Viscosity at 25°C (poise)	pH	樹脂固形分 Solid content (%)
A ₁	3 : 15	無限大 (Freely soluble)	1.05	7.8	46.5
A ₂	2 : 25	無限大 (do.)	0.88	7.8	46.5

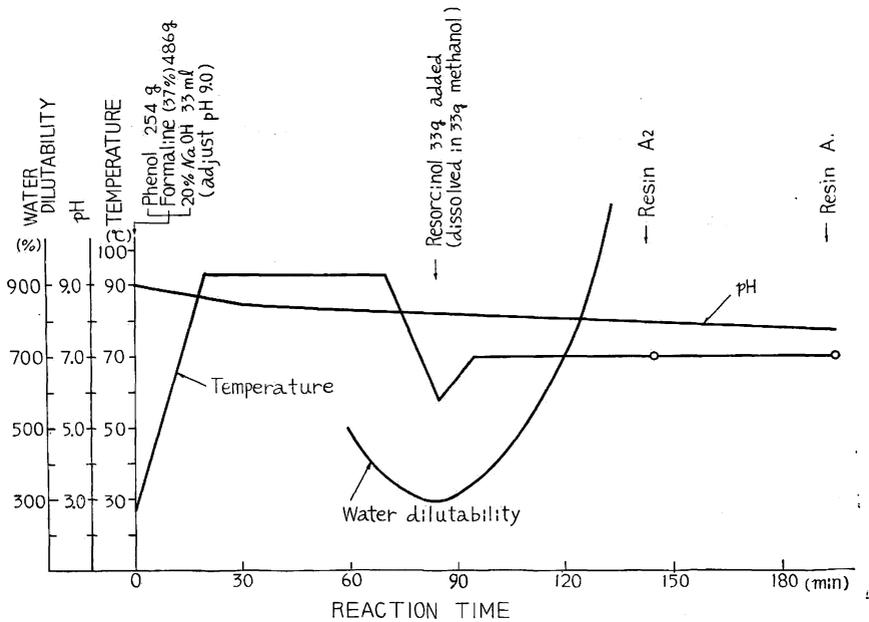


Fig. 1 中性水溶性フェノール系樹脂の合成反応経過
Process of neutral water-soluble phenolic resin synthesis.

iii) パルプの樹脂処理と試験シートの抄造

全乾量 30 g に相当する前記ウェットパルプを取り、i) のわりつけ表によって決められた条件にしたがって 12°C または 30°C の純水約 2.2 l を加え、試験用ディスインテグレーターで 7,500 回転処理し、5 l 容ポリエチレン製円筒容器に移し、さらに純水を加えて全量を 3.0 kg とした (パルプ濃度 1% となる)。つぎに所要量の樹脂 (全乾パルプに対し樹脂固形分 20% または 30% で、供試樹脂換算 12.9 g または 19.4 g) を約 25 ml の純水でうすめ、1/20 IP モーターに直結したプロペラ型攪拌機で攪拌しつつある上記パルプ分散液に加え、樹脂容器をさらに約 25 ml の純水で洗い分散液に加えた (この際の pH: 7.9)。これを 30 分間攪拌したのち 5% カリ明バン 溶液を添加して pH を 4.5 に調整し (カリ明バン溶液の所要量: 樹脂量 12.9 g の時は 20~25 ml, 樹脂量 19.4 g の時は 25~30 ml), カリ明バンを添加しはじめた時から起算して 15 分間攪拌をつづけ、その後さらに 45 分間静置した。この間、パルプ分散液は所定の 12°C (12~14°C) または 30°C を保持するようにした。

つぎに処理物に純水を加えて 4.0 kg とし、0.4 kg (全乾パルプ約 3 g) ずつに 10 等分し、Tappi スタンダード法により試験シートを抄造した。プレスして脱水したウェットシートは乾燥枠にはさみ、沈着した樹脂分を硬化せしめる処理を兼ねて熱風乾燥器中 130°C で 15 分間乾燥した。これによって直径約 16 cm, 坪量約 150 g/m² の試験シート 10 枚を得た。なお、この樹脂処理によって得たシートを以後レジンスシートと記すこととする。

iv) Resin retention の算出

直接法 (重量法): 加熱乾燥後のレジンスシート (各試験条件ごとに 10 枚) は 20°C, 関係湿度 66% において調湿したのち、その重量を測定し、その一部の試料について含水率を測定して全乾重量を計算した。これとは別に空試験 (ブランクテスト) として樹脂処理を行なわないで抄造、乾燥したパルプシートにつ

いて全乾重量を求め (空試験は4種のパルプにつき2回ずつ行ない、それぞれ平均をとる)、次式によって Resin retention およびレジンシートの含脂率を計算した。

$$\text{Resin retention } (R) = \frac{r}{r_0} = \frac{W - W_0}{r_0} \times 100 (\%)$$

$$\text{レジンシートの含脂率 } (R.C.) = \frac{r}{W - r} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 (\%)$$

ただし、 r_0 : パルプの樹脂処理時に添加した樹脂固形分量、 r : パルプに沈着した樹脂固形分量、 W_0 : 空試験によるパルプシートの全乾燥量、 W : 樹脂処理したシート (レジンシート) の全乾燥量

間接法: フェノール樹脂をふくむファイバーボードを72%硫酸法によるリグニン定量法に準じて処理した場合、フェノール樹脂はリグニンと同様の挙動を示し、クラークソンリグニンの収量100に対してフェノール樹脂は99.5%の収量でリグニンと同時に秤量されることが確かめられた⁶⁾。したがって、パルプのリグニン含有量と、レジンシートの72%硫酸処理残渣の量から次式によって、レジンシートの含脂率と Resin retention を計算することができる。

$$\text{レジンシートの含脂率 } (R.C.) = \frac{b-a}{100-b} \times 100 (\%)$$

$$\text{Resin retention } (R') = \frac{b-a}{100-b} \times \frac{W_0}{r_0} \times 100 (\%)$$

ただし、 a : パルプのリグニン含有量 (72%硫酸法, %), b : レジンシートの72%硫酸処理残渣 (リグニンとフェノール樹脂の合計量に相当, %), W_0 , r_0 は前式と同じ

この方法によって一部の試料について Resin retention を測定した。

2. レジンシートの性質試験法

i) 試験片のとり方および数

1処理条件あたり10枚のシートを平均重量に近いものから1~10の番号を付し、つぎのように試験片をとった。

シート No. 1, 2 より

- (1) 吸水時の抗張力測定試験片, 1.5×14 cm, 各2枚, 計4枚
- (2) 吸水量測定用試料 ((1) を採取したあとの円の一部), 各1枚, 計2枚
- (3) 平衡含水率測定用試料, 約1g

シート No. 3~6 より

- (4) 抗張力測定用試験片, 1.5 cm×14 cm, 各2枚, 計8枚
- (5) 加熱処理後の抗張力試験片, 1.5×14 cm, 各2枚, 計8枚

シート No. 7~10 は予備とした。

ii) 平衡含水率

レジンシートの一部約1gをほぐして秤量管にとり、一度シリカゲルデシケーター中で常温乾燥後、20°C、関係湿度32% (塩化カリ飽和水溶液)、66% (亜硝酸ナトリウム飽和水液) のデシケーターにて順次調湿し、その後全乾重量を求めて前記関係湿度における平衡含水率を計算した。

iii) 吸水量

面積約45 cm²、重さ約0.7 gの試料を25±1°Cの純水中に浸漬し、2時間、4時間、24時間後に取り出し、10分放置後、吸取紙で表面の水滴を軽くぬぐいとして秤量した。吸水量は浸漬2時間で飽和に近くなったので、4時間浸漬時の値で比較した。

iv) 抗張力 (常態時抗張力)

試験機はジョッパー型抗張力試験機、試験片の幅 15 mm, つかみ間隔 80 mm, 試験片数 8 枚とし、破断時の伸びもあわせて測定した。試験片は 20°C, 関係湿度65%の条件で調湿後、同条件の室内で試験した。試験結果は裂断長で示した。これは供試パルプの違いによってシートの密度がことなり、またシートごとに坪量に違いがあるのでこの表現方法を採用した。さらにパルプの種類により裂断長にいちじるしい差があるので、樹脂処理しない空試験のパルプシート (無処理シート) の裂断長に対する比で樹脂処理による抗張力の変化を比較した。

v) 湿潤抗張力 (吸水時抗張力)

25°Cの純水中に4時間浸漬した試験片を iv) と同様に試験し (試験片は4枚)、裂断長および常態時裂断長・無処理シートの吸水時裂断長に対する比で比較した。

vi) 加熱後の抗張力

樹脂処理シートの耐候性の指標とするため、130°Cで120時間加熱したのちふたたび20°C, 関係湿度65%条件で調湿し、iv) と同様に試験し (試験片は8枚)、裂断長、常態時裂断長・無処理シートの加熱後裂断長に対する比で比較した。

III 実験結果および考察

1. パルプへの Resin retention

樹脂処理によって得られた10枚のシートの重量を基礎にし、II-1-iv) によって、Table 5のごとく Resin retention を算出し、Table 6 に示した。間接法による Resin retention の測定は4試験条件についてのみ行なったが、Table 5の⑩欄にみられるごとく重量法によるものと Retention において0~5%の差がみられたが、その大・小の傾向は双方よく一致しており、以下の解析は重量法による値を基礎として行なった。

得られた結果および分散分析の判定結果を Table 6 に、分散分析表を Table 7 に示した。また、有意とされた効果に対しては各水準での母平均を推定し、グラフ化したものが Fig. 2 である。図中、上下の矢印は1%危険率での信頼限界を示している。

Resin retention に有意な影響をおよぼすと判定されたものは、パルプのフリーネス (C) と樹脂添加量 (D) およびフリーネスと樹脂処理温度との交互作用 (C × F) であった。

パルプを叩解することによって Resin retention は明らかに増加した (Fig. 2 参照。平均値で未叩解パルプ18.3%, 叩解パルプでは32.6%)。この理由としては叩解による繊維のフィブリル化、微細繊維の生成、繊維の短小化などによって、(1) パルプの有効接触面積が増加した、(2) 白水の濾過性が悪くなったために繊維間に物理的に沈着する樹脂量が増加した、などが考えられる。この結果は、LONG 等³⁾のスプルースの未さらしKPのフリーネスを 570 ml から 300 ml に変化しても、5%のフェノール樹脂を添加した時の Resin retention の増加はほとんどみられなかったという結果とは異なっている。しかしわれわれの試験は未叩解パルプ (フリーネス 740 または 725 ml) と叩解パルプ (フリーネス 350 または 355 ml) との比較であり、フリーネス 570 ml から 300 ml への叩解よりも未叩解パルプからフリーネス 570 ml くらいまでの叩解の方が、上記 (1), (2) などの効果が大きく現われるのではないかと考えられる。湿式繊維板製造時におけるフェノール樹脂または尿素樹脂の Resin retention に関する高木ら⁴⁾,

Table 5. Resin retention 算 出 表
Calculation table of resin retention.

直交配列 表のNo. No. of row in orthogonal table	パ ル プ Pulp		②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
	① リグニン含 有量 Lignin content (72% H ₂ SO ₄ method) (%)	フリーネス (カナディ アン) Freeness (Canadian) (mI)	添加した樹 脂固形分量 Amount of resin added at resin treatment (solid, g)	樹脂処理シ ート(レジ ンシート) の全乾重 量 Total dry weight of resin treated sheets (resin sheets) (g)	空試験シ ートの全乾重 量 Total weight of blanc test (non-resin- treated sheets) (g)	③-④ シートに沈 着した樹脂 量 Amount of resin in resin sheets	⑤+② Resin retention (R) (%)	⑤+④ レジンシ ートの含脂率 Resin content in resin sheet (Resin/Pulp) (%)	レジンシ ートの 72% H ₂ SO ₄ 処 理 残 渣 (Lignin+ Resin) by 72% H ₂ SO ₄ method (%)	$\frac{⑧-①}{100-⑧} \times ④$ ⑧から計算 した沈着樹 脂量 Amount of resin in resin sheet calculated from ⑧ (g)	⑨+② Resin retention (間接法, indirect method) (R') (%)
1	4.07	740	6.0	31.65	30.25	1.40	23.3	4.6	7.32	1.07	17.8
2	4.07	740	9.0	31.67	30.25	1.42	15.8	4.7			
9	4.07	740	9.0	31.73	30.25	1.48	16.4	4.9			
10	4.07	740	6.0	31.37	30.25	1.12	18.7	3.7			
3	3.45	350	9.0	30.20	27.43	2.77	30.8	10.1	12.27	2.76	30.7
4	3.45	350	6.0	29.43	27.43	2.00	33.3	7.3			
11	3.45	350	6.0	29.25	27.43	1.82	30.2	6.6			
12	3.45	350	9.0	30.18	27.43	2.75	30.5	10.0			
5	14.51	725	9.0	31.61	30.18	1.43	15.9	4.7	17.12	0.95	10.6
6	14.51	725	6.0	31.32	30.18	1.14	19.0	3.8			
13	14.51	725	6.0	30.35	28.98	1.37	22.8	4.7			
14	14.51	725	9.0	31.41	30.18	1.23	13.7	4.1			
7	13.54	355	6.0	31.79	29.76	2.03	33.8	6.8	18.55	1.83	30.5
8	13.54	355	9.0	32.90	29.76	3.14	34.9	10.5			
15	13.54	355	9.0	32.39	29.76	2.63	29.2	8.8			
16	13.54	355	6.0	32.05	29.76	2.29	38.2	7.7			

レジンシートによるカーボレートに関する研究(第6報)(松本・高野)

Table 6. わりつけた樹脂処理条件, 試験
Conditions of resin treatment of pulp, results of tests

直交配列表のNo. No. of row in orthogonal table (c.f. Table 2)	実験順序 Randomized No.	実験因子 Experimental factors					Resin retention	レジンシートま		
		B	C	A	D	F		シートの含脂率 Resin content of resin sheet $\frac{\text{Resin}}{\text{Pulp}} \times 100$ (%)	シートの密度 Bulk density of sheet	平衡 Equilibrium content 32% R.H.
		Pulp		Resin		樹脂処理時の温度 Temperature at resin treatment (°C)				
		ローエ価 Roe number	フリーネス Free-ness (Canadian) (ml)	重合度 Degree of polymerization	添加量 Amount of resin added at resin treatment					
Blanc (non-resin-treated)		5.1	740	—	—	—	—	0	0.59	5.9
1	2	5.1	740	大	20	12	23.3	4.6 4.7 4.9 3.7 mean 4.5	0.61	5.7
2	6	5.1	740	大	30	30	15.8		0.59	5.5
9	12	5.1	740	小	30	12	16.4		0.64	6.0
10	7	5.1	740	小	20	30	18.7		0.61	5.8
Blanc (non-resin-treated)		5.1	350	—	—	—	—	0	0.90	6.2
3	16	5.1	350	大	30	12	30.8	10.1 7.3 6.6 10.0 mean 8.5	0.96	5.2
4	1	5.1	350	大	20	30	33.3		0.90	5.7
11	8	5.1	350	小	20	12	30.2		0.90	5.9
12	9	5.1	350	小	30	30	30.5		0.90	6.1
Blanc (non-resin-treated)		17.4	725	—	—	—	—	0	0.47	6.8
5	5	17.4	725	大	30	12	15.9	4.7 3.8 4.7 4.1 mean 4.3	0.46	6.3
6	13	17.4	725	大	20	30	19.0		0.48	6.3
13	11	17.4	725	小	20	12	22.8		0.49	6.6
14	10	17.4	725	小	30	30	13.7		0.48	6.5
Blanc (non-resin-treated)		17.4	355	—	—	—	—	0	0.83	6.5
7	14	17.4	355	大	20	12	33.8	6.8 10.5 8.8 7.7 mean 8.5	0.88	6.3
8	3	17.4	355	大	30	30	34.9		0.85	6.3
15	4	17.4	355	小	30	12	29.2		0.82	6.3
16	15	17.4	355	小	20	30	38.2		0.85	5.9

因子	Experimental factors	分散分析による判定結果			
A	樹脂の重合度 Degree of polymerization of phenolic resin	—			
B	パルプのローエ価 Roe number of pulp	—			
C	パルプのフリーネス Freeness of pulp	** ⁽¹⁾			
D	樹脂添加量 Amount of resin added	**			
F	樹脂処理時の温度 Temperature at resin treatment	—			
C × F		**			
B × C		—			

(1) * 1%危険率で有意差あり Significant in 1% level.

** 5%危険率で有意差あり Significant in 5% level.

Table 7. Resin retention の分散分析表
The results of analysis of variance for resin retention.

因子 Factor	二乗和 Sum of squares	自由度 Degree of freedom	平均平方 Mean square	F	判定 Test	備考 Note
C ⁽¹⁾	826	1	826	300	** ⁽²⁾	$F_{10}^{1/10}(5) = 4.96$
D	60.1	1	60.1	21.8	**	$F_{10}^{1/10}(1) = 10.04$
B × C	10.6	1	10.6	3.85		
C × D	10.6	1	10.6	3.85		
C × F	33.1	1	33.1	12.0	**	
e' (Residual)	27.5	10	2.75			

- (1) Factor C : パルプのフリーネス Freeness of pulp.
D : 樹脂添加量 Amount of resin added.
F : 樹脂処理時の温度 Temperature at resin treatment.
- (2) **: 1%危険率で有意差あり Significant in 1% level.

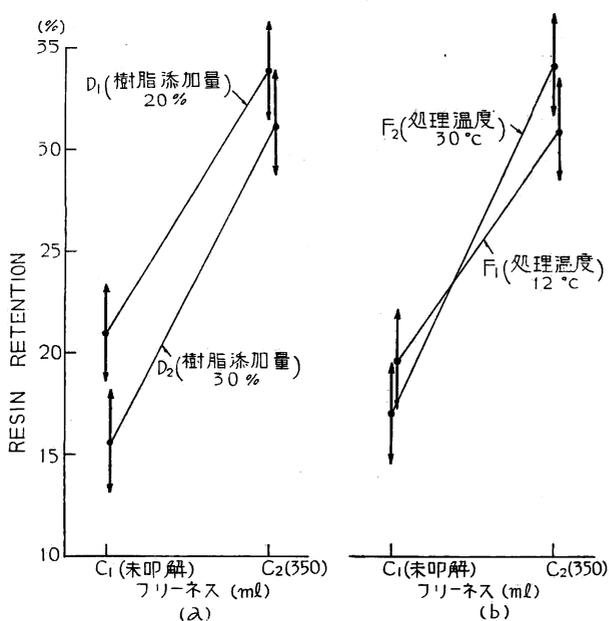


Fig. 2 Resin retention におよぼす実験因子の効果
Resin retention vs. freeness of pulp and amount of resin added (a) or vs. freeness of pulp and temperature at resin treatment (b).

の温度との間には交互作用がみられ、未叩解パルプの場合には処理温度の低い方が、また叩解パルプの場合には処理温度の高い方が Resin retention は大であった。

これらの現象を説明するためには、さらに実験を行なう必要があるものと思われる。

樹脂の重合度による差はみられなかったが、これは使用した樹脂の重合度差が小であったためと思われる。樹脂粘度0.39ポイズ (25°C, 固形分50.5%) から、45ポイズ (25°C, 固形分42.3%) の範囲で分子量の異なるフェノール樹脂を5%添加した LONG ら³⁾の結果では Resin retention は20%から70% (樹

北原ら²⁾の研究結果では大部分の樹脂は繊維間に物理的に沈着したものであって、吸着される樹脂分は少ないと考察されているが、この実験のごとく叩解パルプの場合には単なる沈着のみではなくて吸着される樹脂分もあるものと思われる。

樹脂増加量を20%から30%(対全乾燥パルプ)に増加すると Resin retention は減少した (Fig. 2-(a)参照。平均値で27.4%と23.5%)。これは吸着された樹脂分と単に繊維間に沈着した形で存在する樹脂分とを考慮するとき、前者は樹脂添加量を増加してもほとんど増加せず、後者も添加量にともなっては増加せず、白水中に逃げる樹脂の絶対量が多くなるためと思われる。パルプのフリーネスと樹脂処理時

脂処理温度は 20°C) に増加している。

パルプの蒸解度 (ローエ価) による Resin retention の差はみられなかった。

2. レジンシートの性質

試験結果および分散分析の判定結果を Table 6 に、有意と判定された効果に対しては各水準での母平均を推定し、グラフ化して Fig. 3~7 に示した (有意でない因子については2水準の平均をとって示した)。測定した平衡含水率、吸水量、裂断長 (常態時、吸水時、加熱後) はいずれも樹脂添加量の差による有意差はなかった。これは同一パルプについて言えば樹脂添加量を増加しても Retention が低下するために結果的には含脂率の近似したシートしか得られなかったためであろう。測定した諸性質は当然ながらパルプの蒸解度フリーネスの違いによる差が大であった。さらにフリーネスが小なるもの (叩解パルプ) は Resin retention が大なるため、吸水量、吸水時抗張力がいちじるしく改良されている。

i) 平衡含水率

Fig. 3 に破線で示したごとく樹脂処理しないパルプもその蒸解度、フリーネスの違いによって平衡含水率に差はあるが、樹脂処理によってどのパルプについても平衡含水率は低下する (20°C, 関係湿度66%の場合, 0.15~0.5%低下), フリーネスが小さいものは Resin retention が大であるので低下の度合も大であった。

ii) 吸水量

樹脂処理によりいちじるしく少なくなる。その中でも Fig. 4-(a) のごとく未叩解 (C₁) の B₂ パルプ (ローエ価17.4) はもっとも顕著であった。樹脂処理によって吸水量が低下した割合 (無処理シートの吸水量に対する比) を Fig. 4-(b) でみると B×C に有意差があり、パルプの種類によってその傾向が異なっているが、樹脂処理によって無処理パルプの1/3~2/3に減少している。

iii) 抗張力 (裂断長)

Fig. 5-(a) にみられるごとく、パルプの種類による差が大きいが、Fig. 5-(b) に示した無処理シートの裂断長に対する比をみると未叩解パルプは叩解パルプに比しシートの含脂率は低いにもかかわらず強度の増加度は顕著であった。すなわち、未叩解パルプの場合は含脂率の平均4.4%に対し裂断長は約1.4倍、叩解パルプの場合は含脂率の平均8.5%に対し裂断長は約1.2倍に増加した。

吸水時の裂断長 (Fig. 6-(a)) に対する樹脂処理の効果をみるために、Fig. 6-(b) に示した常態時裂断長に対する比をみると、未叩解パルプで 0.3, 叩解パルプで 0.46 であった。後者は Resin retention が大、したがってシートの含脂率も大きいためである。無処理シートの吸水時裂断長に比較すると Fig. 6-(c) のごとく、樹脂処理によって 3.8~7.5 倍となり、含脂率の大きい叩解パルプの方が、また蒸解の進んだ (ローエ価の小さい) B₁ パルプの方が B₂ パルプよりも大であった。

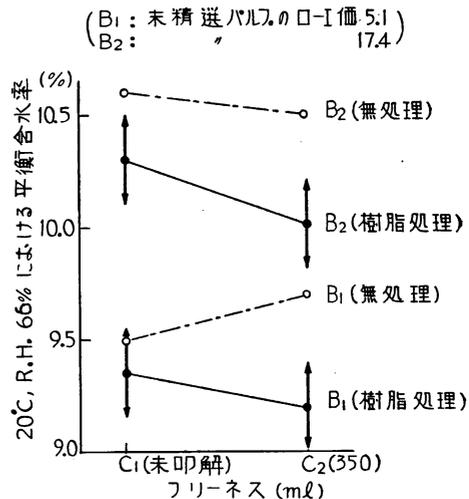


Fig. 3 レジンシートの平衡含水率 (20°C, R.H. 66%) におよぼす実験因子の効果

Equilibrium moisture content (at 20°C, 66% relative humidity) of resin sheet (solid line) and non-resin-treated sheet (broken line) vs. freeness and Roe number of pulp.

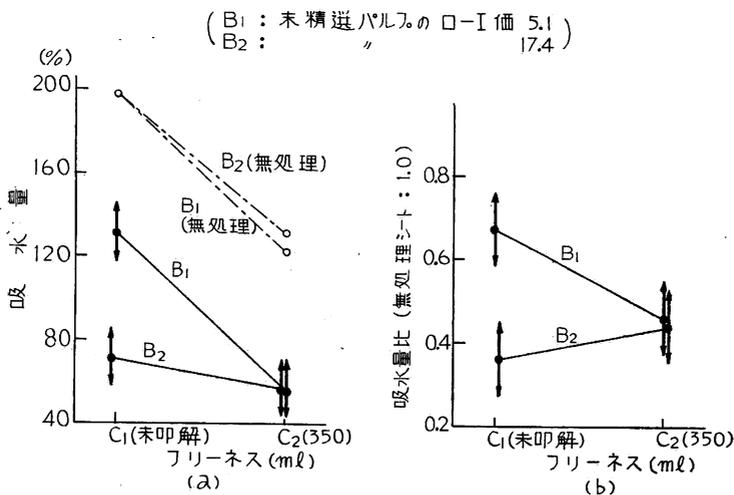


Fig. 4 レジンシートの吸水量におよぼす実験因子の効果

Water absorption of resin sheet (solid line) and non-resin-treated sheet (broken line) vs. freeness and Roe number of pulp (a) and ratio of water absorption of resin sheet to non-resin-treated sheet vs. freeness and Roe number of pulp (b).

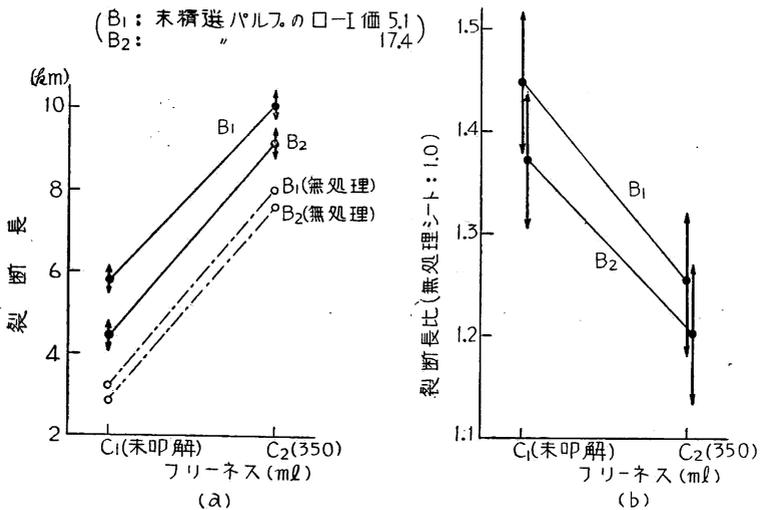


Fig. 5 レジンシートの裂断長におよぼす実験因子の効果

Breaking length of resin sheet (solid line) and non-resin-treated sheet (broken line) vs. freeness and Roe number of pulp (a) and ratio of breaking length of resin sheet to non-resin-treated sheet vs. freeness and Roe number of pulp (b).

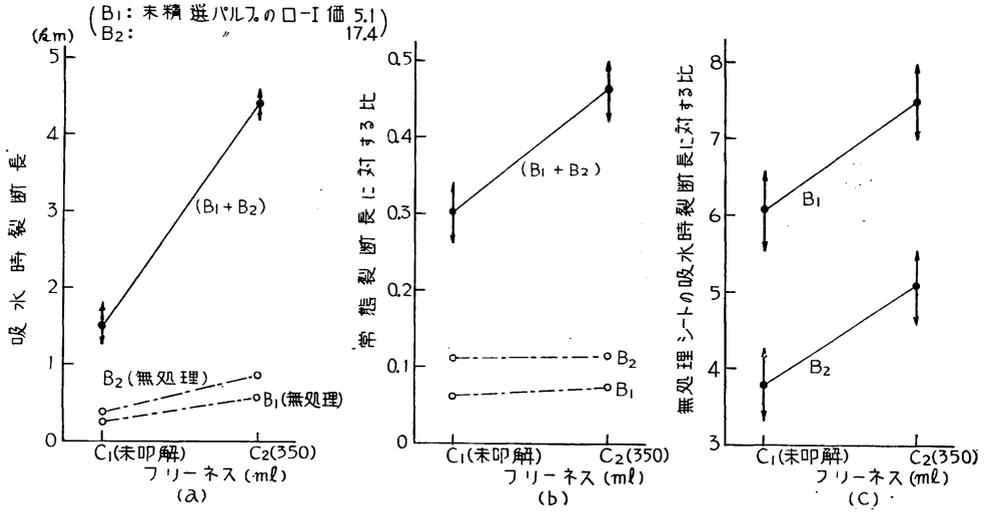


Fig. 6 レジシートの吸水時裂断長におよぼす実験因子の効果

Wet breaking length of resin sheet (solid line) and non-resin-treated sheet (broken line) vs. freeness of pulp (a), ratio of wet breaking length to normal vs. freeness (b) and ratio of breaking length of resin sheet to non-resin-treated sheet vs. freeness and Roe number of pulp (c).

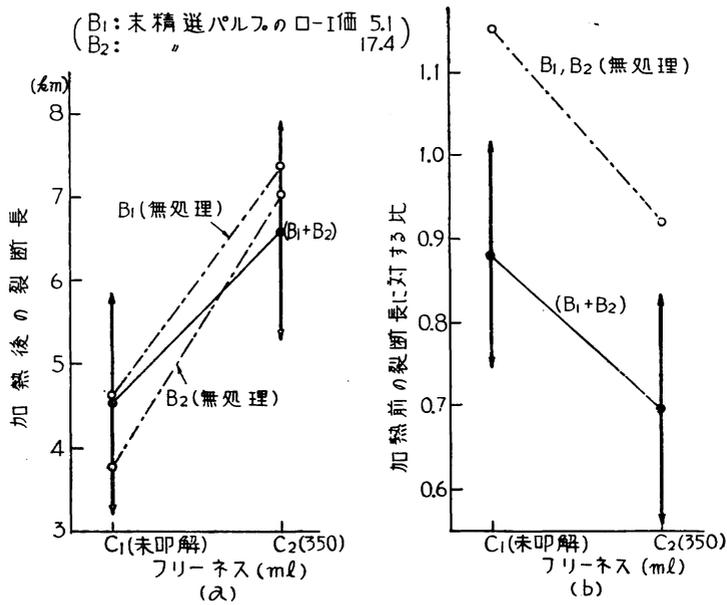


Fig. 7 レジシートの加熱後の裂断長におよぼす実験因子の効果

Breaking length after heating (at 130°C for 120 hours) of resin sheet (solid line) and non-resin-treated sheet vs. freeness of pulp (a) and ratio of breaking length of after to before heating of resin sheet (solid line) and non-resin-treated sheet vs. freeness of pulp (b).

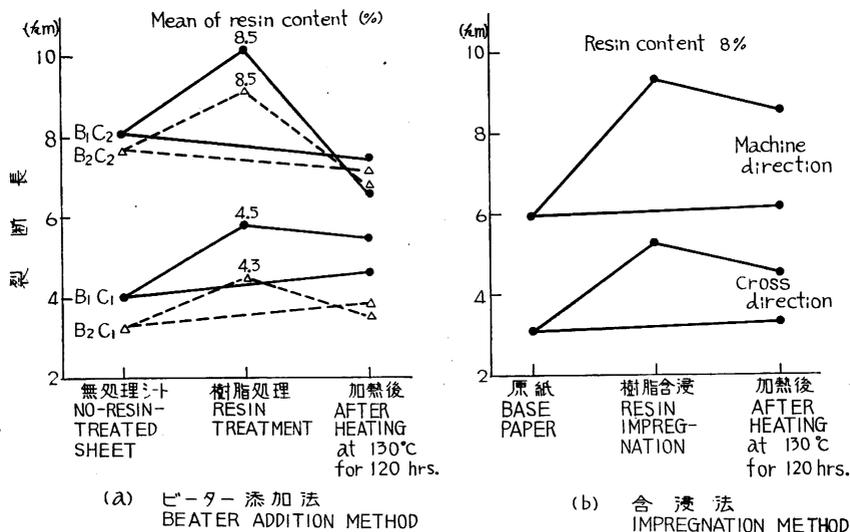


Fig. 8 樹脂処理および加熱処理によるレジシートおよび樹脂処理しないパルプシート (または原紙) の裂断長変化 (ビーター添加法 (a) と含浸法 (b) の比較)
Comparisons of beater addition (a) and impregnation method (b) in the changes of breaking length by resin treatment and heating.

Table 8. 加熱 (130°C, 120時間) による無処理シートとレジシートの裂断長変化 (ビーター添加法と含浸法の比較)
Comparisons of beater addition and impregnation method in relative breaking length before and after heating.

レジシートの製造法 Method of resin treatment making resin sheet	シートの種類 Kind of sheet		紙の方向 Direction of paper	シートの含脂率 Resin content in sheet (%)	裂断長比 Relative breaking length	
					加熱前 Before heating	加熱後 After heating at 130°C, 120 hours
ビーター添加法 Beater addition method	無処理パルプシート Non-resin-treated sheet	B ₁ C ₁	—	0	100	116
		B ₁ C ₂	—	0	100	96
		B ₂ C ₁	—	0	100	118
		B ₂ C ₂	—	0	100	97
ビーター添加法 Beater addition method	レジシート Resin sheet	B ₁ C ₁	—	3.7~4.9(4.5) ⁽¹⁾	100	94
		B ₁ C ₂	—	6.6~10.1(8.5)	100	65
		B ₂ C ₁	—	3.8~4.7(4.3)	100	82
		B ₂ C ₂	—	6.8~10.5(8.5)	100	73
含浸法 Impregnation method	原紙 Base paper	∕ ⁽²⁾	0	100	104	
		⊥ ⁽²⁾	0	100	108	
含浸法 Impregnation method	レジシート Resin sheet	∕	8	100	92	
		⊥	8	100	87	

(1) () 内は平均値, () : Mean value.
(2) ∕ : Machine direction, ⊥ : Cross direction.

耐候性の指標とするために行なった試験, すなわち 130°C で 120 時間加熱する処理によって 裂断長は Fig. 5-(a) から Fig. 7-(a) に減少し, 常態時裂断長に対する加熱後の裂断長の比は Fig. 7-(b) に示したごとくなり, 叩解パルプの方が, 換言すればシートの含脂率の多い方がこの比が小, すなわち加熱処理による裂断長の減少度合は大であった (未叩解パルプは平均値で元の 0.88 倍, 叩解パルプは 0.69 倍)。樹脂処理しないブランクテストのパルプシートの場合, 加熱によって元の 0.92~1.15 倍の値を示し, 樹脂処理シートの場合にみられた強度の低下は, それよりも小であるか, 反対に増加した (Fig. 7-(b) 参照)。

このようにレジンシートは樹脂処理しないシートに比し加熱処理による強度低下が大であったので, 比較のためにつぎの実験を行なった。厚さ 0.22 mm, 坪量 141 g/m² の未さらし KP 製の含浸用原紙にこの試験で用いたフェノール系樹脂 A₁ を含浸せしめ (含脂率: Resin/Pulp = 8%), 乾燥後 130°C の熱板の間に 10 分間はさんで加熱硬化させたものと, それをさらに 130°C で 120 時間加熱したものの裂断長を測定した。その結果は Fig. 8-(b) および Table 8 のごとくなり, 加熱処理による裂断長低下の度合はビーター添加法によるレジンシート (常態時の裂断長に対する比で 0.65~0.96) の方が, 含浸法によるレジンシート (常態時の裂断長に対する比で 0.87~0.92) よりわずかに大きい傾向がみられた。これは 1 因として樹脂をビーター中で繊維に沈着させる場合に pH を 4.5 まで低下させることによって, そのあとで加熱した場合の繊維の強度低下が大きくなるためと考えられ, この点では含浸法の方がすぐれていると思われる。

3. 考 察

この実験によって Resin retention の大きい叩解パルプの場合には前述のごとく含脂率 6.6~10.5% のレジンシートが得られたが, 白水を再使用することによって Resin retention はいくらか向上させるであろう。

この種のレジンシートを塗装下地として用いる場合, 含脂率 13.6% [(樹脂分)/(パルプ+樹脂分)による含脂率では 12%] で良好な結果が示されており⁹⁾, この程度の含脂率のものを製造することは諸条件をさらに検討することによって可能であると思われるので, 合板用原木の品質低下と外装への用途拡大がさげられている現在, この方法をさらに発展させて試験するに値するものと考えられる。

IV 摘 要

含脂率の少ない, いわゆる低密度のレジンシートを製造する一法として, ビーター中でパルプにフェノール樹脂を沈着させる方法を検討した。その結果から, つぎのような判断をくだすことが可能と思われる。

(1) アカマツのクラフトパルプまたはセミクラフトパルプに水溶性フェノール系樹脂 20~30% (全乾パルプに対する樹脂固形分量) をビーター中で加え, pH をカリ明パンで 4.5 に調整して樹脂分を繊維に沈着させ, しかるのち抄紙してレジンシートを得る場合の Resin retention は, 未叩解パルプの場合 13~23%, フリーネス (カナディアン) 約 350 ml の叩解パルプの場合は 29~36% であり, 樹脂添加量を多くすると Retention は減少する。

(2) この方法で得られたレジンシートの含脂率は未叩解パルプの場合 3.7~4.9% (平均 4.4%), 叩解パルプの場合は 6.6~10.5% (平均 8.5%) であり, 無処理シートに比し平衡含水率, 吸水性, 抗張力

(常態時および吸水時)は改良されており、十分ではないが材面欠点の被覆用または塗装下地用としてのいわゆる低密度レジンシートとしての性質を保有していた。しかし、長時間加熱した場合の抗張力低下の度合は含浸法によるレジンシートよりいくらか大きい傾向がみられた。

(3) この実験によって Resin retention の大きい叩解パルプの場合には、含脂率 6.6~10.5% のレジンシートが得られたが、一方この種のレジンシートを塗装下地として用いる場合、含脂率 13.6% [Resin/(Pulp+Resin) 換算 12%] で良好な結果がえられており⁸⁾、この程度の含脂率のものを製造することは諸条件をさらに検討することによって可能であると思われるので、合板用原木の品質低下と外装への用途拡大がさげばれている現在、この方法をさらに発展させて試験するに値するものと考えられる。

文 献

- 1) 松本庸夫：レジンシートによるオーバーレイに関する研究（第 3 報）、石炭酸樹脂によるレジンシートの製造とオーバーレイ処理およびオーバーレイ合板の耐候性試験，林試研報，143，pp. 137~155，(1962)。
- 2) 松本庸夫：同上（第 5 報）、原紙の厚さを異にする石炭酸樹脂レジンシートオーバーレイ合板の製造とその耐候性試験，林試研報，150，pp. 67~87，(1963)。
- 3) LONG, N.G., S.E. CHURCH and V. STANNETT: The Beater Addition of Phenolic Resins. Tappi, 42, pp. 24~29, (1959)。
- 4) 高木 純・河口昌徳：湿式繊維板製造におけるフェノール樹脂接着剤の歩止りについて，木材誌，9，pp. 97~101，(1963)。
- 5) 堀岡邦典・大黒昭夫：材質改良に関する研究（第 9 報）、フェノール樹脂接着剤の合成とその接着性能について，林試研報，153，pp. 131~148，(1963)。
- 6) SEIFERT Karl: Beiträge zur Analyse von holzhaltigen Werkstoffen (II). Die Bestimmung von Phenolharzen in Holzfaser- und Holzspanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff, 16, pp. 335~340, (1958)。
- 7) 北原覚一・永橋 皎：尿素樹脂加工による湿式繊維板の製造試験について，木材誌，5，pp. 201~207，(1959)。
- 8) 中村 章・川村二郎：レジンシートによるオーバーレイに関する研究（第 4 報）、石炭酸樹脂レジンシートオーバーレイ合板の塗装性，林試研報，148，pp. 125~140，(1963)。

Studies on the Resin Sheet Overlay. Report 6.**The beater addition of phenolic resins making low density resin sheets.**

Tsuneo MATSUMOTO and Isao TAKANO

(Résumé)

As a method of making low density (low resin content) resin sheets, a beater addition method was investigated. In this method, phenolic resin was added to pulp in a beater. The summarized process in this report is as follows :

At first, 30 g of pulp (kraft pulp made from *Pinus densiflora* SIEB. et ZUCC.) was dispersed in 3 l of water, then phenolic resin solution (20 and 30% solid based on dry pulp) was added to the pulp slurry, and pH of the slurry was adjusted at 4.5 with 5% potassium alum aqueous solution under agitation. Then ten test resin sheets having 3 g per 200 cm² were prepared according to Tappi standard method, and finally the sheets were dried to cure resin at 130°C for 15 minutes. At the resin treatment of pulp, five experimental factors, (A) degree of polymerization of phenolic resin, (B) degree of digestion of pulp (Roe number), (C) freeness of pulp, (D) amount of resin added and (F) temperature at resin treatment were changed in two levels for each. They are shown in Table 1. The factors are laid out in orthogonal table L₁₆(2¹⁵) as shown in Table 2.

The resin retention (*R*) was calculated by the formula

$$R = \frac{\text{Total weight of ten resin sheets} - \text{Total weight of ten blanc test sheets}}{\text{Weight of resin (solid) added to pulp slurry}} \times 100 (\%)$$

as shown in Table 5.

The equilibrium moisture content, water absorption and normal, wet and aged (after heating) tensile strength of the obtained resin sheets were measured. The results are shown in Table 6, the results of analysis of variance for resin retention in Table 7 and the significant factors for the tested subjects in Table 6. The effects of the significant factors are shown in Fig. 2 to 7 (confidence limits calculated by analysis of variance at the 1% level are shown in the figures with arrow marks).

The significant factors for resin retention are C, D and C×F. More resin retention was obtained at the condition of lower freeness of pulp, less amount of added resin, and the maximum resin retention in this experiment was 38%, the minimum 13%.

Resin treated sheets (resin sheets) showed lower equilibrium moisture content, less water absorption and longer normal and breaking length than non-resin-treated sheets. From these results, it is thought that the resin sheets possess good properties as low density resin sheets for masking or improving paintability. But the resin sheets by this method showed a tendency of more depreciation of breaking length after heat treatment (at 130°C, for 120 hours) in a durability test than the resin sheets by impregnation method.