

シラスを混入したフェノール樹脂および 尿素樹脂成形品の試作

竹 下 寿 雄

(受理 昭和 40 年 5 月 6 日)

PRODUCTION OF HOT MOLDING PARTICLES FROM PHENOL AND UREA COMPOUNDS CONTAINING SHIRASU (SOIL)

Toshio TAKESHITA

Hot molding particles were made from phenol and urea resin compounds which containing Shirasu (one kind of spouting soils from an eruption, which exists abundantly in Kagoshima-ken). It was found that the particles made from these resin compounds when containing Shirasu 30% (resin compounds 70%) had best mechanical properties (hardness, impact strength, flexural strength), but flowing properties of the compounds down when which contain 50% Shirasu. Then we found that the resin compounds containing 30% Shirasu can be used for producing a substitute of ceramic tile or a hard board.

1. 緒 言

鹿児島県に広範囲にわたつて無尽蔵に存在するシラスを工業資源として活用するためにこの研究を行なつた。

シラスはその性状的に見て比較的非粘着性とモロさを持つているのが特徴であり、この点微粉砕してプラスチック材料に混入するには都合がよい。そこで現在建築材料、各種工業材料に使用され生産量も増加しつつある熱硬化性樹脂のフェノール樹脂、尿素樹脂に混入できないかと考えた。

尿素樹脂コンパウンドに対する無機質フィラーの使用は今までほとんど研究されておらず、わずかにシリカゲルおよび石綿を少量添加した場合の成形品の性質が知られているのみであり、勿論シラスをフィラーとして用いる研究は尿素樹脂に対しても、フェノール樹脂に対しても現在まで行なわれておらず、ただ土質改良剤として少量の尿素樹脂使用に関する文献²⁾を見かける程度である。そこで著者は、この2種の熱硬化性樹脂コンパウンドに種々の割合で微粉砕したシラスをフィラーとして加え、適当な条件で加圧、加熱成形して板状形成品をつくりその性状を調べてみた。

2. 研 究 材 料

この研究に使用したシラスは空乾した谷山シラス

(うす鼠色)であり、これをボールミルで粉砕後アトマイザーで微粉砕して用いた。粒径は200メッシュ以下、含水率0.21%であつた。

フェノール樹脂、尿素樹脂コンパウンドは不動化学工業の繊維素を含有する製品で、それぞれ黒色、淡黄色、比較的流れのよいコンパウンドであつた。

3. 成 形 方 法

成形は通常工場でフェノール樹脂および尿素樹脂成形品製造に使用されているものと同じ性質を有するホットプレス(200kg/cm², 200°C)を用い、金形は6cm×25cmの平板をつくれるものを用いた。

4. 成 形 条 件 の 選 定

通常フェノール樹脂は160~180°C, 200 kg/cm², 尿素樹脂は130~140°C, 200 kg/cm²程度の条件で成形されるが、シラスを混入すると当然最適な成形条件が大巾に変化することが考えられるので、いろいろ条件を変えて成形してその抗折力を測定することによつて最適条件を探索した。

4.1. フェノール樹脂

フェノール樹脂コンパウンド50%, 谷山シラス50%の混合パウダー90gを前記6×25cmの金型に入れ、温度、時間をいろいろ変化して成形品を試作し、その抗折力を測定した。抗折力は式1により計算した。

$$\text{抗折力} = \frac{3pL}{2bh^2} \text{ (kg/cm}^2\text{)} \quad (1)$$

p : 荷重 (kg) L : 支点間の距離 (cm)

b : 試片の巾 (cm) h : 試片の厚さ (cm)

結果を表-1 に示す。

表-1 成形条件の検討

実験番号	成形温度 (°C)	成形圧力 (kg/cm ²)	成形時間 (分)	抗折力 (kg/cm ²)
1	150	200	3	600
2	150	200	5	600
3	150	200	7	530
4	160	200	3	590
5	160	200	5	615
6	160	200	7	600
7	170	200	3	600
8	170	200	5	590
9	170	200	7	570

表-1 を検討した結果 No. 5 の条件が製品の抗折力が一番すぐれていた。すなわちフェノール樹脂を使用したものに対しては成形温度 160°C, 成形圧力 200kg/cm², 成形時間 5 分の条件が最適である。

4.2. 尿素樹脂

尿素とシラスの混合物の成形の場合は尿素対シラス, 50 : 50, 尿素対シラス, 25 : 75 の場合につき, 成形温度を 140°C, 150°C, 160°C, 成形圧力を 150kg/cm², 200 kg/cm², 成形時間を 3 分, 5 分, 7 分, 10 分, 15 分と変化させて各種の成形品をつくってみた。その結果温度が高すぎたり時間が長すぎると製品にふくれが生ずること, 時間が短かすぎると樹脂の硬化が不完全であること, さらに成形圧力は 200 kg/cm² の方がよいことがわかった。結局最適条件は尿素対シラス, 50 : 50 の場合は成形温度 140°C, 成形圧力 200 kg/cm², 成形時間 7 分がよいとわかり, 尿素がこれより多い時もこの条件で成形することにした。また尿素対シラス, 25 : 75 の場合は成形温度 140°C, 成形圧力 200kg/cm², 成形時間 10 分の条件がよかつた。

5. フェノール樹脂コンパウンドにシラス混入成型品の物性

つぎにフェノール樹脂コンパウンドに色々な割合でシラスを配合して成形した成形品をつくりその物性を検討した。表-2 にその混合割合および成形条件を示す。

このようにして各混合比のものを数枚ずつつくり, その物性を測定し平均値を出した。物性としては比重

表-2 フェノール・シラス成形条件

実験番号	混合割合 (%)		使用量 (g)	成形条件		
	フェノール	シラス		温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	時間 (分)
1	30	70	90	160	200	5
2	40	60	90	160	200	5
3	50	50	90	160	200	5
4	60	40	90	160	200	5
5	70	30	90	160	200	5
6	80	20	90	160	200	5
7	90	10	80	160	200	5
8	100	0	80	160	200	5

(g/cc), 抗折力(kg/cm²), 衝撃値(kg·cm/cm²), 吸水率(g/100cm²) 引掻硬度(g), 耐燃性(分)を測定したが, 各性質の測定法は次の方法によつた。

抗折力: 4.1. に述べた方法

衝撃値: 成型品から切削および接着によつて 5.5 × 1 × 1cm のテストピースをつくり, シャルピーの衝撃試験機により測定した。

$$\text{衝撃値} = \frac{A}{b \cdot h} \text{ (kg} \cdot \text{cm/cm}^2\text{)}$$

A : 吸収されたエネルギー (kg·cm)

b : 試片の巾 (cm)

h : 試片の厚さ (cm)

吸水率: J.I.S. により 2 × 2.5cm (厚さは成型品の厚さ 0.3~0.4cm) の試片をつくり, 常温水に 24 時間浸漬した際の表面積 100cm² あたりの重量増加 g。

引掻硬度: 表面に傷のつき易さを見るもので, マルテンスの引掻硬度計で測定した。同硬度計の構造は蓄音器の鋼針の上に分銅を乗せる皿があり, この鋼針の下にテストピースをおき皿に段々分銅を乗せて荷重をかけて行き, 下のテストピースを動かした際, テストピースに引掻き傷を生ずるに至つた時の荷重をもつて硬度を表わす器械である。

耐燃性: 2 × 2cm のテストピースの中央に径 1.6 mm の孔をあけ, 径 1.07mm (2 KW 電熱器用) のニクロム線(2.87Ω)をこの孔に通し 50V の電圧をかけ, 17.4A の電流を 20 分間通して焼け落ちたものは落ちるまでの時間, 落ちなかつたものは 20 分後の状態を記録した。

この測定結果を表-3 に示す。

表—3 フェノール，シラス成形品の物性

実験番号	成分 (%)		比重 (g/cc)	抗折力 (kg/cm ²)	衝撃値 (kg·cm/ cm ²)	吸水率 (g/100cm ²)	引掻硬度 (g)	耐燃性
	フェノール	シラス						
1	30	70	1.81	520	3.8	0.144	15	径 2.5 mm 変質
2	40	60	1.76	575	4.4	0.041	90	"
3	50	50	1.64	615	4.9	0.017	120	"
4	60	40	1.58	695	5.6	0.016	120	径 4 mm 変質
5	70	30	1.51	715	7.4	0.012	125	径 4 mm 焦げ
6	80	20	1.45	735	6.9	0.014	150	径 5 mm 焦げ
7	90	10	1.33	795	6.4	0.018	140	孔 2 mm, 径 8 mm 焦げ
8	100	0	1.29	920	6.4	0.019	130	" , "

表—4 尿素，シラス成形条件

6. 素樹脂コンパウンドにシラス混入成形品の物性

尿素樹脂コンパウンドに種々の割合でシラスを混入して成形品をつくつた。表-4にその混合割合および成形条件を示す。

フェノール樹脂の場合と同様にしてその物性を測定した。結果を表-5に示す。

実験番号	混合割合 (%)		使用量 (g)	成形条件		
	尿素	シラス		温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	時間 (分)
9	25	75	90	140	200	10
10	50	50	90	140	200	7
11	75	25	90	140	200	7
12	100	0	90	140	200	7

表—5 尿素，シラス成形品の物性

実験番号	混合割合 (1%)		比重 (g/cc)	抗折力 (kg/cm ²)	衝撃値 (kg·cm/ cm ²)	吸水率 (g/100cm ²)	引掻硬度 (g)	耐燃性
	尿素	シラス						
9	25	75	1.59	580	6.3	1.095	90	径 3 mm 焦げ
10	50	50	1.77	1190	7.2	0.035	140	径 4 mm 焦げ
11	75	25	1.57	1240	8.0	0.084	170	径 5 mm 焦げ
12	100	0	1.44	1220	7.5	0.115	180	孔 4 mm, 径 7 mm 焦げ

7. 市販各種建材の物性

つぎにこれらの結果と比較するために市販の壁材，床材，天井材数種のものについて同様な物性を測定した。使用した建材はつぎのようなものである。

No. 13 ハードボードA(壁材)：大建ウォールボード K. K. 岡山工場製，チップ(主として松，広葉樹)からセミケミカルパルプをつくり，これに樹脂を加えずそのまま 150°C，60 kg/cm² 程度の条件でプレスして製造したもの，同社ではリグニンがバインダーになると言っている。茶褐色，厚さ 0.483cm，価格坪当り 2000 円程度。

No. 14 ハードボードB(壁材)：市販普通の品，セミケミカルパルプないしグラウンドパルプにフェノール樹脂乳剤を加えてホットプレスしたもの。茶褐色厚さ 0.497cm，価格坪当り 2000 円程度。

No. 15 プリント合板A(壁材)：東洋プライウッド製，ベニヤ板にプリントした塩ビフィルムを接着したもの。厚さ 0.305cm，価格坪当り 1500~2000 円。

No. 16 プリント合板 B(壁材)：ダンライト，番号 15 と同様な品，厚さ 0.320cm。

No. 17 インシュレーションボードA(天井材)：大建ウォールボード製，セミケミカルパルプ製，多孔質，保温，吸音性あり，表面に酢ビエマルジョン(白)塗装，厚さ 0.896cm，価格坪当り 2200 円。

No. 18 インシュレーションボードB(天井材)：大建ウォールボード製，同上塗装してない品物，厚さ 1.244cm，価格坪当り 2200 円~2500 円。

No. 19 塩ビタイルA(床材)：東洋化学製，塩ビに多少可塑剤と CaCO₃ を混ぜているらしい。厚さ 0.205cm，価格坪当り 2500 円。

No. 20 塩ビタイルB(床材)：市販品厚さ 0.20cm, 0.32cm, 価格坪当り 200円。
 価格19と同じ。 これらについて5, 6と同様にして測定した物性を
 No. 21 アスタイル(床材)：アスファルト製, 厚さ 表-6に示す。

表-6 市販建材の物性

実験番号	名称	用途	比重 (g/cc)	抗折力 (kg/cm ²)	衝撃値 (kg·cm/cm ²)	吸水率 (g/100cm ²)	引掻 硬度 (g)	耐燃性(分)
13	ハードボードA	壁材	1.03	560	9.8	3.091	20	孔 5 mm
14	ハードボードB	〃	1.03	570	7.7	2.814	10	孔 3 mm, 回り灰
15	プリント合板A	〃	0.59	350	8.8	1.669	50	20
16	プリント合板B	〃	0.58	540	6.6	1.879	50	17
17	インシュレーションボードA	天井材	0.30	120	4.3	3.490	—	8
18	インシュレーションボードB	〃	0.29	50	4.2	3.760	—	11
19	塩ビタイルA	床材	1.66	—	14.1	0.023	40	径 6 mm 焦げ, 回り灰
20	塩ビタイルB	〃	1.95	470	5.1	0.027	30	径 5 mm 焦げ
21	アスタイル	〃	1.94	180	4.9	0.029	50	径15 mm 焦げ

8. 考 察

以上研究した各混合成形品の各種物性の値と混合割合の関係その他を検討してみた。

8.1. 比 重

表-3のフェノール・シラス混合成形品, 表-5の尿素・シラス混合成形品について比重と混合割合の関係を描いてみると図-1のようになる。図には市販品についての値もその平均値で示した。

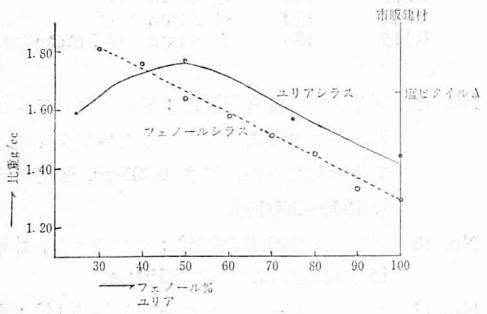


図-1 比 重

図-1についてみるとフェノール・シラス系ではフェノール樹脂単独成形品の比重 1.29, シラスの比重 2.12 から予測されるように混合物の比重はこの中間になり, その曲線はほぼ直線に近くなる。しかし尿素, シラス系では 50 : 50 のものが最高になり, 尿素 25, シラス 75 のものはかえって比重が小さくなっている。これはコンパウンドにシラスを混入する場合, シラス 60 ~ 70% が限度であつて, これ以上混入すると 200kg/cm² の圧力をかけても流れが悪く, 内部の樹脂部に十分圧力がかからず, 成形不十分でやや多孔質のものが

できるものと思われる。市販の建材と比べると床材程度の比重で壁材としてはやや重い。

8.2. 抗 折 力

いわゆる曲げ強度であり, 建材としては余り強い強度は要求されないが, 強いに越したことはない。抗折力と混合割合の関係を図-2に示す。フェノール・シラス系の場合, 強度の低下はシラス混入率にしたがつている。しかし抗折力に関してはシラス 70% になつても市販ハードボード程度はあり, 塩ビタイルよりすぐれている。尿素・シラス系ではシラス 25% の混入はかえって抗折力を強めている。シラス 50% 混入でも抗折力はほとんど低下せず, この点注目を要する。要するに抗折力に関しては建材としていかなる部分に使用しても十分であるといえよう。

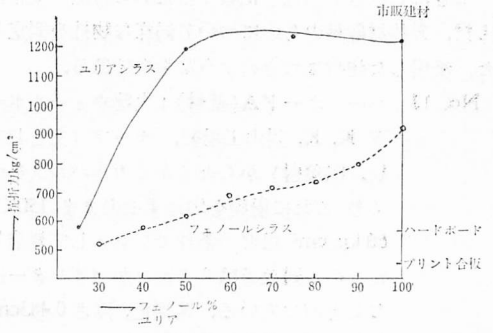
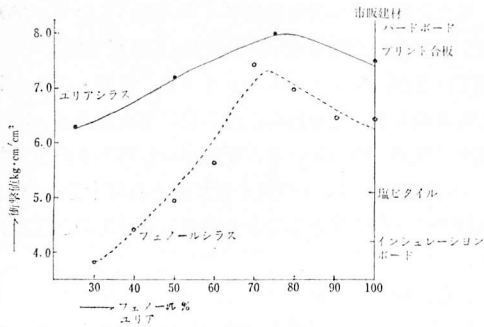


図-2 抗 折 力

8.3. 衝 撃 値

壁材, 床材ともにある程度の耐衝撃性が要求される。同じく衝撃値の変化を描いたのが図-3であるが, 市販の建材ではハードボード, プリント合板などが比較的



図—3 衝 撃 値

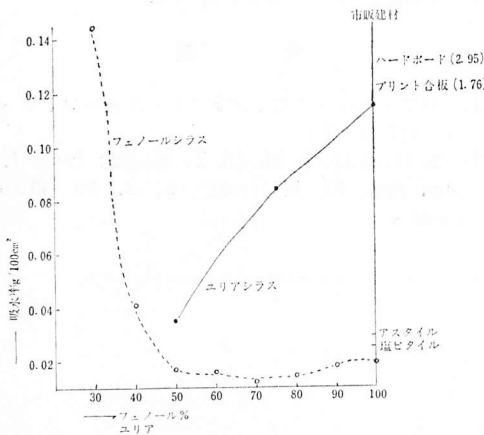
高い耐衝撃性を持つている。床材のタイルはまちまちで、市販A品は比較的充填物の少ないもののである。

フェノール・シラス系ではシラス 30%混入が最高の耐衝撃性を持っており、尿素・シラス系でもシラス 25%混入のものの方がすぐれている。これは非常におもしろい現象でフェノール・尿素樹脂いずれの場合もある程度の充填剤を混入した方が良い結果を与えるということがわかった。これはゴムに対するカーボン、カオリンの充填効果に匹敵するものかもしれない。

なお、この効果は耐衝撃性のみでなく引掻硬度、吸水率においても見られ、尿素・シラス系の場合は抗折力にも現われている。建材としてはフェノール・シラス系、尿素・シラス系とも 50 : 50 の混入までは許せると思う。

8.4. 吸 水 率

特に床材については低い吸水率が要求される。吸水率と成分割合の関係を図-4に示す。市販の壁材、天井材の吸水率は余り大きくて問題にならない。



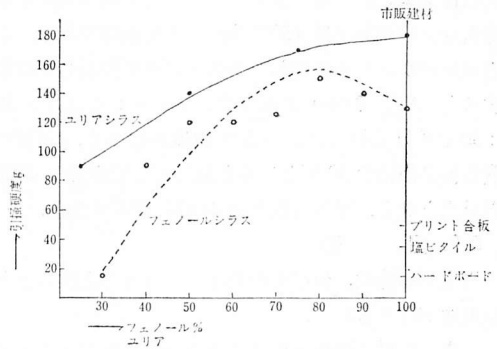
図—4 吸 水 率

フェノール・シラス系についてはシラス 30%のものが最低；尿素・シラス系ではシラス 50%のものが最低値を示し、シラス混入が好結果を与えている。ことにフェノール系の場合は市販の塩ビタイルよりもかなり小さく非常にすぐれている。尿素系のシラス 75%のものは異常に大きく多孔質であることがわかる。

吸水率に関してはシラス混入は全然問題がないといえる。

8.5. 引 掻 硬 度

引掻硬度の関係を図-5に示す。フェノール・シラス系でシラス 20%のところから最大硬度を示すのが目立ち、シラス混入が好結果を示している。尿素・シラス系でもシラス 50%混入までは余り硬度は落ちない。しかし市販品と比べればいずれも非常に高い硬度を持ち、この点がこの系統の樹脂の特色でもある。



図—5 引 掻 硬 度

靴のカネ、トランクのカネ、服のボタン、釘などによる床、壁の傷の場合、フェノール系・尿素系の製品を使用すれば非常に強く傷のつきにくいことがわかり、50%まではシラスを混入しても差し支えない。列車の床近くの壁、荷物置き棚の後の壁は往々にして傷だらけでみつともないが、このような部分にも使用ができると思う。

8.6. 耐 燃 性

市販のハードボード、プリント合板、インシュレーションボードはいずれも可燃性で、耐熱性非常に悪く、焼け落ちたものが多い。フェノール系のは耐燃性よく、ことにシラスの多いものは極めて強い耐火性を持っており、不燃性ともいえる程度である。不燃性建材は最近非常に要望されており、この点から見てもシラス建材は非常に有望であるといえよう。

8.7. 欠 点 と 長 所

フェノール・シラス系樹脂；非常に硬質であり，傷がつき難いこと，光沢があること，吸水率が小さく不燃性であること，耐磨耗性が大きいこと，またフェノール系であるから耐久力強く半永久的に使用できることなどが長所であり，欠点としてはフェノール系の特徴である色の美しいものがないこと，茶褐色または黒色の製品になること，孔はあけられるが釘が打てないことであるが，他の性質は普通と考えてよい。

尿素・シラス系樹脂；同じく硬質でありフェノール樹脂系と同様な長所を有する。しかもこの方は尿素が無色なのでシラスの色により淡色の製品をつくることができる。しかし欠点としてはやはり釘が打てないことその他に，耐久力がフェノール系程は期待できないことであろう。

8.8. 価 格

現在フェノール樹脂コンパウンドは 140円/kg，尿素樹脂コンパウンドは 150円/kg の市場価格である。このコンパウンドを使用しシラスの価格を無視して計算すると，厚さ 3mm の板でフェノール：シラス=50：50 の物は原材料費が坪当たり 1020 円につく，原材料費を製品価格の 50%とみると製品にして坪当たり 2000 円見当となる。尿素の場合は 2150 円程度になる。

8.9. 用 途

以上の各物性，価格その他を考え合せると次のような用途が考えられる。

A. 床材：現在床用タイルの価格は塩ビタイルで坪当たり 2500 円，アスファルトタイル 2000 円であるが，これらは軟質で耐磨耗性悪く人通りの多い所の床などでは大体 5 年程度の寿命しかないと言われている。

これに対して人造大理石の床は厚さ 2.5cm のもので坪当たり 18000 円以上するという。フェノール・シラス系ものは美麗にはならないが，尿素・シラス系のものだと淡色のシラスを使用すれば十分各種の冴えた色の製品を出すことができ，かつ硬度，光沢において人造大理石に匹敵するものが造れると思う。高級建造物床用に使用できる見込みがある。

B. 磁製タイル代用品

現在磁製タイルは半磁製タイルの悪いもので坪 2800 円，良いものでは坪 6500 円（建物外装用磁器タイル）しているが，フェノール・シラス系，尿素・シラス系ともに吸水率，耐水性の点から見て半磁製タイルに匹敵する性質を持つている。硬度が少し落ちるのみであるが，実用的にはこの程度の硬度があれば十分なので，磁製タイル代用品として十分使用し得るものと思われる。

C. 壁 材

壁材としては諸性質を総合すれば，現在市販されているものよりすぐれているので高級建築，ことに洋間用壁材として適当なものといえる。

9. 結 論

フェノール樹脂および尿素樹脂コンパウンドに微粉砕したシラスを混入して成形成品（板状）を製造し，その性状を検討したが，一般的にいつてシラス 30%程度，樹脂分 70%程度の配合割合まではむしろ混入した方が物性がすぐれていることを見出した。シラス 50%，樹脂分 50%程度までは混入しても実用上差し支えない製品が得られる。しかし表に現われていない成形時の流れの点で 50%品はやや難がある。したがって複雑な形状の食器などには 50%品は向かないが平板であれば差支えなく，したがって適当な大きさの床用タイル，壁材の成形はできる。さらにこれら混合品のすぐれた硬度，耐久力，小さな吸水性その他の点から考えて，磁器タイル代用品としても十分使用できるものを製造することができる。

この研究の研究費の一部は鹿兒島県未開発資源企業化対策協議会の依託研究費によつた。

文 献

- 1) 村橋・小田・井木：プラスチックハンドブック，157 (1962)。
- 2) S. Dasberg, T. Morin, T. Hagin: *Israel T. Agr. Res.*, **12**, 145 (1962), *C. A.*, **59**, 13309 (1963)。