表面強化複合フローリングの開発(第2報)

フェノール樹脂含浸不織布下張りによる硬さ改善

松浦 力,山本 健*1,古山安之*1

Development of Surface Reinforced Composite Flooring II

Improving the hardness by underlaying phenol resin impregnated nonwoven fabric

MATSUURA Tsutomu, YAMAMOTO Ken*1 and FURUYAMA Yasuyuki*1

In order to enhance the surface hardness of composite flooring, manufacturing conditions of underlay sheet reinforced by phenol resin impregnation were investigated. The results are summarized as follows: 1) Using polyester nonwoven fabric of 40 g/m² density for the base sheet showed high hardness improving effect. But, thereby, it was thought preferable not to compress too hard at curing the impregnated sheet to avoid decrease of heat cracking resistance. 2) Concerning manufacturing conditions of the underlay sheet, followings were recommended: resin impregnated sheet should be passed through mangle to eliminate excess resin and dried in hot air oven for 15 minutes at 120 °C, then inserted in hot press holding spacers of 200 µm thickness and finally cured at 110 °C for 15 minutes. 3) The NARA veneer overlaid composite flooring prepared by laminating underlay sheet made through above-mentioned process using aqueous polymer isocyanate adhesive showed enhancement of JIS method hardness by 3 N/mm² compared with one that was not laminated by underlay sheet. Concerning to VOC emission, on the other hand, emission of formaldehyde, toluene and xylene from the trial made flooring were all proved to be low.

複合フローリングの表面硬さ改善を目的として,フェノール樹脂含浸強化下張り材の作製条件について検討した結果,次の結論を得た。(1) 下張り用基材として目付 40g/m^2 のポリエステル系不織布を用いると高い硬さ改善効果が得られる。但し,その場合,耐熱クラック性を低下させないために,含浸フェノール樹脂を硬化させる時,過度に圧縮しない方が良い。(2) 上記下張り材の適正製造条件は,下記の通りである。含浸後マングルを通し余剰樹脂を除去し 120° Cの熱風乾燥炉で 15 分間乾燥した後,スペーサを用いて $200\,\mu$ mの間隙を設けた熱盤に挟み, 110° Cで 15 分間硬化させる。(3) 上記下張り材を,水性高分子イソシアネート接着剤を用いて積層したナラ突板化粧複合フローリングは,下張りなしに比べJIS法硬さ約 $3N/\text{mm}^2$ の向上を示した。また,上記試作品のVOC放散性に関しては,ホルムアルデヒド,トルエン,キシレン共に,低い水準にとどまっていることが確認された。

キーワード: フローリング,表面硬さ,不織布,フェノール樹脂

1. 緒 言

現在、一般住宅に施工されている床材の殆どは、合板に天然木突板を化粧張りして成る複合フローリングであり、本県もその国内生産のおよそ 10%のシェアを持っている。しかしながら、近い将来東南アジア諸国からの一般複合フローリングの輸入が予想され、それに備えるべく国内の床材メーカーは、高機能・高品質製品への特化を迫られているというのが現状である。

具体的には、防音床材、床暖房用床材、低 VOC 床材を 目指しているのであるが、近年基材となる原材料合板の 硬さの劣るものが増え、上記機能性の追求と合わせ、表 面硬さの改善も、大きな技術課題となっている。

こうした背景を受けて、当センターでは昨年より複合フローリングの表面硬さの改善に取り組んでおり、フェノール樹脂含浸不織布を下張り材とする方法が、有望であるという見通しを得ている¹⁾。それに続いて、平成17年度は、フェノール樹脂含浸不織布の作成条件について詳細に検討したので、結果を報告する。

2. 方 法

2.1 材料

2.1.1 不織布

下張り基材として,**表1**に示す東洋紡績(株)製の3種類の不織布を使用した。

2006.7.31 受理 企画管理部

*1 生活技術部

表1 下張り基材

品番	組 成(%)		目付 (g/m²)	
R7040	レーヨン	30	25	
K7040	ポリエステル	70	25	
S0040	ポリエステル	100	40	
P0035	ポリプロピレン	100	35	

2.1.2 和紙

金星製紙製の和紙(突板原紙,目付24g/m²)にも樹脂 含浸を行い,不織布基材との性能比較に用いた。

2.1.3 フェノール樹脂

アイカ工業 (株) 製 "PX341" を使用した。加熱残分は57%, pH は 9.7 である。

2.1.4 その他の材料

台板合板には、厚さ 12mm の合板を, 化粧単板としては, 厚さ 0.2mm のナラ突板を用いた。接着剤としては, 光洋 産業製 "KR8300-2/AX200" を用いた。

2.2 フェノール樹脂含浸不織布作製

2.2.1 フェノール樹脂の色調調整

含浸シートの色調改善のため、下記配合で顔料を混合分散して使用した。石原産業 (株) 製酸化チタン "TIPAQUE CR50" / レモンイエロー / PX341 / ブチルセロソルブ / 水を、配合比 19.3 / 5.4 / 56.0 / 10.7 / 8.6 で混合し、同重量のガラスビーズを用いてカンペパピオ製サンドミルで 40 分間分散し、含浸液とした。

2.2.2 樹脂含浸と後処理

カットした不織布を上記含浸液に漬け、下記 2 通りの 方法で余剰樹脂液の後処理を行った。

- a. 自然垂れきり 含浸不織布の一端を 2,3 カ所つまんで室内に懸架し、一昼夜余剰樹脂液の垂れきりおよび室温乾燥を行った。
- b. マングル絞り 下段スポンジロールの両端にアルミテープを4重に巻き(厚さ0.44mm),ロール間に僅かな間隙を作り、含浸不織布を通して余剰樹脂液を絞り取った。

2.2.3 予備乾燥

余剰液処理した含浸不織布をアルミホイルの上に拡げ、 循環式電気乾燥炉中80~120℃で予備乾燥を施した。

2.2.4 硬化処理

乾燥した含浸不織布を,所定温度に調整し且つアルミ 帯板スペーサにより 0~0.3mm の範囲で隙間制御をしたホットプレスに挟んで圧締硬化させた。

2.3 積層接着

台板合板に、2.1 に示す水性高分子イソシアネート系接着剤を KR8300/AX200/水=100/15/5 の比率で混合し、ローラで塗布した。これに下張り材を重ねた上に更に上記接着剤を塗布した後、ナラ単板を重ね、標準110 \mathbb{C} \cdot 90 秒間圧締し硬化させた。

2.4 塗装

ロールコータにより下記工程に従って塗装した。

ウレタンシーラ→UV 目止め→UV 下塗り (減磨剤配合) →UV 中塗り→UV 上塗り

2.5 性能評価

2.5.1 下張り材の引張試験

含浸強化した不織布から、繊維長さ方向に長さ 8cm,幅 1cm の試験片を切り出し、クロスヘッド間距離 40mm,荷重速度 5mm/min で引張試験を行い、比例域における荷重 1kg 当たりの伸びを求めた。

2.5.2 表面硬さ測定

- a. JIS 法 JIS-Z2101「木材の試験方法」準拠。直径 10mm の鋼球を押し込み,深さ 0.32mm に達した時の荷重を測定し,5 カ所の測定値の平均を求めた。
- b. デュポン式衝撃試験法 試験片上に曲率 1/2 インチの撃芯を置き 500g の重りを落差 10cm の高さから落下させて生じた凹みを、落下1日後にデジタルマイクロメータで測定し、5カ所の測定値の平均を求めた。

2.5.3 耐熱クラック性試験

面積 150×150 mm の試験片を用い、JAS「合板」の寒熱繰返し B 試験を数回繰返し、発生した約 2mm 以上の塗膜割れの数を数えた。その場合、長さ 5mm 以上の割れは、長さほぼ 5mm ごとに 1 個として数えた。

2.5.4 VOC 放散量測定

- a. ホルムアルデヒド放散量 JAS「合板」に基づきデシケータ法により測定した。
- b. 有機溶剤放散量 試作フローリングをノントルエン・キシレン型ウレタン樹脂塗料で下塗りし、UV塗装を施したものを、塗装面 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$,厚さ 5mmに鋸断し、容量 12.7m1のヘッドスペースバイアルに封入し、30℃で 30 分保って溶剤を放散させた後、空気を抜き取り、島津製作所製GCMS(GC-17A/QP5000)にかけて濃度測定した21

2.5.5 耐キャスター性試験

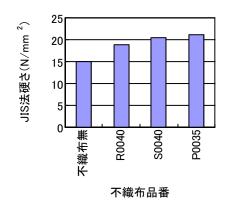
重り 60kg を載せ、直径 50mm、幅 21mmのナイロン製キャスター4 個を装着した台車を、複合フローリング上に載せ、1,000 往復後の凹みを平面度測定器を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 不織布の選択

フェノール樹脂を含浸した不織布を、自然垂れきり、 予備乾燥を経て 150° Cで圧締硬化させ、ナラ突板に下張 り積層して作製したフローリングについて、JIS 法で表 面硬さ測定を行った。なお、本条件では樹脂付着量が多 く、スペーサ $200\,\mu$ m、 $300\,\mu$ m 共に、圧締時の樹脂はみ出 しが多く、不織布の樹脂充填性はほぼ 100%であった。

不織布品番による表面硬さ測定結果を図1に示す。これによると、P0035 が最も硬さ改善効果は高く、次いでS0040 が効果が大きい。但し、P0035 は長さ・幅方向共に殆ど抗張力が無く、作業性が悪い。それに対してS0040



フェノール樹脂含浸, 後処理: 自然垂れきり

硬化条件:150°C×5分 スペーサ:200,300μm (n=5)

図1 不織布品番と表面硬さ

は長さ方向に対しては若干抗張力を有し扱いやすい。今後は、S0040を中心に検討を行う。

3.2 余剰樹脂液処理方法

ここまでは比較的小試験片での実験で、含浸直後の処理も自然垂れきりで可能であったが、大型のサイズになると、樹脂含浸量にムラが発生し好ましくない。繊維加工用の絞り器であるマングルを用いて、垂れきり方法の比較を行った。

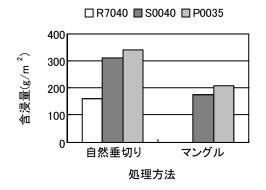
マングルを通すことによって、樹脂流動も無く均一で 扱い易い含浸シートが得られた。樹脂含浸量の違いは、 図2に示す通りであり、マングル絞りにより余剰樹脂が 大幅に削減されていることが分かる。

3.3 硬化温度

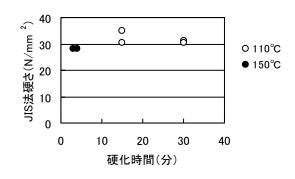
不織布 S0040, P0035 を各 1 条件ずつ用い, 含浸フェノール樹脂の硬化温度を電熱式による 150 $\mathbb C$ から, 水蒸気でも可能な 110 $\mathbb C$ に下げることができるかどうか調べた。結果は $\mathbf Z$ 3 に示す通りであり, 110 $\mathbb C$ 加熱でも硬さ的には問題が無いこと, しかも 15 分間加熱でも十分硬さが出ることが分かる。

3.4 硬化下張り材積層条件と硬さ

含浸余剰液の処理方法として, マングル絞りが均一性



含浸量:予備乾燥後重量 図2 余剰液処理方法と含浸量



不織布: S0040, P0035, 後処理: マングル絞り

スペーサ: 200 μm

図3 下張り材の硬化条件と硬さ

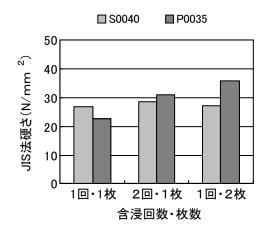


図4 含浸回数・シート枚数の効果

の点で適していることが分かったが、反面マングル絞りでは樹脂付着量が少なくなり過ぎる傾向があった。そこで、数分間の間隔を置いて2回含浸・2回通しの下張り材での積層および1回通し下張り材による2枚重ねの積層も試みた。これらをJIS法で表面硬さ測定し、結果を図4に示した。これによると、2回通しした1枚を下張り積層、1回通しした2枚を下張り積層の順に、少しずつ硬さが向上している。ただ、手間を掛けた割には効果が乏しい。

3.5 表面硬さおよび耐熱クラック性に対する下張 り材積層効果ー予備的検討

スペーサの厚さを変えてフェノール樹脂含浸硬化シートを作成し、下張り材および突板の積層を行い、次いで協力工場のラインにおいて UV 塗装を施し、JIS 法硬さ測定および耐熱クラック試験を行った結果を表2に示す。これによると、含浸シート下張りは明らかな表面硬さ改善効果を示す反面、耐熱クラック性に対しては悪影響を及ぼす場合があることが分かる。

表 2 表面硬さ、耐熱クラック性に対する下張りの効果 (後処理:マングル絞り)

下張り条件	スペーサ	JIS 法硬さ	ワレ数*
「派り木匠	厚(μm)	(N/mm^2)	
下張り無し	_	28 ± 4	36
無含浸布	_	28±4	7
含浸シート	100	34 ± 4	60
"	200	33±5	0

*寒熱 B 試験 5 回後

また,スペーサ厚さ $100 \, \mu \, \mathrm{m}$ の方が,スペーサ厚さ $200 \, \mu \, \mathrm{m}$ よりワレ数が多かったのは, $100 \, \mu \, \mathrm{m}$ の方が高圧で圧締硬化され表面がより平滑であったため,突板の接着性が低下したためではないかと思われる。無含浸布で,ワレが比較的少なかったのも下張りシートが粗く突板接着性が良かったためであろうと思われる。

次に,スペーサ厚さをより小さくした場合について,同様の実験を行った結果を,図5および表3に示す。

表3 スペーサ厚さと耐熱クラック性 (試験片作製条件:図5と同じ)

(II) SALL III CINO			
スペーサ厚さ (μm)	接着状態	ワレ数*	
無含浸布	フクレ多	93	
0	良好	90	
30	"	91	
60	"	95	
100	IJ	54	

*寒熱繰返しB試験5回後

図 5 によると,80℃で 90 分間予備乾燥したフェノール 樹脂含浸不織布を硬化させた時のスペーサ厚さは 0μ m であっても,硬化シート厚さとしては 100μ m 以上に仕上がっていることが分かる。

樹脂含浸量の少ないマングル絞りの場合, スペーサ

不織布: S0040, 後処理:マングル絞り 予備乾燥: 80℃×90分, 硬化:110℃×10分

不織布充填率:硬化後不織布組織が未充填に止まってい

る部分の面積比

図5 スペーサ厚さによる不織布充填性とシート厚 さの変化 $300 \mu m$ では殆どシートの圧縮は起こらず $200 \mu m$ 辺りから起こり始めた。

図5および表2より、スペーサ厚さが100μmより薄い程、不織布への樹脂充填率が高くなりシートの平滑さが増すが、反面寒熱繰返し試験における耐熱クラック性が悪化する傾向にあることが分かる。また、含浸硬化シートの平滑面領域と不織布組織が十分樹脂充填されずに残った粗面領域の分布を予め確認して置いたところ、平滑面領域に比較的ワレ発生が多い傾向があった。

このことも、下張りシートの平滑性が増すことによって、突板の密着性が低下しているのではないかという推定を裏付けるものである。また、無含浸布の接着では今回は突板フクレ(パンク)を生じ、その周辺でのワレが多く見られた。積層接着における接着剤の塗布量過多(120g/m²以上)がフクレの原因と思われる。(無含浸布の場合、まんべんなく接着剤を塗布すると塗布量過多になる危険性が非常に高くなる。)

3.6 表面硬さおよび耐熱クラック性に対する下張 り材積層効果ー詳細な検討

以上の検討で、硬化時のスペーサ厚さは、硬さ改善に 対する効果は不明瞭ながら、耐熱クラック性については 厚い方、即ち熱盤による圧縮が軽い方が良さそうだとい うことが分かった。

表 4 下張り材による表面硬さおよび耐熱クラック性の 変化(後処理:マングル)

変化(後処理:マングル)					
圧締	硬化	スペー	衝擊	JIS 法	ワレ
温度	時間	サ厚さ	凹み1)	硬さ2)	数3)
(\mathcal{C})	(分)	(μm)	(μm)	(N/mm^2)	
*コント	ロール;下	張りなし			
			123	29	58
*S0040;	圧締硬化				
110	15	200	93	33	8
IJ	"	11	69	33	6
IJ	20	11	97	32	7
IJ	"	11	99	35	0
120	20	200	99	29	3
IJ	"	11	95	29	5
IJ	20	100	75	32	70
IJ	"	11	101	37	53
130	20	200	93	33	0
*S0040;	熱風硬化		•	•	•
150	5	_	106	28	3
"	10	_	88	34	7
"	15	_	87	36	11
"	20	_	82	31	14
"	30	_	97	32	0
*和紙;熱風硬化					
150	5	IJ	119	29	0
IJ	10	IJ	110	30	0
"	20	11	99	30	0
//	30	"	88	31	0

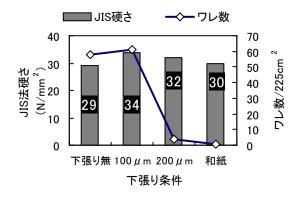
1)デュポン衝撃試験による凹み; n=5

2) n=6

3) 寒熱 B 試験 3 回後

そこで、含浸シート作製に関して最適条件を探るため、 再実験を行った。即ち、含浸シート圧締時の、温度、圧 締時間、スペーサ厚さを変えて下張り材を作製し、突板 積層後ライン塗装を行って、表面硬さおよび耐熱クラッ ク性試験を行った。下張り基材として、S0040 のほか和 紙も加え、表面硬さ試験では JIS 法の他デュポン衝撃試 験法も行った。

結果の全体を表 4 に示す。表 4 より,JIS 法表面硬さと耐熱クラック性(寒熱 B 試験 3 回後のワレ数)について,要因別に平均値を求め,図 6 を得た。図 6 より,不織布シート硬化処理におけるスペーサ厚さは, $100 \mu m$ に比べ $200 \mu m$ の方が硬さ改善効果は劣るが,耐熱クラック性改善効果が優れている。また和紙は耐熱クラック性改善効果が極めて大きいが,硬さ改善効果が乏しい。



100 μm, 200 μm: スペーサ厚さ (S0040: 圧締硬化, 和紙: 熱風硬化)

図6 下張り材硬さ・耐熱クラック性改善効果

表 3 に戻って細かく見ると、不織布プレス圧締条件は、110 \mathbb{C} · 15 分で足りるようである。10 分以下の場合プレス解除直後樹脂粘着性が残っており、型離れも悪かったので、110 \mathbb{C} · 15 分を最適条件と見なす。

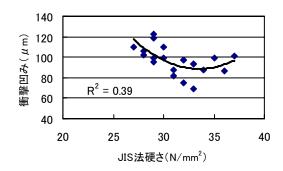
不織布熱風硬化条件も、150℃・10 分以上であれば硬 さ改善効果が現れているが、積層接着の糊が多くなり、 またそのため突板のフクレ現象が出やすい欠点があり、 好ましくない。

含浸和紙は、150°C・30 分硬化させたものは、比較的 硬さ改善効果もある。今回条件よりもう少し厚手の和紙 を用いれば、硬さ・耐熱クラック性共に優れた下張り材 になる可能性があると思われる。

次に**図7**に、JIS 法硬さとデュポン衝撃試験凹みとの 相関性を示した。硬さの低い領域では負の相関があるよ うに見えるが、硬さの高い領域では相関性は全く見られ ない。

3.7 予備乾燥条件の確認

最後に、予備乾燥時間の短縮可能性について調査を行った。不織布 S0040 を含浸液に浸し、マングルで絞り、循環式電気炉で温度条件を範囲 80~120℃、時間条件を



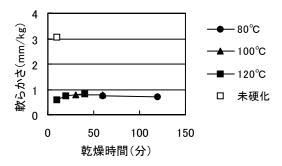
下張り村: \$0040/和紙,予備乾燥: 80℃×90分, 硬化条件: 熱風/熱盤,温度:110-150℃×5-30分,突板:ナラ(n=21)

図7 JIS 法硬さと衝撃凹みの相関性

範囲 $10\sim120$ 分と変えて乾燥し,厚さ $200\,\mu\,\mathrm{m}$ のスペーサを用い,熱盤温度 $120^\circ\mathrm{C}$ にて 15 分間加熱硬化させシート状試験片を作製した。こうして得られた試験片について 2.5.1 に示す方法で引張試験を行い,比例域における荷重 $1\mathrm{kg}$ 当たりの伸びを求めた。試験片厚みは、未圧締硬化サンプルだけが $420\,\mu\,\mathrm{m}$ でその他試験片は $220\sim360\,\mu\,\mathrm{m}$ の範囲にあった。

測定結果を図8に示す。これによると、80℃から 120℃ の範囲において、予備乾燥温度による硬化後のシート硬さには、大きな差が見られない。ただ、120℃10分乾燥の試験片だけが若干硬くなっている。

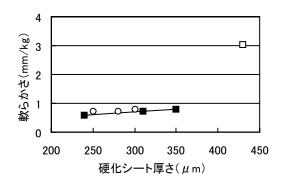
これは、予備乾燥において硬化不十分であると、予備乾燥後の含浸シートの厚さ ($400\,\mu\,\mathrm{m}$ を超える) がスペーサ厚さ ($200\,\mu\,\mathrm{m}$) へと圧縮された時、容易に樹脂の流動変形が起こり、過度な圧密が起こるためであろうと推察される。



軟らかさ:幅10mm, 長さ40mm 試験片の荷重1kg当たりの伸び (基材:S0040)

図8 含浸シートの予備乾燥条件と硬化シートの軟らかさ

図9にシート厚さと軟らかさの相関を示す。これより、 未圧締硬化サンプルを除き、厚さと軟らかさが比例的関係にあり、硬いもの程薄くなっていることが分かる。他 方、シートの圧密化が過度に進むと耐熱クラック性低下



軟らかさ:図8と同じ

■120°C乾燥, ○80~100°C乾燥, □未硬化

図9 硬化シート厚さと軟らかさの相関

の危険性もある。図8の条件の中では120 \mathbb{C} · 10 分以外はそうした過度の圧密化は起こっていないと思われることから、120 \mathbb{C} · 15 \mathbb{C} 分くらいが最適かつ最短乾燥条件であると判断される。

3.8 試作品の VOC 放散品質

3.5 で試作した試験片について、ホルムアルデヒド放散量および有機溶剤放散量を測定した結果を、 $\mathbf{表}5$ および $\mathbf{表}6$ に示す。

表 5 試作複合フローリングのホルムアルデヒド放散量 (デシケータ法)

ホルムアルデヒド放散量 0.05mg 以下

表 6 試作複合フローリングの有機溶剤放散量 (バイアル放散条件:30°C・30分)

溶剤	放散速度 (μg/m²hr)	バイアル気中濃度 (μg/m³)
トルエン	24. 7	100
キシレン	17. 0	69. 1
エチルベンゼン	8.8	36
MIBK	1.0	4. 1
酢酸 i ブチル	1.5	6. 0
酢酸nブチル	0.5	2. 2

表5より、含浸樹脂としてフェノール樹脂を用いているが、放散量は4つ星基準を満たすものであることが分かる。

厚生労働省の室内空気環境指針値から、換気率 0.5 回 / hに調整された 8 畳の部屋を想定して、近似的に計算した建材のトルエン、キシレン許容放散速度は、それぞれ 69, 233μ g/m²hrであるが、**表 6** の結果は十分にこれを下回っている。

3.9 耐キャスター性

耐キャスター性試験の結果を表7に示す。

表 7 耐キャスター性試験結果(60kg・1000回)

下張り条件	凹み (μm)
合板単体(突き板なし)	0. 26
下張りなし	0.05
フェノール含浸 S0040 下張り	0.03-0.05

フェノール樹脂含浸下張り試作品は、合板単体に比べれば優れているが、下張り無しに比べ目立った性能向上は示していない。表面硬さと耐キャスター性の相関については、今後詳細な検討を要する。

4. 結 言

複合フローリングの表面硬さ改善を目的として、フェノール樹脂含浸強化下張り材の作製条件について検討した結果、次の結論を得た。

- 1) 下張り用基材として目付 40g/m²のポリエステル系不 織布を用いると高い硬さ改善効果が得られる。但し、 その場合、耐熱クラック性を低下させないために、含 浸フェノール樹脂を硬化させる時、過度に圧締硬化さ せない方が良い。
- 2) 上記下張り材の適正製造条件は、下記の通りである。 含浸後マングルを通し余剰樹脂を除去し 120℃の熱 風乾燥炉で 15 分間予備乾燥した後、スペーサを用い て 200 μm の間隙を設けた熱盤に挟み、110℃で 15 分 間圧締硬化させる。
- 3) 上記下張り材を、水性高分子イソシアネート接着剤を 用いて積層したナラ突板化粧複合フローリングは、下 張りなしに比べJIS法硬さ約3N/mm²の向上を示した。 また、上記試作品のVOC放散性に関しては、ホルムア ルデヒド、トルエン、キシレン共に、低い水準にとど まっていることが確認された。
- 4) 目付 40g/m²の和紙下張り材は、フェノール樹脂含浸の併用により、耐熱クラック性の飛躍的改善をもたらすが、硬さの向上効果は乏しい。より目付の高い和紙を用いれば、耐熱クラック性・硬さ共に高い改善効果を得られる可能性がある。

謝辞

本実験の遂行において,試作品のUV 塗装では(株) 三協産業の協力を頂いた。また,試作品の有機溶剤放散 特性の測定については,生活技術部研究員菅坂義和氏の 協力を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

文献

- 1) 江越 航, 古山安之, 松浦力: 広島県立東部工業技術 センター研究報告, No.18, p34-38 (2005).
- 2) 松浦力, 入江和夫他: 広島県立東部工業技術センター 研究報告, No.14, p74-77 (2001).