

木材中での重合における染料の影響

種 田 健 造 長谷川 勇

道産エゾマツを用いて、着色したモノマーの材中における重合について調べた。モノマーとしては、メタクリル酸メチル(MMA)およびステレン(St)を用い、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド(BPO)、過酸化水素(H₂O₂)を添加した。

染料はオリエント化学工業KKより8種、住友化学工業KKより9種、計17種の試供品を受け、着色状況および染料の重合阻害作用について試験した。その結果、染料には全く重合阻害作用を示さないものから、その作用の比較的小さいもの、その阻害の極めて大きいものまであり、個々の染料も重合条件により、阻害率は大きく変わり複雑であった。また色調は開始剤、モノマーおよび材によって影響を受けることを認めた。

1. 緒言

木材へプラスチックモノマーを注入し、重合して製造する木材プラスチックは機械的強度や寸度安定性などの物性の向上が期待されるとともに、注入モノマーを予め染色し、好みの色彩を木目模様と組合せ、その美観を強調し得る点に大きな特長を發揮するものであり、著者らはその美観は最高級の銘木にも決して劣るものではないまでに高めることが、可能であるとの自信を深めている。

木材プラスチックの色彩の重要性に較べて、染料の重合阻害等への影響については、その報告が比較的少なく、ケント(J. A. Kent)¹⁾らのアメリカ産染料の放射線重合時における阻害作用について、主に経済的見地からかなり詳細に調べた報告のほか、イギリスのレイドロー(R. A. Laidlaw)も染色試験を行なっているといわれているのみである²⁾。

本報では、国産のオイル系カラーをMMAおよびStなどのモノマーに0.6%添加して、触媒加熱重合した場合の染料による重合進行のおくれをしらべた結果を報告する。なおケントらの報告¹⁾によると、酢酸ビニルは染料により強い重合阻害作用を受けるとされているので、本報では使用しなかった。

2. 実験

2.1 試片、モノマーおよび開始剤
既報³⁾と同じく 2 × 2 × 1cmの寸法の試片とし

道産エゾマツおよびトドマツを用いた。モノマーは工業用MMAおよびスチレンをそのまま使用した。開始剤としてBPO試薬は一級品を用い、モノマーに対し0.2%添加した。H₂O₂は既報と同じく0.24%の濃度に調整して用いた。試片は3個づつ使用し、以下はすべてそれらの算術平均値で示す。

2.2 染料

使用した染料はすべて国産品で、オリエント化学工業KKのオイルカラー8種、住友化学工業KKのMMA用カラー9種で、これらを下に示す。染料はモノマーに対し0.6%添加した。

オリエント化学工業KK製品

1. オイル・イエロー 3G (ア ソ 系)
2. オイル・レッド RR (ア ソ 系)
3. オイル・レッド 5B (ア ソ 系)
4. オイル・グリーン 530 (アンスラキノン系)
5. オイル・ブルー N (アンスラキノン系)
6. オイル・バイオレット 730 (アンスラキノン系)
7. オイル・ブラック 838 (アンスラキノン系)
8. オイル・ブラック 831 (アンスラキノン系)

住友化学工業KK製品

1. スミプラスト・イエロー FC (ア ソ 系)
2. スミプラスト・レッド FB (アンスラキノン系)

- 3. スミプラスト・レッド 3B
(アンスラキノン系)
- 4. オレオゾール・レッド BB
(アゾ系)
- 5. オレオゾール・ブラウン B
(アゾ系)
- 6. スミプラスト・グリーン G
(アンスラキノン系)
- 7. スミプラスト・ブルー OR
(アンスラキノン系)
- 8. スミプラスト・ブルー OA
(アンスラキノン系)
- 9. スミプラスト・バイオレット RR
(アンスラキノン系)

2.3 注入、重合および計算基準
 注入は既報²⁾と同じ手法で行なった。重合も既報²⁾と同様にアルミ箔に包覆したのち、MMAの場合は70のオープンに入れて5時間、Stの場合は105に24時間加熱した。また重量増加率、モノマー率および重合率などの計算も既報²⁾によった。

3. 実験結果

各染料を添加した場合のMMAの注入率、重量増加率および重合率を第1表に示す。またStに染料を添加した場合の注入率、重量増加率および重合率を第2表に示した。

第1表 染料添加MMAの注入および重合 (BPO . 2%, 70°C, 5hrs)

染料		比重	注入率	重合率	重量増加率	染色状況
オリエント染料・	コントロール	0.410	111.4	76.1	84.7	
	イエロー 3G	0.399	104.4	72.9	76.1	良好
	レッド RR	0.401	110.6	27.4	30.3	明赤色
	レッド 5B	0.397	109.4	31.2	34.2	やや暗赤色
	グリーン 530	0.397	101.4	3.5	3.6	退色し黒味残
	ブルー IN	0.399	110.1	2.9	3.2	良好、暗色
	バイオレット 730	0.404	115.4	3.5	4.0	良好、暗色
	ブラック 838	0.399	113.3	3.5	4.0	紫系黒色
ブラック 831	0.405	112.5	9.9	11.2	緑系黒色	
住友染料・	コントロール	0.385	128.5	88.5	114.8	
	イエロー FC	0.370	133.7	88.0	117.6	黒味残
	レッド FB	0.379	140.7	9.5	13.4	良好
	レッド 3B	0.382	138.6	91.1	126.2	良好
	レッド BB	0.370	139.4	98.0	122.6	良好
	ブラウン B	0.371	144.3	21.2	30.6	黒味がかる
	グリーン G	0.370	145.8	6.0	8.7	やや退色
	ブルー OR	0.379	133.4	3.9	5.2	やや退色
	ブルー OA	0.376	127.5	4.0	5.1	暗青、ORに近い色
	バイオレット RR	0.383	132.2	13.8	18.2	やや退色

第2表 染料添加Stの注入および重合 (エソマツ、染料住友製105 . 24hrS)

染料	BPO 0.2%					メタノール含有 HPO 0.24%				
	比重	モノマー率	重合率	重量増加率	染色状況	比重	モノマー率	重合率	重量増加率	染色状況
コントロール	0.321	126.3	58.5	73.9		0.397	113.1	82.9	93.8	
イエロー FC	0.335	122.0	56.9	69.4	やや退色	0.331	119.9	51.0	61.2	美しい
レッド FB	0.332	128.3	35.5	45.6	やや退色	0.323	120.6	55.0	66.3	美しい
レッド 3B	0.332	122.2	51.9	63.5	ピンク化、退色	0.321	120.6	41.0	49.3	ピンク化、美しい
レッド BB	0.325	123.1	39.6	48.8	やや退色	0.335	112.0	33.6	37.7	濃く、良好
ブラウン B	0.326	122.1	23.3	28.4	退色	0.326	119.9	37.7	45.2	美、僅か退色、明
グリーン G	0.317	123.0	37.0	45.5	やや退色	0.321	121.2	53.1	64.3	美しい
ブルー OR	0.322	128.6	54.2	69.7	やや退色	0.319	123.4	53.0	65.4	濃く、美しい
ブルー OA	0.326	125.3	28.3	35.5	やや退色	0.325	121.0	46.1	55.8	明青色
バイオレット RR	0.328	121.7	43.3	52.6	退色	0.324	117.1	38.5	45.1	良好

第1表のMMAの場合は、染料の種類により重合率に大きな違いがあらわれたが、第2表のStの場合はそれがあまり大きく現われなかった。MMAの場合は70%、5時間という比較的緩和な短時間の重合処理で比較したため、染料による重合の抑制または禁止作用を受ける時間（誘導期）の全重合時間に占める割合が高いためと思われ、Stの場合は105%、24時間という長時間の処理の故に、その影響が少なく現われたものとする。このことから、重合阻害作用をもつ染料も、決定的な強い阻害作用ではなく、例えば、(1)重

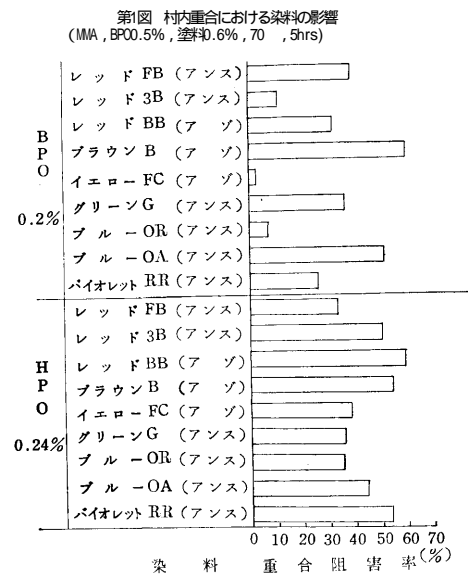
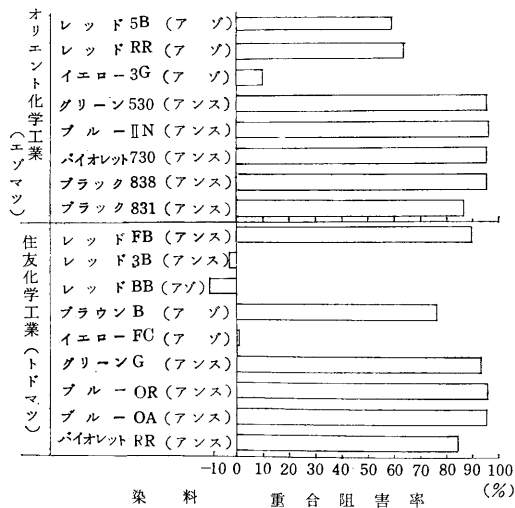
合時間を長くする、(2)重合温度を多少高くする、(3)開始剤を多少多く用いるなどの配慮によって解消できる場合が多いと考えられよう。

染料による重合阻害率Rを次式により求め、これを第1図および第2図に示した。

$$R = \frac{P_0 - P}{P_0} \times 100$$

P_0 : 染料を添加しない場合（コントロール）の重合率

P : 染料を添加した場合の重合率



第1, 2図より、重合阻害を全く示さないもの、またはその小さいものは、MMAの場合、オリエントのイエロー3G、住友のレッド3B、レッドBBおよびイエローFCであった。他は殆んどが60%以上の阻害率であり、染料の重合への影響は小さくなかった。オリエントのグリーン530、ブルーN、バイオレット730、ブラック838；住友のグリーンG、ブルーOR、ブルーOAは重合阻害率が90%以上で大きい。Stでは染料別による阻害率の変動がMMAよりも小さいが、これは前記のように重合に温安と時間を充分に与えたことによるためであろう。開始剤BPOではイエローFC、ブルーOR、レッド3Bなどが重合阻害が小さく、ブラウンB、ブルーOAなどが大きかった。HPOでは阻害率の変動が最も少なく、すべて30~60%の範囲内で、レッドFB、ブルーOR、グリーンGおよびイエローFCが30%台、レッドBB、ブラウンB、バイオレットRR、レッド3Bが50%台を示した。染料には、以上の条件全般にわたって重合阻害の大きいもの（例えばブラウンB）、全般にわたってそれが小さいもの（例えばイエローFC）があるが、多くは重合条件により、その影響はまちまちであり、複雑であった。

染色モノマーを注入し、重合した材の色調は樹種、開始剤によって相当に変わり、またモノマーによっても変化した。第1, 2表に示した染色状況は、本試験の全処理材の色調を比較して記載したものである。全般的にSt, HPO系の処理で鮮明な美しい色彩の処理材が得られた。しかし表に示していないが、レッド3BをMMA, HPO系で使用すると、退色の著し

い、淡褐紫色の材となった。St, BPO系は多くは退色し、鮮明な色彩は得られなかった。MMA, BPO系は、前二者の中間程度で、全般に僅かな退色がみられるが、染料によってはそれが殆んどないものもあった。トドマツ使用のものには部分的に黒味を帯びるものもあったが、これは材成分の影響と思われる。

以上は、各一種宛の染料を単独に使用した場合の試験であるが、その色調を木理にほどよく調和させ、その美しさに雅風や気品を与えて、美観をより強調するためには、単色の染料で得られることは少なく、2～数種の染料の調合によって得られる。その色調はローズウッドなど現存の高級材に似せる方向にも、また材の特長を生かして、独得の風趣をもった方向にも向けられるものであり、木材プラスチック製造における染料使用の問題は、その実用化に際して必ず起こる最も直接的な問題となってくることは明らかである。

ケントリらは放射線によるカラー木材プラスチック製造試験結果から、アゾ型の染料がアンスラキノン型のそれよりも概して重合阻害作用が大きいとの結果を得ているが、本試験の加熱触媒法ではそのような傾向は認められなかった。

4. 総括

以上、材中での重合に対する染料の影響についての試験結果を次のように総括する。

- 1) 染料の種類により、重合進行にかなりの相違が現われる。
- 2) その相違は、重合条件を高くすると緩和される。
- 3) 開始剤により、染料の重合阻害率が異なり、HPO系では、染料による阻害の変動幅が小さい。
- 4) アゾ系とアンスラキノン系との系別では、染料の重合阻害について明瞭な相違は見出せない。
- 5) 色調は、開始剤、モノマー、材などによって影響を受け、St, HPO系が最も鮮明な美しい色調を得たが、MMA, BPO系; St, BPO系と退色がみられるようになり、MMA, HPO系も最も著しい退色がみられた。

文 献

- 1) J.A.Kent, A.Winston, W.R.Boyle, W.Loos and J.E.Ayres; "Preparation of wood-plastic combinations using gamma radiation to induce polymerization", USAEC Annual Report, ORO-628, West Virginia Univ., May 14 (1965)
- 2) "Advances in a new material—wood plastic composite", Supplement to Timber Trade Journal, Timberlab News No.1, May (1969)
- 3) 種田健造ほか; 北林産試月報および木材の研究と普及 昭和44年12月号 11(1969); 昭和45年1月号7, 2月号1 (1970)。

—林産化学部木材化学科—
(原稿受理 45. 1. 23)