

道産材に対するスチレンの注入および重合(2)

- 重合時の容積膨潤および重合材の抽出試験 -

種田 健造 長谷川 勇

前報¹⁾に引き続き、スチレンモノマー注入材の重合時の容積膨潤を調べ、重合材の抽出試験によりグラフト重合の調査を行なった。その結果、(1)殆んどの樹種に容積膨潤が認められる；(2)シナノキは他よりも異常に大きい容積膨潤を示し、次いでブナ、エゾイタヤおよびハリニレが大きく、カラマツ、エゾマツ、トドマツは小さい；(3)処理系別ではH₂O₂系が最大の膨潤を示し次いでメタノール系、無添加系で、BPO系は最低である；(4)方向別伸びは接線方向が最大で次いで半径方向であり、繊維方向は極めて小さい；(5)グラフト効率は、樹種別、重合系別で容積膨潤率とほぼ同一の傾向を示す；等のことが明らかとなった。

1. 実験

1.1 容積、重量の測定

前報¹⁾と同じ、2×2×1cmの小試片を各樹種3個ずつ用い、寸法、重量はすべてその平均値を用いて表

わした。容積は各辺の寸法より計算により求めた。長さは、ダイヤル付ノギスを用いて測定した。

1.2 抽出

3個の重合試片のうち、平均値に最も近い重合率を示した試片を選び、かんな削片にしてソックスレーにてベンゼン抽出を24時間行ない、その溶出量を測定した。

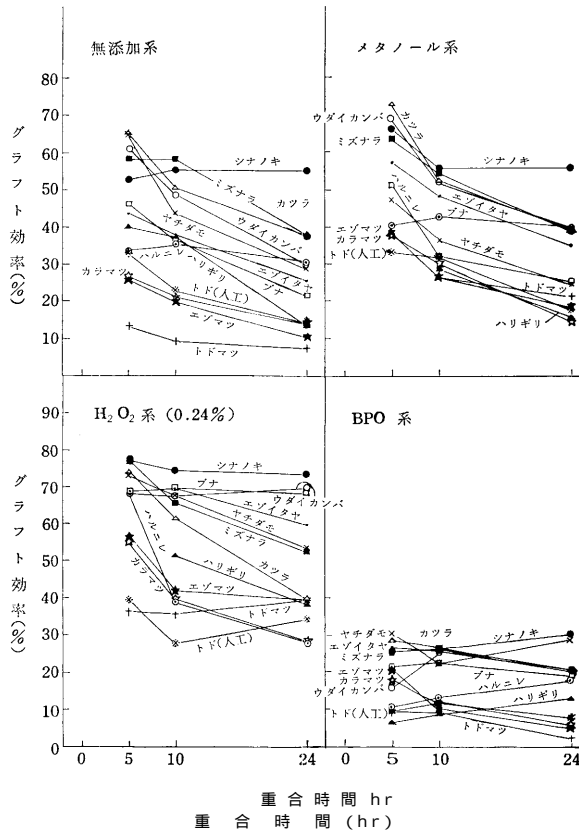
抽出の完結度を調べる意味で、上の抽出済削片より一部を選んで小型ウイレーミルにて粉碎し、さらに100時間ソックスレーにてベンゼン抽出を行なってみた。この粉碎後の抽出で、なお木質基準で1%内外の僅少なポリマーの溶出が認められたが、その値は実質的な意義も小さいと思われたので、ここでは時間の都合上、かんな削片24時間抽出で実験を進めた。

1.3 計算基準

次の定義により特性値を求め、実験結果解説の手段に用いた。グラフト率、グラフト効率は既報²⁾に準じている。

$$\text{グラフト率}(G) = \frac{\text{抽出後の重量} - \text{注入前の重量}}{\text{注入前の重量}}$$

$$\text{グラフト効率}(GE) = \frac{\text{抽出後の重量} - \text{注入前の重量}}{\text{重合後の重量} - \text{注入前の重量}}$$



重合時間 hr
重合時間 (hr)
第1図 グラフト効率

$$\text{容積膨潤率} = (V - V_0) / V_0$$

V: 重合試片絶乾容積

V₀: 試片の絶乾容積

重合後の試片は注入・重合時の膨潤により、やや円味を帯びるもの(シナノキ)や多少変形するもの(トドマツ, エゾマツ)などがあつたが、その容積は同様に寸法を測定して算出した値を用いた。

2. 実験結果

2.1 抽出

ソックスレーによる抽出の結果より算出したグラフト効率を第1図に示した。グラフト率は前報(1)に図示した重量増加率とこのグラフト効率の積として求められる。グラフト効率は二三の例外はあるが、全般的にいつて重合時間の長いほど低下する傾向を示している。

重片系別では、H₂O₂系が最も高く、次いでメタノール系、無添加系となり、BPO系が最も低い。

樹種別でみると、カツラ、シナノキ、ミズナラおよびウダイカンバが何れの系でも高いグラフト効率を示した。またヤチダモおよびエゾイタヤも一部の系を除いて高かつた。これに反し、トドマツ、エゾマツ、カラマツの針葉樹樹種群は例外なく、すべて低いグラフト効率を示した。

全般の傾向に反し、グラフト効率が時間とともに下降しなかつたものは、ハルニレとシナノキであり、ブナもややこの傾向をもっていた。

図は省略するが、H₂O₂濃度の高い程、グラフト効率は僅かずつ上昇する傾向がすべての樹種で認められた。

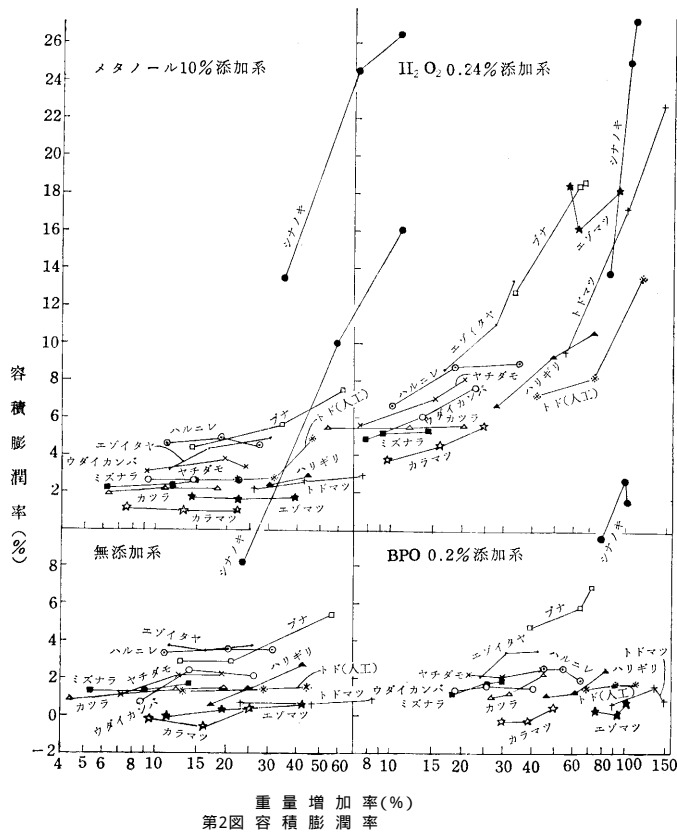
2.2 容積膨潤

重合処理を行なつた材には、その殆んどに容積の増加が認められた。樹種および処理系別容積膨潤率を第

2図に示す。シナノキの膨潤率は異常と思える程他の樹種よりも一段と大きく特異な存在である。

H₂O₂系が全ての樹種で最大の膨潤率を示し、次いでメタノール系、無添加系であり、BPO系は最低であつた。重量増加率の増大に伴う膨潤率の増大は、H₂O₂系で最も大きく、次いでメタノール系、無添加系で、BPO系はやはり最も低かつた。無添加系、BPO系では、重量増加によって容積膨潤率が上昇しない樹種が多い。図は省略するが、H₂O₂系の濃度別膨潤効果は、濃度が高い程大きくなつていく。

樹種別では、シナノキのほかブナ、エゾイタヤおよびハルニレなどが比較的大きな膨潤率を示したが、これに反しカラマツ、エゾマツ、トドマツはそれがやや小で、図のデータ分布範囲の底部を形成し、無添加系、BPO系では、カラマツ、エゾマツはかえつて収縮の認められる場合もあつた。以上からグラフト効率と



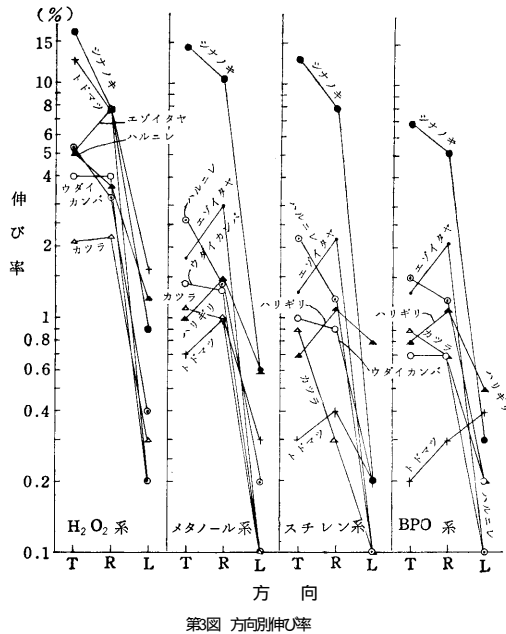
重量増加率(%)
第2図 容積膨潤率

容積膨潤率は、重合系列、樹種別ではほぼ同一の傾向をもってあり、極めて関連が深いように思われる。

H₂O₂系におけるエゾマツとトドマツは大きい膨潤率を示したが、これは重量増加率が極めて大きいため、例外的現象とみられ、重合材の変形などから、木材組織の破壊が起っているためと思われる。

2.3 方向別伸び

注入、重合による材の膨潤は、殆んどが接線方向および半径方向で、繊維方向の伸びは極めて小さかつ



た。第3図は重合時間24時間の二万枚の処理試片より求めた方向別伸び率を示したものである。容積膨潤の場合と同じく、シナノキがほかの樹種より異常に大きい。水分による膨潤の場合と同じく、多くの樹種で接線方向の伸びが最も大きく、半径方向はその60~70%程度を示すものが多かった。重合系列別では、容積膨潤と同じく、H₂O₂系が最大であり、次いでメタノール系、無添加系となり、BPC系は最低であった。シナノキに次いで伸びがやや大きい樹種はエゾイタヤ、ハルニレであり、ウダイカンバ、ハリギリ、およびカツ

ラは中位、カラマツおよびトドマツは伸びが小さかった。H₂O₂系のトドマツは異常に大きい伸びであったが、これは前述のように材組織の破壊によるものと思われる。

3. 総括

前報¹⁾に引続いて実施した重合材の抽出試験および重合時の容積膨潤測定結果を大要次のように総括する。

3.1 グラフト効率：二三の例外(ハルニレ、シナノキ、ブナ)を除き、全般的にいって、時間とともにやや下降する傾向を示した。重合系列では、H₂O₂系が最も高く、次いでメタノール系、無添加系、BPO系となった。樹種別では、カツラ、シナノキ、ミズナラおよびウダイカンバが高く、またヤチダモ、エゾイタヤも一部の系を除いて高かった。針葉樹系は例外なくすべて低い値を示した。

3.2 容積膨潤：重合系列別では、H₂O₂系が最も大きく、次いでメタノール系、無添加系、BPO系となった。樹種別ではシナノキが独り一段と大きく、ブナ、エゾイタヤ、ハルニレなどがこれに次ぎ、ヤチダモ、ウダイカンバ、ミズナラ、カツラ、ハリギリが中位、エゾマツ、トドマツ、カラマツなどの針葉樹が低かった。これら重合系列、樹種別ともにグラフト効率とはほぼ同一の順となり関連性が認められた。ただ、トドマツとエゾマツはH₂O₂系で異常な膨潤を示し変形した。

3.3 方向別伸び：水分による材の膨潤と同じく接線方向が最大、半径方向はその60~70%程度、繊維方向は僅少であった。重合系列および樹種別の伸びは容積膨潤と殆んど同一順となった。

文献

- 1) 種田健造, 長谷川勇; 北林産試月報または木材の研究と普及 p. 11 (1969, 12)
- 2) 長谷川勇, 種田健造; 北林産試月報または木材の研究と普及 p. 18 (1968, 12)

- 林産化学部 木材化学科 -
(原稿受理44.9.10)