

MMAによるシナノキの膨潤

川上 英夫 山科 創
種田 健造

WPC製造工程での木材へのモノマー注入に伴う膨潤とそのポリマー化による収縮の相互関係が処理材のバルキング、内部応力、木質とポリマー間の相互位置などに深く関連を持っていると考えられ、処理過程で起こる膨潤、収縮状況を把握することはWPCの物性を理解するうえで重要であると思われる。

本稿ではその前段として、モノマーによる木材の膨潤をシナノキ-MMA系について調べ、単板、板材、ブロック材など種々の用材を扱う立場から、試片形状を連続的に変化させた場合の膨潤、浸透におよぼす影響について検討した。

1. はじめに

ビニルモノマーによる木材の膨潤に関しては、これまで2, 3の報告をみるにすぎない。このうち、Loosらはロブローパインを用いて種々のモノマー系について膨潤量を調べ¹⁾、SialはMMA, Stなどによるシナノキの膨潤を含水率、温度について検討している²⁾。また、Alksnisらはシラカバ心材のMMA, Stによる膨潤および含浸度への含水率の影響を詳細に報告している³⁾。

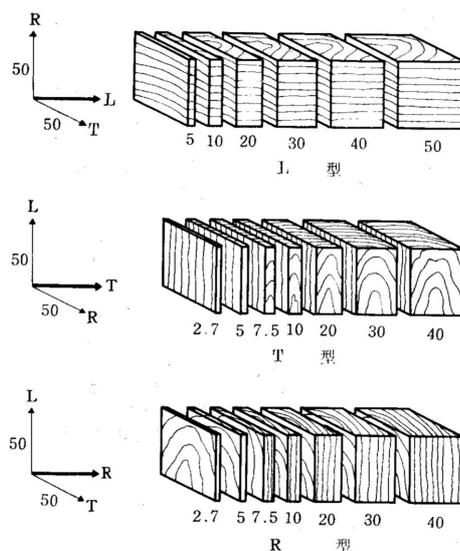
一方、木材の膨潤に与える因子のうち、材の比重、含水率、温度などについては比較的多くの報告がみられるが⁴⁾、試片の形状についての報告は少なく、そのほとんどは薄切片における膨潤異方度の差異で示されている場合が多い。上述のモノマーによる膨潤の報告例においても、含水率、温度と膨潤挙動との関係に主眼がおかれているが、本報では絶乾シナノキ試片について、接線、半径および繊維方向の寸法を変化させた場合のMMAモノマーによる膨潤、浸透状況について調べることにした。

なお、この報告の概要は第6回日本木材学会北海道支部大会(昭48. 11. 16)において発表した。

2. 実験

2.1 試片およびモノマー

二万柱に木取りしたシナノキ心材から第1図に示すように、不変断面50×50mm、厚さが2.7~50mmの範



第1図 試片の形と寸法(mm)

围で規則的に変化する3系列20種の試験体(厚さの変化する方向により各々L型, T型, R型と呼称する)を採取した。膨潤試験には同一形状のものを3片ずつ供試し、すべて50℃で3昼夜減圧乾燥した絶乾試片を用いた。

MMAモノマーは工業用のものを塩化カルシウムで脱水後、減圧蒸溜して用いた。

2.2 膨潤試験

ステンレス製角型容器内にステンレス金網をひき、その上に試片を整列し、金網をかぶせて錘を置き、ついで蒸溜MMAモノマーを試片上面が液面下30mmに

なるように加えて、試片をモノマー中に浸漬した。その後、容器をポリエチレンシートで封じ・シリカゲル上のデシケーター内に入れて、250cの恒温器内に28日間静置した。また試片を容器に入れたのち排気(1~5mmHg)40分後にモノマーを導入する減圧注入による方法も用いた。

測定は常圧浸漬の場合、1, 3, 7, 14, 21および28日目、減圧注入の場合、3時間, 1, 5, 12および26日目に行ない、膨潤量とモノマー浸透量の経時変化を求めた。測定の際は夜から取り出した試片をモノマーを十分に含んだ布で拭き、膨潤量については1/100mm精度のダイヤルゲージ式長さ測定器を用い、試片中央部(標線を記す)の各辺の寸法変化を、モノマー浸透量については試片を秤量管中に入れ、精度0.1mgまでの重量変化を測定した。

2.3 膨潤量および浸透量の表示

膨潤量、浸透量は試片比重の影響を受けるので、それを補正するため以下の表示を用いた。

(イ) 膨潤量

木材の体積膨潤(または収縮)率は比重の増加によって直線的に増大することが多くの樹種について認められており^{4), 5)}、また、各方向の膨潤率と比重の関係も同様な傾向にあることが知られているので、膨潤率()を絶乾比重(r_0)で除した値を比膨潤率(β_v / r_0)として比較の基準とした。

(ロ) モノマー浸透量

モノマー浸透量は、次式により算出した。

$$\text{モノマー浸透量 (Q)} = \frac{M}{V_0 \left(1 - \frac{r_0}{S}\right)} \quad (\text{g/cm}^3)$$

M: 浸透したモノマーの重量

V_0 : 試片の絶乾体積

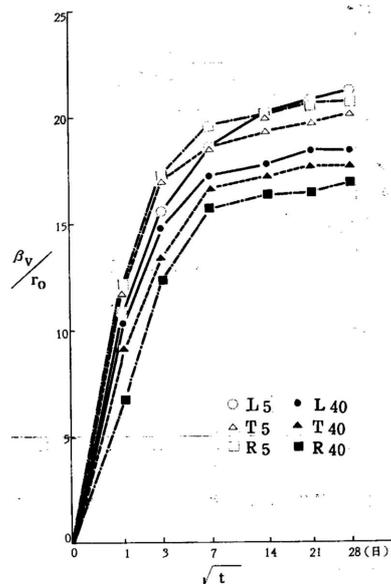
r_0 : 試片の絶乾比重

S: 木材の真比重 (=1.5とした)

上式は木材中の空隙単位容積を基準にした浸透モノマーの重量を示すものである。

3. 実験結果と考察

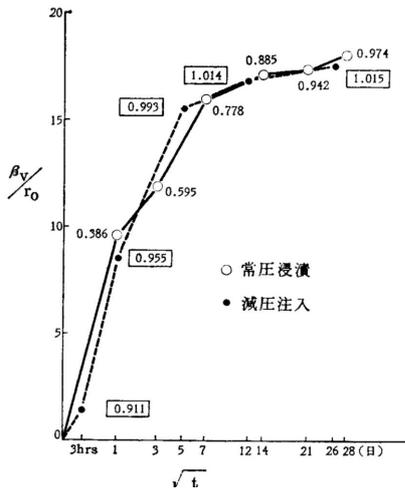
3.1 膨潤量の変化



第2図 比容積膨潤率の経時変化

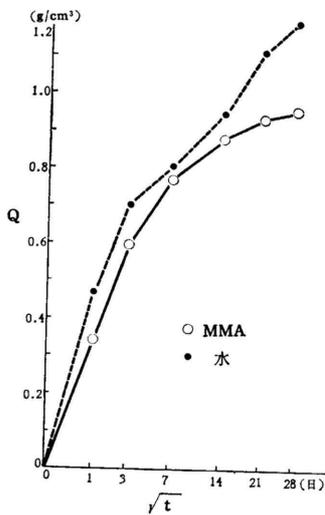
各系列の試片のうち厚さ5mmおよび40mmの試片を常圧浸漬した場合の比体積膨潤率(β_v / r_0)の変化を第2図に示す。これによると体積膨潤は3日目までは時間の平方根にほぼ比例して増大するが、それ以後の膨潤の速さは低下し、次第に飽和する傾向をたどる。これはSiauの絶乾シナノキのMMAによる膨潤結果とも一致しており、絶乾材の場合は含水材に比べて飽和時に達するのがはやいことが認められている。膨潤の速さは薄い5mm試片では40mm試片よりも大きく、系列別でみると、40mm試片ではL型、T型、R型の順に大きいものに対して、5mm試片では浸漬期間中にその順位が交錯している。体積膨潤率(β_v)はシナノキ試片の絶乾比重を0.4とすると、28日間の浸漬で7~8.5%に達するが、Stによる膨潤率2~3%⁶⁾に比べてかなり高い。これはMMAがStよりも極性が大きく、木材膨潤能が大きいことによる。

第3図は常圧と減圧の浸透方法の違いによる比膨潤率への影響を寸法の最も大きいL型厚さ50mmの試片について示したものである。図中の数値はモノマー浸透量(Q)を示している。この図から浸漬初期におけるモノマー浸透量の著しい違いにもかかわらず、両方



第3図 膨潤量におよぼす浸透方法の影響 (L50試片)

法による膨潤の速さはほとんど差がないことがわかる。これはモノマーの細胞膜への拡散に基づくと考えられる木材の膨潤が導管等への液の浸透に律速されるものではなく、その拡散が導管や木繊維中における液からのものと蒸気からのものとの間に差異のないことを意味しているとも受けとることができよう。そして、Erinshらが指摘しているように、細胞膜中へのモノマーの拡散は一時毛管系の形成に依存している⁷⁾とすれば、その毛管系が液と蒸気により大差なく形成されるものと理解される。



第4図 モノマーと水による浸透量の比較

いま、MMAによる膨潤を水による場合と比較してみると、まず、木材への水とモノマーの浸透速度には第4図に示すようにそれほど大きな差異はない。これは比較的流動浸透性の良好なシナノキを用いていることにもよっている。試みに木材を単一毛管構造体とみなして、水とモノマーの浸透速度を式

$$h = \sqrt{\frac{r\sigma}{2\eta} t}$$

h : 毛管上昇の高さ

r : 毛管の半径

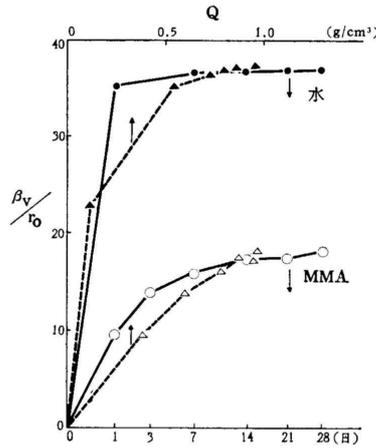
σ : 液体の表面張力

η : 液体の粘度

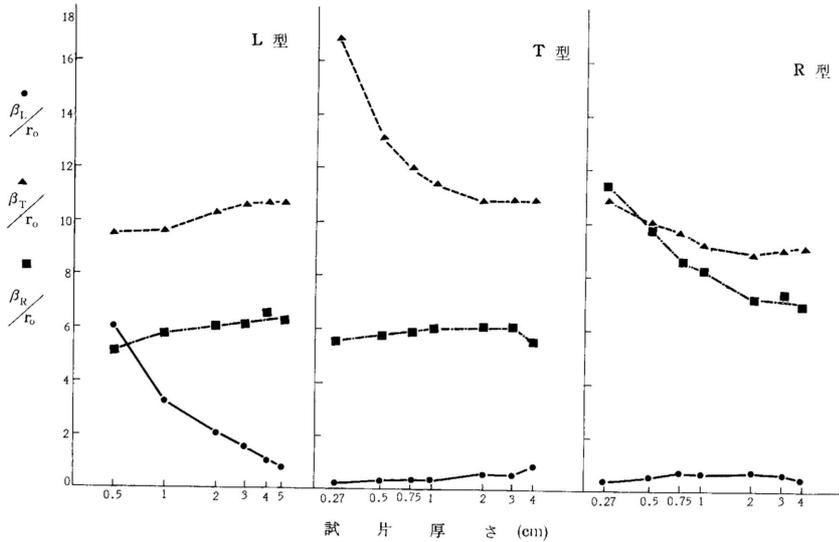
t : 時間

により比較すると、毛管上昇の速さ dh/dt は $r / 8 t$ となり、速度は単に $1 / \sqrt{t}$ で比較できる。25 における水とMMAの表面張力および粘度をそれぞれ 73, 25dyne / secおよび0.89, 0.57cPとすると、水とMMAの浸透速度の比は約1.4になる。本実験の場合、試片の一面からの浸透ではなく、試片全体を液中に浸漬しているため、木材内部の空気の影響など系は複雑となるが、第4図における両者の初期浸透値の比はほぼこの計算値に相当する。

このように浸透の速さには大きな相違がないのに対して、膨潤の速さは第5図からも明らかのように大きな差異があり、極性の大きい水による膨潤がMMAよりもはるかに大きいことがわかる。



第5図 モノマーと水による膨潤量の比較



第6図 方向別比膨潤率と試片厚さの関係(浸漬28日)

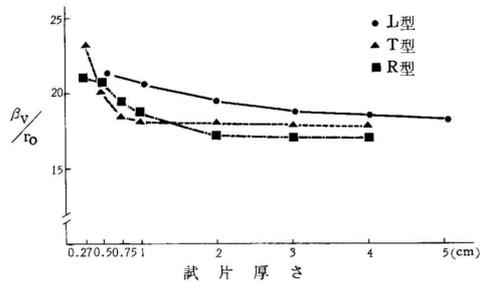
ると説明されている。ここで注目されることは、厚さと直角な方向の膨潤率が厚さに影響されず、ほぼ一定な値を示す場合が多いのに反し、R型試片のT方向だけは厚さ方向の影響をかなり受けることが認められる。これはR型試片では春、夏材の層が圧縮応力がよ

3.2 試片形状の膨潤性への影響

各系列における方向別の比膨潤率 (L/ro , T/ro , R/ro) を試片厚さの対数に対してプロットした結果を第6図に示した。これによると、各方向の膨潤挙動は系列でかなり異なることが認められる。特徴的な挙動としては、各系列とも厚さ方向(寸法の変化する方向)の膨潤が試片厚さに大きな影響を受け、薄い試片ほど大きな膨潤を示したことである。すなわち、L型では一般には最も小さい繊維方向でも試片が薄くなるに伴って膨潤率は著しく増大する。また、T型では接線方向、R型では半径方向の膨潤率が試片厚さ10~20mmを境にしてそれよりも薄くなると急激に増大する。このように試片厚さが他の二辺に比べて十分に小さい形状では厚さ方向の膨潤が異常に大きくなる現象については、Stammによると⁸⁾、薄い材が膨潤する場合、膨潤は最初に材の表面から始まるが、試片内部では表面の膨潤を押し止させるように作用するため表面は圧縮応力下におかれる。膨潤が内部まで進行していくとともに漸次試片内部が圧縮応力下に入り、その後この内部応力が消失する過程に進むが、膨潤過程でこの内部応力が厚さと直角の方向により強く作用し、厚さの方向ではその厚さが小さいほどその内部応力の作用が弱く、試片内部の膨潤を薄い方向により大きくす

り多く作用する方向とはほぼ平行になっているため、春材部が内部応力の緩衝地帯になるためと考えられる。

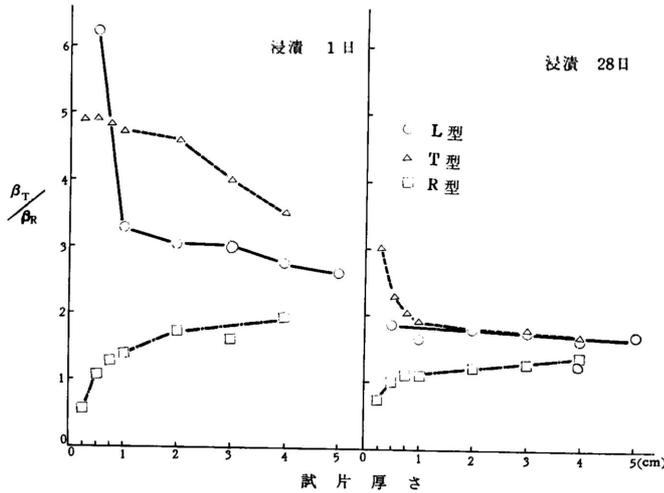
第7図には比体積膨潤率と試片厚さの関係を示したが、体積膨潤率も同様に試片厚さが20mm以上ではほとんど変化が認められないが、10~20mmを境にして(つまり厚さが断面寸法の2~4割)それよりも試片が薄くなると変化が現われ、とくにT型とR型では急激に増大する。膨潤率の絶対量は全体的にL型で最も



第7図 比容膨潤率と試片厚さの関係

大きくなり、T型、R型の順になる傾向を示している。これらはすべて前述と同様、膨潤過程における圧縮応力の強弱に関係するものと思われる。

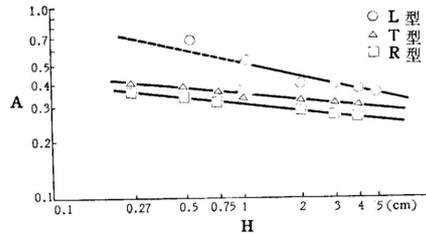
第8図には半径方向膨潤率に対する接線方向膨潤率の比 (T/R) と試片厚さの関係を浸漬1日目と28日目を対比させて示した。浸漬1日目における T/R が



第8図 膨潤異方向への試片厚さの影響

モノマー浸透量 (Q) と浸漬時間の関係をL型試片について第9図に示す。浸透量は膨潤率の場合と同様に浸漬初期において時間の平方根にほぼ比例し、薄い試片ほど浸透量の増す速さ大きいと言える。T型, R型系列についても同様な傾向が認められた。浸漬初期における直線の勾配をAとし、試片厚さ (H) との関係を求めると、第10図のように両対数間でほぼ直線な関係が認められ、それらの回帰直線を次のように求め得た。(rは相関係数)

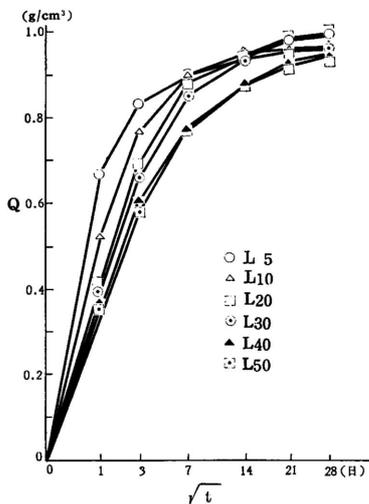
L型 $A = 0.514 / H^{0.24}$ ($r = 0.961$)
 T型 $A = 0.348 / H^{0.10}$ ($r = 0.977$)
 R型 $A = 0.310 / H^{0.12}$ ($r = 0.984$)



第10図 浸透初期勾配 (A) と試片厚さ (H) の関係

全体的に高い値となることから接線方向の膨潤が半径方向よりも早期に進行することが認められる。28日目の平衡に近い状態では、各系列の傾向が明瞭になり、試片が薄くなるに伴ってT型では次第に増大し、R型では逆に減少して1よりも小さくなり、対称的な傾向を示す。L型では厚さ方向の増大とともにわずかながら減少する。薄い試片での T/R 値が系列で著しく異なることはダグラスファー試片 (断面50.8×50.8mm, 厚さ3.2mm) の水による膨潤においても認められており⁹⁾、これは前述した方向別比膨潤率の結果からも予測できる結果である。

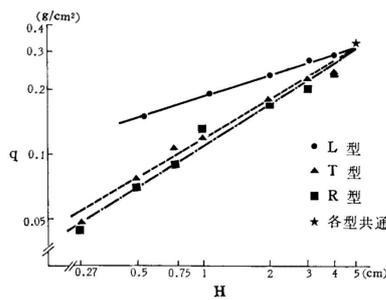
3.3 方向別浸透性の検討



第9図 浸透量の総時変化

このことから、試片厚さが浸透量の増加速度に関与する度合はL型試片で最も大きく、T型, R型で同程度であるものと認められる。

本実験においては、液の浸透が試片全表面において



第11図 単位面積あたりのモノマー浸透量 (q) と試片厚さ (H) の関係

起こっているにもかかわらず以上に用いたQにはその表面積の影響が配慮されていないので、前述の毛管上昇高さ (h) に比例する値として、試片の表面積に対する浸透モノマー重量比、つまり単位表面積あたりの浸透量 (q) を次式により求め、試片厚さとの関係を両対数グラフにプロットした結果を第11図に示した。なお、空隙率で除したのは試片比重の影響を少なくするためである。

$$q = \frac{M}{S_a \cdot c} \quad (\text{g/cm}^2)$$

M : 浸透したモノマーの重量

S_a : 試片の表面積

c : 空隙率 (= 1 - $\frac{r}{S}$)

これによると、q と H はほぼ直線の関係を示し、その相関係数も極めて高く、q は試片の厚さが大きくなり体積が増すとともに増加する。各系列の q 値はほぼ H = 5 cm において一点に交わっているが、これは試片が立方体となり、系列差がなくなるからである。これらの回帰直線式は次のようになる。

$$\text{L型} \quad q = 0.1850H^{0.322} \quad (r = 0.996)$$

$$\text{T型} \quad q = 0.1168H^{0.598} \quad (r = 0.994)$$

$$\text{R型} \quad q = 0.1088H^{0.636} \quad (r = 0.997)$$

q の試片厚さに伴う変化はQの場合とは逆にL型で最も小さい。これは浸透性の最も大きい木口面の面積がL型では厚さの影響を受けないのに対して、他のT、R型では木口面積が厚さに比例して変化するためである。

さて、上の三つの回帰直線式を用いて、試片の木口、柾目および板目の各面からの浸透量の算出を試みることとする。三つの回帰直線は前述のようにH = 5 cm においてほぼ一点に交わってはいるが、わずかのずれが認められる。これは浸透量の測定に約2時間を要するための誤差、試片による差および空隙率による補正ではうめきれない比重による誤差等によってもたらされるものと考えられる。そこで計算上の必要からこれらの三直線をH = 5 において正確に交わる直線に補正 (勾配は変えない) し、試片各面における単位面積あたりの浸透量をq_l (木口面)、q_t (柾目面) およ

びq_r (板目面) として次の三式を得た。

$$50q_l + 10H_l q_t + 10H_l q_r = (20H_l + 50) \cdot 0.18249H_l^{0.322}$$

$$10H_t q_l + 50q_r + 10H_t q_r = (20H_t + 50) \cdot 0.11704H_t^{0.598}$$

$$10H_r q_l + 10H_r q_t + 50q_r = (20H_r + 50) \cdot 0.1109H_r^{0.636}$$

これらの式から、各系列における厚さの等しい試片についてのq_l、q_t、q_rを各厚さごとに求めて第1表に示した。この結果、各面における単位面積あたりの浸

第1表 試片各面からのモノマー浸透量試算値
()内はq_l=100に対する比率

		(g/cm ²)						
H (cm)		1	2	3	4	4.5	4.9	4.99
q _l (木口面)		0.217 (100)	0.300 (100)	0.369 (100)	0.430 (100)	0.459 (100)	0.483 (100)	0.487 (100)
q _t (柾目面)		0.102 (47.1)	0.147 (48.9)	0.182 (49.3)	0.209 (48.6)	0.223 (48.5)	0.232 (48.2)	0.233 (47.9)
q _r (板目面)		0.090 (41.6)	0.129 (42.9)	0.157 (42.7)	0.179 (41.7)	0.189 (41.2)	0.195 (41.0)	0.198 (40.8)

透量は厚さの増大 (容積の増加) とともにふえるものの、木口面 (L方向) で最も大きく、柾目面 (T方向)、板目面 (R方向) の順であり、その比はほぼ一定で、一辺5 cm の立方体に近い場合には木口面を基準とすれば、各面の浸透量の割合は100 : 48 : 41となることが認められた。

文 献

- 1) W.E. Loos and G.L. Robinson : F.P.J., 18, (9) 109 (1968)
- 2) J.F. Siau : Wood Science, 1, 250 (1969)
- 3) A.F. Alksnis, Ya.A. Surna, M.K. Indane and R.A. Rasinya : Khim. Drev., No.4, 149 (1969)
- 4) 梶田茂編：“木材工学”，養賢堂，p. 121 (1961)
- 5) A.J. Stamm : “Wood and Cellulose Science”，Ronald Press Co., New York, p. 218 (1964)
- 6) 川上英夫，種田健造：未発表
- 7) P.P. Ėrinšh and A.F. Alksnis : Khim. Drev., No. 6, 9 (1970)
- 8) A.J. Stamm : “Wood and Cellulose Science”，Ronald Press Co., New York, p. 231 (1964)
- 9) A.J. Stamm : F.P.J., 10, 524 (1960)

— 林産化学部 木材化学科 —

(原稿受理 49.2.8)