

# 官能性樹脂によるWPC化(3)

- 溶媒前処理が寸法安定性に及ぼす影響 -

川上英夫 種田健造

前2報<sup>1),2)</sup>において、WPC注入用樹脂液のうち、極性基を含有し、木材との親和性の高いモノマー、オリゴマーを用いて製したWPCは、寸法安定性がより向上することが知られた。これはポリマー充填による防湿効果は勿論のこと、バルキング効果が寄与していることによるものであるが、さらに今一つの要因として、木材-ポリマー界面での両者の親密化による、木材の吸脱湿に伴う伸縮の抑制効果が考えられた。いずれにしても、寸法安定化効果を得るには処理時の材の膨潤をある程度伴うことが必要であると思われるが、これには注入薬剤自身の極性を利用するほか、溶媒、界面活性剤など他薬剤による前処理又は同時処理が考えられる。

そこで、本報では木材に対して膨潤能をもつ極性有機溶媒を用いて予め木材の膨潤を促し、のちに注入樹脂液に置換して重合処理を行った際の、WPCの寸法安定性に及ぼす影響について検討した。

## 1. 実験

### 1.1 試験片

道産シナノキの $2^{(T)} \times 2^{(R)} \times 1^{(L)}$  cm二方柱小ピースを50で十分に減圧乾燥して用いた。なお、これらの絶乾比重は0.387~0.415、平均0.398の範囲であった。

### 1.2 溶媒、注入液

膨潤処理用の溶媒としては、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ピリジン、ジメチルスルホキシド(DMSO)の非プロトン性極性溶媒4種とエチレンジアミン(EDA)、ジエチルアミン(DEA)のプロトン性極性溶媒2種を選定し、市販の試薬特級品を用いた。これらはアセトン以外はいずれも木材に対して水よりも強膨潤能をもつ溶媒である。

注入液としては、MMAモノマー並びにMMAに対して既報で用いた極性モノマーの2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)<sup>1)</sup>、グリシジルメタクリレート(GMA)<sup>1)</sup>及び含OH基アクリルオリゴマー(M5700)<sup>2)</sup>を重量比で8:2の割合で添加した溶液の計4種を用いた。各注入液に対して重合開始剤POを0.5%濃度で添加した。

### 1.3 溶媒による膨潤、置換、重合

絶乾状態の試験片を前記6種の溶媒に常温、常圧下で約20時間浸漬し、材を膨潤させたのち、それらを注入液中に移し、1時間振とう処理を施して、浸漬状態で一昼夜静置し、溶媒と注入液の置換を行った。

ついで、注入液に置換した試験片を1条件につき3片をまとめてアルミ箔で包覆(試験片間にアルミ箔を挿入)して、70℃、24時間加熱重合した。重合後直ちに70℃で減圧処理し、未反応の注入液ほか残存溶媒を除去した。含浸量、膨潤量の測定は処理の都度行った。

### 1.4 吸湿(水)性、寸法安定性の測定

重合を終えた試験片をそのまま供試体として、20℃、94%RH下、1ヵ月間の吸湿試験と、続いて、20℃、純水中浸漬、2ヵ月間による吸水試験を行い、重量、寸法を測定して、吸湿(水)率、体積膨潤率を求め、無処理材を基準とする耐湿性、寸法安定性の評価値である抗吸湿能(MEE)、抗膨潤能(ASE)を算定した。

## 2. 実験結果と考察

### 2.1 膨潤性、重合性への影響

まず、各溶媒による材に対する浸透性と膨潤能を調べた結果を第1表に示す。重量比から求めた含液率は試験片の比重の違いが多少みられるものの、DMSO

第1表 極性溶媒の浸透性と材膨潤能  
(シナノキ2×2×1cm, 常温浸漬20時間, 3片平均)

溶 媒	試片比重	浸 透 性		体積膨潤率 (%)
		含 液 率 (w/w%)	空 隙 充 填 率 (v/v%)*	
アセトン	0.401	128.0	88.4 (78.4)	9.36
D M F	0.402	187.4	109.2 (88.4)	17.30
ピリジン	0.392	186.7	101.1 (80.8)	19.16
DMSO	0.398	192.7	94.8 (75.7)	18.62
E D A	0.395	158.7	94.3 (78.1)	15.36
D E A	0.399	110.7	84.8 (72.3)	12.67

\*次式により算出した。( )内は溶媒による材の膨潤を考慮した値。

$$\text{空隙充填率} = \frac{S \cdot r \cdot M}{d_s \{S(1 + \Delta V) - r\}} \times 100$$

(S: 木材の真比重(≒1.5), r: 試片比重, M: 含液率(重量比)  
(d<sub>s</sub>: 溶媒の比重, ΔV: 溶媒による材の膨潤率(体積比))

が最も高く、DMF、ピリジンが同程度でこれにつぎ、以下EDA、アセトン、DEAの順で、これはほぼ溶媒の比重の高い順である。一方、材の空隙容積基準の充填率はDMFで最も高く、ついで材の膨潤を考慮しない値ではピリジン>DMSO=EDA>アセトン>DEAの順に低下している。他方、膨潤能をみると、体積膨潤率はピリジン、DMSO、DMFなど含窒素、硫黄の非プロトン性溶媒で大きく、EDA、DEAのプロトン性アミンがこれにつぎ、アセトンでは前者の約1/2であった。有機溶媒による木材の膨潤に関しては、これまで多くの報告があり<sup>3)</sup>、膨潤能には溶媒の誘電率、電子供与力、イオン化電位、溶解パラメータ、表面張力などが関与するとされている。本膨潤結果と溶媒特性との関係について若干触れると、DMF、ピリジン、DMSOは電子供与力、表面張力(それぞれ36.8、37.3、43dyn/cm、20 )が共通して大きく、また溶解パラメータも10.8~13.4 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>で木材のそれに近いと思われ、高い膨潤能を示したものと考えられる。一方、DEA、アセトンは表面張力が20dyn/cm台で前者よりもかなり小さい。

EDAについては、水に対する相対膨潤値がこれらの溶媒中最も大きかった長沢らの結果<sup>4)</sup>からすれば、本結果の値が前3者に比べて多少低いようにも考えられるが、本実験での膨潤処理時間が20時間程度で、恐らく膨潤平衡には至っていない、膨潤速度因子が加わっていることから単純な比較は難しいと思われる。

第2表には溶媒膨潤から注入液置換した際の含液率(見かけのモノマー率)、重合処理の重量増加率及び両者の比である見かけ上の重合率を掲げた。これによると、見かけのモノマー率はほとんどの溶媒系で置換処理前の溶媒のみによる含液率よりも増加しており、特に溶媒含液率の低かったDEA、アセトン系では40~50%の上昇がみられ、また無溶媒系よりも高いことが分かる。注入液別ではMMA系よりも極性モノマー、オリゴマー添加系で見かけのモノマー率が高いことが多く認められた。

重合率は溶媒と注入液の組合せによって特に一定の傾向を示していないが、無溶媒系に比べて一般に低かった。中でもDMSO、DEAの全系とDMF-オリ

第2表 溶媒膨潤-注入液置換系のモノマー率(M)、重量の増加率(Wi)および見かけの重合率(P)  
(シナノキ2×2×1cm, 0.5%BPO, 70 , 24hrs)

溶 媒	注 入 液	MMA	MMA/HEMA	MMA/GMA	MMA/M3700
		M (%)	165.6	175.9	171.5
アセトン	Wi (%)	145.7	153.7	153.2	164.5
	P (%)	87.7	87.4	89.4	84.1
	M (%)	206.9	192.7	205.3	198.9
D M F	Wi (%)	160.9	175.3	197.6	67.0
	P (%)	77.7	91.0	96.2	33.7
	M (%)	169.6	186.0	207.7	199.9
ピリジン	Wi (%)	13.4	169.0	132.1	141.4
	P (%)	7.8	90.0	63.7	70.8
	M (%)	199.9	201.8	200.1	214.6
D M S O	Wi (%)	26.4	48.3	28.1	55.0
	P (%)	13.2	24.0	14.1	25.6
	M (%)	177.0	200.2	215.5	201.5
E D A	Wi (%)	129.5	132.7	184.9	138.4
	P (%)	73.2	66.2	85.8	68.7
	M (%)	157.4	178.8	180.9	179.9
D E A	Wi (%)	16.2	24.8	46.7	60.0
	P (%)	10.3	13.9	25.9	33.4
	M (%)	156.8	166.3	164.9	162.5
な し	Wi (%)	137.2	140.9	144.8	147.0
	P (%)	87.2	84.7	87.7	90.5

ゴマー系, ピリジン - MMA系では30%台以下を示した。重合率が低い理由としては, 本実験の場合には次の2通りが考えられる。すなわち, 溶媒から注入液置換の際に置換が完全に行われず, 注入液量が見かけよりも少ないか, 今一つ, 重合過程において, 開始剤ラジカルが注入液中に一部溶解している溶媒への連鎖移動によってより多く消費されることである。DMSO, DEA系の重合率の低下は後者の理由によるものと思われる。本実験とは別に, 注入液に溶媒を添加溶解して注入, 重合した場合についても実験を試みているが, その際にもやはりこれらの両系で重合率の極端な低下が認められ, 溶媒へのラジカルの連鎖移動定数の大きいことが示された。

次に置換から重合までの材の膨潤状況であるが, 第3表に注入液置換後及び重合後の体積膨潤率を示す。溶媒による膨潤から注入液による置換に至る変化は第1表の体積膨潤率と比較することによって知られるが, 置換後の膨潤率はアセトン, DEA系では大きな変化を示していない。これに対して, 膨潤能の大きな溶媒では, DMF系2%, ピリジン系5%, DMSO系1~3%, EDA系2~5%のような膨潤率の減少がみられる。このような置換過程の材の収縮は, 木材セグメントと結合していた極性溶媒が置換剤である注入液によって一部置きかえられることなく単に抽出さ

れ, 木材セグメント間相互の結合が再生することを示唆している。次に重合後の体積変化であるが, 重合後の体積は通常ポリマー収縮によって注入時のそれよりも減少するが, 溶媒系の場合極端に減少するものからあまり変化しないものまで広範囲の挙動を示した。非プロトン性溶媒の場合ピリジン系の一部を除いては概して体積減少が大きく, プロトン性アミンではそれが小さい傾向を示していることが知られる。これは前者がPMMAの良溶媒であり, 木材セグメントに結合している溶媒分子がポリマーとの溶媒和によってセグメントから引き離されることによるものと思われる。反面, プロトン性アミンはPMMAの貧溶媒であり, ポリマーに対するよりもむしろ木材に対して親和性が高い。いずれにしても, 膨潤率(バルキング量)の絶対値は溶媒系ではるかに大きいことが知られる。

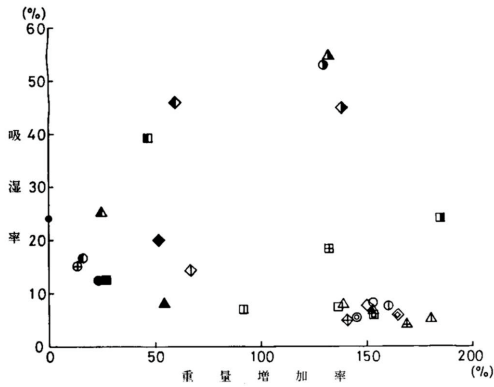
2.2 吸湿, 吸水性への影響

第1図に処理材の20, 94%RHでの吸湿率を重量増加率に対して示した。図によると, 無処理材(重量増加率0%)の吸湿率は24%であるのに対して, EDA, DEAのプロトン性アミン系ではほとんどで吸湿率がそれよりも増大し, 耐湿性は悪化した。一方, 他の溶媒系では重量増加率の低い範囲で溶媒と注入液の組合せによりバラツキはあるものの, ほぼ重量増加率の増大に伴って減少している。EDA, DEA系処

理材で吸湿性の高いのは, 前述したように, これらの溶媒は注入液の置換, 重合過程でポリマーとよりも木材との親和力が強いために, 一部木材セグメントに残存し, 木材の吸湿性の増加に寄与しているものと考えられる。これに関連して, 本実験と平行して行った, 各溶媒によるPMMA溶液の木材への注入実験においても, 溶媒除去後の木材細胞内腔内におけるポリマーの形状の電顕観察の結果, DMF, ピリジン, DMSOなどの非プロトン性溶媒ではポリマーが球状若しくは卵状で分布する

第3表 注入液置換後および重合後の材の体積膨潤率 (  $V_m, V_p$  )  
(シナノキ2×2×1cm, 0.5%BPO, 70, 24hrs)

溶 媒	注 入 液	MMA	MMA/HEMA	MMA/GMA	MMA/M5700
		$V_m$ (%)	$V_p$ (%)	$V_m$ (%)	$V_p$ (%)
アセトン	$V_m$ (%)	8.85	9.04	9.23	8.89
	$V_p$ (%)	-1.16	2.66	3.51	0.07
D M P	$V_m$ (%)	15.78	15.54	18.59	15.09
	$V_p$ (%)	6.29	4.12	11.09	10.70
ピリジン	$V_m$ (%)	13.53	14.38	14.79	14.86
	$V_p$ (%)	7.58	4.79	14.68	16.58
D M S O	$V_m$ (%)	17.48	15.89	15.78	17.46
	$V_p$ (%)	7.17	7.46	5.92	15.45
E D A	$V_m$ (%)	11.24	13.11	12.26	10.16
	$V_p$ (%)	9.56	10.66	10.69	8.39
D E A	$V_m$ (%)	12.02	11.89	12.00	11.85
	$V_p$ (%)	9.42	8.59	10.15	10.36
な し	$V_m$ (%)	1.83	1.81	1.43	0.67
	$V_p$ (%)	0.55	0.73	0.73	-0.97



第1図 吸湿量と重量増加率との関係

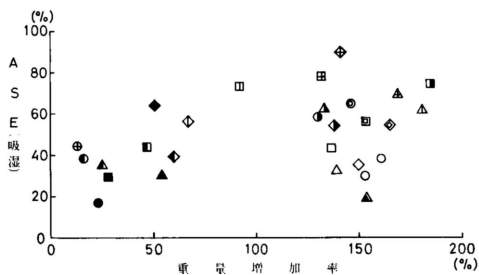
	—	DMF	ピリジン	DMSO	アセトン	EDA	DEA
MMA	○	⊕	⊗	●	⊙	●	●
HEMA	△	△	△	▲	▲	▲	▲
GMA	□	⊞	⊞	■	■	■	■
M5700	◇	◇	◇	◆	◆	◆	◆

無処理 ●

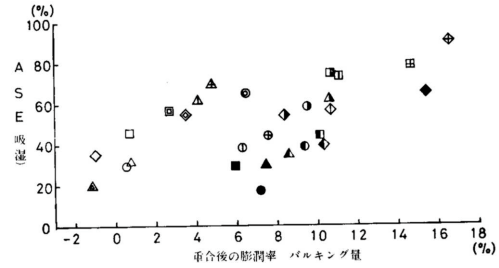
反面, EDA, DEAでは内腔壁に泥状に密着して分布することが認められたが<sup>7)</sup>, これなどもプロトン性アミンの木材との親和力が大きいことの傍証となろう。他方, 吸水率は図示していないが, 比重の増大に伴って双曲線的に減少し, 特に溶媒, 注入液による特異な挙動は認められなかった。

2.3 寸法安定性

各系処理材の吸湿によるASEを重量増加率に対して第2図に示した。重量増加率に対するASEの関係はポリマー含有量の寸法安定性への寄与度合を示すものであるが, この図によると, 全体的には重量増加率の増加に伴いASEの増大傾向が同われるものの, 高重量増加減で各条件によって大きな差異が見られる。全体的にみて, 溶媒系のASEが無溶媒系に比べて高



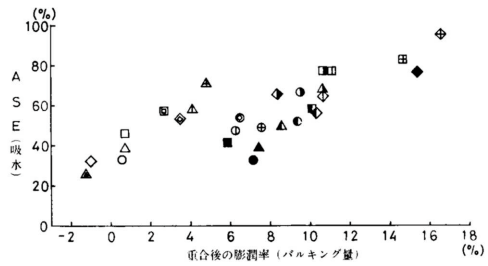
第2図 ASE(吸湿)と重量増加率の関係 (記号は第1図に同じ)



第3図 ASE(吸湿)と重合後の膨潤率の関係 (記号は第1図に同じ)

く, 中でもピリジン, DMF系で高いASEが得られた。これは, 第3図にASE(吸湿)を重合後の膨潤率(バルキング量)に対して示した如く, ASEがバルキング量に大きく依存し, 溶媒系特にピリジン, DMF系でバルキング量が高いことに負っていると考えられる(第3表)。WPCの寸法安定性に及ぼす溶媒効果については, J. F. Sia<sup>5)</sup>らが木材ポリスチレン系線重合WPCにおいて, エタノール, ジオキサンなどの溶媒置換による効果を, また, 古野<sup>6)</sup>はMMAにベンゼン, ジオキサン, メタノールを添加してWPC化を行い, ジオキサン, ベンゼンがASEに及ぼす効果のすぐれていることを報告している。第3図において, DMSO, DEA系のASEが低位にあることが観察されるが, これは前述したように, この系では重合率が低く, 重量増加率が他の系よりも低いためと思われる(第2表)。

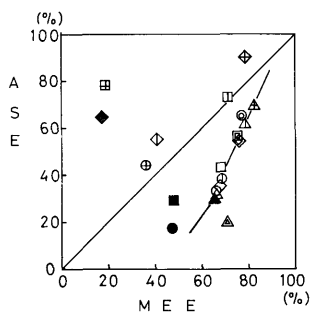
第4図には前図と同様に吸水によるASEとバルキング量との関係を図示したが, 吸水ASEの場合も吸湿と全く同じ傾向を示した。ただ, 吸湿の場合に比べて条件による変動が小さく, より一層のバルキング量依



第4図 ASE(吸水)と重合後の膨潤率の関係 (記号は第1図に同じ)

存性が伺われた。第3, 第4図から, 溶媒による膨潤前処理から注入液置換によって得たWPCの寸法安定性を今度は注入液別に注目して観察すると, 前2報の結果と同様に, MMA単独系よりも, 極性基をもつモノマー, オリゴマー添加系でより高いことが知られる。特に前記したピリジン, DMFと極性注入液の組合せ系で高いASEを示したことは, バルキング量の高いことのほかに, これらの溶媒は溶解パラメータが共に約 $11 \sim 12$  (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>の範囲にあり, PMMA自体のそれが $9.1$  (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>であるのに対して, 極性注入液のそれは恐らく多少高いことが推定され, 木材, 溶媒, ポリマー3者の溶解パラメーターがより近接して, 木材・ポリマー界面での密着性の強化に寄与することによるものと推測される。事実, これら各処理系WPCの電顕によるポリマー分布の調査からも, DMF系での木材-ポリマーの良好な密着性が観察されている<sup>7)</sup>。

次に耐湿性と寸法安定性の相互関係に触れる。第5図に抗吸湿能(MEE)と吸湿によるASEの関係を示した。この図には, EDA, DEA系の吸湿率が無処理材よりも上廻り, MEEがマイナス値となることから, これらの系を除いて示してある。図によると, 当然のことながら, MEEの増大と共にASEも増大するが, ほとんどのプロットは線で示したように, 0-100%の対角線より右下側にあり, 吸湿性の改善度の方が寸法安定性のそれよりも多少大きいことを示し



第5図 ASEとMEEの関係  
(記号は第1図に同じ)

ている。線から離れているプロットが数点見受けられるが, これらはどちらかという左上に位置し, 上記とは逆に寸法安定性の改善度の方がより大きいことを表わしており, これは溶媒によってもたらされる特異な効果に基因していると思われる。ちなみにそれらを列挙すると, ピリジン-GMA, M5700, MMA系; DMF-GMA, M5700系; DMSO-M5700系であり, 溶媒ではピリジン, DMF系, 注入液ではGMA, オリゴマー添加系が主体であって, またこれらの系の共通現象はバルキング量が10%以上を示すことである。これについては, バルキング量が増大することによって, 膨潤により切断された木材セグメント間相互の再結合を助け, 水分吸着点を増して, 吸湿性が高まり, 従ってMEEがASEの向上の割には高くならないことで理解される。この現象は, 別の観点からみると, 木材本来の吸湿性をある程度保持して, 寸法安定性を主体的に改善する手法として, 注目される価値があるうかと思われる。

## 文献

- 1) 川上英夫, 山科創, 種田健造: 本誌, 昭和52年7月号, 10 (1977)
- 2) 川上英夫, 山科創, 中野隆人, 種田健造: 本誌, 昭和52年8月号, 16 (1977)
- 3) 例えば, 白石信夫: 木材工業, **27**, 180, 233 (1972)
- 4) 長沢長八郎, 白石信夫, 中神照大: 木材誌, **12**, 175 (1972)
- 5) J. F. Siau, J. A. Meyer and C. Kaar: For. Pro. J., **15**, 426 (1965)
- 6) 古野敏, 後藤輝男, 往西弘次: 島根大農研報, No.2, 66 (1969)
- 7) 北大農委託研究 (未発表)

—林産化学部 木材化学科—

(原稿受理 昭52.8.15)