

# 官能性樹脂によるWPC化(2)

- 官能性オリゴマー添加の影響 -

川上 英夫 山科 創  
中野 隆人 種田 健造

前報<sup>1)</sup>でのMMAに対する橋かけ性、極性モノマー添加によるWPC化の結果、注入液の木材に対する収縮膨潤能、親和力といった作用がWPCの物性に大きく関与していることが知られた。すなわち、ポリマー含有量が同程度であっても、処理によってもたらされる膨潤つまりバルキングと材中のポリマーの分布状態の相違によって、処理材の諸性質が左右され、特にバルキングの大小が強度特性と寸法安定性に対してそれぞれに正反の作用を及ぼすことが明示された。従って、強度特性の向上にはバルキングを小さくする必要があり、逆に寸法安定性の向上にはその大きい方が有利であり、この意味では、用途に応じて要求される性能を効率よく賦与するための処理条件、特に各種添加剤を含めた注入剤の選択が重要と思われる。一方、視点をかえて、実用面からみた高含浸WPC化による木材の材質改良を考えると、木材の元来すぐれている強度特性のなお一層の向上を目指すよりは、その耐久性、寸法安定性の改善に主眼が置かれるべきであると考えられる。このための処理としては上述したとおり材の膨潤を伴う処理が必須となるが、天然材料である木材に対して自然の理に沿う加工を施すことからしても、処理過程での材の収縮膨潤を出来るだけ小さくして、かつ木材 - ポリマー界面の密着性を高めることによって改質効果を与えることが理想的なWPC化法と言えよう。

本報ではこのような視点から、バルキングの調節剤としてオリゴマーをとらえ、最近注目されている官能性のアクリルオリゴマーをMMAに添加してWPC化を行った際の影響について検討した。

なお、本報告は第27回日本木材学会大会(1977.4 京都)において研究発表したものの一部である。

第1表 供試オリゴマーの性状<sup>2)</sup>

オリゴマー	A	B	C	D
不飽和結合 比重 (25°C)	1.23~1.25	1.14~1.15	1.16~1.18	1.12~1.14
粘度 (cP/25°C)	100~300	50~200	50~200	600~120
酸価 (mgKOH/g)	200~300	1.0<	1.0<	10~30
分子 含有基	数百 COOH	数百 OH	千程度	数千 COOH

## 1. 実験

### 1.1 試験片

前報同様道産シナノキの3.1<sup>(T)</sup> × 1.3<sup>(R)</sup> × 32<sup>(L)</sup> cmの板目板状のブロック片を供した。試験片はすべて50 で十分減圧乾燥し、各条件に3片ずつ用いた。

### 1.2 注入液

供試オリゴマーは第1表にその性状を示すように4種類用いた。これらはいずれも東亜合成化学工業KK製のもので、エステル結合を主鎖にもち、アクリル系不飽和結合を分子内に1個ないし数個をもつ官能性のオリゴエステルアクリレートで、有機溶剤や揮発性のモノマーを含まない無公害タイプの重合性オリゴマーである。A, Bは単官能型で、それぞれCOOH, OHの極性基を含有しており、ポリマー自体は軟らかく、塗料、接着剤の改質に用いられている。Cは2官能型、Dは多官能型で、塗料、感光性樹脂、プラスチックの改質、ゴムの架橋などに用いられている。

これらのオリゴマーをMMAモノマーに対して、MMA/オリゴマー比が95/5, 90/10, 80/20の3濃度で添加した。また前報で用いた極性モノマーHEMAを一部併用し、MMA/HEMA/オリゴマー比が76/19/5の系も用いた。重合開始剤は過酸化ベンゾイ

ル(BPO)を0.3%濃度で添加した。

1.3 注入,重合

注入及び重合処理の操作は前報とほぼ同様な方法で行ったが,重合条件については本報では70,24時間とした。

1.4 物性試験

物性試験としては,曲げヤング係数と乾湿繰り返しに伴う吸湿,吸水性の変化を中心に調べた。乾湿繰り返し条件と測定の手順を下記に示す。



重合材を四面鉋削して,2.6<sup>(T)</sup> × 1.0<sup>(R)</sup> × 28<sup>(L)</sup> cmに仕上げ,これをそのまま試験体として,表記の乾湿繰り返し処理によって,重量(Wt),寸法(T,R)及び曲げヤング係数(E)の変化を追った。寸法は中心部の位置一点のみを測定した。Eは島津オートグラフIS5000を用いて,スパン24cmにおける木表からの中央集中荷重によって測定した。吸湿試験は20,85%RHの恒温恒湿室内に,吸水試験は20の純水中,水面下3cmに試験体をそれぞれ14日間静置することにより行った。吸湿(水)後の乾燥は減圧乾燥法(70,3日間)を採った。

2. 実験結果と考察

2.1 注入,重合性への影響

各注入系における注入率,重合率などを第

2表に掲げた。これによると,まず注入率はほとんどの系で95%前後にあり,5~20%の添加率では影響をもたらさないことを示している。但し,A及びDの20%添加のもので注入率の僅かな低下が認められるが,これは第1表で知られるように,A,D樹脂液の粘度範囲が比較的高いことと呼応しており,影響が現れる前徴がみられる。モノマー率は,今回用いたシナノキ材の比重が0.456 ± 0.040で,前報のものに比べて若干高く,140%台のものが多くみられた。

重合率の方もまたほとんどの系で89~93%の範囲におさまり,大差ないと言えるが,オリゴマーの添加率の増加とともに僅かずつ高くなる傾向をつかむことができる。また,極性モノマー-HEMAの共存系では,非共存の同じ添加率5%の値と比べてやや高いことが認められた。

次に重合による材の膨潤率を方向,部位,平均体積の別に第3表に示した。膨潤収縮の状況は単官能型のA,Bと2官能型以上のC,Dとではかなり異なっており,前者では接線方向の収縮がみられるが,全体的に膨潤側にあり,他方,後者では接線方向の収縮が著

第2表 オリゴマー添加系の注入,重合性 (シナノキ, 3.1 × 1.3 × 32cm, 0.3%BPO, 70, 24hrs)

オリゴマー	添加率 (%)	試片比重	注入率 (%)	モノマー率 (%)	重量増加率 (%)	重合率 (%)
A	5	0.447	95.7	144.3	128.8	89.2
	10	0.448	95.4	145.8	130.9	89.8
	20	0.459	93.8	142.3	128.4	90.2
	5*	0.456	95.4	143.5	129.6	90.4
B	5	0.461	96.9	139.4	126.1	90.4
	10	0.461	95.8	139.2	127.8	91.8
	20	0.458	95.5	143.3	132.9	92.7
	5*	0.459	96.2	142.7	131.2	92.0
C	5	0.456	96.7	141.1	127.6	90.5
	10	0.452	95.7	143.3	131.2	91.6
	20	0.460	95.0	142.0	132.0	92.9
	5*	0.462	95.8	140.6	129.1	91.8
D	5	0.455	95.9	140.0	127.1	90.8
	10	0.460	95.6	138.8	126.5	91.1
	20	0.456	90.5	135.8	126.1	92.9
	5*	0.456	94.1	140.7	130.4	92.6
MMA		0.451	96.4	141.2	126.3	89.5

注) 添加率 5 : MMA/オリゴマー=95/5 (w/w)  
 " 10 : MMA/オリゴマー=90/10 (w/w)  
 " 20 : MMA/オリゴマー=80/20 (w/w)  
 " 5\* : MMA/HEMA/オリゴマー=76/19/5 (w/w)

第3表 オリゴマー添加系の重合による膨潤率(%)  
(シナノキ, 3.1×1.3×32cm, 0.3%BPO, 70℃, 24hrs)

オリゴマー	添加率(%)	接線方向		半径方向		体積(平均)
		中央	辺端	中央	辺端	
A	5	-2.46	-0.72	1.60	2.88	1.50
	10	-3.62	-1.39	2.01	2.90	0.69
	20	-3.85	-1.58	1.43	3.05	0.29
	5*	-3.36	-1.84	1.62	3.33	0.48
B	5	-0.32	0.41	1.91	2.96	2.93
	10	-0.73	0.67	1.86	2.93	2.92
	20	-1.24	1.28	2.06	4.12	4.01
	5*	-2.91	0.01	1.95	3.84	2.45
C	5	-9.22	-5.58	-0.63	0.39	-6.62
	10	-7.08	-4.41	-1.28	0.52	-4.93
	20	-5.68	-3.39	-1.11	0.43	-4.41
	5*	-7.36	-5.30	0.32	1.03	-5.28
D	5	-8.51	-5.01	-0.43	0.46	-5.92
	10	-6.92	-4.36	-0.49	0.66	-4.87
	20	-4.50	-3.30	-0.53	0.73	-3.25
	5*	-7.71	-4.59	-0.29	0.71	-5.18
MMA		1.40	0.92	2.86	2.55	3.89

注) 添加率は第2表に同じ。

しく、半径方向も中央部で僅か収縮を示した。今回用いた試験片は断面が正方形でなく、接線方向により長い板状であるので、方向別の膨潤収縮性の考察や前報との比較は直接的には行い難いが、上述の現象は前報での極性モノマーと橋かけ性モノマーとの対比に類似しており、極性基を持つ単官能型オリゴマーで幾分バルキングが得られ、二重結合を複数に持つ2官能型以上のオリゴマーではそれが与えられなく、マイナスとなっている。

添加率の影響では、その増加に伴い、単官能型の場合、体積膨潤率はAで減少、Bで増加傾向を示し、2官能型以上の場合、C、Dともに収縮が減少する傾向を示している。Bにおける体積膨潤の増加傾向は含有OH基による膨潤効果の増加によるものと思われるが、Aでの減少傾向の理由は明確でない。ただ、Aでは既述したように樹脂液の粘度がやや高く、注入率への影響がみられたことから、添加率が増すことにより注入時の材膨潤がより小さくなることに関連しているかも知れない。一方、2官能型以上での添加率の増加に伴う収縮の減少は、増加率が増すとともに橋かけ反応の効率が低下することによるものと考えられる。ここで極性モノマー-HEMA共存系をみると、HEMA

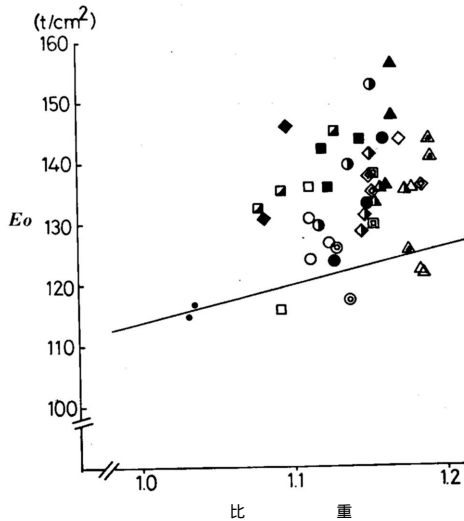
の共存は2官能型以上では期待どおりいずれも収縮を減少させる作用が与えられる反面、単官能型で接線方向の収縮を増加させることがうかがわれる。後者の理由は、判明できないので現在検討中である。

次に試験片の部位による膨潤収縮のパターンについて触れると、一般にMMA単独系のWPCの場合、中央部が辺端部よりも膨潤側にある(凸型)ことがほとんどである。これに対して、オリゴマー添加WPCの場合にはいずれも中央部の方が辺端部よりも収縮側(凹型)にあった。この現象はUPS系及び既報<sup>3)</sup>でのMMAプレポリマー添加系のWPCにおいても観察されているが、樹脂液の粘度及び分子量がある程度高い注入液に共通した現象と言えよう。

この材の膨潤収縮性の結果を本実験の視点に照準させると、バルキングからみた官能性オリゴマーの特徴を単官能型A、Bに見いだすことができる。すなわち、これまでのUPS系、プレポリマー系によるWPC化では材に収縮を与える処理となったが、当オリゴマーでは注入性に影響を与えないことのほか、その含有する極性基によって収縮をもたらさず、膨潤もそれほど大きくしないなどのバルキング調節作用が期待できると思われる。

## 2.2 曲げヤング係数

各処理材の絶乾時の曲げヤング係数( $E_0$ )と絶乾比重( $\rho_0$ )の関係を第1図に、また、比重に対する $E_0$ の比( $E_0/\rho_0$ )と $E_0$ に対する65%RH調湿状態での曲げヤング係数( $E_{65}$ )及び乾湿(水)繰返し試験終了後の曲げヤング係数( $E_0$ )の比を各条件3片の平均値として第4表に示した。図の線は無処理材(図中にはプロットはないが、 $E_0: 74.8\text{t/cm}^2$ , 比重: 0.420)とMMA単独系のプロットを結んだものである。図及び表から、オリゴマー添加系の曲げヤング係数は無処理-MMA系の線よりほとんどのものが高位にあって、 $E_0/\rho_0$ の値もより高くなっており、MMA単独系よりも増大すると判断できる。これは前報でも触れ



第1図 絶乾時の曲げヤング係数 (Eo) と比重の関係

オリゴマー	A	○	●	●	◎
〃	B	□	■	■	■
〃	C	△	▲	▲	▲
〃	D	◇	◆	◆	◆
MMA		•			

第4表 絶乾状態での曲げヤング係数の比重に対する比及び吸湿時、乾湿繰り返し後の低減比

オリゴマー	添加率 (%)	r <sub>0</sub>	E <sub>0</sub> (t/cm <sup>2</sup> )	E <sub>0</sub> /r <sub>0</sub>	E <sub>65</sub> /E <sub>0</sub>	E <sub>0</sub> '/E <sub>0</sub>
A	5	1.12	127	114	0.96	0.93
	10	1.14	140	124	0.96	0.95
	20	1.15	133	116	0.89	0.93
	5*	1.14	127	111	0.93	0.93
B	5	1.10	126	114	0.93	0.92
	10	1.10	138	125	0.91	0.94
	20	1.13	141	124	0.93	0.94
	5*	1.15	134	116	0.92	0.93
C	5	1.18	126	107	0.96	0.92
	10	1.16	135	116	0.95	0.95
	20	1.16	146	126	0.92	0.94
	5*	1.19	136	115	0.90	0.93
D	5	1.16	140	121	0.94	0.94
	10	1.15	134	116	0.97	0.97
	20	1.08	130	120	0.93	0.94
	5*	1.17	135	116	0.93	0.92
MMA		1.03	116	112	0.95	0.95

注) 添加率は第2表に同じ。

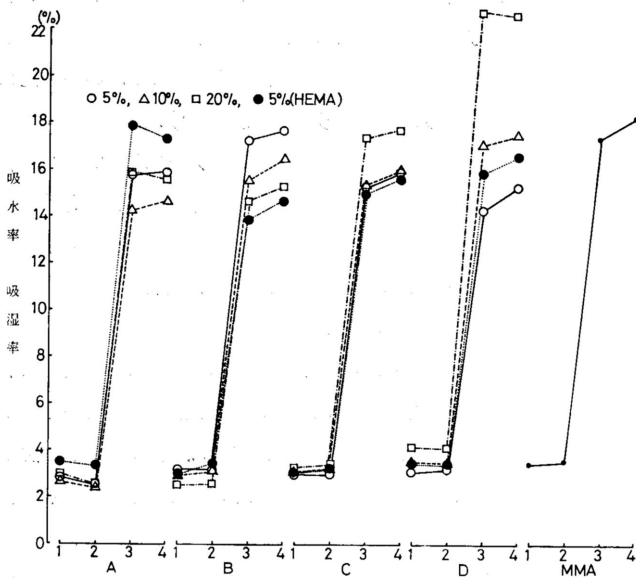
- r<sub>0</sub> : 絶乾比重
- E<sub>0</sub> : 絶乾時の曲げヤング係数
- E<sub>65</sub> : 20, 65%RH増湿時の曲げヤング係数
- E<sub>0</sub>' : 吸湿 - 乾燥, 吸水 - 乾燥各2回のサイクル経過後の曲げヤング係数

た如く、バルキングの少ない方が強度特性に有利に作用するということが一応理解される。オリゴマーの種類、添加率によるE<sub>0</sub>の相違は単純ではないが、概ね次のような傾向がうかがわれる。すなわち、Aでは10%添加に極大を示し、Bでは10%まで漸次増して以降同程度になり、Cでは添加率の増加につれて増大、Dでは逆に減少する。HEMA共存のE<sub>0</sub>への影響はあまりみられず、同じ添加率でみた場合、同程度かむしろ低下気味であった。

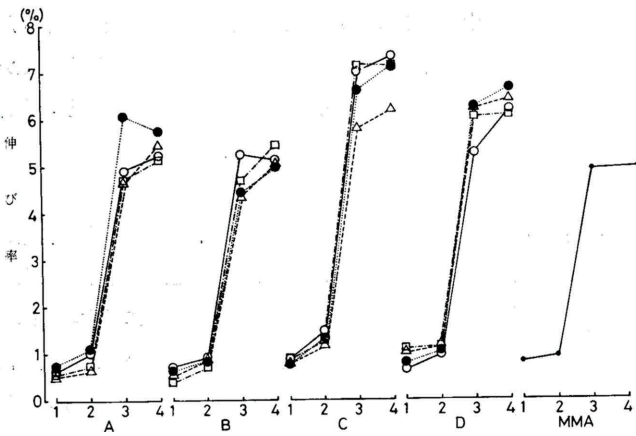
一方、E<sub>65</sub>/E<sub>0</sub>は含水状態での曲げヤング係数の低減を表わす指標となるが、65%調湿時の含水率が2.5~3.5%と低い範囲にあり、いずれも0.90以上の値を示した。オリゴマーの添加率によって多少の影響が認められ、5, 10%添加ではMMA単独系より高目のものが多いが、20%添加の場合低下する傾向が認められた。これは吸湿による寸法の変化、ことに曲げヤング係数に対して3乗で効く厚さ(半径)方向の伸びが後述するようにより大きいことによるものと考えられる。他方、乾湿サイクル経過後の低減比 E<sub>0</sub>'/E<sub>0</sub>はいずれの系も大差なく、低減率は数%程度であり、条件による差異は明らかでなかった。

### 2.3 耐湿(水)性と寸法安定性

各系処理材の吸湿 - 乾燥及び吸水 - 乾燥を各2サイクル繰り返した際の吸湿率、吸水率の変化を添加率の別に第2図に示す。図によると、MMA単独系では吸湿率が3.5%前後、吸水率が17.3~18.2%であるのに対して、オリゴマー添加系では、Dの20%添加系を除いてそれぞれ2.4~3.5%及び13.8~17.9%におさまり、吸湿(水)率はほとんどの系でMMA単独系よりも低く、吸湿、吸水に対する抵抗性がより高いことを示している。吸湿率の場合、値自身が小さいので、各オリゴマー及び添加率間の差異はそれほど大きくはないものの、単官能型Aの5~20%、Bの20%添加系で明らかに低いことが認められる。吸水率の場合、材の比重により空隙率が異なることから図の値をそのままのみに出来な



吸湿(水)サイクル・オリゴマー種類  
第2図 乾湿(水)サイクルに伴う吸湿(水)率の変化



級湿(水)サイクル・オリゴマー種類  
第3図 吸湿(水)サイクルに伴う寸法(接線方向)の変化  
(記号は第2図に同じ)

い事情もあるが、各系とも添加率によって相当の違いが認められ、吸水率は単官能型では、Aで10%添加系が最も低く、HEMA共存系は高くなっており、Bでは添加率の増加とともに低くなる傾向を示している。2官能型以上では前二者に比べて吸湿、吸水率ともにより高く、耐湿(水)性の劣ることが知られる。

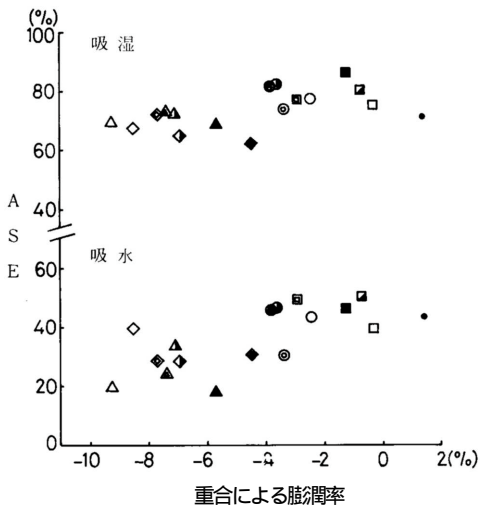
第3図には前図と同様な形式で、乾湿サイクルに伴う試験体の接線方向の伸び率(平均値)を例示した。

寸法変化の場合には第2図の吸湿(水)率と様相を異にしている。MMA単独系を基準とした場合、単官能型の一部では伸び率が下廻る反面、2官能型以上では吸湿の場合とはもかくとして吸水の場合に著しく大きな伸び率を示し、吸湿(水)抵抗はより大きかったものの、寸法安定性は前報の橋かけ性モノマー添加系同様不良であった。単官能型系では一次の吸湿、吸水における伸び率はほぼA、Bの全系でMMA単独系よりも低いと言える。しかし、吸湿、吸水サイクルの一次から二次にかけて、伸び率がかなり増大しており、この点で環境変化に伴う安定性に若干の問題が残ると思われる。

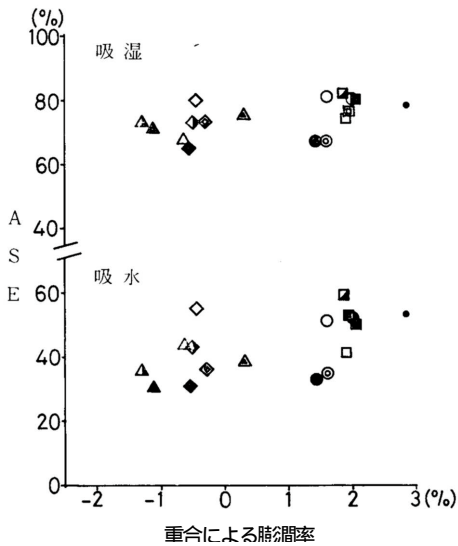
見方を少し変えて、第4図及び第5図には無処理材を基準とした寸法安定性の指標である各系処理材のASEを重合時の材の中央部の膨潤率に対してそれぞれ接線及び半径方向について示した。図のASEは一次の吸湿、吸水時の伸び率から算出した。これらの図を概観すると、各系のASEは接線、半径方向ともに吸湿の場合60~85%、吸水の場合20~60%の範囲にあり、吸水においては条件間の差異が大きく示されている。接線と半径方向では膨潤率の違いもあって多少異なっており、例えば、単官能型A、B系のASEは、接線方向でともにMMA系よ

りも高いが、半径方向ではAでそれよりも低下している。ASEと膨潤率の関係は、膨潤率がマイナス側にある系が多く、明瞭性に欠けるが、ほぼ膨潤率の増加に伴って漸増する傾向を示している。オリゴマー添加系のASEは全体的にバルキングが小さいにも拘らず低下せず、とくに吸湿で高いASEが保持された。

これらの結果はこれまでのUPS系、プレポリマー系のようなバルキングのないWPCにはみられない、



第4図 ASEと重合による膨潤率の関係(接線方向)  
(記号は第1図に同じ)



第5図 ASEと重合による膨潤率の関係(半径方向)  
(記号は第1図に同じ)

官能型オリゴマーの特徴とも言える。一般に化学加工系処理材の寸法安定性はその処理によるバルキング効果及び注入薬剤による防湿効果に主として負っていることはよく知られているが、本結果から、以上のほかに、注入剤の持つ極性基による親和作用が木材とポリマーの界面を親密化させることも寸法安定化へ少なからず寄与することが示唆された。

### 3. まとめ

MMAに対して、4種の官能性アクリルオリゴマー(単官能型2種、2官能型、多官能型)を5~20%の範囲で添加して、シナノキのWPC化を行った。オリゴマー添加による影響を概括すると次のようである。

1) 注入率への影響は一部20%添加系で僅かの注入率低下がみられた以外はあまり認められなかった。

2) 重合率はオリゴマー添加率の増加に伴って漸増した。

3) 重合による膨潤率は2官能、多官能型でマイナスとなり、材は収縮した。一方、単官能型では0~4%におさまり、バルキングの調節剤としての作用が期待された。

4) 曲げヤング係数は材の比重を考慮に入れても、MMA単独系のそれよりも高いと判断された。

5) 吸湿、吸水率はほぼ全系にわたってMMA単独系よりも低く、オリゴマー添加WPCの耐湿(水)抵抗の高いことが認められた。

6) 寸法安定性は単官能型系でよりすぐれ、2官能、多官能系では低下した。しかし、オリゴマー添加系WPCの吸湿、吸水による伸び率は、乾湿サイクルにおいて初回よりも2回目がより大きく、環境変化に伴う安定性に問題が残った。

7) 極性基を含有する単官能型オリゴマーのMMAへの添加は、材のバルキング調節に有効であり、バルキングの増加に伴う強度低下をまねくことなく、また、バルキングの低い割には寸法安定性の高いWPCが得られた。

### 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) 吉橋誠吾: 高分子加工, 24, (1)12(1975); 東亜合成化学工業技術資料(1974)
- 3) 川上英夫, 種田健造: 本誌, 昭和47年2月号, 11(1972)