

# 樹脂低含浸処理による木材の改質 (第4報)

- 官能性オリゴマー・溶媒系溶液含浸による注  
入性と材内ポリマー分布 -

中野隆人 山科 創  
川上英夫

## 1. 緒言

不揮発性で粘度の高い官能性オリゴマーを用いた低含浸WPCIは、水を分散媒としてオリゴマーをエマルジョン化し、これを注入液として使用することで製造できることは既報において報告した<sup>1)</sup>。このエマルジョンによる木材の樹脂低含浸処理は、吸湿性を保持させつつ寸法安定性を改善させるとともに、処理材に塗装を施した場合塗膜の耐久性を著しく向上させるなど、高い改質効果を示した<sup>2),3)</sup>。一方低含浸処理の今ひとつの手法として、オリゴマーの有機溶媒溶液を用いる方法が考えられる。この方法は主に溶液のオリゴマー濃度の変化に伴う溶液粘度の調節によって、材内含浸量の調節を期待するものである。

本報では、こうした視点から、オリゴマーに有機溶媒を添加希釈して得たオリゴマー濃度の異なる溶液を用いて注入処理をおこない、重合後における材内への注入性とポリマーの分布状態について検討した。

なお、本報告は第30回日本木材学会(1980年4月、京都市)において、重合性、寸法安定性ととも研究発表したもののうち、注入性、材内ポリマー分布についての詳細である。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材としては、ミズナラ、シナノキの $3^{(R)} \times 3^{(T)} \times 30^{(L)}$  cmおよび $3^{(R)} \times 3^{(T)} \times 7^{(L)}$  cmの材を105, 24時間乾燥し、これを絶乾として用いた。木口面および桁・板目面からの注入性を検討するために、長さ30cmの試片については片木口面を、長さ7cmの試片については両木口面をシールして用いた。なお、シールはエポキシ樹脂を2回重ね塗りすることにより

おこなった。

### 2.2 注入液

オリゴマーとして、エマルジョン系において用いたものと同じアクリル系オリゴマーM8030(多官能型)、M5700(単官能型、OH基含有)を用いた。各オリゴマーにアセトンを添加して調製したオリゴマー濃度50~85%の溶液に、開始剤としてBPOを0.5%(対オリゴマー比)添加し注入液とした。

また、注入重合試験に先立ち、注入液の粘度特性を調べるために、各オリゴマーの原液とこれにアセトンおよびメタノールを添加したオリゴマー濃度の異なる溶液を調製し、5~50の温度範囲において、溶液粘度を回転粘度計(VISCONIC-E型、東京計器製)によって測定した。

### 2.3 注入、重合処理

注入は減圧-加圧法でおこなった。すなわち、デンケター円で試片を浸漬容器に静置し、10~20mmHgで30分間減圧脱気して所定の注入液を導入し、常圧にもどしたのち、加圧缶に移し6kg/cm<sup>2</sup>の窒素ガスで3時間加圧した。注入後、材を液から取り出し表面に付着した残液を取り除いたのち、一昼夜風乾し、さらに5~10mmHgで24時間減圧してアセトンを十分除去した。

重合は、嫌気性オリゴマーの空気中の重合についての報告<sup>4)</sup>を参考にして、130, 3時間の加熱によりおこなった。なお、重合時における注入材の包囲処理は、オリゴマーが不揮発性であるのでおこなっていない。

### 2.4 軟線写真撮影

材内のポリマー分布状態を観察するため軟線装置(SOFTTEX-IE型 日本ソフテックス社製)を用い

た。軟 線写真撮影は以下の手順でおこなった。重合処理を終了した処理材について、片木口シール材ではシールしていない木口から約0, 4, 8, 12, 18, 20cmの各部位から長さ方向1cm厚さの、両木口シール材ではほぼ材中央から同様に1cmの厚さの試片をそれぞれ採取して、線源から約50cmの距離のフィルム上に木口面から線が入射するように静置し、2.5mA, 12.5kVの条件で90秒間線照射して写真撮影をおこなった。

軟線は試料の密度の違いによって線の透過量が異なるため、写真では密度の違いが濃淡として現れる。したがって、WPCではポリマーが含浸されている部分は濃く現れる。これら写真からポリマー含浸部の面積を求め、これの全木口面積に対する割合を注入面積率とした。また、長さ方向に均一にポリマーが含浸されていると仮定し、含浸された部分の体積で含浸ポリマー重量を算して、これを重量分布率とした。

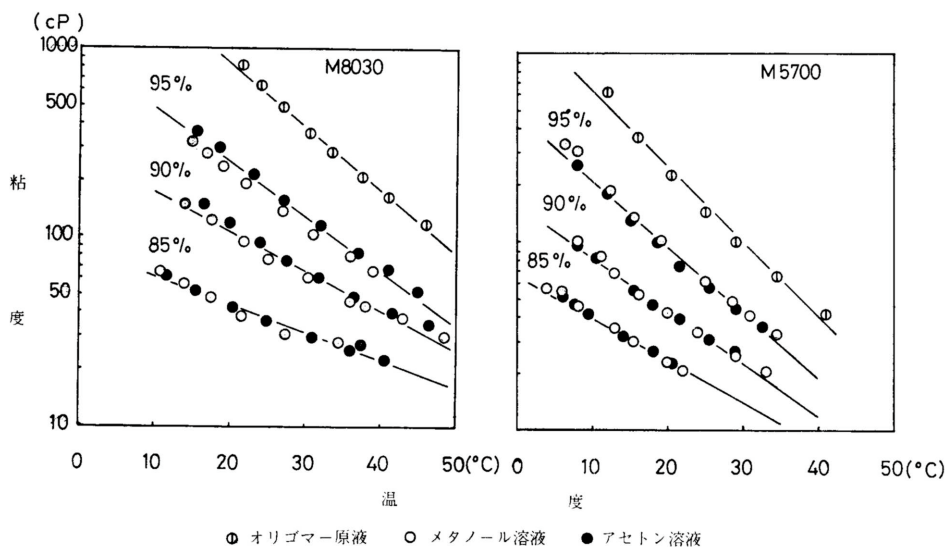
### 3. 結果と考察

#### 3.1 注入液の粘度特性

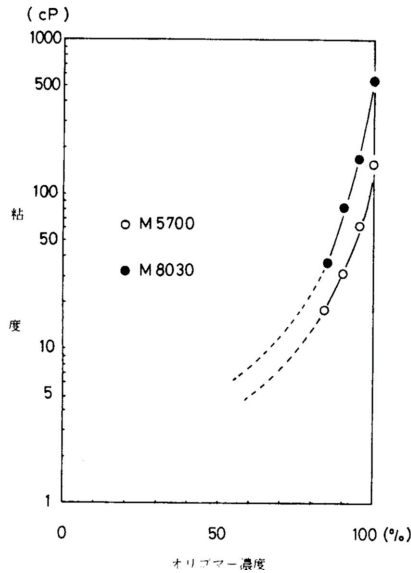
M8030, M5700のアセトンおよびメタノールで稀釈した場合の粘度の温度に対する変化をそれぞれ第1図

に示す。粘度は対数で示してある。まず、オリゴマー単独の場合についてみると、20における粘度はM8030では800cP, M5700で200cPであり、両オリゴマーともかなりの粘性を示す。これらオリゴマーの粘度は、温度上昇に伴って直線的に低下していくが、40付近においてもM8030で200cPであり、M5700でも50cPであった。ところで、従来のWPCにおいて使用されているMMA系やスチレン系モノマーの粘度が1~10cP程度であることを考えると、オリゴマー単独での材内への注入は、ある程度加温したとしても困難であると考えられる。また、粘度を低下させるために加温状態で注入することは、開始剤を添加した注入液を使用する場合、液のポットライフとの関係から注入時の温度には限界がある。とくに、減圧注入では注入時に真空に近い状態であることから高温を保ち注入をおこなえば、開始剤を含み、しかも反応性に富む嫌気性オリゴマーの場合、ポットライフが著しく短縮され、作業性が悪化すると思われる。したがって、オリゴマーの粘度を低下させ注入性をあげる目的で加温注入をおこなうことは不適當であると考えられた。

他方、アセトン、メタノールで稀釈した溶液の場合について有ると、オリゴマー単独の場合と同様に粘度



第1図 オリゴマーの各溶液の粘度と温度との関係



第2図 オリゴマー濃度と粘度との関係  
(25% アセトン溶液)

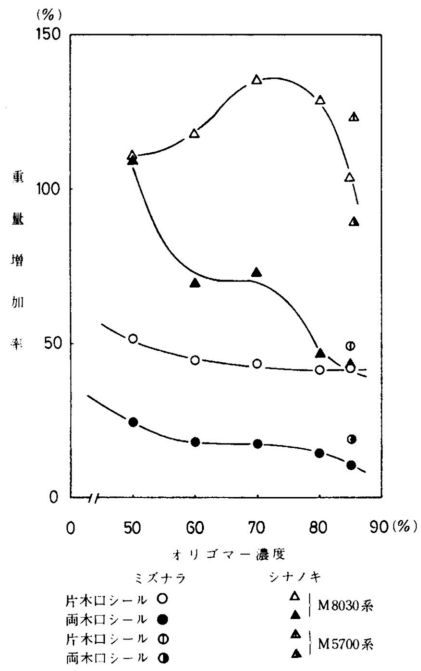
は温度の上昇とともに減少するが、特徴的なことは稀釈率のわずかの違いで粘度が大きく変化することである。また、アセトン、メタノールによる差異はほとんど認められない。第2図には、アセトンを添加した場合の25%のオリゴマー濃度に対する粘度変化を示す。図から明らかなように、濃度の減少とともに粘度が急激に低下することがわかる。

以上の結果から、常温において比較的高い粘度を有し、反応性に富むオリゴマーを用いて含浸処理をおこなう場合、注入性を高めるには溶媒稀釈による方法が適すると考えられる。さらに、この溶媒稀釈による方法では粘度調整が容易であることから、材内への含浸量、重合後のポリマー分布状態を調整することが期待される。

### 3.2 注入性

ミズナラ、シナノキの両木口および片木口シール材の重合処理後の重量増加率とオリゴマー濃度との関係をM8030系について第3図に示した。なお、M5700については、濃度85%における値のみを示した。

まず、M8030系についてみると、シナノキでは、両木口シール材は濃度が高くなるにつれて次第に重量増加率は減少し、片木口シール材では濃度約70%までは



第3図 オリゴマー濃度と重量増加率との関係

濃度が高くなるにつれ増加しそれ以上では減少する傾向を示した。他方、ミズナラでは、どちらのシール材もオリゴマー濃度が高くなるにつれ重量増加率は漸減する傾向であった。ここで、片木口シール材は木口面からと柁・板目面からの注入性を、両木口シール材は柁・板目面のみからの注入性を調べるためのものである。

ところで、注入液が粘性を有する場合、濃度は重合後の重量増加率に対し相異なる影響を及ぼすと考えられる。すなわち、濃度が高いほど材内に残留するオリゴマー量は多くなり、その結果含浸ポリマー量は増大することになるが、同時に濃度が高くなることは粘度を高める結果となり、注入性を減じ含浸ポリマー量は低下することになる。したがって、第3図の結果から、片木口シール材の場合の木口面からの注入性が、シナノキでは70%あたりまで比較的粘度の影響をうけにくいことを示しており、他方、ミズナラではシナノキに比べ影響が大であることを示している。さらに、両木口シール材の場合、つまり柁・板目面からの注入性は、シナノキ、ミズナラとも粘度の影響が大であると考えられる。

M5700は85%のみを示したが、第1図で示したように同一濃度のM8030に比べ粘度が低いことから、当然にもM8030に比べ注入性が高い結果であった。

以上の結果は、粘度が注入性に大きく影響し、その程度は木口面、柁・板目面、さらには樹種によって異なることを示しているが、このことはまた材内のポリマー分布状態にも影響することが予想される。

### 3.3 ポリマー分布状態

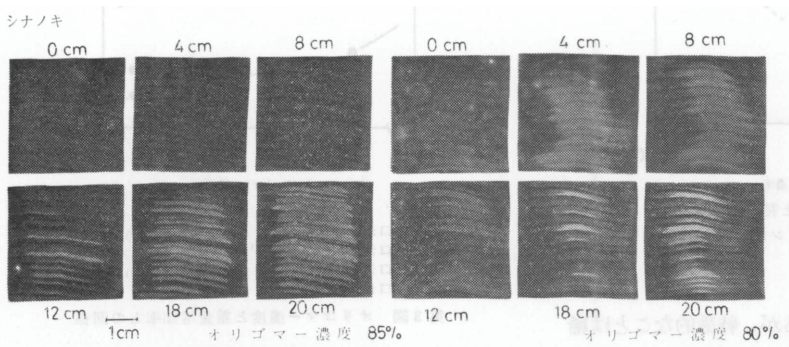
各処理材から採取した切片の軟線写真をM8030 -

アセトン溶液系について、第4～6図に示す。

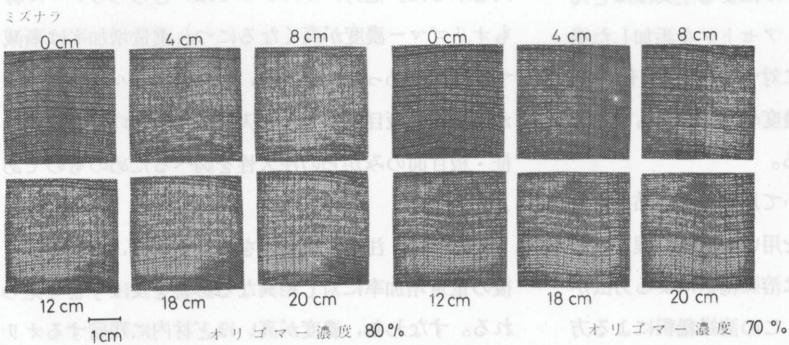
第4図は、片木口をシールして注入した長さ30cmのシナノキの各部位の含浸状態である。数値はシールしていない木口からの距離である。オリゴマー濃度85%では、12cmあたりから未充てんのところが現れ、80%では18cmである。80%以下では未充てんの部分は現れなかった。第5図にミズナラの場合を示す。ミズナラにおいては、80%で4cm、70%では8cmあたりで未充てん部が現れ、それより内側では材表層部に

限定した形でポリマーが分布していることがわかる。第4, 5図の結果は、第3図における重量増加率に対する木口面からの注入性の寄与を裏付けするものであり、シナノキでは高いオリゴマー濃度においても木口面からの注入性が保たれており、他方、ミズナラではシナノキに比べオリゴマー粘度の影響が大きいことを示している。

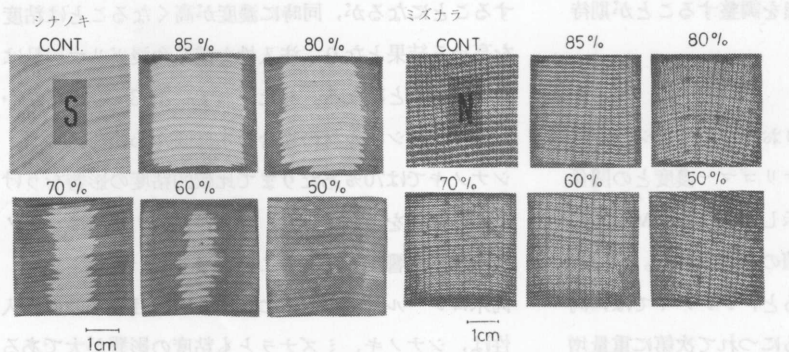
次に、長尺材を想定し両木口をシールした条件、すなわち柁・板目面のみから注入をおこなった場合のポリマー分布状態を表す写真を第6図に示す。写真から、シナノキ、ミズナラ両樹種とも濃度が高いほど、材表層部に限定されたポリマー分布を示すことがはっきりとわかる。シナノキでは50%でほぼ均一な含浸状態となるが、ミズナラでは50%の濃度でも均一含浸状態にはなっていない。また、シナノキではポリマー



第4図 シナノキ処理材各部位の軟X写真  
(片木口シール材, 数値はシールしていない木口からの距離)

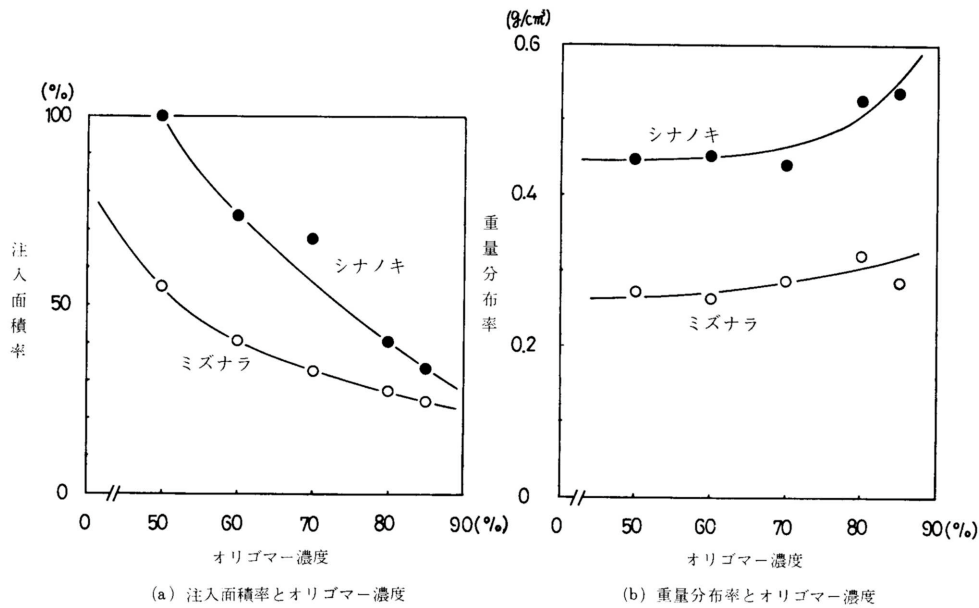


第5図 ミズナラ処理材各部位の軟X写真  
(片木口シール材, 数値はシールしていない木口からの距離)



第6図 濃度による含浸状態の変化を示す軟X線写真  
(両木口シール材, CONTは無処理材, 数値はオリゴマー濃度)





第7図 オリゴマー濃度と注入面積率および重量分布率との関係

の分布が方向性をもち、接線方向からの液の浸透がより大きいことがわかる。

ところで、ポリマーが含浸された部分の面積の木口面積に占める割合すなわち注入面積率は、木口面積が一定の場合にはポリマー分布状態を表す一つの指標となると考えられるが、第7図(q)にこの注入面積率とオリゴマー濃度との関係を示す。図から明らかなように、注入面積率はオリゴマー濃度の増加に伴い指数関数的に減少する。また、シナノキとミズナラでは減少の度合いが大きく異なり、注入面積率50%を与えるオリゴマー濃度は、シナノキで約75%であるのに対しミズナラでは約50%であった。このことは、面積率の濃度依存性が樹種によって大きく異なることを予想させる。

次に重量分布率とオリゴマー濃度との関係を第7図(b)に示す。この重量分布率は含浸部分におけるポリマーの濃さを現わす指標である。シナノキでは50~70%の範囲でほぼ変化ないが、それ以上の濃度においては重量分布率が増加する傾向を示すのに対し、ミズナラではオリゴマー濃度の増大に伴う重量分布率の増加はわずかであった。このことは第7図(a)の結果を考慮すると、注入面積率の変化は重量分布率の変化

を伴い、その程度はシナノキがミズナラに比べ大であることを示している。この注入面積率、重量分布率はWPCの諸物性に大きく関与するものであると考えられ、続報で検討を予定している。

以上みてきた片木口、両木口シール材の軟線写真の結果から、オリゴマーの濃度を変化させることによって、ポリマーの分布を材表層部に限定したWPCから均一にしたWPCまでを調整することが可能であると考えられる。その場合、前者では木口からの注入性が抑制される濃度範囲で、後者では逆に木口からの注入性が抑制されず、さらに材表層部からの注入が十分はかられる濃度範囲で処理をおこなうことが必要である。本実験の範囲で言えば、長さ方向の大きさにもよるが、オリゴマー濃度は均一含浸ではシナノキで50%以下、ミズナラではさらに低い濃度が必要であり、材表層部に限定した含浸処理をおこなうには、ミズナラでは60%以上、シナノキでは85%より高い濃度が必要である。

ところで、この材表層部に限定したポリマー分布を有するWPCは、材中心部を素材のままにとどめ材表層部に密度の高い形でポリマーが存在しており、表層部のみ従来のWPC並の性質を付与するという特徴

を有する。したがって、材表層の硬度の増大、寸法安定性の向上などとともに、他の処理、例えば塗装処理との複合化により塗膜の耐久性の向上等が期待されるものと考えられる。

#### 4. 結論

官能性オリゴマー・溶媒系溶液による低含浸WPC化を目的として、オリゴマーと溶媒（アセトン）の量比の異なる注入液を用いて、シナノキ、ミズナラへの注入重合処理をおこない、注入性およびポリマーの材内分布状態について検討した。主な結果は次のとおりである。

- 1) 供試アクリル系オリゴマーはいずれもアセトン（あるいはメタノール）で希釈することで、添加量に応じ急激に粘度が低下した。
- 2) 溶媒添加によるオリゴマー濃度と粘度の変化に伴って、材内へのポリマーの注入性は特徴的に変動した。
- 3) 処理材木口面の軟線写真から、材内ポリマーの分布は、オリゴマー濃度の高い場合材表層部に限定さ

れた状態に、それが低い場合には均一状態になることが観察された。

4) 以上の結果より、オリゴマーへの溶媒添加量を調節することによって、表層硬化型から均一分散型のWPCまでポリマー分布状態を連続的に調整可能であることが示唆された。

5) 本実験の範囲内での均一含浸、表層部に限定した含浸処理各々の十分可能な条件は以下のとおりであった。すなわち、均一含浸をおこなうには、シナノキではオリゴマー濃度50%以下、ミズナラではそれよりもさらに低い濃度が必要である。表層部含浸をおこなうには、実用的にはシナノキでは85%以上、ミズナラでは60%以上のオリゴマー濃度が適している。

#### 文 献

- 1) 中野隆人ほか2名：林産試月報，336，1（1980）
- 2) " : " ，338，3（1980）
- 3) " : " ，346，11（1980）
- 4) 特開昭48 - 32945

- 林産化学部 木材化学科 -  
(原稿受理 昭56.3.20)