

- 研究要旨 -

## WPC内ポリマーの観察 (第3報)

- 溶媒 - モノマー置換WPCにおけるポリマーの存在状況 -

川上 英夫 種田 健造<sup>\*1</sup>  
大谷 諄<sup>\*2</sup> 石田 茂雄<sup>\*2</sup>

### Observation of the Polymer in Wood - Polymer Composite ( )

- On the polymer location in the WPC prepared with methacrylic ester monomers by a solvent - exchange method -

Hideo KAWAKAMI  
Jun OHTANI

Kenzo TANEDA  
Shigeo ISHIDA

The objective of this study is to relate the polymer location to the ultrastructure of the wood - cell wall . Basswood was swollen with polar solvents such as DMF and DMSO , which subsequently were replaced by methacrylic ester monomers and in situ polymerized . The effects of the solvents on the polymer location in the structure of the WPC were examined by scanning electron microscopy . As a result , it was found that in the solvent - replaced WPC , the polymer in the cell lumen of a vessel element and a wood fiber was located in a state of stronger adhesion to the inner surface of the cell wall .

WPCにおける木材とポリマーの複合状態を検討する目的で、シナノキメタクリル酸エステル系WPCの調製過程に極性有機溶媒 (DMF, DMSO) を介在させた場合の、WPC内ポリマーの存在状況に及ぼす影響をSEM観察により調べた。

その結果、DMF, DMSOによる膨潤前処理後、MMA, MMA/GMAモノマーで置換し、重合処理をして得られたWPCにおいては、材内ポリマーは木材細胞内こう壁面との密着性が相対的に高い状態で存在することが知られた。

#### 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>において、数種のメタクリル酸エステル系WPCを直接走査電子顕微鏡 (SEM) で観察し、WPC内のポリマーの存在状況が注入樹脂液の性質の違いによって異なることを報告した。すなわち、MMAモノマー単独によるWPCを基準にした場合、それに橋かけ性のモノマーを添加して得られたWPCでは木材

とポリマーとの密着性がより不良となり、他方、HEMA, GMAなど極性基をもったモノマーを併用したWPCでは木材とポリマーとの親密性が高まって、より一体的な複合系が形成されるとの知見が得られた。

引き続き、今回は、木材とポリマーの複合状態を検討する目的で、前報<sup>1)</sup>と同様なメタクリル酸エステル系WPCの調製過程に極性有機溶媒を介在させた場合

の、WPC内ポリマーの存在状況に及ぼす影響をSEM観察により調べた。

## 2. 実験

供試材料：試験片にはシナノキの $2^{(T)} \times 2^{(R)} \times 1^{(L)}$  cmの二方まさ切片を用い、樹脂液にはMMAモノマー〔MMA単独系〕及びMMAとGMA（メタクリル酸グリシジル）の重量比8：2のコモノマー〔GMA系〕の2種に重合開始剤BPOを0.2%添加して用いた。また、極性有機溶媒としては、木材への膨潤能が水よりも大きいN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）を用いた。

WPCの調製：まず、70℃で減圧乾燥した試験片を上記の極性溶媒DMF、DMSO中に、20分、20時間浸せきして十分膨潤させ、ついで樹脂液中に移して、20分、1時間振とう処理したのち、16時間浸せき放置して溶媒と樹脂液モノマーとを置換させた。置換後、液から取り出し、3個ずつアルミ箔で包んで、70℃、24時間加熱重合処理を行い、WPC化した。

SEM観察：WPC試片のほぼ中心部におけるまさ目面より鋭いカミソリの刃で割裂して、大きさ約7mm平方、厚さ約1mmの観察用試料を作製した。これらの試料を常法により真空中で炭素-金の二重蒸着を観察表面に施して、SEM（日本電子KK製、JSM-2型）で観察し、写真撮影を行った。

## 3. 観察結果

溶媒処理 - モノマー置換による各WPCにおけるポリマーの存在状況の観察結果を以下に列記し、裂開まさ目面の写真の代表例を写真1～6に示す。それぞれの写真でPLは重量増加率を表す。

(1) MMA単独系（溶媒処理なし）：道管内こうのポリマーと細胞壁は試片割裂の際にきれいに区切りよく分かれ、両者の密着性はそれほど強固でないことがうかがわれた（写真1）。

(2) GMA系（溶媒処理なし）：一方、極性モノマーGMAを併用した場合、細胞壁とポリマーとが相互に付着している部分が多くみられ、割裂は細胞間層で起

こる場合の多いことがうかがわれた（写真2）。

(3) DMF - MMA単独系：写真1のMMA単独系と比べて、細胞壁とポリマーの密着性がかなりよくなっていた。道管には内こう壁面に接したリング状のポリマーもみられ、道管相互壁孔群のある内こう壁面にはポリマーが水あめ状に付着している状態が観察された（写真3）。

(4) DMF - GMA系：細胞壁とポリマーの密着性が極めて良好で、割裂時にはほとんどが細胞壁の破壊によって分かれている様相がうかがわれた（写真4）。

(5) DMSO - MMA単独系：DMSOを使用した

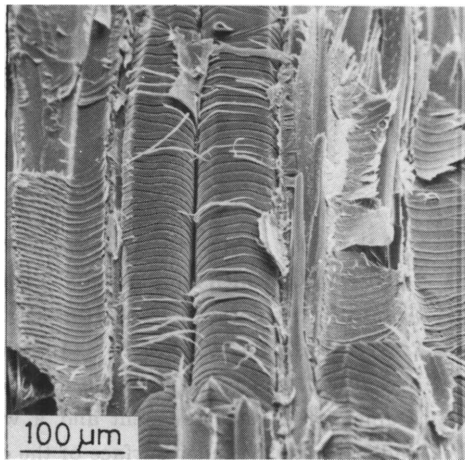


写真1 MMA単独系WPC (PL = 121%) ,  
裂開まさ目面

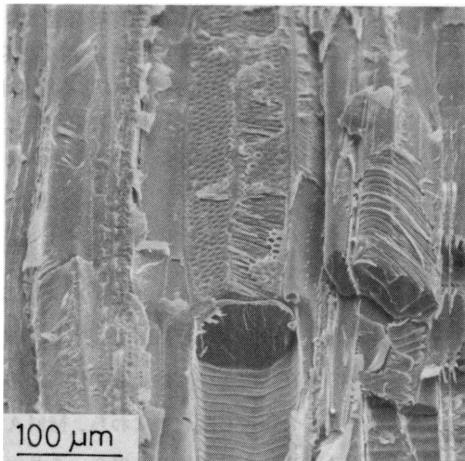


写真2 GMA系WPC (PL = 153%) ,  
裂開まさ目面

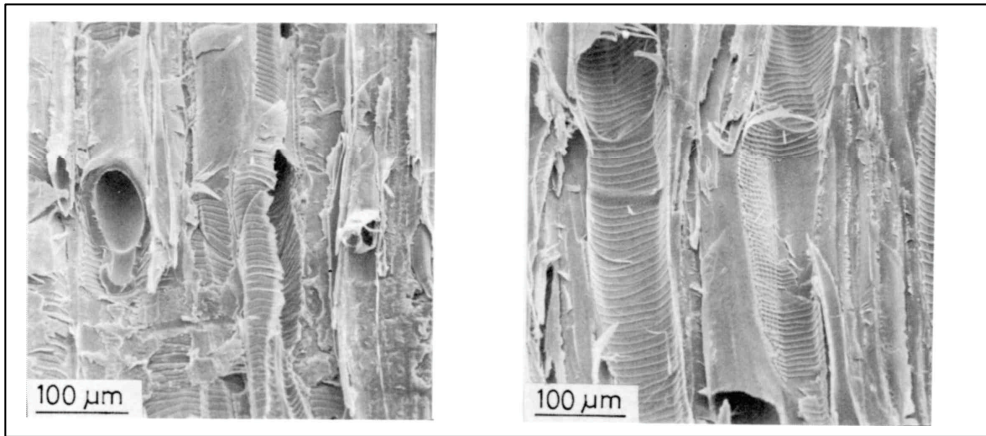


写真3 DMF - MMA単独系WPC (PL = 92%) , 裂開まさ目面

写真5 DMSO - MMA単独系WPC (PL = 30%) , 裂開まさ目面

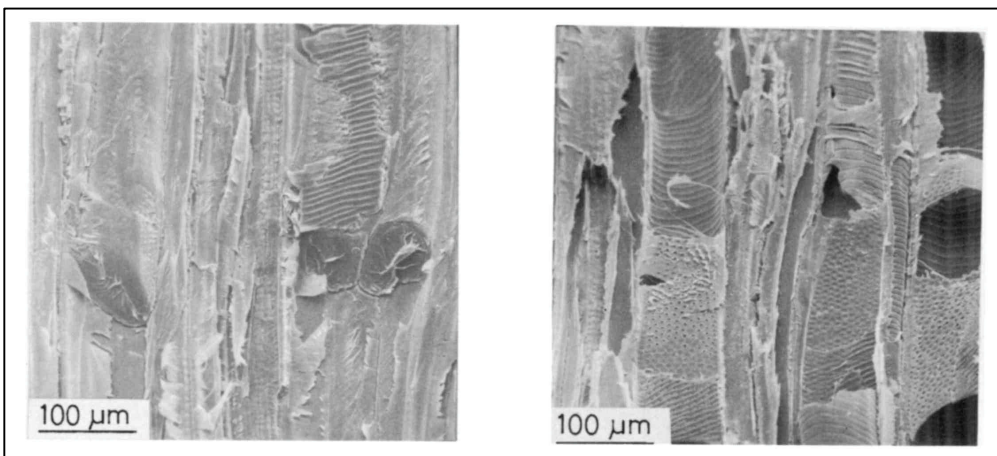


写真4 DMF - GMA系WPC (PL = 92%) , 裂開まさ目面

写真6 DMSO - GMA系WPC (PL = 29%) , 裂開まさ目面

系ではポリマーによるPLが30%程度と低く、ポリマーは木繊維内こうにはよく充てんしているが、道管内こうにはあまりみられなかった。しかし、道管内こう壁面にはポリマーが薄く被覆したような状態で存在する部分が観察された(写真5)。

(6) DMSO - GMA系：写真5と同様に道管内こうにはポリマーが充てんしていないが、ポリマーが肉薄のリング状で存在し、割裂時には細胞間層から分離している様相がうかがわれた(写真6)。

#### 4. まとめ

以上、DMF、DMSOの極性溶媒前処理後、モノ

マー置換によって得られたWPCにおいては、これらの極性溶媒を用いることにより、材内ポリマーは、木材細胞の内こう壁面との密着性が相対的に高い状態で存在することが知られた。ポリマーがあまり充てんしていない道管内こうにおいては、内こう壁面が薄く被覆されたような、薄肉リング状ポリマーとして存在する場合も認められた。そして、細胞壁とポリマーの密着性が高いため、割裂の際には、細胞壁とポリマーの界面よりも、細胞間層で分離する場合の方が多くことが認められた。

これらの現象は、木材に対する膨潤能をもち、かつ

モノマーと相溶する溶媒によって、木材の膨潤を促し、二次表面を大きくして、その後のモノマー置換過程で木材の微細空隙にもモノマーが侵入できること、そのモノマーがポリマー化して細胞壁との投錨効果をもたらすことなどに基づくものと考えられる。

#### 文 献

1) 川上英夫ほか3名：木材学会誌，27，197（1981）

- 特別研究員 -

- \*<sup>1</sup>岩手大学農学部 -

- \*<sup>2</sup>北海道大学農学部 -

（原稿受理 昭58.5.6）