

- 研究要旨 -

WPC内ポリマーの観察 (第4報)

- 溶媒 - PMMA溶液置換WPCにおけるポリマーの存在状況 -

川上英夫 種田健造^{*1}
大谷諄^{*2} 石田茂雄^{*2}

Observation of the Polymer in Wood - Polymer Composite () - On the polymer location in the WPC prepared with the PMMA - solvent system -

Hideo KAWAKAMI
Jun OHTANI

Kenzo TANEDA
Shigeo ISHIDA

Basswood was swollen with these six polar organic solvents, acetone, pyridine, DMF, DMSO, EDA, and DEA, which subsequently were replaced by polymethylmethacrylate (PMMA) solutions of the same solvents and fixed after removing the solvents. Then the effects of the solvents on the polymer location in the structure of the WPC were examined by scanning electron microscopy in connection with the solubility parameter of the solvents. As a result, it was found that the polymer location in the WPC showed typical difference according to a solvent used. In aprotic solvents such as acetone, pyridine, DMF and DMSO, the form of the polymer in the cell lumen was spherical to hemispherical, whereas in protonic solvents such as EDA and DEA it look mud. These phenomena were assumed to be related to the interaction among the wood, the solvents and the polymer.

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、シナノキとPMMA(分子量30,000)の6種の極性有機溶媒(アセトン,ピリジン,DMF,DMSO,EDA,DEA)による溶液から得られたWPCについて、材内ポリマーの存在状況を各溶媒の溶解度パラメーターと関連させて、SEM観察により調べた。

その結果、溶媒による膨潤前処理後、同一溶媒によるPMMA溶液で置換し、溶媒除去により得られたWPCのポリマーの存在状況は、溶媒の種類によって典型的に異なった。道管内このポリマーの形態は、アセトン,ピリジン,DMF,DMSOの非プロトン性溶媒では球状~半球状,EDA,DEAのプロトン性アミンでは泥状を呈した。この現象は木材,溶媒,ポリマー三者間の相互作用性に関連した。

1. はじめに

木材にポリマーを固定させる手段には、モノマーのような重合性樹脂液を含浸して硬化させる方法と、すでにポリマーになったものを溶媒に溶かすか、又は乳化した溶液又はエマルジョンを含浸して、その後分散媒を除去する方法とがある。前者の方法によるWPCのポリマーの観察結果については既に報告している^{1)・2)}。今回は、後者の方法、すなわちPMMA (ポリメタクリル酸メチル)の数種の溶媒による溶液の含浸によって得られたWPCについて、ポリマーの存在状況に及ぼす影響を、溶媒の溶解度パラメーターに着目して、SEM観察により調べた。

なお、溶解度パラメーターは分子凝集エネルギーの平方根に相当し、複成分系の相溶性の尺度になる値で、一般に値が近接するほど相溶性が高くなる。

2. 実験

供試材料：試験片には既報¹⁾同様にシナノキの2^(T) × 2^(R) × 1^(L) cmの二方まき切片を用いた。ポリマーには市販のPMMA粉末 (三菱レーヨンKK製、ダイヤナールBR-83、平均分子量30,000) をアセトンによる溶解とメタノールによる沈殿により精製して用いた。

極性溶媒としては、非プロトン性であるアセトン (Ace.)、ピリジン (Pry.)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 並びにプロトン性であるエチレンジアミン (EDA)、ジエチルアミン (DEA) の6種を用いた。

WPCの調製：70℃で減圧乾燥した試験片をあらかじめ各溶媒中に20分、20時間浸せきして十分膨潤させたのち、PMMAのそれぞれ同一な溶媒による溶液 (PMMA20部、溶媒80部) 中に移し、20分、1時間振とう処理を行い、16時間浸せき放置して、溶媒とポリマー溶液とを置換させた。置換後、液から取り出して風乾し、そして70℃、減圧下で溶媒を除去してWPC化した。

SEM観察：前報²⁾と全く同様な方法で行っ

た。

3. 結果

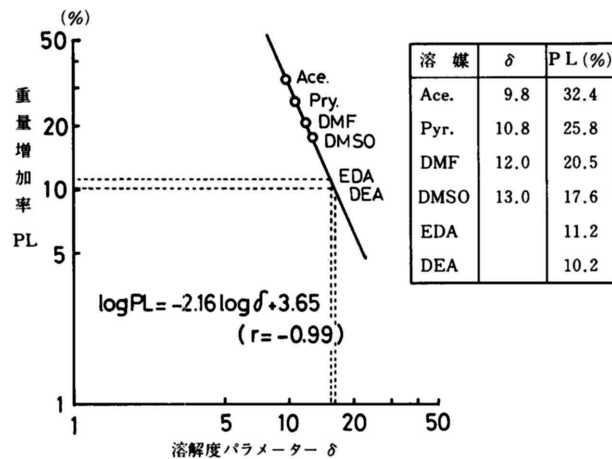
結果を以下に列記する。

(1) 溶媒 - PMMAの同一溶媒溶液置換によって得られたWPCの重量増加率 (PL) を溶媒の溶解度パラメーター (δ) と併記して第1図中に示す。PLは Ace. > Pry. > DMF > DMSO > EDA > DEA であり、非プロトン性の溶媒間では δ 値の大小の順に従った。PMMAの δ は9.5であることから、このPLの挙動はPMMAの各溶媒への溶解性を反映している。

(2) PLと δ を両対数上にプロットすると、第1図のように高度の相関で直線関係を示した。この図より文献値にみられないプロトン性アミンEDA、DEAの見かりの δ を外挿法によって求めると、EDA 15.9、DEA 16.7であった。

(3) WPCのSEM写真の代表例を写真1、2に例示する。各WPCのとくに道管内このポリマーの形態に注目すると、ポリマーの形態は溶媒によって異なった。すなわち、ポリマーは、非プロトン性溶媒では Ace. (写真1)、Pry. で球~卵状、DMFで内ここの表面とやや接触面積を増した球状、DMSOでは半球状に近くなり、他方、プロトン性アミンではEDA (写真2)、DEAともに泥状を呈した。

(4) 試みに、木材 (W)、溶媒 (S)、ポリマー



第1図 重量増加率 (PL) と、溶媒の溶解度パラメーター (δ) との関係

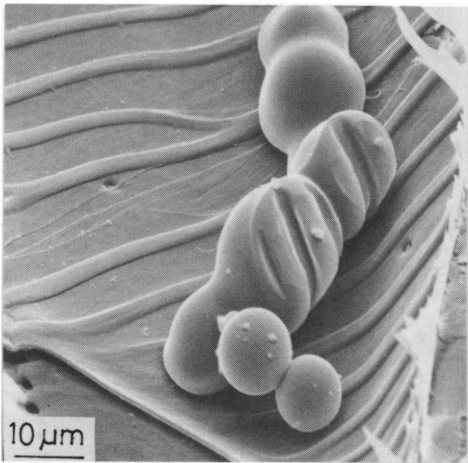


写真1 道管内こうのポリマー
(アセトン - PMMA置換WPC)

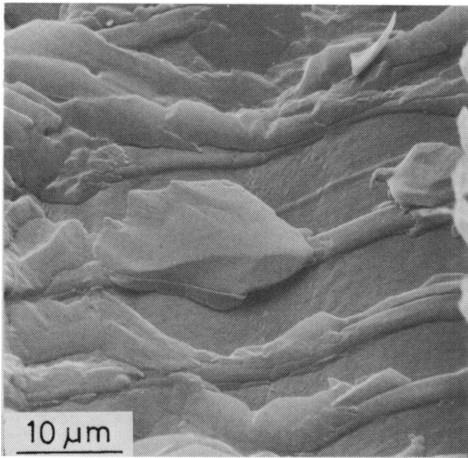


写真2 道管内こうのポリマー
(EDA - PMMA置換WPC)

(P)の三者間の相互作用性をそれぞれの δ 値で表し、木材 - 溶媒間 (W - S) と溶媒 - ポリマー間 (S - P) と比較すると第1表のような大小関係が得られた。この相互作用性の関係は、(3)項の道管内こうに存在するポリマーの形態(表にも記載)の状況と極めてよく符合した。

4. まとめ

溶媒 - ポリマー溶液置換により得られたWPC内のポリマーの存在状況は溶媒の違いによって典型的に異なることが知られた。これは、木材、溶媒、ポリマーの三者間の相互作用性に関連させて、それぞれの溶解度パラメーターを関連因子として導入することによ

第1表 溶媒 - PMMA置換WPCにおける相互作用性とポリマーの形態

溶 媒	$\delta^a)$	W \leftrightarrow S \leftrightarrow P $^c)$	ポリマーの形態
アセトン	9.8	5.4 <	球状~卵状(合体)
ピリジン	10.8	3.4 <	細かい球状
D M F	12.0	1.0 <	細かい球状
DMSO	13.0	> 1.0	半球状
E D A	(15.9) ^{b)}	> 6.0	泥 状
D E A	(16.7) ^{b)}	> 6.0	泥 状

a) 溶解度パラメーター

b) 非プロトン性溶媒における $\log PL \sim \log \delta$ の直線関係からの外挿値

c) Wは木材, Sは溶媒, Pはポリマーを表し, それぞれの δ 値の差と強弱を示す (PMMAの $\delta = 9.5$, 木材の $\delta = 15.5$ とする)

て説明された。つまり次のように考えることができる。アセトンのようにPMMAと δ 値が近く、その良溶媒である場合には、木材よりもポリマーに対して親和性が強く、ポリマーは置換時には溶液という形で木材に接していたものが、溶媒の消失とともに木材表面から遊離し、球状に形態を移すことになる。一方、プロトン性アミンのようにPMMAよりも木材への親和性が強い溶媒である場合、溶液中のポリマーを木材表面にひき込む作用が働き、内こう表面を覆うような泥状の形態で存在するようになる現象であろう。

このような、ポリマー溶液と木材にかかわる溶媒の影響に関する知見は、こと含浸処理にとどまらず、塗装のような表面処理を含めた木材 - ポリマー複合化全般に対して示唆を与えるものと思われる。

文 献

- 1) 川上英夫ほか3名: 木材学会誌, 27, 197 (1981)
- 2) 川上英夫ほか3名: 林産試月報, No. 379, 11 (1983)
- 3) 妹尾 学, 新井 健: 溶媒効果, P. 68, 産業図書, (1970)

- 特別研究員 -

- *1岩手大学農学部 -

- *2北海道大学農学部 -

(原稿受理 昭58.5.6)