

道産材に対するスチレンの注入および重合(1)

- 樹種別注入・重合試験 -

種 田 健 造 長谷川 勇

道産主要12樹種(広葉樹 9種, 針葉樹 3種, うちトドマツは天然, 人工造林木の 2種)の小試片を用いて, スチレンモノマーの注入性と, 重合開始剤として過酸化水素(以下 H_2O_2 と略記)ベンゾイルパーオキシド(BPO)および膨潤剤としてメタノールを添加した場合の加熱重合性との比較検討を行なった。その結果,

(1) 注入の良好なものは, トドマツ, エゾマツ, シナノキ, ハルニレ等で, 何れも木材重量の100%以上の注入量を示す。

(2) 重合開始剤としてBPOを添加すれば, さしたる重合阻害作用も認められず, 全樹種にわたり, ほぼ円滑な重合が認められたが, H_2O_2 を用いた場合には阻害作用の認められる樹種が多い。

(3) 各樹種は, 開始剤の種類, 添加の有無により不規則な変動を示したが, 総合的にみて, 最も良好な重合性を示した樹種は, シナノキで, 次いでトドマツ, ブナ, ハリギリであり, これに反しヤチダモ, ミズナラ, ハルニレ, およびカツラ等は重合率が低かった。

1. 諸言

筆者らはさきに木質繊維とスチレンの重合性を検討し、 H_2O_2 が開始剤として有効に作用することを認め

¹⁾た。またJ. A. Meyerなどにより、主にBPOを開始剤として使用している実験が多く報告されている。(

^{2,3,4)}本実験の遂行当時、昭和42年4月~10月)。本報では材中でのスチレンモノマーの重合において、これらの開始剤がどのような効果を示すか、また樹種により如何なる差違がみられるか等を明らかにするため、道産主要樹種を用いて比較検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1. 試片

本実験に採用した樹種12種(うちトドマツは天然・人工の2種)とその材の平均比重は次の通りである。

シナノキ心材	0.49
ブナ心材	0.54
ヤチダモ心材	0.52
カツラ心材	0.41
ウダイカンバ心材	0.68
エゾイタヤ	0.70
ハルニレ	0.47
ハリギリ辺材	0.47
ミズナラ心材	0.71
トドマツ心材	0.34
エゾマツ心材	0.40
カラマツ心材	0.45
トドマツ(人工造林材)	0.30

以下トド(人工)と略称

これらの材はおよそ2cm(接線方向)×2cm(半径方向)×1cm(繊維方向)の小試片とし、各樹種3個ずつ使用し、すべてその平均値を用いた。

2.2. モノマー、開始剤および溶剤

スチレンモノマーは工業用をそのまま使用した。

BPO, H_2O_2 , メタノールおよびベンゾールは市販試薬一級品をそのまま使用した。

2.3. 注入重合用溶液の調製

H_2O_2 は市販の30% H_2O_2 水をそのまま使用し、濃

度測定の後所定量をスチレンモノマーに加え、さらにメタノールを添加して均一な溶液とした。すなわち、スチレンに30% H_2O_2 水を加えて、それぞれ0.05, 0.1, 0.2, および0.3g/100mlの H_2O_2 含有スチレン溶液を調製し、メタノールをそれぞれ10, 10, 20および25ml加えて均一な溶液として使用した。 H_2O_2 の濃度はおのおの0.045, 0.091, 0.167および0.24g/100mlとなった。

BPOはスチレンに可溶なので0.2%添加してそのまま使用した。またスチレンのみの液と、これに10%メタノールを添加した液を比較のため使用した。これらの溶液別の重合系列を以後それぞれ、単に H_2O_2 系, BPO系, 無添加系およびメタノール系と略称して使用する。

2.4. 注入

試片を乾燥し重量および寸法を測定した後、ピーカーに入れてその上に重りを載せ、減圧用デシケーター中に置く。真空ポンプで脱気してデシケーター中を1~5mmHgとし、30分後重合用溶液をピーカーに導入して試片を浸漬する。直ちにデシケーター中に空気を入れて常圧にもどし、30分後に液より取出して秤量した。

2.5. 重合

注入済試片3ヶを相互の間にアルミニウム箔をはさめて並べ、箔に包み、セロハンテープによってよくシールした。これを100~105のオープンに入れて、10および24時間重合させた。所定時間の後、オープンより取出してアルミ箔を取除き、真空乾燥(70, 16hr)して重合試片の重量および寸法を測定した。

2.6. 計算基準

本報に採用した各種特性値は次の定義によりそれぞれ計算により求めた。

$$\text{重量増加率}(W_t) = \frac{\text{重合後の重量} - \text{注入前の重量}}{\text{注入前の重量}}$$

$$\text{モノマー率}(M) = \frac{\text{注入後の重量} - \text{注入前の重量}}{\text{注入前の重量}}$$

$$\text{注入率}(I) = \frac{\text{注入液容量}(V_t)}{\text{注入前の空隙}(C)}$$

$$\text{重合率}(P) = \frac{\text{重合後の重量} - \text{注入前の重量}}{\text{注入後の重量} - \text{注入前の重量}}$$

$$= \frac{W_t}{M}$$

なお注入後の重量は、注入液中のスチレンモノマー以外のものに相当する液重量を除外した。すなわち、注入液中のスチレンモノマーの含量は、スチレン、メタノール、およびH₂Oの比重をそれぞれ0.9063, 0.799および1.1195とし、溶液混合による容積変化を無視して計算により求めた。

3. 実験結果

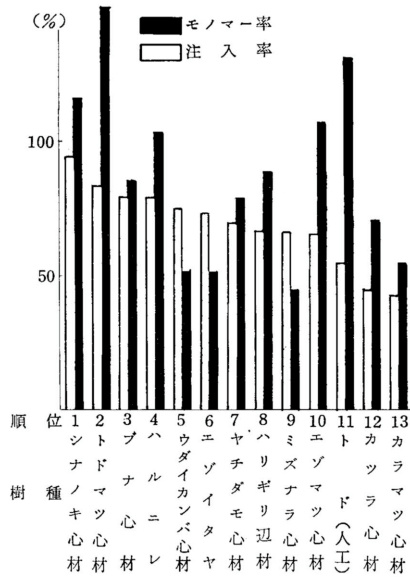
3.1. 注入性

スチレンモノマーを単独で注入した場合のモノマー率、すなわち試片重量を基準にした注入モノマーの重量割合Mと材中の空隙がモノマーによって充填される容積割合を示す注入率Iを第1図に示した。注入率Iは次式により求めたもので、注入による膨潤は考えていない。

$$I = \frac{SrM}{d(S-r)}$$

S: 木材の真比重 (=1.5)

r: 木材の比重

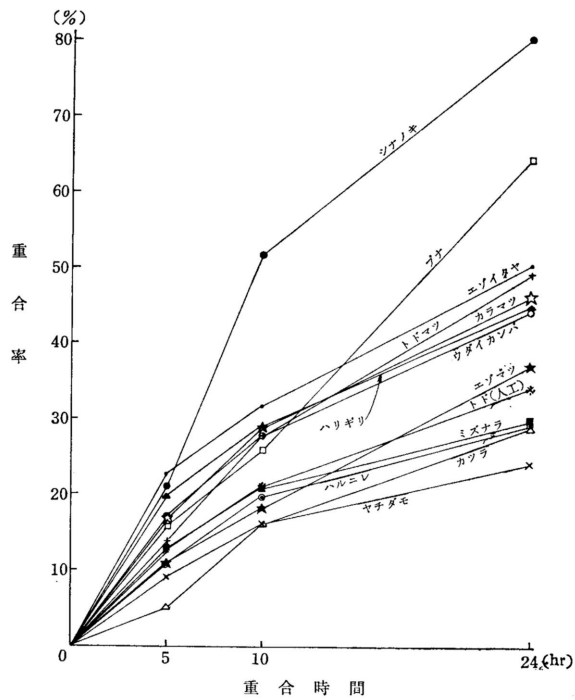


第1図 材の注入性

d: 注入モノマーの比重 (=0.9063)

モノマー率はトドマツ, シナノキ, エゾマツおよびハルニレ等が大きく, 100%以上の値を示した。これらはシナノキを除き比重が0.4以下で軽い材であった。またミズナラ, エゾイタヤ, ウダイカンバ等のモノマー率は小さいが, これらは比重の比較的大きな(約0.7)材である。第1図は注入率の順で示したが, この値は前述のように材中空隙のモノマーによる充填率に相当するから, 材の注入の難易を判定する妥当な値と思われる。注入率はシナノキが最も大きく, カラマツが最低であった。トドマツ, プナ, ハルニレ, ウダイカンバ, エゾイタヤが70%以上の注入率を示している。これに反しトド(人工), エゾマツおよびハリギリのモノマー率は比較的大きいが, 注入率は低いことがわかる。

ビニル系モノマーは一般に粘度が低く(スチレン0.75, メタクリル酸メチル0.57, アクリロニトリル0.40cp)注入は一般の市販注入薬液クレオソート(85~90 で2cp), ペンタクロロフェノール(90 で



第2図 各樹種の重合率 (無添加系)

6.5cp)水溶液(20 で1.1~1.2cp)などよりも容易と思われたが、本報条件で注入処理を行なっても、かなりの空隙が材中に残るものであることが分った。

3.2. 重合性

3.2.1. 無添加系

スチレン単独で注入した場合の樹種別の重合率推移を第2図に示す。樹種により重合の進行が大きく相違するのは主に材中の抽出成分により影響を受ける結果と思われる。

この図から、シナノキは5時間以降特に円滑な重合の進行を示すこと、ブナは10時間以降に他よりも大きな重合進行がみられること、エゾイタヤ、トドマツ、カラマツ、ハリギリおよびウダイカンバは中位、エゾマツ、トド(人工)、ハルニレ、ミズナラ、カツラと低く、ヤチダモは最低の重合率であった。

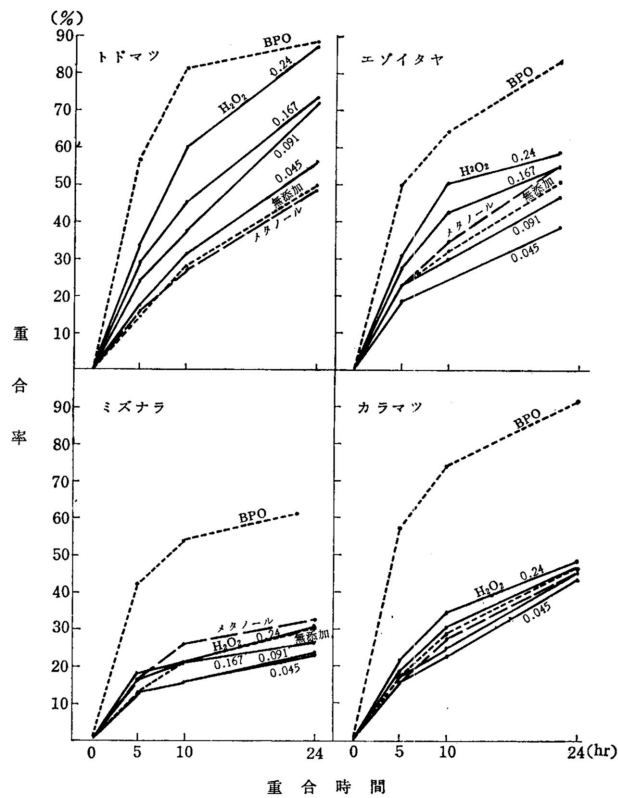
3.2.2. メタノール系

メタノール10%添加した場合も重合率はシナノキ、ブナ、ヤチダモ、およびエゾイタヤに5%ほどの上昇が認められるほか、あまり顕著な変化はみられなかった。

3.2.3. H₂O₂系

H₂O₂添加による材内重合への影響は、樹種により複雑な状況を示した。これを大別して4分類し、その代表的な例を第3図に示した。重合への促進効果が認められたものは、トドマツのほかエゾマツ、トド(人工)、ウダイカンバ、シナノキ、ハリギリおよびブナであり、負の効果を示したのはミズナラおよびヤチダモ、殆んど効果の認められぬものはカラマツ、カツラおよびハルニレ、そして正負の効果がやや幅広く現われたものはエゾイタヤとなっている。

第4図はH₂O₂ 0.24g/100ml添加



第3図 添加剤による重合率進行の変化

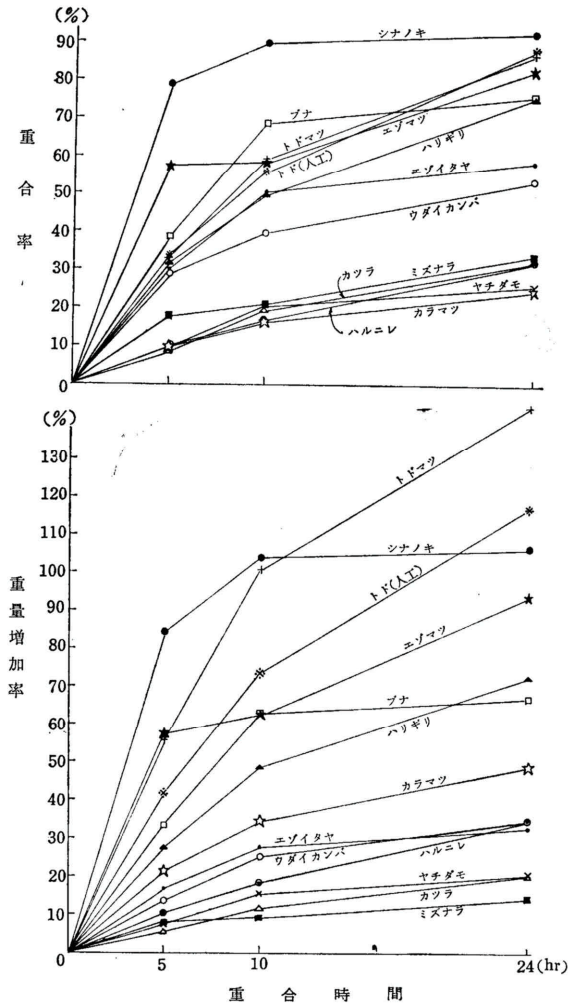
第1表 H₂O₂による重合率の向上(0.24%,24hr) %

材	H ₂ O ₂ 系	無添加系	向上	材	H ₂ O ₂ 系	無添加系	向上
シナノキ	92.8	80.4	12.4	ウダイカンバ	53.4	44.5	8.9
トド人工	88.2	34.1	54.1	カラマツ	48.3	46.3	2.0
トドマツ	87.0	49.4	37.6	カツラ	32.6	29.0	3.6
エゾマツ	82.9	37.2	45.7	ハルニレ	32.5	29.3	3.2
ブナ	75.9	64.5	11.4	ミズナラ	30.4	29.8	0.6
ハリギリ	75.6	45.2	30.4	ヤチダモ	25.7	24.1	1.6
エゾイタヤ	58.6	50.6	8.0				

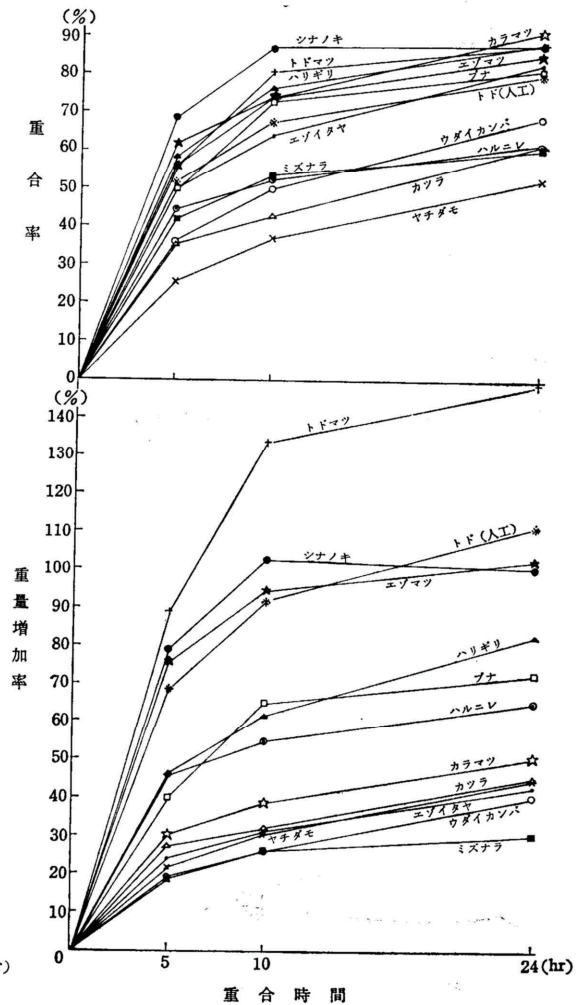
第2表 BPOによる重合率の向上(0.2%,24hr) %

材	BPO系	無添加系	向上	材	BPO系	無添加系	向上
カラマツ	91.6	46.3	45.3	トド(人工)	80.4	34.1	46.3
ハリギリ	88.6	45.2	43.4	ウダイカンバ	69.0	44.5	24.5
トドマツ	88.0	49.4	38.6	カツラ	61.7	29.0	32.7
シナノキ	87.8	80.4	7.4	ハルニレ	61.9	29.3	32.6
エゾマツ	85.3	37.2	48.1	ミズナラ	60.7	29.8	30.9
エゾイタヤ	83.1	50.6	32.5	ヤチダモ	52.5	24.1	28.4
ブナ	81.1	64.5	16.5				

道産材に対するスチレンの注入および重合(1)



第4図 各樹種の重合率・重量増加率
(H₂O₂系・0.24g/100ml)



第5図 各樹種の重合率・重量増加率
(BPO系0.2%)

した場合の重合率、重量増加率を示した。シナノキ、ブナ、トドマツ、エゾマツ、トド(人工)などが高く、ヤチダモ、ミズナラ、カツラ、カラマツなどが低い重合率であった。その各樹種の無添加系との差は第1表のとおりで、その値からみてもトド(人工)、エゾマツ、トドマツ、ハリギリ、シナノキ、ブナおよびウダイカンバ等にH₂O₂の効果が大きく認められることが分る。

3.2.4. BPO系

第5図はBPO0.2%添加した場合の重合率および重量増加率である。シナノキ、カラマツ、ハリギリ、

トドマツ、エゾマツおよびブナなどの重合が速く、10時間で重合率70%以上となっており、続いてエゾイタヤ、トド(人工)が高い重合率を示した。これに反しヤチダモ、カラマツ、ハリニレ、ミズナラおよびウダイカンバは24時間重合で50~60%の重合率と低かった。第2表は無添加系との差を示したものである。これによると、BPOによって重合率が大きく増加した樹種はエゾマツ、トド(人工)、カラマツ、ハリギリ、トドマツなどで、殆んどが40%以上増加し、次いでカツラ、ハリニレ、エゾイタヤ、ミズナラ、ヤチダモ、ウダイカンバ、ブナの順となり、シナノキが最低であ

った。上述のH₂O₂系で重合率の増加が僅か(4%以下)しか認められなかった樹種は、BPOでは殆んどが30%以上の増加で比較的大きく、なかでもカラマツは飛躍的に増加し、供試樹種中最高の重合率を示したのは注目される。シナノキの増加が低かったのはもともとこの材には重合阻害が少なく、無添加系ですでに相当の重合進行がなされているからであり、シナノキ成分による阻害作用によるとは考えられない。

3.2.5. 重量増加率

重量増加率は注入モノマー率と重合率の積として求め得る。H₂O₂系およびBPO系の場合は第4, 5図に示したが、各系の重量増加率の樹種別順位およびその値を第3表に示した。

開始剤を添加しない系では、シナノキ、トドマツ、ブナ等が比較的高率の重量増加を示し、添加した系ではトドマツ、シナノキ、エゾマツ、ハリギリ、および

第3表 各樹種の重合増加率順位(24hr重合)

順位	無添加系		メタノール10%添加		H ₂ O ₂ 0.24%		BPO 0.2%	
	材	%	材	%	材	%	材	%
1	シナノキ	90.0	シナノキ	105.8	トドマツ	143.7	トドマツ	149.2
2	トドマツ	84.6	トドマツ	76.3	トド(人工)	116.8	トド(人工)	111.5
3	ブナ	57.0	ブナ	62.9	シナノキ	106.0	エゾマツ	102.4
4	トド(人工)	44.8	トド(人工)	46.4	エゾマツ	93.8	シナノキ	100.7
5	エゾマツ	42.7	ハリギリ	44.0	ハリギリ	72.4	ハリギリ	82.3
6	ハリギリ	42.4	エゾマツ	39.2	ブナ	66.5	ブナ	72.3
7	ハルニレ	31.9	エゾイタヤ	30.1	ウダイカンバ	34.7	ハルニレ	65.1
8	ウダイカンバ	26.6	ハルニレ	27.7	ハルニレ	34.5	カラマツ	50.4
9	エゾイタヤ	25.7	ヤチダモ	24.2	エゾイタヤ	32.9	カツラ	45.1
10	カラマツ	24.7	ウダイカンバ	22.6	カラマツ	24.8	ヤチダモ	44.7
11	カツラ	19.7	カラマツ	22.5	ヤチダモ	20.5	エゾイタヤ	42.9
12	ヤチダモ	19.3	カツラ	18.4	カツラ	20.1	ウダイカンバ	40.5
13	ミズナラ	14.0	ミズナラ	14.8	ミズナラ	14.5	ミズナラ	30.2

ブナなどが高い値となっている。ミズナラは全系で最低であったが、これは材の比重が最も大きいからで、注入率はカラマツ、カツラ、トド(人工)などより高い。またミズナラと同じく高比重のエゾイタヤ、ウダイカンバは一般にミズナラより重合性、注入性がよく、やや高い重合増加率となっている。

最も円滑な重合進行を示し、次いでトドマツ、ブナが大きく、ハリギリ、エゾマツ、エゾイタヤ、トド(人工)が中位、ウダイカンバ、ハルニレ、ミズナラ、カツラが低く、ヤチダモの重合性は最低であった。カラマツは特異で、H₂O₂系で最低、BPO系で最高の重合率を示した。

4.3. 重量増加率：総合してトドマツが最高。次いでシナノキ、トド(人工)、ブナ、エゾマツが高く、ハリギリ、ハルニレ、エゾイタヤ、ウダイカンバ、カラマツが中位、ヤチダモ、カツラおよびミズナラが低い値を示した。

文献

- 1) 種田健造・長谷川勇；木材誌,14,(2),121(1968)
- 2) Meyer, J.A.; For. Prod. J. 15(9)362(1965)
- 3) Siau, J.F. and J.A.Meyer; For. Prod. J. 16,(8)47(1966)
- 4) Beall, F.C., J.A.Meyer and C.Skaar; For. Prod. J., 16,(9),99(1966)

—林産化学部 木材化学科—

(原稿受理 44.9.10)

4. 総括

道産12樹種小試片によりスチレンモノマーの注入、重合性を検討した結果を次のように総括する。

4.1. 注入性：材重量基準のモノマー率はトドマツが最大で、次いでシナノキ、エゾマツ、ハルニレなどが大きく、ミズナラ、エゾイタヤ、ウダイカンバなどが小さかった。材空隙基準の注入率はシナノキが最大でトドマツ、ブナ、ハルニレと第1図に示した順となった。

4.2. 重合性：4重合系列を総合して、シナノキが