

- 研究 -

道産材へのメタクリル酸メチルの注入および重合

種 田 健 造 長谷川 勇

道産5樹種（シナノキ、エゾイタヤ、トドマツ、エゾマツおよびカラマツ）の小試片についてメタクリル酸メチル（MMA）の注入性と70℃における材内での重合性を比較検討した。その結果、

1) シナノキは注入性がよくバラツキが小さい。エゾイタヤは注入性は比較的よいが、比重が大きいためモノマー率は低い。トドマツ、エゾマツは注入性はエゾダイヤよりやや低い、注入量はシナノキと同程度となる。カラマツは注入性が低い。

2) 重合性もシナノキが最も良好で、ベンゾイルパーオキサイド（BPO）0.2%で5～10時間に重合がほぼ完結の状態に近くなるが、過酸化水素（H₂O₂）では無触媒の場合と同じく約5時間の誘導期が認められた。異樹種を一括して包んだ場合は、試片間にはさめたアルミニウム（アルミ）箔を越えてモノマーの移動が起り、反応性の大きいシナノキ試片が注入時より重量が大きくなる傾向を認めた。この傾向はシナノキ試片のみの包でも両端の試片（端片）と中心の試片（中片）の間で認められ、水分によりさらに助長された。

3) 重合率はシナノキ105%、エゾイタヤ、トドマツ90%、エゾマツ、カラマツ80%に達し、樹種間に大きい差は認められなかったが、重量増加率はシナノキ140%、カラマツ60%とかなりの差を示した。

4) シナノキの容積膨潤は重合系列にかかわらず重量増加率50～70%に極大値を示した。これはモノマーによる膨潤と重合によるポリマー収縮が相次いで生起するためと考えられる。MMAのみの系、H₂O系ではかなり大きな容積膨潤を示した。また試片水分は容積膨潤をやや大きくする等のことを明らかにした。

1. 結言

BPCによる重合開始速度は、スチレンの場合よりもMMAが約2.2倍と大きく¹⁾、またMMAはスチレンに較べて速度定数が、連鎖成長反応で約2.1倍、連鎖停止反応で0.26倍²⁾（以上何れも60℃）であるので、現実の重合において空気、不純物などの影響を受けるとしても、MMAはスチレンよりはかなり重合しやすいモノマーであると言える。加えてMMAの塊状重合ではシロップ状の半重合状態から固体の重合完結状態に移行するのが比較的速く、殆んど単量体を残さない点でもスチレンに較べて極めて有利とされており、しかも重合熱はスチレン16.1kcal/mol³⁾に対し、MMAは13.0kcal/mol³⁾（76.8℃において）と低い。

木材プラスチック製造に際しては、高温をきらう木材の中で、比較的低い温度で、材内での発熱による昇温を防ぎながら、重合完結を達成しなければならないが、上記のMMAがもつ諸物性はかかる条件を望まれるモノマーとして好ましいものであり、材内重合特性

を調べることは意義あることと考える。

本報では既報⁴⁾ スチレンモノマーの注入・重合と比較検討の意味でMMAの材内での重合について行った試験の結果を報告する。

2. 実験

2.1 試片

既報⁴⁾ と同一寸法の試片（2×2×1cm）を用いたが、樹種はシナノキ、エゾイタヤ、エゾマツ、トドマツおよびカラマツの5樹種とした。これらの試片は乾燥後シリカゲル入りデシケーター中で保管したものを（乾燥試片と称する）を用いたが、水分は2～3%含まれている。シナノキのみは絶乾試片と気乾試片（水分6.99%）を用いて比較した。

2.2 モノマー開始剤および溶剤

MMAは工業用をそのまま使用した。その他開始剤、溶剤などは既報⁴⁾ と同じく使用した。

2.3 注入・重合用溶液の調製

重合開始剤としてBPO使用の場合はMMAの0.2

%を添加溶解し、各樹種への注入重合に供した。HPOは32.6%の過酸化水素水をMMA100mlに0.92ml添加し、さらに特級メタノールを2.5ml添加して均一溶液とし、シナノキ試片に注入、重合した。また比較のためMMAのみの液も使用した。

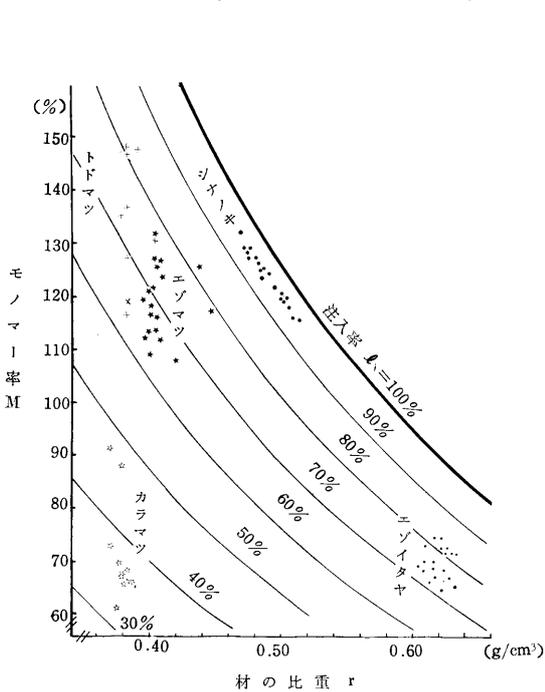
2.4 注入、重合および計算基準

注入、重合の手順および計算基準は既報¹⁾とほぼ同一方法によった。ただし重合時の包覆は種々変えた。詳細はその都度説明する。重合時のオープン温度はMMAの重合速度を考慮して70とした。注入・重合にともなう種々の特性値の語義はすべて既報¹⁾のとおりである。

3. 実験結果および考察

3.1 注入性

MMAモノマーを単独で乾燥試片に注入した場合の注入性を材比重、モノマー率および注入率の関係で第1図に示した。シナノキは注入率94~96%と高く、材比重によって変るモノマー率の変動は規則的で各試片間のバラツキも小さい。エゾイタヤは材比重が大きいのでモノマー率は低い、注入性は良好で、注入率は72~83%と比較的高く、バラツキも大きくはない。



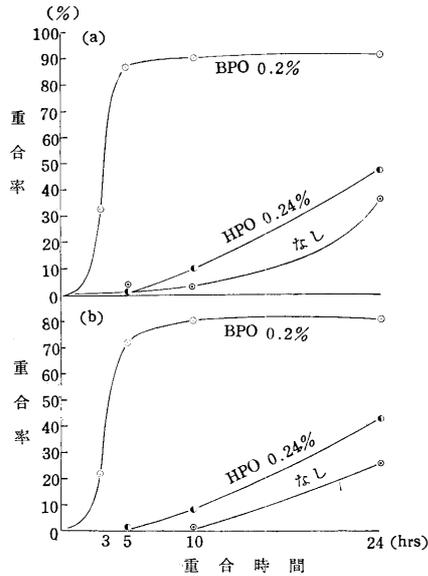
第1図 材へのMMAの注入性
MMAの比重を0.944g/cm³(20)とする。

トドマツ、エゾマツおよびカラマツの3針葉樹はモノマー率にバラツキが大きい。トドマツは材比重が0.38g/cm³前後でよくそろった試片を用いたが、モノマー率は120~150%、エゾマツは材比重0.39~0.45とトドマツよりもやや高比重の材で、モノマー率は110~130%となった。両材の注入率はともに63~80%程度である。カラマツは以上の材より注入性が低く、モノマー率で60~90%、注入率で32~48%であった。針葉樹3樹種は広葉樹に較べ注入性が劣り、かつバラツキが大きい。注入率は既報スチレンの場合と大差ない値となったが、バラツキの小さい広葉樹(シナノキ、エゾイタヤ)でスチレンよりもやや大きい値を示したのは、MMAの粘度(0.57cP)がスチレンのそれ(0.75cP)よりもやや小さいことによるのであろう。

3.2 重合性

3.2.1 開始剤の影響

第2図はシナノキ乾燥試片または絶乾試片にMMA単独、BPO系およびHPO系のMMAを注入し、3試片ずつ一包にして重合した場合である。BPOの添加効果は大きく、5~10時間で重合率は中片で約90%、端片で70~80%に達し重合がほぼ完結しているのに対し、



(a) 中片の重合率
(b) 端片の重合率(両端片の平均値)
重合温度 70

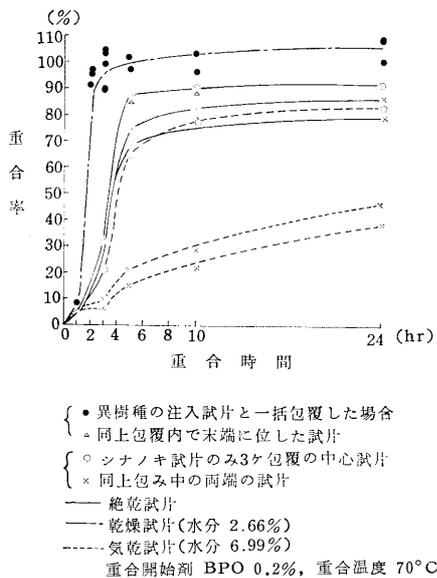
BPO系は絶乾試片、HPOと無添加系は乾燥試片使用

第2図 シナノキ注入MMAの重合性

HPO系と無添加の場合は約5時間程度の誘導期があり、その後徐々に重合の進行することが認められる。このようにHPOの効果は大きくはなく、BPOとはかなりの違いを生じたが、スチレンの場合はシナノキへの注入の際にHPOがBPOに劣らない重合効果を示した結果⁴⁾と異なった。この原因として70 という重合温度がHPOの分解温度よりもかなり低いこと²⁾が主として考えられる。

3.2.2 試片の包み方による影響

第3図はBPO系シナノキ注入試片の重合率の推移を表わしたものであるが、試片の乾燥度、アルミ箔包の大きさおよび包中での試片の置かれた位置がそれに大きく響影していることがわかる。まず3試片の包であ



第3図 シナノキ注入MMAの重合性

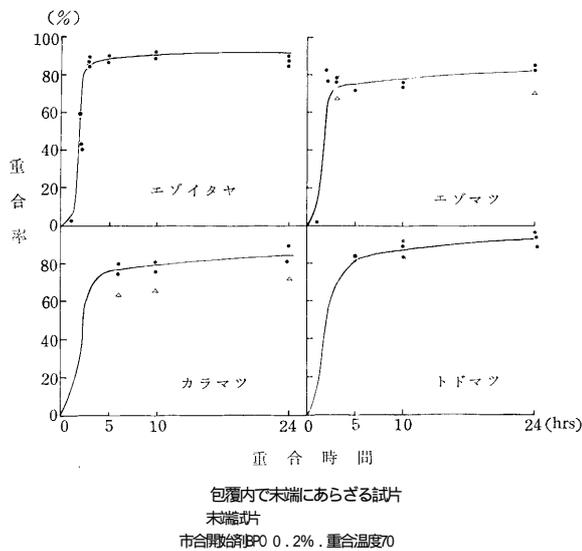
るが、水分を含む気乾試片では重合率が相当に低いことがわかる。中片と端片とは重合の進みが異なり、その差は水分の多い試片の方が大きい。絶乾、乾燥試片と気乾中片は3時間以降急速に重合が進み10時間で重合完結に近く到達するのにに対し、気乾端片はゆっくりと重合率を増し24時間でようやく約40%の重合率となる。このように試片として用いた材に残る僅少の水分が、重合の進行に大きく影響する事実は極めて重要な知見である。

またシナノキ試片を他の1~4樹種の試片(各樹種3ヶずつ)と一括して包み重合した場合も第3図に示

した(1時間=シナノキ3+エゾイタヤ3+エゾマツ3の計9ヶ;2時間=シナノキ3+エゾイタヤ3で計6ヶ;3時間=シナノキ3+エゾイタヤ3計6ヶ,シナノキ3+エゾイタヤ3+エゾマツ6で計12ヶ;5,10,24時間=シナノキ3+エゾイタヤ3+トドマツ3+エゾマツ3+カラマツ3で計15ヶ;各試片間には2x2cmのアルミ箔片を正しくはさんだ)が、端片を除いて1時間以降急速に重合が進み3~4時間で重合率100%以上となった。重合率とは材中に注入されたモノマーがポリマーに転化した割合を示す値であるから、これが100%を越えるということは通常起り得ないことであるが、これについては後述する。

3.2.3 樹種別重合率

第4図にはシナノキ以外の各樹種の重合率を示し



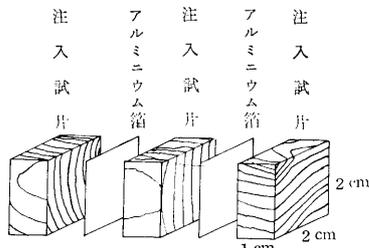
第4図 各樹種試片へ注入したMMAの重合性

た。重合が激しく進行し始めるのは第3図に示したとおりシナノキが最も早い、各樹種とも1~2時間に急速に重合が進み、5~10時間で殆んど完結に近い状態となっており、この点長時間にわたって重合が漸進的に進むスチレンとはかなり異なっていることが認められる。また到達重合率はシナノキが前述のように約105%となったが、エゾイタヤおよびトドマツで約90%、エゾマツおよびカラマツでおおよそ80%であり、100%以上になるのはシナノキのみである。このようにMMA注入の場合の重合率は各樹種とも一般に高

く、樹種による重合率の差違もスチレンの場合よりは小さい。このような現象はMMAがその塊状重合においてスチレンにない特性、すなわちシロップ状半重合状態から早急に重合完結状態に移行するため、材内の不純物に影響されることが少ないことによるといえる。

3.2.4 重合中のモノマーの移動

重合時の注入試片のアルミ箔による包は、第5図のようにならべ、試片と箔を交互に密着させ、これをアルミ箔で包んでゼロハンテープにより出来るだけ完全にシールしたものである。しかし重合中のモノマーの蒸発損失は皆無とはできず、僅少の重量減少は起るし、またモノマーロスが箔内面への附着ないし蒸着でも生ずるから、重合直後の試片重量は注入試片のそれよりも多少減少する



第5図 包覆内配置図

表1表 MMA注入シナノキ片の重合過程における重量変化
BPO 0.2%・70℃, 異楠鱈片とともに包覆の場合

重合時間 hr	乾燥試片重量 g	注入試片		重合試片(蒸発前)		重合試片(蒸発後)	
		重量 g	モノマー 率 %	重量 g	MMA 率 %	重量 g	重合率 %
1	1.8753	4.2015	124.0	4.3521	106.5	2.0630	8.06
	1.8892	4.2663	125.8	4.4018	105.7	2.0811	8.11
	1.9255	4.2405	120.2	4.3551	105.0	2.0957	7.35
3	1.7913	4.1715	132.9	4.3578	107.8	4.2469	103.2
	1.9639	4.2505	116.4	4.2726	101.0	4.2147	98.4
	1.7577	4.0256	129.0	4.1914	107.3	4.1040	103.5
5	△1.8915	4.2005	122.1	4.0002	96.0	3.8486	84.8
	1.8604	4.2020	125.9	4.3701	109.5	4.2588	102.4
	1.8594	4.2425	128.2	4.3542	108.6	4.1560	96.4
10	△1.8253	4.1930	129.7	4.1002	91.3	3.9112	88.1
	1.8438	4.1456	124.8	4.3648	112.8	4.2121	102.8
	1.8320	4.2185	130.3	4.4242	104.7	4.1249	96.1
24	1.7942	4.0853	127.7	4.2124	106.1	4.0838	99.9
	1.8088	4.1326	128.5	4.4193	112.3	4.3142	107.8
	1.8146	4.1555	129.0	4.5032	114.9	4.3571	108.6

△：端片となったもの

第2表MMA注入シナノキ片の重合過程における重量変化
BPO 0.2%, 70℃ 気乾試片へ注入, 水分6.99%,
3片宛包覆, 試片配置順に記載

重合時間 hr	気乾試片重量 (乾量換算) gr	注入試片		重合試片(蒸発前)		重合試片(蒸発後)	
		重量 gr	モノマー 率 %	重量 gr	MMA 率 %	重量 gr	重合率 %
1	2.1879	4.7672	110.4	4.6372	94.6	2.3087	5.00
	1.9294	4.5810	129.9	4.5715	99.6	2.0985	6.74
	2.0436	4.7061	122.8	4.4900	91.4	2.1741	5.20
3	2.1142	4.7099	115.3	4.4101	87.7	2.2775	6.70
	2.1448	4.7171	112.3	4.7149	99.9	2.6390	20.5
	1.9469	4.7157	134.7	4.5050	92.0	2.1955	9.48
**	1.9811	4.7480	132.2	4.3870	86.2	2.3777	15.2
	1.9700	4.5645	124.2	4.5015	97.4	3.5442	64.3
	1.9278	4.5309	127.5	4.2040	86.7	2.4537	21.4
10	1.9988	4.7215	128.7	4.3970	87.4	2.7401	28.8
	2.0846	4.8053	123.0	4.9522	105.7	4.0706	77.5
	2.0162	4.7004	125.6	4.3510	86.2	2.5545	21.3
24	2.2170	4.6911	104.1	4.2220	79.7	3.1079	38.6
	2.0129	4.8202	132.0	4.8270	100.3	4.2069	82.6
	2.0119	4.7671	129.4	4.3510	84.0	3.2234	46.5
*	2.0020	4.5448	127.0	4.2235	87.4	4.1691	85.2
	1.8786	4.3506	131.6	4.1784	93.0	4.1312	91.1
	2.2447	4.7001	109.4	4.2360	81.1	4.1616	78.1

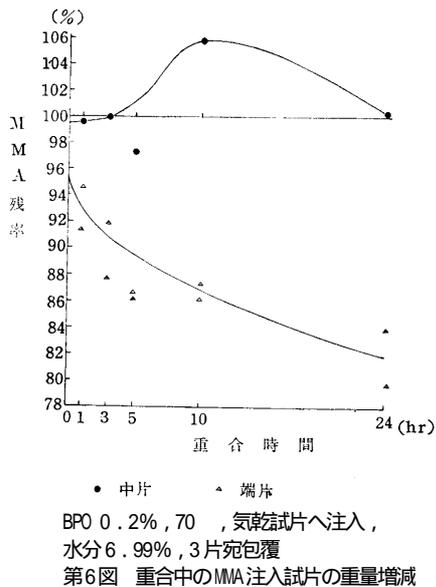
*絶乾試片使用。

**シールがやや不良であったと思われる。

のが普通である。第1表は5樹種を一括して一包とした場合のシナノキ試片の重合前後の重量の変動を示したものであるが、この表によると端片とならなかった試片が重合後に注入時の重量より増加している現象を

認めることができる。その増加量は注入モノマーの15%にまでも達している。この重量増加は他の試片に注入されたモノマーが移動してきたものと考えざるを得ない。

第2表はシナノキ気乾試片を3片ずつ一包にして重合させた場合であるが、重合後未反応モノマーを蒸発除去させる前の重量は、多くは注入試片より僅か減少しているが、かえって増加しているものも一部に認められる。第6図はこの場合の注入モノマー量に対し、重合終了時に材に残るMMA(モノマーとポリマー合計)の割合を図示したもので、端片の重量は時間の経過によって漸減傾向を示しているのに対して、中片は約3時間以降重量増を来しほぼ10時間後に重量が極大を示している。第2表最下段には絶乾試片による場合を示したが、気乾試片に較べて端片と中片との残MMAの差はかなり小さいことが明らかである。



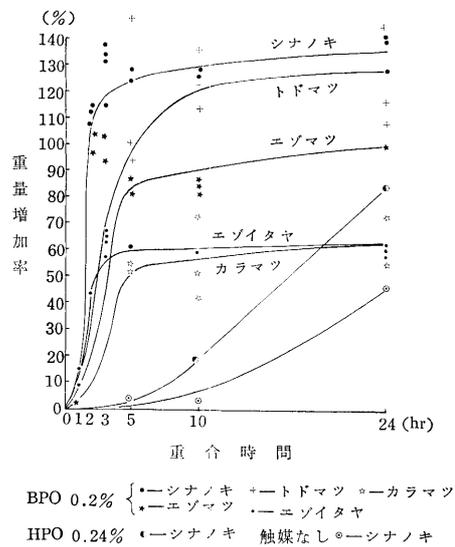
以上のような重合前後の複雑な重量変動については、まず端片の重量減少が比較的大きい理由としては、その木口がアルミ箔の包の折りたたみの部分に接することにより、外部へのモノマーの蒸発損失を最も大きく受けるためと考えられる。中片では加熱短時間の場合はアルミ箔への付着や蒸発など僅少の重量減少が認められるが、重合の進行にともない重合熱などのため、重合系中心部にある中片の温度が高くなり端片よりも速く重合が進行すると考えられ、その重合の進行過程でモノマーの収縮と同時に材容積の膨潤も起るため重合中の材内に微小空隙が生じ、その端片との差の分だけモノマー蒸気が中片へ移行してくるものと考えられる。また種々の樹種の材片を一括して一包とした場合は、第3図および第4図により明らかなようにシナノキは最も重合阻害が小さく他の樹種よりも早く重合が激しくなることから考えて、ほぼ上記の中片と同様の理由により他片よりのモノマーの移動が起り、シナノキ注入試片の重量増加となって現れるものと考えられる。さらに絶乾試片よりも気乾試片に中・端片の差が大きく認められることの原因としては、その含有水分によって気乾試片は材が膨潤しており、モノマー蒸気の拡散が容易である、モノマーと水が共沸現象を起し、沸点降下により気化しやすい、重合速度が遅くなるのでモノマー残量が多く拡散に時間的余裕がある等と考えられる。

何れにしても本実験のように、アルミ箔包内の試片間にアルミ箔をはさめてもかなり多量のモノマーが重

合中に試片間で移動することは、この箔のようなしゃへい板の存在しない長い材などの重合では、さらに多くのモノマーが材内で移動することを十分に予期させ得るものであり、この点加噴法木材プラスチック製造に際し極めて重要な現象と考えるものである。

3.3 重量増加率

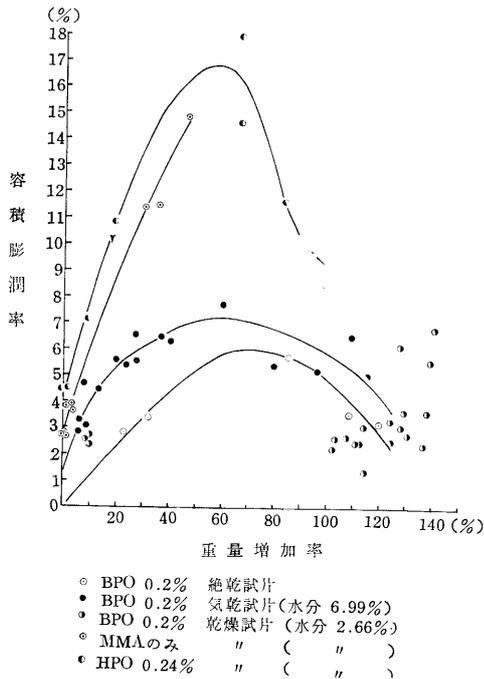
第7図は各樹種を一括して一包とし重合した場合



(端片を除いて)の各樹種の重量増加率を示したものである。重合性のほかに材比重、注入性などが影響してくる値であるから、かなりの大きなバラツキがみられる。重合率に左程大きな樹種間の差をみなかったが、重量増加率は、BPO系で注入率と重合率の最高であったシナノキが130~140%と最高の値に達し、比重の小さいトドマツは120~130%、エゾマツ90~100%、そして比重の大きいエゾイタヤと注入率の低いカラマツは60%程度となっている。HPO系では、無触媒とともに重合の開始がおくれ、24時間後もなお重合が途中でしか達していないことがわかる。

3.4 容積膨潤

第8図は重合したシナノキ試片の容積膨潤率を重量増加率との関係で示した。まずBPOによる重合で気乾試片と絶乾試片とではかなり異なっており、注入前の試片の水分が、重合後の膨潤に影響を与えることが認められる。開始剤を加えない場合は重量増加率50%で15%程の容積膨潤を示した。これは無触媒のため、重合の開始がおくれ、その間材は長く加熱されたモノマーに浸されている状態に置かれるためこのように大き



第8図 MMA重合シナノキ片の容積膨潤率

な膨潤をもたらしものと考えられる。またHPO系による重合では容積膨潤が最も大きく、重量増加率50~70%でほぼ15~18%の容積膨潤を示したが、これはスチレンを用いたときも認められたことであり、同系にHPOと共に加えられる水およびメタノールなど極性溶剤による影響が大きいからであろう。以上の各処理系の容積膨潤は、一致して重量増加率50~70%付近に極大値を示していることが共通の特徴として認められる。

MMAやスチレンなどのモノマーは僅かではあるが極性をもっており、このためこれらのモノマーに常温で浸漬しておいても徐々に膨潤することが認められている⁵⁾が、重合に際してはモノマーが加熱されるため、熱モノマーにより材の膨潤が急速に進むことが0%以下の比較的低重量増加率の範囲における容積膨潤の原因として考えられる。しかしモノマーは重合しポリマーに変化する際に比重が増加し収縮が起る(MMA22%, スチレン15%)。70%以上の高重量増加率の範囲で容積膨潤率が低下の傾向を示すことは、このことが原因になっているためと考えられる。

重量増加率からみた容積膨潤の傾向は、全体として以上のようにつかめたが、図で明らかなようにデータはかなり広い範囲のバラツキを示した。これは材比重、注入率、重合時の包内の位置、重合時間などの要

因のほか、材自体の種々の物性の差違が当然影響して与えるためと考える。

4. 総括

以上道産主要5樹種小試片へMMAモノマーを注入し、材内で加熱重合させる実験を行なった結果を次のように総括する。

1) 注入性：シナノキは注入率が最も高く約95%で、バラツキが最も小さい。エゾイタヤは比重が大きく、モノマー率は低いだが、注入性は比較的良好である。エゾマツ、トドマツの注入率は63~80%、カラマツのそれは50%以下であった。針葉樹は注入性が劣り、かつバラツキも大きい。

2) 重合性：BPOにより5~10時間で重合完結に近い状態に達するのに対し、HPOでは無添加の場合と同じく5時間程の誘導期が観察され、HPOの重合開始効果はスチレンの場合のように大きくはない。樹種別ではシナノキが他の樹種より重合性がやや大きい。異樹種の試片を一括してアルミ箔に一包にした場合、反応性の大きい材へモノマーの移動が起り、シナノキの場合注入時より重合後の重量が大きくなる現象がみられた。シナノキ試片のみで一包装し重合しても、端片が重量漸減を示す一方、中片は一時的に重量の増加することが認められた。なお試片の含有水分はこのような傾向を大きくするがこれは水分によってもたらされる材膨潤、共沸、重合遅延などによりモノマー蒸気の拡散が容易となることなどが原因と考えられる。

乾燥試片の重合率は、シナノキ105%、エゾイタヤ90%、エゾマツ、カラマツ80%に達し、樹種間に大きな差はないが、重量増加率は、シナノキ140%で最高、カラマツは60%程度とかなりの差を示した。

3) 容積膨潤：シナノキ試片により重合の進行による容積変化を調べた。試片の水分は重合後の容積膨潤を若干大きくする。開始剤を加えないと、かなり大きな容積膨潤を示した。またHPOによる重合の場合は、極めて大きな容積膨潤をもたすが、これは同系に添加されるメタノールと水による影響が大きい。またすべての重合系で重量増加率50~70%に極大の容積膨潤を示すが、これは低重合の範囲ではモノマーによる材の膨潤作用が大きいのに対し、高重合範囲では、残モノマーも少なくなるほか重合によるポリマーの容積収縮に支配され材の容積膨潤率は低下の方向にむかうためと考えられる。(10頁へつづく)

は凍結の影響をさほど受けないものと推定される。また、カッターの駆動力が小さく、夏冬とも最高出力で働かせているためとも考えられる。

つぎに、通直材を 1 m³ 剥皮するに要する値を求め第 2 図に示した (第 2 表 通直材の径級グループの材積にもとづく)。

これによると、冬期の電力消費量は、おおそ夏期の 40~70% 増しとなっている。この季節差異は前述した剥皮能率の相違による。つまり、丸太 1 m³ を剥皮するのに要する時間にはほぼ比例しているわけである。

なお、材の太さによる電力消費量の差異は、剥皮時間あたりの剥皮能率に対応して、たがいに反比例の関係にある。太い材ほど剥皮能率は高く、電力消費量の点でも有利である。

まとめ

夏・冬各 1 回、弓野式パーカーによる針葉樹エゾマツ、トドマツ丸太の剥皮作業の能率・剥皮状態・電力消費量などの調査をおこない、これらの事項について、夏期普通材と冬期凍結材の比較、丸太の径または形状による比較をおこなった。実際工場の日常作業観察であるため、作業条件や供試材など、もろもろの条件をあらかじめ設定することができず、調査の精度、丸太の径級、形状別測定本数の不均一、調査の対象範囲など不満足な点もあったが、機械選択の実用的資料としては概略的な傾向はつかめたと思う。

比較結果の概略はつぎのとおりである。

(1) 凍結して樹皮の硬くなった材に対しては、夏期の普通材にくらべて剥皮能率が低下する。しかし、材面の剥皮状態は夏・冬ともにきわめて良好である。

剥皮時間あたり電力消費量については、夏・冬の差がないが、凍結材の方が剥皮によけい時間がかかるので、丸太材積あたりでは約 40~70% よけいにかかる。

(2) 細い材よりも太い材の方が丸太 1 本あたりの剥皮時間および作業時間はよけいにかかるが、時間あたりの能率は高くなる。電力消費量の点でも上記と同様の傾向を示し、太い材ほど有利である。

(3) 形状の不規則な材は、通直材にくらべて能率が若干低下する。曲りと節の差は明らかではない。節材や曲り材では、通直材にくらべて若干樹皮が残りやすいが、全体的にみて、材面の剥皮状態はきわめて良好である。

なお、この機械の主な利点をあげれば、(i) 曲りや節に対してもさほど影響されないこと、(ii) 細い材から太い材まで剥皮可能な寸法範囲が広いこと、(iii) 剥皮状態がきわめて良好であること、(iv) カッターによる材の喰い込みが割合少なく、材の歩止りが良いこと、(v) 工具の交換が簡単で設備費が少なくすむこと、などがあげられる。

調査に際して、ご協力をいただいた弓野産業機械株式会社ならびに北見林材産業株式会社の関係各位に、また調査を進めるにあたり、種々ご指導をいただいた鈴木試験部長、北沢指導部長、小杉経営科長、山内動力科長、大川技師ほか関係の方々には厚く謝意を表します。

文 献

- 1) 鎌田ら：製材用原木の剥皮機械の能率(1) 北林産試月報または木材の研究と普及 1970年 5月号

— *試験部 製材試験科—

**同上 経営科

***指導部 動力科

(原稿受理 45.4.28)

(20頁よりのつづき)

参考文献

- 1) Daysal, B., A. V. Tobolsky ; J. Polymer Sci., 8, 529 (1952)
- 2) 谷久也 ; 大有機化学, 22, 48 (1963)
- 3) 化学便覧 ; 基礎編 I, 786, 787 (1966)
- 4) 種田雄造, 長谷川勇 ; 木材の研究と普及および林産試験場月報, 12月号, 11 (1969) ; 1月号, 1 (1970)
- 5) Siau, John F. ; Wood Sci., 1, (4) 251 (1969)

—林産化学部 木材化学科—

(原稿受理 45.5.7)