

ソーン単板へのMMAおよびUP/Stの注入 および重合

- 数樹種における重合特性と処理材の2, 3の物性 -

川上英夫 種田健造

1. はじめに

この十数年来、世界各国でWPCの研究が進められ、実用化へ向けて大きく進展してきた。すでに米国をはじめとして、フィンランド、英国などではその工業的生産が開始されており、わが国でも民間数社が複合床板、楽器用材、スポーツ具材、紡績用シャトル等の生産を企業化しているようである。

これらWPCに使用される注入液としては、現在のところ、MMA（メタクリル酸メチルモノマー）、UP/St（不飽和ポリエステル・スチレン）およびSAN（スチレン・アクリロニトリルモノマー）の3種が主体をなしているが、これらはその重合性、ポリマー物性、コストなどの点からみて、他の注入液よりもすぐれているためと思われる。

著者らは先にWPCの実用化への基礎的資料を得る目的で、木材工業界に広く汎用されているソーン単板を対象にしたWPCの製造を検討してきたが、その一部については、注入単板の電子線重合¹⁾およびMMAプレポリマーの注入重合²⁾で報告した。今回は道産5樹種のソーン単板に対してMMAモノマー、UP/Stの注入重合処理をおこない、それらの注入、重合性および処理材の吸湿、吸水性と摩耗抵抗について調べ、樹種別、注入液別の影響を明らかにしたので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試単板

樹種に道産の代表樹種であるシナノキ（シナ）、ダケカンバ（カバ）、ヤチダモ（タモ）、ミズナラ（ナラ）およびハリギリ（セン）の5種を選んだ。単板の調製方法は前報²⁾と同様である。すなわち、上記5樹種の径級40～70cmの丸太から、あらかじめ厚さ10mm

の板材を板目取りで挽材し、人工乾燥後、厚さ（R方向）5mmに両面を自動鉋で鉋削したものをを用いた。

なお、重合性を調べるために60mm（T）×60mm（L）、吸湿、吸水、摩耗試験片採取用としては200mm（T）×200mm（L）の試片を用いた。

2.2 注入液

注入液にはメタクリル酸メチルモノマー（MMA）および不飽和ポリエステルとスチレンモノマーの等重量比混合液（UP/St）を使用した。重合開始剤はMMAの場合、過酸化ベンゾイル（BPO）またはアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、UP/Stの場合、過酸化メチルケトン（MEKPO）とした。

2.3 重合

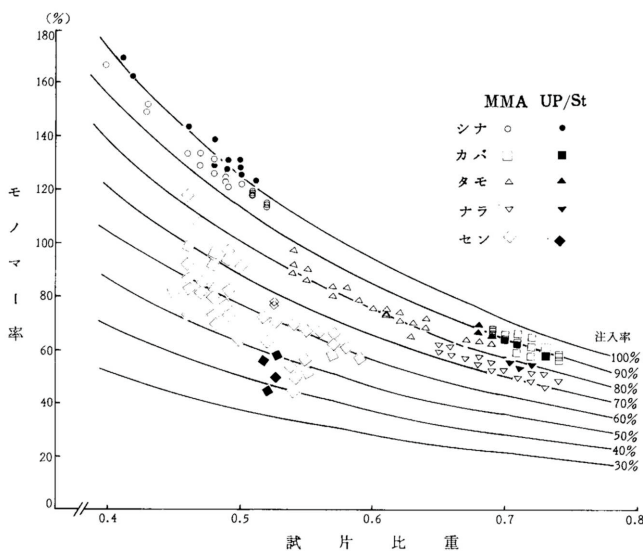
50℃で減圧乾燥した試片に、排気（1～5mmHg）30分、注入液導入後浸漬2時間のスケジュールで注入し、3片1組としてアルミ箔に包覆し、圧縮治具で軽くおさえて（200mm×200mmの試片のみ）、70℃の循環排気式オープン中で重合した。重合後ただちに減圧乾燥し、未反応モノマーを除いて、重量増加、三方向の長さ変化を測定した。

2.4 吸湿、吸水試験

MMA - 0.5%BPO系およびUP/St - 0.5% MEKPO系で70℃、20時間重合処理した試片から、前報²⁾と同様な採取方法で30mm（T）×60mm（L）の切片を4片裁断し、吸湿、吸水用として各2片ずつ供試した。吸湿、吸水方法ならびに抗吸湿能（MEE）、抗吸水能（AWE）、抗膨潤能（ASE）などの特性値の算出方法は全て前報²⁾と同様である。なお、試験期間は吸湿で57日間、吸水で72日間とした。

2.5 摩耗試験

2.4に用いたものと調製条件の同一なシナ、カバお



第1図 各樹種へのMMA, UP/Stの注入性

およびタモの処理材について、テーバー摩耗試験機V0 DEL174を用いて、摩耗輪S-33、荷重1000gの条件で回転数に対する摩耗深さと重量を回転数100回ごとに500回まで測定した。使用したS-33の摩耗紙は試片の変わるとに更新した。

3. 実験結果と考察

3.1 注入性

MMAおよびUP/Stの絶乾試片に対する樹種別の注入性を、材比重、モノマー率および注入率により第1図に示した。ここでいうモノマー率および注入率はそれぞれ木材重量基準の注入液重量比および材内空隙容積に対する注入液の体積比を意味するが、第1図の注入率曲線はMMAの密度を 0.944g/cm^3 (20)として計算したものであり、注入による試片の膨潤は考慮していない。MMAの場合、シナが注入率93%以上を示し、最も注入性が良好でバラツキも最も小さく、既報³⁾の結果ともよく一致している。シナについてカバ(82~94%)、タモ(74~88%)、ナラ(69~79%)の順で注入性が良好であり、これらの樹種はバラツキ

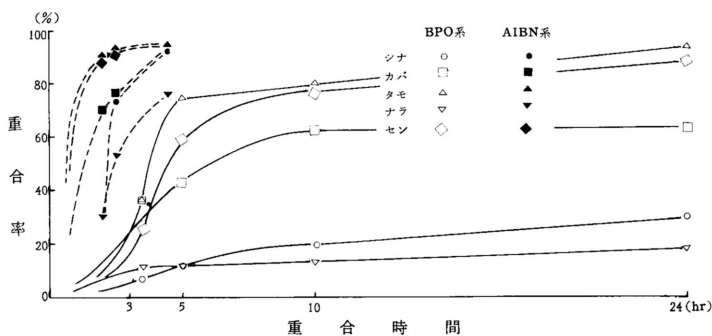
も比較的小さい。これに対して、センでは注入率38~82%と大きなバラツキを示し、比重の低い割にモノマー率も低く、その注入性はこの種の処理に適した樹種とは言えないことを示している。UP/Stの場合、セン以外はMMAの場合よりも多少高目のモノマー率を示し、とくにシナーUP/st系でMMAの100%注入率曲線を越えているものがあるのは、UP/Stの注入率曲線は図示していないが、UP/Stの比重がMMAよりも高い(約1.02)ので、その注入率曲線は第1図に示したMMAの場合よりもモノマー率の高い部分に位置することになるためである。

3.2 重合性

重合性は主にMMAについて調べた。まず、60mm×60mmの試片を用いて、BPOまたはAIBNを0.1%添加したモノマーを注入した場合の重合率を第2図に示した。

各樹種の重合性をみると、BPO、AIBN両系ともにタモとセンが易重合性を示し、この両者は誘導期が短く、重合初期で重合率の急激な上昇をみた。ついでカバ、シナ、ナラの順であるが、これらは前二者に比べると重合速度はかなり小さいことがわかる。重合初期において各樹種の重合曲線が交錯しているのは、木材抽出成分の一部における禁止剤もしくは遅延剤としての作用⁴⁾の樹種による違いが誘導期または重合速度に影響しているためと考えられる。

開始剤別では、AIBN系がBPO系に比べて重合速度



第2図 注入MMAの材内重合性(70°C, BPO, AIBNとも0.1%添加)

が著しく大きく、4.5時間でナラ以外の樹種は90%台の重合率を示した。これはAIBNによるMMAの重合開始速度がBPOによる速度よりも大きい⁵⁾ためと考えられる。

また、これまでの道産材へ注入したスチレンの重合結果⁶⁾などからは、シナが重合生の比較的高い樹種の一つであることを認めたが、本報でのシナーMMA系の結果および既報電子線照射重合でのMMA系の結果¹⁾からは必ずしもシナが高重合性を示していない。これについては、試験片（履歴、比重、サイズなど）、重合条件（とくに開始剤濃度と重合温度）などが異なっていることによとも考えられるが、木材抽出成分中にラジカル阻害成分が含有されており、その抽出成分は同一樹種であってもその含有率が樹体または樹体内部位ごとに広幅な分布をもっている⁴⁾ことに基因していることも考えられ、従って、樹種による重合性の相違は一応の目安とみるべきであろう。

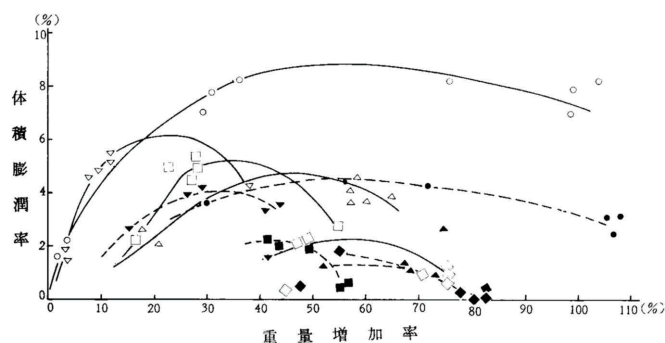
第1表には200mm×200mm試片を用いて、2, 3の開始剤濃度により重合を行なった場合の重合率を示した。これらは重合の完結に近い条件であり、樹種による重合率の差異はわずかになっている。

第1表 2, 3の条件による各樹種の重合率

注入液	開始剤・濃度	重合温度 (°C)	重合時間 (h)	重合率 (%)				
				シナ	カバ	タモ	ナラ	セン
MMA	BPO・0.2%	70	10	86.0	85.8	88.0	73.4	90.1
	BPO・0.5%	70	20	89.1	85.3	93.0	87.3	94.4
	AIBN・0.2%	70	10	91.9	88.4	93.7	82.8	92.2
UP/St	MEKPO・0.5%	70	20	98.5	97.9	97.8	90.5	89.8

3.3 重合による膨潤

各樹種へのMMAの重合による試片の体積膨潤率と重量増加率の関係を第3図に示した。重量増加の比較的低い範囲においては、いずれの樹種でも体積膨潤率は重量増加率の増大とともに高くなるが、極大を示したあと減少する傾向を示した。この極大現象について



第3図 MMA系における重合時の膨潤と重量増加率の関係
〔記号は第2図に同じ〕

は既報^{2), 3)}でも考察しているので省略するが、極大の出現する重量増加率は樹種により多少異なり、本実験の範囲内では材比重の高い樹種ほどそれが低い傾向にあることを認めた。

体積膨潤率の最も高い樹種はシナで、BPO系の場合、極大時で8~9%を示し、ナラ、カバ、タモではほぼ同程度で4~6%、センが最も低く、2%程度であった。シナが高い値を示すのは、やはりモノマー率が最高であり、木材実質とモノマーとの接触がよく、材膨潤が円滑に進むためと解釈できる。

開始剤別では、BPO系がAIBN系よりも相当高い体積膨潤率を示すが、これは第2図からも明らかのように、BPO系の場合、AIBN系よりも重合速度が小さいために、材が熱モノマーにさらされる時間がそれだけ長くなり、材の膨潤がより進むためと考えられる。このことから、同一開始剤を用いた場合でも、その添加濃度や重合温度などの因子により、モノマーのゲル化時間が異なってくると、重合後の材膨潤に影響を受けるものと推察される。

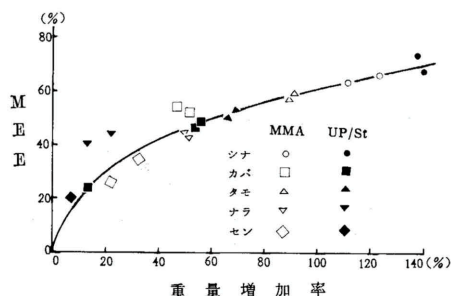
一方、UP/St系における体積膨潤率は第2表に示すようにマイナスの値を示した。これはUP/St系では液の極性が小さく、木材への親和性に乏しいことから、材膨潤がわずかな反面、モノマーが重合してポリマーを生成する際の収縮の影響が大きいことによるものと考えられる。

第2表 PE/St系での重合による体積膨潤率
(0.2%MEKPO, 70 5hrs)

樹種	種	重量増加率(%)	体積膨潤率(%)
シ	ナ	116.4	-2.82
カ	バ	64.5	-0.57
タ	モ	77.2	-0.13
ナ	ラ	46.0	-0.17
セ	ン	93.2	-0.12

3.4 処理材の吸湿, 吸水抵抗

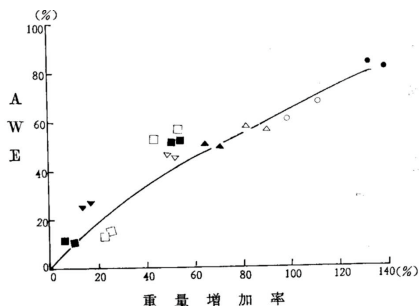
第4図は各樹種のMMA, UP/Stによる処理材の抗吸湿能(MEE)を重量増加率に対してプロットしたものである。これによるとMEEはナラ-UP/St系を除いて樹種およびポリマーの種類にかかわらずほぼ一つの曲線上にプロットされ、重量増加率の増加とともに漸増し、これらの値は前報²⁾において得たシナーMMA系のMEE-重量増加率曲線とほとんど一致し



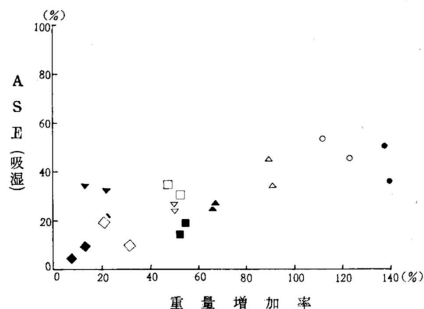
第4図 MEEと重量増加率の関係
(20, 94%RH, 57日間)

ていることが認められた。このことは、WPCの防湿効果が充填ポリマーによる材内での水蒸気の物理的な拡散防止作用に大きく影響を受けている結果によるものと理解される。

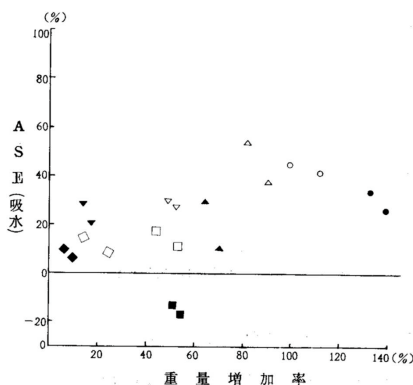
第5図には抗吸水能(AWE)と重量増加率の関係を示したが、この場合もMEEと同様に重量増加率の増加に伴ってAWEは上昇する。しかし、その曲線はMEEの場合よりもやや直線に近づき、上昇割合も大きい傾向を示した。カバ(比重0.741~0.760)、ナラ(0.701~0.752)などの素材比重の高い処理材は曲線よりも高いAWEを示したが、これは、同程度の重量増加率においても、高比重の樹種では処理材比重が低比重の樹種よりも高いために、材内浸透水量が少ない



第5図 AWEと重量増加率の関係(20°C, 水中, 72日間)
〔記号は第4図に同じ〕



第6図 ASE(吸湿)と重量増加率の関係
(20°C, 94%RH, 57日間)
〔記号は第4図に同じ〕



第7図 ASE(吸水)と重量増加率の関係(20°C, 水中, 72日間)
〔記号は第4図に同じ〕

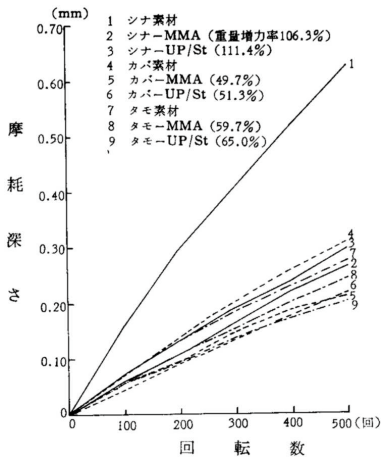
ことによっていると思われる。

次に処理材の寸度変化をみると、その吸湿, 吸水によるASEを第6図および第7図に示すように、樹種およびポリマーにより差異がかなり顕著に認められる。ASEは重量増加率とともに増加傾向を示すものの、重

量増加率の比較的高い範囲では、UP/St系がMMA系よりも低いASEを示すことがわかる。この差異は吸水の場合にはさらに明瞭に現われるが、これは、吸水の場合、単にWPC空隙内に水が浸透する現象だけにとどまらず、材の膨潤が相当大きくなるので、この吸水による膨潤応力と製造時より残留潜在しているWPC内部の応力（モノマーによる膨潤およびポリマー収縮に起因する）が作用し合い、これが樹種やポリマーの種類によってかなり異なっているためと考えられる。UP/St系で寸度変化に対する抵抗の向上が低いのは、前報⁷⁾のプレポリマー系の場合と同様に、MMAに比べて液の極性が低く、木材との親和力が小さい、注入液中のモノマー量が比較的小さく重合時のモノマーによる膨潤が少ないためにバルキング効果が小さいなどによっているものであろう。

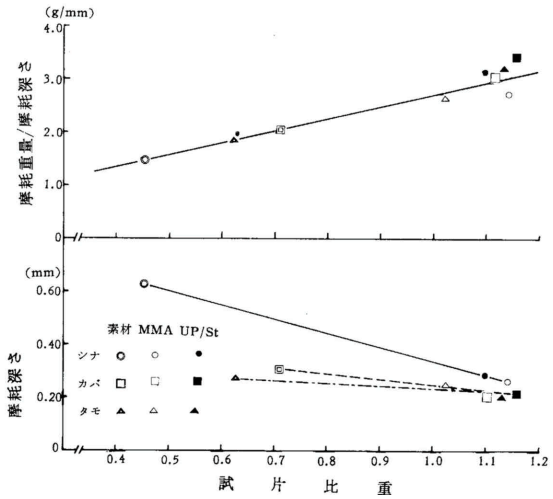
3.5 摩耗抵抗

第8図にシナ、カバおよびタモの処理材について、



第8図 摩耗回転数に対する摩耗深さ

摩耗回転数に対する摩耗深さを、第9図には試片比重に対する回転数500回時の摩耗深さおよび摩耗深さあたりの摩耗重量をそれぞれ無処理材と比較して示した。摩耗深さは各処理材とも回転数に伴って直線的に増加しており、摩耗紙の目づまり現象は起こっていないものと判断できる。摩耗深さと試片比重の関係をみると、比重の増加とともに摩耗深さはほぼ直線的に減少し、これは既報⁷⁾の結果とも一致する。しかし、第



第9図 試片比重と摩耗性の関係 (回転数500回)

3表に示すように、摩耗重量はシナーMMA系を除いて素材より大きい。また、MMAを用いた処理材の表層部比重はかなり低くなっていることが認められる

第3表 各処理材の摩耗重量および試片比重と表層部比重近似値

樹種	注入液	試片比重(A)	摩耗重量 (mg)	表層部比重近似的値 (B)	(B)/(A)
シナ	素材	0.454	930.9	0.444	0.978
	MMA	1.142	717.6	0.930	0.814
	UP/St	1.098	937.5	1.081	0.985
カバ	素材	0.708	635.9	0.705	0.996
	MMA	1.103	661.4	1.052	0.954
	UP/St	1.155	748.0	1.179	1.021
タモ	素材	0.621	510.3	0.637	1.026
	MMA	1.021	643.9	0.903	0.884
	UP/St	1.131	646.9	1.095	0.968

* 回転数500回時

** 摩耗面積、摩耗深さ、摩耗重量から算出した。

が、UP/St処理ではこのような傾向は認められない。この様子は第9図の試片比重に対する摩耗重量あたりの摩耗深さからも伺うことができるが、これは、MMAの場合、重合時に材表面からのモノマー蒸発が起こるためであらう。

4. まとめ

以上の実験結果を要約すると次のようである。

1) 注入性：MMAの場合、シナが注入率93%以上で最も高く、パラツキは最も小さい。注入率については

カバ(82~94%) タモ(74~88%), ナラ(69~79%)の順で、センでは38~82%と大きなバラツキを示す。UP/Stの場合はMMAと大差ない注入率を示すが、液比重の関係でモノマー率はやや高くなる。

2) 重合性: MMAによる材内重合性はタモおよびセンが良好である。開始剤別ではAIBN系がBPO系よりも重合速度が著しく大きい。

3) 重合による膨潤: 重量増加率に対する体積膨潤率は全樹種で極大現象を示し、極大を与える重量増加率は素材比重の高い樹種ほど低い傾向にある。樹種による差異は顕著で、MMA-BPO系の場合、シナが最高で8%, センが最低で2%程度である。開始剤による影響も明確で、BPO系がAIBN系よりもかなり大きい。

4) 処理材の吸湿, 吸水抵抗: MEEおよびAWEは重量増加率の増加に伴ってかなりの増加が認められ、樹種およびポリマー種類による影響はわずかである。しかし、ASEの場合は、重量増加率に対して増加傾向

を示すものの、樹種およびポリマー種類による影響が明確に現われ、とくにUP/St系はMMA系よりも明らかに低い傾向を示す。

5) 摩耗抵抗: 摩耗深さは処理材比重の増大ともななって直線的に向上し、樹種およびポリマーによる影響はわずかである。

文 献

- 1) 種田健造, 川上英夫, 長谷川勇: 第21回日本木材学会大会研究発表要旨, 89(1971)
- 2) 川上英夫, 種田健造: 北林産試月報, 木材の研究と普及, 昭和47年2月号, 11(1972)
- 3) 種田健造, 長谷川勇: 北林産試月報, 木材の研究と普及, 昭和45年7月号, 15(1970)
- 4) 横田徳郎: 木材学会誌, 18, 525(1972)
- 5) B. Baysal, A.V. Tobolsky: J. Poly. Sci., 8, 529 (1952)
- 6) 種田健造, 長谷川勇: 北林産試月報, 木材の研究と普及, 昭和44年12月号, 11(1969)
- 7) 種田健造, 川上英夫: 北林産試月報, 木材の研究と普及, 昭和45年10月号, 5(1970)

—林産化学部 木材化学科—

(原稿受理 48. 8. 30)