

官能性樹脂によるWPC化(4)

- 重合性, 材の狂いに及ぼす材の含有水分, アニール処理の影響 -

川上英夫^{*1} 奈良直哉^{*2} 山科 創^{*1}
中野隆人^{*1} 種田健造^{*3}

1. はじめに

WPCは基材である木材自体の内部応力(生長応力, 乾燥応力など)のほかに, 製造過程での注入液による膨潤及びそのポリマー化に伴う収縮に起因する応力を受け, それらが材内に複雑に介在している。これら

の内部応力は一般に材料に対して, 狂い, 割れ, 寸法不安定といった悪影響を及ぼし, 製品の品質低下と歩止りの減少をもたらす。従って, WPC化過程での材の狂いは製造時の内部応力の残留度合やその後の寸法, 形状の安定性をみるための重要な因子であると思われる, これを調べることは, 物性面, 経済性の上からも意義深いと考えられる。また, これまでにこれに関連する報告も見当らない。材の狂いに関しては, 処理前の材の含水状態及び処理後における一般の熱可塑性樹脂成形に用いられるアニール(後加熱)処理は見落せない要因であるので, 本報では, これまで用いてきた官能性モノマー, オリゴマーによるWPCの実用性を確かめる意味も含めて, 比較的大きな試験材(長さ60cm)を用いて, WPC化過程及び鉋削加工後の加熱暴露における材の狂いを主体に, 重合性, 曲げヤング係数について, 材の初期含水状態, アニール処理の違いによる影響と関連させて検討した。

2. 実験

2.1 供試材

道産シナノキ丸太(年輪数100, 径級45cm, 長さ3m)から, 幅10cm, 厚さ2cmの板目板を挽材し, 緩やかな乾燥条件($T=70\sim 80$, $T=3\sim 15^\circ$, 後コンディショニング)にて含水率約15%まで人乾

第1表 供試注入液

注入液組成 (w/w)	重合開始剤	〔略号〕
① メチルメタクリレート	0.7% BPO	〔MMA〕
② MMA/2-ヒドロキシエチルメタクリレート (9/1)	〃	〔HEMA〕
③ MMA/2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(〃)	〃	〔HPMA〕
④ MMA/グリシジルメタクリレート (〃)	〃	〔GMA〕
⑤ MMA/アクリルオリゴマー-M5700 (〃)	〃	〔M5700〕
⑥ MMA/アクリルオリゴマー-M8030 (〃)	〃	〔M8030〕
⑦ ポリエステル/スチレン (5/5)	0.5%MEKPO	〔UPS〕

し, ついで原板を2区分して, 一方はそのまま気乾材用に供し, もう一方は引き続き $T=90\sim 100$, $T=8\sim 50$ の条件で絶乾近辺まで乾燥した。これら2区分の原板をプレーナーにより四面鉋削して, 幅(T方向)8.1cm, 厚さ(R方向)1.6cm, 長さ60cmの試験材を, 木理状況をマッチングして96枚選別, 採取した。この際, 気乾材については, 約70cmに採材しておき, 使用時に両端から5cm程度の含水率測定用試片を採って含水率をチェックした。絶乾材は使用前に70のオープン中で十分乾燥した。なお, 試験材の絶乾比重は0.434~0.474, 平均0.453の範囲であった。

2.2 注入, 重合, 後処理

今回用いた注入液は第1表に示すように7種類である。官能性モノマー, オリゴマーについてはMMAに対する重量比をすべて9:1として, 重合開始剤BP0を0.7%濃度で添加した。また, 比較の意味でポリエステル-スチレン系(UPS)を加えた。

各注入系に絶乾材6片, 気乾材(MC13~14%)6片を用いて, 耐圧注入缶により前排気(20mmHg)30分-液導入-窒素ガスによる加圧(6kg/cm²)ゲージ圧)4時間の条件で注入を行った。注入後, 一片ごとアルミ箔で包覆し, 70の熱風式オープン中で24時間加熱重合した。ついで重合材を絶乾, 気乾材に

ついてそれぞれ3片ずつに2分し、次のような2通りのアニーリング処理を施した。

1. 加熱処理120℃, 4時間, 熱風オープン中

2. 蒸煮処理100℃, スチーミング, 4時間, IF型乾燥機中

2.3 加熱 - 放冷繰り返し暴露試験

WPCの環境変化に伴う材の狂い状況と材質を調べるために、本報ではとりあえず熱安定性を取り上げ、加熱 - 放冷繰り返しによる暴露試験を行った。なお、屋外暴露、ウェザーメーターによる劣化促進試験については別稿で報告する予定である。

暴露試験に先立って、各条件による重合後の狂いの差異に対するマッチングと実用面を考慮して、重合材を自動四面鉋盤に通してフローリング加工を施した。暴露試験は80℃の熱風オープン中に7時間加熱後、約16時間放冷し、この操作を10回繰り返すことにより行った。

2.4 狂い、寸法の測定

材の狂いとして、ねじれ、曲がり、カップの測定を行った。ねじれは試験材の木表側の両端に角度計をセットして、両者の角度差から求めた。曲がりは木表面の縦反り(一面)と板の側面での弓反り(二面)について、スケールにより最大矢高を求め、カップ(幅反り)はダイヤルゲージ矢高計により、スパン7cmにおける中央矢高を試験材の両端と中央部3カ所について測定した。

一方、寸法の測定では、振幅(接線方向)、板厚(半径方向)について、試験材の両端から1cmの部位と中央部(板厚の場合には2カ所)をそれぞれキャリパー(5/100mm)及びマイクロメーター(1/100mm)にて測定した。

2.5 曲げヤング係数の測定

第2表 注入液, 材含水状態別の注入, 重合性 (シナノキ 8.1×1.6×60cm, 0.7% BPO, 70℃, 24hrs, 6片平均)

注 入 液	材含水状態*	試験材比重	モノマー率 (%)	重量増加率 (%)	見 かけ の 率 (%)
M M A	D	0.441	146	127	87
	M	0.472	157	143	91
H E M A	D	0.449	145	129	89
	M	0.472	159	154	97
H P M A	D	0.454	141	126	89
	M	0.483	150	144	96
G M A	D	0.453	142	131	92
	M	0.484	149	146	98
M 5700	D	0.460	139	128	92
	M	0.481	151	149	99
M 8030	D	0.458	139	131	94
	M	0.483	152	149	98
U P S **	D	0.453	149	148	99
	M	0.488	153	164	107

注) * D: 絶乾材, M: 気乾材 (MC13~14%)
** 重合開始剤 0.5% MEKPO添加

フローリング加工後の65%RH調湿時と加熱暴露試験後同様に調湿した時点での処理材の曲げヤング係数を島津オートグラフIS5000を用いて、スパン50cmにおける中央集中荷重5kgごとのたわみ量を数点測定して算出した。なお、試験材の厚さについては、サネ部、裏ミゾ部の寸法を測定して断面積を求め、平均厚さを算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 注入, 重合性

絶乾材, 気乾材についての各注入液系の注入, 重合性を第2表に示した。気乾材におけるモノマー率及び重量増加率は含水率により逆算した絶乾重量を基準にして求めてある。表によると、まず、モノマー率は試験材の比重に若干の違いはあるものの、注入液間の相違はほとんど認められないが、材の含水状態によって明らかに異なり、気乾材で絶乾材よりも増加している。通常、非脂肪性物質の場合には水分が予め含まれている分だけ注入性も減少することになるが、上述の結果は、木材の場合には水分が吸着されていることによって木材細胞中の微細空隙が増加することによって、見かけの重合率もまた同様に気乾材で数パーセント高いことが認められ、従って重

第3表 各系WPCのアセトン可溶分(%, 対ポリマー)

注 入 液	絶 乾 材	気 乾 材
M M A	99.5	93.5
H E M A	97.2	76.7
H P M A	101.4	86.5
G M A	93.8	32.0
M 5700	97.8	74.7
M 8030	4.5	5.6
U P S	3.8	2.7
無 処 理 木 材	1.4	

量増加率もその傾向に追従している。このように、重合時の材水分の影響がかなり大きいことが知られるが、これは、一部の水分がポリマーの導入によって閉じ込められ、後の減圧処理において材外に除去され難くなるか、あるいは直接構造形成に寄与することによるものと考えられる。第3表は処理材の一部を切断して、アセトンによるソックスレー抽出を行った場合のアセトン可溶分(ポリマー量基準)を示したものである。これによると、M8030、UPS系の三次元構造をもつポリマー系で可溶分は少なく、絶乾材、気乾材の差異も僅かである反面、MMA、HEMA、HPMA、GMA、M5700の注入系では、いずれも気乾材への処理WPCのアセトン可溶性の小さいことが認められ、これは前述した水分の構造形成への寄与を間接的に支持する現象と言える。特にGMA系で気乾材の可

溶分が極端に減少しており、ビニル基の付加反応のほかに、含有エポキシ基の反応が生起している可能性を示しており、極めて興味深い。また、含OH基のHEMA、HPMA、M5700系では気乾材、絶乾材双方の可溶分の差がMMA単独系のそれよりも大きいことも注目される。

注入液別の重合性の差異では、既報^{1),2)}でも記したように、官能性のモノマー、オリゴマー系でより高いことが伺われる。

次に重合による材の寸法の変化を膨潤率として第4表に掲げた。この場合の気乾材における膨潤率は重合前の気乾状態での寸法を基準に算出した。膨潤率はU PS、M8030の三次元ポリマー以外の系では、概略板幅方向で絶乾材が-0.2~3.5%、気乾材が-1.5~1.3%、同様に板厚方向でそれぞれ1.4~4.2%、-0.1~2.2%の範囲にあり、板厚方向がやや膨潤側であり、気乾材が絶乾材に比べて膨潤が小さい結果となった。一方、UPS、M8030の場合、材は収縮し、その収縮は板幅方向でより大きいことは前5者の場合と同様であるが、絶乾材と気乾材での差異が小さいように観察される。注入液別の膨潤率は板幅、板厚方向を総合すると、やはりHEMA、HPMAのようなOH基をもつモノマー系で最も大きく、ついでGMA、MMA、M5700の順であった。

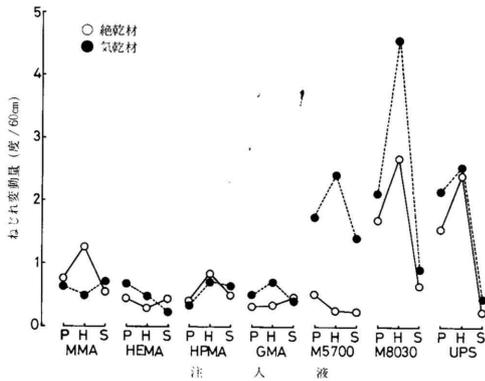
3.2 WPC化過程における材の狂い

重合処理及びその後のアニーリング処理に伴う材の狂いを重合前の材の狂い量を基準とした変動量で表わすこととした。まず、第1図にねじれの変動量を注入液、材の含水状態別に図示した。ねじれの絶対値そのものは材長60cmに対する値なので大きいとは言えないが、重合処理に伴うねじれ(図中のP)は20~2°22'の範囲にまたがり、注入液、含水状態の違いでかなり異った傾向を示している。特に、M8030、UPSの三次元ポリマー系とM5700の気

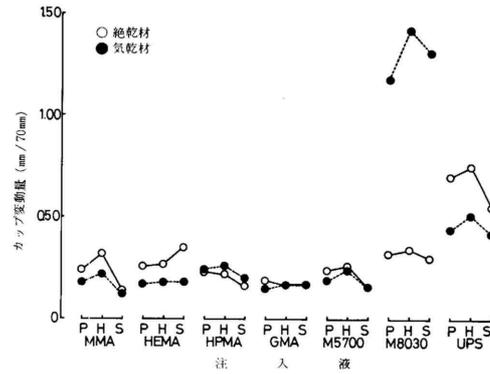
第4表 注入液、材含水状態別の重合後の材膨潤率 (シナノキ 8.1×1.6×60cm, 0.7%BPO, 70℃, 24hrs, 6片平均)

注 入 液	材 含 水 状 態	重合後の材膨潤率 (%)			
		板幅(接線)方向		板厚(半径)方向	
		中央部	辺端部	中央部	辺端部
M M A	D	2.9	0.5	3.7	1.0
	M	0.1	-1.2	0.9	0.5
H E M A	D	3.0	-0.2	4.2	1.6
	M	1.3	-0.8	2.2	0.9
H P M A	D	3.5	0.4	4.1	2.1
	M	0.5	-1.0	1.4	0.6
G M A	D	2.9	0.9	3.9	1.7
	M	-0.1	-1.4	1.1	0.0
M 5700	D	2.4	0.3	3.4	1.4
	M	-0.3	-1.5	1.4	-0.1
M 8030	D	-4.3	-3.9	-2.0	-2.2
	M	-4.3	-4.4	-1.7	-2.8
U P S**	D	-5.5	-4.8	—	—
	M	-4.8	-4.8	—	—

注) *, **は第2表に同じ
UPS系の板厚方向はポリマー付着のため測定不能



第1図 重合、アニーリング処理後のねじれ変動量
(○：絶乾材，●：気乾材，P：重合処理後，H：重合-加熱処理後，S：重合-蒸煮処理後)



第2図 重合、アニーリング処理後のカップ変動量
(記号は第1図に同じ)

乾材系で1°以上のねじれ変動量を示し、気乾材への処理の方がそれが大きいことが知られる。一方、MMAからM5700 - 絶乾材までの系ではねじれ変動量がほぼ50以内にとどまり、絶乾、気乾材による一定の傾向は見い出せなく、両者の差異も小さいことが認められ、また、HEMA、HPMA、GMA系のねじれはMMA単独系よりも小さいことが伺われる。他方、アニーリング処理の影響について観察すると、加熱処理(H)はMMA - 気乾材、HEMA、M7500 - 絶乾材系を除いては全般的にねじれの回復には効果を与えず、むしろ重合直後よりもねじれを増大させる傾向を示した反面、蒸煮処理(S)は概してねじれを減少させる方向に作用し、特に重合処理でねじれ変動量の大きかったM8030、UPS、M5700 - 気乾材などの主としてオリゴマー、プレポリマー系に対して大きな回復効果をもたらすことが明示された。

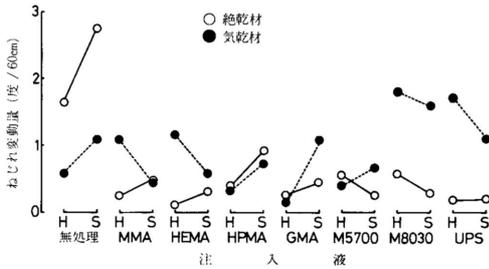
第2図にはカップの変動量について前図同様に示したが、カップの挙動もねじれにおける傾向とほぼ類似している。多少異なる点を列挙すると、M5700系での絶乾材と気乾材との相違がみられない、M8030系で気乾材が絶乾材に比べて著しく大き

い、UPS系でねじれの場合とは逆に絶乾材で大きいことなどである。さらに、蒸煮処理によるM8030、UPS系のカップの回復が前図ほど顕著でないこともあげられる。これらはねじれとカップの発生機構の違いによるものと思われる。いずれにしても、WPC化に伴う材のねじれ、カップは、注入液ではM8030、UPSのような三次元構造を伴うポリマー収縮の大きいもので増大し、材の含有水分では気乾材への処理の方が大きく、また、アニーリング処理では狂いを回復させ

第5表 重合及び後処理後の材の曲り
(処理前の値からの変動量, mm/60cm, 3片平均)

注 入 液	材含水状態	曲がり(一面)			曲がり(二面)		
		P	H	S	P	H	S
M M A	D	0.3	0.2	0.7	1.4	1.3	0.7
	M	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3	0.1
H E M A	D	0.6	0.5	0.9	1.1	1.2	1.0
	M	0.5	0.5	0.4	0.7	0.5	0.7
H P M A	D	1.0	0.6	0.3	1.0	0.9	0.6
	M	1.0	0.9	0.5	0.3	0.1	0.1
G M A	D	0.9	0.4	0.9	0.7	0.8	0.6
	M	0.7	0.2	0.4	0.6	0.3	0.4
M 5700	D	1.1	0.3	0.4	0.9	0.4	0.9
	M	1.0	0.7	0.4	0.3	0.3	0.3
M 8030	D	1.1	0.8	0.4	0.7	1.1	0.7
	M	1.1	1.1	0.7	0.9	0.8	1.0
U P S	D	0.6	0.8	1.0	0.9	0.5	1.3
	M	0.4	0.2	0.4	0.6	1.0	0.9
無 処 理 木 材	D		0.2	0.3		0.2	0.3
	M		1.0	0.4		0.5	0.1

注) P: 重合処理後
H: 重合 - 加熱処理後
S: 重合 - 蒸煮処理後



第3図 加熱 - 放冷暴露後のねじれ変動量 (記号は第1図に同じ)

る効果は蒸煮処理の方が大きいと結論づけることが出来よう。後者の蒸煮処理の効果については、木材乾燥後期におけるコンディショニングの効果と同様に高温、高湿によって木材、プラスチック双方が軟化し、残留応力が緩和されることによって³⁾。

なお、第5表に材の曲がりについて示したが、曲がりは全系で1.4mm/60cm以内で大差なく、測定精度から考えて条件間の傾向を明らかにすることは出来なかった。強いて言えば、重合処理後の曲がりは絶乾材の方が気乾材よりも大きい場合が多く認められるが、アニーリング処理の影響はあまりみられないと言える。

3.3 加熱暴露試験による狂いと曲げヤング係数の変化

第3図に加熱 - 放冷による暴露に伴う狂いの変動量をねじれ量に代表させて例示した。この図はWPCの製造条件の違いによるねじれ量からみた熱安定性を示しているとみることが出来る。コントロールとして、無処理材についても示してあるが、無処理材の場合には絶乾材のねじれが大きく、かつ蒸煮処理を経た材がねじれ易いことを示している。WPCの場合には、重合処理、アニーリング処理後のねじれ状況に比べて、特に官能性モノマー系で材の含水状態、アニーリング処理による違いが明瞭に現れている。ねじれ量は絶乾材の場合に全体的に小さい傾向が同

われ、M8030, UPS系においても絶乾材では小さかった。アニーリング処理の影響をみると、蒸煮処理はMMA, HEMA, M8030, UPS系の気乾材の場合にねじれを減少させているものの、HPMA, GMA系では逆に増加させている例もあり、実際的には第1図の結果との関連で注入液の種類と材の含水状態の組合せによって、その採否を決定すべきであろう。さらに実際の製造工程を考慮すると、原料木材の水分の影響の少ないような製造条件が望ましいと考えられ、その意味では、MMA, HEMA - 蒸煮処理, HPMA - 両処理共, GMA - 加熱処理の組合せが適当と思われる。なお、M5700, M8030のオリゴマー及びUPS系では出来るだけ含水率の低い材への処理が必須であり、かつ蒸煮処理が望ましいと言えよう。

次に曲げヤング係数 (E) について考察すると、第6表に65%RH調湿時の材比重とE及びこの値に対する加熱 - 放冷暴露試験後の増減比を示した。

65%RH調湿時のEは材の比重の相違もあって条件間の差異について明確でないが、Eそのものはほぼ表中の注入液の下段に行くに従って比重とともに増大している。また、M8030系で気乾材への処理が絶乾材に

第6表 65%調湿時の曲げヤング係数 (E) と加熱暴露における増減比

注 入 液	材含水状態	ア ニ ー リ ン グ 処 理					
		加 熱 処 理			蒸 煮 処 理		
		比 重	E (t/cm ²)	比*	比 重	E (t/cm ²)	比*
M M A	D	0.950	120	1.02	0.995	141	0.99
	M	1.008	130	0.82	1.014	140	0.98
H E M A	D	0.994	130	1.02	1.000	139	0.98
	M	1.023	128	0.98	1.048	137	1.00
H P M A	D	0.969	133	0.96	0.980	133	1.00
	M	1.027	144	1.00	1.028	137	1.01
G M A	D	1.009	140	1.00	0.988	130	0.99
	M	1.037	144	0.99	1.059	140	0.94
M 5700	D	1.023	141	0.96	0.993	142	1.01
	M	1.036	148	0.97	1.064	149	1.00
M 8030	D	1.117	165	0.95	1.126	161	0.95
	M	1.102	142	0.90	1.141	146	1.05
U P S	D	1.202	172	0.99	1.207	182	1.00
	M	1.194	171	0.90	1.211	172	0.96
無 処 理 木 材	D	0.431	111	0.98	0.450	109	0.98
	M	0.455	109	0.98	0.471	117	1.01

注) * 加熱 - 放冷暴露試験後のE / 暴露試験前のE

比べて明らかにEの低下が認められる。同系は第2図にも示したようにカップが著しく、一部割れも発生し、材質の劣化が外観上からも観察された。

一方、加熱暴露に伴うEの増減比をみると、ほとんどの系で0.95～1.02の値を示し、本実験範囲の熱暴露によるEの低下はないと言える。ただMMA, M8030, UPSの気乾材 - 加熱処理系で増減比はそれぞれ0.82, 0.90, 0.90を示し、明らかな低下がみられた。これは、これらの注入液は他に比べて親水性に乏しく、気乾材においては木材 - 水 - ポリマーの界面上でギャップが生じ易い状況に置かれていることによるものと考えられる。

4. まとめ

官能性モノマー、オリゴマーによるWPC化において、主に重合性、材の狂いに及ぼす材の含水状態（絶乾材、気乾材）とアニーリング処理（加熱、蒸煮処理）の影響について調べた。結果を次のように要約する。

- 1) モノマー率、重合率は絶乾材よりも気乾材が高く、材水分の重合への影響が示された〔
- 2) 気乾材処理WPCのアセトン可溶分は絶乾材の場合に比べて少なく、水分の構造形成への寄与が示唆された。この傾向は官能性モノマーの添加系でより大きいことが認められた。
- 3) 重合による材の膨潤率は重合前の試験片寸法を基準とした場合、絶乾材で気乾材よりも大きかった。

4) 重合過程での材の狂いはMMA, HEMA, H PMA, GMAのモノマー系で比較的小さいが、M8030（気乾材のみ）、M8030, UPSなどのオリゴマー、プレポリマー系で著しく増加した。また、一般に気乾材への処理は狂いを増大させた。

5) アニーリング処理のうち、蒸煮処理は狂いを減少させる方向に作用し、上記のM8030, UPS系に対して大きな回復効果をもたらした。

6) 加熱 - 放冷繰り返し暴露によるWPC飽削材の狂いは気乾材への処理、M8030, UPS系で大きく、アニーリング処理の効果は重合処理後におけるほどには見い出せなかった。

文 献

- 1) 川上英夫, 山科創, 種田健造: 本誌, 昭和52年7月号, 10 (1977)
- 2) 川上英夫, 山科創, 中野隆人, 種田健造: 本誌, 昭和52年8月号, 16 (1977)
- 3) 広恵章利, 本吉正信: プラスチック物性入門, 日刊工業新聞社, P. 123 (1972)

- *1 林産化学部 木材化学科 -
*2 木材部 乾燥科
*3 特別研究員

(原稿受理 昭52.10.15)