

# 樹脂低含浸処理による木材の改質 (第1報)

- 官能性オリゴマー・水系エマルジョンの注入・重合性 -

中野隆人 山科 創  
川上英夫

## 1. 緒言

従来から行われているWPC化による木材の改質は、メタクリル酸メチル、スチレンなどのモノマーを材中に高含浸させる方法で行われてきた。しかし、こうした方法ではコスト的に高価であり、また改質効果を達成する以上の含浸を行っている場合も生じてくる。したがって、効率的な木材の改質という目的からすれば、改質効果を期待できる最少量の樹脂を含浸させることが望ましい。また揮発性モノマーを用いることはWPC製造工程において、重合時のモノマーの蒸発を防ぐため処理材をアルミ箔等で包覆するという複雑な作業を必要とする。

こうしたことから、最近接着剤の分野で展開が期待されているオリゴマー<sup>1),2)</sup>を用い、これを所定の濃度でエマルジョン化したうえ木材中に含浸させ、改質効果の高い処理材を得る目的で官能性オリゴマー・水系エマルジョンを用いた低含浸WPCについて注入・重合性、寸法安定性について検討した。第1報として注入・重合性について報告する。

なお、本報告は第29回日本木材学会大会(昭和54年7月、札幌市)において発表したものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

重合性試験には、 $5^{(R)} \times 5^{(T)} \times 1^{(L)}$  (cm) のシナ、注入性試験には、 $2^{(R)} \times 2^{(T)} \times 30^{(L)}$  (cm) のシナ、カバ、イタヤカエデ、タモの4樹種を用いた。重合性試験に供した材は60 , 5~10mmHgで24時間減圧乾燥し、注入性試験の材は105 , 24時間の乾燥を行い、秤量してこれを絶乾重量とした。

### 2.2 供試オリゴマーと乳化条件

オリゴマーとして、アクリル系オリゴマーM5700 (単官能型, 含OH基), M6300 (2官能型), M8030 (多官能型) の3種を用いた (いずれも東亜合成化学工業K.K. 製)。これらオリゴマーと水との乳化に際しては乳化剤 (界面活性剤) を必要としたが、予備実験の結果、M5700の場合LT-221 (ポリオキシエチレンソビタンモノラウレート), M6300, M8030の場合HS-240 (ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル) が適合した (いずれも日本油脂K.K. 製)。乳化は以下のように行った。すなわち蒸留水にあらかじめ7~30%量の所定界面活性剤を溶解させておき、これを攪拌しながら所定量のオリゴマーを滴下し、その後8000rpmで5~10分間激しく攪拌しエマルジョンを得た。なお重合開始剤としてジクミルパーオキシサイド (DCPO) を用いたが、乳化前にあらかじめオリゴマーに1%溶解させた。

### 2.3 エマルジョン粒度分布の測定

エマルジョンをプレパラートに滴下し、これに蒸留水を数滴加えて光学顕微鏡で手早く撮影した。顕微鏡倍率300倍、シャッタースピード1~1/4秒で行った。これを印画紙にひきのばし、150~400個の粒子について直径を測定し、粒度分布を調べた。

### 2.4 注入、重合操作

注入は減圧法で行った。絶乾にした試片を納めたバットをデシケータ中に入れ5~10mmHgで1時間脱気し、その後エマルジョンを導入し徐々に常圧にもどし1~2時間静置した。含浸させた試片は、表面に付着しているエマルジョンをとりぞいた後、包覆せずそのまま空気中で加熱重合を行った。前処理を行う場合は重合前に50 , 20時間の処理を行ったうえ、重合を行った。

2.5 注入性、重合性の評価

注入性は、含浸試片を重合後、横分割し、各部位の重量増加率を求め、L方向の分布を調べることで検討した。重量増加率は下式によって求めた。

$$\Delta W = \left( \frac{W}{V_0 \cdot d_0} - 1 \right) \times 100 \quad (\%)$$

ただし、 $V_0 = R_0 \times T_0 \times L_1$

W：重量増加率、W：重合後の分割部位の絶乾重量  
 RoTo：注入前の分割部位の絶乾時のR及びT方向の長さ  
 L1：重合後の分割部位のL方向の長さ  
 do：木材比重

重合性は、重合後の絶乾重量と重合後メタノール抽出を行い未反応オリゴマーと界面活性剤を除去した後の絶乾重量とから下式で求めた転化率によって評価した。

$$P = \frac{W_2 - (1-m) \cdot W_0}{(W_1 - W_0) \times C} \times 100 \quad (\%)$$

P：転化率、W<sub>0</sub>：注入前の絶乾重量、W<sub>1</sub>：注入後の絶乾重量、W<sub>2</sub>：メタノール抽出後の絶乾重量  
 C：オリゴマー / (オリゴマー + 界面活性剤の重量比)  
 m：無処理材のメタノール抽出率

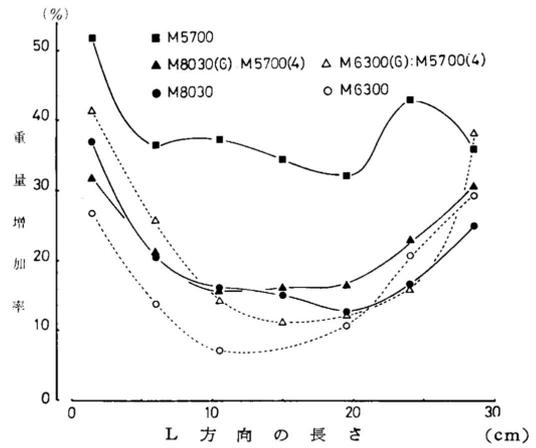
なお、界面活性剤が重合においてポリマー内に取り込まれ、メタノール抽出によって完全に除去されないことも考えられるが、ここでは無視した。また、オリゴマーは完全に不揮発性とみなし注入後の絶乾においては水分のみが蒸発すると仮定した。

3. 結果と考察

3.1 注入性

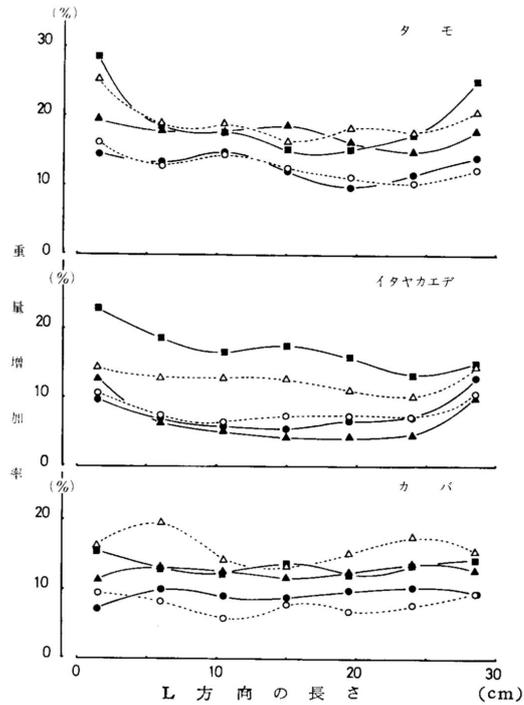
M5700, M6300, M8030, 各単独系及びM6300, M8030それぞれに所定の比率でM5700を加えた混合系についてオリゴマー濃度30%のエマルジョンの減圧注入を行い、L方向の注入性を調べた。

第1図はシナの場合である。M5700は注入性が良好で他の系の注入液と著しい差を示した。更に、木口から5cm以上の部分ではほぼ均一な注入性を示し約35%の高い重量増加率であった。他方、M6300, M8030単独系及び混合系は木口では25~40%の値を示すものの材中心へいくに従って急激な注入性の低下を示し、木口から10cm以上の部分ではほぼ一定の注入性となるが、その値は10~15%にとどまった。



(エマルジョン濃度30%, シナ)  
 第1図 L方向の含浸樹脂分布

第2図にそれぞれタモ、イタヤカエデ、カバの結果を示す。これら樹種は、注入液に関係なくL方向の分布が平坦であり均一な注入性を示した。これは第1図にみられたシナの場合と大きく異なっている。またM6300, M8030にM5700を添加した混合系の場合に、



(記号は第1図に同じ)

第2図 L方向の含浸樹脂分布

第1表 樹種別注入量（重量増加率）（％）

樹種	M8030		M6300		M5700	
	木口	中心	木口	中心	木口	中心
シナノキ	31.07	15.10	27.93	22.20	43.86	34.50
タモ	14.31	12.14	14.39	12.50	26.95	15.22
イタヤカエデ	11.20	5.53	10.71	7.36	18.97	17.43
カバ	8.29	8.84	9.51	7.67	14.93	13.68

注) エマルジョン濃度30%

注入性はわずかであるがM8030, M6300単独系に比べ良好であった。

3種の各オリゴマー単独系について、木口と中心部の重量増加率を樹種別に第1表に示した。いずれの注入液系においても注入性はシナ>タモ>イタヤカエデ>カバの順に低下し、注入液ではM5700>M6300, M8030の傾向が見られた。こうした傾向は中心部、木口の部位に関係は見られなかった。

樹種や注入液の種類による注入性の相異に係する因子としては、木材の組織構造、注入液の性状などが考えられる。本実験のようにエマルジョンを注入液として用いた場合、エマルジョン粒度が注入性に及ぼす影響は多大であることが予想される。そこで本実験の乳化条件で得たエマルジョンの粒度分布を調べた結果を第3図に示した。M5700は2.5μに頻度60%の鋭いピークを示し、M6300, M8030は3μ付近を頂点としたブロードな分布を示した。このことはM5700が比較的均一でありまた粒度の小さな粒子から成り、他方

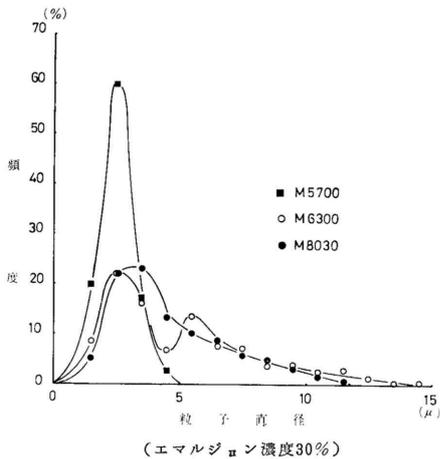
M6300, M8030は不均一でかなり粒度の大きな粒子を含んでいることを意味している。エマルジョン生成に際しては、乳化剤濃度、分散相の種類、粘度などがエマルジョン粒度に大きく影響することが知られている<sup>3),4)</sup>。室温における各オリゴマーの粘度は、M5700, M6300, M8030それぞれ、約100cP, 100cP, 600cP（回転粘度計での

測定値）であり、用いた界面活性剤の種類、濃度もM5700とM6300, M8030では異っている。第3図に示された粒度分布の違いはそうした要因によるものと思われる。いずれにしても、粒子径の小さいM5700系で注入性がより高い結果が得られ、粒度分布の相異がエマルジョンの材への注入性に影響を与える要因の一つであると考えられる。更に、M5700の場合の注入性が高い理由として、このオリゴマーがOH基を有しているため、水分を取り込んだ形で重合が進行し、見かけ上重量増加率が大きくなることも関係していると思われる。

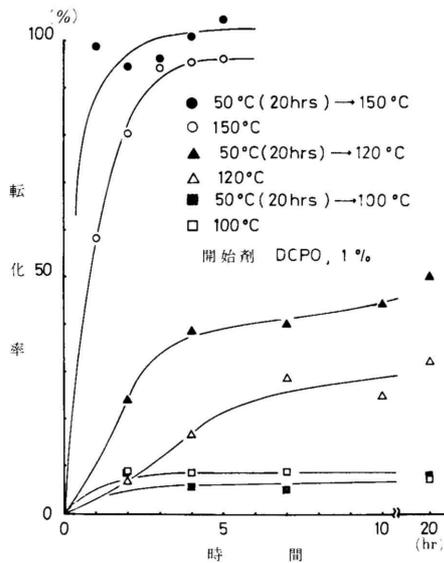
### 3.2 重合性

本実験での供試オリゴマーはアクリル基（ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ）、メタアクリル基（ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}$ ）を有しており、一般に酸素の阻害作用（嫌気性）を強く受けると考えられる。こうした嫌気性オリゴマーの空气中での重合について、開始剤の種類により所定温度以上に加熱する必要があることが報告されている<sup>5)</sup>。報告によれば、開始剤の分解の半減期が10時間となる温度が90 以下のものは130 以上、90~140 のものは150 以上の加熱が必要であるとされている。この結果はガラス板上でのオリゴマーの薄膜の加熱重合で得られたものであるが、上記条件は材中のオリゴマーの重合についてもあてはまるものと考えられる。

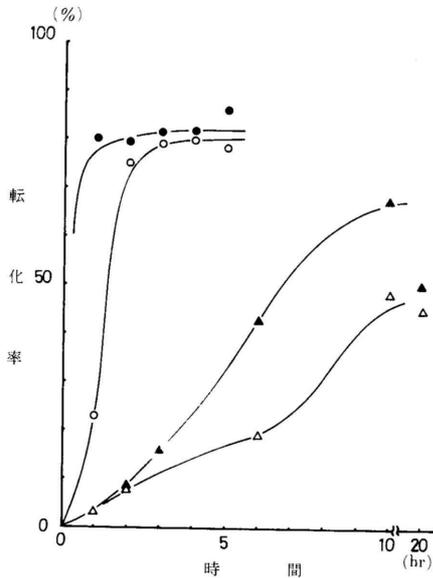
3種のオリゴマーエマルジョン含浸材の各温度における転化率の変化を前処理（50, 20hrs）の有無別に第4図~第6図に示す。第4図はM8030の場合の重合曲線であるが、120, 100 では十分な転化率が得られず、100 では10%に満たない。他方、150 では速やかに重合が進行し90~100%の転化率を示した。またいずれの温度においても前処理を施したもの



第3図 オリゴマー・水系エマルジョンの粒度分布

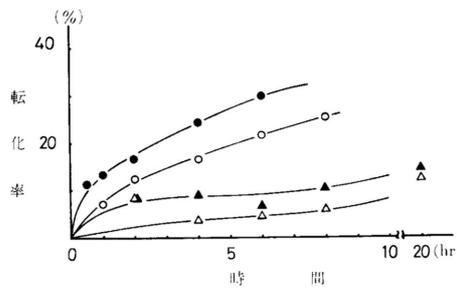


第4図 M8030の重合曲線



(記号は第4図と同じ)  
第5図 M6300の重合曲線

が高い転化率であった。定常域に達するまでの領域の傾きを往西ら<sup>6)</sup>に従い重合速度とみなすとすれば、前処理によって重合速度は大となり、更に定常域も高位にとどまると言える。第5図はM6300の場合である。M6300もM8030と同様の傾向を示したが、転化率は80%程度にとどまった。これはM8030が多官能型オリ



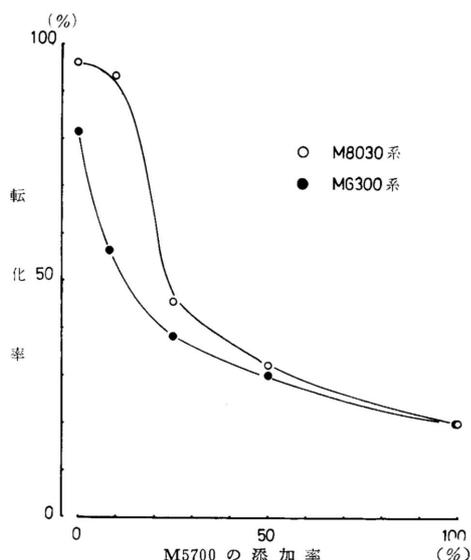
(記号は第4図と同じ)  
第6図 M5700の重合曲線

ゴマーであり、他方M6300が2官能型であることによる反応性の相異によるものであろうと推察される。一方、第6図はM5700の場合であるが、M5700は他の二つの系と著しく異った傾向をみせ、前処理したのち150の温度で7~8時間の加熱を行っても転化率は30%程度で、重合の進行が遅い。ところで本実験に用いた開始剤はDCPOであり、この開始剤の半減期が10時間となる温度は116である。したがって報告<sup>5)</sup>によれば150以上の加熱が必要である。第4, 5図の結果は、材中の重合においてもその条件が支持されることを示している。

更に第4, 5図は前処理の有用性を示している。本実験に用いたエマルジョンを50で加熱すると20~30分で油相と水相の二相に分離した。したがって、前処理を施さない場合には、本実験の加熱温度においては、重合開始後しばらくして材中のエマルジョンは分離し、その結果重合は高含水材中の塊状重合として進行するものと考えられる。

このため前処理を施さない材では水分の蒸発を伴い、材温の上昇が遅延し、その結果重合速度を低下させることになると考えられる。M5700の場合に著しく重合速度が低かったが、これはM5700の性状とくにOH基を有していることによると考えられる。すなわち、OH基を有するため水との親和性が高く、水分を取り込んだ形で重合が進行していくものと考えられる。この取り込まれた水分の存在が重合を著しく遅延させる要因となっているものと推察される。

このようにM5700は重合を遅延させる要因となるが他方、OH基を有することから樹脂と木材との親和性



第7図 M5700添加による転化率変化

向上に寄与し、高い改質効果を期待できる<sup>7,8)</sup>。そこで、M8030、M6300に所定の比率でM5700を加えたオリゴマー溶液を乳化し、これを注入・重合した場合の転化率を検討した。第7図に結果を示す。M8030、M6300両系ともM5700の添加率の増加に伴い転化率は指数関数的に減少した。M5700のわずかの添加においても大きな転化率減少を示すことは、M5700によって取り込まれた水分が他のオリゴマーの重合性に大きな影響を与えていることを示している。したがってOH基を有するオリゴマーでは、分散媒として水を用いた場合、転化率でみる限りその添加量には限界がある。第7図から判断するとM8030系では添加率10%前後、M6300では5%にとどめることが必要であると思われる。

#### 4. 結論

官能性オリゴマー・水系エマルジョンを用いた低含浸WPCについて、注入性及び重合性について検討を加えた。その結果を要約すると以下のとおりである。

1) 注入性は、注入液、樹種によって異った。注入液で比較するとM5700 > M6300, M8030の傾向があり、樹種別ではシナ > タモ > イタヤカエデ > カバであった。更に、注入性にはエマルジョン粒子の粒度とその分布が関係することが推察された。

2) 重合に際し、前処理を施すことによって重合速度の遅延を 방지、更に転化率の増大することが認められた。開始剤としてDCPOを使用した場合、十分な転化率を得るには150の加熱を要した。また重合による材の劣化や割れを考慮すると、前処理が必要であると考えられた。

3) 重合性は、M8030 > M6300 > M5700の傾向があり、とりわけM5700は他の二つのオリゴマーと比べ低い反応性を示し、混合系においてもM5700の添加は転化率の減少をもたらした。これはM5700の有するOH基によると考えられた。混合系におけるM5700の添加率は転化率を考慮すると、M8030系では10%前後、M6300系では5%以内に抑えることが必要であると思われる。

#### 文献

- 1) 立道秀麿：日本接着協会誌，Vol.14，No.1（1978）
- 2) 高橋誠吾：高分子加工，1月号，（1975）
- 3) 築山俊一ほか3名：薬学雑誌，Vol.93，（1973）
- 4) S. Tsukiyama et al.：Bull. Chem. Soc. Japan，Vol.48，3561，（1975）
- 5) 特開昭48-32945
- 6) 往西弘次ほか2名：島根大学農学部研究報告第6号，61
- 7) 川上英夫ほか2名：林産誌月報：No.306，10（1977）
- 8) 往西弘次ほか2名：材料．Vol.28，No.310（1979）

- 林産化学部 木材化学科 -  
（原稿受理 昭和54.12.11）