

- 研究 -

樹脂低含浸処理による木材の改質 (第5報)

- 官能性オリゴマー・溶媒系溶液による含浸処理における材の膨潤挙動 -

中野隆人 川上英夫*
山科 創

1. 緒言

官能性オリゴマー・溶媒系溶液を用いたWPC化における注入性と材内ポリマー分布について前報¹⁾で報告し、この方法によるWPC化がオリゴマー濃度の変化に伴う溶液粘度の調節により、材表層部に限定した含浸から均一含浸のWPCまで調整できるという特徴を有していることを示した。

ところで、このオリゴマー・溶媒系溶液によるWPC化では、オリゴマー、溶媒、木材三者間の相互作用が細胞壁へのオリゴマーの浸透性、オリゴマーの特性、重合条件とともにバルキング（重合後の材の膨潤）に影響を与えることが考えられ、また調製されたWPCの諸物性にも影響すると思われる。そこで、本報では、オリゴマーとして特性の異なる2種の官能性オリゴマーを用い、これに溶媒としてアセトンを加えた溶液を注入液としてWPC化を試み、注入時の膨潤挙動及びバルキングについて、オリゴマー特性、重合条件等との関連で検討を加えた。

なお、本報告の一部は第30回日本木材学会（昭和55年4月、京都市）において発表した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材として、ミズナラの $3^{(R)} \times 3^{(D)} \times 0.5^{(L)}$ cmの二方柱試片を105℃、24時間乾燥し、絶乾として用いた。

2.2 注入液

官能性オリゴマーとしては市販のオリゴエステルアクリレート（商品名、アロニックスM5700、M8030）を用いた。これらオリゴマーの性状を第1表に示す。なお両者の分子量はGPC測定の結果ほぼ同じで200

第1表 オリゴマーの種類と性状

性状	M5700	M8030
官能性	単官能性 (OH基含)	多官能性
粘度 (cps/25°C)	200±100	800±300
酸価 (mgKOH/g)	1以下	1以下
比重 (25°C)	1.15~1.17	1.12~1.14

〔株産試月報 1982年1月〕

~300であった。

両オリゴマーそれぞれの単独系および両者を所定割合で混合した系にアセトンを加え、所定のオリゴマー濃度に希釈し、さらに開始剤としてBPO(過酸化ベンゾイル)を加えた溶液を注入液とした。

2.3 注入, 重合処理

注入は減圧法でおこなった。すなわち, 絶乾にした試片を容器に納め, デシケータ内で10~20mmHg, 1時間脱気したのち注入液を徐々に導入し, 常圧にもどし, その後容器をアセトンの蒸散を防ぐため密閉して20の水浴中に静置した。所定の時間経過後試片をとり出し, 付着した残液をとりぞき, 減圧下で一昼夜放置してアセトンを十分除去したのち重合に供した。重合は, 注入処理を終え

た試片を包埋処理を施さずそのまま空気中で加熱することによりおこなった。加熱重合条件は温度70, 100, 130で処理時間1~6時間の範囲である。

なお, 一部の試片について注入液に浸せき中の試片の膨潤の経時変化を測定した。この場合, 減圧注入の際にアセトンの蒸発もしくは材への選択吸着に伴って溶液濃度が変化することが考えられるが, 注入前後の濃度変化を第2表に示す。注入後の濃度変化は2~4%で, 注入前の濃度の高いほど少しづつ大きくなっているが, 両オリゴマー間の差は小さくこれを無視した。

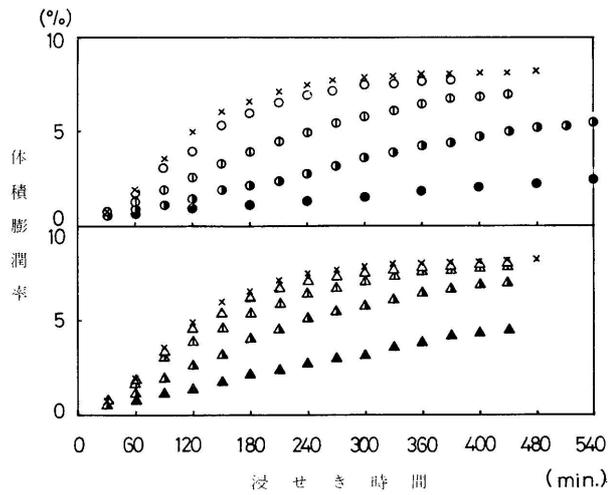
第2表 注入前後の溶液のオリゴマー濃度変化

注入前濃度 (%)	注入後濃度 (%)	
	M8030系	M5700系
10	11.85	11.78
20	22.36	23.35
35	38.60	37.73
50	53.95	53.86

3. 結果と考察

3.1 注入時における材の膨潤挙動

オリゴマーと溶媒の2成分系を木材に注入する場合, 両者の相互作用, ならびに木材への選択的吸着な



アセトンのみ: ×

オリゴマー濃度

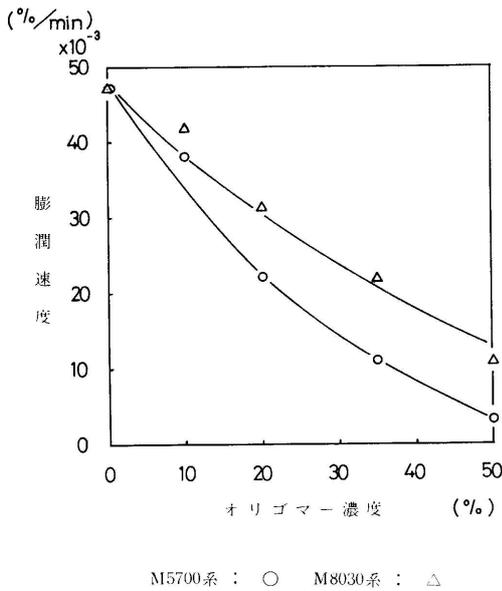
M5700系 10%: ○, 20%: ⊕, 35%: ⊙, 50%: ●

M8030系 10%: △, 20%: ⊕, 35%: ⊙, 50%: ▲

第1図 膨潤率の経時変化

どによって, オリゴマーの細胞壁への浸透性が異なってくると考えられ, ここではオリゴマーと溶媒の相互作用を材の膨潤挙動から考察する。

まず, 両オリゴマーのアセトン溶液による減圧注入後の浸せき時における木材の体積膨潤率の経時変化を濃度別に第1図に示した。体積膨潤率は, 同一濃度で比較すると全体的にM8030の方が高く, またいずれのオリゴマー濃度においても浸せき初期に大きく増大し, その後漸増していく傾向があるが, オリゴマー濃度の高いほど低い値で推移しており, 濃度依存性を示している。この濃度依存性から, 浸せき時の木材の膨潤は主に非プロトン系極性溶媒であるアセトンに負っていると考えられる。そこで, この初期の立ち上がりの傾きを膨潤速度とみなし, 木材への溶媒吸着のひとつの指標と考えて, 両オリゴマーの膨潤速度を濃度別に第2図に示した。両オリゴマーとも濃度の増大に伴い膨潤速度は低下するが, その度合はM5700系が大きく, M8030, M5700両系間の膨潤速度は, オリゴマー濃度50%ではM5700系はM8030系の1/2以下となっている。こうしたM5700, M8030両オリゴマー系の膨潤速度の濃度依存性の差異は次のように考えられる。す

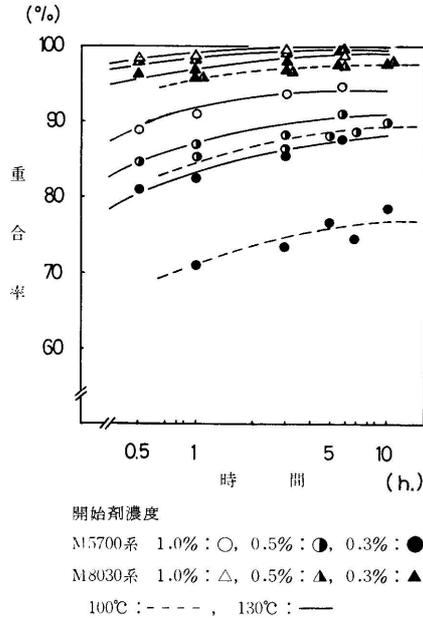


第2図 膨潤速度とオリゴマー濃度の関係

なわち、オリゴマーとアセトンの溶液系における両者の親和性が、M5700に比べM8030の方が小さいために、M8030系ではアセトンの木材への吸着が先行し、初期膨潤に寄与するためと、あるいはM5700はOH基を有し木材との親和性がM8030より大であるために初期において木質表面に吸着され、このことがアセトンの木材への吸着を妨げるためとの両面が一応考えられる。オリゴマー単独の木材への膨潤能は、その性状からみてM5700の方が大であると考えられるが、注入時の膨潤能はオリゴマー・溶媒系ではオリゴマー、溶媒、木材三者間の相対的な相互作用に左右されると推察される。ところでオリゴマーの細胞壁への浸透性は極性溶媒であるアセトンによって形成された一時毛管の有効吸着面積に影響されると考えられ、またオリゴマー、溶媒の相互作用は溶媒除去過程の溶質移動に関与し相互作用が大きい場合、細胞壁への移動量ほ大きくなるとの報告²⁾がある。したがって、これらを考慮しM5700、M8030両オリゴマー系を比較すると、膨潤速度の結果から推察される相互作用の差異から細胞壁へのオリゴマーの浸透性はM5700がM8030に比べ大きいと思われる。

3.2 材内重合とバルキング

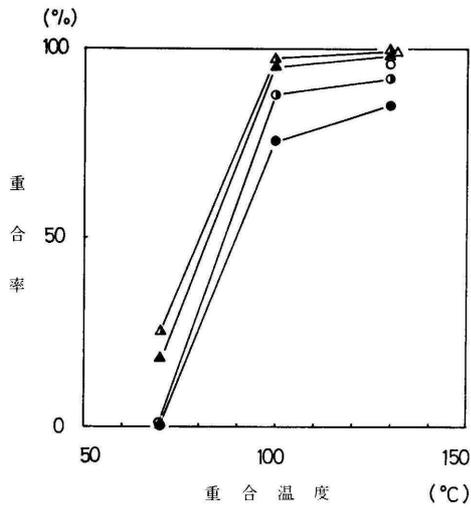
WPC化に伴うバルキングは、細胞壁中のポリマーの存在状態やポリマー形成時の重合条件などによって異なると考えられ、また寸法安定性などの諸物性への影響が大である。そこで、次にオリゴマーの重合特性について検討し、さらに注入時の浸せき時間、オリゴマーの重合特性がバルキングに及ぼす影響について検討を加える。



第3図 M5700系、M8030系の重合曲線

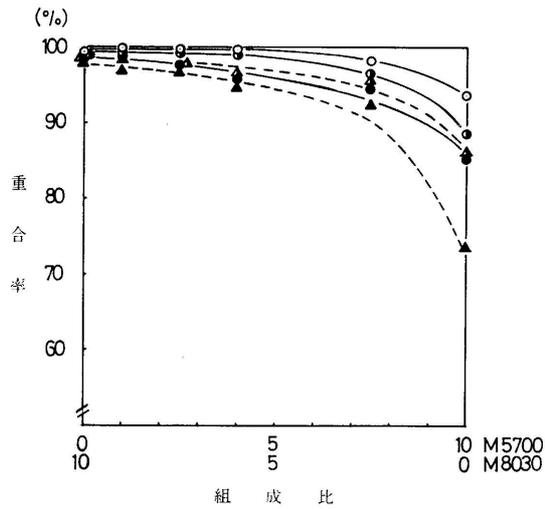
第3図に、それぞれ 130、100 で開始剤濃度をかえて重合したときの重合率の経時変化を M5700系、M8030系について示した。なお、注入液濃度は 85%とし、重合率の算出は既報³⁾と同様におこなった。

まず、重合率について概観すると、両オリゴマーともいずれの重合条件においても重合開始後 0.5~1.0時間 で70%以上の重合率を示し、本実験の範囲内では初期の立ち上りは認められず、さらに短時間側にあると推察され、両オリゴマーとも重合速度はきわめて大であると判断された。また両オリゴマーの重合率に対する重合条件の影響はM8030系に比べM5700系の方が大である。そこで重合条件の影響を詳細にみるために第4図に重合率に対する重合温度の影響を各開始剤濃度



記号は第3図と同じ
重合時間 6 h.

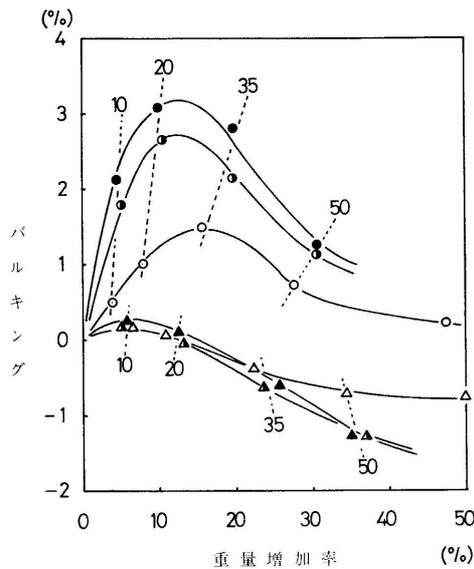
第4図 開始剤濃度、重合温度の重合率への影響



重合時間 130°C : 3 h., 100°C : 6 h.
開始剤濃度(%) 1.0 0.5 0.3
130°C ○ ● ●
100°C ▲ ▲

第5図 混合系における組成比上と重合率の関係

別に示した。重合率は加熱時間6時間の値である。両オリゴマーとも100より低い温度では重合率が大きく低下し、また100以上の温度における開始剤濃度の影響はM5700系で顕著にあらわれ、開始剤濃度の低下に伴う重合率低下の割合がM8030系に比べ大であった。一方、M8030系は100以上の温度では開始剤濃度、重合温度の影響はほとんどないものと判断された。こうした結果は、ひとつにはM8030が多官能型で反応性が高く、比較的重合条件の影響をうけにくく、他方M5700では単官能型であるために重合温度、開始剤濃度の影響が大きいことによるものと考えられる。次に、第5図にこうした反応性をもつ両オリゴマーを混合した混合系の重合率に対する組成比の影響を各重合条件で示した。いずれの重合条件においてもM5700の添加量の増大に伴い重合率は低下し、その割合は重合温度の低いほど、開始剤濃度の低いほど大である。この重合率の低下は組成比M8030/M5700が3/7程度まではほぼ直線的であるが、それ以上M5700の組成比が増大すると急激な低下をきたす。このことは、M8030が多官能型であり架橋剤的はたらきをするため、M8030の添加が重合率を高める作用を顕著にするためであると思われる。



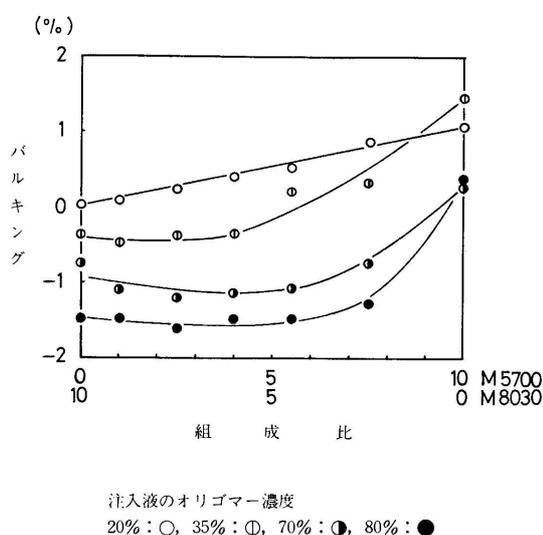
図中の数値は注入液のオリゴマー濃度(%)

浸せき時間
1 h. 4 h. 7 h.
M5700系 ○ ● ●
M8030系 △ ▲ ▲

第6図 バルキングと重量増加率との関係

こうした重合性を有するオリゴマーによって調製した WPC の重合後のバルキングについて次に検討する。第6図にM5700, M8030両オリゴマー系について重量増加率とバルキングとの関係を注入時の各浸せき時間について示した。重合は開始剤濃度 1% で130 3 時間の加熱重合で行った。図中数値は注入時のオリゴマー濃度である。まずM5700系についてみると、バルキングは重量増加率10~15%(オリゴマー濃度20~35%)にピークを有し、浸せき時間が長くなるほどバルキング量が増大し、増大の程度は低い重量増加率側、すなわち低オリゴマー濃度において著しい。他方、M8030系では重量増加率5%あたりにわずかのピークを示し、10%以上ではバルキング量は負の値をとる。また浸せき時間が長くなると、重量増加率10%以下では幾分増大し、10%以上では逆に収縮が大であった。こうした結果は、オリゴマーの重合特性によるポリマー形成時の収縮力と注入時における細胞壁へのオリゴマー浸透性から以下のように理解される。オリゴマーのアセトン溶液を注入したときオリゴマー濃度は、アセトンによって形成される有効吸着面積と細胞壁内に残留するオリゴマー量に対し逆の効果を与えると思われる。すなわち、オリゴマー濃度が低い場合、アセトン比率が高いため形成される有効吸着面積は大であるが細胞壁内に残留するオリゴマー量は低く、濃度が高い場合、この逆の効果をもたらすと考えられる。したがって、細胞壁内に残留するオリゴマー量はある濃度で最大値をとるものと推察される。この結果、M5700は単官能型であるためポリマー形成時の収縮力が小さいこともあり、重量増加率10~20%(オリゴマー濃度20~35%)にピークを有する結果になったものと思われる。さらに浸せき時間が長くなると細胞壁へのオリゴマーの浸透は大となり、その程度は低いオリゴマー濃度でより大きいと予想される。また、溶媒除去後の重合において低い重量増加率ではオリゴマー量が少ないためポリマー形成時の収縮力そのものも高い重量増加率の場合に比べ小さいと考えられる。したがって、浸せき時間が長くなることによって、バルキング量は増大しその程度は低い重量増加率(低オリゴ

マー濃度)で大となったものと推察される。他方、M8030系では、多官能型であるために、重合によって網目状ポリマーを形成し収縮性が大きく、その結果10%以上の重量増加率でバルキングが負の値となったと考えられる。浸せき時間の影響であるが、低い重量増加率ではM5700系と同様にオリゴマーの浸透の増大に伴いわずかながらバルキング量が増えたと考えられる。重量増加率10%以上での浸せき時間の影響であるが、これは浸せき時間が長くなることにより細胞壁内により多くのオリゴマーが存在し、これと内腔に沈積されたオリゴマーとがポリマー形成時に一体化して収縮することによるのではないかと推察されるが、今後さらに検討を要すると考える。



第7図 混合系における組成比とバルキングの関係

第7図にM8030とM5700の混合系でのバルキングと組成比との関係を注入液のオリゴマー濃度別に示した。オリゴマー20%ではM5700の組成比の増大に伴いバルキングは直線的に増大し、それ以上の濃度では凹型の曲線を描き濃度が高くなるほど収縮は大きくなり、M5700の組成比の高いところから立ち上がる傾向を示した。このことから、多官能型と単官能型の混合系において多官能型オリゴマーの影響が著しいことがわかる。これは重合性と第6図で示した多官能オリゴ

第3表 バルキングに及ぼす重合条件の影響

重合温度	130°C									100°C					
	1.0%			0.5%			0.3%			0.5%			0.3%		
	P	Wi	ΔV	P	Wi	ΔV	P	Wi	ΔV	P	Wi	ΔV	P	Wi	ΔV
M8030 / M5700															
10/0	99.37	64.67	-1.55	99.59	59.41	-1.14	98.51	54.64	-0.96	97.80	63.43	-1.00	97.81	60.11	-0.51
9/1	100.18	58.35	-1.53	99.38	57.10	-1.44	98.51	56.69	-1.48	98.52	56.24	-0.76	96.90	57.83	-0.58
7.5/2.5	99.79	60.78	-1.67	99.25	59.00	-1.46	97.71	60.88	-1.49	97.82	61.44	-0.79	96.94	60.83	-0.81
6/4	99.86	58.44	-1.18	99.00	64.67	-1.33	95.72	57.84	-1.07	96.71	58.94	-0.47	94.62	60.15	-0.33
2.5/7.5	98.14	61.97	-1.23	96.70	59.70	-0.96	94.73	63.78	-0.76	95.82	64.77	-0.55	92.98	60.96	-0.28
0/10	93.76	61.23	0.32	88.75	59.15	0.47	85.29	59.28	0.85	86.15	65.65	0.62	73.63	51.36	0.88

注) 重合条件は、130°Cでは3h., 100°Cでは6h., 注入液濃度は85%, 浸せき時間は1h.
表中のP, Wi, ΔVは、それぞれ重合率, 重量増加率, バルキングを表す

マーであるM8030の収縮性の影響が大きいことによるものと思われる。

そこで、次に重合条件がバルキングに及ぼす影響について第3表に示した。重合率は、各条件でM5700単独系をのぞいてほぼ95%前後の値を示すが、バルキングは開始剤濃度の高いほど、重合温度の高いほど小さな値となる傾向を示す。このことは重合速度が重合率に比べバルキングに対してより大きく影響していることをうかがわせる。ところで、モノマーにおける共重合に関して重合速度は開始剤濃度の1/2乗に比例するという、いわゆる Square root の法則がある。本実験に用いたオリゴマーの動力学知見は不明であるが、モノマー系における Square root の法則から類推すると、第3表におけるバルキングに対する開始剤濃度の影響は、ひとつにオリゴマーの重合速度が関与しているのではないかと考えられる。

以上の結果から、官能性オリゴマー、溶媒系溶液によるWPC化でのバルキングは浸せき時間、重合条件、オリゴマーの重合特性に大きく影響されると考えられた。また、従来のモノマー系によるWPC化におけるバルキングと異なる点としてきわめて低い重量増加率においてバルキングが最大値をとることがあげられる。このことは、オリゴマーがモノマーに比べ分子量が大きく細胞壁への浸透は困難であり、主に溶媒に依存することなどによると思われる。

4. 結論

官能性オリゴマー・溶媒系溶液を用いたWPC化における注入時の膨潤挙動、重合性、重合後のバルキングについて検討した。結果を要約すると以下のとおりである。

細胞壁へのオリゴマーの浸透性は、注入浸せき時の膨潤挙動の結果からオリゴマー、溶媒、木材三者間の相互作用が関与すると推察された。材内重合においては、重合速度はきわめてはやいが単官能型のオリゴマーでは重合率の温度、開始剤濃度依存性がみられ、他方、多官能型ではそれらの依存性が低かった。重合後のバルキングは、オリゴマーの重合特性、重合条件、浸せき時間によって異なり、また単官能型のオリゴマーではきわめて低い重量増加率にバルキングの最大値を有し、モノマー系と異なる結果を示した。

文 献

- 1) 中野隆人はか2名: 林産試月報, 351, 4 (1981)
- 2) 長沢長八郎ほか3名: 木材誌, 18, 207 (1972)
- 3) 中野隆人はか2名: 林産試月報, 336, 1 (1980)

- 林産化学部 木材化学科 -
- *特別研究員 -
(原稿受理 昭56.11.14)