

- 研究 -

樹脂低含浸処理による木材の改質 (第6報)

- 官能性オリゴマー・溶媒系溶液で調製したWPCの吸湿・吸水挙動 -

中野 隆人 川上 英夫*
山科 創 中村 史門

The Improvement of Wood by Impregnation with Low Content of Resins ()

-The dimensional stability and hygroscopicity of WPC prepared with functional oligomer solutions-

Takato NAKANO
Hajime YAMASHINA

Hideo KAWAKAMI
Humito NAKAMURA

Examination was made of the dimensional stability and hygroscopicity of WPC prepared with functional oligomer solutions. The results were as follows:

(1) The OH group of polymers in wood had their hygroscopicity decreased by a low weight increase but increased by a high weight increase. The relationship between ASE (anti-swelling efficiency) and MEE (moisture excluding efficiency) became a unique one owing to the bulking effect, the loading effect and the characteristics of oligomers.

(2) With the WPC prepared with a blend solution containing two different kinds of oligomers, the ASE and the MEE increased with the increase in composing OH oligomers when the weight increase was small, i.e., 18%, but they decreased when the weight increase was large, i.e., 47%.

(3) The effect of a solvent was greater upon ASE than upon MEE. The greater the swelling degree of a solvent was to wood, the more influential the solvent was, and the tendency was that DMF > MeOH > acetone > benzene.

官能性オリゴマー・溶媒系溶液で調製したWPCの吸湿(水)性, 寸法安定性について検討した。

結果は以下のとおりである。

(1) OH基を有するオリゴマーを用いたWPCでは, 材内で形成されたポリマーのOH基は低い重量増加率では吸湿性を抑制し, 高い重量増加率では吸湿に関与すると推察された。ASEとMEEの関係は, 充てん効果, バルキング効果, オリゴマーの特性により特異な関係を示した。

(2) 異なる2種のオリゴマーの組成比をかえて調製したWPCのASE, MEEは, 低い重量増加率(18.6%)、ではOH基を有するオリゴマーの組成比の増大に伴い増大し, 高い重量増加率(47.1%)では減少した。

(3) 溶媒の影響はMEEに対して小さく, ASEに対し大であった。その程度は, DMF > メタノール > アセトン > ベンゼンの傾向を示し, 木材に対する膨潤能が大きい程大であった。

1. 緒言

木材の寸法安定化をはかる手法のひとつとして、WPC化がある。これらの多くはメチルメタアクリレート (MMA), スチレン (St) などの疎水性モノマーによるものであった。最近では、木材の特徴である吸脱湿機能を保持させる観点から2-ヒドロキシエチルメタアクリレート (HEMA), ポリエチレングリコールメタアクリレート (PEGMA) など親水性モノマー, オリゴマーを疎水性モノマーと材内共重合させるなどの試みもなされている^{1), 2)}。著者らは従来から行われてきたモノマーによるWPC化に代わって、親水性あるいは疎水性の官能性オリゴマーを用いた低含浸WPC化を検討しており、既報³⁾ではオリゴマー・水系エマルジョンの注入重合処理により、吸脱湿性を有した形での寸法安定化がはかれることを報告した。

本報では、既報³⁾にひきつづき、低含浸処理という観点から重量増加率50%以下の領域を対象として、官能性オリゴマーをアセトンを中心とした種々の溶媒で溶液としこれを用いて調製したWPCの吸湿 (水) 性と寸法安定性について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材及び注入液

供試材として、105^(R), 24時間乾燥した3^(R) × 3^(T) × 0.5^(L) (cm) のミズナラを用いた。

オリゴマーは既報³⁾と同様、オリゴエステルアクリレート M5700, M8030 (東亜合成化学工業製, 化学構造を第1表に示す) の2種を用い、溶媒としては主としてアセトンを用いた。このほか、溶媒の影響をみる

第1表 オリゴマーの化学構造

オリゴマー	化学構造
M5700	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_t\text{H}_s$ <p>2-ヒドロキシ-3フェノキシプロピルアクリレート</p>
M8030	$\text{A}-\left(\overset{\text{A}}{\underset{ }{\text{X}}}-\overset{\text{A}}{\underset{ }{\text{Y}}}\right)_n-\text{X}-\text{A}$ <p>A: アクリル酸 X: 多価アルコール Y: 多塩基酸</p>

ために、非極性溶媒のベンゼン, 非プロトン性極性溶媒のN, N-ジメチルホルムアミド (DMF), プロトン性極性溶媒のメタノールを一部用いた。

これらの溶媒に、2種のオリゴマーを単独あるいは混合したうえ所定の濃度で溶解させ、開始剤として過酸化ベンゾイル (BPO) を対オリゴマー比1%の割合で添加したものを注入液とした。

2.2 注入, 重合処理

デシケータ中の容器に試片を静置し、10~20mmHgで30分減圧後、注入液を導入し常圧にもどしたうえ、容器を密閉し20℃で24時間浸せき放置した。浸せき後、試片を一昼夜風乾し、さらに減圧乾燥し溶媒を十分除去したのち、130℃で3時間加熱重合した。

2.3 吸湿 (水) 性と寸法安定性の測定

重合試片を20℃, 密閉容器内のKNO₃飽和水溶液上 (94%RH) に30日間静置して吸湿率, 膨潤率を測定し、次いで20℃の蒸留水中, 水面下3cmに30日間浸せきして吸水率, 膨潤率を測定した。ASE (抗膨潤能), MEE (抗吸湿能), WEE (抗吸水能) はそれぞれ無処理材, 処理材の平衡吸湿 (水) 率及び体積膨潤率から求めた。ASE, MEEの算出は既報と同様である³⁾。なおWEEは次式によって示される。

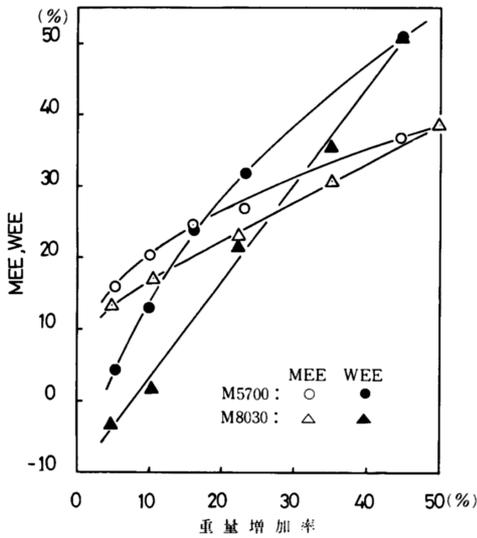
$$\text{WEE} = \frac{\text{無処理材の吸水率}(\%) - \text{処理材の吸水率}}{\text{無処理材の吸水率}(\%)} \times 100$$

3. 結果と考察

3.1 充てん効果とバルキング効果

一般に寸法安定性に関与する因子としては充てん効果とバルキング効果が考えられている。そこで官能性オリゴマー・溶媒系溶液で調製したWPCの吸湿 (水) 性, 寸法安定性に及ぼすこれら因子の影響について検討した。溶媒としてはアセトンを用いた。

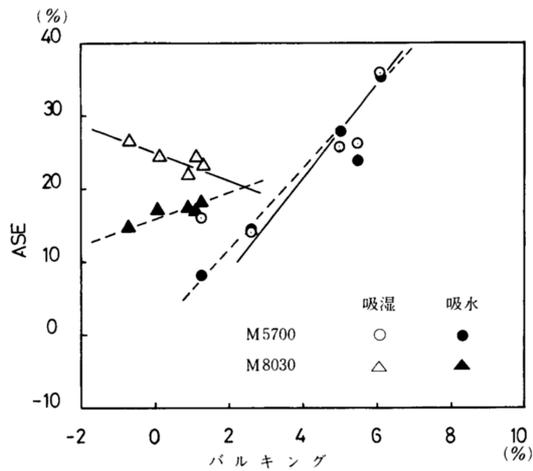
第1図にMEE, WEEと重量増加率の関係を示した。MEE, WEEとも0~50%の重量増加率の範囲ではM5700 > M8030で漸増の傾向があるが、両オリゴマーの差は15%までは大となりその後減少した。この重量増加率の増大に伴う MEE, WEEの漸増は木材中の空げきにポリマーが存在することによる効果,



第1図 MEE, WEE と重量増加率の関係

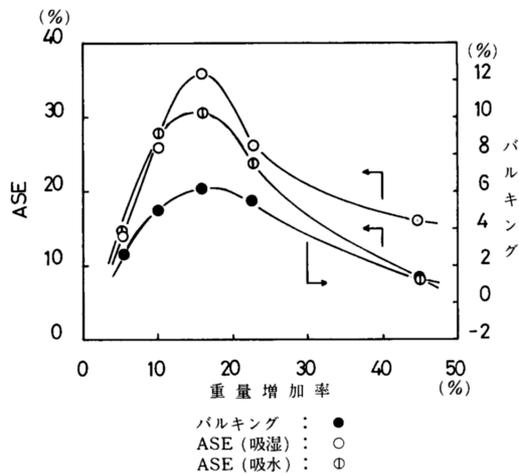
すなわち充てん効果によるものと考えられる。ところで、M5700はOH基を有し親水性であるにもかかわらず疎水性のM8030に比べ高いMEE, WEEを示している。これはひとつにはOH基の存在によってM5700と木材との親和性が高まり、木材内の吸湿サイドがM8030に比べ何らかの形で有効にブロッキングされるためではないかと考えられる。そして、重量増加率の増大に伴いこのブロッキングに関与しない残余のポリマー量が増大し、ポリマー中のOH基が次第に水分吸着に関与してくるためにM5700のMEE, WEEの増加の割合が減少し、重量増加率50%あたりでM8030と等しくなったものと推察される。このことはOH基の存在が必ずしも吸湿性の増大にのみ関与するものではないことを伺わせるものであり興味深い。

第2図にASE (吸湿, 吸水) とバルキングの関係を示した。M5700は吸湿, 吸水ともに正相関を示しほぼ直線となるが、吸湿ではバラツキが大であった。他方、M8030では吸湿, 吸水ともに直線となるが前者は負、後者は正相関を示した。ところでWPCの寸法安定性に関して、ASEとバルキングの相関はわずかの事例を除いて正相関であった⁴⁾。したがって、第4図の吸湿でのM8030の結果は従来の結果からみて特異の現象であるといえる。そこで、ASEを充てん効果とバ

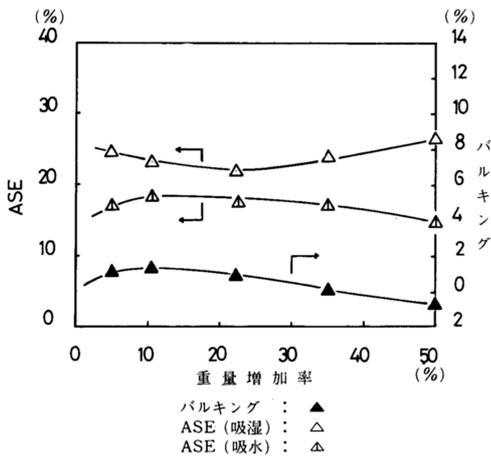


第2図 ASEとバルキングの関係

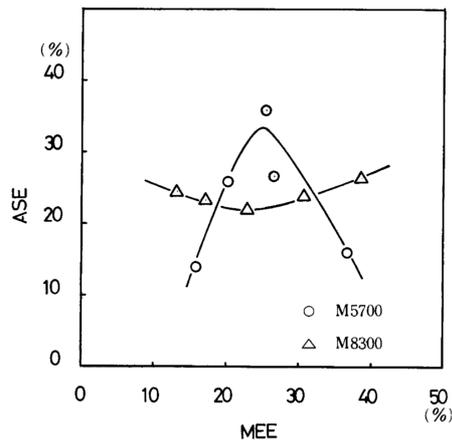
ルキング効果の双方から検討するために第3図の(1), (2)に重量増加率に対してASE, バルキングをあわせて示した。充てん効果とバルキング効果は分離できないので重量増加率に対するASE, バルキングの曲線の類似性からバルキング効果と充てん効果の寄与を検討する方法をとった。この方法は十分とは言えないが定性的な知見を与えるものと考えられる。まず第3図の(1)に示したM5700について検討する。吸湿, 吸水のASEとともにバルキングを示す曲線にほぼ似た傾向を示し、吸湿では重量増加率45%で幾分ASEが低下する。したがって、曲線の類似性からみてM5700では吸湿, 吸水のASEはともにバルキングの影響が大きい



第3図 - (1) M5700におけるASE, バルキングと重量増加率の関係



第3図 - (2) M8030におけるASE, バルクィングと重量増加率の関係



第4図 吸湿時のASEとMEEの関係

と一応考えられる。そして、重量増加率45%あたりでは第1図で示したように残余ポリマーの吸湿によりASEが低下したものと思われる。他方、第3図の(2)に示したM8030では、吸水のASEがバルクィングと類似の曲線を描くのに対し、吸湿のASEは重量増加率20%あたりから増大の傾向を示した。したがってM8030は吸水ではバルクィングの影響が大きいものと考えられるが、他方吸湿では重量増加率20%以上ではバルクィング以外の要因によってASEが増大したものと推察される。この要因としては、材中にポリマーが存在することによる吸湿の抑制、あるいは吸湿に伴う膨潤の抑制などが考えられる。

以上のことから第2図の結果は以下のように理解される。すなわち、吸水においてはM5700, M8030とも材内ポリマーの充てんによる効果よりはむしろバルクィング効果が大きく作用し、ためにASEとバルクィングの関係は正の相関を示しほぼ直線になったものと考えられる。一方吸湿では、M5700においてはバルクィング効果が大きいであるが高重量増加率ではポリマーの特性すなわちOH基による水分吸着への寄与などによる影響もあり、ASEとバルクィングの関係は正の相関を示すもののバラック結果になったものと思われる。またM8030では20%以上の重量増加率においてバルクィングが低下するものの充てん効果の寄与のためにASEが増大し、その結果ASEとバルクィングの相関が負を

示したものと理解される。

第4図にASE (吸湿) とMEEの関係を示した。

M5700はMEEに極大をもつ曲線となり、M8030では逆にMEE20%に極小をもつ曲線となった。この結果は一見特異な現象に見えるが、第1図に示したようにMEEと重量増加率 (W_i) の関係がおよそMEE W_i の関係があることを考えれば、第3図のASE (吸湿) と重量増加率の関係からみて当然の結果である。すなわち、MEE W_i であればASE vs. MEEはASE vs. W_i とほぼ同じ傾向を示すはずだからである。ちなみに、第4図の結果は第3図のASE (吸湿) vs. W_i ときわめて類似している。したがって、ASE (吸湿) とMEEの関係が一見特異な関係を示した理由は前述したように低い重量増加率であるにもかかわらずバルクィングが極大値を有し、しかもASEに対しこのバルクィングの影響と充てん効果が関与するためであるといえる。

3.2 オリゴマー組成比の影響

寸法安定性、吸湿 (水) 性の特性の異なるM5700, M8030両オリゴマーの混合系によって調製したWPCの吸湿性寸法安定性に及ぼすオリゴマー組成比の影響について次に検討する。WPCの調製は35%, 70%の2つのオリゴマー濃度で行い、溶媒としてはアセトンを用いた。なお、重量増加率は35%の系で18.6%, 70%の系で47.1%であった。

第5図に組成比に対するMEEと木質部を基準にして求めた含水率Wmcを示した。まずMEEであるが、35%濃度ではM5700の組成比の増大に伴い増大し、70%濃度では逆に減少傾向を示した。またWmcは35%濃度ではM8030/M5700の組成比が6/4まではほぼ変わら

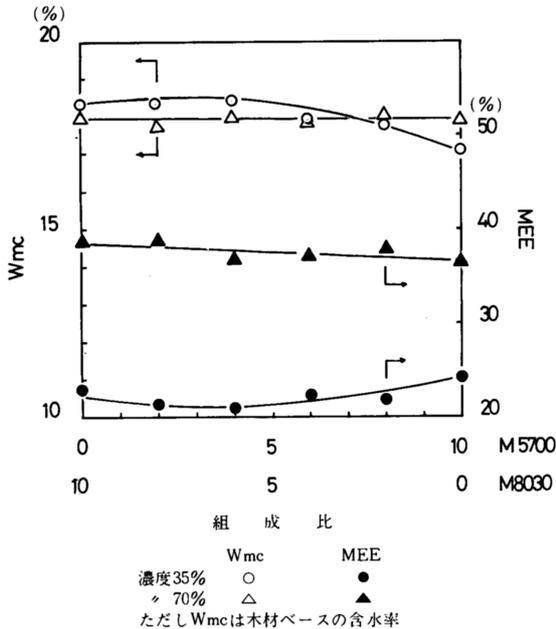
ないがそれ以上組成比が増大すると低下した。他方70%濃度ではWmcは組成比に関係なくほぼ一定であった。このことから35%ではM5700の存在によって木材の吸湿サイトがブロックされ、他方70%濃度ではM5700自身による吸湿が増大するものと考えられる。

次にASE, バルキングに及ぼす組成比の影響を第

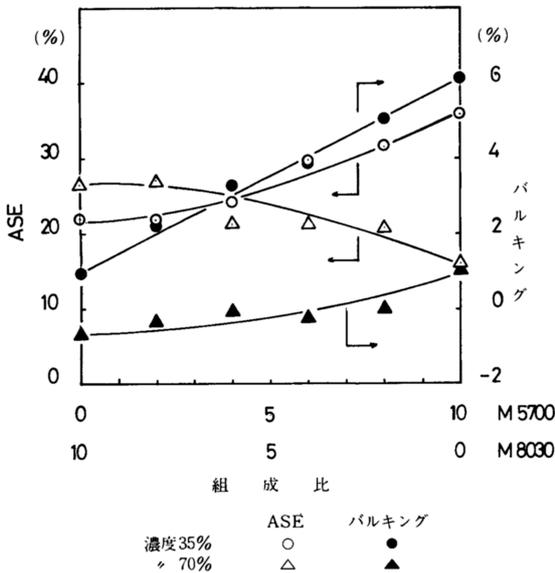
6図に示した。35%, 70%両濃度ともM5700の組成比の増大に伴いバルキングは増加するがその程度は前者の方が大であった。これに対しASEは、35%濃度ではバルキングと同様の傾向を示すが70%濃度では逆にM5700の増大に伴ってASEは減少傾向を示した。前述したように35%で調製して得られた重量増加率18%程度ではM8030, M5700とも充てん効果は低くむしろバルキングの影響の方が大である。そのため35%濃度ではM5700の組成比の増大したものと考えられる。70%濃度の場合はM5700によるバルキングが少ないことから考えて、M5700の組成比の増大によるASEの低下はM5700による吸湿性の増大のためではないかと考えられる。

第7図にASEとMEEの関係を示した。同一濃度でみるとそれぞれ正の相関の直線となるがM5700の組成比の影響は逆である。すなわち、35%濃度ではM5700の組成比の増大に伴い直線にそって右上がりとなり、他方70%濃度では左下がりとなる。また同一組成比でみると、直線の傾きはM8030/M5700の組成比でみると概略10/0 > 8/2, 6/4, 4/6 > 2/8, 0/10で、3区分され、正相関を示すのは組成比が2/8, 0/10の場合である。このことは、第6図に示したようにバルキングのASEへ及ぼす影響が両濃度系で異なることと、調製されたWPCの重量増加率が異なるために吸湿サイトをブロックしない残余のOH基の寄与が違ふことなどによるものではないかと思われる。

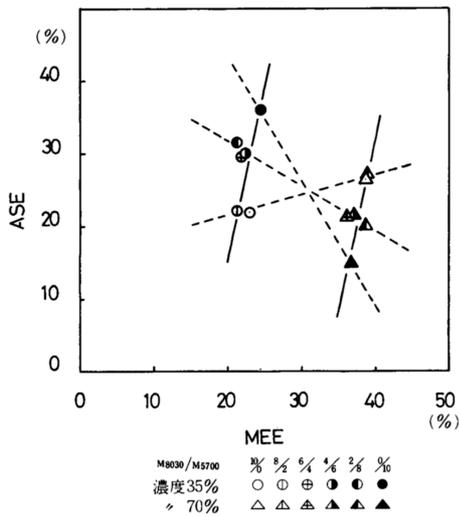
いずれにしても、寸法安定性、吸湿性に及ぼす組成比の影響は単純には結論づけられない。とりわけ、重量増加率の違いによるM5700の組成比の関与の仕方に差異があることについて今後検討



第5図 Wmc, MEE と組成との関係



第6図 吸湿時の ASE, バルキングと組成比の関係



第7図 混合系における吸湿時のASEとMEEの関係

すべき課題であろうと考えられる。

3.3 溶媒の影響

異なる4種類の溶媒のオリゴマー濃度35%溶液にて処理したM5700, M8030両オリゴマー系の浸せき後の含浸率, 体積膨潤率, 重合後の重量増加率, 体積膨潤率を第2表に示す。浸せき後の体積膨潤率は両オリゴマーともベンゼン<アセトン<メタノール<DMFの順に大きくなり, 溶媒の極性が大きくなる程増大する傾向を示し, 含浸率もほぼ同様の傾向を示した。他方, 重合後の重量増加率, 体積膨潤率(バルキング)もほぼ同様の傾向を示すが, M5700, M8030を比較す

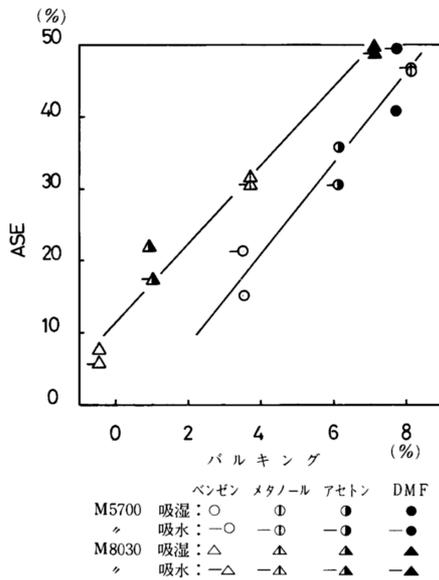
第2表 浸せき後, 重合後の含浸率, 重量増加率, 体積膨潤率

溶媒	オリゴマー	浸せき後		重合後	
		含浸率 (%)	体積膨潤率 (%)	重量増加率 (%)	体積膨潤率 (%)
ベンゼン	M5700	63.2	0.30	15.84	3.49
	M8030	64.3	0.41	21.87	-0.46
メタノール	M5700	94.3	14.83	21.04	8.10
	M8030	82.6	13.42	18.31	3.65
アセトン	M5700	64.5	6.59	15.37	6.13
	M8030	74.4	7.51	22.21	0.91
DMF	M5700	116.8	16.88	25.84	7.69
	M8030	111.7	18.70	23.47	7.12

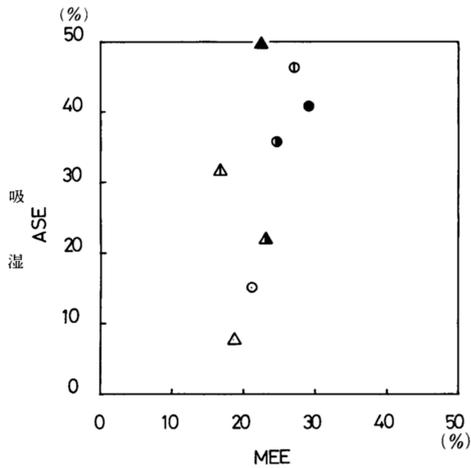
るとその増大の程度は大きく異なり M8030はM5700に比べ浸せき時から重合に至る収縮が大であった。これはM8030が多官能性であり網目状ポリマーを形成するため基材を収縮させることによるものと考えられる。しかしながら, DMFのように極性が大きく木材に対する膨潤能の大きな溶媒ではオリゴマーによる差はあまりないようである。

第8図にASE (吸湿, 吸水) とバルキングの関係を示した。M5700, M8030両オリゴマーともバルキングに対しほぼ直線となるが, 同一バルキング量では吸湿, 吸水の場合ともにM8030の方がM5700に比べ高いASEを示した。このことはひとつにはM5700が線型のポリマーを形成するのに対しM8030が3次元構造のポリマーを形成するために, 吸湿(水)に伴う材膨潤に対する抑制効果がM8030の方が高いためではないかと思われる。しかしながら, バルキング量の違いが異なる溶媒で得られたものであることを考慮すると, 木材, 溶媒, オリゴマー三者間の相互作用が複雑に関与していると考えられ簡単には結論づけられない。

第9図にASE (吸湿) とMEEの関係を示した。図を概観すると, M5700, M8030ともにMEEの変化



第8図 ASE とバルキングの関係



第9図 ASEとMEEの関係（記号は第8図と同じ）

の幅はASEに比べ小さい。ちなみにASEはM8030で7.72~49.87%, M5700で15.09~46.31%であるのに対し, MEEはM8030で16.62~23.02%, M5700で21.23~29.10%である。ところでいずれの溶媒も同一の35%濃度で処理しておりはほぼ同じ重量増加率である。したがって, MEEの変化幅が比較的小さいことは, 極性の大きな溶媒による水分吸着点の増大などの溶媒の種類による影響が本実験の範囲ではあまりないことを示しているものと考えられる。他方ASEは変化幅が大である。これは第8図に示したように主にバルキング効果によるものと言える。

以上のことから, 両オリゴマーとも本実験の範囲では溶媒の影響は主としてASEに寄与しMEEへは少ないと判断される。そして, 影響の程度はDMF > メタノール > アセトン > ベンゼンの傾向を示し, 木材に対する膨潤能が大きい程大であると考えられた。

4. 結論

官能性オリゴマー・溶媒系溶液で調製したWPCの吸湿(水)性, 寸法安定性について検討した。結果を

概括すると以下のとおりである。

(1) OH基を有するM5700は低い重量増加率では吸湿サイトをブロックするが, 重量増加率が高くなると残余のOH基が水分吸着に関与すると推察された。寸法安定性に関して, M5700はバルキング効果が大であるが, M8030の吸湿では重量増加率20%以上で充てん効果が関与するものと考えられた。この結果M8030ではバルキングとASEの関係は負の相関を示した。こうした充てん効果, バルキング効果, そしてオリゴマーの特性などの影響で両オリゴマーともASEとMEEの関係は特異な関係を示した。

(2) 組成比の影響は調整した濃度すなわちWPCの重量増加率で異なり, 35%濃度ではM5700の組成比の増大に伴いASE, MEEが増大するが70%濃度では逆にASE, MEEが減少傾向を示した。

(3) 溶媒の影響はMEEに対して小さく, ASEに対して大であった。これは溶媒が主にバルキング増大に関与するためであると考えられた。その程度はDMF > メタノール > アセトン > ベンゼンの傾向を示し, 木材に対する膨潤能が大きい程大であった。

なお, 本報告の一部は第30回日本木材学会大会(昭和55年4月, 京都市)において発表したものである。

文献

- 1) 往西弘次ほか2名: 材料, 第28巻, 第310号(1979)
- 2) 往西弘次ほか2名: 第31回日本木材学会要旨集(1981)
- 3) 中野隆人ほか2名: 林産試月報, 338, 3(1980)
- 4) 往西弘次ほか2名: 島根大農学部研究報告, No. 13(1979)

- 林産化学部 木材化学科 -

- *特別研究員 -

(原稿受理 昭57.12.3)