

木質材料の改良に関する研究 (第15報)^{※1}

光重合法による木粉—プラスチック複合体の成型とその性質

往西 弘次^{※2}・城代 進^{※3}・後藤 輝男^{※3}

Hirotsugu ONISHI^{※2}, Susumu JODAI^{※3} and Teruo GOTO^{※3}

Studies on the Improvement of Wooden Materials XV.^{※1}

Molding of Photopolymerized Wood Flour- Plastic Combination
and It's Properties

1. はじめに

著者らは加熱触媒重合法^{1,2)}あるいは光重合法³⁾による木材内におけるメタクリル酸メチル (MMA) の重合について検討した結果、グラフト重合体生成量は加熱触媒重合法に比較して光重合法の方が著しく多いことを認めた。しかし、光重合法の場合には光の透過性、照射の均一性などから供試できる木材の形状は木粉、小片などに限定される。そのため、多量のグラフト重合体を含有する木粉—プラスチック複合体をそのまま材料として使用することは困難であり、成型により木質板などに加工する必要がある。

本研究では、木粉内で MMA を光重合させた複合体の成型法、充填剤添加の影響、得られた成型板の曲げ強さ、硬さ、吸湿性などについて検討した。

2. 実 験

2.1 供試材および試薬

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* S. et Z.) 辺材をワイレーミルで40~60メッシュに粉碎したのち、30時間温水で、さらに30時間アセトンで抽出し試料とした。

モノマーとして市販一級の MMA を用いた。常法にしたがって精製をおこない、bp 45~46°C/100mm Hg の留分を用いた。光増感剤として市販特級品の塩化第二鉄をそのまま用いた。

2.2 成型材料の調製

※1 前報 (第14報) 往西弘次・城代進・後藤輝男: 島大農研報 8, 65 (1974)

※2 演習林産加工工場 Division of Wood Science and Technology

※3 改良木材学研究室 Laboratory of Chemical and Physical Processing of Wood

光重合法による木粉—ポリメタクリル酸メチル複合体 (複合体 A) の調製:

前報の方法により第二鉄イオンを吸着させた木粉³⁾ 15g, MMA 75ml および蒸留水 600ml を 500W 高圧水銀灯を装備した内部照射型光化学反応装置 (英光社製 HALOS-PIH-500) 内で窒素ガスをういて反応系をかくはんさせながら、室温で5時間照射した。照射後、反応混合物はただちにガラスフィルターで吸引濾過し、水洗した。ポリマー量は重量増加率から求めた。また、30時間アセトン抽出をおこない抽出されないポリメタクリル酸メチル (PMMA) をグラフトポリマーとして、みかけのグラフト率およびグラフト効率を求めた。得られた複合体 A のポリマー量は 112%, グラフト率は 54%, グラフト効率は 48% であった。

加熱触媒重合法による木粉—PMMA 複合体 (複合体 B) の調製:

ヒノキ辺材チップを過酸化ベンゾイル 0.5% を溶解させた MMA に浸せきさせ、60°C で 24 時間重合をおこなったのち、40~60メッシュに粉碎した。ポリマー量は 124% であった。

混合による木粉—PMMA 複合体 (複合体 C) の調製:

MMA, ベンゼン, アゾビスイソブチロニトリルを用いて、65°C で 7 時間溶液重合をおこない、生成ポリマーをメタノールで沈殿させた。調製は木粉 100 に対して PMMA を 112 混合しておこなった。なお、木粉および PMMA の大きさは 40~60メッシュとした。

2.3 成型法

10×10cm の成型板が得られる成型器に所定量の試料を加え、圧縮圧 100kg/cm² で 30 分間所定温度で加熱

圧縮し、冷却後成型板を取り出した。

成型条件として成型温度（90～240℃）、成型板比重（0.45～0.95）および各種充填剤添加について検討した。充填剤として炭酸カルシウム，ポリプロピレン（PP），ガラス繊維および電子線照射による木粉-プラスチック複合体（SDP，三菱油化製）を用い，それぞれの添加率は11～44%，5.6～33.3%，2.4～9.8%および0～100%とした。

2.4 成型板の吸湿試験

成型板から 20×10×5（厚さ）mm の試験片を切り取り，吸湿率および膨潤率を測定した。測定は硝酸カリウム飽和水溶液上（20℃，90% R. H.）でおこなった。

2.5 成型板の曲げ試験

曲げ試験は JIS Z2113 に準じ，100×10×5（厚さ）mm の試片を用い，スパン長 7cm，荷重速度 1mm/min. で中央集中荷重によりおこなった。

2.6 成型板の硬さ試験

硬さは JIS Z2117 に準じ，成型板のプレス面についてブリネル硬さを測定した。

2.7 表面軟化温度の測定

島津製熱機械的分析装置（TM-20B）を用いて成型板面の軟化温度を測定した。試料面に 10kg/cm² の荷重下で 0.5mm 径の石英検出棒をセットし，40ml/min. の乾燥空気を通じながら，15℃/min. で昇温させ，検出棒が試料内にくい込んだときの温度を表面軟化温度とした。

3. 結果および考察

3.1 成型板の曲げ強さ

成型温度と曲げ強さとの関係：

成型温度の上昇とともに成型板表面色は暗色化を呈し，成型板面の光沢は増大したが，180℃で最大となり，その後表面光沢は低下した。成型温度と曲げ強さとの関係を Fig. 1 に示した。成型温度の上昇とともに曲げ強さおよび曲げ弾性係数は増大し，210℃で最大となり，それ以上の温度で減少した。これは PMMA の熔融と PMMA あるいは木材の熱分解とが影響すると考えられる。すなわち，PMMA の熱変形温度は70～90℃⁴⁾であるので，成形温度の上昇とともにその流動性は増大し，木粉間の空隙がよりよく充填され，曲げ強さおよび曲げ弾性係数が増大すると推定できる。また，210℃以上では PMMA および木粉が熱分解を受け強度低下を示すと考えられる。なお，試験時における成型板の含水率は2～3%で，比重は0.55～0.58であった。

成形板比重と曲げ強さとの関係：

複合体Aを用いて成型板を作成する場合，比重0.45～0.95の成型板を得ることができた。曲げ強さおよび曲げ弾性係数と比重との関係を Fig. 2 に示した。曲げ強さおよび曲げ弾性係数は比重の増加とともに増大した。比重0.95の成型板の曲げ強さは450kg/cm²，曲げ弾性係数

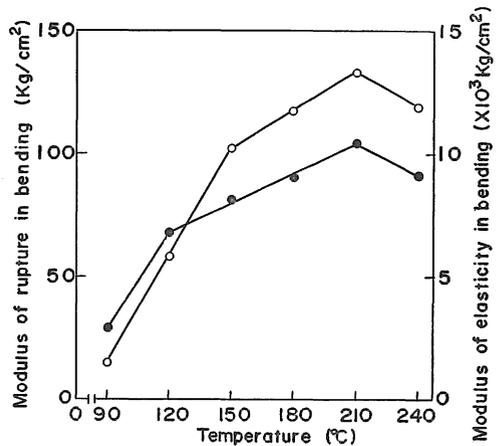


Fig. 1 Effect of molding temperature on bending behavior of molded board
○ : Modulus of rupture
● : Modulus of elasticity

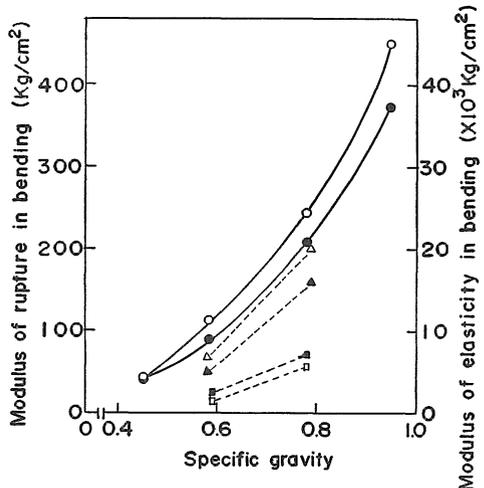


Fig. 2 Effect of specific gravity on bending behavior of molded board
Photopolymerized wood flour-PMMA combination
○ : Modulus of rupture
● : Modulus of elasticity
BPO-polymerized wood flour-PMMA combination
□ : Modulus of rupture
■ : Modulus of elasticity
Blend of wood flour and PMMA
△ : Modulus of rupture
▲ : Modulus of elasticity

は $3.7 \times 10^4 \text{kg/cm}^2$ であった。この強度を同程度の比重をもつハードボードと比較すると、抄造方向の曲げ強さは $400 \sim 450 \text{kg/cm}^2$ であり、ほぼ同程度である。また、比重 0.9 以上のパーティクルボードの曲げ強さは $450 \sim 600 \text{kg/cm}^2$ であり、成型板の曲げ強さは同程度か、いくらか低い傾向である。試験時の含水率は 2.0 ~ 2.8% であった。

複合体 B および C の成型板の曲げ強さと曲げ弾性係数を Fig. 2 に示した。複合体 A の成型板の曲げ強さおよび曲げ弾性係数は複合体 B および C のそれよりもかなり高いことが認められた。PMMA の含有量、木粉および PMMA の形状はほとんど同じであるので、曲げ強さおよび曲げ弾性係数の相違は重合法によると考えられ、その一因として PMMA の分子量と分布、グラフト重合体生成量の差異などが考えられる。

充填剤添加の影響：

一般に充填剤は成型性、強さ、耐熱性、耐衝撃性などの向上のため添加される。充填剤添加量と曲げ強さおよび曲げ弾性係数との関係を Fig. 3 に示した。図より明らかのように、すべての充填剤とも添加率の増加とともに曲げ強さおよび曲げ弾性係数は減少した。曲げ強さと添加率との関係はほぼ直線であるので、充填剤 1% 添加に対する曲げ強さの変化量を求めると、炭酸カルシウムで約 5kg/cm^2 、PP で約 3kg/cm^2 、ガラス繊維で約 10kg/cm^2 であった。また、SDP では 27% 添加において曲げ強さがわずかに増大したが、相対的な傾向は SDP 添加率の増加とともに曲げ強さは減少し、SDP 1% 添加につき約 1kg/cm^2 の減少が認められた。すなわち、充填剤の曲げ強さの減少におよぼす影響は SDP が最も少なく、PP、炭酸カルシウム、ガラス繊維の順に増大した。これは熱圧により連続相となることができ

る PP および SDP と連続相の形成が困難であるガラス繊維および炭酸カルシウムとで曲げ強さの減少率が異なることから、充填剤が連続相の形成を妨害するためであると考えられる。

なお、試験時の比重および含水率はそれぞれ炭酸カルシウムで 0.80 ~ 0.84、1.5 ~ 2.3%、PP で 0.80 ~ 0.82、1.7 ~ 2.0%、SDP で 0.81 ~ 0.86、1.8 ~ 2.1%、ガラス繊維で 0.78 ~ 0.82、2.5 ~ 2.7% であった。

3.2 成型板の吸湿および膨潤性
成型板の 20°C、90% R. H. にお

ける平衡含水率およびそれにとり膨潤率を Table 1 に示した。成型温度が低いほど吸湿率および膨潤率は増加した。これは温度の上昇とともに木粉表面が均一にポリマーコーティングされるためであると考えられる。また、比重と吸湿率および膨潤率との関係は木材の性質と類似し、比重の増加とともに吸湿率は減少し、膨潤率はわずかに増大した。充填剤添加では、炭酸カルシウム、PP、SDP の場合添加率の増加とともに吸湿および膨潤率は減少した。一方、ガラス繊維の添加では吸湿率は無添加のそれとほとんど同じであり、膨潤率は増大した。これらの結果を複合体 B および C の成型板と比較す

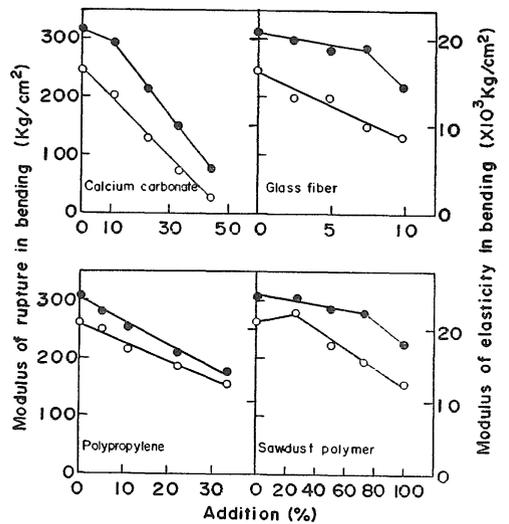


Fig. 3 Effect of filler added to wood flour-PMMA combination on bending behavior of molded board

○ : Modulus of rupture
● : Modulus of elasticity

Table 1 Moisture uptake and thickness increase of molded board

Specific gravity	Molding temperature (°C)	Filler		Equilibrium at 20°C, 90% R. H.	
			Addition (%)	Moisture uptake (%)	Thickness increase (%)
0.58	150			8.2	2.1
0.58	210			7.3	1.6
0.55	240			6.6	1.5
0.45	180			6.7	1.6
0.78	180			6.5	1.7
0.82	210			6.7	1.8
0.83	180)	Calcium carbonate	11	6.5	1.6
0.80	180)		33	4.9	1.5
0.82	210)	Polypropylene	5	5.8	1.8
0.81	210)		22	4.7	1.2
0.78	180)	Glass fiber	5	6.5	2.3
0.78	180)		10	6.2	1.9
0.82	210)	Saw-dust polymer	27	5.7	1.9
0.86	210)		73	4.8	1.6

ると、膨潤率は複合体Bで1.5倍、複合体Cで1.3倍増加した。また吸湿率も1.2あるいは1.4倍増加した。これらはPMMAおよびグラフト重合体生成量の相違によると考えられる。

成型板の膨潤率は長さ方向および幅方向で0.7~1.0%、厚さ方向で1.5~2.0%で、長さ：幅：厚さの膨潤率の比は1：1：2であり、圧縮方向に垂直方向の膨潤率は平行方向の約 $\frac{1}{2}$ であった。

3.3 成型板の硬さ

成型温度と硬さとの関係を Fig. 4 に示した。温度の上昇とともに硬さは増大し、210°C付近で最大に達した。これはポリマーの熔融と流動性に関係すると考えられる。また、成型板比重と硬さとの関係を Fig. 5 に示した。硬さは比重の増加とともにほぼ直線的に増大し、比重0.95で約7kg/mm²に達した。木材の比重と硬さとの関係と比較すると、木口面硬さよりも低く、比重0.5以上では柀目面硬さよりも高いことが明らかになった。同一条件の複合体BおよびCの成型板硬さはかなり低く、複合体Aの約 $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{2}$ であった。充填剤を添加した成型板硬さを Table 2 に示した。すべての充填剤とも添加量の増加とともに硬さは減少した。とくに炭酸カルシウムおよびガラス繊維添加による硬さ減少率は大きく、成分が類似しているSDP添加の場合それはわずかであった。

3.4 成型板の表面軟化温度

成型板面の軟化温度を Table 3 に示した。温度の上昇により表面軟化温度はわずかに高くなった。また、比重の増加とともにそれは高くなり、とくに比重0.78から0.95に増加したとき著しく増大した。複合体BおよびCの成型板の表面軟化温度は複合体Aのそれとほとんど同じで120~130

°Cの範囲内であった。したがって、表面軟化温度はPMMAの軟化に依存すると考えられる。耐熱性のあるガラス繊維あるいは炭酸カルシウムを添加することにより表面軟化温度が高くなると推察されるが、Table 3 に示したように無添加の場合とほとんど同じであった。このことから、成型板構成成分のうち連続相を形成する成分が表面軟化温度を決定すると推定できる。軟化点が比較的高く、連続相の形成が可能であるPPあるいはSDPを添加した場合、表面軟化温度は高くなり、PP添加では10%以上、SDP添加では50%以上で170°C以上に達した。

4. おわりに

光重合法により生成した木粉-プラスチック複合体の成型加工とその性質について検討した。

熱圧成型により比重0.45~0.95までの成型板が得られ、最適成型温度は180~210°Cであった。成型板の曲げ強さはハードボードのそれと同等であった。PP、

Table 2 Brinell hardness of molded board contained filler

Filler	Addition (%)	Specific gravity	Molding temperature (°C)	Hardness (kg/mm ²)
Calcium carbonate	0	0.78	180	5.6
	22	0.83		3.5
	44	0.84		1.6
Polypropylene	0	0.82	210	6.0
	11	0.81		5.5
	33	0.80		4.3
Saw-dust polymer	0	0.82	210	6.0
	27	0.82		5.7
	50	0.82		5.8
	73	0.86		5.1
	100	0.81		4.3
Glass fiber	0	0.78	180	5.6
	5	0.78		4.0
	10	0.78		3.3

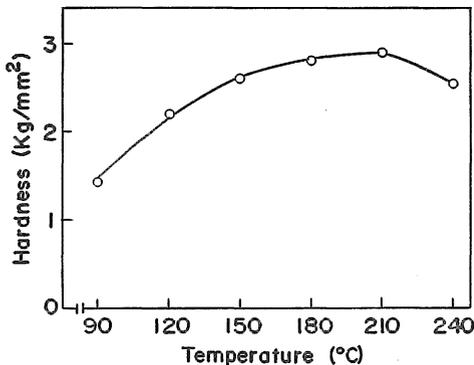


Fig. 4 Effect of molding temperature on Brinell hardness

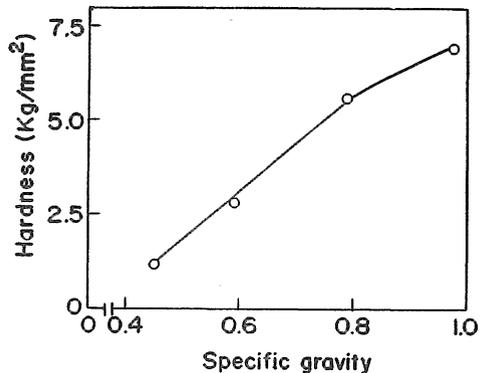


Fig. 5 Effect of specific gravity of molded board on Brinell hardness.

Table 3 Softening temperature of molded board surface

Specific gravity	Molding temperature (°C)	Filler		Softening temperature (°C)
			Addition (%)	
0.57	90			125
0.58	120			125
0.58	150			128
0.58	180	—		128
0.58	210			130
0.55	240			130
0.45	180	—		115
0.78				128
0.95				150
0.82	210	Polypropylene	0	150
0.82			5	155
0.81			11	172
0.81			22	175
0.80			33	173
0.83	180	Calcium carbonate	22	128
0.84			44	130
0.82	210	Saw-dust polymer	27	157
0.82			50	170
0.86			73	175
0.81			100	178
0.78	180	Glass fiber	5	130
0.78			10	132

SDP, 炭酸カルシウム, ガラス繊維などを充填した成型板の曲げ強さは無添加のそれよりも減少した。硬さと比重との関係を木材のそれと比較すると, 木口面硬さよりも低く, 柁目面硬さより高いことが認められた。

吸湿および膨潤性は木材よりも著しく改質された。表

面軟化温度は PP および SDP を添加した場合高くなった。

光重合法による木粉-PMMA 複合体の成型板の物性は本実験に供試した他の木粉-PMMA 複合体の成型板のそれよりも良好であることが明らかになった。この一因として, PMMA の分子量と分布あるいはグラフト重合体生成量の相違が結論される。

本研究は昭和49年度農林水産業特別試験研究費によっておこなった。また実験に協力いただいた専攻生田濃建治氏に感謝します。

引用文献

1. 往西弘次・城代 進・後藤輝男：日化**1973**：837-841, 1973.
2. 往西弘次・城代 進・後藤輝男：島大農研報**6**：61-65, 1972.
3. 往西弘次・城代 進・後藤輝男：島大農研報**8**：65-71, 1974.
4. 本多恵羊：高分子**11**：1152-1153, 1962.
5. 北原覚一・丸山憲一郎：ファイバーボード・パーティクルボード, 森北出版, 東京, 1962, p. 171.
6. 北原覚一・丸山憲一郎：ファイバーボード・パーティクルボード, 森北出版, 東京, 1962, p. 263.
7. 北原覚一：木材物理, 森北出版, 東京, 1966, p. 84.

Summary

The molding of the wood flour-plastic combination which was produced by means of photopolymerization and the properties of molded boards were investigated.

The results obtained are as follows :

- 1) It was possible to produce the molded board under these optimum conditions of molding time : 30 min, molding pressure : 100kg/cm² and molding temperature : 180°C.
- 2) The modulus of rupture and elasticity in bending of molded board increased along with increasing of molding temperature and specific gravity of molded board. The bending properties of molded board contained the filler of polypropylene, calcium carbonate, glass fiber or saw-dust polymer decreased in comparison with those of the control board.
- 3) The Brinell hardness of molded board increased along with increasing of molding temperature and the specific gravity of molded board. It was observed that the Brinell hardness of molded board was higher than that of radial section on wood and lower than that of cross section.
- 4) The moisture uptake and the swelling of thickness of molded board were remarkably decreased in comparison with those of wood.
- 5) The softening temperature of molded board surface was almost the range of 120 to 130°C, but on the molded board contained polypropylene or saw-dust polymer as filler, the softening temperature reached above 170°C.