

コロナ放電前処理によって作製したスチレンWPCの寸法安定性

古野 毅*2, 上原 徹*2, 城代 進*2

Dimensional Stability of Styrene-WPC Made from Corona-pretreated Wood*1 Takeshi FURUNO*2, Tohru UEHARA*2 and Susumu JODAI*2

Synopsis By utilizing corona-pretreatment, wood-polymer composite (WPC) was made with styrene monomer and hinoki (*Chamaecyparis obtusa* Endl.), and its dimensional stability was investigated.

The wall polymer produced was 7% at a maximum, showing a very low value compared with that of MMA (methyl methacrylate)-WPC made by both corona discharge and heat-catalyzed method which were reported previously. The ASE (antischwelling efficiency) of styrene-WPC under moisture absorption showed roughly 20-38% except for the WPC made at a monomer concentration of 100%, and it was not much different from the case of MMA-WPC. The ASE and MEE (moisture-excluding efficiency) were directly proportional to the wall polymer content. So it is clear that in styrene-WPC the dimensional stability was greatly improved by the presence of a small amount of wall polymer. But the wall polymer did not have much effect on the ASE under water absorption and the WEE (water-excluding efficiency).

Less polymer produced by corona discharge in styrene-WPC seems to be due to styrene being harder to polymerize radically compared with MMA so that little polymer was observed in the cell lumina of styrene-WPC. The presence of a little wall polymer is assumed to be restricted to only the vicinity of the intercellular layer. For improving more greatly the dimensional stability of styrene-WPC against moisture absorption as well as water absorption, treatment to make polymer exist in the whole cell walls including the secondary wall would be required.

Keywords: WPC, corona discharge, styrene, wall polymer, dimensional stability.

1. はじめに

前報¹⁾において、前処理としてコロナ放電処理を行った木材にメタクリル酸メチル (MMA) モノマーを注入し、無触媒で加熱重合することによって作製したWPCには最大約80%の見かけ上のグラフトポリマー (以下壁ポリマーと称する) が生成され、良好な抗膨潤能 (ASE) が得られることを明らかにした。

*1 本報告の概要は、第40回日本木材学会大会(つくば, 1990年4月)において発表した。

*2 生物材料工学講座

本研究では引き続き、汎用モノマーの一種であるスチレンを用い、同様にコロナ放電前処理によるWPC作製への適用性、およびその寸法安定性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

木材試料として木理通直で無欠点のヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* Endl.) 心材を用い、大きさ50 (T) × 10 (R) × 4 × (L) mmの試験片を作製した。寸法変化測定用にするため、各試験片の木表側の板目面に約40mmの標線 (接線方向) を墨で引いておいた。これら

の試験片はあらかじめ熱水抽出およびアセトン抽出を行った後、恒温恒湿室（20°C、関係湿度60%）で十分に調湿した。

2.2 コロナ放電前処理およびWPCの作製

コロナ放電前処理は、極板間距離8mm、15kV、60Hzに設定されたパッチ式コロナ放電装置²⁾を用いて、乾燥空気雰囲気下で行った。放電時間は20、60、90、120分の4段階とした。前報¹⁾では1分～10分の短時間の放電処理も行っていたが、生成されるポリマーは非常に少なく、ほとんど効果がなかったため、本実験では実施しなかった。

コロナ放電前処理した試験片は直ちに注入装置に入れ、1時間排気（2mmHg）後、スチレンモノマー-メタノール系溶液を減圧注入した。大気圧下で1時間浸漬した後、アルミ箔でラッピングして70°Cで24時間加熱重合させた。スチレンは市販のものを精製して使用し、モノマー濃度は70、80、90および100%であった。なお、蛍光顕微鏡観察用に0.05%の蛍光染料（Fulvorol Green Gold K）を添加した。

さらに内腔中のホモポリマー（内腔ポリマー）を除くため、ベンゼンで30時間抽出処理を行った³⁾。放電時間120分処理したWPC試験片については、ベンゼン抽出しなかった試験片も調製しておいた。試験片数は1条件4個とした。

2.3 吸湿試験および吸水試験

温度20°C、関係湿度93%で吸湿試験を35日間行い、吸湿率および膨潤率（接線方向）の経線時の変化を測定した。その後吸水試験（20°C）を28日間行い、同様に吸水率および膨潤率を測定した。

平衡値に達した膨潤率、吸湿率、吸水率からそれぞれ抗膨潤能（ASE）、抗吸湿能（MEE）、抗吸水能（WEE）を算出した。

2.4 蛍光顕微鏡および走査電子顕微鏡観察

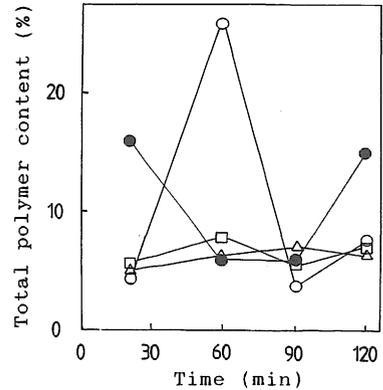
スチレンWPCおよび前報¹⁾で使用したMMA-WPCから代表的なサンプルを選び、スライディングミクロームにより横断面切片（厚さ20～25μm）を得て、プレパラートを作製して落差式蛍光顕微鏡（オリンパスBH-RFL）で観察した。またWPCの柁目面をカミソリ刃で切削あるいは割裂することにより調製し、常法により金蒸着して走査電子顕微鏡（SEM）（JEOL JXA733）で観察した。

3. 結果および考察

3.1 ポリマー生成量

3.1.1 全ポリマー量

コロナ放電前処理によって生成されたスチレンの全ポリマー量と放電時間との関係をFig.1に示す。全ポリ



Remarks: Monomer concentration
□:70% △:80% ●:90% ○:100%

Fig.1. Effect of corona discharging time on total polymer content of styrene-WPC.

マー量とはベンゼン抽出前のポリマー含量、すなわち内腔ポリマーと壁ポリマーを合計したものである。

全ポリマー量は、モノマー濃度90%と100%で値がかなり変動しているが、前報のMMAの場合¹⁾モノマー濃度90%で最大約100%の全ポリマー量が得られたのと比べると、全体に低い値を示した。放電時間120分での全ポリマー量は、モノマー濃度90%で15%、他の3者では大差なく6.7～7.9%であった。既報の加熱触媒重合法によるWPCにおいてモノマー濃度70～100%で60～150%の値³⁾と比べても、非常に低い値である。

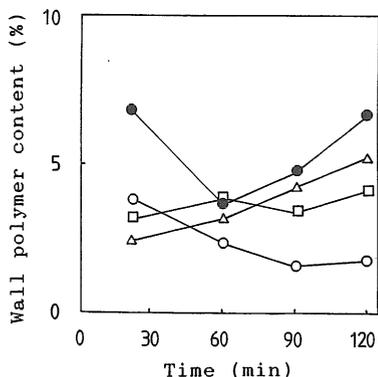
このようにスチレンの場合ポリマーの生成量が少ないのは、コロナ放電処理では細胞壁に生成されたラジカルによって重合が開始されるので、MMAと比べて、スチレンがラジカル重合しにくい性質を持っていることが大きく考えられる。モノマーのラジカルに対する反応速度定数をみると、スチレンの値はMMAの1/2以下である⁴⁾。従って、コロナ放電によって発生したラジカルのエネルギーがスチレンの重合を促進させるほど高くなかったためと考えられる。

重合率と放電時間の関係は、Fig.1とほぼ同様な傾向がみられた。重合率は放電時間120分で5.2～11.6%であり、MMAの場合20～70%であったのと比べても低い値で、この重合率の悪さが低いポリマー生成量をもたらしたと言える。

3.1.2 壁ポリマー量

ベンゼン抽出でホモポリマーを除去することによって得た見かけ上のグラフトポリマーの量、すなわち壁ポリマー量と放電時間との関係をFig.2に示す。

モノマー濃度100%では膨潤能がなく、細胞壁に浸透し難いので、MMAと同様に低い値になっている。細胞壁に



Remarks: Monomer concentration
□:70% △:80% ●:90% ○:100%

Fig. 2. Effect of corona discharging time on wall polymer content of styrene-WPC.

に対する膨潤能のあるメタノール溶媒系で注入した場合、特にモノマー濃度90%で高い値を示す。しかし、それでも壁ポリマー量は最大約7%であり、最大約80%の値が得られたMMAの場合の1/10以下である。また加熱触媒重合法ではモノマー濃度70~90%で30~36%の壁ポリマー量が得られており³⁾、それと比べると、最大壁ポリマー量は約1/5で、非常に少ない値となっている。

生成された全ポリマーに占める壁ポリマー量の割合は、放電時間120分でモノマー濃度70, 80, 90, 100%においてそれぞれ59, 76, 45, 21%となり、MMAの場合と同様な傾向がみられた。スチレンの場合もモノマー濃度70%と80%で、コロナ放電前処理を利用した重合方法により得られたポリマーの大部分は、壁ポリマーであると考えられる。

3. 2 バルキング量

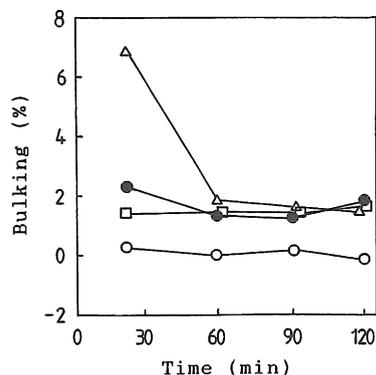
重合後のバルキング量(接線方向)をFig.3に示す。

モノマー濃度100%ではほとんどバルキングしていません、これは壁ポリマー量が少ないことと関係している。溶媒系では2%前後のバルキング量を示した。

ベンゼン抽出後のバルキング量は、モノマー濃度100%ではほとんど0で不変であったが、その他のモノマー濃度では1%前後で、ほぼ2%までの範囲に納まったMMAの場合と同様であった。しかし、加熱触媒重合法ではモノマー濃度70~90%で5~6%のバルキング量を示したのと比べると³⁾、かなり小さい値であった。これも前述した通り、両者の間における生成された壁ポリマー量と大きく関係していると考えられる。

3. 3 吸湿試験

吸湿の結果得られたASE(抗膨潤能)と放電時間との関係をFig.4に示す。



Remarks: Monomer concentration
□:70% △:80% ●:90% ○:100%

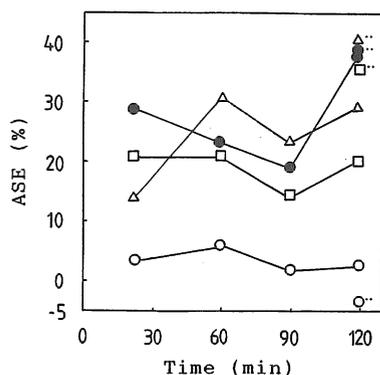
Fig. 3. Effect of corona discharging time on bulking of styrene-WPC.

モノマー濃度100%では寸法安定性の効果はほとんど認められないが、溶媒系ではASEは20~38%の良好な値を示し、MMAの場合(20~50%)と大差なかった。またベンゼン抽出しなかった(未抽出)試料については、モノマー濃度100%以外では、ASEは多少高くなっていた。

ASEは各モノマー濃度において放電時間との間に特に明確な関係はなかった。そこでASEは壁ポリマー量が強く影響していると考えられるので、両者の関係をFig.5に示す。

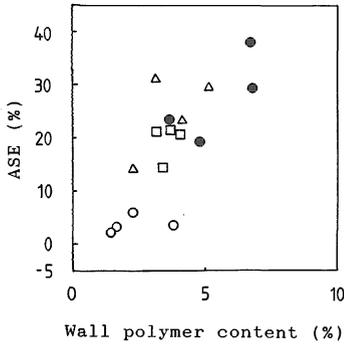
MMAに用いたコロナ放電前処理WPCの場合¹⁾と同様に、両者の間に比例関係が認められ、僅かの壁ポリマー量の増加によって、ASEは40%近くまで向上することが明らかである。

また加熱触媒重合法によるスチレンWPCの場合³⁾40%のASEを得るには約20%の壁ポリマーが必要であること



Remarks: Monomer concentration
□:70% △:80% ●:90% ○:100%
⋯:unextracted

Fig. 4. Effect of corona discharging time on anti-swelling efficiency (ASE) of styrene-WPC in moisture-absorbing test.



Remarks: Monomer concentration
□:70% △:80% ●:90% ○:100%

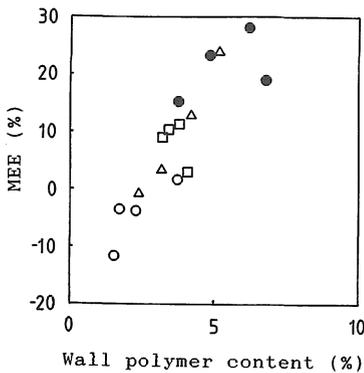
Fig.5. Relationship between antiswelling efficiency (ASE) in moisture-absorbing test and wall polymer content.

を考えれば、かなり効率のよい寸法安定性を得ることが出来る。

次に、MEE (抗吸湿能) と放電時間との関係をFig.6に示す。

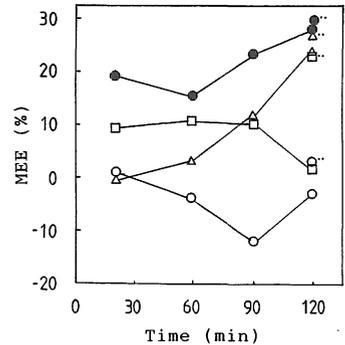
MEEは最大28%で、MMAを用いた場合の半分以下であり、加熱触媒重合法においてモノマー濃度70~90%で45%前後のMEEを示したのと比べると、全般に低い値であった。しかしながら壁ポリマー量が少なかったことを考えると、モノマー濃度100% (マイナスの値) 以外は、条件によっては比較的良好なMEEを示すものと思われる。ここでもMEEは放電時間との間に明確な関係が認められなかった。

そこでMEEと壁ポリマー量との関係を調べてみると (Fig.7)、先のASEと壁ポリマー量との関係 (Fig.5) と同様に、両者の間に明らかに比例関係が認められた。こ



Remarks: Monomer concentration
□:70% △:80% ●:90% ○:100%

Fig.7. Relationship between moisture-excluding efficiency (MEE) and wall polymer content.



Remarks: Monomer concentration
□:70% △:80% ●:90% ○:100%
··unextracted

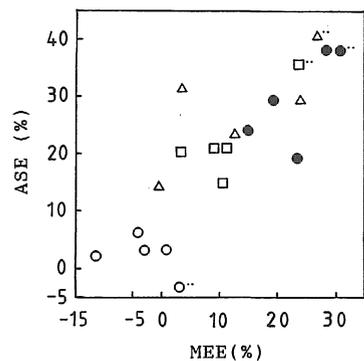
Fig.6. Effect of corona discharging time on moisture-excluding efficiency (MEE) of styrene-WPC.

れはMMAの場合と同様であり、僅かの壁ポリマー量の増加にともなって、吸湿性は大きく改善される。

Fig.8は、ASEとMEEとの関係を見てみたものであり、未抽出の試料も一緒に表示してある。

両者の間に密接な相関関係が認められ、MEEの増加とともにASEはほぼ直線的に向上しているのがわかる。

以上の吸湿試験の結果、僅かの壁ポリマーの増加によって寸法安定性および吸湿性が改善されることは、加熱触媒重合法におけるMMA⁵⁾とスチレン³⁾の場合に報告されている。コロナ放電前処理におけるスチレンの場合、良好な寸法安定性は、壁ポリマーが主として細胞間層から一次壁にかけての領域に分布していること^{6,7)}と密接に関係していると考えられる。これらの領域は細胞壁内で最も膨潤しやすく、そこでのポリマーの存在が壁成分と結合 (グラフト) することによって、あるいはブロックす



Remarks: Monomer concentration
□:70% △:80% ●:90% ○:100%
··unextracted

Fig.8. Relationship between antiswelling efficiency (ASE) in moisture-absorbing test and moisture-excluding efficiency (MEE).

ることによって水分の吸着を阻止し, 寸法変化を低減させる効果が大きいと言われている⁹⁾. 木材-ポリスチレン複合体において壁ポリマーにはホモポリマーよりもグラフトポリマーが多く生成され, その分布は二次壁よりも細胞間層で先行し, この初期に生成する壁グラフトポリマーによって寸法安定性は大きく改善されると報告されている^{8,9)}.

3. 4 吸水試験

吸水試験の結果得られたASEと壁ポリマー量との関係をFig.9に示す.

両者の間に比例関係があるようであるが, 勾配が非常に緩やかで, 吸湿の場合と違って相関も余りよくない. ASEは最大18%で, 吸湿の際のASEの約半分のみしか得られていない. コロナ放電前処理したMMAの場合¹⁾, 両者の間に明確な直線関係が認められ, 最大約45%のASEが得られたのと比べ, また吸湿試験ではMMAとスチレンの間には大差がなかったことを考えると, 吸水試験において大きな相違が生じた.

WEE (抗吸水能) と壁ポリマー量との関係をFig.10に示す.

吸湿試験においてMEEと壁ポリマー量との間に比例関係が認められたが, 吸水の場合には, このWEEと壁ポリマー量との間に明確な傾向は認められなかった. 一部例外的な値を示すものがあるが, WEEは大体10%以下であった. MMAの場合WEEと壁ポリマーの間に直線関係があり, 最大80%のWEEが得られたのと比べると, 著しい相違である.

このように低いWEEを示したのは, 吸水の場合には, 壁ポリマーの存在が非常に少ないことが影響し, そのため吸水に対して余り効果がなく, ASEも全般に低い値を

示したものと考えられる. 既述した通り, 少量の壁ポリマーは細胞間層付近に存在し, 吸湿試験においてはこれがASEやMEEに効果的に寄与したが, 過酷な条件の吸水環境下で良好な寸法安定性を得るためには, これだけでは不十分であり, さらに二次壁へと壁ポリマーを多く生成させる必要があると思われる.

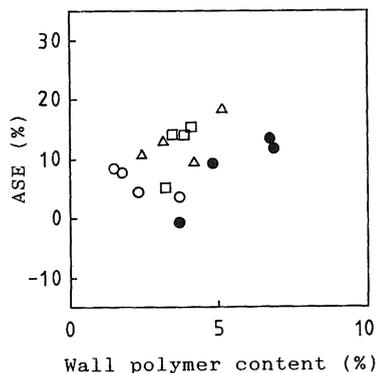
3. 5 蛍光顕微鏡観察

Fig.11は, コロナ放電前処理 (120分) によって作製したMMA-WPCおよびスチレンWPCの横断面の蛍光顕微鏡写真を示す.

通常加熱触媒重合法では, モノマー濃度100%でポリマー含量 (全ポリマー量) が最も高く, 細胞内腔にポリマーが多く充填しているのであるが, 重合方法としてコロナ放電を用いると, MMA-WPCではこのように仮道管内腔に生成されるポリマーは少なく, 所々に散在しているだけである (Fig.11A). また溶媒が添加してなく, 非極性のモノマーだけでは細胞壁へ浸透しにくいいため, 生成される壁ポリマーも非常に少ないので, 細胞間層のみに蛍光が認められるにすぎない.

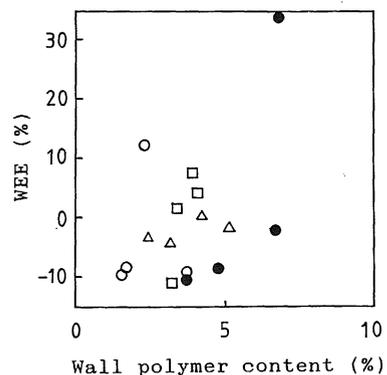
溶媒系で注入すると, コロナ放電によって活性化された細胞壁へモノマーが浸透し, 重合が開始されることによって, モノマー濃度90%で作製したMMA-WPCでは (Fig.11B), 最大100%近くのポリマー含量が得られている. このように大部分の仮道管内腔にポリマーがぎっしりと充填している様子がわかる. 抽出処理すると, 内腔中のポリマーはすべて除去されていた.

モノマー濃度80%の場合では (Fig.11C), 最大72%の壁ポリマー量が得られており, 内腔に分布しているポリマーは少ないが, 細胞壁がかなり膨潤している様子がわかり, また細胞壁全体に緑色の蛍光が明らかに見られる



Remarks: Monomer concentration
□:70% △:80% ●:90% ○:100%

Fig.9. Relationship between antiswelling efficiency (ASE) in water-absorbing test and wall polymer content.



Remarks: Monomer concentration
□:70% △:80% ●:90% ○:100%

Fig.10. Relationship between water-excluding efficiency (WEE) and wall polymer content.

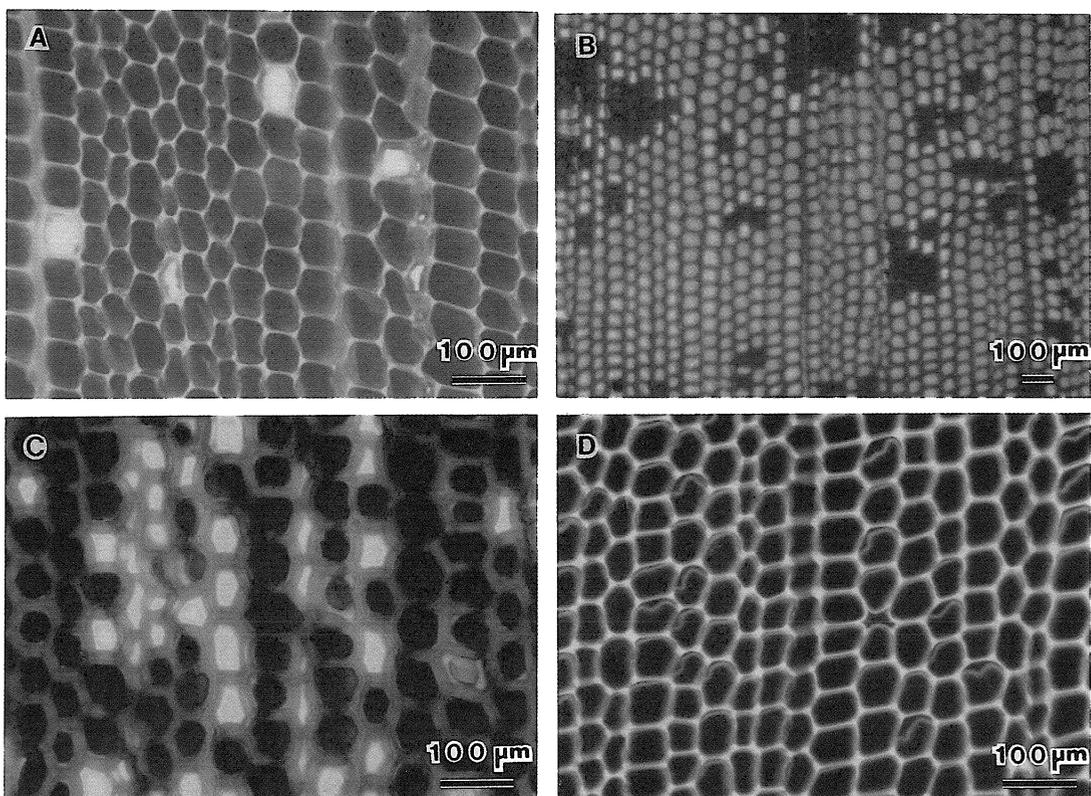


Fig.11. Fluorescence micrographs of transverse sections of WPC specimens, corna-pretreated for 120 min and unextracted.
 A: MMA-WPC made at a monomer concentration of 100%
 B: MMA-WPC made at a monomer concentration of 90%
 C: MMA-WPC made at a monomer concentration of 80%
 D: Styrene-WPC made at a monomer concentration of 90%

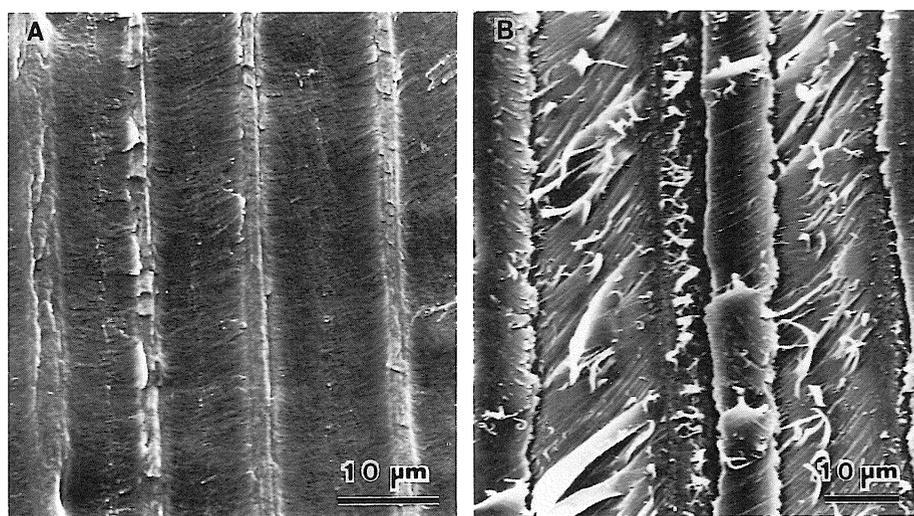


Fig.12. Scanning electron micrographs of fractured longitudinally-radial surfaces of WPC specimens made at a monomer concentration of 80%
 A: MMA-WPC, extracted
 B: Styrene-WPC, unextracted.

ことから, かなりの量のポリマーが存在していることが実証される。

一方, スチレンWPCでは細胞内腔にポリマーは観察されなかった。2時間コロナ放電処理したスチレンWPCではいずれのモノマー濃度でも, 仮道管内腔にポリマーは, 未抽出の試料でも, Fig.11Dに示されるように全く存在していなかった。

スチレンWPCの場合, ポリマー含量が大方10%以下であり, 壁ポリマー量も少なかったことを考えると, コロナ放電によって生じた細胞壁内のラジカルエネルギーが多量のホモポリマーを重合させるほど高くなく, 従って, このように細胞内腔中にポリマーを生成しなかったものと推定される。

また細胞壁に浸透したモノマーのみが, そこで重合し, ラジカルエネルギーが低いため, 生成される壁ポリマーは最大7%と僅かしか出来ないものと考えられる。さらに細胞壁におけるポリマーの分布は, Fig.11Aと比較すると, 細胞間層からS₁層付近まで広がっていると推定される。

しかしながら, スチレンWPCにおいては, 吸湿試験に限れば, この僅かの壁ポリマーの存在が, 寸法安定性に大きく寄与し, 経済的な側面からも非常に有用であると言える。またコロナ放電前処理によってスチレンWPCを作製する場合, 寸法安定性を高め, さらに吸水性をも改善するには, 二次壁全体にポリマーをもっと多く生成させるように, 重合性を高めるなどの処置が必要かと思われる。

3. 6 SEM観察

Fig.12は, モノマー濃度80%で作製したWPC試験片の割裂面(柾目面)をSEM(走査電子顕微鏡)で観察した例である。仮道管相互間で破壊が起きたところ, すなわちS₁層付近での破壊面を示す。MMAの場合は(Fig.12A), 壁ポリマーが40~70%もたくさん存在しているので, S₁のフィブリル構造はポリマーに埋もれているためかはつきり観察されない。

一方, スチレンWPCでは(Fig.12B), 壁ポリマーがMMAの1/10と少なく, S₁のフィブリルが明瞭に認められ, 無処理材とほとんど変わっていなかった。従って, SEM観察でも, 壁ポリマーの存在に関して, 蛍光顕微鏡観察と同様に両者のWPCの間に大きな差異があった。

4. ま と め

スチレンモノマーを用いて, コロナ放電前処理を利用することによって無触媒でWPCを作製し, その寸法安定性を調べた。

細胞壁内に生成されたポリマー(壁ポリマー)は, 最大7%であり, MMAの場合や加熱触媒重合法によるWPCと比べて著しく低い値を示した。吸湿の際のASE(抗膨潤能)は, モノマー濃度100%以外では20~38%を示し, MMAの場合と大差なかった。このASEと壁ポリマー量との間に比例関係が認められた。また壁ポリマー量はMEE(抗体吸湿能)と比例関係があったことから, スチレンWPCでは僅かな壁ポリマーの存在によって寸法安定性が大きく改善されることが明らかとなった。しかし, 吸水の際のASEやWEE(抗吸水能)は全般に低い値を示し, 吸水性に対して余り効果がなかった。

スチレンWPCにおいてコロナ放電によって生成されるポリマーが少ないのは, MMAに比べてスチレンがラジカル重合しにくいと推定され, 細胞内腔にポリマーはほとんど形成されなかった。僅かの壁ポリマーの存在も細胞間層付近に限られていると推定され, 吸湿のみならず, 吸水に対して寸法安定性を大幅に改善するためには, 二次壁を含めた細胞壁全体にポリマーを存在させる処理が必要であると考えられる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり, 実験に協力いただいた元専攻学生笹井雅之君に厚くお礼を申し上げる。また本研究の一部は山陽国策パルプ株式会社より助成を受けたので, ここに記して謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 上原 徹, 古野 毅, 城代 進: 材料, 39(444), 1223-1227(1990).
- 2) 上原 徹, 伊藤 隆, 後藤輝男: 日本接着協会誌, 20(8), 333-339(1984).
- 3) Furuno, T.: Goto, T.: *Mokuzai Gakkaishi*, 25(7), 488-495(1979).
- 4) 藤井光雄: “高分子化学通論”, 共立出版, 東京, 1958, p.155.
- 5) Furuno, T.: Goto, T.: *Mokuzai Gakkaishi*, 24(5), 287-293(1978).
- 6) 古野 毅, 後藤輝男: 木材学会誌, 19(6), 271-274(1973).
- 7) 古野 毅: 島大農演報, No4, 1-113(1976).
- 8) 井戸英夫, 坂 史朗: 第41回日本木材学会大会研究発表要旨集, 松江, 1991, p.270.
- 9) Ido, H.: Saka, S.: Proceedings of the International Symposium on Chemical Modification of Wood, Kyoto, 1991, p.69-74.