

木質材料の改良に関する研究(第6報)^{※1}

竹材の吸湿・吸水特性に及ぼすポリマー量および
バルキング量の影響^{※2}

往 西 弘 次^{※3}・後 藤 輝 男^{※4}

Hirotsugu ŌNISHI and Teruo GOTO^{※4}

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

On the Effects of Polymer Content and Bulking Action on the
Characteristics of Water or Water Vapor Absorption of Bamboo-
Plastic Combination.^{※2}

1 はじめに

木材あるいは竹材は天然高分子であり、種々の長所および欠点を有している。特に、吸湿および吸水性に伴う寸法変化は使用上多くの障害となることはよく知られている。これらの性質を改良するために、多くの化学処理が研究されてきた。

既報¹⁾において、加熱触媒重合法によって調製した竹材—プラスチックの吸湿・吸水性、曲げ諸性質および硬さについて報告した。その際、膨潤剤を使用しない場合においても、バルキング量と寸法安定性とは直線関係があることが推察された。一般に、バルキング量が大きい程寸法安定性は大きくなると認められている。また、バルキング量の増大は細胞膜中へより多くの試薬を充填あるいは細胞膜中で構成物質と反応させ、主として非晶領域を膨潤させることにより達成できることも知られている。

本報では、竹材細胞膜中にポリマーを充填させる目的のため、膨潤効果が水とほとんど同程度であるメタノールを用い、竹材をスチレン—メタノール系溶液で注入、重合(加熱触媒)した。重合後得られた竹材—ポリスチレンのポリマー量およびバルキング量と吸湿・吸水率およびその寸法変化との関係を検討し、ポリスチレン量お

よびバルキング量の効果を究明した。

2 実験方法

2.1 供試材および供試薬

竹材試料として、6年生モウソウチク (*Phyllostachys pubescens* MAZEL) の地上より11から15節部を各節ごとに切り取り、室内で気乾状態まで乾燥させて用いた。表皮側から約4mm、内皮側から約1mm取り去り、1.5cm(接線)×0.2cm(半径)×6cm(長軸)の試片を作成した。重合前に、これらの試片をアルコール・ベンゼン(1:2vol)溶液で50時間抽出処理し、抽出物を除去した。

モノマーとして、スチレンを未精製のまま、開始剤として過酸化ベンゾイルを、また溶媒としてメタノールを用いた。

2.2 重合方法

減圧乾燥(60°C/20mmHg)したアルベン抽出試片を既報¹⁾と同一の注入容器に入れ、5時間、10⁻²mmHgで排気した。これにスチレン—メタノール系溶液を注入し、続いて大気圧下で15時間浸漬した。なお、過酸化ベンゾイルは溶液に対して、1%添加した。その後、アルミニウム箔で包み、68°Cで24時間重合させた。

注入率、注入による膨潤率(接線方向)、ポリマー量およびバルキング量(接線方向)は次の諸式から算出した。

$$\text{注入率}(\%) = (W_I - W_0) / W_0 \times 100$$

$$\text{膨潤率}(\%) = (D_I - D_0) / D_0 \times 100$$

$$\text{ポリマー量}(\%) = (W_P - W_0) / W_0 \times 100$$

※1 前報島根大農研報 4: 110 (1970)

※2 第18回日本木材学会大会において一部発表した(1968年4月)。

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

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

バルキング量 (%) = $(D_P - D_0) / D_0 \times 100$

W_0, D_0 : アルペン抽出後の絶乾試片の重量, 寸法

W_I, D_I : 注入後の試片の重量, 寸法

W_P, D_P : 重合後の絶乾試片の重量, 寸法

2.3 吸湿および吸水試験

吸湿率ならびにそれに伴う膨潤率(接線方向)の測定は25°Cで約93% R. H. を与える硝酸カリウム飽和水溶液を入れたデシケーター中に絶乾試片を放置して行なった。

吸水率ならびにそれに伴う膨潤率(接線方向)の測定は25°Cの恒温水槽に絶乾試片を浸漬することによって行なった。

吸湿および吸水量の減少率ならびに寸法安定度(ASE)は既報¹⁾の諸式によって算出した。

3 実験結果および考察

3.1 注入および重合処理

竹材にスチレン-メタノール系溶液を注入した結果をFig. 1に示した。スチレン単独を注入した場合、注入量は21.6%であった。空隙率に基づく理論注入量は約51%で、理論量の約半分以下しか注入されていない。なお、アルペン抽出を行っていない試片の注入量は約18%であり、抽出処理によって注入量は約3.6%増大する。この値は竹材中に含有するアルペン抽出量とほとんど一致する。このように、竹材の低い注入量の原因は竹材固

有の組織構造のためであろう。すなわち、維管束内に存在する篩管、網紋道管および螺旋道管の面積は横断面の全面積に対して約17%である。竹材およびモノマーの比重から計算すると、その空隙にはモノマーが約21%注入される。したがって、モノマー単独処理の場合、モノマーのほとんどは維管束内の空隙に注入されていると考えられる。

一方、膨潤剤としてメタノールを使用すると、注入量は増加した。これはメタノールによる膨潤効果のためであるが、溶液に対するメタノール添加割合が約20%以上においても注入量の増加は少なく最大注入量は約38%であった。

また、注入による試片の膨潤率はモノマー単独処理の場合ではほとんど0%であった。これは一般に木材において認められている結果と一致する。メタノール添加量の増加とともに膨潤率は増大したが、溶液中のモノマー量約80%で最大平衡状態とほとんど一致した。この時の膨潤率は約2.6%であって、吸水による竹材の最大膨潤率約2.7%とほとんど等しかった。

Fig. 2に重合後の試片のポリマー量およびバルキング量とモノマー濃度との関係を示した。ポリマー量はモノマー単独処理の場合13.2%で、その時の重合転化率は61%であった。スチレン-メタノール系溶液においてメタノールの添加量の増加によりポリマー量は急激に減少し、メタノール添加量10%でポリマー量は4.1%となり、モノマー単独処理のポリマー量の約1/3に減少した。その

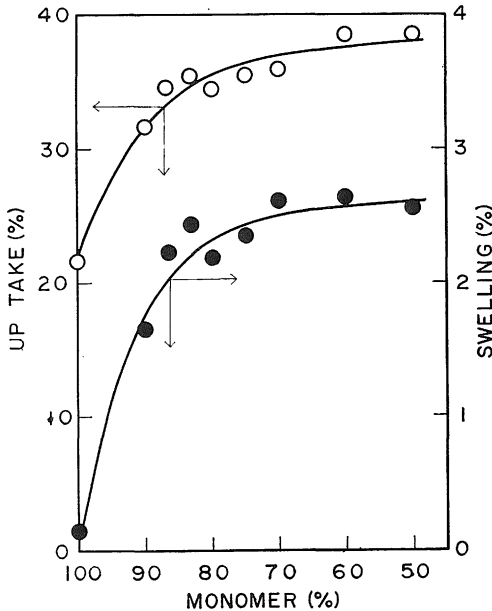


Fig. 1. The effect of the ratio of monomer in styrene-methanol solution on up take and swelling.

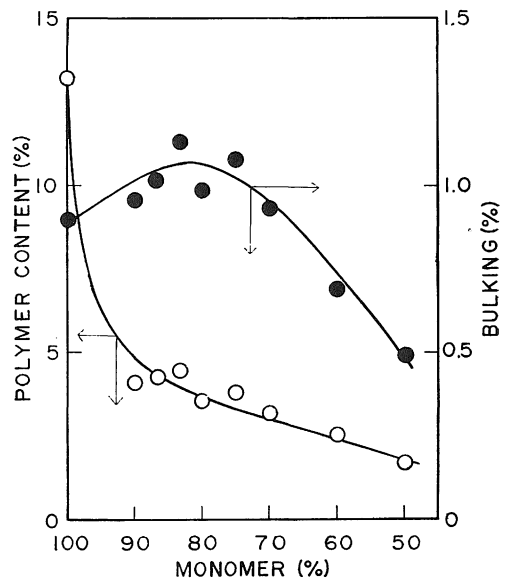


Fig. 2. The effect of the ratio of monomer in styrene-methanol solution on polymer content and bulking.

後はメタノール量の増加とともにポリマー量は直線的に減少した。これらの低いポリマー量ならびに転化率はメタノールの溶媒効果による反応速度の減少、さらにそれに起因するモノマー損失、また反応熱によるモノマーあるいはメタノールの揮散などによるためだろう。

つぎに、バルキング効果について検討すると、メタノールを添加した場合はモノマー単独処理の場合よりも重合後の寸法は大きくなった。これはメタノールによる前膨潤効果のため、より竹材細胞膜中までモノマーが浸透し、そこでポリマーが沈積したためであろう。メタノール添加割合約20%前後でバルキング量は最大となり、その後はメタノールの添加量に比例して減少した。このことは Fig. 3 に示したように、バルキング量とポリマー量の関係はモノマー単独処理の場合を除いて直線関係であることから明らかである。

3.2 ポリマー量と吸湿・吸水性との関係

吸湿率および吸水率ならびにそれらに伴う寸法変化におよぼすポリマー量の影響を検討した。

経過時間による吸水に伴う寸法変化率を Fig. 4 に示した。モノマー単独処理の場合メタノール系で処理した場合よりも初期膨潤速度は遅いが、時間経過とともに膨潤速度は早くなり、メタノール系に比較してポリマー量が多いにもかかわらず寸法安定化は小さかった。しかし、吸水率はポリマーの充填効果が最も影響するため、モノマー単独処理材の吸水率は最も低かった。吸湿下の寸法安定化の現象は吸水によるそれとほとんど同様であった。

ポリマー量と吸湿および吸水特性をそれぞれ Fig. 5

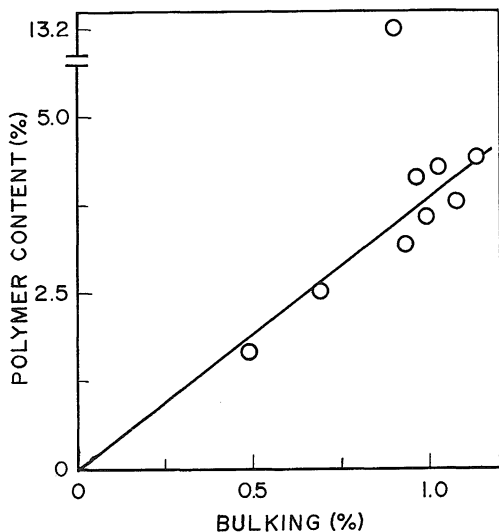


Fig. 3. Relation between polymer content and bulking.

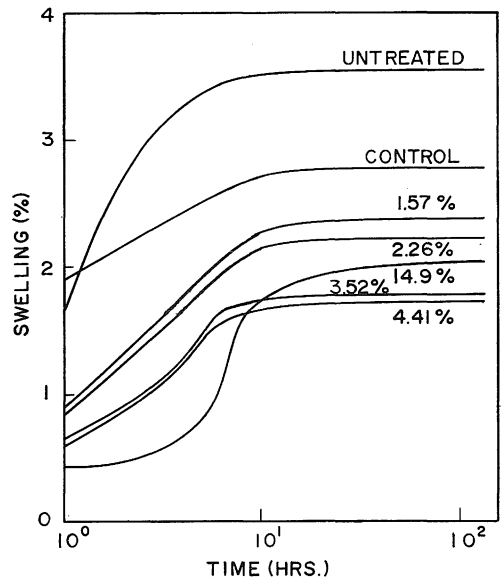


Fig. 4. Relation between swelling and soaking time. Percent ; Polystyrene content.

および Fig. 6 に示した。ポリマー量 0%とはアルベン抽出材である。図から明らかなように、単にアルベン抽出処理することによって、吸湿率は約19%減少し、ASEは約37%向上した。また、吸水率は約0.2%増加したが、ASEは約37%向上した。これはアルベン抽出によ

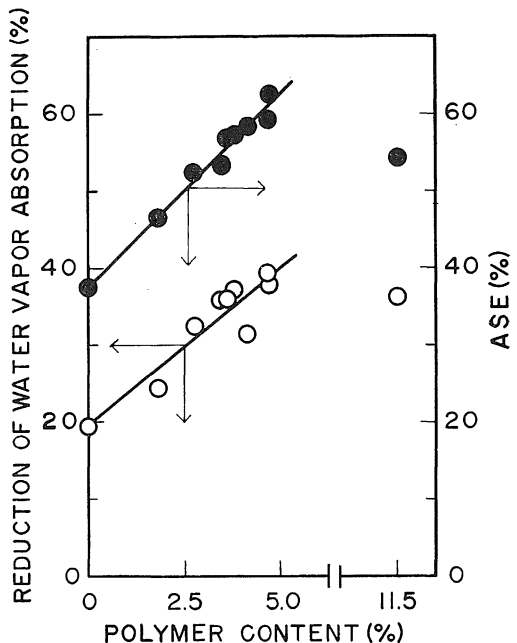


Fig. 5. The effect of polymer content on reduction of water vapor absorption and ASE.

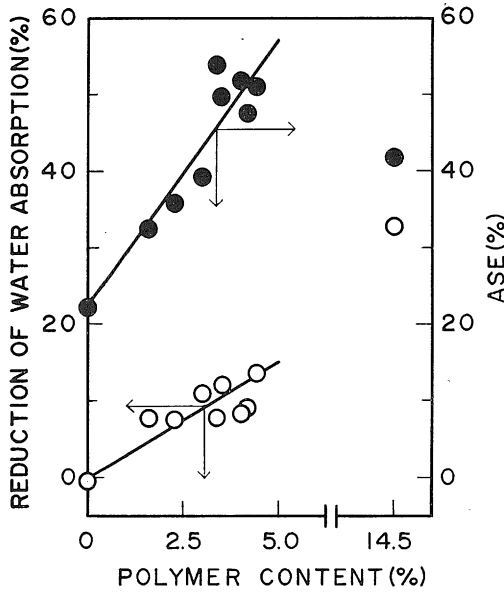


Fig. 6. The effect of polymer content on reduction of water absorption and ASE.

り、竹材中に含有する親水性物質が抽出されたためであり、これまでの知見と同様の結果である。

吸湿量およびそれに伴う寸法変化はポリマー量の増加とともに比例的に減少した。また、吸水量の減少率および吸水によるASEもポリマー量と比例して増加した。しかし、モノマー単独で処理した試片については吸水量の減少率とポリマー量の関係の場合を除いて直線関係から背異した。これは膨潤効果のほとんどないモノマーのため、ポリマーの多くは竹材表面あるいは維管束などのマクロな空隙にのみ付着あるいは充填している。したがって、吸水量はポリマーの充填効果のため減少するが、吸湿率ならびにASEは充填ポリマーに比例して改質されない。一方、メタノール系においてはモノマー単独処理よりもよりミクロな空隙にポリマーが充填すると考えられる。その結果、水分子の吸着点をポリマーでおおることが可能となり、ポリマー量が多い程減少率は増大すると考えられる。

3.3 バルキング量と吸湿・吸水性との関係

吸湿および吸水量の減少率ならびにASEにおよぼすバルキング量の影響を吸湿結果については Fig. 7 に、吸水結果については Fig. 8 に示した。両結果ともバルキング量が増大すると、吸湿および吸水しにくくなり、寸法安定性は向上した。しかしモノマー単独処理の場合、吸水率は前述したように直線関係から背異した。

バルキング量の増大とともに竹材はより膨潤する結果となり、竹材中に含有できる水分量は理論的に増加する

が、実験的には吸湿および吸水率は減少した。これは Fig. 3 に示したように、バルキング量とポリマー量との関係が正比例のためである。竹材単位体積に含有できる最大水分量は次式で示される。

$$U_{max} = U_{FSP} + \frac{\rho_0 - r_0}{\rho_0 r_0} \times 100$$

U_{max} (%) : 最大水分量

U_{FSP} (%) : 繊維飽和点の水分量

ρ_0 : 真比重

r_0 : 見かけの絶乾比重

無処理竹材の ρ_0 , r_0 および U_{FSP} をそれぞれ 1.50, 0.70 および 15% と仮定すると, U_{max} は 91.2% となる。無処理材について容積で 1% バルキングしたと仮定する

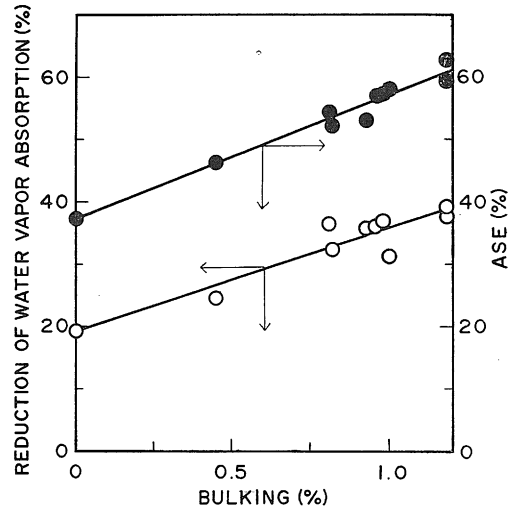


Fig. 7. The effect of bulking on reduction of water vapor absorption and ASE.

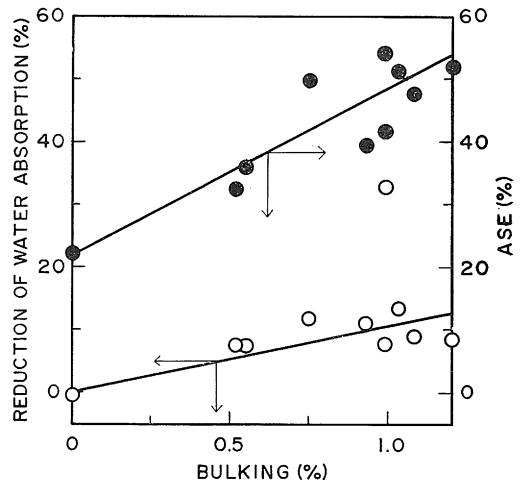


Fig. 8. The effect of bulking on reduction of water absorption and ASE.

と、その時の U_{max} は95.4%となり、水分は4.2%多く含有できる。一方、4%ポリマーを含む重合処理竹材について、容積で1%バルキングを与えた場合は U_{max} 83.5%である。ここでポリマーの比重を考慮して計算すると、 ρ_0 は1.47、また r_0 および U_{FSP} は0.73および14.4%となる。このように、吸水率は1%バルキングにより計算上4.2%増加するが、ポリマーが4%充填していると実質的には7.2%減少する結果となる。このことから、吸水量ならびに吸湿量の減少率がバルキング量と正比例することが明らかである。

3.3 ポリマー量およびバルキング量の効果

竹材は多くの有機物にみられるような無限膨潤物質でなく、一定限度までしか膨潤できない有限膨潤物質である。すなわち、水によって竹材は繊維飽和点まで膨潤することができる。その結果、体積は増加し、そこに含有される水分量は増加する。前もって、いくらかの膨潤量(バルキング)を与えることによって、その後の膨潤量は減少すると考えられる。このような観点から、吸湿率とポリマー量および吸湿による膨潤率とバルキング量について、また吸水率とポリマー量および吸水による膨潤率とバルキング量について検討し、それらの関係を

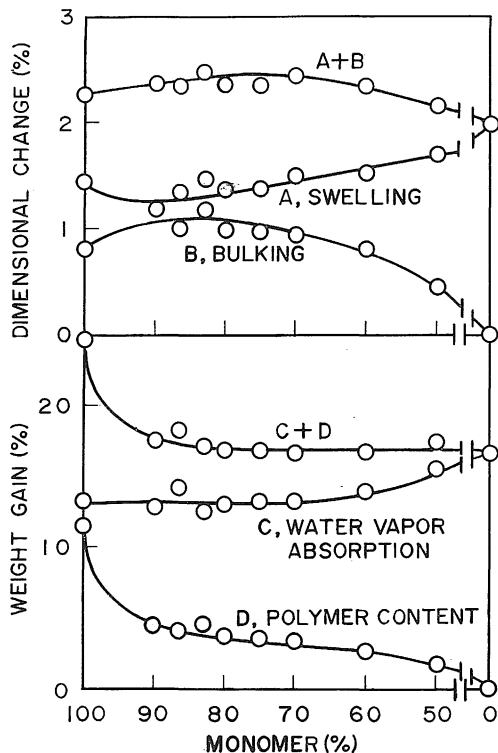


Fig. 9. The characteristic curves of weight and dimensional changes in water vapor absorption.

Fig. 9 および Fig. 10 に示した。すなわち、処理によって起る膨潤(バルキング)を B で、処理材の25°C、93% R. H. および水中での膨潤を A で、さらに両者の和($A+B$)を示した。また同様に、ポリマー量(D)、25°C、93% R. H. および水中での吸収水分量(C)および両者の和($C+D$)を示した。

アルベン抽出材の吸水率は63.4%で、処理材の吸水率とポリマー量の和は57.3%~62.0%の範囲にあり、その差異はほとんど無視できる。すなわち、竹材中に充填されたポリマー(比重1.0)量分だけ水が排除されることになる。とくに、モノマー単独処理では生成するポリマーは維管束内の道管にほとんど充填し、またポリマー転化に伴う容積収縮のため連続的なポリマーの形成は不可能で部分的に空隙が残存するため、測定されたポリマー量以上の水分が排除される。その結果、吸水量とポリマー量の和は無処理材の吸水量よりもある程度少くなると考えられる。

一方、メタノールモノマー系で処理した竹材の吸湿性についても、ポリマー量と吸湿量の和(16.7~18.4%)

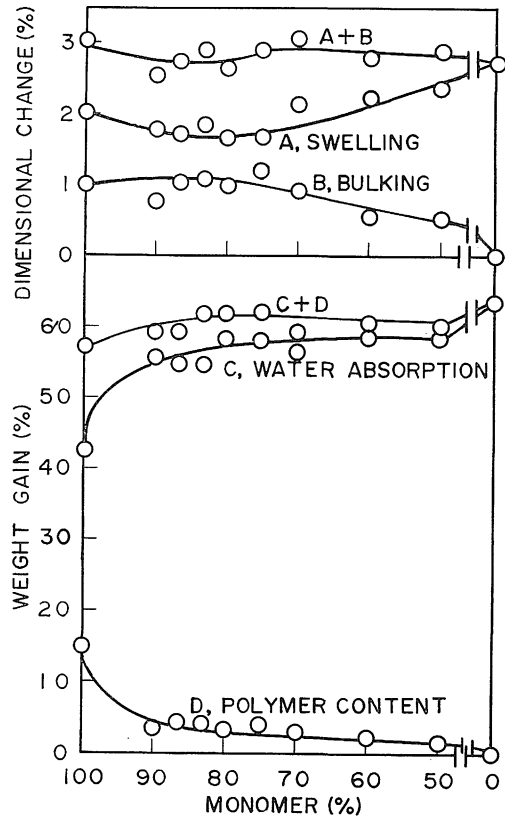


Fig. 10. The characteristic curves of weight and dimensional changes in water absorption.

は無処理材の吸湿量 (16.7%) に等しくなる結果が認められた。しかし、ポリマー単独処理材ではこの関係に背異し、吸湿量とポリマー量の和は24.7%と高い値を示した。これはポリマーが単に空隙に充填しているだけであって、竹材のよりミクロな部分まで入っていないことを示している。

寸法変化については、アルベン抽出材の吸湿による膨潤率は2.0%で、バルキング量とその後の吸湿による膨潤率の和は2.1~2.5%の範囲であった。一方、吸水による無処理材の膨潤は2.7%で、処理材の全膨潤量は2.5~3.1%であった。処理材の全膨潤量は無処理材の膨潤量よりもいくらか高くなる傾向であると思われるが、その差異はほとんど無視でき無処理材の膨潤に相当する値に全膨潤量はとどまる。このことはアセチル化処理木材についてもほぼ同様な結果が認められている²⁾。一方、KENAGA ら³⁾ は高充填処理木材について処理による膨潤は無処理材の水による膨潤よりも大きく、さらに全膨潤量はバルキング量の増加に伴って増加することを認め、この原因は含浸溶液によるセルロースミセルの配向した領域が開かれるためであると報告している。しかし、竹材-ポリスチレン系においてはつぎのような関係が見い出された。

処理による膨潤量 (バルキング) + 処理材の水による膨潤量 = 無処理材の膨潤量

充填ポリマー量 + 処理材の吸収水分量 = 無処理材の吸収水分量

ここで、ポリマーの比重は1.0とする。

4 おわりに

竹材 (モウソウチク) をスチレン-メタノール系溶液で注入ならびに重合処理した時、試片に吸収された溶液量、膨潤量ならびにポリマー量、バルキング量について測定した。また、調製した竹材-ポリスチレンについて、吸水および吸湿性ならびにそれらに伴う寸法変化を測定し、ポリマー量およびバルキング量との関係を検討し

た。

得られた結果はつぎのようであった。

(1) スチレン-メタノール系溶液の注入において、メタノール量の増加とともに注入量は増加したが、注入液中のメタノール量20%前後で平衡状態となった。また、同傾向で膨潤量も増加した。

(2) メタノール添加量の増加にしたがって、生成ポリマー量は直線的に減少し、重合に伴うバルキング量はスチレンとメタノール混合割合が4:1前後で最大となった。バルキング量とポリマー量との関係は正比例であった。

(3) モノマー単独処理試片の吸水および吸湿による寸法変化はメタノール系処理試片のそれよりも初期膨潤速度が遅かったが、時間経過とともに膨潤速度は早くなりポリマー量が多いのにもかかわらず小さかった。

(4) ポリマー量と吸湿および吸水量の減少率との関係は正比例であった。また、ASEとポリマー量との関係も同様であった。しかし、モノマー単独処理材ではこの関係から背異することがあった。

(5) 吸湿・吸水量の減少率およびASEはバルキング量が増加するにしたがってモノマー単独処理材の吸水量の減少率を除いて増大した。

(6) 処理によるバルキング量と処理材の水分吸収による膨潤量の和は無処理材の水分吸収による膨潤量に相当する値にほとんど等しかった。また、処理によるポリマー増加量と処理材の水分吸収量の和は無処理材の水分吸収と等しくなった。

引用文献

1. 後藤輝男・往西弘次：島根大農研報 1:110-115, 1967
2. Tarkow, H. and Stamm, A. J.: U. S. For. Prod. Lab., Report No. 1593: 1950
3. Kenaga, D. L., Fennessey, J. P. and Stannett, V. T.: For. Prod. J. 12: 161-168, 1962

Summary

In the present paper, the effects of polymer content and bulking action on the characteristics of water and water vapor absorption of bamboo-polystyrene combination (BPC) have been investigated

The bamboo specimens (15(T) × 2(R) × 60(L) mm) used in this experiment were prepared from bamboo (Mosochiku; *Phyllostachys pubescens* MAZEL) which were pre-treated with ethanol-benzene solution to extract soluble materials. The bamboo impregnated styrene-methanol system under vacuum was polymerized by means of the heat-catalyst technique. The weight and dimensional changes (tangential direction) of both BPC and

control were measured in water (25°C) or under 93% relative humidity at 25°C.

The results obtained are as follows :

(1) Though the amount of styrene-methanol solution that can be impregnated into bamboo increases along with the increasing ratio of methanol in the treating solution, when the methanol content is above 20% the amount of solution absorbed hardly increases at all.

(2) The polymer content decreases rapidly with the increasing methanol ratio of the treating solution. In the case of the treating solution which consists of 4 : 1 mixture of styrene and methanol, the bulking caused by polymerization shows maximum. The polymer content is in direct proportion to the bulking action.

(3) The initial swelling rate with absorption of water or water vapor is slower in the specimens which are polymerized with only styrene than with styrene-methanol system.

(4) The relation between the reduction of water or water vapor absorption and polymer content is linear. The relation between anti-swelling efficiency (ASE) and polymer content is also linear.

(5) The reduction of water or water vapor absorption and ASE increase with the increasing of bulking action.

(6) The sum of bulking action and swelling of BPC in water or water vapor is nearly equivalent to the maximum swelling of control. Also, the above-mentioned relation is found in the behavior of weight gain.