

木質材料の改良に関する研究 (I)

加熱触媒重合法による竹材材質の改良について[※]

後藤 輝男^{※※}・往西 弘次^{※※※}

Teruo GOTO and Hirotsugu ŌNISHI^{※※※}

Studies on the Improvement of Wooden Materials. I.

On the Improvement of Bamboo Properties with
Heat-Catalyst Polymerization.[※]

1. はじめに

木材および竹材は吸水・吸湿性、異方性、易燃性および腐朽性材料であり、使用にさいして多くの障害となることはよく知られている。これらの諸性質の改良のために、多くの化学的処理が研究されてきたが、いまだに十分な結果が得られていない。

近年、これらの問題解決の有効な方法として、放射線重合法によるポリマー木材の検討がおこなわれつつある⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。この方法によって重合処理された木材は吸水および吸湿性を改良し寸法を安定させる。また、硬さ、圧縮強さ、曲げ強さ等の機械的諸性質を向上させ、さらに主として、ビニールモノマーを使用するために得られた木材は木材固有の木理あるいは色調を保持する。このように良好な性質を示すが、放射線照射装置の設備あるいは危険性等の問題が残っている。

そこで、これと同様な効果が期待できる“加熱触媒重合法による改良”⁽⁴⁾⁽⁵⁾について、近年検討がおこなわれつつある。この重合法とはビニール系モノマー溶液に少量の過酸化物のような重合開始剤を添加した混合溶液を木材に注入処理し、開始剤の熱分解によって生じるラジカルをモノマーの重合開始に用いてポリマー木材を得る方法である。この方法によって得られるポリマー木材と放射線重合法によるポリマー木材とは物理的および機械的性質においてほとんど差異がない。

われわれは竹材中でビニールモノマーを加熱触媒重合法によって重合させ、生成物について吸水・吸湿による

寸法変化、曲げ諸性質および硬さについて検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

竹材試料として、モウソウチク (*Phyllostachys pubescens* MAZEL) を用いて、1.0cm (接線) × 0.3cm (半径) × 12cm (長軸) の試片を作成した。なお、この試片作成において、表皮側から約1.5mm、内皮側から約1.0mm鉋削して取り去った。重合処理において水分の存在によって生じる複雑な変化を最小にするため、60°C で減圧乾燥をおこない絶乾とした。

2.2 モノマーおよび重合開始剤

モノマーとして、メチルメタクリレート (以下 MMA と記す) およびスチレン (以下 St と記す) を未精製のまま用いた。モノマーに含有している重合禁止剤は生長反応の開始時期を遅くするが⁽⁶⁾、重合時間を考慮するとその影響はほとんどなくなる。

重合開始剤として過酸化ベンゾイル (以下 BPO と記す) を市販品のまま用いた。

2.3 重合方法

絶乾竹材を Fig. 1 に示したすり合せガラス器具に入れ、5時間排気した。このときの減圧度は0.01~0.02mm Hg であった。これに所定濃度の BPO を添加したモノマー溶液を分液ロートから注入した。このとき、装置内の減圧度が低下するので圧力調整容器を付属させ、竹材が完全にモノマーによっておおわれるまで、これを用いて所定の減圧度を保持した。空気で減圧系を大気圧にもどし、モノマー中に15時間竹材を浸漬させた後、試片を取り出し、モノマーの蒸発を防ぐためにアルミニウム箔

※ 第17回日本木材学会大会において発表した。(1967年4月)
※※ 改良木材学研究室
※※※ 付属演習林

で重に包みテープで密閉した。これを $68 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温器内で8時間加熱重合させた。その後、アルミニウム箔を除き未反応モノマーを揮散させるために 60°C で減圧乾燥した。

全重合率およびポリマー比はつぎの諸式から算出した。

$$\text{全重合率 (\%)} = P/M \times 100$$

$$\text{ポリマー比 (\%)} = P/S \times 100$$

P: 見かけのポリマー量 (g)

M: 見かけのモノマー量 (g)

S: 処理前の絶乾重量 (g)

2.4 吸水および吸湿試験

$25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温水槽に絶乾試料を浸漬することによって、吸水量およびそれによる膨潤率を測定した。

吸湿による吸湿量および膨潤率の測定は 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ンケーター中でおこなった。

吸水および吸湿量の減少率、また寸法安定度 (ASE) はつぎの諸式によって算出した。

$$\text{吸水 (吸湿) 量の減少率 (\%)} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

W_1 : 無処理材の吸水 (吸湿) 率

W_2 : 処理材の吸水 (吸湿) 率

$$\text{ASE (\%)} = (S_1 - S_2) / S_1 \times 100$$

S_1 : 無処理材の吸水 (吸湿) による膨潤率

S_2 : 処理材の吸水 (吸湿) による膨潤率

2.5 曲げ諸性質および硬さの測定

曲げ荷重を測定する前に、竹材中のポリマー分布を検討するために、1 cm 間隔について容積重を測定した。結果を Fig. 2 に示したように、一応試片の中央部まで均一にポリマーは分布していると考えられる。なお、最大のポリマー比において、St 処理および MMA 処理により約19%比重は増大した。

測定は小型万能試験機を用いて、荷重は常に表皮側か

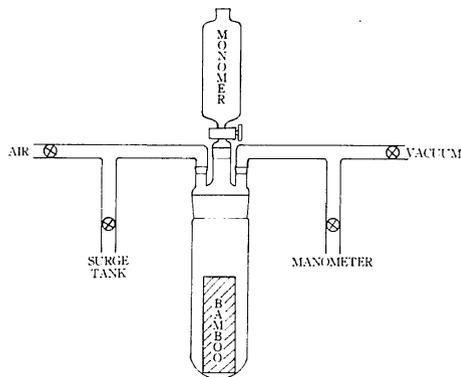
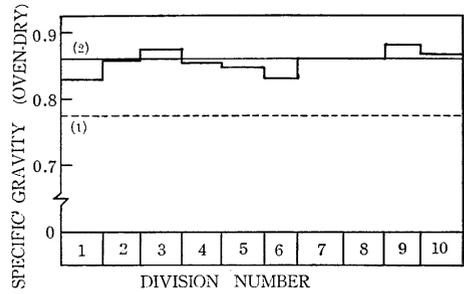


Fig. 1 Diagram of impregnation system.



(1) Specific gravity before treatment

(2) Specific gravity after treatment

Fig. 2 Distribution ratio of specific gravity on the bamboo-plastic combination treated with styrene-BPO system. (Polymer content 10.8%)

らかけておこなった。また、強度におよぼす含水率の影響を除くために1.0~1.5%含水率に調湿した後、試験をおこなった。得られた応力-たわみ曲線から、比例限曲げ強さおよび弾性係数を求めた。

硬さは J I S 規格に準拠しておこなった。すなわち、直径10mmの鋼球を試験面に0.32mmの深さまで圧入したときの荷重から算出した。試験面は接線面について表皮および内皮側とした。

3. 実験結果および考察

3.1 モノマーの注入および重合

モノマーの注入率は絶乾竹材重量に対して約23%であった。竹材の絶乾平均比重は約0.73で、空隙率は約51%となる。したがって、理論注入量の約 $\frac{1}{2}$ 程度しか注入されない。これは低あるいは中比重の木材について報告されている値よりもはるかに少ない。この原因として、竹材固有の材質あるいは非極性モノマーの使用などが考えられる。

BPO 濃度と全重合率の関係は Fig. 3 に示したように、直線関係である。しかし、St 処理では BPO 濃度

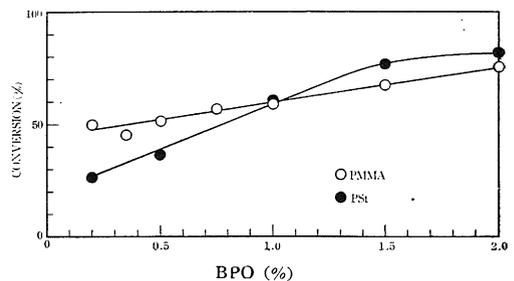


Fig. 3 Relation between the polymer conversion and concentration of BPO.

約1.5%から全重合率は一定する傾向にある。比較のために、重合時間を20時間に延長した場合でも全重合率は約85%であった。したがって、残りの20%近くは重合中に揮散する損失である。低いBPO濃度での全重合率はMMAの方がStに比べて大きい。これはモノマー⁽⁷⁾あるいは竹材中に含まれている微量の水分の影響であろう。

3.2 吸水および吸湿性と寸法安定性

モノマーの重合処理によって、吸水および吸湿初期における吸水および吸湿速度あるいはこれらに伴う膨潤速度は無処理材のそれらに対して大きく減少する。しかし、竹材に対して非極性モノマーの使用のため、組織内部まで浸透しないので、経過時間とともに無処理材の値に近づいていく。

吸水試験については120時間および吸湿試験については1250時間経過後の平衡状態の無処理材に対する処理材の吸水量および吸湿量の減少率とポリマー比との関係をそれぞれFig. 4およびFig. 5に示した。また、それに伴うASEをFig. 6およびFig. 7に示した。

吸水量および吸湿量はMMAおよびSt処理ともポリマー比の増加にしたがってより減少する。これはポリマー比が増加するにつれて竹材空隙などにMMAあるいはStポリマーがより多く充填されることから理解できる。

ポリマー比約20%における吸水量の減少率はMMA処理で約30%、St処理で約40%、また吸湿量の減少率はMMA処理で約25%、St処理で約20%である。これらの減少率は低あるいは中比重の木材について認められ

ている値よりもいくらか低い。村山も放射線あるいは加熱触媒重合法によって処理した竹材の研究において、木材において認められている値よりは小さいけれど、吸湿量に大きな減少が見られることを認めている⁽⁸⁾。

さらに、吸水および吸湿量の減少程度を比較すると、両モノマー処理とも吸水量の減少が吸湿のそれよりもより大きく改良されている。MMAおよびStは竹材に対して親和性がないため、ただ単に竹材空隙で重合して充填しているものと考えられる。したがって、吸水あるいは吸湿によって、竹材とポリマーとの膨潤率が異なるために、それらの物質間にわずかな間隙が生じるのであ

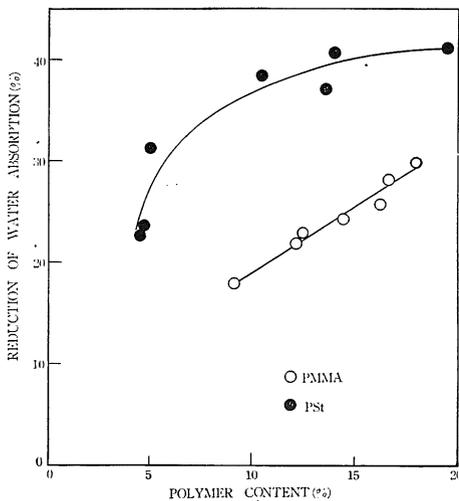


Fig. 4 Relation between the reduction of water absorption and polymer content.

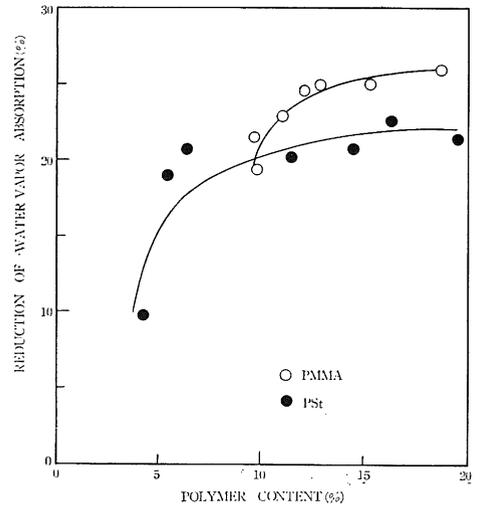


Fig. 5 Relation between the reduction of water vapor absorption and polymer content.

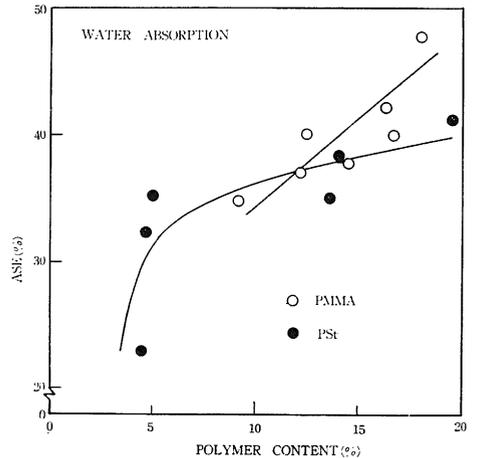


Fig. 6 Relation between the anti-swelling efficiency and polymer content.

う。電氣的に引張り合った液体の水よりも、単分子的に分散している気体の水分子の方がこの間隙を通り易い。したがって、吸湿量の減少率は吸水量の減少率より低くなるものと考えられる。

つぎに、吸水および吸湿による ASE について検討すると、試料の固有誤差によるバルキング効果等の差異によって多少のバラツキがあるが、一般的にポリマー比の増加にしたがって ASE は向上する傾向にある。現在、バルキング効果と ASE との関係を実験検討している。

約20%のポリマー比における吸水による ASE は MMA 処理で約50%、St 処理で約45%である。また、吸湿による ASE は MMA 処理で約30%、St 処理で約25%である。これらの ASE も吸水および吸湿量の減少率と同様に低あるいは中比重の木材について報告されている ASE よりも低い。また、吸水による ASE は吸湿による ASE よりも約20%良い結果を示している。この原因は吸水および吸湿量の減少の差異と同様で、両ポリマーとも竹材空隙中で重合したのみで、細胞膜での重合がおこなわれていないためである。

吸水および吸湿量の減少あるいはこれらに伴う ASE は木材と比較すると改良程度が低い。しかし、木材において適用されている前膨潤処理をおこない膨潤効果を大きくした場合⁽⁹⁾、吸水および吸湿量の減少率あるいは ASE は向上する。

3.3 機械的諸性質

ポリマー木材は吸水および吸湿性を改良するが、なおその上、曲げ強さ、圧縮強あるいは硬さなどの機械的諸性質を向上させる。

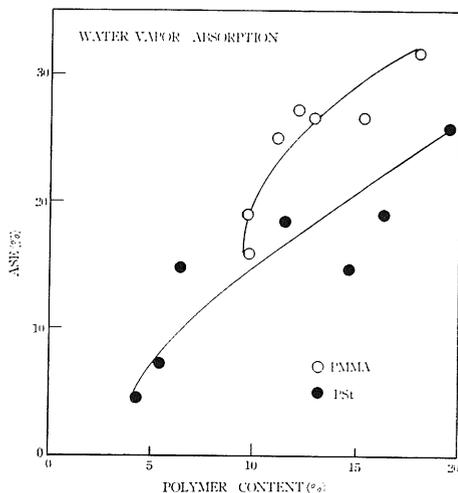


Fig. 7 Relation between the anti-swelling efficiency and polymer content.

MMA および St による重合処理が竹材の曲げ諸性質および硬さにおよぼす影響について検討した。

Fig. 8 に両モノマーによる処理材の代表的な応力-たわみ曲線を示した。これはすでにポリマー木材について認められているように、重合処理によって竹材空隙にポリマーが存在するために、塑性流動しにくくなり、たわみにくくなる。したがって、破壊点までほとんど直線的な関係になる。その結果、処理材の破壊形態はポリマー比の増加にしたがってぜい性型の破壊を示し、弾性係数、比例限曲げ強さおよび曲げ強さは無処理材のそれらと異なる。

そこで、曲げ強さ、比例限曲げ強さおよび弾性係数と竹材中に含まれているポリマー量との関係を MMA 処理については Fig. 9 に、St 処理については Fig. 10 に示した。両モノマー処理とも、ポリマー比の増加にしたがって曲げ諸性質は直線的に向上する。しかしながら、曲げ強さにおいてはポリマー比10~15%程度で一定する傾向にある。これについての理由は明らかでないが、竹材材質に起因するのかもしれない。

両モノマー処理によって最も改良された値を無処理材と比較すると、曲げ強さは MMA 処理で約39%、St 処理で約38%増大した。したがって、モノマーの差異による影響はないようである。しかし、比例限曲げ強さでは MMA 処理で約57%、St 処理では約63%、また弾性係数では MMA 処理で約27%、St 処理で約33%それぞれ無処理材より増大した。このように、St 処理の方が比例限曲げ強さおよび弾性係数において、MMA 処理よりも大きく影響を与える。この原因として考えられること

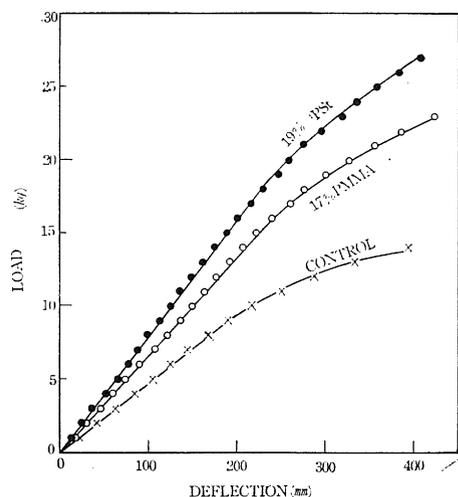
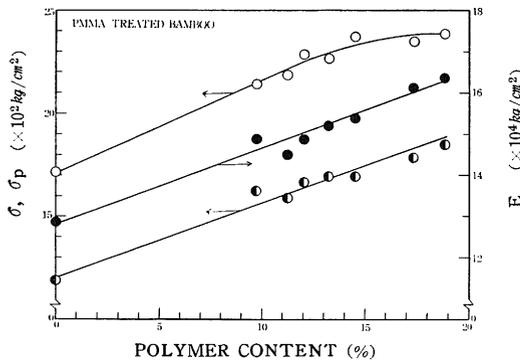
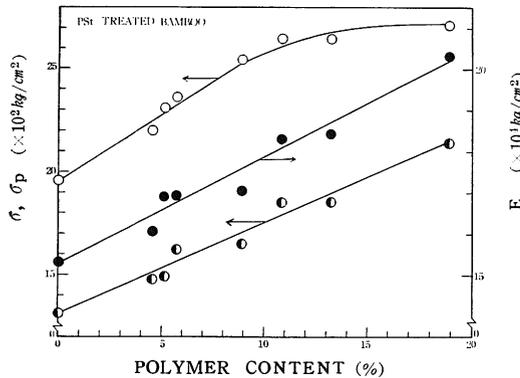


Fig. 8 Typical load-deflection curves of bamboo-plastic combinations.



- Modulus of rupture in bending (σ),
- Stress at proportional limit in bending (σ_p),
- Modulus of elasticity in bending (E)

Fig. 9 Relation between the bending properties and polymer content.



- Modulus of rupture in bending (σ),
- Stress at proportional limit in bending (σ_p),
- Modulus of elasticity in bending (E)

Fig. 10 Relation between the bending properties and polymer content.

はポリマーの種類、ポリマーの分子量あるいはポリマーの竹材中における位置などであるが、いまだ十分明らかなでない。今後の課題として検討する予定である。

つぎに、ポリマー竹材について硬さを測定した。MMA処理の表皮および内皮側の硬さとポリマー比との関係を Fig. 11 に、また St 処理のそれを Fig. 12 に示した。この場合も曲げ強さと同様な傾向を示して、ポリマー比約15%以上では硬さの改良度が一定する傾向にあるが、両モノマー処理ともポリマー比の増加とともに硬さは増大する。

ポリマー比約19%における硬さの最大改良度を無処理材のそれらと比較すると、MMA 処理の場合、表皮側で約220%、内皮側で約280%である。また St 処理では

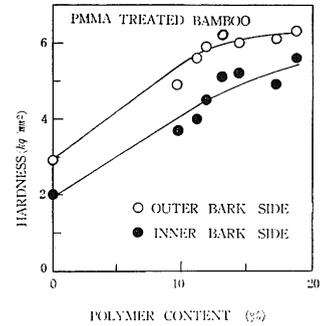


Fig. 11 Relation between the hardness and polymer content.

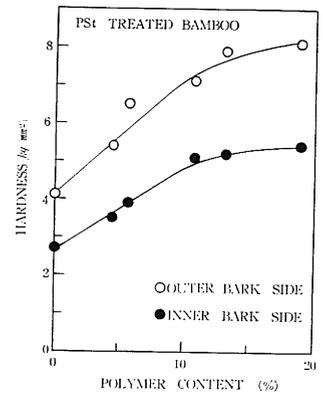


Fig. 12 Relation between the hardness and polymer content.

表皮側および内皮側とも約200%である。これから明らかのように、内皮側の硬さの方が表皮側のそれよりもいくらか改良度大きい。これは竹材の組織によるものであろう。しかし、木材について報告されている硬さの増大量よりも少ない。

4. おわりに

現在、木質材料の改良のために種々の化学的処理法が研究されている。その一方法として、注目されつつある加熱触媒重合法を用いて、竹材中で MMA および St を重合処理し、2, 3の実験をおこなった。得られた結果はつぎのようである。

1) 竹材へのモノマー注入量は理論注入量の約1/2量である。全重合率と BPO 濃度とは St 処理で BPO 濃度約1.5%以上の場合を除いて、直線関係で表わされる。また、低い BPO 濃度での全重合率は MMA の方が大きい。(Fig. 3)

2) 吸水および吸湿量はポリマー比の増加にしたがって減少する。(Fig. 4 および 5) また、吸水および吸湿

に伴う ASE もポリマー比の増加とともに一般的に増大する。(Fig. 6 および7) 両モノマー処理とも吸湿よりも吸水性に対してより大きく影響する。

3) 竹材中で重合処理した場合、処理材は塑性流動しにくくなり、たわみにくくなる。(Fig. 8)

曲げ強さ、比例限曲げ強さおよび弾性係数はポリマー比の増加にしたがって直線的に増大する。しかし、曲げ強さの増大量はポリマー比約10~15%で一定する傾向である。(Fig. 9 および10)

4) 硬さは表皮および内皮側ともポリマー比の増大とともに向上し、両モノマー処理ともポリマー比約19%で、硬さは無処理材の2倍あるいはそれ以上になる。また、その改良度は内皮側の方が表皮側よりいくらか良い。(Fig. 11 および12)

参 考 文 献

1. KENT, J. A., et al.: U. S. Atom. Energy Comm. TID-7643: 335-344, 1962
2. SIAU, J. F., et al: For. Pro. J. 15: 162-166, 1965
3. RAMALINGAM, K. V., et al.: J. of Polymer Sci. Part C, No.2: 153-167, 1963
4. MEYER, J. A., For. Pro. J. 15: 362-364, 1965
5. SIAU, J. F., et al.: For. Pro. J. 16: 47-56, 1966
6. BEALL, F. C., et al.: For. Pro. J. 16: 99-106, 1966
7. 近藤充ら：第14回高分子討論会要旨集：554-559, 1965
8. 村山敏博：未発表
9. 未発表

Summary

There have previously been reported on chemical treatments to improve the faults such as hygroscopicity, dimensional change and anisotropy. In recent years, two techniques of the radiation-induced and heat-catalyst polymerization have been devised for the polymerization of various monomers in wood and other cellulosic materials.

In the present paper, changes of some properties on the heat-catalyst polymerized bamboo-plastic combination are reported. Bamboo used in this experiment is *MOSŌC-HIKU* (*Phyllostachys pubescens* MAZEL). Methyl methacrylate (MMA) and styrene (St) are used as monomer, and benzoyl peroxide (BPO) as initiator is used.

The monomer containing BPO was impregnated into bamboo pieces in the vacuum system. After the impregnation, the treated pieces were wrapped up by aluminium foil, and then they were polymerized at $68 \pm 0.5^\circ\text{C}$ for 8 hours.

The results obtained are as follows:

1) In both treatments with MMA and St, Fig. 3 shows the linear relation between the conversion and the concentration of BPO. However, in the treatment with St, above 1.5% (wt.) concentration of BPO, the relation deviates from line depicting a slow curve.

3) Figs. 4-7 show the reduction in water absorption and in water vapor absorption, and anti-swelling efficiency (ASE) in relation to absorption of liquid water and water vapor by the treatments with MMA and St. The reduction in water absorption and in water vapor absorption increases along with increased polymer content. The ASE in relation to absorption of liquid water and water vapor increases approximately with increase of the polymer content, although the bulking effect of the polymerization of monomer may also be influential.

In both treatments with MMA and St, the reduction in water absorption is greater than the reduction in water vapor absorption. And also, this relation could be applied to ASE.

3) It is found in Fig. 8 that the deflection in bending as determined by the untreated bamboo is much greater than that determined by the bamboo-plastic combination. The relation between the bending properties and polymer content is shown in Figs. 9 and 10. The stress at proportional limit and modulus of elasticity in bending for the treated bamboo increase in the linear relation along with increase of the polymer content. Though the modulus of rupture in bending increases linearly to about 15% polymer content, it is improved little by little with increase of the polymer content beyond this value.

4) The linear relation between the hardness and polymer content is shown in Figs. 11 and 12. In the inner and outer bark sides, the hardness of the treated bamboo is two times or more as large as that of the untreated bamboo.