

木質材料の改良に関する研究 (第2報)^{※1}

Wood-Plastic Combination (WPC) の接着性について

(その1) ポリマー量およびぬれの影響について^{※2}

後藤 輝男^{※3}・往西 弘次^{※4}・作野 友康^{※3}

Teruo GOTO,^{※3} Hirotosugu ONISHI^{※4} and Tomoyasu SAKUNO^{※3}
Studies on the Improvement of Wooden Materials. II.^{※1}
On the Glueability of Wood-Plastic Combination (WPC).
(Part 1) Effect of Polymer Content and Wettability^{※2}

1. はじめに

最近、木質材料の改良において、放射線あるいは加熱触媒重合法による wood-plastic combination (WPC) が多く研究されつつある。この WPC は種々の利点を有して新しい材料として注目されている。しかし、比重はポリマー量の増加とともに増大する。さらに、長大材の木材をそのまま重合処理する場合、モノマーの重合熱によって木材内部に破壊が生じる恐れがある。

これらの解決方法として、なるべく薄い単板や挽材を用いて木材内部での重合熱の蓄熱を少なくし、また WPC を木材製品の表面のみに用いることにより、内部破壊および比重増加を減少させることが考えられる。

しかし、WPC は木材空隙に非極性ポリマーが充填しているために湿潤性が悪く、接着は困難であると考えられる。この接着性に関する研究は最近 Loos⁽¹⁾ が報告しているが、湿潤性と接着性との関係についての知見は得られていない。

著者らは、加熱触媒重合法により得た WPC をる種類の木材用接着剤を用いて接着性について検討し、引張せん断接着力に及ぼすポリマー量および湿潤性の影響を調らべた。さらに、ポリマーの種類による差異を検討した。

2. 実験方法

2.1 Wood-plastic combination の調製

2.1.1 供試材, モノマーならびに重合開始剤

重合処理木材として 1.5mm 厚さのカバ (*Betula Maximowicziana* REGEL) および 1.3mm 厚さのヒッコリー (*Carya ovata* K. KOCH) のスライス単板を用いた。これらの試片は重合処理前にアルコール・ベンゼン溶液 (1:2) を用いて48時間抽出した。

モノマーは市販品のメタクリル酸メチル (MMA) およびスチレン (St) を未精製のまま用いた。また、開始剤として過酸化ベンゾイル (BPO) を使用した。

2.1.2 重合方法

絶乾にした試片をすり合せガラス器具に入れ、 10^{-1} mmHg で5時間排気した。その後、モノマー溶液を注入し、大気圧下で15時間浸漬させた。モノマー溶液は MMA・ベンゼン-BPO および St-BPO 混液で、希望するポリマー量によってこの比率を変化させた。開始剤は溶液に対して1%添加した。浸漬後、アルミニウム箔で包み、 $68 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温器内で24時間加熱重合させた。その後、減圧乾燥 (60°C) をおこないポリマー量を求めた。

2.2 接着方法

接着剤は一般に使用されている木材用接着剤で、エポキシ樹脂接着剤、ユリア樹脂接着剤およびポリ酢酸ビニルエマルジョンであった。

単板の組合せは直交構成するプライ合板とした。この場合、各単板は同一処理条件とした。接着に際して、接着面を No. 80 サンドペーパーで研磨した。

接着剤の塗布量はすべての接着剤とも $280\text{g}/\text{m}^2$ とし、心板に塗布した。開放時間は考慮しなかった。圧縮圧は $10\text{kg}/\text{cm}^2$ とし、圧縮時の温度および圧縮時間はユリア

※1 前報 島根大学農学部研究報告 No. 1, 110 (1967)

※2 第18回 日本木材学会大会において発表した。(1963年4月)

※3 改良木材学研究室

※4 付属演習林

樹脂接着剤の 50°C, 2時間を除いて, 他の接着剤では 25°C, 24時間とした。

接着力の測定は接着後1週間65%関係湿度で放置した後, 合板の JAS 規格に規定された方法によって引張せん断接着力を求めた。

2.3 WPC表面のぬれの測定

2.3.1 傾板法

試片を接触角測定装置の試片取付部に垂直に取付け, 試片の下部約 30mm を 20°C の蒸留水中に浸漬させる。そして, 試片を徐々に倒していき, 試片面の一方が接している蒸留水面が水平になった時の角度を接触角とした。なお, 試片と蒸留水面が垂直な場合を接触角90度, また平行の場合を0度とした。

2.3.2 液滴法

試片を接触角測定装置の試片固定台に水平に取付け, この表面に 5 μ l の蒸留水を滴下し, 滴下後30秒後の液滴の状態を写真に撮った。撮影フィルムを万能投影器で拡大して液滴と試片面との接触角を測定した。

(Photo. 1)

3. 実験結果および考察

3.1 アルコール・ベンゼン溶液による抽出および研磨の影響

Table 1. Effect of the extraction with ethyl alcohol-benzene solution and the sanding with No. 80 sandpaper on tensile shear strength of glue-joint and wettability.

Treatment		Kaba (Birch)	Hickory
Untreatment	Tensile shear strength (kg/cm ²)	31.3 ⁽³⁾	25.8 ⁽³⁾
		27.7 ⁽⁴⁾	30.2 ⁽⁴⁾
		20.8 ⁽⁵⁾	28.2 ⁽⁵⁾
	Cos. θ ⁽¹⁾	0.628	0.782
	Cos. θ ⁽²⁾	0.582	0.672
Extraction	Tensile shear strength (kg/cm ²)	21.1 ⁽³⁾	21.2 ⁽³⁾
		20.1 ⁽⁴⁾	26.7 ⁽⁴⁾
		20.8 ⁽⁵⁾	18.5 ⁽⁵⁾
	Cos. θ ⁽¹⁾	0.685	0.960
	Cos. θ ⁽²⁾	0.609	0.918
Extraction and sanding	Tensile shear strength (kg/cm ²)	23.5 ⁽³⁾	24.3 ⁽³⁾
		26.8 ⁽⁴⁾	31.5 ⁽⁴⁾
		28.0 ⁽⁵⁾	27.7 ⁽⁵⁾
	Cos. θ ⁽¹⁾	0.994	0.999
	Cos. θ ⁽²⁾	0.967	0.950

(1) Inclined plate method (2) Water droplet method (3) Epoxy resin adhesive
 (4) Urea resin adhesive (5) Polyvinyl acetate emulsion

モノマー・ベンゼン注入液を注入する場合, 注入液によって試片から溶解物が溶脱され, 前もって抽出処理をおこなわないと正確なポリマー量が測定できない。この前抽出処理の影響を検討した。Table 1 に示したように, 傾板法および液滴法によるぬれは抽出処理によって良くなる。さらに, 研磨することによって, それらは 1.0 に近い値となる。この一因として, アルコール・ベンゼン溶液によって試片に含有する抽出物などが溶脱され空隙が多くなり, 蒸留水の浸透を容易にするためであろうと考える。また, 研磨することによって表面積がより一層増大するためであろう。今後, 表面あらさについて研究する必要がある。

試片のぬれは抽出処理によって良くなるが, 接着力はすべての接着剤とも低下した。一般に抽出物を過剰に含有している熱帯産木材では表面のみの抽出操作によって接着力の向上が認められるが, 本実験のようにほぼ完全にアルコール・ベンゼン溶液によって抽出処理した場合, 材面あらさが大きくなるとともに木材自体の凝集力が低下し, これが接着力の低下の原因となると思われる。しかし, この抽出処理材の表面を研磨すると表面あらさは小さくなり, 接着力はエポキシ樹脂接着剤を除い

て無処理材のそれよりも高いか、あるいはほとんど同じとなった。

3.2 ポリマー量と接着性との関係

木材に充填しているポリマー量と接着力との関係を検討した。カバ・PMMA（ポリメタクリル酸メチル）の接着力とポリマー量との関係を Fig. 1 に、またヒッコリー・PMMA のそれを Fig. 2 に示した。

最大ポリマー量はカバで約70%、ヒッコリーで約30%である。両者の差異は木材固有の性質（空隙率の差異など）によるものと思われる。なお、ポリマー量0%とはアルコール・ベンゼン溶液で抽出した後、No. 80 サンドペーパーで研磨したものである。

カバ・PMMA およびヒッコリー・PMMA ともポリマー量が増加するにつれて接着力は各種の接着剤とも低下した。このことから、ポリマーは接着力に大きな影響を与えるといえる。水の浸透および拡散速度は木材に充填している非極性ポリマーによって遅くなる。Loos⁽¹⁾らは水の拡散速度は無処理材に比べWPCでは100倍ほど遅いと報告している。したがって、接着剤に含有している水分が接着力低下に大きく影響している。すなわち、水の浸透および拡散速度の遅いWPCを接着する場合、接着剤中の水分は被着材中に十分に浸透・拡散することが困難で接着剤の硬化後でも、接着界面あるいは接着層内に残留する。したがって、接着剤とWPCの分子間引力および接着剤による投錨力は減少し、破壊現象は主として界面破壊（水分層での破壊）、時には水泡を含む接

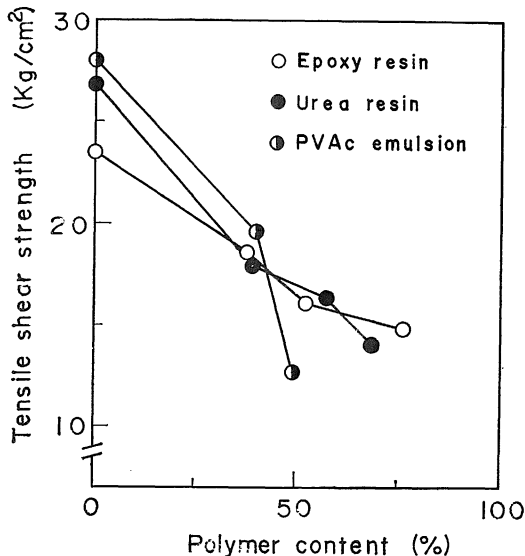


Fig. 1. Relation between tensile shear strength of glue-joint and polymer content in WPC. (Kaba wood-PMMA)

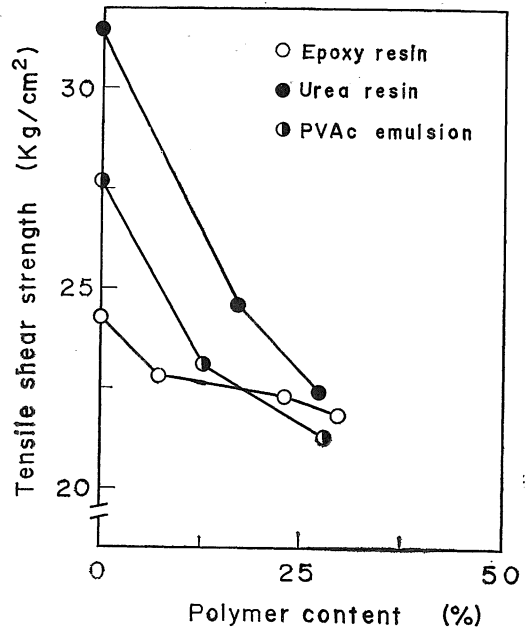


Fig. 2. Relation between tensile shear strength of glue-joint and polymer content in WPC. (Hickory-PMMA)

着層での凝集破壊であった。このことはエポキシ樹脂接着剤がユリア樹脂接着剤およびポリ酢酸ビニルエマルジョンよりポリマー量による接着力の低下割合は少ないことから説明できる。たとえば、カバ・PMMAにおいて、ポリマー量0%の接着力に対するポリマー量50%の接着力の低下割合はエポキシ樹脂接着剤で28%、ユリア樹脂接着剤で38%、ポリ酢酸ビニルエマルジョンで58%である。接着性の改善のためには開放時間を考慮して、接着剤中の水分の影響を少なくする必要があるだろう。現在、このことについて実験中である。

なお前述の理由によって、木破現象は無処理材および比較材を除いてほとんど認められなかった。

3.3 めれとポリマー量との関係

接着において、表面のめれは大きな因子となることはよく知られている。WPCは木材に非極性ポリマーが充填しているので、蒸留水によるめれは悪いと考えられる。傾板法および液滴法によるめれとポリマー量との関係をカバ・PMMAについてはFig. 3に、ヒッコリー・PMMAについてはFig. 4に示した。なお、液滴法による液滴の状態の一例をPhoto. 1に示した。

ポリマーが増加するにしたがって接触角 θ は大きくなっていくことがPhoto. 1に明確に示されている。カバおよびヒッコリーとも充填ポリマーが増加するにつれて、傾板法および液滴法によるめれは悪くなる。前述し

たように、3種の接着剤ともポリマー量の増加とともに接着力は低下するので、ぬれの良否と接着力との間には密接な関係があり、WPC/蒸留水間のぬれが悪くなると接着力は低下する。

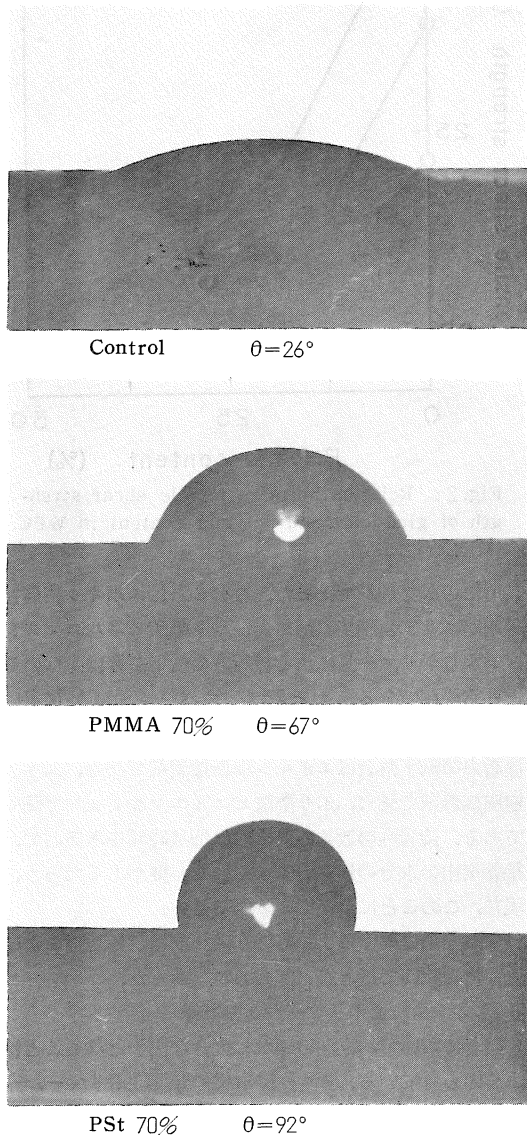


Photo. 1. Water droplet on the surface of Kaba wood-plastic combination.

3.4 ポリマーによる差異

注入モノマーによって生成するWPCの性質は異なる。そこでMMAの他にStを注入し比較検討した。

引張せん断強さおよびぬれの結果をTable 2に示した。これから明らかなように、St処理はMMA処理よ

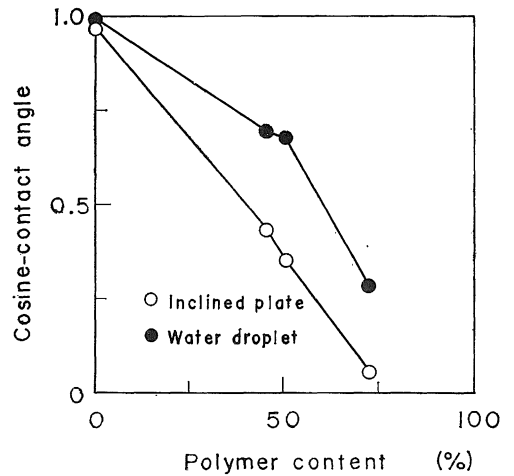


Fig. 3. Relation between wettability and polymer content in WPC. Wettability was expressed by cosine-contact angle. (Kaba wood-PMMA)

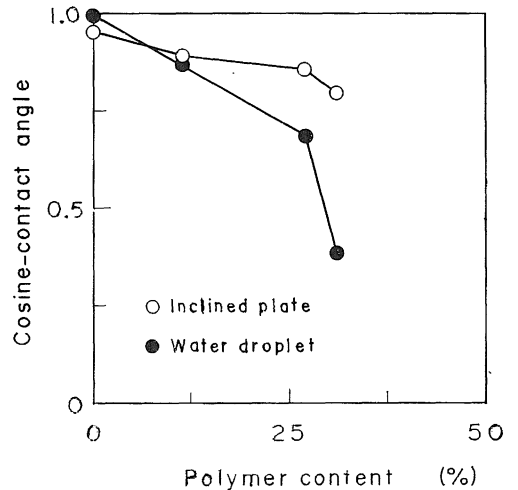


Fig. 4. Relation between wettability and polymer content in WPC. Wettability was expressed by cosine-contact angle. (Hickory-PMMA)

りも接着力に大きな減少をもたらす。またぬれも同様な傾向にある。傾板法によるぬれの測定ではカバ・PStおよびヒッコリー・PStとも $\cos\theta$ は0である。すなわち、蒸留水によって全然ぬれない状態である。

なお、ネオプレン-フェノール樹脂接着剤を用いて接着をおこなったが、WPCは満足に接着されなかった。

4. おわりに

WPCの接着性についてポリマー量およびぬれの因子との関係を検討し、つぎの結果を得た。

Table 2. Effect of the type of polymer on tensile shear strength of glue-joint and wettability of WPC.

Species	Tensile shear strength (kg/cm ²)			Wettability	
	Epoxy resin	Urea resin	PVAc emulsion	Inclined plate	Water droplet
Kaba wood-PMMA	14.8	14.1	12.7	0.051	0.280
Kaba wood-PSt	10.5	8.1	11.3	0	0.097
Hickory-PMMA	21.8	22.4	21.3	0.796	0.384
Hickory-PSt	14.2	12.4	13.7	0	0.145

(1) カバ・PMMA およびヒッコリー・PMMA の接着において、PMMA 量が増加するにつれて接着力は低下する。これは接着剤に含有している水分が非極性ポリマーによって浸透・拡散しにくくなるためである。しかし、エポキシ樹脂接着剤のように水分の含まない接着剤ではポリマー量による接着力の低下割合は少ない。

(2) WPC のぬれはポリマー量の増加とともに悪くなり、ぬれと接着力とは密接な関係がある。傾板法および液滴法によるぬれは同じ傾向を示した。

(3) ポリマーの種類による差異は PMMA と PSt の間では明らかにあり、PSt 処理材の接着力およびぬれは PMMA のそれらよりも悪い。

(4) WPC の接着において、木破現象はほとんど

認められなかった。

(5) アルコール・ベンゼン溶液による抽出処理によって接着力は未抽出材の接着力よりも低下した。しかし、その表面を研磨することによって接着力は未抽出材のそれと同じか、それ以上になった。これは表面あらさが影響しているのではないかと考える。

以上のように、WPC の接着は無処理材と比較して困難である。したがって、WPC の接着において接着剤およびモノマーの選定、接着条件の検討が必要であると思われる。

文 献

1. Loos, W. E. and KENT, J. A.: For. Prod. J. 18 (3): 23, 1968

Summary

In the present paper, the gluability of wood-plastic combination (WPC) with several conventional wood adhesives is investigated.

The wood specimens used in this experiment was prepared from clear, defect-free sliced veneer of Kaba (*Birch, Betula Maximowicziana* REGEL; 1.5 mm. thickness) and Hickory (*Carya ovata* K. KOCH; 1.3 mm. thickness). These woods were pre-treated with ethyl alcohol-benzene solution to extract away soluble materials. WPC was produced with the pre-extracted wood-methyl methacrylate-benzene-benzoyl peroxide system by means of the heat-catalyst polymerization method. Before gluing, the gluing surface of WPC was sanded with No. 80 sandpaper.

Treated wood (WPC), matched control (extracted and sanded wood) and untreated wood were glued with epoxy resin adhesive, urea resin adhesive or polyvinyl acetate emulsion, and three-ply plywoods were produced with conventional method. The tensile shear test of glue-joint was carried out on these specimens.

The wettability of the specimens was measured by the inclined plate and droplet methods with distilled water.

The results obtained were as follows:

- (1) The tensile shear strength of WPC varied in an inverse manner with poly-

mer content; the higher the polymer loading the lower the tensile shear strength (Figs. 1 and 2). This may be due to that the moisture diffusion rate in WPC is considerably slower than in untreated wood.

Also, the wood failure was hardly observed in WPC while it was high in untreated wood and control.

(2) The wettability of WPC decreased along with increased polymer content (Figs. 3 and 4). This may be due to the effect of non-polar polymer which deposits in WPC.

(3) The types of polymer here employed gave significant effect on the tensile shear strength and wettability. The effect of polystyrene was greater than that of polymethyl methacrylate (Table 2).

(4) The extraction of woods with ethyl alcohol-benzene solution gave the tensile shear strength lower than that of the untreated wood, while the wettability of these specimens was better than untreated wood. But, when the gluing surface of pre-extracted wood was sanded using a sandpaper, the tensile shear strength and wettability were generally same or larger than those of untreated wood (Table 1).