

触媒加熱および放射線重合木材の力学的性質

藤田晋輔[※]・後藤輝男^{※※}

Shinsuke FUJITA[※] and Teruo GORO^{※※}

On the Physical Properties of Heat- and Radiation-Polymerized Wood-Plastic Combinations.

1. 緒 言

木質材料の諸性質の改良に放射線重合法の適用についての研究が内外ともに最近盛んになり、数多くの研究報告を見るようになった。^{(1)-(3), (15)}

ところで、木材はいくつかの種類の高分子とその他の有機物質の単なる混合体ではなく、これらの物質が共有結合および水素結合によって結びあわされている相互に関連のある複合体であることはよく知られているところである。

ところで、木材の主要成分は木質部とよばれる有機高分子化合物であり、木材細胞はこの有機物質によって構成されており、細胞の多くは中空の円筒状をしており、そのおのおのは色々の大きさであり、目に見えるものから分子大にいたるまで多種多様である。細胞を構成している主要成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンであることはいままでの間もない。

ところで、木材はセルロースを鉄筋に、リグニンをセメントと考える鉄筋コンクリートにたとえられるような構造をしており、細胞構成成分の内、非晶性物質は木材の吸湿性、拡散性、熱可塑性、反応性などの役割を演じている。

木材に対する多くの化学加工において、反応活性な非晶領域と反応不活性な結晶領域の問題を知ることは重要なことである。木材と化学薬剤との反応は非結晶領域中のセルロース、ヘミセルロース、リグニンの-OH基が関与するものであり、ここで問題にしている触媒加熱法および放射線照射による重合処理とは木材の内部表面および外部表面にあらかじめ処理されたモノマーをホモポリマーならびにグラフトポリマーに重合させて、木材材質を改良しようとするものである。

木材の主成分であるセルロースは高エネルギーの放射線を照射することによって崩壊することは、^{2, 3}の研究によって明らかにされている。また、崩壊型であるセルロースの機械的性質についてはSieman とBopp とによって研究されている。⁽¹⁶⁾

本研究に関連して村山はこれまでに処理条件および処理木材の性質解明をより詳細に検討し、研究を進展させるために、次の4つのグループに分類し、定義した。すなわち、

- (1) グラフト重合木材。
- (2) グラフト重合+ホモポリマー共存木材。
- (3) 極性溶媒をもちい、触媒の存在下、加熱によって、木材の内部、外部両表面において、モノマーを重合させた木材。
- (4) 非極性溶媒を用い、触媒の存在下、加熱によって、木材の外部表面のみにモノマーを重合させた木材。

これまで、メチル・メタクリレートのような付加型のモノマーに γ 線照射することによって、木材実質中に重合させたり、⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ B. P. O. のような適当な開始剤を添加させて、熱によって木材実質中に重合させたりしている。⁽¹³⁾

ところで、このような処理をおこなった試料の力学的性質、または物理的性質はどのような差が生じているであろうか。

本報告は極性型溶媒または非極性型溶媒のモノマーを注入して、加熱重合または放射線重合処理をおこなった木材の力学的性質ならびに物理的性質を検討する一連の実験であり、処理の方法による木材の力学的性質がどのようにかわるか、またどの処理方法が材質改良に対して、より効果的であるかを検討することを目的としている。

試料の作成および実験にあたっては、始終、御指導、御助言いただいた農林省林業試験場林産化学部高分子化

※ 島根大学農学部木材加工学研究室

※※ 改良木材学研究室

学研究室の村山主任研究官に、また、試料を提供下さった美津濃株式会社の各位に感謝の意を表する。

2. 実験方法

2. 1. 供試材料

供試材料は針葉樹1種、広葉樹4種の計5樹種について行なった。

針葉樹：

スギ (*Cryptomeria japonica* D. DO N)

広葉樹：

トチ (*Aesculus turbinata* BLUME)

ミズメザクラ (*Betula grossa* S. et Z.)

カキ (*Diospyros kaki* LINN. var. *domestica* MAKINO)

ブナ (*Fagus crenata* BLUME)

2. 2. 処理化合物および処理方法

試験片への処理液の含浸および処理は林業試験場林産化学部において行なった。処理液および処理方法は Table 1 のとおりである。

2. 3. 試験項目および試験方法

2. 2. で処理を行なった試験片について、次の機械的性質を試験した。

1. 縦圧縮試験
2. 静的曲げ試験
3. 衝撃曲げ試験

試験片の形状ならびに寸法はすべて、日本工業規格 (J I S) 木材試験法に準じておこなった。使用した試験機は縦圧縮試験および静的曲げ試験については 300kg 小型万能試験機であり、衝撃曲げ試験については 30kg・cm のシャルピー型衝撃曲げ試験機である。

3. 実験結果と検討

3. 1. 1. 処理条件とポリマー収率について。

Table 2, 3 は縦圧縮試験および静的曲げ試験に使用した供試材料の処理条件とポリマー収率についてあらわしたもので、Table 4 はスギ材衝撃曲げ試験についての処理条件とポリマー収率についてあらわした。Fig. 1 は処理間とポリマー収率との関係を図化したものである。

これらの結果から、いずれの樹種においても、本実験条件下では放射線重合法によるものより、触媒重合法による処理材の方がより高いポリマー収率を得た。

3. 1. 2. 処理条件と比重

処理の方法による比重との関係を見たのが Fig. 2 である。図からもわかるように、いずれの処理においても無処理材より比重は増大した。極性または非極性溶媒のいずれの場合にあっても、比重は放射線重合による処理よりも加熱重合の方がより高い値を示した。ただ、ブナについてだけが逆の現象をしめしたけれども、これらの原因については測定誤差によるものか、細胞の構造的な原因によるものかは確証出来なかった。この点については将来の実験にゆずる。一方、材中に含まれた全ポリマー比に対して考えた場合、いずれの材にあっても放射線重合によるものよりも加熱重合による処理の方が高い値を示していることから (Table 2, 3), 含まれた全ポリマー率が大きくなれば比重も高くなる傾向にある。また、比重の点からいえば、加熱重合による処理の方が放射線重合による処理より木材の内部表面とより重合されやすく、外部表面に成長してゆく枝ポリマー分子量の挙動に依存しているのではないだろうか。

3. 2. 縦圧縮試験

広葉樹4種 (トチ, ミズメザクラ, カキ, ブナ), 針葉樹1種 (スギ) について、比重と縦圧縮強さとの関係

Table 1 Condition of the preparation of samples

Treatment method	Monomer	Polymerization procedure	Condition
I	Control		
II	Non-polarlirity type	Gamma radiation	Cobalt 60 (450c), 1 Mr. dose rate : 20×10^4 r/hr, 30°C
III	Vinyl acetate 100% non-solvent	Catalyst-heat	Catalyst B. P. O. 2.0 % 81°C
IV	Polalirity type Styrene 44 % Methylmethacrylate 36 % Divinylbenzen 2 %	Gamma radiation	Cobalt 60 (450c), 1 Mr. dose rate 2.0×10^4 r/hr, 30°C
V	Methanol (Solvent) 18 %	Catayst-heat	Catalyst B. P. O. 2.0 % 83°C

Table 2 Treatments and the values of conversion for four species

Treatment	Species	Impregnation of monomer (%)	Polymer fraction (%)	Loss (%)	Conversion (%)
II	Tochinoki	91.30	55.00	36.30	60.24
	Mizumezakura	42.74	28.57	14.17	66.85
	Kaki	34.54	6.90	27.64	19.98
	Buna	51.00	32.00	19.00	62.75
III	Tochinoki	91.30	55.00	36.30	60.24
	Mizumezakura	42.74	32.14	10.60	75.20
	Kaki	34.54	17.24	17.30	49.91
	Buna	51.00	36.00	15.00	70.59
IV	Tochinoki	122.22	80.00	42.22	65.46
	Mizumezakura	47.37	32.14	15.23	67.85
	Kaki	40.63	17.24	23.39	42.43
	Buna	65.63	36.00	29.63	54.85
V	Tochinoki	122.22	100.00	22.22	81.82
	Mizumezakura	47.37	46.43	0.94	98.02
	Kaki	40.63	24.12	16.51	59.37
	Buna	65.63	40.00	25.63	60.95

Table 3 Treatments and the values of conversion of sugi wood for compressive strength

Treatment	Impregnation of monomer (%)	Polymer fraction (%)	Loss (%)	Conversion (%)
II	149.70	92.36	57.34	61.70
III	149.70	119.79	29.91	80.02
IV	183.58	159.25	24.33	86.75
V	183.58	144.83	38.75	78.89

を示したのがFig.3~7である。

本実験によれば、いずれの樹種にあっても、比重が高くなればなるほど、その縦圧縮強さは増大する。触媒の違いによる差については極性型触媒の方が非極性型触媒よりもかなり大きい値を示した。一方、同一モノマーの

Table 4 Treatments and the values of conversion of sugi wood for impact bending

Treatment	Impregnation of monomer (%)	Polymer fraction (%)	Loss (%)	Conversion (%)
II	149.70	81.43	68.27	54.40
III	149.70	82.53	67.17	55.13
IV	183.58	159.49	24.09	86.88
V	183.58	148.20	35.38	80.73

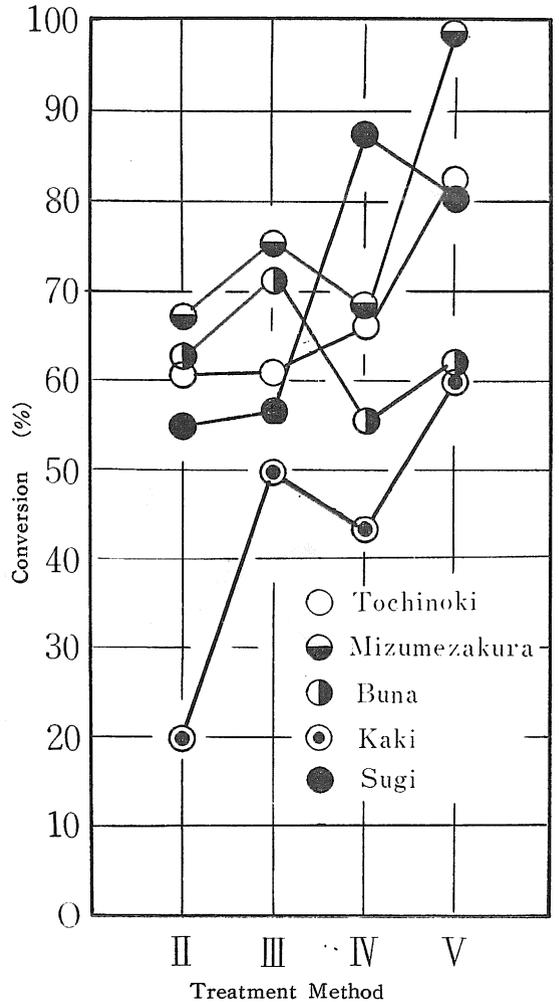


Fig. 1 The Relation between treatment method and conversion

存在下での重合方法による強度の差はほとんど同一オーダーの値を示している。ところで、試験後の破壊形態は素材が示す挫屈破壊はほとんど示さず、特に前者にあっ

ては縦にわれてしまい、はっきりした挫屈破壊を示さず、むしろプラスチックなどの示すぜい性破壊を示した。

同一処理の場合、樹種別に考察して見ると、トチが一番その効果を示しており、未処理材の約3倍の値を示したけれども、カキ、ブナは約2倍の値を示した。これらの原因は木材そのものも材質ならび組織構造の差異による材中でのポリマーの形成がことなるのではなかろうか。

次に本試験結果を統計処理した結果の分散分析表をTable 5に、また処理と圧縮強さとの関係を Fig. 8に示した。

最近の報告⁽¹⁴⁾によると加熱重合と放射線重合処理による機械的性質の分散分析の検討結果からは有意な差をみとめていないけれども、本実験の分散分析を行なった結果では樹種間、処理間および交互作用ともにすべて1%の危険率で有意な差のあることが示された。すなわち、縦圧縮強さについては、これら4樹種ともにそれぞれの処理によって、その強度は処理しない材に比較して有効で

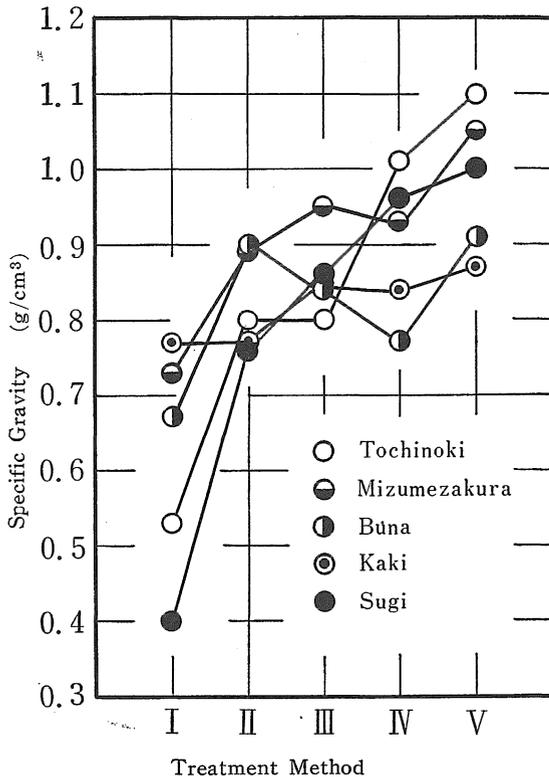


Fig. 2 The relation between treatment method and specific gravity

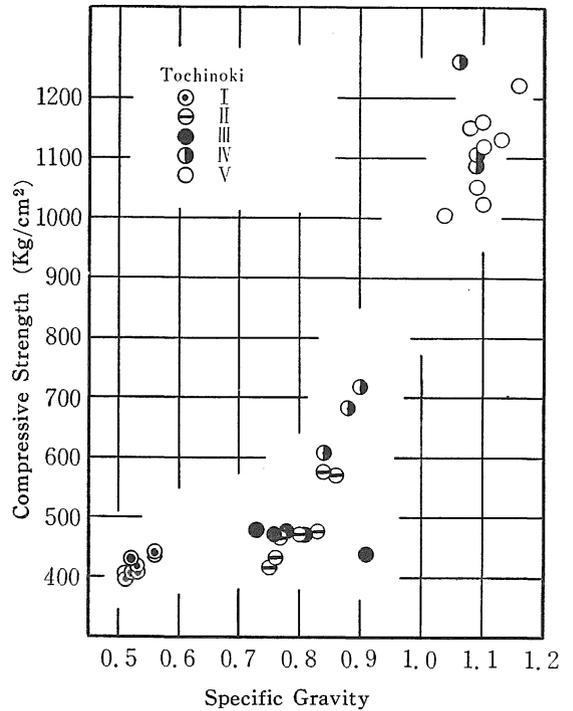


Fig. 3 Relation between compressive strength and specific gravity

あることを示しており、トチが最も影響をうけている。あとミズメザクラ、ブナ、カキの順であった。一方、処理間については、極性型モノマーの存在下の加熱重合による処理が一番良く、非極性型モノマーの存在下による放射線重合、加熱重合処理の間はさほどの差は見られなけれども、極性型モノマーの重合処理に比較した場合あきらかにその差が認められた。これらの原因については、組織学的見地、つまり外部表面あるいは顕微鏡的内部表面の被覆、細胞内部構造への薬剤の沈積など、また化学的見地、すなわち、内部表面活性基の化学変化(置換、付加反応)や構造単位間の架橋結合の形成や外部表面に成長してゆく枝ポリマーの挙動についても考えなければならないが、これらの検討については次の機会にゆずることとする。

つぎに、針葉樹スギ材の圧縮強さに関する分散分析表をTable 6に示した。統計的処理を行なった結果、処理間は1%の危険率で有意差のあることが認められたので、各水準での母平均を推定し、グラフ化したものがFig. 9である。図中、上下の矢印は5%の危険率での信頼限界を示している。すなわち、未処理材に対して、処理されることによって縦圧縮強さの増大には十分に有効

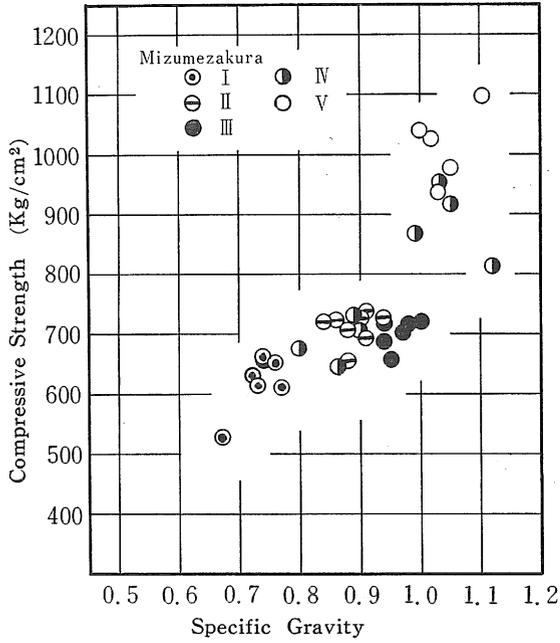


Fig. 4 Relation between compressive strength and specific gravity

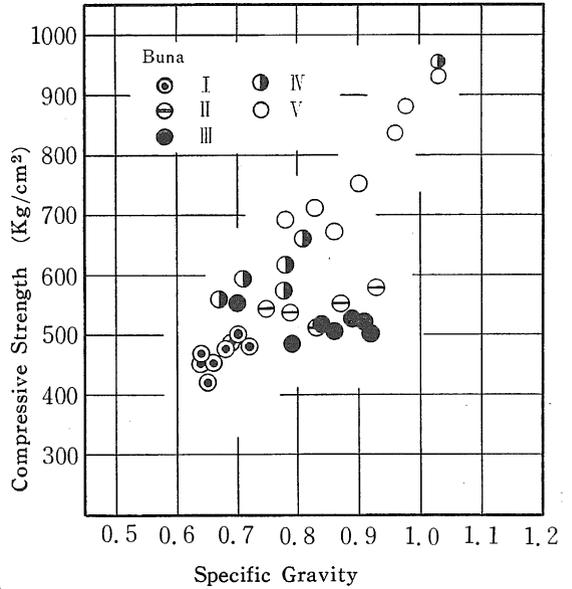


Fig. 6 Relation between compressive strength and specific gravity

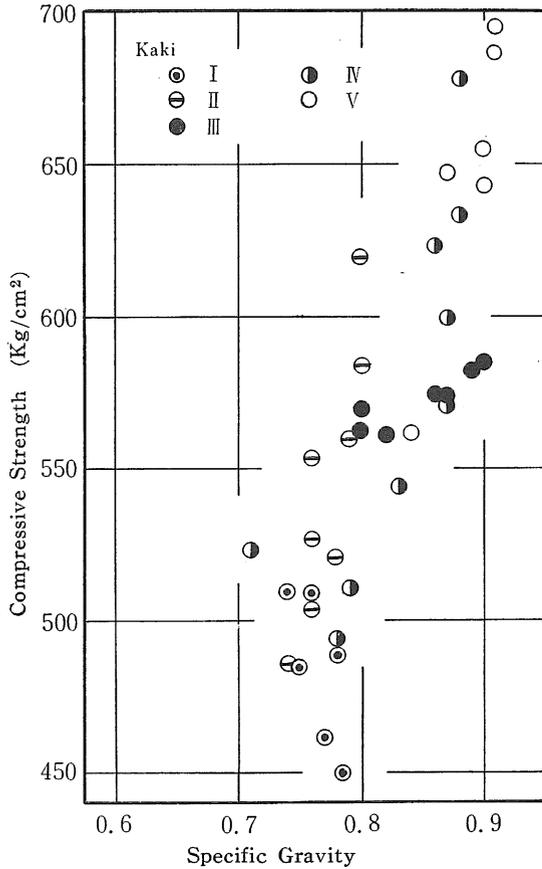


Fig. 5 Relation between compressive strength and specific gravity

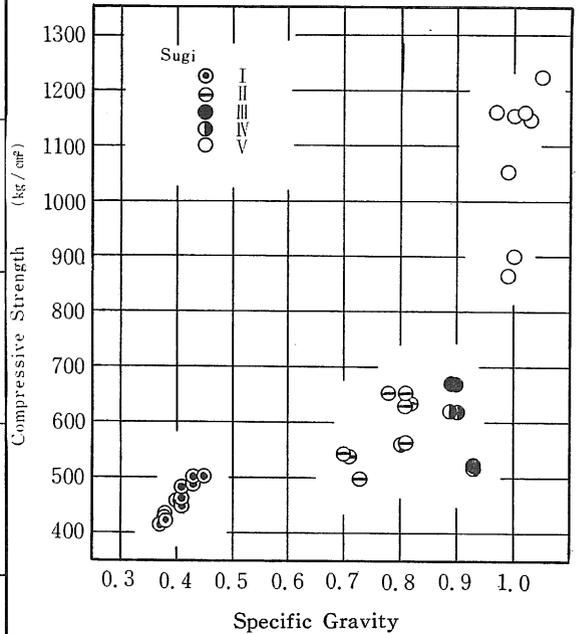


Fig. 7 Relation between compressive strength and specific gravity

Table 5 Analysis of variance on strength of compressive strength // to grain of hardwoods

Factor	S. S.	d. f.	m. s.	Fo	F(0.01)
Treatments	1,968,293	4	492,073	10.41	***
Species	768,776	33	256,258	5.42	***
Interaction	3,322,355	12	276,863	5.86	***
e	3,781,636	80	47,270		
T	9,840,060	99			

*** : significant at the 1% level of probability

である。処理II, IIIはほんのわずかの差であるけれども処理IV, VにあってはIVの方があきらかに高い値を示した。

3. 3. 静的曲げ試験

広葉樹4種(トチ, ミズメザクラ, カキ, ブナ)についての比重と曲げ強さの関係を示したのが, Fig.10~13である。Fig.10からもわかるようにトチが一番効果をあらわしているけれども, 他は10~20%の増にとどまった。この試験の場合も極性型モノマーを含浸させたあとに処理したIV, Vの方がわずかながらも増大し, この内でも加熱重合の方がより高い値を示した。

次に, Fig.14は比重と曲げヤング係数との関係を示したものである。曲げヤング係数はいずれの樹種においても, 無処理と比較して, やゝ高いかまたは同程度の値を示した。

Photo. 1は静的曲げ試験後の破壊形態の一例(トチ)をあらわしたものである。この場合の破壊形態も曲げ破壊形態と同様プラスチックの破壊形態に類似しており, ぜい性破壊を示した。処理IVとVの破壊形態の差はあまりみとめられなかった。

次に, 本実験結果を統計処理した結果の分散分析表をTable 7に示し, 処理と曲げ強さとの関係をFig. 15に示した。

分散分析をおこなった結果, 樹種間, 処理間および交

Table 6 Analysis of variance on strength of compressive strength // to grain of Sugi wood

Factor	S. S.	d. f.	M. S.	Fo	F(0.01)
Treatment	1,332,610	4	33,315	6.09	***
e	109,339	20	5,467		
T	1,441,949	24			

*** : significant at the 1% level probability

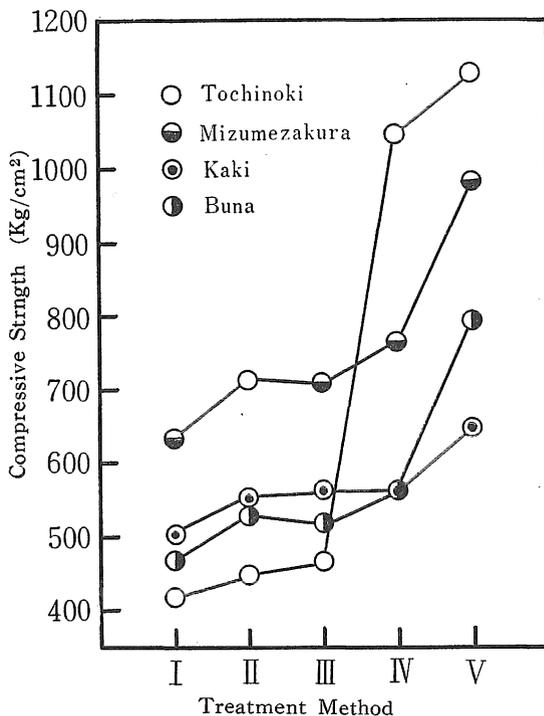


Fig. 8 Relation between compressive strength and treatment

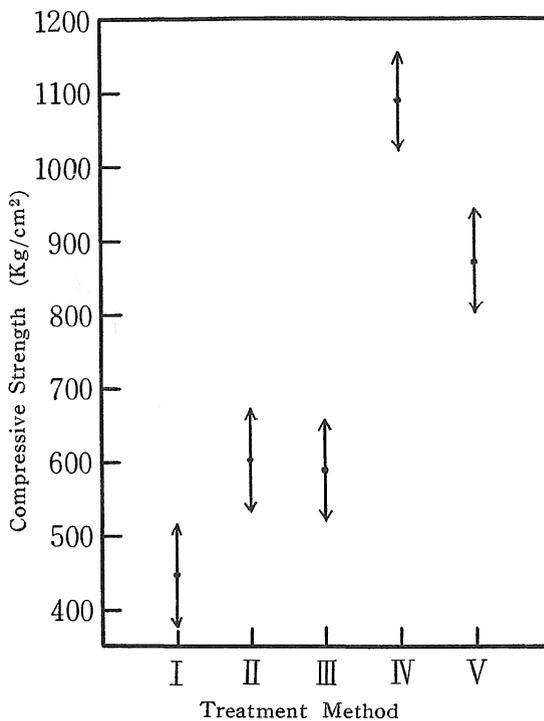


Fig. 9 Relation between compressive strength and treatment for sugi wood

相互作用ともにすべて1%の危険率で有意であることが示された。すなわち、静的曲げ強さは無処理材に比較して、いずれの処理も有効と見なされた。樹種間については、処理Ⅱ、Ⅲの場合、トチ、ミズメザクラが放射線重合法による処理よりも加熱重合によるものの方が低い値を示した。一方、処理Ⅳ、Ⅴについては、ブナ材だけが放射線重合の方が低い値があらわれたが、これらの原因は組織、化学的影響とも考えられるけれども今後の検討を要するものである。

3. 4. 衝撃曲げ試験

広葉樹の衝撃曲げ吸収エネルギーについて（無処理、処理Ⅳ）を Fig. 16に、針葉樹についてはFig. 17に示した。

広葉樹の場合、ブナ材だけが無処理材よりも処理材が低くあらわれたけれども、他の3樹種ともに無処理材よりも処理材の方が高くあらわれた。ブナの場合、比重が高いにもかかわらず、衝撃吸収エネルギーが低くあらわれるということは未処理材に比較して、材自身もろくなっていることが考えられる。

針葉樹（スギ）については、比重による衝撃吸収エネルギーの差はほとんど考えられず、処理Ⅱ、Ⅲが処理

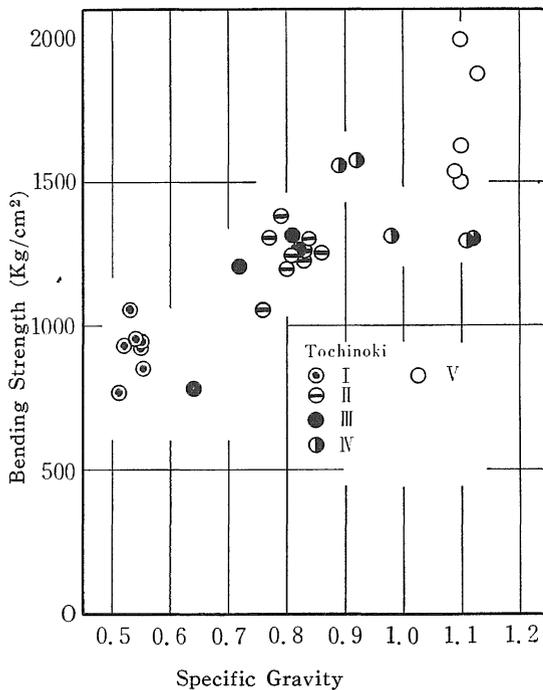


Fig. 10 Relation between bending strength and specific gravity

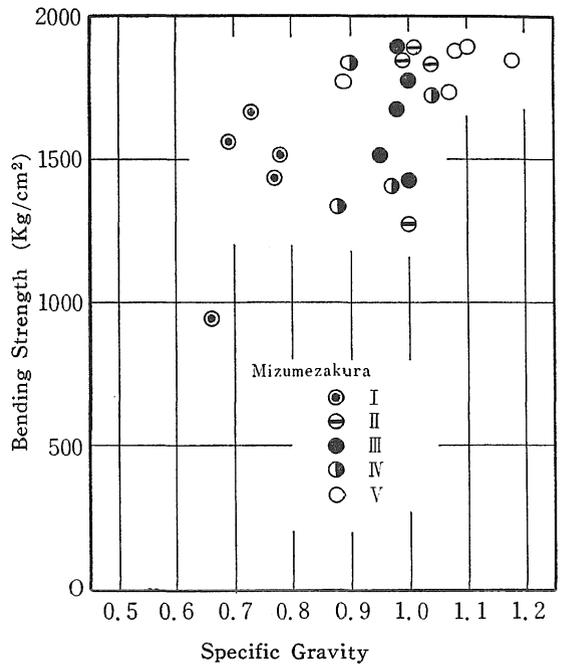


Fig. 11 Relation between bending strength and specific gravity

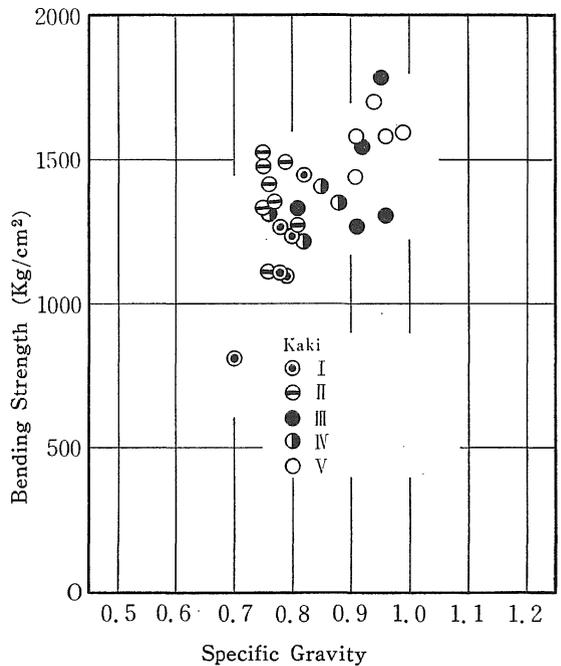


Fig. 12 Relation between bending strength and specific gravity

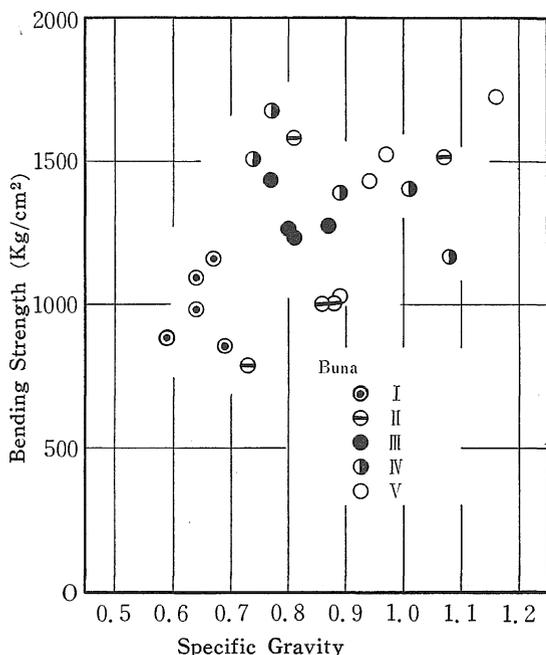


Fig. 13 Relation between bending strength and specific gravity

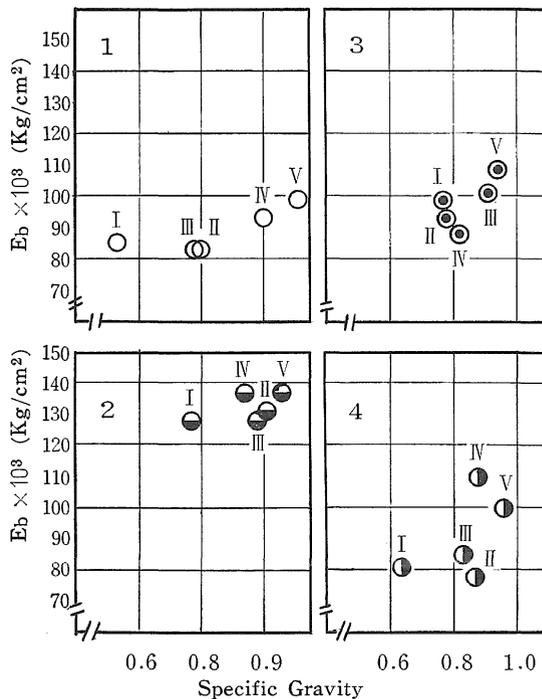


Fig. 14 Relation between Eb and specific gravity

1. Tochi 2. Mizumezakura
3. Buna 4. Kaki
Eb: Modulus of elasticity in bending

Table 7 Analysis of variance on strength of bending strength

Factor	S. S.	d. f.	M. S.	Fo	F(0.01)
Treatment	4,593,780	4	1,148,445	21.86	***
Species	3,240,415	3	1,080,138	20.56	***
Interaction e	1,680,554	12	140,046	2.67	***
T	16,871,250	159			

***: significant at the 1% level of probability

IV, Vに比較してやゝ低くあらわれた。一方、同じモノマー含浸下での重合処理の差は処理II, IIIについては加熱重合の方がやゝ高い値を得たけれども、処理IV, Vについてはさほどの差はみられなかった。

スギ材衝撃吸収エネルギーについて、統計処理した結果の分散分析表を Table 8 に示した。処理間には有意差が認められたので、各水準での母平均を推定し、グラフ化したものが、Fig.18である。図中、上下の矢印は5%

の危険率での信頼限界を示している。処理II, IIIは未処理に比較し、衝撃吸収エネルギーはやゝ低かったが、処理IV, Vは未処理よりも高い吸収エネルギーを得た。

一般的に、石炭酸樹脂処理においては衝撃吸収エネルギーは樹脂処理により低減するのが通則であるけれども本実験処理にあつては、上述のようにブナ材をのぞいて衝撃吸収エネルギーは増加した。この事は本処理の特徴となった。

Table 8 Analysis of variance on absorbed energy in impact bending

Factor	S. S.	d. f.	M. S.	Fo	F(0.01)
Treatment	61.569	4	15.392	6.42	***
e	49.293	20	2.465		
T	110.862	24			

***: significant at the 1% level of probability

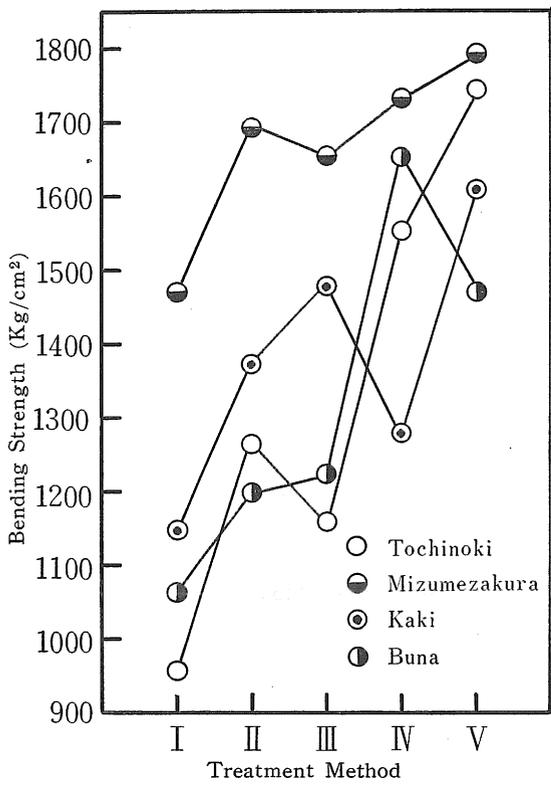


Fig. 15 Relation between bending strength and treatment

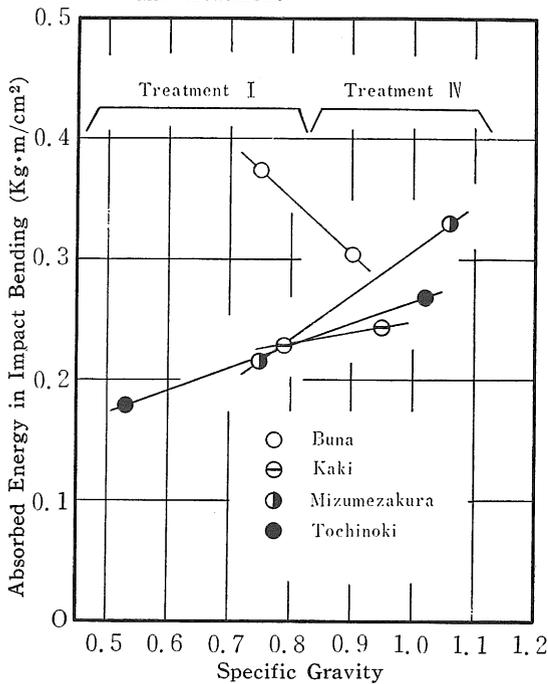


Fig. 16 Relation between absorbed energy in impact bending and specific gravity

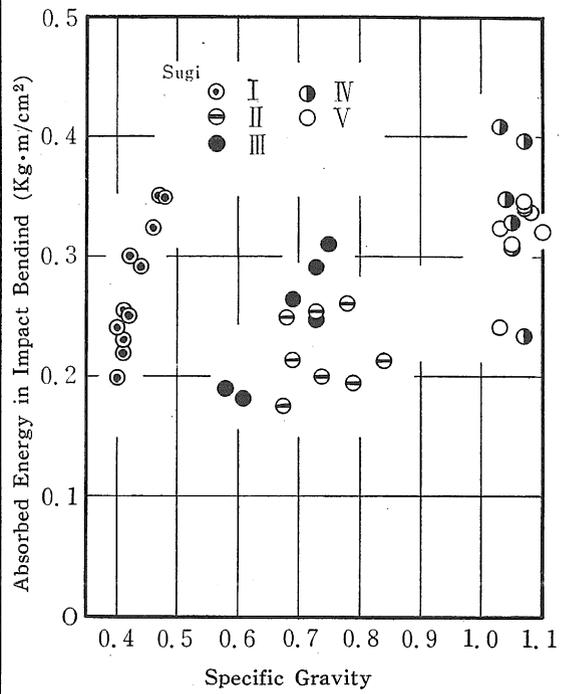


Fig. 17 Relation between absorbed energy in impact bending and specific gravity

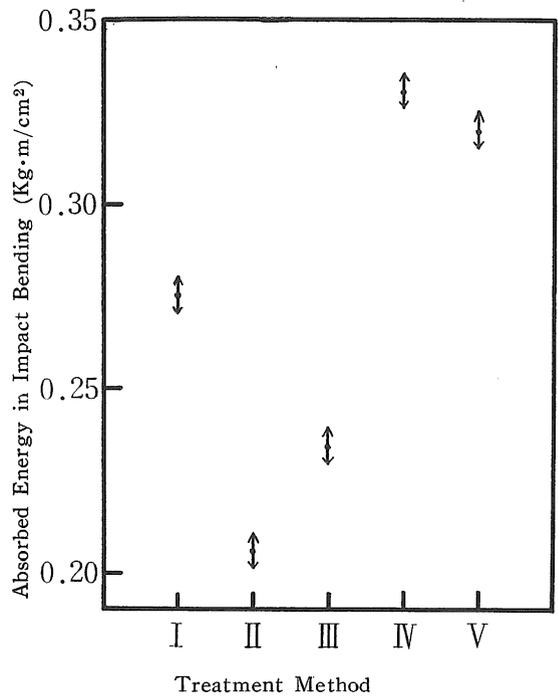


Fig. 18 Relation between absorbed energy in impact bending and treatment

おわりに

本報告は極性型溶媒または非極性型溶媒のモノマーを注入して、加熱重合または放射線重合処理をおこなった木材の力学的性質（縦圧縮、静的曲げ、衝撃曲げ試験）を検討した結果である。試料の処理条件等は Table 1 に示した。結果の大要はつぎのとおりである。

- (1) 縦圧縮試験および静的曲げ試験に使用した試料に対する加熱重合または放射線重合処理の収率は Table 2, 3 に示した。加熱重合処理木材の収率は、全樹種とも放射線重合処理木材のそれより高い値を得た。
- (2) それぞれの試料の比重と処理方法の関係を Fig. 2 に示した。加熱重合および放射線重合処理木材の比重は未処理材のそれよりも高い値を得た。
- (3) 比重と縦圧縮強さの関係を Fig. 3~7 に示した。縦圧縮強さは比重の増加とともに大になる。
- (4) 比重と静的曲げ強さの関係を Fig. 10~13 に示した。静的曲げ試験後の破壊形態の一例（トチ）を Photo. 1 に示した。未処理材の塑性破壊に対して、極性型モノマーを注入した処理材は加熱重合、放射線重合処理の別なく、いずれもプラスチック状のぜい性破壊を示した。
- (5) 広葉樹の衝撃曲げ吸収エネルギーについての試験結果を Fig. 16 に、針葉樹についての Fig. 17 に示した。前者は処理材の方が未処理材よりも高い値を得たが、後者については、その差はほとんど見られなかった。

参考文献

1. KENAGA, D. L. : F. P. J. 9 : 112—116, 1959
2. KENAGA, D. L. et al. : F. P. J. 12 : 161—168, 1962
3. RAMALINGAM, K. V. et al. : J. of Polymer Sci. Part C, No. 2 : 153—167, 1963
4. KELLER, E. : I & E. C. 56 : 11—12, 1964
5. SCHEFFER, T. C. : F. P. J. 13 : 208, 1963
6. HAMILTON, J. R. : F. P. J. 13 : 62—67, 1963
7. KENT, J. A. : U. S. A. E. C. Annual report No. AT-(40—1) : 2945, 1963
8. KENT, J. A. et al. : Technical Progress Review Isotopes and Radiation Technology 1 : DRNL-TM-698
9. 村山敏博 : 木材工業 18 : 1—6, 1965
10. 村山敏博 : 木材工業 16 : 17—21, 1963
11. SIAU, J. F. et al. : F. P. J. 15 : 162—166, 1965
12. SIAU, J. F. et al. : F. P. J. 15 : 426—434, 1965
13. J. A. : F, MEYER. P. J. 15 : 362—364, 1965
14. SIAU, J. A. et al. : F. P. J. 16 : 47—56, 1966
15. KENT, J. A. et al. : U. S. at Energy Comm. TID—7643 : 335—344, 1966
16. SIEMAN, O. et al. : Nucleonics 13 : 28, 1955

Summary

This paper deals with the results on the mechanical properties (compressive strength parallel to grain, bending and impact bending strength) in the heat-and radiation-polymerized wood-plastic combination of five species. Five species used in these experiments are **TOCHI** : *Aesclus turbinata* BLUME, **MIZUMEZAKURA** : *Betura grossa* S. et Z., **KAKI** : *Diospyros kaki* LINN. var. *domestica* MAKINO, **BUNA** : *Fagus crenata* BLUME, and **SUGI** : *Cryptomeria japonica* D. DON. Preparation of the samples are shown in Table 1.

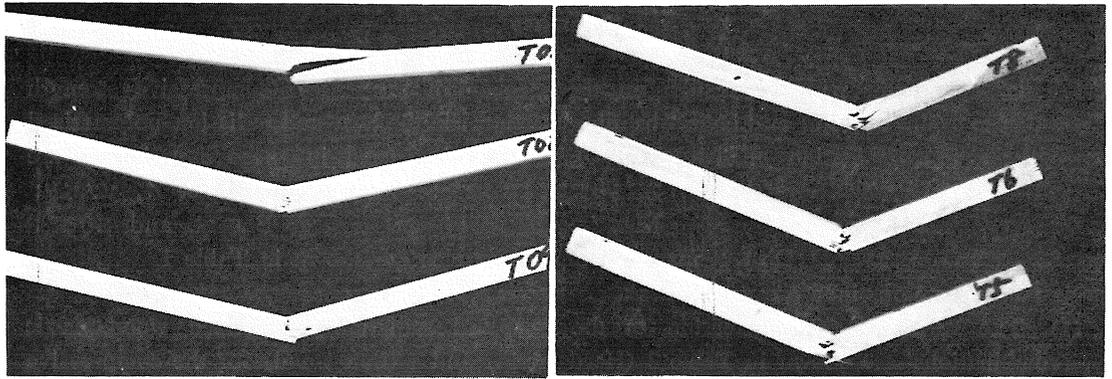
The results obtained are as follows :

- (1) The values of the conversion of the heat-and radiation-polymerized wood-plastic combinations are shown in Table 2 (Hard wood) and 3 (Soft wood) for the compressive test parallel to grain and the bending test.

Fig. 1 shows the relation between the value of the conversion and the method of preparation of samples. Table 4 shows the values of the conversion of the heat-and radiation-polymerized wood-plastic combination of SUGI WOOD used for impact bending test.

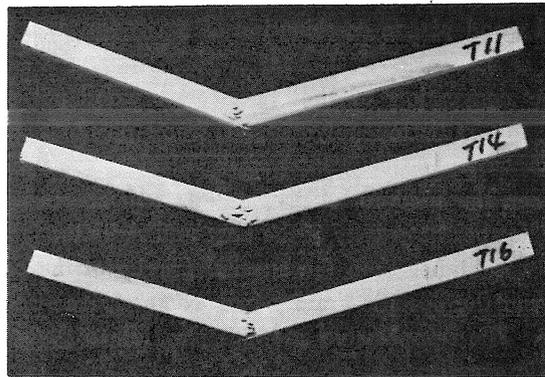
The values of the conversion of the heat-cured wood-polymer combination were higher than those of the radiation-polymerized wood-plastic combination in all species examined.

- (2) The relation between the method of preparation and specific gravity in each sample is shown in Fig. 2. The specific gravity of the heat-and radiation-polymerized wood-plastic combination samples was higher than the specific gravity of the control samples.
- (3) The relation between the specific gravity and compressive strength parallel to grain is shown in Fig. 3-7. The compressive strength parallel to grain increased along with the increase of specific gravity.
- (4) The relation between bending strength and specific gravity is shown in Fig. 10-13, and the photographs of failure form for each preparation of TOCHI after bending test are shown in Photo. 1.
- (5) The relation between impact bending strength and specific gravity is shown in Fig. 16 and 17.

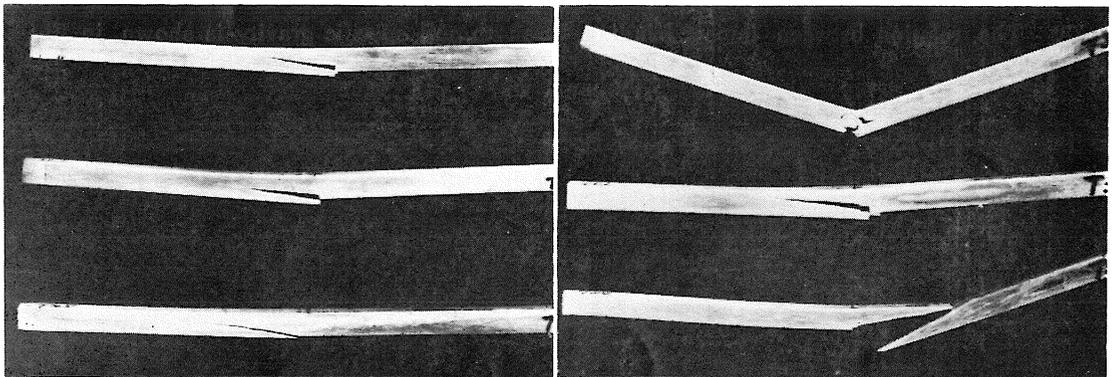


I

II



III



IV

V

Photo. 1 The Photograph of the failure form for bending test (Tochinoki)

I, II, III, IV and V were shown in Table 1.