

木質材料の改良に関する研究 (第11報)^{※1}

木材—プラスチック複合材の曲げ挙動に及ぼす可塑剤の影響^{※2}

往 西 弘 次^{※3}・城 代 進^{※4}・後 藤 輝 男^{※4}

Hirotsugu ONISHI,^{※3} Susumu JODAI^{※4} and Teruo GOTŌ^{※4}

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

Effects of Some Plasticizers on the Bending Behavior of Wood-Plastic Combination. ^{※2}

1 はじめに

木材—プラスチック複合材 (WPC) は木材材質の改良の目的で多く研究されている。WPC の物理的、力学的長所は吸水・吸湿性の減少ならびにそれに伴う寸法安定化、圧縮強さ、硬さなどの増大である。とくに、木材中に充填するポリマーによって圧縮強さおよび硬さは著しく改良される¹⁾²⁾³⁾。一方、木材の衝撃曲げ性質の改良は困難である³⁾。これはポリマーの脆さなどに影響されると考えられる。

一般にプラスチックの加工では加工性を容易にするため可塑剤を用いている。さらに、これはプラスチックの弾性率、ガラス転移点を低下させ室温において柔軟性を与える。その結果、脆くて硬いプラスチックは外力に対して変形しやすくなる。木材中の充填ポリマーに可塑性を付与させた場合、WPC の力学的性質は可塑効果により変化すると考えられるが、これらに関する研究はほとんどおこなわれていない。

本報においては、可塑剤を添加したビニルモノマーを木材中に注入し重合させた WPC の静的曲げ性質および衝撃曲げ吸収エネルギーに及ぼす可塑剤添加の影響について報告する。さらに可塑剤量およびポリマー率の影響についても検討した。

2 実験方法

2.1 供試材

- ※1 前報 (第10報): 輸入木材研究報告 2, 1 (1973)
- ※2 第22回日本木材学会大会において発表 (1972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

供試材として針葉樹6種、広葉樹2種の計8樹種を用いた。

針葉樹:

スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材
ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* Endl.) 心材
クロマツ (*Pinus thunbergii* Parl.) 辺材
アカマツ (*Pinus densiflora* S. et Z.) 辺材
カラマツ (*Larix leptolepis* Gordon) 心材
ダグラスファー (*Pseudotsuga menziesii* Franco)
心材

広葉樹:

マカンバ (*Betula maximowiczii* Regel) 心材
イエローセラヤ (*Shorea faguetiana* Heim)

2.2 モノマーおよび可塑剤

モノマーとしてメタクリル酸メチル (MMA) を市販一級品のまま用いた。

可塑剤はフタル酸エステル類からつぎの4種を用いた。

ジメチルフタレート (DMP)
ジブチルフタレート (DBP)
ジオクチルフタレート (DOP)
ブチルベンジルフタレート (BBP)

なお、ポリエチレングリコール400 (PEG) 添加系についても実験した。MMA と可塑剤との基本配合比は容積比で10:1とした。

2.3 重 合

木材を 5mmHg で3時間排気後、MMA-可塑剤溶液を注入した。その後窒素ガスを用いて、6kg/cm² で3時間、続いて 4kg/cm² で1時間、再び 6kg/cm² で

1時間加圧し、その後徐々に圧力を下げて大気圧下で15時間浸せきした。注入された木材をアルミニウム箔でラッピングし、70°Cで24時間加熱重合した。なお、重合開始剤として過酸化ベンゾイルを溶液に対して1%添加した。

2.4 試験方法

得られた WPC は20°C, 60% R. H. で平衡させたのち、静的曲げ試験および衝撃曲げ試験を行なった。試験片の形状ならびに寸法は JIS Z 2113 および JIS Z 2116 に準じた。使用した試験機は静的曲げ試験については万能引張圧縮試験機 (TOM-5000D)、衝撃曲げ試

験については 0.3kg・m のシャルピー型衝撃試験機を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 重合結果

MMA と可塑剤混合溶液の木材中における重合結果を Table 1 に示した。生成ポリマー中に含まれる可塑剤量が処理液中のそれと同一であるか、また可塑剤の混合状態については明らかでないが、それぞれの木材についてポリマー率を比較すると、可塑剤添加系 WPC 間ならびに非添加系 WPC 間ともポリマー率はほとんど同程度である。したがって、MMA に添加した可塑剤は MMA のポリマー生成に影響を及ぼさないと推定できる。

3.2 可塑剤の添加および種類の影響

MMA 単独, MMA-可塑剤系および MMA-PEG 系により得られた WPC の曲げ強さおよび曲げ弾性係数の無処理材に対する増加率を Table 2 に、衝撃曲げ吸収エネルギーのそれを Table 3 に示した。曲げ強さは無処理材に対してほとんど同じか、2倍程度増大した。また、曲げ弾性係数は無処理材よりもいくらか増大するが、その程度は少なく、ヒノ

キ, ダグラスファーおよびマカンバでは無処理材よりも低下することがある。衝撃曲げ吸収エネルギーはヒノキおよびマカンバの一部を除いて無処理材と同程度か、3倍程度に増大した。

つぎに、可塑剤添加系, PEG 添加系および MMA 単独の WP C について、静的および衝撃曲げ結果を比較すると、添加物による差異は明確には認められない。とくに可塑

Table 1. Polymer content of each wood-plastic combination which was prepared with some MMA-plasticizer systems.

Species	Plasticizer	Polymer content (%)					
		None	DMP	DBP	DOP	BBP	PEG
Sugi		145	148	146	138	147	155
Hinoki		117	107	114	109	107	119
Kuromatsu		87	86	85	87	81	90
Akamatsu		75	77	77	75	74	79
Karamatsu		33	35	31	33	33	37
Douglas-fir		81	70	87	73	96	99
Makanba		57	58	62	58	54	63
Yellow seraya		44	48	35	38	44	46

MMA : Plasticizer = 10 : 1 (vol)

Table 2. Increased ratio of bending properties on wood-plastic combination to that in untreated wood.

Species	Plasticizer	Increased ratio					
		None	DMP	DBP	DOP	BBP	PEG
Sugi	σ	1.60	1.63	1.81	1.69	1.84	1.47
	E	1.25	1.19	1.43	1.25	1.26	1.11
Hinoki	σ	1.32	1.30	1.43	1.48	1.56	1.32
	E	1.05	0.86	0.85	0.93	0.96	0.84
Kuromatsu	σ	1.94	1.76	2.19	2.09	1.86	—
	E	1.48	1.41	1.66	1.61	1.39	—
Akamatsu	σ	1.52	1.47	1.45	1.55	1.54	1.38
	E	1.21	1.18	1.20	1.25	1.20	1.17
Karamatsu	σ	1.31	1.27	1.22	1.36	1.53	1.33
	E	1.17	1.15	1.11	1.21	1.38	1.13
Douglas-fir	σ	1.33	1.45	1.26	1.24	1.31	1.35
	E	1.09	1.17	0.93	1.03	1.05	1.09
Makanba	σ	1.47	1.46	1.59	1.04	1.33	1.32
	E	1.06	1.10	1.19	0.97	1.05	1.07
Yellow seraya	σ	1.20	1.13	1.26	1.23	1.22	1.20
	E	1.07	1.03	1.17	1.10	1.10	1.09

σ ; Modulus of rupture in bending, E ; Modulus of elasticity in bending
MMA : Plasticizer = 10 : 1 (vol)

剤が有効に作用すると考えられる衝撃曲げ吸収エネルギーについてもその効果は少ない。しかし、フェノール樹脂含浸処理木材⁴⁾については衝撃曲げ吸収エネルギーが低下することに比べると、WPC および可塑剤系 WPC は有効的である。また、可塑剤の種類による影響について検討したが、可塑剤の置換基による可塑効果の傾向は認められないと推定できる。

可塑剤添加および PEG 添加の影響を検討するため、WPC について処理の影響を統計処理し、Table 4 に示した。その結果、マカンバについてのみ5%の危険率ですべての曲げ挙動が有意であることが示された。他の曲げ性質はスギの一部を除いて有意差が認められなかった。また衝撃曲げ吸収エネルギーについて、処理間に5%の危険率で有意差が認められた木材はヒノキ、アカマツ、スギ、イエローセラヤであった。処理間に有意差が認められた木材について、各水準での母平均の差の検定を行ない、その一例としてスギの衝撃曲げ吸収エネルギーについて Table 5 に示した。その結果、各処理における有意差は多くの場合 PEG 添加系 WPC の衝撃曲げ吸収エネルギーの低下に依存していることが明らかになった。これは PEG による木材の膨潤などが原因すると考えられ、その処理により木材の曲げ強さが減少することは報告されている⁵⁾。

Table 3. Increased ratio of absorbed energy in impact bending on wood-plastic combination to that in untreated wood.

Species	Plasticizer					
	None	DMP	DBP	DOP	BBP	PEG
Sugi	2.02	1.87	2.00	1.81	1.84	1.38
Hinoki	1.06	1.01	1.04	1.25	1.11	0.55
Kuromatsu	1.15	1.75	1.00	1.21	1.14	1.17
Akamatsu	2.52	3.31	2.86	3.16	3.39	2.27
Karamatsu	2.53	1.84	1.91	1.66	2.25	1.93
Douglas-fir	1.49	1.38	1.35	1.22	1.51	1.28
Makanba	1.21	1.69	1.91	1.72	1.69	0.99
Yellow seraya	1.20	1.23	1.38	1.13	1.23	1.00

MMA : Plasticizer = 10 : 1 (vol)

Table 4. Analysis of variance on bending behavior of wood-plastic combination.

	Sugi	Hinoki	Kuromatsu	Akamatsu	Karamatsu	Douglas-fir	Makanba	Yellow seraya
σ	S	N	N	N	N	N	S	N
E	N	N	N	N	N	N	S	N
U	S	S	N	S	N	N	S	S

σ ; Modulus of rupture in bending, E ; Modulus of elasticity in bending, U ; Absorbed energy in impact bending, S ; Significant at 5% level of probability, N ; No significant

以上の結果から可塑剤の添加効果を考えると、WPC の曲げ挙動を改良するために可塑剤を添加したが、本実験の結果からはその影響を明らかにすることはできなかった。理論的には可塑剤がポリマーおよび木材に対して相溶性がある場合、可塑効果はより一層大きくなる。この実験で用いたフタル酸エステル類の MMA および木材に対する相溶性は明確でないが、アクリル樹脂およびセルロース誘導体に対しては相溶性がある⁶⁾。しかしながら、可塑効果が十分でなかった原因としてつぎのことが考えられる。1) 一般に可塑剤はポリマーに添加して使用するが、本実験ではモノマーに添加したため生成ポリマー中に十分に入り込まなかった。2) 可塑剤量あるいは種類が適当でなかった。3) 木材固有強度がポリマーよりも著しく大きいため、可塑化によるポリマーの強度変化は影響しなかった。

3.3 可塑剤量の影響

可塑効果が十分でなかった原因として、可塑剤量の影響が考えられるので、その関係をアカマツ、クロマツ、ダグラスファーおよびマカンバについて、BBP 量を 0 ~ 15部まで変化させ検討した。曲げ強さおよび衝撃曲げ吸収エネルギーの結果をそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示した。

プラスチックの力学的性質は可塑剤量により変化することが認められている⁷⁾⁸⁾。しかし、WPCではBBP量の増加によっても曲げ強さはほとんど一定である。一方、衝撃曲げ吸収エネルギーはダグラスファー、クロマツのようにBBP量を増加してもほとんど変化しない場合と、アカマツ、マカンバのように増大する場合とがある。アカマツ-BBP系の衝撃曲げ吸収エネルギーを統計処理し、分散分析表を Table 6 に示した。その結果、可塑剤量は5%レベルの危険率で有意であることが示された。木材によっては

可塑剤量の増加が衝撃曲げ吸収エネルギーに有効的に作用すると考えられるが、詳細は明らかでない。

3.4 ポリマー率の影響

一定可塑剤量でポリマー率を変化させた場合における WPC の曲げ挙動を調べた。供試材はアカマツ、カラマツ、ダグラスファーおよびマカンバであり、可塑剤は BBP であった。ポリマー率は MMA -メタノール系により調整した。

Fig. 3 に示したように曲げ強さはポリマー率の増加とともに無処理材よりも増大するが、その程度は少なく、50%以上のポリマー率でも約1.5倍である。一方、曲げ弾性係数は Fig. 4 に示したように、ポリマー率の増加によってもほとんど増大しないで、無処理材よりも減少する場合がある。この傾向は低ポリマー率でより顕著である。ポリマーが木材中により多く充填することによりポリマーによる補強効果により見かけ上曲げ弾性係数は増大すると考えられるが、ポリマー率50%以下においては必ずしもこの効果は認められない。WPC は均一な分子分散でなく、木材組織中にポリマーが不均一に分散している。不均一分散系の力学的性質を取り扱う近似式として「島一海モデル」⁹⁾がある。このモデルによると WPC の弾性係数は主として連続相(木材)の性質により決定される。不連続相(ポリマー)の弾性係数がより低い場合にはポリマーの体積分率が増加すると

WPC の弾性係数は低下する。この実験に用いた木材の曲げ弾性係数は $6\sim 11 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であり、一方ポリメタクリル酸メチルの引張弾性係数は $2.5\sim 3.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ¹⁰⁾ である。しかし、WPC についてはこのモデルを完全に適用することはできない。ポリマー率がか

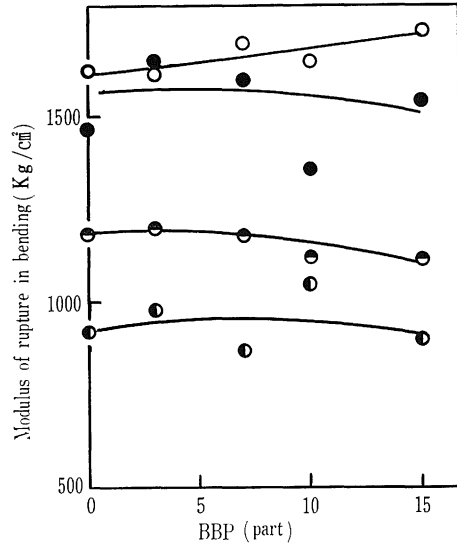


Fig. 1 Relation between modulus of rupture in bending and included BBP content into wood-plastic combination.

○ Akamatsu, ● Mankanba, ● Douglas-fir, ⊗ Karamatsu

Table 5. Effect of plasticizer on absorbed energy in impact bending for Sugi wood-plastic combination.

Plasticizer	None	DMP	DBP	DOP	BBP	PEG
None	—					
DMP	N	—				
DBP	N	N	—			
DOP	N	N	N	—		
BBP	N	N	N	N	—	
PEG	S	S	S	S	S	—

S ; Significant at 5% level of probability,
N ; No significant
MMA : Plasticizer=10 : 1 (vol)

Table 6. Analysis of variance on absorbed energy in impact bending of Akamatsu wood-plastic combination which was prepared with various amounts of BBP.

Factor	s. s.	d. f.	M. s.	F ₀	F (0.05)
Amount	2949	4	737	2.87	*
e	6412	25	256		

* ; Significant at 5% level of probability

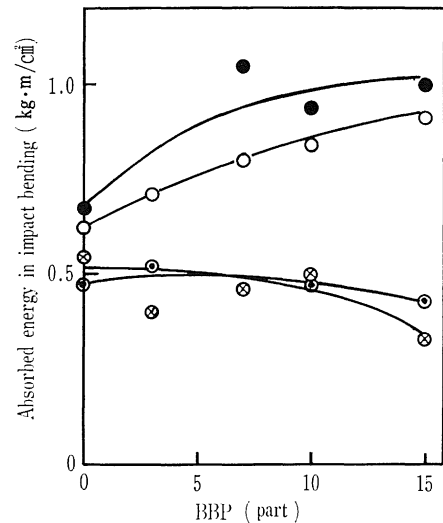


Fig. 2 Relation between absorbed energy in impact bending and included BBP content into wood-plastic combination.

○ Akamatsu, ● Mankanba, ● Douglas-fir, ⊗ Karamatsu

なり高くなると曲げ弾性係数が上昇するのはポリマーが木材の構造欠陥部あるいは非晶領域を選択的に補強していることを示している。この傾向は動的弾性率について認められている¹¹⁾。

衝撃曲げ吸収エネルギーとポリマー率との関係を Fig. 5 に示した。ポリマー率の増加とともに衝撃曲げ吸収エネルギーは相対的に増大するが、高ポリマー率では無処理材よりも低くなる場合がある。

一般に曲げ弾性係数および衝撃曲げ吸収エネルギーの両者がより大きい場合、力学的には良材料である。WPC について両者を検討すると無処理材よりは一般的に改良される。これはポリマーによる選択的補強効果あるいは比重増加によると考えられる。一方、比重の影響を考慮するため、比強度で曲げ挙動を検討すると、曲げ

弾性係数および衝撃曲げ吸収エネルギーは無処理材のそれよりも低下する。この結果、WPC の強度増加はポリマーによる見かけ上の影響によると考えられ、可塑剤を添加しても強度改良に大きく影響しないと推定できる。WPC において、ポリマーの強度依存率は 13~17%¹²⁾ であり、WPC の曲げ挙動のほとんどは木材強度に依存していると考えられる。

最後に、実験に協力いただいた専攻生大西雅夫氏(現大建工業)に深く感謝の意を表します。

引用文献

1. Young, R. A. and Meyer, J. A. : For. Prod. J. **18** (4) : 66-68, 1968.
2. Autio, T. and Miettinen, J. K. : For. Prod. J. **20** (3) : 36-42, 1970.
3. 藤田晋輔・後藤輝男: 島根農大研究報告 **15** (A-2) : 41-52, 1967.
4. Millett, M. A., Seborg, R. M. and Stamm, A. J. : F. P. L. Report No. 1386, 1962.
5. 富永洋司・池田淳一郎・松田邦康: 木材工業 **26** : 69-72, 1971.

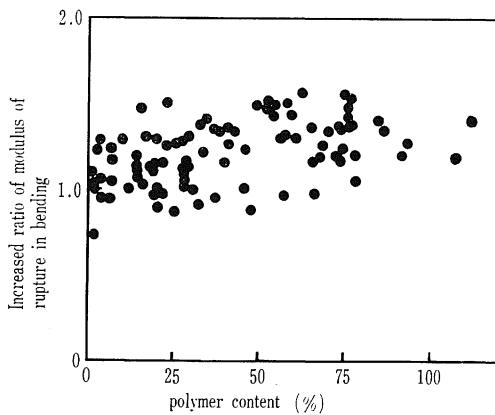


Fig. 3 Relation between increased ratio of modulus of rupture in bending and polymer content.

MMA : Plasticizer = 10 : 1 (vol)

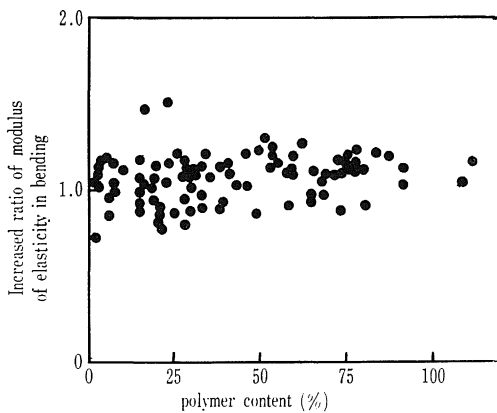


Fig. 4 Relation between increased ratio of modulus of elasticity in bending and polymer content.

MMA : Plasticizer = 10 : 1 (vol)

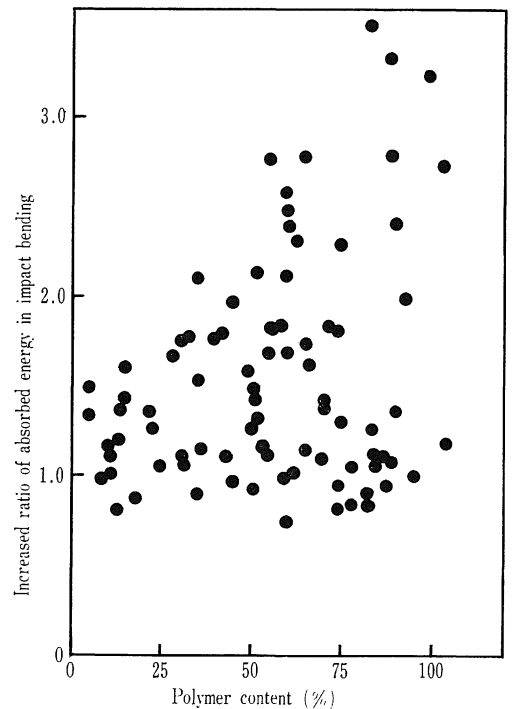


Fig. 5 Relation between increased ratio of absorbed energy in impact bending and polymer content.

MMA : Plasticizer = 10 : 1 (vol)

6. 山田 桜：プラスチック配合剤，大成社，東京，1969，p. 44.
7. 桜田一郎：高分子 13：859-862，1964.
8. 後藤邦夫：プラスチック添加剤データ集，化学工業社，東京，1968，p. 9.
9. 河合弘迪・小川靖雄：高分子 12：752-759，1963.
10. プラスチック技術資料編集委員会：Plastics Data-book，工業調査会，東京，1967，p. 46.
11. 明石光弘・安川民男・村上謙吉：工化誌 73：1626-1629，1970.
12. 種田健造・長谷川 勇・川上英夫：木材誌 17：181-187，1971.

Summary

In this paper, the effects of some plasticizers on the bending behavior for wood-plastic combination (WPC) which was prepared with methyl methacrylate (MMA)-plasticizer system were investigated. Eight species used in this experiment were Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don), Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* Endl.), Kuromatsu (*Pinus thunbergii* Parl.), Akamatsu (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.), Karamatsu (*Larix leptolepis* Gordon), Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Franco), Makanba (*Betula maximowiczii* Regel) and Yellow seraya (*Shorea fagueticana* Heim). The additions to MMA were dimethyl phthalate (DMP), dibutyl phthalate (DBP), dioctyl phthalate (DOP) and butyl benzyl phthalate (BBP) as plasticizers, and polyethylene glycol 400 (PEG).

The results of this experiment are as follows :

- 1) The polymer contents of WPC which were prepared with MMA-plasticizer system and MMA only were almost equal.
- 2) The modulus of rupture in bending and the absorbed energy in impact bending on WPC increased 1.5 to 3.0 times than those in untreated wood with a few exceptions. But the modulus of elasticity in bending on WPC increased only slightly over that in untreated wood, except for Hinoki.
- 3) There were no significant effects of plasticizers on the bending behaviors for WPC which was prepared with the solution of MMA and plasticizer in the ratio of 10 : 1 volume.
- 4) Even if the included BBP content into WPC increased, the modulus of rupture in bending on WPC hardly increased. On the other hand, the absorbed energy in impact bending on Akamatsu- and Makanba-WPC increased along with the increased content of BBP.
- 5) The increased ratio of bending behavior of WPC to that in untreated wood accompanying the increased polymer content was a small quantity, and the modulus of elasticity in bending on WPC decreased occasionally than that in untreated wood.