

木質材料の改良に関する研究(第4報)^{※1}

Wood-Plastic Combination (WPC) の寸法安定性に及ぼす溶媒効果

古野^{※2} 毅・後藤^{※3} 輝男・往西^{※2} 弘次

Takeshi FURUNO, Teruo GOTO, and Hirotsugu ONISHI.^{※2}

Studies on the Improvement of Wooden Materials (IV)

Effects of Solvent on the Dimensional Stabilization of Wood-Plastic Combination (WPC)

1 はじめに

木質材料の改良において近年著しく注目されてきている一つに木材とプラスチックとの複合材料、いわゆる WPC (Wood-Plastic Combination) がある。そしてこれまで WPC についての製造条件ならびに物性については、数多くの研究が行なわれ報告を見るにいたっている。この WPC は従来の木材に比べて多くの利点を有し、未来の新材料として多方面にわたる用途に開発、製造が期待されているが、これらの特長の中で最も大きなものの一つは寸法安定性が非常によく改善されることである。WPC の寸法安定性の主な原因は充填効果で、膨潤剤併用の場合はバルキング効果も寄与するものと考えられている。

そこで、膨潤効果の異なる3種の溶媒を用いて WPC を製造し、吸湿性およびそれに伴う寸法変化に及ぼす溶媒効果について研究を行なった。

本実験を行なうにあたって、竹久修氏(現・東京ハードボードKK)に種々御協力していただいたので、ここに深謝の意を表する。

2 実験方法

2.1 WPC の製造

2.1.1 試料, モノマー, 溶媒ならびに重合開始剤

試料として島根県産の約50年生のヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) から心材および辺材の大きさ10(半径方向)×50(接線方向)×5(繊維方向)mm の試片

を採取した。本実験はモノマー-溶媒系で処理を行なったので、木材中の可溶成分の影響をなくするために、これらの試片はあらかじめ重合処理前にアルコール・ベンゼン溶液(1:2)を用いて約50時間抽出した。抽出量は辺材1.0%, 心材2.8%であった。試片の木表側の板目面に寸法変化測定用の長さ約40mmの標線を黒インキで引いておいた。

モノマーは市販のメタクリル酸メチル(MMA)を未精製のまま使い、溶媒としては木材に対する膨潤効果がそれぞれ異なるベンゼン、ジオキサン、メタノールの3種を選び、モノマーに混入した。その混合割合は Table 1 に示す。また、重合開始剤としては過酸化ベンゾイル(BPO)を使用した。

2.1.2 重合方法

絶乾にした試片を径35mmの試験管に入れ、サッカ

Table 1. Mixing ratio of MMA to solvent

Group No.	MMA (Wt. %)	Solvent (Wt. %)		
		Methanol	Benzene	Dioxane
1	100	—	—	—
2	75	25	—	—
3	50	50	—	—
4	75	—	25	—
5	50	—	50	—
6	75	—	—	25
7	50	—	—	50
8	—	100	—	—
9	—	—	100	—
10	—	—	—	100
Control	—	—	—	—

Swelling ratio (2)

Water 100, Methanol 95, Dioxane 62, Benzene 0

※1 前報 島根大学農学部研究報告 No.3:61 (1969)

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

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

—によって3時間排気（真空度約 20~25mmHg）した。その後、MMA モノマー—溶媒—BPO系溶液を注入し、大気圧下で24時間浸漬させた。重合開始剤は溶液に対して1%添加した。浸漬後、試片をアルミ箔で包み、70±0.5°Cの恒温器内で24時間加熱重合させた。その後減圧乾燥（50°C）を行ない、ポリマー量およびバルキング量を求めた。

2.2 吸湿試験

WPC が形成された試片を硝酸カリウムの飽和水溶液の入ったデシケータ中（関係湿度90%）の金網上置いて吸湿させ、20±0.5°Cの恒温恒湿室で実験を行なった。接線方向の経時的寸法変化を 1/100mm 精度の読取顕微鏡で測定して膨潤率を求めた。完全に平衡状態に達した時の膨潤率から抗膨潤能力（ASE : Antiswelling efficiency）を次式で算出した。

$$ASE = \frac{\text{無処理材の膨潤率} - \text{処理材の膨潤率}}{\text{無処理材の膨潤率}} \times 100(\%)$$

また、恒量に達した試片の吸湿量から吸湿率を計算した。なお、データは1条件につき5個の試片から得た値の平均値とした。

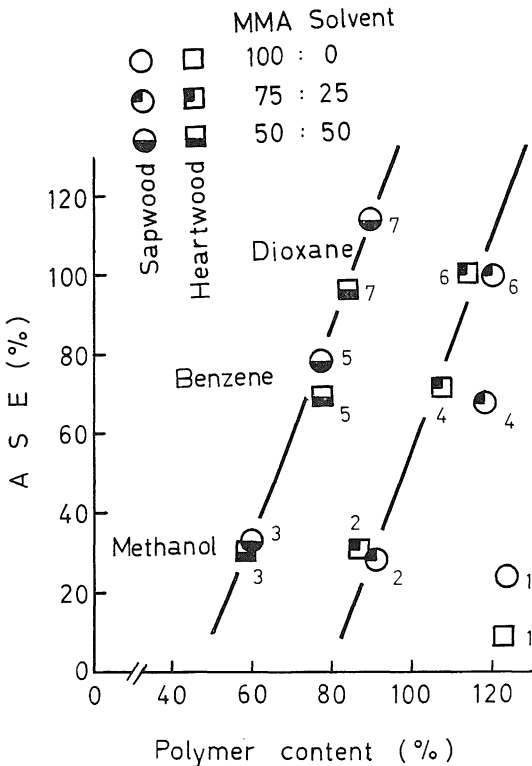


Fig. 1 Relationship between antiswelling efficiency (ASE) and polymer content. Figures show group No. in Table 1.

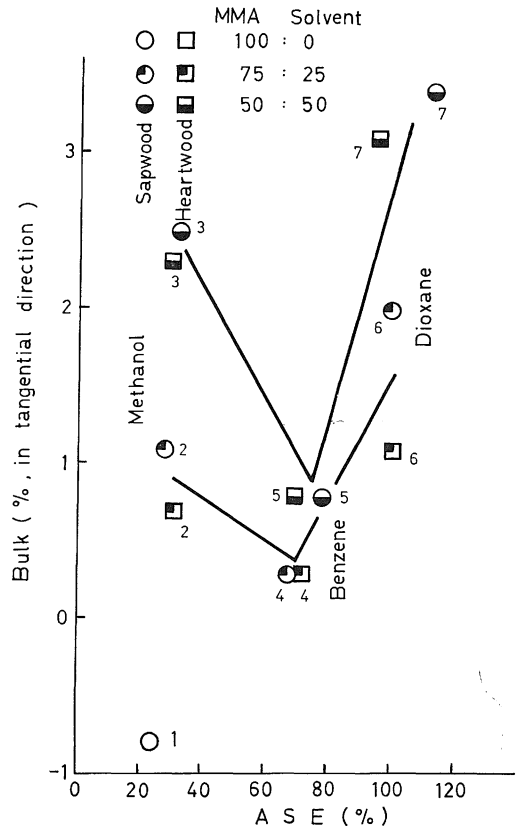


Fig. 2 Relationship between antiswelling efficiency (ASE) and Bulk (increase in vacuum-dry dimension on polymerization).

3 実験結果および考察

3.1 ASE に及ぼす溶媒効果

木材に充填しているポリマー量と吸湿による ASE との関係は、Fig. 1 に示す。最大ポリマー量はモノマー 100%で得られ、溶媒を添加した場合は溶媒量25%、50%ともにジオキサン>ベンゼン>メタノールの順である。溶媒量25%と50%とでポリマー量に著しい差が見られる。最大ポリマー量は124%であったが、ヒノキ無処理材についてその空隙率から計算した理論上の最大ポリマー量148%に及ばなかった。また、処理によるポリマー量の差異はモノマー濃度や溶媒の揮散速度に基因するものと思われる。

溶媒を添加すると ASE に及ぼす溶媒効果が認められる。特にジオキサンの効果が非常に著しく、ASE がほとんど100%であること、つまり吸湿によってほとんど膨潤を示さないことが注目される。ついで良好なのはベンゼンで約70%の ASE を示し、メタノールが約30%

で最も悪いが、溶媒を添加していない試料よりは ASE は大きい。

ポリマー量と ASE との関係は、図から明らかなように溶媒量が25%と50%の場合についてそれぞれ両者の関係を見るとほぼ比例関係、すなわち ASE はポリマー量が増加するにつれて向上することが認められる。また、各々の溶媒系について ASE とポリマー量との関係を見ると、ポリマー量に関係なく、いにかえれば溶媒の添加量によらず ASE はほぼ一定である。

それぞれ同一の溶媒量においてポリマー量が増加すると ASE がよくなることは、木材中の空隙にポリマーが沈積する充填効果によると考えられる。同一溶媒系で ASE に差異が認められなかった原因としてバルキング効果が考えられるので、バルキング量と ASE との関係を示したのが Fig. 2 である。溶媒によるバルキング効果は大体ジオキサン>メタノール>ベンゼンの順であると認められる。溶媒系別にバルキング量を見てみると、いずれの溶媒でも明らかに50%添加量>25%添加量の関係があることがわかる。両者のバルキング量にこれほど差異がありながら、それが ASE に影響してこないのか

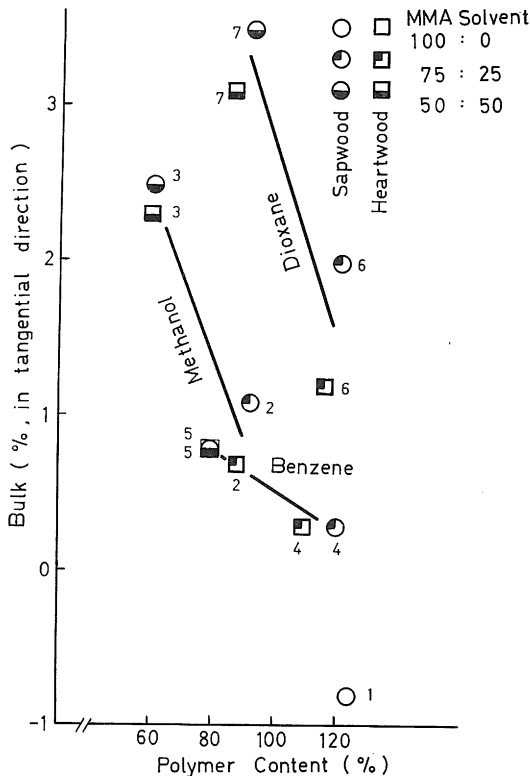


Fig. 3 Relationship between polymer content and Bulk (increase in vacuum-dry dimension on polymerization).

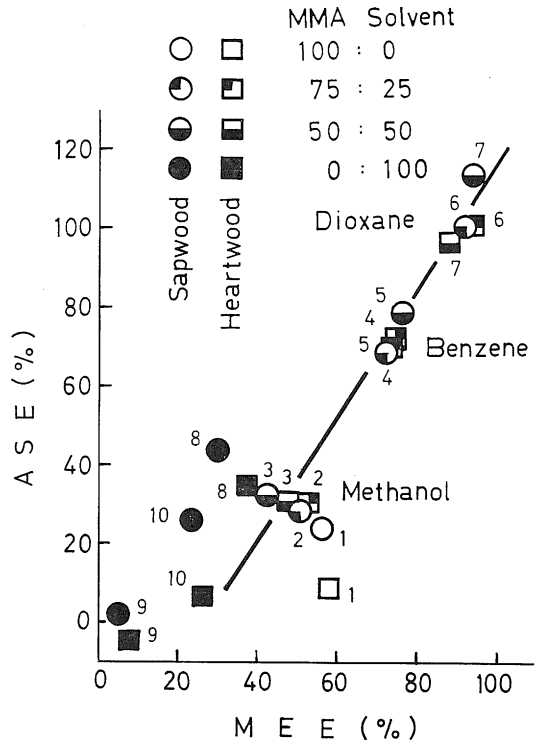


Fig. 4 Relationship between moisture-excluding efficiency (MEE) and antiswelling efficiency (ASE).

を調べるために、バルキング量とポリマー量との関係を図示したのが Fig. 3 である。この図からわかるように各々の溶媒系でバルキング量とポリマー量とは逆比例関係にある。この事実から WPC の寸法安定性は、バルキング量およびポリマー量の両因子の個々あるいは相互の作用を受けるものと推測される。従って同一溶媒系において ASE にあまり変動がなかったことが理解される。

Fig. 2 において ASE に及ぼす溶媒効果は ジオキサン>ベンゼン>メタノールであるのに対して、バルキング量についてはジオキサン>メタノール>ベンゼンであったので、ASE—バルキング量—溶媒系の関係について考察を進めてみる。ジオキサンおよびベンゼンについて、同一溶媒量で ASE とバルキング量との関係を見ると比例関係にあると考えられる。すなわち、両者の溶媒による ASE の差異はバルキング効果に基づくものと推定される。ベンゼンは非極性溶媒で木材に対してほとんど膨潤を示さないで、バルキング量もかなり低い。一方、ジオキサンは極性溶媒で、木材に対する膨潤比は水100とすれば62でかなり大きく、かつ注目すべきことは重合によってさらにバルキング量が増大することである。このことは Table 2 で注入浸漬後の膨潤率と重合

Table 2. Dimensional changes in the system, polymerized Hinoki-MMA-solvent.

Group No.	Impregnant (Wt. %)	Sapwood			Heartwood		
		Swelling (%) (A)	Bulk (%) (B)	B-A	Swelling (%) (A)	Bulk (%) (B)	B-A
1	MMA 100	0.9	- 0.8	- 1.7	1.0	- 2.6	- 3.6
2	MMA 75 Methanol 25	5.0	1.1	- 3.9	5.5	0.7	- 4.8
3	MMA 50 Methanol 50	5.7	2.5	- 3.2	5.6	2.3	- 3.3
4	MMA 75 Benzene 25	0.7	0.3	- 0.4	0.9	0.3	- 0.6
5	MMA 50 Benzene 50	0.5	0.8	+ 0.3	0.2	0.8	+ 0.6
6	MMA 75 Dioxane 25	0.3	2.0	+ 1.7	0.3	1.1	+ 0.8
7	MMA 50 Dioxane 50	0.3	3.5	+ 3.2	0.2	3.1	+ 2.9
8	Methanol 100	4.6	1.7	- 2.9	6.2	1.6	- 4.6
9	Benzene 100	0.2	- 0.1	- 0.3	2.0	- 0.2	- 2.2
10	Dioxane 100	0.4	0.4	0.0	0.6	0.3	- 0.3

後のバルキング量を比較すると、ジオキサン以外はほとんど減少しているのに対してジオキサンの場合はかえって増加している事実からもわかる。特に、ジオキサン50%の場合にバルキング量の増加は著しい。その理由については形成されるポリマーの分子量が大きいくことなどが考えられるが、今後検討を要する問題である。

次にメタノールとベンゼンとについてみれば、バルキング量—ASE 関係は逆比例関係である。メタノールは膨潤比が95で非常に親和性が高く、浸漬後の膨潤率が他の溶媒に比べてかなり大きいことが Table 2 からわかる。また、重合後の寸法変化の減少量が一段と大きいことがわかる。一方、ベンゼンの方は重合後の寸法変化の増減量も僅かである。このようにメタノールの場合重合による寸法変化の減少が著しいのは、ミセルおよび非晶領域に浸透したメタノールが重合熱などによって揮散あるいは拡散し、より大きな空隙中に移動するためと推測される。溶媒の沸点はメタノール65°C、ベンゼン80°C、ジオキサン106°Cであり、また MMA のそれは103°Cであることと重合は70°Cで行なっていることを考えれば、重合中メタノールの揮散が他の溶媒よりも最も速いことがわかり、前述の原因を説明できる。また、

メタノールの揮散に伴ってモノマーの揮散も誘引すると思えば、メタノールを添加した場合にポリマー量が最も少ない事実も理解できる。しかし、それでもなおバルキング量はベンゼンよりも大きい、ASE は低い。そこでメタノールがジオキサン、ベンゼンの場合に比べて ASE が悪い理由として考えられるのは、溶媒が介在することによって形成されるポリマーの分子量の大きさ、その分布と分子形態にメタノールと他の2種の溶媒との間に大きな差異があり、それが ASE に強く影響してくるのではないかと推測される。

3.2 吸湿性に及ぼす溶媒効果

吸湿による寸法変化が平衡状態に達した時点の試片の吸湿率から吸湿率の減少率 (MEE: Moisture-excluding efficiency) を次式より求めて、ASE との関係を図示したのが Fig. 4 である。

$$MEE = \frac{\text{無処理材の吸湿率} - \text{処理材の吸湿率}}{\text{無処理材の吸湿率}}$$

ASE と MEE との関係は明らかにほぼ直線的な比例関係にあることがわかる。このことは吸湿した水分が試片を膨潤させ、寸法変化をひき起こすことを考えれば、

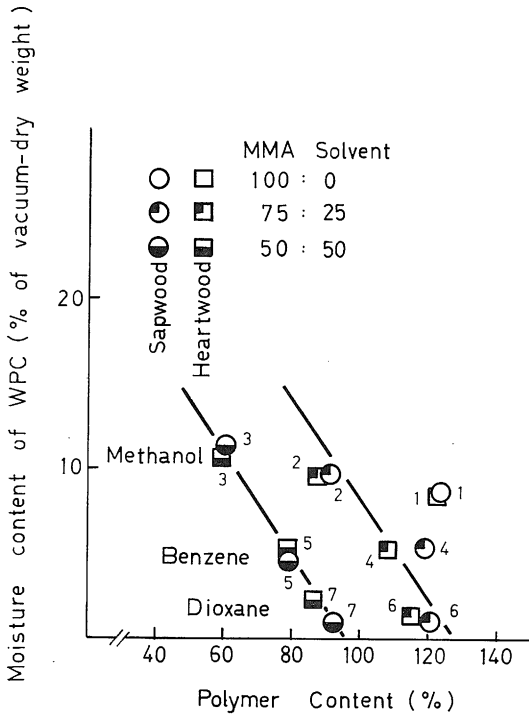


Fig. 5 Relationship between polymer content and moisture content of WPC.

当然うなずかれる現象である。MEE に及ぼす溶媒効果はジオキサンが最も良好で、吸湿率もわずか1~2%で非常に吸湿しがたいことを示している。ついでベンゼンがよく、メタノールにはそれほどの効果は期待できない。吸湿率とポリマー量との関係をみたのが Fig. 5 である。木材中のポリマーがほとんど水分を吸収しないと仮定すると、水分が吸収されるのは木材実質であるので、木材の含水率を計算してポリマー量との関係を表わしたのが Fig. 6 である。なお、吸湿率と含水率との関係は次のように表わせる。

$$\frac{\text{含水率}}{\text{吸湿率}} = \frac{100 + \text{ポリマー量}}{100}$$

Fig. 5 および Fig. 6 から、吸湿率または含水率とポリマー量との関係は、溶媒量25%および50%については、逆比例関係にあることが認められる。すなわち、ポリマー量が増すと吸湿率または含水率は直線的に減少することである。各々の溶媒系については吸湿率または含水率はポリマー量にあまり関係がなさそうである。Fig. 5 および Fig. 6 には、Fig. 1 とはなはだ類似的な関係が見いだされたことが注目される。ポリマー量増加による吸湿率または含水率の減少は、やはり充填効果が考えられ、木材中の空隙をポリマーで沈積して水分が吸収される余地がなくなったと考えられる。また、同様

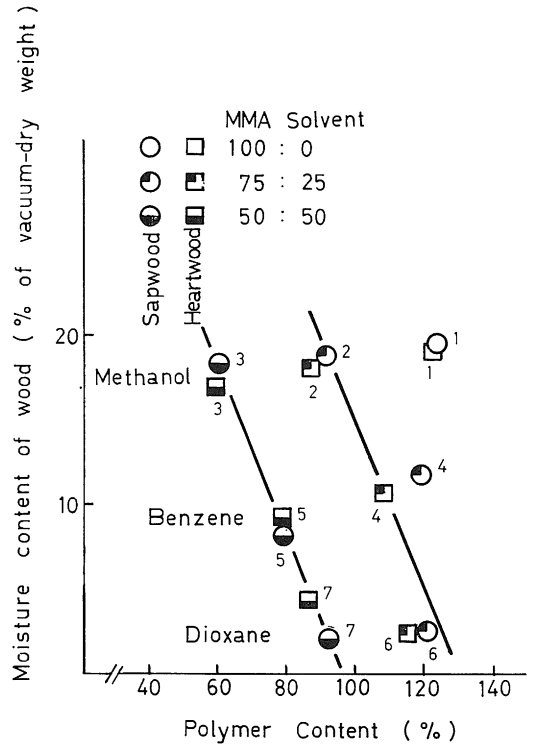


Fig. 6 Relationship between polymer content and moisture content based on wood part in WPC.

に各溶媒系において添加量25%と50%とで差異が認められなかったのは、前述したようにバルキング効果およびポリマー量の両因子が影響しているものと推測される。WPC において溶媒の種類あるいは濃度等によってグラフトポリマーが形成されることも認められているが⁽¹⁾、本実験結果では WPC の吸湿特性はその大半がホモポリマーの充填効果によって支配されるものと思われる。

4 おわりに

WPC (ヒノキ-PMMA) を製造し、膨潤効果の異なる溶媒を用いてその寸法安定性に及ぼす溶媒効果について研究を行ない、以下の結果を得た。

(1) ASE (吸湿) に及ぼす溶媒効果はジオキサン、ベンゼン、メタノールの順で悪くなるが、溶媒を添加しない場合よりは ASE は大きい。特に、ジオキサン、ベンゼンは ASE に及ぼす効果は大きい。

(2) ASE は溶媒量が25%および50%のそれぞれについてポリマー量とほぼ比例関係にある。同一溶媒系においてはポリマー量は溶媒量25%>50%であったが、両者の間に ASE に著しい差異が認められなかった。

(3) バルキング量は溶媒量については50%>25%で

あり、溶媒についてはジオキサン>メタノール>ベンゼンであった。特に、ジオキサンの場合に大きく、重合によってバルキング量が増加することが注目される。バルキング量とポリマー量とは逆比例関係にあった。

(4) ASE と MEE とは直線的な比例関係にある。MEE に及ぼす溶媒効果はジオキサン>ベンゼン>メタノールであり、ジオキサンの場合は吸湿率が非常に低いことが注目される。

(5) 吸湿率とポリマー量との関係は溶媒量が25%お

よび50%のそれぞれについて逆比例関係にあり、同一溶媒系については両者に関係はなさそうである。

文 献

1. RAMALINGAM, K. V. et al.: J. of Polymer Science Part C, No. 2: 153-167, 1963
2. STAMM, A. J.: Wood and Cellulose Science 1964 The Ronald Press Co, New York p. 253

Summary

In a series of investigations on the improvement of wooden materials, the effects of solvent on the dimensional stabilization of wood-plastic combination (WPC) have been studied in this paper.

The wood specimens (10(R)×50(T)×5(L)mm) used in this experiment were prepared from sapwood and heartwood of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.). These woods were pre-treated with ethanol-benzene solution to extract soluble materials. The solution of methyl methacrylate (MMA)-solvent-benzoyl peroxide system was impregnated into the wood under vacuum (20-30mmHg). Benzene, methanol and dioxane were selected as solvents and the mixing ratio of MMA to solvent is shown in Table 1. After soaking in the solution under atmospheric pressure for 24 hours, the impregnated woods were wrapped in aluminium foil and placed in an oven at 70°C for 24 hours to polymerize MMA.

The hygroscopicity experiment was done in a desiccator into which a saturated solution of potassium nitrate was put, and the antiswelling efficiency (ASE) and the moisture-excluding efficiency (MEE), respectively, were calculated from the dimensional change in tangential direction and the moisture content when in equilibrium with 20°C and 90% relative humidity.

The results obtained are as follows:

(1) The effect of solvent on ASE becomes better in the order, methanol, benzene, dioxane (Fig. 1). Dioxane and benzene especially have a very good effect on ASE.

(2) ASE is nearly proportional to polymer content on each of 25%(Wt) and 50%(Wt) of solvents (Fig. 1). In the same system, polymer content could be yielded much more at 50%(Wt.) of solvents than 25%(Wt.) but a remarkable difference in ASE between both was not recognizable.

(3) The bulking effect (increase in vacuum-dry dimension on polymerization) becomes better in the order, 25%, 50% on weight of solvents and benzene, methanol, dioxane on solvents (Fig. 2 and Table 2). The bulking effect is in inverse proportion to polymer content (Fig. 3).

(4) ASE is directly proportional to MEE (Fig. 4). The effect of solvent on MEE becomes better in the order, methanol, benzene, dioxane. It was noteworthy that moisture content was very low when using dioxane.

(5) The relation between moisture content and polymer content is in inverse proportion on each of 25%(Wt.) and 50%(Wt.) of solvents (Figs. 5 and 6). In the same solvent system it would seem to have no relation to either.