

木材繊維—メタクリル酸メチル共重合物による 成形板の製造

浜田 良三*・前田 悦子*

Molding of Copolymerized Wood-Fiber-PMMA Composite.

Ryozo HAMADA and Etsuko MAEDA

Synopsis

The polymerization of methyl methacrylate (MMA) onto wood fiber was carried out in the presence of water and redox initiator, then the molding condition of polymerized wood fiber-polymer composite and their properties of the molded boards were investigated. The results obtained are summarized as follows: (1) It was possible to produce the moldable wood fiber-PMMA composite easily under the room temperature and high graft efficiency was obtained using $H_2O_2-Fe^{2+}$ initiator. (2) Molded boards from wood fiber-PMMA composite were produced under the condition of molding time: 5 minutes., molding pressure: 20 – 30 Kg/cm^2 and molding temperature: 220°C. (3) Mechanical properties and dimensional stability of molded boards were influenced by specific gravity and polymer contents of the board. The moisture uptake and swelling of the board were remarkably decreased along with increasing of polymer contents, and the modulus of rupture and elasticity in bending of molded boards increasing of polymer contents. (4) Specific gravity and bending strength of molded board were increased by the addition of plasticizer, however hygroscopic and swelling properties were not modified.

I 諸 言

木材とビニルモノマーをグラフト共重合させるWPC化 (Wood Polymer Composite) の技術は、林産資源の新しい利用法として応用面の開拓が望まれている。WPC化の研究は、当初はビニルモノマーを木材中に含浸させて、放射線照射または重合開始剤を用いてグラフト重合させる処理方法^{1)~3)}を中心に検討が進められてきたが、近年、繊維化(または粉末化)された木材とビニルモノマーを水の存在下でレドックス重合させる複合化の方法^{4)~9)}が注目されるようになり、この処理方法を適用することにより、熱可塑性ポリマーを利用した硬質繊維板(または成形板)の製造が可能となることか期待される。

本研究では、アスブルンド法によって解繊された木材繊維とメチルメタクリレートをレドックス重合させて共重合物をつくり、ホットプレス法で圧縮成形して得られる成形板について、製造方法とボード物性の関係を検討した結果について報告する。

II 実験方法

木材繊維 ラワン材木材チップをアスブルンドディファイブレーター(解繊機)によって繊維化したもので、京長木材研究所から提供された。

ビニルモノマー メタクリル酸メチル (MMA・試薬特級)をつぎの順序で精製したものを用いた。分液漏斗を用いて硫酸水素ナトリウム飽和溶液、5%

* 農芸化学科天然高分子研究室 (Lab. of Natural High Polymer, Dep. of Agriculture, Kinki Univ., Higashiosaka, Osaka, 577, Japan)

カセイソーダ水溶液、20%食塩水の順におのおの3回洗浄したのち、無水硫酸ナトリウムを加えて一昼夜冷暗所に設置して脱水し、さらにそれを汙別してイオウ華を加え、精留塔をつけて減圧蒸留し、42.5~43.5°C (90 mm Hg)の留分を用いた。

触媒 レドックス重合開始刻として過酸化水素および硫酸第一鉄(いずれも市販特級品)をそのまま用いた。

重合 絶乾状態にまで乾燥した木材繊維30gを2l容の3つ1lフラスコにとり、PH4.7の緩衝液(酢酸ナトリウム-酢酸)を加えてよく攪拌・浸漬して室温で一昼夜静置したのち、MMAを20ml、硫酸第一鉄水溶液(6.0×10^{-3} mol/100ml)100ml、過酸化水素溶液(3.0×10^{-2} mol/100ml)100mlをすばやく加え、密栓して窒素置換した状態で、テフロンシ

ールを施した攪拌機で攪拌しながら反応させた。なお硫酸第一鉄水溶液および過酸化水素水溶液は重合開始前に酢酸ナトリウム-酢酸でpH4.7に調整した緩衝溶液に溶解・希釈したものをを用いた。

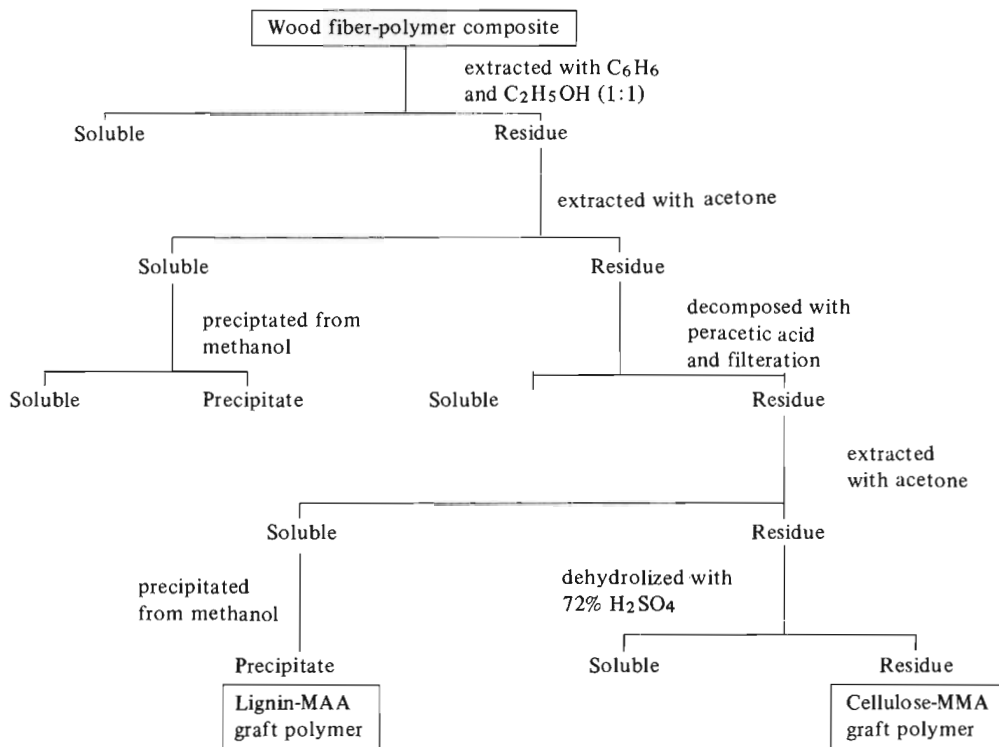
重合生成物の分析 重合反応後、反応生成物を汙過・水洗し、80°Cの乾燥器および40°Cの真空デシケーターで乾燥して全収量を求め、さらに次式およびFig. 1の方法によって生成物中のポリマー含有率、重合率、グラフト効率等を定量した。

$$\text{重合率} = \frac{\text{生成したポリマー重量}}{\text{使用したモノマー重量}} \times 100 (\%)$$

$$\text{ポリマー含有率} = \frac{\text{全収量} - \text{木材重量}}{\text{全収量}} \times 100 (\%)$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{グラフトしたポリマー重量}}{\text{全ポリマー重量}} \times 100 (\%)$$

Fig. 1 Isolation of PMMA homopolymer and graft copolymer from wood-polymer composite.



成形板製造 木材繊維-MMA共重合物の所定量をとり、一昼夜水に浸漬し、よく攪拌して繊維を均一に分散させた後、フォーミングボックス中に流し込む。フォーミングボックスの底部の金網上の汙紙を通して脱水してマット(寸法8×12cm)をつ

り、室温で数日間風乾する。成形の直前に80°Cの恒温器でマット含水率が2~3%になるように調整し、両面にステンレス板をあて板にしてホットプレスに送り込む。ホットプレスによる成形条件は予備実験の結果から熱板温度220°C、圧縮時間5minとし、圧

縮力を 20~50 kg/cm² に変化させて種々の比重の成形板を作成した。

物性試験 比重・吸湿性・吸水性・厚さ変化、板面方向の寸法変化、曲げ強度、曲げ弾性率等について測定した。吸湿率は寸法 3×3 cm の試験片をつくり、R.H.75% (40℃) と R.H.90% (40℃) における平衡含水率の差を求めた。吸水率は吸湿試験と同寸法の試験片を水温 25±1℃ の水中 (水深 3 cm) に浸漬して重量増加率を求めた。また、吸水・吸湿による寸法変化率は、試験片の表・裏面に基準点および基準線を引き、吸水 (または吸湿) の前後における寸法変化から、次式によって算出した。

$$\text{寸法変化率} = \frac{\text{吸湿(水)後の寸法} - \text{吸湿(水)前の寸法}}{\text{吸湿(水)前の寸法}} \times 100 (\%)$$

曲げ強度および曲げ弾性率の測定は、2×10 cm の試験片を作成し、スパン距離 9 cm の中点荷重方式により破壊荷重および荷重-ひずみ曲線を測定し、次式によりそれぞれの値を算出した。

$$\text{曲げ強度} \sigma_b = \frac{3 P l}{2 b h^2} \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

$$\text{曲げ弾性率} E_b = \frac{\Delta P l^3}{4 b h^3 \Delta y} \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

ただし、b は試験片の巾 (cm)、h は試験片の厚さ (cm)、P は破壊時の荷重 (kg)、l はスパン距離 (cm)、ΔP は比例限度における上限と下限の荷重差 (kg)、Δy はそれに対応するスパン中央での撓みである。

III 実験結果と考察

レドックス重合によるポリマー生成 H₂O₂-Fe²⁺ + レドックス重合開始剤により、木材繊維に MMA を共重合させた場合の反応時間とポリマー生成量の関係を Table 1 に示した。反応開始後 60 分の間に重合が急速に進行し、2~4 時間後にはほぼ平衡状態に到達する。Table 1 の測定値は反応 10 回の平均値を示したもので、個々の反応系では Table 2 に示すように、各反応系ごとにポリマー生成量にかなりのバラツキが認められた。この原因は本実験に使用

した木材繊維がアスブルンドディファイブレーター (II 参照) で解砕された粗繊維であること、およびフラスコスケールによる重合反応では繊維の攪拌を均一に行なうことが困難であったこと、などによるものと考えられる。

Table 2 Polymer content of each composite formed by redox copolymerization.

	Group 1	Group 2	Group 3
No. 1	8.4	23.1	31.8
No. 2	11.7	18.6	32.1
No. 3	9.4	17.4	27.4
No. 4	11.6	23.5	29.5
No. 5	7.6	17.8	33.1
No. 6	8.6	24.3	33.5
No. 7	13.8	17.2	26.4
No. 8	9.9	18.6	28.0
No. 9	10.8	22.6	33.0
No. 10	12.2	17.9	31.2
Mean value	10.4	20.1	30.6
Standerd deviation	±1.96	±2.88	±2.56

Table 1 Result of copolymerization of MMA to wood-fiber by the H₂O₂-Fe²⁺ Initiator system.

Reaction time (min.)	Yield of composite (g)	Yield of polymer (g)	Conversion of monomer (%)	Polymer content of composite (%)
20	33.48	3.48	17.4	10.4
40	37.55	7.55	37.7	20.1
60	43.23	13.23	66.1	30.6
120	45.11	15.11	75.5	33.5
240	46.66	16.66	83.3	35.7

Table 3 Constituent of polymer contained within wood fiber-polymer composite

Polymer content within composite (%)	Constituent of polymer			Graft efficiency of monomer (%)
	Homopolymer (%)	Cellulose-MMA Copolymer (%)	Lignin-MMA Copolymer (%)	
10.4	9.6	63.4	28.0	90.4

Table 3はFig. 1に示した分析方法に従って複合体の組成分析を行なった結果を示す。ポリマー含有率の小さい試料(ポリマー含有率10.4%)についての分析結果であるために、特に高いグラフト効率を示したものと考えられるが、実際の繊維板製造などでは添加薬剤の効果的な利用法が望まれるので、本実験で行なった $H_2O_2-Fe^{2+}$ 触媒によるレドックス重合法は、少量のモノマー使用量で高いグラフト効率の複合体を得るのに適した方法であるといえよう。なお、往西ら⁵⁾は木材とMMAとの光励起グラフト重合の開始反応機構について考察し、照射初期におけるグラフト効率が高いことから、ポリマーラジカルによる木材成分からの水素引抜きがグラフト開始反応の主反応であろうと推論し、G. OGIWARAら⁴⁾は H_2O_2 -金属イオン触媒によるMMAとセルロースのグラフト反応に及ぼす金属イオンの影響について実験を行ない、 Fe^{2+} イオンを用いると分子量が小さく、グラフト数の大きい共重合体が得られることを指摘している。

成形条件とボードの密度 ポリマー含有量の異なる3種類の複合体を用いて熱圧成形を行ない、熱圧温度-圧力-比重の関係をもとめた。予備実験の結果から、熱圧温度200~240℃でポリマーがよく流動し、硬質の耐水性の良いボードが得られることがわかったので、以後の実験では熱圧温度と時間を一定(220℃、5 min.)に保ち、圧縮力を20~30 kg/cm^2 に変化させて種々の比重のボードを成形した。Fig.

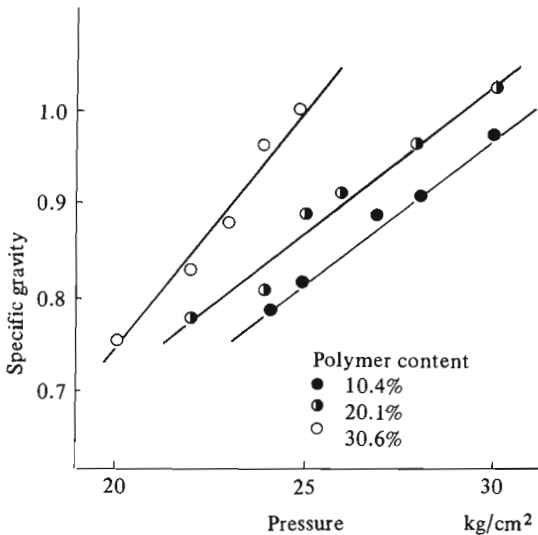


Fig. 2 Relationship between applying pressure and specific gravity of molded board.

2は3種類の複合体を成形した場合の圧力-比重の関係を示したグラフで、ポリマー含有量の大きい複合体ほど低圧で高比重のボードが得られる。なお、良好な条件で成形された成形板は硬質繊維板に類似した黒褐色の光沢ある外観を呈し、以下の諸実験の結果から明らかのように、すべてのボード物性は比重との関係で示すことができる。

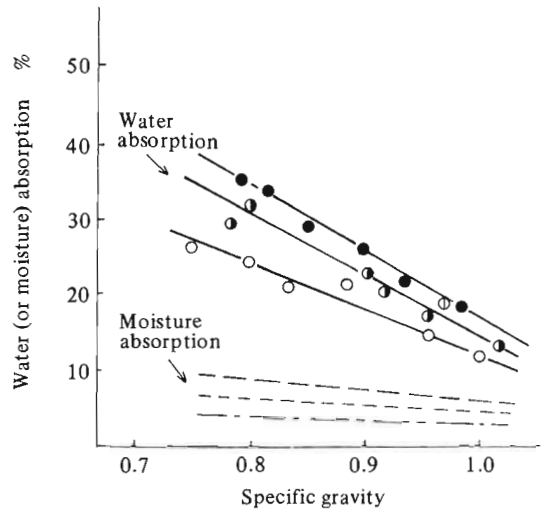


Fig. 3 Relationship between specific gravity and rate of water absorption of molded board. (Legend: same as Fig. 2)

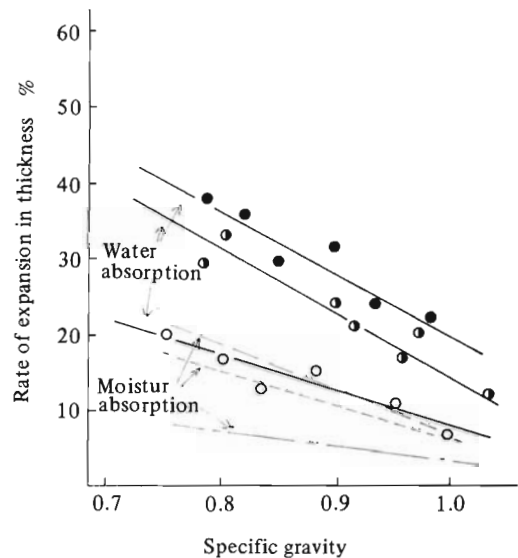


Fig. 4 Relationship between specific gravity and rate of expansion in thickness of molded board. (Legend: same as Fig. 2)

成形板の物性 種々の反応条件および成形条件で作成された成形板の性質について、吸水性、寸法安定性および曲げ性質の面からの検討を行なった。Fig. 3～5は成形板の吸水(湿)性、厚さ膨潤性および板面での寸法変化に及ぼすポリマー含有率の影響をそれぞれの物性とボード比重との関係グラフで示したものである。各グラフから明らかなように、成形板の吸水(湿)率および寸法変化率は比重と逆比例の関係にあり、また同一比重の試料間ではポリマー含有率の大きいものほど吸水(湿)率が小さく(Fig. 3)、寸法変化率が小さい(Fig. 4～5)。

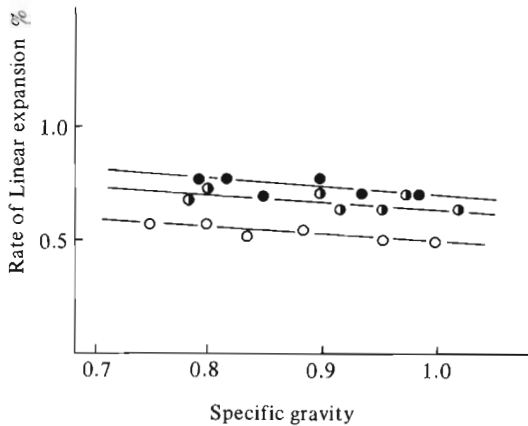


Fig. 5 Relationship between specific gravity and rate of linear expansion of molded board. (Legend: same as Fig. 2)

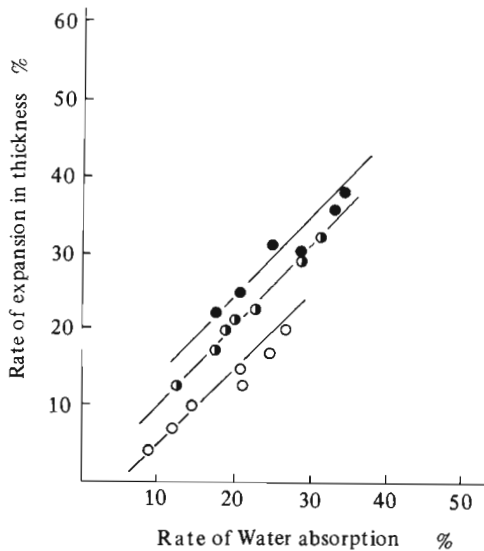


Fig. 6 Relationship between rate of water absorption and rate of expansion in thickness of molded board. (Legend: same as Fig. 2)

Fig. 6およびFig. 7は共重合法による寸法安定化の機構を考察するための資料を示したもので、まずFig. 6は前述の各種測定値(Fig. 3～5)についてヨコ軸を吸水率、タテ軸を厚さ膨張率とするグラフで示した。同一吸水率を示す試験片であってもポリマー含有率によって厚さ膨張率が異なり、ポリマー生成量の増加にともなって寸法変化が顕著に減少する傾向がみられる。この現象はパーティクルボード等に添加される防水剤の効果と異なった挙動であり、ポリマー生成による寸法安定化が、物理的な防水作用以外にグラフトポリマーの生成等によって示される木材の変性(WPC化)効果が現れることを示すものと解釈して良いであろう。また、Fig. 7は

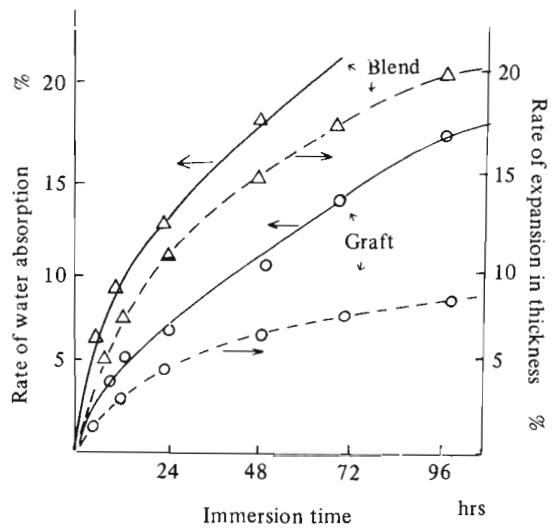


Fig. 7 Comparison of properties of water absorption and thickness expansion of molded board prepared by blending method and copolymerization method.

共重合法によって作成された成形板と、PMMAのポリマー溶液を木材繊維にブレンド(いずれもポリマー含有率10.4%)して成形した成形板の耐水性の比較を、各試験片の吸水率曲線および厚さ膨潤率曲線で示した。共重合法による成形板がブレンド法によるものに比較して顕著に耐水性が優れることを示しており、興味深い。

Fig. 8～9はポリマー含有率の異なる各種成形板の機械的性質を、比重-曲げ強度(Fig. 8)および比重-曲げ弾性率(Fig. 9)の関係で示した。一般に木質系成形材料の諸強度が比重に比例して増加する実験例が多く報告されているが、本実験においても同一組成の成形板の曲げ強度および弾性率が比重

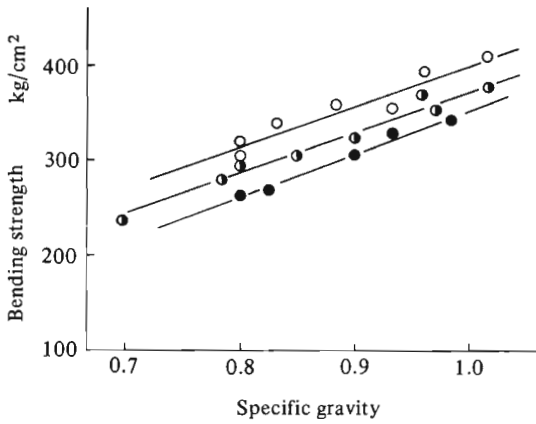


Fig. 8 Relationship between specific gravity and bending strength of molded board. (Legend: same as Fig. 2)

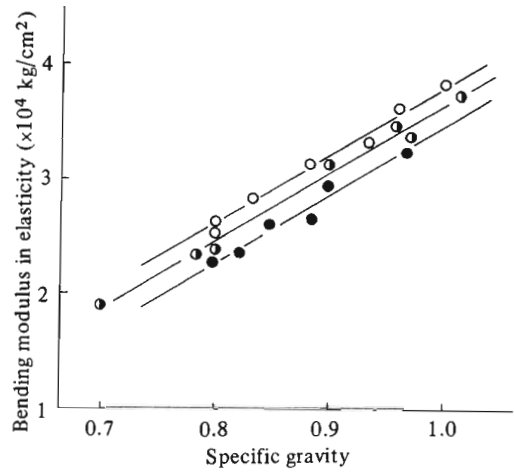


Fig. 9 Relationship between specific gravity and bending modulus of elasticity of molded board. (Legend: same as Fig. 2)

とほぼ正比例の関係にあり、また同一比重の試験片ではポリマー含有率が大きい程高い曲げ強度と弾性率を示した。

可塑剤の効果 複合体の成形性の改善を計るた

めに、可塑剤としてジブチルフタレート (DBP) を添加して、その効果を検討した。Fig. 10はポリマー含有率10.4%の成形板と、DBPを2%添加してこれと同一条件(200℃、20~30 kg/cm²)で成形され

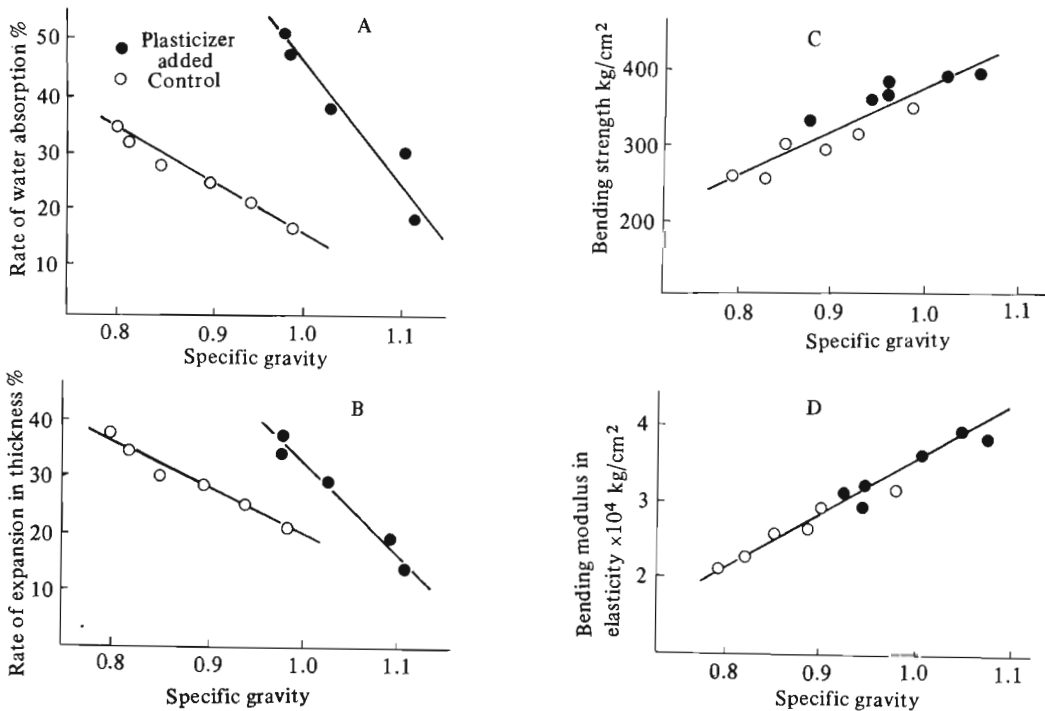


Fig. 10 Effect of addition of plasticizer on the dimensional stability and bending properties of molded board.

た成形板について、諸物性を比較したグラフを示す。可塑剤を添加しない成形板の比重が0.8~1.0の範囲にあるのに対し、可塑剤を添加した試片の比重が1.0~1.1を示し、可塑剤によって複合体の熱可塑性性質が顕著に増加されることがわかる。同図(Fig. 10)のAおよびBは、成形板の吸水および厚さ膨潤性に及ぼす可塑剤の影響を示したもので、可塑剤の添加によって成形板の吸水性は増加するが、可塑剤の作用を利用して高比重に成形されたボードでは、密度増加による膨潤性減少の効果が顕著になるために、寸法安定性が改善される。一方、図CおよびDは曲げ強度および曲げ弾性率に及ぼす可塑剤の効果を示したグラフで、可塑剤による密度増加効果によって強度および弾性率の高い成形板が得られる。しかし成形板の比重-強度曲線が可塑剤の有無に関係なくほぼ同一直線上にあることから、可塑剤による強度増加効果は主として密度増加によってもたらされるものであって、他の因子例えば繊維間結合力または複合体物性への影響が小さいものと考えてよいであろう。

VI 摘 要

レドックス重合開始剤を触媒に用いて、木材繊維とMMAを水溶液中で共重合反応させて複合体をつくり、種々の条件で成形して得られる成形板の性質を検討した。実験結果を要約するとつぎのとおりである。(1)過酸化水素と硫酸第一鉄からなる重合開始剤を用いて木材繊維とMMAを反応させると、低温で速やかに重合が進み、グラフト効率の高い共重合体(複合体)が得られる。(2)木材繊維とMMAの共重合体からなる複合体を、温度220℃、圧力20~30

kg/cm²、時間5 min.の熱圧条件で成形すると、比重0.8~1.0、曲げ強度250~400 kg/cm²程度の黒褐色の硬質板を得ることができた。(3)成形板の強度と寸法安定性は、ボード比重とポリマー含有量によって影響され、比重およびポリマー含有量の増加に比例して曲げ強度と弾性率が増加し、吸水率および寸法変化率が減少する傾向が認められた。(4)成形のさいに可塑剤を添加すると、複合体の熱可塑性が増加して高比重で高強度の成形板が得られる。しかし、可塑剤による強度および寸法安定性改善の効果は密度増加によるものであって、低比重領域の成形板では改善の効果は認められない。

引用文献

- 1) D. L. KENAGA et al. : *For. Prod. J.*, 12 ; 161 (1962)
- 2) K. V. RAMALINGAM et al. : *J. Polymer Sci., C* 2, 153 (1963)
- 3) J. A. MEYER et al. : *For. Prod. J.*, 15, 162 (1965)
- 4) Y. OGIWARA and H. KUBOTA : *J. Polymer Sci., Part A-1*, 8, 1069 (1970)
- 5) 往西弘次、城代進、後藤輝男：島根大学農学部研究報告、8号、65 (1974)
- 6) 坂田功、宮田奈美子、千手諒一：木材学会誌、18, 593 (1972)
- 7) 種田健造、川上英夫、長谷川勇：木材学会誌、18, 393 (1972)
- 8) 黒須博司、堀池清：木材学会誌、22, 92 (1976)
- 9) 森 見二、山本繁章、鈴木章次：木材学会誌、20, 580 (1974)

(昭和51年11月29日受理)