

重合促進剤併用による合成樹脂 充填木材の製造に関する研究

谷 口 實⁽¹⁾・古 谷 剛⁽²⁾

Minoru TANIGUCHI and Takeshi FURUYA : Studies on the
Production of Impregnated Wood with Synthetic
Resin and an Accelerator

要 旨 : イタヤカエデ (*Acer mono* MAXIM.), マカンバ (*Betula maximowicziana* REG.), ブナ (*Fagus crenata* BLUME) にレドックス系の重合促進剤 (ジメチルアニリン, ナフテン酸コバルト) をあらかじめ所定量固着させた後, 単量体 (スチレン, メチルメタアクリレート) または市販の合成樹脂 (不飽和ポリエステル) 原料, 重合開始剤 (α, α' -アゾビスイソブチロニトリル, 過酸化ベンゾイル, メチルエチルケトンパーオキシサイド) および染料 (スミプラスト) の混合液を減圧加圧注入し, 加熱重合法により合成樹脂充填木材を製造し, 重合温度の低下, 重合時間の短縮, 処理木材の寸法, 形状の制限除去, 表面層樹脂注入など製造法の改良を目的として検討した。その結果, (1) レドックス系の重合促進剤を添加することにより初期重合温度を 40~60°C に低下させることができた。また重合中の試料の中心部最高温度が 90°C 以下でおさまり, 良質の合成樹脂充填木材を製造することができた。(2) 重合時間を 2~9 時間に短縮できた。(3) 表面樹脂注入処理によれば, 加圧注入時間は試料の大小によらないこと, 軽量で, しかも経済的であること, さらに木材の中心部に樹脂が存在しないので重合熱による木材の破壊がなく, 重合時の温度上昇も少ないことが判明した。

1. 緒 言

Impreg, Compreg¹⁾ などによって出現した合成樹脂充填木材は, 最近にいたって, γ 線照射重合法および化学的手法を用いた加熱触媒重合法によって製造された Wood-Plastic-Combination (WPC)²⁾³⁾⁴⁾, Plamo-Wood⁵⁾, Peg 処理木材⁶⁾⁷⁾, さらに木質材料・無機質・プラスチック複合材 (W-GPC)⁸⁾ などが発表されている。このように処理された合成樹脂充填木材は強度, 耐水性, 寸法安定性, 表面硬度などがすぐれており, それらについては物理的, 機械的な方面からその物性, 強度, 寸法安定性などが研究されている。しかし, 化学法によって製造された製品は寸法の小さいものに限られ, 特に厚さの大きいものでは, その製造法に欠陥があり満足すべき結果は得られない。その理由は, 加熱重合により発生する重合熱が非常に大きく, その熱を木材外部に逸散させることができないので, 木材の深部および中央部分は, 水の沸点をはるかに越えることになり, 木材内部破壊を起こす。化学法による注入木材の製造の問題点は重合時の最高温度の制御, 重合時間の短縮および処理木材の寸法, 形状制限などを解決することであり, その1つの解決法として本研究を行った。合成樹脂充填木材 (WPC) の製造に使用できる注入樹脂原料としては, ラジカル塊状重合により, 安定した樹脂を生成することができること, 木材中に注入するため粘度はできるだけ低いこと, 木材を原料としているので反応時の温度は 100°C を上限とすること, 原料お

よびポリマーの毒性が少ないことなどを考慮する必要があり、それらをほぼ満足するものとしてはわずかにスチレン、メチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、過剰スチレンを混合したポリエステルプレポリマーがあげられるだけである。なお、WPC、Plamo-Wood、合成樹脂充填木材などは同じ意味を持つものである。

本研究をとりまとめるにあたり、御助言と御指導をいただいた当研究室室長 村山敏博技官に感謝いたします。

2. 実験方法

2.1 実験試料

2.1.1 供試材

絶乾のイタヤカエデ (*Acer mono* MAXIM.), マカンバ (*Betula maximowicziana* REG.), ブナ (*Fagus crenata* BLUME) の $4 \times 5 \times 30$ cm のものを、また温度測定用には直径 5 mm, 長さ 5 cm の穴を 5 個あけた $5 \times 5 \times 10$ cm のものを用いた。

2.1.2 注入樹脂原料

市販の不飽和ポリエステル (PES) 20%, スチレン (ST) 80% の混合系とメチルメタクリレート (MMA) 40%, スチレン (ST) 60% の混合系を用いた。

2.1.3 重合開始剤

市販の α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN), 過酸化ベンゾイル (BPO) およびメチルエチルケトンパーオキシド (MEKPO) の各 1.5% を用いた。

2.1.4 重合促進剤

市販のジメチルアニリン (DMA), ナフテン酸コバルト (CoNaph.) を用いた。

2.1.5 染料

注入処理の浸透状態を観察するため、住友化学工業 K. K. 製のスミプラスト Blue OR, Red AS, Green G, Brown を用いた。

2.2 注入処理法

重合促進剤の DMA は減圧気相吸着法で、また CoNaph. はベンゼン溶液注入法で、いずれもあらかじめ所定量固着させた供試材および注入処理原液 (樹脂原料, 重合開始剤, 染料) をオートクレーブ (直径 75 mm, 高さ 500 mm) 中に入れ、 $10 \sim 20$ mmHg で $10 \sim 15$ 分間排気し、1分から1時間半窒素ガスボンベで加圧 (15 kg/cm^2) 注入処理した。その後注入処理された木材をオートクレーブ中から取り出し、アルミ箔で包覆し、加熱重合させた。加熱は初期重合温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$, 第 2 期重合温度 $50 \sim 70^\circ\text{C}$, 重合完結温度 105°C の 3 段階で行った。なお、重合中の温度経過は熱電対で自記させた。また、表面樹脂注入処理法は供試材の木口をエポキシ樹脂でシールして柾目、板目面から上記の方法により減圧加圧注入処理した。

3. 実験結果と考察

3.1 合成樹脂充填木材の製造

Photo. 1 (a) はイタヤカエデの $4 \times 5 \times 30$ cm のものを用い PES 20%, ST 80%, AIBN 1.5% およ

ビスミプラスト Green 0.1% を減圧加圧注入し、60°C で加熱重合処理をし、105°C で重合完結させたもので、上部が心材、下部が辺材である。得られた充填木材の樹脂率は約 50% である。

Photo. 1 (b) は Photo. 1 (a) の充填木材を切断してみたもので、辺材部はほとんど充填しているが、心材部は充填していない。

Photo. 1 (a) 合成樹脂充填木材 (イタヤカエデ, PES-ST 系, AIBN 1.5%, 重合温度: 60~105°C)
Impregnated wood with synthetic resin (ITAYAKAEDE, PES-ST, AIBN 1.5%, Polymerization temperature: 60~105°C).

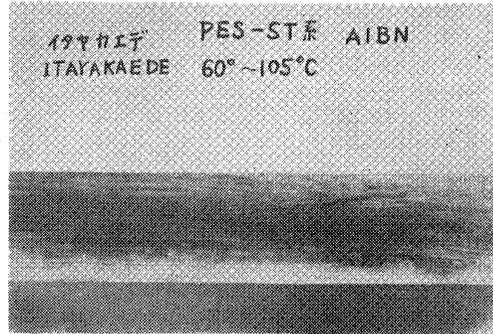


Photo. 1 (b) Photo. 1 (a) の木口断面
Cross section of Photo. 1 (a).

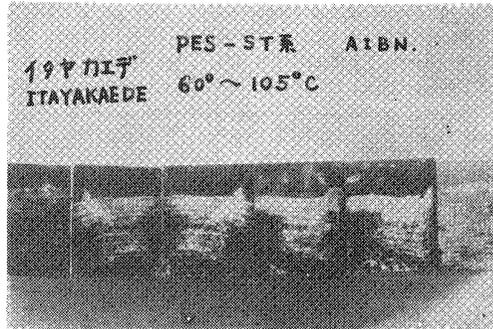


Photo. 2 はブナについて、上記と同様の方法で処理したもので、樹脂率は約 55% である。

Photo. 2 合成樹脂充填木材 (ブナ, PES-ST 系, AIBN 1.5%, 重合温度: 60~105°C)
Impregnated wood with synthetic resin (BUNA, PES-ST, AIBN 1.5%, Polymerization temperature: 60~105°C).

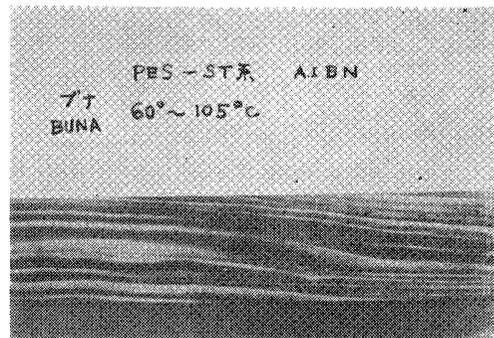


Photo. 3 はマカンバの上記寸法のものを使用し、あらかじめ気相で DMA を減圧吸収させた後、PES 20%, ST 80%, BPO 1.5% およびビスミプラスト Red 0.1% を減圧加圧注入し、40°C で初期重合処理、60°C で第 2 期重合処理を行い、105°C で重合完結させたもので、樹脂率は約 49% である。

Photo. 4 はイタヤカエデの同寸法のものを使用し、あらかじめ気相で DMA を減圧吸収させた後、MMA 40%, ST 60%, BPO 1.5% およびビスミプラスト Red 0.1% を減圧加圧注入し、40°C で初期重合処理、60°C で第 2 期重合処理を行い、105°C で重合完結させたものである。樹脂率は約 60% で、良質

Photo. 3 合成樹脂充填木材 (マカンバ,
PES-ST 系, DMA, BPO 1.5%, 重合温
度: 40~60~105°C)
Impregnated wood with synthetic
resin (MAKANBA, PES-ST, DMA,
BPO 1.5%, Polymerization tempera-
ture: 40~60~105°C).

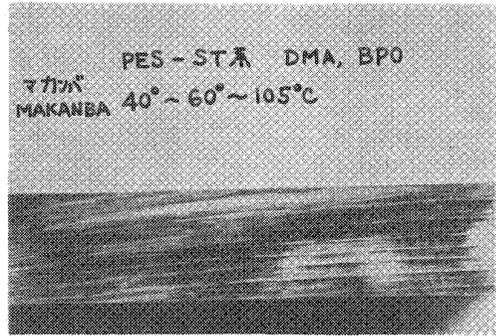
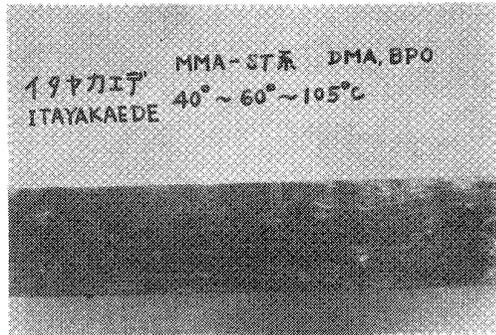


Photo. 4 合成樹脂充填木材 (イタヤカエ
デ, MMA-ST 系, DMA, BPO 1.5%,
重合温度: 40~60~105°C)
Impregnated wood with synthetic
resin (ITAYAKAEDE, MMA-ST,
DMA, BPO 1.5%, Polymerization tem-
perature: 40~60~105°C).



の樹脂充填木材を得た。一般に心材は辺材に比較して浸透が困難であった。その理由として樹脂、タンニンなどの集積のもとで細胞壁の硬化、道管や細胞間こうが木材抽出成分などによって閉塞されること、重紋孔に樹脂が沈着することなどによると推察される。レドックス系の重合促進剤をあらかじめ木材中に吸収固定させて合成樹脂充填木材を製造した場合、重合温度が低いので、寸法変化、形状変化の少ないものが得られ、また木材内部破壊が起らない。しかも、処理後木材外部に押し出される樹脂が少なく、経済上、仕上げ操作上有利であると思われる。

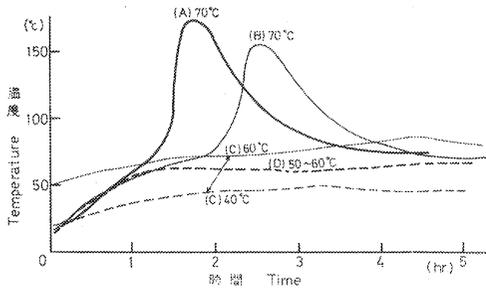
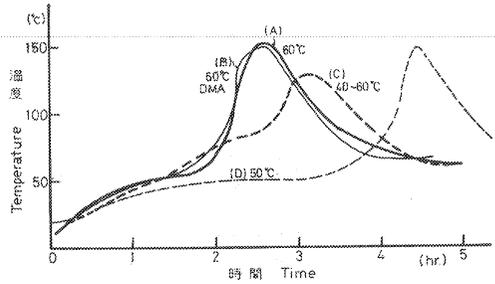
3.2 種々の処理条件下による重合時間と中心部最高温度との関係

Fig. 1~5 は各種の原料および重合開始剤、重合促進剤を使用した時の試料の重合温度と中心部最高温度との関係を示したもので、図中の温度はその時の加熱温度を示す。

また Table 1 に種々の処理条件下における重合時間と試料内部の温度測定結果をまとめた。その結果、重合開始剤のみを使用した場合、中心部の最高温度が高いと重合時間は短くなるが、重合熱による木材の内部破壊を生ずる。すなわち、試料として大型の木材を用いた場合には加熱重合により多量の重合熱が発生する。木材中心部で発生した熱は外部に逸散することができないので、その中心部では水の沸点(100°C)をはるかに越えることになり、満足すべき結果は得られない。そのように従来行われて来た方法²⁾⁸⁾⁹⁾では、木材試料の寸法によって最高温度が100°Cを越えることがあり、化学法の一つの欠点とされていた。しかし村山¹⁰⁾の一槽法による木質材料-プラスチック接着体の製造法および本研究¹¹⁾のようにレドックス系の重合促進剤を添加することにより初期重合温度を40~60°Cに低下させることができた。また重合時間を2~9時間、試料中心部の最高温度を90°C以下におさめることができた。その理由として、井本ら¹²⁾ならびに TOBOLSKY ら¹³⁾によれば、過酸化ベンゾイルとレドックス系の促進剤の併用により、比較的低温(30~40°C)でラジカルを発生し、迅速に重合するからである。ラジカル発生機構は重

Note) (A) マカンバ, (B), (C), (D) イタヤカエデ
(A) MAKANBA,
(B), (C), (D) ITAYAKAEDE

Fig. 1 重合時間と木材中心部の最高温度との関係 (PES-ST, AIBN 1.5%)
Relation between polymerization time and maximum temperature in the part of the center of wood samples (PES-ST, AIBN 1.5%).



Note) (A), (B), (C) イタヤカエデ, (D) マカンバ;
(B) DMA 無
(A), (B), (C) ITAYAKAEDE,
(D) MAKANBA; (B) DMA non.

Fig. 2 重合時間と木材中心部の最高温度との関係 (PES-ST, BPO 1.5%, DMA)
Relation between polymerization time and maximum temperature in the part of the center of wood samples (PES-ST, BPO 1.5%, DMA).

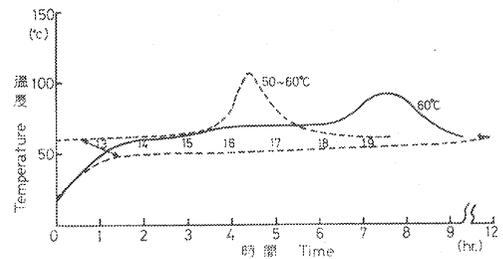


Fig. 3 重合時間と木材中心部の最高温度との関係 (マカンバ, MMA-ST, AIBN 1.5%)
Relation between polymerization time and maximum temperature in the part of the center of wood sample (MAKANBA, MMA-ST, AIBN 1.5%).

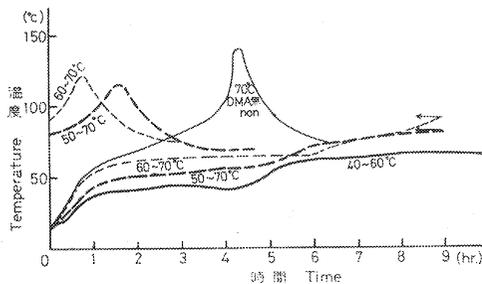
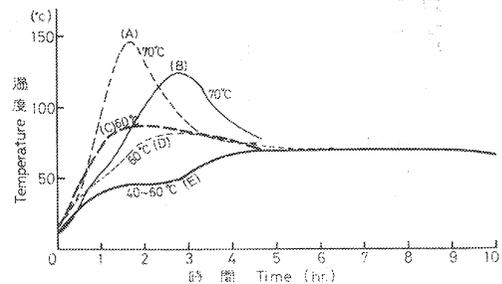


Fig. 4 重合時間と木材中心部の最高温度との関係 (マカンバ, MMA-ST, BPO 1.5%, DMA)
Relation between polymerization time and maximum temperature in the part of the center of wood sample (MAKANBA, MMA-ST, BPO 1.5%, DMA).



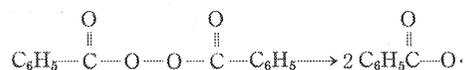
Note) (A) CoNaph. 0.1%, (B) CoNaph. 0%,
(C) CoNaph. 0.4%, (D) CoNaph. 0%,
(E) CoNaph. 1.0%

Fig. 5 重合時間と木材中心部の最高温度との関係 (マカンバ, PES-ST, MEKP 1.5%, CoNaph.)
Relation between polymerization time and maximum temperature in the part of the center of wood sample (MAKANBA, PES-ST, MEKP 1.5%, CoNaph.).

Table 1. 各種処理条件下における重合時間と試料内部の最高温度との関係
Relation between polymerization time and maximum temperature in wood
samples under several treatment conditions

樹種 Tree species	実験 Experiment No.	処理液 Treatment liquid	重合温度 Polymerization temperature (°C)	時間 Time (hr.)	注入樹脂量 Impregnated resin content (%)	中心部最高温度 Maximum temperature in the part of the center (°C)	表面部最高温度 Maximum temperature in the part of surface (°C)
イタヤカエデ ITAYAKAEDE	1	PES(2) : ST(8), BPO 1.5%, DMA	40 ~ 60	10.4	60	85	76
	2	"	70	1.7	63	173	150
	3	PES(2) : ST(8), BPO 1.5%	70	2.5	49	155	139
	4	PES(2) : ST(8), AIBN 1.5%	40 ~ 60	3.1	81	128	121
	5	"	50	4.5	62	147	92
	6	PES(2) : ST(8), AIBN 1.5%, DMA	60	2.6	76	148	126
マカンバ MAKANBA	7	PES(2) : ST(8), AIBN 1.5%	60	2.6	65	152	137
	8	PES(2) : ST(8), BPO 1.5%, DMA	50 ~ 60	5.8	47	66	63
	9	MMA(4) : ST(6), BPO 1.5%, DMA	40 ~ 60	9	49.3	67	65
	10	"	50 ~ 70	10.6	55	116	100
	11	"	60 ~ 70	9.8	54.4	123	111
	12	MMA(4) : ST(6), BPO 1.5%	70	4.3	46	139	132
	13	MMA(4) : ST(6), AIBN 1.5%	50 ~ 60	16.4	50.3	105	94
	14	"	60	7.5	46	92	88
	15	PES(2) : ST(8), MEKPO 1.5%, CoNaph. 1.0%	40 ~ 60	8	26.2	70	67
	16	" " 0.4%	60	2	45.4	86	80
	17	" " 0.1%	70	1.6	60.4	148	129
	18	PES(2) : ST(8), MEKPO 1.5%	70	2.7	57.8	125	109
	19	"	60	2.7	56	82	80

合開始剤の熱分解によるものと、促進剤の併用によるものとに分かれ、過酸化ベンゾイルの熱分解によるラジカルの発生は次のように示される。

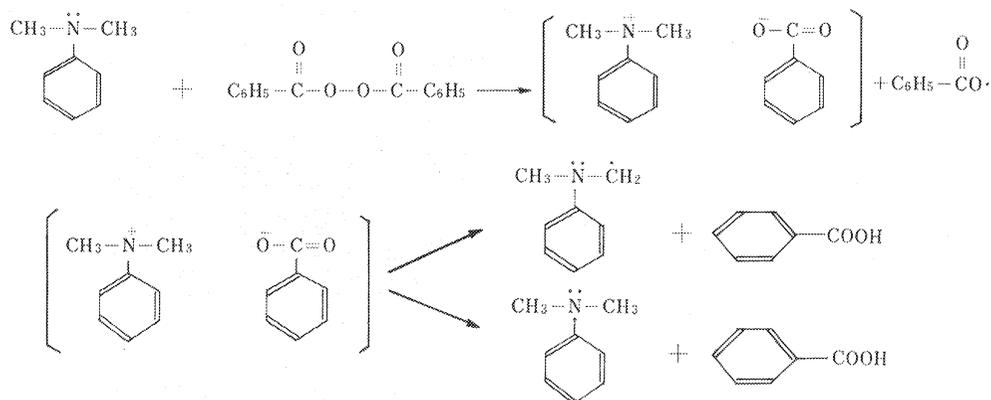


ベンゾエート・ラジカルは続いて次のように CO_2 を発生して分解し、フェニル・ラジカルを生成する。



また促進剤併用の場合は、次のような2種の機構が最もよく知られている。

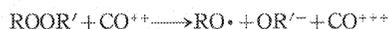
(1) 過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンとの組合せ (HORNER-SCHWENK¹⁴⁾ の機構)



この反応で生成したラジカルはさらに反応して最終生成物にいたる。

(2) ケトンパーオキシド、ヒドロパーオキシドと金属塩類の組合せ (酸化還元機構)

この場合の機構は次のように示される。



3.3 表面層樹脂注入木材の製造

Photo. 5 (a), (b) は木口をエポキシ樹脂でシールしたイタヤカエデの $4 \times 5 \times 30 \text{ cm}$ のものを用い、あらかじめ気相で DMA を減圧吸収させた後、PES 20%, ST 80%, BPO 1.5% およびスミプラスト Brown 0.1% を減圧加圧注入し、 40°C で初期重合処理、 60°C で第2期重合処理を行い、 105°C で重合完結させたもので、樹脂率は38%である。Photo. 6 (a), (b) は上記同一試料のものを用い、MMA 40%, ST 60%, BPO 1.5% およびスミプラスト Red 0.1% を減圧加圧注入し、上記の条件で製造した。樹脂率は51%である。その結果、Photo. 5 (b), 6 (b) で明らかなように、木材の中心部に樹脂が存在しないので重合熱による木材の破壊がなく、重合時の温度上昇も少ない。このことは Table 1 の表面部最高温度からもわかるように 80°C 以下で行うことができた。この方法は表面に近い部分にのみ薬液を注入するので、加圧注入時間は試料の大小によらない。

Photo. 5 (a) 表面層樹脂充填木材 (イタヤカエデ, PES-ST 系, DMA, BPO 1.5%, 重合温度: 40~60~105°C)
Surface impregnated wood with synthetic resin (ITAYAKAEDE, PES-ST, DMA, BPO 1.5%, Polymerization temperature: 40~60~105°C).

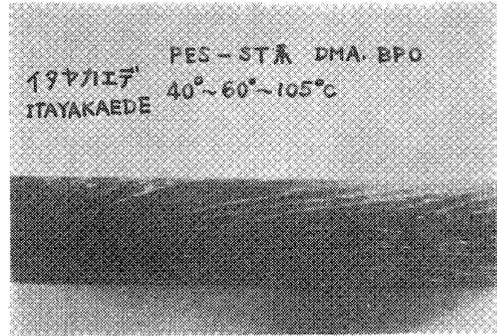


Photo. 5 (b) Photo. 5 (a) の木口断面
Cross section of Photo. 5 (a).

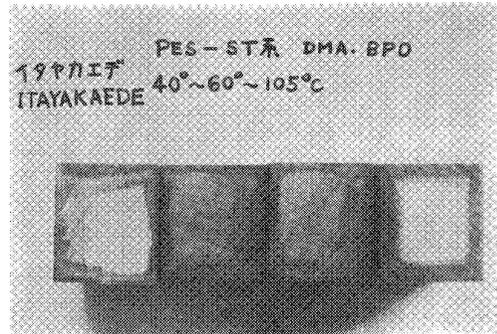


Photo. 6 (a) 表面層樹脂充填木材 (イタヤカエデ, MMA-ST 系, DMA, BPO 1.5%, 重合温度: 40~60~105°C)
Surface impregnated wood with synthetic resin (ITAYAKAEDE, MMA-ST, DMA, BPO 1.5%, Polymerization temperature: 40~60~105°C).

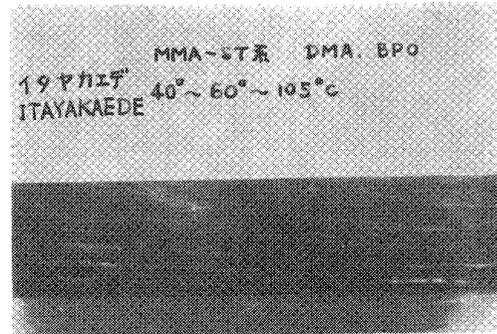
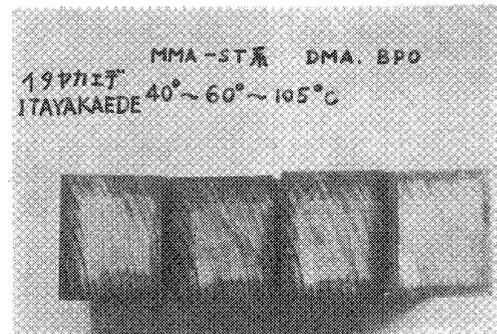


Photo. 6 (b) Photo. 6 (a) の木口断面
Cross section of Photo. 6 (a).



文 献

- 1) STAMM, A. J. and R. M. SEBORG : Rep. of F. P. L. No. 1380, (1943)
- 2) KENT, J. A. : Transactions of American Nuclear Society, **5**, (2), 294, (1962)
- 3) MEYER, J. A. : Treatment of Wood-Polymer Systems Using Catalyst-Heat Techniques. For. Prod. J., **15** (9), 362~364, (1965)
- 4) JAHN, E. C. (中野準三訳) : 木材の化学的加工における最近の発展, 木材工業, **22** (2), 60~64, (1967)
- 5) 村山敏博 : プラモウッド (木材-プラスチック合成材) の開発, 新しい技術, 第5集, IX-3 農林省農林水産技術会議事務局編 p. 250, (1967)
- 6) MORÉN, R. : Die Polyäthylenglykol Imprägnierung von Holz und ihre Auswirkungen bei Holz Trocknung und Holzbearbeitung. Holz als Roh und Werkstoff, **23** (4), 142~152, (1965)
- 7) 堀岡邦典 : 木材の PEG 処理による寸法安定化, 木材工業, **23** (256), 318~322, (1968)
- 8) 村山敏博 : 木質材料・無機質・プラスチック複合材, 合成樹脂, **17** (9), 37~43, (1971)
- 9) BEALL, F. C., J. A. MEYER and C. SKAAR : Direct and RF Heat Curing of Wood-Plastic Composites. For. Prod. J., **16** (9), 99~106, (1966)
- 10) 村山敏博 : 槽法による木質材料・プラスチック結着体の製造法, 特公昭49-38802, (1974)
- 11) 古谷 剛・谷口 実 : 木質材料の合成樹脂注入処理 (1), 第18回日本木材学会大会講演要旨集, 203, (1968); 合成樹脂充填木材の製造法, 特公昭46-4469, (1971)
- 12) 井上 稔・大津隆行・大田忠甫 : J. Polymer Sci., **15**, 485, (1955), Makromol. Chem., **16**, 10, (1955)
- 13) TOBOLSKY, A. V. and K. F. O'DRISCOLL : J. Colloid Sci, **11**, 244~249, (1956)
- 14) HORNER, L. and E. SCHWENK : Angew. Chem., **61**, 411, (1949), Liebigs Ann. Chem., **566**, 69, (1950)

Studies on the Production of Impregnated Wood
with Synthetic Resin and an Accelerator

Minoru TANIGUCHI⁽¹⁾ and Takeshi FURUYA⁽²⁾

Summary

This study on the production of impregnated wood with synthetic resin has been conducted with a view to improving the production method, that is, the decrease of polymerization temperature, the reduction of polymerization time, and the impregnation treatment of the external surface.

Wood samples used are ITAYAKAEDE (*Acer mono* MAXIM.), MAKANBA (*Betula maximowicziana* REG.) and BUNA (*Fagus crenata* BLUME), oven dried, 4×5×30 cm in dimension. Five holes of approximately 5 mm in diameter and 5 cm in length were drilled for thermocouple insertion. The dimensions of holed wood samples were about 5×5×10 cm.

Liquids used were mixtures of unsaturated polyester (PES) 20% and styrene (ST) monomer 80% or methyl methacrylate (MMA) monomer 40% and styrene (ST) monomer 60%. Benzoyl peroxide (BPO) 1.5% or α, α' -azobis-iso-butyronitorile (AIBN) 1.5% or methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO) 1.5% were used as an initiator by weight percentage respectively, and dimethylaniline (DMA) or cobalt naphthenic acid (CoNaph), as an accelerator of redox systems, and sumiplast 0.1%, as the dye in weight.

The liquid was impregnated into the wood under the condition of vacuum and pressure. After the treatment, the wood samples were placed in an oven from 40°C to 70°C to polymerize synthetic monomer and resin as above-mentioned.

The temperatures during polymerization and the polymerization time were measured by thermocouple.

Cross sections were sealed with epoxy resin and impregnated, and polymerized by the described conditions in the surface impregnation technique.

The results obtained are as follows :

(1) Relations between polymerization time and maximum temperature in the part of the center of wood samples under several treatment conditions were shown in Table 1. It was found that the initial polymerization temperature was from 40°C to 60°C, polymerization time was from 2 hours to 9 hours, and maximum temperature of the center of wood samples was within 95°C in the redox systems.

(2) The impregnation time did not depend on the dimensions of wood samples in the surface impregnation technique. The surface impregnated wood was light and economic. It was found that wood organization was not destroyed by the heat of polymerization and had little rise of the temperature in polymerization, for resin did not exist in the center of wood part.

Received November, 5, 1975

(1) (2) Forest Products Chemistry Division