

アカマツ材アスプルンドパルプ・メタクリル酸メチル
グラフトポリマーより調製した繊維板の性質 (2)*

繊維板の吸水寸法安定性と強度

瀧野真二郎**, 南 正院**, 満久 崇磨***

Properties of Board Made from Asplund Pulp-Methyl
Methacrylate Graft Copolymer (2)

The Dimensional Stability and Strength Properties

Shinjiro P. TAKINO, Zeong Woun NAM and Takamaro MAKU

Abstract

The mechanical and strength properties of the fiberboard made from Asplund pulp-MMA graft copolymer have been investigated. The dimensional stability and strength properties of the board were highly influenced by the density and pressing conditions.

Generally, the dimensional stability in water soak increased with increasing percent grafting, but the strength properties (bending strength, etc.) did not increase with increasing PMMA content so much as the dimensional stability.

1. 緒 言

繊維板の強度的性質および寸法安定性を改善する目的で、木繊維（アスプルンドパルプ：AP）にビニルモノマーをグラフト重合させたばあいの効果を検討してきた^{1~4)}。グラフトポリマーの調製法については、すでに前報⁵⁾で、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ レドックス重合開始法により、アスプルンドパルプとメタクリル酸メチル（MMA）がきわめて効率よくグラフト重合することを述べた。既報のように、重合反応後に分別、水洗、乾燥して得られる重合生成物は、未反応のアスプルンドパルプ（AP）、アスプルンドパルプ・メタクリル酸メチルグラフトポリマー（AP-PMMA）およびホモポリマー（PMMA）の混合物であるが、グラフト効率はすべて60%以上であったので、ホモポリマーを分離除去せずに、そのままフォーミング、熱圧して成板した。本報では、調製した繊維板の吸湿吸水特性、吸湿寸法安定性、曲げ強さなどについて測定した結果を概括する。

* 第24回日本木材学会（1974. 4, 東京）で発表

** 木質材料部門（Division of Composite Wood）

*** 本学名誉教授（Professor Emeritus of Kyoto Univ.）

2. 実 験

2.1 グラフトポリマー (AP-PMMA) の調製

前報⁵⁾で述べたように、アカマツアスプルンドパルプ (AP) にメタクリル酸メチル (MMA) を $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ レドックス重合開始法によりグラフト重合させ、重合生成物を汙別、乾燥して調製した。

2.2 繊維板の調製

2.2.1 抄造 (フォーミング)

ホモポリマーを含んだままのグラフトポリマー (AP-PMMA) を全乾で 102 g 秤取し、一昼夜水に浸し、よくほぐした後、フォーミングボックスに入れ、パルプ濃度が均一となるよう攪拌分散させ、脱水してマットを成形した (ウェットフォーミング)。このマットをプリプレスして、マット含水率70%になるまで脱水した。

また、コントロール試片を調製するために

- 1) 試料アスプルンドパルプ、
 - 2) モノマー (MMA) だけを除いて、重合反応条件と同じ条件で処理したアスプルンドパルプ、
- を用いて、同様にマットを成形した。

2.2.2 熱圧縮 (ホットプレッシング)

上述のマットから、片面平滑ボードと両面平滑ボードの2種類のボードを調製した。

1) 片面再滑ボード (ウェットフォーミング, ウェットプレッシング)

抄造した含水率70%のマットを金網上にのせ、熱圧して、上面平滑、下面網目のボードを調製した。圧縮圧 50 kg/cm², 熱盤温度 240°C, 圧縮時間 4 分, 板厚 4.5 mm. (板厚をコントロールするために高さ 4.5 mm のストッパーを使用)。

金網の下に銅コンスタンタンの熱伝対を入れ、その面の温度上昇を測定した結果を Fig. 1 に示す。

2) 両面平滑ボード (ウェットフォーミング, ドライプレッシング)

含水率70%のウェットマットを 100°C 乾燥器中で、ほぼ全乾になるまで乾燥し、室温中に一昼夜放置して (含水率 4.6%) から、両面にステンレス鉄板をあてて圧縮した。圧縮圧 80 kg/cm², 熱盤温度 240°C,

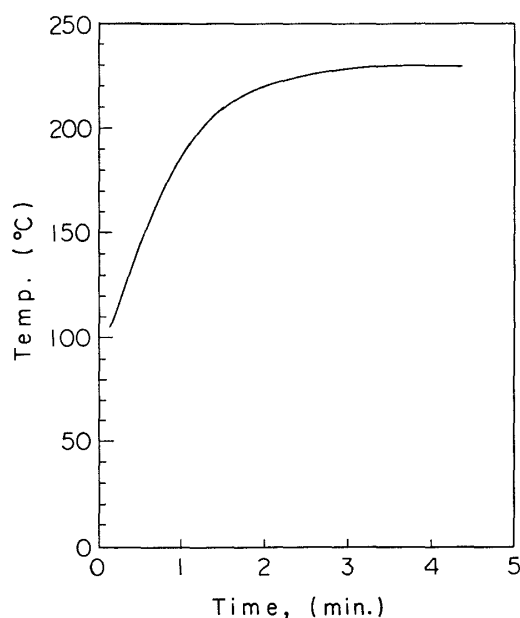
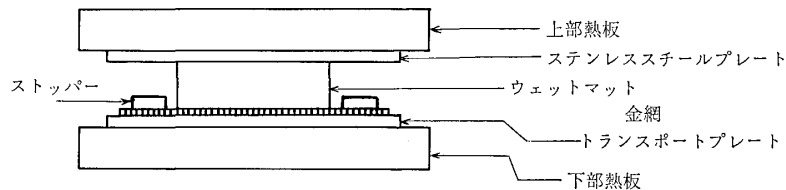


Fig. 1. 圧縮時のマット温度の上昇速度

圧縮時間 4 分，板厚（ストッパー高）4.5 mm.

Fig. 2 に，ウェットプレスingおよびドライプレスingのばあいの状況を示す。

a) ウェットプレスing



b) ドライプレスing

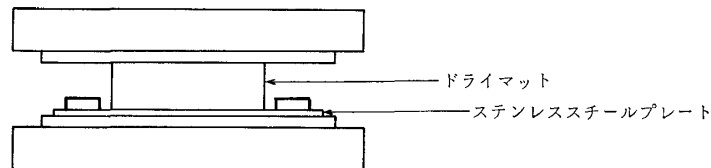


Fig. 2. プレス時の熱板とマットの配置

2.3 繊維板の吸水試験

2.3.1 試片

先述のようにして調製した繊維板から，たて，よこ，厚さ，50×50×4.5 mm の試験片を切り出した。また，市販繊維板からも同一の試験片を切り出した。

2.3.2 試験および測定方法

試片を 105°C の空気乾燥器に入れ，重量が一定になったときの，たて，よこ，厚さと重量を測定し，全乾時の寸法と比重を求めた。これを 20°C，湿度 65% の恒温恒湿室に置いて重量が一定になったときの，たて，よこ，厚さと重量を測定し，気乾時の寸法と比重を求めた。

次に試験片を 25±1°C の恒温水槽中に，平滑面を上にして水平におき（水深 3 cm），所定時間後に取り出して，これを10分間垂直に立てかけておき，表面に付着した水分を紙ナプキンでふきとり，たて，よこ，厚さと重量を測定した。測定後，試片を水中にもどし，同様に測定をくり返し経時変化を求めた。

以上の測定値から，次式により，気乾膨張率（全乾→気乾），吸水膨張率，吸水量，吸水率を算出した。

$$1) \text{ 気乾時膨張率 (\%)} = \frac{\text{気乾時寸法 (cm)} - \text{全乾時寸法 (cm)}}{\text{全乾時寸法 (cm)}} \times 100$$

$$2) \text{ 吸水膨張率 (\%)} = \frac{\text{吸水後の寸法 (cm)} - \text{吸水前の寸法 (cm)}}{\text{吸水前 (気乾時) 寸法 (cm)}} \times 100$$

$$3) \text{ 吸水量} = \frac{\text{吸水後の重量 (g)} - \text{吸水前の重量 (g)}}{\text{吸水前 (気乾時) の試片の容積 (cm}^3\text{)}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$4) \text{ 吸水率 (\%)} = \frac{\text{吸水後の重量 (g)} - \text{吸水前の重量 (g)}}{\text{吸水前 (気乾時) の重量 (g)}} \times 100$$

また，次式を用いて木質繊維の単位重量あたりの吸水量を近似的に計算した。

$$5) \text{ 木質繊維単位重量あたりの吸水量} = \frac{\text{吸水後の重量 (g)} - \text{吸水前の重量 (g)}}{\text{試験片中の木繊維重量 (g)}} \text{ (g/g)}$$

2.4 繊維板の強度試験

2.4.1 曲げ試験

1) 試片

調製した繊維板より、巾 5 cm、長さ 15 cm の試験片を作製し、曲げ試験片とした。

2) 曲げヤング率

試験片を恒温恒湿室 (20°C, 湿度 65%) で調湿し、そのときの比重を測定した後、Fig. 3 に示すように、試験片の平滑面側から荷重を加え、スパン中央部のたわみ量と対応する荷重を読み取って、荷重—ひずみ曲線を作成した。得られた荷重—ひずみ線図から、比例域における上限荷重と下限荷重との差 ΔP とそれに対応するスパン中央 (荷重点) のたわみ変化 Δy を求め、次式より曲げヤング率を算出した。

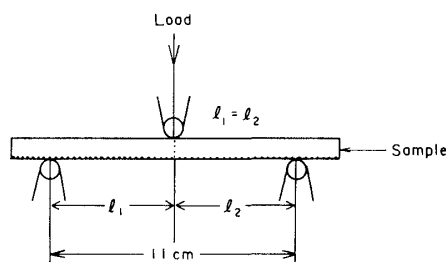


Fig. 3. 曲げ試験装置

$$\text{曲げヤング率 } E_b = \frac{\Delta P l^3}{48 I \Delta y} (\text{kg/cm}^2)$$

I : 断面 2 次モーメント (cm^4)

l : スパン (cm)

3) 曲げ強さと曲げ比強度

TOM-500 X 試験機により、曲げ最大荷重 (破壊荷重) を測定し次式から曲げ強さと比強度を算出した。

$$\begin{aligned} \text{曲げ強さ} &= \frac{Pl}{4Z} (\text{kg/cm}^2) \\ &= \frac{3Pl}{2bd^2} (\text{kg/cm}^2) \end{aligned}$$

P : 最大荷重 (kg)

l : スパン (cm)

Z : 断面係数 (cm^3)

b : 試験片の巾 (cm)

d : 試験片の厚さ (cm)

$$\text{曲げ比強度} = \frac{\text{曲げ強さ}}{\text{比重}} (\text{kg/cm}^2)$$

2.4.2 圧縮試験

1) 試片

繊維板の圧縮試験法は、JIS, JAS のいずれにも規定されていないので、木材の圧縮試験方法 (JIS, Z 2111-63) に準じて行った。板面に垂直な方向 (厚さ方向) の圧縮強度を測定するために、調製した繊維板をたて、よこ、 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ に切り、この10枚をエポキシ系接着剤で積層して試験片とした (Fig. 4)

2) 測定方法

圧縮ヤング率の測定は、5 t オルゼンタイプの材料試験機を使用し、せん断変形を避けるために、鋼製円筒スリーブの中で行った。圧縮ひずみは、ダイヤルゲージを用いて測定した。圧縮ヤング率は、得られた荷

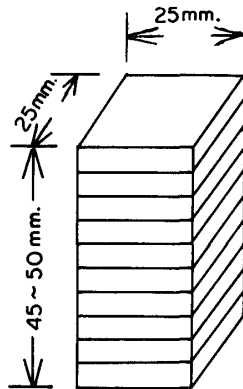


Fig. 4. 圧縮試験片

重ひずみ線図から、比例域における上限荷重と下限荷重との差 ΔP と対応するひずみ変化 Δl を求め、次式より計算した。

$$\text{圧縮ヤング率} = \frac{\Delta P \cdot l}{\Delta l \cdot A} (\text{kg/cm}^2)$$

l ; 試片高さ (cm)

A ; 断面積 (cm²)

なお、湿式法でフェノール樹脂を添加して製造された市販繊維板についても、2・3 の吸水特性と吸水寸法安定性を測定し、グラフト重合法を適用したばあいと比較した。

3. 結果と考察

3.1 繊維板の外観

いっぽんに、アスプルンドパルプから調製した繊維板は、茶色ないし褐色であるが、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-FeSO}_4$ (重合開始剤) で処理されたパルプ (またはグラフトポリマー) から調製した繊維板は灰色を帯び、処理時間が長いものほど黒味を増した。白色のポリマーであるポリメタクリル酸メチル (PMMA) の付加や、 H_2O_2 の漂

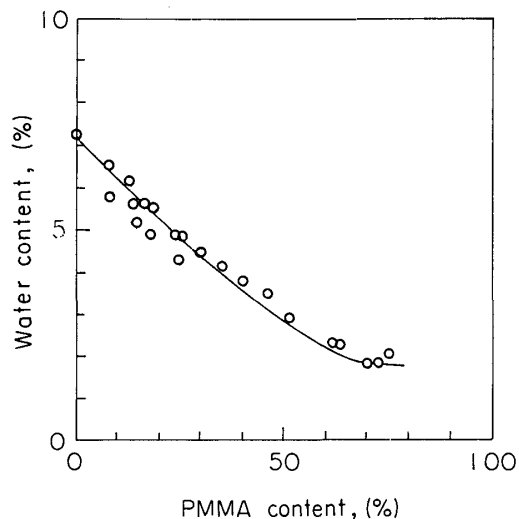


Fig. 5. 気乾時に (20°C R.H. 65%) おける試験片の含水率と PMMA 含有率の関係
試片の平均比重, 0.82

白効果により、繊維板は白色ないし黄色を帯びるはずであるが、視覚に対しては、Fe 化合物の吸着などによる影響（黒色化）が顕著に発現しているものと考えられる。

表面の平滑度は、熱圧条件（とくに、仕上り密度）にもよるが、通常の条件下では、グラフトポリマーから調製した繊維板の方が高い。

3.2 試片の比重ならびに含水率

ウェットフォーミング・ウェットプレッシング法で調製した繊維板から切り取った試験片の比重は、0.7～0.9 の範囲にあり、平均 0.82 であった。このバラツキは、圧縮条件に起因するスプリングバックによるものである。

Fig. 5 は、試験片の気乾状態（20°C, R.H 65%）における含水率と PMMA 含有率の関係をプロットしたものである。試験片含水率は、PMMA 含有率が増加すると、ほぼ、直線的に減少している。繊維板の PMMA 含有率が 0% のとき含水率は 7.2% であるが、PMMA 含有率が 75% に達すると含水率は 2% にまで減少する。これを、繊維板中の木繊維量あたりの含水量に換算すると、ほぼ、等しくなっている。なお、ウェットフォーミング・ドライプレッシング法で調製した両面平滑繊維板（S-2-S ボード）では、比重 0.9 のばあい、PMMA 含有率が 0%, 20%, 40% の試験片の含水率は、それぞれ 6%, 4%, 3% であった。比較に用いた市販硬質繊維板の比重は 0.9 で、含水率 7.2% である。

3.3 繊維板の吸湿、吸水に対する寸法安定性

3.3.1 気乾膨張率

試験片を絶乾状態から気乾状態（20°C, R.H 65%）にしたばあいの膨張率と PMMA 含有率の関係を

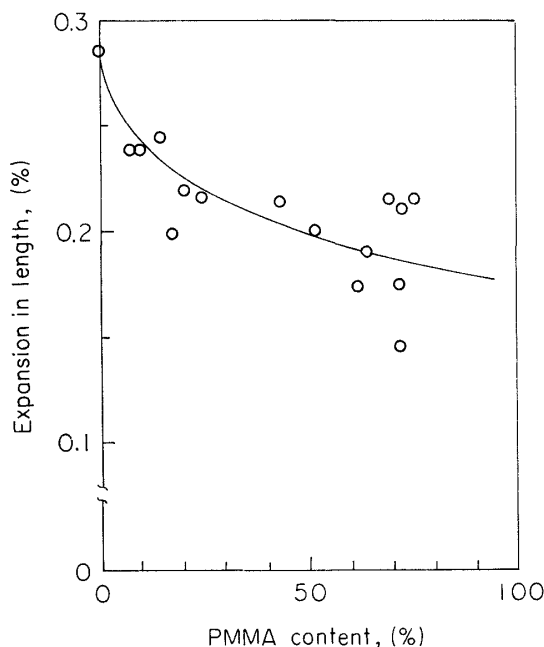


Fig. 6. 絶乾状態から気乾状態にもどしたばあいの膨張率と PMMA 含有率の関係
試験片の平均比重、0.82

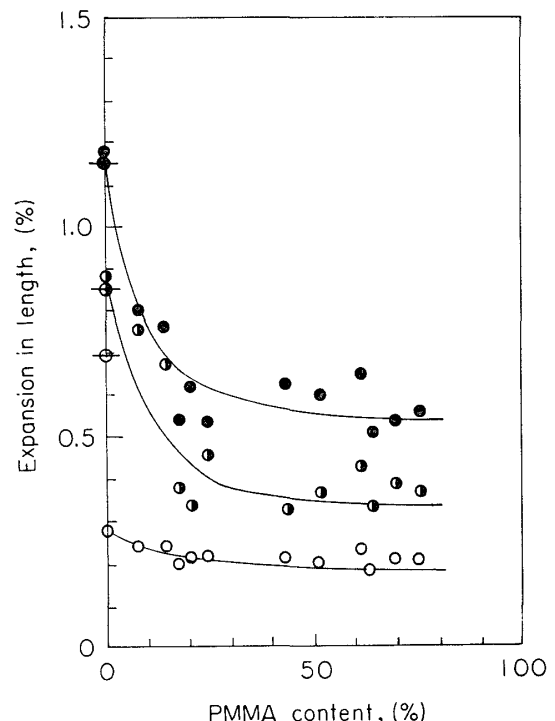


Fig. 7. 気乾時、吸水時の膨張率と PMMA 含有率の関係
○, 気乾膨張率（絶乾から）
●, 2 時間吸水後の膨張率
●●, 24 時間吸水後の膨張率
※-○, 市販繊維板（比重 0.90）

Fig. 6 に示す。PMMA 含有率が増加すると、膨張率は減少しているが、データのバラツキが大きい。これは、圧縮条件に起因する成板時の密度のバラツキ（スプリングバック、熱処理の程度、etc.）によるものと考えられる。試片の PMMA 含有率40%のばあい、寸法変化は約0.2%であり、1 m あたり 2 mm となる。

3.3.2 吸水（湿）膨張率

Fig. 7 に試片を2時間、または24時間水中に浸漬したばあいの試片の板面平行方向の膨張率と PMMA 含有率の関係を示す。いずれのばあいも、PMMA 含有率が増加すると吸水膨張率は減少する。試片の PMMA 含有率が0%から50%に増加すると、2時間および24時間、水に浸漬したばあいの寸法変化（膨張）は、それぞれ、0.88%から0.38%および1.18%から0.58%に、ほぼ半減する。一方、市販繊維板は、絶乾状態から気乾状態までの膨張率が高いが、吸水膨張率は PMMA 含有率0%の試料と同程度の値である。

Fig. 8 は、PMMA 含有率の異なる試片を水に浸漬したばあいの膨張率の経時変化を示したものである。膨張率は、いずれのばあいも72時間で平衡に達しており、PMMA 含有率が0%から20%、75%に増加すると平衡値（膨張率）は1.3%から0.85%、0.65%に減少する。いっぽうに、PMMA 含有率が高いほど吸水膨張率は小さくなるが、寸法安定化効果は PMMA 含有率と比例関係ではなく、単位木繊維あたりの膨張率は、見かけ上、PMMA 含有率が高いほど、大きくなっている。

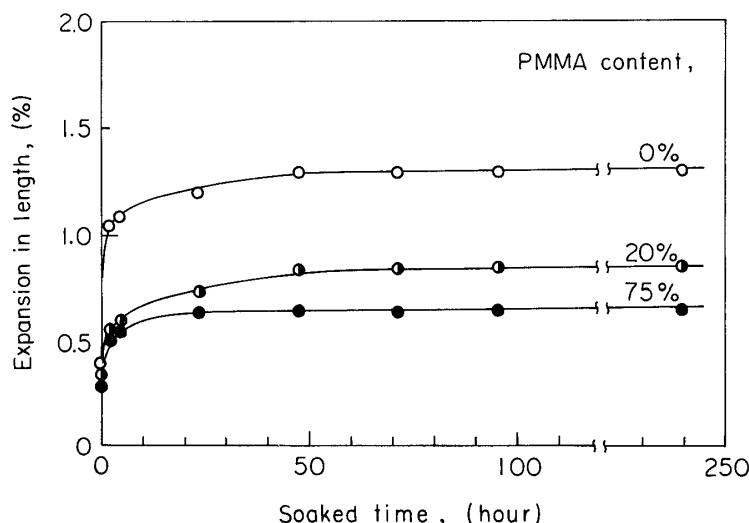


Fig. 8. PMMA 含有率と吸水膨張率の経時変化

3.3.3 吸水量および吸水率

Fig. 9 は、PMMA 含有率0%、20%、75%の繊維板について、吸水率の経時変化を示したものである。PMMA 含有率が高いものほど吸水率は小さくなり、10日後の吸水率は、PMMA 含有率0%、20%、75%のばあい、それぞれ148%、39%、22%であり、市販繊維板では52%である。

Fig. 10 に、試片を2時間水中に浸漬したばあいの吸水量と PMMA 含有率の関係を、Fig. 11 には試片を2時間および24時間水中に浸漬したばあいの吸水率と PMMA 含有率の関係を示した。

吸水量、吸水率のどちらも PMMA 含有率が20%までは顕著に減少し、無処理のものに比べると5分の1以下である。しかし、PMMA 含有率が50%以上になると一定値 (0.03 g/cm^3 , 5~10%) を示す。これは、吸水が木繊維による水の吸着によるのみでなく繊維間（空隙）への水の浸透によっても行われていることに起因する。ここで、吸水が木繊維部だけで行われているものと仮定して、試片の PMMA 部を除いた木繊維あたりの吸水量に換算して示したのが Fig. 12 である。単位木繊維量あたりの吸水量 (g/g) は、PMMA 含有率が50%あたりまでは次第に減少し、最小値 0.2 g/g に達する。これは試片の平均密度 0.82 g/cm^3 と

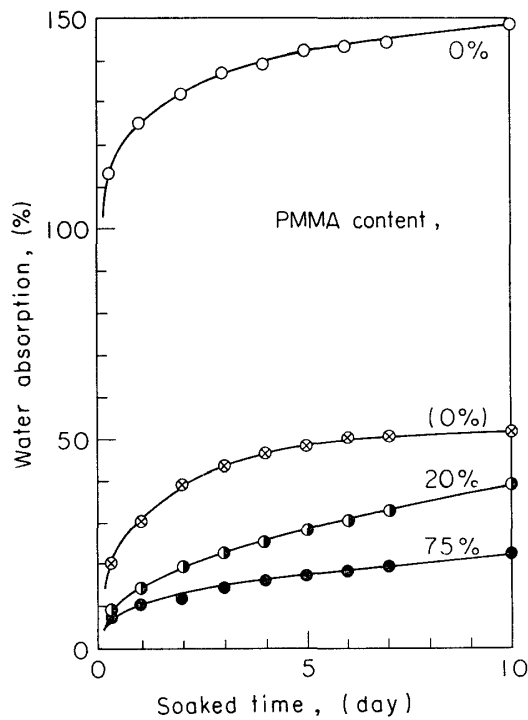


Fig. 9. PMMA 含有率と吸水率の経時変化
○, ◐, ◑, ● 試片の平均比重, 0.82
⊗ 市販繊維板 (比重, 0.90)

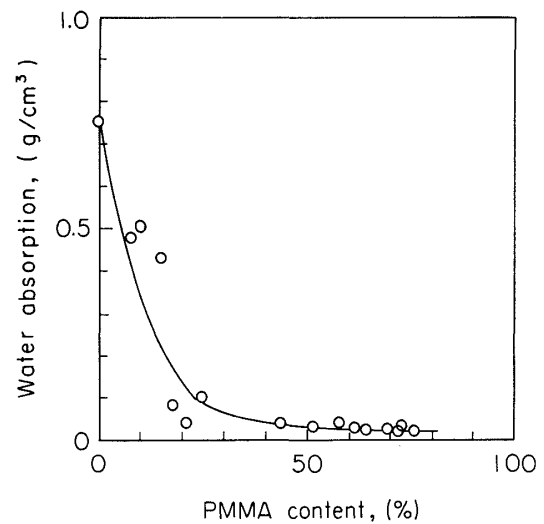


Fig. 10. 2時間吸水後の吸水量と PMMA 含有率の関係
試片の平均比重, 0.82

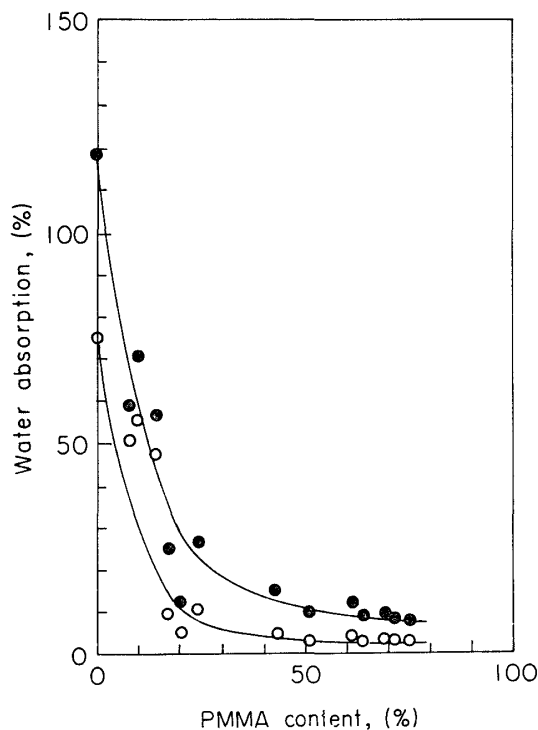


Fig. 11. 吸水率と PMMA 含有率の関係
○ 2時間吸水後
● 24時間吸水後

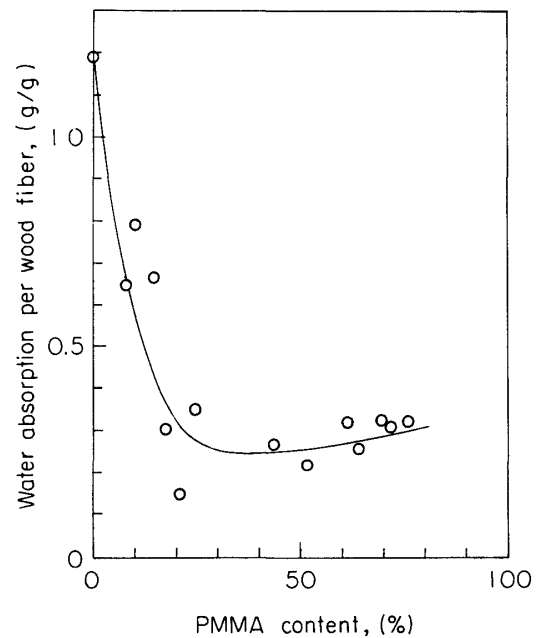


Fig. 12. 単位木繊維あたりの吸水量と PMMA 含有率の関係
試片の平均比重, 0.82
吸水時間, 24時間

PMMA 含有率に相応する値と考えられる。もし、密度を大きくし、かつ、PMMA の含有率を 100% に近づけるならば、吸水率を PMMA の吸水率に近づけることが出来るはずである。本研究の過程で、繊維板の吸湿、吸水膨張に対する PMMA の抑制効果は、成板条件（圧縮時の温度、圧力、時間や仕上り密度）に著しく影響されることがわかったので、別に行った一連の実験結果とともに次報に詳述する。とくに、グラフトポリマーからなる繊維板は、乾湿くり返し耐久試験に優れた性能を示し、外見上、何らの劣化も認められないことは、今後の応用にあたり注目されるべきことと思われた。

3.4 繊維板の強度的性質

3.4.1 曲げ強度、曲げヤング率および曲げ比強度

1) 片面平滑繊維板 (S-I-S ボード、ウエットフォーミング・ウエットプレッシング)

S-I-S ボードの試片の平滑面側から荷重して算出した各試験片の曲げ強度、曲げヤング率と PMMA 含有率の関係を、Fig. 13, Fig. 14 に示した。

曲げ強度、曲げヤング率のいずれも、PMMA 含有率の増加にともない大きくなる傾向を示しているが、その増加は小さい。試片の比重のバラツキの影響を小さくするため、Fig. 13 の曲げ強度を比強度で示したのが Fig. 15 である。PMMA により、比強度が大きくなる傾向が見られるが、その増加分は PMMA 含有率 50% でも 50 kg/cm^2 に達しない。

試片の切断面を観察してみると、平滑面側が緻密であるのに対し、網目面はバルキーであり、PMMA 含有率が高くなるほどこの傾向は著しい。平滑面側では、グラフトした枝ポリマーやホモポリマーが比較的均一に熔融、融着しているのに対し、網目面側では圧力および熱が面全体に均一にかからないで PMMA の融着が充分に行われていないものと考えられる。このため、強度の改善は、ここに用いた成板条件では多く

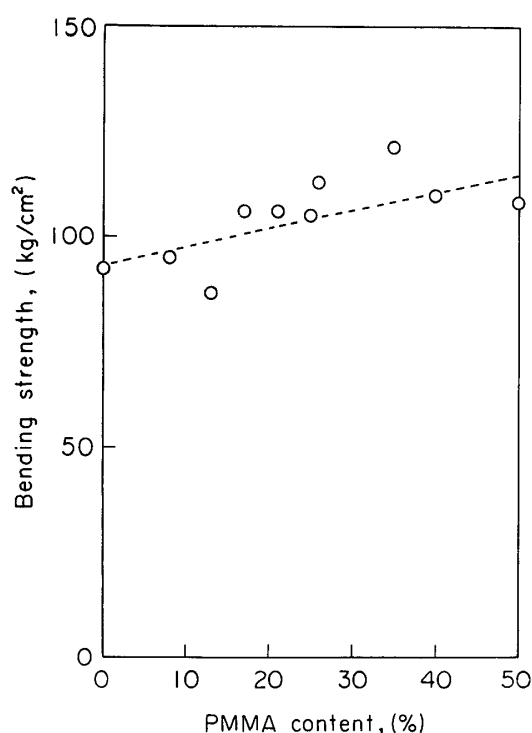


Fig. 13 片面平滑繊維板 (S-I-S ボード) の曲げ強度と PMMA 含有率の関係
試片の平均比重, 0.82

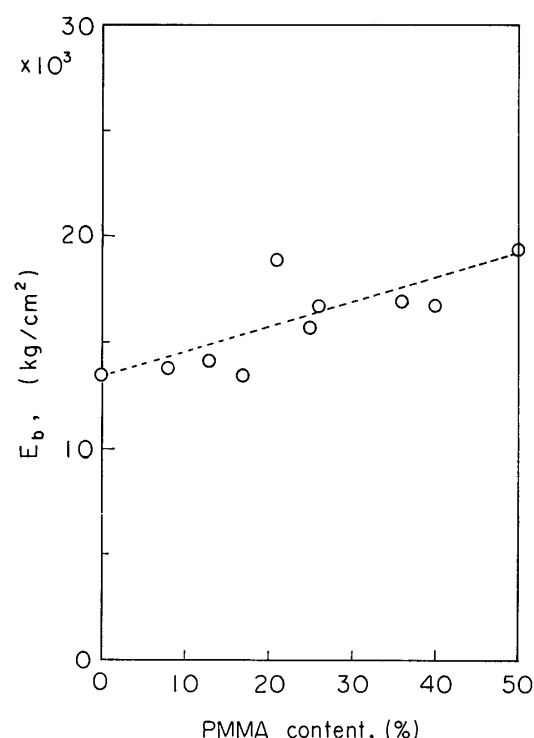


Fig. 14 曲げヤング率 (E_b) と PMMA 含有率の関係
試片の平均比重, 0.88

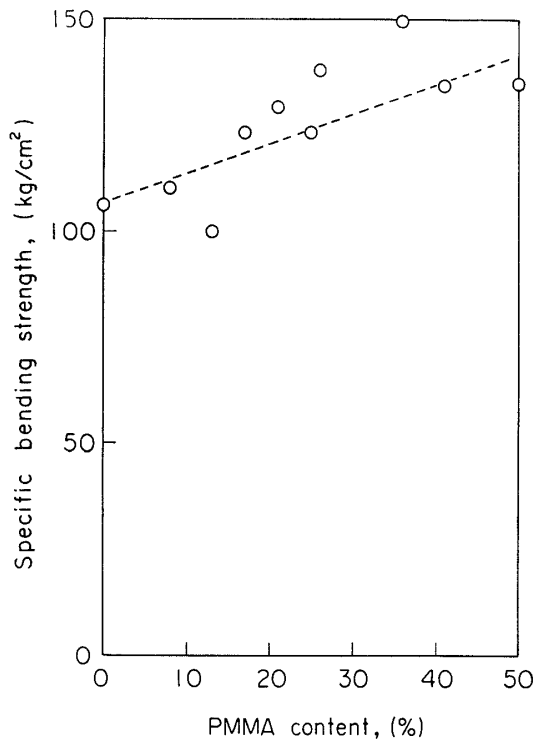


Fig. 15. S-I-S ボードの曲げ比強度と PMMA 含有率の関係

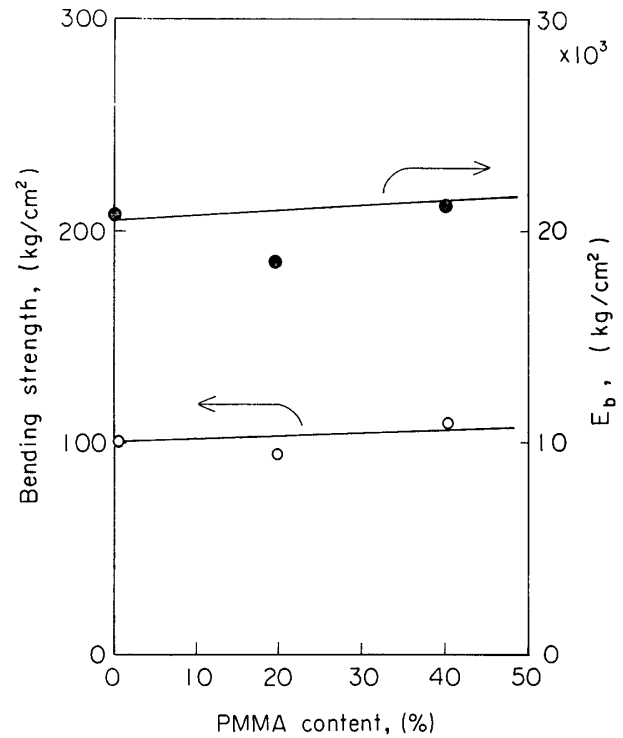


Fig. 16. 両面平滑繊維板 (S-2-S ボード) の曲げ強度, 曲げヤング率と PMMA 含有率の関係
試片の平均比重, 0.88

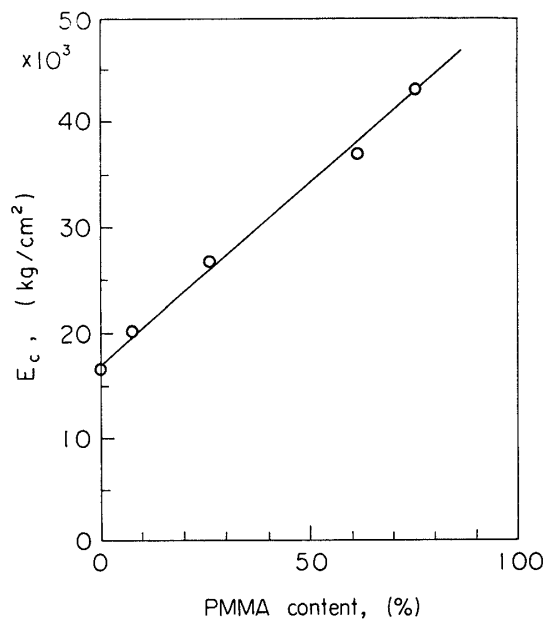


Fig. 17. 圧縮ヤング率と PMMA 含有率の関係
試片の平均比重, 0.84

を期待できない（熱圧時の圧力、温度、時間および網目のメッシュを再検討する必要がある）。

2) 両面平滑繊維板 (S-2-S ボード, ウェットフォーミング・ドライプレッシング)

S-2-S ボード試片の曲げ強度、曲げヤング率と PMMA 含有率との関係を Fig. 16 に示した。PMMA (グラフト枝およびホモポリマー) による強度増加は、期待に反し、ゼロないし僅少である。

S-1-S ボード, S-2-S ボードのいずれも、曲げ強度に関する限りは、大きな強度増加は得られなかった。

この理由として、まず、本実験で用いたプレス条件（温度、圧力、時間、比重）が不適であること、とくに、PMMA の融着が不十分であることが考えられる。この点については、ラワン材アスプルンドパルプを用いて、熱圧条件を設定しなおし、強度特性との関係を検討したので別報にまとめて詳述する。また、もう一つの理由として、PMMA が介在するために、フォーミングおよびプレッシングの工程で、木繊維相互間のからみ合いの形成や繊維の接触による水素結合の生成が妨げられていることが考えられる。このばあいには、パルプのグラフトポリマー化によるフレキシビリティの減少を考慮しなければならないであろう（これについては、別報で詳述するが、フォーミングしたパルプマットを PMMA のアセトン溶液に浸漬し、アセトンを気散させてから熱圧成形したばあい、著しく大きな強度を示すことなどからも裏づけられる）。

3.4.2 圧縮ヤング率

Fig. 17 に、圧縮ヤング率と PMMA 含有率の関係を示した。圧縮ヤング率は、PMMA 含有率の増加とともに直線的に増加し、繊維板の PMMA 含有率が 0 % から 50 % に増えると約 2 倍になった ($17 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2 \rightarrow 33 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$)。これは、木繊維と PMMA の結合により、木繊維のフレキシビリティが失われ、かわりに、木繊維のスティフネスが増加した結果に起因するものであろう。

4. 要 約

アカマツ材アスプルンドパルプ (AP) にメタクリル酸メチル (MMA) を $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe SO}_4$ レドックスシステムによりグラフト重合させ、この重合生成物から比重 0.70~0.90 (平均 0.82) の繊維板を製造した。その吸水特性、吸湿 (水) 寸法安定性と強度的性質を測定し、次のような結果を得た。

- 1) 吸水量および吸水率は、PMMA 含有率 20% で、5 分の 1 以下に減少した。
- 2) 吸水による寸法変化は、PMMA 含有率、20% で、おおよそ、半分に減少した。
- 3) 強度的性質は、PMMA 含有率の増加とともに、やや増加するが、実験した試料の比重の範囲 (0.80~0.90) では、吸水寸法安定化効果に見られるような、大きな改善は認められなかった。

本実験に用いた成板条件に難点があるものと考えられたので、成板条件を再検討した結果、熱圧条件と比重が (通常のアスプルンドパルプのみからなる繊維板に比べ)、板の物理的性質にきわめて大きな影響を与えることが判明したので、別報にまとめて詳述する。

文 献

- 1) 瀧野真二郎, 南 正院, 満久崇麿, 第24回日本木材学会要旨集, 189 (1974, 4).
- 2) 南 正院, 小林俊彦, 満久崇麿, 第25回日本木材学会要旨集, 223 (1975, 4).
- 3) 南 正院, 満久崇麿, 第26回日本木材学会要旨集, 92 (1976, 4).
- 4) 南 正院, 林 昭三, 第28回日本木材学会要旨集, 210 (1978, 4).
- 5) 南 正院, 瀧野真二郎, 石原茂久, 満久崇麿, 京都大学木材研究資料, No. 12, 41 (1978).