アスプルンドパルプ・PMMA 複合体より 製造した繊維板の物性*

南 正 院** 林 昭 三** 石 原 茂 久***

Properties of Fiberboard Made from Asplund Pulp-PMMA Composite

by

Zeongwoun NAM, Shozo HAYASHI and Shigehisa ISHIHARA

(Wood Research Institute, Kyoto University, Uji)

In order to improve the mechanical and physical properties of fiberboard, the graft copolymerization of methyl methacrylate (MMA) onto wood fiber (Lauan Asplund pulp) was investigated, and the effects of the grafting on the dimensional stability and strength properties of the fiberboard prepared from Asplund pulp-MMA graft copolymer were examined.

The results are as follows:

(1) It was found that H_2O_2 -Fe(II) redox initiation system was very effective for the graft copolymerization and MMA was grafted onto the inner part of wood fiber, mainly on carbohydrate in the early stage of the reaction, and on lignin in later. The molecular weight ($\bar{M}_n$) of poly (methyl methacrylate) branches of graft copolymer was in the range of $6.5 \times 10^5 \sim 9.5 \times 10^5$ and somewhat higher than that of homo polymer.

(2) The dimensional change of the fiberboard made from Asplund pulp-MMA graft copolymer in humidity or watersoak tests decreased with increasing degree of grafting, and the thickness swelling of the grafted board (PMMA content: 15.5%) was less than 8% at 40°C and 90% relative humidity, or less than 15% in watersoak for 24 hours. The decrease of dimensional change was considered as resulted from the dimensional stability of each wood fiber much more than the increase of bonding strength between the grafted wood fiber.

(3) The modulus of rupture and the modulus of elasticity of the fiberboard made from Asplund pulp-MMA graft copolymer in bending increased with increasing degree of grafting, but the effect by MMA grafting was not so much as that by urea- or phenol-formaldehyde resin.

(Received Dec. 14, 1978)

キー・ワード：繊維板，寸度安定性，グラフト重合，アスプルンドパルプ

1 緒 言

化学パルプにビニルモノマーをグラフト重合させたグラフト重合紙の物性を検討した報告が見られるが^{1)~5)}、アスプルンドパルプのような粗繊維について行われた例は^{6)~8)}少なく、グラフトポリマーから繊維板のような材料を製造して物性を検討した報告は皆無に近い。

そこで、筆者らは、ラワン材アスプルンドパルプにビニルモノマーをグラフト重合させ、このグラフトポリマーから工業的に行われている条件で繊維板を調製して、寸度安定性や強度を測定し、グラフト重合によ

る効果を検討してみた。

2 実 験

2・1 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) の調製

2・1・1 試料

(1)アスプルンドパルプ ラワン材チップをアスプルンドディファイブレーションでパルプ化し、水洗、乾燥して用いた。フリーネス、775(C.S., 20℃)。坂田らの方法に準じて分析したAPの組成は、エタノール・ベンゼン(1:1)可溶部1.4%，リグニン34.0%，炭水化物64.6%。

(2)メタクリル酸メチル(MMA) 市販特級品を常法に従い、既報⁹⁾と同様に処理して減圧蒸留し、42.5～43.5℃(90 mmHg)の留分を用いた。

* 本報を「木質繊維板の改良に関する研究(第5報)」(Studies on the Improvement of Wood Fiberboard, V)とする。

原稿受理 昭和53年12月14日

** 正 会 員 京都大学木材研究所 宇治市五ヶ庄

*** 京都大学木材研究所 宇治市五ヶ庄

(3)重合開始剤($\text{H}_2\text{O}_2\text{-FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 市販特級品を使用直前に、pH 4.7 の緩衝液(酢酸-酢酸ナトリウム)で所定濃度に希釈、溶解して用いた。

2・1・2 重合法 容量3 l のセパラブルフラスコに所定量の AP と水を入れ、よくかく拌して室温で一昼夜静置したのち、MMA、 Fe^{2+} 、 H_2O_2 をこの順にかく拌しながら注入し、フラスコ内にちっ素気流を通じながら、テフロンシール付かく拌棒でかく拌して重合させた。

2・1・3 重合生成物の組成分析 所定時間重合後、フラスコの内容物を汙別し、よく水洗して、40℃で減圧乾燥し、全収量を秤量した。汙過残渣は、試料 AP と重合した MMA(PMMA) とから成っているが、既報のように、坂田らの方法に準じて、アセトン抽出によりグラフトポリマー(未反応の AP も含む)とホモポリマーを分離し、ついでリグニンとヘミセルロース、セルロースを分解除去して、グラフトポリマーから枝ポリマーを分離し、PMMA 含有率、全重合率、グラフト率およびグラフト効率を求めた。ただし、PMMA 含有率とは、全収量中に含まれる全 PMMA (ホモポリマーと枝ポリマー)の重量%である。分離した PMMA の分子量は、アセトンを溶媒に、粘度法により次式から計算した。

$$[\eta] = 0.96 \times 10^{-4} M_w^{0.69}$$

2・2 繊維板の調製

2・2・1 抄造 本実験で得られた重合生成物は、PMMA 含有率 20%以下の場合、グラフト効率80%以上 (Fig. 1, Table I 参照) であり、ホモポリマーは全重合生成物の 5%以下なので、ホモポリマーを含んだままの全重合生成物を1昼夜水に浸し、よくほぐしたのち、フォーミングボックスに入れ、パルプ濃度が均一状態になるようかく拌し、底部の金網を通して脱水してマットを成形した。このマットを風乾し、さらに80℃の乾燥器中で含水率 3%前後になるまで乾燥して、20℃、RH 65%の恒温恒湿室で調湿した。

2・2・2 熱圧縮 調湿したマットを、所定のプレス温度に予熱した2枚のステンレス鉄板にはさみ、ホットプレスで圧縮、加熱して両面平滑なボード (S-2 S ボード) を得た。

2・3 繊維板の物性試験

2・3・1 比重および含水率 調製した繊維板から、縦、横 5×5cm の試験片を取り、20℃、RH 65%の恒温恒湿室に重量が平衡に達するまで放置し、寸法および重量を測定して気乾比重を求めた。つぎに、この試験片を105℃の乾燥器に入れ、絶乾時の重量を測定し、含水率を計算した。

2・3・2 吸湿、吸水に対する寸度安定性

(1)吸湿試験 縦、横 3×3cm の試験片を取り、20℃、

RH 65%のデシケータ中で調湿したのち、木材の吸湿試験法 JISZ 2105 に準じて行った。

(2)吸水試験 縦、横 5×5cm の試験片を取り、JISA 5907 に準じて行った。

2・3・3 強度の性質 調製した繊維板より、5×20cm の試験片を切り出し、調湿後、スパン15cm (厚さ 2.5~5.0mm) で曲げ試験を行い、曲げ強度および曲げ弾性係数を算出した。

3 結果および考察

3・1 グラフト重合反応の特性

ラワン材 AP とビニルモノマーのグラフト重合は、既報のアカマツ材 AP の場合と同じように、スチレン、酢酸ビニルに比べ、MMA が効率よくグラフト重合した。重合開始法としては、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ のレドックスシステムが効果的であり、セリウム塩法や有機過酸化物では高いグラフト効率を得ることができなかった。

Fig. 1 は、全重合率およびグラフト効率と重合時間の関係の1例を示したものである。グラフト効率は、重合反応初期に高く、全重合率が増加すると減少する傾向が認められた。

Table I は、重合生成物の組成を示したものである。この表からわかるように、重合反応初期には、炭水化物部にグラフトする MMA の方が多いが、その後、リグニン部にグラフトする MMA が増え、ホモポリマーを生成する MMA の割合も増加する。この傾向は、既報のアカマツ材 AP の場合に見られたと同じものである。リグニン部と炭水化物部に生成する枝ポリマー (PMMA) は、最終的には、重量比でいずれも約 1:1 となる。森らは、セリウム塩法を用いて行った実験で同様な結果を得、AP の表層がリグニンで被われているためであろうと推論している。しかし重合反応初期には、炭水化物の方にリグニンの2倍以上の枝ポリマーが生成しており、表層に露出した炭水化物

Polymerization conditions · Asplund pulp 30 g, MMA 20ml, FeSO_4 6.0×10^{-3} mole/l, H_2O_2 3.6×10^{-2} mole/l, temp. 25℃, under N_2 atmosphere.

Fig. 1. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto Asplund pulp by $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II)}$ redox system.

Table I. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto Asplund pulp*
by H_2O_2 -Fe(II) redox system.

Reaction time, (min)	polymerization products				Grafting efficiency (%)	Wt. Percent of PMMA			$\bar{M}_n$ of PMMA (10 ⁻⁵)		
	Yields	PMMA content	Conversion of MMA	Percent grafting		Homo polymer	Branches grafted onto		Homo polymer	Branches grafted onto	
							lignin (%)	carbohy- drate (%)		lignin	carbohy- drate,
0	30.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	32.0	6.2	10.7	3.5	86.5	13.5	22.0	64.5	—	—	—
30	36.5	17.8	34.7	15.5	84.4	15.6	29.3	55.1	8.6	9.1	8.7
45	36.7	18.3	35.8	—	—	—	—	—	—	—	—
60	38.1	21.3	43.3	—	—	—	—	—	—	—	—
120	39.0	23.1	48.1	14.3	79.9	20.1	31.4	48.5	9.1	9.2	9.5
180	41.3	27.4	60.4	—	—	—	—	—	—	—	—
240	42.2	28.9	65.2	16.1	72.4	27.6	32.9	39.5	6.8	6.9	9.2

Graft copolymerization conditions: Asplund pulp 30.0g, MMA 20ml, FeSO_4 6.0×10^{-2} mole/l, H_2O_2 3.6×10^{-2} mole/l, temp. 25°C, under N_2 atmosphere.

* Prepared from Lauan wood with Asplund defibrator.

(a) ungrafted (b) MMA 8.7% grafted (c) MMA 12.7% grafted

Fig. 2. SEM photographs of MMA grafted wood fiber, extracted with ethanol-benzene (1 : 1) and acetone.

の部分にグラフト活性点（ラジカルの連鎖移動を受けやすい部分）となりやすい部分が多く存在するものと考えねばならない。Fig.2 は、グラフトポリマー (Fig.2 (b), (c)) の走査型電子顕微鏡 (SEM) による写真であるが、繊維表層に PMMA の存在を識別することができず、試料 AP (Fig.2 (a)) とほとんど区別できない。別報で詳述するように、グラフトの多くが AP の内部で進行していることを示すものであろう。

3・2 繊維板の熱圧条件と仕上り密度

本実験の重合反応処理を経た AP から得られる繊維板は、市販繊維板よりも黒味を帯びている。Fig.3 は、繊維板の調製に用いた熱圧条件、とくに圧縮時間、圧縮温度と仕上り密度および仕上り厚さの相互関係を示したものである。これは、密度 0.70 および 0.85g/cm³

となるようストッパー高を 4.0 および 4.5 mm に設定した場合であるが、圧縮時間 5 min 以下（温度 230℃ および 250℃）では、恒温恒湿室（20℃, RH 65%）で調湿している間に厚さがストッパー高よりも大きくなってしまふ（スプリングバック）。この傾向は PMMA 含有率が大きいほど小さくなっている。これは、試験片中の木繊維比率の減少によるのみでなく、木繊維に導入された PMMA の軟化、熔融により木繊維実質との一体化が起り、それが冷却固化することにより、木繊維の変形を拘束していることによると考えられる。一般に、設定した厚さ（2.5~5.0 mm）の板を得るには 5 min 以上の圧縮時間が必要である。

3・3 繊維板の吸湿、吸水による寸度変化

Table II に吸湿吸水による寸度変化を示した。試

Hot plate distance : (a) 4.5 mm (b) 4.0 mm
Expected density (d) : (a) 0.07 g/cm³ (b) 0.85 g/cm³

Fig. 3. Relation between pressing time and fiberboard thickness or density under different temperature and PMMA content.

片の吸湿, 吸水による寸度変化は, PMMA 含有率が 0→9.0→15.5% と増加すると, 厚さ方向で 2/3 ないし 1/2 に減少している。一般に, 圧縮圧, 圧縮温度, 圧縮時間を大きくするほど寸度安定性は向上するが, 単純な直線関係を示さない。寸度変化の大きさは, AP 部と PMMA 部との個々の寸度変化の和として得られる値より小さく, 単純な加成性は成立せず, PMMA が AP の寸度安定化に寄与していることを示す。

Fig. 4 は, 熱圧条件および PMMA 含有率の異なる試片について, 吸水率の時間経過を示したものである。

当然のことながら, PMMA 含有率の増加により, 吸水率は減少する。とくに吸水初期の吸水率が減少し, 平衡吸水率に達するまでの時間が長時間側にずれる。

Fig. 5 に吸水による厚さ方向の寸度変化を示した。PMMA 含有率が増加すると, 厚さ膨張が減少している。厚さ膨張は, ほぼ 25 時間で平衡値に達するが, 吸水率が平衡値に達する約 1/2 である。また, 寸度安定化には圧縮温度の影響が大きく, 220℃ から 240℃ に上げると, 厚さ変化は 24 時間吸水後で, ほぼ半減している。寸度安定化には PMMA の効果とともに, 熱処

Table II. Dimensional changes of fiberboards made from Lauan Asplund pulp-MMA graft copolymer in humidity or water-soak tests.

Sample*	PMMA content (%)	Preparation of fiberboards					Dimensional changes in				
		Pressing conditions			Thick- ness (mm)	Density (g/cm³)	oven-dry → (20°C RH 65%)	(20°C RH 65%) → (40°C RH 75%)	(20°C RH 65%) → (40°C RH 90%)	soaked in water at 25°C for 24 hr.	
		Tempera- ture (°C)	Pressure (kg/cm²)	Time (min)			Thick- Length ness (%)	Thick- Length ness (%)	Thick- Length ness (%)	Thick- Length ness (%)	
AP 1-1	0				2.65	0.95	7.0 0.20	5.1 0.08	11.9 0.17	40.5 0.50	
GP 2-1	9.0	220	25	5	2.50	0.90	3.6 0.16	3.3 0.04	7.8 0.17	33.6 0.49	
GP 3-1	15.5				2.55	0.94	2.0 0.18	2.6 0.04	6.0 0.08	27.7 0.45	
AP 1-2	0				3.95	0.92	3.4 0.23	3.8 0.08	14.7 0.33	37.2 0.69	
GP 2-2	9.0	220	25	6	3.85	0.91	2.6 0.10	3.7 0.09	10.3 0.26	33.9 0.79	
GP 3-2	15.5				4.15	0.92	2.0 0.15	3.2 0.04	9.8 0.24	27.9 0.49	
AP 1-3	0				4.43	0.90	3.3 0.25	3.8 —	12.4 0.16	22.9 0.35	
GP 2-3	9.0	240	40	6	4.34	0.87	2.8 0.12	2.9 0.04	7.5 0.08	15.2 0.15	
GP 3-3	15.5				4.40	0.89	2.7 0.20	2.7 0.04	7.6 0.80	14.8 0.25	

* AP, ungrafted Asplund pulp, GP, grafted Asplund pulp

Sample : (a) 50×50×4.5 mm $d=0.90(\text{g}/\text{cm}^3)$
(b) 50×50×2.5 mm $d=0.93(\text{g}/\text{cm}^3)$

Fig. 4. Relation between soaking time and water absorption.

理による効果が大きいことを示している。しかし、240℃の場合でも、PMMAによる寸度安定化効果は、フェノール樹脂による効果には及ばない¹³⁾。

Fig. 6 は吸水率と厚さ膨張の関係を示したものである。220℃、5 min、25 kg/cm²の圧縮条件の場合、同一吸水率に対してはPMMAの有無に関係なく、厚さ膨張は同等と見なされるのに対し、240℃、6 min、40 kg/cm²の圧縮条件では50%以上の吸水率域で明らかにPMMAの効果が発現している。PMMAの熱軟化と冷却固化による木繊維の拘束が、セルロースやリグニンのガラス転移温度(T_g)とされている220~230℃よりも高温側で最も有効に発現するためであろう。このようなPMMAの導入による繊維板の寸度安定化効果は、Fig. 2 から考えて、繊維相互間のPMMAによる結合(融着)にはあまり期待できないから、PMMAを内部にとりこんだ個々の木繊維の寸度安定化の累積によるものと考えねばならない。つまり、PMMAによる木繊維の吸湿性の減少とPMMAの熱軟化と冷却固化による木繊維の変形拘束が、主たる寸度安定化の要因と考えられる。

3・4 繊維板の強度的性質

Sample : (a) $d=0.90(\text{g}/\text{cm}^3)$ (b) $d=0.93(\text{g}/\text{cm}^3)$

Fig. 5. Relation between soaking time and thickness swelling.

Fig. 6. Relation between water absorption and thickness swelling.

Fig. 7 に低密度ボード (0.75 g/cm³) の圧縮時間と曲げ強度の関係を示した。強度が極大値に達するのは、圧縮時間 5 min 以上である(ただし、密度が 0.9 g/cm³ 以上の場合、圧縮時間 8 min を過ぎると強度低下が起る)。PMMA 19.5% の導入で強度は増加するものの、その効果はユリア樹脂やフェノール樹脂添加法に及ばない¹³⁾。高密度ボード (0.8 g/cm³ 以上) では、

Fig. 7. Effect of pressing condition on bending strength.

Fig. 8. Relation between PMMA content and modulus of rupture or elasticity, in bending.

PMMA の効果が有効に発現するが、それでもフェノール樹脂添加効果には及ばない¹³⁾。

Fig. 8 に PMMA 含有率と曲げ強度および曲げ弾性係数との関係を示した。PMMA 含有率が増加すると曲げ強度が大きくなる傾向にある。圧縮条件を 220°C, 5 min, 25 kg/cm² から 240°C, 6 min, 40 kg/cm² に変えることにより、強度は増加するが、その増加量は 100 kg/cm² に達しない。いずれの場合も、工業的に製造されている硬質繊維板の JIS 規格 (450 kg/cm² 以上) に達しない。弾性係数で見ても PMMA 導入による増加量は小さい。これらのことは、Fig. 2 から推測されたように、PMMA が木繊維の内部に存在するために、繊維間を PMMA で結合することができないばかりでなく、木繊維の疎水化とともにスティフネス

が大きくなり、フレキシビリティが減少するため、繊維相互のからみ合いを減じていることに起因するものと考えられる。次報に述べるように、強度改善の見地からは、グラフト重合物だけでなく、かえって、ホモポリマーを介在させて木繊維部に生じた枝ポリマーと融着させることが有効である。

4 結 論

木繊維 (AP) にメタクリル酸メチル (MMA) をグラフト重合させ、それより調製した繊維板の吸湿、吸水に対する寸度安定性と曲げ強度を測定して、次のような結果を得た。

(1) 重合開始法としては、H₂O₂-Fe (II) レドックス系が高いグラフト効率と全重合率を与えた。MMA のグラフト重合は、主として、木繊維の外表面でなく内部で生成しているものと推論され、反応初期には炭水化物部で多く生成するが、しだいにリグニン部で多く生成するようになる。

(2) グラフト重合により、繊維板の吸湿吸水による寸度変化は、厚さ方向で 15% 以下に抑制できる。この寸度安定化効果は、木繊維間の結合力の増加によるよりも、個々の木繊維の寸度安定化に起因する。

(3) グラフト重合により、繊維板の曲げ強度は増加するが、ユリア樹脂やフェノール樹脂添加に比べ、その効果は小さい。

(昭和 50 年 4 月 5 日 第 25 回日本木材学会大会, 昭和 51 年 4 月 4 日 第 26 回日本木材学会大会にて講演)

参 考 文 献

- Schwab, B., V. Stannett, D. H. Rakowitz, and J. K. Magrane, Tappi., **45**, 390 (1962).
- 李 祥奉, 藤井光雄, 紙^パ技協誌, **18**, 413, 485 (1964); **19**, 18, 139; 431 (1965); **20**, 383, 561 (1966).
- 萩原允隆, 荒井健一郎, 佐藤博義, 紙^パ技協誌, **24**, 26 (1970).
- 森 見二, 村上良一, 紙^パ技協誌, **26**, 409; 444 (1972).
- 宮田奈美子, 坂田 功, Sen-i Gakkaishi, **33**, 332 (1977).
- 坂田 功, 宮田奈美子, 千手諒一, 木材誌, **18**, 593 (1972).
- 坂田 功, 宮田奈美子, 千手諒一, 木材誌, **19**, 275 (1973).
- 種田健造, 川上英夫, 木材誌, **14**, 121 (1968); **17**, 16 (1971).
- 南 正院, 滝野真二郎, 石原茂久, 満久崇磨, 木材研究資料 (京都大学), No. 12, 41 (1978).
- Chinai, S., J. Matlack, and A. Resnik, J. Polym. Sci., **17**, 391 (1955).
- Mino, G., and S. Kaizerman, J. Polym. Sci., **31**, 242 (1958).
- 森 見二, 鈴木章次, 知久 直, 河野運一, 木材誌, **21**, 29 (1975).
- 黒木康雄, 波多野宏, 梶田 茂, 木材研究 (京都大学), No. 21, 61 (1959).
- 李 祥奉, 藤井光雄, 紙^パ技協誌, **18**, 485 (1964); **19**, 18, 139 (1965); **20**, 561 (1966).