

合成樹脂処理木材に関する研究

注入樹脂液濃度と含脂率との関係および 耐摩耗性、硬度について

高 木 純⁽¹⁾

1. ま え が き

木材を合成樹脂によって処理し、両者の長所を十分に生かした、新しい材料を作りだすことは、近年のめざましい合成樹脂の開発とあいまって、まことに興味深いことである。一般に合成樹脂は比較的単一成分から構成されており、化学的性質、物理的性質も解明されているものが多い。しかし木材は、そのマクロ、あるいはミクロの構成については、かなりよく解明されているが、木材内部表面に合成樹脂単量体、あるいはプレポリマーなどが、どのようにして到達するか、またそのまわりの媒質の存在のもとで、木材実質——セルロース、リグニン、ペントザン——などと、どのように反応し、両者の長所を生かしたどんな形の複合体になるのかという点についてはさらに解明されなければならない。

また、これまで注入圧縮木材として作られてきたものに多く用いられてきた熱硬化性樹脂、とくにフェノール・ホルムアルデヒド樹脂については、その化学的構成が複雑で、樹脂自体についても、注入圧縮木材の観点から検討されなければならない。

本報告では、注入圧縮木材についての、ごく予備的な実験として、いくつかの基礎的な知見をうるために、濃度のことになったフェノール・ホルムアルデヒド樹脂液を木材に注入して、含脂率などをしらべ、さらに耐摩耗性、硬度について検討を加えた。

試験材としては散孔材であるブナ辺材を、注入樹脂液としては分子量のあまり大きくない、低縮合のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂を、注入後の溶媒の除去を容易にするため、メタノール溶液としてもちいた。

なお、本研究をおこなうにあたって、常に協力してくださった村中栄一君、試験片の作製にあたった田中辰五郎技官、および当研究室室長岩下 睦技官をはじめ研究室員各氏から指導と助言をいただいたことに感謝いたします。

2. 実 験

2-1. 試 験 片

青森産のブナ (*Fagus crenata* BLUME) の辺材、大きさは 10 cm × 9 cm × 0.5 cm (Fig. 1)、含水率は 12.6%。各試験片の気乾重量、気乾容積、絶乾容積重、空げき率を Table 1, 2 に示した。

(1) 木材部材質改良科材質改良研究室

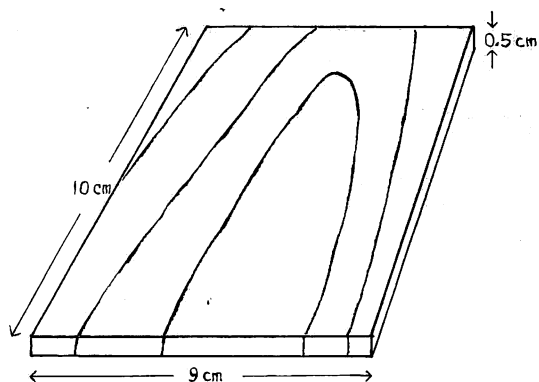


Fig. 1 試験片の大きさ
Size of sample.

Table 1. 処理に使ったブナ試験片の性質 (5 kg/cm²)
Properties of beech (BUNA) plates employed to treatment (5 kg/cm²).

Sample No.	気乾重量 Air-dried weight (g)	容 積 Volume (cm ³)	絶乾容積重 Apparent specific gravity in oven dry (g/cm ³)	空 げ き 率 *Total fractional void volume (%)	樹脂液濃度 Concentration of resin solution (%)
5	30.13	46.95	0.570	62.0	8
6	26.35	46.52	0.503	66.4	8
9	28.72	47.17	0.543	63.9	17
10	27.82	46.53	0.531	64.6	17
13	26.92	47.62	0.502	66.5	26
14	27.08	46.05	0.522	65.2	26
17	26.98	47.32	0.506	66.3	37
18	28.80	45.85	0.558	62.8	37
31	28.74	45.47	0.561	62.6	No impregnated
32	28.35	46.68	0.539	64.1	No impregnated

No. 35, No. 37; Controlled sample (no treating)

35	28.19	45.44	0.552	63.2	—
37	27.49	45.58	0.537	64.2	—

$$* \text{Total fractional void volume} = \left(1 - \frac{r_0}{\rho_0} \right) \times 100$$

r_0 = Apparent specific gravity in oven-dry.

ρ_0 = Real density of wood (=1.50).

2-2. 注入樹脂液

低縮合のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂

フェノールとホルムアルデヒドのモル比 1 : 2

{ フェノール 1,200 g
 ホルマリン (工業用 37%) 1,920 ml
 (s. g = 1.115) (2,140 g)
 20%水酸化ナトリウム水溶液 70 ml

Table 2. 処理に使ったブナ試験片の性質 (50 kg/cm²)
Properties of beech (BUNA) plates employed to treatment (50 kg/cm²).

Sample No.	気乾重量 Air-dried weight (g)	容 積 Volume (cm ³)	絶乾容積重 Apparent specific gravity in oven dry (g/cm ³)	空 げ き 率 *Total fractional void volume (%)	樹脂液濃度 Concentration of resin solution (%)
7	25.65	44.42	0.513	65.8	8
8	30.78	47.88	0.571	61.9	8
11	27.26	44.58	0.543	63.8	17
12	27.39	45.60	0.534	64.4	17
15	29.08	46.48	0.556	62.9	26
16	27.24	45.19	0.536	64.3	26
19	31.74	48.34	0.584	61.1	37
20	27.37	47.92	0.507	66.2	37
33	27.66	46.44	0.529	64.7	No impregnated
34	26.56	46.02	0.513	65.8	No impregnated

* See the note of Table 1.

はじめの pH 8.82
90°C 以上の湯浴中で 60 分間
反応
反応終了時の pH 8.40
反応後ただちに冷却し、希塩酸
で中和後、40°C で減圧濃縮した。
えられた樹脂の性質を Table 3 に
示した。

減圧濃縮後、メタノールでうす
め、それぞれ、8, 17, 26, 37%
の濃度にして注入に用いた。それ
らの性質は Table 4 に示した。

Table 4 中に示された性質の測
定法は次のとおりである。

(不揮発分の測定)

径 30cm のアルミホイルの皿
に約 250mg の試料をとり、精秤
後、ケット水分計 (100V 185W)
の赤外線球の下 10 cm で 30 分
間、5 cm で 30 分間加熱乾燥さ
せた後、残査重量を測定して求めた。

(密度の測定)

20°C の試料を 5 cc ピペットで秤量管内にとりその質量を求めた。

(界面張力の測定)

20°C でデュヌイの界面張力計によって測った。

(粘度の測定)

Table 3. 製造した樹脂の性質
Properties of prepared resin.

粘 度 Viscosity	15.0 c. p. (25°C)
不 揮 発 分 Non-volatile content (NVC)	43 %
Mole-size-index	320
中和後の pH pH after neutralization	7.01
濃縮後の粘度 Viscosity after condensed	14160 c. p. (25°C)
濃縮後の不揮発分 NVC after condensed	83 %

*Mole-size-index: This value was calculated as follow:

α grams of resin was taken into beaker, and water was added to resin drop by drop with stirring.

If β grams of water was added to resin untill resin and water mixture became turbid, "Mole-size-index" was calculated according to formula;

$$\frac{\beta}{\alpha} \times 100.$$

Table 4. 注入用樹脂メタノール溶液の性質
Properties of methanol solution of resin used for impregnation.

不揮発分 Non-volatile content (%)	密度 Density (20°C) (g/cm ³)	界面張力 Surface tension (20°C) (dyne/cm)	粘度 Viscosity (25°C) (c. p.)
8	0.837	28	3
17	0.887	29	5
26	0.933	31	7
37	0.984	32	8

25°C で B 型粘度計を用いて測った。

2-3. 浸漬注入処理

試験片 4 枚を器壁および相互に密着しないようにして容器に入れ、その容器を真空デシケーターに入れ、8～10 mmHg に 30 分間保ったのち、ただちに容器中に所定の樹脂液を注入し、真空ポンプを止めて常圧にもどし、そのまま浸漬して十分に樹脂液を浸透させて 4 時間放置してとり出した。そのあと溶媒を除去するため室温に 40 日間放置した後、3～15 mmHg、室温で 90 時間減圧乾燥した。

2-4. 加熱圧縮

40cm×40cm の熱板上にクッション紙、ステンレス鏡面板、離型紙、試料、離型紙、鏡面板、クッション紙の順におき、3 段プレスのうち 2 段を使って、1 段に試料 7 枚をならべ、一度に 14 枚圧縮した。圧縮圧は 5 kg/cm² と 50kg/cm² 温度は 150°C、時間は 20 分間。

2-5. 耐摩耗性試験

処理材を 20°C、65%RH のもとで 7 日間調湿したのち、テーパー試験機により摩耗による重量減少量を測定した (JIS-K-6902)。

重錘 500g、500 回転 (70 rpm)、サンドペーパー、テーパー S-33、耐摩耗性の評価としては、摩耗容積をもって示した。

$$\text{摩耗容積} = \frac{\text{摩耗重量減少量}}{\text{処理材の気乾容積重}}$$

2-6. 硬度試験

ブリネル硬度試験機により各試験片について 2 点ずつ測定した (JIS Z-2117)。

3. 結果および考察

注入による樹脂液の浸透量を示す注入率 (Impregnating retention)、加熱圧縮による圧縮の程度を示す圧縮率 (Compression rate)、処理材の絶乾容積重 (Apparent specific gravity of treated wood in oven-dry)、処理前のものにたいする処理材の容積重の増加率—容積重増加率) Rate of apparent specific gravity increase)、および処理材中の樹脂歩起—含脂率 (Resin retention in treated wood) を圧縮圧 5 kg/cm² で処理したものは Table 5 に、50kg/cm² で処理したものは Table 6 に示した。

3-1. 注入樹脂液濃度と含脂率との関係

Fig. 2 に示すように、処理材中の樹脂量は注入樹脂液濃度 (不揮発分) に比例して増加しており、圧縮圧による差はほとんどない。処理材中の樹脂の挙動に注目すると、木材中に樹脂液が浸透していき、木

Table 5. 処理材の性質
Properties of treated wood (5 kg/cm²).

Sample No.	注入樹脂液の濃度 NVC of resin solution used for impregnation (%)	注入率 Impregnating retention (%)	圧縮率 Compression rate (%)	処理材の絶乾容積重 Apparent specific gravity of treated wood in oven-dry (g/cm ³)	含脂率 Resin retention of treated wood (%)	容積重増加率 Rate of specific gravity increase (%)
5	8	85.5	0.3	0.614	7.6	8
6	8	107.6	-0.6	0.547	9.5	9
9	17	97.9	-3.6	0.618	18.7	14
10	17	101.5	-5.4	0.613	19.3	15
13	26	116.6	-7.1	0.629	34.5	25
14	26	110.5	-7.6	0.643	32.7	23
17	37	123.3	-7.3	0.706	50.0	40
18	37	87.9	-6.6	0.710	35.9	27
31			3.6	0.581		4
32			4.2	0.563		4

$$\text{Impregnating retention: } I_p = \frac{W_p - W_u}{W_0} \times 100$$

$$\text{Compression rate: } p = \frac{V_v - V_r}{V_u} \times 100$$

Apparent specific gravity of treated wood in oven-dry: $r_{r,0}$

$$\text{Resin retention of treated wood: } I_r = \frac{W_{r,0} - W_0}{W_0} \times 100$$

$$\text{Rate of apparent specific gravity increase: } R_r = \frac{r_{r,0} - r_0}{r_0} \times 100$$

W_p : Weight after impregnation.

W_u : Air-dried weight of wood before impregnation.

W_0 : Oven-dried weight of wood before impregnation.

V_u : Volume before impregnation.

V_r : Volume of treated wood.

r_0 : Apparent specific gravity of wood in oven-dry before impregnation.

$W_{r,0}$: Oven-dried weight of treated wood.

Table 6. 処理材の性質
Properties of treated wood (50 kg/cm²).

Sample No.	注入樹脂液の濃度 NVC of resin solution used for impregnating (%)	注入率 Impregnating retention (%)	圧縮率 Compression rate (%)	処理材の絶乾容積重 Apparent specific gravity of treated wood in oven-dry (g/cm ³)	含脂率 Resin retention of treated wood (%)	容積重増加率 Rate of specific gravity increase (%)
7	8	105.2	27.2	0.772	9.7	50
8	8	75.1	32.5	0.912	7.8	60
11	17	96.1	32.1	0.964	20.6	78
12	17	97.8	30.7	0.939	20.8	76
15	26	95.7	32.1	1.103	34.8	98
16	26	108.1	30.2	1.054	37.6	97
19	37	82.2	25.1	1.076	38.4	84
20	37	123.4	29.0	1.088	52.3	115
33			28.4	0.737		39
34			29.6	0.728		42

材内部空隙に、deposit あるいは、内部表面に吸着された樹脂液が、乾燥過程で大部分の溶媒を失い、加熱圧縮のときに、一部の樹脂は残っている溶媒中にとけこみ、加熱による粘度低下、ぼうちよう、圧縮による内部空隙容積の減少などによって、一部分は木材外に流れ出す。その流出量は測定することができなかったが、注入樹脂濃度が高いほど、その量は多かった。これらのことから、(1) 樹脂液が木材内部に浸透していく過程では、濃度変化がおこっていないこと、——いいかえれば、マクロな空隙への浸透では当然のことながら、溶液の選択的な浸入はおこっていないとおもわれる。(2) 圧縮は樹脂を木材内部

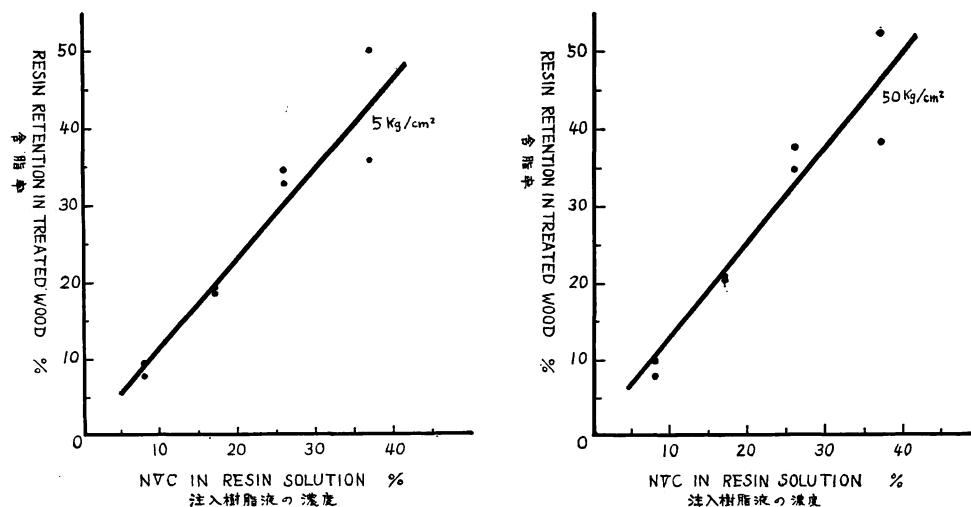


Fig. 2 注入樹脂液濃度と含脂率との関係
Relation between non-volatile contents in resin solution and resin retention in treated wood.

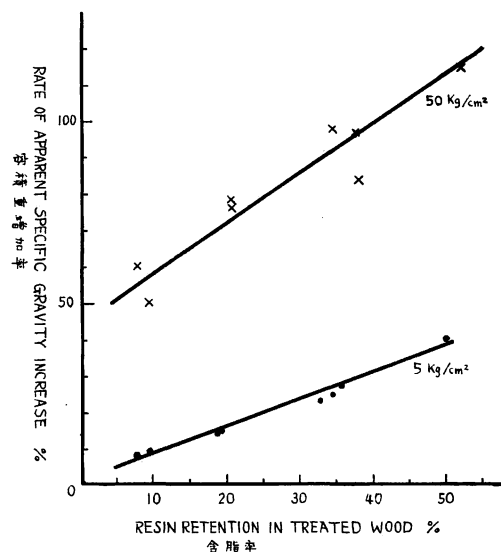


Fig. 3 容積重増加率と含脂率との関係
Relation between apparent specific gravity increase and resin retention in treated wood.

空隙におしこむような効果をもっている。そのために、圧縮圧が増しても外部におし出される樹脂の損失量はあまり変化しない。

3-2. 容積重増加率と含脂率

5 kg/cm² 圧縮のときと、50 kg/cm² 圧縮のときの関係を Fig. 3 に示した。

ともに含脂率の増加とともに容積重増加率も、ほぼ直線的に増加している。

容積重の増加は、圧縮による容積の減少と、注入による樹脂重量の増加によって生じたものである。圧縮圧が一定ならば圧縮による容積の減少が一定であると仮定することによって、容積重増加率 (R_r) は含脂率 (I_r) の簡単な一次式で与えられる。

$$R_r = s (I_r + 100) - 100$$

$$s = \frac{100}{100 - p}, \quad p = \text{Compression rate.}$$

5 kg/cm² の場合には、注入しないで圧縮した No. 31, 32 の圧縮比 p より $s=1.04$, 50 kg/cm² の場合にも同様に No. 33, 34 の圧縮比 p より $s=1.41$ と定めると次式が得られる。

$$5 \text{ kg/cm}^2 \quad R_r = 1.04 I_r + 4$$

$$50 \text{ kg/cm}^2 \quad R_r = 1.41 I_r + 41$$

Fig. 3 によれば 50 kg/cm² の直線の勾配はほぼ 1.4 であるが、5 kg/cm² の勾配は約 0.9 である。5 kg/cm² の場合には、容積重の増加割合は、圧縮による容積減少を注入を行なわない材と同じと仮定した値より小さくなっている。このことは Table 5 によってもあきらかなように、注入処理した 5 kg/cm² 圧縮のものは、容積が増加している。注入直後、あるいは圧縮直前の容積を測定しなかったため、正確なことは不明だが、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の注入により木材はかなり膨潤し、その膨潤量は 5 kg/cm² 程度の圧縮では、もとにもどらないことを示している。

3-3. 耐摩耗性

摩耗による容積減少量と含脂率との関係を Fig. 4 に示した。

50 kg/cm² 圧縮のものは素材、および無注入処理—50 kg/cm² 圧縮のものにくらべて、摩耗にたいする耐性は向上し、樹脂量の増加とともによくなっている。これは 50 kg/cm², 150°C, 20 分間の加熱圧縮のみで耐摩耗性にたいして、いくつかの効果をもち、それにさらに注入硬化したフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の効果が加わったものと考えられる。

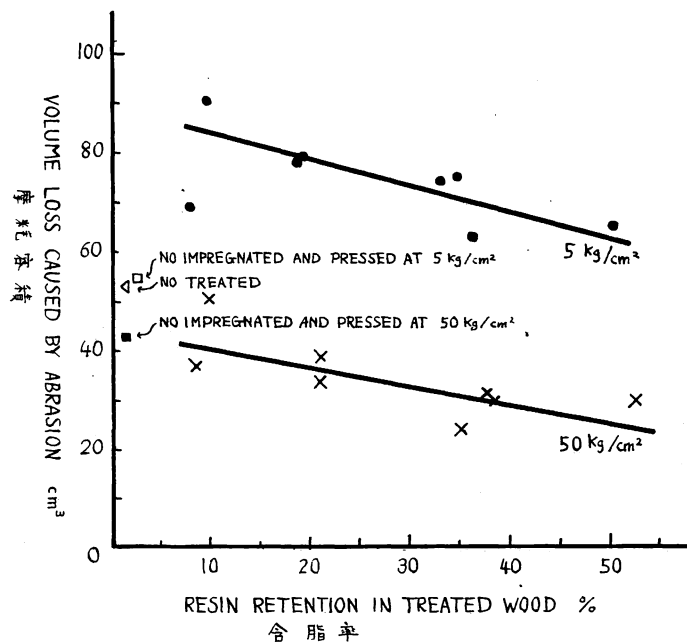


Fig. 4 含脂率と摩耗容積との関係
Relation between abrasion resistance and resin retention in treated wood.

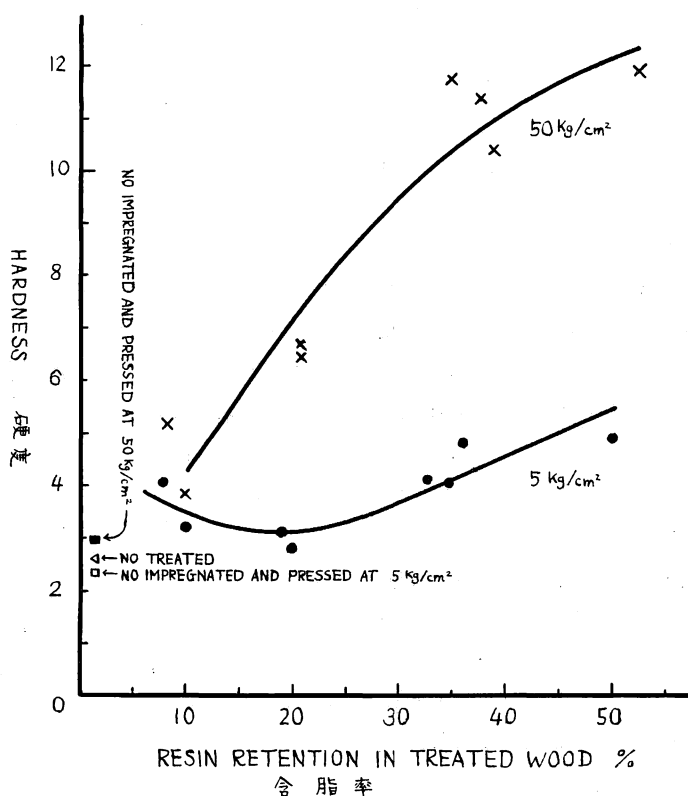


Fig. 5 含脂率と硬度との関係
Relation between hardness and resin retention in treated wood.

5 kg/cm² 圧縮のものは素材より耐性は劣っている。このことは、前に指摘したフェノール・ホルムアルデヒド樹脂による膨潤が 5 kg/cm² 圧縮ではもとにもどらず、かえって摩耗にたいする耐性を劣化させる結果になったものと考えられる。しかし、この場合でも樹脂量が増加するにしたがって、摩耗容積が減少していることは、50 kg/cm² の場合とともに、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂そのものの硬化物、あるいは、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂と木材との結合系が、耐摩耗性を向上させる効果をもっているものと考えられる。

3-4. 硬 度

硬度と含脂率との関係を Fig. 5 に示した。硬度についても、圧縮圧、含脂率との関係は、5 kg/cm² 圧縮の低含脂率の部分を除いて、耐摩耗性の項でのべたと同じような傾向を示している。

5 kg/cm² 圧縮の低含脂率の場合、硬度がまわっていることは、今後さらに検討されるであろう。

4. ま と め

グナ辺材に低縮合フェノール・ホルムアルデヒド樹脂を注入し、ホットプレスで加熱圧縮をして得られた処理材について検討した結果、次のことがわかった。

1. 処理材中の硬化樹脂量は浸漬注入に用いた樹脂液の濃度に比例する。

2. フェノール・ホルムアルデヒド樹脂液は木材をかなり膨潤させるので、圧縮圧を大きくしないと注入による膨潤を復元させることはできない。
3. 摩耗量、硬度の結果でわかるように、膨潤が復元していないと、機械的性質の改善は望めない。
4. 含脂率の増加は耐摩耗性、硬度を改良する。

**Study on Treated Wood with Synthetic Resin.
Relation between concentration of resin solution used for
impregnation and resin content in treated wood, and effect
of treatment on abrasion resistance and hardness.**

Jun TAKAGI

(Résumé)

Beech sap wood plates were impregnated with methanol solutions of phenol-formaldehyde resin, and were pressed at 150 degrees. The following results were obtained.

- 1) Amounts of cured resin in treated wood are in proportion to the concentration of resin solutions used for impregnation.
- 2) Low compression can not rectify the swelling of wood caused by resin impregnation.
- 3) Abrasion resistance of treated wood pressed at five kilograms per square centimetre was inferior to the property of non-treated wood. This seems to indicate that residual swelling has a bad influence upon the abrasion resistance.
- 4) The more the amount of cured resin in treated wood is increased, the better abrasion resistance and hardness become.