

奈良県産スギ材およびヒノキ材の寸法安定化技術の検討(第1報) —改良型グリオキザール樹脂による処理—

矢杉瑠美・愛須未紀^{*1}・有山麻衣子・増田勝則^{*2}・伊藤貴文^{*3}

ジプロピレングリコールを添加したグリオキザール樹脂溶液として、今回は従来タイプ(樹脂A)、ホルムアルデヒド非含有タイプ(樹脂B)、および樹脂Aにホルムアルデヒドキャッチャー剤(FC剤)を添加した溶液を用いて、県産スギ材に加圧注入処理を行い、寸法安定性の評価、ホルムアルデヒド放散量の測定、および曲げ試験を行った。その結果、樹脂Aによる処理木材は、相対湿度92%下で ASE_m 50%程度の高い値が得られ、さらに乾湿繰り返しを行っても飽水時の ASE_w は約50%の値を示した。一方、樹脂Bによる処理木材は、相対湿度92%下の ASE_m は最大でも36%で、さらに乾湿繰り返しにより飽水時の ASE_w は20%前後となったことから、寸法安定性能は樹脂Aよりも劣っていると判断した。また、樹脂AにFC剤を添加した場合は、樹脂Aのみの場合と比べ ASE_m はやや低下したものの、40%以上の値を示し、乾湿繰り返しを行っても寸法安定性能を維持していた。以上から、樹脂AにFC剤の添加が実用化に適すると考え、ホルムアルデヒド放散量を測定したところ、F☆☆☆☆の基準を満たした。さらに曲げ試験を行ったところ、FC剤の添加は強度性能には影響しないことが示された。

1. はじめに

木材は、乾燥条件下では放湿し収縮する一方、高湿条件下では吸湿し膨潤するという性質がある。このため、例えば無垢の板材を床暖房設備がある床に使用すると、冬季は暖房に伴い床材が乾燥し隙間や反りが発生する一方、夏季は多湿となり床材同士が突き上げて不陸になるなどのトラブルが出るおそれがある。

これまでに、当センターでは木材への寸法安定性付与に関する研究を数多く実施しており¹⁻⁸⁾、例えばグリオキザール樹脂処理木材は床材やバスタブ等への利用実績がある^{4,5)}。しかし、処理によるスギ材の脆弱化や有害なホルムアルデヒドの放散の問題があり、グリオキザール樹脂を無垢内装材等に適用するにあたっては改善の余地が残されている。

そこで、今回はホルムアルデヒドの放散を抑制することを目的として、県産スギ材を対象に、ホルムアルデヒド非含有のグリオキザール樹脂溶液やホルムアルデヒドキャッチャー剤を添加した樹脂溶液を用いて注入処理を行い、寸法安定性の評価、ホルムアルデヒド放散量の測定、および曲げ試験を行ったので報告する。

2. 材料および方法

2.1 材料

2.1.1 木材

(1) 寸法安定性の評価

接線方向(T) 30mm×放射方向(R) 30mm×繊維方向(L) 約1000mmの大きさにプレナーで仕上げた、二

方桁で無欠点のスギ辺材を6体用意し、次に繊維方向に連続した6mmの大きさの試験体を、それぞれ100個以上作製した。処理条件ごとに試験体は元の6体からそれぞれ1個ずつを選び合計6個を用いた。薬液注入前に105℃で24～48時間乾燥させ全乾とした。

(2) ホルムアルデヒド放散量試験

115mm(T)×15mm(R)×580mm(L)の大きさにプレナーで仕上げた、スギ辺材の板目板を9体用意した。

薬液注入前に20℃相対湿度65%下の恒温恒湿室に2週間程度放置し、気乾状態(含水率12%)とした。

(3) 曲げ試験

20mm(T)×20mm(R)×約1500mm(L)の大きさにプレナーで仕上げた、二方桁で無欠点のスギ辺材を10体用意し、次に繊維方向に連続した320mmの大きさの試験体を、それぞれ4体作製した。各処理条件に対して元の異なる10体を使用した。薬液注入前に20℃相対湿度65%下の恒温恒湿室に2週間程度放置し、気乾状態(含水率12%)とした。

2.1.2 薬剤

(1) グリオキザール樹脂、ジプロピレングリコールおよび触媒

グリオキザール樹脂として、三木理研工業(株)製の通常タイプのもの(リケンレジンRG-1WG以下、樹脂Aと記す)とホルムアルデヒド非含有タイプのもの(リケンレジンDEX-20以下、樹脂Bと記す)の2種類を使用した。

ジプロピレングリコール(三木理研工業(株)製以下、DPGと略す)は、樹脂AまたはBと重量比1:1～1.3で混合して使用した。さらに触媒として塩化マ

*1: 現、林業振興課 *2: 現、奈良公園事務所 *3: 現、京都府立大学大学院生命環境科学研究科

グネシウムを使用し、樹脂と DPG の不揮発分の合計に対し 6.4%の添加とした。以降このように調製した溶液を樹脂溶液という。

(2) ホルムアルデヒドキャッチャー剤の種類と添加濃度

ホルムアルデヒドキャッチャー剤(以下、FC 剤と略す)として、C-76(リケンレヂンキャッチャー剤 C-76)、C-40(リケンレヂンキャッチャー剤 C-40)、FC-TP(リケンレヂンキャッチャー剤 FC-TP)(いずれも三木理研工業(株)製)の3種類を用いた。FC 剤の効果を調べる際には、樹脂溶液濃度を 18%(樹脂 A 9%、DPG 9%)とし、ここに、C-76 および C-40 は、不揮発分が樹脂溶液重量に対して 1.26%、2.52%、3.78%の濃度となるよう、また FC-TP は水への溶解度が低いため 1.26%、1.89%の濃度となるよう FC 剤を添加した。

2.2 方法

2.2.1 寸法安定性の評価

(1) 注入処理

試験体の処理前重量および寸法を測定した後、樹脂溶液中に試験体を沈め、加減圧注入缶を用いて、 $-0.08 \sim -0.10$ MPa の減圧下で 1 時間、続いて $1.0 \sim 1.4$ MPa の加圧下で 2 時間、さらに常圧に戻した後 16 ~ 30 時間液中に放置した。溶液中から試験体を取り出し、注入後の重量および寸法を測定した後、室内で 2 日以上風乾した。その後、送風乾燥器で連続させて 40°C 24 時間、 80°C 6 時間、 100°C 6 時間の乾燥の後、最終的に 150°C を 4 時間維持して硬化させた。 105°C で恒量にし、処理後の重量と寸法を測定した。

この一連の操作において、重量は電子天秤を用いて 0.001g 単位で、寸法は T 方向および R 方向についてデジタルノギスを用いて 0.01mm 単位で測定した。以後、本報において重量および寸法はここに記載の方法で測定した。

試験体ごとに、処理前と注入後の重量および寸法から式 (1) により注入量、処理前後の重量および寸法から、式 (2) により重量増加率 (WPG)、式 (3) によりバルキング率 (B) を算出し、さらに同一条件で処理した 6 試験体の平均値を求めた。

(2) 寸法安定性の評価

無処理試験体および処理試験体は、 20°C 相対湿度 59% 雰囲気下で平衡状態になるまで放置し、重量と寸法を測定した後、引き続き 20°C 相対湿度 92% 雰囲気下で平衡状態になるまで放置し、再度、重量と寸法を測定した。それぞれの試験体に対して、式 (4) により吸湿時抗膨潤能 (ASE_m)、式 (5) により換算抗吸湿能 (MEE_R) を算出した⁸⁾。

(3) 乾湿繰り返し操作

樹脂 A および B の樹脂溶液、樹脂 A に C-76 を添加した樹脂溶液で処理した試験体に対して、2.2.1 (2) の操作後、蒸留水中に試験体を沈め、加減圧注入缶を用いて、 $-0.08 \sim -0.10$ MPa の減圧下で 1 時間、続いて 1MPa の加圧下で 2 時間、さらに常圧に戻した後 16 ~ 30 時間水中に浸漬した状態で放置した。水中から試験体を取り出し、飽水状態の重量および寸法を測定した。室内で 18 ~ 33 時間風乾し、送風乾燥器を用いて 105°C で 2 ~ 7 日間乾燥させ全乾にし、再度、重量および寸法を測定した。この一連の操作を 3 回繰り返した。式 (6) により吸水時抗膨潤能 (ASE_w)、式 (7) により換算抗吸水能 (RWA_R) を算出した⁸⁾。

2.2.2 ホルムアルデヒド放散量の測定

後述するように、寸法安定性の評価結果から樹脂 A 処理木材の寸法安定性能は、樹脂溶液濃度 10 ~ 20% が適すると判断されたため、ここでは濃度 18% (樹脂 A 9%、DPG 9%) の樹脂溶液を用いた。また同様に、寸法安定性の評価結果から、寸法安定性能の低下が少ないと判断された、FC 剤 C-76 または C-40 を添加することとし、添加量は不揮発分が樹脂溶液重量に対して 2.52% とした。

2.2.1 (1) に記載の方法で注入処理し、式 (1) により実際の体積あたりの注入量を算出すると共に、式 (8) により理論注入量を算出した³⁾。なお、木材の真比重は一般に樹種に依存せず、約 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ とされているため⁹⁾、ここでは真比重 (ρ_w) = 1.50 とした。注入後の試験体は、室内で 1 日風乾し、送風乾燥器で連続させて 40°C 24 時間、 70°C 24 時間、 80°C 7 ~ 11 時間の乾燥の後、最終的に 150°C を 2 時間維持して硬化させた。また処理後、木口両端の 30mm 程度および節を避けて、1 条件につき 3 試験体から 150mm (T) \times 15mm (R) \times 50mm (L) の試験体を 3 体ずつ、合計 9 体作製した。これらは直ちに袋に入れ密封し、 20°C の恒温室内で 1 日以上放置した。試験は JIS A 1460 に基づくデシケーター法により実施した。すなわち、デシケーター内に試験体を互いに接触しないように入れ、底部には 300mL の蒸留水を入れた結晶皿を置き、 20°C で 24 時間維持した。その後、蒸留水に溶け込んだホルムアルデヒド濃度をアセチルアセトン吸光光度法によって測定した。

2.2.3 曲げ試験

2.2.2 と同様の理由で、濃度 18% (樹脂 A 9%、DPG 9%) の樹脂溶液を用いた。また FC 剤については、後述するように、ホルムアルデヒド放散量の測定結果から C-40 よりも C-76 を添加した方がホルムアルデヒド放散量は少なかったため、ここでは C-76 を不揮発分が樹脂溶液重量に対して 2.52% となるように添加した。

$$\text{注入量 (g/cm}^3\text{)} = \frac{w_2 - w_1}{V_1} \times 100 \quad \dots(1)$$

w_1 : 処理前の重量(g)、 w_2 : 注入後の重量(g)、 V_1 : 注入後の体積(cm³)

$$\text{重量増加率 (WPG, \%)} = \frac{w_3 - w_0}{w_0} \times 100 \quad \dots(2)$$

w_0 : 処理前の全乾重量(g)、 w_3 : 処理後の全乾重量(g)

$$\text{バルキング率 (B, \%)} = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \times 100 \quad \dots(3)$$

a_0 : 処理前の全乾木口面積(cm²)、 a_1 : 処理後の全乾木口面積(cm²)

$$\text{吸湿時抗膨潤能 (ASE}_m\text{, \%)} = \frac{S_m^u - S_m^t}{S_m^u} \times 100 \quad \dots(4)$$

$$S_m^t (\%) = \frac{a_2 - a_1}{a_1} \times 100$$

S_m^u : 無処理試験体の木口面積膨潤率(%)、 S_m^t : 処理試験体の木口面積膨潤率(%)

a_1 : 処理後の全乾木口面積(cm²)、 a_2 : 吸湿後の木口面積(cm²)

$$\text{換算抗吸湿能 (MEE}_R\text{, \%)} = \frac{M^u - M_R^t}{M^u} \times 100 \quad \dots(5)$$

$$M_R^t (\%) = \frac{w_4 - w_3}{w_0} \times 100$$

M^u : 無処理試験体の吸湿率(%)、 M_R^t : 処理試験体の換算吸湿率(%)

w_0 : 処理前の全乾重量(g)、 w_3 : 処理後の全乾重量(g)、 w_4 : 処理試験体の吸湿後の重量(g)

$$\text{吸水時抗膨潤能 (ASE}_w\text{, \%)} = \frac{S_w^u - S_w^t}{S_w^u} \times 100 \quad \dots(6)$$

$$S_w^t (\%) = \frac{a_3 - a_1}{a_1} \times 100$$

S_w^u : 無処理試験体の木口面積膨潤率(%)、 S_w^t : 処理試験体の木口面積膨潤率(%)

a_1 : 処理後の全乾木口面積(cm²)、 a_3 : 吸水後の木口面積(cm²)

$$\text{換算抗吸水能 (RWA}_R\text{, \%)} = \frac{W^u - W_R^t}{W^u} \times 100 \quad \dots(7)$$

$$W_R^t (\%) = \frac{w_5 - w_3}{w_0} \times 100$$

W^u : 無処理試験体の吸水率(%)、 W_R^t : 処理試験体の換算吸水率(%)

w_0 : 処理前の全乾重量(g)、 w_3 : 処理後の全乾重量(g)、 w_5 : 処理試験体の飽水状態の重量(g)

$$\text{理論注入量 (g)} = \left(1 - \frac{w_0}{V_1 \cdot \rho_w}\right) \cdot V_1 \cdot \rho_1 \quad \dots(8)$$

w_0 : 注入前の全乾重量(g)、 V_1 : 注入後の体積(cm³)

ρ_w : 真比重(ここでは1.50とした)、 ρ_1 : 樹脂溶液の比重(g/cm³)

2.2.1(1) に記載の方法で注入処理し、式 (1) により実際の体積あたりの注入量を算出すると共に、式 (8) により理論注入量を算出した³⁾。注入後の試験体は、室内で5日間風乾し、送風器で連続させて40°C 24時間、80°C 15時間、100°C 15時間の乾燥の後、最終的に150°Cを7時間維持して硬化させた。その後、20°C 相対湿度 65%下の恒温恒湿室に4週間放置してから曲げ試験に供した。

曲げ試験は、JIS Z 2101に基づいて行った。スパンを280mmとし、中央集中荷重により試験を行い、最大たわみ量、曲げ比例限度応力および曲げ強さを求めた。

3. 結果および考察

3.1 寸法安定性の評価

樹脂 A、樹脂 B および樹脂 A に FC 剤 C-76 を添加した樹脂溶液で処理した場合について、図 1 に乾湿繰り返し操作前、図 2 に乾湿繰り返し操作後の結果を示す。樹脂溶液の濃度と WPG の関係は、いずれの薬剤でも直線的であった。

樹脂 A による処理木材では、 ASE_m は相対湿度 59% 下で 25% 前後であるが、相対湿度 92% 下では 50% 程度の高い値が得られた。さらに乾湿繰り返しを行ったところ、飽水時の ASE_w は 50% 程度であった。また、 ASE_m や ASE_w は WPG20 ~ 40% 付近で最大値を示す傾向にあり、 MEE_R は WPG20% 付近まではやや増加したが、それ以上は減少し負の値を示した。WPG20 ~ 40%、すなわち樹脂溶液濃度では約 10 ~ 20% において、最適な寸法安定性の付与が行えると考えられる。

一方で、樹脂 B による処理木材では、 ASE_m は相対湿度 59% 下で最大 15%、相対湿度 92% 下で最大 36% であり、樹脂 A 処理木材よりも低い値であった。また、樹脂溶液濃度の増加に伴う MEE_R の低下が顕著であった。さらに乾湿繰り返し操作により WPG が減少し、飽水時の ASE_w は樹脂 A 処理木材で最大 50% であるのに対して、樹脂 B 処理木材では 20% 前後であった。以上から、樹脂 B は樹脂 A よりも寸法安定性能は劣っていると判断した。

また、樹脂 A に C-76 を添加し処理した木材では、 ASE_m は相対湿度 59% 下で最大 30%、相対湿度 92% 下で最大 44% であり、樹脂 A 処理木材と比較すると大差はなかった。さらに、乾湿繰り返し操作による飽水時の ASE_w は、樹脂 A 処理木材と比較すると 5 ~ 16% 低いものの、40% 前後の値であり、寸法安定性能を維持していた。

次に、図 3 に 2.1.2 (2) に示した 3 種類の FC 剤を添加した樹脂溶液で処理したときの結果を示す。

WPG は、FC 剤の添加濃度が高いほどわずかに増加するが、これは FC 剤の添加重量に起因するものであると考えられる。また FC 剤の添加濃度の上昇に伴い MEE_R 、 ASE_m が低下する傾向であった。FC 剤自体に寸法安定化の効果はなく、 MEE_R の結果から吸湿性があると推測できる。しかしながら、C-76 および C-40 の添加濃度 2.52% までは、FC 剤添加なしの場合と比較すると ASE_m の減少が 3% 以下とわずかであった。

FC 剤 3 種で比較すると、C-76、C-40 の両者は、FC-TP よりもやや高い MEE_R 、 ASE_m が得られる傾向にあった。

3.2 ホルムアルデヒド放散量の測定

試験体の体積あたりの注入量は、樹脂 A のみの溶液で 0.77g/cm³、樹脂 A に C-76 を添加した溶液で 0.78g/cm³、C-40 の添加で 0.77g/cm³ であった。これは理論注入量の 97 ~ 99% に相当し、木材の空隙は樹脂溶液でほぼ満たされたと考えられる。

このように調製された 3 種類の処理木材について、ホルムアルデヒド放散量を測定した結果を図 4 に示す。

FC 剤の添加によりホルムアルデヒド放散量は大幅に減少した。フローリングの日本農林規格 (平成 25 年) のホルムアルデヒド放散量の基準によると、樹脂 A のみの処理木材では 5.5mg/L で F ☆ であったが、樹脂 A に FC 剤 C-76 を添加すると 0.2 mg/L、C-40 の添加では 0.3mg/L となり、いずれも F ☆☆☆☆ となった。一般的に FC 剤は木材表面へ塗布されるが、今回の結果から、樹脂溶液に混合し加圧注入しても、ホルムアルデヒド放散量の低減効果が発現することが明らかになった。

3.3 曲げ試験

試験体の体積あたりの注入量は、樹脂 A のみの溶液で 0.76g/cm³、樹脂 A に C-76 を添加した溶液で 0.77g/cm³ であった。これは理論注入量の 98 ~ 99% に相当し、試験体にはほぼ均一に処理がされたと考えられた。

図 5 に曲げ試験の結果を示す。

無処理木材に比べ、樹脂 A 処理木材は、曲げ強さおよび最大たわみ量が低下した。また無処理木材では、曲げ強さが曲げ比例限度応力の約 1.7 倍と高い数値を示したが、樹脂 A 処理木材では、曲げ強さと曲げ比例限度応力がほぼ同等の数値であった。これらの結果は既報告^{6,7)}と類似している。無処理木材では木材特有の粘り強さが見られるのに対して、樹脂 A 処理木材で粘り強さが減少し脆弱になったと判断された。一方で C-76 の添加を行っても、曲げ強さ、曲げ比例限度応力、最大たわみ量は、樹脂 A 処理木材とほぼ同等の結果であり、C-76 の添加は強度性能に影響しないことが示された。

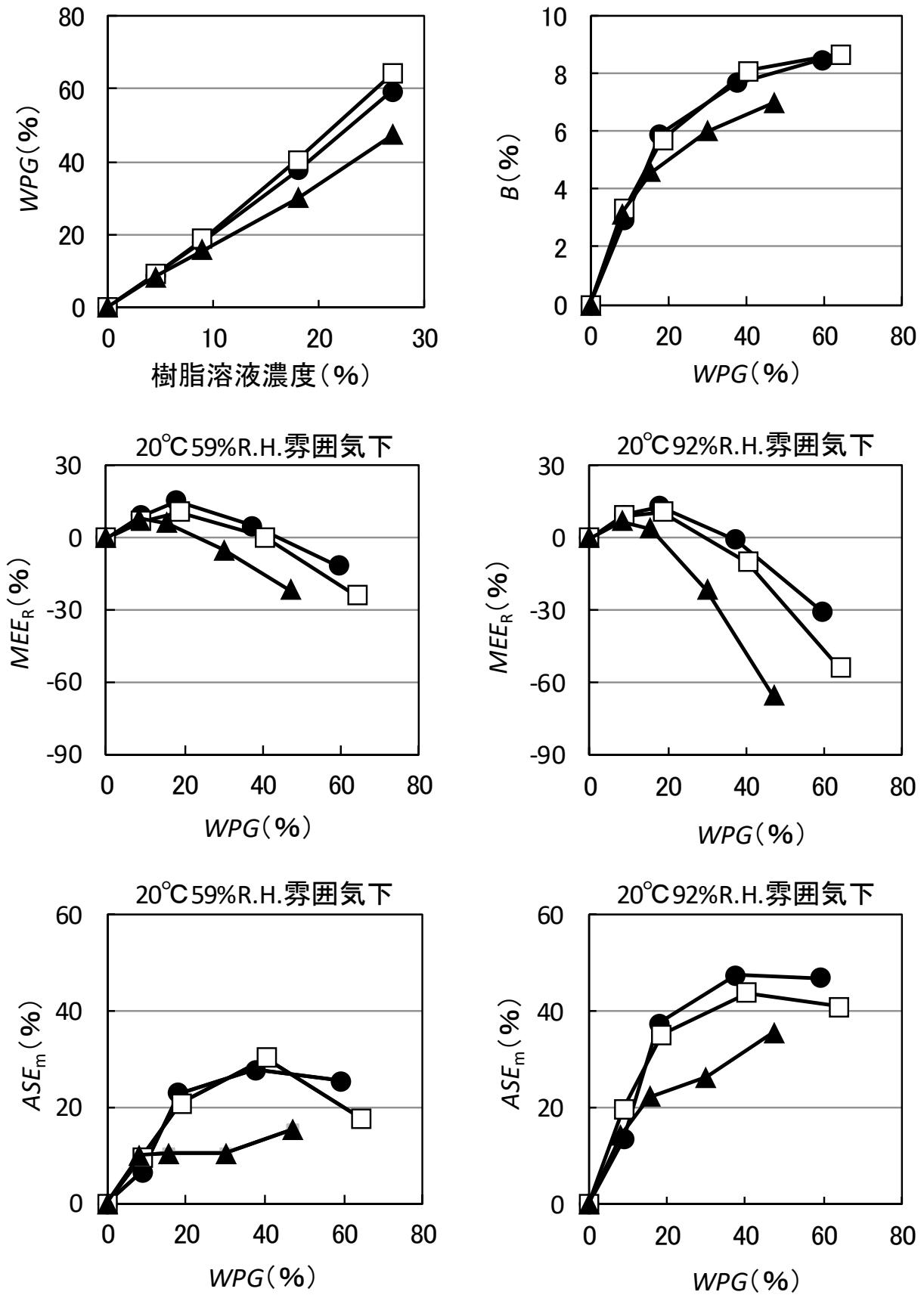


図1 樹脂溶液濃度と WPG、WPG と B、MEE_R および ASE_m の関係 (乾湿繰り返し操作前)

●—樹脂A □—樹脂A+(C-76)添加 ▲—樹脂B

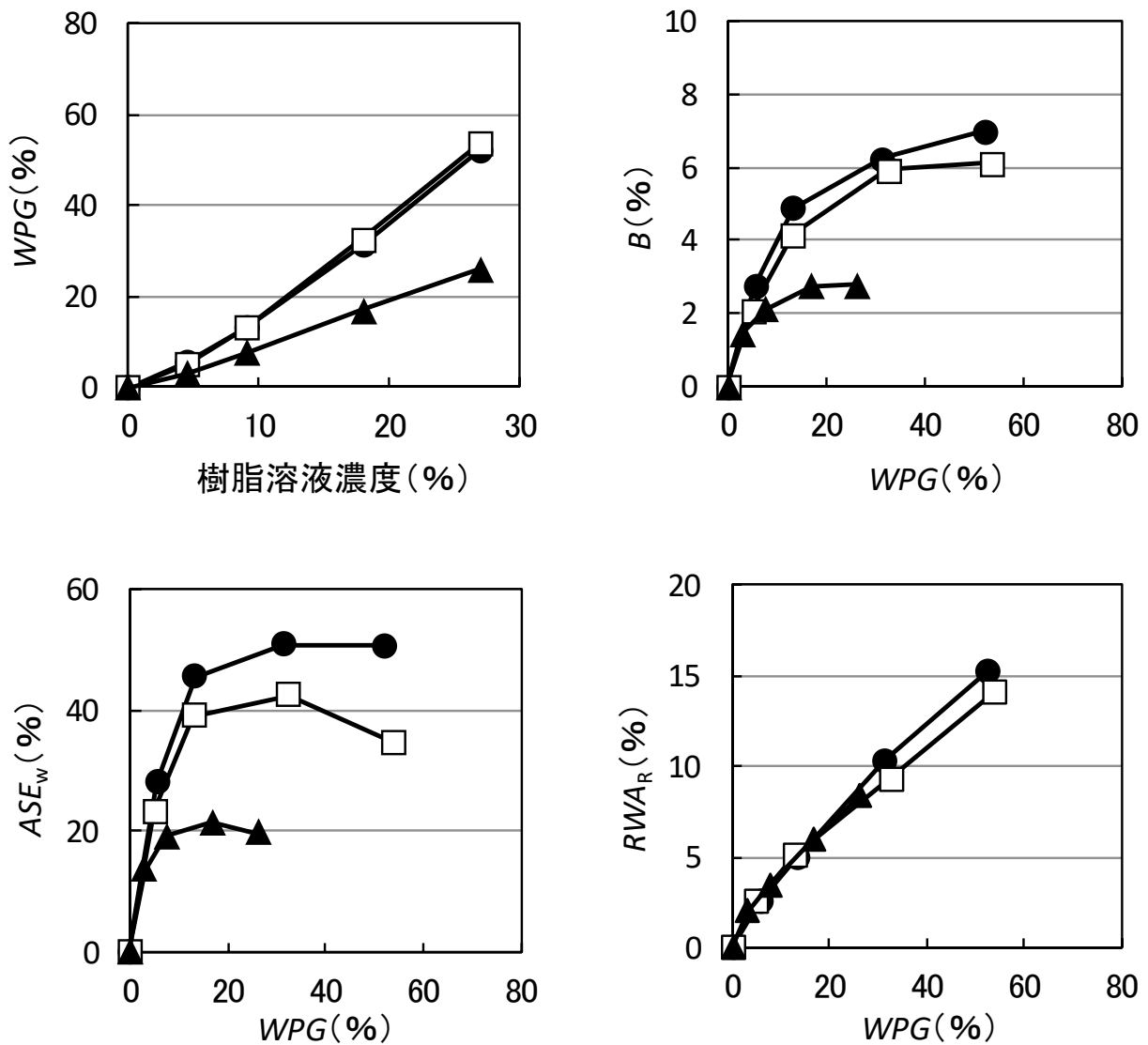


図2 樹脂溶液濃度と WPG 、 WPG と B 、 RWA_R および ASE_w の関係
(乾湿繰り返し操作3回後)

● 樹脂A □ 樹脂A+(C-76)添加 ▲ 樹脂B

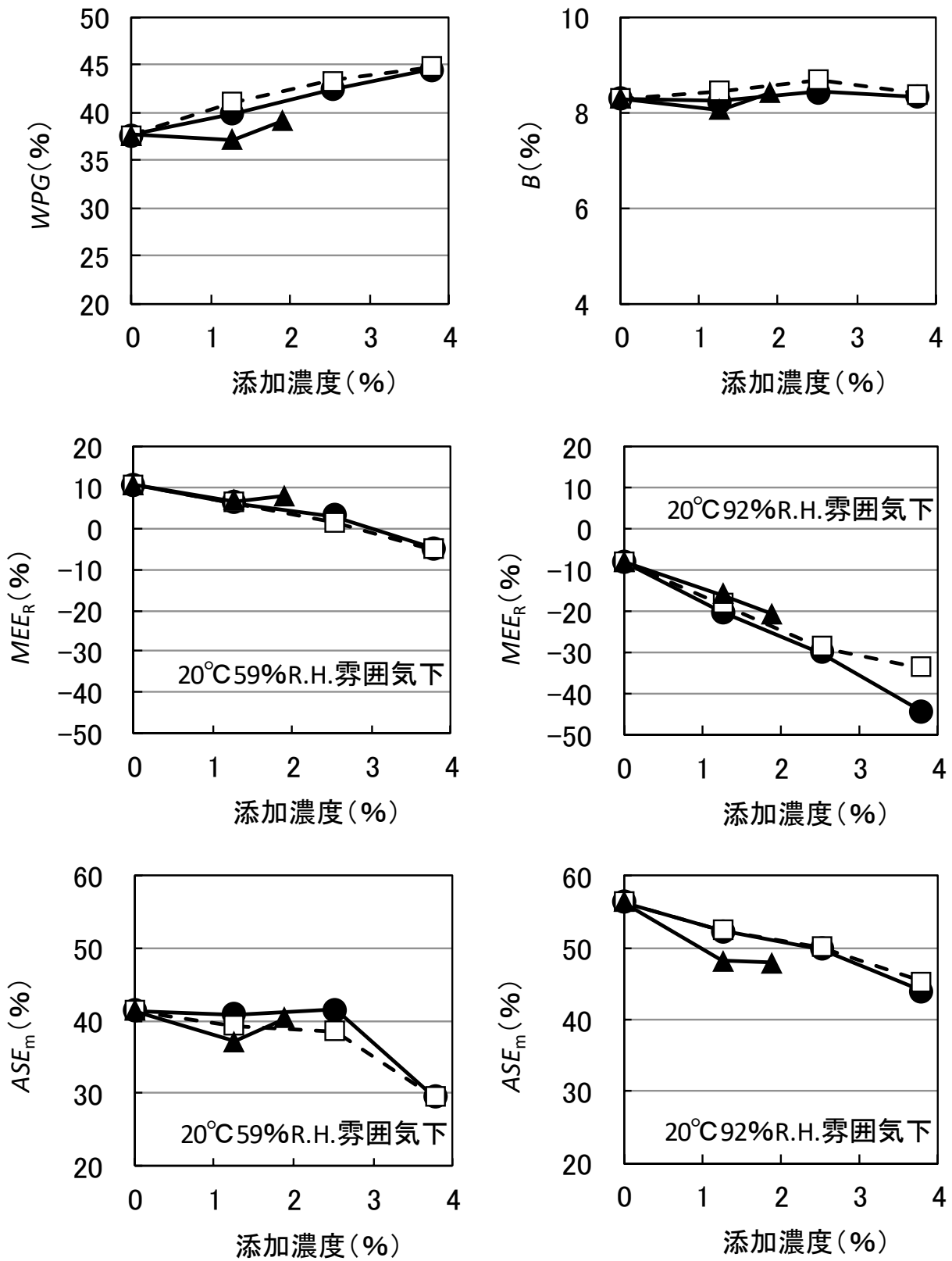


図3 ホルムアルデヒドキャッチャー剤 (FC 剤) の添加濃度と WPG 、 B 、 MEE_r および ASE_m の関係

●— C-76 -□- C-40 ▲— FC-TP

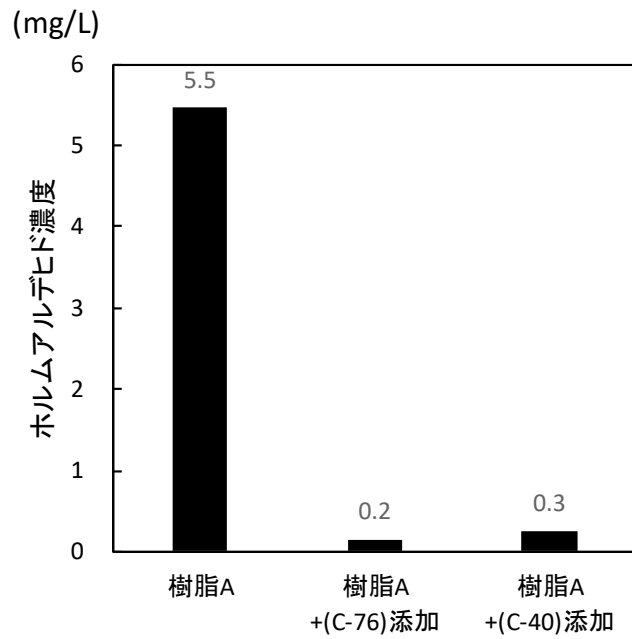


図4 ホルムアルデヒド放散量
注：平均値 (n= 3)

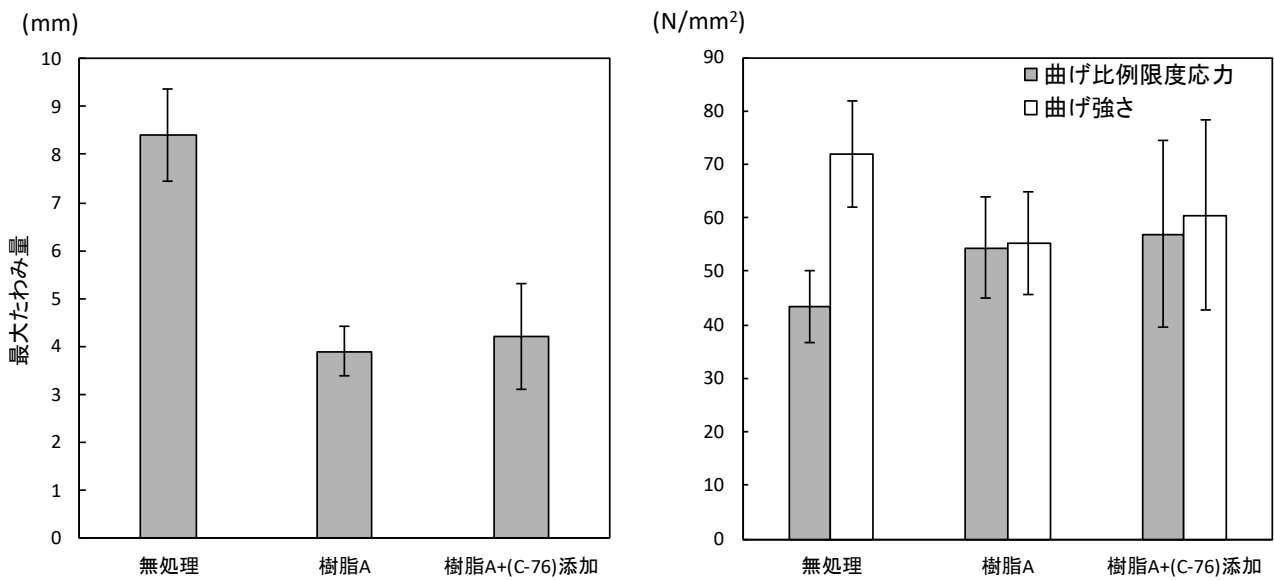


図5 曲げ強度
注：平均値 (n=10)、エラーバーは標準偏差を示す

4. まとめ

従来のグリオキザール樹脂(樹脂A)、ホルムアルデヒド非含有のグリオキザール樹脂(樹脂B)、および樹脂Aにホルムアルデヒドキャッチャー剤(FC剤)を添加した樹脂の溶液を、県産スギ材に加圧注入した。得られた処理木材に対して、寸法安定性の評価、ホルムアルデヒド放散量の測定、および曲げ試験を行ったところ、以下の結果となった。

- ①樹脂Aで処理した木材では、相対湿度92%下での ASE_m はWPG40%付近で50%前後の高い値が得られ、さらに乾湿繰り返しを行ったところ、飽水時の ASE_w も約50%の値を示した。
- ②樹脂Bで処理した木材では、 ASE_m は相対湿度59%下で15%、相対湿度92%下で36%とやや低く、さらに乾湿繰り返し操作により ASE_w は20%前後となったことから、樹脂Bの寸法安定性能は樹脂Aよりも劣っていると判断した。
- ③樹脂AにFC剤を添加し処理した木材では、樹脂Aのみの場合と比べ、 ASE_m がやや低下したものの、40%以上の値を示した。さらに乾湿繰り返し操作によるWPG、B、 ASE_w の低下は少なかった。また、FC剤C-76およびC-40の添加濃度2.52%までは、FC剤添加なしと比較すると相対湿度59%下での ASE_m の減少が3%以下とわずかであった。
- ④ホルムアルデヒド放散量は、FC剤添加なしで処理した場合5.5mg/Lであったのに対して、C-76添加で0.2mg/L、C-40添加で0.3mg/Lであり、FC剤添加により、フローリングの日本農林規格に定めるF☆☆☆☆の基準を満たした。
- ⑤曲げ試験の結果は、最大たわみ量、曲げ比例限度応力、曲げ強さにおいて、樹脂Aのみと樹脂AにC-76を添加した場合は、ほぼ同等の数値であった。C-76を添加しても強度性能に影響しないことが示された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、薬剤の提供をしていただきました三木理研工業(株)に厚く感謝いたします。

引用文献

- 1) 伊藤貴文. 奈良県: 樹脂含浸による木材の表面硬化と寸法安定処理方法. 特開平 03-253303. 1991-11-12.
- 2) 伊藤貴文: グリオキザール樹脂による木材の寸法安定化処理[V]: グリオキザール樹脂と多価ア

ルコール類との混合液で処理した木材の寸法安定性能と吸湿性能. 木材工業. 50(10), 455-459(1995)

- 3) 伊藤貴文, 石原茂久: グリオキザール樹脂処理による木材の寸法安定化: 寸法安定性の発現に関する二、三の考察. 材料. 45(4), 390-396(1996)
- 4) 伊藤貴文, 当麻毅: 樹脂含浸処理した薄挽き板の性能(II): 床暖房用フローリングとしての利用(その2). 奈良県林試木材加工資料. 20, 8-10(1991)
- 5) 伊藤貴文ほか: グリオキザール樹脂処理材を用いたバスタブの試作. 奈良県林試木材加工資料. 21, 22-25(1992)
- 6) 伊藤貴文: グリオキザール系樹脂処理材の強度性能. 奈良県林試木材加工資料. 20, 11-18(1991)
- 7) 伊藤貴文: グリオキザール系樹脂処理材の強度性能(第2報): DPGの混合比と処理材の強度性能について. 奈良県林業試験場研究報告. 24, 40-48(1994)
- 8) Y. Iwamoto, T. Itoh and K. Minato: Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride. Part2. Mechanism of dimensional stabilization. *J Wood Sci.*, 51, 601-606(2005)
- 9) 浅野猪久夫編: 木材の辞典. 初版, 東京, 朝倉書店, 1982, 109.

(2019年3月29日 受理)

