

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2報)*¹ —アジピン酸およびアジピン酸塩による処理—

矢杉瑠美・愛須未紀*²・有山麻衣子・増田勝則*³・伊藤貴文*⁴

アジピン酸二アンモニウム(A)の水溶液、およびそれを溶媒としてアジピン酸(B)を溶解した水溶液(A+B)を、奈良県産スギ材およびヒノキ材に加圧注入した。小試験体を用いた場合、(A)および(A+B)による処理で、相対湿度59%下におけるASEはスギおよびヒノキで50%以上、相対湿度92%下ではスギで40%前後、ヒノキで50%前後となり、高い寸法安定性が付与できることが明らかになった。さらに、実大材への(A+B)による処理で、相対湿度59%下においてASEはスギで61%、ヒノキで60%と高い寸法安定性が得られた。このことから、床暖房設備のある床等、木材の寸法安定性が高く要求される用途へも利用可能な薬剤である可能性が示された。

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で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きた。その中で、ジカルボン酸を用いた研究も行われてきたが¹⁻⁵⁾、ジカルボン酸の1種であるアジピン酸は木材に高い寸法安定効果をもたらすものの⁴⁾、水に難溶であり、エタノール等を溶媒とする必要があるため、加圧注入処理には適さない等、実用化に課題が残っていた。

そこで、今回はアジピン酸を水溶化させ、木材に加圧注入処理し、寸法安定性を付与することを試みた。その際、アジピン酸の塩が水に溶けやすいことに着目し、その水溶液を溶媒にしてアジピン酸を溶解させた。県産スギ材およびヒノキ材を対象に、これらの水溶液を木材中に含浸させることで充填処理を行い、寸法安定性等の評価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) 小試験体

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およびヒノキ辺材を6体ずつ用意し、次に繊維方向に連続して6mmの大きさに切り出し、それぞれ100個以上の試験体を作製した。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) 実大材

115mm(T) × 15mm(R) × 約4000mm(L)の大きさにプレナーで仕上げた、スギ辺材およびヒノキ辺材の板目板を6体ずつ用意し、次に繊維方向に節を避けて500mmの大きさに切り出した。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個ずつを用いた。実際の製造工程を念頭におき、長い寸法の材料への処理を想定して、薬液注入前に木口面をエポキシ樹脂で封じた。その後、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

寸法安定性を付与する薬剤として、アジピン酸二アンモニウム(以下、(A)と記す)とアジピン酸(以下、(B)と記す)(ともに和光純薬工業(株)製)を用いた。溶媒は水を使用した。注入薬液は(A)の水溶液、および(A)と(B)を混合した水溶液について、表1の配合割合でそれぞれ調製した。(A)と(B)の混合においては、まず(A)の水溶液を作り、そこに(B)を溶解させた。以下、この溶液を(A+B)と記す。小試験体への処理には、表1に示したすべての薬液を用いた。また、実大材には小試験体を用いた試験の結果等を鑑み、表1の③と⑤の薬液を用いた。

2.2 方法

2.2.1 注入処理

試験体の処理前重量および寸法を測定した後、薬液に試験体を沈め、加減圧注入缶を用いて、-0.07～-0.10MPaの減圧下で1時間、続いて1.0～1.2MPaの加圧下で2時間、さらに常圧に戻した後15～27時間液中に静置した。溶液中から試験体を取り出し、注入

*1: 本研究の一部は第69回日本木材学会年次大会(函館2019)において発表した。

*2: 現、林業振興課 *3: 現、奈良公園事務所 *4: 現、京都府立大学大学院生命環境科学研究科

後の重量および寸法を測定した後、室内で7日以上風乾した。その後、送風乾燥器で、小試験体については連続させて40℃ 24時間、70℃ 6時間、および105℃ 200時間、実大材については40℃ 24時間、70℃ 15時間、および105℃ 10日間の乾燥後、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、小試験体は0.001g単位で、実大材は0.01g単位で測定し、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。

2.2.2 寸法安定性の評価

無処理試験体および処理試験体は、20℃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℃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)により抗膨潤能(ASE)、式(5)により抗吸湿能(MEE)を算出し⁶⁾、その後同一条件で処理した6試験体の平均値を求めた。なお、処理による吸湿性の変化については、式(5)のMEE以外に、式(6)に示したMEE_Rを用いる場合もある。今回は、使用する(A)と(B)の薬剤が吸湿性をもつことから、処理木材全体の重量を基

表1 薬剤の配合割合(薬液濃度)

番号	アジピン酸ニアンモニウム(A)		アジピン酸(B)	
	mol/L	(wt.%*2)	mol/L	(wt.%*2)
①	0.8	(14.4)	-	-
②	1.4	(25.2)	-	-
③*1	1.8	(32.4)	-	-
④	2.1	(37.8)	-	-
⑤*1	0.4	(7.2)	0.4	(5.8)
⑥	0.8	(14.4)	0.6	(8.8)
⑦	1.2	(21.6)	0.6	(8.8)

*1 : 実大材への注入処理で使用

*2 : 重量パーセント

$$\text{注入量 (g/cm}^3\text{)} = \frac{w_2 - w_1}{v_1} \times 100 \quad \dots(1)$$

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)

準として、式 (5) の *MEE* で評価することとした。

3. 結果および考察

3.1 小試験体による寸法安定性の評価

図1に小試験体を用いた場合について結果を示す。注入量は $0.76 \sim 0.85 \text{g/cm}^3$ で理論注入値の 98 ~ 99% であったことから、注入処理により木材の空隙はほぼ薬液で満たされたと考えられた。

薬液濃度と *WPG* の関係は、いずれの薬剤についても直線的であった。一方、*WPG* と *B*、*MEE*、*ASE* については、いずれも直線関係ではなく、*WPG* の増加に伴って増加割合が減る傾向がみられた。薬液濃度が高くなると、細胞壁内に侵入できない余剰の薬剤が細胞内腔に存在し、それらがバルキングや寸法安定化に寄与しなかったためと考えられる。

次に、(A) と (A+B) を比較すると、*B*、*MEE*、*ASE* とともに (A+B) の方が高かった。伊藤らがすでに示しているように^{4,5)}、ジカルボン酸処理による寸法安定性の発現は主にバルキング効果によるものと考えられており、高い *B* を示した (A+B) が (A) よりも、より高い *ASE* を示したと考えられる。*WPG* が 20% 程度の処理、すなわ

ち薬液濃度が 0.8 mol/L (13 ~ 14wt.%) による処理で、相対湿度 59% 下の *ASE* は、(A) で 55%、(A+B) で 60% であり、スギ、ヒノキとも同様の結果となった。*ASE* が 55% あるいは 60% とは、処理をすることで、木材が吸湿により膨潤する量を半分以下にまで低減できたことを意味し、実用化技術として有望といえる。また、*WPG* の増加に伴い *MEE* が増加している。これは、細胞壁内に入り込んだ (A) と (B) のカルボキシル基等が、木材構成成分であるセルロースの水酸基等と水素結合し、水が吸着できるサイトが減ったため、吸湿性の低下につながったと推定される。一方、相対湿度 92% 下では相対湿度 59% 下よりも *MEE* および *ASE* の値が低下した。この原因として、今回の処理では、高湿度下で起こる細胞壁内での水の多分子層吸着を抑制する効果が低いこと、また細胞壁内に入り込んだ (A) や (B) 自体も吸湿すること等が関与すると考えられる。

以上の小試験体での結果から、(A) は水に容易に溶解するため、今回試みた範囲内では高濃度での処理が可能であるが、相対湿度 92% 下において *WPG* が増加しても *ASE* が上昇しないことから、表1の③の薬液が寸法安定性付与に最も有効と判断した。一方、(A+B) による処理では、表1の⑥および⑦の配合は冬期に常温の水への溶解が困難であったため、実用性を考慮し

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

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

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(cm^2)、 a_2 : 吸湿後の木口面積(cm^2)

$$\text{抗吸湿能}(MEE、\%) = \frac{U_0 - U}{U_0} \times 100 \quad \dots(5)$$

U_0 : 無処理試験体の吸湿率(%), U : 処理試験体の吸湿率(%)

$$\text{換算抗吸湿能}(MEE_R、\%) = \frac{M^u - M_R^t}{M^u} \times 100 \quad \dots(6)$$

$$M_R^t (\%) = \frac{w_2 - w_1}{w_0} \times 100$$

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)

て⑤を最適と考えた。そこで、この2条件について実大材への試験を行うこととした。

3.2 実大材による寸法安定性の評価

表2に実大材について結果を示す。

小試験体への注入量を100%とすると、実大材では67～84%であり、木材中に部分的に薬剤の未浸潤部分が存在する可能性が示唆された。

(A)を表1の③、すなわち1.8mol/L (32.4wt.%)の濃度で注入した試験体の場合、相対湿度59%下においてASEはスギで28%、ヒノキで23%となり、小試験体による結果(ASE約60%)よりも値が大きく低下した。また、相対湿度92%下で調湿中に、試験体表面から水が滴る現象が発生し、実用上問題になると思われるため試験を中止した。小試験体での調湿時はこの現象は見られなかったが、実大材の表面には余剰の薬剤が高濃度で存在し、高湿度下で潮解性を示した可能性がある。

一方、表1の⑤、すなわち(A)と(B)を各0.4mol/L、合計濃度13wt.%で注入した試験体は、相対湿度59%下においてASEはスギで61%、ヒノキで60%と高い寸法安定性を示した。実大材では小試験体よりも注入量がやや少なかったが、ASEは小試験体による結果とほぼ一致している。ASEが60%あるいは61%とは、処理をすることで、木材が吸湿により膨潤する量を4割程度にまで低減できたことを意味し、床暖房設備のある床等、木材の寸法安定性が高く要求される用途においても、活用の見込みがあると思われる。

また、相対湿度92%下ではASEはスギで30%、ヒノキで31%となり、小試験体の結果よりもやや低くなったが、木材表面に水滴の発生はなく良好な状態であった。

なお、アジピン酸およびアジピン酸塩を用いた処理は、寸法安定性がバルキングにより発現するため、注入後に高温による硬化工程が不要であり、この点は製造上有利である。一方、木材との間に化学結合が生じておらず、水に濡れると薬剤の溶脱のおそれがある。今後、乾湿繰り返し操作により溶脱に関する確認を行うと共に、表面塗装等の工夫を検討する必要がある。この点は今後の検討課題である。

4. まとめ

アジピン酸二アンモニウム(A)の水溶液、およびそれを溶媒としてアジピン酸(B)を溶解した水溶液(A+B)を、県産スギ材およびヒノキ材に加圧注入した。得られた結果をまとめると以下の通りである。

①小試験体を用いた試験の結果、(A)および(A+B)に

よる処理で、相対湿度59%下におけるASEはスギおよびヒノキで50%以上、相対湿度92%下ではスギで40%前後、ヒノキで50%前後となり、高い寸法安定性が付与できることが明らかになった。

②実大材に対して、(A)を表1の③、すなわち1.8mol/L (32.4wt.%)の濃度で処理をした場合、相対湿度59%下におけるASEは20%台と低かった。さらに相対湿度92%下において木材表面に水滴が発生した。余剰の薬剤が潮解性を示したと考えられる。

③一方、実大材に対して、表1の⑤、すなわち(A)と(B)を各0.4mol/L、合計濃度13wt.%で注入した試験体は、相対湿度59%下においてASEはスギで61%、ヒノキで60%と高い寸法安定性を示した。相対湿度92%下ではASEはスギで30%、ヒノキで31%と、ASEはやや低くなったが、木材表面に水滴の発生はなく良好な状態であった。

以上の結果を受け、今後は、(A+B)による処理を中心に、床暖房設備のある床等、木材の寸法安定性が高く要求される用途への実用化に向けて、検討を継続する予定である。

引用文献

- 1) 伊藤貴文. 奈良県: 木材の寸法安定性を高める方法およびその方法による改良木材. 特開平 08-336812. 1996-12-24.
- 2) 伊藤貴文: 不飽和ジカルボン酸による木材の寸法安定化, 奈良県林業試験場研究報告, 29, 8-14 (1999)
- 3) 岩本頼子, 伊藤貴文: アゼライン酸拡散処理による木材の寸法安定化 (第1報), 奈良県林試木材加工資料, 28, 25-29 (1999)
- 4) 伊藤貴文: アゼライン酸充填処理による木材の寸法安定化, 奈良県林業試験場研究報告, 25, 37-45 (1995)
- 5) 岩本頼子, 伊藤貴文: アゼライン酸拡散処理による木材の寸法安定化 (第2報), 奈良県林業試験場研究報告, 29, 41-48 (1999)
- 6) 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)

(2019年3月29日 受理)

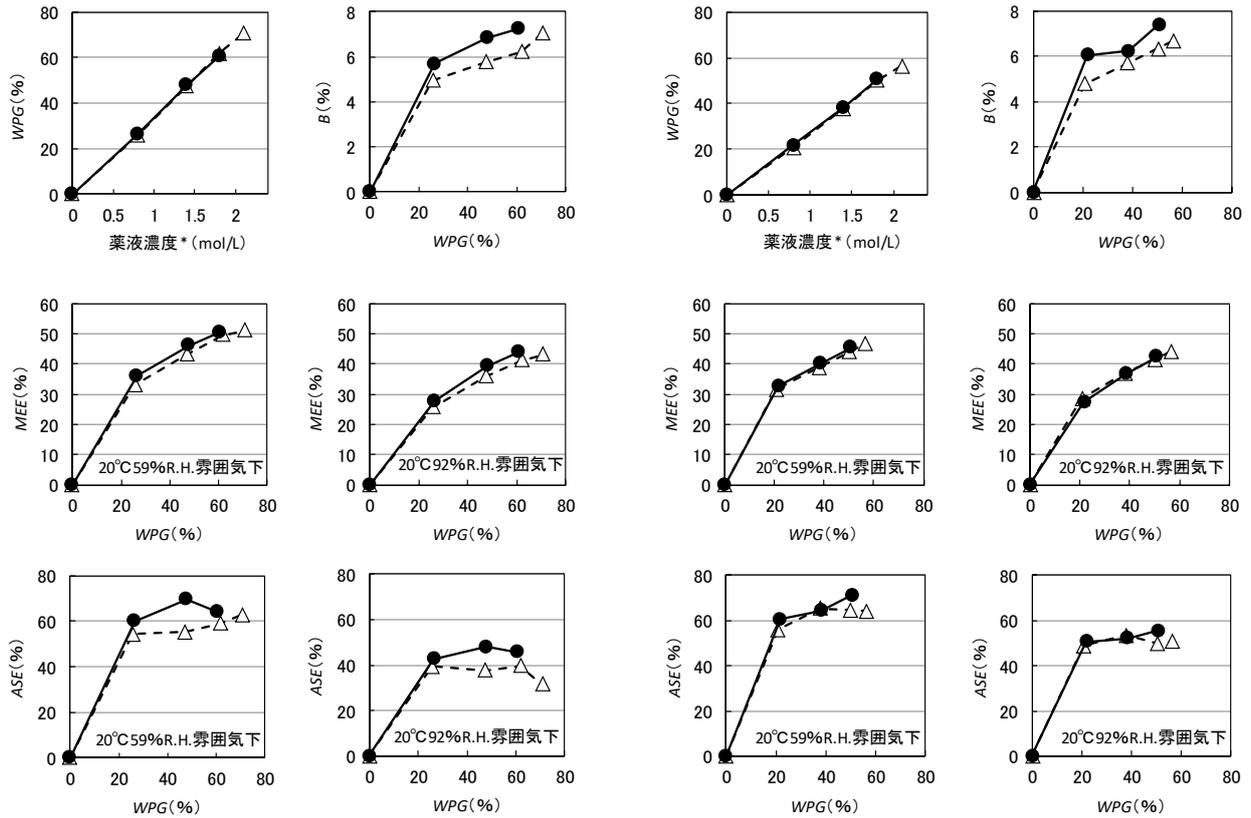


図1 薬液濃度*とWPG、およびWPGとB、MEE、ASEの関係
 -△- (A) ● (A+B)

* : (A) と (B) を混合して使用した場合は、両者を合算した濃度である。

表2 実大材に処理した時の注入量、WPG、B、MEE、ASE

		薬液濃度*1		注入量 (g/cm ³)	WPG (%)	B (%)	20°C59%R.H. 雰囲気下		20°C92%R.H. 雰囲気下	
		mol/L (wt.%*2)					MEE (%)	ASE (%)	MEE (%)	ASE (%)
スギ	(A+B)	0.8	(13.1)	0.64	20	5.1	50	61	21	30
	(A)	1.8	(32.4)	0.62	55	6.4	47	28	—	—
ヒノキ	(A+B)	0.8	(13.1)	0.60	15	4.3	56	60	6	31
	(A)	1.8	(32.4)	0.51	37	5.3	23	23	—	—

* 1 : 図1脚注に同じ

* 2 : 重量パーセント

