

## 〈資 料〉

### 化学修飾により付与される寸法安定性と樹種との関係

伊藤貴文

10樹種の心材および2樹種の辺材に対して、寸法安定化機構の異なる3とおりの化学修飾法を用い、同一の薬液濃度で処理を行った。その結果、心材と辺材では付与される寸法安定性に差が認められなかった。一方、樹種間の差異は、カルボキシエチルチオコハク酸やアゼライン酸処理において明らかで、グリオキザール樹脂処理では小さかった。木材の見かけの密度と、処理によって付加される重量増加率との間には明確な関係があり、密度が高くなると重量増加率は低くなった。処理に伴い発現するバルキング率を無処理時の木材の全膨潤率で除した値は、重量増加率と直線的な関係にあり、また、ASEと重量増加率も直線的な関係にあった。しかし、ASEと重量増加率との関係にあっては、グリオキザール樹脂処理は他の2つの処理よりも、その傾き(ASE/重量増加率)が緩やかであった。これは、同処理が架橋の形成を伴っているためと推察されるが、密度が高く、大きな重量増加率が付与しにくい樹種に対しては、同処理が効果的であることを示している。

#### 1. はじめに

著者は木材に寸法安定性を付与することを主な目的として、簡便な化学修飾法の開発を行い、今までにいくつかの処理方法を提案してきた<sup>1-7)</sup>。それらの研究は主にスギ、ヒノキの辺材を供試木材として、処理に伴い発現する寸法安定性等の評価を行ってきたが、実用化あるいはそれを旨とした研究開発が進むにつれて、いろいろな樹種に対応する必要が高まってきた。

そこで、本報では10樹種の心材および2樹種の辺材に対して、当センターで開発した3つの化学修飾法を用いて処理を行い、得られた結果から寸法安定化機構に関する若干の知見を得たので報告する。

#### 2. 材料と方法

##### 2.1 供試木材と化学修飾前の処理

供試木材には、スギおよびヒノキの辺材と心材、ベイツガ、ベイマツ、スプルー、ラジアタパイン、オーク、ブナ、カエデおよびホワイアッシュの心材を用いた。気乾状態で約30mm(T)×30mm(R)×6mm(L)に切削加工した後、105℃の送風乾燥器中で24時間乾燥させ、全乾状態で試験片の重量およびT、R、L方向の寸法を測定し、見かけの全乾密度を求めた。

##### 2.2 化学修飾薬剤の調製

寸法安定化機構が異なると考えられる3つの化学修飾法、すなわち、カルボキシエチルチオコハク酸(CETSA)

処理、アゼライン酸処理ならびにグリオキザール樹脂処理を実施した。CETSA処理には日本油脂(株)から提供されたノバアシッド(CETSAをエタノールと水の1:7(体積比)混合溶媒で20%に希釈した溶液)を原液のまま用いた。アゼライン酸の20%溶液は、和光純薬工業(株)の化学用試薬(Practical Grade)を、エタノールと水の8:2混合溶媒で希釈して調製した。また、グリオキザール樹脂は大日本インキ化学(株)のベッカミンDC-W(不揮発分率45%)を用い、それに同濃度のジプロピレングリコール(DPG)水溶液を同重量混合し、さらに両者の不揮発成分に対して6.3%の塩化マグネシウムを触媒として添加した。最後に水で希釈することで、樹脂とDPGの不揮発成分率を20%に整えた。この薬剤による化学修飾をここではグリオキザール樹脂処理という。

##### 2.3 化学修飾

それぞれの薬液に木材試験片を漬け込んだ後、加圧注入缶を用いて、40hPaの減圧下に2時間、続いて、1.37MPaの加圧下に2時間おいて、注入を終えた。ただし、アゼライン酸処理にあっては、溶媒中のエタノールの蒸発を最小限に抑えるために、減圧時間を30分とした。その後、常圧に戻し、室温で薬液中に一晩静置した後、試験片を取り出し、表面を紙タオルで軽くぬぐい、そのときの重量およびT、R方向の寸法を測定した。次に示す(1)式を用いて、薬液中の不揮発成分が全て反応後の試験片に残ると仮定して、理論上の重量増加率(TWI)を算出した。

$$TWI(\%) = (W_w - W_d) / W_d \cdot D \cdots (1)$$

ここで、 $W_d$ 、 $W_w$ はそれぞれ、注入前の全乾重量と薬液注入直後の試験片の重量で、 $D$ は薬液の濃度（不揮発分率、%）を示す。したがって、 $D$ はCETSA処理およびアゼライン酸処理では20、グリオキザール樹脂処理では塩化マグネシウム触媒を考慮して、21.3とした。

続いて、送風乾燥器を用いて、60℃で30時間予備乾燥をした後、80℃で15時間、110℃で10時間、さらに150℃で5時間維持し、反応を終えた。

### 2.4 寸法安定性の評価

化学修飾を終えた試験片について、その重量とT、R方向の寸法を測定し、処理に伴う重量増加率と、次に示す(2)式によりバルキング(B)を求めた。

$$B(\%) = |T_1 \cdot R_1 / (T_0 \cdot R_0) - 1| \times 100 \cdots (2)$$

ここで $T_0$ 、 $R_0$ はそれぞれ、処理前の全乾状態でのT、R方向の寸法、また、 $T_1$ 、 $R_1$ は化学修飾後のそれらを示す。

その後、薬液を注入したのと同様の条件で、水を加圧注入し、それぞれの樹種で、無処理試験片および処理試験片ごとに、全乾状態から飽水に至るまでの木口面での全膨潤率を求め、次の(3)式を用いて、ASEを算出した。

$$ASE(\%) = (1 - S_t / S) \times 100 \cdots (3)$$

ここで、 $S$ は無処理試験片の、 $S_t$ は処理試験片の木口面での全膨潤率を示す。

## 3. 結果と考察

### 3.1 樹種、化学修飾法と付与される寸法安定性

樹種ごとに発現する寸法安定性を図1に示す。スギとヒノキに関しては、心材とともに辺材にも化学修飾を

施したが、心材と辺材の間で発現する寸法安定性に差は認められなかった。一方、樹種による差は明らかで、用いた樹種の中では、針葉樹材の方が広葉樹材よりも高いASEが得られた。また、化学修飾法においても差が認められた。すなわち、CETSA処理やアゼライン酸処理ではASEは40~80%の範囲に広がった。それに対して、グリオキザール樹脂処理では樹種間での差が比較的小さく、ASEは50~70%の範囲であり、他の二つの処理に比べて、針葉樹材では高いASEが得られなかったが、その一方で、広葉樹材に対しては、50%程度かそれ以上の値が得られた。

このように、ある樹種では極めて高い寸法安定性が発現する化学修飾法でも、樹種が異なれば、期待するほど

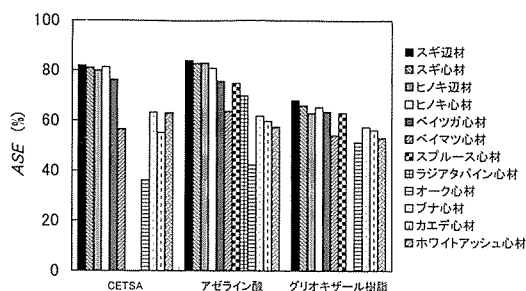


図1 3つの化学修飾法により付与される寸法安定性と樹種との関係

の効果が得られないことが明らかになった。この結果について、解析と考察を行うことにした。

なお、図1において、CETSA処理のスプルス心材とラジアタパイン心材、グリオキザール樹脂処理のラジアタパイン心材のデータがないのは、試験を実施しなかったため、処理による効果がなかった(ASE=0%)という意味ではない。

### 3.2 重量増加率と木材試験片の全乾密度との関係

処理前の全乾密度と化学修飾に伴う重量増加率との関係を図2に示す。図に示した点線は、前出の(1)式を用いて、薬液の注入量と薬液の濃度から求めた理論上の

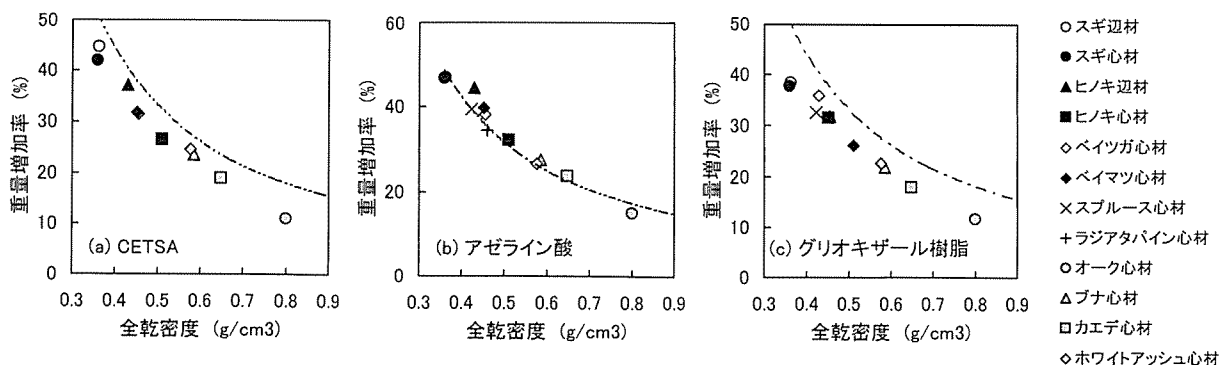


図2 木材試験片の全乾密度と付与される重量増加率

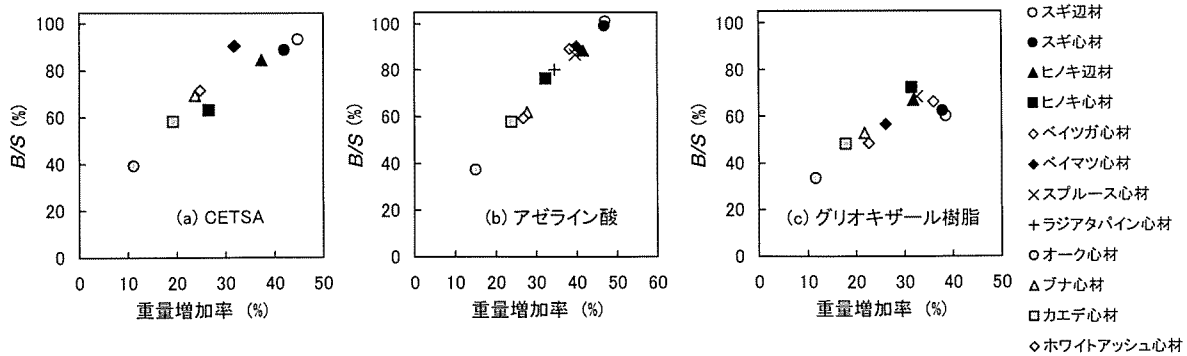


図3 重量増加率と比バルキング (B/S) との関係

重量増加率の近似曲線であり、プロットはそれぞれの樹種ごとに求めた実際の重量増加率を示している。全乾密度が高い樹種では低い樹種に比べて、空隙が少ないために、単位体積当たりの注入量が少なくなることと、木材試験片の重量が大きいため、同一の濃度の薬剤を用いても付与される重量増加率は小さくなった。

化学修飾法による差も認められた。アゼライン酸処理では(1)式により求めた理論値と実際の重量増加率がほぼ一致したのに対して、CETSA処理やグリオキザール樹脂処理では、実際の値が理論値よりも低くなった。これは、アゼライン酸処理が縮合等の反応を伴わないと考えられている<sup>7)</sup>のに対して、CETSA処理では木材と薬剤とのエステル化<sup>3)</sup>、グリオキザール樹脂処理では樹脂間で、あるいは樹脂がDPGや木材成分中の水酸基とエーテル化する<sup>1)</sup>と考えられており、縮合により生じた水が系外に放出されるために、実測値が理論値よりも低くなったと推察される。

ここで、CETSA処理やアゼライン酸処理で80%前後の高い寸法安定性が得られた樹種について考えると、それは密度が低い樹種に限られ、高い重量増加率が得られていた。反対に密度が最も高く、大きな重量増加率が得られなかったオーク心材ではその効果は低かった。これらの処理は、グリオキザール樹脂処理とは異なり、架橋

の形成がなく、それらの寸法安定性発現がバルキングに大きく依存していると考えられている。バルキングが寸法安定性発現の主要因である場合、実質的に意味がある程度の寸法安定性、例えば、ASE=50%を得るには、比較的大きなバルキングを得る必要があり、また、それには数十%の重量増加率が必要であろうことは、PEG処理等、既往の研究結果からも充分予想できるが、その詳細については次項3.3以降で考察する。

3.3 重量増加率とバルキングとの関係

樹種によって全膨潤率が大きく異なるので、寸法安定性の発現について、樹種間での検討を行う場合、処理に伴って付与されるバルキングをそのまま比較することは有意ではないと思われる。そこで、バルキング (B) を全膨潤率 (S) で除して、全膨潤率の影響を排除することを試みた。ここでは、B/Sを比バルキングという。

図3に重量増加率と比バルキングとの関係を示す。CETAS処理とアゼライン酸処理では、比バルキング率は重量増加率とほぼ直線的な関係にあった。グリオキザール樹脂処理でも、重量増加率が30%付近までは、直線的な関係にあった。このことは、寸法安定性発現の一つのファクターであるバルキングを、比バルキングとすることで、樹種の影響を排除して、重量増加率との関係で討論できることを意味している。

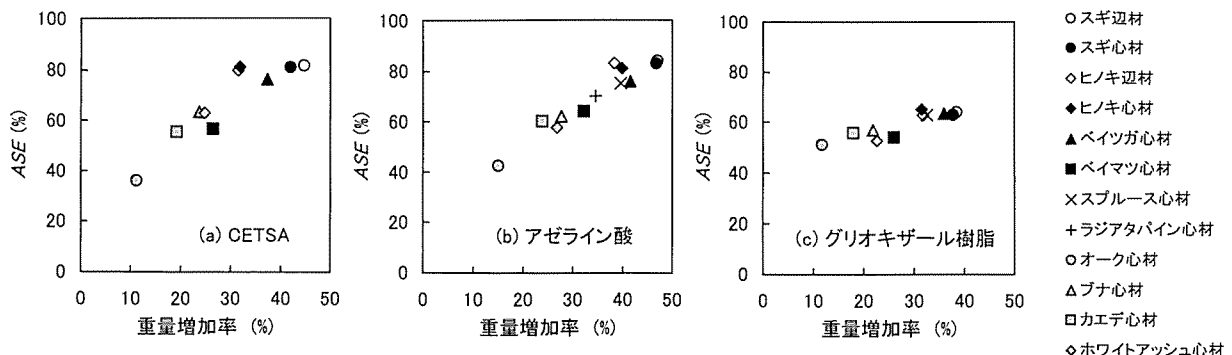


図4 重量増加率と寸法安定性との関係

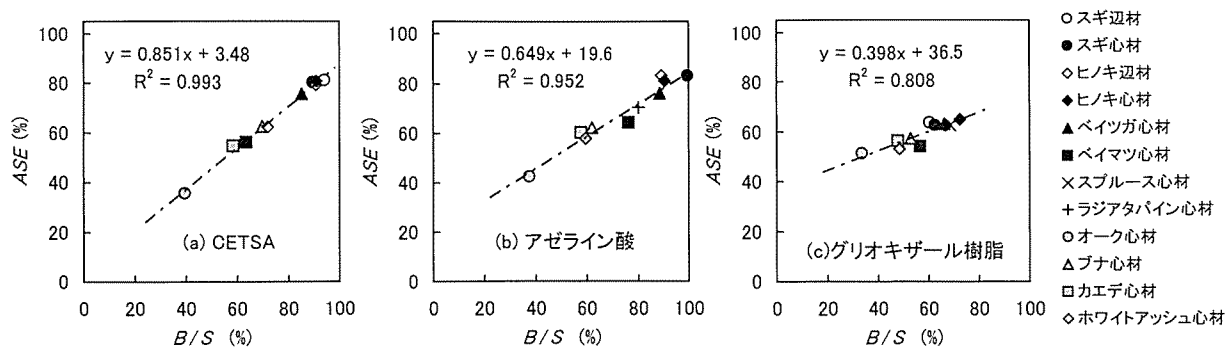


図5 比バルキング率とASEとの関係

3つの処理を比べると、重量増加率が30%付近までは、CETSA処理でわずかに高い比バルキングが得られるが、ほとんど差がないと言って良い。それを超えるところでは、グリオキサール樹脂処理は他の処理と異なり、その比バルキングはほとんど変化しなかった。架橋の形成が、ある程度以上の比バルキングの増加を抑制した可能性もある。

### 3.4 重量増加率、比バルキングと寸法安定性との関係

図4に重量増加率とASEとの関係を示す。CETSA処理とアゼライン酸処理では、重量増加率が低くなるにつれて、ASEは直線的に低下した。これは、重量増加率と比バルキングとの関係(図3)に非常に類似しており、これらの処理ではバルキングが寸法安定性に極めて大きな影響を及ぼしていることが分かる。一方、グリオキサール樹脂処理では他の2つの処理に比べて、重量増加率が低下し、付与されるバルキング率が低下しても、ASEは大きく低下しなかった。

グリオキサール樹脂処理では、スギおよびヒノキ材に対して、濃度を変えることで重量増加率の異なる一連の処理木材を得たときにも、同様な傾向が認められている。この現象から著者は、同処理における寸法安定性発現の主要因として、架橋の形成を推論している<sup>1)</sup>が、本実験の結果からも同様の推察ができる。

そこで、図5に示すように、比バルキングとASEとの関係を求めたところ、いずれの処理においても、両者の間には直線的な関係が得られ、バルキングが寸法安定性の発現に関与していることが確かめられた。しかし、グリオキサール樹脂処理においては、他の2つの処理よりも傾きが小さく、バルキングを0に外挿したときの値、すなわちy切片の値が大きくなったことから、架橋等、バルキング以外の要因が寸法安定性発現に寄与していることが示唆された。

## 4. おわりに

10樹種の心材と、その中の2樹種(スギ、ヒノキ材)にあつては辺材を供試木材として、寸法安定化機構が異なると考えられる3つの化学修飾法を用いて、同一濃度での処理を実施した。

その結果、心材と辺材の間には、付与される寸法安定性に差が認められなかった。一方、樹種による差は明らかであったが、その中であつてグリオキサール樹脂処理では、CETSA処理やアゼライン酸処理よりも樹種間の差が小さかった。処理に伴う重量増加率は、木材の全乾密度と密接な関係にあり、密度が高い木材ではそれは小さくなった。発現するバルキングをそれぞれの樹種の全膨潤率で除し、比バルキングを求めることで、樹種の影響が排除できた。比バルキングは重量増加率と直線的な関係にあり、また、寸法安定性の指標であるASEと重量増加率との関係も直線的であつた。CETSA処理やアゼライン酸処理では、ASEと重量増加率の関係は、比バルキングと重量増加率の関係に極めて類似しており、比バルキングとASEの間には高い直線性が得られた。これらの処理による寸法安定性の発現には、樹種に関わりなく、バルキングが大きく寄与していることが明らかになった。一方、グリオキサール樹脂処理では、重量増加率が低くても、それ以外の2つの化学修飾法ほどには、付与される寸法安定性は低下しなかった。グリオキサール樹脂処理においても、比バルキングとASEの間には直線的な関係が認められたことから、バルキングは寸法安定性の発現に寄与しているが、他の2つの処理よりもその近似直線の傾きは明らかに小さく、また、それを0に外挿した値(y切片)が大きくなったことから、同処理の寸法安定性の発現には架橋など、バルキング以外の要素が寄与する割合が高くなっていると推察された。

CETSA処理やアゼライン酸処理でも、その濃度を高めることで、高密度の木材に高い寸法安定性を付与できると思われるが、溶解度や薬剤コストの問題があるので、そのような材料に対しては、グリオキザール樹脂処理で対処することが実際的であると思われる。

### 参考文献

- 1) 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)、379-405 (1996)
- 2) 伊藤貴文：グリオキザール樹脂処理による木材の化学修飾. 木材工業. 57 (12)、544-551 (2002)
- 3) 伊藤貴文、加藤賢二、西村真人：トリカルボン酸による木材の寸法安定化 (第1報)：カルボキシエチルチオコハク酸による処理. 奈良県林試研報. 28、1-6 (1998)
- 4) 伊藤貴文、加藤賢二、西村真人：トリカルボン酸による木材の寸法安定化 (第2報)：カルボキシエチルチオコハク酸およびそのナトリウム塩による処理. 奈良県林試研報. 28、7-14 (1998)
- 5) 伊藤貴文、加藤賢二、西村真人：トリカルボン酸による木材の寸法安定化 (第3報)：触媒添加および反応時間延長の効果. 奈良県林試研報. 28、15-21 (1998)
- 6) 伊藤貴文、加藤賢二、西村真人：トリカルボン酸による木材の寸法安定化 (第5報)：カルボキシメチルチオコハク酸処理. 奈良県林試研報. 29、15-21 (1999)
- 7) 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. 奈良県林試研報. 25、37-45 (1995)  
(2002年12月17日受理)