

外装材として用いられる熱帯産材の湿潤性におよぼす 促進耐候試験の影響

岸野 正典

中野 隆人^{*1}

Artificial Weathering Effects on Wettability of Tropical Woods for Outdoor Purposes

Masanori KISHINO

Takato NAKANO

Changes in wettability of tropical woods for outdoor purposes were investigated during artificial weathering up to 600 h. On the whole, the wettability of specimens decreased upon exposure up to 20 h; above that they increased. Changes in wettability during artificial weathering differed by wood species. The IR spectra and stereoscopic micrographs suggested that the differences in wettability between species were estimated due to the structural changes on the surface during artificial weathering, whereas the increase in wettability was due to chemical changes.

Key words: wettability, artificial weathering, contact angle, infrared spectroscopy, structural changes

湿潤性, 促進耐候試験, 接触角, 赤外分光分析, 構造変化

外装材として用いられることの多い熱帯産材について、600時間までの促進耐候試験に伴う湿潤性の変化を観察した。概して、供試材の湿潤性は暴露20時間まで減少し、その後増加した。湿潤性の変化は樹種によって異なっていた。IR分析や実体顕微鏡観察の結果、暴露に伴う材表面の湿潤性の増加は露出したセルロースおよび吸着された水分の両方に由来する水酸基の増加に起因し、その樹種間の相違は構造的な要因によるものと推察された。

1. はじめに

近年、比較的比重の高い木材が南アメリカやアフリカ、東南アジアから日本に輸入され、外装材として用いられている。屋外での用途において木材は様々な環境の変化に曝され、結果として様々な度合いの色の变化や表面の荒れが起こる。外装材に用いられる木材の表面性状の変化を定量的に把握するこ

とは実用上重要である。

木材の湿潤性も重要な表面性状の一つである。しかし、耐候試験に伴う湿潤性の変化に関する論文は限られている。唯一、KalninsとFeist¹⁾によって、耐候試験に伴う湿潤性の変化は木材成分の化学的な変化の観点から考察されているだけである。

本報告は外装材として用いられることの多い熱帯

産材について、促進耐候試験に伴う湿潤性の変化を表面の化学的および構造的変化から述べたものである。なお、本報告はHolzforschung誌²⁾に掲載されたものの要約である。

2. 実験方法

2.1 供試材

次の熱帯産材を用いた: *Acacia auriculiformis* (カマバアカシア), *Shorea* spp. (バンキライ), *Dipteryx* spp. (クマル), 相対的に高い比重の *Tabebuia* spp. (イペ高比重材), 相対的に低い比重の *Tabebuia* spp. (イペ低比重材), *Eucalyptus marginata* (ジャラ), *Dipterocarpus* spp. (クルイン) および *Eucalyptus robusta* (テリハユーカーリ)。第1表に用いた材の気乾比重と初期接触角を示す。なお、繰り返し数は1とした。

接触角の測定および実体顕微鏡観察に供した試片は半径方向 2mm × 接線方向 25mm × 繊維方向 55mm に裁断した。IR 測定に供した試片は半径方向 2mm × 接線方向 12mm × 繊維方向 55mm に裁断した。試片は 20℃, 相対湿度 (RH) 65% で恒量に達するまで調湿した。また、セルローズ試料として口紙を IR 測定に用いた。

2.2 促進耐候試験

スガ試験機 (株) 製キセノンロングライフウェザーメーター WEL-6XS-HC-BE・S を用いて促進耐候試験を行った。機器の放射照度は 390 W m⁻² であった。キセノンアーク灯を用いた模擬日光に試片を暴露した。屋外での降雨を想定し、蒸留水の噴霧 18 分間を含む 120 分間の暴露を 1 サイクルとし、600 時間まで促進耐候試験を行った。このような条件の下、ブラックパネルの温度は 63℃ であった。所定時間 (20, 50, 100, 200, 300, 400 および 600 時間) 暴露された試片は 20℃, RH65% の恒温恒湿室内に 1 昼夜以上静置し、以下の測定に供した。

2.3 接触角の測定

CCD カメラおよび画像処理ソフト付き (株) エルマ社製投影型接触角測定装置 360LCD/890 を用いて接触角を測定した。ライトと CCD カメラの間にあるステージ上に試片を置き、マイクロピペットを用いて 2 μm³ の水滴を試片の暴露面上に滴下した。10 秒ごとの映像を自動的にコンピューターに取り込み、その後水滴と材表面間の左側の接触角を測定した。各試片につき 3 点測定し、滴下 10 秒後の接触角を用いて、平均値を計算した。

第1表 促進耐候試験前の試片の気乾比重と接触角

Table 1. Contact angles and specific gravities of specimens before exposure.

樹種 Species	気乾比重 Specific gravity (g cm ⁻³)	接触角 Contact angle (°)		
		平均値 Mean	最大値 Max	最小値 Min
カマバアカシア <i>Northern black wattle (Acacia auriculiformis)</i>	0.80	65.3	68.2	60.8
バンキライ <i>Bangkirai (Shorea spp.)</i>	1.00	54.6	55.8	53.1
クマル <i>Cumaru (Dipteryx spp.)</i>	0.93	50.5	54.5	44.0
イペ <i>Ipe (Tabebuia spp.)</i>				
高比重材 with relative high specific gravity	1.14	88.0	99.4	80.5
低比重材 with relative low specific gravity	0.90	88.9	98.6	83.3
ジャラ <i>Jahhra (Eucalyptus marginata)</i>	0.82	73.5	77.8	69.7
クルイン <i>Keruing (Dipterocarpus spp.)</i>	0.69	63.1	67.7	60.0
テリハユーカーリ <i>Swamp mahogany (Eucalyptus robusta)</i>	1.01	83.2	87.0	76.5

2.4 フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 分析

試片のFT-IR スペクトルを、拡散反射 (DRIFT) アクセサリーをつけた日本分光 (株) 製 FT-IR 8900 を用い、分解能 4cm^{-1} 、100 回のスキャン回数で記録した。IR スペクトルは次のような式で定義される Kubelka-Munk (K-M) 関数、 $f(r)$ を用いて表した。

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (1)$$

なお、 r は非吸収体に対する無限の深さにおける試料の拡散反射の比であり、 k は吸収係数、 s は散乱係数である。

また、口紙を微粉碎し、五酸化リン上で一昼夜乾燥した。乾燥した口紙試料の IR スペクトルを、日本分光 (株) 製 FT-IR 8900 を用い、臭化カリウム (KBr) 法で分解能 4cm^{-1} 、100 回のスキャン回数で記録した。なお、KBr 錠剤は試料対 KBr 比 1:160、圧縮圧 29.4MPa で成形した。乾燥した口紙試料の IR スペクトルは吸収強度で表した。

2.5 実体顕微鏡観察

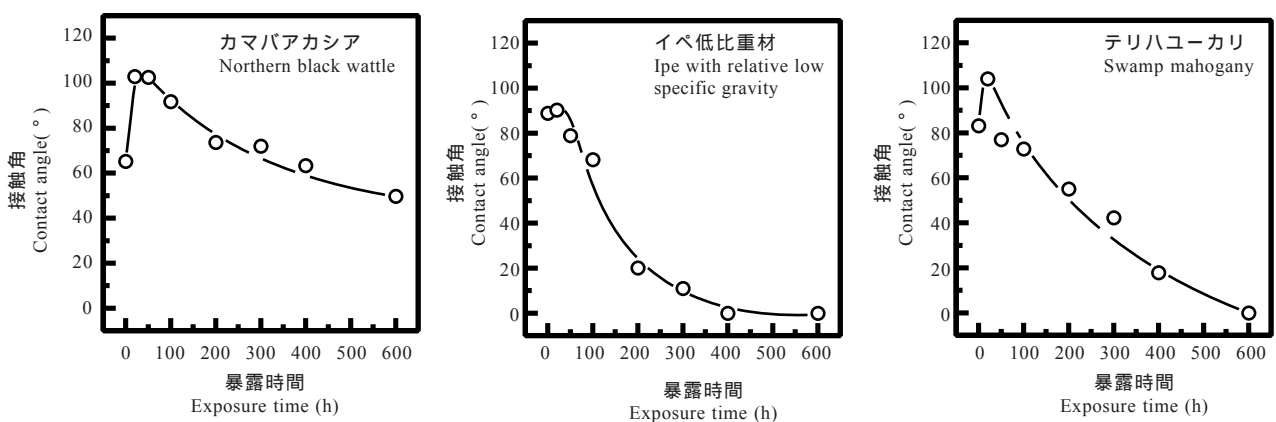
暴露前と 600 時間暴露後の試片におけるクラックの状況を、(株) ニレコ社製 LUZEX-F 画像解析装置および CCD カメラをつけた (株) ニコン社製 SMZ-U を用いて、 $\times 30$ の倍率で観察した。得られた顕微鏡写真を基に、画像解析装置を用いてクラックの幅および長さ、単位面積あたりのクラックの面積率を計測した。

3. 結果と考察

3.1 促進耐候試験に伴う湿潤性の変化

暴露前の試片の接触角は供試した樹種により異なっており、イペ低比重材で最も高く 88.9° 、クマールで最も低く 50.5° であった (第 1 表)。暴露時間に伴う接触角の変化を、代表的な供試材についてのみ第 1 図に示す。イペ高比重材を除く供試材のすべてで接触角は暴露 20 時間まで増加し、その後減少した。イペ高比重材の接触角は暴露時間とともに減少した。600 時間暴露後、カマバアカシアとバンキライでは、それぞれ 49.8° および 23.5° の接触角を維持していたが、他の材の接触角は 0° まで減少した。上記の結果は、暴露初期を除き、暴露時間に伴って湿潤性は増加し、その挙動が供試した材間において異なることを示す。

Kalnins と Feist¹⁾ は耐候試験に伴う湿潤性の増加は木材表面の化学的な性質の変化に起因すると報告した。他方、耐候試験は木材構成成分の漸進的な分解を引き起こし、木材を揮発性または水溶性分解産物へと変換する³⁾。木材構成成分の漸進的な分解は木材表面の化学的性質のみならず、形態的性質もまた変化させる^{4,5)}。表面の形態的性質は表面の化学的性質と同様に木材表面における接触角に關与する⁶⁾。これらのことを考慮すると、供試材表面の化学的性質や形態的性質の変化が、本報告の促進耐候試験に伴う接触角の挙動を与えた原因として考えられる。



第 1 図 暴露時間に伴う接触角の変化

Fig. 1. Changes in contact angle during artificial weathering.

3.2 表面の化学的性質の変化と湿潤性

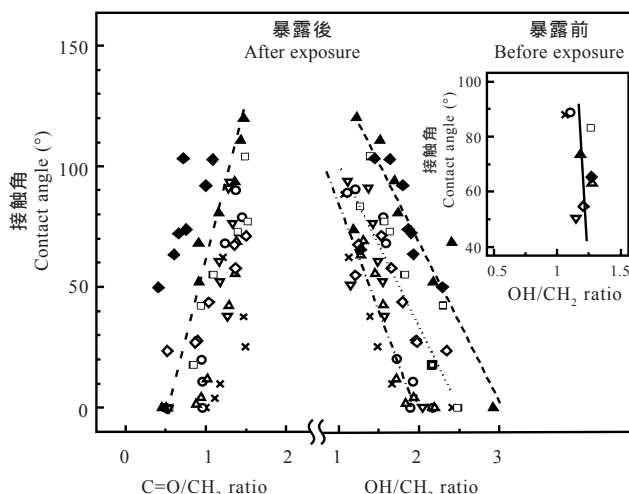
水との親和性に関する木材表面の官能基として、水酸基 (-OH) や炭化水素鎖 (-CH₂-), カルボキシル基 (-COOH) がある。一般的に、親水性基である水酸基やカルボキシル基の増加は水との親和性を増加させ、他方疎水性基である炭化水素鎖の増加は水との親和性を減少させる。

IR スペクトルにおいて、炭化水素鎖は 2900cm⁻¹ 付近に -CH₂- や -CH- の対称伸縮振動に帰属される吸収を、また水酸基は 3500cm⁻¹ 付近に -OH 伸縮振動に帰属される吸収を、カルボキシル基はカルボニル基とともに 1740cm⁻¹ 付近に CO 伸縮振動に帰属される吸収を示す⁷⁾。第 2 図は IR 分析において検出された 2900cm⁻¹ 付近の吸収強度に対する 3500cm⁻¹ 付近の吸収 (OH/CH₂) と 1740cm⁻¹ 付近の吸収 (C=O/CH₂) の強度比と接触角との関係を示した図である。接触角の減少は水との親和性の増加を示している。言い換えれば、接触角と負の関係にあれば水との親和性に関与しているといえる。第 2 図を見ると、接触角は C=O/CH₂ の比と正の直線関係にあるが、OH/CH₂ の比とは負の直線関係にある。

そのため、1740cm⁻¹ 付近のカルボニル基は水との親和性に関与しておらず、水酸基が水との親和性に関与している主たる官能基であると示唆される。

OH/CH₂ の比と接触角との関係において、接触角が 0° となるまで外挿すると、イペ高比重材やイペ低比重材、クルイン、クマル (第 2 図中の一点鎖線) では OH/CH₂ 比が 2 近辺、テリハユーカーリとバンキライ (第 2 図中の点線) では 2.5 近辺、カマバアカシアやジャラ (第 2 図中の破線) では 3 近辺であった。

Kalnins と Feist¹⁾ は木材の耐候試験が 1) 抽出物の撥水効果の減少または除去, 2) 木材の疎水性リグニン構造の分解, 3) セルロースに富む表面の露出によって湿潤性を増加すると述べた。暴露によって供試材表面がセルロースのみとなっていると仮定するならば、供試材表面の OH/CH₂ 比は、セルロース試料の代表である気乾口紙におけるそれと同等と見なすことができる。絶乾口紙では OH/CH₂ 比は 1.7 であったから、気乾状態の口紙ではそれ以上であろう。600 時間暴露後におけるいずれの試片の OH/CH₂ 比も絶乾口紙微粉末におけるそれ以上であり、したがって



第 2 図 接触角におよぼすカルボニル基(C=O/CH₂) および水酸基(OH/CH₂)の影響

凡例) : カマバアカシア, : バンキライ, : クマル, ×: イペ高比重材, : イペ低比重材, : ジャラ, : クルイン, : テリハユーカーリ

Fig. 2. Effects of carbonyl (C=O/CH₂) and hydroxyl (OH/CH₂) groups on contact angle.

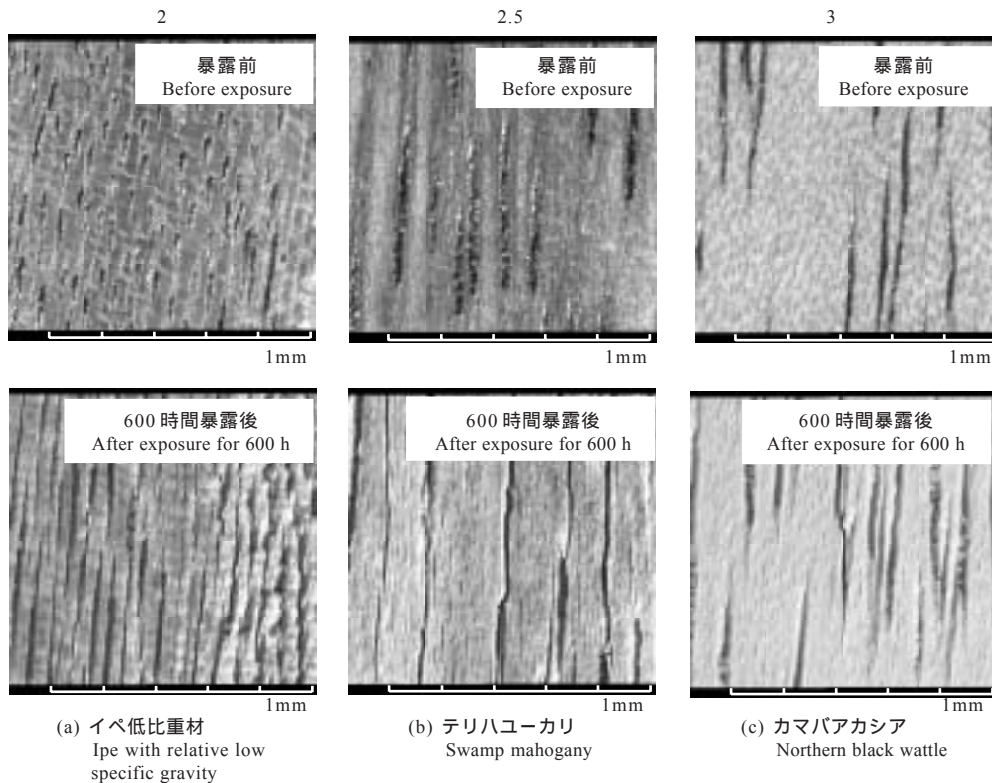
Legend) : Northern black wattle, : Bangkirai, : Cumaru, ×: Ipe with high specific gravity, : Ipe with relative low specific gravity, : Jahhra, : Keruing, : Swamp mahogany

その表面はセルロースに富む層と見なすことができる。

材の IR の測定を気乾状態で行ったため、3500 cm⁻¹ 付近の吸収バンドはセルロースに由来する水酸基の吸収だけではなく、吸着された水分に基づく水酸基の吸収も含んでおり、その強度は材表面におけるセルロースおよび吸着された水分の水酸基の総和である。すなわち、耐候試験に伴う材表面の湿潤性の増加は残存した表層のセルロースと吸着された水分に由来する水酸基の増加により説明できる。

また一方で、第 2 図は樹種によって異なる OH/CH₂ 比の時に、接触角が 0° となる傾向にあったことを示している。このことは湿潤性における樹種間の相違が存在することを意味する。先に述べた通り 600 時間暴露後の材表面はセルロースに富む層と見なすことができる。すなわち、第 2 図に示した結果は表面がセルロースに富む層となった後でさえも、湿潤性における樹種の相違が存在することを意味している。これは Kalnins と Feist¹⁾ が指摘した、湿潤性に関して樹種の相違はこの段階においてもはや重要ではないことと矛盾する。そのため、他の要因が湿潤性に関する樹種間の相違に重要な役割を担っているこ

0°の接触角まで外挿することによって得られた OH/CH₂ 比:
OH/CH₂ ratio obtained by extrapolating to zero contact angle:



第 5 図 0°の接触角まで外挿することによって得られた OH/CH₂ 比が異なる試片の暴露前後の実体顕微鏡写真
Fig. 5. Stereomicrographs of specimens, for which OH/CH₂ ratios were obtained by extrapolating to zero contact angle differ from one another, before and after exposure for 600 h.

また、樹種ごとに異なる OH/CH₂ 比において接触角が 0°となる傾向が認められたため、セルロースに富む表面になった後でさえも、湿潤性における樹種間の相違が存在することが明らかとなった。600 時間暴露後の材の実体顕微鏡写真はいずれの材においても暴露によって材表面のクラックは成長しており、その度合いは樹種によって異なることを示した。

これらの結果から、耐候試験に伴う材表面の湿潤性の増加は露出したセルロースおよび吸着された水分の両方に由来する水酸基の増加に起因するが、その樹種間の相違は構造的な要因によるものと推察された。

文 献

1) Kalnins, M. A., Feist, W. C.: *Forest Prod. J.*, **43**, 55-57 (1993)

2) Kishino M., Nakano, T.: *Holzforschung*, **58**, 552-557 (2004)

3) Hon, D. N.-S.: Photochemistry of wood. "Wood and Cellulosic Chemistry", Hon, D. N.-S. & Shiraishi, N. Eds., Marcel Dekker, Inc., New York. pp. 525-555 (1991)

4) Evans, P. D.: *J. Inst. Wood Sci.*, **11**, 172-181(1989)

5) Williams, R. S. *et al.*: *Wood Fiber Sci.*, **33**, 31-42, 42-49, 50-57(2001)

6) Patton, T. C.: *Tappi*, **53**, 421-429(1970)

7) Tolvaj, L., O. Faix: *Holzforschung*, **49**, 397-404 (1995)

- 利用部 成分利用科 -

- *1 島根大学 総合理工学部 -
(原稿受理: 04.12.20)