

木材ブロックに対するマレイン酸・グリセリン処理条件の検討

藤 本 英 人

The Reaction Conditions of Maleic Acid-Glycerol Treatment
of Solid Wood

Hideto FUJIMOTO

The purpose of this study is to clarify the relationship between the reaction conditions of maleic acid-glycerol (MG) treatment and the performance, mainly dimensional stability, of solid wood treated in that way. The reaction conditions tested in the study were the combinations of three levels of temperature, i.e., 140, 160 and 180 and three levels of reaction time, i.e., one, two and three hours.

From the results of repeated wet-dry-cycle tests of the wood treated thus, it is clear that a mild condition, i.e., a combination of a rather low temperature and short reaction time, is not suitable for producing MG-treated wood. Conditions recommendable for producing MG-treated wood durable for a long time are rather drastic ones such as combinations of 160 and three hours or of 180 and one hour.

Keywords : wood, chemical modification, dimensional stability, maleic acid, glycerol
木材, 化学修飾, 寸法安定性, マレイン酸, グリセリン

本試験の目的は木材ブロックにマレイン酸・グリセリン(MG)処理する際の反応条件とその性能(主に寸法安定性)の関係を明らかにすることにある。反応条件は3水準の温度条件(140, 160および180)と3水準の時間(1, 2および3時間)の組み合わせとした。浸水乾燥繰り返し試験の結果, 低温で短時間処理した場合は処理試薬の溶脱が著しく, MG処理木材の製造には適していないことが明らかになった。長期間持続する寸法安定性を目的とした場合にはやや過酷な反応条件, たとえば160・3時間, あるいは180・1時間以上の反応条件, が必要となる。

1. はじめに

最近, 木質材料のリサイクル(厳密な意味では再利用と呼ぶべきであろうが), たとえば建築廃材のパーティクルボードへの利用などが真剣に検討され, 一部の企業では実用化されている。もちろんこれには回収,

選別あるいは釘などの異物除去, 粉碎等かなりのコストを覚悟しなければならない。再利用により木材の寿命を延ばす一方で, 最初からコストをかけて化学処理することにより長寿命化をはかることもまた資源の有効利用の一方法である。長寿命化それ自身を目的とし

た木材の化学処理は今のところ報告されていないが、寸法安定性を高めることにより塗膜の耐久性を高めた¹⁾、防腐・防蟻性能を付与できること²⁾は知られている。すなわち、化学処理により木材の長寿命化をはかることも可能である。しかしながら、一般に化学処理は処理コストが非常に高く、用途が限られているのが現状である。

北海道立林産試験場では価格の安いパーティクルボードにも適用できることを目標として低コストの化学処理技術を開発した³⁾。この方法はマレイン酸とグリセリンを用いるものであり、それらの試薬の頭文字を取ってMG処理と呼ばれている。この処理は基本的にはカルボキシル基と水酸基の縮合による架橋結合と考えられており⁴⁾、ブロック状の木材(ソリッドウッド)に対しても寸法安定性が付与できると考えられる。そこで、MG処理を、ソリッドウッドに適用する場合の基礎的な反応条件(温度、時間)について検討した。

なお、本試験は平成3~4年度に行われた北海道大学農学部との共同研究「木材の新しい耐久処理技術の開発」の一環として行われたものの一部である⁵⁾。

2. 実験

MG処理の反応条件と木材ブロックの寸法安定性との関係を調べるために、反応温度および反応時間を因子として検討を行った。

MGの混合比は2:1(M:G w/w)とし、沸騰水浴上で30分間予備縮合した後、メタノールで希釈して30%濃度とした。含浸はシナノキ(*Tilia japonica*)のブロック(3×3×1cm、それぞれ半径方向、接線方向および繊維方向)を減圧下に30分間置いた後、MG処理液を導入し、常圧下で20時間放置して行った。また、加熱による寸法安定化の寄与を見るために、MGを含まないメタノールを用いて、本試験で用いた最も過酷な加熱条件(180℃, 3時間)で同様の試験を行った。

メタノールまたはMG処理液を含浸したシナノキブロックは風通しのよい場所で1日間乾燥した後、送風乾燥機中で反応させた。反応温度は140℃, 160℃および180℃の3水準、反応時間は1時間、2時間および

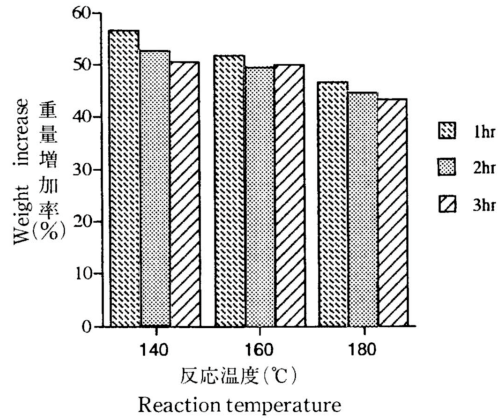
3時間の3水準とした。各水準の繰り返し数は5個とした。

このようにして調製した試験片を浸水・乾燥繰り返し試験に供した。浸水・乾燥繰り返し試験の1サイクルは24時間浸水(25℃)と23時間の乾燥(105℃)からなり、このサイクルを5回繰り返し行った。処理による寸法変化率および重量変化率の基準となる値はすべて105℃で24時間乾燥した絶対値とした。

寸法の測定は半径方向、接線方向および繊維方向のそれぞれについて、小野測器製デジタルシックネスゲージGS-501, DG-328を用いて行った。重量の測定は、常法に従って、絶対乾燥後のサンプルはデシケータ中で放冷した後に、浸水直後のサンプルは表面の水滴を軽く拭き取った後に、Sauter RL-4デジタル台秤を用いて行った。読み取りの最小単位は0.01mm(寸法)および0.01g(重量)である。

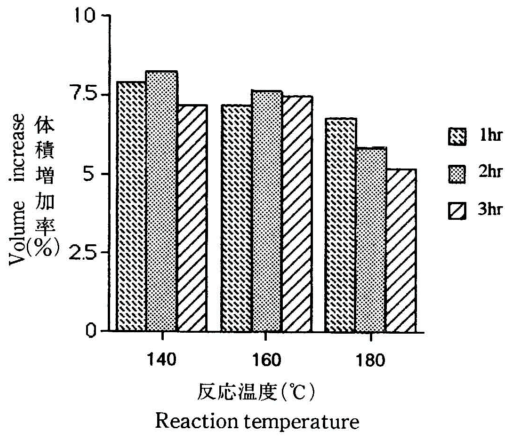
3. 結果および考察

30%MGメタノール(以下、単にMGという)溶液で処理したシナノキブロックの処理による重量変化率および体積変化率について、それぞれ第1図および第2図に示した。メタノールに浸漬した後180℃で3時間加熱した場合の重量減少は4.4%であったが、これ



第1図 シナノキブロックのMG処理における反応条件と重量増加率の関係

Fig. 1. Relationships between reaction conditions and weight increase in MG treatment of shinanoki blocks

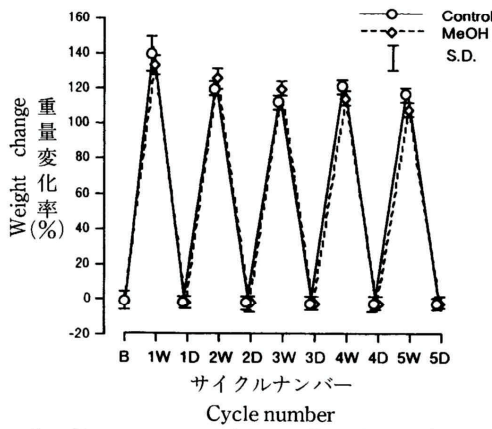


第2図 シナノキブロックのMG処理における反応条件と体積増加率の関係

Fig.2. Relationships between reaction conditions and volume increase in MG treatment of shinanoki blocks

はメタノール可溶性の抽出物の溶出と加熱による木材構成成分の分解が影響していると思われる。MG処理による重量増加率(WPG)を調べる場合にもこの値で処理による重量増加率を補正する必要があるとも考えられるが、純粋なメタノールに対し、MGが30%含まれた場合の酸性度やMG混合物の溶媒としての作用がどの程度溶出に影響するのか不明なこともあり、今回の試験では補正していない。

MGを含浸した後、140℃で1時間処理した試験片で



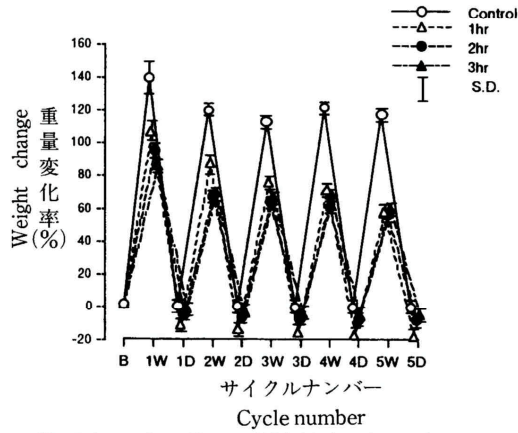
第3図 メタノールを含浸した後180℃で3時間加熱したシナノキ試験片の浸水・乾燥繰り返し試験における重量変化率の推移

Fig.3. Weight changes of shinanoki blocks treated with methanol and heated at 180°C in repeated wet-dry cycle test

はWPGは56.5%にもなっている。WPGは処理が過酷になるほど、すなわち加熱温度が高くなり、時間が長くなるほど低下する傾向が認められた。これは、MGの反応が脱水縮合⁴⁾であり、処理条件が過酷になるほど縮合水の生成が多くなるためと考えられる。しかしながら、すべてのMGが縮合したとしても、理論的には増加した重量の12%の重量減少にとどまるはずであり、140℃・1時間のときの値、56.5%が180℃・3時間の値43.3%になることは考えられない。このことはMGの蒸発/昇華および酸性条件下での木材構成成分の熱分解の促進を考慮する必要があることを意味している。MGの揮発は薬品コストの面からのみでなく、刺激臭等の作業環境の問題にもつながるため、今後これらの点について改善方法を検討する必要がある。

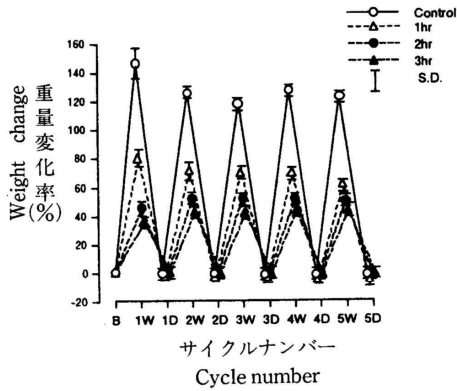
メタノールを含浸して加熱した試験片の浸水・乾燥繰り返し試験における重量変化の平均値を第3図に示した。また、第4~6図にMGを含浸した後種々の条件で反応させた試験片の重量変化率の推移を、それぞれ反応温度ごとに示した。なお、図中の横軸は浸水・乾燥繰り返し試験におけるサイクルナンバーであるが、Bはメタノール処理またはMG処理直後を、Wは浸水時を、Dは乾燥時をそれぞれ意味する。

浸水に伴う重量の減少、すなわち未反応MGの溶脱、



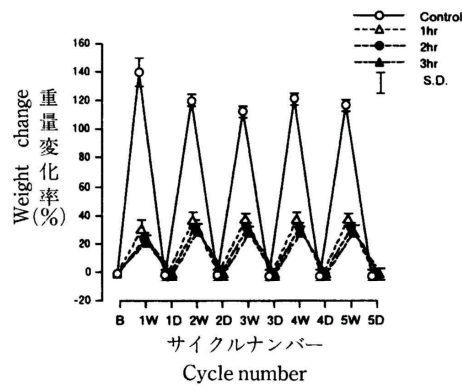
第4図 140℃で種々の時間反応させたMG処理シナノキ試験片の浸水・乾燥繰り返し試験における重量変化率の推移

Fig.4. Weight changes of MG-treated shinanoki blocks reacted at 140°C for various time in repeated wet-dry cycle test



第5図 160°Cで種々の時間反応させたMG処理シナノキ試験片の浸水・乾燥繰り返し試験における重量変化率の推移

Fig.5. Weight changes of MG-treated shinanoki blocks reacted at 160°C for various times in repeated wet-dry cycle test



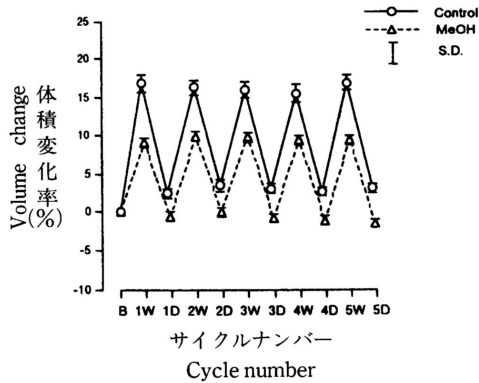
第6図 180°Cで種々の時間反応させたMG処理シナノキ試験片の浸水・乾燥繰り返し試験における重量変化率の推移

Fig.6. Weight changes of MG-treated shinanoki blocks reacted at 180°C for various times in repeated wet-dry cycle test

は予想されたとおり、処理条件が過酷になるほど減少する傾向を示している。140°C・1時間処理では5回の浸水乾燥を繰り返した場合には19%もの溶脱が認められ、これに伴い体積も約7%減少した。また、この条件で処理した場合は、浸水乾燥試験の途中でほとんどの試験片に割れや変形が認められたため、実用的ではないと判断した。溶脱は加熱時間の延長とともに減少し、140°C・3時間では約3分の1の値、6.3%となった。これに伴い溶脱による体積の減少も抑制され、5

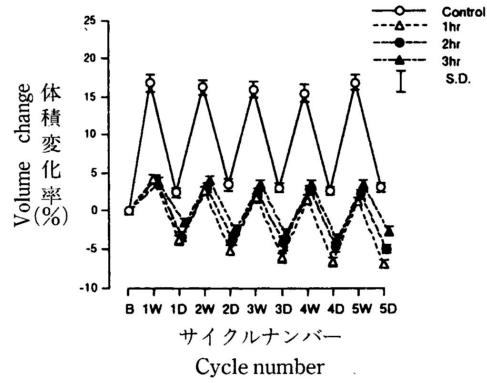
回目の乾燥の時点で前述の7%から2.7%になった。この値は160°Cで短時間(1~2時間)処理した場合の値に匹敵する。180°Cでは、1時間の加熱でWPGは46.6%であり、3時間まで延長してもその値から3%程度しか低下しないことから、MGの縮合反応はこの条件で最大に近い程度まで進んでいると判断される。

第7図にメタノールを含浸して加熱した試験片の浸水・乾燥繰り返し試験における体積変化率を示した。また、第8~10図にMGを含浸した後種々の条件で反



第7図 メタノールを含浸した後180°Cで3時間加熱したシナノキ試験片の浸水・乾燥繰り返し試験における体積変化率の推移

Fig.7. Volume changes of shinanoki blocks treated with methanol and heated at 180°C in repeated wet-dry cycle test



第8図 140°Cで種々の時間反応させたMG処理シナノキ試験片の浸水・乾燥繰り返し試験における体積変化率の推移

Fig.8. Volume changes of MG-treated shinanoki blocks reacted at 140°C for various times in repeated wet-dry cycle test

応させた試験片の体積変化率の推移を、それぞれ反応温度ごとに示した。コントロールとしての無処理のシナノキは浸水時の体積膨潤がかなり大きく、17%近くにも及んだ。抗膨潤能（ASE）はこの無処理の体積変化率をもとに以下の式で求めた。

$$ASE = \frac{Sc - St}{Sc} \times 100$$

ここで Sc：無処理材の体積膨潤率
St：処理材の体積膨潤率

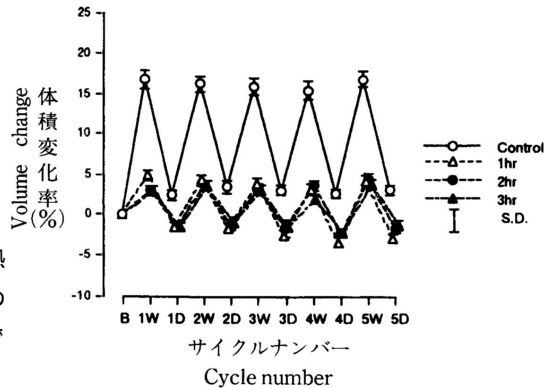
それに対し、以前から報告されているとおり、加熱処理のみでもある程度の効果が認められた⁶⁾。すなわち、0%MG処理（メタノール含浸・加熱）試験片でも浸水時の体積変化は約9%（ASEは約46%）であり、ある程度の寸法安定性が付与されたといえる。

30%MGでは寸法安定性がさらに付与され、そのASEは80%以上にもなった。この値は、現在知られている他の化学処理と比較して、かなり優れた値である⁷⁾。これらのことから、MG処理により寸法安定性が非常に高まるのは、加熱による効果も少しは寄与しているが、本質的にMGの化学反応による寸法安定化効果の結果と考えられる。

試験片の割れや変形に関しては、無処理試験片および0%MGでは3回目の乾燥あたりの時点で多く認められ始めた。また、前述のとおり、処理条件の温和な試験片でも同様であった。しかしながら、MG処理の条件が過酷になるほど割れや変形が減少し、180・2～3時間処理した試験片では、5回の浸水乾燥繰り返し試験を終了した時点でもほぼ健全な状態であった。窓枠などの高度の耐久性が要求される場所を使用する場合には、この程度の反応条件が必要とされることが考えられる。

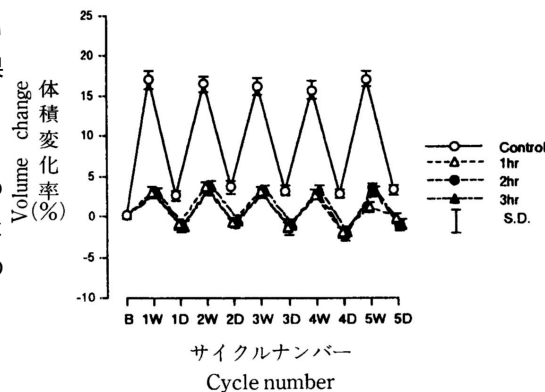
寸法安定性を指標とした耐水性については以上のとおり高温にするほど良い性能が得られることが明らか

になったが、その一方で高温にすることによりMG処理に伴う欠点も反応温度の上昇とともに顕著になる傾向が認められた。すなわち、MG処理の欠点である処理材の暗色化と脆さが処理条件の過酷さとともに顕著になった。用途によってはこれらの欠点が問題になる可能性もあり、改善する必要があるものと思われる。今後は触媒の使用等も含めて、この過酷な反応条件の緩和について検討する予定である。



第9図 160°Cで種々の時間反応させたMG処理シナノキ試験片の浸水・乾燥繰り返し試験における体積変化率の推移

Fig.8. Volume changes of MG-treated shinanoki blocks reacted at 160°C for various times in repeated wet-dry cycle test



第10図 180°Cで種々の時間反応させたMG処理シナノキ試験片の浸水・乾燥繰り返し試験における体積変化率の推移

Fig.8. Volume changes of MG-treated shinanoki blocks reacted at 180°C for various times in repeated wet-dry cycle test

4. おわりに

木材ブロックに30%MGメタノール溶液を合浸し、140～180℃で1～3時間反応させた場合、処理に伴い重量は43～56%増加した。また、同様に体積は5～8%増加した。MG処理により、寸法安定性が高まり、そのASEは80%以上であった。しかしながら、そのためにはかなり苛酷な反応条件、160～180℃で数時間、が必要であることが明らかとなった。

また、MG処理による寸法安定化の効果は浸水乾燥を繰り返してもほとんど低下しないことから、反応条件を選べば、屋外で使用する場合も特に問題はないと考えられる。

今後は、より効果的な触媒の選択などによる反応条件の緩和について検討する必要があると考えられる。

文 献

- 1) “日本木材学会第3期研究分科会報告書 Vol. 1, 3. スーパーウッド”, 日本木材学会編, 1993, p.27.

- 2) “日本木材学会第3期研究分科会報告書 Vol. 1, 3. スーパーウッド”, 日本木材学会編, 1993, p.13, 27, 37 and 61.
- 3) Fujimoto, H; Anazawa, T.; Yamagishi, K.: Mokuzaigakkaishi, 33(7), 610-612 (1987)
- 4) 渡辺直巳, 笹谷宜志, 小澤修二, 浦木康光: 北大演研報, 48(1), 259-270 (1991)
- 5) 藤本英人他: 平成3年度共同研究報告書「木材の新しい耐久処理技術の開発」
- 6) “日本木材学会第3期研究分科会報告書 Vol. 1, 3. スーパーウッド”, 日本木材学会編, 1993, p.94
- 7) “日本木材学会第3期研究分科会報告書 Vol. 1, 3. スーパーウッド”, 日本木材学会編, 1993, p.6, 22, 29, 34, 42 and 56.

- 利用部 化学加工科 -
(原稿受理H7. 4. 17)