
木材の耐朽性を向上する化学加工の効用

土 居 修 一

はじめに

我が国における木材防腐の歴史は、明治時代（1872年）にクレオソート油注入枕木が新橋・横浜間に使われたのが始まりとされています。その後、防腐剤の注入処理は電柱、橋梁、土木用材へと急速に広がりましたが、現在では建築部材の防腐処理も一般的常識になりつつあります。また、最近では、木材の見直し機運ともなう公園の遊具やストリートファニチャーなどへの木材の需要増加によって、その耐用年数を高めるための防腐処理の必要性がますます高まっています。このために使われる防腐剤としてはクロム・銅・ヒ素系（CCAという）が主流を占めています。ところが、化学薬品などによる環境汚染が指摘されるなかで、木材防腐剤を含む木材保存剤も環境への影響が懸念されるようになってきました。

こうした動きに対して、最近では低毒性の保存剤や化学加工による防腐処理技術などが検討されるようになってきました。そこで、本稿では化学加工による耐朽性付与の試みについて紹介することにしました。

化学加工の意味

木材の腐朽は、菌類、特に担子菌の寄生によって起こります。これらの微生物による木材の分解は微生物が木材中に侵入すると同時に分泌される酵素によって引き起こされます。したがって、木材への微生物の侵入を阻止するか、木材を構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどに対する酵素反応を阻止することが耐朽性につなが

ります。木材に耐朽性を与える化学的な加工は、次の3つに分類することができます。すなわち、1) 防腐剤などの薬品を注入したり、塗ったりして、腐朽菌などの活動を停止するか死滅させる、2) ある種の物質を充填して物理的に腐朽菌などの侵入を防ぐ、3) 木材中の化学構造を変化させ、酵素反応を起きにくくしたり、はっ水性を与えて腐朽菌の活動を阻止する、ことです。

このうち 1) は従来のいわゆる防腐処理であり、2) の代表的なものはWPC（木材プラスチック複合体、Wood Plastic Combination）処理です。WPCはメチルメタアクリレート（MMA）、スチレンなどといったプラスチックの低分子のものを注入して材の中で高分子のものに変化させ、木材細胞の空隙を埋めたり、細胞壁の内部に浸透させることによって、種々の物性の改良をはかるものです。そして、3) は木材を構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンといった成分を化学薬品で反応させて化学的に変化させるというものです。ここでは、このうち 2)、3) の方法による試みについて紹介することにします。なお、これらの方法は耐朽性の向上に有益であるばかりではなく、耐候性、寸度安定性など各種の物性の改良あるいは耐蟻（シロアリ）性の向上にも役立つものです。

化学加工の方法と種類

これまでに試みられた化学加工の方法は次のようなものです。

1) エステル化

一般的に酸とアルコールの水酸基が結合する反応です。木材と酸との反応では、木材中の水酸基がアルコールのそれに相当します。この反応に際して水ができるので、反応を進めるには脱水する必要があります。なお、この反応に使われる薬品には、無水酢酸、無水フタル酸、塩化酢酸、無水プロピオン酸、 α -メチルクロトン酸、イソシアネートなどがあり、関与する薬品の種類によってアセチル化、フタル化、カーバメート化などに分類されます。

2) アセチル化

アルデヒドとアルキル基がエーテル結合する反応です。ホルムアルデヒドを使う場合を特にホルマール化と言います。他にアセトアルデヒド、ベンゾアルデヒドなども使われます。

3) エーテル化

エーテル結合、つまり酸素に2個の炭素が付いたC-O-Cという形の結合ができる反応です。この反応に使われる薬品はジメチル硫酸、アリルクロライド、 γ -プロピオラクトン、アクリロニトリル、プロピレンオキシドなどです。この場合にもメチル化とかエポキシ化などに分類されます。

4) 酸化

過沃素酸などによって木材成分を酸化させる方法です。

5) 無機質複合化

2種の無機物の溶液を別々に注入し、材の中で反応させて不溶化する方法です。

いずれも、必要によっては適当な溶媒を使って木材を膨潤させ、触媒を用いて反応を進行させるものです。加工過程では木材が改質される場合だけでなく、反対に強度低下や木材組織の破壊を起こす場合もあり、したがって実用化するにはあらゆる点からの検討が必要です。現在までに、多少なりとも耐朽性との関連が明らかになっているものについて、ローウェル¹⁾がまとめた総説をもとに以下に解説します。なお、ここで述べる事項のうち引用文献を示していないものは、この総説の記述に添ったものです。

木材の化学加工では一般の防腐処理と同様に処理に使用する薬品や溶媒が木材中に必要とする量、必要とする探さまで浸透しなければならないので、大断面の木材をそのまま処理することができません。そこで、実際の実験では小さな試験片に加工処理した結果について示すのが多いようです。また、実用レベルではパーティクルボードや合板などといった材料について原料段階で処理することを前提とする実験が一般的なようです。したがって、これから述べるものは特に断わりのないかぎり、小さな木片(パーティクル)あるいは単板で行った実験の結果です。

各処理と耐朽性付与効果

1) アセチル化

この方法は、1865年にセルロースで、1928年には木粉で古くから研究されているものです。1946年にはスタムらによって木材(素材)で試験が行われました。その後種々の方法が試みられましたが、基本的には、無水酢酸を用いて加熱処理され、触媒にはピリジン、塩化亜鉛、酢酸ナトリウムあるいはカリウム、ジメチルホルムアミド、過塩素酸マグネシウム、トリフルオロ酢酸、ホウ素化フッ素、などが使われました。ゴールドスタインら²⁾が考案した、無水酢酸をキシレンで希釈して反応させる方法は実用化に大きく前進した方法です。この他にケテンのガスを使う方法³⁾や、チオ酢酸を使う方法⁴⁾⁵⁾も提案されています。

ポプラ、マツおよびトネリコを無水酢酸とピリジンで処理した時の耐朽性とWPG(処理による重量増加率を%であらわしたもの)との関係を図1⁶⁾に示します。この試験では、無処理材の腐朽による重量減少率が褐色腐朽菌で約60%~70%であり、白色腐朽菌で約30~40%でしたので、8WPG(処理による重量増加率が8%)でもかなりの耐朽性付与効果があったこととなります。そして20~26WPGではほぼ完璧な耐朽性を示しています。

また、無水酢酸だけでエゾマツの単板を処理した時には図2⁷⁾に示すように、褐色腐朽菌オオウ

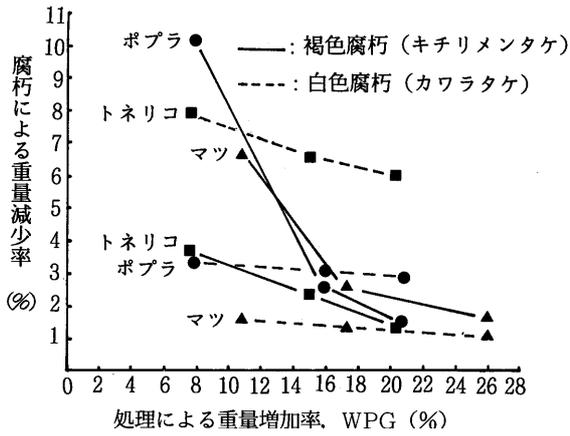


図1 アセチル化したポプラなどのWPGと腐朽による重量減少率との関係

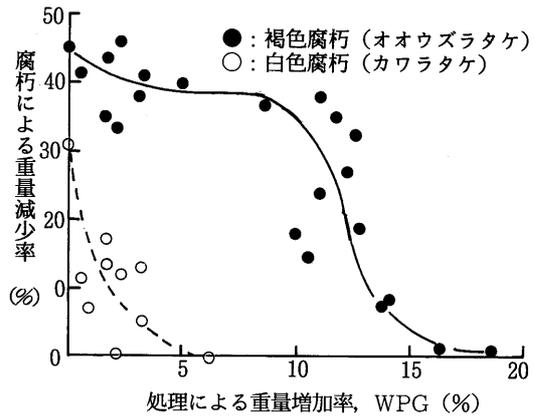


図2 アセチル化したエソマツ単板のWPGと腐朽による重量減少率との関係

表1 種々の方法でアセチル化したマツパーティクルボードの促進スチークテストにおける耐朽性(8%メラミンユリア接着剤使用)

アセチル化法	WPG %	月経過後の腐朽度 ^{a)}								
		2	3	4	5	6	8	10	12	
無処理	0	S/1	S/2	S/3	S/3	S/4	-	-	-	
ケテン法 ^{b)}	8.5	S/1	S/1	S/2	S/2	S/3			S/4	
	17.0	0	0	S/1	S/1	S/2			S/3	
無水酢酸気相法	6.7	S/0	S/3	S/3	S/4	-	-	-	-	
	10.9	0	0	S/0	S/2	S/2	S/2	S/3	S/4	
	18.3	0	0	0	0	0	0	S/0	S/0	
無水酢酸液相法	21.1	0	0	0	0	0	0	0	0	
	6.3	S/0	S/0	S/1	S/1	S/2			S/2	
	10.7	S/0	S/1	S/1	S/1	S/2			S/2	
	13.8	0	S/0	S/0	S/0	S/0			S/0	
無水酢酸キシレン還流加熱法	18.2	0	0	0	0	0	0	0	0	
	22.0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	12.0	0	0	0	0	0	0	S/0	S/0	
	23.0	0	0	0	0	0	0	0	0	

a) 腐朽度: 0-健全, 1-わずかに腐朽, 2-少し腐朽, 3-激しく腐朽, 4-崩壊, Sは脆弱していることを示す。

b) この場合のパーティクルの原料はサザンパインである。

ズラタケに対しては18WPGで、白色腐朽菌カワラタケに対しては6WPGで高度な耐朽性を示しています。いずれの場合も白色腐朽菌に対しては低いアセチル化度で耐朽性を発揮しています。これはアセチル化が木材中のリグニンで優先的に起こるため、リグニンとセルロース、ヘミセルロースとを並行して分解する白色腐朽が阻止されやすいためだと考えられています。さらに、種々の方

法でアセチル化したオウシュウアカマツのパーティクルボードの土壌中での耐朽性を調査した結果は表1⁸⁾のようになっています。この場合には担子菌単独による腐朽より厳しい状態におかれますが、いずれの方法でも20WPG程度から耐朽性を発揮することが示されています。アセチル化による木材の強度的劣化は、触媒の種類、WPGなどによって異なりますが耐朽性を付与する範囲では

実用上問題になる劣化を生じることはありません。ただし、塗装性や接着性が悪くなる場合がありますので接着剤や塗料の選択など使用上の工夫が必要なようです。

2) 無水マイレン酸とグリセリンによるエステル化

この方法⁹⁾は、林産試験場で始められたもので、現在では国内の2、3の機関で研究が進められています。無水マイレン酸とグリセリンの混合液を木材に添加して高温で加熱してエステル化をしようとするものです。

この反応の詳細はまだ十分に明らかになっておりませんが、木材 - マイレン酸 - グリセリン - マイレン酸 - グリセリン - マイレン酸 - 木材というようにエステル結合していると考えられています。このエステル化木材は20WPG以上でオオウズラタケ（褐色腐朽菌）、カワラタケ（白色腐朽菌）に対して高度な耐朽性を示します（図3）¹⁰⁾。ただし、反応を高温下で行うため材質の劣化が心配され、また、耐候操作による溶脱量の大きいことが改善されなければなりません。

3) カーバメート化

この方法は他の方法と多少異なり、はっ水性を与えるだけでなく、薬品と反応してできた化学構造自体が殺菌作用により防腐効果を与えるものです。

ピリジンにアリルイソシアネート、メチルイソシアネートなどを添加、加熱して作ったカーバメー

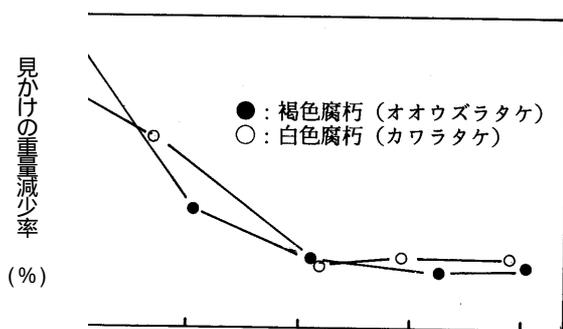


図3 マレイン酸グリセリン処理材のWPGと重量減少率との関係（耐候操作をした場合）

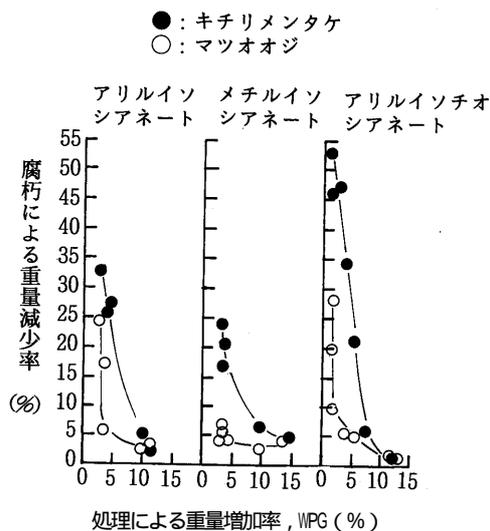


図4 カーバメート化したサザンパインのWPGと12週間腐朽による重量減少率との関係

ト化木材の耐朽性は、10～15WPGでキチリメンタケ、マツオオジ（ともに褐色腐朽菌）に対して著しく改善されました（図4）¹¹⁾。ただし、アリルイソチオシアネートによる処理では木材との反応は起きず、材の中で高分子物質が形成されこれが充填されることによって耐朽性が向上した可能性があるようです。

同じような方法でフェニルヒドラジンと反応させて、フェニルヒドラゾンを作った場合、マツオオジとカワラタケに対して2WPGでかなりの耐朽性を示しています。

4) ホルマール化

塩酸、硝酸、塩化亜鉛などを触媒にしてホルムアルデヒドと加熱する反応です。

シトカスプルーを塩化亜鉛を触媒としてホルムアルデヒド蒸気と高温で反応させて得たホルマール化木材は2WPG程度でキチリメンタケ（褐色腐朽菌）による腐朽を阻止することが明らかにされています¹²⁾。

これは、セルロース間に橋架けした状態を作るため、寸度安定性もよくなりますが、酸を使いますので強度減少の著しい欠点があります。

- 5) - プロピオラクトンとのエーテル化
- プロピオラクトンと木材との反応はpH

(酸性度)に依存しますので、生成するものが異なります。

酸性下でマツ材を触媒なしで反応させたものは25WPGでマツオオジ、イダタケ、キチリメンタケ(いずれも褐色腐朽菌)などに十分な耐朽性をもつことが示されました。ただし、この γ -プロピオラクトンは発癌性があるので実用化は困難であると考えられます。

6) アクリロニトリルとのエーテル化
アクリロニトリルは、アルカリ性触媒(カセイソーダなど)の存在下で木材とシアノエチルエーテルを生成します。

30WPGで、マツオオジ、イダタケ、

キチリメンタケなどに十分な耐朽性を示しました。窒素含量として8.5%でワグサレタケ(褐色腐朽菌)に対して、また1%でもマツオオジ、カワラタケ、キチリメンタケなどに十分な耐朽性を示しました。土壌に直接接するステーキテストでも、15WPGで素材の2倍の耐朽性を示しました。ただし、アンモニア性触媒を使ってエーテル化したものは耐候性がなく、耐朽性が失われてしまうようです。また、処理によって衝撃強度が低下することもあるようです。

7) エポキシ化

エチレンオキシド(E0)、ブチレンオキシド(B0)やプロピレンオキシド(P0)などと木材との反応です。

B0, P0で処理したサザンパインでは、25WPG以上のものがキチリメンタケ、マツオオジに対して大きな耐朽性を示しました(表2)¹³⁾。また、シロアリやフナクイムシにも抵抗性を示しています¹⁴⁾。

8) 過沃素酸によるアルデヒド化

過沃素酸あるいは過沃素酸ナトリウムなどを使って、木材を酸化するとセルロースがアルデヒド化すると考えられます。

マツとモミジバフウの辺材に0.5%位の過沃素酸あるいは過沃素酸ナトリウム溶液を注入し、室温で2~4時間反応させるとキチリメンタケ、カ

表2 エポキシ化したサザンパインのキチリメンタケに対する耐朽性

試料	WPG	所定週経過後の重量減少率(%)			
		耐候操作なし		耐候操作あり	
		6週	12週	6週	12週
コントロール	0	44.6	62.9	44.9	68.7
プロピレン	20	12.9	40.0	26.7	38.6
オキシド	24	10.3	35.5	17.3	50.4
	37	8.4	28.7	14.2	23.6
	50	6.5	25.2	12.7	25.0
ブチレン	7	5.2	18.8	7.0	18.8
オキシド	14	2.9	12.4	1.8	11.9
	23	3.2	3.8	2.7	2.0

耐候操作とは、蒸留水で7日間溶脱する操作である。
抗菌操作はソイルブロック法である。

ワラメンタケに対する耐朽性が増し、シロアリに対する抵抗性も増加するということが明らかになっています¹⁵⁾。これは、木材中のセルロースでできたアルデヒドが重合して高分子化したためと考えられています。ただし、酸化による強度的劣化についてはまだ明らかにされていません。

9) 無機質複合化

これは最近京大木材研究所と松下電工の研究グループが開発¹⁶⁾したもので、主な狙いは難燃化ですが、耐朽性も兼ね備えているので紹介します。

この反応は、これまでに述べた方法と異なり、2)の方法である充填効果を期待したもので、二重拡散法という手法で処理するものです。まず高含水率の材を第1の無機塩水溶液につけて溶液中の溶質を材の中に拡散浸透させ、次に第2の無機塩水溶液に材を移して同様の拡散浸透を起こさせます。この時に第1の溶質と化学反応が起こり、水に溶けない化合物を生成するのです。

塩化バリウムとリン酸エアンモニウムで処理された木材は準不燃材料としての難燃性を持つと同時に、耐朽性、耐蟻性を合わせ持つものとなっています(表3, 4)。曲げ強度は上昇しますが、衝撃強度は多少低下するようです。

10) WPC

WPCはプラスチックの低分子のものを木材中から高分子化して、材質の改良をめざしたもので、

表3 無機質複合木材の耐朽性試験における重量減少率の比較

樹種	カワラタケ		オオウズラタケ	
	複合化	無処理	複合化	無処理
ベイマツ	0.8	9.8	1.4	17.1
ラワン	1.1	25.0	1.1	19.3
ブナ	1.3	30.0	1.3	30.5

表4 無機質複合木材の耐蝕性試験結果

樹種	重量減少率(%)		死虫率(%)	
	複合化	無処理	複合化	無処理
ベイマツ	2.3	19.0	100	11
ラワン	3.5	29.1	100	13
ブナ	2.4	29.7	100	2

すでに実用化されて久しいものです。ただし、プラスチックの充填効果による耐朽性の向上は防腐剤の効果ほどではありません。そこで、プラスチックに防腐性のある薬剤を付けてWP G化することも試みられています¹⁷⁾。例えば、防腐剤のトリブチルスズオキシサイドをメチルメタアクリレート(MMA)につけてWP G化すると耐朽性や耐海虫性が特段に向上することが示されています(表5)。

化学加工の発展に要求されること

化学加工によって目標とする木材の改質の基本は、「木材の特質を損わず、燃える、腐る、狂うといった欠点を克服する」ことです。また、木材防腐剤に代る加工法として期待されているのは、できるだけ無害な薬品を使い、加工に特別な設備もいらず簡単な工程で、できるだけ均一な処理ができれば素材に適用できる方法ということでしょう。こうした観点からみると、これまでに試みられた方法は、さらに改良を加えなければ、防腐剤処理にとって代わることはできません。また、コスト面での制約も非常に大きいので、当面は用途範囲を選択する必要があります。

従来の保存処理は土台、土木用材といったような比較的ラフな使い方をする木材を対象にしていたこともあり、処理によるコストを低く抑えることが追求されてきました。これからは、単にコス

表5 各種のメタアクリル酸メチルで処理したサザンパインのキチリメンタケ腐朽による重量減少率

処理 ^{a)}	平均重量増加率(%)	12週抗菌操作後の平均重量減少率(%)
コントロール	0	41.9
MMA	61.6	17.3
PCPM/MMA		
1:4	76.0	17.3
1:8	56.1	9.0
1:16	69.5	14.5
PBPM/MMA		
1:8	65.5	9.6
1:16	69.8	15.0
1:32	69.4	12.0
1:64	66.5	10.8
TBTOM/MMA		
1:2	86.0	0.1
1:4	72.9	0
1:8	69.1	0

^{a)} MMA, メチルメタアクリレートPCPM, ペンタクロロフェノールメタアクリレートPBPM, ペンタプロモフェノールメタアクリレートTBTOM, トリブチルスズオキシサイドメタアクリレート

トが安く、効力があれば良いというだけでなく、環境と資源の保護が両立するような処理法を追求する必要があります。化学加工は、そうした処理法の一つとして有望なものですので、コストの低下を含めた実用化にむけての研究が一段と進むことが望まれます。

文献

- 1) R. M. Rowell : Forest Products Abstract , 6 (12) , 363 - 381 (1983)
- 2) I. S. Goldstein et al. : Forest Products Jour . , 11 , 363 - 370 (1961)
- 3) R. M. Rowell , R. H. S. Wang and J. A. Hyatt : Jour . Wood Chem . and Tech . , 6 (3) , 449 - 471 (1986)
- 4) S. Kumar and S. C. Agarwal : The Int . Res . Group on Wood Pre . , Document No. : IRGWP / 3223 (1983)
- 5) S. P. Singh , I. Dev and S. Kumar : Wood Sci . , 11 (4) , 268 - 274 (1979)

- 6) M. D. Peterson and R. J. Thomas :
Wood and Fiber , 10 (3) , 149 - 163 (1978)
- 7) Y. Imamura and K. Nishimoto : Wood
Res . , No . 74 , 33 - 44 (1987)
- 8) T. Nilsson et al. : Holzforschung ,
42 , 123 - 126 (1988)
- 9) 藤本英人 , 穴沢忠、山岸宏一 : 木材学会誌
34 , 904 - 909 (1990)
- 10) 土居修一 , 藤本英人 , 山岸宏一 : 北林産試場
報 , 4 (1) , 27 - 31 (1990)
- 11) M. A. Kalnins : Wood Sci . , 15 , 81 -
89 (1982)
- 12) A. J. Stamm and R. H. Baechler :
ForeSt Products Jour . , 10 , 22 - 26 (1960)
- 13) R. M. Rowell : Wood Preservation and
stabilization by chemical modification
of the Wood Technology , STFI
Series A No . 772 . Stockholm ; 1982 :
32 - 49
- 14) B. R. Johnson and R. M. Rowell :
Materials und Organismen , 23 , 147 -
155 (1988)
- 15) G. C. Chen and R. M. Rowell : Wood
and Fiber Sci . , 21 (2) , 163 - 168 (1989)
- 16) 西本孝一 : ' セラミックス・ウッドに関する
研究 (第1報) ' 建築研究協会発行 (1988)
- 17) R. M. Rowell : Bioactive polymer - wood
composites . In : T. J. Roseman : S .
Z. Mansdorf , eds . Controlled release
delivery systems . New York and Basel :
Marcel Dekker Inc ; 1983 : 347 - 457 .
(林産試験場 耐久性能科)