

木材・木質材料の高機能化に関する研究 混合無水物処理による耐候性向上

三井勝也^{*1}, Julien DUPUY^{*2}

Study on High Functionalization of Wood and Wood-based Materials
Improvement of weather resistance by mixed anhydride treatment.

Katsuya MITSUI^{*1}, Julien DUPUY^{*2}

天然物を積極的に用いた木材の耐候性向上を目指し、無水酢酸と数種の脂肪酸を用いた混合無水物処理を木材に適用し、その耐候性について検討した。化学処理による重量増加率は処理時間とともに増加したが、脂肪酸が長鎖になるにつれ、重量増加率は低下した。長鎖の脂肪酸は十分に細胞壁内へ拡散しなかったことから、置換度が低下したものと考えられた。繰り返し耐候試験により重量増加率は低下した。耐候性について、アセチル化と比較したところ、無水酢酸-カプリル酸処理、無水酢酸-カプリン酸処理、および無水酢酸-オレイン酸処理についてはアセチル化よりも高い耐候性を示したが、その他の処理については、アセチル化と同等の耐候性だった。また、最も耐候性向上に効果的な処理は無水酢酸-オレイン酸処理であると考えられた。

1. 緒言

木材の材色は、その利用上、重要な因子の一つである。しかし、利用の時間の経過とともに、その材色は変化していく¹⁾。屋内での利用の場合、油脂などの汚れに起因するものの他に、窓際などでは太陽光からの紫外線の影響により、変色することが多い²⁻⁴⁾。一方、屋外では紫外線のみならず、風雨による損傷も考慮する必要がある^{5,6)}。これらの変色を防止するために、様々な化学処理が試みられている。代表的なものとしてアセチル化が挙げられる。アセチル化は木材の寸法安定性を向上するだけでなく⁷⁻⁹⁾、耐光性も向上することが報告されている¹⁰⁻¹²⁾。

近年、アセチル化だけではなく、エステル化についての研究も行われている。無水カルボン酸を用いることによりエステル化を行うと、アセチル化同様に高寸法安定性が得られることが報告されている⁸⁾。また、天然物を積極的に導入する手法として、混合無水物処理が提案されている。混合

無水物処理とは、無水カルボン酸と脂肪酸の混合溶液中で木材の処理を行うと、二種類のエステル化が同時に反応するというものである。本処理法では、低置換度にもかかわらず、処理材の寸法安定性は向上し、撥水性も向上する。その一方で、吸放湿性もアセチル化木材に比べ優れている^{13, 14)}。しかし、本処理を施した木材の耐候性については検討されていない。そこで、本研究では無水酢酸と数種の脂肪酸を用い、混合無水物処理をし、その耐候性について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

本研究では、試験片の大きさが 50mm(L) × 10mm(T) × 1mm(R) のヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) を用いた。混合無水物処理前に、ソックスレー抽出器を用いエタノール抽出を 16 時間行い、40℃で真空乾燥した。

2.2 混合無水物処理

混合無水物処理には、表1に示すように、無水酢酸と脂肪酸（カプリル酸(C₈)、カプリン酸(C₁₀)、ラウリン酸(C₁₂)、ミリスチン酸(C₁₄)、パルミチン酸(C₁₆)、ステアリン酸(C₁₈)あるいは、オレイン酸(C_{18:1}))の混合物（モル比1:1）を用いた（以下、

*1 試験研究部（木質材料研究室）

*2 Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques, Institut National Polytechnique de Toulouse, France

表 1 処理条件

脂肪酸の種類	処理名	モル比 (C2:Cn)	処理温度および時間
カプリル酸	C2-C8	1:1	120℃ 1～4 時間
カプリン酸	C2-C10		
ラウリン酸	C2-C12		
ミリスチン酸	C2-C14		
パルミチン酸	C2-C16		
ステアリン酸	C2-C18		
オレイン酸	C2-C18:1		

混合無水物処理を C₂-C_n 処理とする。)。混合溶液中で試験片を 120℃1～4 時間処理し、風乾した後、ソックスレー抽出器を用い、エタノール抽出を 16 時間行い、未反応の試薬を溶脱した。また、比較として無水酢酸のみによるアセチル化 (C₂-C₂ 処理) も行った。

2.3 材色測定

材色測定には色差計 SE-2000 (日本電色工業株式会社) を用い、材色表示は CIELAB 表色系に従った (図1)。測定直径は 6mm とし D₆₅ 光源、10 度視野を適用した。なお、明度指数 (L*)、クロマティックネス指数 (a* および b*) の差および色差は次式によって求められた。

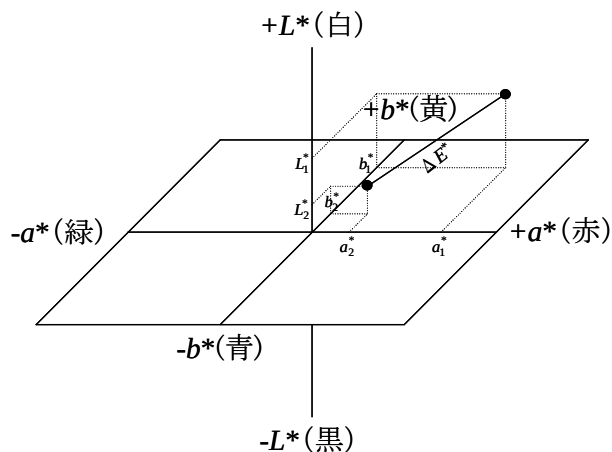


図1 色空間

$$\Delta L^* = L_t^* - L_s^*$$

$$\Delta a^* = a_t^* - a_s^*$$

$$\Delta b^* = b_t^* - b_s^*$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

ここで、 L_t^* 、 a_t^* および b_t^* は処理後の L^* 、 a^* および b^* であり、 L_s^* 、 a_s^* および b_s^* は処理前の L^* 、 a^* および b^* である。

2.4 耐候性試験

耐候性試験はスーパーキセノンウェザーメータ (SX-75: スガ試験機 (株)) を用い実施し、108 分間の照射および 12 分間の照射下での降雨を 1 サイクルとし、これを最大 100 サイクル行った。照射時の槽内の条件は、ブラックパネル温度 63℃、槽内湿度 50%RH とした。

3. 結果と考察

3.1 重量変化

図 2 に耐候試験後の重量変化を示す。耐候試験 0 サイクルが、化学処理後の重量増加率を示すが、化学処理時間が長くなるにつれ、重量増加率は大きくなり、脂肪酸の分子鎖が長くなるにつれ重量増加率は低下した。C12 以上の脂肪酸を用いた場合は、化学処理による重量増加率は処理時間にかかわらず、ほぼ同程度であった。長鎖になるにつれ重量増加率が低下するのは、長鎖分子は十分に細胞壁中に拡散しなかったことから、置換度が低下したものと考えられる。また、処理時間にかかわらず、重量増加率が同程度であったことから、おおむね 5% 程度で飽和すると考えられる。ステアリン酸 (C18) とオレイン酸 (C18:1) については、オレイン酸は不飽和結合を有するため、占有体積はステアリン酸よりも大きい、細胞壁中での立体障害がステアリン酸よりも小さいため、アセチル化度が C2-C18 処理よりも進行し、重量増加率が大きかったものと考えられる。

繰り返し耐候試験により重量増加率は低下した。Tolvaj ら¹⁵⁾ は、照射材を水抽出した結果、IR スペクトルにおいて、カルボニル基の減少を確認した。また、Mitsui ら¹⁶⁾ は照射材を熱処理する際に、IR スペクトル中のカルボニル基の減少は湿度に依存することを示した。これらの結果は、照射によって生成される成分には、低分子のカルボン酸が含まれていることを示している。本実験においても、C2-Cn 処理材は照射によって低分子カルボン酸を生成し、それらが照射後に引き続き行われる降雨処理によって表層から流出したのと考えられる。化学処理によって生成したアセチル化あるいはエステル化が照射によって劣化し、重量減少を引き起こしたのか、未反応部分が劣化したのかについては、今後の検討課題である。

3.2 耐候性評価

図 3 に化学処理後の WPG と繰り返し耐候試験後の ΔE^* の関係を示す。●は C2-C2 処理を、○は C2-C8 処理を、□は C2-C10 処理を、◇は C2-C12 処理を、△は C2-C14 処理を、▽は C2-C16 処理を、

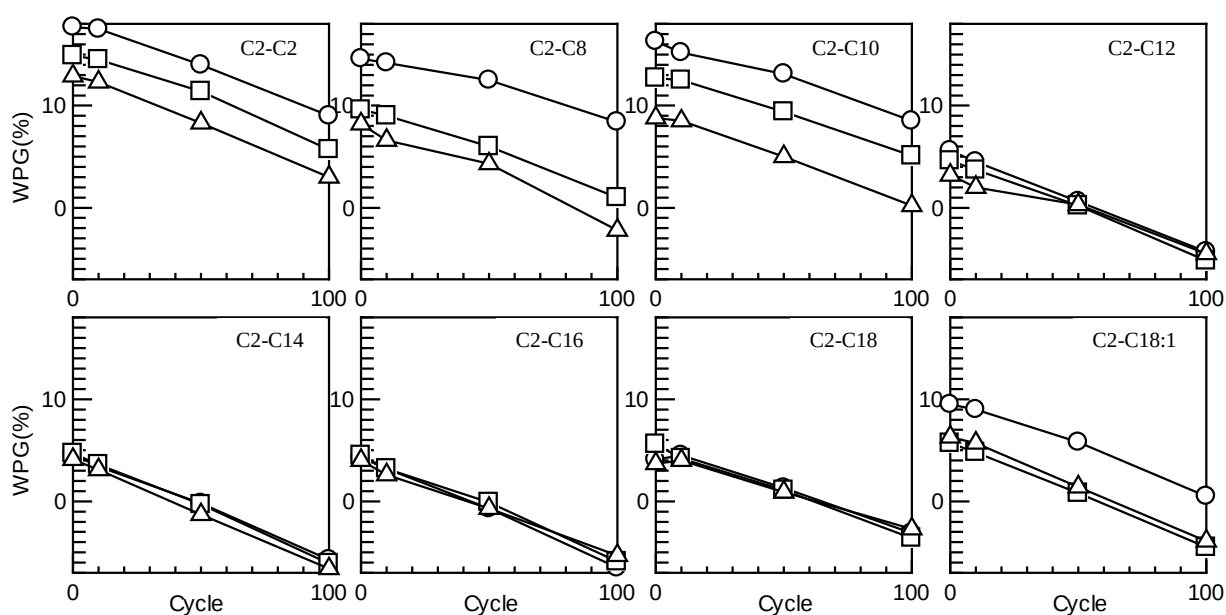


図 2 耐候試験後の重量変化
△ : 1 時間処理、□ : 2 時間処理、○ : 4 時間処理

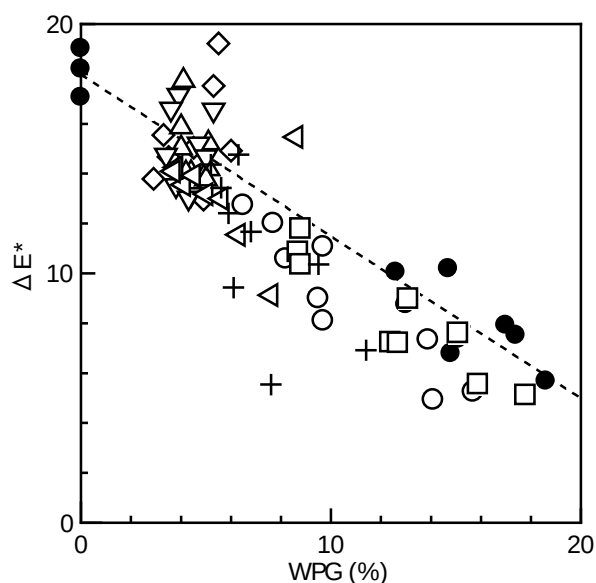


図 3 繰り返し耐候試験後の ΔE^* と化学処理後の重量増加率の関係

● : C2-C2 処理、○ : C2-C8 処理、□ : C2-C10 処理、◇ : C2-C12 処理、△ : C2-C14 処理、▽ : C2-C16 処理、▱ : C2-C18 処理、+ : C2-C18:1 処理
破線は C2-C2 処理の回帰直線

▱ は C2-C18 処理を、+ は C2-C18:1 処理を示す。
また、波線は C2-C2 処理の結果の回帰直線であり、この回帰直線を越える領域はアセチル化よりも耐

候性が低いことを、回帰直線以下の領域はアセチル化よりも耐候性の高いことを意味する。

C2-12 処理、C2-14 処理、C2-16 処理、および C2-18 処理は、ほぼ回帰直線上にのることから、これらの処理については、アセチル化とほぼ同等の耐候性であると考えられる。一方、C2-C8 処理、C2-C10 処理、および C2-C18:1 処理は、処理時間にかかわらず、そのほとんどの処理材がアセチル化木材よりも低い ΔE^* を示したことから、これらの処理はアセチル化木材よりも耐候性が高いといえる。さらに、C2-C18:1 処理については、低い重量増加率にもかかわらず、 ΔE^* の変化は小さかったことから、今回用いた脂肪酸の中で、耐候性向上には最も効果的であったと考えられる。

木材の光に対する劣化は、一般的には $75 \mu\text{m}$ 程度¹⁾といわれ、IR スペクトルの変化が観察されるのも、最大数 $100 \mu\text{m}$ 程度¹⁷⁾とされている。しかし、耐候試験では、降雨処理による分解した表層が繰り返し洗い流されるため、表層の劣化速度は、光劣化に比べ著しく速く、表層より深くまで浸食されることが容易に推測される。すなわち、高耐候性を目指すには、木材表面のみの処理ではなく、内部まで処理を進行させる必要がある。本研究では、化学処理が木材中のどこまで進行しているかは確認できていない。これについては、今後の重要な検討課題である。

4. まとめ

本研究では混合無水物処理による耐候性向上について検討した。化学処理による重量増加率は処理時間とともに増加したが、脂肪酸が長鎖になるにつれ、重量増加率は低下した。また、繰り返し耐候試験により重量増加率は低下した。耐候性について、アセチル化と比較したところ、無水酢酸-カプリル酸処理、無水酢酸-カプリン酸処理、および無水酢酸-オレイン酸処理についてはアセチル化よりも高い耐候性を示したが、その他の処理については、アセチル化と同等の耐候性だった。また、最も耐候性向上に効果的な処理は無水酢酸-オレイン酸処理であると考えられた。

文献

- 1) Hon D.N.S, Minemura N: “Wood and cellulosic chemistry. second edition, revised and expanded”, D.N.S. Hon, N. Shiraishi 編, Mercel Dekker, New York, 2001, pp. 385-442.
- 2) 辻本吉寛、今村祐嗣：木材学会誌 **52**, 145-152 (2006)
- 3) 辻本吉寛、今村祐嗣：木材学会誌 **53**, 141-148 (2007)
- 4) 辻本吉寛、今村祐嗣：木材学会誌 **55**, 45-50 (2009)
- 5) 矢田茂樹、田村健：木材学会誌 **41**, 1035-1042 (1995)
- 6) Sandberg D.: *Holzforschung* **53**, 355-364 (1999)
- 7) Popper R., Bariska M.: *Holz Roh Werkst* **33**, 415-419 (1975)
- 8) Hill C.A.S., Jones D.: *Holzforschung* **50**, 457-462 (1996)
- 9) Li J.Z., Furuno T., Katoh S., Uehara T.: *J Wood Sci* **46**, 215-221 (2000)
- 10) Ota M., Abe K., Sekiguchi T.: *Mokuzai Gakkaishi* **42**, 216-221 (1996)
- 11) Ota M., Ogata H., Jono Y., Hirota K., Abe K.: *Mokuzai Gakkaishi* **43**, 785-791 (1997)
- 12) Ohkoshi M.: *J Wood Sci* **48**, 394-401 (2002)
- 13) Peydecastaing J: 学位論文 “Chemical modification of wood by mixed anhydrides.” トウールーズ大学 (2008)
- 14) Peydecastaing J., Vaca-Garcia C., Borredon E., El Kasmi S.: *Cellulose* **16**, 289-297 (2009)
- 15) Tolvaj L., Faix O.: *Holzforschung* **49**, 397-404 (1995).
- 16) Mitsui K., Murata A., Tolvaj L.: *Holz Roh-Werkst* **62**, 164-168 (2004)
- 17) Kataoka Y., Kiguchi M.: *J Wood Sci* **47**, 325-327 (2001)