

アセチル化木材*

則元 京**

Acetylated Wood*

Misato NORIMOTO**

(昭和63年8月2日受付)

Keywords: acetylated wood, dimensional stability, biological resistance, viscoelastic properties, acoustical properties

1. 緒言

木材は、比ヤング率および比強度が高く、加工が極めて容易なこと等から、住宅や家具等の部材として、また、音響的性質に優れていることから、楽器の響板として、古くから使用されてきた。近年、木材の持つ特性が人間の心理、精神衛生、健康に対し望ましい作用を及ぼすことが科学的に明らかにされつつあり、住宅の内装仕上げ材料としての木材の重要性が認識されてきている。また、一方では、コンクリートや金属にはない木材の優美さが評価され、大架建造物の構造部材として、注目を集めている。しかし、木材は、これらの優れた特性を持つ反面、使用する環境や部位によっては、性質の改良や新しい性能の付与を必要とする場合も少なくない。このためには、化学修飾は、有効な手段の一つと考えられる。

木材細胞壁成分の主として水酸基を他の官能基で置換した木材を化学修飾木材 (Chemically Modified Wood) と呼ぶ¹⁾。その性質は、置換が細胞壁の結晶域の大部分に及んでいる場合と、非結晶域にとどまっている場合とでは、著しく異なる。前者の場合、木材を特徴づけている性質のほとんどが失われ、プラスチックとしての性質等、木材が本来備えていない性質が現われる。後者の場合には、ミクロフィブリルが集合し形成する細胞壁のヘリカル・ワインディング構造から発現する弾性異方性や、繊維方向の比ヤング率および比強度が著しく高いという力学特性、ならびに木目模様等木材特有の外観的特徴は、保存される。しかし、非結晶域の水酸基や非結晶域の構造に強く依存している性質は、変化する。したがって、両者の場合の化学修飾の目的とするところは、著しく異なっている。すなわち、前者の化学修飾は、原料としての木材から新しい特性を持つ材料を生み出すことにあり、しばしば、木粉や端材等の工場残廃材および未利用低質材等の有効利用を目的とするのに対し、後者のそれは、木材の持つ優れた特性を残しつつ、望ましくない性質を改良したり、木材に新しい性能、機能を付与することを目的とする。以上の点から、両者の場合の化学修飾を区別して捉えることが適当な場合もある。著者は、非結晶域のみを化学修飾した木材を特に化学修飾木材、結晶域の大部分を化学修飾した木材をプラスチック化木材 (Plasticized Wood) と呼んで、両者を区別している。

木材の化学修飾は、水酸基を他の基で置換した場合に形成される結合の種類によって、1) エステル、

* 第43回木研公開講演会 (昭和63年5月20日、大阪) において講演

** 木材物理部門 (Research Section of Wood Physics)

2) エーテル, 3) アセタール等に分類できる¹⁾。1) には, アセチル化, イソシアネートとの反応等が, 2) には, β -プロピオラクトン, アクリロニトリル, エポキシド等との反応が, 3) には, ホルマール化等がある。この中で, アセチル化処理に関する研究が最も詳しく進められ, この処理は, 木材の欠点の改良や木材への新しい性能の付与のために極めて有効であることが明らかにされてきている。

アセチル化木材に関する研究は, TARKOW 等²⁾および RIDGWAY 等³⁾によって始められ, その最初の報告は, 1946年に見られる。1946年には英国特許が⁴⁾, 1947年には米国特許が⁵⁾が出されている。その後, 触媒についての研究⁶⁾, 米国 Koppers 社の GOLDSTEIN 等の研究⁷⁾, 米国農務省 Madison 林産研究所でのプロジェクト研究, 大建工業(株)での研究⁸⁾, ROWELL をリーダーとする国際研究チームによる研究等によって, 多くの成果が上げられてきている。また, 最近, アセチル化処理木質要素を用いた木質材料についての研究が活発に進められている。

本稿では, アセチル化木材の性質についての最近の知見を紹介する。

2. 木材のアセチル化処理

木材の性質の改良という立場で行われているアセチル化処理には, 無水酢酸あるいはケテンが用いられる。図1(A)に, 無水酢酸によるアセチル化の反応式を示す。反応によって, 酢酸が副生する。反応は, 気相および液相いずれによっても行うことができる。気相反応では, 木材中への蒸気拡散に時間がかかるため, 単板や小片の処理には用いることができるが, 木材ブロックの処理には不利である。また, 同じ重量増加 WPG (Weight Percent Gains) で比較した時, 気相でアセチル化処理したものは, 液相で処理したものに比べて, 性能が劣る⁹⁾。したがって, 現在, 無水酢酸を用いた木材のアセチル化処理は, ほとんど液相反応によって行われている。触媒については, 多くの研究がなされ, 酢酸カリウム, 酢酸ナトリウム, 尿素一硫酸アンモニウム, トリフルオロ酢酸, ピリジン, 塩化亜鉛, ジメチルホルムアミド, 過塩素酸マグネシウム, γ 線等が検討されてきた⁵⁾。しかし, GOLDSTEIN 等⁷⁾は, 反応温度を適当に選べば, 無触媒でも反応が比較的速く進行すること, 触媒を用いた場合, 木材の減成が生じることや, 反応液の回収の問題があることから, 触媒を用いない方が望ましいことを示した。さらに, 処理材からの反応液の除去を容易にし, 残存する酢酸の量をなるべく少なくすることによって, 木材成分の減成を抑えるとともに, 反応液の除去の過程で発生する木材の割れを防止するために, 木材を膨潤させない低沸点の溶媒を希釈剤として用いるのが有効であることを示した⁸⁾。希釈剤としては, ベンゼン, キシレン, トルエン, 四塩化炭素, 二塩化エチレン, クロルベンゼン, クメン, エチルベンゼン, トリクロルエチレン, 四塩化エチレン等を用いることができるが, 一般に, キシレンが多く用いられている⁸⁾。GOLDSTEIN 等の研究をもとに, Koppers 社が開発した木材のアセチル化処理パイロットプラント RDW-400 システムの略図を図2に示す。これは, 1963年米国の

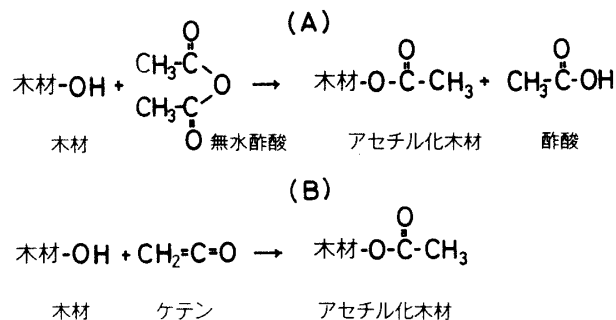


図1 木材のアセチル化処理
A: 無水酢酸による反応
B: ケテンによる反応

則元：アセチル化木材

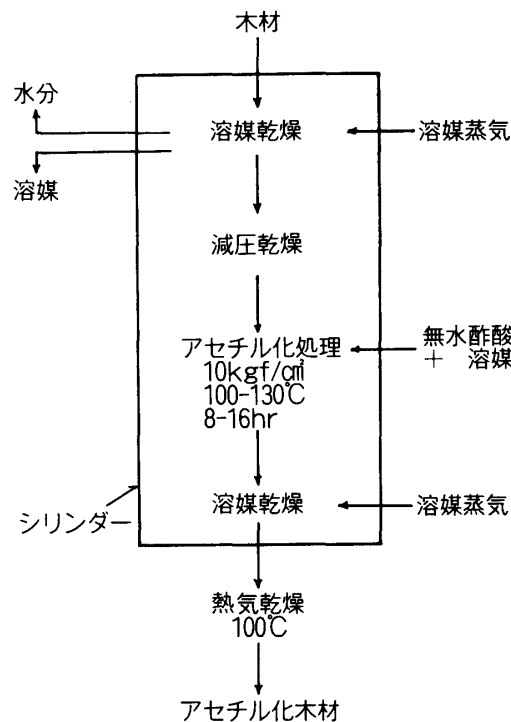


図2 Koppers 社木材アセチル化処理パイロットプラント (RDW-400)

特許となっている⁸⁾。まず、生材あるいは若干乾燥した木材ブロックを耐圧シリンダー内に入れ、キシレン蒸気を導入して蒸気乾燥し、水蒸気とキシレンをシリンダーから排出した後、減圧して木材を乾燥する。次いで、キシレンで希釈した無水酢酸をシリンダー内に導入し、温度 100～130°C で 8～16 時間、10 気圧の圧力下において液相でアセチル化反応を行う。その後、反応液をシリンダーから排出し、減圧して処理材の乾燥を行う。さらに、キシレン蒸気を導入し、蒸気乾燥して処理を完結する。処理材は、シリンダーから出され、熱気乾燥される。反応液は、酢酸濃度が 30% に近づくまで蒸溜され、再度反応に供せられる。

一方、ROWELL は、パーティクルボード用小片のアセチル化処理に有効なディッピング法と呼ばれる処理法を開発している¹⁰⁾。この方法では、乾燥した小片をステンレス製の網でできた容器に入れ、それを室温で無水酢酸に 1 分間程度浸漬した後取り出し、3 分間程度液を切り、それを 120°C に加熱したステンレス製のシリンダーに入れて、所定時間アセチル化反応を行う。その後、120°C で 2 時間程度減圧乾燥、さらに、105°C で 12 時間程度熱気乾燥して処理を完結する。無水酢酸—キシレン系で処理する場合の 1/3～1/5 に反応時間が短縮されること、触媒や希釈剤を用いないので、反応液の回収、回復が容易である等の利点を持つ。

図1(B)に、ケテンによる木材のアセチル化反応式を示す。反応によって、酢酸は副生しない。無水酢酸を用いた反応の結果、酢酸が木材中に残存していると、脱アセチル化、強度低下、金属腐食の原因となることや、臭気のため望ましくない。また、酢酸を木材中から完全に除去することは、極めて困難である。この点では、ケテンによる反応は望ましい。しかし、ケテン蒸気は、木材を膨潤させないので、反応が遅く、また、同じ WPG で比べると、アセチル含量は、無水酢酸を用いた場合より小さく、したがって、処理の効果も小さく現われる¹¹⁾。KARLSON 等によれば¹²⁾、反応条件は、温度 55～65°C、4～8 時間の範囲が、木材の含水率は、約 8% が最適である。反応は、次のように行われる。木材を反応用シリンダーに入れ、5～10 mmHg 程度の真空度で約 1 時間排気した後、所定の反応温度に上げ、シリンダーにケテン蒸気を導入し、所定時間反応させる。その間、シリンダーから未反応のケテン蒸気を排出し、それを 20% の水酸化ナトリウ

ム水溶液に吸収させる。木材を均一に反応させるには、反応の過程でケテン蒸気の導入と排気を繰り返す。

アセチル化処理による材色の変化は、処理法、反応時間、触媒の種類や樹種に関係する⁵⁾。無水酢酸による処理では、塩酸、ピリジンおよびジメチルホルムアミド等の触媒を用いた場合、材色は黒っぽくなるが、触媒として酢酸ナトリウムを用いた場合や無触媒の場合には、材色の変化は、顕著には生じない。ケテンによる処理の場合、反応温度が 65°C 以上になると、材色の変化は、著しくなる¹¹⁾。アセチル化処理材では、紫外線によって、無処理材に生じるような材色の変化は、ほとんど起こらない⁵⁾。

液相による処理では、アセチル基は、木材の 2.5 cm 程度の深さまでほぼ均一に導入される¹³⁾。

3. アセチル化木材の性質

3.1 細胞壁構造の変化

木材のアクセシブルな水酸基全てがアセチル化された時の重量増加 WPG_m は、38.5%程度と推定される^{*1}。この値から、非結晶域に存在する水酸基がアセチル基で置換された程度と WPG との関係を大略推定できる。例えば、WPG が20%だと、非結晶域の水酸基の52%が置換されていることになる。なお、ROWELL は、ホロセルロースの水酸基に比べ、リグニンのそれがはるかにアセチル化され易く、また、木材の材質の改良には、ホロセルロースの水酸基を置換することが重要であることを示唆している¹³⁾。

全乾状態の木材において、温度 -60°C、周波数 30 Hz~1 MHz の領域に認められる誘電緩和過程は、細胞壁の非結晶域に存在するメチロール基の配向運動に基づく¹⁶⁾。また、この緩和過程に対し、Cole-Cole の円弧則^{*2}が成り立つ¹⁶⁾。図3に、種々の WPG を持つ全乾状態におけるスプルー材接線方向の -60°C における誘電損失 ϵ'' と周波数の対数 $\log f$ の関係を、図4に、誘電率 ϵ' と誘電損失 ϵ'' の関係、すなわち、Cole-Cole プロット¹⁷⁾を示す。図3より、WPG の増加に伴って、 ϵ'' が減少し、メチロール基の数が減少して行く様子がうかがえる。図4より、細胞壁の非結晶域に存在するメチロール基の数に比例する量である緩和強度 $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ および $1 - \alpha$ 、 τ_0 の値を求めることができる。それらの値と WPG の関係をそれぞれ図5と6に示す¹⁷⁾。図5より、 $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ は、WPG が20%までは WPG の増加とともに直線的に減少する。その関係は、 $WPG = -206 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) + 39.7$ で表わされる。 $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ が0となる点、すなわち、非結晶域のメチロール基が全部アセチル基で置換される点まで直線を外挿すると、その時の WPG の値は、39.7%となり、上で求めた WPG_m 38.5%に近い。図6より、 $1 - \alpha$ は、WPG とともにゆるやかに直線的に減少し、処理が進むにつれて、残存するメチロール基の緩和時間の分布は、広くなる。また、 $\log \tau_0$ は、WPG が14%まではわずかに減少するが、それ以上で急激に増大する。このことより、アセチル基がわずかな量導入された場合、細胞壁の分子間はおし広げられて、残存のメチロール基の配向は、容易になるが、多く導入されると、配向は、逆に拘束されてくると推定される。WPG が大きくなると、気体の透過率は、減少するこ

*1 セルロース、ヘミセルロース (ヘキソザン)、ヘミセルロース (ペントザン)、リグニンの単量体の分子量を m_1, m_2, m_3, m_4 、単量体当りの水酸基の数を n_1, n_2, n_3, n_4 、木材中での重量分率を $\delta_c, \delta_2, \delta_3, \delta_4$ 、セルロースの結晶化度を Cr 、 $\delta_c(1 - Cr) = \delta_1$ 、アセチル基の分子量を m とすれば、WPG_m は、次式で求められる。

$$WPG_m = (m - 1) \sum_{i=1}^4 \frac{n_i \delta_i}{m_i} \times 100 (\%)$$

$m_1 = m_2 = 162.14$, $m_3 = 132.11$, $m_4 = 194.18$, $n_1 = n_2 = 3$, $n_3 = 2$, $n_4 = 1.16^{14)}$, $Cr = 0.55^{15)}$, $m = 43$, $\delta_c = 0.481$, $\delta_2 = 0.099$, $\delta_3 = 0.090$, $\delta_4 = 0.330$ と置けば、WPG_m = 38.5% となる。

*2

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}$$

ここに、 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ は、複素誘電率、 ϵ_0 および ϵ_∞ は、それぞれメチロール基の配向に基づく緩和過程が消失する最小および最大の周波数での誘電率、 $\omega (= 2\pi f, f: \text{周波数})$ は、角周波数、 τ_0 は、一般化された緩和時間、 α は、緩和時間の分布を表わす定数で、0 と 1 の間の値を取り、0 の場合緩和時間が単一の場合を、1 の場合無限に分布する場合を表わす。

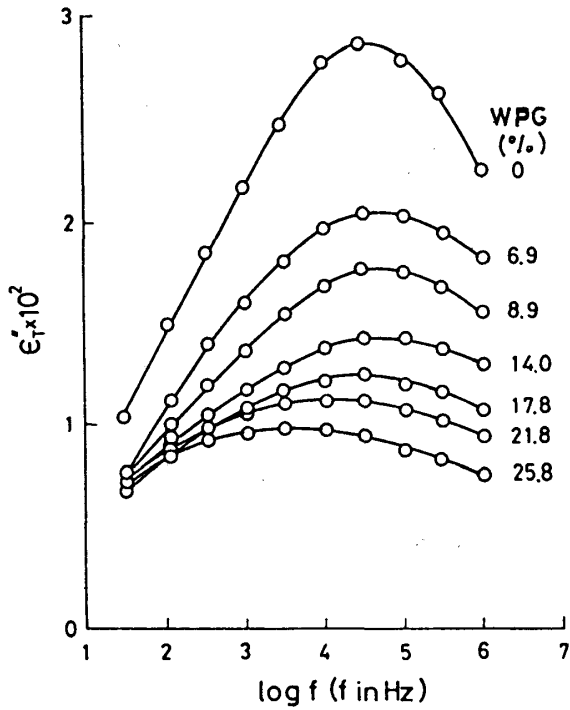


図3 全乾状態のアセチル化処理木材接線方向の -60°C における誘電損失 ϵ'' と周波数の対数 $\log f$ の関係

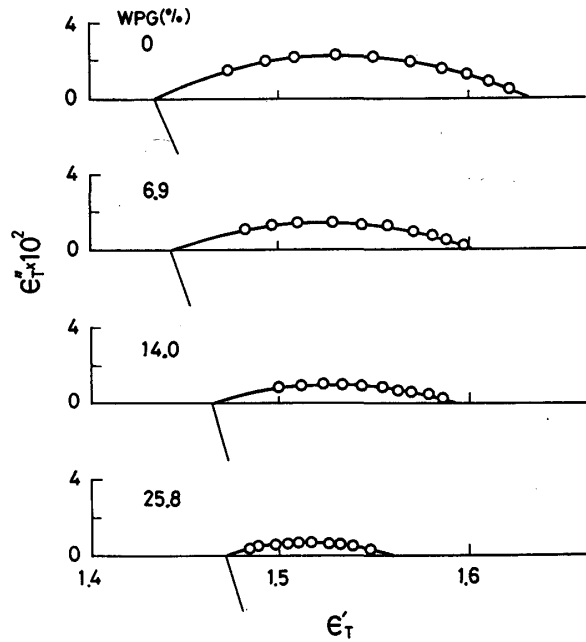


図4 全乾状態のアセチル化処理木材接線方向の -60°C における誘電率 ϵ' と誘電損失 ϵ'' の関係 (Cole-Cole プロット)

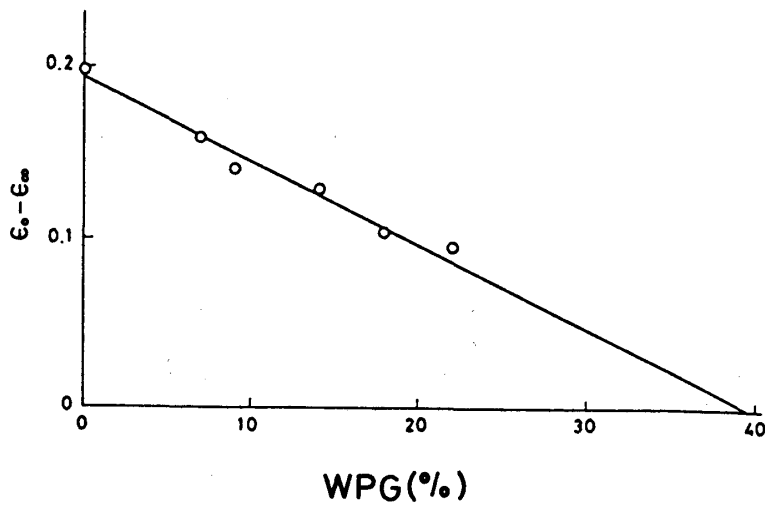


図5 全乾状態のアセチル化処理木材接線方向の -60°C における誘電分散強度 ($\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$) と WPG の関係

とが示されており¹⁸⁾、その原因は、アセチル基によって細胞壁に存在する空孔が充填されることによると考えられているが、このことと上の結果は、関連があるものと思われる。

無水酢酸のみを用い、液相でアセチル化処理したスプルース材の X線強度と回折角 2θ との関係を図7に示す¹⁷⁾。また、この図より求めた Segal の結晶化指数 CI と WPG の関係を図8に示す¹⁷⁾。CI は、WPG が20%まではほとんど変化しないが、WPG が25%以上になるとわずかに低下する。しかし、無処理の CI

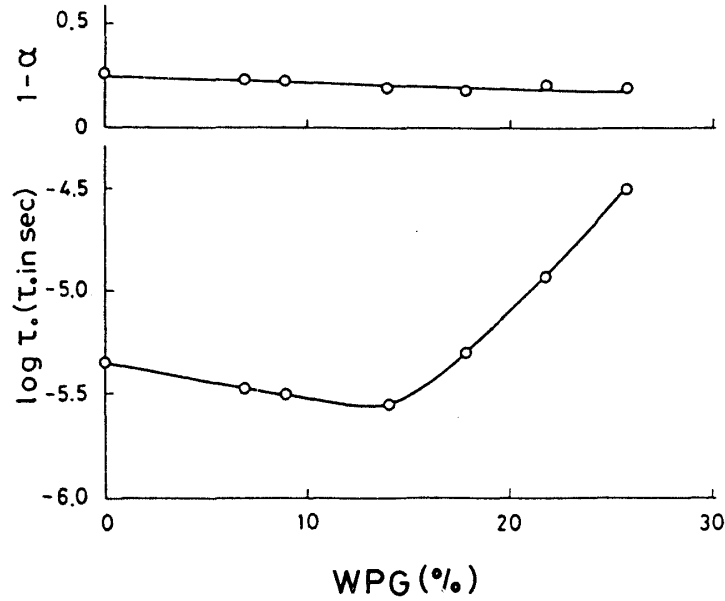


図6 全乾状態のアセチル化処理木材接線方向の -60°C における誘電緩和時間 τ_0 およびその分布を表わす因子 $1-\alpha$ と WPG の関係

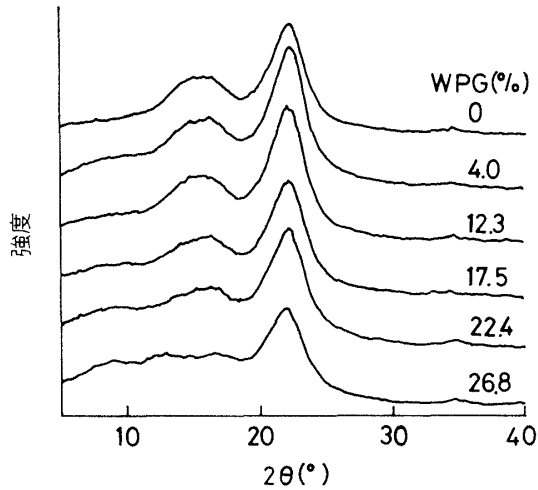


図7 アセチル化処理木材のX線回折強度曲線

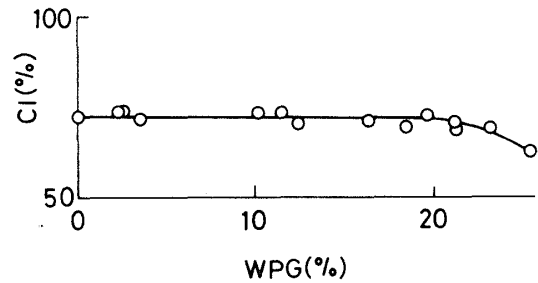


図8 アセチル化処理木材の結晶化指数 CI と重量増加 WPG との関係

に対する WPG 27% のその比は、0.88 程度であって、CI の低下は、わずかである。WPG 27% の試料は、 120°C で10時間反応した後再度 130°C で10時間反応して得たものである。このことから、無水酢酸のみを用いたアセチル化反応では、WPG を27%以上にするには、困難であること、また、結晶の変化は、ほとんど生じないことが示される。

3.2 寸法, 比重の変化

図1に示す反応式から明らかなように、アセチル化処理によって、木材の水酸基がかさ高いアセチル基によって置換されるので、木材は、膨潤するとともに重量を増す。図9に、アセチル化処理による木材の体積増加とアセチル量または WPG の関係を示す。白四角、白丸および白三角印は、STAMW と TARKOW が、

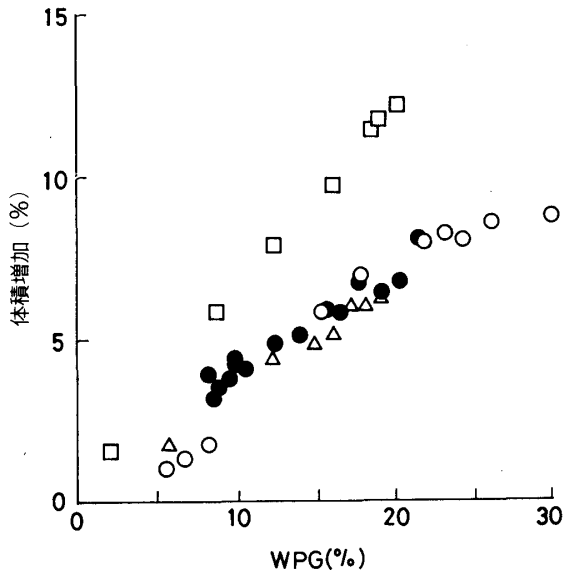


図9 アセチル化による木材の体積増加とアセチル量(または WPG)との関係
□：メープル，○●：スプルース，
△：バルサ

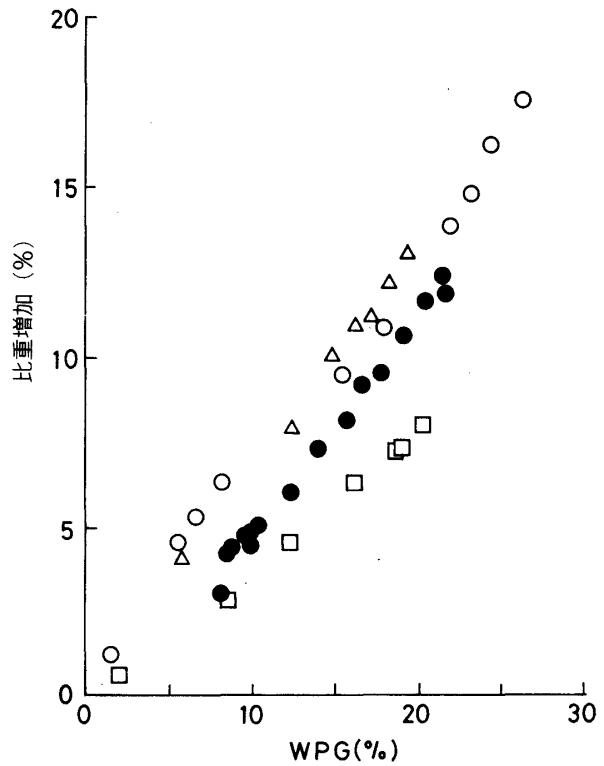


図11 アセチル化による木材の比重増加とアセチル量(または WPG)との関係
□：メープル，○●：スプルース，
△：バルサ

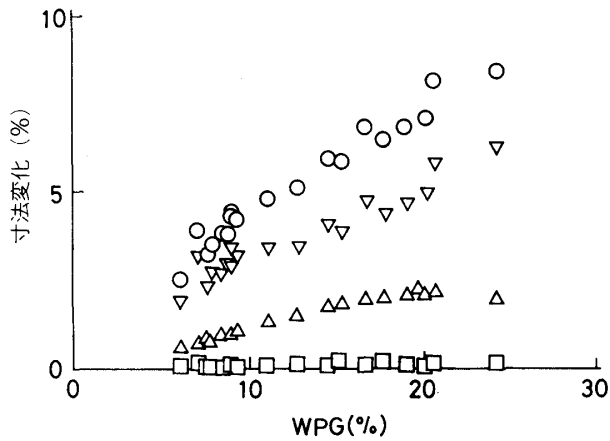


図10 アセチル化処理による木材の寸法変化と WPG との関係
○：体積，▽：接線方向，△：放射方向，
□：繊維方向

触媒としてピリジンをを用い、無水酢酸によって気相でアセチル化したメープル、スプルースおよびバルサ材の体積増加とアセチル量の関係¹⁹⁾を、黒丸は、著者等が無水酢酸のみを用い、液相でアセチル化したスプルース材の体積増加と WPG の関係¹⁷⁾を示す。無水酢酸を用いたアセチル化反応では、アセチル量と WPG は、ほぼ一致することが報告されている。体積増加は、アセチル量約20%までほぼ直線的に増加する。体積増加の割合は、樹種に依存するようであり、3樹種の中では、メープル材が最も大きい。また、体積増加の傾向は、反応法には依存しないようである。図10に、無水酢酸のみを用い液相でアセチル化したスプルース材の体積および3主軸方向の寸法増加と WPG の関係を示す¹⁷⁾。両者の間にはほぼ直線関係がある。また、

3 主軸方向の寸法増加の大きさは、接線方向、放射方向、繊維方向の順である。また、重量増加 1% 当りの体積増加および接線方向、放射方向、繊維方向の寸法増加は、それぞれ 2.91×10^{-1} , 1.93×10^{-1} , 9.02×10^{-2} , 4.87×10^{-2} % である。ROWELL 等は、WPG 約 23% で生材と同じ膨潤状態になることを示している¹³⁾。図 11 に、比重増加とアセチル量または WPG の関係を示す^{17,19)}。図中の印は、図 9 と同じである。比重増加は、アセチル量または WPG とともにほぼ直線的に増大する。比重増加の割合は、樹種に依存するようであり、3 樹種の中では、メープル材で最も小さい。無水酢酸のみを用い、液相でアセチル化したスプルース材の重量増加 1% 当りの比重増加の割合は、 6.47×10^{-1} % である¹⁷⁾。

3.3 吸湿性、寸法安定性

アセチル化処理によって、木材成分の親水性の水酸基が疎水性のアセチル基で置換されるので、木材の吸湿性は、減少する。図 12 に、RISI 等が触媒としてジメチルホルムアミドを用い、無水酢酸で気相反応によりアセチル化したバルサムファー材について求めた室温における吸湿等温線を示す²⁰⁾。処理によって、曲線の形には変化が認められないが、アセチル量が増加するに伴って、含水率は減少する。図 13 に、無水酢酸のみを用い液相によりアセチル化処理したスプルース材の 20°C, 62% RH における平衡含水率と WPG の関係を示す¹⁷⁾。平衡含水率は、WPG とともに減少し、WPG が 10 および 20% では、無処理材に比べそれぞれ 37 および 60% 減少する。アセチル化処理によって、吸湿性が減少することに加えて、図 1 から明らかなように、かさ高いアセチル基が導入されるので、細胞壁は、膨潤状態に保たれ、したがって、水分による木材の寸法変化は、処理によって改善される。図 14 は、ASE^{*3} とアセチル量との関係を示す^{19~22)}。同じ WPG で比べた時、ASE は、樹種や反応法の違いによって異なるが、WPG の増加とともに、約 20% まで急激に増大し、WPG 20~25% で約 70% を示し、寸法変化は、著しく抑制される。一般に、木材に比べ、パーティクルボードでは、水分による厚さ方向の膨潤が大きい。これは、ボード製造時に固定されていた変形の回復によるもので、パーティクルボードにおいて、特に改良を必要とする点である。小片をアセチル化処理したパー

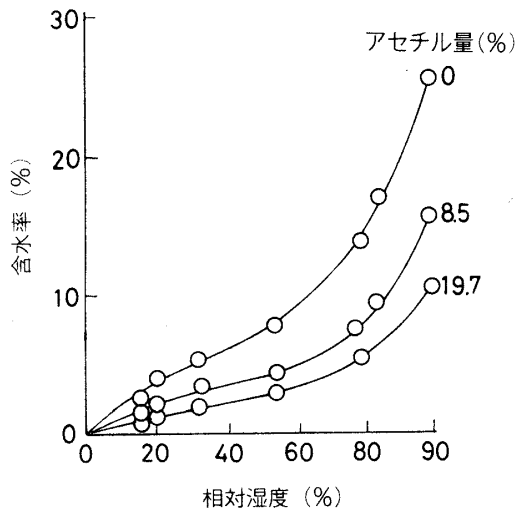


図 12 アセチル化処理木材の吸湿等温線

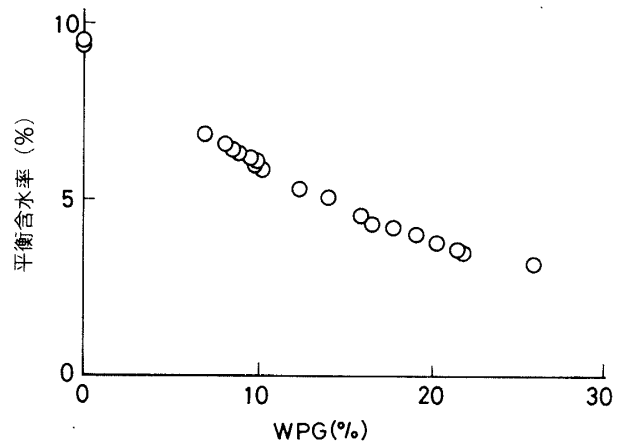


図 13 アセチル化処理木材の平衡含水率 (20°C, 65% RH) と重量増加 WPG との関係

*3 寸法の安定性を示す指標として、次式に示す抗膨潤 (収縮) 能 ASE (Antiswelling (Antishrink) Efficiency) が用いられる。

$$ASE = \frac{V_c - V_t}{V_c} \times 100 (\%)$$

ここに、 V_c および V_t は、それぞれ無処理材および処理材の容積膨潤 (収縮) 率である。ASE の値は、寸法変化を抑制する効果が全くない場合 0% を、完全に寸法が抑制された場合 100% を示す。

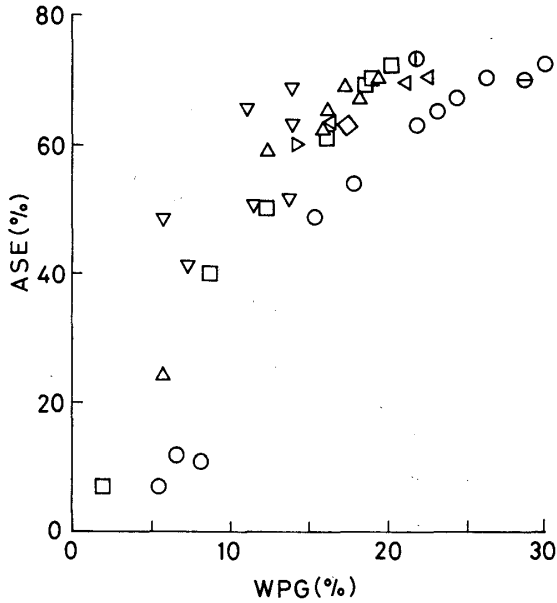


図14 アセチル化処理木材の ASE とアセチル量との関係

▽：バルサムファー，◁：サザンパイン，
○●○：スプルース，▷：バーチ，◇：ポプラ，□：メープル，△：パルサ

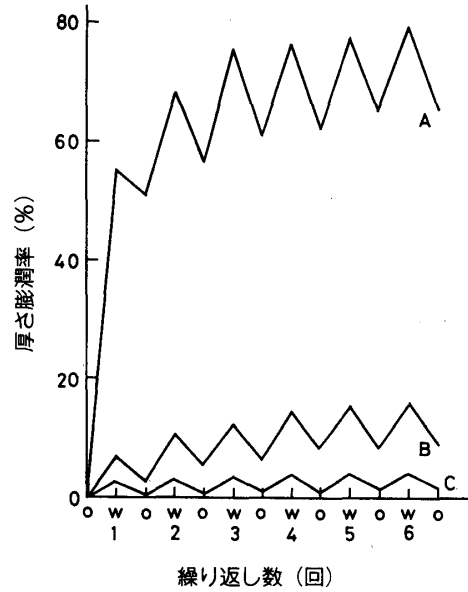


図15 乾燥(O)，浸水(W)繰り返しによるパーティクルボードの厚さ膨潤率の変化

A：無処理パーティクルボード
B：アセチル化パーティクルボード (WPG=18%)
C：単板 (WPG=15~17%) オーバーレイ低比重パーティクルボード (WPG=20%)

パーティクルボードでは、水分による変形の回復は、著しく小さくなる。図15に、乾燥、浸水繰り返しによるパーティクルボードの厚さ膨潤率の変化を示す^{9,23)}。図中Aは、無処理アスペン材小片を用い、フェノール樹脂で接着した比重0.64のボードを、Bは、ディッピング法により処理した WPG 18%の小片を用いたボー

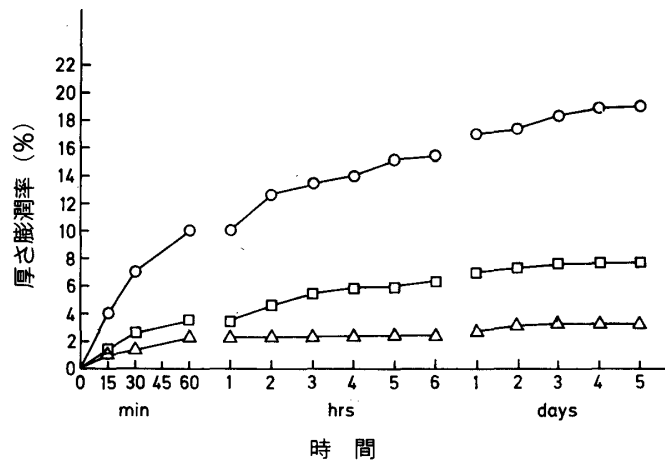


図16 アセチル化処理竹パーティクルボードの浸水試験
○：無処理，□：WPG=14%，△：WPG=18%

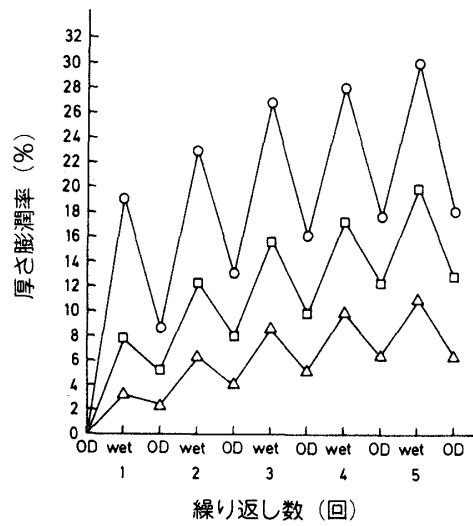


図17 乾燥 (OD), 浸水 (wet) 繰り返しによるアセチル化処理竹パーティクルボードの厚さ膨潤率の変化
○: 無処理, □: WPG=14%, △: WPG=18%

ドを, Cは, WPG 20%の小片を用い, イソシアネート樹脂で接着した比重0.5のボードに WPG 15~17%の単板をオーバーレイしたものを示す。アセチル化処理した小片を用いることにより, 厚さ膨潤が著しく抑制できる。また, アセチル化単板オーバーレイパーティクルボードでは, 乾湿繰り返し処理による変形の回復は, ほとんど現われない。図16および17に, それぞれ竹小片を用い, フェノール樹脂で接着した比重0.64

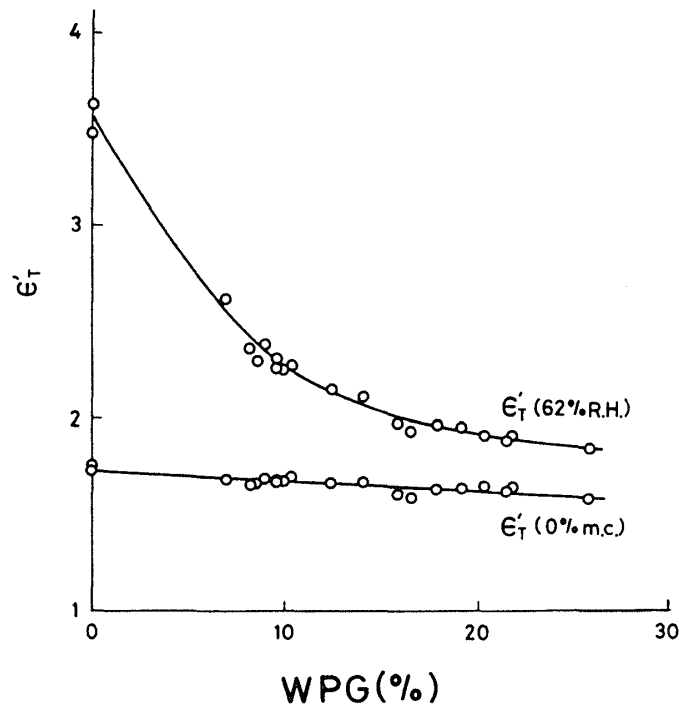


図18 20°C, 65% RH および全乾状態におけるアセチル化処理木材の接線方向の誘電率 ε' と WPG の関係

のパーティクルボードの浸水および乾湿繰り返し処理による厚さ膨潤率の変化を示す²⁴⁾。図15と17を比較すると、竹パーティクルボードは、木材のそれと比べて厚さ膨潤率は、かなり小さい。小片の WPG が増大するにつれて、厚さ膨潤率は、さらに小さくなり、WPG が18%になると、それは1/3程度に抑制できる。このように、アセチル化処理は、パーティクルボードの寸法安定化に非常に効果的である。

アセチル化処理による吸湿性の減少の影響は、電気絶縁性に著しく現われる。木材は、全乾状態において、電気絶縁性があるが、吸湿によって、それは著しく悪くなる。図18に、20°C、全乾および62% RH における木材の接線方向の誘電率と WPG の関係を示す¹⁷⁾。全乾状態では、誘電率は、WPG の増加によってわずかに減少する程度である。62% RH においては、誘電率は、無処理材では著しく増大するのに対し、処理材では WPG の増加に伴って急激に減少し、電気絶縁性は、改善される。

3.4 防腐、防蟻性

木材の防腐、防蟻に対しては、従来より、毒性の薬剤注入処理が行われてきた。しかし、近年、薬剤の毒性が問題とされ始め、低毒性薬剤への移行が進んでいる。今後は、人体に無害である化学修飾による防腐、防蟻が、進べき方向であると考えられる。

アセチル化処理による防腐の機構については、不明な点が多い。木材成分が菌類によって分解されるためには、分解酵素が基質に接触することが必要である。処理は、基質分子の形態を変化させるので、高度に選択的な酵素分解反応は、起り難くなることと推測される。また、処理により疎水性となることも、関係があるようにも思われる¹⁾。一方、シロアリの食害に対するアセチル化処理の影響についても、不明な点が多いが、アセチル化処理木材を食餌としたシロアリでは、腸内の共生原生動物が減少し、そのためにシロアリが死亡するのではないかと推察されている²⁵⁾。

アセチル化処理材が腐朽やシロアリ、フナ食虫等の食害に対し高い抵抗性を持つことは、TARKOW 等によって、1946年に既に明らかにされている²⁾。その後、多くの菌種について研究が行われ、いずれの場合に

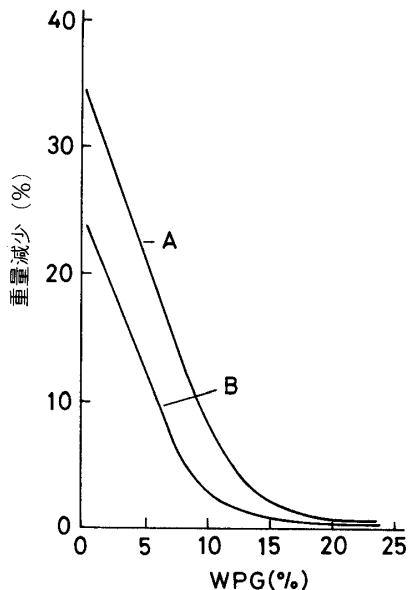


図19 3ヶ月腐朽試験後のサザンイエローパイン材)の重量減少とWPGとの関係

A：褐色腐朽菌 (*Lenzites trabea*)
B：白色腐朽菌 (*Polyporus versicolor*)

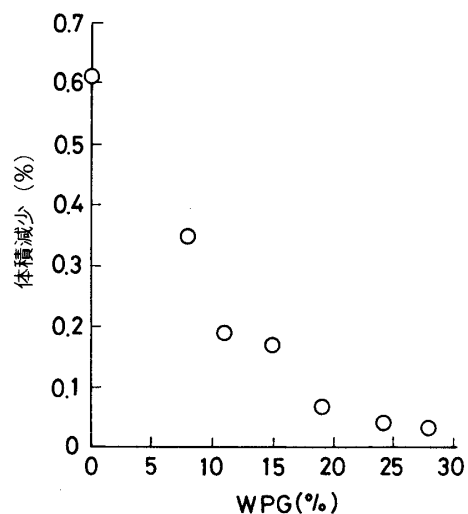


図20 白アリ (*Reticulitermes flavipes*) の食害による体積減少とWPGとの関係

も、アセチル化処理は、極めて有効であることが示されてきた⁵⁾。図19に、GOLDSTEIN 等によって報告されている、褐色腐朽菌 (*Lenzites trabea*) および白色腐朽菌 (*Polyporus versicolor*) を用いた3ヶ月腐朽試験後のサザンイエローパイン材の重量減少と WPG の関係を示す⁷⁾。WPG が20%近辺になると、重量減少が著しく小さくなる。一般に、WPG が17%以上になると、十分な防腐効果が得られることが報告されている。また、最近の研究では、重量減少と WPG の関係は、菌種によって著しく異なることが示されている²⁶⁾。一方、アセチル化処理小片を用いたパーティクルボードでは、小片の WPG が15%以上になると白色、褐色、軟腐朽菌およびバクテリアに対する十分な抵抗性が得られることが示されている²⁷⁾。

図20に、GOLDSTEIN 等によって報告されているシロアリ (*Reticulitermes flavipes*) の食害による木材体積減少と、WPG の関係を示す⁷⁾。腐朽菌の場合と同様、WPG が20%に近づくとき、効果が著しく現われる。しかし、最近、アセチル化処理の効果は、シロアリの種類によってかなり異なっていることが明らかにされている。たとえば、WPG 20%の木材については、ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*) では、ほとんど重量減少がみられないのに対し、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*) では、重量減少をかなり少なくできるものの、完全にそれをなくすことはできないことが示されている²⁵⁾。アセチル化処理した小片を用いたパーティクルボードでも、同様の結果が得られている²⁷⁾。

3.5 強度的性質

アセチル化処理による木材の強度的性質の変化は、反応に用いた触媒によって著しく異なる。図8に示すように、触媒を用いずにアセチル化処理した木材では、WPG が約25%までは、結晶化度にはほとんど変化が見られず、また、木材成分の分解も少ない。したがって、一般に、処理によって強度的性質には著しい減少は、現われない。一方、繊維方向の比例限度力、比例限度までの仕事量、繊維に直角方向の圧縮強度や硬さ等は、上昇する²⁸⁾。また、アセチル化処理によって、吸湿性が減少することから、無処理材に比べ、アセ

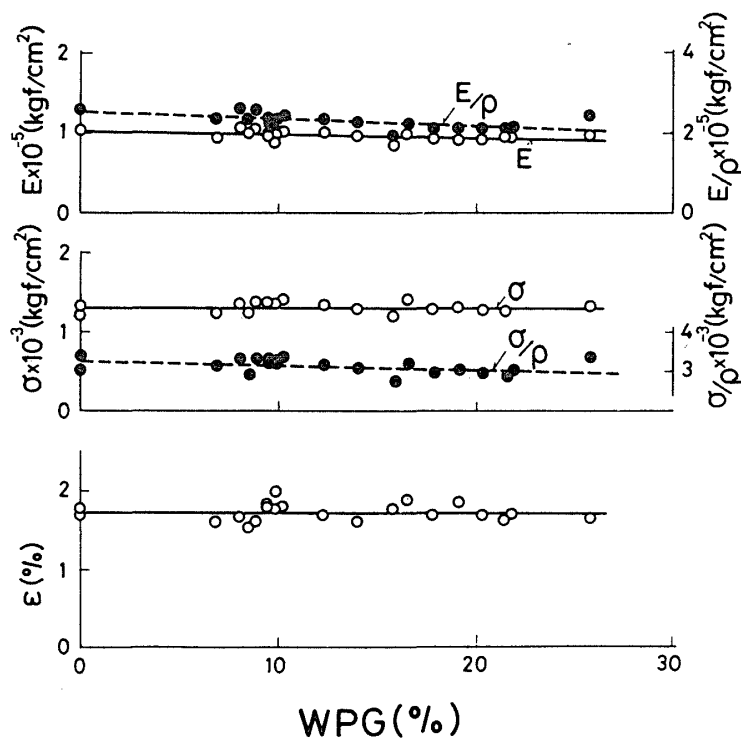


図21 アセチル化処理木材繊維方向の曲げヤング率E, 比ヤング率E/ρ, 強度σ, 比強度σ/ρおよび破壊ひずみεとWPGの関係

則元：アセチル化木材

チル化処理材の湿潤状態における強度的性質は、一般に改善される。図21に、無水酢酸のみを用い、液相でアセチル化処理したスプルス材繊維方向の曲げヤング率、比ヤング率、強度、比強度および破壊ひずみとWPGの関係を示す¹⁷⁾。ヤング率、強度、破壊ひずみの変化は、WPGの増加によってほとんど認められない。しかし、処理によって比重が増加するので、比ヤング率および比強度は、わずかに減少する。

3.6 粘弾的性質

湿度変動時に木材が著しいクリープあるいは応力緩和を示すことは、良く知られている。特に、湿度変動時に生じるクリープは、住宅等建造物を始め、木製品のあらゆる部位において反り等の狂いや、時には破壊の原因になるので、それを抑制することが必要である。図22に、無処理およびWPG 20%のシトカスプルス材に $3.99 \times 10^2 \text{ kgf/cm}^2$ の応力を与え、室内に約40日間放置した場合の繊維方向のクリープたわみおよび温度、湿度の変化を示す²⁹⁾。無処理材には、約35日後の高湿度時に著しいクリープたわみが現われているのに対し、処理材に現われるたわみは、わずかである。図23に、応力を $2.25 \times 10^2 \text{ kgf/cm}^2$ に減少させ、乾湿を強制的に行った場合のクリープたわみの変化を示す²⁹⁾。無処理材には、最初の高湿度時に負荷時の約7倍ものたわみの増加が現われる。その後、乾燥時にたわみの増加を、高湿度時に低下を示しながら、徐々にたわみは、増大して行く。一方、アセチル化処理材では、たわみの増加は、わずかである。いま、123時間後における無処理材の増加したたわみの量を100とすると、処理材のそれは、5.1となり、処理によってクリープ変形は、大きく抑制される。アセチル化処理小片を用いたパーティクルボードにおいても、水分非定常時のクリープ変形を大きく抑制できることが示されている³⁰⁾。

既に述べたように、アセチル化処理によって、木材の寸法は、膨潤した状態に保たれる。処理によって

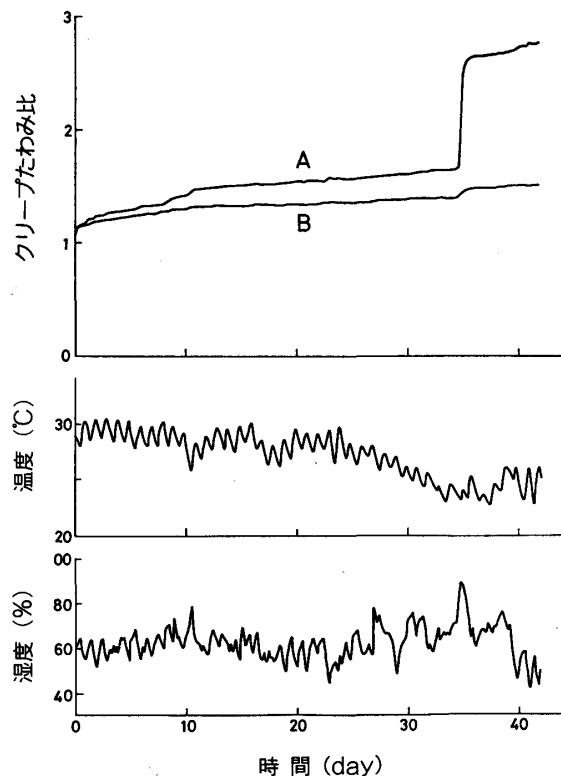


図22 湿度変動過程における木材繊維方向のクリープ曲線
応力： $3.99 \times 10^2 \text{ kgf/cm}^2$ ， 20°C ，A：無処理材，
B：アセチル化処理材

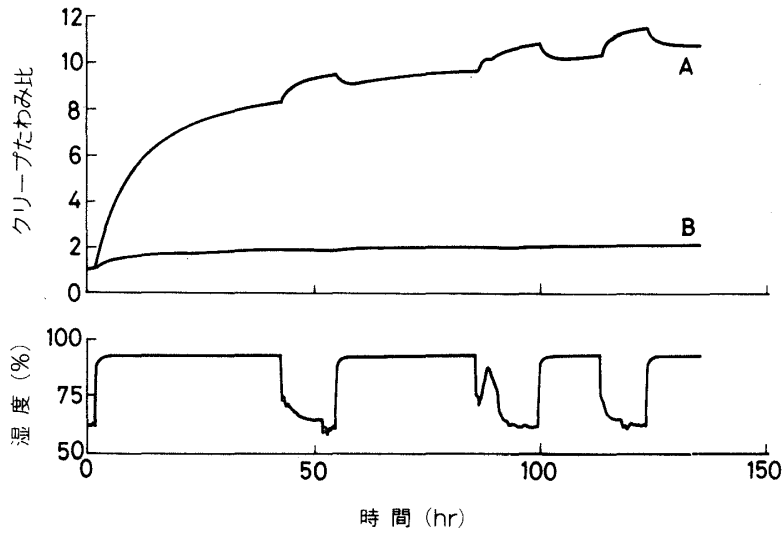


図23 湿度変動下における木材繊維方向のクリープ
 応力： $2.25 \times 10^2 \text{ kgf/cm}^2$, A：無処理材,
 B：アセチル化処理木材

寸法安定性が得られる原因の一つは、このかさ効果によるものと考えられている。ポリエチレングリコール (PEG) 注入による寸法安定性の付与も、この原理によっている。しかし、アセチル化処理と PEG 処理とでは、クリープ変形に著しい差異が現われる。図24は、湿度一定の条件での無処理、アセチル化処理および PEG 処理イタヤカエデ材のクリープたわみを比較したものである³¹⁾。無処理およびアセチル化処理材のクリープたわみの増加は、小さいのに対し、PEG 処理材のクリープたわみは、著しく増加し、PEG が可塑剤として働いていることが推察される。したがって、同じかさ効果であっても、両者では粘弾性に与える効果は、著しく異なっている。

アセチル化処理木材の持つ以上の特性を生かした利用の一つとして、ピアノピン板へのそれがある。ピン板は、弦の一端を支える調律ピンを保持する木製ブロックの名称で、現在、それには直交合板が用いられる

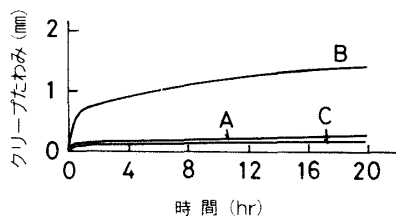


図24 湿度一定の条件での木材のクリープ曲線
 A：無処理, B：PEG 処理
 C：アセチル化処理

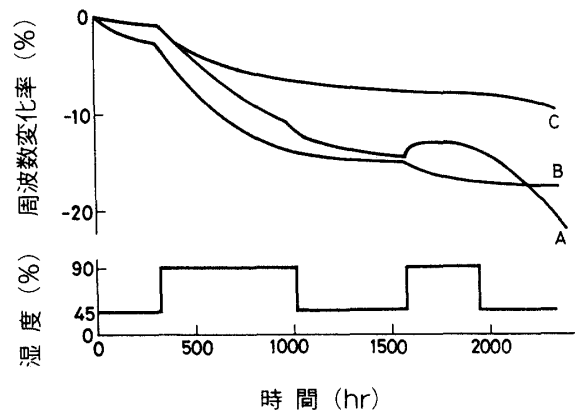


図25 湿度変動下におけるピアノ弦支持部モデルの調律周波数の変化
 ピン板：カエデ材三層直交積層, A：無処理, B：PEG 処理, C：アセチル化処理 (WPG=20.6%)

ことが多い。ピン板は、20 ton に近い弦の張力を支えているので、ピン板が吸放湿を繰り返すと、それに埋めこまれているピンがゆるみ、弦の調律周波数に変化が現われ、不都合である。図25に、ピン板として無処理、アセチル化処理および PEG 処理三層直交合板を用いた実寸弦保持部モデルを用いて、湿度変動時の調律周波数の変化を調べた結果を示す³¹⁾。無処理および PEG 処理ピン板に比べて、アセチル化処理ピン板では、調律周波数の変化は、著しく小さくなる。

木材は、音響的性質に優れているので、ピアノおよびバイオリン等の楽器の響板や部材に、あるいはコンサートホールの内装材料に使用されている。しかし、これらの用途に供される木材には、樹種の制限があり、また、限定された樹種の中でも、厳しい選別が行われる。したがって、原木からの歩留りは、極めて低くなっている。さらに、楽器に用いられる木材の供給は、ほとんど外国からの輸入に頼っている。将来、楽器用の良材の入手が困難になることも予想されるので、他樹種による代替や、処理によって楽器用として望ましい物性を付与する方策等を考える必要がある。

化学処理によって、楽器部材、特に、響板に適した特性を付与する場合、音響的性質そのものの向上を計る場合と、楽器は、湿度の影響を特に受けることから、湿度変化に対する音響的性質の安定化を計る場合とがある。前者の場合、特に、内部摩擦の減少が重要である。図26に、シトカスプルス材についてのアセチル化処理前後の内部摩擦の比と WPG の関係を示す³²⁾。繊維方向および放射方向いずれも、WPG の増加とともに内部摩擦が減少し、処理によって、音響的性能は、向上する。木材における内部摩擦の機構は、マイクロフィブリルとそれを取り囲むマトリックスの振動変形に対する位相差に基づくものと考えられている。アセチル化処理によって、マトリックスの分子間にかさ高いアセチル基が導入されることによって、マトリックス分子セグメントの分子運動は拘束されて、マトリックス分子全体としての粘性は、減少すると考えられる³³⁾。上で示したように、WPG の増加に伴って、メチロール基の配向運動の緩和時間が長くなることから

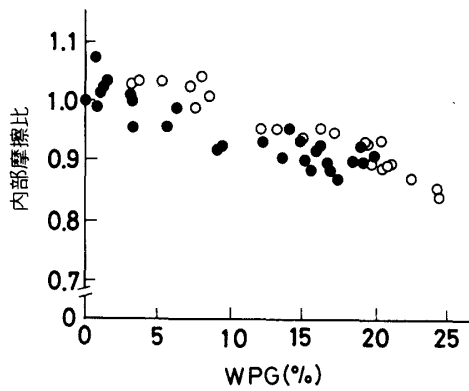


図26 無処理木材の内部摩擦に対するアセチル化処理木材の内部摩擦の比
20°C 65% RH, ○：繊維方向,
●：放射方向

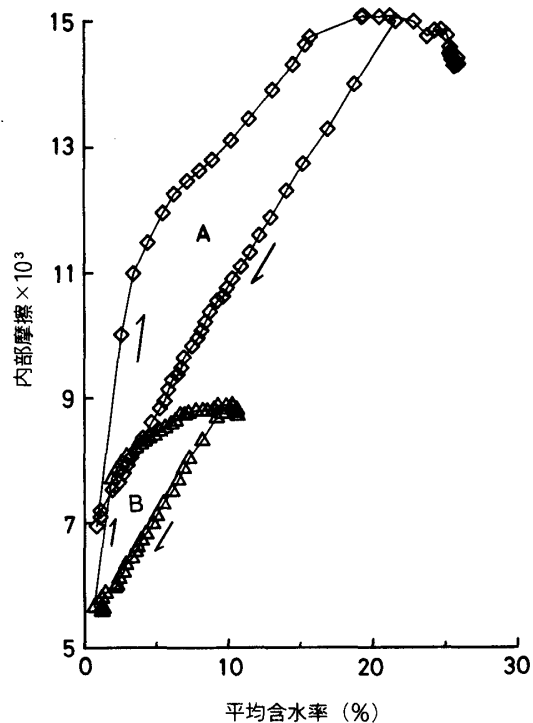


図27 無処理 (A) およびアセチル化処理木材 (B, WPG=20%) 繊維方向の吸放湿過程における内部摩擦の変化

も、そのことがうかがえる。その結果、マイクロフィブリルとマトリックスの振動変形の位相差が小さくなって、内部摩擦は、減少するものと思われる。図27に、無処理および WPG 20%のアセチル化処理木材の吸放湿過程における繊維方向の内部摩擦の変化を示す^{34,35)}。無処理木材では、吸湿の初期に内部摩擦は、著しく増大し、平均含水率20%あたりで最大値を取った後、減少するが、値が平衡に達するには極めて長時間を要する。放湿過程では、内部摩擦は、一旦上昇した後減少する。同じ含水率で比較した時、吸湿および放湿過程のいずれの値よりも、含水率平衡時のそれは、小さい³⁴⁾。アセチル化処理することにより、内部摩擦の変動幅は、著しく小さくなる。

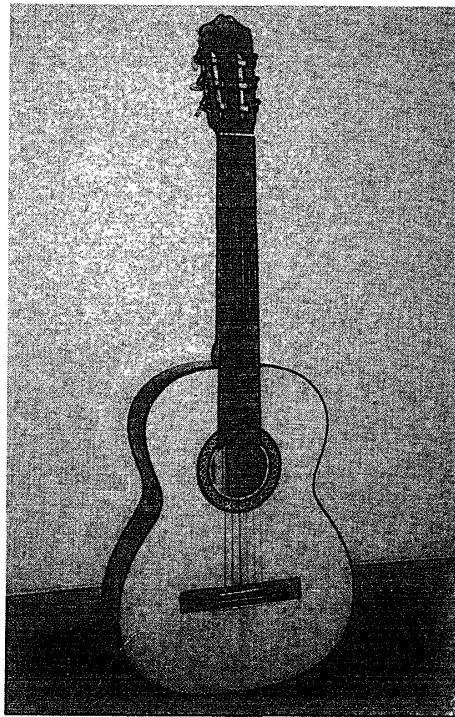


写真1 無塗装アセチル化処理スプルース材を表板に用いて試作したギター

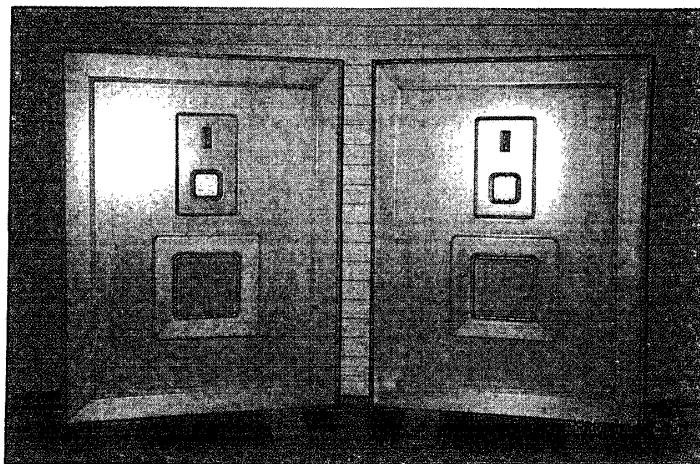


写真2 アセチル化処理木材を振動板に用いたスピーカー

則元：アセチル化木材

楽器は、一つの構造体である。バイオリンやピアノ等の木製の楽器では、部材の多くが木材であるため、湿度の変動によって、それらの音響的性質が変化だけでなく、それらが膨潤および収縮を起こし、それに作用している応力状態が変化したり、変形を生じたりする。その結果、楽器の音色は、微妙に変化する。従来より、木製楽器の湿度変化に対する音色の安定化のために、塗装が行なわれている。塗装は、湿度の影響を遅らせる効果はあるが、それを抑制する働きはない。また、塗装は、一般に、楽器の音響的性能を低下させる³⁶⁾。アセチル化処理は、湿度変動に伴う木材の寸法や性質の変化を抑制するため、木製楽器の音色の安定化に効果的である。写真1に、無塗装アセチル化処理スプルー材を表板に用いて試作したギターを示す。また、最近、アセチル化処理木材を振動板に用いた写真2に示すスピーカーが開発されている^{37,38)}。このスピーカーは、木材の木目の美観を強調したものでなく、音色も自然である。

4. 結 言

アセチル化処理は、木材あるいはパーティクルボード用小片等木材要素に水分に対する寸法安定性、防腐、防蟻性を始め、湿度変動時に生じる木材の強度的性質やレオロジー的性質の変動を抑制する性能を付与し、また、音響的性能を向上させる効果を持つ。そのため、それらの性能が要求される場所へ木材を使用する場合の処理として有効である。たとえば、浴室の扉材、浴槽、窓枠材、ベンチ等野外用木製品、住宅外装材、床材、床下材、屋根材、船部材、クーリングタワー部材、地下室用建材、音響用部材等多くのものが考えられ、一部は、既に実用化されている。冒頭にも述べたように、近年、木材の持つ居住特性や風合いが特に注目されてきているが、木材の持つこれらの特性を色々な場面で十分に発揮させるために、アセチル化処理は、今後ますます重要となり、利用されて行くものと思われる。本稿が何かの役に立てば幸いである。

最後に、本稿をまとめるに当たって、多くの資料を提供下さった Madison 林産研究所の R.M. ROWELL 氏に感謝いたします。

文 献

- 1) R.M. ROWELL: Proc. American Wood-Preservers' Association, **71**, 41 (1975)
- 2) H. TARKOW, A.J. STAMM and E.C.O. ERICKSON: USDA Forest Serv., Forest Prod. Lab. Rep. No. 1593 (1946)
- 3) W.B. RIDGWAY and H.T. WALLINGTON: British Patent 579255 (1946)
- 4) A.J. STAMM and H. TARKOW: U.S. Patent 2417995 (1947)
- 5) R.M. ROWELL: Forest Products Abstracts, **6**, 363 (1983)
- 6) 通商産業省：新住宅開発プロジェクト研究成果報告書，(1981～1984)
- 7) I.S. GOLDSTEIN, E.B. JEROSKI, A.E. LUND, J.F. NIELSON and J.M. WEAVER: Forest Prod. J., **11**, 363 (1961)
- 8) I.S. GOLDSTEIN and J.W. WEAVER: U.S. Patent 3094431 (1963)
- 9) R.M. ROWELL, A.-M. TILLMAN and R. SIMONSON: J. Wood Chem. Techn., **6**, 293 (1986)
- 10) R.M. ROWELL, A.-M. TILLMAN and R. SIMONSON: J. Wood Chem. Techn., **6**, 427 (1986)
- 11) R.M. ROWELL, R.H.S. WANG and J.A. HYATT: J. Wood Chem. Techn., **6**, 449 (1986)
- 12) I.M. KARLSON and K.P. SVALBE: Latvijas Lauksaimniecības Akadēmijas Raksti, No. 130, 10 (1977)
- 13) R.M. ROWELL: Wood Sci., **15**, 172 (1982)
- 14) R.M. ROWELL: Wood Sci., **13**, 102 (1980)
- 15) 則元 京，高部圭司：木材研究・資料，No. 21, 96 (1985)
- 16) M. NORIMOTO: Wood Research, No. 59/60, 106 (1976)
- 17) 趙 広傑，則元 京，田中文男，山田 正，R.M. ROWELL: 木材誌，**33**, 136 (1987)
- 18) S. KUMAR, S.P. SINGH and M. SHARMA: J. Timber Development Association of India, **25** (3), 5 (1979)
- 19) A.J. STAMM and H. TARKOW: J. Phys. Colloid Chem., **31**, 493 (1947)

- 20) J. RISI and D.F. ARSENEAU: Forest Prod. J. 7, 210 (1957)
- 21) I.P. CLERMONT and F. BENDER: Forest Prod. J., 7, 167 (1957)
- 22) R.M. ROWELL and W.D. ELLIS: Wood and Fiber, 10, 104 (1978)
- 23) R.M. ROWELL, Y. IMAMURA, S. KAWAI and M. NORIMOTO: Wood and Fiber Sci. (投稿中).
- 24) R.M. ROWELL and M. NORIMOTO: 木材誌, 34, 627 (1988)
- 25) Y. IMAMURA and K. NISHIMOTO: Wood Recuarch, No. 72, 37 (1986)
- 26) 高橋旨象, 今村祐嗣, 棚橋光彦, S. YUSUF, 佐藤隆史: 第38回日本木材学会大会研究発表要旨集, p. 265 (1988)
- 27) R.M. ROWELL, G.R. ESEMTHER, D.D. NICHOLAS and T. NILSSON: J. Wood Chem. Techn., 7, 427 (1987)
- 28) W.A. DREHER, I.S. GOLDSTEIN and G.R. CRAMER: Forest Prod. J., 14 (2), 66 (1964)
- 29) 則元 京, J. GRIL, 湊 和也, 岡村圭造, 椋代純輔, R.M. ROWELL: 木材工業, 42, 504 (1987)
- 30) 瀧野真二郎, 則元 京, 川井秀一, 佐々木光: 第43回日本木材学会大会研究発表要旨集, p.173 (1988)
- 31) 矢野浩之, 椋代純輔, 則元 京: 木材誌, 34, 94 (1988)
- 32) 矢野浩之, 則元 京, 山田 正: 木材誌, 32, 990 (1986)
- 33) 則元 京, 田中文男, 大釜敏正, 生宗里佳子: 木材研究・資料, No. 22, 53 (1986)
- 34) M. NORIMOTO, J. GRIL, K. SASAKI and R.M. ROWELL: Proc. European Scientific Colloquium on the Mechanical Behavior of Wood, Bordeaux, 37 (1988)
- 35) 佐々木隆行, 則元 京, 山田 正, R.M. Rowell: 木材誌, 34, 794 (1988)
- 36) C.M. HUTCHINS: Scientific American, 245, 127 (1981)
- 37) 則元 京: 日本レオロジー学会誌, 16, 87 (1988)
- 38) T. ONO, Y. KATO and M. NORIMOTO: J. Acoust. Soc. Jpn. (E), 9 (1), 25 (1988)