

木材の Dimensional Stability に関する研究

第2報 無機酸を触媒とするホルムアルデヒド処理

木材物理第1研究室 後藤 輝男 梶田 茂

木材化学第3研究室 荒木 幹夫 後藤 良造

(昭和33年5月31日受理)

Teruo GOTŌ, Mikio ARAKI, Sigeru KADITA and Ryoziō GOTŌ : Studies on the Dimensional Stabilization of Woods. II. Treatment with Formaldehyde under Inorganic Acid Catalysts.

1 緒 言

木材に dimensional stability* を付与する方法に関して従来より多くの研究がなされ、それぞれの特徴をあげて分類すると次のようである。

a) 外部あるいは内部空隙部分(顕微鏡可視組織)の充填塗装:本方法は木材の D. S. を本質的に改良するものではなく、ただ湿気拡散速度の減少、換言すれば膨脹収縮速度の減少に効果がある。b) 細胞組織中に bulking agent の充填:本方法はさらに i) 水溶性吸湿物質の充填と ii) 不溶性物質の充填の二つにわけることができ、前者は付与される D. S. は一時的で充填物質を溶脱するとその D. S. は減少する。後者には膨潤状態にある木材中の水を不揮発性物質で置換充填する方法と、芳香族アミン類あるいは合成樹脂(主として水溶性石炭酸樹脂を注入処理する方法とがあり、いずれも D. S. の付与に効果的な方法である、c) 親水性水酸基の疎水性基による置換: i) アセチル化処理:本方法は吸湿性の減少によるよりもむしろ前述 b) の充填効果によつて D. S. が付与される。ii) 高温加熱処理:高温で木材を加熱した場合、吸湿性の物質であるヘミセルロースが化学的に変質し、さらにリグニンが可塑性流動を起し、D. S. を付与する。d) 構造単位間の架橋結合の形成:この部に属するものには本報告の i) ホルムアルデヒド処理あるいは ii) 放射線照射(γ -線照射)などがある。

上記諸方法のなかでホルムアルデヒド処理は使用薬品量が少く、かつ重量増加もわずかであるにもかかわらず D. S. の改良に非常に有効な方法である。しかし一方木材とホルムアルデヒドとの反応には後述するように触媒が必要であり、その種類によつては木材材料を劣化さす恐れがある。Tarkow および Stamm¹⁾ によれば、木材のホルムアルデヒド処理を有効に行うためには強酸触媒を用いなければならず、そのような強酸触媒を用いた場合、処理材の強度性質を害するとし、木材のホルムアルデヒド処理は実用的価値のある方法ではないとしている。事実木材を pH 2.0 以下の酸で処理した場合、木材は一部劣化され²⁾、この現象は針葉樹より広葉樹においていちじるしい³⁾。

すなわちホルムアルデヒド処理によつて木材の D. S. を改良する方法を考究する場合、第一に研究しなければならないことは木材を劣化ささないで高度の D. S. を付与する触媒の選定

*以下 dimensional stability を D. S. と記す。

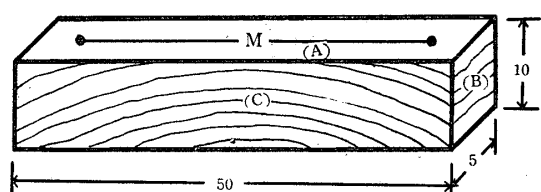
およびその使用方法である。

よつて本研究ではまずこの問題について実験を行い、Ⅱ、ⅢおよびⅣ報で8種の無機酸、有機酸および無機塩を触媒としてホルムアルデヒド処理を行つた各処理木材について、附与せられた D.S. の度合、ならびに附与の機構の物理的諸現象による研究考察を行つた。

2 実 験

試料 D.S. の測定に用いた試料は図1に示すような断面、5.0×1.0cm、繊維方向 0.5cm のクロスセクションで（1条件について6箇所ずつ用いた）十分気乾状態になつた同一原木から試片を採取した。なお試片は注意深く仕上げ粗断面はサンジグした。

Fig 1 : Specimen used in experiment



- A. Radial surface
- B. Tangential surface
- C. Transverse surface
- M. Marked line (40mm)

用いた試片の気乾比重、含水率は下表に示すようで、切線方向の収縮、膨脹率を測定するために 4.0cm 距離の標線を入れた。

2.1 処理方法

2.1.1 塩酸触媒による処理 デンクーター容器（容量2立）中に35%塩酸約 5 cc を入れ、デンクーター中の上の棚に気乾状態の試料をほぼ等間隔に並べ、温度 20°C で所定時間放置した。この場合、試料は約

Species		Specific gravity	Moisture content (%)
Hinoki (Japanese cypress) (<i>C. obtusa</i> R. et z)	Heartwood	0.48	15.0
Birch (<i>B. nikoensis</i> koidz)	Heartwood	0.72	14.5

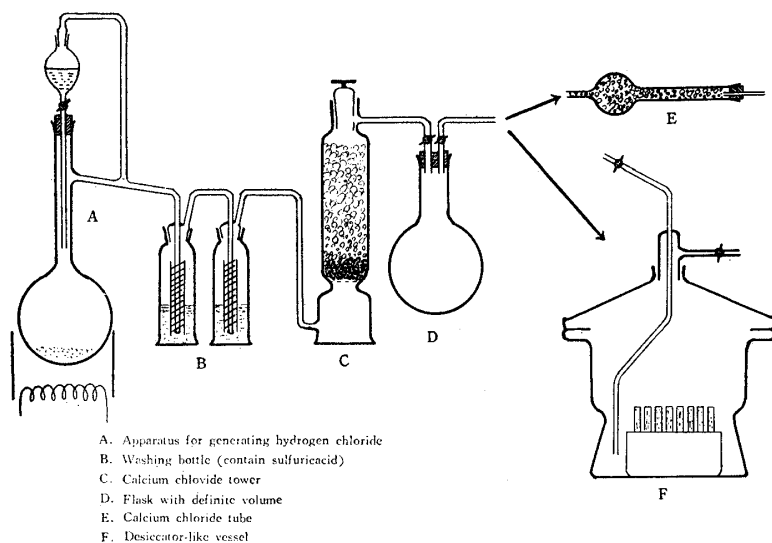


Fig 2 : Apparatus for Hydrogen chloride Pretreatment

72%塩化水素と28%の水を含む外気に曝露されたことになる。このようにして前処理した試料を図3で示したホルムアルデヒド処理装置中に入れ、70°C±2°で6時間パラホルムアルデヒドから発生させたホルムアルデヒド蒸気中に曝露してホルムアルデヒド処理を行つた。

2.1.2 塩化水素触媒による処理 図2で示した塩化水素発生装置のFに試料を入れ、塩化水素濃度 0.15^g/l 中に試料

を 20°C で所定時間曝露して触媒を材中に滲透させた後、前述と同様図3で示したホルムアルデヒド処理装置に入れ、乾燥パラホルムアルデヒドから発生させたホルムアルデヒド蒸気中に $95^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}$ で20時間曝露して反応処理を行つた。

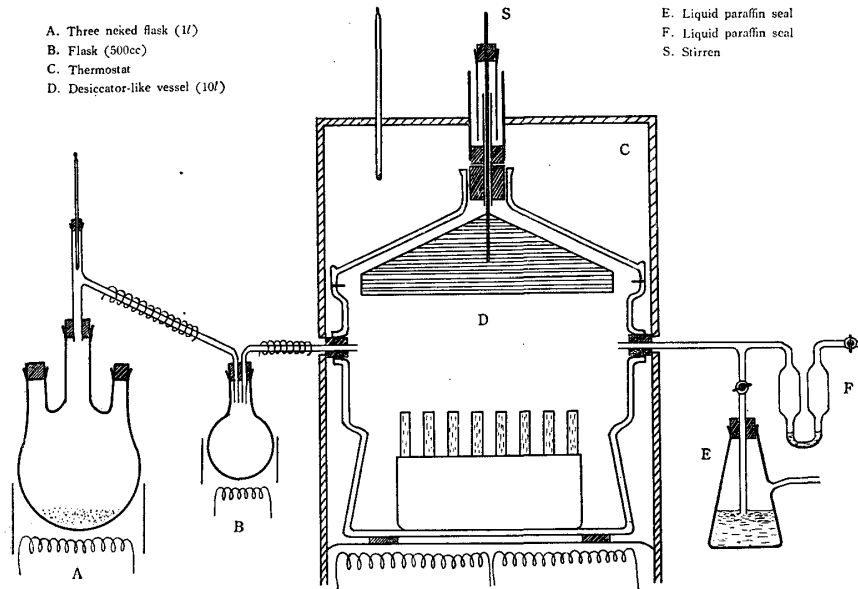


Fig 3 : Formaldehyde reaction apparatus

ホルムアルデヒド反応処理の操作は図3で示すように反応容器（容量7立）Dに触媒で前処理した試料を入れ、サーモスタットCが一定温度に達してから（反応温度 95°C に達するのに約90分を要した）カキマゼ器Sを廻転さし、一立の三ツロフラスコAに乾燥パラホルムアルデヒド65g（この量は完全にホルムアルデヒドに解重合すると、ほぼ45立のホルムアルデヒド蒸気となる）を入れAを徐々に加熱し、ホルムアルデヒド蒸気を反応容器に送入する。過剰のホルムアルデヒドはEに入れた流動パラフィン層を通して外気に放出する。Aのパラホルムアルデヒドがすべて分解すればEのコックを閉じFを開けて逆流防止弁（流動パラフィン入）を作動さす。この弁は反応あるいはホルムアルデヒド自身の重合による反応容器内の圧の低下をさけるために外気から必要量の空気を流動パラフィン層を通して円滑に送入することができ、またカキマゼ器の流動パラフィンが逆流し反応容器内の試料を汚染することを防止する。このようにして20時間 $95^{\circ}\pm 1^{\circ}$ で反応さす。

2.1.3 ホウ酸触媒による処理 2%ホウ酸溶液（pH 4.45）中に気乾状態の試片を14日間（液温 $10^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}$ ）浸漬して触媒を吸収さし、十分に風乾した後、約 15°C 、65%に保持したデシケーター中に約40日間入れコンデショニングした。このようにして前処理した試料について、まえにのべた塩化水素を触媒として用いた場合のホルムアルデヒド処理と同様な操作、条件でホルムアルデヒド処理を行つた。すなわち触媒処理は液相で、ホルムアルデヒド処理は気相で行つた。

また以上の実験と平行して、無触媒で木材をホルムアルデヒド反応処理を行つた場合D.S.が附与されるか否かを確かめるために、 15°C 、65% R.Hでコンデショニングした試料を反応容器中に入れ、さきにのべたと同じ方法、条件でホルムアルデヒド反応処理を行つた。なお 95°

C, 20時間の加熱処理が D.S. の附与にあずかるかどうかを知るために 15°C, 65% R. H. でコンデイションングした試料を 95°C のサーモスタット中に入れ20時間加熱処理を行つた。

2.2 ホルムアルデヒド処理木材の D.S. の測定

2.2.1 吸・脱水に対する D.S. 2.1 でのべた方法で処理した試片を反応容器中から取出し、約48時間室内に放置して秤量し、五酸化リン上一定重量になるまで減圧乾燥を行つた。乾燥後試片を秤量し、デシケーター容器中で48時間水流ポンプで排気しながら水中浸漬を行い、ついで8日間さらに水中浸漬を行つて、試片を水中最大膨潤にまでした。その後再び試片を秤量し、真空乾燥後の重量および標点間距離を基準として膨潤率, A. E. (ant swelling efficiency)* および吸水による含水率増加をもとめた。

水中浸漬後、試片を風乾、さらに 105°±2° で約 60時間加熱乾燥した。その後水中浸漬後の標点間距離を基準として収縮率および A. S. E* (antishrink efficiency) を求めた。

2.2.2 吸・脱湿に対する D.S. 2.2.1 の場合と同様に、減圧乾燥を行い、秤量後、各条件の試片別にあらかじめ飽湿したデシケーター中にはほぼ等間隔に入れ吸湿させた。10日, 21日, 30日ごとに飽湿デシケーターより試片を取出し、ふたたび試片を秤量し、真空乾燥後の重量および標点間距離を基準として膨潤率, A.E. ならびに10日間吸湿後の R.M.A. (Reduction in moisture absorptivity)**を求めた。

30日間吸湿させた試片を風乾し、それを五酸化リン上で一定重量になるまで減圧乾燥し秤量後、30日間吸湿後の標点間距離を基準にして収縮率および A.S.E. を求めた。なお吸脱水、ならびに吸脱湿時の秤量には化学分析用天秤を用い、標点間距離の測定では切線方向は1/100mm精度の読取顕微鏡を、放射方向は1/100mm精度のマикроメーターをそれぞれ用いた。

3 実験結果および考察

3.1 塩酸触媒による処理 2.1 で記述した処理試片の吸・脱水に対する D. S の改良度合は表・1に示すようである。

表よりあきらかなるように、塩酸触媒で前処理を行い、65°C±2° で6時間ホルムアルデヒド反応処理を行つた場合、A. E. はヒノキで50~60%, マカンバで40~50%の値を示し、膨潤性の改良度合はさほど高くない。また飽水状態から約60時間 105°C で加熱乾燥し、材中に附着している遊離のホルムアルデヒドポリマーを逸散させると、A.S.E.はヒノキで25~30%, マカンバで15~25%となり、収縮性の改良度合は低い。なお無触媒の場合では A.S.E. は10%以下で収縮に対する改良はほとんど認められない。

さきに Tarkow, Stamm¹⁾ らは塩酸をホルムアルデヒド反応の効果的な触媒であると認め

*A.E., および A.S.E. は次の式より計算した。

$$A.E. = \frac{\text{Swelling of control } (\%) - \text{Swelling of treated sample } (\%)}{\text{Swelling of control } (\%)}$$

$$A.S.E. = \frac{\text{Shrinking of control } (\%) - \text{Shrinking of treated sample } (\%)}{\text{Shrinking of control } (\%)}$$

**R.M.A. は次式によつて求めた。

$$R.M.A. = \frac{\text{Increase in weight of control } (\%) - \text{Increase in weight of treated sample } (\%)}{\text{Increase in weight of control } (\%)}$$

Table 1: Antiswelling efficiency (A. E.) and anstishrink efficiency (A. S. E.) in the tangential (T) and radial (R) direction of woods treated with formaldehyde under hydrochloric acid

		Water Absorption*1)					
Formaldehyde-treated wood.		Hinoki (Japanese cypress)			Birch		
		(T) A.E. (%)	(R) A.E. (%)	Specific gravity	(T) A.E. (%)	(R) A.E. (%)	Specific gravity
exposure time in catalyst	3 hr.	55.5	46.0	1.09	45.5	42.5	1.19
	6 hr.	60.0	53.5	1.11	48.5	49.0	1.17
non catalyst		34.0	—	1.10	28.5	—	1.17
Control		—	—	1.11	—	—	1.16

		Oven Drying*2)					
Formaldehyde-treated wood.		Hinoki (Japanese cypress)			Birch		
		(T) A.S.E.(%)	(R) A.S.E.(%)	specific gravity	(T) A.S.E.(%)	(R) A.S.E.(%)	specific gravity
exposure time in catalyst	3 hr.	29.5	26.5	0.43	25.5	17.0	0.73
	6 hr.	28.5	26.5	0.44	23.1	16.0	0.70
non catalyst		8.5	2.0	0.43	15.5	3.5	0.68
Control.		—	—	0.44	—	—	0.69

*1) From vacuum drying state to water absorption in water for 10 days.
(temp. of water : 25±2°C)

*2) From water-swollen state to oven drying at 105°C±2°C for about 60hrs,

ているが、本研究で用いたような処理条件では D.S. の改良度合は良好とはいえない。換言すれば塩酸を用いて高度の D.S. を得るためには木材を一部劣化させるような条件で反応処理を行わなければならない。処理材利用の実際的な見地から、本触媒によるホルムアルデヒド処理は不適當である。

3.2 塩化水素触媒による処理 前述したように塩酸触媒を用いた場合、繊維等の加水分解が起り、また材の変色が著しいので、塩化水素を触媒として用いた場合について実験を行った。

すなわち 2.1.2 でのべた方法および条件でホルムアルデヒド反応処理を行った処理材の D.S. を測定した。

3.2.1 .A.E について 吸湿、吸水によつて得た A.E. の結果は表 2, 表 4 および図 4 で示した。吸湿の場合ヒノキで 70~80%, マカンバで 65~75%, また吸水の場合ヒノキ, マカンバともに 70~75% で、吸湿、吸水いずれもほぼ同じ膨潤性の改良が得られる。一般にヒノキはマカンバより膨潤性の改良度合が大である。

また触媒の曝露時間を 3, 6, 16 時間と変化させても A.E. の差異は全く認められない。

以上塩化水素を触媒としてホルムアルデヒド処理を行つた場合、膨潤性は非常に改良され、この改良度合は現今までに研究された、アセチル化処理、あるいは石炭酸樹脂処理によつて得られた最高の A.E. とほぼ同じか、あるいはいくらか良好である。

一方無触媒でホルムアルデヒド反応処理を行つた場合、吸湿で A.E. はヒノキで25~35%、マカンバで35~40%で、また吸水現象にての A.E. はヒノキで25~30%、マカンバで30~35%でこの膨潤性の改良は材中の滲透ホルムアルデヒドより生成するホルムアルデヒドポリマーが木材組織中に附着した結果、充填効果によるものであると考えられる。そのことは次の事実よりもあきらかである。

すなわち i) 無触媒で処理した材を 105°C で乾燥すると D.S. は全く消滅する。(図4, 表5参照) ii) 表6で 15°C, 65% R.H. でコンディショニングした処理前試料の切線方向の標点間距離を基準として求めた処理後の標点間距離の増加率を示したが、それから無触媒で処理した場合、前述したようにホルムアルデヒド蒸気が材中に滲透し、重合附着して木材を膨潤さすことがわかる。

また 80°C, 20 時間加熱処理を行つた場合、表2, 表4および図4に示したように、ヒノキ、マカンバともに吸湿、吸水による膨潤挙動は無処理のそれとほぼ同じで、A.E. は負値を示した。すなわちこのような穏和な条件で加熱処理を行つた場合、膨潤性の改良は全くみとめられない。

3.2.2 A.S.E. について 飽湿および飽水状態からそれぞれ減圧乾燥および 105°C で約60

Table 2: Antiswelling efficiency (A.E.) in the tangential (T) and radial (R) direction, anisotropy (β_t/β_r), reduction in moisture absorptivity (R. M. A.) and moisture content of woods treated with formaldehyde under inorganic acids.

			Moisture absorption* ⁽¹⁾									
			Hinoki (Japanese cypress)					Birch				
	Catalyst	Exposure time hr.	(T) A.E. (%)	(R) A.E. (%)	β_t/β_r	R. M. A. (%)	Moisture content (%)	(T) A.E. (%)	(R) A.E. (%)	β_t/β_r	R. M. A. (%)	Moisture content (%)
Formaldehyde treated wood.	none		25.0	33.0	2.3	33.0	11.7	35.0	40.5	1.0	42.5	13.8
	Hydrogen* ⁽¹⁾ chloride	6	79.0	76.5	1.9	73.0	4.7	67.5	74.5	1.2	72.5	6.6
		3	74.0	64.0	1.5	67.5	5.8	68.0	70.0	1.0	69.0	8.1
		16	78.0	69.0	1.4	68.0	5.6	67.5	69.5	1.0	69.5	9.3
	Boric acid, 2% sol.* ⁽³⁾		42.5	37.5	1.9	38.5	10.6	24.0	29.0	1.0	32.5	16.3
Heat-treated wood			-13.0	-17.5	1.9	-15.0	20.1	-10.5	-9.5	1.0	-4.5	25.2
Untreat wood			-	-	2.1	-	19.5	-	-	1.0	-	24.2

*⁽¹⁾ From vacuum drying state to moisture absorption in desiccated with moisture for 10 days.

*⁽²⁾ Exposure in hydrogen chloride vapor

*⁽³⁾ Dipping in boric acid (2% solution, pH 4.45) for 14 days and conditioning at 15°C, 65% R.H. for about 40 days.

Table 3: Antishrink efficiency (A.S.E.) in the tangential (T.) and radial (R.) direction, anisotropy (at/ar) and specific gravity of woods treated with formaldehyde under inorganic acids

			Vacuum drying* ¹⁾							
			Hinoki (Japanese cypress)				Birch			
	Catalyst	Exposure time hr.	(T.) A.S.E. (%)	(R.) A.S.E. (%)	at/ar	Specific gravity	(T.) A.S.E. (%)	(R.) A.S.E. (%)	at/ar	Specific gravity
Formaldehyde-treated wood	none		-11.0	-1.0	2.2 ₅	0.45	6.0	7.0	1.0	0.71
	Hydrogen* ²⁾ chloride	3	73.0	69.5	1.8	0.46	60.0	64.5	1.1	0.71
		6	64.5	54.0	1.5 ₅	0.46	62.0	65.0	1.0 ₅	0.70
		16	71.5	66.5	1.7	0.45	60.5	62.5	1.0 ₅	0.69
	Boric acid,* ³⁾ 2% sol.		15.5	11.5	1.9 ₅	0.48	3.5	5.5	1.0	0.72
Heat-treated wood.			-1.5	-3.5	2.0	0.45	-0.5	1.0	1.0	0.69
Untreated wood			—	—	2.0	0.46	—	—	1.0 ₅	0.71

*¹⁾ From moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 30 days to vacuum drying in desiccator contained P₂O₅

²⁾ See table 2⁽²⁾

³⁾ See table 2⁽²⁾.

 Table 4: Antiswelling efficiency (A.E.) in the tangential (T.) and radial (R.) direction anisotropy ($\beta t/\beta r$) and moisture content of woods treated with formaldehyde under inorganic acid.

			Water absorption* ¹⁾							
			Hinoki (Japanese cypress)				Birch.			
	Catalyst	Exposure time hr.	(T.) A.E. (%)	(R.) A.E. (%)	$\beta t/\beta r$	Moisture content (%)	(T.) A.E. (%)	(R.) A.E. (%)	$\beta t/\beta r$	Moisture content (%)
Formaldehyde-treated wood.	none		25.0	29.5	2.1	157	30.0	37.0	1.2 ₅	77.5
	Hydrogen* ²⁾ chloride	3	76.5	68.0	1.5	144	74.5	75.0	1.1	75
		6	76.0	70.0	1.4	134	76.0	73.0	1.0	74
		16	75.5	71.0	1.7	129	71.5	70.0	1.1	70
	Boric acid,* ³⁾ 2% sol.		45.0	47.0	2.1	144	32.0	36.5	1.2	81
Heat-treated wood			-0.5	1.0	2.0	175	-1.0	-2.0	1.1 ₅	99
Untreated wood			—	—	2.0	175.5	—	—	1.1 ₅	100

*¹⁾ From vacuum dry state to water absorption in water for 10 days

*²⁾ See table 2 *⁽²⁾

*³⁾ See table 2 *⁽²⁾

Tabl 5: Antishrink efficiency (A.S.E.) in the tangential (T.) and radial (R.) direction, anisotropy ($\alpha t/\alpha r$), and specific gravity of woods treated with formaldehyde under inorganic acids.

		Oven drying* ¹⁾												
		Hinoki (Japanese cypress)							Birch					
	Catalyst	Exposure time hr.	(T.)	(R.)	$\alpha t/\alpha r$	Final* ⁴⁾ weight gain (%)	Specific gravity		(T.)	(R.)	$\alpha t/\alpha r$	Final* ⁴⁾ weight gain (%)	Specific gravity	
			A.S.E. (%)	A.S.E. (%)			g/cm ³	Inc. (%)	A.S.E. (%)	A.S.E. (%)			g/cm ³	Inc. (%)
Formaldehyde-treated wood.	none		-5.5	-15.5	1.8	1.1	0.43	0.0	7.0	-10.0	1.0	2.9 ₅	0.69	3.0
	Hydrogen* ²⁾ chloride	3	60.5	54.5	1.8	6.0	0.45	4.4	52.0	49.5	1.1 ₅	2.1	0.67	0.0
		6	61.5	57.0	1.8	6.4	0.47	8.8	51.5	46.5	1.0 ₅	0.7	0.68	1.5
		16	64.5	59.5	1.8	5.7	0.49	13.9	52.0	45.0	1.0 ₅	0.3	0.70	4.5
	Boric acid, 2% sol.* ³⁾		12.0	14.0	2.1	0.8	0.45	4.4	1.0	-10.0	1.0 ₅	2.8	0.69	3.0
Heat-treated wood.			0.0	5.5	2.3 ₅	—	0.43	0.0	0.0	-3.0	1.1	—	0.68	1.5
Untreated wood.			—	—	2.0 ₅	—	0.43	—	—	—	1.2	—	0.67	—

*¹⁾ From water-swollen state to oven drying at 105°C±2°C for about 60 hrs.

*²⁾ See table 2 *²⁾

*³⁾ See table 2 *³⁾

*⁴⁾ Based on dry weight of original wood.

Table 6: Increase or decrease in tangential dimension after formaldehyde treatment.*

	Catalyst	Exposure time hr.	Inc. or dec. in tangential dimension.	
			Hinoki	Birch
Formaldehyde-treated wood.	none		1.55	1.81
	Hydrogen chloride	3	-0.20	-1.00
		6	-0.12	-1.23
		16	-0.21	-0.90
	Boric acid. 2% sol.		1.07	1.43

* Based on dimension in tangential direction of original wood.

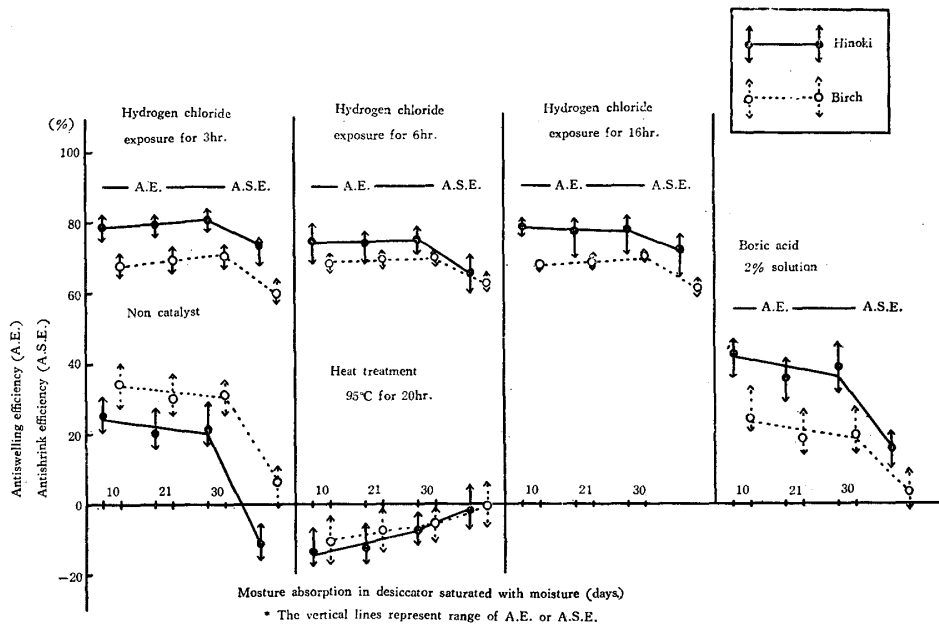


Fig. 4: Antiswelling efficiency and antishrink efficiency in the tangential direction of woods treated with formaldehyde under inorganic acid catalysts.

時間乾燥することによつて生じた収縮から求めた A,S.E. の結果を表 3 および表 5 で示した。すなわち飽湿状態から減圧乾燥した場合、ヒノキで 60~70%，マカンバで 60~70% の A.S.E. がまた飽水状態から加熱乾燥した場合ヒノキで 55~65%，マカンバで 45~55% の A.S.E. が得られた。収縮に対する改良度合は膨潤に対するそれと同様ヒノキはマカンバより大であり，飽湿状態から減圧乾燥して得た A.S.E は飽水状態からのものより 10% 大である。

このように塩化水素を触媒としてホルムアルデヒド処理を行つた場合，収縮性の改良は相当大であり，アセチル化処理，あるいは石炭酸樹脂処理などによつて附与せられる最高の A.S.E. とほぼ同じか，あるいはいくらか劣る。一方無触媒でホルムアルデヒド反応処理を行つた場合，膨潤性は一時的であるが若干改良されることは前述したが，A.S.E. は試料を減圧乾燥あるいは 105°C で乾燥した場合負値を示す。すなわち収縮性はまったく改良されない。また 95°C，

20時間加熱処理した試料についての収縮度合は無処理材のそれとほぼ同じで、収縮性の改良は全く認められない。このことよりホルムアルデヒド処理条件中の温度、時間の因子は木材の加熱処理効果として寄与しない。

以上塩化水素触媒を用いてホルムアルデヒド処理を行つた場合、非晶領域で構成単位間にホルムアルデヒドによる架橋結合が生成し、木材の膨脹、収縮性を改良するものと考えられる。また材中に滲透させた塩化水素はホルムアルデヒド処理中にほとんど逸散し、処理木材を吸湿あるいは吸水さしても材の変色は殆んどなく、無処理材のそれと同じである。このことより本触媒の木材への劣化作用は少いものと考えてよからう。

2.2.3 重量および比重の増加と D.S. との関係 D.S. の測定に用いた試片について10日間水中浸漬した後、風乾し、さらに 105°C で約60時間乾燥し、材中に附着した遊離のホルムアルデヒドポリマーを逸散させた後の重量増加、すなわち、主として結合ホルムアルデヒドによる本質的な重量増加を表5および表7で示した。すなわちヒノキでは触媒暴露時間の長短にかかわらず約 6.0% であるが、マカンバでは曝露時間が長くなるにしたがつて重量増加は漸減し、ヒノキの場合の重量増加より少い。この原因としては広葉樹であるマカンバは針葉樹であるヒノキに比して触媒による木材成分の分解が大きく、分解生成物が水中浸漬によつて溶脱される量が大であるためと考んがえられる。

なお処理試片の減圧乾燥後の重量増加、すなわち遊離のホルムアルデヒドの附着と、結合ホルムアルデヒドによる重量増加はヒノキで11.0~15.0%、マカンバで9.0~10%で相当大きい。

絶乾比重の増加は表5で示したようにヒノキで4.5~14%、マカンバで0.0~4.5%となり、いずれも塩化水素曝露時間が長くなると増加する傾向になる。

このように塩化水素を触媒として用いた場合、重量および比重の増加はわずかにもかかわらず、高度の D.S. が得られることは本処理法の大きな特徴の一つで、アセチル化あるいは樹脂処理などの充填効果による処理には見られないことである。

Table 7: Weight gain obtained with formaldehyde vapor and inorganic acids at 95°C for 20 hrs.

	Catalyst	Exposure time hr.	Weight gain* ¹⁾ due to vapor take-up during treatment (%)		Final weight * ²⁾ gain (%)	
			Hinoki	Birch	Hinoki	Birch
Formaldehyde-treated wood	none		14.8	16.5	1.1	2.9
	Hydrogen* ³⁾ chloride	3	13.2	10.0	6.0	2.1
		6	14.8	9.6	6.4	0.7
		16	11.7	8.8	5.7	0.3
	Boric acid, * ⁴⁾ 2% sol.		13.3	15.5	0.8	2.8

*¹⁾ Weight after vacuum drying

*²⁾ Weight after oven drying at 105°C for about 60hrs.

*³⁾ see table 2*²⁾

*⁴⁾ see talbe 2*³⁾

無触媒でホルムアルデヒド処理を行つた場合、ヒノキでは最終的な重量、比重の増加はほとんどなく、処理によつて材中の遊離ホルムアルデヒドポリマーは 105°C で約 60時間乾燥することによつてほとんど逸散したことがわかる。マカンバの場合、重量、比重は約 3.0%増加したが、D.S. の改良には効果がなく、これは結合ホルムアルデヒドによる重量増加ではなく、恐らく材中に残留した遊離のホルムアルデヒドポリマーによるものと考えられる。

3.2.4 異方性の改良 表2～5で示すようにヒノキでは、吸脱湿あるいは吸脱水両相における異方性すなわち $\beta t/\beta r$ および at/ar は無処理材のそれに比して明らかに小さく異方性は改良される。一方マカンバの場合* 本処理による異方性の改良は明らかでない。

一方無触媒でホルムアルデヒド処理を行つた材の $\beta t/\beta r$ および at/ar は無処理材のそれより大となり異方性の改良はまったく認められない。

以上要するに異方性の大きい木材では、塩化水素触媒を用い架橋結合を生ずるようなホルムアルデヒド処理によつて異方性の改良が認められる。この問題については将来更に詳細な研究を行う予定である。

3.2.5 吸湿および吸水水分量の減少と D.S との関係 表2, 表4, 図5, および図6に示すように、吸湿による平衡含水率および吸水水分量は明らかに低くなる。この吸湿水分量の減少はホルムアルデヒド処理によつて、たとえばヘミセルロースなどの親水性の水酸基がホルムアルデヒドと反応し吸水性が減少するのであると考えられるが、この問題については目下研究中である。またこのことは比重と吸湿との関係で、処理条件によつては比重の増加はわずかであるのに、換言すれば処理木材の孔隙割合が無処理材のそれとさほどの変化がないのに吸湿分量の明らかな減少があることをみても明らかである。

吸水量も無処理材のそれに比して少であり、この場合ヒノキとマカンバを比較すると前者の方が明らかに大である。このことは二者の孔隙割合の差異にもとづくものであると考えられる。

また表2で示したように、吸湿過程において求めた R.M.A と A.E は非常によく一致する。すなわち、この現象は触媒として用いた塩化水素が反応処理後、ほとんど逸散して材中に存在しないことを示している。もし材中に残存している場合は、塩化水素は、吸湿性であるために R.M.A. は A.E. より低くなる筈である。換言すれば R.M.A. の大なる値を与える触媒ほど反応処理後材中に残存しない。これは重要なことで、もし処理後に触媒が残存している場合は残存触媒による材の一部劣化の恐れがあるからである。

また吸湿による含水率増加と A.E. の関係は図7で示したが、この両者はほぼ直線関係にある。

以上いままでのべた諸観点よりして塩化水素を触媒とするホルムアルデヒド処理では、処理材はいくらか剛くなるが**, 変色劣化はほとんどなく、また本処理はすべて気相で行うことができるとともに吸湿、吸水水分量も少く、材に高度なD.S.を与えうることが明らかとなつた。

3.3 ホウ酸触媒による処理

ホウ酸2%溶液を触媒として2.1.3でのべた方法でホルムアルデヒド処理を行つた。処理木

* 無処理マカンバ材の異方性についての従来の研究結果によると at/ar は1.7～1.8, また yellow birch で1.3で本実験に用いたマカンバ材のそれより明らかに大である。

**ホルムアルデヒド処理木材の機械的性質については今後研究を行い有らかにする予定である。

- (1) Untreated wood
 - (2) Non-catalyst
 - (3) Hydrogen chloride (exposure for 3 hrs.)
 - (4) Hydrogen chloride (exposure for 6 hrs.)
 - (5) Hydrogen chloride (exposure for 16 hrs.)
 - (6) Boric acid (immersed for 14 days)
- } Formaldehyde treated wood

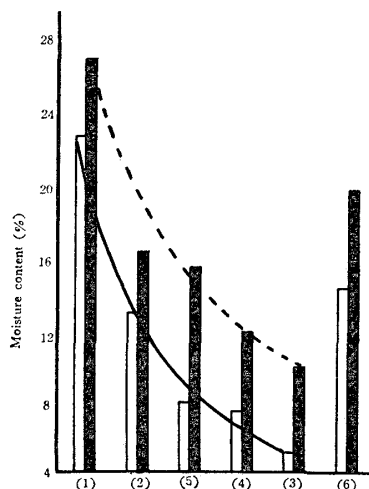


Fig. 5 : Moisture absorption in desiccator saturated with moisture for 30 days of woods treated with formaldehyde under inorganic acid catalysts.

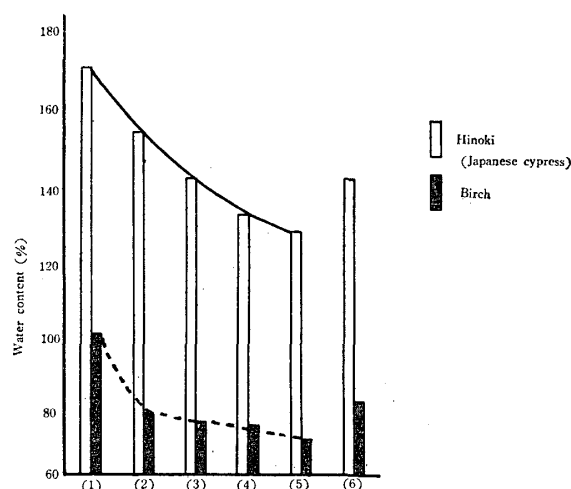


Fig. 6 : Water absorption in diluted water for 10 days of woods treated with formaldehyde under inorganic acid catalysts.

- (1) Untreated wood
 - (2) Non-catalyst
 - (3) Hydrogen chloride (exposure for 3 hrs.)
 - (4) " " (exposure for 6 hrs.)
 - (5) " " (exposure for 16 hrs.)
 - (6) Boric acid (immersed for 14 days)
- } Formaldehyde treated wood
- Hinoki
● Birch

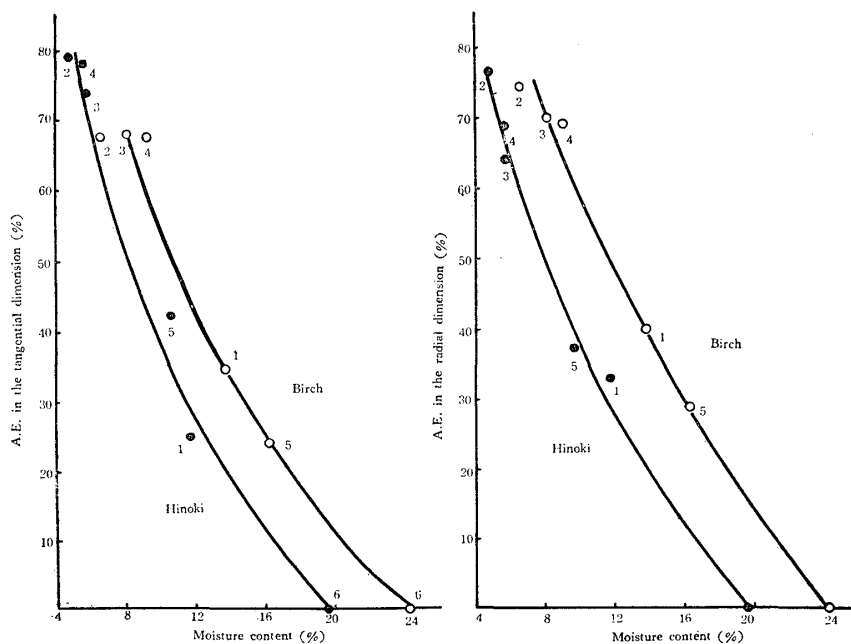


Fig. 7 : Relationship between the antiswelling efficiency and moisture content of woods treated with formaldehyde under inorganic acid catalysts.

材の D.S. は表 2～4，および図 4 で示した。

すなわち A.E. は吸湿の場合，ヒノキで約40%，マカンバ25～30%，吸水の場合，ヒノキで約45%，マカンバで約35%の値を得た。また A.S.E. の値は飽湿状態から減圧乾燥した場合ヒノキで10～15%，マカンバで約5%，飽水状態から 105°C で約 60時間乾燥した場合にはヒノキで10～15%，マカンバで -1.0～-10%であった。以上ホウ酸のような弱酸を触媒とする処理は，無触媒でのホルムアルデヒド処理とその得られる D.S. に関してほぼ同様な効果しか得られない。換言すれば膨潤性はいくらか改良されるが，収縮性の改良は全く得られない。吸湿，吸水水分量も無触媒の場合とほぼ同様であり，異方性の改良も認められない。

4 総 括

塩酸，塩化水素およびホウ酸などの無機酸を触媒としてホルムアルデヒド反応処理を行つた処理木材の D.S. について実験を行つた。

- 1) 塩酸触媒：ホルムアルデヒド反応処理において木材の D.S. のためには材の変色が著しく，本実験に用いた条件では不適當である。
 - 2) 塩化水素触媒：
 - i) 木材の D.S. および吸湿性の改良に非常に効果的な触媒である。
 - ii) 反応処理はすべて気相で行い得る。
 - iii) 反応処理材の変色は殆んどなくまた本触媒を用いた場合，重量および比重の増加は少く異方性の改良も行われ，反応処理後材中に触媒が残存することはなく，材に悪影響を及ぼさない。
 - 3) ホウ酸触媒：弱酸である本触媒は，反応処理において触媒作用はほとんどなく，材の D.S. ならびに吸湿性の改良はほとんどなかつた。
 - 4) 無触媒でホルムアルデヒド処理を行つた場合，膨潤性はいくらか改良されるが一時的なものであり，この改良は充填効果によるものであると考えられる。なお反応条件として用いた 95°C，20時間の加熱のみでは材の D.S. の改良は全くなかつた。
- 終りに本研究は文部省科学研究費に負うところが大きい附記して感謝の意を表す。

Résumé

It has been ascertained by H. Tarkow and A.J. Stamm (1953) that the formaldehyde vapor in the presence of a strong mineral acid catalyst was effective for the dimensional stability of wood to a high degree through an acetal cross-linking reaction and that dimensional stabilization of wood with acidified formaldehyde vapor was accompanied by an embrittlement of the wood. The selection of catalysors that react under less drastic condition was important theme in the formaldehyde treatment of wood. We studied, therefore, on the hygroscopicity and dimensional stability of wood treated with formaldehyde vapor in the presence of a various catalysors.

In this report, the effects of formaldehyde treatment of wood using various inorganic acids such as hydrochloric acid, hydrogen chloride, and boric acid as catalysts on the dimensional stability of wood were studied.

The specimens [Hinoki (Japanese cypress) and Birch] with 5.0×1.0 cm cross section and 0.5 cm in the fiber direction, as shown in Fig. 1, were prepared from the same log. In order to measure the shrinking and swelling in the tangential direction of the specimen, the standard line of 4.0 cm was marked on it in the tangential direction.

The experiments were carried out in the following order: (1) pretreatment of specimens with catalyst, (2) formaldehyde reaction, and (3) measurement of the degree of dimensional stability.

(1) Pretreatment with catalyst: The specimens (moisture content 14.0-15.0%) were exposed in the atmosphere which was in equilibrium with 30% hydrochloric acid solution at 20°C in 2l. desiccator vessel. In the case of hydrogen chloride, they were allowed to stand in 0.15 g/l hydrogen chloride gas in the apparatus shown in Fig. 2. When boric acid was used as a catalyst, the specimens were soaked in 2% boric acid solution for 14 days, dried in air, and placed in 65% relative humidity at about 15°C for 40 days.

(2) Formaldehyde treatment: Pretreated specimens were allowed to react with formaldehyde vapor at 95°C for 20 hrs. in the apparatus shown in Fig. 3.

(3) Measurement of dimensional stability: The treated specimens were dried on P_2O_5 under reduced pressure. They were then weighed and each dimension was measured with a comparator. (A) The treated specimens were placed in a vacuum desiccator partly filled with water, sucked for 48 hrs. and then soaked in a distilled water for 8 days. And they were weighed and their dimensions were measured in the swollen and the dry states which were reached by drying in air for 24 hrs. and then in oven at 105° for 60 hrs. All values of antishrink efficiency (A.E.) were calculated on the basis of the dimensional difference between the vacuum drying state and the water-swollen state.

$$A.E. = \frac{\text{Swelling of untreated specimen (\%)} - \text{Swelling of treated specimen (\%)}}{\text{Swelling of untreated specimen (\%)}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

Also, the values of antishrink efficiency (A.S.E.) were calculated on the basis of the dimensional difference between the water-swollen state and the final oven-dry state,

$$A.S.E. = \frac{\text{Shrinkage of untreated specimen (\%)} - \text{Shrinkage of treated specimen (\%)}}{\text{Shrinkage of untreated specimen (\%)}} \times 100 (\%) \quad (2)$$

(B) The other treated specimens were placed in a desiccator saturated with moisture for 30 days. And then they were air-dried for 24 hrs. and on P_2O_5 under reduced pressure. Their weights and dimensions were measured in both states. The values of antishrink efficiency (A.E.) and antishrink efficiency (A.S.E.) were calculated by the formula (1) and (2). The values of reduction in moisture absorptivity (R.M.A.) after being placed for 10 days in a desiccator saturated with moisture were calculated by the following equation

$$R.M.A. = \frac{\text{Increase in weight of untreated specimen (\%)} - \text{Increase in weight of treated specimen (\%)}}{\text{Increase in weight of untreated specimen (\%)}} \times 100 (\%) \quad (3)$$

The detailed results of these tests were presented in Tables 1 to 7 and Figs. 4 to 7.

The following conclusions are given from these experimental results.

(1) Formaldehyde vapor treatment in the presence of a hydrochloric acid catalyst is shown to stabilize the dimensions of wood. (Table 1). But, it is not suitable to use hydrochloric acid as a catalyst in the formaldehyde reaction, because of degradation of wood by hydrochloric acid.

(2) It is shown in the case of hydrogen chloride gas that hygroscopicity, anisotropy, and dimensional stability are improved without increasing the specific gravity and coloring of wood. (Tables 2-7, Figs. 4-7). Namely, it is suitable to use hydrogen chloride gas as a catalyst in the formaldehyde reaction.

(3) Formaldehyde treatment of wood under boric acid catalyst shown no effect on the improvement of dimensional stability of wood (Tables 2-7, Figs. 4-7).

(4) Formaldehyde treatment without catalyst improved the swelling to some extent, which is lost by heating. This effect seems to be due to formaldehyde polymer which is formed temporarily from free aldehyde in wood. Namely, the mechanism involved in stabilizing wood by treatment without catalyst is considered to be mainly a bulking effect.

(5) Heating process not involving the formaldehyde reaction has no effect on the improvement of dimensional stability (Tables 2-5, Fig. 4).

文 献

- 1) H.Tarkow, A.J. Stamm; J. of F.P.R.S. **33**, 2, 33 (1953).
- 2) A. J. Stamm E.E. Harris.; Chemical processing of Wood, p. 79, p. 146. (1953).
- 3) A.J. Stamm, H. K. Burr, A.A. Klin; Ind. Eng. Chem., **38**, 630 (1946)..