

無機化合物系木材防腐剤の固着性について* (その1)

西 本 孝 一**

Koichi NISHIMOTO** : On the Fixation of Water-borne Wood Preservatives (Part 1)

緒 言

水溶性木材防腐剤の固着性については多数の固着機構が発表されている¹⁾²⁾³⁾。いずれも木材によつてクロムが還元され、溶液の均衡が破られ、溶液中の成分が材組織中に沈積することを基礎としている。しかし木材への固着はこれのみでなく、木材成分の化学薬剤との反応性が鈍感であるとはいえ、無機塩との親和性のあることも充分考えられる。その機作は複雑であつて立証し難いが、有機酸との金属塩の生成やキレート型配位化合物を作ることも考えられる。近年漸く細胞膜中の結晶の検出⁴⁾⁵⁾が研究されているが、このような微細領域に属する結晶形の解明によつて固着の機構が判然とすることが期待される。

筆者は本誌16頁に記載した実験に引きつづいて、現在汎用の水溶性無機塩およびこれらの共存溶液が木材にどれだけ定着するかを検討した。固着処理は反応の均一性を付与し、浸潤性の相異によつて接触面における濃度の変化等の諸因子を除去する意味において木粉を使用した。また固着はヒ素を中心とし、ヒ素の固着に関与する他の無機塩の影響について実験を行なつたものである。また防腐剤の分野にポーラログラフィーを応用した例は少ないが⁶⁾、ポーラログラフィーによる分析法が有効であることを認めたので、固着の定量はすべてこの方法によつて求めたものである。さらにこの種の溶液が木材中でいかなる挙動を示すかを推知する目的で、その予備的手段としてヒノキ薄片の表面に溶液を上昇浸潤させたところ諸種の知見を得たので報告する。

実 験 方 法

1. 供試薬剤 市販特級試薬について、Table 1 のごとく、各化合物の配合による組成の溶液を調製した。かつこれらの溶液は As, Cu, Cr, F の各元素を同一量とし、それぞれ 0.1%

Table 1. Composition of test solutions.

| Pseudonym | Chemicals |
|---------------------------|---|
| As | H ₃ AsO ₄ |
| As-Cu | H ₃ AsO ₄ + CuSO ₄ |
| As-CuB | H ₃ AsO ₄ + Cu (BF ₄) ₂ |
| As-Cr | H ₃ AsO ₄ + Na ₂ Cr ₂ O ₇ |
| As-Cu-Cr | H ₃ AsO ₄ + CuSO ₄ + Na ₂ Cr ₂ O ₇ |
| As-CuB-Cr | H ₃ AsO ₄ + Cu(BF ₄) ₂ + Na ₂ Cr ₂ O ₇ |
| As-Cr-F | H ₃ AsO ₄ + Na ₂ Cr ₂ O ₇ + NaF |
| As-Cr-BF | H ₃ AsO ₄ + Na ₂ Cr ₂ O ₇ + NaBF ₄ |
| As-Cu-Amine | H ₃ AsO ₄ + CuSO ₄ + NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ |
| As ⁺ -Cu-Amine | H ₃ AsO ₃ + CuSO ₄ + NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ |
| As-CuB-Amine | H ₃ AsO ₄ + Cu(BF ₄) ₂ + NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ |

* 第14回日本木材学会で発表

** 木材生物研究部門, Div. of Wood Biology

としたものである。

2. 木粉に対する処理操作 含水率15%に調整した、20~30メッシュのスギ辺材木粉3gを三角フラスコにとり、前項の供試液100mlを加え、密栓して室温30°Cに20日間静置した。処理液より木粉をガラスフィルターで濾過し、蒸留水で洗滌し、洗液を合体して全量が500mlになる如く調製し、分析に供した。

3. 分析方法 前項の洗滌液を試料としてポーラログラフィーによる定量分析を行なった。その方法はつぎのとおりである。

(1) クロムの定量 試料液10mlを蒸留水で稀めて50mlとし(原液のCr濃度0.004%に該当)、この液10mlに2N-NaOH10mlを加え、ポーラログラムを記録し、還元波の波高を求め、別に求めた検量線からクロムの濃度を求めた。

(2) 銅の定量 クロムの場合と同様にして求めた還元波の波高から、別に求めた検量線により濃度を求めた。

(3) ヒ素の定量 試料液10mlをケルダール分解びんにとり、濃硫酸(比重1.84)5ccを加え、さらに2.5%硫酸ヒドラジン10mlを加え、これを硫酸ヒドラジンの分解温度254°Cにおいて充分ヒ素の還元を行なうと液は無色となる。この液を50mlの蒸留水で稀め、1%ゼラチン0.5mlを加え、さらに水で稀めて全量を100mlとした。この液を5mlとりポーラログラムを記録した。つぎにマイクロピペットにより0.1%亜ヒ酸溶液0.1mlを添加し、充分ガス攪拌ののち、ポーラログラムを記録し、後期標準添加法によりヒ素の定量を行なった。

4. ヒノキ薄片に対する自然上昇浸潤試験 年輪巾0.71mm, 比重0.39, 健全木理通直な2×20×300mmの柃目薄片を作成し、室温30°C, 湿度75%で20日間調湿を行ない、前記の供試薬剤液100mlを入れたペーパクロマトグラフ用試験びん中に、薄片の下端が液中に15mm浸漬するよう懸垂し、これを室温30°Cに24時間静置した。液体は自然上昇するわけであるが一定時間後ただちに水の濡れ境界部を記し、呈色反応により化合物の上昇長を求めた。また別に2週間蒸留水に浸漬して飽和含水させた薄片を、前記同様の方法で7日間懸垂し自然上昇せしめた。

なお呈色反応を終った薄片は1mmトレイス方眼紙に写しとり、両端から1mmごとの上昇長を測定した。

5. 呈色試薬 つぎの試薬を各元素の呈色反応に使用した。

(1) 銅の呈色; α -(2-pyridylazo)-2-naphthol の0.1%アルコール溶液。

(2) クロムの呈色; ジフェニールジチオカルバジト0.2gを氷酢酸10mlとアルコール90mlの混合溶液にとかした液。

(3) フッ素の呈色; ジルコニウムオキシクロリド2.5gに塩酸(比重1.126)40ccを加え、水に溶解して1ℓとしたものと、アリザリンスルホン酸ナトリウム2.5gを水に溶解して1ℓとしたものとの等量混合液。

実験結果および考察

木粉に対する処理操作実験によつてえた溶液について、処理前後の溶液中のAs, Cr, Cuの量をポーラログラフィーによる分析で定量した。木粉1gに対する各元素の固着量はFig. 1に示すとおりである。

Fig. 1からも明らかな如く、各元素について言えることは、Green salt typeの配合のも

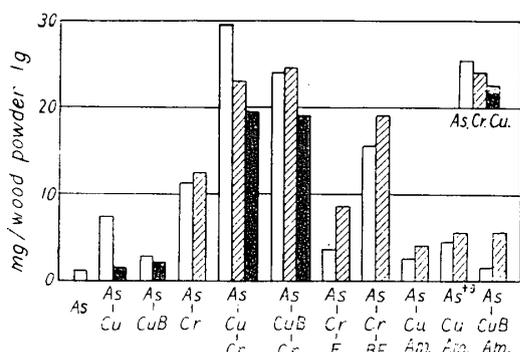


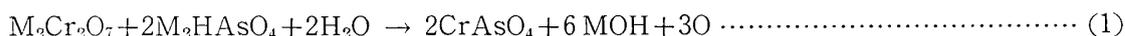
Fig. 1. Amounts of fixation on wood powder.

の (As-Cu-Cr) または (As-CuB-Cr) が最も固着がよく、WALMAN salt type でも NaBF₄ を配合したもの (As-Cr-BF) は固着に注目すべき傾向を示している。

これらの結果を総合してみると、ヒ素は重クロム酸塩との間にかかなりの固着反応を示す。というのは、ヒ素は CuSO₄ や Cu (BF₄) などの水溶性の銅塩を混合しても固着化はよくないが、これに重クロム酸塩を配合した Green salt type にすると、固着は著しく増大するからである。

ヒ素、重クロム酸塩、フッ化ソーダの配合からなる WALMAN salt type では、ヒ素と重クロム酸塩との配合の場合より固着がかなり低下する。これはフッ化ソーダの添加による pH 価の上昇に原因すると考えられ、前報と全く同じ結果である。しかしながら、NaF の代わりに NaBF₄ または NaBF₃ (OH) を混合すると固着化は著しく向上することを認めた。

ヒ素と重クロム酸塩とは次式の如くヒ酸クロムを生じ、固着化するわけである。

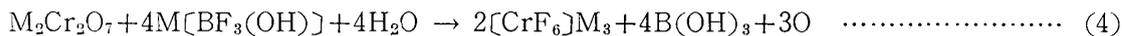
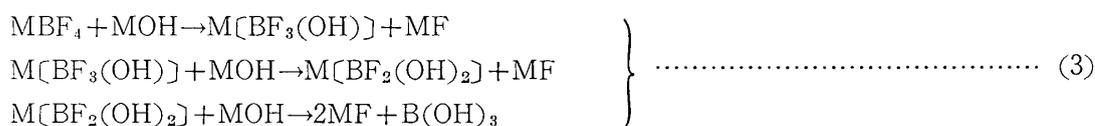


また NaF は重クロム酸塩と次の如く反応してアルカリを生ず。



(1) (2) 式により生じたアルカリは、クロム酸塩の還元力を低下させる。

しかしながらフッ化ホウ素化合物の場合は、生じたアルカリを次式の如く消費し、ホウ酸を作ると共に、重クロム酸塩と反応してもアルカリを生ぜずにホウ酸を作る。



それ故、クロム酸塩の還元力を低下せしめることなく、固着反応が進行すると考える。ただし、(2) 式に示した反応は、木材中ではあまり活発に進行しないと考えた方がよいようである。

ヒノキ薄片に前記の供試液を下端から上昇浸潤させた水および各元素の上昇長を求めた結果は Table 2 である。

Table 2 で明らかなごとく、水の上昇長、薬剤の上昇長何れも巾の広い偏差を有し、木材表面の不均一性を示しているが、その平均値はそれぞれの溶液の浸潤性に対する傾向を表わしていると考えられる。

これらの結果から明らかな如く、NaF や Fuchsine は水と薬品とが分離することなく浸潤するが、一般に水の浸潤が先行する。その先行性は溶液の性質により一様でないが、水溶性防腐剤は成分が常に水と行動を共にするものではないことを表わしている。水の木材に対する浸

Table 2. Immersing length of chemicals on wood strips.

| | Dry wood (mm) | | Moist wood (mm) chemicals |
|--|------------------|------------|------------------------------|
| | H ₂ O | chemicals | |
| As | 163.2±13.7 | — | — |
| As-Cu | 155.9±30.1 | 104.0±35.6 | 120.8±23.3 |
| As-CuB | 204.5±35.4 | 139.0±45.5 | 137.9±12.7 |
| As-Cr | 99.0±10.3 | 67.0±3.4 | 90.1±13.9 |
| As-Cu-Cr | 63.0±16.0 | 45.8±20.4 | 56.8±12.3 |
| As-CuB-Cr | 94.1±12.4 | 67.8±14.9 | 68.2±30.0 |
| As-Cr-F | 120.7±31.3 | 99.7±32.9 | 113.1±10.5 |
| As-Cr-BF | 63.6±10.0 | 60.2±7.2 | 72.7±8.1 |
| As-Cu-Amine | 179.3±27.0 | 165.8±34.8 | 103.8±7.8 |
| As ⁺³ -Cu-Amine | 129.9±38.9 | 125.0±37.5 | 92.0±26.2 |
| As-CuB-Amine | 105.0±23.5 | 94.6±20.5 | — |
| Cu(BF ₄) ₂ | 153.1±22.6 | 99.5±23.1 | — |
| Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 120.1±28.9 | 115.0±30.8 | — |
| NaF | 126.0±23.1 | 126.0±23.1 | — |
| Fuchsin | 147.7±36.6 | 147.7±36.6 | — |
| CuSO ₄ | 156.8±9.9 | 107.5±36.4 | — |

潤性は、溶液の性質により著しく支配される。すなわち水は溶液成分の如何を問わず、一定のところまで浸潤するとは限らない。一般に溶液成分の浸潤のよいものは水の浸潤もすぐれている。ただしその比率は一樣ではない。

乾燥木材表面に対する浸潤の場合も、含水木材表面を拡散浸潤する場合も、浸潤長に対する溶液の性質の影響は同様である。すなわち浸潤性のよい溶液は乾燥材面でも湿潤材面でもいづれにもよく、浸潤性の劣る場合はいづれにも悪い。防腐剤が水に誘導されて浸潤する速度は、湿潤状態中を拡散しながら浸潤する速度に比べて著しく速い。乾燥材での1日間の浸潤長に達するには湿潤材では約7日間を要する。

固着性防腐剤は浸潤性が著しく低下する。たとえば木材に対するヒ素の固着量と木材表面に対する拡散浸潤長とを対比して見ると Fig. 2 のようになる。

Fig. 2 から明らかなごとく、固着性のよいものは浸潤性が悪く、浸潤性のよいものは固着性が悪いという全く相反する結果を得た。これは木材に対する固着現象が想像以上に速やかに起ることを示唆するものである。このように固着性防腐剤が溶液の浸潤に著しい抵抗を表わすのは、防腐剤が木材成分との結合により進路を阻害するものであるか、木材を媒体としてイオンの均衡が破られ、沈澱を生成することによつて浸潤を阻害するものか明らかではないが、この点についてはさらに角度を変えた視野から検討して見る必要がある。しかしこの結果は固着

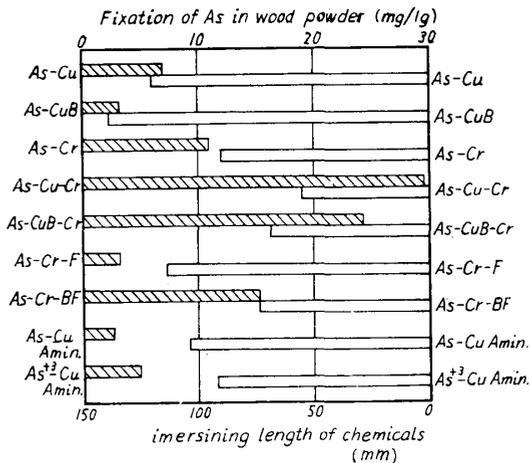


Fig. 2. Relation between the fixation of As and immersing length of Cu or Cr.

性の優劣を判断する定性的手段として利用し得る可能性を有するものと思われる。

一般に木材の浸透性を論ずるには、木材組織、溶液の組成、粘度、表面張力および温度、圧力等の外的諸因子によつて規制されるのでこれらの総合として考慮しなければならない。本実験では特に表面張力に大きな支配を受け、かつ大気に接する開放状態を前提としているので、防腐剤溶液が木材組織中に浸透するところの液体の流動浸透とは直接関連して考えられないとしても、木材を対象とした予備的手段として有効であり、液体移行の難易にある関連があると推量される。

摘 要

上記の実験より次のことが結論として導かれる。

- (1) ヒ素の固着は Green salt 型の配合が最もすぐれている。重クロム酸塩の他に銅塩等の重金属の共存が重要な意義を有する。
- (2) WALMAN salt 型の配合剤は固着性が著しく劣る。したがつて固着性防腐剤の範中に入らない。ただし NaF の代りに、NaBF₄ を混ぜると固着性は著しく改善される。
- (3) ヒノキ薄片表面に対する防腐剤の浸潤では固着性防腐剤は浸潤に著しい抵抗を有し、浸潤性が劣る。
- (4) 木材防腐剤は水の浸潤に著しい制限を与える。また水と行動を共にしない場合が多い。

最後に本実験を行なうについて常に手伝つていただいた本研究所元研究員伏木清行氏（現山陽木材防腐株式会社）に深く感謝する次第である。

Résumé

In this report, it is discussed fixation of the water-borne preservative agents to the wood fibres, and the immersing length of the chemicals on the surface of wood thin board.

The composition of tested preservative solutions is shown in Table 1. Wood fibres (20-30 mesh wood powder, 15% moisture content) 3 g are soaked in 100 ml test-solution and left as they are during 20 days. Wood fibres are filtered and washed with distilled water, and then the chemicals in the solution are analysed with polarography. The results obtained are shown in Fig. 1. Cr/Cu/As type preservative gives the best fixation of As in tested preservatives and Walman type preservative gives the lowest. However, on WALMAN type

preservative, the fixation of As is improved by the admixture of NaBF_4 or $\text{NaBF}_3(\text{OH})$ in place of NaF .

On the surface of the thin board of Japanese Cypress, the immersing length of above-mentioned preservatives solution is measured. The lower edge of thin board is dipped in the solution and left as it is, and then the immersing length of chemicals is confirmed with color reaction. On the air-dried thin board, the color reaction is carried out after 24 hours, and after 7 days on the water saturated thin board. The obtained results are shown in Table 2. The immersing length of preservatives is inversely proportional to the fixation of chemicals. (see Fig. 2)

文 献

- 1) PACHOLIC, A. and H. SILBERNAGEL : *Holzforschung und Holzverwertung* **9** (2) : 21~24 (1957).
- 2) 芝本武夫, 井上嘉幸 : *木材学会誌* **4** : 111~117 (1957) .
- 3) 阿部 豊, 布村昭夫, 大山幸夫 : *日林誌* **63** : 374 (1954) .
- 4) D'ANS, A. and B. SCHULZE : *Holz als Roh- u. Werkstoff* **14** : 252~256 (1956).
- 5) WALTERS, C.S. and W.A. CÔTE Jr. : *Holzforschung* **14** : 183~189 (1960).
- 6) 芝本武夫, 井上嘉幸 : *木材学会誌* **8** : 162 (1962) .