

木材の Dimensional Stability に関する研究

第6報 ホルムアルデヒド処理における反応温度および時間の影響—塩化水素触媒—

木材化学第3研究室 荒木 幹夫・後藤 良造
木材物理第1研究室 後藤 輝男・梶田 茂

(昭和33年12月6日受理)

Mikio ARAKI, Teruo GOTŌ, Ryoza GOTO and Sigeru KADITA : Studies on the Dimensional Stabilization of Woods. VI. Effects of Reaction Temperature and Period to the Formaldehyde Treatment of Woods under Hydrogen chloride Catalyst.

1 緒 言

さきに¹⁾ 各種無機酸、有機酸および無機塩を触媒に用いて反応温度 95°C で20 時間ホルムアルデヒド処理したヒノキおよびカバ材の吸湿性ならびに D. S. (Dimensional Stability) の改良度合を研究した。その結果触媒として塩化水素、塩化亜塩が木材のホルムアルデヒド処理に有効であることを報告した。

本報では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、反応温度および時間が処理木材の吸湿性ならびに D. S. にどのような影響を及ぼすかを実験した結果について報告する。

2 実験結果とその考察

試料(ヒノキ、カバのクロスセクション)、反応装置および反応処理方法などは前報¹⁾ のべたと同じである。

2.1 反応温度の影響

前処理として試料を塩化水素濃度 0.15 g/l を含むデシケーター容器中に3 時間放置した後、処理装置中に入れ、反応時間を10時間として、反応温度を 65°~115°C に変化させながら処理した。

各反応温度で処理したそれぞれの試料を減圧乾燥し、次いで飽水状態にした後、さらに 105°C で約 100時間加熱して材中に浸透附着している遊離のホルムアルデヒドポリマーを除いた。このように前処理した試料について、吸湿性ならびに D. S. を測定した。

2.1.1 A. E. (Antiswelling Efficiency) について 前述 105°C, 100時間加熱乾燥の状態から、10日間飽湿空気中(15°~20°C) に放置して膨潤させた状態までの膨潤率、およびそれらから算出した A. E. の結果を表および図で示すと、表・1, 図1 及び2 のようである。

すなわち、反応温度65°C では A. E. 非常に低く D. S. の改良はわずかで、70°C では相

Table 2 : Effect of the reaction period (reaction temp. 95°C) on the antismelling efficiency (A. E.)
in the tangential (T) and radial (R) direction, anisotropy ($\beta t/\beta r$), hygroscopicity and
weight increase of woods treated with formaldehyde under hydrogen chloride catalyst.

	Reaction Period (hr.)	Hinoki (Japanese cypress)										Birch									
		Total HCHO (%)	Final wt. gain (%)	Sp. Gr. in oven dry	Moisture absorption.*1)							Total HCHO (%)	Final wt. gain (%)	Sp. Gr. in oven dry	Moisture absorption.*1)						
					T-Direction		R-Direction		βt/βr	Moisture content (%)	A.A.E (%)				T-Direction		R-Direction		βt/βr	Moisture content (%)	A.A.E (%)
					Swelling (%)	A. E. (%)	Swelling (%)	A. E. (%)							Swelling (%)	A. E. (%)	Swelling (%)	A. E. (%)			
Formaldehyde treated wood	1	9.20	4.26	0.44	2.81	56.0	1.60	41.5	1.75%	12.6	40.5	5.35	1.60	0.70	4.55	42.5	5.57	28.0	0.82	19.3	25.0
	2	9.81	4.47	0.44	2.53	60.5	1.49	45.5	1.70	11.9	44.0	6.67	1.70	0.70	3.78	52.0	4.35	43.5	0.87	17.0	34.0
	5	10.2	4.88	0.44	2.23	65.0	1.32	51.5	1.69	11.8	44.5	7.20	3.09	0.71	3.49	56.0	4.01	48.0	0.87	16.4	38.0
	7	10.5	4.97	0.45	2.24	65.0	1.27	53.5	1.76	11.3	47.0	7.55	4.00	0.70	3.33	58.0	3.43	55.5	0.97	14.1	45.5
	10	10.8	5.10	0.45	2.15	66.5	1.19	56.5	1.81	10.6	47.5	7.90	4.25	0.70	2.96	62.5	3.12	59.5	0.95	13.6	47.0
	15	11.2	5.46	0.45	2.10	67.0	1.16	57.5	1.81	10.2	52.0	8.25	4.56	0.69%	3.20	59.5	3.22	58.5	0.96	13.6	47.0
	17	11.1	5.52	0.45	2.12	67.0	1.19	56.5	1.78	10.4	51.0	8.45	4.65	0.71	3.04	61.5	3.34	57.0	0.91	14.0	45.5
Untreated wood		—	—	0.43	6.39	—	2.73	—	2.15	21.3	—	—	—	0.69	7.89	—	7.33	—	1.02	25.8	—

*1), *2), *3) cf. the footnote of the Table 1.

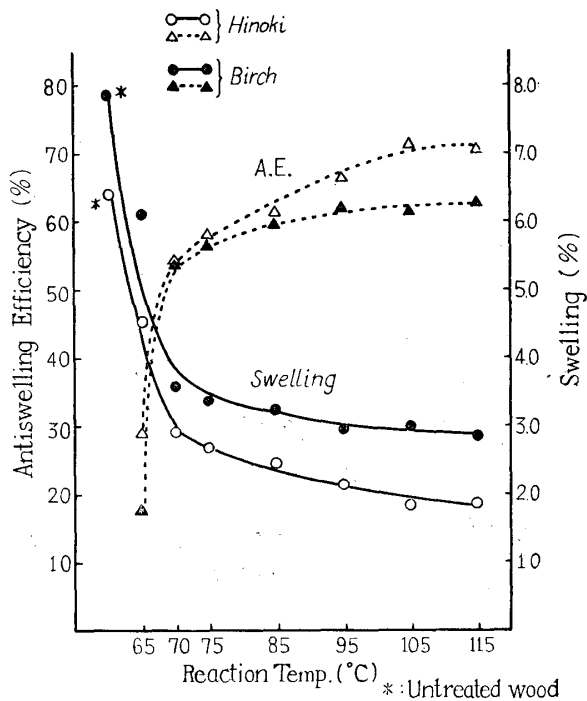


Fig. 1. Influence of reaction temperature (reaction period 10hrs.) on the improvement of swelling* and antismelling efficiency in the tangential direction of treated specimens.

* From oven drying at $150^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ for about 100hrs. to moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 10 days.

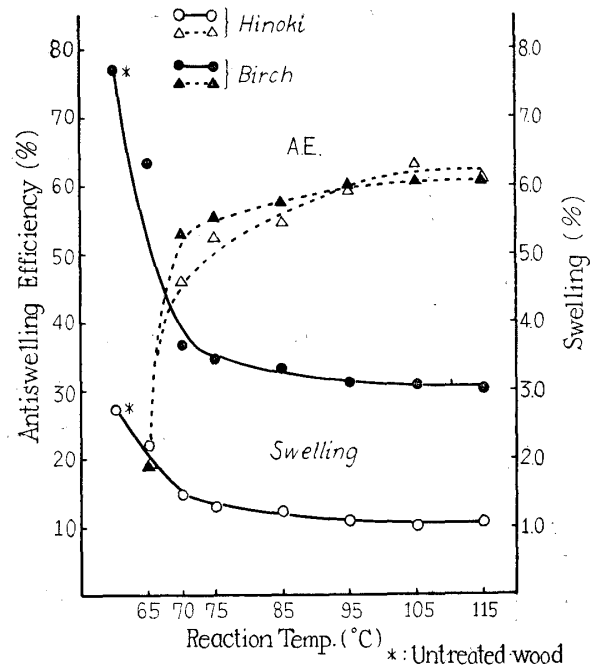


Fig. 2. Influence of reaction temperature (reaction period 10hrs.) on the improvement of swelling* and antismelling efficiency in the radial direction of treated specimens.

*From oven drying at $105^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ for about 100hrs. to moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 10 days.

当良好な D. S. の改良がみられ、 95°C で A. E. の値はほぼ最高に達し、さらに高温で処理してもそれ以上 D. S. は改良されない。すなわち反応温度 65°C と 70°C 範囲にホルムアルデヒド反応の Critical temperature が存在するものと考えられる。この問題に関連して、松崎、柳瀬²⁾らがビスコースフモスリンの塩酸を触媒とするホルムアルデヒド処理について実験を行っている。この場合、反応温度 60°C 以下ではホルムアルデヒドとの反応はほとんど進行せず、 70°C 以上で速やかに進行することが知られ、木材について得たわれわれの実験結果と同様である。一方 Tarkow, Stamm.³⁾らの Sitka spruce の硝酸触媒によるホルムアルデヒド処理についての研究によると、一定触媒量では処理木材の A. E. は反応温度 60° で最大となり、この最適温度は処理時の試料の含水率、触媒量によりことなることを報告している。

すなわち、 60°C で試料 4 gr に対して 0.07 gr の硝酸飽和空气中に放置し、次いで同一温度で24時間ホルムアルデヒドと反応処理を行つた結果、66%の A. E. を得ている。

このことは、われわれの実験結果とことなるが、これは触媒の種類、触媒量、処理時の試料の含水率、処理方法などの差異によるためと考えられる。なお、この問題については今後実験を行う予定である。

なお、飽湿状態から減圧乾燥で得た収縮に対する改良度合、すなわち、A. S. E. は反応温

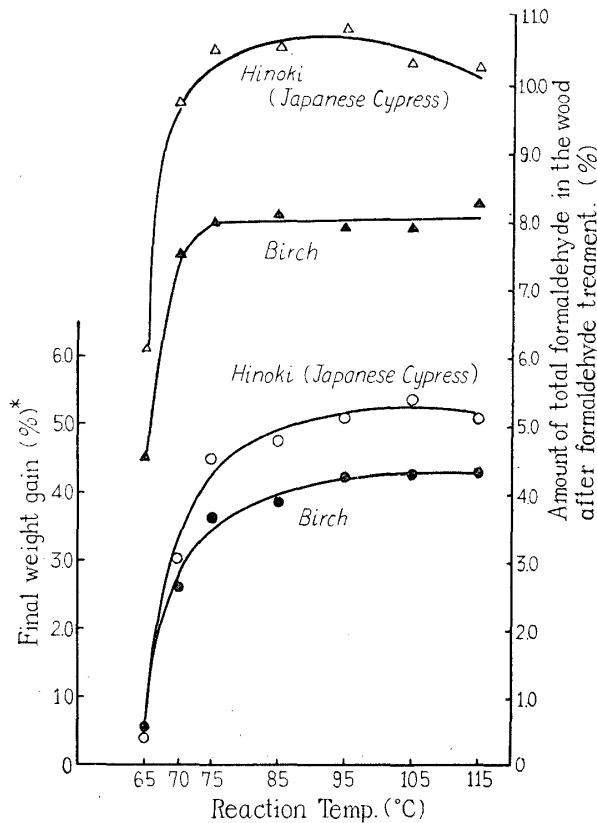


Fig. 3. Influence of reaction temperature (reaction period 10hrs.) on the weight increase* of treated specimens.

*Based on dry weight of original wood.

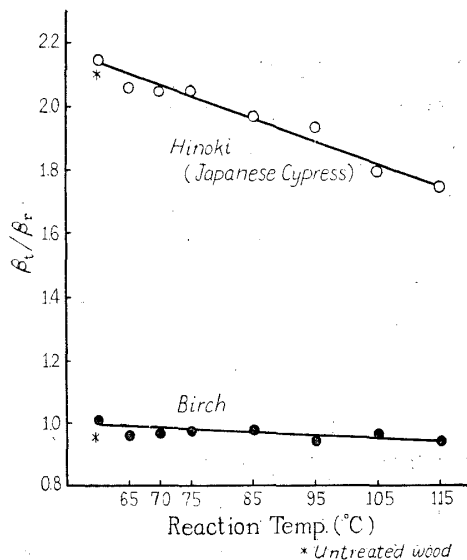


Fig. 5. Influence of reaction temperature (reaction period 10hrs.) on the anisotropy (β_t/β_r) of treated specimens.

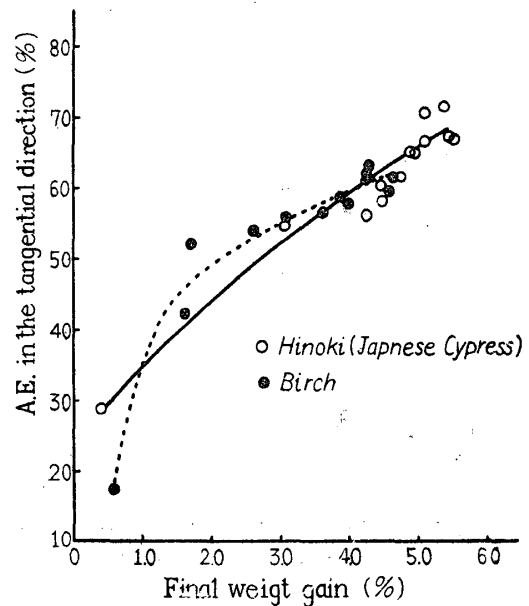


Fig. 4. Relation between the final weight gain and antiswelling efficiency (A. E.) in the tangential direction.

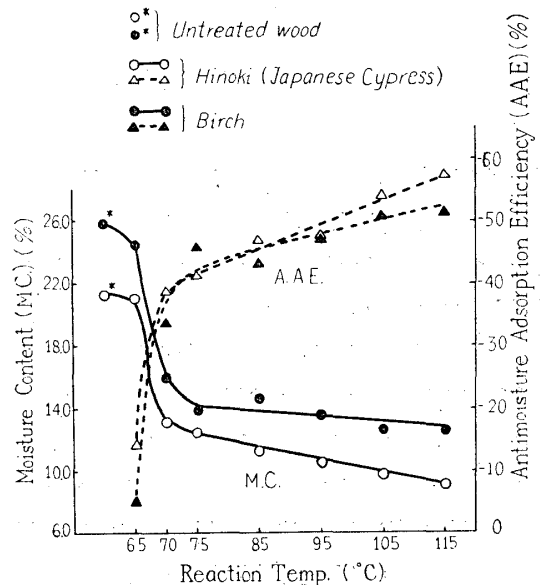


Fig. 6. Influence of reaction temperature (reaction period 10hrs.) on the moisture absorption* and antimoisture adsorption efficiency (A.A.E.) of treated specimens.

*Moisture absorption in desiccator saturated with moisture for 10days at 15-20°C.

度95°でヒノキで 60~70%, カバで65%であつた。また飽水状態から 105°C で絶乾して得た A. S. E. はヒノキで60~70%, カバで60~65%であつた。

2.1.2 重量および比重の増加について 表1, 図3で示したように, 反応温度と重量増加との関係は A. E. の場合と同様で, 反応処理直後の重量増加は反応温度95°Cで, ヒノキで10.5%, カバで8%でほぼ最高の値に達する。反応後 105°で100 時間加熱した場合のヒノキ, カバの各処理試料の重量増加はそれぞれ5.1%, 4.3%であつた。

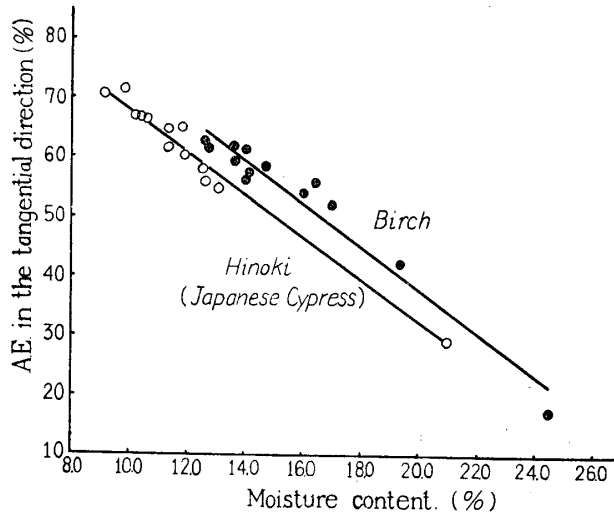


Fig. 7. Relation between the moisture content and antiswelling efficiency (A. E.) in the tangential direction.

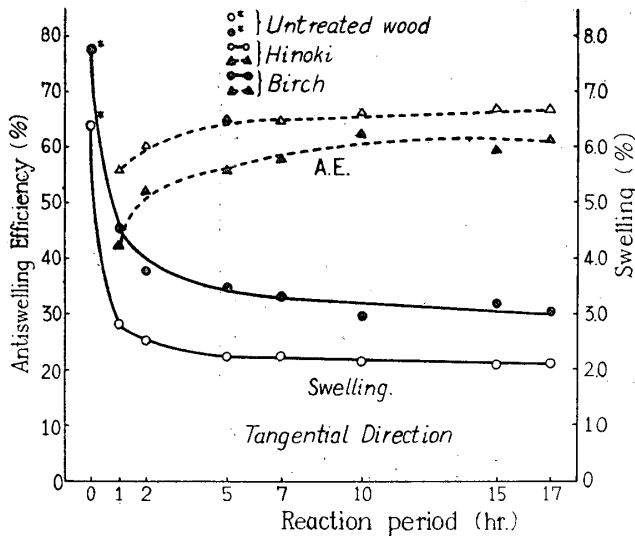


Fig. 8. Influence of reaction period (reaction temp. 95°C) on the improvement of swelling* and antiswelling efficiency in the tangential direction of treated specimens.

*From oven drying at 105±2°C for about 100hrs. to moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 10 days.

これは主として結合ホルムアルデヒドによるものと考えられる。またこの重量増加と A. E. との関係は図4で示すように直線関係になり, 重量増加が大になるにしたがつて D. S. は大になる。

一方比重は表1で示されているように, 反応温度とほとんど無関係で, 未処理材のそれと同一である。

2.1.3 異方性の改良について 表1, 図5でしめされているようにヒノキの場合反応温度が高くなるにしたがつて $\beta t/\beta r$ は漸次減少し, 異方性の改良がみとめられる。カバの場合には異方性の改良はさして明確でない。

2.1.4 吸湿水分量の減少について 表1, 図6に示されているように反応温度70°C 以上で処理試料の吸湿量は明らかに減少し, 反応温度が高くなるにしたがつてさらに減少する。また, 吸湿量と A. E. との関係は図7で明らかのようにヒノキ, カバともに直線関係である。

反応温度と吸湿能の減少度を示す A. A. E.* (Antimoisture Adsorption Efficiency) の関係は, 図6で示されるように反応温度95°C で約50%の値が得られた。

2.2 反応時間の影響

前項2.1で述べたと同様の操作で試料を前処理し, 反応温度を 95°として, 反応時間をそれぞれ1時間から17時間に変えてホルムアルデヒド処理を行つた。このようにして得られた各処理試料につい

Table I : Effect of the reaction temperature (reaction period 10hrs.) on the antismelling efficiency (A. E.) in the tangential (T) and radial (R) direction, anisotropy ($\beta t/\beta r$), hygroscopicity and weight increase of woods treated with formaldehyde under hydrogen chloride catalyst.

	Reaction Temp. (°C)	Hinoki (Japanese Cypress)										Birch									
		Total HCHO (%)	*2) Final wt. gain (%)	Sp. Gr. in oven dry	Moisture absorption*1)							Total HCHO (%)	*2) Final wt. gain (%)	Sp. Gr. in oven dry	Moisture absorption						
					T-direction		R-direction		t/ r.	Moisture Content (%)	*3) A.A.E (%)				T-Direction		R-Direction		t/ r	Moisture content (%)	*3) A.A.E (%)
					Swelling (%)	A. E. (%)	Swelling (%)	A. E. (%)							Swelling (%)	A. E. (%)					
Formaldehyde treated wood	65	6.10	0.40	0.45	4.55	29.0	2.21	19.0	2.06	21.0	14.0	4.50	0.57	0.70	6.12	17.5	6.34	19.0	0.96 ₈	24.5	5.0
	70	9.80	3.05	0.45	2.91	54.5	1.48	46.0	2.05	13.1	38.5	7.50	2.62	0.69 ₈	3.57	54.0	3.66	53.0	0.97 ₈	16.0	33.5
	75	10.5	4.49	0.45	2.67	58.0	1.30	52.5	2.05	12.5	41.5	8.00	3.64	0.70	3.40	56.5	3.47	55.5	0.98	14.0	45.5
	85	10.5	4.76	0.45	2.45	61.5	1.24	54.5	1.97 ₈	11.3	47.0	8.11	3.89	0.70	3.25	58.5	3.30	57.5	0.98 ₈	14.7	43.0
	95	10.8	5.10	0.45	2.15	66.5	1.11	59.0	1.93 ₈	10.6	47.5	7.90	4.25	0.70	2.96	62.0	3.12	60.0	0.95	13.6	47.0
	105	10.3	5.37	0.45	1.83	71.5	1.02	63.0	1.80	9.8	54.0	7.91	4.27	0.70	3.01	61.5	3.10	60.5	0.97	12.7	50.5
	115	10.2	5.09	0.45	1.87	70.5	1.07	61.0	1.75	9.1	57.5	8.26	4.30	0.70	2.87	63.0	3.04	61.0	0.94 ₈	12.6	51.0
Untreated wood		—	—	0.43	6.39	—	2.73	—	2.15	21.3	—	—	—	0.69	7.89	—	7.73	—	1.02	25.8	—

(1)* From oven drying at 105°±2°C for about 100hrs. to moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 10 days.

(2)* Based on dry weight of original wood.

(3)* A. A. E. : Antimoisture adsorption efficiency.

$$\text{A. A. E.} = \frac{\text{Moisture adsorption of the control (\%)} - \text{Moisture adsorption of the treated wood (\%)}}{\text{Moisture adsorption of the control (\%)}} \times 100$$

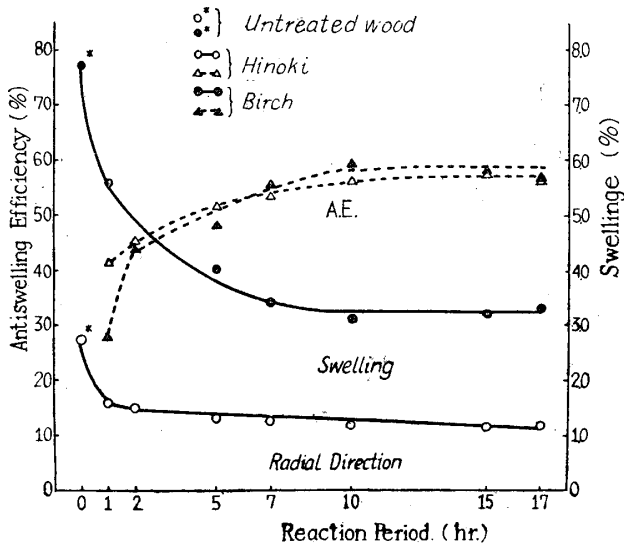


Fig. 9. Influence of reaction period (reaction temp. 95°C) on the improvement of swelling* and antismelling efficiency in the radial direction of treated specimens.

*From oven drying at 105±2°C for about 100hrs. to moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 10 days.

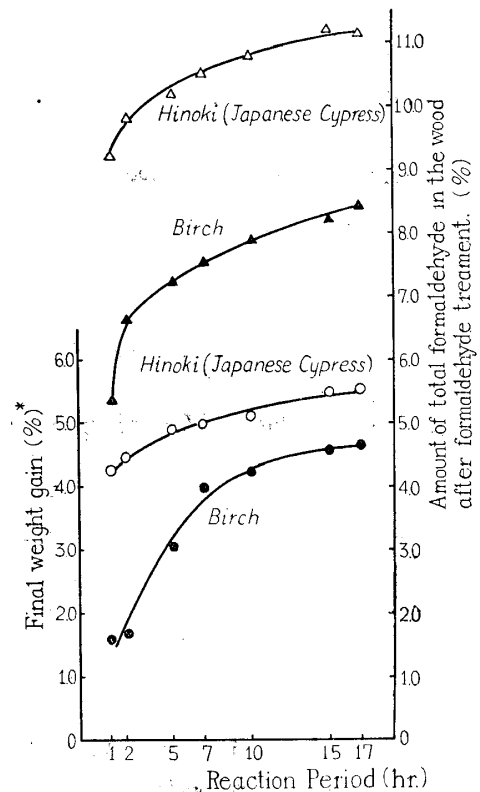


Fig. 10. Influence of reaction period (reaction temp. 95°C) on the weight increase of treated specimens.

*Based on dry weight of original wood.

て反応時間と前述の物理的性質との関係をもとめてみた。なお、物理的性質の測定は前項 2.1 以下でのべたと同じ方法である。

2.2.1 A. E. (Antismelling Efficiency) . について 得られた A. E. の値は表 2 に、A. E. と反応時間との関係は図 8 および 9 にそれぞれ示されている。

それらより明らかなように、反応時間 2 時間でも切線方向の A. E. はヒノキで 60%、カバで 50% の値を示し、膨潤性の改良は相当大きい。反応時間 10 時間でヒノキ、カバとも 60~65% の最高の A. E. を示した。なお、反応時間が 10 時間以後でもさほど変化はない。

処理後、減圧乾燥だけで、未だ遊離のホルムアルデヒドポリマーが材中に浸透附着していると考えられる試料（その附着ホルムアルデヒドポリマーの量は図 10 を参照）では、吸湿、吸水両相でヒノキ、カバとも反応時間 10 時間の場合、約 80% の非常に大きい A. E. の値がみとめられた。この原因は、材中に浸透着附着しているホルムアルデヒドポリマーによる充填効果 (Bulking Effect) が附加されているためである。

つぎに、飽水状態から絶乾状態への収縮現象の改良度合、すなわち D. S. は反応時間 10 時間で、ヒノキの場合 60~70%、カバの場合 60~65% である。

2.2.2 重量および比重の増加について 表 2、図 10 で示すように処理試料の重量増加は反応処理後、減圧乾燥だけで測定した重量増加、すなわち遊離のホルムアルデヒドポリマーと反応ホルムアルデヒドによる重量増加はヒノキで 10~12%、カバで 7~9% であり、105°C、100

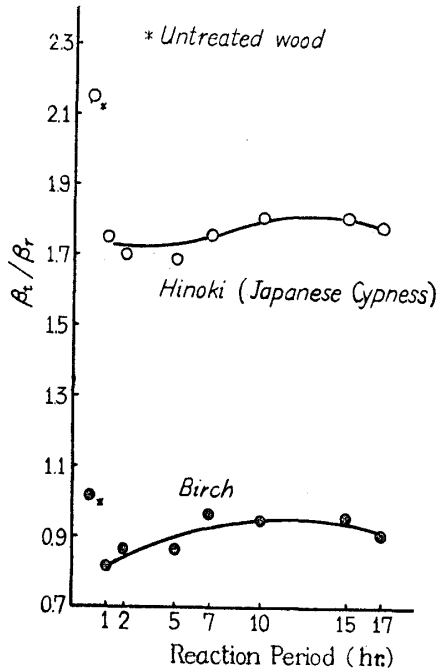


Fig. 11. Influence of reaction period (reaction temp. 95°C) on the anisotropy (β_t/β_r) of treated specimens.

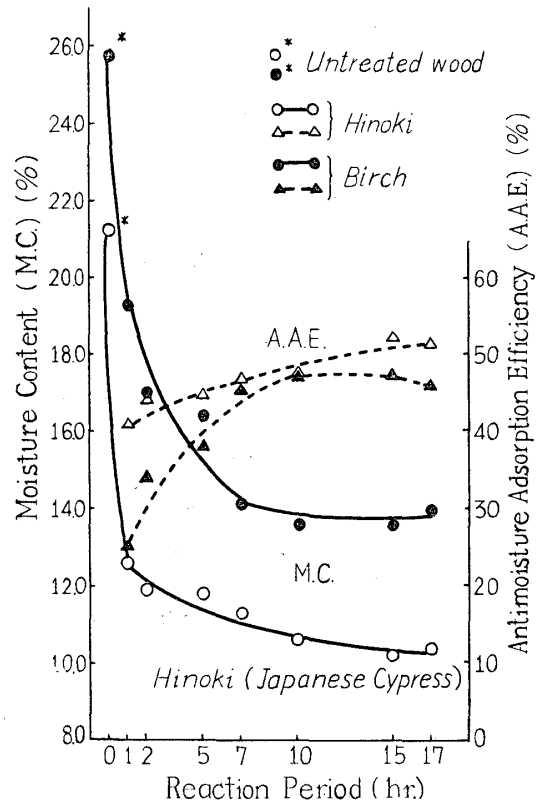


Fig. 12. Influence of reaction period (reaction temp. 95°C) on the moisture absorption* and antimoisture adsorption efficiency (A.A.E.) of treated specimens.

*Moisture absorption in desiccator saturated with moisture for 10 days at 15° to 20°C.

時間乾燥後の主として反応ホルムアルデヒドだけにすると考えられる重量増加は、反応時間でヒノキで5%，カバで4%程度である。また、反応時間と重量増加の関係は A. E. の場合と同じ傾向にある。

比重はヒノキ、カバとも無処理材のそれと差異がない。

2.2.3 異方性の改良について 表2、図11で示されるように反応時間と処理試料の異方性の改良度との関係は、さして明確ではないが、ヒノキの場合は異方性の改良がみとめられ、カバの場合は異方性の改良程度が明らかでない。

2.2.4 吸湿水分量の減少について 表2、図12で示されるように、ホルムアルデヒド反応処理によつて木材の吸湿性はあきらかに減少し、反応時間10時間でほぼ最小となる。それ以上反応時間が長くなつても吸湿量は減少しない。

なお、反応時間との関係は、A. E. の場合と同じで、反応時間10時間以上で約50%吸湿能は減少する。

また、減圧乾燥から飽水状態にもたらした試料の吸水率は、無処理材に比して明らかに少であるが、反応時間との関係は明確でない。

3 総 括

塩化水素触媒による木材のホルムアルデヒド反応処理において処理温度、時間によつて処理木材の吸湿性ならびに D. S. がどのように変化するかを知るためにヒノキ、カバ材について実験を行つた。その結果

1) 反応温度95°で最も良好な吸湿性、ならびに D. S. の改良が得られた。なお、ホルムアルデヒド処理において、処理試料の重量増加あるいは吸湿量から D. S. の改良度を予想することができることを知つた。

2) 反応温度 95°C の場合、ヒノキ材では、反応時間 7~10時間、カバ材では10時間で、最高の吸湿性ならびに D. S. の改良が得られた。

以上本実験で得られた最高条件は、本実験に用いた試料の大きさ、ならびに同種の材に関して適用しうることであるが、処理試料およびその大きさが変化した場合でも、上記の結果から判断してある程度の反応条件の予測が可能であると考えられる。

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る。

Résumé

In the previous work, hydrogen chloride and zinc chloride were proved to be effective catalysts to the improvement of the hygroscopicity and dimensional stability of woods by the formaldehyde treatment.

The purpose of this study was to ascertain the effect of reaction temperature and period of the formaldehyde treatment in the presence of hydrogen chloride on the hygroscopicity and the dimensional stability of the woods.

The specimen were made on cross section (fig. 1 of Report II.) of Hinoki (Japanese cypress, *C. obtusa* S. et Z.) and Birch (*B. nikoensis* Koidz).

The experiments were carried out in the following order : (1) pretreatment of specimen with catalyst, (2) formaldehyde reaction at various temperature for 10 hours, (3) formaldehyde reaction for 1~10 hours at 95°C, (4) measurement of hygroscopicity, anisotropy, and dimensional stability of treated specimen.

The experiment (1), (2) and (3) were carried out by the same method and apparatus described in the previous paper (Report II of this series). (4) Measurement of the hygroscopicity, anisotropy, and dimensional stability : The treated specimen were dried on calcium chloride under reduced pressure and then at 105°C for about 100 hours. They were then weighed and each dimension was measured with a comparator. The treated specimen were placed in a desiccator saturated with moisture for 10 days at 15~25°C. And they were weighed and their dimensions were measured.

The value of antiswelling efficiency (A. E.) was calculated on the basis of the dimensional difference between the oven drying state and the moisture-swollen state by the following formula.

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

Also the value of the antimoisture adsorption efficiency (A.A.E.) was calculated by the following formula.

$$A.A.E. = \frac{\text{Moisture absorption of the control (\%)} - \text{Moisture absorption of the treated specimen (\%)}}{\text{Moisture absorption of the control (\%)}} \times 100$$

The results of these experiments were shown in Table I, II and Fig. 1~12.

From the results, the following conclusions were given.

(1) The degree of A.E. and A.A.E. were improved with an increase in reaction temperature above 65°~75°C. This temperature, the degree of A.E. and A.A.E. were relatively small as shown in Fig. 1, 2 and 6.

(2) At the reaction temperature, 95°C, the degree of A.E. and A.A.E. were improved considerably even in the case of the short reaction period as shown in Fig. 8 and 9.

(3) The relation between the final weight gain and A.E. was shown by straight line in some extent as shown in Fig. 4.

In other words, the maximum improvement of hygroscopicity and dimensional stability are shown in the formaldehyde treatment carried out in the presence of hydrogen chloride (catalyst concentration 0.15g/L) at 95°C for 7 to 10 hours.

And this results suggest that it will be able to predict the reaction condition to a certain extent for different specimen

Literature cited

- (1) T. Goto, M. Araki, S. Kadita, R. Goto, ; Wood Research, **20**, 1 (1958).
M. Araki, T. Goto, R. Goto, S. Kadita, ; *ibid.*, **20**, 16 (1958).
T. Goto, M. Araki, S. Kadita, R. Goto, ; *ibid.*, **20**, 22 (1958),
- (2) 松崎清一郎, 柳瀬敏郎, ; 繊維学会誌, **4**, 177 (1956).
- (3) H. Tarkow, A. J. Stamm, ; J. F.P.R.S., **33**, 2 (1953).