

木材の化学変化による防腐処理法

第4報 木材のシアノエチル化における処理条件について

木材化学第2研究室 布施五郎・遠藤 醇・西本孝一

(昭和36年11月30日受理)

Goro FUSE, Atsushi ENDO and Koichi NISHIMOTO: Preservation of Wood by Chemical Modification. IV. On the Conditions of Cyanoethylation of Wood.

緒 言

木材のシアノエチル化はカセイソーダを触媒として用いる場合にはアクリロニトリル (A. N.) の濃度, 触媒の量に大きく影響され, 加熱温度ならびにその処理時間などの影響が小さいことは第3報¹⁾で明らかにした。しかしながら, この反応もまた触媒の種類によつて影響されるところ大なることは当然考えられるわけである。従来繊維のシアノエチル化には触媒としてカセイソーダのほかにアンモニア, ピリジン, ジメチルホルムアミドなどが報告²⁾されている。本報告では触媒としてアンモニア, ピリジン, ジメチルホルムアミド, モノエタノールアミンの4種類を選び, 触媒の添加量および A. N. 溶液の濃度を4段階にとり, この3者のシアノエチル化の度合におよぼす影響を検討した。またこの因子のほかに先の実験によつて木材のシアノエチル化の度合に影響する因子として樹種, 木材の含水率, 注入量 (浸漬時間), 風乾時間, 処理温度, 加熱温度などが考えられるのである。

したがつてこれらの諸因子の相互関係も同時に究明し, 木材のシアノエチル化の最適処理条件を検討することとした。しかしながら, これら多数の因子の効果やそれらの交互作用の有無を画一的に調べてゆくことは実験回数をいたずらに増すのみである故, 実験計画法の直交配列表にしたがい立案し³⁾, 得られたデータは分散分析によつて解析し, 各因子間のシアノエチル化反応におよぼす影響を検討した。

実 験 I

Table 1 に示される A~J の因子を直交配列表 L64 (4²¹) にわりつけ, 無作為抽出によつて決定した順序に従がつて実験をおこなつた。供試片はスギ, アカマツ, ブナの各辺材ならびにラワンとし各16個を 30×5mm (繊維方向: 5mm) の出来るだけ均質な二方材に調製し使用した。実験操作は先ず供試片の絶乾重量を秤り, 次に濃硫酸を用いて吸水乾燥せしめ15%, 20%とし, また減圧注入によつて供試片を飽水せしめた。このようにして所定の含水率になるよう調整した。その後各濃度の A・N 水溶液に浸漬し, 風乾, 加熱処理を施し, 細片としてアセトンで試片中の遊離 A・N, 副生成物を抽出除去した。この後ケルダール法により試片中の窒素を定量し, シアノエチル化の度合を求めた。得られた結果は分散分析によつて解析した。

Table 2 はこの実験における分散分析表を示す。これによつて有意差を示した因子と水準は樹種であり, またスギ, アカマツ, ブナ, ラワンであつた。すなわちこの樹種の因子のみが今回の実験において意味があつた訳である。他の因子と水準を考えてみても触媒の種類はピリ

Table 1. Factors and Levels (Experiment I).

Factor	Levels							
Catalyst Species	A ₁	Ammono- nia	A ₂	Pyridine	A ₃	Dimethyl- formamide	A ₄	Monoethan- ol Amine
Amounts of Catalyst (A·N : Catalyst)	B ₁	1 : 0.1	B ₂	1 : 0.5	B ₃	1 : 1	B ₄	1 : 2
Concentration of A·N Solution	C ₁	1%	C ₂	2%	C ₃	4%	C ₄	6%
Moisture Content of Test Piece	D ₁	0%	D ₂	15%	D ₃	20%	D ₄	100%
Dipping Time	E ₁	10min	E ₂	30min	E ₃	3h	E ₄	24h
Heating Temperature	F ₁	100°C	F ₂	55°C	F ₃	20°C	F ₄	autoclave 2 kg/cm ² 120°C
Heating Time	G ₁	2hrs	G ₂	4hrs	G ₃	8hrs	G ₄	24hrs
Air-drying Time after Dipping	H ₁	1day	H ₂	2days	H ₃	3days	H ₄	5days
Air-drying Time after Heating	I ₁	1day	I ₂	2days	I ₃	3days	I ₄	5days
Wood Species	J ₁	Sugi Sapwood	J ₂	Akama- tsu Sapwood	J ₃	Buna Sapwood	J ₄	Red lauan

Table 2. Table of Analysis of Variance (Experiment I).

Factor	S.S.	d.f.	M.S.	F
A	0.9118	3	0.3039	2.27
B	0.8168	3	0.2722	2.04
C	0.3352	3	0.1117	0.84
D	0.9165	3	0.3055	2.28
E	0.3099	3	0.1033	0.77
F	0.4798	3	0.1599	1.20
G	0.6292	3	0.2097	1.57
H	1.0575	3	0.3525	2.64
I	0.1791	3	0.0597	0.45
J	2.2712	3	0.7571	5.66*
A × B	1.7766	9	0.1974	1.48
A × C	2.3562	9	0.2618	1.96
B × C	3.7722	9	0.4491	3.13
e	0.8021	6	0.1137	
T	16.6141	63		

Note * : significant at 5% level of probability.

ジンのみが比較的他の3薬剤より効果がある程度で決め手とはならず、触媒添加量の組合せではやはりピリジンを使用した際に1:1, 1:2の触媒量時により値を示したが、有意差を示すに至らず、A・N溶液濃度は1%でも6%でも変らぬ値を示し、試片含水率では20%時には他の3水準に比較してやや値が高かったが際立つて高い値でもない。その他浸漬時間、処理温度、処理時間、風乾時間などの諸因子は全て各々の水準においては差異がなかった。

これらの結果より木材のシアノエチル化反応はこの因子と水準では樹種によつて非常に強い影響を受けることを示す。樹種として窒素の結合率の順位はラワン、スギ、アカマツ、ブナの順であり、ラワンとスギが高く、アカマツとブナは同程度に低い。この反応性の相違はいかなる原因によるかは明らかでないが、各樹種の組織的あるいは成分的な相違によつて生ずる触媒条件ならびにA・N溶液と反応するセルロースの内部表面の大小に主要な原因があると考えられる。

Baechlar は木材の腐朽菌に対する抵抗性は木材に結合せる窒素が絶乾重量の1%であればよいと述べ⁴⁾ ているが、本実験によつて窒素結合率が1%以上の処理条件は Table 3 に示される。

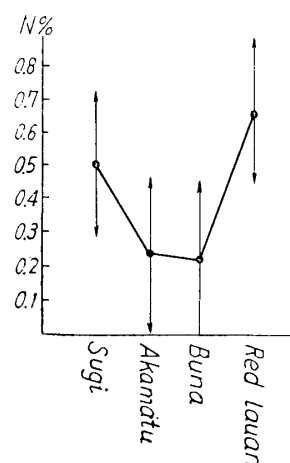


Fig. 1. Comparison between Wood Species and Fixed Nitrogen (Experiment I).

Table 3. Conditions of Cyanoethylation in which fixed nitrogen ratio was higher than 1%.

Catalyst Species	Ammonia	Pyridine	Pyridine	Pyridine	Pyridine	Dimethyl-formamide
Amounts of Catalyst(A·N:Catalyst)	1 : 0.5	1 : 0.5	1 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 0.5
Concentration of A·N Solution	6%	4%	1%	6%	1%	4%
Moisture Content of Test Piece	20%	20%	100%	0%	20%	15%
Dipping Time	3hrs	30mins	10mins	24hrs	30mins	10mins
Heating Temperature	20°C	100°C	55°C	20°C	100°C	20°C
Heating Time	4hrs	4hrs	8hrs	4hrs	2hrs	8hrs
Air-drying Time after Dipping	2days	3days	2days	3days	5days	5days
Air-drying Time after Heating	2days	5days	1days	5days	3days	2days
Wood Species	Sugi Sapwood	Sugi Sapwood	Sugi Sapwood	Red lauan	Red lauan	Red lauan
Fixed Nitrogen	1.39%	2.15%	1.19%	1.36%	2.60%	1.90%

実験 II

実験 I はその因子と水準のとり方に失敗があり期待せられた結果が得られなかつた。したがつて実験 II では供試片の樹種をスギ辺材1種に限定し、実験 I の結果と第3報で述べたカセイソーダを触媒とした処理条件を資料として Table 4 のごとく因子と水準を定め実験計画法に

基づいて L27 (3^{13}) にわりつけて実験をおこなった。実験操作は前回と全く同様である。得られた結果は分散分析によつて解析し最適条件を求めた。

Table 4. Factors and Levels (Experiment II).

Factor	Level					
Catalyst Species	A ₁	Ammonia	A ₂	sodium hydroxide	A ₃	none
Amounts of Catalyst (A·N : Catalyst)	B ₁	1 : 0.01	B ₂	1 : 0.05	B ₃	1 : 0.1
Dipping Time	C ₁	30mins	C ₂	4hrs.	C ₃	24hrs
Concentration of A·N Solution	D ₁	0.5%	D ₂	3%	D ₃	7%
Heating Time	E ₁	1hr	E ₂	4hrs	E ₃	16hrs
Air-drying Time after Heating	F ₁	1day	F ₂	5days	F ₃	10days

Note.....Heating Temperature : 55°C, Test piece : Sugi Sapwood.

Table 5. Table of Analysis of Variance (Experiment II).

Factor.	S.S.	d.f.	M.S.	F	$\rho(\%)$
A	0.9356	2	0.4678	150.9**	31.4
B	0.0303	2	0.0152	4.9	
C	0.2163	2	0.1082	34.9*	6.9
D	0.3242	2	0.1621	52.3*	10.6
E	0.4356	2	0.2180	70.3*	14.4
F	0.0005	2	0.0003	0.1	
A × B	0.3662	4	0.0916	32.2*	11.6
A × C	0.2718	4	0.0680	21.9	8.4
B × C	0.3571	4	0.0893	28.8*	11.3
e	0.0061	2	0.0031		5.4
T	2.9440	26			100

Note ** : Significant at 1% level of probability.

* : Significant at 5% level of probability.

Table 5 はこの実験における分散分析表を示す。この結果によれば有意差を示した要因は触媒、浸漬時間、A・N濃度、処理時間および触媒と触媒比、触媒と浸漬時間、触媒比と浸漬時間の各交互作用である。触媒は1%で有意が認められ他の要因は5%で有意の認められたものである。触媒はカセイソーダがもつとも効果的で他の2水準に比較してかなり高い値である。アンモニアの効果は小さかつた。Baechler はアンモニアを触媒としてかなり効果的な結果を

得ているが、本実験の処理方法では低い窒素結合率であつた。さきの実験でピリジンがもつとも効果的であつたが、それでもカセイソーダの場合の窒素結合率に比べて低い値である。したがつて触媒としての効果はカセイソーダがもつとも大きい。浸漬時間は24時間が効果的であり、A・N溶液濃度は0.5%、3%、7%と漸次窒素結合率を増大し、7%は他の2水準に比較してかなり高い値を示し効果的であつた。これに反し処理時間は短時間で高い窒素結合率が得られ、シアノエチル化反応には長時間を必要としないことを示している。長い処理時間によつてかえつて副産物の生成やシアノエチル化の障害となる反応が進行するものと考えられる。

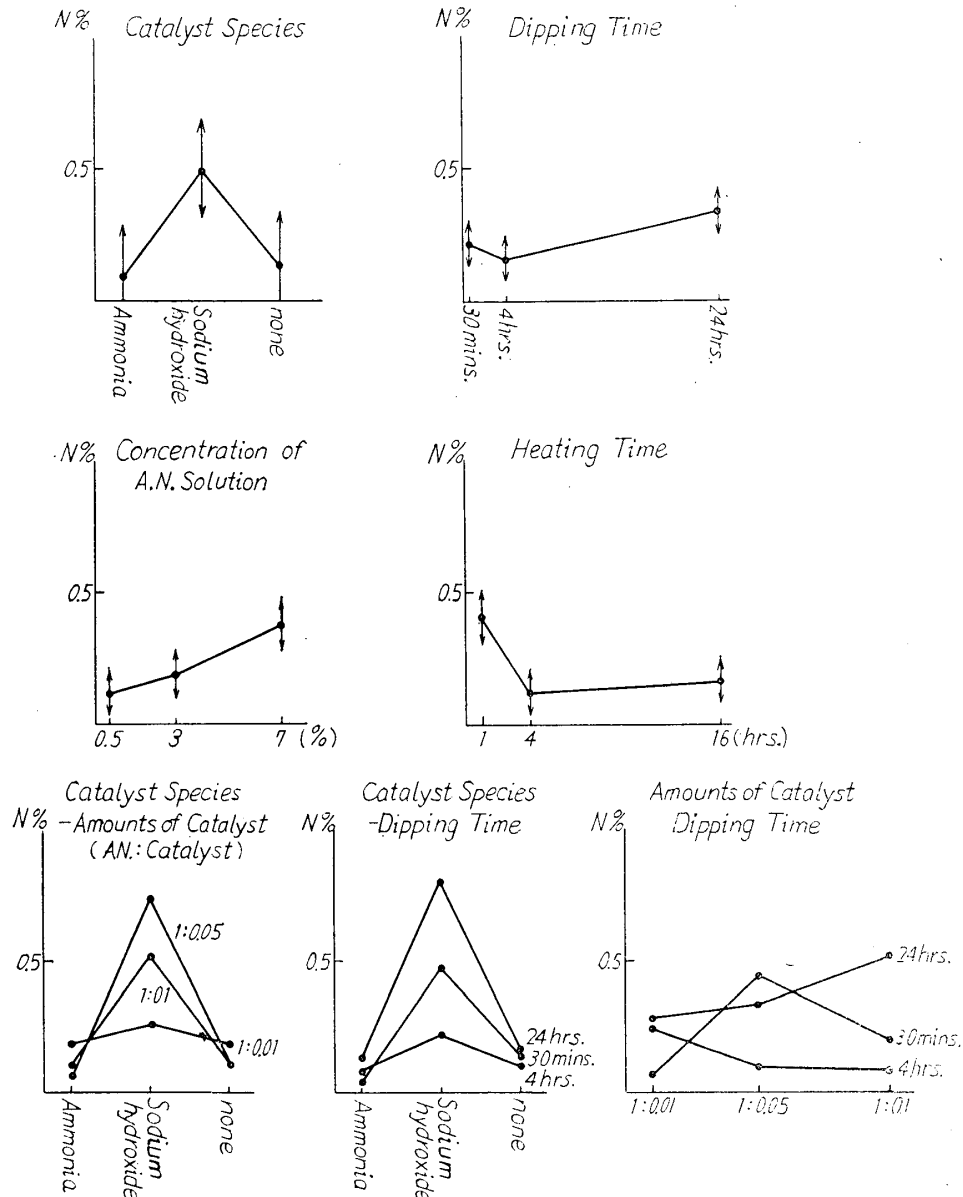


Fig. 2. Effect of Catalyst Species, Amounts of Catalyst and Dipping Time on the Cyanoethylation of Wood (Experiment II).

これらの関係から考察するとシアノエチル化反応は木材—水—A・N—アルカリ系において

A・N液と繊維素が充分接触させることが必要でそのため高いA・N濃度に長時間浸漬することによつてA・N液と繊維素の接触がより多くなり、シアノエチル化が進んで高い窒素結合率を示すものとする。しかしシアノエチル化反応そのものは長時間を要せず温和な条件で簡単に反応するようで、むしろその反応系における木材—水—A・N—アルカリの比率が重要な条件となる。

交互関係を見るに触媒比においてもつとも効果的な結果を得ている。しかしカセイソーダ5%ではかなりの木材強度の減少をきたし⁵⁾ 実用上問題がある。そのために1%が限度であるとする。触媒の種類と浸漬時間の関係は当然カセイソーダを24時間浸漬することによつてもつとも効果的な結果が得られる。触媒比と浸漬時間との関係はカセイソーダの濃度を1%として、浸漬時間を考えれば4～24時間の浸漬によつて良好な結果を得ている。したがつて長時間の浸漬によつて1%濃度でもかなりの窒素結合率が得られる。

要 約

木材のシアノエチル化反応における処理条件を検討するために実験計画法を適用し、得られたデータは分散分析によつて解析した。この実験結果によつて得られた木材のシアノエチル化反応を支配する重要因子とその最適条件は次の関係で示される。

- (1) 触媒としてカセイソーダがもつとも効果的でつぎにピリジンが良好である。カセイソーダは1～5%の範囲が適当であるが、この濃度では材の強度減少をきたし実用上問題がある。
- (2) A・Nの水溶液濃度は飽和濃度がもつとも効果的であり、結合窒素量に大きな影響を与える。
- (3) 薬液への浸漬時間は24時間浸漬することによつてもつとも効果的な結果を得た。シアノエチル化反応は木材—水—A・N—アルカリ系においてA・N液と繊維素が十分接触させるとき条件によつて高い窒素結合率が得られる。
- (4) 木材のシアノエチル化反応は樹種によつて著しく影響を受ける。樹種としてラワン>スギ>アカマツ>ブナの順に反応性が高い。
- (5) 処理時間や処理温度はあまり問題にならず、1時間で55°C位の加熱処理が適当である。したがつてシアノエチル化反応そのものは、純セルロースとの反応に見られるように長時間を要せず温和な条件で簡単に反応するようで、むしろその反応系における木材—水—A・N—触媒の比率が重要な条件になる。

Résumé

In order to determine the base conditions to the reaction of cyanoethylation of wood, it was designed these experiments due to the ortho-gonal array table.

Effect of each factor was discussed on the reaction by using the analysis of variance.

The factors and their levels are shown in Tables 1, 3 and the analysis of variance in Tables 2, 4.

The results were as follows :

- (1) For catalyst, sodium hydroxide was most effective and pyridine was next

to it.

(2) For the concentration of water solution of acrylonitrile, the saturated solution was most effective on the content of combined nitrogen.

(3) For the dipping time in the solution, 24 hours was most effective.

(4) The reaction of the cyanoethylation of wood was affected remarkably by wood species.

The reactivity of cyanoethylation among wood species tested was in the following order : Lawan>Sugi>Akamatsu>Buna.

(5) The temperature and the time of the treatment was of no significance, and the treatment for one hour at 55°C was found to be proper.

文 献

- 1) 布施五郎, 遠藤醇, 西本孝一: 木材誌 7 投稿中 (1961).
- 2) H. A. Schuyten, J. W. Weaver, *J. Textile Res.*, 24, 1005 (1954).
G. C. Daul, R. M. Reinhardt, J. D. Reid, *Ibid.*, 25, 246 (1955).
J. W. Weaver, E. Klein, B. G. Weber, E. F. Dupre, *Ibid.*, 26, 518 (1956).
E. Klein, J. W. Weaver, B. G. Weber, J. F. Jurgens, *Ibid.*, 27, 50 (1957).
I. S. Goldstein, W. A. Dreher, E. B. Jeroski, et., *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1313 (1959).
- 3) 田口玄一, “実験計画法”, 上・下 丸善 (1958).
- 4) R. H. Baechlar, *J. Forest Prod.*, 9, 166 (1959).
- 5) A. J. Stamm, E. E. Harris, “Chemical processing of wood” (1953).