

注 入 木 材 に 関 す る 研 究

(第4報) 温度と Dimensional Stability との関係

後 藤 輝 男・梶 田 茂

(木材物理第1研究室)

Teruo GOTO and Sigeru KADITA ; Studies on the Impregnated Woods.

IV. Relation between the Temperature and Dimensional Stability.

I 緒 言

熱圧合板又は熱硬化合成樹脂接着剤で接着せられる積層材及び硬化積層材製造の場合、何れも高温圧縮が行われる。又繊維板の材質改良のために屢々加熱処理 (heat treatment, Wärmebehandlung) が行われる。此の様に樹脂処理せられた木材及び繊維板が高温圧縮熱処理を受けた場合に材料に付与せられる吸湿性の減少 — dimensional stability の改良 — がどの様に変化するかと謂う事を知悉する事は上記材料製造の場合、非常に重要な事である。斯る見地に於いて、低縮合石炭酸樹脂を注入処理したヒノキ、マカンバ材及び無処理材について高温圧縮加熱処理と dimensional stability (Dimensionsstabilisierung) 間の関係を明らかにするために本実験を行った。

研究費の一部は文部省科学研究費によるものである。此の機会に感謝の意を表する次第である。

II 加熱処理が木材の吸湿性に及ぼす影響

繊維素物質を加熱処理すると dimensional stability が改良される事は、既に多くの研究者によつて認められている事実であるが、それが如何なる原因によるものであるかを考察すると下記の如くであろう。

1. 繊維素結晶領域の増加
2. 繊維素結晶の配向性の増加、結晶化効果による疎水性化
3. 繊維素間に水素結合及びエーテル結合の形成
4. ヘミセルローズ就中 "polyuronide portion" の熱化学的变化による繊維素間の膠着此に供う脱水による疎水性化
5. リグニンの活性化による繊維素間の膠着

上記項目は個々に作用するものでなく総合的に作用するものである。

- (1) 繊維素結晶領域の増加 ; 繊維素は結晶領域 (crystalline area) と非結晶領域 (amorphous

area) の相互に連続した集団であり、後者は前者より疎であつて比重は小さく間隙が大きい。

且非結晶領域と吸湿能とは略々比例するものである。換言すれば結晶性の良い高配位のもの程、比重が大きく吸湿能は小さい。而して繊維素物質を加熱処理⁷⁾する時は、X線干渉法、非結晶領域の反応活性を利用する吸着法、発熱量測定法、化学反応性測定法等の方法によつて結晶領域が増加する事を確認せられている。木材に関して本事実を確かめるために山田氏²⁾が高周波処理材と自然乾燥材との吸湿比較を行い前者は吸着式中に於ける指数の値が小さい事を実験的に確認し、加熱処理は結晶領域を増大せしめるとのべている。

(2) 繊維素結晶の配向性の増大、結晶化効果による疎水性化；G.L.Clark, J.A.Howsmon両氏²⁾は繊維素結晶の orientation に及ぼす加熱処理、圧縮処理の影響を Poplar, Chestnut, Maple 等の各材について実験し、一般に木材を圧縮すると繊維素結晶の配向性は減少するが、加熱処理を行うと此は増加する。即ち此の増加は dimensional stability の改良、強度性質の向上と正の関係があるのではないかとのべている。

金丸氏²⁾は繊維素物質の高温加熱による疎水性化の効果として(3)項に於いてのべる不可逆的な現象の外に結晶化効果（微小領域に於いて分子相互がより安定な凝集組織に再配置する効果）も考慮しなければならないとのべている。即ち繊維素の様に極性が大で、結晶化温度域が常温以上の高温にあるものは、高温加熱する事により常温では極めて長時間を要する結晶化を有限の短時間内に生起せしめ得て微細な結晶核を多数発生し、組織を緻密化する。

(3) 繊維素間に水素結合及びエーテル結合の形成；高温加熱処理を行うと先ず水分の離脱が起り、水酸基に基く水素結合の形成、場合によつては2つの水酸基の相対向する位置で相互に脱水し結合エネルギーの大なるエーテル結合（ether cross linkage）を起し、構造を網状化、組織を緻密化する事によつて疎水性化する。此は主原子価の形成に基く不可逆的效果である。此の現象の存在については A.J.Stamm,⁶⁾ 金丸²⁾, 吉野氏⁷⁾等によつて謂われているが、H.Tarkow氏⁸⁾は此の結合については次の様な実験を行い未だ疑問であるとのべている。即ち若し高温処理によつてエーテル結合が形成せられるならば、下記の事項が予期せられなければならない。

(i) cross linkage を形成するフォルムアルデヒド処理木材（formaldehyde treated wood）の場合と同様に良好な木材膨潤液中に於ける膨潤は減少しなければならない。然るに 18% sodium hydroxide, pyridine 及び morpholine 中に於ける膨潤は無加熱木材の膨潤よりも大である。此に関して筆者の行つた pyridine 液中の膨潤についての試験結果は Table 1 に示す如くである。

Table 1 ; Swelling of specimens⁶⁾ after immersion for 10 days in pyridine solution

Specimeen	Spe.	Hinoki (%)	Birch (%)
Resin impregnated wood ⁶⁾		0.25 ~ 0.31 ~ 0.39	1.66 ~ 2.00 ~ 2.25
Heat treated wood ⁶⁾		6.55 ~ 6.84 ~ 7.01	6.99 ~ 7.54 ~ 7.96
Untreated wood		6.88 ~ 7.20 ~ 7.50	7.86 ~ 8.37 ~ 8.84

- (a) 試片；厚み 1.0cm, 繊維方向の長さ 2.0cm, 切線方向の長さ 6.0cm
- (b) 樹脂注入木材；注入樹脂・低縮合石炭酸樹脂の E-Resin (1報参照)
含脂率・ヒノキ約 24 %, カバ約 9.5 %
- (c) 熱処理木材；150°C で30分間, 10kg/cm² の圧縮力下で熱処理
- (d) ピリジン液中に浸漬前の試片含水率は何れも 5±1% に規正した。
- (e) ピリジン液中に10日間浸漬後, 3時間流動水中で水洗後標点間距離 (5.0cm) 測定を 1/100 mm 精度の読取顕微鏡で行った後, 膨潤率を算定した。

此の結果にも見る様に熱処理木材と無処理木材の膨潤率は略々同一である。尙樹脂処理木材の場合に於いて膨潤率が非常に低いのは1報⁹⁾に於いても報告した様に石炭酸樹脂溶液は木材に対する良好な膨潤剤で, 木材容積を膨潤した状態で木材組織を安定化せしめるから, 更に pyridine 液中に浸漬しても最早殆ど膨潤しない事が判る。

(ii) 又若し加熱処理木材に於いて ether cross linkage が形成せられるには反応 OH 基は立体的に適当に配列されておらなければならない。即ち OH 基間隔が離れすぎておれば斯様な反応は起らないであろう。此れに関して次の様な実験を行つた。

木材試片を potassium iodide の飽和溶液中で膨潤せしめ次いで乾燥した。その時膨潤した volume は water-swollen volume の 65% であつた。此の膨潤試片と膨潤していない無処理試片を共に 5 時間 220°C の温度で加熱処理した。而して此の 2 組の試片を流水中に置き次いで乾燥した。その結果, 処理試片と無処理試片の吸湿性は同じであつた。即ち此の事実は相互作用しうる OH 基間の距離がたとい大となつても熱処理は無処理試片と同様な吸湿性の減少を与える。換言すれば膨潤した試片は反応 OH 基間の距離が大きくて ether cross linkage の形成は行われ難い。然るに加熱処理を行うと膨潤しない試片と同じ様に吸湿性の減少を齎す事は該結合形成の理由に対して不利な点である。尙此の事に関し吉野氏⁷⁾もエーテル結合を生起せしめるには繊維素の分子鎖員間は Van der Waals 力の及ぶ範囲になくなくてはならないとのべている。

(iii) 木材を空气中で或は窒素氣中で加熱しても同様な吸湿性の減少を齎す。此の事実は ether cross linkage は酸化現象によるものでない事を示している。

以上 3 つの理由をのべて加熱処理は swelling unit 間—OH 基間—に ether cross linkage の形成を齎すと謂う事には未だ疑問があるとのべている。

(4) ヘミセルローズ就中 “polyuronide portion” の熱化学的变化による繊維素間の膠着—此に伴う脱水による疎水性化；W.Klauditz 及び G.Stegmann 両氏¹⁰⁾は木繊維板の加熱処理改良に関する実験に於いて, 熱処理による繊維板の強度の向上, 吸湿性の減少は N.Ögland 氏の謂う様にヘミセルローズ就中 “polyuronide portion” の熱化学的变化による繊維素間の膠着 (Verklebung) によるものである事をのべている。

※ polyuronide とはウロン酸又はウロン酸と単炭糖類との縮合重合した高級炭水化物である。即ち細胞膜構成物質の一つである “polyuronide portion” が中間層及び第一次膜の処で箇々の

繊維を結合せしめ、恰も丁度生長している木材に於ける繊維素間の結合と同じ状態を再現するのである。此の現象を明にするために両氏は次の様な実験を行つた。

ポプラの木繊維から製造した繊維板を 105°C の温度にて恒重量になる迄乾燥し、 170°C の温度にて2時間熱処理を行つた処、 0.81% の成分損失— 0.67% の化学結合水、 0.10% の炭酸ガス、 0.04% の醋酸—を定量定性的に確認した。即ち 0.67% の化学結合水の分離は化学結合の存在を示し、 0.10% の炭酸ガス、 0.04% の醋酸の分離は“polyuronide portion”が熱化学的に変化した事を示すものである。

更に両氏は酸性塩化ナトリウム溶液で脱リグニンしたポプラ繊維から木繊維板を製造し前記と同様に熱処理を行い、吸湿、吸水、膨潤、引張、曲げ強度等の諸性質について実験した。即ち脱リグニンの木繊維から製造した繊維板の強度値は普通の木繊維から製造した繊維板よりも高い、又吸湿吸水性の低下も認められる。

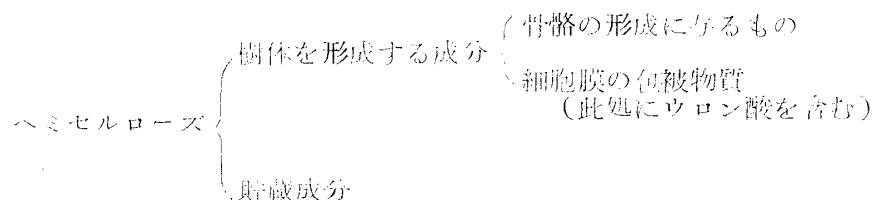
K.Voß¹²⁾氏もフェノールホルムアルデヒド樹脂を添加した木繊維硬質板(含脂率 1.6%)の強度、物理的性質に及ぼす熱処理の影響について研究し、吸水能並びに膨潤能が低下する事を認め、此が原因はヘミセルロースの熱化学的变化による木繊維間の膠着、脱水それによるエーテル結合の存在であるとのべている。更に製造時に石炭酸ホルムアルデヒド樹脂の添加は、此等の自然的膠着を増加せしめるとのべている。

梶田、中戸氏¹³⁾は木材の吸湿性に及ぼす三三抽出処理の影響についての実験に於いて木粉を冷水及び熱水で抽出処理するとヘミセルロース類が主として抽出され、それによつて吸湿性が増大するとのべている。即ち木材の吸湿性に及ぼす材中のヘミセルロースの影響は正の作用がある事を認めている。

R.O.H.Runkel 及び K.D.Wilke 両氏¹⁴⁾は木材の熱可塑性挙動についての実験に於いて、Buche, Fichte の Sägespanmasse を圧縮熱処理すると全炭水化物は温度の高くなると共に減少し、繊維素は殆ど同一、リグニンは $180\sim 190^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて極く僅かの増加、全揮発成分は温度の高くなると共に増加し曲げ強度、弾性係数も増加するが衝撃吸収エネルギーは殆ど一定で $180\sim 190^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて減少する。水分吸収能、膨潤能は著るしく低下する事を認めている。

此等の結果から木材の熱処理に於いて“Holzpolyosen”が特に重要な意義を有する事をのべている。

因みにヘミセルロースは生理的研究から次の様に分類される。



即ち細胞膜の包被物質にのみウロン酸を含有し、他の部分には含まないとされている。ヘミセル

ローズは又木材を組成する主要成分の中で、熱に対する抵抗性が弱く、 180°C 附近で分解しはじめ、 270°C 迄に殆ど分解し終る。

以上諸氏の研究及び木材中に於けるヘミセルローズの分布性質等から木材の熱処理効果は主としてヘミセルローズ就中“polyurnide portion”に基因するものと思われる。

(5) リグニンの活性化；熱処理を行い、リグニンを活性化せしめる時は、リグニンが可塑性化及び化学変化を起し、木繊維間に強固な結合をもたらす。A.J.Stamm, R.M.Seborg 及び M.A.Millett¹⁴⁾はリグニンを十分に流動せしめる様な条件下で材を圧縮する時は、圧縮によつて基因する内部応力を緩和し回復しようとする傾向を大いに除去しようとのべている。K.Kratzl¹⁵⁾氏はスプルース材の試片を20時間 200°C にて水中に浸漬したまま加熱した場合と、乾熱した場合とについて potential vanillin の生産量について実験を行い前者の条件に於いては potential vanillin の生産量は著るしく増加す(約80%程)るが、後者の条件では該生産量は前者程ではない事を認めた。即ちリグニン上に炭水化物の保護作用(protective action)のある事を認めている。此の保護作用を加水分解等によつて除去したならばリグニンは熱処理する事によつて活性化リグニンに容易に変化する。例えばアスプルンド及びマソナイト方法によつて解離した木繊維中のリグニンは活性化しており此が“interfiber bonding”の役割を果すとのべている。

因みにリグニンは主として中間層に存在するが中間層リグニン(middle lamella lignin) — 一部は第1次、第2次細胞膜中にも沈澱している。— 細胞膜リグニン(cell wall lignin) — 而してリグニンは木材中でその含有量が20~30%に達し、主として繊維間膠着の役目並びに一部は細胞膜強化の役目を果している。又木材を組成する主要成分のうちでは熱分解に対する抵抗性が最も強い。尚リグニンが主として分布する中間層に隣接せる第2次層は膜が厚い。上記の事項等から判明する様に普通の加熱圧縮処理条件ではリグニンの活性化は生起する可能性が少いものであると思われる。

尚リグニンを活性化せしめるために、含水率の高い状態で或は高温水中で加熱処理する時は前述した様に吸湿性減少、強度性質向上の本質的原因である結晶領域の増加、化学結合の形成を惹起せしめないで強度性質の減少をもたらす悪影響がある。¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾

Ⅲ 実験材料、樹脂注入並びに加熱加圧処理

(1) 実験材料

Fig. 1 に示す様に 1.0cm, 断面 $6.0 \times 2.0\text{cm}$ のヒノキ及びカバの心材を用いた。用いた試片の

Table 2 ; Specimen

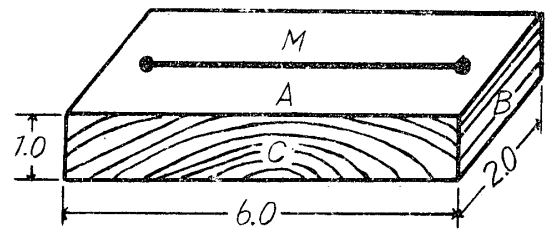
Species		Sp. gravity (g/cm^3)	Moisture content (%)	Total fractional void volume (%)
Hinoki Japanese Cypress (<i>C. obtusa</i> S. et Z.)	Heartwood	0.50	17.8	68
Birch (<i>B. nikoensis</i> Koidz.)	Heartwood	0.73	18.3	53

容積重、含水率及び細胞腔隙容積率は Table 2 に示す如くである。而して切線方向の収縮率測定のために 5.0cm 距離の標線を Fig. 1 に示す様に入れた。

加熱処理時の試片含水率は樹脂注入材並に無処理材共 $10 \pm 1\%$ の含水率に規正した。

(2) 注入樹脂—低縮合石炭酸フォルムアルデヒド樹脂—第1報に於てのべた様に最も良い dimensional stability を与えた低縮合石炭酸樹脂の“E-Resin”を用いた。即ちその性状は Table 3 に示す如くである。

Fig. 1 Specimen



Unit: cm

A: Radial surface

B: Tangential surface

C: Transverse surface

M: Marked line

Table 3 ; Resin
(Low condensation phenol-formaldehyde resin)

Resin content	16.2%	※ 滲潤能率 $= \frac{\text{surface tension} \times \text{s.g.}}{\text{viscosity}}$
Viscosity	1.91 c.p.	
Sp. gravity	1.049g/cm ³	
pH	8.7	
Surface tension	45.01 dyne/cm	
penetrating efficiency	24.7g/t.cm ²	

(3) 樹脂注入方法

ビーカー中に試験片を入れ（各条件に対して4筒）5時間ウイット中にて 10mmHg の真空度で減圧乾燥した後、樹脂を注入し、48時間樹脂中に浸漬せしめた。樹脂中浸漬温度は 8~12°C であった。而して試片をビーカー中より取出し10日間風乾した後、再びウイット中に入れ、サツカーで減圧乾燥した後、更に 10% 含水率を規正するデシケーター中に放置し樹脂注入試片含水率を $10 \pm 1\%$ とした。

(4) 樹脂硬化及び加熱処理

10kg/cm² の圧縮力で年輪の半径方向に加圧した。樹脂硬化及び加熱処理時間は10分及び30分間とし、温度は 150°C, 165°C, 180°C, 200°C, 220°C の5段階の場合について行つた。

樹脂注入木材の加熱処理は樹脂硬化と同時に進めた。尚熱盤間に試片挿入後、直ちに所期圧縮力、所期温度で樹脂硬化、加熱加圧処理を行つた。又圧縮終了後、試片を直ちに取出す事なく、100°C の熱盤温度が冷却した後取出した。樹脂硬化、加圧、加熱処理した試片は乾燥デシケーター中に10日間入れ冷却した。その時の試片含水率は 1~2% であった。

上述の様に樹脂注入、硬化圧縮した試片含水率は Table 4 に示す如くである。

Table 4 ; Resin content of resin-impregnated woods

	Hinoki	Birch
Resin content (%)	22.1 ~ 24.2 ~ 26.7	8.4 ~ 9.4 ~ 10.2

IV 実験方法

上述の様に樹脂硬化、加圧加熱処理した試片は乾燥デシケター中で冷却放置し、含水率を 1~2% に規正した後、坪量及び標点間距離（切線方向 1/100mm 精度の読取顕微鏡で測定）並びに厚み測定（放射方向 1/20mm 精度のキャリパーで測定）を行つた。而して試験片はビーカー中にて水中に浸漬し、ウィット中にて 1 時間真空下に置き 10 日間 $8 \pm 3^\circ\text{C}$ の水中に浸漬した。水中浸漬後同様に坪量、標点間距離及び厚み測定を行つた。次いで風乾後 105°C 電気乾燥器で絶乾にした。而して水中に浸漬膨潤せしめた状態と最終乾燥状態間の dimensional change を基準として Antishrink Efficiency (ASE) 及び Recovery を次式によつて計算した。

$$\text{ASE} = \frac{\text{Shrinkage of untreated specimen} - \text{Shrinkage of treated specimen}}{\text{Shrinkage of untred specimen}} \times 100 (\%)$$

$$\text{Recovery} = \frac{B-A}{B} \times 100 (\%)$$

B ; Thickness of specimen before immersion in water.

A ; Thickness of specimen after immersion in water.

V 実験結果及び考察

(1) 加熱処理による容積重並に重量減少

容積重は樹脂硬化及び加熱処理を行いデシケター中で冷却した後、試片含水率 1~2% の時の値である。

重量減少率は樹脂処理材並に無処理材に関して、その試片と全く同一と思われる試片につき、電気乾燥器中で 105°C の温度で恒重量になる迄樹脂硬化並に乾燥して試片中の含水率を求め、その含水率を以て供試試片の含水率と見做した。而して樹脂硬化及び加熱処理前の重量と最終絶乾後の重量とを基準として計算した減少率から供試試片の含水率を差引いた値である。結果は Fig. 2, Fig. 3 に示す如くである。

即ち図に見る様に樹脂注入材、無処理材共加熱処理による重量減少はカバ材並にヒノキ材に於いて殆ど差異が認められないが越智、山崎、角谷 3 氏¹⁰⁾の研究によれば木材の熱に対する分解速度は、広葉樹は針葉樹よりも大で、リグニン含有量の多い樹種程熱分解に対する抵抗性は強いとのべているが、因みにマカンバのリグニン含有量は約 17%、ヒノキ材のそれは約 28% である。即ち本実

Fig. 2

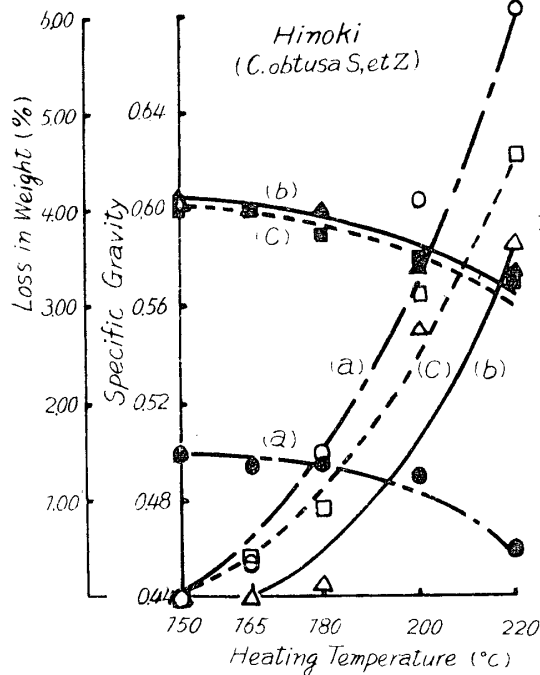
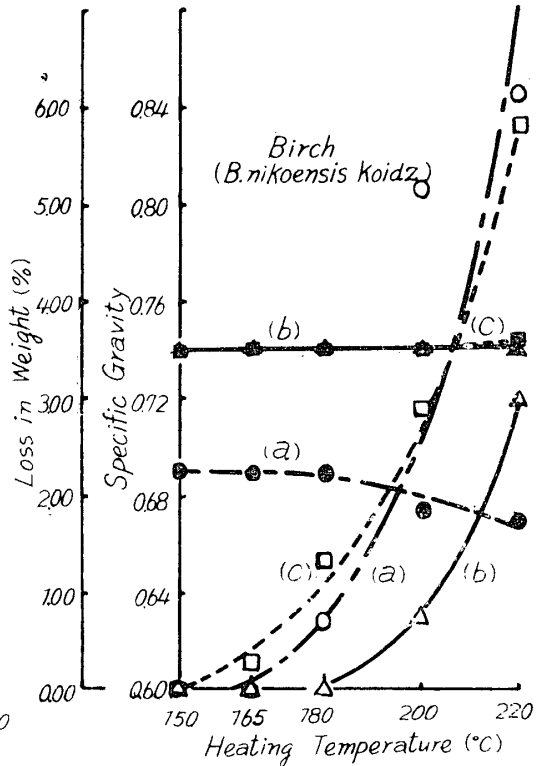


Fig. 3



Specific Gravity Loss in Weight

(a) —●—●— (a) —○—○— Untreated wood (Heating period 30 min)

(b) —▲—▲— (b) —△—△— Resin impregnated wood (Heating period 10 min)

(c) —■—■— (c) —□—□— Resin impregnated wood (Heating period 30 min)

Pressing pressure : 10 kg/cm²

験にて用いた熱処理温度は未だ大きな熱分解を惹起する温度範囲ではないためである。尙重量減少によつて失われる木材成分は white ash, Sitka spruce に就いて L.F.Hawley 及び J.Wiertelak 両氏²⁰⁾の研究に見る様に炭水化物成分であつてリグニン並にアルコールベンゼン抽出物は増大する。然し II (4) 項並に Fig. 2, Fig. 3 に見る様に温度 180°C 以下では重量減少は非常に僅かである。即ち該温度以下では木材中の水分や、特殊な成分の蒸発又は分解は起るが、加熱が長時間に亘らない限り主要木材成分の分解は殆ど起らないものと思われる。

容積重の減少はヒノキカバ無処理材共同様な減少経過を示す。即ち 180°C 以上の圧縮処理温度に於いて減少経過が認められる。此は木材成分の分解、揮発による重量の減少に直接起因するものである。樹脂注入材の場合、ヒノキにては無処理材の場合と同様に 180°C 以上の温度で減少経過が認められるが、カバ材にては同一か或は僅に上昇する傾向が認められる。此が原因は後述の圧縮率に於いてのべる様に樹脂の可塑性作用並びに木材の構造組織の差異 (第3報²¹⁾参照) による圧縮率がカバ材はヒノキ材よりも大である。即ちカバ樹脂注入材に於いて重量減少による容積重減少因子

と容積縮少による容積増大因子が丁度等しいか或は後者の因子が僅に大である事に基因するものである。

(2) 加熱処理と圧縮率及び回復率との関係

前述した条件で製造したヒノキ、カバ材の無処理材並に樹脂注入材の圧縮率及び水中浸漬後の回復率は Fig. 4 Fig. 5 に示す如くである。

即ち Fig. 4 に見る様に無処理材の場合ヒノキ、カバ材共圧縮率、回復率は同様な曲線経過を示すがカバ材はヒノキ材に比し、いづれの率も大である。尙加熱温度約 180°C 以下の場合では回復率は圧縮率より

Fig. 4 Influence of heating temperature on compression and recovery

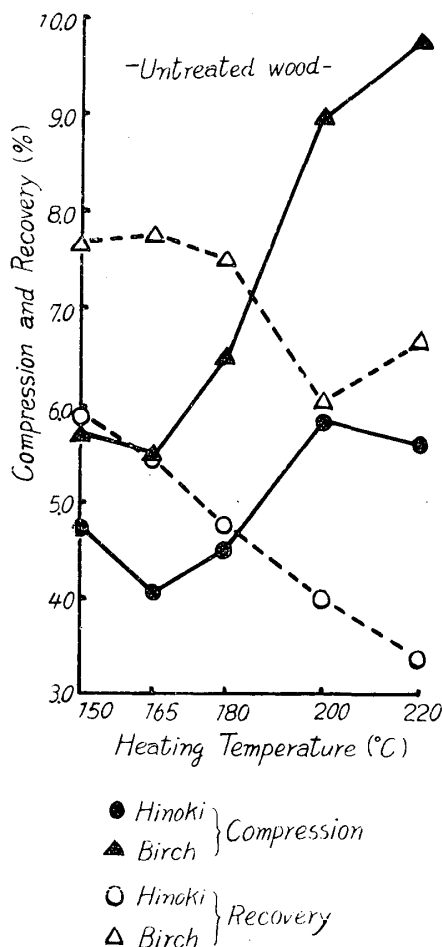
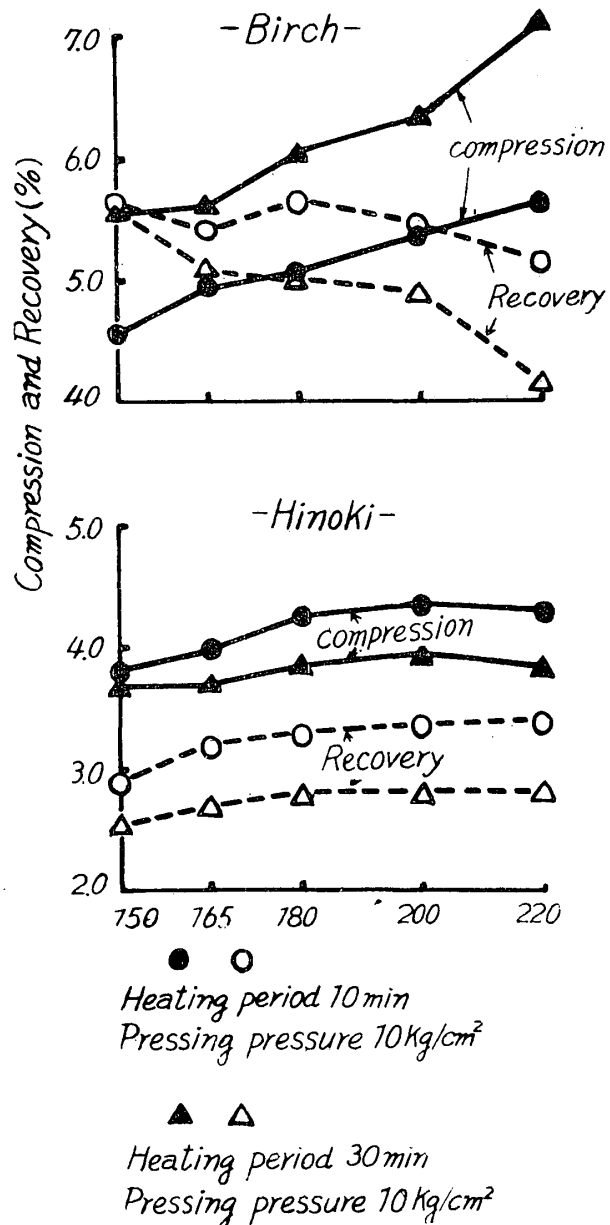


Fig. 5 Influence of heating temperature on compression and recovery
—Resin impregnated wood—



大で、約 180°C の温度で略々同一となり、それ以上の温度では逆に回復率は小さくなる。

樹脂注入材の場合、Fig. 5 に見る様に、カバ材の10分間加熱の場合を除いて回復率は圧縮率に

比し小さい。即ち樹脂注入処理によつて厚み方向の **dimensional stability** が改良される事が判明する。即ち Fig. 5 に見る様にヒノキ材にては、圧縮率、回復率曲線は略一定で 150°C 以上の加熱温度による効果が殆どないものと思われる。然るにカバ材に於いては一特に30分間加熱の場合一加熱温度の上昇と共に圧縮率は増加し、回復率は減少する。此が原因はヒノキ材の樹脂含脂率はカバ材のそれに比し Table 4 に示しに示した様に大であるため材中の樹脂による膨潤低下の因子が大きく作用し、加熱処理による改良因子が殆ど働かないためであると思われる。此に反してカバ材の樹脂含脂率はそのみで十分な **dimensional stability** を与えるには少なく加熱処理による改良因子が働いて無処理材の場合と良く似た曲線経過を示すものであると思われる。尙此等の事項に関しては抗収縮能力の項に於いて詳述する。

(3) 加熱処理と抗収縮能力との関係

— 一切線方向の Dimensional Stability —

上述の方法で樹脂注入、硬化、圧縮熱処理した試片を 1 時間水中に浸漬したまま、真空下に置き、更に10日間水中に浸漬膨潤せしめた状態と最終絶乾状態間の **dimensional change** を基準として算出した収縮率並に抗収縮能力値は Table 5, Fig. 6, Fig. 7,に示した。

Table 5 ; Reation between pressing temperature and antishrink efficiency

(°C) Tempe- rature	Rerin-impregnated wood								Untreated wood			
	Hinoki				Birch				Hinoki		Birch	
	10min.		30min.		10min.		30min.		30min.		30min.	
	S	ASE	S	ASE	S	ASE	S	ASE	S	ASE	S	ASE
150	3.24	54	2.94	58	4.64	46	4.63	46	6.17	13	6.14	28
160	2.88	59	2.72	62	4.62	46	4.22	51	5.73	19	6.10	29
180	2.94	59	3.12	56	4.30	50	4.35	49	5.41	24	5.45	36
200	3.04	57	3.37	53	4.61	46	4.77	44	4.52	36	5.03	41
220	3.28	54	3.34	53	4.81	44		45	4.71	34	5.16	40

Pressing pressure ; 10kg/cm²

S ; Shrinkage (%)

ASE ; Antishrink-Efficiency (%)

Fig. 6 に見る様に無処理材の場合に於いては、ヒノキ、カバ両材共加熱温度の上昇と共に ASE は略々直線的に増大するが 200°C 以上の温度では減少する傾向が認められる。此は A.J.Stamm, H.K.Burr, A.A.Kline 3氏¹⁰⁾の研究結果と略々同一である。

此処で注目すべきは熱処理による ASE 改良の割合はカバ材はヒノキ材より大である事である。此が原因は熱処理による木材吸湿性の原因について考察した様にヘミセルローズ就中“polyuronide portion”の含有量がカバ材はヒノキ材に比して大である事に基因する。即ち W.Klauditz

及び G. Stegmann 両氏¹⁰⁾がのべている様に “polyurethane portion” による繊維素間の膠着，此に供う脱水による疎水性質の附与作用がカバ材はヒノキ材よりも大きいために基因する。換言すれば熱処理による木材吸湿性の改良はヘミセルローズの含有量が多い樹種程大である事が期待せられる。

加熱温度 200°C 以上にて ASE が低下する傾向の認められるのは木材繊維素の分解が激しくなり，繊維素鎖が短くなると共にヘミセルローズ等の非常に分解し易い成分が分解揮発し繊維素間膠着の機能を十分に果し得ない事に基因するものと思われる。

樹脂注入材に於いては，Fig. 7 に見る様に無処理材の場合とは異つて約 165°C の圧縮熱処理温度が最良の ASE を与える。無処理材の場合と異つて高温硬化加熱温度にて ASE が減少するのは過硬化 (overcure, Überhärzung) による材中に於いて形成される樹脂構造組織に悪影響—樹脂網に龜裂の生成等—並に M. G. M. Pryor 氏²²⁾の謂う “氣離破壊 (case-hardening)” 現象

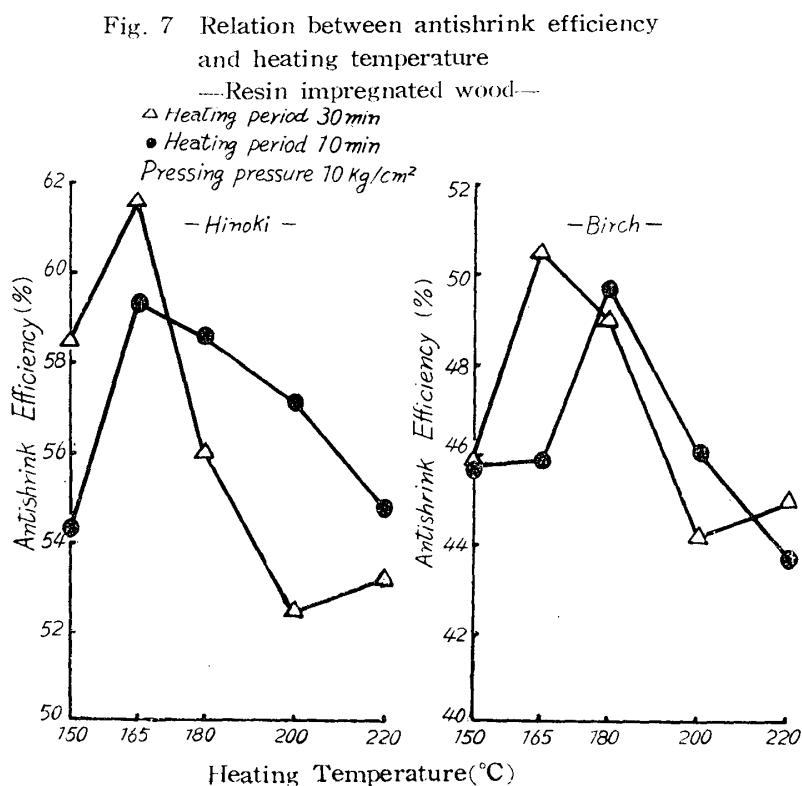
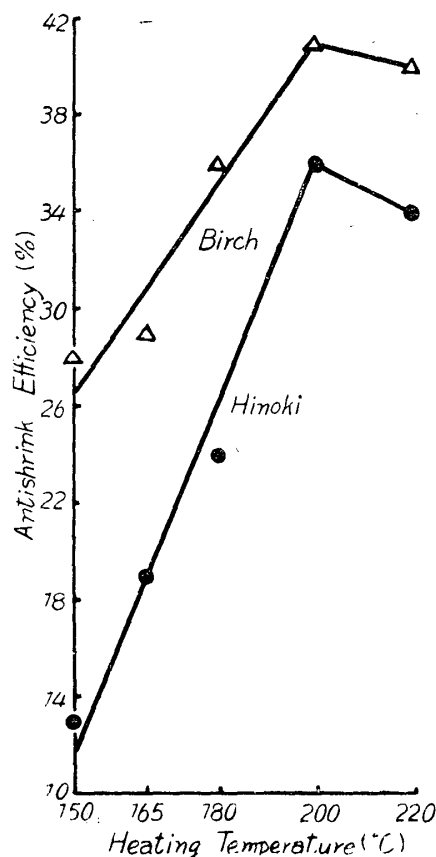


Fig. 6 Relation between antishrink efficiency and heating temperature



が起り，樹脂と木材質間の結合を悪くする結果であると思われる。換言すれば，樹脂と木材質間に生ずる結合生成状態は 150°C より稍々高い温度にて最も良好である。

材中の樹脂分布及び繊維間の結合状態に関して C. G. Landes 氏²³⁾によればメラミン樹脂分子は小ファイブシル及びファイブシル束の周りに不規則的に或は規則的に分布しファイブシルは殆ど完全に樹脂分

子で覆われている事を電子顕微鏡的研究で観察し、その活性化エネルギーの計算から hydrogen bond, 並に僅かであるが covalent bond の存在する事を推察している。

又 G. L. Clark 及び J. A. Howsmon 両氏²⁹⁾ の報告によれば木材中への石炭酸樹脂の浸透はミセル間膨潤を起し、アルコール溶性の石炭酸樹脂に於いて、重量に関して 30% を含有する時は、細胞膜は樹脂で完全に被覆せられ intermicellular cavities は殆ど完全に充たされる事をのべているが上記文献から考察するに、樹脂注入材に於いて含脂率が高い時は、樹脂と繊維素間の結合、並に膨潤剤としての作用のみによつて木材に高い dimensional stability が付与せられ、無処理材の場合の様に高温処理によつて生起する繊維素間の結合は樹脂の存在によつて殆ど生じない事が推察せられる。然し含脂率が少なくなるに従つて高温処理による吸湿性減少の効果が生起する可能性が増大し、樹脂—繊維素間系の結合と繊維素—繊維素間系の結合の2つが生起し良好な ASE が得られる。即ち A. J. Stamm 氏は 30% 位の含脂率にて木材に最良の ASE を与えるとのべているが、少ない含脂率に於いても最良の熱処理条件を使用する時は相当良好な ASE が得られ経済的にも有利であると思われる。因みに Fig. 7 に見る様にヒノキ材の含脂率は平均 24% でカバ材のそれは平均 10% で約 1/2 以下であるのに ASE に於いて約 10% の差異しかない。即ちカバ樹脂注入材に於いては高温圧縮による材質疎水性化の効果が樹脂処理による効果と附加されて高き ASE を与えているものと思われる。

要するにヘミセルローズ含有量の少い樹脂—主として針葉樹類—にては含脂率を多くし、一方ヘミセルローズ含有量の多い樹種—主として広葉樹類—にては含脂率を少くし、加熱処理による吸湿性低下の効果をj利用する事が合目的的であると思われる。

A. J. Stamm, R. M. Seborg, 及び M. A. Millett 3氏¹⁹⁾は“Staypak” (Heat-stabilized compressed wood) の製造に於いて天然樹脂を多く含有する樹種—例えば Douglas-fir —はさけるべきであるとのべているが、即ち材中に天然樹脂等の存在は加熱処理による繊維素間の膠着、それによる疎水性化の効果を減殺し良好な安定化が得られないのが原因ではないかと思われる。即ち木材中に多量の合成樹脂の存在は、此の場合と同様で加熱処理による安定化の附加は期待せられない事が判明する。尙加熱処理する事によつて木材の外観色は漸進的に濃色に変化するが、此は木材中に含まれる組成分の化学変化に基因するものである。特に加水反応が重要な意義を有し多分、リグニンが濃色の縮合リグニンに、及びペントーザン並にヘキサウロン酸から形成せられる濃色樹脂の形成に基因するものである。又広葉樹は針葉樹より変色の度合が大であるが、此は恐らく高きペントーザン含有量によるものである。即ち無処理材に於いて変色の度合は木材吸湿性改良の一つの指針ともなる。

Ⅵ 要 約

本実験は樹脂注入木材及び無処理材について加熱処理と dimensional stability 間の関係を明ら

かにするために行つた。実験結果を要約すると次の様である。

- (1) 無処理材の場合、熱処理温度の上昇と共に ($150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$) Dimensional stability は改良された。此の変化は重量減少及び材の暗色化をもたらした。(Fig.4, Fig. 5)

而して加熱処理効果は主としてヘミセルローズ就中 “polyuronide portion” の熱化学的变化による繊維素間の膠着此に伴う脱水による疎水性化によるものと思われる。

- (2) 樹脂注入材の場合、約 165°C の樹脂硬化温度で最良の dimensional stability を得た。(Fig. 5, Fig. 6)

即ち含脂率の大なる時、dimensional stability の改良は主として樹脂と繊維素間に於いて生ずる化学結合による疎水性化及び膨潤効果によるものと思われる。

Résumé

It has long been recognized that heat treatment of cellulosic materials results in reduced hygroscopicity.

It has been suggested that the heating produces a rearrangement of the amorphous region resulting in increased hydrogen bonding, and that, if the heating is intense enough, adjacent hydroxyl groups actually interact to split out a molecule of water, with the formation of an ether cross linkage.

In this research we studied the relation between the heat treatment and dimensional stability of the untreated wood and phenolic resin-impregnated wood.

The resin treatment presented in this report was conducted by using prepolymerized phenol formaldehyde resin.*

The method of resin treatment was conducted as follows ; Specimens (Fig.1, Table 2) were piled in a beaker which was placed in a vacuum desiccator and evacuated for 5hrs. with a vacuum pump to remove entrapped air.

Following this, the specimens were allowed to stand for 48hrs. in the treating solution to diffuse thorough into the cell-wall structure of wood. The treated specimens were

* phenolic resin contains phenol and formaldehyde in the mole ratios 1 : 1.5, with 6 grams of sodium hydroxide per mole of phenol as catalyst.

The phenol, formaldehyde, and catalyst are mixed together and warmed carefully until temperature reaches 95° to 100°C . Then the reaction product is cooled quickly to room temperature.

The characters of the phenolic resin used as impregnant are as follows ;

Resin content	; 16.2%
Viscosity	; 1.91 c.p.
Sp. gravity	; 1.049g/cm ³
pH	; 8.7
Surface tension	; 45.01dyne/cm

wiped on filter paper for about 5min. to remove surplus solution. They were then weighed and the tangential dimension was measured with a comparator.

The curing and heating treatment conditions employed were ;

Moisture content of specimen when heat-treated ; $10 \pm 1 \%$

Pressure ; 10 kg/cm²

Press period ; 10min., 30min.

Press temperature ; 150°C, 165°C, 180°C, 200°C, 220°C.

Conditioning ; After removal from the press, the specimens were stored for 10days in a desiccater.

The treated specimens above-mentioned, after weighing and measuring, were placed in a vacuum desiccater partly filled with water. A vacuum was pulled for 1 hr. with a vacuum pump. The specimens were then allowed to soak for a period of 10 days in distilled water.

The specimens were again weighed and measured, then dried air for 24 hrs. and oven dried at 105°C.

All the values of recovery-and antishrink efficiency (ASE) were calculated on the basis of the dimensional change between the leached swolled condition and the final oven dry condition.

$$ASE = \frac{\text{Shrinkage of untreated specimen} - \text{Shrinkage of treated speimen}}{\text{Shrinkage of untreated specimen}} \times 100(\%)$$

$$\text{Recovery} = \frac{B-A}{B} \times 100(\%)$$

B ; Thickness of specimen before immersion in water

A ; Thickness of specimen after immersion in water

The results of experiment obtained were summerized as follows ; The dimensional stability of the untreted wood increases sudstantially by rising the press-temperature from 150° to 200°C. (Fig.4, Fig.5) This change are accompanied by a decrease in weight and a darking in colour of wood. (Fig.2, Fig.3)

The heating treatment effect of untreated wood is caused by a theromchemical modification of the hemicellulose, in particular of the polyuronide portions, which contributes to the bonding of the cellulose.

The best dimensional stability of the resin-impregnated wood is obtained at curing temperature of about 165°C.

Namely, the dimensional stability of resin-impregnated wood are given by chemical bond between the resin and cellulose and bulking effect of resin.

That is to say, the heat treatment effect are not given on the resin-impregnated wood.

文 献

- 1) 荒木綱男；纖維素化学 (1953)
- 2) 山田正, 梶田茂；"既報吸着式中の常数の意義" 木材研究資料 4. 65 (1953)
- 3) G. L. Clark and J. A. Hoursmon ; Swollen, Impregnated, and Compressed Wood Samples. —X-Ray Diffraction Studies— Ind. Eng. Chem. 38. No.12. 1257 (1946)
- 4) 金丸競；高分子構造論 (中巻)
- 5) 金丸競；接着及び接着剤 (1953)
- 6) A. J. Stamm, H. K. Burr, & A. A. Kline ; Staybwood : Heat-Stabilized Wood. Ind. Eng. Chem. 38. No. 6. 630 (1946)
- 7) 吉野 勇；湿潤強力紙に関する研究 第4報：紙の加熱処理による湿潤強度増加について 繊維学会誌 8. 281 (1952)
- 8) H. Tarkow ; The Swelling and Shrinking of wood, Paper, and Cootton Textiles and Their Control. Tappi 32. No.5. 203 (1949)
- 9) 後藤輝男, 梶田 茂；注入木材に関する研究 第1報—低縮合石炭酸樹脂による木材処理 木材研究 11. 29 (1953)
- 10) W. Klauditz und G. Stegmann ; Über die grundlegende chemischen und physikalischen Vorgänge beider Wärmevergiftung von Holzfaserplatten. Holzforschung. 5 68 (1951)
- 11) K. Voß ; Die Wärmebehandlung von Holzfaser-Hartplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 8. 299 (1952)
- 12) 梶田 茂, 中戸莞二；木材の吸湿性に及ぼす二三抽出処理の影響 木材研究 2. 9 (1949)
- 13) R. O. Hunkel und K. D. Wilke ; Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Holz als Roh- und Werkstoff 9. Jg. 7. 260 (1951)
- 14) A. J. Stamm, R. M. Seborg and M. A. Millett ; Heat-Stabilized Compressed Wood. (Staypak). F. S. P. Report No. 1580. (1948)
- 15) K. Kratzl ; Thermal Treatment of Wood with Water. Chemical Abstracts 46. p.9297. (1952).
- 16) 大草克巳；木材の2, 3の物理的性質に及ぼす熱処理の効果 島根県立農林専門学校研究報告 2 29 (1952)
- 17) J. D. Maclean ; Effect of Steaming on the Strength of Wood. AWPA Proceedings Vol. 40 88 (1953).
- 18) S. L. Schwartz and P. K. Baird ; Effect of Molding Temperature on the Strength and Dimensional Stability of Hardboards from Fiberized Water-Soaked Douglas-Fir Chips. Paper Trade J. 20 (1951).
- 19) 越智圭一郎, 山崎潤三, 角谷仙之助 木材の熱分解及び此に及ぼす有機酸アルカリの影響 東京工業試験場報告第 32回 3 1 (1937).
- 20) L. F. Hawley and J. Wiertelak ; Effect of mild heat treatment on the chemical composition of wood. Ind. Eng. Chem. 23. No. 2. 184 (1931)
- 21) 後藤輝男, 梶田 茂；注入木材に関する研究 第Ⅲ報 圧縮力と Dimensional Stability との関係 木材研究 12 39 (1954)

- 22) M. G. M. Pryor ; Adhesion of Glues to Plywood (Part 1) Adhesives (Seledted Government Research Reports 7) 19 (1950)
- 23) C. G. Landes ; The Resin Bonding of Paper Fibers Tappi : **33** No.9 463 (1950)