

木材の Dimensional Stability に関する研究

第10報 ホルムアルデヒド処理材の耐朽性^{a)}

	上	山	昭	則 ^{b)}
木材化学第3研究室	荒	木	幹	夫
木材物理第1研究室	後	藤	輝	男

(昭和36年6月2日受理)

Akinori UYAMA, Mikio ARAKI and Teruo GOTŌ : Studies on the Dimensional Stability of Woods. X. Decay Resistance of Formaldehyde treated Woods.

緒 言

これまで筆者らは木材に Dimensional Stability (以下 D.S. と略す) を附与する1つの方法としてホルムアルデヒド処理が有効であることをみとめ、触媒の種類および処理条件などと D.S. の附与の度合ならびに吸湿特性などについてすでに報告した^{1)~6)}。

本報告はホルムアルデヒド処理材の耐朽性の変化について2, 3の実験をおこなった結果であり、荒木、後藤が化学処理および D.S. ならびに圧縮強さの測定を、上山が耐朽性試験を分担した。なお実験は1959年から1960年にわたっておこなった。

I ホルムアルデヒド処理にもちいる触媒の種類と耐朽性

供試材としてヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* S. et Z.) およびマカンバ (*Betula nikoensis* Koidz) の $5.0 \times 1.0 \times 0.5$ (繊維方向) cm のクロスセクションをもちいた。木材はホルムアルデヒドと直接反応しがたいので、触媒による木材の前処理が必要である、本実験において採用した前処理はつぎの3種である。

(1) 塩化水素触媒による処理 0.15g/l 塩化水素ガス中に試料を入れ、20°C で3時間ばく露して触媒を材中に浸透させた後、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 $95 \pm 1^\circ\text{C}$ で20時間ばく露して反応処理をおこなった。ホルムアルデヒド反応処理の操作は、すでにくわしく報告しているので、ここでは省略する。

(2) 塩化亜鉛触媒による処理: 4%塩化亜鉛溶液に気乾状態の試料を14日間浸漬(液温 5~10°C)して触媒溶液を吸収させたのち、十分に風乾し、さらに約 15°C, 65% 関係湿度に保持したデシケーター中に約40日間保存した。これらの試料を、塩化水素を触媒としてもちいた場合のホルムアルデヒド処理と同一条件で反応処理をおこなった。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おこなった。

(3) *p*-トルエンスルホン酸触媒による処理: *p*-トルエンスルホン酸の1%溶液中にそれぞれ

a) 結果の要約は第11回日本木材学会大会(1961)で発表した(研究発表要旨: P.185~7)

b) 京都大学農学部

気乾状態の試料(含水率14.5~15.0%)を5~10°Cで14日間浸漬して触媒を吸収させたのち、充分風乾した。しかして(1)および(2)とまったく同一方法および条件でホルムアルデヒド処理をおこなった。

これらの試料は吸湿性、膨潤性などの測定をするために、吸水、乾燥をくりかえしておこなったので、触媒はほとんど溶脱しているものと推定する。

これらの材はワタグサレタケをもちいて Agarblock 法による強制腐朽試験をおこなった。(28°C, 60日間)。結果は第1表ならびに第1図の如くである。

Tab. 1 Decay resistance and dimensional stability of formaldehyde treated wood under several catalysts.

catalyst employed	HINOKI (heart wood)				MAKANBA (heart wood)			
	A.E. ^{a)} (tangential direction)	residual dry weight(%)			A.E. ^{a)} (tangential direction)	residual dry weight(%)		
		max.	mean	min.		max.	mean	min.
non-treatment	—	104.7	102.4	100.5	—	49.3	34.1	29.3
hydrogen chloride	74.0	100.3	99.6	98.6	68.0	88.7	84.3	77.8
zinc chloride (2%)	68.5	99.0	96.6	94.6	50.0	72.1	65.5	58.9
p-toluensulfonic acid	84.0	109.4	104.7	101.0	82.5	97.9	96.2	94.4

^{a)} A.E. : antismelling efficiency.

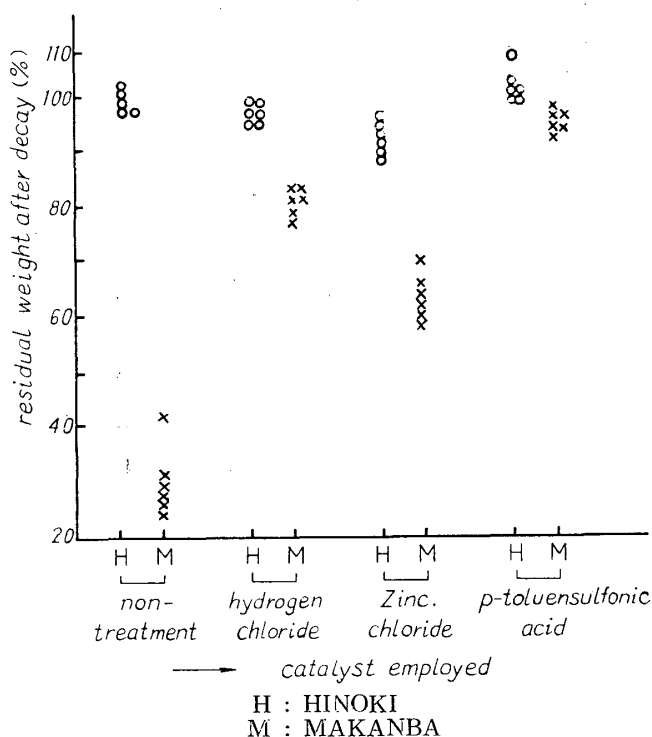


Fig. 1. Comparison of decay resistance of wood treated with formaldehyde vapor under several catalysts.

第1図が示すように、ヒノキ材は一般に強耐朽性であり、ワタグサレタケではほとんど材の重量減少を生じない。マカンバは一般に弱耐朽性であるから60~65%の重量減少を生じている。

これらの材にホルムアルデヒド処理をおこなったときの耐朽性を比較すると *p*-トルエンスルホン酸 > 塩化水素 > 塩化亜鉛の順に増高する。*p*-トルエンスルホン酸は木材の D.S. の改善はもちろん耐朽性に関しても良好な触媒であるが、処理材の変色劣化がはなはだしい。塩化亜鉛は降雨量のすくない地方では木材防腐剤として利用する場合もあるが、ホルムアルデヒド処理の触媒としてもちいた筆者の実験では吸水および乾燥がくりかえしおこなわれたので塩化亜鉛それ自身の抗菌性は

ほとんど失われているが、供試3種の触媒の中では耐朽性もつともおとる。このことは触媒処理によつて繊維素分子の切断あるいは強度性質の劣化を生じたものと推定する。

触媒として塩化水素を用いないで、塩酸溶液をもちいるときは、ホルムアルデヒド反応処理において材の変色がはなはだしい。それゆゑ、気相すなわち塩化水素としてもちいた。塩化水素は木材の D.S. の改善に効果的な触媒であり、かつ反応処理材の変色はほとんどなく、重量および比重の増加はすくない。さらに第1図の結果から耐朽性も改善せられている。これらの結果を綜合考察するに、耐朽性増高に関する効果はつぎの順位である。すなわち、*p*-トルエンスルホン酸>塩化水素>塩化亜鉛。しかし *p*-トルエンスルホン酸は前述のように材質を劣化させるので不適當であり、また塩化亜鉛は材質劣化はもちろんであるが、耐朽性も供試3触媒の中ではもつともおとつてゐる。それゆゑ塩化水素触媒によるホルムアルデヒド処理は、D.S. の改善、木材材質の劣化が少ないこと、および耐朽性の増高も期待できるので実験Ⅱにおいては塩化水素触媒・ホルムアルデヒド処理材のみについてさらにくわしく耐朽性を研究した。

Ⅱ 塩化水素によるホルムアルデヒド処理材の D.S. と耐朽性

1.5×1.5×3.0cm の大きさのバルサ (*Ochroma lagopus* Swartz) (心材)、ヒノキ (心材) およびマカンバ (辺材) を使用して、0.15g/l 塩化水素触媒で前処理 (2時間) 後、ホルムアルデヒド処理 (95°C, 7時間) をおこなつた。反応処理後、10日間水中浸漬、風乾、60°C 乾燥をおこなつた、これら処理材は 25°C、関係湿度 90% のデシケーター中に 10日間保つた後、膨潤率を測定した。それらの結果は第2—3表および第2図の如くである。

第2表の結果が示めすように、ホルムアルデヒド処理後の試料の重量増加は、バルサ 1.3%、ヒノキ 5.0% であつて、マカンバは実験測定上の不備によるためか増加を示めさなかつた。このようにわずかの重量増加によつて木材の D.S. がいちじるしく改良されることは公知

Tab. 2 Hygroscopicity and dimensional stability of wood treated with hydrogen chloride-formaldehyde vapor.

sample used	formaldehyde treatment	Sp. Gr.	weight increase (%)	moisture content (%) ^{a)}	swelling (%) ^{a)}		A.E. (%) ^{a)}	
					R-direction	T-direction	R-direction	T-direction
BALSA (heart wood)	+	0.12	1.32	13.1	0.64	2.86	59.4	—
	—	0.12	—	16.4	1.59	2.64	—	—
HINOKI (heart wood)	+	0.45	4.99	5.0	0.69	1.23	61.6	61.5
	—	0.45	—	15.1	1.80	3.79	—	—
BIRCH (sap-wood)	+	0.68	—	8.6	1.97	2.10	37.0	36.2
	—	0.69	—	13.7	3.13	3.29	—	—

^{a)} From drying state at 60°C, for 10 days to desiccate in 90% R.H. at 25°C, for 10 days.

Tab. 3 Improvement of compressive strength (parallel to fiber direction) and decay resistance of wood treated with hydrogen chloride-formaldehyde vapor.

impul- sive decay test	form- alde- hyde treat- ment	fungi used	BALSA (heart wood)			HINOKI (heart wood)			MAKANBA(sap-wood)		
			compressiv strength		residual dry weight (%)	compressiv strength		residual dry weight (%)	compressiv strength		residual dry weight (%)
			kg/cm ²	ratio		kg/cm ²	ratio		kg/cm ²	ratio	
before decay	—	—	70.8	—	—	734.5	100	—	950.0	100	—
	+	—	(57.5) ^{a)}	—	—	836.5	114	—	1116.5	119	—
after decay	—	Poria vaporaria	—	—	76.9	618.0	84	99.5	437.0	46	68.5
	—	Trametes dickinsii	—	—	23.6	688.5	94	101.2	384.5	41	53.6
	+	Poria vaporaria	—	—	98.6	886.0	117	102.3	1135.0	102	99.1
	+	Trametes dickinsii	—	—	69.6	870.0	115	101.6	1164.0	104	100.7

^{a)} After the treatment, there were observed craking on the sample.

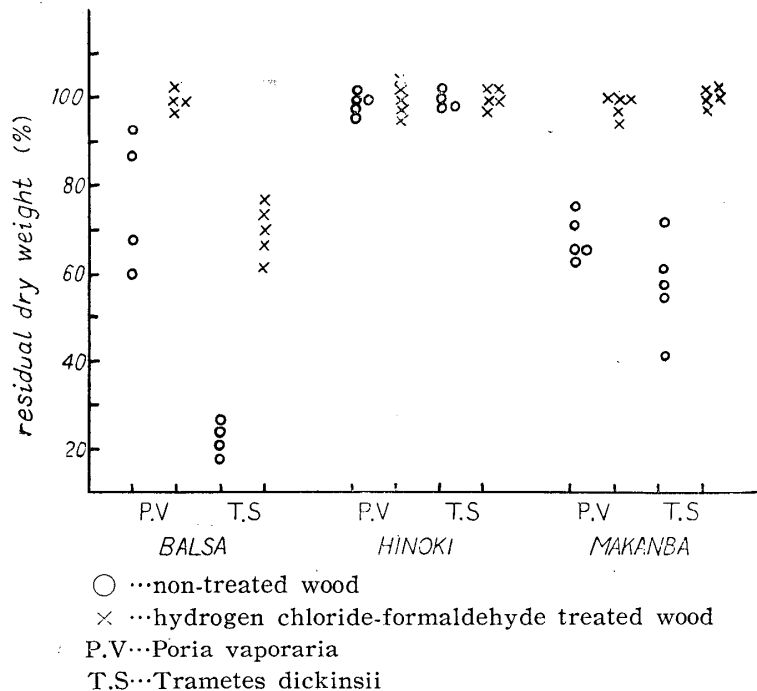


Fig. 2. Change of decay durability of hydrogen chloride-formaldehyde treated wood.

ホルムアルデヒド処理材のタテ圧縮強さは無処理材よりもやや高い値を示している。

(第3表)

つぎにワタグサレタケとヒイロタケをもちいて処理材の強制腐朽試験をおこなった(28°C, 75日間)。腐朽度はタテ圧縮強さと材の残存重量率の両方をもちいて比較判定した(第3表)。

の事実で、この改良度合は、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値と同じか、あるいはやや良好である。

このことは非晶領域で構造単位間にホルムアルデヒド処理にもとづく架橋反応が生成したためと考える。これを証明するために架橋反応を破かいするような試薬、たとえば12%塩酸で60°C, 20時間加熱した後、70日間流水で洗滌、減圧乾燥、10日間水中浸漬などの操作をおこなうと架橋反応の一部が失われる。

その結果 (1) 処理材は無処理材に比してあきらかに強い耐朽性を附与せられる。(2) ヒノキ材では腐朽試験の結果、材の重量および強度がともにやや増加している。またマカンバ材においてもわずかではあるがこの傾向はみとめられる。(3) これに反して弱耐朽性であるバルサ材においては、ヒイロタケにもとづく腐朽がややはげしい。このことはホルムアルデヒド処理が材の非晶領域中の繊維素分子のみに架橋反応をおこさせるが、リグニン部分には大きな変化をあたえていないことを推定し得る。しかしヒノキおよびマカンバの結果が示すように、概して強耐朽性が附与されることは明らかである。

Ⅲ ホルムアルデヒド処理インシュレーションボードの D.S. と耐朽性

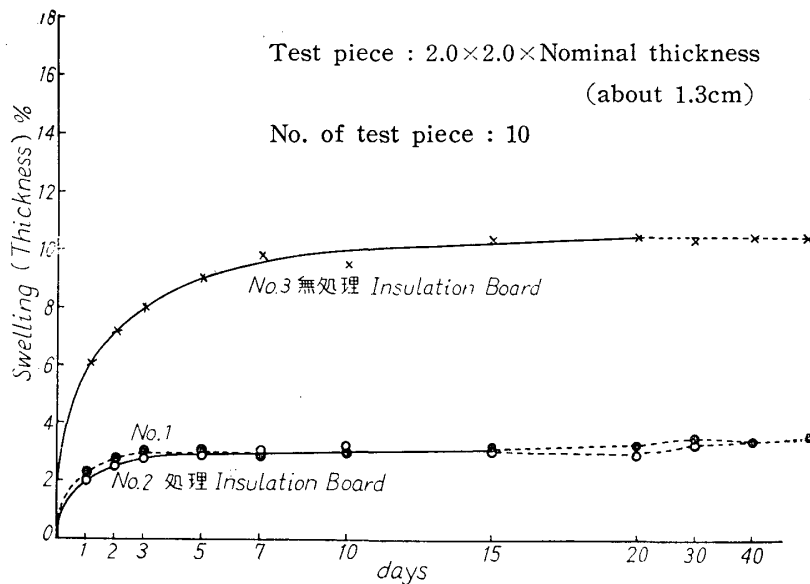


Fig. 3. Formaldehyde-treated insulation board.

前項においてのべた処理条件でホルムアルデヒド処理したボードについて常法により膨潤率ならびに強制腐朽試験をおこなつた。結果は第3図ならびに第4表の如くである。

この結果、ボードの膨潤率は無処理区10%から処理区3%前後にまで減少した。なお強制腐朽試験後の試料重量は減少を示めさな

Tab. 4 Improvement of decay resistance of hydrogen chloride-formaldehyde treated insulating board^{a)}.

fungi used		Laetiporus	Gloeophyllum	Coriolus	Poria	Schizophyllum	Trametes
treatment		Sulphureus	Subferrugineum	Versicolor	Vaporaria	Commune	Sanguinea
non-additives		69.6	48.4	63.3	57.6	99.6	65.8
addition of PCP-Na	0.2%	103.4	58.4	80.3	26.1	96.1	59.8
	0.4%	102.8	103.5	102.7	32.2	96.8	65.8
	0.6%	102.5	105.1	102.7	32.0	98.5	70.3
formaldehyde treatment		102.9	104.1	98.4	102.7	99.5	101.6

^{a)} : Indicated by residual dry weight after decay test (%). Sample size : 20×40×nominal thickness (about 13mm). After drying at 103°C for 48hrs, samples were dipped in water. Impulsive decay test was performed by routine agar-block method (at 28±1°C, for 90 days).

つた。このことはホルムアルデヒド処理がボードの D.S. および耐朽性の改善にすぐれた効果をあらわすことを証明している。

要 約

1. この報告においてはホルムアルデヒド処理材の耐朽性の変化について2, 3の実験をおこなった。
2. ホルムアルデヒド処理にもちいる触媒の種類と耐朽性との関係を調べた。3種の触媒でホルムアルデヒド処理したヒノキおよびマカンバにワタグサレタケを接種したときの耐朽性は *p*-トルエンスルホン酸触媒 > 塩化水素触媒 > 塩化亜鉛触媒の順に増高する。しかし *p*-トルエンスルホン酸の使用は材質の変色がはげしく、また塩化亜鉛は材質を劣化させるので、供試3触媒のうちでは、塩化水素触媒がもつともよい。
3. 塩化水素・ホルムアルデヒド処理材のタテ圧縮強さは、無処理材に比して、ヒノキ（心材）で14%、マカンバ（辺材）で19%高い値を得た。これらの処理材にワタグサレタケおよびヒイロタケを接種した結果では、ほとんど腐朽を認めなかつた。
4. 塩化水素・ホルムアルデヒド処理したインシュレーションボードは、吸湿率が減少する。また数種の木材腐朽菌をこれらボードに接種したが、腐朽に伴なう材の重量減少を生じなかつた。
5. 塩化水素・ホルムアルデヒド処理によつて材の耐朽性が増高するのは、材成分間に cross-linking が形成され、そのため材の吸湿が防止せられる結果、木材腐朽の分泌する繊維素分解酵素が作用し得ないためであると推定した。

Résumé

Since 1958, we have been actively studying on the hygroscopicity and dimensional stabilization of wood treated with formaldehyde vapor in the presence of a various catalysts, and pointed out that this is the most suitable method in which the large reduction in swelling bring from the addition of the small amount of chemicals needed.

In the present paper, we wish to call further attention to prevent the fungal attack by the formation of the cross-linking reaction which is formed from formaldehyde treatment.

1) As shown in Tab. 1 and Fig. 1, the belongs to more durable groups for fungal attack, compared with that of birch. However, when treated with formaldehyde vapor in the presence of a various catalysts, the same behavior is not allowed for decay resistance. An employment of zinc chloride solution as a catalyst gave less effective for the prevention of fungal disorganization of wood, while in *p*-toluensulfonic acid a satisfactory results was given. Being considered the improvement of dimensional stabilization discoloration of wood, and decay resistance, hydrogen chloride-formaldehyde treatment is the most satisfactory in

the range of this experiment.

2) In hydrogen chloride-formaldehyde treated wood, compressive strength became stronger (14% in HINOKI or 19% in birch) than that of untreated wood.

After impulsive decay test, the decay resistance of treated specimen could not be recognized by the weight loss or the drop of compressive strength parallel to the grain (Tab. 2, 3 and Fig. 2).

3) Hydrogen chloride-formaldehyde treated insulating boards showed good results in hygroscopicity and decay resistance (Fig. 3 and Tab. 4).

4) The mechanism of the improvement of decay resistance seems to depend on the basis of the innability of cellulase enzyme secreted by wood rotting fungi to decompose the wood element.

文 献

- 1) 後藤輝男，荒木幹夫，梶田茂，後藤良造：木材研究 No. 20, 1 (1958).
- 2) 前同：木材研究 No. 20, 16 (1958).
- 3) 前同：木材研究 No. 20, 22 (1958).
- 4) 前同：木材研究 No. 21, 51 (1959).
- 5) 前同：木材研究 No. 22, 24 (1959).
- 6) 佐道健，荒木幹夫，後藤輝男：木材学会誌 6, 242 (1960).
- 7) R. H. Baechler : F.P.J., 9, 166 (1959).
- 8) A. J. Stamm and R. H. Baechler : F.P.J., 10, 22 (1960).