木材と無水マレイン酸の気相反応における 条件の最適化と処理木材の特性評価†

岩 本 頼 子* 伊 藤 貴 文** 湊 和 也***

Optimization of Reaction Conditions and Evaluation of the Products for the Reaction of Wood with Vaporous Maleic Anhydride

by

Yoriko IWAMOTO*, Takafumi ITOH** and Kazuya MINATO***

Chemical modification of wood with maleic anhydride (MA) was carried out in a vapor phase without catalyst. Weight percent gain (WPG), dimensional stability (ASE_m), equilibrium moisture content, and weight loss (WL) in the fungal decay tests according to JIS K1571 were discussed from the aspects of optimization of the reaction conditions, analysis of moisture adsorption characteristics, and practical performance of anti-fungal properties. The results are summarized as follows: 1) water leaching of un-reacted and/or weakly bonded MA was notably marked in the reaction at low temperature and in the early stage, and reaction at elevated temperature was necessary for the stable linkages. 2) WPG increased with increasing ratio of reagent to wood sample (R/S ratio), and the R/S ratio was still insufficient within the condition tested (ca. 30% of theoretically required). 3) Competitive reaction of MA with water molecule and hydroxyl group in wood components was expected because larger WPG was observed at lower initial moisture content (IMC). 4) Treatment for about 10h and 180°C was required for the formation of stable linkage, and satisfactorily high dimensional stability (higher than 50% ASE_m) and anti-fungal property (less than 3% WL). Dimensional stabilization efficiency (ASE_m per unit WPG) was higher in low R/S ratio, but high R/S ratio was effective for the shortening of the reaction time. On the other hand, the increase of IMC brought the shortened reaction time and high efficiency in dimensional stabilization, although thermal degradation is apprehensive. 5) Formation of cross-linking was suggested from the analysis of moisture adsorption isotherm.

Key words: Maleic anhydride, Vapor phase reaction, Moisture adsorption property, Dimensional stability, Durability

1 緒 言

著者らは、無水マレイン酸 (MA) による気相処理が木材の化学修飾法として有望であることを見出し¹⁾一連の研究を行ってきた。そこでは、木材と MA の反応が、木材の化学修飾のための数少ない気相反応の一つであること、またホルマール化と同様、架橋の形成が示唆されることから、木材構成成分との反応様式に着目するとともに²⁾反応速度論的な考察を行ってきた³⁾MA 処理によって寸法安定性や耐朽性の点で優れた性能が得られることは既報¹⁾で報告した通りであるが、そこでは、木材の諸性能の向上を確認することを最大の目的とし、限られた反応条件下で得られた結果に基づく考察を行ったものの、実験条件の系統的な吟味はなされていない。しかしながら、MA 処理について実際の化学処理法としての可能性を検討するためには、さらに詳細な条件検討が必要である。

本報では、反応条件の最適化を主目的として、MA と木材を広範な条件下で反応させ、得られる性能を反応条

件と関連づけて考察した。また、MA 処理木材の水分吸着特性から、反応による木材の微細構造の変化を検討するとともに、耐朽性に関しては実用的な観点からの考察を行った。

2 実 験

2・1 供試木材と試薬

寸法安定性および吸湿性の評価には、エンドマッチングしたスギ辺材の試験片、28mm (T)×28mm (R)×5mm (L)、を 1 条件あたり 2 体使用した。また、耐朽性評価には、20mm (T)×20mm (R)×10mm (L)のスギ辺材試験片を 1 条件あたり 24 体使用した。

無水マレイン酸 (MA) は、特級 (和光純薬工業(株)製)を使用した。

2・2 無水マレイン酸による気相反応

120 ~ 130°C に予熱した内容積約 6.7 l のガラス容器内に、所定量の MA、所定の含水率に調湿した寸法安定性評価用試験片 1 体、さらに耐朽性評価用試験片 12 体

† 原稿受理 平成 18 年 7 月 7 日 Received July 7, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 奈良県生活環境部環境政策課 〒630-8501 奈良市登大路町, Environment Administration Div., Living Environment Dept., Nara Pref. Gov., Noborioji-cho, Nara, 630-8501

** 正 会 員 奈良県森林技術センター 〒635-0133 奈良県高市郡高取町, Nara Forest Res. Inst., Takaichi-gun, Nara, 635-0133

*** 正 会 員 京都府立大学大学院農学研究科 〒606-8522 京都市左京区半木町, Graduate School of Agriculture, Kyoto Pref. Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8522

(総全乾重量約 17.5g) を入れ、容器内を排気して密封した後、所定の反応温度で加熱した。反応終了後、容器を常圧に戻して約 1.5 時間放冷した。続いて、試験片を容器から取り出し、試験片中の未反応物を取り除くため 105℃で 72 時間加熱した。反応温度は 120 ~ 180℃、反応時間は 1 ~ 48 時間、初期含水率 (IMC) は 0 ~ 13.5%、MA と木材の重量比 (R/S 比) は 7.1/100 ~ 28.3/100 とした。同一操作を 1 条件あたり 2 回繰り返し、寸法安定性評価用試験片 2 体と耐朽性評価用試験片 24 体を処理した。

処理前後の全乾重量から重量増加率 (WPG) を算出した。

2・3 流脱操作

処理を終えた試験片を、試験片総体積の 10 倍量の水中で攪拌しながら 8 時間浸せきし、引き続き 60℃で 16 時間乾燥する操作を 10 回繰り返した。既報¹⁾と同様に、最終的に全乾状態として重量および寸法を測定し、これらの値から流脱操作後の WPG を算出した。

2・4 寸法安定性の評価

流脱操作を終えた処理試験片を、無処理試験片とともに 20℃、92%R.H.のデシケータ中で 4 週間調湿し、流脱操作後の全乾状態を基準とした木口面の面積膨潤率から、吸湿時の抗膨潤能 (ASE_m) を求めた。また、吸湿による重量増加量を処理前の全乾木材重量で除して求めた換算吸湿率から、換算抗吸湿能 (MEE_R) を算出した。これらの方法は既報²⁾と同様である。

2・5 水分吸着実験

無処理試験片と流脱操作を終えた一部の処理試験片 (IMC : 9.8%, R/S 比 : 28.3/100, 反応温度 : 150 あるいは 180℃, 反応時間 : 1 ~ 48h) を用い、27℃において、順次 11.2, 35.0, 50.0, 65.0, 80.0, 92.0% R.H.における重量を測定し、全乾状態を基準とした平衡含水率を算出した。

2・6 耐朽性の評価

JIS K1571⁴⁾に準拠した室内防腐効力試験を行った。規格では試験片の 60℃における恒量を基準としているが、ここでは既報¹⁾と同様に、常に試験片重量を 105℃における恒量として測定し、流脱操作後の WPG を算出するとともに、腐朽による重量減少率 (WL) を下式により求めた。

$$WL(\%) = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 w_1 は流脱操作後の試験片全乾重量、 w_2 は腐朽試験後の全乾重量である。

3 結果と考察

3・1 WPG に及ぼす反応条件の影響

Fig. 1 には、R/S 比 28.3/100 および 14.2/100 で得られる WPG を反応時間に対してプロットした。流脱操作前の WPG は、反応温度が高いほど短時間で最大値に達し、高温処理では、その後減少に転じた。しかし、WPG は全般的に流脱操作によって低下し、とくに反応温度が低く、反応時間が短い場合に顕著であった。

Fig. 2 には、流脱操作前における試験片の重量増加量

Fig. 1 WPG profiles with the passage of reaction.

Legend : $\triangle$: 120℃ 14.2/100, $\circ$: 150℃ 14.2/100, $\square$: 180℃ 14.2/100, $\blacktriangle$: 120℃ 28.3/100, $\bullet$: 150℃ 28.3/100, $\blacksquare$: 180℃ 28.3/100. Gray symbols are before water leaching.

に対する流脱操作後のその比率を示した。既報で述べたとおり、本反応では、反応温度の上昇に伴い、処理木材からの薬剤流脱が抑制されること、DRIFT スペクトル、物理的性質の変化などから、低い反応温度では無水マレイン酸は木材成分とモノエステルを形成するが、高い反応温度では、それに加えて架橋が形成されと考えられる。²⁾また、低温・短時間処理では、未反応の MA の吸着を示唆する結果が得られている。³⁾従って、低温・短時間では離脱しやすい未反応の MA や、モノエステルとして結合している MA の割合が高く、このことが流脱操作による著しい重量減少を引き起こしたと考えられる。180℃で処理した場合、流脱操作後の WPG は反応時間 10 時間で最大値を示し、それ以降は低下した (Fig. 1)。これは、熱分解によって生じた水可溶性成分が流脱したためと考えられる。また、MA は酸として作用し、熱分解を促進すると考えられる。以降、とくに断らない限り、WPG は流脱操作後の値を指す。

R/S 比に着目すると、Fig. 1 に示すとおり、流脱操作後の WPG は、熱分解が顕著にならない反応初期においては、ほぼ R/S 比に比例して増大した。則元は木材構成

Fig. 2 Resistance to the water leaching with the passage of reaction at 120°C (△, ▲), 150°C (○, ●), and 180°C (□, ■) with R/S ratio 14.2/100 (Open symbols) and 28.3/100 (Filled symbols).

成分のなかで、セルロースの結晶領域を除く各成分の水酸基が反応にあずかることが可能と考えて、そのモル数を推定している。⁵⁾それによると、木材 100g 中の反応可能な水酸基のモル数は 0.916mol である。R/S 比 28.3/100 の場合、木材 100g に対して加えられた MA28.3g のモル数は 0.288mol である。この場合、水酸基と MA が等モルで反応すると仮定すると、反応可能な水酸基の 31.5% が反応にあずかるにすぎない。また、180°C の反応で MA を大過剰に加えた場合、WPG は 20% を超えることがわかっている。³⁾したがって、R/S 比を 28.3/100 よりも高くすれば WPG はさらに増大すると考えられる。

Fig. 3 には IMC が 0 および 13.5% の場合に得られる WPG を反応時間経過に対して示す。それによると、WPG

Fig. 3 WPG profiles with the passage of reaction at 150°C (○, ●), and 180°C (□, ■) at IMC 0% (Open symbols) and 13.5% (Filled symbols).

は全乾状態で処理した方が全般的に大きかった。IMC が高い場合、試片中への試薬の浸透・拡散を容易にする効果が現れる場合や、酸触媒の活性を高める場合もあるが、ここでは逆の結果となった。MA は水と容易に反応してマレイン酸となることから、反応系内に存在する MA は、水分および木材構成成分中の水酸基の間で、競争的に反応すると考えられる。その結果、木材構成成分中の水酸基との反応にあずかる MA の濃度低下が起こる。このため IMC が高い場合に、WPG が低く現れたと推定される。また、IMC が高い場合に、水分と酸の存在によって熱分解が促進されることも、WPG を低下させる一因であると考えられる。

3・2 寸法安定性に及ぼす反応条件の影響

Fig. 4 および Fig. 5 には、それぞれ IMC、および R/S 比を一定とした場合に得られる ASE_m を反応時間に対して示す。Fig. 4 によると、IMC 一定の場合、反応温度の上昇に伴って ASE_m の到達値は高まった。また、各反応温度における到達値は、R/S 比が 14.2/100 ~ 28.3/100 の範囲では同程度であるが、R/S 比が高い方がより短時間で到達値に近づき、180°C では 10 時間で ASE_m が 50% に達した。また、180°C、R/S 比が 7.1/100 の場合、反応時間を 24 時間以上に延長しても、先に述べた到達値までの増大は期待できない。これは、WPG から示唆されたように、MA 量が不十分であったためと考えられる。R/S 比を一定とした場合 (Fig. 5)、150°C では、全乾状態よりも、いくらか水分がある状態の方が ASE_m の到達値が高まる傾向にあった。また、いずれの反応温度でも、水分がある状態の方が短時間で ASE_m が増大した。

WPG と ASE_m の関係を求めたところ、高温で長時間処理を行った場合を除いて、良好な比例関係が認められた (Fig. 6, 7)。この回帰直線の傾きによって示される寸法安

Fig. 4 ASE_m profiles with the passage of reaction. Legend : + : 150°C 7.1/100, × : 180°C 7.1/100, △ : 120°C 14.2/100, ○ : 150°C 14.2/100, □ : 180°C 14.2/100, ▲ : 120°C 28.3/100, ● : 150°C 28.3/100, ■ : 180°C 28.3/100.

Fig. 5 ASE_m profiles with the passage of reaction.
 Legend : $\triangle$: 150°C IMC0%, $\diamond$: 180°C IMC0%,
 $+$: 150°C IMC4.3%, $\times$: 180°C IMC4.3%,
 $\circ$: 150°C IMC9.8%, $\square$: 180°C IMC9.8%,
 $\blacktriangle$: 150°C IMC 13.5%, $\blacklozenge$: 180°C IMC13.5%.

Fig. 6 Relationship between WPG and ASE_m.
 Legends are same as in Fig. 4.

定化の効率は、R/S 比が高いほど、低下する傾向にあった。また、IMC が低い方が、回帰直線の傾きが低下する傾向にあり、その傾向は 150°C の場合により顕著であった。本処理では WPG にほぼ比例してバルキングが得られている。細胞壁中に導入された MA 分子のなかには、反応サイトに直接結合して木材の疎水化に寄与するものと、反応サイトに結合した MA 分子と結合するため反応サイトに直接結合しないものが考えられ、効率の低下は後者の占める割合が増加するためと考えられる。

以上の結果から、実用的に有効とみなせる寸法安定性 (50% 以上の ASE_m) を得るには、180°C では少なくとも 10 時間以上、150°C では 24 時間以上の処理が必要となる。R/S 比が低いほど、WPG あたりの ASE_m は増大する (例えば、短い架橋が形成される) が、反応時間の短縮化という観点からは、R/S 比を高めることが有効である。一方、IMC の増大は、反応時間の短縮化と効率の増大をもたらすが、熱分解を促進することから強度低下が懸念される。

Fig. 7 Relationship between WPG and ASE_m for the reaction at (a) 150°C and (b) 180°C.
 Legends are same as in Fig. 5.

3・3 水分吸着等温線の解析

無処理および処理試片について、27°C における吸湿等温線を Fig. 8 に示した。実測データに対して、Hailwood-Horrobin の吸着等温式⁶⁾を回帰することにより、全吸着水を水和水 (M_h) および溶解水 (M_s) に分けた。これらは相対湿度 (h) の関数としてそれぞれ下式で表される。

$$M_h = \frac{1800K_1K_2h}{W(100 + K_1K_2h)}, \quad M_s = \frac{1800K_2h}{W(100 - K_2h)} \quad (2)$$

ここで、 K_1 は溶解水と乾燥木材が水和物を形成する際の平衡定数、 K_2 は溶解水と水蒸気との間の平衡定数、 W は有効吸着点 1 モルあたりの試料質量である。

平衡含水率の実測値に対して Hailwood-Horrobin の吸着式を回帰することにより得られた定数を Table 1 にまとめ、回帰曲線 ($M_h + M_s$) を Fig. 8 に示した。Table 1 の寄与率 (r^2) が示すとおり、吸着等温式の実測値に対する適合性は良好であった。処理材の K_1 は、概して高温長時間処理で増加傾向を示した。保田らは、ホルマール化、グリオキサール、グルタルアルデヒド処理など、架橋を形成する反応で K_1 が増大し、アセチル化と熱処理では減少することを報告している。⁷⁾ MA 処理でも、既報²⁾において、DRIFT 分析により非環式の酸無水物あるいは飽和ラク톤の形成が示唆されたこと、また、損失正接の低下やクリープ変形の抑制など力学的な挙動から、架橋の形成が示唆されており、他の架橋を形成する反応と同様に水分吸着測定によって K_1 の増大がみられたことは、

Fig. 8 Moisture adsorption isotherms.

Legend : ● : untreated, △ : 150°C 1h, ▲ : 150°C 24h,
□ : 180°C 1h, ■ : 180°C 24h.

Table 1 Parameters in Hailwood-Horrobin's equation and ratio of contribution (r^2).

	K_1	K_2	W	r^2	$M_h + M_s^{a)}$
150-1h	6.06	0.779	400	0.938	19.58
150-2h	7.92	0.781	417	0.943	19.09
150-5h	6.96	0.761	442	0.970	16.41
150-10h	7.37	0.723	434	0.980	14.35
150-24h	8.21	0.691	456	0.992	12.17
150-48h	7.90	0.679	468	0.993	11.37
180-1h	6.38	0.750	417	0.983	16.50
180-2h	6.51	0.735	453	0.978	14.33
180-5h	7.00	0.693	480	0.974	11.58
180-10h	6.48	0.656	477	0.979	10.25
180-24h	7.53	0.661	520	0.986	9.62
180-48h	8.86	0.656	533	0.986	9.31
untreated	7.35	0.755	327	0.985	21.62

Temperature: 27°C MA/Wood: 28.3/100 IMC: 9.8%

a) Calculated values at 100% R. H.

MA 処理における架橋形成を支持する。一般に架橋形成を伴う処理では、反応時の形状が固定され、その後の湿度変化などによる変形が拘束されることから、木材内部にはエネルギー的に不安定な状態が残るが、水分が吸着することによって安定化されると考えれば、平衡定数 K_1 が増大傾向を示すことの説明が可能である。

一方、 W は無処理材に比べて処理材で大きな値を示し、その値は反応温度の上昇および反応時間の増加に伴って増大した。 W は有効吸着点 1 モルあたりの試料質量であるため、その増大は疎水性の置換基が導入されたことにより、水酸基などの吸着サイトが減少したことを示している。

Fig. 9 (a), (b) ではそれぞれ、無処理材の水和水に対する処理材の水和水の比、 M_h^t/M_h^u および溶解水の比、 M_s^t/M_s^u を求め、それぞれ相対湿度に対してプロットした。 M_h^t/M_h^u は、いずれの処理条件でも全相対湿度域でほぼ一定であったのに対して、 M_s^t/M_s^u は、反応時間が長く、反応温度が高い場合には、相対湿度の上昇に伴って減少した。このことは、空隙の膨潤を抑制する結合（例えば架橋）の形成が多分子層吸着を制限していることを示唆する。

3・4 オオウズラタケおよびカワラタケに対する耐朽性

IMC および R/S 比を一定として処理した試験片のオオウズラタケおよびカワラタケによる WL をそれぞれ Fig. 10, Fig. 11 に示す。無処理試験片の WL は、オオウズラタケで 53.9%、カワラタケで 45.3% であり、菌の活性は十分に高かった。反応温度、R/S 比および IMC が高いほど、短い反応時間で、WL3% 以下（木材保存剤としての JIS 基準）⁴⁾ となった。同条件で処理した寸法安定性評価用試験片を用いて、Hailwood-Horrobin の吸着等温式⁶⁾ から FSP を求めたところ、WL が 3% 以下を示したものは、オ

Fig. 9 Changes in (a) M_h^t/M_h^u and (b) M_s^t/M_s^u accompanying with relative humidity (h) at 27°C.

Legend : — : untreated, --- : 150°C 1h,
... : 150°C 24h, - . - . : 180°C 1h,
- - - : 180°C 24h.

オウズラタケの場合 13% 以下、カワラタケの場合では 21% 以下であった。細胞壁の含水率低下が耐朽性発現の一因ではないかと考えられる。なお、熱処理木材ではオウズラタケ、カワラタケともに FSP が 13% 以下で腐朽は生じないことが報告されている。⁸⁾

全ての反応条件について、WL を ASE_m に対してプロットした結果、ASE_m 20 ~ 50% の範囲内では相関が認められた (Fig. 12)。50% 程度の ASE_m が得られれば両菌ともに腐朽は生じない。また、カワラタケに対しては、オウズラタケよりも少ない反応量で、防腐効果が得られたが、同様の結果は他の化学処理^{9), 10)}でも報告されており、アセチル化におけるこのような差はリグニンの選択的な反応性に起因すると推察されている。¹¹⁾また、ホルマー化については、リグニンと反応し架橋を形成することが報告されている。¹²⁾本処理でも、セルロース以外の成分との反応性が高いことが示唆されており、³⁾このことがカワラタケに対する耐朽性発現の一因と推定される。

4 結 論

木材の MA 処理における反応の最適条件の検討、水分吸着特性の解析による内部構造変化の解明、さらに室内防腐効力試験を行い、以下の結果を得た。

(1) 処理後の試料からの未反応あるいは弱結合した MA の流脱はとくに低温、短時間処理において顕著で、安定な結合の形成には高温 (180℃) で 10 時間程度の処理が必要であった。

(2) R/S 比の増大とともに WPG は増大し、理論必要量の 30% 程度では、なお、試薬の不足傾向が見られた。IMC は低い方が、より高い WPG が得られたことから、MA が水と木材構成成分の間で競争的に反応していることが示唆された。

(3) R/S 比は低い方が寸法安定化の効率は高いが、反応時間の短縮化の観点からは、R/S 比を高めることが有効であった。一方、IMC の増大は、反応時間の短縮と寸法安定化の効率の増大をもたらすが、熱分解による強度低下が懸念される。

Fig. 10 Relationship between reaction time and WL by fungal decay tests using (a) *Fomitopsis palustris* and (b) *Trametes versicolor*.

Legends are same as in Fig. 4.

Fig. 11 Relationship between reaction time and WL by fungal decay tests using (a) *Fomitopsis palustris* and (b) *Trametes versicolor*.

Legends are same as in Fig. 5.

Fig. 12 Relationship between WL and ASE_m.
(a) *Fomitopsis palustris*, (b) *Trametes versicolor*.

(4) 吸着等温線の解析から, 木材構成成分間での架橋形成が示唆された。

(5) 50% 程度の ASE_m が得られれば, オオウズラタケおよびカワラタケによる腐朽はほとんど生じない。

参 考 文 献

- 1) Y. Iwamoto and T. Itoh, "Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (I). Dimensional stability and durability of treated wood", *Journal of Wood Science*, Vol.51, No.6, pp.595-600 (2005).
- 2) Y. Iwamoto, T. Itoh and K. Minato, "Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (II). Mechanism of dimensional stabilization", *Journal of Wood Science*, Vol.51, No.6, pp.601-606 (2005).
- 3) Y. Iwamoto, T. Itoh, N. Yuki, R. Konishi and K. Minato, "Reaction kinetics of a heterogeneous vapor phase reaction between cellulosic materials and maleic anhydride Sample", submitted to *Journal of Materials Science, Japan*.
- 4) Japanese Industrial Standard, "JIS K1571, Qualitative standards and testing methods of wood preservatives", pp.1-24 (2004).
- 5) M. Norimoto, "Acetylated wood", *Wood Research*, No.24, pp.13-30 (1988).
- 6) A. J. Hailwood and S. Horrobin, "Absorption of water by polymers, Analysis in terms of a simple model", *Trans Farad. Soc* 42B, pp.84-102 (1946).
- 7) R. Yasuda, K. Minato and M. Norimoto, "Moisture adsorption thermodynamics of chemically modified wood", *Holzforshung*, Vol.49, No.6, pp.548-554 (1995).
- 8) H. Sakai, Y. Iwamoto, T. Itoh and T. Sato, "Hygroscopicity and resistance against biodeterioration of heat-treated wood in nitrogen gas", *Proceedings of the 22nd annual congress of Japan wood preservative association*, pp.13-18 (2006) Japan wood preservative association.
- 9) Y. Imamura and K. Nishimoto, "Some aspects on resistance of acetylated wood against biodeterioration", *Wood Research* No.74, pp.33-44 (1987).
- 10) K. Minato, S. Yusuf, Y. Imamura and M. Takahashi, "Resistance of formaldehyde-treated wood to biological attacks", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.38, No.11, pp.1050-1056 (1992).
- 11) R. M. Rowell, "Distribution of acetyl groups in southern pine reacted with acetic anhydride", *Wood Science*, Vol.15, No.2, pp.172-182 (1982).
- 12) H. H. Nimz, "Wood Adhesives", Pizzi, A. (ed), pp.249-254 (1983) Marcel Dekker, New York.