木材内における 2, 4-トリレンジイソシアナートの気相反応*

脇 田 裕 行** 往 西 弘 次***
城 代 進*** 後 藤 輝 男****

Vapor Phase Reaction of 2, 4-Tolylenediisocyanate in Wood

by

Hiroyuki WAKITA

(Nara Prefectural Forest Experiment Station, Nara)

Hirotsugu ONISHI, Susumu JODAI and Teruo GOTO

(Faculty of Agriculture, Shimane University, Matsue)

In order to improve the properties of wood, the vapor phase reaction of 2, 4-tolylenediisocyanate (TDI) with heartwood of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc.) in nitrogen atmosphere was investigated.

As the results, the formation of urethane in wood was identified in its infrared spectrum. The nitrogen content in the treated sample reached almost a constant value after 2 hours of reaction, and the maximum nitrogen content in non-swelled wood and pre-swelled wood with pyridine was about 1.2% and 3.5%, respectively. It was recognized that the reaction of TDI took place in the amorphous region near the surface of wood and 85~95% of the urethane formed in wood was apparently combined with wood components.

The hygroscopic and swelling properties of treated wood decreased with increasing nitrogen content, and in the equilibrium state at 20°C and 93% relative humidity the moisture-excluding efficiency and anti-swelling efficiency of wood containing 5.4% nitrogen were 45% and 50%, respectively. Also, the compressive strength and the modulus of elasticity in bending increased with increasing nitrogen content, and the loss of toughness was not recognized.

(Received Oct. 4, 1976)

1 緒 言

木材の化学処理による材質改良については多くの報告があるが、これまでの化学処理の多くは液相処理であり、薬剤を多量に必要とし、反応系が複雑であるなどの問題点があり検討する必要がある。

本研究は木材内にウレタン基を導入する新しい材質改良法を開発する目的として、2, 4-トリレンジイソシアナート (TDI) を気相で木材に反応させた。木材とイソシアナートとの反応に関する研究はきわめて少ないが、Embreks¹⁾らはオウシュウアカマツ辺材にTDIを反応させることにより、吸湿率、膨潤率、圧縮・引張強さなどの物性が改良されたことを報告している。また、Burmester²⁾はジイソシアナート処理材につ

いてγ線照射の影響を報告している。Morak³⁾らはライナーにイソシアナートを反応させ、ボードの窒素含量 (N量) と物理的性質との関係について報告している。しかし、木材との反応性などについては詳細に検討されていない。そこで、われわれは木材とTDIとの気相反応を試み、その条件とN量との関係、木材成分とTDIとの反応性および反応位置について検討した。さらに、処理材の2, 3の諸性質についても検討した。

2 実験方法

2・1 供試材および試薬

セルロースは日本バルブ (株) 製溶解バルブ (α-セルロース: 95%, 平均重合度: 850~900) を用いた。

リグニンはヒノキ心材より常法により生成した硫酸リグニンをを用いた。

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc.) の心材について、10~20メッシュの木粉、80(R)×10(T)×2(L)mmのクロスセクションおよび5(R)×5

* 本報を「木質材料の改良に関する研究 (第18報)」(Studies on the Improvement of Wooden Materials, XVIII) とする。

原稿受理 昭和51年10月4日

** 奈良県林業試験場 奈良県高市郡高取町

*** 島根大学農学部 松江市西川津町

**** 正 会 員 島根大学農学部 松江市西川津町

(T) $\times$ 90(L)mm の試片をそれぞれ減圧乾燥により全乾にして用いた。

試薬として、市販一級品の TDI をそのまま用いた。

2・2 反応

供試材と TDI との反応は Fig.1 に示した装置を用い、TDI 蒸気と供試材とが十分に接触できるようにステンレス製バスケットに供試材を入れ、窒素ふん囲気で気相反応 (3~10 mmHg, 120℃) を行った。TDI 蒸気の液化を防ぐため、フラスコ上部と冷却器との接続部を加温し、未反応 TDI はトラップに捕集した。反応後、供試材はアセトンで洗浄し、未反応 TDI を除去し、減圧乾燥した。

Fig. 1. Apparatus used in the experiment.

なお、室温で1週間ピリジン蒸気中に放置し前膨潤させた試料についても同様な方法で反応を行った。これらを処理材として、N量の測定、赤外吸収スペクトル、X線回折、充てんウレタンの抽出および物性試験用試料として用いた。

さらに、木粉と TDI を室温で液相反応を行い、気相反応との比較について検討した。

2・3 N量の測定

N量は150メッシュ以下の処理木粉を用い、柳本製 MT-2 型 CHN コーダーにより測定した。

また、処理材をマイクロームで材表面より 100 μ 厚さで 300 μ の層まで採取し、それぞれのN量を測定し、反応の深さを検討した。

2・4 赤外吸収スペクトル

処理材の赤外吸収スペクトルは島津製 IR-27G 型赤外分光光度計を用い、処理材を 100メッシュ以下に粉砕し KBr 錠剤法で測定した。

2・5 X線回折

X線回折図は150~200メッシュの処理木粉を用い、圧縮圧 500 kg/cm² でディスクを作製し、東芝製 AD G-301 型X線回折装置により測定した。

2・6 充てんウレタンの抽出

処理材を100~150メッシュに粉砕し、その 1g を 50 ml の m-クレゾール中に1週間浸せきさせ、充てんウレタンを抽出し、n-ヘプタンで沈殿させた。木材成

分と見掛け上結合したウレタン量は全生成ウレタン量と充てんウレタン量との重量差から求めた。

2・7 物性試験

2・7・1 吸湿率および膨潤率の測定 クロスセクション試料を用いて、吸湿率および半径方向の膨潤率は硝酸カリウム飽和水溶液 (20℃, RH 93%) および塩化ナトリウム飽和水溶液 (20℃, RH 76%) を入れたデシケータ中に所定時間放置後測定した。抗吸湿能 (MEE) および抗膨潤能 (ASE) は無処理材ならびに処理材の平衡吸湿率あるいは膨潤率から求めた。

2・7・2 強度試験 縦圧縮強度: 5(R) $\times$ 5(T) $\times$ 10(L)mm の試験片を用い、インストロン型引張圧縮試験機 (TOM-5000D) により、1 mm/min の荷重速度で測定した。

曲げ強度および曲げ弾性係数: 5(R) $\times$ 5(T) $\times$ 90(L)mm の試験片を用い、スパン長 70 mm, 柁目面に対して中央集中荷重 (1 mm/min) で測定した。

衝撃曲げ吸収エネルギー: 5(R) $\times$ 5(T) $\times$ 90(L)mm の試験片を用い、シャルピ型衝撃試験機 (0.3 kg $\cdot$ m) により、スパン長 60 mm で衝撃荷重面を柁目面として測定した。なお、強度試験は20℃, RH 60%の恒温恒湿室中にて行った。

3 結果および考察

3・1 リグニンおよびセルロースと TDI との反応

反応時間3時間におけるN量を Table I に示した。リグニンはセルロースに比較してN量はかなり高く、リグニンの反応性は高いことが認められた。このことはセルロースに比較してリグニンは無定形化合物であり、分子中の水酸基が反応しやすいためであると考えられる。また、ピリジン前膨潤リグニンと非膨潤リグニンにおいてN量の相違はほとんど認められなかった。戴らはリグニンは TDI と容易にウレタン結合を生成し、一部にはアロファネート結合を生成することを報告している。

Table I. Nitrogen content of cellulose and lignin treated with TDI.

Sample	Nitrogen content (%)	
	Non-swelled	Pre-swelled***
Cellulose*	1.79	2.24
Lignin**	4.90	4.16

* Dissolving pulp

** Klason lignin

*** Pyridine

3・2 木粉と TDI との反応

ウレタン化反応による木粉の重量増加率と反応時間との関係を Fig.2 に示した。木材内で生成したウレタンによる重量増加率は Baird⁵⁾ の報告と同様に反応

Fig. 2. Relation between weight increase and reaction time.

Fig. 3. Relation between nitrogen content and reaction time.

開始後約1時間で急速に増加し、反応時間2時間ではほぼ一定値となった。最大重量増加率はピリジン前膨潤試料で約35%、非膨潤試料で約15%に達した。また、N量と反応時間との関係を Fig. 3 に示した。N量は重量増加率と同様な傾向を示し、最大N量は反応時間5時間でピリジン前膨潤試料で約3.5%、非膨潤試料で約1.2%であった。TDIによる木材の気相反応において、ピリジン前膨潤はTDIの木材内への浸透拡散をより容易にさせ、木材成分の水酸基との反応を増大させると考える。また、ピリジンが触媒的に作用し、TDIの二量体あるいは三量体が形成することが考えられるが、その確認は行わなかった。

TDIと木材との反応によるウレタン基の確認を赤外吸収スペクトルから検討した。処理材には 2230 cm^{-1} 付近に -NCO の強い吸収が認められた。また、 $1700\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ に C=O 伸縮振動(ウレタン結合)、 1320 cm^{-1} に C-N 伸縮振動(芳香族アミン)、 1530 cm^{-1} に NH-CO-O 変角振動などの吸収が認められ、木材内にウレタン基の生成が確認された。

なお、比較のため木粉とTDIとの液相反応を行った結果、反応時間3時間でN量は非膨潤試料で4.0%、ピリジン前膨潤試料で5.3%であった。同一反応時間では液相反応の方が気相反応よりも多量のウレタンが生成した。この原因の一つとして、木材内におけるTDI濃度の相違が考えられる。

3・3 木材内反応生成物層と位置

気相反応による木材内におけるウレタン化反応の程度を明らかにするため、処理材の表面から 300μ までの部分についてN量を求め、Fig. 4 に示した。N量は材表面から $100\mu > 100\sim 200\mu > 200\sim 300\mu$ の順に表面に近いほど高く、TDIとの反応は表面層ほど容易であることが明らかとなった。これはウレタン層が材表面に生成し、木材内部へのTDIの浸透拡散が困難になるためであると考えられる。

Fig. 5 に無処理および処理材のX線回折図を示した。木材とTDIとの反応による結晶領域の変化を回折図の形から検討したが、両試料とも $2\theta = 16^\circ$ および $22\sim 23^\circ$ 付近における回折図はほぼ同一であり、反応による結晶領域の変化は認められなかった。このことから、木材とTDIとの気相反応は結晶領域内での反応でなく、非晶領域内反応であると推定される。

Fig. 4. Relation between nitrogen content and depth from wood surface.

Fig. 5. X-ray diffractogram of TDI-treated wood.

3・4 木材成分との見掛けの結合ウレタン

木材とTDIとの反応は木材中の水分との反応(充てんウレタン)ならびに木材成分との反応(見掛けの結合ウレタン)に分けることができる。Fig. 6 および7に非膨潤試料およびピリジン前膨潤試料について、全生成ウレタンに対する見掛けの結合ウレタンの割合を示した。木粉の場合、見掛けの結合ウレタン量はピリジン前膨潤とは関係なく約95%であり、生成したウ

Fig. 6. Relation between apparently combined urethane and reaction time on non-swelled wood.

Fig. 7. Relation between apparently combined urethane and reaction time on pre-swelled wood with pyridine.

レタンのほとんどは木材成分と反応した。一方木材の場合、ピリジン前膨潤試料で約85%、非膨潤試料で約55%が見掛けの結合ウレタンであり相違が認められた。もし試料が完全に全乾であって、水分が存在しない場合には抽出可能な充てんウレタンの生成は考えられないが、木材を用いた場合、見掛けの結合ウレタン量は減少した。これらのことから、木材とTDIとの気相反応において、ピリジン前膨潤は見掛けの結合ウレタンの生成に効果的であると考えられる。

3・5 物理および機械的性質

3・5・1 吸湿率および膨潤率 20℃、関係湿度93%および76%における処理材の吸湿率および膨潤率の経時変化において、木材-プラスチック複合体などのそれらにみられる吸湿初期段階における抑制効果は認められなかった。

Fig. 8 および 9 に MEE および ASE と N 量との関係をそれぞれ示した。MEE および ASE とともに N 量の増加に伴いほぼ比例的に増大した。また、MEE および ASE に及ぼすピリジン前膨潤の影響は認められずそれらは N 量との関係によって表すことができる。各関係湿度における MEE および ASE を比較すると、それぞれ15~20%程度の差異が認められ、関係湿度が

Fig. 8. Relation between moisture-excluding efficiency (MEE) and nitrogen content.

Fig. 9. Relation between anti-swelling efficiency (ASE) and nitrogen content.

低いほど MEE および ASE は低い値を示した。

3・5・2 機械的強度 Fig. 10 に圧縮強度、曲げ強度および曲げ弾性係数と N 量との関係を示した。圧縮強度は N 量の増加とともに増大し、N 量 4.6% で圧縮強度は無処理材の約 1.5 倍に達した。ピリジン前膨潤の影響は明らかでなかった。

曲げ強度は無処理材のそれとほとんど同じであり、N 量との関係は明らかでなかった。一方、曲げ弾性係数は N 量の増加とともにほぼ比例的に増大し、N 量

Fig. 10. Relation between compressive strength (σ_{II}), modulus of rupture in bending (σ_b) or modulus of elasticity in bending (E_b) and nitrogen content.

4.6%における曲げ弾性係数は $89 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ であり, 無処理材のそれよりも約 1.2 倍増大した。

TDIによる木材の反応は表面層において多いため, “Shell 効果”により圧縮荷重による座屈が起りにくくなる結果, 圧縮強度を増大させると考えられる。また, 曲げ弾性係数の増大理由は圧縮強度の増大のため, 初期たわみの減少に起因するものと考ええる。

無処理材および処理材の衝撃曲げ吸収エネルギーはほとんど同じであり, N量の影響を明らかにすることはできなかった。気相で行われるホルマール化処理においては, 結合ホルムアルデヒド量の増加とともにじん性の低下は大きい⁶⁾, TDIによる処理はじん性を低下させなかった。

4 結 論

木材と TDI との気相反応による材質改良を検討し, 次の結果を得た。

(1) TDIによる木材内気相反応は材表面層ほど反応しやすく, その反応は主として非晶領域内であった。生成したウレタンの多くは木材成分と見掛け上結合したウレタンであった。また, 反応は反応初期において急速に起り, ピリジン前膨潤はこの反応を増大させた。

(2) 処理材の吸湿性および膨潤性は改良され, その程度はN量に依存した。また, N量の増加に伴い圧縮強度および曲げ弾性係数は増大した。一方, じん性の低下は認められなかった。

謝 辞

本研究の実施にあたり, 試料を提供いただいた日本パルプ (株), CHN コーダーを使用させていただいた島根県衛生研究所ならびにX線回折を行っていただいた同工業試験場にお礼申し上げます。

(昭和49年10月4日 第4回木材の化学加工研究会シンポジウム: 昭和50年4月5日 第25回日本木材学会大会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Embreks, A. E., Ja. Ja. Vitolin, and K. P. Švallbe, Holzindustrie, **25** (3), 76 (1972).
- 2) Burmester, A., Holz Roh-u. Werkstoff, **25** (3), 85 (1967).
- 3) Morak, A. J., and K. Ward, Jr., Tappi, **53** (6), 1055 (1970).
- 4) 戴 清華, 沢登丈夫, 中野準三, 右田伸彦, 木材誌, **14**, 46 (1968).
- 5) Baird, B. R., Wood and Fiber, **1** (1), 54 (1969).