エチレングリコールとイソシアナート による木材の寸法安定化*

小 野 嘉 和** 往 西 弘 次**
城 代 進** 後 藤 輝 男***

Dimensional Stabilization of Wood with Ethylene Glycol and Isocyanate

by

Yoshikazu ONO, Hirotugu ONISHI, Susumu JODAI and Teruo GOTO

(Faculty of Agriculture, Shimane University, Matsue)

In order to prepare a composite material having dimensional stability and hygroscopicity similar to wood itself, the liquid phase reaction of ethylene glycol (EG) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) with heartwood of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc.) was investigated. The hygroscopicity and dimensional stability were evaluated by the amounts of hydroxyl group and combined urethane which were introduced into wood.

In the reaction of EG and MDI in wood, the nitrogen content and the reactant combined with wood components increased with an increase in mole fraction of MDI in MDI-EG system, but the degree of crystallinity decreased. This shows that the reaction took place somewhat in the crystalline region. The formation of urethane in the treated wood was also identified.

The anti-swelling efficiency (ASE) and moisture-excluding efficiency (MEE) showed the maximum values at about 0.5 of MDI mole fraction in any concentration of solutions. ASE and MEE were 69.3% and 59.4% at 15% concentration, respectively. ASE was directly proportional to the MEE and bulking. When the free EG was removed from the treated wood, ASE and MEE decreased remarkably, and MEE tended to decrease with an increase in ASE. It suggests that free EG considerably affects ASE, MEE and bulking.

(Received Dec. 2, 1978)

キー・ワード：寸法安定化，親疎水性 WPC，イソシアナート

1 緒 言

木材の寸法安定化を目的とした木材-プラスチック複合材に関する研究はすでに数多くみられ，それらの多くは疎水性ポリマーの木材内充てんによるもので，寸法安定性は付与されるが，吸脱湿性は低下し，結露現象を生じさせる欠点のあることが知られている。前報¹⁾において，2,4-トリレンジイソシアナート(TDI)の木材内気相反応により，吸湿性の低下をもたらし，木材の膨潤性，圧縮および曲げ強度などの物性が改良されることを報告した。しかし，この処理においてTDIの強い毒性などの問題点があった。

本研究は木材内にウレタン基，水酸基を導入するこ

とにより，木材の吸湿性を保持し，寸法安定性を付与することを目的として，木材内で毒性の弱い4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)とエチレングリコール(EG)との液相反応を行った。この反応は木材内に新しく親水基と疎水基とをもつ親疎水化合物を生成するもので，その比が木材の吸湿性，寸法安定性を支配する要因と考えられる。そこで木材内におけるMDIとEGとの反応性および木材の吸湿性，寸法安定性に及ぼすEG/MDIの仕込みモル比，溶液濃度などの反応条件および反応生成物と未反応EGの共存効果などの影響について検討した。

2 実験方法

2・1 供試材および試薬

供試材として，ヒノキ(*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc.)心材の100(R)×10(T)×2(L)mmクロスセクションを温水およびアセトン抽出後，減圧乾燥に

* 本報を「木質材料の改良に関する研究(第19報)」(Studies on the Improvement of Wooden Materials 'XIX)とする。

原稿受理 昭和53年12月2日

** 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

より全乾にして用いた。

試薬として、MDI および EG は市販一級品、ジオキサン、ジメチルスルホキシド (DMSO) は市販特級品をそれぞれそのまま用いた。

2・2 反応

EG と MDI との反応は、モル比を 1.0～4.0 の範囲で 5% ジオキサン溶液を調製し、窒素気流下 80℃ で 3 時間かく拌しながら反応を行った。反応後、ジオキサンを除去、水洗し、得られた反応生成物は減圧乾燥した。反応生成物の水酸基量²⁾、窒素含量 (*N* 量) および吸湿率について測定を行った。

つぎに EG と MDI との木材内反応は、モル比 0.5～4.0 の範囲で 5、10 および 15% のジオキサン溶液をそれぞれ調製して、これを 1 mmHg で 5 時間脱気後の供試材に注入し、さらに大気圧下で 12 時間溶液中に浸せきした。薬剤が注入された木材はアルミ箔で包み、80℃ で 80 時間加熱反応を行った。反応後ジオキサンを除去、減圧乾燥し処理材を得た。この処理材について *N* 量、赤外吸収スペクトル、X 線回折、吸湿率、膨潤率の測定および充てん反応生成物の抽出をそれぞれ行った。さらに水洗により未反応の遊離 EG を除去した処理材についても吸湿率、膨潤率を測定し、遊離 EG と木材内反応生成物との共存効果について検討した。

2・3 *N* 量の測定

N 量は 100 メッシュ以下の木粉を用い、柳本製 MT-2 型 CHN により測定した。

2・4 赤外吸収スペクトル

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 200 メッシュ以下に粉碎し、KBr 錠剤法により測定した。

2・5 X 線回折

X 線回折図は 100～150 メッシュの木粉を用い、圧縮圧 200 kg/cm² でディスクを作製し、東芝 ADG-301 型 X 線回折装置により測定した³⁾。なお、処理材の結晶化度は Segal らの方法により求めた。

2・6 充てん反応生成物の抽出

処理材を 100 メッシュ以下に粉碎し、その 1 g を 50 ml の DMSO 中に 1 週間浸せきさせ、充てん反応生成物を抽出し、DMSO を除去して単離した。木材成分との見掛け上の反応生成物量は全反応生成物量と充てん反応生成物量との重量差から求めた。

2・7 吸湿率および膨潤率の測定

処理材の吸湿率および半径方向の膨潤率は、処理材を塩化ナトリウム飽和水溶液 (20℃, RH 76%) を入れたデシケーター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。

3 結果および考察

3・1 EG と MDI との反応生成物

木材内における EG と MDI の反応ならびに反応生成物の構造、物理、化学的特性などを明らかにするために、木材成分の全く関与しない系において、モル比 1.0～4.0 の 5% ジオキサン溶液を 80℃ で 3 時間加熱かく拌しながら反応を行った。得られた反応生成物についてその化学構造は明らかにすることはできなかったが、ウレタン化反応に関与しなかった EG の未反応水酸基量およびイソシアナート基、生成ウレタンによる *N* 量を Fig. 1 に示した。モル比の増加に伴い水酸基量は比例的に増加し、*N* 量は逆に減少した。すなわち反応生成物の *N* 量と水酸基量とは EG と MDI との仕込みモル比によって異り、複雑な反応経過が考えられる。モル比 1.0 以上になると、反応生成物中には EG の 2 個の水酸基のうち 1 個のみウレタン化反応をした EG および 2 個の水酸基が全く反応しない遊離 EG の存在が考えられる。これらの反応生成物のうち、前者は水不溶であり、20℃, RH 76% における吸湿率は Fig. 2 に示すようにモル比の増加に伴い増大すること

Fig. 1. Relation between nitrogen content or hydroxyl group content of reactants and mole fraction of EG in EG-MDI system.

Fig. 2. Relation between moisture content of reactants and mole fraction of EG in EG-MDI system.

がわかった。この関係は反応生成物の水酸基量とほぼ同じ傾向であった。この吸湿性はEGの未反応水酸基に基づくものと考える。

EG と MDI との木材内反応においてもこのような反応生成物が一部得られるであろうが、反応にはさらに木材成分が関与してかなり複雑な反応生成物が生ずることが推定される。

3・2 EG と MDI との木材内反応

EG と MDI との木材内反応は主としてウレタンの生成反応である。各モル比におけるジオキサン溶液濃度と木材の重量増加率との関係を Fig. 3 に、 N 量との関係を Fig. 4 にそれぞれ示した。各モル比において、溶液濃度と重量増加率および N 量はほぼ比例関係にあり、そして最大重量増加率はモル比 1.0 で、15% 溶液濃度では約38%であった。また最大 N 量はモル比 0.5 で、15% 溶液濃度では約3.2%であった。 N 量とモル比との関係を Fig. 5 に示した。いずれの溶液濃

Fig. 3. Relation between weight increase and concentration of solution on each molar ratio.

Fig. 4. Relation between nitrogen content and concentration of solution on each molar ratio.

Fig. 5. Relation between nitrogen content and mole fraction of EG in EG-MDI system.

度においてもモル比の増加に対し N 量は逆に減少し、モル比 2.0 からほぼ一定値となった。そしてモル比と N 量との関係は木材内反応においてもジオキサン中での EG と MDI との反応と同じような傾向にあったが、木材内においては、木材成分の水酸基と MDI との反応が加わり木材内におけるウレタンの生成経過はやや複雑であると思われる。

EG と MDI との木材内反応により生成したウレタン基の確認を赤外吸収スペクトルから検討した。各処理材において 2230 cm^{-1} の NCO 基の吸収はほとんど認められなかった。このことは木材内で MDI がほぼ完全に反応したことを示唆している。また $1700 \sim 1750\text{ cm}^{-1}$ にウレタン結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、 1320 cm^{-1} に芳香族アミンの $\text{C}-\text{N}$ 伸縮振動、 1230 cm^{-1} に $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動、 1530 cm^{-1} に $\text{NH}-\text{CO}-\text{O}$ 変角振動などの吸収が認められ、木材内において EG、MDI および木材成分の相互間の反応によるウレタン基の生成が確認された。

3・3 木材内反応生成物の位置

Fig. 6 に無処理材およびモル比 0.5 の 10% ジオキサン溶液による処理材をえらびその X 線回折図を示した。

EG と MDI との木材内反応による木材の結晶領域

Fig. 6. X-ray diffractogram of treated wood.

Fig. 7. Relation between degree of crystallinity and mole fraction of MDI in EG-MDI system.

Fig. 8. Relation between degree of crystallinity and nitrogen content.

の変化を回折図形から検討したが、無処理材に比較して処理材はいずれも 2θ が 15° および 22.8° 付近でピークはブロードになり、干渉強度も低く、この反応により結晶領域に変化が生じたことが考えられる。そして Fig. 7 に示すように EG と MDI との仕込みモル比の減少に伴い、処理材の結晶化度も減少することが認められた。また Fig. 8 に示すように結晶化度と N 量とは比例関係にあることがわかった。これらのことから、EG と MDI との木材内反応は、TDI の気相反応においては認められなかった非晶領域以外に結晶領域にも及んでいることが推察される。

3・4 木材成分との反応生成物

木材内における EG と MDI との反応は、木材成分とは関係なく、単に EG と MDI とが反応して充てんウレタンを生成する場合と、反応に木材成分が関与し、木材成分と MDI とが反応して結合ウレタンを生成する場合ならびに EG、MDI および木材成分が相互に反応して、反応生成物中に結合ウレタン、水酸基を有する場合などが考えられる。木材成分の関与するこれらの反応生成物の生成割合、化学構造などについては

Fig. 9. Relation between amount of reactants combined with wood components and mole fraction of MDI in EG-MDI system.

Fig. 10. Relation between nitrogen content and amount of reactants combined with wood components.

充分に明らかにすることはできなかったがその究明を進めている。DMSO 抽出法により求めた木材成分との反応生成物は Fig. 9 に示すように、いずれの溶液濃度においても EG と MDI との仕込みモル比の減少に伴いほぼ比例的に増加することがわかった。そして溶液濃度が高いほどその量も多くなり、モル比 0.5、15%溶液濃度で約18.3%の最高値を示した。また Fig. 10に示すように EG、MDI と木材成分との反応生成物量と N 量とはほぼ比例関係にあることがわかった。このことから EG と MDI との木材内反応において、MDI の量が多いほど木材成分との反応率が高くなり、木材成分との反応は主として結合ウレタンの生成であることが推定される。

3・5 吸湿および膨潤性

20℃, RH 76%における処理材の ASE とモル比との関係および MEE とモル比との関係をそれぞれの溶液濃度について Fig. 11, 12 に示した。各溶液濃度において、いずれも MEE および ASE はモル比 1.0 付近で最大値を示し、15%溶液濃度で MEE 59.4%, ASE 69.3%に達した。この ASE の値は PMMA などの疎

Fig. 11. Relation between anti-swelling efficiency and mole fraction of EG in EG-MDI system.

Fig. 12. Relation between moisture-excluding efficiency and mole fraction of EG in EG-MDI system.

Fig. 13. Relation between anti-swelling efficiency and moisture-excluding efficiency.

Fig. 14. Relation between anti-swelling efficiency and bulking.

水性ポリマーによる木材—プラスチック複合材などのそれに比較して同程度かそれ以上であった。モル比1.0以下では木材の非晶化が進み、木材固有の特性が失われ、その結果 MEE および ASE の減少を生じたものとする。一方モル比1.0以上では木材内に未反応の遊離 EG が増加し、これの吸湿性のため MEE が減少し、それに伴い ASE も減少することがわかった。したがって処理材の吸湿性、膨潤性はモル比、充てんウレタン、結合ウレタン、遊離 EG および水酸基の木材内における割合によって異なるように考えられる。またモル比が等しくて、溶液濃度が高いほど MEE および ASE は増大する傾向が見られた。このことは EG, MDI の仕込み量が多いほど反応生成物および N 量が多くなり、木材の親水基がブロックされやすく、また疎水性であるウレタンの生成量も増加し、木材の疎水化が進み、MEE および ASE とともに増加することを示唆するものである。そして Fig. 13 に示すように ASE と MEE とはほぼ比例関係にある。また、Fig. 14 に示すように処理材の ASE とバルキング量とはほぼ比例関係にあることが明らかとなった。

Fig. 15. Relation between anti-swelling efficiency and mole fraction of EG in EG-MDI system on the treated wood without free EG.

水洗により処理材内の遊離 EG を除去すると、Fig. 15, 16 に示すように MEE および ASE はともに著しく減少した。このことは、処理材内に反応生成物と共存する遊離 EG はバルキング量に影響を及ぼし、さらにバルキング量と ASE とは関連性のあることを示唆するもので、ASE に影響を及ぼす効果の一つとして

Fig. 16. Relation between moisture-excluding efficiency and mole fraction of EG in EG-MDI system on the treated wood without free EG.

Fig. 17. Relation between moisture-excluding efficiency and anti-swelling efficiency on the treated wood without free EG.

バルキングが考えられる。木材の吸湿性、寸法安定性に対して、処理材内で反応生成物と遊離 EG の共存における詳細な機能性については明らかにすることはできなかったが現在検討中である。

遊離 EG を除去した処理材の ASE とモル比との関係は溶液濃度により異なり、一定の関係は見られなかったが、MEE はモル比の増加に伴いわずかではあるが減少する傾向が見られた。そして Fig. 17 に示すように MEE と ASE との関係はそれぞれのモル比により異なるが、EG と MDI との仕込みモル比 1.0 および

2.0 については ASE の増加に伴い減少する傾向があった。すなわち遊離 EG を含まない EG と MDI との木材内反応生成物はわずかではあるが、木材に寸法安定性を付与させながら吸湿性を保持させる効果があると考えられる。

4 結 論

EG と MDI との木材内反応による木材の吸湿性および寸法安定化への影響を検討し、次の結論を得た。

(1) EG と MDI との木材内反応において、MDI のモル分率の増加に伴い、 N 量および木材成分との反応率は増加した。一方結晶化度は減少し、反応は結晶領域にも及ぶことが認められた。そして処理材内には、ウレタンの生成と遊離 EG が共存することが確認された。

(2) 処理材の ASE および MEE は MDI のモル分率 0.5 で最大値を示した。ASE と MEE あるいはバルキング量とは比例関係にあることがわかった。

処理材より遊離 EG を除去することにより ASE および MEE は著しく減少した。そして ASE の増加に伴い MEE は減少する傾向が見られ、未反応の遊離 EG を除去することにより、木材の吸湿性を保持した寸法安定化が可能であることが期待できる。

本研究の実施にあたり、CHN コーダーを使用して頂いた本学文理学部化学教室ならびに X 線回折を行って頂いた島根県工業技術センターにお礼を申し上げます。

(昭和52年4月3日第27回日本木材学会、昭和53年4月4日 第28回日本木材学会大会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 脇田祐行, 往西弘次, 城代 進, 後藤輝男, 材料, **26**, 460 (1977).
- 2) 有機合成化学協会, “有機化学ハンドブック”, p. 833 (1968) 技報堂
- 3) Segal, L., J. J. Greely, A. E. Martin, Jr., and C. M. Conrad, Text. Res. J., **29**, 786 (1959).
- 4) Siau, J. F., and J. A. Meyer, For. Prod. J., **16**, No. 8, 47 (1966).
- 5) Rosen, H. N., Wood and Fiber, **7**, 249 (1976).