木質材料の製造における水蒸気の働きとその応用[†]

佐々木 光*

Function of Water Vapor in Manufacturing Wood Composites and the Application

by

Hikaru SASAKI*

1 緒 言

木質材料の製造分野では、接着工程においてホットプレスを用いることが多く、したがって、工程内ではしばしば高温、高圧の水蒸気が発生しており、以前からその働きを積極的に応用したり、また、その弊害を避ける努力がなされてきた。たとえば、木質ボードの熱圧成板工程において、予め原料マットの上下表層の含水率を高めておき、熱圧時の表層から内層へ水蒸気の移動を促進し、内層の温度上昇を早める、いわゆるスチームショック法は水蒸気の持つ大きな熱容量の巧みな活用例として知られている¹⁾。また、熱圧中の木質要素が高温になり、吸着水を水蒸気として脱離するとき、要素の温度と圧縮圧の環境に応じて、要素内の細胞壁に異常な流動現象が起こり、細胞が非破壊状態で空隙の少ない形に変形し、圧密層を形成する現象も、中比重ファイバーボード(MDF)の製造分野では積極的に活用され、曲げ剛性の高い、表面性の良いボードの生産に役立てている。この現象は、木材の水分非定常状態におけるレオロジー特性として科学的にも興味深い現象である。

しかし、一方では、木質ボードをホットプレスから取出す際、ボード内部に閉じ込められた高圧水蒸気が爆発的に膨張して、ボード中央層のへき開(いわゆるパンク)を起こすマイナスの現象が存在する。この現象は木質ボードの製造に常に付きまとう宿命的な問題であり、これを回避するための手段として、予め原料を異常なまでに乾燥することが行なわれ、そのために、プレス後のボードに再び水を与えて調湿するという不合理な工程が必要である。

20年程前にカナダにおいて、ホットプレス中の材料マットに熱板表面から高圧水蒸気を噴射して、内部温度を急速に上昇させる試みが行なわれた²⁾。このいわゆる蒸気噴射プレス法は、上に述べたスチームショック法の延長に位置する技術であるが、厚さの大きいボードの熱圧時間を飛躍的に短縮できることの他に、得られたボードの比重分布が均一なこと、および寸法安定性が優れていることなどの利点があるため、現在までに実用化に必要な多くの研究がなされてきた³⁾⁻²⁴⁾。

それらの研究の主なものは次のようなものである。

- (1) 蒸気噴射プレス法における材料マット内の熱と水分の移動経過^{3),4)}
 - (2) 蒸気噴射条件と原料要素の寸法・形状がボードの熱圧時間と材質に及ぼす影響^{7),8),11)-14)}
 - (3) 高圧水蒸気雰囲気内における木材接着剤の硬化過程および木材基質の化学的組成の変化^{5),6),14),15)}
 - (4) 木質セメントボードの急速硬化に対する蒸気噴射プレス法の応用¹⁷⁾⁻²⁰⁾
 - (5) 蒸気噴射式連続プレスの開発^{9),10),13),16)}
 - (6) 蒸気噴射プレスのLVL製造への適応²¹⁾⁻²⁴⁾
- などである。

しかし、これら諸研究が盛んに行なわれた最近の10年ほどの間に、木材化学の研究分野では、高圧水蒸気による木材の爆砕処理に関心が集まり、処理の前後における木材基質の化学的組成と結合の消長が詳細に研究された²⁵⁾⁻²⁸⁾。また、木材の横方向の圧密化処理に関しても、時を同じくして多くの研究者が興味を持ち、その変形の永久固定に関する水蒸気の役割についての知見が深められた²⁹⁾。このように、これら諸研究がそれぞれ異なる分野において、偶然にも時を同じくして、木材の基質に対する高圧水蒸気の働きという同じテーマを研究するという共時性に恵まれ、木質ボードの製造における水蒸気の働きとその応用の研究は、従来現象的にのみ知られていた多くの事柄を科学的に理解できるようになってきた。

ここでは、木質ボードの製造における水蒸気の働きについて、これら関連する諸研究の成果を参考に科学的な解釈を試み、また、若干の応用例を示した。

2 木材基質に及ぼす水蒸気的作用

木質ボードの製造過程で、パーティクル・マットを蒸気噴射プレスで熱圧した場合、2つのパーティクルの重なる部分では木材基質が圧密化され、そこに発生した応力は高圧水蒸気存在により緩和され、その圧縮変形はある程度永久固定される。しかし、最近までは、このような条件で変形を受けている木材の基質の化学的組成がどのように変化しているかといった情報は皆無であった。もし、そこに化学的組成や結合の変化が発生してい

† 原稿受理 平成7年7月10日 Received July 10, 1995

* 正 会 員 秋田県立農業短期大学木材高度加工研究所 〒016 能代市海詠坂, Institute of Wood Tech., Akita Pref. College of Agriculture, Kaieizaka, Noshiro, 016

るならば、それらはおそらく圧縮変形の固定に関与しているであろう。

棚橋とカーリーナはポプラのチップを 200°C 前後の水蒸気で爆砕処理し、その前後におけるリグニン成分の構造を比較した。²⁶⁾ その結果、高圧水蒸気処理により、リグニンは種々の低分子化合物に分解していくが、その過程で低分子化した化合物は、しばしば、気まぐれなラディカル反応によって、爆砕以前には見られなかった新しい結合を持つ化合物を作っていることを明らかにした。興味あることには、このような化学反応は水が蒸気の状態のところで生じ、過飽和による凝結水など液体の水が存在するところでは起こらなかった。また、棚橋はセルロースについても、高圧水蒸気処理によって、ミクロフィブリルの結晶の幅が明らかに増加することを示し、後に木材基質の変形の永久固定にセルロースの結晶化も重要な因子であるとの見解を発表し、レーヨン繊維によるモデル実験でそのことを証明している。²⁸⁾ この実験では、折り曲げられ、高圧水蒸気で処理されたレーヨン繊維は長時間の煮沸でも折られたままの形状を保った。このことは高圧水蒸気処理でセルロース間に新しい水素結合が起こっていることを示すものである。

最近になって、気乾状態のスギの単板を、気密状態が保てるようにパッキングを用いて、200°C のホットプレス内で、元の厚さの 1/2 以下に圧縮し約 10 分間保つと、単板の圧密状態は半永久的に固定され、長時間の煮沸でも厚さは全く回復しないことが示された。²⁹⁾ また同時にこのような圧密状態は単板が飽水状態など自由水を多く含む場合には、むしろ固定が困難なことも分かった。

以上の知見を総合すると木材の基質の変形を半永久的に固定する条件は次のようにまとめることができる。

(1) 不飽和の高温（高圧）水蒸気処理が木材の成分に及ぼす影響を高分子化（または結晶化） P_w 、分解 D_w 、分解物の再結合 R_w に分けて理想化して示すと Fig. 1 のようになる。すなわち、ヘミセルロースやリグニンなどでは相対的に高分子化よりも分解が進み、生じた低分子化合物の一部は気まぐれなラディカル反応で他の成分に結合する。また、セルロースなどでは相対的に分解よりも高分子化や結晶化が進展する。

(2) このような化学成分の変化は次のように変形を半永久的に固定する。すなわち、(a) 成分の分解によって応力が緩和し、変形回復のための機動力が減退する。(b) 低分子分解成分の気まぐれな再結合は変形回復の動きを悪くする。(c) 変形した状態で高分子化や結晶化が起こると回復は鍵のかかった状態となる。

(3) 水蒸気が不飽和あるいは過加熱状態である必要理由は、水蒸気が木材成分と接触したとき凝縮して働きの鈍い水になり、水蒸気と木材成分の接触をブロックして反応の進展を阻害することを避けるためである。

(4) 不飽和水蒸気で処理された木材の基質の強度や剛性は、およそ図の中の曲線 S_w のように表現されるであろう。この曲線の形は木材が生物劣化や火災にあわず、歳月とともに、いわゆる「からし」状態が進み、いった

ん硬くなった後、老化して行く経過と類似している。小原によれば、奈良県の気象条件では年月と共にいったんヤング率などは上昇し、それが元の値まで低下してくるのは、およそ 1000 年後であるという。³¹⁾ 図において、一般に木材の基質が蒸気処理で強くなっている間に変形の固定はまだ十分ではないようである。この状態では完全に固定するには熱硬化型の樹脂を併用する必要がある。

3 接着剤に及ぼす水蒸気的作用

蒸気噴射プレスで木質ボードを製造する場合、木質要素の表面に添加された接着剤もまた高圧水蒸気に暴露されることになる。暴露の開始点で接着剤の分子量が小さいことを除けば、高圧水蒸気の下における接着剤の化学的挙動は木材基質のそれと同じように考えられる。つまり、水蒸気処理時間と共に高分子化が急速に進み、短時間で高分子化の可能な量のほとんどが完了する。しかし、一方で、高分子化したものは順次高圧水蒸気的作用で分解し、より低分子の断片化合物を生成する。そしてこの断片化合物の一部は気まぐれなラディカル反応によって他の化合物に結合する。接着剤は元来、高分子化するために用意された分子なので、初期には高分子化が主導的に進み、組成の大半が一気に高分子化してしまう。分解の方は初めは徐々に進むので、それが現象として現れるのは、組成の大半が高分子になった後である。

Fig. 2 はこの経過を理想化して示したものである。(a) と (b) はそれぞれ高圧水蒸気で分解されやすい接着剤と分解され難い接着剤を想定した図である。前者はたとえば尿素樹脂接着剤、後者はイソシアネート系接着剤などである。尿素・メラミン共縮合樹脂接着剤などはこれらの中間の性質を示している。高圧水蒸気の下ではフェノール樹脂は含水ポリマーを形成するので挙動が複雑である。接着剤の性能はこれらの図の中の曲線 S_A で示される。最初はいずれの樹脂も急速に硬化するが、(a) 図では分解が徐々に盛んになるので、全部が硬化する前に劣化が現れ、比較的短時間のうちに $S_A=0$ 、すなわち樹脂は完全に液状の低分子化合物に分解されてしまう。これに比べ

Fig. 1. Idealized polymerization (P_w), decomposition (D_w) and recombination (R_w) of wood components under high-pressure steaming.

(a) Nondurable adhesives or at higher temperature.
(b) Durable adhesives at lower temperature.
 S_A : Sum total state.

Fig. 2. Idealized polymerization (P_A) decomposition (D_A) and recomposition of adhesives under high-pressure steaming.

て(b)図では分解速度が非常に遅いので、 S_A 曲線は長時間安定した高い水準を保っている。木質ボードを蒸気噴射プレスで成板する場合、耐久性の低い接着剤((a)図)を用いると、圧縮時間の許容範囲が狭く、圧縮時間の選択が困難であるのに比べ、(b)図の耐久性の高い接着剤では、その許容範囲が広いことがわかる。

Fig. 3はこれらのことを実証するために用いられた実験装置である。装置はA-E 5つのバルブで仕切られた反応セル7と液体窒素供給用ボンベ3からなる。接着剤各1グラムを口の緩いテフロン袋に入れ、反応セルの中に置き、バルブを操作して左端2から所定温度の高圧水蒸気を反応セルの中に導びき、所定時間高圧に保った後、バルブを操作して反応セル内の高圧水蒸気と液体窒素を入れ換えて接着剤の反応を凍結した。同じ実験を温度と時間と接着剤の種類を変えて繰返し、得られた硬化物の硬さと化学構造の変化を調べた。

一例として尿素樹脂接着剤とメラミン・尿素共縮合樹脂接着剤の硬さと反応時間の測定結果をFig. 4に示す。図の縦軸は常圧の下で加熱のみにより硬化させた同種の樹脂接着剤硬化物の硬さを100とした場合の比率、横軸は蒸気噴射時間である。これらの曲線はFig. 2(a)および

Fig. 3. Apparatus for curing adhesive under high steam pressure.

Fig. 4. Relationships between steam-injection time and hardness ratio to the control resins cured at the same temperature under atmospheric pressure.

(b)の曲線 S_A の挙動をよく表している。同じ方法で得たサンプルを用いて FT-IR, ^{13}C CP/MAS NMR, 溶媒抽出および動弾性率の測定を行なった。その結果、高圧水蒸気噴射の下における各種接着剤の化学的变化およびその経過が明らかになった¹⁵⁾。一例として、Fig. 5に熱板プレスと蒸気噴射プレスの両者によるフェノール樹脂接着剤の加熱硬化過程の IR スペクトルの変化を示す。両者を比較すると、蒸気噴射の場合は熱板の場合に比べて、全ての変化が急激に起こるが、その後、反応がある程度で平衡となり、熱板の場合のように徐々に最後まで進行することがない。また、メチレンエーテル結合は早期に消失し、再び現れることがない。今1つの例を示すと、イソシアネート系樹脂の接着剤 IR スペクトルの変化については、Fig. 6に示すように、MDIの持っているベンゼン環の吸収 1600 cm^{-1} に対するイソシアネート基の吸収 2278 cm^{-1} の比率が熱板プレスと蒸気噴射プレスの場合で著しく異なり、蒸気噴射では MDI の反応が促進されていることが分かる。その他の測定結果や他の接着剤についての結果を基に総合的に判断した結果、高圧水蒸気の下における木材接着剤の硬化過程は、およそ次

のように判断される。¹⁵⁾

(1) フェノール樹脂は熱板の場合と異なり、数分である程度まで硬化するが、そこで平衡状態となり、それ以上蒸気噴射を続けても、完全に硬化が完了することはない。この反応はエーテル結合の消失を伴うものである。

(2) 硬化剤を添加した尿素樹脂の場合、樹脂は急速に硬化するが、蒸気噴射を続けると、加水分解などが顕著になるため、第3アミドなどの環状構造を持った低分子分解物が生成される。

(3) メラミン樹脂の場合、熱板プレスで硬化させるよりも極めて短時間に硬化し、高压水蒸気の下でも安定なトリアジン環構造を作るので、硬化した樹脂は分解し難い。

(4) イソシアネート系接着剤の場合、熱板硬化では硬化物の中にいつまでもイソシアネート基が残っているのに対し、蒸気噴射では数分後に全く消失していることから、イソシアネート基は効果的に水蒸気と反応し、完全な樹脂硬化物を形成し、しかも、その硬化物は高压水蒸

気の下でも安定なので分解し難い。

4 木質複合材料に及ぼす水蒸気的作用

蒸気噴射プレスを用いて、パーティクルボード、MDFなど木質複合材料を製造するときには、これまでに述べた高压（高温）水蒸気が木材基質に及ぼす作用と接着剤に及ぼす作用の2つは同時に、お互いに影響しながら進行するものと思われる。ボードの性質に及ぼすこれら両因子の相互作用については明らかではないが、接着剤が液状ならば木質要素がいかに強くても、ボードの強度はゼロであり、逆に、木質要素が完全に劣化してしまえば、いかに耐久性が高い接着剤を用いても、ボードの強度はゼロである。また、両者が最高強度で組合わされると、おそらく最も高い強度のボードが得られるであろうことを考えると、これら両因子がボードの機械的性質に及ぼす効果は、両者の積の形で表現できるかも知れない。Fig. 7はこのような考えの下に蒸気噴射プレスタイムと木質ボードの機械的性質の関係を理想化して示したものである。図の(a), (b)はそれぞれFig. 3(a), (b)に示した接着剤のグレードに対応している。そして、ボードの機械的性質 S_c は積 $S_w \cdot S_A$ の形で表現されている。図は蒸気噴射プレスを用いる場合、機械的性質の高いボードを製造するには、耐久性の低い接着剤より、高い接着剤を用いる方が蒸気噴射時間の選択範囲が広く、技術的に容易であることを示している。

Fig. 5. Infrared changes of PF resin during hot-plate heating (a) and steam-injection heating (b) at 160°C.

Fig. 6. Infrared changes of IC resin during hot-plate heating and steam-injection heating at 160°C.

(a) Nondurable adhesives or at higher temperature.
(b) Durable adhesives or at lower temperature.
 t_1 : Steaming time to perform the highest strength for wood composites.
 t_2 : Steaming time to perform the allowable strength and better stability for wood composites.

Fig. 7. Idealized mechanical performance of wood (S_w), adhesives (S_A), and wood composites (S_c) under high-pressure steaming.

図において、たとえば、ヤング率は蒸気噴射プレスタイム t_1 において最高に達し、その後、時間と共に低下するが、寸法安定性は Fig. 1 の R_w で示される木質元素内の分解物の再結合や成分内の水素結合の増加などに伴って改善されていく。この両者は二律背反の関係にある。したがって、プレスタイムの選択は、使用目的に応じた機械的性質と寸法安定性のバランスで決めることになる。たとえば、機械的性質を 30 % 犠牲にしても、できるだけ寸法安定性のよいボードが欲しい場合は、図中の t_2 がプレスタイムとなる。図(b)の t_2 は図(a)のそれより長いから、それだけ寸法安定性が良い。つまり、耐久性のよい接着剤を用いた方が、蒸気噴射プレスの場合には有利なのである。

接着剤にイソシアネートを用い、通常のホットプレス条件で MDF を製造する過程で、高圧水蒸気を板面から噴射注入し、曲げ強度 MOR と厚さ膨張率 TS に対する蒸気噴射時間の影響を調べた結果を Fig. 8 に示す。用いた木質要素がファイバーなので、高圧水蒸気の影響を受けやすく、強度のピークがかなり早く現れる傾向があるが、Fig. 7 で述べた論理と比較的良好一致を示している。

最近、このように、高圧水蒸気を応用し、熱圧時間の短縮と材料の圧密変形の永久固定、あるいは材料としての寸法安定性の向上を目的とした研究が見られるようになってきた。その一つは厚みの LVL 強化木に関するものである。地下鉄や鉄道の切り替えポイント、鉄橋などに依然として用いられている木質枕木が、その用途としてあげられる。実験では、スギのロータリー単板(厚さ 2.7 mm)を、イソシアネート系接着剤を用いて、23 プライ、長さ 300 mm、幅 90 mm の LVL 強化木を作り力学的性質と促進劣化試験における厚さの膨張率を測定している。高圧釜の中にプレスを設置して、高圧蒸気を充満させた後プレスの圧力を上げて、元の厚さの約 60 % に圧縮している。Fig. 9 は水中浸せき→乾燥→温水浸せき→乾燥→煮沸→乾燥の促進劣化試験における厚さの変化を示している。結果は高温の蒸気は低温の蒸気より高い寸法安定性を与えており、単板を予め低分子量のフェ

ノール樹脂で処理しておく寸法安定性が一層良いことが分かる。

5 おわりに

以上のように、木質材料の圧縮成形を積極的に高圧水蒸気の下で行なうことにより、その圧密化された部分の変形を固定し、寸法安定性を高める試みは、今始まったばかりである。ここでは、その場合に材料内部でどのような化学変化が起こっているのか、また、それらを応用し、強度と寸法安定性の優れた木質材料を製造するには、今後何が明らかにされなければならないか、などの諸点について最近の研究成果を基に考えを整理した。木質材料の開発分野で研究をしておられる方々の参考になれば幸甚である。

[Legend]

Steam temperatures	Adhesives	Compressive ratios
● : 180°C	IC	37/62 mm
▲ : 160°C	IC	37/62 mm
■ : 160°C	IC	37/62 mm
◆ : 160°C	IC	PiF resin impregnated 37/62 mm
		MiF resin impregnated

[Note] Number on X-axis show; 0, 2, 11: Owendry condition; 1: Water-soaking at 25°C for 24 hrs; 3: hot water soaking at 70°C for 4 hrs; 5, 7, 9: Boiling for 4 hrs; 4, 6, 8, 10: drying at 60°C for 24 hrs.

Fig. 9. Thickness swelling of 37 mm-thick compressed LVL in accelerated aging tests.

Fig. 8. MOR and thickness swelling of isocyanate-bonded MDF as a function of steam-injection time.

参考文献

- 1) 佐々木 光, 川井秀一, 材料, **37**, 79 (1988).
- 2) K. C. Shen, Forest Prod. J., **23**, 21 (1973).
- 3) T. Hata, B. Subiyanto, S. Kawai and H. Sasaki, Wood Sci. and Technol., **23**, 361 (1989).
- 4) T. Hata, S. Kawai and H. Sasaki, Wood Sci. and Technol., **24**, 65 (1990).
- 5) B. Subiyanto, S. Kawai, M. Tanahashi and H. Sasaki, Mokuzai Gakkaishi, **35**, 419 (1989).
- 6) B. Subiyanto, S. Kawai and H. Sasaki, Mokuzai Gakkaishi, **35**, 424 (1989).
- 7) 畑 俊充, バンバンスピヤント, 川井秀一, 佐々木 光, 木材学会誌, **35**, 1080 (1989).
- 8) 畑 俊充, バンバンスピヤント, 川井秀一, 佐々木 光, 木材学会誌, **35**, 1087 (1989).
- 9) 佐々木 光, 川井秀一, バンバンスピヤント, 沢田 豊, 松本正毅, 木材工業, **45**, 409 (1990).

- 10) B. Subiyanto, S. Takino, S. Kawai and H. Sasaki, *Mokuzai Gakkaishi*, **37**, 24 (1991).
- 11) R. L. Geimer, *Proc. 16th WSU Inter. Symp. on Particleboard*, p. 115 (1982).
- 12) R. L. Geimer, *USDA Res. Paper FPL*, p. 546 (1985).
- 13) R. L. Geimer and E. W. Price, *Proc. 20th Particleboard/Composite Materials Symp., WSU*, p. 367 (1986).
- 14) H. Sasaki, S. Kawai and T. Hata, "Current Japanese Material Research Vol. 11, Recent Research on Wood and Wood-Based Materials", p. 43 (1993) Elsevier.
- 15) K. Umemura, S. Kawai, H. Sasaki, R. Hamada and Y. Mizuno, *Proc. Inter. Adhesion and Adhesives Symp.*, (in print).
- 16) H. Sasaki and S. Kawai, *Wood Science and Technology*, **28**, 241 (1994).
- 17) Y. Kuroi, W. Nagadomi, H. Sasaki, S. Kawai and D. A. Eusebio, *Proc. 4th Inter. Inorganic-Bonded Wood & Fiber Composites Mat. Conf.*, (in print).
- 18) D. A. Eusebio, S. Kawai, H. Sasaki, L. F. Ma, Y. Kuroki and W. Nagadomi, *Proc. Inter. Symp. on Utilization of Fast-Growing Trees*, p. 130 (1995).
- 19) H. Sasaki, S. Kawai and L. F. Ma, *Proc. Inter. Symp. on Utilization of Fast-Growing Trees*, p. 162 (1995).
- 20) D. A. Eusebio, Y. Kuroki, W. Nagadomi, S. Kawai and H. Sasaki, *Mokuzai Gakkaishi*, **41**, 309 (1995).
- 21) S. Kawai, H. Sasaki, Q. Wang, Y. Yanagawa, M. Kondo and F. Shirai, *Proc. Inter. Symp. on Utilization of Fast-Growing Trees*, p. 589 (1995).
- 22) S. Kawai, Q. Wang, H. Sasaki, M. Tanahashi and C. Ohta, *Mokuzai Gakkaishi*, **39**, 550 (1993).
- 23) Y. Yanagawa, S. Kawai, H. Sasaki, Q. Wang, M. Kondo and F. Shirai, *Mokuzai Gakkaishi*, **41**, 474 (1995).
- 24) Y. Yanagawa, S. Kawai, H. Sasaki, Q. Wang, M. Kondo and F. Shirai, *Mokuzai Gakkaishi*, **41**, 483 (1995).
- 25) T. Sawada and Y. Nakamura, *Proc. Energy Conversion and Utilization with High Efficiency*, p. 1554 (1993).
- 26) M. Karina, *Doctor Thesis (Agric.)*, Kyoto University (1993).
- 27) 棚橋光彦, 京都大学農学博士学位論文 (1989).
- 28) 棚橋光彦, *木材工業*, **47**, 250 (1992).
- 29) 井上雅文, 門河倫子, 西尾治郎, 則元 京, *木材研究・資料*, 29号, p. 54 (1993).
- 30) 岡本広志, 佐野誠二, 川井秀一, 岡本 忠, 佐々木 光, *木材学会誌*, **40**, 380 (1994).
- 31) 小原二郎, 梶田 茂編, "木材工学", p. 311 (1961) 養賢堂.