ホルマール化処理木材

湊 和也*, スレイマン・ユスフ **

1. はじめに

近年、木材の化学的あるいは物理的な加工技術が、何かと注目を集めているようである。これは、とくに建築関係で、木質材料が高い評価を受けるようになり、そこで用いられる材料が、従来の素材の木材から、LVL、OSB あるいはMDF などの、いわゆるエンジニアリングウッドと呼ばれる、各種の木質系新素材に移行し、ここに高性能化、高付加価値化の手法として化学加工、物理加工に関わることが多くなったためと考えられる。現時点では、実用に移されている技術は多くはないが、研究に携わっている者にとって希望のもてる状況であると言える。ところで、各種の加工技術の中には、基本的な原理は従来と大きく変わらないものの、上述のような周囲の状況の変化が実用化を促したケースや、実用化が現実味を帯びたものとして見直されているものが少なくない。ホルマール化もこの例にもれず、決して目新しい化学加工の手法ではない。ここではホルマール化にとって周囲の情勢がどのように変化してきたか、またこの状況変化に対してどのように取り組みがなされているのか、と言った観点からホルマール化を概説することにする。

2. ホルマール化とは

“ホルマール化”という用語は、木材関係だけでなく繊維関係でも一般的に用いられる。しかし外国の文献で、それに相当する言葉が使われることはほとんどなく、著者自身も英語の文献でただ一度“Formalization”という使い方を見たことが

あるだけである。しかし、この単語も化学用語としては現れてこないし、英和辞典をひくと、形式化あるいは礼化という意味になってしまい、注釈なしで使うには抵抗がある。ホルマール化という呼び方は、おそらく“ホルムアルデヒド”による“アセタール化”を意味する合成語として用いられ始めたのであろう。現在では対象物がセルロース繊維やポリビニールアルコール繊維、あるいは木材などのいずれであれ、ホルムアルデヒドによってアセタール結合をつくる反応を、一般にホルマール化（あるいはホルマル化）と呼んでいる。

ところで、アセタール化とは、アルデヒド(I)が2分子のアルコール(II)と反応して、(III)で表される構造をもつ化合物をつくる反応を言う。

セルロースのホルマール化は、上式のRCHOがHCHO、すなわちホルムアルデヒドに、またR'OHがセルロースに対応する、まさしくアセタール化である。アセタール化が、隣合うセルロース鎖の水酸基間で起こるならば、セルロース分子鎖間に架橋が生じる。セルロースは木材の主要構成成分であることから、木材中でも同様の反応が起こっているものと考えられるし、またリグニンのフェノール性水酸基との間にも同様の結合が生じていることが予想される。

水酸基が反応にあずかる結果、遊離の水酸基が減少し、吸湿性が低下するという点だけに着目すれば、ホルマール化はアセチル化をはじめとする疎水性の基による置換と類似している。しかしな

* 京都大学農学部

** 京都大学木質科学研究所

がら、単に遊離の水酸基が減少するだけでなく、セルロース鎖間に架橋構造が形成されることや、反応が非膨潤の状態で行われることから、ホルマール化では他の処理とは大きく異なる物性が現れる。

3. 繊維加工におけるホルマール化と木材のホルマール化

繊維加工の領域におけるホルマール化について記述するのは本来の主旨ではないが、この領域の研究が木材加工におけるそれに先行していることから、まず繊維加工でのホルマール化の発展の歴史を中心に簡単に振り返っておくことにする。

ホルマール化は今世紀の初頭にフランスで特許が出願されている¹⁾。この時の内容は、レーヨン繊維の湿潤強度の向上が主目的であった。しかし、このことを目的とした試みが実際にどれだけ行われたかは定かでない。その後、レーヨンやもめんなどセルロース系繊維のパーマネントプレス加工あるいは防皺（しわ）加工へと、その用途が変化し、とくに1950年代から60年代にかけては、あらゆる角度からの研究が行われた。最近では遊離ホルムアルデヒドの人体に及ぼす影響が懸念され、低ホルムアルデヒド系²⁾あるいは非ホルムアルデヒド系³⁾の処理法の開発がはかられてきている。しかし、ホルマール化が繊維加工において、すでに過去の技術となったとは言え、新たに開発された繊維加工技術も基本的には、ホルマール化に関する多くの知見の蓄積の上に発展したことは否めない。

ホルマール化によって木材の寸法安定性が得られることに最初に着目したのはTarkowら⁴⁾である。それ以来、木材のホルマール化は繊維加工の領域での研究とも関連して進展し、今日もなお、木材あるいは木質材料の材質改良のための興味ある手法として、その可能性が追究され続けている。このように繊維加工におけるホルマール化と木材のホルマール化は相前後して発展し、手法的には共通点も多いが、目的とする性能に大きい相違があり、このことがそれぞれの領域におけるホルマール化の今日の存亡に反映している。

先にも述べたように繊維加工におけるホルマール化は、繊維のパーマネントプレス加工や防皺性の向上が目的であり、他方木材のホルマール化は寸法安定性の改善が本来の目的である。いずれもセルロースの水酸基間に架橋結合を作るという点においては同じである。しかし、肌触りや風合いを重視する繊維の場合、架橋形成による吸湿性の低下は望むべき変化ではなく、繊維にとって必要なのはむしろ力学的性質の変化である。いったんつけた折り目がとれにくい、あるいは皺になりにくいというのは、個々の繊維が剛直になったことの現れであり、弾性が増したことにほかならない。もっとも、裏を返せば繊維のしなやかさを失うことであり、決して好ましいことではない。したがって、ホルマール化は繊維にとっては、あまりにも特質を損なうことの多い方法であり、遊離ホルムアルデヒドの有害性を云々するまでもなく、繊維加工からは葬り去られる運命にあったと言える。現在では、ホルマール化に代わって肌触りや風合いを保ちながら防皺性を得る方法が開発され、我々も身近に恩恵に浴しているはずである。

これに対して、木材のホルマール化では状況は多少異なる。すなわち、吸湿性の低下は寸法安定性の向上につながり、望ましい変化である。もっとも、建築用内装材として用いられる場合、居住性の観点から吸・放湿機能の低下は好ましくないという見方もあるが、そのことが問題になるほど完全に吸・放湿性が低下する訳ではない。また従来、ホルマール化木材ではあまり重要な変化とは認められていなかったヤング率の向上などの力学的な物性変化も、音響材料として見た場合、大変興味深いことが近年知られてきた。さらに繊維関係ではほとんど無意味な、耐朽性や耐蟻性が得られることも、依然としてホルマール化が木材の化学処理にとっては興味ある処理法の一つである理由であろう。

4. ホルマール化による寸法安定化効果

ホルマール化の一つの大きな特徴は、わずかな重量増加で吸湿性、寸法安定性、振動特性などの

物性が劇的に変化することである。Stammら⁵⁾によると、60%以上の寸法安定性(抗膨潤能または抗収縮能)を得るのに、ホルマール化では数%の重量増加で十分であるが、アセチル化では約15%以上、フェノール樹脂処理では25%以上の重量増加をとまうと言われている。これは寸法安定性の機構が処理により様々であることに基づいている。Norimotoら⁶⁾は各種の化学処理を模式的に表わしており、大きく分類すると、ホルマール化などの架橋性の処理、アセチル化に代表される疎水性基による置換、ポリエチレングリコール処理のような、細胞内腔の充填処理となる。気相で起こるホルマール化は木材の乾燥状態を固定する、唯一ともいえる方法であり、処理による寸法の増大はほとんどなく、また水浸せきに対する膨潤もきわめて小さい。つまり、ホルマール化では非晶領域の反応にあずかる水酸基どうしが最も接近した状態で架橋結合をつくるため、水酸基を疎水化する効果だけでなく、水の浸入を物理的にブロックする効果(水分子が水素結合を切り広げながら内部表面に到達することを妨げる)により寸法安定性が得られる。このことが、わずかな重量増加で大きい吸湿性の低下や寸法安定性の向上をもたらすゆえんである。

実際にホルマール化によってどの程度の寸法安定性が得られるかを、処理方法や条件との関連で表-1にまとめた。この中で、Stammの方法⁷⁾は、閉じた容器中に試片とパラホルムアルデヒドを減圧封入し、容器全体を120°C以上で加熱するもの

で、触媒としては処理前に塩化亜鉛を水溶液から含浸しておくのが最も有効であるとされている。この方法は系全体が減圧下に保たれるため、パラホルムアルデヒドの気化を容易にし、また発生したガスが木材内部に拡散しやすいことに特長がある。一方、後藤ら⁸⁾は触媒として塩化水素を用い、反応容器中であらかじめ試片に吸着させた後、別の容器でパラホルムアルデヒドの加熱により発生したホルムアルデヒド蒸気を導く、という方法をとっている。この場合、反応温度の低下が可能となるが、減圧注入の形をとらないため、試片内部への反応の進行には長時間を要する。古谷⁹⁾は、金属の塩化物を触媒とする点、および減圧下で処理を行う点でStammと類似しているが、触媒を含浸するのではなく、パラホルムアルデヒドと混合して、反応系内に置くという方法をとっている。しかし、一般にこれらの塩化物は蒸気圧が低いため、触媒作用が弱いのが欠点である。塩化水素あるいは塩化物を触媒としたこれらの方法は、共通して強度低下が大きく、有機酸など、他の触媒も検討されているが、概して強度低下の小さい触媒は寸法安定化効果も小さいのが常である。

Burmester¹⁰⁾はあらかじめ γ 線を照射することにより木材の反応性を高めた後、無触媒でホルマール化することを試みた。しかし、この場合も強度低下は必ずしも小さいとは言えず、一般的な適用には至っていない。

これら1960年代後半までの研究を一步進めたのは、繊維関係で見いだされた、二酸化イオウ触媒

表-1 おもなホルマール化の処理方法及び条件と得られる寸法安定性

反応系	触 媒	温度(°C)	時間(h)	抗膨潤能(%)	引用
密閉(PFA)	ZnCl ₂ (含浸)	120~180	~48	max. 90	(7)
開放(PFA)	HCl(前吸着)	95	20	70~75	(8)
密閉(PFA)	NH ₄ Cl(混合)	50~120	1~8	max. 80	(9)
密閉(PFA)	γ 線前照射	100	24		(10)
密閉(PFA)	SO ₂ (共存)	80~120	1~15	ca. 70%>	(11)
密閉(TETOX)	SO ₂ (共存)	120	24	ca. 70%	(13)

PFA: パラホルムアルデヒド, TETOX: テトラオキサン

表-2 各種無処理ボード類¹⁾及びホルマール化MDF, パーティクルボードの吸水試験における厚さ方向及び面方向(括弧内)の膨潤率²⁾

	冷水浸せき (室温, 1日)	温水浸せき (70°C-2h)	煮 沸 (2h)	再全乾
〈MDF〉				
無 処 理	19.0 (0.55)	33.2 (0.55)	— ³⁾	—
ホルマール化 ⁴⁾	7.4 (0.34)	11.8 (0.38)	18.4 (0.48)	5.1 (-0.18)
〈パーティクルボード〉				
無 処 理	18.7 (0.75)	41.4 (1.10)	— ³⁾	—
ホルマール化 ⁴⁾	4.6 (0.36)	7.7 (0.46)	12.1 (0.63)	4.8 (0.17)
〈合 板〉				
無 処 理	5.0 (0.47)	6.2 (0.54)	7.5 (0.62)	-2.4 (-0.28)

1) MDF, パーティクルボード, 合板はいずれも尿素樹脂接着剤使用

2) ホルマール化の場合, 処理後の全乾寸法を基準とした

3) 無処理MDFとパーティクルボードは煮沸以降測定不能

4) SO₂を触媒とし, 120°Cで24時間ホルマール化

の適用である。Stevens¹¹⁾は二酸化イオウを木材のホルマール化の触媒として用いることにより, 小さい強度低下で高い寸法安定性が得られることを報告した。著者らは, 従来のパラホルムアルデヒドに代わって, ホルムアルデヒドの環状重合体である, トリオキサン¹²⁾やテトラオキサン¹³⁾をホルムアルデヒド蒸気の発生源とし, 二酸化イオウを触媒として, Stevensらと同様の閉鎖系でホルマール化を行い, 同程度の寸法安定性で比較して, 従来の触媒よりも強度低下が小さいことを認めた。

ホルマール化における最近の動向の一つはMDFやパーティクルボードへの応用である。過去にもパーティクルボードへの適用が試みられた例はあるが, 今日では, 合板の代替材として木質ボード類の高性能化の要求が, 以前にもまして高まっていることもあり, 実用化への期待は大きい。ボード類の高性能化にホルマール化が適している最大の理由は, 処理が気相で起こり, 一般に乾式法で製造されるボード類にとって, 製造工程の中に処理工程の組み込みが可能となり, 省エネ, 低コストにつながるためである。著者ら¹⁴⁾の実験によると, 尿素樹脂を用いて製造されたMDFおよびパーティクルボードをホルマール化した場合, 冷水浸せきに対する抗膨潤性は厚さ方向及び面方向

のいずれにおいても, タイプⅡの合板に匹敵する値が得られた(表-2)。しかしながら, 内装材や床材への適用を考える場合, ホルムアルデヒドの放散の問題や処理工程に関わる問題など, 解決しなければならない課題は多い。

5. ホルマール化木材の耐朽性, 耐蟻性及び耐候性

ホルマール化は本来, 耐朽性, 耐蟻性, 耐候性の付与を目的とした処理ではないが, 処理により腐朽菌の生育条件が変わることや, シロアリに対して忌避効果を与えることは想像に難くない。木材の耐朽性に及ぼすホルマール化の効果を表-3に示す。それによると, 針葉樹(スギ)では, カワラタケ, オオウズラタケによる腐朽試験, 及び土壤埋設試験のいずれに対しても処理の効果は大きく, とくにカワラタケ及び土壤埋設では軽度の処理で重量減少がほとんど認められなくなった。一方, 広葉樹(ブナ)では針葉樹に比べると全般的に耐朽性は低いが, カワラタケと土壤埋設に対する効果は顕著であった¹⁵⁾。

表-4はホルマール化木材のイエシロアリ及びヤマトシロアリを用いた強制食害試験による重量減少を示す¹⁵⁾。重量減少率が示すように, ホルマー

表-3 ホルマル化木材及びMDFの耐朽性試験による重量減少率¹⁾

	抗膨潤能 (%)	重量減少率 (%)		
		オオウズラタケ	カワラタケ	土壌埋設
《スギ》	Control	35	45	25
	27	9	0	0
	49	0	0	0
	59	0	0	0
《ブナ》	Control	28	66	23
	12	21	49	22
	34	19	19	10
	44	13	4	2
《針葉樹MDF》	Control	8	19	30
	2	7	5	24
	50	8	4	11
	66	14	7	13
《広葉樹MDF》	Control	3	69	22
	4	3	48	24
	27	4	8	13
	61	5	4	9

1) オオウズラタケ及びカワラタケは12週間後、土壌埋設試験は9週間後の重量減少率

表-4 ホルマル化木材及びMDFのシロアリ
強制食害試験による重量減少率¹⁾

	抗膨潤能 (%)	重量減少率 (%)	
		イエ シロアリ	ヤマト シロアリ
《スギ》	Control	39	3.8
	27	14	0
	49	11	0
	59	10	0
《ブナ》	Control	25	3.5
	12	22	2.1
	34	4	0.4
	44	2	0.1
《針葉樹MDF》	Control	38	2.9
	2	36	3.5
	50	15	2.2
	66	12	1.8
《広葉樹MDF》	Control	10	2.1
	4	8	0.6
	27	6	0.6
	61	4	0.3

1) イエシロアリは9週間後、ヤマトシロアリは3週間後の重量減少率

ル化は食害を完全に食い止めるものではない。食害試験におけるシロアリの生存率の推移からも、ホルマル化による耐蟻性の効果が、未反応のホルムアルデヒドなどによる殺蟻作用、あるいは忌避作用ではなく、むしろ消化機能の障害に基づいていることを示唆する結果が得られている。

MDFに対する生物劣化抵抗性についても検討を行った(表-3)¹⁶⁾。この場合、使用されるファイバーの樹種などで差が見られるが、全般的にはMDFが素材の木材に比べて高い耐朽性を有しており(接着剤として含まれるホルムアルデヒドのためと考えられる)、カワラタケ及び土壌埋設試験に対しては、ホルマル化による追加の効果が認められるものの、オオウズラタケに対する耐朽性は無処理とほとんど変わらなかった。耐蟻性に関しては、木材と同様、食害を抑える効果はあまり大きくないが(表-4)、シロアリの生存期間を短縮する効果は顕著であった。

以上は気相でホルマル化した場合の結果であるが、ホルマル化は液相で行われることもあり、

処理工程がきわめて簡単で、常温で反応が起こるため、処理時の材の劣化も小さく、繊維加工では液相処理が普通である。しかし、木材の場合、液相処理では寸法安定性が得られないことから、初期の研究を除いて液相で行われることはなかった。ただ耐朽性、耐蟻性に関して見れば、液相処理は気相処理には劣るものの、ある程度の効果は認められる¹⁵⁾。

ホルマール化木材の耐候性については、まだ十分な検討が行われていないが、処理後の変色を抑制する効果は明らかとなっている。ただし、処理の程度によっては処理の際に多少の変色があることを考慮に入れる必要がある。一方、材質面からみると、適度に処理された材では、風化による表面の毛羽立ちが軽減される傾向がみられる¹⁷⁾。

6. ホルマール化による音響特性の変化

繊維のホルマール化で、当初からその弾性を高めることに主眼が置かれていたのとは対照的に、木材のホルマール化による力学的性質の変化が、用途面から注目されるようになったのは、ごく最近のことである。量的にはわずかであるが、木材の重要な用途の一つに楽器がある。他の材料で代替できるものでもなく、木材にとってこれほど付加価値の高い用途は他にないと言っても過言でない。楽器用材の改質に対するホルマール化の適用も最近の大きい研究動向の一つである。

楽器用材では、その良しあしが振動特性に大きく支配されていることが明らかにされている¹⁸⁾。通常、振動特性の対象とされるのは動的な方法で測定されるヤング率（正確には比重で除した値、すなわち比ヤング率で評価される）と、その材料に与えられた振動の持続性の指標となる損失正接である¹⁹⁾。これらは、楽器に与えられた振動をいかに効率的に音としてのエネルギーに変換するかを決める重要な要因となる。前者、すなわちヤング率を高めることは他の処理でも可能であるが、多くの場合、重量増加を伴うため、比ヤング率はむしろ低下する。しかし、ホルマール化によって比ヤング率は約20%まで増大した（図-1）。後者、

図-1 振動特性に及ぼすホルマール化の影響
○: 繊維方向, ●: 半径方向

すなわち損失正接は楽器用材にとっては小さいこと、すなわち長く余韻が残ることが望ましいが、ホルマール化により無処理の1/2以下にまで低下した²⁰⁾。実際の楽器に対する有効性もバイオリンなどで確認されており²¹⁾、強度面での信頼性が得られれば実用化も近いものと思われる。

7. ホルマール化が強度性質に及ぼす影響

反応に二酸化イオウ触媒が用いられるようになって以来、強度劣化はかなり軽減されたが、ホルマール化は細胞壁の補強や細胞内腔の充填に足りるほどの重量増加を伴わないため、やはり強度低下は不可避である。木材でも、MDFでも一定の寸法安定性や音響特性の改良を引き出すためには、少なくとも20%程度の曲げ強さの低下は免れない^{13,14)}。これは現状におけるホルマール化の限界であり、このことを考慮した用途に適用される他ない。

曲げ強さだけでなく、ホルマール化による木材の力学的性質の変化が肯定的に評価されることは従来なかった。しかし、クリープ変形を抑制する効果などはきわめて大きいことが明らかとなっている^{6,22)}。図-2に示すように、応力下での湿度変動に対するクリープ変形は無処理やアセチル化木材に比べて著しく小さい。このことはフィブリル

図-2 湿度変動下における化学処理木材のクリープ挙動
 ---: 無処理, - · -: アセチル化,
 —: ホルマル化

間あるいは繊維間に架橋結合が生じていることを示唆する一つの証拠ともなっている。このような性質は棚板のように常時荷重がかかった状態での利用や、いったん与えられた圧縮あるいは曲げ変形などの固定²³⁾に適した物性である。前節でも述べたように、比重の増加を伴わずにヤング率が增大する性質や、与えられた振動を吸収しにくい性質などとともに、今後このような特性が生かされるような用途が見いだされるなら、ホルマル化は力学的な面からも興味深い処理方法となるであろう。

8. おわりに

昨今、“エコマテリアル”あるいは“環境にやさしい”と言ったキャッチフレーズのもとに木材の復権が叫ばれている。しかし、木材の化学処理にたずさわる者の立場からすると、木材をどのような方向に変え、どのような使い方をするのが環境にとってやさしいのか、大変難しいテーマである。ホルマル化をとってみても、より高い性能を引き出すことが、資源を有効に使い、ひいては森林を残すことにつながる、と考えるなら、環境にやさしいと言えなくもない。反面、ホルムアルデヒ

ドの放散はゆゆしい問題であり、何らかの処置を講じなければホルマル化そのものを否定することになりかねない。しかし、その対策に多大のエネルギーを消費するようでは意味がない。もっとも、ホルマル化以外では達成し得ない、有用な性能が得られるなら話は別であるが。上述のキャッチフレーズも、ユーザーに対するアピールとしてだけでなく、研究者自身が、省資源（木材だけでなく石油資源も含めて）、環境保全、高性能のバランスのとれた木材利用の観点から、研究内容を見直すための警鐘として受けとめるべきであろう。

ホルマル化の概要ならびに最近の研究の動向については他の機会にも報告してきており^{24,25)}、重複することも多々あったと思われるがご容赦いただくとともに、それらをも併せて参照していただければ幸いである。

引用文献

- 1) Eshalier, X.: French Patent, 374, 724 (1906).
- 2) 例えば, Frick Jr., J. G., et al.: Textile Res. J., **56**, 551-555 (1986).
- 3) 例えば, Welch, C. M.: Peters, J. G.: Textile Res. J., **57**, 351-356 (1987).
- 4) Tarkow, H.: Stamm, A. J.: J. Forest Prod. Res. Soc., **3** (2), 33-37 (1953).
- 5) Stamm, A. J.: Baechler, R. H.: Forest Prod. J. **10** (1), 22-26 (1960).
- 6) Norimoto M.; Grill, J.; Rowell, R. M.: Wood and Fiber Sci., **24** (1), 25-35 (1992).
- 7) Stamm, A. J.: TAPPI, **42**, 39-44 (1959).
- 8) 後藤輝男ほか: 木材研究, **20**, 1 (1958).
- 9) 古谷 剛: 木材工業, **22** (8), 367-370 (1967).
- 10) Burmester, A.: Holzforschung, **21**, 13-20 (1967).
- 11) Stevens, M.; Schalck, J.; van Raemdonck, J.: Int. J. Wood Preserv., **1**, 57 (1979).
- 12) 湊 和也, 保田理恵, 矢野浩之: 木材学会誌, **36**, 860-866 (1990).
- 13) 湊 和也, 保田理恵, 矢野浩之: 木材学会誌, **36**, 990-996 (1990).
- 14) Minato, K., et al.: Mokuzai Gakkaishi, **38**, 67-72 (1992).

- 15) Minato, K., Sulaeman, Y., Imamura, Y.,
Takahashi, M.: Mokuzai Gakkaishi, **38**, 1050
—1056 (1992).
- 16) Minato, K., Sulaeman, Y., Imamura, Y.,
Takahashi, M.: Mokuzai Gakkaishi, **39**, 190—
197 (1993).
- 17) 湊 和也, スレイマン ユスフ: 未発表データ
- 18) Ono, T., Norimoto, M.: Rheologica Acta, **23**,
652—656 (1964).
- 19) 田中千秋, 中尾哲也, 高橋 徹: 木材学会誌, **33**,
811—817 (1987).
- 20) 矢野浩之, 山田 正, 湊 和也: 木材学会誌, **32**, 984
—989 (1986).
- 21) Yano, H., Minato, K.: J. Acous. Soc. Am.,
92, 1222—1227 (1992).
- 22) Yasuda, R., Minato, K.: Wood Sci. Technol.:
印刷中.
- 23) Inoue, M., et al.: Bull. of the New Zealand
Forest Res. Inst., No. 176, 181—189 (1992).
- 24) 湊 和也: 木材工業, **47**, 102—107 (1992).
- 25) 湊 和也: 日本木材学会研究分科会報告書 (Vol. I,
3. スーパーウッド分科会), 1993, p. 34—41.
(1993. 10. 29受理)