水の浸透防止性を付与した 表面処理木材に関する研究

由井 浩^{*1}, 星 恵仁^{*2}, 梶原 祐一^{*2}, 生島 和正^{*2}

A study on surface treatments of woods for prevention from water penetration

Hiroshi YUI^{*1}, Keiji HOSHI^{*2}, Yuichi KAJIWARA^{*2}, Kazumasa IKUSHIMA^{*2}

Wood has various features such as lightness, stiffness, heat insulation, humidity adjustment, etc., and has been widely used as building materials, furniture and tools for a long time. However, it is easily penetrated by water. In this study, surface treatments of woods were carried out using sol-gel solutions containing a super absorbent polymer in order to reduce penetration of water into wood. It was found that the treated wood could well be prevented from water penetration. Moreover, we discovered that addition of TiO_2 fine particles in the sol-gel solution could not only reduce the water penetration property but also provide the excellent weight increase rate with a humidity rise to the surface treated woods.

By the results of SEM-EDX analysis, it was suggested that siloxane polymer structures were formed in at least 0.5mm thickness range from the surface of treated woods. And it was also suggested that there were hydrophobic parts in the siloxane polymer structures, which cause the reduction of water penetration to the surface-treated woods.

Keywords : Surface treatment, Woods, Sol-gel, Super absorbent polymer, Water penetration

木材は軽くて強く、断熱性に優れ、調湿性があり、工作しやすい特徴を有している。これらの特徴を活かして木材は古来より建材、家具、道具などに広く用いられてきた。しかし、木材は水が浸透しやすいという性質を有する。

そこで本研究では吸水性ポリマーを含むゾル・ゲル反応液を用いて木材の表面処理を行って木材への水の浸透を防止する検討を行った。

吸水性ポリマーを含むゾル・ゲル反応液で表面処理した木材は未表面処理木材と比較して水の浸透性が小さく、水を滴下した際の接触角が大きいことが認められた。また、吸水性ポ

* 1 早稲田大学理工学総合研究センター Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, 3-14-9 Okubo, Shinjyuku-ku, Tokyo 169-0072, Japan

* 2 武蔵エンジニアリング株式会社 Musashi Engineering Inc., 8-7-4 Shimorenjyaku, Mitaka-shi, Tokyo 181-0013, Japan

リマーと酸化チタン微粒子とを含むゾル・ゲル反応液で表面処理した木材は湿度上昇に伴う重量増加率が未処理木材とほぼ同等であることが明らかとなった。

SEM-EDX 分析の結果から、表面処理木材には少なくとも表面から深さ0.5mm までゾル・ゲル反応液が浸入してシロキサン重合体が形成されているものと推測した。形成されたシロキサン重合体には疎水性の部分が存在し、それが表面処理木材の水浸透防止性などの特性発現に結びついているものと推測した。

キーワード：表面処理，木材，ゾル・ゲル，吸水性ポリマー，水の浸透

1. 緒 言

木材は軽くて強く、断熱性に優れ、調湿性があり、工作しやすい特徴を有している。これらの特徴を活かして木材は古来より建材、家具、道具などに広く用いられてきた。特に夏季の湿度が高い日本では、木材は調湿性の長所が買われて家屋に大量に使われてきた。しかし、木材は水が浸透しやすいという性質を有する。木材への水の浸透を防止するために、パラフィンなどの疎水性有機化合物を含浸させたり、各種防水塗料を表面に塗布したりして水の浸透防止性を付与することが一般的に行われている。しかしながらこれらの方法では水の浸透防止性を付与することは可能であるが、調湿性は失われるために高度な用途への展開が制約されるのが実態である。

一方、金属アルコキシドを用いたゾル・ゲル法によって木材の無機質複合化を図る方法を応用して、木材の吸水防止性を向上させることが坂らによって検討されている。ゾル・ゲル法とは、金属の有機及び無機化合物の溶液をゲルとして固化し、ゲルの加熱によって酸化物の固体を作製する方法である。一般に金属アルコキシド $M(OR)_n$ [M ；Si, Ti, Ba, Zr などの金属， R ；アルキル基， n ；金属の酸化数] を用い、金属アルコキシド—アルコール—水—触媒の混合溶液を出発物質とし、金属アルコキシドを25～80℃で加水分解して重縮合させると金属酸化物の微粒子が生成して溶液はゾルとなり、さらに反応が進むと湿潤ゲルとなる。このゲルを120℃まで加熱、乾燥させて乾燥ゲルとし、これをゆっくりと800℃程度まで加熱するとガラスやセラミックスが得られる¹⁻³⁾。

坂らは金属アルコキシド—アルコール—酢酸(触媒)の系に減圧下または常圧で木材試験片を所

定時間浸漬した後、50～60℃で24時間、その後105℃で24時間程度処理して無機質複合化木材を調製する方法を確立した⁴⁻⁹⁾。坂らはこの方法で無機質複合化木材を調製する際に反応溶液(テトラエトキシシラン/エタノール/酢酸；モル比1：1：0.01)に処理剤としてデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロオクチルエチルトリメトキシシランなどの長鎖アルキル基やパーフロロアルキル基を有するケイ素アルコキシドをモル比で0.01添加することによって浸透防止性が未処理の木材に比較してある程度向上した無機質複合材料化木材が得られることを報告している^{9,10)}。

しかし金属アルコキシドを含む溶液に木材を含浸して処理する方法は、試験片レベルの小スケールでは使用できるが、ある程度以上の大きさの木材に適用するには大規模な装置が必要となる。

このような背景を踏まえて、筆者らは予め調製した吸水性ポリマーを含むゾル・ゲル反応液によって木材を表面処理することを考え、本研究を行った。

2. 実験方法

2.1 反応溶液の調製

ポリアクリル酸ナトリウム部分架橋体を主体とするポリアクリル酸系吸水性ポリマー粉末(三菱化学製：アクアパール) 8～80mg に蒸留水23.5g を加え、室温で5分間攪拌し、吸水性ポリマー粉末に蒸留水を吸収させた。次に酸化チタン微粒子(テイカ製：ルチル型、平均一次粒径270nm) 0～40mg を加え、室温で5分間攪拌した後に、エタノール37.6g テトラエトキシシラン5～50g、塩化水素1.5g を加えて室温で更に1時間攪拌した。表1に反応溶液の組成を示した。

表1 ゾル・ゲル反応液の組成
Table 1 Compositions of the sol-gel solutions

番号 No.	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
蒸留水 Distilled water (g)	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5
吸水性ポリマー Super absorbent polymer (mg)	8	20	40	80	8	20	40	80
酸化チタン Titanium oxide (mg)	0	0	0	0	4	10	20	40
エタノール Ethanol (g)	37.6	37.6	37.6	37.6	37.6	37.6	37.6	37.6
テトラエトキシシラン Tetra ethoxy silane (g)	5	12.5	25	50	5	12.5	25	50
塩酸 Hydrochloric acid (g)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

2.2 木材へのスプレーコーティング

基材の木材には製材として利用価値の高いスギ、ヒノキを選んだ。基材サイズはスギ、ヒノキ共に繊維方向 (L) 50mm, 接線方向 (T) 50mm, 半径方向 (R) 5 mm とした。

表1の①～⑧の各組成で調製した後に2日間室温で放置したゾル・ゲル反応液を各0.9g用いて、300mm離れた位置より、基材の各表面にスプレーコーティングし、24時間自然放置して乾燥させた。

2.3 湿度による重量変化測定

未処理木材及び表1の③, ⑦の反応液を用いて作製した表面処理木材を恒温恒湿器〔タバイエスベック製: PSF-2L〕を用い、25℃の温度設定下、40～80%RHまで湿度を変化させた際の重量変化を測定した。

2.4 水の浸透性測定

未処理木材及び表1⑦の反応液を用いて作製した表面処理木材の繊維方向の断面近傍に図1のように水3mlを近づけて接触させ、一定時間後の吸水による重量変化を測定した。なお、測定時間は水と接触後、1～180分後とした。

2.5 表面での水の接触角測定

表面での水の浸透状態を確認するために未処理木材及び表1の①～⑧の反応液を用いて作製した表面処理木材の表面に水を約50mg滴下し、1分後に水の接触角をデジタルカメラ画像より測定した。

図1 水の浸透性評価実験

Fig. 1 A Schematic of water absorbing experiments

2.6 形態観察およびケイ素化合物の所在解析

図2に示すように、表1の⑦の条件で作製した表面処理木材の木口断面の表面から0.3mm程度の深度領域でSEM観察〔使用装置; FE-SEM (日立製作所製 S800); 加速電圧15KV〕およびSEM-EDX分析〔使用装置; K evex; WD=30mm, 傾斜30度〕によるケイ素元素マッピングを行った。また、木口断面の表面から10mm程度の深度領域で、

図2 SEM観察試料の調製

Fig. 2 Sample preparations for SEM observation

SEM 観察および SEM-EDX 分析による半径方向のケイ素ライン分析を行った。

3. 実験結果

3.1 湿度による重量変化測定結果

湿度40%RH 時の重量を基準とした湿度上昇に伴う重量増加率は図3 (スギ), 図4 (ヒノキ)のとおりであった。

酸化チタン非含有の反応液③で表面処理した試料はスギ, ヒノキともに湿度上昇に伴う重量増加率が未処理木材よりやや少ない傾向が認められた。一方, 酸化チタン含有の反応溶液⑦で表面処理した試料はスギ, ヒノキ共に湿度上昇に伴う重量増加率が未処理木材とほぼ同等であることが認められた。

図3 スギの25℃における湿度に対応した重量の変化
Fig. 3 Weight changes of Japanese cedar at various relative humidity at 25°C

図4 ヒノキの25℃における湿度に対応した重量の変化
Fig. 4 Weight changes of hinoki at various relative humidity at 25°C

Fig. 4 Weight changes of hinoki at various relative humidity at 25°C

3.2 水の浸透性測定結果

吸水前の重量を基準とした時の未処理木材及びゾル・ゲル溶液⑦による表面処理木材の吸水後の重量増加率を図5に示した。未処理木材ではスギの場合約80%, ヒノキの場合約50%の水を吸収するが, 表面処理木材ではスギ, ヒノキ共に約30%の水しか吸収しないことが判明した。

3.3 接触角測定結果

表面処理木材に水を滴下した際の接触角を, 表1 ①~⑧のゾル・ゲル反応液中のケイ素化合物含有量と対比して図6および図7に示した。図6, 図7からケイ素化合物含有量が増加するほど接触角も増大することが判明した。また, 酸化チタン含有のものは非含有のものよりも接触角が大きいことも認められた。

図5 水の浸透に伴う重量の変化
Fig. 5 Weight changes during water absorption

図6 スギにおける水滴の接触角
Fig. 6 Contact angle of water drop on Japanese cedar samples

図7 ヒノキにおける水滴の接触角

Fig. 7 Contact angle of water drop on hinoki samples

3.4 形態観察およびケイ素化合物の所在解析結果

表面処理木材の木口断面の表面から10mm程度の深度領域におけるSEM観察およびSEM-EDX分析による半径方向のケイ素ライン分析結果を図8及び図9に示した。また、表面処理木材の木口断面の表面から0.3mm程度の深度領域におけるSEM観察およびSEM-EDX分析によるケイ素元素マッピングの結果を図10及び図11に示した。

図8より表面処理スギでは板目面から約1mmの範囲にケイ素残存量が高い領域があり、また、図9より表面処理ヒノキでは板目面から約0.5mmの範囲にケイ素存在量が高い領域があることが明らかにされた。

一方、図10及び図11より、表面処理木材の木口断面の表面から0.3mm程度の深度領域にケイ素が明確に存在することが認められた。ケイ素の残存状態は不均一で細胞内腔に部分的に高濃度に存在する形態（図10）や細胞壁に部分的に高濃度に存在する形態（図11）など各種の形態が認められた。

一般に木材の浸透性については、繊維方向の浸透性は接線方向および半径方向の浸透性の数十倍～千倍程度と著しく大きいことが知られている¹¹⁾。一方今回の実験結果で、半径方向では板目面の表面から少なくとも深さ0.5mmまではケイ素が多く分布し、繊維方向では木口面の表面から少なくとも深さ0.3mmまではケイ素が明確に分布していることが認められた。これらのことから、

図8 表面処理スギ断面のSEM観察写真およびケイ素ライン分析結果

Fig. 8 A SEM photograph with a profile of Si content along the radial direction of Japanese cedar treated with the condition ⑦ shown in Table 1

図9 表面処理ヒノキ断面のSEM観察写真およびケイ素ライン分析結果

Fig. 9 A SEM photograph with a profile of Si content along the radial direction of hinoki treated with the condition ⑦ shown in Table 1

木材表面から深さ方向におけるケイ素化合物の分布は半径方向で0.5mm、接線方向は半径方向と同程度、繊維方向ではそれ以上の深さまで明確に分布していることが推測される。すなわち、試験片全断面において少なくとも0.5mmまでの深さま

図10 表面処理スギの SEM 観察写真およびケイ素マッピング像

Fig. 10 A SEM photograph and Si mapping in the cross section of Japanese cedar treated with the condition ⑦ shown in Table 1

図11 表面処理ヒノキの SEM 観察写真およびケイ素マッピング像

Fig. 11 A SEM photograph and Si mapping in the cross section of hinoki treated with condition ⑦ shown in Table 1

でケイ素が明確に分布していることが推測される。

4. 考 察

テトラエトキシシランを出発原料として、塩化水素を触媒としてゾル・ゲル反応を行うとシロキサン結合の重合体が生成することが知られているので¹⁾、形態観察およびケイ素化合物の所在解析結果も合わせて考えると、本研究の方法によって

木材試験片の表面からゾル・ゲル反応液が浸入して深さ0.5mm までの範囲にシロキサン重合体が存在していることが推測される。

また、接触角測定結果から、表面処理によって形成されたシロキサン重合体には疎水性の部分が存在し、用いたゾル・ゲル溶液中のケイ素化合物含量が大きいものほど、疎水性の部分の量が増えていることが推察される。更に、酸化チタン微粒子を含有しているものは非含有のものよりも疎水

性の部分が多いか、疎水性部分の疎水化度が高いことが推測される。

一方、酸化チタン含有の表面処理木材は未処理木材とほぼ同等の湿度による重量変化特性を有することが認められたことから、酸化チタン含有の反応液で表面処理された木材ではシロキサン重合体の疎水性部分によって水の浸透は抑制されるが、木材の多孔質な形態と高度な水素結合能力は保持されているものと推測される。

表面処理された木材が未処理の木材に比べ水の浸透性が少なくなり、接触角が大きくなった現象は、木材中に形成されたシロキサン重合体の疎水性部分が多数の水分子が会合した液状の水の浸透を防止する効果によるものと考えられる。一方湿度上昇に伴う重量増加は、1分子の水あるいは数分子の水が会合したものが分子量が小さいために木材中に形成されたシロキサン重合体の疎水性部分にそれほどブロックされずに木材組織に入り込み、木材の多孔質部分と水素結合によって結ばれることに起因すると考えられる。

5. 結 論

本研究によって吸水性ポリマーを含むゾル・ゲル反応溶液によって木材を表面処理することによって、水の浸透防止性を付与した表面処理木材を得ることができることを明らかにした。さらに、吸水性ポリマーと酸化チタン微粒子を含むゾル・ゲル反応溶液により木材を表面処理することによって、水の浸透防止性がさらに向上し、しかも未処理木材と同等の湿度による重量変化特性を有する表面処理木材を得る事を明らかにした。

親水性の化合物である吸水性ポリマーと酸化チタン微粒子を用いたゾル・ゲル反応溶液による表面処理によって木材に湿度による重量変化特性を保持しながら水の浸透防止性が付与される機構の詳細は不明である。しかしながら、吸水性ポリマーと酸化チタン微粒子を含むシロキサン重合体に疎水性の部分が形成されて水の浸透が抑制され、一方、木材の多孔質な形態と内部の水素結合形成能力は保持されていることから、未処理木材と同等の湿度による重量変化特性が発現されているもの

と考えられた。

引用文献

- 1) 作花済夫：“ゾル・ゲル法の科学”，アグネ承風社，1998，pp. 4 -16.
- 2) 山本雄二，神谷寛一，作花済夫：金属アルコキジを用いるコーティング膜の性質に関する研究，窯業協会誌，**90** (6)，328-333 (1982).
- 3) 作花済夫：ゾル・ゲル法によるガラスおよびセラミックスの作製，日本化学会誌，巻(3)，243-252 (1988).
- 4) 坂 志朗，佐々木恵，棚橋光彦：ゾル・ゲル法による木材と無機質の複合化（第1報）多孔特性を維持した無機質複合木材，木材学会誌，**38**，1043-1049 (1992).
- 5) 小木曾宏治，坂 志朗：ゾル・ゲル法による木材と無機質の複合化（第2報）無機質複合木材調製での超音波処理効果，木材学会誌，**39**，301-307 (1993).
- 6) 坂 志朗，矢掛善和：ゾル・ゲル法による木材と無機質の複合化(第3報)化学装飾木材の無機質複合化，木材学会誌，**39**，308-314(1993).
- 7) 小木曾宏治，坂 志朗：ゾル・ゲル法による木材と無機質の複合化（第4報）木材と無機物間の化学結合が及ぼす物性向上への効果，**40**，木材学会誌，1100-1106 (1994).
- 8) 宮藤久士，坂 志朗：ゾル・ゲル法による木材と無機質の複合化（第5報） $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ，系無機質複合木材の難燃性，木材学会誌，**42**，74-80 (1996).
- 9) 坂 志朗，丹野史枝：ゾル・ゲル法による木材と無機質の複合化（第6報） $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ，系無機質複合木材への改質剤添加が及ぼす難燃効果，木材学会誌，**42**，81-86 (1996).
- 10) 坂 志朗：ゾル・ゲル法による木材の無機質複合化と諸機能発現のトポ化学，木材工業，**50** (9)，400-406 (1995).
- 11) 伏谷賢美，岡野 健 編：木材の科学・2 木材の物理，pp.47-55，文永堂(1985).

(2006. 5. 26受付)

(2006. 11. 4 受理)