

木質材料の改良に関する研究 (第21報)[※]

タンニン酸およびアルギン酸塩による木材の寸法安定化^{※※}

往西 弘次^{※※※}・城代 進^{※※※※} 後藤 輝男^{※※※※}

Hirotsugu ONISHI^{※※※}, Susumu JODAI^{※※※※} and Teruo GOTO^{※※※※}
Studies on the Improvement of Wooden Materials, XXI[※].
Dimensional Stabilization of Wood with Tannic
Acid and Alginate^{※※}

1. 緒 言

これまでに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 (WPC) に関する研究は数多くみられる。しかし、その対象とするポリマーはほとんどが疎水性であり、その木材内充てんにより寸法安定性は付与されるが、木材固有の吸・脱湿性は低下し、結露現象を生じさせる欠点がある。小笠¹⁾は吸・脱湿機能が居住性の維持に寄与していることを認め、木材の機能に類似した高分子複合体の調製を試みている。

筆者らは木材の吸湿性を保持しながら寸法安定化を与える材質改良法について検討し、これまでにエチレングリコールとイソシアネートの木材内反応²⁾および2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメタクリル酸メチルの木材内共重合³⁾による寸法安定化処理について報告した。その結果、木材内で親・疎水性ポリマーを生成させることによって、吸湿性の減少は抑制できることを認めた。川上⁴⁾も木材と親和性のある官能性モノマーと疎水性モノマーによる WPC の吸湿および吸水挙動を報告している。

親水性あるいは水溶性有機物質による木材の寸法安定化に関する研究は数多くみられるが、主としてしょ糖⁵⁾、転化糖の注入処理^{6,7)}、ポリエチレングリコール処理である。また、タンニンおよびホルマル化による木材の寸法

安定化⁸⁾、さらに乾燥にともなう表面割れ防止法としてアルギン酸ナトリウム処理⁹⁾が効果的であることなどが報告されている。

本研究は吸・脱湿機能を保持した寸法安定性のある材質改良の一連の研究として、天然有機物による木材の寸法安定化について検討した。すなわち、ガロタンニン類であるタンニン酸およびポリウロニドの一種であるアルギン酸ナトリウムの注入処理材およびそれらをアセチル化した処理材について、吸湿性と寸法安定性との関係を明らかにし、寸法安定性を支配する因子について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材および試薬

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* SIEB. et ZUCC.) の辺材から、50 (T) × 10 (R) × 3 (L) mm の試片を作成し、温水およびアセトンでそれぞれ30時間抽出を行なった。温水およびアセトン抽出量はそれぞれ3.8および1.8%であった。

天然有機物としてのタンニン酸およびアルギン酸ナトリウムは市販品のものを用いた。

2.2 注入処理

絶乾試片を注入容器に入れ、3時間1mmHg以下で脱気したのち、所定濃度のタンニン酸あるいはアルギン酸ナトリウム水溶液を注入し、常圧で1時間浸せきした。その後、20°C, R.H. 60%で風乾したのち、五酸化リン上で絶乾とした。これを処理材 I とする。

用いた水溶液濃度はタンニン酸については1~50%、アルギン酸ナトリウムでは0.5~2.0%であった。調製し

※ 前報 (第20報) 往西弘次, 城代 進, 後藤輝男, 材料 28 659 (1979).
※※ 第28回日本木材学会大会において発表した (1978年4月).
※※※ 演習林産加工場 Division of Wood Science and Technology.
※※※※ 改良木材学研究室 Laboratory of Chemical and Physical Processing of Wood.

Table 1 pH of tannic acid and sodium alginate aqueous solutions.

	Concentration (%)						
	0.5	1.0	1.5	2.0	5.0	10.0	30.0
Tannic acid	—	3.31	—	3.20	3.06	2.91	2.70
Sodium alginate	6.45	6.41	6.39	6.35	—	—	—

た水溶液の pH は Table 1 に示したように、タンニン酸では強酸性を呈し、濃度の増加とともに pH は低下した。一方アルギン酸ナトリウムでは弱酸性であった。

2.3 アセチル化

タンニン酸あるいはアルギン酸ナトリウムを注入し、風乾した処理材 I をピリジン蒸気中で 2 週間前膨潤させたのち、無水酢酸-ピリジン (7 : 3) 溶液で 70°C、20 時間気相アセチル化を行なった。これを処理材 II とする。アセチル化にともなう重量増加率およびバルキング量は注入前の絶乾重量および寸法を基準として算出した。

2.4 吸湿率および膨潤率の測定

処理材 I および処理材 II の吸湿率および接線方向の膨潤率は硝酸カリウム飽和水溶液 (20°C, R.H. 93%) を入れたデシケーター中に絶乾状態から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および膨潤率から次式により求めた。

$$MEE (\%) = \frac{\text{無処理材の吸湿率} - \text{処理材の吸湿率}}{\text{無処理材の吸湿率}} \times 100$$

$$ASE (\%) = \frac{\text{無処理材の膨潤率} - \text{処理材の膨潤率}}{\text{無処理材の膨潤率}} \times 100$$

3. 結果および考察

3.1 重量増加率およびバルキング

所定濃度のタンニン酸あるいはアルギン酸ナトリウム水溶液を注入した処理材について、水溶液濃度と重量増加率およびバルキング量との関係を Fig. 1 および 2 に示した。水溶液濃度の増加とともに重量増加率は両者とも比例的に増大し、濃度依存性のあることが認められた。

一方、バルキング量は両処理材において負の値を示し、水溶液濃度の増大とともにほぼ比例的にバルキング量は減少した。通常、ビニルモノマー-極性溶媒系による WPC では正のバルキングを与えることが知られているが、タンニン酸あるいはアルギン酸ナトリウムによる処理ではバルキング効果は期待できず、木材を収縮させる結果となった。この理由については現在検討中であ

る。

3.2 処理材 I の吸湿率および膨潤率

処理材 I の吸湿率および膨潤率はほぼ 40 日間の吸湿期間において平衡に達することが吸湿および膨潤曲線から認められた。そして、初期吸湿率の増加速度は無処理材のそれと同様かわずかに早く、疎水性ポリマー充てん WPC においてみられる吸湿の抑制効果は認められなかった。また、処理材 I の平衡吸湿率は 20% 以上であり、タンニン酸あるいはアルギン酸ナトリウムによって WPC の欠点であった吸湿性の低下を防止できることを

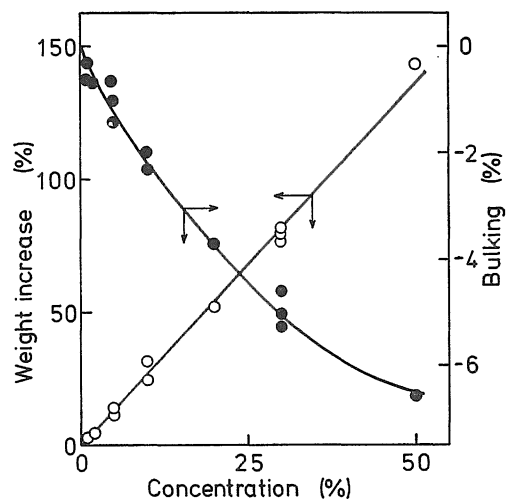


Fig. 1 Relation between weight increase, bulking and concentration of tannic acid aqueous solution.

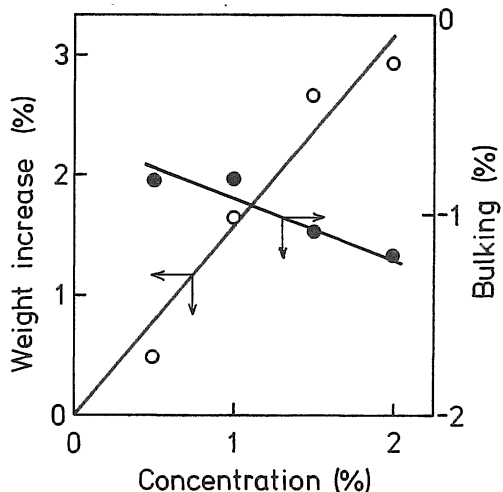


Fig. 2 Relation between weight increase, bulking and concentration of sodium alginate aqueous solution.

示している。

タンニン酸およびアルギン酸ナトリウム含量と ASE および MEE との関係を Fig. 3 および 4 に示した。それぞれの含量に対して MEE は負の相関であり、低濃度では無処理材と同程度の吸湿性であるが、タンニン酸含量80%程度で MEE は約 -8%、アルギン酸ナトリウム含量 3% で -13% 程度であり、かなり吸湿性材料となった。Lan¹⁾らによると、メタクリル酸メチル-ポリエチレングリコール1000系 WPC の R.H. 94% における MEE は約 -87% である。

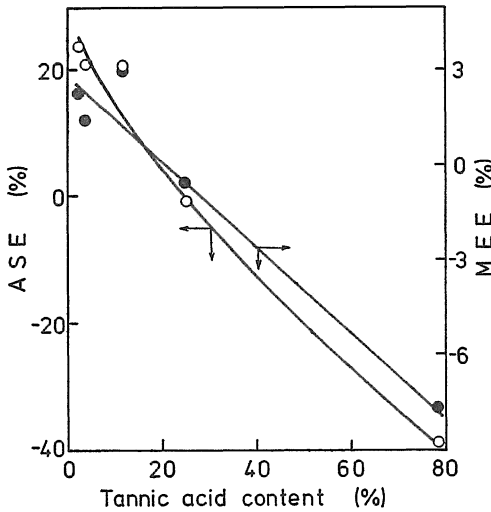


Fig. 3 Relation between anti-swelling efficiency, moisture-excluding efficiency and tannic acid content.

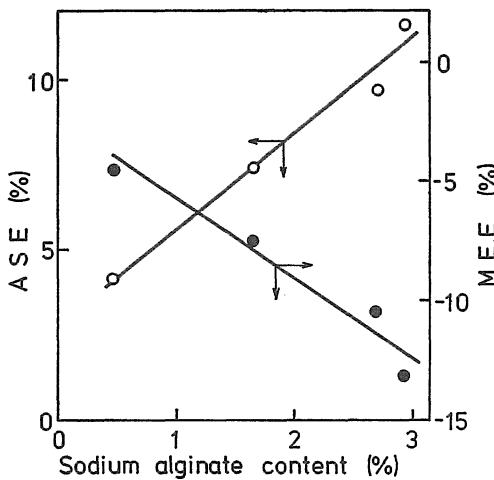


Fig. 4 Relation between anti-swelling efficiency, moisture-excluding efficiency and sodium alginate content.

ASE とタンニン酸あるいはアルギン酸ナトリウム含量との関係を検討すると、低タンニン酸含量では約20%の ASE が付与されるが、含量の増加とともに ASE は減少し、タンニン酸含量25%で ASE は付与されなくなった。一方、アルギン酸ナトリウムではその含量の増加とともに ASE は比例的に増大し、10%程度の ASE が与えられた。

Fig. 5 に ASE と MEE との関係を示した。吸湿性を保持した寸法安定化材の場合、ASE と MEE との関係は負の相関であることが理想である。アルギン酸ナトリウムの場合には MEE が減少するにもかかわらず ASE はわずかであるが増大した。一方、タンニン酸では正相関であるが、MEE は低く、ASE は付与された。これは疎水性 WPC については認められない現象である。

Burmester⁸⁾ はタンニン処理による木材の寸法安定化について研究し、繊維飽和点は無処理材とほとんど同じであるが20~30%の ASE が付与されることを報告している。以上の結果から、タンニン酸あるいはアルギン酸ナトリウムによる木材の寸法安定化処理は処理により木材が収縮する欠点はあるが、20%程度の ASE を付与させることが明らかとなった。すなわち、吸湿性を保持した寸法安定化のある木材を得る材質改良の一方法を示唆するものである。

3.3 処理材 I のアセチル化

タンニン酸およびアルギン酸ナトリウム注入処理材、すなわち処理材 I をアセチル化した結果を Fig. 6 および 7 に示した。タンニン酸水溶液濃度が増加するにした

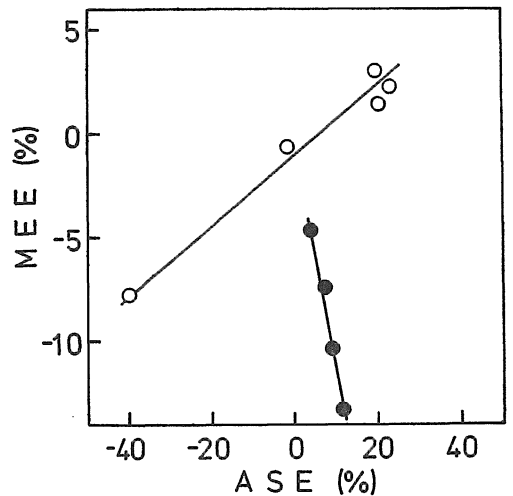


Fig. 5 Relation between moisture-excluding efficiency and anti-swelling efficiency.
○ : Tannic acid, ● : Sodium alginate

がって重量増加率はほぼ比例的に増大した。またバルキングは処理材 I では負であったが、アセチル化により大きなバルキング効果が与えられた。しかし、処理材 I において著しい収縮 (-5.17%) を示した処理ではアセチル化によってもバルキング効果は認められなかった。

一方、アルギン酸ナトリウムの場合では水溶液濃度の増加とともに重量増加率は減少した。すなわち、木材のアセチル化が抑制されていると考えることができる。アセチル化量を求めるとアルギン酸ナトリウム含量が多いほどその量は減少することが明らかとなった。木材のみのアセチル化量は15.8%であり、これはフィブリン表面のみのアセチル化である¹²⁾。また、バルキングはすべて正

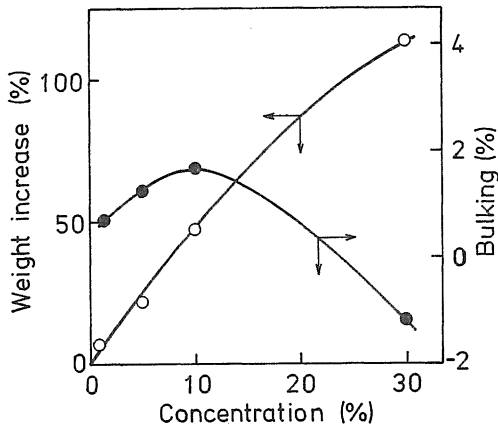


Fig. 6. Relation between weight increase, bulking after acetylation and concentration of tannic acid aqueous solution.

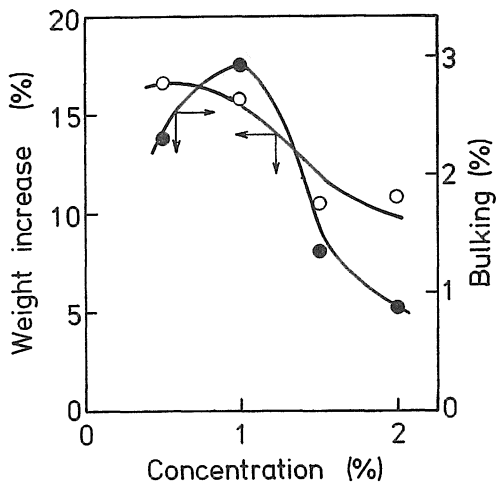


Fig. 7. Relation between weight increase, bulking after acetylation and concentration of sodium alginate aqueous solution.

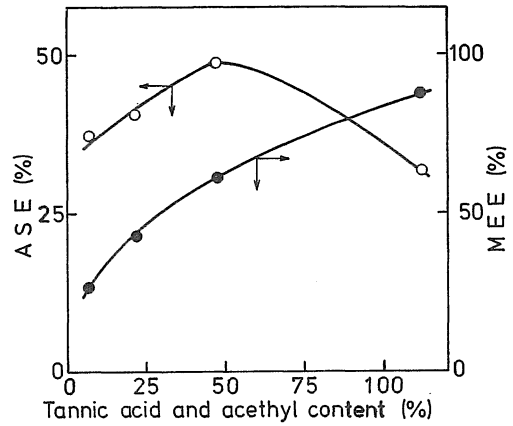


Fig. 8. Relation between anti-swelling efficiency, moisture-excluding efficiency and tannic acid and acetyl content.

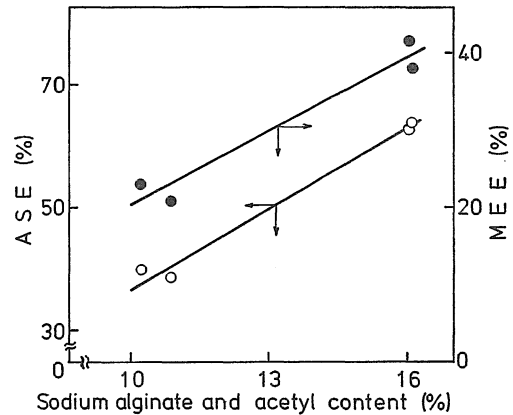


Fig. 9. Relation between anti-swelling efficiency, moisture-excluding efficiency and sodium alginate and acetyl content.

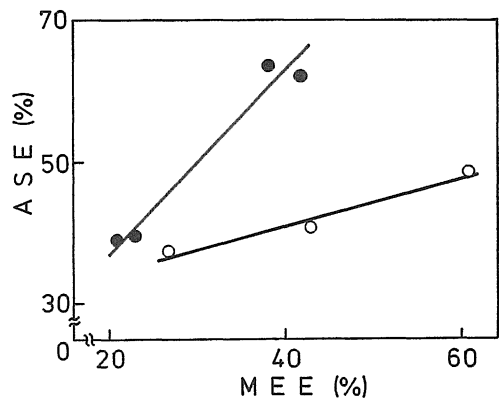


Fig. 10. Relation between anti-swelling efficiency and moisture-excluding efficiency after acetylation.

○ : Tannic acid, ● : Sodium alginate

の値を示し、アセチル化の効果が認められた。

3.4 処理材IIの吸湿率および膨潤率

処理材IIの ASE および MEE と重量増加率との関係をタンニン酸について Fig. 8 に、アルギン酸ナトリウムについては Fig. 9 に示した。タンニン酸含量が多いほど MEE は増大した。すなわち、吸湿性であるタンニン酸がアセチル化され疎水性物質に変化したためである。ASE はタンニン酸およびアセチル含量の増加とともに増大するが多い含量で低下した。これはアセチル化後のバルキングと同一傾向であった。

一方、アルギン酸ナトリウムおよびアセチル含量と MEEとの関係をみると、充てん量が多くなるほどMEEは増大した。ASE も同様に増大し、約60%に達した。これはアセチル化によって木材の吸湿性は減少し、寸法安定性が付与されるが、その結果失なわれた吸湿性をアルギン酸ナトリウムがおぎなっていることを示している。

つぎに、ASE と MEE との関係を Fig. 10 に示した。両者の関係はこれまでの WPC などと同じ正比例であり、吸湿すれば膨潤する木材固有性質が現われている。これはアセチル化処理が疎水化処理であり、木材成分および注入剤が疎水化したことを示している。しかし、アルギン酸ナトリウムおよびアセチル化処理では吸湿性を約40%失なうが、60%以上の ASE を与えることができる。この傾向はメタクリル酸メチル、スチレンなどによる疎水性 WPC では得られなかった。Burmester⁸⁾ もタンニンとホルムアルデヒドによる木材の寸法安定化に関する研究において、繊維飽和点は約 $\frac{1}{2}$ に減少するが、ASE は50~60%に達することを認めている。

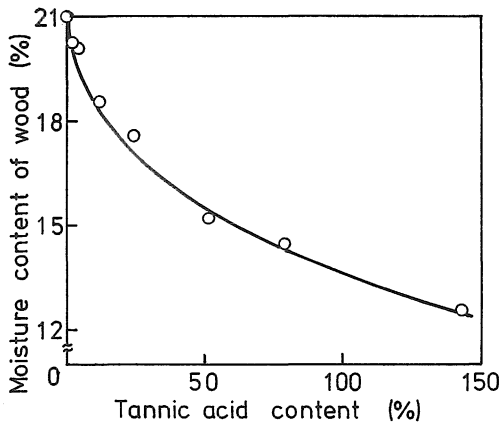


Fig. 11 Relation between moisture content based on wood part in tannic acid impregnated wood and tannic acid content.

3.5 吸湿サイトとバルキングの影響

タンニン酸およびアルギン酸ナトリウムは吸湿性物質であるにもかかわらず、ある程度の ASE を与える原因を処理材中の木材吸湿サイトの变化および処理によるバルキング効果から検討した。

木材内にタンニン酸を充てんすることによる木材の吸湿サイトの变化を前報の方法により求めた処理材中の木材含水率から検討し、Fig. 11 に示した。タンニン酸含量の増加とともに木材実質の含水率は著しく減少した。すなわち、タンニン酸含量の増加とともにより親水性になり、処理材 I 全体の吸湿率は増加するが、木材含水率はタンニン酸により木材内の吸湿サイトが物理的あるいは化学的にブロックされ減少することが認められた。し

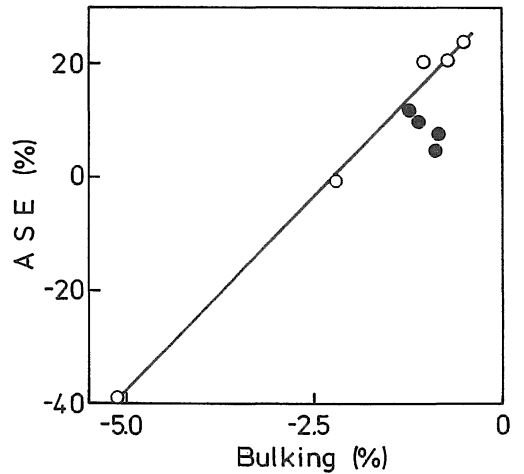


Fig. 12 Relation between anti-swelling efficiency and bulking.

○ : Tannic acid, ● : Sodium alginate

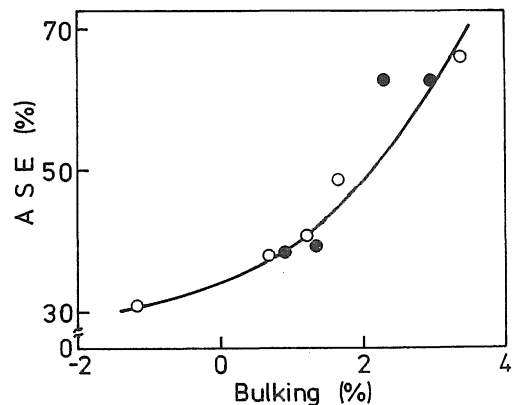


Fig. 13 Relation between anti-swelling efficiency and bulking after acetylation.

○ : Tannic acid, ● : Sodium alginate

かし、木材含水率の減少にともなう ASE の向上は認められないので、吸湿サイトの減少以外に ASE を支配する因子が考えられる。

一方、アルギン酸ナトリウム処理材中の木材含水率は無処理材のそれとほとんど同じであったが、ASE との関係は明確でなかった。

これまでに、アセチル化、ポリエチレングリコール処理材、WPC などほとんどの材質改良において、ASE を支配する主因子はバルキング効果であることが報告されている。そこで処理材 I および処理材 II について、ASE とバルキング量との関係を Fig. 12 および 13 にそれぞれ示した。その結果、タンニン酸注入材の場合では負のバルキングであっても ASE と比例関係を示した。アルギン酸ナトリウムでは明確な傾向が得られないが、バルキング量の減少とともに ASE は増大するようである。この原因については明らかでないが、吸湿サイトの相違、含水率勾配の低下による内部応力の分散などが考えられる。

処理材 II の場合はバルキング量と ASE とは同一曲線で表わすことができ、バルキング量が増大すると ASE は増加した。したがって、処理材の分子構造、充てん量、充てん位置、アセチル化量とアセチル化部位など相違する因子が多い場合でも ASE はバルキング量で表示でき、バルキングが重要な因子であることが明らかとなった。

4. 結 論

新しい木材の化学加工の試みとして吸湿性を保持した寸法安定性のある木材を得る目的で吸湿性天然有機物を木材内に注入、さらにアセチル化を行ない、つぎのような結果を得た。

(1) 吸湿性のタンニン酸あるいはアルギン酸ナトリウムで処理した場合、無処理材の吸湿性と同様あるいはそれ以上の吸湿性のある処理材が得られた。しかし、バルキング効果は認められず、ASE は 20% 程度であった。

(2) タンニン酸あるいはアルギン酸ナトリウム注入処理材をアセチル化すると、著しいバルキングが認められ、ASE は 60% 程度に達したが、MEE は 20~60% であり、寸法安定性は付与されるが吸湿性を減少させた。しかし、アルギン酸ナトリウムおよびアセチル化処理材では吸湿性は無処理材に比較して 40% 失なうが、60% 以上の寸法安定性のある木材が得られた。

(3) 木材の寸法安定性を支配する因子は主として、処理によるバルキング効果であり、さらに処理材による木材実質の吸湿サイトのブロッキングであることが明らか

となった。

本研究の実施にあたり、実験にご協力いただいた本学改良木材学研究室専攻生田野教文君に感謝の意を表する。

引用文献

1. 小笠達夫：製科研ニュース 10(4)：4, 1978.
2. 小野嘉和・往西弘次・城代 進・後藤輝男：材料 28：653-658, 1979.
3. 往西弘次・城代 進・後藤輝男：材料 28：659-664, 1979.
4. 川上英夫・山科 創・種田健造・林産試験場月報 No. 306：10-17, 1977.
5. STAMM, A. J. : FPL Report No. R 1143 : 1937.
6. STAMM, A. J. : For. Prod. J. 9 : 375-381, 1959.
7. SCHNEIDER, A. : Holz als Roh- u. Werks. 27 : 209-224, 1969.
8. BURMESTER, A. : Holz als Roh- u. Werks. 29 : 97-102, 1971.
9. HARRISON, J. : Aust. Timber J. 34(7) : 24-25, 1968.
10. GIBSON, E. J., LAIDLAW, R. A. and SMITH, G. A. : J. appl. Chem. 16 : 58-64, 1966.
11. LAN, S-T. and ROSEN, H. N. : For. Prod. J. 28(2) : 36-39, 1978.
12. RISI, J. and ARSENEAU, D. F. : For. Prod. J. 7 : 210-213, 1957.
13. 後藤輝男：材料 16 : 809-818, 1967.

Summary

In order to prepared the dimensional stabilized wood having hygroscopicity similar to wood itself, the sapwood of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc.) was treated with hygroscopic tannic acid and sodium alginate aqueous solutions of varying concentrations. Further, vapor-phase acetylation of the tannic acid and sodium alginate impregnated wood was carried out with acetic anhydride-pyridine system at 70°C for 20 hours. The hygroscopicity and dimensional stability were evaluated by the moisture absorption and amounts of swelling in tangential direction of treated wood to control at 20°C and 93 percent relative humidity.

The results obtained are as follows :

(1) The hygroscopicities of woods treated with tannic acid and sodium alginate are the same as or more than that of control, and depend on the amount of impregnant in wood. Swelling is reduced by 20 percent.

(2) The acetylation of tannic acid and sodium alginate impregnated wood results in remarkable bulking effect. The anti-swelling efficiency and moisture-excluding efficiency are 30 to 60 percent and 20 to 60 percent, respectively. In particular, the reduction of hygroscopicity accompanying the acetylation of sodium alginate impregnated wood is 40 percent, while the anti-swelling efficiency is 60 percent. This suggests that the preparation of an improved wood having both properties of hygroscopicity and dimensional stability is possible.

(3) Increased dimensional stability is attributed to the bulking effect than to a reduced hygroscopicity of wood substrates.