

コロナ放電処理による木材の物性変化*

上原 徹**・後藤 輝男**

Effect of corona treatment on wood properties
Toru UEHARA and Teruo GOTO

Infrared spectrum, JIS color difference and tensile strength of corona treated wood were measured and fracture texture was observed, to investigate the effect of corona treatment on wood properties. The experiment was done using Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) of strip and quarter sawn panel of which thickness were $30\mu\text{m}$ and 2.5mm, respectively. For electrode, gap was 7mm, and applied voltage was from 9 to 15kV, 60Hz, in nitrogen or air.

The absorbance of carbonyl group (1730cm^{-1}) increased with an increase in the degree of corona treatment in spite of the corona discharging atmosphere. It was considered that the post oxidation occurred in the nitrogen corona.

It was expected that the surface roughness of wood increased with an increase in the JIS color difference, but that was not confirmed with the secondary electron images.

The tensile strength of wood strip decreased linearly with an increase in the square root of the degree of treatment. By the observation of fracture texture, it was also shown that the longitudinal strength of cell wall decreased.

1. 緒 言

熱帯産木材の中でも、天然樹脂の多い木材は、その樹脂の表面移動のため、木材表面が疎水性となり、接着不良を生じやすくなる。このような難接着性木材の接着性改善に、空気雰囲気下および窒素雰囲気下¹⁾⁻³⁾コロナ放電処理が有効であることを明らかにしてきた。

本研究では、接着性と密接な関係にある木材の物性が、コロナ放電処理により、どのように変化するかを明らかにすることを目的として、赤外吸収スペクトル、JIS色差、薄切片の引張強度などを測定した。

2. 実験方法

2.1 供試材

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) (気乾比重 0.51) を、薄切片の場合には繊維、半径および接線の各方向を 30mm, 10mm, $30\mu\text{m}$ に、また両面プレーナー仕上柾目板の場合にはそれぞれ 105mm, 100mm, 2.5mm に調製後、20℃、相対湿度76%の条件下で調湿し、含水率14.4%とした。なお、薄切片は赤外分光光度計用試料ホルダーと同寸法の紙マウントの中に固定した。

2.2 コロナ放電処理

放電雰囲気調整は、放電セルを入れたデシケータを10分間減圧後乾燥空気または窒素を導入し、再び10分間減

* 本報の一部は第32回日本木材学会大会(1982年4月福岡)で発表した。

** 改良木材学研究室

圧後乾燥空気等を導入することにより行った。放電処理は、9.0~15.0kV, 60Hz, 極板間隔 7mm で所定時間行¹⁾った。

2.3 赤外吸収スペクトル

放電処理前後の薄切片についての赤外吸収スペクトル(島津製作所製 IR-27G)を透過法にて求め、同一試料の同一吸収帯について、放電処理前後の吸光度比で示した。

2.4 色差

標準白色面に対する試料のスペクトル比反射率(島津製作所製 UV-200)を求め、JIS Z 8722(標準光A, 幾何学的条件O-d, 10nm 等波長間隔法)により、スペクトル三刺激値を算出した。コロナ放電処理にともなう色差を JIS Z 8730 に従い Lab 系で算出した。

2.5 接着および引張試験

フェノール・レゾルシノール共縮合樹脂(住友化学工業製スミプライ PR-150)を用い、塗布量 200g/m², 圧縮圧 10kgf/cm², 20℃, 24時間 で接着した。DIN 53254 に準じ、合板試験用チャック付引張試験機(東京衡機製)により接着力を求めた。

ヒノキ薄切片を紙マウントの中に固定したまま同引張試験機のチャックに固定し、紙マウントのみを切断した後、引張試験を行った。

2.6 破断面の電子顕微鏡観察

X線マイクロアナライザー(日本電子製 JXA-733)を用いて、加速電圧 15kV, 電流 10⁻¹⁰A で二次電子像を観察した。

3. 結果および考察

3.1 赤外吸収スペクトル

アピトンのコロナ放電処理によりベンゼン核 1600

cm⁻¹ に対するカルボニル 1730cm⁻¹ の吸光度比が増¹⁾⁻³⁾加した。しかし、試料表面 3×6cm から 5mg の木粉を削り取る方法であったため、値のバラツキがやや大きく、カルボニル以外の吸光度の小さい吸収帯について、詳細に検討することは困難であった。さらに、用いた試料は広葉樹散孔材であるアピトンで道管直径が約 200μm にも達するため、赤外線透過する薄切片を得られなかった。そのため、広葉樹よりは組織的に均一と考えられる針葉樹のヒノキを用いて、薄切片について検討した。

3.1.1 カルボニル吸収帯

窒素雰囲気下におけるカルボニル 1730cm⁻¹ の結果を図 1 に示した。試験片の個体誤差を補正するために、縦軸に未処理材の吸光度に対する処理材の吸光度の比を示した。横軸は放電処理時間の平方根値である。図から明らかなように、各電圧において直線関係が認められ、その勾配は処理電圧と比例していた。この傾向はカルボニルに帰属される他の吸収帯、例えば 1265cm⁻¹ および 1030cm⁻¹ でも同様であった。

空気雰囲気下での結果を図 2 に示した。図 1 の窒素雰囲気下での結果と比べて、やや分散しているものの同様の傾向を示した。さらに、1265cm⁻¹ および 1030cm⁻¹ もまた同様の傾向を示した。

なお、このカルボニルの増加は木材が酸化したことを示している。図 1 の窒素雰囲気下の場合には、処理雰囲気中に酸素が存在しないため、放電処理後、大気中の酸素が²⁾残存活性点に取り込まれたものと考えられる。

図 2 の空気雰囲気下処理の場合には、これに加えて放電処理時にも、プラズマ状態の酸素等のアタックが存在するため、窒素雰囲気下のときよりもさらに複雑になっているものと考えられる。

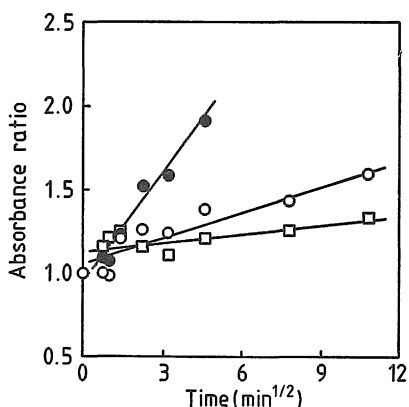


Fig. 1 Effect of corona treatment on 1730cm⁻¹ absorbance ratio in nitrogen.
Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

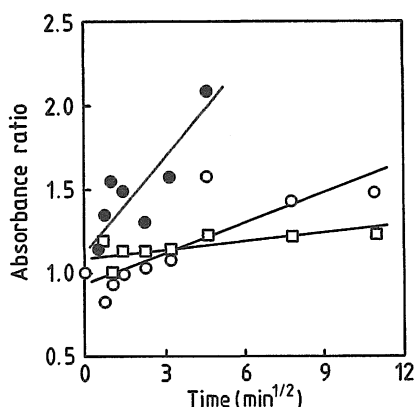


Fig. 2 Effect of corona treatment on 1730cm⁻¹ absorbance ratio in air.
Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

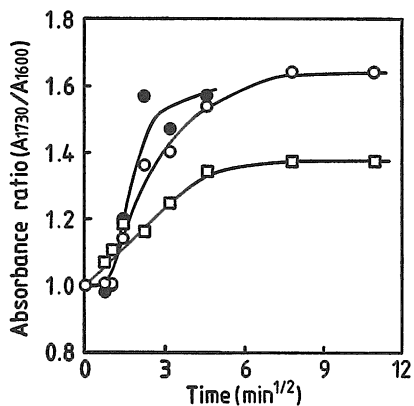


Fig. 3 Effect of corona treatment on absorbance ratio (A_{1730}/A_{1600}) in nitrogen.
Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

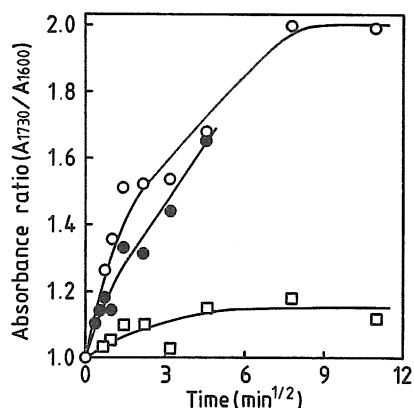


Fig. 4 Effect of corona treatment on absorbance ratio (A_{1730}/A_{1600}) in air.
Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

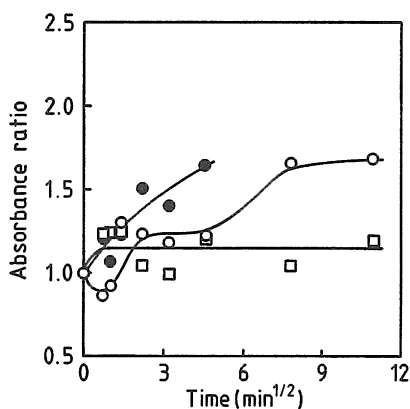


Fig. 5 Effect of corona treatment on 1505cm^{-1} absorbance ratio in nitrogen.
Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

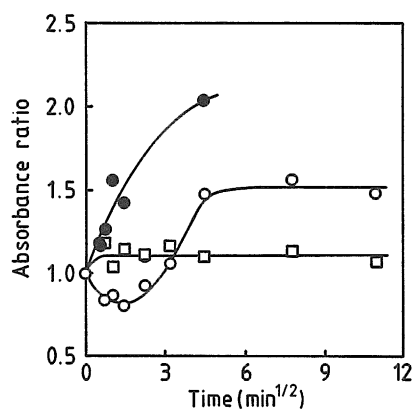


Fig. 6 Effect of corona treatment on 1505cm^{-1} absorbance ratio in air.
Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

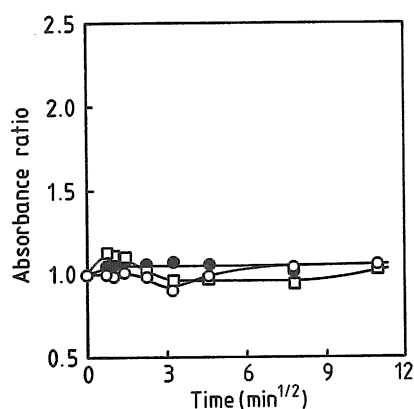


Fig. 7 Effect of corona treatment on 1600cm^{-1} absorbance ratio in nitrogen.
Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

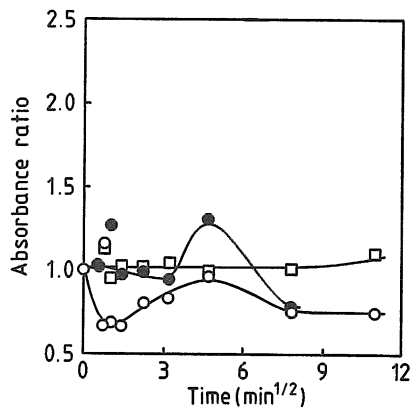


Fig. 8 Effect of corona treatment on 1600cm^{-1} absorbance ratio in air.
Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

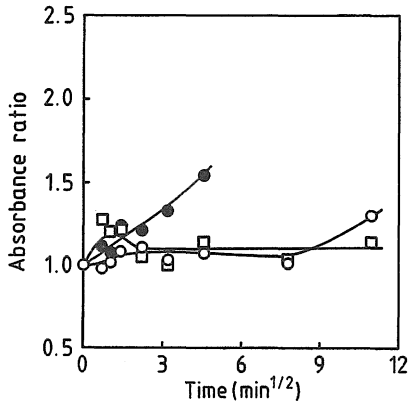


Fig. 9 Effect of corona treatment on 1160cm⁻¹ absorbance ratio in nitrogen.
Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

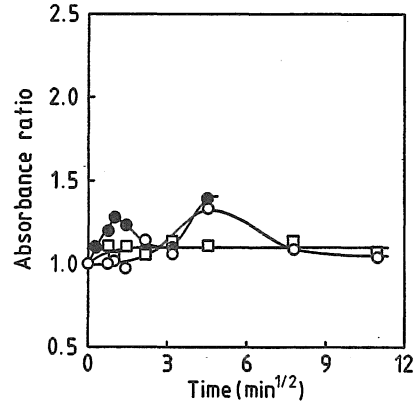


Fig. 10 Effect of corona treatment on 1160cm⁻¹ absorbance ratio in air.
Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

これまでの報告で用いてきたベンゼン核に対するカルボニルの吸光度比を窒素雰囲気下について算出し、その結果を図3に示した。放電時間の増加とともに、すなわち、放電量および放電電圧の増加とともに吸光度比が増加しており、アピトンの場合と良く似た傾向を示した。空気雰囲気下での結果を図4に示した。全体的な傾向は同じであるが、窒素雰囲気下の場合に比べて、13.5kVが高く、逆に、9.0kVは低くなっていた。この原因については後でふれる。

3.1.2 カルボニル以外の吸収帯

窒素雰囲気下 1505cm⁻¹ 吸収帯の結果を図5に、空気雰囲気下での結果を図6に示した。放電電圧が高くなるにつれて、処理時間の平方根と共に増加するような傾向を示した。13.5kVで短時間処理での吸光度比の減少については、現在のところその原因は明らかではない。

一方、窒素雰囲気下 1600cm⁻¹ 吸収帯の結果を図7に示した。図から明らかのようにこの場合は、処理電圧、時間に関係なく、一定となっていた。この1600cm⁻¹と先の1505cm⁻¹は共にベンゼン核、核内C=C伸縮振動に帰属される特徴的な吸収帯であり、木材の場合はリグニンに帰属されている。同じ物質に帰属されるはずの吸収帯間のこのような顕著な差異は、カルボニルなど他の吸収帯では認められなかった。

空気雰囲気下 1600cm⁻¹ 吸収帯の結果を図8に示した。9.0kVでは窒素雰囲気下の場合と同様一定となっているが、13.5kV以上では、変動していた。この1600cm⁻¹の値が変動したために、先の図4においてベンゼン核 1600cm⁻¹に対するカルボニル 1730cm⁻¹の吸光度比と放電処理電圧の大小関係がくずれたことが明らかとなった。

また、放電処理に伴い脂肪族C=Cに帰属される1650cm⁻¹付近の吸収が増加し、1650cm⁻¹から1600cm⁻¹にかけて吸収が増えややブロードになっていた。

脂肪族あるいは脂環族エーテルに帰属され、後で示す素材強度と最も密接な関係にあるセルロースに帰属される1160cm⁻¹吸収帯の窒素雰囲気下での結果を図9に示した。9.0kVはほぼ一定であったが、電圧が高くなるにつれて増加傾向が表われ始めた。図10に空気雰囲気下の場合を示したが、その傾向はより複雑になっていた。

このようにリグニンの吸収である1505cm⁻¹、およびセルロースの吸収である1160cm⁻¹の結果に影響を与えると考えられる官能基は、Colthupの表(赤外吸収スペクトルの一覧表)からアミドあるいはアミン類である。さらに、放電処理雰囲気気体が処理面に取り込まれることも報告されていることから、放電雰囲気気体の窒素が、木材表面と反応し取り込まれたものとする。さらに、カルボニルの結果から、酸素と比較して取り込まれた量は非常に少ないものと思われる。

3.2 JIS 色差

JIS 色差の結果を図11に示した。今回のヒノキの場合、窒素および空気両雰囲気下とも、20分以上の処理を加えると試料面の一部に細かい斑点状のわずかに暗色化した部分が生じた。実体顕微鏡を用いてその部分を観察すると、試料表面から繊維が毛羽立っている部分であった。この暗色化は、赤外吸収スペクトル用の試験片では認められなかったため、色差測定の際には、この暗色化部分を含まない領域について測定した。

20分未満の処理では、空気雰囲気下で15.0kVの場合を除き、アピトンの場合よりも高い色差を示した。現在のところ、この原因は明らかではない。色変化を詳細に

見ると、Lab 系での a, b の値に変化が少なく、L 値の変化が主体であることはアピトンと同様であった。さらに、色差測定領域についての肉眼観察では色変化が認められなかった。これらの結果、色差の算出原理を考慮すると、この L 値の変化は試料表面での乱反射の増加の結果であり、表面が粗くなっているものとする。また、先にも述べたように、色差測定用試験片の場合に認められた材面の一部暗色化は、赤外吸収スペクトル用の 30 μm 厚さの試片の場合には認められなかった。これは、ヒノキの誘電率が約 4.4 であり、色差と赤外吸収スペクトルで試験片の厚さが 83 倍も異なるために電極全体としてのインピーダンスが変化したためにこの差が生じたものと考えられる。

3.3 薄切片の引張強度と破断面の状態

これまで、アピトン材に対しての長時間放電処理による接着力低下の原因は、木材の表面劣化であると推定してきた¹⁾⁻³⁾。本研究での供試材であるヒノキについてのフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂による接着力の結果を図 12 に示した。図から明らかなように、ヒノキにおいても長時間放電処理による接着力の低下が認められた。それ故、表面劣化に大きく影響されるであろう素材薄切片の引張強度を測定した。なお、ヒノキは接着性が本来良好なため、コロナ放電処理による接着性の改善はわずかであった。

窒素雰囲気下および空気雰囲気下での素材強度の結果をそれぞれ図 13 および 14 に示した。9.0kV の場合を除き素材強度はほぼ直線的に減少し、処理電圧が高いほど直線の傾きが大きくなっていった。また空気雰囲気下処理の

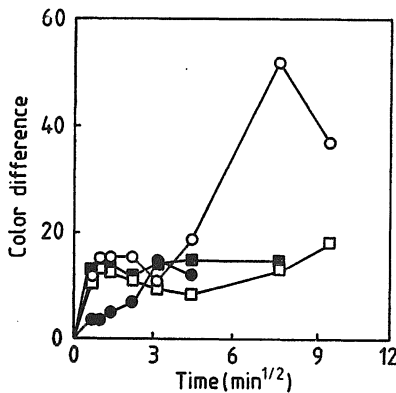


Fig. 11 Effect of corona treatment on color difference.

Legend ; ○ 13.5kV in air, □ 13.5kV in nitrogen, ● 15.0kV in air, ■ 15.0kV in nitrogen

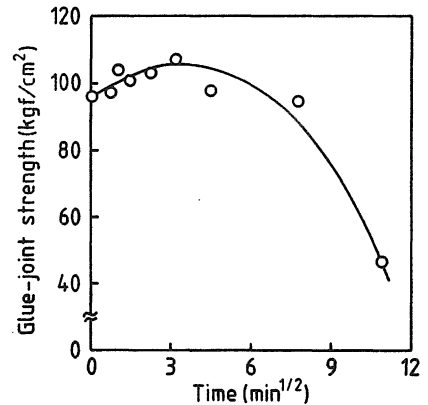


Fig. 12 Effect of corona treatment on glue-joint strength in air.

Discharging voltage was 13.5kV. Phenol resorcinol formaldehyde resin was used as glue.

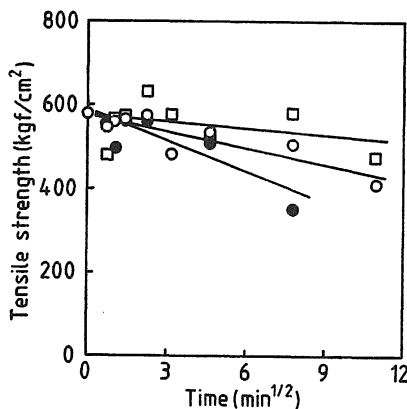


Fig. 13 Effect of corona treatment on tensile strength in nitrogen.

Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

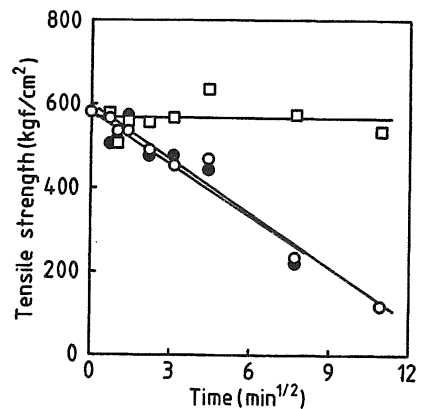


Fig. 14 Effect of corona treatment on tensile strength in air.

Legend ; □ 9.0kV, ○ 13.5kV, ● 15.0kV

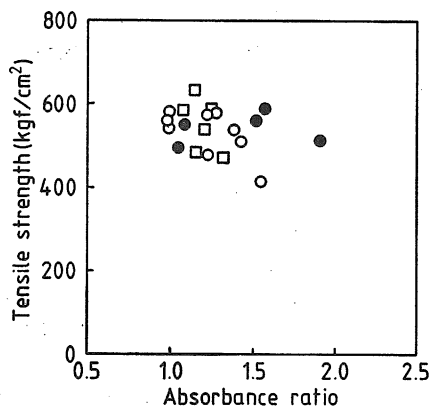


Fig. 15 Relationship between tensile strength and 1730cm^{-1} absorbance ratio in nitrogen.
Legend ; \square 9.0kV, \circ 13.5kV, \bullet 15.0kV

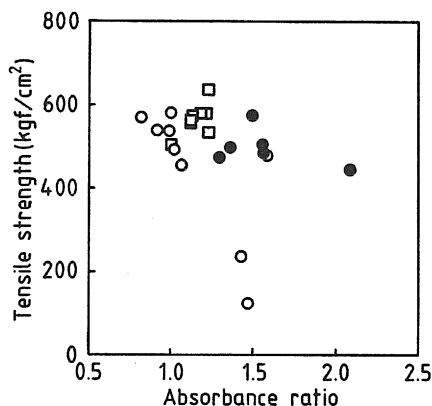


Fig. 16 Relationship between tensile strength and 1730cm^{-1} absorbance ratio in air.
Legend ; \square 9.0kV, \circ 13.5kV, \bullet 15.0kV

方が窒素雰囲気下のそれよりも劣化が著しいことが明らかとなった。

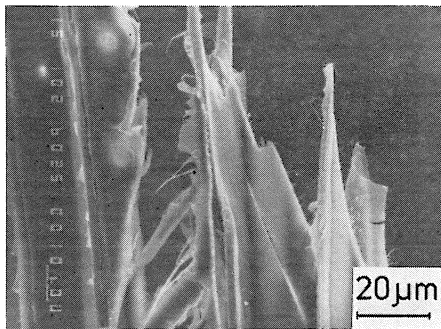
引張強度と挙動がよく似ていた 1730cm^{-1} 吸光度比との関係を図15および16に示した。図16の空気雰囲気下の場合、全体的には傾向は明確ではないが、13.5, 15.0kVでは 1730cm^{-1} 吸光度比が増加するほど強度は低下していた。図15の窒素雰囲気下の場合にもこの傾向が現われるものと考えられるが、引張強度の変化幅が少ないため、明確な傾向は得られなかった。この結果 および既報の結果から、長時間のコロナ放電処理にともなう接着力の低下は、被着体である木材の表面の強度低下であり、その原因の一つとして、木材の酸化が生じていることが明らかとなった。

一般に高分子のコロナ放電処理の場合、その表面が粗くなる⁵⁾とされている。そのため、木材表面が粗くなっているか、さらに、薄切片の破断が特定の木材組織から生じているかどうかを検討するために、放電処理後引張破断した薄切片の二次電子像観察を行い、その結果を図17に示した。図17aのコントロールでは仮道管壁が破断部から細かく突き出している。また、仮道管壁はひびが入ったり、ざくつたようになっていた。外力によりマイクロフィブリルが引張されるためにマイクロフィブリル間の結合が破壊される結果、破断を生じるからである。図17bは空気雰囲気下 9kV, 60 分処理の場合である。このように放電処理を受けても引張強度にあまり変化の認められない場合には、図17aのコントロールに比較して、写真上差異が認められない。図17cは空気雰囲気下 13.5kV, 60 分処理の場合である。コントロールの場合に認められた壁のひびわれが認められるにもかかわらず、破断部の形状は異なり、コントロールの場合よりも破

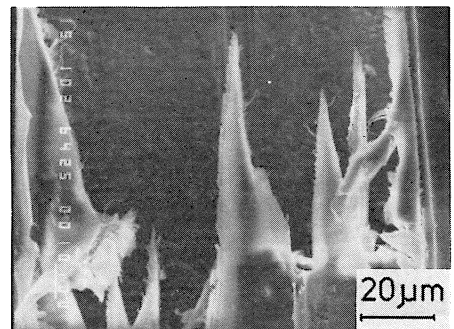
断部の凹凸が少なくなっている。図17dは窒素雰囲気下の場合である。破断部の凹凸が少ないのは図17cの空気雰囲気下の場合と同様であるが、壁にはひび割れが認められる。図17eの空気雰囲気下 15kV, 20 分になると、図17cで認められ始めた破断様式がより一層明確に現われている。すなわち、破断は繊維方向に対して直角に生じ、破断部の突出は少なくなっている。写真で突き出ているのは仮道管壁である。また、破断部付近の仮道管壁のひび割れはほとんど見あたらない。図17fの60分処理になると、この傾向はより明らかに認められる。図17fと放電条件のなかで雰囲気だけが異なる図17gでは、仮道管壁にひび割れが認められ、窒素雰囲気下の方がより穏やかな処理であることを示している。このように破断が繊維方向に対して直角に生じる原因として、仮道管壁の繊維方向の強度が減少したものと考えられる。仮道管組織の内二次壁中層(S_2)が木材の形状を保つ主要な要素である。この S_2 ではマイクロフィブリルがほぼ上下方向に並んでおり、引張力発現の基となっている。このような仮道管壁の構造を考慮すると、コロナ放電処理により、マイクロフィブリル内のセルロース分子鎖が切断され、また切断された分子がランダムに架橋されることにより繊維方向の強度が減少し、絶対的な強度が低下したと推定する。

なお、全ての条件において、応力集中の原因となると考えられた壁孔からの破断は認められなかった。

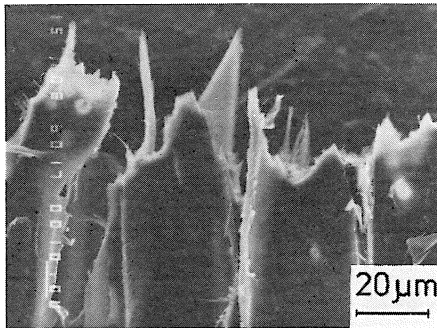
図11の色差の結果から予想された処理表面の粗さの増加について検討するため、引張破断していない試片の二次電子像観察を行ったが、木材特有の組織構造のため、これを認めることはできなかった。



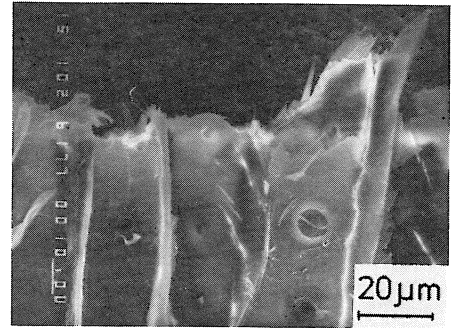
a) Control



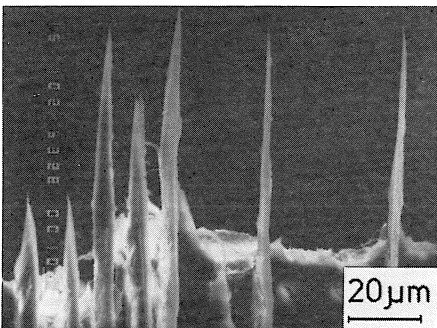
b) 9.0 kV, 60 min in air



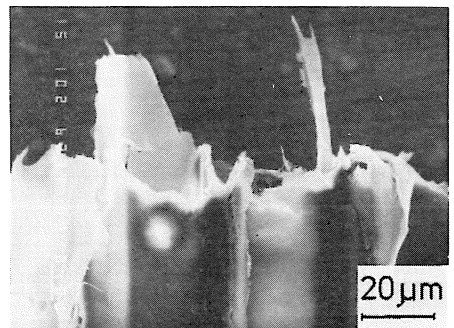
c) 13.5 kV, 60 min in air



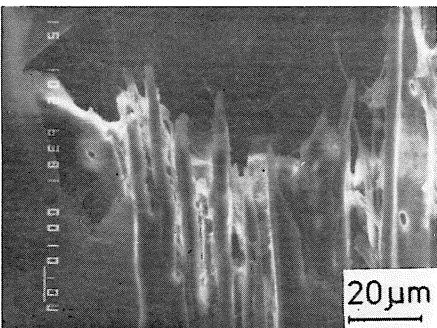
d) 13.5 kV, 60 min in nitrogen



e) 15.0 kV, 20 min in air



f) 15.0 kV, 60 min in air



g) 15.0 kV, 60 min in nitrogen

Fig. 17 Fracture texture of wood.

4. ま と め

難接着性木材の接着性改善に有効であるコロナ放電処理が木材におよぼす影響について、主にヒノキ薄切片を用いて、窒素および空気雰囲気下で研究した。

その結果、1) 放電処理雰囲気の違いにもかかわらず、 1730cm^{-1} のカルボニル吸収帯が増加し、木材の酸化が明らかとなった。2) 色差の結果から木材表面が粗くなっていると考えられたが、二次電子像観察では、木材固有の組織構造のために、これを確認することはできなかった。3) 接着性の良いヒノキでは、放電処理による接着力の向上は、ほとんど認められなかった。4) 放電処理により薄切片は外力に対して直角に破断する傾向を示し、仮道管壁の繊維方向の強度が減少した。

本研究のためにヒノキを鋸断調製していただいた島根県林業技術センター林産科の方々に感謝申し上げます。

引用文献

1. 上原 徹・伊藤 隆・後藤輝男：日本接着協会誌，**20**(8)，333-339(1984)。
2. 上原 徹・坂本俊雄・後藤輝男：日本接着協会第19回接着研究発表会，p.17(1981)。
3. 上原 徹・後藤輝男・田中克房：第33回日本木材学会大会研究発表要旨集，p.152(1983)。
4. 北原覚一：木材物理，森北出版，東京，1967，p.68。
5. BENAÏSSA, B. and MAYOUX, C. : *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **66**, 155-167(1978)。
6. 穂積啓一郎編：低温プラズマ化学，南江堂，東京，1976，p.53。
7. 上原 徹・坂田 功：未発表