

研究論文

木材への含浸処理における天然樹脂セラックの適用

野村昌樹*¹、福田聡史*¹、西沢美代子*¹

Application Natural Resin Shellac to Impregnation Treatment of Wood

Masaki NOMURA*¹, Satoshi FUKUTA*¹ and Miyoko NISHIZAWA*¹Industrial Research Center*¹

安全性に優れた天然樹脂セラックを水溶化し、木材への含浸処理に適用することにより木材高機能化の可能性を検討した。樹脂液のスギ気乾材に対する注入性評価では、白ラックをアンモニア水で溶解した水溶液について、特に心材部への安定した浸透が認められた。また、含浸硬化処理木材におけるセラック樹脂は、主に細胞内腔へ堆積しており、細胞壁への浸透は少ないことが示された。強度物性評価では、含浸樹脂による質量増加に伴い、特に表面硬さおよび部分圧縮（めりこみ）強さが直線的に著しく向上した。

1. はじめに

木材に対する樹脂溶液の含浸処理は、例えば、高強度化、寸法安定化、耐朽化等、木材を高機能化する上で極めて有用な手法である¹⁾。しかしながら、VOCやモノマー類を使用する 경우가多く、また、樹脂溶液によっては特殊な取扱いを要することから、安全性および作業性に優れた天然系材料による代替が望まれている。そこで、食品添加物としても使用され、安全性の高い天然樹脂セラックに着目し、セラック水溶液の含浸硬化処理による木材高機能化の可能性を検討することとした。

セラックはラックカイガラムシが分泌する樹脂状物質の精製物であり、単独で熱硬化性を有する樹脂酸である²⁾。アルカリにより水溶化が可能とされるが、水溶化したセラックの熱硬化特性および木材への浸透性については知見がない。そこで本研究では、まず水溶化セラックの熱硬化特性および木材に対する浸透性を調べた。また、セラック処理材の強度物性試験を行い、従来のフェノール樹脂処理材と比較しながら評価した。

2. 実験方法

2.1 水溶化樹脂の調製および熱硬化特性の評価

精製セラック GSN（岐阜セラック製造所、以下「精製セラック」）および乾燥透明白ラック（日本セラック工業、以下「白ラック」）を、アンモニア水または炭酸ナトリウムを用いて、各々樹脂濃度 20wt%となるよう温水に溶解させ、変性エタノールを 5wt%加えてセラック水溶液を調製した。減圧乾燥により溶媒を除去して得られた水溶化セラックは 170℃の乾燥機中で熱処理を行い、経時的に（0（未処理）、0.5、1.0、2.0hr）サンプリングし

た。比較対照として、水溶化前の樹脂にも同様な熱処理を施した。各熱処理試料は粗砕後、およそ 1g に対し水または変性エタノールを 50ml 加え、60℃で 2hr 抽出した。抽出残渣の質量測定により温溶媒に対する抽出率を求め、熱硬化度の指標とした。

また、熱処理による構造変化を確認するため、熱処理前後の試料について IR 分析を行った。

2.2 含浸処理および繊維方向の浸透性評価

25 (T, R) × 450 (L) mm のスギ辺材および心材気乾材（含水率 11.0%、気乾密度 0.36-0.43g/cm³）を用い、木口的一端をエポキシ樹脂でシールして含浸処理に供した。樹脂溶液は、精製セラックおよび白ラックを樹脂濃度 10、15、20wt%となるようアンモニア水で溶解し、変性エタノールを溶液の 5wt%量加えて調製した。

試験片への含浸処理は 40kPa、1hr の減圧後、1.3MPa、24hr の加圧条件により実施した。含浸試験片は乾燥による溶媒除去後、150℃、3hr の加熱硬化処理を行った。硬化後は、未シール側から繊維方向に 45mm 間隔で分割し、各々の分割片の質量増加率（以下「WPG」）を指標に繊維方向の浸透性を評価した。

2.3 強度物性の評価

既報のドリル加工機を用い³⁾、予め図 1 に示すパターンで表面 2mm を残して穿孔加工を施したスギ心材気乾材に対し、前節と同様に含浸および加熱硬化処理を行った。ただし、含浸樹脂は白ラックを用いた。また、低分子フェノール樹脂 BRL-120Z（昭和電工）をセラックと同濃度に水で希釈し、同様に含浸硬化処理したものを比較対照とした。各処理材は 20℃、65%の雰囲気下で 2ヶ月以上養生した後、以下の強度物性試験に供した。

*1 産業技術センター 環境材料室

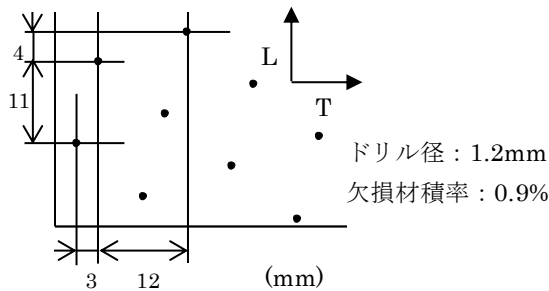


図1 穿孔加工パターン

2.3.1 曲げ試験

曲げ試験 (JIS Z 2101) により、曲げ強さ (以下「MOR」) および見掛けの曲げヤング係数 (以下「MOE」) を求めた。また、P- δ 曲線において、荷重が 0.8Pmax に降下した点までの積分値を試料断面積で除することにより、静的曲げ破壊エネルギーを求めた。これらの荷重面は板目面とした。

2.3.2 部分圧縮 (めりこみ) 試験

部分圧縮試験 (JIS Z 2101) により、半径方向の辺長の 5% 部分圧縮強さを求めた。

2.3.3 表面硬さ試験

表面硬さ (ブリネル硬さ) 試験 (JIS Z 2101) により板目面の表面硬さを求めた。

2.3.4 耐おもり落下性試験

耐おもり落下性 (デュボン式) (JIS K 5600-5-3) に定める衝撃変形試験器を用い、衝撃による圧痕深さを求めた。撃ち型は半径 6.35mm の球状とし、おもりの質量は 500g、落下高さは 300mm とした。

2.4 樹脂分布の評価

含浸硬化処理材木口面の SEM 画像により、樹脂の微視的分布を観察した。また、辺材全乾材を用いて既報に従いバルキング率を求め⁴⁾、細胞壁における樹脂沈積の指標とした。さらに、これを 20℃、65% の雰囲気下で平衡状態になるまで静置し、下式によって平衡含水率を求め、樹脂の影響による疎水化について考察した。

$$\text{平衡含水率 (\%)} = (W_2 - W_1) / W_0 \times 100$$

W_0 : 未処理材の絶乾質量 W_1 : 処理材の絶乾質量

W_2 : 処理材の養生後の質量

3. 実験結果および考察

3.1 熱処理物の溶媒抽出率

図2に水溶化精製セラック熱処理物の温溶媒抽出率を示す。水溶化前の精製セラックは、温水に不溶な一方で温エタノールには完溶したが、熱処理により次第にエタノール抽出率が減少し、2hr でほぼ不溶化した。これは分子間で生じるエステル化によりセラックが熱硬化したためと考えられる。炭酸ナトリウムで水溶化した場合、熱処理時間によらず両溶媒に完溶し、セラック塩の形成

が推察された。一方、アンモニア水で水溶化した場合、熱処理前の試料は両溶媒に完溶するものの、短時間の熱処理で溶媒抽出率が著しく減少し、水溶化前の精製セラックの場合と同等レベルな溶媒耐性を得た。これは、一旦形成された塩構造が、熱処理により消失した可能性を示唆している。

白ラックは製造プロセスに漂白工程を含むが、両溶媒に対する溶解性は精製セラックと概ね相違なく、また、水溶化白ラックの熱処理物についても、水溶化精製セラックの場合と同様な傾向を示した。

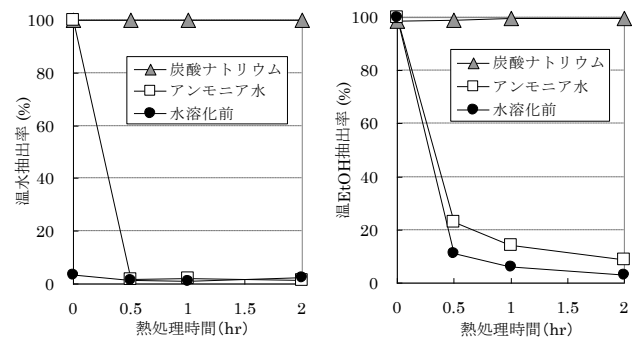


図2 水溶化精製セラック熱処理物の温溶媒抽出率

3.2 熱処理物の赤外線吸収スペクトル

図3に熱処理前後における各水溶化精製セラックのIRスペクトルを示す。熱処理前の水溶化精製セラックには、水溶化前の精製セラックには見られない 1560 cm^{-1} 近傍におけるピークが観測された。これはカルボン酸塩に特徴的な吸収であり⁵⁾、塩の形成が強く示唆された。一方、熱処理後においてはアンモニア水によって水溶化した場合にのみ、1560 cm^{-1} 近傍におけるピークの消失が認められ、熱処理により塩構造が消失する前節の推察を強く支持している。以上の結果より、アンモニア水による水溶化セラックは、オリジナルセラック同様の熱硬化性を有することが判明した。本性質は含浸処理木材中における樹脂の軟化および溶脱防止の観点から重要である。

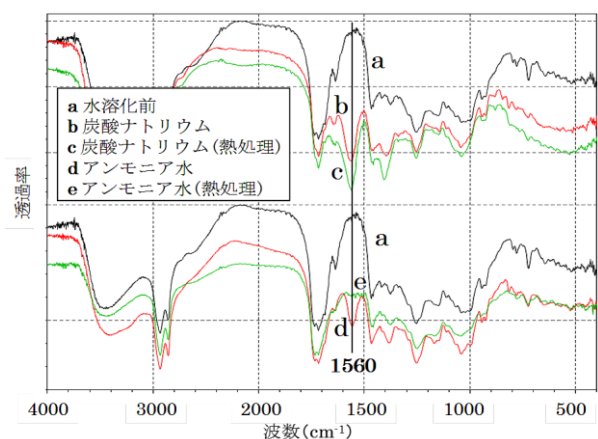


図3 水溶化精製セラック熱処理前後の IR スペクトル

3.3 セラック水溶液の浸透性

図4に精製セラックおよび白ラック水溶液を用いて含浸硬化処理したスギ材の繊維方向におけるWPGを示す。精製セラック水溶液の場合、樹脂濃度増加に伴い、粘度上昇等の要因により溶液注入量が減少した。また、部位によらず低いWPGを示し、浸透性は不良と言える。

白ラック水溶液の場合、心材においては濃度によらず溶液注入量が700kg/m³を超え、比較的安定的な注入量が得られた。また、分割試片のWPGは未シール側の末端が高いものの繊維方向の勾配は見られず、注入量から算出した理論値に対しても90%程度を示し、良好な浸透性を確認した。一方、辺材における溶液注入量は500kg/m³程度とやや乏しく、分割試片のWPGは未シール側より次第に減少した。以上の結果より、含浸用セラックとして白ラックが適することが明らかになった。また、スギ気乾材の場合、辺材に比べ心材に安定したセラック樹脂浸透性が認められた。

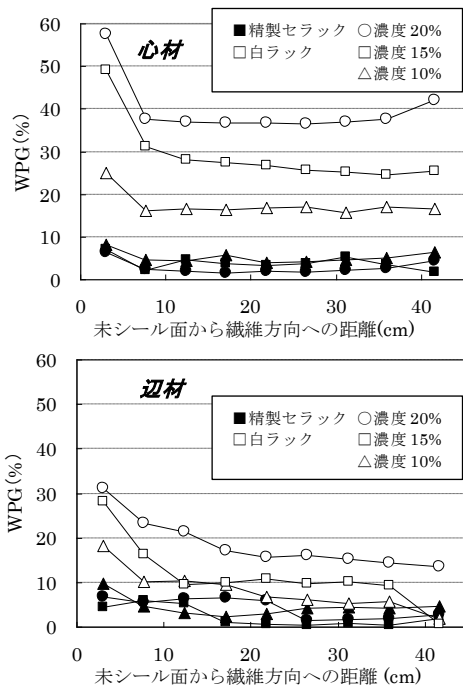


図4 セラック処理材の繊維方向におけるWPG

3.4 処理材中における樹脂分布

図5に白ラック処理材の木口断面におけるSEM画像を示す。白ラック樹脂は仮導管等の細胞内腔を完全に充填するか、細胞内腔を包囲する形で存在する様子が確認できた。ただし、本研究の樹脂濃度では未充填の空隙部分が多く観察された。

図6に処理材のバルキング率および木材実質あたりの平衡含水率を示す。フェノール樹脂処理材のバルキング率はWPG増加に伴い大きく増大する一方、白ラックのそれは低値かつ微増に留まった。これより白ラックの

細胞壁への樹脂沈積は少ないと推察される。また、白ラック処理材の平衡含水率は、WPG13%において既に一定値を示し、未処理材に比べ15%程度の割合で低下した。この含水率域における木材中の水分は細胞壁に存在するため、平衡含水率の低下は、セラックが細胞壁の水酸基を化学的、物理的に阻害したことが原因と考えられる。フェノール樹脂処理材も同様な機構とされているが、バルキング率が大きく細胞壁への樹脂沈積が多いため、平衡含水率の低下割合がより大きいものと思われる。

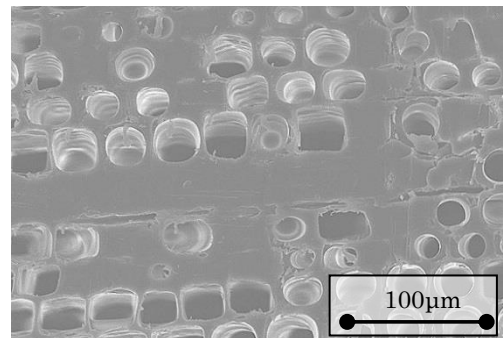


図5 セラック処理材の木口断面 SEM 画像

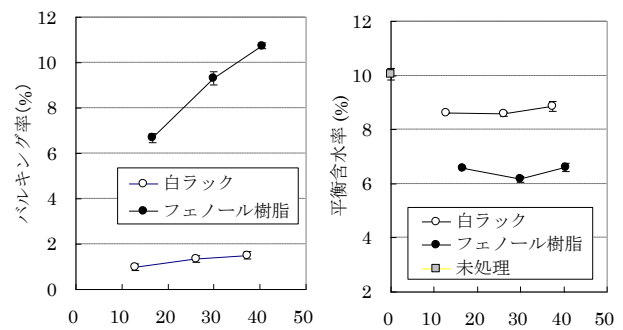


図6 処理材のバルキング率および平衡含水率

3.5 処理材の強度物性

図7に処理材の曲げ試験結果を示す。白ラック処理材の場合、MOEはWPGによらず未処理材と概ね同等レベルの数値を示した。白ラックは細胞壁への含浸量が少ないためセルロースフィブリル間の補強効果が小さく、また設定範囲においては細胞内腔への沈積量がMOEを増加するに不十分であったと考えられる。一方、MORは未処理材に比べ20%程度減少し、靱性の指標となる静的曲げ破壊エネルギーも60-70%低下しており、破断面もやや脆化の様相が見受けられた。処理材の脆化は細胞壁の膨潤による引張り強さの低下や⁶⁾、樹脂の三次元網目化、木質-樹脂間の架橋の形成により生じると考えられており⁷⁾、白ラック処理材も同様な機構で脆化することで、MORが低下したものと推察される。

一方、フェノール樹脂処理材のMOEはWPG増加に

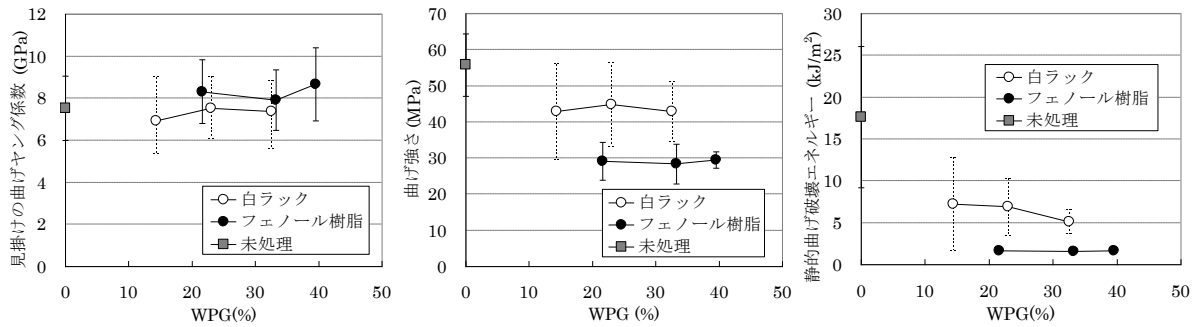


図7 曲げ試験結果

に伴い漸増傾向にあるのに対し、MOR および静的曲げ破壊エネルギーは各々50%、90%程度低下した。細胞壁の樹脂含浸量が多く、膨潤率が高いためと考えられる。

図8に部分圧縮強さ試験結果を示す。いずれの処理材も樹脂濃度増加に伴い直線的な強度増加が認められ、白ラック処理材については、WPG33%で未処理材の1.8倍の値を示した。これらは、樹脂により細胞壁および細胞内腔が充填されたことによるものと考察できる。

図9に表面硬さ試験結果を、図10に耐おもり落下性試験結果を示す。これらは部分圧縮試験結果同様、樹脂濃度増加に伴い概ね直線的に強度が増加し、特に表面硬さは、白ラック処理材の場合、WPG35%で未処理材の2.2倍であった。また、表面硬さ試験および耐おもり落下性試験結果をWPGあたりで比較した場合、白ラック処理材の方が高い数値を示した。結果より、これらの性能においては、細胞壁への樹脂堆積量が少なく、細胞内腔への堆積量が多い方が強度向上に優位と思われる。

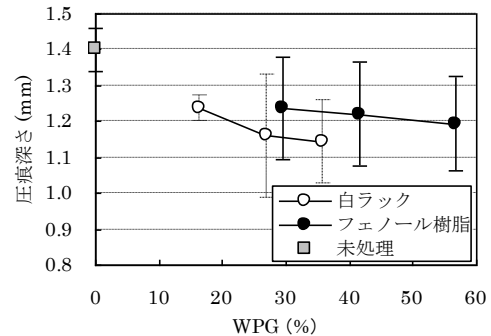


図10 耐おもり落下性試験結果

4. 結び

アンモニア水を用いて水溶化したセラックは、オリジナル樹脂と同様の熱硬化性を有することが示された。また、セラック樹脂は精製セラックに比べ、白ラックの方が圧倒的に優れた注入性を示すことが判明した。

得られた知見から、最適な注入条件でセラック含浸硬化処理したスギ材の強度物性評価を、従来の低分子フェノール樹脂処理材と比較しながら実施した。セラックは細胞壁への樹脂堆積が少ない分、脆化による曲げ物性の低下を抑えつつ、特に表面硬さおよび部分圧縮（めりこみ）強さを著しく向上させることが明らかになった。

文献

- 1) 独立行政法人森林総合研究所：木材工業ハンドブック，P872(2004)，丸善株式会社
- 2) 岳川有紀子：大阪市立科学館研究報告，**20**，65(2010)
- 3) 福田，柴田，太田：愛知県産業技術研究所研究報告，**8**，64(2008)
- 4) 野村，福田，西沢，中田，真鍋：あいち産業科学技術総合センター研究報告，**2**，28(2014)
- 5) 河野通朗：日本化学雑誌，**81**(12)，1805(1960)
- 6) 今村博之他：木材利用の化学，P261(1983)，共立出版株式会社
- 7) 伊藤貴文：グリオキザール樹脂処理による木材の寸法安定化，博士学位論文，(1997)，京都大学

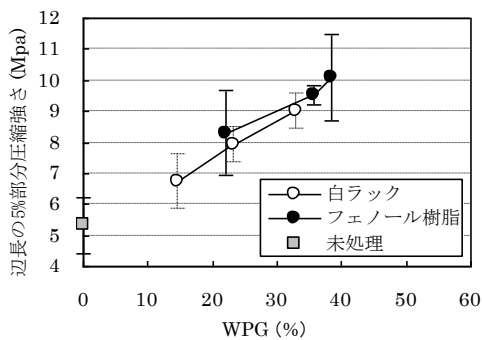


図8 部分圧縮強さ試験結果

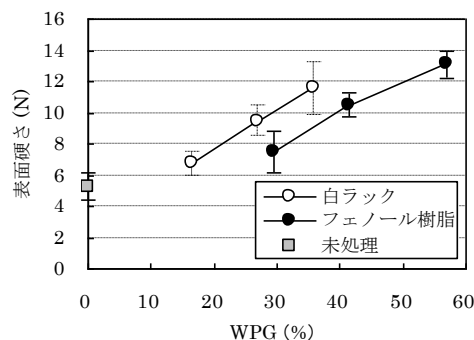


図9 表面硬さ試験結果