

1 緒言

いちばん容易な木材の化学修飾は水蒸気などによる熱処理であり、たとえば木材を水蒸気で熱処理することにより非晶質のセルロースやヘミセルロースが熱分解され、これら成分の溶出がもとで水分に対する木材の寸法安定性が向上する¹⁾。よって合成温泉水による木材の煮沸処理は広い意味での化学修飾の分野と言える。

先の第2章では合成温泉水で処理した木材が酸加水分解を受けることにより重量が減少し、空孔率が向上してポーラスな内部構造を形成すること、そしてその多くがヘミセルロースの加水分解と糖分の溶出に起因し、さらに木材試料の親水部分の減少により結果的に水分に対する形態安定性が向上したことを述べた²⁾。また、第3章では合成温泉水と比較するために同じ水素イオン濃度で調整した硫酸水溶液でも同様の木材処理を行い、処理時間に対する各々のセルロースの結晶領域の構造変化について述べ、結晶領域の縦方向の成長が合成温泉水処理した試料で優位であること、またそのことにより物理的に安定した構造をとりうることを見いだした。その原因として合成温泉水中に存在する鉄イオンが結晶領域の安定化と成長に関与していることを推定したが³⁾、本章では先の章のような物理構造的な変化ではなく、合成温泉水で前処理した木材の化学的な反応性について実験を行った。すなわち、前処理後の木材をエステル化およびエーテル化して化学修飾⁴⁾を行い、それらの熱特性から合成温泉水処理木材の化学的な特性について検討を行った。

2 実験方法

2.1 木材試料

木材試料は岩手県北地区で伐採されたスギおよびナラを用い、木取りは木口面を2.0×2.0cm²、厚さを1.0cmとした。スギの平均年輪幅は4本/2cm、ナラの平均孔圏幅は8本/2cmである。また、木材試料はいずれも屋外で6ヶ月以上自然乾燥された形態の安定した木材から採取した。これらを粉末状にし100メッシュ以下にしたものをアセチル化⁵⁾およびアリル化⁶⁾試料とした。

2.2 温泉水

本実験では同じ泉脈から得られた湯花を用いて調製した合成温泉水 (Artificial hot spring water : AHS-water) を用いた。合成温泉水は岩手県八幡平松川地区から産出する湯花5gを1dm³の蒸留水 (Distilled water : D-water) に添加し、30分間煮沸処理して得た懸濁液のろ液をpH2.7に調整したものである。合成温泉水と実際の温泉水の成分分析結果は第2章のTable2-1に示してある。両者を比較してみると温泉水にはNa⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺イオンが、合成温泉水にはAl³⁺、Fe^{2+,3+}、SO₄²⁻イオンがより多く含まれているが、温泉水の化学成分比が不安定であること、および両溶液のpHが同じであること、並びに実際の温泉水と木材の処理効果について大きな差がみられなかったことから、本実験では温泉水の代わりに合成温泉水を用いることにした。

2.3 前処理

木材試料はアセチル化、アリル化する前に合成温泉水中で前処理を行った。前処理は還流冷却付コニカルビーカーの中に合成温泉水0.2dm³を入れ、木材試料を浸漬後、所定時間、煮沸して行った。処理された木材試料は105℃で24時間減圧乾燥したのちデシケーター中で保存し、次の化学修飾実験に用いた。なお、合成温泉水の効果と比較するため、同じpHの硫酸水溶液および蒸留水でも同様の前処理を行った。

2.4 アセチル化処理⁵⁾

合成温泉水および硫酸水溶液、蒸留水で前処理した木材試料は粉末化し、0.4gを50cm³ビーカー内の無水酢酸20cm³に投入し、アセチル化を行った。所定の処理温度である80℃および110℃に達した時点で試料を投入し、15分、30分、1時間、1.5時間、2.0時間、5.0時間反応を行った。終了後はメタノール溶液に移し替え、全容を50mlにして半日間放置し、既知のガラス濾過器 (G4) で木粉を濾過し乾燥した。なお、アセチル化前後の重量増加率を求めアセチル化度とした。

2.5 アリル化処理⁶⁾

粉末状体の木材試料を水酸化ナトリウム水溶液20cm³ (重量パーセント10, 20, 30, 40%) に入れ、常温で0.5, 1.0, 2.0時間浸漬させた後、この溶液に臭化アリル20cm³を加え、60, 70, 80℃で0.5, 1.0, 2.0時間反応させた。その後試料は

濾過し、メタノール水溶液（1：1）で繰り返し洗浄し、60℃で減圧乾燥させた。副生成物除去の確認は濾液の以下の溶液に対する発色、沈殿の有無により行った。すなわち、アリル化物はフロログリシノール10%のエタノール溶液と濃塩酸混合溶液（1：9）で、カセイソーダはフェノールフタレンで、ハロゲン化物は硝酸銀で確認を行った。

合成温泉水および硫酸水溶液による前処理は、粉末状の試料を48、72、96時間煮沸処理して行い、その後減圧乾燥し保管した。さらにこの試料は30%の水酸化ナトリウム20 cm³、臭化アリル20 cm³溶液中で70℃、1.5時間の条件でアリル化を行った。アリル化度の定量はヨウ素付加法により求め、すなわちアリル化した試料をクロロホルムに溶解し、ヨウ素50 g／エタノール1 dm³の溶液20 cm³を加え、暗所で一晩放置後ヨウ素を0.1 Nチオ硫酸ナトリウムで逆滴定し下記の式から求めた。

$$\text{アリル化度} = 0.127 \times a \times N \times 100 / w$$

a：逆滴定して求めたチオ硫酸ナトリウム水溶液の消費量（cm³）

N：チオ硫酸ナトリウム水溶液の規定度（0.1 N）

w：試料の重量（0.2 g）

2. 6 XPS、FT-IRおよび熱分析

合成温泉水、硫酸水溶液および蒸留水で煮沸処理を行った木材表面の化学反応性を確認するためにX線光電子分光分析（XPS）で表面分析を行った。装置はアルバックファイ（株）製で、XPSスペクトルの化学シフトはC-C結合炭素の結合エネルギー（284.8 eV）を基準とした。

アリル化、アセチル化された木材試料の化学修飾状態の確認は赤外分光分析（FT-IR）で行い、また温度に対する物理的性質を調べるために熱重量測定（TG-DTA）および熱機械分析（TMA）を行った。FT-IRはKBr法により日本分光製、FT-IR8900型フーリエ変換赤外分光光度計で計測を行い、熱分析は（株）マックサイエンス製TG-DTA2000、TMA2000を用いた。熱分析はいずれも5.0 cm³/minの空気雰囲気下で、昇温速度がTG-DTAでは10.0℃/min、TM

Aでは5.0℃/minの条件で行った。熱分析の試料は粉体であるが、アリル化した試料のTMAは5mm角のスギで行った。

2. 7 アリル化木材の接着強度

合成温泉水中で48時間、138時間前処理を行ったスギ材（20×20×10 mm²）を臭化アリルで2時間、60℃の条件でアリル化した後、この木材とアルミニウム板（A1111050）との圧着実験を行い、その強度を測定した。合成温泉水による前処理方法は先の第2章に述べた実験方法と同じである。接着実験に用いたアルミニウム板は100×25×2 mm²の大きさで、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄後、15% NaOH水溶液中で30秒間洗浄し、さらに30% HNO₃で酸洗浄を行い、最後に蒸留水で洗浄したものである。なお、アルミニウムの表面処理は行っていない。圧着実験には高千穂精機（株）製卓上ホットプレス機TW-07を用いた。ホットプレスのヒート板上にアルミニウム板を置き、その上にアリル化された木材試料を板目方向に立て、その状態で160℃で5分間放置し、その後0.1 MP/cm²の圧力を5分間かけ、除圧後その状態で5分間放置して圧着を行った。アルミニウムと木材試料との接着強度は島津（株）製AGS-1kNDの引っ張り強度試験機を用い、垂直方向の引っ張り強度を測定して求めた。引っ張り速度は5 mm/minである。

なお、比較として木工用ボンド（酢酸ビニル系：PCVa type）、合成糊（塩ビ系：PC type）、アロンアルファ（エチルエステル系：PE type）、ハイパー5（エポキシ系：Epoxy type）を用いた場合の接着強度も測定した。

3 結果と考察

3. 1 前処理木材のXPS分析⁷⁾

蒸留水およびpH2.7に調整した合成温泉水、硫酸水溶液中で48時間煮沸処理したナラ材の小片の表面をESCAで解析を行った。C1s軌道の結合エネルギーについての結果をFig4-1からFig4-4に示す。また、各軌道を225 eV付近のC-C、C-H結合に基づくピークをC1、287 eV付近のC-O結合に由来するピークをC2、289 eV付近のC=O、O-C-O結合に基づくピークをC3として示し、Table4-1に各前処理条件ごとのC1、C2、C3のピーク値と面積比を示す。

一般的⁸⁾にC1のピーク値は疎水性を、C2は親水性の強さを意味する。前処理を行うことでC1の比率は減少しC2の比率が高くなることから、加水分解と共に木材表面の親水性が向上しているのがわかる。また、C2の比率は未処理、蒸留水、温泉水、硫酸水溶液処理の順に大きくなっている。

同様にO1s軌道についても解析を行い、その結果をTable4-2およびTable4-3示す。前処理を行うことでO1sの強度は増加し、O/Cの比率も大きくなった。このことから、前処理により加水分解された木材の表面に、セルロース、ヘミセルロースなどの炭水化物が露出していることが推測される。また、Fig4-4に示すように、C1率とO/Cがほぼ直線関係にあることから抽出成分のマイグレーションが木材表面に生じていることがうかがえる。よって、前処理を行うことで木材表面の反応性が高くなることが予想される。以上の結果から、以下のことが確認された。

1) C(1s)をガウス式によりピーク分割したばあい、前処理を行うことでC1の比率が減少しC2の比率が増加することが確認された。このことより、硫酸水溶液、温泉水、蒸留水の順で木材表面の親水性が向上していることがわかった。

2) C1率とO/Cは直線関係にあり、前処理によるO1sのピーク強度が高くなることから、木材表面の反応性の向上が示唆された。

3. 2 アセチル化木材のFT-IRスペクトル

スギの木粉試料を60~120℃の反応温度で2時間アセチル化した場合の反応後の重量変化をFig4-5に示す。処理温度が高くなるにしたがい重量は直線的に増加し、また約90℃の反応温度を境に反応速度が変わっていることから、前処理した木粉のアセチル化は80℃と110℃の温度条件で行うことにした。

各温度条件でアセチル化したスギ、ナラのFT-IRの結果をFig4-6とFig4-7に示す。アセチル化した木粉試料には1234 cm⁻¹ 付近の酢酸エステル (CH₃COOR)、1373 cm⁻¹ のアルカンメチル基の新たな吸収ピークが生じている。また、1747 cm⁻¹ のアセチル基 (C=O) はさらに吸収ピークを大きくしており、無水酢酸により木粉がアセチル化されていることが確認された。また、処理温度が高いほうがそれぞれのピーク強度も強くアセチル化されることが分かる。このことはアセチル化による木粉の重量増加の傾向と一致する。

合成温泉水および硫酸水溶液で木材を煮沸処理することにより、木材は酸加水分解を受けて重量が減少する。減少したものの多くは加水分解されたヘミセルロースあるいはセルロースの一部であることが確認されているが、FT-IRスペクトルの結果では、1733 cm⁻¹ のピークの減少として検証される。すなわち、合成温泉水、硫酸水溶液で木材を処理することにより、木材のアセチル基の一部が分解されることがわかっている²⁾。しかし、Fig4-8に示されるように合成温泉水で処理されたスギの木粉をアセチル化すると、加水分解で減少したアセチル基の吸収ピークが逆に大きくなり新たに無水酢酸によるアセチル化が生じていることがわかる。また、前処理時間による大きな差は見られなかった。

ナラにおいても同様の結果が示されており、すなわちFig4-9およびFig4-10に示されるよう1747 cm⁻¹ のアセチル基のピークが未処理のものよりも大きくなっていることから、無水酢酸によりアセチル化されていることがわかる。前処理時間による違いは合成温泉水および硫酸水溶液ともに明確ではなかった。

以上の結果から、木材は合成温泉水および硫酸水溶液によって加水分解されることによりヘミセルロースなどが分解、流出するため、そこに帰属する水酸基は減少する。よってアセチル化に要する水酸基の数は全体として減るものと思われるが、FT-IRスペクトルによる解析では合成温泉水、硫酸水溶液で前処理を行った後のアセチル化処理で木材が十分にアセチル化されていることが確認された。

3. 3 アセチル化度

Fig4-11には、合成温泉水および硫酸水溶液で前処理したスギの木粉試料を反応温度80℃と110℃で2時間アセチル化処理を行った時の重量増加率を示してある。80℃でアセチル化した場合、前処理時間が長くなるにつれて重量の増加がわずかに見られ、また合成温泉水で処理した試料の方がいくぶん重量増加が高い傾向にある。しかし、110℃でアセチル化した場合は前処理時間が長くなるにしたがい重量は減少し、また合成温泉水で処理した試料のほうが硫酸水溶液で処理したものよりも減少率が小さくなっている。

合成温泉水および硫酸水溶液で煮沸処理された木材は加水分解を受けて、アセチル化のための反応基である水酸基を増やすが、同時にヘミセルロースなどが加水分解さ

れ糖として木材外に溶出することから木材中の水酸基が減り、結果的にアセチル化度は下がることが予想される。その傾向はナラのアセチル化の場合に顕著に現れており、すなわちFig4-12に示すように80℃および110℃のいずれの温度でアセチル化した場合でも、前処理時間が長くなるにつれて重量増加率は減少しアセチル化度が低下した。また、合成温泉水で処理した木粉の方が重量増加率が低い値をとっていることなどから、つぎのことが考察された。

1) 合成温泉水、硫酸水溶液で前処理された木材は水溶性の糖の流出、酸加水分解されたヘミセルロースや加水分解されたセルロースの一部が流出すると考えられることから、試料の重量は減少し、その分水酸基の数も減少すると思われる。よって、無水酢酸によるアセチル化は木材の水酸基と反応するため水酸基が減少すると基本的にはアセチル化度も減少する。

2) したがって、合成温泉水、硫酸水溶液で前処理された木材は、アセチル化されても前処理されていない木材のような重量増加は望めない。しかし、スギの80℃の反応の場合、前処理時間が長くなるに従いアセチル化後の重量はわずかであるが増加している。スギとナラの前処理時間に対するアセチル化度の傾向の違いは、細胞壁を構成しているヘミセルロースとリグニンの位置関係の違いにあり、そのために広葉樹のナラのほうが加水分解しやすいことに起因していると考えられる。

3. 4 アリル化木材のFT-IRスペクトル

アリル化度に対しアルカリ処理時間が大きな影響を与えないことを確認できていたため、アルカリ処理とアリル化を同時に行う方法でアリル化処理を行った。

合成温泉水および硫酸水溶液で48時間前処理を行い、その後30%水酸化ナトリウム水溶液中で70℃、1.5時間で木材をアリル化した時のFT-IRスペクトルの結果をFig4-13に示す。920 cm⁻¹付近に末端オレフィンのC-H面外伸縮振動、1655 cm⁻¹付近にビニル基のC=C伸縮振動、3080 cm⁻¹付近に末端ビニル基のC-H伸縮振動が見られたことから木材試料のアリル化が確認された。

3. 5 アリル化度

NaOHと臭化アリルを同時に用いてアリル化する方法についてその反応条件を決定するために、NaOHの濃度を変えてアリル化（反応温度60℃、反応時間1.0時間）

した時のアリル化度とアリル化温度に対するアリル化度の関係を調べた。その結果をFig4-14とFig4-15に示す。NaOHの濃度が高いほうがアリル化度は高くまた処理温度が高くなかつ処理時間が長いほうがアリル化度は高い。しかし、アルカリ濃度は30%が上限であり処理温度は70℃が良い結果を示したことから、前処理後のアリル化条件を次のように決定した。すなわち、NaOHの濃度は30%までとし、反応温度は70℃で処理時間を1.5時間とした。

合成温泉水および硫酸水溶液で前処理した木材試料をNaOH濃度を変えてアリル化した場合のアリル化度をFig4-16に示す。前処理時間の影響はアリル化時のNaOH濃度に依存し、30%濃度でアリル化した場合アリル化度は高いが前処理時間が長くなると、アリル化度は減少していく。20%濃度では前処理時間にほとんど影響を受けず、しかし10%濃度でアリル化した場合わずかにアリル化度の向上が見られた。また、アリル化度に対する合成温泉水処理および硫酸水溶液処理の差は見られなかった。以上のことから、NaOH濃度が30%の場合、アリル化の反応温度は70℃で前処理時間が48時間以下の試料をアリル化することが望ましいことがわかった。

3. 6 前処理木材のTMAおよびTG-DTA

スギ、ナラを蒸留水、硫酸水および合成温泉水で96時間前処理した後、TMAを測定した結果を、TMA曲線の変曲点の温度の低い方からT₀、T₁、T₂、T₃、T₄とし、それぞれの温度の値をTable4-4に示す。T₀の変曲点は水分率と関連した温度、T₁は軟化温度、T₂は融点温度、T₄は石英棒が試料を入れたアルミ容器の底についた時の温度と思われ、便宜的にT₄は炭化あるいは灰化温度と呼ぶこととする。

T₀は硫酸水溶液で処理した試料の値がわずかに値が低いたただけで、ほとんど処理溶液に左右されていない。T₁の軟化点はスギの生材、ナラの生材と蒸留水処理された試料のみに明確に確認されたが、硫酸水溶液、合成温泉水で処理した試料では確認されなかった。また、大きな変曲点として出現するT₂は、加水分解が生じる硫酸水溶液、合成温泉水で処理した場合に値が小さくなっているが、これは熱および酸の加水分解によるセルロースの結晶間にある水素結合の解離が、分子間にゆるみを生じさせたことによるものと考えられる。生材および蒸留水処理試料のT₄が400℃台である理由は、焼成された試料が炭化されてその残差が石英棒の先端に残り、それ以上垂直方向

に変化しないことによる。一方、合成温泉水や硫酸素溶液で処理された試料は完全に灰化することからT₄が高い温度域に生じるものと考えられる。すなわち、加水分解された試料では炭化成分である糖類が多く溶出していることから、灰化が進みやすいことがうかがえる。また、ナラの未処理およびスギの蒸留水処理では明確に出ていたT₃のピークが加水分解が生じている硫酸水、温泉水溶液処理試料では見られないことから、これらのピークがホロセルロースに起因するものと推定される。

同様に示差熱分析を行った結果から、TG、DTAの変曲点の温度の低い方からTG₁、TG₂、D₁、D₂とし、各値をTable4-5に示す。TG₁の重量変化温度は蒸留水および硫酸水溶液、温泉水溶液処理の順に値が小さくなっており、スギ、ナラともに同じ傾向を示した。TG₂はTMAのT₄と同様に試料の炭化あるいは熱分解による灰分が影響した値と思われ、加水分解の生じている試料では確認されなかった。

ホロセルロース、リグニンだけのTMAから得られる変曲点の温度（Table4-6）を比較すると、ホロセルロースに見られるT₃がTable4-4のT₃に該当することからT₃はホロセルロースに帰属する分解温度と思われる。

以上の結果から、合成温泉水溶液で処理された木材の融点は下がる傾向があることがわかった。

3. 7 アセチル化木材のTMA、TG-DTA

合成温泉水および硫酸水溶液で前処理を行った後で110℃、2時間アセチル化した試料のTMAを測定した。TMAは測定方法が外部加重と加熱温度による圧縮加重法によることから、一般的には測定試料の熱収縮や熱膨張、軟化の特性を求めることができるといわれている。すなわち、得られた変曲点はそのままアセチル化された木材の外部可塑性特性を示すことになる。よって、TMAによって可塑性傾向を確認するためには、T₁とT₂がともに小さな値に変動することが望ましいといえる。

各前処理溶液とTMA曲線の結果をFig4-17およびFig4-18に示し、また48時間から192時間の前処理条件とTMA曲線の変曲点からT₀、T₁、T₂、T₃、T₄を求めたその結果をTable4-8とTable4-9に示す。

前処理を行うことでT₀は明確な変曲点を持たなくなった。これはセルロースの水酸基がアセチル化されることにより結合水が減少し、水分率の変曲点T₀として現れなく

なったものと思われる。しかし、軟化温度であるT₁は前処理を行うことで急激に値が小さくなり、スギの場合で約25.5%、ナラの場合で約32.3%温度が下がった。このことから合成温泉水や硫酸水溶液で前処理された木材をアセチル化することにより、軟化性能が向上することがわかった。これらの傾向はスギおよびナラで共通であるが、処理時間による影響に得られなかった。

一方、融点温度と思われるT₂はスギとナラでは傾向が異なっている。すなわち、前処理時間に対してスギのT₂の温度は高くなる傾向を示し、ナラは逆に温度が減少した。こうした傾向の違いはスギ、ナラの構造的な相異によるものと思われる。すなわち、ナラはヘミセルロースがリグニンを介さずに存在するために、酸加水分解を受けやすくホロセルロースの低分子化も進みやすい。しかし、スギの場合はリグニンがヘミセルロースを覆うような構造になっているために加水分解を受けにくく、そのためにナラよりも可塑性しにくい。そのことはTable4-4の結果からもうかがえ、未処理試料との比較でスギのT₂の値が温泉水処理で約2.8%減少したのに対し、ナラの場合は約7.5%の減少していることから、ナラのほうがスギと比較して約2.7倍可塑性しやすいことがわかった。

また、同様の傾向はTG-DTAの結果（Fig4-19およびFig4-20）からもうかがえる。Table4-10およびTable4-11に処理時間に対するTG₁、TG₂、D₁、D₂の値を示し、スギのTG₁およびD₁の変化をFig4-21に、ナラの変化をFig4-22に示す。スギの場合は、前処理時間が長くなるほどTG₁およびD₁の値が大きくなり、また合成温泉水で処理した試料の方が硫酸水溶液で処理したものよりも値が小さくなった。しかし、ナラの場合は逆の傾向を示した。これらの傾向はTMAの考察でも述べたようにスギとナラの構造的な違いと加水分解の容易さと関係しているものと考えられる。また、TG₁およびD₁の値が温泉水処理した試料で低くなっていることから、硫酸水溶液で処理された木材と合成温泉水で処理した木材の差が特徴としてとらえられた。

3. 8 アリル化木材のTMAおよびDTA

合成温泉水および硫酸水溶液で48時間前処理した後、NaOH30%で70℃、1.5時間アリル化した試料のDTA曲線をFig4-23に示す。アリル化された木材はアセチル化と同様に発熱反応を示したが、前処理溶液の違いによる大きな差は見られなかった。

それら試料のTMAの結果をFig4-24に示し、その歪み量が3%になったときの温度をFig4-25にあらためてプロットしなおすと、48時間の前処理で約50℃の温度低下が見られ、また192時間前処理された試料で約80℃温度が減少していることがわかる。このことから、前処理とアリル化を組み合わせることにより木材の熱可塑性が向上することが確認された。

3. 9 アリル化木材の接着

木材の熱流動特性を向上させる方法としてハロゲン処理はよく知られており、たとえばシアノエチル化された木材をさらに塩素水で処理することにより約100℃の熱流動温度の低下が可能であるという報告もある。また、酸化性を有する金属塩との共存による加熱、特に添加する金属の対イオンとしてのハロゲンを用いた場合の有効性も確認されている。さらにハロゲン化されたアリルで処理した木材同士の熱接着の報告もなされている。これらのことから、合成温泉水で前処理を行った後に臭化アリルでアリル化された木材についても接着性の向上が予想される。

そこで、各種接着剤とアリル化した木材試料および合成温泉水による前処理後にアリル化した木材試料の接着強度を比較した結果をFig4-26に示す。合成温泉水で前処理された木材は接着面積も試料面と同じく試料の全面で接着されており、接着強度もアリル化されただけのものと比較して約2.5倍の値を示すなど合成温泉水による処理効果がうかがえた。また、合成温泉水による木材の酸加水分解が、その後のアリル化に影響を与えていることは先に述べたとおりである。このように、合成温泉水で処理した木材をアリル化することにより熱可塑性は向上し、その結果として金属との熱圧着性能が生じたものと考えられる。しかしながら、接着面と木材の繊維方向、木取りの位置の関係では全く接着しない場合もあることから、かならずしも合成温泉水処理とアリル化された木材の接着性がすべてに保証されているとはいえない。

4 結 論

1) 前処理された木材のXPS分析によりC1の比率が減少しC2の比率が増加することが確認された。よって硫酸水溶液、温泉水、蒸留水の順で木材表面が加水分解され、親水性をもつことがわかった。またC1率とO/Cは直線関係にあり、前処理によるO1s

のピーク強度が高くなることから、木材表面の反応性の向上が示唆された。

2) 木材は合成温泉水および硫酸水溶液によって加水分解されることによりヘミセルロースなどが分解、流出するため、そこに帰属する水酸基は減少する。よってアセチル化、アリル化に要する水酸基の数は全体として減るものと思われるが、しかしFT-IRスペクトルによる解析では合成温泉水、硫酸水溶液で前処理を行った後の、アセチル化およびアリル化処理で木材が十分にアセチル化、アリル化されることが確認された。

3) 合成温泉水で前処理されたスギおよびナラのTMA、TG-DTA分析を行った結果、TMAのT₂が末処理のスギと比較して約3%、ナラの場合は約9%減少しており、融点温度が下がることがわかった。

4) 合成温泉水で前処理された木材試料をさらにアセチル化すると、軟化温度であるT₁は前処理を行うことで急激に値が小さくなり、スギの場合で約25.5%、ナラの場合で約32.3%温度が下がった。このことから合成温泉水や硫酸水溶液で前処理された木材をアセチル化することにより、軟化性能が向上することがわかった。これらの傾向はスギおよびナラで共通であるが処理時間による影響は得られなかった。

5) 一方、融点温度と思われるT₂はスギとナラでは傾向が異なっている。すなわち、前処理時間に対してスギのT₂の温度は高くなる傾向を示し、ナラは逆に温度が減少した。こうした傾向の違いはスギ、ナラの構造的な相異によるものと思われる。

6) アリル化された木材はアセチル化と同様に発熱反応を示したが、前処理溶液の違いによる大きな差は見られなかった。それら試料のTMAの結果から歪み量が3%になったときの温度を比較すると、48時間合成温泉水で前処理することにより約50℃の温度低下が見られ、また192時間前処理された試料で約80℃温度が減少していることがわかった。このことから合成温泉水で前処理し、さらにアリル化することにより木材の熱可塑性が向上することが確認された。

7) 合成温泉水で前処理した木材をアリル化してアルミ板との熱融着実験を行った結果、市販の接着剤と同等あるいはそれ以上の接着強度を示した。このことから合成温泉水による前処理とアリル化による化学修飾が、熱可塑性を向上させることが確認された。

参考文献

- 1) 今村博之ら: “木材利用の化学”, 共立出版(株), 東京, (1992), p.256.
- 2) 佐々木 陽, 久保田 史, 高橋 亨, 梅津芳生, 成田榮一, 森 邦夫: 高分子論文集, 54 (5), 316 (1997).
- 3) 佐々木 陽, 蓬田 茂, 梅津芳生, 成田榮一, 森 邦夫: 高分子論文集, 56 (2), 61 (1999).
- 4) 木質新素材ハンドブック編集委員会, “木質新素材ハンドブック”, 技報堂, 東京 (1996), p.18.
- 5) 青木 努ら: 木材研究資料, 15, 61 (1980).
- 6) 吉村三郎: 繊維学会誌, 21 (6), 317 (1965).
- 7) 三木哲郎: ぶんせき (2), 97 (1994).
- 8) 木口 実: 木材学会誌, 36 (8), 651 (1990).

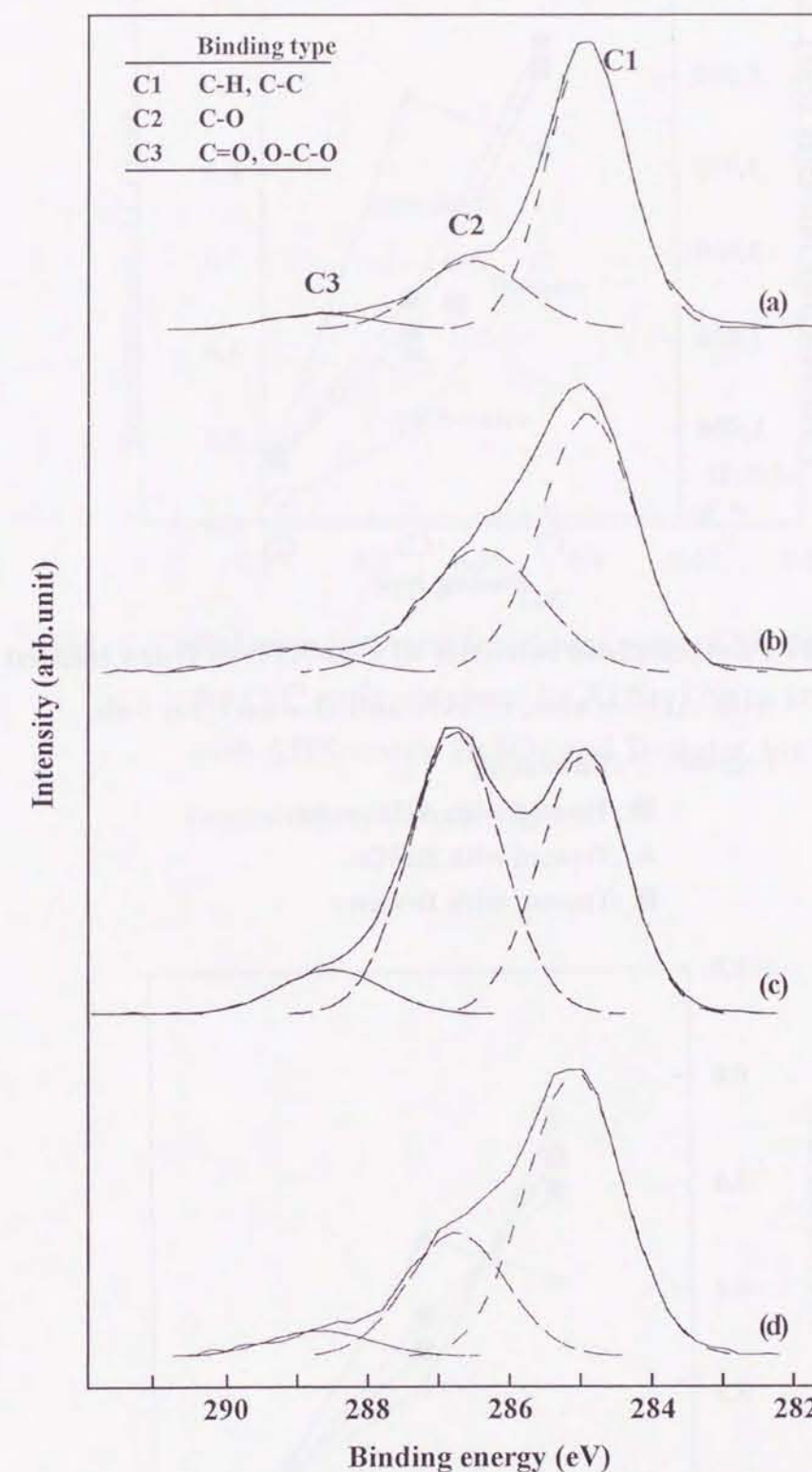


Fig. 4-1 C1s-XPS of Nara treated with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

Legend: (a): Untreated,
 (b): Treated with AHS-water,
 (c): Treated with H₂SO₄,
 (d): Treated with D-water.

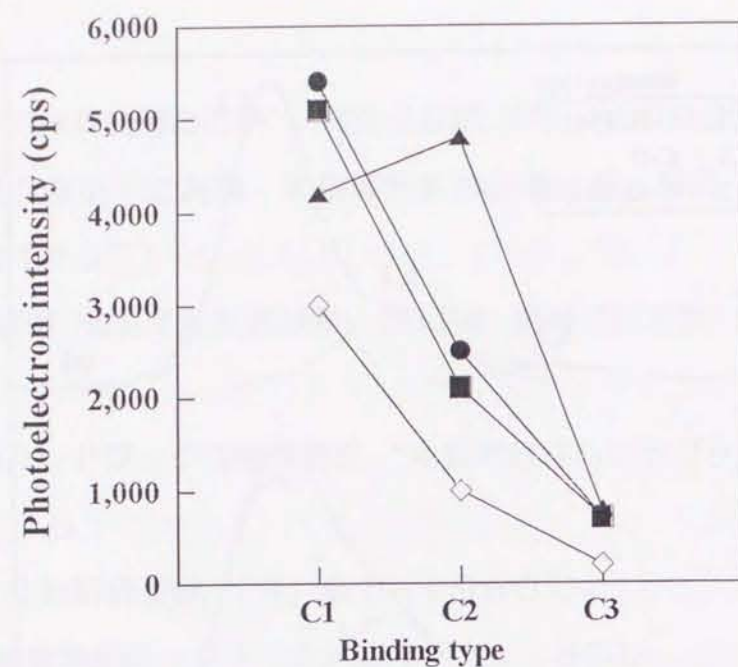


Fig. 4-2 Photoelectron intensity of C1s-XPS of Nara treated with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

Legend: ◇ :Untreated,
 ● :Treated with AHS-water,
 ▲ :Treated with H₂SO₄,
 ■ :Treated with D-water.

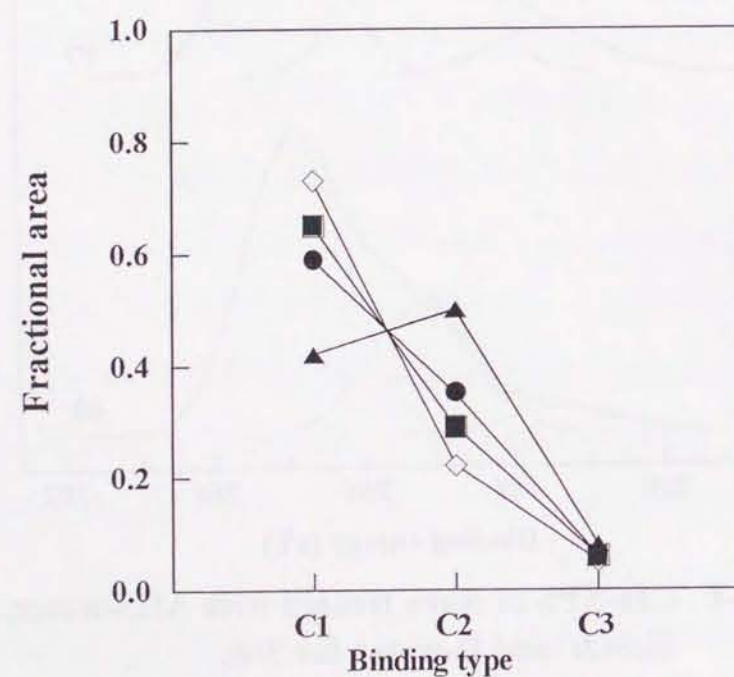


Fig. 4-3 Fractional area of C1s-XPS of Nara treated with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

Legend: The same as in Fig. 4-2.

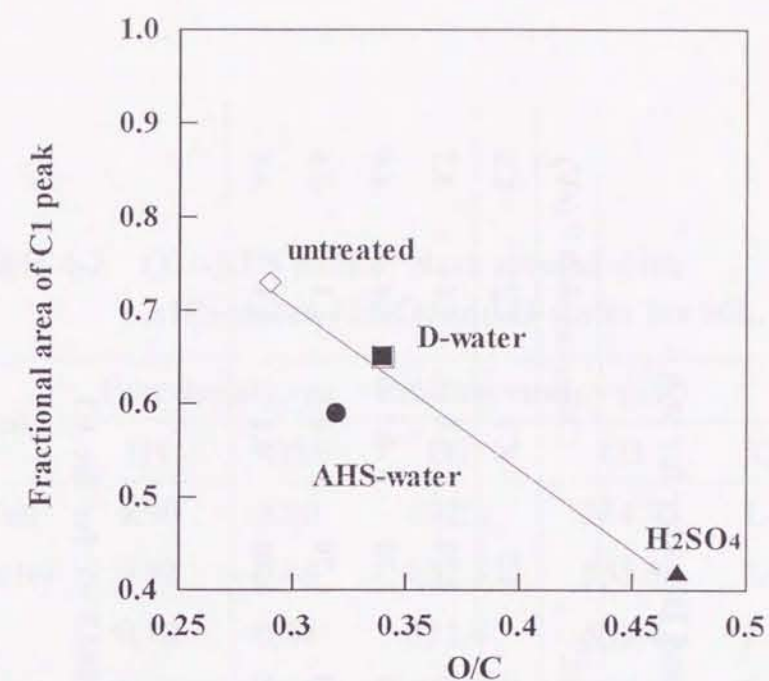


Fig. 4-4 Relation between fractional area of C1 peak and the O/C ratio obtained by XPS of Nara treated with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

Legend: The same as in Fig. 4-2.

Table 4-1 C1s-XPS data of Nara treated with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

Treatment	Fractional area ^{a)}			Binding energy(eV)			FWHM ^{b)}			Chemical shift ^{c)} (eV)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
Untreated	0.73	0.22	0.05	284.9	286.5	288.6	1.33	1.67	1.70	0.0	1.6	3.7
AHS-water	0.59	0.35	0.06	284.8	286.3	288.9	1.58	1.97	1.70	-0.1	1.4	4.0
H ₂ SO ₄	0.42	0.50	0.08	284.9	286.7	288.5	1.43	1.54	1.70	0.0	1.1	3.6
D-water	0.65	0.29	0.06	285.1	286.8	288.7	1.59	1.60	1.70	0.2	1.9	3.8

a)The percent of total C1s peak found by curve fitting.

b)Full width at half maximum.

c)the chemical shift of C1s peak components relative to the value of 284.9 eV for the C1 component of the C1s peak.

Table 4-2 O1s-XPS data of Nara treated with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

Treatment	Fractional area		Binding energy (eV)		FWHM	
	O1	O2	O1	O2	O1	O2
Untreated	0.90	0.10	532.6	534.0	1.80	1.62
AHS-water	0.52	0.48	532.3	533.5	2.00	1.75
H ₂ SO ₄	0.16	0.84	532.4	533.4	2.00	1.72
D-water	0.65	0.35	532.6	533.4	2.00	1.75

Table 4-3 XPS data of Nara treated with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

Treatment	Photoelectron intensity (cps)		Fractional area		O/C
	C1	O1	C1	O1	
Untreated	6,038	4,366	0.774	0.226	0.29
AHS-water	16,307	13,050	0.755	0.245	0.32
H ₂ SO ₄	15,565	18,170	0.679	0.321	0.47
D-water	13,020	10,977	0.745	0.255	0.34

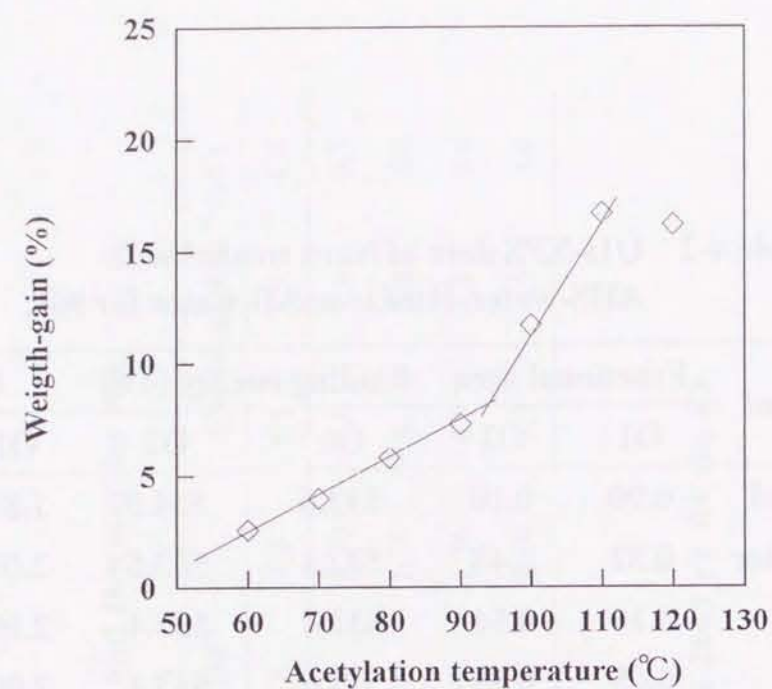


Fig. 4-5 Effect of acetylation temperature on weight-gain.

Acetylation time : 2h.

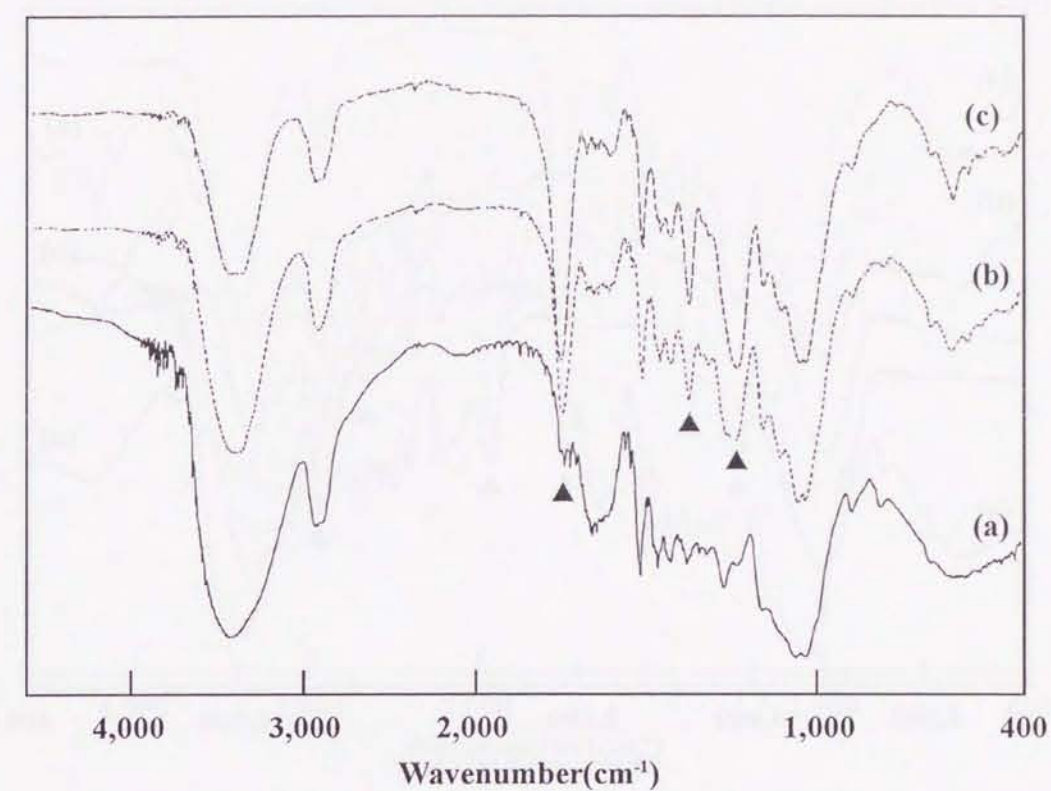


Fig. 4-6 FT-IR spectra of acetylated Sugi.

Legend: (a):Untreated,
(b):Acetylated at 80°C for 1h,
(c):Acetylated at 110°C for 1h.

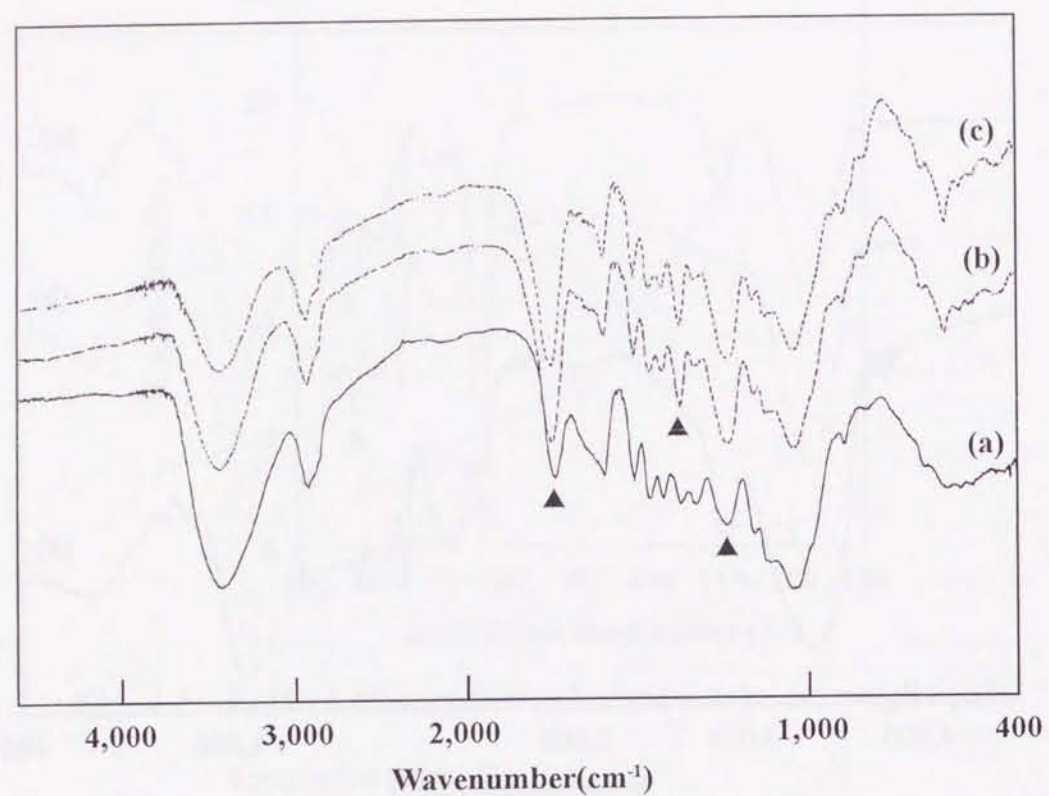


Fig. 4-7 FT-IR spectra of acetylated Nara.

Legend: (a):Untreated,
 (b):Acetylated at 110°C for 1h,
 (c):Acetylated at 110°C for 5h.

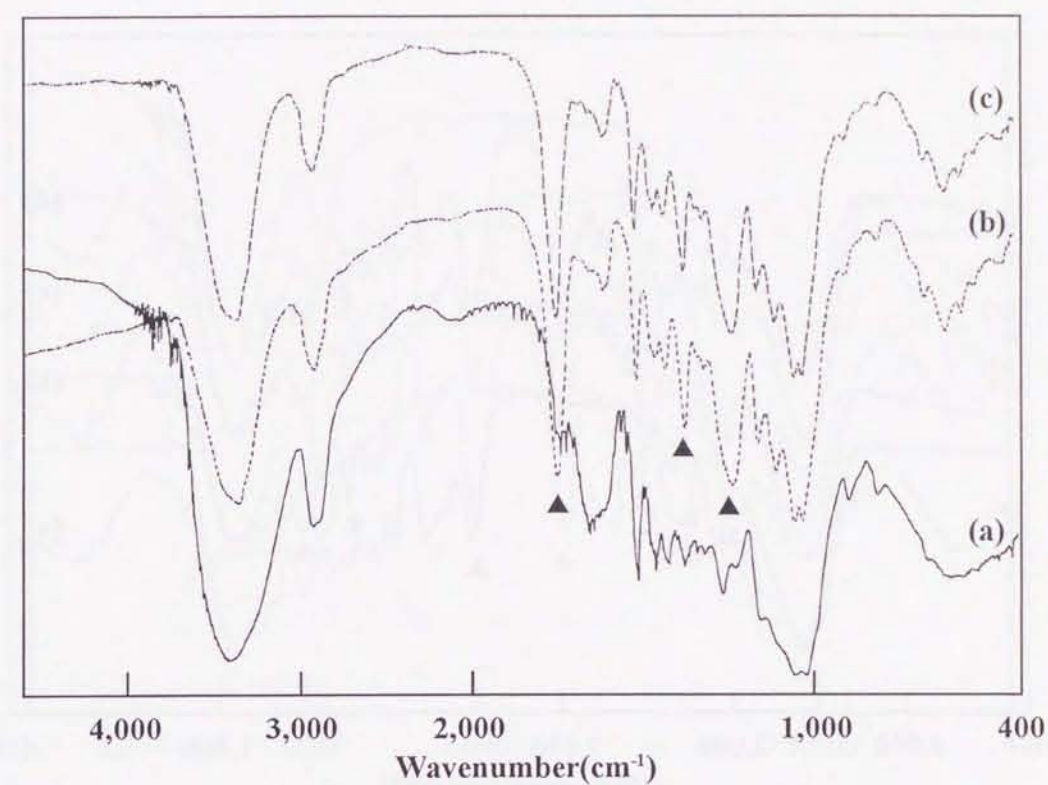


Fig. 4-8 FT-IR spectra of Sugi acetylated after treatment with AHS-water.

Legend: (a):Untreated,
 (b):Acetylated after treatment for 96h,
 (c):Acetylated after treatment for 144h.

Acetylation condition:110°C, 2h.

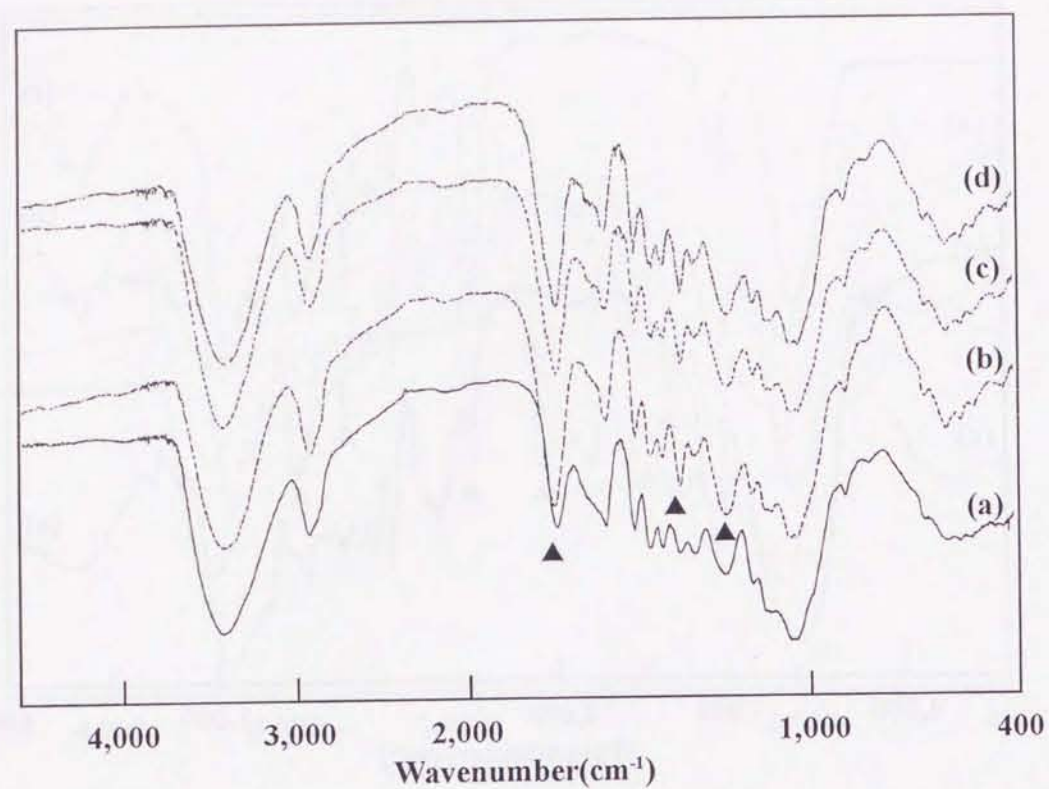


Fig. 4-9 FT-IR spectra of Nara acetylated after treatment with AHS-water.

Legend: (a):Untreated,
 (b):Acetylated after treatment for 48h,
 (c):Acetylated after treatment for 96h,
 (d):Acetylated after treatment for 144h.

Acetylation condition:110°C, 2h.

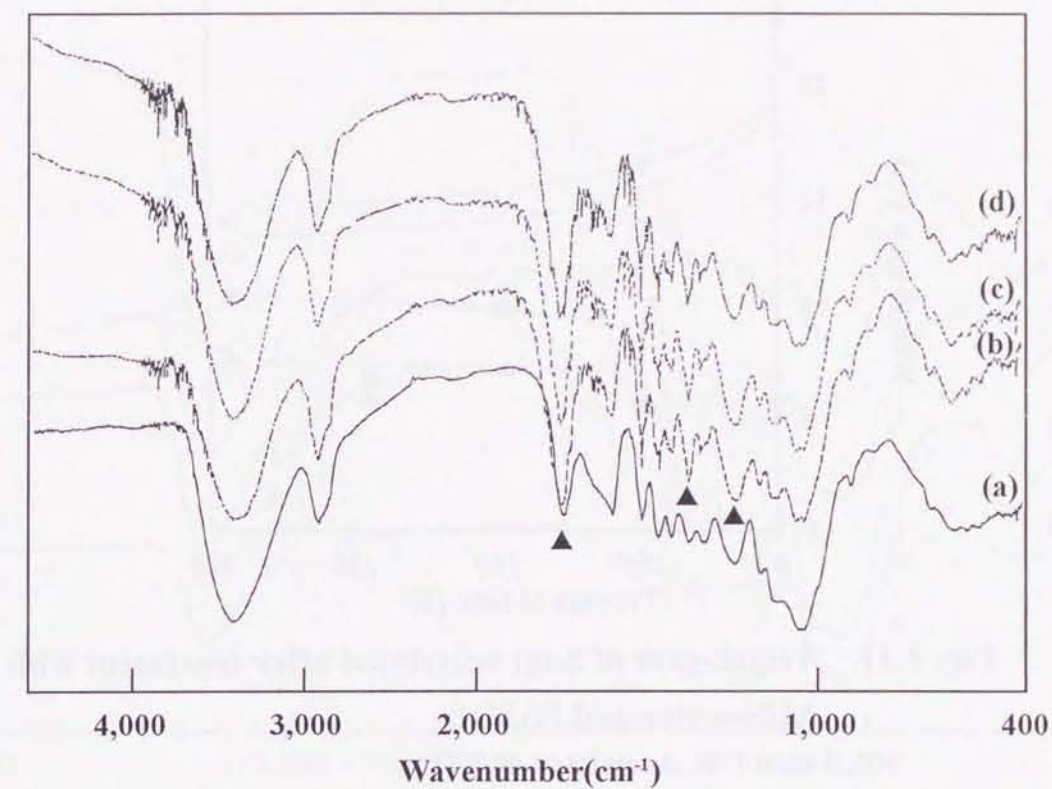


Fig. 4-10 FT-IR spectra of Nara acetylated after treatment with H₂SO₄.

Legend: (a):Untreated,
 (b):Acetylated after treatment for 48h,
 (c):Acetylated after treatment for 96h,
 (d):Acetylated after treatment for 144h.

Acetylation condition:110°C , 1h.

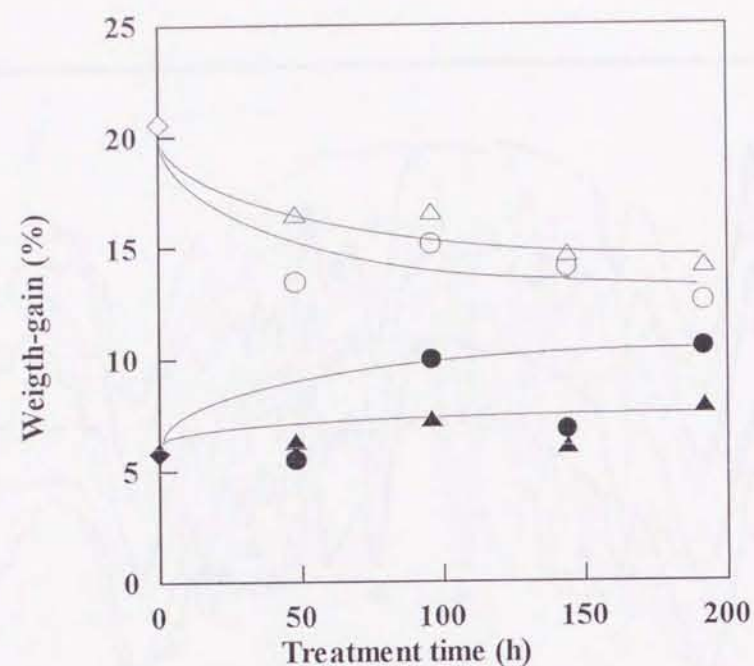


Fig. 4-11 Weight-gain of Sugi acetylated after treatment with AHS-water and H₂SO₄.

Legend:◆ :Acetylated at 80°C ,
 ● :Acetylated at 80°C after treatment with AHS-water,
 ▲ :Acetylated at 80°C after treatment with H₂SO₄,
 ◇ :Acetylated at 110°C,
 ○ :Acetylated at 110°C after treatment with AHS-water,
 △ :Acetylated at 110°C after treatment with H₂SO₄ .

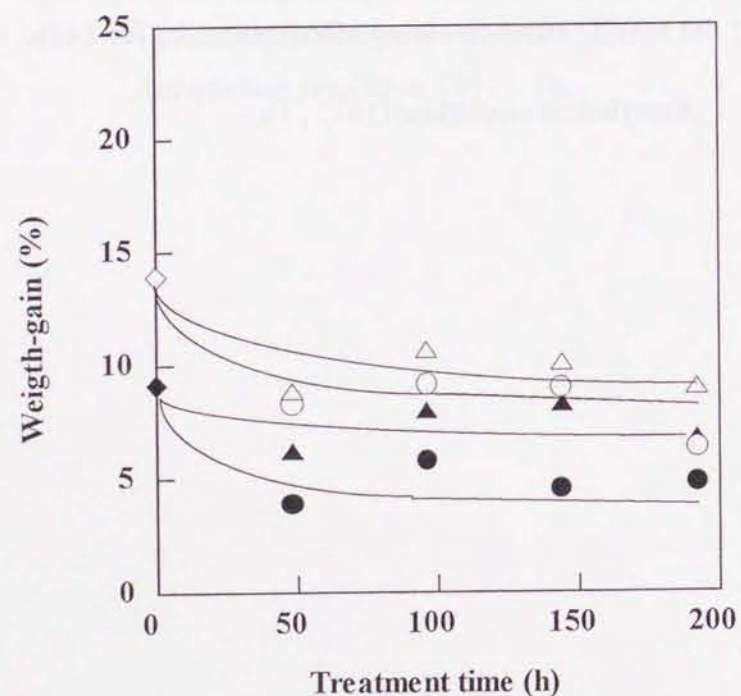


Fig. 4-12 Weight-gain of Nara acetylated after treatment with AHS-water and H₂SO₄.

Legend: The same as in Fig. 4-11.

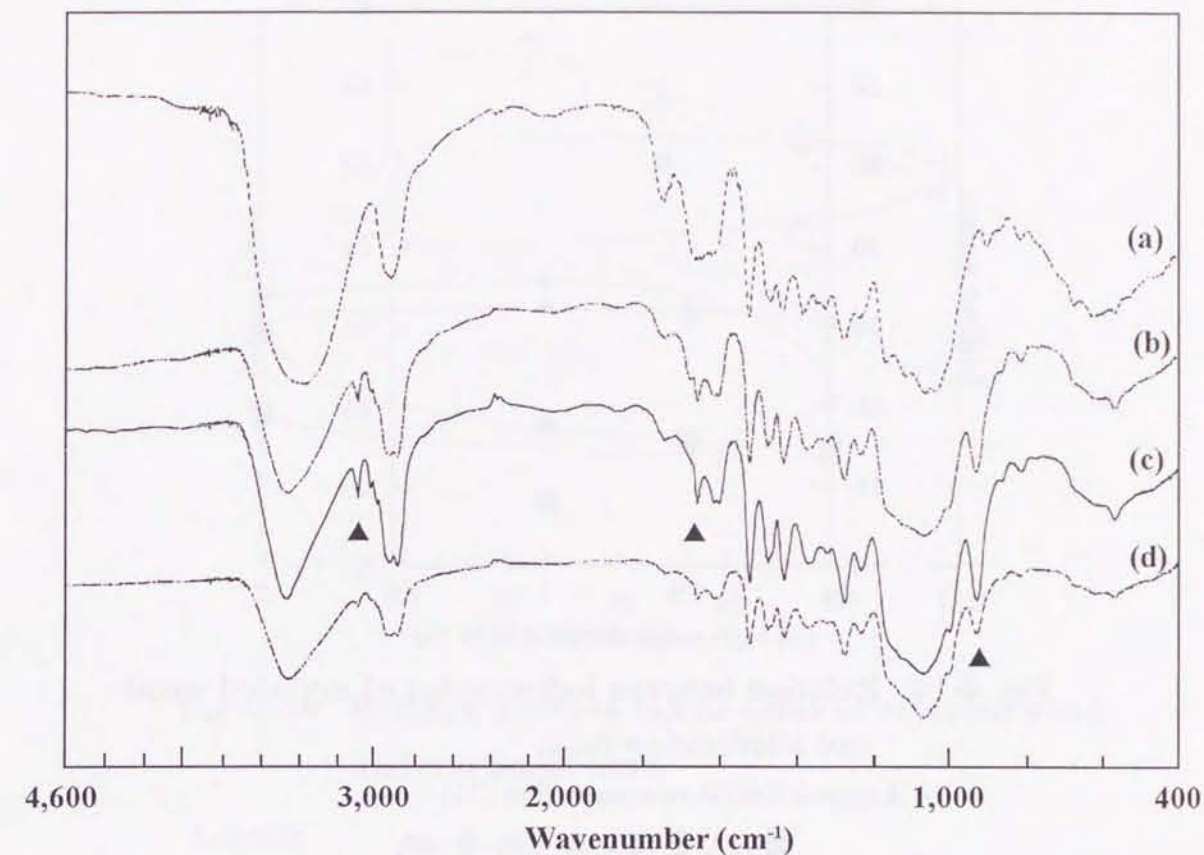


Fig. 4-13 FT-IR spectra of Sugi arylated after treatment with AHS-water and H₂SO₄ for 24h.

Legend: (a):Untreated, (b):Arylated,
 (c):Arylated after treated with AHS-water,
 (d):Arylated after treated with H₂SO₄ .

Arylation condition:
 NaOH 30%,
 70°C, 1.5h.

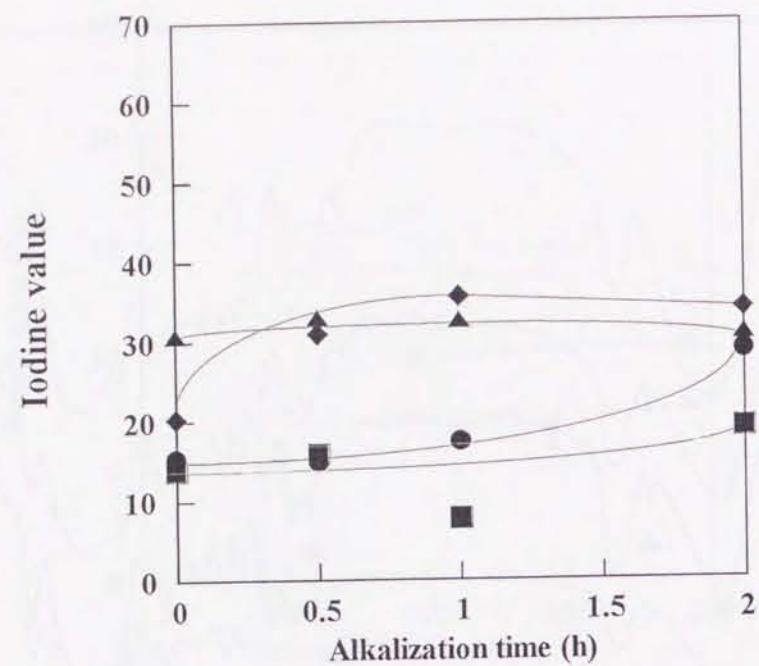


Fig. 4-14 Relation between iodine value of arylated wood and alkalization time.

Legend: NaOH concentration (%)

■ : 10, ● : 20, ▲ : 30, ◆ : 40.

Arylation condition: 60°C, 1h.

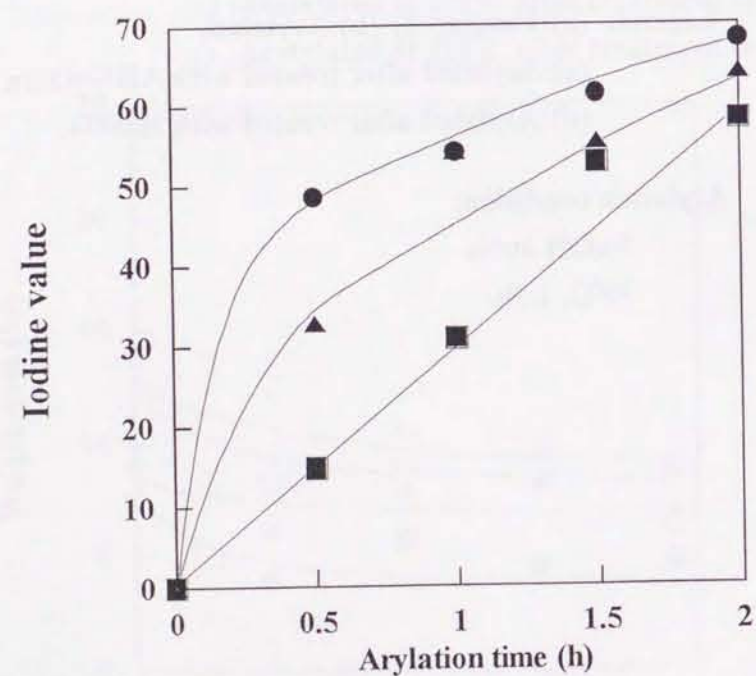


Fig. 4-15 Relation between iodine volume of arylated wood and arylation time.

Legend: Arylation temperature (°C)

■ : 60, ● : 70, ▲ : 80.

Alkalization condition: NaOH 30%.

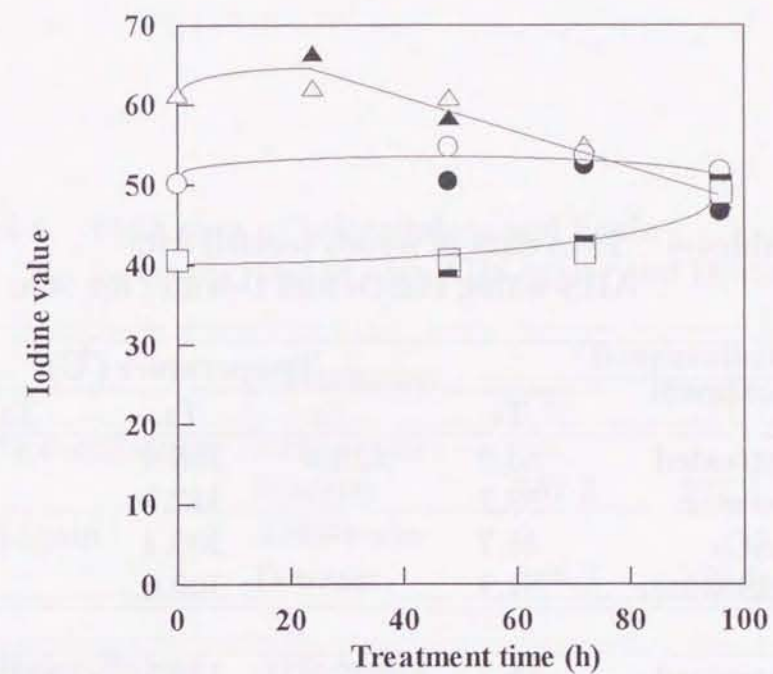


Fig. 4-16 Relation between iodine value of arylated wood and treatment time.

Legend:

NaOH concentration 10% ■ : Treated with AHS-water,

□ : Treated with H₂SO₄,

NaOH concentration 20% ● : Treated with AHS-water,

○ : Treated with H₂SO₄,

NaOH concentration 30% ▲ : Treated with AHS-water,

△ : Treated with H₂SO₄.

Table4-4 TMA data of woods treated with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

	Treatment	Temperature (°C)				
		T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
Sugi	Untreated	53.9	225.0	308.4		438.3
	D-water	53.2		317.1		451.6
	H ₂ SO ₄	48.7		303.4		500<
	AHS-water	51.9		300.0		500<
Nara	Untreated	56.7	272.1	328.2	432.7	440.2
	D-water	56.6	275.9	312.8		448.5
	H ₂ SO ₄	50.7		303.2		500<
	AHS-water	54.7		303.6		500<

Table4-5 TG-DTA data of woods treated with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

	Treatment	Temperature (°C)			
		TG ₁	TG ₂	D ₁	D ₂
Sugi	Untreated	293.1	403.7	300.0	403.7
	D-water	298.6		306.7	417.1
	H ₂ SO ₄	289.1		299.6	457.9
	AHS-water	286.7		296.9	450.0
Nara	Untreated	295.5	387.5	302.3	387.5
	D-water	296.8	409.6	303.6	408.6
	H ₂ SO ₄	287.2		299.4	471.3
	AHS-water	286.2		296.6	416.9

Table4-6 TMA data of holocellulose and lignin in woods treated with AHS-water and D-water.

	Treatment	Temperature (°C)		
		T ₂	T ₃	T ₄
Sugi	Holocellulose	AHS-water		
		D-water	281.2	392.4
	Lignin	AHS-water		431.9
		D-water	266.7	350.1
Nara	Holocellulose	AHS-water		
		D-water	290.2	390.0
	Lignin	AHS-water	263.5	435.4
		D-water		

Table4-7 TG-DTA data of holocellulose and lignin in woods treated with AHS-water and D-water.

	Treatment	Temperature (°C)				
		TG ₁	TG ₂	TG ₃	D ₁	D ₂
Sugi	Holocellulose	AHS-water				
		D-water	262.7	367.7	277.5	370.5
	Lignin	AHS-water	272.9			
		D-water		350.5	443.8	326.3
Nara	Holocellulose	AHS-water				
		D-water	272.0	376.0	28.53	378.9
	Lignin	AHS-water		322.8	460.3	311.4
		D-water				457.4

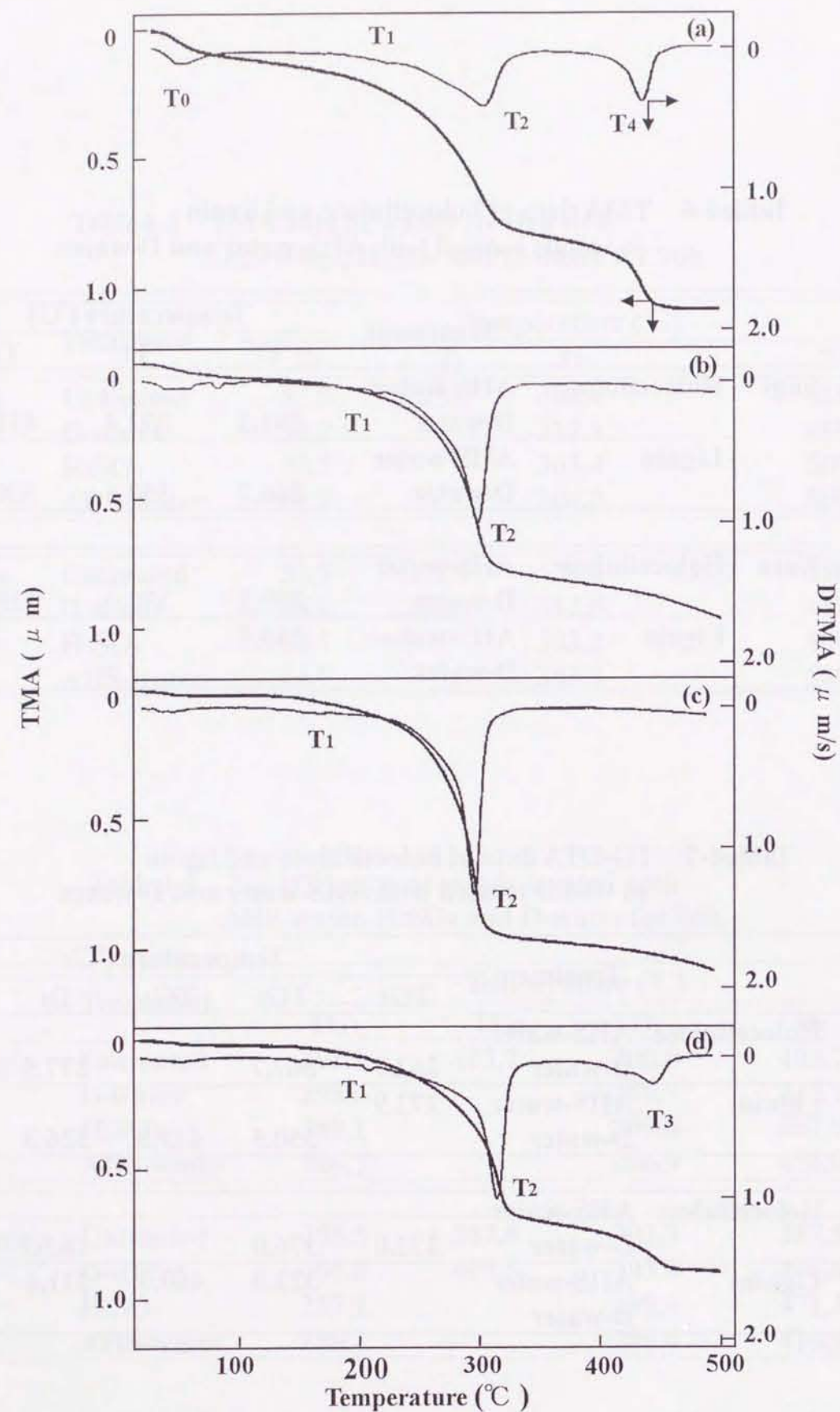


Fig. 4-17 TMA-curves of Sugi acetylated after treatment with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

Legend : (a): Untreated,
 (b): Treated with AHS-water,
 (c): Treated with H₂SO₄,
 (d): Treated with D-water.

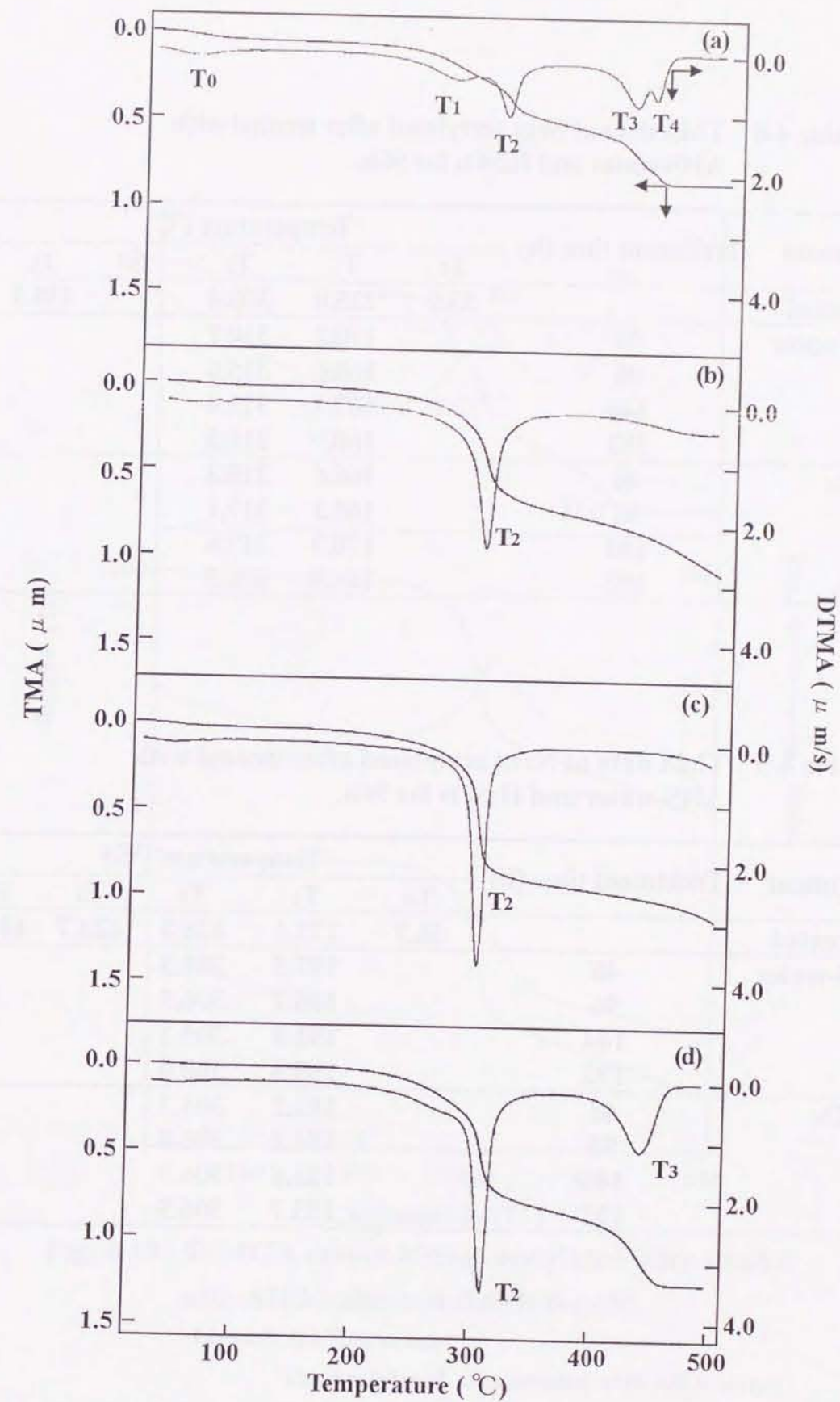


Fig. 4-18 TMA-curves of Nara acetylated after treatment with AHS-water, H₂SO₄ and D-water for 96h.

Legend : The same as in Fig. 4-17.

Table 4-8 TMA data of Sugi acetylated after treated with AHS-water and H₂SO₄ for 96h.

Treatment	Treatment time (h)	Temperature (°C)				
		T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
Untreated		53.9	225.0	308.4		438.3
AHS-water	48		170.2	310.7		
	96		168.6	315.6		
	144		167.7	312.4		
	192		160.9	310.5		
H ₂ SO ₄	48		166.6	315.3		
	96		165.3	317.1		
	144		170.9	317.6		
	192		166.5	316.5		

Table 4-9 TMA data of Nara acetylated after treated with AHS-water and H₂SO₄ for 96h.

Treatment	Treatment time (h)	Temperature (°C)				
		T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
Untreated		56.7	272.1	328.2	423.7	440.2
AHS-water	48		187.5	301.3		
	96		185.7	306.5		
	144		181.0	305.1		
	192		183.3	300.0		
H ₂ SO ₄	48		183.2	303.7		
	96		184.2	306.8		
	144		183.6	306.9		
	192		183.7	306.5		

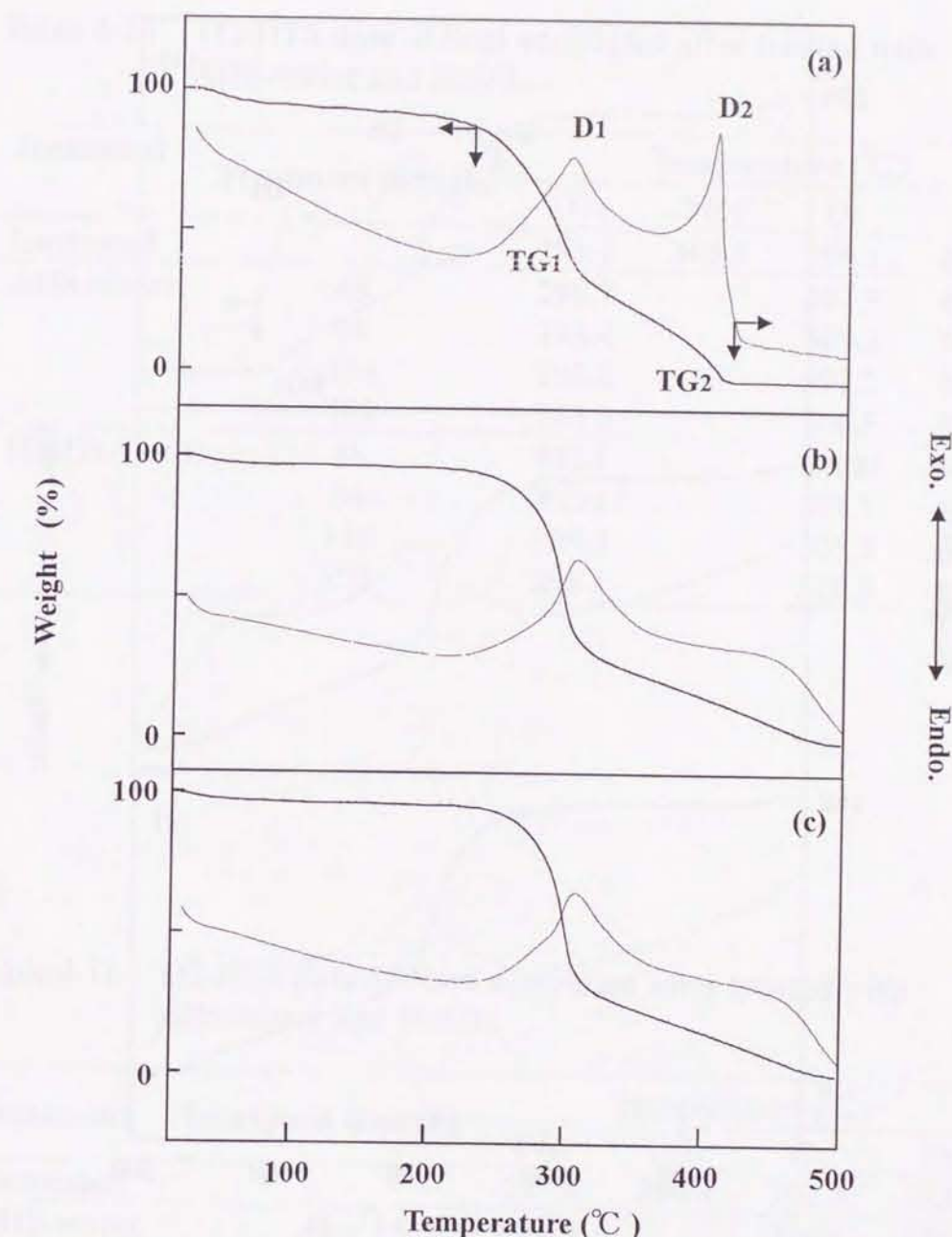


Fig. 4-19 TG-DTA curves of Sugi acetylated after treated with AHS-water and H₂SO₄ for 48h.

Legend: (a):Untreated,
(b):Acetylated after treated with AHS-water,
(c):Acetylated after treated with H₂SO₄.

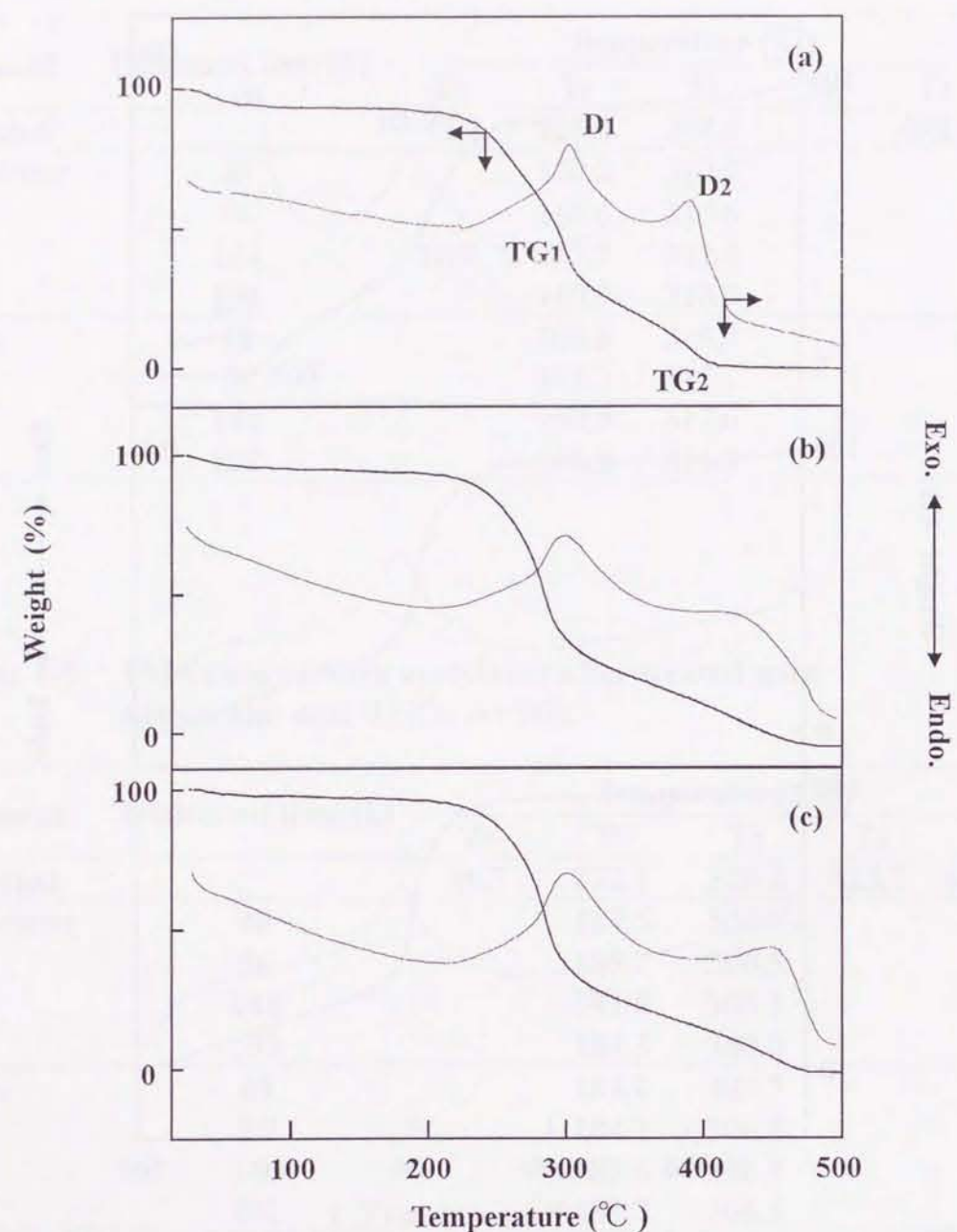


Fig. 4-20 TG-DTA curves of Nara acetylated after treated with AHS-water and H₂SO₄ for 48h.

Legend: The same as in Fig.4-19.

Table 4-10 TG-DTA data of Sugi acetylated after treated with AHS-water and H₂SO₄.

Treatment	Treatment time (h)	Temperature (°C)			
		TG ₁	TG ₂	D ₁	D ₂
Untreated		293.1	403.9	298.1	403.9
AHS-water	48	295.7		307.5	458.8
	96	298.4		309.3	456.6
	144	296.8		307.2	454.2
	192	295.0		306.5	457.9
H ₂ SO ₄	48	302.1		309.0	464.2
	96	302.1		311.1	460.0
	144	299.2		309.3	460.1
	192	298.1		310.8	460.1

Table 4-11 TG-DTA data of Nara acetylated after treated with AHS-water and H₂SO₄.

Treatment	Treatment time (h)	Temperature (°C)			
		TG ₁	TG ₂	D ₁	D ₂
Untreated		297.8	390.4	302.3	393.6
AHS-water	48	282.9		296.0	436.9
	96	286.7		298.7	443.5
	144	287.3		299.5	449.6
	192	282.7		296.8	432.3
H ₂ SO ₄	48	282.7		296.8	432.3
	96	286.1		300.0	456.1
	144	288.3		298.7	451.6
	192	288.0		300.0	452.6

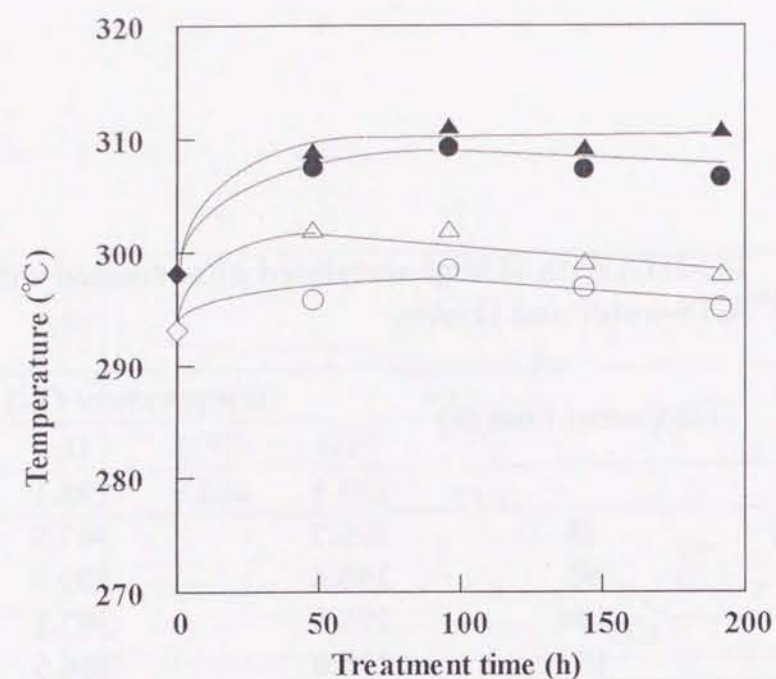


Fig. 4-21 TG1 and D1 temperature of Sugi acetylated after treated with AHS-water and H_2SO_4 .

Legend: TG1: \diamond : Untreated,
 \circ : Treated with AHS-water,
 \triangle : Treated with H_2SO_4 ,
 D1: \blacklozenge : Untreated,
 \bullet : Treated with AHS-water,
 \blacktriangle : Treated with H_2SO_4 .

Acetylation condition: $110^\circ C$, 2h.

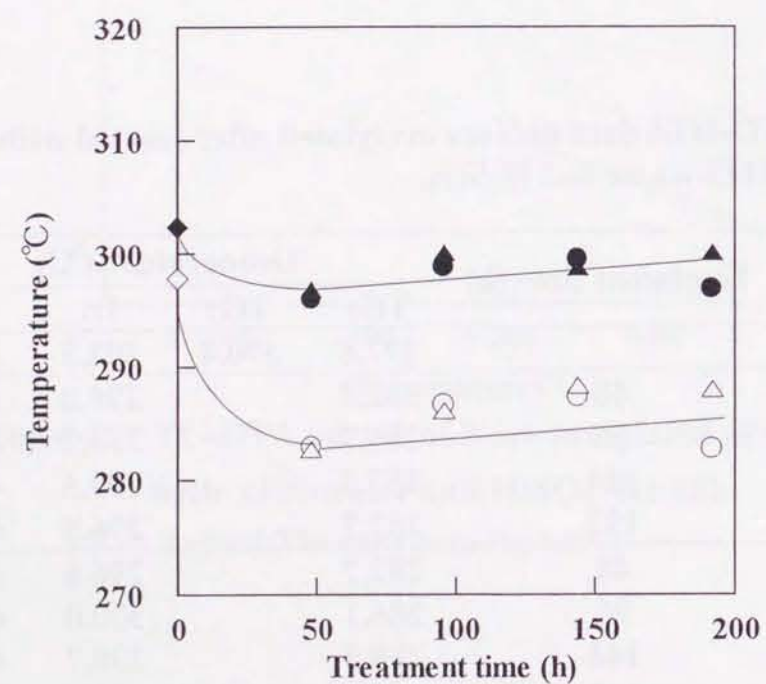


Fig. 4-22 TG1 and D1 temperature of Nara acetylated after treated with AHS-water and H_2SO_4 .

Legend: The same as in Fig. 4-19.
 Acetylation condition: $110^\circ C$, 2h.

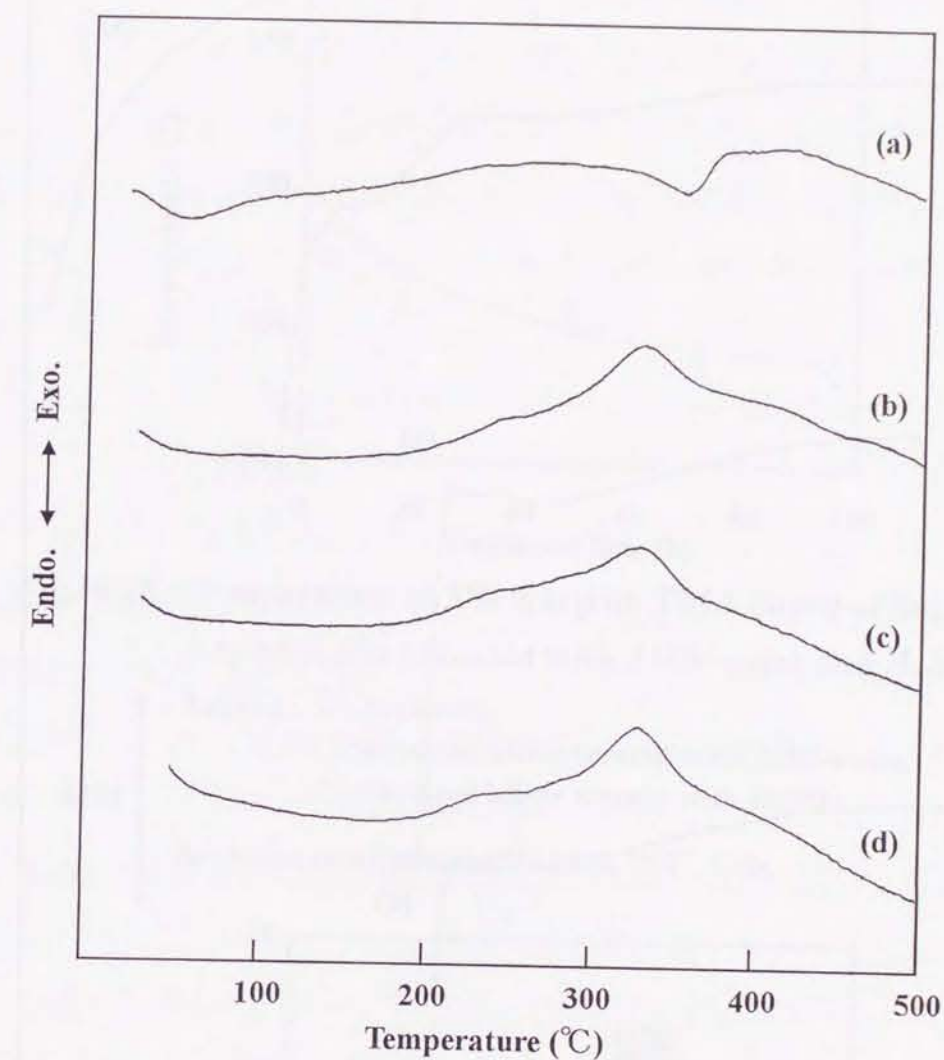


Fig. 4-23 DTA curves of Sugi arylated after treated with AHS-water and H_2SO_4 for 48h.

Legend: (a): Untreated,
 (b): Arylated,
 (c): Arylated after treated with AHS-water,
 (d): Arylated after treated with H_2SO_4 .

Arylated condition: NaOH 30%, $70^\circ C$, 1.5h.

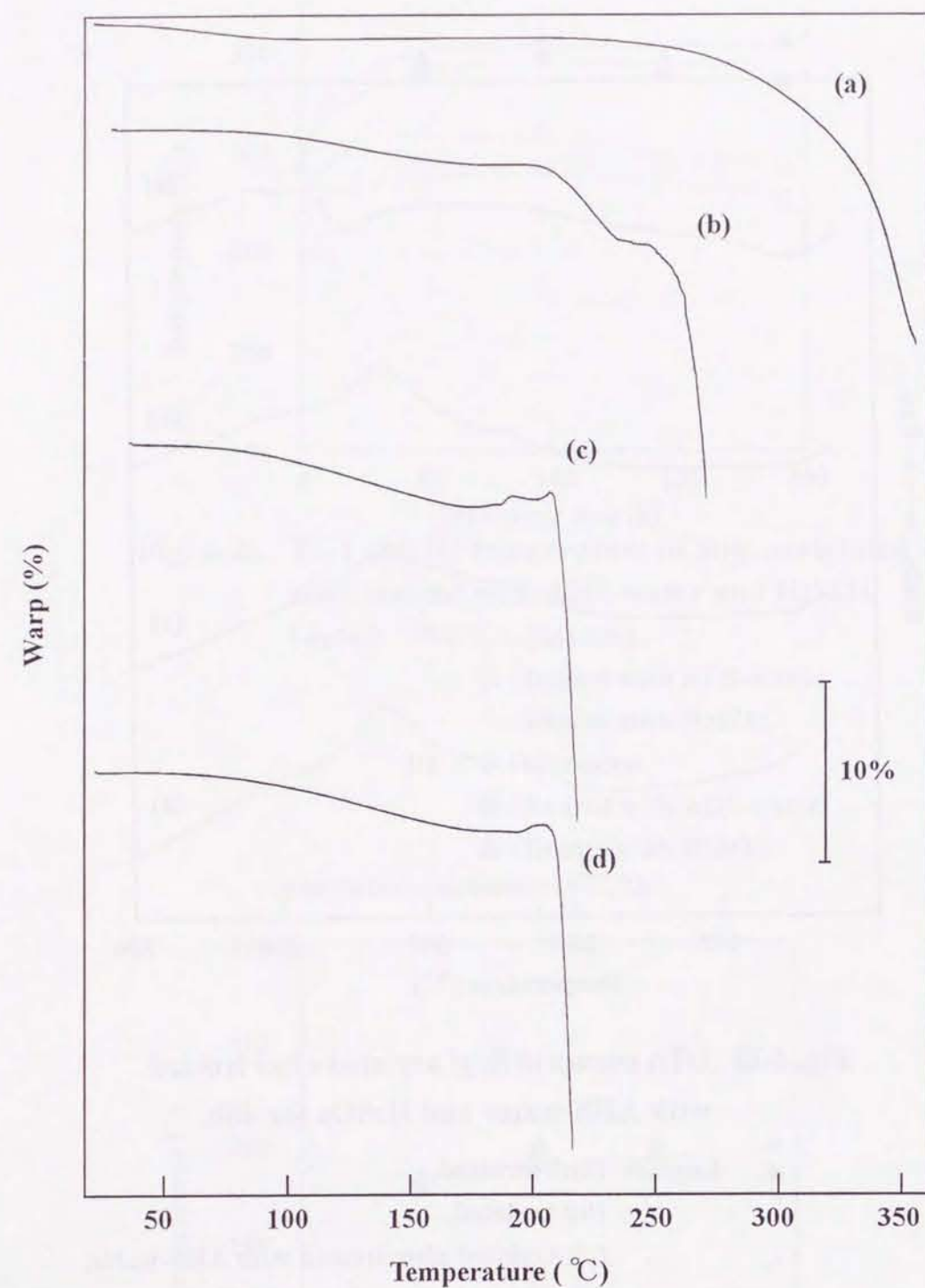


Fig. 4-24 TMA curves of Sugi arylated after treated with AHS-water and H₂SO₄ for 48h.

Legend: The same as in Fig. 4-23.

Arylation condition: NaOH 30%, 70°C, 1.5h.

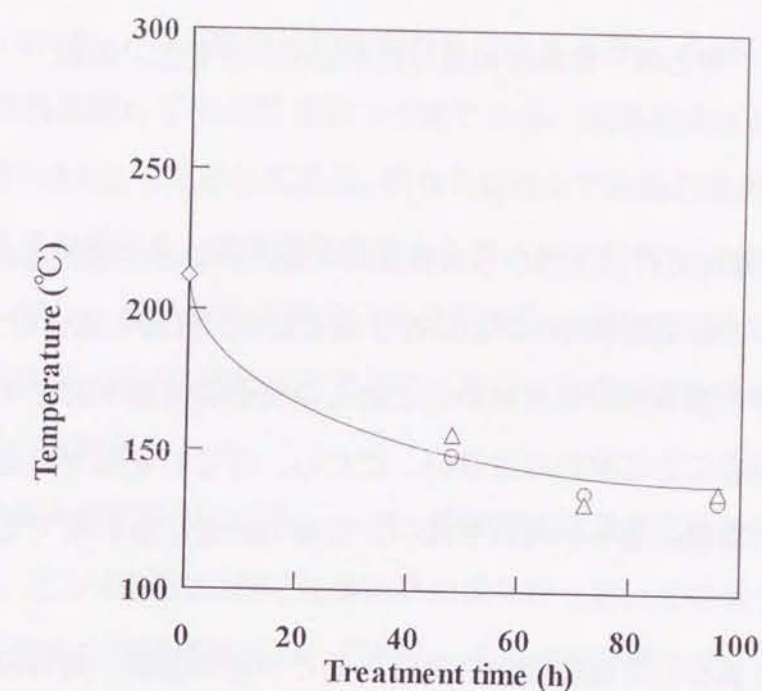


Fig. 4-25 Temperature at 3% warp on TMA curve of Sugi arylated after treated with AHS-water and H₂SO₄.

Legend: ◇ :Arylated,

○ :Arylated after treated with AHS-water,

△ :Arylated after treated with H₂SO₄.

Arylation condition: NaOH 30%, 70°C, 1.5h.

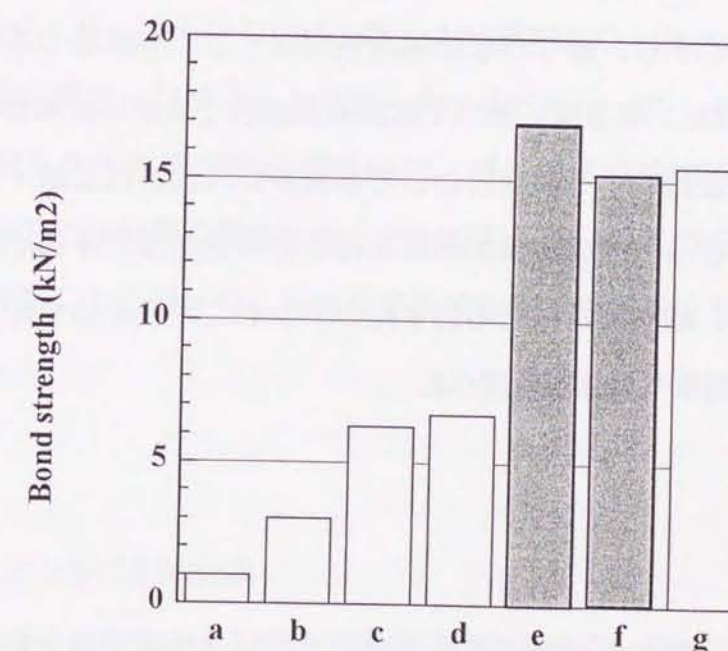


Fig. 4-26 Bond strength for wood and Al-sheet by various adhesives.

Legend: a:PVAc type, b:PC type, c:PE type,

d:Arylated wood,

e:Arylated wood after treated with AHS-water for 48h,

f:Arylated wood after treated with AHS-water for 138h,

g:Epoxy type.

1 緒言

近年、地域の産業化に伴う工場からの排気ガス等の臭気が社会問題化している一方、日常生活の環境下にある悪臭物の浄化に対する消費者の意識も高まりつつある。しかし、いずれの場合も基本的には悪臭の元である臭気の発生源を抑止することがもっとも重要なことであることに変わりはない。ただし、すでに臭気が発生してしまった場合は、できるだけ環境に優しい材料を用い、公害の発生しない系でそれら进行处理する必要がある。

一般的な脱臭方法としては物理的脱臭法の他に中和や酸化・還元反応を応用した化学的消臭法があり、また自然に回帰する材料としてセルロース系繊維を母材とした脱臭材の開発も行われている¹⁾。たとえば、フタロシアニン系金属錯体や二価の鉄とトラスコルビン酸の複合体を繊維系素材に付着させた防臭剤はすでによく知られており²⁾、また抗菌性を応用した防臭加工技術も検討されてきている³⁾。

先の第1章および第2章において、未利用資源である間伐材を硫化水素型地熱水中で煮沸処理することにより、緩やかな酸加水分解が生じ、空隙率の高い木材が得られることを述べた⁴⁾。また、第3章においては合成温泉水で処理した木材の結晶領域が成長し安定化する事を確認し、その原因として木材中に含浸された鉄イオンの影響を推定した。本章では、さらに合成温泉水処理木材の特徴を明確にするために、この鉄イオンの存在に注目し、酸性化された処理木材のアンモニア吸収特性から、合成温泉水中の鉄イオンの脱臭効果への影響を調べた。

2 実験方法

2.1 木材試料

木材は杉と赤松の柾目の心材で岩手県北地区で伐採されたものである。試料の重量は0.3gでいずれも屋外で6ヶ月以上自然乾燥し、形態の安定した木材である。

2.2 温泉水

本実験においては同じ泉脈から得られた湯花から作った合成温泉水を使用した。合

成温泉水(AHS-water)は八幡平松川地域から産出する湯花 5gを1dm³の蒸留水に添加し、これを煮沸処理して得た懸濁液のろ液である。合成温泉水と温泉水の成分分析結果は第2章のTable2-1に示してある。両者を比較してみると温泉水はNa⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺イオンが多く、合成温泉水はAl³⁺、Fe^{2+,3+}、SO₄²⁻イオンが多い特徴が伺える。しかし、温泉水の化学成分比は経時的に不安定であること、また温泉水と合成温泉水溶液のpHの値は同じであることから、実験には合成温泉水を用いた。

2.3 木材の温泉水処理

木材試料は、還流冷却管付コニカルビーカー中の合成温泉水0.2dm³に浸漬し、オイルバスにより10、20、30および40時間煮沸処理を行った。その後105℃で24h減圧乾燥したものを温泉水処理試料とし、デシケーター中で保存した。また、別に合成温泉水処理後、10wt%の硫酸第一鉄水溶液に木材試料を常温で1時間浸漬し、後に105℃で24h減圧乾燥した試料も作成し、デシケーター中で保存した。

2.4 木材試料によるアンモニアガスの吸着

ガス濃度の測定はGASTEC社製のMODEL801のガス検知管を使用した。測定範囲は10~1000ppmである。アンモニアのガス雰囲気は0.28%アンモニア水溶液0.0012dm³をビーカーに入れてつくった。木材試料は0.3dm³ビーカー内に置かれた台の上に水平に置き、パラフィルムでビーカーの口をシールした後、木材試料の下にアンモニア水溶液を入れて実験を開始した。ガス濃度は検知管をPALA FILMの間から挿入し試料の上部位置で測定した。アンモニアを入れてから5分後に測定を開始し、以後測定時間ごとにアンモニア濃度を測定した。初期アンモニア濃度は約1000ppmである。

3 結果と考察

3.1 水分率とアンモニア除去率

まず初めに、木材そのもののアンモニア吸着特性を調べた。Fig.5-1およびFig.5-2に各水分率における杉と赤松のアンモニア除去率を示してある。いずれの試料も水分率が高いものほどアンモニア除去率が高くなっている。またアカマツよりもスギのほうがアンモニア吸着速度は速い。スギの場合、測定開始約10分後にアンモニア除去が

水分率27%の試料ではほぼ60%の平衡状態に達しているのに対し、アカマツの場合は10分後に10%、2時間後でも平衡値に達せず80%の除去率を示している。これらのことからアカマツがスギよりもより吸着速度は小さいが、高いアンモニアの吸着能力を有していることがわかる。これら両試料における吸着初期の除去速度、平衡除去率の違いは、それぞれの比表面積の差によるものと考えられる⁴⁾。すなわち、アカマツの比重がスギの約1.1~1.5倍あることから、同一重量の試料でも比表面積に差が生じ、アンモニアの除去速度に影響が生じたものと思われる。また、試料の水分率による除去率の差は、アンモニアが水に易溶解性であることから容易に説明できる。しかし、同じ水分率であってもスギとアカマツでは明らかにガス吸着の傾向が異なっている。

このことは、木材構造の組織的な違いがアンモニアガスの除去に大きく影響したものと考えられる。すなわち、一般的に針葉樹はほとんど仮道管で構成され、細胞構成が単純で配列も整然としていること、またスギの仮道管の要素比率が97.2%⁶⁾と赤松よりも高いことから吸水性は比較的よいとされている。しかし、本実験ではスギによるアンモニアの吸着速度はアカマツよりも小さい結果となった。それはアカマツが仮道管の他に軸方向に0.08 mm径の樹脂道を有し、スギよりも大きな比表面積をとることから、スギよりも高いアンモニア吸着能を示したものと思われる。

Fig.5-3にはアカマツの重量が0.3と0.9 gの場合のアンモニア除去率を示してある。乾燥状態では重量が3倍になっても経時的な除去率の比率は1.9で推移し、重量の増加と比表面積の増大がそのまま除去率に反映していることが分かる。しかし、10%の水分率を有した場合、初期の吸着率の比率は3.2と高い。よって、木材試料中の水分率が初期のアンモニアの吸着速度に大きな影響を与えていることが確認された。

3. 2 合成温泉水処理時間とアンモニア除去率

通常の木材でも、ある程度の水分を含んでいればアンモニアの吸着能力があることが確認されたことから、次に合成温泉水で処理した木材に関しても同様の吸着実験を行った。

Fig.5-4およびFig.5-5に合成温泉水で煮沸処理したスギとアカマツのアンモニア除去率を示してある。乾燥状態で比較した場合、スギは合成温泉水で処理することにより、1時間後には約4倍の除去率を、またアカマツについても約2.5倍の除去率を示し

た。

先の章において⁷⁾、硫化水素型の合成温泉水中で木材を煮沸処理することにより、蒸留水で処理したものよりも重量が減少しやすく、また内部に空隙が生じやすいことを確認している。すなわち合成温泉水で木材を処理することで水可溶性の物質や糖類、ヘミセルロースの一部が溶出していることがわかっている。これは合成温泉水中に生じた酸性成分による加水分解反応と考えられる。すなわち、酸化された硫化水素がチオ硫酸を経て硫酸、亜硫酸になり、これらが木材に対して酸加水分解反応を起こしたものと思われる。その結果⁴⁾、48時間合成温泉水で処理することによりスギは約10%空隙率が増加し、アカマツの場合は約2.8倍の空隙率となった。

スギ、アカマツを144時間合成温泉で煮沸処理した後のSEM像をFig.2-10に示してあるが、いずれの試料の細胞壁にも多くの空隙が生じていることがわかる。このように合成温泉水で処理された木材は内部の表面積を増加させ、結果的にアンモニアが吸着しやすい構造をとるものと考えられる。また、木材の空隙部分は酸性を帯びていることから、塩基性臭気物であるアンモニアは容易にそれらと中和反応を起こすものと考えられる。よって、合成温泉水で処理された木材のアンモニア除去率はさらに高まることが予想できる。

しかし、Fig.5-4やFig.5-5に示されるように合成温泉水処理時間が長いものほどアンモニアの除去率が高くなるわけではない。スギ、アカマツを40時間処理した場合、それらの木材試料は明らか10時間処理したものよりもアンモニア除去率を下けている。

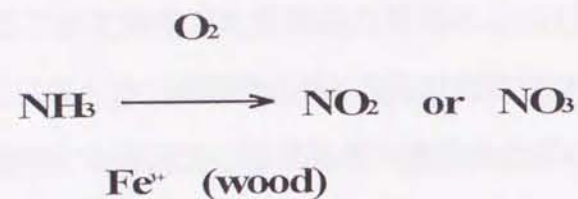
一般的に酸加水分解された木材は内部の繊維組織が破壊されることから、物理的な強度が低下する。このことは酸性の合成温泉水で処理した木材においてもいえる。すなわち、合成温泉水の長時間処理は木材内部の組織を破壊し比表面積を減少させるため、その結果アンモニアの除去率を下げたものと考えられる。

3. 3 合成温泉水処理および硫酸第一鉄処理木材のアンモニア除去率

合成温泉水および温泉水中の化学成分はTable2-1に示されるようにカチオンとして鉄、アルミニウムイオンが、アニオンとして硫酸イオンが存在していることがわかる。

ある種の金属塩はアンモニアの除去に効果的に機能することがすでに知られている⁸⁾が、たとえば繊維製品の染色に用いられる銅塩はセルロース繊維と配位結合し、還元

性を持ち、その銅塩が第二銅から第一銅に還元されるときにアンモニアは酸化分解され脱臭効果を示す。実際に市販されている脱臭性繊維は同様の方法で作られることが多い⁹⁾。また、硫酸鉄(Ⅱ)は常温下で容易に酸化されて塩基性硫酸鉄(Ⅲ)になると共に木材の水酸基と錯体を形成し、酸化触媒としての働きをすることが知られている。このことから、木材中に鉄(Ⅲ)イオンが存在することで、アンモニアガスは下記のように酸化され、無臭化することが考えられる。



さらに鉄(Ⅲ)イオンは木材の有機酸により再度鉄(Ⅱ)に還元され、ふたたびアンモニアの除去が可能となる。以上のことを想定して、処理された木材中の総鉄イオンを測定した結果をTable5-1示す。

合成温泉水中で48時間処理した木材試料には、処理されていない試料よりも約3.3倍の鉄イオンが含まれていることが確認された。すなわち合成温泉水で処理された木材中に存在する鉄イオンが、触媒的な働きをしてアンモニアをさらに除去していたことが考えられる。そこで、合成温泉水で処理された木材中の鉄イオンの機能を調べるために、木材をさらに硫酸鉄(Ⅱ)溶液に含浸させて経時的な脱臭状態を測定した。その結果をFig.5-6とFig.5-7に示す。

合成温泉水で処理していない、硫酸鉄(Ⅱ)を1回含浸処理しただけのスギは、合成温泉水で10時間処理した試料とほぼ同じくらいのアンモニア除去率となった。さらに2回目の含浸処理を行うと1時間後の除去率が未処理試料と比較して約3倍に向上した。これらの結果から、硫酸鉄(Ⅱ)処理した木材がさらにアンモニアの除去機能を高めていることがわかった。また、合成温泉水で10時間処理した木材を同様に硫酸鉄(Ⅱ)で処理した場合について、1時間後のスギの除去率で比較してみると、未処理試料の約2.6倍、硫酸鉄(Ⅱ)だけの処理をした試料の約1.1倍の除去率を示し、アカマツの場合は未処理試料の約3倍、硫酸鉄(Ⅱ)だけの処理をした試料の約1.3倍の除去率を示した。な

お、硫酸鉄(Ⅱ)による処理を2回行ったものはさらに除去率が高くなった。

以上のことから、合成温泉水と硫酸鉄(Ⅱ)を組み合わせることによりアンモニア除去はさらに顕著にすすむことがわかった。一方、実際の温泉水(松尾村八幡平松川温泉)で10時間煮沸処理した木材試料について同様にアンモニア除去の実験を行ったところ、Fig.5-8およびFig.5-9のような結果が得られた。すなわち、スギの場合、1時間後の測定で合成温泉水で処理した木材よりも温泉水で処理した木材のほうが30%アンモニアの除去率が高く、またナラの場合は硫酸第一鉄で処理した試料で温泉水処理木材が有利であるという結果を得た。

合成温泉水と実際の温泉水の化学成分を比較してみると温泉水には Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} イオンが、合成温泉水には Al^{3+} 、 $\text{Fe}^{2+,3+}$ 、 SO_4^{2-} イオンがより多く含まれており、成分的に若干の差が見られる。アンモニアの分解には鉄イオンの関与が重要であるという結論を得たが、両溶液のカチオン成分の違いと、温泉水中に含まれるカチオンの総量が合成温泉水中と比較して約30%多く存在することから、実際の温泉水で処理した木材試料のアンモニア除去率に差が生じたものと思われる。

4 結 論

- 1) 未処理木材のアンモニア除去率は水分率が高くなるほど値は大きくなる。
- 2) 硫化水素型合成温泉水で処理された木材は乾燥状態でも、スギは未処理の場合の約4倍、アカマツで約2.5倍のアンモニア除去率を示した。
- 3) その理由として、合成温泉水による木材の酸加水分解が内部の比表面積を大きくし、アンモニアの吸着面積を増加させたことと、合成温泉水中の酸性成分が木材内部に残留し、アンモニアと中和反応を起こしたことが考えられる。また、合成温泉水で処理した木材中には鉄イオンが多く存在することから、鉄イオンによる酸化触媒反応がアンモニア除去に寄与したことも考えられる。
- 4) よって、合成温泉水で処理した木材をさらに硫酸第一鉄で処理すると、さらにアンモニアの吸着能が向上することもわかった。
- 5) また、実際の温泉水で同様の処理を行った結果、合成温泉水で処理された木材よりもさらに高いアンモニア吸着能を示した。

文 献

- 1) 桑原 滋, 繊維学会誌, 34 (6), 295, (1993).
- 2) 猪狩 将, 繊維学会誌, 42 (12), 500, (1986).
- 3) 中島照男, 繊維学会誌, 34 (6), 266, (1993).
- 4) 佐々木 陽, 久保田 史, 高橋 亨, 梅津芳生, 成田榮一, 森 邦夫, 高分子論文集, 54 (5), 316, (1997).
- 5) 佐々木 陽, 成田榮一, 森 邦夫, 高分子加工, 47 (3), 132, (1998).
- 6) 原田 浩, 佐伯 浩, "木材の構造", 文永堂出版, 東京 (1990), p.47.
- 7) 佐々木 陽, 蓬田 茂, 梅津芳生, 成田榮一, 森 邦夫, 高分子論文集, 56 (2), 61, (1999).
- 8) 白井汪芳, 繊維学会誌, 41 (8), 267, (1985).
- 9) 桑原 滋, 繊維学会誌, 34 (6), 301, (1993).
- 10) 北上製紙 (株), 特許公報B2, 平3-3494, 83-86, (1991).

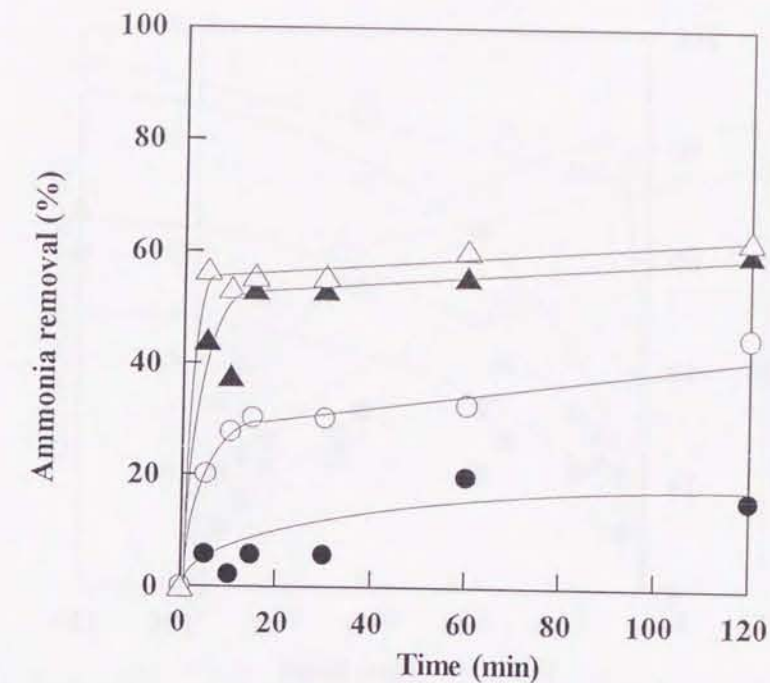


Fig. 5-1 Effect of moisture content of raw Sugi on removal of ammonia gas.
Legend: Moisture content (%)
●:0, ○:7, ▲:12, △:27.

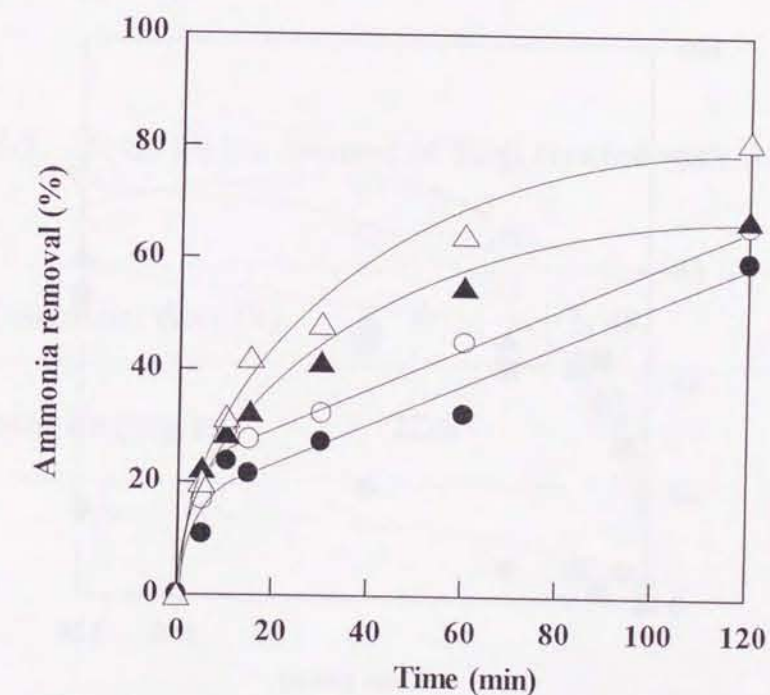


Fig. 5-2 Effect of moisture content of raw Akamatsu on removal of ammonia gas.
Legend: Moisture content (%)
●:0, ○:7, ▲:13, △:28.

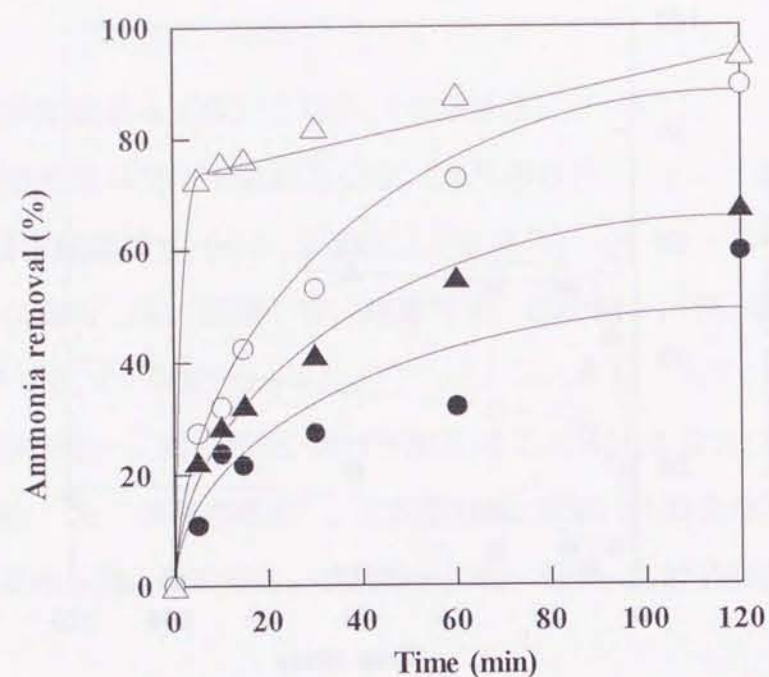


Fig. 5-3 Effects of moisture content and weight of Akamatsu on removal of ammonia gas.

Legend:

Moisture content 0%, sample weight 0.3g: ●,
0.9g: ○,
Moisture content 10%, sample weight 0.3g: ▲,
0.9g: △.

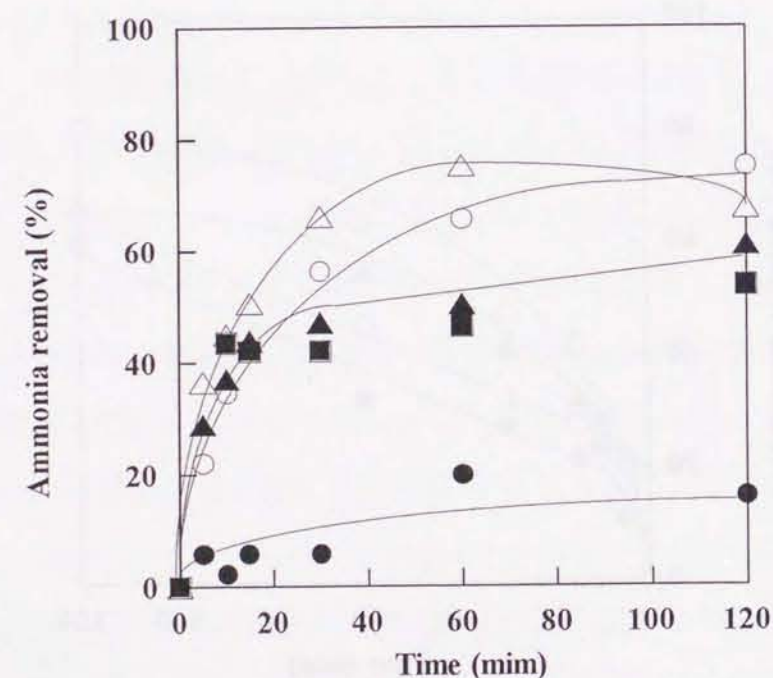


Fig. 5-4 Effect of treatment of Sugi with AHS-water on removal of ammonia gas.

Legend : Treatment time (h)

● :0, ○ :10, ▲ :20, △ :30, ■ :40.

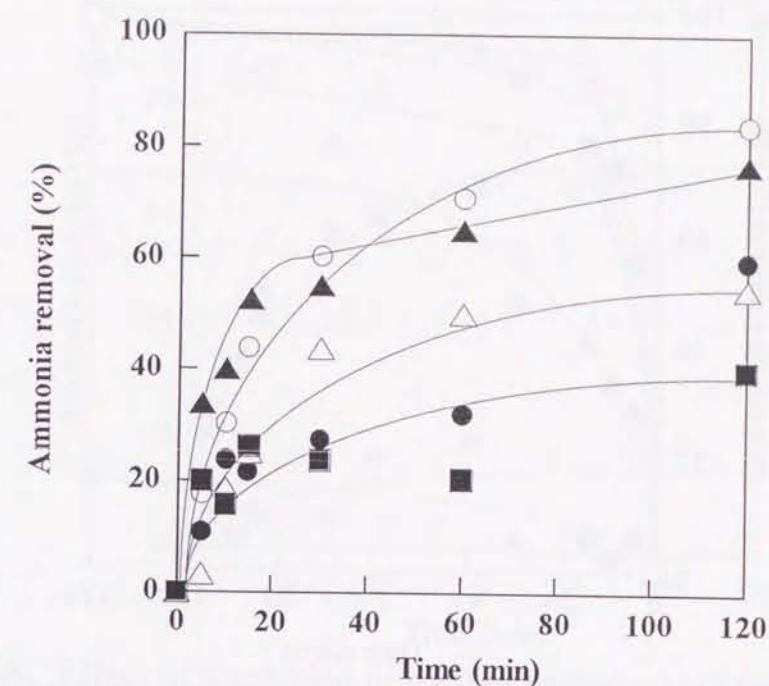


Fig. 5-5 Effect of treatment of Akamatsu with AHS-water on removal of ammonia gas.

Legend : The same as in Fig. 5-4.

Table 5-1 Total Fe ion content of Sugi treated with AHS-water.

Treatment time (h)	0	48	144
Total Fe (mg/kg)	22.6	74.8	74.0

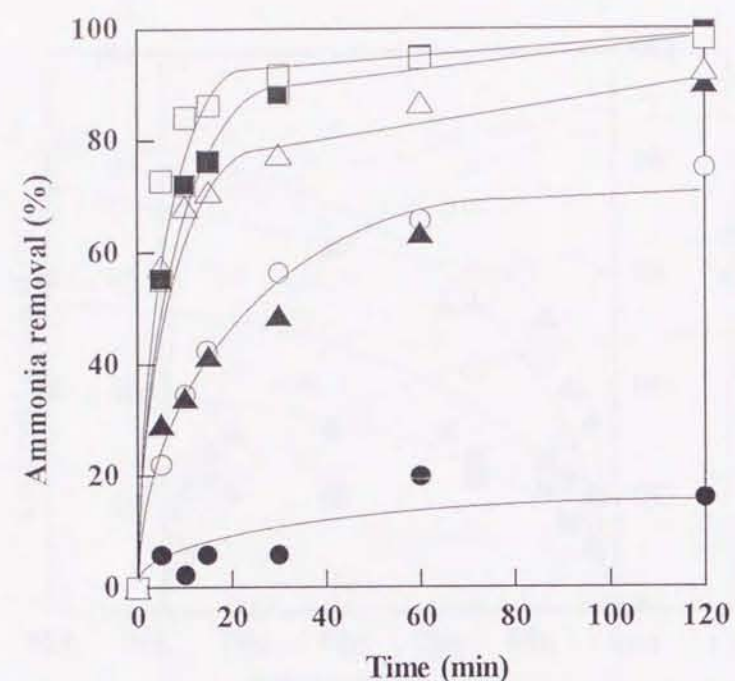


Fig. 5-6 Effect of treatment of AHS-water pretreated Sugi in FeSO_4 solution on removal of ammonia gas.

Legend: Untreated: ●,
Treated with AHS-water for 10h : ○,
Treated with FeSO_4 solution, 1 time : ▲,
2 times: △,
Treated with AHS-water for 10h
+ FeSO_4 solution, 1 time : ■,
2 times: □.

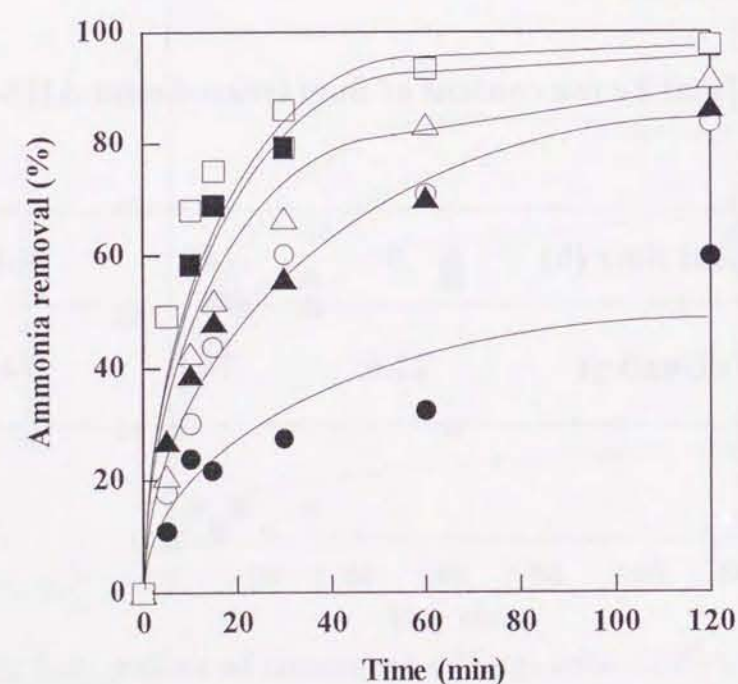


Fig. 5-7 Effect of treatment of AHS-water pretreated Akamatsu in FeSO_4 solution on removal of ammonia gas.

Legend: The same as in Fig. 5-6.

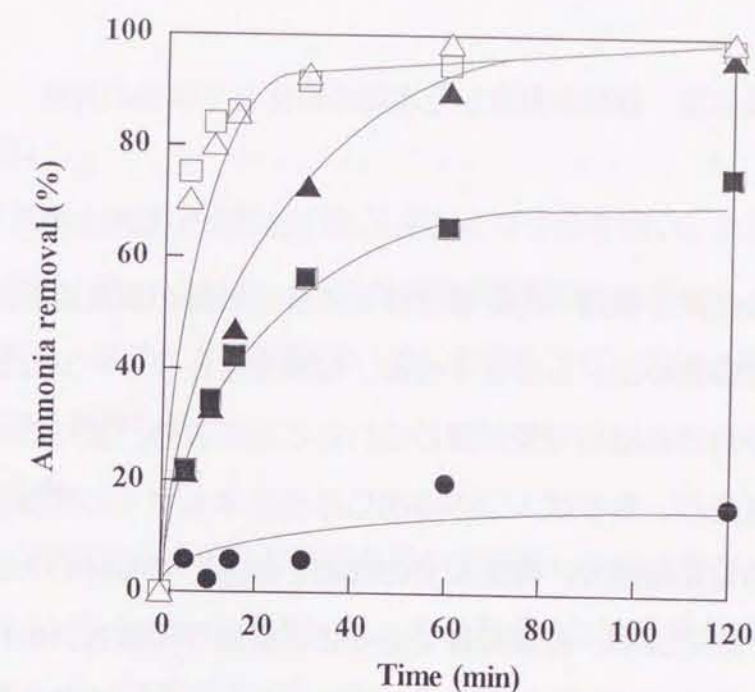


Fig. 5-8 Effect of treatment of the hot spring water tretreated Sugi in FeSO_4 solution on removal of ammonia gas.

Legend: Untreated: ●,
Treated with AHS-water for 10h: ■,
Treated with the hot spring water for 10h: ▲,
Treated with AHS-water for 10h
+ FeSO_4 solution (2times): □,
Treated with the hot spring water for 10h
+ FeSO_4 solution (2times): △.

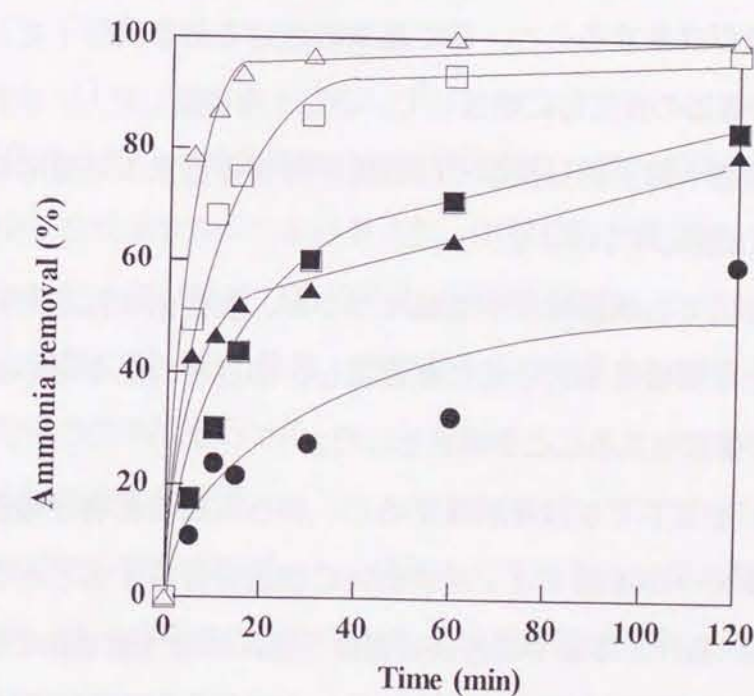


Fig. 5-9 Effect of treatment of the hot spring water pretreated Akamatsu in FeSO_4 solution on removal of ammonia gas.

Legend: The same as in Fig. 5-8.