

# 超撥水処理による木材の耐水性向上 (第1報)

## シランカップリングによるセルロースの撥水処理

三井勝也\*, 伊藤国億\*

### Improvement of Water Resistance of Wood by Superhydrophobic Treatment (I) Hydrophobic Treatment of Cellulose using Silane Coupling Agent

MITSUI Katsuya\*, ITO Kuniyasu\*

木材の耐水性向上を目的に、シランカップリングによる木材表面の撥水処理を行うための基礎データ収集のため、本研究では市販セルロースろ紙に12種のシランカップリング剤を反応させ、その撥水性を接触角測定で評価した。12種類中、1種類（オクタデシルトリエトキシシラン (C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>Si)）はセルロースと反応しなかった。アルキル系シランカップリング剤5種では、平均接触角が約117° ~ 130°、フルオロ系シランカップリング剤6種では、接触角約98° ~ 138°を示した。

#### 1. 緒言

近年、木材の良さが再認識され、木材の屋外利用が盛んになっている。木材を屋外で利用するには、耐候性や耐水性などを向上させる必要がある。これまでに、当研究所ではエステル化<sup>1-3)</sup>や日本の伝統的素材である柿渋やベンガラなど<sup>4-6)</sup>による耐水性向上を図ってきた。しかし、それぞれの手法にはメリット・デメリットが存在する。木材のエステル化の代表的なものとして、アセチル化がある。木材をアセチル化すると寸法安定性が向上すること<sup>7)</sup>や、処理による材色変化が小さいこと<sup>8)</sup>、また、その後の光照射によっても黄変がしないこと<sup>9)</sup>などの利点がある一方、処理の設備や廃液処理などにコストがかかること、処理後に、反応が適切に進んだかどうかを簡単に確認することが出来ないなどのデメリットがある。柿渋やベンガラについては、従来から塗料として利用されているため、取り扱いなどは化学修飾に比べて容易ではあるが、木材そのものの材色は消してしまうという欠点がある。

シランカップリング剤とは、分子内に有機材料および無機材料と結合する官能基（有機官能基および加水分解性基）をあわせ持ち、有機材料と無機材料を結合することから、複合材料の機械的強度の向上や接着性の改良などに用いられているだけ

でなく、表面改質にも用いられている<sup>10,11)</sup>。処理方法は、加熱による脱水縮合反応を引き起こさせるのみなので、比較的取り扱いやすく、材色変化を引き起こすおそれもない。

そこで、本研究では木材の耐水性向上を目的に、木材表面のシランカップリングによる撥水処理を行うための基礎データ収集のため、市販セルロースろ紙に12種のシランカップリング剤を反応させ、その撥水性を接触角測定で評価した。

#### 2. 実験方法

市販のセルロースろ紙（アドバンテック東洋株式会社製、定性ろ紙No.2、φ55mm）を幅約10mm、長さ約50mmに切断した。

シランカップリング剤は次の12種類を準備した。

- 1) ヘキシルトリエトキシシラン (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>Si)
- 2) ドデシルトリエトキシシラン (C<sub>18</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>Si)
- 3) デシルトリエトキシシラン (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>Si)
- 4) トリエトキシフルオロシラン (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>FO<sub>3</sub>Si)
- 5) トリエトキシ (1H,1H,2H,2H-ノナフルオロヘキシル) シラン (C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>F<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Si)
- 6) トリエトキシ-1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルシラン (C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>F<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Si)
- 7) ブチルトリエトキシシラン (C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>Si)
- 8) オクタデシルトリエトキシシラン (C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>Si)
- 9) トリエトキシエチルシラン (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Si)
- 10) トリメトキシ (1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-n-オ

\* 試験研究部

クチル) シラン ( $C_{11}H_{13}F_{13}O_3Si$ )

11)トリメトキシ ( $1H,1H,2H,2H$ -ノナフルオロヘキシル) シラン ( $C_9H_{13}F_9O_3Si$ )

12)トリメトキシ ( $1H,1H,2H,2H$ -ヘプタデカフルオロデシル) シラン ( $C_{13}H_{13}F_{17}O_3Si$ )

なお、すべて東京化成工業株式会社製である。

セルロースストリップ3本にシランカップリング剤を約0.5g添着させ、風乾させたのち、 $105^{\circ}C$ 24時間乾燥させた。

乾燥後、恒温恒湿室 ( $23^{\circ}C$ 50%RH) に静置後、静的接触角を測定した。接触角測定には、自動接触角計 (DMs-200;協和界面科学株式会社) を用いた。試験体表面に蒸留水 $2.0\mu L$ を滴下し、 $\theta/2$ 法で測定した (図1)。測定はそれぞれ、ランダムに5か所行った。

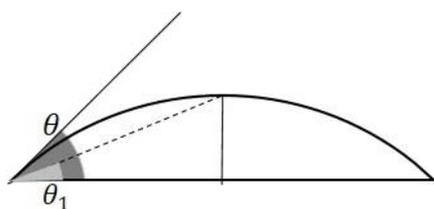


図1  $\theta/2$ 法による接触角測定

### 3. 結果と考察

図2に撥水処理したセルロースの一例として、カップリング剤にトリメトキシ ( $1H,1H,2H,2H$ -パーフルオロ- $n$ -オクチル) シランを用いた時の撥水状況を、表1にシランカップリング剤の種類とそれらを用いて処理を行ったときのセルロールの接触角を示す。

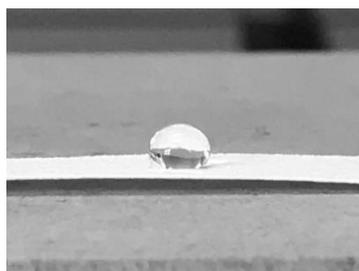


図2 セルロースの撥水処理の一例

アルキル系 (5種) とフルオロ系 (6種) を比較すると、アルキル系の場合、最大接触角は $135.8^{\circ}$ 、最小接触角は $111.4^{\circ}$ 、平均接触角は $125.6^{\circ} \pm 6.1^{\circ}$ 、フルオロ系の場合、最大接触角は $140.7^{\circ}$ 、最小接触角は $70.9^{\circ}$ 、平均接触角は $127.0^{\circ} \pm 14.9^{\circ}$ であった。平均値の検定を行ったところ、アルキル系 (5種) とフルオロ系 (6種) には顕著な差は認められなかった。フルオロ系の中で、トリエトキシフルオ

表1 シランカップリング剤の種類と接触角

シランカップリング剤	接触角 ( $^{\circ}$ )
1)ヘキシルトリエトキシシラン	$125.7 \pm 4.2$
2)ドデシルトリエトキシシラン	$129.3 \pm 3.8$
3)デシルトリエトキシシラン	$129.5 \pm 3.1$
4)トリエトキシフルオロシラン	$98.1 \pm 16.5$
5)トリエトキシ ( $1H,1H,2H,2H$ -ノナフルオロヘキシル) シラン	$132.6 \pm 2.2$
6)トリエトキシ- $1H,1H,2H,2H$ -ヘプタデカフルオロデシルシラン	$129.9 \pm 3.0$
7)ブチルトリエトキシシラン	$126.8 \pm 4.9$
8)オクタデシルトリエトキシシラン	反応せず
9)トリエトキシエチルシラン	$116.6 \pm 4.0$
10)トリメトキシ ( $1H,1H,2H,2H$ -パーフルオロ- $n$ -オクチル) シラン	$138.3 \pm 2.3$
11)トリメトキシ ( $1H,1H,2H,2H$ -ノナフルオロヘキシル) シラン	$129.9 \pm 2.7$
12)トリメトキシ ( $1H,1H,2H,2H$ -ヘプタデカフルオロデシル) シラン	$133.2 \pm 2.9$

(mean  $\pm$  s. d.)

ロシランについては、特に接触角が小さかった。これは、有機官能基部分がフッ素原子1個であり、撥水性を持たせるための十分な分子鎖がなかったためであると考えられる。そこで、トリエトキシフルオロシランを除いたフルオロ系 (5種) とアルキル系 (5種) を比較した場合、フルオロ系 (5種) の平均は $132.7^{\circ} \pm 4.0^{\circ}$ であり、有意差が認められた。

トリエトキシ ( $1H,1H,2H,2H$ -ノナフルオロヘキシル) シランとトリメトキシ ( $1H,1H,2H,2H$ -ノナフルオロヘキシル) シラン、およびトリエトキシ- $1H,1H,2H,2H$ -ヘプタデカフルオロデシルシランとトリメトキシ ( $1H,1H,2H,2H$ -ヘプタデカフルオロデシル) シランは、それぞれ、有機官能基部分は同じで、加水分解性基がエトキシ基かメトキシ基かの違いである。加水分解後の縮合反応による生成物は同じであることから、接触角についても有意な差は見られなかった。

本研究で用いたアルキル系トリエトキシシランは $CH_3(CH_2)_nSi(OCH_2CH_3)_3$ で表される。そこで、有機官能基鎖長を支配する $n$ と接触角の関係を図3に示す。 $n=1$ の場合、接触角は小さく、官能基鎖長が長くなるにつれ、接触角は大きくなった。フルオロ系においても官能基鎖長が極端に短い (すなわち、トリエトキシフルオロシラン) と、接触角が小さく

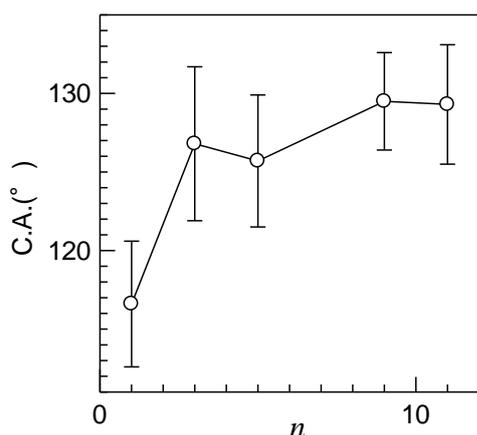


図3  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  (アルキル系トリエトキシシラン) と接触角の関係

なったのと同様である。しかし、 $n=17$  (オクタデシルトリエトキシシラン) の場合、反応しなかったことから、撥水性を発現させるのに適した官能基鎖長があると考えられる。

本研究で測定している接触角は、滴下直後の接触角であり経時変化については詳細に測定を行っていない。フルオロ系処理の場合は長時間水滴を保持することが可能であるが、アルキル系処理の場合は水滴を保持できないことから、接触角の経時変化についても検討する必要がある。また、撥水性の評価には静的接触角のみでなく滑落性(滑落角)についても検討する必要がある。

#### 4. まとめ

本研究では市販のセルロースろ紙に12種のシランカップリング剤を反応させ、その撥水性を接触角測定で評価した。12種類中、オクタデシルトリエトキシシラン ( $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{O}_3\text{Si}$ ) についてはセルロースと反応しなかったが、他のシランカップリング剤を用いた場合はセルロースに撥水性を付与することができた。アルキル系シランカップリング剤5種では、平均接触角が約 $117^\circ \sim 130^\circ$ 、フルオロ系シランカップリング剤6種では、接触角約 $98^\circ \sim 138^\circ$ を示した。

#### 参考文献

- 1) 三井勝也, 伊藤国億, 石原智佳: 気相エステル化による木製エクステリア家具の開発, 岐阜県生活技術研究所研究報告, No.17, pp.20-22, 2015.
- 2) 三井勝也, 伊藤国億, 石原智佳: 気相エステル化による木製エクステリア家具の開発(第2報) レッドオーク材のアセチル化, 岐阜県生活技術研究所研究報告, No.18, pp.14-16, 2016.
- 3) 三井勝也, 伊藤国億, 石原智佳, 稲垣哲也, 土川寛: 気相エステル化による木製エクステリア家具の開発(第3報) 近赤外ハイパースペクトラルイメージング法によるアセチル化度の可視化, 岐阜県生活技術研究所研究報告, No.19, pp.9-11, 2017.
- 4) 三井勝也, 伊藤国億: 日本の伝統的素材を用いた木材の耐久性向上技術の開発(第1報) 柿渋とベンガラの混合比と接触角の関係, 岐阜県生活技術研究所研究報告, No.20, pp.31-33, 2018.
- 5) 三井勝也, 伊藤国億: 日本の伝統的素材を用いた木材の耐久性向上技術の開発(第2報) 圧縮回復を利用した柿渋の含浸, 岐阜県生活技術研究所研究報告, No.21, pp.23-25, 2019.
- 6) 三井勝也, 伊藤国億: 日本の伝統的素材を用いた木材の耐久性向上技術の開発(第3報) 圧縮回復量の予測, 岐阜県生活技術研究所研究報告, No.22, pp.19-20, 2020.
- 7) Hill, C.A.S., Jones, D. : The dimensional stabilization of Corsican pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides. *Holzforschung*, Vol.50(5), pp.457-462, 1996.
- 8) Ohkoshi, M : FTIR-PAS study of light-induced changes in the surface of acetylated or polyethylene glycol-impregnated wood, *Journal of Wood Science*, Vol.48(5), pp.394-401, 2002.
- 9) Mitsui, K. : Acetylation of wood causes photobleaching. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol.101, pp.210-214, 2010.
- 10) Oyala-Reynoso, S., Chen, J., Chang, B.S., Bolch, J.F., Thuo, M.M. : Surface polymerization of perfluorosilane treatments on paper mitigates HF production upon incineration. *RSC Advances*, Vol.6, pp.82233-82237, 2016.
- 11) Khanjani, P., King, A.W.T., Partl, G.J., Johansson, L.S. : Superhydrophobic paper from nanostructures fluorinated cellulose esters. *ACS applied Materials & Interfaces*, Vol.10, pp.11280-11288, 2018.