

超撥水処理による木材の耐水性向上（第2報）

シランカップリング処理木材の耐候性

三井勝也*

Improvement of Water Resistance of Wood by Superhydrophobic Treatment (II) Weathering of Wood Treated with Silane Coupling Agent

MITSUI Katsuya*

本研究ではブナ材に10種のシランカップリング剤を反応させ、その撥水性を確認するとともに、耐候性について検討した。シランカップリング剤の側鎖の炭素数の増加とともに、接触角は大きくなった。水噴射を伴う耐候試験を行った結果、接触角が変化しないものと減少するものの両方が観察されたが、いずれも無処理材に比べ接触角は大きかった。材色については、無処理材、処理材ともに、白色化する傾向が見られた。

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¹⁻³⁾や日本の伝統的素材である柿渋やベンガラなど⁴⁻⁶⁾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⁷⁾や、処理による材色変化が小さいこと⁸⁾、また、その後の光照射によっても黄変がしないこと⁹⁾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。これらの欠点を解消する方法として、シランカップリング剤による処理法を採用した。昨年度は、12種のシランカップリング剤をセルロースろ紙に適用し、接触角測定を行い、その撥水性を評価した¹⁰⁾。

今年度は昨年度の結果から効果の高かった10種のシランカップリング剤を木材に適用し、耐候試

験による撥水性の変化等を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

本研究にはブナ(*Fagus crenata*)を用いた。試験片サイズは10mm(T)×1mm(R)×50mm(L)とし、処理前にエタノールを用いてソックスレー抽出を行った後、デシケータ内で保管した。

2.2 シランカップリング

シランカップリング剤は表1に示す10種類を準備した。

なお、前報¹⁰⁾では、トリエトキシフルオロシラン($\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)とオクタデシルトリエトキシシラン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)も用いたが、トリエトキシフルオロシランについては側鎖が短いことから、接触角が小さかったこと、一方、オクタデシルトリエトキシシランについては、側鎖が長く、反応阻害を引き起こしていることが考えられることから、本研究では除外した。なお、すべて東京化成工業株式会社製である。

木材試験片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°C24時間乾燥させた。乾燥後、恒温恒湿室(23°C50%RH)に静置した。

* 試験研究部

表1 シランカップリング剤

1)	トリエトキシエチルシラン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
2)	ブチルトリエトキシシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
3)	ヘキシルトリエトキシシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
4)	デシルトリエトキシシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
5)	ドデシルトリエトキシシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
6)	トリエトキシ-(1H,1H,2H,2H-ノナフルオロヘキシル)シラン $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
7)	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 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
8)	トリメトキシ(1H,1H,2H,2H-ノナフルオロヘキシル)シラン $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
9)	トリメトキシ(1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-n-オクチル)シラン $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
10)	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 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

2.3 材色測定

材色測定には色差計 (SE-2000: 日本電色工業株式会社製) を用いた。測定直径6mm、D₆₅光源、10°視野、L*a*b*表色系を適用した。

2.4 IR測定

FT-IR分光光度計 (FT/IR-4200: 日本分光株式会社製) を用い、拡散反射ユニット (DR-81: 日本分光株式会社製) を用い、拡散反射スペクトルを測定した。分解能4cm⁻¹、積算回数32回とした。

2.5 接触角測定

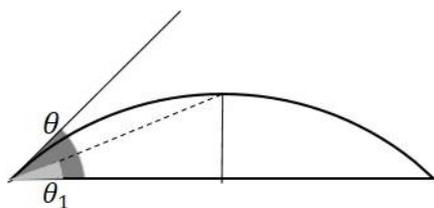


図1 θ/2法による接触角測定

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 μL を滴下し、θ/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。

2.6 耐候性試験

スーパーキセノンウェザーメータ (SX-75: スガ試験機株式会社製) を用いて、JIS K 7350-2 に準拠し実施した。120分間を1サイクルとし、102分間は光照射 (300-400nm において 60W/m², ブラックパネル温度 63°C) のみを行い、その後の18分間は光照射と同時に水噴霧を行う。最大150サイクル (300時間) とし、50サイクル (100時間) ごとに、材色測定、IR測定、および接触角測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 シランカップリング剤の側鎖炭素数の影響

図2に滴下直後の接触角に及ぼすシランカップリング剤の側鎖炭素数の影響を示す。フルオロ系エトキシシラン (■) においては、明確な差が見られなかったが、フルオロ系メトキシシラン (▲) においては側鎖の炭素数が大きくなると接触角が大きくなる傾向を示した。アルキル系エトキシシラン (●) については、C4以上では明確な差は見られなかったが、C2に比べ大きな接触角を示した。

これは、前報¹⁰⁾のセルロースろ紙へのシランカップリングと同様の結果であったが、セルロース

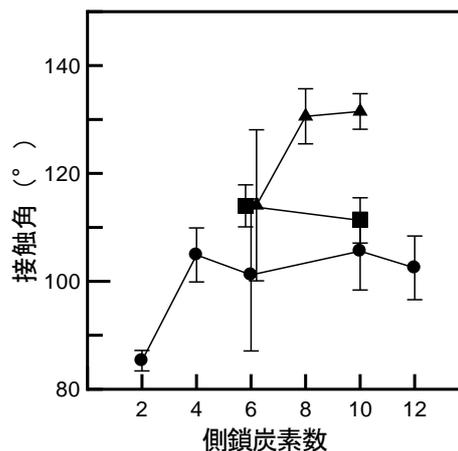


図2. 接触角に及ぼす側鎖炭素数の影響

- : アルキル系エトキシシラン
- : フルオロ系エトキシシラン
- ▲ : フルオロ系メトキシシラン
- エラーバー : 標準偏差

る紙に比べ接触角が小さいのは、リグニンなどの疎水性成分の存在が、反応を阻害しているためであると考えられる。

3.2 耐候試験による接触角の変化

図3に無処理材 (○) およびシランカップリング処理材 (ブチルトリエトキシシラン (■) およびトリメトキシ(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-パーフルオロ-*n*-オクチル)シラン (▲)) の耐候試験による接触角の変化を示す。無処理材は、耐候試験が進行するとともに、接触角は小さくなった。ブチルトリエトキシシラン処理材 (■) は150サイクルの耐候試験を行った後も、その接触角に変化は見られなかった。一方、トリメトキシ(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-パーフルオロ-*n*-オクチル)シラン処理材 (▲) は無処理材同様、耐候試験の進行とともに接触角は小さくなったが、無処理材と比較した場合、撥水性が残存していることが明らかとなった。他のシランカップリング剤については、トリエトキシエチルシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、およびトリエトキシ-1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-ヘプタデカフルオロデシルシランではブチルトリエトキシシランと同様、耐候試験による接触角の変化は見られず、ヘキシルトリエトキシシラン、トリエトキシ-1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-ノナフルオロヘキシル)シラン、ト

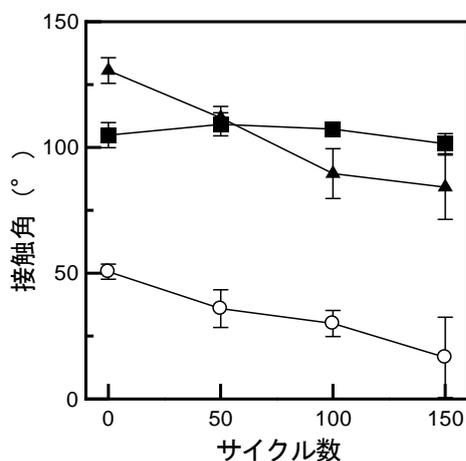


図3 無処理材およびシランカップリング処理材の耐候試験による接触角の変化

○ : 無処理材、■ : ブチルトリエトキシシラン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、▲ : トリメトキシ(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-パーフルオロ-*n*-オクチル)シラン ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)

エラーバー : 標準偏差

リメトキシ(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-ノナフルオロヘキシル)シラン、およびトリメトキシ(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-ヘプタデカフルオロデシル)シランでは、トリメトキシ(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-パーフルオロ-*n*-オクチル)シラン同様、耐候試験の進行とともに接触角は小さくなった。耐候試験による接触角の低下はシランカップリング剤の紫外線による結合の切断によるものであると思われるが、一定の傾向が見られなかったことから、今後も検討する必要がある。

3.3 耐候試験による材色変化とIRスペクトル変化

図4に耐候試験による無処理材 (○, □, △) とブチルトリエトキシシラン処理材 (●, ■, ▲) の材色変化を示す。いずれもL*は耐候試験の進行とともに上昇し、a*およびb*は低下した。これらのことから、耐候試験によって木材表面が白色化したことが明らかである。他9種のシランカップリング剤で処理した木材についても、同様の結果が得られており、耐候試験により無処理と同様、白色化が進行した。

図5に無処理材およびドデシルトリエトキシシラン処理材の耐候試験による拡散反射スペクトルの変化を示す。いずれの場合も、1,510 cm^{-1} のピークが示すリグニンに由来する芳香骨格が耐候試験により消失していることから、リグニンは分解しているものと考えられる。

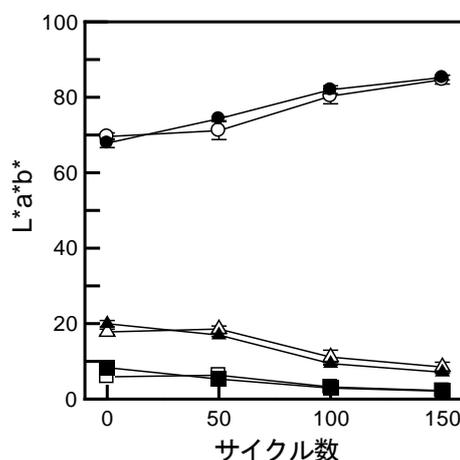


図4. 耐候試験による材色変化

○, ● : L*, □, ■ : a*, △, ▲ : b*

白 : 無処理材、黒 : ブチルトリエトキシシラン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)

参考文献

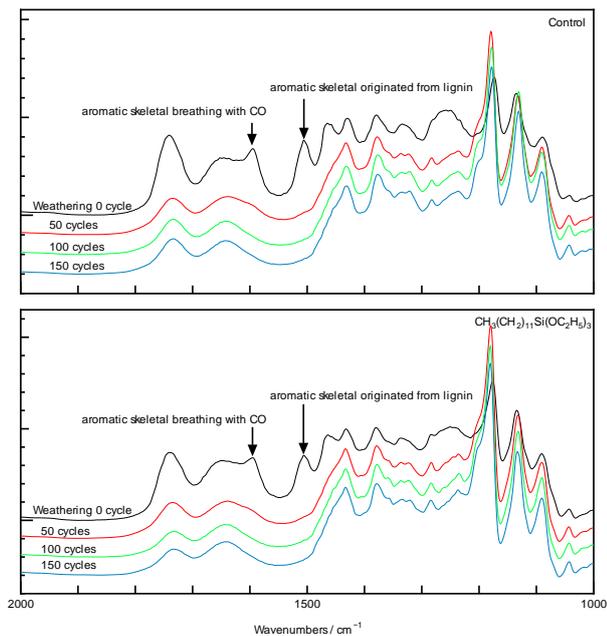


図5 耐候試験による拡散反射スペクトルの変化

一般に、木材の水噴霧ありの耐候試験において、最初の光照射でリグニンが分解され、続く水噴霧により、分解されたリグニンが洗い流される。この工程が繰り返されるが、セルロースはスーパーキセノンウェザーメータで照射される紫外線領域（290nm～）では分解は起こらない。そのため、木材表面にはセルロースが残存し、白色化が引き起こされる¹¹⁾。木材のシランカップリングは主にセルロースの水酸基に反応しているため、耐候試験後も白色化が起こっても撥水性は保持されていると考えられる。

4. まとめ

本研究では10種のシランカップリング剤をブナ材に反応させ、耐候試験を適用することによって以下の知見を得た。

- 1) シランカップリング剤の側鎖炭素数によって接触角が異なり、炭素数が大きいほど、接触角が大きくなる傾向が見られた。
- 2) 水噴霧ありの耐候試験後も接触角は無処理材より大きく、撥水性は残存している。
- 3) IR測定により、リグニンが分解していることが確認できた。シランカップリング剤は主にセルロースに反応していることから、耐候試験によっても撥水性が低下しなかったと考えられる。

- 1) 三井勝也, 伊藤国徳, 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, 17, pp. 20-22, 2015.
- 2) 三井勝也, 伊藤国徳, 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, 18, pp. 14-16, 2016.
- 3) 三井勝也, 伊藤国徳, 石原智佳, 稲垣哲也, 土川覚: 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, 19, pp. 9-11, 2017.
- 4) 三井勝也, 伊藤国徳: 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, 20, pp. 31-33, 2018.
- 5) 三井勝也, 伊藤国徳: 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, 21, pp. 23-25, 2019.
- 6) 三井勝也, 伊藤国徳: 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, 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*, 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*, 48 (5), pp. 394-401, 2002.
- 9) Mitsui, K.: Acetylation of wood causes photobleaching. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 101, pp. 210-214, 2010.
- 10) 三井勝也, 伊藤国徳: 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, 岐阜県生活技術研究所研究報告, 23, pp. 43-45, 2021.
- 11) Hon, D.N.S: *Weathering and Photochemistry of Wood*. "Wood and cellulosic chemistry second edition, revised and expanded". Hon, D.N.S ed., Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 2001, pp. 513-546.