

Short Report

物理処理及び化学処理による木材の撥水性

亜塩素酸処理, 過ヨウ素酸処理, 炭素蒸着

山峯（錦織）香¹, 山田兼寛¹, 足立幸司¹¹ 秋田県立大学木材高度加工研究所

本研究は、超撥水性木材の開発を目指して、化学処理と炭素蒸着により木材の撥水性が向上する処理条件を検討した。1-4日間過ヨウ素酸処理、1-3時間亜塩素酸処理、及び各化学処理後に炭素蒸着処理をした木材表面について、重量変化率、撥水性、色変化を評価した。結果として、亜塩素酸処理時間及び過ヨウ素酸処理時間と、重量減少率は正の相関関係にあった。撥水性は亜塩素酸処理では親水化し、過ヨウ素酸処理と炭素蒸着処理では疎水化する傾向となった。明度は、過ヨウ素酸処理において低下した。過ヨウ素酸処理によって接触角が向上した要因は、試料表面近傍のセルロース及びヘミセルロース含有率の減少に伴う相対的なリグニン含有率の増加によるものと考えられた。さらに、過ヨウ素酸処理と炭素蒸着を組み合わせる事で、木材表面の疎水化が強まり、撥水性をさらに向上させる事が可能であることが示された。

キーワード: NaClO₂, 親水性, 疎水性, NaIO₄, 真空蒸着, 撥水性

木材の主成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンを対象とした化学処理や、塗装・被覆を用いた物理処理による木材の表面特性の制御技術はこれまでにも数多く取り組まれて、提案されてきた。

本研究の最終目的は、木材に高い撥水性を持たせることで新しい機能を持つ木質材料を開発することとしている。これまでに、足立（2014）および山田（2015）によって、炭素蒸着した木材表面の水に対する接触角の増加が確認され、木材でも高い撥水性が付与できる可能性が示されてきた。そこで、本報では、炭素蒸着加工に化学加工を組み合わせることで、試料表面の疎水化をさらに向上可能とする。木材表面の撥水化技術を検討した。化学処理として、過ヨウ素酸塩（NaIO₄）酸化処理と亜塩素酸塩（NaClO₂）酸化処理を、物理処理として物理的炭素蒸着を選択し、それら単独処理と組み合わせ処理が撥水性に及ぼす影響を明らかにした。重量変化と表面の色変化も併せて検討した。

実験方法

供試材料

秋田県産スギ（*Cryptomeria japonica* D.Don）を試料として用いた。試料は60°Cの恒温乾燥機で3日間乾燥させた。試料のサイズは、T×R×L=30×5×30 mmである無垢辺材を用いた。秋田県産スギの絶乾密度は0.34 g/cm³であった。試料80.0 ± 0.1 gをアルコール：ベンゼン=1：2(v/v)で6時間還流した。試料は24時間風乾後、60°Cの真空乾燥機で乾燥した。化学処理に用いるメタ過ヨウ素酸塩、亜塩素酸塩、酢酸は和光純薬株式会社より提供された。

過ヨウ素酸塩酸化処理（NaIO₄処理）

Wald, Purves (1947)の手法に従って、段階的な脱多糖類処理を行った。試料をNaIO₄:25 g, CH₃COOH:5 mL, H₂O:700 mL中25±5.0°Cの条件下で1-4日間遮光撹拌したのち、熱水で洗浄した。その後、試料を60°Cの恒温乾燥機で3日間乾燥した。

亜塩素酸塩酸化処理 (NaClO₂ 処理)

Lin, Dence (1992), Adler, Hernestam (1955) の手法に従って、試料の段階的な脱リグニンにはワイズ法を用いた。試料を 60°C で 3 日間乾燥させたのち、70-80°C の湯浴中で NaClO₂ : 1 g, CH₃COOH:0.2 mL, H₂O:150 mL の溶液中で 1 時間静置した。NaClO₂ 1 g と CH₃COOH 0.2 mL を 2-3 回加えたのち、試料を冷水で洗浄し、60°C の恒温乾燥機で 3 日間乾燥した。

物理的炭素蒸着

Tero, Urisa, Okawara, Nagayama (2005) の手法を用いた。真空蒸着装置 (JEOL-400) には Φ=5 mm L=100 mm, HS=65, 純度 99.9999%, 1/ρ=2.5×10⁻⁴ の日新 EM 社製の蒸着用カーボン棒を用いた。カーボン棒は先端 10.8 mm を 1.5 mm の径で切削されたものを用い、電圧が 38 A から 35 A に落ちるまで、4.0×10⁻⁴ Pa の真空度で蒸着を行った。物理的炭素蒸着は 1-2 回行った

重量減少率測定

絶乾試料の恒量を W₁ とし、過ヨウ素酸塩酸化および亜塩素酸塩酸化処理後の試料の恒量を W₂, 物理的炭素蒸着後の恒量を W₃ とした場合の重量減少率を下記の式のように求めた

$$\text{重量減少率}_1(\%) = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100 \quad (1)$$

$$\text{重量減少率}_2(\%) = (W_3 - W_2) / W_2 \times 100 \quad (2)$$

接触角測定

試料の接触角を ISO に従って、20 度 65% の湿度で測定した。各試料につき 4 点 1 分間の動的接触角を測定した。簡易接触角測定装置 Phoenix-I (装置のサイズ: 90 mm(H) (シリンジの高さを除く) × 90 mm(W) × 50 mm(D), マイクロメーターによる手動液滴落下制御, ライトの種類: LED, 接触角の測定可能範囲: 3-180 ± 0.1°, ニードルタイプ: グレイ: 内径=0.019 インチ, 外径=0.028 インチ) 液滴の体積は約 4.0 ul. 一分間静置した液滴の接触角を USB 接続の CCD カメラを用いて測定した。

色変化測定

分光測色計 (CM-700d: コニカミノルタ社製) を

用いて、1 試料につき 5 ヶ所を各 5 回測定し、L*a*b 表色系によって評価した。

結果と考察

図 1 a) に炭素蒸着前後の亜塩素酸塩処理時間と撥水性の関係を示した。亜塩素酸塩処理時間の増加に伴い接触角は減少、すなわち、親水化した。Nishikiori ら (2015) によって、亜塩素酸塩処理により試料のリグニン含有率が減少し、多糖類含有率が増加することから、亜塩素酸塩処理により、表面自由エネルギーが高い多糖類含有率が試料表面に増加したため、処理時間が長くなるほど、撥水性が下がったと考えられる。加えて、亜塩素酸塩処理に炭素蒸着を組み合わせることによる撥水性の明確な向上は確認されなかった。

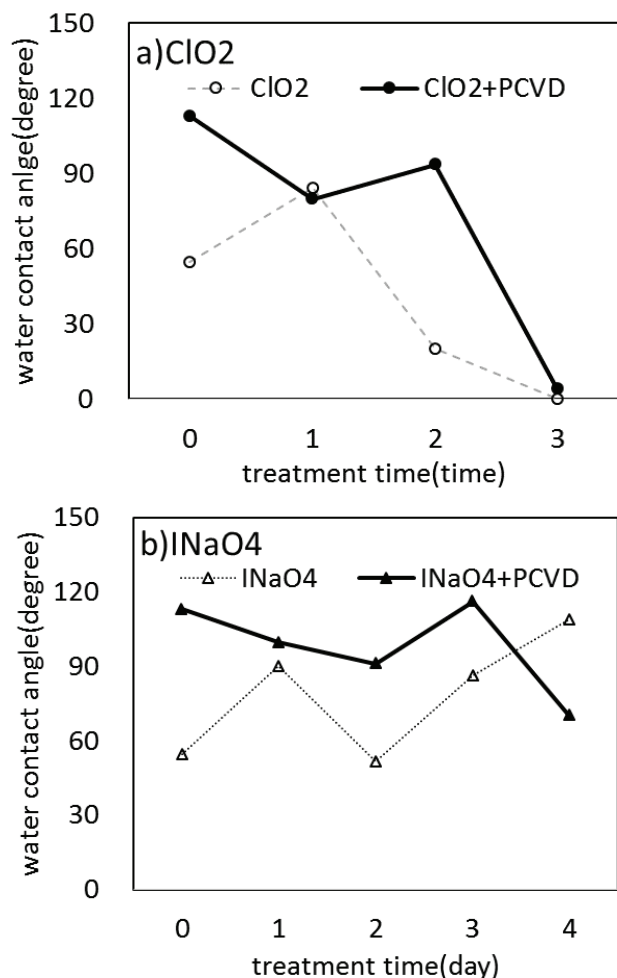


図 1 炭素蒸着前後の亜塩素酸塩処理試料 a) と過ヨウ素酸塩処理 b) の化学処理時間と撥水性

図 1 b) に炭素蒸着前後の過ヨウ素酸処理時間と撥水性の関係を示した。過ヨウ素酸処理時間と処理 3 日間までは明確な傾向が認められなかったが、処理 4 日間では接触角が 100° 以上となる撥水性の増大効果が確認された。Nishikiori ら (2015) により、過ヨウ素酸塩処理を行うと、試料中の過ヨウ素酸リグニン含有率が増加し、多糖類含有率が減少することが報告されており、Wellons (1977) により、ジオキサンリグニンの場合、多糖類よりも表面自由エネルギーが低いことが分かっている。さらに、Nakashima (2014) より、同じ粗さを持つ等方性黒鉛と木材では木材よりも等方性黒鉛の表面自由エネルギーが低く、表面自由エネルギーの低い固体程、表面が濡れにくいことが報告されていることから、過ヨウ素酸塩の処理時間が進行し、最長の 4 日処理において接触角が最大となったためと考えられる。また、過ヨウ素酸塩処理に炭素蒸着を組み合わせさせた結果、過ヨウ素酸塩 3 日処理によって接触角が極大となった。4 日処理の接触角が明らかに低下していることから、表面の化学的な相互作用だけでは説明できない、表面粗さなどの物理的な影響が関与していることが示唆された。表面粗さが炭素蒸着後の接触角に及ぼす影響については、足立 (2014) 山田 (2015) でも言及されており、今後の検討課題としたい。

図 2 に試料の L*a*b*値と化学処理時間を示した。亜塩素酸塩処理および過ヨウ素酸処理した図 2 a) より、亜塩素酸塩処理の木材表面は、処理時間によらず L*a*b*値にはほぼ変化は認められなかった。一方、図 2 b) より、過ヨウ素酸処理の木材表面では L*は処理時間に伴い低下（暗化）し、a*b*値は漸増した。前述のように、亜塩素酸塩処理では試料中の多糖類含有率が増加し、リグニン含有率が減少することで、赤みが低下し、黄色みが増すことが考えられ、過ヨウ素酸塩処理では、試料中の多糖類含有率が減少し、過ヨウ素酸リグニン含有率が増加するで、試料の青みが低下し、赤みと黄色みが増すと考えられる。本報においては、特に過ヨウ素酸処理によるリグニン含有率の増加は、L*の低下に明確な影響を及ぼすことが確認された。

図 3 に亜塩素酸塩処理及び過ヨウ素酸塩処理時間と重量減少率の関係を示した。亜塩素酸塩処理を繰

り返すごとに、試料の重量減少率が増加した。一方、過ヨウ素酸塩処理日数と重量減少率の関係は、1 日間過ヨウ素酸塩処理で重量減少率が増加するものの、その後日は減少傾向にあった。この傾向の要因

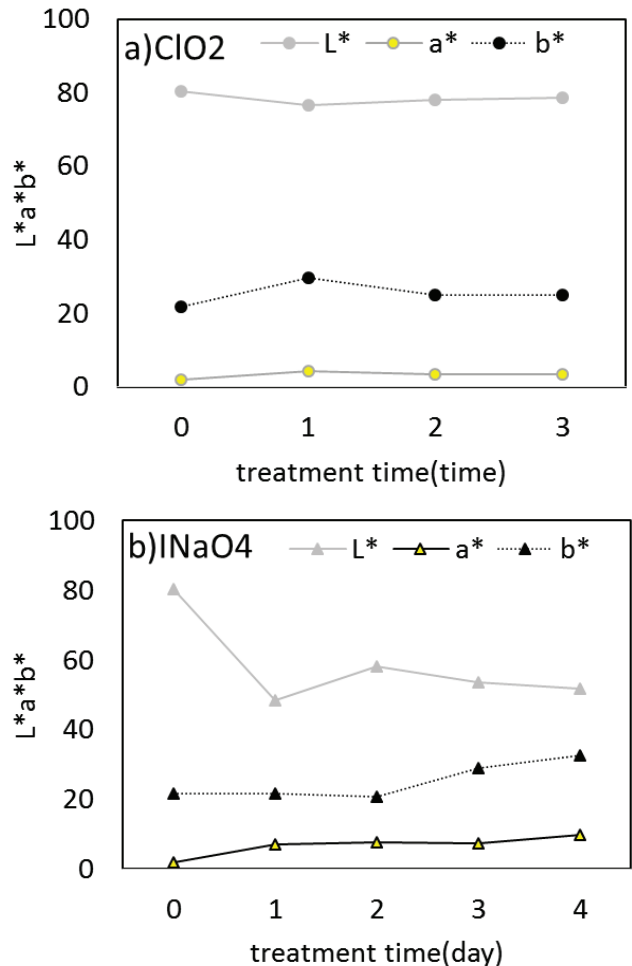


図2 亜塩素酸塩処理した試料 a) と過ヨウ素酸処理した試料 b) の L*a*b*値と化学処理時間

として、亜塩素酸塩処理は、Adler ら及び Purves らによって報告されている図 4 に示す反応が不可逆的に進み、脱リグニンされることに対し、過ヨウ素酸塩処理では、図 5 に示すように、1-4.グリコシド結合が切れた多糖類の溶液中の濃度が飽和に達したのち、過ヨウ素酸リグニンと可逆的な反応を起こして重量減少を抑制することが挙げられる。図 1 b)において、4 日間過ヨウ素酸塩処理したスギのみが、炭素蒸着処理試料以上の撥水性を示す要因の一因に本メカニズムが影響していることが示唆されるため、

今後の研究課題としたい。

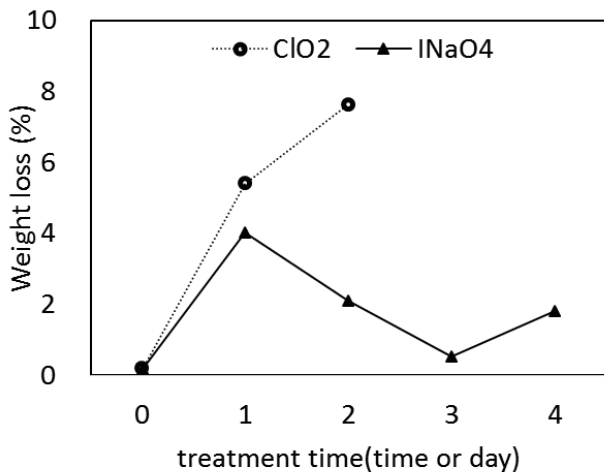


図3 亜塩素酸処理及び過ヨウ素酸処理時間と重量減少率

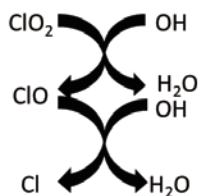


図4 亜塩素酸処理による木材主成分の化学反応
注) Lin SYら(1992), Adlerら(1955)文献参考

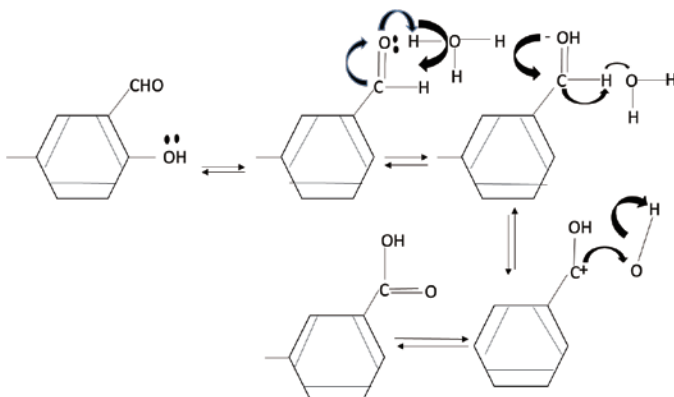


図5 過ヨウ素酸処理による木材主成分の化学反応
注) Waldら(1947)・種田ら(1989)文献参考

結論

亜塩素酸塩処理では、木材表面を表面自由エネルギーが高い多糖類が覆ったため、親水性を示した。表面の赤みが低下し、黄色みが増した。一方、過ヨウ素酸塩処理では、木材表面を過ヨウ素酸リグニン

が覆うとことで、表面自由エネルギーが下がり、接触角が向上した。表面の青みが低下し、赤みと黄色みが増した。さらに、炭素蒸着を組み合わせることで、過ヨウ素酸3日処理において高い接触角が発現することを確認した。さらに、過ヨウ素酸単独処理によっても3日処理で同様の接触角を確認した。以上のことから、化学処理と炭素蒸着を用いることで木材の撥水性が向上可能であることが明らかになった。

文献

Adachi, K., Yamagishi, T., Tomohiro, Y. (2014). Surface Modification of Wood by High-speed Friction and Vapor Deposition techniques. *The 24th Annual Meeting of MRS-J*, C-P11-018

Adler, E., Hernestam, S. (1955). Estimation of phenolic hydroxyl groups in lignin. *Acta chemical scandinavica*, 9(2), 319-334

Biniaminov, M., Ramot, B., Novogrodsky, A., (1974). Effect of macrophages on periodate-induced transformation of normal and chronic lymphatic leukaemia lymphocytes. *Clin.exp.Immunol.*, 16, 235-242.

Cassie, A.B.D. and Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551

Feng, L., Zhang, Y., Li, M., Zheng, Y., Shen, W., Jiang, L. (2010). The structural color of red rose petals and their duplicates. *Langmuir*, 26(18), 14885-14888

後藤輝雄(1990)「機能性木質材料(III)」『木材保存』16-4, 178-190

Johnson, R.E. Jr., Dettre, R.H. (1964). Contact angle hysteresis-I. Study of an idealized rough surface. *Advances in chemistry series*, 112-135

J.Plasma Fusion Res., 84(1), 19-28

Lin, S.Y., Dence, C.W., 中野準三, 飯塚堯介 (1992) リグニン化学研究法, ユニ出版, 東京, 21-22

中島章(2014)「固体表面の濡れ性—超親水性から超撥水性まで—」『日本化学会』共立出版, 東京

Nishikiori, K., Katsumata K., Yokoyama, T., Matsumoto,

- Y.(2015). The altered lignin content of characterization of pyrolysis compounds of hardwood by de-lignification and de-carbohydrate. *JAPAN TAPPI JOURNAL*, 69(6), 652-665
- Nishikiori, K (2016)「炭素蒸着と化学処理を併用した木材の撥水性」『JACI Symp. Japan.』
- 萩原仁志著, 矢澤哲夫監修 (2015)「スプレーコーティング法による超撥水性ナノ粒子膜」『最新高機能コーティングの技術・材料・評価』, CMC.P. Co. Japan.
- Rak, J. (1975). Stability and precipitation of CCA formulations at various temperatures.I.Investigation under model conditions using D-glucose as reducing agent. *Wood and Fiber V*, 7(1), 16-25
- Vermaas, H.F. (1976). The dielectric constant of solid wood substance calculated with two different methods. *Holzforschung*, 30(3), 27-30
- Rowell, R.M., Banks, W.B. (1985). Water repellency and dimensional stability of wood. *FPL General Tech. Rep.*, FPL-50
- Sadoh, T. (1959). Studies on the relations between physical properties and chemical components of wood.-on the hygroscopicities of delignified wood. *Kyoto Prefectural University arts and sciences report*, 11, 114-119
- Taneda, H. (1989). The study of the inhibition factor of de-lignification of Kraft cooking. *the doctor thesis of the University of Tokyo*,
- Tero, R., Urisa, T., Okawara, H., Nagayama, K. (2005). Deposition of lipid bilayers on OH-density-controlled silicon dioxide surfaces. *J. Vac. Sci. Technol.*, 23(4), 751-755
- Wenzel R.N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 988-994
- Wald,W.J.,P.F.,Purves,C.B.,(1947). The Elementary composition of lignin in northern pine and black spruce woods and of the isolated klason and periodate lignins. *J.Am. Chem. Soc.*, 69(6), 1371-1377
- Yamada, T. et al. (2015). the surface modification of wood by amorphous carbon coating. *The 65th JWPS conference presentations*, I18-03-1130:92

〔平成 29 年 8 月 17 日受付〕
〔平成 29 年 8 月 17 日受理〕

Water-repellent surface of wood treated by chemical and physical methods Hydrophilicity and hydrophobicity of Japanese cedar processed by chlorite oxidation, periodate oxidation, and carbon vapor deposition

Kaoru Nishikiori-Yamagishi¹, Tomohiro Yamada¹, Koji Adachi¹

¹ *Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University*

To improve the water repellency of wood material, we investigated whether the surface roughness of chemically pretreated wood could be attributable to its high water contact angle (WCA). The index of water repellency and the surface free energy of carbon-coated wood was decreased using carbon so that the chemical pretreatment and carbon coating of wood could be linked to super water repellency. In this study, wood surfaces were treated by INaO_4 for 1–4 days, or with ClO_2 1–3 times. Carbon vapor deposition-, INaO_4 -, and ClO_2 -treated wood were examined for rough surfaces. We found that a WCA of 150.1 degrees was observed on beech wood prepared with four-day INaO_4 oxidation treatment. It was considered that the lignin, cellulose, or hemicellulose content on the sample surface decreased, thus resulting in the roughness and super water repellency of samples. Using the same treatment, similar WCA, regarded as super water repellency, was observed in Japanese cedar.

Keywords: NaClO_2 , hydrophilic, hydrophobic, NaIO_4 , physical vapor deposition, water repellency