

エチルアミンによる木材の可塑化について

椋 代 純 輔

JUNSUKE MUKUDAI : On the plasticization of wood by ethylamine treatment.

要旨：本研究はエチルアミンの吸着による木材可塑化の効果を明らかにすると共に、エチルアミンを気散させた後の材質についても検討を加えたものである。

すなわち、エチルアミンを種々の時間吸着させられた材について、吸着量、曲げ応力緩和および曲げ強度を測定し、気散後の材については、気乾時に曲げヤング係数、曲げ強度を、また吸湿中に水分吸着量、膨潤量、曲げヤング係数を測定した。

その結果は次のとおりである。

- 1) エチルアミンは木材の可塑化に効果的であった。
- 2) エチルアミン吸着処理によって、吸着中の材の曲げヤング係数および曲げ強度は低下し、その低下は処理時間の増加とともに大となる。曲げヤング係数の低下は、繊維に平行方向よりも直角方向に顕著である。
- 3) エチルアミン気散後の材の曲げヤング係数、曲げ強度は、未処理材に比して低下し、その低下は処理時間と共に増大するが差程大きいものではない。また処理時間の増加と共に吸湿性も増加し、それに伴って膨潤量および曲げヤング係数の低下率も増大する。

I. 緒 言

木材を成形加工する場合に、水、熱を加えることが一般に行なわれている。可塑剤として水を用いた場合、水分子はセルローズの非結晶領域中にははいりうるが、結晶領域中にははいることができず、また筒状構造をもつ木材セルローズを結合しているリグニンは、比較的疎水性であるため、その可塑化程度には限度がある。

最近、木材の可塑剤として液体アンモニアが注目されている^{1), 2)}。液体アンモニアを用いた場合、アンモニア分子はセルローズの非結晶領域のみならず、結晶領域にはいって分子鎖間の水素結合を断ち、結晶面間隔を広げて分子鎖相互の移動を容易ならしめると共に、リグニンをも膨潤させるために、木材に対する良好な可塑剤とされている。

アミン類も木材に対して液体アンモニアと類似的作用をなし、セルローズの非結晶領域のみならず結晶領域にもは入り、結晶面間隔を広げると共に^{3), 4)}、リグニンに対する溶媒作用をも持つので、木材に対する良好な可塑剤と考えられる。

本研究は、木材の可塑剤として比較的吸着、脱着が容易と考えられる低分子量でかつ沸点の低いエチル

アミンを用いて、可塑化の効果を検討すると共に、この処理材からエチルアミンを気散させた材についてその材質をも明らかにすることを目的とした。

本研究を報告するにあたり、実験に協力いただいた当研究室専攻生青山幸夫君に感謝の意を表する。

II. 実 験

本研究においては次のような実験を行なった。

1) エチルアミンの可塑化効果を明らかにするために、材を種々の時間吸着処理した時における吸着量と、曲げ応力緩和の状態を測定すると共に、エチルアミン吸着に伴う強度低下を調べるために曲げ強度試験を行なった。

2) 可塑化を行なった後、エチルアミンを気散した材の材質は、当然未処理時の材質とは力学的性質、吸湿性の点で異なることが予想される。そこでエチルアミン気散後の材質を明らかにするために、次のような実験を行なった。

(1) 種々の時間吸着処理した後にエチルアミンを気散させた気乾材について、曲げヤング係数、曲げ強度を測定した。

(2) 種々の時間吸着処理した後に気散させた材につ

いて吸湿試験を行なって、吸湿量、膨潤量、曲げヤング係数を測定した。

1. 試片とエチルアミン

エチルアミン吸着による力学的性質の変化状態は、セルロースの結晶格子定数の変化状態と、エチルアミンの拡散速度の相違のために、試片における繊維方向によって異なることが予想された。そこで試片として、比重0.60~0.66のシオジ (*Fraxinus spaethiana* Lingellsh) 心材を用いて、Fig.1に示すような試片を作製し、それぞれをA, B, C試片と呼ぶこととした。試片数は試験の各条件について3枚を用いた。

可塑性であるエチルアミンとしては、市販(半井化学K・K製)の70%エチルアミン水溶液をそのまま使用した。

2. 実験装置

1) 試片寸法および重量測定装置

試片寸法については、厚さをシクネスゲージで1/100mmまで、また幅、長さはノギスで1/20mmまで測定した。重量は自動天秤で1/10mgまで測定した。

2) 応力緩和測定装置

この装置はFig.2に示すとおりで、曲げ装置はスパン8cmの3点荷重方式である。用いた荷重測定装置は、許容荷重500gの非接着形ワイヤーストレンゲージで、500gに対するゲージヘッドの変位は0.04mmである。このストレングージを読み取り顕微鏡の支持台に取り付け、たわみは1/100mmまで読み取れるようにした。そしてゲージを動的ひずみ計に接続し、荷重を自記記録できるようにした。ゲージは東洋測器K・K製U₁ゲージで、ひずみ計は同社製MD-6E-Bである。エチルアミンとしては、前記のように70%エチ

ルアミン水溶液を用い、この40ccを入れた内径5cmのガラス容器2個をデシケーター(上部内径25cm, 下部内径15cm, 高さ25cm)中に入れて密閉し、全体を30±2°Cに保持した。エチルアミン気散後の材の曲げヤング係数の測定は、本装置を十分に水洗してエチルアミンを除去した後に、この装置によって行なった。

3) 曲げ破壊強度測定装置

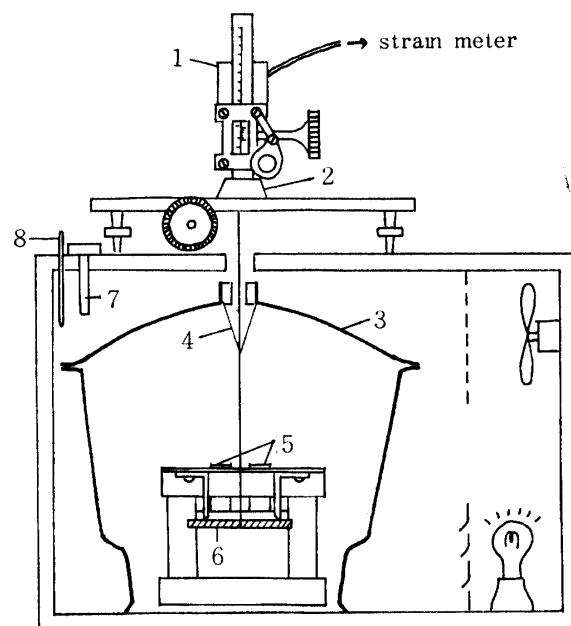


Fig. 2. The apparatus used for stress relaxation test.

Remarks :

1. Unbonded wire strain gauge.
2. Support with scale for setting up the constant deflection.
3. Desiccator.
4. Thin film preventing leakage of vapor.
5. Vessel filled 70% ethylamine aqueous solution.
6. Specimen.
7. Regulator for temperature controlling.
8. Thermometer.

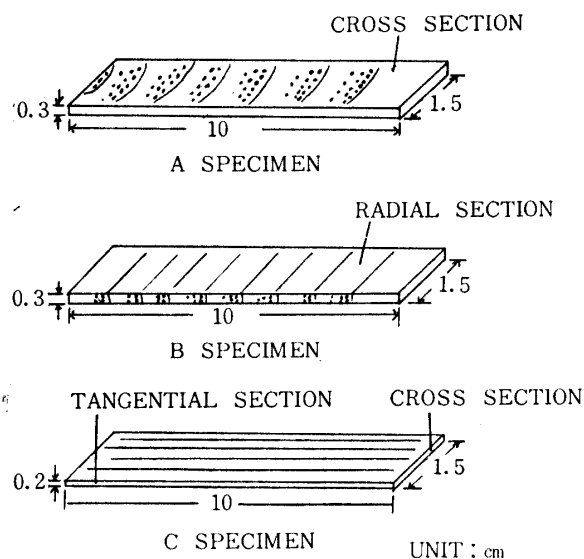


Fig. 1. Specimen used for the test.

Table 1. Ethylamine-treating time prior to the test of stress relaxation in bending and bending strength

A specimen	B specimen	C specimen
0 hrs	0 hrs	0 hrs
2 hrs	6 hrs	12 hrs
6 hrs	12 hrs	24 hrs
16 hrs	24 hrs	48 hrs

Each specimen was adsorbed the vapor from 70% ethylamine aqueous solution in the sealed desiccator under the same condition as one of treatment, during stress relaxation.

Table 2. The treatment process of the ethylamine evaporated specimens used for measuring of Young's modulus in bending and bending strength.

Process No. of treatment	Treatment method	Condition of treatment	Period of treatment
1	Conditioning	At 25°C, R.H. 50%	2~3 weeks
↓ 2	Ethylamine treatment	Adsorbed the vapor from 70% ethylamine aqueous solution in the sealed desiccator at 30°C	A specimen 0, 2, 6, 16 hrs. B specimen 0, 6, 12, 24 hrs. C specimen 0, 12, 24, 48 hrs.
↓ 3	Ethylamine evaporation	Under the atmosphere at 25°C In the thermostat at 40±2°C at 60±2°C	3 days 48 hrs 24 hrs
↓ 4	Reconditioning	At 25°C, R.H. 50%	2~3 weeks

Table 3. The treatment process of the ethylamine evaporated specimens used for the measuring of amount of adsorbed water, swelling and Young's modulus in bending after water adsorption.

Process No. of treatment	Treatment method	Condition of treatment	Period of treatment
1	Oven drying	In oven at 105±2°C	3 days
↓ 2	Water adsorption	In desiccator filled water at 25°C	48 hrs.
↓ 3	Conditioning	At 25°C, R.H. 50%	2~3 weeks
↓ 4	Ethylamine treatment	Adsorbed the vapor from 70% ethylamine aqueous solution in the sealed desiccator at 30°C	A specimen 0, 2, 6, 16 hrs. B specimen 0, 6, 12, 24 hrs. C specimen 0, 12, 24, 48 hrs.
↓ 5	Ethylamine evaporation	Under the atmosphere at 25°C In thermostat at 40±2°C at 60±2°C	3 days 48 hrs. 72 hrs.
↓ 6	Water adsorption	In desiccator filled water	48 hrs.

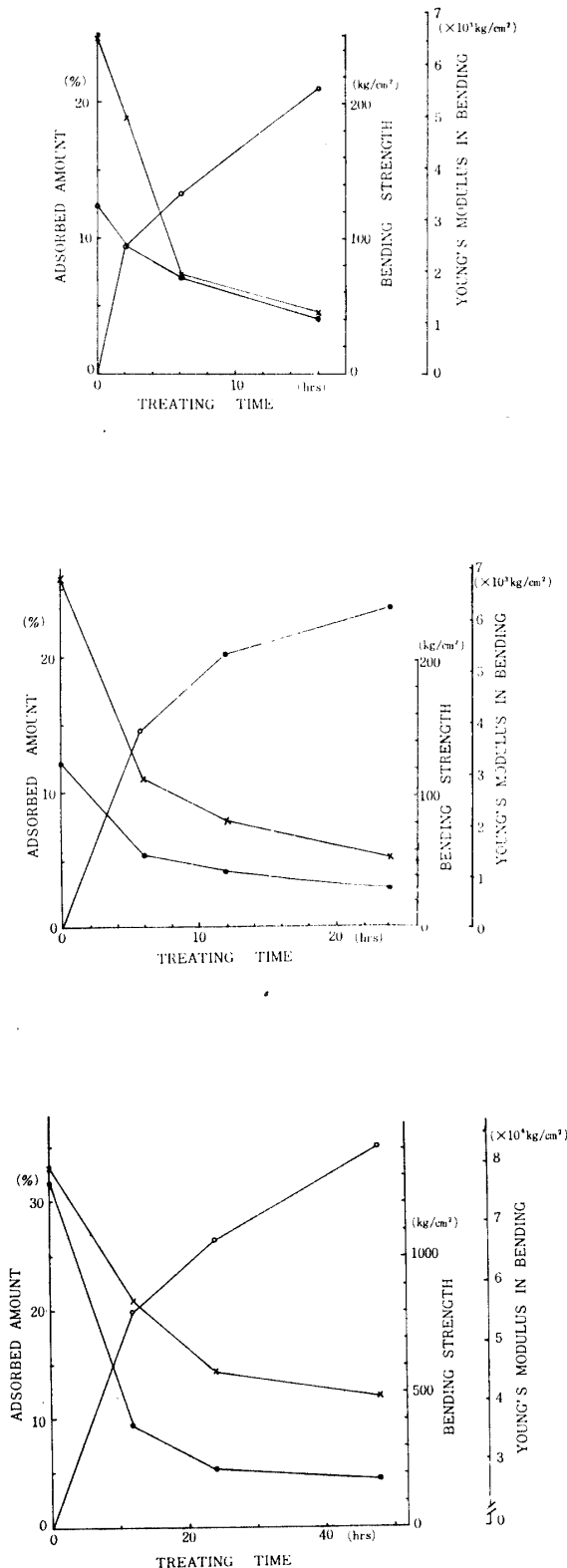


Fig. 3. Adsorbed amount, Young's modulus in bending, bending strength for each specimen treated with the vapor from 70% ethylamine aqueous solution during different treating time.

Remarks :
 ○ — Adsorbed amount
 × — Young's modulus in bending
 ● — Bending strength
 Upper : A specimen Middle : B specimen
 Lower : C specimen

スパン 8cm の 3 点荷重方式により、約 5.4g の鋼球を用いて 1.62kg/min の荷重速度で負荷し、破壊荷重を 1g まで測定した。

3. 実験方法

1) エチルアミン吸着による可塑性に関する実験

エチルアミン吸着中における吸着量、曲げ応力緩和、曲げ破壊強度を測定した。

(1) 吸着量

70%エチルアミン水溶液を入れた前記のデシケーター中に、含水率12%の材を Table 1 に示す時間入れて吸着させた後、秤量ビンに入れて吸着重量を測定した。

(2) 曲げ応力緩和と曲げ破壊強度

エチルアミン吸着中における曲げ応力緩和の状態を知るために、70%エチルアミン水溶液を入れて密閉した前記のデシケーター中に、Table 1 に示す時間放置して吸着させた後、スパン中央に一定たわみを与えてさらに吸着させながら平衡に達するまで緩和させた。

与えたたわみ量はAおよびB試片に対しては1.5mm (未処理気乾時の破壊ひずみの約25%)、C試片に対しては0.75mm (未処理気乾時の破壊ひずみの約10%)であった。

なお、コントロール試片として含水率12%の未処理材を用いて、エチルアミンを吸着させることなく緩和試験を行なった。

曲げ破壊強度は Table 1 に示す吸着時間後、すなわち吸着量測定と同一時点において、前記の装置によって、寸法、曲げ破壊荷重を測定し、強度を算出した。

2) エチルアミン気散後の材質に関する実験

(1) エチルアミン気散後の曲げヤング係数と曲げ破壊強度

エチルアミン気散後の気乾材の曲げヤング係数、曲げ破壊強度を測定するために、Table 2 のような処理を行なった後に、前記の装置によっておののを測定した。

(2) エチルアミン気散後の材の吸湿中における水分吸着量、膨潤量、曲げヤング係数

エチルアミン気散後の材の吸湿中における水分吸着量、膨潤量、曲げヤング係数を測定するために、Table 3 のような処理を行ない、それぞれを測定した。ただし、膨潤量は、A試片の幅方向(切線方向)のみについて測定した。

III. 実験結果および考察

1. エチルアミン吸着による可塑性について

エチルアミン吸着中における吸着量は次式によって

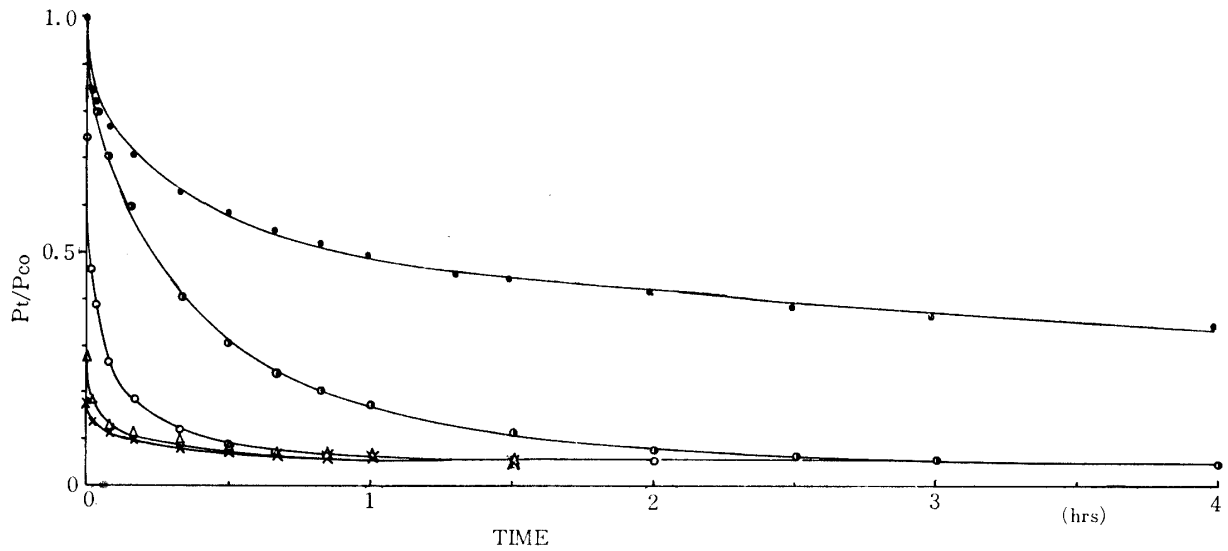


Fig. 4—a Stress relaxation in the specimen treated with the vapor from 70% ethylamine aqueous solution in the sealed desiccator and untreated specimen in bending. (A specimen)

Remarks :

- Untreated, air dry.
- ◐— Treated for 0 hrs prior to relaxation test.
- Treated for 2 hrs prior to relaxation test.
- △— Treated for 6 hrs prior to relaxation test.
- ×— Treated for 16 hrs prior to relaxation test.

Treated specimens were still treating with the vapor from 70% ethylamine solution in the desiccator shown in Fig. 2 during stress relaxation.

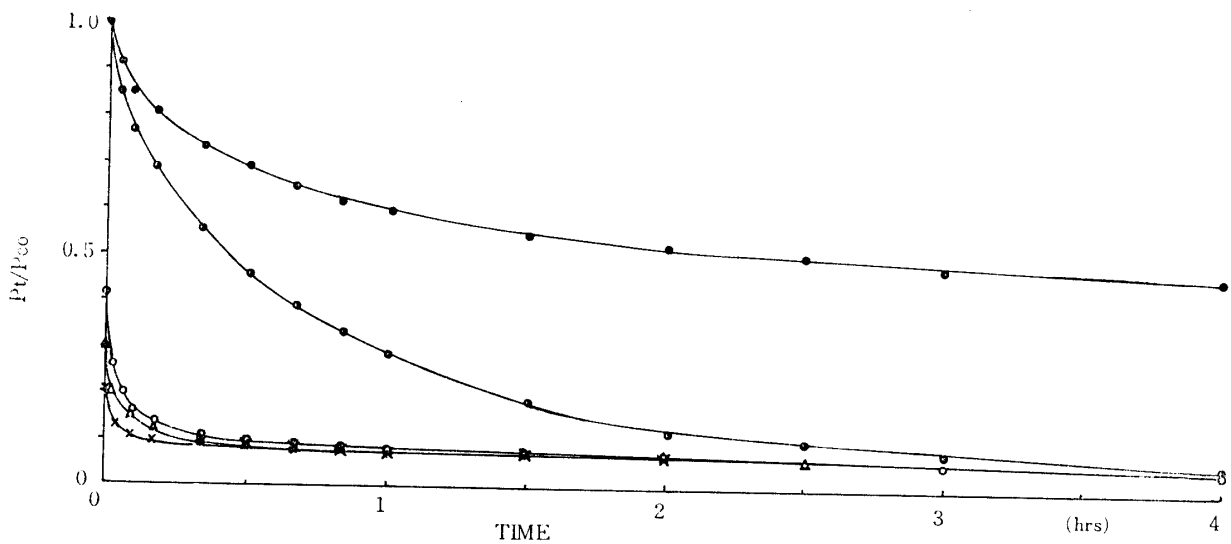


Fig. 4—b Stress relaxation in the specimen treated with the vapor from 70% ethylamine aqueous solution in the sealed desiccator and untreated specimen in bending. (B specime)

Remarks :

- Untreated, air dry.
- ◐— Treated for 0 hrs prior to relaxation test.
- Treated for 6 hrs prior to relaxation test.
- △— Treated for 12 hrs prior to relaxation test.
- ×— Treated for 24 hrs prior to relaxation test.

Treated specimens were still treating with the vapor from 70% ethylamine solution in the desiccator shown in Fig. 2 during stress relaxation.

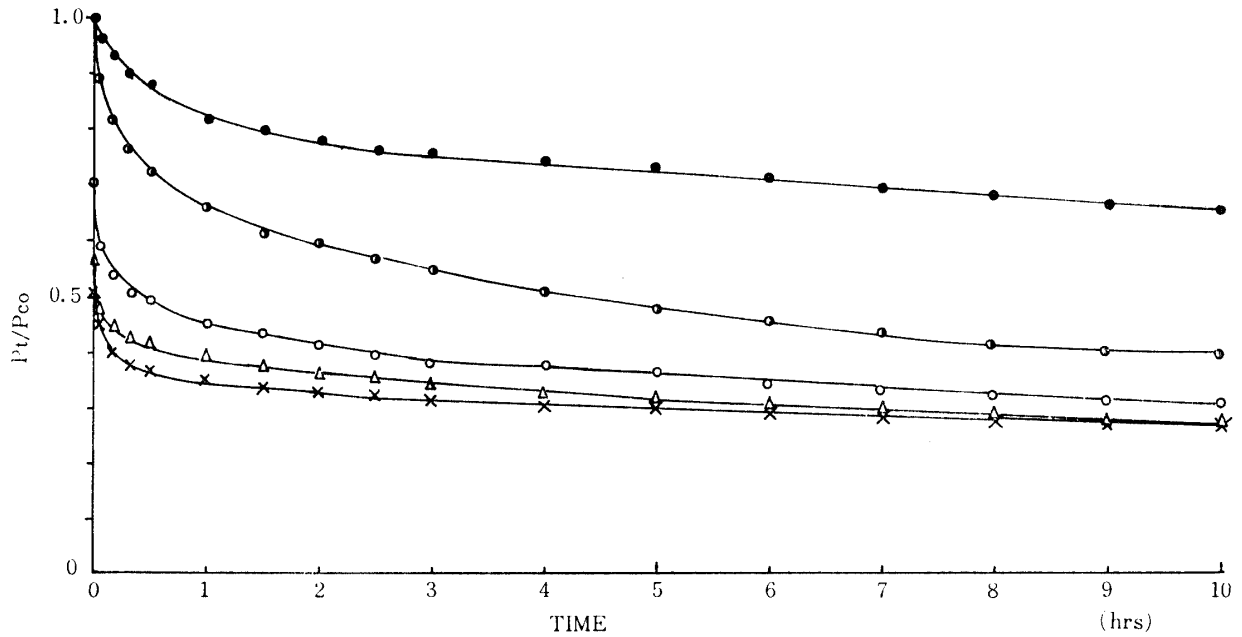


Fig. 4—c. Stress relaxation in the specimen treated with the vapor from 70% ethylamine aqueous solution in the sealed desiccator and untreated specimen in bending.(C specimen)

Remarks :

- Untreated, air dry.
- Treated for 0 hrs prior to relaxation test.
- Treated for 12 hrs prior to relaxation test.
- △— Treated for 24 hrs prior to relaxation test.
- ×— Treated for 48 hrs prior to relaxation test.

Treated specimens were still treating with the vapor from 70% ethylamine solution in the desiccator shown in Fig. 2 during stress relaxation.

表わした。

$$\text{吸着量(\%)} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

ただし, W_0 : 吸着前の試片重量

W_t : t 時間吸着後の試片重量

本研究においては, 70%エチルアミン水溶液を用いているため, エチルアミン分子と水分子の吸着量が示されていることになるが, エチルアミンの沸点は16.6°Cであるため, その殆んどはエチルアミンの吸着量であると考えられる。

曲げ応力緩和試験における初期荷重より求めた曲げヤング係数および曲げ破壊強度を, 前記の吸着量と共に, 各吸着時間に対して試片ごとに Fig. 3 に示す。

曲げ応力緩和曲線として, 吸着前の気乾時における初期荷重 P_{c0} に対する緩和時間 t における荷重 P_t の比 P_t/P_{c0} を, 各処理時間ごとに, 緩和時間に対して求めた。その結果を Fig. 4— a, 4— b, 4— c に示す。

Fig. 3 によれば, 各試片ともに吸着量の増加と共に, 曲げヤング係数, 曲げ破壊強度は減少し, ほぼ一定値に接近する。

一方, Fig. 4— a ~ c の曲げ応力緩和図を見れば, 緩和量は気乾時より吸着させながら緩和させた吸着処理0時間の場合が最も大きく, 緩和前の吸着時間が長くなるにつれて小さくなり, 早く平衡に達することが認められる。C試片においては, 24時間, 48時間処理のものが一定の平衡値に達しているが, この事は他の吸着処理時間の試片については認められない。しかし, さらに長時間緩和させるとこの平衡値に到達する可能性が予測される。

処理試片が到達するこの一定の平衡値は, その条件下でのその応力方向におけるエチルアミンの可塑性の限界値を示すと考えられ, A, B試片では未処理気乾材の初期荷重の約5%, C試片ではその約26%を示している。

A試片における吸着処理時間16時間, B試片における24時間, C試片における48時間の試片の緩和曲線はこの一定の平衡値に達しているため, これらの処理時間において, 曲げ応力緩和に大きく寄与している試片表層部は, 緩和に十分なエチルアミン量を吸着していると考えられる。すなわち, セルローズにおいては,

エチルアミンが切断しうる水素結合はほぼ十分に切断され、リグニンも十分に膨潤されていると考えられる。

この事柄は、Fig. 3において、処理時間の増加と共に曲げヤング係数は低下するが、これらの処理時間においてほぼ一定値に接近していることと一致する。

この時点における曲げヤング係数は、未処理気乾時のそれに比して、A、B試片ではそれぞれ15%、20%であるが、C試片では53%で、C試片の低下が少ないことを示している。

この原因については次のように考えられる。

細胞膜の第2次膜中層である S_2 層は主としてセルローズよりなる厚い層で、そのマイクロフィブリルはかなりの平行度をもって配列され、その配列方向と細胞長軸とのなす角は小さい。このために S_2 層の力学的性質への寄与は大きいと考えられている。エチルアミンによるセルローズの結晶領域中における結晶面間隔の変化によって、セルローズ分子鎖は直角方向の移動が容易となるので、曲げヤング係数の低下は細胞長軸に対し直角の方向に大きく表われたと考えられる。

各吸着処理時間後における曲げ破壊強度、および曲げヤング係数より、その時点の成形加工のための初期の安全曲率を求めた。

すなわち次のようにして求めた。

曲げ破壊強度 σ は、

$$\sigma = \frac{M}{Z} \dots (1)$$

ここで、 M : 曲げモーメント

Z : 断面係数

として求められる。一方曲率 $\frac{1}{r}$ は、

$$\frac{1}{r} = \frac{M}{EI} \dots (2)$$

ここで、 r : 曲率半径

M : 曲げモーメント

E : 曲げヤング係数

I : 断面二次モーメント

として求められるので、(1)式より M を求め、この値を(2)式に代入し、その時点の曲げヤング係数を E とすれば、初期安全曲率 $\frac{1}{r}$ は次式によって求められる。

$$\frac{1}{r} = \frac{\sigma}{E} \cdot \frac{2}{h} \dots (3)$$

ここで h : 試片の厚さ

試片の厚さは一定とみなし、未処理材の初期安全曲率を1とした時の各試片の各処理時間後の初期安全曲率を求めた。

この結果は Table 4 のようになった。

この表によれば、大きな曲率に成形する場合、あらかじめ吸着処理を行なった後に負荷して成形する方法が有利であるのは、A試片の6時間、16時間の場合のみで、C試片では、未処理の気乾状態で負荷し、吸着させながら成形した方が有利であろう。

2. エチルアミン気散後の材質について

エチルアミン気散後の気乾材の曲げヤング係数、曲げ破壊強度を各処理時間に対して図示すると Fig. 5 の

Table 4. The ratio of the initial safety curvature possible to be used in bending.

Type of specimen	Treating time	Ratio of bending strength of treated specimen to one of untreated specimen, α	Ratio of Young's modulus in bending of treated specimen to one of untreated specimen, β	Ratio of initial safety curvature calculated from α/β^*
A specimen	0 (hrs)	1.00	1.00	1.00
	2	0.77	0.76	1.01
	6	0.57	0.28	2.02
	16	0.33	0.19	1.77
B specimen	0	1.00	1.00	1.00
	6	0.45	0.42	1.05
	12	0.35	0.31	1.12
	24	0.25	0.22	1.14
C specimen	0	1.00	1.00	1.00
	12	0.39	0.72	0.53
	24	0.18	0.57	0.32
	48	0.15	0.52	0.32

*) Ratio of initial maximum curvature used in bending without failure of the treated specimen to one of untreated specimen.

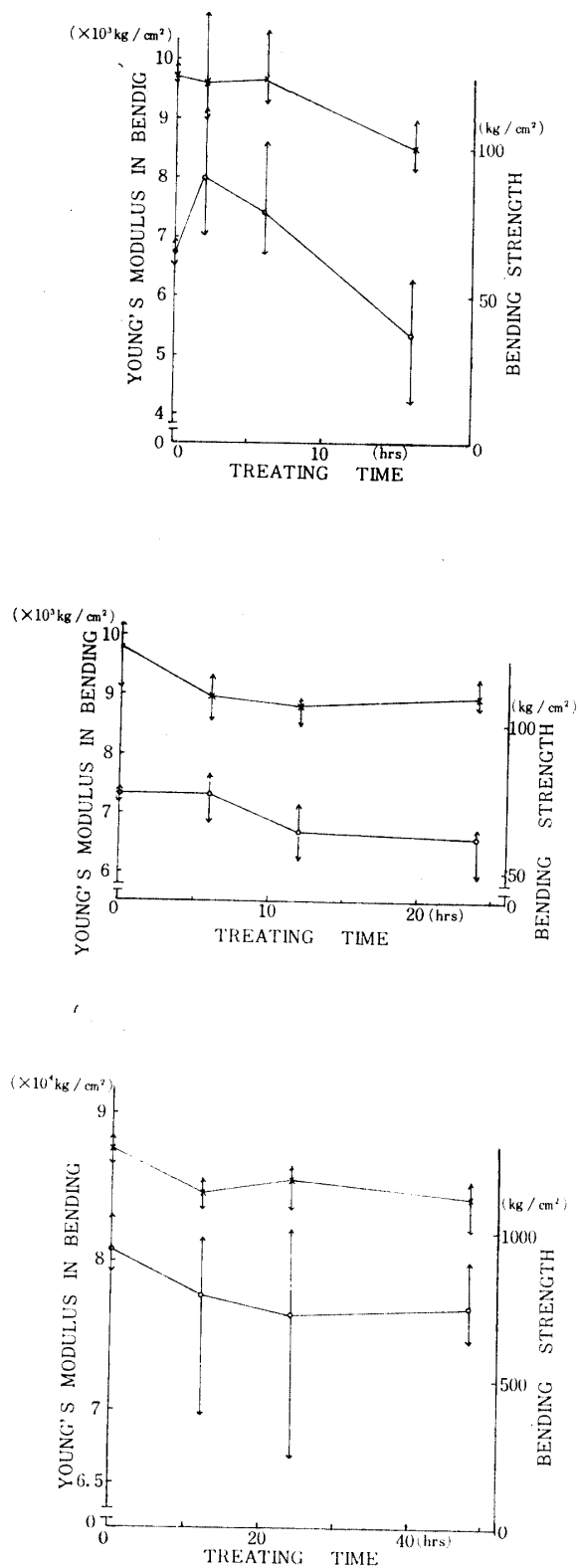


Fig. 5. Young's modulus in bending and bending strength of the ethylamine evaporated specimen (see Table 2).

Remarks :
 —○— Young's modulus in bending.
 —×— Bending strength.
 Upper : A specimen Middle : B specimen
 Lower : C specimen

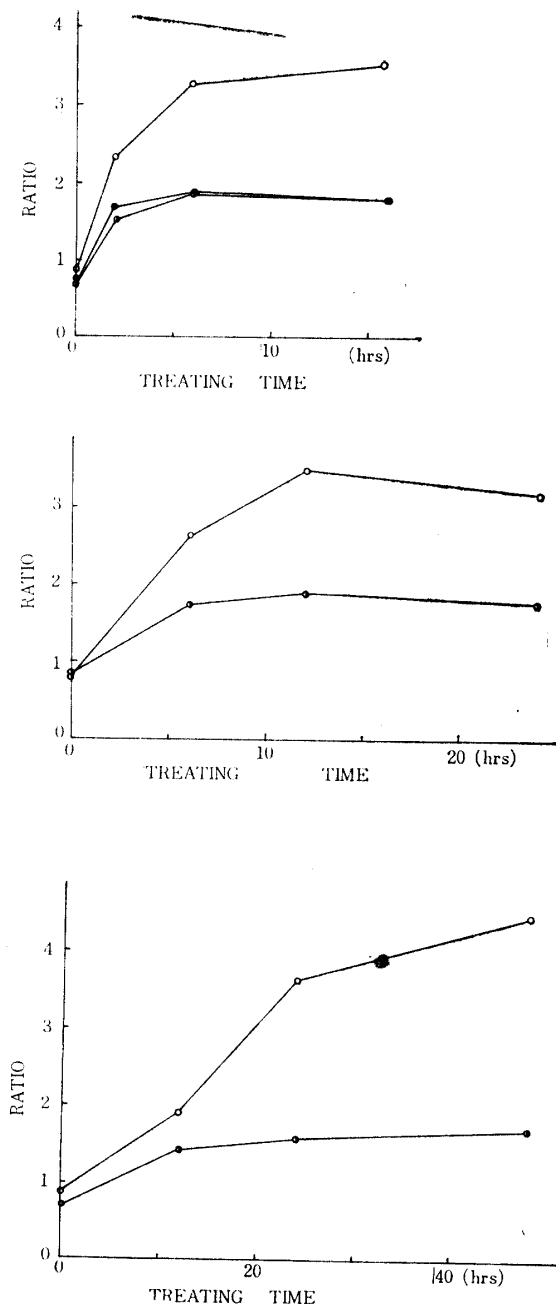


Fig. 6. Ratio*) of amount of adsorbed water, swelling, decrease of Young's modulus in bending of the treated specimen to each of the untreated specimen.

Remarks :
 —●— Amount of adsorbed water.
 —●— Swelling in width of A specimen
 —○— Decrease of Young's modulus in bending

*) The ratio of the each value of the treated specimen resulted from the adsorption in the sealed desiccator filled the water for 48 hrs after drying at 60°C, to the each one of the untreated specimen resulted from the adsorption in the same desiccator for 48 hrs after oven drying at 105°C. (see Table 3)

Upper : A specimen Middle : B specimen
 Lower : C specimen

ようになった。いずれの試片においても、処理時間の増加と共に曲げヤング係数、曲げ破壊強度は減少する傾向にあるが、大きな低下は見られない。しかしこれらの値のバラツキは未処理時に比して大きくなる傾向が見られる。

一方、エチルアミンを気散後、飽湿状態のデシケーター中で48時間吸湿させた材について、水分吸着量、膨潤量、曲げヤング係数を測定した結果を Fig. 6 に示す。

処理前の絶乾状態より吸湿させた場合と、エチルアミン気散後に同一条件下で吸湿させた場合の水分吸着量、膨潤量、曲げヤング係数の低下率を、それぞれ次式によって表わし、気散後吸湿させた場合のそれぞれを、処理前に吸湿させた場合のそれらに対する比で表わしてある。

$$\text{水分吸着量}(\%) = \frac{W_{48} - W_0}{W_0} \times 100$$

ただし、 W_0 : 吸湿前の試片重量

W_{48} : 飽湿状態のデシケーター中で48時間吸湿後の試片重量

$$\text{膨潤量}(\%) = \frac{L_{48} - L_0}{L_0} \times 100$$

ただし、 L_0 : A試片の幅方向(板目方向)の吸湿前の長さ

L_{48} : 飽湿状態のデシケーター中で48時間吸湿させた後の上記試片の同一方向の長さ

$$\text{曲げヤング係数の低下率}(\%) = \frac{E_0 - E_{48}}{E_0} \times 100$$

ただし、 E_0 : 吸湿前の曲げヤング係数

E_{48} : 飽湿状態のデシケーター中で48時間吸湿させた後の曲げヤング係数

これらの結果によれば、処理材の吸湿性は未処理材のそれに比して増加し、その増加程度は処理時間が長くなるにつれて大きくなる。吸湿性の増加は当然膨潤率、および曲げヤング係数の低下率の増大を招いている。

この吸湿性の増加は、主としてエチルアミン処理によるセルローズ結晶格子の乱れなどによる水分子吸着点の増加が原因しているであろう。

Fig. 5 に認められるような処理時間の増加に伴う曲げヤング係数、曲げ破壊強度の低下は、セルローズ結晶格子の乱れが原因していると同時に、その乱れによる吸湿性の増加によって、平衡含水率が増加したためと考えられる。

エチルアミン吸着処理後、材からのエチルアミン除去の後処理法によって、セルローズの結晶状態は異なることが報告されている¹⁾⁴⁾ので、後処理法と材質の関連などについては今後検討しなければならない点が多くある。

引用および参考文献

- 1) Conrad Schuerch, (1964) : F. P. J., **14**, 377-381.
- 2) Pentoney, R. E. (1966) : I & EC, Prod. Develop., **5**, 105-110.
- 3) 桜田一郎他共著(1967) : 大有機化学. Vol. 19, 朝倉書店. 東京. 58-60.
- 4) 右田伸彦他編 (1968) : 木材化学. 上巻. 共立. 東京. 168-177.

Summary

This report is described on the plasticization of wood by ethylamine adsorption.

Three type specimens adsorbed the vapor from 70% ethylamine aqueous solution during different treating time shown in Table 1 in the sealed desiccator were subjected to the stress relaxation test in bending and bending strength test (see Fig. 1, 2).

The constant strain imposed in relaxation test is about 25% of ultimate strain in A and B specimen, and about 10% in C specimen. The results are shown in Fig. 3 and 4.

From these results, the ratios of initial maximum curvature of treated specimen possible to be used in bending without failure to one of untreated

specimen were calculated and are shown in Table 4.

On the other hand, Young's modulus in bending and bending strength measured on ethylamine evaporated specimens treated by the process shown in Table 2 are shown in Fig. 5.

Amount of adsorbed water, swelling in tangential direction, percentage of decrease of Young's modulus in bending, of specimens treated as shown in Table 3 were measured, after adsorbed water in the sealed desiccator for 48 hrs.

The results are shown in Fig. 6.

The each value in Fig. 6 is shown as the ratio of value measured on the treated specimen to one of untreated specimen.