

樹脂処理木材の耐熱性 第1報

フェノール系樹脂処理木材の熱分解

大黒 昭 夫⁽¹⁾Akio ÔKURO: Heat Resistance of Resin-Treated Wood I
Pyrolysis of phenolic resin-treated wood

要 旨：フェノール樹脂で処理された硬化積層材や注入木材は、素材に比べて機械的性質、寸法安定性、電気的特性、耐候性などで優れている。また、木材工業で用いられている合成樹脂中で、木材の熱分解温度領域で熱的に安定な樹脂は、フェノール系の樹脂であり、特にフェノール樹脂は優れた耐熱性を示す。しかし、マトリックスが木材となっている場合のこれらの複合材料の耐熱性の限界を示すデータは少なく、特に熱分解に関する資料は乏しい。

本報では、フェノール樹脂の木材との親和性の面から低分子量樹脂（LR）を、工業的な樹脂としての面から高分子量樹脂（HR）をそれぞれ用いて樹脂処理木材を作り、これらの熱的性質を主に熱重量測定（TG）で検討した。また、同じフェノール系樹脂であるレゾルシノール樹脂（R）処理木材についてもあわせて検討した。

樹脂自体では、レゾルシノール樹脂の熱安定性はフェノール樹脂より悪かった。樹脂処理木材の重量減少は、いずれも素材より低温で始まり、その割合も大きかった。さらに、セルロースの分解温度領域のTG曲線の動力学的解析から、樹脂処理木材の熱分解の活性化エネルギー（E）は、素材の62 Kcal/molの約1/2となった。これらの事から、樹脂処理はセルロースの熱分解を促進するような影響を与えると推定される。しかし、レゾルシノール樹脂はこの影響が小さく、またフェノール樹脂の分子量の影響は認められなかった。

I 緒 言

フェノール樹脂で処理された硬化積層材（Compreg）、樹脂処理木材（Impreg）や、フェノール樹脂で接着された合板などは、素材あるいは他の樹脂で処理または接着された物に比べて、機械的性質、寸法安定性、電気的特性、耐候性、耐水性、耐熱性などで優れており、それらを示す多くのデータがある^{1)~6)}。

木材工業で用いられている合成樹脂の中で、木材の熱分解温度領域で熱的に安定な樹脂は、フェノール樹脂とレゾルシノール樹脂である。

特にフェノール樹脂は極めて優れた耐熱性を示すにもかかわらず⁶⁾、マトリックスが木材であるためか、耐熱性に関するデータは少なく、その熱的性質もあまり明らかにされていない。

この研究では、これらの樹脂で処理された木質材料の熱分解の挙動を明らかにすることを目的とした。

フェノール樹脂は、レゾールタイプで樹脂処理、熱硬化性の接着剤、レゾルシノール樹脂は、ノボラックタイプで常温硬化の接着剤として用いられている。また、フェノール樹脂では、処理木材の性質に樹脂の分子量分布、含脂率などが影響を及ぼすことが知られている⁴⁾⁷⁾。

本報では、まず樹脂処理木材の熱的性質に及ぼすこれらの影響について、熱重量測定および、示差熱分析で検討した。

本研究を行うにあたり、指導を頂いた耐候処理研究室長今村浩人氏、資源利用科長高木 純氏、熱分析

機器の使用に便宜を図って頂いた難燃化研究室長福井康夫氏に感謝いたします。

II 実験方法

本報告では、試料および、技術用語などに略称を多く使用したので、主なものをまとめて Table 1 に示した。

2.1 試料

2.1.1 木材

レッドラワン (*Shorea* spp.) の 12×12×0.1 (厚さ) cm の板を用いた。

2.1.2 フェノール樹脂

低分子量の成分、とくに1核体のメチロールフェノールを中心とする樹脂は、木材実質との親和性が大きく、木材の処理に適している。しかし、工業的には樹脂の製造上、保存性、作業性などの点から、かなり高分子量の樹脂が用いられている。そのため、低分子量の樹脂は木材との親和性の面から、高分子量の樹脂は工業製品としての面から検討するために用いた。

樹脂のフェノールとホルムアルデヒドのモル比は、標準的なモル比の 1:2 とした。ホルムアルデヒドは 37% ホルマリンを用い、触媒として、フェノール1モルに対して0.07モルの水酸化ナトリウムを添加

Table 1. 試料と技術用語の略称
Abbreviations for samples and technical terms.

Thermogravimetry	熱重量測定	T G
Differential thermal analysis	示差熱分析	DTA
Activation energy	活性化エネルギー	E
Gel-permeation chromatography	ゲルパーミエーション クロマトグラフィー	G P C
Thin-layer chromatography	薄層クロマトグラフィー	T L C
Resin content	含脂率	R C
Weight loss	重量減少	W L
The resol consists of the low molecular weight phenols.	低分子量分布の フェノール樹脂	L R
The resol consists of the high molecular weight phenols.	高分子量分布の フェノール樹脂	H R
Resorcinol resin	レゾルシノール樹脂	R
Sample of the low resin content treated with the LR.	LRの低含脂率の 樹脂処理木材	L L
Sample of the high resin content treated with the LR.	LRの高含脂率の 樹脂処理木材	L H
Sample of the low resin content treated with the HR.	HRの低含脂率の 樹脂処理木材	H L
Sample of the high resin content treated with the HR.	HRの高含脂率の 樹脂処理木材	H H
Sample treated with the resorcinol resin.	レゾルシノール 樹脂処理木材	R W

し、LRは30分間で90°Cまで昇温後、温度を70°Cまで下げ、90分間反応させた。HRは、30分間で還流温度まで昇温後、90~95°Cで60分間反応させた。反応終了後、希塩酸で中和した。LRは、未反応のフェノール、水分などを減圧下でロータリーエバポレータを用いてできるだけ除いた。HRは、中和により樹脂層と水層に分離するので水層を除いた後、樹脂を水で十分洗浄した。

常法で求めた不揮発分は、LRで84.9%、HRで77.0%であった。

2.1.3 レゾルシノール樹脂

合成時のレゾルシノールとホルムアルデヒドのモル比は1.0:0.6とし、ホルムアルデヒドは37%ホルマリンを用いた。レゾルシノール1モル当たり50gのエチルアルコールに溶解させた溶液に触媒としてレゾルシノール1モルに対して0.006モルのベンゼンスルホン酸を添加し、かくはんしながらホルマリンを滴下する。この時、反応液の温度が65°C以上にならないようにし、この温度で60分間反応させた。反応終了後、水酸化ナトリウムの水溶液中で中和した。不揮発分は53.0%であった。

2.2 樹脂の分析法

2.2.1 フェノール樹脂

フェノール樹脂の分子種の同定、GPCによる分子量分布の測定は、既報⁹⁾と同じ方法で行った。

2.2.2 レゾルシノール樹脂

レゾルシノール樹脂は、その分子構造がフェノール樹脂とほぼ同じであり、GPCによる分析が可能であると考えられたので、フェノール樹脂の場合と同様の方法を用いた。GPCの各溶出容量(カウント数)におけるレゾルシノール樹脂の分子種の同定は、劉⁹⁾、片野¹⁰⁾らの方法に準じたTLCで行った。すなわち、合成過程で一定時間ごとに取り出した反応液を、シリカゲルを吸着剤とした薄層上で、さく酸エチル:ベンゼン(V/V 75:25)混液で展開し、発色は塩化第2鉄水溶液をスプレーし、加熱して行った。

2.3 木材の樹脂処理

木材の含脂率は、樹脂液濃度にほぼ比例する。また、本報では、樹脂処理用の木材として、含浸の容易な1mm厚の単板を用いたので、均一な樹脂処理が行われていると思われる。

含脂率が高くなれば、その複合材料の性質は、樹脂の性質に近くなる。この研究では、木材をマトリックスとした材料の性質を調べるという観点から、含脂率40~60%の樹脂処理木材を試験に用いた。

2.3.1 フェノール樹脂処理

合成したLRおよびHRは、メチルアルコールに溶解し、含浸処理用の樹脂液とした。樹脂液の濃度は、溶液中の不揮発分で示した。

含浸処理は、単板をデシケータ中に入れ、真空ポンプで十分排気した後、樹脂液を導入し、常圧にもどして48時間放置して行った。処理の終わった単板は風乾し、単板5枚を平行に積層し、ホットプレスで150°C、圧縮圧力10 kgf/cm²で20分間熱圧して積層板とした。熱圧終了後、直ちに質量を測定し、次式で含脂率を求めた。

$$RC = \frac{W_t - W_c}{W_c} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

W_c は未処理木材の全乾質量、 W_t は樹脂処理木材の熱圧終了直後の質量である。

2.3.2 レゾルシノール樹脂処理

ノボラックタイプのレゾルシノール樹脂の硬化には、硬化剤が必要であり、また、ゲル化が極めて早

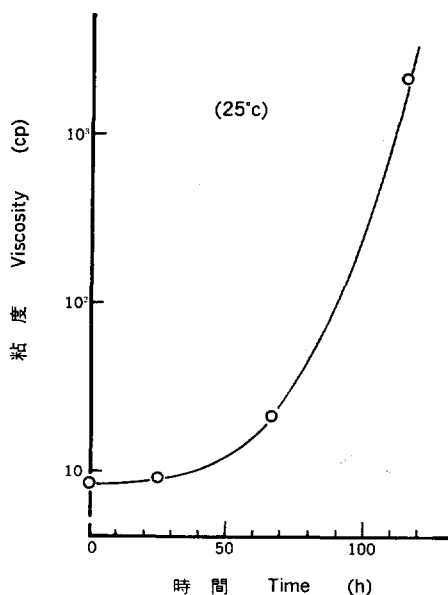


Fig. 1. レゾルシノール樹脂液の粘度の経時変化
Increase of viscosity of resorcinol resin solution at 25°C.

い。したがって、含浸処理中にゲル化をできるだけ抑制する必要がある。劉らは、メチルアルコールの存在が樹脂のゲル化時間を長くすると報告している¹³⁾。

硬化剤として、37%ホルマリンをレゾルシノールとホルムアルデヒドの最終モル比が1:1となるように0.4モル添加した。この樹脂液は、常温では1日でゲル化する。含浸処理用の樹脂液は、硬化剤を添加した樹脂をメチルアルコールに溶解したが、その場合の粘度の変化をB型粘度計で経時的に測定した結果を Fig. 1 に示した。粘度は室温下 (25°C) で、約50時間はあまり上昇しないので、含浸処理時間はフェノール樹脂の場合と同じ48時間とした。樹脂の硬化は風乾によって行われる。処理単板は、相対湿度65%で平衡させた後質量を測定した。含脂率は、この質量を(1)式の W_t として求めた。

2.4 熱的性質の測定

2.4.1 試料の調整

未処理木材および樹脂処理木材は、ナイフで小片とした後、平工製作所製のTI-500型粉砕機で150メッシュ以下に粉砕した。樹脂は、ガラス板上に塗布し、フェノール樹脂では150°C、20分間加熱硬化、レゾルシノール樹脂では、常温で硬化させた後、フィルム状の樹脂を粉砕して試験に供した。

2.4.2 熱分析

真空理工社製の示差熱天秤5000RH型で、TGとDTAを行った。測定条件は次のとおりである。基準試料は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、分析試料は白金セルに8~9mgを充填、雰囲気は主に空気、一部は窒素で流量30 ml/min、昇温速度は10°C/minで、室温から500°Cまで測定した。

III 実験結果と考察

3.1 樹脂の分子量分布について

樹脂処理木材の性質に樹脂の分子量分布、分子種などが影響を及ぼすことから、まずこれらを明らかにした。

3.1.1 フェノール樹脂

Fig. 2 にLRとHRのGPC曲線を示した。LRは23.0と24.8カウントにピークがあり、HRは17.0~25.0カウントの間でブロードな曲線を示している。既報⁸⁾のデータから、LRは1核体のメチロールフェノールを主要な構成成分とし、HRは2核体以上の多核体のメチロールフェノールから構成されていることが明らかである。

3.1.2 レゾルシノール樹脂

Fig. 2 に同じくレゾルシノール樹脂の場合を示した。GPC曲線は15.5~26.0カウントにわたり、広

い分子量分布を示しているが、17.0カウント付近の高分子量領域にピークがある。25.3カウントのピークはレゾルシノール単体のものである。TLCによる同定から17.0カウント付近のピークは、6核体以上の多核体から構成されたノボラックと推定される。18.0~25.0カウントの成分は、1~6核体のノボラックであるが、個々には同定できなかった。市販の樹脂のGPC曲線も、この曲線とほぼ同じであった。

レゾルシノール樹脂はGPC曲線による分子量分布からみると、フェノール樹脂のHRよりも分子量分布が高分子量側にかたよっている。

3.2 樹脂処理木材の含脂率

Table 2 に、樹脂液濃度と含脂率の関係を示した。フェノール樹脂では、含脂率に及ぼす分子量の影響はほとんどみられなかった。レゾルシノール樹脂は、30%の濃度で、フェノール樹脂の20%の含脂率と同じ値にとどまった。これは、フェノール樹脂のHRより分子量が大きいと、含浸処理中に樹脂の三次元化が進むためと考えられる。なお、レゾルシノール樹脂では実用的な処理があまり考えられないので、樹脂液濃度は30%の場合のみとした。

3.3 TG および DTA

Fig. 3 に樹脂自体のTG, DTA曲線を、Fig. 4 に未処理木材(W)とLRの低含脂率の樹脂処理木材(LL)のTG, DTA曲線を、Fig. 5 にHRの低含脂率の樹脂処理木材(HL)とレゾルシノール樹脂処理木材(RW)のTG, DTA曲線をそれぞれ示した。

3.3.1 TG

各試料のTGは、水分の揮散がほぼ終了する110°Cの重量を、重量減少率の基準として示した。

Fig. 3 に示すように、フェノール樹脂は、150°C 付近から三次元化の進行に伴う反応生成物の揮散に

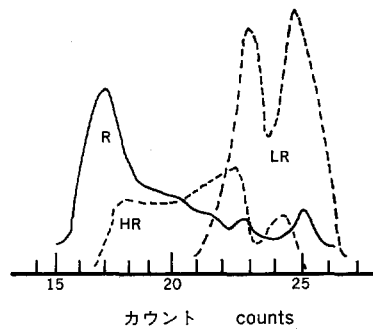


Fig. 2. 樹脂のGPC曲線
GPC curves of resins.

Table 2. 樹脂液濃度と含脂率の関係
Relation between concentration of resin
solution and resin-content.

樹脂 Resins		樹脂液濃度 Concentration of resin solution (%)	粘度(25°C) Viscosity (cp)	含脂率 Resincontent (%)
フェノール樹脂 Phenolic-resin	LR	20	4	37.4
		40	6	58.4
	HR	20	6	36.9
		40	11	58.4
レゾルシノール樹脂 Resorcinol resin		30	9	38.6

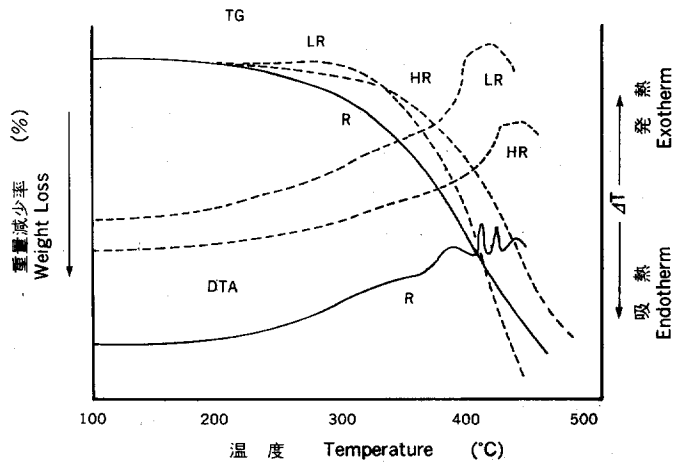


Fig. 3. 樹脂のTGおよびDTA曲線
TG and DTA curves of resins.

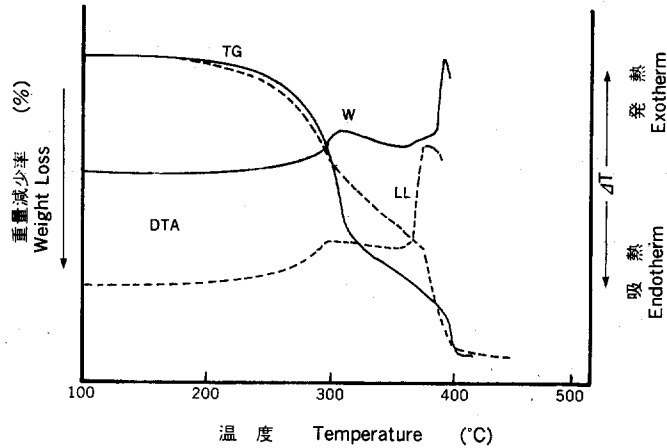


Fig. 4. 未処理木材(W)と樹脂処理木材(LL)のTGおよびDTA曲線
TG and DTA curves of non-treated wood and resin-treated wood(LL).

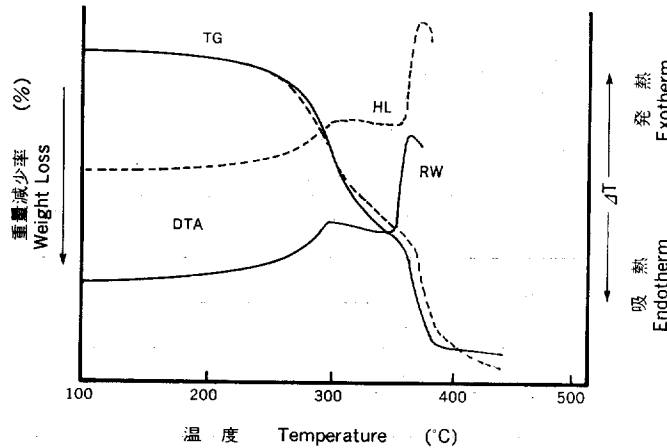


Fig. 5. 樹脂処理木材のTGおよびDTA曲線
TG and DTA curves of resin-treated wood.

よるわずかな重量減少が見られるが、熱分解によるWLは300°C付近まで起こらない。400°C付近からは、熱分解残さの燃焼によるWLが始まり、500°CでWLが95%にも達する。この間に、250°C付近で樹脂の酸化によると見られる重量増加がわずかに起こるが、その割合はHRよりLRが大きく、LRが活性な樹脂であることを示している。

レゾルシノール樹脂は、樹脂の硬化が常温で速やかに行われるため、硬化樹脂中に硬化反応に伴う反応生成物、溶媒などが閉じ込められている。これらが昇温過程で揮散し、110°Cで約10%、300°Cまでに約20%のWLを示し、樹脂の熱安定性を悪くしている。

未処理木材、樹脂処理木材ではFig. 4, 5に示すように、水分の揮散によるWLに続いて、ゆるやかなWLが270°C付近まで見られる。そして、セルロースの熱分解が主反応と見られる急激なWLが始まり、330°C付近からはリグニンの熱分解によると見られるWLが続き、400°C付近で炭化残さの燃焼が起こり、反応が終わる。この間、水分の揮散後からセルロースの熱分解終了温度付近までのWLの割合は、樹脂処理木材の方が未処理木材より大きい。この温度領域では樹脂は安定であり、木材が樹脂と無関係に分解されるとすれば、樹脂処理木材試料中の木材の割合は木材単独試料よりも小さいため、WLの割合は小さくなる筈である。しかし、実際には樹脂処理木材のWLが大きく、その割合はLRの方がHRよりやや大きい。これは、木材と樹脂の間に相互作用があり、この温度領域では木材の熱分解が起こりやすくなるのではないかと考えられる。Table 3に150°Cから250°CまでのWLを示した。

3.3.2 DTA

Fig. 3に示すように、樹脂の空気雰囲気中でのDTA曲線は、発熱反応を示す。250°C付近から酸化反応による発熱が始まり、熱分解による反応中も発熱傾向が続き、熱分解残さの燃焼による大きな発熱で反応を終わる。フェノール樹脂では、HRの熱分解残さの燃焼がLRに比べてやや高温にシフトし、レゾルシノール樹脂では幾つかのピークが認められ、これらは樹脂の構造と関係しているものと考えられる。

未処理木材、樹脂処理木材のDTA曲線は、Fig. 4, 5に示すように、200°C付近から発熱が始まり、

Table 3. TG上の250°Cまでの重量減少率(%)
Weight loss (%) of samples to 250°C by TG.

試料 Samples	重量減少率(%) Weight loss											
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C	200°C	210°C	220°C	230°C	240°C	250°C	
未処理木材 Non-treated wood	0.4	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.5	2.1	3.1	4.1	6.6	
樹脂処理木材 Resin-treated wood	LL	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.1	3.8	4.8	5.8	7.5	10.1
	LH	1.3	1.8	2.2	2.9	3.5	4.0	4.7	5.4	6.5	8.1	10.4
	HL	0.9	1.1	1.4	1.7	1.9	2.4	3.1	3.6	4.5	6.2	8.6
	HH	0.3	0.5	0.8	1.1	1.4	2.0	2.5	3.4	4.7	6.3	9.4
	RW	0.3	0.4	0.5	0.7	1.1	1.5	2.0	2.8	4.0	5.2	7.4

セルロースの熱分解反応に相当する 300°C 付近で発熱ピークが形成され、リグニンの熱分解反応に相当する 350°C 付近では吸熱傾向が見られ、炭化残さの燃焼による大きな発熱で反応を終わる。炭化残さの燃焼の開始温度が樹脂処理木材の方が未処理木材より低温度にシフトする傾向が認められる。また、そのピークが複数現れる場合もあり、レゾルシノール樹脂と同様に複雑な炭化物の生成が推定される。

3.4 TG 曲線の解析

樹脂処理木材の水分の揮散後から、セルロースの熱分解終了温度領域までのWLが未処理木材の場合より大きいことは、樹脂処理木材の熱的性質に大きな影響を与える。この点を解明するために、WLの大きい温度領域で、動力学的な解析を試みた。解析は、Freeman-Carroll 法で行った^{12,13)}。

固体→気体の不均一系の分解反応で、その反応速度式を次式のように仮定する。

$$\frac{dx}{dt} = K(1-x)^n \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 K は反応速度定数、 dx/dt は反応速度、 x は全反応量に対する反応部分の重量の割合(%)、 n は反応次数である。

K が Arrhenius の式を満足するものとする、

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 A は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

(2)、(3)式より

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}} \cdot (1-x)^n \quad \dots\dots\dots(4)$$

全反応量中の未反応量を X とすれば、

$$X = 1 - x$$

であるから(4)式は次のように表せる。

$$-\frac{dX}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}} \cdot X^n \quad \dots\dots\dots(5)$$

両辺の対数をとると：

$$\ln\left(-\frac{dX}{dt}\right) - n \ln X = \ln A - \frac{E}{RT} \quad \dots\dots\dots(6)$$

となる。

さらに、 $1/T$ の微小変位 $\Delta(1/T)$ に対する各項の変化量を差分 Δ で示すと、(6)式より(7)式が得られる。

$$\Delta \ln\left(-\frac{dX}{dt}\right) - n \cdot \Delta \ln X = -\frac{E}{R} \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad \dots\dots\dots(7)$$

これを解析に便利のように変形して(8)式を得る。

$$\frac{\Delta \ln\left(-\frac{dX}{dt}\right)}{\Delta \ln X} + \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln X} = n \quad \dots\dots\dots(8)$$

(8)式を用いて解析する手順は、得られたTG曲線を図上微分して $(-dX/dt)$ を求める。 T 対 $(-dX/dt)$ の曲線を作図する。 $\Delta(1/T) / \Delta \ln X$ 、 $\Delta \ln(-dX/dt) / \Delta \ln X$ を計算して $\Delta(1/T) / \Delta \ln X$ を横軸、 $\Delta \ln(-dX/dt) / \Delta \ln X$ を縦軸にとってプロットし、その直線部分の勾配から活性化エネルギー E が求まり、直線と縦軸との交点より反応次数 n が求められる。 E と n から(6)式により頻度因子 A も求められる。

これらの計算は、真空理工社で開発されたプログラムにより、コンピュータで処理した。

TGのデータは1°Cごとにインプットされ、 ΔT は後で示される Table 5 の I では5°C、IIでは2°Cで計算した。

データ処理の例として、LLの場合を Fig. 6, Table 4 に示した。Eの値は、プログラムでは J/mol で示すようになっているが、ここでは、Kcal/mol で示した。

Freeman-Carroll 法による解析の結果は、Table 5 に示した。

ワットマンセルロースの熱分解の活性化エネルギーは 54.7 Kcal/mol、反応次数は 0.27 であった。これらの値は文献値の範囲内である¹⁰⁾。

木質試料では、大きなWLが始まる 250°C 付近から、セルロースの分解開始温度付近までと、セルロースの熱分解のピーク温度付近の2つの領域の温度範囲について、Eとnを求めた。前者の領域をIとし、後者の領域をIIとして示してある。

Table 4. フリーマン・キャロル法による樹脂処理木材の
熱分解反応の動力学的データ
Kinetics data for the pyrolysis of resin-treated wood
by the Freeman-Carroll method (isochronal).

SAMPLE No. 1 DATA No. 2 SAMPLE : LL
TEMP 260-295°C ΔT 5°C HEATING RATE 10°C/min

ゲダン ワ サブン

オンド	ミハノウブン			ハンノウソクド		ヨコジク	タテジク	
	T (°C)	1/T (1/K)	X (%)	$\ln X$	$-dX/dt$ (%/sec)	$\ln(-dX/dt)$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln X}$	$\frac{\Delta \ln(-dX/dt)}{\Delta \ln X}$
260	1.876 E-03		100.00	0.000 E+00	3.027 E-03	-5.800 E+00		
265	1.859 E-03		88.53	-1.218 E-01	3.584 E-03	-5.631 E+00		
	1.744 E-05			1.218 E-01		-1.691 E-01	1.431 E-04	-1.388 E+00
270	1.842 E-03		77.78	-2.513 E-01	4.062 E-03	-5.506 E+00		
	1.712 E-05			1.295 E-01		-1.252 E-01	1.322 E-04	-9.666 E-01
275	1.825 E-03		64.87	-4.327 E-01	4.567 E-03	-5.389 E+00		
	1.680 E-05			1.814 E-01		-1.171 E-01	9.263 E-05	-6.453 E-01
280	1.808 E-03		49.82	-6.967 E-01	5.025 E-03	-5.293 E+00		
	1.650 E-05			2.640 E-01		-9.558 E-02	6.249 E-05	+3.620 E-01
285	1.792 E-03		35.13	-1.046 E+00	5.443 E-03	-5.213 E+00		
	1.620 E-05			3.495 E-01		-7.994 E-02	4.636 E-05	-2.287 E-01
290	1.776 E-03		16.13	-1.825 E+00	5.735 E-03	-5.161 E+00		
	1.592 E-05			7.783 E-01		-5.227 E-02	2.045 E-05	-6.716 E-02
295	1.761 E-03		0.00	?????	?????	?????		
	1.564 E-05			?????		?????	?????	?????

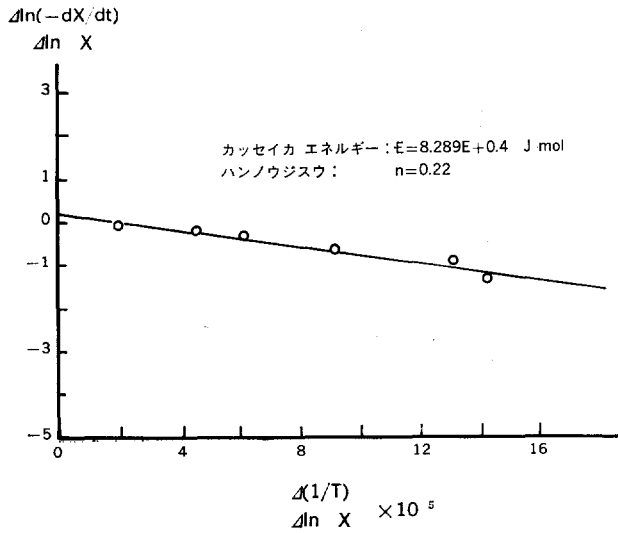


Fig. 6. 動力学的データ
Kinetics data.

Table 5. フリーマン・キャロル法による試料の熱分解時の
活性化エネルギーと反応次数
The activation energy and order of reaction for thermal
decomposition of samples by Freeman-Carroll method.

試料 Samples	I			II			
	温度範囲 Temperature range (°C)	E Activation energy (Kcal/mol)	n Order of reaction	温度範囲 Temperature range (°C)	E Activation energy (Kcal/mol)	n Order of reaction	
セルロース Cellulose				325~335	54.7	0.27	
未処理木材 Non-treated wood	260~290	19.4	0.12	307~317	61.8	0.27	
樹脂処理 木材 Resin- treated wood	LL	260~295	19.8	0.22	295~305	23.9	0.12
	LH	260~280	27.3	0.20	285~295	21.8	0.22
	HL	250~290	27.8	0.37	293~303	33.9	0.15
	HH	250~290	26.5	0.37	295~305	20.0	0.13
	RW	250~295	22.9	0.22	299~309	45.1	0.12
N ₂ 気流中 In nitrogen	Cellu- lose				334~348	75.6	0.28
	LL				322~338	15.6	0.01

Iについて見ると、未処理木材の E は、例えば熊谷¹⁵⁾らのレッドラワンの空气中 280~296°Cの値、23.8 Kcal/molに近い。これに対し、樹脂処理木材での E は、19.8~27.8 Kcal/molと大きな差は見られない。反応次数についても同様である。

IIについて見ると、未処理木材の E の値、61.8 Kcal/molは、ワットマンセルロースで得られた値、54.7 Kcal/mol、熊谷らの49.7 Kcal/molの値に近い。これに対し、フェノール樹脂処理木材の E の値は、20.0~33.9 Kcal/molで大きく低下している。レゾルシノール樹脂処理木材の E の値は、45.1 Kcal/molで中間的な値を示した。反応次数では、各試料とも大きな差が見られなかった。

一般に、木材に対して何らかの処理、例えば難燃処理が行われると、木材はより低温から熱分解が始まり、 E の値も低下すると言われている¹⁴⁾。また、このような現象は、腐朽材、鉄汚染材¹⁶⁾などでも見られる。

木材の熱分解に及ぼすこれらの物質の作用については、物質が木材と結合せずに影響を及ぼす場合と、木材と結合して作用する場合が考えられる。薬剤処理などは、前者と考えられるが、フェノール樹脂処理木材では、後者の作用が大きいと考えられる。この傾向は、酸素の影響のない雰囲気中でも認められる。真空下でのセルロースの熱分解の E の値は、平田¹⁷⁾によれば開始反応で39.5 Kcal/mol、生長反応で26.8 Kcal/molと報告されているが、Table 5に示したように N_2 気流中で得られた値は75.6 Kcal/molであった。また樹脂処理木材のL Lでの値は15.6 Kcal/molと大きく低下した。このように、 E の値の低下が、IIの領域でおきていることから、フェノール樹脂は、木材中のセルロースの熱分解に及ぼす影響が大きいものと考えられる。しかし、樹脂の分子量、含脂率などによる影響は、この実験の範囲内では認められなかった。一方、レゾルシノール樹脂処理木材では、IIの領域における E の値の低下は少ない。この温度領域におけるレゾルシノール樹脂の熱分解の E の値は17.0 Kcal/molと低く、レゾルシノール樹脂は木材中のセルロースの熱分解に及ぼす影響が小さいものと考えられる。

このフェノール樹脂とレゾルシノール樹脂の木材中のセルロースの熱分解に及ぼす影響のちがいでについては、レゾールとノボラックの樹脂のタイプによると思われるが、この点については今後さらに検討したい。

IV 要 約

レゾールタイプの低分子量(LR)と高分子量(HR)のフェノール樹脂およびノボラックタイプのレゾルシノール樹脂(R)を用いて、それぞれ樹脂処理木材を作り、これらの熱分解の挙動を主にTGで検討した。

樹脂自体のTGでは、フェノール樹脂は150°C付近からわずかなWLを示すが、300°C付近までは安定である。これに対し、レゾルシノール樹脂は、硬化樹脂中の水分、揮発性成分の揮散によるWLが大きく、熱安定性が悪い。

樹脂処理木材のTGでは、未処理木材のそれに比べて、より低温でWLが始まり、またその割合も大きい。未処理木材の熱分解温度領域では、樹脂のWLは小さく、かなり安定であり、また樹脂処理木材中で木材の占める割合は少ないため、樹脂による影響がなければWLの割合は、未処理木材より小さい筈である。

これらの事から、樹脂処理木材では、木材と樹脂の間に相互作用があり、それにより、木材の熱分解温

度領域では、未処理木材より熱分解が起こりやすくなったものと考えられる。

TG曲線の Freeman-Carroll 法による動力学的解析では、250°C からセルロースの熱分解開始付近までの領域における E の値には、未処理木材と樹脂処理木材の間にほとんど差は見られないが、セルロースの熱分解温度領域では、フェノール樹脂処理木材の E の値は低下した。フェノール樹脂と木材の間には親和性が認められることから、これは樹脂とセルロースの間の親和性に基づく作用が大きな影響を及ぼしているものと考えられる。また、この実験からは、樹脂の分子量、含脂率の影響は認められない。レゾルシノール樹脂処理木材では、この領域における E の値の低下が少なかったが、これは樹脂のタイプの違いによるものと思われる。

樹脂処理木材の 150°C 以上の温度領域での熱分解の挙動は明らかになったが、樹脂処理木材の実用的な利用の立場からは、熱分解温度領域より下すなわち 150°C 以下の熱的性質が重要である。そして、一定の温度で長時間加熱された時の挙動が問題となる。

このため、次報においては、これらの樹脂処理木材の機械的性質に及ぼす加熱処理の影響について検討する予定である。

引用文献

- 1) ERICKSON, E. C. O. : U. S. F. P. L. Rept., No. 1639, (1947)
- 2) WEATHERWAX, R. C. and STAMM, A. J. : —, No. 1385, (1943)
- 3) STAMM, A. J. and BAECHLER, R. H. : For. Prod. J., 10, 1, 22~26, (1960)
- 4) BRYANT, B. S. : For. Prod. J., 16, 2, 20~27, (1966)
- 5) 岸田彦男 : 木材工業, 29, 424~426, (1974)
- 6) 神戸博太郎編 : 高分子の耐熱性, 培風館, pp. 93~98, (1970)
- 7) 後藤輝男・梶田 茂 : 木材研究第 11 号, 29~41, (1953)
- 8) 大黒昭夫 : 林試研報, 315, 1~14, (1981)
- 9) 劉 正字, 広瀬敬之, 中塚友一郎 : 木材誌, 16, 273~276, (1970)
- 10) 片野恵昭, 広瀬敬之, 中塚友一郎 : 木材誌, 20, 133~137, (1974)
- 11) 劉 正字, 中塚友一郎 : 木材誌, 16, 268~272, (1970)
- 12) FREEMAN, E. S. and CARROLL, B. : J. Chem., 62, 394, (1958)
- 13) 真空理工社編集 : 熱分析実験技術入門, pp. 119~121, (1979)
- 14) 林業試験場編 : 木材工業ハンドブック新版, pp. 810~812, (1973)
- 15) 熊谷八百三, 大内丈夫, 小野昌孝 : 木材誌, 19, 265~270, (1973)
- 16) 大黒昭夫, 今村浩人 : 第 33 回日本木材学会大会要旨集, 238, (1983)
- 17) 平田利美 : 林試研報, 263, 1~16, (1974)

Heat Resistance of Resin-Treated Wood I Pyrolysis of phenolic resin-treated wood

Akio OKURO⁽¹⁾

Summary

Thermal decomposition of resin-treated woods was investigated by means of TG-DTA (simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis).

Lauan veneer (*Shorea* spp.) of 12×12×0.1 cm in size was treated with two types of phenolic resins: one type of resole consists of the low molecular weight phenols (mono-nuclear phenols: LR), the other type consists of the high molecular weight phenols (di-, poly-nuclear phenols: HR) and the novolak type of resorcinol resin.

Identification and determination of the molecular weight distribution of these resins were carried out by gel-permeation chromatography (GPC) and thin-layer chromatography (TLC).

The samples used for TG-DTA was the powder of cured resins, non-treated wood and resin-treated woods.

TG-DTA curves were obtained at 10°C/min in an atmosphere of flowing air.

TG curves of the phenolic resin showed an initial small weight loss, beginning at 150°C, followed by significant weight loss beginning at 300°C.

TG curve of the resorcinol resin showed a significant weight loss in the lower temperature range, due to the evaporation of the volatile components in the cured resin.

TG curve of the resin-treated wood showed an initial small weight loss, beginning at a lower temperature than the non-treated wood, and an increased rate of weight loss in spite of the lower content of wood. The weight loss of sole phenolic resin was small in this temperature range. This suggests the presence of some interaction between resin and the wood.

DTA curves of these resins and resin-treated wood showed exothermic peaks corresponding to each reaction stage of the TG curves.

Kinetics of the thermal decomposition of the resin-treated wood was calculated from Freeman-Carroll's method and from TG curves.

The activation energies of both non-treated wood and resin-treated wood was 19.4~27.8 Kcal/mol, in the temperature range of 250~295°C (I). The activation energy of non-treated wood was 61.8 Kcal/mol in the temperature region of pyrolysis of the cellulose (II). It was 20.0~33.9 Kcal/mol for the phenolic resin-treated wood and was 45.1 Kcal/mol for the resorcinol resin-treated wood.

This data suggest that the phenolic resin has considerable influence on the apparent activation energy of the cellulose in resin-treated wood, however, the resorcinol resin is less influential.

The obtained activation energy and the order of the reaction were within the range of the values previously reported.

Received December 17, 1983

(1) Wood Utilization Division