

論文

甲殻類キチン質を用いた木材の改質 (I)

キトサンによって表面処理した木材の変色および接着性

大森 裕 司*
作野 友 康*
古川 郁 夫*
岸本 潤**

Improvement of Wood by Chitin from Crustacea (I)

Change in Color and Gluability of
Chitosan-treated Wood Surface

Hiroshi OHMORI*
Tomoyasu SAKUNO*
Ikuo FURUKAWA*
Jun KISHIMOTO**

Summary

Chitosan from refined chitin extracted from the shells of crabs and shrimps (obtained from the Sea of Japan) was used in the surface treatment of wood. The change in color of the wood due to the treatment and after light exposure, together with the gluability of the treated wood, evaluated. The following results were obtained.

- (1) The wood specimens surface-treated with chitosan registered low L* and high a*, b* values as the materials darkened or turned dark yellow in color.
- (2) On exposure to light, the values of L* decreased, while those of a* and b*

* 鳥取大学農学部 農林総合科学科 森林生産学講座

* Department of Forestry Science, Faculty of Agriculture, Tottori University

** 鳥取大学農学部 農林総合科学科 生存環境科学講座

** Department of Environmental Science, Faculty of Agriculture, Tottori University

increased as the materials further darkened in color. However, with chitosan treatment, these changes were effectively suppressed, especially with the Douglas fir. In particular, the increase in b^* values was controlled, indicating that protection from yellowing was achieved.

(3) The gluability of chitosan-treated wood was also considerably improved. Compared with untreated wood, treated wood bonded with PVAc exhibited higher bond strength values. Also, tests for the bond performance in hot water revealed that treated wood bonded with PVAc and UF had higher strength than the untreated wood. Chitosan was found to improve the water resistance of adhesive bonds.

I 緒言

近年、天然資源であるバイオマスを有効に利用するための技術、すなわちバイオテクノロジーに関する研究の進展が著しい。その中でも今世紀に残された数少ない再生産できる未利用生物資源としてキチンが注目されている。キチンは甲殻類の甲羅などに含まれている物質で、地球上で年間1千億トンも生物生産されていると推定されている物質である。しかし近年までキチンの有効利用に関する本格的な研究は行われておらずそのほとんどが廃棄されていたが、近年、汚泥処理用凝集剤や体内消化型縫合糸などの様々な分野への応用の可能性が見いだされ、バイオテクノロジーあるいはハイテクノロジー用素材として利用されるようになってきた。

キチンは下等生物の組織繊維成分で、生物進化の観点から見ると高等動物のコラーゲンと高等植物のセルロース両者の生物機能を兼ね備えた物質である。このキチンをN-脱アセチル化して得られたものがキトサンと呼ばれる物質である。キチン・キトサンについての詳細は平野ら^{2,3)}によって解説されているが、その機能の一つとして表面塗装、接着力の増強あるいは発色鮮明化、色あせ防止などがあり、塗装や染料への有効利用⁴⁾があげられている。しかしこのような機能を持ちながら、これまでこの物質を木材関係に利用しようとする試みは行われていない。しかし、キチン・キトサンを用いて木材改質をする事は可能であると思われる。また、木材改質へのキチンの利用を検討することは、バイオマスを利用したバイオテクノロジーの研究の一環としてきわめて重要であると考えられる。

そこで本研究では、日本海産のカニ・エビなどの甲殻類の甲羅から採取したキチンから精製されたキトサンを用いて、木材・木質材料の改質をするための基礎的研究を行い、キトサンによって表面処理した木材の光照射による変色状態と接着性について検討した結果を報告する。

II 材料及び方法

1. 実験 I 光変色

(1) 供試材料及び木材表面の処理

供試材には厚さ 3 mm のダグラスファー (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) 及びブナ (*Fagus crenata* Blume) 辺材柁目板を用い、20 (R) × 90 (L) mm の光照射用試験片を作製した。キトサンは、日本海産のカニ・エビなどの甲羅類から採取し粉末精製された市販品を用いた。1% の酢酸 100 ml にキトサン粉末 1.5 g を溶解したキトサン液に供試材を約 30 秒浸せさせ、直ちに取り出して無塵状態の室内で 24 時間風乾する作業を 5 回繰り返し、木材表面にキトサン膜 (キトサン約 0.4 g 付着) を作り表面被覆処理を行なった。

(2) 光照射及び測色

無処理及びキトサン処理材をそれぞれ 40 個ずつキセノンランプを装着したフェードメーター: FAL-25AX-HC 型 (スガ試験機製) に装着し、175 時間連続光照射を行なった。なお、この照射時間は太陽光の照射に換算すると可視部において約 6 カ月、紫外部において約 1 年に相当するものである。照射中はブラックパネル温度 63 ± 3 °C、放電電圧 170~180 V、放電電流 38~40 A、器内温度 48 ± 1 °C、器内湿度 55~65% とした。

5, 10, 25, 50, 100, 175 時間照射後にそれぞれ試験片を取り出して、その材色を測色色差計 (SM カラーコンピューター, SM-2 型, スガ試験機製) で測定し、CIE (国際照明委員会) 表色系 (L^* , a^* , b^*) で表色した。各照射時間毎の値より未照射の材色の値を基準とした変色度 ΔE^* も合わせて測定した。

2. 実験 II 接着性

(1) 供試材料

被着材には厚さ 5 mm のミズメ (*Betula grossa* Sieb. et Zucc.) 柁目挽板を用い、25 (R) × 280 (L) mm に切断した後、接着面を超仕上げ加工した。被着材の一部は、キトサンによる表面処理を行なった。キトサンは前述と同様のものを用い 1% の酢酸 100 ml に 1.0, 1.5, 2.25 g をそれぞれ溶解し、3 種類の濃度の溶液を作製した。これらの各濃度の溶液を被着材の表面に塗布し、無塵の室内で風乾した。接着剤はいずれも市販のポリ酢酸ビニルエマルジョン: PVAc (ボンド CH₁₈: コニシ製) およびユリア樹脂接着剤: UF (大鹿レジン 105: 大鹿振興製) を用いた。

(2) 接着及び接着力試験

各濃度のキトサン溶液で表面処理した処理材および無処理材を繊維方向を平行にし、処理材は処理面同士を合わせて PVAc および UF によって常温で接着した。接着条件は接着剤の

塗布量 250 g/m^2 ，圧縮力 10 kg/cm^2 ，圧縮時間24時間とした。

また， 2.25 g のキトサンを溶解した溶液及びキトサン粉末を5及び10部添加したUFをそれぞれ用いて無処理材を同一条件で接着した。

これらの接着した材料を1週間以上養生した後，JIS K 6851に規定された試験片を採取した。そして，常態および温冷水浸せき後（ 30°C で温水中に3時間浸せき後，冷水にさめるまで浸せきし濡れたまま），引張せん断試験を行ない接着力を測定した。

III 結果および考察

1. 光変色

北米産の針葉樹材で現在わが国において建築材料として大量に用いられているダグラスファー（米松）と，広葉樹材で家具用材として一般によく用いられているブナ材はともに図1，2に示すように，明度（ L^* ）は70前後で同程度である。また色調は，ダグラスファーの a^* ，

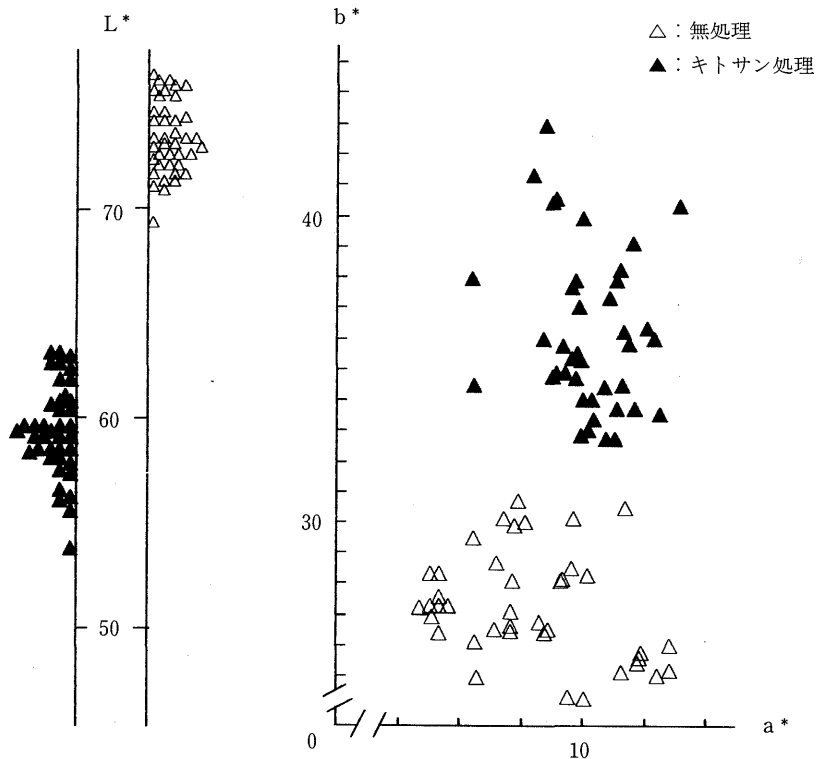


図1 ダグラスファーの材色分布（光照射前）

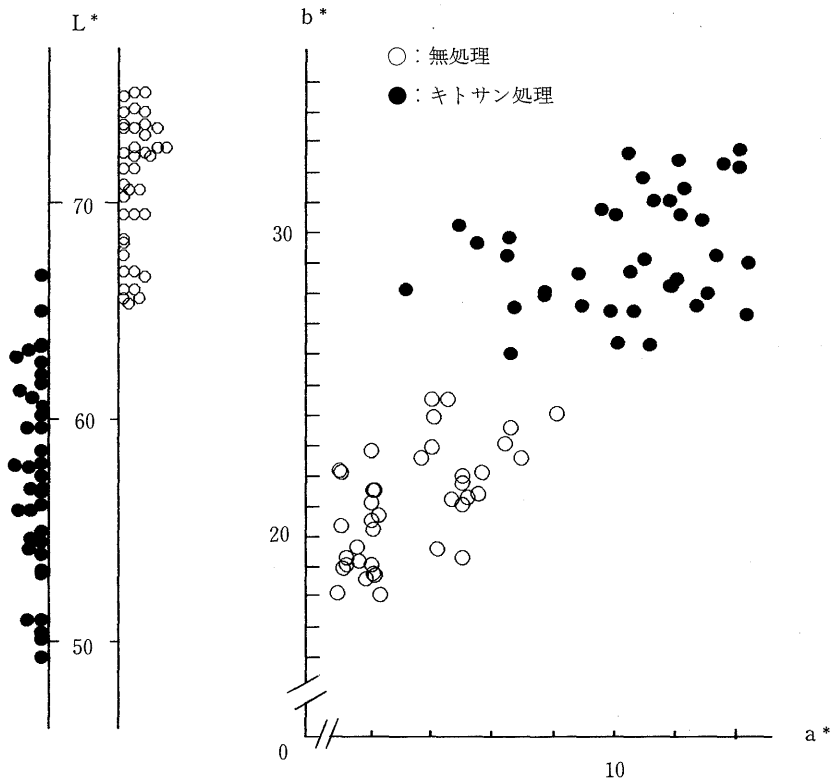


図2 ブナの材色分布 (光照射前)

b^* の値がブナより若干大きくやや黄赤色かかっているものの、両者の無処理材はほぼ同じ材色を示す材であるといえる。ところが、キトサン処理材の材色は、ダグラスファーの場合ブナに比べて低下割合が大きく、また、 a^* はほとんど変化しなかったものの b^* の値が増加し、より黄色を帯びた。これに対しブナは L^* の変化量は少なかったもののバラツキが大きかった。また、 a^* 、 b^* ともに同程度変化し黄赤色になったが、 b^* はダグラスファーより若干低かった。しかし、値のバラツキはダグラスファーより大きかった。

処理材および無処理材の光照射による L^* 、 a^* 、 b^* の経時変化を図3、4に示す。 L^* はいずれの場合も照射時間とともに低下し暗色化を示した。その低下は図3に示すようにダグラスファーはブナに比べて非常に大きかった。しかし、ダグラスファー処理材の低下割合は無処理材のそれに比べて少なく、キトサン処理によって暗色化が防止されている。

ブナの場合は、処理材も無処理材もほぼ同程度の低下割合だった。また、175時間照射後の L^* の値は100時間経過後の値より若干高くなっており、この照射時間では退色が生じたものと思われる。

a^* 、 b^* の値を見るとダグラスファーの場合 a^* が大きく増加したのに対して、ブナでは b^* が大きく増加した。しかしながら、ダグラスファーは無処理材の b^* もかなり増加したのに対

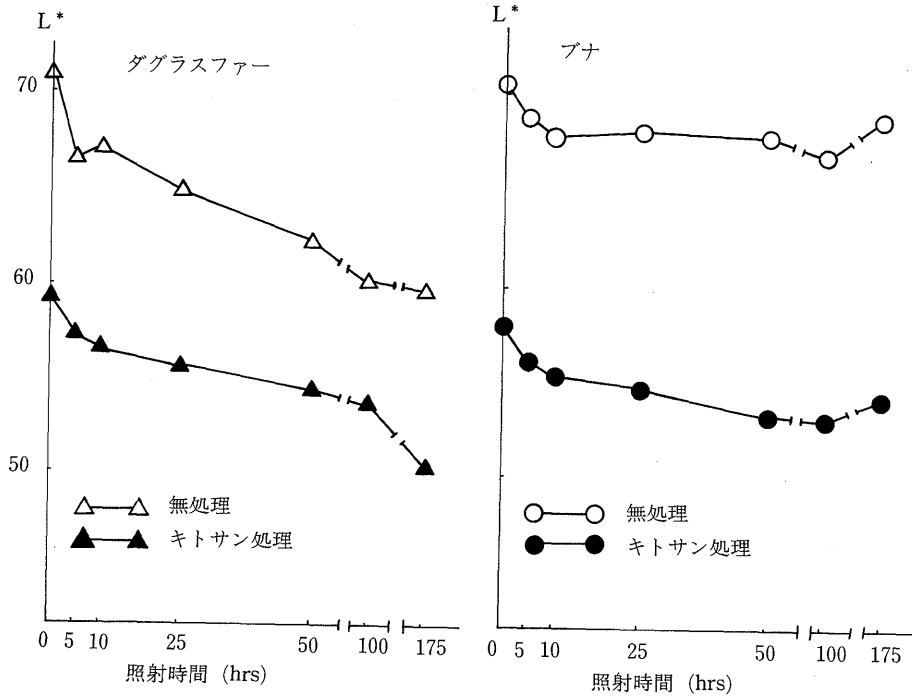


図3 ダグラスファー、ブナのL*の経時変化

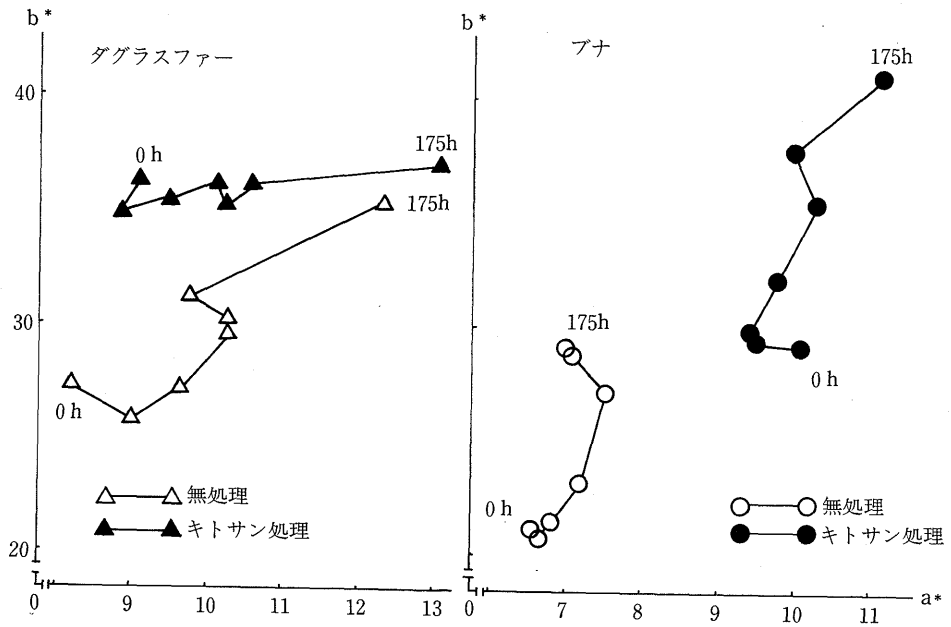


図4 ダグラスファー、ブナのa*, b*の経時変化

して、処理材の b^* はほとんど変化しなかったことからキトサン処理によって黄色化が防止されたものと考えられる。ブナの場合には無処理材・処理材ともほぼ同程度の変化であり、特にキトサンによる変色防止効果は見られなかった。

以上の結果を総合的に現わす変色度 ΔE^* を図5に示す。ダグラスファーの場合キトサン処理材の変色度は無処理材に比べて非常に小さく、処理によって変色が抑制されているのが明らかである。これに対してブナでは無処理材・処理材ともほぼ同程度の変色度を示し、10時間以上の照射では処理材の方が若干高くなり、照射時間が長くなるほどその差は大きくなって、キトサン処理による光変色抑制の効果はほとんど認められなかった。これは、キトサンの被膜自体が黄色を呈しており、これが光照射によってかなり黄色を増すため、無処理材自体の変色の少ないブナではむしろこの被膜自体の色の影響が大きいものと考えられる。

一般に木材は光にさらされると変色を起し暗色化し、あるいは退色して淡色化する¹¹⁾ことが知られているが、本実験で使用したダグラスファー・ブナともに暗色化する材である。これら変色の多くは紫外線によって、細胞間層に多量に含まれているリグニンが分解されて黄色化を起すといわれている⁹⁾。本実験においても、照射時間が長くなるにつれて両樹種とも b^* が急激に増加し黄色化が進んだ。しかし、ダグラスファーにおいてはキトサン処理することによって黄色化がよく抑えられていたことより、この表面処理によってリグニンの分解が抑制されたものと考えられる。

木材の変色を防止あるいは抑制する方法についてはこれまで種々検討されているが^{4,5)}、そ

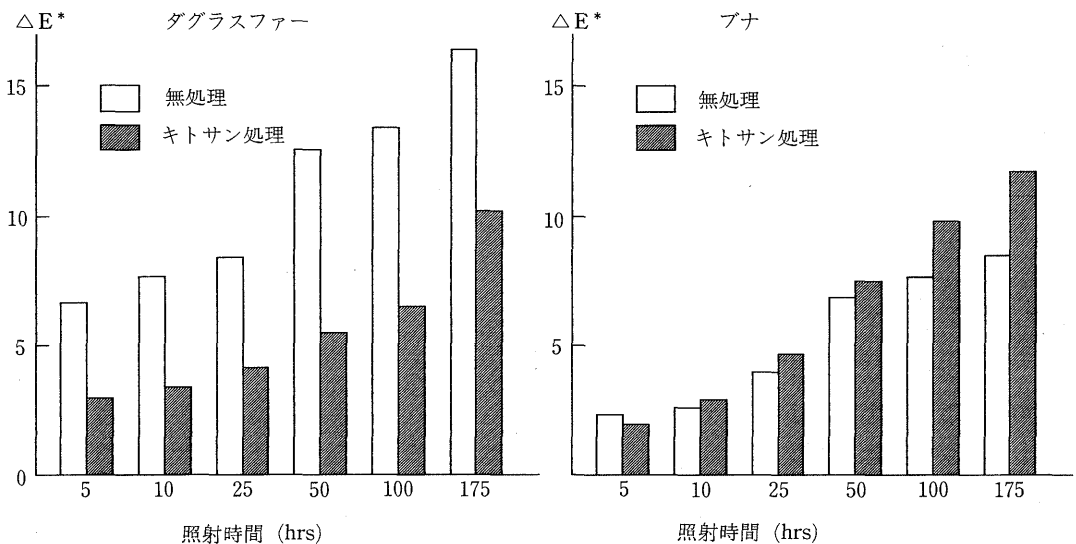


図5 175時間光照射後の変色度

の中の一方法として PEG などによって表面に被膜を作って被覆する方法が有効であることが報告されている^{5,6,10}。本報でもキトサンの被膜によって変色が抑制されていることが明らかになったが、ブナのように材色が淡白で、無処理材でも変色の少ない材については、その効果は少なく、むしろキトサンの被膜自体が変色して全体の変色度が増加したものと考えられ、材自体の変色も若干は抑制されているものと推察される。

2. 接着性

キトサンで表面処理した材の接着力を図 6, 7 に示す。

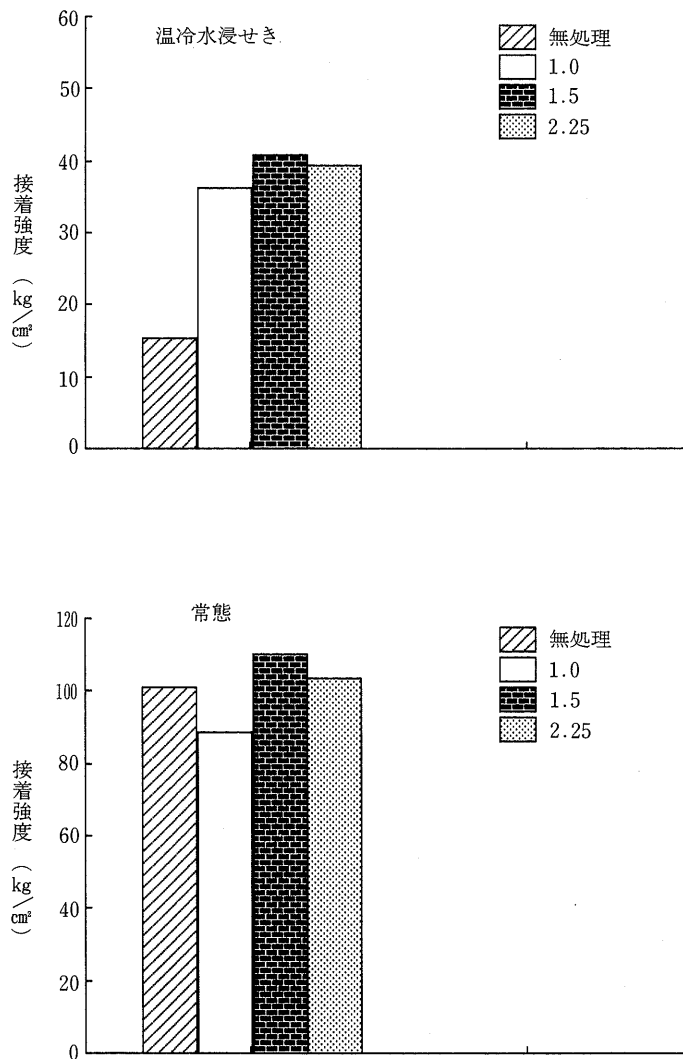


図 6 PVA c における引張りせん断接着強度

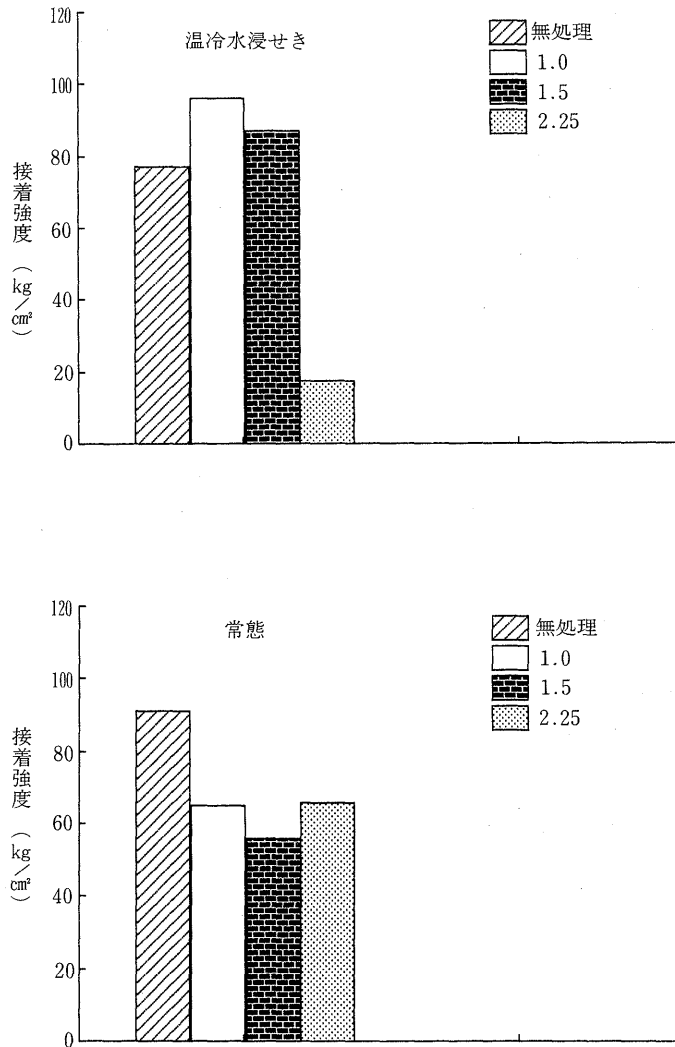


図7 UFにおける引張りせん断接着強度

PVAcの場合(図6), 常態では1.5および2.25gのキトサン溶液で処理した処理材の接着力は, 無処理材より若干高い値を示した。そして, 温冷水浸漬試験ではいずれの処理材とも無処理材に比べて2倍以上の接着力を示した。このことから, キトサン処理表面のPVAcにおける接着性は極めて良好で, むしろ耐水性を向上させる効果のあることが明らかになった。UFで接着した場合(図7)は, 常態ではいずれの接着剤とも接着力は無処理材より若干低い値であった。温冷水浸漬試験では1.0および1.5gの溶液で処理した材は無処理材より高い接着力を示した。2.25gの溶液で処理した場合はかなり低い値となったが, これは接着時における何らかの不備があったものと思われるがその原因は明確にできなかった。

木材表面にキトサン処理をした場合、その面は一種の塗装面と考えられる。このような塗装面の接着は一般には困難とされ、特にPVAcまたはUFでは十分な接着力が得られないことが報告されている⁹⁾。ところが、本実験におけるキトサン処理材の接着においては、UFの常態接着力が若干低い値を示していたほかは良好な接着性を示した。特に耐温水試験では無処理材に比べてかなり高い接着力を示し、表面処理をすることにより明らかに耐水性を向上させる効果のあることが分かった。

キトサン溶液及びキトサン粉末を添加したUFで接着した場合の接着力を図8に示す。いずれの場合においても接着力はUFにおける通常の接着に比べてかなり低い値となった。し

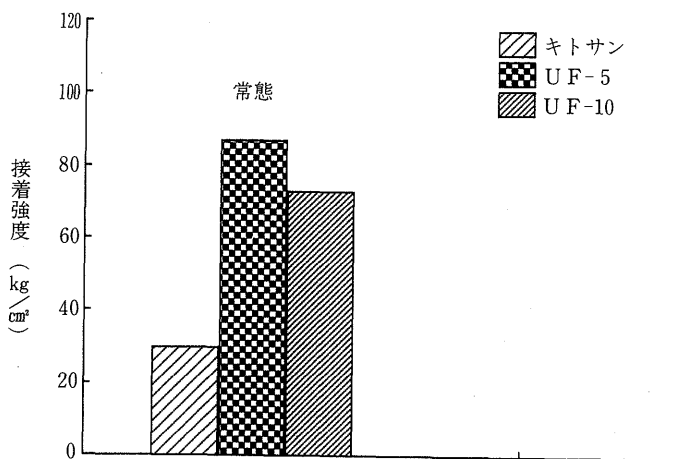
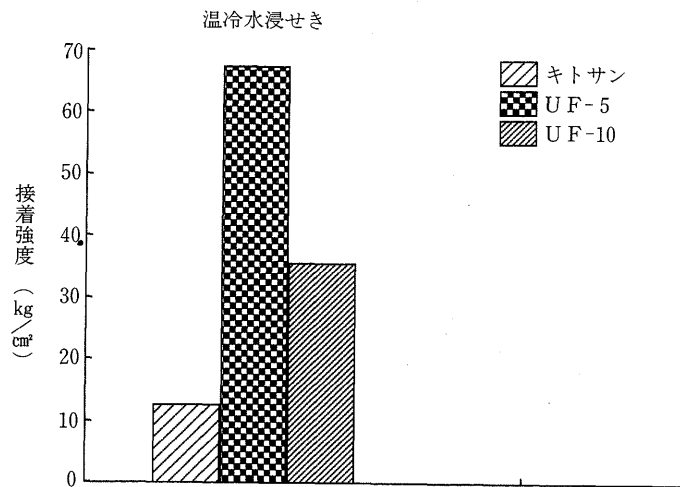


図8 キトサン溶液、UFにキトサン粉末を添加した場合の引張りせん断接着強度

かし、キトサン溶液のみで接着を行なった場合の常態接着力は $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 、耐温水接着力は $12.6\text{kg}/\text{cm}^2$ を示しており、キトサンのみでも接着が可能であることを示唆していた。したがって、今後キトサンに何らかの改質を行なうことによって接着力の向上あるいは強力な接着剤の製造の可能性が期待できる。また、キトサン粉末を添加した場合には、添加量が多くなるほど接着操作に困難を来した。そのため、増量剤としての効果を発揮するかどうかは本実験の範囲内では明確にすることができなかった。

IV 結 論

日本海産のカニやエビなどの甲殻類から採取したキチンを精製して得られたキトサンによって表面処理した材の変色状態と接着性を検討して次のような結論を得た。

- (1) キトサンで材表面を処理した場合、その材色は L^* の値が低くなり、 a^* 、 b^* はともに増大し材色は暗色化し、黄赤色を呈した。
- (2) 光照射によって L^* の値は低下し、 a^* 、 b^* の値は増加して暗色化し、黄赤色を呈する。キトサンによって材を表面処理した場合、変色の大きいダグラスファーではこれを抑制する効果があった。特に b^* の増加を抑制し黄色化を防ぐことが分った。
- (3) キトサン処理した材の接着性は比較的良好で、PVAcを用いた場合は常態接着力が無処理より高い接着力を示した。また、耐温水接着性はPVAc、UFいずれの接着剤を用いた場合とも処理材の方が高い接着力を示し、キトサン処理は耐水接着を向上させることが明らかになった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、材料を提供していただいた関西パーケット工業株式会社ならびに、種々御協力いただき、材色測定のために便宜を計っていただいた鳥取県工業試験場木材工業科各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 平林靖彦：新しい染色の試み，第12回木材の化学シンポジウム要旨 (1982)
- 2) 平野茂博：カニの甲羅—バイオマスの有効素材への変身—，化学教育，第36巻第4号，pp.290~293 (1986)
- 3) 平野茂博：キチン・キトサン—古くて新しいバイオテクノロジー用素材，繊維学会誌，第42巻第6号，pp.226~231 (1986)
- 4) 峯村伸哉・梅原勝雄：セミカルバジドによる木材の光変色抑制，林産試験場月報，No. 311(12) (1977)
- 5) 峯村伸哉・梅原勝雄：木材に対するポリエチレングリコールの光変色抑制効果，林産

試験場月報, No. 315(4) (1987)

- 6) 大賀雅司：コナラ・クヌギ材の変色に関する研究, 鳥大修士論文 (1982)
- 7) Riccardo A. A. Muzzarelli : CHITIN, Pergamon Press, pp.5~11
- 8) 作野友康：エポキシ樹脂による木材の接着, 木材工業, **33** pp.7~11 (1978)
- 9) Shang-Tzen, Chang · Hon, D. N. S. · Feist, W. C.: *Wood and Fiber* **14** pp.104~117 (1982)
- 10) 高嶋幸司：家具用材の変色及び接着性に関する研究, 鳥大修士論文, (1981)
- 11) 渡辺治人：木材理学総論, 農林出版, 東京 pp.316~363 (1978)