

氏名	かたかみ えいじ 片上英治
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	甲第317号
学位授与年月日	平成16年 3月12日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	エチレン大気圧プラズマ処理による木材へのはっ水性付与
学位論文審査委員	(主査) 上原 徹 (副査) 古野 毅 作野友康 川田俊成 吉延匡弘

学位論文の内容の要旨

木材の劣化は、水分、熱、紫外線、菌類、白蟻等の外部因子によって起こる場合が多い。これらの劣化を防ぎ、木質材料の寿命を延ばすために化学処理が行われている。現在、化学処理はウェットプロセスで行われているが、シックハウス症候群対策や環境負荷の低減からドライプロセスへの移行が望ましいと考える。そこで、薄膜の形成に利用されているプラズマ重合に注目した。この方法では、プラズマの作用により気体モノマーを容易に重合させ、基質上に膜として堆積させることができる。プラズマ重合を用いると、基質の外観を損ねずに、また有機溶媒等を用いることなく、木材の化学加工が可能である。透明薄膜を形成させれば、木材本来の美観を保ちながらの処理となる。

本論文では、このような観点から、商用交流周波数である 60Hz を用いて、エチレン大気圧プラズマ処理によってポリエチレン堆積膜を生成させ、堆積膜を木材にコーティングすることによって、木材のはっ水化を試みた。

エチレン大気圧プラズマ重合と堆積膜の性質におよぼす混合ガスの効果を検討するために、木材と同じセルロース基質であるセロハンを用いてプラズマ処理を行った結果、セロハン表面は糸状で絡み合ったエチレン様堆積膜が生成し、はっ水化した (Fig. 1)。このとき、混合するガスによって、堆積物の絡み方および堆積の様子が異なっていた。IR スペクトルと GC-MS から、堆積した膜は含酸素化合物を含んだ高度に分岐した炭化水素化合物であることが予想された。特に二酸化炭素は気相中で電離し、反応種として働くため、他に比べて含酸素官能基を多く含んでいた。また、窒素混合ガスの堆積物は他よりもメチル基が多かった (Fig. 2)。堆積量はエチレンにガスを混合することによって増加し、低エチレン濃度 (アルゴン 20%、二酸化炭素および窒素 10%) で最大を示した。堆積膜と基質との親和性はアルゴン > 二酸化炭素 > 窒素の順であった (Fig. 3)。

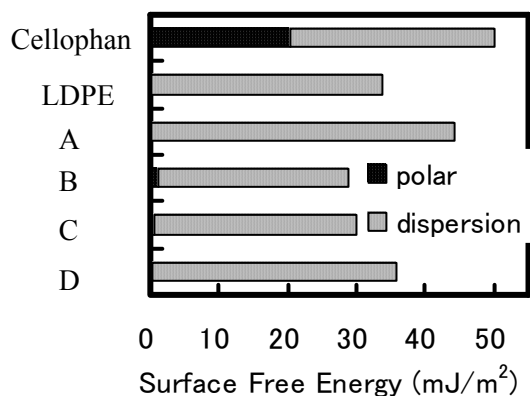


Fig.1 Surface free energy of plasma-treated cellophan.

Cellophane: control, LDPE: low density polyethylene, A: Ethylene (100%), B: Nitrogen mixed gas (ethylene 10%), C: Carbon dioxide mixed gas (ethylene 10%), D: Argon mixed gas (ethylene 20%)

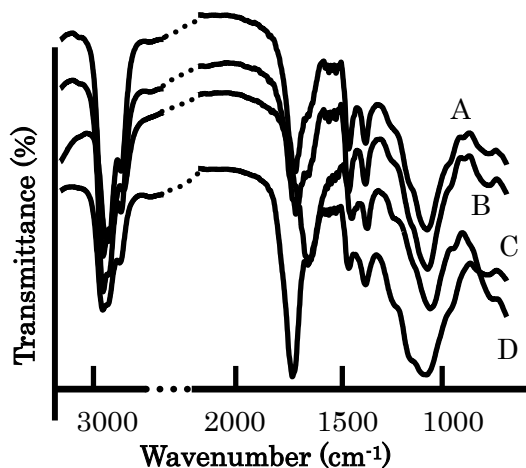


Fig.2 FT-IR spectra of plasma deposited substance.

A: Ethylene (100%), B: Argon mixed gas (ethylene 20%), C: Nitrogen mixed gas (ethylene 10%), D: Carbon dioxide mixed gas (ethylene 10%)

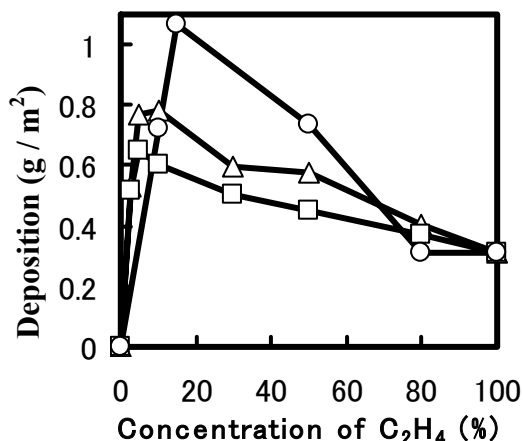


Fig.3 Relationship between deposition and concentration of ethylene.

□: Carbon dioxide mixed gas (12.75kV, 30min), △: Nitrogen mixed gas (12.75kV, 30min), ○: Argon mixed gas (12.0kV, 30min)

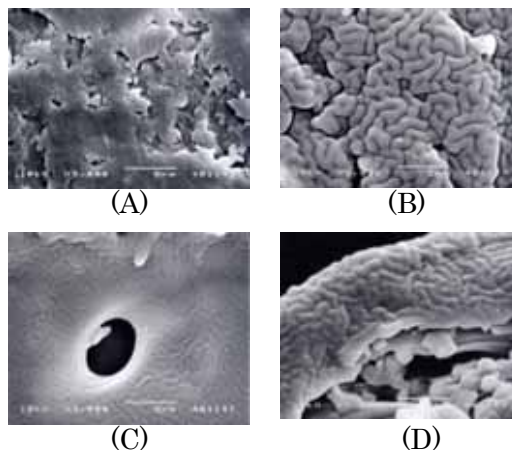


Fig.4 SEM photograph of spruce.

(A) Untreated surface, (B) Plasma-treated surface, (C) Plasma-treated tracheid, (D) Plasma-treated fiber

Plasma condition; Argon mixed gas (ethylene conc. of 50%), 30min, 12.0kV

セロハンの結果を基に、木材にプラズマ処理した結果、セロハンと同様に木材表面に糸状で絡み合った堆積膜が堆積した結果、木材表面ははっ水化され、表面からの水の浸透は抑制された。表面のはっ水性および透水性は、テープおよび耐水試験後も高い値を示した (Table 1)。また、木材の外部表面だけでなく木材中の木繊維や仮道管表面が堆積膜で覆われた結果、木部中への水の浸透が抑制され、吸水性が改善された (Table 2)。透水性および吸水

性ともに堆積膜と基質の親和性と密接な関係にあり、最も親和性の高かったアルゴン混合ガスで処理したとき処理効果が高く、エチレン濃度50%で最も高い効果を得た。光電色彩計を用いて木材表面の色差を測定した結果、プラズマ処理前後の差は肉眼では判断できなかった。

Table 1 Water permeability of argon mixed gas plasma-treated wood after tape test or water soaking.

	Spruce			Douglas-fir		
	Control	50%*	20%*	Control	50%*	20%*
Argon	19.9	6.3	7.5	27.9	6.3	17.9
Nitrogen	20.2	8.0	9.0	27.3	10.5	20.5
Carbon	—	7.8	9.1	—	20.6	24.1

*: Concentration of ethylene

Table 2 Water absorption of plasma-treated wood.

	Spruce		Douglas-fir		Konara	
	50%*	20%*	50%*	20%*	50%*	20%*
Control	0.28		0.51		0.57	
Argon	0.1	0.09	0.26	0.31	0.32	0.31
Nitrogen	0.11	0.2	0.45	0.5	0.49	0.57
Carbon	0.1	0.16	0.2	0.3	0.44	0.53

*: Concentration of ethylene

論文審査の結果の要旨

木材の劣化は、水分、熱等の外部因子によって起こる場合が多い。これらの劣化を防ぎ、木質材料の寿命を延ばすために化学処理が行われている。現在、化学処理はウェットプロセスで行われているが、シックハウス症候群対策や環境負荷の低減からドライプロセスへの移行が望ましいと考えられる。

そこで、ドライプロセスであり薄膜の形成に利用されているプラズマ重合に注目した。この方法では、プラズマの作用により気体モノマーを容易に重合させ、基質の外観を損ねずに、また有機溶媒等を用いることなく、木材の化学加工が可能である。透明薄膜を形成させれば、木材本来の美観を保ちながらの処理が可能となる。

本学位論文では、参考論文に報告した大気圧下でのエチレンのプラズマ重合の経験を踏まえ、商用交流周波数である 60Hz を用いて、エチレン大気圧プラズマ処理によって堆積膜を生成させ、この方法

を木材の表面処理へ応用発展させると共に、その反応機構解明を目的としている。

結果、セロハン表面はエチレン大気圧プラズマ処理によって、メチル基を多くもち高度に分岐した低密度ポリエチレン様被膜で覆われた。このとき、堆積膜の厚さは推定十数 nm であった。

窒素、二酸化炭素およびアルゴンをそれぞれエチレン(濃度 5~80%)に混合し、プラズマ処理を行った。堆積量はエチレンにガスを混合することによって増加し、低エチレン濃度(アルゴン中 20%、二酸化炭素および窒素中 10%)で最大を示した。堆積量はアルゴン>二酸化炭素>窒素の順であった。

プラズマ処理したセロハン上の表面堆積膜は糸状の堆積物が密に絡み合ったような形状であった。この糸状堆積物は混合するガスによって堆積の様子が異なり、その太さは窒素>アルゴン>二酸化炭素の順であった。

反応途中である油状堆積物には、アルケンに加えてアルコールおよびカルボン酸が含まれていた。堆積膜中に含まれるこれらの油状物質の割合は、アルゴン>窒素>二酸化炭素の順で、エチレン濃度が低下するにしたがって多くなった。特に二酸化炭素では、高分子量の化合物を多く含んでいた。

上記セロハンでの結果を基に条件を設定し、スプルース、ダグラスファーおよびコナラにたいしてエチレン大気圧プラズマ処理を行った。

木材表面の堆積膜は、セロハンで得られた堆積膜とほぼ同じ性状であった。樹種間においても違いが認められなかったことから、木材の抽出成分および含有水分はエチレンの大気圧プラズマ重合反応に影響しなかった。また、木材の抽出成分ははっ水性に強く影響することから、プラズマ処理した木材のエタノール-ベンゼン抽出物についても測定した結果、抽出物もプラズマ処理によって疎水性官能基が付与されていた。

木材表面にも糸状で絡み合った堆積膜が堆積した。また、堆積膜は木材の外部表面だけでなく木材中の仮道管および木繊維の表面にも堆積していた。このとき、壁孔および道管は堆積物で充填されることはなく、表面のみが被覆されていた。

木材表面が堆積膜で覆われた結果、木材ははっ水化され、表面からの水の浸透は抑制された。スプルースではどの雰囲気においてもエチレン濃度 50%で処理したとき処理効果が高かった。これに対して、ダグラスファーではアルゴン(エチレン濃度 50%)、二酸化炭素表(エチレン濃度 10%)で高い処理効果を得た。木材中の表面が堆積膜で覆われた結果、木部中への水の浸透が抑制され、吸水性が改善された。

透水性および吸水性ともに堆積膜と基質の親和性と密接な関係にあり、最も親和性の高かったアルゴン混合ガスで処理したとき処理効果が高く、エチレン濃度 50%で最も高い効果を得た。プラズマ処理前後の色差は肉眼では判断できなかった。

以上のように、本研究は商用交流周波数での大気圧プラズマ重合の反応機構を解明し、多孔質である木材の内部表面まで処理可能であることを明らかにした独創的な研究であり、学位論文として十分な価値を有するものである。