

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H06021・19K21160

研究課題名（和文）木材の化学処理と熱処理のツーステップ処理による寸法・物性安定化

研究課題名（英文）Improvement of dimensional stability of wood by two-steps chemical-heat treatment

研究代表者

関 雅子（Seki, Masako）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：70630820

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：木材の吸水・乾燥による寸法・物性変化を抑制するための手段として、寸法安定化処理として知られる化学処理と熱処理を組み合わせた「ツーステップ処理」（すなわち、化学処理木材の熱処理）を適用し、その処理が寸法安定性に及ぼす効果と処理による微細構造（化学構造、細孔構造）の変化を検討した。化学処理としてアセチル化処理とメラミン樹脂含浸処理を施した木材に対して熱処理を施すことで、吸湿性の低下と寸法安定性の向上が認められた。特に、アセチル化処理では熱処理による重量減少率が1%未満、樹脂含浸処理では重量減少率が4%未満の比較的軽度の熱処理で最大の効果が得られることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラスチックや金属等と比較して、木材は吸水・乾燥により寸法・物性変化が大きいことが用途が限定されている一因である。木材の寸法安定化処理として化学処理や熱処理に関しては既に多くの知見が得られているが、これらを組み合わせて寸法・物性の更なる安定化を図る研究報告は少ない。そのため、本研究により見出された寸法安定化のための効果的な処理条件等の成果は、木材の用途拡大に寄与するものである。また、ツーステップ処理による木材のマイクロ～メソ孔領域の細孔構造変化に関する結果は、現時点では吸湿性との関係が見出されていないものの、処理木材の寸法安定化メカニズムを考察する上で重要な学術的知見である。

研究成果の概要（英文）：Wood is susceptible to dimensional changes due to moisture. To improve dimensional stability of wood, "two-steps chemical-heat treatment" was applied. Heat treatment of chemically treated wood reduced hygroscopicity and improved dimensional stability. The maximum dimensional stabilization effect was obtained by a relatively mild heat treatment, which is a weight loss due to heat treatment of less than 1% and 4% for acetylated wood and melamine resin impregnated wood respectively. The effect of the two-steps treatment on the pore structure of the micro- and meso pores range was investigated.

研究分野：木材物理

キーワード：木材 化学処理 アセチル化処理 樹脂含浸処理 熱処理 微細構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

木材は周囲の湿度変化による吸水・乾燥で、寸法・物性が大きく変化し、これが実用上問題となっている。例えば、乾燥から飽水状態（木材細胞壁が水で飽和した状態）の寸法は最大で5%以上膨張、弾性率は最大で20%以上低下し、金属やプラスチックと比べて著しく大きい。この水による木材の寸法・物性変化は、細胞壁内の微細構造（化学構造、細孔構造等）の変化に起因する。吸水時は、木材の細胞壁を構成する非晶マトリックス物質（リグニン、ヘミセルロース）内の細孔に水分子が侵入し、分子間の水素結合を切断しながら吸着サイト（水酸基(-OH)）に吸着し、膨張する。

この水による寸法・物性変化の抑制のために、化学処理や熱処理の効果が認められている。化学処理に関しては、木材細胞壁内の水酸基(-OH)をかさ高いアセチル基(-OCOCH₃)に置換して水の吸着点を減少させるアセチル化処理、細胞壁内の非晶マトリックス物質の分子間に架橋を形成し水による膨張を抑制するホルマール化処理、非晶マトリックス物質内の細孔に樹脂を導入して水の吸着スペースを予め減少させておく樹脂含浸処理等が代表的な処理である^[1]。熱処理に関しては、吸湿性の高いヘミセルロースの分解、リグニンの架橋形成、セルロースの結晶化度の増大等により寸法安定性が付与されると報告されている^[1,2]。これらの化学処理や熱処理の単独処理に関しては、これまでも多数の研究報告があるが、これらを組み合わせる寸法・物性の更なる安定化を図る研究はこれまでに報告が少ない。

一方で、我々の研究グループでは再生可能資源である木材を、現在の用途（建材等）以外にも広く工業材料として利用するための成形技術「流動成形^[3]」の開発に取り組んでいる。この成形では、樹脂含浸等の化学処理を施した木材を、加熱・加圧により塑性流動させて成形を行う。したがって、化学処理された木材は成形時に熱処理されるが、それによる物性や微細構造の変化については十分に明らかになっていない。また、この成形技術による木質成形体を工業製品として実用化するためには、水に対する寸法安定性の付与が課題になっているが、成形時の熱処理条件の最適化で木材実質の寸法安定性が向上すればこの課題も解決できると考えている。

そこで本研究では、化学処理と熱処理のツーステップ処理による寸法・物性変化を検討し、寸法・物性安定化を実現するための効果的な処理条件を明らかにする。また、微細構造変化も含めた基礎的な観点から寸法・物性安定化への影響因子を明らかにすることを目標とする。

2. 研究の目的

木材の吸水・脱水による寸法・物性変化を抑制するための手段として、化学処理と熱処理を組み合わせた「ツーステップ処理」（すなわち、化学処理木材の熱処理）を適用し、その処理が寸法安定性に及ぼす効果と処理による微細構造変化（化学構造、細孔構造）を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

木材試料として、4mm(繊維方向)×24mm(放射方向)×23mm(接線方向)のスプルス木片を繊維方向に連続的に採取して用いた。熱水・メタノール抽出により抽出成分を除去し、乾燥させたものをツーステップ処理に供した。

(1) ツーステップ処理木材の作製

本研究では、化学処理としてアセチル化処理と樹脂含浸処理に着目した。2種類のツーステップ処理を図1に示す。

アセチル化処理と熱処理のツーステップ処理

アセチル化処理は、無水酢酸を減圧注入により乾燥木材に含浸し、室温で24時間浸漬した後、120℃で24時間反応させた。処理後は、流水で約1週間洗浄し、緩やかに乾燥させた試料の重量と寸法を測定した。処理前後の木材試料の乾燥重量から算出したアセチル化処理による重量増加率は26%であった。アセチル化処理木材の熱処理は、乾燥雰囲気下で140、160、180、200℃でそれぞれ1、3、18時間行うことでツーステップ処理木材を作製した。

樹脂含浸処理と熱処理のツーステップ処理

含浸させる樹脂として、含浸後の色変化が小さく熱処理による影響が小さい熱硬化性という観点から、メラミン樹脂水溶液（ベッカミン M-3(60)、DIC(株)製、重量平均分子量500以下）を使用した。これを固形分濃度0（純水）、5、10、15%に調整し、含浸に供した。樹脂含浸処理は、木材試料を樹脂溶液に浸漬し、減圧（0.01MPa、1時間）と加圧（0.8MPa、18時間）により樹脂溶液を木材試料に注入した。その後、35%相対湿度75%の環境下で約120時間養生し、減圧乾燥させた。乾燥させ



図1 本研究で行った2種類のツーステップ処理

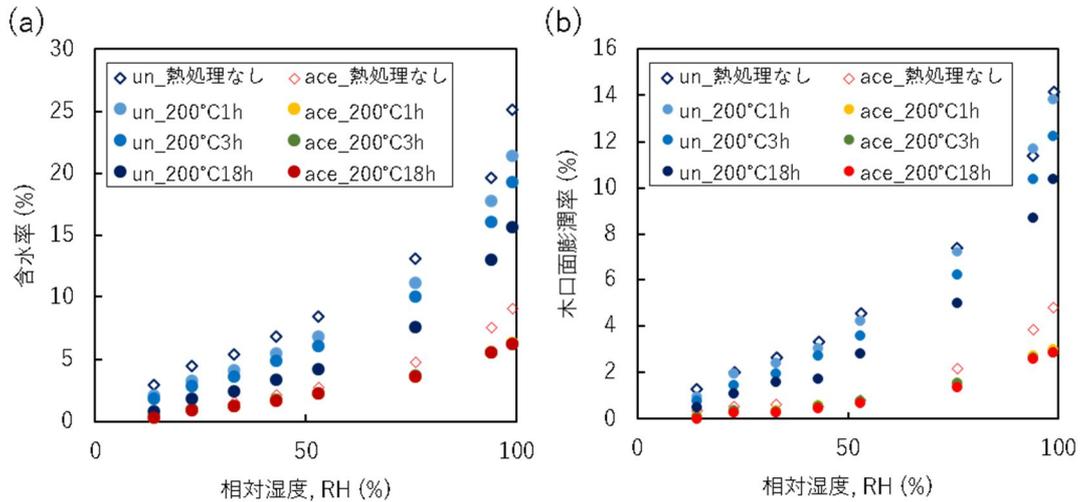


図2 アセチル化木材(ace)と無処理木材(un)の水分吸着等温線(a)と相対湿度と木口面膨潤率の関係(b) (熱処理温度: 200)

た含浸木材試料は、シリカゲルを入れた 170 の恒温器内で 1 時間の硬化処理を施した後、熱処理を行った。熱処理は、乾燥雰囲気下で 180、200 でそれぞれ 1、3、18 時間行うことでツーステップ処理木材を作製した。

(3) ツーステップ処理木材の微細構造評価

処理木材の化学構造変化

ツーステップ処理木材の化学構造変化を評価するために、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) で全反射測定法 (ATR 法) により処理木材の木口表面を測定した。

処理木材の細孔構造

木材細胞壁内の細孔が水分子の侵入経路となりうると予想し、ガス吸着法により乾燥木材のミクロ～メソ孔の細孔構造を評価した。全自動ガス吸着量測定装置 AUTOSORB-1-C/VP (Quantachrome 社製) を用いて、種々の測定温度や吸着ガスを検討した結果、十分な吸着量が得られ、ミクロ孔領域から評価が可能であるという点から、氷水温度 (273K) における二酸化炭素吸着により評価が適当であると判断した。得られた吸着等温線から、解析ソフト ASiQWin (Quantachrome 社製) を用いて GCMC 法 (グラントカノニカルモンテカルロ法) により細孔径分布を求めた。

4. 研究成果

(1) ツーステップ処理木材の吸湿性および寸法安定性

アセチル化処理と熱処理のツーステップ処理

相対湿度を段階的に変化させて平衡含水率と膨潤率を測定し、ツーステップ処理木材の吸湿性と寸法安定性を評価した。含水率と膨潤率は熱処理後の乾燥状態の木材試料を基準として算出した。図 2 に、200 の熱処理を施したツーステップ処理木材の水分吸着等温線(a)と、相対湿度と木口面膨潤率の関係(b)を、熱処理なしの結果と比較して示す。熱処理の有無に関わらず、アセチル化木材の方が無処理木材よりも明らかに吸湿性が低く、寸法安定性が高くなった。無処理木材は熱処理によりどの相対湿度域においても吸湿性が低下し、熱処理時間が長くなるほど吸湿性がより大きく低下した。それに対して、アセチル化木材は高相対湿度域で熱処理による吸湿性の低下がみられたが、処理時間による差はほとんど認められなかった。相対湿度と木口面膨潤率の関係は、無処理木材の熱処理なしと 1 時間熱処理を除いて吸着等温線の結果と対応するものであった。すなわち、含水率が低い程、膨潤率が小さく寸法安定性が高い傾向となった。

次に、ツーステップ処理木材に水を減圧注入し、室温下で 2 週間静置した後の木口面膨潤率を測定した結果を図 3 に示す。横軸の熱処理による重量減少率 WL_a は、熱処理温度が高い程、時間が長い程大きくなったため、熱処理の進行度合を表す。熱処理の有無に関わらず、無処理よりもアセチル化の方が、膨潤率が小さくなった。また、無処理とアセチル化のいずれにおいても、熱処理の進行によって膨潤率が減少し、寸法安定性が向上した。

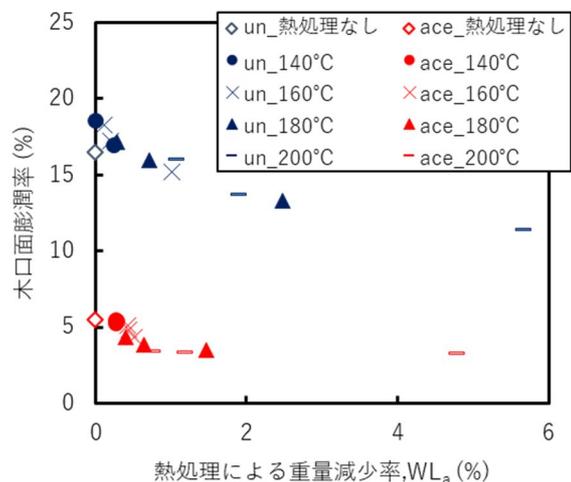


図3 アセチル化木材(ace)と無処理木材(un)の熱処理による重量減少率 WL_a と飽水状態の木口面膨潤率の関係

WL_aが大きくなる（すなわち、熱処理が進行する）に従って、無処理の膨潤率は減少し続けたのに対して、アセチル化の膨潤率はWL_aが1%以上では大きな減少は認められなかった。

以上の結果から、アセチル化と熱処理を併用することで、単独の処理よりも木材中への吸湿が抑えられ、寸法安定性が向上することがわかった。またその効果は、軽度の熱処理でも十分であることがわかった。

樹脂含浸処理と熱処理のツーステップ処理

表1に、メラミン樹脂含浸前後の乾燥木材試料の重量と寸法から算出した樹脂含浸による重量増加率と寸法増加率（接線方向）を示す。含浸樹脂濃度の増大とともに、重量増加率と寸法増加率が増大した。また、樹脂含浸による細胞壁の膨潤がSEM観察から確認されたため、樹脂含浸により細胞壁が膨潤し、それが寸法増加率に反映されたと考えられる。すなわち、含浸樹脂濃度が高いほど細胞壁中の樹脂量が多いことが示唆された。含浸後の硬化処理により、メラミン樹脂の縮合反応等による重量減少と寸法収縮が認められたが、それらの影響は樹脂含浸による重量・寸法増加よりも小さかったため、木材試料は硬化後も大部分の樹脂は含浸後の存在状態を維持していると判断された。

表1 メラミン樹脂含浸による重量増加率と寸法増加率

含浸樹脂濃度 (%)	0	5	10	15
重量増加率 (%)	-	14.5	23.0	32.4
寸法増加率(接線方向) (%)	-	2.6	3.6	4.4

図4に、樹脂含浸によるツーステップ処理木材の相対湿度99%環境下での含水率と木口面膨潤率の結果を示す。横軸の熱処理による重量減少率WL_rは、硬化処理後の乾燥状態の含浸木材を基準とし、縦軸の含水率と木口面膨潤率は、熱処理後の乾燥状態の木材試料を基準として算出した。熱処理なしの結果（横軸WL_rが0のプロット）から、含浸樹脂濃度が高いほど含水率と木口面膨潤率が低くなったため、樹脂含浸による吸湿性の低下と寸法安定性の向上が確認された。また、樹脂含浸の有無に関わらず、熱処理の進行により含水率および膨潤率が減少した。その減少傾向は、樹脂含浸木材においてはWL_rが大きくなる程小さくなり、WL_rが4%以上の重度の熱処理においては、熱処理単独の木材（すなわち、樹脂未含浸木材の熱処理）と同程度の含水率と膨潤率にとどまった。すなわち、樹脂含浸による寸法安定化効果は熱処理の程度に依存し、軽度の熱処理では樹脂含浸処理単独よりも寸法安定性が向上するが、重度の熱処理では樹脂含浸による寸法安定化効果はほとんど得られないことがわかった。

(2) ツーステップ処理木材の微細構造変化

処理木材の化学構造変化

図5に、無処理木材とアセチル化木材の熱処理（200 18時間）前後のFTIRスペクトルを示す。アセチル化木材では、3300~3500cm⁻¹のOH伸縮に由来する吸収ピークは減少し、アセチル基に由来する1738cm⁻¹（C=O伸縮）、1369cm⁻¹（C-Hの振動）、1222cm⁻¹（C-O伸縮）の吸収の増大が認められ（図中）十分に処理されていることが確認された^[4]。無処理木材は、熱処理によりエステル基の増大に起因する1740cm⁻¹（C=O伸縮）の吸収ピークの増大がみられた（図中）^[5]。アセチル化木材では、アセチル基由来の1738cm⁻¹（C=O伸縮）の吸収と重なっており、この波数域での熱処理による明確なスペクトル変化がみられなかった。

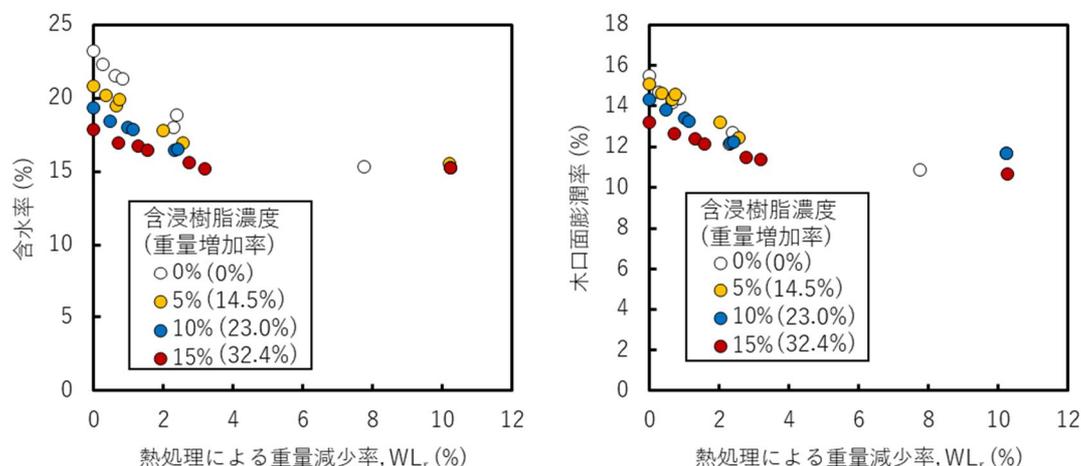


図4 樹脂含浸木材の熱処理による重量減少率WL_aと飽水状態の木口面膨潤率の関係（相対湿度：99%）

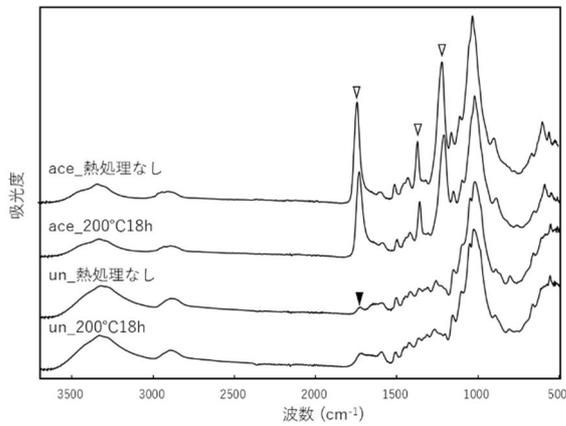


図5 アセチル化木材(ace)と無処理木材(un)の熱処理による FTIR スペクトルの変化

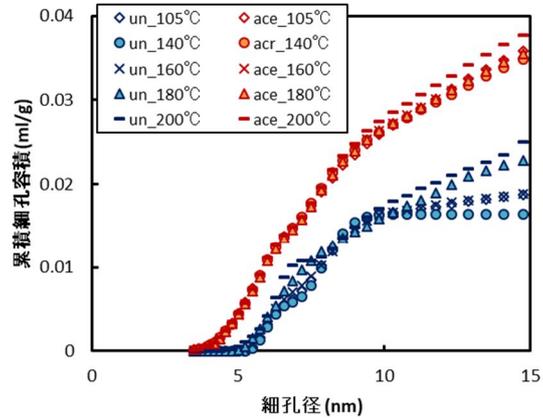


図6 アセチル化木材(ace)と無処理木材(un)の熱処理による累積細孔容積の変化 (凡例の温度は直前の熱処理温度を示す)

処理木材の細孔構造

ツーステップ処理木材の細孔構造を把握するために、無処理またはアセチル化処理木材約 1.5g を用いて、前処理として真空下で加熱しながら 17 時間脱気した後、ガス吸着測定に供した。前処理温度は 105、140、160、180、200 とし、各温度での前処理後に測定を行った。同じ試料を繰り返し用いて、段階的に前処理温度を上げることで熱処理を行い、その都度測定を行った。得られた二酸化炭素吸着等温線を GCMC 法により解析した結果を図 6 に示す。図から、アセチル化木材の方が無処理木材よりも、ミクロ～メソ孔領域の細孔容積が大きいことがわかった。無処理木材では、105 よりも 140 の熱処理の方が 15nm までの累積細孔容積が小さく、140 以上では熱処理温度の上昇に伴って累積細孔容積が大きくなった。特に、6～7nm 付近と 10nm 以上の細孔径で差が顕著となった。一方で、アセチル化木材では、180 以下の熱処理では測定範囲において細孔容積に大きな変化が認められず、200 の熱処理で 8nm 以上の細孔容積が増大した。既存の報告^[6]から、木材の軽度の熱処理においては非晶マトリクス物質分子鎖の再配置等によるナノレベルの細孔閉鎖が生じることがわかっており、無処理木材の 140 熱処理でみられた細孔容積の減少は、これと同様の現象と考えられる。160 以上の重度の熱処理により細孔容積が拡大していく現象については、詳細なメカニズムは不明であるが、木材構成成分の分解等の影響が推察される。

また、樹脂含浸処理による細孔構造の変化を把握するために、同様にガス吸着測定を行った結果、樹脂含浸により木材中のミクロ孔領域の細孔容積が縮小することがわかった。この領域の細孔は細胞壁内の一時空隙に相当するとされていることから、樹脂分子の一時空隙への充填がミクロ孔領域の細孔容積の減少に寄与することが示唆された。

以上の結果から、アセチル化処理とメラミン樹脂含浸処理ともに熱処理を併用したツーステップ処理により、吸湿性が低下し、寸法安定性が向上することがわかった。また、熱処理の程度はアセチル化では重量減少率 1% 未満、樹脂含浸では重量減少率 4% 未満の熱処理で最大の効果が得られることがわかった。これらの結果は、例えば、化学処理木材の加熱成形において、成形体の寸法安定性の向上のために、金型内で比較的軽度の熱処理を施すことが有効である可能性を示唆している。一方で、今回検討した処理木材の吸湿性や寸法安定性の結果は、吸湿や吸水等の履歴を経ずに評価したものであり、これらが可逆的か不可逆的かは不明である。熱処理木材は、吸湿・吸水などの履歴により吸湿性が大きく変化することが知られており^[7]、化学処理木材の熱処理における履歴の影響を今後検討する必要がある。また、ツーステップ処理による吸湿性や寸法安定性変化と微細構造変化の関係については、今回の検討の中では明確には見出せなかった。ツーステップ処理による寸法安定化メカニズムを解明するためには、より詳細な化学構造評価や吸湿過程の空隙構造評価等でより多面的に検討を進める必要があると考えられる。

< 引用文献 >

- [1] D. Kocaefe, et al; Curr. Forestry Rep. (2015) 1:151-16.
- [2] B.M. Esteves and H. M. Pereira; Bioresources (2009) 4(1):370-404.
- [3] 特許第 5327791 号
- [4] B. Mohebbi; B¥Agric. Sci. and Tech. (2008) 10(3):253-259.
- [5] B.F. Tjeerdsma and H. Militz; Holz als Roh- und Werkstoff (2005) 63: 102-111.
- [6] K. Kojiro, et al; J. Wood Sci. (2010) 56:107-111.
- [7] E. Obataya, et al; Mokuzaigakkaishi (2000)46(2): 77-87.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Seki Masako, Yashima Yuko, Miki Tsunehisa, Kiryu Tomoaki, Tanaka Soichi, Kanayama Kozo	4. 巻 13
2. 論文標題 Effects of resin content and precompression treatment on bulk bamboo extrusion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Material Forming	6. 最初と最後の頁 331 ~ 339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1007/s12289-019-01497-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Soichi, Seki Masako, Miki Tsunehisa, Umemura Kenji, Kanayama Kozo	4. 巻 65
2. 論文標題 Influence of pulsive pressure waves on liquid penetration into wood in semi-opened container	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1186/s10086-019-1832-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugino Hideaki, Tanaka Soichi, Kasamatsu Yuga, Okubayashi Satoko, Seki Masako, Miki Tsunehisa, Umemura Kenji, Kanayama Kozo	4. 巻 66
2. 論文標題 Influence of Electron-beam Irradiation on Plastic Flow Deformation of Wood	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mokuzai Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 59 ~ 66
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2488/jwrs.66.59	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Masako Seki, Yuko Yashima, Tomoaki Kiryu, Tsunehisa Miki, Soichi Tanaka, Kozo Kanayama
2. 発表標題 Fluidity of Bulk Bamboo Impregnated with Phenol Formaldehyde (PF) Resin
3. 学会等名 2018 Joint Convention SWST & JWRS (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yukiko Enomoto, Mitsuru Abe, Tsunehisa Miki, Masako Seki
2. 発表標題 Esterification of Solid Wood for Plastic Forming Process
3. 学会等名 2018 Joint Convention SWST & JWRS (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----