

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K06174

研究課題名（和文）木材だけの力で創る新たな木材改質処理法の開発

研究課題名（英文）Development of a new wood modification process using only wood-derived components

研究代表者

松永 正弘（Matsunaga, Masahiro）

国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・主任研究員 等

研究者番号：70353860

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、木材由来成分のみを用いて木材を改質し、高い寸法安定性を有する木材を製造すると共に、寸法安定性向上のメカニズムを解明することを目的とした。スギ木粉を様々な処理条件で加圧熱水処理した反応液をスギ辺材に注入した。反応液を注入された試片を加熱し、寸法安定性を評価した。その結果、木材の水分による寸法変化を2分の1程度に抑制できることが示された。また、反応液の主成分として5-ヒドロキシメチルフルフラール（5-HMF）が含まれることが明らかとなった。さらに、5-HMFにシュウ酸を添加して注入することで木材の寸法安定性が大幅に向上することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、木材由来成分のみで木材の寸法安定性向上を試みており、その成果は、薬剤や化石由来資源を用いない、ノンケミカル処理による新たな化学改質処理技術の開発に繋がる。さらに、木材由来成分の組み合わせによって寸法安定性が飛躍的に向上する可能性も示しており、学術的に大きな意味がある。また、注入成分の製造方法は水と熱のみを使用する加圧熱水処理であり、環境に対する意識が高まっている現在、ユーザーに安心して利用してもらえる化学改質木材が開発されることが期待されるため、社会的にも意義のある研究成果である。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to produce wood with high dimensional stability by modifying wood using only wood-derived components, and to clarify the mechanism of dimensional stability improvement. Sugi wood powder was treated with pressurized hot water under various treatment conditions, and the reaction liquid was impregnated into Sugi sapwood. The specimens impregnated with the reaction liquid were heated and evaluated for dimensional stability. The results showed that the dimensional change of the wood due to moisture could be restrained to about one-half. It was also found that 5-hydroxymethyl furfural (5-HMF) was the main component of the reaction liquid. Furthermore, it was found that the dimensional stability of the wood was greatly improved by impregnating 5-HMF with oxalic acid.

研究分野：木材の化学改質処理

キーワード：木材 寸法安定性 加圧熱水処理 5-ヒドロキシメチルフルフラール 有機酸

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 天然の生物資源である木材は、寸法が狂う・腐る・シロアリの食害を受けるといった欠点を持っている。これらの欠点を解消するため、特に屋外等劣化環境が厳しい条件では、木材はなんらかの化学改質が施された上で利用されることが多い。そして、木材の化学改質法としては、木材成分の架橋反応や化学修飾、熱分解などによって木材成分を改質させる方法や、薬剤等を細胞壁や細胞内腔に含浸させて、水分の吸着や腐朽菌の繁殖を抑制する方法などがある。

(2) 現在、木材の寸法安定化処理として商用化されているものとして、アセチル化処理やフェノール樹脂含浸処理、熱処理などが挙げられる。アセチル化処理やフェノール樹脂含浸処理は安全性や環境に対する問題はないが、近年ユーザーの環境に対する意識の高まりから、薬剤や化石由来資源を用いない化学改質木材が求められている。熱処理木材はノンケミカル処理で木材を改良できるが、薬剤や樹脂を用いた処理と比較するとやや性能が劣ることや、熱処理によって強度が若干低下することが課題となっている。

2. 研究の目的

(1) 樹脂含浸処理の一種である、フルフリルアルコール樹脂処理(ケボニー化処理)は、トウモロコシの穂軸やサトウキビの搾りかすを原料として得られるフルフラールをフルフリルアルコールに変換して、触媒を加えて水に溶かし、木材に注入した後に加熱して、水に不溶なフラン化合物に変性させる処理である。注入成分の原料が植物由来であることから、環境に配慮した化学改質木材として最近注目されている。

(2) そこで本研究では、トウモロコシやサトウキビではなく、注入する成分の原料も木材由来とし、木材のみで高い寸法安定性を有する木材の製造技術を開発すると共に、その性能の発現機構を解明することを目的とした。注入成分としては、スギ木粉を種々の条件で加圧熱水処理して得られた反応液を用い、別のスギ材に注入して乾固させた。そして、製造された処理材の寸法安定性を評価し、高い寸法安定性が得られる加圧熱水処理反応液の生成条件の最適化を図った。また、反応液の成分分析を行い、各成分が寸法安定性に及ぼす影響について詳細に検討した。さらに、寸法安定性以外の性能評価も実施し、化学改質木材としての総合的な評価を行った。

3. 研究の方法

(1) 【処理条件の最適化】様々な生成条件でスギ木粉を加圧熱水処理して得られた反応液を他の木材に減圧注入し、乾燥して成分を硬化させ、製造された反応液注入木材の寸法安定性を評価した。加圧熱水処理反応液の生成は、原料として粒径が 178 μm 以下のスギ木粉を用いた。純水を加えてスラリー状にし、反応容器へ注入して加圧熱水処理を行った。処理条件は、スラリー濃度が 1~10wt%、温度が 180~240、圧力が 2~10MPa、時間が 5~60 分とし、窒素または二酸化炭素の雰囲気下で行った。そして、得られた反応液は 20~25w/v%に濃縮した後、寸法が 5mm (L) \times 20mm (R) \times 20mm (T) のスギ辺材試片へ減圧注入を行った。注入後、送風乾燥器で 95 /2 時間、続いて 180 /3 時間の条件で乾燥させて注入成分を乾固させた。注入試片を流水中で一昼夜水洗してから再度乾燥させ、全乾質量と寸法を測定して、注入処理による質量増加率と体積膨潤率(バルキング)を測定した。そして、試片中に純水を 8 時間減圧注入した後に寸法を測定し、寸法安定性の指標となる抗膨潤能 (ASE) を算出した。

(2) 【反応液の成分分析】最も高い ASE が得られた反応液について、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分析を行った。分析には島津製作所の LC-VP シリーズを用い、糖分析用カラムとして Shodex の KS-802、有機酸分析用カラムとして KC-811 を使用した。それぞれの分析条件は以下の通りである。<KS-802> 溶離液: 水、検出: RID、流速: 0.5ml/min、カラム温度: 65、<KC-811> 溶離液 3mM HClO₄、検出: UV(210nm)、流速: 1.0ml/min、カラム温度: 50。そして、得られたクロマトグラムと市販されている試薬のリテンションタイム (RT) との比較から、反応液中に含まれる成分の同定を行った。

(3) 【各成分が寸法安定性向上に及ぼす影響の検討】成分分析によって反応液の主成分であることが明らかとなった 5-ヒドロキシメチルフルフラール (5-HMF) と、反応液中に多く含まれていることが確認された有機酸類のうち、シュウ酸についてそれぞれ試薬を購入し、5-HMF 水溶液 (25wt%濃度) シュウ酸水溶液 (10wt%濃度) 混合比が 5-HMF:シュウ酸 = 15:10 の水溶液 (25wt%濃度) を調製して、スギ辺材に減圧注入した。注入後、送風乾燥器で 95 /2 時間、続いて 150 /3 時間または 180 /3 時間の条件で乾燥させて注入成分を乾固させた。一昼夜の流水洗浄後に全乾質量と寸法を測定して質量増加率とバルキングを測定し、その後純水を 8 時間減圧注入して寸法を測定し、ASE を算出した。

(4) 【寸法安定性以外の性能評価】反応液または反応液にシュウ酸を添加して注入したスギ辺材の寸法安定性以外の性能評価として、以下の3項目の測定を行った。

耐湿性：注入試片を全乾にした後、調湿塩として硝酸カリウム (KNO₃) を使用して 20 / 93.5% R.H. に調整されたデシケータに入れて4週間調湿し、含水率を測定した。

表面硬さ：タイプDのデュロメータ硬さ試験機を用い、デュロメータの加圧基準面を注入試片の表面に押し付けた時の目盛りの最大値から硬さを評価した (JIS K 6253)。

耐朽性：鹿児島営林署管理地吹上試験地 (鹿児島県日置市) および森林総合研究所第2樹木園木質暴露試験区 (茨城県つくば市) にて1年間の土中埋設試験を実施し、腐朽等による注入試片の質量減少率を測定した。

4. 研究成果

(1) 【処理条件の最適化】各種処理条件で加圧熱水処理を行った結果、スラリー濃度が10wt%、処理温度が220、処理圧力が10.0MPa、処理時間が30分で、二酸化炭素の雰囲気下で加圧熱水処理した反応液を25w/v%に濃縮してスギ辺材に注入し、95 / 2時間、続いて180 / 3時間の乾固条件で乾燥させた時に、最も高いASE (47.7%) が得られた。様々な条件で作成した注入試片のバルキングとASEの関係を図1に示すが、バルキング値が高い試片ほど高いASEを示す傾向が見られた。このことより、注入した反応液中の成分が試片内で乾固し、細胞壁を膨潤させたことでASEが向上したものと推測される。

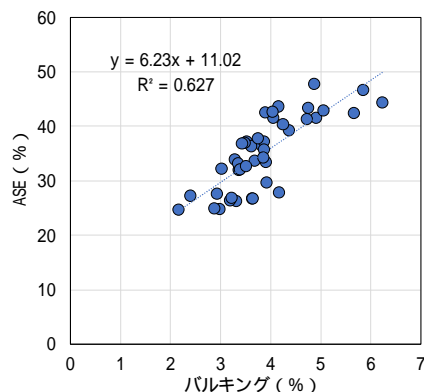


図1 加圧熱水処理反応液を注入した試片のバルキングとASEの関係

(2) 【反応液の成分分析】KS-802を用いたHPLC分析の結果を図2に示す。主成分として5-ヒドロキシメチルフルフラール (5-HMF) が検出され、その他、グルコースやセロピオース、グリセルアルデヒドが確認された。また、RT=11min 前後に有機酸類と予想される大きなピークが確認された。次に、KC-811によるHPLC分析の結果を図3に示す。有機酸類としてはシュウ酸、ピルビン酸、乳酸、酢酸と推測されるピークが確認され、5-HMFのピークも確認された。以上の結果から、加圧熱水処理反応液中には主成分として5-HMFが含まれており、シュウ酸をはじめとした有機酸類も多く含まれることが明らかとなった。

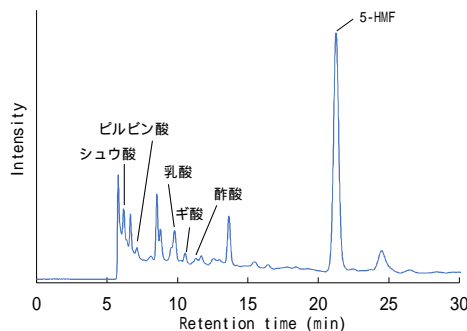
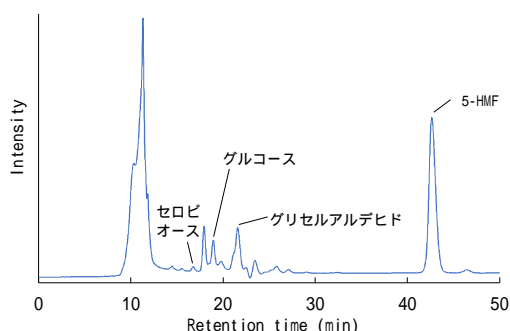


図2 加圧熱水処理反応液のHPLC分析結果 (カラム: KS-802) 図3 加圧熱水処理反応液のHPLC分析結果 (カラム: KC-811)

(3) 【各成分が寸法安定性向上に及ぼす影響の検討】5-HMF およびシュウ酸を単独または混合してスギ辺材に注入した時の質量増加率、バルキングおよびASEを表1に示す。アセチル化処理や熱処理、樹脂含浸処理などの化学改質処理では、ASEは60~70%台を示すが、5-HMFを単独で注入した時のASEは30%台であった。質量増加率やバルキングの値も一般的な樹脂含浸処理木材と比較して低く、5-HMFが木材に十分に固着しておらず、高いバルキング効果が得られなかったものと推測される。シュウ酸を単独で注入した場合、ASEは40%台を示した。質量は減少し、バルキングの値も低いことから、有機酸の添加によって木材成分の熱分解が促進され、水分吸着サイトの減少によって40%台のASEを示したものと推測される。

このように、各成分を単独で注入した時のASEは30~40%を示したが、5-HMFとシュウ酸を混合して注入した場合、ASEは70%前後の非常に高い値を示した。質量増加率やバルキングも高い値

表1 各成分をスギ辺材に注入した時の質量増加率、バルキングおよびASE

| 注入成分 | 処理条件 | | 質量増加率 (%) | バルキング (%) | ASE (%) |
|------------------------|------------|------------------|------------|-----------|------------|
| | 注入濃度 (wt%) | 乾燥スケジュール | | | |
| 5-HMF | 25 | 95 / 2h 150 / 3h | 9.3 ± 4.0 | 3.2 ± 0.8 | 32.2 ± 9.3 |
| 5-HMF | 25 | 95 / 2h 180 / 3h | 3.4 ± 0.2 | 1.9 ± 0.5 | 30.3 ± 0.1 |
| シュウ酸 | 10 | 95 / 2h 150 / 3h | -0.2 ± 0.4 | 1.5 ± 0.2 | 41.6 ± 0.5 |
| シュウ酸 | 10 | 95 / 2h 180 / 3h | -4.2 ± 0.2 | 0.3 ± 0.1 | 43.3 ± 0.6 |
| 5-HMF : シュウ酸 = 15 : 10 | 25 | 95 / 2h 150 / 3h | 27.2 ± 0.7 | 6.2 ± 0.3 | 71.3 ± 0.1 |
| 5-HMF : シュウ酸 = 15 : 10 | 25 | 95 / 2h 180 / 3h | 25.5 ± 0.8 | 5.7 ± 0.0 | 65.6 ± 2.5 |

を示していることから 5-HMF とシュウ酸を混合して加熱することでなんらかの反応が生じ、高分子化している可能性や、木材主要成分の水酸基と結合して架橋している可能性が考えられる。

(4) 【寸法安定性以外の性能評価】

耐湿性はコントロール試片の平衡含水率が $20.8 \pm 0.3\%$ であったのに対し、反応液注入試片では $15.6\% \pm 0.3\%$ と低下した。さらに反応液・シュウ酸混合注入試片の平衡含水率は $11.8 \pm 0.1\%$ とさらに低下し、耐湿性の向上が確認された。

表面のデュロメータ硬さ(D硬さ)はコントロール試片が 22.0 ± 0.8 、反応液注入試片が 21.4 ± 0.0 、反応液・シュウ酸混合注入試片が 21.5 ± 0.2 と、大きな差は見られず、表面硬さの向上は確認されなかった。

耐朽性は茨城県つくば市での土中埋設試験ではコントロール試片・注入試片ともに質量減少はほとんどなかった。一方、つくば市よりも年間降水量が多く、平均気温も高い鹿児島県日置市で土中埋設した試片では、平均質量減少率がコントロール試片で $40.8 \pm 4.3\%$ と激しく腐朽していたのに対し、反応液注入試片で $2.0 \pm 0.3\%$ 、反応液・シュウ酸混合液注入試片で $3.5 \pm 1.0\%$ となり、腐朽が抑制されていることが明らかとなった(写真1)。



写真1 土中埋設試験1年後の試片外観

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

| | |
|---------------------------------------|-----------------------|
| 1. 著者名 松永正弘、山田昌郎、小林正彦、神林徹、石川敦子 | 4. 巻 45 |
| 2. 論文標題 各種処理法でアセチル化したスギ材の海洋暴露評価 | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 木材保存 | 6. 最初と最後の頁 114-128 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 松永正弘、小林正彦、神林徹、石川敦子 | 4. 巻 20 |
| 2. 論文標題 超臨界二酸化炭素の圧力差を利用した木材の効率的なアセチル化処理 | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 森林総合研究所研究報告 | 6. 最初と最後の頁 29-35 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 松永正弘、石川敦子、小林正彦、前田啓、神林徹 |
| 2. 発表標題 2年間の海洋暴露試験を実施した化学改質木材の物性評価 |
| 3. 学会等名 日本木材保存協会年次大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 松永正弘、小林正彦、神林徹、前田啓、石川敦子 |
| 2. 発表標題 木材の加圧熱水処理反応液に有機酸を添加した水溶液を注入した木材の物性評価 |
| 3. 学会等名 日本木材学会大会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 松永正弘、山田昌郎、石川敦子、小林正彦、神林徹 |
| 2. 発表標題 15ヶ月間の海洋環境暴露による化学改質木材の物性変化 |
| 3. 学会等名 日本木材保存協会年次大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 松永正弘 |
| 2. 発表標題 木材の寸法安定性向上に向けた化学改質処理技術の開発 |
| 3. 学会等名 日本化学会秋季事業CSJ化学フェスタ |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 松永正弘、小林正彦、神林徹、前田啓、石川敦子 |
| 2. 発表標題 木材の寸法安定性を向上する木材由来加圧熱水処理反応液の成分分析 |
| 3. 学会等名 日本木材学会大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 松永正弘 |
| 2. 発表標題 超臨界二酸化炭素を用いた木材の化学加工処理 |
| 3. 学会等名 繊維学会超臨界流体研究委員会（招待講演） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 松永正弘、山田昌郎、石川敦子、小林正彦、神林徹、片岡厚 |
| 2. 発表標題 6ヶ月間の海洋環境暴露による化学改質木材の強度変化 |
| 3. 学会等名 日本木材保存協会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 松永正弘、小林正彦、神林徹、前田啓、石川敦子 |
| 2. 発表標題 木材由来の加圧熱水処理反応液を注入した木材の寸法安定性 |
| 3. 学会等名 日本木材学会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 松永正弘、山田昌郎、石川敦子、小林正彦、神林徹、片岡厚 |
| 2. 発表標題 超臨界法及び従来法でアセチル化した木材の海洋環境暴露試験 - 暴露1年間の変化 - |
| 3. 学会等名 日本木材保存協会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 松永正弘、石川敦子、小林正彦、神林徹、片岡厚 |
| 2. 発表標題 アセチル化試片からの無水酢酸放散濃度を低減させる手法の改良 |
| 3. 学会等名 日本木材加工技術協会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 松永正弘、山田昌郎、石川敦子、小林正彦、神林徹 |
| 2. 発表標題 海洋暴露試験に供した熱処理木材の寸法安定性 |
| 3. 学会等名 日本木材学会 |
| 4. 発表年 2021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 |
|-----------|---|--|----|
| 研究 分担者 | 小林 正彦 (Kobayashi Masahiko) (00397530) | 国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・主任研究員 等 (82105) | |
| 研究 分担者 | 神林 徹 (Kanbayashi Toru) (30772024) | 国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・主任研究員 等 (82105) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|