

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23580239

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素中で行う木材の新規熱的改質処理法の開発および性能発現機構の解明

研究課題名(英文) Development of the novel heat treatment method of wood using supercritical carbon dioxide, and clarification of its mechanism

研究代表者

松永 正弘 (MATSUNAGA, Masahiro)

独立行政法人森林総合研究所・木材改質研究領域・主任研究員

研究者番号：70353860

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：熱処理木材は優れた寸法安定性や耐朽性を有している。本課題では、超臨界二酸化炭素を用いた新たな熱処理法について研究を行った。実験ではスギ心材試片を用いた。そして、超臨界二酸化炭素中で試片を熱処理し、水分に対する寸法安定性の指標となる抗膨潤能を測定した。その結果、超臨界二酸化炭素を用いることで、短時間で高い寸法安定性を持つ熱処理木材が製造されることが示された。また、試片の成分分析から、試片中に存在する水分が木材成分(特にヘミセルロース)の熱分解を促進し、吸着点の減少をもたらしていることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Heat-treated wood has desired properties such as high dimensional stability and increased resistance to biodegradation. This study investigated a new heat treatment process using supercritical carbon dioxide. We prepared sugi heartwood specimens. The specimens were heated in supercritical carbon dioxide and measured the anti-swelling efficiency that indicates the dimensional stability against the moisture. As a result, it was shown that high dimensional stability was obtained in a short treatment time using supercritical carbon dioxide. From the component analysis of specimens, it was suggested that the moisture in specimen accelerate the thermolysis of the wood components, especially hemicellulose, leading to a decrease in adsorption sites.

研究分野：木材の超臨界流体処理

キーワード：超臨界二酸化炭素 木材 熱処理 寸法安定性 耐湿性 耐朽性 反応機構 成分分析

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 木材を利用する際には、水や湿気による寸法変化や、木材腐朽菌による腐朽、シロアリによる食害などを防ぐために、通常何らかの保存・改質処理が施される。その一方で、利用者の健康や地球環境に対するユーザーの関心は年々高まっており、薬剤や有機溶媒を使用しない、健康や環境に配慮した木材保存・改質処理を望む声は大きくなっている。

(2) 近年、フィンランドを始めとするヨーロッパ諸国において、寸法安定性や耐久性に優れた材料として熱的改質木材が開発された。熱的改質木材とは、窒素雰囲気下(乾式)や水蒸気中(湿式)で150~240の高温処理を数十時間行ったノンケミカル処理木材である。わが国でも数社が乾式や湿式の熱的改質処理木材の製造・販売を開始しており、今後の市場拡大が期待されている。ただし、薬剤による従来の木材保存・改質処理と比較すると性能が若干劣ることや、高温・長時間処理でエネルギーコストがかかることなど、改善すべき問題点も抱えている。

## 2. 研究の目的

(1) 我々はこれまで、超臨界二酸化炭素による木材改質処理技術の開発を展開してきた。その結果、超臨界二酸化炭素を用いてスギ材の表層部だけでなく中心部まで木材保存剤を注入できること<sup>1)</sup>や、ごく短時間で高い寸法安定性を持つ高性能なアセチル化木材が製造できること<sup>2)</sup>などを明らかにしてきた。これは、液体並みの高い密度と熱伝導率を持ちながら気体並みの浸透・拡散力を有する超臨界二酸化炭素が、試薬を木材の中心部まで素早く到達させるためであると考えられる。従って、超臨界二酸化炭素の持つ高い密度と拡散浸透力を利用して木材の熱的改質処理を行えば、木材内部まで短時間で昇温され、低エネルギー消費量で高性能な熱的改質木材が製造される可能性があると考えられる。そこで、本研究では、超臨界二酸化炭素を用いて木材を熱的改質処理し、従来法よりも処理時間が短く、寸法安定性や耐久性に優れた木材が製造できる新規処理法を開発するとともに、その反応機構を解明することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 実験にはスギの心材部分を用いた。試片寸法は50mm(繊維方向)×20mm(半径方向)×20mm(接線方向)で、全乾試片(含水率:0%)、20/64%R.H.調湿試片(平均含水率:11%)、20/87%R.H.調湿試片(平均含水率:17%)の3種類を用意した。同じ条件で調湿した試片4本を容量0.9リットルの耐圧容器内に入れた。容器内の空気を二酸化炭素に置換し、容器内温度・圧力を超臨界状態まで昇温・昇圧して、超臨界二酸化炭素中で攪拌しながら1時間の熱処理を行った。処理温度は

180、200、220の3種類、処理圧力は10MPaの1種類で実験を行った。処理後、試片の全乾質量および寸法を測定し、質量減少率を求めた。そして、処理試片を20/33%R.H.、20/64%R.H.、20/87%R.H.の順でそれぞれ3週間以上調湿し、試片の質量および寸法を測定して、平衡含水率と抗膨潤能(ASE)を算出した。

(2) (1)の超臨界処理と同条件で乾式および湿式による従来法の熱処理を行い、寸法安定性や耐湿性などの性能比較を行った。乾式処理では、内容積30リットルの減圧乾燥器に試片4本を入れ、乾燥器内の空気を窒素に置換してから加熱し、熱処理を行った。湿式処理では、水を入れた压力容器を所定温度で加熱し、生成した水蒸気を内容積27リットルの乾燥器に送り、乾燥器内を水蒸気で充填させてから試片4本を乾燥器に入れ、熱処理を行った。

(3) 超臨界法および従来法で熱処理した木材について、全反射型赤外吸収法(ATR-IR)による測定や木材成分分析を行い、両者を比較して反応機構の差異について検討した。予め20/64%R.H.で調湿したスギ心材試片(平均含水率:11%)を1時間熱処理した。処理温度は、220、240の2種類で行った。処理後、試片表層部および中心部について、ATR-IRによる測定を行った。また、試片表層部および中心部の2箇所から木粉を作成し、エタノール-ベンゼン混液で抽出後、ワイズ法(亜塩素酸塩法)、質量法、硫酸法を用いて木材主要構成成分の定量を行った。

(4) 20/57%R.H.の恒温恒湿室で調湿したスギ辺材試片(10mm(繊維方向)×20mm(半径方向)×20mm(接線方向)、平均含水率:11%)を超臨界法または従来法で熱処理した。処理温度は240、処理時間は1時間であった。そして、JIS K 1571 木材保存材の性能試験方法及び性能基準、4.2 防汚性能試験、4.2.1 室内試験、4.2.1.1 注入処理用 に準拠して室内強制腐朽試験を実施した。培養菌はオオウズラタケを使用し、腐朽性は抗菌操作前後の試験体の質量減少率で評価した。

## 4. 研究成果

(1) 超臨界法による熱処理を行った結果、処理温度が高く、前もって高湿度で調湿した試片ほど試片の質量減少率が大きくなる傾向が見られた(表1)。これは、温度が高く、試片内の水分量が多い試片ほど木材成分の分解反応が促進されているためと推測される。また、平衡含水率は、処理温度が高く、前もって高湿度で調湿した試片ほど低くなる傾向が見られた。例として、20/64%R.H.調湿試片を熱処理した後に各相対湿度で調湿したときの平衡含水率を図1に示すが、処理温度の上昇に伴い平衡含水率が低下している

のがわかる。これは木材成分の分解による水分吸着点の減少に因るものと推測される。さらに、熱処理試片の ASE を図 2 に示す。処理温度が高く、高湿度で調湿した試片ほど ASE は高くなり、個体間のバラツキも小さくなった。また、ASE は 220℃ 処理で最高約 70% に達した。

表 1 超臨界法で熱処理したときの質量減少率の平均値

処理温度	質量減少率 (%)		
	全乾	含水率 11%	含水率 17%
180	1.1	2.7	2.9
200	2.7	6.2	6.7
220	7.0	11.7	12.4

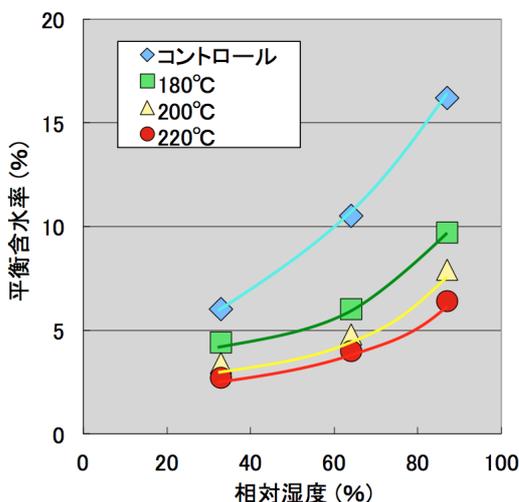


図 1 予め異なる相対湿度で調湿後熱処理した試片の吸着等温線

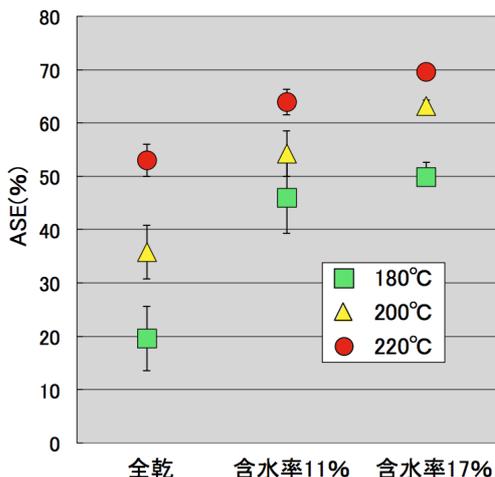


図 2 予め異なる相対湿度で調湿後熱処理した試片の ASE

(2) 超臨界法および従来法で熱処理した試片の質量減少率を表 2 に示す。いずれの処理法においても、処理温度が高く、処理時間の長い試片ほど質量減少率が大きくなる傾向が見られたが、乾式処理・湿式処理と比べ、超

臨界処理の方が高い質量減少率を示した。これは、超臨界処理の方が短時間で木材全体が加熱され、木材成分の分解反応が速やかに進行しているためと推測される。各相対湿度における平衡含水率について、高い質量減少率を示した処理温度 220℃ の試片と比較したところ、超臨界処理試片の平衡含水率は未処理試片の約 4 割程度に抑制されていたのに対し、乾式・湿式処理試片の平衡含水率は未処理試片の 5~6 割で、超臨界処理試片の方が高い耐湿性を示した。また、各処理試片の ASE を図 3 に示すが、超臨界処理試片の ASE は約 64% だったのに対し、乾式・湿式処理試片の ASE は約 40% であり、超臨界処理試片の方が高い寸法安定性を示した。これは、超臨界処理試片の方が木材成分の分解による水分吸着点の減少がより顕著に生じていることに起因するものと推測される。

表 2 各処理法で熱処理したときの質量減少率の平均値

処理温度	質量減少率 (%)		
	超臨界	乾式	湿式
180	2.7	0.9	1.1
200	6.2	2.2	2.6
220	11.7	6.0	7.8

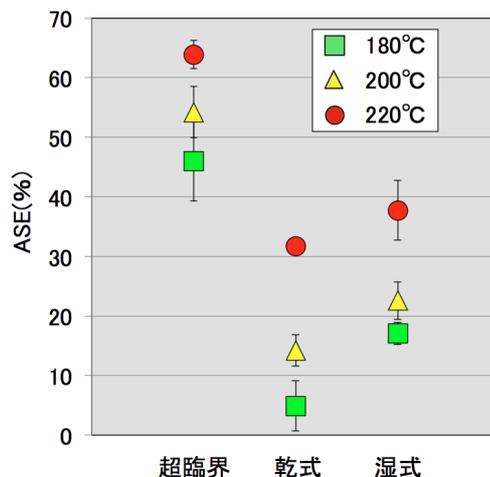


図 3 各処理法で熱処理した試片の ASE

(3) 240℃ で熱処理した試片の中心部を ATR-IR で測定した結果を図 4 に示す。超臨界二酸化炭素中で熱処理した試片では、 $1510\text{cm}^{-1}$  および  $1600\text{cm}^{-1}$  付近におけるベンゼン核の骨格振動に由来する吸収ピークが高くなる傾向が見られ、相対的に芳香族化合物の比率が増加している可能性が示された。次に、熱処理試片の中心部を成分分析した結果を図 5 に示す。乾式処理および湿式処理ではセルロースの比率はほとんど変わらず、ヘミセルロースがわずかに低下、リグニンおよび抽出成分がわずかに増加の傾向を示した。一方、超臨界処理ではセルロースおよびヘミセルロースの比率が大きく低下し、リグニンおよび抽出成分の比率が大きく増加した。この

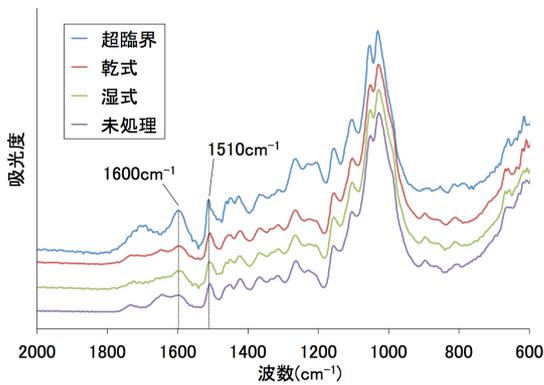


図4 熱処理試片(240 / 1時間)のATR-IRスペクトル

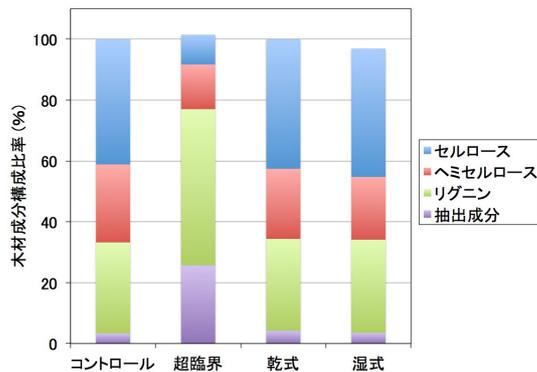


図5 熱処理試片(220 / 1時間)中心部の木材成分構成比率

ことから超臨界法による熱処理では短時間で試片中心部まで十分に熱が伝わり、セルロースおよびヘミセルロースの分解が進行しているものと推測される。また、超臨界法による熱処理試片の表層部では中心部に比べてセルロースおよびヘミセルロースの比率低下が顕著でなかったことから、中心部では木材中の水分(結合水)が留まりやすく、亜臨界水となってセルロースおよびヘミセルロースの分解を促進させた可能性が考えられる。

(4) 室内強制腐朽試験の結果を図6に示す。質量減少率の平均値は、コントロール: 57.7%、超臨界: 12.2%、湿式: 38.2%、乾式: 40.4%となり、同じ処理温度、処理時間

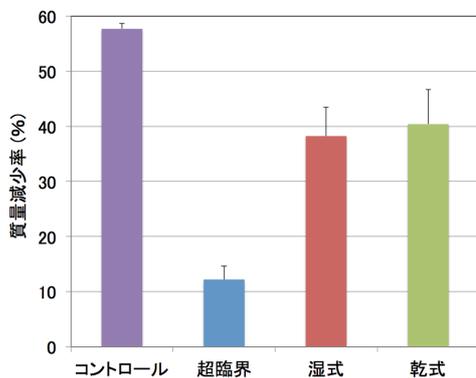


図6 オオズラタケによる腐朽で生じた質量減少率

で比較した場合、超臨界法で熱処理した試片が最も低い質量減少率を示した。超臨界法で得られた熱処理木材は短時間の熱処理でも平衡含水率が大幅に低下するため、従来法による熱処理木材と比較して高い耐朽性が得られたものと推測される。

(5) 以上の結果から、超臨界法を用いることで、短時間処理で寸法安定性や耐朽性に優れた熱処理木材を製造できる可能性が示された。また、その反応機構としては、木材に含まれる水分が亜臨界水状態となり、主として加水分解反応によってセルロース及びヘミセルロースの比率が大幅に低下して水分吸着点が減少したことによるものと推測された。

#### <引用文献>

松永正弘、松永浩史、桃原郁夫、大村和香子、松井宏昭、片岡厚、瀬戸山幸一、超臨界二酸化炭素を用いたスギ心材への木材保存剤注入、木材工業、62巻、2007、311-316

Masahiro Matsunaga, Yutaka Kataoka, Hiroshi Matsunaga, Hiroaki Matsui, A novel method of acetylation of wood using supercritical carbon dioxide, Journal of Wood Science, 56(4), 2010, 293-298

桃原郁夫、熱処理と耐久性、木材保存、31巻、2005、3-11

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

松永正弘、片岡厚、石川敦子、松永浩史、小林正彦、木口実、超臨界二酸化炭素中でアセチル化した木材の繊維方向における質量増加率の分布、木材工業、査読有、70巻、2015、106-111

松永正弘、瀬戸山幸一、片岡厚、松永浩史、藤原健、小林功、吉田貴紘、松井宏昭、超臨界二酸化炭素を用いた高含水率木材の高速脱水処理(第2報)-試片形状および処理条件が脱水挙動に及ぼす影響-、木材工業、査読有、67巻、2012、108-113

[学会発表](計7件)

松永正弘、片岡厚、松永浩史、石川敦子、小林正彦、木口実、超臨界流体中で熱処理した木材の主要構成成分分析、第65回日本木材学会大会、2015年3月18日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

Masahiro Matsunaga, Yutaka Kataoka, Atsuko Ishikawa, Hiroshi Matsunaga, Masahiko Kobayashi, Makoto Kiguchi,

Evaluation of heat-treated wood using supercritical carbon dioxide、International Symposium on Wood Science and Technology 2015 (IAWPS 2015)、2015年3月17日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

松永正弘、片岡厚、松永浩史、石川敦子、川元スミレ、小林正彦、木口実、松井宏昭、超臨界二酸化炭素を用いて熱処理した木材の寸法安定性評価、日本木材保存協会第30回年次大会、2014年5月27日、メルパルク東京(東京都港区)

松永正弘、片岡厚、松永浩史、石川敦子、川元スミレ、小林正彦、木口実、松井宏昭、超臨界法および従来法で熱処理した木材の構成成分比較、第64回日本木材学会大会、2014年3月14日、愛媛大学(愛媛県松山市)

松永正弘、片岡厚、木口実、川元スミレ、松永浩史、小林正彦、松井宏昭、超臨界処理法で熱処理した木材の従来法との性能比較、第63回日本木材学会大会、2013年3月27日、岩手大学(岩手県盛岡市)

松永正弘、超臨界CO<sub>2</sub>処理による木材の改質・高機能化、第42回木材の化学加工研究会シンポジウム、2012年10月25日、キャンパスプラザ京都(京都府京都市)

松永正弘、片岡厚、木口実、川元スミレ、松永浩史、小林正彦、松井宏昭、超臨界二酸化炭素中で行う木材の熱処理法の検討、第62回日本木材学会大会、2012年3月16日、北海道大学(北海道札幌市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：熱処理木材の製造方法  
発明者：松永正弘、木口実、片岡厚、松井宏昭  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2012-44979  
出願年月日：平成24年3月1日  
国内外の別：国内

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：

取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松永 正弘 (MATSUNAGA, Masahiro)  
森林総合研究所・木材改質研究領域・主任  
研究員  
研究者番号：70353860

### (2) 研究分担者

片岡 厚 (KATAOKA, Yutaka)  
森林総合研究所・木材改質研究領域・室長  
研究者番号：80353639

木口 実 (KIGUCHI, Makoto)  
森林総合研究所・研究コーディネーター・  
木質バイオマス利用担当  
研究者番号：50353660

松井 宏昭 (MATSUI, Hiroaki)  
森林総合研究所・木材改質研究領域・領域  
長  
研究者番号：90353854

(平成26年3月31日退職のため研究分担者から消除)