

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25450242

研究課題名(和文) LVSEMを使った4次元可視化技術による木材劣化機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of wood degradation mechanism by 4 dimensional visualization technology using LVSEM

研究代表者

松村 順司 (Matsumura, Junji)

九州大学・農学研究院・教授

研究者番号：70243946

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：木材をエクステリア材として利用する際に生じる劣化の挙動をアーティファクトの影響なく、細胞レベルで経時的に可視化する方法として、試料をコーティングすることなく観察可能な低真空走査電子顕微鏡(LVSEM)の利点に着目し、最適観察条件を確立して以下の成果が得られた。

スギ、センダン、ユリノキ、チャンチン、ハンノキ、チャンチンモドキを対象に、屋外暴露、促進耐候性試験を実施し、立体的な劣化の発生挙動を経時的に細胞レベルで可視化することに成功した。また、フェノール樹脂、シリコンゴムエマルジョン、銅・アゾール系保存剤で処理したもの、重合性イオン液体で処理したものの劣化挙動を可視化した。

研究成果の概要(英文)：As a method of visualizing degradation behavior occurring when wood is used as an exterior material with the passage of time at the cell level without influence of artifact, the advantage of low vacuum scanning electron microscope (LVSEM) without coating sample Focusing attention, the optimum observation condition was established and the following results were obtained.

We conducted outdoor exposure and accelerated weather resistance test and succeeded in visualizing the occurrence behavior of steric deterioration over time at the cell level. In addition, the degradation behavior of phenolic resin, silicone rubber emulsion, treated with copper / azole type preservative, and treated with polymerizable ionic liquid was visualized.

Species used are Cryptomeria japonica, Liliodendron turipifera, Alnus japonica, Melia azedarach, Toona sinensis, Choreopondias axillaris, Firmiana simplex.

研究分野：木質理学

キーワード：weathering LVSEM microcrack macrocrack visualization 耐候性 可視化 エクステリア

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素を吸収する森林の地球温暖化防止に果たす役割が期待されているが、日本では国産材の利用促進が進められているものの、高齢級林は増え続けており、炭素固定能を低下させる傾向にある。主要な国産材であるスギの需要を拡大していくには、用途に合った信頼性の高い材料を供給していく必要がある。その1つにエクステリア材があると考えている。木材を屋外(非接地)で利用する上での問題は、木材表面から徐々に進行する気象劣化や生物劣化といった所謂“劣化”であり、これを防止するために様々な耐候化・耐久化処理に関する研究・開発<sup>1)</sup>が行われている。しかし、その効果には樹種特性は勿論のこと、同じ樹種であっても樹幹内の木材性質の違いによりバラツキが生じるため、このことがエクステリア材の性能の信頼性を低下させる一因となる。すなわち、効果的な処理法が開発されても木材表面から進行する劣化の挙動には差異があるため、耐用年数に差が生じ、簡便なメンテナンスを提供しづらいという現状がある。このようなことから暴露期間と木材のマクロな形態変化との関係、木材劣化に及ぼす紫外線や水分等の影響が検討され、欠点低減に向けた処理法の開発が行われている。これら既存の研究の多くは、暴露試験に伴う木材表面のマクロな変化を外観的特徴と関連づけて検討し、結果として木材表面に現れる欠点を最小限にするための処理法を提案している。しかし、「実際に細胞の劣化がどのように進行し、厚さ方向にどのように伝播していくのか?どの段階で許容範囲を超えるのか?その時の外観的特徴は?」という本質的な問いには答えがない。一方、新しい顕微鏡技術の発達は上記のような物理挙動を正確に捉えるツールとして重要度が増している。申請者らは既に共焦点レーザー顕微鏡を使って収縮挙動やマイクロクラック発生挙動(業績 11, 14, 15)を同一視野で経時観察する手法を開発した。また、LVSEM-EDXA(低真空走査電子顕微鏡-エネルギー分散形 X 線分析装置)法を使って、保存処理材からの溶脱に伴う薬剤の再分布を同一視野で経時的にその場観察することに成功した。

## 2. 研究の目的

本研究では、試料をコーティングすることなく観察可能な LVSEM の利点に着目し、木材の劣化挙動を経時観察するための最適条件を確立すれば、暴露期間中の木材の劣化挙動の一部始終を同一視野で経時的に細胞レベルで詳細に可視化できるのでは?と考え、既存の研究とは異なるアプローチで木材の劣化機構の解明を試みる。

本研究の目的は、暴露下の木材が劣化する過程において、同一視野で経時的に細胞レベルで劣化挙動を解析するための実験系を進展させ、木材の劣化機構を解明することであ

る。具体的には次の3つを行う。

(1) LVSEM 法による木材劣化挙動のその場観察系の確立:木材の劣化に伴う木材細胞の形態変化をアーティファクトの影響なく、経時的に同一視野で行うため、より最適な LVSEM の観察条件を確立する。

(2) 屋外暴露による木材劣化挙動の可視化:屋外暴露された木材の劣化挙動を LVSEM を使って同一試験片、同一視野で経時観察する。画像は暴露前に取得、暴露後は定期的に取り得し、暴露観察暴露を繰り返す。暴露期間は長期(1年)と短期を設定した。これにより劣化挙動の一部始終が明らかになる。

(3) 促進耐候性試験による木材劣化挙動の可視化:屋外暴露試験地の全天日射量と紫外線量を参考に、促進耐候性試験のスケジュールを決定し、劣化挙動を解析して暴露試験の結果の解釈に役立てるとともに、迅速な耐候化・耐久化処理効果の評価法を提案する。なお、促進耐候性試験は連携研究者の所属機関に設置されているものを使用する。

## 3. 研究の方法

### (1) 木材劣化挙動のその場観察系の確立

LVSEM を使って、木材の劣化に伴う木材細胞の形態変化をアーティファクトの影響なく、経時的に同一視野で行うために、より最適な観察条件の確立を行った。試験片サイズは暴露面(観察面)15×15mm、厚さ10mmで、暴露面(観察面)は横断面、放射断面、接線断面の3断面である。

### (2) 試験片の耐候化・耐久化処理

木材の劣化機構を検討するため、無処理材に加えて、耐候性・耐久性向上に使用される下記の3つの処理を行い、比較・検討した。フェノール樹脂、シリコンゴムエマルジョン、銅・アゾール化合物系保存剤。これらの処理は所定の処方に従って、研究室内で注入およびディッピング処理した。

また、重合性イオン液体が木材の耐候性能へ効果があるか否かも検討した。

### (3) 屋外暴露試験

九州大学構内に屋外暴露試験地を設定した。暴露前の初期画像を LVSEM で取得した後、一定期間非接地で水平暴露し、その後 LVSEM で同一試験片、同一視野の画像を取得した。この操作を定期的に繰り返した。短期暴露試験では、1週間後、2週間後、4週間後を1セットにし、目視でわからない初期劣化挙動の観察を行った。長期暴露試験では、1年を目安に経時的な変化を観察した。

### (4) 促進耐候性試験

暴露試験地である福岡市の全天日射量と紫外線量を参考に、促進耐候性試験のスケジュールを決定した。試験の実施にあたっては連携研究者の協力の下、行われた。また、LVSEM による観察は、促進耐候性試験前、試

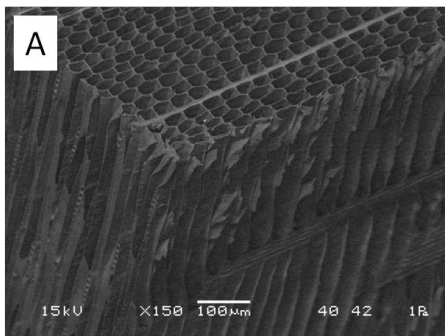
験を開始してから15時間後、30時間後、60時間後に行われた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 屋外暴露されたスギ心・辺材の劣化

屋外暴露前、1週間後、2週間後、4週間後および41週間後における微視的劣化を同一視野・細胞レベルで可視化した結果、辺材では1週間後に肉眼で割れは観察されないものの、有縁壁孔、分野壁孔にマイクロクラックが発生し、中にはマイクロクラック同士が結合すること、早材仮道管、晩材仮道管ともに薄壁化が生じること、2週間後も肉眼で割れは認められないものの、再表層のマイクロクラックの結合がさらに進行し、二層目にもマイクロクラックが発生すること、仮道管の薄壁化、および細胞間層の浸食が進行すること、4週間後には最表層の仮道管細胞壁はすべて消失するが、肉眼では割れは観察されないことが明らかになり、肉眼レベルの変化と解剖学的変化のギャップが明らかになった。

心材では、暴露後1週間経っても多くの仮道管が健全な状態であるが、仮道管の薄壁化と細胞間層の浸食は生じていること、2週間後では一部の仮道管で生じていた壁孔のクラックは成長し、中には最表層の仮道管壁が崩壊し始めるものもあること、肉眼的な変化は認められないこと、4週間後では、肉眼的な変化は認められないが、最表層の仮道管壁の消失、仮道管の薄壁化と細胞間層の浸食は進行することが明らかになった。辺材と心材ともに肉眼的には変化しないが、解剖学的には変化があるものの、心材の劣化は抑制されることが明らかになった。



暴露前（スギ辺材）



暴露8週間後（Aと同じ試験片）

シリコン系撥水剤を処理した辺材では、1週間後に有縁壁孔を起点にマイクロクラックが発生し、仮道管壁の薄壁化が生じるが、マイクロクラックが生じない有縁壁孔もあり、処理の効果は認められた。

CUAZ処理した辺材では、仮道管の薄壁化が生じるものの進行は遅く、8週間後にマイクロクラックが全体的に生じた。

フェノール樹脂処理した辺材では、1週間後に一部の放射組織に亀裂が生じるのみであり、2週間後に仮道管の薄壁化が生じ、4週間後、8週間後と徐々に進行した。処理材の中では最もマイクロクラックや薄壁化を防いだ。

##### (2) 屋外暴露されたチーク心材の劣化

耐候性が高いとされるチークの心材を屋外暴露し、肉眼的、解剖学的な劣化を追跡観察した。暴露後1週間で木部繊維の薄壁化が生じたが、目立つものではなかった。2週間後には薄壁化は進行し、一部の放射柔細胞にマイクロクラックが生じた。4週間後には更に薄壁化とマイクロクラックが進行し、隣接する道管にもマイクロクラックが生じ始め、道管壁が剥離する様子も捉えられた。しかし、8週間後に劣化が加速されることはなかった。まとめると、木材3断面の各段面で木部繊維・道管の薄壁化、細胞間層の浸食、木部繊維・道管・放射組織のマイクロクラックが発生した。立体的な割れは観察されるものの、頻度は低く、最もアクションの大きな劣化は、道管壁の亀裂や、道管とその周囲の組織間に生じる亀裂であった。

##### (3) 耐候化処理剤としての重合性イオンの液体の可能性

スギ辺材に重合性イオン液体（1-ブチル-3-ビニルイミダゾリウム アイオダイド）を注入し、溶脱性、最適濃度を検討するとともに、促進耐候性試験とLVSEM法を組み合わせ、同一視野での初期劣化の経時変化を検討した。その結果、まず未重合のものは溶脱するが、重合しているものは木材内に留まること、耐候性と溶脱性の観点から最適濃度は50%付近であることが明らかになった。

促進耐候性試験によるスギ辺材の劣化の進行は、30時間後に仮道管の薄壁化、仮道管放射壁の有縁壁孔を起点とする亀裂が生じた。60時間後には表層から2層目、3層目にも亀裂が生じ、成長輪界に沿って亀裂が進行した。一方、重合性イオン液体処理を行った場合、30時間後、放射断面の一部の仮道管壁の表層に亀裂が生じるものの全体的に劣化している様子はなかった。60時間後では劣化の進行はあるもののその程度は目立つものではなかった。

重合性イオン液体（1-ブチル-3-ビニルイミダゾリウム アイオダイド）の耐候性能を評価した結果、耐候性能、溶脱量の観点から濃度50%が最適であり、解剖学的初期劣化

を遅らせることが明らかになった。

#### (4) 国産広葉樹材の耐候性

ユリノキ辺材，チャンチンモドキ辺材，アオギリ辺材，ハンノキ心材，センダン心材，チャンチン心材を対象に，60時間の促進耐候性試験を実施し，試験前後を比較し，耐候性を評価した。

ユリノキ：道管要素・木部繊維・放射柔細胞の薄壁化，細胞間層の浸食，道管相互壁孔の拡大，木部繊維の側壁にらせん状の割れが観察されたが，マイクロクラックが生じ，最表層の細胞壁が消失する様子が捉えられた。

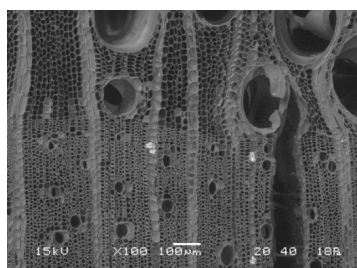
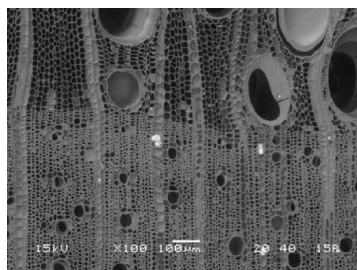
チャンチンモドキ：細胞壁の薄壁化は見られるものの，細胞間層の浸食やマイクロクラックはあまり生じておらず，放射柔細胞の最表層の消失が見られるくらいであるため，素材の耐候性は高いと考えられる。

アオギリ：軸方向柔組織間の分離が生じ，放射柔細胞にマイクロクラックが発生，それらが結合する傾向にあった。木部繊維薄壁化も生じていた。

ハンノキ：全体的に細胞壁の薄壁化が生じた。木部繊維と放射柔組織間の分離が目立った。木部繊維の細胞壁にはらせん状のクラックが発生した。細胞間層の浸食も見られた。

センダン：細胞壁の薄壁化が生じた。放射柔細胞間で分離する傾向を認めた。木部繊維にらせん状のマイクロクラックが生じた。クラックがつながることにより，最表層の細胞壁の消失が観察された。道管相互壁孔に沿ったマイクロクラックも観察された。

チャンチン：細胞壁の薄壁化が見られるが，道管の劣化は目立たなかった。木部繊維の細胞壁にはらせん状の亀裂が生じており，これが連なって大きなマイクロクラックが形成されている。軸方向柔細胞には薄壁化は生じるが，クラックに発展する様子は見られなかった。



#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)準備中

〔学会発表〕(計 6 件)

・促進耐候下における国産広葉樹材の細胞劣化挙動の観察．松永菜々子、片岡厚、内倉清隆、松村順司．日本木材学会大会 2017

・耐候処理材における細胞劣化挙動の可視化．山城郁乃、松村順司．日本木材保存協会 2014

・イオン液体で処理した木材の耐候性能(2)

イオン液体濃度と初期劣化との関係．松田美佳子、片岡厚、津田哲哉、清野智史、桑畑進、阪上宏樹、松村順司．日本木材保存協会 2014

・イオン液体で処理した木材の耐候性能(1)

イオン液体濃度と初期劣化との関係．松田美佳子、片岡厚、津田哲哉、清野智史、桑畑進、阪上宏樹、松村順司．日本木材学会．2014

・耐候処理を施した木材表面の劣化挙動の可視化．山城郁乃、松永浩史、片岡厚、木口実、松村順司．日本木材学会．2014

・屋外暴露下における木材細胞劣化挙動の可視化．山城郁乃、松永浩史、片岡厚、木口実、松村順司．日本木材学会九州支部．2013

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

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

松村 順司 (MATSUMURA Junji)

九州大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：70243946

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

片岡 厚 (KATAOKA Yutaka)

森林総合研究所・木材改質領域・機能化研究

研究室長

研究者番号：80353639

##### (4) 研究協力者

( )