

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19（共通）

科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14539

研究課題名（和文）放射線を利用した高耐久性改質木材の開発

研究課題名（英文）Development of a modified wood with decay resistance using gamma radiation

研究代表者

阪上 宏樹（Sakagami, Hiroki）

九州大学・農学研究院・助教

研究者番号：40604822

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では長期間利用可能な高耐朽性改質木材を開発する事を目的に、イオン液体 [BuVylm]I の最適な処理方法を検討した。本課題では異なる濃度に希釈した [BuVylm]I で処理した木材の薬液の溶脱性と腐朽抑制効果、および架橋剤 TMPTA を [BuVylm]I に添加して木材に処理した際の同性能を評価し、最適処理条件を検討した。その結果、10%濃度の [BuVylm]I を純水のみに希釈した条件では質量減少率は基準値の3%以下だった。濃度30%の [BuVylm]I と3%の TMPTA を E:W=50:50 の溶媒で希釈した薬液で質量減少率は基準値の3%以下だった。

研究成果の概要（英文）：An ionic liquid, 1-butyl-3-vinylimidazolium iodide ([BuVylm]I), was synthesized, and leaching and decay resistance after polymerization within wood were studied. Treated wood specimens of *Cryptomeria japonica* with 10% and 30% concentration of [BuVylm]I were evaluated with leaching tests for 10 times of wash with distilled water and dry and decay resistance for 12 weeks with brown rot fungi *Fomitopsis palustris*. The efficiency of a crosslinking agent TMPTA was also evaluated. The decay test of these specimens showed that the mass loss of wood specimens treated with 10% concentration of [BuVylm]I diluted with distilled water was less than 3%. The mass loss of specimens treated with 30% concentration of [BuVylm]I with 3% of TMPTA and mixed liquids with water and ethanol (1:1) was also below 3% of mass loss. From these result, it was found that the treated wood specimens with 10% of [BuVylm]I had the potential for decay resistance.

研究分野：木質科学

キーワード：放射線 ナノ材料 木材 イオン液体 防腐 保存 高分子

1. 研究開始当初の背景

森林資源から得られる木材は色や質感が好まれるだけではなく、CO₂を炭素として固定し、低エネルギーで生産可能かつ再利用可能なサステナブル資源として注目されている。しかし木材は生物材料がゆえ、変形する、割れる、腐る、燃えるといった短所が存在する。木材の長所を活かしつつ、短所を克服するため、様々な機能を付与した木質材料が開発されている。

最も安価で高い防腐性能を有する防腐剤として銅系薬剤が世界中で広く利用されているが、CCA(Chromated Copper Arsenate)等の防腐効果の高い薬剤は環境に与える負荷が大きいとして使用が禁止され、より環境に優しい薬剤の開発が行われている。しかし、銅イオンを含む薬剤は青変や屋外利用における薬液の溶脱による性能低下が懸念される。

環境負荷が小さく、高い性能を有する樹脂を用いた処理方法も古くから開発されている。1960年代に開発されたWPCと呼ばれる木材は、寸法安定性および薬剤の定着性の良さを目的として、フェノールやビニルモノマー等の樹脂を木材へ注入後、放射線等の照射によって重合処理された木材とプラスチックのハイブリッド木材(Wood Polymer Combination)だったが、戦後の日本では放射線の使用が忌諱され、処理の簡便さとコスト面から熱重合させた木粉 + プラスチック(Wood Plastic Composites)が広く普及している。

長期間性能を維持するためには木材の細胞壁中に薬液を定着させる必要がある。分子量3000以上のPEG(ポリエチレングリコール)は細胞壁にあまり入らないと報告されており、分子量の小さな薬剤が適していると考えられている。しかしその反面で、低分子量の薬剤は降雨等によって容易に溶脱してしまうことが懸念され、浸潤後に細胞壁構成成分と結合できる薬剤、もしくは細胞壁内で固着できる処理法の開発が必要である。

我々は新しい防腐剤の開発を検討するため、不揮発性を有するイオン液体のユニークな性能に着目し、重合性および防腐性能を付与した 1-butyl-3-vinylimidazolium iodide [BuVylm]I を開発した。

イオン液体は常温・液体でイオンのみからなる揮発しない液体である。本研究で使用するイオン液体[BuVylm]Iは分子量300以下のモノマーとヨウ素から構成され、木材細胞壁へ注入後、γ線照射によるラジカル重合によりポリマー化することで溶脱を防止することができる(図1)。

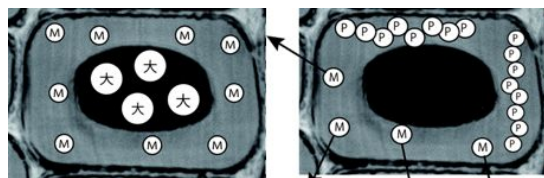


図1. 細胞壁への浸透の条件(左)と雨による溶脱(右)
M:モノマー、P:ポリマー、大:分子量が大きい分子

[BuVylm]I 処理の特徴として、低分子の薬液を木材に注入し、放射線(γ線)を照射するのみで誘起された特殊反応場によって同時に多機能を付与し、木材の欠点を180°転換した高性能木材を生産できることである。γ線の透過能により、大断面を有する木材深部もムラ無く処理することが可能となるうえ、従来重合に行われていた高温処理によるエネルギーコストを削減し、持続可能な木材をベースとして環境にやさしいプロセスで究極のエコマテリアルを創製することが期待できる。WPC等の樹脂処理木材も同様のメカニズムを利用して物理的性能を向上させているが、[BuVylm]Iはイミダゾール由来のカビ類、およびヨウ素による腐朽菌の成育を阻害するため、強度性能の向上に加えて耐朽性能の向上が期待できる。

これまでの研究では、このイオン液体を木材小片に処理すると、木材内部に高分子化した[BuVylm]Iらしき物質が細胞内腔に充填されていること、JIS K 1571を参考に木材腐朽菌オオウズラタケを使用した3ヶ月間の腐朽試験で高い防腐効果を有する事がわかった。一方で、このイオン液体の原液は粘性が高いため処理性が悪く、コスト面を考慮しても低濃度に希釈することが望ましい。そこで、低濃度に希釈した[BuVylm]Iを用いてオオウズラタケの成長特性を検討したところ、低濃度の[BuVylm]Iでも寒天培地および液体培地中の微生物の成育を阻害することがわかった。

2. 研究の目的

本研究では長期間利用可能な高耐朽性改質木材を開発する事を目的に、これまでの研究で開発したイオン液体[BuVylm]Iの最適な処理方法を検討した。本課題では異なる濃度に希釈した[BuVylm]Iで処理した木材の薬液の溶脱性と腐朽抑制効果、および架橋剤TMPTAを[BuVylm]Iに添加して木材に処理した際の同性能を評価し、最適処理条件を検討した。

3. 研究の方法

供試木は九州大学福岡演習林で伐採したスギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)とし、胸高部付近の丸太の辺材部から断面2×2cmの5本の棒状試験片を切り出した。室内で2年以上自然乾燥したこれらの棒状試験片を繊維方向に連続して2cm間隔で切り出した無欠点二方柱試験片を試験体とした。気乾状態の試験片の質量と寸法、60℃で48時間乾燥した際の質量、60℃・7mmHgの低真空下で48時間減圧乾燥した際の質量を測定した。60℃で48時間乾燥した際の質量は後に算出する質量増加率(WPG)の基準とした。

本研究で使用した[BuVylm]Iは、1-vinylimidazole(東京化成工業(株))と1-iodobutane(東京化成工業(株))を70℃で合成した。架橋剤はTrimethylolpropane triacrylate(TMPTA、和光純薬工業(株))を使用し、購入した架橋剤をそのまま使用し

た。TMPTA は疎水性のため、エタノールと水の混合溶媒で希釈して使用した。

本研究で実施した [BuVylm]I と TMPTA の濃度、およびそれらの溶媒に用いたエタノールと水の混合比を表 1 に示す。[BuVylm]I、TMPTA、エタノールと純水の混合比の条件は計 24 条件とし、それぞれの条件において繰り返し数は N=5 とした。この繰り返し試験片は 5 本の棒状試験片からそれぞれ一つずつ採取したものをを用いた。

表 1 [BuVylm]I および TMPTA の濃度条件および溶媒の混合比

[BuVylm]I	TMPTA	エタノール:水
10%	0%	0:100
		25:75
		50:50
		100:0
	1%	0:100
		25:75
		50:50
		100:0
	2%	0:100
		25:75
		50:50
		100:0
	3%	0:100
		25:75
		50:50
		100:0
30%	0%	0:100
		25:75
		50:50
		100:0
	1%	0:100
		25:75
		50:50
		100:0
	2%	0:100
		25:75
		50:50
		100:0
	3%	0:100
		25:75
		50:50
		100:0

試験片への薬剤の注入は、溶媒中に試験片を浸漬させて室温中で減圧と常圧を繰り返し、減圧時に気泡が出なくなるまで行った。注入前後の質量を測定し、体積あたりの注入量を測定した。

[BuVylm]I モノマーは 100 前後の温度では重合しないため、100kGy の ^{60}Co の γ 線照射によって重合させた。

処理木材の耐候操作および耐朽性試験は JIS K 1571-2010「木材保存剤—性能基準及びその試験方法」を参考に行った。はじめに、薬剤の溶脱試験を行うため、試験片の体積の

10 倍の蒸留水中に処理材を入れ、マグネチックスターラーを用いて約 8 時間水洗した後、60 の乾燥機内で 16 時間乾燥を行い、これらの操作を計 10 サイクル行った。各サイクル後の乾燥重量を測定し、処理前の 60 乾燥質量を基準とした質量増加率 (WPG) を算出した。10 サイクル終了後も試験片を 60 で 48 時間乾燥し、同様に WPG を算出した。

質量増加率 (WPG) = ((各段階での乾燥質量) - (処理前の乾燥質量)) / ((処理前の乾燥質量)) $\times 100$ (%)

溶脱試験後の試験片内部に残留する薬剤を調査するため SEM-EDX を用いて元素分析を行った。

次にこれらの試験片を用いて耐朽性試験を行った。溶脱試験後の試験片を殺菌した後、褐色腐朽菌オオウズラタケ (*Fomitopsis palustris* (Berk. et Curt.) Gilbn. & Ryv. FFPRI 0507) を供試菌として JIS K 1571-2010 を参考に 3 ヶ月間の腐朽試験を行った。腐朽試験前後の試験片の乾燥質量を測定し、質量減少率を算出した。

質量減少率 = ((腐朽試験前の乾燥質量) - (腐朽試験後の乾燥質量)) / (腐朽試験前の乾燥質量) $\times 100$ (%)

4. 研究成果

溶脱試験の結果、溶媒注入後の WPG は、[BuVylm]I 濃度に比例して増加したが、[BuVylm]I 濃度が 10%、30%のいずれの条件でも、溶脱試験のサイクル数が増加するに従って木材中の [BuVylm]I が溶脱し、WPG が低下した。

TMPTA を添加しない場合、[BuVylm]I 濃度が 10% の場合は溶媒が E:W (エタノール:水)=100:0 の条件で、30% の場合は溶媒が E:W=25:75 の条件で 10 サイクルの溶脱試験後の WPG が最も大きかった。

TMPTA を添加した場合では、いずれの混合比でも TMPTA 濃度の増加に伴い 10 サイクルの溶脱試験後の WPG が増加した。また、溶媒に用いるエタノールの割合が増加すると WPG が増加した。E:W=50:50 の混合溶媒で最も WPG が大きく、[BuVylm]I 濃度が 30%、TMPTA の濃度が 3% の条件では、10 サイクルの溶脱試験後の WPG は 7.25% だった。TMPTA 3% のみ添加した条件では 10 サイクルの溶脱試験後の WPG が 3.41% だったため、TMPTA と [BuVylm]I の双方が残存していることがわかった。[BuVylm]I 濃度 10%、TMPTA 0%、E:W=0:100 の条件で処理し、溶脱試験を行った試験片内部を SEM-EDX 分析した結果、ヨウ素が検出されたことから、[BuVylm]I のヨウ素が耐朽性に寄与したと考えられる。

これらの試験片を用いて腐朽試験を行った結果、TMPTA を添加しなかった溶媒で処理した試験片では、溶媒中に含まれる水の割合が増加するとともに質量減少率が減少した。

10%濃度の[BuVylm]I を純水のみ希釈した条件で全ての試験片において基準値の 3%以下だったため高い耐朽性を有することがわかった。質量減少率の高い試験片は、先の溶脱試験の WPG が低く、[BuVylm]I が溶脱したことが原因と考えられる。

TMPTA を添加した溶媒で処理した試験片では、TMPTA の濃度が増加するに従って質量減少率が減少し、溶脱試験の結果から残存した[BuVylm]I が腐朽を抑制したと考えられる。溶脱試験で最も溶媒が残存した濃度 30%の[BuVylm]I と3%の TMPTA を E:W=50:50 の溶媒で希釈した薬液で処理した木材では、すべての試験片で質量減少率は基準値の 3%以下だったため、TMPTA が[BuVylm]I の溶脱を抑制し、耐朽性が向上したためと考えられる。

本研究の結果、TMPTA を使用しなくても、10%濃度の[BuVylm]I で耐朽性能を有することが分かった。TMPTA を添加するとより多くの[BuVylm]I が木材中に残存し、更なる耐朽性向上が期待できることが分かった。

5. 主な発表論文

(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 1 件)

Decay Resistance of Polymerized Ionic Liquid-modified Woods (2018) Hiroki Sakagami, Saki Higurashi, Tetsuya Tsuda, Satoshi Seino, Susumu Kuwabata, Bioresources, 査読有, 13(3), 5702-5710.

〔学会発表〕(計 2 件)

二上順太, 阪上宏樹, 藤本登留, 中尾哲也, 清野智史, 津田哲哉, 桑畑進. イオン液体で処理した木材の耐朽性能(III)-架橋剤の添加が耐久性能に与える効果-. 第 67 回日本木材学会大会(福岡) 2017.

Hiroki SAKAGAMI, Yuki MIYAHARA, Tetsuya TSUDA, Susumu KUWABATA. 13th IFRO Wood drying conference. Istanbul, Turkey, 2017.

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

阪上 宏樹 (SAKAGAMI, Hiroki)
九州大学・大学院農学研究院
研究者番号：40604822

(2)研究分担者

津田 哲哉 (TSUDA, Tetsuya)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90527235

清野智史 (SEINO, Satoshi)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授