

令和元年6月19日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K07520

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素を用いた無臭アセチル化木材の創製

研究課題名(英文) The invention of odorless acetylated wood using supercritical carbon dioxide

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：アセチル化木材は優れた寸法安定性や耐朽性を有している。しかし、アセチル化木材から放散される酢酸臭が課題の一つとなっている。本課題では、超臨界二酸化炭素を用いてアセチル化木材から放散される無水酢酸量を低減させる方法を検討した。超臨界二酸化炭素中でスギ心材試片をアセチル化後、ただちに試片を別の反応容器に移し、新しい超臨界二酸化炭素で試片中に残留している無水酢酸を抽出除去した。その結果、40 /10MPaの超臨界二酸化炭素を用いることで、無水酢酸放散量を効果的に低減できることが示された。また、低減処理を繰り返すことで無水酢酸放散量をさらに抑制でき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

木質材料を対象とした超臨界二酸化炭素処理技術の研究は粉碎された木材を対象としていることが多く、木材そのものに適用している例は少ない。そのため、本研究の成果はアセチル化処理だけでなく、他の木材改質処理や化学加工処理へ適用される重要なデータとなり、学術的に大きな意味がある。また、従来のアセチル化木材で問題となっていた酢酸臭が本手法によって改善されることによって、木材改質法として優れているアセチル化処理の利用拡大が期待される。しかも、超臨界法は従来法と比較して処理時間の短縮と薬品使用量の削減が可能であり、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)：Acetylated wood has desired properties such as high dimensional stability and increased resistance to biodegradation. However, the odor of acetic acid emitted from acetylated wood is one of the problems. This study investigated a method to reduce the amount of acetic anhydride emitted from acetylated wood using supercritical carbon dioxide. Sugi heartwood specimens were acetylated in supercritical carbon dioxide. The specimens were then immediately transferred to another reaction vessel and extracted with fresh supercritical carbon dioxide to remove acetic anhydride remaining in the specimens. As a result, it was shown that the amount of acetic anhydride emissions were effectively reduced using supercritical carbon dioxide at 40 /10 MPa. Moreover, it was cleared that the amount of acetic anhydride emissions were further suppressed by repeating the treatment.

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 アセチル化 無水酢酸 VOC におい

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) 木材は、その温かな肌触りや美しい木目で人に安らぎを与える素材として住生活空間に使用されてきた。しかし、水や湿気によって寸法変化が生じたり、腐る・シロアリの被害を受けるなどの欠点もある。そこで、木材には通常何らかの化学改質を施すことにより、上述の欠点を回避して使用されている。その中でも特にアセチル化処理は優れた改質法として一部実用化も進められている。アセチル化処理は、木材中の水酸基をアセチル基に置換することで、木材あるいはパーティクルボードなどの木質材料の水分に対する寸法安定性や防霉・防蟻性を高め、湿度変動時に生じる木材の強度的性質やレオロジー的性質の変動も抑制可能である。

(2) アセチル化処理が非常に有効な改質法であることは広く認知されている。しかし、アセチル化木材中に残留する未反応試薬や酸化によって脱離したアセチル基由来の酢酸臭が、特に屋内利用における問題点となっている。造膜型の塗装などによって放散を抑え、臭いを軽減することは可能であるが、その場合、見た目の木材感は失われてしまう。

2. 研究の目的

(1) “超臨界二酸化炭素”（臨界温度：31.0℃、臨界圧力：7.4MPa）は、食品や香料、繊維染色の分野では既に実用化され、大規模な商用プラントが国内外で数多く稼働している新技術である。我々はこれまで、超臨界二酸化炭素について木材改質処理技術への適用を試みてきた。その結果、スギ心材の水浸透性を大幅に向上できることや、スギ材の中心部まで木材保存剤を注入できること、耐湿性や寸法安定性に優れた熱処理木材が製造できることなどを明らかにしてきた。これは、液体並みの高い密度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、木材中の浸透阻害成分を効果的に除去し、また、木材の中心部まで素早く到達していることを意味しており、超臨界二酸化炭素処理が木材にも十分有効であることがこれまでわかっている。

(2) これらの研究成果から、我々は超臨界二酸化炭素処理が木材の化学改質にも適用可能であると考え、超臨界二酸化炭素を用いた木材のアセチル化処理について研究を進めてきた。その結果、3-4時間の処理で寸法安定性を示す抗膨潤能（ASE）が75-80%に達した。これは、水分に対する寸法変化が5分の1近くまで抑制されたことを意味しており、従来法と比較してごく少量の薬品使用量で、極めて短時間の処理で同等以上の高い寸法安定性が得られることが明らかとなった。

(3) 以上のことから、超臨界二酸化炭素を用いたアセチル化処理は、処理時間の短縮と薬品使用量の削減が可能であり、処理コストの大幅な削減が期待される。さらに、超臨界二酸化炭素は抽出溶媒として食品や香料の分野で実用化されており、アセチル化木材特有の酢酸臭を超臨界二酸化炭素によって取り除くことも可能であると考えられる。そこで本研究では、アセチル化処理した木材に対して、様々な条件（温度・圧力・抽出時間など）の超臨界二酸化炭素で抽出処理を行い、抽出後に無水酢酸の放散量を測定した。そして、得られた結果に基づいて超臨界二酸化炭素を用いた酢酸臭低減化処理の最適化を図り、木材のアセチル化から酢酸臭の除去まで、一連の処理を超臨界二酸化炭素中で行う方法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 【処理条件の最適化】無水酢酸の放散量低減に適した処理条件の探索を行った。寸法が100mm (L) × 20mm (R) × 20mm (T) のスギ心材試片をエタノールとベンゼンを容積比 1:2 で混合した溶媒で8時間、熱水で8時間抽出した後、液相中または気相中で120℃/8時間のアセチル化処理を行った。処理後、試片を一晩ドラフト内で放置した後に無水酢酸放散量測定試験に供した。試片をスマートバッグに入れて2.0ℓの空気を注入し、40℃で15分間加熱して、スマートバッグ中の空気1.8ℓをアルデヒド捕集装置（DNPHカートリッジ）に吸着させた。そして、カートリッジを80℃で5時間加熱した後、5.0mlのアセトニトリルでカルボン酸のDNPH誘導体を溶出して高速液体クロマトグラフィ（HPLC）で分析し、低減処理前の無水酢酸放散量を測定した。続いて、試片を超臨界二酸化炭素中で処理し、無水酢酸の放散量低減を試みた。処理方法は、超臨界二酸化炭素を反応容器に充填して密閉処理するバッチ式と、超臨界二酸化炭素を反応容器に常に送り続ける流通式（送液速度：5、10ml/min）、処理温度は40、60、80、100℃、処理圧力は10、30MPa、処理時間は1、6、24時間で実施した。低減処理後、試片を一晩ドラフト内で放置してから無水酢酸放散量を測定し、処理前後の放散量を比較した。

(2) 【無水酢酸放散量の経時変化測定】液相法及び気相法でアセチル化した試片を用いて無水酢酸の放散量低減に適した処理条件の絞り込みが完了した後、超臨界二酸化炭素中でアセチル化処理した試片に対してその処理条件を適用し、放散量低減の効果を検証した。アルベン抽出及び熱水抽出を施したスギ心材試片の入った反応容器に超臨界二酸化炭素及び無水酢酸を注入し、120℃/10MPaの処理条件で8時間のアセチル化処理を行った。処理後、試片から放散する無水酢酸をDNPHカートリッジに吸着させ、HPLCで分析して低減処理前の無水酢酸放散量を測定した。続いて、放散量低減処理として試片を40℃/10MPaの超臨界二酸化炭素中で6時間バッチ

チ処理し、一晚ドラフト内で放置してから無水酢酸放散量を測定した。その後、試片を室内に静置し、10日後及び40日後の放散量を測定した。

(3) 【低減処理の効果持続性の検証及び低減処理試片の性能評価】放散量低減処理の長期にわたる有効性の検証、及び低減処理を複数回行うことによる放散量低減効果の持続性向上の検証を行った。また、残留試薬の除去がアセチル化木材の寸法安定性や耐朽性に及ぼす影響についても評価した。アルベン抽出及び熱水抽出を施したスギ心材試片を用い、液相中または気相中で120℃/8時間のアセチル化処理を行った後、一回目の無水酢酸放散量低減処理として40℃/10MPaの超臨界二酸化炭素中で6時間のバッチ処理を行った。さらに40日後には二回目の低減処理を行い、270日後までの無水酢酸放散量を随時測定した。測定終了後、試片は流水中で10日間洗浄して残留試薬を取り除き、全乾質量を測定してアセチル化処理による質量増加率を測定した。そして、20℃/95%R. H.の恒温恒湿室で調湿し、寸法安定性を測定した。また、鹿児島県日置市及び茨城県つくば市の試験地で土中埋設試験を行い、腐朽による質量減少率を測定した。

4. 研究成果

(1) 【処理条件の最適化】様々な処理条件で超臨界二酸化炭素による無水酢酸放散量低減処理を施した結果、処理温度と処理圧力が低いほど、放散量が低減される傾向が示された。また、処理時間は6時間の時に最も高い放散量低減効果が得られ、処理方法の違いについては、バッチ式と流通式とで大きな差は見られなかった。以上の結果から、今回実施した処理条件の組み合わせとしては、「40℃/10MPa/6時間/バッチ式」が効果的かつ効率的であることが明らかとなった。この処理条件で低減処理を施すことで、液相処理のアセチル化試片の場合で約40%、気相処理のアセチル化試片の場合で約65%の放散量低減効果が得られた(図1)。

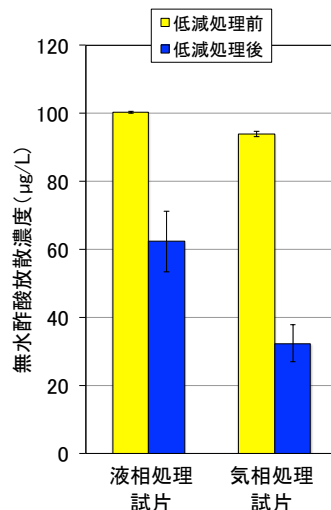


図1 液相法および気相法でアセチル化した試片の低減処理前後での無水酢酸放散量比較

(2) 【無水酢酸放散量の経時変化測定】超臨界二酸化炭素中でアセチル化処理した木材を一晚静置し、放散量低減処理を施したところ、放散量は処理直後で45%削減され、液相法でアセチル化処理した木材とほぼ同程度の削減効果が得られた。さらに、10日後及び40日後の放散量も測定し、低減処理を行わなかった材と比較したところ、それぞれ27%、22%の削減となり、超臨界二酸化炭素中でアセチル化した木材に対しても本処理が有効であることが明らかとなった。次に、超臨界二酸化炭素中でアセチル化処理した後、連続して放散量低減処理を行い、一段階処理の有効性について検証した。その結果、一段階処理で製造されたアセチル化試片の40日後の無水酢酸放散量は、連続せずに低減処理を行った試片と比較してさらに16%の削減となった(図2)。また、低減処理を行わずに超臨界中または液相中でアセチル化した試片と比較すると、その放散量はそれぞれ34%、58%削減された。以上の結果から、超臨界二酸化炭素を用いることで、1バッチ処理でアセチル化から低減処理まで連続して行えることが明らかとなった。

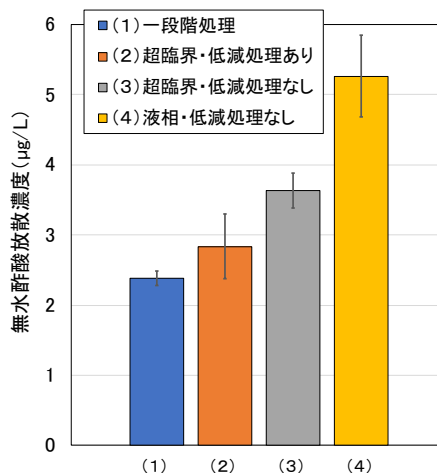


図2 アセチル化処理40日後の無水酢酸放散濃度

(3) 【低減処理の効果持続性の検証及び低減処理試片の性能評価】一回目の低減処理を施してから40日後に二回目の低減処理を行ったところ、放散量は一時的に増加したが、その後低下傾向を示し、低減処理を行わなかった試片と比較して90日後で31%、270日後でも24%の放散量削減となり、長期間にわたって放散量低減効果が確認された(図3)。二回目の低減処理では試片中心部に残留していた試薬が表層へ移動し、一時的に放散量が増加したものの、試薬放散が促進されることで、長期的には放散量が抑制されたと推測される。一方、性能評価試験において

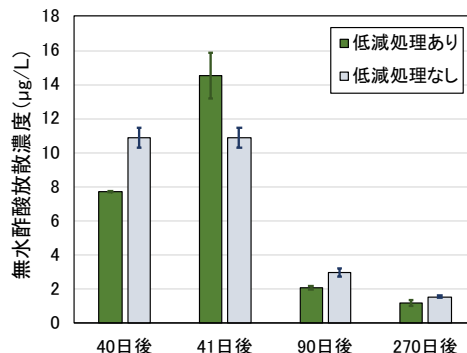


図3 低減処理の有無による無水酢酸放散濃度の推移の比較

は、アセチル化処理による質量増加率は低減処理で残留試薬が除去されることによって4ポイント程度低下したが、寸法安定性を示すASEの値はほぼ同じであった。また、鹿児島県日置市で土中埋設した試片の質量減少率についても差は見られなかった(表1)。茨城県つくば市に土中埋設した試片でもほぼ同じ傾向の結果が得られており、放散量低減処理がアセチル化木材の寸法安定性や耐朽性に及ぼす影響は殆どないことが示された。

表1 低減処理の有無による質量増加率、寸法安定性及び耐朽性の比較

低減処理	アセチル化処理による		ASE (%)		1年間の土中埋設試験による	
	質量増加率 (%)				質量減少率 (%)	
	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
あり	16.8	0.15	66.3	2.3	0.7	0.12
なし	20.4	0.81	67.0	3.5	0.8	0.04

(4) 【まとめ】本研究によって超臨界二酸化炭素を用いてアセチル化木材から放散される無水酢酸量を低減するための最適処理条件が見出され、アセチル化処理と低減処理を超臨界二酸化炭素中で連続して行うことで無水酢酸放散量が最も抑制されること、低減処理を繰り返すことで放散量をさらに抑制できることが明らかとなった。これらの成果は、アセチル化処理から酢酸臭除去まで超臨界二酸化炭素中で行う段階処理法の確立に繋がるものであるとともに、アセチル化処理のみならず、超臨界流体を用いた熱処理などの木材の化学改質処理に応用できる貴重な知見となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① 松永 正弘、松永 浩史、石川 敦子、小林 正彦、神林 徹、片岡 厚、木口 実、超臨界二酸化炭素中で熱処理した木材の耐朽性評価、木材保存、査読有、44巻、2018年、357-366
<https://doi.org/10.5990/jwpa.44.357>
- ② 松永 正弘、片岡 厚、石川 敦子、松永 浩史、小林 正彦、神林 徹、木口 実、超臨界流体中での熱処理による木材主要成分の組成変化、木材工業、査読有、72巻、2017年、534-539
- ③ MATSUNAGA Masahiro、Dona Chandrika HEWAGE、KATAOKA Yutaka、ISHIKAWA Atsuko、KOBAYASHI Masahiko、KIGUCHI Makoto、Acetylation of wood using supercritical carbon dioxide、Journal of Tropical Forest Science、28巻、査読有、2016年、132-138
<https://www.frim.gov.my/v1/JTFSONline/jtfs/v28n2/132%96138.pdf>
- ④ 松永 正弘、片岡 厚、松永 浩史、石川 敦子、小林 正彦、木口 実、超臨界二酸化炭素雰囲気下で製造された熱処理木材の評価、木材学会誌、査読有、62巻、2016年、1-8
<https://doi.org/10.2488/jwrs.62.1>

〔学会発表〕(計10件)

- ① 松永 正弘、石川 敦子、小林 正彦、神林 徹、片岡 厚、超臨界二酸化炭素を用いたアセチル化木材からの無水酢酸放散量削減方法の検討、第69回日本木材学会大会、2019年
- ② 松永 正弘、石川 敦子、松永 浩史、小林 正彦、神林 徹、片岡 厚、木口 実、超臨界二酸化炭素中で熱処理した木材の屋外暴露試験-窒素及び水蒸気中で熱処理した木材との比較-、日本木材保存協会第34回年次大会、2018年
- ③ 松永 正弘、石川 敦子、小林 正彦、神林 徹、片岡 厚、木口 実、アセチル化木材から放散される有機酸類の定量及び放散量削減方法の検討、第68回日本木材学会大会、2018年
- ④ 松永 正弘、片岡 厚、石川 敦子、松永 浩史、小林 正彦、神林 徹、木口 実、高圧下で熱処理した木材各部位のATR法による赤外分光分析、第35回日本木材加工技術協会年次大会、2017年
- ⑤ 松永 正弘、片岡 厚、石川 敦子、松永 浩史、小林 正彦、神林 徹、木口 実、超臨界二酸化炭素雰囲気下で熱処理した木材の屋外暴露試験、日本木材保存協会第33回年次大会、2017年
- ⑥ 松永 正弘、片岡 厚、松永 浩史、石川 敦子、小林 正彦、神林 徹、木口 実、超臨界流体雰囲気下で熱処理した木材の吸湿履歴後の寸法安定性評価、第67回日本木材学会大会、2017年
- ⑦ 松永 正弘、片岡 厚、石川 敦子、松永 浩史、小林 正彦、神林 徹、木口 実、超臨界二酸化炭素を用いたアセチル化処理における薬剤使用量の最適化、第34回日本木材加工技術協会年次大会、2016年
- ⑧ 松永 正弘、松永 浩史、片岡 厚、石川 敦子、小林 正彦、神林 徹、木口 実、超臨界二酸化炭素を用いて製造した化学改質木材の耐朽性評価、日本木材保存協会第32回年次大会、2016年
- ⑨ 松永 正弘、片岡 厚、松永 浩史、石川 敦子、小林 正彦、神林 徹、木口 実、吸湿履歴を経た超臨界熱処理木材の吸湿性変化、第66回日本木材学会大会、2016年

- ⑩ 松永 正弘、片岡 厚、石川 敦子、松永 浩史、小林 正彦、木口 実、超臨界二酸化炭素を用いたアセチル化処理木材の各部位における性能評価、第 33 回日本木材加工技術協会年次大会、2015 年

〔図書〕(計 1 件)

- ① 松永 正弘 他、(公社)日本木材加工技術協会、最新木材工業事典 [新版]、2019、141-142

〔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：
国内外の別：

○取得状況 (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：特許第 5965670 号
取得年：2016 年
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

[https://www. ffpri. affrc. go. jp/research/saizensen/2016/20160311-04. html](https://www.ffpri.affrc.go.jp/research/saizensen/2016/20160311-04.html)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：石川 敦子

ローマ字氏名：ISHIKAWA, Atsuko

所属研究機関名：国立研究開発法人森林研究・整備機構

部局名：森林総合研究所

職名：主任研究員 等

研究者番号 (8 桁)：00353574

研究分担者氏名：片岡 厚

ローマ字氏名：KATAOKA, Yutaka

所属研究機関名：国立研究開発法人森林研究・整備機構

部局名：森林総合研究所

職名：主任研究員 等

研究者番号 (8 桁)：80353639

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。