

木材の改質を目的とした
低温熱処理技術に関する基礎的研究

2022年

田中 徹

目次

序	1
1 研究の背景	1
1.1 国内の人工林の現状と人工林材の積極的利用の必要性	1
1.2 スギ材の耐朽性を向上する技術の必要性	2
2 本研究の目的と構成	4
第1章 既往の研究	6
1 化学修飾による耐朽性の付与	6
1.1 樹脂処理	6
1.2 アセチル化処理	7
1.3 その他の酸無水物での処理	8
1.4 ホルマル化処理	9
2 熱処理による耐朽性の付与	10
第2章 180℃以下の熱処理において無機塩が木材に及ぼす影響	15
1 はじめに	15
2 材料と方法	16
2.1 供試材料	16
2.2 熱処理	16
2.3 腐朽試験	20
2.4 冷水可溶成分の定量	21
2.5 酸不溶成分の定量	23
3 結果と考察	24
3.1 熱処理による質量減少率	24
3.2 耐候操作による流脱率	24
3.3 熱処理による耐朽性付与	27

3. 4	熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率との関係	30
3. 5	冷水可溶成分および酸不溶成分	30
4	まとめ	35

第3章 アンモニウム塩含浸材の熱分解挙動と熱処理による木材構成成分の変化 37

1	はじめに	37
2	材料と方法	38
2. 1	供試材料	38
2. 2	熱処理	38
2. 3	酸不溶成分の定量	39
2. 4	熱重量測定	39
2. 5	窒素分の定量	40
3	結果と考察	41
3. 1	熱処理による質量減少率および酸不溶成分率	41
3. 2	材内の無機塩ムラが熱処理材に与える影響	44
3. 3	加熱による塩の質量減少挙動	44
3. 4	加熱によるスギ辺材およびセルロースの質量減少	47
3. 5	熱処理材に含まれる窒素分	50
4	まとめ	53

第4章 NH₄Cl 含浸材の低温熱処理による高耐朽化条件の検討 54

1	はじめに	54
2	材料と方法	55
2. 1	供試材料	55
2. 2	熱処理	55
2. 3	冷水可溶成分および酸不溶成分の定量	55
2. 4	腐朽試験	57

3	結果と考察	58
3.1	NH ₄ Cl 含浸材の長時間処理	58
3.1.1	熱処理時間と質量減少率の関係	58
3.1.2	熱処理時間と酸不溶成分率の関係	58
3.1.3	熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率の関係	65
3.2	NH ₄ Cl 含浸材の高濃度処理	65
3.2.1	塩濃度と熱処理による質量減少率の関係	65
3.2.2	塩濃度と冷水可溶成分、酸不溶成分の関係	68
3.2.3	塩濃度と耐朽性の関係	68
3.3	耐朽性と熱処理による質量減少率および酸不溶成分率の関係	72
4	まとめ	75
	総括	76
	引用文献	80
	付図	88
	謝辞	115

序

1. 研究の背景

1. 1 国内の人工林の現状と人工林材の積極的利用の必要性

終戦後に植林されたスギを主体とする針葉樹が本格的に伐期を迎え、我が国には豊富な森林資源が蓄えられている。2020年度の林業白書¹⁾によると、国内の森林蓄積量は52.4億 m^3 にのぼる。そのうちの33.1億 m^3 が人工林における蓄積量であり、齢級別面積は、その半数を11齢級(51年生)以上の人工林が占める。対して、国産材の年間利用量はわずか3,100万 m^3 に留まり、年間の人工林の森林成長量(約8,000万 m^3)を大きく下回る。一方で、年間5,000万 m^3 の木材を海外から輸入しており、自国の森林資源を有効に活用できていないことは明らかである。日本と同様に国土面積に対する森林比率が高い北欧諸国の森林蓄積量に対する木材生産量の比率をみると、フィンランドが2.6%、スウェーデンが2.1%であるのに対して、日本は0.5%に留まっている¹⁾。2003年の調査では、フィンランドの人口一人当たりの木材使用量は1.11 m^3 で、日本(0.20 m^3)の5倍を上回り²⁾、針葉樹製材については世界一の量であった。フィンランド以外にも、北欧の各国は平均して木材使用量が多く、木材を積極的に利用している傾向にある。日本の木材自給率は、1950年代の終わりまではほぼ100%であったが、その後、輸入される丸太や製品に押されて減少の一途をたどり、2002年には18.8%にまで落ち込んだ。国産材が輸入材に対して価格面で競争力に乏しかったことがその大きな理由である。その後は、農林水産省により2009年に実施された政策である「森林・林業再生プラン」の効果や、合板用材やバイオマス発電の燃料などの新たな用途が見出されたことで自給率は回復基調となり、2019年には37.8%となった。しかし、これらの新たな用途は付加価値が低いために、スギなどの丸太は、低価格での取引を余儀なくされており、スギ中丸太の価格は、この十数年間は13,000円/ m^3 程度の低水準で推移している。また、伐採、運搬などに経費がかかるため、立木の価格は低く抑えられていて、例えばスギ主伐材の立木販売価格は4,000円/ m^3 程度で推移しているが、これはオーストリアのドイツウヒ(7,000円/ m^3)の6割にも満たない¹⁾。現在の立木販売価格では、伐採後に再造林をすると赤字になることから、補助金により再造林を促しているものの、ほとんど再造林が進んでいないのが現状である。このような状況を受けて、政府も2010年に「公共建築物

等における木材の利用の促進に関する法律」を施行するなど、様々な施策を打ち出して国産材の利用を推進しており、2021年6月に閣議決定された新たな「森林・林業基本計画³⁾」では、2019年に1,300万m³であった製材用国産材供給量を2030年までに1,900万m³とする目標を設定した。しかしながら、直近10年の増加量が260万m³程度であることを踏まえると、目標の達成にはこれまでの2倍以上の増加量が必要であり、積極的な利用を促進するためには、新たな需要を生み出す政治的方策や画期的な用途開発が必要であろう。

1. 2 スギ材の耐朽性を向上する技術の必要性

先に述べたように、国内の森林資源を積極的に活用し、林業を活性化することが喫緊の課題となっているが、製材品の主な用途である住宅の需要は人口の減少により減少傾向にある。今後、国産針葉樹の消費を拡大するためには、これまでに国産針葉樹が使われてこなかった新たな用途開発が必要である。例えば、ウッドデッキ、外壁、ルーバー、ウッドフェンスなどのエクステリア部材や木製サッシなどがその筆頭に挙げられる。特に、エクステリアでの利用は、2021年10月に改正された「脱炭素社会の実現に資する等のための建築物等における木材の利用の促進に関する法律（改正前：公共建築物等における木材の利用の促進に関する法律）」でもその骨子の一つとなっている。エクステリア市場は近年大きく成長しており、一般社団法人日本エクステリア工業会⁴⁾によると、2020年度の市場規模は2,361億円にのぼる。エクステリア部材に木材を使用する場合、これまでは熱帯雨林から産出される耐朽性の高い木材が主に用いられてきた。しかし、乱伐により熱帯雨林産材は枯渇してきており、近年はこの代替として、木粉と熱可塑性樹脂を混練して押出成形したWPC製品や金属製品が多用されるようになってきている。国産の針葉樹をこうしたエクステリア部材として使用するためには、耐朽性の付与が必要となる。たとえば、国内で最も多く植林されているのは人工林の44%を占めるスギであるが、スギを素材のまま屋外で用いると、短期間で反りや割れが発生するとともに腐朽してしまう。木材の耐朽性（木材腐朽菌に対する抵抗性）は、樹種によって、「極大」～「極小」の5段階に分類されており^{5)、6)}、スギの耐朽性は「中」で、屋外での長期使用には耐えられないため、何らかの防腐処理を行うことが望ましい。

木材の防腐処理には、古くから防腐薬剤の注入による処理が行われてきた。防腐薬剤の加圧注入処理材が国内で本格的に利用され始めたのは1872年とされている。当時、枕

木の腐朽が問題となっていたため、クレオソート油が加圧注入された枕木が初めて輸入され、敷設された⁷⁾。1970年代の初め頃からCCA（クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤）の加圧注入木材が、住宅の土台などに使用されるようになり、その優れた防菌、防虫・防蟻効力、木材への定着性能、経済性などから世界中で多用された。しかし、1990年代になると環境への意識が高まり、日本国内では1997年にヒ素の排水基準が0.3 mg/lから0.1 mg/lに改定されたのを契機にCCA処理木材の生産量は急激に減少した。EU諸国においても、1990年代後半からヒ素とクロムの使用規制が始まり、2006年にはEU圏内におけるCCA系木材保存剤の使用が全面的に禁止された²⁾。現在、日本国内ではアルキルアンモニウム化合物（AAC）、AACにアンモニアを介して銅化合物を加えた防腐剤（ACQ）、および銅、ほう酸、アゾールを有効成分とした水溶性の防腐剤（CUAZ）などが主に用いられている。しかしながら、木材保存剤による処理は環境や人間に少なからず負荷をもたらすため、エクステリア部材のような人に身近な用途には適さない。そこで、そのような防腐剤を用いずに、耐朽性を高め、屋外でも長期にわたり木材の使用を可能にする技術の開発需要が高まっている。

2. 本研究の目的と構成

21世紀に入り、化学修飾処理や熱処理により木材に耐朽性を付与する技術が実用化され、EU諸国を中心に商業生産が行われるようになった。第1章において詳述するが、化学修飾による処理は、処理により生じる木材の機械的強度の低下が熱処理に比べて小さいのが大きな利点であるが、処理の方法により課題も残る。たとえば、フェノール樹脂含浸処理については、相当量のフェノール樹脂を木材に注入しなければ高い耐朽性を付与することはできない。また、含浸前の樹脂溶液が固まるのを防ぐための冷却施設と、樹脂溶液の硬化過程で用いる特殊な反応装置が不可欠であるため、大きな初期投資が必要となる。さらに、硬化する前のフェノール樹脂溶液は劇物を含んでいることから、廃液処理や作業環境などに配慮する必要もあるなど、製造工程における課題がある。アセチル化処理については、反応に多量の無水酢酸が必要であるとともに、反応後に木材内に残留する酢酸を低レベルになるまで除去する必要があるが、これは、断面寸法が大きな材では容易なことではない。ホルマール化処理については、ホルムアルデヒドの放散が課題となっており、商業化は難しい。一方、熱処理はいずれの方法も木材を熱により分解することで改質を行う手法であり、薬品とその処理費用がかからず、化学修飾処理に比べると製造工程も複雑ではないことが利点である。しかしながら、加熱を長時間行うと木材が発火するおそれのある200℃を超える温度域で処理を行うため、無酸素、あるいは低酸素下で処理を行わなければならない、特殊な装置を必要とするため、化学修飾処理と同様に初期投資が大きいことが課題である。このような理由から、化学修飾木材、熱処理木材ともに製造コストを抑えることが難しく、流通する製品の価格が高いことから普及が伸び悩んでいるのが現状である。

ところで、無機塩には加熱により酸性度が増す性質をもつものがあり⁸⁾、強酸のアンモニウム塩には炭化を促進する働きがある。その性質を利用して防火剤や製炭時の増炭剤に用いられてきた。日本国内における製炭の歴史は古く、昭和初期には年間200万トンを生産しており、かつて日本は炭質、生産量ともに世界有数の木炭生産国であった⁹⁾。炭質や収炭率に関する研究が盛んに行われるなか、無機塩を利用して収炭率を増加させる手法が試みられ、おがくずに濃度11%の塩化アンモニウム水溶液を含浸させて炭化することにより、収炭率が2倍に増加したとする報告がある¹⁰⁾。また、活性炭の製造手法である薬品賦活法では、塩化亜鉛やリン酸を使用することで、他の賦活法よりも低温で炭化を進行させ、高い収率が得られる^{11)~14)}。さらに、リン酸、硫酸、および塩酸など、

強酸のアンモニウム塩は、加熱によりすみやかに解離し、遊離の酸を生成して木材の炭化を促進させるとともに、不燃性ガスであるアンモニアを発生させ、可燃性のガスを希釈することから防火剤としても有効とされる^{15)~17)}。これらは、いずれも木材が発火するおそれのある高い温度域での活用例であるが、たとえば、塩化マグネシウムは 140°C 付近から分解により塩化水素を発生することが知られている¹⁸⁾。

そこで著者は、これらの無機塩を熱処理木材の製造に活用することで、従来の熱処理よりも低温度域で木材に耐朽性の付与ができないか検討を始めた。この技術が実現できれば、処理設備の簡素化や処理にかかるエネルギー量の低減が可能となり、製造コストを抑えられる可能性がある。

本研究は、無機塩水溶液を木材に含浸して熱処理を行い、その熱処理が木材構成成分に及ぼす影響、および含浸材の熱分解挙動を明らかにすることにより、木材の発火の危険性が低い 180°C 以下の低温度域で、木材に高い耐朽性を付与できる条件（塩濃度、処理温度、処理時間）を見出すことを目的としている。本論文は次の 4 章から構成されている。

第 1 章では、樹脂により細胞内腔を充填する「樹脂処理」や、木材の水酸基間に架橋を形成するなどの「化学修飾処理」、また、主に木材中の耐朽性の低い成分を熱により分解、あるいは変成する「熱処理」について、その処理方法や処理材の特徴について紹介するとともに、本研究で得られた結果を考察するために、これらの処理により付与される耐朽性の知見についてまとめた。

第 2 章では、180°C 以下の低温度域においても無機塩が木材の分解を促進することを確認するとともに、熱処理を行った無機塩含浸材に腐朽試験を実施して耐朽性を評価した。さらに、熱処理前後における木材構成成分の変化を調べることで、変化した成分が耐朽性に及ぼす影響について検討した。

第 3 章では、第 2 章で行った木材構成成分の分析結果から、熱処理によって酸に不溶性成分が増加することで耐朽性が向上することが推察されたため、熱処理により木材構成成分が変化した要因を調べる目的で、酸不溶成分、および窒素分の定量を行い、その要因について検討した。さらに、無機塩含浸材などについて熱重量測定を行い、その結果から無機塩含浸材の熱分解挙動について検討した。

第 4 章では、木材に含浸する水溶液の塩濃度、処理温度、および処理時間などについて幅広い条件で熱処理を行い、高い耐朽性を付与できる条件を調べた。

第1章 既往の研究

木材を有効に利用するにあたり、木材防腐剤の含浸・塗布以外の方法で「腐る」という木材の欠点を克服するために、これまでにさまざまな化学的、物理的手法が研究されてきた。本章では、これまでに木材の耐朽性向上を目的として行われた研究について、化学的修飾によるものと熱処理によるものに分けて文献の紹介と解説を行う。

1 化学修飾による耐朽性の付与

化学修飾によって耐朽性を向上する処理を大きく分類すると、フェノール樹脂含浸処理に代表される樹脂処理と、木材成分と反応することで耐朽性を発現する処理、例えばアセチル化やホルマール化などの処理がある。しかしながら、木材は複雑な高分子で構成されていることから、処理によって木材中で起こる反応は推定の域を出ないものが多く、明確に分類することはむずかしい。例えば、フェノール樹脂による細胞内腔の充填処理については、充填に加えて樹脂と木材の化学的な結合が推定されている。

1.1 樹脂処理

a) フェノール樹脂含浸処理

フェノール樹脂含浸処理とは、木材細胞壁内へ、フェノール樹脂を注入して加熱し、高分子化することで一次空隙を減少させ、寸法安定性と耐朽性を付与する手法である。樹脂処理の歴史は古く、1930年代には既に Stamm ら¹⁹⁾により研究が行われており、樹脂処理を施した単板を用いた合板は耐酸性と耐朽性が大きく向上したことが報告されている。その後、国内においても実用化に向けた研究が進められた^{20)~24)}。他の処理に比べて衝撃以外の機械的強度が向上することから、デッキ材のほかガードレールや束柱など、ある程度の強度が必要な用途に用いられている。注入用フェノール樹脂には、一般的に、木材への浸透性に優れた、平均分子量 200 以下のメチロール化フェノールモノマーを主成分とするものが用いられる。耐朽性の発現は、フェノール樹脂が内腔を充填することで、物理的に細胞壁内への水分子の侵入を防ぐとともに水酸基がブロックされ、微生物の攻撃や分泌される酵素の作用が阻害されることに起因すると推定されている^{25)、26)}。柳ら²⁷⁾によると、数平均分子量が 170 のフェノール樹脂を注入し、加熱して硬化させることで、針葉樹材では 10%、広葉樹材では 20%の含脂率で褐色腐朽菌および白

色腐朽菌に対する抵抗性が付与された。また、同分子量の樹脂をベイツガに含浸させた試験杭による野外耐蟻性試験では、含脂率が16%以上の樹脂処理材にはシロアリによる食害が全く認められなかったと報告されている²⁶⁾。

b) グリオキザール樹脂処理

伊藤ら^{28)~31)}が開発したグリオキザール樹脂処理は、グリオキザール樹脂(ジメチロールジヒドロキシエチレンウレア、DMDHEU)がセルロースなどの木材成分と縮合反応し、エーテル結合を形成すると考えられている。処理により、耐朽性のほか、寸法安定性が向上することから、橋の欄干や木柵、木製舗道材などに実用化されている。

c) フルフリルアルコール処理

フルフリルアルコール処理^{32)、33)}とは、木材にフルフリルアルコールを注入し、加熱して反応させ、木材内でフラン樹脂化させる処理である。その技術はケボニー化木材としてカナダのSchneiderらによって実用化されている。処理後の木材は耐朽性が向上するほか、茶褐色化して比重が高くなることから、針葉樹を広葉樹に変える技術といわれ注目されている。フルフリルアルコールは、トウモロコシの穂軸やサトウキビの搾りかすなどの農業廃棄物を原料とすることから、ケボニー化は持続的利用の可能性が高いとされている。

1. 2 アセチル化処理

アセチル化処理は、木材中に多数存在している親水性の水酸基(-OH)を疎水性のアセチル基(-COCH₃)に置き換えることにより寸法安定性や耐朽性を付与する手法である。処理によって、木材は重量を増すと同時に、かさ高いアセチル基が導入されることで、乾燥状態においても木材は膨潤した状態に保たれる(かさ効果)。処理は、一般的には液相で行われ、木材中に無水酢酸を加圧注入後、液中で加熱を行うことでアセチル化反応が進行する。単板や小片などの材料に対しては、加熱によって気化させた無水酢酸による気相での処理も可能であるが、断面の大きい材料では内部まで反応を進行させるのは困難である。木材のアセチル化は、ドイツで1928年にFuchi³⁴⁾により初めて試みられ、それはパイン材からリグニンを分離する目的で無水酢酸と硫酸を用いて行われた。さらに、1946年にStamm³⁵⁾らにより、無水酢酸とピリジンを用いた気相処理によってアセチル化された木材は、強度をほとんど低下させることなく高い寸法安定性が得られることや、木材腐朽菌、シロアリ、および海洋穿孔虫に耐性があることが報告された。アセ

チル化木材「Accoya」は 2007 年にオランダで商業生産が開始された。ラジアタパインを主な基材とし、2020 年までに約 35 万 m³ が生産されており³⁶⁾、欧州では主に木製サッシの材料として用いられている。また、日本国内にも輸入されており、デッキ材や外装材のほか、ささくれが起きにくいことから手すりやベンチの材料となっている³⁷⁾。近年ではアセチル化 MDF が実用化され、FRP などの代替品としての利用が進んでいるほか、アセチル化処理を行った単板を使用した合板や LVL の開発も進んでいる³⁷⁾。国内においては、1980 年代後半から床材用アセチル化木材の商業生産が行われた³⁸⁾。近年、気体並の高い拡散浸透性と、液体並の高い溶解力を有している超臨界二酸化炭素を用いた新たな処理法の研究が進められている³⁹⁾、⁴⁰⁾。アセチル化処理により耐朽性が発現する機構については、疎水化による腐朽菌の生育環境の悪化や、水酸基がアセチル基に置換されることで、腐朽菌による高度に選択的な酵素分解反応が阻害されることなどによるものと推測されている⁴¹⁾。今村ら⁴²⁾によると、アセチル化を施したスプルースに対して室内耐朽性試験を行った結果、アセチル化による質量増加率が 18%程度でオオウズラタケによる質量減少率が 0%になり、カワラタケでは質量増加率が 6%程度で質量減少率は 0%となった。また、酒井ら⁴³⁾によると、処理による重量増加率が 19%以上のラジアタパイン辺材に対して、JIS K 1571 に準じた室内耐朽性試験を行った結果、オオウズラタケおよびカワラタケのいずれの供試菌を用いた場合も抗菌操作による質量減少率は 0%となり高い耐朽性が得られた。また、アセチル化処理を施したサザンイエローパインとアスペンでは、相対湿度を 30%と 90%を周期的に繰り返した環境に暴露して 20 年間以上湿度操作を繰り返した後も、アセチル基の量が減少していなかったことから、長期的に性能を維持できることが確認された⁴⁴⁾、⁴⁵⁾。

1. 3 その他の酸無水物での処理

アセチル化では、無水酢酸を用いて、疎水性のアセチル基を導入するが、永澤ら⁴⁶⁾は、無水フタル酸を用いて、エステル結合によって木材の水酸基を親水性のフタル基に置換することで耐朽性の向上を試みた。室内耐朽性試験の結果、フタル化木材では、約 10%の質量増加率でオオウズラタケおよびカワラタケによる質量減少率が 0%になり、アセチル化よりも軽度の置換基導入で高い耐朽性が得られている。

岩本ら^{47)~49)}は、無水マレイン酸を用いて気相処理を行った木材が寸法安定性や耐朽性に優れることを明らかにし、木材の水酸基のエステル化による架橋の形成が示唆され

たことを報告した。

1. 4 ホルマール化処理

ホルマール化処理は、ホルムアルデヒドを木材と反応させて、セルロース鎖の水酸基間にアセタール架橋を形成し、遊離の水酸基を減少させて疎水化することで寸法安定性と耐朽性を付与する手法である。ホルマール化の反応は、非膨潤の状態で行われるが、水酸基どうしが最も接近した状態で架橋結合をつくるため、水の侵入を物理的にブロックする効果があるとされている⁵⁰⁾。1953年には Tarkow ら⁵¹⁾が、触媒存在下でホルムアルデヒド蒸気を用いて木材を処理することで、アセタール架橋反応により木材の寸法が高度に安定化することを報告した。日本国内においても触媒に関する研究が行われ⁵²⁾、1990年には湊らにより⁵⁴⁾、二酸化イオウを触媒とすることで、曲げ強さがわずかに低下する程度の処理でも音響特性が大きく改良されることが報告された。ホルムアルデヒドの重合物を 120°C 以上に加熱し、解重合して気体となったホルムアルデヒドを木材と反応させる。湊ら⁵⁵⁾によると、気相ホルマール化処理を施したスギでは、短時間の反応により、オオウズラタケ、カワラタケを用いた腐朽試験、および土壌埋設試験に対して高い耐朽性が得られ、また、耐蟻性についても、ヤマトシロアリだけでなく、イエシロアリに対しても有効であるとしている。

2 熱処理による耐朽性の付与

化学修飾処理が、水酸基の疎水性基への置換や、水酸基間への架橋の形成などの化学反応により耐朽性を向上する手法であるのに対して、熱処理は、耐朽性の低い親水性のヘミセルロースやセルロースの非結晶領域を熱により分解、あるいはその一部を耐朽性の高い成分に変成することで耐朽性を向上する手法である。高い耐朽性を付与するには、加熱を長時間行うと木材が発火するおそれのある 200°Cを超える温度域で処理を行う必要があるため、無酸素、あるいは低酸素下で処理を行うことが求められ、水蒸気や窒素雰囲気下で加熱する方法や、植物油中で加熱する方法などがこれまでに研究されてきた。

ThermoWood®は、フィンランドの ThermoWood 協会が所有する商標登録であり、1990年代の初めに同国の技術研究機関である Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (VTT) によって開発された方法に従って製造された熱処理木材に適用される。この方法は、1997年に出願特許が権利化され⁵⁶⁾、水蒸気雰囲気下で高温加熱することを特徴としている。1990年代の初めに最初のプラントがフィンランドの Mantta に建設され、生産が開始された⁵⁷⁾。現在 ThermoWood は、フィンランド、スウェーデン、ポーランド、ポルトガル、ベルギー、トルコ、日本、カナダ、イランなど、EU 圏を中心に世界各国で生産されており⁵⁸⁾、日本国内における生産は、2006年に始まった⁵⁹⁾。2000年にフィンランドで設立され、8カ国16社（うち日本国内1社）が加盟する国際サーモウッド協会の生産統計によると⁶⁰⁾、2001年の統計開始時の生産量は 18,799 m³であったが、2010年には 93,734 m³に増加し、2020年の生産量は 236,935 m³となった。生産規模を順調に拡大し、この20年間で生産量は 12.6倍となっており、熱処理木材としては最も商業化が進んでいる。地域別の販売量はフィンランドが 6%、フィンランド以外の EU 圏内が 83%、その他の国が 11%であり、生産量の 9割が欧州で消費されている。処理された樹種はパインが 52%、スプルースが 40%、その他の樹種が 8%で、針葉樹材への処理が 9割を超える⁶⁰⁾。ThermoWood の製造プロセスは、広葉樹、針葉樹の両者に対応しており、使用する材種に応じて最適化されている。また、用途により、処理の程度が異なる Thermo-S (S=stability) および Thermo-D (D=durability) の 2つの処理クラスを設けている。カバ材やアスペン材は、190°C程度で熱処理を行う Thermo-S が主で、家具、キッチン家具、フローリング、内装パネル、サウナなど、寸法安定性の付与を目的として軽度の処理が施される。一方、パイン材やスプルース材は Thermo-D が主で、園芸家具、木製サッシ、扉、外壁およびフェンスなど、寸法安定性のほか、高い耐朽性が必要とされる屋外用の部材として使わ

れることが多い。なお、Thermo-D での処理は、一般には 212°C で処理を行うが、ラジア
タパイン材では 230°C で処理を行うなど、樹種ごとに処理温度が異なっている^{57)、58)}。
2020 年における処理クラス別の生産比率は、Thermo-D が 89% を占めており、その多く
が屋外用途向けに生産されている。日本国内においても用途開発が行われ^{59)、61)}、近年
では海中での利用についても検討がなされている^{62)、63)}。Thermo-D のプロセスの一例を
示すと⁵⁸⁾、工程は、3 つの主要なフェーズに分かれており、まずフェーズ 1 の「高温乾
燥工程」では、5 時間で急速に 100°C まで昇温した後に 13 時間をかけてゆっくり 130°C
まで昇温し、その後さらに 6 時間をかけて 212°C まで昇温する。この過程で 20% 程度で
あった木材の含水率は全乾状態となる。フェーズ 2 の「木材の改質工程」では、水蒸気
雰囲気下で 3 時間、温度を 212°C に維持して木材の改質を行う。フェーズ 3 の「冷却・
コンディショニング工程」では、6 時間をかけてゆっくり 90% まで温度を下げた後、そ
のまま 7 時間温度を維持し、その後、3 時間程度をかけて常温まで温度を下げる。水噴
霧と蒸気により調湿を行うことで、フェーズ 3 が終了したときの木材の含水率は 4~7%
に調整される。このように 1 サイクルが概ね 3 日間のプロセスとなる。処理された木材
は暗色化し、寸法安定性や耐朽性が向上するほか、木材の空隙率の増加から熱伝導率が
低下し、ヤニが出なくなるなどの特性を示す。反面、強度の低下や特有の臭いが発生す
るなどの負の特性も発現する。また、この処理による木材特性の変化の程度は、改質工
程の最高温度と時間、温度勾配、処理全体の時間、水蒸気の使用量、および樹種などの
諸条件に左右される。

Plato (Proving Lasting Advanced Timber Option) 処理は、木材を蒸煮し、乾燥させた後
に硬化させることで、わずかに強度性能が低下する程度の処理で、耐朽性と寸法安定性
を付与する手法である⁶⁴⁾。1980 年代に Royal Dutch Shell によって開発された技術であ
り、現在はオランダの Plato 社が Plato® Wood として商業生産を行っている。処理は 4 段
階の工程で行われる^{65)、66)}。第 1 段階では、160~190°C で 4~5 時間、0.6~0.8 MPa で加
圧しながら飽和蒸気で蒸煮を行う。処理前の材の含水率は 14~20% であるが、この段階
での含水率の低下はわずかであり、蒸煮することでヘミセルロースは分解し、リグニン
は活性化する。第 2 段階では、木材の含水率が 8% 程度になるまで 5~21 日間乾燥させ
る。第 3 段階では、170~190°C で 12~16 時間、酸素濃度を 2% 未満に調整した過熱蒸気
雰囲気下で加熱する。加熱により、ヘミセルロースの分解生成物と活性化したリグニン
の間で反応がおこり、架橋が形成されることで硬化するとされている。第 4 段階では 3

日程度を掛けて含水率を3~5%に調湿する。それぞれの工程に要する時間は、処理対象材の樹種や寸法に依存する。Plato 処理を施したスプルースに対して Welzbacher ら⁶⁷⁾が行った16週間の腐朽試験による質量減少率は、イドタケで3%、およびカワラタケでは6%となり、耐朽性が向上した。しかしながら、花田ら⁶⁸⁾が Plato 処理を施した6樹種に対して JIS Z 2101 に準じて行った腐朽試験による報告では、その質量減少率は、最も小さかった樹種でも、カワラタケで12%、オオウズラタケで32%と大きく、防腐薬剤処理材の代替にはならないと判断している。さらに、ヤマトシロアリを用いて行った耐蟻性試験の結果では、樹種により Plato 処理による影響が異なり、処理によって摂食量が大幅に増加する樹種もあった⁶⁸⁾。また、Welzbacher ら⁶⁹⁾は、屋外でのステークテストによる試験の結果、処理材の耐朽性は、無処理材と比較すると高い耐朽性を示したものの、3.5年後の劣化度が大きく、接地条件下での使用には適していないと報告している。

Retification 処理は École des Mines de St. Etienne によってフランスで開発された手法で、窒素雰囲気下で熱処理を行うことを特徴とし、Retification[®] Wood として実用化された。木材を酸素濃度が2%以下となる窒素雰囲気下で180~250°Cの温度で加熱することで耐朽性と寸法安定性を付与する⁷⁰⁾、⁷¹⁾。Dirol ら⁷²⁾は、木材防腐剤で処理するのが困難なポプラ、スプルース、およびモミの Retification 処理材に対して腐朽試験を行い、高い耐朽性が付与されたことを確認した。また、Ghahri ら⁷³⁾は、スプルースを180~220°Cで15時間の Retification 処理を行い、寸法安定性が付与されることを確認し、処理によって機械的強度が低下することを報告している。Pollet ら⁷⁴⁾は、パイン材を大気中で、240°Cで5分間加熱するとリグニンの構造が大きく変化したが、不活性ガス雰囲気下において230°Cで処理を行った場合にはリグニンの構造はほとんど変化しなかったことを報告し、不活性ガス雰囲気下の処理が機械的強度を低下させることなく、寸法安定性と耐朽性を付与できる可能性があることについて言及している。

エステックウッド[®] (S-TECH WOOD[®]) は、1990年代の終わりに宮城県工業技術センターが開発した技術を用いて、窒素雰囲気下で高温加熱することにより耐朽性や寸法安定性を付与した熱処理木材である。含水率を10%以下に調整した木材を耐圧耐熱容器に入れ、容器内を50 torr まで減圧した後、窒素ガスによって0.2~0.5 MPa まで加圧し、容器内の圧力を調整しながら180~240°Cを数時間維持することで処理を行う⁷⁵⁾。処理材の材色は、初期含水率が高いほど濃褐色に仕上がるが、処理材は紫外線による抵抗力が小さく、濃色材ほど退色が生じやすいことを報告している⁷⁵⁾。酒井ら⁷⁶⁾は、窒素雰囲気

気下 140°C~240°Cで 24 時間の熱処理を行ったエステック処理スギ辺材に対して、JIS K 1571 に準じてオオウズラタケおよびカワラタケを供試菌とした 12 週間の強制腐朽試験を実施した。その結果、220°Cおよび 240°Cの処理材は、腐朽試験による質量減少率が 1% 以下となり、高い耐朽性を示した。また、酒井ら⁷⁷⁾は、同様の条件でエステック処理をしたスギ辺材に対して、JIS K 1571 に準じて 8 年間の野外試験を実施した。その結果、無処理杭の耐用年数が 2.1 年であったのに対し、200°C処理杭は 6.3 年となり、200°C以上の処理材は耐朽比（処理スギ辺材の耐用年数/無処理スギ辺材の耐用年数）が 3 倍となって JIS K 1571 に定める防腐性能基準を満たした。さらに、220°Cおよび 240°C処理杭は耐用年数が 10 年以上になると推定した。

近年、超臨界二酸化炭素雰囲気下で行う新しい熱処理法についての研究がなされている。二酸化炭素は、臨界点が室温程度の 31°C・7.4 MPa と扱いやすく、毒性が低く不燃性であることから比較的安全であり、化学的に安定で安価であるなど多くの利点を持っている。臨界点を越えた状態の二酸化炭素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。松永ら⁷⁸⁾は、異なる含水率（0%、11%、および 17%）に調整したスギ辺材を超臨界二酸化炭素中で加熱した結果、高い含水率を保持した状態で熱処理したもののほど高い抗膨潤能（ASE）と低い平衡含水率（EMC）を示したことを報告した。さらに、松永ら⁷⁹⁾は、240°Cの超臨界二酸化炭素中で 1 時間加熱したスギ辺材に対してオオウズラタケを用いて JIS K 1571 に準じた腐朽試験を行った。その結果、水蒸気雰囲気下や窒素雰囲気下で処理したものよりも超臨界二酸化炭素中で処理したものの方が高い耐朽性を示したことを報告した。また、超臨界二酸化炭素中では、木材に含まれる水分の反応性が高まってセルロースおよびヘミセルロースの分解反応が促進され、水分吸着点が減少して平衡含水率が低下したことや、木材成分が耐朽性の高いものに変成することによって腐朽が抑制されたと推測している。

オイル熱処理とは、植物油（ヤシ油、アマニ油、菜種油、ココナッツ油、大豆油、ひまわり油など）中に木材を浸漬して加熱する処理である。多くの植物油の沸点が木材の熱処理に必要な温度よりも高いことや、植物油が安価で、毒性が低いことを利用している⁸⁰⁾。オイルは、木材に対して容易にかつ均等に熱を伝達し⁸¹⁾、酸素を遮断して木材の酸化を防止する⁸²⁾。オイル熱処理は処理方法により、ドイツの OHT 法、フランスの Bi-oleothermal[®] process、および Royal process に分類される。OHT 法では、密閉処理容器に木材を投入した後、180~260°Cに加熱したオイルを容器内に圧送し、オイルを循環させ

て材内温度を所定の温度に2~4時間維持することで熱処理を行う⁸³⁾。Bi-oleothermalは、木材を110°C~200°Cのオイルに浸漬する工程と、その後、20~80°Cの低温のオイルに浸漬する工程からなり、温度変化により材内に生じる圧力差を利用してオイルを浸透させることを特徴とする⁸⁴⁾。Royal processは、銅系の木材防腐剤の含浸と、その後に行う、真空下で3時間のオイル熱処理の2段階の工程からなり、殺菌効果とともに疎水性を付与することを特徴とする⁸⁵⁾、⁸⁶⁾。オイル熱処理は、2000年にドイツのReulbachにMenz Holz社のプラントが建設されて商業生産が開始された。オイル熱処理では、熱による改質に加えて、オイルを吸収することにより、木材にオイルによる撥水性の層が形成されることが耐朽性に寄与する⁸⁷⁾。また、木材のオイル吸収は、大部分が加熱後の冷却過程によるもので、加熱時は木材内の内部圧力が高いためあまり吸収しないことが分かっている⁸⁸⁾。Sailerら⁸⁹⁾はトウヒおよびパインを180°C、200°Cおよび220°Cの温度でオイル熱処理を行い、大気中で処理した木材とイドタケに対する耐朽性を比較した。オイル熱処理を行った木材は、同じ温度の大気中で処理した木材に比べて高い耐朽性を示したことを報告している。また、オイル熱処理においても他の熱処理と同様に処理温度が高くなるにつれて、また、処理時間が長くなるとともに材色は暗色化し、相応の強度低下を生じる⁹⁰⁾。

第2章 180°C以下の熱処理において無機塩が木材に及ぼす影響^{91)、92)}

1 はじめに

本章では、食品添加物に用いられているような安全性の高い無機塩が、180°C以下の低温度域においても木材の改質を促し、本研究の目的としている木材に高い耐朽性を付与する熱処理に活用できるかについて検討した。まず、無機塩が木材の熱分解を促進する効果を確認するために、2種類の希薄な無機塩水溶液を木材に含浸したうえで熱処理を行い、処理前後の木材試験体の質量差からその効果を評価した。さらに、この処理木材の耐朽性を評価するために、オオウズラタケによる腐朽試験を行った。また、この腐朽試験の過程において、含浸する無機塩の違いにより、熱処理によって木材成分が変成して生じる成分が異なり、この成分が耐朽性に影響を及ぼしていることが示唆された。そこで、熱処理前後の木材について、冷水可溶成分、およびリグニンの定量法である硫酸法により酸に不溶な成分の定量を行い、熱処理前後の含有率から変成した木材成分が耐朽性に及ぼす影響について検討した。

2 材料と方法

2. 1 供試材料

試験に供する試験体は 10 mm（繊維方向）×20 mm（半径方向）×20 mm（接線方向）に切削加工したスギ（*Cryptomeria japonica* D. Don）辺材を用いた。これは、2. 3 節で後述する JIS K 1571⁹³⁾ に準ずる試験体寸法である。試験体は、処理温度（3 条件）、無機塩の種類（2 条件）、無機塩濃度（3 条件）の各条件を乗算した 18 条件に、無機塩の含浸を行わずに熱処理を行う 3 条件と、無機塩の含浸および熱処理を行わない無処理の 1 条件を加えた計 22 条件について作製した。なお、試験体は異なる 12 本の材料から各 2 体ずつを採取し、1 条件あたりの試験体数を 24 体とした。これを 105°C に設定した送風式乾燥機に 24 時間静置し、恒量に達した後に質量を測定した。

無機塩には、塩化マグネシウム 6 水和物（ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、以降、「 $MgCl_2$ 」という）、および塩化アンモニウム（ NH_4Cl ）を用いた。両者とも食品添加物に使用される安全性の高い無機塩であるが、熱処理後の材内に多く残存することは好ましくないため、今回は濃度 1.0% 以下の希薄な水溶液を用いることとした。無機塩水溶液の注入には小型の木材含浸装置（㈱ヤスジマ社製）を用いた。濃度を 0.2%、0.5%、および 1.0% に調整したそれぞれの無機塩水溶液に試験体を浸した状態で装置に投入し、0.1 MPa で 30 分間減圧の後、1.3 MPa で 60 分間加圧した。その後は、常圧に戻して一晩液中に静置してから試験体を取り出した。取り出した試験体の表面を軽く拭きとり、60°C の送風式乾燥機に 24 時間、その後 105°C に昇温して全乾状態として質量の測定を行い、熱処理に供した。

腐朽試験では 2. 3 節で詳述する理由により、抗菌操作の前に耐候操作を実施する条件と実施しない条件を設けたが、熱処理後の 1 条件 24 体の中から 9 体ずつを腐朽試験に用いた際、個体差による影響に配慮し、同一の材料から得た 2 体をそれぞれの条件に振り分けた。また、残る 6 体は 2.4、2.5 節において詳述する木材成分の定量に供した。

2. 2 熱処理

無機塩が木材成分の分解を促進する際に反応熱が生じる可能性があるため、試験体が発火する危険性を考慮して、図 2. 1、図 2. 2 に示したバッチ式過熱蒸気処理装置（㈱ヤスジマ社製）を用いて、過熱蒸気雰囲気下で処理を行った。過熱蒸気処理装置は、電気式の蒸気ボイラで発生させた飽和水蒸気を処理温度に応じて 260°C～280°C に熱した



図 2. 1 過熱蒸気処理装置

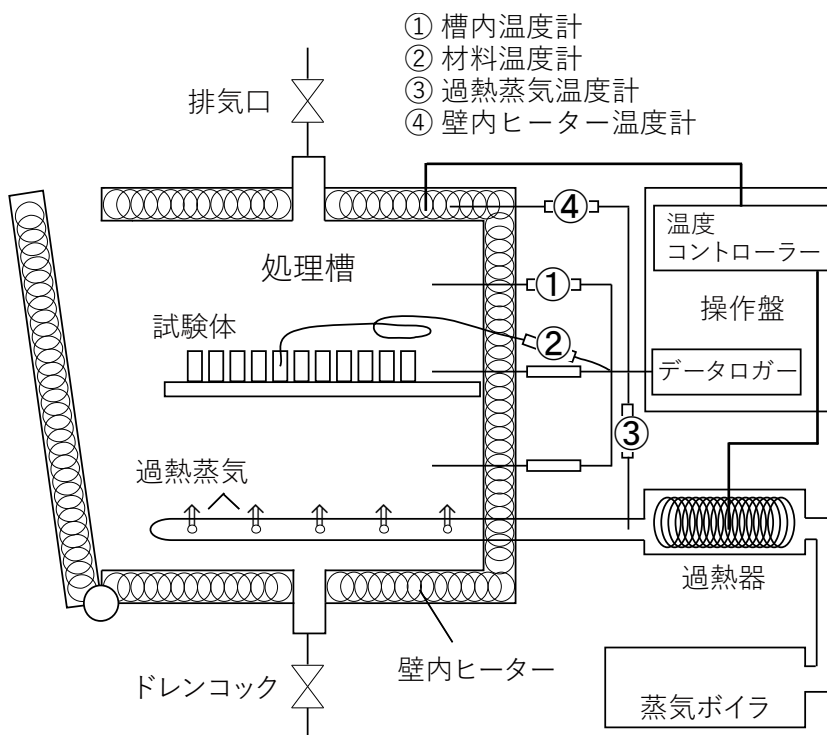


図 2. 2 過熱蒸気処理装置の模式図

過熱器に送り、得られた過熱蒸気を処理槽内（内寸 400 mm（幅）×400 mm（高さ）×450 mm（奥行））に導入する構造で、槽内の空気を過熱蒸気に置換するとともに加温を行う。さらに、槽内温度の安定を図るために、槽壁面に配置された電気式の壁内ヒーターで補助的に加温する仕組みとなっている。なお、余剰の蒸気を槽上部に設けた排気口から排出することで、常圧環境下での処理とした。

処理温度は 160℃、170℃、および 180℃とし、それぞれ、未含浸材、MgCl₂ 含浸材、および NH₄Cl 含浸材ごとに処理を行った。なお、同じ処理温度で異なる濃度条件の試験体については同時に処理を行った。試験体は、図 2. 3 に示すように槽の中段に密着しないように適度に間隔を開けて並べ、所定の温度に到達してから 24 時間温度を維持した。温度制御は、試験体内部に挿入した熱電対の測定値を基準として行った。すなわち、それぞれの無機塩水溶液の濃度 0.5%含浸材を別途用意し、板目面の中央付近から 10 mm 程度挿入して材中央付近の温度を測定し、過熱器および壁面ヒーターの温度を設定することで目的の温度に調節した。測定した温度をデータロガーにより連続的に記録し、24 時間の平均温度を求めた。処理終了後はヒーターを切り、槽内に飽和水蒸気を送ることで徐々に温度を下げ、130℃程度まで材温が下がってから試験体を取り出した。試験体を 105℃に設定した送風式乾燥機に 24 時間静置し、恒量に達した後に質量を測定した。測定した熱処理前後の全乾質量から式 (1) により質量減少率を算出し、平均値と標準偏差を求めた。なお、含浸に供した無機塩自体が熱により昇華、もしくは分解した場合、求めた質量減少率には昇華、もしくは分解した無機塩の質量減少分が含まれるが、熱処理後の試験体中に残存する無機塩の量が明らかではないため、無機塩の質量減少率を含んだ値を熱処理による質量減少率と定義した。

$$H = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

H：熱処理による質量減少率（%）

M₁：熱処理前の全乾質量（g）

M₂：熱処理後の全乾質量（g）



図 2. 3 試験体の配置

2. 3 腐朽試験

腐朽試験は JIS K 1571:2010⁹³⁾「木材保存剤－性能基準及びその試験方法」5.2 防腐性能 5.2.1 室内試験 5.2.1.1 注入処理用に準じて行った。これは、屋外暴露による含浸薬剤の溶脱を想定した「耐候操作」と、その後、腐朽菌を用いて 12 週間強制的に腐朽させる「抗菌操作」からなる。本試験で腐朽試験の対象とする材料は木材保存剤で処理したものではないが、本規格には、防腐の性能基準（「抗菌操作による質量減少率 3%以下」）が明確に規定されている。そこで、この性能基準を耐朽性評価の目安とするため、この規格に準拠して試験を行うこととした。また、熱処理により生じる分解物の流脱量や、分解物の流脱が耐朽性に及ぼす影響を調べるために、JIS K 1571⁹³⁾に準拠して行う抗菌操作の前に耐候操作を行う条件のほか、耐候操作を行わずに抗菌操作に供する条件を設定した。耐候操作は以下の手順で行った。処理条件ごとに 9 体を 1 組として、互いが重ならないよう一方の木口面がプラスチック製の網面に触れるようにプラスチック製の網かごに入れ、試験体容積の 25 倍量の脱イオン水中に浸漬のうえ、マグネチックスターラーを用いて 8 時間攪拌し、試験体から分解物を流脱させた後、60°Cの送風式乾燥機に 16 時間静置し、揮発分を揮散させた。なお、この一連の操作を 10 回繰り返し行った。耐候操作後の試験体は、105°Cに設定した送風式乾燥機に 24 時間静置し、恒量に達した後に質量を測定した。測定した質量と熱処理後の全乾質量から式 (2) により耐候操作による流脱率を算出し、その平均値と標準偏差を求めた。

$$L = \frac{M_2 - M_3}{M_2} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

L ：耐候操作による流脱率 (%)

M_3 ：耐候操作後の全乾質量 (g)

抗菌操作の供試菌には、JIS K 1571⁹³⁾に示される、オオウズラタケ (*Fomitopsis palustris* (Berk. Et Curt.) Gilbn. & Ryv. FFPRI 0507) を用いた。この規格には、オオウズラタケ、およびカワラタケが示されているが、針葉樹を対象として腐朽試験を行う場合、オオウズラタケを供試菌に用いたほうがカワラタケを用いるのに比べて腐朽度が高くなることから、まず本試験では、オオウズラタケのみを用いて行った。900 mL の円筒形広口瓶に培養基となる海砂を入れ、その上に耐熱性のプラスチック製の網を敷いた後、培養液を加え、オートクレーブ殺菌を行った。これに、あらかじめ培養液に供

試菌を接種し1週間ほど振とう培養して得られた菌糸粒を含む培養液を入れ、温度27°C、相対湿度75%の恒温恒湿室内で培養した。菌そうが培養基に十分に広がった後、酸化エチレンガスで滅菌した試験体を1培養瓶ごとに3体ずつ投入し、一方の木口面がプラスチック製の網面に触れるように設置した。この状態で図2.4に示すように温度27°C、相対湿度75%の恒温恒湿室内に12週間静置した。抗菌操作終了後、試験体を培養瓶から取り出して付着した菌糸を取り除き、60°Cの送風式乾燥機に24時間、その後105°Cに昇温して24時間静置し、恒量に達した後に質量の測定を行い、抗菌操作による質量減少率を求めた。なお、抗菌操作による質量減少率は、式(3)により耐候操作を行ったものは耐候操作後の全乾質量(M_3)を基準に、行わなかったものは熱処理後の全乾質量(M_2)を基準に算出し、それぞれ平均値と標準偏差を求めた。

$$D = \frac{M_x - M_4}{M_x} \times 100 \quad \text{式(3)}$$

D : 抗菌操作による質量減少率 (%)

M_4 : 抗菌操作後の全乾質量 (g)

M_x : M_2 or M_3 (g)

2.4 冷水可溶成分の定量

冷水可溶成分の定量には、24体の試験体のうち腐朽試験に供しなかった6試験体をアブソリュートミルで粉碎後、40~100メッシュで選別して粒径をそろえたうえで、105°Cで全乾状態にしたものを用いた。

冷水可溶成分の定量⁹⁴⁾は、200 ml容のビーカーに脱イオン水を150 ml定容し、マグネチックスターラーを用いて攪拌しながら1.0 gに秤量した木粉を少しずつ投入した。そのまま室温で48時間攪拌を続けて水に可溶性成分を溶脱させた後、あらかじめ内側に定量ろ紙をセットしたガラスろ過器(1GP40)を用いて、十分量の脱イオン水で洗浄しつつ吸引ろ過した。これを105°Cの送風式乾燥機に24時間静置し、恒量に達したのちにろ過器とともに質量を測定し、抽出後の木粉の残渣質量を求めたうえで、式(4)により冷水可溶成分率(%)を算出した。



図 2. 4 オオウズラタケを用いた抗菌操作の様子

$$C = \frac{M_5 - M_6}{M_5} \times 100 \quad \text{式(4)}$$

C : 冷水可溶成分率 (%)

M_5 : 木粉の全乾質量 (g)

M_6 : 木粉の残渣質量 (g)

2. 5 酸不溶成分の定量

酸不溶成分の定量は、硫酸法⁹⁴⁾により行った。冷水可溶成分定量後の残渣を 105°C で全乾にしたのち、0.8 g を秤量して試験に供した。これを 100 ml 容のビーカーにとり、72% に調整した硫酸 16 ml を滴下し、ガラス棒で一定時間おきに攪拌しながら室温に 4 時間静置した。内容物を 612 ml の脱イオン水で 1 L 容の三角フラスコに移し込み、濃度をおよそ 3% とした後、フラスコをウォーターバスに浸漬して 4 時間還流煮沸した。これを 2. 4 節に示した方法でろ過したが、ここでは定量ろ紙に代えてガラス繊維ろ紙 (保持粒子径 1.0 μm) を用いた。これを 105°C の送風式乾燥機で全乾にした後、ろ過器とともに質量を測定し、酸不溶残渣の質量を求めたうえで、式 (5) により酸不溶成分率 (A) を算出した。

さらに、酸不溶成分率 (A) の値は、熱処理や冷水可溶成分の定量によって減少した質量が大きいほど相対的に値が大きくなるため、式 (6) より、熱処理前の質量に対して増加した割合である酸不溶成分率 (以降、「酸不溶成分の絶対量率 (MA)」という) を求めた。

$$A = \frac{M_7}{M_6} \times 100 \quad \text{式(5)}$$

$$MA = A \left(1 - \frac{C}{100}\right) \left(1 - \frac{H}{100}\right) \quad \text{式(6)}$$

A : 酸不溶成分率 (%)

M_7 : 酸不溶残渣質量 (g)

MA : 酸不溶成分の絶対量率 (%)

3 結果と考察

3. 1 熱処理による質量減少率

含浸した無機塩水溶液の濃度と熱処理による質量減少率の関係を図 2. 5 に示す。 NH_4Cl および MgCl_2 含浸材に熱処理を行ったところ、両者とも処理温度および水溶液の濃度が高いほど質量減少率は大きくなり、無機塩水溶液を含浸して熱処理を行うことで、熱による分解が促進されることが確認された。例えば、 180°C 処理では、未含浸材が 3.2% の質量減少率にとどまったのに対し、 NH_4Cl および MgCl_2 含浸材では、きわめて薄い濃度 0.2% においても 8% 程度の質量減少率を示し、濃度 1.0% においては 11% を超える質量減少率が得られた。含浸する無機塩水溶液の違いによる質量減少率の差は概ねみられなかったが、濃度 1.0% 含浸材の 160°C および 170°C 処理において、 NH_4Cl 含浸材が MgCl_2 含浸材より 2% 程度質量減少率が大きくなった。

3. 2 耐候操作による流脱率

熱処理後の試験体を耐候操作に供したときの、含浸した無機塩水溶液の濃度と耐候操作による流脱率との関係を図 2. 6 に示す。 MgCl_2 含浸材では、処理温度にかかわらず、含浸した塩水溶液の濃度が高いほど流脱率は直線的に大きくなった。未含浸材の流脱率が 1% 程度であることから、 MgCl_2 水溶液を含浸して熱処理を行うことにより、水に流脱する成分が増加したものと考えられる。また、処理温度の違いによっても流脱率に差がみられた。同じ塩濃度で比較すると、 160°C 、 170°C に比べ 180°C で処理したものは、流脱率が若干低くなる傾向がみられた。

一方、 NH_4Cl 含浸材では、 MgCl_2 含浸材とは流脱の傾向が異なり、含浸した塩水溶液の濃度の違いによる流脱率の差は小さかった。詳細にみると、濃度 0.2% 含浸材の 160°C 処理で流脱率は最大となったが、塩濃度および処理温度を高くするにつれて流脱率は小さくなった。これらのことから、 NH_4Cl 含浸材では、熱処理によって一旦低分子化して水に可溶となった分解物が、処理温度を高くする、あるいは NH_4Cl 濃度を高くすることで、縮合が進むなどの理由により水に不溶化した可能性がある。どちらの無機塩含浸材も、熱処理では同程度に質量を減じていたが、耐候操作の結果が両者で大きく異なる傾向を示したことは、無機塩の性質の違いにより熱処理後に生じた構成成分が両者で異なることを示唆している。

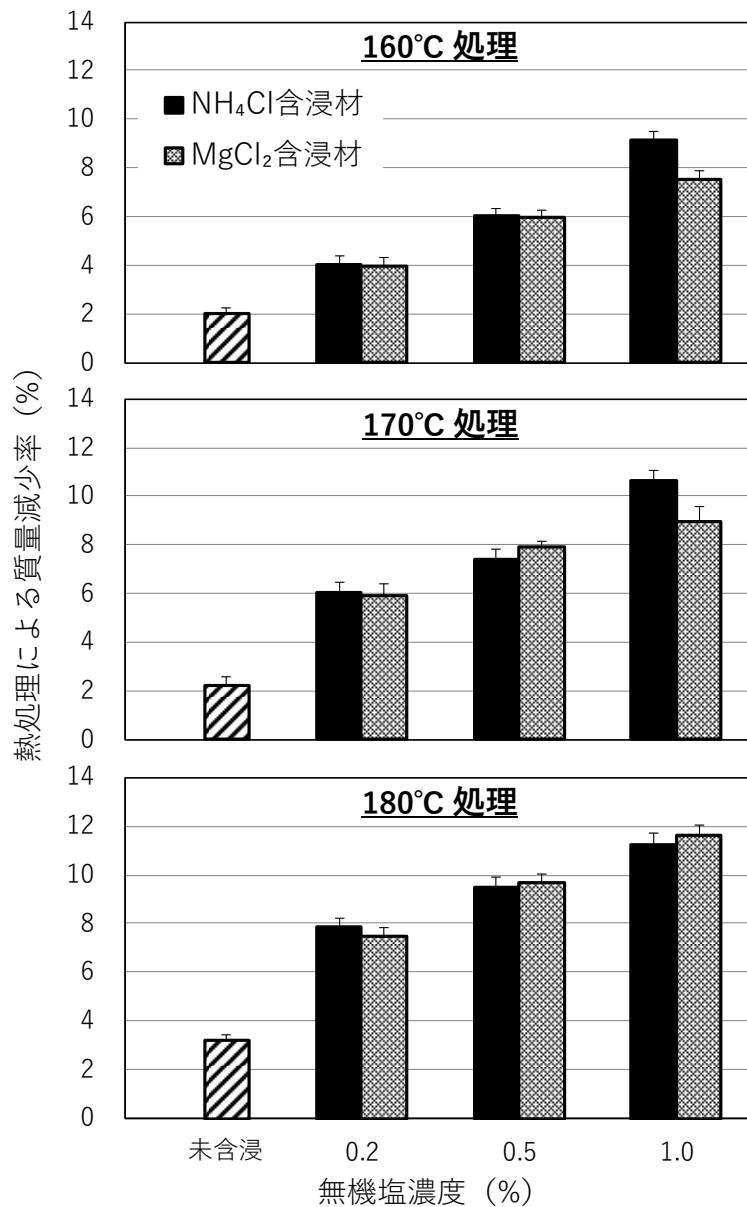


図 2. 5 無機塩水溶液の濃度と熱処理による質量減少率の関係

注：各値は試験体 24 体の平均値を示す。

各エラーバーは標準偏差を示す。

熱電対で測定した材温の 24 時間の平均値。

160°C：未含浸材 163°C、NH₄Cl 含浸材 157°C、MgCl₂ 含浸材 158°C

170°C：未含浸材 165°C、NH₄Cl 含浸材 170°C、MgCl₂ 含浸材 167°C

180°C：未含浸材 181°C、NH₄Cl 含浸材 184°C、MgCl₂ 含浸材 182°C

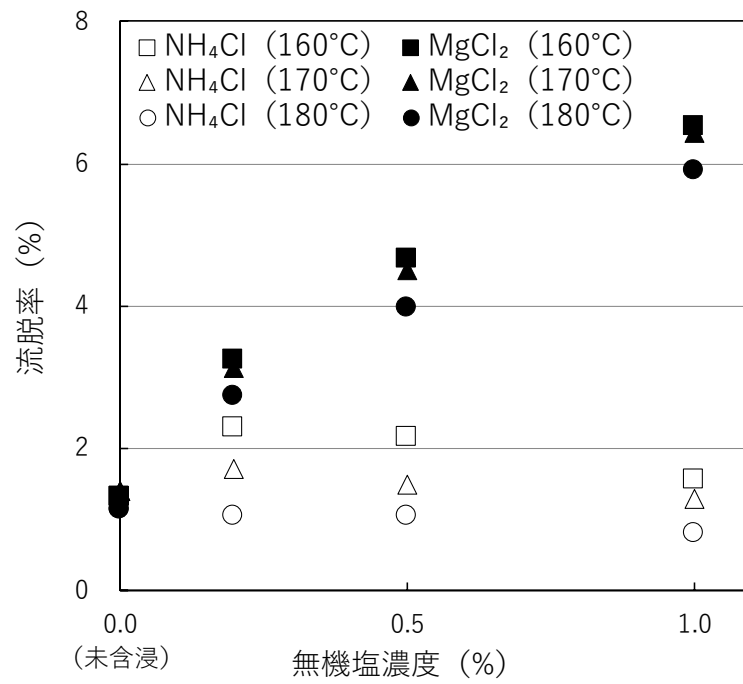


図 2. 6 無機塩の濃度と耐候操作による流脱率の関係

3. 3 熱処理による耐朽性付与

熱処理後の試験体を腐朽試験に供したときの抗菌操作による質量減少率を、 $MgCl_2$ 含浸材については図 2. 7 に、 NH_4Cl 含浸材については図 2. 8 にそれぞれ示す。なお、両図において、黒の塗りつぶしは規格どおりに耐候操作後に抗菌操作を行ったときの結果であり、網掛は耐候操作を行わずに抗菌操作を行ったときの結果である。また、腐朽試験後の試験体写真を付図に示した。オオウズラタケを用いて抗菌操作を行った結果、熱処理を行っていない無処理材の質量減少率は 57%であった。また、塩水溶液を含浸しないで熱処理を行い、抗菌操作の前に耐候操作を行った試験体では、いずれの処理温度でも抗菌操作による質量減少率は 50%を超えており、耐朽性はほとんど向上しなかった。一方、 $MgCl_2$ および NH_4Cl 水溶液を含浸して熱処理を行ったスギ辺材では、いずれの無機塩を含浸した場合も、処理温度および塩濃度が高いほど耐朽性が向上した。

詳細に検討すると無機塩の種類による差も認められた。 $MgCl_2$ 含浸材は、すべての条件において耐候操作によって耐朽性は低下した。特に濃度 1.0%含浸材で耐候操作の有無による質量減少率の差が顕著であった。耐候操作を行なわなかった場合に最も高い耐朽性を示した 180°C処理では、抗菌操作による質量減少率が 7.0%であったのに対し、耐候操作を行うと 23.7%まで質量減少率が大きくなった。図 2. 6 より、このときの流脱率は 6%程度と大きかったことから、耐候操作により耐朽性が大きく低下したことは、流脱した成分が耐朽性の高い成分であったことを示唆している。

こうした耐候操作による耐朽性の低下は、 NH_4Cl 含浸材においてもほぼすべての条件でみられたが、 $MgCl_2$ 含浸材と比較すると、その傾向は小さかった。耐候操作を行なわなかった場合に、 $MgCl_2$ 含浸材で最も高い耐朽性を示したのは濃度 1.0%含浸材の 180°C処理であったが、これと同じ塩濃度と温度条件で処理を行った NH_4Cl 含浸材の抗菌操作による質量減少率は、耐候操作を行ったものが 8.4%、耐候操作を行わなかったものが 10.6%と、その差は極めて小さかった。また、図 2. 6 より、このときの流脱率は 0.8%であり、未含浸材の流脱率よりも小さかった。このように、 NH_4Cl 含浸材は $MgCl_2$ 含浸材よりも流脱率が小さく、かつ、耐候操作による耐朽性の低下もわずかであった。このことから、 NH_4Cl を含浸して熱処理を行った木材は、屋外で使用した際に懸念される耐朽性の経時的低下が少ないことが示唆された。

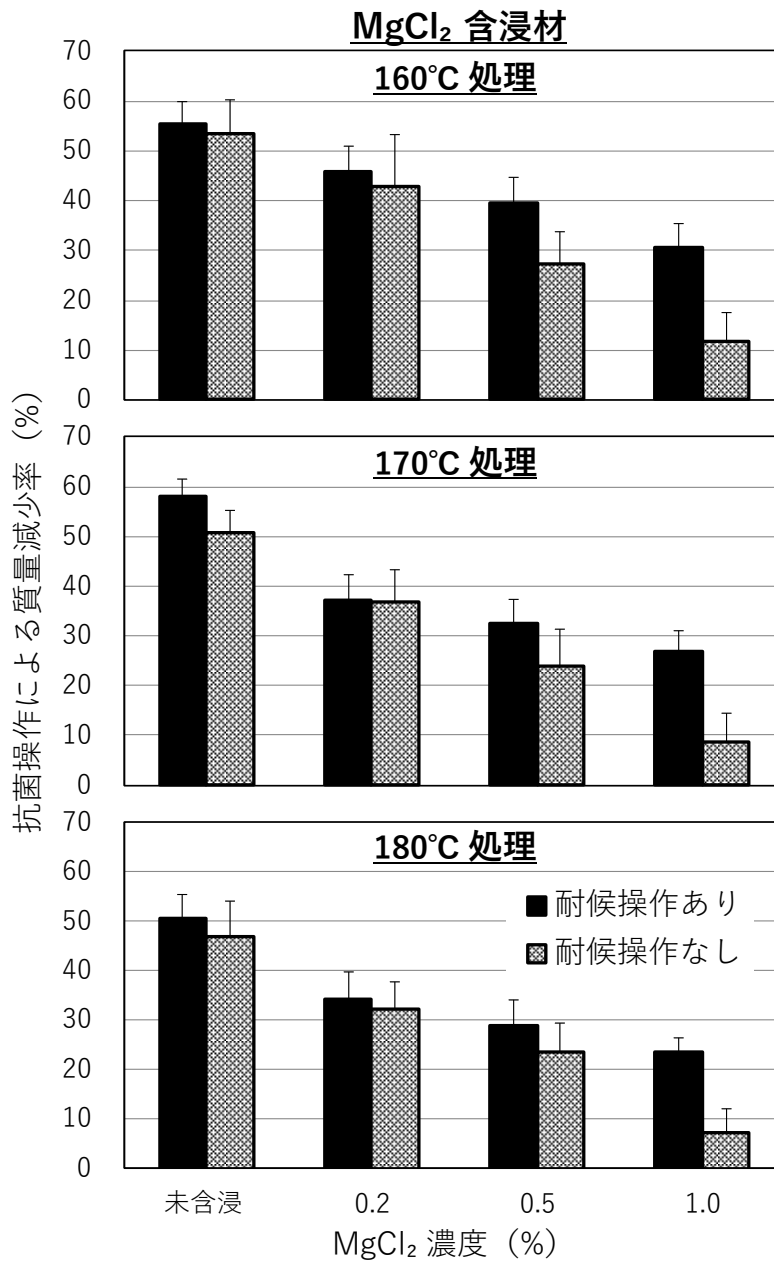


図 2. 7 MgCl₂ 水溶液の濃度と抗菌操作による質量減少率の関係

注：無処理材の質量減少率は 57%であった。

各値は試験体 9 体の平均値を示す。

各エラーバーは標準偏差を示す。

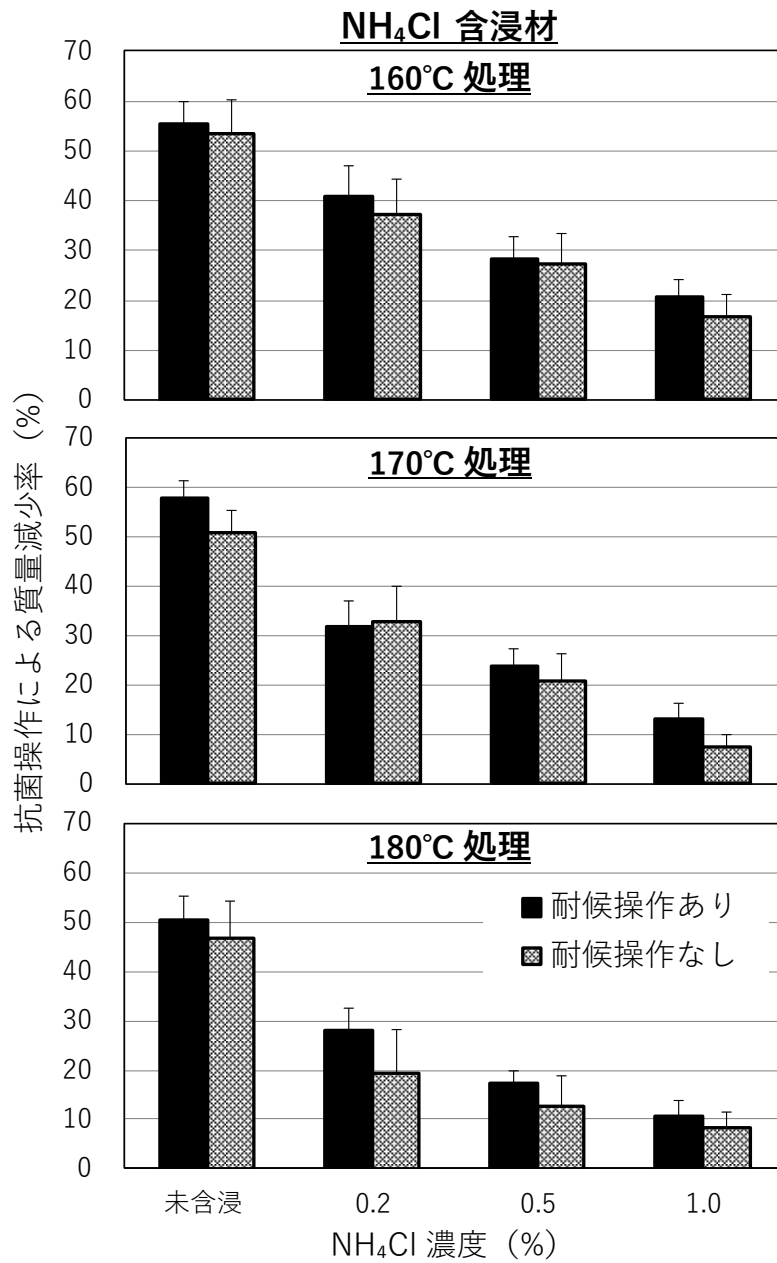


図 2. 8 NH₄Cl 水溶液の濃度と抗菌操作による質量減少率の関係

注：無処理材の質量減少率は 57%であった。

各値は試験体 9 体の平均値を示す。

各エラーバーは標準偏差を示す。

3. 4 熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率との関係

熱処理による質量減少率と、耐候操作後の抗菌操作による質量減少率の関係を図 2. 9 に示す。MgCl₂ 含浸材、NH₄Cl 含浸材とも、処理温度や塩濃度にかかわらず、熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率の間には、決定係数 0.92 および 0.95 で高い相関が認められた。すなわち、熱処理による質量減少率が大きくなるほど、抗菌操作による質量減少率は小さくなり、耐朽性は直線的に向上した。しかしながら、無機塩の種類によりその傾向は異なっていた。直線回帰式の傾きが、MgCl₂ 含浸材は-2.87 であったのに対し、NH₄Cl 含浸材では-3.95 となり、NH₄Cl 含浸材の方が MgCl₂ 含浸材よりも直線回帰式の傾きの絶対値が大きかった。すなわち、熱処理による質量減少率が同じ場合、MgCl₂ 含浸材よりも NH₄Cl 含浸材の方が高い耐朽性を示した。

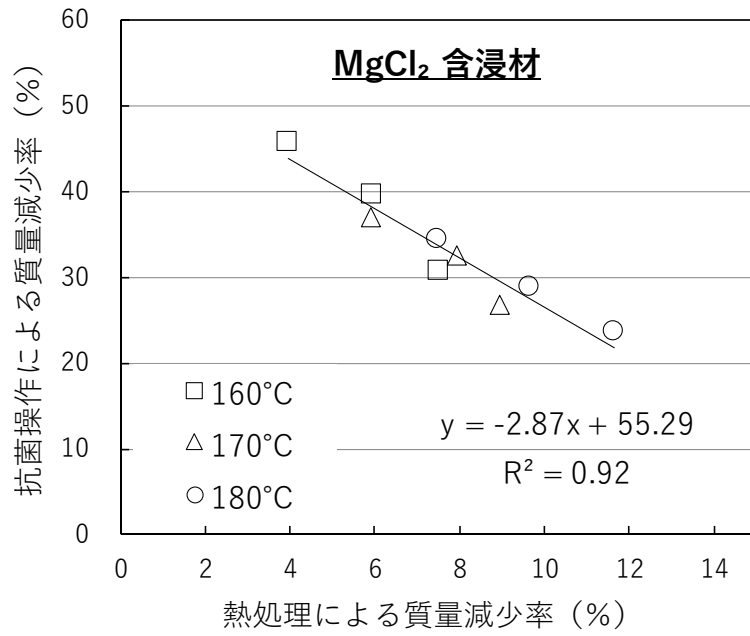
既往の研究⁹⁵⁾において、無機塩を含浸しないで 200℃から 260℃の温度域で行った高温熱処理においても、無機塩含浸材の熱処理と同様に、熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率には密接な関係があると報告されており、その結果は MgCl₂ 含浸材の傾向と類似していた。

熱処理による質量減少は密度の低下を伴うため、高い耐朽性を付与するには相応の強度低下が生じると考えられる。NH₄Cl 含浸材の熱処理では、MgCl₂ 含浸材の熱処理や高温熱処理よりも、熱処理に伴う質量減少率が小さいとき、すなわち密度の低下が小さいときに高い耐朽性が発現するため、熱処理による強度の低下をある程度抑えられる可能性がある。また、図 2. 9 の直線回帰式から、木材保存剤の性能基準である「抗菌操作による質量減少率が 3%」となる熱処理による質量減少率を計算すると、NH₄Cl 含浸材、MgCl₂ 含浸材について、それぞれ 13.3%、および 18.2%となった。ここで、高温熱処理による報告⁹⁵⁾によると、熱処理による質量減少率が 18%程度のときに性能基準を満たしていたことから、NH₄Cl 含浸材は MgCl₂ 含浸材や高温熱処理材に比べて、小さい質量減少で防腐の性能基準を満たす可能性が示された。

3. 5 冷水可溶成分および酸不溶成分

含浸した無機塩水溶液の濃度と冷水可溶成分率の関係を図 2. 10 に示す。MgCl₂ 含浸材では、いずれの熱処理温度でも塩濃度が高くなるほど冷水可溶成分率は大きくなった。たとえば、180℃で熱処理を行った試験体の冷水可溶成分率は、無機塩を含浸していないものが 2.2%であったのに対し、塩濃度 1.0%含浸材では 8.9%に達し、水に可溶となる成

(a) MgCl₂ 注入材



(b) NH₄Cl 注入材

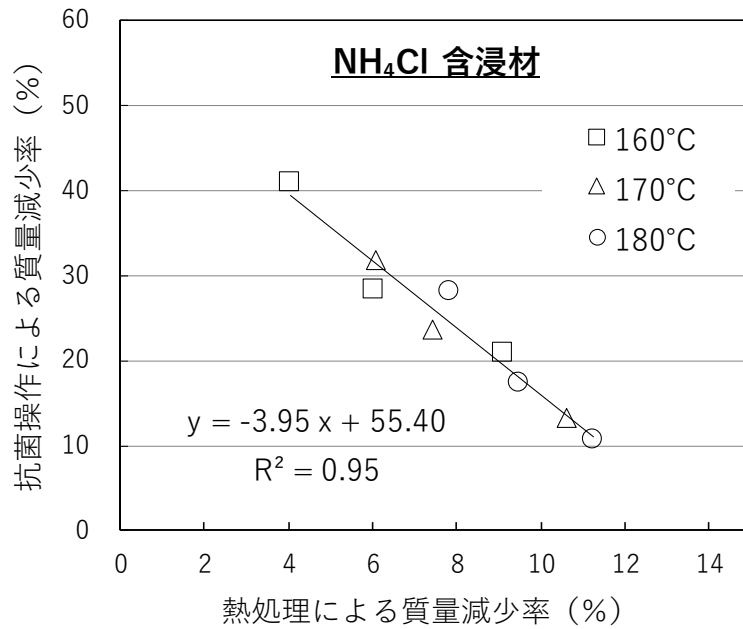


図 2. 9 熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率の関係

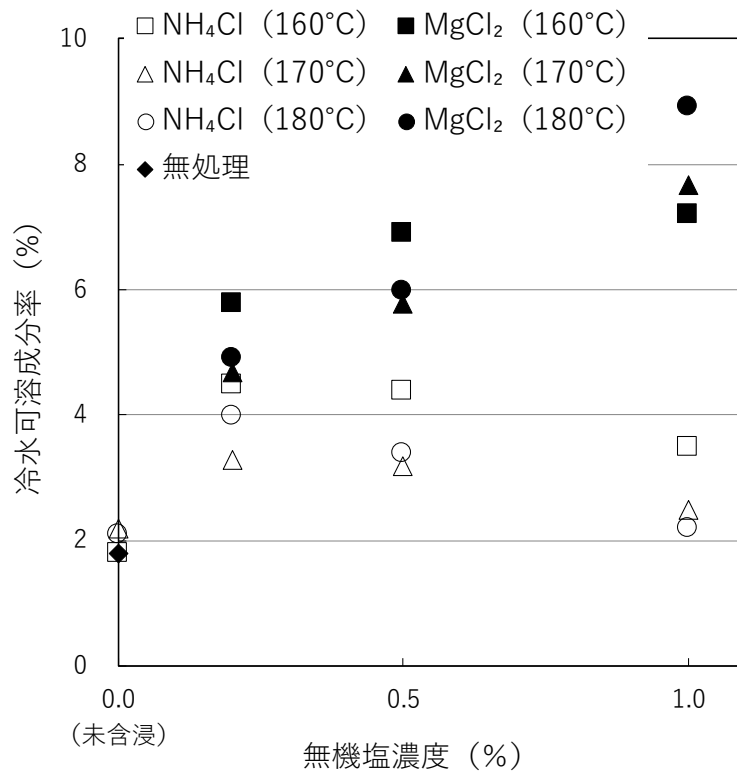


図 2. 10 無機塩濃度と冷水可溶成分率の関係

注：0.0%軸上の□、△、および○は未含浸材の熱処理を示す。

分が大きく増加した。一方、 NH_4Cl 含浸材では、いずれの熱処理温度でも、冷水可溶成分率が最大となったのは、最も希薄な濃度である 0.2%含浸材で、塩濃度が高くなるにつれて冷水可溶成分率は小さくなった。

含浸した無機塩水溶液の濃度と酸不溶成分の絶対量率 (MA) の関係を図 2. 11 に示す。熱処理を行っていないスギ辺材の酸不溶成分の絶対量率 (MA) が 30%であったのに対して、 MgCl_2 含浸材の酸不溶成分の絶対量率 (MA) は、無機塩水溶液を含浸しないで熱処理を行ったものとほぼ同じ、もしくは少し小さくなった。一方、 NH_4Cl 含浸材では、酸不溶成分の絶対量率 (MA) はいずれの熱処理温度でも塩濃度が高くなるほど大きくなり、無処理材と比較して最大で 6%以上増加した。無処理材の酸不溶成分の絶対量率 (MA) は 30%であったが、これは、スギに含まれるリグニンの構成成分率^{96)、97)}であり、増加分は、熱分解物が何らかの酸に不溶となる成分に変化したものであると考えられる。

3. 3 節で行った腐朽試験の結果、 MgCl_2 含浸材は、含浸した塩水溶液の濃度を高くするほど耐候操作に伴う流脱量が増加し、流脱により耐朽性は大きく低下した。一方で、 NH_4Cl 含浸材では、含浸した塩水溶液の濃度に関わらず、耐候操作に伴う流脱量は少なく、流脱による耐朽性の低下も小さかった。冷水可溶成分率は、3. 2 節で示した耐候操作による流脱率の結果と同様に、 MgCl_2 含浸材は塩濃度を高くするほど大きくなり、 NH_4Cl 含浸材では、塩濃度を高くしても冷水可溶成分率は大きくならなかった。一方で、酸不溶成分の絶対量率 (MA) は、 MgCl_2 含浸材は、塩濃度を変えてもほとんど変化しなかったが、 NH_4Cl 含浸材では、塩濃度を高くするにつれて大きくなった。

これらのことから、熱処理による分解物のうち、水に不溶となるとともに、酸にも不溶となる成分が耐朽性の向上に寄与している可能性がある。また、どちらの無機塩も熱分解をすると塩化水素を発生するが、 NH_4Cl 含浸材のみで酸不溶成分が顕著に増加したことから、塩化水素のほかに発生するアンモニアが酸不溶化に関与している可能性がある。

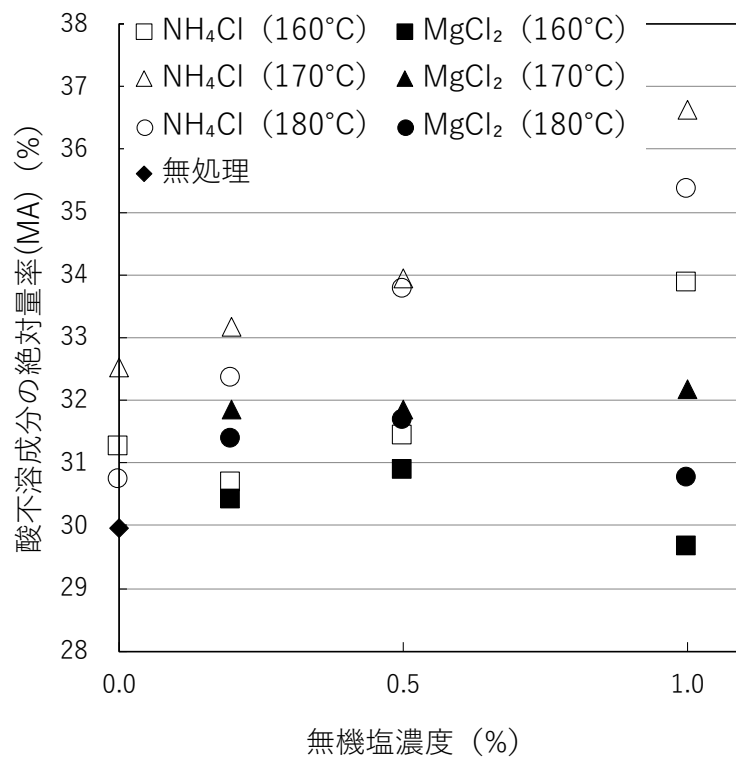


図 2. 11 無機塩濃度と酸不溶成分の絶対量率の関係

注：0.0%軸上の□、△、および○は未含浸材の熱処理を示す。

4 まとめ

無機塩が木材の熱分解を促進する効果を確認するとともに、無機塩含浸材の熱処理によって付与される耐朽性を評価するために、濃度 0.2%~1.0%の希薄な NH_4Cl および MgCl_2 水溶液をスギ辺材に含浸して 160°C~180°Cで熱処理を行った後に、オオウズラタケを用いた腐朽試験に供した。さらに、熱処理後の木材について、冷水可溶成分、および酸不溶成分の定量を行い、熱処理前後の含有率から熱処理によって変化した木材成分が耐朽性に及ぼす影響について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 無機塩含浸材の熱処理では、処理温度および塩濃度を高くするほど質量減少率は大きくなった。180°C処理では、未含浸材の質量減少率が 3.2%であったのに対して、濃度 1.0%含浸材では、いずれの塩の含浸材でも質量減少率が 11%を超え、180°C以下の温度域においても無機塩が木材の熱分解を促進することが確認された。
- 2) 熱処理材に対して耐候操作を行なったときの水への流脱率は、 MgCl_2 含浸材は、濃度に比例して大きくなり、最大で 6%程度流脱した。一方で、 NH_4Cl 含浸材の流脱率は 1~2%程度と小さく、塩濃度の違いによる差も小さかった。
- 3) 耐候操作を行なった後にオオウズラタケによる抗菌操作を行なったときの質量減少率は、未含浸材を 180°Cで熱処理したものが 50.5%であったのに対して、 NH_4Cl の濃度 1.0%含浸材を 180°Cで熱処理したものでは 10.6%となり、 NH_4Cl 水溶液を含浸して熱処理を行うことで耐朽性は大きく向上した。また、 MgCl_2 含浸材は耐候操作を行うことで耐朽性が大きく低下したが、 NH_4Cl 含浸材は MgCl_2 含浸材に比べて耐候操作による耐朽性の低下も小さかった。
- 4) 熱処理による質量減少率と耐候操作後に抗菌操作を行なったときの質量減少率との関係を調査した結果、両者には高い相関がみられ、熱処理による質量減少率が大きくなるほど抗菌操作による質量減少率は小さくなり、耐朽性は直線的に向上した。また、無機塩の種類によってその傾向は異なっており、熱処理による質量減少率が同じ場合、 MgCl_2 含浸材よりも NH_4Cl 含浸材のほうが高い耐朽性を示した。
- 5) 冷水可溶成分、および酸不溶成分の定量を行った結果、 NH_4Cl 含浸材では、熱処理によって冷水可溶成分率はそれほど変化しなかったが、酸不溶成分の絶対量率(MA)は塩濃度を高くするほど顕著に大きくなり、熱分解物の酸不溶化がみられた。一方、 MgCl_2 含浸材では、 NH_4Cl 含浸材の傾向とは逆に、冷水可溶成分率は塩濃度を高くするほど大きくなったが、酸不溶成分の絶対量率(MA)はそれほど変化しなかった。

これらの結果から、180°C以下の温度域においても、無機塩水溶液を含浸して熱処理を行うことで無機塩が木材の熱分解を促進すること、およびその分解の程度に応じて耐朽性が向上することが明らかとなった。また、NH₄Cl 水溶液を含浸して熱処理を行ったスギ辺材については、熱分解物が水に不溶となると同時に酸不溶性を示す成分となったことで、耐朽性が向上したことが示唆された。熱処理によって木材構成成分が変化する要因について次章において詳細に検討を行った。

第3章 アンモニウム塩含浸材の熱分解挙動と熱処理による木材構成成分の変化⁹⁸⁾

1 はじめに

前章において、希薄な無機塩水溶液を含浸したスギ辺材に熱処理を行うことで、180°C以下の温度域においても木材の分解が促進され、耐朽性が向上することが明らかになった。特に、NH₄Cl 含浸材の熱処理では、熱処理材に対してリグニンの定量法である硫酸法を用いて酸不溶成分を定量した結果、酸不溶成分の絶対量率が、無処理材と比較して6%程度増加した。一方、MgCl₂ 含浸材の熱処理においても、NH₄Cl 含浸材の熱処理と同様に、木材の分解が促進され、180°C以下の温度域でも顕著な質量の減少がみられた。しかしながら、MgCl₂ 含浸材の熱処理においては、酸不溶成分の増加量は顕著ではなく、熱処理による質量減少率が同じ場合、NH₄Cl 含浸材のほうが MgCl₂ 含浸材よりも耐朽性は高かった。これらの結果から NH₄Cl に含まれるアンモニウムが、耐朽性の向上に寄与する酸不溶成分の増加に関与している可能性があった。既往の研究^{99)、100)}において、酸性条件下で熱処理を行うことで、フルフラールが形成されることが知られている。また、アカマツ (*Pinus sylvestris*) を用いて、槽内を 0.6~0.8 MPa に加圧し、水蒸気雰囲気下、185°Cで熱処理を行った結果、クラソンリグニン（酸不溶物）が 25.9%から 35.5%に増加したとする報告がある¹⁰¹⁾。NH₄Cl 含浸材の熱処理においては、熱分解物が水に不溶となると同時に酸不溶性を示す成分となったことが、耐朽性の向上に寄与した可能性があったことから、熱処理により木材構成成分が変化した要因を調査することで、耐朽性が付与されるメカニズムの一端を明らかにできると考えた。そこで本研究では、いくつかのアンモニウム塩を木材に含浸して熱処理を行ったうえで、熱処理材の酸不溶成分、および窒素分を定量することにより、木材の酸不溶成分が増加したことへのアンモニウムの関与について調べた。さらに、研究を進めていく過程において、それぞれのアンモニウム塩の熱分解特性の違いにより、アンモニウム塩が木材に作用するメカニズムが異なることが示唆されたので、アンモニウム塩単体、およびアンモニウム塩水溶液を含浸したスギ辺材などの熱重量測定を行い、アンモニウム塩が木材成分に作用するメカニズムの一端を解明すべく検討を行った。

2 材料と方法

2. 1 供試材料

木材試験体には、スギ辺材を用いた。また、熱重量測定については、スギ辺材に加えてセルロースろ紙 (α -セルロース 99%以上のセルロース繊維のみを原料とする定量ろ紙 (アドバンテック東洋 (株) 製、No.5B)) を用いた。また、アンモニウム塩には、 NH_4Cl 、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、および硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) を用いた。なお、窒素分の定量には、 MgCl_2 含浸材に熱処理を行った試験体も加えた。

2. 2 熱処理

試験体の作製は以下の手順で行った。長さ (繊維方向 : L) が 500 mm 程度の異なる 12 本のスギ辺材を、断面寸法を 20 mm (半径方向 : R) \times 20 mm (接線方向 : T) に加工した後、端部から順に 10 mm (L) で連続して切断し、12 本のスギ辺材から 24 体ずつ、合計 360 体を採取した。なお、1 条件あたりの試験体数を 24 体とし、個体差による影響に配慮して、同一のスギ辺材から得た試験体のうち 2 体ずつを各条件に振り分けて 15 条件分を用意した。さらに、材料寸法を大きくしたときに、材料の大きさが熱処理の結果に及ぼす影響を確認するために、1 条件あたりの試験体数を各 1 体とし、スギ辺材から 70 mm (L) \times 30 mm (R) \times 30 mm (T) の試験体を 12 体作製した。

試験体への塩水溶液の注入は、小型の木材含浸装置 (株ヤスジマ社製) を用いて行った。注入する塩水溶液は、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ をそれぞれ濃度 0.2%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、ならびに 2.5% に調整したもの、および NH_4Cl をそれぞれ濃度 1.5%、2.0%、ならびに 2.5% に調整したものをそれぞれ用いた。

塩水溶液を注入した試験体を 60°C の送風式乾燥機に 24 時間、その後 105°C に昇温して全乾状態として質量の測定を行い、バッチ式過熱蒸気処理装置 (株ヤスジマ社製) を用いて過熱蒸気雰囲気下で熱処理を行った。熱処理の温度を 170°C とし、塩の種類ごとに 24 時間の熱処理を行い、濃度条件の異なる試験体を同時に処理した。塩水溶液の注入方法、熱処理方法、および評価方法は第 2 章で行った方法と同様であり、その詳細は第 2 章に示した。

2. 3 酸不溶成分の定量

試験体は、2. 2 節において熱処理を行ったスギ辺材を粉体にして、水に可溶性成分を溶脱させたものを用いた。定量の方法、および評価方法は第 2 章で行った方法と同様であり、その詳細は第 2 章に示した。

2. 4 熱重量測定

NH_4Cl 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ のアンモニウム塩、さらに、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の濃度 2.0%水溶液をスギ辺材、およびセルロースろ紙に含浸したものを測定に供した。

スギ辺材は、1 本の基材から 10 mm (L) × 20 mm (R) × 20 mm (T) に加工したものを L 方向に連続して 2 体採取し、含浸する塩水溶液 2 種類に対して各 1 体を用いた。塩水溶液の注入は、2. 2 節と同様の方法で行い、その後 60°C の送風式乾燥機に 24 時間、さらに 105°C に昇温して全乾状態とした後にマイクローム用の刃を用いて、板目面と平行に木表側から 3 mm の部分を切断した。その後、切断した薄板の中央部分から、約 5 mg となるように試験体を加工して用いた。また、対照材として、塩水溶液を含浸せずに、含浸材と同様の加工を施した試験体を用意した。セルロースろ紙は、ろ紙を 2 種類の塩水溶液に 1 時間浸漬した後に、送風式乾燥機で全乾状態とした。乾燥後のろ紙を直径 4 mm の円形ポンチにより打ち抜き、5 枚 1 組で約 5 mg となるようにしたものを用いた。また、対照材として、塩水溶液に浸漬せずに、同様に打ち抜いたろ紙を全乾にして用いた。

測定には示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA6200、セイコーインスツル(株)製) を用いた。試料セルには、内径 5 mm、高さ 2 mm のアルミニウムパンを使用して、300 ml/min で乾燥空気を流しながら 170°C で加熱した。なお、リファレンスには空のアルミニウムパンを用いた。

まず、室温から 100°C まで昇温して 30 分間温度を維持することで、試験体を全乾状態とした。次に、その後の昇温速度を 5°C/min として 170°C まで昇温させ、そのまま 24 時間温度を維持した。なお、質量減少率を求める際には 100°C に昇温して 30 分後の質量を基準とし、サンプリングタイムは 1 秒とした。

2. 5 窒素分の定量

試験体には、酸不溶成分の定量用に作製した試験体のうち、 NH_4Cl 、 MgCl_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の濃度 1.0%含浸材を熱処理したものから 500 mg を秤量して用いた。すなわち、それぞれの含浸材に熱処理を行った試験体を粉体にして、水に可溶性成分を溶脱させたものである。また、 NH_4Cl 含浸材については濃度 2.0%含浸材についても同様の方法で調整したものを作製して試験に供した。なお、窒素分の定量には、炭素・窒素同時定量装置（CN Corder MT-700、Yanaco 社製）を用いた。

3 結果と考察

3. 1 熱処理による質量減少率および酸不溶成分率

NH_4Cl 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液を含浸したスギ辺材を、 170°C で24時間の熱処理を行ったときの塩水溶液の濃度と質量減少率との関係を、第2章で行った NH_4Cl の濃度0.2%~1.0%含浸材の熱処理の結果と合わせて図3.1に示す。いずれの塩を用いた場合も、含浸した塩水溶液の濃度が高いほど、熱処理による質量減少率は大きくなった。塩の種類で比較すると、特に濃度1.0%以上で、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含浸材の質量減少率が他の含浸材に比べて大きくなり、濃度2.5%では22.8%となった。一方の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4Cl 含浸材では、濃度1.5%までは両者の質量減少率は同程度であったが、その後、 NH_4Cl 含浸材が質量減少率の増加傾向が緩やかになったのに対し、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 含浸材は、濃度2.5%まで直線的に増加した。しかしながら、3.3節で詳述するが、 170°C における塩の質量減少挙動では、 NH_4Cl は顕著に減少したが、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ はほとんど減少しなかった。したがって、図3.1に示した NH_4Cl 含浸材の質量減少率には、 NH_4Cl の質量減少分が含まれており、木材自体の質量減少率は図3.1の結果よりも小さくなることに留意されたい。

塩水溶液の濃度と酸不溶成分の絶対量率の関係を、第2章において NH_4Cl の濃度0.2%~1.0%含浸材に熱処理をした木材の結果と合わせて図3.2に示す。塩水溶液を含浸して熱処理を行った試験体では、いずれの塩を用いた場合も酸不溶成分の絶対量率は顕著に増加し、塩水溶液の濃度が高いほど酸不溶成分の絶対量率は増加する傾向を示した。また、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含浸材では、 NH_4Cl 含浸材と同様に、無処理材の30%と比較すると、最大で10%を超える増加率となった。

第2章で行った MgCl_2 含浸材の熱処理では、酸不溶成分の絶対量率は2%程度しか増加せず、また、伊藤ら¹⁰²⁾が行った、無機塩を含浸せずに 200°C から 260°C の温度域で行った過熱蒸気処理においても、増加した酸不溶成分の絶対量率は3%程度と小さかった。一方、アンモニウム塩水溶液含浸材の熱処理では、いずれの塩でも顕著に酸不溶成分が増加したことから、アンモニウムが木材成分の酸不溶化に関与していることが強く示唆された。

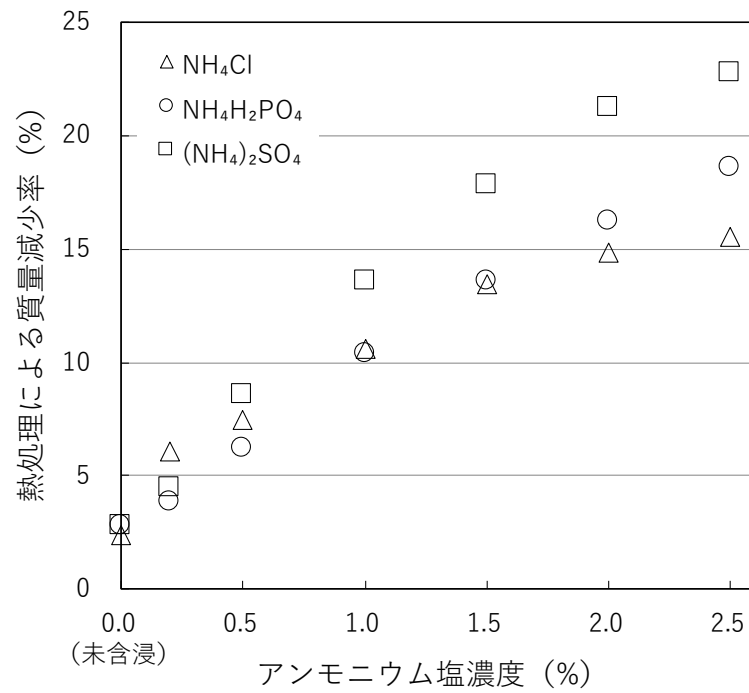


図 3. 1 アンモニウム塩濃度と熱処理による質量減少率の関係

注：過熱蒸気で 170°C 24 時間の熱処理。

各値は試験体 24 体の平均値。

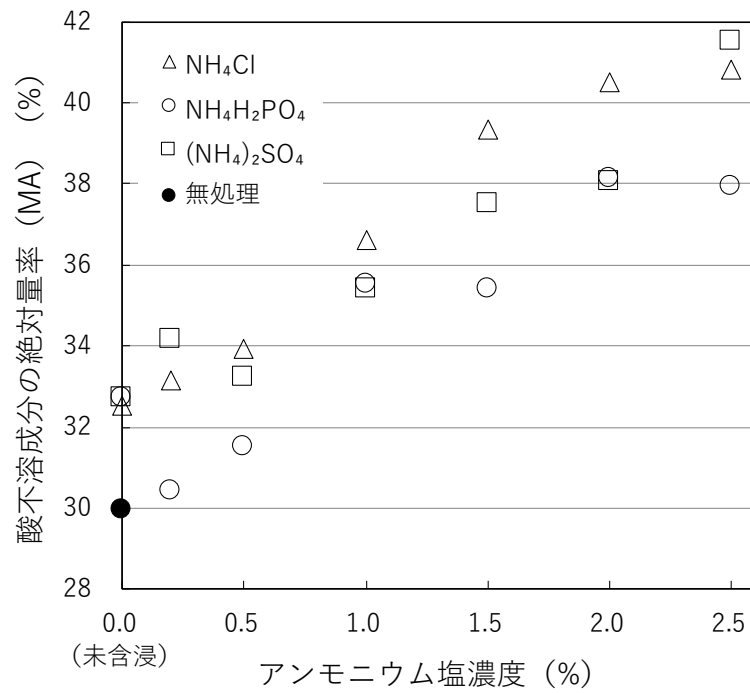


図 3. 2 アンモニウム塩濃度と熱処理材の酸不溶成分の絶対量率 (MA) の関係

注：過熱蒸気で 170°C 24 時間の熱処理

各値は試験体 24 体の平均値

3. 2 材内の無機塩ムラが熱処理材に与える影響

酸不溶成分の定量に供した小試験体（10 mm（L）×20 mm（R）×20 mm（T））では、含浸材に熱処理を行っても、試験体表面と中心部との材色の差は目視の範囲では小さいように思えた。しかし、実用化を想定して寸法の大きな木材に塩水溶液を含浸して熱処理を行うと、表面付近の材色が濃く、中心部は淡色のままになることがあった。そこで、70 mm（L）×30 mm（R）×30 mm（T）のスギ辺材試験体にそれぞれの塩水溶液を含浸した後、170°Cで24時間の熱処理を行った。図3.3の写真は、柾目面と平行に二等分割した後に、さらに繊維方向と直交するように二等分割した熱処理材の内部側断面（柾目面）を撮影したものである。なお、写真の上方が試験体の端部であり、下方が中央部である。

図3.3から明らかのように、NH₄Cl含浸材では、材色が内部まで一様に濃くなっていたことから、内部まで改質されていると思われた。一方、NH₄H₂PO₄、および(NH₄)₂SO₄含浸材では、材表面付近と内部に材色の差がみられ、表面付近の材色は濃くなったが、内部の材色は表面付近と比べてそれほど濃くなっていないことから、材内部への塩の影響は小さいと思われた。

塩水溶液を含浸後に170°Cで加熱を行う前に105°Cで乾燥を行うが、この乾燥過程では、塩水溶液は徐々に材表面に移動して水のみが表面から蒸発し、溶解していた塩は表面付近に留まる¹⁰³⁾。NH₄H₂PO₄、および(NH₄)₂SO₄含浸材でみられた表面付近と内部の材色の差は、乾燥過程に塩の移動により生じた塩濃度の差によるものと考えられる。しかしながら、NH₄Cl含浸材では顕著な材色の差は生じておらず、材色差の発生は、用いた塩の種類により異なっていた。

そこで、この原因を追究するために、3.3節では、加熱による塩の分解挙動を熱重量測定装置により調べた。

3.3 加熱による塩の質量減少挙動

塩単体を170°Cで24時間の加熱を行ったときの質量減少挙動を図3.4に示す。

170°Cで24時間の加熱を行うと、NH₄Clの質量は、時間の経過とともに直線的に減少し、4.5時間程度で全量が消失した。NH₄H₂PO₄、および(NH₄)₂SO₄は、継続して加熱しても、質量はわずかしこ減少しなかった。(NH₄)₂SO₄では、時間の経過とともに一定の減少率で徐々に質量が減少したのに対し、NH₄H₂PO₄では、加熱から2時間で12%程度質量が減少した後は質量の減少傾向は小さくなった。

濃度 1.5%

濃度 2.0%

濃度 2.5%



NH₄Cl 水溶液含浸材



NH₄H₂PO₄ 水溶液含浸材



(NH₄)₂SO₄ 水溶液含浸材

図 3. 3 熱処理木材の内部側断面

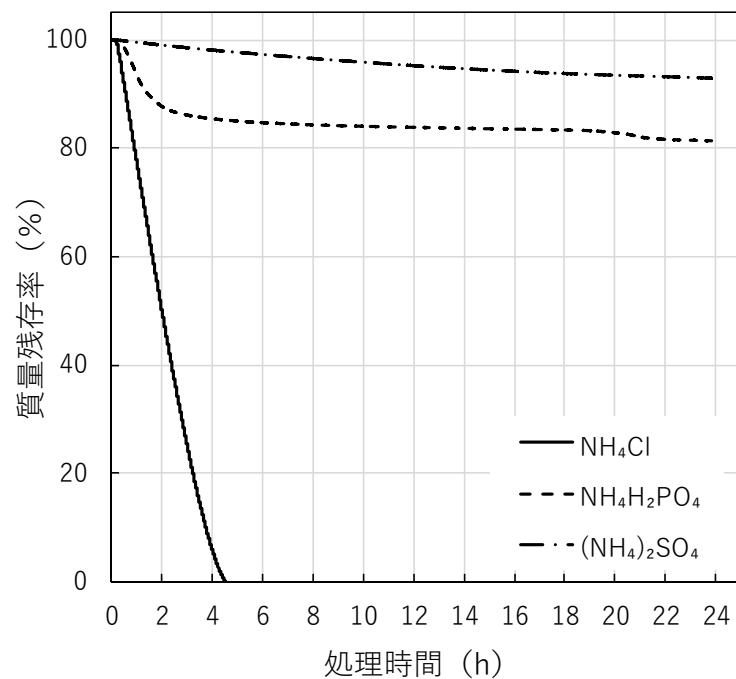


図 3. 4 アンモニウム塩を 170°Cで 24 時間加熱したときの質量残存率の変化

注：加熱は乾燥空気流中で行った。

質量残存率は塩の 100°Cにおける全乾質量を基準とした。

NH_4Cl は容易に昇華し、 350°C までにアンモニア (NH_3) と塩化水素 (HCl) に完全に解離するとされている¹⁰⁴⁾。したがって、この結果から NH_4Cl 含浸材は、 NH_4Cl の昇華、および分解により発生したガスが材内部まで浸透することによって、試験体内部まで改質されたと推察された。一方で、特に、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 自体は、 170°C ではほとんど質量が減少していないにもかかわらず、熱処理により $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含浸材の質量は大きく減少したことから (図 3. 1 参照)、塩の熱分解特性の違いにより、塩が木材に作用するメカニズムが異なることが示唆された。そこで、3. 4 節では、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含浸材の質量減少挙動を熱重量測定装置により調べた。

3. 4 加熱によるスギ辺材およびセルロースの質量減少

未含浸、濃度 2.0%の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液を含浸したスギ辺材、およびセルロースろ紙を、熱重量測定装置を用いて 170°C で加熱したときの質量減少挙動をスギ辺材について図 3. 5 に、セルロースろ紙について図 3. 6 に示す。

未含浸のスギ辺材は、質量はほぼ一定の割合で減少し、24 時間加熱したときの質量減少率は 5.7%であった。一方、未含浸のセルロースろ紙は、 170°C ではほとんど質量は減少しなかった。木材を構成する主要成分が熱により盛んに分解する温度範囲は、ヘミセルロースでは $180\sim 300^\circ\text{C}$ 、セルロースでは $240\sim 400^\circ\text{C}$ 、リグニンでは $280\sim 550^\circ\text{C}$ といわれている¹⁰⁵⁾。この木材構成成分の熱分解特性から、スギ辺材を 170°C で継続して加熱したことにより分解した成分は、主にヘミセルロースであると推察された。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液を含浸したスギ辺材、および浸漬したセルロースろ紙では、両者ともに昇温開始から間もなくして質量の減少が始まり、加熱中はその減少が継続した。特に、セルロースろ紙はスギ辺材に比べて質量減少率が大きかった。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ がセルロースの分解を促進していることは明らかであるが、ヘミセルロースもセルロースと同じ多糖類であり、セルロースよりも低温域で分解するとされていることから、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ はヘミセルロースの分解も同時に促進していると推測された。図 3. 4 に示したとおり、 170°C で加熱したとき、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 自体の質量減少はわずかであったにもかかわらず、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液を含浸したスギ辺材、および浸漬したセルロースろ紙の質量は大きく減少したことから、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は昇華もしくは分解することなく触媒的に木材成分に作用し、主に、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 周辺の木材成分を継続して分解したと推察された。図 3. 3 に示したように、塩が偏って存在する材表面付近の材色が濃くなったことは、塩が塩周辺の木質成分に継

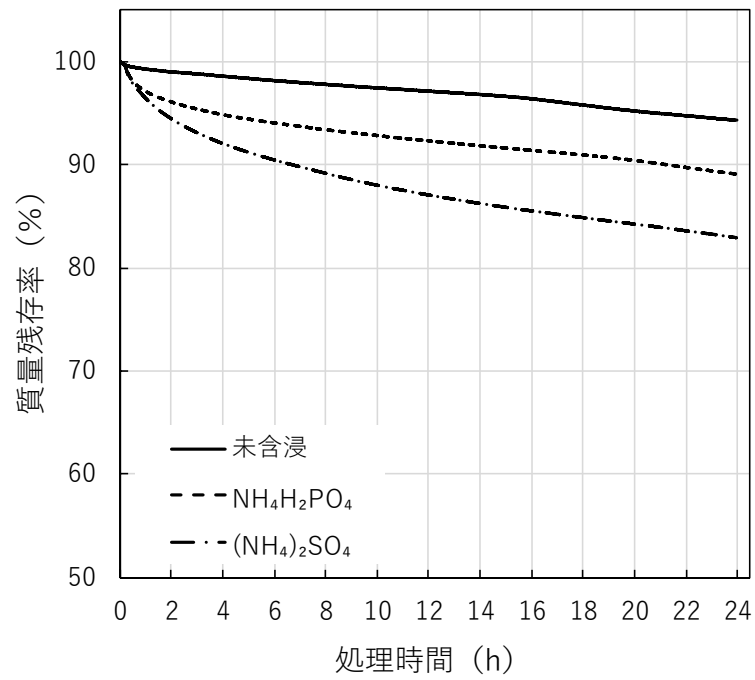


図 3. 5 スギ辺材を 170°Cで 24 時間加熱したときの質量残存率の変化

注：加熱は乾燥空気流中で行った。

質量残存率は 100°Cにおける全乾質量を基準とした。

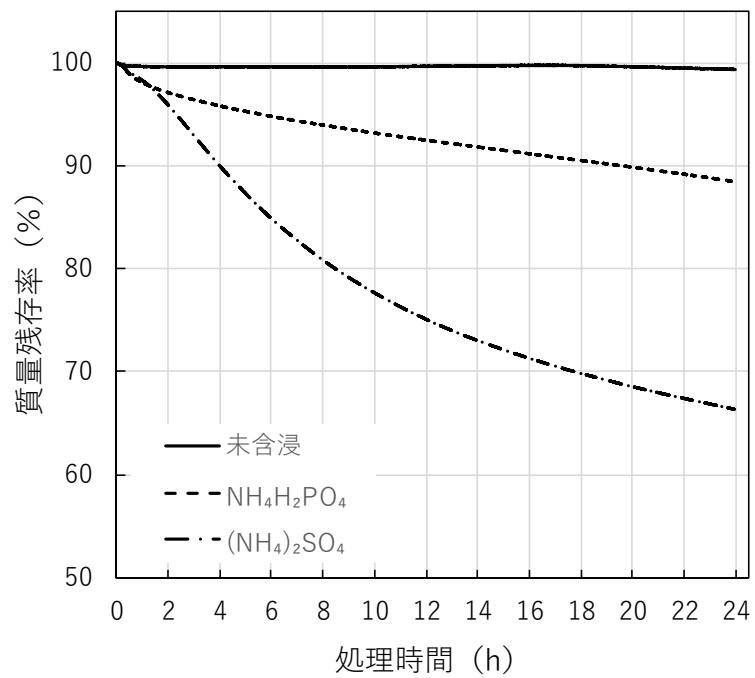


図 3. 6 セルロースろ紙を 170°Cで 24 時間加熱したときの質量残存率の変化

注：加熱は乾燥空気流中で行った。

質量残存率は 100°Cにおける全乾質量を基準とした。

続的に作用することで、長時間にわたり木質成分が分解されたことによるものと考えられた。

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液を含浸したスギ辺材、および浸漬したセルロースろ紙では、両者ともに質量減少がみられた。図 3. 4 に示した $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の分解挙動とあわせて検討すると、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の質量は、一定の量を減じた後はほとんど減少しなかったことから、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液を含浸したスギ辺材、およびセルロースろ紙と同様に、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ が、触媒的に木材成分に継続的に作用して、質量が減少したものと考えられた。

ところで、無機塩のなかには、加熱をすることで酸性度が増加する性質をもつものがあることが知られている⁸⁾。本研究は、この性質により木材成分の分解が促進されることを期待したものであるが、含浸する塩の種類により木材成分の分解量は異なっていた。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を構成している無機酸の酸解離定数(25°C、 $\text{p}K_{\text{a}1}$)は、リン酸(H_3PO_4)、が1.83、および硫酸(H_2SO_4)が-3.29であり¹⁰⁶⁾、 H_3PO_4 よりも H_2SO_4 の方が酸性度は高い。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 含浸材よりも $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含浸材の方が木材成分の分解量が大きくなったことは、結合する無機酸の酸性度に起因すると考えられた。

3. 5 熱処理材に含まれる窒素分

NH_4Cl 含浸材の熱処理では、 NH_4Cl が昇華、もしくは分解してガスが発生し、熱処理を行った木材は、酸不溶成分が顕著に増加していた(図 3. 2 参照)。これらのことから、 NH_4Cl が昇華、もしくは分解して発生した酸性の塩化水素ガスが、木材構成成分のうち、特に、多糖類の分解と変成を促進していると推察されたが、アンモニウム、あるいは分解で生じたアンモニアガスの働きについては分かっていなかった。そこで、アンモニウムに由来する窒素分量を調査する目的で、CN コーダーを用いて熱処理材に含まれる窒素分の定量を行った。無機塩水溶液を含浸して熱処理を行った試験体の窒素分の定量結果を表 3. 1 に示す。無処理材の窒素含有率は 0.56%であった。 NH_4Cl 含浸材では、濃度 1.0%、および濃度 2.0%含浸材の窒素含有率は、それぞれ 1.04%、1.21%となり、無処理材に比べて窒素含有率は顕著に増加した。一方で、その他の無機塩を用いた熱処理材では、窒素分は大きくは変化しなかった。

この結果より、 NH_4Cl 含浸材の熱処理では、昇華、もしくは分解により発生したガス中のアンモニウム、あるいはアンモニアが木材成分と反応することで、酸に不溶となる物質を形成することが示唆された。

表 3. 1 熱処理材の窒素含有率

無機塩	濃度	試験体質量 (mg)	N (mg)	N (%)
コントロール		512.0	2.87	0.56
NH ₄ H ₂ PO ₄	1.0%	496.8	1.32	0.27
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0%	497.1	3.72	0.75
MgCl ₂	1.0%	503.0	3.72	0.74
NH ₄ Cl	1.0%	511.9	5.32	1.04
NH ₄ Cl	2.0%	503.7	6.11	1.21

注：コントロールは無処理のスギ辺材である。

CN コーダーを用いて測定した。

一方、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含浸材の熱処理において、 170°C では、塩単体はわずかしか分解していなかった。また、その熱処理材の酸不溶成分は顕著に増加したが、窒素分は大きくは増加しなかった。これらのことから、用いる塩の種類により酸不溶化のメカニズムは異なる可能性がある。

4 まとめ

熱処理により木材の酸不溶成分が増加したことへのアンモニウムの関与を調べる目的で、アンモニウム塩水溶液を木材に含浸して熱処理を行ったうえで、熱処理材の酸不溶成分、および窒素分を定量した。さらに、熱重量測定装置 (TG) を用いて、アンモニウム塩、およびアンモニウム塩水溶液を含浸したスギ辺材などの質量減少挙動を調査し、アンモニウム塩が木材成分に作用するメカニズムについて検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

- 1) アンモニウム塩水溶液含浸材の熱処理では、いずれの塩の含浸材も、熱処理後の木材の酸不溶成分の絶対量率は顕著に増加し、濃度 2.5%含浸材で 8~11%増加した。また、塩水溶液の濃度が高いほど酸不溶成分の絶対量率は増加する傾向を示した。
- 2) アンモニウム塩水溶液含浸材の熱処理では、 NH_4Cl 含浸材では、内部まで一様に材色が濃くなった。一方で $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含浸材では、表面付近は材色が濃くなったが、内部の材色は、表面付近と比べてそれほど濃くならなかった。
- 3) アンモニウム塩を 170°C で加熱すると、 NH_4Cl の質量は時間の経過とともに直線的に減少し、4.5 時間程度で全量が消失した。一方の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は、加熱による質量の減少はわずかであった。
- 4) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液を含浸したスギ辺材、およびセルロースろ紙を熱重量測定装置により 170°C で 24 時間加熱したとき、辺材、セルロースろ紙ともに質量は継続して減少した。
- 5) NH_4Cl 含浸材の熱処理では、熱処理材の窒素含有率は、無処理材の 0.56% に比べて、濃度 1.0%含浸材で 1.04%、濃度 2.0%含浸材では 1.21% に増加した。

NH_4Cl 含浸材の熱処理では、 NH_4Cl が加熱により昇華、もしくは分解して発生したガスが広範囲に作用することにより、材内部まで改質されることが明らかになった。さらに、昇華、もしくは分解により発生したガス中のアンモニウム、あるいはアンモニアが木材成分と反応することで、耐朽性の向上に寄与する酸に不溶となる物質が形成されることが示唆された。

これらの結果から、 NH_4Cl が低温熱処理に適した無機塩であると判断し、高い耐朽性を効率的に付与できる条件について次章で検討を行った。

第4章 NH₄Cl 含浸材の低温熱処理による高耐朽化条件の検討⁹²⁾

1 はじめに

これまでの研究において、希薄な NH₄Cl 水溶液を木材に含浸して熱処理を行うことにより、NH₄Cl が加熱により昇華、もしくは分解して発生したガスが木材に広範囲に作用することで木材内部まで改質されることが明らかとなった。また、硫酸法による酸不溶成分の定量の結果、熱処理により酸不溶成分が増加し、増加にはガス中のアンモニウム、あるいはアンモニアが関与していることが示唆された。さらに、この酸不溶成分が耐朽性の向上に寄与している可能性があり、無機塩を含まないで行う従来の高温熱処理や MgCl₂ 含浸材の熱処理よりも小さい質量減少で高い耐朽性が得られ、従来の高温熱処理よりも、材の劣化を抑えて高い耐朽性を付与できる可能性を見出した。

しかし、より効率的に耐朽性を付与するためには、酸に不溶な成分が増加することと、付与される耐朽性との関係を明らかにする必要がある。

そこで本章では、これまでに得られた結果から、NH₄Cl が低温熱処理に適した無機塩であると判断したうえで、高い耐朽性を効率的に付与できる条件を調べる目的で、含浸する水溶液の塩濃度、処理温度、および処理時間などについて幅広い条件で熱処理を行った。熱処理後の木材について腐朽試験を実施するとともに、冷水可溶成分、ならびに酸不溶成分の定量を行い、熱処理による質量減少率および木材構成成分の変化と付与される耐朽性との関係について検討した。

2 材料と方法

2. 1 供試材料

試験体には、これまでと同様、スギ辺材を 10 mm（繊維方向）×20 mm（半径方向）×20 mm（接線方向）に加工したものをを用いた。なお、試験体は異なる 12 本の材料から各 2 体ずつ採取し、1 条件あたりの試験体数を 24 体としたが、この 12 本は第 2 章で用いた材料とは別の個体である。

2. 2 熱処理

本章で行った熱処理の条件は表 4. 1 のとおりである。熱処理の時間を第 2 章の 24 時間よりも延長した条件（以降、「長時間処理」という）は、処理温度（3 条件）、無機塩濃度（3 条件）、処理時間（2 条件）を乗算した 18 条件、NH₄Cl 濃度を第 2 章の濃度 0.2%～1.0% よりも高濃度にした条件（以降、「高濃度処理」という）は、処理温度（4 条件）、無機塩濃度（3 条件）を乗算した 12 条件とした。

これを 105℃に設定した送風式乾燥機に 24 時間静置し、恒量に達した後に質量を測定した。NH₄Cl 水溶液の注入は小型の木材含浸装置を用いて行い、送風式乾燥機で全乾状態にした後に、バッチ式過熱蒸気処理装置を用いて過熱蒸気雰囲気下で熱処理を行った。なお、同じ処理温度で異なる濃度条件の試験体については同時に処理を行った。また、48 時間、および 72 時間の処理については同時に処理を始め、48 時間条件の試験体を先に取り出し、引き続き 24 時間の処理を行うことで 72 時間の処理とした。なお、塩水溶液の注入方法、熱処理方法、および評価方法は第 2 章で行った方法と同様であり、その詳細は第 2 章に示した。

2. 3 冷水可溶成分および酸不溶成分の定量

冷水可溶成分、および酸不溶成分の定量には、第 2 章（表 4. 1 の●で示した計 18 条件）および本章（同○と◎の計 30 条件）において、種々条件で熱処理して調製した試験体 24 体のうち腐朽試験に供しなかった 6 試験体を用いた。定量方法、および評価方法は第 2 章で行った方法と同様であり、その詳細は第 2 章に示した。

表 4. 1 熱処理の試験条件

無機塩の種類	MgCl ₂	NH ₄ Cl	
無機塩水溶液の濃度	0.2、0.5、1.0%	0.2、0.5、1.0%	1.5、2.0、2.5%
処理温度	160、170、180°C	160、170、180°C	150、160、170、180°C
処理時間	● 24 h	● 24 h、◎ 48、72h	○ 24h

注：○ 本章において実施（高濃度処理）。

◎ 本章において実施（長時間処理）。

● 第 2 章において実施。

第 2 章では未含浸材の熱処理も実施した。

2. 4 腐朽試験

腐朽試験は第2章で詳述した方法で JIS K 1571:2010⁹³⁾ に準じて行った。なお、本試験では無処理の試験体を除くすべての試験体について本規格のとおり抗菌操作の前に耐候操作を行った。供試菌には褐色腐朽菌であるオオウズラタケ、および白色腐朽菌であるカワラタケ (*Trametes versicolor* (L.:Fr.) Pilát FFPRI 1030) を用いたが、熱処理後の1条件24体の中から9体ずつを各供試菌による腐朽試験に用いた際、同一の材料から得た2体をそれぞれの条件に分けることで個体差による影響に配慮した。高濃度処理ではすべての条件について腐朽試験を行い、長時間処理では濃度1.0%含浸材を160℃および、170℃で熱処理を行った試験体についてのみ腐朽試験を行った。評価方法は第2章で行った方法と同様であり、その詳細は第2章に示した。

3 結果と考察

3. 1 NH₄Cl 含浸材の長時間処理

3. 1. 1 熱処理時間と質量減少率の関係

熱処理を 48 時間、および 72 時間行ったときの処理時間と質量減少率の関係を、第 2 章で 24 時間の処理を行った結果と合わせて図 4. 1 に示す。その結果、いずれの処理温度でも、最も低い塩濃度 0.2%含浸材で、24 時間の処理と 48 時間の処理による質量減少率の差が 2.5%程度と最も大きくなり、高い濃度の含浸材ほどその差は小さかった。また、いずれの熱処理温度、塩濃度においても 48 時間の処理と 72 時間の処理による質量減少率の差は 1%程度で小さかった。特に 24 時間の処理で最も大きい質量減少率が得られた塩濃度 1.0%含浸材では、24 時間の処理と 72 時間の処理による質量減少率の差は 180°C 処理材で 2%ほど、160°C、および 170°C 処理材では、ほとんど質量減少率に差はなかった。なお、180°Cでは、それよりも低い処理温度に比べて、無機塩を含まなくてもある程度熱分解が進むため、温度のみの作用で質量を減じた可能性がある。

これらのことから、低い塩濃度の含浸材ほど一定の質量減少率を得るには長い時間が必要で、高い濃度の塩を含まれるほどその時間は短くなるが、一定の質量を減じた後は、熱処理をそれ以上継続してもほとんど質量は減少しないことが分かった。

3. 1. 2 熱処理時間と酸不溶成分率の関係

処理時間を変えて熱処理を行ったときの熱処理による質量減少率と酸不溶成分率 (A) の関係を図 4. 2 に示す。いずれの処理温度でも、熱処理による質量減少率が大きくなるほど酸不溶成分率 (A) も大きくなったが、より詳細に検討すると、処理温度により違いがみられた。160°Cの処理をみると、いずれの塩濃度の含浸材も、24 時間の処理では、48 時間、および 72 時間の処理に比べ、熱処理による質量減少率に対する酸不溶成分率 (A) が小さかった。また、処理温度 180°Cで 72 時間の処理では、48 時間の処理と比較をすると、いずれの塩濃度の含浸材も熱処理による質量減少率は 1%程度大きくなったが、酸不溶成分率 (A) にほとんど差はなく、48 時間で酸不溶成分率 (A) は頭打ちとなった。

これらのことから、180°C処理では、短い時間で熱分解物が酸不溶化しているのに対し、

(a) 160°C処理

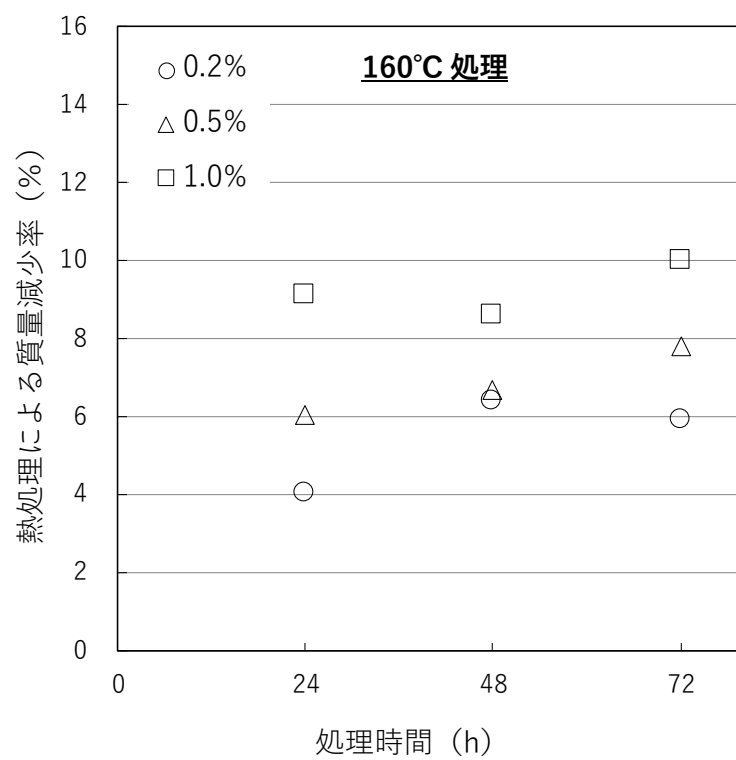


図 4. 1 (a) 熱処理における処理時間と質量減少率の関係

注：各値は試験体 24 体の平均値を示す。

(b) 170°C処理

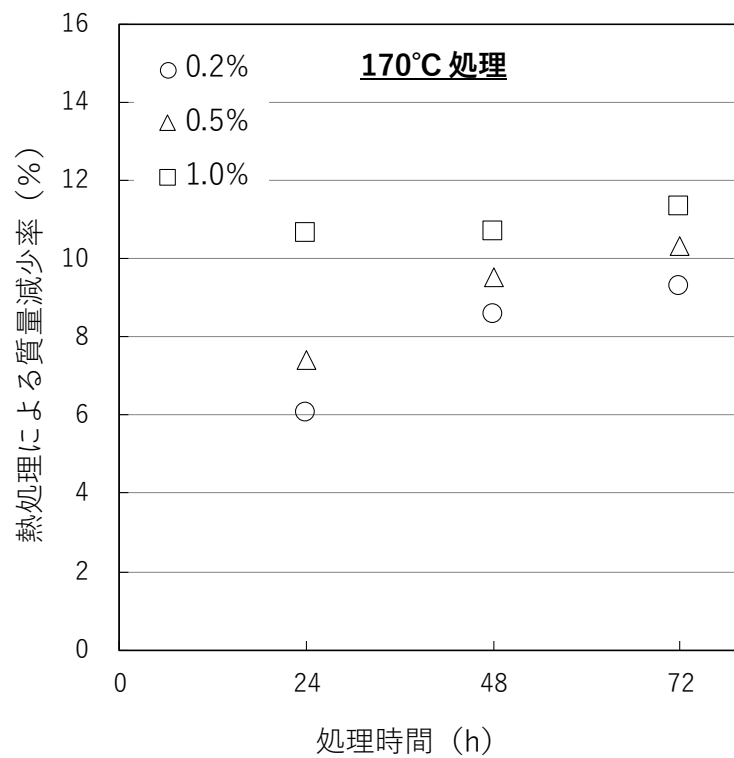


図 4. 1 (b) 熱処理における処理時間と質量減少率の関係

注：各値は試験体 24 体の平均値を示す。

(c) 180°C処理

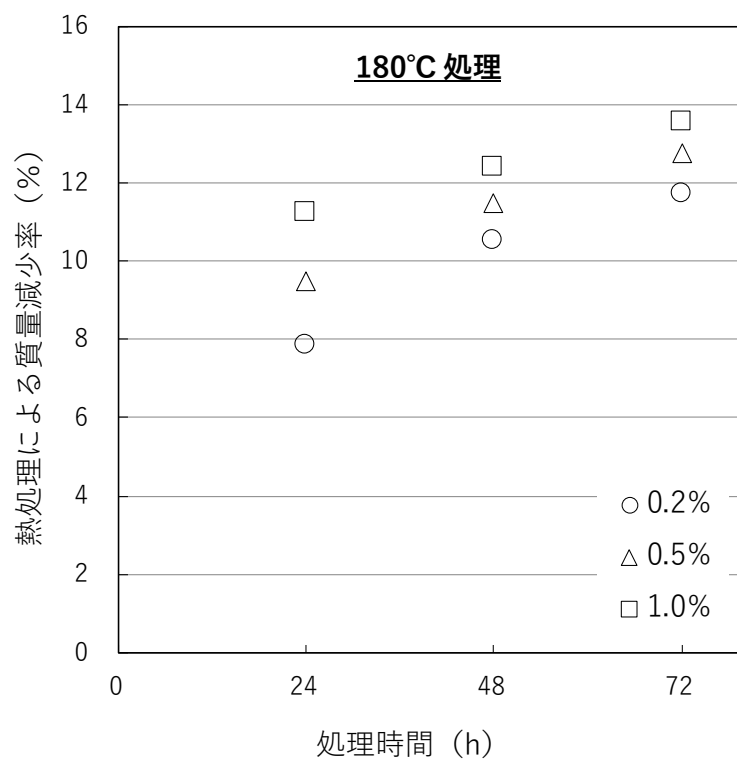


図 4. 1 (c) 熱処理における処理時間と質量減少率の関係

注：各値は試験体 24 体の平均値を示す。

(a) 160°C処理

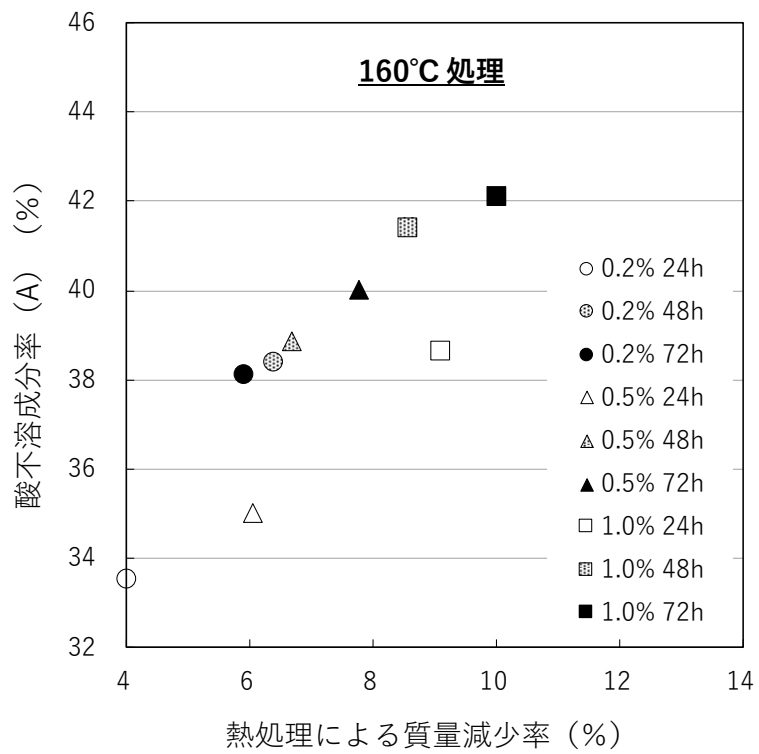


図 4. 2 (a) 熱処理における質量減少率と酸不溶成分率の関係

(b) 170°C処理

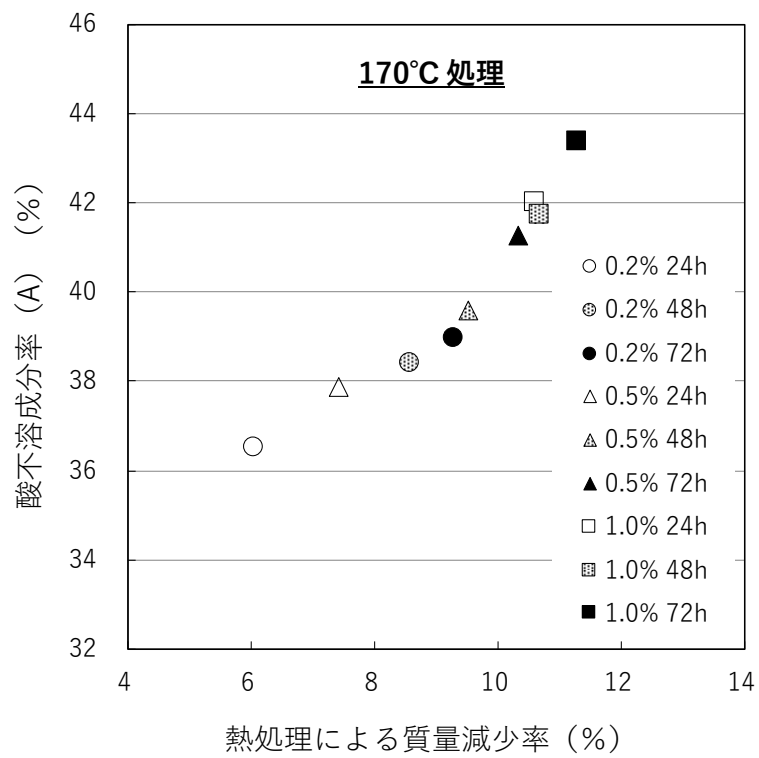


図 4. 2 (b) 熱処理における質量減少率と酸不溶成分率の関係

(c) 180°C処理

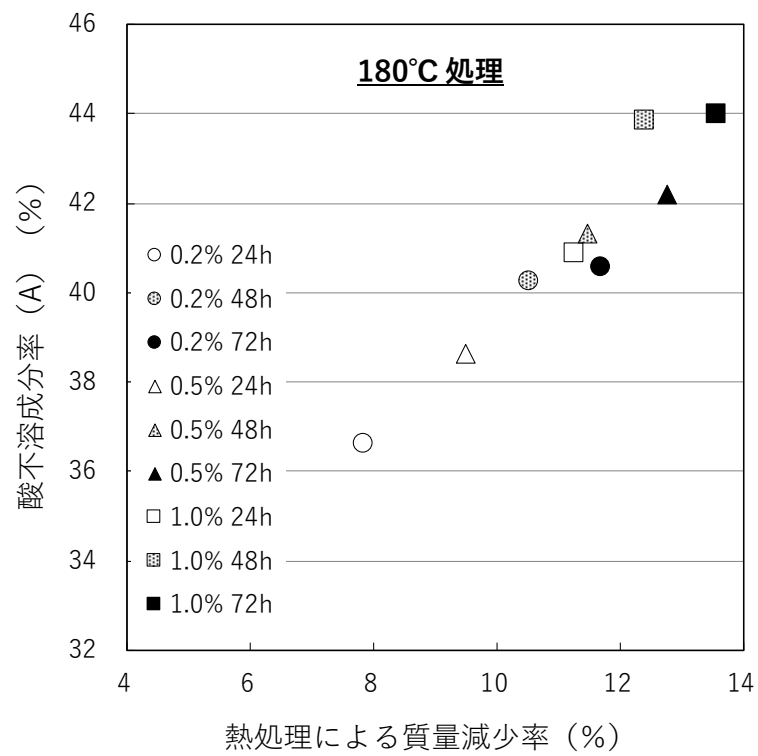


図 4. 2 (c) 熱処理における質量減少率と酸不溶成分率の関係

160°C処理では、分解物の酸不溶化に長い時間が必要であると考えられた。また、酸不溶成分率 (A) は、一定量以上は時間を延ばしても増加しないが、その上限は含浸する塩濃度が高いほど大きいと考えられた。

3. 1. 3 熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率の関係

塩濃度 1.0%含浸材を 160°Cおよび 170°Cで 48 時間、および 72 時間の熱処理を行ったスギ辺材についてオオウズラタケを用いて腐朽試験を行った。熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率の関係を、第 2 章で行った 24 時間処理の結果と合わせて図 4. 3 に示す。なお、これらの腐朽試験後の試験体写真を付図に示した。第 2 章において、塩濃度を変えて 24 時間の熱処理を行ったときには、熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率には直線的で高い相関が認められたが、処理時間を延ばしたときには、その直線的な関係からプロットが外れた。

塩濃度 1.0%含浸材の 24 時間処理と 72 時間処理の熱処理による質量減少率の差は、いずれの温度で処理したものも 1%程度と小さかった。しかしながら、抗菌操作による質量減少率は、160°Cで処理したものは、24 時間の処理では 20.8%と大きかったものの、48 時間処理で 15.3%に、72 時間の処理を行うと 6.4%まで小さくなった。また、170°Cで処理したものは、同様に 24 時間処理の 13.2%から 48 時間の処理で 4.5%に、さらに 72 時間の処理では 1.2%となり、72 時間の処理で JIS K1571 に規定する木材保存剤の性能基準である「3%以下」を満たした。24 時間から 48 時間、72 時間へ処理時間を延ばすことで、熱処理による質量減少率があまり大きくなることなく耐朽性が大きく向上することが分かった。このとき、図 4. 2 によると 24 時間処理と 72 時間処理の酸不溶成分率 (A) は、160°C処理材では 38.6%から 42.1%へ、170°C処理材では 42.0%から 43.4%へ増加しており、耐朽性の向上には酸不溶成分の増加が関係していると思われた。

3. 2 NH₄Cl 含浸材の高濃度処理

3. 2. 1 塩濃度と熱処理による質量減少率の関係

塩濃度 1.5~2.5%含浸材の塩濃度と熱処理による質量減少率の関係を、第 2 章で行った塩濃度 1.0%以下の結果と合わせて図 4. 4 に示す。処理温度 150°C~180°Cで 24 時間の熱処理を行った結果、塩濃度 1.0%以下の含浸材と同様に、塩濃度、および熱処理温度

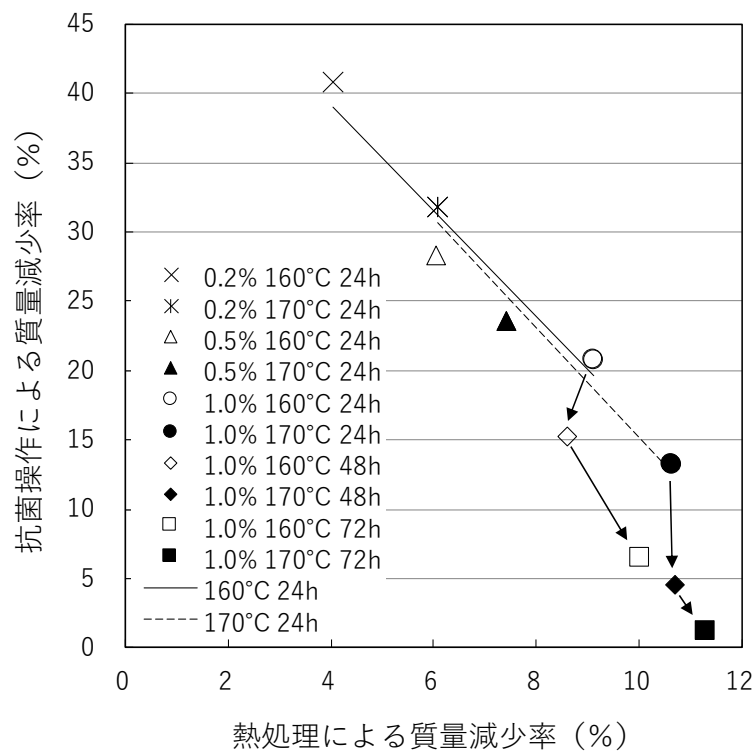


図 4. 3 熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率の関係

注：供試菌にはオオウズラタケを用いた。

24 時間処理材の抗菌操作による無処理材の質量減少率は 56.5%であった。

48 時間および 72 時間処理材の抗菌操作による無処理材の質量減少率は 60.0%であった。

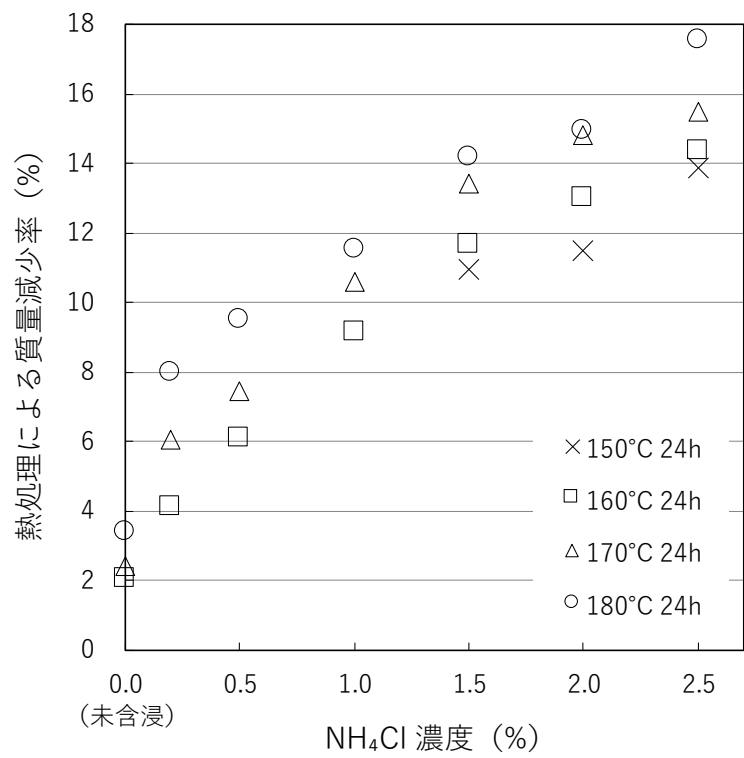


図 4. 4 NH₄Cl 濃度と熱処理による質量減少率の関係

注：各値は試験体 24 体の平均値を示す。

が高いほど、熱処理による質量減少率は大きくなった。

塩濃度 2.5%の NH_4Cl 水溶液を含浸して 24 時間の熱処理を行うことで、最も温度が低い 150°Cでも 13.9%の質量減少率が得られた。一方で、既往の研究⁹⁵⁾では、無機塩を含浸しないで行った 24 時間の高温熱処理で 15%程度質量を減少させるには、220°Cで処理を行う必要があった。すなわち、濃度 2.5%の NH_4Cl 水溶液を含浸して熱処理を行うことで、高温熱処理よりも 70°C低い処理温度で同程度の質量減少が得られたことになる。

3. 2. 2 塩濃度と冷水可溶成分、酸不溶成分の関係

含浸した NH_4Cl 水溶液濃度と冷水可溶成分率の関係を、第 2 章で行った塩濃度 1.0%以下の結果と合わせて図 4. 5 に示す。 NH_4Cl 水溶液を含浸して熱処理を行ったときの冷水可溶成分率は、いずれの熱処理温度でも、塩濃度 0.2%が最大となり、塩濃度 1.0%~1.5%あたりまでは塩濃度を高くするほど小さくなったが、その後は塩濃度を高くするにつれて再び大きくなった。しかしながら NH_4Cl 含浸材では、冷水可溶成分は塩濃度を高くしても第 2 章で行った MgCl_2 含浸材ほどの著しい増加は認められなかった。

含浸した NH_4Cl 水溶液濃度と酸不溶成分の絶対量率 (MA) の関係を、第 2 章で行った塩濃度 1.0%以下の結果と合わせて図 4. 6 に示す。酸不溶成分の絶対量率 (MA) は、塩濃度、および処理温度を高くするほど大きくなる傾向がみられた。塩濃度 1.5%までは濃度を高くすることで酸不溶成分の絶対量率 (MA) は直線的に大きくなったが、その後増加率は徐々に鈍化した。180°Cで熱処理を行った塩濃度 2.5%含浸材の酸不溶成分の絶対量率 (MA) は、 NH_4Cl を含浸しないで熱処理をしたものと比較して 11%、無処理材よりも 12%大きくなった。

3. 2. 3 塩濃度と耐朽性の関係

24 時間の熱処理を行った試験体をオオウズラタケおよびカワラタケを用いた腐朽試験に供した。含浸した NH_4Cl 水溶液濃度とオオウズラタケを用いた抗菌操作による質量減少率の関係を、第 2 章で行った塩濃度 1.0%以下の結果と合わせて図 4. 7 に示す。なお、無処理材と濃度 1.5%~2.5%含浸材のオオウズラタケによる腐朽試験後の試験体写真を付図に示した。抗菌操作の結果、JIS K 1571⁹³⁾ に定められた「質量減少率 3%以下」とする防腐の性能基準を満たしたのは、150°Cおよび 160°C処理については塩濃度が 2.5%の含浸材であり、170°Cおよび 180°C処理については塩濃度が 1.5%以上の含浸材であっ

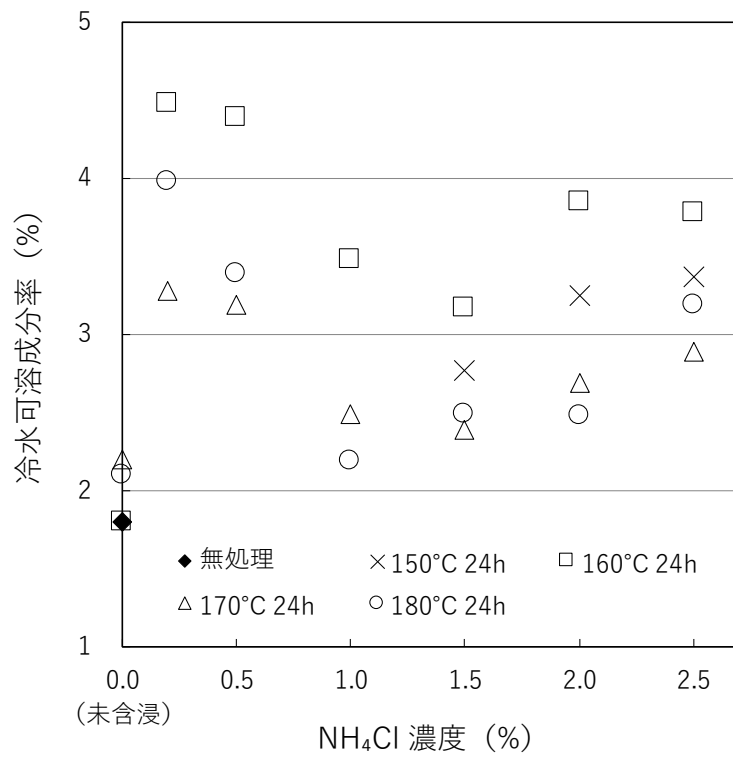


図 4. 5 NH₄Cl 濃度と冷水可溶成分率の関係

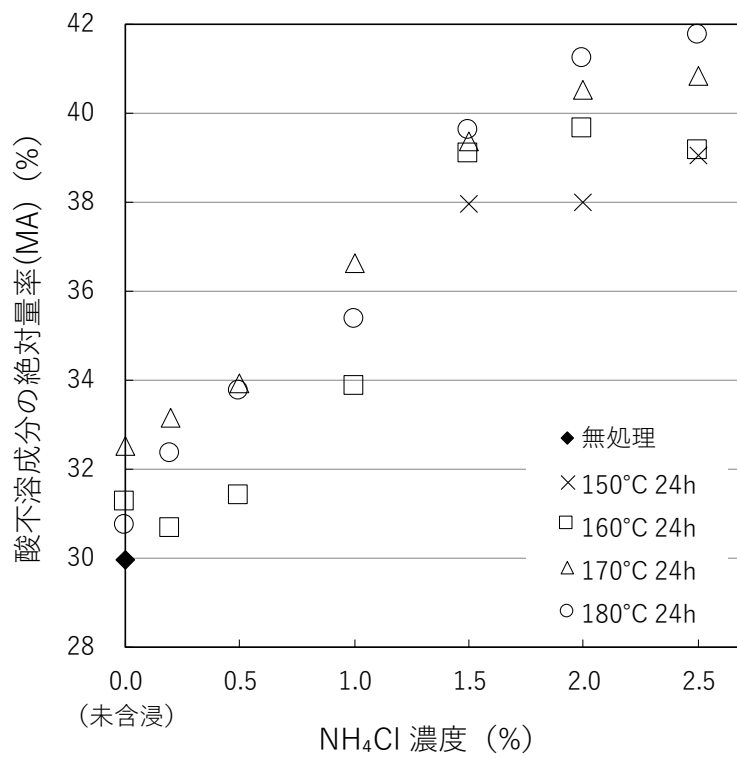


図 4. 6 NH_4Cl 濃度と酸不溶成分の絶対量率の関係

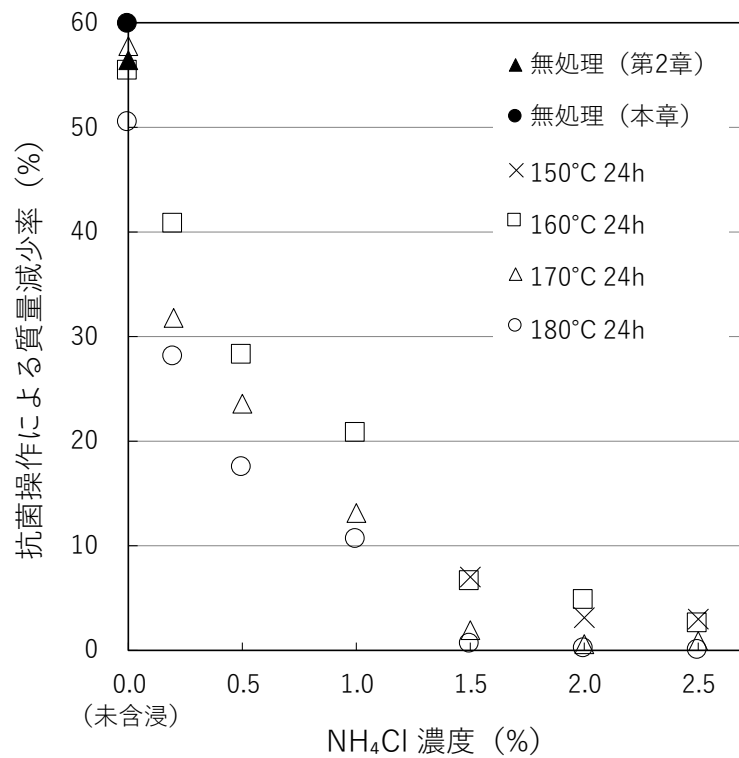


図 4. 7 NH₄Cl 濃度と抗菌操作による質量減少率の関係

注：各値は試験体 9 体の平均値を示す。

供試菌にはオオウズラタケを用いた。

た。

一方で、カワラタケを用いた腐朽試験の結果では、無処理材の抗菌操作による質量減少率が44%であったのに対して、 NH_4Cl 水溶液含浸材は、最も質量減少率が大きいものでも0.4%と極めて小さく、いずれの試験体もほとんど腐朽はみられなかった。なお、カワラタケによる腐朽試験後の試験体写真を付図に示した。

3. 3 耐朽性と熱処理による質量減少率および酸不溶成分率の関係

オオウズラタケを用いた抗菌操作による質量減少率と熱処理による質量減少率との関係を図4.8に、抗菌操作による質量減少率と酸不溶成分率(A)との関係を図4.9にそれぞれ示す。24時間の熱処理では、塩濃度や熱処理温度にかかわらず、熱処理による質量減少率、および酸不溶成分率(A)が大きくなるほど抗菌操作による質量減少率は小さくなった。抗菌操作による質量減少率が1%以上の領域にあるものについて、抗菌操作による質量減少率と熱処理による質量減少率との関係をみると、決定係数0.94で、酸不溶成分率(A)との関係では決定係数0.92となり、どちらも高い相関がみられた。

図4.8より、24時間の熱処理で防腐性能基準を満たした条件の中で、熱処理による質量減少率が最も小さかったものは13.4%であり、第2章において直線回帰式から算出した防腐性能基準を満たす熱処理による質量減少率の予測値13.3%とほぼ一致した。また、図4.9より、150°C~180°Cの24時間の熱処理で防腐の性能基準を満たしたものは、すべて酸不溶成分率(A)が46%を超えていた。

既往の研究において、無機塩を用いなくて200°Cから260°Cの温度域で行った高温熱処理では、性能基準を満たすには熱処理による質量減少率が18%程度必要であり⁹⁵⁾、このときの酸不溶成分の絶対量率(MA)の増加は3%程度であった¹⁰²⁾。 NH_4Cl 含浸材の熱処理では、酸に不溶となる成分が増加し、熱処理に伴う質量減少率が高温熱処理よりも小さくても防腐の性能基準を満たした。

さらに、濃度1.0%含浸材を、160°Cおよび170°Cで、48時間および72時間の熱処理を行った条件では、24時間の熱処理と比べると、酸不溶成分率(A)および熱処理による質量減少率に対する抗菌操作による質量減少率が小さくなった。72時間の熱処理では、24時間の熱処理よりも小さい11.3%の質量減少率で防腐性能基準を満たした。この結果から、熱処理の時間を延ばすことで、酸不溶成分への変成以外に何らかの成分変化が起き、更に耐朽性が向上することが示唆された。

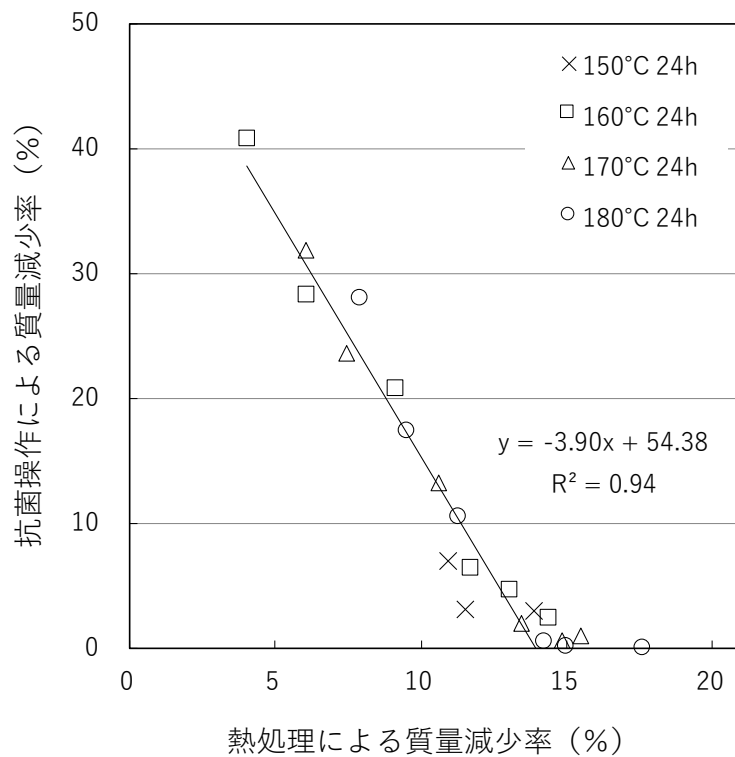


図 4. 8 熱処理による質量減少率と抗菌操作による質量減少率の関係

注：供試菌にはオオウズラタケを用いた。

塩濃度は、0.2%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、および 2.5%であり、150°C処理のみ 1.5%、2.0%、および 2.5%である。

近似線は、抗菌操作による質量減少率が 1%以上の領域にあるものを対象とする。

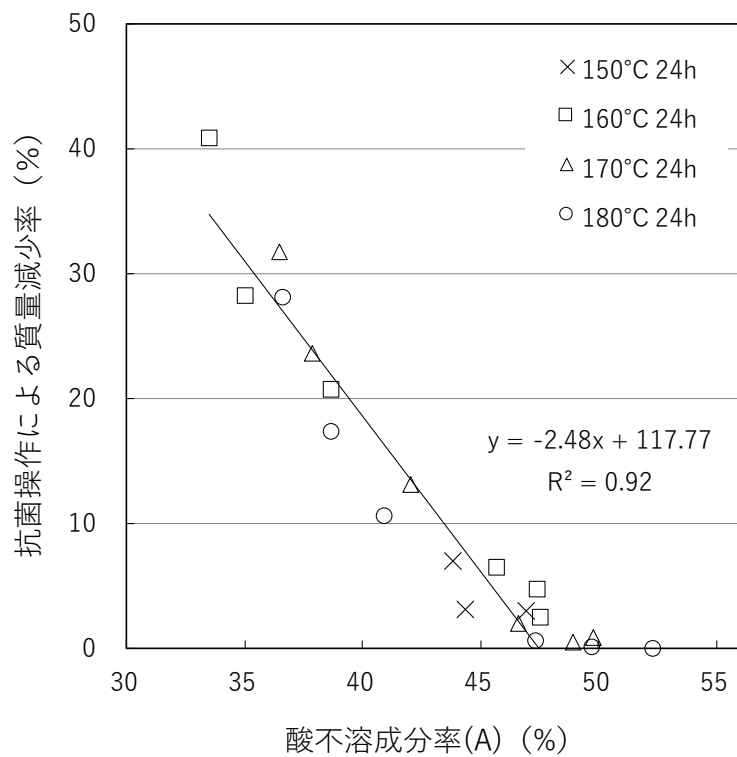


図 4. 9 酸不溶成分率と抗菌操作による質量減少率の関係

注：供試菌にはオオウズラタケを用いた。

塩濃度は、0.2%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、および 2.5%であり、
150°C処理のみ 1.5%、2.0%、および 2.5%である。

近似線は、抗菌操作による質量減少率が 1%以上の領域にあるものを
対象とする。

4 まとめ

NH₄Cl 含浸材の熱処理において、高い耐朽性を効率的に付与できる条件を調べる目的で、含浸する水溶液の塩濃度、処理温度、および処理時間などについて幅広い条件で熱処理を行った。熱処理後の木材について腐朽試験を実施するとともに、冷水可溶成分、ならびに酸不溶成分の定量を行うことで、熱処理による質量減少率および木材構成成分の変化と付与される耐朽性との関係について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) NH₄Cl 含浸材に 24 時間の熱処理を行った結果、耐朽性と熱処理による質量減少率、および耐朽性と酸不溶成分率 (A) には、どちらにも直線的な関係があり、熱処理による質量減少とともに、また、酸不溶成分の増加とともに耐朽性が向上した。塩濃度 2.5% の NH₄Cl 含浸材では、150°C の熱処理で JIS K 1571 に規定されている防腐性能基準を満たした。
- 2) 72 時間の熱処理では、24 時間の熱処理に比べて小さい質量減少率および酸不溶成分率であっても、24 時間の熱処理よりも耐朽性が向上した。塩濃度 1.0% の NH₄Cl 含浸材を 170°C で 72 時間の熱処理を行うと、熱処理による質量減少率が 11.3% で防腐性能基準を満たした。

木材に希薄な NH₄Cl 水溶液を含浸して熱処理を行うことで、200°C を超える温度域で行う従来の高温熱処理よりも 50°C 以上低い温度の熱処理で JIS K 1571 に規定されている防腐性能基準を満たす耐朽性が得られた。さらに、高温熱処理で防腐性能基準を満たすには、熱処理による質量減少率が 18% 以上必要であるが、NH₄Cl 含浸材では、それよりも約 7% 低い 11% 程度の質量減少率でこれを満たした。

総括

国内の人工林を主に形成するスギが本格的に伐期を迎えているが、機械的強度や耐朽性が低いなどの理由からスギの用途は限られている。これまでに、200℃を超える温度域で熱処理を行うことにより、木材に高い耐朽性を付与する技術が実用化され、その技術によって処理された木材がエクステリア用途などに利用されている。しかし、長時間の加熱を行うと木材が発火するおそれのある 200℃を超える温度域で処理を行うため、発火を防止する特殊な設備が必要であることや、消費するエネルギー量が多いこと、さらには温度制御が困難で不良品率が高いことなど、多くの課題があった。これらの理由から製造コストを抑えることが難しく、流通する製品の価格が高いことから普及が伸び悩んでいるのが現状である。

ところで、無機塩には加熱により酸性度が増す性質を持つものがあり、強酸のアンモニウム塩には炭化を促進する働きがある。その性質を利用して、一部の無機塩がこれまでに防火剤や製炭時の増炭剤に用いられてきた。これらは木材の発火を伴うような高温域での活用例であるが、著者は、この無機塩の性質を利用することにより、従来の熱処理よりも低温度域での熱処理で木材に耐朽性の付与ができないか検討を始めた。低温度域での熱処理による木材の高耐朽化が実現できれば、処理設備の簡素化や処理にかかるエネルギー量の低減が可能となり、製造コストを低く抑えられる可能性がある。

本研究は、希薄な無機塩水溶液を木材に含浸して熱処理を行い、その熱処理が木材構成成分に及ぼす影響、および含浸材の熱分解挙動を明らかにすることにより、木材の発火の危険性の低い 180℃以下の低温度域で、木材に高い耐朽性を付与できる条件（塩濃度、処理温度、処理時間）を見出すことを目的としている。

これまでに木材の高耐朽化を目的として様々な研究が行われてきた。第1章では、木材保存剤による処理以外の手法により木材に耐朽性を付与する技術について、いくつか分類して文献の紹介を行った。

まず、フェノール樹脂含浸処理に代表する「樹脂処理」は、木材中に含浸した薬剤を縮合などの反応により不溶化させ、反応物を細胞内腔に充填する処理である。次に、含浸した薬剤を木材の構成成分と反応させる「化学修飾処理」は、木材成分を化学的手法により変成させることにより耐朽性を付与する処理である。化学修飾処理については、木材の水酸基をアセチル基のような嵩高い官能基に置き換える処理と、水酸基間に架橋

を形成する処理に分けて紹介した。最後に、薬剤を用いずに、主に耐朽性の低いヘミセルロースを熱により分解、あるいは変成することで耐朽性を付与する「熱処理」について、その処理方法や処理材の特徴について紹介した。さらに、本研究で得られた結果を考察するために、これらの処理により付与される耐朽性の知見についてまとめた。

第 2 章では、180°C以下の低温度域においても無機塩が木材の分解を促進することを確認する目的で、スギ辺材に NH_4Cl 、および MgCl_2 の希薄な水溶液を注入して全乾状態とした含浸材に 160°C~180°Cで 24 時間の熱処理を行い、処理に伴う質量減少率から分解の程度を確認した。その結果、いずれの含浸材も処理温度および塩濃度が高くなるほど質量減少率が大きくなり、無機塩が木材の分解を促進することが認められた。さらに、熱処理を行った含浸材の耐朽性を評価する目的で、JIS K 1571 に準拠してオオウズラタケによる腐朽試験を実施した。その結果、熱処理による質量減少率が大きくなるほど耐朽性が向上し、質量減少率と耐朽性との間には直線的な関係があることが明らかになった。一方で、熱処理による質量減少率が同じ場合、 MgCl_2 含浸材に比べて NH_4Cl 含浸材の方が耐朽性は高かった。また、水への浸漬と乾燥を 10 回繰り返す耐候操作によって水に流脱した成分率は、 MgCl_2 含浸材では高い濃度の含浸材ほど増加し、その後に行った抗菌操作の結果では、事前に耐候操作を行なったものは、行わなかったものよりも耐朽性は大きく低下した。一方の NH_4Cl 含浸材では、耐候操作による流脱率は小さく、かつ耐候操作を行なったことによる耐朽性の低下も小さかった。そこで、この流脱率の違いが熱処理によって付与される耐朽性の程度に影響していると推定し、熱処理前後の木材について水に可溶性成分、およびリグニンの定量法である硫酸法により酸に不溶性成分の定量を行い、 NH_4Cl 含浸材の流脱率が MgCl_2 含浸材よりも小さくなった原因を調べた。冷水可溶性成分の定量の結果、冷水可溶性成分の溶脱の傾向は、耐候操作による流脱の傾向と同様であったことから、耐候操作によって流脱した成分は水に可溶性成分であることが示唆された。さらに、酸不溶性成分の定量の結果、酸不溶性成分は NH_4Cl 含浸材では熱処理により顕著に増加したが、 MgCl_2 含浸材はほとんど増加しなかった。このことから NH_4Cl 含浸材は熱処理によって分解した木材成分が、水および酸に不溶性成分に変成するなどの理由により MgCl_2 よりも高い耐朽性が付与されたことが明らかになった。

第 3 章では、第 2 章で行った酸不溶性成分の定量の結果から、アンモニウムが酸不溶性成分の増加に関与していることが推察されたため、 NH_4Cl に $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を加えた 3 種類のアンモニウム塩水溶液をスギ辺材にそれぞれ含浸して 170°Cで 24 時間

の熱処理を行い、酸不溶成分、および窒素分の定量を行った結果からアンモニウムが酸不溶化にどのように関与しているかについて検討した。酸不溶成分の定量の結果、いずれのアンモニウム塩を含浸して熱処理を行った場合でも、熱処理後のスギ辺材では酸不溶成分が顕著に増加したことから、酸不溶成分の増加にはアンモニウムが関与していることが示唆された。さらに、熱処理後のスギ辺材に含まれる窒素分を定量した結果、 NH_4Cl 含浸材のみで窒素含有率が顕著に増加し、 NH_4Cl 含浸材では、発生したアンモニアガスが木材と反応して酸不溶化が進んでいる可能性があった。しかしながら、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含浸材では窒素分はほとんど増加しなかったことから、含浸するアンモニウム塩の種類により酸不溶化のメカニズムが異なると考えられた。また、実用化を想定して試験体寸法を大きくしたスギ辺材にアンモニウム塩を含浸して熱処理を行った結果、 NH_4Cl 含浸材は材色が内部まで一様に暗褐色になったのに対して、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含浸材は、材表面付近は暗褐色になったが、内部はそれほど暗色化しなかった。その要因を明らかにするためにアンモニウム塩について熱重量測定を行った結果、 170°C で加熱すると NH_4Cl の質量は時間の経過とともに直線的に減少したが、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の質量減少はわずかであった。さらに、この結果とアンモニウム塩を含浸したスギ辺材、およびセルロースろ紙について熱重量測定を行った結果から、 NH_4Cl 含浸材では NH_4Cl が加熱により昇華、もしくは分解して発生したガスが広範囲に作用することにより、木材内部まで改質されることが明らかとなった。

第4章では、第3章までに得られた結果から NH_4Cl が低温熱処理に適した無機塩であると判断し、含浸する水溶液の塩濃度、処理温度、および処理時間などについて幅広い条件で熱処理を行い、高い耐朽性を付与できる条件を調べた。熱処理による質量減少率と付与される耐朽性、および酸不溶成分率と付与される耐朽性との関係をそれぞれ検討した結果、耐朽性と質量減少率、および耐朽性と酸不溶成分率にはどちらにも直線的な関係があり、熱処理による質量減少とともに、また、酸不溶成分の増加とともに耐朽性が向上することが明らかとなった。無機塩を含浸しない 240°C の熱処理により JIS K 1571 に規定される防腐性能基準を満たすには、熱処理による質量減少率が 18%以上必要であったが、濃度 2.5%含浸材を 150°C で 24 時間の熱処理を行うと、質量減少率が 13.9%で防腐性能基準を満たした。また、48 時間、および 72 時間の熱処理を行った際に付与される耐朽性との関係を検討した結果、濃度 1.0%含浸材を 170°C で 72 時間の熱処理を行うことで、質量減少率が 11.3%で防腐性能基準を満たした。熱処理による質量減少率も

しくは酸不溶成分率が同じ場合、長い時間処理したものは短い時間処理したものより高い耐朽性を示し、処理時間を延ばすことで酸不溶成分への変成以外の因子が加わることで、耐朽性がより向上することが示唆された。

以上のとおり、本研究では、 NH_4Cl の希薄な水溶液を木材に含浸して熱処理を行うことで、主に木材の主成分の中でも耐朽性の低いヘミセルロースなどの多糖類が分解し、その一部が耐朽性の高い成分に変成することにより、従来の 200°C を超える温度域で行う熱処理よりも質量の減少を抑制しつつ耐朽性が付与できることを明らかにした。さらに、 NH_4Cl がガス化して木材に作用することで、木材の内部まで改質が可能となることを見出し、木材の発火の危険性の低い 180°C 以下の温度域においてもスギ辺材に高い耐朽性を付与できる処理条件を提案することができた。

木材は再生可能かつカーボンニュートラルな資源であるが、国内において循環型林業の確立は途上にある。付加価値を高める技術の開発により新たな用途を見出し、最も蓄積量の多いスギの需要拡大を実現することが持続可能な森林経営への第一歩である。本研究による成果が、スギ材の需要拡大、ひいては循環型林業確立の一助となることを期待して総括とする。

引用文献

- 1) 林野庁編: 森林・林業白書 令和 2 年度版, 一般社団法人全国林業改良普及協会 (2021)
- 2) Aavakallio Timo: フィンランドにおける木材保存, 木材保存, 33(5), 212-217 (2007)
- 3) 林野庁編: 森林・林業基本計画 (2021)
- 4) 日本エクステリア工業会: https://www.j-exterior-ia.jp/5/data/data_210505-7.pdf
- 5) 原口隆英: 木材保存学, 日本木材保存協会編著, 文教出版, 63-71 (1972)
- 6) 林業試験場編: 木材工業ハンドブック, 丸善, 655-657 (1958)
- 7) 芝本武夫: 木材保存の歩みと展望, 日本木材保存協会 (1985)
- 8) 田部浩三: 固体の酸性および塩基性, 電気化学, 29(2), 79-85 (1961)
- 9) 岸本定吉: 木炭の生産と利用の現況と将来, 燃料協会誌, 41(425), 737-751 (1962)
- 10) 岸本定吉, 杉浦銀治, 阿部房子, 山口彰, 雲林院源治: 製炭試験第 4 報 薬品による収炭量の増加に関する試験, 林業試験場研究報告 115, 1-64 (1959)
- 11) 安部郁夫: 活性炭の製造方法, 炭素 225, 373-381 (2006)
- 12) 山田大十: 塩化亜鉛賦活による活性炭の特性, 工業化学雑誌, 61(11), 60-67 (1958)
- 13) 山田大十: 塩化亜鉛と塩化アンモニウムとの混合物を用いて賦活した活性炭, 工業化学雑誌, 62(6), 12-14 (1959)
- 14) 山田大十: 塩化亜鉛と塩化マグネシウムとの混合物を用いて賦活した活性炭および塩化マグネシウム賦活炭, 工業化学雑誌, 62(6), 15-17 (1959)
- 15) 綱脇清和: 燃えない, 高分子, 28(4), 268-269 (1979)
- 16) 福井康夫: 木質材料の難燃化について, 木材保存, 1983(23), 32-39 (1983)
- 17) 浜田 良三: 木材防火薬剤, 材料, 14(143), 612-616 (1965)
- 18) 峯尾隼人, 正岡功士: 加熱された食用塩中における塩化マグネシウム水和物の化学変化に関する検討, 粉体工学会誌, 54(9), 596-603 (2017)
- 19) Alfred J. Stamm and R. M. Seborg: Resin-Treated Plywood, Industrial and Engineering Chemistry, 31, 897-902 (1939)
- 20) 内倉清隆: 低分子フェノール樹脂処理木材 (エコアコールウッド) について, 木材保存, 44(3), 150-151 (2018)

- 21) 荘保伸一: 地域材を用いたフェノール樹脂含浸処理による高耐久性エクステリア部材の開発, 木材保存, 33(3), 126-131 (2007)
- 22) 荘保伸一: フェノール樹脂含浸単板積層材, 木材保存, 44(3), 148-149 (2018)
- 23) 柴田直明, 吉野安里: 地域産材による高耐久性新素材の開発, 長野県林総セ研報, 16, 53-60 (2002)
- 24) 脇坂政幸, 平野吉男, 樋口光夫: 無機化合物の樹脂固定による木材の高耐朽化 - フェノール樹脂を用いた2段階含浸法による抗菌性の向上 -, 福岡県工業技術センター研究報告, 11 (2000)
- 25) 鈴木孚: フェノール樹脂処理木材について, 木材工業, 23(7), 31-36 (1968)
- 26) 森下滋, 柳在潤, 今村祐嗣, 高橋旨象: フェノール樹脂処理木材の耐朽・耐蟻性および二三の細胞壁物性, 木材保存, 18(4), 13-19 (1992)
- 27) 柳在潤, 高橋旨象, 今村祐嗣, 佐藤隆史: フェノール樹脂処理木材の生物劣化抵抗性, 木材学会誌, 37(9), 852-858 (1991)
- 28) 伊藤貴文, 石原茂久: グリオキザール樹脂による木材の寸法安定化 -寸法安定性の発現に関する二、三の考察-, 材料, 45(4), 390-396 (1996)
- 29) 伊藤貴文: グリオキザール樹脂処理材の耐朽性能, 奈良県林試木材加工資料, 25, 33-36 (1996)
- 30) 伊藤貴文: グリオキザール樹脂処理木材の野外杭試験, 奈良県森林技術センター研究報告, 44, 31-35 (2015)
- 31) 伊藤貴文: グリオキザール樹脂による木材の寸法安定化処理 (1) -樹脂の反応性とその評価方法-, 木材工業, 47(3), 114-119 (1992)
- 32) Brynildsen, P. and Myhre, E.: Commercial development of VisorWood and Kebony furfurylated wood, In European Conference on Wood Modification, 11-19 (2007)
- 33) Brynildsen, P. and Bendiktsen, R.: State-of-the-art Kebony factory and its main products, In Englund, F., Hill, CAS., Militz, H., Segerholm, BK., (Hersg), Proc. of the 4th European conference on wood modification, Stockholm, Schweden, 37-42 (2009)
- 34) M Rowell, Roger: Acetylation of wood—A review, International Journal of Lignocellulosic Products, 1(1), 1-27 (2014)
- 35) Stamm, A. J., & Tarkow, H.: Dimensional stabilization of wood, The Journal of Physical Chemistry, 51(2), 493-505 (1947)

- 36) Accsys Technologies: ACCOYA® Wood Information Guide V3.9 (2020)
- 37) 坪倉真琴: アセチル化木材アコヤの現状と今後の展望, 第 45 回木材の化学加工研究会シンポジウム講演集, 37-41 (2015)
- 38) 佐立正人: アセチル化木材について, 木材保存, 12(1), 23-25 (1986)
- 39) 松永正弘, 小林正彦, 神林徹, 石川敦子: 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, 森林総合研究所研究報告, 20(1), 29-35 (2021)
- 40) 松永正弘, 松永浩史, 石川敦子, 小林正彦, 神林徹, 片岡厚: 超臨界二酸化炭素中でアセチル化処理したスギ材の耐朽性評価, 木材保存, 46(1), 20-29 (2020)
- 41) 則元京: アセチル化木材, 京都大学 木材研究・資料, 24, 13-30 (1988)
- 42) Y Imamura and K Nishimoto: Some Aspects on Resistance of Acetylated Wood against Biodeterioration, Wood research: bulletin of the Wood Research Institute Kyoto University, 74, 33-44 (1987)
- 43) 酒井温子, 池上智重, 民谷浩二: アセチル化木材と高耐朽性樹種の耐朽性評価 - 屋外用途 (ウッドデッキ等) を想定して -, 木材保存, 39(1), 24-31 (2013)
- 44) Rowell Roger M: Acetylation of wood, Forest products journal, 56(9), 4-12 (2006)
- 45) Rowell Roger M: Production of Dimensionally Stable and Decay Resistant Wood Components Based on Acetylation, The 11th International Conference on Durability of Building Materials and Components (2008)
- 46) 永澤葉子, 小太刀理恵, 澁谷栄, 羽生直人: フタル化木材の耐朽性と耐蟻性, 木材保存, 34(1), 13-22 (2008)
- 47) Yoriko Iwamoto and Takafumi Itoh: Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (I): dimensional stability and durability of treated wood, Journal of Wood Science, 51(6), 595-600 (2005)
- 48) Yoriko Iwamoto, Takafumi Itoh and Kazuya Minato: Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (II): mechanism of dimensional stabilization, Journal of Wood Science, 51(6), 601-606 (2005)
- 49) 岩本頼子, 伊藤貴文, 湊和也: 木材と無水マレイン酸の気相反応における条件の最適化と処理木材の特性評価, 材料, 56(4), 332-338 (2007)
- 50) 湊和也, スレイマン・ユスフ: ホルマール化処理木材, 木材保存, 20(1), 2-9 (1994)

- 51) Tarkow, H and Stamm, A. J: Effect of Formaldehyde Treatments Upon the Dimensional Stabilization of Wood, J. For. Prod. Res. Soc, 3(3), 33-37 (1953)
- 52) 後藤輝夫, 梶田茂, 荒木幹夫, 後藤良造: 木材の Dimensional Stability に関する研究 : 第 4 報 無機塩を触媒とするホルムアルデヒド処理, 京都大学木材研究所報告, 20, 22-36 (1958)
- 53) 湊和也: 塩化水素触媒によるセルロースの気相ホルマル化, 京都大学農学部演習林報告, 50, 216-223 (1978)
- 54) 湊和也, 矢野浩之: 二酸化イオウによる楽器用材の寸法安定性と音響特性の改良, 木材学会誌, 36(5), 362-367 (1990)
- 55) 湊和也, S.ユスフ, 今村祐嗣, 高橋旨象: ホルマル化木材の生物劣化抵抗性, 木材学会誌, 38(11), 1050-1056 (1992)
- 56) Viitaniemi et al.: Method for improving biodegradation resistance and dimensional stability of cellulosic products, United States Patent, 5678324 (1997)
- 57) Tuula Syrjänen and Kestopuu Oy: Heat treatment of wood in Finland-state of the art, Proceedings of the Wood protection, heat-treated wood, properties and area of use, Stockholm, Sweden (2000)
- 58) ThermoWood Handbook, International ThermoWood Association (2021)
- 59) 小淵義照: サーモウッド処理によるスギポーチ柱の開発, 木材保存, 37(1), 27-32 (2011)
- 60) ThermoWood production statistics 2020, International ThermoWood Association (2021)
- 61) 森田珠生: サーモウッド処理木材, 木材保存, 44(3), 146-147 (2018)
- 62) 山田昌郎: サーモウッド処理スギ材の耐海虫性, 木材保存, 38(6), 255-258 (2012)
- 63) 中村克彦, 南部亮元, 山田昌郎, 森満範, 内倉清隆, 森田珠生, 金田拓也, 吉田善彦: 漁港での木材利用拡大を目的とした処理木材に係る実験的研究, 木材保存, 43(5), 258-269 (2017)
- 64) M J Boonstra, B F Tjeedsma and H A C Groeneveld: Thermal modification of non-durable wood species 1. The PLATO technology: thermal modification of wood, International Research Group Wood Pre, IRG/WP 93-40123 (1998)
- 65) Holger Militz and Boke Tjeerdsma: Heat treatment of wood by the PLATO - process, Proceedings of the special seminar held in Antibes, France, 25-36 (2001)

- 66) Plato Wood B.V.: https://www.platowood.com/upload_directory/uploads/the-platowood-process.pdf
- 67) C R Welzbacher and A O Rapp: Comparison of thermally modified wood originating from four industrial scale processes – durability, International Research Group Wood Pre, IRG/WP 02-40229 (2002)
- 68) 花田健介, 土居修一, 加文字栄治: Plato 熱処理材の耐朽性・耐蟻性, 木材保存, 32(1), 13-19 (2006)
- 69) C R Welzbacher and A O Rapp: Durability of different heat treated materials from industrial processes in ground contact, International Research Group Wood Pre, IRG/WP 05-40312 (2005)
- 70) Michel Vernois: Heat Treatment of Wood in France - State of the Art, Proceedings of the special seminar held in Antibes, France, 39-46 (2001)
- 71) Duchez, L., and Guyonnet, R.: Principles & applications of wood retification, In 5TH WORLD CONFERENCE ON TIMBER ENGINEERING, 2, 648-653 (1998)
- 72) D Dirol and R Guyonnet: The improvement of wood durability by retification process, International Research Group Wood Pre, IRG/WP 93-40015 (1993)
- 73) GHAHRI, S., Abde, M. R., & ABDOLI, F.: Evaluation of applied performance of thermally-modified Fir wood by retification process, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 36(3), 205-217 (2021)
- 74) Pollet, B., Mila, I., Vallet, C., Weiland, J. J., Guyonnet, R., and Lapierre, C.: Pine wood retification: relationships between lignin structural alterations and wood performances, In Sixth european workshop on lignocellulosics and pulp, 1-4 (2000)
- 75) 佐藤敬之: 熱処理による木材の耐久性向上に関する技術開発, 木材保存, 30(6), 269-272 (2004)
- 76) 酒井温子, 岩本頼子, 伊藤貴文, 佐藤敬之: 窒素雰囲気下で熱処理された木材の耐朽性, 耐蟻性および吸湿性, 木材保存, 34(2), 69-79 (2008)
- 77) 酒井温子, 佐藤敬之, 金沢吉昭: 窒素雰囲気下で熱処理された木材の野外耐久性, 木材保存, 38(3), 111-116 (2012)
- 78) 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, 62(1), 1-8 (2016)

- 79) 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*, 44(6), 357-366 (2018)
- 80) Umar, I., Zaidon, A., Lee, S. H., and Halis, R.: Oil-heat treatment of rubberwood for optimum changes in chemical constituents and decay resistance, *Journal of Tropical Forest Science*, 88-96 (2016)
- 81) Cheng, D., Chen, L., Jiang, S., and Zhang, Q.: Oil uptake percentage in oil-heat-treated wood, its determination by Soxhlet extraction, and its effects on wood compression strength parallel to the grain, *BioResources*, 9(1), 120-131 (2014)
- 82) Dubey, M. K., Pang, S., and Walker, J.: Effect of oil heating age on colour and dimensional stability of heat treated *Pinus radiata*, *European Journal of Wood and Wood Products*, 69(2), 255-262 (2011)
- 83) Andreas O.Rapp, Michael F. Sailer: Oil Heat Treatment of Wood in Germany - State of the Art, *Proceedings of the special seminar held in Antibes, France*, 43-60 (2001)
- 84) Podgorski, L., Le Bayon, I., Paulmier, I., Lanvin, J. D., Grenier, D., Baillères, H., and Méot, J. M.: Bi-oleothermal treatment of wood at atmospheric pressure: biological properties, weatherability and coatability, *In The Third European Conference on Wood Modification*, 87 (2007)
- 85) L. Liibert, A. Treu, P. Meier: The fixation of new alternative wood protection systems by means of oil treatment, *Materials Science*, 17(4), 402-406 (2011)
- 86) Liibert, L., Treu, A., Kers, J., and Meier, P.: Potential eco-friendly wood protection systems used in royal process, *In Proceeding of 8th International DAAAM Baltic Conference-Industrial Engineering*, 19-21 (2012)
- 87) Jieying Wang: Initiating evaluation of thermal-oil treatment for post-MPB lodgepole pine, *Forintek Canada Corp., Vancouver BC, Canada* (2007)
- 88) Sidorova, K.: Oil heat treatment of wood, *Mater Sci Eng In Proceed* (2008)
- 89) M Sailer, A O Rapp, and H Leithoff: Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment, *International Research Group Wood Pre, IRG/WP 00-40162* (2000)

- 90) Miklos Bak and Robert Nemeth: Modification of wood by oil heat treatment, International Scientific Conference on Sustainable Development & Ecological Footprint, Sopron, Hungary (2012)
- 91) 田中徹, 伊藤貴文, 岩本頼子, 三好由華, 堀山彰亮, 神代圭輔, 古田裕三: 無機塩を用いた熱処理による木材の改質 (第1報) NH_4Cl , MgCl_2 が熱処理に及ぼす影響および処理木材に付与される耐朽性, 材料, 70(7), 522-527 (2021)
- 92) 田中徹, 伊藤貴文, 岩本頼子, 三好由華, 堀山彰亮, 神代圭輔, 古田裕三: 無機塩を用いた熱処理による木材の改質 (第2報) NH_4Cl を用いた熱処理が木材構成成分に及ぼす影響, 材料, 70(7), 528-534 (2021)
- 93) 日本工業規格: JIS K 1571 木材保存剤 - 性能基準及びその試験方法 (2010)
- 94) 木材科学実験書II 化学編, 中外産業調査会, 148-153 (1985)
- 95) 伊藤貴文, 増田勝則: 過熱蒸気処理による木材への耐朽性付与, 奈良県森林技術センター研究報告, 38, 45-51 (2009)
- 96) 池田努: リグノセルロース系バイオマスを原料としたエタノール生産のためのアルカリ前処理, Journal of the Japan Petroleum Institute, 58(3), 119-127 (2015)
- 97) W. Syafii, T. Yoshimoto and M. Samejima: The effect of lignin structure on decay resistance of some tropical woods, Bulletin Tokyo University Forestry, 80, 69-77 (1988)
- 98) 田中徹, 伊藤貴文, 三好由華, 堀山彰亮, 神代圭輔, 古田裕三: 無機塩を用いた熱処理による木材の改質 (第3報) NH_4Cl 注入木材の熱分解特性, 材料 (印刷中)
- 99) B. F. Tjeerdsma, M. Boonstra, A. Pizzi, P. Tekely and H. Militz: Characterisation of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement, Holz Roh Werkst, 56, 149-153 (1998)
- 100) 宮崎鑑吾: 木材へミセルロースに及ぼす熱処理の影響 (第7報) キシランの加熱によるフルフラールの生成機構, 木材学会誌, 20(3), 123-126 (1974)
- 101) M. Boonstra and B. Tjeerdsma: Chemical analysis of heat treated softwoods, Holz Roh Werkst, 64, 204-211 (2006)
- 102) 伊藤貴文: 木材の過熱蒸気処理による物性向上とその応用, 日本木材保存協会 第28回年次大会 研究発表論文集, 24-29 (2012)
- 103) 上川大輔: 難燃処理木材中の薬剤分布の分析, 木材保存, 44(3), 158-159 (2018)
- 104) E. Wiberg, A. F. Holleman and N. Wiberg: Inorganic chemistry, Academic Press, 614 (2001)

- 105) 栗山旭: 木材の 200°Cまでの加熱処理による化学変化について, 材料, 16(169), 772-776 (1967)
- 106) 化学便覧 基礎編 改訂 6 版, 丸善, 822 (2021)

付図

第2章の図

(a) 未注入、熱処理なし、耐候操作なし



質量減少率：56.5%、標準偏差：7.4

(b) 未注入、24h 処理、耐候操作なし



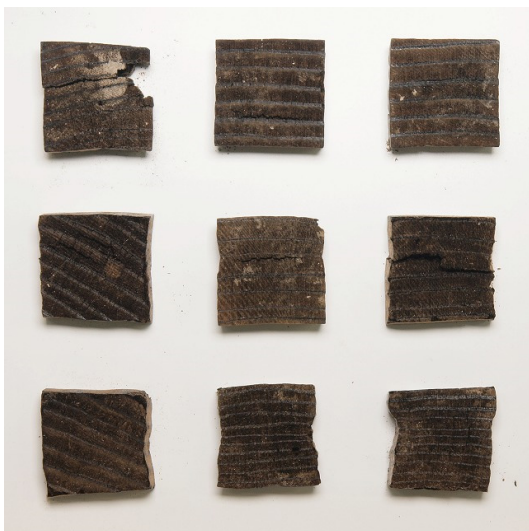
160°C処理

質量減少率：53.4%、標準偏差：6.9



170°C処理

質量減少率：50.9%、標準偏差：4.3



180°C処理

質量減少率：46.9%、標準偏差：7.3

(c) 未注入、24h 処理、耐候操作あり



160°C処理

質量減少率：55.4%、標準偏差：4.6



170°C

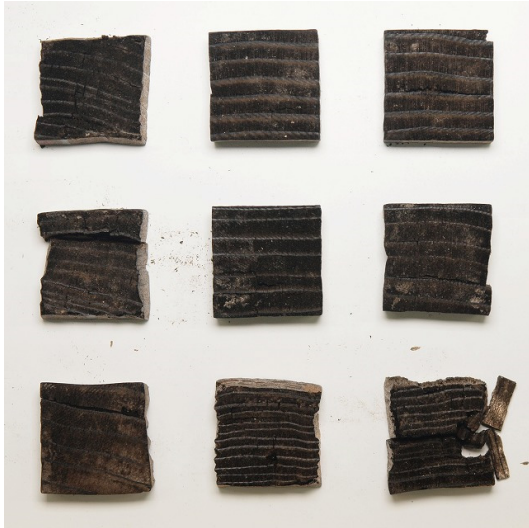
質量減少率：57.9%、標準偏差：3.5



180°C処理

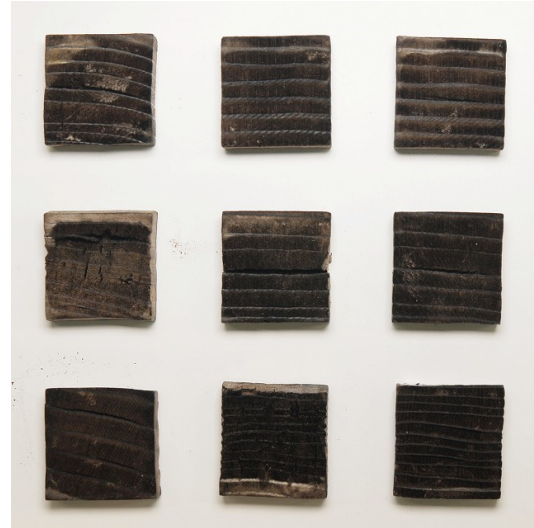
質量減少率：50.5%、標準偏差：4.8

(d) MgCl_2 水溶液注入材、 160°C 24h 処理、耐候操作なし



MgCl_2 0.2%

質量減少率：43.0%、標準偏差：10.2



MgCl_2 0.5%

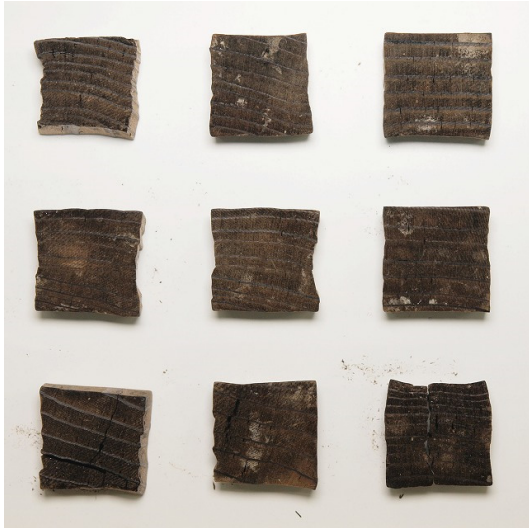
質量減少率：27.3%、標準偏差：6.6



MgCl_2 1.0%

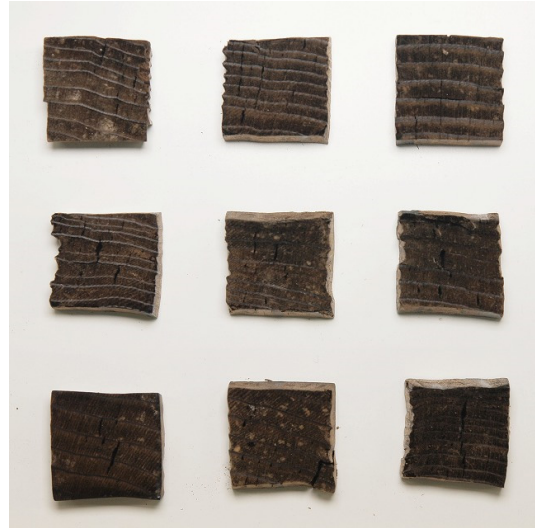
質量減少率：11.8%、標準偏差：5.7

(e) MgCl_2 水溶液注入材、 160°C 24h 処理、耐候操作あり



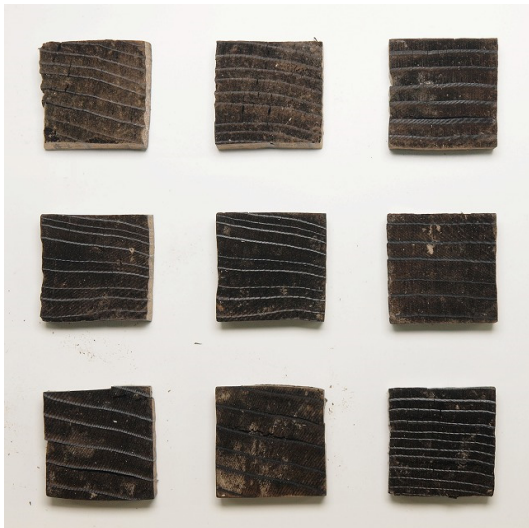
MgCl_2 0.2%

質量減少率：45.7%、標準偏差：5.3



MgCl_2 0.5%

質量減少率：39.7%、標準偏差：5.0



MgCl_2 1.0%

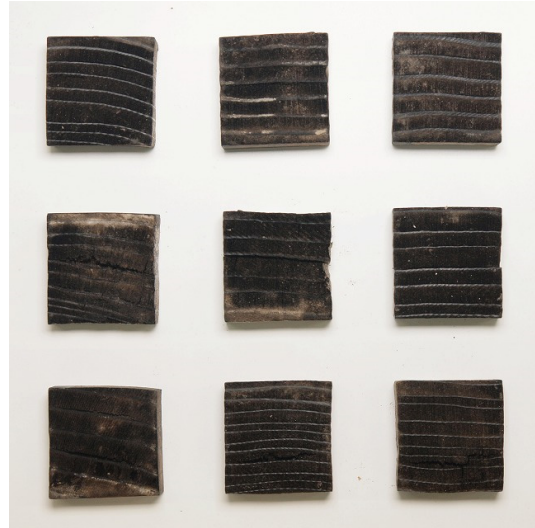
質量減少率：30.7%、標準偏差：4.6

(f) MgCl_2 水溶液注入材、 170°C 24h 処理、耐候操作なし



MgCl_2 0.2%

質量減少率：36.8%、標準偏差：6.6



MgCl_2 0.5%

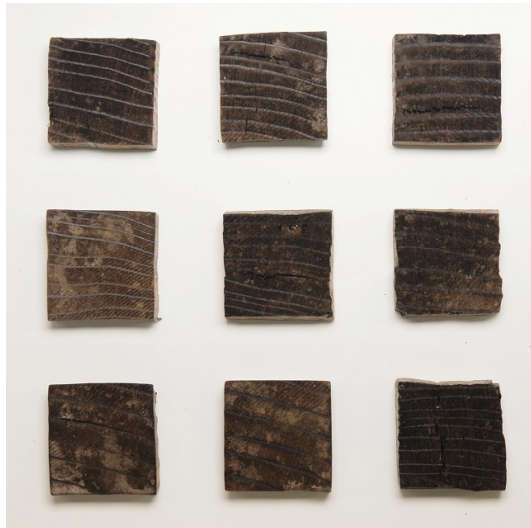
質量減少率：24.0%、標準偏差：7.4



MgCl_2 1.0%

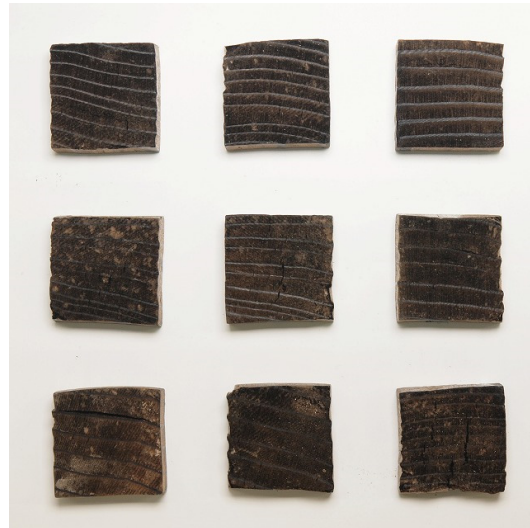
質量減少率：8.8%、標準偏差：5.6

(g) MgCl₂ 水溶液注入材、170°C 24h 処理、耐候操作あり



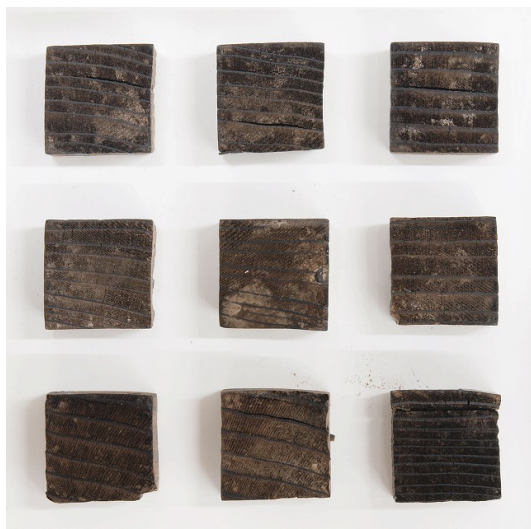
MgCl₂ 0.2%

質量減少率：37.0%、標準偏差：5.2



MgCl₂ 0.5%

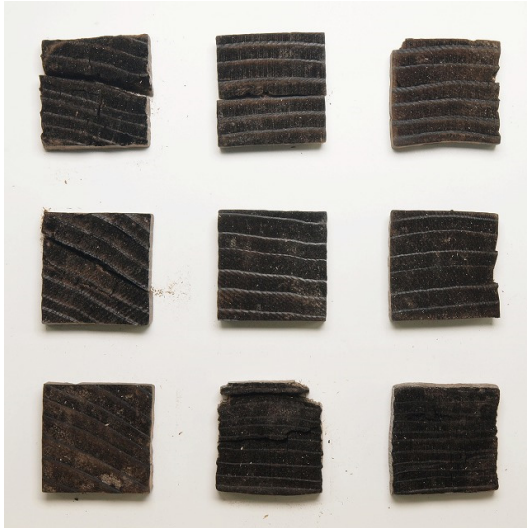
質量減少率：32.6%、標準偏差：4.8



MgCl₂ 1.0%

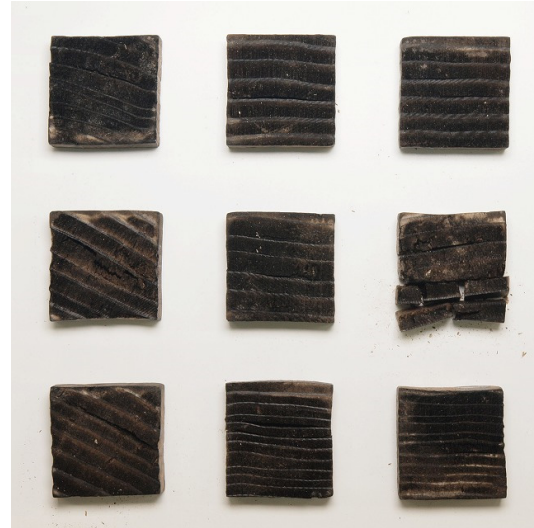
質量減少率：26.9%、標準偏差：4.0

(h) MgCl_2 水溶液注入材、 180°C 24h 処理、耐候操作なし



MgCl_2 0.2%

質量減少率：32.3%、標準偏差：5.3



MgCl_2 0.5%

質量減少率：23.5%、標準偏差：6.0



MgCl_2 1.0%

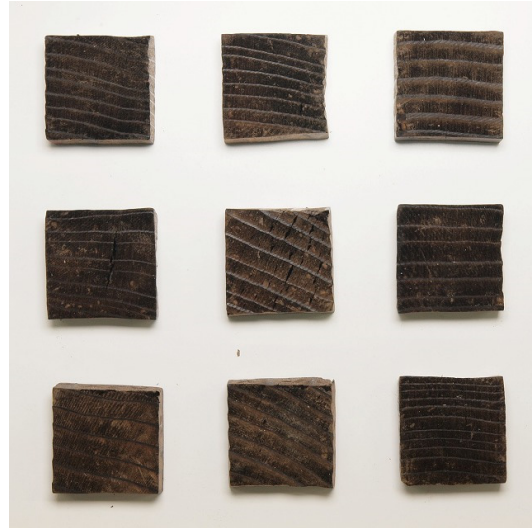
質量減少率：7.0%、標準偏差：5.1

(i) MgCl_2 水溶液注入材、 180°C 24h 処理、耐候操作あり



MgCl_2 0.2%

質量減少率：34.4%、標準偏差：5.3



MgCl_2 0.5%

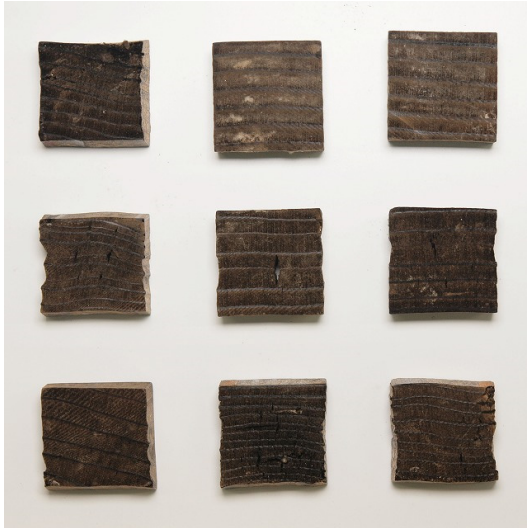
質量減少率：28.9%、標準偏差：5.0



MgCl_2 1.0%

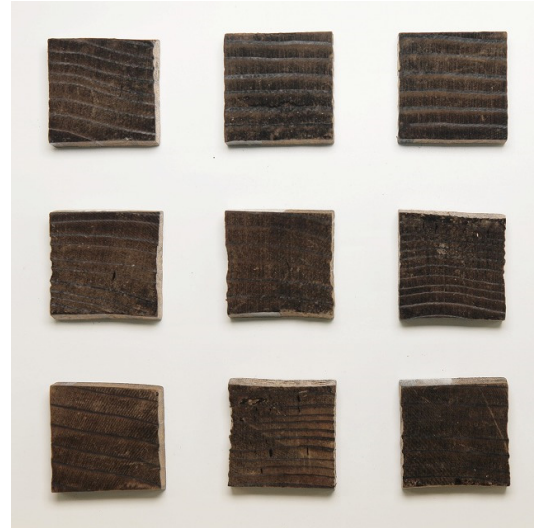
質量減少率：23.7%、標準偏差：2.7

(j) NH₄Cl 水溶液注入材、160°C 24h 処理、耐候操作なし



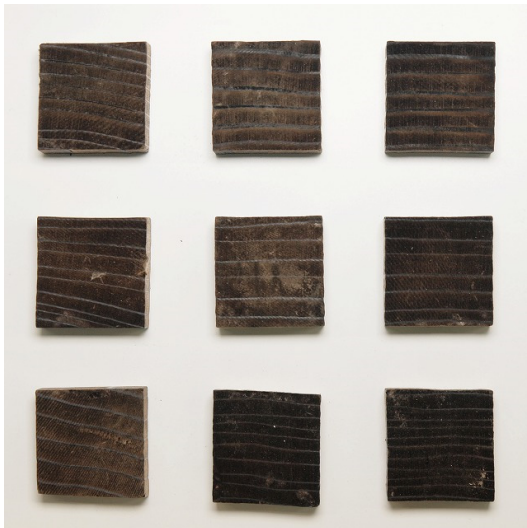
NH₄Cl 0.2%

質量減少率：37.2%、標準偏差：7.2



NH₄Cl 0.5%

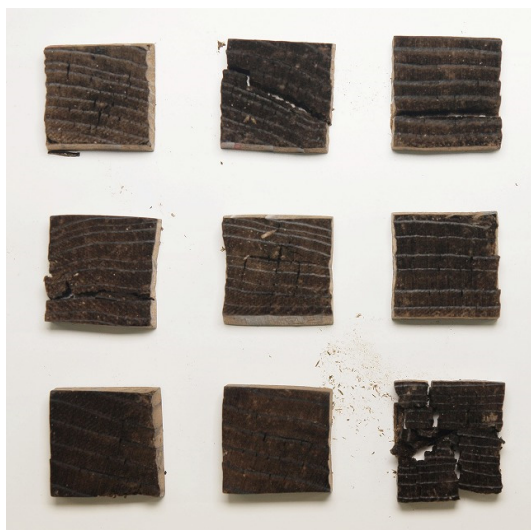
質量減少率：27.4%、標準偏差：6.0



NH₄Cl 1.0%

質量減少率：16.8%、標準偏差：4.3

(k) 注：NH₄Cl 水溶液注入材、160°C 24h 処理、耐候操作あり



NH₄Cl 0.2%

質量減少率：40.9%、標準偏差：6.2



NH₄Cl 0.5%

質量減少率：28.3%、標準偏差：4.4



NH₄Cl 1.0%

質量減少率：20.8%、標準偏差：3.3

(1) NH_4Cl 水溶液注入材、 170°C 24h 処理、耐候操作なし



NH_4Cl 0.2%

質量減少率：32.7%、標準偏差：7.2



NH_4Cl 0.5%

質量減少率：20.8%、標準偏差：5.6



NH_4Cl 1.0%

質量減少率：7.5%、標準偏差：2.5

(m) NH₄Cl 水溶液注入材、170°C 24h 処理、耐候操作あり



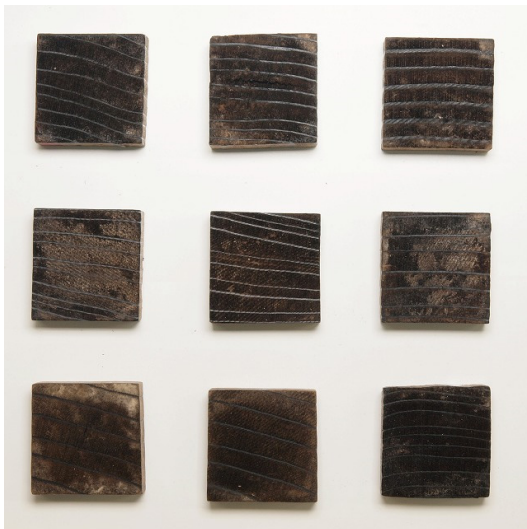
NH₄Cl 0.2%

質量減少率：31.8%、標準偏差：5.2



NH₄Cl 0.5%

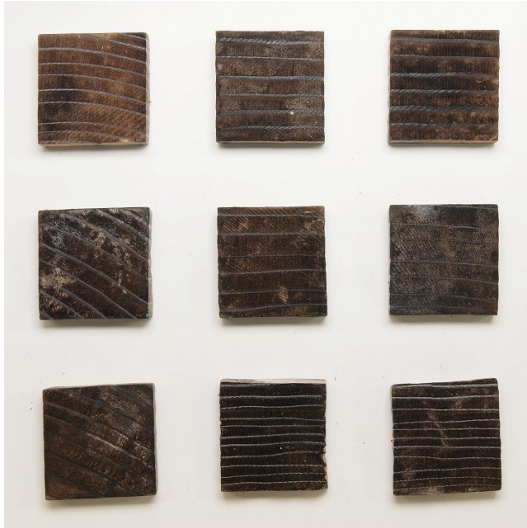
質量減少率：23.6%、標準偏差：3.5



NH₄Cl 1.0%

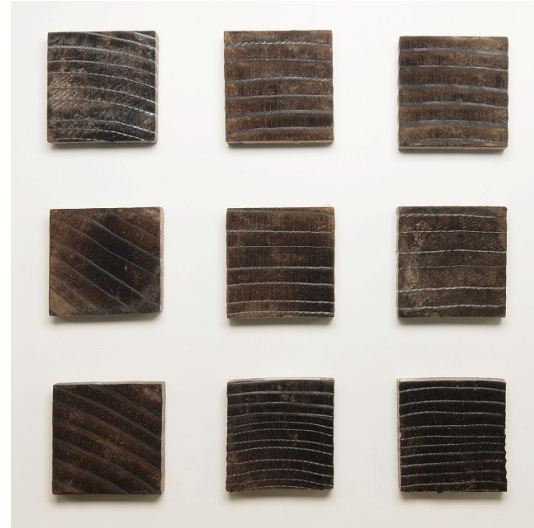
質量減少率：13.2%、標準偏差：3.2

(n) NH₄Cl 水溶液注入材、180°C 24h 処理、耐候操作なし



NH₄Cl 0.2%

質量減少率：19.3%、標準偏差：9.0



NH₄Cl 0.5%

質量減少率：12.8%、標準偏差：6.0



NH₄Cl 1.0%

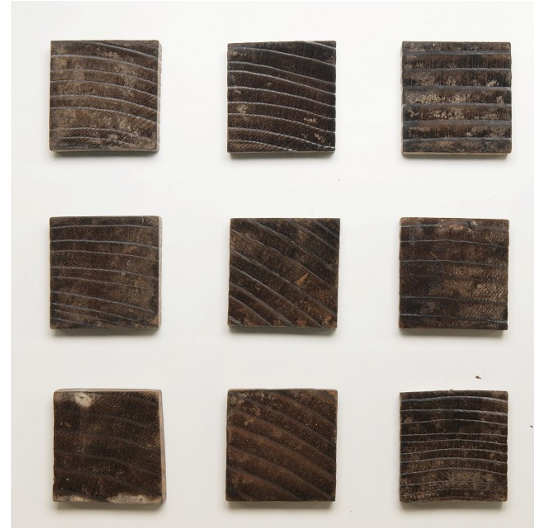
質量減少率：8.4%、標準偏差：3.2

(o) NH_4Cl 水溶液注入材、 180°C 24h 処理、耐候操作あり



NH_4Cl 0.2%

質量減少率：28.1%、標準偏差：4.3



NH_4Cl 0.5%

質量減少率：17.4%、標準偏差：2.5



NH_4Cl 1.0%

質量減少率：10.6%、標準偏差：3.3

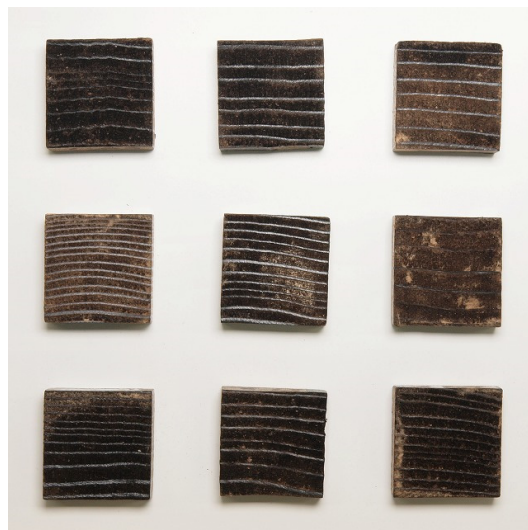
第 4 章の図

(a) 濃度 1.0% NH_4Cl 水溶液注入材、オオウズラタケ



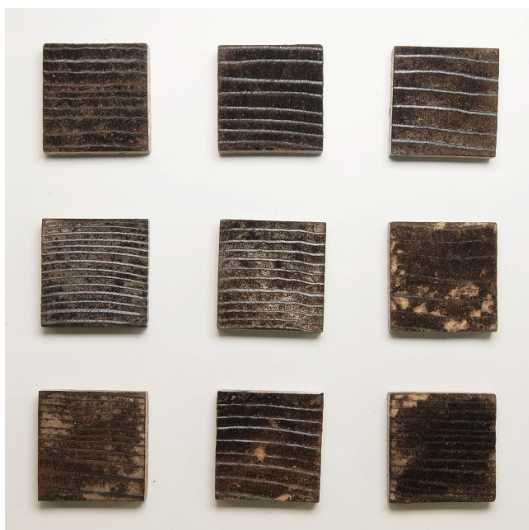
160°C 48h 処理

質量減少率：15.3%、標準偏差：6.8



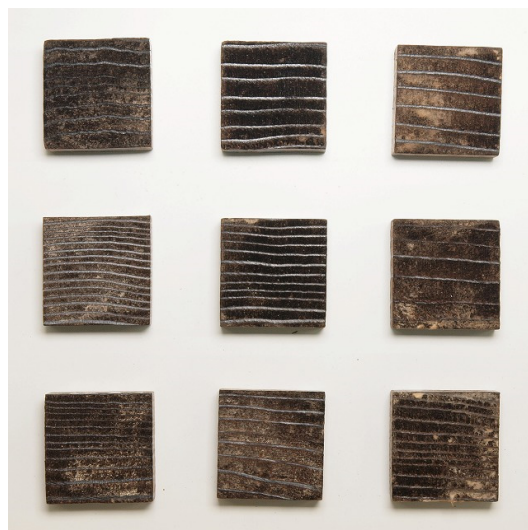
160°C 72h 処理

質量減少率：6.4%、標準偏差：6.7



170°C 48h 処理

質量減少率：4.6%、標準偏差：4.4



170°C 72h 処理

質量減少率：1.2%、標準偏差：2.4

(b) 濃度 1.0%NH₄Cl 水溶液注入材、カワラタケ



160°C 48h 処理

質量減少率：0.3%、標準偏差：0.2



160°C 72h 処理

質量減少率：0.4%、標準偏差：0.3



170°C 48h 処理

質量減少率：0.1%、標準偏差：0.1



170°C 72h 処理

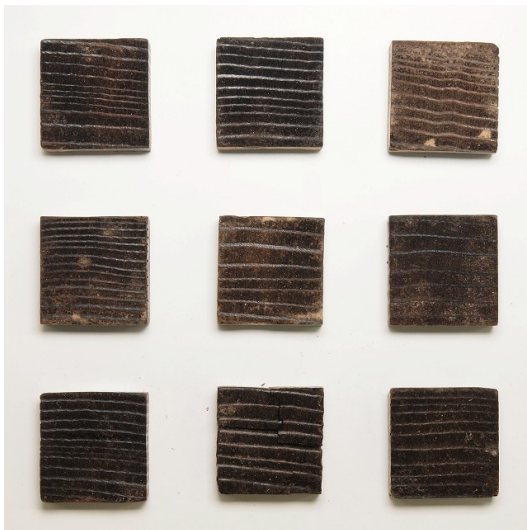
質量減少率：0.2%、標準偏差：0.2

(c) 未注入、熱処理なし、オオウズラタケ



質量減少率：60.0%、標準偏差：3.3

(d) NH₄Cl 水溶液注入材、150°C 24h 処理、オオウズラタケ



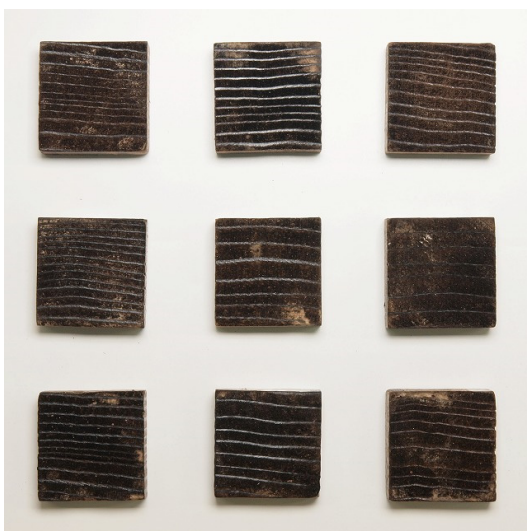
NH₄Cl 1.5%

質量減少率：7.0%、標準偏差：5.8



NH₄Cl 2.0%

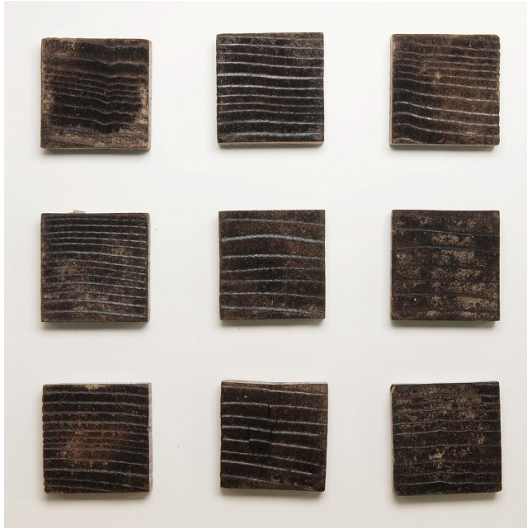
質量減少率：3.1%、標準偏差：3.0



NH₄Cl 2.5%

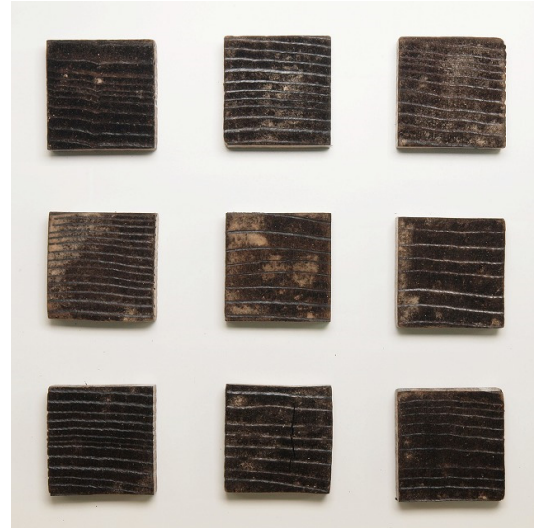
質量減少率：3.0%、標準偏差：2.5

(e) NH_4Cl 水溶液注入材、 160°C 24h 処理、オオウズラタケ



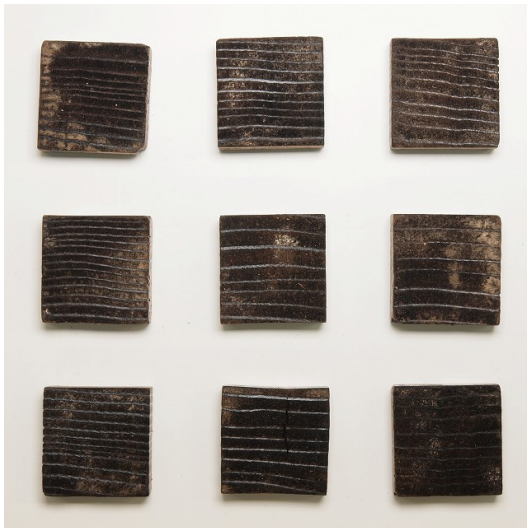
NH_4Cl 1.5%

質量減少率：6.5%、標準偏差：4.9



NH_4Cl 2.0%

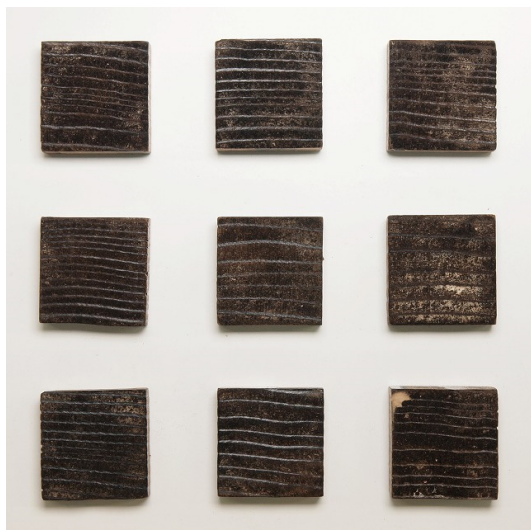
質量減少率：4.8%、標準偏差：4.4



NH_4Cl 2.5%

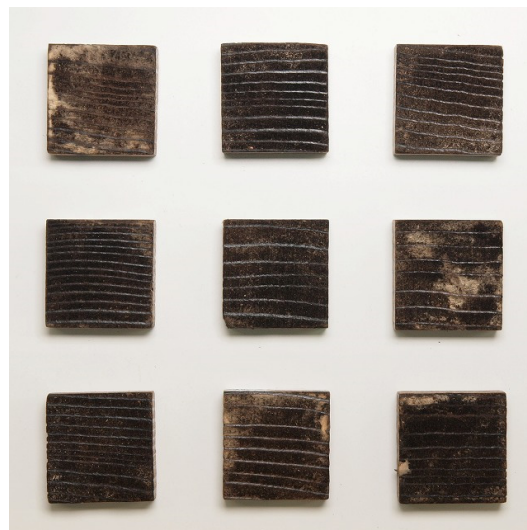
質量減少率：2.5%、標準偏差：3.5

(f) NH_4Cl 水溶液注入材、 170°C 24h 処理、オオウズラタケ



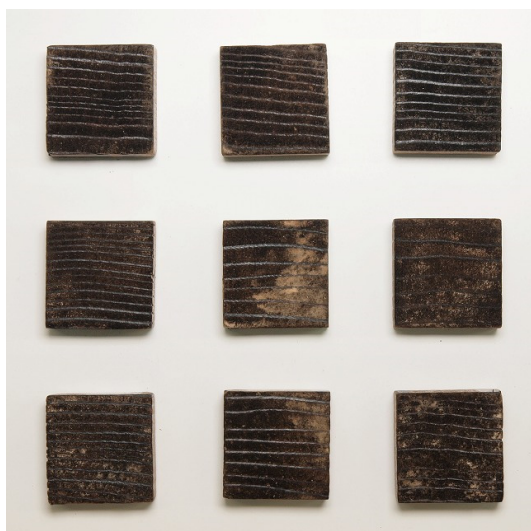
NH_4Cl 1.5%

質量減少率：2.0%、標準偏差：1.4



NH_4Cl 2.0%

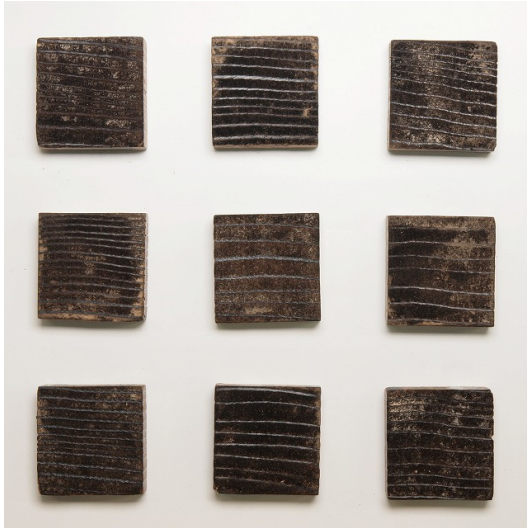
質量減少率：0.6%、標準偏差：1.0



NH_4Cl 2.5%

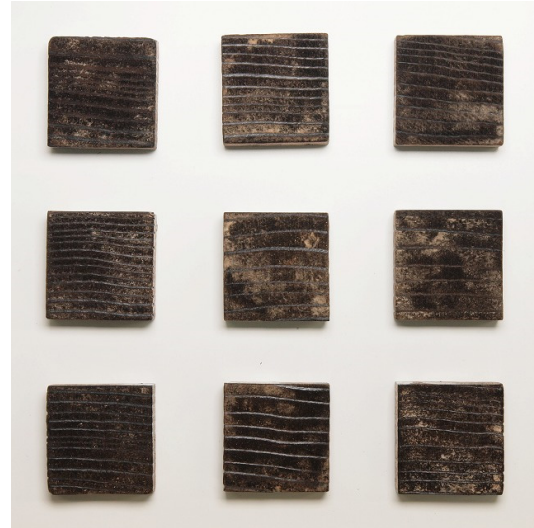
質量減少率：0.9%、標準偏差：1.5

(g) NH_4Cl 水溶液注入材、 180°C 24h 処理、オオウズラタケ



NH_4Cl 1.5%

質量減少率：0.6%、標準偏差：1.1



NH_4Cl 2.0%

質量減少率：0.2%、標準偏差：0.4



NH_4Cl 2.5%

質量減少率：0.1%、標準偏差：0.2

(h) 未注入、熱処理なし、カワラタケ



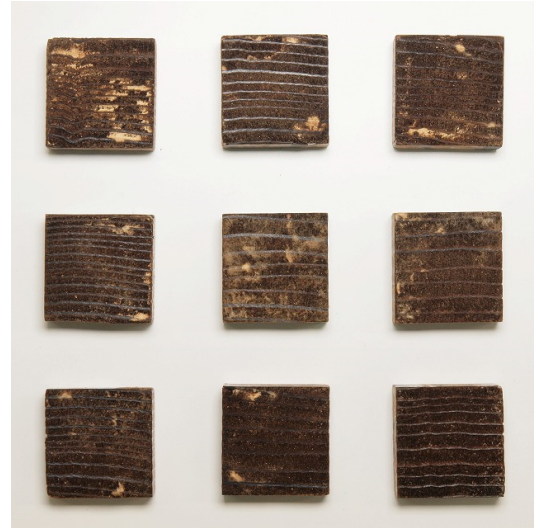
質量減少率：44.0%、標準偏差：8.8

(i) NH_4Cl 水溶液注入材、 150°C 24h 処理、カワラタケ



NH_4Cl 1.5%

質量減少率：0.4%、標準偏差：0.3



NH_4Cl 2.0%

質量減少率：0.1%、標準偏差：0.1



NH_4Cl 2.5%

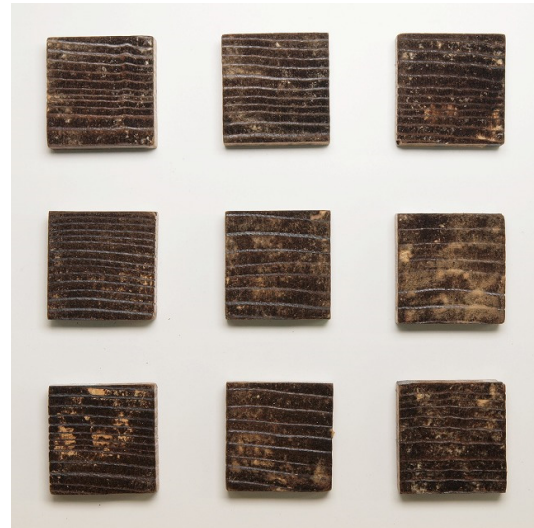
質量減少率：0.1%、標準偏差：0.2

(j) NH_4Cl 水溶液注入材、 160°C 24h 処理、カワラタケ



NH_4Cl 1.5%

質量減少率：0.3%、標準偏差：0.3



NH_4Cl 2.0%

質量減少率：0.2%、標準偏差：0.2



NH_4Cl 2.5%

質量減少率：0.1%、標準偏差：0.1

(k) NH_4Cl 水溶液注入材、 170°C 24h 処理、カワラタケ



NH_4Cl 1.5%

質量減少率：0.3%、標準偏差：0.1



NH_4Cl 2.0%

質量減少率：0.1%、標準偏差：0.1



NH_4Cl 2.5%

質量減少率：0.0%、標準偏差：0.1

(1) NH₄Cl 水溶液注入材、180°C 24h 処理、カワラタケ



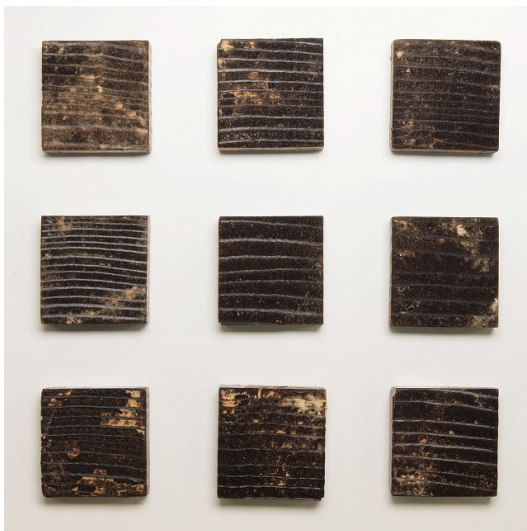
NH₄Cl 1.5%

質量減少率：0.1%、標準偏差：0.1



NH₄Cl 2.0%

質量減少率：0.0%、標準偏差：0.1



NH₄Cl 2.5%

質量減少率：0.0%、標準偏差：0.1

謝辞

本研究を進めるにあたり、京都府立大学大学院 生命環境科学研究科 生物材料物性学研究室の古田裕三教授には主査として大変お世話になりました。共同研究を快く受けて頂きましたこと、さらに、博士後期課程に至るまでご指導賜りましたことを深く感謝申し上げます。同研究室の神代圭輔准教授には指導教官として多岐にわたりご助言を頂きました。特に論文の執筆にあたっては、論理の展開方法や書き方について細部にわたりご指導を頂き、多くのことを学ばせて頂きました。ここに心より感謝申し上げます。同研究室の伊藤貴文特任教授には、研究の進め方、実験結果の捉え方などについて多くのご助言を頂くとともに、研究に向き合ううえで大切な姿勢を日々学ばせていただきました。本研究において一定の成果が得られたことは、いつも親身になって共に考えて下さった先生のおかげであり、感謝に堪えません。同研究室の梶田熙特任教授には、海外および国内の既往の研究や実用化事例などをご教示頂きました。いつもお会いしたときにかけてくださる激励の言葉は励みになりました。ありがとうございました。

京都府立大学大学院 生命環境科学研究科 森林資源循環学研究室の宮藤久士教授と同研究科 木質構造・材料生産研究室の田淵敦士教授には、副査として博士論文の内容を精査して頂き、公聴会では貴重なご意見や激励のお言葉を頂きました。感謝申し上げます。

奈良県森林技術センターの酒井温子副所長、同センター 木材利用課の岩本頼子課長には木材の耐朽性の評価について多くのご助言とご協力をいただきました。また、当センターには設備を貸与頂くなど、本研究を遂行するにあたり様々な面でご協力を賜りました。ここに厚く感謝申し上げます。

森林総合研究所 三好由華氏には研究の遂行や論文の執筆にあたりご助言を頂きました。研究室の先輩としても快く相談に乗って下さいましたことに感謝いたします。

京都府立大学大学院 生命環境科学研究科 森林資源循環学研究室の糟谷信彦助教には木材の成分分析を行うにあたりご協力を頂きました。ここに感謝申し上げます。

博士後期課程の堀山彰亮氏をはじめ、生物材料物性学研究室の皆様のおかげで充実した研究室生活を送ることができました。ここで過ごした3年間は忘れがたい思い出です。私のような歳の離れた学生にも隔たりなく接して下さいありがとうございました。

最後に、業務を行いながら研究や論文の執筆ができる環境を与えて下さいました株式会社西尾木材工業所 代表取締役 西尾良一氏に感謝申し上げます。