

## 学位論文要旨

学位授与申請者

氏名 田中 徹

題目：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

### 序

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°C を超える温度域での熱処理により木材に高い耐朽性を付与する技術が実用化され、エクステリア用途などに利用されている。しかし、処理温度が木材の発火温度に近いために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大きいことなどから製造コストは安価ではない。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などには木材の炭化を促進する働きがあることから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、従来よりも低温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、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、発火の危険性が低い 180°C 以下の低温域で、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。

### 第1章 既往の研究

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。本章では、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 180°C以下の熱処理において無機塩が木材に及ぼす影響

180°C以下の低温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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、および  $\text{MgCl}_2$  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、 $\text{MgCl}_2$  含浸材に比べて  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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、 $\text{MgCl}_2$  含浸材では高い濃度の含浸材ほど増加し、耐候操作を行うことで耐朽性は大きく低下した。一方、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  含浸材では、流脱率は少なく、かつ耐候操作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、耐朽性に影響していると推定し、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  含浸材の流脱率が低くなった原因について、リグニンの定量法である硫酸法により熱処理前後の木材について酸に不溶な成分の定量を行い、熱処理による増減を調べ

た。その結果、酸不溶成分は $\text{NH}_4\text{Cl}$  含浸材では顕著に増加したが、 $\text{MgCl}_2$  含浸材はほとんど増加しないことが分かり、このことから $\text{NH}_4\text{Cl}$  含浸材は熱処理によって分解した木材成分が酸に不溶な成分に変成するなどの理由で $\text{MgCl}_2$  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 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

第2章で行った酸不溶成分の定量の結果から、アンモニウムが酸不溶成分の増加に関与していることが推察されたため、スギ辺材に3種類のアンモニウム塩水溶液をそれぞれ含浸して $170^\circ\text{C}$ 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により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た場合でも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、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  含浸材の窒素含有率が顕著に増加したことから、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  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、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、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せず、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、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  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、 $170^\circ\text{C}$ で加熱すると $\text{NH}_4\text{Cl}$ 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行った熱重量測定の結果から、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  含浸材では $\text{NH}_4\text{Cl}$ が加熱により昇華、および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 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 含浸材の低温熱処理による高耐朽化条件の検討

第3章までに得られた結果から $\text{NH}_4\text{Cl}$ 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および酸不溶成分率と付与される耐朽性との関係を検討した結果、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 $240^\circ\text{C}$ 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、塩濃度2.5%含浸材を $150^\circ\text{C}$ 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、塩濃度1.0%含浸材を $170^\circ\text{C}$ 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たことから、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。

### 総括

本研究では、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の希薄な水溶液を木材に含浸して熱処理を行うことで、木材中の耐朽性の低い成分が耐朽性の高い成分に変成することにより、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、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ がガス化して木材に作用することにより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 $180^\circ\text{C}$ 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。