NH₄Cl を用いた熱処理が木材構成成分に及ぼす影響†

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^{**}

Effects of Heat Treatments with NH₄Cl on Wood Components

by

Toru TANAKA^{*, ***}, Takafumi ITOH^{*, **}, Yoriko IWAMOTO^{****}, Yuka MIYOSHI^{*****},
Hiroaki HORIYAMA^{***}, Keisuke KOJIRO^{**} and Yuzo FURUTA^{**}

In previous studies, heat treatment was carried out at temperatures below 180°C by impregnating a dilute inorganic salt aqueous solution into cedar (*Cryptomeria japonica* D. Don) sapwood. As a result, water insolubilization of the decomposition products generated by heat treatment was suggested when NH₄Cl was used. Therefore, we aimed to investigate the mechanism by which the decay resistance is improved by heat treatment using NH₄Cl. The changes occurring in wood components as the decay resistance was improved were investigated. The following became clear as that result.

The cold water soluble component ratio hardly increased and the absolute amount ratio of the acid insoluble component became higher as NH₄Cl concentration increased, and the acid insolubilization of the pyrolysate was observed. In the heat treatment for 24 hours, there were linear relationships between the mass loss rates by the decay resistance and the heat treatment, and the acid insoluble component ratio and by the mass loss rate by the decay resistance, and the decay resistance was improved with the increase of the mass loss, that is with increase of and the acid insoluble component. The sample heat-treated with 2.5% NH₄Cl at 150°C met the performance criterion for preservation specified in JIS K 1571. In the heat treatment for 72 hours, even a smaller mass loss rate and an acid insoluble component ratio compared with the heat treatment for 24 hours, the decay resistance was improved than that of the heat treatment for 24 hours. When heat treatment was carried out at a concentration of 1.0% and 170°C for 72 hours, the mass loss rate with heat treatment was 11.3% and the sample was satisfied the performance criterion for decay resistance.

By using NH₄Cl, the performance criterion for decay resistance was achieved by heat treatment at temperatures greatly lower and with decreasing mass loss by more than 7% than conventional high-temperature treatment conducted above 200°C.

Key words:

Heat treatment, Modification of wood, Decay resistance, Inorganic salts, Ammonium chloride, Wood components, Acid insolubilization, Klason lignin

1 緒 言

木材の耐朽性および寸法安定性の向上を目的として、様々な熱処理方法が開発され、その一部の方法が国内においても実用化されている。これらの高温熱処理は、一般に 200°C を超える温度域で処理を行うことから、無酸素、あるいは低酸素下で処理を行う必要があり、特殊な装置が必要である。一方で、無機塩の中には加熱により解離し、遊離の酸を生成して木材の熱分解を促進するものが

ある。本研究ではこの無機塩の性質に着目し、不活性ガスの使用や発火を防ぐ機構を必要としない低温領域で行える新たな熱処理方法の確立を目的として無機塩を用いた熱処理の検討を行っている。

前報¹⁾において、我々は希薄な MgCl₂ および NH₄Cl の水溶液をスギ辺材に注入して熱処理を行うことにより、160°C~180°C の処理で、従来の高温熱処理と同等の耐朽性を付与できる可能性を見出した。NH₄Cl を用いた熱処

† 本報を「無機塩を用いた熱処理による木材の改質(第2報)(Modification of Wood by Heat Treatment Using Inorganic Salts, II)」とする。

また、前報は会誌材料70巻7号522頁(2021年)に掲載済である。

原稿受理 令和2年12月7日 Received Dec 7, 2020 ©2021 The Society of Materials Science, Japan

* (株)西尾木材工業所 〒579-8014 東大阪市中石切町
Nishio Lumber Industry Co., Ltd., Nakaishikiri, Higashiosaka, 579-8014.

** 正 会 員 京都府立大学大学院 生命環境科学研究科 〒606-8522 京都市左京区下鴨半木町
Graduate School of life and Environmental Sciences. Kyoto Prefectural University, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8522.

*** 京都府立大学大学院 生命環境科学研究科 〒606-8522 京都市左京区下鴨半木町
Graduate School of life and Environmental Sciences. Kyoto Prefectural University, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8522.

**** 奈良県森林技術センター 〒635-0133 奈良県高市郡高取町
Nara Forest Research Institute, Takaichi-gun, Nara, 635-0133.

***** 森林総合研究所 〒305-8687 つくば市松の里
Forestry and Forest Products Research Institute, Matsunosato, Tsukuba, 305-8687.

理では、生じた熱分解物の水不溶化が示唆され、無機塩を用いない高温熱処理や MgCl₂ を用いた熱処理よりも小さい質量減少で高い耐朽性が得られた。すなわち、発火のおそれのない低温域において処理が可能になることに加え、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。

NH₄Cl を用いた熱処理では、処理前後における木材の構成成分が変化することにより、耐朽性が向上したと推察された。しかし、より効果的に耐朽性を付与するためには、変化した構成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。既往の研究^{2),3)}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、クラーソンリグニン (酸不溶物) が 25.9% から 35.5% に増加したとする報告がある⁴⁾。本研究による NH₄Cl を用いた熱処理においても、熱分解物が水に不溶となり、これが酸不溶性を示す成分となることで耐朽性が向上した可能性がある。この構成成分の変化を調査することで、耐朽性付与のメカニズムの一端を明らかにできると考えた。

そこで本報では、塩水溶液を用いた熱処理において耐朽性が向上するメカニズムを探索する目的で、MgCl₂ および NH₄Cl を用いた熱処理材の冷水可溶成分、および酸不溶成分の定量を行った。さらに、NH₄Cl 注入材では条件を追加して熱処理を行い、腐朽試験を実施することにより、耐朽性が向上する際の木材構成成分の変化を調べた。

2 実 験

2・1 供試材料と熱処理

熱処理には、前報¹⁾同様、スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材を 10 mm (繊維方向) × 20 mm (半径方向) × 20 mm (接線方向) に加工したものを用いた。本試験で用いた熱処理材の条件は Table 1 のとおりである。すなわち、熱処理の時間を前報¹⁾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 濃度を前報¹⁾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。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 本は前報¹⁾の試験に用いた材料

とは別の個体である。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。NH₄Cl 水溶液の注入、および熱処理は、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処理を行った。方法の詳細は前報¹⁾を参照されたい。熱処理では、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。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、再び 24 時間処理を行うことで 72 時間の処理とした。処理を終えた試験体は、送風式乾燥機を用いて全乾状態として質量の測定を行ったうえで熱処理に伴う質量減少率を算出し、平均値を求めた。なお、ここで求めた質量減少率には、注入した NH₄Cl 自体の質量減少率が含まれるが、NH₄Cl の熱処理後の試験体への残存量が明らかではないため、本研究では NH₄Cl 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。

2・2 冷水可溶成分の定量

冷水可溶成分の定量には、前報¹⁾ (Table 1 の●で示した計 18 条件) および本報 (同○と◎の計 30 条件) において、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⁵⁾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、水に可溶な成分を溶脱させた後に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、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 (1) により冷水可溶成分率 (%) を算出した。

$$\text{冷水可溶成分率 (C) (\%)} = \frac{S - W_1}{S} \times 100 \quad (1)$$

S: 木粉の全乾質量 (g), W₁: 木粉の残渣質量 (g)

2・3 酸不溶成分の定量

酸不溶成分の定量は、硫酸法⁵⁾により行った。冷水可溶成分の定量後の残渣を 105°C で全乾にしたのち、0.8 g を

Table 1 Test conditions for heat treatments.

Types of inorganic salts	MgCl ₂	NH ₄ Cl	
Concentration	0.2, 0.5, 1.0%	0.2, 0.5, 1.0%	1.5, 2.0, 2.5%
Heat treatment temperature	160, 170, 180°C	160, 170, 180°C	150, 160, 170, 180°C
Heat treatment time	● 24 h	● 24 h, ◎ 48, 72h	○ 24h

Note ○: Tests conducted in this paper. (High concentration treatment)

◎: Tests conducted in this paper. (Long time treatment)

●: Test conducted in the previous paper.

In the previous paper, heat treatment of the wood which was not impregnated was also carried out.

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、ガラス棒で撹拌したのち、一定時間おきに撹拌しながら室温に 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、およそ 3%濃度とした後、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・2 節に示した方法でろ過したが、ここでは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、酸不溶残渣質量を求めたうえで、式 (2) 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) は、各条件による熱処理やその後の冷水抽出により質量が減少し、相対量が増加することから、式 (3) より、それらの影響を除外した酸不溶成分率 (以降、「酸不溶成分の絶対量率 (MA)」という) を求めた。

$$\text{酸不溶成分率 (A) (\%)} = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{酸不溶成分の絶対量率 (MA) (\%)} \\ = A(1 - \frac{C}{100})(1 - \frac{H}{100}) \quad (3) \end{aligned}$$

W_2 : 酸不溶残渣質量 (g)

H : 熱処理による質量減少率 (%)

2・4 腐朽試験

腐朽試験は前報¹⁾で詳述した方法で JIS K 1571:2010⁹⁾

「木材保存剤一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。供試菌には褐色腐朽菌であるオオウズラタケ (*Fomitopsis palustris* (Berk. Et Curt.) Gilbn. & Ryv. FFPRI 0507)、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 1.0%濃度注入材を 160°Cおよび、170°Cで熱処理を行った条件について行った。

3 結果と考察

3・1 冷水可溶成分および酸不溶成分

塩濃度と冷水可溶成分率、および酸不溶成分の絶対量率 (MA) の関係を Fig.1 に示す。MgCl₂ 注入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。例えば、180°Cで熱処理を行った試験体の冷水可溶成分率は、無機塩を用いないものが 2.2%であったのに対し、濃度 1.0%注入材では 8.9%に達し、水に可溶となる成分が大きく増加した。一方、NH₄Cl 注入材では、いずれの熱処理温度でも、最も希薄な濃度 0.2%注入材で冷水可溶成分率は最大となり、濃度が高くなるにつれて小さくなった。

酸不溶成分の定量的結果、無処理材の酸不溶成分の絶対量率 (MA) は 30%であった。MgCl₂ 注入材の酸不溶成分の絶対量率 (MA) は、無機塩を用いずに熱処理を行ったものと比較してほぼ同じ、もしくは少し小さくなった。一方 NH₄Cl 注入材では、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^{7,8)}と一致しており、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と考えられる。

前報¹⁾で行った試験の結果、MgCl₂ 注入材は、塩濃度が高くなるほど耐候操作に伴う溶脱量が増加し、溶脱により耐朽性は大きく低下した。一方で、NH₄Cl 注入材では、塩濃度に関わらず、耐候操作に伴う溶脱量は少なく、溶脱による耐朽性の低下も小さかった。本報においても、前報¹⁾の結果と同様に、冷水可溶成分率は、MgCl₂ 注入材は塩濃度を高くするほど大きくなり、NH₄Cl 注入材では、塩濃度を高くしても大きくならなかった。一方で、酸不溶成分の絶対量率 (MA) は、MgCl₂ 注入材は、塩濃度を変えてもほとんど変化しなかったが、NH₄Cl 注入材では、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り、酸不溶化する成分が、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により塩化水素を発生するが、NH₄Cl を用いたときのみ熱分解物中の酸不溶成分が顕著に増加することから、塩

Fig.1 Relationships (a) between the inorganic salt concentration and the cold water solubility (%), and (b) between the inorganic salt concentration and the acid insoluble (MA) (%).

Note: □, △, and ○ at 0.0% concentration are without impregnated and heat treated only.

化水素と同時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。

3・2 NH₄Cl を用いた長時間処理

酸不溶成分が耐朽性の向上に寄与している可能性があったことから、NH₄Cl 注入材に着目し、前報¹⁾よりも濃度範囲を広げた条件、および処理時間を延長する条件を設定して熱処理を行った。その後、冷水可溶成分、ならびに酸不溶成分の定量を行ったうえで、腐朽試験を実施し、熱処理による質量減少率と構成成分の変化、および耐朽性との関連性を調べることにした。

3・2・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、前報¹⁾で 24 時間の処理を行った結果と合わせて Fig.2 に示す。その結果、いずれの処理温度でも、最も低い濃度 0.2% 注入材で、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、高い濃度の注入材ほどその差は小さくなった。また、いずれの熱処理温度、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濃度 1.0% 注入材では、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℃ 処理材で 2% ほど、160℃、および 170℃ 処理材ではほとんど質量は減少しなかった。なお、180℃ では、他の処理温度に比べて、無機塩を用いなくても熱分解が進みやすいため、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、低い濃度の注入材ほど一定の質量減少率を得るには長い時間が必要で、高い濃度で処理す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・2・2 熱処理時間と酸不溶成分率の関係 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 Fig.3 に示す。いずれの熱処理温度でも、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、詳細に検討すると、熱処理温度により違いがみられた。160℃ の処理をみると、いずれの濃度の注入材も、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、180℃ 処理の 72 時間の処理は、いずれの濃度の注入材も、熱処理による質量減少率は、48 時間の処理と比較して 1% 程度大

Fig.2 Relationship between the treatment time and mass loss (%) with heat treatments of NH₄Cl impregnated wood under the treatment conditions of 160°C, 170°C and 180°C.

Note: Each value represents the average for 24 samples.

Fig.3 Relationship between mass loss (%) with heat treatment of NH₄Cl impregnated wood under the treatment conditions of 160°C, 170°C and 180°C and acid insoluble (A) (%).

きくなるが、酸不溶成分率(A)はほとんど大きくなり、48時間で酸不溶成分率(A)は頭打ちになった。

これらのことから180℃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、160℃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る。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、その上限は注入する濃度が高いほど大きくなることが分かった。

3・2・3 熱処理による質量減少率と腐朽試験による質量減少率の関係 濃度1.0%注入材を160℃および170℃で48時間、72時間の熱処理を行ったものについてオオウズラタケを用いた腐朽試験を行った。熱処理による質量減少率と腐朽試験による質量減少率の関係を、前報¹⁾の24時間処理の結果と合わせてFig.4に示す。前報¹⁾において、濃度を変えて24時間熱処理を行ったときには、熱処理による質量減少率と腐朽試験の抗菌操作による質量減少率(以降、「腐朽試験による質量減少率」という)には直線的で高い相関が認められたが、熱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ずれることが分かった。

濃度1.0%注入材の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、腐朽試験による質量減少率は、160℃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時間処理すると6.4%まで小さくなった。また、170℃で処理したものは、同様に13.2%から4.5%、1.2%とさらに小さくなった。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小さくなることなく、耐朽性は大きく向上していた。このとき、Fig.3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℃処理材で4%程度、170℃処理材で2%程度増加しており、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る。

3・3 NH₄Clによる高濃度処理

3・3・1 塩濃度と熱処理による質量減少率の関係 濃度1.5~2.5%注入材の塩濃度と熱処理による質量減少率の関係を、前報¹⁾で行った濃度1.0%以下の結果と合わせてFig.5に示す。処理温度150℃~180℃で24時間の熱処理を行った結果、濃度1.0%以下の注入材と同様に、濃度、および熱処理温度が高いほど、熱処理による質量減少率は大きくなった。

濃度2.5%のNH₄Cl水溶液を注入して24時間の熱処理を行うことで、最も温度が低い150℃でも13.9%の質量減少率を得た。一方で、既往の研究⁹⁾では、無機塩を用いない24時間の高温熱処理で15%程度質量を減少させるには、220℃で処理を行う必要があり、濃度2.5%のNH₄Clを用いることで、高温熱処理よりも70℃低い処理温度で同程度の質量減少が得られた。

3・3・2 塩濃度と冷水可溶成分、酸不溶成分の関係 塩濃度と冷水可溶成分率の関係をFig.6に示す。濃度1.0%

Fig.4 Relationship between mass loss (%) with heat treatment of NH₄Cl impregnated wood and mass loss (%) with decay treatment.

Note: *Fomitopsis palustris* was used as the test fungus.
Mass loss (%) of non-treated wood with decay treatment; 24h: 56.5% 48h, 72h: 60.0%.

Fig.5 Relationship between the NH₄Cl concentration and mass loss (%) with heat treatment for 24 hours.

Note: Each value represents the average for 24 samples.

Fig.6 Relationship between the NH₄Cl concentration and the cold water solubility (%) of wood heat treated for 24 hours.

以下の NH₄Cl で処理したときの冷水可溶成分率は、いずれの熱処理温度でも、濃度 0.2%で最大となった後、濃度 1.0%~1.5%あたりで最小となり、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、MgCl₂を用いたときのような冷水可溶成分の著しい増加は確認されなかった。

塩濃度と酸不溶成分の絶対量率 (MA) の関係を Fig.7 に示す。酸不溶成分の絶対量率 (MA) は、濃度、および処理温度が高いほど大きくなる傾向がみられた。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) は比例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で熱処理を行った濃度 2.5%注入材の酸不溶成分の絶対量率 (MA) は、NH₄Cl を用い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・3・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。塩濃度とオオウズラタケを用いた腐朽試験による質量減少率の関係を、前報¹⁾で行った濃度 1.0%以下の結果と合わせて Fig.8 に示す。JIS K 1571:2010⁶⁾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、150°Cおよび160°C処理については濃度 2.5%注入材で満たし、170°Cおよび180°C処理については濃度 1.5%以上の注入材で満たした。

カワラタケを用いた腐朽試験の結果、無処理材の腐朽試験による質量減少率は 44%と大きかったが、NH₄Cl 注入材は、最も質量減少率の大きいものでも 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。

Fig.7 Relationship between the NH₄Cl concentration and the acid insoluble (MA) (%) of wood heat treated for 24 hours.

Fig.8 Relationship between the NH₄Cl concentration and the mass loss (%) with decay treatment of wood heat treated for 24 hours.

Note: Each value represents the average for 9 samples.
Fomitopsis palustris was used as the test fungus.

Fig.9 Relationship (a) between mass loss (%) with heat treatment and mass loss (%) with decay treatment of NH₄Cl impregnated wood, and (b) between acid insoluble (A) (%) and mass loss (%) with decay treatment.

Note: *Fomitopsis palustris* was used as the test fungus.

The concentration conditions for 48h and 72h treatment are 1.0%, and the concentration conditions for 24h treatment are 0.2%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% and 2.5%. 24h treatment at 150°C is 1.5%, 2.0% and 2.5%.

Linear is an approximate line for the area where the mass loss (%) with decay treatment is 1% or more in a 24h heat treatment.

3・4 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の関係

オオウズラタケを用いた腐朽試験による質量減少率について, 熱処理による質量減少率との関係, および酸不溶成分率 (A) との関係を図9に示す。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) が大きくなるほど腐朽試験による質量減少率は小さくなった。腐朽試験による質量減少率が1%以上の領域で腐朽試験による質量減少率についてみると, 熱処理による質量減少率との関係では決定係数0.94で, 酸不溶成分率 (A) との関係では決定係数0.92で, どちらも高い相関がみられた。

Fig.9 (a) より, 24時間の熱処理で防腐の性能基準を満たした条件の中で, 質量減少率が最も小さかったものは13.4%であったが, 72時間の熱処理では11.3%で性能基準を満たした。また, Fig.9 (b) 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, 無機塩を用いずに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⁹⁾, 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¹⁰⁾。NH₄Clを用いることで, 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。

また, 濃度1.0%注入材を, 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腐朽試験による質量減少率が小さくなった。熱処理の時間を延ばすことで, 酸不溶成分への変性以外に何らかの成分変化が起き, 耐朽性が更に向上した可能性が示唆された。

4 結 言

無機塩水溶液を用いた熱処理において耐朽性が向上するメカニズムを探索する目的で, MgCl₂ および NH₄Cl を用いた熱処理材の冷水可溶成分, および酸不溶成分の定量を行った。さらに, NH₄Cl 注入材では条件を追加して熱処理を行い, 腐朽試験を実施した。その結果, 以下のことが明らかになった。

- 1) NH₄Cl 注入材では, 冷水可溶成分率はほとんど大きくならず, 酸不溶成分の絶対量率 (MA) は塩濃度が高くなるほど大きくなり, 熱分解物の酸不溶化がみられた。一方, MgCl₂ 注入材では, 冷水可溶成分率が塩濃度を高くするほど大きくなり, 酸不溶成分の絶対量率 (MA) はほとんど大きくならなかった。
- 2) NH₄Cl 注入材の24時間の熱処理では, 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, 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。濃度2.5%のNH₄Cl注入材では,

150°Cの熱処理でJIS K 1571に規定されている防腐の性能基準を満たした。

- 3) 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。濃度1.0%のNH₄Cl注入材を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%で性能基準を満たした。

NH₄Clを用いることで, 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防腐の性能基準を満たす耐朽性が得られた。さらに高温熱処理は, 防腐の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注入材では, それよりも約7%質量減少を抑えてこれを満たした。今後, 酸不溶化の機構や, 酸不溶成分の増加が熱処理材の強度に与える影響などについてさらに検討を行う予定である。

参 考 文 献

- 1) T. Tanaka, T. Itoh, Y. Iwamoto, Y. Miyoshi, H. Horiyama, K. Kojiro and Y. Furuta, "Modification of wood by heat treatment using inorganic salts, I - Effects of NH₄Cl and MgCl₂ on heat treatment and evaluation of decay resistance given to heat-treated wood", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.70, No.7, pp.522-527 (2021).
- 2) 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, Vol.56, pp.149-153 (1998).
- 3) K. Miyazaki, "Effect of the thermal treatment on wood hemicelluloses. VII. Mechanism of furfural formation during thermal treatment of xylan", Journal of the Japan Wood Research Society, Vol.20, No.3, pp.123-126 (1974).
- 4) M. Boonstra and B. Tjeerdsma, "Chemical analysis of heat treated softwoods", Holz Roh Werkst, Vol.64, pp.204-211 (2006).
- 5) The Japan Wood Research Society, "Mokuzai kagaku jikken syo II kagakuhen", pp.148-153 (1985) Tyugaisangyou Chousakai.
- 6) Japanese Industrial Standards JIS K 1571 (2010).
- 7) T. Ikeda, "Alkali pretreatment for producing ethanol from lignocellulosics", Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol.58, No.3, pp.119-127 (2015).
- 8) W. Syafii, T. Yoshimoto and M. Samejima, "The effect of lignin structure on decay resistance of some tropical woods", Bulletin Tokyo University Forestry, Vol.80, pp.69-77 (1988).
- 9) T. Itoh and K. Masuda, "Kanetu jouki syori ni yoru mokuzai he no taikyusei huyo", Bulletin of the Nara Forest Research Institute, No.38, pp.45-51 (2009).
- 10) T. Itoh, "Mokuzai no kanetsu jouki syori ni yoru bussei kouzyou to sono ouyou", Proceedings of 28th Japan Wood Protection Association Convention, pp.24-29 (2012).