

11DBMC: 第 11 回 建築材料・部材の耐久性に関する国際会議
2008 年 5 月 11 日～14 日、イスタンブール（トルコ）にて講演

アセチル化に基づく、寸法安定性と耐朽性のある木材材料の生産

Roger M. Rowell¹, Bert Kattenbroek², Peter Ratering³, Ferry Bongers⁴, Francesco Leicher⁵, Hal Stebbins⁶

テーマ 1 材料の耐久性
T12 木材および木質部材

要約

木材とは、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、抽出物およびその他無機物から構成される持続可能で生分解可能な、そして再生可能である素材である。自然は、時宜にかなった方法で木材をリサイクルするようにプログラムされており、生物、熱、水による劣化や光化学的、化学的および機械的な劣化により、二酸化炭素と水との基本構成要素に戻る。この木材の特性は細胞壁の成分とそれが埋め込まれている組織の化学的性質によるものであるが、化学的性質を分子レベルで変化させると、特性が変わり、性能が変わる。木材の性能要求に基づいて化学修飾を行えば、特性と性能を変えることができる。木材を無水酢酸と反応させると（アセチル化）、寸法安定性、腐朽菌や害虫に対する抵抗性や他の性能を大幅に改良でき、過酷な環境下でも優れた性能を発揮する新世代の付加価値木質製品が得られる。

キーワード

化学修飾、アセチル化、寸法安定性、耐朽性、機械的特性

¹ Professor Emeritus, University of Wisconsin, Madison, WI phone 608-231-1821, rmrowell@wisc.edu and Chief Wood Scientist, Titan Wood Ltd., Westervoortsedijk 73, 6827 AV, Arnhem, The Netherlands, roger.rowell@titanwood.com.

² Wood Technologist, Titan Wood Ltd., Westervoortsedijk 73, 6827 AV, Arnhem, The Netherlands, phone 06-51-70-28-32, bert.kattenbroek@titanwood.com.

³ Wood Technologist, Titan Wood Ltd., Westervoortsedijk 73, 6827 AV, Arnhem, The Netherlands, phone 06-38-78-85-93, peter.ratering@titanwood.com.

⁴ Wood Technologist, Titan Wood Ltd., Westervoortsedijk 73, 6827 AV, Arnhem, The Netherlands, phone 06-23-43-35-95, ferry.bongers@titanwood.com.

⁵ Wood Technologist, Titan Wood Ltd., Westervoortsedijk 73, 6827 AV, Arnhem, The Netherlands, phone 06-29-25-23-67, francesco.leicher@titanwood.com.

⁶ Worldwide Marketing, Titan Wood Ltd, 5000 Quorum Dr. #310, Dallas, Texas 75254 USA, phone 972 233 6565 x203, hal.stebbins@titanwood.com

1. 緒言

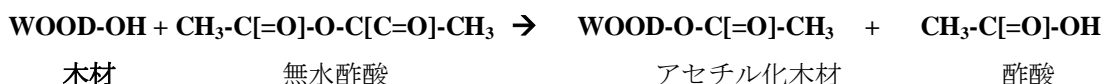
木材は、細胞壁のポリマーが水酸基および他の酸素含有基を含んでおり、それらが水素結合により水分を吸着するため、含水率の変化により寸法が変化する。水分吸着は主にヘミセルロースで起こるが、影響を受けやすいセルロース、非結晶セルロース、リグニン、および結晶セルロースの表面もその原因となる。水分は細胞壁を膨らませて、水で飽和するまで木材を膨張させる（繊維飽和点）。繊維飽和点を超えると、水分は空隙に自由水として存在し、それ以上の膨潤の要因とはならない。このプロセスは可逆的であり、繊維飽和点未満で、水分を失うと繊維は収縮する。頻繁に水分にさらされる木材は平衡状態になく、同じ板でも、より湿潤な部分と、より乾燥した部分が同時に存在する。これが水分問題を悪化させ、膨潤率の差がやがて割れやひずみ応力となる。木材にとって、ある一定の水分レベルより、周期的に変化する水分レベルのほうが、木材が膨潤と収縮を長期的に繰り返すことになり、より厳しい条件である。

腐朽菌は、主に細胞壁の炭水化物ポリマー（主にヘミセルロース）内に潜む栄養源を認識でき、さらにこれらポリマーを消化できる単位まで加水分解する化学反応と非常に特異的な酵素分解をするシステムの両方を持つことから、木材は生物劣化される。木材基質とセルロースポリマーとの生物劣化により、繊維細胞壁が弱まる。木材基質とセルロースポリマーは、酸化、加水分解および脱水反応により劣化を受けると強度が失われる。劣化が続くと、細胞壁の含有物が失われる結果、重量が減少する。このような生物学的反応はすべて高湿度の条件で起こる。

屋外に置かれた木材は紫外線により光化学的劣化を受けるが、この劣化は主にリグニン成分内で起こり、特徴的な変色の原因である。リグニンが劣化するにつれて、表面の炭水化物ポリマー含有量が増えてくる。炭水化物ポリマーは、リグニンに比べ紫外線劣化をはるかに受けにくい。リグニンが劣化した後、結合の弱い炭水化物が豊富な繊維の表面は腐食しやすいので新たなリグニンが露出し、さらなる劣化反応を受ける。やがてはこの「風化」プロセスが木材の表面を粗くする、そしてこれが、表面繊維の著しい減少の理由と考えられる。

2. 化学修飾

木材の化学修飾は、木材の性能特性を向上させるために用いられてきた。木材の修飾については多くの化学反応方法が発表されているが、中でも最も研究されてきたのが木材と無水酢酸との反応である。無水酢酸と木材との反応により、細胞壁内の水分の影響を受けやすい水酸基が、エステル化し、副産物として酢酸が形成される [Hill 2006, Rowell 1983, 1984, 2005, 2006]。副産物の酢酸は刺激臭が強いため、製品から除去しなければならない。これは、木粉や繊維なら簡単に行えるが、無垢材の場合は多少難しい。



アセチル化はシングルサイト反応で、重合することなく、1つの水酸基が、1つのアセチル基に置き換わる。つまり、アセチル基の重量増加のすべてが、置き換えられた水酸基の数に換算できるということである。

すべての木材は、もともとアセチル基を含んでいる。一般に、針葉樹のアセチル基の含有量は0.5~1.5%であり、より丈夫な広葉樹では2~4.5%である。

3. 木材のアセチル化の歴史

木材のアセチル化は、1928年に Fuchs がドイツで、無水酢酸と硫酸を触媒として使用し初めて行った。彼は40%を超えるアセチルの重量増加率を得たが、これは反応プロセスにおいてセルロースが脱結晶化したことを意味する。彼はパイン材からリグニンを分離する為にこの反応を用いた。同年に、Horn [1928年] と Suida and Titsh [1928年] は、同様なリグニン分離方法で、ヘミセルロースを除去するためにビーチ材をアセチル化した。1929年、Suida and Titsh は、ピリジンまたはジメチルアリニンを触媒として使用してビーチとパインの木粉をアセチル化し、100°Cで15日から35日後にアセチルの重量増加率30~35%を得た。1945年、Tarkow が、アセチル化したバルサが腐れに強いことを初めて証明した [Tarkow 1945年]。1946年、Tarkow, Stamm and Erickson が、木材を水中での膨潤を低く抑える方法として木材のアセチル化の使用を初めて記述した。1940年代以降、世界中の多くの研究所が多様な種類の木材と農業資源のアセチル化に注目してきた。

木材の化学修飾、特にアセチル化による木材の化学修飾に関しては、数多くの研究がなされたにも関わらず、なかなか商業化には至らなかった。木材のアセチル化に関する最初の特許は、1930年にオーストリアで Suida が出願したものである。1947年に、Stamm and Tarkow がピリジンを触媒として使用した木材およびボード類のアセチル化に関する特許を出願した。1961年、Koppers Company は触媒を使用せずに有機共溶媒を使用しての木材のアセチル化に関する技術報告を発表した [Goldstein 他 1961年、Dreher 他 1964年]。1977年には、ロシアで、Otlensnov and Nikitina があと少しで商業化できるところまで来たが、おそらく費用対効果が低かったためにそのプロセスは中断された。1980年代後半になると、日本の大建工業株式会社がアルファウッドと呼ばれる床材用アセチル化木材の小規模な商業生産を開始し、現在に至る。

現在、アセチル化木材の商業ベースの大規模な生産施設が1つある。オランダの Titan Wood 社 [www.titanwood.com] が、年間30,000m³の生産能力をもつ工場を生産しており、ここでは厚さ100mmまでの木材をアセチル化できる。また、同社の技術は、年間100,000m³を超える生産能力を持つ施設を建設するために利用される予定である。

5. アセチル化木材の生産

アセチル化木材の大規模生産では、高度な取扱い装置を使用し、木材は栈木で効率良く重ねられて高圧反応窯に入れられる。次に反応窯に無水酢酸を導入し、温度を反応温度まで上げ、必要に応じて加圧する。反応が完了したら、未反応の無水酢酸は再利用され、反応中に副産物として生成される酢酸は無水酢酸を作るためにリサイクルされる。一方、アセチル化処理された木材は、乾燥されたのち反応窯から取り出される。木材のアセチル化処理は、全体として、副産物も最小限でリサイクル可能で、環境に優しいと言える。加えて、森林認証を持続可能な木材を使用するアセチル化木材は、改良された建築材料と言うだけでなく、多くの環境問題の改善に貢献することができる。

6. アセチル化木材の特性

本稿で提示する特性は、主にサザンイエローパイン、アスペン、ラジアータパイン、ポプラ、ビーチおよびカバに対する結果を組み合わせたものであり、木材のアセチル化の特性は多様な樹種に当てはまることを示している。

6.1 体積変化

表 1 は、無水酢酸と反応させた後のパイン材の体積増加と、木材を再び乾燥させた後に細胞壁に添加された化学物質の計算体積を示す。無水酢酸との反応による実際の体積増加が、添加した化学物質の計算上の体積と等しいため、反応は木材組織の空隙ではなく、細胞壁内で起こったことがわかる。

表 1. 化学反応による、パインの体積変化および添加した化学物質の体積

WPG ¹	体積増加率 ²	添加した化学物質の計算上の体積 ³
17.5	3.0	2.9
22.8	3.9	4.0

¹ 重量増加率 ² 反応前と反応後の全乾体積の差 ³ 計算に使用した無水酢酸の密度：1.049

また外見の変化として、アセチル化による色の変化がある。明るい色の木材はやや濃くなり、濃い色の木材はやや明るくなる。

6.2 アセチル基の安定性

表 2 は、相対湿度 [RH] 90%と 30%とに周期的に暴露したアセチル化されたサザンイエローパインおよびアスペンのアセチル基の安定性を示す [Rowell 他 1992 年]。相対湿度 30%RH に 3 ヶ月間暴露した後 90%RH に 3 ヶ月間暴露することを、1 サイクルとする。実験の誤差内で、41 サイクルの湿度変化操作のあともアセチル基の損失はない。

表 2. 90%の相対湿度 [RH] と 30%RH とに周期的に暴露した後のアセチル化された

サザンイエローパインとアスペンの木片のアセチル基の安定性

樹種	アセチル基の量 [%]の変化				
	0	13	21	33	41 サイクル[回]
パイン	18.6	18.2	16.2	18.0	16.5
アスペン	17.9	18.1	17.1	17.8	17.1

周期毎のデータ収集は 1992 年に始まり、この実験は現在まで続いている。20 年以上にわたって 30%RH から 90%RH に周期的に暴露した後これらのサンプルの分析から、湿度操作によってアセチル基の損失は未だ生じていないことが明らかである。

その他の長期フィールドテストでも検証されているが、この実験で 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いというデータから、木材をアセチル化することによって得られる数々の利点は、20 年以上経過した今も持続していると考えられる。

6.3 水分と寸法安定性

細胞壁ポリマーの水酸基の一部をアセチル基に置換えると、木材の吸湿性が低下する。表 3 は、アセチル化したサザンイエローパインとアスペンの繊維飽和点を示す。アセチル化レベルが高くなるに従い、針葉樹および広葉樹ともに繊維飽和点は低下する。

表 3. アセチル化したサザンイエローパインとアスペンの繊維飽和点

WPG[%]	パイン [%]	アスペン[%]
0	45	46
6	24	--
8.7	--	29
10.4	16	--
13.0	--	20
17.6	--	15
18.4	14	--
21.1	10	--

図 1 は、アセチル化したラジアータパイン材（アコヤ）と同種未処理材の収着等温線を示す。下側の曲線がアセチル化処理されたラジアータパイン材で、未処理のパイン材と比較して、それぞれの相対湿度において平衡含水率ははるかに低いことがわかる。

図 1. アセチル化したラジアータパイン材（アコヤ）と未処理のパイン材の収着等温線

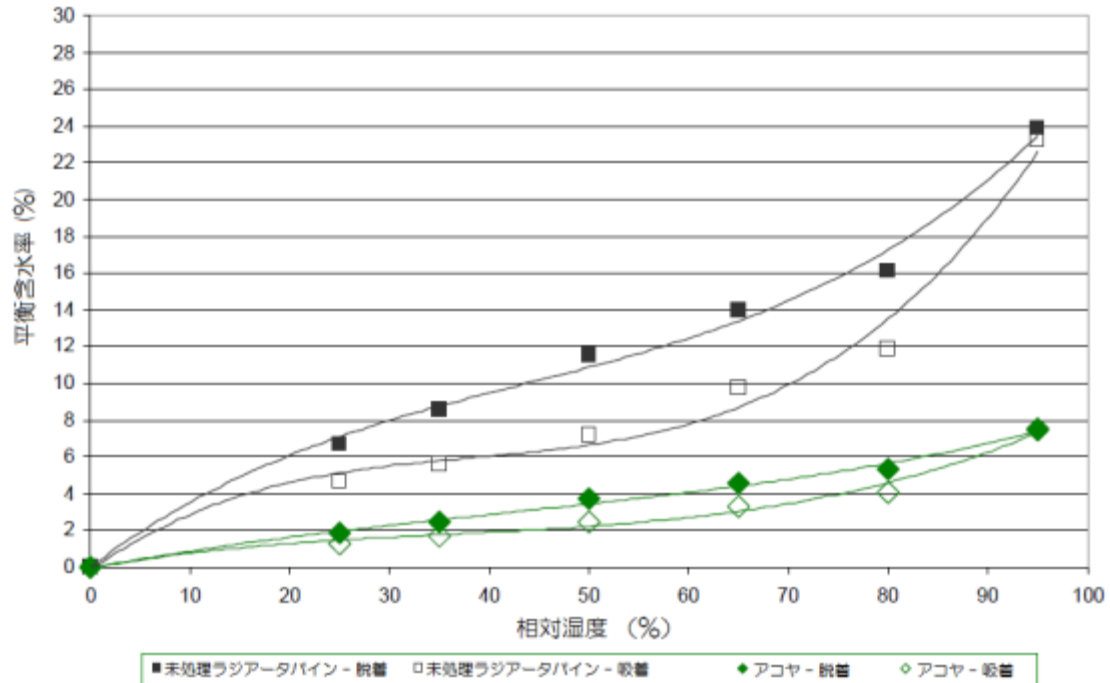


表 4 は、3つのレベルの相対湿度における、アセチル化をさまざまなレベルで行った対照およびアセチル化したパインおよびアスペンの平衡含水率 [EMC] を示す。すべての事例で、化学物質の重量増加のレベルが上がるにつれて、得られる木材の EMC は下がってくる。

表 4. アセチル化処理されたサザンイエローパイン、アスペンおよびラジアータパインの平衡含水率

樹種	WPG	温度 27°C に於いての平衡含水率		
		30% RH	65% RH	90% RH
サザンイエローパイン	0	5.8	12.0	21.7
	6.0	4.1	9.2	17.5
	10.4	3.3	7.5	14.4
	14.8	2.8	6.0	11.6
	18.4	2.3	5.0	9.2
	20.4	2.4	4.3	8.4
アスペン	0	4.9	11.1	21.5
	7.3	3.2	7.8	15.0
	11.5	2.7	6.9	12.9
	14.2	2.3	5.9	11.4
	17.9	1.6	4.8	9.4
ラジアータパイン	0	5.1	11.9	22.2
	15	2.3	5.4	10.6
	20	2.2	4.1	8.7

寸法安定性は抗収縮能 [ASE] として記録される [Stamm 1964]。これは次のように計算する。

$$S = \frac{V2 - V1}{V1} \times 100 \quad \{ S = \text{膨張係数} ; V1 = \text{乾燥体積} ; V2 = \text{湿潤体積} \}$$

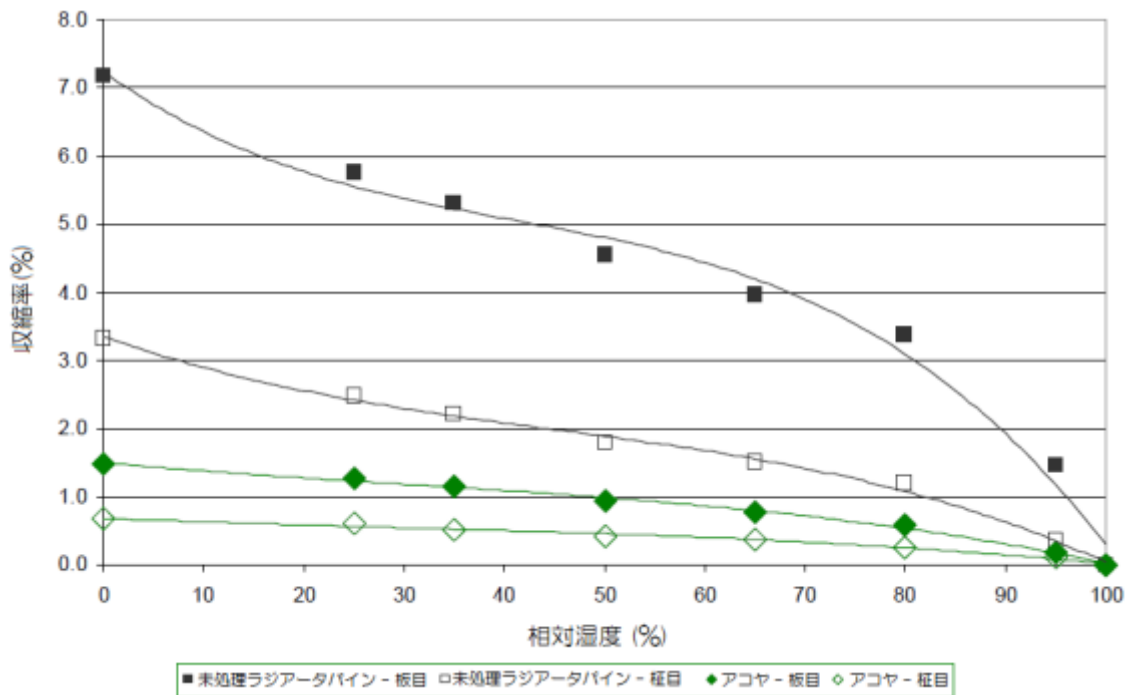
$$ASE = \frac{S2 - S1}{S1} \times 100 \quad \{ S2 = \text{アセチル化木材} ; S1 = \text{未処理} \}$$

表 5. アセチル化したサザンパインの寸法安定性

WPG	ASE
10	35
15	55
17	63
20	72

図 2 は、ラジアータパイン材がアセチル化処理されることによって、相対湿度の変化による収縮率が減少することを示す。未処理材のラジアータパインは、アセチル化処理材（アコヤ）に比べて、特に板目方法での収縮がかなり大きいことがわかる。柾目方法の収縮は比較的小さいことが認められる。

図 2. ラジアータパイン材のアセチル化による収縮率の減少



6.4 生物劣化に対する抵抗性

6.4.1 菌類

アセチル化木材から作られた無垢材木材、パーティクルボードおよびフレックボードについて、の種類の生物に対する抵抗性試験が行われている [Imamura 他 1987 年, Rowell 他 1987 年、

1989年、1997年、Beckers 他 1994年、Militz 1991年、Wang 他 2002年]。

アセチル化したラジアータパインを、欧州統一規格 [EN 113] の腐朽試験に従い、褐色腐朽菌 *Gloeophyllum trabeum* と白色腐朽菌 *Coriolus versicolor* を用いて耐腐朽菌性能を試験した。表 6 は、それぞれのアセチル化レベル (WPG: 重量増加率) における耐腐朽菌性能を、試験片の重量減少率で示すものであるが、アセチル化のレベルが上がるにつれて、腐朽に対する抵抗性が増すことが判る。

表 6. サザンイエローパインの耐腐朽菌性能

WPG	重量減少率 (EN 113 試験)	
	褐色腐朽菌	白色腐朽菌
[%]	[%]	[%]
0	58.8	7.3
6	32.7	4.1
10	6.3	2.2
15	2.7	<2
20	<2	<2

別の試験では、褐色腐朽菌、白色腐朽菌、軟腐朽菌、およびトンネル形成細菌を用いた。未処理の試験片は6ヶ月経たないうちに破壊されたが、WPG 16%を超えるアセチル化木材から製作した試験片は1年後も腐朽を示さなかった [Nilsson 他 1988年、Rowell 他 1988年]。このデータから、膨潤が起こるまでは、木材は腐朽しないことがわかった [Rowell 他 1988年]。この菌床試験は更に5年間続けられ、WPG 17.9%で腐朽は起きなかった。これは、腐朽が起こるには細胞壁の水分量が重要であることの更なる証拠である [Ibach および Rowell 2000年、Ibach 他 2000年]。

アセチル化無垢材およびフレックボードについて、地中試験も行われている [Rowell 他 1997年、Larsson Brellid 他 2000年]。米国、スウェーデン、ニュージーランドなどで試験されている。米国ミシシッピ州で試験した試料では、10年経過後も腐朽はほとんど、あるいは全く見られない。

ミシシッピ州ガルフポートの3箇所の地中に置いたアセチル化処理されたファイバーボードは14年経過後も腐朽を示していない。最近の結果では、スウェーデンでの試験における8年経過時点において、WPG 21.2%のアセチル化処理されたパイン材は、10.3kg/m³レベルのCCA [銅・クロム・砒素系木材防腐剤] より優れた耐腐朽性能あることが報告されている [Larsson Brellid 他 2000年]。

表 7. ミシシッピ州ガルフポートの試験区画における、対照材
 およびアセチル化した杭(WPG20%材)に関するデータ

WPG	評価									
経過年数	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
対照材	3	4	--							
WPG 20%材	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

評価 区分 4=破壊、3=重度の腐朽、2=いくらかの腐朽、1=腐朽の痕跡、0=腐朽なし

6.5 他の特性

6.5.1 強度

表 8 は、アセチル化したラジアータパインの曲げ剛性 [MOE] と曲げ強度 [MOR] とを示す。
 この表から、強度特性はアセチル化後も保たれていることがわかる。

表 8. 未処理材とアセチル化したラジアータパイン材のヤング係数 [MOE] および
 曲げ強度 [MOR]

	比重 [Kg/m ³]	含水率 [%]	MOE [N/mm ²]	MOR [N/mm ²]
未処理材	417	12.2	9664	43
アセチル化されたパイン	492	5.2	8788	39

6.5.2 硬度

表 9 に、アセチル化したラジアータパインと対照のラジアータパインのジャンカ硬度を示す。
 アセチル化したラジアータパインは、未処理材と比べてすべての表面でかなり硬いが、これはアセチル化処理材が未処理材と比べて含水率が低いことが要因の一つと言える。

表 9. ASTM D143 に基づく、試料のジャンカ硬度

	比重[kg/m ³]	含水率[%]	ジャンカ係数 (ASTM D143)		
			柁目[N]	板目[N]	木口[N]
未処理材	479	12.1	2750	2748	3637
アセチル化処理材	521	4.2	4046	4187	6595

6.5.3 機械加工性

一般に、アセチル化木材は非アセチル化木材と同じ機械加工性（鋸引き、プレーナー加工、孔あけ、ルータ加工）を持つ。現在の工業用接着剤や塗料を使用した接着性および塗装性も、非アセチル化木材と変わらない。芯までアセチル化した木材の寸法安定性により、一般的な塗装は日アセチル化木材に塗装した場合より 2~3 倍長持ちする。プレーナー加工後のアセチル化木材の表面は非アセチル化木材よりも滑らかで、その結果、塗料を塗布する前のサンディング処理が少

なくて済む。

7. 試験中および使用中の製品

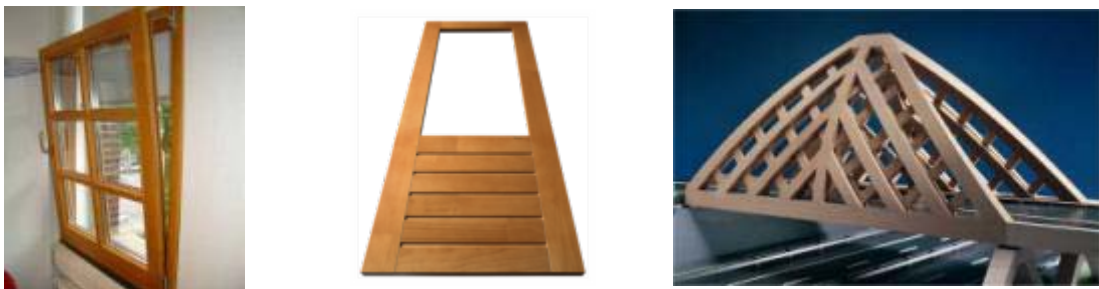
アセチル化木材は数年前から商業利用されている。初期の試験として、アセチル化したポプラをオランダの水路の壁に試験的に設置した [図 4 (左)]。13 年後に撤去したところ、紫外線や生物劣化によるダメージは最小限であることが判明した [図 4 (右)]。

図 4. 用水路で試験中のアセチル化ポプラ [左] と 13 年後の試料 [右]



アセチル化木材の最も有望な用途としては、窓、ドア、サイディング、デッキ材、および建物、橋梁や他の屋外構造物の構造用集成材での使用があげられる。アセチル化処理されたラジアータパインは現在、多くのメーカーにより、ヨーロッパ市場において窓やドア [図 5] 用に採用されている。

図 5. アセチル化木材の使用例



アセチル化木材は、色々な場面での構造用集成材として使用するための試験でも満足いく結果が出ている。一例として、オランダのスニーク市で、2009 年に完成予定の 2 本の全長 40 メートルの車両用陸橋が現在建設進行中である。独立機関が広範な試験を行われ、このプロジェクトの為の桁や梁は、すでに製作されている。この橋の為に、最大 1080×1400mm の集成梁が製作されている。アセチル化木材が、このプロジェクトに選ばれた理由としては、優れた対重量強度比、耐久性、寸法安定性、および維持費の低さが挙げられた。

8. 結論

針葉樹および広葉樹のアセチル化により、強度特性と硬度は低下させずに、非常に高い寸法安定性と耐久性を持つ製品ができる。

この技術は、有害な化学物質を使用せずに、寸法安定性と耐久性を向上させた新世代の付加価値木材が供給する為に、持続可能な一般木材を保護する環境に安全な方法である。この方法を用いれば、耐久性の要件のため従来より使用され現在では危機に瀕している熱帯多雨林材の需要を軽減できる。

9. 参考文献

本稿で採用した参考文献はすべて、以下の書籍に掲載されている。

Hill, C.A.S. 2006. Wood modification: chemical, thermal and other Processes. John Wiley & Sons, Chichester, England, 239 pp.

Rowell, R.M., 2005, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 487 pp.