

(論文内容の要旨)

近年、木材の屋外での使用が増加しているが、常にその耐用年数が課題となっている。木材の屋外使用にあたっては、従来から保存薬剤を用いた処理によって、長期間の使用に耐える性能を付与することが有力な方法であるが、環境に対する製品の安全性はもとより、製造から廃棄にいたるまでのエネルギー消費の削減が強く望まれている。

これらの要望に応える木材の耐久性向上の手段の一つとして、カルボン酸を使用した気相状態での化学処理法が考えられる。木材の化学処理や防腐処理では液相処理が一般的であるが、気相処理では処理木材を再乾燥する必要がなく、乾燥エネルギーが削減される。さらに、再乾燥に伴う反りの懸念がないため、より効率的な処理が可能である。

そこで本論文では、化学工業から廃棄される無水マレイン酸 (MA) に着目し、その昇華性を利用して木材との気相反応を試みた。すなわち、反応機構の解析を行った後、処理条件と付与される性能の関係を明らかにし、化学処理法としての有用性について考察した。各章の主な内容は以下の通りである。

第 1 章では、本研究の背景や既往の研究を紹介した。

第 2 章では、木材と MA の気相反応について、様々な視点から反応機構の解析を行った。まず、処理木材の寸法安定性とそれに関連する吸湿性などの性質を分析した結果、反応温度の上昇に伴い、重量増加率 (WPG) あたりの疎水性および寸法安定性が向上し、試薬の流脱が抑制されることが明らかとなった。赤外線吸収スペクトル分析では、木材成分がエステル化されることが、反応温度の上昇に伴い、ジエステルやラジカル反応による架橋形成や MA とリグニンとの反応が促進されることが示唆された。力学測定では、高温処理で $\tan \delta$ の低下とクリープ変形の明確な抑制が確認された。また、水分吸着特性の解析では、疎水性の置換基が導入されたことによると考えられる吸着サイトの減少が確認され、高温・長時間の処理を施した木材においては、多分子層吸着が制限されたことから、空隙の膨潤を抑制する結合の形成が示唆された。これらの結果を総合的に判断して、反応温度が低い場合にはモノエステルの形成が、また高温では木材構成成分との架橋形成が優先すると考えるのが妥当であろうとの結論に達した。

第 3 章では、木材構成成分の反応に対する関わりや、反応速度に対する支配因子を明らかにすることを目的として、セルロースおよび木粉と MA の気相反応を動力学的に解析した。その結果、セルロースと MA の反応では WPG の極限值は計算値よりはるかに小さく、セルロース非晶領域のごく一部が反応にあずかるに過ぎないことが示唆された。また、極限值の反応温度依存性が高いことから、反応温度の上昇に伴い、ジエステルなどの比較的安定な結合の比率の増大が示唆された。木粉と M

Aの反応で得られる速度定数および極限值を考え合わせると、MAはセルロースとの反応性が低く、相対的にセルロース以外の成分との反応性が高いとの結論を得た。

第4章では、広範な処理条件下で、付与される寸法安定性の測定と、木材保存剤の防腐性能基準（JIS K 1571:2004）に照らした室内試験での耐朽性評価を行った。その結果、安定な結合の形成には高温・長時間の処理が必要であり、比較的少ない薬剤使用量で高い寸法安定性と耐朽性が付与されることが明らかとなった。また、反応温度の上昇はもとより、処理濃度、処理時の木材の初期含水率（IMC）の増大が、反応時間の短縮に寄与することがわかった。さらに、IMCの増大によりWPGの低減がみられたことから、MAが水と木材構成成分の間で競争的に反応することが示唆された。また、寸法安定性と耐朽性の関係をみたところ、実用上十分とされる約50%の抗膨潤能が付与されれば腐朽が生じないことが確認された。

第5章では、MA処理材の実際的な適用の可能性を検討するため、以下の3試験により、生物劣化抵抗性を評価した。まず、ファンガスセラー試験の結果、MA処理による耐朽性の向上が確認された。野外耐朽性試験では、無処理材や熱処理材は設置後3年までに耐用年数を迎えたのに対して、MA処理材では埋設後4年経過時においても腐朽は観察されず、ヤマトシロアリによる軽微な食害のみであった。また、イエシロアリ生息地での野外耐蟻性試験の結果、MA処理材の食害度は小さく、JIS K 1571:2004に定められた木材保存剤の防蟻性能基準に相当する耐蟻性能が示された。

以上のとおり、本論文では、様々な視点からの反応機構解析により、MAが気相反応においても木材構成成分との化学結合を形成することが示された。また、高温で反応させた場合には、架橋形成を示唆する力学的・物理化学的特徴がみられた。性能面では高温・長時間の処理により、比較的少ない薬剤使用量で、実用上十分な寸法安定性と生物劣化抵抗性が付与できることが明らかとなった。本処理の実用化に向けては、さらなる処理時間の短縮と処理温度の低減、耐酸性の装置開発等が必要であるものの、割れ防止となる寸法安定性の付与を含め、耐久性向上を目的とした化学処理法としての有用性が確認された。

(論文審査の結果の要旨)

近年増加してきた木材の屋外使用においては、保存薬剤を用いた処理によって、長期間の使用に耐える性能を付与することが従来からの有力な方法であるが、環境に対する製品の安全性はもとより、製造から廃棄にいたるまでのエネルギー消費の削減が強く望まれている。

これらの要望に応える木材の耐久性向上の手段の一つとして、カルボン酸を使用した気相状態での化学処理法が考えられる。木材の化学処理や防腐処理では液相処理が一般的であるが、気相処理では処理木材を再乾燥する必要がなく、乾燥エネルギーが削減されるとともに、再乾燥に伴う反りの懸念がないため、より効率的な処理が可能である。

本研究は、化学工業から廃棄される無水マレイン酸 (MA) に着目し、その昇華性を利用して木材との気相反応を試み、MAと木材構成成分の反応機構の解析を行うとともに、処理条件と付与される性能の関係を明らかにし、耐久性の向上を目的とした化学処理法としての有用性を見出したものである。評価される主な点は以下のとおりである。

- 1) 木材とMAの気相反応について、処理木材の寸法安定性とそれに関連する性質、赤外線吸収スペクトル、クリープ特性や振動特性等の力学的性質、水分吸着特性といった様々な視点から反応機構の解析を行い、気相反応においてもMAが木材成分との化学結合を形成することを確認するとともに、反応温度による反応機構の違いを見出した。
- 2) セルロースおよび木粉とMAの気相反応に対して、動力的な解析を行い、反応がセルロース非晶領域のごく一部に限られること、MAはセルロースとの反応性が低く、相対的にセルロース以外の成分との反応性が高いことを示した。
- 3) 広範な処理条件下で、付与される寸法安定性と耐朽性の評価を行い、安定な結合の形成には高温・長時間の処理が必要であること、比較的少ない薬剤使用量でも十分な寸法安定性と耐朽性が付与されることを明らかにするとともに、約50%の抗膨潤能が付与されれば腐朽が生じないことを明示した。
- 4) ファンガスセラー試験や野外試験により、MA処理材の生物劣化抵抗性を評価し、木材保存処理としても実際に適用可能であることを確認した。

以上のように、本論文は、MAによる木材の気相処理について様々な視点から反応機構解析を行い、MAが木材構成成分との化学結合を形成することを確認するとともに、高温・長時間のMA気相処理によって比較的少ない薬剤使用量で、実用上十分な寸法安定性と生物劣化抵抗性が付与できることを初めて示したものであり、木材保存学、木質複合材料学、木材化学、および環境化学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成21年4月20日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。