

## 各種処理法でアセチル化したスギ材の海洋暴露評価

松永 正弘<sup>\*1</sup>, 山田 昌郎<sup>\*2</sup>, 小林 正彦<sup>\*1</sup>,  
神林 徹<sup>\*1</sup>, 石川 敦子<sup>\*1</sup>

Evaluation of marine exposure tests for acetylated sugi wood produced using several treatment methods

Masahiro MATSUNAGA<sup>\*1</sup>, Masao YAMADA<sup>\*2</sup>, Masahiko KOBAYASHI<sup>\*1</sup>,  
Toru KANBAYASHI<sup>\*1</sup>, Atsuko ISHIKAWA<sup>\*1</sup>

This study explored marine exposure tests for acetylated wood specimens produced using several treatment methods. Specimens of treated wood were prepared from sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) heartwood. The dried wood specimens were acetylated at 120 °C for 8 hours with three different treatment methods, namely, in supercritical carbon dioxide at 10–12 MPa, in the liquid phase at atmospheric pressure or in the vapor phase under reduced pressure. The acetylated wood specimens were exposed under seawater pool or seawater shower for 12 months at a test site in Yokosuka City, Kanagawa Prefecture. The changes in weight and bending modulus of all acetylated wood specimens were minimal in the seawater test. Results showed that acetylated wood has high resistance to marine borer. Moreover, a high level of dimensional stability was maintained after 12 months of exposure. Results of the splash zone exposure test showed that the acetylated wood specimens exhibited high dimensional stability. However, they showed higher weight loss and decrease in bending modulus compared with controls.

Keywords : acetylated wood, under seawater exposure test, splash zone exposure test, marine biodegradation, photodegradation

---

\* 1 国立研究開発法人森林研究・整備機構森林総合研究所 Forestry and Forest Products Research Institute, Forest Research and Management Organization

\* 2 国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所港湾空港技術研究所 Port and Airport Research Institute, National Institute of Maritime, Port and Aviation Technology

Corresponding author : M. Matsunaga (cla@ffpri.affrc.go.jp)

本研究では各種処理法でアセチル化処理した木材の海洋暴露試験を実施した。実験試料はスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 心材試片を用いた。乾燥した試片を10~12MPaの超臨界二酸化炭素中、大気圧下の液相中、または減圧下の気相中でアセチル化処理を120℃で8時間行った。そして、アセチル化処理試片を神奈川県横須賀市の試験地に設置し、海中暴露試験および飛沫帯暴露試験を12ヶ月間実施した。その結果、海中暴露試験ではいずれのアセチル化試片においても質量や曲げ強度の変化はほとんどなく、高い耐海虫性が示された。また、寸法安定性についても一定の高水準を維持することが示された。一方、飛沫帯暴露試験においては、寸法安定性に関しては高い性能を維持し続けたが、コントロール試片以上の質量減少や曲げ弾性率の低下が生じることが明らかとなった。

## 1. 緒言

アセチル化木材とは、セルロースやヘミセルロース、リグニンなど、木材中の主要構成成分中に多数存在する親水性の水酸基を疎水性のアセチル基に置換した木材のことである。水酸基が減少することで水分子の吸着点は減少し、水分の吸脱着による木材の膨潤収縮は抑制される<sup>1-3)</sup>。また、嵩高いアセチル基が導入されることで、細胞壁が膨潤し、乾燥しても収縮しにくくなることで、水分に対する寸法安定性の向上が図られる<sup>4,5)</sup>。さらに、アセチル化処理木材は寸法安定性だけでなく、高い防腐・防蟻性能も付与されることが知られており<sup>6-9)</sup>、アセチル化処理による木材中の基質分子の形態の変化によって菌類による高度に選択的な酵素分解反応が生じにくくなっている可能性<sup>10)</sup>や、木材細胞壁中の成分が安定した化学結合となり、シロアリ腸内の原生動物によって分解できなくなる可能性<sup>11)</sup>が考えられている。このように、寸法安定性や耐朽性、耐蟻性に優れたアセチル化木材は、環境に対する影響の少ない改質法として、環境問題への関心が高いヨーロッパにおいて2007年に本格的な量産化が始まり<sup>12)</sup>、日本国内においても駅舎やルーバー、フェンス、ベンチなど、公共施設を中心とした屋外での使用事例が年々増加している。

アセチル化木材は優れた改質処理法の一つであるが、更なる利用拡大を図るためには新たな利用分野への適用可能性を模索する必要がある。その一つとして、港湾構造物や海岸遊歩道といった海洋施設における利用が考えられる。海洋環境におけるアセチル化木材の耐性については、海外においていくつかの報告がある。Brelidらはヨーロッ

パアカマツ (*Pinus sylvestris* L.) の辺材をアセチル化処理し、スウェーデン西海岸に2年間海中暴露したところ、アセチル化度の低い試片はフナクイムシ (*Teredo navalis* and *Psiloteredo megotara*) やキクイムシ (*Limnoria lignorum*) による激しい食害を受け、アセチル化度が高くなるほど食害の程度は軽くなるものの、わずかな保護にしかならなかったと報告している<sup>13)</sup>。一方、Westinらはアセチル化処理したヨーロッパアカマツの辺材をスウェーデンのヨーテボリから北100kmに位置する湾に6年間海中暴露し、海虫類による損傷はわずかしは見られなかったと報告している<sup>14)</sup>。また、Kluppelらはアセチル化処理されたラジアータパイン (*Pinus radiata*) の辺材をバルト海に6年間海中暴露し、フナクイムシによる食害は確認されなかったと報告している<sup>15)</sup>。さらに、Bongersらもアセチル化処理されたラジアータパインの辺材をデンマークのHejlsminde沖に9年間海中暴露し、海虫類による損傷は見られなかったと報告している<sup>16)</sup>。

このように、アセチル化木材の海洋暴露試験では高い耐海虫性を示す報告が多く見受けられるが、いずれの報告も外観上の変化に基づく評価にとどまっており、暴露による強度や質量、寸法安定性の変化などを詳細に研究した報告はほとんどない。また、国内においてはアセチル化木材の海洋暴露に関する報告はほとんど存在せず、国産材をアセチル化処理して海洋暴露した報告もほぼ見当たらない。海外とは異なる日本の海洋環境において、国産材を用いたアセチル化木材の耐海虫性や耐候性などの知見を得ることは非常に重要である。

また、現在、商業的に用いられているアセチル

化処理法としては液相法や気相法があるが、筆者らは新規な処理法として超臨界二酸化炭素（臨界温度：31.0℃，臨界圧力：7.4 MPa）を用いたアセチル化処理法（以後、超臨界法と記す）の開発を進めている。超臨界二酸化炭素は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おり、これまでの研究の結果、スギ材をはじめとした国産材やスリランカ産材を超臨界法でアセチル化処理を行うことで、高い寸法安定性が得られることが明らかとなっている<sup>17-19)</sup>。また、超臨界法でアセチル化したスギ材の土中埋設試験及び室内強制腐朽試験を実施し、高い耐朽性が示されている<sup>20)</sup>。

そこで本研究では、超臨界法を含む3種類のアセチル化法でアセチル化処理したスギ材を国内の海洋環境で12ヶ月間暴露し、各種物性の変化を測定した。そして、超臨界法をはじめとした各手法によるアセチル化木材の海洋環境における利用可能性について検証を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試片の準備

実験には筆者らがこれまでのアセチル化処理研究において当初から使用してきたスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) の心材部分を用いた。試片寸法は強度等測定用試片が90mm×25mm×4mm（繊維方向（L）×放射方向（R）×接線方向（T））、寸法安定性測定用試片が100mm×20mm×20mmで、アセチル化処理前にエタノール／ベンゼン（v/v = 1 : 2）混合液によるソックスレー抽出処理を8時間、熱水抽出処理を8時間行い、抽出成分を除去した。抽出率の平均値は2.5%であった。抽出処理後、60℃/48時間の送風乾燥を実施してから以下のアセチル化処理に供した。なお、本研究では2.4で後述するように3ヶ月ごとに暴露試片を回収して乾燥することを繰り返すため、乾燥による試片の割れや変質を防ぐために、乾燥方法として60℃/48時間の送風乾燥を用いることとした。

### 2.2 アセチル化処理

超臨界法によるアセチル化処理は、コック付きの連結管で連結された2器の反応容器（容量：0.9ℓ）を用いて処理を行った。一方の容器には

無水酢酸75mlと垂直に立てて固定した試片1本を入れ、アスピレータで5分間減圧した後、120℃に加熱した。もう一方の容器には二酸化炭素と無水酢酸10mlを入れ、120℃/20～24MPaに昇温昇圧し、二酸化炭素を超臨界状態とした。そして、両反応容器内の温度が120℃で安定したところで連結管のコックを開栓し、試片が入っている反応容器の方に一相化した超臨界二酸化炭素と無水酢酸を注入させ、120℃/10～12MPaで8時間のアセチル化処理を実施した。さらに詳細な実験方法については前報に記載されている<sup>21,22)</sup>。

液相法によるアセチル化処理では、アスピレータを用いて予め無水酢酸を減圧注入させた試片をセパラブルフラスコに移し、試片が完全に浸る程度に無水酢酸を入れ、オイルバスで加熱して120℃で8時間のアセチル化処理を大気圧下で行った。

気相法によるアセチル化処理では、試片3本と無水酢酸60mlを2ℓ容のデシケータに入れてアスピレータで5分間減圧したのち、デシケータを120℃に加熱された乾燥器内に移して8時間のアセチル化処理を行った。

アセチル化処理後、試片を10日以上流水中で洗浄して残留試薬を除去した。そして、60℃/48時間の送風乾燥を行い、試片の乾燥質量および試片寸法を測定して、アセチル化処理による質量増加率（WPG）及び体積膨潤率（バルキング）を算出した。

### 2.3 海洋暴露試験

海洋暴露試験は、神奈川県横須賀市の（国研）港湾空港技術研究所にある海水循環水槽で海中暴露試験を、海水シャワー場で飛沫帯暴露試験を実施した（図1）。海中暴露試験では、試片をポリエチレン製のメッシュコンテナにひずみゲージ用リード線で結束し、海水循環水槽内で常に海水に浸るように浸漬させた。この水槽は海に面しており、実海水が1日に2回給排水される。また、飛沫帯暴露試験では、海水シャワー場の暴露架台上にメッシュコンテナを平置きして暴露し、シャワー場に面した海から汲み上げた海水の散布を1日に2回、各3時間（9時～12時および21時～24時）行った。暴露試片はおよそ3ヶ月ごとに回収して、各種物性の測定を行った後、速やかに再暴





図1 海洋暴露試験で使用された海水循環水槽 (a) および海水シャワー場 (b)  
Fig. 1 Seawater pool (a) and seawater shower area (b) used for marine exposure tests.

露に供した。なお、強度等測定用のコントロール試片は寸法安定性測定用試片と比較して寸法が小さく、特に海中暴露試験では夏期の試片劣化が激しかったため、3ヶ月以上連続しての暴露は困難であると判断し、海中暴露試験のコントロール試片は3ヶ月ごとに新しい試片に交換した。試片本数は、海中暴露試験、飛沫帯暴露試験ともに各処理法ごとに3本とした。試験期間は、寸法安定性測定用試片が2019年2月28日～2020年4月7日で暴露日数は345日間、強度等測定用試片が2020年6月9日～2021年9月14日で暴露日数が378日間であった。ただし、寸法安定性測定用試片の飛沫帯暴露試験は台風の影響により海水シャワー場の海水散布用の配管が破損したため、2019年10月10日～2020年2月7日の間中断された。そのため、寸法安定性測定用試片の飛沫帯暴露期間は260日間となっている。暴露試験の詳細なスケジュールを表1に示す。

## 2.4 各種物性の測定

およそ3ヶ月ごとに回収された試片は、水洗により表面の付着物等を除去した後に60℃で48時間送風乾燥し、乾燥質量および寸法を測定した。そして、強度等測定用試片については質量減少率、顕微鏡観察、曲げ弾性率、色差、および撥水度の測定を、寸法安定性測定用試片については質量減少率および抗膨潤能（ASE）の測定を行った。

### 2.4.1 質量減少率

質量減少率の測定は、暴露前の乾燥質量から暴露後の乾燥質量を差し引いた値の暴露前の試片の質量に対する百分率で表した。

### 2.4.2 顕微鏡観察

デジタルマイクロスコプ（VH-7000C；キーンエンス）を用い、暴露試片の暴露面および木口面の顕微鏡写真を撮影した。レンズはVH-Z25ズームレンズを使用し、倍率は25倍で撮影した。

### 2.4.3 曲げ弾性率

曲げ弾性率の測定は、精密万能試験機（AUTO-

表 1 海洋環境暴露試験スケジュール  
Table 1 Marine exposure test schedule

	寸法安定性測定用試片（海中暴露試験） Specimen prepared for dimensional stability test (Under seawater exposure test)			寸法安定性測定用試片（飛沫帯暴露試験） Specimen prepared for dimensional stability test (Splash zone exposure test)			強度等測定用試片 Specimen prepared for mechanical property test		
	暴露開始年月日 Start year, month, and day of exposure	暴露終了年月日 End year, month, and day of exposure	暴露日数(日) Exposure test period	暴露開始年月日 Start year, month, and day of exposure	暴露終了年月日 End year, month, and day of exposure	暴露日数(日) Exposure test period	暴露開始年月日 Start year, month, and day of exposure	暴露終了年月日 End year, month, and day of exposure	暴露日数(日) Exposure test period
第Ⅰ期 Exposure I	2019/2/28	2019/5/31	92	2019/2/28	2019/5/31	92	2020/6/9	2020/9/10	93
第Ⅱ期 Exposure II	2019/6/10	2019/9/3	85	2019/6/10	2019/9/3	85	2020/10/7	2021/1/12	97
第Ⅲ期 Exposure III	2019/9/17	2019/12/10	84	2019/9/17	2019/10/10	23	2021/2/15	2021/5/18	92
第Ⅳ期 Exposure IV	2020/1/14	2020/4/7	84	2020/2/7	2020/4/7	60	2021/6/10	2021/9/14	96
合計 Total			345			260			378

GRAPH AG-I 20kN；島津製作所）を用い、支点間距離が64mm、ひずみ速度が1 mm/min の3点曲げ試験によって応力－ひずみ曲線を作成し、その直線部の初期勾配から算出した。

#### 2.4.4 色差

色差の測定は、CIELAB色空間における $L^*$ （明度）、 $a^*$ （正：赤方向、負：緑方向）、 $b^*$ （正：黄方向、負：青方向）を測定し、各パラメータの変化量から以下の式より色差（ $\Delta E^*_{ab}$ ）を計算した。

$$\Delta E^*_{ab} = \{(L^*_1 - L^*_0)^2 + (a^*_1 - a^*_0)^2 + (b^*_1 - b^*_0)^2\}^{1/2} \quad \dots (1)$$

ここで、 $L^*_0$ 、 $a^*_0$ 、 $b^*_0$ は海洋暴露前の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 値、 $L^*_1$ 、 $a^*_1$ 、 $b^*_1$ は海洋暴露後の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 値である。

測色には、分光色差計(NF-333；日本電色工業)を用いた。測色条件は、光源をD65、視野角を10度、測色部の直径を8mmとし、試片をメッシュコンテナに固定するためのリード線がかかる部分を避けて、暴露面中央部1箇所を測定した。

#### 2.4.5 撥水度

撥水度の測定は、森林総研法<sup>23)</sup>に準じて行われた。飛沫帯暴露試片の暴露面中央部に約0.5gの脱イオン水を滴下し、1分後に拭き取って、試片に浸透しなかった水質量の百分率を求めた。撥水度試片に水が全く浸透しなければ100%であり、全ての水が浸透すれば撥水度は0%である。

#### 2.4.6 抗膨潤能（ASE）

乾燥させた試片を20℃/90% R.H. に調整された

恒温恒湿室内に3週間以上静置して調湿を行った後、試片の質量および寸法を測定して、平衡含水率およびASEを算出した。ASEは以下の式により体積膨潤率（ $D$ ）を求めて算出した。

$$D = (V_1 - V_0) / V_0 \times 100 (\%) \quad \dots (2)$$

$$ASE = (D_0 - D_1) / D_0 \times 100 (\%) \quad \dots (3)$$

ここで、 $V_0$ は乾燥試片の体積、 $V_1$ は調湿試片の体積、 $D_0$ は未処理試片の体積膨潤率、 $D_1$ は暴露試片の体積膨潤率である。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 海中暴露試験

海中暴露試験による質量減少率の推移を図2に示す。また、3ヶ月ごとに回収したときの試片の様子を図3に示す。なお、図2中の強度等測定用のコントロール試片の質量減少率は第1期の3ヶ月間の値のみを図示している。

試験地が面している海域ではフナクイムシやキクイムシが生息していることが知られている<sup>24)</sup>が、寸法安定性測定用のコントロール試片では、海虫類による激しい食害を受け、約12ヶ月間の暴露で質量減少率は86.7%に達した。また、強度等測定用のコントロール試片も第1期の約3ヶ月間で71.1%の質量減少率を示した。その後、3ヶ月間ごとに交換したコントロール試片の質量減少率の平均値は、第2期で7.1%、第3期で6.6%、第4期で3.3%であった。第2期以降、特に第1期と同じ夏期の暴露となる第4期の質量減少率が極端に小さい原因については不明であり、海水循環

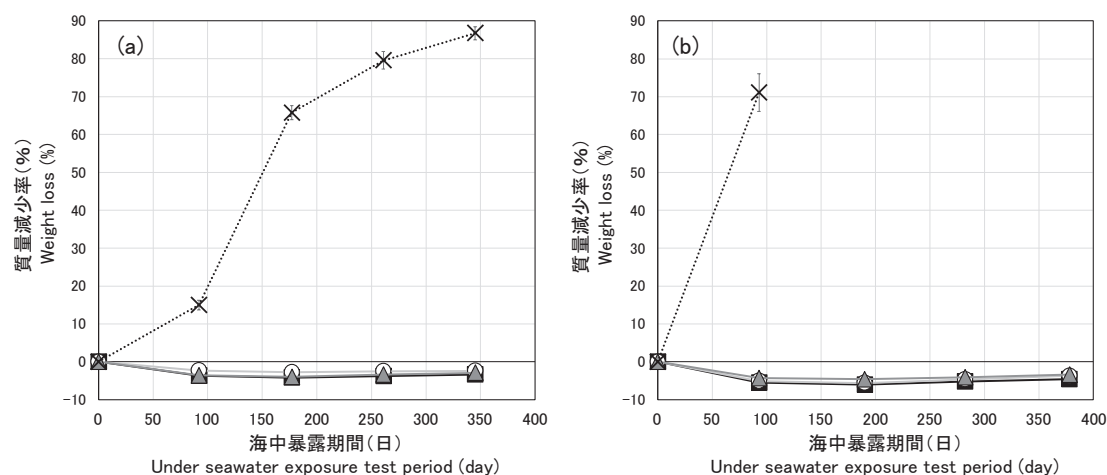


図2 アセチル化試片およびコントロール試片の海中暴露試験による質量減少率

a : 寸法安定性測定用試片, b : 強度測定用試片

■ : 超臨界法

○ : 液相法

▲ : 気相法

× : コントロール

Fig. 2 Weight loss of acetylated wood specimens and controls following the under seawater exposure test.

a : Specimens prepared for dimensional stability test,

b : Specimens prepared for mechanical property test

■ : Supercritical CO<sub>2</sub> method

○ : Liquid phase method

▲ : Vapor phase method

× : Control

水槽の水温も2020年と2021年での差はほとんどなかった。ただし、他の研究用として同じ海水循環水槽に浸漬させている無処理の木材試片も、第4期時のキクイムシの食害は少ない傾向にあった。また、実際の海でも原因が不明な海虫類の食害の変動があることが報告されている<sup>25)</sup>。今後、海水循環水槽に生息する海虫類について、活動度の年変動と季節変動を継続的に調査する必要がある。寸法安定性測定用試片の暴露12ヶ月後の顕微鏡写真を図4に示す。コントロール試片では海虫類によって激しく食害を受けており、フナクイムシが食害時に形成する石灰管が残存していた。一方、アセチル化試片では、処理方法に関わらず海虫類による食害を受けることはほとんどなかった。また、質量減少率はマイナスの値、すなわち質量の僅かな増加傾向が見られた。僅かに増加した理由としては、海水中の塩類が試片中に残留していることや、試片表面等に付着している微細藻類を完全に除去することができず、その分質量が増加していることなどが考えられる。

次に、曲げ弾性率の測定結果を図5に示す。アセチル化試片はいずれの処理方法においても曲げ弾性率はほとんど変化せず、暴露12ヶ月後でも暴露前とほぼ同程度の曲げ弾性率を維持していた。アセチル化試片は海虫類による食害を受けることもなく、それ以外の劣化要因もなかったため、曲げ弾性率が変化しなかったものと推測される。なお、コントロール試片は、第1期の3ヶ月間は激しい劣化のため測定不可能であった。それ以降、3ヶ月ごとに交換したコントロール試片については測定を行っており、暴露による弾性率の低下率は平均で第2期が32.8%（暴露試験前の曲げ弾性率平均値：8486MPa）、第3期で27.7%（同：7769MPa）、第4期で16.4%（同：7659MPa）であった。

色差の測定結果を図6に示す。アセチル化試片では最初の3ヶ月間で色差は一度やや高い値を示し、その後は低下して、10前後の値で推移した。これは図3の写真からもわかるように、最初の3ヶ月間は暴露期間が夏期であったため、試片表面



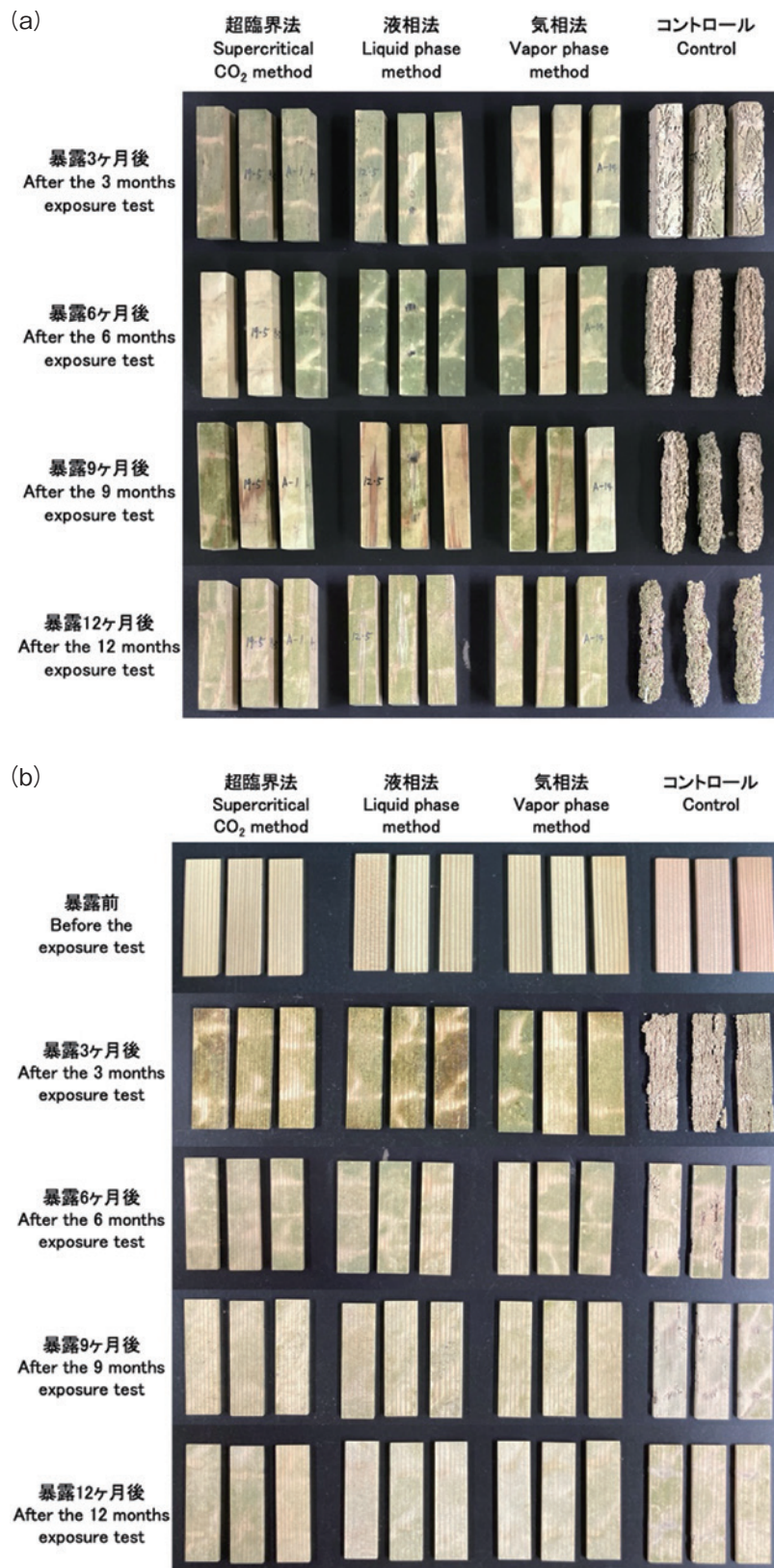


図3 海中暴露試験におけるアセチル化試片およびコントロール試片の外観の変化

a：寸法安定性測定用試片，b：強度等測定用試片

Fig. 3 Changes in the appearance of acetylated wood specimens and controls in the under seawater exposure test.

a：Specimens prepared for dimensional stability test,  
b：Specimens prepared for mechanical property test

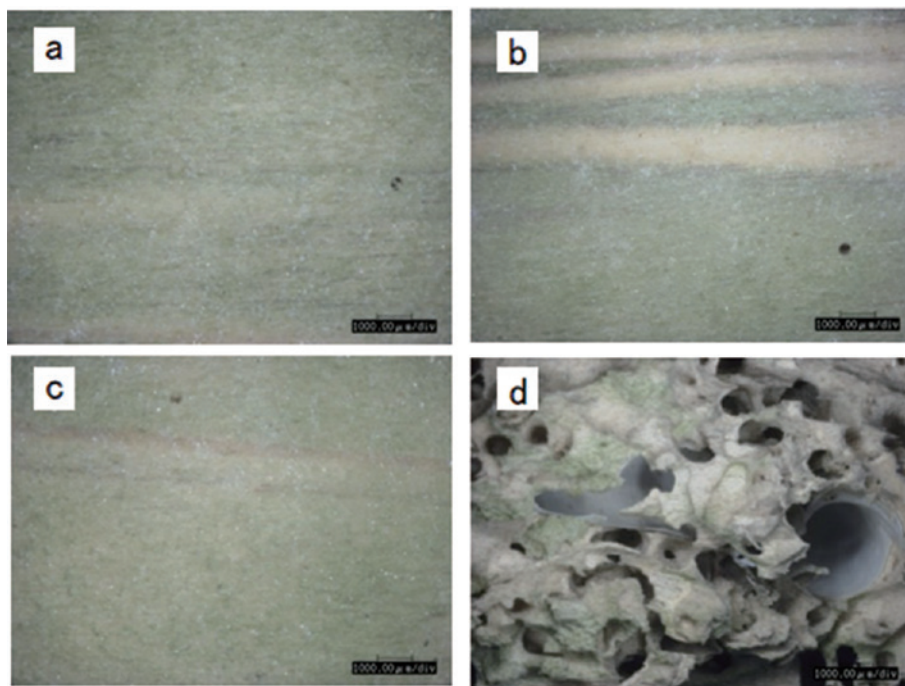


図4 海中暴露試験12ヶ月後のアセチル化試片およびコントロール試片の顕微鏡写真

a : 超臨界法, b : 液相法, c : 気相法, d : コントロール

Fig. 4 Micrographs of acetylated wood specimens and controls after the 12 months in the under seawater exposure test.

a : Supercritical CO<sub>2</sub> method, b : Liquid phase method, c : Vapor phase method, d : Control

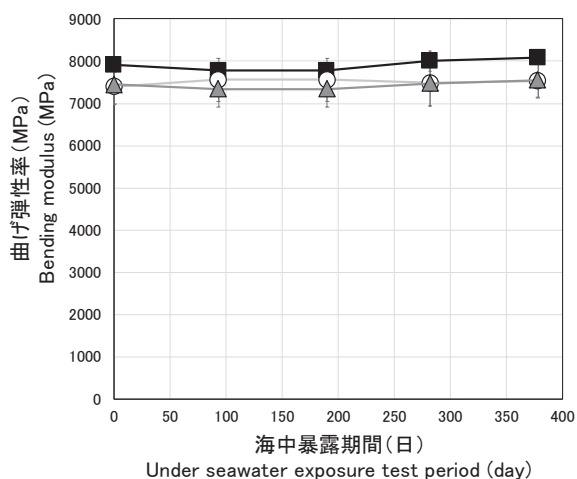


図5 海中暴露試験によるアセチル化試片の曲げ弾性率の変化

■ : 超臨界法  
○ : 液相法  
▲ : 気相法

Fig. 5 Changes in the bending modulus of acetylated wood specimens in the under seawater exposure test.

■ : Supercritical CO<sub>2</sub> method  
○ : Liquid phase method  
▲ : Vapor phase method

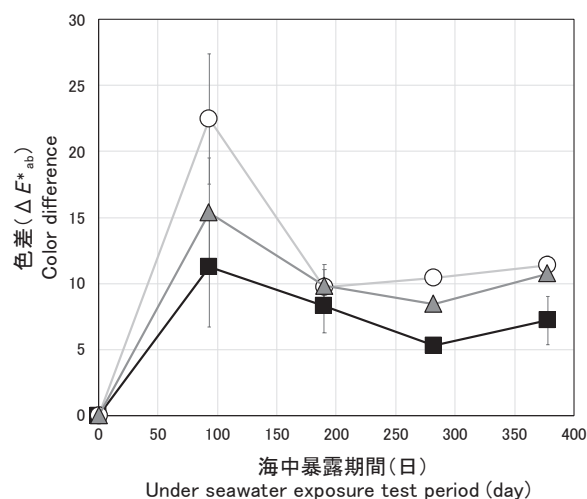


図6 海中暴露試験によるアセチル化試片の色差の変化

■ : 超臨界法  
○ : 液相法  
▲ : 気相法

Fig. 6 Color changes of acetylated wood specimens in the under seawater exposure test.

■ : Supercritical CO<sub>2</sub> method  
○ : Liquid phase method  
▲ : Vapor phase method



表2 12ヶ月間の海中暴露試験後に20℃/90% R.H. で調湿した試片の平衡含水率および ASE

Table 2 Equilibrium moisture content and anti-swelling efficiency (ASE) of specimens conditioned at 20℃ and 90% R.H. after the 12 months in the underwater exposure test.

アセチル化処理法 Acetylated method	アセチル化処理後 After acetylation		暴露12ヶ月後 After the 12months exposure test	
	質量増加率 (%) Weight percent gain (%)	バルキング (%) Bulking (%)	平衡含水率 (%) Equilibrium moisture content (%)	ASE (%)
超臨界法 Supercritical CO <sub>2</sub> method	18.96 ± 0.15	5.77 ± 0.02	19.56 ± 1.38	62.46 ± 0.91
液相法 Liquid phase method	20.50 ± 0.35	4.95 ± 0.19	17.87 ± 0.91	58.24 ± 1.00
気相法 Vapor phase method	19.43 ± 0.24	6.19 ± 0.39	20.21 ± 0.78	62.61 ± 0.41
未暴露未処理試片 Unexposed and untreated specimen	—	—	15.07 ± 0.28	—

注) ± の値は標準誤差を示す

Note : Values in ± show standard error

上での微細藻類の繁殖が盛んで完全な除去が難しく、全体に黒ずんだ緑色を帯びていたが、その後の暴露においては微細藻類の繁殖が落ち着き、微細藻類の影響が減少したため、色差の値がやや低下したものと考えられる。なお、コントロール試片は、第1期の3ヶ月間は激しい劣化で分光色差計による測定不可能であった。それ以降の色差は第2期で8.1、第3期で11.4、第4期で10.1であった。

12ヶ月間海中暴露した寸法安定性測定用試片を恒温恒湿室で調湿したときの平衡含水率および ASE の値を表2に示す。表中にはアセチル化処理による質量増加率及び体積膨潤率(バルキング)の値も示してある。なお、暴露したコントロール試片は劣化が激しかったため、測定は行わなかった。平衡含水率は、ASE 算出用の比較材として一緒に調湿した未暴露未処理試片が15.07%なのに対し、暴露したアセチル化試片は20%前後の高い値を示した。これは試片内に残留している塩類が水分を吸着して平衡含水率を増加させているものと推察される。一方、ASE はいずれの処理法においても60%前後の値を示しており、水分による膨潤が未処理試片と比較して5分の2程度に抑えられていることが明らかとなった。通常、アセチル化処理によって20%程度の質量増加率が得られたスギ心材試片は70～75%の ASE を示す<sup>17,18)</sup>た

め、今回の結果は12ヶ月間の海中暴露によって寸法安定性がやや低下したと言えるが、それでも60%前後の高い ASE を示していることから、暴露12ヶ月後においても一定以上の高い寸法安定性を維持していることが明らかとなった。

以上の結果から、12ヶ月間海中暴露したスギ心材のアセチル化試片は、アセチル化処理法に依らず高い耐海虫性を示し、曲げ弾性率もほとんど変化しないことが明らかとなった。また、寸法安定性も一定の高水準を維持しており、海中での寸法変化が抑制されていることが明らかとなった。

### 3.2 飛沫帯暴露試験

飛沫帯暴露試験による質量減少率の推移を図7に、3ヶ月ごとに回収したときの試片の様子を図8に示す。また、強度等測定用試片の暴露12ヶ月後の顕微鏡写真を図9に示す。飛沫帯暴露の場合、アセチル化試片、コントロール試片共に質量は減少したが、コントロール試片よりもアセチル化試片の質量減少率が大きくなる傾向が見られた。また、外観はアセチル化試片、コントロール試片のいずれも特に早材部の浸食が進行し、浮造りのような凹凸のはっきりした構造となった。さらに、顕微鏡観察により、浸食部分において白い繊維の露出が確認された。屋外暴露における木材の気象劣化では、リグニンや抽出成分の低分子化および溶出によって明・淡色化が進行したのち、カビや

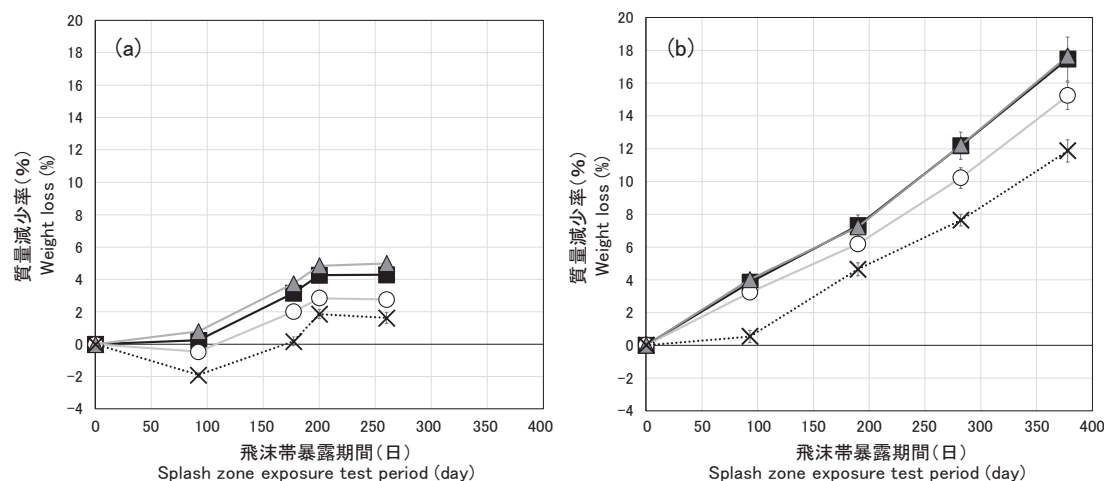


図7 アセチル化試片およびコントロール試片の飛沫帯暴露試験による質量減少率

a: 寸法安定性測定用試片, b: 強度測定用試片

■: 超臨界法

○: 液相法

▲: 気相法

×: コントロール

Fig. 7 Weight loss of acetylated wood specimens and controls following the splash zone exposure test.

a: Specimens prepared for dimensional stability test,

b: Specimens prepared for mechanical property test

■: Supercritical CO<sub>2</sub> method

○: Liquid phase method

▲: Vapor phase method

×: Control

大気汚染物質など黒色系の汚染が加わり灰色化し、微細な割れや毛羽立ちが目立つようになる<sup>26)</sup>。しかし、飛沫帯暴露においては灰色化の時期はなく、微細な割れよりも繊維状の毛羽立ちが顕著であった。これは、1日2回、合計6時間の海水散布と、過酷な試験条件となっている飛沫帯暴露の方が屋外暴露よりも木材表面の浸食速度が速く、微細な割れは早期に欠落していくためではないかと推測される。また、試片表面は藻類の繁殖が優勢で、カビや大気汚染物質が付着しにくく、灰色化しにくい可能性も考えられる。それから、コントロール試片と比較してアセチル化試片の質量減少率が高かった原因については不明であるが、アセチル化処理に使用した無水酢酸が影響している可能性が考えられる。本研究ではアセチル化処理後、アセチル化試片は10日以上流水中で洗浄しているが、除去しきれない無水酢酸が一部試片内に残留している可能性がある。その無水酢酸が飛沫帯暴露試験中に海水散布によって試片表面に滲み出し、試片表面の浸食に影響を及ぼしてい

る可能性がある。

次に、曲げ弾性率の測定結果を図10に示す。曲げ弾性率はアセチル化試片、コントロール試片ともに暴露によって徐々に低下し、暴露12ヶ月後の曲げ弾性率の減少率は3種類のアセチル化処理法の平均で39.8%、コントロール試片で32.2%となった。質量減少率もアセチル化試片の方が高かったことから、木材表面の浸食速度の速さが曲げ弾性率の低下にも影響しているものと推測される。

色差の測定結果を図11に示す。グラフからはアセチル化処理法によって色差の変化の傾向に違いがあるように見えるが、図8の写真からはそこまで大きな違いはないようにも見える。色差の測定は、試片を固定しているひずみゲージ用リード線付近で特に藻類が繁殖するため、暴露面の中央部を測定箇所としているが、測定箇所にも藻類は付着する場合があるため、除去しきれない藻類の影響が色差の値に現れてしまっているものと思われる。暴露12ヶ月後の色差変化は10~20程度であった。

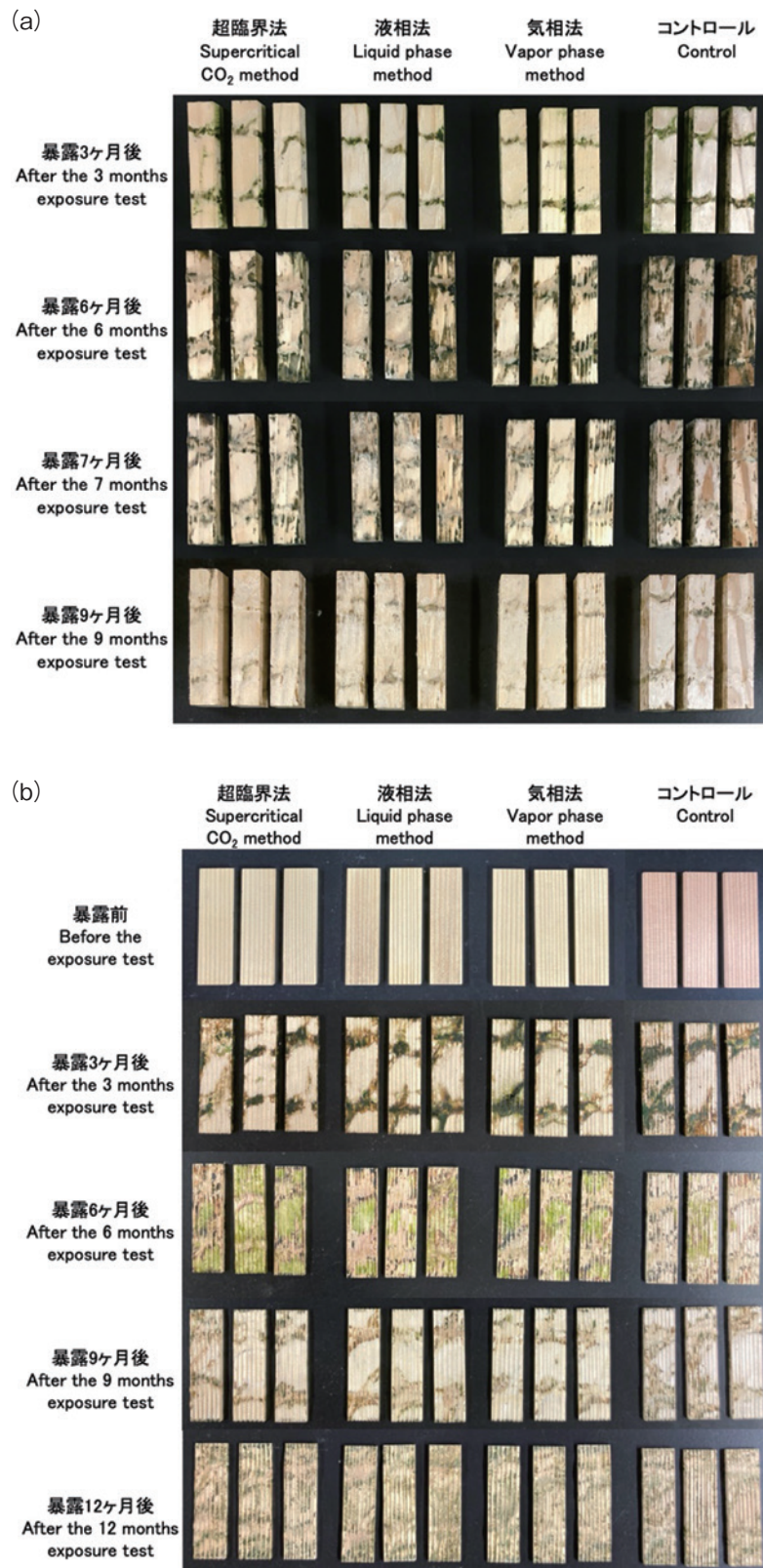


図8 飛沫帯暴露試験におけるアセチル化試片およびコントロール試片の外観の変化

a：寸法安定性測定用試片，b：強度等測定用試片

Fig. 8 Changes in the appearance of acetylated wood specimens and controls in the splash zone exposure test.

a：Specimens prepared for dimensional stability test,  
b：Specimens prepared for mechanical property test



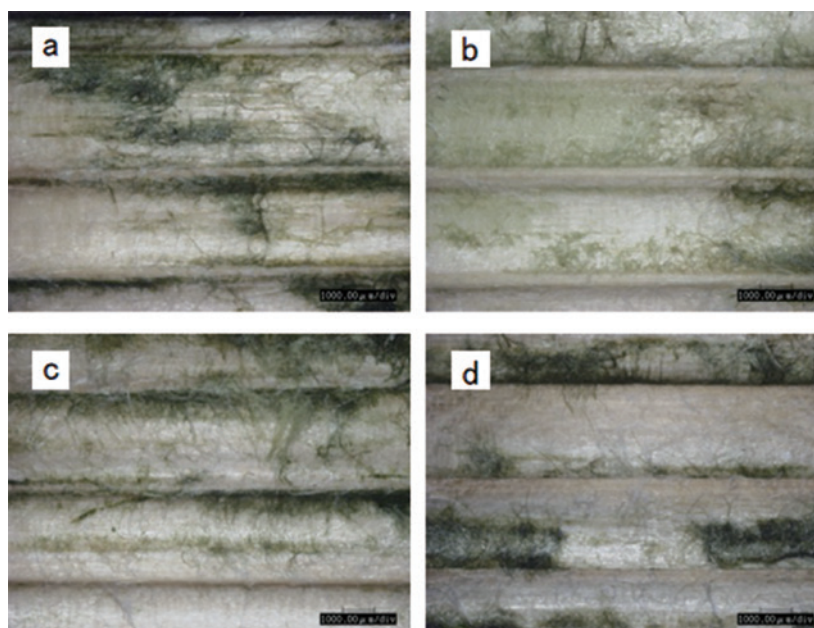


図9 飛沫帯暴露試験12ヶ月後のアセチル化試片およびコントロール試片の顕微鏡写真

a : 超臨界法, b : 液相法, c : 気相法, d : コントロール

Fig. 9 Micrographs of acetylated wood specimens and controls after the 12 months in the splash zone exposure test.

a : Supercritical CO<sub>2</sub> method, b : Liquid phase method, c : Vapor phase method, d : Control

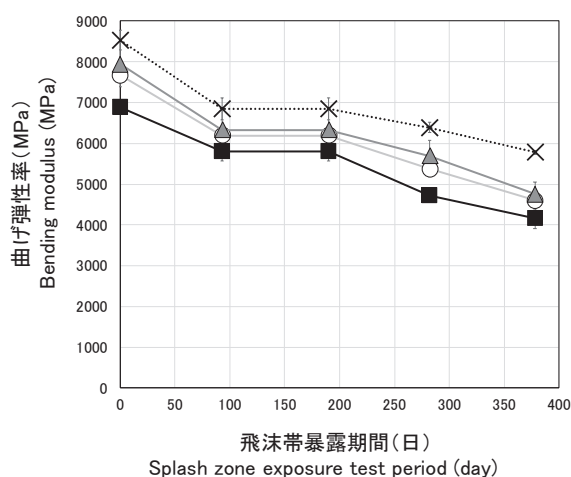


図10 飛沫帯暴露試験によるアセチル化試片およびコントロール試片の曲げ弾性率の変化

■ : 超臨界法  
○ : 液相法  
▲ : 気相法  
× : コントロール

Fig. 10 Changes in bending modulus of acetylated wood specimens and controls in the splash zone exposure test.

■ : Supercritical CO<sub>2</sub> method  
○ : Liquid phase method  
▲ : Vapor phase method  
× : Control

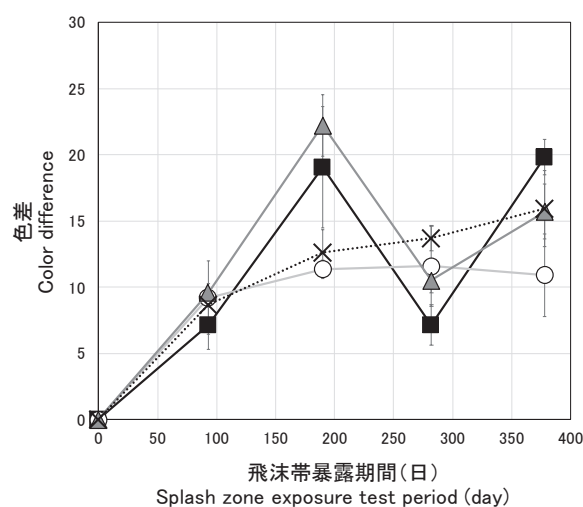


図11 飛沫帯暴露試験によるアセチル化試片およびコントロール試片の色差の変化

■ : 超臨界法  
○ : 液相法  
▲ : 気相法  
× : コントロール

Fig. 11 Color changes of acetylated wood specimens and controls in the splash zone exposure test.

■ : Supercritical CO<sub>2</sub> method  
○ : Liquid phase method  
▲ : Vapor phase method  
× : Control

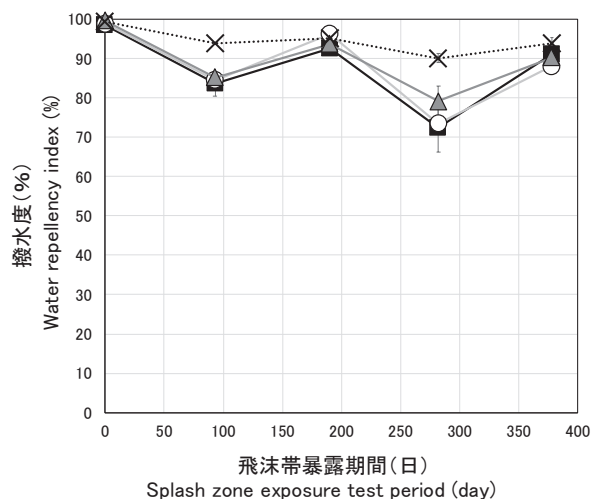


図12 飛沫帯暴露試験によるアセチル化試片およびコントロール試片の撥水度の変化

■：超臨界法  
○：液相法  
▲：気相法  
×：コントロール

Fig. 12 Changes in the water repellency index of acetylated wood specimens and controls in the splash zone exposure test.

■：Supercritical CO<sub>2</sub> method  
○：Liquid phase method  
▲：Vapor phase method  
×：Control

飛沫帯暴露試片については撥水度の測定を行った。その結果を図12に示す。コントロール試片ではなだらかな低下傾向が見られたが、それでも暴露12ヶ月後の撥水度は94%と、高い撥水性を示した。また、アセチル化試片については暴露期間の途中で一時的に低下する時期もあったが、12ヶ月後の撥水後は90%前後で、やはり高い値を示した。図9の顕微鏡写真に示したように、飛沫帯暴露試片の表面は毛羽立った木材繊維が露出している状態であるため、撥水度の測定時に水滴を試片表面に滴下しても、繊維間に形成された空気層が水の浸透を防ぎ、高い撥水性を示したのではないかと推察される。

9ヶ月間飛沫帯暴露した寸法安定性測定用試片を恒温恒湿室で調湿したときの平衡含水率およびASEの値を表3に示す。9ヶ月間暴露したコントロール試片の含水率は未暴露の未処理試片よりも高く、ASEは-29.72%となった。これはすなわち未暴露未処理試片よりも1.3倍程度膨潤しやすくなったことを示しており、寸法安定性が大幅に低下することが明らかとなった。一方、アセチル化試片の平衡含水率は10%前後で未暴露の未処理試片より低く、ASEは超臨界法および液相法のアセチル化試片で約70%と、非常に高い値を示した。また、気相法のアセチル化試片でもASE

表3 9ヶ月間の飛沫帯暴露試験後に20℃/90% R.H. で調湿した試片の平衡含水率およびASE

Table 3 Equilibrium moisture content and anti-swelling efficiency (ASE) of specimens conditioned at 20℃ and 90% R.H. after the 9 months in the splash zone exposure test.

アセチル化処理法 Acetylated method	アセチル化処理後 After acetylation		暴露12ヶ月後 After the 12months exposure test	
	質量増加率 (%) Weight percent gain (%)	バルキング (%) Bulking (%)	平衡含水率 (%) Equilibrium moisture content (%)	ASE (%)
超臨界法 Supercritical CO <sub>2</sub> method	22.01 ± 0.43	5.56 ± 0.33	10.31 ± 0.25	71.10 ± 3.41
液相法 Liquid phase method	17.29 ± 0.18	5.17 ± 0.03	10.54 ± 0.46	71.35 ± 6.85
気相法 Vapor phase method	19.01 ± 0.48	5.75 ± 0.18	9.93 ± 0.16	64.14 ± 3.28
コントロール試片 Control	—	—	17.73 ± 0.73	-29.72 ± 4.64
未暴露未処理試片 Unexposed and untreated specimen	—	—	15.07 ± 0.28	—

注) ±の値は標準誤差を示す

Note: Values in ± show standard error

は64.14%と高い値を示した。このことより、アセチル化試片は9ヶ月間の飛沫帯暴露後も寸法安定性に関しては高い性能を維持していることが明らかとなった。これは暴露によって表層部分は劣化し、質量減少や曲げ弾性率の低下などが生じたものの、試片内部の劣化が進行していない部分にはアセチル基に置換された木材成分が残っており、それらが試片の寸法安定性を維持していたと推測される。気相法のアセチル化試片の ASE が他のアセチル化試片に比べてやや低かったのは、気相法では無水酢酸の試片内への拡散に時間を要するため、試片内部のアセチル化反応が不十分であった可能性が考えられる。

以上の結果から、12ヶ月間飛沫帯暴露したスギ心材のアセチル化試片は、コントロール試片と比較して質量減少率が高く、曲げ弾性率の低下率も大きくなることが明らかとなった。これは、アセチル化試片に残存する無水酢酸がなんらかの影響を及ぼしている可能性が考えられる。一方、寸法安定性に関しては、暴露9ヶ月後も高い ASE を示し、高い寸法安定性を維持することが明らかとなった。

#### 4. まとめ

本研究では、各種処理法でアセチル化したスギ心材試片について、神奈川県横須賀市の試験地で12ヶ月間の海洋暴露試験を実施し、各種物性の変化を測定した。

その結果、海中暴露試験では、いずれのアセチル化処理法でも高い耐海虫性を示し、曲げ弾性率もほとんど変化しないことが明らかとなった。また、寸法安定性に関しても一定の高水準を維持することが示された。これらの結果は、海中に沈んだ状態で利用されるような港湾構造物にはアセチル化木材が十分利用可能であることを示している。今後、さらに長期間の暴露試験を実施して、性能評価を継続していく予定である。

一方、飛沫帯暴露試験においては、寸法安定性に関しては特に超臨界法および液相法で製造したアセチル化試片で高い性能を維持し続けることが明らかとなったが、曲げ弾性率はいずれのアセチル化処理法でも低下し、質量もコントロール試片以上に減少することが明らかとなった。飛沫帯暴

露におけるアセチル化試片の劣化原因としては、アセチル化処理後、木材中に残存する無水酢酸の除去が本研究での手法では不十分であった可能性が考えられるが、今後、屋外暴露試験や促進耐候性試験を実施し、それらとの比較を通して、飛沫帯暴露におけるアセチル化木材の劣化メカニズムを検討していく予定である。

#### 謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金（課題番号20K06174）の助成を受けて行われました。

#### 参考文献

- 1) Stamm, A. J., Tarkow, H. : Dimensional stabilization of wood, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, **51** (2), 493-505 (1947).
- 2) Clermont, L. P., Bender, F. : The effect of swelling agents and catalysts on acetylation of wood, *Forest Products Journal*, **7** (5), 167-170 (1957).
- 3) Rist, J., Arseneau, D. F. : Dimensional stabilization of wood, *Forest Products Journal*, **7** (6), 210-213 (1957).
- 4) Stamm, A. J. : Wood and Cellulose Science, The Rolland Press Company, 329-333 (1964).
- 5) Minato, K., Takazawa, R., Ogura, K. : Dependence of reaction kinetics and physical and mechanical properties on the reaction systems of acetylation II : physical and mechanical properties, *Journal of Wood Science*, **49** (6), 519-524 (2003).
- 6) Stamm, A. J. and Baechler, R. H. : Decay resistance and dimensional stability of five modified woods, *Forest Products Journal*, **10** (1), 22-26 (1960).
- 7) Goldstein, I. S., Jeroski, E. B., Lund, A. E., Nielsen, J. F., Weaver, J. M. : Acetylation of wood in lumber thickness, *Forest Products Journal*, **11** (8) : 363-370 (1961)
- 8) Rowell, R. M., Esemther, G. R., Nicholas, D. D., Nilsson, T. : Biological resistance of southern pine and aspen flakeboards made from acetylated flakes, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **7** (3), 427-440 (1987).
- 9) 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).



- 10) 則元京：アセチル化木材，木材研究・資料，**24**, 13-30 (1988).
- 11) Imamura, Y. and Nishimoto, K. : Resistance of acetylated wood to attack by subterranean termites, *Wood Research*, **72**, 37-44 (1986).
- 12) 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，**45**, 37-41 (2015).
- 13) Brelid, P. L., Simonson, R., Bergman, Ö., Nilsson, T. : Resistance of acetylated wood to biological degradation, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **58**, 331-337 (2000).
- 14) Westin, M., Rapp, M., Nilsson, T. : Field test of resistance of modified wood to marine borers, *Wood Material Science and Engineering*, **1**, 34-38 (2006).
- 15) Klüppel, A., Cragg, S. M., Militz, H., Mai, C. : Resistance of modified wood to marine borers, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **104**, 8-14 (2015).
- 16) Bongers, F., Uphill, S. : Performance of acetylated wood in aquatic applications, *International Wood Products Journal*, **10** (3), 95-101 (2019).
- 17) Matsunaga, M., Kataoka, Y., Matsunaga, H., Matsui, H.: A novel method of acetylation of wood using supercritical carbon dioxide, *Journal of Wood Science*, **56** (4), 293-298 (2010).
- 18) 松永正弘，片岡厚，松永浩史，木口実，松井宏昭：超臨界二酸化炭素を用いた新規アセチル化処理の主要国産材への適用，木材工業，**69** (1), 14-18 (2014).
- 19) Matsunaga, M., Hewage, D. C., Kataoka, Y., Ishikawa, A., Kobayashi, M., Kiguchi, M. : Acetylation of wood using supercritical carbon dioxide, *Journal of Tropical Forest Science*, **28** (2), 132-138 (2016).
- 20) 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).
- 21) 松永正弘，片岡厚，石川敦子，松永浩史，小林正彦，木口実：超臨界二酸化炭素中でアセチル化した木材の繊維方向における質量増加率の分布，木材工業，**70** (3), 106-111 (2015).
- 22) 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), 29-36 (2021).
- 23) 木口実，鈴木雅洋，木下稔夫，川村二郎：木材保護着色塗料の新しい塗り替え基準による耐候性能評価，木材工業，**52** (12), 612-617 (1997).
- 24) 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).
- 25) Lopez-Anido, R., Michael, A. P., Goodell, B., Sandford, T. C. : Assessment of wood pile deterioration due to marine organisms, *Journal of Waterway, Port, Coastal, and Ocean Engineering*, **130** (2), 70-76 (2004).
- 26) 片岡厚：木材の気象劣化と表面保護－気象劣化のメカニズム－，木材保存，**43** (2), 58-68 (2017).

(2021.11.30受付)

(2022.3.14受理)