

# 第 49 回木材の化学加工研究会シンポジウム 「New Horizon beyond the Mirage」開催報告

山形県工業技術センター 江部 憲一

## 1. はじめに

2019年11月7日(木)、8日(金)の2日間にわたって、第49回木材の化学加工研究会シンポジウムが富山県で開催された。1日目は富山市の富山国際会議場において、7名の講師による講演会が行われた(写真1)。2日目は南砺市にある木彫刻のまち井波、砺波市にある若鶴酒造株式会社の見学会が行われた。シンポジウムの参加者数は、1日目の講演会が50名、2日目の見学会が24名であった。

## 2. 講演会

1日目の講演会では、木質バイオマスの有効利用という観点からの新材料開発やエネルギー利用等に関する、7件の講演が行われた。

### (1) ポリマー中におけるナノ粒子の局在化とその応用

山口政之氏(北陸先端科学技術大学院大学 物質化学領域)

近年、高分子溶融体中でのナノ粒子の拡散、およびそれを利用した高分子材料への機能性付与技術に関する研究開発が盛んである。中でもカーボンナノチューブ(CNT)は、高分子材料への添加が検討されているナノ粒子の代表である。

導電性を有するCNTを高分子材料に添加し均一分散させれば、導電性高分子材料を得ることが可能となる。例えばポリカーボネート(PC)にCNTを添加して圧縮成形する場合、高温で成形するとCNTの配向は大幅に緩和され、少量のCNT添加で導電性を得ることができる。また、CNTを異種高分子間で移動させることにより、CNTが印刷されたフィルムへの設計も可能となる。例えば、CNTをあらかじめポリプロピレン(PP)に混合してシート形状に賦形しておき、これをPCシートと積層させる。PPの融点やPCのガラス転移温度よりも十分に高い温度で熱処理を行うと、CNTはPPからPCへ移動する。

PP/EPR(エチレン・プロピレン共重合体)に対してCNTを高温混練すると、CNTが海

島構造の島である EPR 相中に偏在してしまい、結果として剛性、破壊靱性の低い材料しか得られないが、低温混練と窒素パーズを組み合わせるにより海島構造の海である PP 中に CNT が分散するようになり、剛性や破壊靱性が改善される。また、PP/HDPE（高分子量ポリエチレン）に CNT を導入すると、CNT が HDPE 中に偏在するはずであるが、HDPE を UHMWPE（超高分子量ポリエチレン）とすることにより相界面への CNT の偏在が進み、導電性が改善される。

## **（２）リグノセルロース系バイオマスのイオン液体への溶解と細胞壁成分の解析・変換**

**岸本崇生氏（富山県立大学工学部 生物工学科 生物有機化学研究室）**

イオン液体は、100℃以下の温度で液体となる塩であり、木粉がイオン液体に溶解することはすでに広く知られている。この溶解性の詳細について、1時間ボールミル処理したトドマツ木粉を用いて検証を行った。その結果、[Bmim] Cl 等のセルロース溶媒に比較的良好に溶解することがわかった。さらに、1～8時間ボールミル処理したトドマツ木粉の溶解性を調べたところ、8時間ボールミル処理したトドマツ木粉は30分程度の処理で完全に溶解することがわかった。これは、ボールミル処理により木粉の構造が適度に壊され、セルロースとリグニンがある程度分離したためではないかと考えられる。

また、イオン液体を用いることにより、セルロースをメチルグルコシドへと変換することが可能である。例えば、未処理のセルロースを、セルラーゼを用いて反応させても、得られるメチルグルコシドの収率は1.4%であるのに対し、イオン液体前処理した再生セルロースからは効率よくメチルグルコシドが得られ、その収率は最大で40%にも達する。また、微結晶セルロースをイオン液体に溶解し、酸触媒を用いてマイクロ波照射下でメタノールと反応させても、メチルグルコシドが収率42%で得られる。セルロースではなく、スギ木粉を原料とした場合は、8時間のボールミル処理の後イオン液体に溶解し、さらにマイクロ波照射下で酸触媒を用いて反応させると、メチルグルコシドが収率39.5%で得られる。

## **（３）金属銅による木材腐朽抑制**

**栗崎宏氏（富山県農林水産総合技術センター 木材研究所）**

寺社建築等に使われる擬宝珠、端隠しといった銅・真鍮製装飾金物は、雨水からの木材の保護が主目的で用いられているが、金物付近は他の部位に比べ木材の劣化やかび汚染が

少ない場合が多い。そこで、京都市の三条大橋の銅擬宝珠付き木製支柱について、携帯型蛍光 X 線測定装置を用いて銅含有率の測定を試みると、全測定点から銅が検出され、これが腐朽菌やかび等の生物劣化の抑制に寄与していると推定された。次に、銅板等を取り付けた木材を 10 か月間屋外暴露し、表面の銅分布を蛍光 X 線測定装置により分析した。その結果、木材に銅イオン水溶液が溶出していることが確認された。

さらに、金属銅が木材腐朽菌に及ぼす影響を検証するため、無処理スギ辺材試験片を金属板でサンドイッチのように挟み培養瓶に投入し強制腐朽させた。するとカララタケの場合は、無処理試験片やステンレス (SUS) サンドイッチ試験片の質量は 20%以上減少する一方で、銅や銅合金で挟んだ試験片の質量減少率は 0%以下となった。しかし、オオウズラタケの場合は、銅や銅合金による腐朽抑制効果は認められなかった。屋外暴露試験では、防腐処理の代わりに試験材間に金属板を挟み込んだダブルレイヤーテストを行い、アクリル板では 1 年目で接触面全域が腐朽したのに対し、銅板やトタン板では腐朽発生が抑制されることが確認された。また、実験用住宅棟の床下に、銅板を下敷きした試験体を設置したところ、2.5 年経過した時点で銅板なし試験材は著しく腐朽したが、銅板下敷き試験材は全て健全であることが確認された。

以上のように、金属銅を木材に接触させると、高い腐朽抑制効果が得られることが明らかとなった。

#### **(4) 屋外暴露における混練型 WPC の表面劣化**

##### **江部憲一 (山形県工業技術センター)**

混練型 WPC (以下 WPC) は、その高い耐朽性や耐候性が期待され、現在、主にエクステリア部材に多く採用されている。しかし、WPC の耐候性の詳細や、WPC 表面に発生する菌類汚染の程度等、不明な点も多かった。

屋外使用中に WPC 表面に粉がふくチョーキングに関しては、これまでその発生メカニズムやその抑制対策に関する研究報告がある。しかし、実際の屋外暴露環境下でのチョーキングの発生量、またチョーキング発生に最も影響を与える気象因子は不明であった。そこで、国内 7 か所で 2 年間屋外暴露試験を実施したところ、チョーキング量の変化傾向は、寒冷地と温暖地で二分できること、チョーキング発生に影響を及ぼす気象因子は、気温と全天日射量であることが明らかとなった。次に、キセノンランプによる WPC の促進耐候性

試験を実施し、屋外暴露試験との比較を行った。その結果、促進耐候性試験と、その後の WPC の超音波洗浄処理を組み合わせることにより、屋外暴露試験に近いチョーキング発生量を再現できることが明らかとなった。またその場合の促進倍率は、およそ 7~9 であった。

屋外暴露後に発生した WPC 表面の菌類汚染について、菌種の同定ならびに画像解析手法を用いた菌類汚染発生量の定量化を試みた。その結果、発生する菌類は地域によらず *Aureobasidium pullulans* および *Phaeococcomyces* 属菌であることが明らかとなった。また画像解析からは、菌類が付着しやすい、すなわち地面に近い環境に WPC が置かれているか否か、加えて WPC の設置場所の気温が、発生量に大きく影響することが明らかにされた。

## (5) バイオマスのガス化、液体燃料化

**椿範立氏（富山大学大学院 理工学研究部 ナノ・新機能材料学域）**

バイオマス等の有機炭素資源を高温水蒸気、二酸化炭素と空気のいずれかと反応させると、一酸化炭素と水素の混合ガス（合成ガス）に変換できる。この合成ガスから、液体炭化水素やアルコール等を合成することができる。

合成ガスから鉄触媒等の固体触媒を用いて液体炭化水素を合成する反応は、FT 合成反応（Fischer-Tropsch 合成反応）と呼ばれる。この反応はかなりの発熱反応であるため除熱が問題となり、加えて生成物がパラフィンである場合は室温でワックスとなるため、反応操作上問題となる。1950 年代に開発されたスラリー法では、以上の問題は解消されたものの、触媒内に原料の大きな濃度分布が生じる。そこで、超臨界状態となる炭化水素溶媒（ヘキサンかヘプタン）中で FT 反応を行うと、気相に近い反応速度を実現するとともに、特定の炭化水素のみを選択的に合成できることが明らかとなった。また、従来の FT 合成反応では合成ガスから軽油しか得られない。しかし、ナノ細孔を有する固体酸触媒膜を、コバルト/シリカ等からなる各種 FT 合成触媒ペレット表面に直接形成させて得られる「カプセル触媒」を用いて、イソパラフィン（プレミアム・ガソリン）を製造する技術も新たに開発された。

バイオマス、可燃性ゴミを一括して水蒸気をもってガス化し、その合成ガスから化学品とエネルギーに変換する手法である BTL 方法（Biomass to Liquid）は、現在、実用化に向けた動きが加速している、例えば山梨の果物業の残差や秋田 JA のもみ殻からの軽油の生産、

バイオジェット燃料の製造，タイの豊富なバイオマス（もみ殻，古いゴムの木，ユーカリ林等）からバイオガソリン，LPG，メタノールを合成する取り組み等があげられる。

## （6）大建工業製品における国産材利用について

### 伊藤圭氏（大建工業株式会社 R&D センター）

木質床材では基材が占めるボリュームが大きい。床基材では通常，合板（ラワン，植林木，国産材），パーティクルボード，MDF，それらの複合材が使用される。この中で，国産材合板（MDF との複合を含む）は市場全体では 1/4 にも達していないが，大建工業（株）では 2018 年時点で 33.5%に達している。

また，大建工業（株）では，床材の表面に地域の「杉」「檜」を加工する特注床材を供給している。杉や檜を表面材として使用するには，それらの硬度を上げる必要がある。それへの対策として，含浸型 WPC（Wood Plastic Combination）技術が採用されている。これら特注床材は，国産材の利用量としては少ないものの，表に地域材が現れるため地域材利用を効果的にアピールできる点が強みである。地方の公共物件では，自治体から地域材の使用を求められるケースが増えてきており，この取り組みは今後も有望であると思われる。

床材製品以外でも，大建工業（株）では国産材を積極的に進めている。例えば，富山県農林水産総合技術センター木材研究所と協力して開発した突板張り不燃パネル（火山性ガラス質複層板「ダイライト」の表面に富山県産杉突板を採用した化粧パネル），突板張りアルミ壁材（富山県産杉突板をシート状に加工し，アルミ基材にラッピングした不燃アルミ壁材）があげられる。また，富山県産杉の端材を繊維状にした培土代替材料「木質培地」の開発も進められている。

## （7）ACC セルローズナノファイバーの研究開発

### 田中裕之氏（中越パルプ工業株式会社 開発本部）

CNF の製造方法は，「化学的手法」「物理的手法」「物理化学的手法」「生物的手法」に分類される。中越パルプ工業（株）では，「物理化学的手法」である九州大学大学院の近藤哲男教授の発明された ACC 法（Aqueous Couter Collision 法：水中対向衝突法）を採用し，開発に取り組んでいる。ACC 法とは，試料懸濁水をプランジャーポンプなどで加圧し，チャンバー内に備える 2 本の相対するノズルから超高压で噴射・衝突させることにより，試

料をナノスケールまで微細化する手法である。ACC-CNF は、他の方法で得られる CNF とは異なり、両親媒性を示す。ちなみに、他の処理で得られる CNF は、親水性を示す。中越パルプ工業（株）では、この特徴を利用した ACC-CNF の用途開発に取り組んでいる。代表的なものとしては、ACC-CNF をポリプロピレン（PP）に添加した複合材料があげられる。PP は疎水性であるため、両親媒性を示す ACC-CNF とよく混ざり合う可能性が高い。そこで出光ライオンコンポジット（株）と共同開発に取り組み、PP 中に ACC-CNF を均一に分散させる技術の開発に成功した。得られる複合材料中は、低添加率でも大きな物性向上が期待される。この材料は量産化まで進み、ACC-CNF を配合した PP マスターバッチが発売されるに至っている。以上の例の他にも、ACC-CNF の用途展開は進んでいる。例えば、スピーカーやヘッドフォン、卓球用のラケットがあげられる。また、意外な用途としては、琴柱があげられる。和楽器である琴は、その弦を支える琴柱と弦の響きに密接な関係があるとされる。しかし、琴柱の材料として用いられてきた象牙の入手が難しくなり、ACC-CNF による代替品が開発された。優れた音色が出ると好評のようである。

### 3. 見学会

2 日目は、はじめに南砺市にある（株）島田木材の見学が行われた。同社では近年、富山県産ミズナラを使用したウイスキー用の熟成樽の開発に取り組まれている。ミズナラの乾燥や木取りの方法等、開発初期においてはいろいろとご苦労されたとのことであったが、富山県農林水産総合技術センター木材研究所の技術支援等もあり、製品化までこぎつけたとのことである。その後、（株）島田木材の島田社長様により、南砺市の「木彫刻のまち 井波」地区を案内していただいた。井波地区には多くの木彫刻の工房が立ち並び、その多くは、現在でも徒弟制を維持している。また、同地区には井波木彫刻工芸高等職業訓練校が設置されており、各工房に弟子入りした者は徒弟制の下での修行と並行して同校での訓練も義務付けられるなど、木彫刻技術の継承に相当力を入れていることがうかがわれた。最後に、井波地区の木彫刻の技術の結晶である、井波別院瑞泉寺を見学した（写真 2）。次に、砺波市にある若鶴酒造株式会社を訪問し、ウイスキー蒸留と熟成樽を中心に見学させていただいた。ちなみに、（株）島田木材と共同で富山県産ミズナラによる熟成樽を開発しているのは、同社である。ウイスキー製造では原料もさることながら、蒸留器（ポットスチル）

による蒸留工程が品質に大きな影響を及ぼすこと、加えて、蒸留したてのウイスキーを熟成する際の条件（熟成樽のタイプ、気温等）が極めて重要であることをご説明いただいた。

#### 4. おわりに

今回の木材の化学加工研究会シンポジウムは、木質バイオマスをいかに有効に活用するか、すなわち木材・木製品として利用や新材料としての利用、あるいはエネルギーとしての利用等、幅広い視点に立った内容であった。今回のシンポジウムにより、参加者の皆様の木質バイオマスに関する視野が一段と広がったのではと思われる。なお、次回の木材の化学加工研究会シンポジウムは、2020年秋に京都府で開催の予定である。



写真1 1日目・講演会の様子



写真2 井波別院瑞泉寺