

熱による機能性木質複合材料素材の開発*

石原茂久**

Research and Development of Raw Materials for
Functionally Wood Composites by Thermochemical Processing*

Shigehisa. ISHIHARA**

(平成8年8月31日受理)

1. はじめに

今世紀後半の先進国における資源とエネルギーの驚異的な消費は、それらの国々に多くの利便性や快適性を与えたが、一方で、資源の枯渇と地球環境破壊の深刻化を招いた。さらに、先進国におけるこのような資源の過大な消費と開発途上国における人口爆発および経済成長がそのまま続けば、資源の枯渇と環境破壊が急速に進み、来世紀の初頭には人類はその生存に重大な危機を迎えかねない状況にある^{1,2)}。このような状況に立ち至って、資源・エネルギーの持続的供給が求められ、深刻化しつつある環境問題がこれに加わり、いずれも過大となった人間活動の制御も不可欠となりつつある^{1,2)}。持続的発展とは将来世代の経済発展を保証し、現在のそれを満足させることを前提としているが、過大となった人間の活動を支えるためには、近い将来、食料・資源・エネルギーの持続的供給と環境の保全のかなりの部分は木質資源に依存せざるを得ない状況にある。すなわち、人類は生存のために、二酸化炭素、水と太陽エネルギーによって持続的に資源を創成・固定して、蓄積し、加えて、環境保全に寄与することが可能な森林資源に依存せざるを得ない状況に立ち至るものと予想される。

2. 持続可能な発展と木質資源の寄与

文明は森林のあるところに生まれ、その文明は森林の破壊によって終わることを歴史が示している。森林の適正な維持、森林資源の持続的確保には適正に生態系を維持し得る適正な管理が求められ、そこで生産される木材の利用に持続性と徹底した有効利用が求められるのは当然の理である。木材資源は、生産過程が公益的かつ省エネルギー的であり、生産形態が生態系に好ましい環境をもたらす資源である。同時に、木材資源は、適正に扱えば資源量を増すことが可能であり、廃棄に際して公害を伴わず、むしろ環境改善を伴う理想的な循環系をもっている。しかしながら、最近の木材資源の利用形態をみると、その理想的な

* 第51回木研公開講演会(平成8年5月17日,宇治)にて講演した。

** 木質複合材料分野(Laboratory of Wood Composite)

Key words: Heat, thermal conversion, thermochemical processing, utilization of wood wastes,
functionally wood composite

循環系維持がきわめて困難な状況に直面していると断ぜざるを得ないように思われる。例えば、膨大な量を排出する間伐材は、これまで、数多くの利用や工業化への試みや提案があるにも拘わらず、新しい用途が一向に拓かれないままに残廃材として林地に放置廃棄されており、このことは森林資源の育成、水資源の確保、環境保全、生態系の維持等の上から社会問題化している。また、従来、木材利用、木材工業の領域では、残廃材の多段的利用により、廃棄物を減少させることが歩留まりの向上ないし原料確保という面で当然とされてきたが、木材工業の経済的効率を重んずる余り、木材工業残廃材の多くは熱効率の低いエネルギー源として非効率的に焼却されている。さらに、建築解体廃材、建築土木廃材も大量に排出され、都市ゴミとして社会問題化しているが、労働力不足や解体技術の変革等によって再資源化や再利用の道は拓かれず無駄に焼却廃棄されている。これらの状況のひとつひとつが森林資源の急速な低減をもたらし、地球規模の環境悪化と生態系の破壊を招いて、木材利用の分野にも深刻な影響を与えはじめている。このように、資源とエネルギーを大量に消費し、大量の廃棄物を排出する従来の森林資源の消費形態や木材の利用構造は急速な転換を迫られている。

木材に関連する新しい材料開発の理念の一つは、省エネルギー生産を迫り化石燃料の消費を抑え、大気中のCO₂、NO_x、SO_x濃度を抑制すること、高歩留り生産、長期利用、リサイクル利用、高機能・高付加価値材料の生産を図ることなどである。

木材に対する高機能性賦与や付加価値の向上は古くからの技術や加工方法の中にも見出され、今日においても不断の努力がなされているが、これらには、熱の介在なくしては成り立たないものがほとんどである。本稿では熱を介した古くからの技法が最近の技術開発に係わりを持つ若干の例を示しながら熱による機能性の賦与や熱変換による木質系の機能性炭素素材の開発について述べる。

3. 加熱による木材の変化

木材に対して常温から熱を加える場合、時間や条件との関係も勿論重要であるが、無酸素状態における現象の変化は、一般的に60℃～200℃において熱減成、160℃～450℃で熱分解、260℃～800℃では木炭化、600℃～1800℃で炭素化、1600℃～3000℃において黒鉛化が起こるとされているが、その詳細な科学的解明は未だなされていない。今後解明が期待されている研究分野である。この過程で酸素の供給があれば当然、燃焼や爆発に展ずるが、これについても十分な解明が未だなされていない。

熱減成から炭素化の初期段階の温度域における木材の変化は水を随伴する物理的なそれとかなりの部分を占めるが、化学反応が主導であり、それ以上の温度域における木材の変化は三次元の規則性の変化や結晶成長等物理的な変化が主たるものとなる。これらの過程で発現する新たな性能や顕在化する性質を機能として捕捉し、新材料あるいはその素材としての可能性を探るための関係を図1に示した。昇温加熱過程の木材あるいは木炭の性質は特定温度域において反転に近い極端な変化を示すが、常温から3000℃におよぶ広い温度域において微小な変化しか示さないのは可視的な細胞の空隙構造のみである。

数あるバイオマスの中で木材の最も特徴的な点は50%以上の炭素組成からなる強固な細胞構造をもつことで、それが連続多孔性につながり、木材のもっとも注目すべき特性、すなわち、多孔質、軽量、高比強度、高比弾性率、さらに低熱伝導性と高比熱に通じる。とくに、建築材料をはじめ一般諸材料の中で、木材は最も低い熱伝導率と最も高い比熱を持つ材料であって、この熱に係る特性が古くは精緻な伝統的加工方法を生み、また、このことが新たに創成しようとする木材や木炭の機能性賦与に大きく関係する。

常温から熱減成の温度域における熱の働きは、乾燥、寸法安定化、パルプ化、合板・ファイバーボード・パーティクルボード製造、塗装、接着、化学修飾、複合化等、他材料の化学作用あるいは反応に介在して、木質素材から新たな材料の製造や機能の賦与、性能の改善向上に寄与する。水を随伴させて加工する傾斜機能性材料の調製、曲げ木、成型、圧潰（圧密化）もこの温度域の熱作用を有効に利用したものである。

この過程における木材の物理的性質および化学的性質に及ぼす熱の影響の概要は1960年代後半の

石原：熱による機能性木質複合材料素材の開発

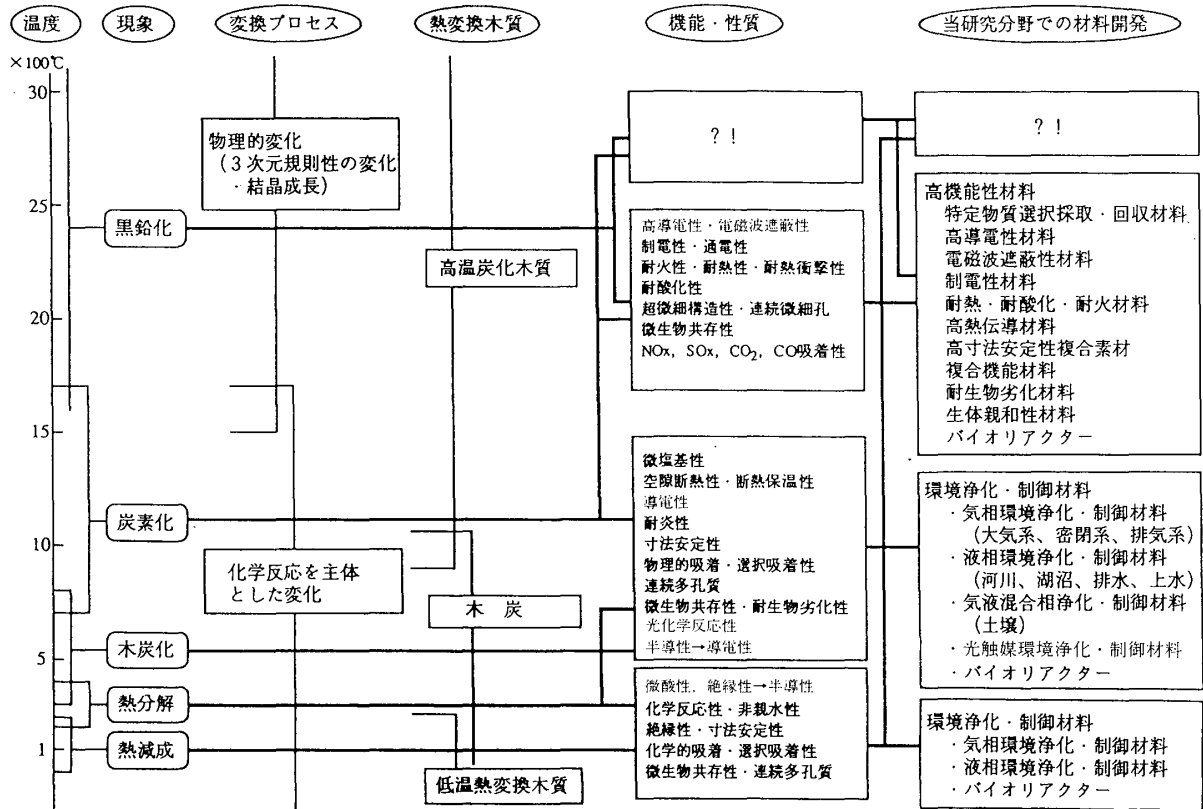


図1 熱変換による木質の機能性賦与と材料開発

Sandermann・Augustin⁴⁾, Kosikら⁵⁾, Beall・Eickner⁶⁾の報文によって理解されよう。

熱減成に至る温度域での加熱あるいは昇温加熱による機能性賦与や加工・処理は、熱減成による材質劣化を避けることもあって一般的には100℃以上であって、200℃を越えることはない。この温度域におけるプロセスへの熱の関与は、単なる温度のみではなく、昇温速度、加熱時間、雰囲気、圧力、含有水分や被加熱材料の水分分布の影響も大きい。

この温度域の物理的性質の変化は、上述の文献に詳しいが、その一例を示すと一般的に吸着性、重量及び寸法の低減があり⁷⁾、例えば、スプルース (*Picea abies*) の丸太を120℃で24時間加熱することによって0.8%の重量減少を示し、200℃では15.5%の低減がある⁸⁾。また、ブナ (*Fagus sylvatica*) 材を昇温速度5℃/minで150℃まで加熱した場合8.1%の重量減少があり、200℃では9.8%のそれが認められている⁵⁾。この材の昇温過程における材中の炭素含有量は20℃、200℃、250℃、300℃および350℃でそれぞれ43%、47%、49%、52%および66%となり熱減成、熱分解が進行し、木炭化が惹起されるようになる⁵⁾。一方、この温度域において含水木材は顕著な軟化を示す⁹⁾。同時に条件が整えば脱水反応や加水分解が起こる。加熱温度が200℃以上となれば組織構造上の損壊、組成の変化を招き、熱減成による気体発生が確認されるようになって、260℃を越えると熱分解を引き起こす。これらについてはFengel, Wegenerの著書¹⁰⁾が詳しい。

この温度域における木材の物理的性質及び化学的性質の変化に伴って生まれた機能を利用した伝統的な技法や材料の例と現在話題となっているそれを対比して示すと以下のようになる。

熱減成温度域 (120 ~ 380 °C) において発現する特性の機能化とその利用例

| | |
|-------------------------|------------------------------|
| 伝統的利用 | 機能性木質複合材料素材としての利用あるいは近時話題の利用 |
| <u>非親水性</u> | |
| 家具用木釘 | 廃油処理木繊維 |
| <u>軟化 (熱可塑性) と寸法安定性</u> | |
| 曲げ木 | 傾斜機能材料 (FGM*) 圧潰処理 圧密化木材 |
| <u>寸法安定性</u> | |
| 熱乾燥 | 燻煙乾燥 |

* Functionally Graded Material

上に、非親水性の利用のひとつの例として家具用木釘と廃油処理木繊維を示した。これらは、共にこの温度域の熱処理によって水酸基をつぶされ、熱処理木材固有の選択吸着性を発現した木質素材であって、その特性をうまく利用した材料である。すなわち、前者は一般にツゲ (*Buxus microphylla* Sieb. et Zucc. var. *japonica* Rehder et Wilson) 材を釘の形状とし、例えば、180 °C で 15 ~ 20 min あるいは 250 °C で 3 ~ 5 min の焙炉をすることによって、加熱によるツゲ材の強度向上、親水基の低減と被加工家具材中精油成分の選択吸着による緊結・固定を行うもので、家具材中の水分変動に伴う木釘の膨張・収縮・変形を抑制しようとする江戸時代の職人の知恵であり¹¹⁾、後者は、近時、北海道林産試験場において、この温度域で発現する特性を利用した非親水性で油成分を選択的に吸着する機能性材料¹²⁾である。

別項の軟化や寸法安定性の伝統的技術や利用については文献¹¹⁾に詳しい。

この温度域では強度の低減も特徴的な変化を示す。それについては拙文¹³⁾を参照されたい。

上述のように、この温度域での熱利用は木材の性能向上や改善の処理技術・加工方法あるいは木質材料の製造には欠くことのできないものであって、中でも 1940 年代に盛んとなった化学加工 (chemical processing) や化学修飾 (chemical modification) は熱の介在なくしては成り立たない。これらの詳細な記述は Stamm, Harris の名著¹⁴⁾や Rowell が編集した米国化学会の *Advances in Chemistry Series*¹⁵⁾にある。

熱分解の温度域あるいはそれ以上の温度域の木材と熱に対するこれまでの接点は、燃焼や燃料としてのそれであり、そこで得られる物質は、いわゆる木炭であり、その挙動は未解明のままであった。この温度域において発現する木炭の特性の機能化した伝統的な利用例と後述する筆者らの研究を対応させると以下のようになる。

熱分解温度域 (200 ~ 800 °C) において発現する特性の機能化とその利用例

| | |
|-------------------------|------------------------------|
| 伝統的利用 | 機能性木質複合材料素材としての利用あるいは近時話題の利用 |
| <u>連続多孔質</u> | |
| 飲料水濾過材 | 微生物担持水浄化材料 遷移金属担持環境浄化・制御材料 |
| 肥料 (厭地防止剤) | 微生物担持土壌改良剤 微生物共生土壌改良剤 |
| <u>耐久性, 耐生物劣化性, 耐火性</u> | |
| 焼すぎ | 電磁波遮蔽性耐火木質・炭素複合材料素材 |

近年、筆者らはこの温度域の変換が、ひとつはエネルギー変換プロセスであり、いまひとつは物質変換過程であるとの立場から、木材、木質に対する熱の働きに注目した新たな材料や素材開発と実用化への展開をはかっており¹⁵⁾、同様の研究¹⁶⁾も散見されるようになってきた。

熱減成、熱分解を経て、木炭化・黒鉛化に至るすべての熱変換はクリーンな発熱反応であり、省エネルギー的、無公害的であることは注目されてよい。

4. 機能性賦与の一例：環境浄化・制御・保全材料としての熱変換木材および木炭

環境問題には、オゾン層破壊、地球温暖化、二酸化炭素濃度の増大、砂漠化の促進および降雨の酸性化などの地球規模のものや、都市ごみ処理・産業廃棄物処理、河川、湖沼、池水などの汚濁とそれに伴う土壌汚染、赤潮あるいは青潮など湖沼や海洋の汚濁による魚介類の死滅、各種排気ガスによる大気汚染など様々なものがある。これらの状況や動態の把握とその制御・保全には気相と液相それぞれの、あるいは両者の複合したそれとして対応する必要がある。一方、近時、電気・電子工学・技術の顕著な発達は、われわれにすぐれた利便性と高度の快適性を与えたが、同時に電磁波の漏洩や妨害電磁波の発生など新たな環境問題、いわゆる電磁波環境の制御・保全に対応する必要性を生じるようになった。このような状況にあって、これから人類の生存を考える場合、あらゆる技術開発は環境への負荷の少ないそれが必要であることは言を待たない。

環境を保全するために多方面で新しい技術の開発がなされている。炭素材料の分野においてもいろいろな炭素をベースとする材料がこれまでも環境保全に重要な役割を演じている。例えば、木炭による調湿、脱臭、土壌改良、河川浄化等があり、活性炭や活性炭素繊維による大気や水質の浄化がある。これらの先行技術は、当然、環境保全の中で確固たる位置を占めているが、木材および熱変換木質（木炭）は生物親和性、寸法安定性、耐久性、機械的特性など炭素材料固有の特性のほか、常温から3000℃までの熱変換過程で発現する数々のすぐれた特性を機能として利用することによって、環境浄化・制御・保全に寄与し得る材料として用い供することができる。すなわち、

4. 1 耐火性電磁波遮蔽炭素素材としての木炭およびその応用^{3,16,18,19)}

木質を含むバイオマスは還元性雰囲気あるいは無酸素状態で昇温する熱変換過程において様々の特性を発現するが、300～1500℃のいわゆる製炭温度域における熱変換物質の固体物性とくに700～1200℃のそれは、これらが非晶質である上に、電子物性的にも研究しにくい領域であることから、研究例が少ない。この温度域で得られる炭素材料は電気的にも実用物性的にも中途半端と考えられ、用途の開発も十分ではなかった。加熱温度が1000℃近傍におけるこれまでの電子物性でおおよそ把握されているところは次のようである²⁸⁾。

- (1) バンド構造（バンドギャップ等）は不明である。
- (2) 電気伝導度は半導体領域から導電体（金属）領域へ変化する。[木質の場合、絶縁体（常温～300℃）から半導体（300～800℃）を経て、導電体（800℃～）に変化する。]
- (3) ホール係数は通常マイナスといわれているが、限りなくゼロに近い。
- (4) 不対電子が多量に存在する。（700℃近傍の温度域以上の温度で不対電子密度が急速に増加する。）
- (5) 磁気的には反磁性である。

この温度域で得られる炭素材料素材の電子物性は解明されていることがむしろ少ない。これらの炭素材料になにか起こっても不思議ではないし、それ故に、革新的、先端的機能をもつ素材の可能性も出てくる。例えば上記(2)～(4)から静電防止材料や電磁波遮蔽材料開発が可能となる。事実、800℃以上の熱変換木質（木炭）により、電磁波遮蔽材料測定標準物質として用いられているAl板やFe板よりすぐれた電磁波遮蔽性能を持つ材料を得ることができる^{16,18,19,24,25)}。

一方、木材の燃焼性をみると²⁷⁾、260～280℃で引火、480～500℃で発火（低温着火の場合、60～120℃で発火）の着火を経て、発炎（有炎）燃焼、あるいは、くん焼次いで赤熱（灼熱、おき）燃焼へと発展するが、熱によって変換された木質（木炭）は800℃近傍のそれには、赤熱燃焼はあるが発炎燃焼はない。また、1500℃～2000℃の熱変換木質には緩慢な酸化反応はあるが、発炎燃焼性も赤熱燃焼性も失

われる。このような燃焼性を抑えた木質を加工、複合することによって、きわめてすぐれた耐火性能をもつ材料を得ることができる^{24,25)}。

4. 2 液相環境浄化・制御材料^{18,20,26)}

木炭には脱臭作用、調湿作用、吸着作用などのあることが古くから認められており、これらを利用した環境保全材料は太古から実用に供されてきている。

上述のように、昇温熱変換過程の180～300℃で木質は親水性を失い、廃油に対して選択吸着性状を示し、また、それ以上の温度域では、所定の温度において、それぞれ選択的な吸着性能を示すようになり、昇温とともに特定重金属に対して選択吸着性能を示し、1000～1200℃において最大吸着が認められる。さらに、塩素系有機化合物やVOCについても同様の傾向が認められる²³⁾。

4. 3 気相環境浄化・制御材料^{18,21,22,26)}

木材は熱変換過程で化学的性質が顕著な変化を示し、一般に低温度域熱変換（炭化）の木材・木質表面はカルボキシル基などの酸性基が多く存在し、一方、高温度域のそれでは酸性基は減少し、表面は塩基性となる。この特性を利用して低温度域熱変換木質あるいは木炭ではアンモニア、アミン、アミドの悪臭吸着材料とすることができる。また、昇温とともにアルデヒド類、ケトン類やアルコール類の選択吸着が所定温度で発現し、吸着量も変化する。さらに、特定温度域の熱変換木質には、CO₂、SO_x、NO_xの選択吸着やNO_xの無害化反応が認められる²⁹⁾。

5. おわりに

本稿では、機能性賦与の例として環境浄化・制御・保全材料としての応用についてのみ触れた。これについても、さらに興味ある性状がある。すなわち、木材や熱変換木質（木炭）への微生物付着率と生存率は極めて高い²³⁾。生物親和性が高く、環境浄化性能を持つ微生物群によって、好適な自然環境を構築し、その保全性を有する材料開発も可能であり、木材・木質の熱変換を通じて得られる炭素・セラミックス複合体によっても河川・湖沼の水中透視度やBOD低下も顕著に低下させることが可能である²³⁾。それらの反応や作用の根拠となる理由は現時点では十分に解決されていない。

以上のように環境保全に係る木質を含めた炭素材料の将来の展開は広く大きいものと考えられる。

木材の特性を活かし炭素材料の高機能性をもつ複合材料素材開発の現状は、研究のターゲットを設定した段階にあるものや、ようやく実用化の段階に入ったものもあり、これらの研究開発の歴史は新しく、その多くは緒についたばかりで今後の研究に期待されるところが多い。

炭素材料のもつ機能は極めて高く、多種多様である。また、有機物から炭素材料を調製する場合、それらは熱変換の過程で固有の特性を発現する。例えば、木材の電気的特性についてみると加熱温度の上昇に伴い絶縁体（常温～300℃）から半導体（300～800℃）を経て高導電体（800℃～）に変化し、新しい機能をもつ炭素材料素材開発の可能性を秘めているし、図1に示すように、物理的性質や化学的なそれと同様の変化をたどる。また、生物親和性は広い加熱温度域で保持され微生物共存あるいは酵素保持した水系、土壌系環境制御材料としての展開も期待される。これらの特性の把握も緒についたばかりであるが、特性の解明を急ぎ、これらを活かした複合炭素素材の研究開発と新しい機能をもつ木質・炭素複合材料の開発が期待される。木質系炭素素材の機能は図1に示したそれぞれに大きな可能性があり、これについては別稿でのべる。木質系炭素素材の開発とその応用の拡大には、これを調製する熱変換プロセスの確立が極めて重要である。別稿で触れたい。

文 献

- 1) Barney, G.O.: The Grobal 2000 Report to the President of the U.S.—Entering the Twenty-First Century.

石原：熱による機能性木質複合材料素材の開発

- A Report Prepared by the Council on Environmental Quality and the Department of State, Pergamon Press, 1980
- 2) 安井至：Sustainabilityの境界条件—地球環境と人類の生存問題—東京大学生産技術研究所セミナーテキスト，コース199，「Sustainabilityとエコプロダクト—次世紀の企業ガイドライン—」 東京，1995，p.1-6
 - 3) 石原茂久，木材学会誌，42(8)，717-723(1996)
 - 4) Sandermann, W. and Augustin, H., *Holz als Roh u. Werkst.*, 21, 256-265, 305-315(1963)
 - 5) Kosik, M., Kozmal, F., Reiser, V. und Domansky, R., *Holzforsch.*, *Holzverw.*, 20, 11-15(1968)
 - 6) Beall, F. C. and Eickner, H. W., Thermal Degradation of Wood Components: A Review of Literature., USDA, For. Service Res. Paper FPL 130, 1970
 - 7) Kollmann, W. und Schneider, A., *Holz als Roh u. Werkst.*, 21, 77-85(1963). Untersuchung über den Einfluß von Wämbehandlungen im Temperturbereich bis 200°C und von Wasserlagerungen bis 100°C auf wichtige physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften des Holz. Forschungsber. Nordrhein-Westfalen No. 1399. Westdeutscher Verlag, Köln, 1964
 - 8) Fengel, D., *Holz als Roh u. Werkst.*, 24, 9-14, 98-109, 529-536(1966)
 - 9) Chow, S. Z. and Pickles, K. J., *Wood Fiber*, 3, 166-178(1971)
 - 10) Fengel, D. and Wegener, G.: Wood, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1984
 - 11) 農商務省山林局編，木材の工芸的利用，復刻版，(財)林業科学技術研究所，1982
 - 12) 木材加工新技術開発推進事業研究開発事業「木質系油吸着材の実用化炭化装置の開発」成果報告書，(財)日本木材加工技術協会，1996
 - 13) (社)日本木材保存協会編，木材保存学，文教出版，1982
 - 14) Stamm, A. J. and Harris, E. E.:Chemical Processing of Wood, CHEMICAL PUBLISHING CO., INC., New York, 1953
 - 15) Advances in Chemistry Series 207,The Chemistry of Solid Wood, ed. by Rowell, R., American Chemical Soc., Washington, 1984
 - 16) 3)の引用文献参照
 - 17) 例えば，柴田清孝他3名，材料，44，284-287(1995)，岡部敏弘他3名，同上，44，288-291(1995)
 - 18) Ishihara, S.: Charcoal as raw material for high-performance wood composites and their applications, Polymeric Materials Encyclopedia, Vol.2, C CRC PRESS, INC., 1996, 956-961
 - 19) 石原茂久他3名，材料，42，147-152(1993)
 - 20) Ishihara, S., Pulido, L. L. and Kajimoto, T.: Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div Fuel Chem. 1996, 41(1), 476-480, *J. Energy and Fuel*. (投稿中)
 - 21) Ishihara, S., Furutsuka, T. and Pulido, L.L.: Proc. of CARBON MATERIALS for the ENVIRONMENT, Am. Carbon Soc. Workshop. June 9-12, 1996, p.74
 - 22) Ishihara, S., Furutsuka, T.: *ibid.* 41(1), 未発表資料(投稿準備中)
 - 23) Ishihara, S., Pulido, L. L., Bellen, B. B., Nishimiya, K. and Kajimoto, T.: 未発表資料(投稿準備中)
 - 24) 石原茂久：間伐材の高温焼成炭を炭素素材とする電磁波遮蔽性耐火木質・炭素複合材料の開発，平成3-4年度・文部省科学研究費補助金(試験研究B)研究成果報告書(課題番号03556025)，1993
 - 25) 石原茂久：木質炭素素材からの電磁波遮蔽材料の開発—新しい技術開発につながる未来研究に関する研究報告書—，1996
 - 26) 石原茂久：残廃木材の熱変換による環境浄化・制御材料の開発，平成6-7年度・文部省科学研究費補助金〔試験研究(B)(1)〕研究成果報告書(課題番号06556056)，1996
 - 27) 石原茂久，木材学会誌，36(9)，775-785(1989)
 - 28) 例えば，Spain I. L. Chemistry and Physics of Carbon, ed. by P. L. Walker Jr. and P. A. Thrower, Marcel Dekker, New York. Vol. 16(1980)119-322
 - 29) 石原茂久：残廃木材の高温焼成炭と遷移金属元素酸化物の複合によるNO_x無害化変換材料の開発，平成8・9年度・文部省科学研究費補助金〔基盤研究(A)(1)〕研究成果報告書(課題番号08556054)，1998(出版予定)