

空気存在下における熱処理針葉樹材の微細構造の研究

谷 口 勲 ・ 中 戸 莞 二

Effects of Heat Treatment on the Fine Structure of Soft Wood

Takashi TANIGUCHI and Kanji NAKATO

目 次

要 旨	192	3 結果および考察	194
1 まえがき	192	4 引用文献	198
2 実験方法	193	Résumé	198

要 旨

加熱処理 (300°C) による木材の微細構造の変化を示差熱分析法, 熱重量分析法, X線回折法および赤外線分光法により検討した。木材が加熱された場合, 110°C 付近で水分の脱着により生ずる分子の再配列の結果 もたらされた結晶性の増加をX線的に認めた。また 210°C 付近から結晶構造の崩壊が始まり, 270°C 付近で終局に至り, その温度付近より分子構造の分解反応が促進され, 重量減少, 一部揮発物の燃焼, 分解生成物の再結合, 環化などの反応が同時におこっていることが推定された。

1 ま え が き

木材や木質材料が使用または製造の際に, 高温の存在下におかれることがしばしばある。木材が熱処理された場合, 木材のいろいろな性質——機械的性質, 物理的性質, 化学的性質——がどのように変化するかということについては, 種々の観点から多くの研究がなされてきた。例えば, 北原らは, 150, 200°C で 1, 3, 5, 10, 20 の各時間処理したヒノキ, プナの機械的性質——衝撃吸収エネルギー, 曲げヤング係数および曲げ破壊係数——について報告し, 熱処理されたものの衝撃吸収エネルギーは著しい影響を受け, 150°C で20時間処理されたもの, 200°C では1時間処理されたものは未処理のものに比して約 1/2 になったと述べている。また物理的性質については, 熱処理された材の膨潤性, 吸湿性の測定, 化学的性質については, 化学成分の熱分解による変化, 重量減少量の測定などが報告されている。また最近 W. Sandermann らは熱処理による木材の化学的変化を, 化学分析や機器分析の手段を駆使して広角度からの研究を進めている。

現時点で木材の利用を考えると, 加熱の温度範囲は常温から 300°C までの広範囲にわたるものと思われる。また比較的高温度 (200°C) での処理は木材の性質を劣化させない温度範囲まで望まれると考えられる。さらに防火の観点にたてば, 木材の熱分解反応を左右す 300°C 前後の反応は極めて注目値するものと思われる。

そこで筆者らは今回常温から着火点温度付近 (約 300°C) までの熱処理による木材の内部構造の変化を微細構造学的観点から調べることを目的とした。すなわち熱分解反応の温度依存性の概略を知る

ため示差熱分析法 (D.T.A. 法と略す) と熱重量分析法 (T.G.A. 法と略す) を、熱処理に伴う成分の化学的变化に赤外線分光法を、熱処理による結晶構造の変化に X 線回折法をそれぞれ用いて、空気存在下で加熱処理した木材の微細構造の変化を調べた。その結果二、三の知見を得たのでここに報告する。

本研究にあたって、御指導を賜った京都大学農学部原田浩教授に、御援助下さった同学部木材工学ならびに木材構造学研究室各位に、熱分析に御協力いただいた京都大学農学部土壌肥科学研究室中村務氏に、深く謝意を表するものである。

2 実験方法

1) 供試料

試料はアカマツ (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc) 辺材部より採取した。D.T.A. 法および T.G.A. 法に用いた試料はブロック状試片より破砕機を用いて木粉を作り、そのうち 200~250 メッシュのものを選別し供試木粉とした。また X 線回折用試片は試料より $22 \times 10 \times 2$ (厚さ) mm の柁目面試片を作成し供試した。赤外分析用試料は X 線回折測定後の試料を粉末としたもの (200~250 メッシュ) を使用した。得られた試料およびこれを加熱処理したものはシリカゲル在中のデシケーター中に保存し、測定に供した。

2) 熱処理条件

熱処理温度は、90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, 230, 250, 270°C とし、各温度において空気の存在下で 5 時間熱処理を行った。熱処理温度 200°C まではマイクロサンプル・ドライヤーを用いて、また 200°C から 270°C までは X 線回折装置付属加熱セルを用いて、それぞれ熱処理を行った。いずれの場合も昇温条件は 10°C/min であった。また別に連続昇温加熱における X 線回折の測定を試みたが、この場合も昇温条件は 10°C/min で行った。

3) 測定条件

3)-1. 示差熱分析法

木粉試料 20~40mg を基準物質 α ・アルミナとサンドウィッチ構造にして試料セルに、補償セルには基準物質を充てんして以下の条件で測定した。

測定条件。昇温速度；10°C/min, 使用熱電対；chromel-alumel, 使用セル；白金合金セル, 感度； $\pm 100 \mu V$ 。

3)-2. 熱重量分析法

熱重量分析は熱てんびんを用い、試料木粉 100mg を試料セルに入れ、示差熱分析法と同一条件で測定を行った。

3)-3. X 線回折法

透過法により試料の X 線回折像のうち、赤道線上の回折強度を自記記録法により測定した。連続昇温加熱および定温度での回折像の動的測定には、X 線回折装置付属加熱セルを用いて測定を行った。

測定条件。使用電圧電流；35KV, 15mA, X 線線源；Cu 対陰極による Cu-K α 線 (Ni フィルター使用), 時定数；1.25sec, 走査速度；1°/min, スリット間隔；発散スリット 2mm, 散乱スリット 2mm, 検出スリット 0.2mm。

3)-4. 赤外線分光法

試料 2mg と KBr 粉末 100mg を均一混合し、錠剤成型器により KBr 錠剤を作成し、錠剤法により赤外線吸収スペクトルを測定した。

4) 使用機器

示差熱分析；島津自記示差熱分析装置 DT-2A, DT-10B 型, 熱重量分析；示差熱分析装置に付属

した熱てんびん装置 TB-2, TB-10B 型, X線回折分析; 島津X線分析装置 GX-2B 型, 赤外線分光分析; 島津 AR-275 型赤外分光器, 日立 EP1-G 型赤外分光器。

3 結果および考察

1) 示差熱分析および熱重量分析

Fig. 1 は空気存在下における針葉樹材 (アカマツ) の D.T.A. 曲線, Fig. 2 は T.G.A. 曲線である。D.T.A. 曲線は, 少量の物質 (20~50mg) を一定速度で昇温加熱した場合, 物質 (本実験の場合は木材) と基準物質 (熱に安定な物質——本実験の場合は α -アルミナ) との間に, 物質が熱分解のさい吸熱, 発熱反応を起すと温度差を生ずるが, この温度差を示差熱電対で感知し——熱差を電流差に変換——温度の関数として表示したものである。また T.G.A. 曲線は, 物質を一定速度で昇温加熱した場合, 物質の重量減少量を温度の関数として表示したものである。

Fig. 1 では 110°C 付近, 300°C 付近および 370°C 付近に反応熱による吸収が見られる。Fig. 2 では 50°C から 110°C 付近までのゆるやかな重量減少 (全量の10%前後), さらに 240°C からゆるやかな重量減少が始まり 300°C 前後で急激な重量減少を示し (全重量の約70%まで), 後ひきつづきゆるやかな減少曲線が観察される。D.T.A. 曲線で, 110°C 付近における吸熱反応を呈する吸収帯は, 試料に吸着されている水分の脱着にもとづくものと推定される。一方 T.G.A. 曲線においても 50°C から 110°C 付近までゆるやかな重量減少が見られたが, この減少量は約10%程度であり, これは試料の含水率とほぼ一致し, 試料の含水率を変化させることにより減少量に変化することからこの推定はうなずける。D.T.A. 曲線および T.G.A. 曲線でのこの吸収帯および減少量は, 試料の種類により吸収帯の形, ピーク位置および減少量の大きさは異なるが, 水分を吸着した試料では一様に認められる。また D.T.A. 曲線における 300°C 付近の発熱反応の吸収は主に試料の熱分解による初期に発生する揮発性物質の燃焼によるものと推定される。一方 T.G.A. 曲線においても約 300°C で急激な重量減少が認められる。ここでは重量減少が約 250°C からゆるやかに始まっていることから, 試料が加熱された場合約 200°C から 270°C にわたり試料の分解反応が徐々に進み, ひきつづいて温度上昇にともない分解とともに揮発性物質の燃焼が支配的になるものと思われる。さらに D.T.A. 曲線で 370°C 付近で発熱反応のピークが認められたが, これは分解により生じた低分子量のタールの燃焼と, また 400°C 以上で見られる平坦な吸収は, 残存する炭の燃焼と考えられる。これに対応して T.G.A. 曲線においてもゆるやかな重量減少が 350°C 付近から見られる。

T.G.A. 曲線は別として, D.T.A. 曲線では, 同一物質のそれが示すピークの温度位置, 形および大きさなどが, 測定装置, 操作法および試料の状態 (粒度など) の影響を大きくうけ一定しない。特に

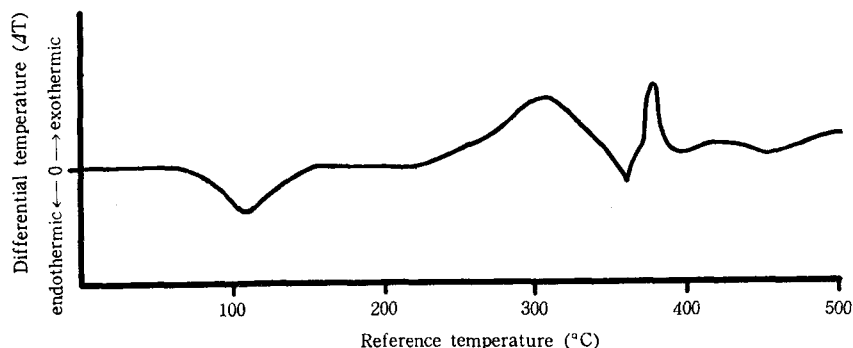


Fig. 1 Differential thermal analysis curve of Japanese red pine (*Pinus densiflora*) in air.

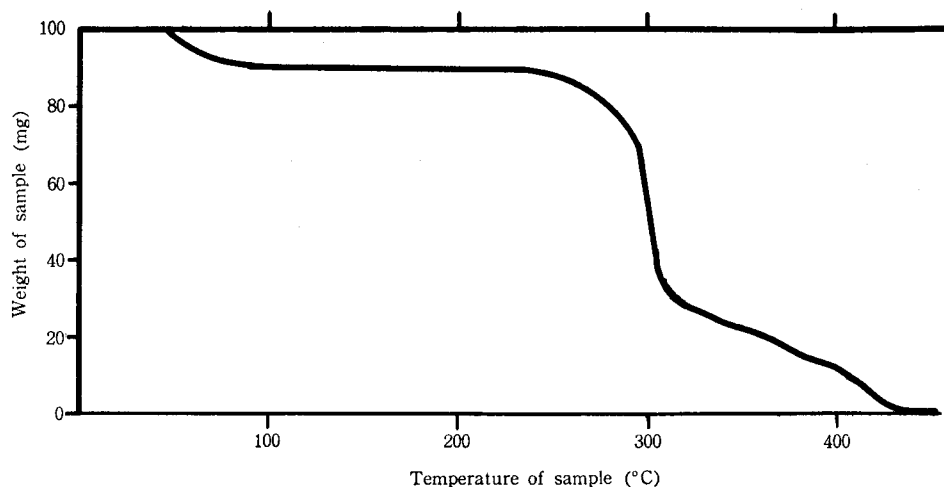


Fig. 2 Thermogravimetric curve of Japanese red pine in air

木材のように種々の成分の複雑な共存体では一層複雑な相を示すことは容易に考えられることである。本実験は微細構造の観点から木材の熱分解を研究するための一手段として、微細構造に著しい変化が生じるとされる最初の熱分解前の温度範囲を知るために、主として D.T.A. 法を用いたので、D.T.A. 曲線および T.G.A. 曲線の化学変化と対応した詳細な解析は今後の研究にまつ。

2) X線回折分析

前述のように木材が加熱された場合、初期の発熱反応が 270°C 付近から始まることが認められた。したがって微細構造の変化が起るのはすくなくともそれ以前の温度であろうと推定される。そこで室温から 270°C まで加熱した試料について、これを X 線回折法により追求した。Fig. 3 は未処理と各温度 (90, 110, 130, 150, 180, 210, 230, 250°C) で 5 時間加熱した木材の赤道面における X 線回折図である。X 線回折は試料中の結晶にもとづくものであるから、木材中での結晶にもとづく回折はセルロースの結晶によるものが支配的と考えられ、したがって回折図における各々の回折は試料中のセルロースの結晶格子の格子面による回折であり、赤道面に現われた

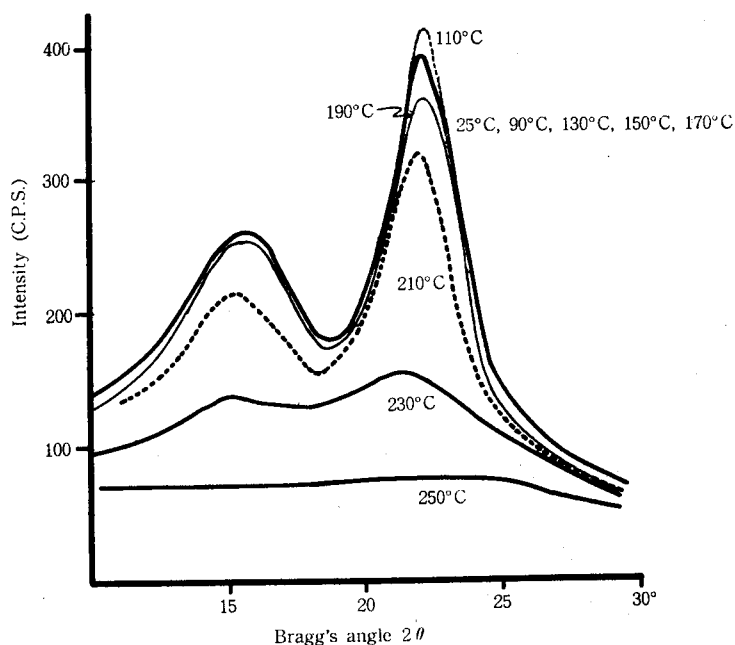


Fig. 3 X-ray diffraction intensity curves along the equator of wood heat-treated in air for 5 hours of each stage

$2\theta=22.5^\circ$ の回折は、セルロース単位胞の(002)面の回折、 $2\theta=14\sim16^\circ$ の回折は(101)面と(10 $\bar{1}$)面の回折の重なったものと考えられる。本実験の加熱条件によれば、250°C、5時間の加熱においては木材中の結晶状態のものは崩壊して、X線的には無定形状態に変化していることがわかる。また210°C前後からわずかではあるが結晶の崩壊が始まるものと考えられる。したがって比較的低い温度(200°C前後)でも長時間加熱すれば結晶の崩壊が起ることが推定される。Fig. 4は結晶中の或る面(002面)の崩壊を時間の関数として測定したものを示すが、これによれば230°C以上の加熱温度では時間の増加とともに結晶の崩壊が直線的におこることがわかる。また210°Cまでの加熱では測定時間内において加熱の初期で或る程度の結晶の崩壊が認められるが、それ以後は顕著な結晶崩壊が認められなかった。このことは200°C前後の加熱により結晶の一部が崩壊するが、その部位は全結晶中で他の部位と性質を異にしていると推定されるが、この部位がヘミセルロースの結晶状態のものに相応するか否かは目下の所推定の域を出ない。

Fig. 5は同一試料を室温から300°Cまで昇温加熱した場合の結晶状態を示すX線回折図である。これからも180°C前後より崩壊が始まり250°Cから270°Cに至り急速に崩壊が進むことが知れる。前述のD.T.A.法、T.G.A.法より推定された270°C付近から重量減少が始まりさらに続いて発熱反応に至るのとよく一致する。またFig. 3で(002)面の回折ピークに注目すると、一見崩壊とともにピーク位置の移動が行なわれているように思われるが、これは温度上昇に伴い(002)面の崩壊がX線回折図の 2θ の高角度側から生じていると理解すべきであろう。この原因については

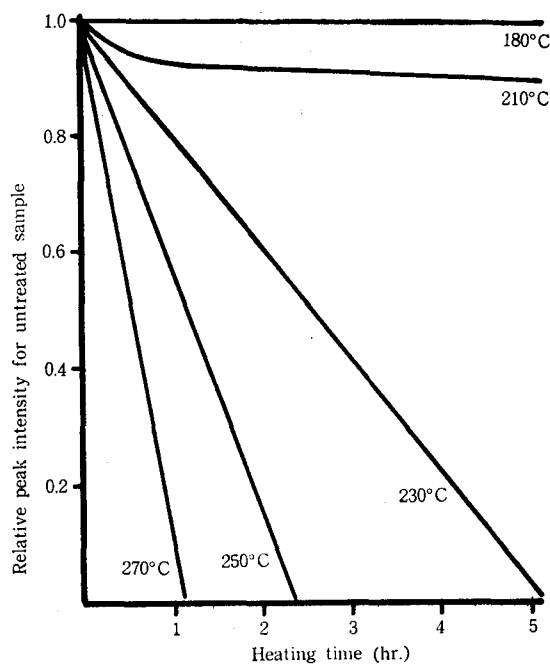


Fig. 4 Changes in the peak intensity of (002) plane by heat-treated time

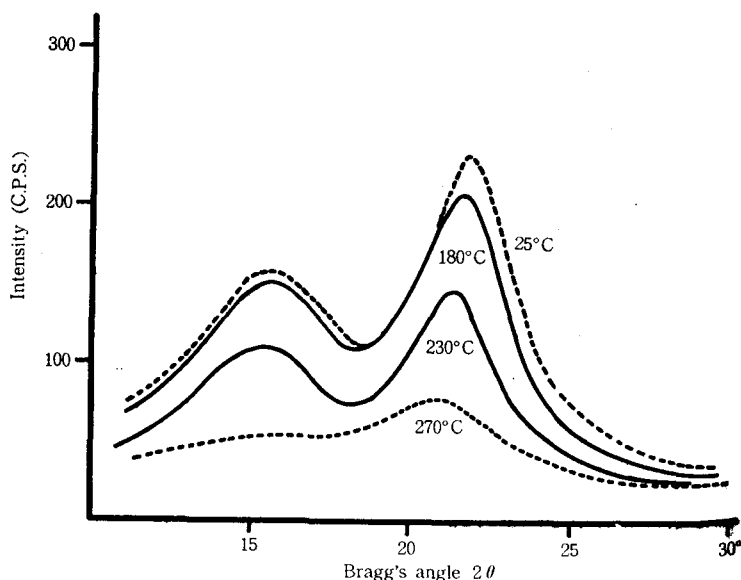


Fig. 5 X-ray diffraction intensity curves along the equator of wood under successive heating in air.

未知である。また 90°C から 130°C の温度範囲において加熱により機械的性質が増加するという報告⁷⁾や動的ヤング率が増加するという報告³⁾があるが、これを微細構造的に見ると Fig. 3 に示されるように、 110°C 前後で熱処理したものは無処理のものより結晶性が増加していることがわかる。この温度は D.T.A. 曲線で観察された吸熱反応点、T.G.A. 曲線では初期の重量減少の変化が終了する点にそれぞれ相当し、木材中のパラクリスタリン域に吸着されていた水分子が脱着することにより、X 線の結晶構造への移行が生じ、結晶性が増加したものと考えられる。この現象は G. L. Clark らにより熱処理されたカエデ材について報告されている。

3) 赤外線分光分析

Fig. 6 は各温度で 5 時間加熱し X 線回折分析に供した試料より作成した木粉の赤外吸収スペクトルである。まず未処理と 110°C 、5 時間処理の間には、各吸収帯とも殆んど差異のないことが知れる。したがってこの程度の加熱処理では赤外吸収スペクトル上からは木材成分に化学的変化が生じていないものと思われる。次に未処理と 180°C 、5 時間処理の間には、加熱されたものに 1670cm^{-1} 付近で若干吸収の変化が認められるが、著しい差異はない。また未処理と 210°C 、5 時間処理の間では、加熱処理されたものに 1720 、 1610 および 1170cm^{-1} の吸収強度に変化があり、特に 1720cm^{-1} の吸収はその強度が増加している。また新たに 1210cm^{-1} 付近に吸収が現われるとともに 805cm^{-1} 付近のグルコマンナンの特性吸収が消失している。さらに未処理と 230°C 、5 時間処理の間では、 2900cm^{-1} 付近の吸収がわずかに残り、 1680 、 1520 、 1440 、 1380 、 1280 、 1170 、 900 および 805cm^{-1} 等の木材の各成分にもとづく吸収帯は消失あるいは強度を減じている。一方 1720 および 1610cm^{-1} の吸収帯はその強度が増加している。また未処理と 250°C 、5 時間処理の間では、未処理のものに比して、加熱処理の吸収スペクトルは単調なものとなり、 3300 、 1720 、 1600 および 760cm^{-1} にわずかに吸収が観察されるにすぎない。さて加熱温度 250°C のものは前述の X 線回折図でも明らかなように、セルロースの結晶構造は崩壊しており、 3300cm^{-1} (OH 基の伸縮振動)、 1720cm^{-1} (COO あるいは C=O 基の伸

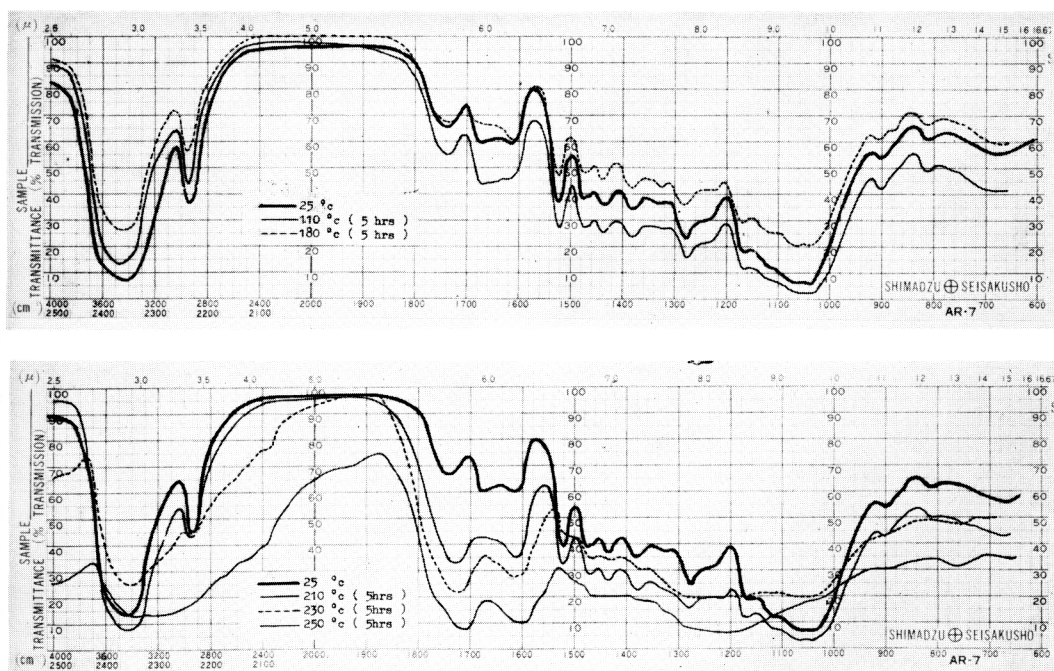


Fig. 6 Infrared spectra of wood heat-treated in air for 5 hours of each stage

縮振動) および 1600cm^{-1} (芳香族の C=C 伸縮振動) に顕著な吸収を示すことから、この状態のものは H. L. Riley⁹⁾ が示すセルローズ炭の高次構造を示すと思われる。すなわちベンゼン核数個ないし数10個からなる炭素6原子環網体をなす炭への移行を明らかに示している。また加熱温度 210, 230°C でのスペクトルの吸収の変化は、木材成分の分解により既存の吸収帯が消失あるいは吸収強度を減じ、逆に CO, COOH 基ならびにベンゼン核 C=C にもとづく吸収が出現あるいは吸収強度を増加させ、次の炭化の段階に進むものと思われる。木材および関連物質の熱分解過程の赤外吸収スペクトルは、二、三報告を見るが、さきにも述べたように熱分解は加熱条件によりその過程が複雑に左右されるので、他の報告との比較は余り意味がないので省略するが、吸収帯の出現、消失の温度範囲は別として、熱分解の進行とともに 1720cm^{-1} の吸収が増加することは一様に認められている。木材を構成する炭化水素は加熱により炭素結合の切断とともに C=O, OH および COOH などの基を生ずるが、これらの生成物の解析はきわめて困難であり、特に木材の様に多成分の共存体の場合などでは一層著しい。したがって分解過程の化学的变化はさらに多方面から追試されるべきものと考ええる。

以上考察したように木材の 300° 付近までの反応は、化学反応的に見れば分解、再結合、架橋、環化反応など複雑であるが、主分解の前に生ずる結晶の崩壊などの微細構造の変化は、化学速度論的に見れば与えられたエネルギーにより一義的に変化する様に思われる (例えば Fig. 4 に示された結晶の崩壊速度など)。このことは古材の研究で見られた劣化反応の形などから容易に推定される様に思われる。また木材は比較的高温 (200°C 前後)、長時間処理においてもその結晶構造を維持しうることが知れる。ただ既述の研究で機械的性質が著しく低下することと結晶構造が余り変化しないことの関係については目下検討中である。

4 引用文献

- 1) 北原覚一・中元寺昌之: 日林誌, 33, 414 (1951)
- 2) Stamm, A.J., Burr, H.K. and Kline, K.A.; I.E.C., 38, 630 (1946)
- 3) 梶田茂・山田正・鈴木正治・小松一雄: 木材誌, 7, 34 (1961)
- 4) Fingel, D.; Holz als Roh-u. Werkstoff, 24, 98 (1966)
- 5) Stamm, A.J.; I.E.C., 48, 413 (1956)
- 6) Sandermann, W. and Augustin, H.; Holz als Roh-u. Werkstoff, 22, 377 (1964)
- 7) 小原二郎: 千葉大学工学部報告, 9, 15 (1958)
- 8) Clark, G.L. and Howsmon, J.A.; I.E.C., 38, 1257 (1946)
- 9) Riley, H.L.; Chem. Ind., 58, 17 (1939)
- 10) 栗山旭・雲林院源治: 第16回日本木材学会要旨集, 189 (1966)
- 11) 梶田茂編: 木材工学, 311 (1961)

Résumé

This work was undertaken to examine the effects of heat-treatment under the temperature range of 90°C to 300°C upon the fine structure of wood.

The specimens used in this study were taken from Japanese red pine (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) wood. The experiment was carried out as follows; the thermal reaction was examined by differential thermal analysis (D. T. A.), the weight loss on heating wood by thermogravimetric analysis (T. G. A.), the decomposition of the crystalline region of wood by heat-treatment by X-ray diffraction analysis, and the change of chemical composition of heated wood by infrared spectroscopic analysis, respectively.

As a result, it is shown by D.T.A. (Fig. 1) that there are mainly three thermal reaction

stages; the initial peaks near 110°C are due to dehydration of absorbed water, the peaks near 300°C are attributed to flaming of volatile products of the initial pyrolysis, and the sharp peaks near 370°C are due to glowing combustion of the residual char. And it is observed from T.G.A. (Fig. 2) that the weight loss of wood by heat-treatment progresses slowly from 50°C to 110°C and then reaches the maximum near 300°C and to its final stage beyond 300°C . In addition, it is confirmed from X-ray diffraction analysis (Fig. 3, 4 and 5) that the crystalline structure of wood does not change by the heat-treatment under the temperature below about 210°C , and beyond 210°C it gradually begins to decompose as the temperature increases, and then it finally reaches to the amorphous state near 270°C (see Fig. 3 and 5), that the peak intensity of (002) plane decreases linearly beyond 230°C with the heating time (see Fig. 4) and that the increase of the peak intensity of (002) plane by heat-treatment at 110°C for 5 hours may be associated with the orientation of molecular chains in the para-crystalline region (see Fig. 3). It is found from infrared analysis (Fig. 6) that the absorption bands at 1720cm^{-1} , 1600cm^{-1} and 760cm^{-1} appear or increase their intensity as the temperature increases beyond 210°C .