

有機酸を含浸した蒸煮処理木材の熱流動性

長谷川 祐, 大市 貴志*¹

Thermal fluid behavior of steam treatment wood with aqueous organic acid

Yuu HASEGAWA, Takashi OHICHI

Keywords: Steam treatment, Organic acid, Solvolysis, Esterification, Thermal fluid behavior

キーワード: 蒸煮処理, 有機酸, 加溶媒分解, エステル化, 熱流動性

木材の繊維構造を保持したままで熱流動性を高める処理として, 木材チップに有機酸を含浸してから蒸煮処理を行った。蒸煮によって, トドマツ, シラカンバの両樹種とも熱水抽出物量が増加する一方でヘミセルロースが減少した。薬剤処理チップのケン化価とIRスペクトルを測定した結果, 使用した有機酸の一部は木材成分にエステル結合している可能性が示された。薬剤処理チップの熱流動性は, 両樹種とも無処理<蒸留水<90%酢酸<85%酢酸-5%無水マレイン酸の各水溶液で処理した順に高くなった。フローテスターからの吐出物の形態観察を行った結果, 吐出物には木材由来の繊維構造が観察された。

1. はじめに

深刻化する温暖化への対策が地球規模で急務となっている。日本においても2050年までに温室効果ガスの排出ゼロを目指す「ゼロカーボン社会」の実現に向け, 数々の施策が掲げられている。その一環として, バイオマスを原料に作られたプラスチック類の普及促進がある。プラスチックについては, 温室効果ガスの問題と共にマイクロプラスチックや使い捨てプラスチックによる海洋汚染, 環境負荷に対する懸念も高まっており, バイオマスが原料であることはもちろんのこと, 自然界での生分解性に優れるなど低環境負荷であることも求められている。

木質バイオマスを原料として化石資源由来プラスチックの代替を図る方法はこれまでに数多くの提案がなされている。例えば, いわゆるバイオリファイナリーの考えに基づく手法として, 木質バイオマスを原料に発酵や熱分解によって各プラスチックの大元の原料となる一酸化炭素, エタノール, フェノール等を製造し, これを基に各プラスチック等の化成品を製造する方法¹⁻⁴⁾あるいは, 化学修飾により木質バイオマスの構成成分中の水酸基に疎水性官能基を導入して熱可塑性を付与する方法等が知られる⁵⁾。

このうち, 木材パルプの化学修飾で得られる酢酸セルロースは, 主成分がセルロースと酢酸で構成されていることから, 安全で生分解性のあるプラスチックとして製品化されており, 多方面で利用されている。

このように, それぞれ異なった視点や手法によるアプローチが多数あるものの, バイオマスを原料に既存の化石資源由来プラスチックの代替を目指すという目標は同じであり, 多彩なアプローチが検討されることで, より早く目標に近づけると考えられる。

上述の例のように木質バイオマスを熱可塑性物質に変換してからプラスチックにするという手法とは別に, 無垢の木材をそのまま, あるいは最小限の改質処理のみでプラスチックに近い成形性を目指す試みが報告されている。例えば, 木繊維をバインダーと共に3次元成形したものや, パルプを水に懸濁させて3次元成形したパルプモールド製品は, 木質材料の性質を保持しながら成形性の自由度を高めた材料と言える。さらに近年は, 無垢の木材に少量のフェノール樹脂やアクリル樹脂を添加した上で, 金型内で直接3次元成形する試み⁶⁾や, 蒸煮処理したプレーナ屑だけで3次元成形物を得る試みも報告さ

れている⁷⁾。前者は水分共存下でのリグニンの熱軟化による解繊の利用⁶⁾、後者はヘミセルロースやリグニンの低分子化による熱流動と考えられている⁷⁾。いずれもセルロースの完全な熱可塑性を伴わずとも材料総体としては熱流動現象を生じており、木材の組織構造、あるいは成分組成を保ちながら、木質繊維板やパルプモールドよりもプラスチックに近い成形性を付与する点が特徴と言える。

本研究ではこれらの先行研究事例を参考に、木材の繊維構造を保持したままで熱流動性を高める処理として、木材チップに有機酸を添加してから蒸煮処理を行い、その効果を成分分析やフローテスターを用いた観察により評価した。

2. 実験方法

2.1 木材試料

トドマツとシラカンバの木材チップを供試した。切削タイプのチップパー（(株)檜山鐵工所製、UFC30×4N）を用いて20～30角×厚さ3～4mmに調製し、105℃で24時間乾燥してから用いた。心材と辺材の区別は行わなかった。

2.2 薬剤処理チップの調製

2.2.1 木材チップへの有機酸含浸

含浸薬剤として①蒸留水、②90%酢酸水溶液（以下、90%AcOH）、③85%酢酸-5%無水マレイン酸水溶液（以下、85%AcOH-5%MA）の3種類を設定した。ステンレス製バットに木材チップを入れ、各含浸薬剤を木材チップが十分浸るまで注ぎ入れた。このバットを耐圧容器に入れ、ダイヤフラム式真空ポンプによる減圧（-0.08MPa）、その後常圧に戻してエアークンプレッサーによる加圧（1.5MPa）を各30分行い、木材チップに薬剤を注入した。薬剤含浸チップはステンレス網かご上に広げて余剰薬剤を液切りし、冷蔵保管した。

2.2.2 蒸煮処理

薬剤含浸チップを容量500mlのリアクター（オーエムラボテック社製、MMJ-500-HC）に充填し、180℃で30分（昇温1時間、保持30分）加熱した。途中、110℃で10秒脱気操作を行い、加熱後は流水にて急冷した。処理チップは30℃で24時間、次いで60℃で24時間送風乾燥させた。

2.3 薬剤処理チップの成分分析

薬剤処理チップをウイレーミルにて粉碎して木粉とした。これを分級し、粒度150～250 μ mの画分を

使用した。Wise法によりホロセルロースを測定し、17.5%NaOH不溶分を α -セルロースとした。ホロセルロースから α -セルロースを差し引いた分をヘミセルロースとした。リグニンはKlason法、熱水抽出率は熱水中での3時間煮沸により測定した。

2.4 薬剤処理チップのケン化価の測定

2.3で調製した木粉を105℃で24時間乾燥した後、100mg精秤し、0.4mol/L水酸化カリウムエタノール溶液25mLを加えた。これを90℃に設定したウォーターバスで30分湯煎し、ケン化した。その後、冷水で室温まで冷ました後、0.42mol/Lの塩酸水溶液25mLを加えた。これを自動滴定装置（AUT-301、東亜DKK(株)製）を用いて0.2 mol/L水酸化カリウム水溶液で中和滴定し、中和に要した水酸化カリウムの量から、次式により各木粉のケン化価を算出した。

$$\text{ケン化価} = (0.2 \times 56.11 \times V \times F) \times (1000 / S)$$

ここで、

56.11 : 水酸化カリウムの式量

F : 0.2mol/L水酸化カリウム水溶液のファクター

V : 試料木粉と無処理木粉それぞれに中和に要した0.2mol/L水酸化カリウム水溶液の差 (mL)

S : 試料木粉の質量 (mg)

2.5 薬剤処理チップの赤外線（IR）スペクトルの測定

2.3で調製した試料木粉を拡散反射赤外フーリエ変換分光法（DRIFT）測定用ユニットのサンプルホルダー（日本分光(株)製、DR-81）に詰め、FT/IR-4700フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光(株)製、FT/IR-4700）にて測定した。測定スペクトルのカルボニル基に由来する1740 cm^{-1} のピークとメチレン基に由来する2900 cm^{-1} の吸光度比（1740 cm^{-1} /2900 cm^{-1} ）を算出した。

2.6 薬剤処理チップの熱流動性評価

2.6.1 フローテスターによる測定

熱流動性の評価には、細管式フローテスター（(株)島津製作所製、CFT-500D）を用いた。各チップに含水率30%となるよう蒸留水を添加し、16時間室温に放置した。このチップをマッチ棒状に割り、断面1 cm^2 のシリンダ内に入れ、80℃で5分間予熱した。その後、昇温速度2℃/min、荷重39.2MPaの条件下で熱圧し、熱圧時のピストンのストローク挙動を記録した。ダイは穴径1mm、厚さ1mmを用いた。比較として、無処理チップも同条件での調湿と

流動試験を行った。

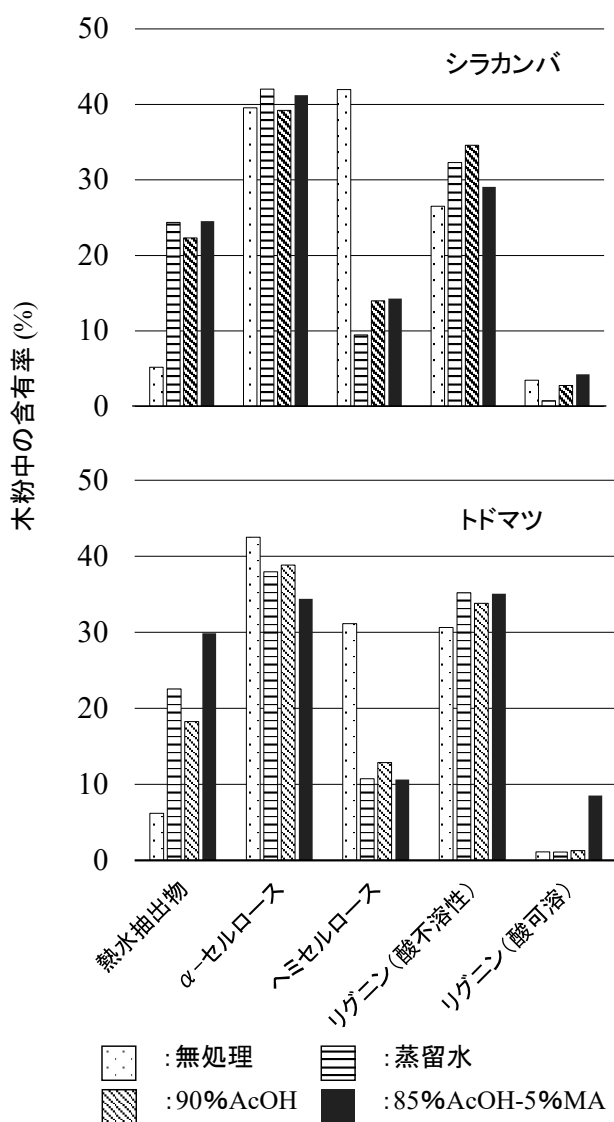
2.6.2 フローテスターからの吐出物の観察

フローテスターからの吐出物について、マイクロスコopおよびSEMによる観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 薬剤処理チップの成分組成

各薬剤処理チップの成分分析の結果を第1図に示す。シラカンバとトドマツの無処理材では前者のヘミセルロースの割合が大きいですが、シラカンバにはヘミセルロースを構成するキシランが多く含まれているためと考えられる。各処理については、両樹種とも熱水抽出物が増加し、これに対応するようにヘミセルロースの減少が見られ、減少幅はシラカンバの方が大きくなった。非晶性の多糖であるヘミセルロースは加熱や酸性条件下では加水分解が進行しや



第1図 各薬剤処理チップの成分組成

すいことが知られている⁸⁻¹⁰。またヘミセルロースに含まれるアセチル基が加水分解して酢酸となり、これが触媒となってさらに加水分解が進行することが報告されている^{9,10}。今回も加水分解によって単糖やオリゴ糖、あるいはフルフラールといった熱水抽出成分や揮発成分へ変化したと考えられる。シラカンバの場合、蒸留水だけの場合と有機酸を添加した場合で成分組成に差は見られなかった。一方、トドマツでは蒸留水と90%AcOHでは差は見られなかったが、85%AcOH-5%MAでは熱水抽出物と酸可溶性リグニンの増加が見られた。90%AcOHは酢酸蒸解において脱リグニン剤として作用するが^{11,12}、今回の分析では特徴的な変化は見られなかった。これらの結果から、今回の薬剤処理条件では、溶脱するなどの大きな影響を受けるのはヘミセルロースのみで、セルロースとリグニンについては少なくとも溶脱するほどの影響は受けていないと考えられる。

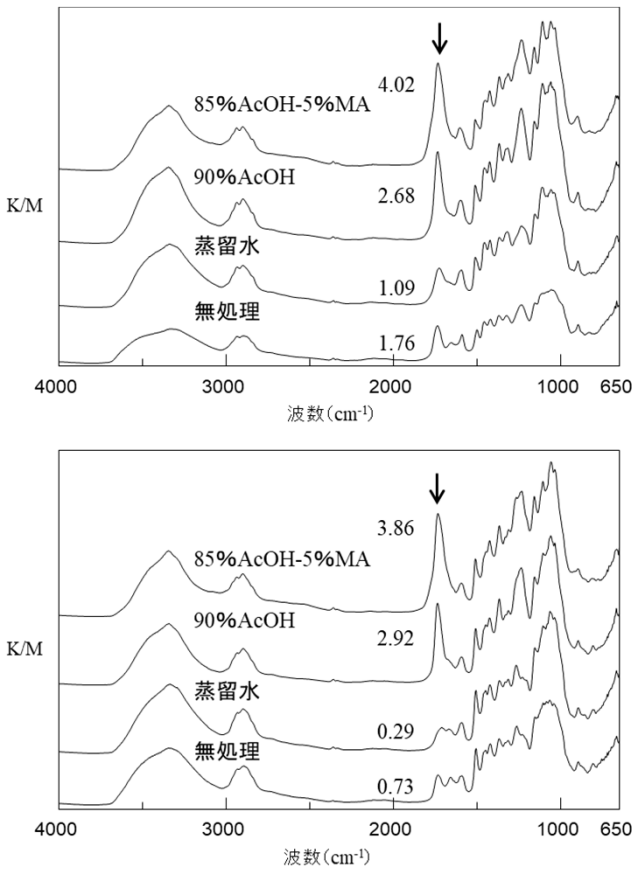
3.2 薬剤処理チップのケン化価とIRスペクトル

トドマツとシラカンバの各薬剤処理チップのケン化価を第1表、IRスペクトルを第2図に示す。

IRのカルボニル基由来のピークの吸光度は、どちらの樹種も蒸留水による処理では無処理材よりも低下し、有機酸による処理では上昇が見られた。蒸留水での処理時の低下は、蒸煮時に元々木材のヘミセルロースに含まれるアセチル基が加水分解し、酢酸として脱離したためと考えられる^{9,10}。今回、薬剤処理したチップは処理後60°Cで乾燥し、さらに木粉にしてから測定前に105°Cの乾燥を実施している。このことから、未反応の遊離の有機酸が残存している可能性は小さい。また、硫酸触媒下、80~90%の酢酸水溶液を用いたソルボリシスパルプ時にはセルロースやリグニンにアセチル基が導入されることが報告されている^{11,12}。今回の結果も同様に、高温下、高濃度の有機酸で処理することで、木材成分に有機酸がエステル結合した可能性が高いことを示している。

第1表 各薬剤処理チップのケン化価

樹種	有機酸	ケン化価
シラカンバ	蒸留水のみ	38.7
	90%AcOH	63.5
	85%AcOH-5%MA	56.6
トドマツ	蒸留水のみ	27.7
	90%AcOH	121.4
	85%AcOH-5%MA	137.9



第2図 薬剤処理チップのIRスペクトルと1740/2900cm⁻¹の吸光度比

樹種ごとのケン化価を見た場合、シラカンバよりもトドマツの値が高く、エステル基の導入がより進んだことが推察される。ただ、IRの吸光度では両樹種に大きな差は見られず、この点についてはさらに精査する必要がある。

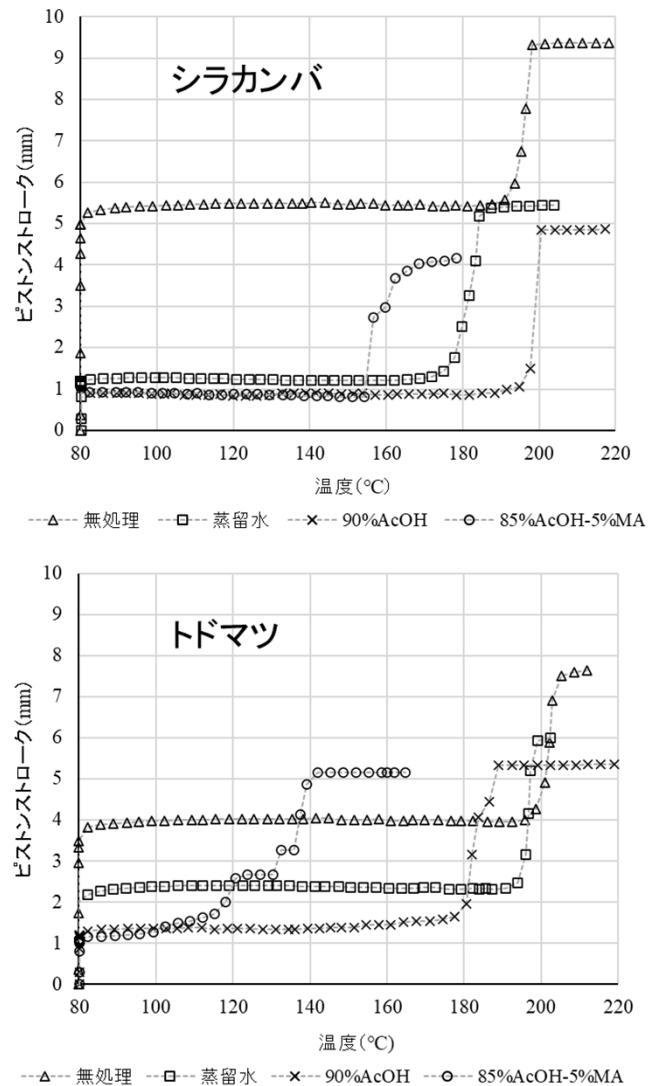
3.3 薬剤処理チップの熱流動性

トドマツとシラカンバの各薬剤処理チップをフローテスターで熱流動性を評価した際の温度-ストローク流動曲線を第3図に示す。

無処理チップの場合、シラカンバは190℃付近、トドマツは200℃付近からダイからの吐出を伴うピストンの一律な移動が生じた。

木材は200℃以上で熱分解が顕著になることが知られている¹³⁾。またリグニンやヘミセルロースは水分存在下ではそれぞれ70℃と20℃で熱軟化性を示すとされている¹⁴⁾。つまり無処理チップの場合、マトリクス成分の熱軟化に加えて熱分解による低分子化により熱流動性が向上し、これがピストンで圧縮されることでダイから吐出したと推察される。

蒸留水で蒸煮処理したチップの場合、流動開始温度は無処理チップよりもトドマツで約5℃、シラカ



第3図 各薬剤処理チップのフローテスターによる熱流動性評価

ンバで約15℃低下した。これは事前の蒸煮処理によって木材成分の加水分解が生じていた分、それが無処理チップとの差となって現れたものと考えられる。

90% AcOH処理チップの場合、トドマツでは150℃付近から緩やかにピストンが移動を始め、180℃付近から190℃にかけて吐出を伴いながら大きく移動した。この間、前2条件とは異なり、一律の移動ではなく所々詰まりながら移動した。一方、シラカンバでは蒸留水だけの蒸煮の場合とほとんど変化が見られなかった。

酢酸は、ソルボリシスパルプ化時にヘミセルロースの加水分解を促すと共に脱リグニン剤としても働く¹¹⁻¹⁵⁾。また前項では、木材成分へのエステル結合(アセチル基の導入)の可能性も観察された。すな

わち今回の場合、ヘミセルロースやリグニンの加溶解分解による低分子化によって細胞間の結合が緩むと共に、酢酸リグニン等の分解生成物が可塑剤として作用した結果、熱分解温度に到達する前に流動を開始したと推察される。所々で詰まるのは、可塑化が不十分な木材組織がダイを通過する際に抵抗として作用した可能性がある。このような蒸解時の脱リグニンは構成するリグニンの化学構造の違いから、広葉樹に比べて針葉樹の方が強い反応条件を必要とする。今回、シラカンバで処理効果が見られず、トドマツで効果が顕著となった理由は不明であるが、前項のケン化価でもトドマツの方が導入エステル量が多いことが示唆されていること、広葉樹でも密度が高い樹種では脱リグニンが困難となる場合があることが指摘されており¹⁶⁾、これらの影響を受けた可能性がある。

85%AcOH-5%MAで処理したチップの場合、両樹種とも流動開始温度の大幅な低下が見られた。特にトドマツでは100°C付近からすでにピストンの緩やかな移動が観察され、117°C付近から140°Cにかけて吐出を伴いながら大きく移動する様子が確認された。吐出物は細長いひも状に連続して吐出された。また90%AcOHと同様、ピストンは所々詰まりながら移動したが、その挙動はより大きくなった。

高橋らは、マレイン酸水溶液を添加して得たスギ辺材の蒸煮木粉の熱流動性が著しく向上することを報告しており、マレイン酸によるヘミセルロースの分解促進やマレイン酸の木材成分へのエステル結合の可能性について言及している⁷⁾。今回のトドマツの場合も同様の効果があったと考えられる。所々詰まる挙動が大きくなったのは、木チップ内の熱流動成分の流動開始温度が低下した分、前述した木材繊維組織のダイ通過時の抵抗が大きく現れたためではないかと推察される。シラカンバの場合、155°C付近から吐出を伴いながら急激にピストンが移動した。85%AcOH-5%MAの場合も前述の90%AcOHと同様に、トドマツよりもシラカンバの方が流動を開始する温度は高くなった。同様の傾向は高橋らの実験でも観察されており⁷⁾、有機酸による化学的な変化だけでなく針葉樹と広葉樹材での木材組織構造の違いも関係している可能性がある。なお、シラカンバの場合もピストン移動時に詰まる現象が見られたがトドマツより小さな挙動となった。これはシラカンバの繊維長がトドマツよりも短く、ダイ通過時の抵抗

が小さかったためではないかと考えられる。

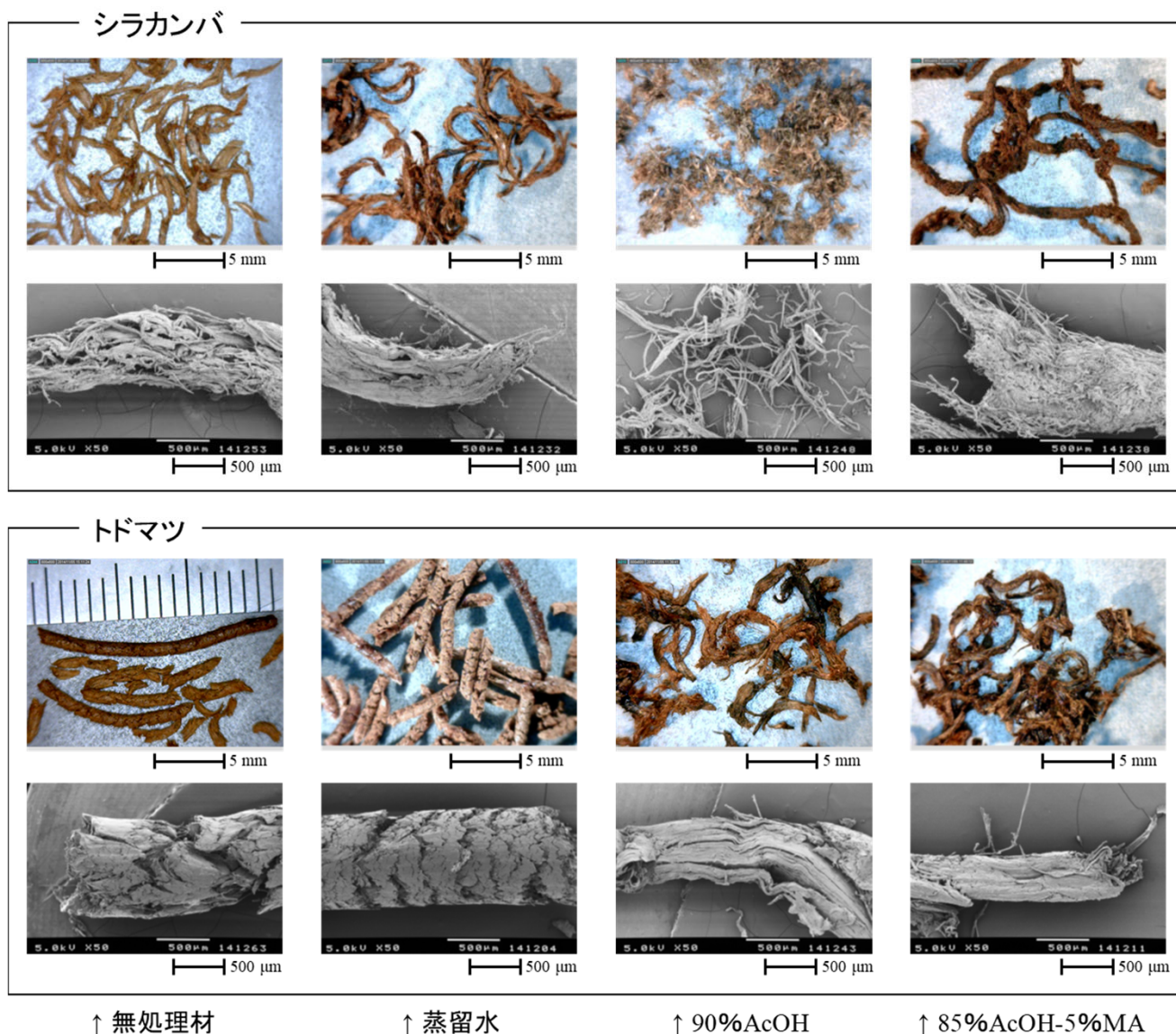
3.4 吐出物の形態観察

フローテスターによる熱流動性試験時の吐出物についてマイクロ스코プ及びSEMによる観察を行った結果を第4図に示す。トドマツの場合、いずれの吐出物もダイから直線状に連なって吐出された。無処理材と蒸留水のみでの処理の場合、吐出物に木材組織由来の繊維構造はほとんど観察されなかった。これは試験時の熱圧によって熱分解が進んだためと考えられる。90%AcOHや85%AcOH-5%MA処理の吐出物には木材繊維が長さ方向に配列する形跡が確認された。これは、熱分解以下の温度で流動したことで、ダイからの吐出時に繊維構造が一定方向に保持されたためと考えられる。一方、シラカンバの場合、全ての条件の吐出物に繊維構造が確認できたが、85%AcOH-5%MA以外は断続的に吹き出したような形態を示した。この理由として、シラカンバは85%AcOH-5%MA以外の処理では熱流動性がトドマツほど大きくなっておらず、加えて平均繊維長が短いため、ダイから押し出される際に加熱で生じた水蒸気や揮発性の熱分解生成物によって噴き出すように吐出したためと考えられる。

4. まとめ

木質バイオマスを原料に、木材の繊維構造を保持したままで熱流動性を高めることを目的に、木材チップに種々の有機酸を含浸してから蒸煮処理を行い、その効果を評価した。得られた結果を下記に示す。

- (1) 蒸煮によって、トドマツ、シラカンバの両樹種とも熱水抽出物量が増加する一方でヘミセルロースが減少した。加水分解によりヘミセルロースが低分子化し熱水可溶性へと変化したと考えられた。一方、セルロースとリグニンについては溶脱による減少は観察されなかった。
- (2) 薬剤処理チップのケン化価とIRスペクトルを測定した結果、使用した有機酸の一部は木材成分にエステル結合している可能性が示された。
- (3) 薬剤処理チップの熱流動性は、両樹種とも無処理<蒸留水<90%AcOH<85%AcOH-5%MAの順で高くなった。有機酸による熱流動性向上の効果はシラカンバよりもトドマツで顕著となり、トドマツでは117°C付近で流動の開始が確認された。
- (4) フローテスターからの吐出物の形態観察を行っ



第4図 フローテスターからの吐出物

た結果、トドマツの90%AcOHや5%AcOH-5%MA処理チップについては木材由来の繊維構造が確認され、木材の組織構造が残された状態で流動したことがわかった。シラカンバの場合、いずれの吐出物にも繊維構造が確認されたが、断続的に噴き出したような形状を呈した。これはシラカンバがトドマツに比べて流動性が低かったことと繊維長がトドマツに比べて短いことによるものと推察された。

5. 文献

- 1) 椿範立: 日本エネルギー学会機関誌 “えねるみくす”, 97, 203-208 (2018).
- 2) Kaylen, M. ; LVan, D.; Choi, Y.; Blase,:Bioresour Technol., 72, 19 (2000).
- 3) Funaoka, M.; Abe, I.:Tappi Journal, 72, 145 (1989).

- 4) 佐々木堯, 佐藤陽子, 小林登史夫, 貝沼圭二: 日本食品工業学会誌, Vol.27(6),270-274 (1980).
- 5) 白石信夫: ” ウッドケミカルの技術”, 飯塚堯介監修, シーエムシー出版, 227-256 (2007).
- 6) 山下修, 横地秀行, 三木恒久, 金山公三: 日本機械学会論文集A編, Vol.73, No.729, 583-588 (2007).
- 7) 高橋勤子, 山口知宏, 太田幸伸, 浅田文仁, 堀田好幸: 愛知県産業技術研究所研究報告, No.6, 68-69 (2007).
- 8) 栗林朋子, 小川悠, 松本雄二, 西山義春: 木材学会誌, Vol.65, No.4 212-217 (2019).
- 9) Rughani, J. ; Wasson, L. ; McGinnis, G. : J. Wood Chem. Technol., Vol.10(4) 515-530 (1990).
- 10) Tanahashi, M.; Takada, S.; Aoki, T.; Goto, T.; Higuti, T.; Hanai, S.: Wood research, Vol.69, 36-51 (1983).

- 11) 金子尚史, 佐野嘉拓, 笹谷宜志, 大谷諄 : 紙パ技協誌, Vol.45, No.12, 96-103 (1991).
- 12) 中村雅幸, 佐野嘉拓 : 日本木材学会北海道支部講演要旨集, Vol.21, 65-69 (1989).
- 13) 平井信之 : ”木材の物理” , 文永堂出版, 206-207 (1985).
- 14) 高村憲男 : 木材学会誌, Vol.14, 75-79 (1968).
- 15) Young, R.A; Davis, J.L.: Holzforshung, Vol.40, 99-108 (1986).
- 16) 佐野嘉拓, 笹谷宜志 : 木材学会誌, Vol.31, No.10 836-842 (1985).

ー利用部 バイオマスグループ

ー * 1 : 工業試験場 材料技術部 応用材料グループ

(原稿受理 : 2021.12.9)