

スギ樹皮の新規化学的利用法に関する基礎的研究

芦谷竜矢

2002

## 目次

第1章 緒言	1
第1節 研究の背景	1
第2節 本研究の目的	3
第2章 スギ樹皮成分分析	6
第1節 序	6
第2節 実験	8
2-1 抽出および成分分析方法	8
2-2 成分の単離	10
第3節 結果及び考察	11
3-1 単離成分	11
3-2 中性部及びフェノール部	13
3-3 酸性部	16
第4節 小括	21
第3章 樹皮液化反応	22
第1節 序	22
第2節 実験	23
2-1 樹皮液化	23
2-2 catechin, タンニンのグリコール・バイサルファイト処理	23
2-3 スベリンの反応	24
2-4 セルロースの液化	25



第3節 結果及び考察	26
3-1カテキンの反応	26
3-2 スベリン, セルロースの反応	33
第4節 小括	37
第4章 液化樹皮由来ポリウレタンフィルム調製	39
第1節 序	39
第2節 実験	41
2-1 スギ樹皮の液化と水酸基価測定	41
2-2 フィルム調製	42
2-3 物性試験	44
第3節 結果及び考察	46
3-1 強度試験	46
3-2動的粘弾性試験	53
3-3 熱分析結果	55
第4節 小括	57
第5章 燃焼合成法による樹皮由来炭化チタンの合成	58
第1節 序	58
第2節 実験	61
2-1 原料	61
2-2 SHS 反応	61
第3節 結果及び考察	64
3-1 燃焼波伝播速度	64

3-2 X線回折・SEM 観察	67
3-3 熱分析(TG-DTA)	74
3-4 木質原料を用いた炭化チタン合成反応	79
第4節 小括	82
第6章 樹皮由来炭化チタン-アルミナ複合材の合成	84
第1節 序	84
第2節 実験	86
2-1 SHS 反応	86
2-2 X線回折および SEM-EDS 分析	86
第3節 結果及び考察	87
3-1 燃焼波伝播速度	87
3-2 X線回折	90
3-3 SEM-EDS 分析	94
第4節 小括	96
第7章 総括	97
文献	102

## 第1章 緒言

### 第1節 研究の背景

木材は古くから、人類によって建築資材等へ利用され、我々の生活を支える重要な材料および資源である。特に、我が国に於いて、古くから、スギ、ヒノキ等の針葉樹は山林に大量に植林され、国土の発展のため、建設資材等に使用されてきた。しかしながら、それらの樹木を伐採、製材する過程において大量に排出される樹皮、端材等の廃棄物は、従来、燃焼処理による処分が一般的であったが、近年、世界的な環境問題の深刻化により、処分方法の改善が求められてきた。現在のところ、実際に行われている処分法として、端材、おが屑等の木部廃棄物はパルプ・チップとして利用する等の方法がとられている<sup>1, 2)</sup>。しかしながら、これらの方法では、木質廃棄物を付加価値の高い材料として利用することは難しく、林産業のさらなる発展のためには、より付加価値が高く、高度な利用法の開発が望まれるであろうと推察される。そのような面から、木質廃棄物を大量供給の可能な資源と位置づけ、石油・石炭等の化石資源由来のものに代わる機能性材料原料へ利用しようとする化学的利用法の開発に関する研究が行われるようになってきた。

たとえば、白石ら<sup>3, 4)</sup>によって提案されている木材の液化処理は、木質成分を、加溶媒分解等で低分子化する処理法である。その処理による生成物は、

各種プラスチック材料へ変換させることが可能であり、そのプラスチックは生分解性を有することが知られている。

また、岡部ら<sup>5)</sup>は、木材にフェノールを含浸させ、炭化処理を行うことで、ウッドセラミックスと呼ばれる機能材料を調製している。この材料は、機械的、電気的特性にすぐれ、ヒーター、電極材、各種センサー等への利用が提案されている。また Greil ら<sup>6)</sup>は、木材を炭化し、そこに金属を含浸させることで、多孔質の耐熱フィルター等へ利用できる金属炭化物が得られることを報告している。

一方、木部以外の廃棄物である樹皮については、燃料以外の利用として、現在のところ家畜飼育舎の敷藁代用品等へ利用した後、堆肥化し土壌改良材として利用する方法が採られている<sup>1, 7)</sup>が、木部のように機能性材料原料へ利用しようとする試みは、非常に少ないのが現状である。とくに、我が国では、上記のようにスギ等の針葉樹材が森林のほとんどを占めているため、スギ樹皮の利用法を開発することは、我が国の林産業の維持・発展のために非常に有意義である。

## 第2節 本研究の目的

以上述べたように、スギ樹皮に対する、化学的利用法については、未知の部分が多く、興味ある研究分野であると思われる。しかし、スギ材部がかなり詳細に分析されている<sup>8,9,10)</sup>のに対し、スギ樹皮に対する化学的な知見は現在のところ少なく、その成分の分析を行う必要があると思われる。また、近年、天然由来の香料等に対する需要も大きく、それらへ、材油を利用しようとする研究も盛んである。たとえば、著者ら<sup>11)</sup>は、ラワン材油の主成分である caryophyllene, humulene から、麦酒香料成分の合成を報告している。スギ樹皮の成分についても caryophyllene のような有用テルペノイド成分が含まれている可能性もあるため、本研究に於いて、抽出成分の利用が可能か否か明らかにできるであろう。

また、現在まで、樹皮の機能性材料への利用法として提案されているものとしては、以下の研究が挙げられる。Ge ら<sup>12)</sup>はモリシマアカシア樹皮がタンニン成分を多く含んでいることに着目し、その樹皮粉を PEG (polyethylene glycol) 中に分散・溶解させ、生分解性を有するポリウレタンフォームの調製が可能であることを報告している。さらに中島ら<sup>13)</sup>は、スギ樹皮粉に対しても同様の研究を行っているが、モリシマアカシア樹皮に比べて、スギ樹皮から調製したフォームは均質でなく物性面で劣る。よって、樹皮をプラスチック材料へ利用するためには、適当な前処理法を開発する必要があると思われ

た。そのため、著者ら<sup>14)</sup>は、パルプ蒸解法の一つとして知られるアルコール・バイサルファイト法をスギ樹皮の液化へ応用し、木材液化法として提案されていた液化法よりも高い可溶化率が得られることを見出した。しかしその反応における各成分の挙動や生成物についての知見については十分ではなく、ウレタン材料へ応用する際のイソシアネートとの反応性についても未知である。

一方、ウッドセラミック等のような無機材料の原料として樹皮部を利用しようとする研究についてはこれまでほとんど知られていない。炭化処理は炭素固定の方法としては非常に有効であり、しかも、処理工程が簡単であることから、木質廃棄物の優れた利用法であると思われる。よって無機材料分野へも樹皮の利用を拡大することは大変意義深いと考えられる。

そこで上記のような理由から、

- 1) スギ樹皮の成分の分析を行いその特徴を明らかにする。
- 2) 樹皮液化法として提案した PEG・バイサルファイト法について各成分の反応を調べ、生成物についての知見を得る。
- 3) 上記液化法で得られた可溶化物から機能性材料を調製し、その特性を検討する。
- 4) スギ樹皮を原料として、無機材料の合成が可能か検討するため、金属と樹皮との反応について基礎的知見を得る。

以上を目的として研究を行った。

このとき、スギ樹皮の外樹皮と内樹皮ではその構成成分が大きく違うことが予想されたので、成分分析、液化反応または無機材料合成時の反応の検討については、外樹皮、内樹皮を分離し、それぞれについて検討した。機能性高分子材料の調製と評価については、主に未分離の樹皮を用いてその特性について検討した。

## 第2章 スギ樹皮成分の分析

### 第1節 序

樹皮利用法の一つとして樹皮由来生分解性ポリウレタンフォーム（PUF）の調製が報告されている<sup>13)</sup>。その PUF は、ポリエチレングリコール等のポリオールに樹皮を溶解させ、その溶液とジイソシアネートとの反応によって調製される。その際、タンニン成分を多く含む広葉樹のアカシア樹皮はポリオールへ容易に溶解し、均質なフォームを与えたが、スギ樹皮については、ポリオールに対して難溶性のため、均質なフォームを得ることは難しかった。この要因については、両者のタンニンの化学構造、含有量、分子量（重合度）の違いなどが考えられるが、タンニン以外の樹皮の化学成分組成も、ポリオールへの溶解性に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

これまで、樹皮の含有成分については、鮫島らによる報告<sup>15-16)</sup>があり、プロシアニジン型のフラバノール類が内樹皮メタノール抽出物の主成分としてあげられている。そのほか、テルペノイド成分として、*xanthoperol*, *ferruginol* が示されている。しかし、フラバノール類が主成分となるのであれば、樹皮のポリオールへの溶解性は高いと期待されるが、実際は難溶性である。また、鮫島らの報告は、内樹皮のみの分析結果であり、実際の利用を目的とするならば外樹皮の成分についての知見も必要である。さらに、Yu ら<sup>17)</sup>は、スギ樹皮中の抗菌成分として、*ferruginol* と共に *isophyllodecene* を報告している。この Yu らの実験による成分の同定はガスクロマトグラフ-質量分析法（GC-MS）のみで行なわれているが、特にテルペノイド類には類似の MS パターンを持つものがあり、それのみでの同定は不確実と思われる。また、スギ材や葉の成分研究については、これまで



に多数の報告がなされており、最近、含有成分による品種の分類<sup>8,18)</sup>も試みられているが、その樹皮成分、特に外樹皮については未知の部分が多い。そこで、樹皮に含有される成分の詳細な分析を行い、材の成分と比較して、その特徴を明らかにし、樹皮の利用を計ることが望ましいと考えられる。このような理由から、樹皮の抽出成分についての基礎的知見を得るため、その成分についての詳細な分析を行い、材成分と比較し、特徴を検討した。

## 第2節 実験

### 2-1 抽出および成分分析方法

実験には熊本県林業研究指導所より供されたスギ樹皮を用い、外樹皮 (2.84kg) と内樹皮(1.83kg) に分離後、両者をヘキサン(18 L), メタノール(18 L)の順に各1週間浸漬し、抽出物を得た。各抽出物は Fig.2-1 に示すように処理した。

分析は中性成分(I及びV)についてはガスクロマトグラフィー(GC)で行い、TC-WAX シリカキャピラリーカラム(内径0.25mm) 15mを用い170°Cで3分保持後245°Cまで8°C/minで昇温した。キャリアーガスはN<sub>2</sub>, 線速度15m/sec。中性部はさらにシリカカラムクロマトグラフィー(CC)に供し、成分の分離を行った。GC-MSは同仕様のカラムでHeキャリアーを用い70eVで測定した。同定は長濱らの研究<sup>8-18)</sup>により分離、確認された化合物との保持時間、MSおよびNMRスペクトルを比較して行った。高速液体クロマトグラフィー(HPLC)は、ODS-C<sub>18</sub>カラム(長さ25cm, 内径2.0cm)を用いメタノールで展開した。酸性部のエーテル可溶成分(IV及びVII)はジアゾメタンで処理しメチルエステルとした後中性部と同様に処理した。また、外樹皮で特に多く存在した酸性部沈殿(VIII)については、アルカリ溶融、オゾン酸化により構造決定を試みた。

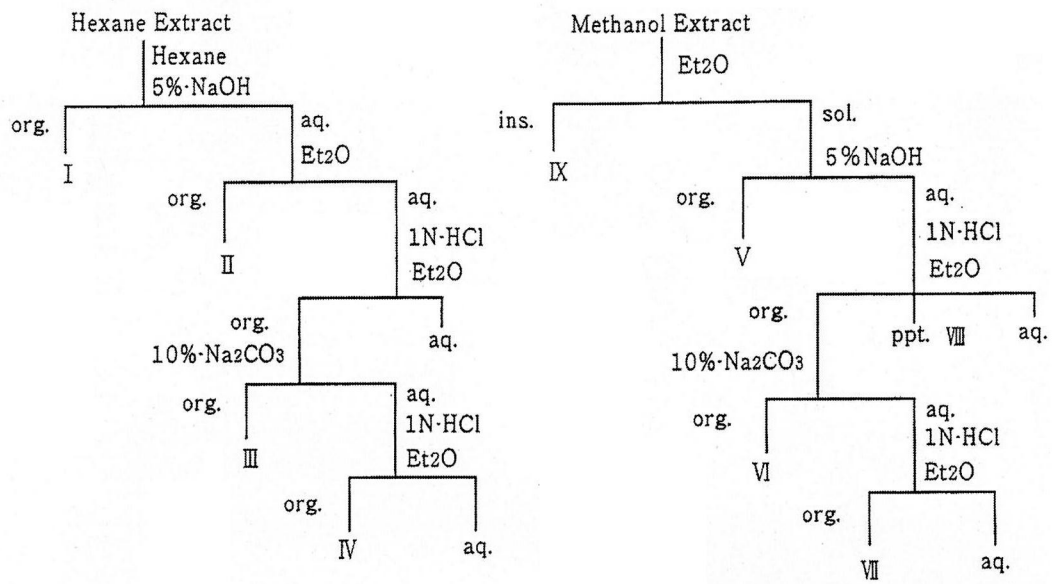


Fig. 2-1 Separation process of sugi bark extracts

## 2-2 成分の単離

12-methoxy-8,11,13-abietatriene-7 $\beta$ ,11-diol (**8**) : ヘキサン抽出物の中性部 (I) より, シリカ CC により, ヘキサン-エーテル 9:1 で流出したフラクションを HPLC に供し単離した。収量 61mg,  $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.93(3H, s), 0.95(3H, s), 1.22(3H, d,  $J=6.9\text{Hz}$ ), 1.25(3H, d,  $J=6.9\text{Hz}$ ), 1.13-1.29(3H, m), 1.34 (1H, s), 1.37(3H, s), 1.43-1.61(2H, m), 1.70-1.87(1H, m), 2.14(1H, dd,  $J=12.2, 6.6\text{Hz}$ ), 3.11-3.24(2H, m), 3.75(3H, s), 4.71(1H, dd,  $J=10.6, 6.6\text{Hz}$ ), 6.05(1H, s), 7.03(1H, s).  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.8MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  19.2( $\text{CH}_3$ ), 19.6( $\text{CH}_3$ ), 22.0( $\text{CH}_3$ ), 23.7( $\text{CH}_3 \times 2$ ), 26.6( $\text{CH}$ ), 30.1( $\text{CH}_2$ ), 33.4( $\text{CH}_3$ ), 33.6(C), 36.2( $\text{CH}_2$ ), 40.1(C), 41.3( $\text{CH}_2$ ), 50.1( $\text{CH}$ ), 61.8( $\text{CH}_3$ ), 72.0( $\text{CH}$ ), 115.6( $\text{CH}$ ), 133.0(C), 136.6(C), 138.5(C), 143.7(C), 146.3(C). **6** の  $\text{NaBH}_4$  による還元生成物と NMR スペクトルが一致し, 柳川ら<sup>19)</sup> によって先に単離されている 12-methoxy-8,11,13-abietatriene-7 $\beta$ ,11-diol(**8**)と判明した。

## 2-3 酸性部沈殿のアルカリ溶融, オゾン酸化

外樹皮のメタノール抽出にて得られた酸性部沈殿 (**VIII**) 5.00 g を, 加熱溶融した水酸化カリウム 40 g に加え, 10 分間反応させた後, 水を加え, 塩酸で酸性とした後エーテル, 酢酸エチルの順で抽出した。またオゾン酸化は, 1g の **VIII** をメタノール約 20ml に溶解し, ドライアイス-メタノール浴中にてオゾンを通した後, アルゴンにより過剰のオゾン除去し,  $-60^\circ\text{C}$  に保ったまま, ジメチルスルフィドを大過剰加え,  $-10^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 室温で各々 1 時間攪拌した後, 減圧で濃縮し, エーテルを用いて抽出した。それぞれのエーテルおよび酢酸エチル抽出物はジアゾメタン処理した後, クーゲルロール蒸留を行い, 留分を GC-MS に供し, 標品との保持時間及び MS の比較によって生成物を同定した。

### 第3節 結果及び考察

抽出物の収量を Table 2-1 に示し、今回の研究により見いだされた中性部(I, II, V)及びフェノール部(III, VI)成分の構造を Fig. 2-2 に示す。

Table 2-1. Yields of bark extract fractions.

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Inner bark	(g)	13.7	5.00	0.285	0.256	3.07	0.267	1.75	4.03	0
	(%)	1.33	0.48	0.03	0.02	0.30	0.03	0.17	0.39	0
Outer bark	(g)	13.0	0.33	0.137	0.219	4.98	1.23	3.12	9.92	46.5
	(%)	0.47	0.01	0.004	0.007	0.18	0.04	0.11	0.36	1.68

#### 3-1 単離成分

外樹皮ヘキサン抽出中性部 (I) より単離された 12-methoxy-8,11,13-abietatriene-7 $\beta$ ,11-diol (8)は既に柳川ら<sup>19)</sup>によってネズミサシ材油中から見出されているがスギからの単離は初めてである。

また 7 の直鎖脂肪酸エステルが見いだされた。これを KOH 水溶液で加水分解したところ中性部より 7 を確認し、酸性部をジアゾメタン処理し、GC-MS で分析したところ methyl palmitate と methyl linolate を確認した。よってこのエステルは 9 及び 10 であると考えられる。

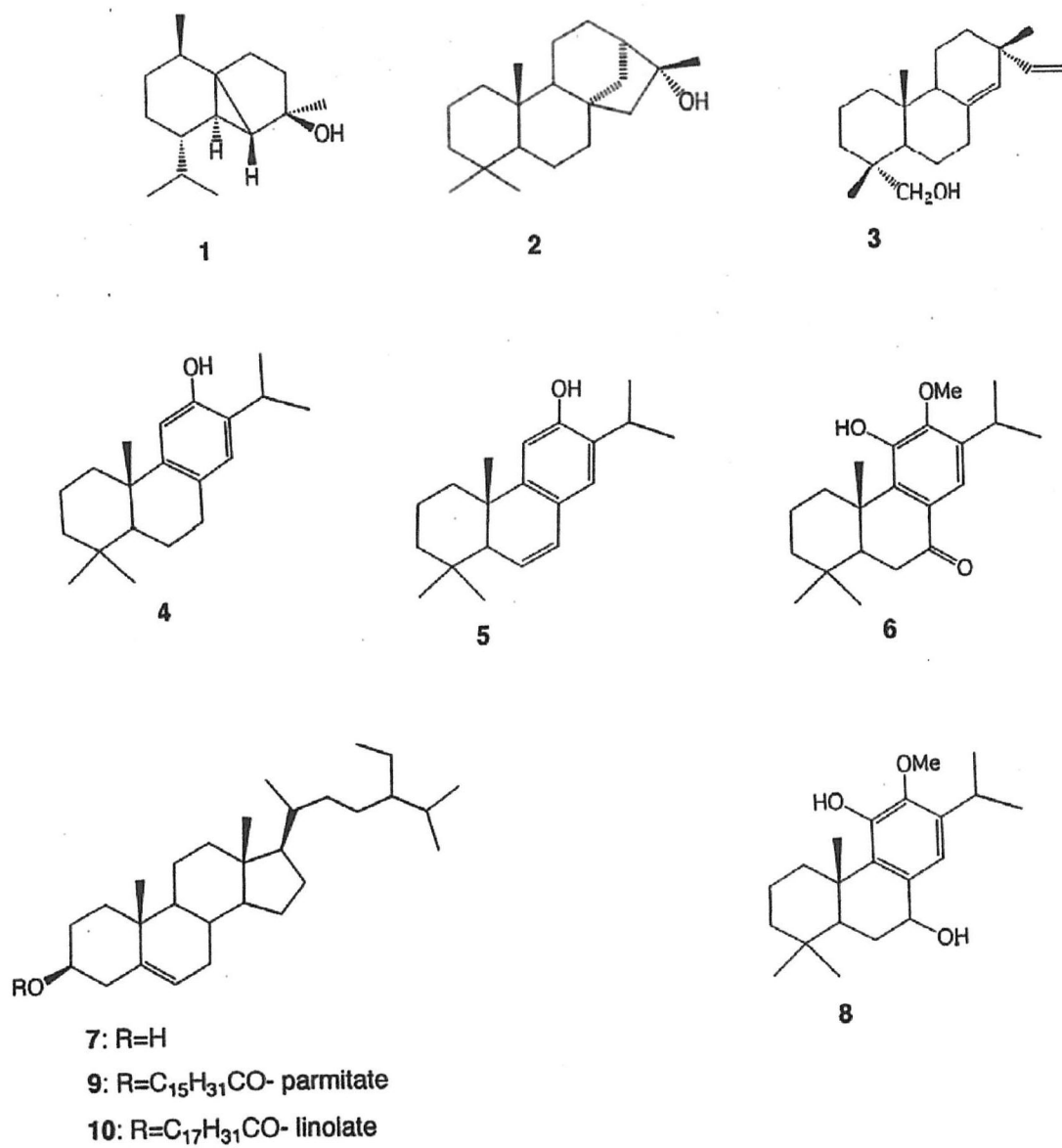


Fig. 2-2 Structure of neutral and phenolic components of sugi bark

### 3-2 中性部及びフェノール部

ヘキサン，メタノール抽出物中性部の GC 分析結果を Fig. 2-3 及び Fig. 2-4 にそれぞれ示す。Fig. 2-3 には既報に示した方法で抽出処理して分析したスギ（熊本県児湯）心材抽出物の分析結果<sup>20)</sup>も示しているが，樹皮は心材と比べ高沸点部に特徴的な成分を有する。またヘキサン抽出中性部成分について GC ピーク面積から算出した含有量を Table 2-2 に示す。

Table 2-2. Contents of neutral components /GC%.

Compound	Outer bark	Inner bark	Sugi Wood
<b>1</b>	0.6	3.9	5.7
<b>2</b>	8.9	5.4	5.0
<b>3</b>	1.5	1.7	27.3
<b>4</b>	19.5	37.7	14.7
<b>5</b>	30.3	22.8	6.2
<b>6</b>	10.0	8.6	0.3

外樹皮抽出物のうち最も多い成分は 6,7-dehydroferruginol (**5**)であり，内樹皮では **4** の量が **5** より多くなっている。また，材には微量成分として存在し，スギ樹脂の成分として知られている<sup>21)</sup> cryptojaponol (**6**)が多く含まれることが明らかとなった。この物質のように，樹皮抽出物，特に外樹皮抽出物には ferruginol (**4**)からの誘導体が多くの種類存在すると考えられる。また，常に外環境にさらされている外樹皮中の成分は，自動酸化等により変質が生じていると考えられ，このような成分が抗菌性等の機能を発現する可能性も考えられる。

また， $\beta$ -sitosterol (**7**)の存在が確認された。さらに，心材抽出物の主成分である

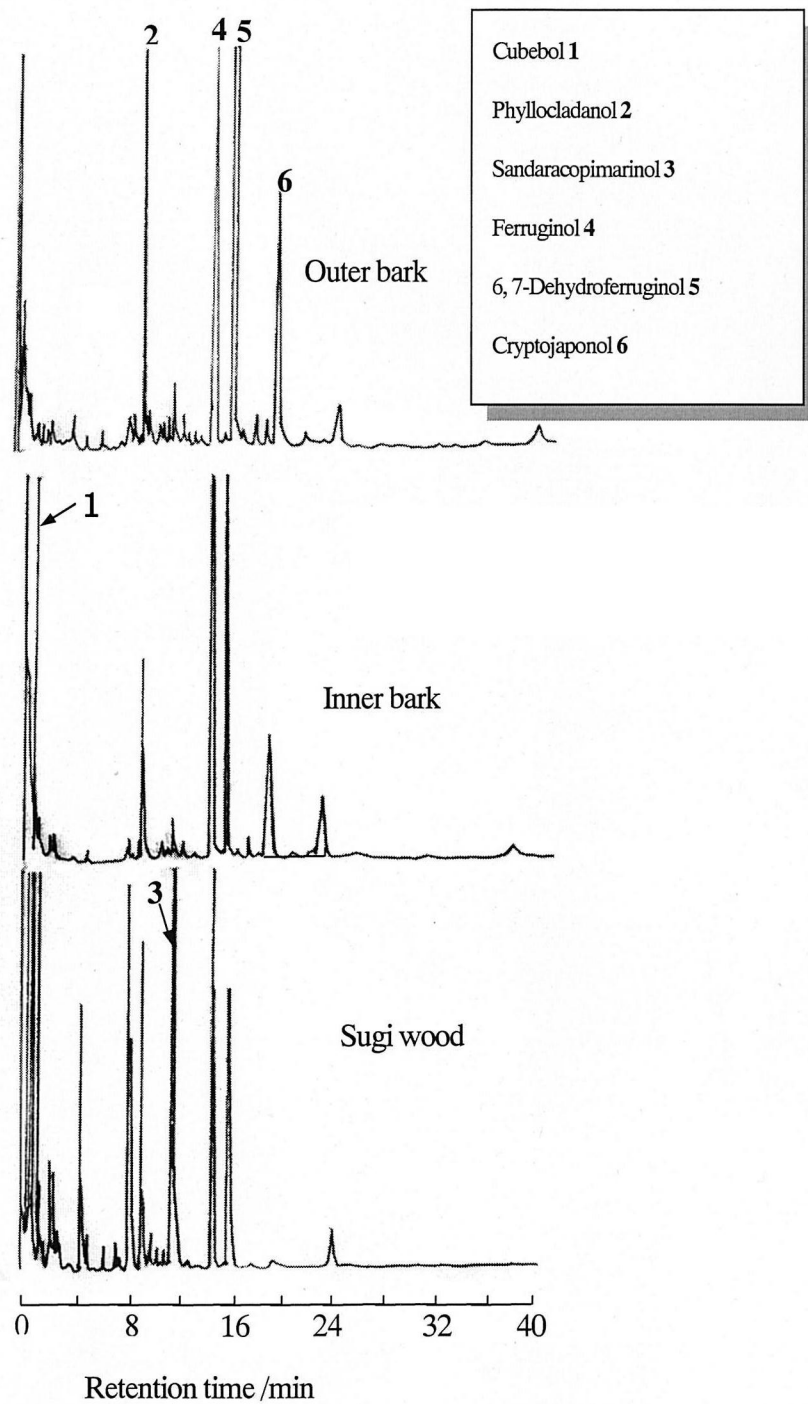


Fig. 2-3. Gas chromatogram of neutral components in hexane extracts of barks and acetone extract of wood.



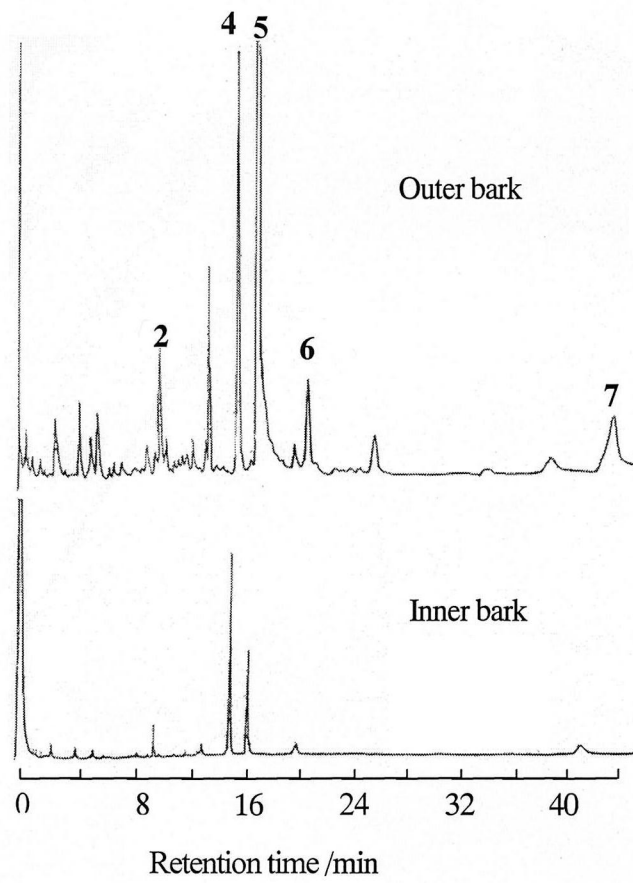


Fig. 2-4. Gas chromatogram of neutral components in methanol extracts of sugi barks.

Sandaracopimarinol (3)は樹皮にはあまり含まれておらず、樹皮にはアビエタトリエン型以外のジテルペンアルコールとして phyllocladanol (2)が他のジテルペンアルコールに比べて多く含まれている。セスキテルペンについては、心材では多くの種類が存在するのに対し、樹皮にはあまり含まれておらず内樹皮に cubebol (1)が他に比べ多く含まれていることが示された。

また、今回の実験では、これまでスギ樹皮のテルペン主成分として報告されている<sup>15)</sup> xanthoperol および、Yu ら<sup>17)</sup> によって報告されている isophyllodecene は確認されなかった。

### 2-3-3 酸性部

ヘキサン抽出酸性部 (IV) のジアゾメタン処理後の GC 分析の結果見いだされた成分を Fig. 2-5 に示す。

材部の酸性部は既報<sup>18)</sup> に報告されているように, sandaracopimaric acid (11) が主成分となるが, 樹皮では isopimaric acid (12) が 11 より多く存在することが明らかとなった (11: GC18.5%, 12: GC41.9%)。これは, スギ葉の酸性部の傾向と一致するため興味深い。このほか, 各酸性部からは無色結晶の析出が確認され, その融点(289.5-291°C, lit. 289-290°C), IR の既報文献<sup>22)</sup> との比較により sugiol (13)の結晶であることが示された。

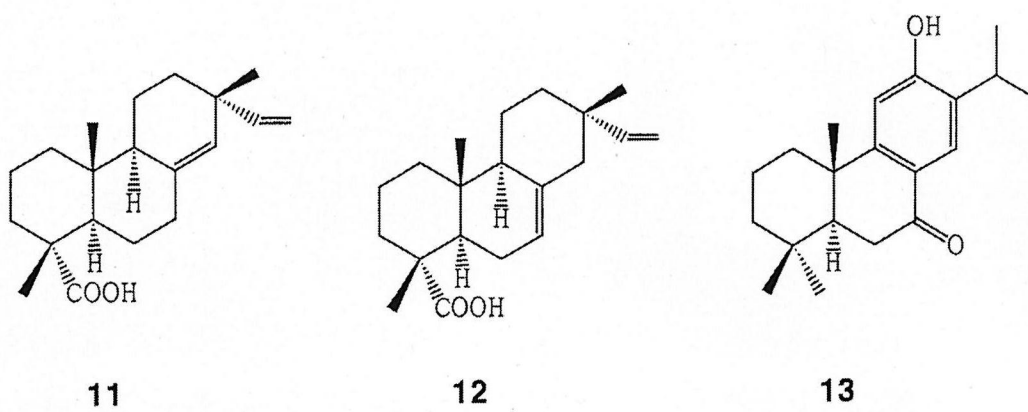


Fig. 2-5 Components of acidic fractions of sugi bark extracts

### 3-4 酸性沈殿

酸性部の抽出物中で最も多量であったものは、酸性沈殿 (VIII) であった。また、IX と VIII の IR スペクトルが一致したことから、この物質は特に外樹皮のメタノール抽出物中の主要成分である。よってこの物質の構造解析を試みた。この物質のスペクトルデータ等の物性および、アルカリ溶融、オゾン酸化の結果を Table 2-3 に示す。IR スペクトルからカルボキシル基の存在が示唆され、酸性部に存在すること及び NMR スペクトルで直鎖メチレンプロトンと思われる幅広いシングレットピークが観測されたことより直鎖アルキル基を含む高分子量のカルボン酸と考えられた。また、アルカリ溶融生成物のメチル化物中に 4-メトキシ安息香酸メチル、3, 4-ジメトキシ安息香酸メチルを確認し、オゾン酸化生成物のメチル化物として、安息香酸メチル、4-メトキシ安息香酸メチルおよびシュウ酸を確認したことから、このポリマーはフェニル基を有していると推察される。

Table 2-3 Physical and chemical properties of acidic precipitate (VIII).

Solubility (+) soluble (-) insoluble	5%-NaCO <sub>3</sub> aq. (+), 5%-NaOH aq. (+), MeOH (+), Acetone (+) Et <sub>2</sub> O (-), Water (-), 1N-HCl (-)		
Spectra	<sup>1</sup> H-NMR: δ 1.28 (bs), 3.75 (bs), 6.78 (bs)		
	IR ν <sub>Max</sub> <sup>KBr</sup> cm <sup>-1</sup> : 3384, 2932, 1613, 1518, 1452, 1265, 756, 598		
Alkali fusion products <sup>a)</sup>	3,4-dimethoxy-benzoic acid methyl ester 4-methoxy-benzoic acid methyl ester	methyl stearate methyl linolenate	methyl linolate
Ozonolysis products <sup>a)</sup>	benzoic acid methyl ester 4-methoxy-benzoic acid methyl ester	dimethyl oxalate	

a) detected by GC-MS after methylation.

よって以上の結果から、この物質は、コルク層の成分であるスベリンであると考えられる。最近、Kofujita ら<sup>23)</sup>によって針葉樹樹皮の主成分の特徴が報告された。それによると、針葉樹樹皮は 1%-NaOH 抽出物含量が多く、それをスベリンとフェノール酸であろうと報告している。また、十河ら<sup>24)</sup>によってスギ外樹皮で 26.7%、アカシヤ外樹皮で 11.8%とスベリンの合計量の大約が推定されている。しかしながら、そのスベリンの構造については未知であった。よって本研究がスギ内外樹皮のテルペノイド成分の相違およびスギ樹皮スベリンの構造解析についての最初の報告であろうと思われる。樹皮のポリオールへの溶解性は、外樹皮の方が内樹皮よりも低く<sup>14)</sup>、また、コルク層は内樹皮よりも外樹皮で発達している。この結果も外樹皮に多くスベリン成分が含有されている結果と一致する。よってこのスベリンが、スギ樹皮のポリオールへの溶解性を低下させて

いる要因の一つとと予想される。

#### 第4節 小括

スギ樹皮の利用法を開発するための基礎的知見を得るために、スギ樹皮の抽出成分について分析を行った。スギ樹皮を内樹皮と外樹皮に分離し、両者をヘキサン、メタノールによって順に抽出し、抽出成分の分析及び、材抽出成分との比較を行った。樹皮抽出物には、材抽出物中の主成分である sandaracopimarinol はあまり含まれておらず、中性部に、phyllocradanol, 6,7-dehydroferruginol, ferruginol, cryptojaponol が多く含まれていることを明かにした。また、外樹皮メタノール抽出物で最も大量に得られた酸性部沈殿について、オゾン酸化、アルカリ溶融を行った結果、これは、長鎖脂肪酸とフェノール水酸基とのエステル結合及びカルボキシル基を含む高分子のスベリンと推定された。鮫島らはメタノール抽出によってタンニン成分が得られるとしているが、今回の分析結果からはテルペノイド成分が多く抽出され、また外樹皮ではスベリン成分が多く抽出された。

今回検出された成分のうち ferruginol については抗菌性等の報告があるが、hinokitiol のように実際に市販されているような天然由来の抗菌剤に比べると、抗菌性は大変低く<sup>25)</sup>、それのみでの利用は難しいと考えられる。よって、スギ樹皮の利用を図る場合は、成分単体のみの利用法を検討するより、液化を経てのプラスチック原料または無機材料原料等へ、成分単体によらない全体利用をめざすことが望ましいと考えられる。

### 第3章 樹皮液化反応

#### 第1節 序

木質系材料由来高分子を作製するに当たり、液化反応は、接着剤や各種高分子材料を調製する上で有効な処理であることが知られている。これまで、木材の液化法については、処理法、反応機構、生成物についての知見も蓄積されている<sup>26, 28)</sup>が、林産廃棄物として大量に排出される樹皮の液化法についてはこれまで有効なものは見いだされていなかった。そこで著者らは、バイサルファイト法<sup>29)</sup>による樹皮液化反応を検討し、比較的高い溶媒可溶化率を得ることができることを報告した<sup>14)</sup>。しかし、その可溶化物中の成分及び反応機構等の検討は十分ではない。よって、実際の成分の構造について詳細に検討する必要性が生じた。特にスギ樹皮中には、ポリフェノール成分やスベリン<sup>30)</sup>が多く含まれているため、それら成分の反応を検討する事で、スギ樹皮液化物の特性が明らかにできると考えられる。そこで、ポリフェノールのモデルとして catechin, 2章で得られたスベリンおよび市販のセルロースのバイサルファイト液化条件下での反応について検討し、樹皮の液化物との比較を行った。



## 第2節 実験

### 2-1. 樹皮液化

九州大学福岡演習林産スギ外樹皮または内樹皮粉(80 mesh pass) 2g, 3.3%-NaHSO<sub>3</sub> 6ml, ethylene glycol 6 ml を耐圧ミニオートクレーブ内にいれ, ガスクロマトグラフのオープン中で, 昇温速度 11°C/min, 250°Cで 5, 15, 30 分間保持して反応を行った。所定時間保持した後, オートクレーブを取り出し, 氷浴で急冷し反応を停止させた。反応後の液化混合物に 80%ジオキサン水溶液を加え, ガラス繊維ろ紙(Advantec GA100)を用いて吸引ろ過を行い, 残渣を除き溶媒可溶化率を算出した。また, 30 分処理の液化混合物については, 80%ジオキサン水溶液でろ過し, 残渣を除き, 濾液を濃縮後, 酢酸エチルと水で生成物を抽出した。

酢酸エチル可溶部については, GC-MS により分析を行った。

### 2-2 catechin 及びタンニンのグリコール・バイサルファイト処理

原料 catechin (0.5 hydrate) 0.516g または quebracho タンニン 1g, ethylene glycol 3ml, 3.3%-NaHSO<sub>3</sub> aq. 3ml

方法 ミニオートクレーブ中に上記原料をいれ, ガスクロマトグラフのオープン中で, 昇温速度 11°C/min, 250°Cで, 5 分または 30 分間保持して反応を行

った。また昇温段階で反応が生起しているか確認するため、250℃に到達直後に急冷したものについても実験を行った。反応後急冷し、生成物を酢酸エチル、水の順に抽出し、溶媒不溶分を濾過した後、溶媒可溶部を合わせ、酢酸エチル層と水可溶部に分液した。さらに水層を塩酸酸性とした後、酢酸エチルで抽出し、酸性酢酸エチル可溶部を得た。各酢酸エチル層は濃縮し、中性部はアセチル化した後、酸性酢酸エチル可溶部については、diazomethaneでメチル化後GC-MS分析を行った。また、カラムクロマトグラフィーによる成分の単離も試みた。溶媒不溶分は風乾し、IR分析を行った。

### 2-3 スベリンの反応

原料 第2章で得たスギ外樹皮 suberin 1.00g, ethylene glycol 3ml, 3.3%-NaHSO<sub>3</sub> aq. 3ml

方法 ミニオートクレーブ中に上記原料をいれ、250℃で5, 15, 30分間反応を行った。反応後急冷し、液化混合物に80%ジオキサン水溶液を加え、ガラス繊維ろ紙を用いて吸引ろ過を行った。ろ液を濃縮後、ジオキサンを加えて再度ろ過し、可溶分はGPCカラムを用いて分子量分布を測定した。このとき、ポリスチレン標品を分子量マーカーとして用いた。

このときのGPC分析条件は以下のとおり。

カラム:Tosoh TSKgel HHR2500

流出溶媒: Dioxane

検出：UV 254nm

#### 2-4 セルロースの液化

カラム用セルロース（フナコシセル）， 1.00g, ethylene glycol 3ml, 3.3%-NaHSO<sub>3</sub> aq. 3ml を 35ml ミニオートクレーブ中にいれ， 2-1 と同様に， 反応させた後急冷し， 80% ジオキサン水溶液を用いて吸引ろ過を行い， 残渣を 105℃ で 1 昼夜乾燥後， 秤量し， 可溶化率を算出した。

### 第3節 結果および考察

#### 3-1 Catechin の反応

反応混合物の入ったオートクレーブを室温から 250℃まで 11℃/min で昇温し、250℃ 到達直後に急冷した処理では、GC 分析から catechin のみが検出され、昇温段階での反応は起こっていないことが示された。Fig. 3-1a, b に catechin の 5 分と 30 分間のグリコール・バイサルファイト処理による生成物の酢酸エチル可溶部 GC-MS 分析結果を示し、Fig. 3-1c に quebracho タンニン、3-2a, b にスギ内樹皮、外樹皮のグリコール・バイサルファイト処理生成物の酢酸エチル可溶部 GC-MS 分析結果を示す。すべての反応系に共通して catechol の生成が確認されたため、樹皮中の縮合型タンニンの少なくとも一部は 250℃の液化処理では catechol まで分解すること示された。また、タンニンの A 環由来成分として、catechin の 5 分間の処理では、phloroglucinol が単離により確認され、quebracho タンニンの 30 分間の処理では resorcinol が GC (Fig. 3-1c) ならびに標品との比較により確認された。また、Fig. 3-3 の a, b の catechin の酸性酢酸エチル可溶部のクロマトグラムから 5 分間処理の時のみ 3,4-dihydroxybenzoic acid および 3,4-dihydroxyphenylacetic acid\*が確認された。

(\*3,4-dihydroxyphenylacetic acid 標品のジアゾメタンによるメチル化を行った結果、(3,4-dimethoxy-phenyl)-acetic acid methyl ester の生成は確認されず、(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-acetic acid methyl ester のみが

メチル化物として確認された。)

また、250℃、30 分間処理後の生成物のメチル化した酸性酢酸エチル可溶部 (351 mg) から M/Z=306 の分子イオンピークを有する成分 X (132mg) を単離した。

単離された、生成物 X の NMR および IR データは以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.72(3H, s), 1.67-1.76(1H, m), 1.81-1.89(1H, m), 1.91-1.94(1H, m), 2.22-2.31(1H, m), 2.56-2.65(1H, m), 2.87-2.96(1H, m), 2.90 (1H, s), 3.71(3H, s), 3.84(3H, s), 3.86(3H, s), 4.50 (1H, dd,  $J=8.2, 2.0\text{Hz}$ ), 6.61 (1H, s), 6.63 (1H, s).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  22.5( $\text{CH}_3$ ), 29.8( $\text{CH}_2$ ), 41.1( $\text{CH}_2$ ), 42.3( $\text{CH}_2$ ), 42.6( $\text{CH}$ ), 51.6( $\text{CH}_3$ ), 55.9( $\text{CH}_3$ ), 56.0( $\text{CH}_3$ ), 77.3( $\text{CH}$ ), 80.5(C), 106.0( $\text{CH}$ ), 111.7( $\text{CH}$ ), 126.7(C), 135.3(C), 147.4(C), 147.8(C), 173.1(C).

IR  $\nu$  KBr  $\text{cm}^{-1}$ : 2975 (C-H), 1738 (C=O), 1516 (Aromatic ring), 1258 (C-O) .

上記のデータおよび HMBC の結果から、この化合物は Fig. 3-4 の平面構造を有すると考えられた。この物質の生成機構を知るため ethylene glycol を diethylene glycol に代えて反応を行なった。その結果、生成物の酢酸エチル可溶部に、この物質が認められた。よってこの化合物は溶媒に関係なく生成し

ていることから, catechin 分子の変換によって生成したものであると考えられる。

また, Table 3-1 に示すように catechol の生成量が微量であり, 酢酸エチル, 水に不溶な沈殿の生成量が, 反応時間が長くなると増加していることから, catechol や生成物 X の生成反応は優勢な反応ではなく, 重合反応が主として進行すると考えられる。catechin および quebracho タンニンから生成した酢酸エチル, 水に不溶な沈殿は,  $3300\text{cm}^{-1}$  (s, O-H),  $1605\text{cm}^{-1}$  (s, Aryl-ring) に IR 吸収バンドを有する, 同一の吸収パターンを示した。Fig. 1 の結果と併せて考察すると, この沈殿はカテコール等の低分子フェノールが重合した生成物と思われ, 樹皮の液化反応において, タンニン成分は一旦分解した後, その分解生成物が再度重合し, 新たな高分子を生成することが示唆された。上記の結果より Fig. 3-5 のような酸化と還元を含む反応が進行していることが示唆された。

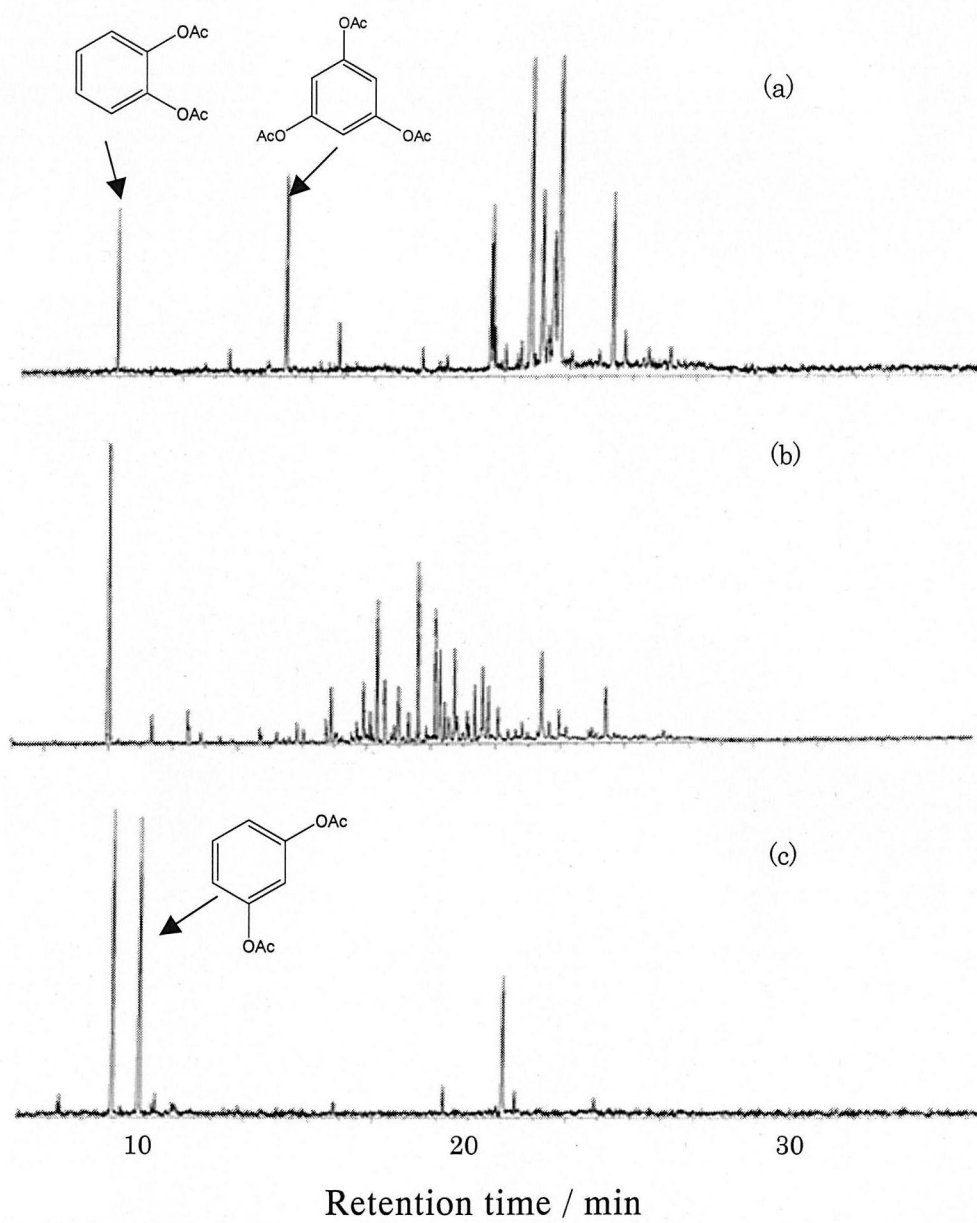


Fig. 3-1 Gas chromatograms of liquefaction products from catechin for 5 min (a), catechin for 30min (b), and quebracho tannin for 30min (c).

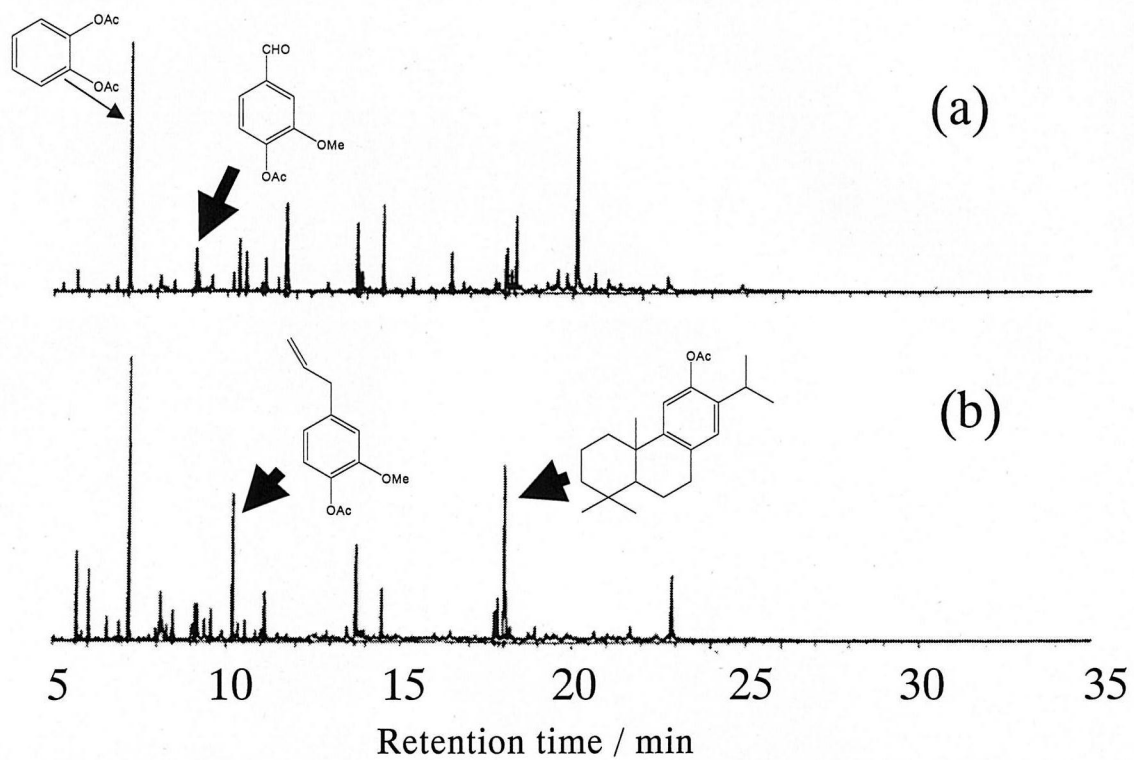


Fig. 3-2 Gas chromatograms of liquefaction products from sugi outer bark (a) and inner bark

(b).



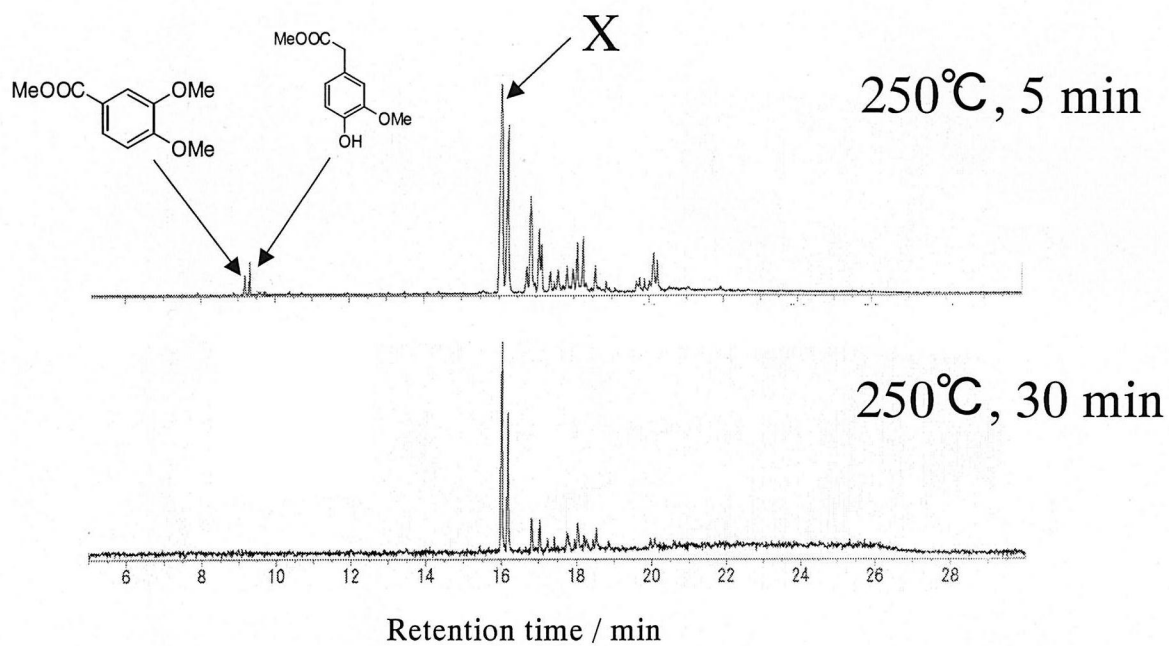


Fig. 3-3 Gas chromatogram of acidic extract of liquefaction products from catechin.

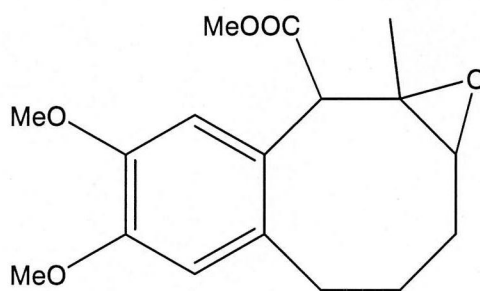


Fig. 3-4 Structure of component X.

Table 3-1 Yield of AcOEt soluble parts and a precipitate in products from reaction of catechin (0.516g) with EG and NaHSO<sub>3</sub>

Time /min	Neutral (mg)	Acidic (mg)	Precipitate (mg)	Catechol (mol%)
5	359	77.1	67.4	1.56
30	280	179	175	1.64
30 (without NaHSO <sub>3</sub> )	534	20.4	trace	-

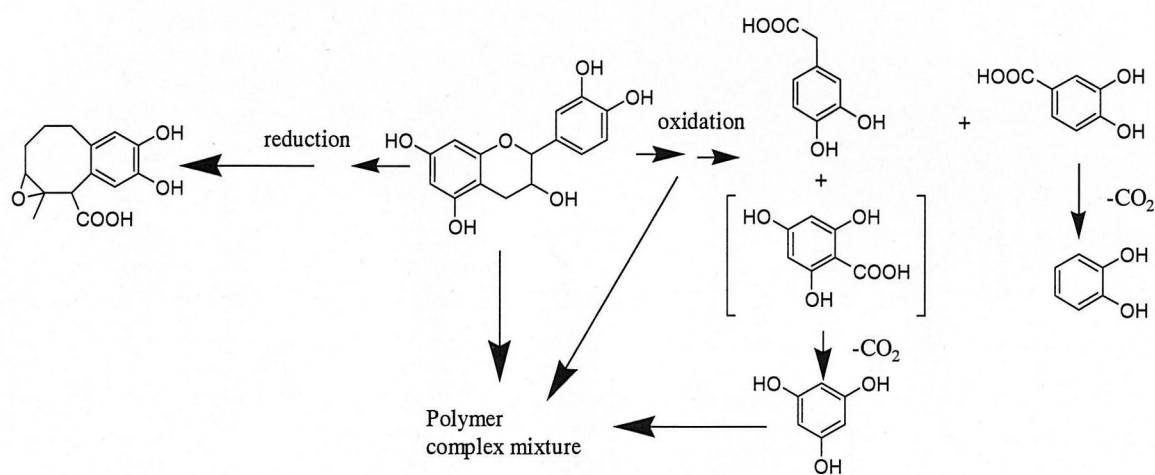


Fig. 3-5 Reaction of catechin in glycol-bisulfite liquefaction

### 3-2 スベリン, セルロースの反応

Fig. 3-6 にエチレングリコール・バイサルファイト法におけるスベリンの反応生成物ジオキサン可溶部の GPC 分析結果を示し, Fig. 3-7 にジオキサン不溶部の収率の反応時間に対する変化を示す。Fig. 3-6 では, 反応の初期段階(5-15 分)でスベリン成分は低分子化する事が示されたが, Fig. 3-7 ではジオキサン不溶部の収率が反応時間とともに増加しており, 重合反応が進行していることが示唆された。

Fig. 3-8 にスギ樹皮およびセルロースの溶媒可溶化率の時間変化を示す。外樹皮において可溶化率は 15 分から 30 分にかけて減少しているため, この間に可溶化成分の再縮合が生じていることが示唆された。また, 5 分間の処理では内樹皮の方が外樹皮よりも可溶化率が低い。セルロースは 5 分と 30 分でそれぞれ可溶化率は 0%, 29.7%であった。よって, 液化反応は, 初期段階でリグニン, タンニン, スベリン等の非炭水化物系の成分が分解し, その後セルロース成分が分解するということが示唆された。

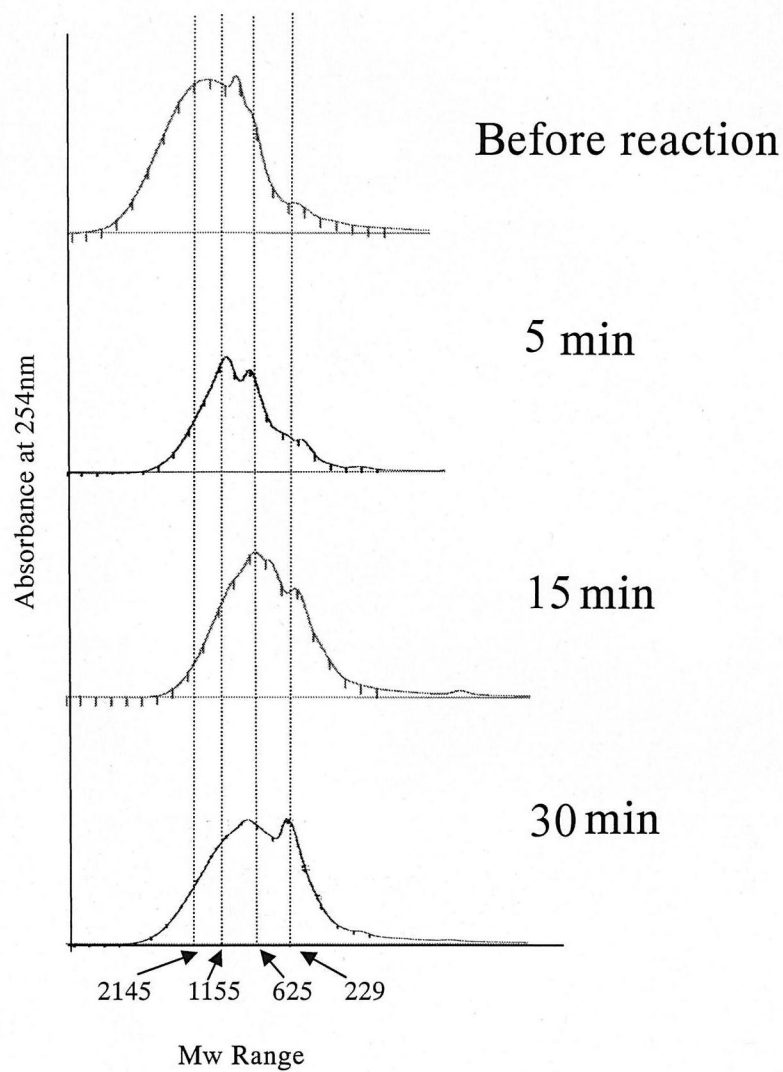


Fig. 3-6 GPC chromatograms of products from reaction of suberin with EG and sodium bisulfite.

Calibration of molecular weight: commercial polystyrene (Tosoh Co.)

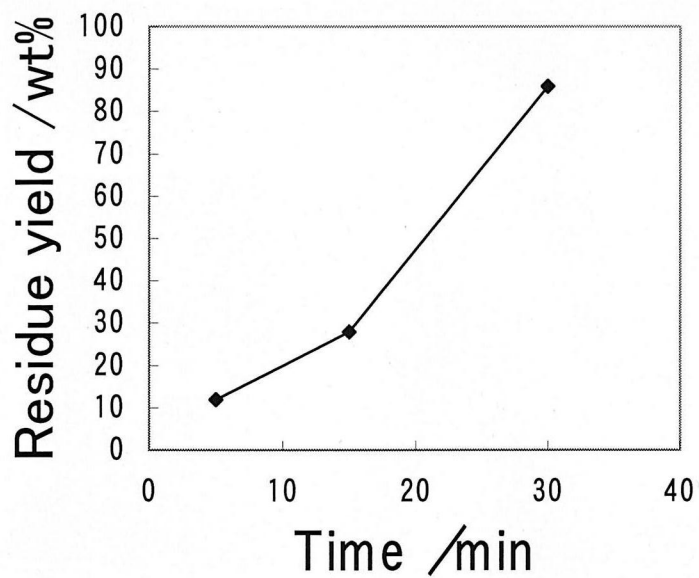


Fig. 3-7 Yield of dioxane-insoluble parts of product from reaction of suberin with EG and sodium bisulfite.

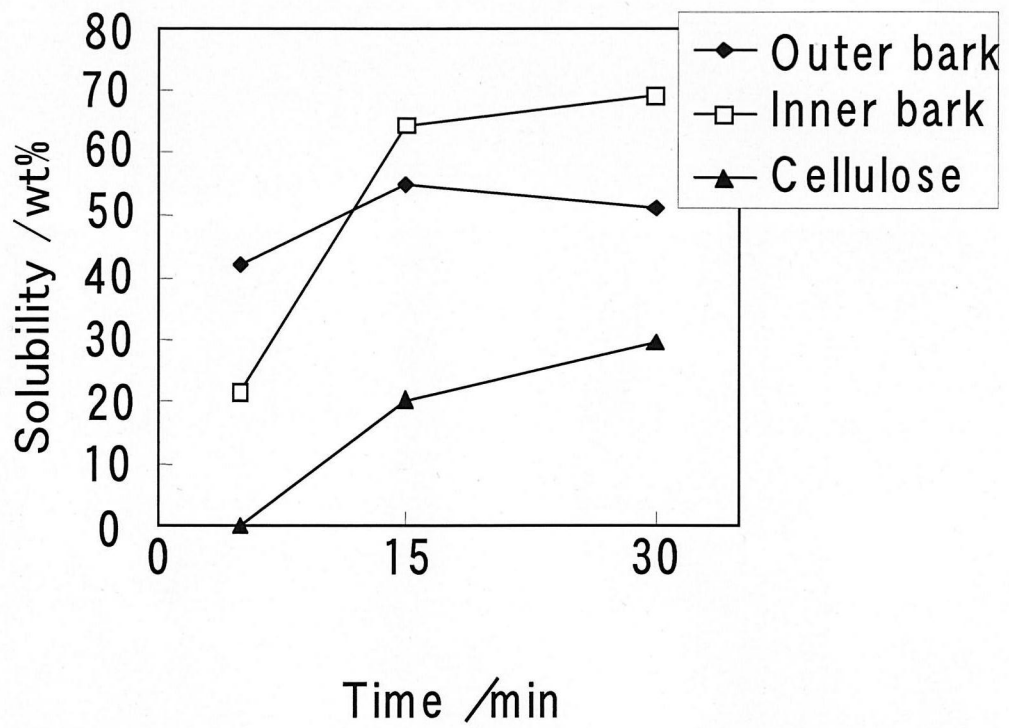


Fig. 3-8 Solubility of barks and cellulose in liquefaction by glycol bisulfite method.

#### 第4節 小括

本章では、樹皮の液化に効果的であるとされる、PEG・バイサルファイト法について、反応の基礎的知見を得るため各成分がどのような反応を示すか検討した。

カテキンの反応において、3,4-dihydroxybenzoic acid ならびに A 環の崩壊した化合物 X を確認したことから酸化と還元の両方を含む反応が進行していることが示唆され、樹皮中のタンニン成分は液化反応によって崩壊していることが示唆された。また溶媒不溶の沈殿量が反応時間とともに増加したことにより、樹皮中のタンニン成分は反応の早期過程で分解した後、重合すること示唆された。スベリン成分も同様であり、反応の早期で低分子化した後、重合反応が進行することが示された。

一方、セルロースは反応の速度がおそく、反応時間の経過とともに分解されて行くことが示された。樹皮の液化反応については、セルロース成分の少ない外樹皮で、可溶化率は 15 分から 30 分にかけて減少しており、この間に可溶化成分の再重合が生じていることが示唆された。セルロース成分を多く含有する内樹皮は、5 分間の処理では外樹皮よりも可溶化率が低いが、時間の経過とともに、可溶化率は上昇した。これらの結果は成分ごとに検討した結果と一致する。よって、液化反応は、初期段階でリグニン、タンニン、スベリン等の非炭水化物系の成分の一部が分解し、その後セルロース成分が分解

することが示された。



## 第4章 液化樹皮由来ポリウレタンフィルムの調製

### 第1節 序

木質系廃棄物の利用法の一つとして液化は、接着剤や各種高分子材料を調製する上で有効な処理であることが知られている。これまでに、PEG・バイサルファイト法によるスギ樹皮液化反応を検討し、従来知られていた木材液化法よりも高い可溶化率を得ることができると示してきた<sup>14)</sup>。前章でその反応について若干の知見を得たが、木質材料中の成分はかなり変換されていることが示された。木質材料の液化物からの高分子材料の調製については、ポリウレタン<sup>3-4, 26, 31)</sup>、フェノール樹脂<sup>33)</sup>、ポリエポキシド<sup>34)</sup>調製等のいくつかの研究報告がある。本研究に於いて用いた液化法では、液化溶媒に、PEGを使用しており、液化生成物中にかなり水酸基が存在することが予想される。また、ポリウレタン材料は、これまで、木部液化物からの調製例が多く、比較的容易に調製可能であると考えられる。一方、樹皮のリグニン、スベリン、タンニン成分は反応中に分解・再縮合反応を含んでおり、樹皮液化生成物とイソシアネートとの反応性および生成するポリウレタンの特性については明らかでない。そこで、本章では、上記液化法によって得られたスギ樹皮液化物からポリウレタンフィルムを調製し、そのポリウレタン中での液化樹皮成分とイソシアネートとの結合状態や、フィルムの物性について検討した。ま

た，NCO/OH 比を変えて調製したフィルムの物性について調べ，樹皮液化物由来ポリウレタン材料の強度について検討した。

## 第 2 節 実験方法

### 2-1 スギ樹皮の液化と水酸基価測定

九州大学福岡演習林産スギ樹皮粉(80 mesh pass) 2g, 3.3%-NaHSO<sub>3</sub> 6ml と PEG-400 6 ml を 35ml-耐圧ミニオートクレーブ内にいれ, ガスクロマトグラフのオープン中で, 昇温速度 11°C/min, 250°C で 30 分間保持した後, オートクレーブを取り出し, 氷浴で急冷し反応を停止させた。反応後の液化混合物に 80% ジオキサン水溶液を加え, ガラス繊維ろ紙で吸引ろ過を行い, 残渣を除いた後, 溶媒をエバポレーターによって除き, 液化物を得た。

得られた液化物は水分量が 1% 以下になるまで, 減圧下で乾燥させた。水分量は, カールフィッシャー水分量測定機 (京都電子, MKC-210) を用いて測定した。水酸基価を NCO 基法<sup>36)</sup> によって以下のように測定した。液化物 (0.2g) および 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane (0.033 mmol) と di-*n*-butyltin dilaurate (0.017 mmol) の混合触媒をジオキサン 5 ml に溶解させ, フェニルイソシアナート (9mmol) を添加し, 2 時間攪拌した。これにトルエン (25ml), アセトン (10ml) を添加後, 13 wt% ジ-*n*-ブチルアミンのトルエン溶液を 10ml 加え, イソプルピルアルコール 60ml を添加し, 0.5N- HCl 溶液にて pH メーターによる逆滴定を行った。ブランクとしてサンプルのみ無添加のもの (BL1) と, サンプルおよび PI が無添加のもの (BL 2) を調製し, 同様に滴定し以下の式により水酸基価を求めた。

$$\text{水酸基価}[\text{mmol/g}] = (A - D) / W = (S - B1)N / W$$

$$A = (B2 - B1)N$$

$$D = (B2 - S)N$$

A=加えた NCO 基量 [mmol]; D=反応後の余剰 NCO 基量[mmol]; W= 試料重量[g]; B1= BL1 の滴定に要した 0.5N-HCl の量 [ml]; B2= BL2 の滴定に要した 0.5N-HCl の量[ml]; S=試料の滴定に要した 0.5N-HCl の量[ml]; N= HCl の規定度 (0.5) .

樹皮の可溶化率および，液化混合物の水酸基価の測定結果を Table 4-1 に示す。

Table 4-1 Solubility and Hydroxyl value of liquefied bark.

	Solubility /%	Hydroxyl value / mmol · g <sup>-1</sup>
Whole bark	71.1	12.5
Inner bark	73.3	18.2
Outer bark	69.5	9.20

## 2-2 フィルム調製

原料：スギ樹皮（内，外，未分離）の液化混合物，PEG，ジクロロメタン，methylene diphenylene diisocyanate（PMDI；日本ポリウレタン工業製 MR-100，

isocyanate value=7.33mmol/g)

イソシアネート比 (NCO/OH) は、未分離樹皮の場合は 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 の 5 水準とし、たとえば、NCO/OH=0.25 を PU-0.25 のように表現した。

内樹皮、外樹皮の場合は NCO/OH=1.0 の 1 水準とした。

またイソシアネートの添加量は以下の式によって算出した。

$$\text{NCO/OH} = W_{\text{MDI}}[\text{NCO}]_{\text{MDI}} / (W_s[\text{OH}]) \text{より}$$

$$W_{\text{MDI}} = (\text{NCO/OH})W_s[\text{OH}] / [\text{NCO}]_{\text{MDI}}$$

[NCO] : NCO 基価 [mmol/g]       $W_s$  : 液化物重量 [g]

[OH] : 水酸基価 [mmol/g]       $W_{\text{MDI}}$  : イソシアネートの添加量 [g]

$[\text{NCO}]_{\text{MDI}} = 7.33 \text{ mmol/g}$      $[\text{OH}]_{\text{H}_2\text{O}} = 111.11 \text{ mmol/g}$

100ml-ポリプロピレン容器中で、樹皮液化混合物 (5g) をジクロロメタン (5g) と均一に混合 (2000-3000rpm で攪拌) し、PMDI を所定量 (たとえば、未分離樹皮、NCO/OH=1 のとき 8.52g) 加えた。3000 rpm で 10 分間攪拌後、シャーレにキャストし、4.5℃の冷蔵庫内で 3 日間乾燥させた。さらに室温で 11 日間硬化し、100℃で 8 時間熱処理した。また、このとき、液化樹皮無添加のもの (PU-PEG) も調製した。PU-PEG の調製において、イソシアネートの添加量は、PEG-400 の水酸基価 (5.00mmol/g) と水分含有量 (0.2wt%) を基に上式から算出した。

### 2-3 物性試験

各フィルムについて、文献<sup>32)</sup>に示されたものと同様の試験片 (Fig. 4-1 参照) を切り出し、島津社製オートグラフ AGS-1kNG を用いて、引っ張り速度 10 mm/min で試験を行った (n=5)。

動的粘弾性試験は、Rheovibron DDV-01FP (オリエンティック社製) を使用し、-110℃~250℃、昇温速度 1 °C/min、周波数 11Hz、静荷重 5.0gf の条件で行った。

熱重量測定は、島津社製 TGA-50 を使用し、約 7mg の試料を用い、窒素気流下 (100 ml/min) で室温~600℃、昇温速度 10 °C/min の条件で行った

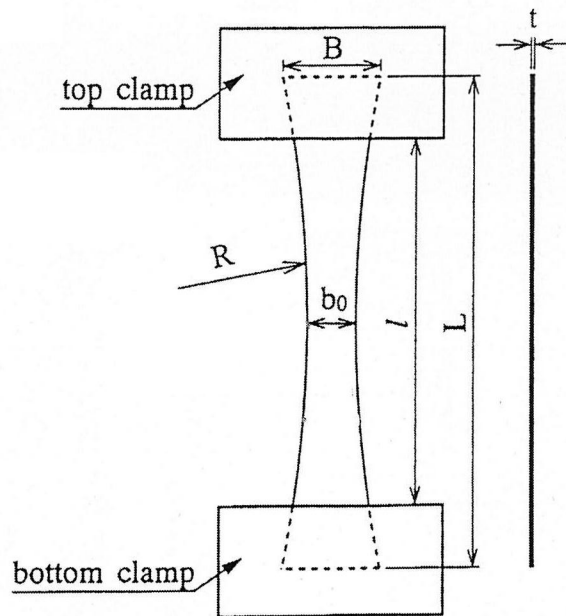


Fig. 4-1. Shapes and dimensions of the PU film for tensile test.

Note:  $L=40\text{mm}$ ,  $l=30\text{mm}$ ,  $B=8\text{mm}$ ,  $b_0=4\text{mm}$ ,  $t=0.25\text{mm}$ ,  $R=101\text{mm}$

### 第3節 結果及び考察

#### 3-1 強度試験

各 NCO/OH 比で未分離樹皮から調製されたフィルムの引っ張り試験の結果を Fig. 4-2 に示す。イソシアネート比が 0.25-1.25 と変化したとき、引っ張り強度は 0.2-70 MPa の間で上昇した。のびは、イソシアネート比が 0.25-0.75 の間で減少し、NCO/OH=0.75 以上では、ほぼ一定の値となった。また、PEG と PMDI のみから調製した PU-PEG (NCO/OH=1) の強度(2.65MPa)と比べると、液化樹皮から調製されたフィルムは約 25 倍の高い引っ張り強度を示した。Fig. 4-3 にヤング率の変化を示すが、ヤング率は NCO/OH 比の上昇とともに、増加した。NCO/OH=1.00~1.25 でのヤング率の上昇は、イソシアネート基同士の反応による尿素結合またはイソシアヌレート結合の生成によるものであらうと思われる。Fig. 4-4, 4-5, 4-6 に、各ポリオール原料から調製されたフィルム (NCO/OH=1) の試験結果を示す。内樹皮から調製したフィルムが最も強度が強く、外樹皮由来のフィルムは柔軟性が大きかった。未分離樹皮から調製したフィルムは内樹皮由来のフィルムに近い結果となった。PEG のみをポリオール原料としたポリウレタンフィルムとの著しい強度の違いから、ポリオールとしての液化樹皮の成分が架橋剤として強度に寄与していると考えられる。また、液化樹皮が添加されることによって、水酸基価が上昇し、結果として



ハードセグメントとなる PMDI 添加量が多くなったことなども強度上昇の要因の一つとして予想される。よって、樹皮液化物由来フィルムにおいて、引っ張り強度 70 MPa, ヤング率 2 GPa 程度までは NCO/OH 比を変えることで、その強度をコントロールすることが可能であることが示された。これらの値は、これまで、中野ら<sup>37)</sup>によってクラフトリグニンから調製されたポリウレタンフィルム(引っ張り強度 ~30MPa, ヤング率 ~0.6GPa)よりも高く、栗本ら<sup>32)</sup>によって調製された木材液化物由来ポリウレタンフィルムと同程度であった。また、市販のポリウレタンの物性値は用途により様々であるが、標準的な値として、引っ張り強度 30~80MPa, ヤング率 0.7~4GPa<sup>38)</sup> 程度とされており、今回樹皮液化物から調製したフィルムはその範囲内の物性値を有することが示された。

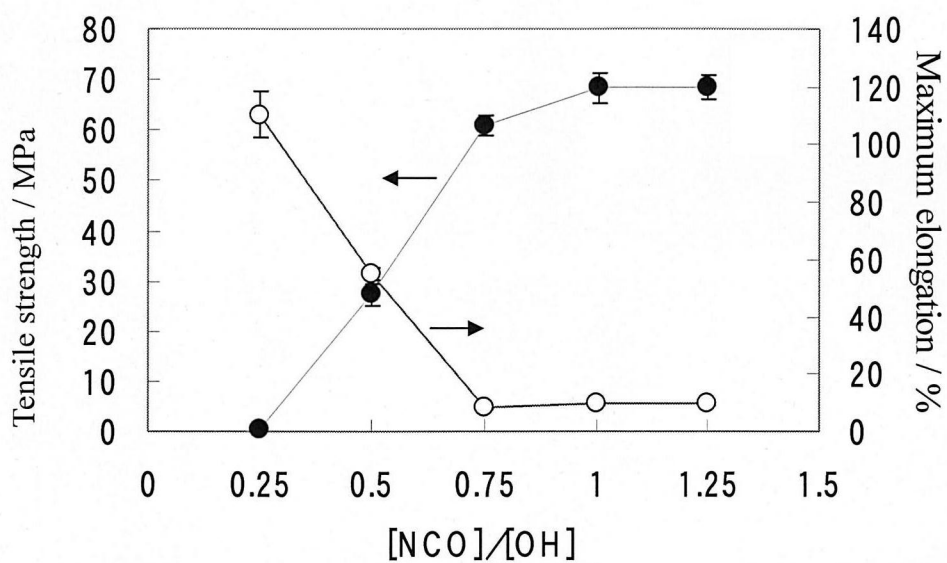


Fig. 4-2. Tensile strength and maximum elongation of PU films prepared from whole bark and PMDI.

Note: Tensile strength (●), Maximum elongation (○)

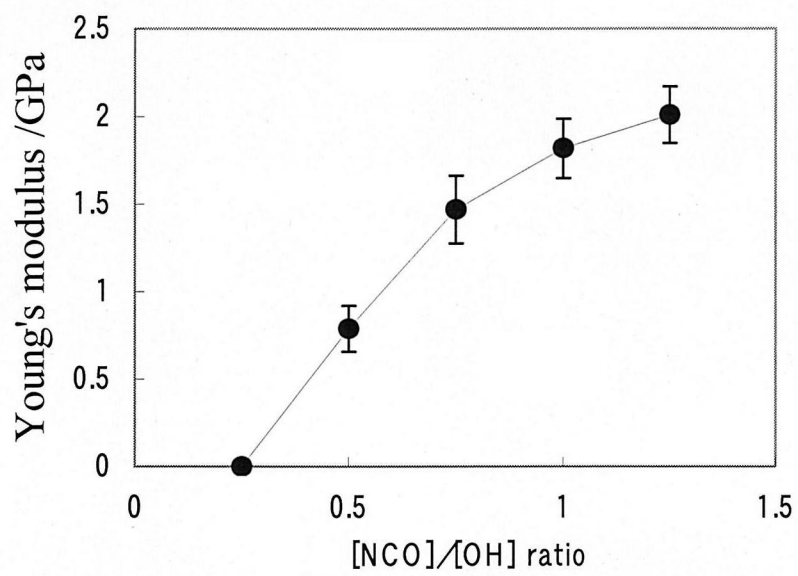


Fig. 4-3. Young's modulus of PU films prepared from whole bark and PMDI

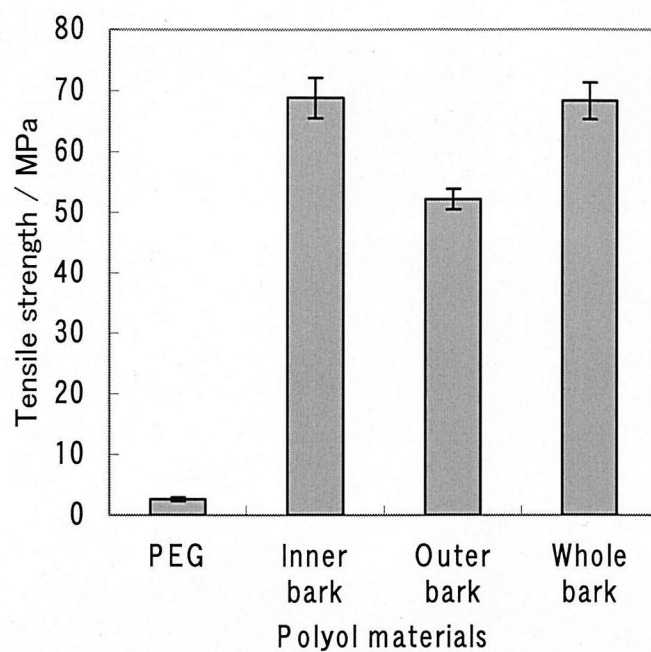


Fig. 4-4. Tensile strength of PU films prepared from various polyol materials and PMDI. (NCO/OH=1.0)

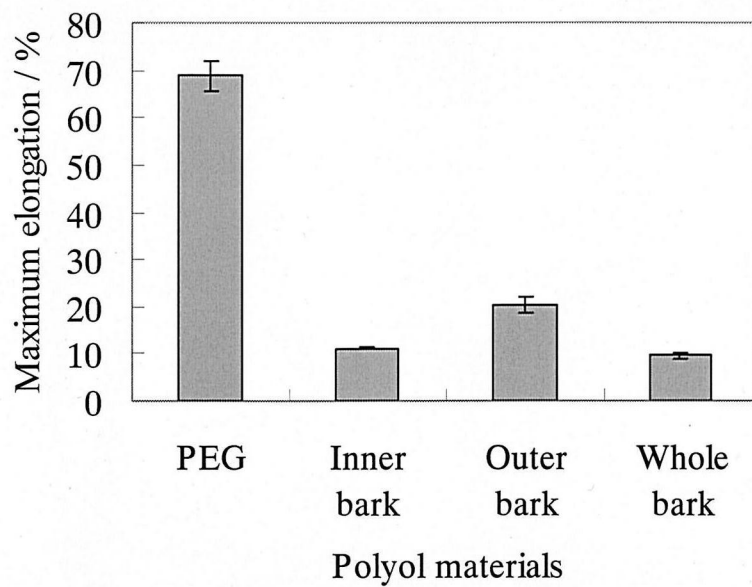


Fig. 4-5. Maximum elongation of PU films prepared from various polyol materials and PMDI (NCO/OH=1.0)

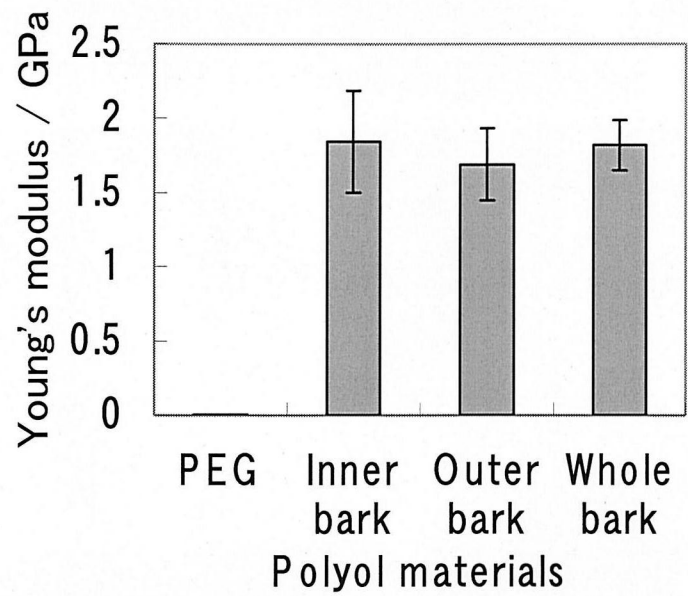


Fig. 4-6. Young's modulus of PU films prepared from various polyol materials and PMDI

### 3-2 動的粘弾性試験

緩和弾性率と温度変化との関係から、NCO/OH 比を大きくすると主鎖の運動開始点が高温域へ移動することが示された。一般に、高分子材料に於いて、相が均一に混和せずに分離している場合、各相に応じた  $\tan\delta$  のピークが複数出現することが知られている<sup>38)</sup>。今回調製したポリウレタン中には、イソシアネートと樹皮液化成分および PEG400 との反応生成物が存在していると考えられるが、Fig. 4-7 に示した  $\tan\delta$  の主ピークが、各フィルムで単一であることから、ポリウレタン中の各生成物は均一に混和していると思われる。また、PU-PEG と比較して液化樹皮から調製されたフィルムの  $\tan\delta$  値の極大値は低くなっており、ピークの半価幅も広がっている。一般に、架橋密度が増加すると、ピーク  $\tan\delta$  値の低下や半価幅の拡大がみられる<sup>39)</sup>。以上のことから、液化樹皮成分は、単純にウレタンセグメントへ取り込まれて分散しているだけではなく、ポリウレタン調製時に架橋剤として反応し、フィルムの物性に関与していると思われる。このことから、液化樹皮由来 PU フィルムの引っ張り強度が増加した重要な要因として、ハードセグメント量の増加のみならず、架橋点の導入も挙げられると考えられる。当然予想されるように、この現象は NCO/OH 比を増加させるほど著しく現れた。

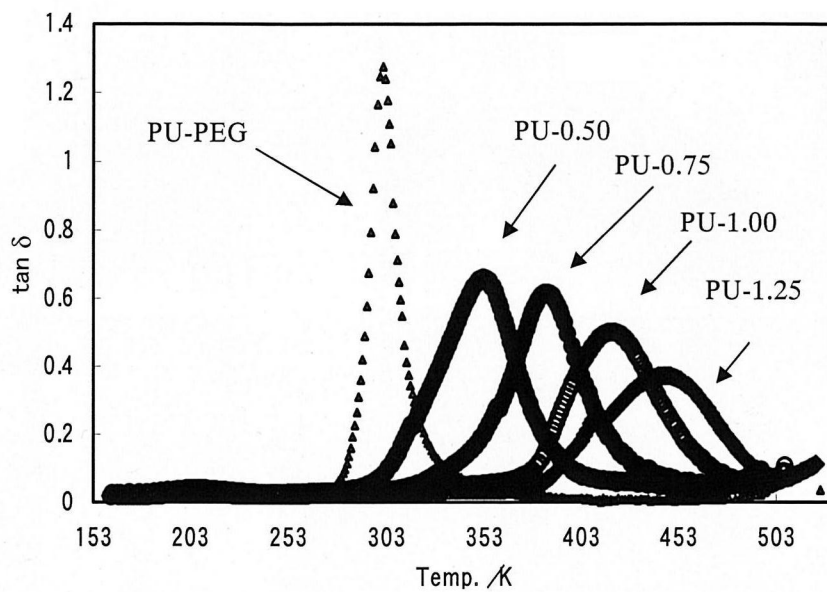


Fig. 4-7  $\tan \delta$  of PU films prepared from liquefied bark or PEG with PMDI



### 3-3 熱分析結果

TG 曲線 (Fig. 4-8a) から、イソシアネート比が増大して行くと熱安定性が増すことが示された。これは、PMDI の添加量の増大に伴い、フィルム中にウレタン結合が多く導入され、架橋度が増した結果、熱安定性が増したものである。また、PU-PEG (NCO/OH=1.00) と PU-1.00 の熱分解の開始点が近い温度であり、イソシアネート比 1.00 未満で調製したフィルムの熱分解開始点は、それより低い温度であることが示された。ここで、PEG-400 のみ (PEG) と樹皮液化物 (LB) の TG 曲線を比較すると、LB のほうが急激に熱分解されやすいことがわかる。よって、イソシアネート比 1.00 未満で調製したフィルムの熱安定性はイソシアネートと反応していない液化樹皮成分の存在によって低下することが示された。また、各フィルムの DTG 曲線 (Fig. 4-8b) を比較すると、390℃ 付近のウレタン結合の分解に由来するピークと、500℃ 付近のイソシアネート結合の分解に由来するピーク<sup>40)</sup> が、イソシアネート比 1.00 以上で顕著に現れている。よって、PU-1.00 及び PU-1.25 の熱安定性にはこれらの結合による架橋点の存在も影響しているものと考えられる。また、これらの結合は、前節で観察した引っ張り強度及び動的粘弾性の特性にも影響しているであろう。

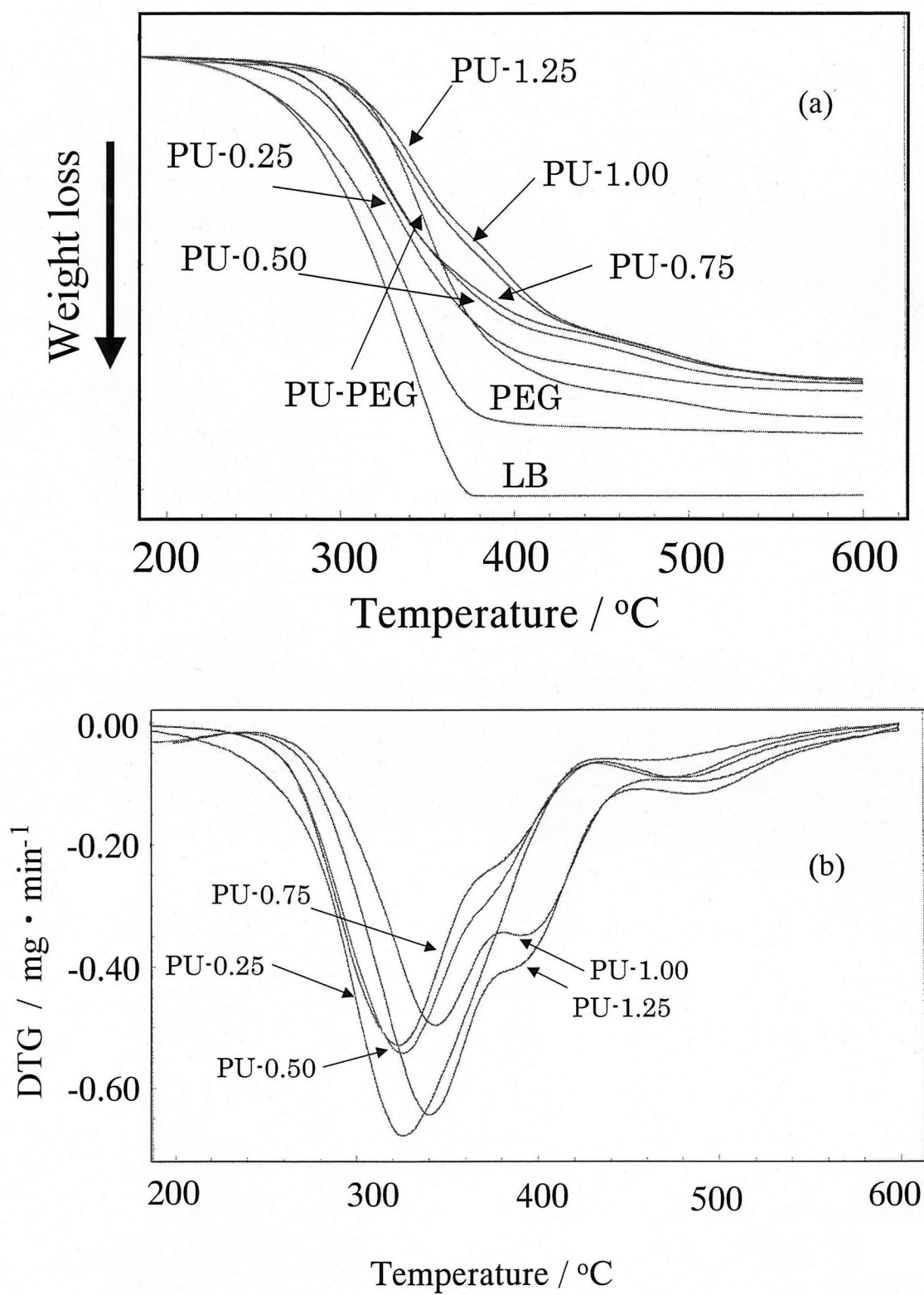


Fig. 4-8 TG (a) and DTG (b) curve of PU film

#### 第4節 小括

本章において、樹皮液化物から、ポリウレタンフィルムの調製が可能であることが示され、液化成分は単にウレタン中に分散しているだけでなく架橋剤として反応していることが示唆された。

また、特に NCO/OH 比が高いフィルムにおいては、イソシアネート基同士の間も反応も生じていることが熱分析の結果から示唆された。これらの結合も、架橋点の増加に寄与しているものと思われる。

また、得られたフィルムは樹皮無添加のものと比較して強い引っ張り強度、高いヤング率を有することが示された。この値は、これまで、中野ら<sup>33)</sup>によってクラフトリグニンから調製されたポリウレタンフィルムよりも高く、栗本らによって調製された木材液化物由来ポリウレタンフィルムまたは市販の熱可塑性ポリウレタンの物性値と同程度であった。木材液化物から調製されたポリウレタン材料は、フォーム、シートなど、各方面へ利用可能であることがこれまでの多くの研究によって報告されている。

よって、樹皮液化物から得られたポリウレタン材料は木材液化物から得られたものと同様に各方面へ利用することが可能であると考えられる。

## 第5章 燃焼合成法による樹皮由来炭化チタンの合成

### 第1節 序

第1章において、木質材料から無機材料を調製する有効性について考察した。

岡部ら<sup>5)</sup>は、ウッドセラミックスと呼ばれるC-Cコンポジットの作製を行っている。ウッドセラミックスは、高温下真空中で、フェノール樹脂を木材へ含浸させて調製される。太田ら<sup>41)</sup>、Greilら<sup>6, 42-44)</sup>は、炭化した木材から含浸法によって炭化珪素や様々な金属炭化物を調製している。しかしながら、上記の方法による炭化物やC-Cコンポジットの合成は大量のエネルギーと特殊な装置を必要とする。そこで、樹皮の利用に対して、低コストで、短時間、大量生産できうる新たな利用法を考案する必要があると考えられる。

さて、高融点を有するセラミックスや複合材料の調製法として、燃焼合成法および自己伝播高温合成 (SHS) 法がある。SHS 法は、Fig. 1 に示すように燃焼反応で解放される反応生成熱を利用する材料合成法であり、素粉末を混合した粉体の一端を加熱し、化学反応を励起させ、その化学反応を燃焼波として粉体中に伝播させるものである。また、過剰の反応熱を焼結作用に利用

できることから、従来の焼結法のように高温炉などによる外部からの加熱を必要とせず、高融点化合物を迅速で経済的に合成できる方法として研究がなされている<sup>44-54)</sup>。

これまで、友重ら<sup>50-54)</sup>は、特殊な装置を用いることなく、室温、大気中で燃焼合成法によって簡便に、炭化物、ホウ化物、窒化物およびそれらの複合材が得られることを報告している。特に炭化チタンは金属チタン粉末とグラファイトまたは活性炭粉末から容易に調製される。しかしながらその研究においても、原料として用いたグラファイトと活性炭を得るには予め高温での炭化過程が必要であることがよく知られている。

そこで、これまでのグラファイトや活性炭を用いる方法よりも低エネルギーで炭化チタンの合成を行うため、炭化工程を経ることなく樹皮等の木質系廃棄物のみを炭素源として炭化チタンを SHS 法により合成することができれば、木質系廃棄物の新たな用途開発の展望を拓く可能性があると考え、実証研究に着手した。

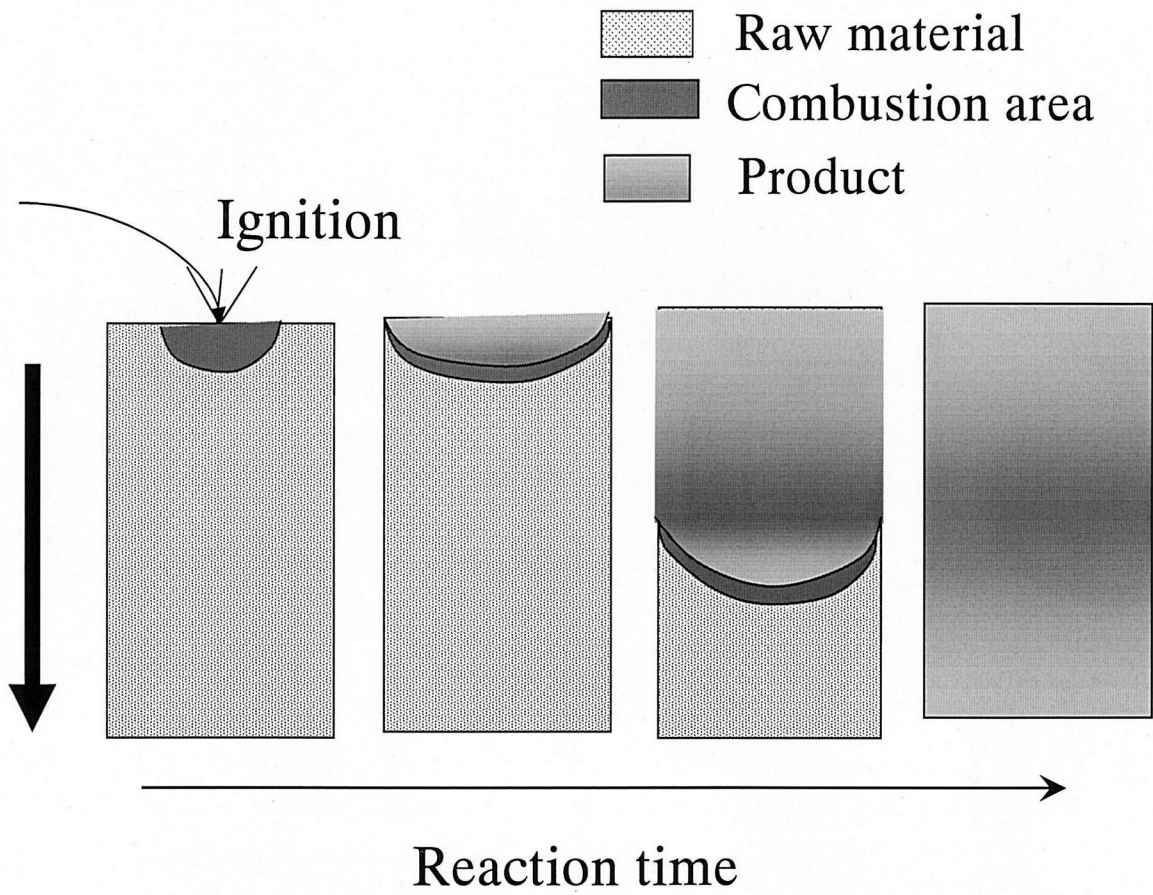


Fig. 5-1. Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS).

## 第2節 実験

### 2-1 原料

九州大学福岡演習林産スギの外樹皮，内樹皮（80mesh pass）および市販のセルロース（東洋ろ紙社製カラム用セルロース），リグニン（東京化成工業社製 dealkali lignin），グラファイト粉末を原料として用いた。各々の原料について，元素分析を行い，炭素，水素，酸素の含有量を算出した。金属チタン（Ti）は，住友チタニウム社製の粒径  $45\mu\text{m}$  の粉末を用いた。

各粉末は含有水分を除くため  $105^{\circ}\text{C}$ ，12h 乾燥後，Ti と乳鉢中で 1h 乾式混合した。Ti 添加量は，各原料の元素分析の結果を基に炭素含有量と等モルになるようにした。

### 2-2 SHS 反応

Fig. 5-2 に反応容器（軟鋼製）の概要を示す。混合粉末を充填し，粉末上部にタングステン製のヒーター（線径  $0.45\text{mm}$ ）を設置した。上部にアスベスト製の耐熱シートと軟鋼製の蓋を乗せ，タングステンヒーターへ通電（約  $5\text{kVA}$ ）することで，反応を開始した。またこのとき，反応開始の火炎が見られてから，底部の熱電対までの距離を火炎が伝播するときの時間を計測し，その値から燃焼波伝播速度を算出した。また，この時の伝播速度を反応速度として



読みかえることとする。

SHS 反応により得られた生成物は X 線回折（理学製：RAD-1B, 線源：CuK $\alpha$ ,  
2 $\theta$ : 30-80°, 2°/min, Si にて補正）で同定し, SEM (日本電子社製：JSM-6301F, 約  
140 Å の金蒸着後の試料を観察)により微細組織観察を行った。



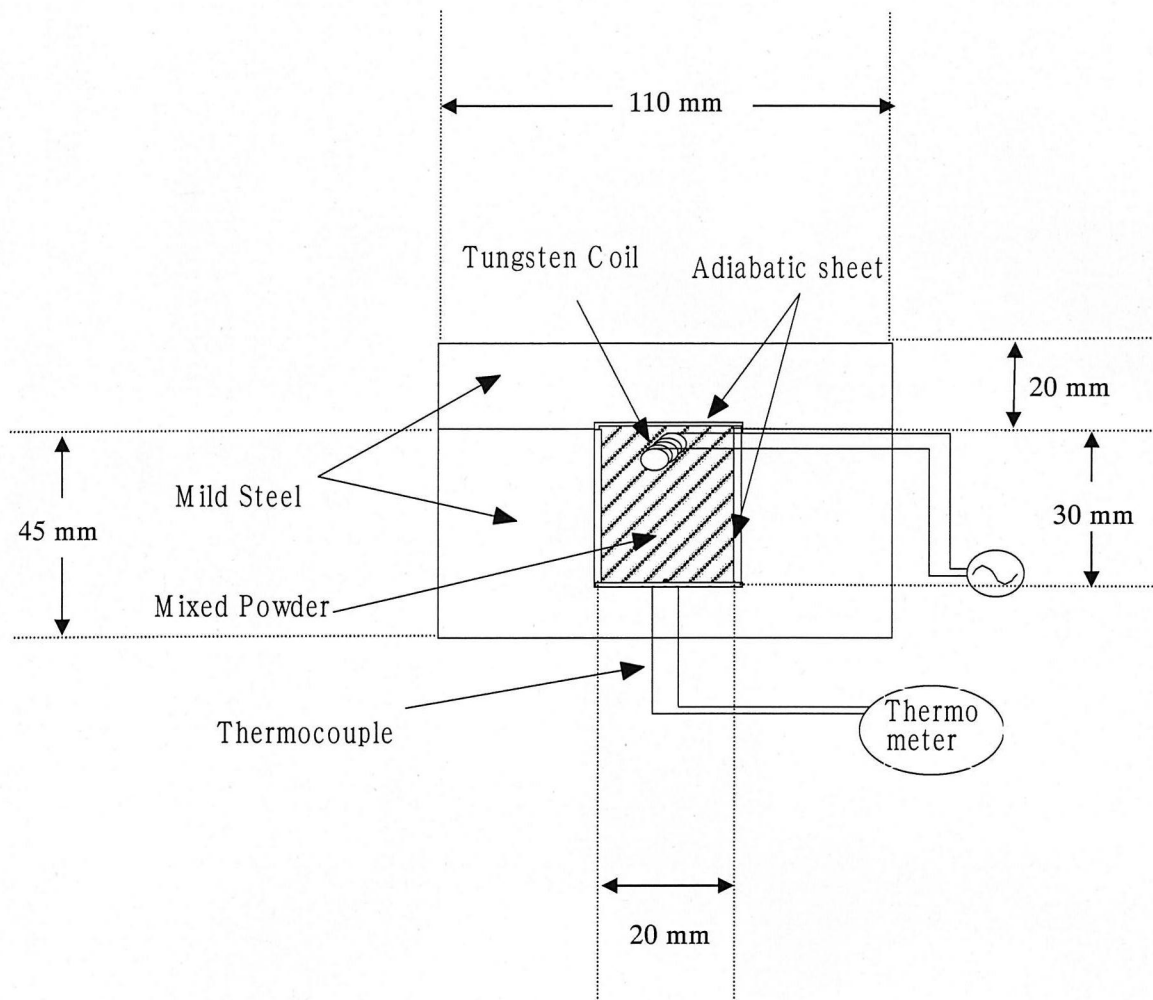


Fig. 5-2. Schematic illustration of container for SHS reaction.

### 第3節 結果および考察

#### 3-1 燃焼波伝播速度

樹皮は、さまざまな含酸素有機化合物の複合体であることから、チタンとの燃焼合成反応が自己伝播的に進行するか疑問視されたが、外見的にはグラファイトを用いた場合と同様に、SHS 反応が進行することが明らかとなった。

Fig. 5-3 に各原料の混合粉末の燃焼速度の測定結果を示す。グラファイトとチタンの反応系が最も速度が大きく、木質原料を用いた系では燃焼速度は大きく低下した。木質原料の系の場合、リグニンを用いた系が最も速度が大きく、次いで、外樹皮、内樹皮、セルロースの順に速度が低下していった。Table 5-1 に各木質原料の元素分析結果を示す。木質原料中の炭素含有量は、リグニンが 54.6%と最も高く、外樹皮 (51.6%)、内樹皮(46.3%)、セルロース(42.7%)の順に低下している。また、酸素含有量は、セルロース(51.1%)、内樹皮(48.1%)、外樹皮(42.9%)、リグニン(40.9%)の順に低下しており、両元素の含有量と速度の結果と相関があることが示された。炭素はチタンと反応し炭化チタンを生成するが、このときの反応は発熱反応であり、反応を伝播する熱量を供給する。しかし、熱分解時の酸素と水素による水の生成は吸熱反応であるため、反応を伝播するために要する熱量が減少するため酸素含有量が多くなると燃焼波伝播速度が低下したと思われる。

Table 5-1. Results of elemental analysis of woody materials.  
 Content of oxygen was culculated by subtracting carbon and hydrogen contents from 100.

Element	Contents / mass %			
	Outer bark	Inner bark	Lignin	Cellulose
Carbon	51.6	46.3	54.6	42.7
Hydrogen	5.43	5.64	4.44	6.23
Oxygen	42.9	48.1	40.9	51.1

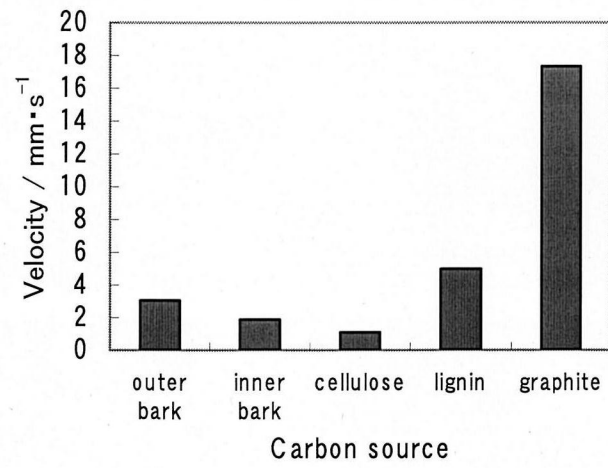


Fig. 5-3. Combustion velocity in SHS reaction using different carbon sources.

### 3-2 X線回折・SEM観察結果

Fig. 5-4 に各原料混合粉末の反応で得られた生成物の X 線回折図を示す。木質原料とチタンの SHS 反応生成物として炭化チタンのみが検出された。一般に、チタンは酸素存在下で過熱すると、酸化チタン ( $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) となることが知られている。木質材料中には酸素が含まれているため、チタンと酸素の反応によって酸化チタンが生成する可能性が予想されたが、酸化チタンの回折ピークは観測されなかった。X 線回折による検出限界は、結晶の種類、形状等にもよるが大略数%であることから、木質材料中あるいは空気中の酸素とチタンの反応による生成物として考えられる酸化チタンは、最終生成物でないことが示された。

木質原料から得られた炭化チタンの回折ピークは、グラファイトから得られた炭化チタンと比べて特に高角領域のピークが、わずかに高角側にシフトしていること、およびピークの幅が拡大していることが示された。Table 5-2 および 5-3 に各原料から得られた炭化チタンの回折ピークの半価幅とピークシフトの値を示す。Table 5-3 のピークシフト値はグラファイトとチタンから生成した炭化チタンの回折ピークに対するシフトの値を示した。Table 5-2 および 5-3 からリグニン由来の炭化チタンが最も半価幅、ピークシフト値が小さく、セルロース由来の炭化チタンが最も半価幅、ピークシフト値が大きか

った。X線回折ピークの幅の拡大は結晶面の面間隔が均一でないことを示し、ピークの高角側へのシフトは結晶の面間隔が狭くなることが知られている<sup>55)</sup>。炭化チタンは、非化学量論組成を取りうる化合物であり、これまでに、 $\text{TiC}_{1.0}$ - $\text{TiC}_{0.6}$ の非化学量論組成を取る炭化チタンがグラファイトまたは活性炭とチタンとのSHS反応で合成されている<sup>50, 54)</sup>。ゆえに、本研究で得られた炭化チタンでX線回折ピークのシフトや半価幅の拡大が観察されたことは、炭化チタン中の炭素の欠損を表していると考えることができる。したがって、リグニン由来の炭化チタンが最も化学量論組成に近く、セルロース由来のものは炭素欠損の程度が大きいことが分かった。外樹皮と内樹皮では外樹皮のほうが化学量論組成に近いことが示された。

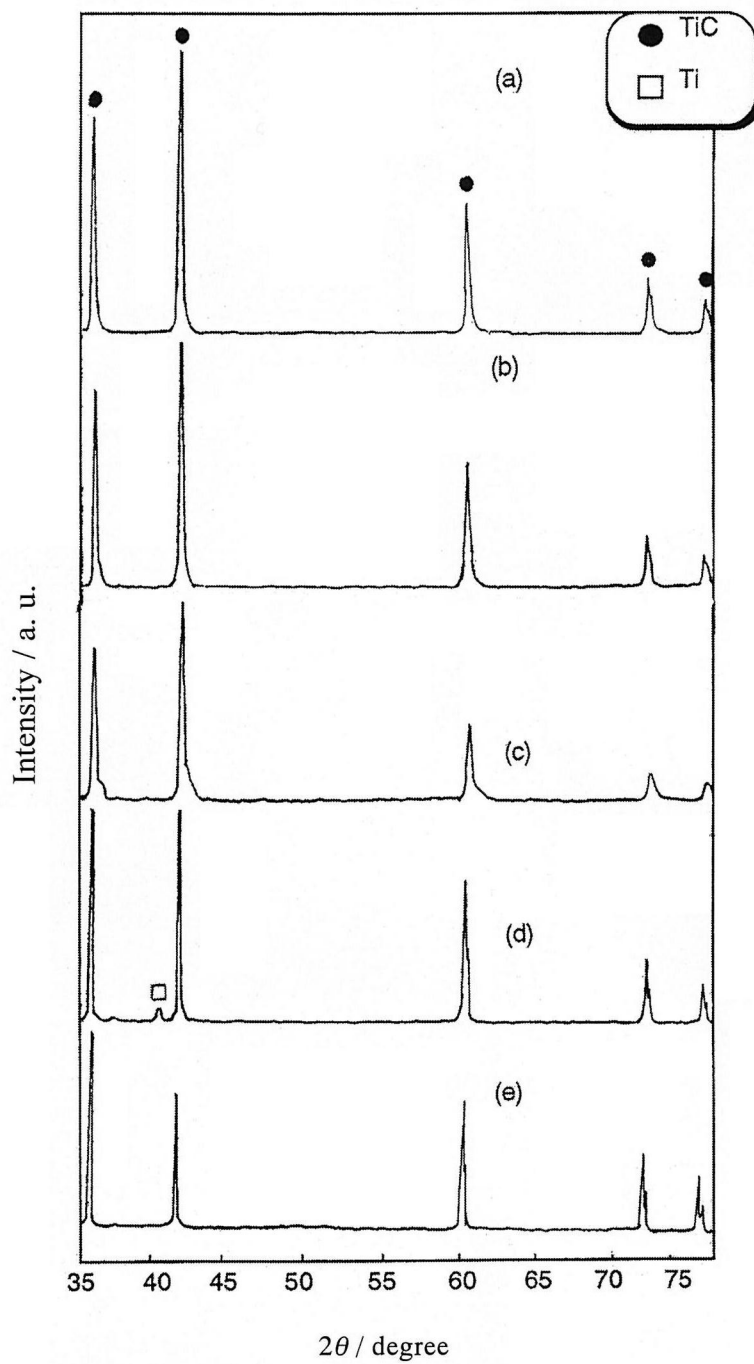


Fig. 5-4 X-ray diffraction patterns of products prepared from outer bark (a), inner bark (b), cellulose (c), lignin (d) and graphite (e).

Table 5-2. Half value widths of several peaks in X-ray diffraction patterns of TiC from SHS reaction.

$2\theta_{(hkl)}$	Half value width /degree				
	Outer bark	Inner bark	Lignin	Cellulose	Graphite
$76^\circ_{(222)}$	0.27	0.30	0.22	0.67	0.15
$72^\circ_{(311)}$	0.26	0.38	0.22	0.50	0.15
$41^\circ_{(200)}$	0.26	0.26	0.24	0.31	0.20

Table 5-3. Peak shifts to higher angles of several in X-ray diffraction patterns of TiC from SHS reaction. (for TiC from graphite)

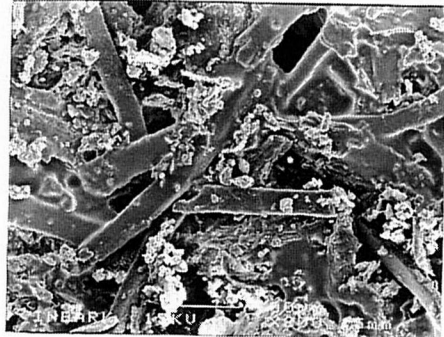
$2\theta_{(hkl)}$	Peak shifts / degree			
	Outer bark	Inner bark	Lignin	Cellulose
$76^\circ_{(222)}$	0.26	0.26	0.17	0.43
$72^\circ_{(311)}$	0.26	0.26	0.24	0.44



Fig. 5-5 に樹皮，セルロース，リグニンの SEM 写真を示し，Fig. 5-6 にそれらとチタンとの反応後の SEM 写真を示す。反応前後で，原料の形状は大きく変化した。各木質原料の粒子または粉末の寸法は数百 $\mu\text{m}$  から 10 $\mu\text{m}$  まで幅広く，形状も種類により大きく異なるのに対し，これらから得られた生成物は 1-5 $\mu\text{m}$  の粒径を有し，グラファイトとチタンとの反応より得られた生成物(Fig. 5-6e)と似た形状を有することが示された。



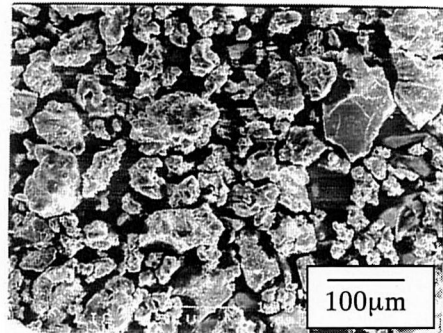
(a)



(b)

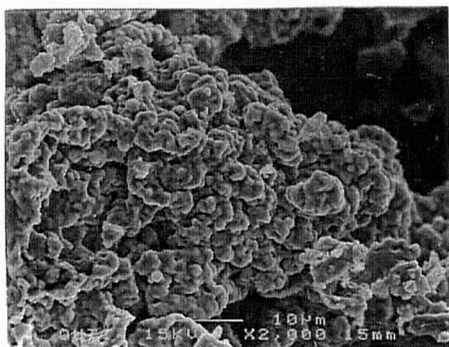


(c)

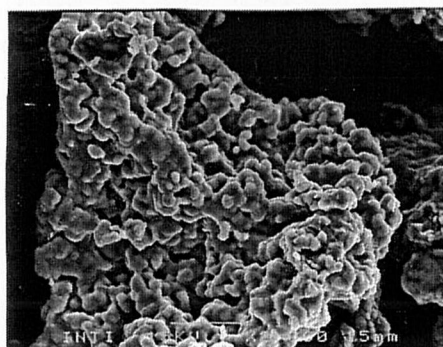


(d)

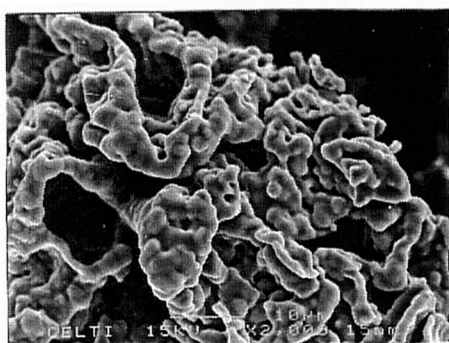
Fig. 5-5 SEM micrographs of outer bark (a), inner bark (b), cellulose (c) and lignin (d).



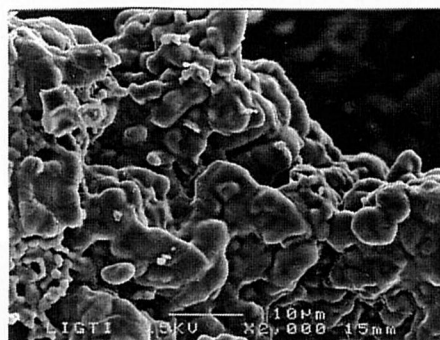
(a)



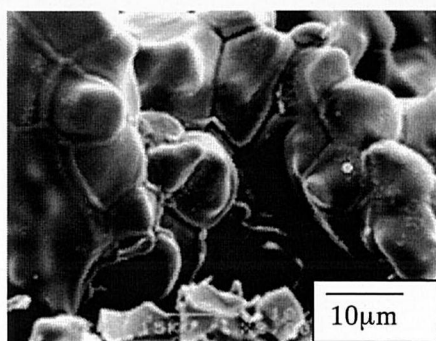
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 5-6 SEM micrographs of products prepared from reaction of Ti with outer bark (a), inner bark (b), cellulose (c), lignin (d) and graphite (e).

### 3-3 熱分析 (TG-DTA)

SHS 反応は高温で瞬間的に進行するため、その反応をモニターすることは難しい。反応の初期段階は、原料の熱分解であると考えられ、次いで熱分解で生成した炭素とチタンとの反応が生起し、その反応熱により、反応が自己伝播すると予想される。そこで、反応の初期段階の知見を得るため、木質原料のみおよびその金属との混合粉末の熱分析を行った。Fig. 5-7 に各木質原料の TG 分析の結果を示す。セルロースとリグニン間で大きく違いが認められ、樹皮粉末の熱分解挙動は両者の中間であった。セルロースでは、350℃に急激な重量減少が見られる。一方、リグニンの熱分解は 250℃あたりから開始されるがセルロースほど急激ではなく、より高温の 760℃辺りにも重量減少が認められる。これらの、重量減少は、主として熱分解の結果生成した水と二酸化炭素または一酸化炭素の放出によると思われる<sup>56-59)</sup>。チタンと木質原料との混合粉末の熱分析結果を Fig. 5-8 に示す。この場合においてもセルロースとリグニン間で大きく差が認められ、樹皮粉末の熱分解挙動は両者の中間であった。セルロースとチタンの混合粉末の熱分析では、セルロースの熱分解に起因すると思われる吸熱ピークのみがみられたが、リグニンとチタンの混合粉末では発熱ピークが見られた。特に、にリグニンとチタンの場合、750℃付近で、鋭い発熱ピークが見られる。熱分析後の混合粉末の X 線回折分析の結果、

いずれの原料についても炭化チタンは検出されず、未反応のチタンと酸化チタン (TiO) が検出された (Fig. 5-9)。そのため、この発熱ピークは酸化チタン生成の反応によるものと考えられた。

Fig. 5-9 から酸化チタンの生成量はセルロースの系で他の系に比べて少ないことが示された。これはセルロースの場合、熱分解が低温で急激に起こったため、酸化チタン生成の温度まで酸素が存在し得なかったものと思われる。一方、リグニンの熱分解曲線 (Fig. 5-7 (d)) において、高温 (750°C 付近) での熱分解も観察されていることから、セルロースのように、急激に熱分解されるのではなく、比較的高温まで含酸素有機物が存在しているものと思われる。このことは、Fig.5-9 の酸化チタンの生成量が、セルロースの系に比べて多いことと関係し、リグニンは 750°C 以上でチタンを酸化し得る酸素を有することが示唆された。

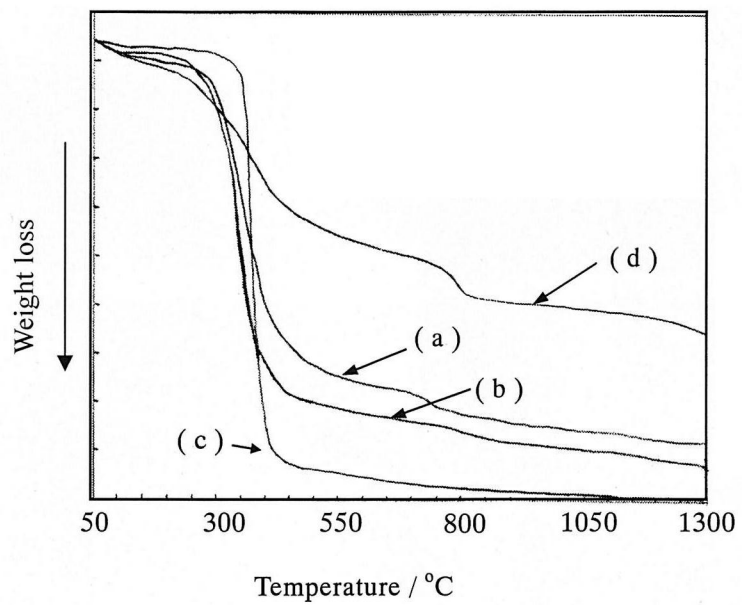


Fig. 5-7. TG curves of outer bark (a), inner bark (b), cellulose (c) and lignin (d).

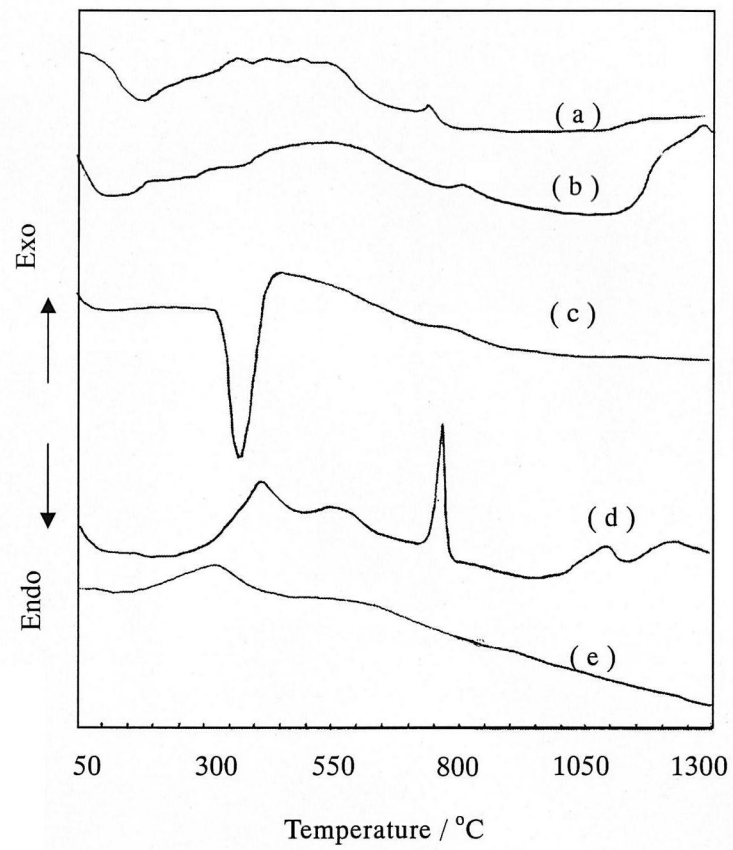


Fig. 5-8. DTA curves of outer bark (a), inner bark (b), cellulose (c), lignin (d) and graphite (e) in the presence of Ti.

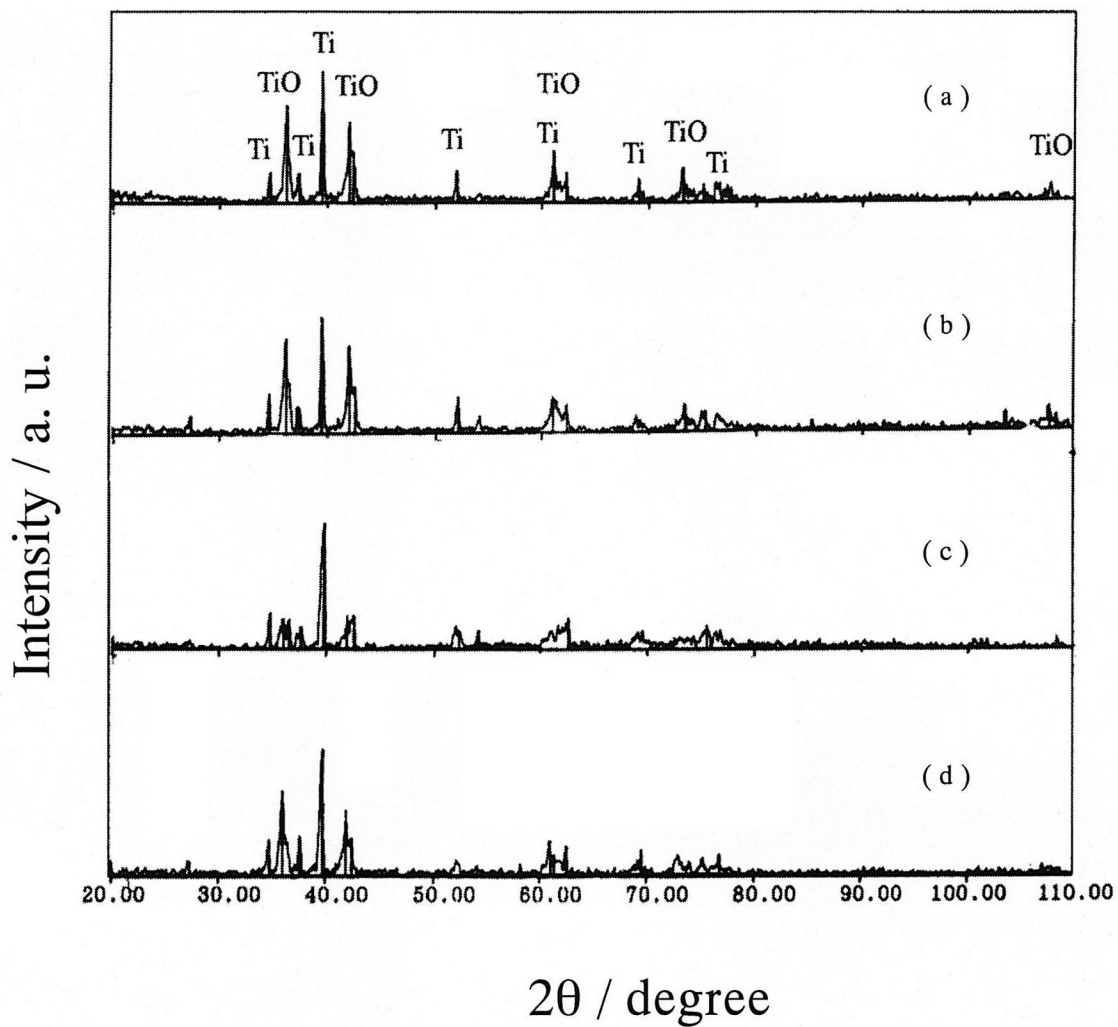


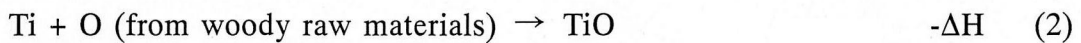
Fig. 5-9. X-ray diffraction patterns of residue obtained after TG-DTA in Ti with outer bark (a), inner bark (b), cellulose (c) and lignin (d) .



### 3-4 木質原料を用いた炭化チタン合成反応

上記の結果をふまえて、木質原料を用いた炭化チタン合成反応について、その特徴について考察する。本研究における SHS 反応では、燃焼速度はみかけの反応速度と考えることができ、燃焼温度が高いほど反応は早く伝播することが知られている。測定された燃焼速度は、セルロースの系で遅く、リグニンの系で早いですが、DTA 分析でセルロースは吸熱ピークのみを示し、一方リグニンでは発熱反応が進行することが示された。よって、セルロースの系の場合熱分解による熱損失が燃焼速度を低下させる要因となっているのに対し、リグニンではこの熱損失の割合は小さく、燃焼速度の低下は少ないと考えることができる。外樹皮には内樹皮と比べてクラースンリグニン量が多くセルロース量が少ないため、内樹皮よりも燃焼速度が大きかったと考えられる。

また、混合粉末の熱分析後の X 線回折結果から酸化物の存在が示されている。よって、炭化チタン合成に至るまで以下の反応が進行していることが示唆された。



X線回折の結果，SHS 反応の最終生成物は，炭化チタンのみが観察されたので，反応途中に生成した酸化チタンはほとんどすべて還元されるか，残っていても結晶粒界中にわずかに存在するのみと考えられる。ここで，上記反応のうち，(1)，(3) 式の反応において，一酸化炭素または二酸化炭素が系外へ放出されるため，この反応が多く進行すると系内の全体の炭素濃度が低下する。セルロースの場合，熱分解は低温で急激に起こっている。また酸素含有量が他の木質原料に比べて多いため，(1) 式の反応で炭素酸化物が揮発して系外へ放出される割合はリグニンに比べて多いと推察される。リグニンの場合，熱分解による重量減少は緩やかであり，酸素含有量も他の木質原料に比べて少ない。よって，(1) 式で，炭素が酸化物気体として放出される割合は他の材料に比べて少ないと考えられる。また，高温まで酸素が残存しているため，(3)，(4) 式の反応も進行しているものと思われる。しかしながら，酸素含有量がセルロースに比べ少量のため，炭素酸化物の生成は全体として考え

ると、セルロースよりも少なく、炭素は反応固体として残り高温でチタンと反応する（(4) 式）ものが大部分と思われる。炭素酸化物の放出は、生成する炭化チタンに炭素の欠損、すなわち非化学量論組成の炭化チタンの生成の原因となる。セルロース由来の炭化チタンは、炭素欠損が多く、リグニン由来のものは少ない結果となると予想できる。これらの考察は、X 線分析の結果と一致する。そのため、木質原料を炭化チタン合成の原料とする場合に、炭化チタンの組成  $TiC_x$  ( $X=0.55-0.98$ ) を制御するには、木質材料を適切に選択するか、または原料中の酸素の影響をいかに除くかということが、重要であると考えられる。

#### 第4節 小括

木質系廃棄物を SHS 法による炭化チタン合成の原料として用いた。スギの外樹皮、内樹皮、セルロース及びリグニンを原料として用い、それらと、チタンとの反応を検討した。反応は途中で停止することなく自己伝播して進行した。このときの燃焼波伝播速度は木質原料中の炭素の含有量が増加するに伴って速くなり、酸素の含有量が増加するに伴って低下した。反応生成物の X線回折によって、木質系廃棄物とチタンを混合した原料の SHS 反応から炭化チタンが得られたこと、また、チタンの酸化物は観察されないことが明らかになった。得られた炭化チタンの X線回折ピークにおいて、半価幅の拡大と高角側へのシフトが観察されたことから、木質原料から調製された炭化チタンは炭素欠損を有し、非化学量論組成であることが示された。これは、反応途中での二酸化炭素又は一酸化炭素の放出による炭素の欠損に起因するものではないかと考えられる。得られた炭化チタンは、1-5 $\mu\text{m}$  の粒径を有し、グラファイトとチタンとの反応で得られた炭化チタンと同様の形状を有することが、SEM 観察の結果から示された。

炭化チタンの物性は、化学量論組成に近いほうが高硬度であることが知られているので、より高強度の炭化チタンを得るためには炭素欠損のより少ないものを得る必要があると考えられる。そのため、木質原料を炭化チタン合成の原料とする場合に、炭化チタンの組成  $\text{TiC}_x$  ( $x=0.55-0.98$ ) を制御するに

は、木質材料を適切に選択するか、または原料中の酸素の影響をいかに除くかということが、重要であると考えられる。

## 第6章 樹皮由来炭化チタン-アルミナ複合材の合成

### 第1節 序

前章において、樹皮から炭化チタンの合成が可能であることを示したが、得られる炭化チタン結晶は炭素欠損を有していると推定した。炭素欠損は炭化チタンの硬度を減少させることが知られている<sup>52-53)</sup>。そのため、スギ樹皮を炭化チタン合成の原料とする場合に、炭化チタンの組成  $TiC_x$  ( $X=0.55-0.98$ ) を制御するには、原料中の酸素の影響をいかに除くかということが重要であると示唆された。そこで、本章ではこの問題の解決法について検討した。

これまでに、酸素と反応性の高いアルミニウムやマグネシウムのような金属と金属酸化物を反応させて金属酸化物を還元する手法が知られている<sup>59)</sup>。この反応はテルミット反応として広く知られているが、近年、その反応系に炭素を添加して、金属炭化物-酸化物複合材の合成を行う研究も検討されている<sup>60-64)</sup>。本研究において、上記のテルミット法の原理を応用し、木質原料中に存在している酸素をマグネシウム又はアルミニウムの酸化物として固定化できれば、酸素の影響を除いて炭素欠損の少ない炭化チタンを合成できるのではないかと考えられる。また、炭化チタンは比較的もろいため工業材料として実際に用いられる場合、アルミナ等の高韌性材料と複合化して用いられている<sup>60-62)</sup>。

以上に基づき、本章では、樹皮－アルミニウム－チタンの三元系の反応で炭化チタン (TiC)－アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 複合材の合成が行えるのではないかと考え、その反応について検討した。

## 第2節 実験

### 2-1 SHS 反応

前章で使用した，樹皮，セルロース，リグニン粉末を 105℃，一昼夜乾燥させ，チタン粉末およびアルミニウム粉末と乳鉢中で1時間乾式混合した。このとき，チタンは各原料の元素分析結果を基に炭素含有量と等モルになるように，また，アルミニウムは Al/Ti=0.1, 0.2, 0.3 のモル比になるように添加した。混合粉末を燃焼合成装置中にいれ，燃焼合成反応を行い，燃焼波伝播速度も同時に測定した。

### 2-2 X線回折および SEM-EDS 分析

生成物は，X線回折分析によって同定し，SEM-EDS (energy dispersive X-ray spectrometer: JED-2140, JEOL) によって微細組織の観察および結晶粒の分析を行った。方法は第5章参照。

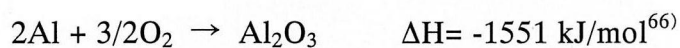


### 第3節 結果および考察

#### 3-1 燃焼波伝播速度

燃焼波伝播速度のアルミニウム添加量に対する変化を Fig. 6-1 に示す。速度は、アルミニウムが添加されると、無添加の場合と比較して増加することが示された。

ここで、炭化チタンおよびアルミナ生成反応のエンタルピーを以下の式に示す。



上記の式に示されるように、アルミナ生成反応は、炭化チタン生成よりさらに著しい発熱反応であり、反応系内にアルミナ生成反応が加わることで、系全体の温度が上昇し、反応が加速され、燃焼波伝播速度が上昇したものである。しかしながら、Al/Ti 比が 0.2 から 0.3 に増すと、すべての原料の系で速度の減少が観察された。アルミニウムの添加量に対し、反応する酸素の量が十分でなかった可能性も考えられるが、木質原料の元素分析結果では、酸素の存在量は、添加したアルミニウムが全てアルミナを生成するのに過剰

量存在しているため、その可能性は速度低下の要因としては考えにくい。

炭化チタンおよびアルミナ形成反応の2つの反応だけが進行したと仮定するならば、アルミニウム添加量が多くなると発熱反応が系内に多く生起するため、速度は速くなるはずである。Al/Ti=0.2-0.3の間での速度の低下は、単純にこの2つの反応のみが進行していないことを示唆しており、木質原料を用いた反応では、反応はかなり複雑であることが示唆された。

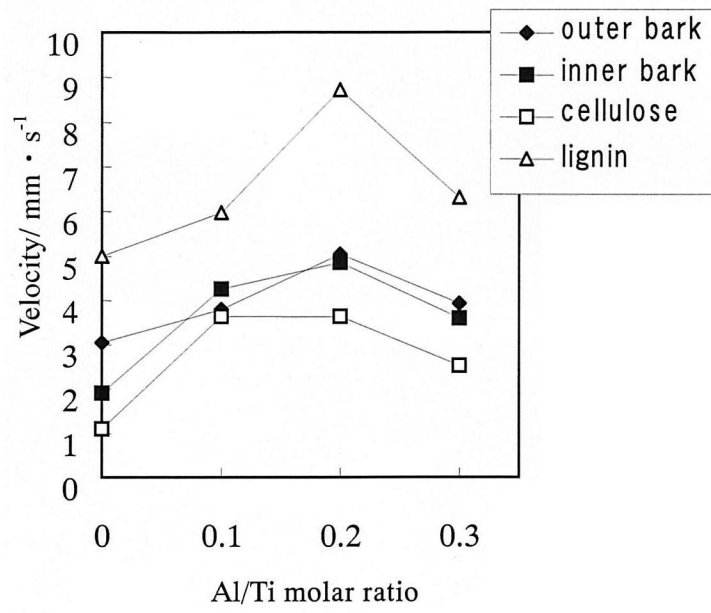


Fig. 6-1 Combustion wave velocity during SHS reaction among woody materials, titanium and aluminum.

### 3-2 X線回折

各原料とチタンとアルミニウムとの反応によって得られた生成物の X 線分析を行った。Fig. 6-2 に外樹皮および内樹皮からの反応によって得られた生成物の X 線回折図を例として示す。生成物は炭化チタンと  $\alpha$ -アルミナであり、酸化チタンおよび炭化アルミニウム、また未反応の金属は認められなかった。この図に示されるように、後 3 者は前 2 者より熱安定性が劣るため高温で反応してしまい、生成していたとしても前章に述べたように、わずかにアモルファスとして存在する程度であろうと予想される。

Fig. 6-3a, b に各原料から得られた炭化チタンの (222) 面の X 線回折ピークの半価幅およびピークシフト値のアルミニウム添加量に対する変化を示す。リグニンの系以外で、アルミニウムの添加により、半価幅の拡大が抑制され、セルロース系においてはピークシフトもかなり抑制されることが示された。この結果からアルミニウムの添加によって、炭化チタンの炭素欠損が抑制できることが示された。前章で、木質原料の熱分解時における一酸化炭素、二酸化炭素の放出が結果的に生成物の炭素欠損を導入につながると考察した。SHS 条件下で、これらの炭素酸化物の放出に必要な酸素がアルミニウムと反応することにより、炭素欠損が抑えられたと考えられる。しかしながら、セルロースの系で、Al/Ti 比が 0.2 から 0.3 に増すとピークシフト値は上昇し、外樹皮の系において、Al/Ti 比が 0.2 以上で半価幅の上昇が見られた。

この要因については現段階では不明であるが、炭化チタンへの金属アルミニウムの固溶体が形成されると、炭化チタン結晶格子中へアルミニウム原子が取り込まれるか、チタンとアルミニウム原子の置換が起こるため、アルミニウム結晶の回折ピークは見えなくなったことなどが原因として考えられる。また、燃焼合成反応は、溶融金属に非金属元素が反応することで生起するため、チタンとアルミニウムではアルミニウムの融点のほうが低いので、反応時アルミナが最初に形成されると考えられる。そのため、炭化チタンの結晶形成時には、アルミナの結晶が存在しており、結晶成長を阻害され、炭化チタンの結晶にひずみが導入されたことなどが予想される。しかしながら、上記の結果から、いずれの要因にしても、アルミニウムは、Al/Ti=0.1~0.2 のモル比の添加量が適量であり、それ以上の添加は逆に炭化チタンの結晶性を低下させることが示唆された。

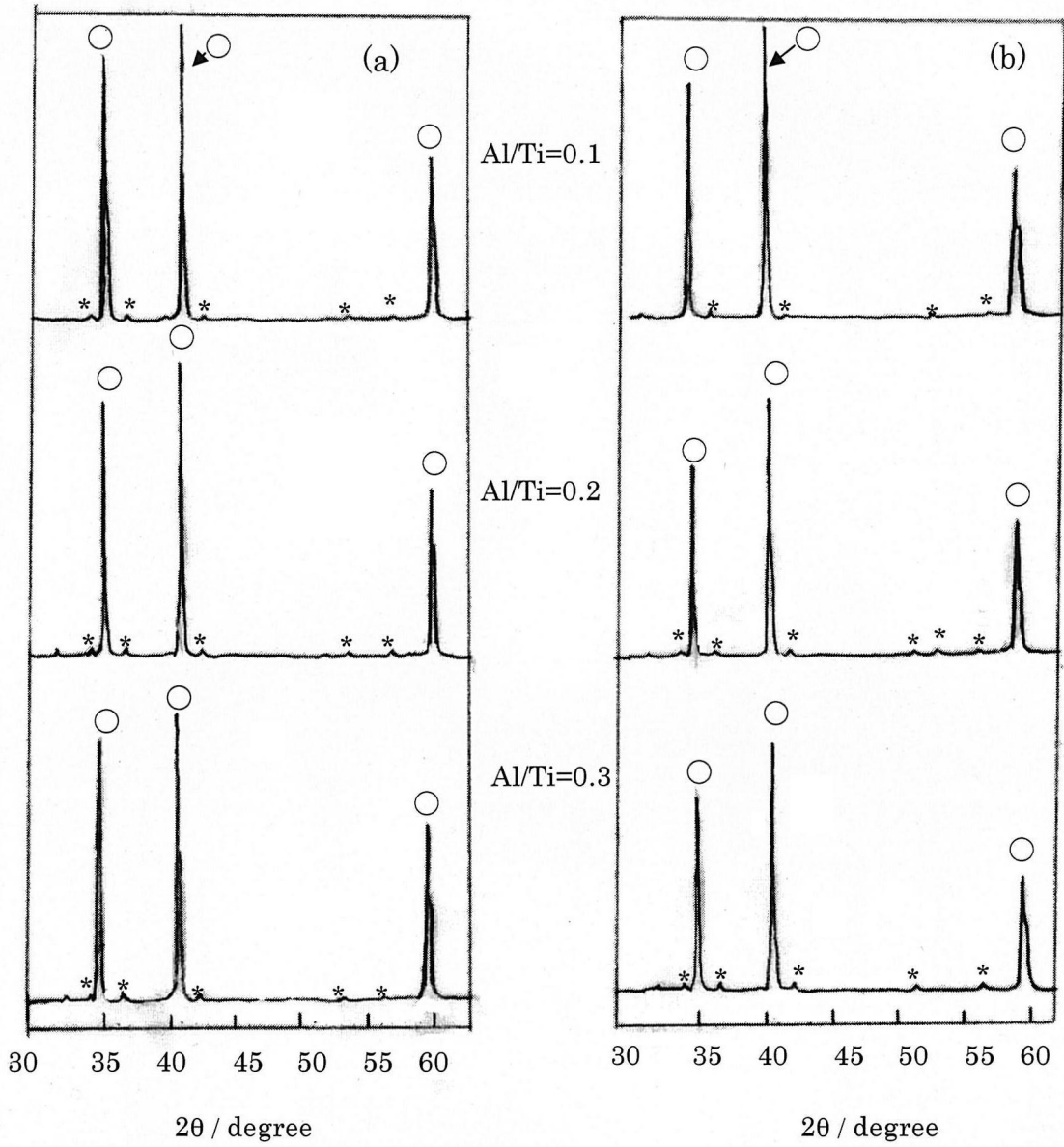


Fig. 6-2. X-ray diffraction patterns of products prepared from inner bark (a), and outer bark (b). ○ : TiC, \* :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

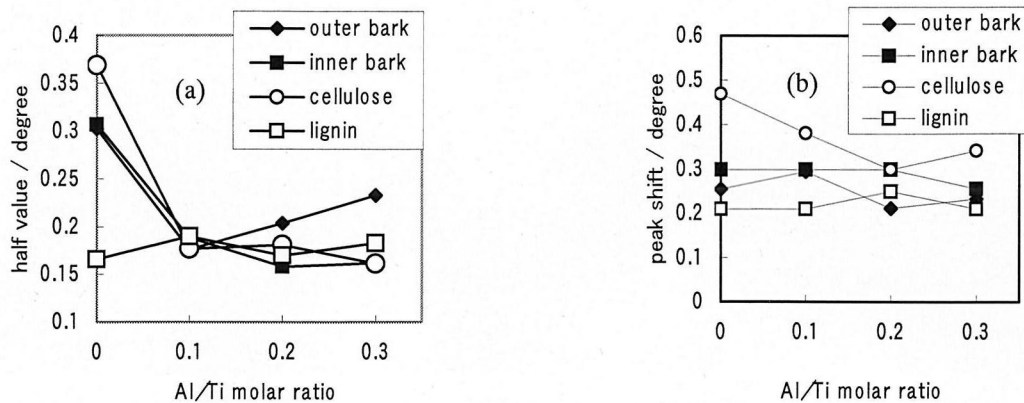


Fig. 6-3. Half value (a) and peak shift (b) of TiC (222) peak from woody materials in X-ray peak patterns. Peak shifts: peak shifts to higher angles in X-ray diffraction patterns of TiC from SHS reaction (for TiC from graphite with Ti).

### 3-3 SEM-EDS 分析

SEM による微細組織観察で、生成した炭化チタン-アルミナの形状は各原料間で差は認められなかった。Fig. 6-4 に内樹皮の Al/Ti=0.2 のアルミニウム添加量での反応生成物の SEM-EDS 分析の結果を示す。二次電子像およびアルミニウムの  $K\alpha$  線のマッピング像より、アルミナと炭化チタンの粒子径はほぼ同じであり、 $1-5\mu\text{m}$  であることが示された。前章でも論じたように、この組織は活性炭由来の炭化チタンまたは酸化チタン-活性炭-アルミニウムから合成された炭化チタン-アルミナ複合材の形状と極めてよく類似している<sup>63)</sup>。そのため、形態的には、木質材料から調製された炭化チタンは市販品または酸化チタン-活性炭-アルミニウムから合成された炭化チタン-アルミナ複合材と同等の物性が得られると期待される。





#### 第4節 小括

木質原料とチタンの反応により炭化チタンを合成する際に、木質原料中の酸素の影響を除くため、従来、金属酸化物の還元に使われていたテルミット反応を木質原料とチタンの反応に応用し、炭化チタン-アルミナ複合材の合成反応を検討した。その結果、燃焼波伝播速度は Al/Ti=0-0.2 のモル比の範囲でアルミニウムを添加すると上昇し、それ以上のモル比では遅くなること示され、反応が複雑であることが示唆された。

生成物の X 線回折結果から、炭化チタンと  $\alpha$ -アルミナが生成し、酸化チタンおよび炭化アルミニウムや未反応の金属は認められなかった。特にセルロースの系において、回折ピークの半価幅およびピークシフト値がアルミニウム添加によって減少することが示された。よって、アルミニウムの添加によって、酸素の影響による炭素欠損が抑制されることが示された。

SEM-EDS 分析の結果、アルミナと炭化チタンの粒子径はほぼ同じであり、1-5 $\mu\text{m}$  であることが示され、形態的には、木質材料から調製された炭化チタンは市販品または酸化チタン-活性炭-アルミニウムから合成された炭化チタン-アルミナ複合材と同等の物性が得られると期待された。

## 第7章 総括

木質系廃棄物のうち、現在最も化学利用されていないスギ樹皮の利用法の開発について、木部廃棄物と同様に有機化学的利用（高分子材料）や無機化学的利用（無機材料）が可能かどうか検討し、新規な利用法の開拓を目的として研究に取り組んだ。

スギ樹皮に対する化学的知見は少ないため、第2章において、その分析と特徴づけを試みた。その結果、樹皮抽出物には、材抽出物中の主成分である sandaracopimarinol はあまり含まれておらず、中性部に、*phyllocradanol*、*6,7-dehydroferruginol*、*ferruginol*、*cryptojaponol* が多く含まれていることが明かとなった。また、外樹皮メタノール抽出物で最も大量に得られた酸性部沈殿について、オゾン酸化、アルカリ溶融を行った結果、これは、長鎖脂肪酸とフェノール水酸基とのエステル結合及びカルボキシル基を含む高分子のスベリンと推定された。鮫島らはメタノール抽出によってタンニン成分が得られるとしているが、今回の分析結果からはテルペノイド成分が多く抽出され、また外樹皮ではスベリン成分が多く抽出された。

今回検出された成分のうち *ferruginol* については抗菌性等の報告があるが、*hinokitiol* のように実際市販されているような天然由来の抗菌剤に比べると、抗菌性は大変低くそのみでの利用は難しいと考えられる。よって、

スギ樹皮の利用を図る場合は、成分単体のみの利用法を検討するより、液化を経てのプラスチック原料または無機材料原料等へ、成分単体によらない全体利用をめざすことが望ましいと考えられた。

そこで、第3章において、樹皮液化反応の特徴について検討した。その結果、樹皮中のタンニン成分のポリアントシアニジン骨格は液化反応によって崩壊していることが示唆された。また、樹皮中のタンニン成分は反応の早期過程で分解した後、縮合反応によって重合すると示唆された。スベリン成分も同様であり、反応の早期で低分子化した後、重合反応が進行することが示された。

一方、セルロースは反応の早期過程では可溶化しないが、時間の経過とともに分解されて行くことが示された。樹皮の液化反応については、セルロース成分の少ない外樹皮で、可溶化率は15分から30分にかけて減少しており、この間に可溶化成分の再縮合が生じていることが示唆された。セルロース成分を多く含有する内樹皮は、5分間の処理では内樹皮の方が外樹皮よりも可溶化率が低いですが、時間の経過とともに、可溶化率は上昇した。これらの結果は成分ごとに検討した結果と一致する。よって、液化反応は、初期段階でリグニン、タンニン、スベリン等の非炭水化物系の成分が分解し、その後セルロース成分が分解するということが示され、樹皮中の成分は液化反応によって大部分が元の構造と異なる成分に変換されることが明らかとなった。

そこで、液化反応生成物からポリウレタン材料の調製が可能か検討するため、第4章において、液化樹皮由来ポリウレタンフィルムの調製を検討した。

その結果、樹皮液化物から、ポリウレタン材料の調製が可能であることが示され、液化成分は単にウレタン中に分散しているだけではなく架橋剤として反応していることが示唆された。特に NCO/OH 比が高いフィルムにおいては、イソシアネート基同士の反応も生じていることが熱分析の結果から示唆されており、これらの結合も架橋点の増加に寄与しているものと思われた。

また、得られたフィルムは樹皮無添加のものと比較して強い引っ張り強度、高いヤング率を有することが示された。この値は、これまで、栗本らによって調製された木材液化物由来ポリウレタンフィルムと同程度であった。木材液化物から調製されたポリウレタン材料は、フォーム、シートなど、各方面へ利用可能であることがこれまでの多くの研究によって報告されている。よって、樹皮液化物から得られたポリウレタン材料は木材液化物から得られたものと同様に各方面へ利用することが可能であることが期待される。

以上のように、スギ樹皮の有機化学的変換利用法として、PEG・バイサルファイト法による液化を行い、その液化物から高分子材料(ポリウレタン)の調製が可能であることを提案することができた。

また、第5章および第6章で無機化学的変換利用すなわち、樹皮から無機材料を調製することが可能かどうか検討した。第5章において、瞬間的で高

効率に無機材料を合成することができる燃焼合成法を用いた樹皮由来炭化チタンの合成を検討した。木質材料を用いた燃焼合成反応は途中で停止することなく自己伝播して進行した。このときの燃焼波伝播速度は木質原料中の炭素の含有量が増加するに伴って、速くなった。反応生成物のX線回折によって、樹皮とチタンを混合した原料の燃焼合成反応から炭化チタンが得られ、チタンの酸化物は得られていないことが確認された。得られた炭化チタンのX線回折ピークにおいて、半価幅の拡大と高角側へのシフトが観察されたことから、木質原料から調製された炭化チタンは炭素欠損を有し、非化学量論組成であることが示された。これは、反応途中での二酸化炭素又は一酸化炭素の放出による炭素の欠損に起因するものではないかと考えられた。得られた炭化チタンは、1-5 $\mu\text{m}$ の粒径を有し、グラファイトとチタンとの反応で得られた炭化チタンと同様の形状を有することが、SEM観察の結果から示された。

炭化チタンの物性は、化学量論組成に近いほうが高硬度であることが知られているので、木質原料を炭化チタン合成の原料とする場合に、炭化チタンの組成  $\text{TiC}_x$  ( $x=0.55-0.98$ ) を制御するには、原料中の酸素の影響をいかに除くかということが、重要であると考えられた。そのため、第6章において、木質原料中の酸素の影響を除くため、従来、金属酸化物の還元に使われていたテルミット反応を木質原料とチタンの反応に応用し、炭化チタン-アル



ミナ複合材の合成反応を検討した。その結果、燃焼波伝播速度は Al/Ti=0-0.2 のモル比の範囲でアルミニウムを添加すると上昇し、それ以上のモル比では遅くなることが示され、反応が複雑であることが示唆された。

生成物の X 線回折結果から、炭化チタンと  $\alpha$ -アルミナが生成していることが示された。特にセルロースの系において、回折ピークの半価幅およびピークシフト値がアルミニウム添加によって減少することが示された。よって、アルミニウムの添加によって、酸素の影響による炭素欠損が抑制されることが示された。このときの生成物の SEM-EDS 分析の結果、アルミナと炭化チタンの粒子径はほぼ同じであり、1-5 $\mu\text{m}$  であることが示された。

よって第5章および第6章で、スギ樹皮の無機化学的利用法として、燃焼合成反応により金属と反応させることで有用材料である炭化チタンまたは炭化チタン-アルミナ複合材の合成が可能であり、新規利用法を提案することができたと考えられる。

上記の研究結果により、スギ樹皮は廃棄物としてではなく、大量供給の可能な資源として化学的に多方面に利用可能であることが示された。空気中で単純に燃料として燃焼するだけでは、炭酸ガス発生の原因となり、環境上好ましくないが、本研究において提案された利用法である、ウレタン材料や炭化チタン材料合成は廃棄物の炭素固定にもつながり、新技術としてさらに検討の価値があると期待される。

## 文献

- 1) 富田文一郎：木質廃材利用の現状と今後，日本木材学会・第 34 回名古屋国際木工機械実行委員会主催 R&D ツアーセミナー “ゼロエミッション型木材産業の構築を目指して”，1999，pp.1-14.
- 2) 山本拓：リサイクルチップの製造と利用，日本木材学会・第 34 回名古屋国際木工機械実行委員会主催 R&D ツアーセミナー “ゼロエミッション型木材産業の構築を目指して”，1999，pp.15-19.
- 3) Maldas D. Shiraishi N (1996) Liquefaction of wood in the presence of polyol using NaOH as catalyst and its application to polyurethane foams. *Intern. J. Polymeric Mater.* **33**, 61-71.
- 4) Alma MH. Shiraishi N (1998) Preparation of polyurethane-like forms from NaOH-catalyzed liquefied wood, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **56**, 245-246.
- 5) 岡部敏弘監修：木質系多孔質炭素材料ウッドセラミックス，内田老鶴圃 (1985).
- 6) Greil P. Lifka T. Kaindl A(1998) Biomorphic cellular silicon carbide ceramics



- from wood: II. mechanical properties, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **18**, 1975-1983.
- 7) 石井孝昭, 門屋一臣: カンキツ園の土壌改良材としてのスギ樹皮およびヒノキ樹皮の利用に関する研究, 園芸雑誌, **62** (2), 295-303 (1993) .
- 8) 長濱静男, 田崎正人, 實近智明, 西村慶二, 田島正啓: スギ材油のテルペノイド成分 (第5報) 木材学会誌 **44**, 282-286 (1998) .
- 9) Ashitani T. Iwaoka T. Nagahama S (1999) 11 $\alpha$ -hydroxy-7,13- abietadiene from sugi (*Cryptomeria japonica*) wood extract, *Nat. Prod.Lett.* **13**(3), pp.169-170.
- 10) 長濱静男, 岩岡達矢, 芦谷竜矢: スギ材油のテルペノイド成分 (第6報) 木材学会誌 **46**, 255-230 (2000).
- 11) Ashitani T. Nagahama S (1999) Direct episulfidation of caryophyllene and humulene, *Nat. Prod. Lett.* **13**(3), pp.163-169.
- 12) Ge JJ. Sakai K (1996) Synthesis of biodegradable polyurethane forms from *Accacia meransii*, *Mokuzai Gakkaishi*, **42**, 87-94.
- 13) Nakashima Y. Ge JJ Sakai K (1996) Preparation and characteristics of low-density polyurethane forms derived from the bark of *Accacia meransii* and

*Cryptomeria japonica*, *Mokuzai Gakkaishi*, **42**, 1105-1112.

- 14) 上野智子, 耿 興連, 芦谷竜矢, 親泊政二三, 坂井克己: スギ樹皮のポリ  
エチレングリコール・バイサルファイト法による液化, *木材学会誌*, **47**,  
260-266 (2001) .
- 15) 鮫島正浩, 善本知孝: 針葉樹樹皮のフェノール性抽出成分の特徴につ  
いて, *木材学会誌* **27**, 491-497 (1981) .
- 16) 善本知孝, 佐分義正, 鮫島正浩, 田岡三希, 小川勉: 針葉樹樹皮抽出物  
の脂肪酸, テルペン, 糖, *木材学会誌* **30**, 335-339 (1984) .
- 17) Yu J Q. Kodama H. Yokoyama H. Yamamoto M. Terada T, Matsui Y (1997)  
*Sugi (Cryptomeria japonica D. Don) bark, a potential growth substrate for soilless  
culture with bioactivity against some soilborne diseases, J. Horticultural Sci., 72,*  
989-996.
- 18) 長濱静男, 田崎正人, 野村浩正, 西村慶二, 田島正啓, 岩下幸光: スギ  
材油のテルペノイド成分 (第4報), *木材学会誌* **42**, 1127-1133 (1996) .
- 19) Yanagawa T. Hirose Y (1971) Diterpenes in the wood of *Juniperus rigida* SIEB.

- Et ZUCC, *Mokuzai Gakkaishi*, **17**, 306-310.
- 20) 長濱静男, 岩岡達矢, 芦谷竜矢: スギ材油のテルペノイド成分 (第 6 報)  
木材学会誌 **46**, 255-230 (2000).
- 21) 近藤民雄, 須田元重, 手島陸子: スギ樹脂成分の研究 (第 2 報), 薬学雑誌 **82**, 1252-1255 (1961) .
- 22) Lin YT. Kuo YH. Chang BH (1975) Studies on the extractive constituents of the bark of *Libocedrous Formosana* Florin. II, *J. Chinese Chem. Soc.*, **22**, 331-334.
- 23) Kofujita H. ETTYU K. Ota M (1999) Characterization of the major components in bark from five Japanese tree species for chemical utilization, *Wood Sci. Technol.*, **33**, 223-228.
- 24) 十河村男: 樹皮リグニン及び樹皮フェノール類に関する研究, 香川大学農学部紀要 **25**, (1971).
- 25) 小藤田久義, 藤野陽治, 佐々木達也, 長谷部真, 太田路一, 鈴木幸一:  
スギ樹皮の抗菌性とその関連成分, 木材学会誌 **47**, 479-486 (2001).

- 26) Maldas D. Shiraishi N (1996) Liquefaction of wood in the presence of polyol using NaOH as catalyst and its application to polyurethane foams, *Intern. J. Polymeric Mater.* **33**: 61-71
- 27) Kurimoto Y. Doi S, Tamura Y (1999) Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols, *Holzforshung*, **53**, 617-622.
- 28) 山田竜彦：木材の液化技術の開発と反応機構の解明，木材工業 **54**(1), 2-7 (1999).
- 29) Mun SP. Sakai K. Kuroda K. Imamura H (1989) Wood processing and Utilization 99-104 Jon Willey and Sons (New York).
- 30) 芦谷竜矢，氏家正嗣，長濱静男，上野智子，坂井克己，スギ樹皮抽出成分の特徴，木材学会誌，**47**(3), 276-281 (2001).
- 31) Yao Y. Yoshioka M. Shiraishi N (1995) Rigid Polyurethane Foam from Combined Liquefaction Mixtures of Wood and Starch, *Mokuzai Gakkaishi*, 41(7), 659-668.
- 32) Kurimoto Y. Takeda M. Koizumi A. Yamauchi S. Doi S. Tamura Y (2000)

- Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI, *Bioresource Technology*, **74**, 151-157.
- 33) Lee SH. Yoshioka M. Shiraishi N (2000) Preparation and properties of phenolated corn bran (CB)/ phenol/ formaldehyde cocondensed resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**(13), 2901-2907.
- 34) Kobayashi M. Tukamoto K. Tomita B (2000) Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied Wood/Epoxy Resins, *Holzforshung*, **54**, 93-97.
- 35) 上野智子, 芦谷竜矢, 坂井克己, 第 51 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 2001, p. 592.
- 36) Nakano J. Izuta Y. Orita T. Hatakeyama H. Kobashigawa K. Teruya K. Hirose S (1997) Thermal and mechanical properties of polyurethanes derived from fractionated kraft lignin, *Sen'i Gakkaishi*, **53**, 416-422.
- 37) Osswald TA, Menges HGL, 武田邦彦 (監): エンジニアのためのプラスチック材料工学, シグマ出版, pp. 442-443 (1997)

- 38) Nielsen LE, 小野木重治 (訳) : 高分子と複合材料の力学的性質, 化学同人, pp.129-133 (1988).
- 39) Nielsen LE, 小野木重治 (訳) : 高分子と複合材料の力学的性質, 化学同人, p.110 (1988).
- 40) Kurimoto Y. Takeda M. Doi S, Tamura Y. Ono H (2001) Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood, *Bioresource Technology* **77**, 33-40.
- 41) Ota T. Takahashi M. Hibi, T. Ozawa M. Suzuki S. Hikichi Y (1995) Biomimetic process for producing SiC “Wood”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**[12], 3409-3411.
- 42) Greil P. Lifka T. Kaindl A (1998) Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I processing and microstructure, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **18**, 1961-1973.
- 44) Sieber H. Hoffmann C. Kaindl A. Greil P (2000) Biomorphic cellular ceramics, *Advanced Engineering Materials*, **2**(3), 105-109.

- 45) Greil P (2001) Biomorphous ceramics from lignocellulosics, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **21**, 105-118.
- 46) Munir ZA (1998) Synthesis of high temperature materials for self-propagating combustion method, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**[2], 342-349.
- 47) Munir ZA. Tamburini UA (1989) Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion, *Mater. Sci. Rep.*, **3**, 277-365.
- 48) Choi Y. Rhee S (1994) Effect of precursors on the combustion synthesis of TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite, *J. Mater. Res.*, **9**[7], 1761-1766.
- 49) 燃焼合成研究会(編):燃焼合成の化学, ティー・アイ・シー, 1992.
- 50) Tomoshige R. Kakoki Y. Chiba A. Imamura K. Matsushita T (1995) Fabrication of high-density titanium carbide utilizing one-step-process combined self-combustion synthesis and underwater-shock compaction, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 634-638.
- 51) Tomoshige R. Matsushita T (1996) Production of titanium-aluminum-carbon



- ternary composites with dispersed fine TiC particles by combustion synthesis and their microstructure, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 94-100.
- 52) Tomoshige R. Murayama A. Matsushita T (1997) Production of TiB<sub>2</sub>-TiN composites by combustion synthesis and their properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 761-764.
- 53) Tomoshige R. Okuma S. Katagiri M. Matsushita T. Imamura K. Chiba A. (1996) Fabrication of TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electric conductive ceramics by utilizing explosive dynamic compaction and self-propagating high temperature synthesis. *Kayaku Gakkaishi* **57**, 231-237.
- 54) Tomoshige R. Kakoki Y. Chiba A. Imamura K. and Matsushita T (1995) In-situ underwater-shock consolidation of combustion synthesized titanium carbide, Proceedings of the 1995 International Conference on Metallurgical and Materials Applications of Shock-wave and High-Strain-Rate Phenomena, 67-74.
- 55) 加藤誠軌: X線回折分析, 内田老鶴圃, 1999, pp. 197-209.
- 56) Ishihara S (1996) Recent trend of advanced carbon materials from wood



- charcoals, *Mokuzai Gakkaishi*, **42**, 717-723.
- 57) Nishimiya K. Hata T. Imamura Y. Ishihara S (1998) Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Wood Sci.*, **44**, 56-61.
- 58) Hirata T (1995) Kinetics of pyrolysis wood and cellulose, *Mokuzai Gakkaishi*, **41**, 879-886.
- 59) 燃焼合成研究会(編):燃焼合成の化学, ティー・アイ・シー, 1992, p 80.
- 60) Choi Y. Rhee SW (1994) Effect of precursors on the combustion synthesis of TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite, *J. Mater. Res.* **9**, 1761-1766.
- 61) Xia T. D Munir ZA. Tang YL. Zao WJ. Wang TM. (2000) Structure formation in the combustion synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 507-512.
- 62) Choi Y. Rhee SW. (1995) Reaction of TiO<sub>2</sub>-Al-C in the combustion synthesis of TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 986-992.
- 63) Zhou W. Hu W. B. Zhang D. (1999) Combustion synthesis of highly porous

ceramics: The TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *J. Mater. Sci.* **34**, 4469-4473.

64) Lee JH. Ko SK. Won CW. (2001) Sintering behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composite

powder prepared by SHS process. *Mater. Res. Bull.* **36**:989-996.

65) 燃焼合成研究会(編):燃焼合成の化学, ティー・アイ・シー, 1992, p 261.

66) 燃焼合成研究会(編):燃焼合成の化学, ティー・アイ・シー, 1992, p 267.

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始暖かいご指導ご鞭撻ならびに有益なご助言を賜った九州大学大学院農学研究院の坂井克己教授に深く感謝いたします。また、本論文をまとめるにあたり、九州大学大学院農学研究院の田中浩雄教授、近藤隆一郎教授にご指導ならびに有益なご助言を賜りました。両教授に深く感謝の意を表します。

第 2 章の研究では崇城大学工学部の長濱静男教授、第 4 章の研究では秋田木高研の栗本康司博士、第 5 章および第 6 章の研究では崇城大学工学部の友重竜一助教授にご指導ご鞭撻を賜りました。ここに深く感謝いたします。

本研究に使用した実験機器や材料の物性試験機をお貸し下さいました、九州大学大学院農学研究院の森田光博助教授、松村順司助教授、山口東彦助手、北岡卓也助手に感謝の意を表します。

本研究に協力いただきました、九州大学大学院農学研究院藤田弘毅助手、九州大学大学院木材化学講座卒業生の親泊政二三君、上野智子君ならびに、森林生物化学研究室学生の立石麗君、押川智視君に深謝いたします。

また旧九州大学農学部林産学科教官の諸先生、旧木材化学講座の先輩ならびに学生諸氏に心から感謝いたします。