

## 木材および木質材料の熱的性質に関する研究 第5報

## 木材の熱分解挙動に及ぼす加熱速度の影響

阿 部 房 子<sup>(1)</sup>Fusako ABE: Studies on the Thermal Properties of Wood and Woody Materials V  
Influence of heating rate on the thermal behaviour of wood

**要 旨**：木材の熱分解挙動を考察するために本邦産ブナおよびスギ材について真空下、450°Cまでの熱重量一示差熱同時測定を行った。木材の熱分解過程は温度条件、とくに加熱速度に大きく影響される。本報では他の測定条件を一定とし、加熱速度を1.25~10°C/minの間で変化させて測定を行い、木材の示差熱分析(DTA)サーモグラムおよび熱重量測定(TG)結果への影響を検討した。

(1) 真空下のブナおよびスギの熱分解は吸熱過程であり、加熱速度が大きいほどDTAのピークは鋭くなりその位置は高温側へ移行する。

(2) ブナのDTAサーモグラムでは主反応ピークより低温側にショルダーが現われ、加熱速度が大きいほど両者の分離がよい。材から単離した構成成分の熱分析結果との対比により、主反応ピークは材中のセルロースの、ショルダーはヘミセルロースの熱分解に起因することが明らかとなった。

(3) TGの微分曲線、重量減少の開始および終了温度、反応残さ(木炭)収率について、これらと加熱速度との関係について考察を行った。

(4) TG曲線の動的解析により木材の熱分解反応の見掛けの活性化エネルギーを求めた。反応を1次と仮定すると300~370°Cにおいて速度式によく適合し、アレーニウス・プロット上に直線がえられた。傾斜から計算した活性化エネルギーはおおよそ40 Kcal/molで加熱速度依存性は認められなかった。このことから、木材中のセルロースは共存する他の成分の影響下にはあるものの、単独の場合同様整然とした熱分解機構により1,4-グルコシッド結合の切断による解重合が行われることが明らかである。

## 1. ま え が き

木質原料の化学的加工分野として木炭・繊維板・パーティクルボード・パルプおよび化学加工木材などの製造が挙げられる。これらの製造工程における単位操作としての木質原料・製品の加熱処理は最終製品の品質、製造コストへの影響が大きく、しばしば重要な意味を持っている。そのため加熱処理下における木材の熱的挙動について多角的な研究が進められている。すなわち現場条件をできる限り忠実に再現するような中間規模の製造試験や各種試験機による製品の検定がその一つであるが、他方では現象面の精査のために各種の分析法による精密な研究が行われている。この場合にも実際条件との関連が明らかであるような条件設定が必要であり、解析結果は実際に発現する諸現象を十分に説明するに足るものでなければならない。このような目的で近年、熱重量測定(TG)や示差熱分析(DTA)などの熱分析法が林産物研究における重要な手法として注目され、木材の加熱に際しての物理的および化学的変化を定温または一定加熱速度のもとで広い温度領域にわたって連続的に精査、追跡できるようになった。

著者は前述した実際面との関連を重視しながら、1967年以降木材の熱的性質の研究を行ってきた<sup>1)~4)</sup>。すなわち、(1) 50°Cで真空乾燥した木材およびその構成成分のDTAにより低温部(150°Cまで)に軟化による吸熱帯を検出した。また着火点付近の木材の熱的挙動に対する雰囲気の影響ならびに構成成分の

寄与を考察した。(2) 化学的劣化を起こさせたパルプや腐朽材について熱分析を行い、劣化の判定や製品の品質評価へ熱分析法の応用が可能であることを示唆した。(3) 昇温下のディラトメトリーによって木材の線熱膨張率の不連続点を見だし、また加熱速度  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の場合、木材の接線・放射方向に樹種により  $245\sim 270^{\circ}\text{C}$  の間に一つの熱膨張の Max. が存在し、この温度以上では一転して急激な収縮が起きるのを観察した。なお前述の不連続点については前報 DTA の吸熱<sup>1)</sup>との対比により、これが材の軟化によるものと推定した。木材の熱軟化は繊維板の成板に関して実用的に注目される熱的挙動であるが、高分子化学的視野からも興味ある現象として他の研究者によって木材・セルロース・リグニンなどについて、ディラトメトリー<sup>5)</sup>、赤外線分光分析法ならびに示差走査熱量測定<sup>6)7)</sup>、昇温下クリープ<sup>8)9)</sup>、動的粘弾性の測定<sup>10)</sup>による研究がなされている。

ところで木材の熱分析結果では加熱速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以下の場合、真空下での重量減少開始は  $210\sim 230^{\circ}\text{C}$  であった。この温度以上では熱分解反応つまり不可逆的な化学変化が活発となり重量減少速度は木材の熱分解反応速度として扱うことができる。またこの温度以下では重量減少や DTA の吸・発熱は含有水分、揮発性物質の脱着、木材の熱軟化など、物理・物理化学的現象が主因で実質変化は僅かである。しかしこれらの変化はそれぞれ独立のものでなく相互に影響し合っている。例えば木材の含有水分が脱水吸熱のみならず、熱膨張率、軟化点、熱分解挙動に大きく影響を与えるので、これらの物理・化学両変化を一連のものとして連続的に把握することのできる熱分析法、とくに昇温下で行う動的熱分析法は木材の熱的性質の研究に当たって極めて有効な手法であると言える。

本報では邦産代表樹種の一つであるブナ (*Fagus crenata*) およびスギ (*Cryptomeria japonica*) を真空下で熱重量-示差熱同時分析を行い木材の熱分解挙動について考察した。

木材および関連物質の熱分析については 1951 年すでに BREGER ら<sup>11)</sup>によって石炭化学的見地から spruce より単離したセルロース、リグニンの直空下での DTA が行われているが、60 年代前半までは多くは嚆矢的な研究である。ついで 63 年頃より SANDERMAN and AUGUSTIN<sup>12)</sup>をはじめ多数の研究者<sup>13)~19)21)22)26)27)</sup>により、また 68 年以降はわが国においても多くの報告<sup>1)~4)6)20)23)~25)28)~33)</sup>がなされている。

DTA は本来、一定速度の昇(降)温下で被検物質を加熱(冷却)しながら基準物質との温度差を連続的に検出し、被検物質の熱的異常を記録する方法であるから定速加熱(冷却)が前提となる。TG には定温法と、定速昇温下で行う非定温法とがあり、後者は前者に比べ(1)反応の全経過の survey ができる、(2)解析が簡単である、などの利点を数えることができ多くの解析法が提出されている<sup>35)</sup>。解析用のデータ取得には 1 回の測定でよいもの、加熱速度を測定の変数として複数回の測定を要するもの(DOYLE 法<sup>34)</sup>、小沢法<sup>34)</sup>)がある。稲垣ら<sup>25)</sup>はリン酸セルロースの熱分解 TG を、加熱速度  $0.625\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の間で数段階変化させて行い、小沢法に DOYLE の補正を加えて解析し速度論的パラメータを求め分解機構の考察を行っている。木材は更に複雑な天然高分子複合体であるが、要因を整理し解析法の選択・改良などの工夫により TG の動的解析が可能である。

一般に熱分解現象の考察に当たっては温度条件はきわめて重要な因子で、その変化に対する試料の熱的挙動の変化の有無をあらかじめよく知っておく必要がある。本報はそこで、とくに加熱速度のみを変化させ他条件を一定とした場合の木材の DTA サーモグラムおよび TG 結果に対する加熱速度の影響を調べた。

## 2. 実験方法

### 2-1. 試料

60~80メッシュに粉碎篩別したブナおよびスギ辺材の木粉をアルコール・ベンゼン(1:1)で脱脂し供試料とした。なお32~60, 80~115メッシュのものについても熱分析を行ったが、これらの粒度範囲では粒度の影響はほとんど認められなかった。

### 2-2. 熱分析条件

装置：真空理工KK製アグネ1500型示差熱天秤 (Fig. 1) を使用した。

試料セル：白金製，試料の充填量はブナ100mg，スギ63mgとし，精秤充填した。基準物質は焼成アルミナである。示差熱天秤試料室を Fig. 2 に示す。

測定温度：常温~450°C

雰囲気：真空 (1 mmHg)

感度：TG フルスケール100mg，DTA フルスケール $\pm 250\mu\text{V}$  (クロメル・アルメル熱電対)

加熱速度 (H. R. と略記)：1.25, 2.5, 5, 10°C/min の4段階に変化した。

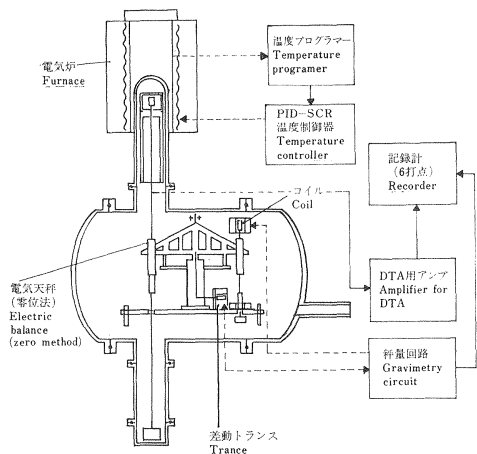


Fig. 1 示差熱天秤のブロックダイアグラム  
Block diagram of TG-DTA apparatus.

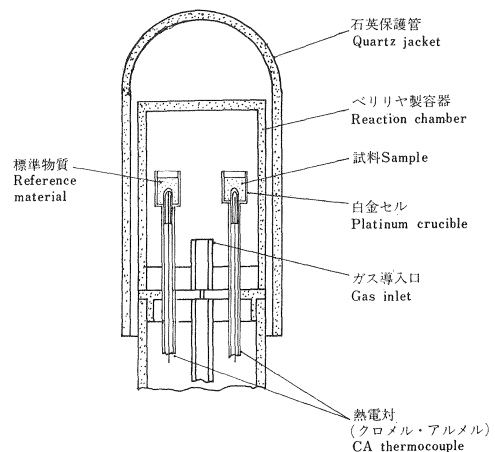


Fig. 2 示差熱天秤の試料室  
Sample holder of TG-DTA apparatus.

## 3. 実験結果と考察

Fig. 3, 4 にブナ・スギの TG-DTA 同時測定によりえられたサーモグラムを示す。1回の測定について熱重量測定と示差熱分析の曲線が記録紙上に同時に記録される。比較のためブナ・スギ別に加熱速度の異なるものを同一時間軸上に示したのが Fig. 3, 4 である。

Fig. 3, 4 を見ると次のことが明らかである。

(1) 加熱速度が小さいほど TG, DTA とともに曲線の傾斜がなだらかになる。

(2) 木材の熱分解は 270°C 付近に大きな発熱を示すいわゆる発熱反応であると言われているが、この発熱は主に酸素の存在による酸化発熱で、本実験条件のように真空下では吸熱反応が主体となる。

(3) 吸熱反応はスギでは一過程であるがブナでは主反応吸熱のほかやや低温側にも吸熱ピークの変化型であるショルダーまたはクニックが観察される。

上記の3点は記録紙上に得られた曲線を一見した場合すぐ気がつく点であるが、TG-DTA 曲線には更に多くの情報が包含されている。これらの情報を引き出すために更に (i) DTA 曲線の吸発熱ピーク位置ならびにそのシフト, (ii) TG 反応の開始と終了の温度および TG 微分曲線の考察, (iii) 反応残さ量(木炭収率)の消長, (iv) 熱重量減少反応の動的解析などを木材および木材より単離した各成分(セルロー

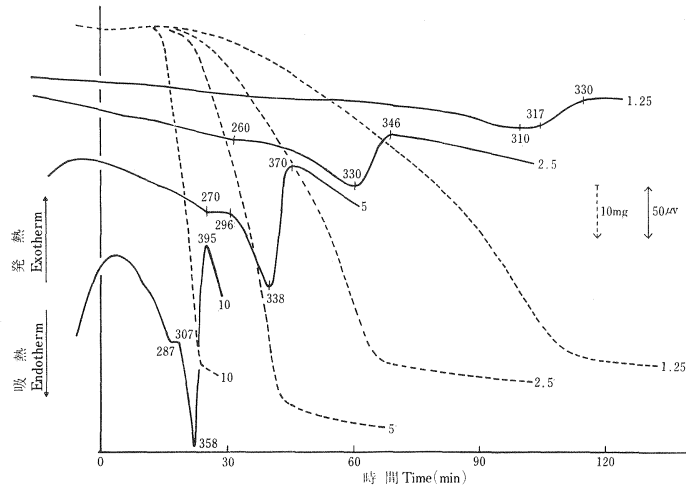


Fig. 3 ブナの TG-DTA 曲線  
TG-DTA curves for Buna.

— : DTA, ..... : TG, 1 mmHg

Note : 図中の 1.25~10 の数字は加熱速度 (°C/min), その他はピークまたはショルダー温度 (°C)。重量減少開始時を time=0 とする。

Numbers of 1.25~10 are the heating rate (°C/min), and the others are temperature (°C) of peaks or shoulders on DTA thermogram. Zero on X-axis is the initiation time of weight loss reaction.

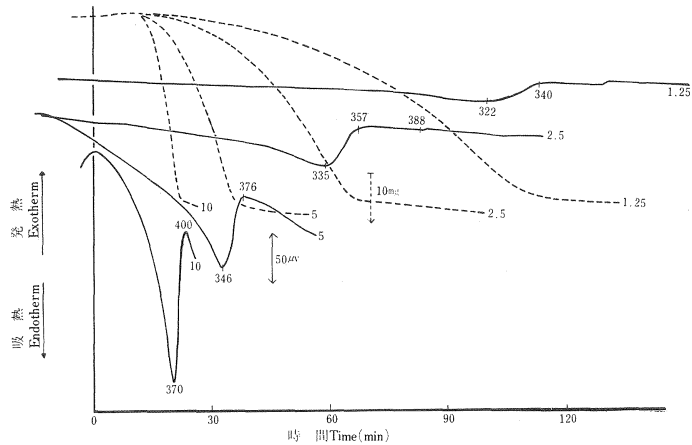


Fig. 4 スギの TG-DTA 曲線  
TG-DTA curves for Sugi.

— : DTA, ..... : TG

Note : Fig. 3 に同じ, See Fig. 3.

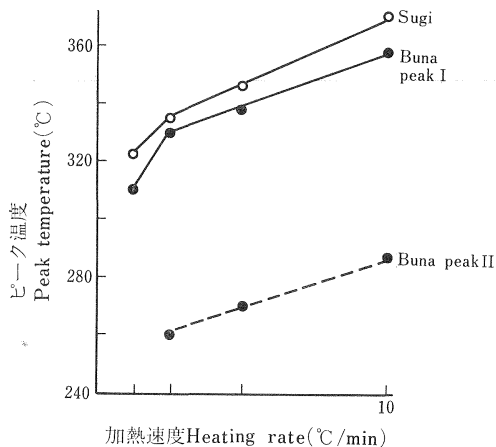


Fig. 5 加熱速度とピーク温度  
Relation between the heating rate and peak temperature.

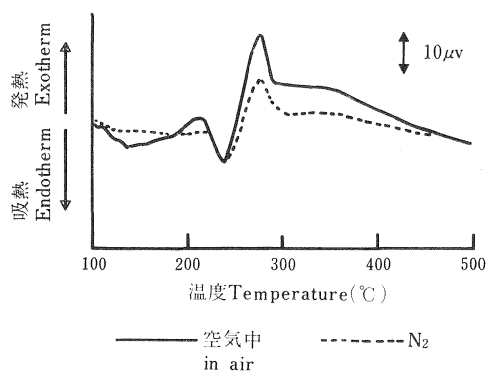


Fig. 7 ブナキシランのDTA  
DTA for Buna xylan.  
加熱速度 Heating rate : 5°C/min

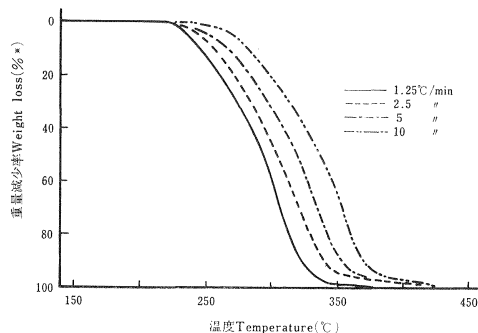


Fig. 9 ブナのTG曲線  
TG curves for Buna.

1 mmHg  
\* 全重量減少量に対する比  
Based on total weight loss

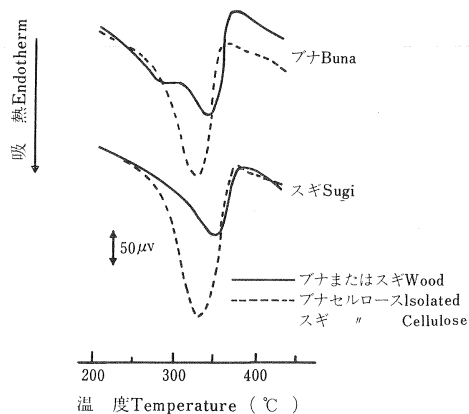


Fig. 6 ブナ・スギおよび単離セルロースのDTA  
DTA for Buna and Sugi; wood and the isolated cellulose.

加熱速度 Heating rate : 5°C/min, 1 mmHg

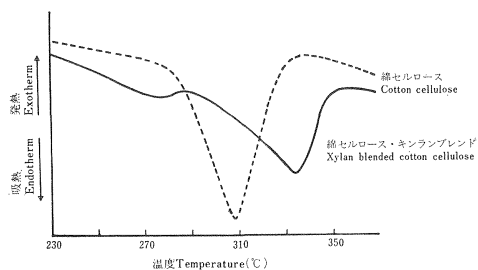


Fig. 8 綿セルロース・キシランブレンドのDTA  
DTA for xylan blended cotton cellulose.

加熱速度 Heating rate : 2.5°C/min, in N<sub>2</sub>

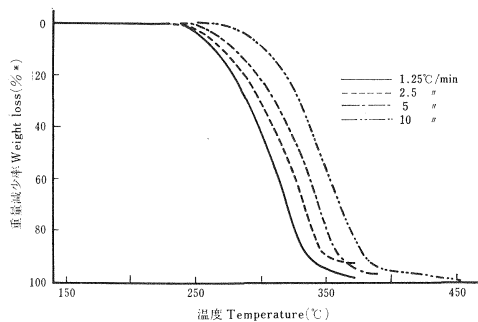


Fig. 10 スギのTG曲線  
TG curves for Sugi.

1 mmHg  
\* Fig. 9と同じ。See Fig. 9

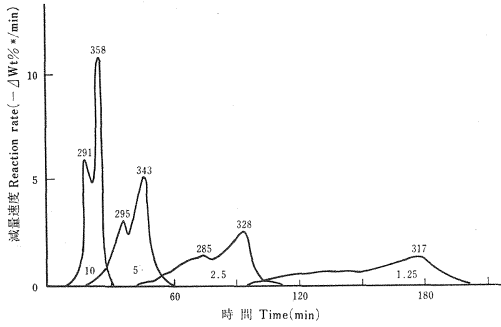


Fig. 11 ブナの DTG  
DTG for Buna.

\* 当初重量比,

Based on the weight of sample taken.

Note: 図中の数字はピーク温度 (°C) および加熱速度 (°C/min)。100°C 到達時を time=0 とする。  
Numbers are peak temperature (°C) and heating rate (°C/min). Zero of the X-axis is the time of temperature 100°C.

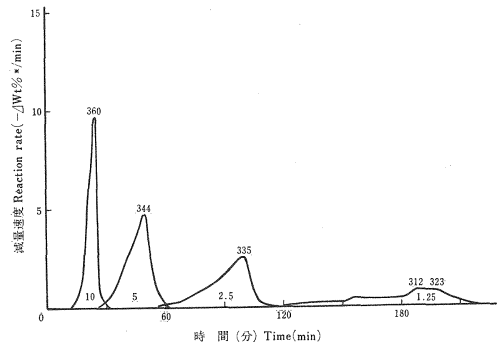


Fig. 12 スギの DTG  
DTG for Sugi.

\* Fig. 11 と同じ, See Fig. 11

Note: Fig. 11 と同じ, See Fig. 11

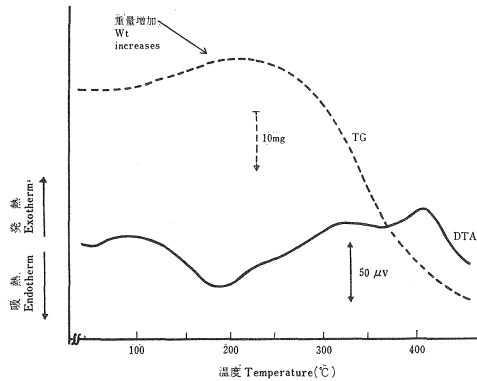


Fig. 13 スギ・ジオキササンリグニンの TG-DTA  
TG-DTA for Sugi D.L.  
加熱速度 Heating rate: 5°C/min, 1 mmHg

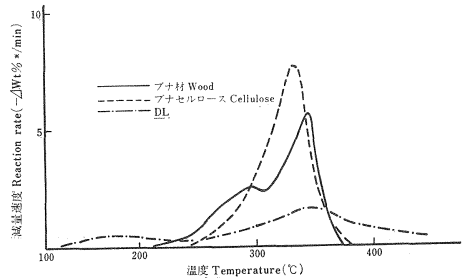


Fig. 14 ブナおよび構成成分の DTG  
DTG for Buna; wood and its constituents.

\* Fig. 11 と同じ, See Fig. 11

加熱速度 Heating rate: 5°C/min, 1 mmHg

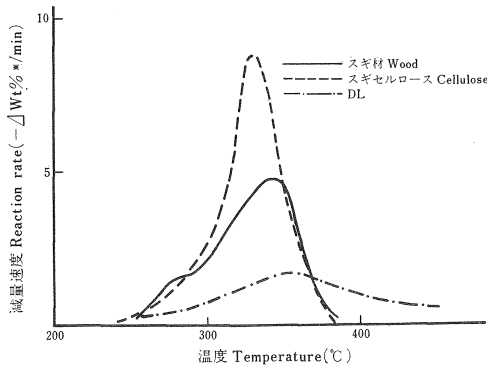


Fig. 15 スギおよび構成成分の DTG  
DTG for Sugi; wood and its constituents.

\* Fig. 11 と同じ, See Fig. 11

加熱速度 Heating rate: 5°C/min, 1 mmHg

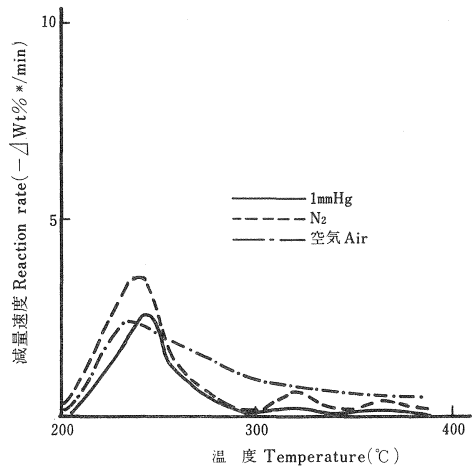


Fig. 16 シラカバ・キシランの DTG  
DTG for Shirakaba xylan.

\* Fig. 11 と同じ, See Fig. 11

加熱速度 Heating rate: 2.5°C/min

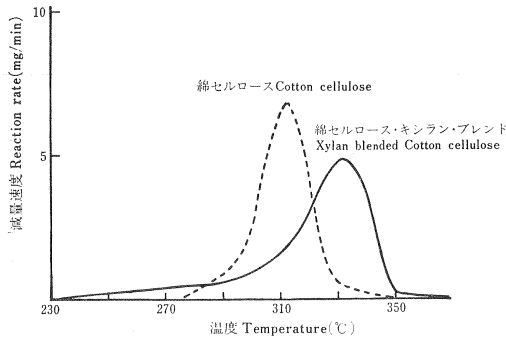


Fig. 17 綿セルロース・キシラン・ブレンドのDTG  
DTG for xylan blended cotton cellulose.  
加熱速度 Heating rate : 2.5°C/min, in N<sub>2</sub>

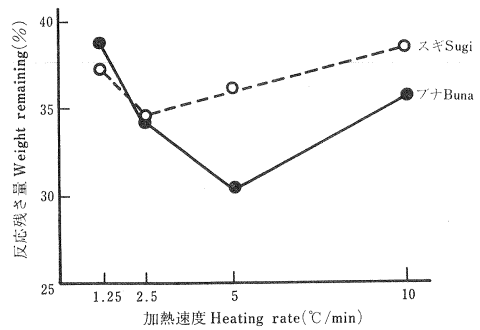


Fig. 18 加熱速度と反応残さ（木炭）の収率  
Relation between heating rate and the final weight remaining (charcoal yield).

Table 1. キシランのDTA  
DTA of xylan

試料 Sample (mg)	雰囲気 Environment	H. R. (°C/min)	DTAのピーク温度 Peak temperature (°C)		測定機種 Apparatus	著者または文献 Author or reference
			吸熱 Endo-therm	発熱 Exo-therm		
シラカバ キシラン Shirakaba xylan 10	空気 Air	2.5	221	277	真空理工KK製 示差熱天秤 Shinkuriko Co. Agne TGD-1500	阿部
同 do. 10	N <sub>2</sub>	2.5	230	289	同 do.	同 do.
同 do. 10	真空 Vacuum	2.5	220~240	272	同 do.	同 do.
ブナ キシラン Buna xylan 100	空気 Air	5	238	276	理学電機KK製 示差熱分析装置 Rigakudenki Co. Thermoflex D-C1-S	同 <sup>10)</sup> do.
同 do. 100	N <sub>2</sub>	5	240	276	同 do.	同 <sup>10)</sup> do.
同 do. 130	空気 Air	5	234	271	同 do.	志水ほか <sup>16)</sup> SHIMIZU <i>et al.</i>
同 do. 130	N <sub>2</sub>	5	240	277	同 do.	同 <sup>16)</sup> do.
同 do. 130	真空 Vacuum	5	249	340	同 do.	同 <sup>16)</sup> do.
同 do. 150	N <sub>2</sub>	5	235	270	ハンガリアンメトリ ンベックス社製 Hungarian Metrimpex Co. デリバトグラフ Derivatograph	同 <sup>16)</sup> do.

ス、リグニン、ヘミセルロース)の熱分析結果と対比しながら考察をすすめる必要がある。そこで上記した各項目につき順次考察を行うこととする。

(i) DTA

ブナ・スギの各加熱速度別のDTAサーモグラムについて次のことが観察された。

- (1) 真空下でのブナおよびスギの熱分解は吸熱過程である。
- (2) H. R. が大きいほどピークは鋭くなりその位置は高温側へ移行する (Fig. 3~5)。

Table 2. TG 曲線における重量減少開始および 90%\* 重量減少\*\*の温度  
Initiation and 90%\* weight loss temperature\*\* of TG curve

H. R. (°C/min)	ブ ナ Buna			ス ギ Sugi		
	開 始 Initiation (°C)	重 量 減 少 90% wt. loss (°C)	反 応 時 間 Duration (min)	開 始 Initiation (°C)	重 量 減 少 90% wt. loss (°C)	反 応 時 間 Duration (min)
1.25	210	324	91	209	336	102
2.5	210	340	52	232	350	47
5	210	354	29	234	360	25
10	230	371	14	260	380	12

\* Fig. 9, 10 の縦軸, Y-axis of Fig. 9 and 10.

\*\* TG 曲線の変曲点, The inflexion point of TG curve.

(3) ブナでは 1.25°C/min の場合を除き主反応のピーク (Fig. 5 のピーク I) のほかにクニック またはショルダーが認められ (同ピーク II), ピーク II の場合もピーク I 同様 H. R. が大きくなると高温側へ移動する。

スギの場合は上記のようなピーク分離は認められず一過程の吸熱反応のみである。

(4) 木材構成成分の DTA パターンに対する寄与は次の通りである。すなわち Fig. 6 は木材とその主要成分であるセルロースの DTA の比較であり, セルロースの存在が木材の DTA パターンに大きく寄与しているのがわかる。Fig. 7 にはブナから単離したキシランの DTA を示す。また Table 1 にキシランの DTA に関するデータを掲げた。Table 1 によるとキシラン単独の場合熱分解ピークは 240°C 付近である。Fig. 8 は綿セルロースとシラカバキシランとのブレンド (キシラン混合率 12%) を試料として DTA を行った結果であるがそれらの成分のピークの高温化が見られる。

#### (ii) TG

Fig. 3, 4 の TG 曲線は時間軸に対するものであるが, これを温度軸に対しプロットすると Fig. 9, 10 が得られる。また Fig. 11, 12 は Fig. 3, 4 の TG の微分曲線 (DTG) で, これらから次の事実が観察された。

##### (1) 重量減少の開始および反応の終了温度について

開始温度はブナ H. R. 1.25, 2.5, 5°C/min ではほぼ一定である (Table 2)。

スギでは重量減少反応の開始に先立って重量増加がみられるが, スギ・ジオキサリグニンでも同様の現象が認められ (Fig. 13), 雰囲気中に残留した酸素がリグニンなどの易酸化性物質に吸着されたために起きる重量増加であると考えられる。

反応終了温度はブナ・スギ共 H. R. が大きいほど高温側である。

##### (2) TG 曲線に対する構成成分の寄与

ブナの DTG では H. R. 2.5, 5, 10°C/min の場合, 主反応より低温側, それぞれ 285, 295, 291°C を max. とする熱分解最大温度  $T_{max}$  が存在しこのピーク高は H. R. が変化しても常にほぼ主反応ピーク高の 60% である。スギでは単一か, もしくはピークの分離が不明瞭である (Fig. 11, 12)。Fig. 14~16 に各構成成分の DTG を示す。DTA 同様, 木材の DTG の max. に対する主成分であるセルロースの寄与が大きいことがわかる。また綿セルロースとキシランのブレンドの DTG は Fig. 17 の通りで, セルロ



ースの  $T_{max}$  の高温化がみられるがヘミセルロースの熱分解ピークとの分離は認められなかった。

(3) 反応残さ（木炭）の収率について

Fig. 18 にチャート上から計算した反応残さ（木炭）収率を示す。

$$\text{反応残さ(木炭)収率} = \frac{\text{当初重量} - \text{TG 減量}}{\text{当初重量}} \times 100$$

H. R. 1. 25°C/min では木炭収率が多いが 2.5 ないし 5°C/min でいったん収率が減少した後再び増加する。同様の現象は石炭またはアスファルトの熱分解時にも認められ、工藤ら<sup>36)</sup>は H. R. 10~12°C/min で炭化物の固定炭素量が最大となると報告し、本田ら<sup>36)</sup>は H. R. が大きくなれば石炭の脱揮発分量が多くなるが、やがて最高点に達した後は、かえって少なくなると報じている。木材も石炭同様試料の熱伝導性が低く試料粒子内部に H. R. の遅れが生じるが、ある H. R. 以上ではこの遅れが辛うじて追従できる範囲を越すので試料表面に限って熱分解が進み反応の進行はかえって均一化される。そのため DTA ピーク、DTG の  $T_{max}$  の成分間の分離が良好になると考えられる。

遅れの他の原因は熱分解によって試料内部に生成した低分子物質の表面への移動並びに表面からの蒸散によるものである。H. R. が小さいほど、この生成・蒸散速度は低下し粒子内外の温度差は小さく、DTA パターンは平坦となるが生成物の反応系外への脱離が阻まれて系内で堆積しやすくなり、そのためにセルロースの熱的解重合速度は影響を受け反応速度の低下、反応残さ収率の増加が見られる。このことは H. R. を一定 (2.5°C/min) とし、雰囲気を変えて行ったセルロース・キシラン・ブレンドの熱分析結果からも明らかである。すなわち真空下で測定の場合、セルロース単独で反応残さの収率（求め方は前述）14%、ブレンドは 22% と大幅に増加するのに対し、生成物の系外脱離が真空時より遅い  $N_2$  気流下での熱分析ではセルロース単独とブレンドとの間にほとんど収率上の差がなく、前者で 25%、後方で 23 ないし 26% であった (Table 3)。

また Table 2 の反応時間についてみると、その開始から 90% 減量時 (TG 曲線の変曲点に相当、主反応は終了する) までの所要時間が、1. 25°C/min で 90~100 分、2. 5°C/min で 50 分、5°C/min で 25~29 分、10°C/min で 12~14 分間である。H. R. の最小と最大の場合で反応時間に 80~90 分の差があり、時間が増えれば収率は減少する原因となる。これらが互いに影響しあって Fig. 18 の結果が得られたと考えられる。

(4) TG 曲線の解析について

前報<sup>2)</sup>と同じ方法で木材の TG 曲線の解析を行うことができる。

すなわち、 $W_r$  を時間  $t$  における未反応量、 $n$  を反応次数とすると重量減少速度は次式 (1) によって表わされる。

$$-\frac{dW_r}{dt} = kW_r^n \dots\dots\dots(1)$$

$k$  は常数で、ARRHENIUS 式によれば  $k = Ae^{-E/RT}$ 、 $A$  は常数、 $E$  は活性化エネルギー、 $R$  はガス常数、 $T$  は絶対温度である。これを (1) 式  $k$  に代入し両辺の対数をとると次式がえられる。

$$\log\left(-\frac{dW_r}{dt}\right) - n \log W_r = \log A - \frac{E}{2.3RT} \dots\dots\dots(2)$$

木材の熱分解の主反応は主成分であるセルロースの熱的解重合であり次数の低い反応として解析可能である。ここでは  $n=1$  として  $1/T$  に対し (2) 式左辺をプロットすれば (アーレニウス・プロットと言

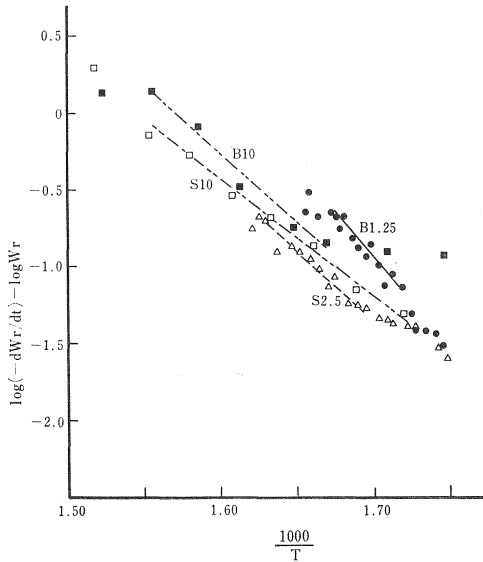


Fig. 19 アーレニウスプロット  
Arrhenius plots.

Note : B : ブナ Buna, S : スギ Sugi  
数字は加熱速度 (°C/min)  
Numbers are heating rate (°C/min)

Table 3. 綿セルロース・キシランブレンド  
試料の TG における反応残さ (木炭) 収率  
Final weight remaining from TG  
of xylan blended cotton cellulose (%)

試料 Sample	雰囲気 Environment	真空 Vacuum	N <sub>2</sub>	空気 Air
綿セルロース Cotton cellulose		13.6	25.1	22.0
ブレンド, キシラン Blend, xylan 6%		22.2	23.3	24.8
同 do., xylan 12%		22.8	26.1	24.9

Table 4. 熱重量減少反応の活性化エネルギー  
Apparent activation energy obtained  
from TG analysis

H. R. (°C/min)	ブナ Buna		スギ Sugi	
	E (Kcal/ mol)	温度範囲 Temper- ature range (°C)	E (Kcal/ mol)	温度範囲 Temper- ature range (°C)
1.25	61	302~325	—	—
2.5	40	292~338	42	319~342
5	37	308~350	31	316~353
10	42	325~371	35	309~371

られる), その直線部分については (2) 式の適用が可能な温度範囲とみることができ, 直線の傾斜から見掛けの活性化エネルギーを求めることができる (Fig. 19 および Table 4)。

#### 4. 総 括

ブナおよびスギを試料として加熱速度のみを変化させ, 他の条件を一定として真空下で TG-DTA 同時測定を行った。

(1) ブナでは DTG (TG の微分) に 1.25°C/min を除き 2つのピークが分離しヘミセルロースおよびセルロースの熱分解に対応する。DTA では 5 および 10°C/min の場合に明瞭なショルダーが現われる。スギでは DTG, DTA とともにピークの分離が明瞭でない。Table 5 はこれらの温度の総括表であるが, セルロース・キシラン・ブレンド (キシラン混合率12%) では各成分単独の時よりピーク温度の上昇が見られる。また同一試料では加熱速度の大きいほどピーク温度が高くなる。

(2) チャート上より求めた反応残さ量 (木炭収率) % は 1.25 および 10°C/min の場合が大で曲線は中くぼみとなる (Fig. 18)。1.25°C/min の場合は緩徐な熱分解過程により低分子物質の生成速度, 生成物の表面への移動, 蒸散の速度が他の場合より小さく試料粒子の内・外層の温度差が小で, 反応系から脱離しない炭素に富んだ物質の堆積がより多いためである。

セルロースの熱分解は CHATTERJEE ら<sup>19)</sup>によれば先づ高分子鎖のランダムな切断によりフラグメントができ, その一端から伝播反応によってモノマー相当の分子が次々はずれ, 1,6-アンヒドログルコース (レボグルコザン) が生成する整然とした解重合形式をとると言う。その際生成物がすみやかに反応系から

Table 5. DTA のピーク温度および DTG の  $T_{max}$   
Peak temperature of DTA and  $T_{max}$  of DTG (°C)

H. R. (°C/min)	分析法 Method	ブナ* Buna	スギ* Sugi	綿セルロース** Cotton cellulose	キシラン** Xylan	綿セルロース・キシラン・ブレンド (混合率12%)** Xylan blended cotton cellulose
1.25	DTA	310	322			
	DTG	317	312~323			
2.5	DTA	260, 330	335	308	240	276, 333
	DTG	285, 328	335	310	240	330
5	DTA	270, 338	346			
	DTG	295, 343	344			
10	DTA	287, 358	370			
	DTG	291, 358	360			

\* 真空中, in vacuum

\*\*  $N_2$  中, in  $N_2$ 

除かれないと分解速度・反応停止に影響が及ぶ。セルロースにキシランを混合して生成物の堆積が起こりやすい状況下ではこのことがより明らかである。すなわち真空下でセルロースの熱分析を行うと反応残少量(収炭率)は14%であったがキシランを6~12%混合すると23%と増加する。しかし  $N_2$  気流中で生成物除去が真空下と比べ不十分な場合は両者にほとんど差がなく、いずれも23ないし26%であった。

また10°C/minの場合に木炭の収率が高くなる理由としては加熱速度が粒子内部温度が表層温度に追隨できる範囲を越すと反応は表層のみにとどまるため、反応は均一化されDTA, DTGのピーク分離、収炭率が向上する。

(3) セルロースの熱分解による重量減少は1,4-グルコシッド結合の切断の伝播によるもので1次反応としての扱いが可能である。木材中のセルロースもまた他の構成成分の影響下にあるものの、同様の扱いをすることができ本報では1次反応と仮定して熱分解反応の見掛けの活性化エネルギーを計算した。樹種・加熱速度によりアーレニウス・プロットの直線温度範囲は異なるがおよそ300~370°Cにおいて木材中のセルロースが整然と解重合を起こす様子が同プロット上に明らかである。この反応の活性化エネルギーはブナの10°C/minを除き約40 Kcal/molで、加熱速度依存性はない。なおこの値はセルロースの1,4-グルコシッド結合切断のエネルギーとして知られる値<sup>33)</sup>とほぼ一致している。

## 文 献

- 1) 阿部房子: 木材誌, **14**, 98~104, (1968)
- 2) ———: 同誌, **15**, 303~307, (1969)
- 3) ———: 同誌, **17**, 335~340, (1971)
- 4) ———: 同誌, **19**, 69~74, (1973)
- 5) GORING, D. A. I.: Pulp Paper Mag. Can., **64**, T-517, (1963)
- 6) 畠山立子: 高分子化学, **26**, 77, (1969)
- 7) HATAKEYAMA, H., HATAKEYAMA, T. and NAKANO, J.: Cellulose Chem. Technol., **8**, 495~507, (1974)

- 8) 沢辺 攻：岩手大学農学部報, **10**, 35, (1970)
- 9) ————：木材誌, **17**, 51, (1971)
- 10) 村上良一・山田晴男・森 見二：同誌, **17**, 341, (1971)
- 11) BREGER, I. A. and WHITEHEAD, W. L.: Fuel, **30**, 247~253, (1951)
- 12) SANDERMAN, W. and AUGUSTIN, H.: Holz als Roh- u. Werkstoff, **21**, 256~265, 305~315, (1963)
- 13) MORITA, H. and RICE, H. M.: Anal. Chem, **27**, 336~339, (1955)
- 14) BERKOWITZ, N.: Fuel, **36**, 335~373, (1957)
- 15) KOLLMANN, F.: Holz als Roh- u. Werkstoff, **18**, 193~200, (1960)
- 16) ARSENEAU, D. F.: Can. J. Chem, **39**, 1915~1919, (1961)
- 17) DOMANSKY, R. and RENDOS, F.: Holz als Roh- u. Werkstoff, **20**, 473~476, (1962)
- 18) TANG, W. K. and NEILL, W. K.: J. Polymer Sci., Part C, No. 6, 65~81, (1964)
- 19) CHATTERJEE, P. K. and CONRAD, C. M.: Textile Res. J. **36**, 487~494, (1966)
- 20) 沢辺 攻・佐道 健・北尾弘一郎・佐藤 愷：木材誌, **14**, 104~109, (1968)
- 21) CONRAD, C. M. and HARBINK, P.: Textile Res. J. **38**, 366~374, (1968)
- 22) KOSIK, M., GERATOVA, L. and DOMANSKY, R.: Holzforschung u. Holzverwertung, **20**, 15~19, (1968)
- 23) 布村昭夫・伊藤英武・葛西 章・駒沢克己：北海道林産試報, 第54号, 1~18, (1969)
- 24) 志永一允・寺谷文之・宮崎鑑吾：木材誌, **14**, 376~381, (1968), **15**, 114~119, (1969)
- 25) 稲垣訓宏・勝浦嘉久治：工化, **73**, 1433~1438, (1970)
- 26) RAMIA, M. V.: J. Apl. Polymer Sci., **14**, 1323~1337, (1970)
- 27) BEALL, F. C.: Wood Sci. and Technology, **5**, 159~175, (1971)
- 28) 熊谷八百三・大内丈夫・小野昌孝：木材誌, **19**, 265~270, (1973)
- 29) 有馬孝禮：同誌, **19**, 435~442, 443~450, (1973)
- 30) 平田利美・阿部 寛：同誌, **19**, 451~459, (1973)
- 31) 志水一允・阿部房子・石原光朗・宮崎鑑吾：北大演習林報, **31**, 129~139, (1974)
- 32) 近藤民雄・米沢安正・右田伸彦編：木材化学 下, 栗山 旭：木材の炭化, 61~71, 共立出版社刊, (1968)
- 33) 神戸博太郎編：熱分析, 荻野圭二：木材成分の熱分解, 297~302, 講談社刊, (1975)
- 34) ————・小沢丈夫：速度論的解析, 88~106
- 35) 前園明一・市橋正彦・加藤良三・村上行正：分析機器, **9**, 310~322, (1971)
- 36) 工藤一至・寺田 清・横月 晃・三戸岡憑之・石橋一二：燃料協会誌, **56**, 169, (1977)

**Studies on the Thermal Properties of Wood and Woody Materials (V)****Influence of heating rate on the thermal behaviour of wood**Fusako ABE<sup>(1)</sup>

## Summary

Influence of heating rate on the thermal destruction behaviour of Buna (*Fagus crenata*) and Sugi (*Cryptomeria japonica*) were investigated by TG-DTA simultaneous method in vacuum and with successive runs of heating rate of 1.25, 2.5, 5 and 10°C per minute respectively.

DTA thermogram for the above species was mainly endothermic. The thermogram for Sugi gave a smooth endotherm, but for Buna, 2 stages of decomposition were separated on the DTA and derivative curve of TG. In all cases, the higher the heating rate, the DTA gave the more sharp endothermic peak, the higher peak temperature and the larger reaction velocity. Clearly separated peaks were recognized on DTA thermogram for Buna at the heating rate of 10°C per minute.

One of the kinetic parameters of weight loss reaction of wood, activated energy was determined by analysis on TG curve, and 40 Kcal/mol was obtained as the temperature range of 300~370°C.

---

Received August 25, 1977

(1) Forest Products Chemistry Division

