セルロースの熱分解・炭化に基づく新材料の探索

In Search of Novel Materials through Pyrolytic Carbonization of Cellulose

空 閑 重 則

1. はじめに

単体炭素は化学式で書くと単純極まるが、C-C間には sp^1 , sp^2 , sp^3 という3種の結合が可能であるため炭素の固体構造は非常に多様である。最近化学蒸気凝結法(CVD)ダイヤモンドや、アーク放電によるフラーレンとカーボンナノチューブなどの発見により炭素の科学と技術は新時代を迎えている。しかしバルクの工業製品として重要なものは依然として高強度炭素繊維、吸着剤およびカーボンブラックである¹⁾。このうち炭化水素の不完全燃焼で作られるカーボンブラック以外の二者は主に有機高分子の熱分解により製造されている。

セルロースは最も大量に得られる有機物であるから炭素材料の原料としても重要な位置を占める。初期の炭素繊維は再生セルロース繊維(レーヨン)から作られた。しかしこの目的にはその後ピッチおよびポリアクリロニトリル(PAN)からの製造法が開発され、セルロース系原料は布状製品用以外には用いられなくなった²⁾。他方吸着剤としての炭素(活性炭)は昔から利用されてきたが、環境対策等の用途の広がりからいよいよ重要性を増している。活性炭は安価なセルロース系原料(植物バイオマス)の熱分解によるものが主である。

このようにセルロースの炭化は古くから利用・研究されてきたが、その機構とくに他物質の共存下での分解は複雑で、十分に解明されたとはいえない。我々は数年前からセルロースの熱分解・炭化挙動に新しい観点から着目し、既存の炭化技術の改善および新しい炭素材料の開発をめざして、天然セルロースの熱分解を調べている。本項ではその概要を紹介したい。

2. セルロースの熱分解

セルロースを無酸素雰囲気(不活性ガスあるいは真空、

本項ではもっぱらこの条件を扱うので以下ではとくに断らない)で熱分解すると、様々な反応を経て最終的には炭素になる。セルロースの化学式は $[C_6(H_2O)_5]_n$ なので、加熱すると脱水が起こって

となりそうである。このように進めば得られる炭素の重量は出発セルロースの44.4%になるはずだが、セルロースを熱重量分析(TG)にかけると500℃での残渣収率はセルロースの15%程度にすぎない(図1、3の未処理物を参照)。またこの段階では酸素と水素もある程度残っており、1000℃程度まで処理して完全に炭化すると収率は10%以下にまで下がる。このように収率の低いことが炭素繊維原料としてのセルロースがPANに比べて不利な点の一つである³⁾(PANの炭化収率は理論値67.9%、実際には50%程度)。

一般に有機ポリマーを無酸素下で熱分解すると、200℃以上で化学結合の切断と組替えが起こり、低分子(ある場合には構成モノマー)の脱離や隣接分子鎖との架橋を起こし、残渣は炭化する。図1を見ると、セルロースではこの過程が320~360℃という比較的高くかつ狭い温度範囲で

図1 酸化度(置換度)の異なるジアルデヒドセルロースの熱重量分析(TG)曲線。○→▲の順に酸化度0, 24%, 47%, 70%, 87%, 98%。分解開始温度は100℃以上低下し、残渣収率は2倍近くに上昇する。(Ref. 7より)

SHIGENORI KUGA
東京大学大学院農学生命科学研究科
教授 農学博士
〒113-8657 東京都文京区弥生
Tel: 03-5841-5240
e-mail: skuga@sbp.f.u.tokyo.ac.jp
〈専門〉 生物素材科学
〈趣味〉 読書, 音楽鑑賞

図2 図1のジアルデヒドセルロースから作ったオキシムのTG曲線。記号は図1と同じ。酸化度70%以上のものは約160℃で爆発的に分解する。(Ref.7より)

起こることが特徴である。古くからの研究でこれは無水グルコピラノシド基からレボグルコサン(1,6アンヒドロ-β-D-グルコピラノース、セルロースのモノマーと見なせる)が生成するためであることが分かっている¹⁹⁾。最適化した条件下で高純度のセルロースからのレボグルコサンの収率は70%に達する。しかしこの発生温度(320~360℃)ではレボグルコサンは気化または縮合しつつ分解し、メタノール、酢酸、一酸化炭素、二酸化炭素等を生ずる。このためにセルロースからの炭化収率は上記のように低くなる。

したがってセルロースを効率よく炭化するにはレボグルコサンの生成を抑える必要があるが、そのための手がかりがいくつかある²⁰⁾。第一に、セルロースを誘導体化すると熱分解挙動が大きく変化することである。第二に、レボグルコサンの生成割合が微量の無機塩の存在で大きく変化するという事実がある。

筆者らはこれらに着目して以下のような検討を行った。

3. セルロース誘導体の熱分解

セルロースをエステル・エーテル化したものは分解開始温度が200~250℃に下がる²¹⁾。我々はセルロースの過ヨウ素酸酸化で得られるジアルデヒドセルロースの熱分解を調べ、図1のような系統的变化を認めた⁷⁾。すなわち、完全酸化物(98%反応)では出発セルロースに比べて分解開始温度が100℃以上低下し、残渣収率は2倍近くに上昇する。このような挙動は他の誘導体でも見られるが、誘導体では出発セルロースの高次構造(結晶秩序)が失われているのが普通である。過ヨウ素酸酸化は不均一反応であってセルロースのマイクロフィブリル形態が維持されるという特徴がある²²⁾。その場合でも熱分解挙動がこのような系統的变化することは興味深い。

ジアルデヒドセルロースにはアルデヒドの反応性を利用

図3 綿セルロースの熱重量分析(TG)曲線と硫酸の影響。a: 無添加のものは320~360℃で急速に分解する。b-d: 硫酸を添加するとより低温から分解し残渣が増える。500℃以上では硫酸も分解し除去されている。点線はセルロースからの炭素の理論収率44.4%。(Ref.9より)

して様々な修飾ができる。酸化度を変えた上記の試料にヒドロキシルアミンを反応させてオキシムを作ると図2のような熱分解挙動を示した⁷⁾。すなわち、置換度が70%以上になると160℃付近で爆発的な分解を示す。これはヒドラゾンでも同様であった。この現象は本質的には硝酸セルロースの爆発性と同じことかもしれないが、置換度によってこのような顕著かつ系統的变化を生じることから、熱感受性材料や置換度分析などへの応用の可能性がある。

4. 脱水剤共存下でのセルロースの炭化

希硫酸を白衣に付けて放置すると黒化し穴が開く。この現象は硫酸の加水分解および脱水作用による。我々はこの現象を利用してセルロースの熱分解を制御できないかと考えた。すなわち、セルロースの本来の分解より先に脱水反応を進行させればレボグルコサン生成を経由する分解が起こらなくなり、炭化収率が向上するはずである。そこで希硫酸を含浸した綿セルロースの熱分解を調べた²³⁾。図3に見るように、少量の硫酸でも分解パターンは顕著に変わり、その効果は硫酸/セルロース比10%以上ではほぼ同じであった。硫酸を添加すると分解開始温度は100℃近くまで下がり、800℃での残渣収率は無添加時の11%から32%へと上昇した。800℃処理物はほぼ純粋な炭素になっているので、この量は理論値44.4%にかなり近い。このように収率が上がるため、収縮もかなり抑えられる。繊維状セルロースや木材を硫酸含浸して炭化したものは、無添加時と異なり元の繊維形態、細胞壁形態を良く保ち、物理的強度も高い²⁴⁾。

脱水作用を持つ無機物は硫酸以外にも多数ある。実はセルロース系材料の炭化において無機物を添加することは活性炭の製造で行われている¹⁰⁻¹¹⁾。この目的には塩化亜鉛、カ性アルカリ、リン酸塩などが良く使われるが、これらは揮発しないので製造後に十分な洗浄が必要である。硫酸は上記のように少量で顕著な作用があり、自動的に分解して除去されるので排ガス対策さえできればセルロース系原料の炭化剤として有効である。

5. 結晶性セルロースの炭化

高強度炭素繊維は有機物繊維を 2000~3000℃の高温で黒鉛(グラファイト)化したものであり、航空宇宙、スポーツ用品などの分野に欠かせない材料となっている。その強度はグラファイトの結晶性と異方性によるので、原料・処理法の工夫によりこれらを高度に発達させることが求められる。熱処理で得られるグラファイトの結晶秩序は、低温で生成する非晶質炭素の潜在的秩序に大きく依存する(易黒鉛化性炭素・難黒鉛化性炭素という概念がある)。PANからの炭素繊維製造では炭化の初期過程で延伸し分子を配向させる処理が行われるが、セルロースではこれができないということも、原料として不利な点である。

しかし天然セルロースにはある種の藻類、動物のホヤの外套膜、ナタデココとして知られるバクテリアセルロースなど、非常に高結晶性のものがある。そこでこれらを 1800~2200℃で処理したところ、得られた黒鉛の結晶性は元のセルロースのそれと高い相関を示した(図4)¹²⁾。黒鉛化のための熱処理は 2500℃程度で行われるのが普通であるが、高結晶性セルロースを原料とすればより低温での処理

ですむと考えられる。

これらの高結晶性セルロースは明確な単位のマクロフィブリルからなることが特徴であるが、これが黒鉛化の過程でどのように振舞うかにも興味を持たれる。上記の試料を透過型電子顕微鏡で観察したところ、図5のような微細構造が見られた。ラミーなど高等植物由来のセルロースからの黒鉛化にはこのような構造は見られない。したがって高結晶性天然セルロースの黒鉛化においては元のマクロフィブリル単位が部分的には維持される。しかしパルクの物質は不定形の塊状物であり、炭化・黒鉛化の過程でマクロフィブリル単位の融合が起こっていると思われる。

筆者の夢はマクロフィブリルあるいは微結晶の形を保つ

図5 バクテリアセルロース(a)およびシオグサセルロース(b)の 2200℃ 処理で得られた黒鉛の微細構造。元のセルロースに対応する太さのマクロフィブリル構造が見られる。ラミーからのものにはこのような構造はない。(Ref. 12 より)

図4 セルロース原料(I)とその熱処理物(II, 500℃; III, 1900℃; IV, 2200℃)のX線回折図。(A)バクテリアセルロース、(B)シオグサ (C)ホヤ (D)ラミー。Dは配向試料、他は無配向ペレット。A-II, A-IV, B-II, D-I, D-IIの鋭いリングは基準物質 NaF による。(Ref. 12 より)

たままセルロースを黒鉛化し、「カーボンナノロッド」を作ることである。上記の観察から部分的にはそれが起こっていることが分かったが、これを効率よく行う試みにはまだ成功していない。このためには熱分解という過激な過程でのセルロース微結晶の崩壊・融合を抑える必要があり、試行錯誤の毎日である。そのような物質ができれば、カーボンナノチューブと並んで電界放射による発光体や電極材料などへの展開が期待される。

参考文献

- 1) 「新・炭素材料入門」, 炭素材料学会編, リアライズ社, 1996
- 2) "Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes", H. O. Pierson, Noyes Publications, 1993
- 3) D. Klemm et al., Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 1, p. 107. Wiley-VCH, 1998
- 4) 平田利美, セルロースの事典, 第4章, p188. セルロース学会編, 朝倉書店 2000
- 5) F. J. Kilzer, "C. Thermal degradation", in "Cellulose and Cellulose Derivatives", Pt. IV, N. M. Bikales and L. Segal, ed., John Wiley 1971
- 6) M. Essig, G. N. Richards, and E. Schenk, "Mechanism

of formation of the major volatile products from the pyrolysis of cellulose”, in “Cellulose and Wood”, C. Schuerch, ed., Wiley Interscience 1989, p. 841

7) U. -J. Kim and S. Kuga, *Thermochim. Acta*, in press

8) U. -J. Kim et al., *Biomacromol.*, **1**, 488 (2000)

9) D. -Y. Kim et al., *Cellulose*, in press

10) R. C. Bansal, J. B. Connct, and F. Stoeckli, “Active Carbon”, Marcel Dekker 1988

11) 真田雄三他編「新版活性炭」、講談社サイエンティフィック 1992

12) D. -Y. Kim et al., *Carbon*, in press

第 42 回藤原賞を慶應理工学部の小池康博教授が受賞

第 42 回藤原賞の受賞者に小池康博慶應義塾大学理工学部教授が選ばれ、贈呈式が 6 月 11 日(月)神田錦町の学士会館で行われた。

藤原賞は、藤原科学財団が 1960 年から毎年、自然科学の研究者に贈っている学術賞。同財団は王子製紙を築いた製紙王の藤原銀次郎氏が正力松太郎読売新聞社主の協力で 59 年に設立した。物理・数学、工学、化学、医学、生物・農学の 5 部門から毎年 2 名が選ばれており、今年は宇宙科学研究所の西村純名誉教授と小池教授の 2 名に賞状、メダル、副賞(1000 万円)が贈られた。

小池教授は、光と高分子物質の相互作用という学際的学問領域で、原子系のディメンションからマクロな不均一構造にわたって、さまざまな光機能の基礎原理とその機能創出を一貫して精力的に研究してきた。

とくに、高出力ポリマー光ファイバー増幅器とレーザの研究、ゼロ複屈折性光学ポリマー、光散乱導光ポリマーおよび高速ポリマー光ファイバー(POF)の発明・研究者として、国際的に高い評価を受けている。初めて試作に成功した GI 型(Graded-Index)POF は、その高速通信に使用可能なことを実証し、これを世界で初めて報告した。また光通信を中心とする IT 分野において大きな成果をあげ、フォトリソの世紀である 21 世紀の扉を開いた。

(浅井 恒雄)

岡本三宜氏が 2001 年のレオナルド特別賞を受賞

2001 年のレオナルド特別賞が信州大学教授で東レの研究開発顧問も務める岡本三宜氏に授与された。授賞式は 5 月 22 日(火)有楽町の東京国際フォーラムコンサートホールで開かれ、イタリアのイメージ向上につくした人物に贈られるレオナルド賞らしく、サンタ・チェチーリア管弦楽団室内アンサンブルのコンサート、イタリアのシェフによるビュッフェパーティーが華々しく行われた。

レオナルド賞には、「the Premio Leonardo 賞」と「the Premio Leonardo qualita italia 賞」があり、前者は 1994 年以来 10 名が受賞、後者は 1995 年以来 18 名が受賞している。岡本氏が受賞したのは前者で、過去にはフェラーリ社、米国の Allen Mandelbaum 教授(「神曲」翻訳者)、フィアット社の Giovanni Agnelli 社長等が受賞している。

岡本教授は 1989 年以降、東レのハイテク繊維・テキスタイル研究所で、合成繊維および関連素材分野の研究・発明を行った。岡本研究室は 1960 年代初めから主にポリエステルをベースとする極細繊維および超極細繊維の研究に集中、新繊維の製造と特殊素材の発見をなして来た。そのひとつが「エクセース」、ヨーロッパでは「アルカンターラ」の名で製造された人工スエード、日本のテクノロジーとイタリアの創造性とが一つになった成果。ウールに似た新しい複合ポリエステル極細繊維の開発、複合極細繊維の紡糸テクノロジーの重要な改良などが大きな成功をもたらした。新素材科学の最も重要な分野で科学的・技術的研究に新たな道をきりひらく、パラダイム・シフトを成し遂げた功績は大きい。

(浅井 恒雄)