フラーレンとスポーツ用品

高 倉 剛*

Fullerene and Sporting Goods

Tsuyoshi TAKAKURA (Frontier Carbon Corporation, 1-1 Kurosakishiroishi, Yahatanishi-ku, Kitakyushushi 806-0004 JAPAN)

Fullerene is a typical Nano-Carbon Material with interesting properties. Progressive developments of fullerene studies in the last decade suggest that many of them can be applied for practical technologies in a wide range of areas including information and electronics technology, environment, energy, materials and bio-medical fields. Examples include IT devices, photosensitive material, lithium ion battery, diagnostic agent, and improved materials as new resources for such as composite additives, and more studies are further conducted to utilize the chemical and physical properties of fullerenes.

While high production cost of fullerenes has been the main obstacle in the development of fullerene market, the first sporting goods as a fullerene product was introduced to consumer market in 2003 following the launching of fullerene mass production in 2002 by Frontier Carbon Corporation. Since then, a series of sporting goods have been commercialized in various items, and it is expected that fullerene products are to be applied to different industries in the very near future.

Key Words : Fullerene, Nano-Carbon, Hollow Sphere, Combustion Method, Composite Material, GFRP, CFRP

1. は じ め に

フラーレンは炭素原子のみからなり、中空構造をもったナノサイズの「炭素分子」である(図1)。代表的なナノカーボン材料として、様々な分野での応用展開が期待されている。このような炭素分子の存在は1970年に予想され¹⁾、1985年星間分子の研究の中で初めて実験的に確認された²⁾。人工合成が1990年に成功³⁾して以来、日米欧を中心に精力的な研究が行われ球状炭素分子としての特徴的性質が次々と明らかになった。溶媒に可溶で純品に精製できる上に化学修飾が可能であり⁴⁾、これらを原料とした新規材料の創製と共に、添加剤として従来材料の高機能化が可能であることが知られ、広い用途分野で有用性が確認されている。2002年から工業生産が始まったのを契機に2003年には最初のフラーレン商品が上市され、今後多くの産業分野においてフラーレンの応用展開が本格化すると期待されている。本稿ではスポーツ用品へのフラーレンの適用例と今後のフラーレンの実用化について言及したい。

図1 C₆₀の炭素骨格

*フロンティアカーボン(株)製造センター(〒806-0004 北九州市八幡西区黒崎城石1-1)副社長・製造センター長。昭和50年、国立久留米工業高等専門学校工業化学科卒業。同年、三菱化成工業(株)(現三菱化学(株))入社。現在フロンティアカーボン(株)。専門は、化学工学、石炭化学(ピッチ化学)。所属学会：化学工学会、炭素材料学会、火薬学会

2. フラーレンの大量生産

従来フラーレンは高価であった。つい数年前まで金よりも高い価格で売られ、また供給量が少なかったために、検討される範囲、対象も限られていた。

フロンティアカーボン株式会社(以下FCCと略)は、2002年5月に年産400 kgの製造能力を有するパイロットプラントを、さらに翌2003年5月からは年産40 tの能力を持ったスケールアッププラント(図2)の稼動を開始し、フラーレンおよびその周辺素材の量産・低価格化を確立することで新規基盤素材としてのフラーレンの実用化に取り組んでいる。

フラーレン製造プロセスは大きく分けると、①フラーレン合成ならびにそのフラーレンが含有されたスス(Soot)の製造プロセス、②このススから溶媒不溶な成分、並びに可溶な不純物を取り除き、製品となるフラーレン類(C_{60} , C_{70} , 高次フラーレンの混合したミックスフラーレン以下MFと略す)を分離・精製するプロセス、③カラム分離技術などを駆使し、MFから C_{60} , C_{70} 等各フラーレン単体を得る単離プロセス、さらに④市場のニーズに合わせてフラーレン誘導体を合成あるいはフラーレンを各種媒体に分散するプロセス等から成る。

①のフラーレンを含有したススの製造に関して、FCCは炭化水素を原料にした燃焼法を実用化している。燃焼法の優れた点は連続プロセスであり大量生産に向いていること、また原料として安価な炭化水素を利用できることである。ススから如何にフラーレンを抽出し分離・精製するか、②および③のプロセスもススの製造と同様に実際の大量生産において極めて重要である。抽出・分離・精製の全ての工程において従来に比べ大幅に低コスト化が可能なプロセスが必須であり、プロセス及び溶媒の選択、使用済溶媒の回収・再利用に至るまでトータルとして最適なプロセスの選択が欠かせない⁵⁾。

図2 フラーレン量産工場

3. フラーレンの物性及び応用展開とスポーツ用品

フラーレンはダイヤモンド、グラファイトに次ぐ第三の

炭素同素体であるが、表1に示すとおり有機溶媒に可溶である⁶⁻⁹⁾。また、昇華性を示す¹⁰⁾、という独特の特性を持つ唯一の純粋な「炭素分子」である。H. S. Chenらはフラーレンを窒素雰囲気中で昇温すると450℃付近から指数関数的に減量が始まり、700℃までに約80%以上が減量すること(図3)を示している。また、昇温条件を変更した検討から昇華熱(ΔH_s)を求め、フラーレンの ΔH_s は約40 kcal/molであること、またこれはグラファイトの ΔH_s 170 kcal/molよりも小さいとしている¹⁰⁾。この昇華する性質は分離・精製に利用されている。また、フラーレンは化学および熱的に安定で壊れにくい分子であり、光エネルギーを吸収し、電子受容性が高く、優れたラジカル補足能を有している。ラジカル補足能による、熱安定性向上のFCC測定例を図4に示す。即ち、ポリアセタール樹脂(POM)の耐熱安定剤として、Irganox1010[®]を添加したものに対し、フラーレンは添加量に比例して耐熱性が向上し、しかも、Irganox1010[®]より効果があることが判る。これは、熱により発生したラジカルがフラーレンにより捕捉さ

表1 フラーレンの溶解度

	溶解度mg/ml	
	C_{60}	C_{70}
トルエン	2.9 ⁶⁾	1.4 ⁹⁾
ベンゼン	1.5 ⁶⁾	1.3 ⁹⁾
o-ジクロロベンゼン	2.5 ⁶⁾	36 ⁹⁾
四塩化炭素	0.32 ⁷⁾	0.12 ⁹⁾
ジクロロメタン	0.26 ⁷⁾	0.08 ⁹⁾
シクロヘキサン	0.04 ⁷⁾	0.08 ⁹⁾
アセトン	0.001 ⁷⁾	0.002 ⁹⁾
イソプロパノール	0.002 ⁸⁾	0.002 ⁹⁾

図3 C_{60} のTGA分析(昇温速度=1.2℃/min)

図4 POMのフラーレン添加による耐熱性向上

れ、ポリマーの分解が抑制されたものと推測される。他にも、エネルギー分野、IT分野、医薬品や診断薬などバイオ分野への応用等に加えて、フラーレンが大量に利用できる基盤が出来てきたことから、さらに広範な分野で応用研究が加速しており、ポリマー、ゴム、複合材への添加剤、潤滑用途など実用化の例が増えてきている(図5)。そんな中で、いち早く商品化されたのがスポーツ分野である。

3.1 ボウリングのボール

2003年1月、世界初のフラーレン入り商品として具体化したのが、ボウリングのボールである¹¹⁾(図6)。

3.2 ゴルフクラブ

2003年7月には、チタンにフラーレンを添加したクラブヘッドを有するゴルフクラブが登場¹²⁾(図7)。チタンの中にフラーレンを均等に配合することにより、金属強度・疲労特性がアップ。結果、ヘッドのたわみを最大限に引き出す極薄ヘッド構造とし、従来に比べ飛距離アップを実現している。

2004年10月には、フラーレンを添加した樹脂を用いたガラス繊維強化複合材料(GFRP)をシャフトに採用したゴルフクラブが発表され、発売は翌年2月より開始された¹³⁾。軽量で、しかも強さとガラス繊維特有の粘りを両立させたクラブである。

一方、2005年2月に炭素繊維強化複合材料(CFRP)のマトリックス樹脂にフラーレンを添加したシャフトならびにクラブヘッドを有したゴルフクラブも登場した¹⁴⁾(図8)。更に、2006年1月、および8月には、それぞれ別のメーカーよりフラーレンを配合したCFRPをシャフトに用いたゴルフクラブが発売された¹⁵⁾(図9)。これらは、いずれもフラーレンを添加することにより、軽量化に加え更なる特性改善を狙った例である。また、複数のメーカーでの採用は、フラーレンの効果が認知されてきた証としても捉えられる。

3.3 ラケット類

2004年11月に、バドミントンラケット(図10)、2005年2月には、硬式テニスラケット、軟式テニスラケットと相次いで発売された¹⁴⁾。

これらはいずれもフラーレンを添加したCFRPでフレームとシャフトができており、バドミントンラケットについては、メーカーのコメントでは、

①軽量で強い構造のラケット②15%軽量化して「トップライト設計」が可能③耐衝撃強度30%及び耐久性10%の向上④反発性能5%のアップにより、スマッシュ、ドライブのスピードがさらに加速することになる。

テニスのラケットも同様な期待効果である。

図5 フラーレンの特性とその応用

図7 ゴルフクラブ(ヘッド)
(マルマン株式会社より提供)

図8 ゴルフクラブ
(ヨネックス株式会社より提供)

図6 ボウリングのボール
(株式会社アメリカンボウリングサービスより提供)

3.4 ガット

2005年2月、バドミントン及びテニスのガットが発売された¹⁶⁾。これは、耐久性アップ、反発力アップ、に加え、かつてない高音という特徴を持っているとのことである。スポーツの分野では音や打感といった感性の部分も重要な要素となる。

3.5 スキーワックス

2005年2月、フラーレンの潤滑性を生かしたスキーワックスが発表された¹⁷⁾。

3.6 スノーボード

2005年春、CFRPを用いたスノーボードが発表された¹⁴⁾。

3.7 ゴルフボール

2006年4月、ゴルフボールが発売された¹⁸⁾ (図11)。これは、高弾性エラストマーにフラーレンを配合し、過剰なバックスピンの減少による飛距離アップと打球感の改良を行っている。

図9 ゴルフクラブ(シャフト)
(横浜ゴム株式会社より提供)

図10 バドミントンラケット
(ヨネックス株式会社より提供)

3.8 その他スポーツ用品

その他スポーツ用途として検討がなされているものとして卓球ラケットへの適用特許^{19, 20)}が出ている。

4. 工業製品への適用

フラーレンを添加することで、従来の材料でも耐熱性向上が図れるFCCの測定例を図12に示す。従来より、樹脂にカーボンブラックを添加すると耐熱性が向上することが知られているが、フラーレンはカーボンブラックよりその効果が大きい。図12は4種類の樹脂についてMF及び三菱カーボンブラック #30[®]をそれぞれ1%添加した場合と無添加の試料について、重量が10%減となる温度を測定した結果を示している。カーボンブラックおよびMFを加えた試料では無添加のものに比べて10%減量する温度が上昇し、耐熱性が改善されることが判る。また、いずれの樹脂においてもMFのほうがはるかに効果が大きい。MFとカーボンブラックの温度の差を図中に数字で示した。次に、機械特性向上が図れるFCC測定例を図13に示す。フラーレンを添加しないエポキシ樹脂に対し、僅かな添加量(約0.1~1%)でも、曲げ強度、弾性率共に向上が見られる。他に撥水性・撥油性、潤滑性^{21, 22)}を始めとし種々の特性改善が図られるとともに、使用素材の低減・低コスト化、そして長寿命化が可能となる。また、フラーレンの光電機能やラジカル補足機能を応用することにより、エネルギー分野およびITデバイス関連分野においても実際の商品化を目指した検討が加速している。リチウム

図12 フラーレン添加による樹脂の耐熱性改善効果

図11 ゴルフボール
(キャスコ株式会社より提供)

図13 フラーレン添加によるエポキシ樹脂の改質

イオン電池にフラーレンを添加するとエネルギー密度、サイクル特性、安全性等が格段に改善され、燃料電池においては広い温度範囲で作動する電解質膜が作成可能となる。電子ペーパー等の電力源として有望な有機太陽電池については、実用化に向けた検討が加速している²³⁾。更に、ゴム分野への応用としては、低比重でヒステリシスロスや動的損失を低減させたゴム組成物や低発熱性で耐久性と転動抵抗に優れたタイヤ²⁴⁾、エラストマーの高減衰性保持確保²⁵⁾、エラストマーに添加し安定した半導電性領域の制御を容易化²⁶⁾、制震、免震用途の防振ゴムへの適用²⁷⁾等が特許として、出されている。

これらの技術は今後数年で市場に出てくる可能性が高く、我々の生活をより省エネルギーで安全かつ快適にしてくれると期待されている。

5. お わ り に

従来高価で供給量も限られていたフラーレンであるが、この数年で工業生産が本格化し、特に日本においては潤沢に使える環境が整ってきた。炭素という無機質と、溶媒に溶け官能基を付与できるといった有機質を併せ持つフラーレンは、現在は、主にスポーツ用途で複合材への添加による、特性向上を主とした商品化が行われている。今後、工業用製品の登場が待たれるところである。

過去を見れば、新しい素材がスポーツ用途から始まり工業用途へと展開されることを想定した場合、炭素繊維の例がある。1970年代初めスポーツ用途に始まり、ここでその性能が認められ、1980年代以降航空機用に展開されたのを機に、耐震補強用、液晶基板運搬用ロボットアーム、印刷用ロール、といった産業用途へと順次展開され代替不可の分野を形成し、今世紀に入り年々需要が伸びている。

これが新素材の展開の成功例と考えればフラーレンも同様な足跡をたどるのではと期待するところである。

スポーツ用品の材料開発は日進月歩である。例えば、テニスやバドミントンのラケットは従来は竹や木製であったものがアルミ製から今はCFRPに代わり、性能も格段に向上している。この傾向は今後も続くであろうし、素材革命

の延長上に工業製品開発があるとすればこの総説が材料開発や商品化の一助となることを期待するものである。

省資源・省エネルギーに貢献でき、環境に優しい新素材であるフラーレンの実用化に対し、2005年9月年愛知万博で「愛・地球賞」を受賞し、また、2005年10月に北九州市より「エコプレミアム製品」に登録されたことを付記する。

References

- 1) Oosawa, E.: *Kagaku*, **25**, 850 (1970)
- 2) Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O' Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R. E.: *Nature*, **318**, 162 (1985)
- 3) Kratschmer, W.; Lamb, L.D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.: *Nature*, **347**, 354 (1990)
- 4) Murayama, H.: *Kagaku*, **69**, 32 (2005)
- 5) Arikawa, M.: *Tanso*, **224**, 299 (2006)
- 6) Scrivens, W. A.; Tour, J. M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **15**, 1207 (1993)
- 7) Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 3379 (1993)
- 8) Heymann, D.: *Carbon*, **34**, 627 (1996)
- 9) Siveraman, N.; Dhamodaran, R.; Kaliappan, I.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P.R.; Mathews, C.K.: "Fullerenes", p.156 (1994)
- 10) Chen, H.S.; Kortan, A. R.; Haddon, R.C.; Fleming, D. A.: *J. Phys. Chem.*, **96**, 1016 (1992)
- 11) ABS社HP: <http://www.absbowling.co.jp/products/balls/index.html>
- 12) マルマン社HP: <http://www.maruman.co.jp/>
- 13) ダイワ精工社HP: <http://www.daiwaseiko.co.jp/>
- 14) ヨネックス社HP: <http://www.yonex.co.jp/index.html>
- 15) 横浜ゴム社HP: <http://www.yrc.co.jp/>
- 16) ゴーセン社HP: <http://www.gosen.jp/>
- 17) マツモトワックス社HP: <http://www.matsumotowax.com/>
- 18) キャスコ社HP: <http://www.kascogolf.com/jp/closeup/closeup28.html>
- 19) Tamasu, K.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2005-6924 (2005)
- 20) Tamasu, K.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2005-118223 (2005)
- 21) <http://www.syba.co.jp/nagai/>
- 22) <http://www.bardahl.co.jp/index.htm>
- 23) 産総研HP: http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2005/pr20050127/pr20050127.html
- 24) Aoki, S.; Kasai, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2005-23239 (2005)
- 25) Takamatsu, S.; Kasai, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2005-82608 (2005)
- 26) Yoshikawa, H.; Kasai, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2005-179590 (2005)
- 27) Miyaji, H.; Nakanishi, S.; Kasai, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2006-131819 (2006)

日本語表記参考文献

- 1) 大澤映二：化学，**25**，850 (1970)
- 4) 村山英樹：化学工学，**69**，32 (2005)
- 5) 有川峯幸：炭素，**224**，299 (2006)
- 19) 田橋公彦：特開2005-6924 (2005)
- 20) 田橋公彦：特開2005-118223 (2005)
- 24) 青木勢，笠井鉄夫：特開2005-23239 (2005)
- 25) 高松成亮，笠井鉄夫：特開2005-82608 (2005)
- 26) 吉川均，笠井鉄夫：特開2005-179590 (2005)
- 27) 宮路浩忠，中西臣悟，笠井鉄夫：特開2006-131819 (2006)