竹炭からの機能性炭素複合材料素材の開発とその応用[†]

井 出 勇* 石 原 茂 久**
樋 口 尚 登*** 西 川 昌 信***

Carbon-Based Composites from Bamboo Charcoal and Its Applications

by

Isamu IDE*, Shigehisa ISHIHARA**, Hisato HIGUCHI***
and Masanobu NISHIKAWA***

Carbonization of *Phyllostachys pubescens* Mazel ex Houzeau de Lehaile (PP) at several stages was done and the burned-charcoal (BC) obtained was used in this study. The effects of the carbonization temperature of PP on the charcoal yield, amount of charcoal element, oxidation start temperature and specific surface area were discussed.

Thermosetting charcoal spheres (CPS) were made by BC and phenol-formaldehyde resin (PF) and they were used in the manufacture of fire resistive and electromagnetic shield composites. The carbonization temperature of BC relative to fire resistivity, electroresistivity and electromagnetic shielding properties of composites were also discussed.

The fire resistivity of the carbon composites was tested by a burn-through method and by the oxygen index method in accordance with the Japanese Industrial Standard (JIS) K 7201. Electroresistivity was tested by JIS K 6911 and electromagnetic shielding property by a DUAL chamber method in accordance with ASTM E 7-83. The fire resistivity and electromagnetic shielding property of the composites were improved by increasing carbonization temperature, while electroresistivity became low.

Key words: Carbon-based composite, Wood-carbon composite, Fire endurance, Electromagnetic shielding effectiveness, Charcoal

1 は じ め に

木材は、軽量、高比強度、防湿性、断熱性、易加工性、優しさ、美観等のすぐれた特性をあわせもつ素材である。高機能性木質複合材料の開発には、木材の特性を活かし、その特性に類似した素材の調製とその組合せが望まれる。炭素材料は、軽量、断熱、耐火、耐酸化、耐熱衝撃、低発煙性に加えて熱や電気の伝導性が高い等、固有の特性を持ち、木質材料との複合に適した素材といえる。このような炭素材料複合の試みの一つに木炭や黒鉛等をパーティクルボードと積層複合した材料があり、それらに高い防・耐火性能や優れた寸法安定性、遮音性および電磁波遮へい性⁽¹⁾などのあることはすでに述べた。

本報では、木材など有機質材料を熱変換によって炭素素材とする場合、炭素化の過程で重要な示唆を与える焼成炭化温度に着目し、成長期間が短く、温帯から

熱帯に広く分布し、有機質資源として今後重要性を増すと考えられる竹類の炭素材料素材化を図るためモウソウチク粉末 (PP) を段階的に 1400°C まで焼成し、得られた焼成炭化物 (BC) の性能変化並びに BC とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂 (PF) によって熱硬化性炭素顆粒体 (CPS) を調製した。CPS によって複合ボードを調製しそのボードの難燃・耐火性能と電磁波遮へい性能を測定し、高機能性炭素複合材料としての可能性を検討した。

2 実 験

2・1 供試材料

PP は京都府長岡京市の竹林の 6 年生のモウソウチク (*Phyllostachys pubescens* Mazel ex Houzeau de Lehaile.) を採取し、風乾後粉碎した 350 μm 通過の粉末を 105°C、5 時間乾燥して調製した。比較として用いたスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 心材

[†] 本報を「高機能性木質炭素複合材料 (第 2 報)」(High functional carbon-based composites from charcoal of wood biomass, II) とする。また、前報は材料 42 巻 473 号 147 頁 (1993 年) に掲載済である。

原稿受理 平成 5 年 5 月 6 日 Received May 6, 1993

* 正 会 員 リグナイト(株)研究部 〒592 堺市築港新町, Lignyte Co. Ltd., Chikou Shinmachi, Sakai, 592

** 正 会 員 京都大学木質科学研究所 〒611 宇治市五ヶ庄, Wood Res. Inst., Kyoto Univ., Gokanoshio, Uji, 611

*** リグナイト(株)研究部 〒592 堺市築港新町, Lignyte Co. Ltd., Chikou Shinmachi, Sakai, 592

(SH) も同様にして調製した。BC は前記 PP を耐熱箱に充填後コークスで被覆し、無酸素状態で、 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で、所定温度 400, 600, 800, 1000, 1200 および 1400°C までそれぞれ昇温し、さらにその温度で 3 時間保持後自然放冷により降温させ調製した。この時、BC の収量を焼成前の重量で除して残存量とした。CPS は、既報¹¹⁾の方法により得て、これを供試体とした。全乾 BC に対する全乾 PF の割合は 25% とした。

2.2 試験体の調製

設定厚さ 3.0, 4.0 および 5.0 mm, 設定比重 0.7 の CPS ボードを既報と同様にして調製した。成形前 CPS の含水率は、 $0.5\sim 0.8\%$ であった。

2.3 熱分析

PP の焼成における測定雰囲気の影響を調べるため、(株)島津製作所製、示差熱・熱重量同時測定装置 DTG 30 によって PP の 10 mg を $10\text{ ml}/\text{min}$ の空気気流中ならびに $50\text{ ml}/\text{min}$ の窒素気流中において、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で、 1000°C まで示差熱・熱重量分析 (DTA・TG) を行った。

また BC の空気気流中での酸化燃焼過程を調べるため、BC の 10 mg を $10\text{ ml}/\text{min}$ の空気気流中、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度 1000°C まで DTA・TG を行った。

2.4 元素分析

自己積分型熱伝導度方式による C, H, N 同時定量装置、(株)柳本製作所製 MT-5 型により BC を一定流量の O_2 を含む H_2 気流中で燃焼させ定量した。BC 中の酸素量は、C, H, N および灰分 % の残分とした。灰分は JIS M 8511 に準拠し、元素分析は原子吸光分析により測定した。

2.5 BC のフーリエ変換赤外吸収スペクトル

PP の焼成における官能基の変化を調べるため、BC1~2 mg を KBr 200 mg に加えバインディングミルで 10 分間粉碎混合後、直径 13 mm の錠剤を成形した。これを 65°C で 3 時間乾燥後測定に供した。(株)島津製作所製の FT-IR 4200 を用い透過法により積算回数 50 回で測定した。試料濃度は、PP が 1%, BC は 0.5% とした。リファレンスに KBr 単体のペレットを入れて測定した。

2.6 比表面積の測定

PP の焼成における比表面積の変化を調べるため BC を CARLO ERBA 社製ソフトマチックシリーズ 1800 を用い BET 法により測定した。

2.7 CPS ボード

2.2 節により調製した CPS ボードを JIS K 6911 に準拠して曲げ強さおよび曲げ弾性率を測定した。

2.8 燃焼試験

CPS ボードの難燃性能および耐火性能を評価する

ために、既報⁹⁾と同様に、難燃性試験および火災貫通試験を行った。

2.9 CPS ボードの電気抵抗率の測定

電気抵抗率は $50\times 50\times 3\text{ mm}$ の試験体を用い、三菱油化(株)製ロレスタ AP (MCP-T400) およびハイレスタ IP (MCP-HT250) を用い、四探針および HRS プローブにより、表面抵抗率および体積抵抗率を求めた。

試験体は、温度 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、関係湿度 $50\pm 5\%$ の恒温恒湿室に 48 時間静置した後、試験に供した。

2.10 電磁波遮へい性能の測定

既報⁹⁾と同様の方法により電界シールド性能を求めた。

3 結果と考察

3.1 熱分析

PP を空気および窒素気流中 1000°C まで加熱したときの試料残存量および DTA の結果を Fig. 1 に示した。空気気流中 PP は $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度域においてヘミセルロースおよびセルロースの熱分解と思われる第一次の重量減少が認められ、それに対応する発熱反応が DTA 曲線によって確認され、急激な酸化反応あるいは発炎燃焼のあることが認められる。

$300\sim 450^{\circ}\text{C}$ の温度域において、発炎燃焼残査の酸化反応すなわち赤熱燃焼による第二次の重量減少があり、その挙動は DTA 曲線によっても確認される。この温度域の反応によって炭素残査は消費され、燃焼は終了するものと考えられる。

窒素気流中の TG は空気気流中のそれとはほぼ同様の経緯をたどり 300°C 近傍で急激な熱分解による重量減少が認められる。空気気流中と異なり 450°C 付近から 1000°C まで重量は直線的に漸減する。 1000°C の残存量は 25.2% であった。以上の結果からモウソウチクの熱分解は木材のそれと同様 450°C 以下の低温度域では完了する。PP および BC の焼成温度と

Fig. 1. Differential thermogravimetric analysis curves of *Phyllostachys pubescens* Mazel ex Houzeau de Lehaile. (PP).

Legend: —; Nitrogen flow of 50 ml/min.
; Air flow of 10 ml/min.

Fig. 2. Thermogravimetry (TG) curves in air flow of 10 ml/min of PP-charcoal with various carbonization temperatures.

空気気流中の TG の関係を Fig. 2 に示す。これによると、重量減少開始温度は焼成温度の上昇に従い高温側に移行、PP には発炎燃焼と赤熱燃焼の二段階の TG 変化があるのに対し、BC は炭素残渣の赤熱燃焼に対応する TG の変化のみが認められる。

焼成温度を 105, 600, 1000 および 1400°C で調製した BC の空気気流中の TG で残査重量が 50% に到達した温度は、それぞれ 310, 430, 500 および 575°C であり、木材の焼成炭化と同様、焼成温度の上昇とともに BC の炭化が進行していることを示している。

3・2 BC の収量および元素組成

2・1 節により調製した BC の収量およびその BC の元素分析を行い、PP を構成する元素の C, O および H の含有量を Fig. 3 に示す。PP 炭収量は、600°C までの温度域において急な減少を呈した後、600~1400°C までの温度域において漸減する。1000 および 1400°C 焼成収量は、それぞれ 29.7 および 25.6% であった。

PP を構成する O および H は、1400°C まで漸減し、

Fig. 3. Relationship among carbonization temperature, composition of PP-charcoal and yield of charcoal.

Legend : C, Carbon; O, Oxygen; H, Hydrogen.

Fig. 4. Residue weight percent of element per initial element of PP after treatment at various temperatures.

Legend : Refer to Fig.3.

1400°C のそれは、それぞれ 0.2 および 0.4% である。これに対して C の残渣中に占める割合は昇温とともに増加し、1400°C のそれは 97.0% に達する。焼成による PP 組成元素の変化を Fig. 4 に示す。

PP の C, O および H は、400°C でそれぞれ 60.9, 19.2 および 22.7%, 800°C でそれぞれ 53.3, 3.2 および 4.7%, 1400°C でそれぞれ 51.8, 0.4 および 1.7% の残存率を示し、C に比較して、O および H は低温域でその減少が大きいことが認められた。このことは、既報¹³⁾のように約 800°C までの温度域の熱分解において低分子量の生成物の放出が終了して炭化が始まり、昇温によって炭素化、白炭製造におけるいわゆる「ねらし」が進行するものと考えられる。

3・3 FT-IR スペクトル

PP の焼成による官能基の変化を調べるため、FT-IR により測定した結果を Fig. 5 に示す。焼成 600°C

Fig. 5. Change in structure of PP-charcoal as affected by its carbonization temperature.

Fig. 6. Relationship between carbonization temperature of PP and specific surface area of PP-charcoal.

までの BC には、明瞭なスペクトルが得られたが、800°C 以上のそれには明瞭なスペクトルが得られていない。600°C 焼成による BC のスペクトルに、1590, 880 および 820 cm^{-1} に芳香属炭化水素構造の、1710 cm^{-1} にカルボニル基の特性吸収帯が観察された。昇温過程における FT-IR の結果は吉田らの測定結果とよい符合を示した。

3・4 比表面積

PP の焼成温度と比表面積 (SSA) との関係を Fig. 6 に示す。PP の SSA は、0.4 m^2/g であるのに対し、焼成温度 400, 600, 800, 1000, 1200 および 1400°C のそれは、それぞれ 6.7, 180.9, 308.3, 180.5, 23.4 および 10.4 m^2/g を示す。SSA は最大値を示す焼成温度 800°C まで急激な増加をした後、反転して 1400°C まで急激に低減している。

昇温による SSA の変化はセルロースおよび PF のそれと同様の傾向を示す¹⁶⁾。これは熱処理温度の上昇により熱分解低分子化合物の放出に伴うポーアの生成とクロズドポーアの開口または閉口および体積収縮がかなり影響しているものと考えられるが、今後の検討を待つところが多い。

このことは、スギ、ヒノキ、モウソウチクの炭化収縮と SSA の関係からも予測できる。

3・5 CPS ボードの材質

2・2 節により調製した CPS ボードの曲げ強さおよび曲げ弾性率の測定結果を Fig. 7 に示す。曲げ強さおよび曲げ弾性率は焼成炭化温度に大きく依存しており、600°C で両者とも最低値を示した。その値は、未

Fig. 7. The effects of carbonization temperature of PP on modulus of rupture and modulus of elasticity of PP-charcoal boards.

焼成 PP のそれぞれのそれぞれ 15.3 および 29.1% であった。600°C から 1400°C まではこれらは漸増し、1400°C ではそれぞれ 146.2 kgf/cm^2 (強度残存率 22.7%) および $333.1 \times 10^5 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ (弾性率残存率 48.0%) であった。

曲げ強さは Fig. 6 の SSA と対照的であり複合材料素材として機能を利用する場合、適正な配慮を必要とする。

3・6 難燃性能および耐火性能

3・6・1 難燃性能 PP および SH の BC によって調製した CPS ボードの焼成温度と酸素指数 (OI) との関係を Fig. 8 に示した。焼成温度の上昇に伴い PP および SH の OI は上昇し、特に、800°C からは急な上昇を示し、PP は SH に比べより顕著である。自己消炎性高分子材料や難燃性高分子材料の 22~30 であるが³⁾、これを超える SH の BC および PP のその焼成温度は、1200°C および 800°C 以上であり、PP は SH より 400°C 低温焼成で達成できる。1400°C CPS ボードの OI は、SH が 36.8, PP は 49.1% であり、PP は OI が 40 以上の黒鉛ボードに匹敵する顕著な OI を示す。大きな SSA を有するにもかかわらず PP の BC が SH に比べ高い OI を示すのは、PP

Fig. 8. Relationship between carbonization temperature and oxygen index of charcoal boards.

Legend: ○; *Cryptomeria japonica* D. Don,
●; PP

Fig. 9. Relationship between carbonization temperature and time to burn-through of charcoal boards.

Legend: Refer to Fig. 8.

の BC 中含有金属元素の影響と考えられる。SH および PP の灰分は 0.4 および 0.64%, その成分比は CaO が 25~45%⁽¹²⁾ および 2.8%, K_2O が 10~25% および 27.5%, Na_2O が 1~5% および 33.9% そして SiO_2 が 1~3% および 14%⁽¹²⁾ であり, PP の BC は SH に比べ K_2O , Na_2O および SiO_2 の含有率が高い。これらの金属元素の相違が OI の向上に関係しているものと考えられる。また, ボードの高密度化, すなわち, SSA の低減が, 酸素の供給を阻害し OI の向上が計られるものと判断され, 焼成温度の上昇により, さらに OI が向上するものと考えられる。

3・6・2 耐火性能 PP および SH の BC により調製した CPS ボードの火炎貫通時間と焼成炭化温度との関係を Fig. 9 に示す。

未焼成の CPS ボードは, ボードの表裏面に音と共にき裂の発生が認められるが他のいずれの CPS ボードにもき裂の発生は認められない。焼成温度 600°C までの BC で調製したいずれの CPS ボードも火炎がボードに噴射されて間もなく, 表面に着火し, 白色化しながら CPS が表裏面から白色化した部分のはく落の後, 1~2 分で火炎が貫通する。800°C 以上の BC で調製した CPS ボードは 10~23 分の火炎噴射に耐え, そのボードにき裂や CPS のはく離は認められない。このように高温焼成炭による CPS ボードに高い耐熱衝撃性能と耐火炎貫通性能が認められる。

3・7 CPS ボードの電気抵抗率 (ER) および SEM

室温において測定した CPS ボードの表面抵抗率 (SR) および体積抵抗率 (VR) の結果を Fig. 10 に示す。CPS ボードの ER は, 焼成温度の上昇とともに低下

し, ER も 800°C から急激に低減している。焼成温度 1000°C 以上で SR および VR とともに $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ の低い抵抗値であり, VR が天然鱗片状黒鉛のそのの $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ に近い値を示す。

焼成温度 1400°C の BC により調製した CPS ボード破断面の SEM を Fig. 11 に示す。これによると PF により接着された BC 中の細胞空隙が見られ, 細胞壁には炭化に伴うき裂が認められず, その形状を保持しながら炭化していることも確認される。

ボード中に接着剤として $10^{12} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の PF を 25% 含み, 加えて竹炭中に細胞空隙を保持しているにもかかわらず, 極めて高い導電性を示すことは注目すべき結果である。このような導電性の発現は,

Fig. 10. Relationship between carbonization temperature of PP and electric properties of PP-charcoal boards.

Fig. 11. Scanning electron micrograph (SEM) showing the interaction between PP elements and PF resin of charcoal board produced by PP-charcoal after carbonized at 1400°C.

Legend: PC; Parenchyma cell of PP.

PF; Phenol formaldehyde resin.

Fig. 12. Relationship between carbonization temperature of PP and electromagnetic shielding effectiveness of PP-charcoal boards.

3・6・1項で述べたようにSHのBCに比べて多量に存在するK, NaおよびSiが導電性化合物を生成するとも考えられる。これについては今後検討を加える予定である。

3・8 電磁波遮へい性能（電界シールド）

電磁波の遮へいには、電磁波エネルギーの減衰により、その効果が判断され、その程度はシールド効果(S. E.)値として示され、その数値が大きい程S. E.は高い⁹⁾。

周波数10~1000 MHzにおけるCPSボード（厚さ、約3mm）のS. E.をFig. 12に示す。600°CまでのCPSボードは、200~800 MHzの周波数帯域において、極めてわずかな遮へいに留まるが、800°Cで10~1000 MHzの周波数帯域において10~37 dB程度の効果が発現している。1000~1400°Cのボードは、全周波数帯域において、50 dB以上のS. E.が得られ、ノイズの対象となる30~300 MHzのFCCの規制基準30 dB以上のS. E.を容易にクリアし、遮へい性能は極めて高いことが確認される。また既報⁹⁾のJIS G 3101の標準Fe板と同等あるいはそれ以上の遮へい性能を示した。焼成温度の上昇に伴ってS. E.は向上し、上述ERと対照的な変化をみせ、電界遮へい性能が材料の電気抵抗率に依存していることを示唆している。

4 おわりに

PPを段階的に、1400°Cまで焼成炭化し、そのBCの特性を検討するとともに、このBCと接着剤としてのPFによって調製したCPSボードの特性を検討した。

PPのBCの熱分解挙動、燃焼挙動、元素組成、化学構造等は昇温過程の400~600°C近傍において特徴ある変化をみせ、木材のそれとは若干異なる挙動、変化^{16), 17)}を示した。これは竹類に共通して多量に存在する

K, Si, Naなどの金属元素と多孔性による拡散の影響によるものと判断された。CPSボードでは、焼成温度800°C以上のBCによって調製されたそれに難燃・耐火性能、導電性、電磁波遮へい性に優れた特性が認められた。BCの特性変化温度域とCPSのそのずれは接着剤としてPFの存在が影響しているものと考えられるが、これについては今後の課題として残された。このようにモウソウチクの焼成炭化物が、800°C以上で焼成することによって木質・炭素複合材料素材として数々の優れた特性を現わすことが確認でき、先端材料等を目的とした炭素資源として竹類が極めて有望であるとも検証できた。

本研究では、電磁波遮へい性能の測定に通商産業省工業技術院物質工学・工業技術研究所主任研究官、長澤長八郎氏にお世話になった。記して謝意を表する。

（平成3年4月3日 第41回日本木材学会大会にて講演）

参考文献

- 1) 石原茂久, 川井秀一, 木材学会誌, **35**, 234 (1989).
- 2) 川井秀一, 石原茂久, 吉田弥寿郎, 高松淳久, 材料, **38**, 785 (1989).
- 3) 石原茂久, 川井秀一, 吉田弥寿郎, 高松淳久, 材料, **38**, 1085 (1989).
- 4) 吉田 綏, 井出 勇, 樋口尚登, 特開昭63-48320.
- 5) 井出 勇, 石原茂久, 川井秀一, 吉田弥寿郎, 中路 誠, 高松淳久, 木材学会誌, **37**, 1026 (1991).
- 6) 石原茂久, 木材学会誌, **35**, 775 (1989).
- 7) S. Kawai, S. Ishihara, I. Ide, Y. Yoshida and M. Nakaji, proc of the Int. Timber Eng. Conf., **1**, 74 (1990).
- 8) 長澤長八郎, 熊谷八百三, 木材学会誌, **35**, 1092 (1989).
- 9) 石原茂久, 井出 勇, 長澤長八郎, 川井秀一, 材料, **42**, 147 (1993).
- 10) 井出 勇, 石原茂久, 川井秀一, 吉田弥寿郎, 中路 誠, 高松淳久, 木材学会誌, **38**, 777 (1992).
- 11) 特願昭61-191083, 米国特許出願561645, カナダ特許出願2022548・2-1990・08・02, EC(指定国:ドイツ, 英国, フランス)特許出願90114671・2-1990・07・31.
- 12) 林業試験場編, “木材工学ハンドブック”, p. 920 (1973) 丸善
- 13) 井出 勇, 石原茂久, 樋口尚登, 西川昌信, 木材学会誌, **39**, 1449 (1993).
- 14) 吉田久良, 安達芳雄, 亀川克美, 炭素, **111**, 149 (1982).
- 15) 小田廣和, 技苑, **74**, 19 (1993).
- 16) 井出 勇, 石原茂久, 川井秀一, 第40回日本木材学会大会研究発表要旨集, 328 (1990).
- 17) 井出 勇, 樋口尚登, 西川昌信, 高松淳久, 石原茂久, 第42回日本木材学会大会研究発表要旨集, 456 (1992).