

(令和3年度募集) 第34回 助成研究 完了報告書

研究テーマ	「微細化によるセルロース材料の難燃化メカニズムの解明」		
研究責任者	所属機関名	豊橋技術科学大学	
	官職又は役職	助教	
	氏名	山崎 拓也	メールアドレス takuya@me.tut.ac.jp
共同研究者	所属機関名		
	官職又は役職		
	氏名	該当なし	

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

実施内容：一般的な紙は一度火が付くとその後も燃焼が継続する。一方で、紙を機械的に微細化し、それを集積した試料では着火後すぐに消炎する結果が得られた。本研究の目的は、機械的に微細化することによりセルロースにどんな変化が生じ、なぜ燃焼限界に影響を及ぼしているかを明らかにすることにより、燃えにくいセルロース材料を開発するための知見を得ることである。

成果：セルロースの機械的な微細化は特に化学構造を変化させていることが、フーリエ赤外線分光分析により明らかになった。変化した化学構造の中で、微細化によってグリコシド結合を示す強度がわずかに減少することから、グリコシド結合の切断によってセルロースの分子量の低下や還元性末端基の生成が示唆された。熱分解実験の結果から、微細化した和紙では急激に熱分解が進行する結果が示されたことから、グリコシド結合切断により還元性末端基の生成が熱分解反応を優位に進め、解重合による反応が優位に働いたと予想される。また、グリコシド結合の切断はフランやレボグルコサンなどの無水糖の形成に深く関与しており、生成されるガスに影響を及ぼす。高温経路（300℃以上）では、グリコシル転移反応、脱水反応、フラグメンテーション反応が進行し、揮発性生成物（タール分など）や炭化物などが生成される。Py-GC/MSによる生成物分析の結果、無水糖の生成、ヒドロキシアセトンの増加が確認されたことから、グリコシル転移反応とフラグメンテーション反応が促進されたと考えられる。無水糖は2次熱分解反応によって、COやCO₂などのガスへ変換されることが報告されており、フラグメンテーション反応によってもCOやCO₂が優位に生成されることから、微細化した和紙において二酸化炭素の生成量が増加したと予想される。この二酸化炭素生成量の増加により、可燃性ガスが希釈されることで、セルロースが消炎したのではないかと考えられる。

今後予想される効果：本研究の成果から、セルロースは微細化によって不活性ガスの生成が促進され、難燃化に至ると予想された。しかしながら、セルロースの微細化には限界があるため、微細化のみでの難燃化には限界があると予測される。本研究では難燃性の評価には至っていないため、定量的に示すことはできないが、一度着火してから、消炎する様子が観察されたことから、難燃剤を付加した材料よりは燃えやすい材料である考えられる。難燃化する技術として実用化のためには、微細化のみでなく、無機塩などの添加物を付加することで生成ガス量そのものを減少させることで、より高い難燃効果を見出すことが重要となる。特許出願は現在検討していない。

2. 実施内容および成果の説明

背景

一般的な紙は一度火が付くとその後も燃焼が継続する。一方で、紙の繊維を機械的に微細化し、それを集積した材料では着火後すぐに消炎する結果が過去の予備検討より得られた。同じセルロース材料を用いているにも関わらず、機械的に微細化が燃焼限界に影響を及ぼすと言える。機械的な微細化により、繊維構造や結晶度や分子量などのセルロース分子の構造も変化していると予測されるが、どの意味での構造変化が消炎に寄与しているかが分かっていない。本研究の目的は、機械的に微細化することによりセルロースの構造にどんな変化が生じ、なぜ燃焼限界に影響するかを明らかにすることにより、燃えにくいセルロース材料を開発するための知見を得ることである。

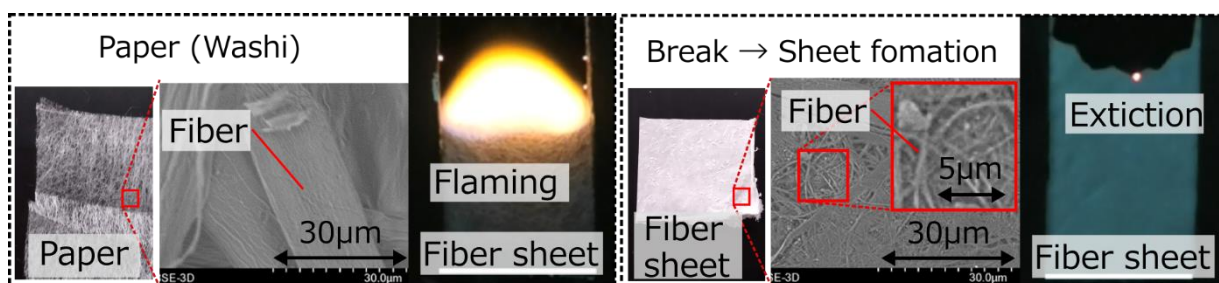


Fig.1 機械的な微細化により燃えにくくなるセルロース材料。

試料の準備

セルロース材料として和紙（典具帖紙 11 g，内外典具帖紙）を用いた。和紙は厚さと密度がそれぞれ 0.04 mm，240 kg/m³である。試料作成の手順を以下に示す。和紙 1 g と純水（脱イオン水）200 mL を粉砕機（ワーリングブレンダー，ケニス）で微細化を行う。微細化の時間は 6 時間とした。和紙と純水の混合液を型枠に流し込み，50 °C に設定した乾燥炉（増田理化工業）で 24 時間乾燥させる。本実験で検討する試料は未加工の和紙と，微細化した和紙の 2 種類を用いた。

機械的な微細化が試料の構造に及ぼす影響

機械的に微細化することによりセルロースにどんな変化が生じているかを評価するため，電子顕微鏡，フーリエ赤外線分光分析，X 線回折装置により，繊維の形態，化学構造，結晶構造の分析を行った。以下にそれぞれの分析結果を示す。

繊維形態の観察には低真空走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ，SU-3500，以下

SEM と表記する) を用いた。観察画像を Fig.2 に示す。微細化前の和紙では 20~30 μm 幅の繊維が観察されたのに対し、微細化後では数 μm 幅の繊維が観察され、繊維間の隙間も小さくなった。観察画像より繊維径を算出した結果、平均的な繊維径が微細化前では 16.2 μm 、微細化後では 0.32 μm と 50 分の 1 に減少することが明らかとなった。

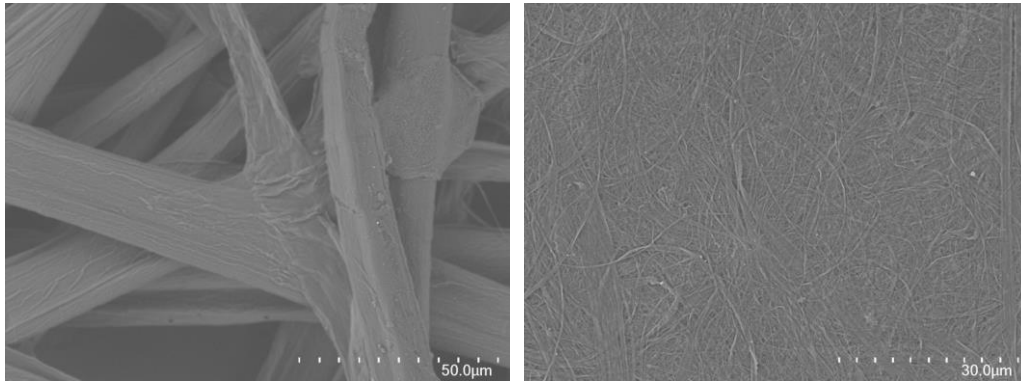


Fig.2 SEM 画像。(左) 和紙, (右) 微細化した和紙.

フーリエ赤外線分光分析 (日本分光株式会社, FT/IR-6100, 以後, FT/IR 分析と表記する) により, 試料の赤外線吸収スペクトルを分析した結果, 微細化により官能基が変化することが確認された。Fig.3 に和紙と微細化後の和紙の赤外線吸収スペクトルを示す。OH 基 (ヒドロキシ基) と CH 基 (メチン基) が減少したことが確認され, また, 1315~1430 cm^{-1} 付近の CH の変角, 1160 cm^{-1} 付近の C4-O-C1 の伸縮であるが双方においても微小ではあるが減少傾向にあることが確認された。C4-O-C1 の伸縮はグリコシド結合のことを指しているがこちらの強度がわずかに減少していることからグリコシド結合が切断されモノマーや低分子量のオリゴ糖などが生成されたと予測される。

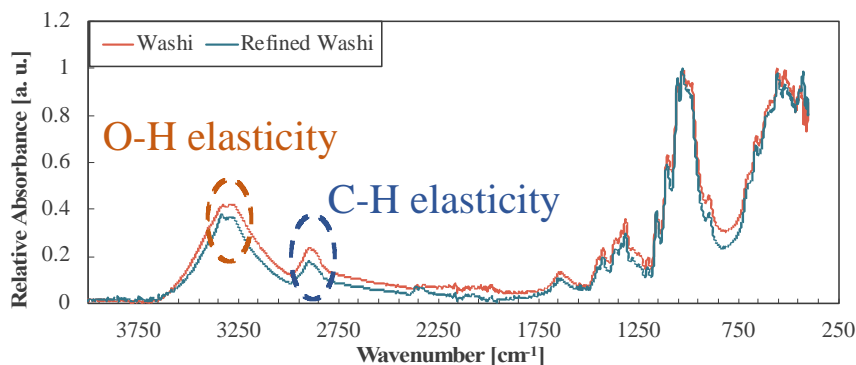


Fig.3 FT/IR 分析による赤外線吸収スペクトル.

X線回折装置（Rigaku, RINT-2500, 以後, XRD と表記する）を用い, 結晶構造の分析を行った. ピークの最大値を1とした相対強度を示した結果を Fig.4 に示す. 微細化の前後で, 強度に差が見られなかったことから, 微細化による結晶構造の変化は少ないと推測される.

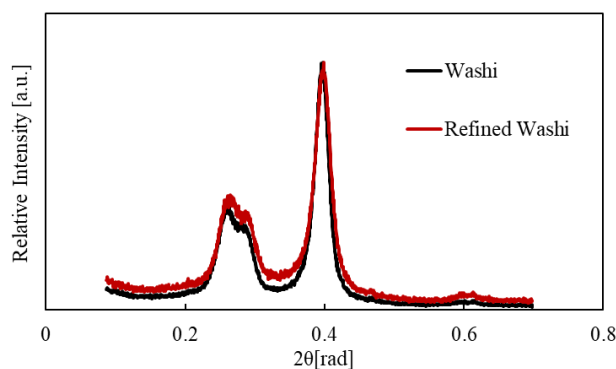


Fig.4 和紙と微細化した和紙の X 線回折パターン.

熱分解実験

試料の熱分解時の熱分解ガス生成量の予測やガス種の測定を行うため, 熱分解装置を製作し, 熱分解実験を行った. 熱分解装置の概略図を Fig. 5 に示す. 試料を試験部の出口から挿入した時刻を 0 s とし, 一定の時間経過するごとに熱分解ガスを採取し, ガスクロマトグラフィー（島津製作所, Nexis GC-2030, 以下 GC と表記する）により熱分解ガスの分析を行った. 時間ごとの熱分解ガス生成量を予測するため, 熱分解による重量減少量を計測するため, 一定時間経過後に試料を取出し, 電子天秤（島津製作所, AUW320）で重量計測を行った. 計測した重量と初期重量との比から試料の残存率を算出した.

冷却トラップの出口よりシリンジによって熱分解ガスを採取し, 熱分解ガス成分や濃度を GC により分析した. 本実験では CO , CO_2 , CH_4 , H_2 の 4 種類を測定した.

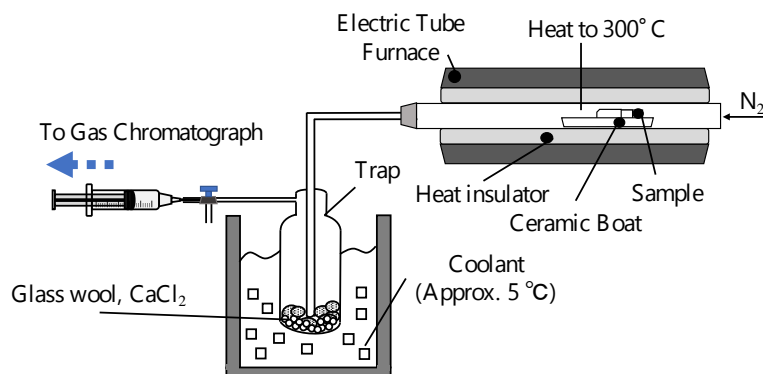


Fig.5 熱分解実験装置の概略図.

微細化がセルロースの熱分解特性に及ぼす影響

和紙、微細化した和紙の熱分解実験により、試料残存率の計測、GC による熱分解ガスの分析を行った。試験部温度を 300 °C、330 °C とし、等温条件下における試料の残存率の計測とガス分析を行った。生成ガスの成分比率を Fig.6 に示す。和紙と比較して微細化した和紙は残存率の減少速度が速いことから、時間経過の小さい範囲で生成ガス割合は高い。330 °C の高い温度条件では、微細化した和紙において二酸化炭素の生成量が熱分解初期に特に多いことが明らかになった。

熱分時に生成される有機化合物を計測するために熱分解-ガスクロマト質量分析 (以後、Py-GC/MS と表記する) を行った。生成された有機化合物のうち主要生成物と生成量を Table 1 に示す。主要生成物として無水糖、アセトアルデヒド、ヒドロキシアセトンが検出された。微細化によって無水糖が新たに生成されること、アセトアルデヒドの生成量の低下が確認された。一方で、ヒドロキシアセトンの生成量は微細化によって増加することが確認された。

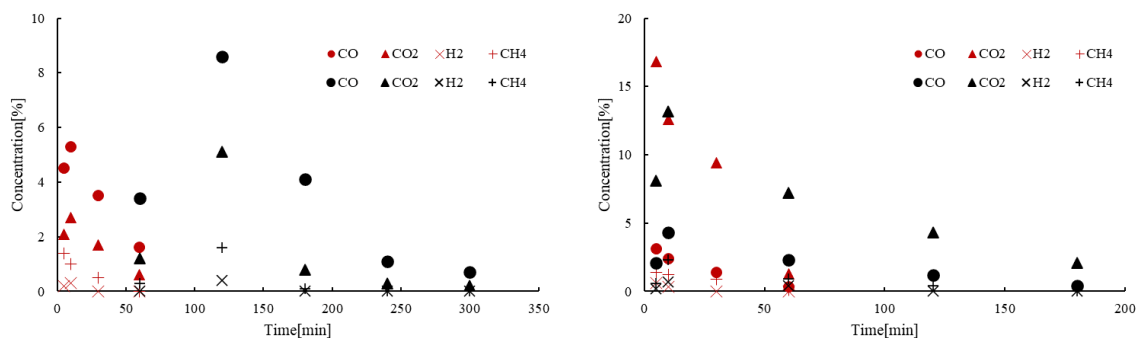


Fig.6 等温条件下での生成ガス割合の変化。左図は 300 °C、右図は 330 °C、黒は和紙、赤は微細化した和紙を示す。

Table 1 Py-GC/MS による生成物と生成量の分析結果

	無水糖[%]	アセトアルデヒド [%]	ヒドロキシアセトン [%]
Washi 300 °C	0	15	6
Refined Washi 300 °C	17	8	10
Washi 330 °C	0	21	8
Refined Washi 330 °C	21	3	14

微細化によりセルロースが難燃化する要因の検討

セルロースの熱分解にはチャーや水、ガスなどが生成される低温経路（300 °C以下）とタール分が生成される高温経路（300 °C以上）が競合して存在していると考えられている。本研究の熱分解実験の温度レンジと、実際の燃焼においては高温経路（300 °C以上）が優位になると予測され、微細化によって高温の経路にどのような変化が生じ、燃焼限界に影響を及ぼしたかの検討を行った。

微細化した和紙では、時間経過の小さい範囲で生成ガス割合が高いことから熱分解反応の促進が生じていると予測される。これはセルロースのグルコース単位をつなぐグリコシド結合の切断による重合度の減少を伴い急激に分解が進んでいることを示唆している。グリコシド結合の切断はフランやレボグルコサンなどの無水糖の形成に深く関与しており、還元性末端基の生成が熱分解反応を優位に進め、解重合による反応が優位に働いた可能性がある。また、高温経路（300 °C以上）では、グリコシル転移反応、脱水反応、フラグメンテーション反応が進行し、揮発性生成物（タール分など）や炭化物などが生成される。Py-GC/MS による生成物分析の結果、無水糖の生成、ヒドロキシアセトンの増加が確認されたことから、グリコシル転移反応とフラグメンテーション反応が促進されたと考えられる。無水糖は2次熱分解反応によって、CO や CO₂ などのガスへ変換されることが報告されており、フラグメンテーション反応によっても CO や CO₂ が優位に生成されることから、微細化した和紙において CO₂ の生成量が増加したと予想される (Fig.7) 。この CO₂ 生成量の増加により、可燃性ガスが希釈されることで、セルロースの難燃化が生じたのではないかと考えられる。

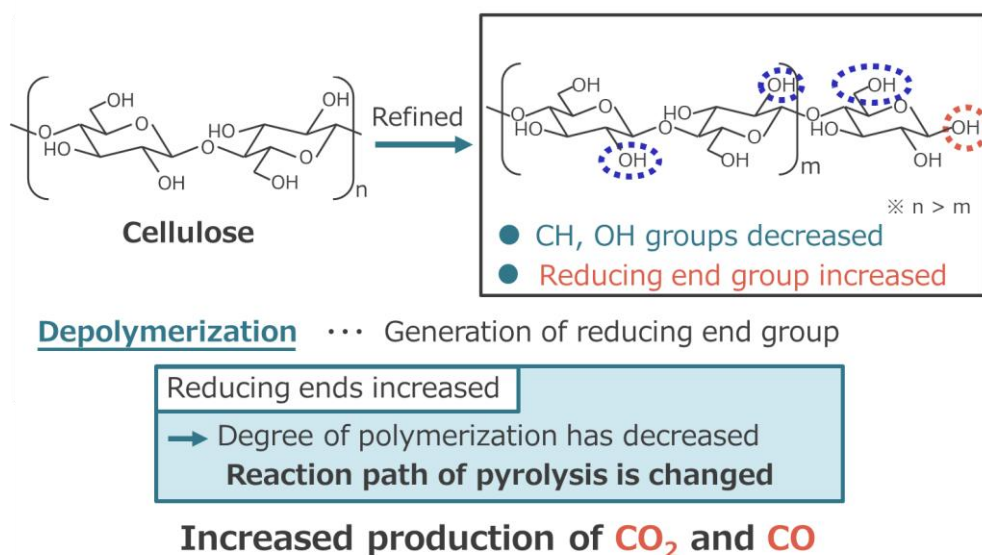


Fig.7 微細化による CO や CO₂ 生成量増加のメカニズム予測図