

# 植物繊維を原料とした炭化物の製造技術の開発

島上祐樹<sup>\*1</sup> 佐藤嘉洋<sup>\*2</sup> 加藤和美<sup>\*1</sup> 齊藤秀夫<sup>\*2</sup> 市川 進<sup>\*1</sup>

## Development of Carbonized Natural Fibre

Yuki SHIMAKAMI, Yoshihiro SATO, Kazuyoshi KATO, Hideo SAITO and Susumu ICHIKAWA

Mikawa Textile Research Centre, AITEC<sup>\*1</sup>

植物繊維は合成繊維にはない独特な構造をもつ。それらを炭化処理することにより優れた電気特性や吸着特性が期待できる。そこで、植物繊維を種々の条件で炭化して得られた炭化物の諸特性を解析した。また、その特徴をもとに吸着性能を評価し、各種吸着素材への展開を検討した。

その結果、植物繊維を炭化促進剤により前処理することで炭化収率を上げ、効率的に炭化物を製造することが可能となった。得られた炭化物は比表面積 (m<sup>2</sup>/g) が大きく、0.5~2nmのミクロ孔主体の表面であることが確認された。また、様々の有害ガスの吸着性能を調べた結果、優れた吸着性能をもつことが明らかとなった。

### 1. はじめに

植物繊維は、合成繊維にはない独特な構造をもつ。木綿が扁平リボン状であり天然撚りをもつこと、リネンが多角形構造をもつこと など興味深いものが多い(表 1)。このような繊維構造を生かした新しい展開として、炭化処理を試みた。炭化とは不活性雰囲気下において熱処理し炭素化することをいう。炭素化することにより電気伝導性が発現したり細孔が発達したり新しい特性が期待できる。木材や竹、木綿に関してはその炭化物について多くの報告がなされているが、その他の植物繊維においてはほとんど報告されていない。

そこで、植物繊維を原料とした炭化物の特性を把握し、その性能を生かした用途を模索した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

ラミー、リネン、木綿(米綿)繊維をニードルパンチにより不織布に加工した。ケナフ、バナナ繊維はそのままを原料とした。炭化処理前にセルロース系繊維用防炎剤で処理した。炭化は窒素雰囲気中 600 から 1000 で 1 時間の条件でおこなった。また、原料の熱特性を熱分析装置にて解析した。

表 1 原料繊維の特徴

|       | 木綿  | リネン(亜麻)  | ラミー(苧麻)  | ケナフ   | バナナ        |
|-------|---|--|--|---|------------|
| 形態    | 扁平なリボン状<br>天然撚り<br>中空   | 多角形<br>狭小な空孔<br>壁肉厚<br>タテスジ<br>同心円層<br>節                               | 楕円形<br>内腔は扁平<br>節  | タテスジ<br>中空  | タテスジ<br>中空 |
| 化学組成  | 繊維素 90%<br>ペクチン 0.6%<br>油脂及び蠟 0.5%<br>灰分 0.2%<br>たん白 0.35%<br>水分 8.0% | 繊維素 80%<br>リグニン 3-4%<br>ペクチン 4-5%<br>ペントザン 5%<br>灰分 0.7-1.3%<br>水分 12% | 繊維素 88.05%<br>リグニン 1.24%<br>ペクチン 4.82%<br>ペントザン 3.60%<br>油脂及び蠟 0.85%<br>灰分 1.28% | 繊維素 69.2%*1<br>リグニン 2.8%<br>ヘミセルロース他 27.2%<br>灰分 0.8% |            |
| 平均繊維長 | 26mm  | 25-30mm  |  |   |            |
| 強伸度   | 3-4g/d 6-8%   | 4-5g/d 1.8%  |  |   |            |
| その他   | アルカリに強<br>酸に弱   | 肥土と冷温好む  | 温暖地~熱帯地  |   | 熱帯地        |

\*1参考 松下電工技報(Feb.2003)

## 2.2 炭化物の特性評価

炭化物の表面構造を走査型電子顕微鏡にて観察した。さらに、液体窒素温度における窒素吸着等温線を作成し、炭化物の細孔構造を解析した。表面に存在する酸性官能基量の定量を Boehm の方法によりおこなった。つまり、各炭化物に過剰のアルカリを加えて 48 時間振とうしたのち、消費したアルカリを塩酸で逆滴定して酸性の官能基量を定量した。アルカリは水酸化ナトリウムを使用した。この際に定量される酸性官能基はフェノール性水酸基およびカルボキシル基である。

## 2.3 炭化物の吸着性能評価

炭化物のガス吸着性能をガス検知管にて測定した。約 100mg の試料の入った 3 リットルのテドラバッグに 2 リットルの標準ガスを入れて静置した。2 時間後のガス濃度を測定した。

## 3 . 結果と考察

図 1 にラミーの熱重量分析結果を示す。熱分析の結果は他の試料においても同様の傾向を示した。空気中では 350 付近と 500 付近に燃焼に伴う発熱ピークと重量減少がみられる。天然セルロース繊維の燃焼は 2 つの反応を伴っていることが分かる。窒素雰囲気中では、およそ 400 にて急激な重量減少とともに炭化反応に由来する吸熱ピークがみられる。炭化収率はラミーを除いて 10 から 30% 程度である。ラミーはほとんどが分解した。

実際に焼成炉にて炭化したところ、いずれの試料においても 800 以上ではほとんどが分解し消失した。そこで、炭化処理の前にセルロース系繊維用の防炎剤（東海製油工業株式会社 アンファール 261）で前処理し、炭化収率の向上を試みた。前処理した試料の炭化処理後の収率を表 2 に示す。表中の収率は不織布に対しての値である。処理により形状が安定し収率も向上した。いずれの原料においても炭化温度の上昇に伴い収率は 30% から 10% 程度まで低下し、収縮率は 15% から 30% 程度まで増加した。収率や収縮率において、各々の素材間に大きな相違はみられなかった。写真 1 に各々の原料を炭化した際の表面形態の変化を示す。いずれの炭化物についても基本的に形態を維持しているが、表面の凹凸が顕著になる傾向もみられた。これは繊維同士を接着していた蠟分などが炭化過程で消失したためと思われる。

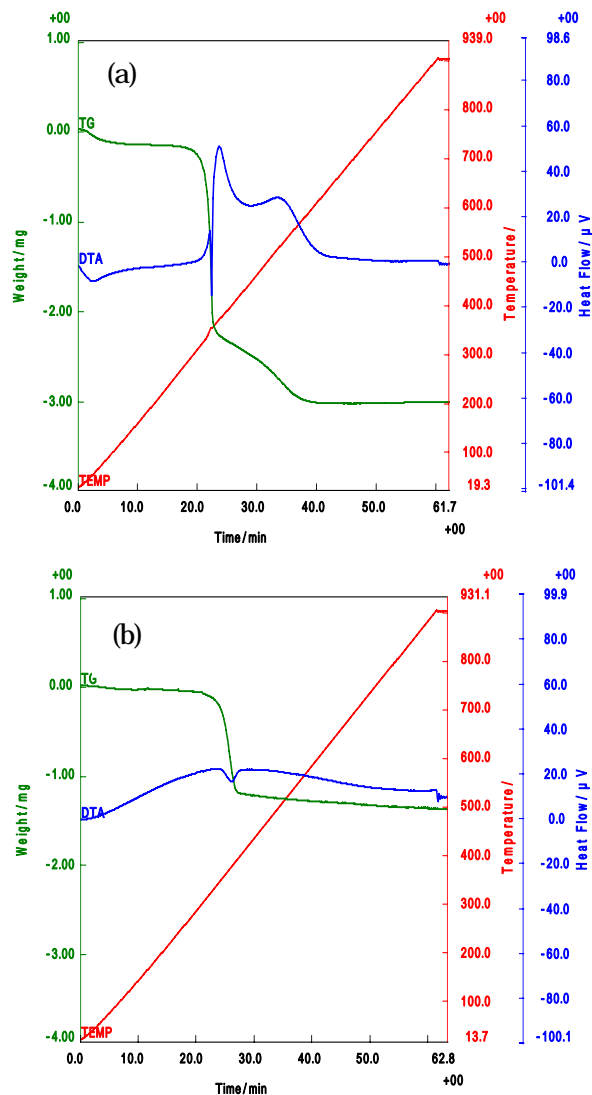


図 1 ラミー繊維の熱重量曲線  
(a)空気雰囲気、(b)窒素雰囲気

図 2 にラミー炭化物の液体窒素温度における窒素吸着等温線を示す。基本的に Ⅱ 型の等温線を示した。焼成温度が 1000 になると急激に吸着量も増え、吸脱着のヒステリシスがみられるようになり、僅かながら Ⅲ 型も含まれることがわかる。他の試料についても同様の傾向がみられた。この結果から、炭化物

表 2 各試料の炭化収率

| 素材 | 600   |        |     | 800   |        |     | 1000  |        |     |
|----|-------|--------|-----|-------|--------|-----|-------|--------|-----|
|    | 収率[%] | 収縮率[%] |     | 収率[%] | 収縮率[%] |     | 収率[%] | 収縮率[%] |     |
|    |       | 巾方向    | 長方向 |       | 巾方向    | 長方向 |       | 巾方向    | 長方向 |
| ラミ | 31    | 15     | 17  | 28    | 19     | 20  | 9     | 25     | 25  |
| リネ | 33    | 15     | 17  | 28    | 18     | 20  | 9     | 28     | 30  |
| 木綿 | 33    | 14     | 25  | 31    | 12     | 33  | 9     | 22     | 33  |
| バサ | 35    | -      | -   | 31    | -      | -   | 11    | -      | -   |
| 竹  | 32    | -      | -   | 30    | -      | -   | 11    | -      | -   |

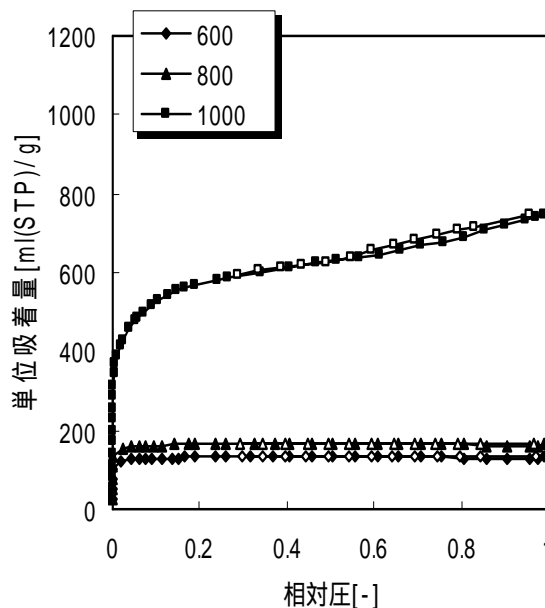
は主としてミクロ孔を有する表面構造であること、焼成条件によっては僅かながらメソ孔も形成されることが示唆される。

**図3**にラミー炭化物の細孔径分布を示す。炭化温度が600および800の場合には0.6nm付近にピークをもつ分布を示した。炭化温度が1000においては、低い炭化温度のものに場合に比べて0.8nmとより大きな径にピークをもつ分布を示した。さらに、最大ピーク以外にもそれより大きい径のピークが確認された。他の素材についても同様の傾向がみられた。この結果から、天然セルロース繊維炭化物は、いずれの素材についても0.5nmから1nmのミクロ孔を有する構造であること、1000の焼成でより大きな径の細孔も形成されてくることが明らかとなった。

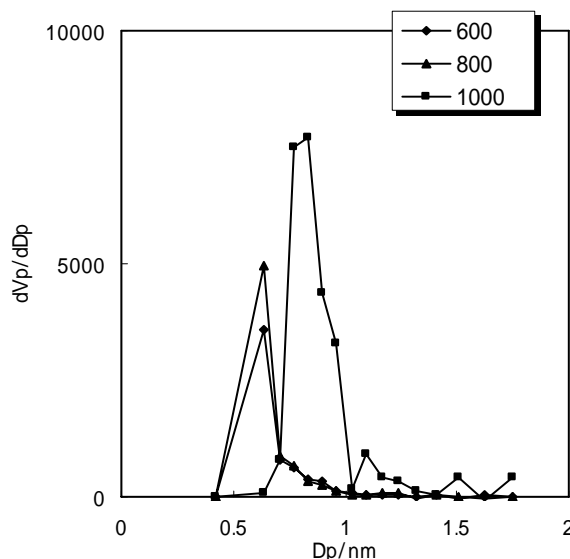
**表3**に各炭化物の細孔特性を示す。いずれの炭化物においても細孔面積に比べて外部面積は数%以下と非常に小さく、表面のほとんどが細孔で構成されていることがわかる。1000の焼成では外部表面積の全表面積に占める割合が増加する。これは炭化反応が進むに従い表面炭素の脱離が起こり、細孔が崩壊するためと思われる。天然セルロース繊維は炭化処理することによって、非常に細孔の発達した表面構造を形成することがわかった。また、比較的低い温度でも比表面積の大きな炭化物が得られることもわかった。そして、素材の違いによる細孔特性の違いがあまりみられないことも明らかになった。

**表4**に、800で焼成した各種炭化物のアンモニアガス吸着試験結果を示す。いずれの素材についてもアンモニアに対してはあまり高い除去率が得られなかった。基本的には炭化物表面は疎水性であるので、極性ガスであるアンモニアの吸着は期待できない。しかし、バナナ繊維炭化物に関しては87%と高い結果が得られた。

さらに、このバナナ繊維炭化物について600,1000焼成のアンモニア吸着性能を比較した。その結果を表5に示す。焼成温度の増加に伴いアンモニア除去率は低下した。炭化反応が進むにつれ表面が疎水化してくるためと考えられる。つまり、焼成温度が低いほどバナナ繊維炭化物表面には比較的多くの酸性



**図2** ラミー炭化物の窒素吸着等温線



**図3** ラミー炭化物の細孔径分布

**表3** 各炭化物の細孔特性

|     |      | BET                 | 細孔面積                | 外部面積                | 2t   | 細孔容積                 | Dpeak |
|-----|------|---------------------|---------------------|---------------------|------|----------------------|-------|
|     |      | [m <sup>2</sup> /g] | [m <sup>2</sup> /g] | [m <sup>2</sup> /g] | [nm] | [cm <sup>3</sup> /g] | [nm]  |
| ラミー | 600  | 520                 | 610                 | 0.05                | 0.66 | 0.202                | 0.63  |
|     | 800  | (656)               | 800                 | 0.08                | 0.63 | 0.252                | 0.63  |
|     | 1000 | 2043                | 2160                | 140                 | 0.91 | 0.932                | 0.84  |
| リネン | 600  | 462                 | 560                 | 4.89                | 0.65 | 0.183                | 0.63  |
|     | 800  | 706                 | 900                 | 0.52                | 0.60 | 0.272                | 0.63  |
|     | 1000 | 2054                | 2190                | 110                 | 0.98 | 1.021                | 0.78  |
| 木綿  | 600  | 496                 | 610                 | 0.3                 | 0.64 | 0.196                | 0.63  |
|     | 800  | 703                 | 900                 | 0.71                | 0.60 | 0.270                | 0.63  |
|     | 1000 | 2192                | 2330                | 310                 | 1.06 | 1.082                | 0.78  |
| ケナフ | 600  | (116)               |                     |                     |      |                      |       |
|     | 800  | 494                 | 590                 | 1.71                | 0.66 | 0.194                | 0.71  |
|     | 1000 | 1884                | 1890                | 70                  | 0.90 | 0.829                | 0.84  |
| バナナ | 600  | (35)                |                     |                     |      |                      | 0.78  |
|     | 800  | 531                 | 640                 | 0.31                | 0.65 | 0.209                | 0.63  |
|     | 1000 | 1620                | 1640                | 240                 | 0.86 | 0.608                | 0.78  |

官能基が存在するものと推測される。実際に酸性官能基量を定量したところ(表6) 単位面積あたりに存在する官能基量は炭化温度の増加に伴って低下した。しかし、アンモニアガスをよく吸着した800 炭化物の官能基量は600 に比べてかなり少ない。絶対量の差は少なかったものの、表面積が大きく違ったためである。この点に関してはさらに詳細な検討が必要である。

表7に、800 で焼成した各種炭化物のトルエンガス吸着試験結果を示す。トルエンについては、いずれの試料においても高い除去率が得られた。静置した状態にもかかわらず高い除去率を示した。炭化物は、基本的に疎水性である、マイクロ孔をもつ表面構造であること、を示すこれまでの解析とも一致する。

以上の結果から、天然セルロース繊維を炭化することで揮発性有機化合物(VOC)のひとつであるトルエンを高度に吸着できることが確認され、いわゆるシックハウス対策などの吸着剤への展開が期待できることがわかった。

また、アンモニアについても高い吸着性能をもつ炭化物が得られたことから悪臭物質の除去剤への展開も期待できる。

**表4** 各種炭化物のアンモニアガス吸着性能

| 試料  | アンモニア除去率[%] |
|-----|-------------|
| ラミー | 53          |
| リネン | 47          |
| 木綿  | 47          |
| ケナフ | 67          |
| バナナ | 87          |

**表5** バナナ繊維炭化物の炭化温度によるアンモニア吸着性能の違い

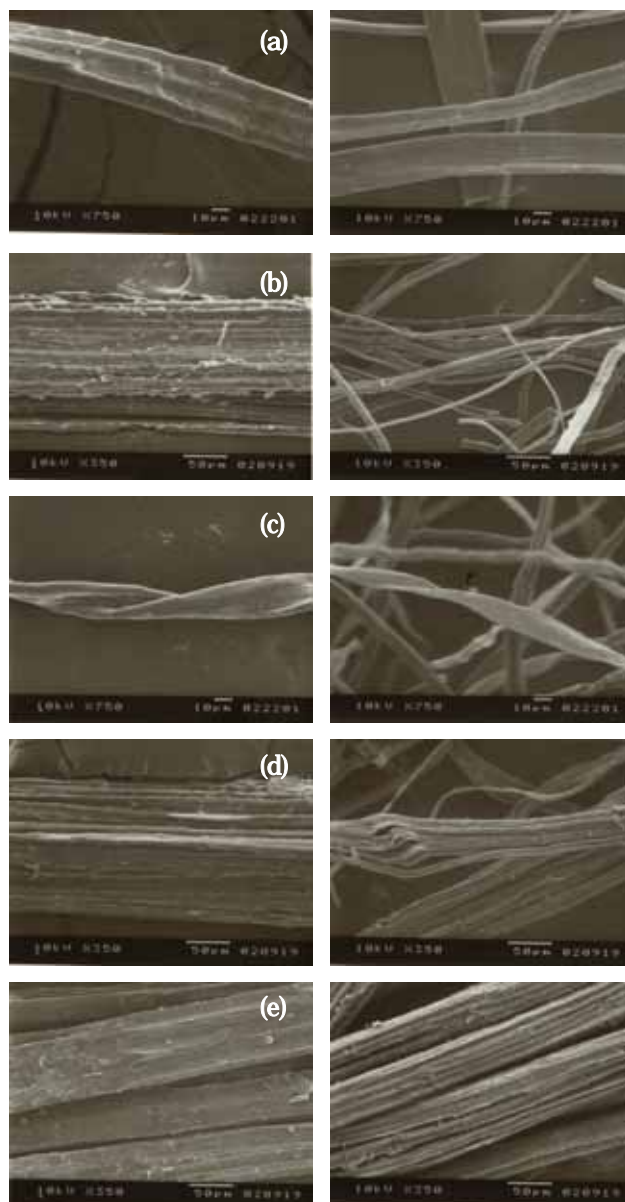
| 炭化温度[ ] | 除去率[%] |
|---------|--------|
| BLANK   | 8      |
| 600     | 94     |
| 800     | 88     |
| 1000    | 32     |

**表6** バナナ繊維炭化物表面の酸性官能基量

| 炭化温度[ ] | 酸性基量[group/nm <sup>2</sup> ] |
|---------|------------------------------|
| 600     | 10.33                        |
| 800     | 0.57                         |
| 1000    | 0.32                         |

**表7** 各種炭化物のトルエン吸着性能

| 試料  | トルエン除去率[%] |
|-----|------------|
| ラミー | >99        |
| リネン | >99        |
| 木綿  | >99        |
| ケナフ | 97         |
| バナナ | >99        |



**写真1** 各繊維の炭化前後の表面形態  
左側が炭化前、右側が炭化後  
(a) ラミー、(b) リネン、(c) 木綿、(d) バナナ、(e)ケナフ

## 4. 結び

各種天然セルロース系繊維の炭化物を作成し、それらの表面構造を中心に特性解析をおこなった。これらの原料については炭化処理のみで非常に細孔の発達した表面構造をもつ炭化物を製造できることがわかった。

この細孔構造、ガス吸着性能を生かし、VOCや悪臭物質の吸着除去素材などへの用途展開が期待できる。

以下に炭化物の特徴を示す。

炭化物は原料の形態を保持する。

炭化物表面はマイクロ孔主体の細孔構造をとる。

中性ガスであるトルエンに対して、高い吸着能力をもつ。

低温焼成の炭化物はアンモニアに対して吸着能力が高い。