

セルロースの真空昇温熱分解

布 村 昭 夫* 伊 東 英 武
葛 西 章 駒 沢 克 己

木質材料の難燃化は火災の防除、人命尊重の立場からきわめて重要である。セルロースは木材の主成分であり、かつ木材の発炎燃焼の主原因となるため、セルロースそのものの熱分解機構を解明することは、新たな難燃剤開発のためにも重要である。

今回は無処理セルロースの低温度領域における真空昇温熱分解を行ない、重量減少率、残渣重合度等を測定することにより、熱分解の動力学的整理法、結合減少率の求め方、結合減少数と構造単位減少数との関係について検討した。

用いた試料は市販セロハン、濾紙、セルロースの3種で、熱分解は10 - 1mmHg, 2 /min, 150 ~ 300で行った。

まず、結合はすべて等しい確率で切断を受け、反応速度定数はアレニウス式に従うとする仮定のもとに、次の動力学的整理式を誘導した。

$$\ln \ln \frac{1-1/P_0}{W(1-1/P)} - \ln(T-T_0) = \ln \frac{k_0}{\phi} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

ただし P_0 , P はそれぞれ熱分解前後の重合度, W は残存重量率, T_0 は熱分解開始温度 (373 °K), T は熱分解温度, ϕ は昇温速度, k_0 は頻度因子, E は活性化エネルギー, R は気体定数である。(1)式は従来の式に比し、変化の比較的小さい領域でも直線にのりやすく、また比較的広い温度間隔の測定でも、データ整理を行ない得る等の利点を持つ。

(1)式によるプロットの結果、いずれの試料とも熱分解は3つの直線領域に大別され、それぞれの直線の傾きから求めた見かけの活性化エネルギーは下記のようになった。

セ	}	150~180 °C	16.5 kcal/mol
ロ		180~200 "	4.5 "
ハ		200~280 "	18.2 "

濾	}	150~180 °C	25.4 kcal/mol
紙		180~260 "	3.1 "
		260~300 "	31.8 "
α	}	170~200 °C	15.8 kcal/mol
セ		200~250 "	7.8 "
ル		250~300 "	24.2 "

各直線領域の熱分解がどのような機構に対応するのかが明らかではないが、300 以下の熱分解では結晶の破壊はないので、中間領域の熱分解も無定形部分の熱分解に対応し、その長さは主鎖の束縛状態、微細構造の不均一さにもとづくものと推定した。

結合減少率は従来、次式

$$1/P - 1/P_0 \quad (2)$$

により計算されて来た。この式は加水分解のように、結合の切断によっても構造単位数が変化しない場合、あるいは熱分解が連鎖解重合、無秩序分裂のいずれに従うのかが明らかにする場合には有効であるが、筆者らは結合の切断に伴う構造単位数の減少を補正した次式を誘導した。

$$1 - W \cdot \frac{1-1/P}{1-1/P_0} \quad (3)$$

従来、重量減少率が少ない場合には、重量減少を無視して、(2)式によりデータが整理されて来た。しかし、重量減少率が0.1%以下の少量でも(2),(3)の間には1桁以上の差を生ずる場合のあることがわかった。また補正結合減少率と重量減少率との間には、試料のいかなを問わず一本の直線で表わされるが、このことは結合の切れやすさは温度領域により3つに大別されるが、結合が切れることによって失なわれる分子の種類は、いずれの領域でもほぼ等しいことが暗示される。

また補正結合減少率から、結合1個の切断に伴う構造単位の消失数は0.95個となった。

なお本報告は第25回日本木材学会に発表した。

- *林産化学部長 -

- 林産化学部 木材保存科 -