HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Preparation and characterization of softwood lignin-based carbon fibers [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Jian, Lin
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第11108号
Issue Date	2013-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/53773
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Jian_Lin_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博　士（農学）　氏名　Jian Lin　（ジャン　リン）

審査担当者	主　査	教　授	浦　木　康　光
	副　査	教　授	平　井　卓　郎
	副　査	准教授	玉　井　　裕
	副　査	講　師	幸　田　圭　一

学 位 論 文 題 名

Preparation and characterization of softwood lignin-based carbon fibers

(針葉樹リグニンを原料とする炭素繊維の調製とその特性の解明)

本論文は、全４章からなる総頁数 76 頁の英文論文である。論文には、図 28、表 8、引用文献 88 が含まれ、別に参考論文１編が添えられている。木材の主要成分の一つであるリグニンは、紙・パルプ産業において副産物として大量に排出されるが、現状では熱源として利用されているに過ぎない。バイオマスによる資源循環型社会の構築には、食料と競合しない木質バイオマスの利活用が重要であり、特に、バイオマス成分の中で唯一の芳香族化合物でありながら、マテリアル利用の面では十分に活用されているとは言い難いリグニンに期待が持たれている。リグニンの利用研究は接着剤やケミカルスの製造に端を発し、1990 年代には炭素繊維（CF）の製造に関する研究が日本で始まり、現在では、欧米での研究が盛んである。CF の製造においては、如何に安価に前駆繊維を調製するかが課題であり、その解決には溶融紡糸が望ましいとされている。さらに、この前駆繊維をその後の炭素化工程において変形しないように、如何に熱安定化させるかという課題も克服する必要がある。

本研究では、溶融紡糸が困難と思われていた針葉樹のリグニンを木材から単離する工程で溶融物質に変換する方法を開発し、得られたリグニンの溶融紡糸による繊維化、さらには、リグニン繊維を短時間で熱安定化させる処理法を開発した。最終的には、CF に加え、環境浄化資材として期待される活性炭素繊維（ACF）の調製に取り組んだ。

Lin 氏は、単離リグニンとポリエチレングリコール（PEG）を混合すると、PEG が外部可塑剤として機能することでリグニンの溶融紡糸を可能にするという過去の報告に着目し、針葉樹リグニンに PEG を結合させることで溶融紡糸が可能になるという発想に至った。この結合の形成をリグニンの単離と同時に一段階で行なうことを目的に、PEG を溶媒とする酸性触媒下でのソルボリシスパルプ化を検討した。その結果、蒸解溶媒であるである PEG400 に対し 0.3%の硫酸を添加することで、45%の PEG を含有するリグニン（PEG-リグニン）が得られ、そのリグニンが溶融性を示すことを見出した。そこで、PEG-リグニンの溶融紡糸を

試み、紡糸条件を確立した。

炭素繊維化の第２段階は、熱溶融する繊維を不融性の繊維に変換する熱安定化である。通常の不融化は酸素存在下で徐々に加熱することで達成されるが、PEG-リグニン繊維では、２日間かけて加熱しても不融化繊維が調製できなかった。Lin 氏は、PEG-リグニンに溶融性をもたらす PEG を部分的にリグニンから開裂、遊離させることで不融性になると想定し、塩酸を用いた PEG の脱離反応による不融化法（化学的熱安定化法）を開発した。6 M 塩酸による脱離反応では、２時間の処理で不融化繊維に変換でき、大幅な処理時間の短縮となった。しかし、PEG の脱離に伴い、繊維表面に亀裂が生じるという問題も新たに生じた。この問題を解決するために、リグニンの硬化反応と一般的な熱安定化法とを組み合わせた改良法を開発した。用いた硬化剤はフェノール樹脂の硬化に利用されるヘキサメチレンテトラミンで、塩酸中でリグニンをこの試薬と反応させると効果的に反応が進行することを見出した。この処理繊維は、２時間の熱安定化処理で不融性繊維となり、繊維表面の欠点も見られなくなった。これらの繊維を窒素雰囲気下で 1000℃まで加熱して炭素化を行ない、CF を調製した。化学的熱安定化を経て調製した CF は、繊維表面に欠点が存在するにもかかわらず、これまでに報告されているリグニン系 CF と遜色ない引張強度を示したが、改良法による得られた CF では、さらに 1.6 倍の強度増加が観測された。この結果は、これまで報告されているリグニン単体から調製した CF の中で、最大引張強度を示すものであった。

また、Lin 氏は、表面に亀裂が存在する不融化繊維から調製した炭素繊維の活用も試みた。すなわち、欠点となる亀裂から賦活化反応が進行し、比表面積の極めて大きい ACF が調製できると考え、水蒸気賦活を試みた。その結果、収率が 54%に達するまで賦活化を進めた場合では BET 比表面積が 2000 m^2/g を超える ACF が得られ、さらに収率 13%まで進めた場合では 3060 m^2/g にも達する高比表面積 ACF の調製に成功した。

以上のように、本研究では、従来、溶融紡糸が不可能と考えられていた針葉樹リグニンを、PEG を用いたソルボリシスパルプ化で単離することで溶融紡糸が可能とし、さらに、高性能の CF および ACF を調製する工程を確立した。このことは、針葉樹の付加価値を高め、更なる利活用を促すものと考える。同時に、この研究で用いたスギは日本の代表的な造林樹種であるが、多くの間伐材が林地残材として未利用なために国家的な課題となっている。よって、本研究は、その解決の一助になるものと期待される。

よって、審査員一同は、Jian Lin 氏が博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認めた。