

学位論文題名

酢酸リグニンの炭素繊維化に関する研究

学位論文内容の要旨

本論文は4章で構成され、図68、表30、引用文献109、総頁数199頁の和文論文であり、別に参考論文7編が添えられている。

本研究は常圧酢酸パルプ化による木質バイオマス成分の総合利用に関する研究の一環として行われ、木質バイオマスから20~30%の収率で得られる未利用資源の酢酸リグニンを汎用型炭素繊維および繊維状活性炭に変換するための基礎的知見を得る目的で行われた。

本研究で得られた結果は以下のように要約される。

1) 酢酸リグニンの化学構造と溶解性

リグニンの化学構造や性質は単離法により著しく異なることから、酢酸リグニンおよび他の単離リグニンの化学構造と熱的性質を詳細に検討した。その結果、広葉樹酢酸リグニンは他のリグニンでは認められない溶解性を持つことが示唆された。高分子化合物の熱的性質は従来、示差熱分析や示差走査熱量分析により研究されているが、リグニンのように複雑な化学構造を有する天然高分子化合物には、微量の試料で溶解現象を明確に検出できる熱機械分析が有効であった。リグニンの化学構造を酸化分解や分光学的分析などで検討し、酢酸リグニンの溶解性の発現が、①平均分子量と分散性、②低分子リグニンによる外部可塑性、③パルプ化反応で新たに導入されたアセチル基による内部可塑性、④非縮合型構造などの協奏効果に起因することを明らかにした。針葉樹酢酸リグニンは十分な溶解性を示さなかったが、これは針葉樹リグニン中の非縮合型構造がパルプ化反応により縮合型構造に変換すると同時に、外部可塑性を示す低分子リグニンの割合が減少したことに起因する。針葉樹酢酸リグニンの溶解性は①少量の外部可塑性剤の添加、②分別沈殿法による高分子リグニンの除去、③フェノール化などの処理により改善された。しかし、工業リグニンであるクラフトリグニンはパルプ化反応によるリグニンの変質が顕著であるために、簡便な処理では溶解性物質に変換することは出来なかった。

2) 酢酸リグニンの繊維化

リグニンはアモルファスのポリマーであり、紙パルプなどの繊維原料には使用できない。しかし、良好な溶解性を示す広葉樹酢酸リグニンは、簡単な自家製装置を用いた溶解紡糸により繊維化し、炭素繊維の前駆体繊維に変換することが出来た。紡糸温度は加熱温度とリグニンの溶解粘度の関係から適性粘度（ $10^3$ ポイズ）を示す210℃に設定した。リグニン繊維の紡糸速度は紡糸前に試料を200℃前後で加熱前処理することにより著しく改善され、工業用紡糸装置を用いた450 m/minの高速紡糸により細径のリグニン繊維を簡単に調製することが可能であった。繊維の引張り強さも加熱前処理により著しく増加した。20

%の高分子リグニンを除き、溶解性を改善した針葉樹酢酸リグニンについて同様の溶解糸糸を検討した。糸糸温度はリグニンの分解温度よりも高い 370℃であったために、糸糸の際に分解ガスが発生し、糸糸性に改善の余地を残したが、自家製装置を用いて長繊維を調製することが可能であった。

### 3) 酢酸リグニン炭素繊維の調製と性能

ピッチ系前駆体繊維の炭素化には、繊維を酸素酸化により不融不溶化し、熱に安定な繊維にする前処理が必要である。リグニンは工業原料のピッチと異なり、分子中に酸素を含む官能基を有することから、この熱安定化プロセスを省略または簡略化できることが期待される。針葉樹の酢酸リグニン繊維は熱流動しないことが熱機械分析により示唆され、熱安定化プロセスの省略が可能であることが明らかになったが、良好な溶解性を示す広葉樹酢酸リグニンから調製した細径の前駆体繊維では、空気酸化による熱安定化が必要であった。両リグニン繊維で認められた熱安定性の違いは針葉樹リグニン中の非縮合型グアイヤシル核が溶解糸糸の際に自己縮合し、不融不溶化繊維に変換するのに対して、広葉樹リグニンに含まれる芳香核の5位がメトキシル基で置換されたシリングル核では自己縮合による不融不溶化が起こり難いことに起因する。針葉樹リグニン繊維で観察された熱安定化プロセスが省略できるとの結果は工業用前駆体繊維の炭素化を含めて、今回、初めて得られた知見であり、省力化した炭素化プロセスの可能性を示唆する。

広葉樹酢酸リグニンの前駆体繊維を空気酸化により不融不溶化した後、1000℃で炭素化した。炭素繊維の総収率は32.7%であり、炭素含量の高いタールピッチからの収率に匹敵する高い収率を示した。その炭素含量は95%であり、十分に炭素化された平滑な表面の繊維であった。リグニン炭素繊維の平均繊維径は14 $\mu\text{m}$ であり、工業生産されている汎用グレードの炭素繊維（径<8 $\mu\text{m}$ ）に比べて太く、引っ張り強度が小さかった。しかし、引っ張り強度は繊維径と負の相関を持つことから、リグニン炭素繊維を工業炭素繊維まで細径化することにより、市販品に匹敵する強度特性まで改善することが可能である。

### 4) 繊維状活性炭の調製と性能

リグニン炭素繊維の用途を開発するために、高い吸着性能を有する繊維状活性炭の調製を検討した。リグニン炭素繊維は経済性の高い水蒸気賦活により容易に活性炭化され、ヨウ素とメチレンブルーの各吸着量、および吸着速度は市販の粉末活性炭に比べて著しく高く、リグニンから調製した活性炭は低品質であるとの従来の報告を改める結果が得られた。活性炭素繊維の細孔分布を測定した結果、粉末活性炭に比べて平均細孔径が小さく、細孔分布が狭く、細孔分布曲線の細孔領域に特徴的な極大ピークが存在することが示唆された。従って、SEM観察の結果も加味して、リグニン炭素繊維活性炭は大きな細孔径の通導孔があまり発達しておらず、物質の吸着に関与するメソ孔とマイクロ孔が繊維表面に広がった構造を有していると推定される。

以上、本研究は、木質バイオマスの主要成分の一つであり、未利用資源であるリグニンを汎用型炭素繊維および炭素繊維活性炭に変換し、広範な用途に利用する新たな技術の開発に関する多くの知見を与えた。パルプ副産物として大量に搬出されるリグニンを高度な用途に変換し、利用できる本研究の成果は貴重な天然資源の有効利用ばかりでなく、木質バイオマスを常圧酢酸法により成分分離し、各成分を石油延命・代替の次世代有機資源として総合利用するウッドケミカル産業の設立を促進するものである。これらの業績は関連学会において高い評価を受けている。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 野 嘉 拓  
副 査 教 授 稲 垣 道 夫 (工学研究科)  
副 査 教 授 平 井 卓 郎  
副 査 助 教 授 浦 木 康 光

学 位 論 文 題 名

## 酢酸リグニンの炭素繊維化に関する研究

本論文は4章で構成され、図68、表30、引用文献109、総頁数199頁の和文論文であり、別に参考論文7編が添えられている。

本研究は常圧酢酸パルプ化による木質バイオマス成分の総合利用に関する研究の一環として行われ、木質バイオマスから20~30%の収率で得られる未利用成分の酢酸リグニンを汎用型炭素繊維および繊維状活性炭に変換するための基礎的知見を得る目的で行われた。

本研究で得られた結果は以下のように要約される。

### 1) 酢酸リグニンの化学構造と溶融性

広葉樹酢酸リグニンは他のリグニンでは認められない溶融性を持つことが熱機械分析により示された。高分子化合物の熱的性質は従来、示差熱分析や示差走査熱量分析により研究されているが、複雑な化学構造のリグニンには、微量の試料で溶融現象を明確に検出できる熱機械分析が有効であった。種々のリグニンの化学構造を比較検討し、酢酸リグニンの溶融性の発現が、①平均分子量と分散性、②低分子リグニンによる外部可塑性、③パルプ化反応で新たに導入されたアセチル基による内部可塑性、④非縮合型構造などの協奏効果に起因することを明らかにした。針葉樹酢酸リグニンは十分な溶融性を示さなかったが、①少量の外部可塑性剤の添加、②分別沈殿法による高分子リグニンの除去、③フェノール化などの処理により溶融性は改善された。しかし、工業リグニンであるクラフトリグニンはパルプ化反応によるリグニンの変質が顕著であるために、簡便な処理では溶融性物質に変換することは出来なかった。

### 2) 酢酸リグニンの繊維化

良好な溶融性を示す広葉樹酢酸リグニンは、簡単な自家製装置を用いた溶融紡糸により炭素繊維の前駆体繊維に変換することが出来た。リグニンを160℃で予備加熱すること

により、450 m/minの紡糸速度で細径のリグニン繊維が調製され、繊維の引張り強さも著しく増加させることが出来た。熔融性を改善した針葉樹酢酸リグニンの紡糸温度はリグニンの分解温度よりも高い 370℃であったために、紡糸の際に分解ガスが発生し、紡糸性に改善の余地を残したが、自家製装置を用いて長繊維を調製することが可能であった。

### 3) 酢酸リグニン炭素繊維の調製と性能

針葉樹のリグニン前駆体繊維は熱流動しないことが熱機械分析により示されたが、良好な熔融性を示す広葉樹リグニンの繊維では、空気酸化により熱に安定な不融不溶化繊維に変換するプロセスが必要であった。リグニン繊維の熱安定性の違いは針葉樹リグニン中の非縮合型グアイヤシル核が熔融紡糸の際に自己縮合し、繊維が不融不溶化するのに対して、広葉樹リグニンに含まれる芳香核の5位がメトキシル基で置換されたシリングル核では自己縮合が起こり難いことに起因する。広葉樹リグニンの前駆体繊維を空気酸化により不融不溶化した後、1000℃で炭素化した。炭素繊維は32.7%の高い収率で得られ、その炭素含量は95%であり、十分に炭素化された平滑な表面の繊維が得られた。リグニン炭素繊維の平均繊維径は14 $\mu$ mであり、工業的に生産されている汎用グレード炭素繊維（径が8 $\mu$ m以下）に比べて太く、引っ張り強度が小さかった。しかし、引っ張り強度は繊維径と負の相関を持つことから、リグニン炭素繊維を工業炭素繊維まで細径化することにより、市販品に匹敵する強度特性まで改善することが可能である。

### 4) 繊維状活性炭の調製と性能

酢酸リグニン炭素繊維は水蒸気賦活により容易に活性炭化され、ヨウ素とメチレンブルーの各吸着量、および吸着速度が市販の粉末活性炭に比べて著しく高い繊維状活性炭に変換された。リグニンの繊維状活性炭は、市販の粉末活性炭に比べて平均細孔径が小さく、細孔分布が狭く、細孔分布曲線の細孔領域に特徴的な極大ピークを持つことから、物質の吸着に関与するメソ孔とミクロ孔が繊維表面に広がった構造を有していると思われる。

以上、本研究は、木質バイオマスの主要成分の一つであり、未利用成分であるリグニンを汎用型炭素繊維および繊維状活性炭に変換し、広範な用途に利用する新たな技術の開発に関する多くの知見を与えた。これらの知見は木質バイオマスを常圧酢酸法により成分分離し、石油延命・代替の次世代有機資源として総合利用するウッドケミカル産業の設立を促進するものである。これらの業績は関連学会において高い評価を受けている。

よって、審査員一同は、別に行なった最終試験の結果と合わせて、本論文の提出者久保智史は博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格があるものと認定した。