

審査の結果の要旨

し どちらゆん

氏 名 石 竹群 (Shi Zhuqun)

再生可能資源の中で最大の存在量を有するセルロースの中でも樹木のセルロースは、存在量が格段に大きく、更なる有効利用法を開発することは、資源・エネルギー・環境問題を克服する上で、大変重要である。紙以外の樹木セルロースの利用法としては、近年大きな注目を集めているセルロースナノファイバーのほかに、ある種の溶媒に溶解させた状態から再生繊維、フィルム、ゲル等に導く、あるいは、溶解・誘導体化を経て、これらに導く利用法が古くから広く検討されている。近年、L.Zhangらにより、アルカリ-尿素水系セルロース溶剤と言う、安価で環境負荷の小さなセルロース溶剤が開発され、セルロースの新しい利用法の発展に貢献するものとして期待されている。しかし、樹木のセルロースは、この溶剤に溶解させることが難しく、この新しい溶剤を適用できない。本研究では、樹木セルロースがこの溶剤に溶解しない理由を探ること、そして、樹木セルロースをこの溶剤に溶解させる方法を開発することの二つを目的とした。

1. 共存するリグニンとヘミセルロースが樹木セルロースの溶解に与える影響

樹木セルロースがコットンセルロースと異なる大きな点は、リグニンやヘミセルロースと密接に結びついて存在している点である。そこで、リグニンやヘミセルロースの存在が樹木セルロースの溶解にどのように影響するかを知るために、4樹種のチップ（木片）を亜塩素酸塩処理によって脱リグニンし、更にあるものはアルカリ浸漬処理、あるいは、過マンガン酸カリウム処理（完全にリグニンを除去することが目的）を行ってから、それら試料のアルカリ-尿素水系セルロース溶剤への溶解性を調べた。亜塩素酸塩脱リグニンによって、4樹種ともリグニン含有率は1.5%以下にまで低下したが、本溶剤へのグルカンの可溶化率は高いものでも12%であった。過マンガン酸カリウムによって完全にリグニンを除去しても、29%ほどであった。したがって、リグニンの除去はセルロースの溶解に対して限定的な効果しか持たず、樹木セルロースの本溶剤への可溶化率が低い原因は、他にありと考えられた。一方、アルカリ浸漬処理（4%あるいは18%NaOH）を行うと、グルカンの可溶化率は上がったが、18%NaOHを用いた場合でも高々28%ほどであった。アルカリ浸漬処理によってヘミセルロースの大部分は除かれるが、アルカリ浸漬処理を行わなくても本溶剤中でヘミセルロースの大部分は分離する。したがって、アルカリ浸漬によるグルカンの可溶化率の上昇はヘミセルロースが除去されたことによるよりも、マーセル化あるいは部分的なマーセル化によるものと推察された。

2. 酸処理による樹木セルロースの溶解への影響

樹木セルロースのアルカリ-尿素水系セルロース溶剤への溶解に対する重合度の影響を調べるために、リグニン含有量の異なる二種類の針葉樹クラフトパルプ（UKP：リグニン含有率 4.2 wt%、BKP:1.2 wt%）を 30 分から 4 時間までの間硫酸処理（3%硫酸、80℃）し、重合度の異なる 12 種の樹木セルロースを調製した。酸処理後のリグニン含有率は UKP の場合 3%ほどに、BKP の場合は 0.8%ほどに低下したが酸処理前のリグニンの約 70%は保持されていた。また、ヘミセルロースは酸処理によってほとんど除去されなかった。酸処理時間とともにセルロース重合度は低下し、可溶化率は増大した。重合度が 600 程にまで低下すると UKP、BKP とともに可溶化率が 95%に達した。クラフトパルプよりもリグニン含有率のはるかに高い高収率パルプを同様の硫酸処理に供して可溶化率を測定したところ、4 時間の酸処理によって得られた高リグニン含有パルプ（リグニン含有率 14.2%）の可溶化率は 95%に達した。

以上より、リグニン含有率が 10 数%以下の場合には、リグニンやヘミセルロースが共存している樹木セルロースの場合でも、溶解性は分子量によって単純に規定されている可能性が示された。

3. ボールミル摩砕の影響

リグニンやヘミセルロースを保持したままセルロースの重合度を変える別の手法として、ボールミル摩砕を行った。リグニン含有率約 7%のクラフトパルプをボールミル摩砕に供し、重合度の低下と溶解性の変化を調べた。ボールミル摩砕では結晶化度も著しく低下するため、今までの結果と並べて論ずることはできないが、重合度が 600 以下になると、元のパルプからリグニンやヘミセルロースを除いていないにもかかわらず可溶化率は 27%から 90%近くにまで上昇し、溶解がリグニンやヘミセルロースよりもセルロースの重合度に規定されていることがここでも示唆された。

これらの研究成果は、学術上応用上寄与するところが少なくない。よって、審査委員一同は本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。