

氏名(本籍)	あさのとしゆきの 浅野俊之(茨城県)		
学位の種類	博士(農学)		
学位記番号	博乙第2287号		
学位授与年月日	平成19年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	木材の液化に及ぼすオゾン前処理の効果とその応用に関する研究		

主査	筑波大学教授	工学博士	國府田 悦 男
副査	筑波大学教授	農学博士	佐 藤 誠 吾
副査	筑波大学教授	農学博士	土 居 修 一
副査	筑波大学助教授	工学博士	梶 山 幹 夫

論文の内容の要旨

木材の液化技術は、近年開発されたもので有効な木質系バイオマス利用法として数多くの研究が行われている。従来の研究では、一旦液化し溶剤可溶となった後、木材成分が再縮合し溶剤不溶の残渣を生成するために液化木材中の木材含有率を高くすることが困難であることが知られている。本研究においては、さらに有効に木質系バイオマスを利用するために、木材含有率の高い液化木材の製造方法を開発して、高分子材料等の原料としての応用を図ることを目的とした。そのために多価アルコール系液化反応の基礎的な解析、木材へのオゾン前処理の効果、さらに高木材含有率液化木材の高分子材料への変換について検討を行い、以下のような結果を得た。なお、液化原料としては、現在国内に豊富に存在し、その有効利用方法が望まれているスギを用いた。

本研究では、まず木材成分が液化木材の再縮合に与える影響について詳細に検討を行った。その結果、木材は液化開始直後から溶け始め、木材成分はジメチルホルムアミド(DMF)可溶の物質に変化し、その後、縮合反応によって不溶物質へと変化することが判明した。一方、木材の主要成分であるセルロース粉、蒸着リグニンあるいはアルカリリグニンをを用いたモデル実験においては、いずれも単独で液化した場合には縮合反応が確認されなかった。次いでセルロースとリグニンの混合物を用いて木材と同様に液化させた。その結果、分子量分布と主な官能基の変化に関する挙動が木材の液化に酷似し、長時間の反応によって木材同様に縮合した。これらの結果から、混合物の系は、木材とほぼ同様の反応機構によって液化され、木材のモデルとして適切であったことが確認された。さらに木材や混合物系の場合に確認されたようにセルロースとリグニンが共存したときに、DMF不溶残渣が形成されたことから、解重合したセルロースとリグニン由来の芳香族誘導体との相互作用により、縮合反応が起こることが示唆された。

次に、木材成分の反応性を高めることにより液化木材中の木材含有率を高めるために、強力な酸化剤であるオゾンを用いて木材の前処理を行った。木材の前処理は気相中または有機溶剤を用いた液相中にて行い、オゾン処理した木材は多価アルコールを用いて液化した。この結果、木材を気相あるいは液相法によりオゾン処理を行うことによって、より容易に液化できることが明らかとなった。また、液相オゾン処理木材を用いることによってW/P(木材/溶剤)比が2/1、木材含有量が66%となる木材含有率の高い液化木材を調

製することができ、調製した液化木材は化学製品の原材料として用いるのに十分な流動性を有していることが確認された。このことは、オゾン処理木材を用いた液化木材を化学製品として応用することによって、最終製品中の木材含有率を高くすることができる可能性があることを示唆した。さらに木材成分に対するオゾン処理の効果を検討するため、木材のほかモデル化合物としてセルロース及びリグニンをオゾン処理し、それぞれ液化した場合の挙動を調べた。その結果、液相オゾン処理は木材及びセルロースに対して効果があり、オゾン処理が木材の非晶質セルロースの分解に寄与していることが示唆された。一方、液相でオゾン処理したリグニンを液化した場合は、液化過程で縮合することが認められ、オゾン処理がリグニンの官能基の反応性を高め、縮合反応を引き起こしたことを示した。セルロースとリグニンのモデル実験からオゾン処理によって、リグニンはより縮合しやすい化学構造に変化したことが認められたが、液化過程における縮合反応を抑制することが可能となった。このことから木材に対するオゾン処理の主要な効果の一つがセルロースの分解であることが示唆された。

オゾンで処理した木材を用いて木材高含有量の液化木材を調製し、水溶性エポキシ化合物及び油性エポキシ化合物の2種のエポキシ化合物と混合することにより新規硬化樹脂を合成し、その物性についての検討を行った。その結果、オゾン処理木材を液化原料として用いることによりW/P比が2/1の木材高含有量の液化木材の調製が可能であり、木材高含有量の液化木材を用いることにより、最終製品中の木材含有率が最大で53%の相溶系硬化樹脂の調製が可能であった。また、カルボン酸系硬化剤であるクエン酸を用いることが樹脂の良好な物性を発現させる上で有効であることが明らかとなった。物性評価を行った結果、油性エポキシ化合物、クエン酸硬化剤を用いた系で、市販のメラミン樹脂、フェノール樹脂等と遜色の無い引張強度を示す硬化樹脂の調製が可能であることが明らかとなった。

審 査 の 結 果 の 要 旨

従来の木材の液化に関する研究では、再縮合のために制限を受けて木材含有率が高い系であっても樹脂中に含まれる木材含有量が15%程度と制約されていた。それに対して本研究では、液化木材の縮合のメカニズムの一端を解明したことと、木材へのオゾン前処理を導入することにより、硬化樹脂中の木材含有率を53%へと飛躍的に向上させることができた。さらに木材含有率の高い液化木材であっても、化学製品の原材料として用いるのに十分な流動性を有しているとの知見が得られたことは将来的な工業的利用のためにも意義深いものと思われる。

しかし、木材含有率の高い液化木材を開発に成功したものの、その利用技術の開発は実用レベルまでには至っていない。これらについては将来的な課題と考えられる。

以上のように、本研究では、基礎面および実用面から貴重な結果が得られており、成果の役割は大きいと判断する。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。