

氏名	尹 國珍		
学位の種類	博 士 (生物資源工学)		
学位記番号	博 甲 第 7909 号		
学位授与年月日	平成 28年 7月 25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	Alkaline Polyethylene Glycol Treatment for Material Utilization of Lignin (リグニンのマテリアル利用のためのアルカリポリエチレングリコール処理技術)		
主査	筑波大学教授 (連携大学院) 博士 (農学)	山田 竜彦	
副査	筑波大学教授	農学博士	大井 洋
副査	筑波大学准教授	博士 (農学)	中川 明子
副査	筑波大学准教授	工学博士	梶山 幹夫

論 文 の 要 旨

本研究は木質バイオマスの主成分であるリグニンのマテリアル利用新技術の開発に関するものである。アルカリポリエチレングリコール (PEG) 処理は、木材のアルカリ蒸解により得られる黒液を噴霧乾燥させ、その乾燥粉末をPEGで誘導体化する処理である。著者は、アルカリPEG処理リグニンの製造法や反応特性を分析し、以下のような結果を得た。

1) 原料黒液粉末の調製およびその組成

著者は、本研究の原料になる黒液粉末をスギ材のソーダ蒸解黒液から調製し、黒液粉末中のリグニン量を解析するための吸光係数の算出と黒液中のアルカリ分の定量を行い、原料の組成について明らかにした。硫酸加水分解法 (Klason lignin法) による酸不溶性リグニンおよび酸可溶性リグニンを全リグニンとして定量し、黒液粉末中のリグニン量は19.2%であり、一方、黒液の酸沈殿により取得した精製リグニンのそれは97.7%であることを確認した。また、UV法における黒液粉末のモル吸光係数を求め、 $26.1 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ を得た。黒液粉末の組成は水酸化ナトリウムが7.3%、炭酸ナトリウムが66.7%、リグニンが18.0%であることを明らかにしている。

2) アルカリPEG処理によるリグニン誘導体の調製および特性

熱溶解性はリグニンを熱加工するための重要な物性である。しかし、針葉樹のソーダリグニンは熱溶解性が非常に低いため、熱溶解性を付与するための誘導体化が必要である。そこで著者は、針葉樹ソーダ蒸解の黒液粉末をアルカリPEG処理により誘導体化してその反応挙動と熱特性を解析した。アルカリPEG処理は、乾燥黒液粉末をPEGに溶解させ、常圧下で加熱した後、酸沈殿によって回収するという簡便なプロセスでおこなった。その結果、黒液粉末をPEGで処理することで熱溶解性を持ったリグニン誘導体の

調製が可能であることを確認した。120℃でのアルカリPEG処理においては限定された反応サイトへのPEG鎖の導入が示唆された。一方、160℃でのアルカリPEG処理においてはPEG鎖導入率が高上し、熱溶解性が良くなった。著者の結果は、アルカリPEG処理の反応はフェノール性水酸基を持つリグニン芳香核のベンジル位の水酸基へのPEGの付加反応であることを示唆している。

3) 精製リグニンを用いたアルカリPEG処理モデル実験における反応特性の解明

針葉樹ソーダ蒸解黒液粉末を用いたアルカリPEG処理においては、針葉樹リグニンに熱溶解性が付与されたが、改質の度合いは反応条件に強く依存していた。そこで著者は、リグニンの反応メカニズムと反応特性を精査するため、針葉樹ソーダ蒸解黒液から精製したリグニンをモデルとしたアルカリPEG処理を行い、その生成物の解析を行った。精製リグニンでのアルカリPEG処理リグニンの熱溶解性は、黒液粉末を用いたアルカリPEG処理リグニンより劣る傾向にあった。反応時間の影響を調べた結果、反応時間の60分で良い熱溶解性が見られた。黒液粉末を用いた処理では反応点であるベンジル位水酸基へのPEGの導入を示す¹³C-NMRスペクトルのピークが認められたが、精製リグニンでのアルカリPEG処理リグニンでは確認できなかった。一方、黒液粉末は精製リグニンには含まれない酸に可溶で有機溶媒抽出可能なリグニンを含有していると考えられる。そこで著者は、黒液粉末中の酸に可溶性リグニンを用いたアルカリPEG処理を行って解析を進めたところ、その¹³C-NMRスペクトルでベンジル位水酸基への結合を確認した。これは、黒液粉末のリグニンのベンジル位水酸基へのPEGの反応は、酸に可溶性リグニンと強く関係があることを示している。著者の結果は、黒液粉末のアルカリPEG処理による熱溶解性の発現は、黒液粉末中の酸可溶性リグニンとPEGが反応したリグニンPEG誘導体の可塑剤としての作用に起因する可能性を示唆している。

以上のように、著者は、新技術であるアルカリPEG処理を検討し、黒液粉末を出発物質とする針葉樹リグニンの誘導体化法の開発とその特性解明を行った。スギ材チップのソーダ蒸解によって得られた黒液を噴霧乾燥した黒液粉末を原料とし、常圧下で加熱した後、酸沈殿による回収という簡便な処理で熱溶解性の針葉樹リグニンPEG誘導体を得た意義は大きい。主要な木材蒸解はアルカリ蒸解であるので、この方法は多くのパルプ製造工業プロセスにも応用可能と考えられる。これまでにパルプ生産の副産物として排出されていたリグニンを熱加工可能な材料として利用する有効な手法として提唱可能と考える。

審 査 の 要 旨

本論文は、針葉樹黒液粉末の簡易な常圧処理により、熱溶解性を持つ針葉樹リグニン誘導体を調製する事に成功した新技術「アルカリPEG処理」に対して、初めて科学的考察を行った研究である。酸沈殿法で精製したリグニンとPEGとの反応性は低いこと、精製の際に取り除かれるような酸可溶性リグニンがPEGと反応することを発見し、酸可溶性リグニンとPEGが反応したリグニンPEG誘導体の可塑剤としての効果が熱溶解性発揮の要因であることを見出した。出発物質に黒液粉末を用いる重要性、つまりアルカリPEG処理を精製リグニンに対して行っても効果は少ない点を明確にしたことで、技術の実用化の方向性を左右する重要な情報を提供したと考える。

平成28年6月2日、学位論文審査委員会において審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって著者は博士（生物資源工学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。