

(論文内容の要旨)

セルロースは、グルコースが β -1,4結合した直鎖状のホモポリマーであり、植物体の細胞壁にミクロフィブリルとして存在する。天然セルロースではセルロース I の結晶構造をとる。コットンやラミー繊維などのセルロースは、NaOH処理によってセルロース I から II への結晶構造が変化するとともに、結晶化度の低下やレベリングオフ重合度の変化などセルロースの構造変化が生じる。また、それに伴い繊維の物理特性が変化する。一方、木材中のセルロースは、細胞壁に存在するリグニン等の影響により、NaOH処理によってセルロース I から II への結晶構造の変化は生じない、または生じにくいとされている。しかしながら、木材の物理特性はアルカリ処理に伴い変化する。これまで、その物理特性変化について詳細に検討した例は少なく、アルカリ処理に伴う木材の細胞壁構造変化やセルロースの構造変化との関連性については明確にされていない。本論文は、アルカリ処理による木材の物理特性変化を把握し、細胞壁構造の変化との関連性を実証するとともに変化の機構の解明を行い、それに基づき物理特性の変化を活用したアルカリ処理木材の利用の可能性を検討したもので、5章から構成されている。その内容は以下の通りである。

第1章では、セルロースの構造およびアルカリ処理に伴うセルロースの構造変化と物理特性の変化について概説している。さらに、既往の研究では、アルカリ処理による木材の物理特性変化の機構および木材セルロースの構造変化と物理特性変化の関連性についての検討が不十分であることを示している。

第2章では、アルカリ処理による木材の物理特性変化について把握するため、NaOH処理した木材の絶乾状態におけるヤング率を測定するとともに、吸湿・吸水によるヤング率の変化と、異なる湿度条件下における吸湿性の変化を検討し、処理濃度10%以上において木材の物理特性が変化することを明らかにしている。また、吸湿・吸水によるヤング率の変化および吸湿性の変化から、物理特性変化の生じる濃度領域で非晶領域が増加することを推察している。

第3章では、乾燥過程で生じる落ち込みの影響を取り除くためフリーズドライによる乾燥を用いて、絶乾状態におけるアルカリ処理木材の密度、寸法、強度特性（ヤング率、比ヤング率、曲げ破壊強度、曲げ破壊ひずみ）を測定し、処理濃度10%以上の濃度領域にお

いてこれらの物理特性が変化することを明らかにしている。すなわち、この濃度領域で繊維方向収縮が生じること、ヤング率および比ヤング率が低下すること、破壊ひずみが増加することを明確に示している。さらに、これらの結果から、アルカリ処理に伴い木材の物理特性に影響を与える木材細胞壁構造の変化が生じることが推察している。

第4章では、アルカリ処理による物理特性変化の機構を推察するとともに、その実証実験を行い、物理特性変化の機構について明らかにしている。木材成分の溶脱による繊維方向の膨潤率の変化、アルカリ処理による木材の膨潤異方性の変化、ラミー繊維におけるアルカリ処理の影響を検討した結果から、木材の繊維方向の収縮へのマイクロフィブリルの収縮の寄与を明らかにしている。さらに、X線回折によりアルカリ処理に伴う木材セルロースの構造変化を検討し、セルロースⅠからⅡへの結晶構造の変化が認められないこと、相対結晶化度が処理濃度10%まではほぼ一定の値を示し、処理濃度10%以上では低下することを明らかにしている。また、処理濃度10%以上の濃度領域において、比ヤング率、破壊ひずみ、繊維方向収縮率は、相対結晶化度と高い相関を示すことを示している。これらの結果から、アルカリ処理に伴うマイクロフィブリルの構造変化が、木材の物理特性変化に影響を与える可能性を推察している。

第5章では、アルカリ処理に伴う物理特性の変化を活用した木材の利用の可能性を検討している。処理濃度10%以上のNaOH水溶液への浸漬により、薄片の突板は収縮しコイル状に形状変化することを明らかにするとともに、モデル解析により、突板のねじれと収縮がマイクロフィブリルの収縮応力の分力である接線方向の応力と繊維方向の応力に起因することを示している。また、この形状変化は、水洗、乾燥後も保持され、アルカリ処理によって木材が著しく嵩高となることを明らかにしている。さらに、木材の緩衝特性は、形状の嵩高となる処理濃度10%から高いエネルギー吸収効率を示すことを明らかにし、処理に伴う木材の形状変化を活用したアルカリ処理木材の緩衝材としての利用の可能性を示している。

(論文審査の結果の要旨)

植物体の細胞壁にマイクロフィブリルとして存在するセルロースは、アルカリ処理によって結晶の構造変化が生じるが、その変化は、処理条件や細胞壁でのマイクロフィブリルの存在状態によって異なる。すなわち、コットンやラミー繊維などのセルロースは、ある一定濃度以上のNaOH水溶液への浸漬によって、結晶構造がセルロースⅠからⅡへ変化し、物理特性が変化する一方で、リグニンなどのセルロース以外のマトリックス物質が多く存在する木材中のセルロースは、同様の濃度領域で、セルロースⅠからⅡへの結晶構造の変化が生じない、または生じにくいとされている。アルカリ処理に伴う木材の結晶の構造変化や物理特性の変化は、繊維材料や構造材料としてのセルロースの利用の観点からも重要であり、いくつかの検討がなされているが、その詳細について検討した例は少ない。また、アルカリ処理に伴う木材の物理特性変化の機構についてはあまり明確にされていない。

本論文は、アルカリ処理による木材の物理特性変化を詳細に把握し、変化の機構の解明を行うとともに、物理特性の変化を活用したアルカリ処理木材の利用の可能性を検討したものである。得られた主要な成果は以下の通りである。

- (1) ある一定のNaOH処理濃度以上のアルカリ処理によって、木材の物理特性が変化することを明らかにした。すなわち、処理濃度10%以上で繊維方向の収縮、ヤング率および比ヤング率の低下、破壊ひずみの増加、吸湿・吸水によるヤング率低下の傾向の変化が生じることを明らかにした。
- (2) アルカリ処理による木材の物理特性変化と細胞壁構造の変化との関連性を詳細に把握するとともに、X線回折によりアルカリ処理に伴う木材セルロースの構造変化を検討し、セルロースⅠからⅡへの結晶構造の変化が認められないこと、相対結晶化度が、処理濃度10%まではほぼ一定の値を示し、処理濃度10%以上では低下することを明らかにした。また、それらに基づき、木材の繊維方向の収縮にはマイクロフィブリルの収縮が寄与することを指摘した。
- (3) アルカリ処理に伴う物理特性の変化を活用した木材の利用の可能性を検討し、処理濃度10%以上のNaOH水溶液へ浸漬することによって、薄片の突板は収縮しコイル状に形状変化することを明らかにした。さらに、この形状変化は、水洗、乾燥した後も保持され、アルカリ処理によって木材が著しく嵩高となることを明ら

かにするとともに、アルカリ処理による木材の緩衝特性の変化に関する結果から、形状の嵩高となる処理濃度10%以上で高いエネルギー吸収効率を示すことを明らかにした。

以上のように、本論文は、アルカリ処理による木材の物理特性変化を詳細に検討し、細胞壁構造の変化との関連性から処理による木材物性の変化機構を解明するとともに、それに基づき、物理特性の変化を活用したアルカリ処理木材の新たな用途を開発したものである。これらの研究成果は、木質バイオマス資源を有効利用する上での基礎的知見として重要であり、木材物性研究のみならず、木材工業の発展に大きく寄与すると考えられる。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成20年5月19日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。