

(続紙 1)

京都大学	博士 (農 学)	氏名	松 尾 美 幸
論文題目	Color Change of Lignocellulosic Materials during Natural Aging and Heat Treatment (経年および熱処理によるリグノセルロース材料の色変化)		
(論文内容の要旨)			
<p>リグノセルロース材料の色は、経年により変化する物性の一つであり、審美性や劣化の指標としての観点から重要である。材色の変化については、これまで紙製・木製文化財の変色を防ぐための対策が数多く研究され、また、保存修復に携わる職人らによって経年の指標として用いられてきた。本論文は、リグノセルロース材料の経年および熱処理に伴う色変化を測定し、両者を反応速度論的に解析・比較することによって、経年に伴う色変化のメカニズムの解明につなげることを試みた。本論文は4章から成り、各章の内容は以下のように要約される。</p> <p>第1章では、経年および熱処理に伴うリグノセルロース材料の物性変化について概説するとともに、それら変化における反応速度論的解析に関する既往研究を示した。これにより、経年および熱処理に伴うリグノセルロース材料の色変化を統一的に評価する本論文の意義を明らかにした。</p> <p>第2章では、セルロースろ紙、中国宣紙、ヒノキ (<i>Chamaecyparis obtusa</i> Endl.) 材、ケヤキ (<i>Zelkova serrata</i> Makino) 材、およびスギ (<i>Cryptomeria japonica</i> D. Don.) 材を用いて、経年および熱処理に伴う色変化を分光的に測定した。90°C~180°Cの熱処理によって、全ての試料は暗色化したが、色みの変化は試料それぞれに特徴的な変化を示した。一方、数十年(セルロースろ紙)~千数百年(ヒノキ材)の経年においても、試料の色は熱処理の場合と同様の変化を示すことを明らかにした。</p> <p>第3章では、第2章で測定した色のデータを反応速度論的に解析した。温度時間換算則による重ね合わせ(横方向シフト)と変化の程度の温度依存性を加味した重ね合わせ(縦方向シフト)を用いることにより、精度高い解析を可能にした。まず、熱処理による色変化の解析結果から、90°C~180°Cの範囲においてアレニウスの式が成り立ち、任意の温度・時間での色変化を精度高く予測できることが示唆された。次に、ヒノキ材・ケヤキ材について解析結果から外挿予測した常温での色変化と実際の経年変化をそれぞれ比較したところ、ヒノキ材では常温~180°Cの間でアレニウスの式が成り立ち、経年に伴う色変化は熱処理と同じく熱酸化反応として説明できることを明らかにした。一方、ケヤキ材では経年に伴う色変化が予測より速く進行しており、熱酸化反応のみでは説明できないことが示唆された。また、セルロースろ紙と中国宣紙、各種木材の色変化を比較したところ、紙や木材の色変化にセルロースが寄与していること、特に宣紙の色変化に関してはほぼセルロースの色変化によることを明らかにした。</p> <p>第4章では、熱処理の新規材料創成への応用を試みた。近年製造された市販の中国宣紙を180°Cで処理し、書家の揮毫による主観評価、色測定、平衡含水率測定、吸水</p>			

度測定に供した。主観評価の結果、8時間前後の処理により優れた性質を示す紙を作成できることがわかった。また、8～24時間の処理により経年した紙と同様の色を示すこと、適度に低い吸湿性・吸水性を示すことがわかり、これらが書の書き心地や審美性に寄与しているものと思われた。以上から、経年した紙と同様の性質を示す紙を人為的に短期間で作成できる可能性が示唆された。

注)論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。
論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(論文審査の結果の要旨)

紙や木材などのリグノセルロース材料の寿命は、適切な環境下では1000年を越える。経年による材色変化は審美性や材質劣化の指標としてしばしば用いられ、木製文化財の保存修復の立場からも重要である。本論文は、リグノセルロース材料の経年および熱処理に伴う色変化を測定し、両者を反応速度論的に解析・比較・評価することによって経年に伴う色変化のメカニズムの解明とその応用に関する研究を取りまとめたものである。

得られた主要な成果は、以下のとおりである。

- (1) 経年における色変化と促進劣化法としての熱処理(90~180℃)における色変化を種々のリグノセルロース材料を用いて分光的に測定し比較した結果、両者は同様の色変化を示すことを明らかにした。
- (2) 速度論に温度時間換算則およびシフトファクターを適用することによって、熱処理による色変化を高い精度で解析することに成功した。すなわち、熱処理による色変化の解析結果から、90℃~180℃の範囲においてアレニウスの式が成り立ち、任意の温度・時間での色変化を精度高く予測できることが示唆された。
- (3) 解析結果を用いてヒノキ材およびケヤキ材の常温での色変化を予測し、実際に経年した材と比較したところ、ヒノキ材の経年による色変化は熱処理と同じ熱酸化反応として基本的には説明できることを明らかにした。一方、ケヤキ材の経年による色変化においては、熱酸化反応が促進されているかあるいは別の反応が起こっている可能性が示唆された。
- (4) 上記木材の色変化を中国宣紙およびセルロースろ紙と比較し、紙や木材の色変化にセルロースが寄与していること、特に宣紙の色変化に関してはほぼセルロースの色変化によることを明らかにした。
- (5) さらに、熱処理をした書画用紙について、書家による主観評価、色測定、吸水性測定等を行った結果、短時間の熱処理により経年した書画用紙と同様の性質を持つ紙の作成が可能であることを見出した。

以上のように、本論文は経年および熱処理に伴うリグノセルロース材料の色変化について実験的に明らかにしたうえで理論的解析を試み、そのメカニズムの解明と応用技術の開発に取り組んだものであり、木質材料学、木材物理学、並びに書画芸術および文化財保存修復技術への貢献に寄与するところが大きい。

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24年2月14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。

注)Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公開可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降