

氏名	石丸優 いしまる ゆたか
学位の種類	農学博士
学位記番号	論農博第903号
学位授与の日付	昭和56年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	木材のポリエチレングリコール吸着

論文調査委員 (主査) 教授 中戸莞二 教授 横田徳郎 教授 原田 浩

### 論文内容の要旨

本論文は吸着質ポリマーとしてポリエチレングリコール (PEG) をとりあげ、木材のポリマー吸着と吸着質分子量及び吸着媒膨潤度との関係並びに吸着に及ぼす溶媒の効果を検討し、主としてこれらの結果から吸着機構を考究したもので、6章からなっている。

第1章では関連する既往の成果を、ポリマー吸着の基本的特徴、吸着媒としての木材の特異性及び木材に吸着されたポリマーの形態にまとめて論述し、問題点を指摘している。

第2章では、ジメチルスルホキシドで水と同程度以上に膨潤させた状態をベンゼン置換によって保持したヒノキ脱脂木粉と、分子量を異にする7種 ( $\bar{M}$  610~19,000) の単分散 PEG 及び3種 ( $\bar{M}$  91,000~295,000) のポリエチレンオキサイド (PEO) との一連の系について吸着量の分子量依存性を検討し、次の結果を得ている。すなわち、(1)飽和吸着量は  $\bar{M}$  約2,000で最大値を示し、しかもこれ以上の高分子量域では緩やかに減少する。これは無孔吸着媒で認められている分子量増加による正の効果と、吸着有効面積が減少する多孔性吸着媒に固有の負の効果との競合によって説明できるとしている。(2)各系の飽和吸着量は 90~170mg/g とかなり大きく、これと2種の限界的な吸着分子モデルについて試算した飽和吸着量及び吸着媒の一時空隙容積との比較から、 $\bar{M}$  20,000程度の PEG も一時空隙表面に吸着されること、ごく低分子量のものを除いて供試 PEG 分子は吸着にさいしてかなりの変形を受け高密度の形態をとることを推論している。

第3章では、前記膨潤状態保持のヒノキ脱脂木粉と、分子量を異にする計8種の PEG 及び PEO の混合によって得た広い分子量分布をもつ吸着質との系について、吸着による上澄液の分子量分布の経時変化を検討し、次の結果を得ている。すなわち、(1)吸着の初期においては低分子量部分の明らかな選択吸着が、またそのうち、高分子量部分の置換吸着が認められる。(2)置換吸着は無孔吸着媒に比べて顕著でないが、吸着量が平衡に達した後も長期にわたって継続する。これらは一時空隙内への高分子量 PEG の拡散に対する寸法的制約によるものと推定している。(3)分子量選択性は吸着時の溶液濃度の影響をうけ、比較的低濃度の場合には高い分子屈曲性によって分子量数万程度の PEG も一時空隙内へ拡散移動するが、濃度が

高くなると溶液中での分子相互のからみ合いによって拡散移動が困難になる。

第4章では、相対膨潤度 (RS) 13~104%にわたる異なる程度の膨潤状態を保持したヒノキ木粉と混合 PEG ( $\bar{M}$  2,300, 9,200, 19,800) との一連の系について、吸着に及ぼす吸着媒膨潤度の影響を検討し、次の結果を得ている。(1)PEG の飽和吸着量は木材の膨潤の程度で異なる。すなわち、RS 40~50%までの低い膨潤の範囲では吸着量の増加割合はきわめて小さく、これに反して高い膨潤の範囲では吸着量が著しく増大する。(2)吸着 PEG の分子量分布も膨潤の程度で異なり、低膨潤吸着媒の系では低分子量部分の選択吸着が顕著にみられ、RS<20%では M 2,000 程度の PEG も一時空隙に対してアクセシブルでない。これに反して高膨潤吸着媒の系では高分子量部分と低分子量部分の吸着割合が同程度となり、膨潤の進行に伴って比較的大きい空隙の形成割合が大きくなることを示唆している。

第5章では膨潤状態を保持したヒノキ脱脂木粉の PEG 吸着に及ぼす系の溶媒の影響を、比較的低い極性を持つ5種の溶剤と高い極性を持つ4種の溶剤について検討し、次の結果を得ている。(1)前者の溶剤群を用いる系では、吸着量は主に PEG-溶媒間の相互作用に関係し、溶媒によって異なる PEG 溶液の固有粘度が大きいほど、したがって PEG 分子の (慣性半径)<sup>3</sup> が大きいほど小さい。(2)後者の溶剤群を用いる系では、吸着媒-溶媒間の相互作用に関して PEG 吸着量は著しく低く、多くの系では溶媒の選択的吸着によって PEG は負吸着を示す。(3)吸着サイトに対する供試溶媒と PEG の競合の分岐点は、溶剤による吸着媒の RS 60%附近であり、これ以上の系で PEG 吸着量が著しく低い。

第6章では、以上の結果を総合的に考察して木材の PEG 吸着における一時空隙の役割、吸着された PEG 分子の形態、吸着サイトの性質などについて定性的解釈を与えている。

### 論文審査の結果の要旨

木材とポリマーの基本的相互作用である木材のポリマー吸着は、接着・塗装・材質改良などの木材工業の実際にも関連して重要である。しかし、この分野の研究はポリマーの多分散性、木材の多孔性及び膨潤性などのために、いまだ十分な進展をみていない。

本論文の著者はこれらに対して、(1)吸着質として広域な分子量にわたって優れた単分散のものが得られるポリエチレングリコール (PEG)、(2)標準的吸着媒として水と同等以上の膨潤状態を保持する木粉試料、(3)標準的溶媒として大きい吸着量が期待できるベンゼンをそれぞれ供試することによって、木材のポリマー吸着特性の解明を著しく容易にしている。

本論文はこのような吸着系について始めて体系的に検討を加え、木材の PEG 吸着にみられる諸特性、すなわち分子量依存性、分子量選択性、膨潤度依存性、溶媒効果などを明らかにした貴重な成果である。また、最大飽和吸着を示す PEG 分子量、高分子量 PEG の特徴的な置換吸着、吸着媒膨潤度と吸着 PEG の分子量分布、溶媒の極性と PEG 吸着の支配的要因などについても多くの新しい知見を得ている。

これらの成果は木材の一時空隙の構造、吸着ポリマーの分子形態、吸着サイトなどについての根拠を与え、従来明確でなかった木材のポリマー吸着機構に関して一つの新しい考え方を示唆するものであり、木材工学および木材加工学に貢献するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。