

Title	木材成分に対する放射線の作用
Author(s)	高椋, 節夫
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28438
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 2 】

氏名・(本籍)	高 椋 節 夫 <small>たか むく せつ お</small>
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 250 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 1 月 30 日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	木材成分に対する放射線の作用
論文審査委員	(主 査) 教 授 八 浜 義 和 (副 査) 教 授 船 久 保 英 一 教 授 小 森 三 郎 教 授 桜 井 洸 教 授 堤 繁 教 授 松 田 住 雄

論 文 内 容 の 要 旨

最近、目覚ましい発展を示してきた放射線化学を木材化学の分野に適用し、天然高分子であるセルロースやリグニンに対する照射効果を明らかにし、さらに、これと関連して木材糖化やセルロース誘導体に対する放射線グラフト重合など工業的にも興味ある問題について検討を加えた。

第 1 編ではこれまでほとんど未開拓の分野であったリグニンに対する放射線の作用を明らかにする目的で研究が行なわれた。

まず、木粉に照射した結果ではホロセルロース含量や α -セルロース含量が低下し、一方木粉のアルカリ溶解性は増加し、その溶出物としてはグルコース、セロビオース、アラビノースなどの炭水化物の分解生成物が主であった。一方、照射木粉より単離されるリグニンはそれ自体は未照射木粉より単離されるものと等しいが、その収率が照射により高まる。この理由を照射木粉の中性スルホン化により検討した結果、照射により炭水化物の γ 線崩壊に伴なってリグニン—炭水化物間の結合も切断されるためと推定された。

しかし、リグニンと炭水化物間の結合が選択的に切断されるのではなく、リグニンと γ 線崩壊により低分子量化した炭水化物との結合体も多く生成している。これも実際に単離して、ペーパークロマトグラフィーによりリグニンと炭水化物間に化学結合の存在することを明らかにした。さらにこのリグニンとの結合に与かる炭水化物は主にヘミセルロースであるが、セルロースとの結合の可能性も存在することが示唆された。

このようにリグニンは放射線に対して非常に安定な物質であるが、リグニンをアルコールやジオキサン溶液として照射するとリグニンの呈色反応が消失し、そのほか、グアヤシルカルビノール基含量やニトロベンゼン酸化によるリグニン収率などが低下することより縮合が起るものと推定された。さらにこの際の変化を主にモデル物質を用いて明らかにした。

第 2 編ではセルロースの放射線分解に影響をおよぼす諸因子について検討を加え、さらに木材糖化に関

連して照射セルロースの酸加水分解に対する挙動を明らかにした。

まず、芳香族成分に富むリグニンはその自身が放射線に対して安定であるのみならず、セルロースの γ 線崩壊に対しても保護効果を有することが明らかにされ、また水の存在もセルロースの崩壊を抑制するが、酸素は逆に崩壊を促進する傾向が認められた。

一方、種々の雰囲気で行なった綿リントー、亜硫酸パルプおよび赤松木粉を 0.8% 硫酸で 180°C で加水分解した結果、最大還元糖収率は照射により顕著に増加することが明らかになった。この原因は照射によるセルロースの重合度低下のみならずカルボニルおよびカルボキシル基のごとき電気陰性基の生成によるものと推定された。一方、照射セルロースの結晶性はほとんど変化が認められなかった。

第3編は酢酸セルロースに対するビニルモノマーの放射線グラフト重合に関するものである。空気中前照射法によりグラフト効率 0.45 でアクリロニトリルをグラフトすることが可能であるが、これと Redox 法とを組合せて行なうとグラフト効率は 0.80 まで高めることができる。また、凍結ラジカルを利用する真空中前照射法でも効率よくグラフトすることが可能である。また、アクリロニトリルのような放射線重合しやすいモノマーでは共存照射法によるとほとんどがホモポリマーとなってしまいが、重合性の乏しいスチレンでは共存照射法でも効率よくグラフトさせることができる。

このグラフトポリマーをアルカリ性でケン化したのち、生成するホモポリマー（ポリスチレン）の抽出を行なうとアセチル基よりのびている枝部を推定できるが、実験結果より全体の約38%がこのような構造をとっていることが明らかにされた。

論文の審査結果の要旨

本論文は緒論、本文3編8章および結論から成り、最近発展して来た放射線化学を木材化学の分野に適用し、天然高分子であるセルロースやリグニンに対する γ -線照射効果を明らかにし、さらにこれに関連して木材糖化反応やセルロース誘導体に対する放射線グラフト重合など工業的に興味ある問題についても検討を加えた。

第1編ではこれまでほとんど未開拓の分野であったリグニンに対する γ -線の作用を明らかにする目的で研究が行なわれた。

第1章は木粉のまま照射した結果で、線量 10^8 r 近くまでは外観上の変化はほとんど認められず、リグニンのフロログルシン—塩酸による呈色反応も顕著であるが、組成の分析結果では 4×10^6 r 附近より照射効果が認められた。その分解生成物を検索した結果、この際の変化はおもに炭水化物の放射線分解に基づくものでリグニン自身にはほとんど変化が認められなかった。さらにこの照射木粉より種々の方法でリグニンを単離し、その性質を検討した結果でもほとんど変化が認められなかった。しかし、リグニンの収率は照射により増加し、中性スルホン化においても溶出するリグニン量は線量 10^8 r で未照射のものに比べて約3倍に増加している。結局木粉に照射した際の変化は主に炭水化物の崩壊であり、それに伴ってリグニン—炭水化物間の結合が切断されるものと結論された。

第2章ではリグニン—炭水化物結合体を実際に単離し、ペーパークロマトグラフィーによりリグニンと炭水化物間に結合の存在することを明らかにした。また、このリグニンとの結合に与る炭水化物は主にへ

ミセルロースであるが、セルロースとの結合の可能性も存在することが示唆された。

以上のようにリグニンは放射線に対して非常に安定な物質であるが、リグニンをアルコールやジオキサン溶液として照射するとリグニンの呈色反応が消失し、そのほかグアヤシルカルピノール基含量やニトロベンゼン酸化によるワニリン収率などが低下することなどより溶液中では縮合が起るものと推定された。

第3章ではこのリグニンの呈色反応の消失する原因をモデル物質を用いて検討した結果、この呈色反応に与っているコニフェリルアルデヒド基は溶液として照射すると容易に重縮合して高分子化していくことが明らかにされた。

第2編ではセルロースの放射線分解に影響をおよぼす諸因子について検討を加え、さらに木材糖化反応に関連して照射セルロースの酸加水分解に対する挙動を明らかにした。

第1章においては木材中のセルロースや未晒パルプはリグニンと共存するため放射線分解をうけ難いことを見出した。このようなリグニンの保護効果は酢酸セルロースの放射線分解において Brauns の可溶性リグニンを少量加えることによっても明らかに認められた。芳香族成分に富むリグニンはそれ自身が放射線に対して安定であるのみならず、このような保護効果を有することが明らかとなった。

第2章では照射セルロースを0.8%硫酸で180°Cで加水分解した結果、空气中 5×10^7 r程度の照射でその加水分解速度恒数はもとの約4倍に増加することが明らかになった。その結果、最大還元糖収率は未照射のもの30.6%より55.8%まで増加する。亜硫酸パルプや木粉についてもほぼ同様の結果が得られた。

第3編は酢酸セルロースに対するビニルモノマーの放射線グラフト重合に関するものである。

第1章においてはまず種々の放射線グラフト重合についてその原理ならびに得失について論じた。

第2章ではこの第1段階であるペルオキシドの生成ならびにこれらのペルオキシドの熱安定性について検討した。その結果、ペルオキシドは線量にほぼ比例して増加し、 1.7×10^7 rの照射ではほぼグルコース単位約90個に1個のペルオキシドが生成する。これらのペルオキシドは室温では安定であるが、50°C以上では徐々に分解する。このペルオキシドの熱分解によりアクリロニトリルの重合を行なうと、そのグラフト効率は0.45でグラフト部とホモポリマーがほぼ等量生成する。一方、真空中前照射により生成したポリマーラジカルをトラップして、これに真空下にアクリロニトリルを加えてグラフト重合を行なうとグラフト効率はよく0.7~0.8と云う値が得られた。

酢酸セルロースとアクリロニトリルの共存下に照射する共存照射法では酢酸セルロースに生成したフリーラジカルは効果的に利用されるため低線量（前照射法の約10分の1）でもグラフト重合が進むという長所があるがホモポリマーの生成が多く、グラフトポリマーの合成法としては適しないことが明らかになった。

第3章はスチレンを用いて共存照射法を行い、0.4~0.5程度のグラフト効率を得ることができた。また、グラフト重合においてはモノマーが幹ポリマーへ充分拡散しうることが重要で、予め幹ポリマーを溶解あるいは膨潤しておくこととグラフト効率はよくなる。また、モノマー濃度は高い方がグラフト効率には有利であるが、全重合率に対してはモノマーと溶剤のG値によって決定される一定の最適濃度が存在する。

最後にこれらのグラフトポリマーの構造について検討し、まずグラフトポリマーの脱アセチル化により酢酸セルロースのアセチル基よりのびている枝の量を測定した結果、全グラフト量の約37%で、残りはそ

れ以外のグルコース残基にグラフトされていることが明らかにされた。

結論は上記の研究結果を一括して記したものである。

以上のように 著者は工業的に重要な資源である木材ならびにその各成分に対して γ -線を照射して、その影響を検討し、その結果を応用して木材糖化反応あるいは繊維素グラフト重合物を製造することを試みたことは極めて興味深い。

これら著者の研究は学術上にも工業上にも貢献するところ多大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。