

氏 名	いし 井 だい すけ 石 井 大 輔
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学位記番号	農 博 第 1495 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	農 学 研 究 科 森 林 科 学 専 攻
学位論文題目	Solubilization and Gelation Mechanisms of Cellulose in LiCl / <i>N,N</i> -dimethylacetamide (セルロースの塩化リチウム/ <i>N,N</i> -ジメチルアセトアミド系への可溶化およびゲル化機構)
論文調査委員	(主 査) 教 授 松 本 孝 芳 教 授 中 坪 文 明 教 授 西 尾 嘉 之

論 文 内 容 の 要 旨

セルロースの溶解および再生という工程は工業的に極めて重要であるが、これらの工程に対して分子レベルでのセルロースの構造やダイナミクスがどのような影響を及ぼすかは明らかになっていない。本論文では、セルロースに対して高い溶解能を示す溶媒系である、塩化リチウム/*N,N*-ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) 系に着目し、LiCl/DMAc 系へのセルロース固体の可溶化および LiCl/DMAc 系からのセルロースのゲル化の機構について検討した。

第 1 章では、セルロースの溶解および再生工程において LiCl/DMAc 系を用いる事の有用性を、既存のセルロース溶媒系と比較して議論した。さらに、セルロース固体を LiCl/DMAc 系に可溶化させる方法としての溶媒置換処理の特長について言及し、研究の必要性および目的を定義した。

第 2 章では、LiCl/DMAc 系にセルロース固体が可溶化する機構を明らかにする事を目的として、セルロース固体に施す前処理としての、水、アセトン、DMAc による溶媒置換処理および凍結粉碎処理に着目し、これらの処理がセルロース固体のナノメートルオーダーでの構造および分子運動性、そして LiCl/DMAc 系への溶解挙動に及ぼす影響について、セルロース固体に対する LiCl/DMAc 系への溶解性試験、広角および小角 X 線散乱測定、そして固体 NMR 測定の結果を用いて検討を行った。

第 3 章では、溶媒置換処理によるセルロースの LiCl/DMAc 系への可溶化に関して、溶媒置換処理の各段階において用いられる有機溶媒がどのような役割を持つのかを明らかにするために、水、アセトン、DMAc の内、全て又は一部の種類を用いて置換処理を行ったセルロース固体に対して、小角 X 線散乱測定、固体 NMR 測定ならびに FT-IR 測定を行い、処理の方法の違いがセルロース固体の分子レベルでの構造およびダイナミクスと LiCl/DMAc 系への溶解挙動にどのような影響を及ぼすかを検討した。

第 4 章では、セルロース固体における細孔構造と溶解挙動の関連を明らかにするために、溶媒置換処理を行ったセルロース固体について小角 X 線散乱測定およびサイズ排除クロマトグラフィー測定による細孔構造の評価を行い、溶媒置換による細孔構造の変化がセルロースの LiCl/DMAc 系への溶解挙動にいかに関与を及ぼすかを検討した。

第 5 章では、溶解状態からのセルロースのゲル化機構を溶液中でのセルロースの分子特性との関連から解明するために、まずセルロース/LiCl/DMAc 溶液の小角 X 線散乱測定を行い、LiCl/DMAc 溶液中におけるセルロースの構造を検討した。さらに、イオン交換樹脂もしくはセルロースの非溶媒である水をセルロース/LiCl/DMAc 溶液に加える事で調製したゲルに関して、偏光顕微鏡測定および小角 X 線散乱測定を行い、各々のゲル中でセルロースが作る構造と、溶液状態におけるセルロースの構造の比較検討を行った。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

セルロース固体は非常に幅広い空間スケールにわたって特徴的な構造を有する物質であり、その構造と物性との関連には

不明な点が数多く残されている。本論文ではセルロースの溶解およびゲル化という巨視的な現象を、分子レベルでのセルロースの構造やダイナミクスという微視的な観点から解明する事を試みたものである。評価すべき点は以下の4点である。

1. 溶媒置換によるセルロース固体の LiCl/DMAc 系への可溶化は、セルロースの結晶構造の変化とは関連性が低く、むしろセルロース固体の数ナノメートルオーダーでの表面構造の変化およびセルロースの分子運動性の増大との関連性が高い事が示された。
2. 溶媒置換を行う事で、溶媒分子の大きさに相当するサイズ（1ナノメートル以下）の細孔がセルロース固体において増大する事が明らかにされた。結晶性高分子材料であるセルロースにおいては、その分子レベルでの構造と物性との関連は専ら結晶性に着目する事で議論されてきたが、結晶性以外の因子が溶解のような巨視的な現象に影響を及ぼす事が明らかとなった事で、セルロースにおける構造と物性との相関を考える上で新しい観点を生み出す事ができた。
3. LiCl/DMAc 系に溶解したセルロースのゲル化は、セルロースの濃度が溶液中におけるセルロース分子鎖の重なり合い濃度より大きい場合にのみ起こる事が示された。この事から、セルロースのゲル化には溶液中におけるセルロース分子鎖の重なり合いが必須である事が示された。また、セルロースの LiCl/DMAc 溶液中において見出される特徴的な空間スケールが、ゲルでの構造に反映される事が示された。これらの結果より、LiCl/DMAc 系に溶解したセルロースのゲル化挙動は、LiCl/DMAc 系中におけるセルロースの分子特性に影響を受ける事が明らかとなった。
4. LiCl/DMAc 溶液からつくられるセルロースゲルの構造は、ゲル化の方法に依存して大きく異なるものとなる事が明らかとなった。すなわち、非溶媒添加によって生成したセルロースゲルはセルロース分子鎖が密に凝集した構造を持っており、巨視的に見ても繊維状の形態を有するのに対し、イオン交換樹脂添加によって生成したセルロースゲルでは、溶液中でのセルロース分子鎖の構造がほぼ保たれている事が明らかとなった。その一方で、イオン交換樹脂添加によって生成するセルロースゲルは無色透明でありながら光学異方性を有していることから、可視光の波長以下のオーダーでの配向構造を有している事が示唆された。

以上のように、本論文は、LiCl/DMAc 系へのセルロース固体の可溶化およびゲル化の機構について系統的に検討し、セルロース固体のナノメートルオーダーでの構造や分子運動性が溶解という巨視的な現象に及ぼす影響を定量的に解明するとともに、溶液中におけるセルロースの構造形成過程を明確に示したもので、生物繊維学、セルロース科学およびそれに関連した分野の発展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17年2月14日、論文なら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。