

氏 名	あおの はじめ 青 野 初
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1573 号
学位授与の日付	平 成 18 年 5 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	Structures and Rheological Properties of Plant Cellulose / LiCl・DMAc Solutions and the Effect of Mercerization (植物セルロース / LiCl・DMAc 溶液の構造とレオロジー特性およびマーセル化の影響)
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

セルロースは地球上で最も多量に生産される天然高分子化合物であり、環境負荷が小さく再生産可能な高機能高分子材料としてのさらなる利用が期待されている。セルロースを高分子材料として高度に利用するためには、セルロースの分子特性および溶液物性に関する詳細な知見を得ることが極めて重要である。本研究では、セルロースの結晶構造を変化させる代表的な処理である“マーセル化”に注目し、マーセル化がセルロースの分子特性および溶液物性に及ぼす影響について詳細な検討を行った。また、マーセル化前後のセルロース溶液の構造とレオロジー特性の関連について明らかにするために光散乱測定およびレオロジー測定を行い、得られた結果をスケーリング解析等により検討した。

第1章では、セルロース溶液に関する研究の重要性について述べた後、セルロース溶液およびマーセル化に関する以前の研究を紹介し、本研究の必要性及び目的を述べた。

第2章では、マーセル化がセルロースの分子特性および溶液物性に及ぼす影響について、希薄溶液物性測定およびレオロジー測定により検討した。天然セルロース試料にはコットンリント(CC)、コットンリントー、および針葉樹溶解パルプを用い、溶媒として8 wt %LiCl・N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を用いた。静的光散乱(SLS)測定の結果よりセルロース溶液の第2ビリアル係数 A_2 がマーセル化により低下する傾向が観察され、マーセル化によりセルロースと LiCl・DMAc との親和性が低下することが示唆された。また、準希薄溶液の動的粘弾性測定より、マーセル化セルロース溶液では天然セルロース溶液には観察されない長時間緩和が観察され、マーセル化セルロース溶液中には凝集構造とみられる不均質構造が存在することが明らかとなった。マーセル化セルロース溶液中に含まれる凝集構造は動的光散乱(DLS)測定によっても観察された。これらの結果より、マーセル化によりセルロースと溶媒の親和性が低下し、重なり合い濃度以上の領域で凝集構造を形成することが明らかとなった。また、マーセル化の際のアルカリ処理濃度を変化させて同様の検討を行ったところ、溶液中での凝集形成は結晶構造転移と関連があることが示され、マーセル化により生じるアモルファス領域に凝集形成および溶解性の低下の要因があることが示唆された。

第3章ではCC溶液のSLS測定を準希薄領域に至るまでの幅広い濃度域において行い、スケーリング解析により分子特性および溶液の構造とレオロジー特性の関連について議論した。SLS測定より得られた浸透圧縮率の濃度依存性より、de Gennesのスケーリング理論から回転半径の分子量依存性の指数 ν が0.62と求められた。この指数をMark-Houwink-桜田式の指数に換算すると0.86となり、レオロジー測定の結果より求めた指数0.85とに非常に近い値となった。これらの値は良溶媒中の屈曲性鎖の理論値よりやや大きな値であり、希薄溶液中でCCがやや剛直なコンホメーションを持つことを示している。一方、CC分子が準希薄領域ではガウス鎖的にふるまうと仮定することにより、SLS測定より得られたみかけの回転半径と、レオロジー測定より得られたゴム状平坦部の弾性率の濃度依存性の指数が良好に結び付けられた。これらの結果は溶液中のCC分子が希薄溶液中ではやや剛直なコンホメーションをとるが、準希薄溶液中では屈曲性高分子としてふるまうことを示している。

第4章ではマーセル化セルロース溶液に対してSLSおよびDLS測定を同時に行った結果について検討した。それらのデータを組み合わせた解析により、マーセル化セルロース溶液中で分子分散している成分と凝集を形成している成分を分離して特性解析を試みた。その結果、マーセル化セルロース溶液中で分子分散している成分は、天然セルロース溶液と同様のコンホメーションおよび絡み合いネットワーク構造を有することが明らかとなった。この結果はレオロジー測定の結果と一致している。また、マーセル化セルロース溶液中の凝集構造のサイズおよび形態を明らかにし、その並進拡散運動が動的粘弾性測定で観察される長時間緩和に関連があることが示唆された。

第5章では高等植物由来の天然およびマーセル化セルロース溶液に関する本研究を総括し、今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨

セルロースは汎用の有機溶媒には溶解しないため、固体状態における研究は多いが溶液に関する研究は比較的少ない。特に比較的濃厚な準希薄領域に注目した研究はほとんどみあたらない。しかしながらセルロースを高分子材料として高度に利用するためには、幅広い濃度範囲における詳細な知見を得ることが極めて重要である。そこで本論文では比較的新しいセルロース溶媒系であるLiCl・N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を溶媒として用いて、光散乱測定およびレオロジー測定によるセルロース溶液の構造と物性に関する基礎的研究について述べた。特にセルロースの代表的な改質処理である“マーセル化”に注目し、セルロースの分子特性および溶液物性に及ぼすマーセル化の影響について検討を行った。評価すべき点は以下の通りである。

1. マーセル化前後のセルロース溶液に対して希薄溶液物性測定およびレオロジー測定を行い、マーセル化によりセルロースとLiCl・DMAcの親和性が低下し、溶液中でセルロースに凝集性が発現することを見出した。また、マーセル化の際のアルカリ処理濃度を変化させることにより凝集性の発現は結晶構造転移と関連があることを明らかにし、マーセル化により生じるアモルファス領域に凝集形成および溶解性低下の要因があることを明らかにした。

2. 代表的な植物セルロースであるコットンセルロース準希薄溶液の静的光散乱測定を行い、溶液中におけるセルロース分子の構造とレオロジー特性をスケーリング解析により関連付けた。また、それらの解析を基に溶液中におけるセルロース分子の屈曲性について明らかにした。特に準希薄溶液の挙動から希薄溶液の挙動が予測できることを明確に示した。

3. 静的光散乱測定と動的光散乱測定を組み合わせた新しい手法を応用し、マーセル化セルロース溶液中の、分子分散している成分と凝集構造をそれぞれ独自に特性解析することに成功した。またその結果より、マーセル化セルロース溶液中の凝集構造の並進拡散運動が、動的粘弾性測定で観察される長時間緩和に関連があることを明らかにした。

以上のように本論文は、植物セルロース/LiCl・DMAc溶液の構造とレオロジー特性およびマーセル化の影響について詳細に検討し、溶液中のセルロースの構造と粘弾性の関連について明らかにするとともに、これまで困難であった凝集を含む高分子溶液系の特性と構造について、光散乱による解明に成功したものであり、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18年3月13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。