

(論文内容の要旨)

セルロースの固体中には分子鎖の構造と凝集特性に起因して親水性を示す領域と疎水性を示す領域が存在する。セルロースの新規材料創製に向けた機能化法の構築を図る上で、親水性のみならず潜在的な疎水性についても注目することはきわめて重要である。

本論文では、天然セルロースを対象として、親水性溶媒または疎水性溶媒を共存させ、物理的処理を施すことによって生ずる構造変化を体系的に調査し、親水性／疎水性相互作用に基づくセルロースの構造制御を機軸とした材料設計法の構築を目的としている。特に、繊維の微細化を伴う機械的処理によって、マイクロメートル～ナノメートルスケールでの構造制御に関して詳細な検討を行っている。また、親水性または疎水性溶媒存在下での機械的処理を用いて、セルロース系新規機能性複合材料の創製を試みている。さらに、バクテリアセルロースを対象として、セルロース分子鎖間での親水性／疎水性相互作用によって発達するミクロフィブリルの構造をその発生期において制御し、バクテリアセルロース-無機微粒子複合体の調製を行っている。論文は7章より構成されており、内容は以下の通りである。

第1章では、天然セルロースの階層的構造およびセルロース分子構造に起因する親水性あるいは疎水性領域を有する構造的特徴について概説している。セルロース系新規材料の創製や材料設計法の構築のために、セルロースの親水性のみならず疎水性にも着目することの意義を示した上で、親水性物質並びに疎水性物質存在下での機械的処理法の有効性と本研究の目的についても述べている。

第2章では、含水下で天然セルロースをボールミル処理した際に Cellulose II 型への結晶転移が生じること、およびその結晶転移は 30 wt%の含水率のとき最も効果的であり、かつ外力（剪断応力）の作用によって誘発されることを明らかにしている。さらに、スピナー格子緩和時間測定と熱分析によって、含水率 30 wt%のときにアモルファス領域のグルコピラノース 1 mol 単位当りに約 2.2 mol の水分子が強く結合しセルロース鎖の分子運動性が最も増大することを明らかにするとともに、セルロースと親水性物質との相互作用を定量的に評価考察している。

第3章では、有機溶媒（エチレングリコールおよびトルエン）存在下での機械的処理によって生じるセルロースの構造と分子運動性の変化について、基礎データを収集整理し第2章で詳述した水添加系と比較しつつ体系的に考察している。セルロース粒子の形態、平均粒径、および結晶構造の変化が溶媒の誘電率に依存して異なることを明らかにし、溶媒の種類と量を適宜選択することによってセルロース微粒子の形状や構造を制御できることを例証している。また、双極子-双極子緩和時間と熱刺激脱分極電流の測定によって、セルロースは親水性溶媒のみならず疎水性溶媒とも分子レベルで相互作用することを示した上で、セルロースの親水性／疎水性

の両性質に基づいた構造制御という観点から新たな材料設計のコンセプトを提案している。

第4章では、疎水性色素化合物 4-アミノアゾベンゼン (AAB) を用いて、親水性／疎水性溶媒存在下での機械的処理によって、発色性の異なるセルロース微粒子 (セルロース-AAB 複合体) を調製し、新規機能性複合材料を創製している。該セルロース微粒子の発色状態 (橙色、黄色、黄緑色) は親水性／疎水性溶媒存在下での機械的処理によって生じるセルロースの構造変化を反映していることを、分光学的手法による構造解析を通して明らかにしている。

第5章では、新規セルロース生産菌 *Enterobacter* sp. (CJF-002) に由来するバクテリアセルロースの構造的特徴並びに諸物性について、従来よりセルロース生産菌として知られる *Acetobacter* sp. 由来のバクテリアセルロースと対比しつつ明らかにしている。CJF-002 のセルロース生産速度はきわめて速く、産業上有用な菌種となりうることも調査している。さらに、CJF-002 由来のバクテリアセルロースのシート成形体は優れた力学物性を有すること、かつ有機溶媒吸収性に優れることを明らかにしており、特に、コンデンサー部材であるバッテリーセパレーターとして応用可能なことを示唆している。

第6章では、第5章で詳述されたバクテリアセルロースを用いて新規な複合体の調製を試み、微細構造の特徴について論じている。具体的には、数種の機能性無機化合物をバクテリアセルロース培養液中に共存させ、セルロースが生産されるのと同時に無機微粒子との複合体を形成させる *in situ* 合成法を提案している。この種の複合体では、バクテリアセルロース特有のナノスケールのミクロフィブリルネットワーク構造が母体となって無機微粒子がミクロフィブリル間に均一に分散しうるため、有機・無機の両成分ともが自己凝集を抑制されるのが特徴である。

第7章では、本研究で得られた成果をまとめるとともに、親水性／疎水性相互作用に基づいたセルロースの構造制御法および複合材料設計法に関して今後の展望について論じ、本論文を総括している。

(論文審査の結果の要旨)

セルロースの新規材料創製に向けた高機能化法の構築を図る上で、親水性のみならず潜在的な疎水性についても注目することは重要であるが、セルロースと疎水性物質との相互作用に関する体系的な調査やセルロースの疎水性を直接的に材料設計に応用する研究例はこれまで意外に乏しかった。本論文は、天然セルロースを主対象として、親水性あるいは疎水性物質存在下での機械的処理によるマイクロメートル～ナノメートルスケールの構造制御法について詳論するとともに、親水性／疎水性相互作用に基づいた数種の新規複合体の調製と特性解析の結果を例示し、該バイオマスをベースとした新たな機能性材料の設計指針を提案したものである。成果として評価すべき主な点は以下の通りである。

1. 含水下におけるセルロースの機械的処理による結晶構造変化の解明

天然セルロース（繊維）の含水下での機械的処理（ボールミル処理）によって誘導される結晶構造転換の現象について、含水率と機械的処理時間を関数として系統的に解析評価し、セルロース鎖の分子運動性の測定結果と関連づけて定量的に説明している。さらに、セルロース固体中の水の状態と分布の解析を行うことにより、含水下での機械的処理によって効果的に Cellulose II 型への結晶転換が進行するメカニズムを明確化している。新しい再生セルロース調製法として実用にも貢献しうるものと評価できる。

2. 疎水性溶媒下におけるセルロースの機械的処理による構造変化の解明

疎水性溶媒の存在下で機械的処理されたセルロース粒子のサイズ、形状、および結晶構造の各変化の特徴を明確化し、これらの変化が疎水性溶媒と相互作用したセルロース分子鎖の運動性の変化と相関することを、NMR 緩和時間と熱刺激脱分極電流の測定によって裏付けている。これにより、処理時における共存溶媒の種類と量を適宜選択することによってセルロース微細構造の制御を比較的容易に達成しうることを実証した。

3. 発色性セルロース微粒子の創製

親水性あるいは疎水性溶媒存在下での機械的処理によって、溶媒種に依存して異なる発色を示すセルロース微粒子（セルロース-色素分子複合体）の創製に成功している。微粒子の発色性（色彩・色調）の差違がセルロース成分の構造変化と相関していることから、親水性／疎水性相互作用に基づくセルロースの新たな複合材料設計法を具体化した例として特筆に値する。

4. *Enterobacter* sp. (CJF-002) 由来のバクテリアセルロースの基本特性の解明と新規機能性材料の創製

分光学的手法および形態観察によって、新規セルロース生産菌 *Enterobacter* sp. (CJF-002) 由来のバクテリアセルロースの構造的特徴を明らかにしている。また、力学物性と有機溶媒吸収性に優れるという特徴を見出し、バッテリーセパレーター材

料として応用可能なことを示している。さらに、このバクテリアセルロースの培養液中に機能性無機化合物を共存させ、セルロースがマイクロフィブリル状に生産されるのと同時に無機微粒子との複合体を形成させる *in situ* 合成法を提案し、実際に、バクテリアセルロースと数種の無機物との組み合わせについてナノスケールの分散が達成された複合化を例証している。

以上のように、本論文は、親水性／疎水性相互作用に基づいた天然セルロースの構造制御法に関して多くの基礎的な知見を得るとともに、セルロースの材料としての有効利用の観点から新たな改質・機能化技術の指針を提供したものであり、セルロース化学、天然高分子化学、およびバイオマス利用科学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 21 年 6 月 12 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。