

氏 名	た ま い のぶ たけ 玉 井 伸 岳
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1567 号
学位授与の日付	平 成 18 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	Molecular Characteristics and Rheological Properties of Various Celluloses from Different Biological Origins (由来の異なる種々のセルロースの分子特性およびレオロジー特性)
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、多くの植物をはじめ酢酸菌や海洋動物の一種であるホヤ類などの多種多様の生物によって生産される。これまでに、由来の異なるセルロースの分子特性・溶液物性の相違について検討された例は皆無である。そこで本研究では、溶媒として塩化リチウム/ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) あるいは塩化リチウム/ジメチルイミダゾリジノン (LiCl/DMI) を用いて、極限粘度数測定、静的光散乱測定、小角 X 線散乱測定、定常流動測定、動的粘弾性測定などの手法により、由来の異なる種々のセルロースの分子特性およびレオロジー特性について検討した。

第1章では本研究を遂行するにあたって必要となる高分子科学の基礎およびこれまでのセルロース科学の概要を述べ、それを踏まえて本研究の独創性、必要性及び目的について述べた。

第2章では、まず種々のセルロース試料を用いて、LiCl/DMAc に対する溶解性について検討した。その結果、植物由来の溶解パルプセルロース (DP)、クラフトパルプセルロースおよびコットンセルロース (CC) は、LiCl/DMAc に溶解し等方性の溶液となった。またバクテリアセルロース (BC) も LiCl/DMAc に溶解したが、ある濃度以上で異方性の溶液 (液晶) となった。また動物由来のホヤセルロース (TC) は LiCl/DMAc に溶解しなかった。次に DP および BC の希薄溶液を用いて極限粘度数測定および静的光散乱測定を行い、それぞれの分子量、極限粘度数、第二ビリアル係数など基本的な分子特性を明らかにした。さらに定常流動測定および動的粘弾性測定を行ったところ、準希薄領域において DP 溶液の粘度は濃度の4乗に比例し、BC 溶液の粘度は濃度の3乗に比例することが明らかとなった。Doi-Edwards の理論によれば、溶液の粘度は、屈曲性高分子の場合濃度の4乗に比例し、棒状分子の場合濃度の3乗に比例する。これらの結果より、由来の異なるセルロースの分子特性に違いがあることが確認された。

第3章では、セルロース試料として CC および BC を用い、由来の異なるセルロースの分子特性の相違について詳細に検討した。静的光散乱測定および極限粘度数測定により、CC と BC の分子量と極限粘度数の間に矛盾した関係、すなわち分子量は BC の方が若干大きい、極限粘度数は CC の方が著しく大きいことが確認された。CC は屈曲性高分子、BC は棒状分子として溶液中で存在していると仮定すると、理論計算からこの矛盾した関係は説明できることが示された。また CC 溶液について定常流動測定および動的粘弾性測定を行った結果、CC 溶液の粘度は、DP 溶液同様、濃度の4乗に比例することが明らかとなった。更に動的粘弾性測定から、準希薄 CC 溶液のゴム状平坦部における平衡弾性率が濃度の2.14乗に比例することが明らかとなった。溶液中に屈曲性高分子鎖の絡み合いによるネットワーク構造が形成されている場合、平衡弾性率は、実験的には濃度の2～2.5乗に、理論的には2.25乗に比例することが知られている。従って CC 溶液は、多くの等方性高分子溶液と同じく、ネットワーク構造が形成されていることが明らかにされた。一方、準希薄 BC 溶液 (液晶) の小角 X 線散乱測定は、コロイド分散系にみられるような散乱プロファイルを与えた。このことから BC 溶液中にはネットワーク構造が形成されている可能性は極めて低いことが示唆された。更に散乱プロファイルの解析から BC 分子の詳細な分子形態に関する情報が得られ、この結果は上述の希薄溶液物性や動的粘弾性測定の結果をよく説明しうるものであった。以上

のことより LiCl/DMAc 溶液中で CC は屈曲性高分子として、BC は棒状分子として溶解していることが明らかにされた。

第4章では、動物由来のセルロースであるホヤセルロース (TC) が LiCl/DMAc に溶解することが見出され、その溶液を用いて TC の分子特性および溶液物性について調べ、由来の異なるセルロースの分子特性の相違についてより深く検討した。静的光散乱測定および極限粘度数測定により、TC が非常に巨大な高分子である (分子量413万) ことが明らかにされた。また TC 溶液について定常流動測定および動的粘弾性測定を行った結果、TC 溶液の粘度は濃度の7.5乗に比例するという非常に興味深い結果が得られた。このことから準希薄溶液中における TC 分子鎖の絡み合いに由来する緩和は、植物セルロースのそれより非常に遅いことが示唆された。一方、平衡弾性率の濃度依存性は CC および DP 溶液と全く同一の関係式 (濃度の2.14乗に比例) で表されることが明らかにされた。この関係式より、非摂動状態において TC 分子は植物由来のセルロースである CC 分子や DP 分子と同様に、単純な自由回転鎖モデルで表される分子構造を有していることが明らかにされた。これらの結果より、TC 分子の構造は植物セルロースのそれと同じであるが、溶液中における分子鎖のダイナミクスは大きく異なることが示された。

第5章では、以上由来の異なる種々のセルロースの分子特性および溶液特性に関する本研究を全体的に総括した。

論文審査の結果の要旨

セルロースが難溶性の高分子であるため、セルロースの分子特性・溶液特性について系統的に研究された例は比較的少ない。特に生物学的由来の異なるセルロースの分子特性について系統的に研究された例は皆無に等しい。本論文では、種々の物理化学的および高分子科学的手法を用い、由来の異なる種々のセルロースの分子特性・溶液物性の相違について系統的に検討した。評価すべき点は以下のとおりである。

1. セルロースの溶媒の一つである LiCl/DMAc に対して、植物由来のセルロースは可溶で等方性溶液を形成し、バクテリアセルロース (BC) は同じく可溶であるがある濃度以上で異方性溶液 (液晶) を形成し、動物由来のホヤセルロース (TC) は不溶であることが見出された。

2. 植物由来の溶解パルプセルロース (DP)、コットンセルロース (CC)、および BC の希薄溶液を用いて、静的光散乱測定および極限粘度数測定を行い、分子量、二乗平均回転半径、極限粘度数など基礎的な分子特性を明らかにした。また希薄溶液および準希薄溶液に対して動的粘弾性測定および定常流動測定を行い、DP および CC 溶液の粘度は濃度の4乗に比例し、BC 溶液の粘度は濃度の3乗に比例することを見出した。希薄溶液物性より明らかにされた分子特性値および小角 X 線散乱測定結果に基づく構造解析より、このレオロジー特性の相違は、分子形態の違い、すなわち DP および CC 分子は溶液中で屈曲性高分子としてふるまうが、BC 分子は棒状分子としてふるまうことに起因することが明らかにされた。

3. LiCl/DMAc に対して不溶である動物由来の TC が、LiCl/DMAc に溶解することが新たに見出された。TC の希薄溶液に対して静的光散乱測定および極限粘度数測定を行い、分子量、二乗平均回転半径、極限粘度数など基礎的な分子特性を明らかにした。その結果、TC が非常に巨大な高分子である (分子量413万) ことが明らかにされた。また、また希薄溶液および準希薄溶液に対して動的粘弾性測定および定常流動測定を行い、TC 溶液の粘度は濃度の7.5乗に比例することを見出した。更に、ゴム状平坦部における平衡弾性率の濃度依存性が、CC、DP および TC 溶液で全く同じ冪乗則で表されることが示された。この結果をもとにこれら3種類のセルロース分子の構造解析を行ったところ、非摂動状態ではグルコースユニットの長さに相当するボンドベクトルを二面角 125° で連結させて得られる自由回転鎖モデルでよく近似されることが明らかとなった。

以上のように、本論文は生物学的由来の異なる種々のセルロースの溶液物性について、物理化学および高分子科学的手法により系統的に検討し、これらのセルロースの分子特性に相違のあることを明らかにしたもので、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18年2月16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。