

審査の結果の要旨

申請者氏名 小野 祐子

高分子の分子量測定法として、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) に多角度光散乱検出器 (MALLS) を検出器として用いる絶対分子量測定法が確立されている。しかし、セルロースの SEC/MALLS による分子量測定については、①SEC/MALLS 測定に必要な dn/dc 値 (屈折率増分) の正確な値が不明、②SEC/MALLS 測定に用いられているセルロース溶剤の塩化リチウム/N,N-ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) へのセルロース試料の溶解には溶媒置換前処理が必要であり、正確な濃度のセルロース溶液の調製が困難、③LiCl/DMAc に溶解できるセルロース試料が限られている等の課題がある。本研究では、セルロース試料の SEC/MALLS 測定における上記の課題を解決し、測定方法と測定試料調製方法を確立し、EC/MALLS 分析結果から様々なセルロース試料の分子量、分子量分布、分子構造を解析し、樹木セルロースの構造についての新たな知見を得ることを目的としている。

市販のマイクロフィブリル化セルロースを解繊処理した微小マイクロフィブリル化セルロースが 8% LiCl/DMAc に直接溶解することを見出した。そこで正確なセルロース濃度の溶液調製が可能となり、セルロースの正確な dn/dc 値の測定を行うことができた。その結果、セルロースの 1% LiCl/DMAc 中での dn/dc 値は 0.131 mL/g と決定した。

続いて、各種 NMR 測定法を用いてプルランの DMAc 溶液と LiCl/DMAc 溶液中での全てのプロトンとカーボンのケミカルシフトを決定した。その結果、LiCl の存在によりプルランの全水酸基の解離度は上がり、均一な安定構造を形成し、LiCl/DMAc 中でのプルランのグルコースユニットの水酸基と Li^+ と Cl^- イオン間の相互作用が確認された。セルロースについても同様の溶解状態を形成していると考えられる。

これまで、針葉樹漂白クラフトパルプ (SBKP) や高結晶化度のホヤセルロースや海藻セルロースは LiCl/DMAc に溶解することはできなかった。しかし、エチレンジアミン (EDA) 浸漬およびメタノール洗浄-溶媒置換処理を経ることで、これらのセルロース試料の溶液調製が可能になり、SEC/MALLS 分析も可能となった。その結果、様々なセルロース試料の分子量や分子構造が明らかになった。ホヤや海藻セルロースの分子量は大きく、SBKP 以外のセルロース試料は全てフレキシブルな直鎖ランダムコイル状であった。しかし、SBKP のみは、分岐状高分子構造を示していた。続いて、EDA 浸漬法を用いて様々な由来の木材ホロセルロース試料を溶解し、SEC/MALLS 分析を行うことができた。広葉樹試料と針葉樹試料の SEC/MALLS 測定結果は明瞭に異なり、広葉樹の高分子量領域の分子構造は高純度セルロース試料と同じフレキシブルな直鎖ランダムコイル状であった。一方、針葉樹試料は広葉樹試料よりも分子量が大きく、高分子量領域の分子構造は分岐状を有していた。この分岐構造は、構成糖分析や UV 検出器測定結果からセルロース-スーリグニン-グルコマンナン結合による枝分かれ構造であると推察した。また、この分岐構造は針葉樹由来の α -セルロースや SBKP 中でも維持され、アルカリ抽出やクラフトパルプ化漂白工程でも切断できない

強固な化学結合であった。

そこで、調製方法を変えたスギ木粉試料の SEC/MALLS 分析および構成糖分析を行った。その結果、広葉樹セルロースやバクテリアセルロースなどと同様、分岐構造の無い直鎖状セルロースを針葉樹から調製するには、アルカリ処理前に希酸加水分解-脱リグニン処理を行うことが必須であった。先に希酸加水分解-脱リグニン処理を行うことで、フェノール型リグニン構造が増加し、後のアルカリ条件下処理によりフェノール型リグニンと多糖との α -エーテル結合が切断される。それにより、分岐構造の要因となるグルコマンナンとリグニンを同時に効果的にセルロースから除去できるのではないかと推察している。

続いて、SEC/MALLS 装置に粘度検出器を付属させ、各種セルロース試料の固有粘度と分子量を同時に測定し、セルロース試料の LiCl/DMAc 溶液の Mark-Houwink-Sakurada プロットを作成した。LiCl/DMAc 中で直鎖ランダムコイル状のセルロース試料の極限粘度は、 $[\eta] = 0.08 M_w^{0.75}$ (cm³/g) となった。また、2つの異なる原理の測定方法（静的光散乱と粘度測定）により得られたセルロース試料の溶液中での分子構造解析結果は一致した。以上の結果から、セルロースの 0.5M 銅エチレンジアミン溶液の一点法による粘度測定から得られる分子量値 (M_v) は、異なる由来でも直鎖ランダムコイル状のセルロース試料であれば、同じ係数の粘度式を用いて M_v を算出し、比較して問題ない。しかし、針葉樹試料のような分岐構造の可能性がある場合は係数が異なる点を考慮すべきであることが明らかになった。

このように、申請者は各種セルロース試料の溶解、溶解機構、および SEC/MALLS 法による分子量解析および分岐構造解析について詳細に検討し、これまで未解明だった各種セルロースおよびホロセルロース試料の分子量および分子量分布が明らかになった。また、針葉樹セルロースに分岐が存在するという全く新しい結果が得られ、植物セルロース科学に関する多くの新たな知見を得ることができた。これらの成果は学術的にも実用化の面でも画期的である。従って、審査員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。