

# 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 磯部 紀之

本論文は、アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースヒドロゲルが、ゲル化に使用する凝固浴の種類に応じて異なる表面物性・構造を示すことを明らかにしたうえで、その構造形成過程を検討したものである。

第 1 章では、序論として、これまでに開発されたセルロース溶剤および再生セルロースが紹介されるとともに、近年開発された水系セルロース溶剤であるアルカリ・尿素水溶液が、凝固浴による再生によって透明なセルロースヒドロゲルを与えることが示された。このセルロースヒドロゲルは、 $300\sim400\text{ m}^2/\text{g}$  という高比表面積を有するナノ多孔体構造を有することが知られている。様々な多糖がゲルを与えることはよく知られているが、セルロースゲルの基本物性に関して検討を行った研究例は少ないため、セルロースヒドロゲルの表面物性や構造などの特性を精査する必要があることが示された。

第 2 章では、アルカリ・尿素水溶液由来のセルロースゲルの構造と物性を検討した。得られたゲルはどれも高い透明度と  $325\sim355\text{ m}^2/\text{g}$  という高比表面積を有していた。その一方で、内部構造は使用した凝固浴の種類により大きく異なっていた。走査型電子顕微鏡によってセルロースゲルの断面を観察したところ、非水系凝固浴ではフィブリル状構造を有するのに対し、水系凝固浴では、膜状構造を有していた。このゲルの表面物性を、染料吸着実験により評価した (図 1)。非水系凝固浴を使用した場合の染料吸着量が水系凝固浴のそれに比べ最大 2 倍近く高い

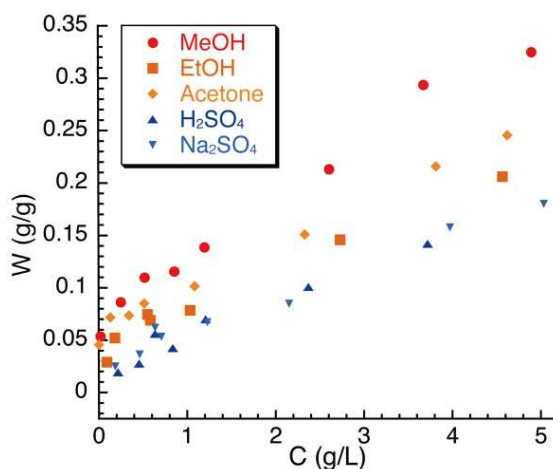


図 1. 各種セルロースゲルに対するコンゴレッド吸着等温線 (C: 平衡濃度、W: 吸着量)

ことから、染料として使用したコンゴレッドの吸着様式を踏まえ、非水系凝固浴を使用した場合は、ゲルの内部表面の疎水性が高くなると結論付けた。そして、X 線回折や固体 NMR 測定の結果から、アルカリ・尿素水溶液由来のゲル構造を提案した。

非水系凝固浴で再生したゲルは、非晶領域と小さな結晶領域からなるフィブリル状構造体で疎水性表面を有する。一方、水系凝固浴で再生したゲルは、結晶領域からなる膜状構造体で親水性表面を有する。このような物性の違いは、セルロース自体が有する両親媒性と、セルロース溶液と凝固浴の相互関係 (相溶性やアルカリの溶解度など) に起因するものと考えられる。さらに、こういった表面物性は、水/メタノール混合液を凝固浴として使用することで、任意に制御できることがわかった。

第3章では、非水系セルロース溶剤である LiCl/DMAc 溶液との比較を交えながら、セルロースゲルの構造形成過程を検討した。セルロースがゲル構造を形成していく様子を観察するため、ガラスキャピラリー内にセルロース溶液を注入し、その上部に凝固浴を加え、深さ方向に X 線を入射することで、ゲル構造が発達していく過程を観測した。

広角 X 線回折図では、LiCl/DMAc 系では主だったセルロース結晶のピークは確認されず、凝固浴の拡散によるブロードなピークの移動のみが確認された。その一方で、アルカリ・尿素系では、アルカリセルロース IV 由来のピークの発達が確認され、特に、水再生の場合には  $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  付近の (110) 面の発達から、次いで (020) 面の形成という過程が確認された。

また、小角 X 線回折図では、LiCl/DMAc 系ではスピノダル分解に由来するピークの出現が  $q = 0.015 \text{ \AA}^{-1}$  付近に確認された。さらにその対数プロットでは、強度のオーダーが 1 桁違うことが確認された（アルカリ・尿素系： $\sim 10^8$ 、LiCl/DMAc 系： $\sim 10^7$ ）。これは、アルカリ・尿素系のほうが、凝集体のサイズが大きいことを示す。加えて Kratky プロットでは、 $q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  でのピークの上昇から凝集構造の発達が確認でき、特に、アルカリ・尿素系では水再生とメタノール再生で、ピークの位置・形状が異なるため、その初期凝集体のサイズや形状が異なることが示唆された。以上の結果を踏まえ、セルロースゲルの構造形成メカニズム（図2）を提案した。

LiCl/DMAc 系では、スピノダル分解によりゲル構造が発達し、得られるゲルは完全な非晶構造を有する。これに対して、アルカリ・尿素系では、核形成とその成長というプロセスからなる。まず、疎水性相互作用によってスタッキングしたセルロースの単分子シートが初期凝集体として生成し、さらにそれが凝固浴の種類

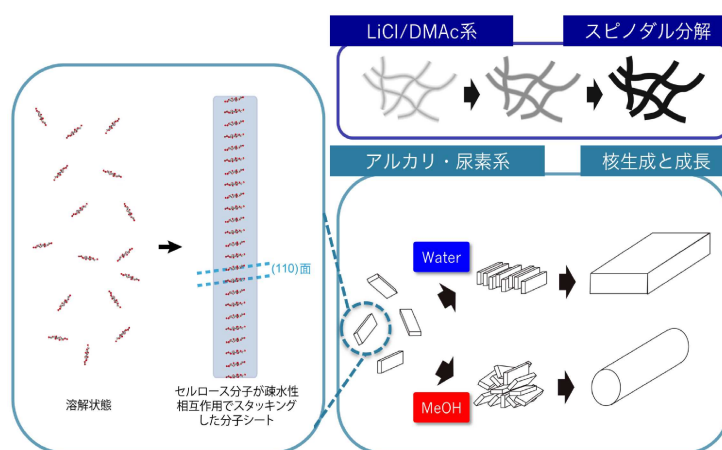


図2. セルロースゲルの構造形成メカニズム

に応じ、水系凝固浴では膜状に、非水系凝固浴ではフィブリル状に配列することで最終構造に到達すると結論づけた。

以上のように、本論文はセルロースヒドロゲルの形成挙動、構造、特性を明らかにしたもので、セルロースの利用を考える上での重要な知見を与えることから、審査委員一同は本論文が博士（農学）の学位論文と価値あるものと認めた。