

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 荒 木 潤

本論文は豊富な生物材料資源であるセルロースの結晶性に基づく特異挙動を解明し、新しい材料への展開を図るための基礎研究である。論文は第1～7章からなる。

第1章は序論であり、セルロース微結晶とその懸濁液に関わる研究の経緯を整理した。その中で硫酸加水分解により得られる微結晶セルロースの液晶形成の発見と他の棒状コロイド系の挙動を対比させつつ、前者についての未解決の問題を整理し、本研究の問題意識を呈示した。

第2章では表面電荷をもたない微結晶懸濁液を出発物質として、①50%硫酸処理による硫酸基の導入、②尿素-リン酸反応によるリン酸基の導入、③TEMPO (2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル) を用いた一級水酸基の酸化によるカルボキシル基の導入、により微結晶セルロースを調製し、生成物を比較検討した。どの手法によっても微結晶粒子の外見を大きく変化させることなく表面電荷を導入することができたが、導入量を幅広く変化させられること、また導入した荷電基が加水分解によって脱離する心配がないことなどの利点を待つTEMPO酸化が、表面電荷量制御法としてもっとも優れていると結論した。

第3章では微結晶セルロース懸濁液の粘性挙動および液晶形成挙動について検討した。電荷のない微結晶懸濁液は、セルロース濃度0.3%以上では強いチキソトロピーを、それ以下では弱いアンチチキソトロピーを示したが、表面電荷を多く持つ硫酸加水分解懸濁液の粘度は経時変化を示さなかった。木材パルプ由来および綿由来微結晶の挙動の比較から、粘度の時間依存粘性は電荷反発がない場合の緩い凝集によるものと結論した。

液晶形成能も表面電荷導入に伴って変化した。電荷を持たない未処理微結晶は濃縮しても液晶相分離を示さず、約2%以上で強固なゲルを形成した。表面電荷を導入した微結晶のうち粘度が経時変化を示さなくなったものは2相分離キラルネマチック相を形成することを見出した。そしてこれらの挙動を表面電荷による反発と van-der-Waals 力に由来する粒子間引力の作用で説明している。

第4章では、硫酸エステル化を16時間以上行なった試料が従来知られていないタイプの液晶を作ることから、その特性について検討した。この液晶相は懸濁液濃度が2-3%になると静置状態で複屈折ドメインを示し、7%まで濃縮するとゲル化し流動性を失った。後者を偏光顕微鏡で観察すると特異な交差状模様を示し、従来知られている液晶相が示す指紋状模様とは異なっていた。これらの挙動は棒状酸化アルミニウム粒子懸濁液で観察された“Birefringent Glassy Phase”のそれと同じであったので、同じ概念を適用することを提案した。この相の形成は、硫酸エステル化に伴う粒子の凝集が原因であり、超音波処理によって凝集が解消されると再びキラルネマチック相分離を起こす、という仮説を提示した。

以上の微結晶セルロース試料は表面電荷由来の静電反発力によって安定化されたものである。これに対し第5章では高分子鎖の立体障害による分散安定化を行なった。その方法はTEMPO酸化微結晶のカルボキシル基と末端アミノ基を待つポリエチレングリコールを水溶性カルボジイミド (EDC) によりアミド結合させるというものである。PEG結合微結晶の懸濁液は高いイオン強度 (2MNaCl) や有機溶媒 (クロロホルム) 中でも沈殿せず安定に分散した。そして懸濁液を濃縮したときに生じる液晶はキラルネマチック型であった。

第6章では、以上の結果に基づきセルロース微結晶がキラルネマチック液晶を形成する理由を検討した。硫酸エステル化およびTEMPO酸化によって調製した懸濁液がキラルネマチック液晶を形成したこと、およびTEMPO酸化微結晶のカルボキシル基をPEGでブロックした微結晶もキラルネマチックであったことから、粒子形態のねじれがキラルネマチック相形成の原因であるという考えを呈示した。

第7章では、バクテリアセルロースから調製した微結晶懸濁液が、他のものと異なりネマチック液晶を形成することを見出した。この懸濁液は塩を加えない状態ではネマチック液晶になるが、微量の電解質を加えるとキラルネマチック液晶を作った。そしてこの現象は表面電荷に対する電解質の遮蔽効果で説明できるという興味深い結論を得た。

以上を総合して本論文は微結晶セルロースの荷電制御および立体安定化の手法を確立し、それらを用いて懸濁液の粘性挙動と相分離・液晶形成挙動の未解決問題に取り組み、多くの重要な知見を得たものであり、学位授与の要件を満たすと判定される。本論文内容の大部分は既に専門学術誌に発表されている。したがって審査委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。