

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 柳澤 正弘

本研究では、多角度光散乱検出器を付属させた溶出排除クロマトグラフ (SEC-MALS) を用いて、起源あるいは単離精製過程の異なる様々なセルロース試料およびキトサンなどの多糖類の絶対分子量、分子量分布、分子鎖コンフォメーション、分子鎖の剛直性の指標である Kuhn セグメント長などを高分子溶液理論に基づいて詳細に検討した。

SEC-MALS 分析では、まず無色透明な溶媒に高分子を溶解させなければならない。これまで SEC 分析用のセルロース溶剤として、塩化リチウム/N,N-ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) 系が知られていた。しかし、この溶媒は針葉樹由来のクラフトパルプ、ホヤセルロースなどは溶解できない。そこで、新たなセルロース溶剤として塩化リチウム/1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (LiCl/DMI) を選択し、SEC-MALS 分析への適用性を検討した。その結果、セルロースは LiCl/DMI に完全に溶解し、SEC 分析の結果から各セルロース分子は排除体積に対応して適正にカラム分離されていた。また、一旦 LiCl/DMI に溶解したセルロースは少なくとも 6 ヶ月間は安定であり、低分子化などの副反応はなく SEC-MALS 分析に適していることが判明した。

そこで、動的光散乱検出器 (QELS) を付属させた SEC-MALS 法を用いて、各種セルロースおよびセルロース誘導体類の分子鎖コンフォメーション解析を行った。MALS 分析から得られるセルロース分子の慣性半径、QELS で得られる流体力学的半径およびセルロースの重合度から、Benoit-Doty のミミズ鎖モデル理論を適用した。その結果、セルロース、セルロース誘導体ともに Kuhn セグメント長は約 20nm であった。従って、セルロース分子の溶液中でのコンフォメーション、分子鎖の屈曲性が β -1,4 グリコシド結合様式に支配されており、置換基の有無、用いる溶媒の種類などに依存しないことが明らかになった。

続いて、セルロースと同じ β -1,4 グリコシド結合を有するキトサンについて、N-アセチル化度と水系溶液中での分子鎖間相互作用について SEC-MALS を用いて解析した。その結果、キトサン中に残存している僅かな量の N-アセチル基の存在によりキトサン分子鎖間の会合-凝集体形成が認められた。一方、完全に N-アセチル基を除去したキトサンを用いた場合には、会合-凝集体は全く形成せず、真の分子量、分子量分布などの情報が得られた。従って、SEC-MALS 解析を用いる場合には、分子鎖構造の不均一性に配慮する必要がある。

LiCl/DMI の特徴は、従来の溶剤では溶解することができない針葉樹クラフトパルプ系セルロースを溶解できることである。そこで、様々なセルロース試料の SEC-MALS 分析を行った。その結果、針葉樹漂白クラフトパルプのみが他のセルロース試料 (リントー、バクテリアセルロース、微結晶セルロース、広葉樹漂白クラフトパルプ、針葉樹漂白亜硫酸パルプなど) とは異なり、同じ慣性半径でも高密度のセルロース成分を含有していた。この異常な構造のセルロース分子鎖は、希酸処理あるいはマンナナーゼ処理で消失し、他のセル

ローズ試料と同じ分子鎖コンフォメーションを示した。同じく異常なセルローズ分子は、針葉樹未漂白クラフトパルプ、針葉樹ホロセルローズでも認められた。従って、針葉樹中のセルローズには、元々グルコマンナンの分岐構造が存在している部分があり、その分岐構造が希酸処理などで除去されることを見出した。

製紙用あるいはセルローズ誘導体用のセルローズ系パルプの分子量および関連情報は、最終製品の物性・特性に影響する重要な因子である。そこで、LiCl/DMI に各漂白段階での針葉樹由来のクラフトパルプおよびホロセルローズを溶解させ、絶対分子量、分子量分布、分子鎖コンフォメーション、残存リグニン分布、残存リグニン量、各溶出部分での残存リグニンのUV スペクトルパターンを光ダイオード検出器（PDA）を付属させた SEC-MALS 装置によって分析した。その結果、漂白処理が進むにつれて残存リグニンが減少し、パルプ全体の分子量も僅かに低下した。残存リグニンの約半分はパルプ中の高分子部分に存在しているのが特徴であり、この残存リグニンはパルプ中のセルローズとの化学結合の可能性を示した。一方、他のパルプ試料では、残存リグニンは主に低分子量部分に存在していた。

以上のように、SEC-MALS-QELS-PDA を用いた本研究の結果は、セルローズの分子鎖コンフォメーションに関する新たな知見を見出し、特に針葉樹セルローズには分岐構造が存在しているという新事実を見出した。これまでの手法と異なり、溶液物性解析からセルローズの本質にアプローチできることを示した画期的な結果である。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。