

氏 名	多 田 俊 生
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1755 号
学位授与の日付	平成 10 年 5 月 25 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	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Structure and Viscoelastic Properties of Microbial β -1, 3-Glucan Solutions and Gels (微生物由来 β -1, 3-グルカン溶液及びゲルの構造と粘弾性) (主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 升 田 利 史 郎 教 授 尾 崎 邦 宏 教 授 吉 崎 武 尚

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は微生物由来の多糖 β -1, 3-グルカン, すなわちカードランとスクレログルカンの溶液及びゲルについて, 分子構造, 分子鎖の形成する高次構造及び粘弾性の関係を明らかにする目的で行われた研究の成果をまとめたものであり, 序論を含む6章と総括により構成されている。

第1章は序論であり, 多糖類の溶液及びゲルの研究に対する歴史的背景を概説し, 本論文において実験結果の解析に用いた理論について解説している。

第2章では, 準希薄領域におけるカードランの水酸化ナトリウム水溶液系の構造と粘弾性について調べるとともに, ゲル化の機構及び希薄領域におけるカードラン分子の分散状態について述べている。カードラン溶液の準希薄領域における貯蔵弾性率の角周波数依存性は, 低温 (25℃) では溶媒中の水酸化ナトリウム濃度の減少に伴い流動挙動から弾性挙動へと系統的に変化することを見出し, この変化が希薄領域での分子会合の促進に起因することを明らかにしている。また, 高温 (60℃) におけるカードランの低濃度水酸化ナトリウム水溶液のゲル化は, 分子会合体の脱会合と関連していることを明らかにしている。さらに, 分子鎖の拮抗りと第2ビリアル係数の水酸化ナトリウム濃度依存性から分子会合体は低濃度水酸化ナトリウム水溶液中で親水部分の表面と疎水部分の核からなる不均質なコイルとして特徴づけられることを明らかにしている。

第3章では, 希薄領域におけるカードラン分子会合体の構造について述べている。カードランの分子会合体は高濃度水酸化ナトリウム水溶液中において棒状粒子であることを明らかにしている。この棒状分子会合体の半径が直鎖 β -1, 3-グルカンの2～3重らせんに対応していること及び距離分布関数が典型的ならせん構造のプロファイルを示すことを見出し, 棒状分子会合体がらせん構造をとっていると結論している。一方, カードランの低濃度水酸化ナトリウム水溶液は不均質構造に特徴的な小角X線散乱 (SAXS) プロファイルを与えることを示し, 分子会合体の構造に関する第2章の結論の妥当性を確かめている。

第4章では, カードラン水酸化ナトリウム水溶液の準希薄領域での溶液及びゲル中における分子網目構造について述べている。カードランの高濃度水酸化ナトリウム水溶液のSAXSプロファイル中に25℃～60℃で棒状分子会合体の配列に起因する相関を見出し, 希薄領域における剛直な棒状分子会合体の形状が準希薄領域においても存在していることを明らかにしている。一方, カードランの低濃度水酸化ナトリウム水溶液は55℃では不均質な網目構造を有し, 60℃ではゲル化によりマスマフラクタル構造を形成することを示している。

第5章では, カードランのジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液の構造と粘弾性に対する水添加の影響について調べるとともにゲルの架橋点の性質について述べている。希薄領域における光散乱測定の結果からカードラン分子のコンホメーションはDMSO中においてランダムコイルであることを示している。準希薄領域におけるカードランの水/DMSO混合溶媒系

の動的粘弾性測定の結果から、カードランゲルの架橋点が疎水性相互作用により構築されていることを明らかにしている。この結果は、カードランのドデシル硫酸ナトリウム水溶液に対するSAXS測定の結果からも支持されるとしている。

第6章では、スクレログルカン溶液系の構造と粘弾性について述べている。希薄領域におけるスクレログルカン水溶液に対するSAXS測定の結果に基づき、スクレログルカンは水中で3重らせん構造をとって分散していることを明らかにしている。希薄領域においてスクレログルカン水溶液にDMSOを添加すると3重らせんがランダムコイルに変化するという分子構造の変化が、準希薄領域においても生じ、粘弾性の変化がこれに敏感であることを示している。さらに、分子のコンホメーション変化がからみ合い密度に与える影響を、零せん断粘度の濃度依存性と平均場理論を用いて半定量的に予測している。

最後に、本研究で得られた成果を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は微生物が産生する β -1, 3-グルカンであるカードランとスクレログルカンの溶液及びゲルの内部構造と粘弾性の関係を詳細に調べた結果をまとめたもので、得られた主な結果は次の通りである。

1. 希薄領域においてカードランの分子会合が水酸化ナトリウム濃度の低下に伴い著しく促進されること及び60℃に加熱することにより分子会合体が脱会合することを明らかにした。
2. 準希薄領域におけるカードランの低濃度水酸化ナトリウム水溶液の、60℃でのゲル化は、分子会合体の脱会合に起因することを構造論的に明らかにした。
3. 準希薄領域において、カードランの水酸化ナトリウム水溶液の動的弾性率の角周波数依存性が溶媒中の水酸化ナトリウム濃度の減少に伴い流動挙動から弾性的挙動に系統的に変化することを見出し、この粘弾性の変化を希薄領域におけるカードラン分子の会合状態の変化により説明した。
4. カードランの分子会合体は、高濃度水酸化ナトリウム水溶液中では多重らせん構造を、また低濃度水酸化ナトリウム水溶液中では不均質なコイル構造をとることを明らかにした。
5. カードランゲルの網目構造はらせん構造を基本単位として構築され、その架橋が疎水性相互作用により形成されていることを明らかにした。
6. 希薄領域におけるスクレログルカン溶液におけるヘリックス-コイル転移は、準希薄領域においても生じ、これが粘弾性的性質の変化として感度よく観測されることを示した。

以上、要するに本論文は、微生物由来の多糖である β -1, 3-グルカンの溶液系において分子鎖の形成する構造と粘弾性的性質の関係を詳細な構造解析によって解明したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の論文として価値あるものと認める。

また、平成10年4月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。