

氏 名	か 可 に 児 こう 孝 へい 平
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2811 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 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	Local Chain Mobility and Rheology of Gellan Aqueous Systems (水中にあるジェラン鎖の局所運動性とレオロジー)
論文調査委員	(主 査) 教 授 瀧 川 敏 算 教 授 木 村 俊 作 教 授 渡 辺 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アニオン性多糖の一種であるジェランの局所運動性およびレオロジー挙動を、静電相互作用の影響に注目して調べた結果をまとめたものであり、序章と第一部（二章から四章）および第二部（五章から七章）から構成されている。第一部では主に蛍光偏光解消測定から得られた結果を示し、第二部ではレオロジー測定から得られた結果について示している。得られた成果の概略は次の通りである。

第二章では、水中におけるジェラン分子鎖の局所的な運動性に及ぼす温度、高分子濃度および添加塩濃度の影響について蛍光偏光解消測定を用いて調べた。試料として蛍光プローブを導入したジェランを使用し、鎖の局所運動の回転緩和時間を求めた。コイル—ヘリックス転移温度 (T_{tr}) より高い温度では緩和時間の温度依存性は非電解質高分子について得られたものと同様の挙動を示したが、温度が T_{tr} 以下になると高分子鎖のコイル—ヘリックス転移により緩和時間は著しく長くなった。希薄溶液中でランダムコイルとして存在するジェランの場合、緩和時間は塩濃度には依存しなかった。ヘリックスとして存在するジェランの場合、塩濃度および高分子濃度が増加するとヘリックス分子間の凝集による立体的な障害により緩和時間が長くなった。

第三章では、ジェラン分子鎖の局所運動性に及ぼすカチオン種およびアニオン種の影響について調べた。添加塩として LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, KF, KBr および KI の 8 種類を使用した。 T_{tr} より高温領域では緩和時間によって評価した分子鎖の局所運動性は添加する塩のカチオン種およびアニオン種には依存しなかった。一方、 T_{tr} より低温では添加する塩の種類により運動性に大きな違いが現われた。カチオンのイオン半径が大きいほど、ヘリックス分子間の凝集による立体障害が大きくなり局所運動性が低下した。局所運動性に及ぼすアニオン種の影響は F^- を除きほとんど見られなかった。また、あわせて行った旋光度測定の結果から、ヘリックス分子間の凝集により形成される凝集体は負の旋光度を有する高次構造を形成することが示唆された。

第四章では、溶液の pH が水中のジェラン分子鎖の局所運動性に及ぼす影響について調べた。pH=4 の水溶液中でのジェラン分子鎖の局所運動性は pH=7 あるいは pH=10 の場合よりも全温度領域において低下した。pH=4 の場合、 T_{tr} 以下ではジェラン分子鎖中のカルボキシル基の解離度が低下し分子間に働く静電反発が弱められるため、ヘリックス分子の凝集が起こり運動性が低下したと推論された。 T_{tr} 以上では解離度が低下し電荷密度が減少したことにより蛍光プローブ近傍の高分子鎖の運動性が低下したためと考えられる。

第五章では、水中にあるジェランのレオロジー的性質に及ぼす添加塩の濃度および種類の影響について調べた。動的粘弾性測定から得られた平均緩和時間の値は添加塩濃度の上昇によりわずかに増加したが、添加する塩の種類には影響を受けなかった。一方、動的粘弾性および定常流測定から得られた零せん断粘度の値より、ランダムコイル状態にあるジェラン分子鎖の広がり塩濃度の増加にともない減少することがわかった。高分子鎖の広がり塩濃度の種類には依存せず、イオン強度にのみ依存した。

第六章では、ジェランが形成するゲルのレオロジー的性質に及ぼす高分子濃度および添加塩濃度の影響について調べた。塩濃度が増加すると水溶液中のイオン強度が増加しジェランが有するカルボキシル基間に働く静電反発が遮蔽されるため、凝集が起こり架橋点ができる。塩濃度が高くなると架橋点数の増加により貯蔵弾性率 (G') の値は単調に増加したが、ある塩濃度を超えると架橋点の数が飽和するため G' の値は一定になった。この値は添加する塩の種類には依存せず高分子濃度のみ依存した。高分子濃度の増加にともないこの平衡値は増加することがわかった。さらに、高分子濃度と G' の間には添加塩濃度によらず G' が高分子濃度の2.1~2.5乗に比例するという関係が見られた。

第七章では、アニオン種が水中にあるジェランのレオロジー的性質に及ぼす影響について調べた。アニオン種としてハロゲンイオンと水中で解離し大きなアルキルアニオンを及ぼすアニオン性の界面活性剤を用いた。50℃ および20℃ において動的粘弾性測定を行い G' の絶対値および G' の角周波数依存性を比較した結果、ハロゲン種の違いによる影響は見られなかった。アルキル鎖長の短い界面活性剤や NaCl を添加した試料は20℃ でゲルを形成したが、アルキル鎖長の長い界面活性剤を添加した系ではゲルは形成されなかった。NaCl 濃度が増加するとジェランゲルの G' は単調に増加したが、界面活性剤系では臨界ミセル濃度付近で G' の値が減少する挙動が見られた。これは界面活性剤のミセル形成により溶液中のカチオン濃度の減少するためであると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アニオン性多糖の一種であるジェランの局所運動性とレオロジー挙動を、静電相互作用の影響に注目して調べた結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. ジェラン鎖の局所運動性に及ぼす温度、高分子濃度および添加塩濃度の影響について調べた。希薄溶液中でランダムコイル状態にあるジェラン鎖の局所運動性は塩濃度には依存しないが、ヘリックス状態の鎖では塩濃度の増加にともない運動性が低下することを明らかにした。
2. 水溶液中のカチオン種およびアニオン種がジェラン鎖の局所運動性に及ぼす影響を調べた。ランダムコイル状態のジェラン鎖の局所運動性は溶液のイオン強度にのみ依存するが、ヘリックス状態の鎖ではカチオン種のイオン半径が大きくなるほど運動性が低下することを見いだした。
3. 水溶液の pH がジェラン鎖の局所運動性に及ぼす影響について調べた。酸性溶液中にあるジェラン鎖の運動性は中性およびアルカリ性溶液中のそれよりも低くなることを見いだした。
4. ジェラン水溶液のレオロジー的性質に及ぼす塩濃度および塩の種類の影響について調べた。動的粘弾性測定から求めた平均緩和時間は、塩濃度の増加によりわずかに長くなるが、塩の種類にはほとんど影響を受けないことを明らかにした。
5. ジェランが形成するゲルの動的粘弾性を調べた。貯蔵弾性率は添加塩濃度の増加にともなって単調に増加し、やがて飽和することを見いだした。
6. ジェラン水溶液のレオロジー的性質に及ぼすアニオン種の影響を検討した。アニオン性界面活性剤を含む系では、ミセル形成により臨界ミセル濃度付近で貯蔵弾性率が減少することを明らかにした。

以上本論文は、ジェラン鎖の局所運動性とレオロジー挙動に及ぼす静電相互作用の影響について新しい学問的知見を得たのみならず、食品添加剤などへの応用の際の重要な指針を与え、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)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年2月20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。