

学 位 論 文 題 名

Gelation of aqueous gellan solution as
studied by ultrasonic velocity, viscoelasticity
and circular dichroism.

（超音波音速度、動的粘弾性、円偏光二色性を
用いたジェラン水溶液のゲル化に関する研究）

学位論文内容の要旨

本学位論文は植物産生粘質物でゲル形成能を有するジェラン・ガムについてその水溶液のゲル化を、高分子鎖の高次構造形成と巨視的な弾性発現との関係、弾性発現の特徴付けという観点から研究した結果について記述したものである。

1. 本研究の目的と意義

本研究は①ジェラン水溶液のゲル化を観察する有効な手段の一つとして超音波音速度の測定法を確立し、②ゲル化反応と音速の挙動との関係を明確にし、③ゲル化過程での水溶液の粘弾性的性質の特徴付けをおこなう事を目的とした。

超音波音速度によるゲル化の観察は、それを示唆する報告がありながらもこれまで詳細に研究された例がない。本研究によりその実験的手法を確立し、さらに円偏光二色性を測定した結果を考慮に入れて音速とゲル化とに関して分子鎖の水和という観点から説明できることを示した。さらにゲル化が音速の挙動に影響を与える場合の条件について知るために、希薄溶液の体積挙動と音速度とを調べた。

また、ゲル化反応にともなう粘弾性の変化を追究し、ジェラン濃度と温度とに対応して、複数のパターンの周波数分散があらわれる事を明らかにした。そのパターンのなかには従来知られている線形粘弾性の範囲では記述し切れない力学的緩和現象があり、本研究でその数学的記述法の一つを提案した。

2. ジェラン水溶液の音速測定 (I) - 第一章

ジェランは微生物産生の細胞外多糖類で繰り返し単位の中にカルボキシル基を一個含む高分子電解質である。適当な条件で調製した水溶液は高温でゾル、低温でゲルになる。当初、カリウム塩型ジェランを用いて実験を行った。このサンプルは90℃以上の加熱により水に溶解し透明な溶液となる。水溶液の音速を測り、同時に落球法によりゾル-ゲル転移を観察した。音速測定の結果、ゲル化にともなって音速は特異的に減少することを見だし、降温・昇温を通して音速を測りヒステリシス・ループを得た。一方、落球法から定めた水溶液のゲル化温度 (T_g) は、音速の減少する温度 (T_0) に比べてジェラン濃度に強く依存した。これはゲル化が分子間の凝集により起こるという考え方と矛盾しないものである。

以上の結果から音速を測る事によりジェラン水溶液のゾル状態とゲル状態とが明確に区別される事がわかった。

3. ジェラン水溶液の粘弾性挙動：ゲル化に及ぼす濃度の効果 - 第二章

カリウム塩型ジェランのゲル化について濃度の影響を調べるために動的粘弾性測定をおこなった。測定結果から得た合成曲線は、高濃度においてZener型の緩和を示し、低濃度においては指数的な緩和を示した。また、粘弾性測定の結果は第一章で得られた T_g の濃度依存性を指示するものであった。

4. ジェラン水溶液の音速測定 (II)、円偏光二色性との関係 - 第三章

次にナトリウム塩型ジェランを用いて実験を行った。このサンプルは冷水に容易に溶けるものである。ゲル形成能と分子鎖の形態変化との関係の有無を調べるためにゲル化過程でC.D.スペクトルを測定した。その結果、高温ではスペクトルは全く温度依存性を示さないが、ある温度 (T_h) 以下になると温度低下とともにスペクトルが変化した。NaClを添加した水溶液においても同様の挙動を示した。塩添加した水溶液の T_h は無塩系水溶液に比べ高温であった。同じサンプルについて音速を測った結果、カリウム塩型ジェランと同様にゲル化の前後で音速は特異的に減少した。降温・昇温を繰り返して音速を測ったがヒステリシスはあらわれなかった。そして、 T_h の値は T_0 と良く一致した。

以上の結果からジェラン分子鎖の無秩序なコイルから秩序だったヘリックス構造へ

の形態変化に引き続いてゲル形成が起こる事が明らかになった。そして、音速の減少は分子内形態変化に引き起こされるものである事が示唆された。この結果は T_0 のジェラン濃度依存性が小さいという事実と矛盾しない。形態変化と音速の減少とについて分子鎖の水和状態の変化から説明できる。またヘリックス形成は塩添加により安定化されることがわかった。

5. ジェラン水溶液のゲル化過程における粘弾性的性質の特徴付け — 第四章

ナトリウム塩型ジェラン水溶液について温度を変化させて動的粘弾性測定を行った。低温においては周波数に依存しない貯蔵弾性率（ゲル弾性率）があらわれ弾性固体として振る舞った。それよりも高い温度では粘弾性に周波数分散があらわれて粘弾性固体と言える状態が認められ、低周波数範囲では平衡弾性率もあらわれた。この状態における周波数分散を特徴付けるパラメーターとして緩和周波数、緩和強度、 $\omega \rightarrow 0$ における損失弾性率を得る為に換算コール・コール・プロットを行った。プロットの結果、上述の周波数分散がコール・コールの円弧型緩和に沿う事がわかった。さらに高い温度になると分散は円弧型から外れた。この時水溶液は臨界状態にあると思われる。さらに高い温度では分散は非対称円弧型緩和を示し、従来の線形粘弾性では記述できない挙動であった。この挙動が拡張指数型の緩和関数を用いて得られる計算値と非常に良く一致する事を示した。便宜上この状態を粘弾性液体と名付けると、粘弾性固体状態、臨界状態、粘弾性液体状態はそれぞれ換算コール・コール・プロットの高周波領域に明確な差異がみられた。これ以上高い温度では水溶液は粘性液体として振る舞い、定常流粘性率が求まった。

以上、ジェラン水溶液のゲル化過程においては粘弾性的な観点から5個の安定した状態が存在する事が明らかになった。

6. 希薄ジェラン水溶液の密度、粘度、音速度 — 第五章

第四章で記した実験結果から低濃度では粘性が増大してもゲル弾性率が現れないことが示された。この時の音速の挙動を調べたが、顕著な変化は現れなかった。さらに密度測定の結果を考慮に入れて圧縮率の挙動を調べたが、低濃度の水溶液では顕著な変化はみられなかった。

7. 結語 - 第六章

ゲル化にともなって音速は減少することがわかり、音速を測る事によりジェラン水溶液のゾル状態とゲル状態とを明確に区別する事が出来た。

ジェラン分子鎖の無秩序なコイルから秩序だったヘリックス構造への形態変化に引き続いてゲル形成が起こる事が明らかになった。そして、音速の減少は分子内形態変化に引き起こされるものである事が示唆された。

ジェラン水溶液のゲル化過程においては、粘弾性的な観点から五つの安定した状態が存在する事が明らかになり、それぞれの状態の特徴付けをおこなった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長 田 義 仁

副 査 教 授 新 田 勝 利

副 査 講 師 中 村 邦 男

学 位 論 文 題 名

Gelation of aqueous gellan solution as
studied by ultrasonic velocity, viscoelasticity
and circular dichroism.

(超音波音速度、動的粘弾性、円偏光二色性を
用いたジェラン水溶液のゲル化に関する研究)

植物産生粘質物でゲル形成能を有するジェラン・ガムについてその水溶液のゲル化を、高分子鎖の高次構造形成と巨視的な弾性発現との関係、弾性発現の粘弾性的特徴に注目し、その機構を解明する目的で研究を行った。

申請者は先ず超音波音速度によるゲル化の観察はそれを示唆する報告がありながらもこれまで詳細に研究された例がなかったが、本研究によりその実験的手法を確立し、ゲル化に伴う分子鎖の水和状態の変化から説明できることを示した。

ジェランは微生物産生の細胞外多糖類で繰返し単位の中にカルボキシル基を一個含む高分子電解質である。適当な条件で調製した水溶液は加熱により水に溶解し透明な溶液となる。すなわち、高温でゾル、低温でゲル化する。申請者は水溶液の音速を測定し、同時に落球法によりゾル→ゲル転移を観察した。音速測定の結果、ゲル化に伴い音速は特異的に減少することを見いだした。また温度の下降・上昇の際、音速に著しいヒステリシス現象が出現する。一方、落球法から定めた水溶液のゲル化温度は、音速の減少する温度に比べてジェラン濃度に強く依存した。これはゲル化が分子間の凝集により起こることを強く示唆した。以上の結果から音速測定によりジェラン水溶液のゾル状態とゲル状態とが明確に区別される事を示した。

次いでゲル化過程におけるゲル形成能と分子鎖の形態変化との関係を円二色性の

測定から検討した。高温ではスペクトルは全く温度依存性を示さないが、ある温度以下になるとスペクトルが急激に変化する。同一試料について音速を測定した結果、ゲル化領域において音速は特異的に減少した。この温度は音速挙動から得られた特異的温度と良く一致した。このことからジェラン分子鎖の無秩序なコイルから秩序だったヘリックス構造への形態変化に引き続いてゲル形成が生じることを明らかにした。また音速の減少は分子内形態変化を反映し、分子鎖の水和状態の変化から説明できる事を示した。

ジェラン水溶液について音速挙動、円二色性との関連において動的粘弾性測定を行った。種々の温度における溶液状態の力学緩和を特徴付けるパラメーター、緩和周波数、緩和強度、平衡弾性率を求める際に換算コール・コール・プロットが有効であることが示唆された。低温においては周波数に依存しない貯蔵弾性率（ゲル弾性率）が現れ弾性固体として挙動する。それよりも高い温度では粘弾性に周波数分散が現れ粘弾性固体の性質を示し、低周波数範囲では平衡弾性率が出現し、周波数分散がコール・コールの円弧型緩和に適合する。さらに高い温度になると分散は円弧型から外れ、分散は非対称型緩和を示し、この挙動は拡張指数型の緩和関数を用いて得られる計算値と非常に良く一致する事を明らかにした。両者の中間の温度においてゲルとゾルとの臨界状態にある特徴的な緩和挙動を示した。さらに高温領域において水溶液は粘弾性液体から粘性液体に変化する。ジェラン水溶液のゲル化過程は粘弾性的な観点から5つの安定した状態が存在する事が示唆された。それぞれの溶液状態における緩和機構の特徴とジェラン分子の高次構造との関連性を明らかにした。

本研究によりジェラン水溶液のゾル-ゲル転移に伴う円二色性、音速および粘弾性挙動とジェラン分子鎖の無秩序なコイルから秩序だったヘリックス構造への形態変化、引き続いて生じる高次構造の形成に関する基礎的知見が得られた。これらの一連の成果は広く微生物多糖類の水溶液に観られるゲル形成の機構解明へのひとつの道を拓いた点で高く評価できる。よって、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を得るのに十分な資格があると判定した。