

論文題目 化学架橋による多糖ヒドロゲルの創製と材料化及び物性評価

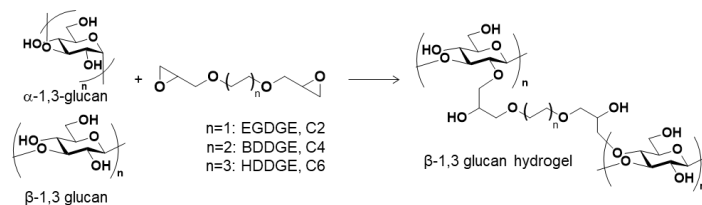
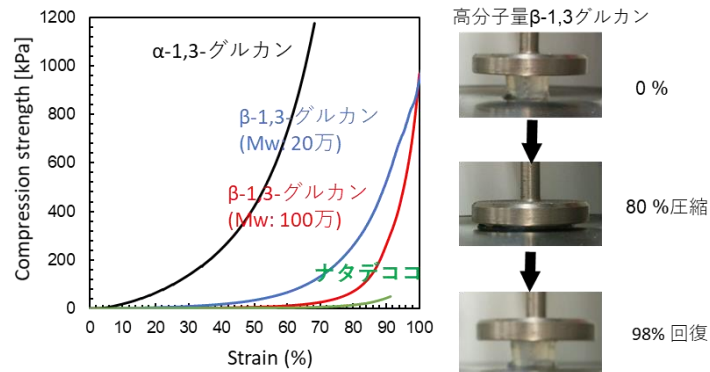
第1章 序章

近年、これまで物性に乏しく材料利用が困難であったヒドロゲルの高強度化が進み、その高強度化メカニズムがプラスチックやゴムなどの乾燥材料へと応用されるなど、ヒドロゲルやその構造を利用したしなやかでタフな材料の開発が盛んに行われている。しかし、このような高強度材料の開発が進む一方で、原料である化石資源の枯渇やプラスチックごみの堆積等、世界規模の環境問題が課題となっており、再生可能資源であるバイオマスを利用した材料や、生分解性材料の開発が強く求められている。

天然多糖は、地球上に最も豊富に存在するバイオマス資源の一つであり、天然に高分子量体で存在しかつ生分解性を有することからその材料利用が期待される。多糖はその高いゲル化能力から食品産業や医療産業において利用されてきた。しかし、従来の多糖ヒドロゲルは水素結合等の弱い結合により架橋されているために一般的に脆く、また外力がかかると塑性変形や離水するなどと力学物性に乏しく材料としての利用は非常に困難であった。そこで、本研究では多糖を原料とし、しなやかでタフな高物性ヒドロゲルの開発を行うことを目的とし、化学架橋による多糖ヒドロゲルの調製を試みた。さらに、多糖ヒドロゲルの構造を利用し、高強度乾燥材料の開発を行った。

第2章 大変形能及び高回復能を有する α -1,3 及び β -1,3-glucan 化学ゲルの調製と物性評価

本章では、多糖を原料としてしなやかでタフなヒドロゲルを調製することを目的とし、2種類の構造の異なる多糖である α -1,3グルカン(分子量20万)と、 β -1,3グルカン(分子量20万)を原料とし、エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)で化学的に架橋することによりヒドロゲルの調製を行った(Fig. 1)。圧縮試験により各ヒドロゲルの物性評価を行ったところ、 α -1,3グルカンからは、弾性率が400 KPaを超える非常に固い、そして β -1,3グルカンからは弾性率が10

Fig. 1 α -1,3 及び β -1,3-glucan ヒドロゲルの調製Fig. 2 α -1,3 及び β -1,3-glucan ヒドロゲルの圧縮試験

KPa以下の非常に柔らかいヒドロゲルが得られた。このことから、原料である多糖の構造が

ゲルの物性に大きく影響を与えることがわかった。また、高分子量の β -1,3グルカン (分子量100万)から低分子量の物よりも弾性率が4 KPaとより低いしなやかなヒドロゲルが得られた。これらのヒドロゲルは、 α -1,3グルカンでは60%圧縮後も元の形状の80%、 β -1,3グルカン (分子量20万)からは80%圧縮後も90%、そして β -1,3グルカン(分子量100万)からは80%圧縮後も100%近くまで形状を回復する、高い形状回復能を示した(Fig. 2)。

第3章 高伸長性カードランヒドロゲル及び高強度カードランゲルフィルムの調製と物性評価

ゲルの材料利用を試みる上で、引張特性は圧縮よりも大変形下での物性の評価が可能であり重要な性質である。本章では、前章において特に大変形が可能で高い形状回復能を示した高分子量の β -1,3グルカン(カードラン)を原料とし、長さの異なる3種類の架橋剤、エチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDGE, C2)、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(BDDGE, C4)、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル (HDDGE, C6)を用いることでヒドロゲルの架橋長さの機械物性への影響について引張試験により調べた。カードランゲルの引張特性は架橋剤の長さによって大きな変化はなく、いずれの架橋剤を用いても600~900%の高い伸張性を有するヒドロゲルが得られた(Fig. 3)。

カードランヒドロゲルのネットワーク構造を利用し、高強度ゲルフィルムの作製を試みた。カードランヒドロゲルをそのまま乾燥させることで未延伸ゲルフィルムを、3倍延伸下で乾燥させることにより延伸ゲルフィルムを作製した。未延伸ゲルフィルムでは引張応力が37~62 MPa、弾性率が0.7~1.2 GPaであったのに対し、延伸ゲルフィルムにおいては引張応力が117~148

MPa、弾性率が1.5~1.7 GPaとヒドロゲルの延伸により機械物性が大幅に向上したことがわかった(Fig. 4)。また、広角X線測定から、未延伸ゲルフィルムでは結晶が無配向で存在しているのに対し、延伸ゲルフィルムでは80%の配向度で結晶が配向していることがわかり、ゲルの延伸により分子鎖を配向させることで、高強度のゲルフィルムを作製することに成功した。

第4章 溶液中の分子鎖構造が及ぼすカードランヒドロゲル及びゲルフィルムの物性への影響とそのメカニズム

カードラン溶液は、アルカリ濃度によって異なる分子鎖構造を持つことが知られている。前章までは、1.0 M NaOHaqを用いることでランダムコイル(RC)状態からゲルの調製を行っ

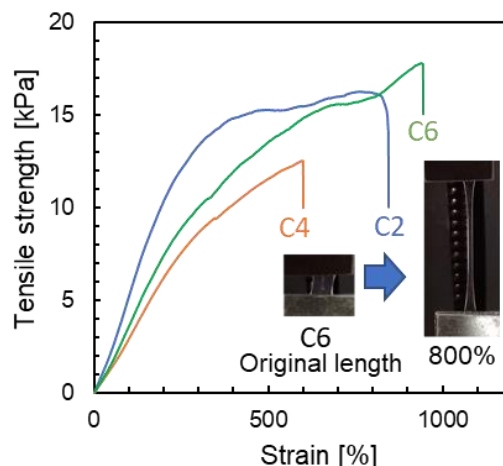


Fig. 3 カードランヒドロゲルの引張試験

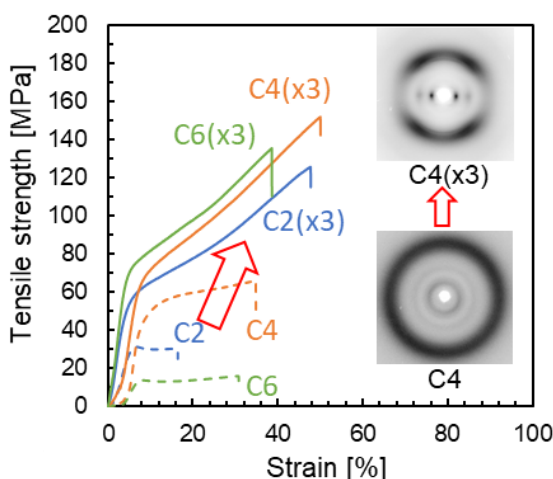


Fig. 4 カードランゲルフィルムの引張試験

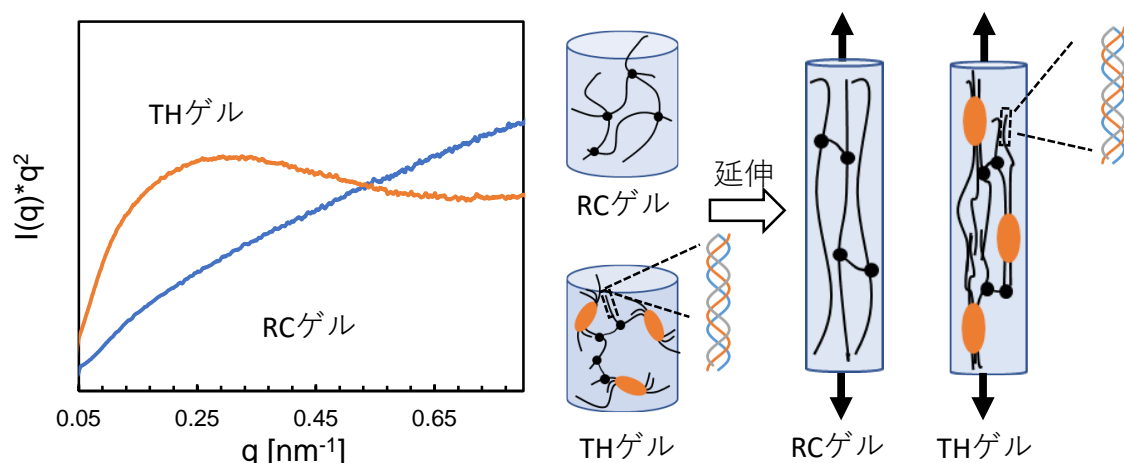


Fig. 5 RC ゲル及び TH ゲルの Kratky plot 及び延伸スキーム

たが、本章では0.1 M NaOHaq中でEGDGEを用いてカードランヒドロゲルを調製することにより、トリプルヘリックス(TH)構造からなるカードランヒドロゲルを作製し、引張試験、時分割小角X線測定により引張特性及び構造の変化を調べた。また、各ゲルの延伸による構造変化を利用することで、高強度ゲルフィルムの作製を行った。

小角X線測定により、THゲルにおいてのみ $q=0.25 \text{ nm}^{-1}$ にピークが現れ、分子鎖の会合が起こっていることがわかった。THゲルについて引張試験を行ったところ、RCゲルと比べて高い弾性率と引張応力を示した。THゲルの延伸条件下での時分割小角X線測定を行ったところ、延伸方向において会合体由来のピークが消失し、その一方で延伸に垂直方向では会合体由来のピーク強度の上昇がみられた。ピーク位置から会合体の直径は8 nm程度と計算され、これは既報のカードランアルカリ溶液の中和により得られるフィブリルの直径と一致した。よって、THゲルではフィブリル状の会合体が形成されており、延伸によりフィブリルが配向していることが示唆された。

このフィブリルの配向を利用し、延伸下で乾燥させることにより延伸THゲルフィルムの作製を行った。延伸THゲルフィルムでは、引張応力が200 MPa、弾性率が2.0 GPaとなり、第三章で作製した延伸RCゲルフィルムよりも高い力学物性を示した(Fig. 6)。これらのゲルフィルムに対して広角X線測定を行ったところ、配向度が88%となり、フィブリルの配向により、より高い配向度と機械物性を有するゲルフィルムの作製に成功した。

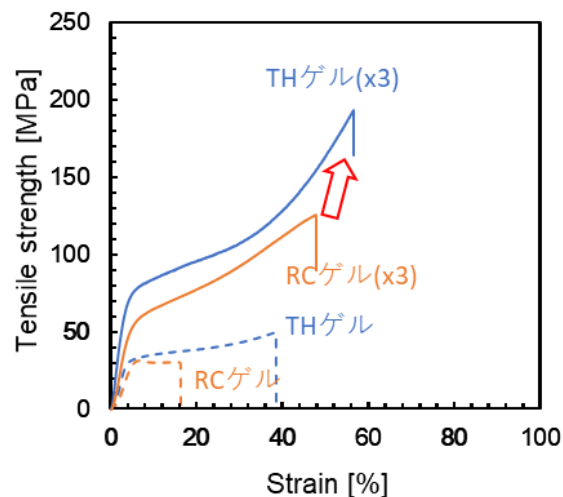


Fig. 6 RC 及び TH ゲルフィルムの引張試験

第5章 高透明性 α -1,3グルカンゲフィルムの作製と物性評価

α -1,3グルカンヒドロゲルにおいては、 β -1,3グルカンヒドロゲルのような高い伸張性を持たない一方で、ヒドロゲル内部で結晶を形成していることが広角X線測定によりわかった。この結晶を積層させたフィルムを作製するために、ホットプレス機を用いて上下から挟んで105℃で加熱することで、ゲルフィルムの作製を行った。すると、可視光透過率を80%示しつつも紫外線を透過しないゲルフィルムが得られた(Fig. 6)。このゲルフィルムは、厚さが

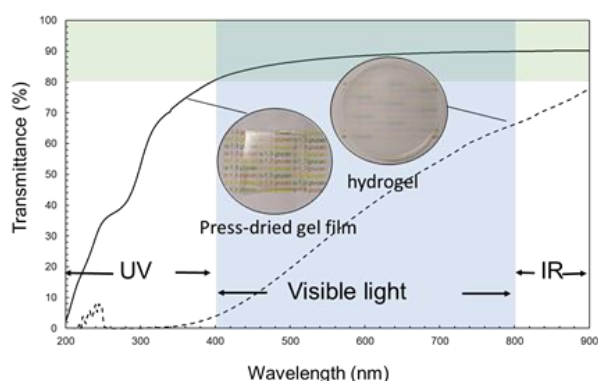


Fig. 6 α -1,3 グルカンゲルフィルムの光学特性

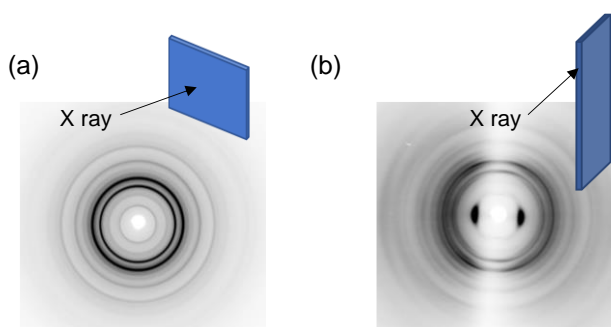


Fig. 7 α -1,3 グルカンゲルフィルムの広角X線測定

0.7 mm程度もありながら全光線透過率が89%と非常に高く、ガラスの90%に匹敵する透明性を有していることがわかった。また、広角X線測定を行ったところ、ゲルフィルム正面からの測定では等方的な回折パターンが、そしてエッジからの測定では高い配向性を持つ回折パターンが得られ、結晶が面配向した構造を有していることがわかった。これらの結果から、プレスドライにより結晶を密に積層させることにより、高い透明性を有するゲルフィルムの作製に成功した。

第6章 総括

本研究では、多糖を化学架橋することにより、ヒドロゲルの作製及びゲルフィルムの作製を試みた。第二章では、構造の異なる多糖を用いることで、 α -1,3グルカンからは高い弾性率を有する、そして β -1,3グルカンからは非常に柔らかいヒドロゲルの作製に成功した。第3章においては、優れた変形能を示したカードランヒドロゲルを用いることで、高強度ゲルフィルムの作製に成功した。さらに、第4章では、カードラン溶液の分子鎖構造を制御することにより、フィブリルを有するヒドロゲルを調製し、その配向を利用することで超高強度ゲルフィルムの作製に成功した。第5章では α -1,3グルカンヒドロゲルからは非常に高い透明性を示すゲルフィルムを作製することに成功した。以上より、多糖の化学架橋により、優れた変形能を有するヒドロゲルの創製に成功した。また、これらの多糖ヒドロゲルのネットワーク構造を利用することで、高い機械物性を有するフィルム材料の創製に成功した。