

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 松本 悠佑

近年、新たな高分子材料として様々な分野でヒドロゲルが注目を集めている。しかし、現在材料化が検討されているヒドロゲルの多くは原料を石油に依存し、生分解性を持たないことから環境への影響が懸念されており、バイオマス由来、あるいは生分解性を有する新たな高強度材料の開発が求められている。本研究では、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、生分解性を有する天然多糖類を原料とし、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て化学架橋による多糖ヒドロゲルの創製を試みた。さらに、多糖ヒドロゲルの構造を利用した、高強度乾燥材料の開発を行った。

第1章の緒言に引き続き第2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。圧縮試験を行ったところ、 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、 β -1,3 グルカンからは弾性率が10 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) からは低分子量の物よりも弾性率が4 KPaとより柔らかいヒドロゲルが得られた。これらのヒドロゲルは高い形状回復能を有し、特に高分子量の β -1,3 グルカン (分子量100万) において80%以上圧縮してもほぼ100%形状を回復するしなやかでタフなゲルが得られた。

第3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 (炭素数:C2、C4、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、より大変形下での物性評価が可能な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。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。延伸後乾燥させることによりカードランが配向結晶化 (配向度80%) し、延伸ゲルフィルムでは未延伸のゲルフィル

ムよりもはるかに高い引張特性 (破壊強度120~150 MPa、弾性率1.5~1.7 GPa) を示した。

第4章では、カードランがアルカリ溶液中で持つ2種類の分子鎖構造 (ランダムコイル状態 (RC) とトリプルヘリックス (TH) 構造) を利用して、高強度ゲルの開発を目的とした。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破壊強度を示した。小角X線測定により、THゲルにおいて分子鎖の会合が起こっていることがわかった。そこで、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既報のカードランのフィブリル径と一致していた。THゲルではフィブリル状の会合体が形成されており、延伸により会合体が配向していることが示唆された。会合体の配向を利用し、延伸下で乾燥させることにより配向ゲルフィルムの作製を試みたところ、配向度が88%、破壊強度が200 MPa、弾性率が2.0 GPaと延伸RCゲルフィルムよりも高い配向度と力学物性を示した。

第5章では、 α -1,3-グルカンゲルを用いて高い透明性を有するゲルフィルムの作製を行った。ホットプレス機を用いて上下から挟んで105 °Cで加熱することで、ゲルフィルムの作製を行ったところ、可視光を80%以上透過しつつも紫外線をあまり透過しないゲルフィルムが得られた。このゲルフィルムは、厚さが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%に匹敵する高い透明性を有していることがわかった。広角X線測定により、結晶が面配向した構造を有していることがわかり、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が作製できたことがわかった。

以上本研究では、グリコシド結合の様式が異なる2種類の多糖 (β -1,3-グルカンと α -1,3-グルカン) を化学架橋することにより、高い透明性を有するヒドロゲル及び高強度ゲルフィルムの作製に成功するとともに、それらの物性評価と高物性発現機構を大型放射光 (SPring-8) における小角X線散乱を用いて分子鎖構造の観点から明らかにした。

これらの研究成果は、学術分野への貢献だけでなく、実用上寄与するところが少なくない。よって、審査委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。