

氏名	Achife, Chukwura Emmanuel		
学位(専攻分野)	博 士(工 学)		
学位授与番号	博 甲 第 1023 号		
学位授与の日付	平成 4 年 3 月 28 日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文題目	Studies on Morphology and Properties of Oriented Metal Alginate Gels (アルギン酸金属錯体配向ゲルの構造化学的研究)		
論文審査委員	教授 山下 祐彦	教授 三浦 嘉也	教授 田里伊佐雄
	教授 森分 俊夫	教授 岩知道 正	

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

アルギン酸ソーダ水溶液を細管内を流動させ、Ca, Cu, ZnならびにPbの各金属塩の水溶液の中に押し出して、光学的に異方性を持つアルギン酸金属錯体配向ゲルを得た。この流動-ゲル化法において、流動溶液中での分子鎖の配向、ゲル中での配向、ゲル構造、形態を、偏向顕微鏡を中心にいろいろな手段で調べ、流動と錯体形成がゲルの配向構造発現にどのように関わっているかを明らかにした。

ゲル中の分子配向は細管内の流動とゲル化の影響を受ける。前者では、流動速度とともに分子配向は増すが、後者ではダイスウェルと長さ方向の収縮により配向乱れが増す。そのためゲルの異方性は比較的低速域で高い。また、これらの変形は金属イオンにも依存し、 $Zn > Ca > Cu = Pb$ の順番で低下する。ゲルの異方性はこの順番とは逆に、 $Pb > Cu > Ca > Zn$ を示した。これは鎖の延伸度あるいはその棒状的な剛直性の順番でもあり、金属-鎖間の結合性が大きく関わっている。ゲルの異方性は錯体形成により生じたこの剛直鎖の高い配向能によるところが大きい。この剛直鎖を基本構造としてゲルは全体的に円筒的なシート組織の積み重なりからなる。このシート面内で分子鎖はゲル化時の変形のため流動方向に対して垂直にわずかに傾く特異な配向を示す。アルギン鎖を構成するD-マンヌロン酸とL-グルロン酸の構成比の異なるゲルでの機械的性質の違いが両成分と金属イオン間での結合性の違いに帰せられるとともに分子配向とも関係づけられた。錯体形成による分子配向を“auto-orientation”の機構で考察した。これは鎖上電荷間の反発による鎖の伸長、dehydration、金属-鎖間結合などからなる。

論文審査の結果の要旨

ゲルは溶液紡糸などとの関連で工業的にも重要である。また、生体内で重要な役割を演じており、学術的にも興味深い対象である。最近、特に多糖ゲルは、その潜在的な応用への期待のため関心が高い。本研究で取り上げているアルギン酸ゲルもその一つである。しかし、ゲルの諸性質の理解には分子形態、分子間構造さらにより高次の構造の把握が不可欠となる。

本論文はアルギン酸ソーダ水溶液を管内で流動させ、Ca, Cu, Zn, Pbの2価金属イオン水溶液の中に押し出して得られる円柱状のアルギン酸金属錯体配向ゲルにおける分子配向ならびに分子形態が、流動ならびに錯体形成によるゲル化とどのように関わっているかについて、偏光顕微鏡、広角X線回折、走査電子顕微鏡、引っ張り試験などの手段で検討したものであり、次のような結論を得ている。

1) 流動下のアルギン酸ソーダは、流動速度とともにコイルから延伸鎖形態への移行を増すものの、一軸配向に至らず管壁に沿う配向の傾向が強い。2) ゲル化の際、流動速度とともにダイスウェルと縦方向の収縮は増し、ゲル中の分子配向は歪められ、分子鎖は平均的には流動方向に垂直に配向する。ゲル化時のこの変形は金属イオンに依存して、 $Zn > Ca > Cu = Pb$ の順に低下し、配向の歪の程度もこれに従う。3) 管内流動とゲル化での流動速度の相反する効果のため、ゲル中の分子配向は低速域で最も高い。4) ゲル化は分子鎖間での金属錯体形成によるが、その際、分子鎖は棒状形態に変わる。この棒状鎖の配向能がゲルの強い異方性に大きく関わっている。5) 形態観察より、どのゲルも円筒状シートの多層構造を持つことが示され、シート内での金属—鎖間の強い結合がゲル壁面に沿った複屈折値からも支持されている。ゲル化は全体的には段階的膜形成により進むと考えている。6) ゲルの異方性は、 $Zn < Ca < Cu < Pb$ の順に高い。これは、金属イオンの糖残基に対する結合性あるいは錯体形成に帰せられる。7) ゲルの力学的性質の評価からPb, Cuイオンはアルギン酸を構成するグルロン酸、マンヌロン酸両残基に対してほぼ同等の強い結合性を示し、一方、Ca, Znは後者に対する結合性の方が弱いとしている。8) 配向緩和は数秒以内でおさまるため、流動による分子配向効果は直接的にはゲル表面近くに限られる。ゲル内部での配向構造発現に対して、鎖の伸張、脱水和、金属—鎖間結合等からなる自動配向の機構を提案し考察している。

本研究は、以上のように流動から、ゲル化、ゲル組織形成機構までを包括しかつ系統的に追ったものであり、アルギン酸金属錯体ゲルについて一層の理解を深めている。ポリマーは程度の差こそあれゲル化能を持つことを考えると、流動—ゲル化に関する諸現象についての解析は重要である。本研究はその方向づけを行った点でも意義がある。これらの点から、本研究は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。