

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 藤 井 智 幸

本論文は、高分子系の状態転移のモデルとしてゾルーゲル転移現象をとりあげ、状態転移を解析する方法論を複雑系の手法を用いて確立し、食品および食品製造分野への応用を検討したもので、以下の7章から成る。

第1章では、状態転移を解析するスケーリング則とパーコレーション理論について概説するとともに、既往の研究をまとめている。

第2章では、高分子ゾルを対象に、分子間相互作用により不均一構造が形成されていく過程を解析している。転移点近傍では、様々な物理量が転移点からの隔たりに関して、スケーリング則が成立する。ポリアクリルアミドおよびアガロース溶液のクラスター半径を求めたところ、ポリアクリルアミド溶液では、重合が進むにつれてまず一次クラスターが、続いて二次クラスターが生成することが示唆され、二次クラスターの平均半径にスケーリング則が成立していることを明らかにした。アガロース溶液での平均クラスター半径は濃度についてスケーリング則が成立し、非共有結合によりゲル化するアガロースにおいても転移点近傍におけるクラスターの挙動がパーコレーション理論により良好に記述されることを示した。

第3章では、高分子ゲルを対象に平均網目サイズに相当する相関距離に着目し、解析を加えている。アガロースゲルの相関距離は、濃度が低くなるにつれて大きくなり発散していく傾向が認められ、相関距離と濃度との関係には、スケーリング則が成立することを明らかにした。

第4章では、ゲル化能を有する高分子溶液の状態転移に伴う粘性率変化を対象にパーコレーション理論を応用した。粘性率に関する拡張Einstein式中の有効体積分率をパーコレーション理論から推定するモデルを構築し、非共有結合でゲル化するアガロース溶液について本粘性理論を適用した結果、実験データを良好に記述できた。本粘性理論は、食品エマルションなど、分布が単一でない液状食品の粘性率の予測に広く応用できる可能性がある。

第5章では、高分子ゲルの内部構造と物性・機能との関係を対象にスケーリング則による解析を試みている。ゾルーゲル転移点近傍で、弾性率および相関距離にはスケーリング則が成立し、このとき弾性率の臨界指数は、相関距離の臨界指数、空間次元および弾性機構に依存し、対応したスケーリング則が導かれている。アガロースゲルの動的弾性率の温度依存性についても相関距離のそれについても、楕円率に関してスケーリング則が成立した。動的弾性率の臨界指数と相関距離の臨界指数との間にはスカラー弾性モデルの関係式が成立し、このことから、アガロースゲルでは高分子鎖が固く、たわみにくいことが示唆された。この弾性率のスケーリング理論は、食品ゲル中の高分子鎖の弾性機構の解析法に発展さ

せることが可能である。

次に、 λ -DNAの *Hind* III断片の電気泳動を行い、ゲル網目中の分子の移動過程を解析した。各DNA断片の電気泳動易動度を自由易動度で割ることにより得た規格化易動度と、DNA断片の直径を相関距離で割ることにより得た規格化直径の両対数プロットは、1本のマスターカーブで記述できた。このマスターカーブは、規格化直径の値が約1のところ遷移領域を持つことが示された。この結果から、高分子とゲル網目との大小関係に基づいた、ゲル中での移動挙動の定量的解析が可能となった。

第6章では、高分子系の状態制御とその応用について検討している。最初に、食品製造分野において耐熱性、耐薬品性の高さから注目されている無機膜を、ゾルーゲル法によって製膜する技術を取りあげ、ナノシリカ粒子を支持体上にコーティングして多孔性シリカ薄膜を作成した。この時細孔径分布を狭くするために、シリカ粒子濃度を不規則な凝集体を形成しない条件にすることにより、多孔性シリカ薄膜の細孔径は約3.3nmとなり、狭い細孔径分布を達成することができた。ここで開発された無機膜により、超臨界二酸化炭素中での食品成分の膜分離の可能性が初めて実証された。

次に、食品の保蔵技術として注目されているガラス転移における状態変化を解析した。ゼラチン溶液の状態図を作成し、47℃においては、ゼラチン濃度が85%程度以上でガラス状態となる一方、水分子の挙動に着目すると、ゼラチン濃度が40%以上で水クラスターが消失することを示した。水クラスターの消失とともに β -ガラクトシダーゼが安定化されるようになり、水分子の状態転移が酵素安定化に関与していることを示した。

第7章では、本研究の総括を行っている。

以上、本論文は複雑系的手法であるスケーリング則とパーコレーション理論を食品及び食品製造分野に対して適用することを試みたものであり、学術上、応用上貢献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。