

Title	多糖分散液における界面分割とpH応答性材料の作製
Author(s)	NGUYEN THI KIM LOC
Citation	
Issue Date	2025-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/20088
Rights	
Description	Supervisor: 桶葭 興資, 先端科学技術研究科, 博士



氏名	NGUYEN, Thi Kim Loc		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 615 号		
学位授与年月日	令和 7 年 9 月 24 日		
論文題目	Meniscus Splitting in Polysaccharide Dispersions and Preparation of pH-Responsive Materials		
論文審査委員	桶葭 興資	北陸先端科学技術大学院大学	准教授
	山口 政之	同	教授
	松村 和明	同	教授
	大島 義文	同	教授
	宮田 隆志	関西大学	教授

論文の内容の要旨

Biological materials are abundant in nature, forming the structural foundation of both plant and animal bodies. With the growing demand for sustainable alternatives to synthetic plastics, natural polymers have attracted increasing attention. Among these, chitosan, which is produced by the deacetylation of chitin, stands out for its excellent biocompatibility, biodegradability, and functional versatility. Although hierarchical structures such as nanofibers and twisted architectures have been extensively explored, achieving controlled anisotropic microstructures at the millimeter scale remains a significant challenge. Overcoming this limitation is essential for expanding the potential applications of chitosan in the development of sustainable materials.

In order to create a three-dimensionally organized microstructure, a chitosan network was recreated from an aqueous solution using the meniscus splitting approach. When deposited at the millimeter scale, the resultant chitosan membrane demonstrated practical anisotropic pH-responsive hydrogel characteristics. Capillary forces caused chitosan to undergo ordered deposition during the evaporation of the aqueous solution from a confined region, creating a membrane with directed microstructures and microlayers. This membrane formed between two air-liquid interfaces, as opposed to solid-liquid and air-liquid interfaces, where cast films form. Consequently, directed swelling in aqueous environments and reversible/irreversible swelling-deswelling transitions were seen in membranes with ordered microstructures, based on the pH range that is controlled. Furthermore, the evaporative interface created a non-equilibrium state for both dissolved molecules and geometrically asymmetric macrostructures, similar to crystal growth. While multiple-nuclei generation has been observed, the relative positioning of nuclei and dominant influencing factors remain unclear. This

study investigates meniscus splitting with multiple nucleation events, focusing on symmetry breaking and asynchronous nucleus formation.

Keywords: polysaccharides, pH-responsive, sysmmetry breaking, evaporation, synchronous/asynchronous nucleation

論文審査の結果の要旨

ポリマー水分散系の蒸発界面に着目した「界面分割現象」について、主に多糖キトサンを題材として、現象の理解、および材料設計への指針を探った。この分割現象は自然界にも通ずる物理現象で、ポリマー水溶液などの粘性流体を乾燥環境下におくと、一つの蒸発界面が複数の界面に分割される幾何学化プロセスが興味深い。しかし、非平衡で開放的な蒸発界面から引き起こされる実際の分割現象は、核形成位置の平均的情報は得られるものの、その不確定さのため複数の核形成メカニズムについては未解明な特徴が多かった。そこで、本論文では、以下のトピックに焦点をあてた。

第二章では、分割現象を起こす高分子水溶液の系において、水の蒸発に伴う界面位置の評価：実験データを基とした理論モデルを立て、その時間変化とともに顕著に変化するパラメータを導出した。特に、物理因子によって構成された時間発展の式において、高分子が析出する界面位置の特異的変化に寄与する因子を評価した。ここで、時間に伴って不均一化する高分子濃度が位置によって異なり、その濃淡箇所の圧力差が重要な因子であることが示唆された。

第三章では、分割現象における対称性の破れ：ポリマーフィルムの一つの蒸発界面が、二つ、もしくは三つに分割される空間条件に焦点をあて、その核形成位置を詳細に検討した。確率統計論を通した界面科学的な解析から、それぞれの分割数に対して、「対称性の破れ」と「非同期性」が現れ、相互に関係し合う特徴であることが分かった。核の位置については平均化による統計評価ではなく、結果に対する場合分けを通じ、特徴的な「ずれ」を評価した。すると、分割点の位置には偏りがあり、セル幅に対して均等に半分、もしくは均等に三分の一に分割するわけではない、という基本原理が明らかになった。この「対称性の破れ」と「非同期性」は、時間発展の現象理解に重要である。

第四章では、界面分割法によって3次元秩序を持つキトサンネットワークを再構築し、そのナノ・ミクロ構造を評価したところ、階層的に配向構造を有していることが明らかとなった。さらに、pH変化に応じて異方的な膨潤/収縮を示すキトサンハイドロゲルを設計した。

以上、本論文は、非平衡現象を活用した材料設計法の有用性を示したものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。