# 高橋正人・飯島美夏(長崎大学) 畠山立子(リグノセルリサーチ)・畠山兵衛(福井工業大学)

目的別テーマ:ハイパフォーマンス/ハイブリッド繊維の開発

# 研究テーマ

18-5-33:多糖水溶液の構造制御と溶液から得られたフィルムの物性制御

#### ABSTRACT

Polysaccharides are biocompatible polymers. They have various interactions, such as electrostatic interaction and hydrogen bonding. Because of these interactions, polysaccharide aqueous solutions have various structures depending on preparation method of them. By controlling structures of polysaccharide aqueous solutions, various physical properties of polysaccharide aqueous solutions and films which are obtained by removing solvent, i.e. water, can be controlled. The aim of this study is controlling structure of polysaccharide aqueous solutions and physical properties of films obtained from the aqueous solutions by removing water.

## 研究目的

生体高分子の一種である多糖類は、静電相互作用や水素結合など様々な相互作用を有し、このため、 多糖水溶液は様々な構造を有する。多糖水溶液の構造を制御することにより、溶液のゲル形成能や溶液粘弾性などの様々な物性を制御することが可能になるとともに、溶液から溶媒である水を除去して得られたフィルムの物性を制御することが可能になる。本研究では、多糖水溶液の構造を制御することにより、溶液から得られるフィルムの物性制御を行うことを目的とした。

## 5年間の研究内容と成果

### ● 研究目標

- ・ 異なる電荷を有する多糖ブレンド水溶液の構造制御を行う:異種電荷を有する多糖は互いの静電的相互作用により、溶液中で会合体を形成する。溶液の粘弾性的性質を調べることにより、溶液中での多糖分子鎖どうしの会合状態を明らかにすることを目的とする。
- ・ 水素結合により弱く会合した多糖ブレンドの熱的・機械的性質:主に食品の粘弾性を改善するために用いられるザンタン、グルコマンナンなど、水素結合によって会合することが知られている多糖ブレンドの熱分析を行い、ブレンドの水との親和性を調べた。さらにブレンド水溶液の粘弾性的性質を調べ、これらの物性と構造との関係について研究することを目的とする。
- 水不溶性を有するフィルムの調整を行うことを目的として、静電相互作用により架橋した多糖ブレンドフィルムを調整する:多糖は一般的に電解質であり、水によく溶ける。多糖間の静電的な相互作用を利用して架橋することにより多糖ブレンドフィルムに水不溶性を付与する。得られたフィルムの粘弾性、熱分析測定を行うことによりフィルムの力学的強度と構造の関係および、フィルムの親水性を調べることを目的とする。
- ・ 水不溶性を有するフィルムの調整を行うことを目的として、多糖ブレンドフィルムを化学架橋することにより水不溶性を付与する:上で掲げた目標と同様に、化学架橋を利用して、多糖ブレンドフィルムの架橋を行い水不溶性を実現する。
- ・ ヒドロゲルの架橋点密度測定方法の確立:ゲルの架橋点密度の直接測定を行うことは困難である。 ここでは、新しい架橋点密度測定法の開発を目的として、熱機械分析 (TMA) による応力一ひずみの 関係を測定することにより、架橋点密度を測定する方法を開発することを目標とする。

## ● 研究内容及び研究範囲

#### 1. 多糖水溶液の構造制御

・異なる電荷を有する多糖ブレンドの均一な水溶液を調整し、物性と溶液構造の関係を調べた。得られた結果から、溶液の粘弾性はブレンドした2種類の成分多糖のある組成比において極大値を与えることがわかった。このことは、成分多糖間に静電的な相互作用に基づく架橋結合が形成されており、この結合が有効に形成されるためには、どちらかの多糖が多くても少なくても架橋形

成が有効に行われないことを示している。

- 2. 水素結合を形成する多糖ブレンドの熱的・機械的性質
  - ・溶液の粘弾性はブレンドした2種類の成分多糖のある組成比において極大値を与えることがわかった。このことは、成分多糖間に水素結合が形成されており、この結合が有効に形成されるためには、どちらかの多糖が多くても少なくても架橋形成が有効に行われないことを示している。ブレンドの熱分析では、水との親和性を調べた。その結果、水素結合が形成されると、系中に含まれる不凍水の量が少なくなることがわかった。このことは、多糖分子鎖同士の水素結合が、多糖分子鎖と水との水素結合形成を妨げ、このため多糖分子鎖に結合して凍ることのない不凍水が減少したことを示している。
- 3. 静電相互作用を利用した水不溶性フィルムの調整
  - ・1. で調整した均一溶液より、多糖間の静電相互作用により架橋して水不溶性を有するフィルムを調整した。得られたフィルムの熱分析を行うことにより、水との親和性を調べた。その結果、架橋結合が形成されると、系中に含まれる不凍水の量が少なくなることがわかった。このことは、架橋結合が、疎水的な場を形成し、このために、多糖分子鎖に強く結合して凍ることのない不凍水が減少したことを示している。詳細な物性のさらなる検討はこれから引き続き行う予定である。
- 4. 多糖ブレンドフィルムの化学架橋による水不溶性フィルムの調整
  - ・多糖ブレンドフィルムに含まれる2種の多糖を互いに化学架橋する事により水不溶性フィルムを調整した。得られたフィルムの粘弾性は、ブレンドした2種類の成分多糖のある組成比において極大値を与えることがわかった。このことは、成分多糖間に架橋結合が形成されており、この結合が有効に形成されるためには、どちらかの多糖が多くても少なくても架橋形成が有効に行われないことを示している。また、得られたフィルムの熱分析を行うことにより、水との親和性を調べた。その結果、架橋結合が形成されると、系中に含まれる不凍水の量が少なくなることがわかった。このことは、架橋結合が、疎水的な場を形成し、このために、多糖分子鎖に強く結合して凍ることのない不凍水が減少したことを示している。2.3.4.で得られた結果より、系内に架橋結合が形成されると、水と多糖分子鎖の間の水素結合形成を阻害することがわかった。
- 5. ヒドロゲルの架橋点密度測定方法の確立
  - ・熱分析の進歩により、TMAにより、ゲルのようなソフトマテリアルの応力-ひずみ特性が正確に 測定できるようになった。本研究では、PVAや多糖などのヒドロゲルの架橋点密度を評価する方 法を確立することに成功した。

#### ● 研究成果

多糖は生分解性、生体吸収性を有する生体高分子であり、食品、化粧品、医薬品などの分野で応用が期待されている。本研究より、水素結合、静電的相互作用など多糖間の相互作用を制御して会合状態を制御することで、食品の粘弾性を制御することが可能になり、食品分野での用途が広がると考えられる。また、本研究で得られたフィルムは水不溶性を有し、創傷被覆剤や癒着防止膜などへの応用が期待される。