



天然高分子積層フィルム内の微結晶成長の把握

岩本悟志

国立大学法人東海国立大学機構岐阜大学

キーワード：天然高分子、積層フィルム、微結晶、ゼラチン、アルギン酸

1. 概要

ゼラチンフィルムは食品をはじめとする多様な分野で利用されているが、保存時にその分子鎖が微結晶を生成し、性能が低下する問題があった。一方、近年では天然高分子において、数種類のフィルムを積層することで物性改善を行う報告もある。ただ、ゼラチンには等イオン点の異なるものが多く存在するため、フィルム内の荷電状態の違いが積層に及ぼす影響を把握する必要がある。本研究では分子量がほぼ同程度かつ等イオン点の異なる2種類のゼラチンにより安定性の高いフィルムを作製し、それらを積層した試料について小角エックス線散乱測定を試みた。今回は、積層の対象とできるアルギン酸フィルムの測定も行った。

2. 背景と研究目的

近年、環境問題に関心が集まるようになったことで合成高分子の利用が見直されている。2020年7月に義務化されたレジ袋の有料化は、その代表的な例と言えよう。合成高分子の特徴の一つに非常に高い安定性がある。この性質は経年劣化や耐久性において優れているが、環境汚染を引き起こす第一の要因となってしまう。

天然高分子はその多くが生分解性や生体適合性を持ち合わせており、中にはフィルム作製能力を持つものも存在する。ゼラチンは熱可逆的ゲルの一種でフィルム形成も可能だが、包装や容器の用途で用いるには難点がある。この問題を解決するため、複数のフィルムを重ねて1枚のフィルムとする積層により、機能性に富んだ多様な積層ゼラチンフィルムを作製することが本研究の目的である。天然高分子アルギン酸から作製されるフィルムには、物性改善のため様々な機能性物質が添加されるが、アルギン酸溶液を滑らかな平面に流延し乾燥させるキャスト法では乾燥中に機能性物質の凝集などがおこり、物質の空間分布に偏りが生じる。そこで、これらを解消するためにアルギン酸で作製した微細なビーズに機能性物質をまず内包し、物質の空間分布の偏りを低減させた上で、ビーズを滑らかな平面に配列させてから繋ぎ合わせフィルムの作製する方法を考えた。これまでの研究でフィルム作製方法の確立、熱物性の測定、添加物の分布について解析方法の確立に成功している。本研究では他の物性測定や表面荷電の異なる物質を内包したフィルムにおける添加物の分布について解析を行うことでこのフィルムの活用法の探索を目指す。また、SAXSを用いてフィルム内微結晶やCa架橋構造の構造解析を行い、熱物性との関連性を明らかにする。

3. 実験内容

製造工程で異なる処理を受けた2種類のゼラチン（Type-A:AP-200 豚皮由来,200 Bloom; Type-B:MJ 牛骨由来, 230 Bloom; 新田ゼラチンより供与）を使用した。ゼラチン粉末に蒸留水を加え、室温で30分膨潤させた。その後60℃の恒温槽に移し、1時間かけて溶融させた。ゼラチン溶液をステンレスシャーレに分注し、37℃のインキュベーター内で1晩乾燥させた。得られたType-AおよびType-Bをともにフィルムを作製し、それぞれの積層の順番や種類をかえた組み合わせでフィルムを重ねてプレス機にかけることで積層フィルムを得た。アルギン酸フィルム作製については1.5%アルギン酸ナトリウム溶液をシリンジに充填し、2.5ml/minで0.3%塩化カルシウム溶液に滴下させてアルギン酸ビーズを作製

した。これをシャーレに敷き詰め、ビーズ間の繋ぎとして 1.0%アルギン酸ナトリウム溶液を加え 37°C で 19 時間乾燥させることでフィルムを作製した。

試料をあいちシンクロトン光センターの【BL8S3】小角散乱において、以下の条件で測定を行った。
波長： 1.5Å、カメラ長： 6m、検出器：PILATUS、試料チェンジャー：多連

4. 結果および考察

Fig.1 にビーズを用いて作製したアルギン酸フィルム（図中赤線）と従来のキャスト法で作製したフィルム（図中青線）の2種類のフィルムの **Kratky プロット**の結果を示す。ビーズを用いて作製したアルギン酸フィルム試料のプロットは、ビーズの存在を示す曲線を描きプロットの結果からフィッティングを行い微小な構造の確認ができた。一方、ゼラチンの積層フィルムについては、プロットは良好に行えたが、得られた微結晶の成長過程を追うことに問題が残った。

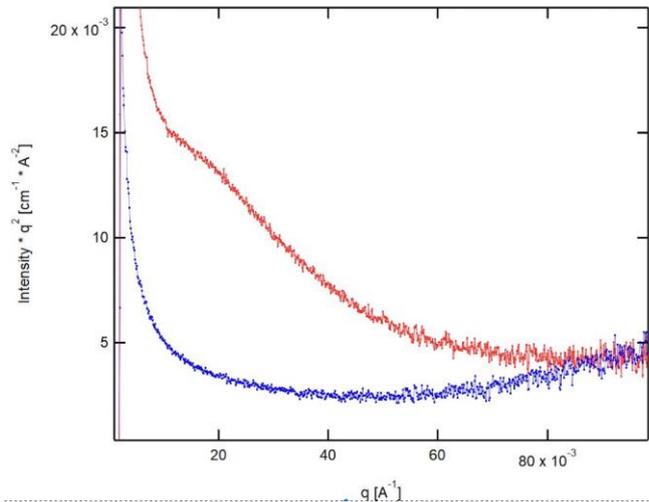


Fig.1 Kratky Plot of beads films (Ca²⁺ 0.3%) and cast films stored at RH0%.

5. 今後の課題

各種積層フィルムの微結晶のサイズの比較と物理エイジングによる変化を追跡する必要がある。また、カメラ長の適切な選定は 6m が妥当であると考えられた。小角エックス線散乱を用いたマスフラクタルの解析や表面フラクタルの解析が重要になる。フィッティング関数の妥当性についても引き続き検証が必要と思われる。

参考文献

1. 橋本 竹治 「X線・光・中性子散乱の原理と応用」講談社 (2017)