



複数の天然高分子からなる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 4 層以上の多重積層について検討した。

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。具体的には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。実際、当研究室でゼラチンの積層フィルムの電気物性を測定したところ、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る。積層の違いによりフィルム内に生じた微結晶のサイズを把握することで、フィルムの劣化についての知見を売ることも本研究の目的である。

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°C の恒温槽に移し、1 時間かけて溶解させた。ゼラチン溶液をステンレスシャーレに分注し、37°C のインキュベーター内で 1 晩乾燥させた。この状態ではフィルム表面の凹凸や気泡の混入があるため、ステンレスシャーレから回収したフィルムをプレス機 (IMO-180C 型、株式会社井元製作所製) にかけて。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多重積層フィルムを得た。えられた試料をあいちシンクロトロン光センターの【BL8S3】小角散乱において、以下の条件で測定を行った。

波長：1.5 Å、カメラ長：6.4m、検出器：PILATUS、試料チェンジャー：多連

4. 結果および考察

Table.1 に R_g 及び P の値をまとめた。 R_g は保存期間の経過とともに不規則に変化し、30 日保存時において極端に小さくなった。5 層フィルムでは 50 日で再び値が増加した。4 層フィルムにおいては 20 日保存以降、常に小さい値を示した。一方、 P は 1.5 から 2.5 の範囲で推移した。

Table.1 ゼラチン多重積層フィルム（4 層及び 5 層）の R_g 及び P の値

	4L		5L-A		5L-B	
time(day)	R_g (nm)	P (-)	R_g (nm)	P (-)	R_g (nm)	P (-)
1	94.0	2.149	77.9	2.241	95.9	2.277
2	76.3	1.901	82.3	2.408	93.9	2.198
10	92.2	2.089	77.9	2.392	81.6	1.965
20	42.6	1.708	76.0	2.311	72.6	1.806
30	46.0	1.651	57.4	1.685	40.6	1.977
50	27.1	1.754	72.0	2.158	69.1	1.879

保存期間に伴う粒子サイズの変化について、いずれの保存条件においても時間の経過に伴い R_g の値が減少し、粒子サイズが縮小する傾向が観察された。特に保存 20 日および 30 日では R_g の値が顕著に減少しており、これはこの期間において微結晶形成が進行したと推測される。微結晶はヘリックス構造をとるため、微結晶形成が進行するにつれて観測される分子鎖長が短くなると考えられた。さらに、5 層フィルムにおいては、保存 50 日目に R_g の値が再び増加する現象が確認された。このことから、形成された微結晶が成長し、粒子の大きさが再び増大したことが示唆されます。粒子形状に関して、 P が約 2 付近の値を示したことから、粒子が広い円盤状であることが示唆された。この結果は、熱プレスによって圧縮されたランダルコイル状のゼラチン構造を反映していると推察される。さらに詳細な検討を行うためには、ゼラチン分子の運動モードを追跡し、その構造変化を解析することが必要と考えられる。

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、積層によりフィルムに予期せぬ模様やクラックが生じる現象が確認されているため、これらの試料についても小角エックス線散乱を用いた微結晶のサイズ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検証が必要と思われる。

6. 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)