

機関番号 : 17301

研究種目 : 若手研究 (B)

研究期間 : 2009~2010

課題番号 : 21700732

研究課題名 (和文) 多糖類の相乗効果を利用した吸水ゲルの保水性向上に関する研究

研究課題名 (英文) Synergistic effect of polysaccharide hydrogels on water retention

研究代表者

飯島 美夏 (IIJIMA MIKA)

長崎大学・教育学部・准教授

研究者番号 : 40367876

研究成果の概要 (和文) :

マメ科植物の種子から抽出される多糖であるガラクトマンナンは、安価で、高粘度であることから、工業的に生産されている。ガラクトマンナン多糖には側鎖の頻度の異なるグアーガム、タラガム、ローカストビーンガムなどがあり、これらはゲル化、液晶化などの高次構造変化がみられる。本研究では、側鎖頻度の異なるガラクトマンナン多糖に植物由来の各種多糖を混合して、相乗効果によるヒドロゲルを調製した。示差走査熱量分析(DSC)を用いてゲルの高次構造を明らかにし、保水性向上を検討した。

研究成果の概要 (英文) :

Galactomannan polysaccharides are existed from bean plant seeds. Galactomannans are made for industrial, because they are low costs and high viscosity. Galactomannan polysaccharides is consists of a mannose backbone and galactose side chains. Guar gum, tara gum and locust bean gum are categorized as galactomannan polysaccharides. A difference between the three gums is the galactose/mannose ratio. Guar gum forms liquid crystalline structure. Locust bean gum forms hydrogels by freezing and thawing. In this study, galactomannan having various side chains are mixed with other polysaccharides from various plants and hydrogelation by synergistic effect. Higher order structure of hydrogels is measured by differential scanning calorimetry (DSC) and water retention is investigated.

交付決定額

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野 : 被服材料学

科研費の分科・細目 : 生活科学・生活科学一般

キーワード : 多糖類、ヒドロゲル、熱的性質

1. 研究開始当初の背景

ガラクトマンナンは従来から単独ではゲル化せず、他の多糖類、 κ -カラギーナンやザンタンガムと混合すると相乗効果によりゲル化すると報告されている。しかし、ゲル化に及ぼすガラクトマンナンの種類の影響に関しては明らかでない。本研究においては、フェヌグreekガム、グアーガム、タラガム、ローカストビーンガム、カシアガムなど側鎖の頻度の異なるガラクトマンナンのうち、ローカストビーンガムは凍結解凍法によりゲルを形成し、側鎖の頻度がゲル形成に寄与していること、さらに、このローカストビーンガムヒドロゲルは熱安定性を有することなど、すでに行ってきた研究成果を踏まえて、他の植物由来の多糖と混合して特色のあるヒドロゲルを調製し、熱的に特徴を有する新しいゲル特性の発現について系統的な研究を進めるとともに、ガラクトマンナンの側鎖の頻度がゲル化に及ぼす影響を検討し、ガラクトマンナン混合ヒドロゲルの高吸水性材料の用途についても研究を行なった。

2. 研究の目的

マメ科植物の種子から抽出される多糖であるガラクトマンナンは、安価で、高粘度であることから、工業的に生産されている。ガラクトマンナン多糖には側鎖の頻度の異なるグアーガム、タラガム、ローカストビーンガムなどがあり、これらはゲル化、液晶化などの高次構造変化がみられる。本研究では、側鎖の頻度の異なるガラクトマンナン多糖に植物由来の各種多糖を添加して、相乗効果によるヒドロゲルを調製する。示差走査熱量分析を用いて相転移温度の測定および不凍水量を求め、ゲルの高次構造を明らかにし、エネルギー的にも最小限の方法で、保水性向上を検討することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) ガラクトマンナン-水系の熱的性質

①マンノース/ガラクトース比(側鎖頻度)の異なるガラクトマンナン-水系の熱的性質を本研究費申請の熱分析用温度制御装置を装着した示差走査熱量分析装置(DSC)を用いて-150°Cの低温から測定した。転移温度、束縛水量から架橋構造を検討した。

(2) ガラクトマンナン多糖を用いた熱可逆性混合ゲルの調製と物性

①ガラクトマンナンに κ -カラギーナンを混合して冷却し、混合比の異なる混合ヒドロゲルを調製した。

②マンノース/ガラクトース比によりゲル形成能の違いを検討した。

③ゲル-ゾル転移をDSCおよび落球法で測定

した。

④得られた各種物性データからガラクトマンナン混合ヒドロゲルの保水性向上や応用分野を検討した。

(3) ガラクトマンナン多糖を用いた熱不可逆性混合ゲルの調製と物性

①ガラクトマンナンにタマリンドシードガム、サイリウムシードガム、ガムアラビックのような各種植物由来多糖を混合して、混合比の異なる凍結-解凍ゲルを調製した。

②マンノース/ガラクトース比によりゲル形成能の違いを検討した。

③ガラクトマンナンヒドロゲルの熱的性質をDSCを用いて検討した。

④ガラクトマンナン凍結-解凍ヒドロゲルの膨潤挙動を水中での熱機械分析(TMA)で検討した。

⑤得られた各種物性データからガラクトマンナン混合ヒドロゲルの保水性向上や応用分野を検討した。

4. 研究成果

(1) ガラクトマンナン-水系の熱的性質

マンノース/ガラクトース比の異なるガラクトマンナン、即ちフェヌグreekガム、グアーガム、タラガム、ローカストビーンガム、カシアガム-水系の相転移挙動を示差走査熱量分析(DSC)で、-150~80°Cの温度範囲で測定すると、DSC昇温カーブにはガラス転移に基づくベースラインの移動、低温結晶化による発熱ピーク、吸着水の融解による吸熱ピークが観測され、さらにフェヌグreekガムおよびグアーガムには液晶転移による吸熱ピークも観測された。ガラス転移温度および低温結晶化ピーク温度は、水分率の増加とともに変化し、水分率が高くなると、消失した。全てのガラクトマンナン-水系には1次の相転移を示さない不凍水が存在した。吸着水の融解エンタルピーから不凍水量を求めると、不凍水量は0.47~0.59g g⁻¹となり、マンノース/ガラクトース比の増加とともに増加した。不凍水量をモル換算すると、不凍水量は親水基の数よりも多くなり、水分子はガラクトマンナンの親水基に束縛されるだけでなく、ガラクトマンナン分子鎖間にも束縛されていることを示唆した。さらに、マンノース/ガラクトース比の増加とともに分子鎖間に束縛される水分子の数が増加することが明らかとなり、マンノース/ガラクトース比の増加とともに複雑な高次構造を形成していることを示唆する結果が得られた。

(2) ガラクトマンナン多糖を用いた熱可逆性混合ゲルの調製と物性

ガラクトマンナン水溶液は冷却してもゲ

ルを形成しない。しかし、ガラクトマンナンに κ -カラギーナンを混合し、冷却すると、マンノース/ガラクトース比や混合比によりゲル形成能は異なるが、ヒドロゲルを形成した。図1にマンノース/ガラクトース比の異なるガラクトマンナンに κ -カラギーナンを混合した際のゲル形成能を示す。いずれのガラクトマンナンを混合しても κ -カラギーナン単独の時よりも高いゲル形成能となった。フェヌグreekガムのようにマンノース/ガラクトース比の低い方がゲル形成能は低く、カシアガムのようにマンノース/ガラクトース比の高いものの方がゲル形成能は高くなった。特に、タラガム、ローカストビーンガム、カシアガムに κ -カラギーナンを混合した時に、高いゲル形成能が得られる結果となった。これらのヒドロゲルは、いずれも熱可逆性であった。

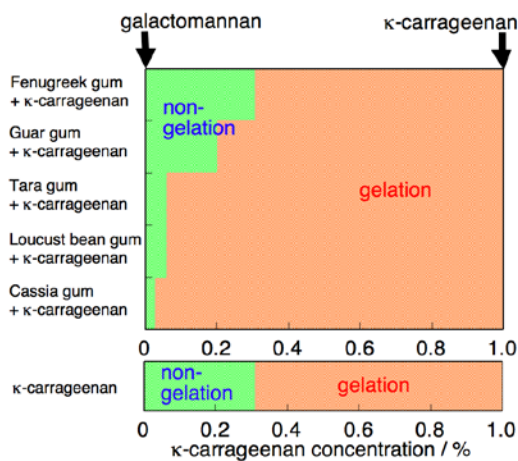


図1 マンノース/ガラクトース比の異なるガラクトマンナンに κ -カラギーナンを混合した際のゲル形成能

落球法で混合ゲルのゲル-ゾル転移温度を測定すると、ゲル-ゾル転移温度は κ -カラギーナン含有量の増加とともに高温側へ移動する傾向が認められた。マンノース/ガラクトース比の低いフェヌグreekガムおよびグアーガムは κ -カラギーナン含有量の増加とともに直線的に高温側へ移動したが、マンノース/ガラクトース比の高いタラガム、ローカストビーンガムおよびカシアガムはピーク値を示し、 κ -カラギーナン単独の場合よりもゲル-ゾル転移温度が高温になる混合比が認められた。タラガム、ローカストビーンガムおよびカシアガムがピークを示す混合比は、マンノース/ガラクトース比とともに変化が認められた。図2に落球法で測定した κ -カラギーナン:ガラクトマンナン混合比が9:1の時の混合ゲルのゲル-ゾル転移温度とマンノース/ガラクトース比の関係を示す。ゲル-ゾル転移温度はマンノース/ガラクトース比の増

加とともに高温側へ移動した。特に、マンノース/ガラクトース比が2~4の時に顕著な変化が認められた。ガラクトマンナンに κ -カラギーナンを混合したヒドロゲルは、フェヌグreekガムやグアーガムを混合した時はあまり大きな相乗効果が認められなかったが、タラガム、ローカストビーンガム、カシアガムを混合した時は大きな相乗効果が認められることが明らかとなった。

落球法によるゲル-ゾル転移温度測定ではガラクトマンナンの種類や混合比の影響が明瞭に認められたが、DSCによるゲル-ゾル転移測定ではその違いを測定することは困難であった。これはガラクトマンナンと κ -カラギーナンの混合ゲルで形成されるジャンクションゾーンの熱量的変化が小さいことを示唆している。

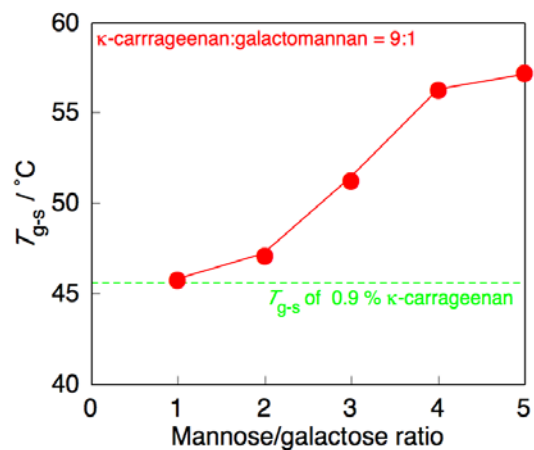


図2 落球法で測定した κ -カラギーナン:ガラクトマンナン混合比が9:1の時の混合ゲルのゲル-ゾル転移温度とマンノース/ガラクトース比の関係

(3) ガラクトマンナン多糖を用いた熱不可逆性混合ゲルの調製と物性

ガラクトマンナン水溶液を凍結-解凍すると、ローカストビーンガムおよびカシアガムはゲルが形成されたが、フェヌグreekガム、グアーガムおよびタラガムはゲルは得られなかった。ローカストビーンガムおよびカシアガム凍結-解凍ゲルは凍結解凍サイクル数(n)の増加とともに小さく、かたいゲルになった。この結果は n の増加とともにシネリシスが生じていることを示唆している。これらのゲルは熱不可逆性ゲルであった。水中での熱機械分析(TMA)でローカストビーンガム凍結-解凍ゲルの弾性率を測定すると、弾性率(E')は図3に示すように $8.2 \times 10^3 \sim 1.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ と n の増加とともに増加し、 $\tan \delta$ は低下した。

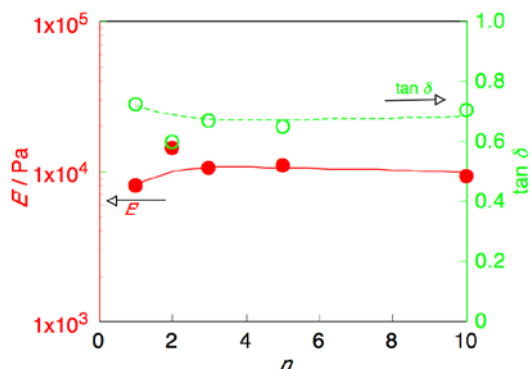
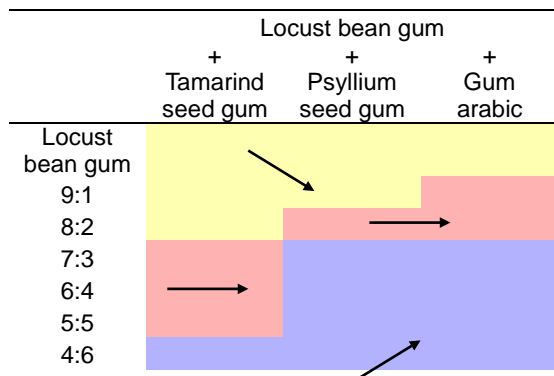


図3 水中でのTMAで測定したローカストビーンガム凍結-解凍ゲルの弾性率(E')および $\tan \delta$ と凍結解凍サイクル数(n)の関係

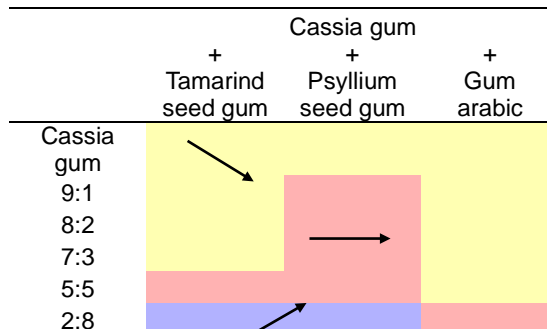
ローカストビーンガムまたはカシアガムに、タマリンドシードガム、サイリウムシードガムまたはガムアラビックを混合して凍結-解凍ゲルを調製すると、ローカストビーンガム、カシアガムともに類似の挙動を示したが、混合する多糖の種類により相互作用が異なった。表1にローカストビーンガムにタマリンドシードガム、サイリウムシードガムまたはガムアラビックを混合して得られた凍結-解凍ヒドロゲルのゲル化率の n に対する傾向を示す。ローカストビーンガム比率高い時は、ローカストビーンガムに近い挙動を示したが、ローカストビーンガム比率的低下とともにゲル形成能は低下した。表2にカシアガムにタマリンドシードガム、サイリウムシードガムまたはガムアラビックを混合して得られた凍結-解凍ヒドロゲルのゲル化率の n に対する傾向を示す。ローカストビーンガムと多少傾向は異なるが、似たような傾向が認められた。以上の結果から、混合する多糖の種類が、ガラクトマンナン凍結-解凍ゲルのゲル形成能に影響を及ぼすことが明らかとなった。

表1 ローカストビーンガムにタマリンドシードガム、サイリウムシードガムまたはガムアラビックを混合して得られた凍結-解凍ヒドロゲルのゲル化率の凍結-解凍サイクル数(n)に対する傾向



3:7
2:8
1:9

表2 カシアガムにタマリンドシードガム、サイリウムシードガムまたはガムアラビックを混合して得られた凍結-解凍ヒドロゲルのゲル化率の凍結-解凍サイクル数(n)に対する傾向



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- (1) Mika Iijima, Tatsuko Hatakeyama and Hyoe Hatakeyama, "DSC and TMA studies on freezing and thawing gelation of galactomannan polysaccharide", *Thermochimica Acta*, 査読有り, 2011, in press
- (2) 飯島美夏, 「多糖物理ヒドロゲルの熱的性質」, 熱測定, 査読有り, 36, 2009, 149-156

[学会発表] (計10件)

- (1) Mika Iijima, "Hydrogelation of methylcellulose mixed with nano-scale cellulosic fibers", *Pachifichem2010*, 2010.12.16, Honolulu, USA
- (2) 飯島美夏, 栗戸万里, 畠山立子, 畠山兵衛, 「側鎖頻度の異なるガラクトマンナン多糖-水系の相図」, 第46回熱測定討論会, 2010.9.27, 津
- (3) Mika Iijima, Tatsuko Hatakeyama and Hyoe Hatakeyama, "DSC and TMA studies on freezing and thawing gelation of galactomannan polysaccharide", 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT-2010, 2010.8.5, Tsukuba, Japan
- (4) Mika Iijima, "Thermal analysis of hydrophilic polymers", 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT-2010, 2010.8.3, Tsukuba, Japan
- (5) 飯島美夏, 新見紫茉, 畠山立子, 畠山兵衛, 「凍結-解凍法によるローカストビーンガム混合ヒドロゲルの調製と熱機械的性質」, 2010年繊維学会年次大会, 2010.6.18, 東京

- (6) 飯島美夏, 畠山立子, 畠山兵衛, 「フェヌグリークガム/水系の相転移」, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010.5. 27, 横浜
- (7) 飯島美夏, 「多糖ヒドロゲル形成に及ぼす熱履歴の影響」, 材料レオロジー研究会第 23 回セミナー, 2010.3.5, 福岡
- (8) 飯島美夏, 畠山立子, 畠山兵衛, 「メチルセルロースのゲル化メカニズムの熱的検討」, 第 45 回熱測定討論会, 2009.9.28, 八王子
- (9) 飯島美夏, 橋口菜美, 畠山立子, 畠山兵衛, 「多糖の混合によるカシアガムのゲル化」, 2009 年繊維学会年次大会, 2009.6.10, 東京
- (10) 飯島美夏, 橋口菜美, 畠山立子, 畠山兵衛, 「凍結-解凍によるカシアガムのゲル化」, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009.5. 25, 神戸

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 飯島美夏(日本熱測定学会編)、丸善株式会社、熱量測定・熱分析ハンドブック<第 2 版>(「多糖ヒドロゲルの熱分析」)、2010、p.324

6. 研究組織

(1)研究代表者

飯島 美夏 (IIJIMA MIKA)

長崎大学・教育学部・准教授

研究者番号：40367876

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：