

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620139

研究課題名(和文) 液晶性多糖を用いた力学刺激によるイオン吸脱着システムの創製

研究課題名(英文) Ion Adsorption-Desorption System Using Liquid Crystalline Polysaccharides by Mechanical Stimulus

研究代表者

三俣 哲 (MITSUMATA, Tetsu)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：80322006

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：サクランは光合成微生物藍藻から抽出される天然高分子である。ここではサクランの液晶のポリドメインの有無による粘度変化を調査した。サクラン1wt%水溶液は弱いゲル状で、室温、流動が無い状態では液晶のポリドメインを形成する。せん断速度 $1\text{s}^{-1}$ 以上では、定常流粘度が急激に低下するチキソトロピー挙動を示す。また、高速流動下ではポリドメインが崩壊しモノドメイン化する。反対に、せん断速度を遅くすると粘度が時々刻々と増加する負のチキソトロピー性を示すが、低速流動下でもポリドメインが崩壊しモノドメイン化する。動的粘弾性測定結果から、イオン吸着は鎖間架橋など、ミクロスケールで生じていると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Cyanobacterial megamolecules, sacrans are polysaccharides derived from the extracellular matrix of Aphanotece. We have investigated the effect of liquid crystal (LC) domains on the viscoelastic properties of sacran aqueous solutions. An aqueous solution of 1 wt% sacran is a weak gel which consists of polydomains of liquid crystals under without shear flow. The sacran solution demonstrated thixotropic behavior under high shear rates at approximately  $>1\text{ s}^{-1}$ . Under high shear rates, it was revealed that the LC polydomains were destructed by the shear and changed to a structure of monodomain. Oppositely, at low shear rates, the LC polydomains were also destructed, however, the viscosity dramatically increased with an elapse of time which is called negative thixotropy. The storage modulus for sacran solutions increased just after applying the shear. It can be considered by the dynamic viscoelastic measurement that the ion adsorption occurs by the crosslinking between sacran chains.

研究分野：高分子材料の新規合成、物性

キーワード：多糖 粘弾性 液晶 逆チキソトロピー ゲル化

### 1. 研究開始当初の背景

近年、藍藻から抽出される多糖類がさまざまな機能性を示すことが明らかになり、新しい機能を有する多糖の探索がさかんに行われている。本研究で取り扱うサクラン (*sacran*) は日本固有種の高分子量多糖類であり、福岡県の黄金川に自生する光合成微生物藍藻 *Aphanothece sacrum* から抽出される。天然多糖では史上最大の高分子量体であり、高濃度で液晶性を示すことなどがわかっている。サクランはアルギン酸ナトリウムなどと同様に、分子内にカルボキシル基を持つ。このため、カルシウムなどの多価イオンをはじめ、ネオジムなどの希土類金属イオンを吸着することができる。一方、申請者は1価塩も吸着することを電気伝導度測定や ICP 発光分光分析により、ごく最近明らかにした。1価塩を吸着することはサクラン特有の現象であり、アルギン酸やジェランなどの多糖では吸着しない。吸着はサクラン濃度1%以上でのみ起こる。サクラン鎖は、この濃度でヘリックスや液晶ドメインを形成していることから、これらが1価塩の吸着部位であると考えられる。液晶ドメインの形成・崩壊をひずみで可変できるため、1価塩の吸着・脱着を可変できると考えた。

### 2. 研究の目的

液体中に含まれるアルカリ金属イオンなどの1価塩を高効率に吸着・回収できるシステムを、藻類から抽出される長鎖多糖の吸着特性を利用して構築する。当該研究で用いられる多糖は、スイゼンジノリから抽出されたサクランと呼ばれるもので、分子量1600万を超える高分子量体である。力学的なひずみをかけるだけで1価塩を可逆的に吸着・脱着できると期待される。以下の点について科学的に明らかにし、サクラン再生システムの試作品を完成させる。

- (1)サクラン鎖のコンフォメーション、液晶ドメインを形成する濃度領域を明らかにする。
- (2)定常流による液晶ドメインの性状変化を明らかにし、液晶ドメインの形成・崩壊の時定数を明らかにする。
- (3)液晶ドメインと一価塩吸着の相関を明らかにし、流動による一価塩吸脱着挙動を検討する。

### 3. 研究の方法

サクランの抽出には NaOH 水溶液による酸性多糖類抽出法を用いた。サクランを純水に溶かし、サクラン水溶液を得た。濃度は 0.01~1.0wt% である。定常流粘度測定により、サクラン水溶液の定常流粘度の時間依存性を流動速度、サクラン濃度を変えて測定した。

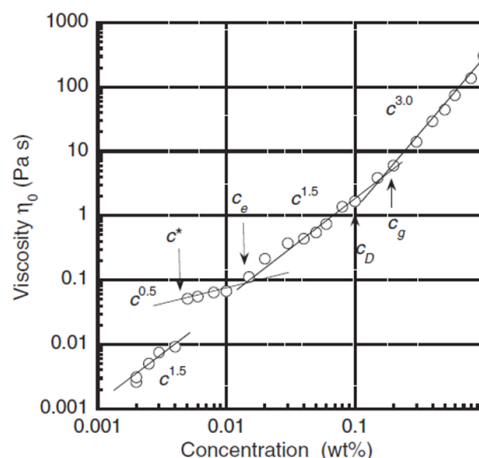
流動速度は  $10^{-3} \sim 10 \text{ s}^{-1}$ 、温度  $25^\circ\text{C}$  で測定した。流動速度  $0.01 \text{ s}^{-1}$  における単位濃度あたりの粘度の変化量からサクラン濃度が粘度変化に及ぼす影響を考察した。流動速度を変えた時の粘度の変化量、緩和時間を比較し、粘度変化のメカニズムを考察した。動的粘弾性測定装置を用いて流動前後サクラン水溶液の貯蔵弾性率  $G'$  を測定した。温度  $25^\circ\text{C}$ 、周波数  $0.1 \text{ Hz}$ 、ひずみは  $0.01$  である。

塩を加える前後でのサクラン水溶液の電気伝導度を測定した。伝導度がイオン濃度に比例することを用いて、イオンの吸着率を伝導度の減少量から求めた。電気伝導度測定は LCR メーターを用いて交流2端子法で行った。印加電圧  $0.1 \text{ V}$ 、周波数  $42 \text{ Hz} \sim 5 \text{ MHz}$ 、温度  $25^\circ\text{C}$  で、二重円筒型ステンレスセル電極を用いた。また、1価塩の添加前後でイオン濃度がどのように変化するか ICP 発光分光分析を行った。偏光板、マイクロスコープを組み合わせ、液晶ドメインの観察ができるようにした。粘度、伝導度の結果と合わせて、吸着メカニズムを考察した。

### 4. 研究成果

#### (1)サクラン鎖のコンフォメーション

サクラン水溶液の粘度、伝導度、誘電率を測定し、様々な濃度における鎖の形態と機能の相関について研究した。その結果、以下のことが明らかになった。サクラン水溶液は、濃度  $4.0 \times 10^{-3} \text{ wt}\%$  で  $c^*$  濃度、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ wt}\%$  で絡み合い濃度、 $0.1 \text{ wt}\%$  で臨界電解質濃度、 $0.2 \text{ wt}\%$  でゲル化濃度を示す。これらの濃度で粘度などの物性値の濃度依存性が著しく変化する。

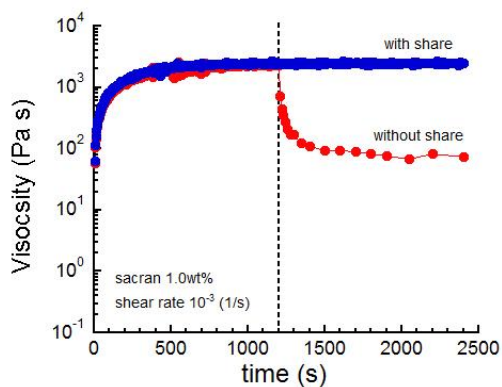


#### (2)定常流による液晶ドメインの性状変化

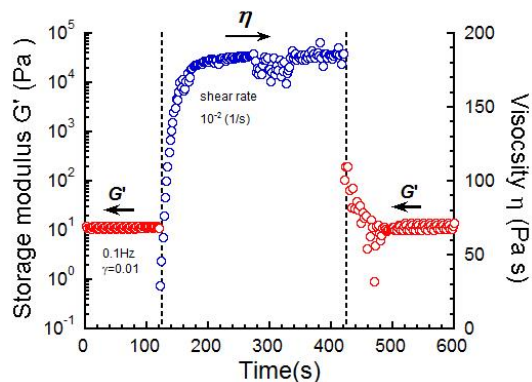
サクラン  $1 \text{ wt}\%$  水溶液は弱いゲル状態で、室温、流動が無い状態では液晶のポリドメインを形成する。せん断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  以上の高速流動下では、定常流粘度が急激に低下するチキソトロピー挙動を示す。偏光顕微鏡観察から、高速流動下ではポリドメインが崩壊し、モノド

メイン化することがわかった。これとは反対に、低速流動下では、粘度が時々刻々と増加する負のチキソトロピー性を示す。しかしながら、低速流動下でもポリドメインが崩壊し、モノドメイン化することがわかった。

低速流動をかけると粘度は増加し、切ると徐々に低下する。最終的には流動をかける前の粘度に回復する。一方、 $10^{-3}$  (1/s)の非常に遅い流動でも、かけ続ければ、粘度は一定のままである。流動状態ではモノドメイン化していることから、粘度の回復はポリドメイン形成に起因することがわかった。



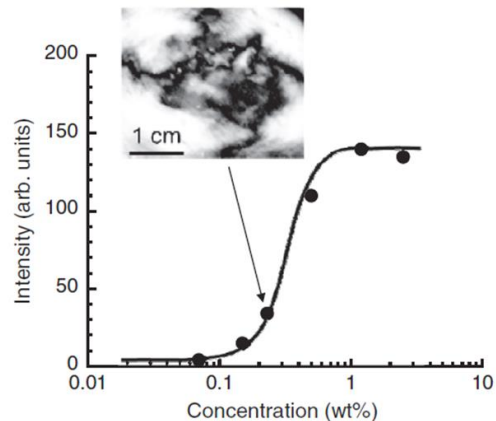
高速流動下、低速流動下で観察される粘度の相反する挙動を解明するために、流動印加前後での動的粘弾性測定を行った。高速流動下では、流動をかけた後、貯蔵弾性率は低下した。サクラン鎖の鎖間架橋が高速流動によって崩壊したと考えられる。一方、低速流動では、流動を印加する前の貯蔵弾性率は 10Pa 程度。流動を印加直後では 100Pa まで増加した。流動を止めると、およそ 80 秒で元の弾性率に戻った。低速流動によって、液晶のポリドメインが崩壊し、サクラン鎖が配向する。更に、鎖間で架橋が生じるため、高粘度化するものと考えられる。



低速流動下で観察される負のチキソトロピーを定量的に評価するため、単位濃度あたりの粘度の増分 $\Delta\eta$ を解析した。 $\Delta\eta$ の濃度依存性は 0.2wt%付近で変化し、高濃度で傾きが大

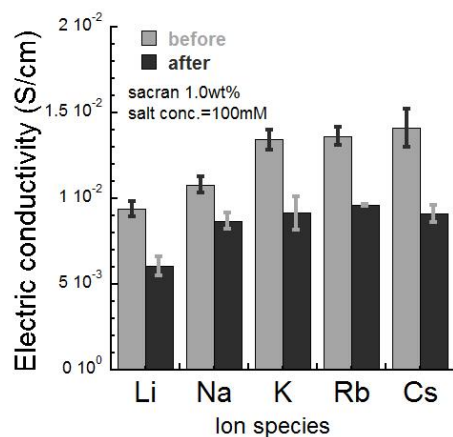
きくなることがわかった。従って、0.2wt%付近で粘度増加のメカニズムが変化することを示唆している。0.2wt%は臨界電解質濃度以上であり、サクラン鎖の電荷は消失する。電気的中性になることで効率的に鎖間相互作用ができることを考察した。

液晶ドメインをクロスニコル下で観察すると、0.2wt%付近から透過光が認められた。サクランの液晶ドメインは数cmサイズまで成長し、ポリドメインを形成していることがわかった。



### (3)液晶ドメインと一価塩吸着の相関

ゲル化濃度より高いサクラン水溶液に一価塩を添加すると、電気伝導度が大きく低下し、塩の吸着を示唆するデータが得られた。低濃度領域では、塩添加による伝導度の変化は認められなかった。従って、液晶のポリドメインが無いときは吸着しないことがわかった。どのイオン種でも塩を添加すると伝導度が低下した。伝導度がイオン濃度に比例することを用いて、イオンの吸着率を伝導度の減少量から求めた。サクラン濃度 1.0wt%では全てのイオン種でイオン吸着がみられた。また、吸着量はイオン種にほとんど依存しないことがわかった。一方、0.1wt%では吸着は見られなかった。



## 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1件)

- ① Tetsu Mitsumata, Takashi Miura, Natsuki Takahashi, Mika Kawai, Maiko K. Okajima, Ionic state and chain conformation for aqueous solutions of supergiant cyanobacterial polysaccharide, Physical Review, 査読あり、E 87、2013、042607  
<http://journals.aps.org/archive/>

[学会発表] (計2件)

- ① Tetsu Mitsumata、Thixotropic behaviors for Aqueous Solutions of Giant Polysaccharide "Sacran", The MacroTrend Conferences, Paris 2014、2014年12月19日、Paris, FRANCE
- ② Mika Kawai, Tetsu Mitsumata, Maiko K. Okajima, Tatsuo Kaneko, Ionic State and Chain Conformation of Giant Polysaccharides "Sacran", EPNOE 2013 International Polysaccharide Conference、2013年10月21日、Nice, France PP. 257

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等  
<http://mitsumat.eng.niigata-u.ac.jp/>

報道など  
日本テレビ「未来シアター」  
2013年10月18日放映

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
三俣 哲 (MITSUMATA, Tetsu)  
新潟大学・自然科学系・准教授  
研究者番号：80322006
- (2) 研究分担者 なし
- (3) 連携研究者 なし