



# 天然高分子積層フィルム内の微結晶定量

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

## 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。積層の違いによりフィルム内に生じた微結晶のサイズはおよそ20nmから30nmと変化した。

## 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°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）にかけた。得られたType-AおよびType-Bと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。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：1.5Å、カメラ長：2m、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 Type-A および Type-B ゼラチンの2層積層フィルムの小角エックス線散乱結果のギニエ領域の結果を示す。試料のプロットは、一般的なギニエの式<sup>1)</sup>で良好にフィッティングされ積層フィルム内の微結晶のサイズは、およそ28nmと算出された。各種試料においても積層に使用した各種ゼラチンの種類や組み合わせで、このサイズはおよそ20nmから30nmと変化した。当研究室では、示差走査熱量計(DSC)で得られた曲線を評価した結果、積層フィルムでガラス転移温度 $T_g$ を比較すると、積層により $T_g$ の上昇傾向が見られた。一方、物理エイジングの吸熱ピークからは、結晶化の進行が Type-B よりも Type-A において速いことが分かった。積層薄膜においても、ABA>AB>BABの順に結晶化が進行していたため、AとBの比率を調整することでガラス状態の温度範囲を拡大しながら、なおかつ結晶化が進行しにくい薄膜を作製できると考えられる。

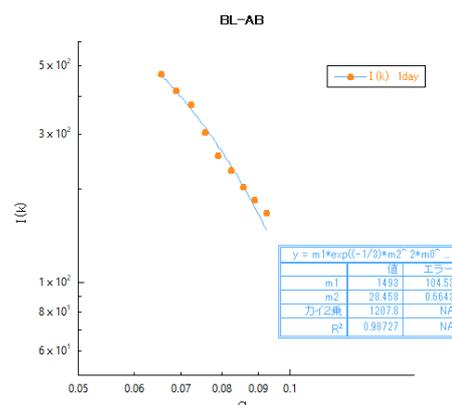


Fig.1 Typical Guinier fitting for bilayer film made by Type A and B gelatin.

## 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)