

京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書

2025年 4月 29日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 工学研究科高分子化学専攻

職 名 教授

氏 名 中村 洋

助 成 の 種 類	令和6年度 ・ 研究活動推進助成		
申請時の科研費 研究 課 題 名	高温高压下における生体由来高分子の溶解, 変性・分解に関する研究		
上記以外で助成金 を 充 当 し た 研 究 内 容	4級化ポリビニルピリジンの希薄溶液物性		
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名) 工学研究科・助教・領木研之		
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) 高分子学会討論会, 高压討論会にて発表予定		
成 果 の 概 要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)		
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,500,000 円	
	使用した助成金額	1,500,000 円	
	返納すべき助成金額	0 円	
	助成金の使途内訳	費 目	金 額
		高压装置部品	150,000円
		ポリマーサンプル	900,000円
		薬品・消耗実験器具	450,000円
当財団の助成に つ い て	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 科研費, 各財団の研究申請に落ちて困っていたところを助けていただきました。ありがとうございました。		

成果の概要 / 中村 洋

序 高压熱水処理による多糖類の加水分解についてはいくつかの報告例[1]があるが、反応容器内で高压熱水処理を行い、冷却後に還元糖濃度を測定するという手法が一般的である。しかし、この手法は冷却中に反応が進行することや、還元糖濃度の測定開始までに時間がかかることから、反応速度の正確な定量には向いていない。そのために高压熱水中で反応が進行している最中を観測する手法が望まれる。そこで、本研究では高压に耐えうる溶液セルを用い、放射光小角 X 線散乱 (SAXS) 測定による多糖の分解挙動の追跡を試みた。

実験 多糖サンプルとして、分子量分布が狭いレゾナック社製プルラン標準試料 P10, P20 および P50 (重量平均分子量 M_w がそれぞれ 9,800, 21,900, 49,400) を試料として用いた。同試料については常温常圧下における同高分子の水溶液に対する SAXS 測定結果[2]が報告されており、標準状態における分子形態を確認することができる。セルには特注の高温高压用溶液セルを用いて測定を行った。サンプルと圧媒は、圧媒分離器でチューブによって分離されており、圧媒には水を用いた。プルラン試料を水に溶解させ、約 7.0 mg/mL になるように調製を行った。サンプル溶液をセル中に導入したのち設定温度まで加熱し、設定圧力である 10 MPa まで圧力を下げる、という操作を繰り返し、各温度で測定した。まず常温で測定し、140 °C まで温度を上げ、10 °C ごとに 180 °C まで測定した。各温度において、照射時間を 300 秒、照射間隔を 2.4 秒とし、約 1 時間測定を継続した。

結果および考察 X 線散乱強度を散乱角の関数として求め、Berry 平方根プロットを用いて、それぞれの温度、時間における 平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ と M_w を求めた。プルラン (P10) の溶液に対しておこなった散乱実験における温度の時刻にともなう変化を Figure 1 に示す。また、同実験におけるプルラン M_w の時間変化を Figure 2 に示す。 M_w は時間に伴って連続的に変化しており、分解による分子量の低下を反映していると考えられる。

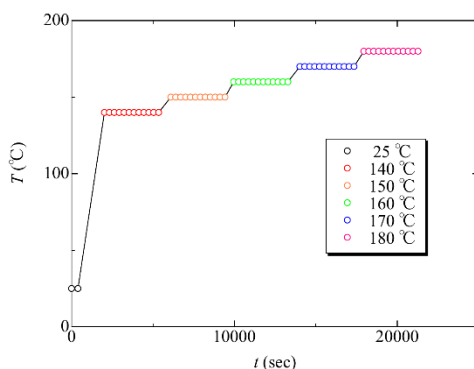


Figure 1. Time variation of temperature for the pullulan (P10) solution.

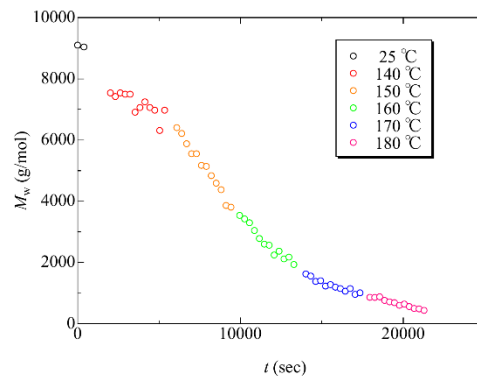


Figure 2. Time variation of M_w for the pullulan (P10) solution.

分解物の生成速度は分子数の増加速度に対応する．分解反応の進行時におけるプルランのモル濃度 C_m は以下のように表すことができる．

$$C_m = \frac{c}{M_w} \quad (1)$$

c は溶液調整時における高分子質量濃度を示す．分解生成物の生成速度 r は以下のように考えられる．

$$r = \frac{dC_m}{dt} = \frac{d\left(\frac{c}{M_w}\right)}{dt} \quad (2)$$

c は時刻 t とともに変化しないと考えられるので， $1/M_w$ の t に対するプロットの傾きより r を決定した．Figure 3 に一例としてプルラン (P10) の $1/M_w$ の t に対するプロットを示す．

一つの反応につき a 分子の水が関与する時， r は以下の式によって表される[1]．

$$r = kC_m[H^+]^a[OH^-]^a = kC_mK_w^a \quad (3)$$

K_w は水のイオン積， k は反応速度定数である．3 種類のプルラン溶液に対する $\frac{r}{C_m}$ と K_w の両対数プロットを以下に示す．両対数プロットの傾きから a を約 2.5 と決定した．これより，一つの反応につき 2.5 個の水分子が関与していたと考えられる．

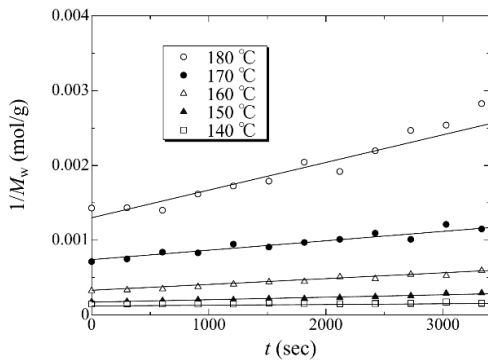


Figure 3. Time variation of $\frac{1}{M_w}$ for P10.

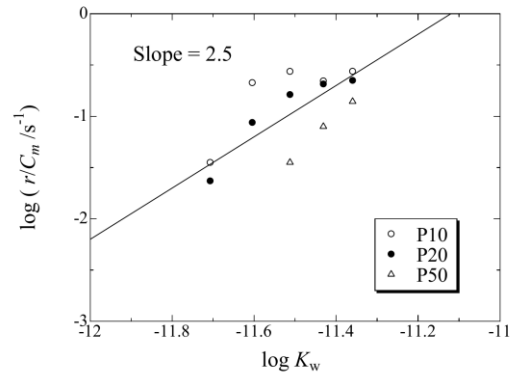


Figure 4. Double-logarithmic plots of $\frac{r}{C_m}$ vs K_w for pullulan solutions.

参考文献

1. Ueno S., Anzai M., Shigematsu T., Fujii T. *Jpn. J. Food Eng.* **9**, 143 (2008).
2. Yang J., Sato T. *Polymers* **12**, 1266 (2020).