

高保湿性多糖ヒドロゲルの熱的性質

飯島美夏*

青森県立保健大学

Key Words ①多糖類 ②ヒドロゲル ③熱分析

I. はじめに

感染症が蔓延し、人々の感染予防対策として衛生意識が高まっている。手指等の消毒に利用されている消毒用アルコールには、保湿剤が添加されている。すぐれた保湿性と粘稠性を示すことは、消毒用アルコールが効果を発揮する上で、今後、さらに求められると考えられる。保湿剤として使用されている天然物由来のヒアルロン酸は、生体適合性も高く、すぐれた物質であり、さらなる多様な利用が期待できる多糖類である。しかし、物性[1~3]に関しては、未知の点が多い。

II. 目的

非常に保水性の高い物質であるヒアルロン酸/水系の低水分率領域での熱的性質を明らかにし、束縛水量を定量する。さらに、植物性ヒアルロン酸様多糖/水系の熱的性質も検討し、保水性を検討することを目的とする。

III. 研究方法

ヒアルロン酸ナトリウムはキッコーマンバイオケミファ(株)製ヒアルロン酸をそのまま用いた。アルミニウム製簡易密閉パンに試料を約 2mg 入れ、純水を加え、水分率調整をした。試料と水が均一になるように一晩放置後、測定に用いた。示差走査熱量分析は(株)日立ハイテクサイエンス社製 DSC6220 を用い、冷媒として液体窒素を用いて 120 K まで降温し、その後 360 K まで昇温した。昇降温速度は 10 K min⁻¹ で測定を行なった。測定終了後、試料容器に穴をあけ、試料を絶乾後、質量を計測し、正確な水分率(W_c , g g⁻¹, $W_c = (\text{乾燥試料の質量}) / (\text{水の質量})$)を求めた。

IV. 結果・考察

ヒアルロン酸/水系の DSC 冷却曲線には -50 ~ -20 °C 付近に水の結晶化ピークが観測された。しかし、 $W_c = 0.7$ g g⁻¹ より低い W_c では水の結晶化ピークは観測されず、吸着水はすべて不凍水となった。一方、DSC 昇温曲線には、低温側からガラス転移に基づくベースラインの移動、-20 °C 付近に低温結晶化による発熱ピークが観測され、引き続き水の融解ピークが観測された。ガラス転移温度(T_g)は W_c の増加とともに初期に急激に低下し、極小値を示し、その後やや高温側へ移動した。これは吸着水がヒアルロン酸の分子間水素結合を切断しているためと考えられる。自由水の出現とともにヒアルロン酸分子鎖周辺にアイスが形成され、分子運動が阻害され、 T_g はやや高温側へ移動したと考えられる。 T_g が極小値を示す値(T_{gmin})および T_{gmin} における W_c (W_{cTgmin}) は分子量の増加とともに低下した。この結果から、ヒアルロン酸の T_g は分子量の影響を受けること、分子

*連絡先：〒030-8505 青森市浜館間瀬 58-1 E-mail: m_ijjima@auhw.ac.jp

量の増加とともに水分子の影響を受けてヒアルロン酸分子の分子運動が活発になることが分かった。低温結晶化は $W_c=0.6\sim 1.8$ 付近で観測された。低温側の融解のピークは W_c の増加とともにブロードになった。

水の融解エンタルピーから不凍水量(W_{nf})を求めると、 W_{nf} は W_c の増加とともに増加し、 $W_c=1.5$ 付近で極大値を示し、その後やや低下し、 $W_c=3$ 付近で一定値になった。 $W_c=3$ の時の W_{nf} を分子量に対してプロットすると、 W_{nf} は分子量の増加とともに増加した。このことから、分子量の増加とともに束縛水量が増加することが分かった。この結果からも、分子量の増加とともにアモルファスアイスが増加していることが分かる。ピラノース環 1 つあたりに束縛される水分子数は 7~8 となり、ピラノース環が有する親水基数よりもかなり多くなった。この 7~8 の値は他の多糖と比較しても非常に大きな値である。この結果はヒアルロン酸が高い保水性を有することに起因していると考えられる。

また、植物性ヒアルロン酸様多糖/水系の DSC 測定でも、 W_{nf} はヒアルロン酸と同等量の高い値となった。

以上の結果から、ヒアルロン酸の W_{nf} は他の多糖よりも高い値となり、さらに分子量依存性が認められ、分子量の増加とともにヒアルロン酸分子に束縛される水分子の数が増加することが明らかとなった。ヒアルロン酸の高い W_{nf} は、高保湿性に寄与していると考えられる。

V. 文献

- [1] J. Fujiwara, M. Takahashi, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, Gelation of hyaluronic acid through annealing, *Polym. Int.* **49**, 1604-1608 (2000),
- [2] 吉田博久, 畠山立子, 中村邦雄, 畠山兵衛, ヒアルロン酸ハイドロゲルのガラス転移, 高分子論文集, **46**, 597-602 (1989),
- [3] H. Yoshida, T. Hatakeyama and Hyoe Hatakeyama, Effect of Water on the Main Chain Motion of Polysaccharide Hydrogels, ACS Symp. Ser. **489**, ACS, Washington DC, 217-230 (1992)

VI. 発表

本研究の内容は、2021 年度発表予定である。