

カルボキシメチルキチン / ポリビニルアルコールブレンドの相溶性評価(1)

大 島 和 浩*

Miscibility Characterization of Carboxymethyl chitin / Poly (vinyl alcohol) Blends

Kazuhiro OSHIMA

Abstract

Carboxymethylchitin (CMCh DS=0.2) / poly (vinyl alcohol) (PVA) blends were prepared by dissolving the polymers in H₂O followed by casting onto PFA dishes. The miscibility of component polymers in blends was investigated with scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). The surface of blends was smooth and gived no indication of heterogeneity. A composition- dependent shift in the Tg of PVA was observed slightly. FTIR spectra of blends indicated that hydrogen bonding was formed between CMCh and PVA. These observations suggested that CMCh and PVA were partially miscible.

1 緒 言

キチンはセルロースに匹敵する資源量を有する天然多糖バイオマスであるが、その工業的用途はセルロースに比べ非常に乏しい。最近では医療用素材として注目を集めつつあるものの、キチンをさらに有効利用しようとするならば、種々誘導体化によるキチンの「高機能材料化」が必要不可欠であることは間違いない¹⁾。

一方、天然多糖資源有効利用の一手法として「合成高分子との複合化（ブレンド）」が近年注目されている。多様化する高分子素材の用途に対応すべく、機械的・熱的改質のみならず新たな機能発現をも期待した分子レベルでの「微視的複合化」は、種々の合成高分子を構成素材として積極的に研究が進められている²⁾。キチン誘導体がこの「微視的複合材料」の一成分となり得るならば、キチンに新たな機能性素材としての利用可能性を与えるだけではなく、その生体適合性、生分解性という特徴を生かした新規複合材料の設計・開発が可能となろう。

以上の背景から、本研究では水溶性キチン誘導体であるカルボキシメチルキチン(CMCh)に着目し、これを一成分とする新規高分子ブレンド作製を試みた。CMChの複合化素材としての利用についてはキトサン等のカチオン性高分子とポリイオ

ンコンプレックスを形成することが報告されている³⁾のみであるが、側鎖としてカルボキシメチル基を有することから水素結合を媒介とした合成高分子との複合体形成、さらにはキチン結晶性の低下に起因した相溶性向上も期待できよう。

本報では、純水を共通溶媒としたキャスト法によりCMCh/ポリビニルアルコール(PVA)ブレンド作製を試み、SEM観察、DSCおよびFTIR測定によりその非晶領域における分子間相溶性を検討した結果について述べる。

2 実験方法

2.1 試薬

キチン(東京化成試薬)はHackman法⁴⁾により精製し、カルボキシメチルキチン合成に供した。

ポリビニルアルコール(PVA)はナカライテスク製(鹸化度99%以上、平均重合度2000)を12時間アセトン中で脱水後、真空乾燥して使用した。

モノクロロ酢酸など一般試薬は関東化学製特級品を精製せずそのまま使用した。

2.2 カルボキシメチルキチン(CMCh)合成

ドデシル硫酸ナトリウム0.2%を含む60%水酸化ナトリウム水溶液中に先に精製キチン5gを分散し、4℃で1時間攪拌してアルカリキチンを得た。これを反応器ごとフリーザー内に移して反応系を冷凍し、2-プロパノール120mLを加えて攪拌、

*助手 物質工学科

アルカリキチンを粉砕した。反応系が中性となるまでモノクロロ酢酸を加え、室温で1時間攪拌した。生成物を濾集し、エタノールで洗浄した後水に溶解させ、遠心分離操作により不溶分を除去した。これに塩酸を加えて $\text{pH} = 3$ とし、1週間透析して試料を精製した。これをアセトンから再沈殿し、乾燥してCMChを得た。

CMChのカルボキシメチル基置換度(DS)は、西村らの方法⁵⁾に従いフーリエ変換赤外分光光度計(島津FTIR-8300)を用いたIRスペクトル測定によって求めた。本研究に用いたCMChのDSは0.20である。

2.3 ブレンドフィルム作製

CMCh, PVA 2.0wt%水溶液をそれぞれ調製し、所定の重量比(CMCh/PVA = 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100)となるよう両者を混合して一昼夜攪拌した。得られたポリマー混合溶液をPFAシャーレ上に流延し、40℃下でキャスト後50℃で真空乾燥してCMCh/PVAフィルムを得た。

2.4 測定

SEM観察は日本電子製JSM-6330Fを使用して行った。

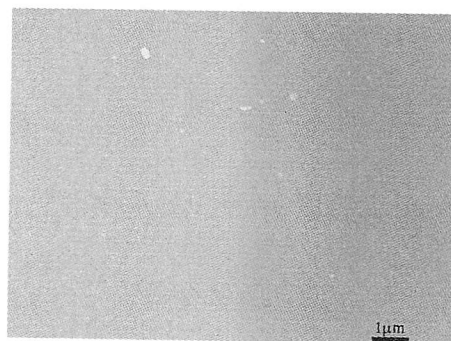
DSC測定は島津製作所製DSC-60を用いて行った。窒素気流下で各試料約5mgを240℃まで昇温した後、-90℃まで急冷し、昇温速度20℃/minで2nd heatingを行って安定なサーモグラムを得た。ガラス転移温度(T_g)は、mid point法により求めた。

IR測定は島津製作所製フーリエ変赤外分光光度計FTIR-8300を使用し、拡散反射法で行った。測定条件は積算回数100回、分解能4 cm^{-1} とした。

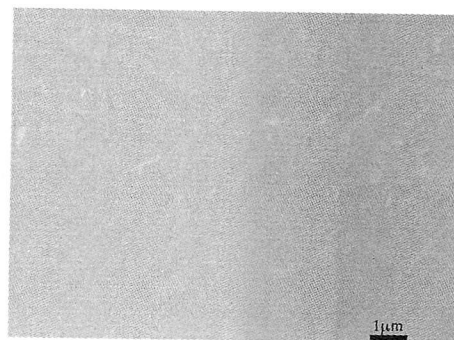
3 結果および考察

本研究に用いたCMChはDS=0.20と低置換度であるが、水には極めて速やかに溶解した。2.3項に示した方法により、透明で肉眼下には均一なCMCh/PVAブレンドフィルムを作製し得た。作製したフィルムは、デシケータ内保管ではいずれの組成においても製膜後3ヶ月を経ても外観に変化なく安定であった。

Fig.1 に、(a)CMChホモポリマーおよび(b)CMCh/PVA = 50/50 (wt)ブレンドフィルムの電子顕微鏡写真を示す。CMCh単体フィルム



(a) CMCh



(b) CMCh / PVA blend containing 50wt% CMCh

Fig.1. SEM photographs of surface of CMCh and CMCh/PVA blend films.

表面は凹凸がほとんど認められず、その平滑性は高い。

CMCh/PVAブレンドフィルム表面もまた、非相溶2成分系フィルムで認められる様な微小ボイド、クラックが発生することなく、単体フィルム同様の均一性を示した。この結果は、本ブレンド系において両成分がなんらの相分離も起こしていない事を示す。

Fig.2 に、PVAホモポリマーおよびCMCh/PVAブレンドのDSCサーモグラムを示す。求めたガラス転移温度(T_g)は、各サーモグラム上に'*'で記した。PVAホモポリマーは、71℃付近に明確な T_g を示している。CMChは、測定温度領域において T_g の存在を示唆するようなベースラインシフトを示さない。キチン同様、CMChのガラス転移温度はその分解温度(>240℃)以上にあるものと考えられる。

一般に、相溶性が良好である高分子二成分混合系では、混合物の T_g が両ホモポリマーの T_g 温度

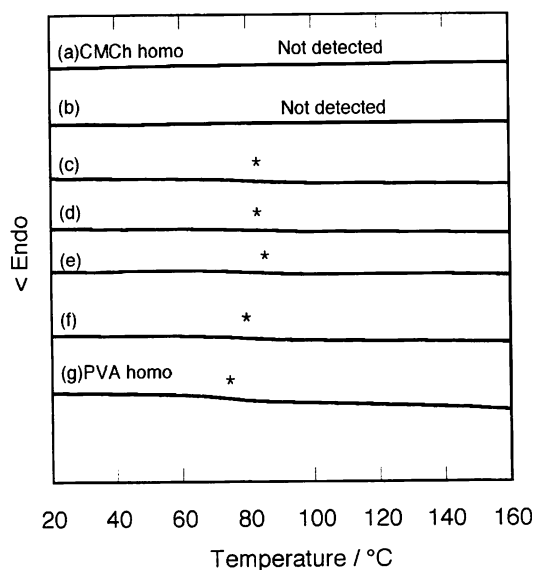


Fig. 2. DSC thermograms of CMCh / PVA blends.
(CMCh wt. /PVA wt. = (a)100/0, (b)80/20,
(c)60/40, (d)50/50, (e)40/60, (f)20/80, (g)0/100)

間に単一シグナル(T_g^*)として観測される。そして T_g^* 温度は、両成分組成比に依存することが知られている。本系では、CMChが T_g を示さないため、単一シグナル発現によってのみ相溶解性を判断することは出来ない。しかし、本ブレンド系の T_g はCMCh含量増大に伴い、高温側へほぼ系統的にシフトした。この T_g シフトは、CMCh/PVAブレンド非晶領域において両成分間に熱発的相互作用が形成され、両成分が相溶状態にあることを示す。しかしながらそのシフト幅は約 10°C と、良好な相溶系（例えば水溶性キチン/PVAブレンド系⁶⁾）のシフト ($>20^\circ\text{C}$) に比べて狭い。前述のSEM観察結果とあわせ、CMCh/PVAは非晶領域において完全な相溶状態ではなく、部分相溶状態にあるものと考えられる。

Fig. 3に、CMCh、PVA各ホモポリマー及びCMCh/PVA=50/50ブレンドのFT-IRスペクトル（-OH基伸縮波数領域）を示す。PVA水酸基は 3370cm^{-1} 、CMChの水酸基は 3395cm^{-1} 付近をピークトップとしたブロードな吸収をそれぞれ示す。CMChの水酸基ピークトップは分子内水素結合を形成する未修飾水酸基に由来するものと考えられるが⁷⁾、ピーク全体としては側鎖カルボキシメチル基末端および未修飾水酸基に由来する吸収の重なり合いとなっている。

ブレンド化により、CMChの水酸基ピークは低波数へ明確にシフトした。これはキチン/PVA

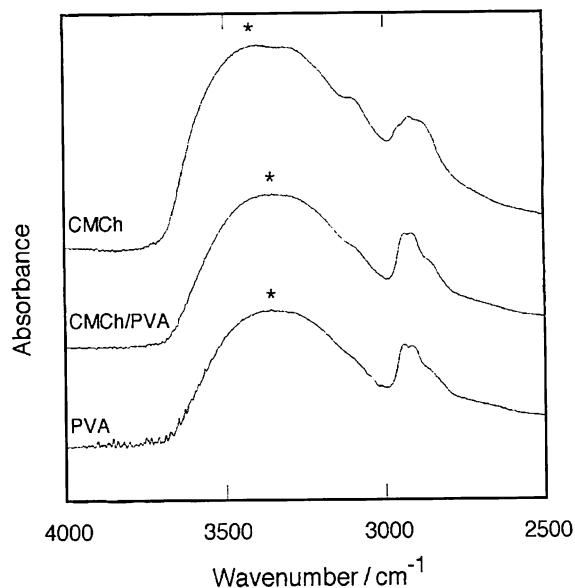


Fig. 3. FT-IR spectra of CMCh, PVA, and a CMCh / PVA blend containing 50wt% CMCh.
(OH stretching frequency region)

系⁷⁾同様、CMCh/PVA系においてもブレンドによりCMCh分子内水素結合の一部が破壊され、CMCh分子内水酸基 - PVA 水酸基間で新たに水素結合が形成されることに起因すると考えられる。新たな水素結合形成に参与する可能性のあるCMCh側鎖内カルボニル基に由来するピークにはブレンドによってもシフトは認められず、本系におけるその部分的な相溶性の発現はCMCh分子内水酸基 - PVA 水酸基間水素結合形成を駆動力としたものである可能性が高い。

以上、本報ではCMCh/PVAブレンドを作製してその分子間相溶性について検討し、本ブレンドが水素結合を相互作用媒介とした部分相溶系であることを示した。この結果は、ジメチルアセトアミド/塩化リチウム混合溶媒系から作製されたキチン/PVAブレンドの相溶性評価結果⁶⁾とほぼ同様であり、本研究で意図した「カルボキシメチル鎖導入によるキチン分子内水素結合形成の抑制および側鎖カルボキシメチル基末端-PVA 水酸基間水素結合形成による相溶性向上」を明確に示すものではない。しかしながら今回ブレンド作製に供したCMChの置換度は0.2と低く、これに起因して側鎖の寄与が明確に現れなかった可能性がある。置換度と相溶性の関係を明らかにする観点からも、さらに高置換度のCMChを用いた相溶性検討が必要である。

そこで現在高置換度 ($DS > 0.37$) CMCh を合成

して同様の研究を進めており、これまでに熱分析結果から置換度上昇と共に分子間相溶性が向上する事を示唆する結果を得ている。今後CMCh/PVA間の水素結合状態、さらにはカルボキシメチル基置換度と相溶性の関係について詳細に検討する予定である。

謝 辞

SEM観察にご協力頂きました本校物質工学科照井文哉技官に心からお礼申し上げます。

DSC、FTIR測定には本校地域共同研究センター設備を利用させていただきました。地域共同研究センター長環境都市工学科澤田知之教授、センター次長物質工学科古崎毅助教授ならびに関係各位に深く感謝致します。

参考文献

- 1) キチン・キトサン研究会編, 「キチン・キトサンの応用」, 技報堂出版(1990)
- 2) 高分子学会編, 「ポリマーアロイ-基礎と応用-」, 東京化学同人(1993)
- 3) Y. Shimizu, T. Tamura and T. Higashimura, Sen'i Gakkaishi, 56(2), 94(2000)
- 4) R. H. Hackman, Austral. J. Biol. Sci. 7, 168 (1954)
- 5) S. Nishimura, N. Nishi, S. Tokura, K. Nishimura and I. Azuma, Carbohydr. Res., 146, 251(1986)
- 6) Y. Miyashita, M. Sato, N. Kimura, and H. Suzuki, Koubunshi Ronbunshu, 53(2), 149 (1996)
- 7) N. Kubota, G. Konaka, and Y. Eguchi, Sen'i Gakkaishi, 54(4), 212(1998)

(平成12年11月29日受理)