

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（2）

大 島 和 浩*

Miscibility Characterization of Carboxymethyl Chitin / Poly (vinyl alcohol) Blends (2)

Kazuhiro OSHIMA

Abstract

Carboxymethylchitin (CMCh; DS = 0.30, 0.45 and 0.75) / 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 differential scanning calorimetry (DSC) and ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. The surface of blends was smooth and gived no indication of heterogeneity. The results of DSC and ¹³C CP/MAS NMR measurements led to the conclusions that CMCh was miscible with PVA, and the miscibility depended on the DS of CMCh.

1. 緒 言

天然多糖資源有効利用の一手法としての「高分子複合化（ポリマーアロイ）」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¹⁾。多糖類においてはセルロース、キトサンを中心に既に種々の合成高分子を対成分とした相溶ブレンドが見出されており²⁾、実用材料化に向けてさらなる発展が期待されている。生体適合性、生分解性というキチン本来の特性を保持し得る置換基を選択・合成された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の可能性を与えるだけでなく、新しい「生分解性複合材料」の設計・開発が可能となる。

筆者は前報³⁾において、生分解能を有する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行い、比較的低置換度の誘導体 (DS = 0.2) を用いても純水からのキャストにより均一透明なブレンドが作成可能であるが、CMCh-PVA 分子間の相溶性は乏しい状態にある

ことを報告した。

本報ではさらに高置換度の CMCh を合成し、純水を共通溶媒としたキャスト法により CMCh / PVA ブレンド作製を試み、熱分析および¹³C CP/MAS NMR 測定によりカルボキシメチル基置換度と両成分分子間相溶性の関係について検討した結果を述べる。

2. 実 験

2. 1 試 薬

キチンは東京化成製試薬を Hackman 法⁴⁾ により精製した後 CMCh 合成に用いた。

ポリビニルアルコール (PVA) はナカライテスク製試薬（鹼化度99% 以上、平均重合度2,000）を12時間以上アセトン中に浸漬して脱水した後、真空乾燥して使用した。

モノクロロ酢酸ほか CMCh 合成に用いた一般試薬はいずれも関東化学製特級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 5 g 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

* 助 手 物質工学科

攪拌, アルカリキチンを粉碎した。反応系が中性となるまでモノクロ酢酸を加え, さらに室温で1時間攪拌した。生成物を濾集, エタノールで洗浄した後純水に溶解し, 遠心分離により不溶分を除去した。これに塩酸を加えて $\text{pH} = 3.0$ とし, 1週間透析して塩を除去, 精製した。これをアセトンから再沈殿し濾集, 乾燥して CMCh を得た。

CMCh のカルボキシメチル基置換度 (DS) は, 西村らの報告⁵⁾ に基づいてフーリエ変換赤外分光光度計 (島津 FTIR-8300) を用いた IR スペクトル測定結果から求めた。本研究に用いた CMCh の DS は 0.30, 0.45 および 0.75 である。

2. 3 ブレンドフィルム作製

CMCh, PVA 1.0wt% 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) となるよう両溶液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℃ でキャストした後 50℃ で 12 時間以上真空乾燥を行って CMCh/PVA ブレンドフィルムを得た。キチンフィルムは, 5 wt% 塩化リチウム/ジメチルアセトアミド混合溶媒にキチン濃度 1.0wt% となるように溶解し, 2-プロパノールを用いてゲル化させた後に十分洗浄して塩を除去し, ブレンドフィルムと同条件で乾燥を行って得た。

2. 4 測定

X 線回折測定は JEOL JDX-3532 を用いて行った。管電流, 管電圧はそれぞれ 20mA, 40kV とした。

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 5 mg 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, 結晶融点 (T_m), 融解エンタルピー (ΔH) はそれぞれ融解ピークの最大温度および面積としていずれも 2nd run サーモグラムから求めた。

^{13}C CP/MAS NMR 測定は JEOL JMX-GX-270 を用い, コンタクトタイム 1 ms, 繰り返し時間 5.0s として 3,000 回以上積算して行った。

3. 結果と考察

作製したブレンドフィルムは CMCh 置換度お

よびブレンド組成によらず肉眼下に均一・透明であり, デシケータ内保管では全て製膜後 3 ヶ月を経ても外観に変化なく安定であった。

原料であるキチン, および合成した CMCh フィルムの広角 X 線回折図を Fig. 1 に示す。キチンはその結晶構造に起因して $2\theta = 9.8^\circ, 19.5^\circ$ 付近に明確なピークが現れた。CMCh では, 回折パターンはその置換度により明確に変化した。DS = 0.30 ではピーク位置, 強度ともにキチンと比較してほぼ同様であり, その結晶構造に本質的な変化はないと考えられる。これに対し, DS = 0.45 では回折パターンは明確にブロード化した。すなわちその結晶性は原料キチンに比べ著しく低下した状態にあるといえる。DS = 0.75 でも DS = 0.45 同様の結果となった。

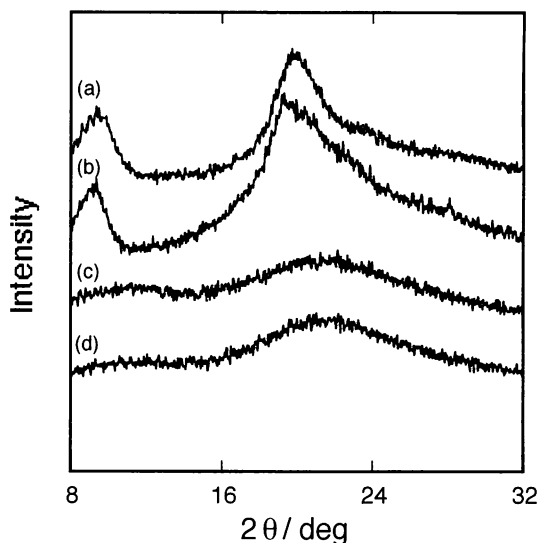


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of chitin and CMCh.

(a) Chitin, (b) CMCh (DS=0.30).

(c) CMCh (DS=0.45) and (d) CMCh (DS=0.75).

Fig. 2 に, DS = 0.30, 0.45 CMCh/PVA ブレンドの DSC サーモグラムを示す。PVA ホモポリマーの T_g は 76℃ 付近に明確なベースラインシフトとして, 融点は 220℃ 付近にシャープな吸熱ピークとしてそれぞれ観測される。一方 CMCh ホモポリマーは測定温度領域内でベースラインシフトを示さない。CMCh の T_g について詳細に検討された例はないが, キチンの T_g はその熱分解温度以上 ($>240^\circ\text{C}$) であるとされており⁶⁾, CMCh の T_g も同様に測定温度範囲外の高温域に存在するものと考えられる。

DS = 0.30/PVA ブレンドでは CMCh 含有量

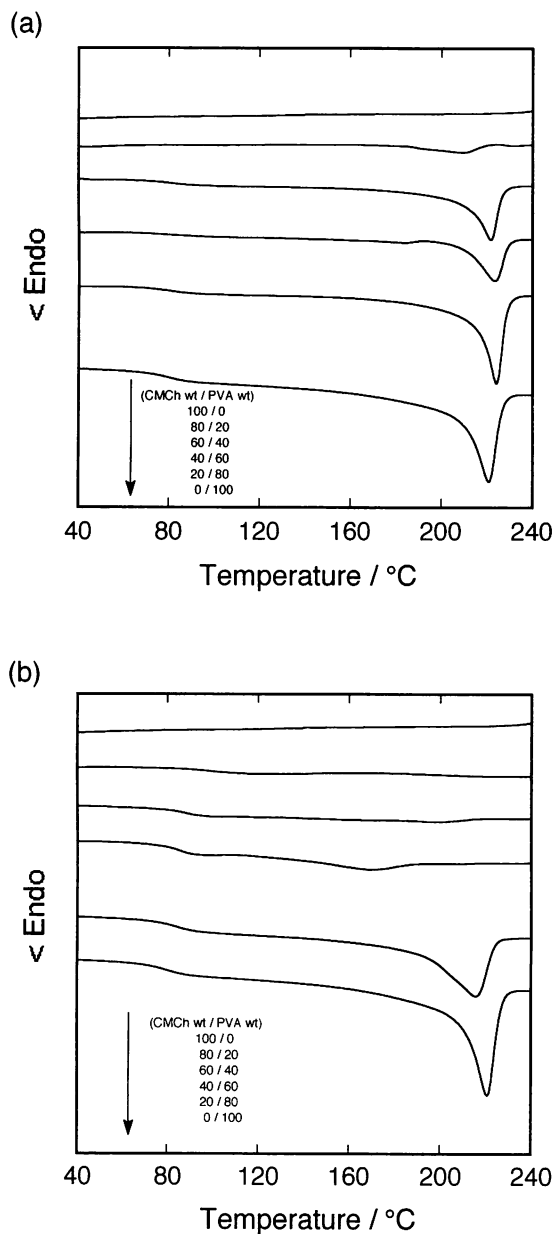


Fig. 2 DSC thermograms of CMCh/PVA blends :
(a) CMCh (DS=0.30)/PVA, (b) CMCh (DS=0.45)/PVA.

60wt%以下の領域において、 T_g はほぼ一定値を示した。PVA 融点 T_m は全組成で220～230℃の間にあり、また PVA 結晶性も全組成に渡って残存している。これに対し、 $DS = 0.45$ CMCh/PVA ブレンドでは、CMCh 含有率60%以下の組成域における T_g の変化は $DS = 0.30$ CMCh/PVA と比較してより顕著に高温側シフトの傾向を示し、特に CMCh 含有率80%では大きく高温側へシフトした。同時に T_m はブレンド組成に依存して降下し、融解エンタルピーも急激に減少して CMCh 含有率が60wt%を越えると PVA 成分の結晶性は完全に消失した。Fig. 3 には、3

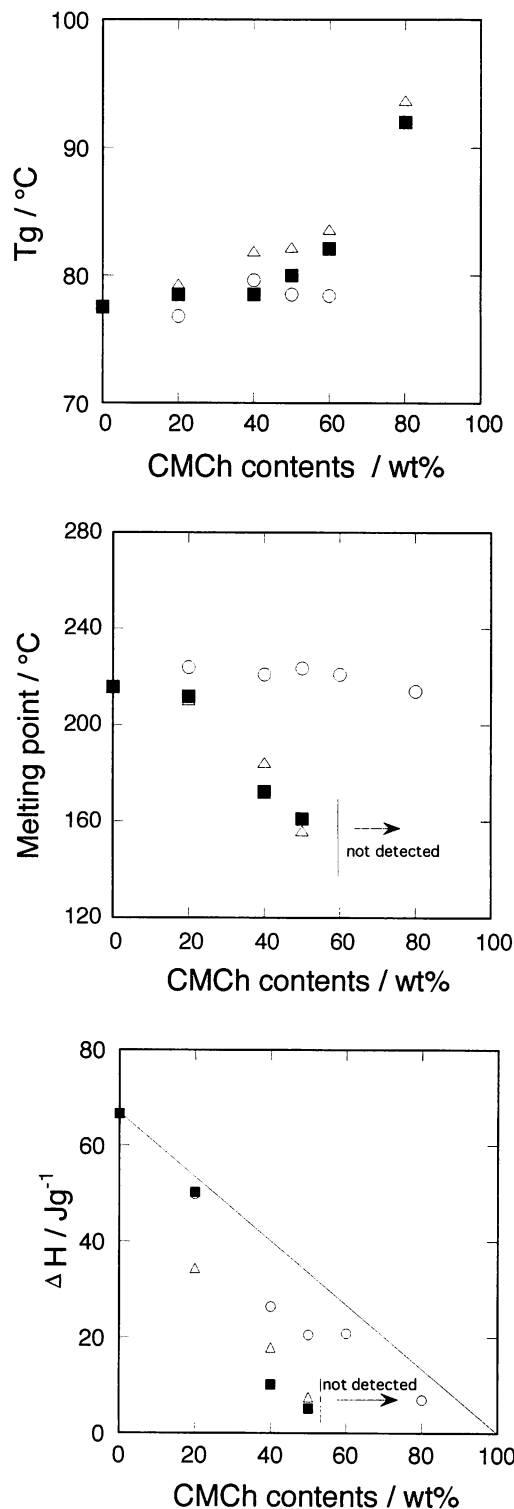


Fig. 3 Composition dependence of transition parameters T_g , T_m , and ΔH , determined by DSC for the blends of (○) $DS=0.30$ CMCh/PVA, (■) $DS=0.45$ CMCh/PVA, and (△) $DS = 0.75$ CMCh/PVA.

種の CMCh についてブレンド組成に対する T_g , T_m および融解エンタルピー ΔH の変化をまとめて示した。高置換度誘導体である $DS = 0.75$ CMCh/PVA ブレンドにおいても、各測定パラメータの組成依存性は $DS = 0.45$ 系と本質的に同様であった。相溶性良好な高分子ブレンドにおいてその T_g は両ホモポリマー T_g の中間的な位置に現れ、その温度は成分組成に応じてシフトすることが一般に知られている。CMCh が測定温度域において T_g を示さない為本ブレンド相溶性をこの点から評価するのは難しいが、PVA 由来 T_g のブレンド組成に依存したシフトの有無、および結晶性変化が相溶性評価の尺度となる。 $DS \geq 0.45$ CMCh/PVA 系では、Fig. 3 に示される高温側への T_g シフトと T_m 降下および融解エンタルピー減少傾向から判断して、非晶領域での相溶状態は特に CMCh 含有率の高い組成域において良好であると言える。一方、 $DS = 0.30$ CMCh/PVA 系では、ブレンド組成変化に応じた T_g の変化は殆ど観察されず、PVA の結晶性も全組成にわたり残存していることから、 $DS \geq 0.45$ CMCh/PVA 系と比較して相溶性は劣るものと考えられる。

以上の結果は、Fig. 1 に示した CMCh 結晶性変化から説明されよう。低置換度 CMCh フィルムではその結晶性に未修飾キチンと差はない。カルボキシメチル基の導入によって水溶性は発現するが、その分子内には未修飾である N-アセチルグルコサミン基がブロック鎖的に連なった部分が多く存在しているものと考えられる。それゆえ、未修飾鎖同士の相互作用によりブレンド形成の過程において CMCh 成分が凝集しやすく、異種分子である PVA との相互作用が生じにくいと思われる。

これに対し、 $DS \geq 0.45$ CMCh の結晶性はキチンに比べ明らかに低い。すなわちキチンの分子内・分子間水素結合能は、高置換度のカルボキシル基の導入により著しく低下する。そのためポリマーブレンド内における PVA との分子近接、および CMCh 分子内水酸基あるいはカルボニル基-PVA 水酸基間相互作用は低置換度 CMCh 系に比べ高頻度に形成されやすくなり、結果としてより良好な相溶性を発現するものと考えられる。

さらに CMCh/PVA ブレンドの ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル測定から、分子相溶スケールの評価を試みた。高分子ブレンドにおいてその構成成分間での相互作用形成に起因して ^{13}C ピークが

1 ppm 程度低磁場側にシフトする例が報告されており⁷⁾、この観点からの分子間相互作用状態に関する考察を試みた。Fig. 4 に $DS = 0.45$ CMCh, PVA ホモポリマーおよび CMCh/PVA = 50/50 (wt/wt) ブレンドの PVA メチレン-メチン域に拡大した ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルを示す。NMR 測定には全て熱処理を行っていない as cast フィルムを試料として供した。

CMCh ホモポリマーのピークは Tokura らの報告⁸⁾ に基づいて帰属を行い図中に記した。PVA ホモポリマーの CH ピークは結合する水酸基の状態により 3 本に分裂する事が知られており、低磁場側の 2 本 (図中 CH I, CH II) はそれぞれ分子内水素結合を形成した状態にある mm, mr トリアッド内 CH に、最も高磁場側のピーク (CH III) は主として非晶相内に存在する rr トリアッド内 CH にそれぞれ帰属される⁹⁾。

Fig. 4 においてブレンドのスペクトルは大部分において両ホモポリマースペクトルの重ね合わせとなっているが、PVA CH III ピークは低磁場側へ明確にシフトした。このシフトは、両成分が非晶相において PVA 分子内に存在するフリーな

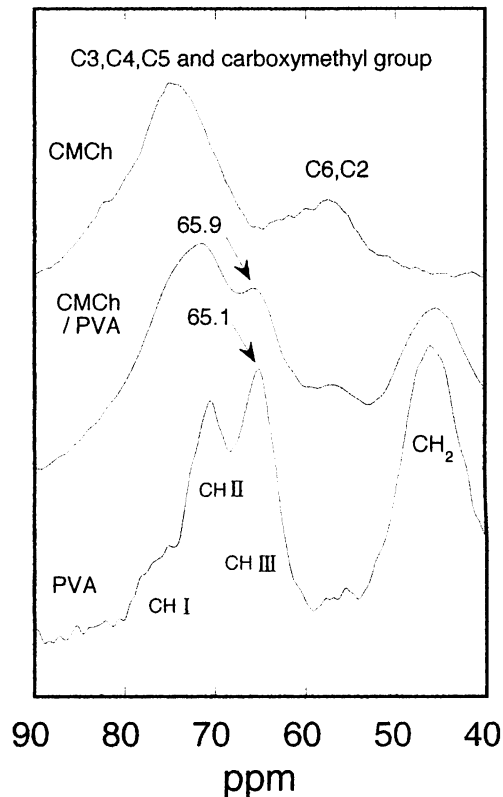


Fig. 4 ^{13}C CP/MAS NMR spectra of PVA, CMCh ($DS = 0.45$) and a CMCh/PVA (50wt./50wt.) blend in the methylene-methylene region.

水酸基を介した分子間相互作用を形成し、かつ両成分がメチン炭素 CP/MAS NMR スペクトルのシフトとして観測される分子間距離、すなわち＜1 nm の分子レベルで近接した状態にある事を意味するものである。この結果は前述の DS = 0.45CMCh, PVA 両成分が非晶領域において良好な相溶状態にあるという DSC 熱分析結果を支持する。

謝 辞

本研究の一部は平成13年度セコム財団科学研究助成を受けて行われたものであり、ここに謝意を表します。

NMR 測定にご協力頂いた国立長岡技術科学大学生物系木村悟隆助教授に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 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)
- 2) 例えば; J. Masson and R. St. J. Manley, *Macromolecules*, **25**, 589 (1992)
- 3) 大島和浩, 苫小牧工業高等専門学校紀要第36号, 85 (2001)
- 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) 例えば; L. FANG, S. H. GOH, *J. Appl. Polym. Sci.* **76**, 1785 (2000)
- 7) X. Zhang, K.Takegoshi and K. Hikichi, *Polymer*, **33**, 712 (1992)
- 8) S. Tokura, N. Nishi, A. Tsutsui and O. Somorin, *Polm. J.*, **15**, 485 (1983)
- 9) Shaohua Hu, M. Tsuji and F. Horii, *Polymer*, **35**, 2516 (1994)

(平成15年11月28日受理)

