キトサン誘導体/ポリビニルブチラールブレンドフィルムの調製とパラジウム吸着能

鳥取大学工学部 森本 稔・谷井華子・斎本博之・重政好弘

Preparation and Palladium Adsorption of Chitosan Derivative/Poly (Vinyl Butyral) Blend Films

Minoru Morimoto, Hanako Tanii, Hiroyuki Saimoto, and Yoshihiro Shigemasa

Faculty of Engineering, Tottori University, Koyama, Tottori 680-8552, Japan

Abstract: As an organic solid catalysis, blend films of chitosan or PEG-Chitosan derivative with PVB were prepared. The palladium adsorption ability of the blend films depended on the blend ratio (chitosan contents). The surface condition of Chitosan/PVB blend film was rough as a result of phase separation while that of PEG-Chitosan/PVB blend film was flat and homogeneity.

(Received 17 October, 2002; Accepted 10 December, 2002)

1. 緒言

キトサンは、D-グルコサミンがβ (1→4) 結合した直鎖状の多糖であり、キチンを濃アルカリで脱アセチル化することにより工業的に生産されている。キトサンは、生分解性、抗菌性、創傷治癒促進効果などの生物活性を有することから、手術用縫合糸、創傷被覆材としての応用がなされている[1]。さらに、キトサンの有するカチオン性や金属吸着能などの化学的性質を利用した機能性材料としての応用も期待されている[2]。しかしながら、キトサンは、酸性の水にのみ可溶で、有機溶媒はもとより、中性、アルカリ性の水にも不溶であることから加工性に乏しく、機能性材料としての応用を困難としている。

その点を克服するために、キトサンと加工性に優れた汎用性高分子とのブレンドに関する研究が成されており、この様なブレンドは、汎用高分子にキトサンの特異な機能を付与した新規機能性材料としての応用が期待され、現在までに、抗菌材料、イオン分離膜としての応用例が報告されている[3-6]。筆者らは、キトサンの金属吸着能に着目し[7, 8]、触媒活性を有する金属を吸着させることによりブレンド材料に触媒能を付与できるものと考えた。具体的には、還元触媒であるパラジウムを吸着させることにより、ブレンド材料上で還元反応を触媒可能な有機固体触媒の開発を目指している。さらに、触媒金属を選択することにより、種々な反応にも対応できるものと期待している。

本研究では、汎用高分子として塗料原料など広く利用されているポリビニルブチラール (PVB) とキトサンとのブ

レンドフィルムを調製し、それらのパラジウム吸着能について検討した。さらに、キトサンの有機溶媒、および有機高分子との親和性の向上を期待し、親水性かつ各種有機溶

Fig. 1 Chemical structure of chitosan (Flonac C), PEG-Chitosan derivative (PEG-Flonac C), and poly (vinyl butyral): PVB.

媒との親和性を有するポリエチレングリコール (PEG) をキトサンの側鎖として導入した PEG-キトサン誘導体のブレンドフィルムについても検討した。

2. 実験

2.1 試料

キトサンは、協和テクノス製 Flonac C (脱アセチル化度 86%, Mn: 28,000, Mw: 91,000) を用いた。PEG-キトサン誘導体は、キトサンに poly(ethyleneglycol) monomethyl ether (Aldrich, Mw: 2,000) を杉本らの方法[9]で導入することにより合成した (PEG-キトサン, 置換度: 0.08)。ポリビニルブチラール (PVB) は、電気化学工業製デンカブチラール 2000-L (DP: 300) を用いた。

2.2 ブレンドフィルム

10ml の PVB メタノール溶液中 (10mg/ml) に、0.4, 0.8, 1.2ml のキトサンおよび PEG-キトサンの 1% 酢酸溶液 (10mg/ml) を添加し、よく攪拌することによりブレンドした (ブレンド比: 1/25, 2/25, 5/25)。ブレンドフィルムは、混合溶液 2ml をポリエチレン製の容器 (Nikko D-3, 内径 30mm) に入れ、恒温恒湿器内で 60℃, 3 時間溶媒を乾燥させることにより作製した。同様にキトサン, PEG-キトサン, および PVB 単独フィルムを作製した。キトサンおよび PEG-キトサン単独フィルムに対しては、さらに 0.2% 水酸化ナトリウムメタノール溶液とメタノール中にそれぞれ 30 分間浸漬した後、再度 60℃, 3 時間乾燥させた。

2.3 パラジウム吸着

作製したブレンドフィルムを塩化パラジウム (PdCl_2) の 1% 塩化ナトリウム水溶液 (1.4mmol/l, 10ml) 中に入れ、40℃, 5 分間浸漬した。溶液中のパラジウム濃度は、高周波プラズマ発光分析装置 (島津 ICP-5000) により測定した。さらに、キトサンへの吸着量は、浸漬前後のパラジウム濃度の差より見積もった。

2.4 顕微鏡観察

作製したブレンドフィルムの表面状態は、光学顕微鏡 (OLYMPUS BX51) により観察した。

フィルム表面上のキトサンの蛍光ラベル化は、作製したブレンドフィルムを fluorescein-4-isothiocyanate (FITC, 0.0001%) 水溶液中に室温下、1 時間浸漬した後、蒸留水中で 3 回以上洗浄を繰り返すことにより行った。ブレンドフィルム上のキトサンの分布状態は、FITC ラベル化したブレンドフィルムの蛍光顕微鏡 (Carl Zeiss LSM410) による FITC の蛍光像観察により評価した。

3. 結果と考察

ブレンド比を 1/25, 2/25, 5/25 で作成したキトサン, および PEG-キトサンと PVB とのブレンドフィルムのパラジウム吸着量を Table 1 にまとめた。ブレンド比 5/25 の場合、添加した酢酸水溶液により PVB が析出し、いずれのブレンドフィルムも作製できなかった。また、ブレンド比 1/25, 2/25 の場合でも、PEG-キトサン/PVB ブレンドフィ

Table 1 Preparation and Pd Adsorption of the Chitosan Derivative /PVB Blend Films.

Film ¹⁾	Blend ratio (wt/wt)	Chitosan content ²⁾ (wt%)	Pd adsorption ($\mu\text{mol}/\text{film}$)	
			Experimental value ³⁾	Calculated value ⁴⁾
Chitosan / PVB	1/25	3.8	1.14 $\pm$ 0.24	0.59
Chitosan / PVB	2/25	7.4	1.86 $\pm$ 0.23	1.15
Chitosan / PVB	5/25	17	NF ⁷⁾	-
Chitosan ⁵⁾		100	15.6 $\pm$ 1.5	15.6
PEG-Chitosan / PVB	1/25	3.8	0.46 $\pm$ 0.16	0.41
PEG-Chitosan / PVB	2/25	7.4	0.85 $\pm$ 0.21	0.79
PEG-Chitosan / PVB	5/25	17	NF ⁷⁾	-
PEG-Chitosan		100	10.7 $\pm$ 2.6	10.7
PVB ⁶⁾		0	0.0016 $\pm$ 0.0023	0

1) The blend films were prepared by mixing 1% acetic acid solution of Chitosan or PEG-Chitosan with PVB methanol solution.

2) Contents of Chitosan or PEG-Chitosan in the blend film: 1/26, 2/27, 5/30.

3) Determined by ICP measurement.

4) Calculated value = (Experimental value of Chitosan or PEG-Chitosan) $\times$ (Chitosan content)

5) Flonac C (Kyowa Technos, DDA: 86%, Mn: 28,000, Mw: 91,000)

6) Denka Butyral 2000-L (Denkikagakukogyo, DP: 300)

7) Not film formation.

Fig. 2 Microscopic images of Chitosan/PVB (1/25, left) and PEG-Chitosan/PVB (1/25, right).

ルムでは、比較的強度のあるフィルムが得られたが、未修飾のキトサンを含むキトサン/PVB ブレンドフィルムは破れやすく、その強度は低かった。ブレンドフィルム表面の顕微鏡観察結果においても、PEG-キトサン/PVB ブレンドフィルムの表面は滑らかであったのに対し、キトサン/PVB ブレンドフィルムでは、ひび割れが多数観察され、非常に荒れた状態であった (Fig. 2)。これは、親水性のキトサンと疎水性の PVB との親和性が低いため、ブレンドフィルム内で強く相分離したが、PEG-キトサンでは、有機溶媒との親和性を有する PEG 鎖を有するため、その様な相分離が抑えられたためと考えられる。

作成したブレンドフィルムのパラジウム吸着能は、いずれのブレンドフィルムにおいてもブレンド比が 1/25 から 2/25 とキトサン含量が増加するに伴いほぼ倍増した。PVB 単独フィルムでは、パラジウム吸着は観測されなかったことから、ブレンドフィルムのパラジウム吸着能は、ブレンドフィルム中に存在するキトサン誘導体 (キトサン, PEG-

キトサン) によるものと考えられる。

未修飾のキトサン単独フィルムに対して、PEG-キトサン単独フィルムのパラジウム吸着能は 2/3 程度減少した。キトサンの金属吸着は、キトサンのアミノ基が金属イオンとキレートを形成するためと考えられていることから [7]、このようなパラジウム吸着能の減少は、高分子量の PEG (Mw: 2,000) を分子内に有する PEG-キトサンの単位重量に占めるキトサン部分の割合 (アミノ基数) が減少したためと考えられる。そこで両者の吸着挙動を比較するため、それぞれの単独フィルムにおけるパラジウム吸着能を 100% とし、各ブレンドフィルム中に含まれるキトサン誘導体の割合から予想パラジウム吸着量を見積もった。その結果、PEG-キトサン/PVB ブレンドフィルムでは、計算値とほぼ一致する値が得られたが、キトサン/PVB ブレンドフィルムでは、計算値に比べ 1.5~2 倍程度大きな値が得られた。これは、ブレンドフィルム表面状態、およびキトサンの分布状態が異なるためと考えた。そこで、ブレンドフィルム

Fig. 3 Fluorescence microscopic images of Chitosan/PVB (1/25, left) and PEG-Chitosan/PVB (1/25, right).

表面上のキトサンの分布状態を FITC によりキトサン誘導体のアミノ基を蛍光ラベル化したブレンドフィルム表面の蛍光顕微鏡観察により評価した。蛍光像が観測される部分がキトサン誘導体の存在する部分に相当する。蛍光顕微鏡観察の結果を Fig 3 に示す。比較的 PVB と親和性を有する PEG-キトサンは、ブレンドフィルム表面上にほぼ均一に分布していたが、キトサン/PVB ブレンドフィルム表面の蛍光強度は全体的に強く、キトサン成分が所々析出した状態で存在していた。これは、親和性に乏しい未修飾のキトサンが PVB から析出しフィルム表面上に押し出されたものと考えられ、その結果パラジウム吸着能が増大したものと考えられる。また、キトサン/PVB ブレンドフィルムの表面に存在する多数のひび割れにより、ブレンドフィルム表面だけでなく、フィルム内部にもパラジウムが浸透し、吸着したことも要因の一つと考えられる。

ブレンドフィルム上で有効に還元反応を触媒可能なパラジウム量に関する知見は得られていないが、キトサン誘導体とのブレンド比により適切なパラジウム量に制御可能であると考えられる。さらに、キトサンの誘導化によりブレンド表面上の分布を制御し得る可能性が示唆され、その様な分布状態と触媒活性発現との相関を得ることは興味深い。

4. まとめ

キトサン/PVB, および PEG-キトサン/PVB ブレンドフィルムは還元触媒となるパラジウムの吸着能を有し、その量はブレンド比に依存した。パラジウム吸着能は、PEG-キトサン/PVB に比べ、キトサン/PVB の方が高かったが、疎水

性高分子との親和性の向上を期待した PEG-キトサンの方が、平坦で均質なブレンドフィルムが得られた。

5. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金(14580820)の支援を受けて行った。

文 献

1. Y. Shigemasa and S. Minami, *Biotech. Genetic Eng. Rev.*, **13**, 383 (1995).
2. M. Morimoto and Y. Shigemasa, *Kobunshi*, **50**(4), 236 (2001).
3. W-Y. Chung, T-H. Young, C-H. Yao, and W-Y. Chiu, *Biomaterials*, **20**, 1479 (1999).
4. D. A. Musale, A. Kumar, and G. Pleizier, *J. Membr. Sci.*, **154**, 163 (1999).
5. K. Sakurai, T. Maegawa, and T. Takahashi, *Polymer*, **41**, 7051 (2000).
6. T. Ikejima and Y. Inoue, *Carbohydr. Polym.*, **41**, 351 (2000).
7. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press, p.139 (1977).
8. T. Muslim, M. Morimoto, H. Saimoto, and Y. Shigemasa, *Chitin and Chitosan Res.*, **7**(1), 9 (2001).
9. M. Sugimoto, M. Morimoto, H. Sashiwa, H. Saimoto, and Y. Shigemasa, *Carbohydr. Polym.*, **36**, 49 (1998).