キトサン/セリシン混合膜の作製と生成膜の特性

滋賀県東北部工業技術センター 三宅 肇・脇坂博之
滋賀県立大学工学部 渡辺太郎・清水慶昭
宮城教育大学 西川重和

Preparation of Chitosan/Sericin Blend Membrane and the Characteristics of the Resulting Membrane

Hajime Miyake^{*1}, Hiroyuki Wakisaka^{*1}, Taro Watanabe^{*2}, Yoshiaki Shimizu^{*2}, and Shigekazu Nishikawa^{*3}

^{*1} North Eastern Industrial Research Center of Shiga Prefecture, 27-39 Mitsuyamotomachi, Nagahama, 526-0024, Japan

^{*2} School of Engineering, The University of Shiga Prefecture, 2500 Hassaka-cho, Hikone 522-8533, Japan

^{*3} Miyagi University of Education, 149 Aramaki-aza-Aoba, Aobaku, Sendai 980-0845, Japan

Abstract: Physical properties of uncrosslinked and crosslinked by ethyleneglycoldiglycidyl (EGDE) or polyethyleneglycoldiglycidyl (PGDE) sericin-chitosan blend membranes were investigated.

1. The surface of chitosan membrane was very smooth even after the treatment with aqueous sodium hydroxide. Those of uncrosslinked and crosslinked blend membranes were relatively flat before washing, but they were extremely uneven after washing with an alkaline solution.
2. With increasing sericin mixing ratio tensile stress increased whereas tensile strain decreased for uncrosslinked blend membrane. For crosslinked blend membrane by EGDE, both of tensile stress and tensile strain decreased. Tensile stress increased but tensile strain decreased for crosslinked blend membrane by PGDE (n=4). Both values for crosslinked blend membrane by PGDE (n=9) were equal or over to those of chitosan membrane.
3. The diffusion coefficient and permeability coefficient for an anionic dye (CI Acid Orange 7) into the blend membrane greatly increased. Those for the blend membrane crosslinked by PGDE of n=4 decreased whereas those values for the crosslinked blend membrane by PGDE of n=9 increased, because of the increase in the porosity by cleaning with an aqueous sodium hydroxide.

(Received 20 May, 2006 ; Accepted 14 August, 2006)

1. 緒 言

カニやエビなどの甲殻類や菌類の細胞壁などに含まれるキチンおよびその脱アセチル化体であるキトサンは、生分解性、生体適合性、多官能性を持ち、医用材料の分野などで応用研究がなされている。初期の研究例では、キチンを糸、シート、スポンジおよびビーズ状で動物実験に供し、組織反応、治療状況、吸収過程などを検討し、生体適合性の良い吸収性材料であることが確認されている[1]。キトサンはこれまでにドラッグデリバリーシステム(DDS)として、製剤添加物(経口投与剤、直打用賦形剤、崩壊剤など)、放出制御製剤あるいは難溶性薬物の溶解性の改善などに広く用いられている。さらに、小球体やマイクロカプセルとして、長時間にわたるホルモンの埋込

型放出制御型 DDSや除草剤のマイクロカプセル化としても活用されている[2, 3]。

一方、主成分がセリン、スレオニン、グリシンからなるシルクタンパクの一種セリシンは、高吸湿性、抗酸化性、紫外線吸収能など優れた特性や抗酸化作用、ガン抑制、皮膚炎に対する生理的作用をもつことが報告されており、化粧品添加物や食品分野での応用研究がなされている[4-7]。これまでセリシンは製糸廃水や精練廃水とともに廃棄されていたが、現在では新たな抽出法が開発され、工業的に大量のセリシンを回収することが可能となっている。しかしながら、フィルムや膜に成形した場合、乾燥状態で非常に脆く、水分や熱の影響を受けやすいことから、積極的に使用するには多くの問題がある。

同じ絹タンパク質であるフィブロインとキトサンの混

合膜は、機械的性質や水蒸気透過性、酸素透過性に優れており、傷部保護膜、人工皮膚などへの利用について研究がなされている[8]。また、我々はこれまでにPVA/セリシン混合膜や高分子量セリシンのフィルム化を行い、その膜が吸水性高分子膜であることを報告している[9, 10]。

そこで、セリシンを構造や物性の比較的明らかなキトサンとブレンドした混合膜および混合溶液中に橋かけ剤を加えて橋かけ混合膜を作製し、その特性を明らかにすることを目的に研究を行った。

2. 実験

2.1 試料

キトサンは甲陽ケミカル(株)製 FM80(脱アセチル化度85%)を用いた。セリシンはセーレン(株)製、重量平均分子量 $M_w=80,000$ を用いた。また、酢酸は和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。橋かけ剤はAldrich Chemical Company, Inc.のEthylene Glycol Diglycidyl Ether(以下EGDEと略記)とNagase Chemtex CorporationのPolyethylene Glycol Diglycidyl Ether(以下PGDEと略記、 $n = 4, 9$)を用いた。これらの構造式をFig. 1に示す。透過実験の透過モデル物質は、著者らが合成し精製したCI Acid Orange 7を用いた(Fig. 2)。

Fig. 1 Chemical structures of crosslinking agents.
 $n=1$; ethyleneglycoldiglycidylether (EDGE).
 $n=4, 9$; polyethyleneglycoldiglycidylether (PGDE).

Fig. 2 Chemical structure of CI Acid Orange 7.

2.2 セリシン/キトサン混合膜および橋かけ混合膜の作製

キトサン[C]およびセリシン[S]をそれぞれ0.2 gずつ秤量し、5 vol % 酢酸水溶液25 mlに溶解して、 8×10^{-3} (g/ml)の濃度とした。また、キトサンとセリシンの全量を100とし、それらの混合割合を変化させて、全濃度を 8×10^{-3} (g/ml)とした。調製した溶液をテフロンバットに流し入れ、室温で乾燥した後、真空乾燥した。

橋かけ混合膜は次のように作製した。混合物に含まれる全アミノ基(ニンヒドリン試験から求めたキトサンおよびセリシンのアミノ基含有量(mmol/g)はそれぞれ5.08および0.198である。)に対して0.5当量となるようにEGDEまたはPGDE($n = 4, 9$)を加え、室温で3 h攪拌した。これ

Table 1 Composition of the blend membrane and weight ratio of the crosslinking agent against the weight of the blend membrane.

	キトサン(%)	セリシン(%)	EGDE($n=1$)	PGDE($n=4$)	PGDE($n=9$)
C	100	0	0.88	0.95	1.39
CS9010	90	10	0.79	0.86	1.25
CS8020	80	20	0.71	0.77	1.12
CS7030	70	30	0.62	0.67	0.98
CS5050	50	50	—	0.49	0.72
CS3070	30	70	—	0.31	0.45
CS2080	20	80	—	0.22	0.32

らの溶液を前述と同様にテフロンバットに流し入れ、室温にて乾燥した後、真空乾燥した。

膜はそれぞれ4wt%NaOH水溶液中に3時間浸漬して洗浄し、さらに蒸留水による洗浄を30分間、3回繰り返した。染料透過実験用膜は蒸留水に浸漬して保管した。

混合膜の組成と全混合物の質量に対する橋かけ剤の仕込み質量比をTable 1に示す。また、橋かけの確認をするため、5 wt% 酢酸に対する溶解試験も行った。

2.3 FT-IRスペクトル、UVスペクトル

FT-IRスペクトルおよびUVスペクトルの測定は、厚さ10 μ m程度の混合膜を作製し、NaOH洗浄を行った後、スチレンシャーレ上で真空乾燥した試料を用いた。セリシン単独膜は、水に溶解したセリシンを乾燥したものを用いた。FT-IRスペクトルの測定は、(株)日本分光製フーリエ変換赤外分光光度計FT-IR430を、UVスペクトルの測定は、(株)日立製作所製分光光度計U-3000をそれぞれ用いた。

2.4 質量損失率の測定

作製した膜から1.5 cm角の試験片を切り出し、真空乾燥機で十分に乾燥したのち、質量を精秤した。NaOH水溶液で洗浄後、水洗を行い、再び真空乾燥機にて十分乾燥したのち質量を精秤し、洗浄前後の質量減少率を式(1)から算出した。

$$\text{質量減少率 (\%)} = (1 - W_2 / W_1) \times 100 \quad (1)$$

ここで、 W_1 は洗浄前の質量、 W_2 は洗浄後の質量である。

2.5 原子間力顕微鏡(AFM)による膜表面観察

作製した混合膜および橋かけ混合膜の表面形状は、原子間力顕微鏡(AFM) (Digital Instruments NANOSCOPE III a)を用いて、タッピングモードで観察した。

2.6 吸水性試験

洗浄後の試験片を30 $^{\circ}$ Cの蒸留水中(浴比1:2000)に24 hr浸漬した。浸漬後、膜の表面に付着している水をろ紙で軽くふき取り、各試料の質量を測定した。吸水比は式(2)から算出した。用いた膜はNaOH水溶液で洗浄したものである。

$$\text{吸水比} = W_2 / W_1 \quad (2)$$

ここで、 W_1 は吸水前の質量、 W_2 は吸水後の質量である。

2.7 静的引張試験

引張試験に供した混合膜は、洗浄後の膜の反りを抑えるため、ATTO(株)製ゲルドライヤー RAPIDRY-MINI(40℃, 10 min)で吸引プレス乾燥し、真空乾燥した。作製した混合膜を幅 3 mm, 長さ 10 mmに切り出し、マイクロメータで膜厚を測定後、KATO-TECH社製 KES-G3引張試験機を用いて、室温で引っ張り速度 0.1 mm/sで測定した。弾性率は Stress-Strain 曲線の初期勾配より求めた。橋かけを施さない膜は未洗浄のものを、また橋かけ混合膜は NaOH 水溶液で洗浄したものを使用した。

2.8 染料の吸着実験

混合膜および橋かけ混合膜をそれぞれ 0.01 g 精秤し、pH 6.0 の 0.1 M 酢酸緩衝液にアニオン染料 CI Acid Orange 7 (以後、OR と略記) を溶解した溶液 200 ml 中に入れ、30℃ で 72 hr 攪拌した。吸着後の染料溶液を紫外・可視分光光度計を用い、 $\lambda = 485$ nm において比色して遊離染料濃度を求めた。また、染色した膜のホルムアミドによる処理(60℃, 30 min)を、6 回繰り返して染料を完全に抽出し、抽出液を比色することにより、膜に吸着した染料量を算出した。

2.9 染料の透過実験

染料の透過実験には Fig. 3 に示した装置を使用した。A 室(350 ml)と B 室(70 ml)の接合部位(直径 30mm)を混合膜で隔て、A 室から B 室に染料が移行するように実験を行った。所定時間毎に A 室および B 室から溶液を採取し、可視・紫外分光光度計(日立製作所製 1100 型)によって各室の染料濃度を測定し、求めた B 室の染料濃度から透過染料量を決定した。透過実験はすべて 30℃ の恒温槽中で行った。

Fig. 3 Apparatus for the measurement of permeation against the dye.

3. 結果および考察

3.1 橋かけおよびセリシンの存在の確認

Fig. 4 に NaOH 洗浄後のキトサン橋かけ膜の IR スペクトルを、また、Fig. 5 に NaOH 洗浄後の橋かけ混合膜(CS8020)の IR スペクトルをそれぞれ示す。いずれの膜の場合にも 2870 cm^{-1} 付近にメチレン基に基づく強いピークみられることや(これは反応した橋かけ剤に由来する。), さらに、

いずれの膜も 5% 酢酸水溶液に溶解しなかったことから、橋かけしていることが確認できた。

Fig. 6 に、NaOH 洗浄後のキトサン単独膜、CS9010 混合膜、CS9010(n=4) 橋かけ混合膜の UV スペクトルを示す。混合膜について、セリシンに由来する 275 nm のピークがみられることから、NaOH 洗浄後にセリシンが残存していることが確認できる。

Fig. 4 FT-IR spectra for the chitosan membranes: (a), uncrosslinked; and crosslinked with; (b), EGDE; (c), PGDE (n = 4); (d), PGDE (n = 9).

Fig. 5 FT-IR spectra for the blend membrane (CS8020): (a), uncrosslinked; and cross-linked with; (b), EGDE; (c), PGDE(n= 4); (d) PGDE(n= 9).

Fig. 6 UV spectra for the blend membrane and the cross linked blend membrane (CS9010).

3.2 質量損失率

Fig. 7 に混合膜および橋かけ混合膜の NaOH 洗浄による質量損失率を示す。NaOH 洗浄により、キトサン単独膜において 13.9% の質量損失が確認された。これはキトサンを溶解する際に用いた酢酸アニオンが膜形成後も残存しており、これが NaOH 洗浄により除去されるためである。

Fig. 7 Weight loss of the blend membrane and the cross linked blend membranes by cleaning with aqueous sodium hydroxide.

混合膜の場合には、セリシン成分の増加に伴い、質量損失率が直線的に増加した。セリシンはキトサンの約 1/5 の分子量で、NaOH 水溶液に溶解することから、混合膜の場合の主な損失成分はセリシンおよび酢酸アニオンと考えられる。しかしながら、前述のように FT-IR の結果 (Fig. 5) から、混合膜中にはなおセリシンが残存していることを確認している。

橋かけ混合膜の質量損失率を検討すると、EGDE および PGDE ($n=4$) で橋かけした場合、セリシンの混合割合が 30% までは混合膜よりも脱落が少なく、それ以上混合割合が高くなると脱落も多くなる。これはセリシン中のアミノ基含有量がキトサンのアミノ含有量よりも極端に少ないため、セリシンの増加は橋かけ剤の反応率の低下につながるためと考えられる。PGDE ($n=9$) による橋かけ混合膜は EGDE および PGDE ($n=4$) による橋かけ混合膜より質量損失率が高い。これは、官能基間距離が長く、橋かけ効率が悪いと考えられる。

3.3 AFM による表面顕微写真

Fig. 8 は、CS7030 の未洗浄混合膜と洗浄混合膜の AFM による表面顕微写真の高低差イメージを示す。洗浄前の膜表面 (a) が平坦であるのに対し、洗浄後の膜表面 (b) に

Fig. 10 AFM photograph of surface of chitosan membrane after cleaning with aqueous sodium hydroxide.

Fig. 8 AFM photographs of surface of blend membrane (CS7030); (a), Before NaOH treatment; (b), After NaOH treatment.

Fig. 9 AFM photograph of surface of cross linked blend membrane (CS7030) by PGDE ($n=9$).

は約 100 nm の凹凸が存在する。これは混在していたセリシンの一部や酢酸アニオンが洗浄によって溶出したためと考えられる。また、PGDE ($n=9$) による橋かけ混合膜 (CS7030) においても、洗浄後は激しい凹凸が観察される (Fig. 9)。これはセリシンの溶出に加えて、未反応橋かけ剤が溶出したためと考えられる。それに対して、洗浄キトサン単独膜の起伏は最大でも 70 nm 程度であり (Fig. 10)、洗浄に影響を受けることなく比較的平坦な形状をしている。Fig. 11 に示す AFM の位相差イメージから、混合膜および橋かけ混合膜のキトサンとセリシンの分布を読みとることができる。セリシンは写真において白色の点在した部分と塊状の部分である。これはセリシンとキトサンには相溶性がなく、不均一に存在していることを示している。一方、キトサン単独膜の位相差イメージから、キトサンはほぼ均一に分布していることがわかる (Fig. 10)。

3.4 吸水比

混合膜および橋かけ混合膜の吸水比を測定した結果を Fig. 12 に示す。混合膜の吸水比はセリシンの混合割合の増

Fig. 11 Phase contrast image by AFM between the blend membrane and the cross linked blend membrane.

加にともない高くなる。混合割合が高くなると、NaOH洗浄によるセリシンの溶出量も多くなり、膜がより多孔性となるためと考えられる。

反応性が高く、分子鎖の短い橋かけ剤 PGDE ($n = 4$) で橋かけした混合膜では、セリシンの混合割合が 30% 以下の場合、橋かけによって膜が緻密な構造をとり、セリシンの溶出量も少ないので、吸水比は低くてほぼ一定である。しかし、セリシン含有率が 50% 以上になると、セリシンの溶出量が増えるため吸水比は増加する。また、PGDE ($n = 9$) による橋かけ混合膜の場合は、セリシンの混合割合の増加につれて吸水比は高くなる。これには橋かけ部分が長い膜が柔軟になり、分子間の間隙も広く、未反応成分の溶出によって生じた孔が多いからと考えられる。

Fig. 12 Relation between the water absorbency and the sericin content mixed.

3.5 静的引張試験

Fig. 13 に混合膜の応力-歪み曲線を示す。セリシンの混合割合が低い場合、混合膜は十分な伸びを示す。しかしながら、混合割合の増加にともない硬くなり、伸びは極端に減少する。セリシンの分子量がキトサンに比べて小さいことやセリシン成分がキトサン相に均一に分散していないことが原因であると考えられる。

Fig. 14 に EGDE による橋かけ混合膜の応力-歪み曲線を示す。橋かけされたキトサン単独膜は未架橋の膜と比較すると、その強度は増加したが伸びにくい性質を示した。これは二官能性橋かけ剤である EGDE の長さが短いため、膜の柔軟性が低下したためと考えられる。また、EGDE で架橋された混合膜については、応力、歪みともに未架橋の混合膜よりも低下し、その性質を改善することはできなかった。

Fig. 15 に PGDE ($n = 4$) による橋かけ混合膜の応力-歪み曲線を示す。橋かけされたキトサン単独膜は未架橋膜と同等の歪みとそれを超える機械強度を示した。また、PGDE ($n = 4$) 橋かけ混合膜は橋かけ部分が長くなるため、EGDE

を用いた場合に比べて応力は改善されるが、延性において十分な値は得られなかった。これはキトサンとの間で生じる架橋によって膜が緻密になることと、不均一に分散したセリシンによりその脆性が現れた結果であると考えられる。

Fig. 16 に PGDE ($n = 9$) による橋かけ混合膜の応力-歪み

Fig. 13 Stress-Strain curve for blend membranes.

Fig. 14 Stress-Strain curve for cross linked blend membrane by EGDE.

Fig. 15 Stress-Strain curve for the cross linked blend membrane by PGDE ($n = 4$).

曲線を示す。橋かけされたキトサン単独膜、混合膜は未架橋の単独膜と比較して同等の歪みとそれを超える応力を示す。これは分子鎖の長い架橋剤を用いることで、膜構造に柔軟性が付与されたためと考えられる。

Fig. 16 Stress-Strain curve for the cross linked blend membrane by PGDE (n = 9).

3.6 各種の膜に対する染料の吸着

各種の膜に対するアニオン染料 OR の吸着挙動を pH 6.0 において調べた。用いた膜はキトサン単独膜、橋かけキトサン膜、混合膜、PGDE (n = 4) および PGDE (n = 9) で橋かけした混合膜で、得られた吸着等温線を Fig. 17 (a), (b), (c) に示した。これらの膜に対するアニオン染料である OR の吸着は染料アニオンの膜中のプロトン化した塩基性基への結合と考えられるから[11]、その吸着は Langmuir 型である。そこで、吸着データに Scatchard 式を適用し[12]、各種の膜に対する染料の飽和吸着量を求めた。得られた結果を Table 2 に示す。これらの結果から、橋かけにより吸着量が減少する傾向が見られる。これは橋かけ反応により染料の結合座席である膜中の塩基性基の数が減少したことに原因している。混合膜および橋かけ混合膜に対する染料の吸着量には、キトサン単独膜、PGDE (n = 4, 9) による橋かけキトサンと比較して大きな差異はなく、セリシンの影響は見られなかった。セリシンとキトサンの混合段階で、全アミノ基に対するセリシンのアミノ基の割合は最大でも 2 % 未満であることを考慮すると、染料吸

着へのセリシンの影響はほとんどなく、主にキトサンのアミノ基が吸着に関与していると考えられる。

Fig. 17 Adsorption isotherms of CI Acid Orange 7 on the blend membrane and the cross linked blend membrane: (a), blend membrane; (b), cross linked blend membrane by PGDE (n=4); (c), cross linked blend membrane by PGDE (n=9).

Table 2 Saturation amounts of adsorption of dye on the blend membrane and cross linked blend membrane at pH 6.0: (a), blend membrane; (b), cross linked blend membrane by PGDE (n=4); (c), cross linked blend membrane by PGDE (n=9).

(a)		(b)		(c)	
Saturation amounts of adsorption of dye ($\times 10^{-7}$ mol/g)		Saturation amounts of adsorption of dye ($\times 10^{-7}$ mol/g)		Saturation amounts of adsorption of dye ($\times 10^{-7}$ mol/g)	
C	3.12	C	2.35	C	2.44
CS9010	3.86	CS9010	1.83	CS9010	2.24
CS8020	3.00	CS8020	2.46	CS8020	2.78
CS7030	3.67	CS7030	1.77	CS7030	3.11

3.7 透過試験

A室に OR 溶液 (pH 6.0, 1.0×10^{-4} mol/l) を 350 ml, B室に緩衝溶液 (pH 6.0, 電解質濃度 0.1 mol/l) を 70 ml 入れて透過実験を行った. 両室の染料濃度の経時変化と両室の染料濃度差を透過時間に対してプロットした例 (CS9010 の場合) を Fig. 18 に示す. 時間変化にともない濃度差は次第に小さくなり, B室への透過速度も小さくなっている.

Fig. 18 Permeation of CI Acid Orange 7 through the blend membrane (CS9010) at 30°C and pH 6.0.

3.7.1 遅れ時間法による拡散係数の決定

拡散係数 D と膜中の溶質が定常状態に達するまでの遅れ時間 L との関係は, 次式で表記される.

$$D = l^2 / 6L \quad (3)$$

ここで, l は膜の厚さである. B 室の染料濃度を透過時間 t の平方根に対してプロットした図を Fig. 19 に示す (CS9010 の場合). グラフはほぼ直線を示す. X軸との交点より遅れ時間 L を決定し, 式(3)から各混合膜中の染料の拡散係数 D を算出した.

Fig. 19 Relation between the dye concentration in B compartment and $t^{1/2}$.

3.7.2 透過係数

単位時間あたりに膜を透過する溶質の流れ (J) は次式で表される.

$$J/S = K_m ([A] - [B]) / l \quad (4)$$

ここで, S は膜の断面積, l は膜厚, $([A] - [B]) / l$ は濃度勾配, K_m は透過係数である. 電解質濃度 0.1 mol/l, pH 6.0 の緩衝溶液中での単位時間あたりの膜を透過した染料量の OR の平均濃度差に対するプロット (CS9010 の場合) を Fig. 20 に示す. このグラフはほぼ直線関係にあるので, 式(4)を満たすと考えられる. この直線の勾配より透過係数 K_m を算出した.

これらの式から求めた拡散係数 D , および透過係数 K_m の値を Table 3 に示す. 混合膜中の染料の拡散係数および透過係数の値はセリシンの添加により非常に高くなる. これはキトサン単独膜が緻密で平坦な膜であるのに対し, 混合膜は NaOH 水溶液による洗浄によってセリシンの一部が溶出し[8], 混合膜中の孔 (pore) が増したためと考えられる.

PGDE ($n=4$) による橋かけ混合膜中の拡散係数および透過係数は未架橋混合膜中よりも低い値を示した. これは分子鎖が短く反応性の高い橋かけ剤 ($n=4$) のため, NaOH 洗浄による溶出量が少なく, また橋かけにより膜が緻密になるためであると考えられる. PGDE ($n=9$) で橋かけした混合膜は未架橋キトサン単独膜と比較して拡散係数, 透過係数ともに増加する傾向が見られる. これは未反応橋かけ剤およびセリシンの一部の溶出による膜の多孔性の増加によるものと考えられる.

Fig. 20 Determination of permeation coefficient against CI Acid Orange 7.

Table 3 Diffusion coefficient (determined using time - lag method) and Permeability coefficient.

		Diffusion coefficient (D_t) ($\times 10^{-7}$ cm ² /min)	Permeability coefficient (K_m) ($\times 10^{-5}$ cm ² /min)	Membrane thickness (mm)
Blended membrane	C	1.60	2.6	0.084
	CS9010	2.39	9.1	0.070
	CS8020	2.29	10.5	0.073
	CS7030	2.98	10.2	0.075
$n=4$	C	1.40	8.2	0.104
	CS9010	1.28	8.9	0.095
	CS8020	1.36	7.5	0.127
	CS7030	1.25	10.4	0.077
$n=9$	C	3.42	11.6	0.140
	CS9010	2.20	9.2	0.119
	CS8020	2.56	12.4	0.099
	CS7030	1.62	9.8	0.077

キトサンとセリシンの混合膜、エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDE)およびポリエチレングリコールジグリシジルエーテル (PGDE (n = 4, 9))で橋かけした混合膜を作製し、膜の表面状態の観察、吸水比と強伸度の測定および膜に対するアニオン染料 CI Acid Orange 7の吸着と透過を測定し、キトサン単独膜および橋かけキトサンの場合と比較・検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) キトサン単独膜は水酸化ナトリウム水溶液による処理後も起伏の少ない平坦な表面であるが、混合膜および橋かけ混合膜は洗浄前は比較的平坦であるのに対し、アルカリ処理後は著しい凹凸が観察された。

(2) キトサン/セリシン混合膜はセリシン混合割合が高くなるにつれ、水酸化ナトリウム水溶液による処理によって質量減少率は直線的に増加した。橋かけ混合膜の場合には、セリシン混合割合が低く(30%以下)、橋かけ剤の分子鎖が短い(EGDE, PGDE, n = 4)ときには質量減少率は低く、吸水比も小さい。一方、より長い分子の橋かけ剤(PGDE, n = 9)を用いた場合には質量減少率も吸水比も大きい。

(3) セリシンの混合割合が低い場合、混合膜の伸びは十分であるが、混合割合が高くなるにしたがって伸びは極端に小さくなる。分子鎖の短い橋かけ剤 EGDEによって橋かけされた混合膜の強度および伸びはキトサン単独膜に比べ非常に低い。より分子鎖の長い橋かけ剤 PGDE (n = 4)を用いた場合は、強度は増加するが伸びは低下した。一方、さらに長い分子鎖の橋かけ剤 PGDE (n = 9)で橋かけた混合膜の伸びはキトサン単独膜のそれに匹敵した。

(4) 混合膜中のアニオン染料 CI Acid Orange 7の拡散係数および透過係数の値は、セリシンを混合することにより非常に高くなる。PGDE (n = 4)で橋かけた混合膜の場合は拡散係数および透過係数が低下するが、より分子鎖の長い PGDE (n = 9)で橋かけた混合膜では拡散係数は PGDE (n = 4)を用いた場合より高くなり、したがって透過係数もまた高い値となった。

本論文をまとめるにあたり、セリシンを提供して頂いたセーレン(株)および橋かけ剤 PGDE (n = 4, 9)を供与して頂いたナガセケムテックス(株)に感謝致します。

文 献

1. M. Nakajima, I. Fujimasa, K. Imachi, K. Atsumi, and K. Kifune, *Jpn. J. Artif. Organs*, **14**, 868-871 (1985)
2. S. Miyazaki, *Chitin Chitosan Res.*, **7**, 1-8 (2001)
3. C. K. Yeom, Y. H. Kim, J. M. Lee, *J. Apply. Polm. Sci.*, **84**, 1025-1034 (2002)
4. N. Katoh, S. Satoh, A. Yamanaka, H. Yamada, N. Fuwa, and M. Nomura, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **62**, 145 (1998)
5. N. Katoh and M. Sasaki, *Fragrance J.*, **4**, 28 (2000)
6. N. Katoh, presented at 54th Silk Summer Seminar, Okaya, July. 26-27, 2001
7. N. Katoh, A. Shoji, and H. Yamada, *Bio Industry*, **15**, 15 (1998)
8. Haeyong Kweon, Hyun Chul Ha, In Chul Um, Young Hwam Park, *J. Apply. Polm. Sci.*, **80**, 928-934 (2001)
9. H. Miyake, H. Wakisaka and M. Nagura, *J. Ins. Biotech*, **71**, 85-89 (2002)
10. H. Miyake, H. Wakisaka, and M. Nagura, *Polym. J.*, **35** (8), 683-687 (2003)
11. G. A. F. Roberts, "Chitin Chemistry", MACMILAN Press, p.230 (1992)
12. Y. Shimizu, A. Taga and H. Yamaoka, *Adsorp. Sci. Technol.*, **21** (5), 439-449 (2003)