報 文

一般報文

(昭和 59 年 3 月 1 日受理)

キチン/ポリ(γ -メチル L-グルタメート)複合体膜 による水・メタノール蒸気の収着・拡散性

山形大学工学部 鈴木文男・板垣明成
小野里健二・今野昌徳

SORPTION AND DIFFUSION BEHAVIORS OF WATER AND METHANOL VAPORS INTO CHITIN/POLY(γ -METHYL L-GLUTAMATE) BLENDED MEMBRANE

*By Fumio Suzuki, Akinari Itagaki, Kenji Onozato and
Masanori Konno*

(Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering,
Yamagata University, 4-Johann, Yonezawa, Yamagata, 992 Japan.)

Synopsis

Transparent membranes of chitin/poly(γ -methyl L-glutamate) (PMLG) blends were obtained by casting their mixtures in trichloroacetic acid (35%)/1,2-dichloroethane (65%) mixed solvent. Sorption and diffusion behaviors of water and methanol vapors into the membranes were discussed. Specific volume and adsorbed amount of water in the monolayer on the blends with various polymer compositions showed almost linear dependences on the volume fraction of chitin. This fact suggested a good compatibility of these polymers devoid of strong interactions between them. The interaction parameters between chitin and PMLG obtained from sorption experiments of methanol were nearly zero, which supported the suggested good compatibility. Clustering function showed that chitin has no clustering water over the whole range of humidity, while on PMLG and the blends water molecules begin to cluster at about 60% relative humidity. An empirical equation was obtained for the diffusion rate as the functions of the composition of the blends and the sorbed amount of solvent vapor. The equation revealed that the free volume of the blends is reduced by the mixing and that the diffusion rate is increased by the plasticizing effect of methanol on chitin.

(Received March 1, 1984)

1. 緒 言

キチンは、甲殻類・昆虫類・菌類など、自然界に於いてセルロースに次いで豊富に存在している N-アセチル D-グルコサミンの 1, 4- β 結合よりなる多糖類で、生物体の骨格や外皮形成にあずかっている。構造的にはセルロースと類似しているが、キチン分子内に存在するアミ

ノアセチル基の極めて強固な分子間力による結晶構造を持つために、溶解性や化学的性質がセルロースとは幾分異なり、現在ほとんど利用されていない¹⁾。

本研究では、高分子の改質や新しい性質の創造のための手段として注目を浴びているポリマーブレンドによってキチン/ポリ(γ -メチル L-グルタメート)(以下 PMLG と略す)複合体膜を作製した。このような天然高分子と

合成高分子を複合化して、高機能性高分子材料としての利用を試みようとする機運が最近たかまっている²⁾。また、キチンは生体系にあっては、タンパク質と混合された状態にあり、それより分離、精製された状態においてタンパク質のモデル化合物であるPMLGと再複合することによって、生体との混合状態を類推する手がかりとなるものと思われる。

複合体に対する低分子の収着挙動に関しては、中島ら³⁾の研究があり、BET理論、クラスター関数などを用いて解析している。ここでは、キチン/PMLG複合体に対する水・メタノール蒸気の収着、拡散挙動を中心にその諸特性を検討し、さらに両ポリマーの膜内相互作用の大きさについて考察した。

2. 実験方法

2.1 試料

キチンは、Hackman法⁴⁾にしたがって市販キチン片(東京化成工業)を精製して用いた。また、PMLGはアジコートA2000(セイコー化成)をガラス板上にキャストして得たフィルムをソックスレーによる熱メタノール洗浄(48hr)して用いた。

製膜は、溶媒にトリクロル酢酸(以下TCAと略す)35 wt%とジクロルエタン(以下DCEと略す)65 wt%の混合液⁵⁾を用いて行なった。すなわち、所要量のキチンを均一に溶解させた後、0℃で一日間静置熟成を行なってから所要量のPMLGを溶解させて粘調な混合溶液を得た。この混合溶液をガラス板上にキャストした後、直ちに冷アセトン浴に入れてTCA、DCEを溶解除去し、さらに0.2%アンモニア水に約2hr浸漬して残存TCAを中和除去した。こうして得たフィルムを水、およびメタノールで洗った後、真空乾燥法によって乾燥を行なった。

以上の様にして、キチンとPMLGのブレンド比を変え数種の複合膜(膜厚: 40~50 μm)を得た。

2.2 ブレンドフィルムの密度測定

ブレンドフィルムの密度測定は、スプリングバランス法および比重ビン法とも、媒体としてそれぞれ水、メタノールを用いた4通りの方法で行なったが、最もばらつきの少ない比重ビン法に水を用いた値を使用した。

2.3 収着・透過用蒸気の種類

収着・透過実験は各種蒸気圧の水およびメタノールの蒸気について行なった。

2.4 収着量および膨潤度測定

収着量は、デシケート法により測定した。約0.08gのブレンドフィルムをはかりビンに入れ、40℃で重量が一定になるまで減圧乾燥し、これを20℃の恒温室に置いたデシケート中に放置し、水およびメタノールの調圧された

蒸気を重量が一定になるまで収着させ、平衡収着量を求めた。

膨潤度の測定は、各ブレンドフィルムを40℃で重量が一定になるまで減圧乾燥した後、20℃で水およびメタノールで浸して一週間放置した時のブレンドフィルムの重量から膨潤度を求めた。

2.5 蒸気の透過性測定

装置として島津製作所のGAS CHROMATOGRAPH MODEL GC-1Cを改良して自記式透過測定装置を作して用い、水およびメタノール蒸気の透過流速・拡散係数を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 キチン、PMLGのTCA/DCE混合溶媒への溶解

キチン、PMLGのTCA/DCE混合溶媒中での粘度の経時変化を図1に示した。キチン溶液(1g/l)については、0, 10, 20, 30℃の異なる放置温度に関して測定した。キチン溶液が時間と共に粘度低下を起こすのはグルコキシド結合がTCAにより分解させられるためと思われる。30℃放置では約2日後には相対粘度がほぼ1近くにまでなってしまっているのに対し、0℃放置では分解が抑制されて長時間に於ける粘度低下はかなり少ないと言える。当然これと同じ現象が製膜時の溶解でも起こるはずであるため、溶解温度も低温の方が好ましい。しかし、0℃に於ける溶解は容易に進まず、2時間かきまぜても単に膨潤しているだけであった。そこで本実験では、室温でかくはん溶解させた後に一日間の0℃熟成という方法をとった。一方、PMLG溶液(5g/l)は室温で一週間放置しても粘度の低下はほとんど見られず、この溶媒中で安定に存在していると言える。

PMLGがこの混合溶媒中でどのような構造をとっているかを知るために円偏光二色性(以下CDと略す)を用い

Fig. 1 η_{rel} of chitin and PMLG in TCA (35 wt%)/DCE (65 wt%) mixed solvent vs. time.

Fig. 2 $-[\Psi]_{230}$ vs. concentration of TCA in TCA/DCE mixed solvent (PMLG solution).

て遠紫外部におけるコットン効果⁶⁾の測定を行なった。コットン効果は旋光性と円二色性が同時に起こる異常分散で、測定試料のなかにペプチド結合があると吸収を示し、その谷の深さからヘリックス含量を求めることが出来る。測定の結果、230 nm付近に谷を持つCDスペクトルが得られ、谷の深さは混合溶媒中のTCA濃度が増すにつれて小さくなることがわかった。そこで、この谷の深さから、ヘリックス含有量に対応する相対的な量として比楕円率を求めて混合溶媒のTCA濃度に対してプロットしたのが図2である。比楕円率はTCA濃度の増加と共に指数関数的に変化し、TCA 30 wt%ではほとんど0に近づくことがわかる。したがって、TCA 35 wt%-PCE 65 wt%混合溶媒には、PMLGはランダム状態で溶解していると考えられ、キチンとブレンドした際には良くからみ合って均一に溶け合う可能性がと思われる。

3.2 キチン/PMLG複合体の膜内構造

キチン、PMLG単独膜および三種の複合率によるブレンドフィルムのIRスペクトルを図3に示した。ブレンドによる別種ポリマー生成による吸収は認められず、反応が起こっていないことがわかる。また、 620 cm^{-1} の吸収がブレンドフィルムのIRにも認められることから、PMLGは膜内で α -ヘリックス構造をとっていると考えられる。

図4には両単独膜と三種ブレンドフィルムの広角X線回折強度曲線を示した。 $8^{\circ}32'$ のピークはPMLGの α -

Fig. 3 IR spectra of chitin, PMLG and chitin/PMLG blended membranes. Numbers indicate chitin wt.% in the blends.

Fig. 4 WAXD curves of chitin, PMLG and chitin/PMLG blended membranes. Numbers indicate chitin wt.% in the blends.

ヘリックスに特徴的なピークである。中間組成では、両ポリマーのピークが共に観察され、ブレンドによる新しい結晶相の生成は認められなかった。この様に、全体としてブレンド成分含有量の比率変化が良く示されて、両成分が適度に分散されているものと思われる。

3.3 キチン/PMLG複合体の比容

密度測定の結果よりキチン容積分率に対するブレンドフィルムの比容の変化を図5に示した。ブレンドの両成分が相溶性に欠ける場合には比容は単純な平均値以上に増大するので、この関係は上に凸の曲線になる。同種高

Fig. 5 Specific volume vs. volume fraction of chitin in the blends.

分子間の相互作用よりも異種高分子間の相互作用が強い場合には、反対に下に凸の曲線を示すことがある。このような観点からすると、キチン/PMLG複合体の場合はほぼ直線関係となることから、特に強い相互作用は無いが相溶性の比較的良好系と考えられる。

3.4 収着等温曲線と単分子層収着量

水蒸気の収着等温曲線を図6に、メタノール蒸気の収着等温曲線を図7に示した。水蒸気の収着等温曲線はシグモイド型を示し、ブレンド間の収着の差が大きく出ていることがわかる。これより、水蒸気のキチン/PMLG複合体への収着は典型的な多分子層収着であり、キチンとPMLGでは水に対する収着挙動が異なることがわかる。メタノールの収着等温曲線は、S字型からややはず

Fig. 6 Sorption isotherms of water vapor on chitin, PMLG and chitin/PMLG blended membranes at 20°C.

Chitin wt.% (○): 100, (△): 75, (□): 50, (●): 25, (▲): 0

Fig. 7 Sorption isotherms of methanol vapor on chitin, PMLG and chitin/PMLG blended membranes at 20°C.

Chitin wt.% (○): 100, (△): 75, (□): 50, (●): 25, (▲): 0

れて低相対圧領域における収着量が少なくなっている。また、キチンとPMLGのメタノールに対する収着が類似しているため、ブレンド間の曲線の差があまりないことがわかる。

水蒸気収着等温線にBET理論⁷⁾を適用した。

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)x}{V_m C} \quad (1)$$

ここに、 V は収着量(cm^3/g)、 V_m は単分子層収着量(cm^3/g)、 x は相対湿度、 C はBET定数である。各組成を有する複合体膜について、比較的低相対圧における $x/V(1-x)$ 対 x のプロットの直線の傾きからそれぞれの V_m を求めた。得られた V_m を、キチンの容積分率に対してプロットしたのが図8である。 V_m とキチン容積分率がほぼ直線関係になることから、各ブレンドフィルムの V_m をキチンとPMLG単独膜の V_m の比率で比例配分することが出来る。すなわち、複合体中のキチンおよびPMLGが、その単位体積あたりに収着する水の量はブレンド組成が変化しても一定であると言える。したがって、 V_m が形成されているときには、すでに両ポリマー間の相互作用が無くなっていると考えられ、前述の様にキチンとPMLGとの間に強固な相互作用は無いと推定された。なお、この V_m を収着等温曲線と比較すると、単分子層が形成されると仮定される相対湿度は20~30%であると考えられる。

3.5 収着水の存在状態

水は高分子マトリックス中で結合水や自由水などさまざまな形で存在しているが、その存在状態はポリマーと

Fig. 8 V_m vs. volume fraction of chitin in the blends.

の相互作用に大きく左右される。そこでブレンドフィルム中の収着水の存在状態をZimmらによって導かれたクラスター関数⁸⁾を用いて解析した。

$$\frac{G_{11}}{V_1} = -\phi_2 \left\{ \frac{\partial (x/\phi_1)}{\partial x} \right\}_{PT} - 1 \quad (2)$$

ここで、 G_{11} はクラスター積分、 V_1 は水分子の分子容、 ϕ_1 は収着水の体積分率、 ϕ_2 はポリマーの体積分率、 x は相対圧である。理想溶液に対しては G_{11}/V_1 は-1となり、収着水同志が集まり易い傾向にあれば、 G_{11}/V_1 は大きな正の値をとる。また、 $\phi_1(G_{11}/V_1)+1$ は平均クラスターサイズをあらわす。

図9にキチン、PMLG単独膜および三種類の複合体膜のクラスター関数を、図10にクラスターサイズをそれぞれ相対湿度に対してプロットした。

Fig. 9 G_{11}/V_1 vs. relative humidity for chitin, PMLG and chitin/PMLG blends.
Chitin wt.% (○): 100, (△): 75, (□): 50, (●): 25, (---): 0

Fig. 10 $\phi_1(G_{11}/V_1)+1$ vs. relative humidity for chitin, PMLG and chitin/PMLG blends.
Chitin wt.% (○): 100, (△): 75, (□): 50, (●): 25, (---): 0

全ての試料において、低相対湿度領域では G_{11}/V_1 が大きな負の値を示して、特定座席と水との間の強い相互作用をあらわしている。そして、相対湿度の増加と共に G_{11}/V_1 も増加し、その度合はPMLG含有量が多いほど強い。キチン単独膜は全相対湿度領域にわたってクラスターは形成されず、収着水はポリマー全体に均一に分散されていると考えられる。これに対して、その他の三種類の複合体膜およびPMLG単独膜は相対湿度55~60%から水分子の会合が始まり、以後はその度合を強めていく傾向にある。クラスターサイズは相対湿度85%でキチン25wt%複合体膜が3.6に達している。複合体内でキチンとPMLGとの間に強い相互作用が存在しないため、低湿度では水分子が官能基に均一に吸着され、収着量が増すとクラスター化が起こるものと考えられる。

3.6 キチンとPMLGの相互作用係数

高分子(3)と高分子(4)とが混合されたときの、それと平衡にある溶媒(L)の活量 a_L は次式であらわされる⁹⁾。

$$\begin{aligned} \ln a_L = & \ln V_L + (1 - V_L) \\ & + (\chi_{L3} \cdot V_3 + \chi_{L4} \cdot V_4)(1 - V_L) \\ & - \chi_{34} \cdot V_3 \cdot V_4 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 a_L は溶媒Lの相対蒸気圧であらわれ、飽和蒸気圧では1となる。そして、 V は各成分の容積分率をあらわし、(3)をキチン、(4)をPMLGとする。ただし、 $V_L + V_3 + V_4 = 1$ である。 χ_{L3} 、 χ_{L4} はそれぞれキチン単独膜およびPMLG単独膜に対する溶媒(水あるいはメタノール)の相互作用係数で、Flory-Rehner式より求め、表1に示した。

$$\begin{aligned} \ln a_{L3} = & \ln V_L + V_3 + \chi_{L3} \cdot V_3^2 \\ \ln a_{L4} = & \ln V_L + V_4 + \chi_{L4} \cdot V_4^2 \end{aligned} \quad (4)$$

表1の値は、キチンの親水性、PMLGの疎水性を良くあらわしている。また、両ポリマーに対するメタノールの

Table 1 Interaction parameters between liquids (L) and polymers of chitin (3) and PMLG (4) at 20°C.

Liquid	Interaction Parameter	
	Chitin (χ_{L3})	PMLG (χ_{L4})
H ₂ O	0.64	1.89
CH ₃ OH	0.92	0.97

Table 2 Interaction parameters between chitin (3) and PMLG (4) in blends at 20°C.

Wt. Fraction of Chitin	Interaction Parameter (χ_{34})	
	H ₂ O	CH ₃ OH
0.75	1.38	0.08
0.50	2.04	-0.24
0.25	3.16	-0.23

収着挙動が類似していることもわかる。この値と、各成分の容積分率および両溶媒の収着量より、キチンとPMLGの相互作用係数 χ_{34} を求め、表2に示した。

本来、 χ_{34} の値は用いた溶媒とは関係なしに、同じ複合比を有する場合には同じ値を示すはずであるが、両溶媒でかなり異なった値を示している。このことは、一つには χ_{34} は計算上実験誤差の影響を受けやすいこと、もう一つには、用いた溶媒の種類によってはいわゆるアクセシビリティが異なるためと解釈出来る。そこで、収着挙動が類似しているメタノールを用いた値を採用した結果、 χ_{34} はほぼ0に近い値であると考えられた。つまり、ランダムな状態で混合しており、キチンとPMLGはある程度均一に分散されているが、部分的にはミクロな海島構造も存在して複合体を形成していると推定される。

3.7 水およびメタノール蒸気の透過性

図11, 12に水蒸気およびメタノール蒸気の透過流束の微分型曲線を示した。図11はキチン:PMLG=3:1のもの、図12はキチン:PMLG=1:3のものであるが、他のブレンド比の場合、およびキチン、PMLG単独膜の場合も全てS字型となり、相対圧の増加と共に、透過流束は増加し、曲線は短時間側(左方)に移動することがわかる。

これらの透過流束曲線と収着量より定常状態における平均拡散係数 $\bar{D}$ を求めた。これより、メタノール蒸気の拡散係数の濃度依存性を図13に示した。PMLG含有率の多い方が拡散係数は大きくなり、どのフィルムに関しても収着量に依存して拡散係数が増大している。図13より次式が成り立った。

Fig. 11 Curves of permeation fluxes (F) vs. time. System: H₂O vapor – (Chitin 75 wt% / PMLG 25 wt%) membrane.

Numbers indicate relative pressure of H₂O vapor.

Fig. 12 Curves of permeation fluxes (F) vs. time. System: CH₃OH vapor – (Chitin 25 wt% / PMLG 75 wt%) membrane.

Numbers indicate relative pressure of CH₃OH vapor.

$$\bar{D}^B = D_0^B \exp(r^B C_S)$$

ここに、 D_0^B はゼロ濃度拡散係数、 r (cm³/g) は可溶化効果を表わすパラメーターであり、 C_S はポリマー内の溶媒の濃度(g/cm³)である。添字のBはブレンドをあらわす。したがって、図13の切片より D_0^B を、傾きより r^B を求め、キチン容積分率 V^C との関係を図14, 15に示した。図14より、 V^C の増加に伴って D_0^B が指数関数的に減少している。また、図15からは、 V^C の増加と共に r^B が直線的に増加することがわかる。このことは、キチンの方がPMLGよりもメタノールによる可溶化効果を受

Fig. 13 $\log \bar{D}^B$ vs. C_s (CH_3OH -blends).
Chitin wt.% ($\circ$): 100, ($\triangle$): 75, ($\square$): 50,
($\bullet$): 25, ($\blacktriangle$): 0

Fig. 14 $\log D_0^B$ vs. volume fraction of chitin in the blends (V^C).

け易いために起こる現象であると考えられた。さらに図 15 の関係は、可そ化効果をあらわすパラメーター r^B が高分子-高分子の混合における V^C との間に加成性が成り立つことを示している。このことは、高分子-高分子の混合が特に強い相互作用で結ばれているものではないことを示している。すなわち、前にメタノールの収着で検討したキチン-PMLG間の相互作用がほとんど 0 であるという結果に一致するものである。

図 14, 15 よりそれぞれ (6), (7) 式が導かれた。

$$D_0^B = D_0^P \exp(-4.6 V^C) \quad (6)$$

Fig. 15 r^B vs. volume fraction of chitin in the blends (V^C).

$$r^B = 4.2 V^C + r^P \quad (7)$$

添字の P および C はそれぞれ PMLG および キチンをあらわす。これらを (5) 式に代入して、メタノール蒸気のキチン/PMLG 複合体膜への拡散係数をあらわす経験式として、

$$\bar{D}^B = D_0^P \exp\{(-4.6 V^C) + (4.2 V^C + r^P) C_s\} \quad (8)$$

が得られた。この式は PMLG に基準をおいたもので、指数項第 1 項はキチンの混合による自由体積の増加(減少)に、また第 2 項は溶媒の浸入による自由体積の増加に対応するものと考えられる。詳しい検討は、今後自由体積理論によって行なっていく予定である。

4. 結 言

キチンと PMLG より、TCA (35 wt%) / DCE (65 wt%) 混合溶液を用いて、低温調製法によってキチン/PMLG 複合体膜を調製した。複合体の比容とキチン容積分率の関係は直線関係となっており、キチンと PMLG は膜内で均一に混じり合っているが、特に強い相互作用は無いと推測された。複合体への水蒸気の収着等温曲線は S 字型となり多分子層収着を示した。水蒸気収着に於いて、キチン単独膜以外は相対湿度 60% あたりから水分子のクラスター化が起こり、その度合は PMLG 含有量が多い程強いことがわかった。さらに BET 式を用いた解析により、 V_m とキチン容積分率の直線関数が得られたことから、両ポリマー間に強い相互作用は存在しないことが認められた。このことは、相互作用係数の検討から得た、 $\chi_{84} \approx 0$ という結果によって確認された。透過実験の結果から、複合体膜に対するメタノール蒸気の拡散係数の濃度依存性を検討したところ、経験式 (8) が得られた。これは、キチンの混合により自由体積が減少すること、およびキチンがメタノールによる可そ化効果を受けて、拡散係数を増大させるということをあらわしている。

終わりに当って、ご討論頂きました山形大学工学部高橋直通名誉教授、ならびに資料の整理等にご協力頂いた、本学鈴木恵美子技官に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 野口順藏, 西 則雄; 織学誌, **33**, P-39 (1977)
 - 2) 見矢 勝, 吉川 選, 光本令吉, 美多精一; 高論集, **40**, 645 (1983)
 - 3) 中島利誠, 片野仁美, 磯部恵似子; 織学誌, **32**, T-31 (1976)
 - 4) R. H. Hackman; *J. Biol. Sci.*, **7**, 168 (1954)
 - 5) 片岡清一, 安東忠直 (工業技術院); 特公昭 54-31458
 - 6) 青木幸一郎, 池田勝一, 矢野弘重; 「生物物理化学の基礎」, p.138, 廣川書店 (1970)
 - 7) 高分子学会編; 「高分子と水分」, p.9, 幸書房 (1956)
 - 8) B. H. Zimm and J. L. Lundberg; *J. Phys. Chem.*, **60**, 425 (1956)
 - 9) T. K. Kwei, T. Nishi and R. F. Robert; *Macromolecules*, **7**, 667 (1974)
C. S. Su and D. Patterson; *Macromolecules*, **10**, 1208 (1977)
-