(昭和60年12月9日受理)

キトサン／N-メトキシメチル化ナイロン3
複合体膜による水蒸気の収着および拡散性

山形大学工学部高分子化学科 鈴木文男・新堀裕明

SORPTION AND DIFFUSION BEHAVIORS OF WATER VAPOR INTO
CHITOSAN/N-METHOXYMETHYLATED NYLON-3 BLENDED MEMBRANES

By Fumio Suzuki and Hiroaki Niizeki

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

Transparent chitosan/N-methoxymethylated nylon-3 (N-3MM) blended membranes were prepared from their dilute acid solution. The sorption and diffusion behaviors of water for the membranes were studied.

The specific volume of chitosan and the amount of water adsorbed in monolayer plotted against volume fraction of chitosan in the blends showed a good compatibility of the two polymers. The interaction parameters obtained from water sorption on chitosan and N-3MM were negative values, this also indicates a large interaction between the two polymers. However, IR spectra of these blended membranes did not show a specific absorbance based on some reaction between chitosan and N-3MM. Sorption isotherms of water to these membranes without 100% N-3MM were sigmoidal, indicating that the multilayered adsorption took place on the membrane. The 100% N-3MM membrane shows monotonous isotherms at relatively low pressure.

The result of water permeation shows that the permeability and diffusivity of water vapor depend on its concentration because of the plasticizing effect of water on hydrophilic polymers. With increasing content of N-3MM in the membrane, the plasticizing parameter increased and the zero concentration diffusion coefficient decreased.

(Received December 9, 1985)

1. 緒 言

天然セルロースに次いで生産量の多いキチンは、セルロースと類似の構造を有し、天然高分子素材としての利用の可能性は大きい。しかしながら、その溶解性あるいは、成形性の難しさからいまだにあまり利用されていない。このキチンを脱アセチル化して得られるキトサンは、キチンに比較して希酸に簡単に溶解する特性がある¹⁾。このキトサンは親水性高分子であるため、水溶性合成高分子との複合化およびそれぞれの間の橋かけなどにより、ハイドロゲルとしての利用が考えられる。

一方、ナイロン3をN-メトキシメチル化したポリマ

ー(以下、N-3MMと略す)は、水溶性であり、熱により容易に橋かけを起こすことがわかっている²⁾。

本研究では、高分子の改質や機能性向上の手段として注目されているポリマーブレンドにより、キトサン/N-3MM複合体膜を作成した。この複合体膜の水に対する収着挙動と水蒸気の透過性等について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

キトサンは、東京化成工業(株)製を使用し、脱アセチル化度を高めるための再処理および精製を行った。すなわち、窒素雰囲気下で50%水酸化ナトリウム水溶液中で

90℃, 4時間加熱した。蒸留水で洗浄後, 再びこの操作を繰り返した。このように処理したポリマーを5%酢酸水溶液に溶解し, ろ過後, 5%水酸化ナトリウム水溶液で中和した。再び50%水酸化ナトリウム水溶液で90℃, 4時間加熱した。蒸留水で洗浄後, 熱メタノールで洗浄を行った³⁾。

ナイロン3は, アクリルアミドの水素移動重合で合成した。和光純薬工業(株)製のカリウム-*t*-ブトキシドの*t*-ブタノール溶液と*o*-ジクロロベンゼンとを混合し, 減圧加熱下で*o*-ジクロロベンゼン中の遊離アルコールを完全に除去した。これにより触媒が重合溶媒中に均一に分散した状態となった。室温まで冷却後, アクリルアミドモノマーを加えた。加えてからすぐに窒素ガスを通し加熱し減圧にした。水素移動により副生するアルコールは, 重合度を低下させるので, これを取り除いた。壁面にポリマーが析出してから常圧にして, 120℃まで昇温し3時間反応を続けた。生成したナイロン3は, ソックスレー抽出器でメタノールとベンゼンで洗浄した⁴⁾。

N-メトキシメチル化反応は, まず, 90wt%ギ酸水溶液40gにナイロン3を10g加え, 60℃で溶解させた。これにパラホルムアルデヒド15gと少量の水酸化ナトリウムを溶かしたメタノール15gをポリマーが析出せぬように分液漏斗を用いて, 一分間に数滴の割合で非常にゆっくりと加えた。加え終わってから10分後, 同量のメタノールを加えて1時間30分反応を続けた。反応後, 水/アセトン混合液(混合比1/1)中に注ぎ, アンモニア水を加えて中和した。この溶液を透析用セロハンチューブに入れ, 3日間透析した⁵⁾。得られたN-3MMのメトキシメチル化度は約33%であった²⁾。

キトサン/N-3MM複合体膜の形成は次のようにして行った。すなわち, 所定量のキトサンとN-3MMを5wt%酢酸水溶液に溶解させ混合した。それを, 0℃で1昼夜放置し, 脱泡させた後, プラスチックのシャーレにキャストして, 水銀面上に浮かせ, 酢酸水溶液を蒸発させた。以上のようにして, キトサンとN-3MMのブレンド比の異なった数種の複合体膜を得た。なお, 複合体膜は全て透明であった。

2.2 密度測定

複合体膜の密度は, 比重ビンを用いて測定した。媒体としてメタノールを使用し, 温度を25℃とした。

2.3 収着量測定

真空乾燥器で乾燥した複合体膜をはか

りびんに入れ, 濃度の異なった硫酸水溶液により相対湿度が調節された数種のデシケータに入れ, 20℃で一定にし, 重量増加分を測定した。平衡到達まで10日以上の日数を要した。

2.4 透湿量測定

吸湿剤としてモレキュラシーブス5Aを入れたアルミニウム製のカップ(透過面積7.1 cm²)に複合体膜を取り付け, リングでしめ付けた。それを, 湿度の調節された数種のデシケータに入れ, 20℃で一定に保ち, 各時間ごとの重量増加分を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 IRスペクトルおよびX線回折測定

キトサン, N-3MM各単独膜および3種類のブレンド比の異なったフィルムのIRスペクトルを図1に示した。ブレンドによって特に新しい吸収帯は現れていないで, それぞれの吸収帯が加成的に現れている。このことから, ポリマー間の反応は特に起こっていないと考えられる。

図2に各単独膜とブレンドフィルムの広角X線回折強度曲線を示した。各単独膜のピークは, そのフィルムの特徴を示しているが, ブレンドフィルムでは, 両ポリマーの回折が共に観察されブレンドによる新しい結晶の生成は認められない。また, キトサンと比較してN-3MMの結晶化度の大きいことがわかる。

3.2 ブレンドフィルムの比容

ブレンドフィルム中のキトサン容積分率に対して比容をプロットした結果を図3に示した。一般に, 相溶性の

Fig. 1 IR spectra of chitosan/N-3MM blended membranes. Chitosan wt. %: 100 (—), 75 (---), 50 (— · —), 25 (----) and 0 (-----)

Fig. 2 WAXD curves of chitosan/N-3MM blended membranes. Numbers indicate chitosan wt.% in the blends.

Fig. 3 Specific volume vs. volume fraction of chitosan in the blends.

悪い系では、両ブレンド成分の分子間あるいは分子集合体間隔が広がり、比容は加成性を考慮して求めた値以上に増大するので比容曲線は上に凸の曲線になる。逆に、同種ポリマー間の相互作用よりも異種ポリマー間の相互作用が強い場合には下に凸の曲線になり、単位質量当たりの体積が減少していることになり相溶性が良いことを示す。このことより、キトサンとN-3MMをブレンドすると、ポリマー/ポリマー間の相溶性が良い系であることが推測される。

3.3 水蒸気の平衡収着量

各フィルムの水蒸気の収着等温曲線を図4に示した。全体の曲線の型はシグモイド型を示し、多分子層収着が行われていることがわかる。しかし、N-3MMの比率が多くなるにつれてシグモイド型がくずれてきて、N-3MM単独膜では低湿度領域において収着量が少なく下

Fig. 4 Sorption isotherms of water vapor on chitosan/N-3MM blended membranes at 20°C.

に凸の単調な曲線に近づいている。

いろいろな天然高分子の親水性基である水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の吸湿性を比較してみると、アミノ基が最も大きい部類に入る。キトサンは、セルロースの水酸基が一個アミノ基に置換された構造のために、天然高分子の中では吸湿量の大きい分子である⁶⁾。

N-3MM単独膜では、一般の縮合的重合体(ポリアミド類)と似たような曲線を示している。これは、メトキシメチル化することによりアミド基間の水素結合が減少したため水溶性になったが、収着座席は残存アミド基が寄与しているため、低湿度領域ではポリアミドと同じような形を示すものと考えられる。

図4の各フィルムの収着等温曲線を用いてBETプロットを行った。その直線の傾きから単分子層収着量 V_m を求めた⁷⁾。この得られた V_m をキトサンの容積分率に対してプロットしたものを図5に示した。図5より V_m の曲線が幾分、下に凸の曲線になっている。この場合、もし両ポリマー間の相互作用が極めて小さい場合には、 V_m とキトサン容積分率がリニアな関係になり、両単独膜に収着した量と各ブレンドフィルムに収着した量がブレンド比と比例関係にあり加成性が成り立つはずである。このことより、キトサンとN-3MMをブレンドすることにより両ポリマー間に大きな相互作用が働き、ブレンドフィルム内の極性基にもとづく収着座席が減少して単分子層を形成する収着量が減少したと考えられる。

Fig. 5 V_m vs. volume fraction of chitosan in the blends.

3.4 収着水の存在状態

水分子は、フィルム表面上で結合水や自由水などいろいろな形態で存在しているが、これは、ポリマーと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水分子の存在状態をクラスター関数を用いて解析した⁸⁾。クラスター関数は式(1)で示される。

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

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 および ϕ_2 はそれぞれ収着水及びポリマーの体積分率、 x は相対湿度を表す。

図6に各ブレンドフィルムのクラスター関数を相対湿度に対してプロットしたものを示した。一般に、疎水性高分子にみられるように、水分子同志が集まりやすい。つまり、クラスターを形成しやすい性質をもつものでは、クラスター関数は大きな正の値をもつ。逆に、親水性高分子にみられるように、水分子がばらばらに収着する。つまり、結合水が形成しやすい性質をもつものでは、クラスター関数は大きな負の値を示す。そして、クラスター関数が-1以上でクラスターを形成する。

図6において、全てのフィルムは、低相対湿度でクラスター関数が大きな負の値を示しており、フィルムの特座席と水分子に強い相互作用が働いて収着水はフィルム表面上に均一に分散していることがわかる。そして、相対湿度の増加に伴って正の値を示すようになり、クラスターが形成されていることがわかる。また、ブレンドの比率によってクラスターの形成のしやすさが異なっており、N-3MMの比率が大きいものほどクラスター関数も増加しやすい。高相対湿度では、水分子が多分子層を形成しているとともに、自由水となってフィルム中に存在しているものと考えられる。

Fig. 6 G_{11}/V_1 vs. relative humidity for chitosan/N-3MM blended membranes.

3.5 キトサンとN-3MMの相互作用係数

ブレンドフィルムにおけるキトサンとN-3MMの相互作用の大きさを知るために、収着量測定の結果から水分子に対する相互作用係数を求めた⁹⁾。

一般に、ポリマー(3)とポリマー(4)とが混合されたとき、それと平衡にある溶媒(L)の活量 a_L は式(2)で示される。

$$\begin{aligned} \ln a_L = & \ln v_L + (1 - v_L) \\ & + (X_{L3} \cdot v_3 + X_{L4} \cdot v_4)(1 - v_L) \\ & - X_{34} \cdot v_3 \cdot v_4 \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 a_L は溶媒Lの相対蒸気圧で表される。 v は各ポリマーの容積分率を表す。なお、(3)をN-3MM、(4)をキトサンとする。ここで、 $v_L + v_3 + v_4 = 1$ である。

X_{L3} 、 X_{L4} はそれぞれN-3MM単独膜およびキトサン単独膜に対する溶媒の相互作用係数で、Flory-Rehnerの式より求められる。

$$\ln a_L = \ln v_L + v_3 + X_{L3} \cdot v_3^2 \quad (3)$$

$$\ln a_L = \ln v_L + v_4 + X_{L4} \cdot v_4^2 \quad (4)$$

測定結果の値を式(3)および(4)に代入して X_{L3} および X_{L4} を求め、この値と各フィルムの容積分率と溶媒の収着量から式(2)に代入して、キトサンとN-3MMの相互作用係数 X_{34} を求め、表1に示した。

表1に示されるように、全てのブレンドフィルムにおいて負の値をとっている。一般に、相互作用係数は、負の値の大きいものほど安定した強い結合をもち、逆に、正の値の大きいものほど同一ポリマー間の結合が強いということを表わしている。このことより、キトサンとN-3MMとのブレンド状態は、ある程度の安定したも

Table 1 Interaction parameter χ_{34} between N-3MM(3) and chitosan(4) in the blends.

	Relative Humidity (%)						
C : N	16.4	35.4	56.7	67.3	75.3	81.6	87.8
3 : 1	-0.67	-0.87	-0.83	-1.13	-1.21	-1.33	-1.49
2 : 2	-0.91	-0.20	-0.80	-0.02	-0.21	-0.39	-0.63
1 : 3	-0.22	-0.09	-1.23	-1.45	-1.59	-1.71	-1.62

* C and N denote chitosan and N-3MM, respectively.

のであることがわかる。

3.6 ブレンドフィルムの透過性

カップ法で求めた透湿量の時間に対する直線の傾きから透湿係数を求めた。透湿係数 P は式 (5) で与えられる。

$$P = \frac{Q \cdot l}{A \cdot t (p_1 - p_2)} \quad (5)$$

ここで、 Q は透湿量、 l はフィルムの厚さ、 A はフィルムの面積、 t は透過時間を表す。 p は水蒸気圧で、 p_1 は外側の相対蒸気圧で、 $p_2 = 0$ とした。

この透湿係数の相対湿度に対してプロットしたものを図7に示した。

透湿は、フィルムの結晶化度等によって影響を受けるが、フィルムの吸湿性が大きく関係していると考えられる。一般に、親水性基を有するフィルムの透湿では、高相対湿度において吸湿性による影響が非常に大きい¹⁰⁾。

Fig. 7 Influence of relative humidity to water vapor permeability of chitosan/N-3MM blended membranes.

図7で全てのフィルムは、高相対湿度で透湿係数の急激な増加があり、透湿係数の湿度依存性があることがわかる。これは、親水性高分子によくみられる挙動で、フィルム内において水分子が可溶剤の働きをしているものと考えられる。また、キトサンの容積分率が大きくなるにしたがって透湿係数も大きくなっていくが、これはブレンドフィルムの吸湿性の差によるものと考えられる。

図4より単位蒸気圧当たりの吸湿量から溶解度係数 S を求め、 $P = \bar{D} S$ の関係より見掛けの拡散係数 $\bar{D}$ を求めた。この拡散係数の濃度依存性を図8に示した。拡散過程は、フィルムの分子鎖や側鎖部分の熱運動による空孔の形成によって水分子が入り込み、この繰り返しによって水分子が移動していくものである。親水性高分子では、低相対湿度において、親水性基と水との相互作用によって水分子が局在化し、拡散が妨げられ、拡散係数は小さくなる。一方、相対湿度が高くなるにしたがってこの水分子の局在化を破壊し、分子鎖が動きやすくなり拡散係数も大きくなる¹¹⁾。このことから、図8は、親水性高分子に特有の挙動を示していることがわかる。この直線の傾きを γ として表2に示した。 γ は可溶化の程度を表わすパラメーターであるが、表2よりN-3MMの比率の増加に伴って γ の値も大きくなっている。これは、N-

Fig. 8 Influence of concentration to water vapor permeability of chitosan/N-3MM blended membranes.

Table 2 Plasticization Parameter (γ) and Zero Concentration Diffusion Coefficient (D_0).

	Chitosan : N-3MM				
	4 : 0	3 : 1	2 : 2	1 : 3	0 : 4
γ	1.08	1.15	1.86	2.21	2.66
$\ln D$	-17.058	-17.102	-17.150	-17.225	-17.338
$D_0 \times 10^8$	3.9	3.7	3.5	3.3	2.9

3MMのメトキシメチル基の増加とともに水との協同運動により分子鎖間の空孔が形成されやすくなり、拡散がしやすくなるためと考えられる。また、表2にペネトラント濃度がゼロのときの拡散係数 D_0 を示した。 D_0 はポリマーとペネトラントの性質を反映する量である。表2から、N-3MMの比率が増加するに従って D_0 は減少している。おそらくN-3MMがキトサンと比較して、ち密な構造を有しているためと考えられる。

4. 結 言

キトサンとN-3MMのブレンドフィルムを作製し、水に対する特性を検討した。得られたフィルムは全て透明であった。キトサン容積分率に対する比容曲線、単分子層収着量の曲線や相互作用の値から、キトサンとN-3MMは相溶性の良いことがわかった。収着等温曲線から、多分子層収着が行われていることがわかった。また、クラスター関数より相対湿度が40%以下では極性基に均一に吸着し、それ以上ではクラスターが形成された。

透湿性の測定の結果、全てのブレンドフィルムにおいて透湿係数は相対蒸気圧の増加とともに増加することを示した。この透湿係数と収着量測定の結果から求めた定常状態における見掛けの拡散係数 $\bar{D}$ は、いずれのフィルムにおいてもペネトラント濃度依存性を示した。また、可そ化効果を表わすパラメーター γ はN-3MMの含有量が多くなるにつれて増加した。濃度ゼロに外挿したときの拡散係数 D_0 は、ち密性の大きいN-3MMの含有量の多いほど小さな値を示した。

終わりに当たり、ご討論頂いた山形大学工学部栗原修教授および木村宏助手、実験装置の製作等にご協力頂いた本学小野里健二技官、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。

付記：本研究は、日本化学会第51秋季年会(1985年10月6日、金沢)において発表した。

参 考 文 献

- 1) 戸倉清一, 西 則雄; 化学と生物, **15**, 766 (1977)
- 2) F. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, to be accepted.
- 3) S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto and S. Yoshikawa; *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909 (1983)
- 4) 正本順三, 山口惟孝, 小林秀彦; 高分子化学, **26**, 631 (1969)
- 5) T. L. Cairns, H. D. Foster & A. W. Larchar; *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 651 (1949)
- 6) 中島利誠, 菅井清美, 伊藤裕子; 高分子論文集, **37**, 705 (1980)
- 7) 高分子学会編; 「高分子と水分」, 幸書房, p.10 (1972)
- 8) B. H. Zimm and J. L. Lundberg; *J. Phys. Chem.*, **60**, 425 (1956)
- 9) T. K. Kwei, T. Nishi & R. F. Robert; *Macromol.*, **7**, 667 (1974)
- 10) 高分子学会編; 「高分子と水分」, p.244 (1972)
- 11) 関田吉泰; 膜, **5**, 216 (1980)