(昭和62年7月13日受理)

キトサン液晶よりせん断下に形成される 膜の内部構造

福井大学工学部 桜井謙資・高橋利禎

BANDED STRUCTURE AND CRYSTAL STRUCTURE IN CHITOSAN PREPARED FROM ORIENTED LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE SOLUTION

By Kensuke Sakurai and Toshisada Takahashi

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui 910, Japan)

Fine structures of chitosan films, prepared from the liquid crystalline solution under shear deformation, were investigated by using the polarized microscope and the X-ray diffraction technique.

The cast film (L1) showed the so-called "banded structure" similar to those found in other rigid polymers such as aromatic polyamides¹²⁾, cellulose derivatives¹³⁻¹⁵⁾ and polyamino acid derivatives¹⁶⁾. The banded structure did not disappear even when the cast film was treated with a 4% aqueous NaOH solution, methanol or water and then dried. However, the crystal structure was changed by these chemical treatments. Especially, it was noted that the crystallinity increased and the crystal perfection proceeded by the alkali treatment or the water swelling after the methanol treatment. This suggests that the water molecule plays an important role in the chain packing of chitosan molecule on the formation of crystal.

(Received July 13, 1987)

1. 緒 言

キトサンは、セルロース類似の化学構造を有する多糖類の1種であり、結晶性の高分子である。また、有機酸水溶液に容易に溶け加工性に優れており、更に化学反応性に富むため、生体関連素材をはじめ多くの分野で注目されている¹⁻⁶⁾。

キトサン溶液から種々の製膜法により多くの結晶形態が現れることが見出されてきた⁷⁻¹⁰⁾。また、小川ら¹¹⁾は高結晶性の配向フィルムを作成した。

一方、キトサンも他の剛直高分子(芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、セルロース誘導体など)と同様に、液晶を形成する¹⁰⁾。液晶より分子配向下に形成される固体内では、高配向性、高結晶性が期待される。

この研究では、キトサンの液晶溶液にせん断応力を与え、その後乾燥して得られる膜の内部構造と、その膜を化学処理したときの内部構造変化を偏光顕微鏡と広角X

線回折図より検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

市販キトサン(東京化成工業(株))の脱アセチル化度が低い¹⁰⁾ため、脱アセチル化反応を行い¹⁰⁾約95%の脱アセチル化度のキトサンを得て試料に用いた。

液晶の調製は、はじめキトサンをギ酸に溶かして5%溶液を作り、その後溶媒蒸発による濃縮と熟成を繰り返し、約10日間かけて濃度35%のキトサン-ギ酸液晶を作った。この液晶から次の4種の試料膜を準備した。

液晶をガラス板上で1軸方向にガラス棒でしごき、ずり応力を与えた後風乾して膜を作成した(L1膜)。

L1膜を4%水酸化ナトリウム水溶液に24時間浸漬し、水洗後緊張下で風乾して、L2膜を作成した。

また、L1膜をメタノール中に24時間浸漬し、その後風乾してL3膜を作成した。

L3膜を蒸留水中に24時間浸漬し、その後膨潤した膜を取り出し緊張下で風乾して、L4膜を作成した。

2.2 偏光顕微鏡測定

オリンパス光学(株)製の偏光顕微鏡を用い、偏光子と検光子を直交させた状態で観察し、写真撮影を行った。

2.3 X線回折法

東芝製のX線発生装置(XC-49H)にラウエカメラをセットしてX線回折図を得た。

3. 結果と考察

キトサンのギ酸溶液から準備した液晶(35%溶液)は、軟らかい飴状であった。液晶をガラス板上に置き、ガラス棒で流延した後乾燥したL1膜の偏光顕微鏡写真を図1(a)に示す。せん断応力を与えた方向に直交する周期約 $1.5\mu\text{m}$ のバンド構造がみられる。キトサン液晶の場合も芳香族ポリアミド¹²⁾やセルロース誘導体^{18~16)}やポリアミノ酸誘導体¹⁶⁾の液晶の場合と同じようなバンド構造が形成されることが見出された。この構造は液晶に外力を与えた後結晶化させると、外力停止後の配向緩和中に分子鎖がジグザク状に屈曲するため形成されるとして説明される^{13, 14, 16)}。図1(b), (c), 及び(d)はL1膜のNaOH処理膜のL2膜、メタノール処理膜のL3膜、及びL3膜の水処理膜のL4膜の偏光顕微鏡写真である。これらの写真にもバンド構造がみられ、アルカリやメタノールや水などの処理では、バンド構造は破壊せず、ほとんどもとの状態が保たれていた。

図2には、強いせん断応力下で作られたL1膜の偏光顕微鏡写真を示す。図1(a)と比べて、整然としたバンド構造がみられる。この図で光軸(OA)、せん断応力を与えた方向(SD)、直交する偏光子(P)と検光子(A)の方向も示してある。写真はSDとPが平行な場合であり、試料を回転させたときのバンドの明暗の変化より、隣接するバンド内においてOAとSDの角度は交互に $\pm 11^\circ$ であると評価した。このL1膜及びその処理膜の広角X線写真を図3に示す。

X線回折図はバンド構造に対応するような配向パターンを現し、分子鎖軸がSD方向に配向していることを示している(厳密には、SD方向と $\pm 11^\circ$ の範囲内に配向していると考えられる)。また、そのパターンは各膜により異なり、各処理で形成された結晶形態が異なることを示す。すなわち、液晶から溶媒蒸発して得られるL1膜に形成された結晶形態(L1結晶)は、その後の化学処理

Fig. 1 Polarized optical micrographs of chitosan films: (a) film L1, cast from the liquid crystalline solution under shear. Arrow indicates the shear direction; (b) film L2, prepared by immersing film L1 into a 4% aqueous NaOH solution for 24 hrs, rinsing with water, and drying in air under small tension; (c) film L3, prepared by immersing film L1 into methanol for 24 hrs, and drying in air; (d) film L4, prepared by immersing film L3 into water for 24 hrs, and drying in air under small tension.

Fig. 2 (a) Polarized optical micrograph of chitosan film L1, when a strong shear was applied, (b) the relation between the optical axes (OA) and the shear direction (SD) when SD was parallel to the polarizer.

で変化することが示された。

一方、キトサンのギ酸水溶液から溶媒蒸発により得られる膜(1-1膜)には、キトサン-ギ酸塩が形成され水溶性であることを以前に報告した⁹⁾。この場合、液晶は形

Fig. 3 WAXD photographs of chitosan films corresponding to the samples shown in fig. 1, where film L1 was prepared under strong shear: (a) film L1, (b) film L2, (c) film L3, and (d) film L4.

成されず、当然バンド構造も出現しなかった。L1膜も水溶性であり、キ酸塩が形成されていると考えられ、その水溶液の中和滴定より評価すると、L1膜のキ酸含量はグルコサミン残基あたり0.45モルであった。X線回折図はL1膜と(1-1)膜では全く異なっている。このことは、L1結晶構造が液晶構造の記憶を持っているためと思われる。

L1膜を中和して得られるL2膜は、もはや水溶性でなくなる。図3(b)のX線回折図には、(a)のそれよりもはるかに強度の強い、鋭い回折点が見られる。この結晶構造については既に報告した¹⁰⁾。

一方、メタノール処理すると脱水・脱キ酸反応が急激に起こり、この場合も、膜は水に不溶性になる。このとき、L3膜の回折像はL1のそれに似ているが、より不鮮明になる。すなわち、L3結晶はL1結晶に類似しているが、さらに結晶構造が乱れると思われる。

しかしながら、L3膜を水中で膨潤し、その後乾燥して得られるL4膜のX線回折図は、L2膜の場合よりもさらに多くの強度の強いシャープな回折点を現した。すなわち、高結晶性、高配向状態が出現した(この結晶構

造については現在検討中である)。浮沈法で測定した¹⁰⁾密度からも、L4膜は 1.548 g/cm^3 でL2膜の 1.448 g/cm^3 より大きく、またL1膜は 1.423 g/cm^3 であった。

このように、水を伴う処理で得られたL2膜とL4膜では、結晶の完全性と結晶化度の増大が生じた。このことは、水分子の役割が大きいかを示唆している。事実、L2結晶の構造解析より、結晶中のキトサン分子のグルコサミン残基あたり1分子の水が含まれることを示唆してきた¹⁰⁾。L1膜のNaOH水溶液中やL3膜の水中において各々の膜は膨潤し、キトサン分子鎖の易動度が高まり、結晶化の進行と結晶の安定化が進む。また、水分子は比較的容易に結晶格子中へ出入りすると考えられる。乾燥後形成される結晶中には水分子が取り込まれ、これらの水分子を介して多くの水素結合が形成して安定な結晶構造を作っていると思われる。

付記：本研究の一部はISF-85(1985年8月、箱根)において発表した。また、実験に協力された柴野時受氏及び宮多應則氏に感謝致します。

文 献

- 1) R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press (1977)
- 2) 栗田恵輔, 化学の領域, **35-12**, 9 (1981)
- 3) 戸倉清一, 高分子加工, **32**, 162 (1983)
- 4) 栗田恵輔, 有機合成化学協会誌, **42**, 567 (1984)
- 5) 平野茂博, 織学誌, **42**, P-226 (1986)
- 6) 平野茂博, 高分子加工, **35**, 444 (1986)
- 7) R. J. Samuels, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1081 (1981)
- 8) K. Sakurai, J. Fujimoto, T. Shibano and T. Takahashi, 織学誌, **39**, T-493 (1983)
- 9) K. Sakurai, M. Takagi and T. Takahashi, 織学誌, **40**, T-246 (1984)
- 10) K. Sakurai, T. Shibano, K. Kimura and T. Takahashi, 織学誌, **41**, T-361 (1985)
- 11) K. Ogawa, S. Hirano and T. Watanabe, *Macromol.*, **17**, 973 (1984)
- 12) T. Takahashi, H. Iwamoto, K. Inoue and I. Tsujimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 115 (1979)
- 13) Y. Nishio, T. Yamane and T. Takahashi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1053 (1985)
- 14) Y. Nishio and T. Takahashi, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B23**, 483 (1985)
- 15) 高橋重三, 柴田健一, 野村春治, 黒川正隆, 織学誌, **38**, T-375 (1982)
- 16) 高橋利禎, 西尾嘉之, 熊野勝夫, 井上泰次, 福井大学工学部, 材研報告, **23**, 9 (1985)