ノート

(平成 7 年 3 月 13 日受理)

キチン／ポリ (N-ビニルピロリドン) ブレンドの
調製と相溶性評価長岡技術科学大学工学部 宮下 美晴・山田 康博・木村 悟隆
西尾 嘉之・鈴木 秀松

Preparation and Miscibility Characterization of Chitin / Poly (N-vinyl pyrrolidone) Blends

Yoshiharu Miyashita, Yasuhiro Yamada, Noritaka Kimura, Yoshiyuki Nishio, and Hidematsu Suzuki

Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, Kamitomioka, Nagaoka, Niigata, 940-21 Japan

Abstract: Optically clear films of chitin/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends were prepared over a wide composition range from mixed polymer solutions in formic acid/dichloromethane by solvent evaporation. Glass transition temperature (T_g) of chitin/PVP blends was observed at a temperature higher than that of PVP homopolymer by differential scanning calorimetry (DSC). T_g increased with increasing PVP content in a systematic manner. This suggested that the polymer pair forms a miscible phase in the binary blend films. FT-IR spectra indicated the presence of an intermolecular interaction between the two constituent polymers. At the same time, the chitin component was found to be partly esterified by formic acid in the dissolution process.

(Received March 13, 1995)

1. 緒 言

近年、天然多糖は再生可能な有機資源として、また、機能性素材としてその有用性が再認識されてきている。一方、高分子材料の使用目的がより複雑化・多様化するにつれ、これに対処しうる有効な手段として、異種高分子の微視的複合化が注目を集めている。このような背景の下、天然多糖と種々の高分子とを分子あるいは分子集合体レベルで精密複合化し、それによって得られる複合体の構造や特性を解析することは、天然多糖の広範且つ高度な有効利用、ならびに高分子材料の高性能・高機能化という両観点から非常に重要である。

筆者らはこれまでに、未修飾セルロースの新規非水系溶剤を利用して、セルロースを一成分とする種々の高分子複合体を作製し、その相溶性と分子間相互作用、力学・収着特性などを評価してきた[1, 2]。これらセルロースを一成分とする高分子複合体の調製法を応用することにより、セルロースに次いで天然に豊富に存在し、且つ有用な生理機能をもつ「キチン」をベースとした分子複合体も可能となる[2, 3]。

本報では、キチンの単一溶剤として知られる蟻酸とその希釈剤であるジクロロメタンとの混合液を共通溶媒と

し、均一混合溶液からのキャスト法によりキチン／ポリ (N-ビニルピロリドン) ブレンド膜の調製を試み、DSC 熱分析と FT-IR スペクトル測定からその相溶性・分子間相互作用を評価・検討した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 試料調製

エビ殻由来のキチン原試料 (Fluka 製、分子量約 400,000) は Hackman の方法[4]に基づいて精製した。キチンを 6% 塩酸中に室温で 12 時間浸漬し水洗した後、3% 水酸化ナトリウム水溶液中で 3 時間煮沸した。これを洗液が中性になるまで十分に水洗し白色の精製キチンを得た。ポリ (N-ビニルピロリドン) (PVP) はナカライテスク(株)製 PVP K-90 (分子量 90,000) を使用した。蟻酸及びジクロロメタンはナカライテスク(株)製の特級試薬を使用した。

キチン／蟻酸溶液 (キチン濃度 0.3%) は凍結解凍法[5]により調製した。即ち、精製キチンを蟻酸に加え、液体窒素中で 5 分間冷却して懸濁液を凍結させた後、室温に 3 時間静置して解凍した。解凍後すぐに再凍結を行い、この操作を 20 回以上繰り返して均一な粘稠キチン溶液を得た。蟻酸によるキチン分子の解重合を極力抑える

ために、ブレンド溶液の調製の際には、キチン/蟻酸溶液の希釈剤としてジクロロメタンを使用した。あらかじめ種々の濃度のPVP/ジクロロメタン溶液を調製し、蟻酸/ジクロロメタン重量比が4/1となるように両ポリマー溶液を混合してキチン/PVP均一ブレンド溶液を得た。これをシャーレに流延し、25℃、減圧下でキャスト製膜した後、フィルムを酢酸エチルで洗浄し、50℃で24時間真空乾燥してキチン/PVPブレンドフィルムを得た。キチン及びPVPホモポリマーフィルムについても、蟻酸/ジクロロメタン(=4/1)混合液を溶媒とした各ポリマー溶液からキャスト法により調製した。

2.2 測定

DSCによる熱分析はセイコー電子工業(株)製DSC210/SSC5000を用いて行った。窒素雰囲気下で各試料(約5mg)を180℃まで昇温した後-30℃まで急冷し、その後20℃/minの昇温速度で2nd heating scan(約220℃まで)を行い安定なDSC曲線を得た。

赤外吸収スペクトル測定には(株)島津製作所製フーリエ変換赤外分光光度計FTIR 8100Mを用いた。試料を粉碎してKBr粉末と混合し、拡散反射法によりスペクトル測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 キチン/PVPブレンドの熱転移挙動

上述の膜調製法により広い組成範囲に渡って肉眼で均一・透明なキチン/PVPブレンドの作成が可能であった。Fig. 1には各組成の試料についてのDSCサーモグラムを示す。ここで試料のガラス転移点(T_g)は

Fig. 1 DSC curves of chitin/PVP blends. Arrows indicate T_g taken as the midpoint temperature.

DSC曲線のベースラインシフトとして観測されている。蟻酸/ジクロロメタン溶液からキャスト法によって得られたPVPホモポリマーの T_g シグナルは100℃付近に位置している。蟻酸/ジクロロメタンに溶解する前の同PVP試料について同条件下でDSC測定を行ったところ、 T_g は175℃であり、これに比べ大幅に T_g が低下していることがわかった。PVPの T_g は分子量依存性が大きく、分子量増加とともに高温へと変化することがすでに報告されており[6]、ここで観測された T_g 降下は蟻酸によってPVPの主鎖が切断され分子量が低下したことに起因していると考えられる。但し、FT-IRスペクトル測定から、本PVP試料は溶媒や他分子による化学修飾を受けていないことを確認している。

キチンホモポリマーフィルムのDSC曲線には、80–140℃の範囲で緩やかなベースラインのシフトがみられる。キチンの熱転移挙動については既にいくつかの報告例があり、動的粘弾性測定などから低温側に副転移シグナルが与えられることがわかっている[7, 8]。従ってキチンホモポリマーのDSC曲線にみられる上述のベースラインシフトはガラス転移点を示すものではなく、主鎖の局所的な熱運動に由来する副転移を反映するものであると思われる。また、180–220℃の範囲にもわずかにベースラインのシフトがみられるがこれはキチンの熱分解によるものと思われる。キチンのガラス転移点は熱分解領域(>200℃)以上にあると推測され、従って本測定においては正確に評価することはできなかった。

Fig. 1において各ブレンド試料の T_g はいずれもPVPホモポリマーのそれより高温側に位置し、またキチン含有率の増加に伴って系統的に高温側へと移動している。相溶性の良好な高分子2成分混合系では、その T_g が両ホモポリマーの T_g の間に単一シグナルとして観測されるのが一般的である。100℃に T_g を有するPVPと非常に高い T_g (>200℃)をもつと推測されるキチンとの複合系であることを考慮すれば、Fig. 1にみられる T_g 上昇は両成分の相溶化現象を顕著に反映しているといえる。すなわち、本ブレンド試料におけるキチンとPVPとの相溶性は良好である。

なお、ブレンド試料(特に50/50–90/10組成域)において、120℃付近を中心にわずかにベースラインのシフトが観測されるが、これらはいずれもキチン成分の副転移に由来するものである。ブレンド試料の副転移シグナルは、キチンホモポリマーのそれと比べて若干高温側に位置し、またキチン含有量の減少と共に不明瞭となるなど、幾分は複合化の影響を受けている。しかし、この副転移は、前述のようにキチン分子の局所的な熱運動によるものであり、相溶状態の良好な高分子2成分系中で

Fig. 2 FT-IR spectra of chitin (---), PVP (— · — · —), and a chitin/PVP blend containing 50 wt% chitin (—).

もかなり独立して発現しうるものと考えられる。

3.2 キチン/PVP ブレンドの分子間相互作用

一般に異種高分子が相溶するためには成分間の（発熱的）相互作用を必要とする。そこでFT-IR スペクトル測定により、本ブレンドにおけるキチンとPVPの分子間にどのような相互作用が存在するかを検討した。

Fig. 2 に PVP ホモポリマー、キチンホモポリマー、及びキチン/PVP ブレンド（キチン含有率50%）について測定した各FT-IR スペクトル（1500–1800 cm⁻¹ 領域）を示す。PVP ホモポリマーのスペクトルにみられる1670 cm⁻¹のピークはピロリドン環のアミド部分のC=O伸縮振動によるものである。キチンのスペクトルにおける1662 cm⁻¹のシグナルは、側鎖アセトアミド基中のカルボニルの吸収を示している。ブレンド試料では両者のシグナルが重なって1674 cm⁻¹を中心とした吸収ピークを形成している。筆者らは以前、セルロース/PVP 複合膜について同様にFT-IR スペクトルを測定し、複合化によってセルロースの水酸基とPVPのカルボニル基との間に強い水素結合が形成され、PVPのC=Oバンドが複合体中では低波数側に移動することを見出している[9]。これとは逆に、Fig. 2 に示したスペクトルではPVPのC=O伸縮バンドがブレンド中で高波数側へシフトしている。従って本ブレンド系では、PVPのカルボニル基とキチンの水酸基との間の相互作用は乏しい

Fig. 3 FT-IR spectra of regenerated chitin samples: —, a film cast from formic acid/CH₂Cl₂ solution; ---, a film obtained from DMAc-LiCl solution by coagulation in ethanol.

と思われる。ここでみられるカルボニル基の高波数シフトは、単にPVPとの相溶化のためにキチン同士の分子内・分子間相互作用が裁断され、むしろフリーなカルボニル基の量が全体として増加したことを反映しているものであると考えられる。

キチン及びキチン/PVP ブレンドではアセトアミド基のN-H伸縮振動に由来して1550 cm⁻¹付近に吸収ピークが現れている。キチン単独フィルムは1553 cm⁻¹を中心とするピークを与えているが、キチン/PVP ブレンド試料ではこれが8 cm⁻¹程低波数側にシフトしている。キチンとPVPの間で、特にアセトアミド基中のN-Hが関与した相互作用が介在し、これが駆動力となって先述の相溶化挙動を発現していることが示唆される。

Fig. 3 には蟻酸/ジクロロメタン溶液からキャストして得られたキチンフィルムと、ジメチルアセトアミド塩化リチウム（DMAc-LiCl）溶液から凝固再生して得たキチンフィルムのFT-IR スペクトルを比較して示した。蟻酸キャストフィルムのスペクトルには、DMAc-LiCl 溶液の凝固フィルムのそれにはみられない新たな吸収ピークが1720 cm⁻¹及び1180 cm⁻¹に出現している。これらは蟻酸とキチンの水酸基が反応して形成されたキチンの蟻酸エステルの吸収と思われる。1720 cm⁻¹のピークはC=O伸縮振動に、1180 cm⁻¹のピークはC-O伸縮振動にそれぞれ帰属できる。つまり、本キチン/PVP ブレンドにおいては、キチン成分が溶解過程で蟻酸によ

る化学修飾を受け、部分的に蟻酸エステル誘導体として PVP と緊密複合化されていると言える。なお、 1720 cm^{-1} のエステル $\text{C}=\text{O}$ 伸縮バンドは PVP とのブレンドにより 2 つのピークにスプリットしており (Fig. 2 参照), これより蟻酸エステル化した部分も PVP 分子との相互作用に関与しているものと思われる。

文 献

1. Y. Nishio, In "Cellulosic Polymers, Blends and Composites" (R. D. Gilbert, ed.), Carl Hanser, Munich / New York, 1994, Chap.5.
 2. 西尾嘉之, 宮下美晴, 鈴木秀松, 高分子, **43**, 549 (1994).
 3. Y. Miyashita, Y. Yamada, M. Sato, N. Kimura, Y. Nishio, and H. Suzuki, *Proceedings of the International Symposium on Fiber Science and Technology* (ISF '94, Yokohama), p.386, 1994.
 4. R. H. Hackman, *J. Biol. Sci.*, **7**, 168 (1954).
 5. S. Tokura, N. Nishi, and J. Noguchi, *Polym. J.*, **11**, 781 (1979).
 6. D. T. Turner and A. Schwartz, *Polymer*, **26**, 757 (1985).
 7. K. Ogura, T. Kanamoto, M. Itoh, H. Miyashiro, and K. Tanaka, *Polym. Bull.*, **2**, 301 (1980).
 8. M. Pizzoli, G. Ceccorulli, and M. Scandola, *Carbohydr. Res.*, **222**, 205 (1991).
 9. 宮下美晴, 木村悟隆, 西尾嘉之, 鈴木秀松, 高分子論文集, **51**, 466 (1994).
-