(1997年4月17日受付・1997年6月15日受理)

キチン／ポリビニルアルコール系ブレンドの分子間相互作用に関する 分光学的研究

長岡技術科学大学工学部生物系 木村悟隆・佐藤理英
宮下美晴・鈴木秀松
東京農工大学工学部応用化学科 西尾嘉之

Spectroscopic Studies on the Molecular Interactions in Chitin/Poly (vinyl alcohol) Blends

Noritaka Kimura^{*1}, Masahide Sato^{*1}, Yoshiharu Miyashita^{*1},
Hidematsu Suzuki^{*1}, and Yoshiyuki Nishio^{*2}

^{*1}Department of BioEngineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka,
Nagaoka, Niigata 940-21, Japan

^{*2}Department of Material Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,
Koganei, Tokyo 184, Japan

Abstract : The molecular interactions in chitin/poly (vinyl alcohol) (PVA) blends were investigated by FT-IR and high-resolution solid-state ¹³C NMR techniques. With an increase in PVA content, the following spectral changes were observed: In a series of pure chitin/PVA blends, the intensity of the lower frequency portion of the IR amide I doublet decreased systematically, implying suppression of the intramolecular hydrogen bondings of the amide C=O with O6H and/or N-H; concerning a blend system of water-soluble chitin (WSC, degree of deacetylation=47%) with PVA, a significant shift was noted not only for the amide I band in the IR spectra but also for a CH peak of PVA in the ¹³C CP/MAS spectra. These spectroscopic observations indicate that chitin and WSC are mixed with PVA at the molecular level in the respective blends.

(Received 17 April, 1997 ; Accepted 15 June, 1997)

1. 緒 言

キチンは、セルロースに次いで天然に豊富に存在する多糖であるが、セルロースと異なり直接繊維状材料として取り出すことができず、現在のところその利用は構造材料としてよりも、むしろ抗菌材や、脱アセチル化してアニオン吸着剤に用いられるのが主である¹⁾。最近になって、セルロースに対する非分解性複合溶剤であるN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)/LiClが、キチンの溶剤になることが見い出されている²⁾。また、キチンを部分脱アセチル化すると、脱アセチル化度約50%で水溶性になるこ

とも明らかになっている^{3,4)}。いったん溶解すれば、セルロースに適用されている合成高分子との複合化技法⁵⁾を用いた物性の改変が容易となり、環境調和型あるいは生体適合型の新たな材料開発が可能となる。

我々は、既に、キチン／ポリビニルアルコール(PVA)系ブレンドの作製を試みており、キチンの脱アセチル化度によらず透明均一な膜試料が得られることを見出している⁴⁾。本報では、FT-IRおよび固体高分解能¹³C NMRを用いて分光学的に両成分の分子間相互作用に関して検討した結果について述べる。

2. 実験

2.1 試料

前報⁴⁾と同様の方法で作製した。

紅ズワイガニ (*Chionoecetes japonicus*) の殻由来のキチン (片倉チッカリン^(株)製、粘度平均分子量約350,000) は Hackman 処理⁶⁾により精製して使用した。キチンの脱アセチル化は Kurita らの方法³⁾により行い、脱アセチル化度 (DD) はコロイド滴定法⁷⁾と IR 法⁸⁾により求めた。PVA (クレ^(株)製、平均重合度1750、けん化度99.9mol%以上) は、アセトンで一昼夜脱水し、その後50℃で真空乾燥してから使用した。

キチンとPVAとのブレンドは、DMAc/LiCl溶液からのエタノール凝固法^{4,5)}により作製した。また、水溶性キチン (WSC, DD=47%) とPVAとのブレンドは、1%酢酸水溶液からのキャスト法により作製した。

2.2 測定

FT-IR測定は、島津FTIR 8100Mに、水平型全反射減衰法(ATR)装置ATR-8100Hを取り付けて行った。ATR法では波長によって試料に対する赤外光の潜り込み深さが異なるので、以下の式で強度補正を行った。

$$I = aI_0/\lambda$$

ここで、 I_0 は観測される赤外光の透過光強度、 I は補正後の強度、 λ は波長を表す。また、 a は透過光強度を2000cm⁻¹における実測強度で規格化するための比例定数である。

固体高分解能¹³C NMR測定は、固体CP/MAS NMR装置付きのJEOL JNM-GX-270を用いて行った。CP/MAS法はコンタクトタイム1ms、繰返し時間5sで約1000回積算を室温にて行った。

3. 結果および考察

3.1 FT-IRスペクトルによる分子間相互作用の評価

Fig. 1にキチン/PVAブレンドのアミド吸収帯のFT-IRスペクトルを示す。各スペクトルは、アミドIのピーク強度がほぼ同一になるよう拡大してある。

キチン単独では、アミドIのピークが、1627cm⁻¹と1645cm⁻¹の2本に分裂する。 α -キチンのIRスペクトルの帰属^{9,10)}に従い、高波数側は、隣接分子鎖間でN-H基と水素結合したアミド基C=Oの伸縮振動、低波数側は、同一分子鎖内のN-H基と6位OHの両者に水素結合したアミド基C=Oの伸縮振動に帰属した。また、アミドIIバンドは1550cm⁻¹に観測された。Focherら⁹⁾も α -キチンのDMAc/LiCl溶液からの再生キチンについてIRスペクトルを測定しているが、彼らの結果では、再生後ではアミドIバンドは、低波数側ピークがほとんど消失しほぼ一本になっている。ただし、Focherらは、DMAc/LiCl溶液を水中にて急速に固

Fig. 1 FT-IR spectra of chitin/PVA blends.

化させて再生キチンを得ている。本研究では、エタノール蒸気で徐々にゲル化させた後に乾燥固体にしたことが、分子内水素結合を発達させたと考えられる。

ブレンド化により、PVAの含有率が増すにつれて、1627cm⁻¹のピーク強度が減少する。このことは、PVAとキチンが分子鎖レベルで混合し、キチンの分子内水素結合がPVAにより切断されたことを意味している。アミドIIのピーク強度も系統的に減少しており、キチンのみではアミドIのピーク強度とほぼ同程度であるのに対し、20/80ブレンドではアミドIよりかなり小さい。後述するWSC試料でもアミドIよりアミドIIのピーク強度の方が小さいことを勘案すると、ブレンドに伴うアミドIIのピーク強度の減少も、キチンの分子内水素結合の切断と関係あると思われる。

Fig. 2にWSC/PVAブレンドのアミド吸収帯のFT-IR ATRスペクトルを示す。ここでも各スペクトルは、アミドIのピーク強度がほぼ同一になるよう拡大してある。WSCホモポリマーでは、キチンと異なり、アミドIバンドは分裂しない。このことは、部分脱アセチル化反応により分子内水素結合が切断されたことを示している。PVA含有率が20%までは、アミドIIはWSCホモポリマーとほぼ同じ波数であったが、それ以上の含有率では4~8cm⁻¹とわずかなではあるが高波数シフトする。このことは、WSCの分子間水素結合がPVAの混入によって弱められると同時に、PVAとの弱い分子間相互作用が生じたことを示唆している。

3.2 固体高分解能¹³C NMR法によるPVAの構造評価

IR法では、PVAとキチンの主鎖のスペクトルのほとんどが重なっているため、ブレンド状態におけるPVA鎖に関する情報を得ることは困難である。そこで、固体高分解能¹³C NMR法により、PVAの構造評価を試みた。固体

Fig. 2 FT-IR spectra of WSC (DD=47%) and a 50/50 blend of WSC/PVA.

状態での回転系における ^1H スピン-格子緩和時間 $T_{1\rho}^H$ がブレンド組成に応じて系統的に変化すれば、相溶性は良好であると言える。しかし、WSC/PVAブレンドについて $T_{1\rho}^H$ 測定を試みたが、両ホモポリマーの $T_{1\rho}^H$ 値はWSCで5.0ms, PVAで5.5msとほぼ同じであるため、 $T_{1\rho}^H$ からは相溶性を判定できないことが判った。以下では、 ^{13}C CP/MAS NMRスペクトルの化学シフトについて検討した結果を述べる。

Fig. 3にWSC/PVAブレンドの ^{13}C CP/MAS NMRスペクトルを示す。PVAホモポリマーのメチン炭素のスペクトルは、固体状態では、分子内水素結合の強度や有無に対応して3本のピークに分裂する¹¹⁾。ピークIとピークIIは、分子鎖に沿って隣接したOH基相互が水素結合して生じたものであり、PVAの固体試料に特徴的である。ピークIIIは、溶液状態と化学シフトが近いことから、分子内水素結合をしておらず分子間水素結合もごく弱い、主に非晶相のメチン基に帰属される。ブレンドでは、ピークIIIが、PVA含有率の増加につれて高磁場シフトしていることがわかる。なお、Fig. 3の両ホモポリマーのスペクトルを強度比でPVA/WSC=75/25になるように足し合わせた計算スペクトル(破線)では、ピークIIIはシフトしない。従って、本ブレンド試料におけるピークIIIのシフトは両ホモポリマーのピークの重ね合わせ、すなわち物理的混合による見かけ上のものではない。以上の結果は、非晶相においてPVAとWSCが分子間相互作用していることを示唆しており、両者が良好な相溶状態であることを支持するものであろう。

文 献

1. キチン・キトサン研究会編, キチン・キトサンの応

Fig. 3 Solid-state ^{13}C CP/MAS NMR spectra of WSC/PVA blends. The dotted line is the sum of the top spectrum (PVA) $\times 0.75$ and the bottom one (WSC) $\times 0.25$.

用, 技報堂出版(1990).

2. F. A. Rutherford and P. R. Austin, in "Proc. 1st Int. Conference Chitin/Chitosan", R. A. A. Muzzarelli and E. R. Pariser, Ed., MIT, Cambridge, Massachusetts, p.182(1982).
3. T. Sannan, K. Kurita, and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **177**, 3589(1976).
4. 宮下美晴, 佐藤理英, 木村悟隆, 西尾嘉之, 鈴木秀松, 高分子論文集, **53**(2), 149(1996).
5. Y. Nishio, in "Cellulosic Polymers, Blends and Composites", R. Gilbert, Ed., Carl Hanser, Munich/New York(1994), Chapter 5.
6. R. H. Chen, J. H. Lin, and M. H. Yang, *Carbohydr. Polym.*, **24**, 41(1994).
7. K. Kina, K. Tamura, and N. Ishibashi, *Japan Analyst*, **23**, 1082(1974).
8. T. Sannan, K. Kurita, K. Ogura, and Y. Iwakura, *Polymer*, **19**, 458(1978).
9. B. Focher, A. Naggi, G. Torri, A. Cosani, and M. Terbojevich, *Carbohydr. Polym.*, **17**, 97(1992).
10. F. G. Pearson, R. H. Marchessault, and C. Y. Liang, *J. Polym. Sci.*, **43**, 101(1960).
11. T. Terao, S. Maeda, and S. Saika, *Macromolecules*, **16**, 1535(1983).