

論文内容の要旨

生物材料科学専攻

平成 11 年度博士課程入学

氏 名 THI THINGE

指導教官名 竹 村 彰 夫

論文題目 Synthesis and Characterization of Polymer Composite from
Chitin and Chitosan

(キチン・キトサンを用いた複合高分子の合成とキャラクタリゼーション)

キチンは、エビ、カニ、昆虫など節足動物の体表面をおおい、いろいろの無脊椎動物の支持物質として動物界に広く分布し、セルロースについて地球上に最も多く存在する天然高分子であるが、その利用研究の遅れのためほとんどが廃棄され続けている極めて低利用度のバイオマス資源である。これは、キチンが極めて溶けにくい物質で、DMAc/LiCl 系のようなごく一部のセルロース溶媒を除いて、溶解性のほとんどないことが最大の原因である。本論文では、このような未利用バイオマスであるキチン、および、キチンを脱アセチル化したキトサンをポリマーアロイの技術を用いて、高吸水性ポリマーあるいは光学異方性を有するフィルムを合成し、それらの化学構造、物性をキャラクタライズすることにより、未利用バイオマスであるキチン・キトサンの有効利用の一助とすることを目的とした。

キトサンはキチンとは異なり希酸に溶解する。アクリル酸は水溶性のモノマーでこの水溶液もキトサンを溶解する。そこで、キトサンおよびラジカル開始剤をアクリル酸水溶液に溶解させ、紫外線照射によって複合高分子を合成する世界的にも初めての手法を考案した。

本法により、硬いものから、柔らかくてタッキーな物まで様々な物性を有するコンポジットを合成することが出来た。合成の条件により化学構造が異なる事が分かったため、詳細に研究した。

Figure1 にキトサン/ポリアクリル酸複合体のラマンスペクトルを示す。キトサンとポリアクリル酸の固形重量は同じで、合成時の水の濃度(CPA24 > CPA4)だけが異なる。合成時の水の量が増えるに従って 1691cm⁻¹ のカルボニルのピークは低波数側にシフトしている。これは合成時の水の量が増えるに従ってアミドが多く生成されていることを示している。

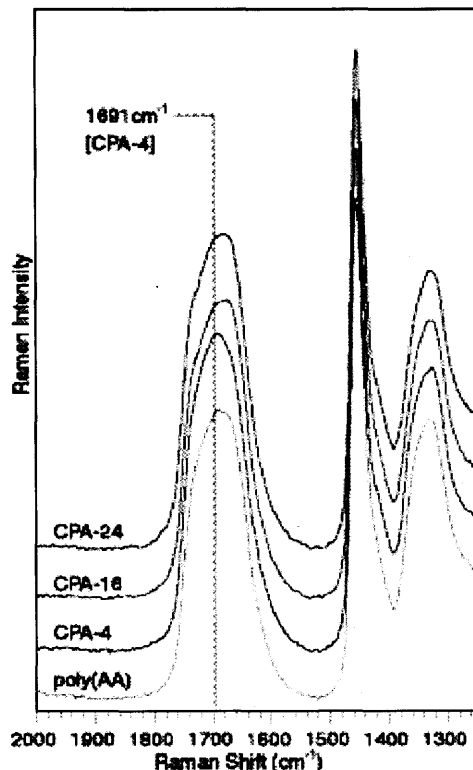


Figure 1. Raman Spectra of Dry Chitosan/poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Complex (before swelling)

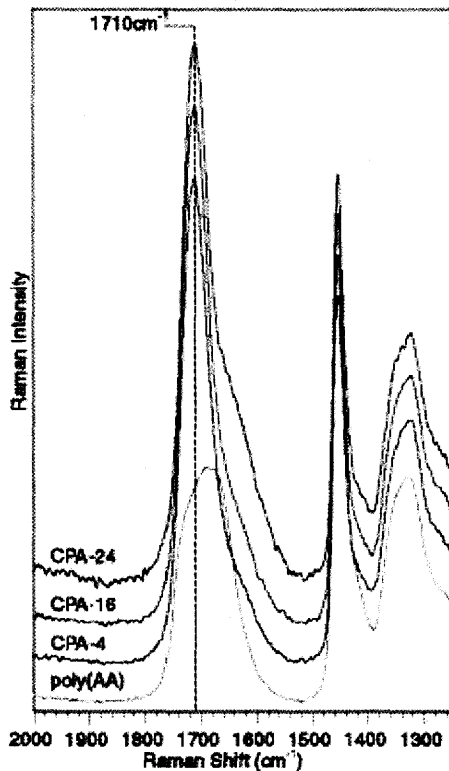


Figure2 Raman Spectra of Wet Chitosan/poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Complex

Figure2に膨潤状態でのラマンスペクトルを示す。カルボニルは乾燥時に比べて高波数側にシフトしており、ピークの幅がシャープになっている。これは乾燥時と比べて膨潤時では水素結合がなくなっていることを示している。また、合成時の水が多いとアミドがより多く生成されるのが、シヨルダーとして、ここでも観察される。

膨潤度を見ると、合成時に水が多い方が膨潤度は低い、つまりよりアミドが多いため、架橋密度が高くなっているというFigure2のデータと一致する。

一方、動的粘弾性を検討すると、ガラス転移点は合成時の水が増えるに従って高温側にシフトし、アミドが増えるために系全体の相溶性が向上していることを示している。しかし、ゴム状平坦部は合成時の水が少なくなるほど高弾性率になり、みかけの架橋構造が多くなることを示している。この結果は今まで得たラマン、膨潤度のデータと相反している。これは乾燥状態と膨潤状態では、フィルムの化学構造が異なることに起因する。すなわち、合成時の水が多い系では、乾燥状態におけるフィルム中の水素結合がより多く、ゴム状平坦部から算出される架橋密度を引き上げる。一方、膨潤状態ではこの水素結合は切れるため、架橋構造はアミド結合のみによるものとなり、合成時に水が多い系の架橋密度が高くなる。このように、合成時の水の分量を変化させることにより、水素結合、アミド結合を自由にコントロールし、フィルムの化学構造を制御できると考えられる。

また、この系にはキトサンとアソシエートしていないフリーのポリアクリル酸が存在しているが、これらをソックスレーでメタノール抽出することにより、キトサン/ポリアクリル酸複合体だけを取り出した。この系の動的粘弾性はフリーのポリアクリル酸が存在する系よりガラス転移点のシフトが顕著に現れ、この傾向はアミド結合の多少と一致した。さらに、この系を水に膨潤させた場合、自重の800倍近い水を吸収する複合体も調製できることが分かり、生分解性高吸水マテリアルへの応用の道が開かれた。

キチンを塩酸で緩やかに加水分解することで、キチンの表面にNH₃⁺の電荷を有するマイクロクリスタリンキチンを合成できることが報告されている。このマイクロクリスタリンキチンは水分散系で、キラルネマチック液晶を示す事が知られている。このマイクロクリスタリンキチンの表面のカチオンとアクリル酸モノマーがアソシエートすることが期待できるため、マイクロクリスタリンキチン、水、アクリル酸モノマーの3成分による相図を検討した。Figure3にその3成分の相図を示すが、完全な等方相、ゆらぎのある相

(Birefringenceを有する相)、二相、異方性相の4つの相が観察された。この異方性相はキラルネマチック構造を示しており、この3成分系でもライオトロピック液晶を形成することが分かった。この系でこのような詳細な相図が得られらのは初めてであり、この相図をもとにして配向性複合高分子材料を以下のように検討した。

前述のキトサンの系と同様に紫外線を照射することにより、この4つの相を有する3成分系から複合高分子を調製した。

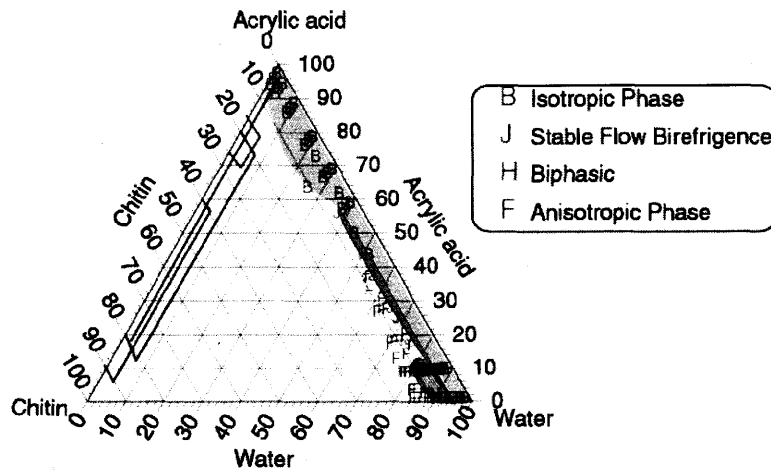


Figure3 Ternary phase diagram for a chitin-water-acrylic acid monomer system
The line on the left hand side represents the chitin:poly(AA) ratios in composites after photopolymerization based on data points of appropriate phase on the right hand side

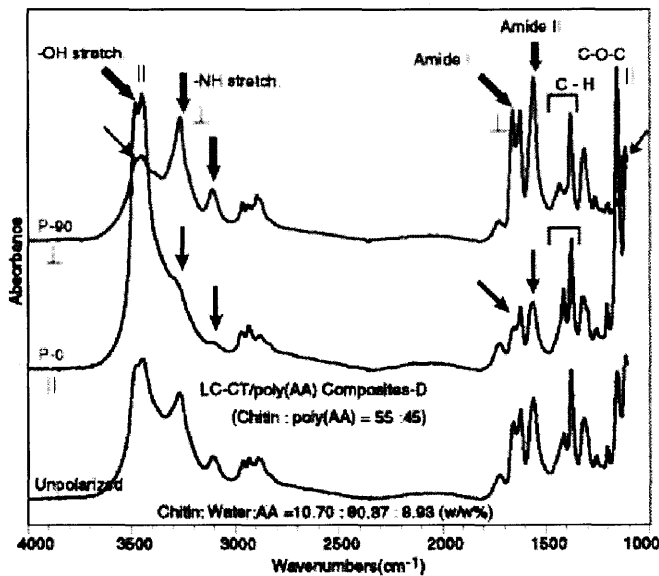


Figure 4 Polarized and Unpolarized FT-IR Spectra of LC-CT/poly(AA) Composite-D [IR spectra were recorded with an incident IR beam polarized parallel(P0) and polarized perpendicular (P90) to the chain axis]

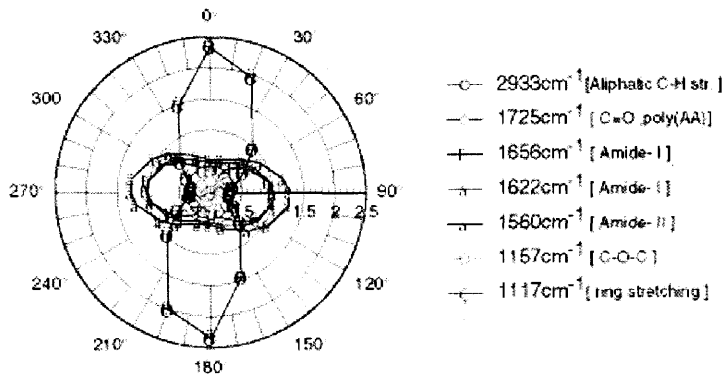


Figure 5 IR Absorbance vs. Polarizer Rotation Angle with Respect to Rubbing Direction for Shear Induced LC-CT/poly(AA) Composite-D [Composite prepared from anisotropic phase of chitin:water:AA =10.7: 80.4: 8.9 Chitin/poly(AA) ratio in developed composite = 55:45 (ww%)]

異方性相およびゆらぎのある相から合成された複合高分子は、配向性が保持されているのがクロスニコルによって観察された。しかし、部分的には配向が保持されていない場所もあり、キャストしてから紫外線照射をしている間に配向が崩れている

と考えられた。

そこで、キャストした後、溶液にせん断力を加えて、配向をより良くした後に紫外線照射をしたフィルムを調製した。その結果、異方性相およびゆらぎのある相から合成された複合高分子は、配向性が非常に良く保持されているのが分かった。

Figure4に偏光板を用いたFTIRスペクトルを示す。せん断力と90°の方向ではアミド、NHの吸収がより顕著であることが分かる。また、OHやエーテルはせん断力方向と平行に配向していることが分かった。従って、ミクロクリスタリンキチンそのものはせん断力と平行に配向し、アミド等の官能基は垂直に配向することが分かった。

Figure5に偏光の角度依存性を示す。これからはっきりとした配向性がフィルムに保持されている事が分かる。

Figure 6,7にはミクロクリスタリンキチンの濃度を

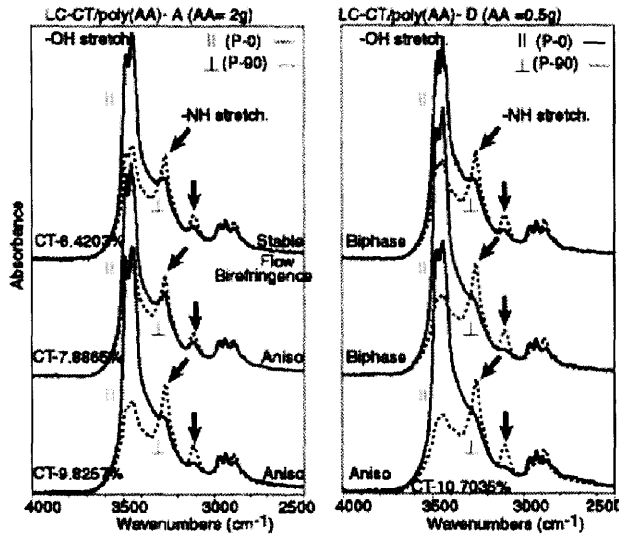


Figure 6 Polarized FT-IR Spectra of LC-CT/poly(AA) Composite-A and Composite-D of Different Chitin Concentration (solid-w/w%) at Different Phase (4000cm⁻¹ - 2500cm⁻¹)

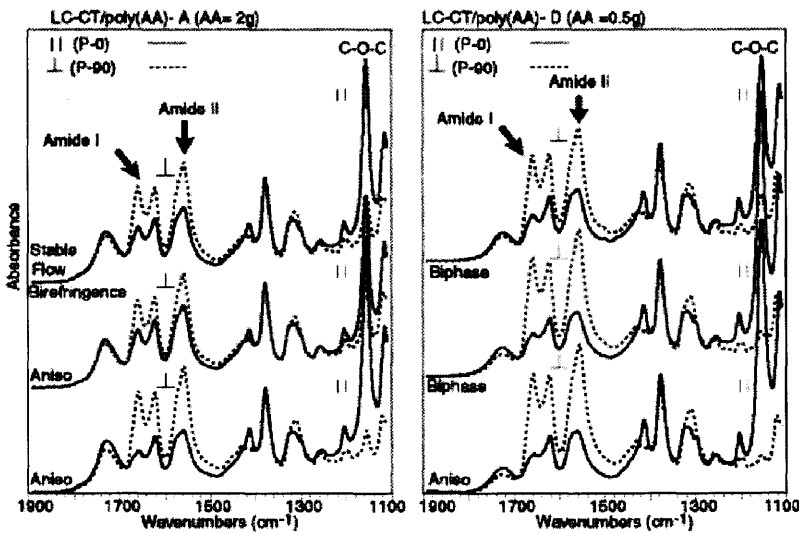


Figure 7 Polarized FT-IR Spectra of LC-CT/poly(AA) Composite-A and Composite-D of Different Chitin Concentration (solid-w/w%) at Different Phase (1900cm⁻¹ - 1100cm⁻¹)

Composite-A—Chitin/poly(AA) = 23 : 77
 Composite-D—Chitin/poly(AA) = 55 : 45

変えた場合の偏光 FTIR スペクトルを示す。

すべての濃度で、90° の場合アミド、NH が配向しているのが分かる。4つの相からの違いははっきりとはしない。同じ異方性相からキャストした場合でも、キトサンの濃度によってより配向したり、しなかったりする。また等方性相からキャストした物が、以外に良く配向していることが分かった。

せん断力により配向することは分かったので、NMR 程度の磁場の中で配向がどの様に起こるかを検討した。

Figure8 に X 線回折図を示す。二相からキャストして得たフィルムより異方性相からキャストして得られたフィルムの配向性がよりすぐれているのが分かる。

せん断力の場合と異なり、磁場の方向と垂直に配向しているのが分かった。

以上のように、マイクロクリスタリンキチンを用いて、光学異方性のあるフィルムを調製できる事が分かった。

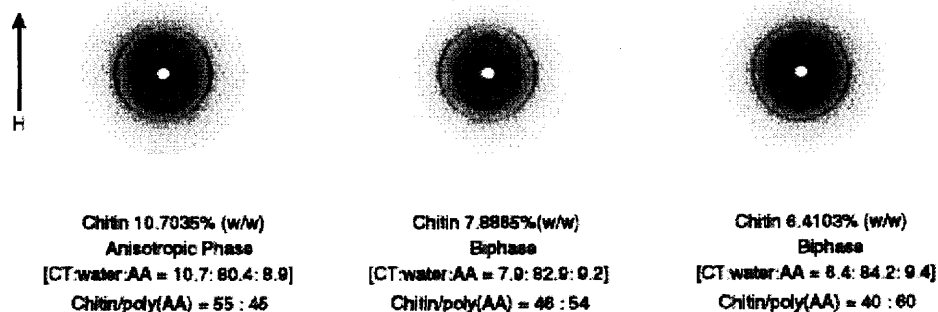


Figure 8 X-ray Diffraction Pattern of Oriented LC-Chitin/poly(AA) Composite-D Prepared from Different Chitin Concentration of Ternary Component [Orientation was induced by external magnetic field (5 T) H represents the direction of the magnetic field]