

学 位 論 文 題 名

Studies on the Surface Alterations of Rigid
chitin Structure by Graft Copolymerization

(グラフト共重合によるキチンの表面変性に関する研究)

学位論文内容の要旨

自然界で菌類及び無脊椎動物の外骨格に広く分布する天然資源キチンは結晶構造が強固のため、一般の有機溶媒に不溶、しかも不融であり、材料としての再生加工は非常に難しい。ヨーロッパを始め多くの国々で長期にわたってゴミとして廃棄され、環境汚染源としてその解決法が問題となっている。しかし、このキチン質は低毒性ムコ多糖であり、生体内消化性もあるため、近年その生体材料としての再利用が注目されている。現在研究領域は基礎科学と応用の両面にわたって盛んで、中でもキチンへの化学修飾はキチン改質に有効な手段として高く評価されている。キチン分子はセリウム塩とレドックス系形成可能な水酸基を多く含んでいるため、セリウム塩の存在下でマクロラジカルが温和な条件下で容易に発生し、いろいろなビニルモノマーの付加によるグラフト共重合が可能となったので、全く新しい両親媒性多糖の調製が期待できる様になった。本研究では新しい機能性キチン誘導体として、キチンの溶解性を改善しさらに単分子膜性形成能等の高機能を付与することを研究の目的とした。

まず硝酸二アンモニウムセリウムCe(IV)塩を酸化開始剤として、キチン、キトサン、6-O-カルボキシルメチルキチン(CM-キチン)とメタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸メチル(MA)、酢酸ビニル(VA)のようなビニルモノマーとのグラフト重合によって、キチンの機能化を図った。キチンへのグラフト共重合は再現性よく、効果的に進行し、室温でも、グラフト率の高いキチン誘導体を得られた。しかし本重合反応は不均一系であるため、キチンの構造はモノマー転化率、グラフト率及びグラフト側鎖等によって大きく変わる。しかもこれらの因子は互いに複雑に関連していて構造解明は非常に難しい。本研究では重合時間、重合温度、モノマー濃度、

酸濃度、開始剤濃度、重合溶媒及び用いた幹ポリマーとモノマーの種類との関連性を中心に重合反応を詳細に検討した。その中で、モノマーとキチン残基のモル比を調整することによって、グラフト化したキチン誘導体はかなり広い範囲で設計通り合成できた。また水溶性キチン誘導体であるキトサン、CM-キチンへのグラフト共重合は比較的均一系で行なわれるため、キチンへのグラフト共重合より高効率であることが分かった。これまでキチンへのビニルモノマーのグラフト共重合機構に関する詳しい報告はなかったが、本研究では重合機構と関連するいくつかの興味深い結果が得られた。まず、モノマーの重合性はMA, MMA, VA, Stの順に低下することを見出した。これはモノマーのCe(IV)塩への配位能力の順序と一致した。また、モノマーの反応性はキチンが存在する場合の方がかなり高く、グラフトした枝の分子量も同条件で重合させたホモポリマーより大きいことが分かった。これらの結果から、重合は主に構造が類似したセルロースの場合と同様ビニルモノマーとCe(IV)塩及びビニルモノマーとCe(IV)塩とキチンとの錯体を経由して進行すると考えられる。

グラフト共重合体はフーリエ変換赤外線(FT-IR)分光法、固体高分解能核磁気共鳴(^{13}C CP-MAS)スペクトル法で確認した。グラフト化したキチン誘導体の物性はグラフト率に大きく依存することが明らかになった。FT-IRスペクトル分析により、グラフト共重合によって、 α -キチン分子鎖間水素結合が切断され、本来有機溶媒に不溶なキチンが有機溶媒で膨潤しゲル状及びフィルム状になることが分かった。グラフト化した側鎖ポリマーは酸加水分解法で共重合体から分離し、その側鎖分子量を粘度法で測り、グラフト側鎖の数を算出した。これらの分子量とグラフト側鎖の数は反応温度及びMMAとキチン残基のモル比に大きく依存することが分かった。グラフト化側鎖の分子量は100万以上にもなった。グラフト共重合体の熱的性質は示差走査熱量測定(DSC)を用いて測定したところ、キチン誘導体の熱安定性はキチンより上昇し、ガラス転移温度(T_g)の観察では、 α -キチン共重合体は約130°Cで、 β -キチンのそれは約140°Cと125°Cの二つの T_g であったことから、グラフト共重合により T_g は高温側にシフトすることが分かった。 β -キチンの場合、一方の T_g はグラフト枝PMMA、他方は主鎖 β -キチンによるものと思われるので、枝PMMAと主鎖 β -キチンがそれぞれ独立して凝集する相分離状態でドメインを形成していることを示唆している。

グラフト共重合によりキチンの形態や構造の変化は走査型電子顕微鏡(SEM) (表面構造)、X-線回折(結晶構造)手法を用いて研究した。特に α -キチンと β -キチンは本来結晶構造が異なるため、共重合の反応性が異なり、グラフト化したキチン誘導体の結晶構造の変化も大きく違った。 β -キチンの方は反応性が高く、低いグラフト率にも係わらず、重合反応は β -キチン結晶構造の(010)面と無定形部分で起こった。グラフト率が260%を越えると β -キチン結晶の(010)面の回折ピークが消え、完全な無定形ポリマーに変わったことを示唆した。さらに有機溶媒に膨潤した β -キチン誘導体は再生できることが分かった。一方の α -キチンではグラフト率が620%を越えても、キチンの結晶領域はあまり変化しなかった。このことから、 α -キチンのグラフト共重合は主にキチンの表面にのみ生じると思われる。またこれらのキチンの微細構造と密接に関連する吸水性もキチンの結晶構造の変化と良く一致した。 α -キチンとは異なり、 β -キチンあたりの誘導体の吸水率は不連続上昇の傾向を示した。

MMAグラフトしたキチン分子は長い側鎖に疎水基を、主鎖の多糖には親水性のアセチルアミド基や水酸基などを持つ両親媒機能性ポリマーである。中でもベンゼンに可溶性両親媒性ポリマーを分離抽出し、水面に展開することによって安定な単分子膜の製作に成功した。この安定な二次元単分子膜は崩壊圧(63-66 mN/m)が高く、キチン誘導体の配向性も非常に高かった。単分子膜の配向性と強度は使用した材料の性質、温度及び展開液に大変左右されるが、温度上昇と共に、単分子膜の液体膨潤膜から液体凝集膜への相転移表面圧が減少した。これは相転移に伴って正のエントロピー変化が起こったことを示唆している。この単分子膜を塩化ナトリウム水溶液で形成させた場合、膜の崩壊圧が下がったこともこのことを示唆している。下層の展開液に微量のキチン加水分解酵素リゾチーム(2.4×10^{-8} M)を加えることにより単分子膜はかなり広い範囲で液体膨潤相及び相転移を示す様になった。これはリゾチームによる単分子膜形成要素の加水分解に起因し、結果として膜の不規則性構造を生じたことを示唆している。懸濁液中の両親媒性コポリマーはこれらの結果とは違って、リゾチーム受容性がかなり遅いと思われる。

本論文はグラフト共重合がキチンの表面変性到大変有効な手段であることを示唆した。新しいキチン材料は様々な領域、特に生体材料への応用が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 戸 倉 清 一

副 査 教 授 引 地 邦 男

副 査 教 授 山 岸 皓 彦

副 査 教 授 西 則 雄

学 位 論 文 題 名

Studies on the Surface Alterations of Rigid chitin Structure by Graft Copolymerization

(グラフト共重合によるキチンの表面変性に関する研究)

自然界で菌類及び無脊椎動物の外骨格に広く分布する天然多糖キチンは結晶構造が強固のため、一般の有機溶媒に不溶、不融であり、材料としての再生加工は非常に難しい。このキチンは低毒性と生体内消化性のため、加工性が低いにも関わらず近年その生体材料としての再利用が注目されている。本論文はキチン分子がセリウム塩とレドックス系を形成する水酸基を多くあることに注目し、ビニルモノマーの付加によるグラフト共重合で、全く新しい両親媒性多糖の調製を期したものである。

硝酸二アンモニウムセリウムCe(IV)塩を酸化開始剤として、キチン、キトサン、6-O-カルボキシルメチルキチン(CM-キチン)とメタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸メチル(MA)、酢酸ビニル(VA)のようなビニルモノマーとのグラフト重合によって、キチンの機能化を図った。この際、重合時間、重合温度、モノマー濃度、pH、開始剤濃度、重合溶媒及び幹ポリマーとモノマーの種類との関連性を中心に重合反応を検討し、高グラフト率で再現性の良い条件を見出した。また水溶性誘

導体であるキトサン、CM-キチンへのグラフト共重合についても検討し、重合機構に関連する興味深い結果を得ている。モノマーの重合性はMA, MMA, VA, Stの順に低下するが、これはモノマーのCe(IV)塩への配位能力の順序と一致することを見出している。また、モノマーの反応性はキチン存在系の方がかなり高く、グラフトした枝の分子量も同条件で重合させたホモポリマーより大きいことが分かった。これらの結果から、重合は構造が類似したセルロースの場合と同様ビニルモノマーとCe(IV)塩及びビニルモノマーとCe(IV)塩とキチンとの錯体を経由して進行することを示唆した。

キチン分子の表面変性は、グラフト共重合によって、 α -キチン分子鎖間水素結合が切断され、本来有機溶媒に不溶なキチンが有機溶媒で膨潤しゲル状及びフィルム状になることを示した。グラフト共重合体を示差走査熱量測定して、キチン誘導体の熱安定性がキチンより高くなった。またガラス転移点(T_g)では、 α -キチン共重合体は約130°Cで、 β -キチンのそれは約140°Cと125°Cの二つの T_g に分れることから、グラフト共重合による効果であることを示した。 β -キチンの場合、一方の T_g はグラフト枝PMMA、他方は主鎖 β -キチンによるものと思われ、枝PMMAと β -キチン主鎖がそれぞれ独立して凝集する相分離状態であることを示唆している。

α -キチンと β -キチンは本来結晶構造が異なるため、共重合の反応性が異なって、グラフト化したキチン誘導体の結晶構造の変化も大きく違った。 β -キチンの方が反応性が高く、低いグラフト率にも係わらず、重合反応は β -キチン結晶構造の(010)面と無定形部分で起こり、グラフト率が260%を越えると β -キチン結晶の(010)面の回折ピークが消え、完全な無定形ポリマーに変わったことを示唆した。

MMAグラフトしたキチン分子は長い側鎖に疎水基を、主鎖の多糖には親水性のアセチルアミド基や水酸基などを持つ両親媒機能性ポリマーである。中でもベンゼンに可溶性両親媒性ポリマーを分離抽出し、水面に展開することによって安定な単分子膜の製作にも成功し興味ある結果を得ている。

この様に本論文はグラフト共重合がキチンの表面変性に大変有効な手段であることを示唆し、様々な領域での研究材料になることを示した有意義な研究と言える。審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を得る十分な資格があると認めた。