

高流動性キトサン-ケイ酸複合体の調製

Preparation of High Fluidity Chitosan - Silicic Acid Composite

寺田直文・木村伸一・竹内奈緒美*

Naofumi Terada, Shinichi Kimura and Naomi Takeuchi

電子・有機素材研究所 有機材料科、* 現所属：ユーシー産業株式会社

キトサン粉体の流動性改善を目的として、キトサンにシリカを付与することで流動性に優れたキトサン-ケイ酸複合粉体を作製した。さらに、キトサンとケイ酸を水系で複合化した後、表面に存在するシラノール基を疎水化処理したキトサン-ケイ酸複合粉体は、キトサン含有率 20%~90%の範囲でシリカ粉体よりも流動性が向上した。

1. はじめに

カニ殻から抽出されるキトサンは動物・植物に対する生理活性、抗菌性、金属吸着能等の様々な機能を有しており、抗菌剤、農業資材、健康食品、凝集剤等に用いられている。しかしながら、キトサン粉体は『流動性が悪い』、『ブロッキング現象が起こる』などの問題があり、流動性、分散性、混合性を向上させたキトサン粉体の開発が要望されている¹⁾。

本研究では、所定濃度のキトサンとシリカをケイ酸沈降性作製法²⁾により水系で複合化すること^{3),4)}、さらに、表面に存在するシラノール基を疎水化処理することにより、流動性に優れたキトサン-ケイ酸複合粉体を製造する技術の検討を行った。

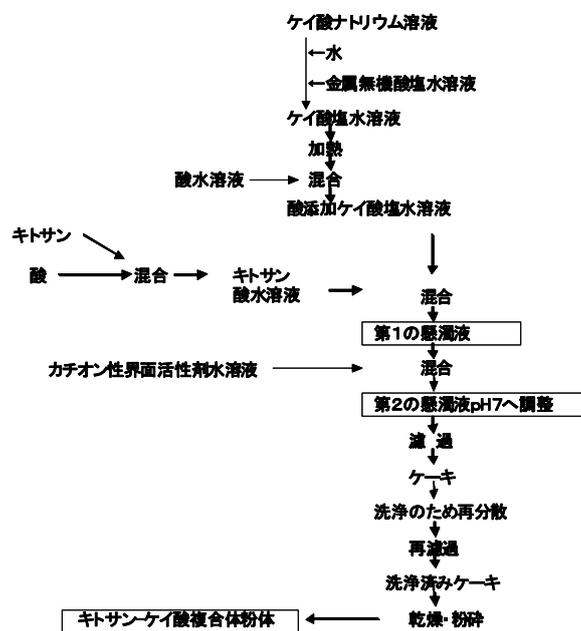
その結果、得られたキトサン-ケイ酸複合体は、キトサン含有率が 20%~90%のものであっても、表面にアミノ基をそのまま保持し、シリカ以上の流動性を示す複合体となっていることがわかった⁵⁾。

2. 実験方法

2.1 キトサン-シリカ複合粉体の製造方法

ケイ酸ナトリウム水溶液（和光純薬工業株式会社製「和光 1 級ケイ酸ナトリウム溶」Assay 52%~57%、Molar Ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2.06 \sim 2.31$ $\text{SiO}_2 = 35\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} = 17\%$ ）を 10 重量%になるように水で希釈し、90℃以上で加熱攪拌した後、所定量の酸溶液で溶解

したキトサン水溶液（キトサン：甲陽ケミカル株式会社製キトサン FM-80S LotS0809-12 脱アセチル化度 97.1%、Mn11.7 万、Mw42.3 万（GPC プルラン換算））を滴下（30g/分）反応させ、キトサン-シリカ複合体を調製した。



Scheme 1 複合体の合成方法

その後、カチオン性の界面活性剤 5%溶液（日油株式会社製「2-OLR」(型番 Lot00651C、固形分 75%)を所定量滴下（30g/分）し、複合体表面を疎水化処理した。沈降した複合体を水溶液と濾別し、乾燥、

粗粉碎を行い粉末状のキトサン-シリカ複合体を得た。その合成方法を Scheme 1 に示す。また、作成したそれぞれのキトサン-ケイ酸複合体のキトサン含有量を表 1 に示す。

2.2 キトサン-ケイ酸複合体の赤外線吸収スペクトル分析および電子顕微鏡観察

赤外線吸収スペクトル (IR) 分析は、株式会社パーキンエルマー FT-IR Spectrum100 を用いて KBr 法で分析を行った (条件: 積算 16 回)。また、電子顕微鏡 (SEM) 観察は、日本電子 JSM-6490 で分析を行った (条件: 加速電圧 15kV)。

2.3 流動性評価試験方法

表 1 に示した各キトサン-シリカ複合体を目開き 40 μm のふるいで分級し (使用ふるい: SANPO 製目開き 40 μm 、ステンレス篩)、アズワン社製の流動性試験器 RBS-01 を使用して、粉体 10g を落下させたときの拡散直径を比較することで、流動性の評価を行った。

2.4 残存アミノ基の定性試験方法

複合粉体中のアミノ基の存在については、ニンヒドリン試薬による発色試験で確認した。

得られた粉体にニンヒドリン試薬 (和光 ニンヒドリンスプレー Lot: KWF5961) をスプレーし、約 120°C で加熱した後の発色でアミノ基の存在を確認した (アミノ基を含んでいる場合は赤から紫色の発色が生じる)。

3. 結果と考察

3.1 各キトサン濃度におけるキトサン-ケイ酸の複合体とその物性評価

キトサン含有量 40% である界面活性処理前のキトサン-ケイ酸の複合体 (EX. 8)、キトサン、ケイ酸 (Ex. 11) の IR 分析結果を図 1 に示す。

キトサン-シリカ複合体 (Ex. 8) では、キトサン由来の 3400-3440 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2883 cm^{-1} , 1590-1650 cm^{-1} のピークと、ケイ酸に由来する 1050-1090 cm^{-1} , 470-475 cm^{-1} の両方の特徴を示すピークがみられ、反応しているかは不明であったが、

表 1 複合体合成サンプル一覧

	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7	Ex.8	Ex.9	Ex.10	Ex.11
キトサン含有量	90%	75%	60%	50%	20%	90%	60%	40%	20%	100%	-
ケイ酸含有量	10%	25%	40%	50%	80%	10%	40%	60%	20%	-	100%
界面活性剤添加	-	-	2-O15	-	-	-	-	-	-	-	-
W1 (g) ケイ酸ナトリウム量	286	286	286	286	286	286	286	286	286	-	286
W2 (g) 希釈水量	464	464	464	464	464	464	464	464	464	-	464
W3 (g) 塩化ナトリウム水量	250	250	250	250	250	250	250	250	250	-	250
W4 (g) SiO ₂ 量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	100
W5 (g) ケイ酸性水溶液 (二) の水以外の質量	161	161	161	161	161	161	161	161	161	-	161
W6 (g) 酸水溶液 (へ) の質量	158	158	158	158	158	158	158	158	158	-	158
W7 (g) 酸 (チ)	14100	4700	4862	4900	4975	14100	4700	4975	4975	-	4975
W8 (g) キトサン質量	900	900	138	100	25	900	138	25	25	-	0
W9 (g) カチオン界面活性剤添加量	500	500	500	500	500	-	-	-	-	-	-
W10 (g) 界面活性剤-ライ質量	25	25	25	25	25	-	-	-	-	-	-
P1 (重量%) SiO ₂ の濃度	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	-	13.35
P2 (重量%) 金属無機酸濃度	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	-	1.25
P3 (重量%) キトサン濃度	6	3	2.76	2	0.5	6	2.76	0.5	0.5	-	-
P4 (重量%) カチオン界面活性剤濃度	5	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-

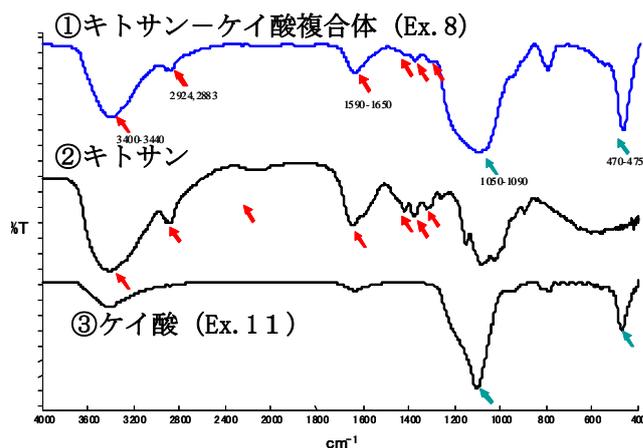


図 1 複合体の IR 分析

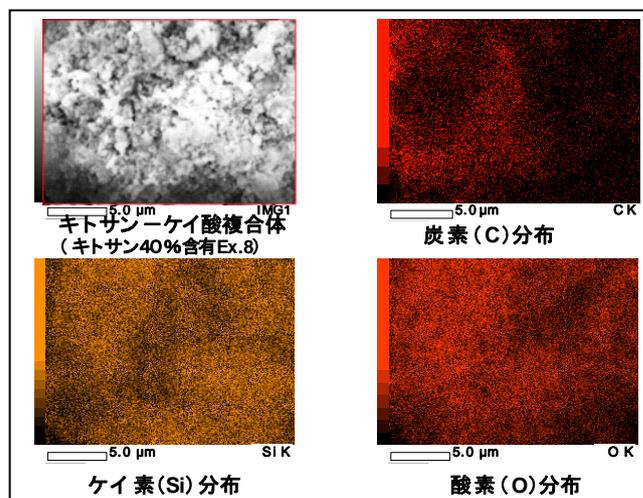


図 2 キトサン複合体の SEM 観察写真 (3000 倍)

キトサンとケイ酸が均一に分散した複合体を形成していると考えられる結果であった。

3.2 キトサン複合体の SEM 観察写真

キトサン含有量 40% 含有キトサン-ケイ酸の複合体粒子 (EX. 8) の電子顕微鏡写真と炭素、ケイ素、酸素の分布状態を図 2 に示す。

キトサン-ケイ酸の複合体粒子は、1 μm 以下の

球状の微粒子が集まった構造となっている。また、粒子全体に炭素とケイ素が分布しており、均一に混合されている複合体といえる。

3.2 各キトサン濃度におけるキトサン複合体の疎水化処理とその流動性評価

図3に流動性を評価した拡散直径の結果を示した。横軸がキトサン含有量で、縦軸が拡散直径 (cm) である。拡散直径 (cm) が大きいほど流動性が高い。カチオン性界面活性剤で処理した疎水化処理キトサン-ケイ酸複合体 Ex. 1~5 は、界面活性剤で処理していないキトサン-ケイ酸複合体 Ex. 6, 7, 9, 10、キトサンを含まないシリカ (Ex. 11) と比較してキトサン含有量が 20%~90%で拡散直径がシリカより高く、流動性が大きく改善されている。

3.3 疎水化処理キトサン-ケイ酸複合粉体のアミノ基の存在の確認

キトサン-ケイ酸複合体粉体中のアミノ基の存在については、キトサン含有量0%のシリカ粉体 (シリカ Ex.11) と疎水化処理キトサン-ケイ酸複合体粉体 (Ex. 4: 75%キトサン含有) に、ニンヒドリン試薬をスプレーして約 120°Cで加熱した試料を図4に示す。

アミノ基ないシリカは発色せず、複合体は赤紫色に発色しアミノ基を保持していることが確認できた。

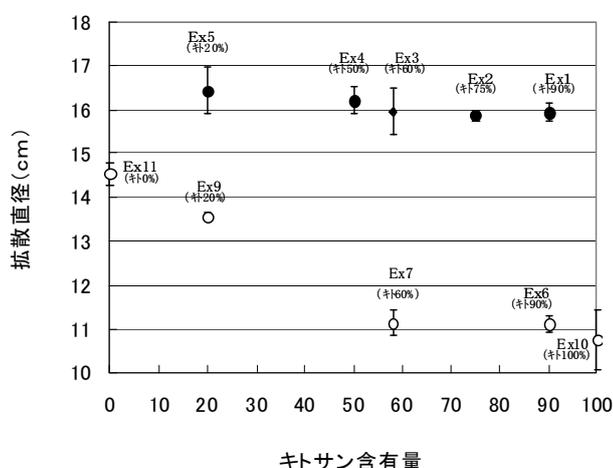


図3 疎水化処理複合体の流動性評価

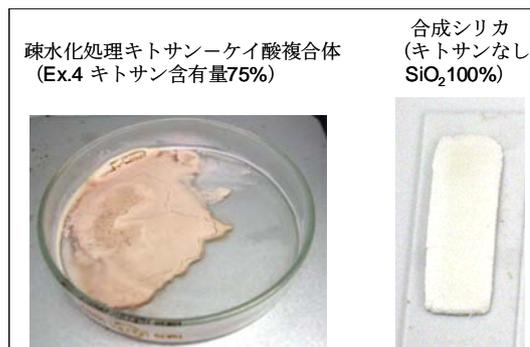


図4 疎水化処理キトサン-ケイ酸複合体のアミノ基の確認

4. おわりに

キトサンにシリカを付与し、疎水化処理することで、流動性に優れたキトサン-ケイ酸複合粉体を調整することができた。キトサン含有率が 20%~90%の範囲で、シリカより流動性が高く、大幅に流動性を改善できることがわかった。また、得られた複合粉体は、キトサン由来のアミノ基をそのまま保持しているため、キトサンの持つ機能を発現できるものと考えられる。

参考文献

- 1) 特開平 8-269104 号『キチン粉末又はキチラン粉末の物性改良方法』
- 2) 特許第 3662202 号『合成無定型ケイ酸塩』
- 3) 特許第 3246946 号『有機・無機複合透明均質体』
- 4) 中条善樹等、有機-無機ポリマーハイブリッドの分子系超構造設計 (文部省 S) 分子系超構造の設計・創成 平成 7 年度成果報告書、p247-251 (1996).
- 5) 特願 2011-175016 号『キトサン-ケイ酸複合体の製造方法』