

日本包装学会 第34回年次大会 学生ポスター賞のご紹介

受賞テーマ：

キトサン酢酸塩膜の水蒸気の透過性、溶解性及び拡散性

受賞者：

明治大学 理工学部 小林愛莉 様

【小林愛莉様の受賞へのお言葉】

この度は、日本包装学会第 34 回年次大会において学生ポスター賞に選出していただき、大変光栄に感じております。発表をお聞きくださった皆様に、心より感謝申し上げます。

私は、環境問題の解決に貢献したいという思いから現在の研究室に所属し、日々研究に取り組んでいます。特に、私たちの生活に身近な存在である食品包装材料に着目し、プラスチックごみや枯渇資源の問題に対応できるバイオマスプラスチックについて研究を進めています。

今回の研究では、chitosan 塩膜は水溶性であるにもかかわらず、水蒸気に暴露しても膜の形が変化せず、さらに水蒸気バリア性にも影響が見られなかったという、非常に興味深い結果が得られました。これは一見すると直感に反する現象であり、水蒸気バリア性にどのような効果が働いているのかを考察するのに苦労しました。当初の予測とは異なる結果だったため、多角的な視点から分析し直す必要があり、試行錯誤を重ねました。その過程で、永井先生や研究室のメンバーと何度もディスカッションを重ね、議論を深めることで、本研究の現象に対する考察を深めることができました。こうした過程が、今回の受賞という形で評価されたことを大変嬉しく思っています。

最後に、本研究を遂行するにあたりご指導くださった永井先生をはじめ、日頃から支えてくださっている研究室の皆様、そして研究に関わってくださったすべての方々に、心より感謝申し上げます。



明治大学理工学部 永井研究室リンク先

<https://www.isc.meiji.ac.jp/~nagailab/index.html>

【研究内容 文責：日本包装学会 広報委員会】

キチンキトサンと聞くと、エビやカニを食べた後、大きくかさばったゴミ箱が目には浮かびます。こんな大量に出る未利用資源を有効に、さらに価値ある素材へアップサイクルするための基礎的な研究成果を発表していただきました。本来水蒸気を通しやすいはずのキトサン塩膜、それが何故か通しにくい。なぜ通しにくいのか、科学的根拠(溶解性と拡散性に加え、広角 X 線回折)を基に解明されました。

⇒次ページ以降の要旨と発表資料を参照してください

キトサン酢酸塩膜の水蒸気の透過性、拡散性及び溶解性

○ (学) 小林 愛莉、西田 梨紗子、(正) 永井 一清
明治大学 理工学部

<緒言>

現在、プラスチックの主原料である化石資源の枯渇が問題となっている。また、化石資源の代替として非枯渇性資源であるバイオマス資源の利用に注目が集まっているが、食材と工業原料との配分バランスが議論されている。ここで、天然の多糖類の中でもカニやエビの甲羅といった非可食部分から採取可能なキチン (chitin) 及び chitin を脱アセチル化することで得られるキトサン (chitosan) に着目し、これらの膜の水蒸気透過特性の研究成果について報告した [1]。これらの化学構造を Fig. 1 に示す。Chitin と chitosan は難溶性の材料であり、溶解できる溶媒が限られている。先の研究では、chitosan は酢酸水溶液に溶解させ、chitosan 塩の状態で作製し、得られた膜を中和して chitosan 膜を得た。

一般的に、水溶性高分子は水蒸気の暴露により材料の形が変形する。しかしながら当研究室の準備実験において、chitosan 塩の状態では水には容易に溶解するが、水蒸気に暴露しても膜の形が変形せずに維持できることを発見した。そこで本研究では、水蒸気透過量測定を行い、水蒸気透過特性に影響を及ぼす因子及び透過メカニズムを解明する。

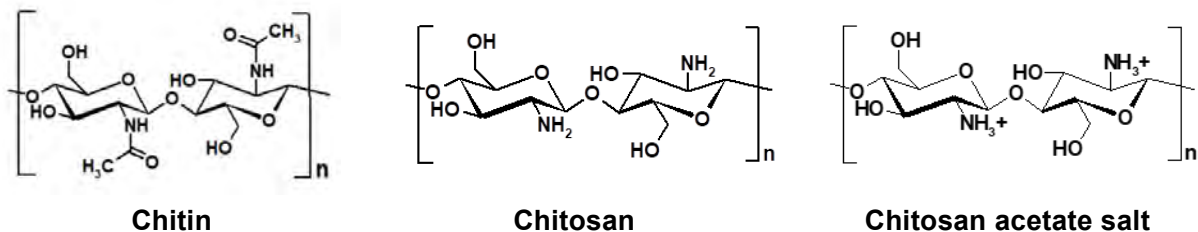


Fig. 1. Chemical structures of chitin, chitosan, and chitosan acetate salt.

<実験>

本研究では富士フイルム和光純薬株式会社製の chitosan をそのまま使用した。製膜は溶剤キャスト法により行った。Chitosan 塩膜のキャスト溶液には 1 wt% acetic acid aqueous solution を用いた。室温大気圧下で水分を蒸発させ、乾燥膜を得た後、さらに室温で 24 時間以上真空乾燥させて、膜厚が 30 μm から 50 μm の膜を実験に供した。Chitosan 塩膜に対する水蒸気透過量測定は、測定温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対圧力 0.1–0.9 の範囲で差圧法により行った。測定に用いる水蒸気は予め凍結乾燥により溶存気体を除去した超純水から発生させた。

<結果・考察>

Fig. 2 に、既報の chitin 膜と chitosan 膜のデータに chitosan 塩膜のデータを新たに加え、縦軸に水蒸気透過係数、横軸に相対圧力をとったグラフを示す [1]。Chitin 膜、chitosan 膜及び chitosan 塩膜の水蒸気透過係数は、相対圧力が高くなるにつれて増加する傾向を示した。また、水蒸気透過係数は、chitin

膜 > chitosan 膜 $\approx$ chitosan 塩膜の順であった。ここで、水蒸気透過機構を解析することを目的として、溶解拡散機構に基づき溶解度係数及び拡散係数を算出した。

Fig. 3 に、縦軸に溶解度係数、横軸に相対圧力をとったグラフを示す [1, 2]。溶解度係数は、重量法により求めた水蒸気収着量を相対圧力で除することにより求めた。透過係数と比較して溶解度係数は狭い数値の範囲に収まったが、chitin 膜及び chitosan 膜では相対圧力が高くなるにつれて溶解度係数は徐々に減少したのに対し、chitosan 塩膜では相対圧力が高くなるにつれて溶解度係数は増加し相対圧力 0.5 付近を境として減少に転じた。

Fig. 4 に縦軸に拡散係数、横軸に相対圧力をとったグラフを示す [1]。拡散係数は、溶解拡散機構により水蒸気透過係数を溶解度係数で除することにより求めた。Chitin 膜、chitosan 膜及び chitosan 塩膜において測定した全ての相対圧力で増加傾向を示した。また、拡散係数は、chitin 膜 > chitosan 膜 $\approx$ chitosan 塩膜の順であった。ここで、広角 X 線回折スペクトル測定の結果より非晶領域のピークトップの d -spacing（高分子鎖間隙）は chitin 膜 > chitosan 膜 $\approx$ chitosan 塩膜の順であった。この順序は拡散係数の順序と一致していた。

上記の結果から、Fig. 3 の溶解度係数のスケールを考慮すると、chitosan 塩膜の水蒸気透過性は、溶解性よりも拡散性に依存することが明らかになった。

現在当研究室では、様々な chitosan 塩を研究している中で chitosan 膜及び今回報告した酢酸を用いた膜よりもバリア性が高い chitosan 塩膜を見出した [3]。そこで、chitosan 塩は水溶性であるから両面の最表面を中和処理して水に不溶な chitosan 表面層を作り、chitosan 塩膜をラミネートした形で使用することを考えている。

<参考文献>

- [1] 小林愛莉 他、日本包装学会第 33 回年次大会 e-04 (2024). [2] R. Nishida *et al.*, *Carbohydr. Polym. Tech. Appl.*, 5, 100312, doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100312 (2023). [3] 小林愛莉 他、第 74 回高分子討論会 3Pd060 (2025).

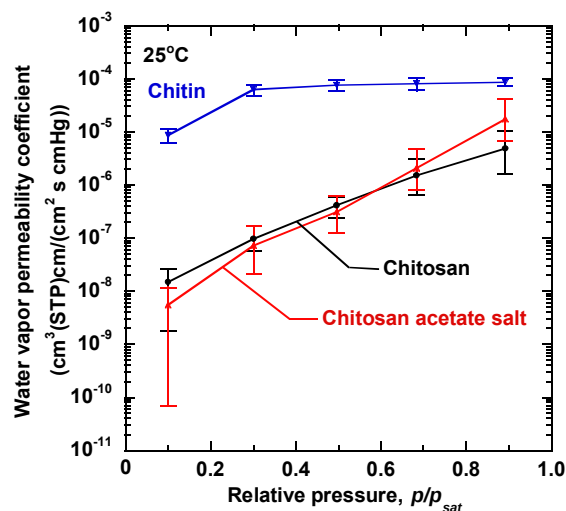


Fig. 2. Water vapor permeability coefficient in chitosan acetate salt, chitin [1], and chitosan [1] membranes.

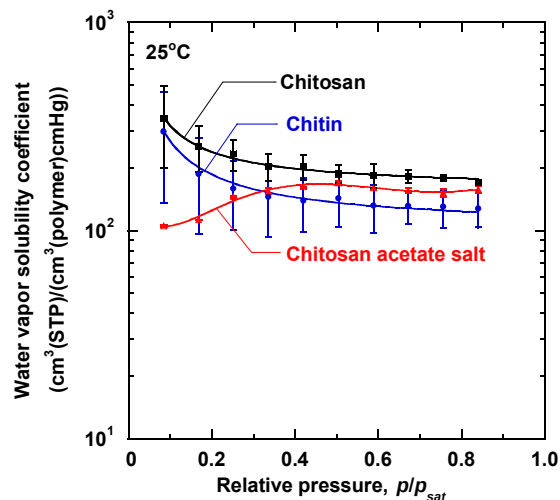


Fig. 3. Water vapor solubility coefficient in chitosan acetate salt, chitin [1], and chitosan [1] membranes.

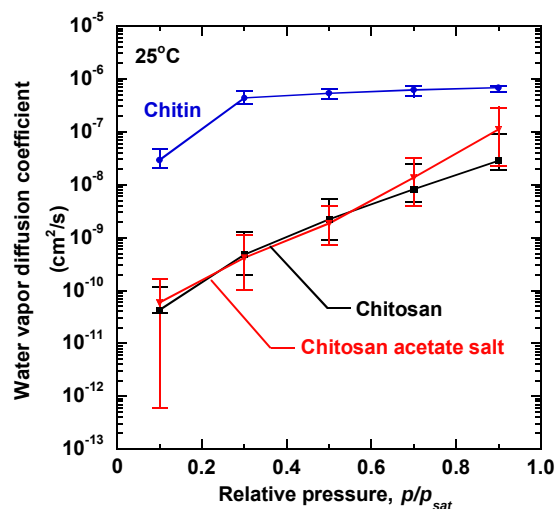


Fig. 4. Water vapor diffusion coefficient in chitosan acetate salt, chitin [1], and chitosan [1] membranes.



キトサン酢酸塩膜の水蒸気の透過性、拡散性及び溶解性

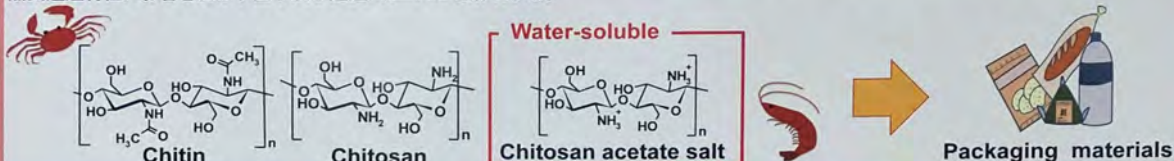
明大理工 ○小林愛莉・西田梨紗子・永井一清



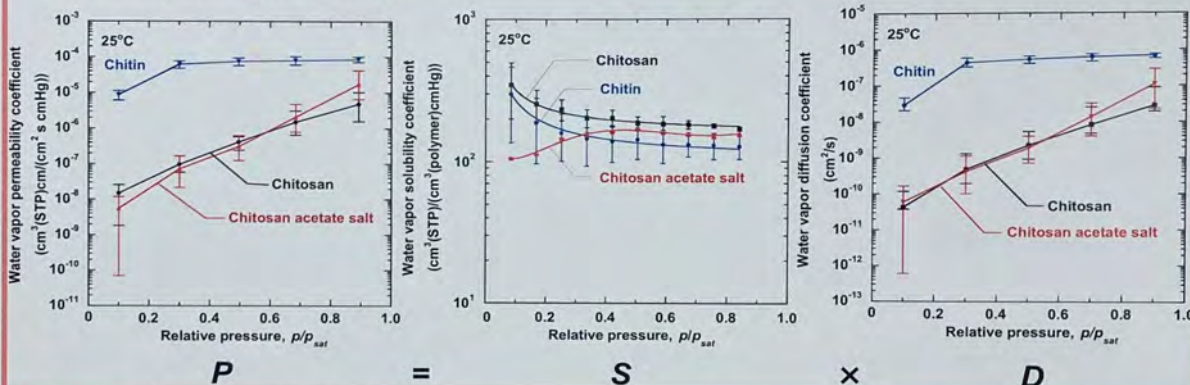
Introduction

現在、プラスチックの主原料である化石資源の枯渇が問題となっている。ここで、天然の多糖類の中でもカニやエビの甲羅といった非可食部分から採取可能なキチン(chitin)及びキトサン(chitosan)に着目し、昨年度の年次大会ではこれらの水蒸気透過特性について報告した。

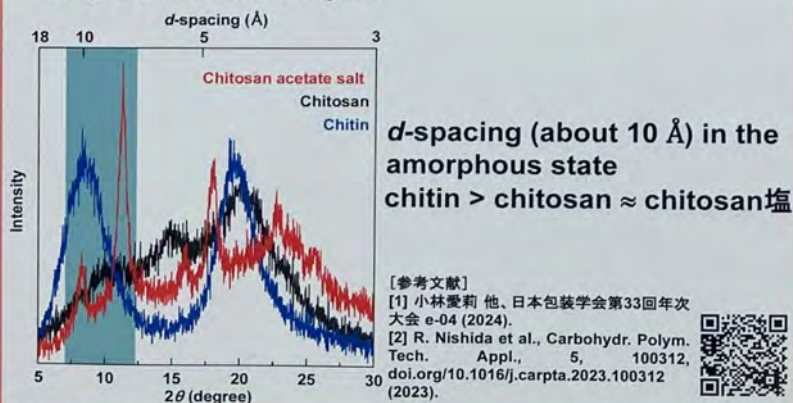
一般的に、水溶性高分子は水蒸気の暴露により材料の形が変形する。しかしながら当研究室の準備実験において、chitosan塩の状態では水には容易に溶解するが、水蒸気に暴露しても膜の形が変形せずに維持できることを発見した。そこで本研究では、水蒸気透過量測定を行い、水蒸気透過特性に影響を及ぼす因子及び透過メカニズムを解明する。



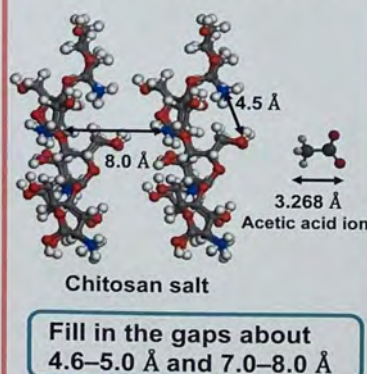
Water Vapor Permeability



X-ray Diffraction Analysis



Conceptual diagram



Summary

本研究において、chitosan塩膜の水蒸気透過性は、溶解度係数のスケールを考慮すると、溶解性よりも拡散性に依存することが明らかになった。現在当研究室では、様々なchitosan塩を研究している中でchitosan膜及び今回報告した酢酸を用いた膜よりもバリア性が高いchitosan塩膜を見出した。そこで、chitosan塩は水溶性であるから両面の最表面を中和処理して水に不溶性chitosan表面層を作り、chitosan塩膜をラミネートした形で使用することを考えている。

Address

〒214-8571
神奈川県川崎市
多摩区東三田1-1-1
永井一清研究室
TEL : 044-934-7211
E-mail : nagai@meiji.ac.jp