

# 有機複合体の構造制御による 貼付フィルムの高機能化に関する研究（第3報）

中島 啓嗣\*

NAKAJIMA Keiji

**要旨** 口腔粘膜への接着を目的とした貼付フィルムの構造制御による機能性付与を目的とし、エタノール・水混合溶媒を用いた疎水性・親水性セルロース誘導体の複合化により、表裏で異なる性質を持つ複合フィルムの作製をキャスト法により試みた。得られた複合フィルムの断面観察から2層構造を形成していることが明らかとなった。また、複合フィルム表面をATR法による赤外分析を行ったところ、大気面に比べ加熱面に親水性セルロース誘導体が多く存在した。親水性セルロースの加熱面における偏在は混合溶媒中の水分比が高いほど顕著であった。一方、大気面は混合溶媒の比率に関わらずほぼ一定であった。複合フィルムの大気面、加熱面における材料構成比の違いは、乾燥時の溶媒の構成比の変化とそれに伴う材料の移動によるものと考えられる。

## 1 はじめに

ポリマーフィルムを得る方法の一つである溶液キャスト法において複数の溶媒で構成される混合溶媒を用いると、各溶媒の揮発性の違いから乾燥時に溶媒構成が連続的に変化し、溶質が複雑な凝集・析出挙動を示すと考えられる。本研究では、これらの凝集・析出挙動を調べ、同一材料から多様な物性を発現させることを目的としている。

前報では、疎水性セルロース誘導体についてエタノール・水混合溶媒への溶解挙動について調べた。疎水性セルロース誘導体は、エタノール比率が高い混合溶媒に溶解した。溶液を加熱すると、溶解した溶液のうち更にエタノール比率が高い溶液は透明性を保ったが、エタノール比率が低い溶液は白濁する現象がみられた。白濁を引き起こす因子について調べたところ、混合溶媒の構成比の影響が大きく、ポリマー濃度および温度の影響は小さいことがわかった<sup>1)</sup>。別の疎水性セルロース誘導体についても同様の現象を確認し、これら白濁した溶液を乾燥固化して得た白色試料には、乾燥時に溶液が相分離して形成される粗大な空孔と、それと同時に析出した溶質によって形成される微小粒子の存在を確認した<sup>2)</sup>。

本報では、前報で用いた疎水性セルロースと親水性セルロースの混合系について溶液キャスト法による複合化を実施し、表裏で異なる性質を持つフィルムの作製を試みたのでその結果について報告する。

## 2 実験

### 2.1 ポリマーおよび試薬

ポリマー材料として、前報で用いた疎水性セルロース誘導体 A および C、親水性セルロース誘導体 c を用いた。溶媒にはエタノール（富士フィルム和光純薬（株） 特級）とイオン交換水を用いた。エタノールは精製せずそのまま用いた。

### 2.2 作製方法

ポリマー溶液の作製方法については前報<sup>1)</sup>と同様とし、以下、溶媒の混合比は、[エタノールの体積] / [水の体積] で表記する。混合溶媒の混合比は、疎水性セルロース誘導体と親水性セルロース誘導体の溶液および分散液が比較的均一に混合できる 9/1、8/2 および 7/3 とした。まず、混合溶媒 20 mL にポリマー材料を添加し、マグネチックスターラーを用いて 24 時間以上攪拌して溶液および分散液を個別に作製した。添加したポリマー量は、疎水性セルロース溶液誘導体については 2.0 g、親水性セルロース誘導体については 0.5 g とした。次に、各液 1.0 mL をエッペンチューブに採取後、ボルテックスミキサーで混合し、疎水性 / 親水性セルロース誘導体混合液を作製した。

上記混合液をアルミ箔で作製した直径約 15 mm のカップ状容器内で乾燥しフィルム状試料を得た。容器への添加量は 0.5 mL および 1.0 mL、乾燥温度は室温、40 °C とした。40 °C の乾燥にはホットプレートを使用し容器底部から加熱した。

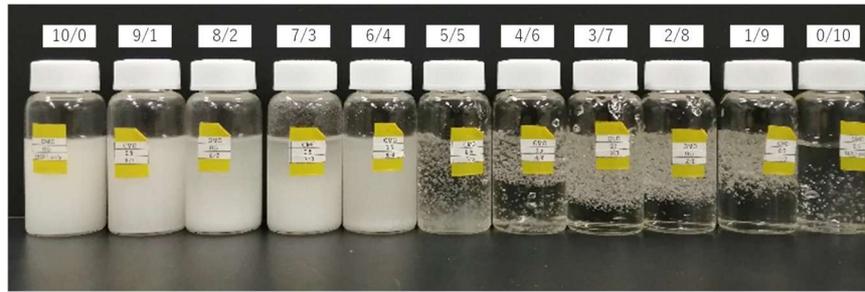


図1 溶媒組成の異なる混合溶媒における親水性セルロース誘導体の溶解性の違い

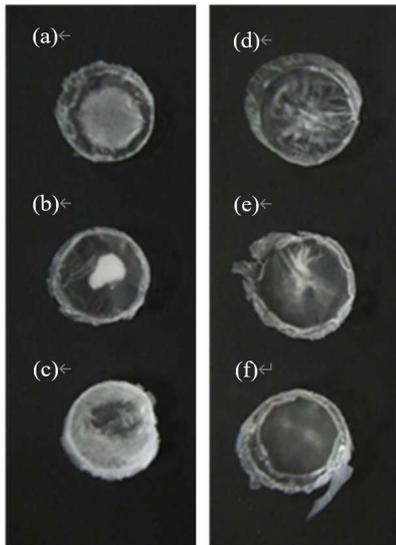


図2 組成比の異なる溶媒で作製した複合フィルム  
乾燥温度：室温 (a) 9/1, (b) 8/2, (c) 7/3  
40°C (d) 9/1, (e) 8/2, (f) 7/3

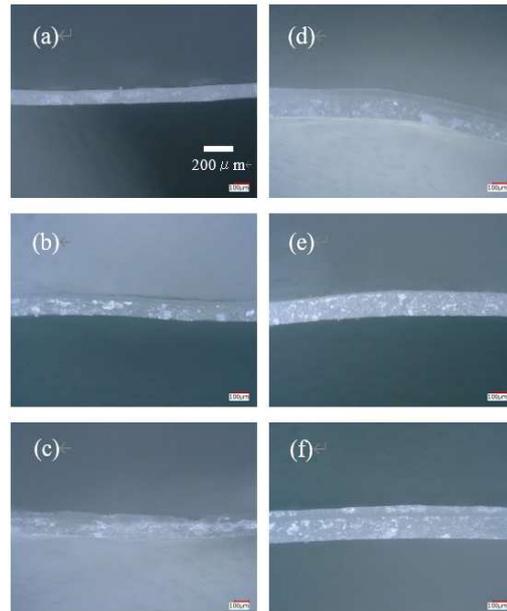


図3 複合フィルム断面の観察画像  
乾燥温度：室温 (a) 9/1, (b) 8/2, (c) 7/3  
40°C (d) 9/1, (e) 8/2, (f) 7/3

### 2.3 評価

断面観察には、デジタルマイクロスコープ VHX-600 (株式会社キーエンス) を用いた。IR 分析には、フーリエ変換赤外分光分析装置 Spectrum3 (MIR/NIR) (株式会社パーキンエルマージャパン) を用い、分解能  $4 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 4 回とし、ATR 法で測定した。接触角測定には、全自動接触角計 DM-701 (協和界面科学株式会社) を用い、水を用いた滴下法により調べた。

## 3 結果および考察

### 3.1 溶液試料の調整

混合溶媒比の異なる液への溶解性は、セルロース誘導体の性質によって大きく異なる。前報で報告したとおり、疎水性セルロース誘導体 A および C は、それぞれ混合溶媒比が 5/5 および 6/4 よりも高いエタノール比の混合溶媒で溶解し、それよりも低い領域では溶解しなかった。親水性セルロース誘導体 c については、エタノール比 5/5 以下の混合溶媒でよく溶解し、非常

に高粘度の透明な溶液が得られた。一方、エタノール比が高い領域では溶解しなかった (図 1)。

今回、疎水性、親水性セルロースを同一混合溶媒に均一に溶解、分散させるために、同一混合比の溶媒を用いて個別に溶液、分散液を調整し、それらの液を混合する手法を用いた。上述したとおり、エタノール比が低い混合溶媒において、親水性セルロース誘導体 c は混合溶媒によく溶解するものの得られた溶液の粘度が高すぎ、別で調整した疎水性セルロースの分散液との均一混合が困難であった。そこで今回は比較的均一な混合が可能な 9/1、8/2 および 7/3 の混合比の溶媒を用いた。

### 3.2 乾燥試料の観察

疎水性セルロース誘導体 A と親水性セルロース誘導体 c の混合液 1.0mL を乾燥させて得た複合フィルムを図 2 に示す。複合フィルムは、混合溶媒比、乾燥温度、液量により透明度は異なった。室温で乾燥した複合フィルムの透明度については、混合溶媒比の影響が大き

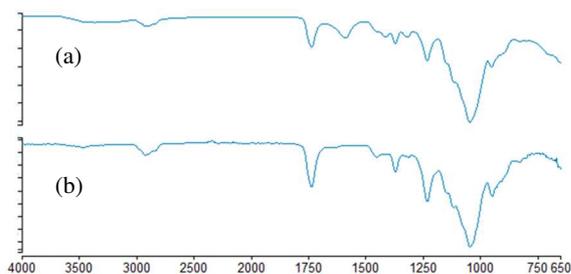


図4 複合フィルムのIR測定結果  
(a) : 加熱面、(b) : 大気面

く、エタノール比が高いほど透明度は高くなった。一方、40°Cで乾燥した複合フィルムの透明性への混合溶媒比の影響は小さかった。また、液量に関わらず、乾燥温度が高い方が透明性は高い傾向がみられた。

これら複合フィルムの断面を観察したところ、いずれの条件で作製した複合フィルムについても界面が観察され、2層構造を形成していることがわかった。また、加熱面側の層に比べて大気面側の層の厚みは薄く、比較的均一な構造を持つ層となっていることがわかった(図3)。

### 3.3 表面状態の分析 (IR・接触角測定)

疎水性セルロース誘導体Aと親水性セルロース誘導体cを用いて作製した複合フィルムのIRスペクトルを図4に示す。複合フィルム作製時の混合液量は1.0 mLとした。加熱面のIRスペクトルは1750 cm<sup>-1</sup>および1590 cm<sup>-1</sup>付近に吸収を示した。1750 cm<sup>-1</sup>および1590 cm<sup>-1</sup>付近の吸収は、それぞれ疎水性セルロース誘導体AのエステルのC=O伸縮振動および親水性セルロース誘導体cのカルボン酸塩の逆対称伸縮振動に由来する吸収と考えられる。一方、大気面のIRスペクトルでは1750 cm<sup>-1</sup>の吸収は観察されたが、1590 cm<sup>-1</sup>の吸収は観察されなかった。以上のことから、複合フィルムの加熱面と大気面で材料の構成比率に違いがあると予想された。

各面における疎水性セルロース誘導体Aと親水性セルロース誘導体cの相対的な構成比を比較するため、エステルに由来する1750 cm<sup>-1</sup>の吸光度A<sub>1750</sub>とカルボン酸塩に由来する1590 cm<sup>-1</sup>の吸光度A<sub>1590</sub>の比A<sub>1590</sub>/A<sub>1750</sub>を算出した(図5)。その結果、いずれの作製条件においても、大気面に比べ加熱面のA<sub>1590</sub>/A<sub>1750</sub>が大きく、加熱面に親水性セルロース誘導体cが多く存在していることがわかった。また、乾燥温度に関わらず混合溶媒中の水分比が高いほど、加熱面における親水性セルロース誘導体cの構成比率が高いことが分かった。一方、大気面におけるA<sub>1590</sub>/A<sub>1750</sub>は低い値でほぼ一定値となり、混合溶媒比、乾燥温度に関わらず疎水性セルロース誘導体Aが材料構成の多くを占めることがわかった。同様の傾向は疎水性セルロース誘

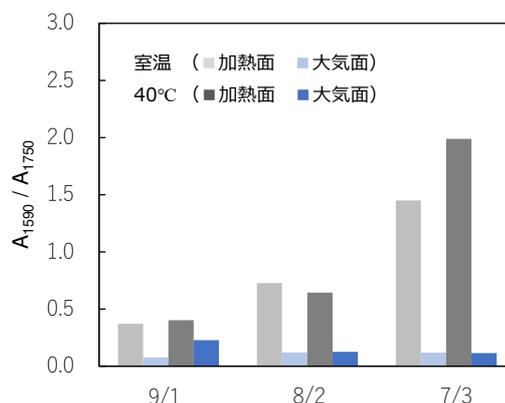


図5 複合フィルム各面の吸光度比に及ぼす作製条件の影響

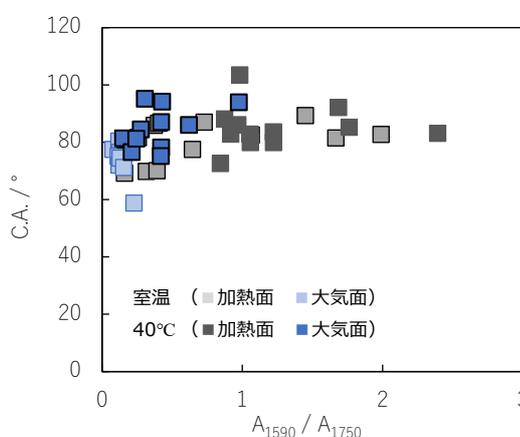


図6 複合フィルム各面の吸光度比と接触角の関係

導体Cと親水性セルロース誘導体cの複合フィルムにおいてもみられた。

以上の複合フィルム各面における材料構成比の違いは、乾燥時における溶媒構成比の変化とそれに伴う材料の移動によるものと考えている。つまり、乾燥時においてエタノールは水よりも乾燥しやすく大気側から乾燥するため、加熱面近傍は乾燥初期に比べ混合溶媒の水分比が相対的に高くなると予想される。それに伴い、親水性成分である親水性セルロース誘導体cが加熱面近傍に移動することで、最終的に得られた複合フィルム加熱面において親水性セルロース誘導体cの材料構成比率が高くなったと推察している。これは初期の混合溶媒におけるエタノール比が低い、つまり水分比が高いほうが顕著であると推察され、混合溶媒比による加熱面のIR結果と合致するものと考えられる。

複合フィルム表面の親水性・疎水性を評価するために接触角測定を実施し、その結果をA<sub>1590</sub>/A<sub>1750</sub>に対してプロットした(図6)。IR評価においてA<sub>1590</sub>/A<sub>1750</sub>が高いものは、測定面のカルボン酸塩の構成比が

高い、つまり親水性セルロース誘導体 c が比較的多く存在していることとなるため、A<sub>1590</sub> / A<sub>1750</sub> と接触角は負の相関を持つと予想していたが、あまり相関がみられない結果となった。この結果となった原因については十分考察できていないが、複合フィルム表面の平滑さや微細なクラックなどが影響しているのではないかと考えており、次年度に検討したい。

## 4 まとめ

口腔粘膜への接着を目的とした貼付フィルムの構造制御による機能性付与を目的とし、エタノール・水混合溶媒を用いた疎水性・親水性セルロース誘導体の複合化により、表裏で異なる性質を持つ複合フィルムの作製をキャスト法により試みた。得られた複合フィルムの断面観察から 2 層構造を形成していることが明らかとなった。また、複合フィルム表面を ATR 法による赤外分析を行ったところ、大気面に比べ加熱面に親水性セルロース誘導体が多く存在した。親水性セルロースの加熱面における偏在は混合溶媒中の水分比が高いほど顕著であった。一方、大気面は混合溶媒の比率に関わらずほぼ一定であった。複合フィルムの大気面、加熱面における材料構成比の違いは、乾燥時の溶媒の構成比の変化とそれに伴う材料の移動によるものと考えられる。

## 参考文献

- 1) 中島啓嗣：滋賀県工業技術総合センター業務報告, 78-81 (2022)
- 2) 中島啓嗣：滋賀県工業技術総合センター業務報告, 82-85 (2023)