

エチレン共重合体の水蒸気およびリモネンの透過性の制御

Effect of Ethylene Content in Copolymer on Permeability of Water and d-Limonene Vapor

山本智昭・木村伸一・吉井英文*

Chishou Yamamoto, Shinichi Kimura and Hidefumi Yoshii

* 香川大学 農学部 応用生物科学科 食品工学研究室

湿度に応じて天然抗菌剤を徐放するマイクロカプセルの開発を目的として、マイクロカプセル基材の検討を行った。エチレン共重合体を基材としたときのエチレンユニットの比率が水蒸気およびリモネン透過性におよぼす影響について、エチレン共重合体フィルムを用いて検討した。共重合体中のその他の分子構造の影響も考慮する必要があるが、エチレンユニットの比率が高いほど水蒸気透過性は高くなり、リモネン透過性は低下することがわかった。

1. はじめに

プラスチック製品や壁紙などに用いられる銀系化合物などの無機抗菌剤は、安全性が高く、その効果は長期間にわたって持続する。しかし、無機抗菌剤では、菌が対象面に接触してはじめてその抗菌能が発揮されるため、その効果は加工面に限定される。

それに対して、本研究で対象としている揮発性の天然抗菌剤は、近傍の空間に対しても抗菌性を示すことが期待でき、安全性も比較的高い¹⁾という特徴がある。しかしながら、抗菌剤が徐々に減少していくので、抗菌効果の持続期間は短いという短所がある。

一方、その対象となる細菌やカビは、一般的に湿度が80%以上のときに繁殖するので、それ以下の湿度では抗菌剤を殆ど必要としない。そのため、環境の湿度に対応して必要なときだけ抗菌剤を徐放できれば、天然抗菌剤の長寿命化が期待できる。

環状オリゴ糖であるシクロデキストリン(CD)は、小さな分子を包接できる程度に環状構造の内部が空孔となっている。環状構造の外側はヒドロキシ基が存在しているため親水性で、内部は疎水性となっている。そのため、疎水性化合物を包接し易く、さらに包接した化合物を水分子と置き換えて放出することが出来る²⁾。

本研究では、シクロデキストリンに天然抗菌剤を包接させ、マイクロカプセル化することで、環境の湿度に呼応して抗菌物質を徐放する天然抗菌剤の開発を目的としている。マイクロカプセル中の湿度応答性を制御するには、カプセルの水蒸気透過性や抗菌剤の揮発量の把握が重要である。

そこで、天然抗菌剤のモデル物質として揮発性の高

いリモネンと、マイクロカプセルを基材として用いるエチレン共重合体でフィルムを作製し、その水蒸気およびリモネン透過性に対する共重合体中のエチレンユニット比率の影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 フィルム用試料

フィルムは、エチレン・アクリル酸エマルジョン溶液(固形分濃度:20%)、共重合体中のエチレンユニット比率が10%および40%のエチレン・酢酸ビニルエマルジョン溶液(固形分濃度:50%)、ポリビニルアルコール溶液(固形分濃度:10%)を用いて作製した。これらの組成を表1に示す。

ただし、エチレン・アクリル酸エマルジョン溶液のエチレンユニットの比率が低い試料を入手できなかったため、異なる組成ではあるがエチレン・酢酸ビニルエマルジョン溶液(共重合体中のエチレンユニット比率が10%および40%)を用いた。

天然抗菌剤は、*d*-リモネン((株)和光純薬工業製)を用いた。

表1 フィルム用試料の組成

試料	エチレン共重合体の組成比率 (%)			
	エチレン	アクリル酸	酢酸ビニル	ビニルアルコール
エチレン・アクリル酸	80	20	-	-
エチレン酢酸ビニル (エチレン比率 40%)	40	-	60	-
エチレン酢酸ビニル (エチレン比率 10%)	10	-	90	-
ポリビニルアルコール	0	-	-	100

2.1 フィルムの作製方法

50 ml のプラスチック容器に、試料溶液を固形分 1 g になるよう秤りとり、蒸留水を加え、全量を 30 ml に調製した。5 分間攪拌した後、底面にテフロンシートを貼り付けたシャーレに広がるように加えた。80℃で 2 時間乾燥させた後、得られたキャストフィルムを実験に用いた。

エチレン・アクリル酸エマルジョンから作製したフィルムを EAA、エチレンユニット比率が 10% および 40% のエチレン・酢酸ビニルから作製したフィルムを EVA10 および EVA40、ポリビニルアルコールから作製したフィルムを PVA とする。

2.2 試験方法

2.2.1 水蒸気透過性試験

5 g の蒸留水を 10 ml サンプル管に入れ、サンプル管をフィルムでシールした。次いで、80℃の恒温槽中に 36 時間置き、その後室温で 1 日静置した。試験前後の全容器の重量変化を水蒸気揮発量とした。水蒸気透過率を式(1)のとおり定義し、算出した。

$$\begin{aligned} & \text{[水蒸気透過率 (\%)]} \\ & = (1 - \text{[水揮発量(g)]} / \text{[初期水重量(g)]}) \times 100 \cdots \\ & \text{(式 1)} \end{aligned}$$

2.2.2 リモネン透過性試験

0.6 g のリモネンを入れたマイクロチューブ (ϕ 1 mm×5 mm) を 30 ml サンプル管に入れ、サンプル管をフィルムでシールした。次いで、恒温恒湿槽 (タバイエスペック社製, PR-1ST) に 60℃、相対湿度 (RH) 30% および 60℃、RH90% で 36 時間置き、その後、室温で 1 日静置した。試験前後の全容器の重量変化をリモネン揮発量とした。リモネン透過率を式(2)のとおり定義し、算出した。

$$\begin{aligned} & \text{[リモネン透過率 (\%)]} \\ & = (1 - \text{[リモネン揮発量(g)]} / \text{[初期リモネン重量(g)]}) \times 100 \cdots \text{(式 2)} \end{aligned}$$

3. 結果と考察

3.1 フィルムの水蒸気透過性

試験後の各試験体の重量変化から算出したフィルムの水蒸気透過率を表 2 に示す。

表 2 フィルムの水蒸気透過率

フィルム	フィルム中のエチレンユニットの比率 (%)	水蒸気透過率 (%)
EAA	80	14.8
EVA40	40	11.7
EVA10	10	30.0
PVA	0	30.4

共重合体中のエチレンユニットの比率が多い EAA と EVA40 に比べて、エチレンユニットの比率が小さく、親水基が多い PVA や EVA10 の水蒸気透過率は高い。特に、同じエチレン酢酸ビニルである EVA40 と EVA10 を比較すると、EVA 中のエチレンユニットの比率が小さいほど、高い水蒸気透過性を示している。

一方、EAA と EVA40 の水蒸気透過率は、共重合体中のエチレンユニットの比率が大幅に異なっているにも関わらず、ほぼ同程度で低い値となっている。この理由として、エチレン共重合体の側鎖が影響しているのではないかとと思われる。EAA の側鎖は、酢酸ビニル基の $-\text{COOCH}_3$ 基のエステルである。EAA 共重合体中のアクリル酸 $-\text{COOH}$ 基は、親水性である。酢酸ビニル側鎖の $-\text{COOCH}_3$ 基の親水効果が、アクリル酸 $-\text{COOH}$ よりもかなり弱いので、エチレンユニットの比率が小さい EVA40 においてもエチレンユニットの比率が高い EAA と同程度の水蒸気透過性を示したものと考えられる。

3.2 フィルムのリモネン透過性

共重合体中のエチレンユニットの比率が、リモネン透過性に影響するかどうか検討するために、RH30% および 90% の条件でのリモネンの重量変化率について検討した結果を表 3 に示す。

表3 RH30%およびRH90%条件でのリモネン透過率

フィルム	フィルム中のエチレンユニット比率 (%)	リモネン透過率(%)		RH30%→90%のリモネン透過性の増加率 (%)
		RH30%	RH90%	
EAA	80	35.0	51.7	16.7
EVA40	40	11.7	30.0	18.3
EVA10	10	5.0	45.0	40.0
PVA	0	15.0	45.0	30.0

EAA のリモネン透過率は、RH30%条件時およびRH90%条件時とも高い値を示している。共重合体中のエチレンユニット比率が80%と高いEAAは、親水基ユニットの比率が低いため、親水性ユニット同士の相互作用が少なく、分子鎖が自由に動き回ることができる。そのため、分子鎖間の隙間が多く、リモネンが透過しやすいのではないかと思われる。また、EAAはRH30%とRH90%のリモネン透過性の増加が作製したフィルムの中で最も小さかったが、これは、フィルム中の親水基の割合が小さいため、高湿度環境における水素結合などの緩和による影響が小さかったためと考えられる。

次に、エチレン基が少なく、親水基が多いPVAやEVA10は、RH30%のリモネン透過率は15%以下と低いですが、RH90%では、リモネン透過率は45%と急激に増加している。これらの共重合体は、OH基や $-\text{COOCH}_3$ 基の親水基が多く、低湿度下では、強い水素結合で分子鎖間の隙間が小さくなりリモネンの透過性が低くなるが、高湿度下では、分子鎖間に水が入り込むために水素結合が緩和され、リモネンが通り易くなったためと考えられる³⁾。

EVA40については、低湿度(RH30%)のリモネン透過率がPVAとほぼ同じで、高湿度(RH90%)では用いたフィルム中で最も低い値を示している。EVA40の分子構造は、エチレンユニットの比率が40%で、側鎖に比較的弱い親水性基である $-\text{COOCH}_3$ 基を有していることであるが、このバランスがリモネン透過性の安定化を実現しているのかもしれない。詳細については、今後検討していく予定である。

3.3 マイクロカプセルの設計について

湿度に応答して抗菌剤を徐放する機能は、マイクロカプセル中のシクロデキストリン(CD)が担っており、CD内の抗菌剤が水分子と置き換わることによって放出されていく。

今回の結果により、マイクロカプセル内への水分子の透過性やマイクロカプセル内のリモネンの外気への透過性をエチレンユニットの比率や側鎖の種類などを総合的に検討することが、CDから放出される抗菌剤の量を湿度で制御するマイクロカプセルの設計を行ううえで重要であることがわかった。

4. おわりに

今回、エチレンユニットの比率をかえた共重合体の水蒸気透過性、RH30%およびRH90%条件時のリモネン透過性について検討を行った結果、共重合体中のエチレンユニットの比率が高いほど、水蒸気透過性は小さくなり、リモネン透過性は高くなることがわかった。

ただし、高湿度下(RH90%)では、エチレンユニットの比率が高いEVA40%のリモネン透過率はエチレンユニット比率の低いEVA10%の値より小さかった。

いずれにしても水蒸気透過性、リモネン透過性とも共重合体中のエチレンユニットの比率、側鎖の親水性の影響を受けることがわかった。

今後、今回の結果を基に、CD中に天然抗菌剤を包接したマイクロカプセルによる検討を行う予定としている。

文献

- 1) 西野敦, 富岡敏一, 荒川正澄; 抗菌剤の科学, p.64-121 (1997).
- 2) 住吉秀行, 大石真奈美, 中村信之; ナノマテリアル シクロデキストリン, p.203-218 (2005).
- 3) 岩波清立; プラスチック・機能性高分子材料辞典, p.99-103 (2004).