

キトサンの熱分解過程に関する理論的研究

Theoretical Study of Chitosan in Thermal Decomposition Process

([†] 金沢大院・自然、[‡] 東理大) 田村溪一郎[†]、井田朋智[†]、水野元博[†]、遠藤一央[†]、矢島博文[‡]

K. Tamura[†], T. Ida[†], M. Mizuno[†], K. Endo[†], H. Yajima[‡]

[†]Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University

[‡]Dept. of Applied Chemistry, Fac. of Science Division 1, Tokyo University of Science

[序]

キトサンは天然由来の安定な生体高分子であり、環境にやさしく人体に無害であることから、様々な分野への応用がなされている。その例としては再生医療材料や繊維などがあるが、工業的な応用には耐侵食性、耐摩耗性の改良が必要であり、イオンビーム照射によって表面改質が行われている。加えて近年では生体内に高分子材料を埋め込む際、生体との融和性を高めるためにモイオンビーム照射が行われている。しかしキトサン表面でどのような構造の変化が起こっているのかはまだ解っていない。

我々はすでにキトサンの K_{r^+} イオンビーム照射前後の XPS を測定し、キトサン表面の元素比率の変化について実験的に解析した。本研究ではイオンビーム照射によりキトサン表面で熱分解反応が起こっていると考え、DFT 計算による結合次数解析から熱分解後の構造を予測し、初期構造と熱分解後の構造を用い内殻及び価電子帯 XPS をシミュレーションし、キトサン表面の変化の理論的な解明を目的としている。

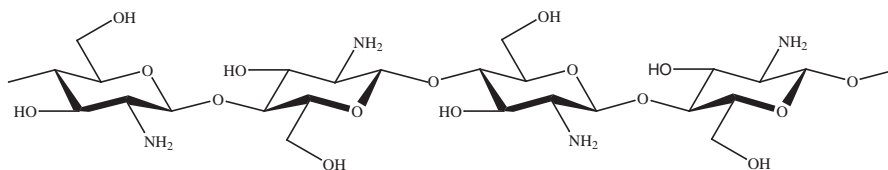


図1 キトサンの構造

[計算方法]

キトサンの二量体をモデル分子とし、ADF(Amsterdam Density Functional)program¹ を用い構造最適化した後、Nalewajski-Mrozek 法² を用いた結合次数計算から熱分解後の構造を予測した。初期構造と予測した熱分解後の構造を基に CEBE(Core electron Binding Energy) 及び価電子帯の VIP(Vertical Ionization Potential) を計算した。構造最適化と CEBE は交換相関ポテンシャル PW86/PW91 を用い、 ΔE_{KS} 法により計算を行った。WD は各原子の実験値と計算値の差を取りその平均値とした。

$$E_{CEBE} = E_{CH} - E_{GS}$$

CH : excited core hole state, GS : ground state

結合次数と価電子帯の VIP のは交換相関ポテンシャル SAOP(Statistical Average of Orbital Potential) 法を用い、Koopmans-like 法により計算を行った。基底関数は全て TZP を用いた。価電子帯 XPS の強度は Gelius Intensity Model³ に基づき Al $K\alpha$ 照射における相対光イオン化断面積 (Yeh の理論値⁴) を乗じて算出した。

$$I_i \sim \sum_A \sum_{p(A)} |C_{ip}|^2 \sigma_{p(A)}$$

ここで C_{ip} は i 番目の KS 軌道の LCAO 係数であり、 $\sigma_{p(A)}$ は相対光イオン化断面積である。スペクトルシミュレーションは各輝線スペクトルに対して Gauss 型分布関数の重ね合わせとしその線幅は内殻では 1.5eV、価電子帯では VIP の 10% とした。

$$WH(k) = 0.10 I_k$$

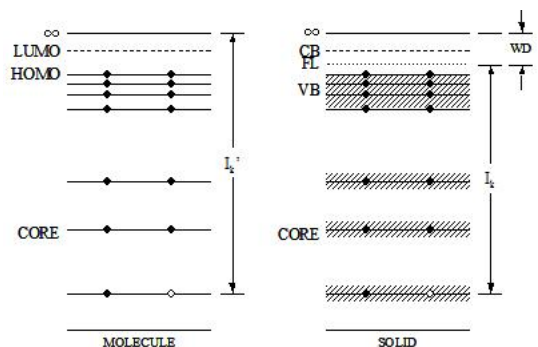


図2 固体ポリマーと気体モデル分子のエネルギー準位の関係

表 相対光イオン化断面積

| Atomic | Orbital | Relative Photo-Ionized Cross Section |
|--------|---------|--------------------------------------|
| C | 2s | 1.0000 |
| | 2p | 0.0323 |
| N | 2s | 1.7925 |
| | 2p | 0.1364 |
| O | 2s | 2.8602 |
| | 2p | 0.3910 |

[結果]

結合次数解析の結果、熱分解過程は数パターン考えられその一例を示す。熱分解はまず水素原子の飛散が起こりその後に置換基の飛散、糖鎖の開裂が起こると考えられた。初期構造と結合次数解析で得られた最終構造を基に行った XPS シミュレーションでは熱分解前後とも実測スペクトルをよく再現しており、ピークの帰属を行うことができた。WD は 5.6eV と見積もった。スペクトルの変化の主な要因は置換基の飛散と二重結合の増加であることが解った。発表当日は他の分解パターン、内殻スペクトルについても詳しく報告する。

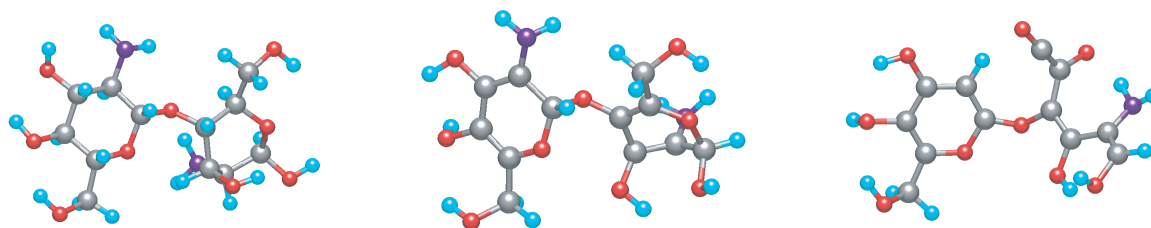


図3 キトサンの熱分解過程

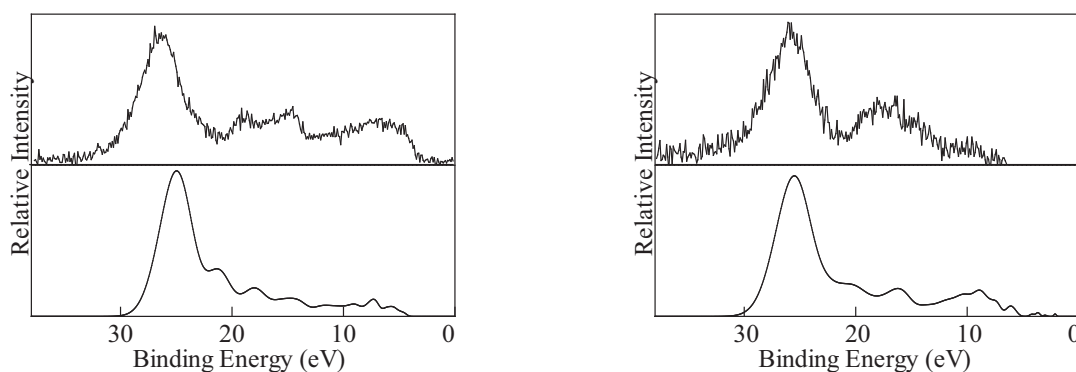


図4 価電子帯の実測スペクトルとシミュレーションスペクトルの比較 (左; 初期構造、右; 最終構造)

¹ADF Program System, Release 2002/2003, Scientific Computing & Modeling, NV, Amsterdam (2000).

²R. F. Nalewajski, J. Mrozek, International Journal of Quantum Chemistry, 61, p589 (1997).

³U. Gelius, K. Siegbahn, Faraday Discus. Chem. Soc. 54, 257 (1972).

⁴J. -J. Yeh, Atomic Calculation of Photoionization Cross-Section and Asymmetry Parameters, Gordon and Breach Science Publishers (1993).