

カニ殻から作るプラスチック「かにプラ」の作成と評価

～キトサンエステルを用いて～

Preparation and Evaluation of Plastics Made from Crab Shells

Abstract

In recent years, from the perspective of the SDGs, reducing the use of petroleum resources has been emphasized. In this study, we aimed to synthesize a highly useful resin from chitosan, which is carbohydrate derived from crab shells. We attempted esterification using acetic acid and heptanoic acid, and were able to synthesize the resins. The resins made by using heptanoic acid was more flexible and easier to process than that using acetic acid.

1. はじめに

近年、持続可能な成長の観点から「つくる責任 つかう責任 (SDGs12)」が重視され、石油由来の樹脂の利用削減が望まれている。そこで、天然多糖類を原料とした樹脂の合成が多数試みられている。

我々は、天然多糖類の中でもキトサンに注目した。キトサンは、カニの殻の主成分であるキチンを脱アセチル化することにより得られる物質である。カニの殻は年間多大な量が廃棄され、廃棄する際の廃棄コストや二酸化炭素の排出の観点から深刻な問題となっているため、キトサンから樹脂を作成することで2つの課題を同時に解決できると考えた。

2. 研究目的

先行研究において、ミドリムシ由来のパラミロン(図1)をエステル化することで熱可塑性を持つ樹脂を作成することができることが分かっている(Gan et al. 2017)。そこで、パラミロンと似た構造を持つキトサン(図2)からも同様の方法でエステル化をすることにより、樹脂を作成できると考えた。また、エステル化の際に用いる酸の種類を変えることにより、樹脂の性質に変化が見られると考えた。

本研究の目的は、カニ殻由来のキトサンを原料としたエステル樹脂(以下、「かにプラ」という)の合成と、酸の種類を変えることにより物性にどのような違いが生じるのかを明らかにすることである。本研究により、キトサン由来の実用性の高い樹脂を開発することができれば、石油利用やカニの殻の廃棄による環境負荷の低減に貢献できる。

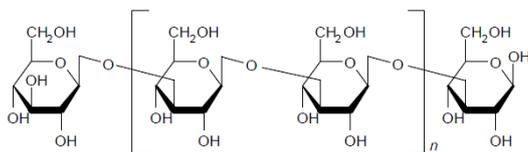


図1 パラミロンの構造式

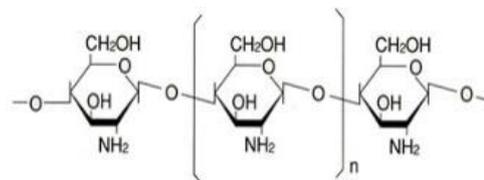


図2 キトサンの構造式

3. 研究方法

(1) 実験 I 「かにプラ」の作成

Gen et al. (2017)に基づいて、酸触媒としてトリフルオロ酢酸無水物を用い、キトサンと酢酸、n-ヘプタン酸(炭素数7)のそれぞれをエステル化反応させ、2種類の樹脂「かにプラ」を作成する。また、NMRにより適切に反応が進行したかを確認する。エステル化を行うことで、キト

ンの構造式は図3のように変化する。

具体的なエステル化の手順について説明する。まず、丸底フラスコに 4ml のカルボン酸、8ml のトリフルオロ酢酸無水物を入れ、スターラーを用いて 50℃で 5 分間攪拌する。次に、0.2 g のキトサンを数回にわけて投入し、50℃で 1 時間攪拌する。そして、生成物に 10%メタノールを加え、固体物を回収したのち、乾燥する。洗浄と乾燥を繰り返すことで中性となり、「かにプラ」ができる。

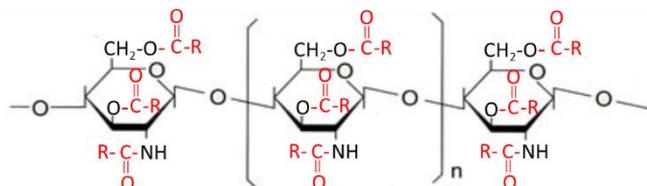


図3 エステル化後のキトサンの構造式

(2) 実験Ⅱ 熱可塑性の実験

以下の2つの手法を用いる。

- ①加熱 「かにプラ」をホットプレートで加熱する。
- ②オイルバス 「かにプラ」をシリコンオイルに浸し、20℃から 220℃まで加熱する。

(3) 実験Ⅲ 薬品耐性試験

「かにプラ」を 1 mol/L、20 ml の塩酸、および水酸化ナトリウム水溶液のそれぞれに室温下で 2 週間浸し、目視で様子を観察する。

3. 実験結果・考察

(1) 実験Ⅰ 「かにプラ」の作成

酢酸、n-ヘプタン酸のどちらを使用した場合も「かにプラ」を作成することができた (図4, 図5)。酢酸使用の「かにプラ」の厚みは 0.2 mm、n-ヘプタン酸使用では 1.4 mm、大きさはどちらも 35 mm であった。また、NMR を用いて検証した結果、酢酸使用、n-ヘプタン酸使用の場合でそれぞれ 2.0 付近、0.8~1.8 付近にピークが見られ、正常にエステル化が行われたことが確認できる。

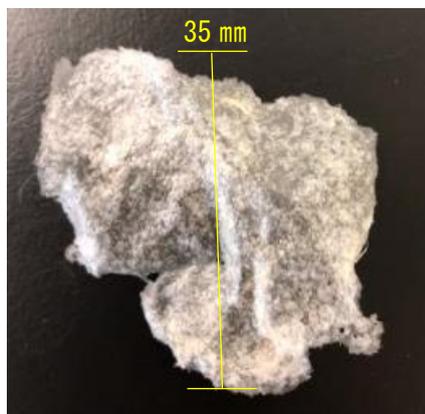


図4 「かにプラ」(酢酸使用)

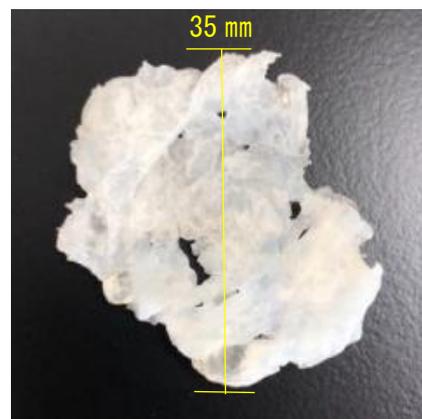


図5 「かにプラ」(n-ヘプタン酸使用)

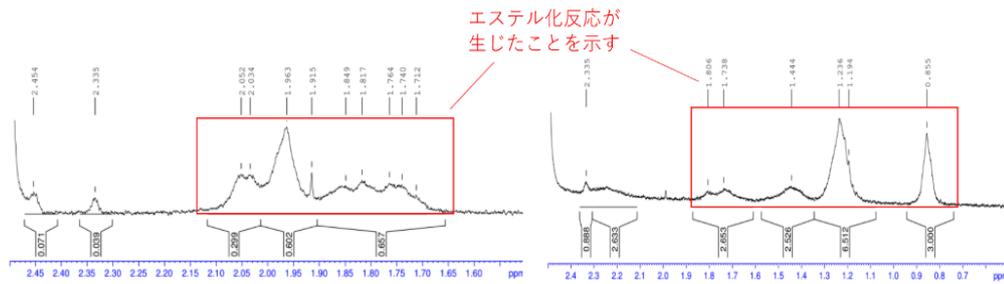


図6 NMR スペクトル(左：酢酸使用 右：n-ヘプタン酸使用)

(2) 実験Ⅱ 熱可塑性の実験

①加熱

どちらの「かにプラ」も黒く焦げ、熱可塑性は確認されなかった。その原因として、加熱中に空気中の酸素と反応して空気酸化したことが考えられる。

②オイルバス

どちらも熱可塑性が確認されたが、「かにプラ」(酢酸使用)は200℃から軟化し始めたのに対し、「かにプラ」(n-ヘプタン酸使用)では180℃から軟化し始めた(図6)。さらに、温度を220℃まで上げると最終的にどちらも一部が完全に軟化せず残ってしまったが、酢酸使用の方が残った割合は高かった。この結果から、n-ヘプタン酸使用の方が熱可塑性が高いことが分かった。この違いはカルボン酸の炭素数の違いに由来すると考えられる。



図7 軟化する様子

(2) 実験Ⅲ 薬品耐性試験

結果を表1に示す。水酸化ナトリウム水溶液に浸したもの、塩酸に浸したもの、ともに膨潤・破断が見られた(図8)。

表1 薬品耐性試験結果

	HCl	NaOH
変化	膨潤・破断	膨潤・破断
推定される原因	グリコシド結合・エステルの加水分解	けん化 水素結合の架橋の切断



図8 膨潤の様子

塩酸によって「かにプラ」が膨潤・破断した原因として、塩酸の水素イオンがグリコシド結合の酸素原子に引き寄せられることで、グリコシド結合(六員環同士をつなぐ結合)が加水分解されたことや、エステルの加水分解がおきたことが考えられる(図9)。

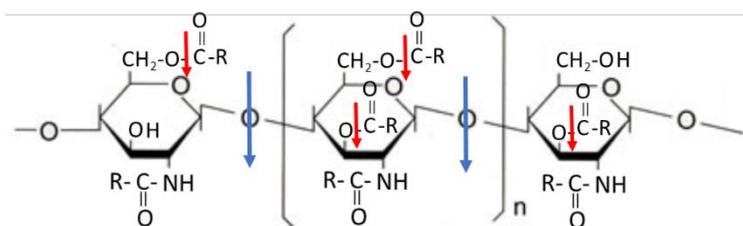


図9 HClの加水分解による結合切断位置

水酸化ナトリウム水溶液によって「かにプラ」が膨潤・破断したのは、図 10 のようにけん化したためだと推察する。また、かにプラは、キトサンのすべての水酸基はエステル化されておらず、エステル化されていない水酸基が周辺のかにプラ内の酸素原子と水素結合し、架橋構造になっている。それが水酸化ナトリウム水溶液の水酸化物イオンによって切れたと推察する。

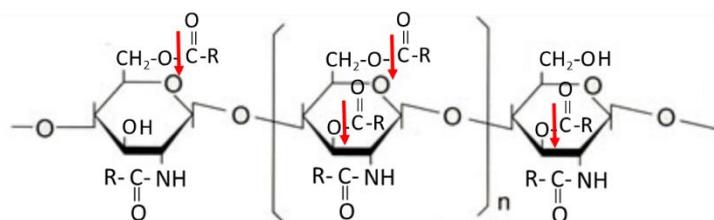


図 10 けん化による結合切断位置

5. 結論・今後の展望

本研究で、パラミロンから樹脂を作成するのと同様の方法でキトサンからも樹脂を作成できることが明らかとなった。また、作成した「かにプラ」は、酸やアルカリにより自然に分解されるため、石油由来のプラスチックよりも環境にやさしい素材であると考えられる。

さらに、エステル化の際に用いるカルボン酸を変化させることにより、作成される「かにプラ」の性質に変化が見られることが明らかとなった。酢酸使用よりも *n*-ヘプタン酸使用のほうが高い熱可塑性を示した。これはカルボン酸の炭素数の違いに由来すると考えられるが、具体的な検討は今後の課題である。また、熱可塑性は確認されたものの、空气中で加熱するだけでは軟化しないことから、熱可塑性は比較的低いと考えられる。そこで今後の展望として、さらに炭素数の多いカルボン酸であるステアリン酸や、二重結合を含むリノール酸を用いたエステル化を行い、より実用性の高い樹脂の作成を試みたい。また、パラミロンを原料として作成した樹脂は高い熱可塑性を持つ (Gan et al. 2017) ことから、キトサンとパラミロンを混合してエステル化を行い、それらの混合割合を変えることで、軟化温度をコントロールできると考えられる。

6. 参考文献

- ・ Gan et al. (2017) “Synthesis, Properties and Molecular Conformation of Paramylon Ester Derivatives”. *Polymer Degradation and Stability*, 145, 142-149
- ・ 岩田忠久 (2018). 『生き物がひらく生分解性バイオマスプラスチックの進展と展望』. 特集バイオマスプラスチック. 30 巻 11 号 p. 564-568
- ・ 矢吹稔 (1992). 『キチン、キトサンのはなし』. 技報堂出版