

# 1 から作る「かにプラ」の製品化

## Commercialization of "Kani-Pla" made from scratch

### Abstract

In recent years, it has become desirable to reduce the use of petroleum resources in the synthesis of resins from the perspective of the SDGs. We attempted to extract chitosan from crab shells to make kanipla. As a result, they were able to produce kanipla. The usefulness of this kanipla was verified, and it was found to have both heat resistance and thermoplasticity.

### 1. はじめに

近年、SDGs の観点から樹脂の合成において石油資源の利用を削減することが望まれている。また、かにの殻が大量に廃棄され、廃棄コストや二酸化炭素の排出の点から問題視されている。そのため、私達は、廃棄物であるかに殻由来であるキトサンを原材料としたエステル樹脂（以下「かにプラ」と表記する）を作成することで2つの課題を同時に解決できるのではないかと考えた。

先行研究より、キトサン（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できることがわかっている（対馬・植田・川島 2021）。そこで、実際に自らの手でかにの殻から抽出したキトサンをエステル化し「かにプラ」を作成しようと考えた。

本研究の目的は、1 から作る「かにプラ」の製品化である。本研究で複数の有用性を検証することで製品化に近づくのではないかと考える。

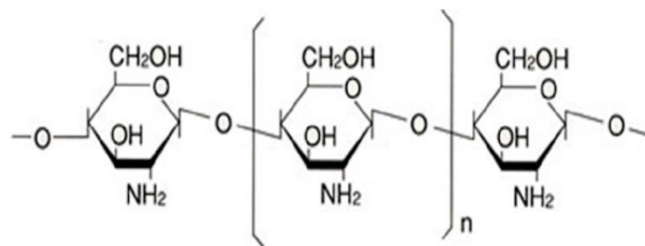


図 1 キトサンの構造式

### 2. 研究方法

#### (1) 実験 I かにの殻からキトサンを抽出する

かにの殻を砕き、かにの殻に含まれる炭酸カルシウムを除去するために 2 mol/L の塩酸に 5 時間つけて脱灰処理を行う。その後、かにの殻に含まれているタンパク質を除去するために 2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液につけ 100°C で計 48 時間加熱した。このアルカリ処理の過程で、アセチル化によるキトサンの合成を行う。そして、水洗し遠心分離機にかけて上澄みを除き、中性になるまで繰り返した後水分を蒸発させて試料を取り出した。

#### (2) 実験 II 抽出したキトサンをエステル化し「かにプラ」を作成する

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、キトサンと酢酸をエ

エステル化反応させ「かにプラ」を作成した。まず、丸底フラスコに 2 ml の酢酸、4 ml 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 分攪拌した。次に、キトサン 0.1 g を数回に分けて投入し 50℃で 1 時間攪した。そして、10%メタノールを生成物に加え、不純物を取り除いた後、乾燥した。この手順で「かにプラ」を作成した。

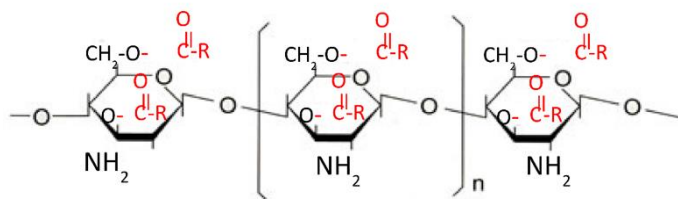


図2 エステル化後の構造式

### (3) 実験Ⅲ 熱可塑性実験

以下の 4 つの手法を用いた。

- ① 火で炙る 「かにプラ」をピンセットでつまみ、ライターで炙る。
- ② 高温加熱 「かにプラ」ホットプレートを用い、200℃で加熱する。
- ③ 低温加熱 「かにプラ」ホットプレートを用い、130～180℃で加熱する。
- ④ オイルバス 「かにプラ」をシリコンオイルに浸し、220℃で加熱する。

### (4) 実験Ⅳ 薬品耐性実験

「かにプラ」、ペットボトル、サランラップを 1 mol/L、20 ml の塩酸、水酸化ナトリウム水溶液に室温下でそれぞれ 2 週間浸し、様子を目視で確認した。

### (5) 実験Ⅴ 強度実験

厚さ 0.3 cm、長さ 4 cm、幅 5 cm の「かにプラ」の両端を、クリップの力によって破壊されることを防ぐために、セロハンテープで補強しクリップで挟んで吊るして、10 g のおもりを下げている。そして、耐えられるおもりの数を調べることで強度を測定する。同様の手順で「かにプラ」と面積が等しいポリエチレンでも行い、比較した。

## 3. 結果と考察

### (1) 実験Ⅰ キトサンの抽出

かにの殻が透明に近い色になった。(図 3, 4)



図3 実験前のかに殻

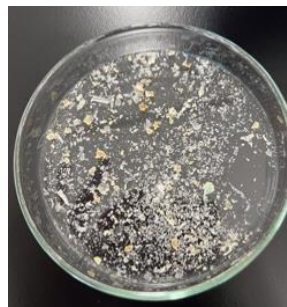


図4 実験後のかに殻

かに殻の色は変化したが、実際にキトサンがどの程度含まれているかは明らかになっていないので調べるのが今後の課題である。また、本研究ではタンパク質を分解除去するためにアルカリである水酸化ナトリウム水溶液を使用した。強アルカリはキチンの分子構造を壊してしまう可能性があるためタンパク質分解酵素を使用する方がふさわしいと考えた。

## (2) 実験Ⅱ エステル化

実験Ⅰで抽出したキトサンを使用しエステル化すると、「かにプラ」を作成することができた(図5)。しかし、市販のキトサンを使用し作成した「かにプラ」に比べて、不透明で厚みがあった。

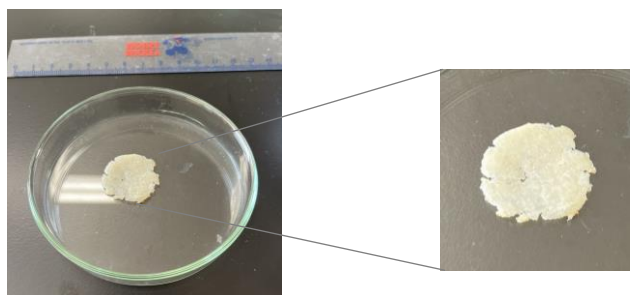


図5 抽出物使用の「かにプラ」

## (3) 実験Ⅲ 熱可塑性

- ① 火で炙った結果、溶けた痕跡が確認できた(図6)。
- ② 高温加熱(200℃)の結果、溶けた痕跡が確認できた。
- ③ 低温加熱(130~180℃)の結果、変化は確認できなかった。
- ④ オイルバス(220℃)の結果、軟化が認められた。

180℃まで変化がないことや200℃で溶けることから、「かにプラ」は熱耐性と熱可塑性を併せ持つと考えられる。そのため、殺菌など日常で使用する熱に耐えることができるだろう。



図6 溶けた痕跡

## (4) 実験Ⅳ 薬品耐性実験

水酸化ナトリウム水溶液につけた「かにプラ」でのみ膨潤が確認できた。水酸化ナトリウム水溶液につけた残りの2種類や、塩酸につけた全ての試料に変化は見られなかった。「かにプラ」が水酸化ナトリウム水溶液内で膨潤した原因として、けん化や水素結合の架橋の切断が考えられる。「かにプラ」にはエステル化されていない水酸基が存在し、周辺の酸素原子と水素結合することで架橋構造になっているため、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測する。このことから「かにプラ」はアルカリによって分解が可能であると考えられる



図7 膨潤の様子

## (5) 実験Ⅴ 強度実験

「かにプラ」は200g、ポリエチレンは340gでおもりが落下した。このことから、製品化するに

は「かにプラ」の強度をあげる必要があると言える。

#### 4. 結論

かにの殻から抽出したキトサンを使用し、かにプラを作成することができた。また、かにプラは熱耐性と熱可塑性を合わせ持つことがわかったため、熱による加工が比較的容易であることや、日常生活で発生する熱や殺菌時の熱に耐えられることが考えられる。

さらに、薬品耐性実験より、アルカリによって分解が可能であることがわかったため、石油由来プラスチックより環境にやさしい素材であると考えられる。また、強度実験によって現時点では強度に期待はできないが、逆転の発想をしてちぎれやすさが求められる場面に対しては十分対応できるのではないかと考えた。

#### 5. 今後の課題

本研究では生分解性やアレルギー検査の実験を行えなかったため、製品化に近づけるにはそれらの検証が必要だと考える。また、強度実験より「かにプラ」の強度が小さいことも今後の課題であるさらに、キトサン抽出実験はかなりの時間を要するので実験方法の見直しが必要だと感じた。

#### 6. 謝辞

大阪大学 大学院薬学研究科創成薬学専攻 井上豪先生、大阪教育大学 理数情報部門 安松健先生、鶴澤武俊先生、中田博保先生に強度実験方法やポスターデザインに関するご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。ありがとうございました。

#### 7. 参考文献・URL

- ・Gan et al. (2017) "Synthesis, Properties and Molecular Conformation of Paramylon Ester Derivatives". *Polymer Degradation and Stability*, 145, 142-149
- ・西山昌史 (1995) 「セルロースとキトサンの複合化による生分解性プラスチックの開発」
- ・矢吹稔 (1992) 「キチンキトサンのはなし」
- ・對馬早和花、植田彩江、川島楓 (2022) 「カニ殻から作るプラスチック「かにプラ」の作成と評価」