

キトサンを原料とした生分解性樹脂の作成及び評価

Preparation and evaluation of biodegradable resins made from chitosan

Abstract

In recent years, the massive consumption of petroleum resources, marine pollution caused by microplastics, and the massive disposal of crab shells have become problems. In this study, we attempted to create and evaluate a colorless, transparent film called "Kanipla" using chitosan, the main component of crab shells, and various carboxylic acids.

1. はじめに

近年、SDGs の観点から石油資源の大量消費やマイクロプラスチックによる海洋汚染が深刻な問題となっている。また、年間 600 万～800 万 t のカニの殻の大量廃棄も問題視されている。そこで、これらの問題を同時に解決するため、カニの殻から容易に得られるキトサンを用いたプラスチックの作成を試みた。

昨年度までの研究でトリフルオロ酢酸無水物とカルボン酸を用いて、プラスチックを作成し、さらにフィルム状に形成することに成功した。しかし、作成に用いるトリフルオロ酢酸無水物の毒性が高く危険なため、作成方法の改善が必要であると考えた。

また、先行研究よりキトサンは水に不溶であるが、キトサンのアミン部分の NH^2 が NH^{3+} 、カルボン酸のカルボキシル基 COOH が COO^- に変化し、キトサン・カルボン酸塩として可溶化することが分かっている。さらに、この溶液の水を蒸発させてキトサンフィルムが作成できることも明らかになっている。そこで様々なカルボン酸を用いて、キトサン由来の樹脂「かにプラ」のより安全で簡便な作成方法の模索と評価を試みた。

2. キトサン・カルボン酸とは

キトサンとはカニの殻に含まれ、図 1 のような構造を持つ生体高分子である。キチンを脱タンパク質、脱カルシウムすることで得られる。また、セルロースと構造が近く、水に不溶といった性質を持っており、さらに、生物資源であることから、資源枯渇の可能性が低いと言われている。

また、カルボン酸とは図 2 のような、少なくともカルボキシ基を一つ以上含む酸のことである。カルボキシ基が 1 つの酸をモノカルボン酸、2 つある酸はジカルボン酸、3 つある酸はトリカルボン酸と呼ばれる。

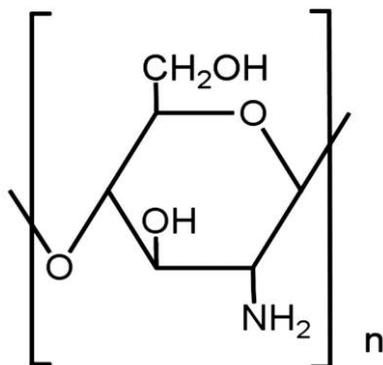


図 1

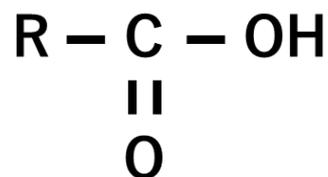


図 2

3. 研究方法

実験 1：カルボン酸との反応による水溶性キトサン誘導体「かにプラ 1」の作成

①カルボン酸を定量(モノカルボン酸 10mmol/ジカルボン酸 5mmol) 100 ml の水に投入し、完全にとけるまで攪拌する。(図 3)

②キトサン 1.61g(グルコサミン単位として 10mmol)を投入し、完全に溶けきるまで攪拌する。(図 4)

実験2：「かにプラ1」水溶液から水を蒸発させた薄膜「かにプラ2」の作成

- ①実験1で作成した「かにプラ1」をシャーレに広げる。(図5)
- ②水を自然蒸発させることでフィルム状にする。(図6)

実験3：炭酸ナトリウム水溶液の反応による再生キトサン膜「かにプラ3」の作成

- ①「かにプラ2」をシャーレから剥がして、5%炭酸ナトリウム水溶液に浸す。(図7)
- ②蒸留水で中性になるまで繰り返し洗浄し、乾燥させる。(図8)

実験1
「かにプラ1」

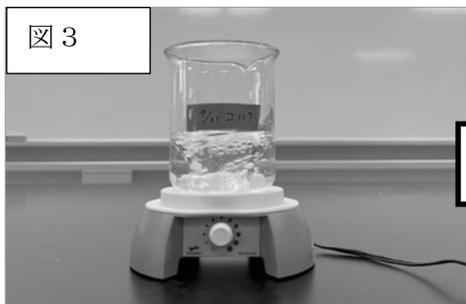


図3

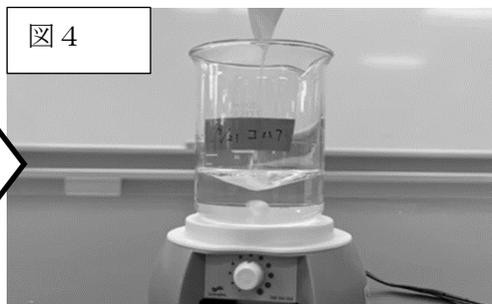


図4

実験2
「かにプラ2」

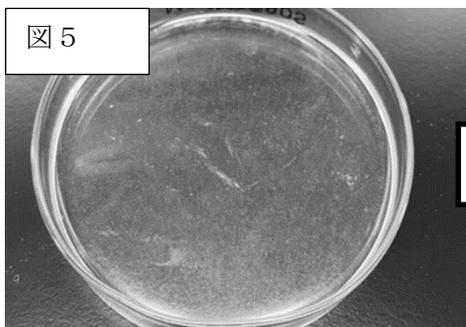


図5

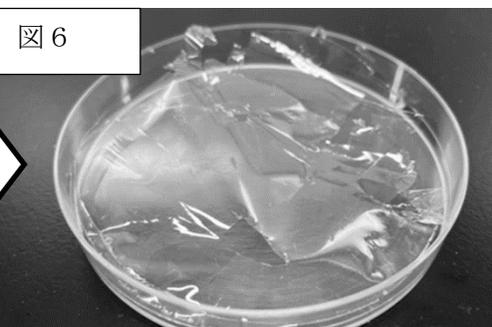


図6

実験3
「かにプラ3」

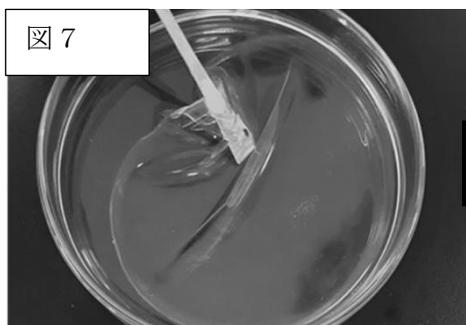


図7

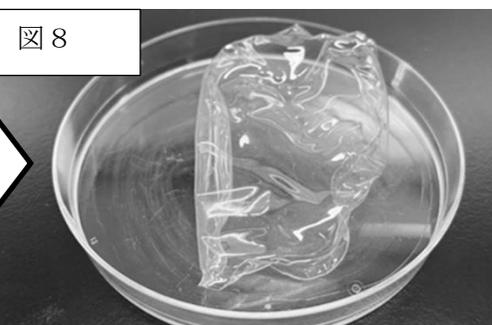


図8

3. 実験結果

結果①：実験1の結果

表1のとおり、試した18種類のカルボン酸のうち、ギ酸・酢酸・プロピオン酸・酪酸・安息香酸・クエン酸・マロン酸・コハク酸・グルタル酸・アジピン酸・ピメリン酸の計11種類のカルボン酸で無色透明な「かにプラ1」を作成することができた(図9)。しかし、シュウ酸・フマル酸・マレイン酸・DL酒石酸・DLリンゴ酸・フタル酸・テレフタル酸では実験1の作成時にキトサンが溶け切らなかったため、「かにプラ1」は作成できなかった。また、クエン酸はトリカルボン酸だが、3つのうちの2つのカルボキシル基の距離が非常に近く、キトサンとうまく結合できていないと考えられるため、モノカルボン酸と同様のモル比で作成した。

さらに、アジピン酸を用いて作成した「かにプラ1」を常温で放置したところ、図10のようにカビの増殖が確認された。

結果②：実験2の結果

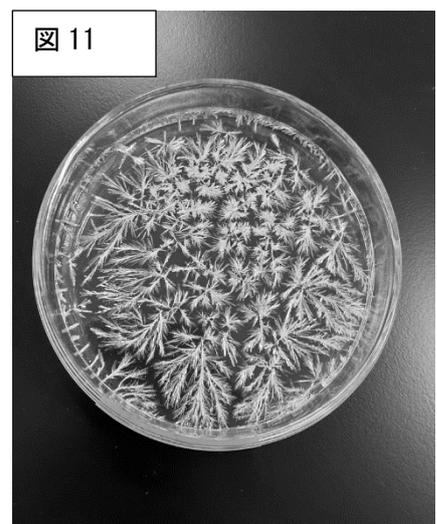
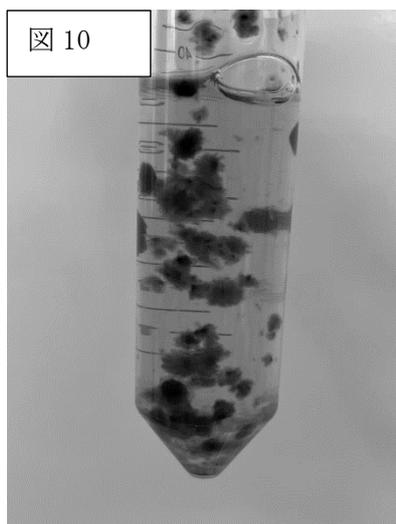
図6のような「かにプラ2」が作成できなかったカルボン酸は、実験1で「かにプラ1」が作成できたカルボン酸の内、安息香酸だけだった。安息香酸の場合「かにプラ1」は作成できたが、「かにプラ2」を形成する際に図13のように膜が結晶化してしまい、「かにプラ2」は作成できな

った。また、シュウ酸などの他7種類は、実験1で「かにプラ1」が作成できなかつたため、「かにプラ2」の作成には至らなかつた。さらに、「かにプラ2」は水に溶解することが分かつた。

表 1

※モノカルボン酸と同じモル比で作成

カルボン酸の種類		結果	性質・その他
モノカルボン酸	ギ酸	作成可能	カルボキシ基以外の結合がすべて単結合
	酢酸		
	プロピオン酸		
	酪酸		
	安息香酸	「かにプラ1」は作成可能 「かにプラ2」は作成不可	ベンゼン環を含む膜が結晶化する理由は不明
トリカルボン酸	クエン酸※	作成可能	カルボキシ基以外の結合がすべて単結合
ジカルボン酸	シュウ酸	作成不可	カルボキシル基同士の距離が非常に短い
	マロン酸	作成可能	カルボキシ基以外の結合がすべて単結合
	コハク酸		
	グルタル酸		
	アジピン酸		
	ピメリン酸		
	フマル酸	作成不可	カルボキシル基以外の二重結合を含む
	マレイン酸		
	DL 酒石酸		ヒドロキシ基を含む
	DL リンゴ酸		ベンゼン環を含む
	フタル酸		
	テレフタル酸		



結果③：実験3の結果

表2より、「かにプラ2」が作成できたカルボン酸のうち、酢酸・コハク酸・アジピン酸の3種類で「かにプラ3」の作成に成功した。作成した「かにプラ3」は可塑性がなくなり、硬くなり、そのまま乾燥させると元の平面の形状が変形してしまった。(図8)さらに、「かにプラ3」は水に溶解しないが、水を吸って膨潤した。また、「かにプラ2」の膜が薄すぎると洗浄時に形状が維持できず、「かにプラ3」の作成に至らなかつた。

表 2

カルボン酸の種類		結果
モノカルボン酸	酢酸	作成可能
トリカルボン酸	クエン酸	「かにプラ 2」が薄すぎたため 作成できなかった
	マロン酸	
ジカルボン酸	コハク酸	作成できた
	アジピン酸	

4. 考察

考察①：実験 1 及び実験 2 の考察

「かにプラ 1」及び「かにプラ 2」が作成できるのは表 1 より、実験 2 の結果より、カルボキシ基以外の結合がすべて単結合のもののみ作成が可能だと考えられる。しかし、カルボン酸の種類が偏っているため、今後は不飽和カルボン酸や芳香族カルボン酸、ヒドロキシ酸の資料を増やしてこの仮説の検証を行いたい。また、結果①よりアジピン酸の「かにプラ 1」にカビが生えたことから、生分解性があることが示された。

考察②：実験 3 の考察

「かにプラ 3」が水に不溶であるのは「かにプラ 2」の中に存在するカルボン酸塩が炭酸ナトリウム水溶液によって中和されたためだと考えられる。キトサンは水に不溶であることから、「かにプラ 3」は中和によって、キトサンのみの膜に変化したと考えられる。

5. 今後の課題

結果①で「かにプラ 1」のカビの増殖が確認されたが、作成したすべてのカルボン酸で確認できていないため、「かにプラ 1」が作成できたアジピン酸を除く 10 種類のカルボン酸で生分解性が確認できるか試したい。

また、結果②では実験 1 で「かにプラ 1」が作成できたカルボン酸のうち、安息香酸のみ結晶化したため作成できなかった。今のところこの理由を明確に突き止めることができていない。そのため、ベンゼン環を含むカルボン酸の資料を増やして比較し、差異が生じた理由を考えたい。

結果③で「かにプラ 2」の膜が薄かったために「かにプラ 3」が作成できなかったカルボン酸があった。そのため、今後十分な厚みのある「かにプラ 2」を用いて作成しなおす必要がある。また、実験 3 で作成した「かにプラ 3」の化学構造を IR で確認し、実際にキトサンのみの膜に変化しているか確かめようとしたが、データが不十分であった。そのため、再度 IR スペクトルを測定し、考察の検証を行いたい。

6. 参考文献・URL

1. P. Falamarzpour, T. Behzad and A. Zamani. Preparation of Nanocellulose Reinforced Chitosan Films, Cross-Linked by Adipic Acid. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017, 18(2), 396.
2. Gan et al. "Synthesis, Properties and Molecular Conformation of Paramylon Ester Derivatives". *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 145, 142-149.