

# 「かにプラ」の作成方法の改善と引張り強度測定による性能評価

## Improvement of “kanipla” and evaluation by strength test

### Abstract

In recent years, marine pollution caused by massive consumption of petroleum resources and microplastics has become a serious problem. In this study, we attempted to create a biodegradable plastic “Kanipla” using chitosan, the main component of crab shells. We succeeded in creating it with adipic acid, citric acid, succinic acid, acetic acid, and malonic acid.

### 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問題となっている。また、年間 600 万～800 万トンのカニの殻が廃棄されていることも問題となっている。本研究では、カニの殻の主成分で生体高分子であるキトサンを用いて生分解性の高いプラスチック「かにプラ」の作成を試みた。昨年度までの研究で、「かにプラ」を作成し、フィルム状に形成することができた。しかし、作成に用いるトリフルオロ酢酸無水物の高反応性及び揮発性から、毒性が高いため、作成方法の改善を行う必要があると考えた。

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とカルボン酸のカルボキシ基がカルボン酸塩を形成することで可溶化し、水を自然蒸発させることでキトサンフィルムが作成できることがわかっている。そこで、本研究では様々なカルボン酸を用いてキトサンフィルム、すなわち「かにプラ」の作成を試みた。

また、液体状の「かにプラ」を紙に塗ったところ、接着剤の役割を果たすことが分かった。通常、紙の強度を増すため、紙すきの時に「のり」を添加していることから、紙にこの液体状の「かにプラ」を吸着させることで、紙の強度をあげられるのではないかと考えた。そこで、自作の測定機を用いて、液体状のかにプラを吸着させたろ紙を用いた引張り強度試験を行い、「かにプラ」の性能指標とすることにした。

### 2. 研究方法

#### ① 「かにプラ」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、完全にとけきるまで攪拌する。
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。
3. 溶液をシャーレに広げ、水を自然蒸発させることでフィルム状にする。

#### ② 生分解性

液体状の「かにプラ」をファルコンチューブに入れ、常温で放置した。

#### ③ 「かにプラ」を吸着させたろ紙を用いた引張り強度試験

1. ①「かにプラ」の作成に 1. 2. と同様の手順でキトサン-カルボン酸水溶液を作成する
2. シャーレに広げ、「かにプラ」を 24 時間常温でろ紙に吸着させる。

3. 吸着させたろ紙を水で洗浄し、ドラフト内で乾燥させる。
4. 乾燥機を用いて1時間80℃で加熱する。
5. 5%炭酸ナトリウム水溶液に24時間常温で浸す。
6. ろ紙をダンベル状6号形試験片(JIS 規格・最小幅4mm)に切り取る。

以上の手順で試験片を作成し、自作の装置で引張り強度試験を行った。また手順4・5は一部のろ紙でのみ行った。比較対象として、未処理のろ紙と「かにプラ」と同濃度に調整した市販のアラビア糊を吸着させたろ紙でも同様に引張り強度測定を行った。

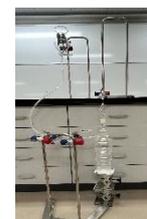


図1 引張り強度測定装置

### 3. 結果と議論

#### ① 「かにプラ」の作成

- A) アジピン酸・コハク酸・酢酸・プロピオン酸・酪酸を用いた場合  
「かにプラ」を容易に作成することができた。これは、アジピン酸・コハク酸・酢酸・プロピオン酸・酪酸の水への溶解度が比較的高いためであると考えられる。

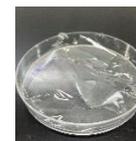


図2 酢酸を用いた「かにプラ」

- B) 安息香酸を用いた場合  
安息香酸のみでは水に溶けないが、キトサンを投入することで完全に溶かすことができた。これは安息香酸の水への溶解度は低い、カルボン酸塩を形成することで水への溶解度が高くなったため、水へ可溶化したことが原因であると考えられる。



図3 安息香酸を用いた「かにプラ」

- C) クエン酸・酒石酸・マロン酸・リンゴ酸を用いた場合  
カルボン酸自体は水に完全に溶かすことができるが、キトサンが溶け残ってしまった。そこで、以下の手順で作成を試みた。
1. 酢酸 (10mmol/0.60g) を 100 mlの水に投入し、攪拌する。
  2. キトサン 1.61g(グルコサミン単位として10mmol)を投入し、完全に溶け切るまで攪拌する。
  3. カルボン酸を定量(モノカルボン酸 10mmol/ジカルボン酸 5mmol)を投入し、攪拌する。
  4. 溶液をシャーレに広げ、水を自然蒸発させることでフィルム状にする。

このように手順を変更することで、クエン酸・酒石酸・マロン酸・リンゴ酸を用いた「かにプラ」の作成に成功した。これは、酢酸を用いた「かにプラ」を作成した後に、カルボン酸を投入することで弱酸遊離反応が起きたため、作成が可能になったと考えた。そこで、NMR(核磁気共鳴装置)測定を行い、化学構造を調査した。

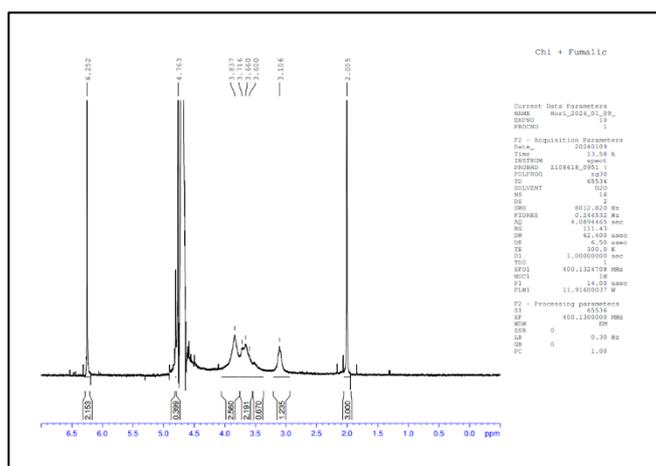


図4 フマル酸「かにプラ」のNMR測定結果

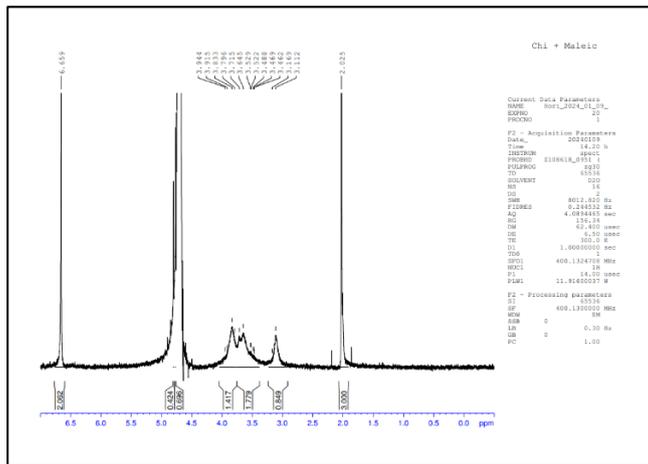


図5 マレイン酸「かにプラ」のNMR測定結果

NMR測定において、2.0ppm付近に酢酸に含まれる水素原子が、6.3ppm付近にフマル酸に含まれる水素原子が、6.7ppm付近にマレイン酸に含まれる水素原子が検出される。測定した結果、フマル酸と酢酸、マレイン酸と酢酸が、それぞれの酸に含まれる水素原子が2：3の割合で存在していることが分かった。ゆえに、フマル酸と酢酸、マレイン酸と酢酸が1：1の割合でキトサンとイオン結合を形成した「かにプラ」が作成できたと考えられる。

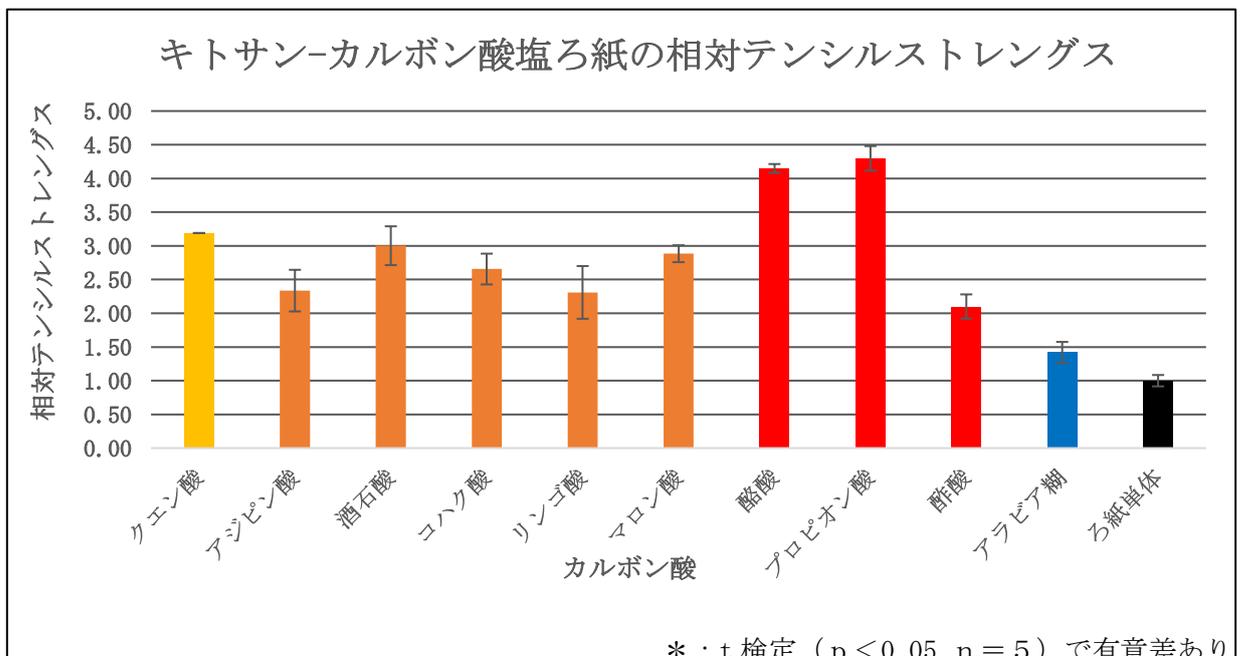
② 生分解性

液体状の「かにプラ」を常温で放置したところ、カビの増殖が確認できた。よって、生分解性があることが示唆された。



図6 カビの増殖が確認できた「かにプラ」

③ 「かにプラ」を吸着させたろ紙を用いた引張り強度試験

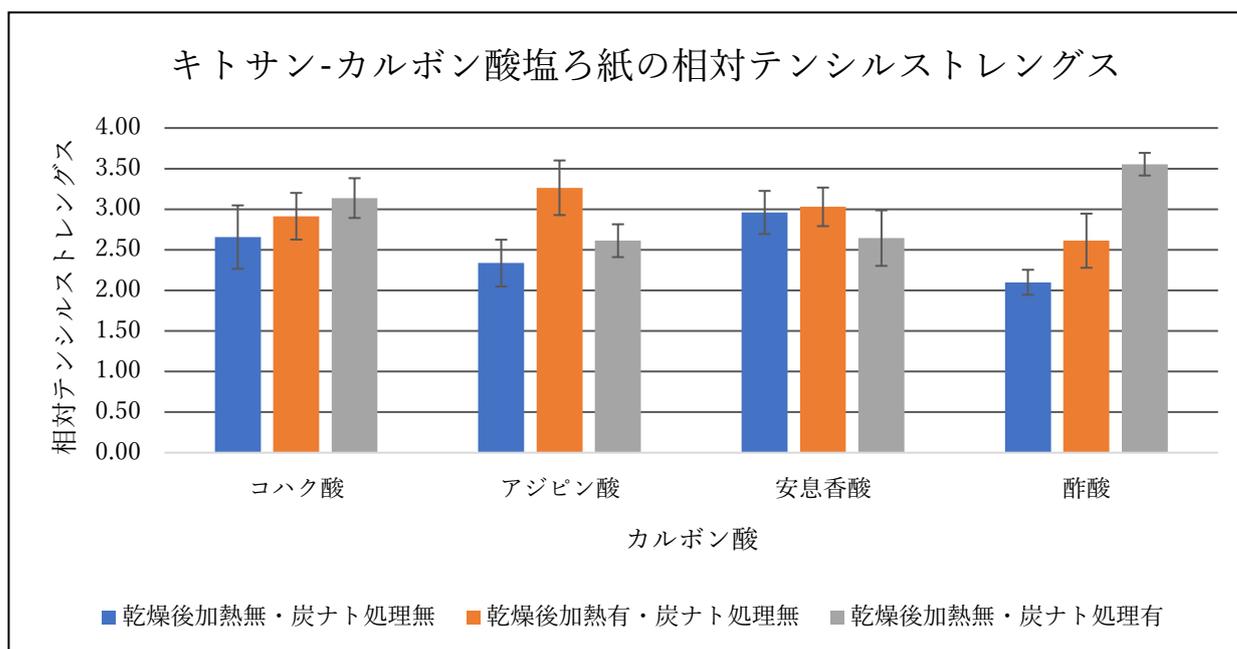


キトサン-カルボン酸塩とテンシルストレングスの関係について検討した。テンシルストレングス (MPa) とは  $N (ニュートン) \div (断面積) m^2 \times 10^6$  で求められる、強度の指標である。未処理のろ紙のテンシルストレングスを1として基準にし、相対テンシルストレングスを算出した。黒が基準となる未処理のろ紙、青が市販のアラビア糊を吸着させたろ紙、赤色がモノカル

ボン酸を用いた「かにプラ」を吸着させたろ紙、橙色がジカルボン酸を用いた「かにプラ」を吸着させたろ紙、黄色がトリカルボン酸を用いた「かにプラ」を吸着させたろ紙となっている。

「かにプラ」を吸着させることで、ろ紙の強度を2.1から4.3倍向上させることができると判明した。また、ポリビニルアルコールが主成分である市販のアラビア糊を吸着させるよりも、「かにプラ」を吸着させる方が、紙の強度をはるかに強化させることができることが分かった。

モノカルボン酸では、炭素数が増すに連れてろ紙の強度は強くなる。一方、ジカルボン酸では、炭素数と強度に相関は見られなかった。また、親水性基より疎水性基が多い方が強度が強くなると考えられる。有意水準を0.05とし、t検定を行ったところ、カルボン酸の種類によって、テンシルストレングスに有意な差を確認することができた。セルロースとキトサンは構造が近いため、相互作用が高いことが、「かにプラ」がろ紙を強化できる原因であると考えられる。



乾燥させたろ紙を加熱 (80℃・1時間) することで、ろ紙の強度が向上することが判明した。これは、加熱によって、カルボキシ基とアミンのイオン結合の一部がアミド結合へと変化したことが原因であると考えられる。

また、炭酸ナトリウム水溶液に浸すことで、キトサン-カルボン酸塩に含まれるカルボン酸を中和した。この操作により、使用したカルボン酸は中和により除去されて、ろ紙には水に不溶のキトサンだけが吸着した状態になっていると考えられる。従って、この操作により得られたろ紙の強度は、使用したカルボン酸の種類によらず一定と予想されたが、実際には使用したカルボン酸の違いに応じて有意な差があるという結果になった。概して言えば、中和処理をしてカルボン酸を除去したろ紙が最も強い強度を持っている。

#### 4. 参考文献

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.

Gan et al. "Synthesis, Properties and Molecular Conformation of Paramylon Ester Derivatives". *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 145, 142-149