

Abstract

In recent years, in addition to the mass consumption of petroleum resources and the worsening of marine pollution caused by microplastics, the mass disposal of crab shells has also become an issue. 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.

背景と目的

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、この2つの問題を同時に解決するために、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」の作成方法の検討を行った。

昨年度、先行研究に基づき、トリフルオロ酢酸無水物とカルボン酸を用いて、キトサンからプラスチックを作成し、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揮発性および高反応性から毒性が高く危険なため、この試薬を用いない簡便で安全な「かにプラ」の作成方法を検討した。

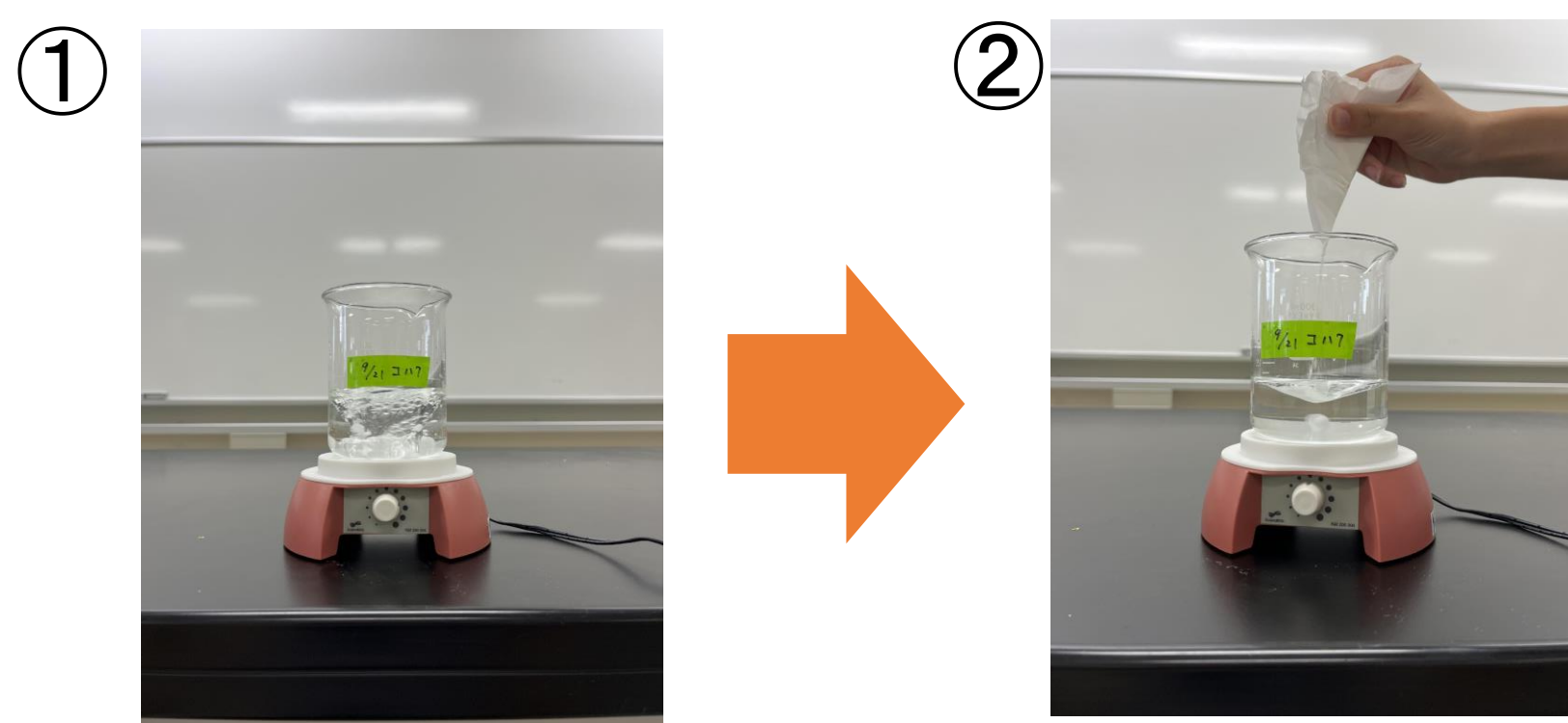
①カルボン酸との反応による水溶性キトサン誘導体「かにプラ1」の作成

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

③「かにプラ2」と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

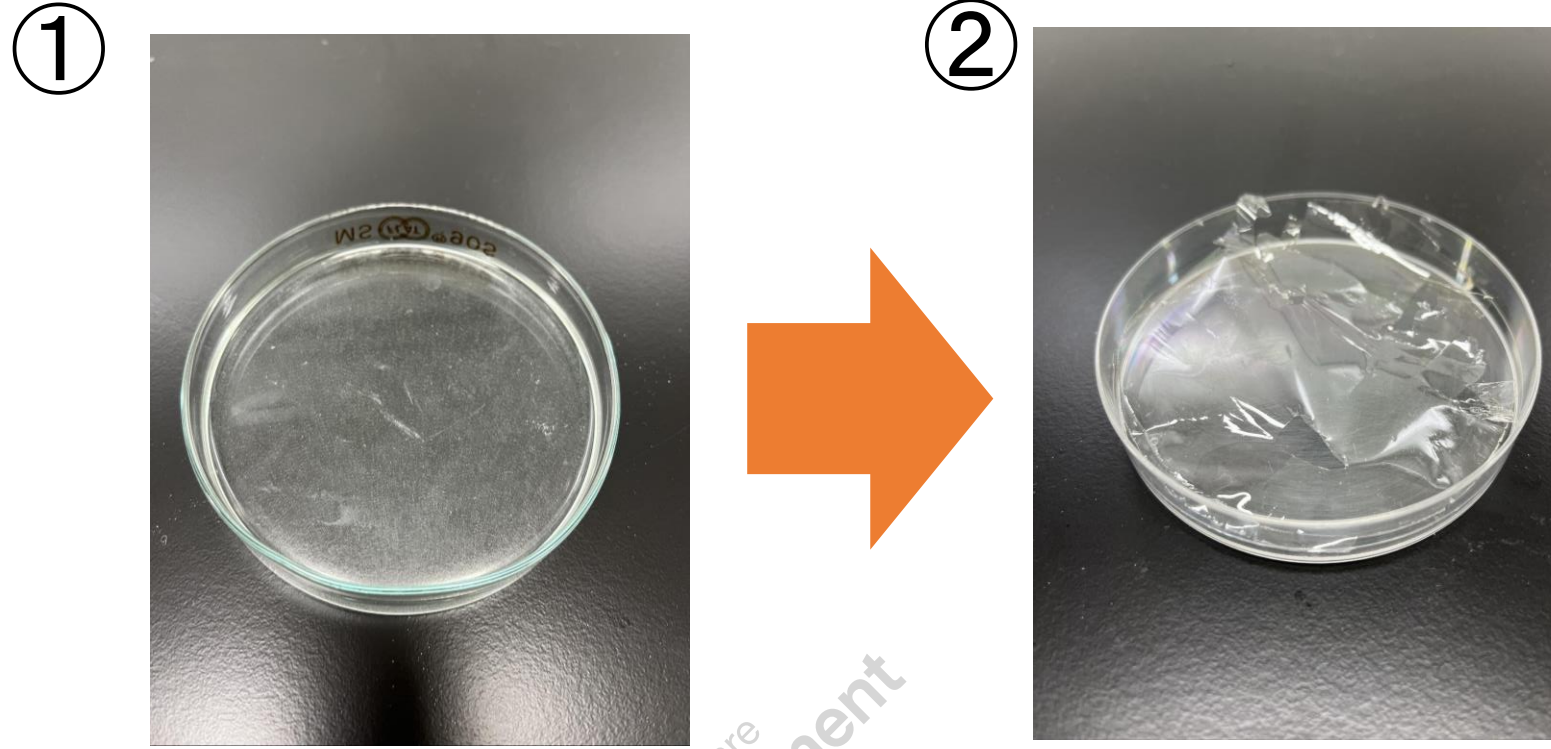
「かにプラ1」の作成方法

- ①カルボン酸を定量(モノカルボン酸10mmol/ジカルボン酸5mmol)を100mLの水に投入し、攪拌する。
- ②キトサン1.61g(10mmol)を投入し、少しずつ投入し、溶け切るまで攪拌する。



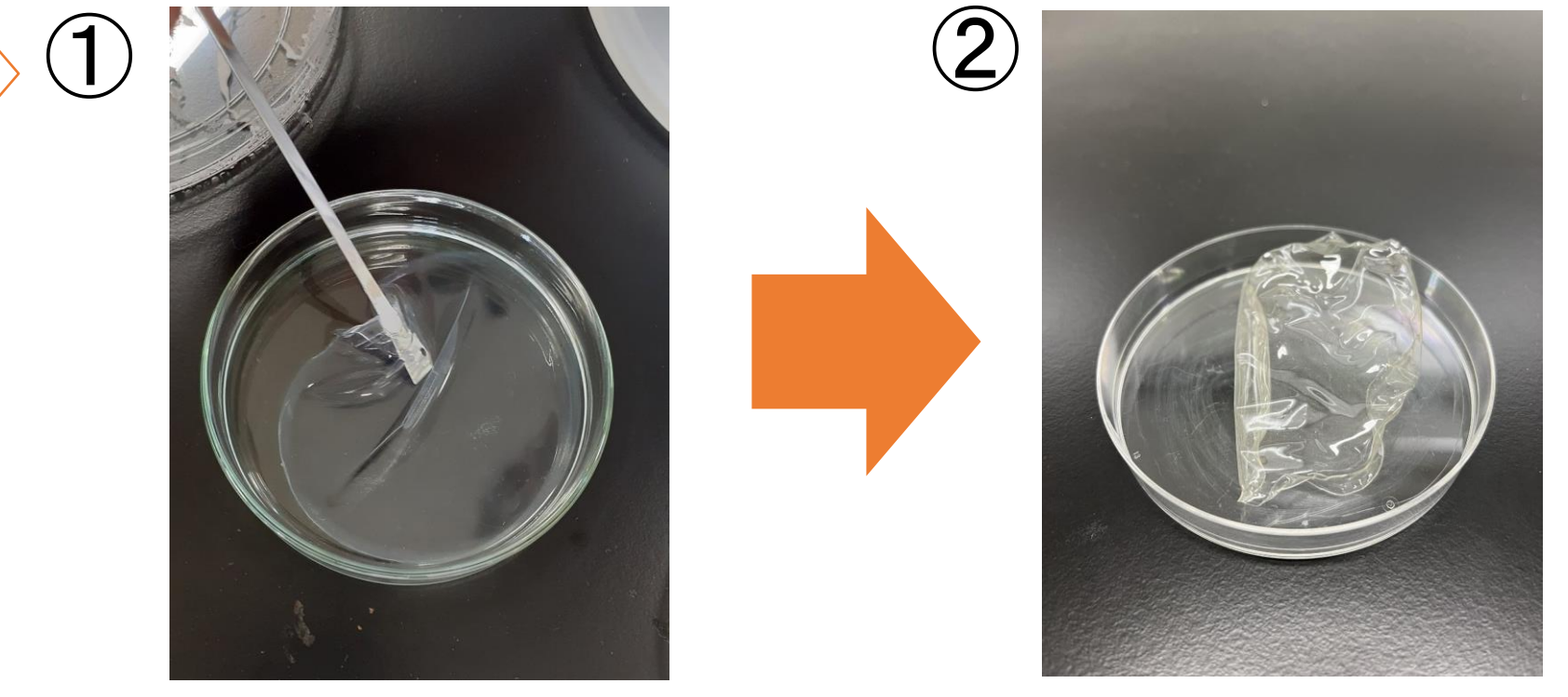
「かにプラ2」の作成方法

- ①「かにプラ1」をシャーレに広げる。
- ②乾燥させてシャーレから剥がす。



「かにプラ3」の作成方法。

- ①「かにプラ2」を5%炭酸ナトリウム水溶液に浸す。
- ③蒸留水で中性になるまで繰り返し洗浄し、乾燥させる。



実験①・実験②の結果

カルボキシル基の数	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	/
	酢酸		
	プロピオン酸		
	酪酸		
トリカルボン酸	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 膜の形成時に結晶化する理由は不明
	クエン酸※	作成可能	
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	/
	コハク酸		
	グルタル酸		
	アジピン酸		
	ピメリン酸	作成不可	カルボキシル基以外の二重結合を含む
	フマル酸		
	マレイン酸		
	DL-酒石酸	酢酸を介すると作成可能	酢酸を介することで弱酸遊離反応が起きることで作成できる
	リンゴ酸		
	フタル酸		
テレフタル酸	作成不可		

※2つのカルボキシル基同士が近い場合、キトサンと反応していないと考えられ、モノカルボン酸と同じモル比で作成

- ギ酸・酢酸・プロピオン酸・酪酸・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10種類のカルボン酸で無色透明な「かにプラ1」及び「かにプラ2」を作成することができた。
- 安息香酸は「かにプラ1」は作成できるが、「かにプラ2」を形成する際に結晶化してしまった。
- シュウ酸・フマル酸・マレイン酸・DL-酒石酸・リンゴ酸・フタル酸・テレフタル酸は「かにプラ1」の作成時にキトサンが拡散してしまい、溶け切らなかった。
- 「かにプラ2」は水に可溶することが実験の過程で明らかになった。

実験①・実験②の考察

「かにプラ2」が作成できるのは、カルボキシル基以外の結合がすべて単結合のカルボン酸だと推測できるが、実験したカルボン酸の種類に偏りがある。そのため、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、より考察を深めたい。

実験③の結果



①酢酸で作成した「かにプラ2」 ②酢酸で作成した「かにプラ3」

- 「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。
- 膜が薄すぎると水で洗浄する際に形状が維持できなかった。
- 「かにプラ3」は洗浄すると膜のふちがフリル状になり、内側に巻いてしまった。
- 液体状の「かにプラ1」を5%炭酸ナトリウム水溶液に投入すれば自由に形状を変化させることが可能だと考えたが、実験の結果、形状が維持できないことが判明したため、「かにプラ2」を成形する必要がある。
- 「かにプラ3」は水に可溶しなかった。

実験③の考察

「かにプラ3」が水に可溶しなくなったのは「かにプラ2」内に存在したカルボン酸が炭酸ナトリウム水溶液によって中和され、キトサンのみの膜に変化したためだと考えられる。

参考文献

- Pouria Falamarzpour, Tayebbeh Behzad and Akram Zamani (2017) Preparation of Nanocellulose Reinforced Chitosan Films, Cross-Linked by Adipic Acid
Gan et al. (2017) "Synthesis, Properties and Molecular Conformation of Paramylon Ester Derivatives". Polymer Degradation and Stability, 145, 142-149