

キチンの前処理方法の検討および新規生分解性複合材料の開発

ものづくり基盤技術課 岡野 優、川野優希*1、高松周一、出村奈々海

1. 緒言

近年、環境に調和した材料として、自然環境中の微生物によって分解・代謝され、最終的に水と二酸化炭素となる「生分解性プラスチック」が注目されており、特にプラスチック廃棄物の削減効果が期待されている。キチンは、カニやエビなどの甲殻類をはじめ生物中に広く分布する天然材料(親水性)であり、キチンをさらにアルカリで処理すると、キトサンが得られる。これら材料は、抗菌性・抗カビ性などを有しており、加えて、アミノ基や水酸基を化学修飾することで様々な機能性を付与できる。さらに、機械解繊して得られるナノファイバーは、CNFと同様に機械的特性に優れる。そこで、化学修飾を施したキチンまたはキトサンを複合することで、生分解性樹脂の欠点である強度を補強し、さらには生分解性の制御を付与した新規生分解性複合材料の開発を試みる。

本研究では、まず「未解繊」のキチンの解繊性および樹脂への分散性の向上を目的に前処理としてコスト面等で優れる無水酢酸を用いるアセチル化方法を選択し、「未解繊」の場合における反応時間や過塩素酸量などの各種条件を検討したので報告する。

2. 実験方法

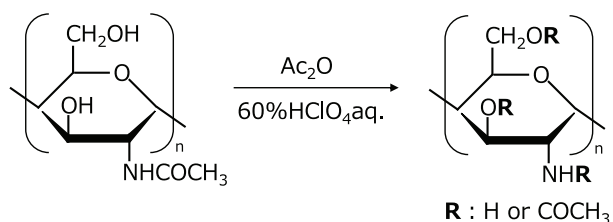
2.1 使用材料

使用材料は、いずれも富士フィルム和光純薬製のキチン(カニ殻由来)、無水酢酸および60%過塩素酸を用いた。

2.2 キチンのアセチル化

アセチル化方法の一例を以下に記載する(Scheme 1)。

氷浴下 0°C 中で無水酢酸 80mL に 60%過塩素酸 1.5mL を発熱しないようにゆっくり滴下した。この調製した溶液をキチン 5g に注ぎ、室温で 1.5 時間攪拌した。反応後、氷冷した純水 350mL に反応液を注ぎ、しばらく攪拌した。攪拌後、ろ過し、回収物を純水、次いで、メタノールで十分に洗浄し、乾燥後、白色粉末を得た。



Scheme 1

2.3 赤外吸収スペクトルの測定

アセチル化処理したキチンおよび未処理のキチンについて、赤外吸収スペクトルは、赤外分光光度計(日本分光株式会社製、FT/IR-6700)による、ダイヤモンドプリズムを用いた 1 回反射 ATR 測定で取得した。なお、測定範囲 4000~400 cm^{-1} 、分解能 4.0 cm^{-1} 、積算回数 128 回の条件で測定した。

2.4 X 線回折スペクトルの測定

アセチル化処理したキチンおよび未処理のキチンについて、X 線回折スペクトルは、X 線回折装置(株式会社リガク製、Smart Lab 9kW)を用いて取得した。なお、X 線出力: 45kV、200mA、波長: $\text{CuK}\alpha$ 、フィルター: Ni フィルター、スキャン範囲: 5~60 deg.とした。

2.5 アセチル化度の算出

アセチル化処理したキチンのアセチル化度の算出は、CHN 元素分析装置(株式会社柳本製作所、MT-5)を用いて、炭素量(mass%)および窒素量(mass%)を測定し、その測定値から算出した。

3. 実験結果および考察

Table 1 に、キチン(5g)および無水酢酸の量(80mL、34 eq.)は固定で、反応時間および 60%過塩素酸の量がキチンのアセチル化度に及ぼす影響を種々検討した結果を示す。なお、モル当量(eq.)は、キチンを 1 eq.とした場合の数値である。

Table 1 Consideration of acetylation conditions of chitin

検討番号	反応時間 (h)	過塩素酸量 (eq.)	アセチル化度
1	1.5	0.6	2.2
2	3	0.6	2.4
3	5	0.6	2.5
4	5	2	2.8
5	5	3	2.7
6	5	4	2.8

「未解繊」のキチンの場合、過塩素酸量が 0.6 eq. のときは 1.5 時間で 2 置換以上進行していることが分かった。また、反応時間を増やすと、置換度は上昇するが、その進行は緩やかであると推察される。すなわち、反応時間をより増やすことで高置換度のアセチル化キチンが得られる

*1 現 商工労働部

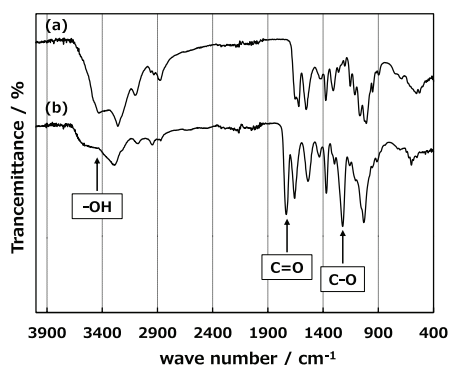


Fig.1 FT-IR spectra of (a) chitin(DS : 0.99), (b) acetylated chitin(DS : 2.8)

可能性が考えられる。加えて、反応時間を 5 時間で固定して、過塩素酸量を増やすと、同じ反応時間でも置換度が高いものが得られることが分かった。したがって、「未解繊」のキチンでも高置換度のものが得られることを確かめた。より高置換度のアセチル化キチンを得ることや処理方法の簡略化などに向けて、反応時間などの検討や別の方法を模索していく。

赤外吸収スペクトルの結果を Fig.1 に示す。キチンをアセチル化することで、アセチル基の C=O に由来する 1730 cm^{-1} 付近および C-O に由来する 1220 cm^{-1} 付近に新たなピークが確認された。一方で、キチンの OH 基に由来する 3520 cm^{-1} のブロードしたピークは減少していることがうかがえる。以上のことから、問題なくアセチル基が導入されていると考えられる。加えて、X 線回折スペクトルの結果を Fig.2 に示す。キチンには見られない新たなピークが確認されていることから、この結果からもアセチル基が導入されていることがうかがえる。

Fig.3 に、メタノール中でのキチンおよびアセチル化キチンの状態を示す。その結果、アセチル化した方が嵩高くなっている様子が観察された。この要因として、アセチル基が導入されたことで液体が浸透しやすくなったためと

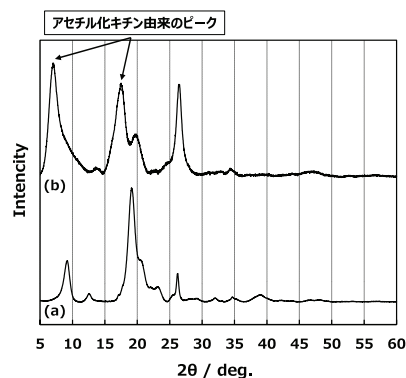


Fig.2 X-ray diffraction spectra of (a) chitin(DS : 0.99), (b) acetylated chitin(DS : 2.8)

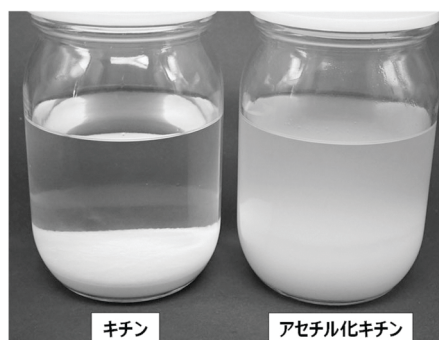


Fig.3 Chitin and acetylated chitin in methanol

考えられる。このことから、繊維間の水素結合が弱まり、解繊性の向上、すなわち、分散性の向上につながるのではないかと期待できる。

4. 結言

「未解繊」のキチンを用いて、アセチル化条件を種々検討し、高置換度のアセチル化キチンを得ることができた。加えて、解繊性が向上していることが示唆されたため、今後、樹脂との複合に向けて、適切な乾燥方法の確認などを実施していく。さらに、キトサンについての化学修飾についても着手していく予定である。

キーワード：生分解性プラスチック、キチン、キトサン、化学修飾

Consideration of Pretreatment Methods for Chitin and Development of New Biodegradable Compound Materials

Core Manufacturing Technology Section; Masaru OKANO, Yuki KAWANO*¹, Shuichi TAKAMATSU
and Nanami DEMURA

In this study, we investigated various acetylation conditions using unfibrillated chitin and obtained highly substituted acetylated chitin. In addition, comparison of the state of chitin and acetylated chitin in solvents suggests that its defibrillation may be improved, and its dispersibility in resin is expected to be improved.