

米ぬかを用いた高分子材料の開発

ものづくり基盤技術課 出村奈々海

1. 緒言

地球温暖化や化石資源の枯渇といった環境問題の解決のため、石油や石炭などの化石資源の代替資源として、非可食性のバイオマス原料の利用が注目され、その有効利用を目的とした研究が進められている。現在、樹脂原料として用いられているものの多くは化石資源由来であるが、農作物由来の廃棄物を化学工業の原料として用いることができれば、環境にやさしい持続可能な化学工業を構築することができる。

そこで、稲作由来廃棄物である米ぬかに含まれるアミノ酸のプラスチック原料化を目指した。本研究では、米ぬかを原料とした γ -アミノ酪酸の合成、および γ -アミノ酪酸から合成可能な2-ピロリドンを用いたポリアミド4 (PA4)の合成と分子間水素結合を弱めるための官能基修飾を検討した。

2. 実験方法

2.1. 米ぬか由来 γ -アミノ酪酸の合成

米ぬかおよび脱脂米ぬかを用いた反応系にクエン酸緩衝液 (pH 5.5)を加え、40°Cで24時間攪拌し、グルタミン酸の脱炭酸反応を行った。後処理後、得られた溶液を真空凍結乾燥し、誘導体化 (オキシム化、トリメチルシリル化)し、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。

2.2. ポリアミド4のトリアジニル化

PA4は文献に従って合成を行った¹⁾。トリアジニル化は2つの方法で導入を試みた。まず均一系として、ポリアミド4を良溶媒に溶解し、N-フェニルフタルイミド/クロロホルムを滴下し、60°Cで1時間加熱攪拌した。不均一系として、PA4にN-フェニルフタルイミドを加え、200°Cで1時間加熱攪拌を行った。融点、熱分解温度は示差走査熱量測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1. 米ぬか由来 γ -アミノ酪酸の合成

以前の研究²⁾で、米ぬかの品種によって γ -アミノ酪酸の収量に大きな違いが見られたことから、品質の均一化のため、米ぬかを180 μ mのふるいにかかけ、不純物である胚乳等を取り除き、酵素反応を行った。その結果、 γ -アミノ酪酸の収率が低下したことから、米ぬか中に含まれるグルタミン酸量は胚乳に比べて非常に少なく、収率を高めるためには酵素触媒反応の検討の必要があると考えた。そこで反応系に用いた米ぬかと同量のグルタミン酸を添加し反応を行ったが、 γ -アミ

ノ酪酸の収量の向上はみられなかった。このことからさらなる酵素反応には補酵素が必要であると考えられる。

3.2. 種々ポリアミド4のトリアジニル化の検討

末端アミノ基低下剤としてN-フェニルフタルイミドを用い、2種の方法で合成したPA4のアミノ基置換反応を検討した。得られたポリマーの融点、熱分解温度を以下に示す。不均一系での反応において、融点が僅かに低下したことが確認できた。末端基低下剤の増加、反応時間の検討によりさらなる末端基導入を検討する。

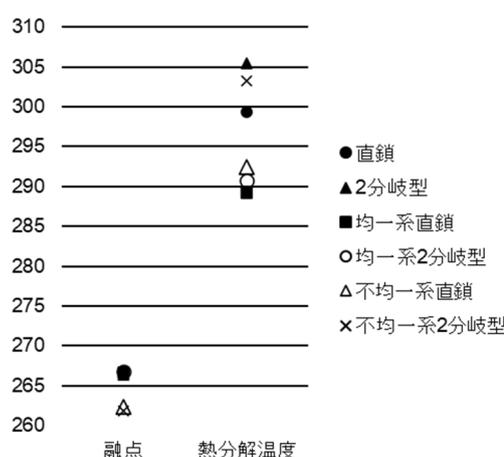


Fig. 1 Various PA4 melting point and decomposition temperature

4. まとめ

脱炭酸反応の操作性の向上、収率の向上を目指し、米ぬか抽出物を用いた触媒反応の検討を行ったが、補酵素を添加せずに回転数の大きい酵素の触媒反応は進行しなかった。

また、PA4の成形性向上のため、末端アミノ基にトリアジニル基の導入を行ったところ、不均一系2分岐PA4での反応において、わずかに融点の低下が見られた。

参考文献

- 1) N.Kawasaki et al, Polymer 46 (2005), 9987-9993.
- 2) 富山県産業技術研究開発センター研究報告 35, 31 (2021).

謝辞

本研究は、公益財団法人タナカ財団から研究助成金を受けて行ったことを記して謝意を表す。