

デンプンを用いた高分子複合材料の物性評価

日大生産工(院) ○小板橋 優作 日大生産工 木村 悠二

1. 諸言

石油由来のプラスチックは、その機能や汎用性の高さから私たちの日常に多大な利益をもたらしているが、海洋汚染や化石燃料の枯渇問題を引き起こす原因となっている。プラスチックゴミとして排出される大半は包装フィルムや容器であるため、これらの代替材料を再生可能な材料を用いて作製することで地球環境問題の解決に繋げることができる。

石油由来のプラスチックの代替品となるバイオプラスチックは、コストと機械的強度において石油由来の材料に比べて劣っている。そこで、安価なデンプンを用いた材料が注目されているがデンプンフィルムの脆さが原因となり、使用用途が限られている。この脆さを改善するためにラポナイト(Lap)やセルロースナノファイバー(CNF)の添加を検討した。

Lap¹⁾²⁾は層状ケイ酸塩鉱物であり、ナノコンポジットゲルの架橋点として使用され、材料の機械的強度向上に影響を与える。水中に分散すると円盤状の結晶になり、カードハウス構造になることが知られている。ナノコンポジットゲルと同様にデンプンとLapを組み合わせることで、Lapが架橋点の役割を果たし、材料を強靱化できると考えた。

CNFはTEMPO酸化CNF³⁾⁴⁾を使用した。一般的なCNFは、繊維状のCNFが互いに水素結合によって結合している影響で直径は、数 nm～数百 nmである。このようなCNFをTEMPO酸化させることで、カルボキシル基を導入し、CNF同士の電荷反発により、CNFの直径は3～4 nmとなる。TEMPO酸化により、微細化したCNFは分散性が向上する。本研究では、分散性の向上が確認されているTEMPO酸化CNFを使用することで、応力と透明度が高いフィルム作製が可能だと考えた。

本研究では、デンプンフィルムの脆さを改善するため、デンプン、粘土鉱物および天然由来の高分子を組み合わせることでフィルム材料を作製した。さらに、環境配慮型の材料として様々な物性をもったフィルム材料の作製を目指した。

2. 実験

2.1 デンプンフィルムの作製

デンプンを純水に入れ、完全に溶解するまで加熱攪拌し、2 wt%のデンプン溶液を調製した。デンプン溶液を脱泡後、直径100 mmのテフロン製シャーレに35 g分取し、45°Cの乾燥機で24時間乾燥させた。脱泡前に、グリセリン(デンプンに対して30 wt%)を添加したフィルムと添加していないフィルムを作製した。

2.2 デンプン・Lapフィルムの作製

デンプンを純水に入れ、完全に溶解するまで加熱攪拌し、10 wt%のデンプン溶液を調製した。また、Lap(デンプンに対して5 wt%)を純水に加えて攪拌し、粘土鉱物分散液を調製した。調製したデンプン溶液、粘土鉱物分散液、グリセリン(デンプンに対して30 wt%)および純水60 mlを混合し、混合溶液を調製した。この混合溶液を脱泡後、直径100 mmのテフロン製シャーレに35 g分取し、45°Cの乾燥機で24時間乾燥させ、フィルム材料を作製した。

2.3 デンプン・CNFフィルムとデンプン・PVAフィルムの作製

2.2を一部変更してフィルムを作製した。混合溶液調製の際に添加した純水60 mlに、TEMPO酸化CNF(デンプンに対して30 wt%)またはPVA(デンプンに対して30 wt%)を添加して、ポリマー溶液を調製した。

2.4 引張試験

レオメーターCR-500DXを使用した。測定速度は10 mm/minに設定し、測定試料を湿度50%のデシケーター内に24時間保管した後、歪み、応力および硬度を測定した。

2.5 溶解度測定

作製したフィルムを20 mm四方に切り、24時間乾燥させた(W_d)。その後、50 mlの純水に入れ、100 rpmで一定時間攪拌し、溶け残ったフィルムを濾過後、乾燥させた(W_s)。溶解度は以下の式で算出した。

$$\text{Solubility}[\%] = \frac{W_d[\text{g}] - W_s[\text{g}]}{W_d[\text{g}]} \times 100$$

3. 結果および考察

3.1 デンプンとLap添加フィルムの物性

2.1と2.2の方法で作製したフィルム材料の応力-歪み曲線をFig. 1に示す。

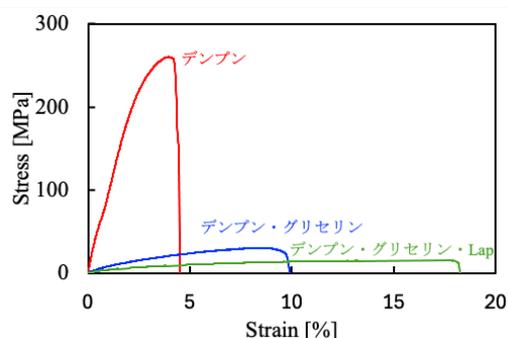


Fig. 1 Tensile test of starch film.

Fig. 1より、デンプンのみの材料であると応力が大きく、歪みが小さいため、硬くて脆い材料となった。その材料にグリセリンを添加することで歪みが約2倍になり、柔軟性をもたせることができたため、グリセリンが材料の可塑剤として機能すると考えられる。さらに、Lap添加によって、歪みがデンプンフィルムの約4倍になった。Lapがデンプン鎖の架橋点のような役割を果たすと考えられる。

3.2 CNF添加とPVA添加フィルムの物性

2.3と2.4の方法で作製したフィルム材料の応力-歪み曲線をFig. 2に示す。

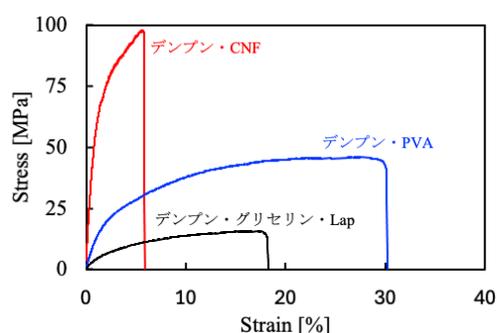


Fig. 2 Tensile test of CNF and PVA films.

Fig. 2より、デンプン・グリセリン・Lapフィルムと比較すると、CNFフィルムは応力が大きく、歪みが小さい材料であり、PVAフィルムが応力と歪みが大きい材料であった。

CNFフィルムは、繊維状のCNF同士やデンプンと絡まり合うことで、応力が大きくなったが、物理的な絡まり合いであるため歪みは低下し、硬い材料になったと考えられる。

PVAフィルムは、PVAやデンプンのヒドロキシ基と水素結合をするため、応力と歪みが大

きくなったと考えられる。PVAは化学的な結合であるため、張力によって分子鎖が配向することで、応力と歪みが向上したと考えられる。

3.4 フィルム材料の溶解度

2.3のフィルム材料を2.5の方法で測定した結果をFig. 3に示す。

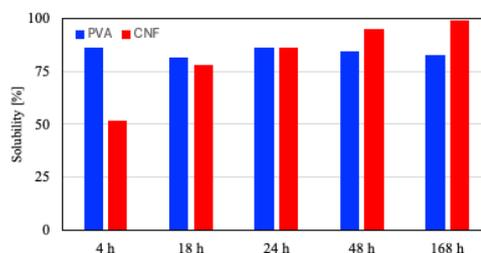


Fig. 3 Solubility of PVA or CNF film.

Fig. 3より、PVAフィルムの水に対する溶解度は時間経過によって変化しないことがわかった。これは、水素結合によって化学的に安定しているため、溶解しにくかったと考えられる。一方、CNFフィルムは時間が経過するにつれて溶解度が高くなった。これは、CNFが物理的に絡まっているため、溶媒がフィルム内に侵入しやすくなり、化学的な結合よりも分子鎖の絡まり合いが解けやすいと考えられる。

4. 結論

硬くて脆いデンプンフィルムをLapの添加により改善でき、さらにCNFやPVAの添加によって、より大きな応力や歪みをもったフィルムを作製できた。このことから、添加するポリマーの量や種類を変化させることで、フィルム材料の物性を任意の応力や歪みにすることができ、現在問題となっている石油由来の包装フィルムの代替材料を作製することが可能である。また、溶解度が高いため、環境に放出されたとしてもマイクロプラスチックにはなりにくい、環境配慮型材料といえる。

参考文献

- 1) K. Haraguchi, *et al.*, *Macromolecules*, 2010, **43**, 4294-4299
- 2) 株式会社テツタニ, LAPONITE, <https://www.tetsutani.co.jp/wp-content/uploads/2015/12/31.pdf>, (参照 2024-10-02)
- 3) 広栄化学株式会社, TEMPO 酸化, <https://www.koeichem.com/custom/seimitu/tempo.html>, (参照 2024-10-02)
- 4) T. Saito, *et al.*, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 1687-1691