

環境調和型材料を用いた新規接着剤の開発

日大生産工(院) ○DONG QINGYANG 日大生産工 木村 悠二

1. 緒論

近年、石油由来プラスチックの大量使用により、資源枯渇や環境汚染が深刻化している。国連環境計画¹⁾の報告では、年間約4億トン生産されるプラスチックのうち約800万トンが海洋に流出し、生態系や食物連鎖に悪影響を及ぼすとされる。これらは分解に数百年を要し、マイクロプラスチックとして残留するため、生物や人体への影響も懸念されている。このため、石油資源に依存しない持続可能な代替材料の開発が急務となっている。

再生可能資源由来で生分解性を有する天然多糖類や無機材料は、環境負荷を低減できる点で注目されている。中でもデンプンやカラジーナンは高い水溶性と膜形成性、良好な粘着性を示し、環境調和型接着剤として有望である。特にカラジーナンは硫酸基を含み、水中分散性と界面結合性に優れる。また、粘土鉱物Laponite²⁾³⁾は直径約30 nmのナノ構造を有し、高い分散安定性を示す。

本研究では、デンプンを基材に λ 型および κ 型カラジーナン、Laponiteとグリセリンを組み合わせた環境調和型接着剤を作製し、乾燥日数による接着強度の変化およびカラジーナン構造の違いが特性に与える影響を検討した。

2. 実験方法および測定方法

2.1 接着剤の作製

デンプン2.23 gを20 mLの純水に加えて1時間加熱攪拌した、また、1.0 gの λ -カラジーナンまたは κ -カラジーナンを50.0 mLの純水に加え、1時間加熱攪拌を行い、カラジーナン分散液を調製した。その後、ラボナイト0.111 gを純水20.0 mLに加え、室温下で攪拌を行った後、デンプン水溶液をカラジーナン分散液に混合した。さらに、混合した溶液に対して30wt%のグリセリンを添加し、1時間攪拌した後、5分間脱泡処理を行った。この溶液を76×26 mmのガラス板1枚に30 μ L滴下し、その上に別のガラス板を20×26 mmで重ね合わせてサンプルを作製した(n=5個)。作製したサンプルは、45°Cの乾燥機内で、1, 7, 10および14日間乾燥させた。

2.2 引張試験

2.1で作製したサンプルを、速度1 mm/min、荷重レンジ2.5 kNに設定した引張圧縮試験機

STAシリーズで引張試験を行い、破断個数を記録して接着性能を評価した。

2.3 表面の観察

接着表面の算術平均高さ(Sa)と二乗平均平方根高さ(Sq)を、白色干渉計搭載レーザー顕微鏡(株)キーエンス VK-X3000で測定した。

また、 λ -カラジーナンまたは κ -カラジーナン10.0 gを純水70 mLに添加して1時間加熱(80 °C)攪拌し、5分間脱泡した。この溶液を76×26 mmのガラス板1枚に50 μ L滴下し、その上に別の同じサイズのガラス板を20×26 mmの面積で重ね合わせて外し、添加直後と1日乾燥させたもので表面を測定した。

3. 実験結果および検討

3.1 引張試験

本実験では、乾燥日数(1, 7, 10および14日間)ごとに試料総数が異なるため、データの比較を適正に行うために全体を5個あたりの破断数に換算して評価した。対照実験として、デンプンおよび異なる濃度のPVAのみを用いてサンプルを作製したところ、いずれも接着しなかった。これは、デンプンやPVAのみでは乾燥後の固化に必要な分子間結合が十分に形成されず、接着性能を発現するための力学的安定性が不足していたと考えられる。各カラジーナン混合液の乾燥日数ごとのガラス板の破断個数をFig. 1に示す。Fig. 1より、乾燥1日では、 λ -カラジーナンと κ -カラジーナンとともに破断個数が少なかった。これは、乾燥が不十分で接着面が固化していないことが考えられる。 λ -カラジーナンは乾燥時間とともに接着性能が向上し、乾燥の進行により材料の固化が促進された。 λ -カラジーナンは硫酸基($-OSO_3^-$)を2つもち、分子が強い負電荷を帯びているため、接着面に均一に広がりやすくなると考えられる。一方、 κ -カラジーナンは接着性能の発現に時間を要したが、十分な乾燥時間で接着性が向上した。これは、 κ -カラジーナンは硫酸基が1つであり、負電荷が小さいため、乾燥初期の分子間相互作用が弱いと考えられる。乾燥が進むと分子が再配列して結合が強化され、接着性能が向上するため、最終的に λ -カラジーナンと同様の結合強度を示したと考えられる。

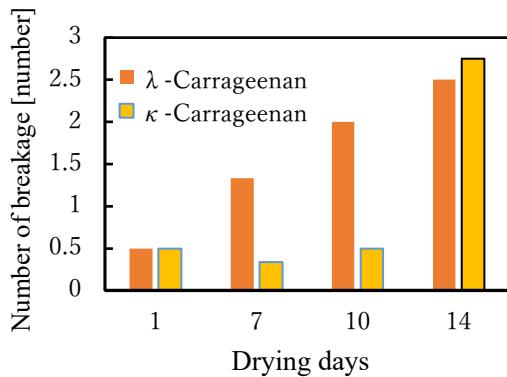


Fig. 1 Number of sheets with breakage in the adhesive with carageenan

3.2 表面の観察

2.3の方法で測定し、乾燥前の λ -カラジーナンのみ滴下した接着表面をFig. 2に、1日乾燥させた λ -カラジーナンのみ滴下した接着表面をFig. 3に示す。Fig. 2より、 $Sa=0.043\text{ }\mu\text{m}$, $Sq=0.084\text{ }\mu\text{m}$, Fig. 3より、 $Sa=0.502\text{ }\mu\text{m}$, $Sq=0.623\text{ }\mu\text{m}$ となった。1日の乾燥で Sa 値が $0.043\text{ }\mu\text{m}$ から $0.081\text{ }\mu\text{m}$ に上昇した。これは分子間相互作用の促進を示し、接着強度向上の要因となると考えられる。

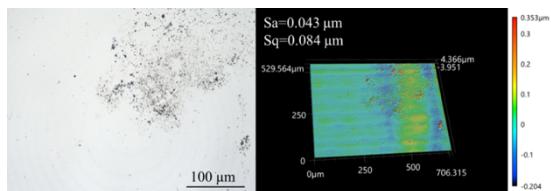


Fig. 2 λ -carrageenan pre-drying adhesive surface

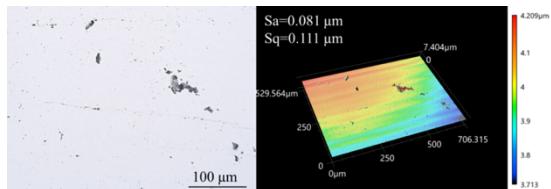


Fig. 3 λ -carrageenan one-day dry adhesive surface

乾燥前の κ -カラジーナンのみ滴下した接着表面をFig. 4に、1日乾燥させた κ -カラジーナンのみ滴下した接着表面をFig. 5に示す。Fig. 4より、 $Sa=0.502\text{ }\mu\text{m}$, $Sq=0.623\text{ }\mu\text{m}$, Fig. 5より、 $Sa=0.248\text{ }\mu\text{m}$, $Sq=0.297\text{ }\mu\text{m}$ となった。1日の乾燥では Sa 値および Sq 値は上昇しないため、接着強度は向上しないと考えられる。

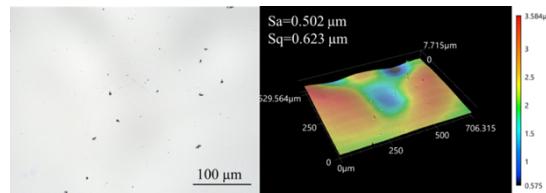


Fig. 4 κ -carrageenan pre-drying adhesive surface

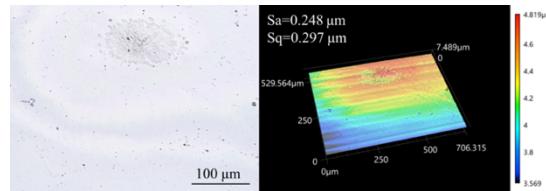


Fig. 5 κ -carrageenan one-day dry adhesive surface

4. 結論

本研究では、デンプンを基材とし、 λ -カラジーナンと κ -カラジーナンを加えた環境調和型接着剤を作製し、その接着性能を評価した。デンプンやPVAのみでは接着性を示さなかったが、カラジーナンを加えることで接着が可能となった。乾燥日数1, 7, 10, 14日間における破断個数を比較した結果、 λ -カラジーナンを加えた場合は乾燥の進行に伴い破断個数が段階的に増加し、短時間で接着が進行する傾向が見られた。一方、 κ -カラジーナンを加えた試料では1~10日間では大きな変化がなく、14日間乾燥後に破断個数が急増した。レーザー顕微鏡による観察では、 λ -カラジーナンでは1日乾燥後に表面粗さが増加し接着界面が形成されるのに対し、 κ -カラジーナンでは短時間では顕著な変化が認められなかった。このことから、 λ -カラジーナンは早期に分子間相互作用が生じやすく、 κ -カラジーナンはより時間をかけて接着構造を形成することが示唆された。今後は、塩化物や金属イオンの導入による架橋構造の強化、あるいは増粘剤の種類や配合比の最適化を行い、さらなる接着性能および耐久性の向上を目指す。

参考文献

- 1) 国連環境計画 (2018). Single-Use Plastics: A Roadmap for Sustainability. <https://www.unep.org/ietc/ja/node/53>
- 2) K. Haraguchi, et al., Macromolecules, 2010, 43, 4294-4299
- 3) 株式会社テツタニ, LAPONITE <https://www.tetsutani.co.jp/wp-content/uploads/2015/12/31.pdf>