

一般論文

# シリカ / デンプン有機-無機ハイブリッド 生分解性材料の作製

畑 あゆみ\*、南部 壮志\*、蔵岡 孝治\*

## Preparation of Silica/Starch Organic-inorganic Hybrid Biodegradable Materials

Ayumi HATA\*, Soshi NANBU\* and Koji KURAOKA\*

デンプンを用いた新規有機-無機ハイブリッド生分解性材料をゾル-ゲル法によって作製した。クラックのない材料が作製できるのはテトラメトキシシランと 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランのモル比が 0.5 : 0.5 であり、シリカネットワーク中にデンプンが最も均一に分散している材料はデンプン添加量がケイ素アルコキシドの総重量に対して 60wt%のものであった。さらに、FT/IR 測定によって、作製した材料には有機成分と無機成分の両方が存在していることがわかり、TG/DTA 測定から、作製した材料の耐熱性が向上したことがわかった。

Organic-inorganic hybrid biodegradable materials containing silica as inorganic component and starch as organic component were successfully prepared by sol-gel method. Molar ratios of tetramethoxysilane(TMOS): 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTMOS) and starch contents in the hybrids were investigated. The hybrid prepared with TMOS: GPTMOS=0.5: 0.5 (molar ratio) and the starch concentration of 60 was transparent without cracks. Thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA) showed that heat resistance of the hybrid was improved.

キーワード: 生分解性、有機-無機ハイブリッド、ゾル-ゲル法、シリカ、デンプン

Keywords : biodegradability, organic-inorganic hybrid, sol-gel method, silica, starch

### 1. 緒言

現在の汎用材料は、焼却時に発生する二酸化炭素による地球温暖化や、その安定性から自然界に残存するといった、環境問題の一因

となっている。このような背景の中、廃棄時に焼却する必要が無く、自然界に存在する微生物によって水と二酸化炭素に分解される特性を持った生分解性材料が注目されている。また汎用材料は、主に石油などの化石資源を

\* 神戸大学大学院海事科学研究科 〒658-0022 神戸市東灘区深江南町 5-1-1 TEL:078-431-6332  
Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University, 5-1-1, Fukae-minami, Higashi-Nada, Kobe, 658-0022  
著者連絡先 (e-mail:kuraoka@maritime.kobe-u.ac.jp)

原料としているため、資源の枯渇という問題も有している。この問題を打開するために求められているのが、生物由来あるいは生物産生原料である。これらの原料は先述した生分解可能であるため、循環可能な資源として期待されている。以上のように、これからの材料に求められているのは、「生分解性」と「再生可能な天然由来物質からの生産」である<sup>1)</sup>。

これら両方の条件を満たす原料としてデンプンがある<sup>1)</sup>。デンプンは原料が安価で入手しやすいという利点があり、医学や包装材料など様々な分野で利用できる材料であると考えられている。<sup>2)</sup>しかし、枝分かれ構造を多く有しているため、結晶性に乏しく、単独ではプラスチックとしての性質を有していない<sup>3)</sup>などの問題がある。そのため、デンプン単独で材料として利用するのは困難であり、現在製造されているデンプンを用いた生分解性材料は、他のプラスチックと混合することで、フィルムなどに成形加工されている<sup>2)</sup>。つまり、既存のデンプンを用いた生分解性材料は全てが生分解される材料ではなく、これらの材料を利用する際の問題となっている。

本論文では、ゾル-ゲル法により、有機成分としてデンプン、無機成分としてシリカをハイブリッド化することにより、デンプンを用いた新規の生分解性材料を作製し、その特性について報告する。なお、作製した材料のうち、デンプン部分は生分解され、シリカ骨格部分は地殻中に最も多く存在する  $\text{SiO}_2$  のため、分散され環境に負荷を与えない。

## 2. 実験

### 2.1 作製方法

有機-無機ハイブリッド生分解性材料の作

製はゾル-ゲル法にて行った。精製水、触媒として硝酸、デンプン (Starch soluble、でんぷん (溶性)、和光純薬工業 (株)) を混合し、25 分間所定の温度で加熱攪拌した。その後、室温にて 15 分間攪拌した 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMOS、 $\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、信越化学工業 (株))、テトラメトキシシラン (TMOS、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、信越化学工業 (株)) の混合溶液を添加し、さらに所定の温度で 3 時間加熱攪拌を行った。調製したゾルをシャーレに移した後、所定の温度により 1 晩焼成した。

### 2.2 物性評価

作製した材料の透明性と形状を確認するために、目視による観察を行った。さらに、示差熱重量測定装置 (TG/DTA6300、エスアイアイ・ナノテクノロジー) による熱重量測定を行った。測定範囲は室温 ~ 600、昇温速度 10 /min とした。ゾル-ゲル反応の確認及び生成物の同定には、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-4100、日本分光)、1 回反射 ATR (ATR PRO410-S、日本分光) を用いて、全反射測定法 (ATR 法) により赤外吸収スペクトル解析を行った。プリズムには ZnSe を使用し、測定条件は、波数 4000-700 $\text{cm}^{-1}$ 、分解能 4 $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 30 回とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ケイ素アルコキシド比率

3 官能ケイ素アルコキシドである GPTMOS と 4 官能ケイ素アルコキシドである TMOS の比率を比較した材料を作製し、目視観察を行った。Table.1 にゾルの組成と名称を示し、Fig.1 に作製した材料の外観写真を示す。反応

Table1 The sol compositions (molar ratio) of the samples

Sample	H <sub>2</sub> O	TMOS	GPTMOS	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	Starch
G1		0.9	0.1			
G2		0.8	0.2			
G3	20	0.7	0.3	1	0.01	30wt%
G4		0.6	0.4			
G5		0.5	0.5			
G6		0.4	0.6			

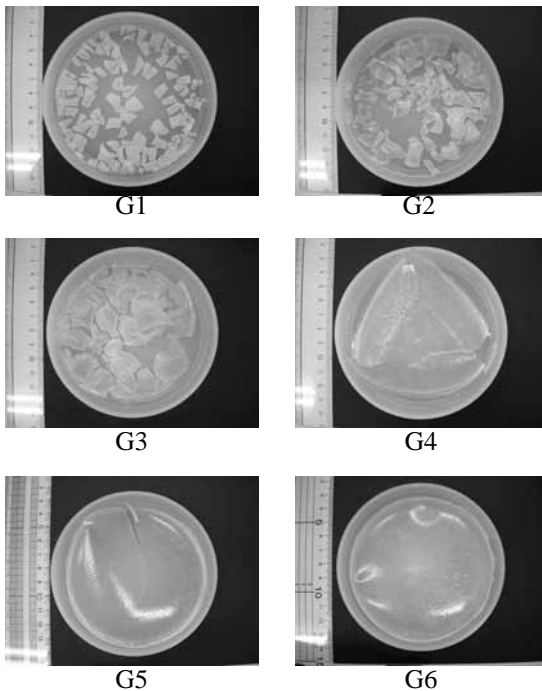


Fig.1 Photographs of the prepared hybrids

温度、焼成温度はともに 65 で行った。目視の結果、G4、G5、G6 がシャーレ大の材料となった。特にクラックの少ない Fig2 に G5 と G6 の拡大写真を示す。G6 には G5 には見られない表面の凹凸が確認できた。これは有機成分と無機成分との相分離によるもので、GPTMOS が過剰となることによってシリカが凝集したためだと考えられる。以上の結果より、大面積で相分離のない材料を作製する

ための最適な mol 比は GPTMOS : TMOS = 0.5 : 0.5 であることがわかった。

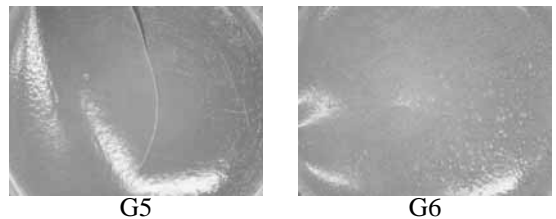


Fig.2 Closeup photographs of G5 and G6

### 3.2 デンプン添加量

GPTMOS : TMOS = 0.5 : 0.5 (モル比) の一定比率で、デンプン添加量を 10wt% から 90wt% まで変化させた材料を作製し、観察を行った。Table.2 にゾルの組成と名称を示す。

Table2 The sol compositions (molar ratio) of the samples

Sample	H <sub>2</sub> O	TMOS	GPTMOS	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	Starch
G10						10wt%
G20						20wt%
G30						30wt%
G40						40wt%
G50	20	0.5	0.5	1	0.01	50wt%
G55						55wt%
G60						60wt%
G70						70wt%
G80						80wt%
G90						90wt%

反応温度は 100、焼成温度は 65 で行った。目視の結果、デンプン添加量の少ない G10 と G20 にはクラックが生じ、デンプン添加量が 10wt% から 55wt% までの材料には白い模様が見られた。しかし、60wt% 以上デンプンを添加した材料では模様は無く透明であった。G30 と G60 の外観写真を Fig.3 に示す。

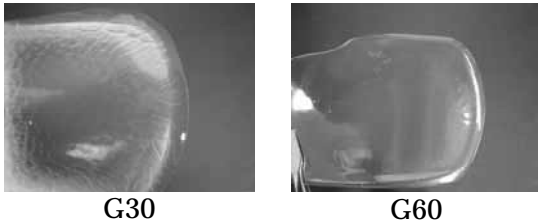


Fig.3 Photographs of G30 and G60

G30 には白い模様が見られるが、G60 には見られなかった。さらに、G30、G60 の顕微鏡による拡大写真を Fig.4 に示す。

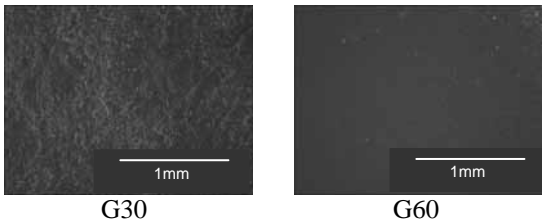


Fig.4 Closeup photographs of G30 and G60

G30 は相分離しており、G60 は相分離していないことが分かった。さらに、G50 の白濁部分と透明部分の FT/IR 測定から得られた赤外吸収スペクトルを Fig.5 に示す。925  $\text{cm}^{-1}$ 、857  $\text{cm}^{-1}$ 、763  $\text{cm}^{-1}$  に見られるデンプンを示すピーク<sup>4)</sup>の高さは白濁部分、透明部分ともに同程度であるのに対し、1015  $\text{cm}^{-1}$  と 1075  $\text{cm}^{-1}$  にみられる Si-O-Si のピーク<sup>5)6)</sup>は白濁部分が、高い値を示している。これは白濁部分の方が、

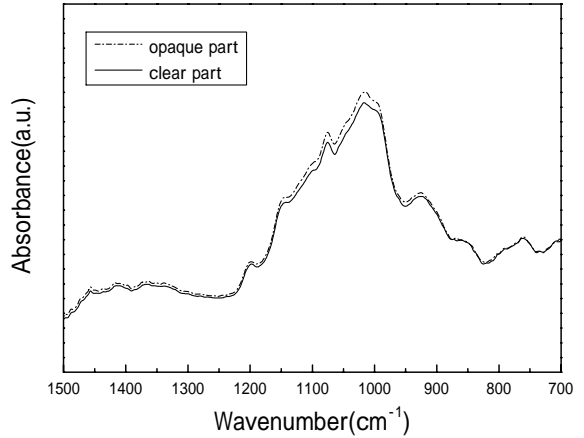


Fig.5 FT-IR spectra of (a) opaque part and (b) clear part of G50

透明部分と比較すると Si-O-Si が多いということを示している。したがって、相分離はケイ素アルコキシドが過剰となり、シリカが凝集したことによって生じたと考えられる。以上の結果より、透明性を付与するためには、シリカの凝集を阻害するのに十分な量のデンプンが必要であるといえる。また、目視では透明に見えた G60、G70、G80、G90 の顕微鏡写真を Fig.6 に示す。

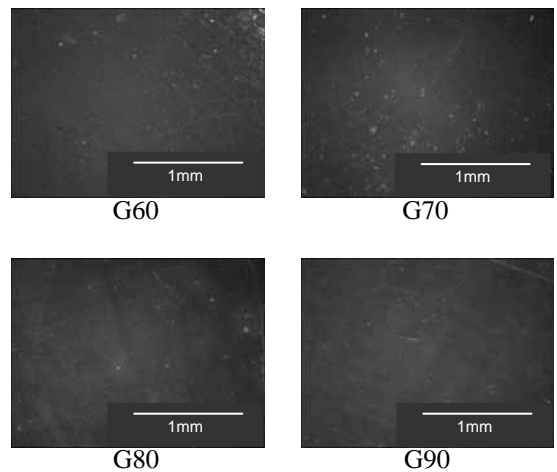


Fig.6 Microscope photographs of G60, G70, G80 and G90

G60、G70 には相分離は見られないが、G80、G90 には相分離が見られた。さらに、G70、G80 には白い粒子状の物質が多数確認できた。これはデンプンであると考えられる。以上のことから、シリカネットワーク中にデンプンが最も均一に分散している材料は60wt%と考えられる。

### 3.3 FT/IR 測定

透明な材料となり、相分離も見られなかった G60 とデンプンの FT/IR 測定結果を Fig.7 に示す。G60 にはシリカネットワークを示す Si-O-Si のピークが  $1015\text{cm}^{-1}$  に見られ、デンプンの各結合を示すピークが  $925$ 、 $827$ 、 $763\text{cm}^{-1}$ <sup>4)</sup> に見られた。このことから、G60 ではゾル-ゲル反応が進行しシリカネットワークが形成され、無機成分のシリカと有機成分であるデンプンが存在していることが明らかとなった。

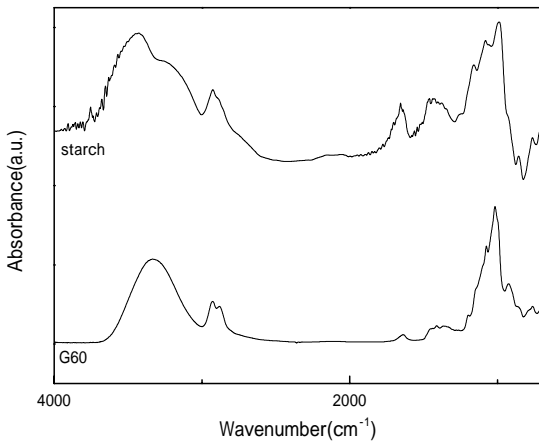


Fig.7 FT-IR spectra of G60 and starch

### 3.4 TG/DTA 測定

G60 とデンプンの TG/DTA 測定結果を Fig.8 に示す。TG 曲線の結果より、デンプン

では 250 から 350 までに急激な重量減少が確認できた。しかし、G60 の TG 曲線では、250 から 350 までの重量減少は確認できるものの、デンプン単体で見られるほどに急激ではなく、この間の DTA 曲線は 300 付近に若干の発熱ピークが見られるのみである。以上のことから、ハイブリッド化によってデンプンを用いた生分解性材料の耐熱性が向上したことが明らかとなった。

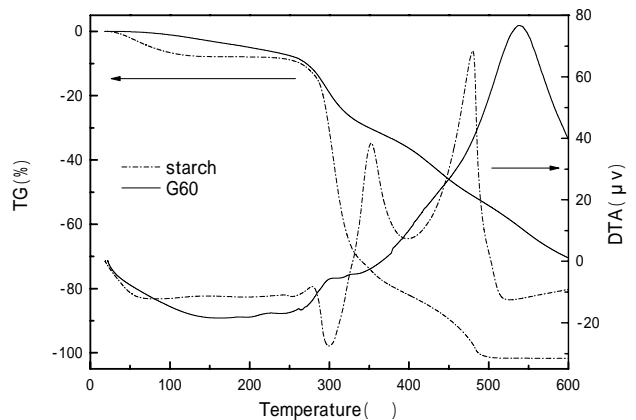


Fig.8 TG/DTA curves of G60 and starch

## 4. 結論

ゾル-ゲル法により、有機成分としてデンプン、無機成分としてシリカをハイブリッド化することで、シリカ/デンプン有機-無機ハイブリッド生分解性材料を作製した。クラックのない材料が作製できるのは TMOS と GPTMOS のモル比が 0.5 : 0.5 であり、また、シリカネットワーク中にデンプンが最も均一に分散している材料はデンプン添加量がケイ素アルコキシドの総重量に対して 60wt%の時であった。さらに、FT/IR 測定結果より作製した材料には有機成分と無機成分の両方が存

在していることが分かった。また、TG 曲線より急激な重量減少が、DTA 曲線より結晶融解に伴う発熱、吸熱ピークが現れなかったことから、シリカとハイブリッド化することによって、デンプンを用いた生分解性材料の耐熱性が向上したことが明らかとなった。

<参考文献>

- 1) 辻 秀人、“生分解性高分子材料の科学”、コロナ社 p.6,9 (2002)
- 2) T. Miyazaki , S. Yasunaga , E. Ishida , M. Ashizuka , C. Ohtsuki , Mater. Trans. , 48 (3) , 317 (2007)
- 3) “入門 生分解性プラスチック技術” (生分解性プラスチック研究会編) 、オーム社 p.43 (2006)
- 4) H.G. Xiong ,S.W. Tang ,H.L. Tang ,P. Zou , Carbohydr. Polym. , 71 , 263 (2008)
- 5) L.A.S.A.Prado , M. L. Sforca , A. G. de Oliveira , I. V.P. Yoshida , Eur. Polym. J. , 44 , 3080 (2008)
- 6) C. Ye ,S. X. Jun ,C. W. Min ,Y. Ying Ning , C. Dan ,Mater. Chem. Phys. ,80 ,371 (2003)

(原稿受付 2009年9月2日)

(審査受理 2009年10月16日)