

シリカ／デンプン有機-無機ハイブリッド 生分解性材料への可塑剤添加効果

畑 あゆみ*、蔵 岡 孝 治*

Effects of Plasticizers on the Properties of Silica/Starch Organic-inorganic Hybrid Biodegradable Materials

Ayumi HATA* and Koji KURAOKA *

シリカ／デンプン有機-無機ハイブリッド生分解性材料に、可塑剤としてソルビトールを添加した材料を作製し、その機械的特性を評価した。その結果、材料への可塑剤添加量と材料中のデンプン含有量の比率は、デンプンの分散性と関係があり、材料の機械的特性に影響を与える事が分かった。さらに、グリセリン添加材料も作製し、ソルビトール添加材料と、引張試験による引張強度、TG 測定による耐熱性を比較したところ、ソルビトール添加材料の方が強度、耐熱性ともに高いことが分かった。これはデンプンの可塑性の機構から、グリセリン、ソルビトールそれぞれの分子構造に由来するものだと考えられる。

We had already reported silica/starch organic-inorganic hybrid biodegradable materials. In this paper, the materials were plasticized by sorbitol, and for comparison, the materials plasticized by glycerol were also prepared. With the increase in plasticizer content, the dispersion of starch in the materials was improved. Additionally, it is found that the dispersion of starch influenced the mechanical properties of the materials. Compared with the materials plasticized by glycerol, the materials plasticized by sorbitol possessed the characteristics of good mechanical properties and heat resistance. It is thought to be due to molecular structures of sorbitol and glycerol, because plasticizers formed interactions with starch.

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

現在汎用されているプラスチックの多くは、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り続けると

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

* 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)

に石油などの化石資源を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、循環可能な資源といえる。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」であり、これら両方の条件を満たす原料としてデンプンがある¹⁾。デンプンは安価で入手しやすいという利点がある。しかし、脆さや耐水性の低さから、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、ポリエチルセルロースや低密度ポリエチレン等の他の高分子²⁾と混合することで、フィルムなどに成形加工されている³⁾。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い。

我々は、これまでにゾル-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、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、その特性について報告を行ってきた⁴⁾。本論文では、デンプンの一般的な可塑剤として知られている、グリセリンとソルビトール⁵⁾を用い、可塑剤の添加による材料特性への効果について報告する。

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) を混合し、100°C で 25 分間加熱攪拌した。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)、テトラメトキシシラン(TMOS、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、信越化学工業)の混合溶液と可塑剤を添加し、さらに 100°C 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、65°C で 1 晩焼成した。

2.2 特性評価

2.2.1 引張試験

作製した材料の機械的特性を評価するために引張試験を行った。試験は引張圧縮試験機 (荷重測定器 LTS-200N-S300、ミネベア)を用いて行った。試験には、初期試料長 30mm、幅 5mm に切り出した後、65°C で一晩乾燥させた試験片を用いた。200N のロードセルで、試験速度は 100mm/min とした。

2.2.2 窒素吸着試験

材料中のデンプンの分散を確認するために窒素吸着試験を行った。窒素吸着試験には前処理装置 (BELPREP-flow、日本ベル) と窒素吸着装置 (BELSORP-mini II 自動比表面積/細孔分布測定装置、日本ベル) を用いた。

測定には、600°C で 24 時間熱処理することでハイブリッド材料中のデンプンを燃焼させ、さらに前処理装置を用いて 200°C、4 時間で窒素ガスを導入し、前処理を行ったサンプルを

用いた。

2.2.3 示差熱/熱重量測定

耐熱性およびその熱分解挙動を評価するために、示差熱熱重量測定装置(TG/DTA6300、エスアイアイ・ナノテクノロジー)による示差熱/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。

3. 結果と考察

3.1 引張試験

3.1.1.ソルビトール添加材料

デンプン添加量を 70wt% (金属アルコキシドの総重量に対する wt%) に固定し、可塑剤として用いたソルビトール(D-sorbitol, ≥99%, Aldrich) 添加量を変化させた材料を作製し、引張試験を行った。作製したゾルの組成と名称を Table.1 に、試験結果を Fig.1 に示す。

Table1 The sol compositions of the samples(molar ratio)

名称	ゾル組成(mol比)						
	H ₂ O	TMOS	GPTMOS	H ₂ O	HNO ₃	sorbitol	starch
S5-70	20	0.5	0.5	1	0.01	5wt%	70wt%
S7-70	20	0.5	0.5	1	0.01	7wt%	70wt%
S10-70	20	0.5	0.5	1	0.01	10wt%	70wt%
S12-70	20	0.5	0.5	1	0.01	12wt%	70wt%
S15-70	20	0.5	0.5	1	0.01	15wt%	70wt%

ソルビトール添加量の少ない材料は、強度は高いが柔軟性は低く、添加量の多い材料は、柔軟性は高いが強度が低くなることが分かった。

このようになった理由が材料中に存在するデンプンの分散状態と関係があると考え、窒素吸着試験によりデンプンの分散状態を評価

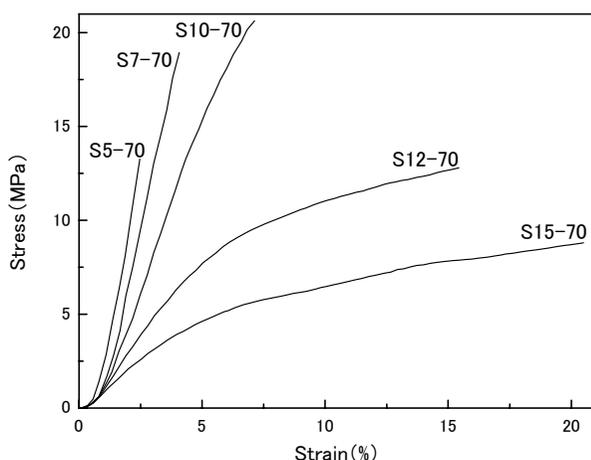


Fig.1 Stress-strain curve of S5-70, S7-70, S10-70, S12-70 and S15-70

した。Fig.2に S5-70、S10-70、S15-70 の窒素吸着試験によって得られた吸着等温線、Fig.3 に BJH 法解析⁶⁷⁾による細孔径分布のグラフを示す。Fig.2 よりすべてのサンプルの吸着等温線はIV型であり、これはメソ孔を持つことを示している⁶⁾。

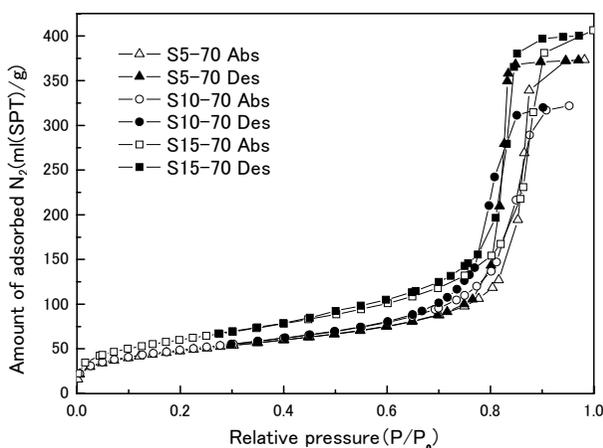


Fig.2 Adsorption isotherm of S5-70, S10-70 and S15-70

Fig.3 の縦軸は微分細孔容積、横軸は細孔半径を表しており、細孔径分布のピークが2つある。小さいサイズの細孔直径は約4nmであり、これはデンプンのらせん直径が約1.3nmである⁸⁾ことを考慮すると、枝分かれ構造を持つアミロペクチン1分子程度に相当し、この細孔直径を持つ材料はデンプンが分子レベルで分散していると考えられる。一方、大きいサイズの細孔直径はアミロペクチン集合体のサイズと一致し⁹⁾、デンプンがハイブリッド材料中で分子レベルでは分散していないと考えられる。

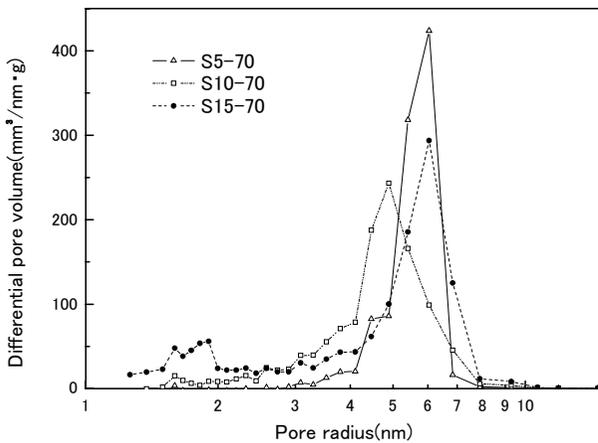


Fig.3 BJH plots of S5-70, S10-70 and S15-70

Fig.4 に S5-70、S10-70、S15-70 の DTA 測定結果を示す。すべてのサンプルについて、300℃付近に発熱ピークがあることが分かる。これはデンプンの燃焼による分解を示しており¹⁰⁾、すべてのサンプルについて、デンプンが材料中に存在していることを示している。また、450℃付近に注目すると、S5-70 と S10-70 に発熱ピークが見られる。

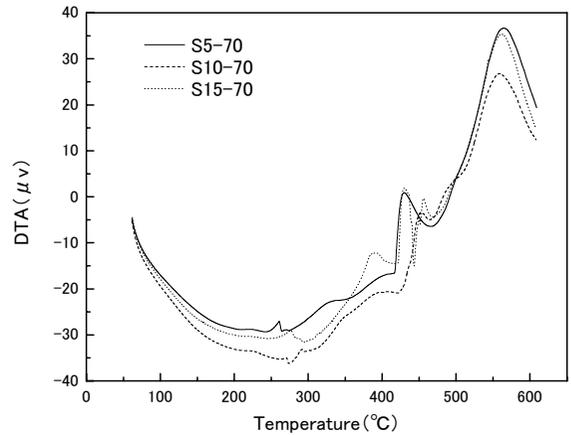


Fig.4 DTA plots of S5-70, S10-70 and S15-70

Fig.5 のデンプンの DTA 測定結果からこのピークもデンプンの分解によるものだと考えられるが、S5-70 と比較すると S10-70 の方が高温で発熱している。これは、S10-70 の方が、燃焼による分解がし難いことを示し、デンプンが材料中により微細に分散していると考えられる。つまり、デンプンがアミロペクチン集合体として残存している量が S5-70 の方が多いと考えられ、窒素吸着試験の BJH 法解析による細孔径分布の結果と一致する。したがって、ソルビトール添加量はデンプンの分散性に影響を及ぼすと言える。

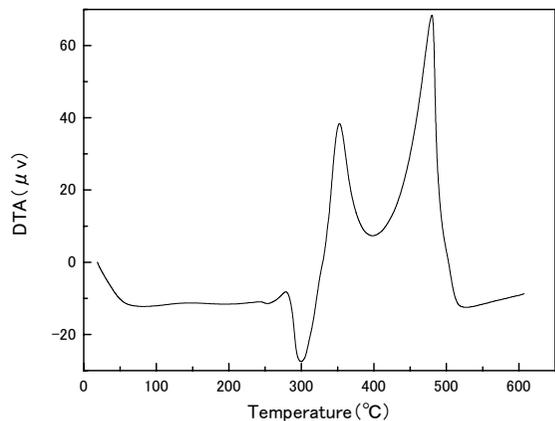


Fig.5 DTA plots of starch

以上のことから、ソルビトール添加量は機械的特性に影響し、ソルビトール添加量が少ない材料は、アミロペクチン集合体として残存しているデンプンの作用により、強度が高いが柔軟性は低くなり、一方添加量の多い材料はデンプンが分子レベルで分散されるため、柔軟性が高くなるが、アミロペクチン集合体としてのデンプン残存量が減少するため強度は低くなることが分かった。

なお、S5-70 の強度が低くなった理由としては、デンプンに対する可塑剤添加量が過少であったため、柔軟性が乏しくなり、耐え得る強度まで材料が伸張しなかった為だと考えられる。

3.1.2. 可塑剤の種類による効果の比較

ソルビトール添加材料の中で応力とひずみのバランスが良いと考えられる S10-70 と同じ組成で可塑剤としてソルビトールの代わりにグリセリン (Glycerol (Glycerin)、和光純薬工業) を添加した材料を作製した。作製した材料の引張試験、TG 測定を行いソルビトール添加材料の結果と比較した。Fig.6 に引張試験結果、Fig.7 に TG 測定結果を示す。グリセリン材料のサンプル名は G10-70 とする。

引張試験より、グリセリン添加材料と比較すると、ソルビトール添加材料は柔軟性に乏しいということが分かった。これは強度が高いということを示しており、同様の報告が他の著者によってもなされている¹¹⁾。

また TG 測定結果に関しては、ソルビトール添加材料の方は高温で重量が減少し、グリセリン添加材料と比較すると耐熱性が高いと

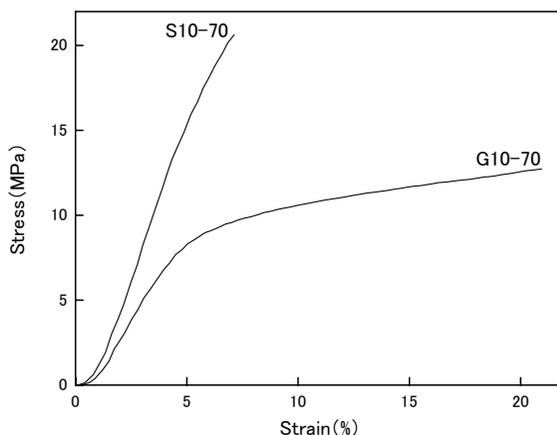


Fig.6 Stress-strain curve of G10-70 and S10-70

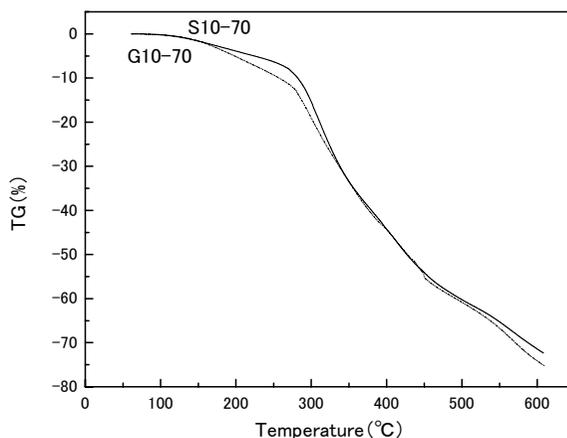


Fig.7 TG plots of G10-70 and S10-70

言える。

グリセリン添加材料と比較して、ソルビトール添加材料の方がデンプンの分散性が低く、強度、耐熱性がともに高くなった理由をデンプンと可塑剤との相互作用の観点から考察した。デンプンは分子間あるいは分子内に水素結合を形成し、結晶構造をとっている。デンプンの可塑化はその水素結合が切れ、可塑剤がデンプン分子間に進入し、デンプンと可塑剤との間に新たな水素結合が形成される事で

生じる¹²⁾。具体的には、デンプンの C-O-C、C-O-H、O-H の酸素分子と、可塑剤のヒドロキシル基の水素分子との水素結合によって相互作用が生じている¹³⁾。

Fig.8 にグリセリン、ソルビトールの分子構造を分子計算ソフト (Winmostar¹⁴⁾) を用いて MOPAC により計算した結果を示す。この分子構造は、分子軌道法により計算した、最適化構造である。グリセリンの場合、構造上分子の片側にしかヒドロキシル基が存在しないため、グリセリンはその両側にあるデンプン分子の片側としか水素結合を形成しない。一方ソルビトールは、その両側にヒドロキシル基が存在するため、両側のデンプン分子と水素結合を形成する。つまり、ソルビトールはデンプン分子同士を結びつける役目も果たしているため、デンプンの分散性が低くなり、強度、耐熱性ともに高くなったと考えられる。

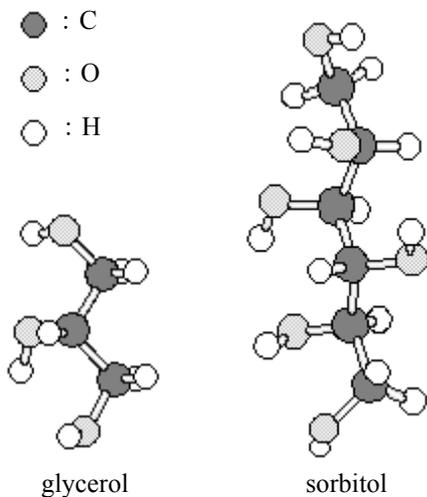


Fig.8 Molecular structures of glycerol and sorbitol

4. 結論

可塑剤としてソルビトールを添加した有機-無機ハイブリッド生分解性材料を作製し、その機械的特性を評価した。ソルビトールを添加することで材料の柔軟性は向上する事が分かった。また、グリセリン添加材料と比較すると、ソルビトール添加材料は強度、耐熱性ともに高くなるという事が分かった。

<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) H.G.Xiong,S.W.Tang,H.L.Tang,P.Zou, Carbohydr.Polym.,71,263-268(2008)
- 3) T.Miyazaki, S.Yasunaga, E.Ishida, M.Ashizuka, C.Ohtsuki, Mater.Trans., 48(3),317-321 (2007)
- 4) 畑あゆみ、南部壮志、蔵岡孝治、日本包装学会誌、18(6)、401-406(2009)
- 5) M.C.Galdeano, S.Mali, M.V.E.Grossmann, F.Yamashita, M.A.Garcia, Mater.Sci.and Eng. C,29,532-538(2009)
- 6) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫、吸着の科学、丸善株式会社、p.29、64 (2001)
- 7) 小野嘉夫、鈴木勲、吸着の化学と応用、講談社サイエンティフィック、p.75 (2003)
- 8) 不破英次、小巻利章、檜作進、貝沼圭二、澱粉科学の事典、株式会社朝倉書店、p.53、54 (2003)
- 9) D.A.Koroteeva, V.I.Kiseleva, A.V.Krivandin, O.V.Shatalova, Wioletta Błaszczak,

- E.Bertoft, K.Piyachomkwan, V.P.Yuryev, Int.
J. Biol. Macromol.,41(5),
534-547(2007)
- 10) S.Lerdkanchanaporn,Thermochimica Acta,
340-341,131-138(1999)
- 11) A.B. Dias, C.M.O. Müller, F.D.S. Larotonda,
J.B. Laurindo, J Cereal
Sci.,51(2),213-219(2010)
- 12) X.Tang,S.Alavi,T.J.Herald,
Carbohydr.Polym.,74,552-558(2008)
- 13) J.Yang,J.Yu,X.Ma,Carbohydr.polym.,66,11
0-116(2006)
- 14) 千田 範夫,"分子計算支援システム
Winmostar の 開 発 ", 出 光 技 報 ,
49,1,106-111(2006)

(原稿受付 2010年7月26日)

(審査受理 2010年10月4日)