



Title	Studies on Novel Modified Starch Composites with Biodegradability in Marine Environment
Author(s)	柴崎, 和樹
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/101450
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (柴 崎 和 樹)	
論文題名	Studies on Novel Modified Starch Composites with Biodegradability in Marine Environment (海洋環境において生分解性を有する新規変性デンプン複合材料に関する研究)
<p>論文内容の要旨</p> <p>ポリエチレンやポリプロピレンに代表される石油由来のプラスチックは、その軽量性、耐久性、柔軟性から、20世紀初頭に広く普及し、さまざまな用途に使われるようになった。しかし、プラスチック廃棄物は不適切な処理により、河川や海など世界の水域に大量に流出し長期滞留している。現在、マイクロプラスチックは野生生物に大きな被害を与え、毎年多くの海洋哺乳類が命を落としている。したがって、これらの問題を解決するために海洋生分解性プラスチックの研究と普及が急務となっている。</p> <p>ポリ乳酸(PLA)はトウモロコシやサトウキビなどから抽出したデンプンから合成される代表的な生分解性プラスチックである。しかし、PLAは海洋のような低温で微生物が少ない環境下では分解されにくいため、海洋環境に流出した後、マイクロプラスチックになることが懸念されている。一方、デンプンは植物で合成される天然の多糖類であり、海洋生分解性を有する。デンプンは他の生分解性プラスチックに比べ、持続可能で安価な材料として研究されてきた。また、当研究室の先行研究により、デンプンの複合化によってセルロースやPLAの海洋生分解性が促進されることが報告されている。しかし、デンプンは多くの水酸基の存在により、生分解性ポリエステルとの相溶性は悪く、機械的特性は大きく低下するため実用化が難しい。</p> <p>そこで、本博士論文では新規海洋生分解性プラスチックとしてデンプンと生分解性ポリエステルの相溶性を改善する手法提案し、デンプンを主成分とした新規海洋生分解性プラスチックの創製を目的とし、デンプンの側鎖を変性することを検討し、変性デンプンを用いた複合材の物性評価を実施した。</p> <p>第一章では、PLAとTPSの相溶性を改善するためにオリゴ乳酸グラフトデンプン(OLAgSt)を合成し、PLA/TPSブレンドへの添加効果を評価した。OLAgStはデンプンの水酸基を開始剤としたL-ラクチドの開環重合によって合成した。OLAgStを添加したPLA/TPSブレンドにおいて、OLAgStはTPS表面を疎水化しPLAとの相溶性が改善し、TPSの分散性を向上させた。また、OLAgStの相溶化剤としての効果はOLA分子鎖長や置換度に依存することがわかった。OLAgStの組成を最適化した結果、成形体表面のベタつきが改善するとともに海洋生分解性も向上した。この結果は、PLAを海洋生分解性プラスチックとしてストローといった使い捨てプラスチックとしての用途展開を拡大させることが期待された。</p> <p>第二章では、PLA/TPSブレンドの脆性と相溶性を改善するために反応性熱可塑性デンプンとしてアセトアセチル変性デンプン(SAA)を合成した。SAAはデンプンの水酸基とt-ブチルアセトアセテートの無触媒下におけるエステル交換反応によって得られた。また、PLA/SAAブレンドにおいて相溶性改善のためにアミン変性シリコーンを相溶化剤として添加した。アミン変性シリコーンは、SAAと熔融混練中に反応しエナミンを形成した。一方、PLAとは縮合反応などによりアミド化ないし極性相互作用によって相溶化したと示唆された。その結果、PLA/SAAはアミン変性シリコーンの添加によって靱性が最大15倍まで改善し、塑性変形を示した。引張破断面のモルフォロジー観察では、アミン変性シリコーン添加によってPLAとSAAの界面が不明瞭化し、相溶性が大きく改善されたことが確認された。また、得られた複合材は海洋生分解性を示した。本来架橋構造を含む材料は生分解性を示さないことが多いため、本研究で創出した新規架橋構造は他の生分解性エラストマー等への応用が期待された。</p> <p>第三章では、食品包装や農業で用いられる石油由来プラスチックを主成分とするUVバリアフィルムの代替として、デンプンベースのUVバリアフィルム(U-TPS)を作製した。U-TPSは熔融混練によるデンプンの可塑化と同時にSAAとジアミンモノマーの反応によってエナミン架橋構造を導入された。作製したU-TPSは、可視光の透過性を維持しながら、エナミン結合とアセトアセチル基それぞれの共役構造によって幅広いUV波長領域(200~400nm)で高いバリア性を示した。U-TPSの機械的特性は、用いるジアミンモノマーの主鎖の長さや構成によって制御された。また、エナミン結合は動的共有結合として知られており、高温下で破断・再結合するため、U-TPSは架橋構造を有しているにもかかわらず再成形性を有し、高いリサイクル性を示した。したがって、U-TPSは石油由来プラスチックの代替として多層フィルムの中間層にUVバリア層として用いることで、環境負荷低減に効果的であると考えられた。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (柴 崎 和 樹)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	宇 山 浩
	副 査	教 授	藤 内 謙 光
	副 査	教 授	櫻 井 英 博
	副 査	教 授	林 高 史
	副 査	教 授	南 方 聖 司
	副 査	教 授	中 山 健 一
	副 査	教 授	古 川 森 也
	副 査	教 授	能 木 雅 也
	副 査	教 授	古 澤 孝 弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、デンプンの変性および複合化による新規海洋生分解性プラスチック創製に関する研究をまとめたものであり、序論と本論三章、総括からなる。その内容を要約すると以下のとおりである。

第一章では、ポリ乳酸(PLA)と熱可塑性デンプン(TPS)の相溶性を改善するために、相溶化剤としてオリゴ乳酸グラフトデンプン(OLAgSt)を合成し、その添加効果を検討した。OLAgSt は、水酸基を持つコーンデンプンを開始剤として持ち、L-ラクチドの開環重合により合成された。また、OLAgSt の OLA 置換度や分子量は、触媒や L-ラクチドの仕込み量によって制御できた。OLAgSt を添加した PLA/TPS ブレンドでは、PLA と TPS の相溶性が改善し、TPS は PLA 内に微分散していることを確認できた。OLAgSt は TPS 表面を覆うことにより、TPS 由来の水酸基の露出が抑制され、複合材料表面のベタつきや耐水性が改善された。OLAgSt の添加により TPS が PLA に対する分散性の向上に伴い、本来海洋生分解性を示さない PLA に海洋生分解性を付与できることを示唆された。

第二章では、PLA/TPS ブレンドの脆性と相溶性を改善するために反応性熱可塑性デンプンとしてアセトアセチル変性デンプン(SAA)の合成と複合材料の作製を検討した。PLA/SAA ブレンドにアミン変性シリコーンを相溶化剤として添加することにより、溶融混練過程においてアミン変性シリコーンは SAA および PLA と反応しそれぞれ、エナミン結合、アミド結合を形成し、架橋構造が PLA/SAA ブレンド内に形成されていることを確認できた。その結果、PLA と SAA の相溶性が大幅に改善し、アミン変性シリコーンを添加していない試料と比較して靱性が約 15 倍に改善できた。また、この複合材料は海洋生分解性を示すことが確認され、SAA とアミン変性シリコーンを添加することにより PLA に機械的特性と海洋生分解性の両方を改善できることを示唆された。

第三章では、食品包装や農業で用いられる石油由来プラスチックを主成分とする UV バリアフィルムの代替として、デンプンをベースとした UV バリアフィルム(U-TPS)を作製し、その光学特性と機械的特性の制御について検討した。U-TPS は溶融混練によるデンプンを可塑化することに伴い、SAA とジアミンモノマーの反応によってエナミン架橋構造を導入された。作製した U-TPS は、可視光の透過性を維持しながら、エナミン結合とアセトアセチル基それぞれの共役構造によって幅広い UV 波長領域(200～400nm)で高いバリア性を確認された。また、エナミン結合を介した架橋構造は、溶融時に切断・再結合することから、得られたフィルムは高い再成形性を示し、リサイクル性にも優れていること示唆された。したがって、本研究で作製した U-TPS は、農業や包装業における海洋生分解性 UV バリア材料として応用を拡張することが可能である。

以上のように、本論文は新規変性デンプンの作製に成功し、変性デンプンを用いた海洋生分解性複合材料の創製およびその物性を制御できることを実証し、持続可能な開発目標(SDGs)に貢献する有望な機能材料の設計指針を示したものである。よって、博士論文として価値あるものと認める。