

平成 21 年 6 月 2 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19710075
 研究課題名（和文）
 新手法による変性デンプンを利用した環境順応型エコプラスチックの開発
 研究課題名（英文）
 Development of Eco-Plastic Obtained by Novel Starch Modification Technique
 研究代表者
 西岡 昭博（AKIHIRO NISHIOKA）
 山形大学・地域共同研究センター・准教授
 研究者番号：50343075

研究成果の概要：本研究の結果、（１）従来にない斬新な米デンプンの変性法、（２）（１）の手法で得た改質デンプンと汎用プラスチック材料とのコンポジット技術の開発に成功した。具体的には、（１）において加熱とせん断を同時に印可することにより無加水で瞬時に米デンプンを非晶化できる技術を開発した。また、この技術を基盤に加熱・せん断型粉碎装置の開発に成功した。（２）では、（１）の研究結果から得られた非晶性デンプンと（a）エチレンメタクリル酸共重合体を Na イオンで中和したアイオノマー、（b）ポリブチレンサクシネート（以下、PBS）、（c）ポリ乳酸（以下 PLA）の 3 種類の材料とのコンポジットを行い、分散性、熱安定性、機械特性、溶融物性を評価した。比較として米粉には、市販の米粉（結晶性デンプン）、市販の非晶性デンプンも使用した。本研究で得られた新規変性デンプンコンポジット材料の特徴は以下の通りである。

- （１） 結晶性デンプン、市販の非晶性デンプンと比較して、著しく分散性が優れる。
- （２） 重量分率 10%までの添加では添加前のバージン材料と比較し、物性（機械的）が劣らない。このことは結晶性デンプンや市販の非晶性デンプンには見られない効果であった。
- （３） 重量分率 50%までの添加が可能であり、本研究で用いた新規変性デンプンを添加した系は最も物性低下が少ない。
- （４） 新規変性デンプンは、優れた結晶核剤として作用することが分かった。

本研究の結果、従来の手法と全く異なる手法でデンプン変性が可能であり、得られた変性デンプンが生分解性樹脂等の優れた添加剤となり得ることが明らかになった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	0	1,900,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	390,000	3,590,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：循環材料生産システム、環境順応、デンプン変性、コンポジット

1. 研究開始当初の背景

従来不可能とされてきた米粉100%による製パン技術の開発(H15-H17年度 科学研究費補助金 基盤研究B No.15300250)の過程で酒造時に発生する米の削りカス(以後、酒米粉)の結晶構造が一般の米粉とは結晶構造が全く異なり、非常に興味深い物性を示すことを発見した。この酒米粉は、特別な処理をしていないにも関わらず、すでに粉碎過程でデンプン結晶が崩れていることが示唆されることを既に申請者は明らかにしている。従って、これをプラスチック材料とブレンドする際には、従来の研究のようなデンプンのエステル化や多量の水分による炊飯等の前処理は必要としない。従って、無処理でも高度にプラスチック中に分散可能であると期待される。以上のことより、「なぜ粉碎だけで酒米粉は非結晶化したのか」という疑問に答えることが、簡便かつ新規なデンプン変性法を開発する鍵であると考えた。これが明らかになれば、(1)斬新なデンプン変性手法が提案可能となり、(2)プラスチック中に高度にデンプンが分散した従来にないプラスチックハイブリット材料の開発が期待できると考え、本研究の立案に至った。本報告では、主にデンプン/アイオノマーコンポジット材料の結果について報告する。

2. 研究の目的

本研究では(1)従来にない斬新な米デンプンの変性法を開発、(2)(1)の手法で得た改質デンプンと汎用プラスチック材料とのコンポジット技術の開発を行う。これらを達成することで、最終的には研究期間中に完全生分解性である「環境順応型エコプラスチック」の開発までを行う。具体的には、(1)に関しては、従来のように炊飯や化学的処理を経ずに、加熱下で粉碎するだけで無加水でデンプンの結晶化度を自在に制御可能な手法を提案する。更にその結晶性制御のメカニズムを明らかにする。(2)では、(1)で得られた技術により得られた非結晶性デンプンとプラスチック材料とのコンポジット化において、成形性、分散性、機械的物性等を明らかにする。従来にない低環境負荷の新規材料である環境順応型エコプラスチックが開発される。

3. 研究の方法

3-1. 試料

試料は、水分散のエチレン系アイオノマー(三井デュポン・ポリケミカル社製、以下EMAA-Na54%)米粒(H18年度山形県庄内

産はえぬき)を使用した。

3-2. デンプン変性手法

申請者の開発した加熱・せん断型粉碎装置を用いて、異なる粉碎条件で粉碎することで米粉試料を得た。申請者の開発した加熱・せん断型粉碎装置により得られた米デンプンの結晶状態は、広角X線回折測定(理学電気製RINT2000、以下XRD測定)示差走査熱量測定(TA Instruments社製Q100、以下DSC測定)により評価した。比較として気流粉碎した試料も作製した。

3-3. デンプン/アイオノマーコンポジット材料

コンポジット材料の引張試験測定(島津製オートグラフEZ-S)により、機械特性を評価した。具体的には、結晶性の市販米粉、非晶性の廃棄米粉、申請者の開発した非晶性の米粉とアイオノマーをコンポジットすることで試料を作製した。

4. 研究成果

4-1. デンプン変性手法

Fig.1に粉碎温度を変えて粉碎された米粉のXRD測定結果を示す。Fig.1より、100以上の温度下で回折ピークが全て消失し、ブロードになっているのを確認した。また15粉砕では、回折ピークが完全には消失していないことを確認した。この結果は、加熱下で粉碎することにより無加水で米デンプンを非晶化可能であることを示している。

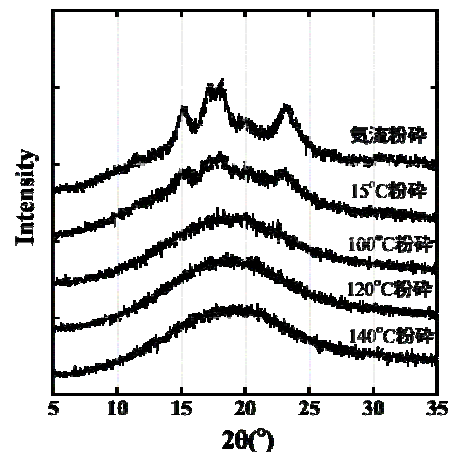


Fig.1 異なる粉碎温度で粉碎された米粉の広角X線回折測定結果

4・2．デンプン/アイオノマーコンポジット材料

Fig.2 に異なるデンプン/アイオノマーコンポジット材料の引張試験における降伏応力の結果を示す。結果から、非晶性米粉をコンポジットした材料が最も高い降伏応力を示していることが分かる。これは、結晶性の米デンプンより、非晶性の米デンプンの方がアイオノマーのカルボキシル基や未中和カルボン酸と相互作用しやすいためだと考えられる。Fig.3 に異なるデンプン/アイオノマーコンポジット材料の引張試験における破断ひずみの結果を示す。結果から、非晶性米粉をコンポジットした材料が最も低い破断ひずみを示していることが分かる。このことも、結晶性の米デンプンより、非晶性の米デンプンの方が分散性が優れているため、より強固に相互作用し強く（固く）なっているためだと考えられる。また、4-1 の結果から申請者の開発した非晶性米粉は、市販の非晶性米粉よりも低コストかつ短時間で作製可能なことが明らかになっている。以上の結果より、申請者の開発した非晶性米粉を用いることで、従来にない新たな低コスト型半生分解性エコプラスチックの可能性が示唆された。

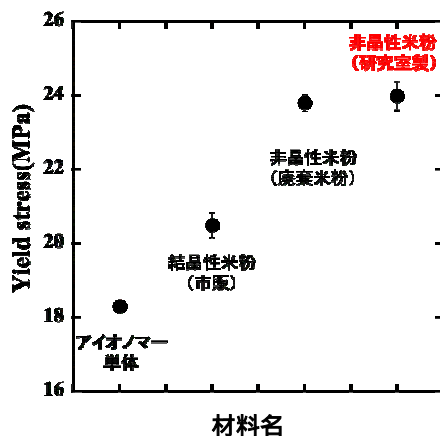


Fig.2 デンプン/アイオノマーコンポジット材料の引張試験における降伏応力

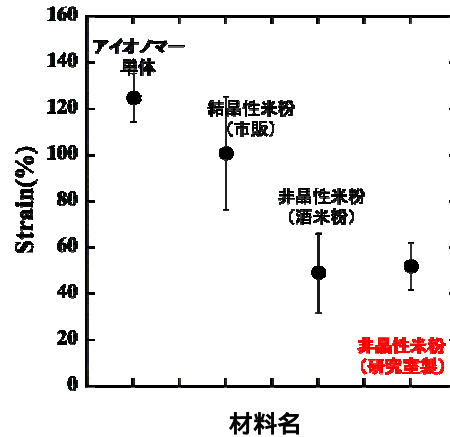


Fig.3 デンプン/アイオノマーコンポジット材料の引張試験における破断ひずみ

4・5．まとめ

本研究の結果から、100 以上の温度下で粉碎することにより、無加水で米デンプンを非晶化可能であり、これをアイオノマー、PBS、PLA をコンポジットすることにより、プラスチック中に高度にデンプンが分散した従来にないエコプラスチック材料の可能性が示唆された。

5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

1. A. Nishioka, S. Onodera, T. Koda, K. Miyata, K. Furuichi, K. Kodama and K. Koyama, Effect of Blended Ionomers on the Strain Hardening of Polyester-Type Elastomer/Ionomer Blends. *Polymer Journal*, **41**(8), (2009). 印刷中(査読有り)
2. A. Nishioka, T. Koda, K. Miyata, G. Murasawa, K. Koyama, The Effect of Small Contents of Water on Melt Rheology for Ethylene-Methacrylic Zinc Ionomers, *Polymer Journal*, **40**(4), 350-353 (2008). (査読有り)

[学会発表](計4件)

1. 植竹良平、勝野圭史、西岡昭博、池田麻美、宮田剣、香田智則：非晶性米粉の添加が PLA の物性に与える影響、プラスチック成形加工学会第20回年次大会、東京都(2009/6/3-4)ポスター発表
2. 勝野圭史、岩脇統史、西岡昭博、村澤剛、香田智則、宮田剣、井ノ内直良、中浦嘉子：新規非晶性米製造システムの開発と粉碎条件の影響、日本応用糖質科学会

平成 20 年度大会 (第 57 回)、沖縄県
(2008/9/14-15) 口頭発表、ポスター発
表 (ポスター賞受賞)

3. 西岡昭博、藤田敦史、香田智則、池田進、
小山清人: 加熱・せん断型粉碎機による
アルファ化米粉の新製造法とこれから
得られる米粉生地のリオロジー特性、第
56 回高分子学会年次大会、京都市
(2007/5/29-31)
4. 小野寺智、西岡昭博、香田智則、池田進、
羽場修、東洋紡績(株)古市謙次、丹下
章男: 熱可塑性ポリエステルエラストマ
ーのリオロジー特性に及ぼすアイオノ
マーブレンドの影響、第 56 回高分子学
会年次大会、京都市 (2007/5/29-31)

[図書](計 1 件)

1. 西岡昭博、「解説: 澱粉の糊化 (アルフ
ァ化) 技術とプラスチック/澱粉コンポ
ジットに関する最近の研究動向」、プラ
スチック成形加工学会誌、
pp629-633(2007)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西岡 昭博 (AKIHIRO NISHIOKA)
山形大学・地域共同研究センター・准教授
研究者番号: 50343075

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

香田 智則 (Tomonori KODA)
山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 60261715