

デンプン+α=代用プラスチック!?

チーム名：仙台高専 マテ環 2 年女子

メンバー： 渥美慧流 及川友花 河西琴美 佐々木ゆい 武田芽依 早坂美尋

1.背景・目的

私たちが抱える環境問題はたくさんある。そのうちの一つに海洋マイクロプラスチック問題がある。2019 年時点では、世界のプラスチックゴミの発生量は 3 億 5000 万トンに達しており、また河川と海には累計で 1 億 3900 万トンが堆積している。2050 年までには、海中のプラスチックの重量は海中に生息する魚の重量を超えるとまで予測されている。

食品産業の問題に目を向けると、生産された野菜や果物の約 30~40%が、規格外であるという理由で市場に流通せず、52 万 9000 トンも廃棄処分され、食品ロスの原因となっているという問題もある。

ここ数年、様々なところでプラスチックの使用量を減らす取り組みが行われており、レジ袋の削減やプラスチック製ストローやスプーンの廃止など、多くの場面で脱プラスチックが進んでいる。一方で、プラスチックストローに代わる紙製ストローなどは口当たりが悪い、使用中にふにゃふにゃになるなど、まだまだ課題も多い。ごく最近になって、韓国 仁荷大学校の Jaehwan Kim 教授らのグループがプラスチックの代替材料として、馬鈴薯由来のデンプンやクエン酸などからつくる E-SCL (Esterified-Starch-Citric acid-Lignin) に関する研究報告をおこなった。E-SCL はデンプンと植物の細胞壁の成分であるリグニンがクエン酸によってエステル結合を形成して樹脂化したものであり、プラスチックに匹敵する耐熱性や耐水性を持ち、さらに生分解性により土中で分解されることが期待されている。



図 1：E-SCL(論文から引用)

コロナ禍も落ち着き、本校でも今年度は 10 月末に文化祭 (図 2) を以前と同じ規模で開催する予定である。その際、出店などで、多くの使い捨て食器を使用することになる。そこで、私たちのグループでは、このデンプンとリグニンからなる E-SCL に着目して、プラスチックの問題と食品問題という 2 つの問題を同時に解決するために、「ポイ捨てしても環境に影響を与えにくく、原材料が農作物由来であり、自然に還るプラスチックの代替品」をつくり、文化祭で出店する「綿あめ屋さん」で、実際に E-SCL で作成した棒を使い、プラスチックの削減と食品ロスの低減を同時に達成することを最終的な目的として活動を始めた。



図 2：仙台高専名取キャンパスの文化祭の様子

2.実験方法

2-1.使用器具・装置・試薬

■使用器具・装置：ナスフラスコ、ビーカー、メスシリンダー、オイルバス、マグネチックスターラー、スタンド、分注器、回転子、ホットプレート、テフロンチューブ、真空オーブン、アルミ容器、ガラス板、射出成形機、混練機

■試薬：デンプン(可溶性)、デンプン(バレイショ由来)、リグニン(アルカリ)、クエン酸(無水)

2-2.実験手順

E-SCLは植物細胞壁の主成分であり、硬く、水に溶けにくいリグニンと、水に溶けやすいが強度が低いデンプンの2つをクエン酸を介して、多数の水素結合やエステル結合形成させることにより、強度が高く耐水性にも優れている生分解性樹脂である。本実験では、論文中で使用されていた改質リグニン(クラフトリグニン)が国内の試薬会社から購入することができなかったため、化学的性質の少し異なるアルカリ処理リグニン(水溶性がやや高い)を使用して、E-SCLの作製を試みた。

下図は参考文献「Ultrastrong, Hydrostable, and Degradable Straws Derived from Microplastic-Free Thermoset Films for Sustainable Development」から引用した化学反応の一連の流れである。下図よりE-SCLはリグニンまたはデンプンのヒドロキシ基と、クエン酸のカルボキシ基の間にエステル結合が形成されることで樹脂化が起こる。

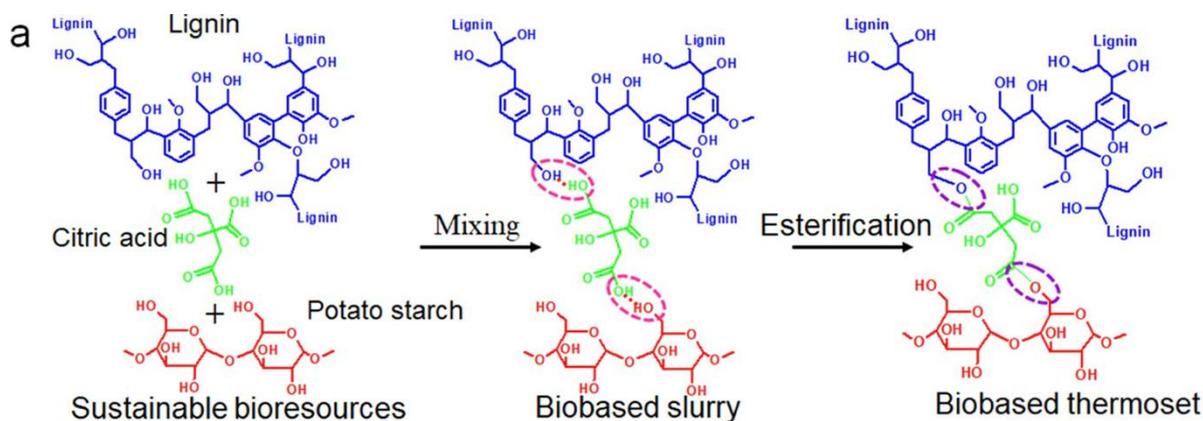


図3：E-SCLの合成手順

実験は以下の2つのステップに分けて行った。

- (1) E-SCL 混合液の作成
- (2) E-SCL 混合液の焼成

(1) E-SCL 混合液の作成

1. 可溶性デンプンまたはバレイショ由来デンプンを7 wt%となるように脱イオン水に溶解させ、ナスフラスコ中でオイルバスを使用し、80℃で3時間加熱攪拌し、ゲル化させた(図4)。

- 次に、7 wt%リグニン水溶液および7 wt%クエン酸水溶液をそれぞれ室温で3時間および15分間攪拌することで完全に溶解させた（図5、6）。
- 調製したデンプン水溶液、クエン酸水溶液、リグニン水溶液をそれぞれ50 : 10 : 40の割合で混合し、H-SCL混合液を調製した。
- 調製したH-SCL混合液を1時間攪拌し、十分に混合した。

この際、化学処理により水溶性を向上させた可溶性デンプンを使用した場合、ゲル化しづらく、うまくE-SCL溶液を調製することができなかったが、ゲル化しやすいバレイショデンプンを用いることでゲル化デンプンが得られた。



図4：ゲル化したデンプン



図5：攪拌途中のリグニン水溶液

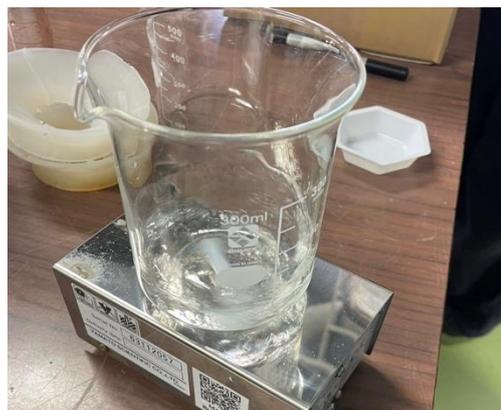


図6：攪拌途中のクエン酸水溶液

(2) E-SCL 混合液の焼成

E-SCL 混合液の焼成は①基板上に塗布して焼成する、または②チューブ状の型に注入して焼成する、の2つを検討した。

- E-SCL 混合液を基板上に塗布し、あらかじめ150℃に加熱した真空オーブン中に入れ、180℃まで昇温して1時間焼成した。
- テフロンチューブにストロー状に巻きやすい柔軟なフィルムを形成し、フィルムと巻きストローを180℃の真空オーブンで1時間硬化させ、エステル化されたストローとフィルムを形成させた。

上記の実験手順を基本操作として、以下に検討したE-SCL混合液の焼成条件を記す。

- ガラス板に混合液を塗布し、80℃のホットプレートで予備乾燥させ、その後、180℃の真空オーブンで焼成した。
- ホットプレート上で水分を飛ばし、粘度の高い状態にした後に、テフロンチューブの外側に巻き付けるように塗り、自然乾燥させ硬化させた。
- 混練機で練ってから180℃にした射出成形機で押し出した。
- 布に混合液を染み込ませ、棒状に成形し、真空オーブンで180℃で焼成した。
- 深さ5mmのアルミの容器に混合液を40mL入れて180℃の真空オーブンで約2時間加熱した。

6) 深さ 5 mm のアルミの容器に混合液を 10 mL 入れて、水分を飛ばした後に、テフロンチューブに巻き付け、再度焼成を行った。

3.結果と考察

上述の各焼成条件に対して、それぞれの結果と考察を述べる。

1) 薄すぎたり、加熱のし過ぎでガラス板から剥がすことができなかった。この条件では、田ブとして可溶性デンプンの混合液を使用しており、デンプンのゲル化が起こらなかったため、E-SCL 混合液の粘度の低く、基板上で薄く広がってしまったことが原因であると考えられる。

2) ストローのように成形出来たが、自然乾燥による硬化のため、真空オーブンで加熱したものに比べると水に溶けやすく脆い (図 7)。

3) 参考文献には、E-SCL は熱可塑性樹脂であると記載されていたため、図 8 に示す加熱混練機を用いて、加熱しながら混合し、射出成形機で棒状に成形することを試みたが、混練機から射出成型機へ移す際に出口で固まってしまい、成形できなかった。熱可塑性であるかどうかはより詳細に検討する必要がある。

4) 図 9 に示すように、布に E-SCL 溶液を染み込ませてからストロー状に成形したため、熱処理により棒状の E-SCL が作製できた。一方で、水中に放置すると徐々に溶け出した。

5) 加熱時間が長かったせいか炭化し、やや機械的強度が低かった。

6) あらかじめ水分を除去したため、形状はきれいなストロー状の E-SCL を作ることができた。2 で作製したストローよりも水溶性は低く、水に溶けにくかったがやや薄くて脆かった。



図 7 : 2) の自然硬化の結果



図 8 : 3) の混練機の出口で固まる



図 9 : 4) の棒状の布

以上の結果から、テフロンチューブのような筒状の型を用いることで、棒状あるいはストロー状の E-SCL を作製することができた。私たちのグループで作製した E-SCL 棒は、機械的強度がやや低く、長時間水中に置いておくことで水に溶け出す性質を持っていた。この原因として、参考文献で使用していたクラフトリグニンではなく、水溶性の高いアルカリ処理リグニンを用いたことが挙げられる。アルカリ処理リグニンはクラフトリグニンよりクエン酸と結合可能なヒドロ

キシ基の個数が多いと考えられるため、添加したクエン酸のカルボキシ基以上にヒドロキシ基が存在したことで水溶性が発現したと考察した。一方で、アルカリ処理によりクラフトリグニンよりも分子量が小さくなることで、機械的強度がやや低下したと考えられる。また、似た理由で、可溶性デンプンを用いた場合もクエン酸とのエステル形成は十分に進行し、硬く脆い膜ができるが、デンプンの分子量が小さくなることでゲル化せずに混合液の粘度が低下したと考えられる。

4.まとめと今後の展望

文化祭出展の「綿あめ屋さん」で使用可能な生分解性 E-SCL 製の綿あめ棒の作製を目標に、バレイショデンプンおよびアルカリリグニン、クエン酸の3つの有機化合物から棒状およびストロー状の E-SCL の作製を行った。本研究では参考文献で用いていたクラフトリグニンと水に対する溶解性が異なる「アルカリリグニン」を使用し、さらに、水溶性の異なる「可溶性デンプンとバレイショデンプン」を用いることで、E-SCL を合成する際にリグニンおよびデンプンのヒドロキシ基の量が機械的強度および水溶性に影響を与えることを発見した。このことは、E-SCL を合成する際に、クラフトリグニンとアルカリリグニン、および、可溶性デンプンとバレイショデンプンをそれぞれ混合して原料として用いることで、E-SCL の強度や成形性、生分解性を制御できる可能性があることを示している。したがって、本研究を基盤に、アルカリリグニンとクラフトリグニンの異なる特性に対する理解を深め、実用的な E-SCL を開発することが今後の展望となる。

具体的には、10月末までの文化祭に向けて、以下の点について追試を実施する予定である。

- 1) クラフトリグニンを使用した E-SCL の作成：今までの実験と同じ手順でアルカリリグニンではなくクラフトリグニンを使用して E-SCL を作成する。
- 2) 2種類のリグニンおよび2種類のデンプンを用いた E-SCL：クラフトリグニンとアルカリリグニン、および、可溶性デンプンとバレイショデンプンを用いて E-SCL を作成することで強度や成形性、生分解性、水溶性の異なる E-SCL を作り、その活用方法について議論する。
- 3) E-SCL の実用化に向けた確認：混合リグニンおよび混合デンプンを使用して作成した E-SCL の特性について仙台高専にある装置を用いて化学分析および機械的評価を行う。

以上より、アルカリリグニンとクラフトリグニンの異なる特性に対する理解を深め E-SCL の実用化を行えるようにすることが今後の環境問題や材料科学分野において新たな展開と創造をもたらすと期待できる。

5.参考文献

- (1) 植物由来物質でできたプラスチックのような材料「E-SCL」「E-PCL」を合成

<https://lab-brains.as-1.co.jp/enjoy-learn/2023/03/44087/>

- (2) D. O. Agumba, D. H. Pham, J. Kim, “Ultrastrong, Hydrostable, and Degradable Straws Derived from Microplastic-Free Thermoset Films for Sustainable Development”, *ACS Omega*, **2023**, 8, 8, 7968-7977.

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c07797>