

# デンプンとセルロースからなる 高強度・高耐水性の海洋生分解性複合シート

大阪大学大学院工学研究科

応用化学専攻 物質機能化学講座

准教授

麻生

隆彬

助教

徐

于懿

教授

宇山

浩

## 1. はじめに

近年、マクロプラスチック（サイズの大きいプラスチックごみ：レジ袋、PETボトルなどの成形品）とマイクロプラスチック（サイズの小さいプラスチックごみ：プラスチックの破片や研磨材等といわれている）の海洋汚染が深刻になっている。プラスチックは安価、軽量、自在な成形性による高い意匠性・デザイン対応性などの特性で、化学産業の中心を担い、多くの製造業を支え、日本経済の発展に大きく寄与し、我々の日々の生活を豊かにしてきた。丈夫で腐らないために幅広い分野で利用されているが、これは自然環境中で分解されにくいことを意味している。現状、海洋に漂流するプラスチックの正確な量は把握されていないが、世界で毎年900万トンを超えるプラスチックごみが陸上から海洋へ流出していると言われて<sup>1</sup>。この量は500mLのPETボトル5000億本に相当する。また、不適切な処理による海洋プラスチックごみの主たる排出源がアジアである<sup>2</sup>。海洋中のマイクロプラスチックについては、我々は食物連鎖を通じて、一人当たり毎週クレジットカード1枚相当の5グラムを摂取し、さらに2050年には海洋プラスチックごみの量は魚より多くなるとの報告もあり、極めて深刻な状況である。海洋のプラスチックごみの発生源は陸上由来のものが、海上に直接投棄されるものより多い。そこで、プラスチックごみの中でも、とりわけ海洋へ流出する可能性が高いワンウェイ用途のプラスチックについては、もし海洋へ流出したとしても環境への負荷が小さい新素材（海洋生分解性プラスチック）へ代替することが社会的に切望されている。

## 2. 生分解性プラスチックと海洋生分解性プラスチック

海洋へ流出する前に土壌等の自然環境下で生分解されるプラスチックも地球環境保全の観点から重要である。現在、国内プラスチック生産量（約1千万トン/年）のうち、国内で流通している生分解性プラスチックは約2,300トン/年と国内市場に占める割合は極めて小さく、しかも土壌あるいはコンポストでの分解を前提とした生分解性プラスチックが主流であり、海洋生分解性を有するプラ

スチックはわずかな種類しか上市されていない。既存の海洋生分解性プラスチックは微生物産生ポリエステルをはじめとする一部のポリエステルに限定される。例えば、微生物産生ポリエステルPHBHや脂肪族ポリエステルであるポリブチレンスクシネート（PBS）が挙げられるが、価格・物性・製造設備等の課題から海洋生分解性プラスチックとして広く普及するには、かなりの時間を要すると考えられている。さらにPHBH、PBSともに、機械的物性等の課題から単独での使用は困難な場合が多い。このように海洋生分解性プラスチックの開発には脂肪族ポリエステル以外の材料を用いて、既存プラスチックと同等以上の物性を有する材料を開発する必要がある。

## 3. 多糖類を用いた材料設計

デンプンはキャッサバやとうもろこしからとれる多糖である。アミロースとアミロペクチンからなり、食品素材としての安全性が担保されていることに加えて、食用以外にも一部の変性デンプンは接着剤等として工業的に幅広く利用されている。セルロースをはじめとした多くの多糖類の材料用途への利用が検討されており、我々の研究グループでは、独自設計によるプラスチック用フィルターのセルロースナノファイバー（CNF）<sup>3,4</sup>、セルロース多孔体を用いたフローリアクター用触媒担体<sup>5,6</sup>、バクテリアセルロースの化学修飾による剛性可変ゲル<sup>7,8</sup>など、高分子材料の形態にとらわれず様々な機能性材料を開発している。このような機能性材料へと展開できる多糖類の中でも、デンプンは豊富に存在し、精製度の高いデンプンを大量に入手できる環境にあることから、プラスチックの代替材料構成要素として適している。さらにデンプンや変性デンプンの価格は数十円～百数十円/kgと汎用樹脂と同程度かそれ以下である。加えて、高いガスバリア性、耐候性を有しているにもかかわらず、微生物類にとっては格好の餌であるため、デンプンを用いる生分解性材料に期待が高まるが、耐水性が極めて低いためプラスチックへの用途展開は限定的である。数少ない実用化例としてイタリアのノバモント社製「マタービー」が挙げられる。

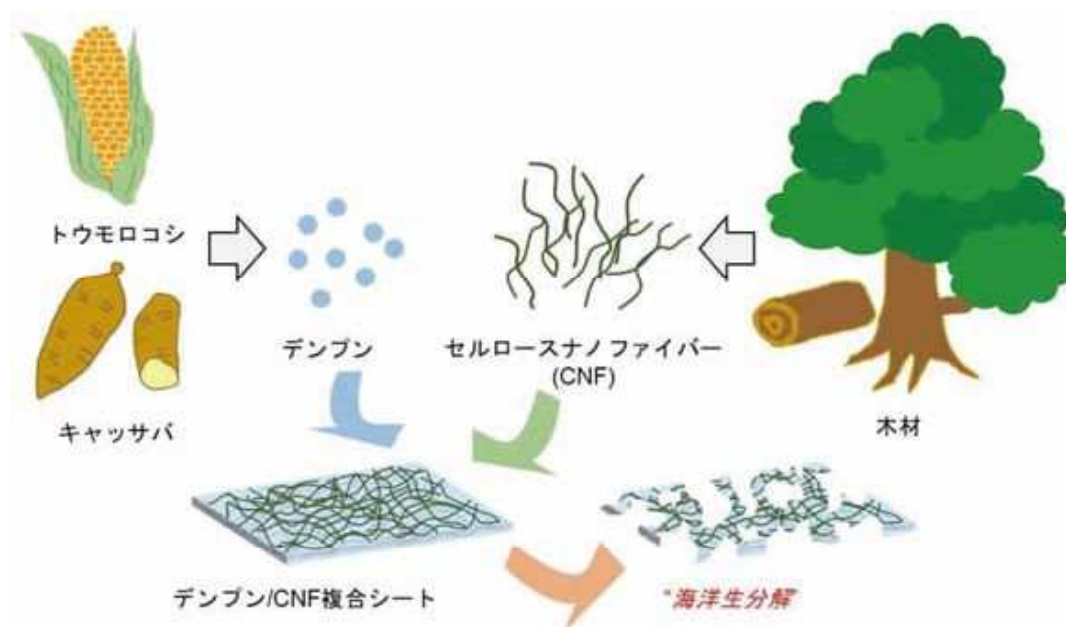


図1. 海洋生分解性デンプン/CNF複合シートの開発.

デンプンと脂肪族ポリエステルをはじめとする生分解性熱可塑性ポリマーとのブレンドであるマタービーは、生分解性を活かした農業用マルチフィルムのみならず、レジ袋、コンポストバッグ、紙ラミネート、食器・容器類、射出成形品等に加工できる。法規制の厳しいヨーロッパでは、すでに様々な用途で使用されている。日本の生分解性プラスチック市場にも本格的な参入を許しており、日本独自の海洋生分解性プラスチックの開発に期待が集まっている。

#### 4. 高強度・高透明デンプン/CNF複合シートの開発

我々は優れた耐水性を有する生分解性デンプン複合材料を開発した(図1)<sup>7,8</sup>。デンプンとセルロースという二大多糖類のブレンドにより海洋生分解性複合シートを作製した。デンプン誘導体単独では乏しい機械的特性と耐水性をセルロースナノファイバー(CNF)の添加により大幅に向上させ、実用レベルの機械的特性と耐水性を有するシートを創出することが本研究の目的である。まず、デンプン誘導体の一種であるヒドロキシプロピル化デンプン(HPS)、アセチル化デンプン(AS)、酸化アセチル化デンプン(AOS)を選定し、スクリーニング用サンプルを調製した。これらデンプン誘導体をTEMPO酸化セルロースナノファイバー(TCNF)を適切な割合で混合し、加熱乾燥によりシート化したところ、透明性かつ機械的特性に優れた複合シートが得られた(図2)。いずれのサンプルでも引張試験における破断強度は100 MPaを越え、複合シートは優れた機械的強度を有することがわかった。既存のプラスチックシートと同等レベル以上であり(例えば、ポリプロピレンの最大応力は50 MPa以下)既存の



図2. デンプン/TCNF複合シートの優れた機械的強度と高い透明性.

プラスチックシート代替の潜在性を有する。複合シートのヤング率は、用いた変性デンプン別にAOS>HPS>ASの順となった。複合シートの表面および断面をSEMで観察すると、TCNF、HPS/TCNF、AS/TCNFは均一であるのに対して、AOS/TCNFは微小な粒子が観察された。AOSは合成過程で水に不溶性粒子が形成するため、粒子がフィラーとして働いた結果、AOS/TCNFの機械的強度が一番高かったと考えられる。いずれのサンプルにおいても透明性は極めて高く、HPS/TCNF複合シートのHaze値は13%であり、機械的強度も高いことから食品包装用フィルムなどへの応用が期待できる。

### 5. デンプン/CNF 複合シートの耐水性

興味深いのは複合化により耐水性が付与されたことである。TCNFシートは水に浸漬すると大きく膨潤し、膨潤率は6700%程度で、ヤング率は0.05 MPaとなった。また、デンプンシートは水に溶解し、膨潤率と機械的強度を測定することはできなかった。一方、HPS/TCNF複合シートの膨潤度は低く、水中で崩壊せずに自己支持性を有していた。セルロースおよびデンプンの単独では持ちえない耐水性が複合化によって得られた稀有な例である。適切な組成比とき膨潤率が600%まで抑制された。複合シートの場合のみ耐水性が付与されるため、耐水性にはCNFとデンプン間の相互作用が鍵になると考えられる。TCNFはTEMPOを用いてセルロースの水酸基をアルデヒド、さらにカルボン酸へと酸化することで合成される。したがって、TCNF表面にはアルデヒド基が残存しており、これがデンプンの水酸基と反応してヘミアセタール結合を形成し、デンプンとセルロース界面を安定化していると考えられる。この仮説を証明するために、TCNF表面のアルデヒド基を還元して水酸基へ変換したCNFを合成 (R-TCNF) し、同じ重量組成の複合シートを作製した。図3に耐水性を示す通り、アルデヒド基を除去したR-TCNFからなる複合シートでは耐水性が著しく減少して自己支持性を示さなかった。このことから、デンプンとCNF間に形成される架橋点が複合シートを水中で安定化していることが示唆された。次に耐水性に及ぼす変性デンプンの化学組成について検討した。耐水性のパラメーターである膨潤率はAOS>AS>HPSとなった。前述した通り、耐水性はTCNFとデンプン間のヘミアセタール結合形成によって付与されると考えられる。TCNF単独では表面に残存する水酸基が少ないことに加えて、カルボキシレートの静電反発によって、水中で大きく膨潤する。それに対して、HPSは水溶性が高く成膜性が良いことに加えて、自由度の高い水酸基を大量に有しているため、TCNFと効率的にヘミアセタール結合を形成したと考えられる。ASはアセチル化によって水酸基が減少したこと、AOSは分子量低下および粒子形成がそれぞれヘミアセタール結合形成を阻害して、耐水性が低下したと考えられる。

### 6. 海洋生分解性試験

これらのデンプン/TCNF複合シートの海環境での生分解性評価は、国立研究開発法人海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の協力を得て実施した。菌が多く繁殖する鯨骨上にTCNFシートと複合シートを1カ月間静置した (図4a)。図4bに示した通り、HPS/TCNF複合シートに顕著な分解が認められた。しかし、同条件でTCNF単独シートはほとんど分解しなかった。このことから、デンプンと複合化することで分解性が促進されたと考えられ

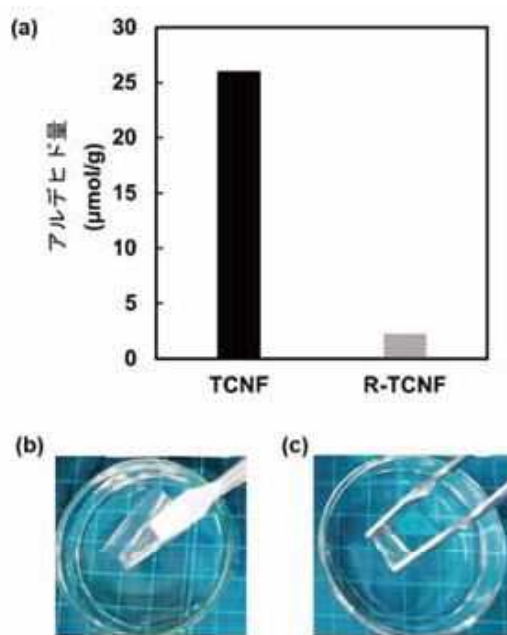


図3. (a)TCNFとR-TCNFのアルデヒド量の比較。水に浸漬した際の (b) HPS/TCNFと (c) HPS/R-TCNF複合シート。

る。分解したフィルム表面をSEMで観察すると、多量の菌類が付着していることが示された (図4c)。予想した通り、デンプンは菌類の餌になりえ、菌類が付着してこれらが形成するバイオフィームが酵素を放出して分解を促進していることが示唆された。定量的な分解過程の評価は今後実施する予定である。

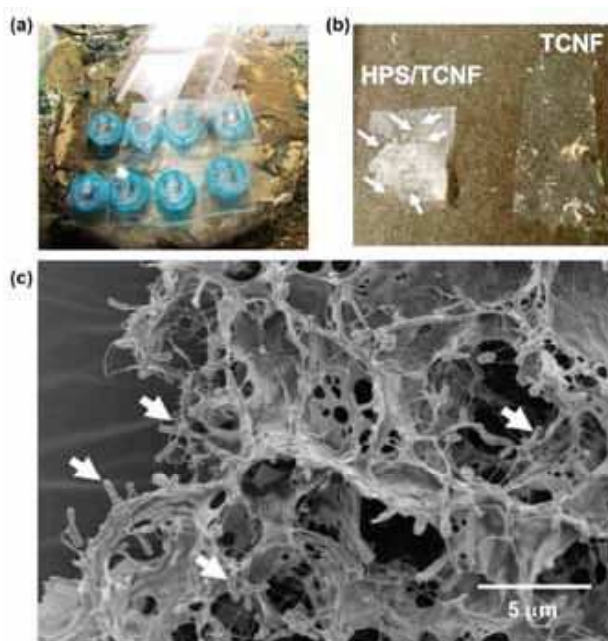


図4. 複合シートの海洋分解試験. (a) 鯨骨上で30日後に (b) HPS/TCNFは顕著な分解が認められる (矢印). (c) HPS/TCNF複合シートのSEM写真. 矢印は吸着した菌類を示す。

## 7. おわりに

本研究で実現するデンプン/セルロース複合体は、デンプンの耐水性や力学強度などの不足する物性をセルロースナノファイバーの添加により改質するという発想に基づく。デンプン、セルロースともにすでに安全性の担保された材料であるため、食品パッケージ等への消費者の関心が高い用途に対する製品開発がスムーズに進むと考えられる。また、デンプン/セルロース複合材料は自然が作り出した優れた性質を有する多糖類の構造を活かした材料である。自然界が作り出す材料をそのまま用いることは生産工程削減の観点からの省エネルギーは勿論、材料開発の観点から重要な指針を提供するものである。本研究はデンプン、セルロースといった二大植物性多糖類を簡単な化学修飾をして用いるものであり、各々の多糖類の構造が得られる複合材料の優れた物性に直結しており、バイオマスを活かした設計指針は地球環境負荷の観点からも意義深く、革新的な材料開発であると考えられる。CNFの表面構造やデンプンのチューニングによって、さらなる高機能性複合シートを現在開発中であり、プラスチックの海洋ごみ問題の解決に資する材料開発になると期待している。

## 引用文献

1. 堅達京子、脱プラスチックへの挑戦、山と溪谷社 (2020)
2. J. R. Jambeck *et al. Science* **2015**, *347*, 768-771.
3. X. Cui, T. Honda, T. Asoh, H. Uyama *Carbohydr. Polym.* **2020**, *230*, 115662.
4. X. Cui, A. Ozaki, T. Asoh, H. Uyama *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *175*, 109118.
5. Z. Xie, T. Asoh, H. Uyama *Carbohydr. Polym.* **2019**, *214*, 195-203.
6. Z. Yang, T. Asoh, H. Uyama *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 411-414.
7. C. Qian, T. Asoh, H. Uyama *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11320-11323.
8. C. Qian, T. Asoh, H. Uyama *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 2400-2409.
9. R. Soni, T. Asoh, H. Uyama *Carbohydr. Polym.* **2020**, *238*, 116203.
10. R. Soni, T. Asoh, Y. Hsu, M. Shimamura, H. Uyama *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *177*, 109165.

## 謝辞

本研究の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 先導研究プログラムの支援を得て実施した。変性デンプンは日本食品化工から提供を受け、一部は共同研究の成果である。海洋生分解性試験は国立研究開発法人海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の長井裕季子氏、豊福高志氏、島村道代氏の協力を得た。ここに記して感謝申し上げます。

宇山 浩 (学界)

麻生 隆彬

(鹿児島大 工学部 平成15年卒  
大阪大 応化 20年後期)

徐 于懿 (学界)