

セルロースナノファイバーを用いたデンプン発泡体の補強と強度評価

岡山県立玉島高等学校 理数科

弘中誠勝 吉田拓樹

1 要約

セルロースナノファイバー (CNF) は植物由来で、生分解性があり、親水性、増粘効果などの特徴がある。現在は発泡スチロール代替品として、生分解性のデンプン発泡体の開発が進められているが、強度は十分ではなく普及が進んでいない。そこで、私達は植物由来のデンプン発泡体のCNFによる補強及びその実用化に向けた強度評価を実施した。また、CNF分散液とデンプン及び少量のタルクを混合し、電子レンジで加熱することで均一に混練する独自の手法についても検討を行った。発泡体の強度評価には自作の圧縮試験機を用い、非強化品、CNF強化品の圧縮強度と圧縮弾性率を計測した。その結果、CNFを添加することでデンプン発泡体の圧縮弾性率を1.7倍に補強することが可能となったので報告する。

【キーワード】セルロースナノファイバー、デンプン発泡体、電子レンジ加熱、圧縮強度、圧縮弾性率

2 研究の目的

近年、プラスチック廃棄物による環境汚染が深刻化している。環境省による平成28年度の日本沿岸の海洋ごみ調査では、人工物の漂着ごみの上位は漁具、プラスチック類、発泡スチロールであった。近年、それらの廃棄物による海洋汚染問題の観点から、発泡スチロールに代わる生分解性発泡体としてデンプン発泡体の開発が進められている。一方で、既存の発泡スチロールと比較して強度が不十分であるという問題点から、緩衝材として実用化されたものの十分な普及には至っていない。そこで本研究では、緩衝材用途における環境負荷の低減に有意なデンプン発泡体の強度改良を目的とし、同じく植物由来で生分解性のあるセルロースナノファイバー (CNF) を用いたデンプン発泡体の補強に関して検討を行った。

3 研究内容

3.1 デンプン発泡体の作製

<目的>

強度評価の基準となるデンプン発泡体の作製条件を調べ、再現性があるデンプン発泡体の作製条件を決定する。

<器具及び>

電子レンジ (IRIS OHYAMA MO-F1801)、マグネチックスターラー、TPX 製ビーカー (50 mL)、ストップウォッチ、電子天秤、アミロペクチン水和物 (東京化成製)、タルク (平均粒径6~10 μm , 富士フィルム和光純薬製)、イオン交換水を用いた。

3.1.1 デンプン発泡体の水比の検討

<目的>

デンプン発泡体の作製条件の一つであるアミロペクチン水和物と水の最適な混合比を調べる。

<方法>

ビーカーにイオン交換水 5.4 g とアミロペクチン水和物を表1の通り測り取り、マグネチックスターラーで2分間攪拌した後、電子レンジの出力を900 Wに設定し、2分30秒間加熱した。

表1 デンプン発泡体の成分配合表

サンプル	配合成分		配合比率	
	イオン交換水 (g)	アミロペクチン水和物 (g)	アミロペクチン水和物	イオン交換水
A	5.4	3.6	1.00	1.50
B	5.4	4.3	1.00	1.25
C	5.4	5.4	1.00	1.00

<結果>

図1の断面写真からサンプルCが他のものと比べ最も均一な発泡体だということが分かった。そして、アミロペクチン水和物と水の比が1:1に近づくほど均一な発泡体になることが分かった。

サンプルA サンプルB サンプルC



図1 デンプン発泡体の断面写真

<考察>

今回の結果からサンプルCが最適な配合であるが、この配合ではマグネチックスターラーによる攪拌が困難であり、再現性のあるデンプン発泡体が作製できない。そこで、今回私達はアミロペクチン水和物と水の最適な配合比をマグネチックスターラーによる攪拌が可能な限界範囲である1:1.08に決定した。

3.1.2 デンプン発泡体のタルク添加量の検討

<目的>

デンプン発泡体を作製する際に、タルクが発泡の核となることで、発泡体の殻一つ一つの大きさを均一にまた、細かくする効果のあるタルクの添加量の最適な量を調べる。

<方法>

ビーカーにイオン交換水 5.4 g とアミロペクチン水和物 5.0 g を測り取り、マグネチックスターラーで2分間攪拌した後、タルクを表2の通り入れさらに2分間攪拌する。その後、電子レンジの出力を900 W に設定し、2分30秒間加熱した。

表2. タルク添加量の配合表

サンプル	配合成分		
	イオン交換水 (g)	アミロペクチン水和物 (g)	タルク (g)
D	5.4	5.0	0.10
E	5.4	5.0	
F	5.4	5.0	

※タルクのみ精密天秤で計測した。

<結果>

図2の断面写真からサンプルEが他のものと比べ最も均一な発泡体だということが分かる。

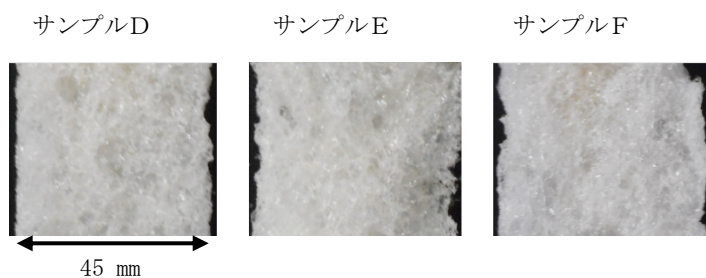


図2 デンプン発泡体の断面写真



図3 発泡前のデンプン分散液と発泡体 (サンプルE)

<考察>

タルクが発泡核剤として働いたことでサンプルEはサンプルDよりも均一な発泡体になったと考えられる。

そして、以上の結果から、強度評価の基準となるデンプン発泡体を50 mL ビーカーで作製するときの最適条件は、表3の通りである。

表3 デンプン発泡体を作製するときの最適条件

アミロペクチン水和物 (g)	5.0
イオン交換水 (g)	5.4
タルク (g)	0.10
電子レンジ出力 (W)	900
加熱時間 (秒)	150

(50 mL ビーカーで作製するときの値)

3.2 CNF含有のデンプン発泡体の作製

<目的>

CNFによるデンプン発泡体の補強効果を調べるため、CNF含有のデンプン発泡体を作製する。

<器具と材料>

セルロースナノファイバー nanoforest CNF-1 (中越パルプ工業製)、株式会社日立ハイテクノロジーズ卓上顕微鏡 Miniscope TM3030 (加速電圧 1.5 kV, 倍率 800 倍)、他 3.1 の<器具及び試薬>を参照

<方法>

ビーカーにCNF分散液(0.97 wt%)を7.0 g とアミロペクチン水和物 5.0 g を測り取り、マグネチックスターラーで2分間攪拌した後、タルクを入れさらに2分間攪拌する。その後、電子レンジの出力を900 W に設定し、表4の加熱時間で加熱した。また、CNF分散液(0.97 wt%)が7.0 g とした理由は、マグネチックスターラーによる攪拌が可能な限界が7.0 g だからである。

表4 電子レンジ加熱時間

条件	加熱時間 (秒)
G	150
H	170
I	180

<結果>

表5の結果から、条件Hが最適な加熱時間だということが分かった。そして、条件Gでは加熱時間が足りず、条件Iでは加熱時間が長すぎるということが分かった。また、図4の結果から、通常のデンプン発泡体とCNF含有のデンプン発泡体で発泡倍率に差があり、CNF含有のデンプン発泡体の方が発泡倍率が小さいことが分かった。そこで、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて各々の発泡体の表面観察を行ったところ、図5及び図6に示すように、非強化品とCNF強化品の殻

の厚みには差があり、CNF強化品の方が厚いことが分かった。

表5 デンプン発泡体の表面

条件	表面のべたつき	表面の焦げつき
G	あり	なし
H	なし	なし
I	なし	あり



図4 通常のデンプン発泡体（サンプルE，左）と条件Hで作製したCNF含有デンプン発泡体（右）の比較

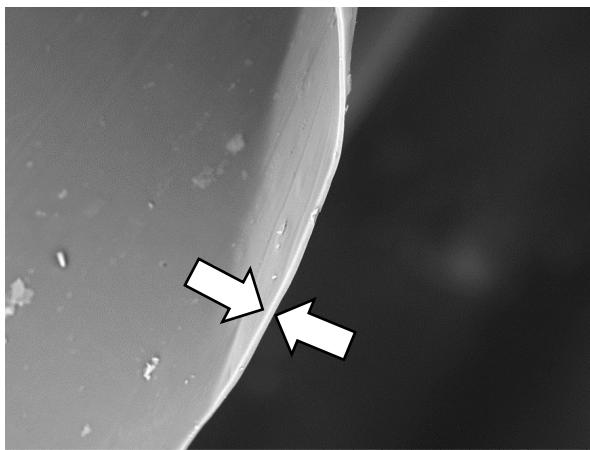


図5 通常のデンプン発泡体（サンプルE）のSEM写真

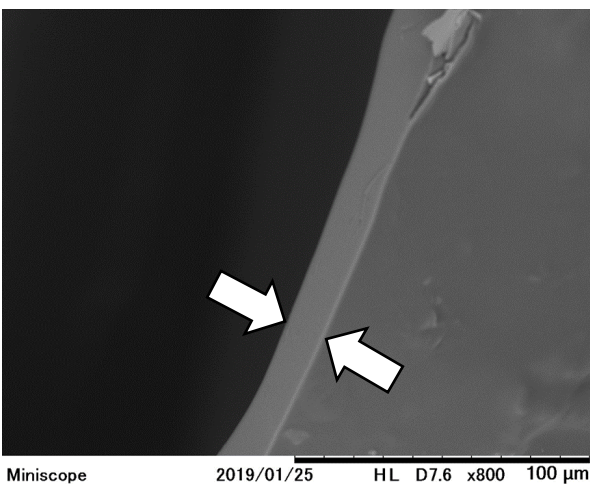


図6 条件Hで作製したCNF含有デンプン発泡体のSEM写真
＜考察＞

今回作製したCNF含有のデンプン発泡体は、通常のデンプン発泡体よりも電子レンジ加熱前の水分量を

多くする必要があったので、通常のデンプン発泡体より電子レンジ加熱時間が増加したと考えられる。また、通常のデンプン発泡体とCNF含有のデンプン発泡体の発泡倍率に差があるのは、通常のデンプン発泡体と違いCNF含有のデンプン発泡体では、デンプン分散液にさらにセルロースナノファイバーを分散しており、そのことで分散液の粘度が増加していたからである。それによって、CNF含有のデンプン発泡体が発泡しづらくなったからだと考えた。このことから、CNF強化品の方が殻の厚みが厚いのは、CNF強化品の方が発泡倍率が小さく、CNF強化品の方が非強化品よりも、同体積をしめるアミロペクチンの量が多いからだと考えられる。

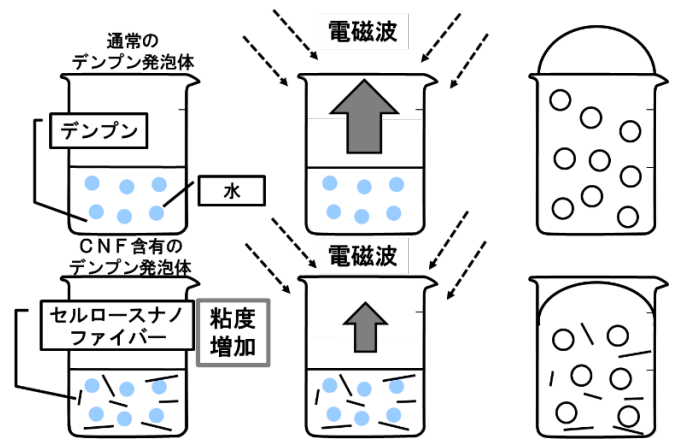


図7 通常のデンプン発泡体とCNF含有のデンプン発泡体の発泡の過程

3.3 デンプン発泡体の強度評価

＜目的＞

非強化品である通常のデンプン発泡体とCNF強化品であるCNF含有のデンプン発泡体の圧縮強度と圧縮弾性率を自作の圧縮試験機を用いて計測することでデンプン発泡体の強度評価を行い、CNFによる補強効果を確認する。

3.3.1 発泡体の密度測定

＜目的＞

発泡体の圧縮強度、圧縮弾性率などの物理的性質と密度の間には関係があることが知られているので、今回作製したデンプン発泡体の密度を測定し関係性を理解する。

＜器具と材料＞

フェライト磁石（直径 30 mm）、木工用丸やすり、糸鋸、カット長を 20 mm に設定した切断用器具、精密天秤、デシケーター、硝酸マグネシウム飽和水溶液



図8 カット長を20 mmに設定した自作の切断用器具

<方法>

糸鋸とカット長を20 mmに設定した切断用器具を使い、発泡体を輪切りにする。輪切りにした発泡体を2個の直径30 mmのフェライト磁石で引き合わせて挟み、木工用丸やすりを使い磁石からはみ出た部分を削り落とし直径30 mm、高さ20 mmの円柱状に加工する。その後、乾燥剤を硝酸マグネシウム飽和水溶液に変えることで湿度50%RHにしたデシケーター内で1週間保存し、精密天秤で質量を測り密度を求める。加工後各サンプルの高さを再度測定し補正した。

<結果>

表6から非強化品とCNF強化品では平均密度が異なり、CNF強化品の方が平均密度が大きいことが分かった。

表6 非強化品とCNF強化品

サンプル	平均密度 (g/cm ³)
非強化品A	0.041
CNF強化品	0.053

<考察>

CNF強化品の方が平均密度が大きいのは、CNF強化品の方が発泡倍率が小さく、CNF強化品の方が非強化品よりも、同体積をしめるアミロペクチンの量が多いからだと考えられる。

3.3.2 密度の異なる非強化品の作製

<目的>

これまでに得られた非強化品とCNF強化品では発泡体の密度が異なっており、発泡体の圧縮強度、圧縮弾性率を比較する場合、同じ密度の発泡体同士で比較する必要がある。CNF強化品の密度を変えることはこれまでの実験から困難だと考えられたので、非強化品の密度の異なる発泡体を作製する。

<器具と材料>

3.1、3.3.1の<器具と材料>を参照

<方法>

ビーカーにイオン交換水5.4 gとアミロペクチン水和物を5.5 g測り取り、手作業で2分間攪拌した後、タルクを0.10 g入れさらに2分間攪拌する。そして、

電子レンジの出力を900 W、加熱時間を2分30秒に設定し加熱した。その後3.3.1と同様の方法で密度を測定した。今回、3.1.1の結果からイオン交換水5.4gに対してアミロペクチン水和物5.5 gではマグネチックスターラーによる攪拌が困難であることは分かっていたので手作業で攪拌を行った。

<結果>

表7から非強化品Bは、非強化品Aとは平均密度にあまり差のないデンプン発泡体であることが分かる。

表7 密度を調整した非強化品の平均密度

サンプル	平均密度 (g/cm ³)
非強化品B	0.039

<考察>

実験前の仮説としてアミロペクチン水和物の量を通常のものよりも増やすことで密度が大きくなると考えていたが、結果では密度が小さくなっていった。その理由としては、手作業で攪拌を行ったため発泡体が均一ではなく切り取る場所によって密度が異なっていたからではないかと考えられる。

3.3.3 デンプン発泡体の圧縮強度、圧縮弾性率の計測

<目的>

デンプン発泡体の強度評価のためにデンプン発泡体の圧縮強度、圧縮弾性率を計測する。

<器具と材料>

油圧プレス、ダイヤルゲージ、webカメラ (TEC製)、LogStick (大阪マイクロコンピュータ株式会社製)、ロードセル、真鍮製円盤、直流増幅装置、直流電圧装置、パソコン、ストップウォッチ

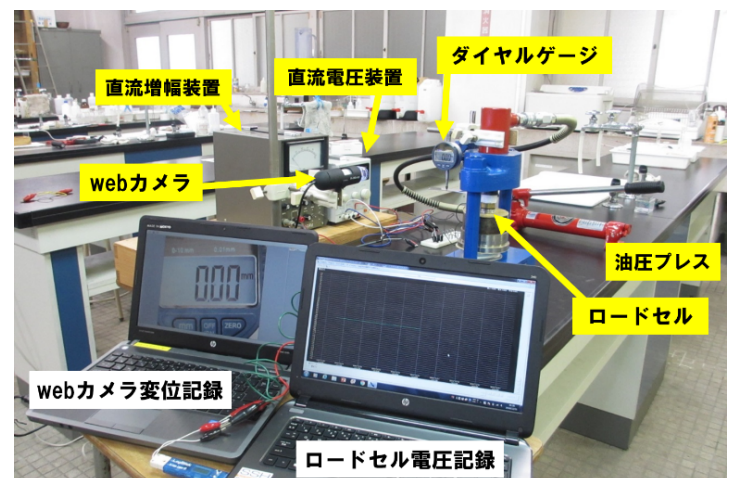


図9 自作の圧縮試験機

<方法>

1. 準備

1-1 ロードセルの準備

- 1) 直流電源装置の電源を入れ、上限電圧を 5.0 V に設定し出力ボタンをONにする。
- 2) 直流増幅装置の電源を入れ増幅倍率を 500 倍に設定する。
- 3) LogStick をパソコンに接続し、直流増幅装置の OUTPUT リード線を LogStick の入力端子に接続する。その後プレス機に置いたロードセルの上に真鍮製円盤をのせ、ゼロ調製を行う。
- 4) パソコンで LogStick のアプリを立ち上げ測定間隔を 1 秒に設定する。

- 4) JIS 規格に準じて、歪 0.1 の時の圧縮応力を読み取り圧縮強度として記録する。
- 5) 縦軸に応力、横軸に歪を取り圧縮応力-歪曲線を求める。
- 6) 圧縮応力-歪曲線のグラフにおいて、圧縮変形初期の直線部分の線型近似曲線を引き、近似式の一次係数を圧縮弾性率として記録する。

1-2 変位計の準備

- 1) ダイヤルゲージをプレス機のシリンダー部に固定したプレートの上に設置する。
- 2) web カメラをスタンドに取り付けパソコンにつなぎ、ダイヤルゲージの表示が写るように web カメラの位置と焦点を調整する。

2. 測定

2-1 測定前の作業

- 1) 加工したデンプン発泡体をロードセルにのせた真鍮製円盤にのせる。
- 2) LogStick の測定開始ボタンを押す。
- 3) 油圧ポンプのレバーを動かシリンダーを下げてロードセルの出力がわずかに生じるところで止める。
- 4) ダイヤルゲージの電源を入れる。
- 5) web カメラでのダイヤルゲージの撮影を開始する。

2-2 圧縮試験

- 1) 油圧ポンプのレバーを最大開度(水平に対して 45°)まで上げ、ストップウォッチをスタートさせてから、約 30 秒間かけてレバーを水平になるまで降ろす。
- 2) web カメラの撮影を停止する。
- 3) LogStick の測定終了ボタンを押す。
- 4) それぞれのデータを保存する。

3. 圧縮試験のデータ解析

- 1) LogStick の電圧のデータに対応する変位の値をダイヤルゲージの撮影データから読み取り記録する。
- 2) 電圧のデータをロードセルの検量線(図 11)と単位換算表から導いた次式で圧縮応力に変換する。

$$\frac{\text{電圧 (V)}}{0.0223} \times 98.07 = \text{圧縮応力 (kPa)}$$

発泡体の断面積 (cm²)

- 3) 変位のデータを次式で歪に変換する。

$$\frac{\text{変位 (cm)}}{\text{発泡体の高さ (cm)}} = \text{歪 (ST)}$$

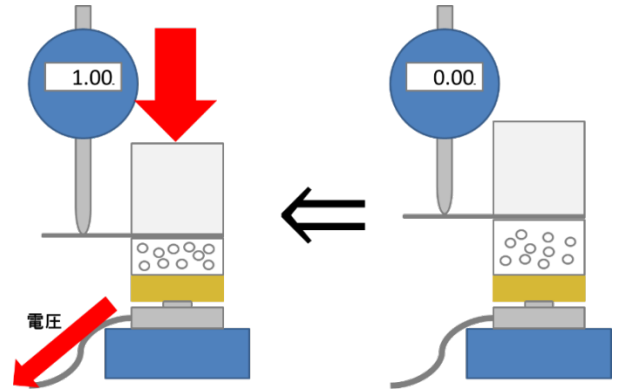


図 10 圧縮試験の過程

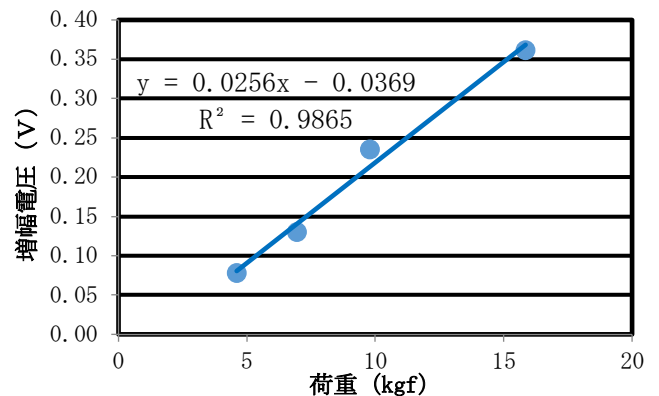


図 11 荷重-増幅電圧の関係(検量線)

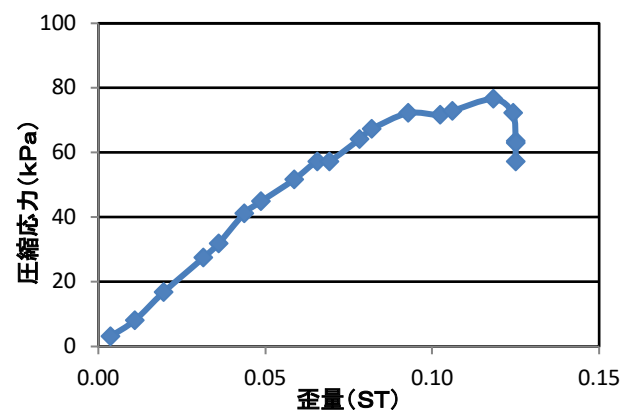


図 12 圧縮応力-歪曲線

<結果>

表8から、圧縮強度では非強化品とCNF強化品との間に差異は見られないが、圧縮弾性率ではCNF強化品の値が非強化品の 1.7 倍になっていることが分かる。そして、図13のグラフからは圧縮強度と密度の間には相関関係があることが分かり、図14のグラフからは圧縮弾性率と密度の間には相関関係があることが分かる。

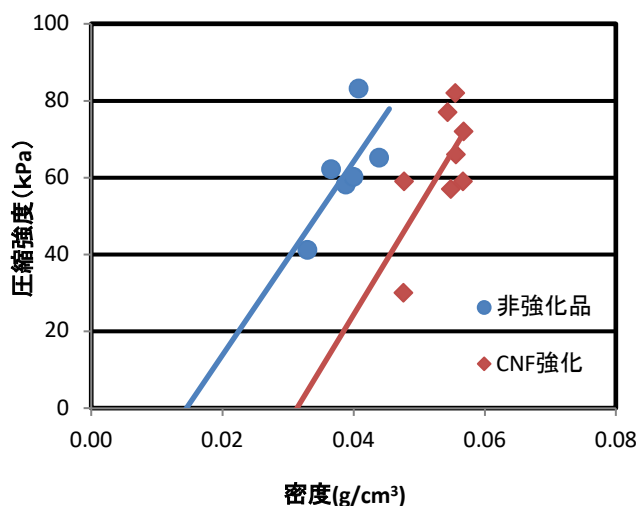


図13 圧縮強度と密度の関係

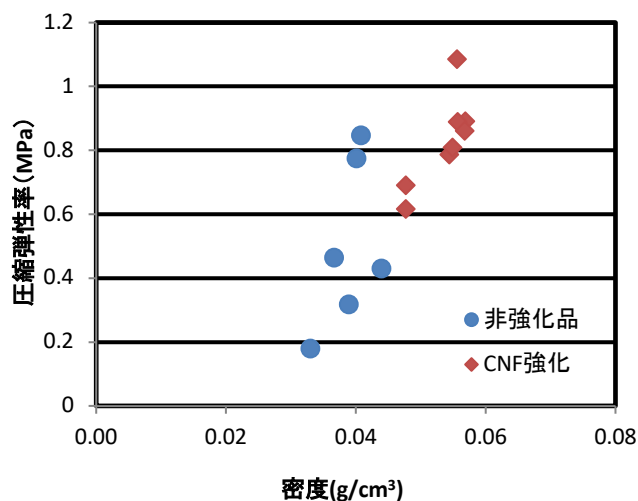


図14 圧縮弾性率と密度の関係

表8 デンプン発泡体の圧縮強度および圧縮弾性率の平均値

	圧縮強度(kPa)	圧縮弾性率(MPa)
非強化品	61.5 ±13.5	0.50 ±0.26
CNF強化品	62.8 ±16.1	0.83 ±0.14

<考察>

表8、図14の結果から、CNFを混ぜ込むことで圧縮弾性率が1.7倍になったという補強効果が見られ、これはCNFを添加することでデンプン分散液の粘度が増加し、発泡倍率が低下したことによりCNF強化品の密度と殻の厚みが増加したことが要因だと考えられる。また、図13の結果からはCNF強化品のグラフが非強化品のグラフをより高密度側に動かしたグラフであることから、CNFによるデンプン発泡体の補強効果は密度の増大によるものだと分かる。

また、圧縮強度には差が見られなかったのは、デンプン発泡体の構造が図11の圧縮応力-歪曲線の直線の傾きが変わる点で既に破壊が始まっており、その点

よりも後の部分で圧縮強度を測定したので殻の厚みによる補強効果が見られないからだと考えられる。

4 結論

イオン交換水の代わりにCNF分散液を用いることでCNFを混練してデンプン発泡体を得ることができた。そして、CNFを添加したことによるデンプン発泡体への補強効果は、アミロペクチンに対して1.4%のCNFを添加することで圧縮弾性率を1.7倍に向上させるものであった。これは、CNFを添加したことによる直接的なものでなく、CNFを添加したことによりデンプン分散液の粘度が増加することで、発泡倍率が低下し、そのことによってCNF含有のデンプン発泡体の密度と殻の厚みが増加したことによる間接的な作用によるものと考えられる。

5 課題と展望

今回、発泡体の構造が既に破壊された後に測定したことで、殻の厚みの増加による補強効果が見られなかったと考えられる。破壊が始まっていない点で測定することで、殻の厚みの増加による補強効果を確かめたい。

*謝辞

本研究の実施にあたって協力していただきました全ての人々に対して、ここに深く感謝の意を表します。

*参考文献

- 1) Mia Sjöqvist, Paul Gatenholm, Journal of Polymers and the Environment 2005 ; 13(1): 29-37.
- 2) 環境省 平成28年度海洋ごみ調査の結果について <https://www.env.go.jp/press/104995-print.htm> 1(参照 2019.1.14)
- 3) 農畜産業振興機構 でん粉から作る生分解性緩衝材 https://www.alic.go.jp/joho-d/joho08_000125.html (参照 2018.11.5)
- 4) Effect of PVA and PDE on selected structural characteristics of extrusion-cooked starch foams <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.02617> (参照 2019.10.24)