

論文内容要旨 (和文)

2021年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 Thongmeepech Apakorn



論文題目 Study on the potential of low crystallinity tapioca starch derived from shear and heat milling machine as thermoplastic starch (加熱せん断粉碎で製造した低結晶性のタピオカ澱粉の熱可塑性澱粉としての可能性に関する研究)

プラスチックによる地球環境の汚染は解決すべき重要な課題となっている。特に自然の環境で分解されないプラスチック廃棄物の海中および陸上への蓄積は生態系に深刻な影響を及ぼす。この課題を解決するための手段の一つは、生分解性のある材料あるいは再生可能な材料によって化石燃料由来のプラスチックを代替していくことである。このような背景のもとで、生分解性を示し再生可能な資源であるバイオプラスチックの需要は増加傾向にある。バイオプラスチックの中でも、トウモロコシ、ジャガイモ、キャッサバなどの植物に含まれる澱粉を用いた熱可塑性澱粉は、環境に優しい高分子材料である。熱可塑性澱粉は化石燃料由来の従来のプラスチックとは対照的に、環境中で自然に分解する。一方で、熱可塑性澱粉は従来のプラスチックと比べ強度と耐熱性に劣るという欠点も持つ。本研究は、熱可塑性澱粉の製造法をテーマにしている。本論文では我々の研究室で独自に開発した加熱せん断型臼式装置 (SHMM) による澱粉の前処理技術を基盤とした研究について記載する。

SHMMでの粉碎により澱粉の結晶化度を低下させることができる。粉碎物の結晶性を制御できることがSHMMの特徴である。本論文では、SHMMで得た低結晶性の澱粉と可塑剤、添加剤を用いて熱可塑性澱粉を製造し、その構造と物性を調べた結果を報告している。SHMMで得た低結晶性の澱粉を用いた熱可塑性澱粉を提案しその物性を検討することが、本研究の目的である。本論文は以下のように4つの章から構成されている。

第1章では、研究の背景を紹介している。澱粉についての基礎事項を糊化や老化などの現象や分子構造などについて述べた後に澱粉の可塑性について説明している。澱粉の物理的な変性方法の一つとしてSHMMを紹介し、SHMMで得た低結晶性のタピオカ澱粉を主材料として利用することにも焦点を当てている。SHMMで得られる低結晶性のタピオカ澱粉について、粉碎に適した臼の温度や粉碎物の形状などを解説し、さらに、本論文の目的を記している。

第2章では、可塑剤としてグリセリンとソルビトールを用いた熱可塑性澱粉を検討した。澱粉フィルムの機械的特性の評価に焦点を当てた。可塑剤の種類は、タピオカ澱粉のSHMMによる低結晶化と合わせて、フィルムの特性に大きな影響を与える。グリセリンとソルビトールの結果を比較しそれらの違いについて議論している。グリセリンは、比較的分子が小さく、澱粉フィルムの伸縮性と柔軟性を向上させることを示した。分子サイズがグリセリンより大きいソルビトールを可塑剤として用いることで、より引張強度と剛性の高い熱可塑性材料が得られることが分かった。これら2種類の可塑剤とともに用いるタピオカ澱粉に対するSHMMの効果につ

いても述べた。低結晶性のタピオカ澱粉を用いることで熱可塑性澱粉のガラス転移温度が上昇する傾向があることが分かった。

第3章では、タピオカ澱粉の可塑剤としてグリセリンを用いた熱可塑性澱粉の改質のためにセルロースナノファイバー (CNF) を添加することを検討した。フィルムの物理的および機械的特性に及ぼすCNFの影響に焦点を当てた。分子構造を調べるためのX線回折の結果に加え、走査型電子顕微鏡および偏光顕微鏡による構造観察の結果も記した。熱可塑性澱粉へのCNFの添加により、弾性率は増加したが、破断伸びは低下した。SHMM によるタピオカ澱粉の低結晶化は、澱粉とCNFを複合化した材料の均質化に貢献することが分かった。SHMMにより低結晶化したタピオカ澱粉とCNFを用いた食品包装材料の可能性を示すことができた。

第4章では、熱可塑性澱粉フィルムにアジピン酸を添加する効果を検討した。アジピン酸の添加が、機械的強度、粘弾性、結晶化度に影響を与えることを示した。アジピン酸は架橋剤および共可塑剤としての二重の役割を果たし、フィルム特性の向上に貢献する効果的な改質剤として期待できることが分かった。低い濃度 (2 ~ 5 wt%) では、アジピン酸は架橋剤として作用し、引張試験で得られる破断点伸びをわずかに減少させるが、引張強度を増加させることが分かった。高い濃度 (10wt%) では、アジピン酸は架橋剤およびグリセリンとの共可塑剤の両方の役割を担い、優れた引張強度と破断点伸びをもたらすことが分かった。

第5章では、熱可塑性澱粉として用いるタピオカ澱粉に対するSHMMの影響を要約した。澱粉の結晶化度、ヒドロキシル基の反応性、およびそれらの可塑化への影響とSHMMで低結晶化した澱粉成分との相互作用の関係を俯瞰した。結晶化度、可塑剤、添加剤を調整することで、熱可塑性樹脂の物性が幅広く制御できることを示した。

この研究の結果は、SHMMで粉碎した澱粉とそれを用いた熱可塑性澱粉の機械的特性の知見を与えている。持続可能な未来の社会に欠かすことができないバイオプラスチックとしての熱可塑性澱粉の発展に貢献することができる。

論文内容要旨 (英文)

2021年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 Thongmeepech Apakorn



論 文 題 目 Study on the potential of low crystallinity tapioca starch derived from shear and heat milling machine as thermoplastic starch

Thermoplastic starch offers a sustainable alternative due to its ability to naturally break down in the environment. While it exhibits thermoplastic behavior, allowing it to be molded when exposed to heat, its inherent hydrophilic nature, characterized by numerous hydroxyl groups along the starch chain, poses challenges to processability, and mechanical properties. This study aims to overcome these limitations through starch modification, plasticizers, fillers, and crosslinking agents. This paper, which is based on of improvement of mechanical properties of thermoplastic starch, consists of four chapters. The outline is shown below.

Chapter 1 introduces the research background, covering fundamental aspects of starch and starch plasticization. It emphasizes the unique focus of this study, which centers on the utilization of modified tapioca starch obtained from a Shear and Heat Milling Machine (SHMM) as the main material.

Chapter 2 focused on evaluating the mechanical properties of starch films with varying types and concentrations of plasticizers. The choice of plasticizers, along with the SHMM modification of tapioca starch, significantly impact the properties of the films.

Chapter 3 focused on the comprehensive analysis of starch modification through SHMM and the incorporation of cellulose nanofiber into thermoplastic starch films giving valuable insights into low crystallinity starch composites. The morphological and structural analyses of starch films, as well as the impact of cellulose addition which enhanced materials strength was presented.

Chapter 4 focused on the addition of adipic acid to thermoplastic starch films results in multifaceted changes. The dual role of adipic acid as a crosslinking agent and co-plasticizer contributes to the overall enhancement of film properties were discussed.

Chapter 5 summarizes the impact of SHMM milling, explores the connection between starch crystallinity, hydroxyl group reactivity, and their influence on plasticization and interaction with other components. These outcomes unveil promising avenues of applications of low crystallinity starch applications produced by SHMM.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 6 年 2 月 8 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 西岡 昭博 印
副査 高橋 辰宏 印
副査 東原 知哉 印
副査 香田 智則 印
副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 Thongmeepech Apakorn		
論文題目	Study on the potential of low crystallinity tapioca starch derived from shear and heat milling machine as thermoplastic starch (加熱せん断粉碎で製造した低結晶性のタピオカ澱粉の熱可塑性澱粉としての可能性に関する研究)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 6 年 1 月 29 日～ 令和 6 年 2 月 8 日
論文公聴会	令和 6 年 2 月 8 日	場 所	未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 6 年 2 月 8 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本学位論文はバイオプラスチックとして適応可能な熱可塑性澱粉の製造法をテーマとしている。本研究の独自性は所属する研究室で独自に開発した加熱せん断型臼式粉碎装置 (以後SHMMと略) による澱粉の前処理技術を基盤としている点にある。SHMMにより澱粉を粉碎することで、澱粉の結晶性を制御可能である。本論文では、SHMMで得た低結晶性の澱粉と種々の可塑剤を用いて熱可塑性澱粉を製造し、その構造と物性との関係を明らかにすることを目的としている。本論文は4つの章から構成されている。以下に各章の内容を記す。

第1章の研究背景では、澱粉についての基礎事項を述べた後に澱粉の可塑性について説明している。SHMMで得られる低結晶性のタピオカ澱粉について、粉碎に適した臼の温度や粉碎物の形状などを解説し、本論文の目的を述べている。第2章では、可塑剤としてグリセリンとソルビトールを用いた熱可塑性澱粉について検討している。分子サイズがグリセリンより大きいソルビトールを可塑剤として用いることで、より引張強度と剛性の高い熱可塑性材料が得られることを明らかにした。第3章では、タピオカ澱粉の可塑剤としてグリセリンを用いた熱可塑性澱粉を改質するためセルロースナノファイバー (CNF) に着目し、その添加効果を検討した。SHMM によるタピオカ澱粉の低結晶化は、澱粉とCNFとの複合材料の均質化に貢献するという結論が得られている。第4章では、熱可塑性澱粉にアジピン酸を添加する効果を検討し、その物性への影響を明らかにした。第5章では、熱可塑性澱粉の製造に用いたタピオカ澱粉に対するSHMMの効果を要約し、澱粉の結晶化度、ヒドロキシル基の反応性およびそれらの可塑性への影響、SHMMで低結晶化した澱粉成分との相互作用の関係を明らかにした。

本研究の結果は、SHMMで粉碎した澱粉とそれを用いた熱可塑性澱粉の機械的特性に関する重要な知見を与えている。本学位論文から得られた結果の一部は、申請者を筆頭著者とした査読付き学術論文2報にまとめられ、すでに掲載済みである。自ら研究を計画・遂行するための専門的な知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていることを確認した。本研究から得られた結果には、明確な新規性および独自性が認められ、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、論理的に記述できている。以上、当該専攻の審査基準に基づき総合的に判断した結果、審査員一同は合格と判断した。なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

公聴会終了後に主査及び副査 3 名により最終試験を実施した。学位論文を中心とし、関連のある科目について口頭質問を行った結果、学位論文を展開する上で重要となる基礎的事項についての的確な説明を得ることができた。特に本学位論文のメインテーマであるバイオプラスチックに関する十分な専門的知見を確認できた。本最終試験の結果、申請者は博士の学位を授与されるのに十分な知識と能力を有していると確認できたことから、審査員一同は合格と判断した。