ノート

バイオプラスチックの特性改質研究

水沼　達郎*　佐藤　修一**

Surface Treatment of Polylactide Film by Plasma Processing

MIZUNUMA Tatsuro* and SATO Shuichi**

1. 緒　　言

バイオマスプラスチックは生物，主に植物由来のプラスチックであり，廃棄時の焼却による二酸化炭素の発生量と原料であるバイオマスの生育時に大気から吸収する量がバランスし，カーボンニュートラルの観点から大きく注目されている。近年バイオマス由来のプラスチックは利用が拡大しており，レジ袋などに用いられる例も増えてきた。

バイオマス由来のプラスチックは現在多岐にわたり，ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)などでもバイオマス由来のものがあるほか，ポリ乳酸(PLA)や微生物産生ポリエステル(PHA)等もある。バイオプラスチックという呼称はバイオマス由来のものと生分解性を有するものの総称として使われており，混同しないように注意する必要がある。この中で PLA はバイオマス由来であり，さらに特定条件下で生分解性を有するため非常に注目されている [1)]。

2. ポリ乳酸について

PLA は，乳酸のエステル結合の重合体であり，ポリエステルの１種である。トウモロコシやビートなどの農産物を原料として生産することができる。PLA の欠点は，耐熱温度が低く（60℃），熱変形がしやすいことである [2)]。しかし PLA は硬質で機械的強度が高い特性を有しており，耐熱性を向上させれば適用範囲が広がることが期待できる。

耐熱性が低い原因はガラス転移点が 60 ℃近辺にあり，この温度に達すると軟化するためである。しかし PLA の結晶は融点が 170℃付近であるため，結晶化度を向上させることでガラス転移点における軟化を抑制し，耐熱性を向上させることが期待できる。 PLA の結晶化にはアニールが一般的であるが，金型内でのアニールは時間がかかるという欠点があり，フィラーなど結晶核剤を導入するなどの手法が検討されている。

このような目的で安価なタルクが導入される例が多く [3)]，結晶化速度や耐熱性の向上に寄与している。しかし結晶核剤の導入により着色や不透明になるなどの場合もある。そこで PLA とは異なる材料の結晶核剤を導入せずにアニール時の結晶化度を促進させる手法について検討した。結晶核剤として， PLA そのものを用いることを想定し，作製した PLA の結晶核を金型成形時にペレットに混入し成形後，アニールすることにより，結晶化を促進し，耐熱温度を向上させることを目的とする。この PLA 自身の結晶核剤作製方法として大気圧プラズマ処理に注目し，本稿では PLA シートに大気圧プラズマ処理を施すことにより結晶核を生成したので報告する。

3. 大気圧プラズマ処理

通常のプラズマ処理は真空プロセスが必要なため，大がかりな設備，真空引きなどの工程に時間を要するなどコストが高くなる。しかし大気圧プラズマを用いると常圧下で処理が可能となり，アルゴンガス等の希ガスを必要としない

* 下越技術支援センター
** 東京電機大学工学部

ため，ランニングコストが大幅に下がるというメリットがある。この大気圧プラズマ処理を PLA シートに施し，その表面に結晶核を生成した。

4.　大気圧プラズマ処理および評価

4.1　サンプルおよび大気圧プラズマ処理

PLA シートは SBP201（シーダム(株)製），厚さ 0.15 mm を用いた。大気圧プラズマ処理は，東京電機大学工学部電子光機能材料研究室の大気圧プラズマ処理装置にて行った。処理時間は 5 分および 20 分とした。

4.2　表面状態の評価および結晶化、融解の評価

表面状態の評価には，電子顕微鏡 SU3800（(株)日立ハイテク製）を用いた。観察には，低真空モードを用いた。またガラス転移点の評価には，示差走査熱量計 DiscoveryDSC250-NS（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)製）を用いた。室温から-30℃まで冷却したのち，5℃/min の昇温レートで 180℃まで昇温した。

4.2.1　表面状態の観察

図 1 に大気圧プラズマ未処理のサンプル表面状態を示す。また図 2，図 3 にそれぞれ大気圧プラズマ処理を 5 分および 20 分処理したサンプルの表面状態を示す。未処理のサンプルと比較すると大気圧プラズマ処理を行ったサンプルでは結晶核が生成していることが確認できる。また結晶核の大きさは照射時間で異なり，5 分処理では 1μm 程度，20 分処理では 5-10μm 程度の結晶核が生成されている。このことから照射時間を長くすることでより大きな結晶核が生成することが考えられる。結晶核のサイズとアニール時の結晶化促進効果の関係は今後調査する必要がある。

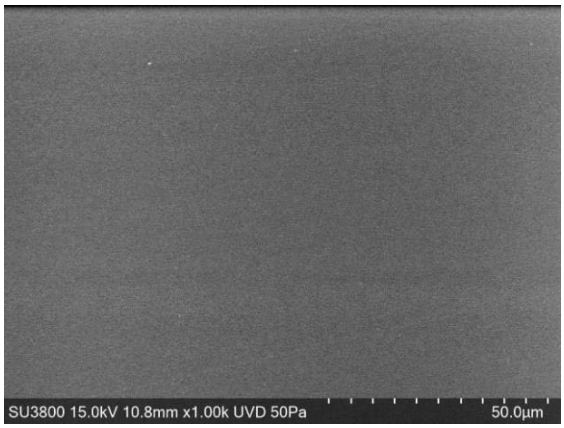

図 1　大気圧プラズマ未処理のサンプル表面状態

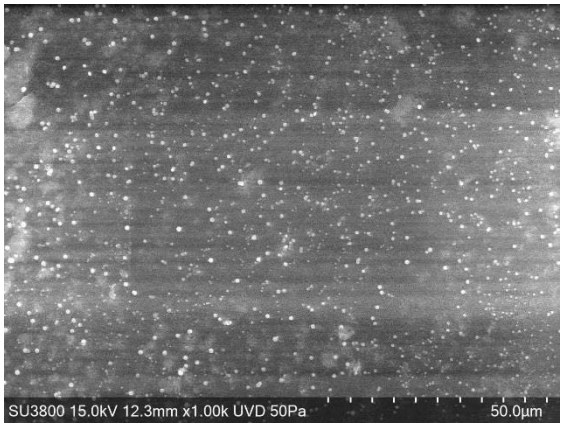

図 2 大気圧プラズマ 5 分処理のサンプル表面状態

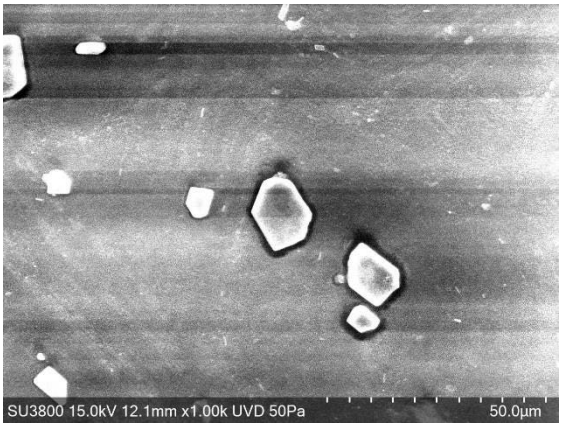

図 3 大気圧プラズマ 20 分処理のサンプル表面状態

4.2.2　結晶化、融解の評価について

図 4 に昇温過程の示差熱曲線を示す。実線が未処理サンプルのもの，破線が 5 分大気圧プラズマ処理をしたもの，点線が 20 分大気圧プラズマ処理をしたものである。110 ℃付近の結晶化に対応する発熱ピークが大気圧プラズマ処理をしたサンプルでは低温側にシフトしていることがわかる。これはプラズマ照射により生成した結晶核の存在により結晶化温度がシフトしたと考えられる。ただし，シフト量は大気圧プラズマ処理時間 5 分と 20 分で大きな差がなかった。また 150℃付近の吸熱ピークは，融点に対応するピークである。プラズマ照射したサンプルは，高温側にショルダーピークが観察された。メインの 149℃のピークは α 相の融解ピーク，154℃のピークは α′相の融解ピークと考えられる。これにより大気圧プラズマ処理した際に生成した結晶核は，一部 α′相となっていることが示唆される。

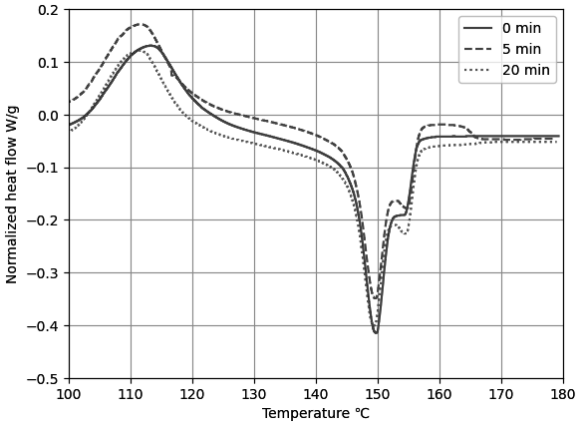

図 4　DSC 測定結果

5.　結　　言

(1) PLA シートに大気圧プラズマを照射することにより表面に結晶核を生成できることを確認した。

(2) 大気圧プラズマの照射時間を変えることで結晶核の大きさが変化することが分かった。大気圧プラズマを 5 分照射したサンプルでは 1μm 程度の大きさ，20 分照射したサンプルでは 5-10μm 程度の大きさの結晶核の生成を確認した。

(3) DSC 測定の結果，大気圧プラズマ処理を施したサンプルでは結晶化温度に対応する発熱ピークが低温側にシフトし，融点に対応する発熱ピークに α′相の融解に対応すると考えられるピークが出現した。

(4) この手法をペレットに用いることで射出成形時のアニールによる結晶化を促進することが期待でき，今後さらに実験を進めたい。

参考文献

1) 安藤義人, 王 若竹, “バイオマスから作られるポリ乳酸の基礎知識”, 化学と教育, vol.70, no.10, 2022, pp.492-495.

2) 斎藤憲洋ら, “耐熱グレードのポリ乳酸の射出成形条件の検討”, 長野県工技センター研報 No.17, 2022, M64-M66.

3) 木村豊恒ら, “生分解性プラスチックの耐熱性及び成形加工性の向上（第 1 報）”, 奈良県工業技術センター 研究報告 No.34, 2008, pp.5-8.