

フジシール財団 研究助成事業  
成果報告書

公益財団法人フジシール財団  
理事長 岡崎 裕夫 殿

報告日 2025年 5月 30日

研究課題	バイオマスプラスチックの表面改質による積層フィルム作製	助成金額
		300万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	あさはら はるやす	研究助成申請年度
研究者氏名	浅原 時泰	2024年度
所属機関	国立大学法人大阪大学大学院薬学研究科	研究期間
		2024年4月1日～2025年3月31日
役職	准教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

【緒言】近年、石油由来プラスチックの利用拡大に伴う排出 CO<sub>2</sub> 量の増加や、海洋中のマイクロプラスチックによる汚染に対する問題から、プラスチックの使用削減やリサイクルに対する機運が益々高まっている。しかし、他樹脂や他材料との複合体として利用されたプラスチックは分離が必要であることからリサイクルが困難である。例えば包装用多層フィルムでは耐熱性・耐光性・ガスバリア性などの多機能性を持たせるために、複数の異なる組成の樹脂が積層されている。これらを分離リサイクル手法は未だ確立されておらず、現在は焼却処分されている（サーマルリサイクル）。これに対し、ポリ乳酸（PLA）やポリヒドロキシアルカン酸（PHA）などの生分解性バイオマスプラ（BP）を複合材料素材として活用できれば、バイオマス由来のカーボンニュートラル特性（焼却処分時の排出 CO<sub>2</sub> 量と原料成長時に吸収した CO<sub>2</sub> 量が同じであること）に基づく排出 CO<sub>2</sub> の削減だけでなく、生分解性に基づいた剥離といった低環境負荷が実現でき、社会的に大きな貢献が期待される。しかしながら、BP は異種材との親和性の乏しさから複合体としての利用がほとんど進んでいない。そのため、BP に対して簡便かつ低環境負荷で機能付与できる新たな改質技術の開発が強く求められている。このような技術が開発できれば、国連が採択した持続可能な開発目標（SDGs）にも貢献することから社会的な意義は極めて大きいと言える。

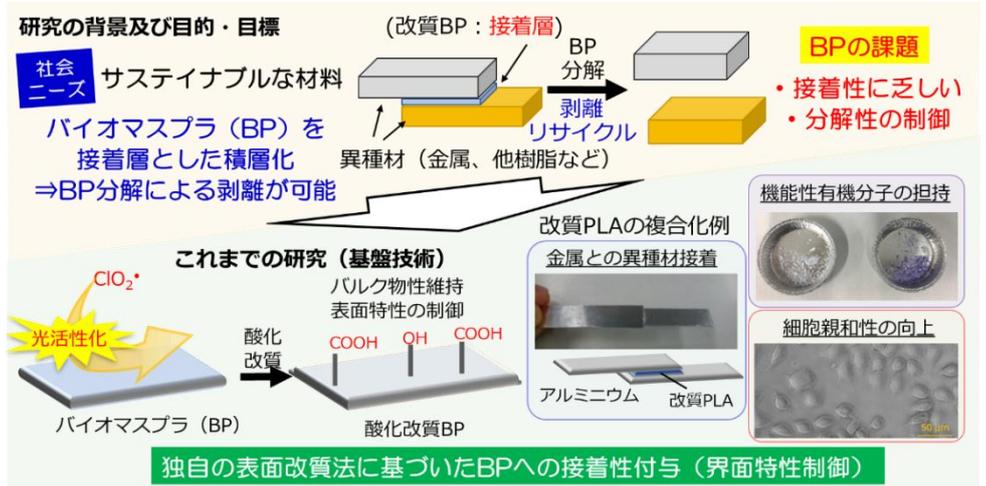


図 1. 本提案研究の背景・構想と課題解決の基盤となる独自技術

本研究では、独自の  $\text{ClO}_2\cdot$  光酸化技術により異種材との親和性を向上させた BP を用いて低環境負荷での積層（複合化）を目指した。我々のグループでは最近、二酸化塩素ラジカル ( $\text{ClO}_2\cdot$ ) に光照射を行い活性化させることで強力な酸化剤が発生し、PP や PE などのプラスチック表面を親水化できる技術を開発している (*Chem. Commun.* **2019**, 4723)。また、BP である PLA に対しても本技術が適用可能であり、 $\text{ClO}_2\cdot$  光酸化処理により親水性が付与できることや金属との接着剤フリーでの接着が可能であることを見出している。この様な背景の下、BP に対して極性官能基を導入することで異種材との親和性を高め、積層フィルム素材としての BP の新たな利用を目指すこととした。本技術開発により、生分解性を維持したままでの積層（複合化）を目指す（図 1）。

【結果と考察】光活性化  $\text{ClO}_2\cdot$  ガス処理手

法： $\text{NaClO}_2$  水溶液 7 mL (100 mg) と 10M HCl 水溶液 (50  $\mu\text{L}$ ) をシャーレに入れ、発生した光活性化  $\text{ClO}_2\cdot$  ガスを用いて、ガラス板で覆った大きいシャーレ内で LED ランプ ( $\lambda=365\text{nm}$ ,  $20\text{mW}/\text{cm}^2$ ) による紫外線照射下、PLA フィルム表面を酸化した（図 2a）。酸化後の PLA 表面の親水性を調べるため、水の接触角測定を行った。図 2b に示すように、接触角  $87^\circ$  の未処理 PLA の疎水性表面は、 $25^\circ\text{C}$ 、10 分間の酸化によって  $75^\circ$  に減少し、親水性がわずかに改善したことが

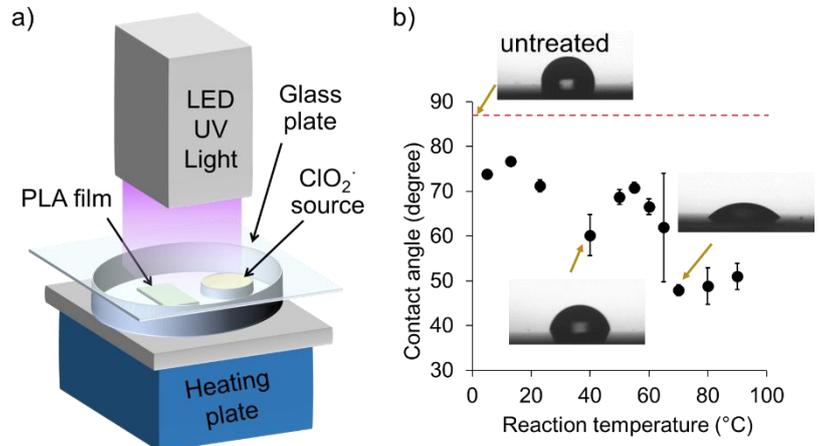


図 2. a) 酸化反応装置図、b) 反応温度と水の接触角試験結果

示された。 $70^\circ\text{C}$  で加熱すると、接触角は  $44^\circ$  まで低下し、親水性の著しい向上が観察された。反応温度が親水性に及ぼす影響を調べるため、反応温度を変えて試験を行った。図 2b に示すように、水の接触角は約  $60^\circ\text{C}$  以上で著しく低下した。これは、PLA の  $T_g$  ( $53^\circ\text{C}$ ) 以上の反応では酸化がより進んだためと考えられる。

光活性化  $\text{ClO}_2\cdot$  ガスを用いて異なる酸化条件で処理した PLA フィルムの表面元素組成と化学組成を XPS で測定したところ、未処理の PLA フィルムの表面の酸素比率は 32.5% であったのに対し、酸化処理した PLA のそれは酸化時間が長くなるにつれて増加し、30 分後には 37.1% になった。一方、加熱の効果はより顕著で、酸素比は酸化 10 分後でも 39.5% まで増加した。光活性化  $\text{ClO}_2\cdot$  ガス処理による酸素比の増加は、既報のように PLA

上のメチル基がカルボキシ基に変換したためと考えられる。実際、高分解能 C1s スペクトルに基づく化学組成分析では、未処理試料に比べ、酸化試料 (10 分、 $60^\circ\text{C}$ ) では C-C/C-H に対応する  $285\text{eV}$  のピークの減少と O-C=O に対応する  $289\text{eV}$  のピークの増加が観察された。XPS 分析によって決定された表面成分の割合に基づいて、トリジンブルー-O

(TBO) を用いた PLA 表面のカルボキシ基量定量を試みた。異なる温度で 10 分間酸化させた PLA 試料 ( $3\times 0.5\text{cm}^2$ 、厚さ  $200\ \mu\text{m}$ ) の TBO 染色によって推定した単位重量当たりの導入カルボキシ基数 (酸化度と定義) を図 3 に示す。未処理の PLA サンプルの値は  $0.05\ \mu\text{mol}/\text{g}$  未満であったのに対し、 $40^\circ\text{C}$  の酸化生成物は  $0.4\ \mu\text{mol}/\text{g}$  と 8 倍の増加を示した。さらに、 $60^\circ\text{C}$  では約  $2.0\ \mu\text{mol}/\text{g}$  であった。種々の反応条件を検討することで、 $0.05\text{--}2.0\ \mu\text{mol}/\text{g}$  の範囲で酸化度を制御することができた。

次に、得られた酸化改質 PLA とアルミホイルとの接着剤フリーでの熱圧着を試みた。熱圧着条件を種々検討し、 $165^\circ\text{C}$  に加熱することで未酸化品よりも強い接着性を示すことが分かった。一方で、その強度については再現性に乏しい結果となった。これは PLA 表面の凹凸が原因と考えられ、評価系の改善が求められる。

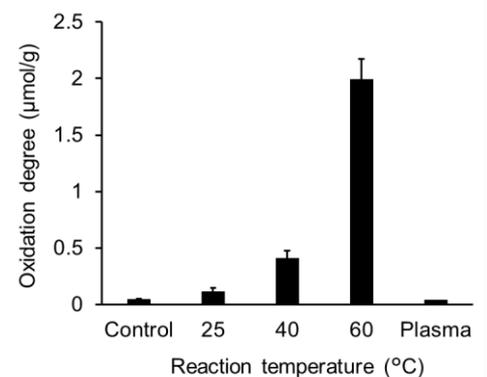


図 3. 反応温度と酸化度の関係

## 2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究では、独自の  $\text{ClO}_2$  光酸化技術により異種材との親和性を向上させた BP を用いて低環境負荷での積層（複合化）を目指し検討を行なった。 $\text{ClO}_2$  光酸化処理により親水性の向上と、PLA 表面へのカルボキシ基導入を達成した。本研究期間内では、モデル積層フィルム の物性評価を十分に行なうことができなかったものの、積層フィルム素材としての BP の新たな利用可能性を提供することができた。今後引き続き研究を行ない、モデル積層フィルム の強度・耐久性評価、生分解性評価、ガスバリア性などの機能性評価、実応用を志向したロール to ロールでの処理などのプロセス開発に取り組み、新たなパッケージ材料素材としての BP の可能性を広げたい。石油由来のプラスチックに依存した現在のパッケージ産業に日本発の処理技術による新素材を提供することで低炭素社会の実現とパッケージ産業の持続的な発展という二つの課題を同時に達成したい。また本技術開発により、生分解性を維持したままでの積層（複合化）が達成されれば BP への機能付与という点で、パッケージだけでなく、様々な産業用途への応用展開も可能になると考える。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

### 【学会発表】

1. 浅原 時泰『MA-T 光処理による樹脂表面改質法開発の最新動向』MA-T 学会第 2 回年会（2024）、2024 年 11 月 29-30 日
2. 浅原 時泰『二酸化塩素光酸化を用いた有機合成』2024 年度精密郷税セミナー、2024 年 9 月 13 日

### 【学会誌等への論文掲載】

1. Haruyasu Asahara,\* Weiting Wu, Taka-Aki Asoh, Yu-I Hsu, Tsuyoshi Inoue, Hiroshi Uyama\* ‘Surface Modification of Polylactic Acid using Photo-activated Chlorine Dioxide Process: Surface Properties and Dissimilar Adhesion’ *Materials Advances*, **2025**, 6, 1608–1612. (DOI: 10.1039/D4MA01275E)

### 【産業財産権出願など】

なし