

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31日

研究課題	高圧二酸化炭素を可塑剤として用いたバイオプラスチックの微細構造制御と透明ガスバリアフィルムの創製	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	まるばやし ひろのり	研究助成申請年度
研究者氏名	丸林 弘典	2024年度
所属機関	京都工芸繊維大学 繊維学系	研究期間
		2024年 4月 1日から 2025年 3月31日まで
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

【 背景と目的 】

合成高分子は、現代社会に不可欠な三大工業材料の一つである。その反面、化石資源の枯渇・地球温暖化・環境汚染など様々な環境問題を引き起こしている。そのため、合成高分子の代替として、再生可能な生物資源（バイオマス）を原料とした高分子や、環境中で生分解される高分子といったバイオプラスチックが近年強く求められている。ポリエチレンフタレート（PEF、図 1a）は、エチレングリコールとフランジカルボン酸から合成されるバイオマス由来のポリエステルであり、化石資源由来のポリエチレンテレフタレート（PET、図 1b）の代替材料として期待されている。PEF の特徴として、PET に比べてガスバリア性が一桁も高い点が挙げられる。PEF の非晶試料では、自由体積や分子運動性（制御因子）とガスバリア性の関係が報告されている。一方、PEF の結晶化試料では、上記の制御因子とガスバリア性の関係について知見が乏しい。この理由として、PET に比べて PEF の結晶化が遅く、成形加工性が悪い点が挙げられる。このように、PEF の結晶化由来の微細構造とガスバリア性の関係はよく分かっておらず、結晶性樹脂としての材料設計の幅を狭めている。

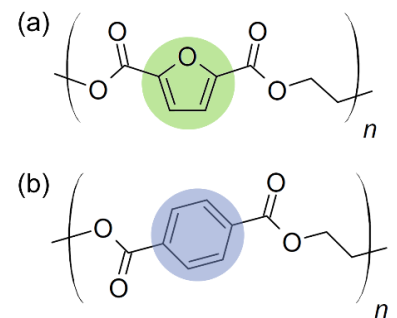


図 1. (a) ポリエチレンフタレート（PEF）と (b) ポリエチレンテレフタレート（PET）の化学構造の比較。

研究助成採用者は、PEF のバリア性の対象ガスとして二酸化炭素（CO₂）に着目するとともに、高圧 CO₂ を可塑剤として用いて PEF の結晶化を促進し成形加工性を改善できないかと着想した。本研究では、高圧下で CO₂ を PEF へ溶解させることで、PEF の結晶化を誘起し加速させることを検討した。高圧 CO₂ で PEF を高い過冷却状態で結晶化させ結晶を微細化することで、高い耐熱性と透明性を兼ね備えたガスバリアフィルムを創製することを目標とした。併せて、PEF の結晶化由来の微細構造とガスバリア性の関係を解明することも目的とした。

【 実験と結果 】

測定試料である PEF の微細構造を制御するため、まず大気下での冷結晶化条件の検討を行なった。PEF の非晶フィルムについて、結晶化の温度 (T_c) と時間 (t_c) を変えて熱処理を行い、高エネルギー加速器研究機構・Photon Factory の小角散乱ビームラインにて、小角 X 線散乱/広角 X 線回折同時測定を行なった。その結果、PEF の結晶化度を約 10% 幅で 30% 台まで制御することができた (図 2)。同様に、PEF の結晶の厚さ (ラメラ厚) を約 1 nm 幅で最大 4 nm 台まで制御することもできた。さらに $T_c \cdot t_c$ を増加させると PEF の熱分解が無視できなくなることが分かり、不活性ガス中で熱処理できるシステムの構築が今後必要であると考えられる。

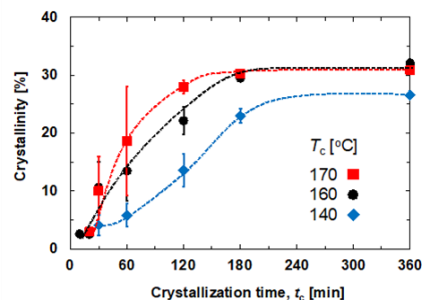


図 2. 様々な結晶化温度 (T_c) における PEF の結晶化度の時間発展 (冷結晶化)。

当初、ダイヤモンドアンビルセル中で高圧 CO_2 雰囲気を作る予定だったが、当該機器の原理上難しい点や、法規 (高圧ガス保安法) へ抵触する恐れがある点などが徐々に分かってきたため、上記を断念せざるを得なかった。そのため、高圧 CO_2 処理を行う装置を別途考案する必要が生じたが、法規に抵触せずに研究の期間・予算の範囲内で目的の装置系を作製可能なメーカーが中々見つからず、時間を要した。最終的に、日東高圧株式会社に当該装置の作製を発注し、同社と協力して装置に改良を重ねていった。その結果、条件を幅広く変えることは難しいものの、 40°C 程度の超臨界状態や、室温から 100°C 程度までのガス状態の CO_2 で高分子を処理できるようになった。この装置を用いて超臨界 CO_2 処理を行なったところ、既に知見のある PET では CO_2 に誘起された結晶化が観察されたことから、装置の性能が良好であることが確認できた。PEF についても同様の処理を行なったが、現状では CO_2 に誘起された結晶化が観察できておらず、さらなる条件検討が必要であると考えられる。

PEF のガスバリア性を評価するため、当初は外部機関に測定を有償委託する予定だった。しかし、市販の装置で一般的に用いられる試料のサイズが 10 cm 程度と比較的大きい点が問題となった。実際に PEF の均一な大面積フィルムの作製を検討したが、PEF は機械的に硬くて脆いことに加え、有機溶媒への溶解性が低いことから、乾式・湿式いずれの方法でもこれは困難であった。そのため、任意の試料サイズでガスバリア性の評価ができる装置を自作することとした。JIS K 7126-1 の「圧力センサ法によるガス透過度試験方法」を参考にして、差圧式ガス透過度測定装置の設計と作製を自ら行なった。その結果、フランジのサイズを調節することで試料サイズをある程度任意に変えることができようになり、実際に数 cm サイズの試料を用いて装置の性能評価を行なった。この装置の性能評価と改良は継続しており、再現性のあるデータの取得のためには、差圧印加前に真空度を維持する能力を向上させる必要がある。配管の継手の種類を変えることでこれは達成可能であると考えており、今後も検討を継続していく。

高分子のガスバリア性の制御因子である分子運動性や自由体積に着目し、結晶化度の異なる一連の PEF 試料 (図 2) について、動的粘弾性測定 (DMA) と陽電子消滅寿命測定 (PALS) を行なった。対象とした低温の弱い緩和ピークを DMA で再現性良く測定することができなかったため、別の装置を用いて再測定を予定している。PALS については、測定を依頼した竹下宏樹 准教授 (滋賀県立大学) と結果について議論しているところであるが、PEF と PET で自由体積分率の一因子の結晶化度依存性が異なるという興味深い現象が観察された。

以上のように、試料の調製や実験系の構築において生じた困難を概ね乗り越えることができた。今後、本実験を継続していくことで PEF の高性能化がなされ、構造・物性に関する新たな知見が得られると期待される。

【 研究体制と謝辞 】

本研究は、研究助成採用者と天埜 耕太郎 氏（京都工芸繊維大学（当時））が共同で行いました。

本研究を進めるにあたり以下の方々にご協力いただきましたので、この場を借りて感謝申し上げます。

- ・ 試料について： 櫻井 伸一 教授（京都工芸繊維大学）、高崎 緑 教授（横浜国立大学）、
Avantium Japan 株式会社、東洋紡エムシー株式会社.
- ・ 測定について： 竹下 宏樹 准教授（滋賀県立大学）、高木 秀彰 助教（高エネルギー加速器研究機構）、
日東高压株式会社.

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

- ・ 高压 CO₂ 処理により PEF の結晶化を制御することは、その成形加工性・物性を改善することに繋がるため、
バイオプラスチックのパッケージ産業への応用に資すると期待される。
- ・ 得られるバイオプラスチックは、単一組成の高分子を用いたモノマテリアルであるため、パッケージ材料の
リサイクル利用を促進できると期待される。
- ・ 微細な結晶を形成させて得られる耐熱性・透明性・ガスバリア性を兼ね備えた高性能フィルムにより、青果
物や日配品といった食品の消費期限を延ばすことで、食品ロスの削減にも貢献できると期待される。

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) “Controlling Crystallization and Microstructure of Poly(ethylene furanoate)”, Kotaro Amano and Hironori Marubayashi; International Symposium on Fiber Science and Technology 2024 (ISF2024), 2024.
- 2) “ポリエチレンフラノエートの結晶階層構造と物性の関係”, 丸林弘典、天埜耕太郎、竹下宏樹; 2025 年繊維学会年次大会, 2025.