

環境調和型ポリ乳酸エマルション

中央研究所企画室

山野宏司

中央研究所開発室

水本敏之

1. はじめに

近年、2000年の京都議定書発効に見られるようにグローバルな視点から温室効果ガスの低減に注目が集まっている。温室効果ガスの増加は現在地球上で起こっている温暖化、酸性雨、オゾン層の破壊、エルニーニョ現象など様々な異常気象の原因となっていることは既に明らかであり、これをいかに抑制するかが21世紀の課題である。温室効果ガスの代表である二酸化炭素は主に石油を燃焼した場合に発生するため、二酸化炭素の排出量を抑制することは、すなわち石油の消費量を抑えることにもつながる。石油の消費量を抑える手段としては省エネルギー、代替エネルギーの開発など様々ある。その中の一つに我々が普段身近に使用している生活用品の原料である石油由来のプラスチック類に関して、環境負荷の低減、すなわち二酸化炭素の発生を抑制する目的としてバイオマス由来樹脂（植物由来樹脂）に代替しようとする研究も様々な企業や研究機関で注目され、日夜研究開発がなされている。

バイオマス由来樹脂のプラスチック類では、廃棄後焼却処理する際の二酸化炭素発生量を低減できるだけでなく発生した二酸化炭素を植物が光合成のために再び吸収するため、結果的に発生する二酸化炭素を植物とバイオマス由来樹脂との間で循環させることが可能になり、二酸化炭素発生をほぼゼロにまで低減できるカーボンニュートラルという概念が適用できる。カーボンニュートラルのフローを図1に示す。

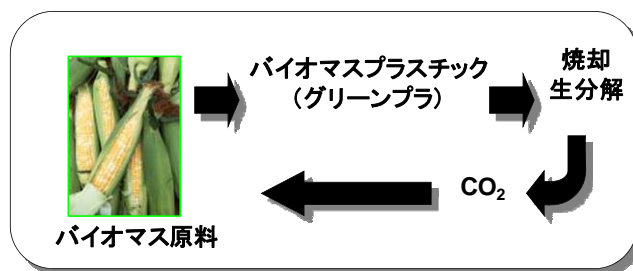


図1. カーボンニュートラルの概念

バイオマス由来樹脂の一つであるポリ乳酸樹脂（PLA）はさとうきび、とうもろこしといった農作物から乳酸を抽出して重合したポリマーであり、乳酸さえ抽出できれば重合可能である利便性からバイオマス由来樹脂の中で現在、最も注目を集めている。

また、PLAの特徴の一つである透明性の高さからPET（ポリエチレンテレフタレート）、

ナイロン、オレフィン系フィルムなどの包装材料分野における代替が期待されている。我々、人類が地球上で生活をするためには環境負荷の低減、石油資源の節約は必要不可欠である。そのため、PLAに代表されるバイオマス由来樹脂の需要は年々増加していくと考えている。

2. ポリ乳酸とハリマ化成

ハリマ化成では創業以来、松から抽出されるロジン（松脂）を基盤事業として現在まで様々なロジン誘導体を製造販売している。ハリマ化成では地球環境に負荷を与えない製品の開発、製造には創業以来真摯に取り組んでいる。ロジン誘導体は我々の生活の中で様々なものに使用されている。例えば、塗料、インキ、製紙用薬品、はんだペースト、粘接着剤などに使用されており、我々の生活の中でロジンは欠かせないものとなっている。

さらにハリマ化成では近年、二酸化炭素削減を目的としたバイオマス発電事業にもいち早く取り組んでいる。本事業は製造工程で発生する副産物をバイオマス燃料（自然循環型エネルギー）として発電し工場での電力として使用し、余剰電力は売電するシステムである。この事業により、ハリマ化成では現在年間約30,000トンの二酸化炭素の削減を行っている。

一方、ポリ乳酸樹脂（PLA）は植物由来の環境に負荷を与えないバイオマス原料の代表として近年注目されており（ポリ乳酸樹脂の特徴を表1、分子構造を図2に示す）、食品包装材料や農業用フィルムなどの製品が既に実用化段階にある。しかし、これらに用いられる粘接着剤、塗料、インキなどの製品においては未だ石油由来の原料が使用され、粘接着剤、塗料、インキの各市場ではバイオマス製品への移行は開発段階にある。

表1. ポリ乳酸の特徴

長所	透明性が高い、高剛性、安全性、燃焼性
短所	柔軟性が無い、耐衝撃性、耐熱性

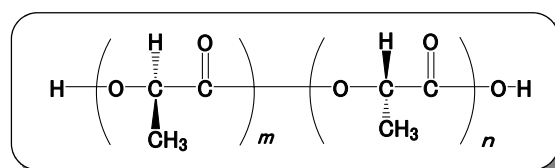


図2. ポリ乳酸の構造式

このような現状から、ハリマ化成では“自然の恵みをくらしに活かす”企業理念のもと、コア技術として有する乳化技術と乳化設備を応用し、既存事業として展開する粘接着剤、塗料、インキ等での評価技術利用し、石油系原料の使用を最小限に抑えたポリ乳酸エマルジョン（PLAエマルジョン）の技術開発を行った。

3. 開発品の各種用途

ここからは PLA エマルジョンが実際にどのような分野に適しているかを述べる。現在、用途別にコーティング剤、接着剤、粘着剤の3種を開発品として設定している。図3に開発品のラインナップを示す。

商品名及び 対応用途	性状
TPLP-088 コーティング剤	固形分;35% pH;6.0~8.0 粒子径;0.30~0.35 μm
TPLP-066 包装用接着剤	固形分;40% pH;6.0~8.0 粒子径;0.40~0.45 μm
TPLP-071 粘着剤	固形分;45% pH;6.0~8.0 粒子径;0.40~0.45 μm

図3. ポリ乳酸エマルジョンの用途および性状

それぞれ、コーティング剤には TPLP-088、接着剤には TPLP-066、粘着剤には TPLP-071 が適している。何れの塗膜も一般的なエマルジョンと比較して透明性が高い（図4参照）。以下に、各サンプルの特長を述べる。

(1) TPLP-088 (コーティング剤)

コーティング剤としての用途が期待できる TPLP-088 の特長としては、PLA 特有の剛直性から堅い塗膜を形成できる点にある。最低造膜温度は約 45℃である。しかも、3 種の開発品の中ではエマルジョン粒子が 0.30~0.35 μm と微細で、塗工する際にはムラが少なく良好な塗膜が得られる。

(2) TPLP-066 (接着剤)

TPLP-066 は接着剤としての用途が期待できる。粒子径は 0.40~0.45 μm と微細であり、エマルジョンも安定である。塗膜は室温に近い約 25℃で造膜して透明性も高いため、食品包装用の接着剤の使用が期待できる。

(3) TPLP-071 (粘着剤)

TPLP-071 は主に粘着剤としての用途が期待できる。粒子径は 0.40~0.45 μm と微細であり、エマルジョン安定性も良好である。また、TPLP-071 は室温で容易に造膜して最低造膜温度は約 15℃である。塗膜の透明性は高く、光学分野の粘着剤としても期待できる。

現時点での開発品は 3 種であるが、今後各分野でのニーズ展開に対しても広く製品開発を行っていく。主に、PLA の光学的に優れた特性から光学材料分野、安全性の高さから医療分野、生分解性を有することか

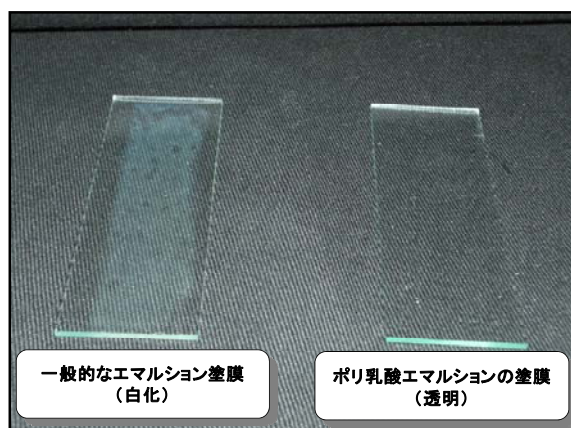


図4. 塗膜の比較

ら農芸用資材などにも展開の可能性があり、さらに幅広い用途が期待できる。

4. PLA エマルションの開発経緯

これまで、開発品の用途について述べた。しかし、開発当初は次に述べる2つの課題があった。ここからは、その課題解決までの経緯を述べる。

(1) エマルション安定性の改善

開発当初は試作したエマルションを3日静置しておくとうエマルション粒子が沈降しエマルション相と水相での分離が起こってしまうという課題があった。エマルションの分離については式1で示すストークスの式が参考にされる。ストークスの式では、PLA 密度及び溶剤である水の密度は固定値である。つまり、今回の系で分離に関与する因子は分子の粒子径と、分母の粘度である。特に粒子径については二乗項であるため粘度よりも沈降速度に対して影響は大きい。また、一般的にエマルションの粒子径は添加する界面活性剤量に大きく依存している。すなわち、理論上では界面活性剤量を多くし粒子径をより小さくすることでエマルションの安定性は向上するはずである。しかし、界面活性剤量の増量は塗膜形成などに大きく悪影響を及ぼすことが考えられる。そのため、もう一つの手段である粘度を上昇させる研究をすることにより課題解決への方策とした。実際に B 型粘度計を用いて測定した結果、当初の試作品で分離したサンプルは 49mPa・s と低い値であった。そこで粘度向上には天然物由来の化合物を種々検討し、試作エマルションの粘度を約 200mPa・s にまで引き上げることに成功した。この試作サンプルの静置試験の結果、エマルションの分離を抑制することができた。

$$v = 2a^2(\rho - \rho_0)g / 9\eta$$

可変因子

v : 沈降速度
 a : 粒子径
 η : 粘度

固定因子

ρ : ポリ乳酸の密度 = 1.2
 ρ_0 : 水の密度 = 1.0
 g : 重力加速度

式1. ストークスの式

(2) 塗膜の改善

PLA エマルションを粘接着剤、コーティング剤などで使用するためには、塗工性能は必須条件であるといえる。当初試作した PLA エマルションの塗工性能を確認した結果、乾燥後の塗膜にヌメリが発生していることが明らかになった。これは、界面活性剤が可塑剤の役割をしたため発生したと考えられる。しかし、界面活性剤の減量は微細粒子エマルションの製造、静置安定性が困難になるため、成膜性の高い天然物由来の安定剤の研究によりヌメリ改善の方策とした。その結果、安定剤を添加したサンプルの塗膜は界面活性剤に起因する塗膜表面のヌメリについての改善が成った。また、同時に PLA エマルションの特徴である透明性についても問題ないことが明らかになった。

5. PLA エマルションの今後

社会的な環境に対する意識の高まりから今回報告した PLA エマルションに代表されるバイオマス製品についての需要は年々増加していくことが予想され、様々な新規用途で使用されることが考えられる。現状ではバイオマス樹脂を用いた製品については、粘接着剤を初めどの分野も未成熟で市場自体も形成されていない状態である。しかしながら、本格的に地球温暖化対策が必要となる時代、石油に依存できなくなる時代が待ちかまえている昨今、植物由来のバイオマス製品の開発は我々の使命であると考えられる。

引用文献

- (1) コンバーテック 2006.9月号 包装材 2006
- (2) 界面と界面活性剤－基礎から応用まで－ 日本油化学会編
- (3) 初心者のための接着技術読本 日本接着学会編