リアクティブプロセッシングによるセルロースアセテート／デンプン系 生分解性複合材料の調製と特性化[†]

吉岡 まり子^{*} 溝端 斉治^{**} 白石 信夫^{***}

Reactive Processing of Cellulose Acetate/Corn Starch Biodegradable Composite Materials and their Characterization

by

Mariko YOSHIOKA^{*}, Seiji MIZOHATA^{**} and Nobuo SHIRAIISHI^{***}

Simultaneous grafting of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) onto cornstarch as well as cellulose diacetate (CDA) and their composite machining were tried and succeeded by reactive processing using a twin screw extruder to result in plasticization of CDA, and at the same time, to obtain water-resistant and highly biomass-containing biodegradable composite materials. The properties of the composites obtained were examined through solvent fractionation, FT-IR, ¹H NMR, tensile test, thermal flow test, SEM observation, water absorption test and biodegradability test. It was demonstrated that the composite materials containing maximum 60% cornstarch and maximum 70% biomass could be produced by the reactive processing method and they have good tensile property, processability, water resistance, and biodegradability. Especially the materials of which matrix polymer, PCL grafted CDA (PCL-g-CDA) in the degree of molar substitution range, 1.72–1.84 showed desirable biodegradability, having a certain induction period before rapid degradation, being attributable to the strong interaction between cornstarch and PCL-g-CDA, which is caused by somewhat long PCL chains grafted on both starch granules and CDA molecules. Furthermore, it was found that starch could accelerate the biodegradation rate of the matrix polymer, associating with starch degradation because of increase in surface area for microbial attack and its naturalization.

Key words : Reactive processing, Twin screw extruder, Cellulose acetate, Cornstarch, Molding processability, Biodegradability, Composite material, Poly(ϵ -caprolactone), Grafting copolymerization, Water resistance

1 緒 言

バイオマスの一つであるデンプンは、毎年再生産可能な穀物を構成する最大成分である。そういった穀物の代表的なものの一つであるトウモロコシは、世界の生産量の半分以上がアメリカの大規模農場で効率良く生産されているため、安価な工業原料ともなっている。さらに、遺伝子組換え操作等のバイオ技術により単位面積当たりの生産量が著しく増加してきている。このところのデンプンの工業的用途としては、特に、発酵によってエタノール燃料やポリ乳酸を製造するためのものが目立つが、本研究においては、デンプン粒そのものを循環系のバイオベースプラスチック材料に組み込もうとしている。発酵という過程を経ない分 100% の原子効率で活用でき、デンプン、さらにはバイオマス利用の可能性を広げるという点で、大きな意味をもつ。一般に、デンプン由来のプラスチック材料は、耐水性が低く、機械的特性にも限界がある。また、複合材料としても、それらの特性に加えて、完全生分解性でなかったり、低バイオマス度である場合が少なくない。^{1)~8)}

本研究の目的は、デンプンを充填剤として利用し、それを疎水性のセルロース系熱可塑性樹脂で覆うことにより、高耐水性の生分解性複合材料を効率的に調製することである。ここでマトリックス樹脂として用いる、セルロースジアセテート (CDA) のポリ (ϵ -カプロラクトン) (PCL) グラフト物は、剛直なセルロースアセテート (CA) の性質と、柔軟でエラストマー性も発現しうる PCL の性質を併せもち、機械的特性に優れることが、これまでの当研究グループにおける研究により明らかになっており、⁹⁾ 有用な機械的特性を材料に付与しうるものと期待できる。さらに、デンプンは、その加水分解の受け易さから生分解速度が大きく、PCL、および置換度 2.5 までの CA も微生物分解を受けることが知られており、¹⁰⁾ 複合材料全体で生分解性をもつことが期待される。また、充填剤の生分解が速い場合、マトリックス樹脂の生分解も促進されるといわれている (馴化) ため、本研究における複合材料でも同様の挙動が期待できる。加えて、デンプンはもちろん、原料としてセルロースも含むことで、材料のバイオマス度が高く、近年、強く意識されているカーボン

[†] 原稿受理 平成 20 年 5 月 12 日 Received May 12, 2008 ©2009 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 京都大学大学院農学研究科森林科学専攻 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町, Div. of Forest & Biomaterials Sci., Graduate School of Agriculture, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8502

^{**} (株)船井総合研究所 〒531-0072 大阪市北区豊崎, Funai consulting Co., Ltd., Kita-ku, Osaka, 531-0072

^{***} アグリフューチャー・じょうえつ(株) 〒943-0132 上越市辰尾新田, AGRI FUTURE JOETSU Co., Ltd., Tatsuoshinden, Joetsu, 943-0132

ニュートラルの立場からも望ましい材料であるといえる。

さらに、ここでは、二軸エクストルーダーを用い、デンプンおよびCDAを出発物質とし、 ϵ -カプロラクトンモノマー (CL) を反応系内に投入し、CDAの可塑化およびデンプンの充填を同一反応器内で行うことを試みた。同時に、デンプン粒表面の水酸基へPCLがグラフト重合すれば、マトリックス樹脂中のCDAにグラフトしたPCLとの親和性が高まり、充填剤とマトリックス樹脂の界面の接着性が向上するはずである (Fig. 1)。つまり、デンプンのCAグラフト物への単純な充填、または相溶化剤を添加する場合と比較すると、エネルギー的にも効率良く優れた複合材料を調製することができるといえる。そして、反応器としてフラスコを用いた時のかく拌では不可能な高せん断力・高混練力をかけることのできる二軸エクストルーダーは、低液比 (CL/CDA (w/w)) での加工が可能な、すなわち高バイオマス含有量が実現できる、より適切な反応器ともいえる。

2 実験方法

2.1 試料および試薬

デンプン試料として、無処理のとうもろこしデンプン (CS; 三和澱粉工業(株)製) を使用した。CDAは、置換度 2.1 ~ 2.2 のもの (株)ダイセル化学工業製) を用いた。触媒は、ラクトン類の代表的な開環重合触媒である2-エチルヘキサン酸スズ (II) (SnEht_2 ; 和光純薬工業(株)製、特級) を用いた。¹¹⁾ CL (プラクセル M; ダイセル化学工業(株)製) は、使用前に蒸留精製して用いた。その他の試薬は、特級ないし1級品を精製することなく、そのまま使用した。

2.2 混練反応による複合材料の調製

所定量のCS、およびCDAをチャック付きポリ袋 (ポリエチレン製) に入れてよく混ぜ合わせ、60℃の真空乾燥器内で24時間以上乾燥させて、混合粉体試料とした。また、触媒である SnEht_2 を所定量、予め精製CLに乾燥窒素雰囲気下でかく拌、溶解させておいた。反応装置として、ドイツ国HAAKE社製トルクレオメーター、ポリラボシステムに、同社製二軸エクストルーダー PTW25 (同方向回転完全噛合型、スクリュ径 25mm, L/D = 44)

Fig. 1 A schematic expression of the composite studied.

を接続し、8個のバレルおよびダイ部 (E1 ~ E8, D1) を、所定の温度に設定して用いた。スクリュデザインおよびバレルデザインの側面図を Fig. 2 に示す。乾燥窒素気流下にあるE0のフィーダー口から、混合粉体試料を、また触媒を溶解させたCLをE1の液体注入口から、それぞれ所定の速度でエクストルーダーに供給し、所定の温度で混練した。E6に設置したベントにおいて、未反応モノマーなどの揮発分を減圧留去した。なお、スクリュの回転数を25rpm、試料の滞留時間を40分とし、エクストルーダーへの供給速度は、粉体・液体試料をあわせて4g/minとした。

2.3 押出された試料の組成分析

試料を20倍量のアセトン中で1晩かく拌抽出後、遠心分離 (15000rpm, 15min) により可溶分と不溶分に分離した。可溶分について、1N-HClを1%含む (触媒除去のため) 大過剰のメタノール中に投入、再沈殿させ、吸引濾過により沈殿物を回収し、アセトン可溶メタノール不溶分とした。再沈殿後の吸引濾過の際に得られる濾液について、メタノールを減圧留去し、残留分をアセトン・メタノール可溶分とした (Fig. 3)。

2.4 $^1\text{H-NMR}$ 測定

Bruker 社製 AC300 を用い、濃度 20mg/0.75ml (溶媒: DMSO-d_6 , CDCl_3 , Pyridine-d_5 のうち適宜) で積算回数を32回または64回として測定した。

Fig. 2 Screw and barrel concept used for reactive extrusion of the composites (a side view).

Fig. 3 Flow chart for chemical composition analysis of the composites.

2・5 FT-IR 測定

試料 2mg を, KBr (赤外線吸収測定用) 200mg とともにメノウ製乳鉢を用いて摩砕して希釈し, 60℃真空乾燥器中で 24 時間以上乾燥後, 拡散反射法の場合はそのまま, 透過法の場合は錠剤成形して, (株)島津製作所製フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8600PC を用い, 分解能: 4cm^{-1} , 測定範囲: $4600 \sim 400\text{cm}^{-1}$, 積算回数: 40 回という条件で測定を行った。

2・6 フローテスターによる見かけの熱流動温度測定

試料を 60℃の真空乾燥器中で 24 時間以上乾燥させた後, (株)島津製作所製フローテスター CFT-500C により, 見かけの熱流動温度を以下の条件で測定した。試料量: 1.0 ~ 1.5g; 荷重: 5MPa; ダイ寸法: 長さ: 10mm, 直径: 1mm; プランジャー面積: 1cm^2 ; 開始温度: 50℃; 予熱時間: 120 秒; 昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2・7 押出された試料の熱圧によるシート成形

60℃の真空乾燥器中で 24 時間以上乾燥させた試料を, 厚さ 0.4mm のスペーサーと共に 2 枚のテフロン製シートにはさみこみ, さらに 2 枚のステンレス板にはさんだ後, (株)東洋精機製作所製 10t 試験用卓上ホットプレスを用いて次の条件で熱圧成形を行った。プレス温度: 見かけの熱流動温度 +10 ~ 20℃; プレス圧力および時間: 0 ~ 5MPa (180sec) + 5MPa (30sec) + 15MPa (30sec)。熱圧後, 直ちに同種のプレス機を用いて 15MPa で 120 秒以上冷圧した。

2・8 引張試験

2・7 項で得られた熱圧成形シートから, カッターナイフを用いて, 長さ約 80mm, 幅約 5mm の短冊状試験片を切り出し, 温度 20℃, 相対湿度 60% の恒温恒湿室内で 48 時間以上調湿した後, (株)島津製作所製オートグラフ DSC-R-500 を用いて, スパン長 40mm, 引張速度 $5\text{mm}/\text{min}$ の条件で引張試験を行った。測定結果はデータ解析プログラム (Shikibu) により解析し, 引張強度, 破壊伸長率, ヤング率を算出した。

2・9 試料の走査型電子顕微鏡観察

得られた複合材料試料熱圧成形シートの破断面について, 予め金コーティングした後, (株)日本電子製走査型電子顕微鏡 JEOL JSM-T330A を用いて, ワーキングディスタンス: 15mm; 加速電圧: 10kV の条件で観察した。

2・10 吸水試験

JIS K 7209 に準拠して以下の要領で行った。2・7 項で得られた厚さ約 0.4mm の熱圧成形シートから一辺約 50mm の正方形の試片を 3 枚ずつ切り出し, 50℃に設定された送風乾燥器中で 24 時間乾燥後, 試片の重量 (m_1/mg), 幅 (w/mm), 長さ (l/mm), 厚さ (t/mm) を測定し, 試片の全表面積 (S) を算出した。次に, これらの試験片を, 2000ml のイオン交換水 (約 20℃) 中に 24 時間浸漬した。浸漬終了後, 試片を取り出し, 試片表面の水を軽くふき取り, 重量 (m_2/mg) を測定した。さらに, この吸水した試験片を 50℃の送風乾燥器中で試験前と同様に 24 時間乾燥後, 重量 (m_3/mg) を測定した。これらの値から, 試料の重量変化 (%) および水への溶出率 (%) を算出し, 3 枚の平均値を求めた。

2・11 セン断応力・粘度のせん断速度依存性の測定

試料のせん断応力・粘度のせん断速度依存性を, (株)東洋精機製作所製キャピログラフ 1C を用いて以下の条件で測定した。試料量: 30 ~ 40g; 測定温度: 200℃; パレル長: 250mm; パレル径: 9.55mm; キャピラリー長: 10mm; キャピラリー径: 1mm; 押出し速度: (1 → 2 → 5 → 10 → 20 → 50 → 100 → 200 → 500)mm/min。

2・12 土壌埋設による試料の生分解性試験

2・7 項で得られた試料の熱圧成形シート, および対照試料として PCL, ポリプロピレン (PP) の熱圧成形シートから長さ約 80mm, 幅約 5mm, 厚さ約 0.4mm の短冊状の試片を 5 本ずつ切り出し, 温度 20℃, 相対湿度 60% の恒温恒湿室内で 48 時間以上調湿した後, 試料の長さ, 幅, および重量を測定した。それらの試片を, ポリエチレン製ネット (40 目) で作製した皿の上に 5 本等間隔になるように並べて置き, $41\text{cm} \times 32\text{cm} \times 11\text{cm}$ のポリプロピレン製のバット中の土壌 (見かけの体積配合比: 培養土: 腐葉土: パーミキュライト = 8:1:1) に, 深さが約 4cm になるように埋設した。こうして調製した生分解性試験槽を, 土壌を含水率 75% に調節し, 温度 30℃, 相対湿度 80% に調整した(株)日本医科器械製作所製恒温恒湿室 NK 式 LP-IH 中に静置し, 2 週間ごとに, 含水率が 75% になるように, 土壌に水道水を散布して, 所定期間, 試験を行った。

2・13 生分解性試験後の試験片の重量減少測定, および引張試験

2・12 項において所定期間埋設された試片について, 土壌から慎重に取り出し, 試片に付着した土を水道水で洗い流した後, 60℃の送風乾燥器中で 48 時間以上乾燥させ, さらに温度 20℃, 相対湿度 60% の恒温恒湿室内で 48 時間以上調湿し, 重量減少を測定した。それらの試験片について, 2・8 項と同様の引張試験を行った。

2・14 生分解性試験後の試料の組成分析

2・12 項において引張試験を行った後の試片を 60℃の真空乾燥器中で 24 時間以上乾燥した後, 約 0.2 ~ 0.5g をはかりとり, 2・3 項と同様の組成分析を行った。

3 結果と考察

3・1 複合材料の熱流動性と熱圧成形シートの概観

得られた一連の試料は, フローテスターで測定された熱流動温度が 105 ~ 195℃となり (Table 1), 良好な熱可塑性を備えている。成形例を Fig. 4 に示す。CS を含有していないものが透明なのに対し, CS が充填剤として分散しているものは半透明なものとなった。しかし, 試料の破断面の SEM 写真から, CS 粒が材料内で良好に分散していることが知られた。その理由の一端を知るために複合材料からアセトン不溶区分として CS を取り出し, FT-IR 分析を行った。

3・2 アセトン不溶 CS 区分の FT-IR 分析

無処理 CS とアセトン不溶 CS の分析結果を比較すると, アセトン不溶 CS のスペクトルには 1750cm^{-1} 付近にエステル結合由来の吸収が確認され, CDA だけでなく, 充填剤として添加した CS 粒表面にも PCL がグラフ

Table 1 Reactive extrusion conditions and thermal flow temperatures of composites.

Sample code	Ratio (CDA/CS/CL)	Catalyst (parts/CL 100parts)	Reaction temperature / °C	Flow temperature / °C
1	8/2/8	1	140	190
2	6/4/6	1	140	190
4	4/6/4	1	160	195
5	3/7/3	2	160	180
A	10/0/10	1	140	190
6	4/6/8	2	160	105
7	3/7/6	2	160	150
8	2/8/4	2	160	145
B	10/0/20	2	160	150
9	2/8/6	2	160	135
CDA				260~270

Fig. 4 Molding sheets of the composites.

トしていることが知られた。リアクティブプロセッシング法により反応設計どおりの複合材料の調製が実現できたといえる。

3・3 引張特性

Fig. 5 に、関連の試料の応力-歪曲線を示す。

サンプル A は、CDA に液比 1 で CL を加えて可塑化したコントロール試料である。室温でガラス状態のポリマーであり、⁹⁾S-S カーブの立ち上がりが急で、応力の極大（降伏応力）をもつ延性材料の特徴を示している。CDA に対する CL の添加液比は同じにしたまま CS 充填量を増やしていくと、サンプル 1, 2, 4, 5 のカーブのように変化し、強度や伸びが低下し、ぜい弱な材料になっていくのが知られる。

一方、サンプル B は、CDA に対する CL の添加液比を 2 として可塑化したコントロール試料である。サンプル A に対して B は室温でゴム状のポリマーであり、⁹⁾S-S カーブの傾きが小さく、緩やかな曲線を描いて破断に至るタイプの延性材料となっている。これに充填するデンプン量を増やすと、サンプル 6, 7, 8 のようにより硬くて強い材料へと変化しており、液比 1 の場合と全く逆の傾向を示している。これらの試料の組成と引張特性を Table 2 に示す。

試料 A, 1, 2, 4, 5 において、CDA の PCL グラフトモル置換度は 0.5 ~ 0.9 の間にあり、これらの試料では CDA 同様、CS 粒表面から成長したグラフト鎖も当然短いと考えられ、界面で強い凝集構造を取り得ず、互いに及ぼしあう相互作用も小さい。したがって、CS の存在は

Fig. 5 S-S curves of the composites.

Table 2 Compositions (1) and tensile properties (2) of the composites.

Sample code	Starch / %	Matrix		Molar substitution of p-CDA*	Plasticizer content in matrix
		Plasticized CDA / %	Plasticizer / %		
1	14.0	64.7	21.2	0.52	0.25
2	30.0	50.1	20.0	0.63	0.29
4	49.6	31.0	19.3	0.55	0.38
5	57.6	25.6	16.9	0.90	0.40
A	—	75.3	24.7	0.65	0.25
6	33.1	31.0	35.9	1.72	0.54
7	49.0	31.1	19.9	1.84	0.39
8	60.4	21.1	18.5	1.82	0.47
B	—	85.5	14.5	4.83	0.14
9	52.5	17.7	29.8	2.38	0.63

p-CDA*: plasticized CDA

Sample code	Tensile strength / MPa	Elongation at break / %	Young's modulus / GPa
1	27.3	44.1	1.09
2	16.3	30.5	0.769
4	17.3	3.07	1.01
5	12.4	4.09	0.844
A	38.8	74.7	0.855
6	7.84	11.7	0.345
7	8.06	13.7	0.355
8	9.33	9.36	0.527
B	12.9	17.8	0.313
9	8.64	3.38	0.558

欠点となり、CS 量の増加につれて物性が低下する。それに対して、B, 6, 7, 8 の場合は、モル置換度が 1.7 ~ 4.8 と高い値になっており、CDA は室温でエラストマー状となると同時に CS 粒表面を含めグラフトにより導入された側鎖間での凝集が起こり得ると考えられる。したがって、マトリックス樹脂との界面で固定された CS は、

複合材料中で架橋点のような役割を果たすことになるであろうと考えられる。このことは、CS 充填量が増加するにつれて架橋密度が高くなることを意味し、この場合の強度特性に反映されているといえる。上述の議論は、熱圧成形シートの破断面を SEM 観察し、モルフォロジーを明らかにすることにより裏付けられた (Fig. 6, 左)。同様の例としては、木粉-PP 系複合材料において、単純に木粉を PP に充填した場合、引張強度は低下するのに対し、木粉を無水マレイン酸変性 PP に充填した場合、PP に結合しているマレオイル基が木粉とエステル結合を作ること、PP が木粉にグラフト鎖として結合する結果、木粉が架橋点としてはたらくので、材料の引張強度が向上するという事実がある (Fig. 6, 右)。¹²⁾このように界面接着性の良いものが得られたということから、その関連で追求していくことによりさらに物性を改善することが期待できるといえる。

3・4 成形加工性

キャピラリーレオメーターを用いて試料のせん断速度に対するせん断粘度の依存性を調べた結果を Fig. 7 に示す。グラフが見易くなるように、データを抜粋して載せている。図より、マトリックスの可塑性に応じた様々な熔融特性をもつ複合材料が得られたといえるが、マトリックス樹脂の可塑性に差があまりない場合、CS 含有量が高いものの方がせん断粘度が高くなる、すなわち成形加工性が低下する傾向がみられる。しかし、CS を 60% 含有しているサンプル 8 でも、マトリックスの可塑性が高いため、PP と同等の成形加工性をもつことが示されており、良好な成形加工性を保持したまま、さらに CS 含有量を高めることも可能であると考えられる。

3・5 吸水特性

Figure 8 を見ると、CS 含有量が高い試料ほど吸水率が高いことが知られるが、マトリックスの CDA の CL モル置換度 (MS) を大きくすると、すなわちマトリックス樹脂がより疎水性である試料 (MS = 1.72 ~ 4.83) の場合

Fig. 6 SEM images of samples 4 and 8 (left) and the relationships between tensile strengths and contents of wood fiber concerning the wood fiber/polypropylene (WF-PP), and the wood fiber/maleic anhydride modified polypropylene (WF-MPP) composites (right).

Fig. 7 Shear viscosity-Shear rate flow curves of the composites. (Notes. Measurement temperature : 200°C ; Sample codes : 1, 4, 6, 8, A, B : See Table 2, PP : Polypropylene)

は、CS 含量を大きくしても吸水性が低く抑えられるといえる。試験中、吸水率の高かったサンプル 5 を除いて、試片の形状にはほとんど変化が見られなかった。

また、CS 含量と溶出率の関係については、いずれの場合も、マトリックス中のホモオリゴマーは溶出するが、CS はほとんど溶出しなないといえる。

3・6 生分解性

生分解性試験結果を Fig. 9 に示す。重量減少率を示したこのグラフを見ると、先ず PCL はおよそ 3 ヶ月の誘導期間を経て生分解が進むが、材料中に生分解されやすい CS の含有割合が多くなるほど、全体の分解速度が速まっている。つまり、PCL のそれも進みやすくなるという、「馴化」機構が働いたものと推定される。ただし、サンプル 4 と 7 とを比較すると、サンプル 7 の方が、3 ヶ月目までの重量減少が小さく、その後はほぼ同様の減少率を示している。そこで、この 2 つの試料の組成変化を詳しく見てみると (Fig. 10), CS 含量、マトリックス中の可塑剤の割合ともにほぼ等しい試料であるが、CS の消

Fig. 8 Results of water absorption test of the composites. (Note ; soaked in water for 24 hours)

Fig. 9 Weight loss of the composites buried in soil.

(Legend: ◆: 1, ■: 2, ▲: 4, □: 7, ○: 8, ●: 9, ◇: A, ×: PCL, △: PP)

失が、7の方が遅い。これは、マトリックス中のCDAのモル置換度は7の方が高く、すなわちマトリックスがより疎水的であり、そのためCS粒への水分および微生物の到達をある一定期間阻止したためであると考えられる側面もある。この点からは、CDAへのグラフト量を制御することにより、生分解速度も制御できるといえる。

Fig. 10 Composition changes of samples 4 and 7 during the biodegradation test period.

さらに、CSを充填剤として添加したことが、得られた複合材料の生分解性に及ぼした効果をFig. 11に示す。サンプルAとサンプル4とを比較すると、CSを含んでいないサンプルAでは、可塑性CDA部分、すなわちPCL-g-CDAの重量減少がほとんどないのに対し、CS含量の高いサンプル4では、6ヶ月および9ヶ月経過すると、CDA可塑性物画分も減少していることがわかる。これら2つの試料の6ヶ月埋設後のCDA可塑性物画分を抽出し、そのFT-IRスペクトルを測定した結果、次のことが明らかとなった。すなわち、サンプル4では、エステル結合由来 ($1240 \pm 10\text{cm}^{-1}$: アセチル化合物のC-O-C伸縮振動, $1360 \pm 10\text{cm}^{-1}$: アセチル基の CH_3 対称変角振動, $1740 \pm 10\text{cm}^{-1}$: 脂肪酸と脂肪族アルコールのエステルのC=O伸縮振動)の吸収強度が顕著に減少していた。つまり、CDA可塑性物は、アセチル基がはずれるなどの有意な変性を起こしていることになる。サンプルAの結果から、CDA可塑性物のみを土壌埋設試験に供した場合、その生分解は遅いが、サンプル4の結果から、CSを充填剤として含有した場合、CSの分解によりCDA可塑性物の分解も促進されることが知られ、先の微生物による基質分解における「馴化」現象が働いていることを裏づけた結果となっている。

Fig. 11 Composition changes of samples A and 4 during the biodegradation test period.

4 結 言

本検討で得られた知見を以下にまとめる。

デンプンを充填剤とし、PCLのグラフトにより効果的に可塑化されたCDAをマトリックス樹脂とする生分解性複合材料を創製した。二軸エクストルーダーを用いるリアクティブプロセッシング法により、高粘度のためフラスコ反応では不可能な、低液比での反応が実現し、デンプンの含有率が最大60%、材料全体の植物由来の原料が最大70%を占めるプラスチック材料を得ることができた。溶媒分別により材料の組成割合の詳細を明らかにした。材料の引張特性、加工性、耐水性については、CDAに導入されたCLのモル置換度(MS)依存性が高く、生分解速度はデンプン含有量に大きく左右された。ただし、生分解性の制御という点に関してはMSの影響が強かった。すなわち、CLのMSが1.72～1.84の場合、マトリックス樹脂およびデンプン粒から伸びるグラフト枝鎖が互いの相互作用を強いものとし、ある一定の誘導期間経過後、急速に生分解が進むという興味深い特性を示した。一方で、デンプンを充填剤として用いることにより、それがまず迅速に生分解されることで微生物が馴化し、マトリックス樹脂であるCDAの生分解を促進することが明らかとなった。以上の種々の特性は、これまでに報告の例がなく、関連の研究に貢献しうるものといえる。

参 考 文 献

- 1) Y. Doi, "Biodegradable polymer materials", pp.224-225 (1990) Kogyo Chosakai Publishing Inc..
- 2) N. Shiraishi, Y. Tani, K. Kudo and K. Fukuda, "Progress in practical application of biodegradable plastics", pp.39-76 (2002) Kogyo Chosakai Publishing Inc..
- 3) P. Dubois, M. Krishnan and R. Narayan, "Aliphatic polyester-grafted starch-like polysaccharides by ring-opening polymerization", *Polymer*, Vol.40, pp.3091-3100 (1999).
- 4) J. A. Ratto, P. J. Stenhouse, M. Auerbach, J. Mitchell and R. Farrell, "Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system", *Polymer*, Vol.40, pp.6777-6788 (1999).
- 5) P. Matzinos, V. Tserki, A. Kontoyiannis and C. Panayiotou, "Processing and characterization of starch/polycaprolactone products", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.77, pp.17-24 (2002).
- 6) M. Gaspar, Z. Benko, G. Dogossy, K. Reczey and T. Czigany, "Reducing water absorption in compostable starch-based plastics", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.90, pp.563-569 (2005).
- 7) L. Chen, Y. Ni, X. Bian, X. Zhuang, X. Chen and X. Jing, "A novel approach to grafting polymerization of ϵ -caprolactone onto starch granules", *Carbohydrate Polymers*, Vol.60, pp.103-109 (2005).
- 8) R. Narayan, S. Barakeishnan, Y. Nabar, B. Shin, P. Dubois and J. Raquez, "Chemically modified plasticized starch compositions by extrusion processing", WO2006/055504 (2006).
- 9) M. Yoshioka, "Biopolymers, Volume 9 ; Miscellaneous Biopolymers and Biodegradation of Synthetic Polymers", pp.201-235 (2003) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 10) C. M. Buchanan, R. M. Gardner and R. J. Komarek, "Aerobic biodegradation of cellulose acetate", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.47, pp.1709-1719 (1993).
- 11) H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders and C. Boettcher, "Polylactones : 31. Sn (II) octoate-initiated polymerization of L-lactide : a mechanistic study", *Polymer*, Vol.36, No.6, pp.1253-1259 (1995).
- 12) H. Kishi, M. Yoshioka, A. Yamanoi and N. Shiraishi, "Composites of Wood and Polypropylenes I", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.34, No.2, pp.133-139 (1988).