非晶化セルロースを用いたポリ乳酸の力学物性の改良

坪井 智也^{*1}・吉野 太基^{*2}・森 雅弘^{*1}

Improvement of Physical Properties of Poly(lactic acid) by Adding Amorphous Cellulose

Tsuboi, Tomoya^{*1}/Yoshino, Taiki^{*2}/Mori, Masahiro^{*1}

Poly(lactic acid) (PLA) has attracted much attention recently as green plastic, but its use is still limited because of its low crystallinity and productivity. A modified PLA compound for injection molding was developed by adding nucleating agents and a plasticizer into PLA. Furthermore, addition of filler compounds into PLA was examined to increase the strength and the modulus of PLA. In this study, modified PLA composites containing amorphous cellulose and crystalline cellulose fillers were investigated. The amorphous cellulose filler was made by a mechanochemical reaction. Compared to the modified PLA without cellulose, the PLA/crystalline cellulose composite had increased stiffness and heat resistance, but greatly decreased fracture toughness. The decrease of fracture toughness of the PLA/amorphous cellulose composite was much smaller than that of the PLA/crystalline cellulose composite. To explain these results, scanning electron microscopy and atomic force microscopy were performed. The microscopy observations indicated that the interface of PLA and amorphous cellulose was more cohesive and this prevented the occurrence of microcracks. Effect of further pulverization of amorphous cellulose was also investigated. By using microamorphous cellulose, the impact strength of PLA/amorphous cellulose composite improved by 46 percent.

Key words : Poly(lactic acid)/Amorphous cellulose/Polymer composite

1. 緒 言

近年、二酸化炭素の排出削減・化石資源の使用削減の観点から、植物由来の樹脂や生分解性の樹脂が注目されている。その中でも、この二つの特徴を併せ持ち、かつ工業生産が確立されていることから、ポリ乳酸樹脂 (PLA) が注目を集めている^{1),2)}。PLA はその生分解性を活かして、農業・園芸用マルチフィルムやコンポストバッグ・レジ袋などに使用されており、非晶状態では高い透明性を有するため、透明フィルムなどにも用いられている³⁾。しかし、PLA はガラス転移温度を 57℃ 付近に有し、非晶状態ではこの温度付近で変形が生じることから、その使用は限定されている。PLA の耐熱性の向上には結晶化させるという方法が知られているが、PLA は結晶性が低く、結晶化さ

せるためには高温で長時間 (110℃ で 10 分以上) 処理することが必要となる。この課題を解決するために、(1) PLA 結晶の核生成速度を高める、(2) PLA 結晶の成長速度を高める、といったアプローチが行われてきた⁴⁾。(1) に関しては、PLA に結晶核剤として脂肪酸アミドや亜鉛化合物などを添加し、PLA 結晶核の生成を促進する手法が報告されている^{5)~7)}。一方、(2) に関しては、可塑剤を添加することで PLA 分子の運動性を上げ、結晶成長速度を高めるといった方法が用いられる^{8)~10)}。可塑剤の添加は、PLA の結晶化温度の低下、曲げ破断歪みや耐衝撃性の向上といった効果ももたらす。また、より光学純度の高い PLA を用いることでも結晶核生成速度・結晶成長速度が向上することが知られている¹¹⁾。これらの手法を用いることで、我々はこれまでに 80℃ の金型・30-60 秒の成形サイクルで結晶化が完了する、射出成形向け改質 PLA を開発した¹²⁾。

一方、PLA の強度を向上させるために、フィラーとの複合化も盛んに研究されている。フィラーとしては、タルクやモンモリロナイトなどで多数の報告がある (これらは結晶核剤としての効果も有する)^{13)~15)}が、植物由来樹脂である PLA の特徴を活かすためにはフィラーにも環境負荷の小さいバイオマス素材を用いることが望ましい^{16)~18)}。

フィラーとの複合化によって PLA の強度や弾性率を向上させることができるが、曲げ破断歪みのような延性や Izod 衝撃値のような破壊靱性はしばしば低下する。例え

^{*1} 花王(株) エコイノベーション研究所
和歌山市湊 1334 (〒640-8580)
Global R&D-Eco-Innovation, Kao Corporation
1334, Minato Wakayama-shi Wakayama, 640-8580 Japan
tsuboi.tomoya@kao.co.jp

^{*2} 花王(株) テクノケミカル研究センター 化学品研究所
和歌山市湊 1334 (〒640-8580)
Global R&D-Performance Chemicals, Kao Corporation
1334, Minato Wakayama-shi Wakayama, 640-8580 Japan
tsuboi.tomoya@kao.co.jp
2011. 11. 14 受理

ば、PLA に廃新聞紙から回収したセルロースを添加した際に、曲げ強度や曲げ弾性率は向上するものの、曲げ破断歪み・破壊靱性が低下すると報告されている¹⁹⁾。また、Mathew らは結晶セルロース、木粉、ウッドパルプを PLA に添加して物性を比較しているが、いずれの場合にも延性の低下が見られる²⁰⁾。

こうした課題を解決するために検討を行った結果、我々は結晶核剤、可塑剤を用いる従来の手法に加え、メカノケミカル法によって非晶化したセルロース^{21), 22)}をフィラーとして用いることによって、高い曲げ強度と曲げ破断歪みを両立した PLA/セルロース複合体が得られることを見出した^{23), 24)}。本論文では、結晶セルロースまたは非晶化セルロースを添加した PLA 複合体の物性を比較し、さらに複合体の断面を観察することで、セルロースの非晶化が PLA/セルロースの界面状態に及ぼす影響について考察した。また、複合体の耐衝撃性をさらに高めるため、非晶化セルロースを微細化して検討を行った。

2. 実 験

2.1 セルロースフィラーの作製

結晶性セルロースとして、旭化成ケミカルズ製「セオラス TG-101」を使用した。メジアン径は 30 μm であった(以下 C-cellulose とする)。

非晶化セルロースは、すでに報告されている方法に従って行った^{21), 22)}。シート状木材パルプ (Borregard 社製「Blue Bear Ultra Ether」をシュレッダー (株式会社明光商会製「MSX-2000-IVP 440 F」) にかき、チップ状パルプにした。得られたチップ状パルプを二軸押出機 (株式会社スエヒロ EPM 社製「EA-20」) に投入して、粉碎処理した。こうして得られたパルプを、振動ミル (中央化工機株式会社製「MB-1」) に投入し、ロッドを振動ミルに充填して、回転数 1200 回/分で処理を行い、非晶化セルロースを得た。得られた非晶化セルロースのメジアン径は 30 μm であった(以下 A-cellulose-1 とする)。

非晶化セルロースの微細化は、カウンタージェットミル (ホソカワミクロン株式会社製「AFG 100」) を用いて行った。微細化した非晶化セルロースのメジアン径は 4 μm であった (以下 A-cellulose-2 とする)。

2.2 改質 PLA 樹脂の組成

PLA 樹脂は NatureWorks 社 製「4032 D」(L 体 純 度 98.5%, 重量分子量 200000) を使用した。比較対象としてセルロースを含まない改質 PLA を作成した。可塑剤として、コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルのジエステル (以下 $[\text{Me}(\text{EO})_3]_2\text{SA}$) を使用した¹⁰⁾。結晶核剤としてはフェニルホスホン酸亜鉛 (日産化学工業株式会社製「エコプロモート」, 以下 PPAZn) を用いた^{6), 7)}。加水分解抑制剤としては末端にイソシアネート基を有するポリカルボジイミド (日清紡ホールディングス株式会社製「カルボジライト LA-1」, 以下 LA-1) を使用した²⁵⁾。

可塑剤・結晶核剤・加水分解抑制剤を添加した改質 PLA を PLA-0 とし、さらに C-cellulose を添加した改質 PLA を PLA-1, A-cellulose-1 を添加した改質 PLA を PLA-2, A-cellulose-2 を添加した改質 PLA を PLA-3 とした。作製した改質 PLA 樹脂の組成は表 1 の通りである。

2.3 PLA/セルロース複合体のコンパウンドおよび成形体の作製

PLA と各添加剤を配合し、二軸押出機 (株式会社パーカーコーポレーション製「HK-25 D」) にて 190℃ で溶融混練し、ペレットを作製した。得られたペレットを 80℃ で 5 時間除湿乾燥した。その後、ペレットを射出成形機 (株式会社日本製鋼所製「J 75 E 型射出成形機」) を用いて、シリンダー温度 200℃ で溶融後に金型表面温度 80 度・成形時間 60 秒で射出成形し、物性評価用の成形体を得た。

物性試験の比較対象として、金型表面温度を 30℃ に変えた他は同じ条件で、PP (日本ポリプロ製「ノバテック PP BC 03 B」) および PLA ニートレジン射出成形した (以下 A-PLA とする)。また、熱物性試験・広角 X 線測定と比較対象として、PLA ニートレジン 190℃ で溶融後、プレス機を用いて 110℃ で 20 分間結晶化させた成形体 (以下 C-PLA とする) を作成した。

2.4 広角 X 線回折測定

広角 X 線回折 (WAXD) 測定装置 (株式会社リガク製 RINT-2500) を用いて、フィラーとして使用した C-cellulose, A-cellulose-1 および作製した改質 PLA の WAXD 測定を行った。X 線源は CuK α 線 (ニッケルフィルター使用) を用い、X 線管電圧 40 kV, X 線管電流 120 mA, 走査速度 5°/min で測定を行った。角度補正のための標準サンプルとして Si を用い、Si の (111) 面の回折角 2θ を 28.4° とした。

2.5 熱物性・結晶化度の測定

インジウムと亜鉛を用いて温度校正を行った示差走査熱量計 (DSC) (セイコーインスツル製 DSC-7020) を用いて、熱分析を行った。改質 PLA 成形体から 6–8 mg のサンプルを切り出し、アルミパンで封じて測定に用いた。サンプルを DSC 内で、30℃ から 10℃/min で 200℃ まで加熱して融点・融解エンタルピーを算出し、融解エンタルピーから成形体の結晶化度を求めた。その後、200℃ で 2 分間保持した後に 10℃/min で 30 度まで冷却して結晶化温度・結晶化エンタルピーを求め、結晶化エンタルピーから冷却後の結晶化度を求めた。

2.6 物性評価

改質 PLA 樹脂の物性評価として、曲げ試験、熱変形温度測定、耐衝撃性の測定を行った。各試験の詳細を下記に示す。

2.7 曲げ試験

ASTM D 790 に基づき、長さ 127 mm×幅 13 mm×厚さ 6.4 mm の成形体を用いて、曲げ試験機 (株式会社オリエンテック製「テンシロン万能試験機 RTC-1210 A」)

Table 1 Composition of PLA composites

	PLA-0	PLA-1	PLA-2	PLA-3
4032 D	100	100	100	100
$[\text{Me}(\text{EO})_3]_2\text{SA}$	10	10	10	10
PPAZn	1	1	1	1
LA-1	0.5	0.5	0.5	0.5
C-cellulose		30		
A-cellulose-1			30	
A-cellulose-2				30

(per hundred resin)

を用いて曲げ試験を行い、曲げ強度（最大点応力）、曲げ弾性率、曲げ破断歪みを求めた。

2.8 熱変形温度の測定

ASTM D 648に基づき、長さ127 mm×幅13 mm×厚さ6.4 mmの試験片を成形し、熱変形温度測定機（株式会社安田精機製作所製「ヒートディストーションテスター No.148-HDA 6」）を使用して、荷重0.45 MPaにおいて250 μ m 撓む時の温度を熱変形温度と定義し、測定した。

2.9 耐衝撃性（Izod 衝撃値）の測定

ASTM D 256に基づき、長さ63 mm×幅13 mm×厚さ6.4 mmの試験片を成形し、衝撃試験機（株式会社上島製作所製「863型」）を使用して、Izod 衝撃値を測定した。

2.10 成形品の断面作製および走査型電子顕微鏡観察

成形品の断面作製には、ウルトラミクロトーム（LEICA社製「ウルトラカット UCT 型」）を用いた。上記の曲げ試験後の成形体の断面を作製し、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、観察を行った。SEMは株式会社日立製作所製「S-4800」を使用した。

2.11 原子間力顕微鏡による断面観察・弾性率測定

曲げ試験を行う前の成形体の断面を上記と同様に作製し、原子間力顕微鏡（AFM）による断面観察・弾性率測定を行った。AFMはVeeco社製「Multimode V」を用いた。カンチレバーはVeeco probe社製「NCHV」を用いた。カンチレバーのバネ定数は、熱振動を用いる方法²⁰で算出し、44.4 N/mであった。弾性率測定は、フォースボリュームモードを用いた。この手法では、試料の2次元平面を格子点（64×64）に分割し、その各点に対してフォースカーブを取得する。その後、各フォースカーブをHerzモデルにフィッティングして弾性率を算出後、弾性率像を構築した²⁷。この時、探針の曲率半径を10 nm、試料のポアソン比を0.5として計算を行った。

3. 結果と考察

3.1 広角 X 線回折の測定

C-cellulose、A-cellulose-1、C-PLAのWAXD測定結果を図1に示す。2 θ =28.4°のピークは角度補正のために用いたSiのピークである。

C-celluloseでは2 θ =14–20°にブロードなピークが、2 θ =23.4°（ d =3.80 Å）に比較的鋭いピークが観測される。これはセルロースI型の結晶に相当するピークである²⁸。一方、A-celluloseでは23.4°のピークは消失し、10–25°

Fig.1 WAXD profiles of C-PLA and Cellulose

の範囲にわたってアモルファスハローが現れており、非晶化されていることが確認できる。

C-PLAは16.6°、19.0°、22.0°にピークが現れており、これはPLAの α 晶の(110)面/(200)面、(203)面、(105)面に対応する^{29),30)}。PLAは α 晶、 β 晶、 γ 晶といった多形を有するが、 α 晶は熔融状態からの結晶化によってもっとも一般的に生成する結晶形である。

PLA-0、PLA-1、PLA-2の回折ピークを図2に示す。PLA-0において6.0°、12.2°に見られる小さなピークは結晶核剤PPAZnに由来する。PLA-1・PLA-2においてはPPAZn由来のピークは現れていないが、これは樹脂マトリックス中にフィラーが多量に存在するために、PPAZnからの回折が減少したためであると考えられる。また、PLA-1においては、23°付近に、結晶セルロース由来の盛り上がりが見られる。

これら3つのPLA成形体について、PLA結晶の示すピークは、C-PLAのピーク（2 θ =16.6°、19.0°、22.0°）とほとんど変わらないため、これらの成形体でもPLAの α 晶が生成していると考えられる。つまり、結晶核剤や可塑剤およびセルロースフィラーは、PLAの結晶構造には影響を及ぼしていないことが確認できた。

3.2 熱分析

射出成形で作成したPLA-0、PLA-1、PLA-2、およびC-PLAの熱分析の結果を表2に示す。また、加熱過程・冷却過程におけるDSC曲線を図3、図4に示す。

サンプルの加熱過程では、融点 T_m 、融解エンタルピー ΔH_m を求め、 ΔH_m から結晶化度 X_c を求めた。 X_c は、結晶化度100%のPLAの融解エンタルピー ΔH_{max} を93 J/gとして、 $X_c = \Delta H_m / \Delta H_{max}$ として計算した³¹⁾。

融点はどのPLAについても165℃付近であり、大きな差はなかったが、C-PLAに関しては、改質PLAと比較してやや低温（130℃）からゆるやかに融解が始まっており、また融点のピークの高温側（170℃）にショルダーが見られた。これは、C-PLAにおいては不完全な形の α 晶が混在しており、融解と同時に再結晶が起こり、再融解したためであると考えられる。

PLAの結晶化が完了していなければ、加熱過程において110℃付近に結晶化の発熱ピークが観測されるが¹³⁾、いずれの樹脂においても、加熱中に発熱ピークは観測されなかった。また、改質PLAの結晶化度は40.0–42.0%であり、高温で長時間結晶化させたC-PLAの結晶化度

Fig.2 WAXD profiles of PLA composites

41.1%と近いことから、改質PLAの結晶化は80℃・60秒という射出成形プロセスにおいて完了しているということがわかる。

融解からの冷却過程においては、結晶化温度 T_c 、結晶化エンタルピー ΔH_c を求め、 $X_c = \Delta H_c / \Delta H_{max}$ として冷却後の結晶化度を計算した。冷却過程においてはC-PLAでは明確なピークが観測されず、100℃付近にわずかに発熱が検出された。この発熱から計算した X_c は5.83%と非常に小さい。これはPLAが元来結晶化しにくい樹脂であるためである。これに対して改質PLAでは、明確な結晶化ピークが120℃付近に観測された。結晶化度も42.3–44.4%であり、添加剤を入れていないC-PLAに比べて結晶性が大幅に促進されている。これら3つの改質PLAの結晶化度・結晶化温度には大きな差はないことから、C-cellulose、A-cellulose-1の添加は、PLAの結晶化度・結晶化温度には影響を与えていないと考えられる。

3.3 改質PLA/セルロース複合体の物性評価

金型温度80℃・成形時間60秒で射出成形したPLA-0、PLA-1、PLA-2の物性を比較した。また、比較のために金型温度30℃・成形時間60秒で射出成形したPP・未改

Table 2 Result of DSC measurement

		PLA-0	PLA-1	PLA-2	Neat PLA
Heating Process	T_m (°C)	164.7	164.8	166.6	165.9
	ΔH_m (J/g)	37.1	39.1	38.8	38.3
	X_c (%)	40.0	42.0	41.7	41.1
Cooling Process	T_c (°C)	119.1	121.0	121.6	100.5
	ΔH_c (J/g)	39.5	41.3	39.3	5.43
	X_c (%)	42.4	44.4	42.3	5.83

Fig.3 DSC curves for heating process of C-PLA and PLA composites

Fig.4 DSC curves for cooling process of C-PLA and PLA composites

質PLA (A-PLA) の物性を測定した。

曲げ試験における応力-歪み曲線を図5に、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ破断歪み、耐衝撃性および耐熱性を表3に示す。A-PLAは、曲げ強度はPPの2倍、弾性率はPPの2.75倍と高いが、延性・耐衝撃性・耐熱性はPPと比較して非常に低い。一方、PLA-0は、PPと非常に近い応力-歪み曲線を示した。結晶化が完了しているために耐熱性もPPと同程度まで向上している。また、可塑剤による柔軟化により、耐衝撃性は80 J/mとPPよりも優れている。

PLA-0と比較して、結晶セルロースを含むPLA-1は曲げ強度が1.6倍、曲げ弾性率が2.2倍になったが、曲げ歪みに関しては低下し、試験中に破断した。耐衝撃性も30 J/mと半分以下の値に低下した。フィラーを添加していることから耐熱性は向上した。

一方、非晶化セルロースを含むPLA-2では、曲げ強度・弾性率・耐熱性はPLA-1と同程度まで向上しながら、試験範囲内での破断は起こらなかった。また耐衝撃性は48 J/mと、PLA-1に比べると低下が小さかった。

このように、非晶化セルロースを改質PLA樹脂と複合化することで、高い曲げ強度・弾性率と高い曲げ破断歪みを両立出来ることが明らかになった。そこで、PLA/結晶セルロース複合体とPLA/非晶化セルロース複合体の違いについて調べるために、曲げ試験後の成形体断面のSEM観察および曲げ試験前の成形体断面のAFM観察を行った。

3.4 PLA/セルロース界面の断面状態のSEM観察

曲げ試験における成形体の破断について調べるため、曲げ試験後の成形体のSEM観察を行った。SEM写真を図6

Fig.5 S-S curves of PP and PLA composites

Table 3 Physical properties of PLA composites (1)

	Stiffness		Fracture toughness		Heat resistance
	Flexural Strength (MPa)	Flexural Modulus (GPa)	Flexural Strain at break (%)	Impact Resistance (J/m)	Heat distortion temperature (°C)
PP	40	1.2	nonbreak	58	90
A-PLA	80	3.3	5.0	22	54
PLA-0	40	1.2	nonbreak	80	87
PLA-1	65	2.6	11.7	30	136
PLA-2	65	2.5	nonbreak	48	135

に示す。PLA-1においては、PLAと結晶セルロースの界面が明瞭であり、界面付近においてクラックが多数発生している。一方、PLA-2では界面が明瞭でなく、剥離やクラックが発生していない。この結果から、非晶セルロースでは樹脂との密着性が高く、界面剥離が生じにくくなっており、曲げ破断歪みの向上につながっていると推測される。その理由として、結晶セルロースは分子内に強固な水素結合を有し剛直な構造をとっているが、非晶化セルロースは分子内の水素結合が緩和されているために、セルロースの極性基とPLAの極性基との相互作用が起こりやすくなっていることが考えられる。このような現象の例としては、セルロースの非晶化によって水との接触性が向上するという報告がある³²⁾。PLAとセルロースの界面状態についてさらに検証するために、AFMによる弾性率解析を行った。

3.5 AFMによる断面の観察・弾性率測定（ナノインデンテーション）

AFMの探針で試料の押し込み試験を行い、荷重と変位の曲線を測定・解析することで、試料表面の弾性率を測定することができる。これをナノインデンテーションと呼ぶ。PLA/セルロースの界面を観察するために、成形体断面のナノインデンテーション試験を行った。測定結果を図7に示す。PLA-1では、PLA/セルロース界面で弾性率が急激に変化して剥離の様相を呈しているのに対し、PLA-2で

はPLAとセルロースの間に明確な界面が存在せず、弾性率がゆるやかに変化している。これは上記の仮説のように、非晶化セルロースの結晶構造の緩和によって、樹脂との密着性が高くなっているためであると考えられる。

3.6 非晶化セルロースの粒径制御

PLA-2において見られた耐衝撃性の低下を改良するために、非晶化セルロースのさらなる微細化を検討した。ジェットミルを用いてさらに粉碎を行った非晶化セルロース（A-cellulose-2）を用いたPLA複合体を作成し（PLA-3）、各物性の測定を行った結果を表4に示す。

PLA-3は曲げ強度・弾性率・曲げ破断歪み・耐熱性はPLA-2と同等の物性を維持しながら、耐衝撃性はPLA-2と比較して46%向上した。PLA-0に対しては88%というレベルまで耐衝撃性を向上させることができた。このメカニズムは明確ではないが、フィラーの微細化によって粗大粒子が減少し、衝撃時の応力集中が抑えられたためであると考えられる。また、微粒子を添加した系での耐衝撃性向上メカニズムに関しては、粒子間の距離が接近することや、衝撃時にボイドが発生して衝撃を緩和することなどが提案されている^{33), 34)}。

このように、非晶セルロースをフィラーとして用い、さらに微細化したフィラーを用いることによって、曲げ強度や弾性率・耐熱性はフィラーなしの改質PLA樹脂を大き

Fig. 6 SEM micrographs of PLA-1 and PLA-2

Fig. 7 Observation of section images and elastic modulus of PLA-1 and PLA-2 by AFM

Table 4 Physical properties of PLA composites (2)

	Stiffness		Fracture toughness		Heat resistance
	Flexural Strength (MPa)	Flexural Modulus (GPa)	Flexural Strain at break (%)	Impact Resistance (J/m)	Heat distroction temperature (°C)
PLA-0	40	1.2	nonbreak	80	87
PLA-2	65	2.5	nonbreak	48	135
PLA-3	65	2.5	nonbreak	70	135

く上回り、かつ曲げ破断歪みや耐衝撃性の低下を抑えた改質 PLA 樹脂複合体を作ることができた。

4. 結 言

結晶性に優れ、かつ強度の高い改質 PLA を作成するため、結晶核剤・可塑剤に加えてセルロースを添加した PLA の検討を行った。非晶化セルロース 30 重量部と改質 PLA 樹脂を複合化することにより、高い曲げ強度・弾性率と、高い曲げ破断歪みを両立した改質 PLA 複合体を創製することができた。

断面の SEM 観察の結果、PLA/非晶化セルロース複合体においては、歪みを印加してもクラックはほとんど発生していなかった。また AFM 観察の結果、PLA と非晶セルロースの間には明確な界面が存在せず、弾性率が緩やかに変化していることがわかった。非晶化セルロース複合体における曲げ破断歪みの向上は、非晶化によってセルロースの分子内の水素結合が緩和され、PLA との密着性が向上するためであると考えられる。また、非晶化セルロースをさらに微細化することで、耐衝撃性をさらに向上させることができた。

今後は、技術の完成・実用化を目指すとともに、非晶化セルロースを他の樹脂に対して添加した系についても検討を行う予定である。

最後になりましたが、AFM 測定におきましては花王株式会社解析科学研究所の波部太一氏にご助力頂きました。深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 大島一史：ポリ乳酸グリーンプラスチックの開発と応用－植物系樹脂の実用化－，フロンティア出版，3 (2005)
- 2) 辻 秀人：ポリ乳酸 植物由来プラスチックの基礎と応用，米田出版，(2008)
- 3) 金井康矩：ポリ乳酸グリーンプラスチックの開発と応用－植物系樹脂の実用化－，フロンティア出版，93 (2005)
- 4) 上田一恵：成形加工 **23** (8)，506 (2011)
- 5) Nam, J. Y., Okamoto, M., Okamoto, H., Nakano, M., Usuki, A., and Matsuda, M. : *Polymer*, **47**, 1340 (2006)
- 6) 河西容督：バイオプラスチックの素材・技術最前線，シーエムシー出版，127 (2009)
- 7) Pan, P., Liang, Z., Cao, A., and Inoue, Y. : *Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 402 (2009)
- 8) Jacobsen, S. and Fritz, H. G. : *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1303 (1999)
- 9) Ke, T. and Sun, X. S. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2947 (2003)
- 10) 花王株式会社：日本国特許庁特許公報特許第 4116015 号，登録日 2008.4.25
- 11) 望月政嗣：繊維学会誌，**66** (2)，70 (2010)
- 12) 花王株式会社：日本国特許庁特許公報特許第 4130695 号，登録日 2008.5.30
- 13) Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., and Misra, M. : *Composites Part B*, **38**, 367 (2007)
- 14) Thellen, C., Orroth, C., Froio, D., Ziegler, D., Lucciarini, J., Farrell, R., D' Souza, N. A., and Ratto, J. A. : *Polymer*, **46**, 11716, (2005)
- 15) 満田諒，井上遼平，原良輔，佐藤貞雄：成形加工，**19** (11)，730 (2007)
- 16) 邱建輝，加藤秀規，境英一，工藤素，鎌田悟：成形加工シンポジア'11 講演予稿集 C-211 (2011)
- 17) 古川央庸，西岡昭博，宮田剣，香田智則：成形加工シンポジア'11 講演予稿集 D-214 (2011)
- 18) Graupner, N., Herrmann, A. S., and Müssig, J. : *Composites : Part A*, **40**, 810 (2009)
- 19) Huda, M. S., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Schut, E., and Misra, M. : *J. Mat. Sci.*, **40**, 4221 (2005)
- 20) Mathew, A. P., Oksman, K., and Sain, M. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2014 (2005)
- 21) 花王株式会社：日本国特許庁特許公報 特許第 4160108 号，登録日 2008.7.25
- 22) 花王株式会社：日本国特許庁特許公報 特許第 4160109 号，登録日 2008.7.25
- 23) 花王株式会社：日本国特許庁特許公報 特許第 4612098 号，登録日 2010.10.22
- 24) 坪井智也，森雅弘，吉野太基：成形加工シンポジア'11 講演予稿集 D-103 (2011)
- 25) 伊藤公一，阿部聡美，石川優：成形加工 **22** (8)，445 (2007)
- 26) Hutter, L. J. and Bechhoefer, J. : *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 1868 (1993).
- 27) 重川秀美，吉村雅満，河津児：走査プローブ顕微鏡，共立出版，(2009)
- 28) Eichhorn S. J. and Young R. J. : *Cellulose*, **8**, 197 (2001)
- 29) Hoogsteen, W., Postema, A. R., Pennings, A. J., and Ten Brinke, G. : *Macromolecules*, **23**, 634 (1990)
- 30) Nam, J. Y., Ray, S. S., and Okamoto, M. : *Macromolecules*, **36**, 7126 (2003)
- 31) Pluta, M. and Galeski, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1386 (2002)
- 32) 小林信介，佐藤豊幸，岡田信彦，小林潤，羽田野重信，板谷義紀，森滋勝：J. Jpn. Inst. Energy, **86**, 730 (2007)
- 33) 相馬勲：複合材料とファイラー，シーエムシー出版，17 (1994)
- 34) 日笠茂樹，永田員也，中村吉伸：高分子論文集，**67** (11)，615 (2010)