

## 解説

# 生分解性高分子材料の熱的性質

畠山兵衛

(受取日：2001年4月14日，受理日：2001年7月10日)

## Thermal Properties of Biodegradable Polymers

Hyoe Hatakeyama

(Received April 14, 2001; Accepted July 10, 2001)

Thermal properties of the prepared saccharide- and lignin-based polyurethanes (PU's), and polycaprolactones (PCL's) were studied by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG) and TG-Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Glass transition temperatures ( $T_g$ 's), cold-crystallization temperatures ( $T_{cc}$ 's) and/or melting temperatures ( $T_m$ 's) of saccharide- and lignin-based PU's and PCL's were determined by DSC, and phase diagrams were obtained.  $T_g$ 's of saccharide- and lignin-based PU's increased with increasing saccharide and lignin contents, suggesting that those plant components act as a hard segment in PU's.  $T_g$ 's of saccharide- and lignin-based PCL's decreased with increasing CL/OH ratio until this ratio reaches a certain value (usually *ca.*10), suggesting that PCL chains act as a soft segment. However, when the CL/OH ratio becomes larger than the above certain value which is dependent on the kind of saccharides and lignin, the  $T_g$ 's of polycaprolactone derivatives increase with increasing CL/OH ratio because of the appearance of a crystalline structure. TG-FTIR analysis of lignin-based PCL's suggested that compounds having C-O-C, C=O and C-H groups are mainly produced by thermal degradation of PCL chains.

### 1. はじめに

現在、我々が日常的に使用している石油化学に由来する汎用性高分子は安く、丈夫で軽いという優れた特性があり、人類の生活の利便性に寄与することは計り知れないものがある。しかし、これらの汎用性高分子が大量に使用されるようになった結果、石油系高分子の大きな特徴である微生物に対する耐久性が仇となり、使用後に自然環境中に廃棄されても、微生物による分解が行われずに環境内に滞留するため、深刻な環境汚染源となるにいたった。

この問題を解決する方法の一つとして、プラスチックに生分解性を付与するという試みが行われている。<sup>1)</sup> これまでに試みられてきた生分解性高分子の開発は、大別すると

Table 1 のようになる。すなわち、生物由来と合成品とに分類される。生物由来の生分解性プラスチックには、デンプン等の天然高分子を汎用の合成高分子にブレンドした高分子や、微生物により生合成される高分子など多々あり、一部は商品化されている。しかしながら、ブレンドに依存した高分子は、合成高分子部分が完全に生分解されずに環境中に残留する可能性がある。一方、微生物により生合成された高分子は実用性能が十分ではない、高価であるなどのため、市場での競争に耐えないなどの、多くの問題が指摘されている。

Table 1 に示した生分解性高分子のうち、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、二酢酸セルロース等は、既に工業化が進んでいる。また、二酢酸セルロースは植物由来の代表的

**Table 1** Biodegradable polymers under development.

Origin	Biodegradable Polymers
From microoganisms	Polyesters : Polyhydroxybutyrate (PHB) Polyhydroxyvalerate (PHV) etc.
From Plants	
Saccharide-based	<b>Polyurethanes</b> <b>Polycaprolactone derivatives</b>
Cellulose-based	Cellulose esters <b>Polycaprolactone derivatives</b>
Lignin-based	<b>Polyurethanes</b> <b>Polycaprolactone derivatives</b>
Starch-based	Blend Polylactate
From animals	
Collagen	
Chitin and chitosan	Polymeric derivatives and composites
Synthetic Polymes	Polyesters Poly(vinyl alcohol) and acetate

な高分子である。表中太字で示した高分子はこれまでに筆者の研究室で開発に努めてきたものである。

植物由来の天然物である糖類やリグニンは、食品産業や紙パルプ産業の副生成物として、廃棄もしくは燃料などにされている。その効果的な利用の必要性が叫ばれて久しく、様々な研究結果が発表されているが<sup>2,3)</sup> 未だにこれといった安価で汎用性のある高分子材料への有効な変換法が確立されていない。しかし、これらの植物成分は化学構造的にはピラノース、フラノースあるいは芳香環を基本構造として有し、さらに反応活性なアルコール性水酸基あるいはフェノール性水酸基が各構造単位に存在するため、分子設計

的にはその化学変換は比較的容易であると考えられる。

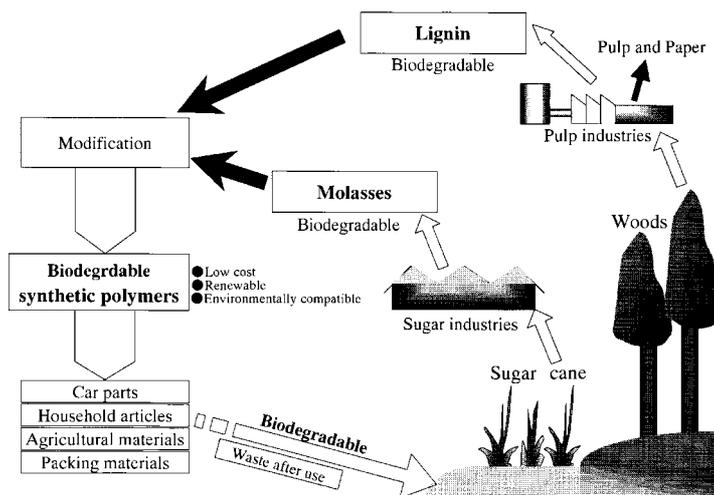
著者らの研究グループでは、これまでにリグニン骨格を主鎖に組み込んだスチレン誘導体の微生物分解にはじまり<sup>4)</sup> 多くの糖類やリグニンを主鎖に導入した新規な高分子の合成等の研究を行ってきた。<sup>5)</sup> また、糖類やリグニンを分子鎖に組み込んだポリウレタン誘導体、ポリカプロラクトン誘導体等についての研究を行ってきた。<sup>6-28)</sup> これらの高分子のなかには生分解性を有し、かつ物理的性能および市場価格において現在市販されている合成高分子と十分競争に耐えうるものが開発されている。さらに、これらの高分子の開発は先進国、発展途上国のいずれにおいても、紙パルプ産業、農林産廃棄物の有効利用に寄与すると考えられる。

本稿においては、植物由来の糖類（多糖類を含む）やリグニン等の構造を分子鎖中に組み込んだ環境適合性高分子の熱的性質について述べる。

## 2. 植物構成成分を組み込んだ生分解性高分子

植物構成成分として大量に得られるのは、糖類、多糖類、リグニン等であり、大部分農水業或いは林産業生産物として得られる。合成原料として利用するのは、植物から主要な生産目的物を取り去った後に得られる残渣、所謂バイオウエーストがのぞましい。

廃糖蜜は製糖産業の副産物として得られ、リグニンはパルプ産業の副産物として大量に得られる。我が国においては、廃糖蜜は沖縄で4万トン/年程度、世界的には3000万トン/年程度が得られ、アルコール生産の原料或いは肥料、飼料等に利用される以外は廃棄せざるを得ない状態にある。リグニンに至っては、我が国だけで7~800万トン/年も得



**Fig.1** Recycling process of environmentally compatible polymers from biowastes such as lignin and molasses obtainable from pulping and sugar industries.

生分解性高分子材料の熱的性質

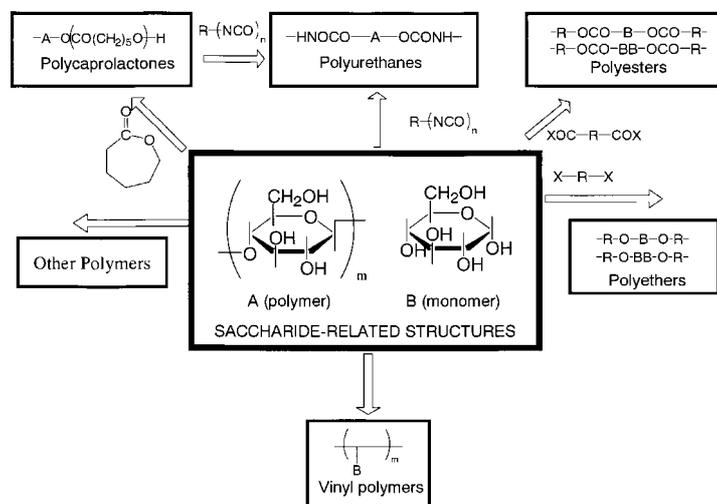


Fig.2 Environmentally compatible polymers obtainable from saccharides and polysaccharides.

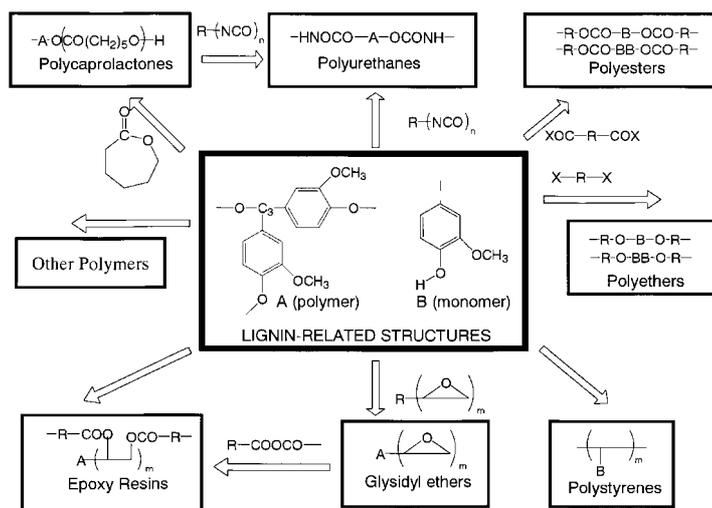


Fig.3 Environmentally compatible polymers obtainable from lignin.

られる。特にリグニンはエネルギー源としては効率が悪いにもかかわらず、大部分が熱源として焼却処理され、大量の炭酸ガスの発生源となっている。欧米の先進諸国では、現在主流となっているクラフト法で得られるリグニンについても、燃料以外の有効利用が行われているのに比べると、我が国のこの分野における後進性が目立つ結果となっている。Fig.1に廃糖蜜およびリグニンを原料とする生分解性高分子の製造および利用のための模式図を示す。図にも示されているが、廃糖蜜およびリグニンを原料とする生分解性高分子は車の部品（例えばクッション等）、台所、風呂用ク

リーナースポンジ、断熱材等の家庭用品、マルチや苗床等の農業用品、緩衝材等の包装用品として利用後は土壤中に埋設することにより、緩やかに分解し、フミン質となり、土壌成分として植物の生育を助けるために利用しうる。

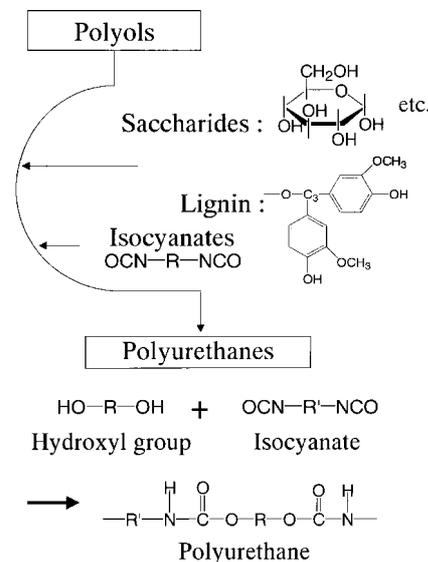
Fig.2およびFig.3に単糖類、少糖類、多糖類およびリグニンとその分解物であるモノフェノール類を原料として合成可能な各種高分子を示す。糖類から、ポリウレタン、ポリカプロラクトン誘導体、リグニンからはポリウレタン、ポリカプロラクトン誘導体、モノフェノール類からはポリエステル、ポリエーテル、ポリスチレン誘導体等が我々の

**Table 2** Chemical components of molasses.

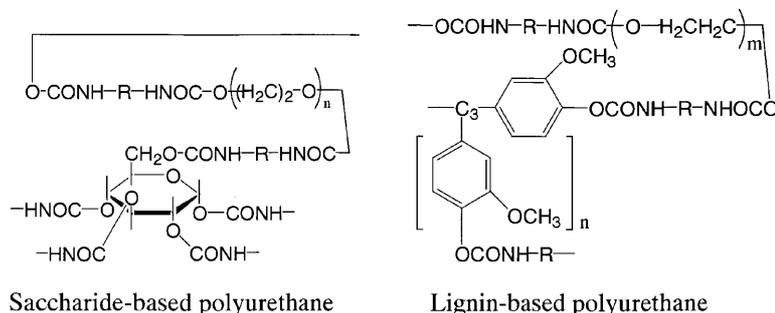
Chemical components	%
Sucrose	32.5
Glucose	8.5
Fructose	9.2
Other Saccharides	2.3
Water	20.5
Ash	9.5

Sucrose	
Glucose	
Fructose	



**Fig.4** Synthesis of polyurethanes with saccharide and/or lignin structures.



**Fig.5** Schematic chemical structure of polyurethanes.

研究グループでこれまでに合成され、それらの熱的及び機械的性質等が調べられている。<sup>6-28)</sup>

上述のように糖類およびリグニンは自然のプロセスの中で合成された半製品の合成原料として利用可能であり、それらの半製品を連結して我々に利用可能な高分子を作り上げていくために、生分解可能な石油由来のポリアルコール類やポリエステル類を使うことにより、現在の石油産業と何ら矛盾することなく、新しい環境適合性の高分子を創製することが可能である。

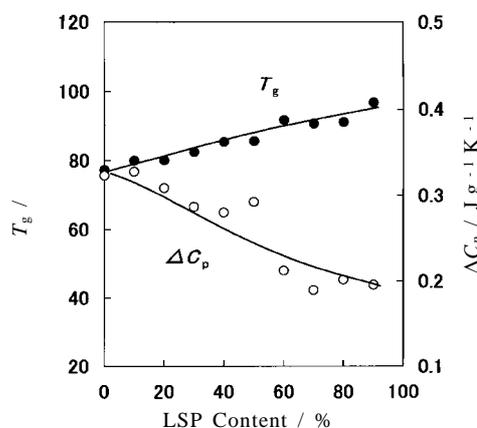
### 3. 植物構成成分を組み込んだポリウレタン

上述したように、糖類およびリグニンを分子鎖中に組み込んだ高分子の合成例の一つとしてポリウレタン誘導体が

ある。このようなポリウレタン誘導体は優れた熱的及び機械的性質を示し、かつ生分解性を有することも明らかにされている。<sup>10-17)</sup> 本ポリウレタンは、原料である廃糖蜜やリグニンを通常ポリエチレングリコール (PEG) 等の石油系のポリオールに溶解し、この溶液をイソシアネートと反応させることによって調製することができる。

廃糖蜜は Table 2 に示すような成分を含んでいるため、Fig.4 に示すような方法でポリウレタンの発泡体等に交換することが可能である。リグニンを分子鎖中に含むポリウレタンも同様な方法により調製できる。

Fig.5 に糖類及びリグニンを分子鎖中に組み込んだポリウレタンの化学構造を示す。Fig.5 に示すように、糖類は分子中に剛直なピラノース環或いはフラノース環を有し、グニ

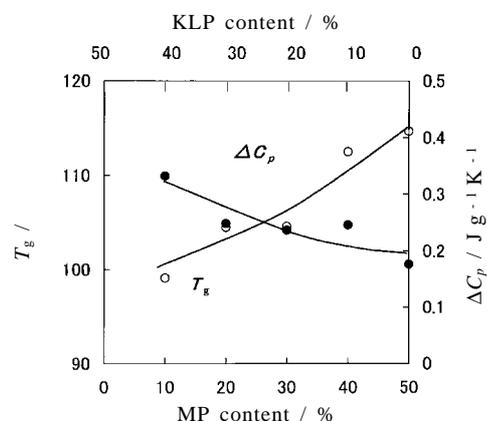


**Fig.6** Change of  $T_g$  and  $\Delta C_p$  with lignosulfonate polyol (LSP) contents in PU's from the LSP-PEG200-MDI system. LSP content / % = [LSP/(LSP + PEG200)] × 100.

ンは芳香環を有している。このため、これらの構造をポリウレタン主鎖中に組み込むことにより、ポリウレタン分子鎖の運動が制限され、硬質ポリウレタンの調製が容易に行える。一方、このような構造を有するポリウレタンにフレキシブルな構造部分、すなわち分子鎖の比較的長いポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオール等を組み込めば、糖或いはリグニン構造を有する生分解性の軟質ポリウレタンの調製が可能となる。

パルプ製造法の一つであるサルファイト法で得られるリグノスルホン酸 (LS) を原料とする硬質ポリウレタンフォームについて、示差走査熱量測定 (DSC) を行い、DSC 曲線のベースラインの吸熱側へのシフトの開始温度を接線法により求め<sup>29)</sup> ガラス転移温度 ( $T_g$ ) とした。Fig.6 に  $T_g$  及びガラス状態とゴム状態の  $T_g$  における比熱容量差 ( $\Delta C_p$ ) の変化と LS ポリオール (LSP) [ここでは約分子量 ( $M_w$ ) 200 の PEG (PEG200) と LS との 2 : 1 混合物] の PEG 中における含有率との関係を示す。LSP 含有率を増加させると、ポリウレタンの  $T_g$  は高くなり、一方  $\Delta C_p$  は当然のことながら減少する。同じ様な現象は現在一般的に製紙原料であるパルプを製造する方法として用いられているクラフト法の副産物として得られるクラフトリグニン (KL) 或いは製糖産業副産物の糖蜜を分子鎖中に含むポリウレタンでも認められる。<sup>17,18)</sup> Fig.6 に示すような硬質ポリウレタンとは別に、スポンジ、クッション材等として幅広く用いられる軟質ポリウレタンでは、分子鎖にフレキシビリティを与えるために可撓性の大きいポリプロピレングリコールを加えてポリウレタンを調製するため、 $T_g$  は低くなり、通常 -60 ~ -50 となっている。<sup>17)</sup>

生分解性を制御するために容易に微生物により分解され



**Fig.7** Change of  $T_g$  and  $\Delta C_p$  with kraft lignin polyol (KLP) contents in PU's from the KLP-LSP-PEG200-MDI system. KLP content / % = [KLP/(KLP + MP + PEG200)] × 100. MP content / % = [MP/(KLP + MP + PEG200)] × 100.

る糖蜜由来の糖構造と比較的に難分解であるリグニン構造の両者を有するポリウレタンを調製した場合における  $T_g$  と  $\Delta C_p$  の糖とリグニンの混合比依存性を Fig.7 に示す。図から明らかなように、糖構造の方が  $T_g$  を高くし、 $\Delta C_p$  を減少させる効果が大きいことが分かる。この原因としては、糖のほうが単位構造当たりの水酸基数がリグニンよりも多いため、糖構造の比率が大きいと架橋点が多くなることが考えられる。

さらに、糖蜜を原料とするポリウレタンの熱分解の状態を検討するために熱重量分析 (TG) を行った。TG 曲線上に認められる質量減少開始温度を熱分解温度 ( $T_d$ ) として、その変化を調べると、ポリウレタン中の糖蜜含有率の増加に伴ない、 $T_d$  は若干低下した。<sup>19)</sup> リグニンを原料とするポリウレタンも同様の傾向を示した。<sup>9)</sup> これは、ポリウレタン中の他の構造と比べると熱的にやや不安定な糖類やリグニンがポリウレタン中に導入されたためである。ここで、認められるように、ポリウレタンの  $T_d$  は 300 程度であり、実用的にはあまり問題にはならない。

以上のように、植物由来原料の含有率を変えることによって、ポリウレタンの熱的及び機械的性質を容易に制御でき、実用に十分耐えうる軟質から硬質に至るポリウレタンが得られることが明らかとなった。なお、ここで述べたポリウレタンは、セルロース、デンプン等の多糖類や、木粉、竹粉などのリグノセルロース系固体を充填剤とする生分解性高分子複合体のマトリックス高分子として利用することも可能であり、その複合体は熱的及び機械的に十分な実用性能を有することが明らかにされている。<sup>20)</sup>

上記のポリウレタンは土壌中において、比較的容易に微

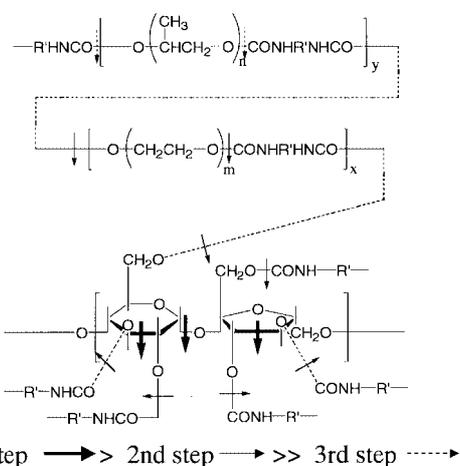


Fig.8 Possible biodegradation scheme of polyurethanes with saccharide structure.

生物により分解される。<sup>12)</sup> さらに、生分解前後における熱的性質の変化から、ポリウレタン中のどのような構成成分が分解するかを推定することにより、糖蜜を分子鎖中に含む軟質ポリウレタンフォームの生分解機構について検討した。<sup>25)</sup> それによれば、Fig.8における矢印の部分で切断が起こり、図中に番号で示したように、初め糖構造の部分が分解され、次いでPEG、PPGと分解が進むと考えられる。

#### 4. 糖類及びグリグニンをベースとする ポリカプロラクトン誘導体

従来、合成系脂肪族ポリエステル、ポリラクチド、ポリカプロラクトンなどのエステル系高分子が生分解性を示すことが知られ、これらのポリマーについては、すでに工業生産されているものもある (Table 1 参照)。

著者らの研究グループでは、糖類やリグニンをベースとするポリカプロラクトン (PCL) 誘導体を調製し、それらの熱的および機械的性質等について検討した。Fig.9にセルロースアセテートをベースとするPCL誘導体の合成スキームを示す。付加したPCL鎖の長さはPCL誘導体の合成時に添加するε-カプロラクトン (CL) のモル数を変化させることにより制御した。<sup>22-24)</sup> すなわち、水酸基1モルあたりに反応するCLのモル数 (CL/OH比, モル/モル) を変化させると、PCL鎖の長さの異なる誘導体を調製することが可能である。

Fig.10に $T_g$ 及び $\Delta C_p$ のPCL鎖の長さ (CL/OH比) 依存性を示す。CL/OH比が5以下ではセルロースアセテートの主鎖の運動に起因すると考えられる $T_g(T_{g2})$ が140 付近に認められる。CL/OH比が0から5まで増加するのにもない、 $\Delta C_p$ は急速に減少する。しかし、CL/OH比が5を超

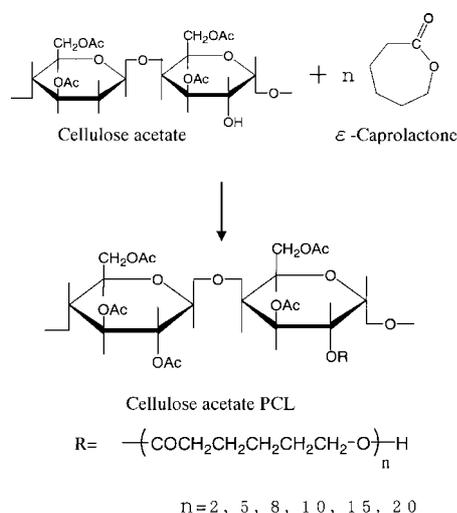


Fig.9 Synthetic scheme of PCL derivatives of cellulose acetate.

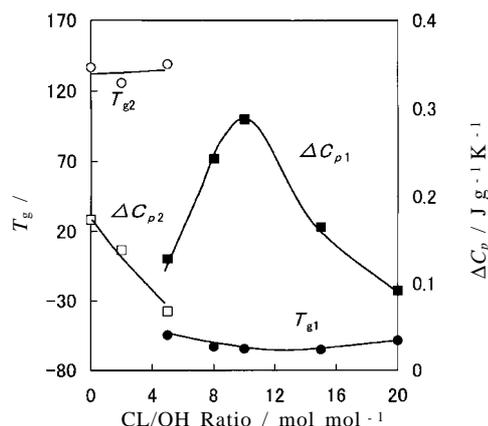


Fig.10 Change of  $T_g$  and  $\Delta C_p$  with CL/OH ratio in PCL derivatives of cellulose acetate.

えると低温側に $T_g(T_{g1})$ が認められるようになり、 $T_{g1}$ はCL/OH比が10から12付近で最小となり、CL/OH比の増加にともない次第に高くなる傾向を示す。一方、 $\Delta C_p$ はCL/OH比が10から12付近で最大値を示す。これらの観測結果から、CL/OH比が10位までは、PCL鎖の長さの増大により、分子のフレキシビリティが増すが、それ以上になるとPCL鎖の規則的な配列により、分子の運動が制限されることが、推定される。Fig.11に示すように、CL/OH比が8以上になると、PCL結晶の融解が観測されるようになり、融解温度 ( $T_m$ ) はCL/OH比の増大にともない高くなり、融解のエントルピー ( $\Delta H_m$ ) も増大し、PCL鎖の結晶化が著しく進むことが分かる。これにより、ドメイン全体

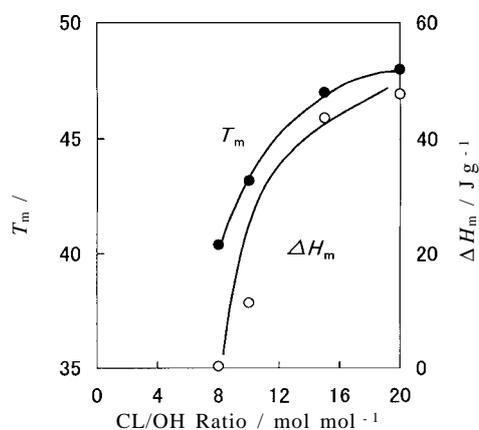


Fig.11 Change of  $T_m$  and  $\Delta H_m$  with CL/OH ratio in PCL derivatives of cellulose acetate.

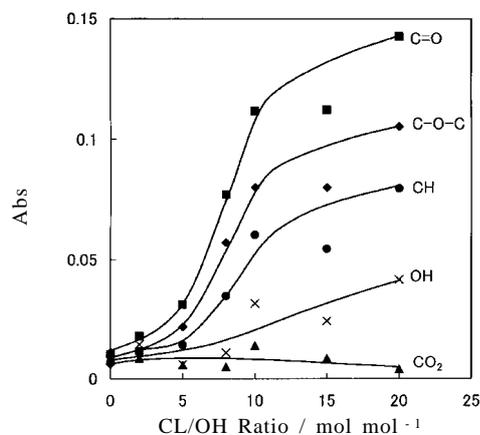


Fig.13 Change of IR-absorption of C-O-C, C = O, CO<sub>2</sub>, CH and OH with CL/OH ratio in PCL derivatives of cellulose acetate at 430 .

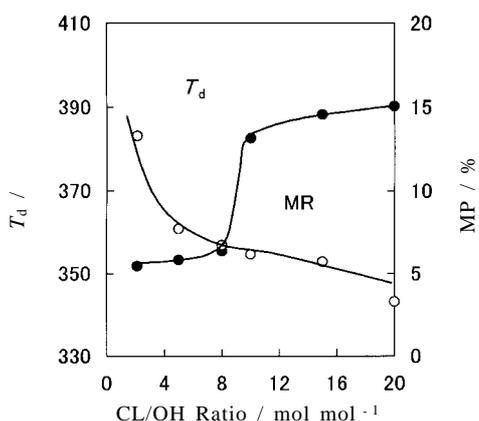
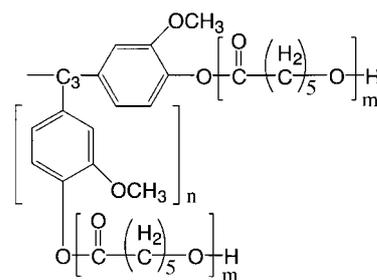


Fig.12 Change of  $T_d$  and WR with CL/OH ratio in PCL derivatives of cellulose acetate.

の剛直性が大きくなり、Fig.10に示すように、CL/OH比が大きい領域で $T_g$ が高くなると考えられる。

これらの試料のTG及びTG-フーリエ変換赤外吸収スペクトル測定(TG-FTIR)を行った。Fig.12に示すように、 $T_d$ の変化から、熱分解はCL/OH比が10以下と、それ以上では異なった部分の分解が起こっていると推定される。なお、分解に伴う質量の減少については、質量残存率MRは25における試料の質量を $m_{25}$ とし、 $T$ における試料の質量を $m_t$ として、 $MR = m_t / m_{25}$ により表示した。本実験においては、 $T = 450$ である。MRの測定結果も、最初熱分解が急速に進み、CL/OH比の値が一定以上となると、分解が緩やかに進むことを示唆している。Fig.13に示す、TG-FTIRの結果から明らかなように、CL/OH比が10以上となると、C-O-C、C=O等の構造を有する分解ガスの量が急速



Lig PCL

Fig.14 Schematic chemical structure of lignin-based PCL.

に増大することから、PCL鎖の分解が起こっていると考えられる。すなわち、PCL鎖の方が、セルロースアセテート主鎖よりも熱的に安定で高温側で分解すると考えてよからう。

Fig.14に、リグニンをベースとするPCL誘導体の化学構造の模式図を示す。リグニンの場合には、PCL誘導体を合成する際に使用する有機溶媒に溶け易いため、合成が容易である。

リグニンをベースとするPCL誘導体のDSC曲線を調べると、ガラス転移に基づくベースラインのギャップが低温側に認められる。PCL鎖長を長くすると、冷結晶化を示す発熱ピーク及び結晶の融解を示す吸熱ピークが認められるようになる。このDSC曲線から求めた、相図をFig.15に示す。図中にはアルコリスリグニン(AL)と我が国のパルプ産業において一般的に用いられているクラフト法によって製造されたクラフトリグニン(KL)から得られるPCL誘導体の両者の $T_g$ と $T_m$ を示す。PCL鎖長を長くするに従って、PCL誘導体の $T_g$ は低下し、その後極小値を示した後

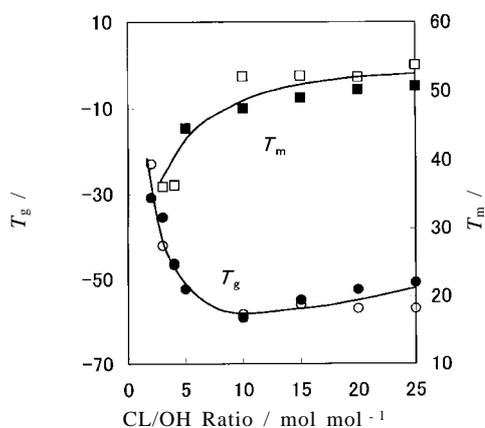


Fig.15 Phase diagram of AL and KL-PCL's.  
 $T_g$ : KL-PCL,  $T_m$ : KL-PCL,  $T_g$ : AL-PCL,  
 $T_m$ : AL-PCL.

わずかに漸増する。これは、可とう性が大きいPCL鎖が長くなるに従って、PCL誘導体分子全体の可とう性が增大することを示している。しかし、CL/OH比が10以上の領域では、 $T_g$ の値は漸増している。これは、結晶領域の存在により、PCL主鎖の運動がわずかではあるが、抑制されることを示している。 $T_m$ はCL鎖長が長くなるに従って漸増し一定値に達する。 $T_m$ の値は約53であり、PCLホモポリマーの値に近くなる。リグニン自身は無定形高分子であるため、PCL鎖長が短いとPCL誘導体はリグニン分子の影響を強く受けて無定形であるが、PCL鎖長が十分長くなるとPCL鎖の結晶化が可能になることを示している。また、TGによって $T_d$ の変化を調べると、PCL鎖長が長くなるのにもない、 $T_d$ が350から約380に上昇する。これは、熱的に安定なPCL鎖長を長くすると、熱的に不安定なリグニン含有率が減少するため、結果的にはPCL誘導体の $T_d$ が上昇したものと考えられる。実用的には、十分な耐熱性があるといえよう。注目に値することは、従来高分子としての加工性が極めて悪いと考えられてきたリグニンのそれが、PCL誘導体の調製により、極めて容易に改善されることである。

### 5. おわりに

地球環境の適正な維持のためには、生分解性を有する環境適合性高分子材料の開発は今後ますます重要になって来よう。太陽エネルギーを利用した植物の同化作用を、原料確保のための手段として積極的に利用することは、炭素資源の地球環境内循環の観点からも極めて重要である。天然物が本来有する生分解性は、その重要な機能の一つである。この機能を十分に利用することは、人類が疎かにすること

ができない大切な使命であるといえよう。一方、科学の発展にともなって、時代とともに、その生産が急速に増大してきた合成高分子の利便性も無視できないものがある。天然と合成の両者の良さを生かしたのが、環境適合性高分子である。環境適合性高分子の実用性能の評価には、少量で形態を問わずに分子の運動性の測定が可能な熱測定的重要性は改めて問う必要もあるまい。

### 文 献

- 1) 土肥義治, 生分解性高分子, 工業調査会 (1990).
- 2) D. N.-S. Hon, in "Chemical Modification of Lignocellulosic Materials", D. N.-S. Hon ed., Marcel Dekker, Inc., New York, USA, p.97 (1996).
- 3) J. J. Meister, in "Chemical Modification of Lignocellulosic Materials", D. N. -S. Hon ed., Marcel Dekker, Inc., New York, USA, p.129 (1996).
- 4) H. Hatakeyama, E. Hayashi, and T. Hatakeyama, *Polymer* **18**, 759 (1977).
- 5) H. Hatakeyama, S. Hirose, and T. Hatakeyama, *ACS Symp. Ser. No.397*, American Chemical Society, Washington D. C., USA, p.205 (1989).
- 6) S. Hirose, S. Yano, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *ACS Symp. Ser. No.397*, American Chemical Society, Washington D. C., USA, p.382 (1989).
- 7) K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polym. Adv. Technol.* **2**, 41 (1992).
- 8) H. Hatakeyama, S. Hirose, K. Nakamura, T. Hatakeyama, in "Cellulosics: Chemical, Biochemical and Materials Aspects", J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams eds., Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, p.281 (1993).
- 9) S. Hirose, K. Nakamura, H. Hatakeyama, J. Meadows, P. A. Williams, and G. O. Phillips, in "Cellulosics: Materials for Selective Separations and Other Technologies", J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams eds., Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, p.317 (1993).
- 10) S. Hirose, K. Kobashigawa, and H. Hatakeyama, *Sen-i Gakkaishi* **50**, 538 (1994).
- 11) H. Hatakeyama, S. Hirose, T. Hatakeyama, K. Nakamura, and N. Morohoshi, *J. Macromol. Sci.* **A32**, 743 (1995).
- 12) 諸星紀幸, 廣瀬重雄, 畠山兵衛, 渡嘉敷唯章, 照屋輝一, *繊維学会誌* **51**, 143 (1995).
- 13) S. Hirose, K. Kobashigawa, and H. Hatakeyama, in "The Chemistry and Processing of Wood and Fibrous Materials", J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams eds., Woodhead Publishing Ltd.,

- Cambridge, England, p.277 (1996).
- 14) P. Zetterlund, S. Hirose, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, and A.-C. Albertsson, *Polym. Intl.* **42**, 1 (1997).
  - 15) K. Nakamura, Y. Nishimura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Thermochim. Acta* **282**, 433 (1997).
  - 16) S. Hirose, K. Kobashigawa, Y. Izuta, and H. Hatakeyama, *Polym. Intl.* **47**, 247 (1998).
  - 17) 渡嘉敷唯章, 廣瀬重雄, 畠山兵衛, *繊維学会誌* **51**, 118 (1995).
  - 18) J. Nakano, Y. Izuta, T. Orita, H. Hatakeyama, K. Kobashigawa, K. Teruya, and S. Hirose, *Seni Gakkaishi* **53**, 416 (1997).
  - 19) 小橋川健, *福井工大研究紀要* **27**, 243 (1997).
  - 20) D. Kamakura, H. Hatakeyama, H. Kasahara, S. Hirose, and T. Hatakeyama, *Proceedings of 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, Vol.3, p.442 (1999).
  - 21) H. Hatakeyama, Y. Izuta, S. Hirose, and T. Hatakeyama, *Proceedings of 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Aveiro, p.607 (1998).
  - 22) H. Hatakeyama, Y. Izuta, K. Kobashigawa, S. Hirose, and T. Hatakeyama, *Macromol. Symp.* **130**, 127 (1998).
  - 23) H. Hatakeyama, T. Yoshida, S. Hirose and T. Hatakeyama, in "*Cellulosic pulps, fibres and materials*", J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, and B. Lonnberg eds., Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England, p.327 (2000).
  - 24) H. Hatakeyama, T. Yoshida, Y. Izuta, S. Hirose, and T. Hatakeyama, *Macromol. Symp.* **144**, 313 (1999).
  - 25) T. Hatakeyama, T. Tokashiki, and H. Hatakeyama, *Macromol. Symp.* **130**, 139 (1998).
  - 26) H. Hatakeyama, H. Katsurada, N. Takahashi, S. Hirose, and T. Hatakeyama, in "*Cellucon '99 Proceedings Book*", in printing.
  - 27) T. Yoshida, H. Hatakeyama, S. Hirose, and T. Hatakeyama, in "*Cellucon '99 Tsukuba, March, 1999 Proceedings Book*", in printing.
  - 28) H. Hatakeyama, T. Yoshida, and T. Hatakeyama, *J. Therm. Anal. Cal.* **59**, 157 (2000).
  - 29) T. Hatakeyama and F. X. Quinn, "Thermal Analysis", Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, p.66 (1994).

## 要 旨

糖およびリグニン構造を分子鎖中に有するポリウレタンおよびポリカプロラクトン誘導体の熱的性質を示差走査熱量測定 (DSC), 熱重量分析 (TG), TG-フーリエ変換赤外分光法 (TG-FTIR) 等により調べた。その結果, ポリウレタン誘導体の場合には, シートや発泡体等の形状, あるいは軟質か硬質かで, その熱的特性が大きく変化することが明らかとなった。また, ポリカプロラクトン誘導体の場合には, カプロラクトン鎖の長さを調節することにより, 非晶性あるいは結晶性を有する誘導体の調製が可能となり, 分子設計的には非常に興味深い結果が得られる。リグニンにカプロラクトンを付加した場合には, ポリカプロラクトン鎖の長さを変えていくと, ポリカプロラクトン鎖の長さが一定以上になると, 結晶構造が出現する。本来無定形構造を有するリグニンをコアとする結晶性高分子が比較的容易に得られる。一般的には, ポリウレタンおよびポリカプロラクトン誘導体のいずれにおいても, 糖類やリグニン等の植物構成成分は高分子鎖における剛直な成分となり, 高分子の分子運動を抑制する要素として働くことが明らかとなった。また, TG-FTIRの結果から, 熱分解によって生成するガスの主成分はC-O-C, C=O及びC-H構造を有する化合物で, ポリカプロラクトン鎖の分解によるものであることが明らかとなった。

畠山兵衛 Hyoe Hatakeyama  
福井工業大学工学部応用理化学科, Dept.  
of Applied Physics and Chemistry,  
Faculty of Engineering, Fukui Univ.  
of Technology, TEL. 0776-22-8111,  
FAX. 0776-29-7891, e-mail: h-hatake@  
ccmails.fukui-ut.ac.jp

研究テーマ: 環境適合性高分子の合成と物性

趣味: テニス, ガーデニング