

解 説

バイオポリエステルの分子構造および
加工条件の制御による高耐熱性化

石井 大輔

東京農業大学 生命科学部 分子生命化学科

(受取日: 2024 年 8 月 19 日, 受理日: 2024 年 9 月 3 日)

Thermal Property Enhancement of Biopolyesters
by Controlling Molecular Structure and Processing Conditions

Daisuke Ishii

Department of Chemistry for Life Sciences and Agriculture,
Faculty of Life Sciences, Tokyo University of Agriculture

(Received Aug. 19, 2024; Accepted Sep. 3, 2024)

In order to enhance thermal properties of biomass plastics, *i.e.*, plastics made from plant biomasses, modification of backbone structure and processing conditions have been attempted. As the modification of backbone structure, utilization of cinnamic acid derivatives in the polyester was found effective to enhance the glass transition and degradation temperatures. In particular, utilization of ferulic acid led to express liquid crystalline nature. As the modification of processing conditions, utilization of polysaccharide derivatives as the nucleating agent of poly(lactide) stereocomplex was attempted. As the result, enhanced stereocomplex formation without homocrystal formation after the isothermal crystallization below the melting point of homocrystal was attained.

Keywords: Biopolyesters, thermal properties, aromatic polyesters, polylactide, stereocomplex

1. はじめに

いわゆる「プラスチック」と呼ばれる、ポリエチレン (PE), ポリプロピレン (PP), ポリスチレン (PS), ポリエチレンテレフタレート (PET) に代表される合成高分子材料は、日本国内だけでも年間約 1,000 万トンが生産され、衣食住含む我々の生活のあらゆる場面において欠かせないものとなっている。その一方、使用後の不適切な廃棄に伴う水および土壌への混入とそれによる各種生物への悪影響が、いわゆるマイクロプラスチック問題や海洋プラスチック汚染として取り沙汰されている。これらの問題のメカニズムや生態系への影響の解明は現在もまだ進行中のため本稿では立ち入らないが、原因の一端にプラスチックそのものの化学的な安定性、すなわち屋外環境において数年~数十年のスケールで劣化を受けにくい状態で存在し続けるということが挙げられる。また、石油資源そのものに占めるプラスチック用途の割合は必ずしも多くはないとは言われつつも、使用後の処理方法としては焼却が今なお主流であることから、経済活動に伴う二酸化炭素排出要因の一部であることは否定できない。こうした観点から、従来の石油由来高分子材料に代わり、植物などのバイオマス (生物資源) を出発原料とするバイオマスプラスチックの普及が国策の一端として進められている。環境省が 2019 年に策定した「プラ

スチック資源循環戦略」¹⁾ においては、使い捨て用途プラスチックの使用量削減や使用済プラスチックのリユース・リサイクルを促進するとともに、2030 年までにバイオマスプラスチックを約 200 万トン導入するという目標が掲げられている。これは上述した国内生産量の 5 分の 1 に当たる極めて高いハードルであるが、こうした目標を背景に大手の化学メーカーは従来の石油系プラスチックに加えて各種のバイオマスプラスチックの開発および生産拡大に取り組んでいる。また、原料のバイオマス化に加えて、環境中での分解性を有する生分解性プラスチックについても普及拡大が図られている。

こうしたバイオマスプラスチックおよび生分解性プラスチックの普及を進めるにあたっては、プラスチックそのものの生産規模拡大による低コスト化と単価の低減が第一の課題ではあるが、それと同時に従来の石油系プラスチックが用いられてきた各種用途への展開が不可欠である。プラスチックが使用される際の形態は、繊維、フィルム、成形体、微粒子に大別されるが、このうち微粒子を除く 3 つの形態については、熱による成形加工によって殆どの製品が生産されている。その意味で、バイオマスプラスチックおよび生分解性プラスチックの熱物性および加工特性の制御は、普及拡大のために重要な課題である。特に現状普及が進められているバイオマスプラスチックや生分解性プラ

チックには、融点が 130~170 °C の PE や PP と近い熱物性のものが多いが、既存プラスチックにおいては PET のように 270 °C という高融点を示すものや、PS のようにガラス転移温度 (T_g) が 100 °C を超えるものもあることから、こうした高耐熱性プラスチックの代替となりうるバイオマスプラスチックあるいは生分解性プラスチックの開発も不可欠である。

本稿では、こうした背景のもとに筆者が取り組んできた、芳香環骨格を有する新規バイオマスプラスチックの作製や、脂肪族バイオマスプラスチックの加工特性制御に関する研究事例を紹介する。

2. 芳香族骨格を有する 新規バイオマスプラスチックの作製と熱物性

芳香族骨格を有するプラスチックは、芳香環同士の π - π スタッキングや CH/π 相互作用による分子間相互作用の増大や、芳香環自体の剛直性により、高耐熱性や高強度を求められる用途において多用されている。特に、液晶ポリマー (LCP) と呼ばれる、熔融状態において自発的にあるいは外場 (電場、磁場、流動場など) のもとで液晶秩序を形成する高分子は、芳香環主鎖骨格自体に起因する高融点・高熱分解耐性に加えて、分子配向に基づく高強度発現や熔融成形時の熔融粘度低減、分子構造の異方性による絶縁性など様々な特性を示す。代表的な LCP としては *p*-ヒドロキシ安息香酸と 2,6-ナフトエ酸の共重合体であるベクトラン® が挙げられる。²⁾

こうした LCP を形成するモノマーと類似の分子構造を有する生物由来の芳香族化合物として、フェニルプロパノイドと呼ばれる芳香環と炭素数 3 の側鎖からなる基本骨格を持つ化合物群があり、主に植物における生理活性物質としての役割を持っている。その中にはケイヒ酸類と呼ばれる、フェルラ酸、カフェ酸などの芳香族ヒドロキシ酸があり、これらの化合物の重縮合によって前述の LCP と類似の主鎖骨格を有するポリエステルを合成することができる。

フェルラ酸の重縮合によるポリエステル化は特許文献としては 1980 年に³⁾ 学術論文としては 1985 年⁴⁾ に最初に報告されている。これらの報告例では塩化チオニルを用いてフェルラ酸の重縮合が行われており、得られたポリフェルラ酸が 110 °C 付近でガラス転移を示す一方、重合条件によって融点が 220 °C から 260 °C 付近まで大きく変動し、なおかつ熔融時に熱分解を伴うことが報告されている。その後長らく報告例が見られなかったが、2006 年頃から *p*-クマル酸などを用いてより広範にポリエステル化を検討した報告例が見られるようになった。⁵⁾ いずれの報告例でもポリフェルラ酸同様 110~120 °C 程度の高いガラス転移温度を示す一方、有機溶剤への溶解性や熔融性に乏しいという共通の課題が存在していた。そこで熔融性を付与するために、フェルラ酸に関してはビニレン基を水素添加によって飽和させることで、PET に近いガラス転移温度 (73 °C) と融点 (234 °C) を持つポリヒドロフェルラ酸の作成が 2010 年に報告されている。⁶⁾ また *p*-クマル酸に関してもカフェ酸との共重合ポリエステルにすることで熔融性が発現する事が報告されている。⁷⁾

以上の関連研究状況をもとに、筆者が検討した例として、フェルラ酸とグリコール酸の共重合ポリエステルであるポリ (フェルラ酸-*co*-グリコール酸) (PFG)⁸⁾ および、カフェ酸のホモポリエステルであるポリカフェ酸 (PCA)⁹⁾ について紹介する。

いずれのポリエステルについても共通の合成スキームとして、最初にヒドロキシ基のアセチル化を行った後に減圧下でのエステル交換反応によって酢酸を留去しながら重合

を行う (Fig.1)。この方法は原理的にアセチル化の際に無水酢酸と触媒量の酢酸ナトリウムを必要とするのみで、溶液反応で問題となる多量の溶媒の使用という点を回避できるメリットがある。

フェルラ酸の重縮合にあたっては、上記の既往研究における知見を元に、脂肪族ヒドロキシ酸として最小の分子サイズを持つグリコール酸との共重合を行った。なお、この研究の初期において乳酸や 3-ヒドロキシ酪酸など他の脂肪族ヒドロキシ酸との共重合も行ったが、今回紹介する反応条件で共重合ができたものはフェルラ酸とグリコール酸のみであった。FA 仕込み比 25~100 mol% (FA100 mol% はポリフェルラ酸 (PFA)) の範囲における共重合組成比との関係を調べたところ、フェルラ酸の方がより高い組成比であった (Fig.2)。また平均分子量については組成比によらず 1000 程度の、どちらかといえばオリゴマーと呼ぶほうがふさわしいものであった。

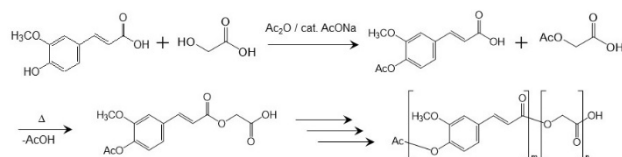


Fig.1 Synthesis scheme of poly(ferulic acid-*co*-glycolic acid) (PFG).⁸⁾

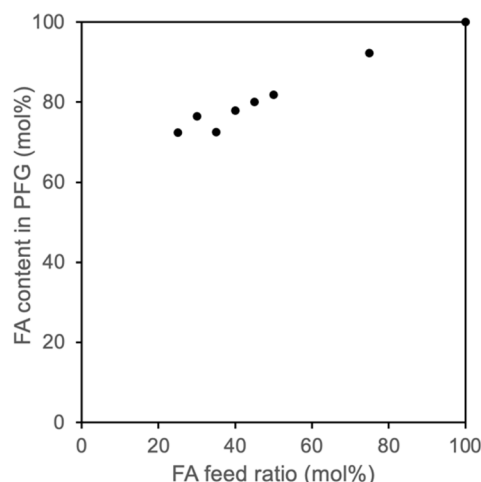


Fig.2 Relation between molar feed ratio and monomeric content of ferulic acid (FA) in PFG. Plot at 100% on both axes corresponds to poly(ferulic acid) (PFA).⁸⁾ FA content was estimated by ¹H NMR (spectra not shown).

PFG および PFA の窒素雰囲気下における熱重量減少曲線を Fig.3 に示す。PFA では 300 °C 付近まではほぼ重量減少は見られなかったが、グリコール酸との共重合体である PFG では 300 °C 付近まで 5 %ほどの重量減少が見られた。これは前述のとおり分子量が相対的に低いものであったために、分析途中においても重合がなお進行したためと考えられる。

200 °C までの範囲における示差走査熱量測定 (DSC) により得られた昇温曲線 (1 回目昇温) を Fig.4 に示す。また同じ温度帯においてホットステージつき偏光顕微鏡により昇温下における相変化を観察した結果を Fig.5 に示す。なお偏光顕微鏡観察においては鋭敏色検板 (レターデーション: 4 分の 1 波長) を用いた。

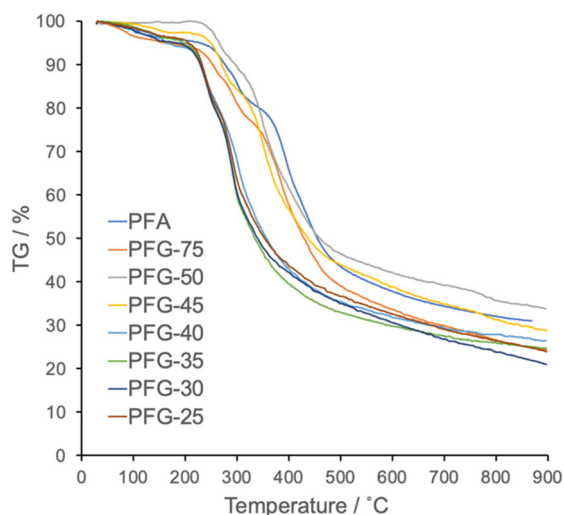


Fig.3 Thermogravimetric (TG) profiles of PFA and PFG under nitrogen atmosphere. PFG-*x* denotes PFG with *x* mol% of FA feed ratio.⁸⁾

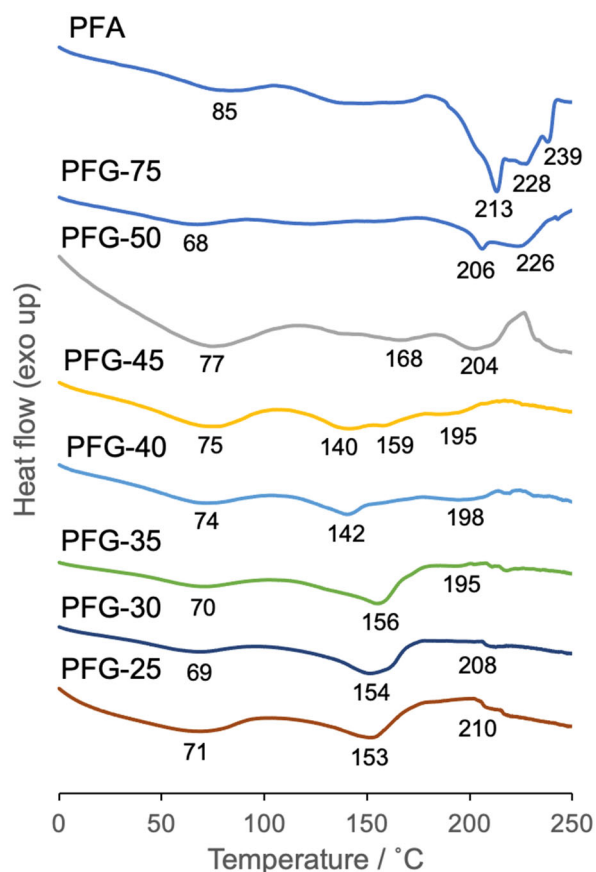


Fig.4 Differential scanning calorimetry (DSC) heating profiles of PFA and PFGs. Profiles were taken under nitrogen atmosphere.⁸⁾

- 300 °C まで重量減少が見られなかった PFA における熱挙動をもとに、PFG に関して以下のような解釈が可能である。
- (1) 70～80 °C 付近において T_g を示し、これは共重合体中の FA 連鎖のミクロブラウン運動に起因する。
 - (2) 140 °C から 200 °C において観測される複数の吸熱ピークは、この温度範囲において中間相（液晶相）が形成されることを示す。
 - (3) 200 °C 以上では等方性液体として振る舞うが、この温

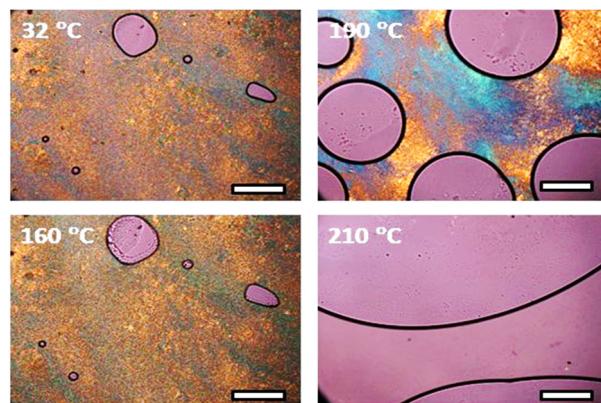


Fig.5 Polarized optical microscopic images of PFG-35 under heating run.⁸⁾

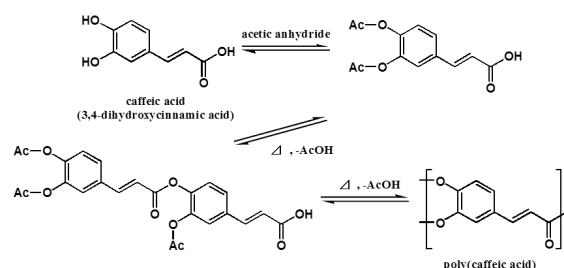


Fig.6 Synthesis scheme of poly(cafeic acid) (PCA).⁹⁾

度域では同時に重合のさらなる進行に伴う重量減少も同時に起こる。

以上のように PFG は分子量が低いことに加えて、相変化と重合反応が同時に起こる複雑な熱挙動を示すため、それ自体で成形材料として用いることは難しいが、自発的に液晶相を形成することを活かして、他の高分子材料への補強効果を示す添加剤としての活用を現在模索している。

芳香環上の 3 位と 4 位にヒドロキシ基を有するカフェ酸は、重合によって主鎖上に屈曲あるいは分岐した部位を取りうるため、重合により直鎖状の主鎖骨格を形成するフェルラ酸に比べて高い溶解性や熱可塑性を示す芳香族ポリエステルが得られることが期待される。このような目論見のもとに、カフェ酸由来のポリエステルである PCA における合成条件と熱物性との関係を検討した。

PCA の合成は Fig.6 に示すように無水酢酸によるカフェ酸のアセチル化の後、減圧加熱によるエステル交換反応により行われる。Fig.7 に示す重合条件によって PCA は異なる溶解性や、Fig.8 に示す異なる熱物性を示し、160 °C で 18 時間重合を行った PCA1 ではクロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどへの溶解性が確認された。200 °C で 22 時間減圧加熱を行って得られた PCA5 では架橋形成により溶剤可溶性は見られなかったが、熱圧成形によりフィルムへの加工が可能であり、またゴム状態でせん断により複屈折を示す液晶ポリマー様の光学特性も示した。Fig.9 に熱圧成形 PCA フィルムの動的粘弾性スペクトルを示す。室温下での PCA の貯蔵弾性率（引張試験における引張ヤング率に相当）は約 3 GPa で、石油由来の汎用芳香族ポリマーである PET および PS と同様の値である。PCA は 110 °C 付近からガラス転移による貯蔵弾性率の低下を示すが、これは PET の T_g である 80 °C に比べて十分高く、PS の T_g である 100～110 °C と比べても同等以上である。

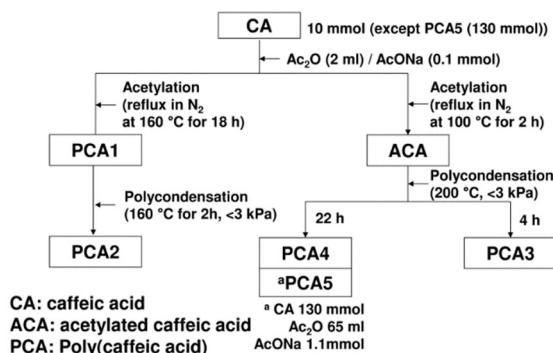


Fig.7 Synthesis conditions of PCA.⁹⁾

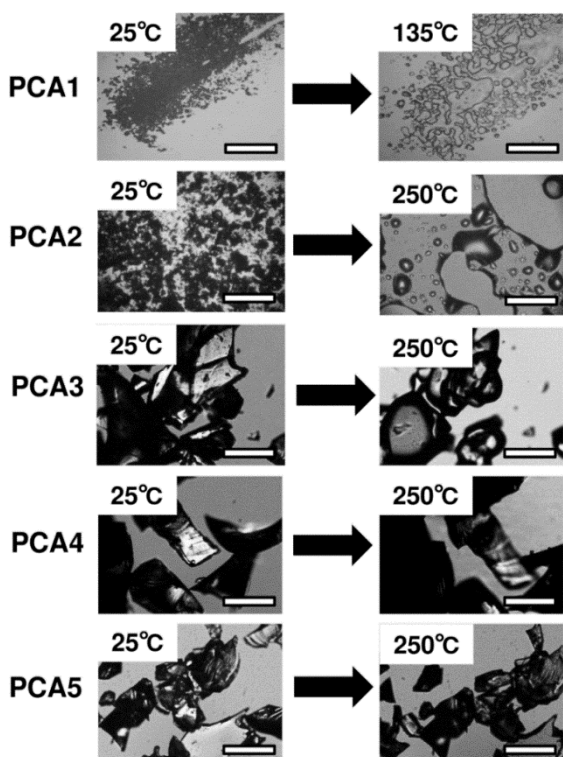


Fig.8 Polarized optical micrographs of PCAs. Bars: 100 μm.⁹⁾

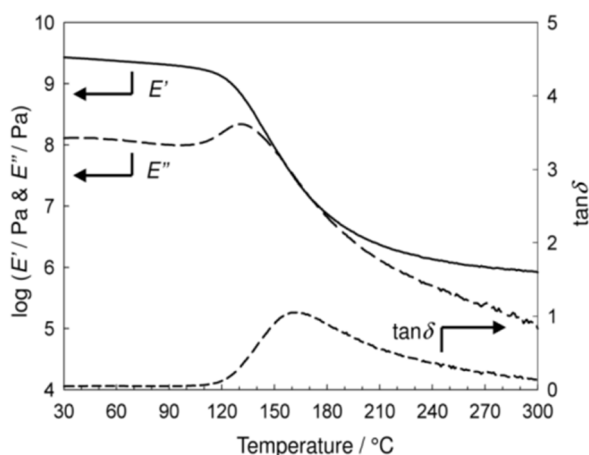


Fig.9 Temperature dependence of storage (E') and loss (E'') moduli and loss tangent ($\tan\delta$) in PCA5 obtained by dynamic mechanical analysis measurement.⁹⁾

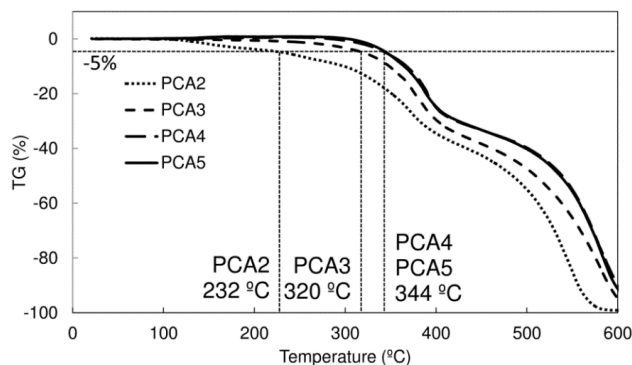


Fig.10 TG profiles of PCAs under air atmosphere.⁹⁾

Fig.10 に示す熱重量減少曲線においても PCA は最大 340 °C の 5 % 重量減少温度を示す高い熱分解耐性を示した。

なお本稿では紙面の都合で詳細を割愛するが、溶解性を保持する条件で重合した PCA から熔融紡糸法による繊維の作製に成功している。¹⁰⁾ 得られた繊維の強度は既存芳香族ポリエステルのベクトラン®に比べて相当低いが、形成された繊維をさらに焼結することによる炭素繊維化などのアプリケーションが可能ではないかと期待している。

3. 天然多糖エステル誘導体を添加剤とするステレオコンプレックスポリ乳酸の結晶化挙動制御

ポリ乳酸 (PLA) は最も普及が進んでいるバイオポリエステルの一種であり、グルコースの乳酸発酵によって得られる L-乳酸から数段階の反応を経て得られるポリ (L-乳酸) (PLLA) が一般には流通している。PLLA は $T_g = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_m = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ の結晶性プラスチックであり、融点そのものは PP に近い食品包装素材や繊維材料として用いられているが、結晶化速度が PP に比べて数倍遅く、なおかつ結晶化が十分でない状態では T_g 以上に加熱すると容易に熱変形を起こすため、現状における用途の多くは高温への曝露を想定しないものが中心となっている。そのため成形用途では結晶化速度の向上を目的としてタルクなどの無機物が結晶核剤として配合されることがある。その一方、融点そのものを上げることで耐熱性の向上を図るというアプローチも検討されている。これは PLLA のエナンチオマーであるポリ (D-乳酸) (PDLA) と PLLA の複合化により、PLLA および PDLA の高分子主鎖がそれぞれ左巻きおよび右巻きのらせんコンホメーションを取ることにによる立体的に安定なステレオコンプレックスという特徴的な結晶形を形成することによるものである。ステレオコンプレックスポリ乳酸 (scPLA) の融点は 210~230 °C と PLLA ないし PDLA に比べて約 40~60 °C 高いことから、PLLA から作製された繊維では困難な「アイロンがけができるポリ乳酸繊維」として市販された実績がある。その一方、熔融加工によって scPLA を形成させるには、PLLA と PDLA を融点以上の 200 °C 付近で混合したのちに同程度の温度帯で結晶化させる必要があり、非常に成形加工に時間がかかるという課題がある。このことから scPLA の普及のためには成形温度短縮のための結晶核剤の開発が不可欠な状況となっている。その一方、前述したタルクなどの無機系結晶核剤には熔融成形時の分散性や成形材の透明性低下、またコンポスト処理性の低下といった課題があることから、有機系物質による scPLA の結晶化速度向上が課題となっている。

ポリ乳酸の有機系ないし有機無機複合系結晶核剤として、 N,N',N'' -tricyclohexyl-1,3,5-benzenetricarboxamide¹¹⁾ や dibenzoylhydrazide¹²⁾ が、有機無機複合系結晶核剤としては zincphenylphosphonate¹³⁾ が開発されている。一方、高分子

系の結晶核剤として、天然多糖エステル誘導体であるキシランプロピオネートおよびキシランブチレートが PLLA および PDLA の両者に対する結晶核剤として作用し、なおかつ PLLA と PDLA とで半結晶化時間 ($t_{1/2}$) の温度依存性を比較した際に PDLA においてより効果が顕著であるという報告が Fundador らによってなされている。¹⁴⁾ この知見をもとに、scPLA に対するキシランプロピオネート (XylPr) の核剤としての効果に関して、scPLA の作製工程および結晶化条件との関連という観点から検討した。¹⁵⁾

XylPr は既報¹⁴⁾ をもとに無水トリフルオロ酢酸 (TFAA) を触媒とする針葉樹由来キシランとプロピオン酸とのエステル化反応により作製した。この反応系では固体状態のキシランを TFAA とプロピオン酸との混合物中に懸濁させることで、キシラン糖残基のヒドロキシ基に対する TFAA とプロピオン酸の混合酸無水物による求核攻撃を経てプロピオニル化反応が進行する (Fig.11)。この際、生成した XylPr が直ちに液相中に溶解し、未反応のキシランが連続的に固体表面に露出するために、ヒドロキシ基が完全にプロピオニル化された XylPr が効率的に得られるという利点がある。

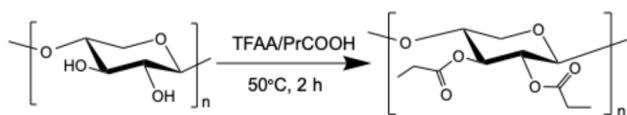


Fig.11 Preparation scheme of xylan propionate (XylPr).

ポリ乳酸のステレオコンプレックス化には PLLA と PDLA を溶解ないし熔融した状態で混合する。今回は Fig.12 に示す工程により、scPLA の作製工程と加工条件に対する XylPr 添加の影響を検討した。まず、ポリ乳酸と XylPr の共通溶媒であるクロロホルムを用いて、PLLA と PDLA のそれぞれと XylPr を混合し、さらに PLLA/XylPr と PDLA/XylPr 両溶液を等量混合し非溶媒であるメタノール中で沈殿させ 'Solution blend' を作製した。

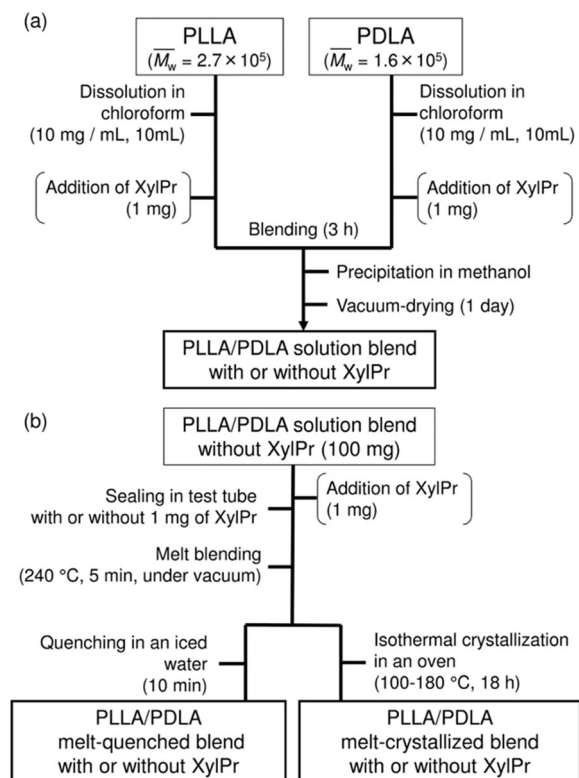


Fig.12 Preparation scheme of PLLA/PDLA blends (scPLA) with or without XylPr.¹⁵⁾

一方、XylPr を含まない状態で作製した 'Solution blend' と XylPr を熔融状態で混合するために、両者を封管中で 240 °C まで加熱して熔融した後に、氷水中での急冷により凝固させた 'Melt-quenched blend' と、100~180 °C の範囲での種々の温度で等温結晶化させた 'Melt-crystallized blend' を作製した。これら作製工程の異なる scPLA のそれぞれについて、DSC 昇温曲線を取得し scPLA の結晶化状態を調査した。また 'Solution blend' および 'Melt-quenched blend' については、DSC において 0 °C から 250 °C まで 20 °C min⁻¹ で昇温後、80~160 °C の範囲の異なる温度に急冷し等温結晶化を行い、等温結晶化開始後発熱ピークが観測されるまでの時間を $t_{1/2}$ として求めた。

'Solution blend' および 'Melt-quenched blend' の $t_{1/2}$ における等温結晶化温度 (T_c) 依存性を Fig.13 に示す。XylPr 添加により、'Solution blend' では検討された T_c = 80~140 °C のすべての範囲で $t_{1/2}$ の短縮が確認された。一方、'Melt-quenched blend' では 100 °C までの T_c においては $t_{1/2}$ の傾向に大きな変化は見られなかったが、 T_c = 120 °C 以上では $t_{1/2}$ は大幅に増加した。

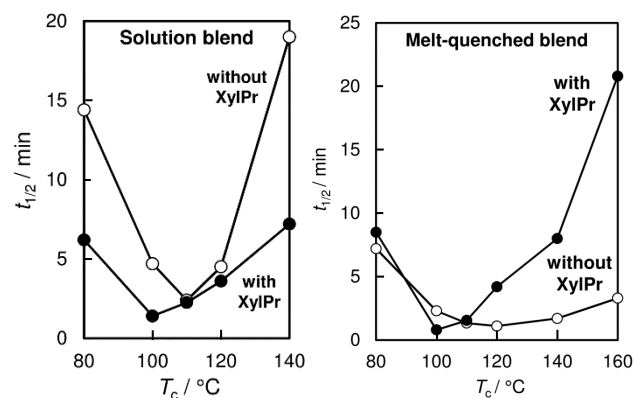


Fig.13 Half-crystallization time ($t_{1/2}$) as a function of isothermal crystallization temperature (T_c) of 'solution blend' and 'melt-quenched blend' scPLAs with or without XylPr.¹⁵⁾

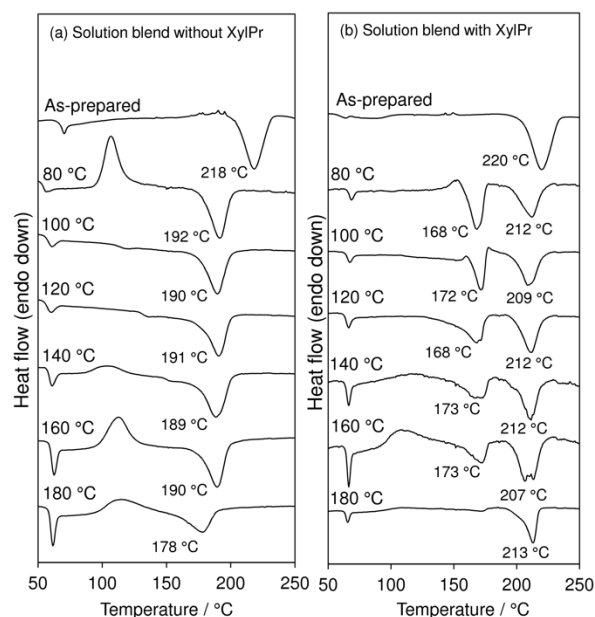


Fig.14 DSC heating thermograms of 'Solution blend' scPLA with or without XylPr. Except 'As-prepared' samples, heating run was performed after the isothermal crystallization at the temperatures displayed nearby each thermograms. Temperatures displayed below each endothermic peak show T_m .¹⁵⁾

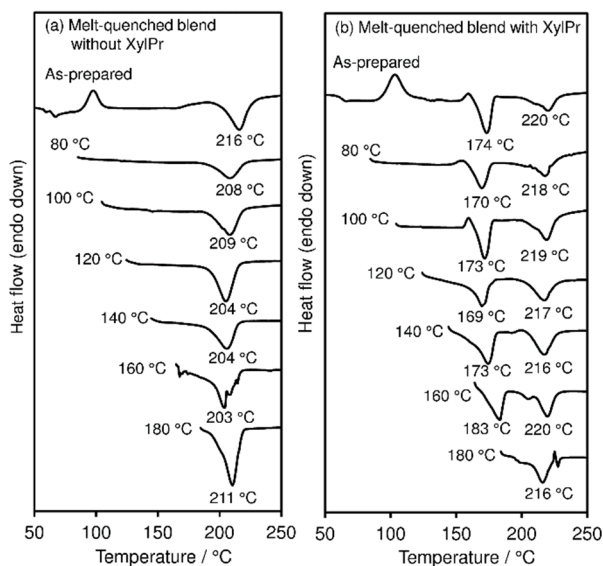


Fig.15 DSC heating thermograms of 'Melt-quenched blend' scPLA with or without XylPr. Except 'As-prepared' samples, heating run was performed after the isothermal crystallization in DSC apparatus at the temperatures displayed nearby each thermograms. Temperatures displayed below each endothermic peak show T_m .¹⁵⁾

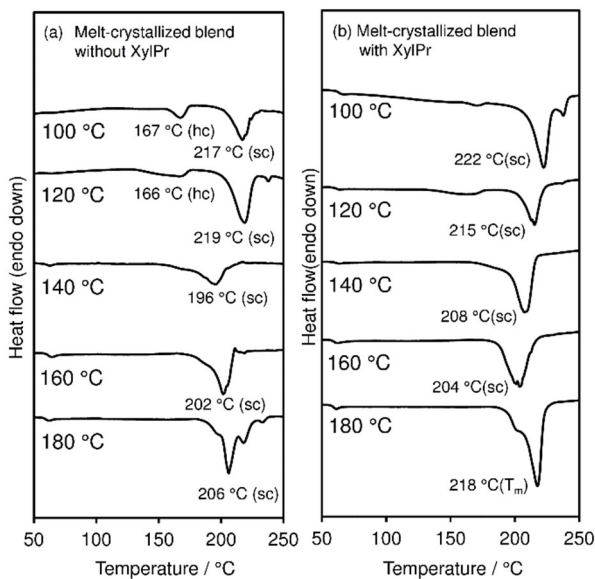


Fig.16 DSC heating thermograms of 'Melt-crystallized blend' scPLA with or without XylPr. hc: homocrystal; sc: stereocomplex crystal.¹⁵⁾

$t_{1/2}$ の T_c 依存性における XylPr の影響をより詳しく調べるために、Fig.14 および Fig.15 に示す DSC 昇温曲線を得たところ、'Solution blend'および'Melt-quenched blend'のいずれにおいても、XylPr を含まない試料では scPLA のラセミ結晶に帰属される $T_m = 220$ °C の吸熱ピークのみが観測されたのに対し、XylPr を含む試料では PLLA ないし PDLA のホモ結晶に帰属される $T_m = 170$ °C の吸熱ピークも観測された。このことから、これらのブレンド物においては XylPr がラセミ結晶ではなくホモ結晶の形成を促進したことがわかった。

'Melt-crystallized blend'について同様に DSC 昇温曲線を得たところ (Fig.16), 先の2種類のブレンド物とは異なり、ホモ結晶の形成は XylPr を含まず 100 °C ないし 120 °C で等

温結晶化を行った試料でしか見られず、他のサンプルでは XylPr の有無によらずラセミ結晶のみが形成されていることがわかった。特に、ホモ結晶の融点より低温である $T_c = 160$ °C までの温度域においてもラセミ結晶のみが形成されている点が注目に値する。また、XylPr を含む試料では全体的に吸熱のピークトップ温度が高くなる傾向が見出された。このことはラセミ結晶形成の際に、分子鎖の折りたたみによるラメラ結晶の厚みが XylPr の添加により増大したことを示唆している。

加工工程の異なる3種類の scPLA における、XylPr 添加による結晶化挙動への効果の違いについて、上記の結果をもとに Fig.17 に示すモデルを考案した。XylPr を含まない場合は加工工程によらずステレオコンプレックス結晶のみが形成されるのに対し、XylPr が添加された状態では溶液 (Solution blend) もしくは熔融状態からの急冷 (Melt-quenched blend) によりステレオコンプレックス結晶とホモ結晶の混晶が形成される。これは PLLA と PDLA 両分子鎖の相互作用により形成されるステレオコンプレックス結晶の他に、結晶化していない分子鎖に対して XylPr が核剤として作用し、ホモ結晶の形成が促進されるためと考えられる。一方、熔融状態からの急冷過程を経ない等温結晶化においては、XylPr の添加によりステレオコンプレックス結晶の形成がより促進され結晶の厚化が起こる。この際 XylPr がなぜホモ結晶の形成を促進せずステレオコンプレックス結晶のみの形成を促進したかについては今後より詳細な検討が必要であるが、'Solution blend'および'Melt-quenched blend'の形成においては溶解しない熔融状態から急速に高分子鎖の凝集が起こるのに対し、'Melt-crystallized blend'の形成は急激な高分子鎖の凝集を伴わない、より準静的といえる過程であることを考えると、ポリ乳酸分子鎖と XylPr 分子鎖との相互作用における両者の分子運動性など速度論的要因が重要な役割を担っている可能性がある。

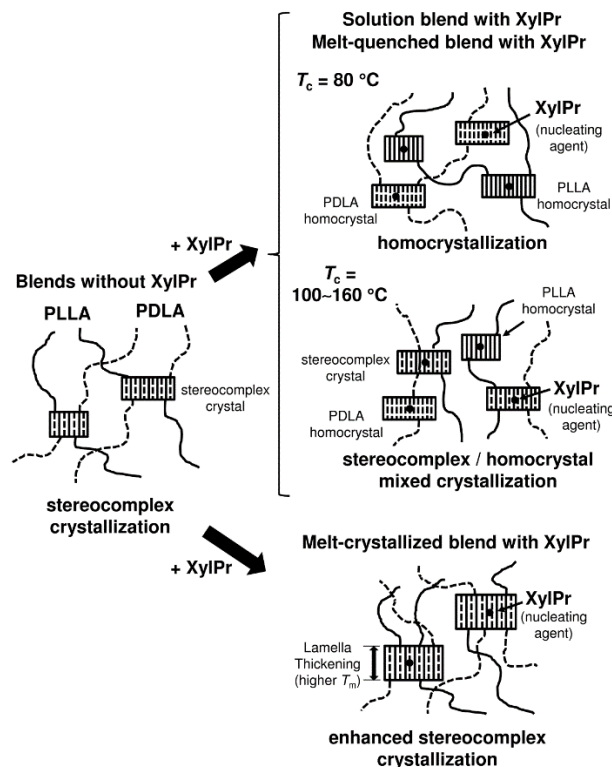


Fig.17 Schematic model describing the effect of XylPr on the formation behavior of stereocomplex crystal and homocrystal in PLLA/PDLA blends with different processing conditions.¹⁵⁾

4. まとめ

本稿ではバイオマスプラスチックにおける分子構造および加工条件による耐熱性向上という観点から、ケイヒ酸誘導体であるフェルラ酸やカフェ酸を主鎖骨格に含む芳香族ポリエステルの合成と熱物性解析、また天然多糖誘導体である XylPr によるポリ乳酸ステレオコンプレックスの結晶化挙動への影響について検討した例を紹介した。これまでの石油由来プラスチックにおいて高分子主鎖骨格と加工条件の両面から機能向上が図られてきたように、バイオマスプラスチックにおいてもその普及拡大のためにはこれら両面における機能向上が不可欠であると考えられる。

謝 辞

本研究の遂行に際し多大のご助言を頂きました、岩田忠久教授（東京大学大学院農学生命科学研究科）および林久夫名誉教授（龍谷大学理工学部）に厚く御礼を申し上げます。また本稿で紹介した研究は JSPS 科研費（若手研究(B)No.22710084 および基盤研究(C)16K05863）および JST-CREST「二酸化炭素資源化を目指した植物の物質生産力強化と生産物活用のための基盤技術の創出」による支援を受けて行われた。

文 献

- 1) 環境省「プラスチック資源循環戦略」, <https://plastic-circulation.env.go.jp/about/senryaku> (accessed: 2024. 8. 17).
- 2) 頼光周平, 繊維学会誌 **66**(3), 86–90 (2010).
- 3) US Patent 4230817 (1980).
- 4) H.-G. Elias and J. A. Palacios, *Makromol. Chem.* **186**, 1027–1045 (1985).
- 5) (a) T. Kaneko, *et al.*, *Nat. Mater.* **5**, 966–970 (2006); (b) T. H. Thi, *et al.*, *J. Biomaterial Sci. Polym. Ed.* **19**, 75–85 (2008).
- 6) L. Mialon, *et al.*, *Green Chem.* **12**, 1704–1706 (2010).
- 7) T. Kaneko, *et al.*, *Plant Biotechnol.* **27**, 243–250 (2010).
- 8) D. Ishii, *et al.*, *ACS Agric. Sci. Technol.* **2**(6), 1261–1266 (2022).
- 9) D. Ishii, *et al.*, ‘Effect of Polycondensation Conditions on Structure and Thermal Properties of Poly(cafeic acid)’, *ACS Symp Ser.* **1144**, 237–249 (2013).
- 10) D. Ishii and T. Iwata, *J. Fiber Sci. Technol.* **75**, 181–185 (2019).
- 11) 新日本理化株式会社, 特開 2006–342259 (2006).
- 12) N. Kawamoto, A. Sakai, T. Horikoshi, T. Urushihara, and E. Tobita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 244–250 (2007).
- 13) 日産化学工業株式会社「PLA 用結晶核剤 エコプロモート®シリーズ紹介資料」, <https://www.nissanchem.co.jp/products/advance/pdf/ecopromote.pdf> (accessed: 2024. 8. 19).
- 14) (a) N. G. V. Fundador, Y. Enomoto-Rogers, A. Takemura, and T. Iwata, *Polym. Degrad. Stabil.* **98**, 1064–1071 (2013); (b) N. G. V. Fundador and T. Iwata, *Polym. Degrad. Stabil.* **98**, 2482–2487 (2013).
- 15) D. Ishii, M. Kimishima, K. Otake, and T. Iwata, *Polym. Int.* **65**, 339–345 (2016).



*責任著者
石井 大輔
Daisuke Ishii
E-mail: di206176@nodai.ac.jp