

# ポリエステル<sup>o</sup>の熱的特性への超臨界二酸化炭素の影響

堤 主計\* 徳丸 綾華\* 桑岡 奈央\*

## Influence of Supercritical Carbon Dioxide on Thermal Properties of Polyesters

Chikara TSUTSUMI\*, Ayaka TOKUMARU\* and Nao KUWAOKA\*

In order to develop a novel controlled-release material, we previously attempted to impregnate environment-adaptable degradable polymers with useful compounds, such as repellents and antibacterial agents using supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) as the solvent. It is known that thermal properties change by scCO<sub>2</sub> processing, and evaluated how many thermal properties of degradable polyesters change before and after processing in this work. The degradable polyesters were used poly(ethylene succinate) (PES), poly(butylene succinate) (PBS), poly(butylene succinate adipate) (PBSA), poly(butylene succinate lactate) (PBSL) and poly(butylene adipate terephthalate) (PBAT). The influence of temperature and pressure on the scCO<sub>2</sub> processing was investigated. The processing experiment, which investigated the influence of pressure, was conducted in the range of 10 to 20 MPa. The influence of temperature on impregnation was carried out at 40°C to 100°C. The thermal properties, melting point ( $T_m$ ), heat of fusion ( $\Delta H_m$ ) and glass transition point ( $T_g$ ), were evaluated by a differential scanning calorimeter. When the polyesters were processed by the scCO<sub>2</sub>, these thermal characteristics were easy to be influenced by temperature than pressure. As for  $\Delta H_m$ , unlike  $T_m$  or  $T_g$ , change was seen for every polyesters. The  $\Delta H_m$  of PBS, PBSL, PBSA and PES are became high after processing. Since the  $T_m$  of PBAT was high, there was little difference of the  $\Delta H_m$  before and after processing, but PBSA and PES with lower  $T_m$  were able to confirm change of the  $\Delta H_m$  to pressure or temperature. Furthermore, the  $T_m$  and the  $\Delta H_m$  of two kinds of polyesters increased with the rise in temperature.

### 1. 緒言

超臨界流体は臨界点の温度および圧力を超えた領域の物質のことで、気体と液体の性質を併せもつ特徴のある流体である。臨界点とは、圧力と温度を上げていき、それぞれある臨界圧力  $P_c$  と臨界温度  $T_c$  に達したところのことであり、この点以上では非凝縮性流体と定義されている。超臨界流体は、温度—圧力条件により決定される物質の相状態の一つであり、臨界点を超えているため分子の熱運動が激しく、しかも相変化を伴わないため、密度を理想気体に近い希薄な状態から液体に近い高密度な状態まで連続的に変化させることが可能である。液体、気体、超臨界流体の密度、粘度、拡散係数を比較すると、超臨界流体は、3つの値すべてが液体と気体の中間を示す値になっている<sup>1),2)</sup>。このことから超臨界流体は、液体の溶解作用と気体の拡散作用を持ち合わせた、実用的な反応溶媒といえる。この流体のメリットは有機溶媒や後処理が不要で取扱いが容易であり、対象物への熱的ダメージ

が少ない点で、デメリットは水溶性化合物は直接取扱いできない点と、基盤材料の大きさが限定される点がある。上記特徴から、超臨界流体は植物から有用成分の抽出<sup>3)-5)</sup>、ポリマーの加工<sup>6)-8)</sup>、有害物質の分解や無害化<sup>9)</sup>、染料の媒体<sup>10)</sup>などに用いられている。

超臨界流体は一般に二酸化炭素、水、エタン、エタノールなどが利用されており、臨界温度・臨界圧力は、それぞれ、31.1°C・7.38 MPa、374.2°C・22.1 MPa、32.3°C・18.7 MPa、240.8°C・0.6 MPaであり、用途に応じて使い分けられている。実際に、超臨界水は高温高压で臨界状態となることから、水熱ガス化や水熱液化によりバイオマスから燃料の回収、バイオマスの再資源化、超臨界水による分解や酸化によるPCBの脱塩素・分解・無害化として活用されている。一方、二酸化炭素はより低温低压で臨界状態となり、さらに、無毒性、低反応性、低価格で高純度といった特徴であることから、超臨界二酸化炭素 (scCO<sub>2</sub>) はポリマーの加工媒体として用いられている。scCO<sub>2</sub>のポリマーへの活用は発泡<sup>11)</sup>、染色<sup>12),13)</sup>、

平成26年10月6日受付 (Received Oct.6, 2014)

\*新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580 Japan)

機能加工<sup>14), 15)</sup>、マイクロカプセル<sup>16), 17)</sup> などがある。

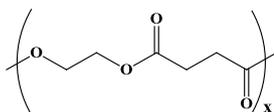
本研究室では、環境適応型分解性ポリマーに揮発性化合物を含浸させる溶媒として scCO<sub>2</sub> を用いた徐放性材料の研究を行っている。scCO<sub>2</sub> がポリマーに対してどのような影響を及ぼしているのか評価するために、所定の圧力や温度で処理した後、熱的特性を測定し、圧力や温度に対する影響を調べた。本研究では、環境適応型分解性ポリエステルを対象として、ポリエチレンサクシネート (PES)、ポリブチレンサクシネート (PBS)、ポリブチレンサクシネートアジペート (PBSA)、ポリブチレンサクシネートラクテート (PBSL)、そして、ポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT) の計 5 種類を用いた。

## 2. 実験

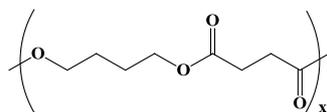
### 2-1. 試料

本実験では、環境適応型分解性ポリエステルとして、ポリエチレンサクシネート (PES) ((株) 日本触媒、ルナーレ SE)、ポリブチレンサクシネート (PBS) (昭和高分子 (株)、ピオノーレ 1001)、ポリブチレンサクシネートアジペート (PBSA) (昭和高分子 (株)、ピオノーレ 3001)、ポリブチレンサクシネートラクテート (PBSL) (三菱化学 (株)、Gspla AZ 91 T)、ポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT) (BASF、エコフレックス) を用いた。ポリマーの構造式と構成ユニットの組成比を以下に示す。

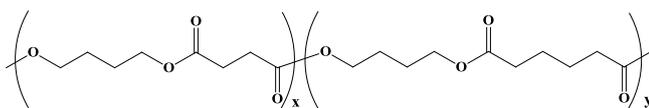
・ PES (E/S 比 : 50/50)



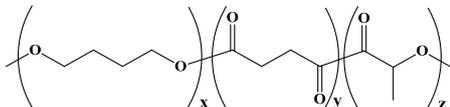
・ PBS (B/S 比 : 50/50)



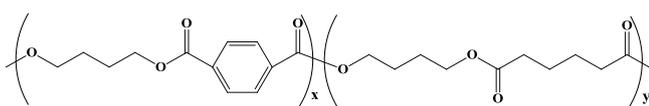
・ PBSA (B/S/A 比 : 50/40/10)



・ PBSL (B/S/L 比 : 48/50/2)



・ PBAT (B/A/T 比 : 50/26/24)



フィルムを作製するためのクロロホルムは、(株) トクヤマ製のものを使用した。溶媒を脱水するために使用したモレキュラーシーブス (3A) は和光純薬工業 (株) 製のものを用いた。モレキュラーシーブス (3A) は電子レンジやヒートガンにより脱水・活性化したものを使用した。

### 2-2. 高分子の諸物性の測定

分解試験に用いる生分解性ポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ ) および分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、(株) 日立製作所製 GPC (D-2520、カラム温度 40°C、示差屈折計 (RI) 検出器) により、溶離液としてクロロホルムを用いて流速 1 ml/min で、標準ポリスチレンによる検量線を作成し決定した。分離用カラムは K-804L (Shodex) を、ガードカラムとして K-G (Shodex) を用いた。

ポリマーの熱的特性 (融点 ( $T_m$ )、ガラス転移点 ( $T_g$ )、融解熱 ( $\Delta H_m$ )) は、(株) リガク製の示差走査熱量計 (Thermo Plus 2 / DSC8230) を用いて測定した。測定は昇温速度 10 °C/min、窒素雰囲気下で行い、 $T_m$  と  $\Delta H_m$  は 1st ヒーティング、 $T_g$  は 2nd ヒーティングにおいて決定した。

共重合体の組成比は 400 MHz (JEOL JNM-ECP 400) の核磁気共鳴装置を用い、<sup>1</sup>H NMR 測定により決定した。

### 2-3. ポリエステルの超臨界二酸化炭素処理

超臨界二酸化炭素 (scCO<sub>2</sub>) 処理はソルベントキャスト法により作製したフィルム (厚さ約 100 μm) をステンレス製耐圧容器 (0.5 L 容) に置き、scCO<sub>2</sub> 雰囲気下で攪拌 (100 rpm) しながら行った。圧力の影響を調べる実験では、温度を 40°C に固定し、圧力を 8~20 MPa の範囲で 2 MPa ごとに、そして、温度の影響実験では、圧力を 14 MPa に設定し、温度を 40~100°C の範囲で 20°C ごとに覚えて加工処理を行った。3 時間保持した後、圧力を 2 時間かけて緩やかに減圧し、サンプルを耐圧容器から取り出した。処理後のサンプルは示差走査熱量計により熱的特性を測定し、scCO<sub>2</sub> の影響を評価した。

## 3. 結果および考察

### 3-1. 超臨界二酸化炭素処理における圧力の影響

scCO<sub>2</sub> 処理によるポリエステルの熱的特性の変化を調べるために、物性の異なる 5 種類のポリエステルを用いた。これらポリエステルの物性を表 1 に示す。scCO<sub>2</sub> の加工処理性はこの密度に影響されるが、密度は圧力と温度に依存する。したがって、scCO<sub>2</sub> 処理によるポリエステルの熱的特性の影響は圧力と温度について評価した。まず、圧力の影響を調べるために、温度を 40°C、処理時間を 3 時間とし、圧力を 8~20 MPa の範囲で実験を行った。図 1 は圧力を覚えて処理した時のポリエステルの  $T_m$  の変化を示す。PBS と PES の  $T_m$  は、それぞれ加工前に 112.2°C、94.6°C であったが、scCO<sub>2</sub> 処理により、全ての圧力において、 $T_m$  は加工前よりも高くなった。これらポリマーの 8 MPa における  $T_m$  は 112.7°C、95.9°C であり、わずかに加工前よりも上昇した。圧力の上昇に伴い、PBS と PES の  $T_m$  は増加する傾向にあり、20 MPa において、それぞれ、113.0°C、97.0°C にまで増加した。したがって、この 2 つのポリエステルは scCO<sub>2</sub> によりわずかに  $T_m$  が上昇する程度であり、 $T_m$  への影響はあまりみられなかった。また、

PBSA は加工前後でほとんど変化がみられず、91°C 前後で推移しており、scCO<sub>2</sub> の影響をほとんど受けないといえる。PBSL や PBAT も同様にほとんど変動はなく、110°C や 120°C 前後で安定しており、圧力による影響はみられなかった。

以上の結果から、これらポリエステルの  $T_m$  は scCO<sub>2</sub> による影響をほとんど受けず、また、その圧力に対する依存性もみられなかった。

Table 1. Properties of biodegradable polyesters

Polymer <sup>a)</sup>	$M_n$ <sup>b)</sup> ×10 <sup>4</sup>	$M_w/M_n$ <sup>b)</sup>	$T_m$ <sup>c)</sup> °C	$\Delta H_m$ <sup>c)</sup> J/g	$T_g$ <sup>c)</sup> °C
PBS (50/50)	13.2	1.68	112.2	85.8	-31.2
PBSA (50/40/10)	6.42	1.72	90.7	50.8	-41.2
PBSL (48/50/2)	7.83	2.45	109.9	78.4	-30.3
PBAT (50/26/24)	4.44	2.33	120.3	28.2	-31.3
PES (50/50)	9.36	3.40	94.6	55.4	-7.1

a) Composition of polyester was determined by <sup>1</sup>H NMR. b) Molecular weight was determined by GPC. c) Thermal property was determined by DSC.

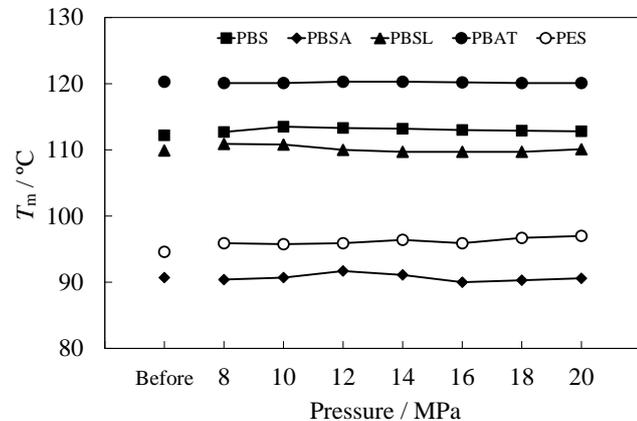


Fig. 1 Effect of pressure on  $T_m$  of degradable polyesters under scCO<sub>2</sub> (40°C, 3 h).

図2は8~20 MPa、40°C、3時間の scCO<sub>2</sub> 加工処理における圧力と  $\Delta H_m$  の関係の結果を示す。加工処理により、各ポリエステルの  $\Delta H_m$  は変化した。PBS、PBSA、PBSL、PES の  $\Delta H_m$  は加工前に 85.8、50.8、78.4、55.4 J/g であったが、scCO<sub>2</sub> 処理により全ての圧力において、 $\Delta H_m$  は加工前より増加した。これらのポリエステルの 8 MPa における  $\Delta H_m$  は、91.5、54.8、81.3、57.8 J/g であり、加工前よりも増加した。圧力上昇にともない、PBS は 14 MPa で最も高い値 (92.7 J/g) を示し、それ以上では、20 MPa まで減少傾向となり、20 MPa で 85.8 J/g

にまで減少した。PES も同様に 14 MPa で最も高く 63.5 J/g にまで増加し、それ以上では減少傾向を示し、20 MPa で 62.0 J/g であった。PBSA も 12 MPa で高い値 (59.6 J/g) を示した。PBSL は 14 MPa までは増加傾向であったが、それ以上の圧力では減少した。以上より、これら 4 種のポリエステルは今回の圧力範囲において、 $\Delta H_m$  が最も高くなる圧力を確認することができた。一方、PBAT は加工前に 28.2 J/g であったが、scCO<sub>2</sub> 処理前後でほとんど変化はみられなかった。

以上の結果より、 $T_m$  の低い PBSA、PES、PBSL は scCO<sub>2</sub> 処理により結晶性の大きさを示す  $\Delta H_m$  は圧力の低い領域で変化しやすく、圧力の上昇にともない増加傾向であった。同じ温度で比較した場合、scCO<sub>2</sub> の密度は圧力の上昇にともない低下することから、低い圧力領域で処理前よりも大きな変化がみられると思われたが、結果から密度よりも圧力の影響が大きいことが考えられる。一方、PBAT は  $T_m$  が高いため今回の条件では可塑化が起こりにくかったため、 $\Delta H_m$  はほとんど変化しなかったものと思われる。

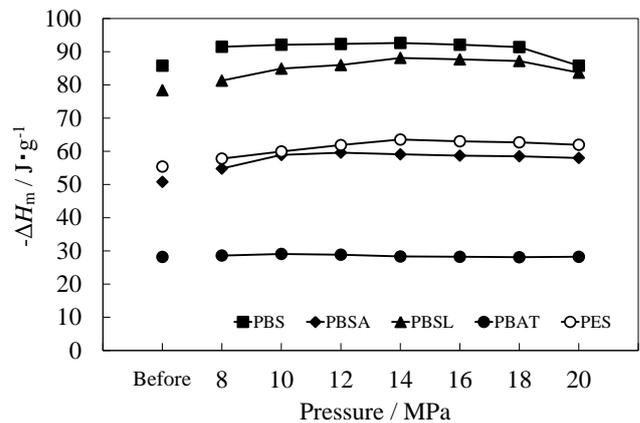


Fig. 2 Effect of pressure on  $\Delta H_m$  of degradable polyesters under scCO<sub>2</sub> (40°C, 3 h).

各ポリエステルの各処理圧力ごとの DSC による 1st ヒーティングの測定結果をまとめ、結晶性に及ぼした影響について比較検討した。全ポリエステルは図1に示すように圧力の変化に対して  $T_m$  は大きく変化しなかったが、PBSA、PBSL、PES の  $\Delta H_m$  は圧力に依存し、12~14 MPa で最大値を示した。(図2) 図3は PES の DSC による 1st ヒーティングの結果をまとめたものを示す。図に示すように圧力ごとのグラフは、発熱 (Exo.) が最大となる温度 ( $T_m$ ) は 96°C 付近であるが、このピーク面積の大きさを示す  $\Delta H_m$  は圧力ごとに差があることが分かる。 $T_m$  は結晶領域が融解し、全体が流動化する温度を示し、 $\Delta H_m$  はその結晶領域の大きさを表しているが、PES は 14 MPa、40°C で最も構造に影響を受けやすいことがわかった。40°C では結晶構造に大きな変化をもたらすまでには至らなかったため、 $T_m$  付近まで処理温度を上げた場合には、結晶構造に大きな影響を及ぼすのではないかと考えられる。温度の影響については、後述する。

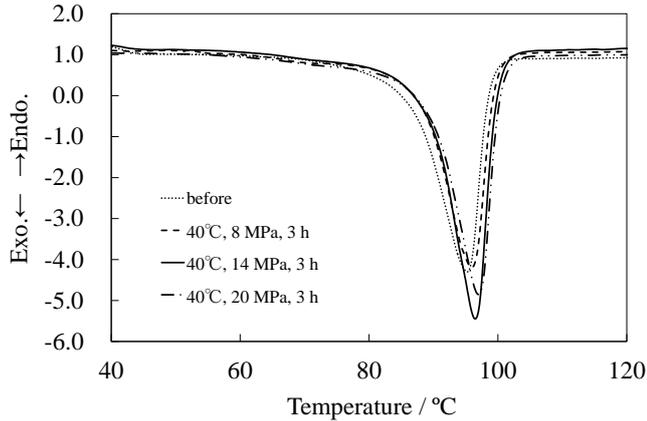


Fig. 3 DSC thermograms of PES processed at different pressure in first heating.

図4は5種類のポリエステルを $\text{scCO}_2$ において、8~20 MPa、40°C、3時間で加工処理した時の圧力と $T_g$ の関係を示す。PBSの加工前の $T_g$ は-31.5°Cであり、 $\text{scCO}_2$ 処理後では16 MPaまで-31°C前後で推移していた。しかし、18 MPa以上では上昇する傾向にあり、20 MPaで-26.7°Cにまで上昇した。PBSLはPBSと同じように推移し、14 MPaまではほぼ同じ値であったが、16 MPa以上で $T_g$ は上昇する傾向にあり、20 MPaで最も高く-29.2°Cまで上昇した。PBSAは他のポリエステルと異なり、圧力上昇にともない $T_g$ は減少傾向にあり、18 MPaで-41.9°Cにまで低下したが、20 MPaでは-39.8°Cに上昇した。PBATは20 MPaで-30.6°Cとなっており、処理前とほとんど同じ値であった。PESは他のポリエステルよりも $T_g$ が高く、処理前で-7.1°Cであったが、8 MPaで-6.8°Cにわずかに上昇したが、圧力上昇にともない緩やかに低下する傾向にあり、14 MPaで-7.4°Cまで低下した。以上の結果より、これらポリエステルは、加工前後で $T_g$ に大きな変化はみられなかったが、PBS、PBSL、PBATは、圧力上昇にともない $T_g$ は増加する傾向にあり、PBSAやPESは、ある圧力までは $T_g$ が低下する傾向であった。 $T_g$ は、 $T_m$ と同じように処理温度が低い場合には影響を受けにくいと考えられる。

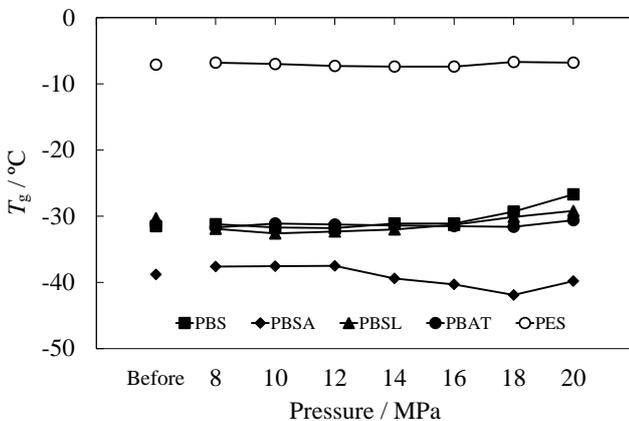


Fig. 4 Effect of pressure on  $T_g$  of degradable polyesters under  $\text{scCO}_2$  (40°C, 3 h).

$T_g$ はDSCによる2ndヒータリングによる決定されるが、これら測定結果をまとめ、圧力がポリマー構造に及ぼした影響について比較検討した。図5はPBSのDSCによる2ndヒータリングの結果をまとめたものを示す。 $T_g$ は測定曲線において熱量の変化(段差)がみられた温度から求められるが、PBSでは、より高圧で処理したサンプルの方が、その温度がわずかに高温側にシフトしている。 $T_g$ は非晶領域が流動化する温度を示すが、 $T_m$ と $T_g$ は独立した因子ではないことから、結晶領域の増加やそれにとまなう $T_m$ の上昇が考えられる。PBSやPBSLはより高圧で処理すると $\Delta H_m$ は低下したのに対し、 $T_g$ は逆に上昇していた。これは、結晶領域の減少のために非晶領域を流動化させるための熱量が必要となり、 $T_g$ が上昇したと考えられる。

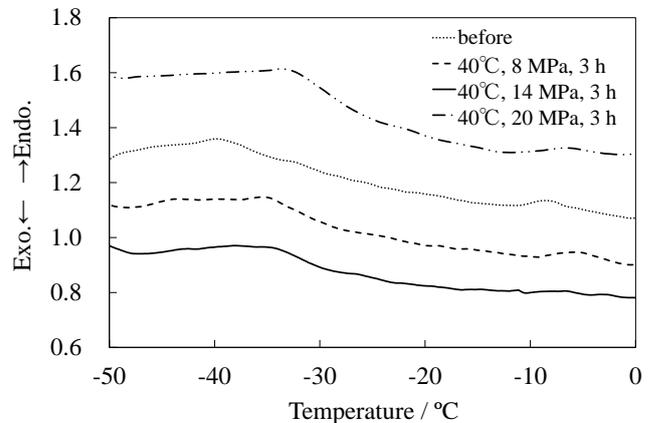


Fig. 5 DSC thermograms of PBS in second heating.

### 3-2. 超臨界二酸化炭素処理における温度の影響

$\text{scCO}_2$ 処理において、温度が環境適応型分解性ポリエステルの熱的特性に及ぼす影響について調べるために、高压容器中で40~100°Cの温度範囲において、14 MPaで3時間の処理を行った。図6は5種のポリエステルを処理したときの $T_m$ と温度の関係を示す。縦軸に $T_m$ を、横軸に温度を示し、横軸のBeforeは加工処理前の値を示す。今回の実験で、5種のポリエステルは $T_m$ が120°C以下と低いため、100°Cでは融解し測定することができなかった。これらポリエステルのうち、PBSとPBSLは $\Delta H_m$ の高いポリエステルであり、80°Cまでは $T_m$ に大きな変化がみられなかった。しかし、低い $\Delta H_m$ であるPBSA、PBAT、PESは処理温度の上昇に伴い、 $T_m$ に変化がみられた。 $\Delta H_m$ の最も低いPBATは80°Cにおいて $T_m$ の低下が観察されたが、 $\Delta H_m$ のより高いPESやPBSAは、温度上昇にともない $T_m$ は増加傾向であった。これらの結果から、 $\Delta H_m$ の高いポリエステルは、処理温度による影響は80°Cまではほとんどないが、 $\Delta H_m$ の少し低いポリエステルになると $T_m$ は増加し、さらに低いポリエステルは処理温度が高くなると $T_m$ は低下することがわかった。これは結晶性の高いポリエステルは $\text{scCO}_2$ 処理における処理温度に対して $T_m$ にほとんど影響がみられないが、低結晶性ポリエス

テルは処理温度の影響を受けやすかった。5種類のポリエステルは  $T_m$  が比較的低く、さらに、 $\Delta H_m$  が小さい低結晶性ポリエステルは処理温度の上昇にともない可塑化が進行しやすくなり、80°C 以上で  $T_m$  が大きく変化したと思われる。

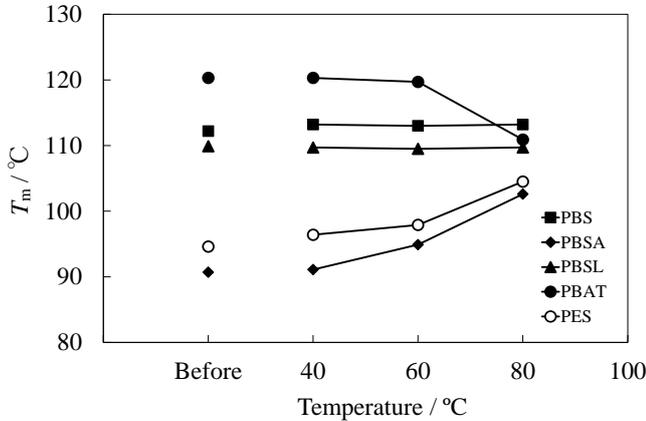


Fig. 6 Effect of temperature on  $T_m$  of degradable polyesters under  $scCO_2$  (14 MPa, 3 h).

図7は  $scCO_2$  処理における  $\Delta H_m$  と温度の関係を示す。縦軸に  $\Delta H_m$  を、横軸に温度を示し、横軸の Before は処理前の値を示す。大きな変化がみられたポリエステルは PBSA、PBAT、PES であり、温度上昇にともない  $\Delta H_m$  は増加し、これらは  $T_m$  の結果 (図6) でも大きな変化がみられた。一方、PBSL のように  $\Delta H_m$  の高いポリエステルは、処理温度の上昇とともにそれほど大きな変化はみられなかった。これは  $scCO_2$  の密度の影響も予想されるが、ポリエステルの  $T_m$  が大きく影響していると考えられる。基本的に処理後の  $\Delta H_m$  は、いずれかの温度で処理をしたとしても、処理前の  $\Delta H_m$  よりは大きくなっていった。これは  $scCO_2$  によりポリマー鎖の再配列が起こり、結晶領域が増えたことを示している。PBSA や PES は処理後に  $\Delta H_m$  が大きく増加し、温度上昇に比例して  $\Delta H_m$  も増加した。一方、PBS や PBSL のように  $\Delta H_m$  が高いポリエステルは温度上昇にともない減少傾向、あるいは、

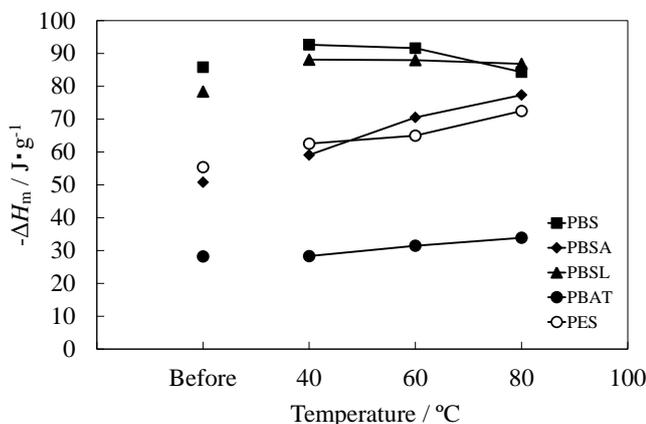


Fig. 7 Effect of temperature on  $\Delta H_m$  of degradable polyesters under  $scCO_2$  (14 MPa, 3 h).

ほとんど変化しなかった。したがって、 $T_m$  の低いポリエステルは処理後に  $\Delta H_m$  が増加しやすく、高いポリエステルは  $scCO_2$  処理により大きく変化しないことがわかった。

各処理温度ごとの DSC による 1st ヒーティングの結果をまとめ、結晶性に及ぼされた影響について検討した。図8は PES の DSC による測定結果をまとめたものを示す。温度ごとのグラフは、発熱 (Exo.) が最大となる温度  $T_m$  は処理温度が 60°C まではほとんど変化がなく 60°C 付近で変化がみられなかったが、 $\Delta H_m$  は温度ごとに少しずつ変化した。80°C で処理したときには、PES の  $T_m$  に近づいたために  $T_m$  と  $\Delta H_m$  ともに変化がみられたことが図8で確認できる。圧力の影響による実験においても、処理前よりも 8 MPa、40°C で  $T_m$  や  $\Delta H_m$  は少し上昇しており、14 MPa までは圧力による影響がみられた。温度による影響では、 $T_m$  や  $\Delta H_m$  は圧力の結果よりもその変化量は大きく、 $T_m$  に近づくほど PES の可塑化が進行しポリマー鎖の再配列が起こりやすく、結晶領域の拡大とそれにともない  $T_m$  が上昇したと考えられる。80°C で処理したサンプルの DSC 曲線は、処理前の  $T_m$  とと思われる小さなピークが 90°C 付近でみられ、処理により再配列した構造の大きな発熱ピークが 104°C で検出されたことを示している。

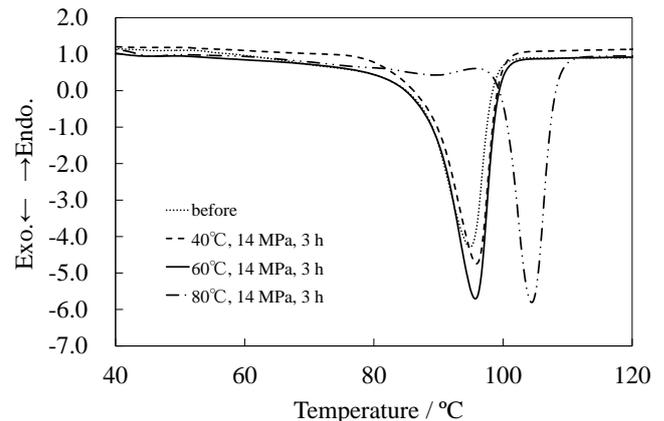


Fig. 8 DSC thermograms of PES processed at different temperature in first heating.

次に、これらポリエステルの  $T_g$  が  $scCO_2$  処理により及ぼされる影響について検討した。図9はポリエステルの 40~100°C、14 MPa、3 時間で  $scCO_2$  処理したときの温度と  $T_g$  の関係を示す。縦軸に  $T_g$  を、横軸に温度を示し、横軸の Before は加工処理前の値を示す。これらの中で最も  $T_g$  の高い PES は  $scCO_2$  処理後も  $T_g$  に変化はほとんどみられなかった。また、PES は圧力による影響もほとんどみられなかったことから、 $T_g$  が高いポリエステルは  $scCO_2$  の影響を受けにくいと考えられる。 $T_m$  の高い PBAT もほとんど変化がみられなかったが、温度の増加にともないわずかに低下傾向であった。一方、 $\Delta H_m$  の大きい PBS や PBSL は処理後に  $T_g$  は変化しており、温度上昇にともない  $T_g$  は増加した。PBSA は PBS や PBSL ほどではないが、温度上昇にともない  $T_g$  は緩やかに上昇し

た。圧力の影響では、PBS と PBSL は圧力に対して  $T_g$  は変化しやすく、 $\Delta H_m$  の結果とも関連性があった。温度の影響においても、これら 2 つのポリエステルは温度に対して  $T_g$  の変化量が大きく、 $\Delta H_m$  と関連があるように思われる。温度上昇にともなう PBS や PBSL の  $\Delta H_m$  の低下は、結晶領域の減少を示しており、逆に増加した非晶領域が  $T_g$  を上昇させたと考えられる。また、PBAT は  $\Delta H_m$  が温度上昇にともない増加したのに対し、 $T_g$  は低下した。これは、PBS と PBSL でみられた結果とは逆の現象であった。一方、PBSA と PES は上記のような関連性はみられず、PES は  $\Delta H_m$  の変化量が大きかったにもかかわらず、 $T_g$  に変化はみられなかった。PES は他のポリエステルよりも  $T_g$  が高いために圧力や温度の影響を受けにくいのではないかと考えられる。PBSA は温度上昇にともない  $\Delta H_m$  と  $T_g$  は増加していた。この  $T_g$  の増加と  $\Delta H_m$  の増加は相反する現象のようにみられるが、これは、小さな結晶領域の出現により、非晶領域を取り囲んだため、非晶領域が流動化するのに必要とされる温度が増加したと考えられる。ポリエステルごとに結晶の大きさが異なるため、このような因子についても今後検討していく必要がある。

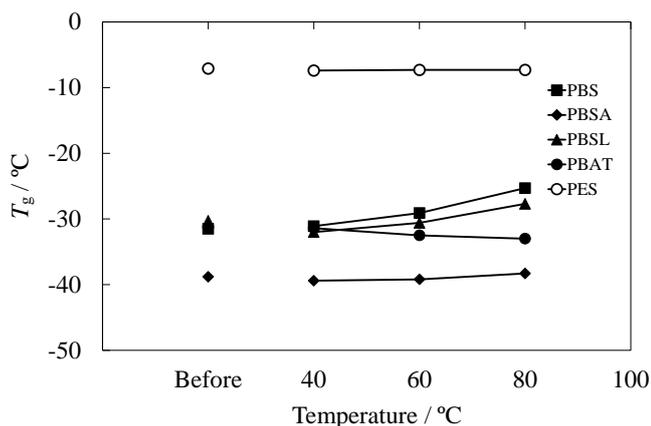


Fig. 9 Effect of temperature on  $T_g$  of degradable polyesters under  $\text{scCO}_2$  (14 MPa, 3 h).

#### 4. 結論

本研究では、5種類の環境適応型分解性ポリエステルの熱的特性が処理圧力や処理温度に及ぼされる影響について検討した。まず、圧力の影響において、使用したポリエステルの  $T_m$  は処理前後で大きな変化はみられず、圧力変化に対してもほとんど一定であった。 $T_m$  と同じ 1st ヒーティングから求められる  $\Delta H_m$  は  $T_m$  と異なり、PBAT を除くポリエステルにおいて変化が確認された。PBAT 以外のポリエステルは処理前よりも処理後に  $\Delta H_m$  が全圧力範囲で増加した。この中でも PBSA と PES はより高い圧力領域においても  $\Delta H_m$  が高い状態で維持されていた。 $T_g$  の圧力による影響においては、PBS と PBSL は圧力上昇にともない  $T_g$  は増加し、PBSA は低下傾向であったが、PBAT と PES はほとんど変化しなかった。

温度による影響試験では、PBSA と PES は温度上昇にともない  $T_m$  と  $\Delta H_m$  が上昇した。逆に  $T_m$  の高い PBAT は  $T_m$  が減少傾向であった。同様に、 $\Delta H_m$  が高い PBS や PBSL もまた温度上昇にともない  $\Delta H_m$  の低下がみられた。 $T_g$  の結果では、圧力の影響の結果と類似しており、 $\Delta H_m$  が減少した PBS と PBSL は温度上昇とともに  $T_g$  の増加が確認できた。

#### 参考文献

- 1) 社団法人化学工学会超臨界流体部会, 超臨界流体入門, 1章, 丸善株式会社 (2008).
- 2) 佐古猛, 超臨界流体 - 環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開 -, 1-6, 株式会社アグネ承風社 (2001).
- 3) M. M. R. de Melo, H. M. A. Barbosa, C. P. Passos and C. M. Silva, *J. Supercritical Fluids*, 86, 150-159 (2014).
- 4) F. Meyera, M. Stamenicb, I. Zizovicb and R. Eggert, *J. Supercritical Fluids*, 72, 140-149 (2012).
- 5) C. S. G. Kitzberger, R. H. Lomonaco, E. M. Z. Michielin, L. Danielski, J. Correia and S. R. S. Ferreira, *J. Food Eng.*, 90 (1), 35-43 (2009).
- 6) M. Chirat, T. Ribaut, S. Clerc, F. Chartron, B. Fournel and P. Lacroix-Desmazes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (1), 538-542 (2013).
- 7) H. Muljana, F. Picchioni, H. J. Heeres and L. P. B. M. Janssen, *Carbohydr. Polym.*, 78, 511-519 (2009).
- 8) E. Kiran, *J. Supercritical Fluids*, 54 (3), 296-307 (2010).
- 9) H. Fu and M. A. Matthews, *J. Hazard. Mater.*, B67, 197-213 (1999).
- 10) M. van der Kraan, M. V. F. Cid, G. F. Woerlee, W. J. T. Veugelers and G. J. Witkamp, *J. Supercritical Fluids*, 40, 470-476 (2007).
- 11) J. Yang, Y. Sang, F. Chen, Z. Fei and M. Zhong, *J. Supercritical Fluids*, 62, 197-203 (2012).
- 12) J.-S. Jin, Y.-Y. Ning, K. Hu, H. Wu and Z.-T. Zhang, *J. Chem. Eng. Data*, 58 (6), 1464-1469 (2013).
- 13) Z.-T. Liu, L. Zhang, Z. Liu, Z. Gao, W. Dong, H. Xiong, Y. Peng and S. Tang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (26), 8932-8938 (2006).
- 14) S. Areerat, E. Funami, Y. Hayata, D. Nakagawa and M. Ohshima, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1915-1924 (2004).
- 15) S. Areerat, T. Nagata and M. Ohshima, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 2234-2245 (2002).
- 16) A.-Z. Chen, L. Li, S.-B. Wang, X.-F. Lin, Y.-G. Liu, C. Zhao, G.-Y. Wang and Z. Zhao, *J. Supercritical Fluids*, 67, 139-148 (2012).
- 17) A. J. Thote and R. B. Gupta, *Nanomedicine: NBM*, 1, 85-90 (2005).