

令和元年6月20日現在

機関番号：56301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00618

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素による省エネ・省力型徐放性忌避剤の創製

研究課題名(英文) Development of energy-saving and labor-saving controlled-release repellents using supercritical carbon dioxide

研究代表者

堤 主計 (Tsutsumi, Chikara)

新居浜工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授

研究者番号：00300640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界二酸化炭素(scCO₂)を用いたヒバ油の含浸実験において、L-ラクチドと、-バレロラクトンとの共重合体は120℃まで、フィルムの融解はみられなかった。73/27の共重合体は含浸量が最も高かった。リン酸緩衝溶液における分解試験では、共重合体の分解にともない含浸精油のガス状放出量を確認することができた。scCO₂処理したポリ乳酸あるいは共重合体のT_mとT_gの変化を評価したところ、組成比73/27の共重合体はscCO₂処理温度の上昇にともないT_mは増加傾向であった。ポリ乳酸ならびに共重合体のH_mは処理前でも高い値を示しており、処理温度の上昇にともない増加傾向であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

農作物などへの害虫・鳥獣類やカビなどの対策として、これまでにない省エネ・省力型の徐放性忌避剤を開発するために本研究では生分解性ポリマーへ樹木精油を超臨界二酸化炭素(scCO₂)による含浸実験を行い、その薬剤の徐放性も評価した。これまでのscCO₂による含浸ではその処理過程において、基材となるポリマーが一部融解する問題があったが、ポリマーを改良することによりその問題を改善することができた。また、scCO₂処理がポリマーの構造に及ぼす影響についても評価し、ポリマーの結晶化が促進することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Impregnation experiments with the essential oil using supercritical carbon dioxide (scCO₂) showed that films of poly(L-LA-ran-VL) did not dissolve up to 120 °C. The oil content of the poly(L-LA-ran-VL) (73/27) was much higher than those of the other specimens, with especially high oil concentrations at 100 and 120 °C. During hydrolysis using a phosphate buffer solution at pH 7.0, the oil vapor released upon degradation of the copolymer was measured. Changes in the T_m and T_g of poly(L-LA-ran-VL) specimens processed with scCO₂ were evaluated. The 73/27 specimen, having the lowest T_m, exhibited increases in this value with increases in the scCO₂ processing temperature. The H_m values of the poly(L-LA) and poly(L-LA-ran-VL) samples before processing were relatively high and were further increased with increases in the processing temperature.

研究分野：高分子化学、環境学

キーワード：環境適応型ポリマー ポリ乳酸共重合体 超臨界二酸化炭素 徐放剤 忌避剤

1. 研究開始当初の背景

我々の生活環境において、食品等における食中毒菌、家屋等建造物内などにおける壁や家具そして展示品等に繁殖するカビ、農園や公園などにおける害虫・鳥獣類被害は社会的に大きな問題となっている。害虫・鳥獣類による被害は、気候変動や土地の荒廃などが誘因となり年々甚大な傾向にあり、農産物の生産性や品質に影響を及ぼしている。また、家屋においても白アリ被害・腐食が要因で地震による住宅の倒壊の被害が報告されている。このような社会的問題を解決するためにいろいろな対策が施されており、その一環として、忌避剤の開発が推奨されている。

2. 研究の目的

本研究では、超臨界二酸化炭素 ($scCO_2$) を媒体としてポリ乳酸共重合体へ害虫に対して忌避効果の高いヒバ油を高濃度で含浸させるとともに、長期間安定して薬剤を放出させることのできる徐放性忌避剤の創製を目指す。本研究は、合成したポリ乳酸ランダム共重合体への忌避効果の高いヒバ油の含浸性を評価するために、 $scCO_2$ を用いフィルム状に成型した共重合体への含浸実験を行い、共重合体ごとの含浸性や処理温度の違いによる含浸への影響を調査した。また、フィルムに含浸させたヒバ油の放出性について評価した。放出性はヒバ油含浸フィルムの加水分解によりフィルム内から放出される揮発性化合物を測定し評価した。

さらに、本研究は L-ラクチド (L-LA) と δ -バレロラクトン (VL) とのランダム共重合体 (poly(L-LA-ran-VL)) を $scCO_2$ 処理させた時の物性変化を調査し、その変化が薬剤含浸へ及ぼす影響について評価した。ここでは、poly(L-LA-ran-VL) を基盤材として使用するため、 $scCO_2$ 処理前後におけるこの共重合体のポリマー構造すなわちモルフォロジーの変化を評価した。以前の研究において、ポリ乳酸の $scCO_2$ 処理前後におけるモルフォロジー変化は、熱的特性、結晶化度、分子運動の結果について評価している。それぞれの物性値は相互に関連性があることが明らかにされている。PE や PP などの汎用性ポリマーは、簡単なポリマー構造を評価するためにヘーズが用いられることがあり、本実験においてもその構造を評価するために、この値を測定した。さらに、このヘーズ値と結晶化度との関係性を調べた。 $scCO_2$ 処理前後における poly(L-LA-ran-VL) の物性評価において、熱的特性、結晶化度、ヘーズ、分子運動は、DSC、XRD、ヘーズメーター、FT-IR により測定し、各物性値を比較検討した。

3. 研究の方法

(1) L-ラクチドと δ -バレロラクトンとのランダム共重合体の合成とその分解性

以前の研究において、ポリ乳酸の熱的特性を低下させるために、7 員環の環状エステルや環状カーボネートである ϵ -カプロラクトン (CL) やテトラメチレンカーボネート (TEMC) を L-LA と共重合させるモノマーとして用い共重合体を合成し、これら共重合体へのヒバ油の含浸性を評価した。CL や TEMC を開環させると、鎖長の長いポリマーとなるため T_m や T_g を低下させることはできたが、ポリ乳酸の値よりも大きく低下し、結晶性もかなり低くなったため、 $scCO_2$ による処理で表面の一部が融解するような現象が L-LA 含量が多い共重合体でもみられた。

そこで、より鎖長が短くなるように 6 員環の環状エステルや環状カーボネートを用いて共重合体を合成し、 $scCO_2$ によるヒバ油の含浸性を評価することにした。6 員環の環状エステルとして、 δ -バレロラクトン (VL) を用い、ポリ乳酸の合成で使用した装置により共重合体 (poly(L-LA-ran-VL)) を合成した。共重合はオクチル酸スズを触媒に用い、M/C 比を 1000 mol/mol として行った。共沸蒸留用溶媒としてベンゼンをモノマー 1 g あたり 1 ml、溶液重合用溶媒としてエチルベンゼンをモノマー 1 g あたり 10 ml になるように加えた。最初に、水を除去するため約 110 °C で共沸蒸留を 20 分間行い、その後、温度を 150 °C まで上げ、オイルバス中で 24 時間重合を行った。重合後、オイルバスからナス形フラスコを取り出し、冷却後、クロロホルムに溶解させたポリマー溶液をメタノール中で沈殿させ、真空乾燥器で 60 °C、3 時間乾燥させた。得られたポリマーの収率を求めた後、分子量 (M_n)・分子量分布 (M_w/M_n)、組成比、融点 (T_m)・融解熱 (ΔH_m)・ガラス転移点 (T_g) を GPC、NMR (核磁気共鳴装置)、DSC により決定した。

(2) ポリ乳酸共重合体へのヒバ油の含浸実験

$scCO_2$ 中における、各種ポリ乳酸共重合体へのヒバ油の含浸量を比較検討するために、圧力を 14 MPa、時間を 3 時間とし、温度を 40~120 °C の範囲で含浸実験を行った。ヒバ油は杉山木材株式会社製のものを使用した。ポリ乳酸共重合体は前述で合成したものを、ソルベントキャスト法によりフィルム (厚さ約 100 μm) に成形した。これら共重合体へのヒバ油の含浸は、ステンレス製耐圧容器 (0.5 L 容) にフィルム (0.3 g) とヒバ油 (2.0 g) を量り入れ、 $scCO_2$ 雰囲気下で攪拌 (100 rpm) しながら行った。3 時間の処理後、約 40 °C まで減温し、圧力を緩やかに減圧し、サンプルを耐圧容器から取り出した。含浸処理後のサンプルは、ヒバ油の他に CO_2 が含まれているので、精油含浸量は $^1\text{H NMR}$ により決定した。

(3) 含浸させたヒバ油の放出性の評価

ポリ乳酸共重合体に含浸させたヒバ油の放出性を評価するために、共重合体の分解に伴い共

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

重合体から放出されるガス量を VOC 分析計で測定し、ガス放出性を評価した。今回作製したヒバ油含浸の poly(L-LA-ran-VL) 共重合体の分解試験は、50 mM リン酸緩衝溶液 (pH 7.0) を用いた。分解試験は、ポリフッ化ビニル製の 1 L 容バッグに 50 mM リン酸緩衝溶液とサンプル片を入れて、合成空気 1 L を充填した後、37 °C の恒温槽にて振とうしないで行った。サンプリング時に測定用として 200 ml ずつシリンジで抜き取った後、バッグ内のガスを全て放出し、新しい合成空気 1 L を充填してガス放出試験を行った。この時、必要に応じて緩衝溶液をサンプル片が漬かる程度加えた。

(4) scCO₂ 処理した共重合体の熱的特性変化

scCO₂ による poly(L-LA-ran-VL) へのヒバ油の含浸実験において、処理温度が高いにも関わらずフィルムを融解することなく高濃度でヒバ油を含浸させることができた。高温での含浸にも関わらずフィルムが融解しなかった理由として、この共重合体のモルフォロジーに起因する熱的特性が関係しているといえる。

そこで、本研究では、scCO₂ 処理においてこの共重合体のモルフォロジーがどのように変化しているかを調べるために、熱的特性、結晶化度、ヘーズ、分子運動を評価した。測定用のフィルムは、ソルベントキャスト法により作製し、40 °C で 3 時間真空乾燥させたものを用いた。これらフィルムを 60 °C から 120 °C までの温度で scCO₂ 処理した後、DSC により求めた T_m 、 T_g の変化を評価した。

(5) scCO₂ 処理した共重合体の結晶化度変化

DSC 測定の first heating より求めた ΔH_m は結晶領域を融解するのに必要な熱量であり、その大きさはそのポリマーの結晶性を求める一つの指標として用いられている。また、XRD 測定も結晶性の大きさを求めるために用いられており、結晶化度 (%) として表される。この二つの測定方法の大きな違いは、サンプルを融解するかしないかの違いであり、DSC で測定する場合、 T_m や分子量の大きさが結果に影響してくる。それに対し、XRD により測定はサンプルを融解しないためポリマーのモルフォロジーがそのままの状態を求めることができる。

また、高分子の構造を簡単に評価する方法として、ヘーズメーターによる測定がある。ヘーズ (%) は高分子構造の中へ可視光線を照射し、全光線透過率 (T_t) に対する拡散透過率 (T_d) の割合として求められる。よって、結晶領域の大きさや方向などポリマーの構造によって拡散透過率は変化することが推測できる。本研究では、上記、結晶化度 (%) またはヘーズ (%) と処理温度との関係性を評価した。

4. 研究成果

(1) L-ラクチドと δ -バレロラクトンとのランダム共重合体の合成とその分解性

L-LA と VL の仕込量に関係なく、重合にベンゼン 20 ml とエチルベンゼン 2 ml を加えて共重合を行った。L-LA と VL の仕込比が 90/10 では、収率 75%、分子量 8.3×10^4 と良好な結果となり、組成比は 91/9 で仕込比とほぼ同じ比の共重合体を得ることができた。以前の研究で合成した L-LA と 7 員環エステルの CL との共重合体は、仕込比とほぼ同じ組成比 92/8、分子量 7.1×10^4 となっており、この共重合体の T_m 、 ΔH_m 、 T_g は 154.2 °C、30.9 J/g、49.8 °C であった。今回合成した poly(L-LA-ran-VL) は分子量がやや高いが、 T_m と ΔH_m は 171.2 °C、47.3 J/g とかなり高くなった。この原因として、合成した共重合体を最後に 60 °C で真空乾燥させる操作が以前とは異なるが、VL と CL は開環した際、エステル間鎖長が異なり、鎖長の短い VL は CL よりもポリマー鎖のフレキシビリティが小さいために結晶化しやすく、結果として、 ΔH_m が大きくなり、 T_m も上昇したといえる。

合成した poly(L-LA-ran-VL) の酵素分解試験において、ポリ乳酸の分解は遅く、120 時間で 85% までしか分解されなかった。VL 含量が 9 mol% の共重合体は分解速度が最も早く、120 時間で 72% にまで分解された。VL 含量がさらに増加すると逆に分解速度は遅くなり、VL ユニットの PTK により分解されにくいといえる。ただし、今回の実験では、83/17 の共重合体は 71/29 よりも分解が遅くなっており、これは結晶性が高いことが原因であると考えられる。

(2) ポリ乳酸共重合体へのヒバ油の含浸実験

共重合体へのヒバ油の含浸実験を行ったところ、ポリ乳酸は 40 °C、14 MPa でヒバ油含浸量が最も低く 7.4% であり、処理温度の上昇にともない含浸量も増加し、100 °C と 120 °C ではほぼ同じで 18.5% 前後であった。これ以上の温度ではポリ乳酸は融解する可能性があり、この温度領域がポリ乳酸へのヒバ油の含浸最大値であるといえる。VL や TMC を L-LA と共重合させて合成した共重合体を用いた含浸実験では、120 °C までの温度範囲において、フィルムの融解はみられなかった。これは融点が 160 °C 以上と高く、さらに結晶性の大きさを表す融解熱も 25 J/g 以上であったことから scCO₂ 処理中に融解しなかったものと考えられる。

(3) 含浸させたヒバ油の放出性の評価

リン酸緩衝溶液 (pH 7.0) 分解試験とガス放出試験の結果を図 1 に示す。実線は、共重合体の分解度 (%) を、破線は、VOC 分析計から求めた放出ガス量 (ppmC) を表している。ガス

放出試験に用いた共重合体ならびにポリ乳酸の含浸量は次のとおりである (91/9: 19.7%, 81/19: 24.9%, 70/30: 30.3%, ポリ乳酸: 15.8%)。ガス放出試験のために合成したポリ乳酸の物性値は以下のとおりである (M_n : 7.31×10^4 , M_w/M_n : 1.63, T_m : 177.2 °C, ΔH_m : 54.1 J/g, T_g : 59.5 °C)。ポリ乳酸は非常にゆっくり分解されており、112 日でわずか 8% しか分解されなかった。ポリ乳酸の分解は非常に遅いが、ガス放出は早く 28 日で 69 ppmC の最大値を示し、それ以降はガス放出量が時間に比例して減少した。これは、ポリ乳酸の融点と融解熱が高く、含浸の際にヒバ油が高濃度で含浸することができず、さらに表面付近までしか含浸されなかったと考えられる。

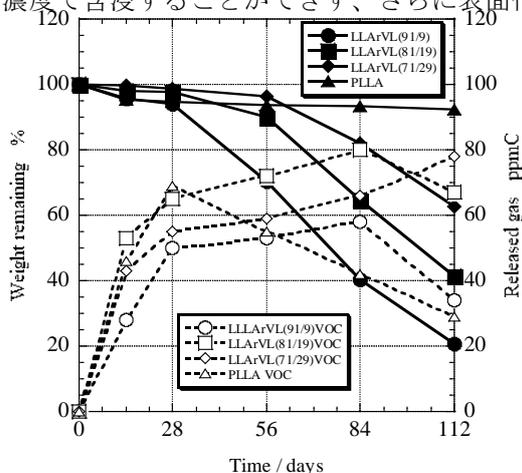


図1 加水分解試験とガス放出性試験

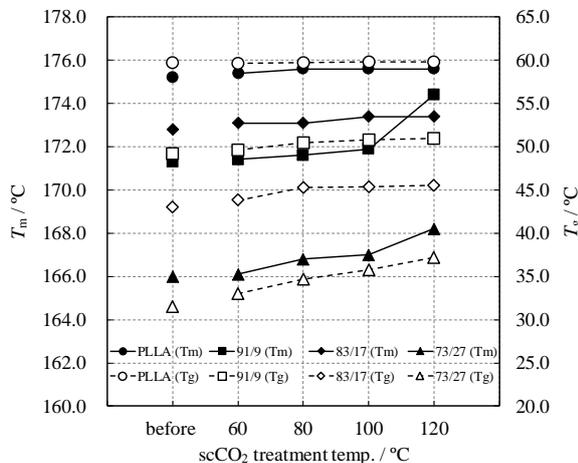


図2 scCO₂による T_m と T_g への影響

共重合体の中で L-LA 含量が高い方が分解は早く、91/9 の共重合体は 112 日で 21% にまで分解されていたが、ガス放出は最も少なく 84 日で最大の 58 ppmC であった。この共重合体の中で 91/9 の共重合体の含浸量が最も低いことから、分解が早くてもガス放出量が分解過程で低く推移したのではないかと考えられる。組成比 81/19 の共重合体は 91/9 に次いで分解は早い、ガス放出量は分解初期から中期にかけて最も高く推移しており、84 日で 80 ppmC の最大値を示した。その後はガス放出量が減少しており、ヒバ油含浸量が高いものの分解が早いめに早めに多くのガスが放出したものと考えられる。組成比 71/29 において、分解速度は共重合体の中で最も遅く、112 日で 63% の残存重量率であるが、ヒバ油含浸量が高いために分解の進行に伴い 112 日まで連続的に増加傾向が続いており、112 日で 78 ppmC であった。分解も極端に遅くないためヒバ油放出量も比較的多く、112 日以降でも増加することが予想される。

これらガス放出試験の結果から、含浸量の最も低い 91/9 の共重合体は基盤材の分解が早いにもかかわらずガス放出量は分解期間中最も低く推移した。逆に含浸量が高い組成比 71/29 は基盤材の分解が遅いためガス放出量は 91/9 よりも若干多い程度であったが、分解期間中で連続的に増加傾向となっていた。これら結果は、結晶性の高いポリマーへの含浸量は低くなるため、分解が早くても多量のガス放出量は見込めず、融点や結晶性が低くなると含浸量が多くなるため、基盤材の分解が遅くなると長期間ガス放出が可能になると考えられる。

(4) scCO₂ 処理した共重合体の熱的特性変化

scCO₂ 処理した poly(L-LA-ran-VL) フィルムの T_m と T_g の結果を図 2 に示す。横軸は scCO₂ 処理温度を表す。処理前のポリ乳酸の T_m は 176 °C と最も高く、73/27 の共重合体サンプルは 166 °C で最も低かった。91/9 と 83/17 のサンプルの T_m はほぼ同じであったが、83/17 の方が少し高かった。これは、サンプルの分子量が影響しているものと考えられる。ポリ乳酸は、scCO₂ 処理後において T_m はほとんど変化することなく、120 °C の処理温度でも変化はみられなかった。91/9 や 83/17 のサンプルは、scCO₂ 処理によって T_m はほとんど変化しなかったが、120 °C で 91/9 のサンプルの T_m は処理前と比べて 3 °C 以上上昇した。 T_m が低いサンプルほど、scCO₂ 処理温度の影響を受けやすいことがわかった。共重合体の T_g は構成するホモポリマーの組成比に比例関係であり、ポリ乳酸の T_g が最も高く 60 °C であり、VL 含量が高くなるにしたがい、 T_g は低下し、73/27 の T_g は 31.5 °C で最も低かった。 T_g は非晶領域の分子鎖が流動化 (軟化) する温度であるが、ポリ乳酸は 120 °C の処理温度でも処理前と比べて全く変化がみられなかった。L-LA 含量の低下にともない共重合体の T_g は処理温度の上昇にともない増加し、VL 含量が多くなればなるほどその変化量が大きくなることが分かった。73/27 のサンプルの T_g は処理前と比べて約 6 °C 上昇した。scCO₂ 処理による T_g の変化は、 T_m と密接な関係があるように思われ、 T_m が高いポリ乳酸の T_g は scCO₂ 処理でほとんど変化しなかったが、73/27 の T_g は大きく変化した。

(5) scCO₂ 処理した共重合体の結晶化度変化

scCO₂ 処理したサンプルの ΔH_m と結晶化度の結果を図 3 に示す。ポリ乳酸フィルムの ΔH_m は約 40 J/g で重合直後のバルク状態よりも 16 J/g 低かった。このフィルムは scCO₂ 処理温度の

上昇にともない 120 °C で 59 J/g にまで ΔH_m を増加させることができた。処理前の 91/9 と 83/17 のサンプルは、約 36 J/g の ΔH_m を示しており、scCO₂ 処理によって 83/17 において ΔH_m が高くなった。ただし、120 °C では 91/9 のサンプルが高くなった。73/27 のサンプルは、処理前に約 29 J/g と最も低く、処理温度の上昇にともない他のサンプル同様に融解することなく、120 °C まで増加傾向が見られた。

XRD により求めた結晶化度において、処理前の 4 つのサンプルは L-LA 含量の順に並び、ポリ乳酸が 26% で最も高い値を示した。ポリ乳酸は、処理温度の上昇とともにその変化量は増大し、120 °C で 36% にまで大きく変化した。他の共重合体は 80 °C までの scCO₂ 処理で結晶化度の変化は小さかったが、その変化量は 100 °C 以上で極めて顕著であった。そのため、ポリ乳酸と 73/27 のサンプル間の結晶化度の差は小さくなった。scCO₂ 処理において、温度上昇とともに ΔH_m と結晶化度は増加することが分かった。120 °C の scCO₂ 処理で 2 つの指標は極端に高くなる傾向であった。ただし、XRD により求めた結晶化度は組成比の順に並んでいたが、 ΔH_m は分子量の低かった 83/17 が 91/9 よりも高い値を示した。したがって、これらの関係は組成比という観点において相関性を得られなかった。

結晶化度とヘーズの関係処理温度に対してプロットした結果を図 4 に示す。処理前のヘーズは、73/27 のサンプルが最も高く、一番曇っていることを示す。一方、91/9 のサンプルはヘーズの値が最も低く、透明性が高いといえる。このことから、ヘーズ値は結晶化度や組成比に依存していないことがわかった。これらヘーズ値は、ポリ乳酸や 91/9 のサンプルにおいて処理温度の上昇にともない増加傾向であったが、より L-LA 含量の低い他の 2 つの共重合体は変化がほとんどなかった。L-LA 含量が極端に多い系とそれ以外では処理温度がヘーズに及ぼす影響が異なることを表している。非常に興味深い結果が得られた。

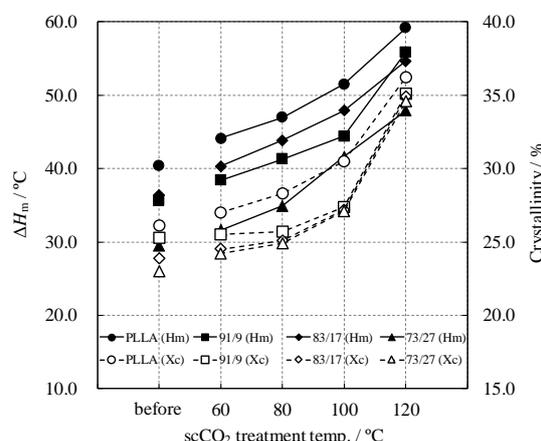


図 3 scCO₂ による結晶化度への影響

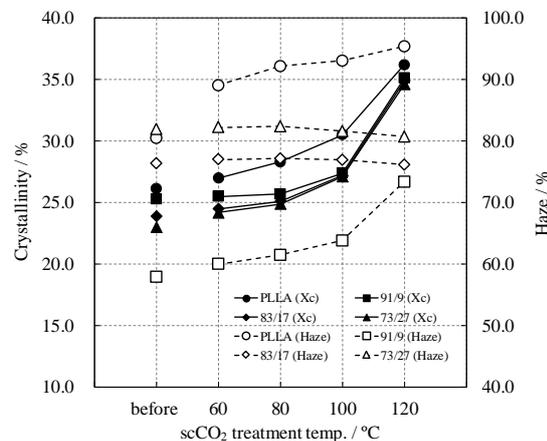


図 4 scCO₂ による結晶化度とヘーズの影響

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① C. Tsutsumi, Y. Ishikawa, N. Takahashi, S. Manabe, S. Nakayama, Y. Matsubara, Y. Nakayama, T. Shiono, Changes in the morphology of poly(L-lactide-*ran*- δ -valerolactone) following supercritical carbon dioxide processing, *Polymer Crystallization*, 査読有, 2019:e10070, DOI: 10.1002/pcr2.10070, (Accept 08 Apr 2019)
- ② 堤主計, 生超臨界二酸化炭素を用いた環境にやさしい徐放性忌避剤の開発、アグリバイオ、査読無、Vol.2、No.9、p.40-42、(2018.8)、<http://hokuryukan-ns.co.jp/cms/books/%e3%82%a2%e3%82%b0%e3%83%aa%e3%83%90%e3%82%a4%e3%82%aa%e3%80%802018%e5%b9%b48%e6%9c%88%e5%8f%b7/>
- ③ C. Tsutsumi, R. Ikeda, R. Watanabe, S. Nakayama, M. Shiomi, Y. Nakayama, T. Shiono, Enzymatic degradation of poly(L-lactide) treated with supercritical carbon dioxide, *Polymer Degradation and Stability*, 査読有, Vol.134, p.366-375, (2016), DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2016.11.010
- ④ C. Tsutsumi, R. Watanabe, A. Tokumaru, N. Kuwaoka, Y. Nakayama, T. Shiono, Effects of supercritical carbon dioxide treatment on the morphology of poly(L-lactide), *Journal of Applied Polymer Science*, 査読有, Vol.133, Issue 39, p.9544-9552, (2016), DOI: 10.1002/app.44006

[学会発表] (計 6 件)

- ① C. Tsutsumi, Y. Imai, S. Hino, H. Yamaura, T. Hara, Y. Nakayama, T. Shiono, Incorporation of L-lactide random copolymers with essential bark oil using supercritical carbon dioxide, The 12th SPSJ International Polymer Conference,

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

International Conference Center Hiroshima, December 5, 2018

- ② 堤主計、超臨界二酸化炭素を用いた環境にやさしい徐放忌避剤、アグリビジネス創出フェア2018、東京ビッグサイト西1ホール、2018年11月20日-22日
- ③ 堤主計、今井優里、山浦穂果、高橋直樹、眞鍋爽汰、中山祐正、塩野毅、超臨界二酸化炭素によるL-ラクチド/ δ -バレロラクトンランダム共重合体への有用化合物の含浸に関する研究、第67回高分子討論会、北海道大学札幌キャンパス、2018年9月12日(震災のため中止、発表証明は発行)
- ④ 堤主計、石川夢子、葛籠恵、中山享、中山祐正、塩野毅、処理方法の違いによるポリ乳酸の物性変化に関する研究、第66回高分子討論会、愛媛大学城北キャンパス、2017年9月20日
- ⑤ 堤主計、生分解性プラスチックを用いた環境適応型徐放剤、平成28年度愛媛農林水産業スゴ技マッチング交流会、愛媛大学農学部、2016年9月9日
- ⑥ 堤主計、篠原美里、中山享、松原靖廣、中山祐正、塩野毅、超臨界二酸化炭素処理によるポリ乳酸のモルフォロジーに関する研究、第65回高分子討論会、神奈川大学横浜キャンパス、2016年9月14日

[図書] (計0件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

なし

○取得状況 (計0件)

なし

[その他]

- ① 堤主計、武田知也、篠原美里、渡部稜史、桑岡奈央、超臨界二酸化炭素処理におけるポリエステルの機械的特性への影響、新居浜工業高等専門学校紀要、第53巻、p.13-17、(2017.1)
- ② 堤主計、池田亮介、早瀬伸樹、中川克彦、超臨界二酸化炭素処理がポリエステルの酵素分解性に及ぼす影響、新居浜工業高等専門学校紀要、第55巻、p.19-23、(2019.1)

6. 研究組織

(1) 研究分担者・・・なし

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2) 研究協力者・・・なし

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。