

リグニン誘導体を使用した木材表面へのコーティング処理

齊藤 猛* , 船岡 正光**

Coating Treatment to the Surface of Wood by Lignin Derivatives

by Takeshi SAITO and Masamitsu FUNAOKA

For the purpose of the using for surface treatment of Wood, Lignin derivatives were coated on the surface of sliced veneer by the heat pressure treatment. And their Light Discoloration were examined. 1) The discoloration degree of the lignin derivatives coated sliced veneer was smaller than the control. 2) By the light irradiation, the absorption strength around 815, 1510 and 1710 cm^{-1} in the infrared spectra of the lignin derivatives were changed suggesting the modification in the aromatic units of lignin derivatives.

Key words: Lignin derivatives, light discoloration, infrared spectrum

1. はじめに

当所では、三重大学で開発された「相分離変換システム」¹⁾により、木質資源中のリグニンを有用なリグニン誘導体として取り出し、それを利用した新材料の開発に取り組んでおり、前報²⁾では、リグニン誘導体と木粉を原料とした複合体の力学的強度等について検討した。

本報では、リグニン誘導体の木材等への表面処理剤への利用を目的として、リグニン誘導体がある①酸性触媒下で処理された従来のリグニン試料に比較して淡色である、②アセトン、THF等の溶媒に対する溶解性が高い、③160℃付近で熱溶解し、冷却固化時に粘結性を発現する、等の特性を利用して、熱圧縮処理によりスギ単板にリグニン誘導体等のコーティング処理を施し、その耐光性を、色差や赤外分光スペクトルにより検討した。

“リグニン誘導体を利用した環境調和型材料の開発”に関する第5報

*リグニン研究グループ

**三重大学生物資源学部

2. 実験方法

2. 1 リグニン誘導体等の製造

リグニン誘導体：前報と同様にヒノキ木粉（製材鋸屑、20メッシュパス）を原料として、相分離変換システム（2step法 process II，付加フェノール：*p*-クレゾール）³⁾により製造し、リグニン誘導体の機能変換処理（低分子化）も前報と同様に行った。

リグニン誘導体のメチロール化：リグニン誘導体は0.2Nの水酸化ナトリウム水溶液に、機能変換体は0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液に溶解後、60℃ 1時間の条件でホルムアルデヒドと反応させた。

2. 2 リグニン誘導体の特性解析

リグニン誘導体等の付加フェノール量（結合クレゾール量）及び付加メチロール基量は¹H-NMRにより、分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定した。

2. 3 スギ単板へのコーティング処理

コーティング処理には、厚さ約0.6mmのスギ辺材のスライス単板（板目）を使用し、リグニン

誘導体等のアセトン等の10%溶液を、単板の両面に塗布した。乾燥後、180℃ 80kg/cm² 30分の条件で熱圧縮処理した後、20℃ 65%の恒温恒湿中で1週間以上養生して試験に供した。塗布した溶液の種類(試験体の種類)を表1に示す。

表1. 試験体の種類

試料等	溶剤
リグニン誘導体(LC)	アセトン
LCのメチロール化物(ML)	THF
機能変換体(DL)	アセトン
DLのメチロール化物(MDL)	アセトン
ML:LC=6:4	THF
コントロール(熱圧縮処理)	——
コントロール(無処理)	——

2. 4 耐光性試験

試験は波長320nm以下の紫外光をフィルターによりカットしたキセノンタイプのウェザーメーターを使用して行い、ブラックパネル温度は50℃、相対湿度は65%とし、放射照度は50W/m²とした。また色差は、分光タイプの測色色差計により測定し、光源はC、視野角は2°とした。赤外スペクトルの測定は、試験体の表面を色感が変わらない程度にナイフで削り、生じた粉末を試料として、KBr錠剤法により、波数分解能8cm⁻¹積算回数64回で測定した。

3. 結果と考察

3. 1 リグニン誘導体等の特性

表2にリグニン誘導体とその機能変換体の平均分子量等を示す。リグニン誘導体の重量平均分子量(Mw)は23692、分散度(Mw/Mn)は6.59で、

表2. リグニン誘導体の特性

	Mw	Mn	Mw/Mn	付加クレゾール量(w%)
リグニン誘導体(LC)	23692	3597	6.59	30.5
機能変換体(DL)	2528	932	2.71	——
	メチロール基量(%)			
LCメチロール化物(ML)	3.5			
DLメチロール化物(MDL)	3.0			

機能変換体の平均分子量は2528、分散度は2.71で、前報同様に機能変換処理により分子量が低下していることが示された。また、リグニン誘導体

の付加クレゾール量は30.5%で、リグニン1ユニット(C₉)の分子量を200と仮定すると、1ユニット当たり0.82molの付加クレゾールとなる。リグニン誘導体と機能変換体のメチロール基量は、3.5%と3.0%で、後者のメチロール基量が多少低い、同様の処理で機能変換体もメチロール化が進行することが示された。

3. 2 耐光性試験

図1にコーティング処理後を基準とした耐光性試験の色差(ΔE*)変化を示す。図より明らかに、コントロールとした無処理スギ単板と圧縮スギ単板の2試験体と処理試験体では、光照射による色差変化に大きな差が生じ、処理試験体では、機能変換体の色差変化が最も小さく、リグニン誘導体のメチロール化物の色差変化が大きい結果となった。また、照射12時間後の色差は、無処理スギ単板:8.8、圧縮スギ単板:6.0、リグニン誘導体のメチロール化物:4.1、機能変換体:3.8とコントロールの2試験体は照射初期より色差変化が大きく、メチロール化物と機能変換体では、前者はそのまま色差が大きくなり、後者はあまり変化しないという特徴的な結果となった。なお、積算放射照度(432時間)は74.9kJ/m²であった。

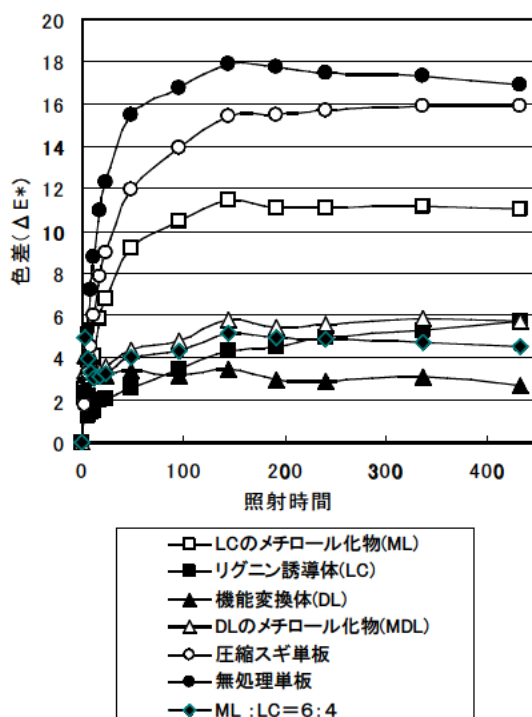


図1. 耐光性試験による色差変化

図2に各種試験体の光照射前後の赤外スペクトルを示す。5試験体の照射前のスペクトルを比較すると、スギ単板を除いた他の4試験体では、付加したp-クレゾールの面外変角振動に基づくシャープな吸収が波数 815cm^{-1} 付近に見られるとともに、波数 1510cm^{-1} 付近のリグニンのベンゼン核の骨格振動に基づく吸収の強度がコントロールのスギ単板に比較して増大している。次に照射前後で比較すると、どちらの吸収の強度も光照射によって減少しており（ 1510cm^{-1} はスギ単板も含めて）、リグニンのベンゼン骨格および付加クレゾールの分子構造に変化が生じたことが示された。また、全ての試験体で光照射により、 $1710\sim 1730\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が増大しており、これはカルボニル基の生成を示唆していると考えられる。

4. まとめ

(1) スギのスライス単板にリグニン誘導体等をコーティング処理したものは、光照射による色変化が、コントロール（無処理のスギ単板）に比較して少なかった。

(2) 光照射前後の赤外スペクトルでは波数 $1510, 1710\sim 1730\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収強度に変化が見られ、リグニンのベンゼン骨格の変化等が推察された。

参考文献

- 1) 船岡正光：“天然リグニンからのポリマーの合成”. 高分子加工. 46(3), p29-34(1997).
- 1) 斉藤猛：“リグニン誘導体を利用した環境調和型材料の開発(I)” 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告. No.26, p92-94(2002).
- 3) 林一哉ほか：“リグニン誘導体の製造” 三重県科学技術振興センター工業技術総合研究所研究報告. No.25, p60-62(2001).

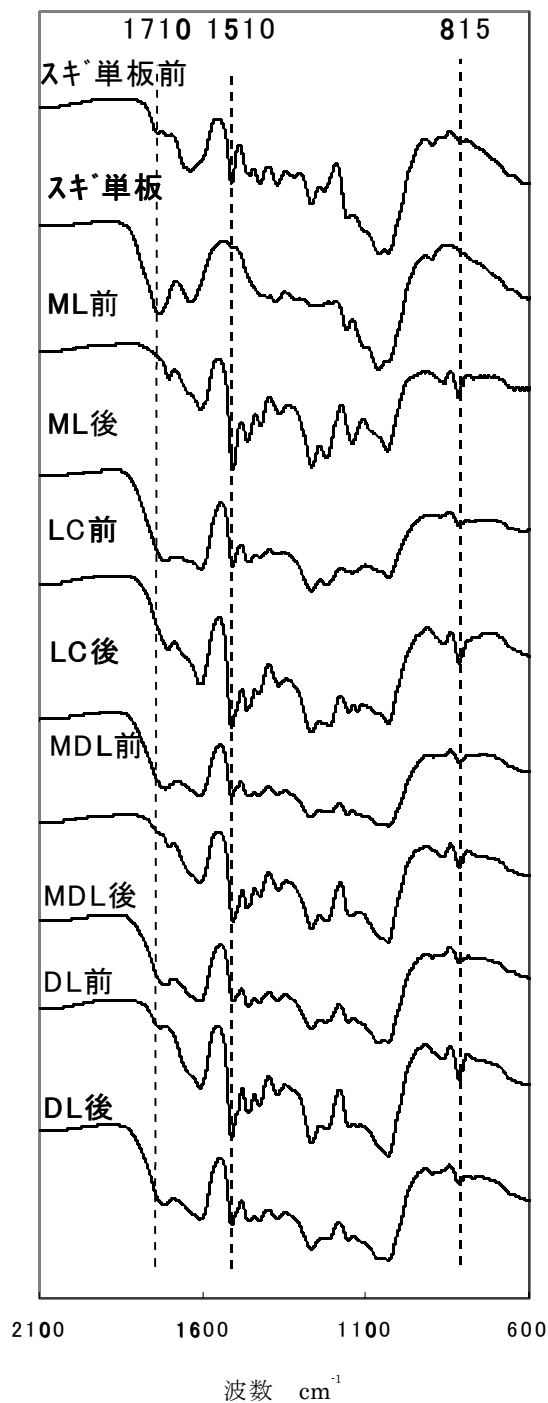


図2. 各種試験体の赤外スペクトル