

リグノパラクレゾールとその複合プラスチックフィルムの 光化学反応に関する E P R 研究

小西和頼* , 手老省三**

EPR Study on Photochemical Reactions of Ligno-p-cresol and the Alloyed Plastic Films

by Kazuyori KONISHI and Shozo TERO-KUBOTA

Ligno-p-cresol was prepared directly from native lignin in Japanese cypress wood meal and the powder EPR spectra were observed. By irradiation with near UV light, the phenoxyl radical formation was recognized at room temperature. In addition, the alloyed plastic films were produced with ligno-p-cresol and polylactic acid, etc. through the extrusion molding using T-die technique, and the information was drawn on photochemical reactions.

Key words:Ligno-p-cresol, Polylactic Acid, Alloyed Plastic Film, Photochemical Reaction, EPR

1 . はじめに

これまでに、再生可能な植物資源から取り出した鎖状高分子素材“リグノパラクレゾール”を利用して、太陽光・雨水の作用で分解性を発現させる複合プラスチックフィルム成形品を試作・開発した^{1,2)}。この分解性フィルムの光分解過程を明らかにするため、EPR（電子常磁性共鳴）法を用いて、そのフィルムや原料のリグノパラクレゾール等の光化学反応性について検討した³⁾。

2 . 実験方法

ヒノキ鋸屑木粉を出発物質としてパラクレゾールを収着させる方法でリグノパラクレゾールを製造し、分解性フィルム作製用原料及び EPR 測定用試料とした。

次に、ベースプラスチックにグリーンプラ（植物由来生分解性プラスチックの略称）と呼ばれる

“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7報

* リグニン研究グループ

** 東北大学多元物質科学研究所

ポリ乳酸を用いて、一軸押出成形機でリグノパラクレゾール等と複合化させる方法によりペレット製造を行った。更に、こうしたペレットから T-ダイ法による押出成形を通して分解性フィルムを作製し、試料とした。

リグノパラクレゾールについては、粉体のままでブルカー X-バンド ESP 380E の装置を使用して近紫外光照射（水銀ランプ）定常状態 EPR スペクトルを観測した。またフィルム試料については、ウェザーメーターで JIS-K-7350-2 に準拠して促進暴露させ、引張強度の測定と併せて EPR スペクトルの観測を行った。

3 . 結果と考察

リグノパラクレゾール粉体とその分解性フィルムの光誘起 EPR スペクトルを、図 1 に示す。

粉体については 1 種、またフィルムでは 2 種の光誘起ラジカル信号が室温で検出されたが、前者には光照射前でも信号が出現した。両者の比較から、中央の単一ピークは共にフェノキシラジカル ($g = 2.0037$, リグノパラクレゾール由来), またフィルムのもう 1 種の分裂ピークはアルキルラ

ジカル ($a^H = 2.2\text{mT}$) に帰属でき、リグノパラクレゾールの高い光化学反応性が認められた。(ポリ乳酸単体フィルム of EPR 信号: 不検出)

図2に促進暴露による各種フィルムの引張強度変化, 併せて図3にそれらの1つで分解性フィルムに関する暴露時間の増加に伴う光照射 20 分のラジカル信号強度変化を示す。

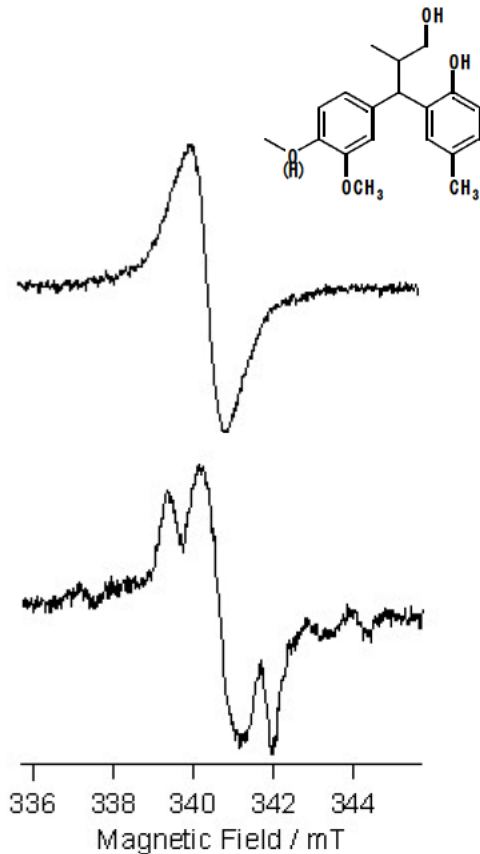


図1 リグノパラクレゾール粉体(上段)とその分解性フィルム(下段)の光誘起 EPR スペクトル

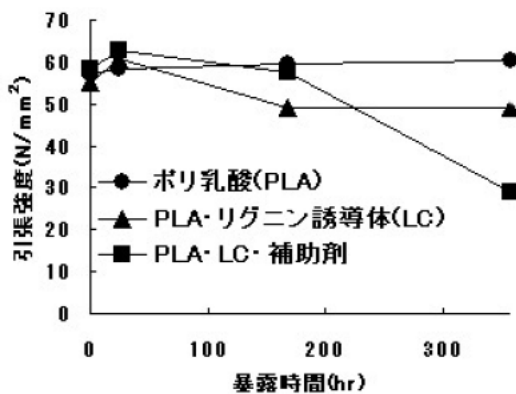


図2 促進暴露によるフィルムの強度変化

暴露前フィルムの光誘起信号については図1と同様である(図3a)。暴露開始後, 暫くフィルムの色調が濃くなるに従いフェノキシラジカル信号強度及び引張強度の増加(図3b), その後脱色が進むと両強度の減少(図3c)が認められた。暴露が一層進んだ透明フィルムのスペクトルには光誘起信号が観測されず(図3d), 脱色は信号と引張の両強度の低下を伴うリグノパラクレゾールの分解に繋がることが分かった。

4. まとめ

- ・分解性フィルムからも強い光誘起フェノキシラジカル信号が検出され, リグノパラクレゾールに高い光化学反応性が認められた。
- ・暴露時間の増加に伴う脱色の進行はリグノパラクレゾールの分解を示唆し, フィルムに関する光分解過程を明らかにすることができた。

本報告については, H16.3.26 に日本化学会第84春季年会(関西学院大学, 西宮)にて発表済。

最後に, EPR スペクトルの測定で協力頂いた東北大学多元研の伊藤冬樹氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 小西和頼・藤原英明: “リグノパラクレゾールの構造に関する NMR 研究”, 三重県科技セ工研究報告, No.27, 86(2003).
- 2) 小西和頼・林一哉ほか: “自然崩壊性を有するプラスチック成形品”, 特開 2003-268222 (2003).
- 3) S.Tero-Kubota, K.Konishi et al.: “Photoinduced phenoxyl radical formation from ligno-p-cresol as studied by steady-state and time-resolved EPR spectroscopy”, Chem.Phys.Lett., 381(2003)340.

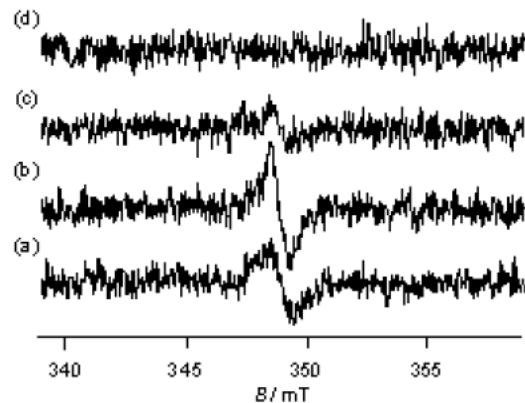


図3 分解性フィルム(図2)の光誘起 EPR スペクトル

