

リグノフェノールを配合した樹脂シートの分解性

斉藤 猛*, 森澤 諭*, 舟木淳夫*

Degradability of resin sheet with Lignophenol.

Takeshi SAITO, Satoshi MORISAWA and Atsuo FUNAKI

1. はじめに

相分離系変換システムを用いて木材中のリグニンから誘導されるリグノフェノール(LP)は、多くのフェノール性水酸基を有し、これら水酸基が持つ種々の特性を活用した研究が、多方面で行われている¹⁾。

当所では以前から、LP から生成するフェノキシラジカルに着目して、ポリ乳酸樹脂にLP を配合した自然崩壊性フィルムに関して研究を行い、紫外線照射することでLP から生成するラジカルによりポリ乳酸樹脂の分解が促進されることを見出した²⁾。

ここでは、代表的な汎用樹脂で、日用品や包装資材等の用途に使用されているポリプロピレン樹脂(PP)やポリエチレン樹脂(PE)の使用後の減量化を目的として、両樹脂にLP を配合し、それら樹脂の紫外線照射による分解性を検討した。

また、これら樹脂に光劣化抑制を目的として配合される耐光安定剤が、LP 配合樹脂に与える影響についても検討した。

2. 実験方法

2. 1 リグノフェノールの調製及び解析

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) 及びブナ (*Fagus crenata*) 木粉(20mesh pass)を原料として、*p*-クレゾール、72%硫酸系の相分離系変換システム 2 step process IIにてヒノキ-リグノクレゾール(LC)及びブナ-リグノクレゾール(LLC)を得た。図1に調製方法のフローを示す。

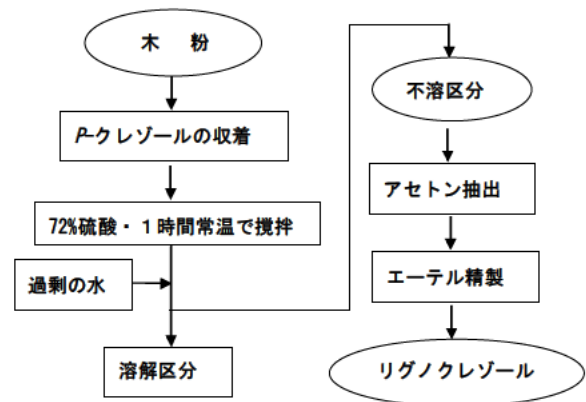


図1 リグノフェノールの調製

LC 及び LLC の平均分子量 (M_w , M_n) 及び分散比 (M_w/M_n) の測定は GPC(SHIMADZU CLASS LC-10system, LC-10, SPD-10A)を使用して行い、ポリスチレン及びビスフェノール A, *p*-クレゾールを基準物質として試料の平均分子量を算出した。導入フェノール(付加フェノール)量及び水酸基量(フェノール性)の測定は $^1\text{H-NMR}$ (JEOL JMN-A500)を使用して行い、導入フェノール量では、試料を重クロロホルム-重ピリジンに溶解して、水酸基量は試料のアセチル化物を重クロロホルムに溶解して測定した。熱軟化点の測定は熱機械分析装置(RIGAKUThermoplus TMA8310)を使用して行い、5gの加重下、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で分析した。

2. 2 試験片の調製

PPにはNovatec-PPを、PEにはNovatec-LDを使用し、耐光安定剤にはTINUVIN(T)を使用した。

* 材料技術研究課

PP 及び PE 樹脂と LC, LLC 及び耐光安定剤 (T) の混練は, 熱ロール試験機を用いて 170°C~180°C で行い, 混練物からの樹脂シートの作製は, ホットプレスを用いて PE は 170°C, PP は 180°C で加熱圧縮して行った. 作製したシートの厚さは約 0.25mm であった. 試験には, 樹脂シートから打ち抜きにより調製したダンベル型試験片を使用し, 23°C, 50%RH で 48 時間以上養生した後試験に供した.

2. 3 紫外線等の照射

紫外線等の照射による劣化試験は, 高圧水銀ランプ(1kv)を用いて, 所定時間紫外線を照射する検討と, キセノンタイプのウェザーメーターを用いて, 所定時間太陽光に近い波長の光を照射した後, 紫外線を照射する検討の 2 種類を行った. 後者は, 屋外で PP 樹脂製品が使用された後の紫外線照射による分解性を検討する目的で行った. 高圧水銀ランプでの照度は概ね 60mW/cm² で, ウェザーメーターでの光照射は下記条件で行った.

放射照度:60W/m² ブラックパネル温度: 63°C
 相対湿度: 50%RH 波長:275nm 以下をカット
 水噴霧時間: 12 分 水噴霧停止時間: 10 分

2. 4 劣化評価

劣化の評価は引張試験で行い, 引張速度は, PP 樹脂は 5mm/min, PE 樹脂は 50mm/min とし, 劣化操作前の強さを 100 とした強度保持率 (%) を下式により求めた.

$$\text{強度保持率(\%)} = (\text{劣化操作後の強さ} / \text{劣化操作前の強さ}) \times 100$$

また, 一部のサンプルについては, 分子中のカルボニル基量や融点を測定した. カルボニル量の測定は FT-IR (spectrum 2000) を使用して分解能 8nm で行い, 融点の測定は DSC(DSC2920 modulated DSC) を使用して昇温速度 10°C/min にて行った.

3. 結果及び考察

3. 1 リグノフェノールの物性

表 1 に LC 及び LLC の物性値の測定結果を示す. LC 及び LLC の重量平均分子量(Mw)と分散比は, 23700 及び 4800 と 6.6 及び 2.7 で, LLC に比較して LC は

分子量及び分散比が大きなものとなっており, その他の数値には大差は見られない. 分子量の大幅な相違は, 針葉樹 (ヒノキ) リグニンと広葉樹 (ブナ) リグニンの分子構造 (分岐度) の違いに起因するものと考えられる.

3. 2 紫外線照射による劣化

図 1 に, LC 配合量が異なる PP シートの紫外線照射による強度変化を示す. 図中 LC1phr とは, 樹脂 (PP) 重量 100 部に対して LC を 1 部配合したことを示す. PP は 30 分までの紫外線の照射では, 強度保持率が 95%と強度低下はほとんどなく, その後

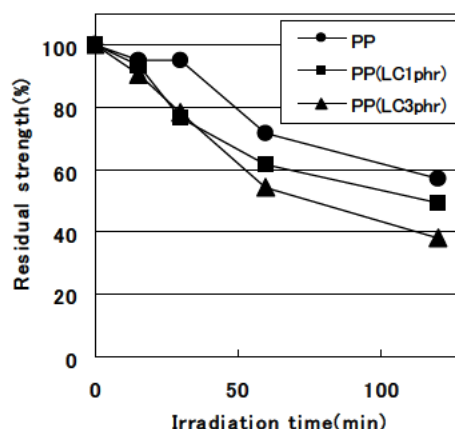


図 1 LC 配合量が異なる PP シートの紫外線照射による強度変化

強度低下が始まっている. 一方, LC を配合したシートでは, 15 分及び 30 分後の強度保持率が, PP(LC1phr) で 93.2%,76.5%, PP(LC3phr) で 90.5%,78.0%と, LC の配合により紫外線照射の初期から, シートの劣化が始まっている. LC の配合量の違いでは, 紫外線照射初期では差はあまり見られないが, 照射 30 分を超えるあたりから, LC 配合量が多い PP (LC3phr) で強度低下が大きく, PP(LC1phr)の強度保持率は, 60 分以降 PP に近づくとともに, PP(LC3phr)と PP の値の差は, 120 分後もあまり拡大していない. 以上より, PP 樹脂の劣化促進に対して, LC の配合は有効で, 紫外線照射により LC から生成したフェノキシラジカルが, PP 樹脂の劣化を促進するものと考えられる. また, LC 配合による劣化促進効果の持続期間はその配合量に,

表 1 LC 及び LLC の物性値

	Mw	Mn	Mw/Mn	Softening temp(°C)	Phenolic OH(wt%)	Grafted phenols(wt%)
LC	23700	3600	6.6	141	7.1	30.5
LLC	4800	1800	2.7	143	7.4	27.3

効果の大きさは紫外線の照射量（エネルギー）に大きくは左右されるものと推察される。

図2に、LPの種類が異なるPPシートの紫外線照射による強度変化を示す。LLCを配合したPP(LLC1phr)の紫外線照射1時間の強度保持率は87.8%とLCを配合したPP(LC1phr)の強度保持率(61.4%)に比較して高い。一般に劣化促進には、フェノール性水酸基量が大きく影響すると考えられるが、表1に示した様にLCとLLCには殆ど差がない。これらのことから、PP(LLC1phr)で劣化の促進が認められない原因は、ヒノキリグニンとブナリグニンの基本となるフェノール核の構造の違いもしくは分子量の違いによるものと考えられるが、発生するラジカル量の測定等今後の検討が必要である。

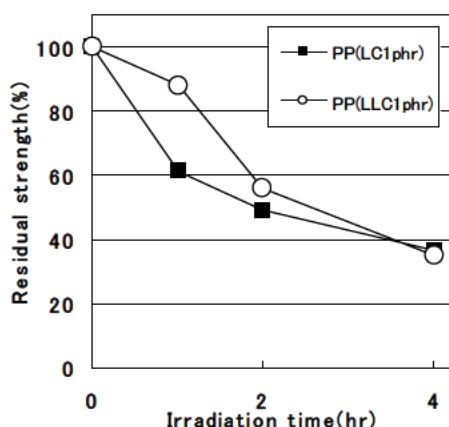


図2 LPが異なるPPシートの紫外線照射による強度変化

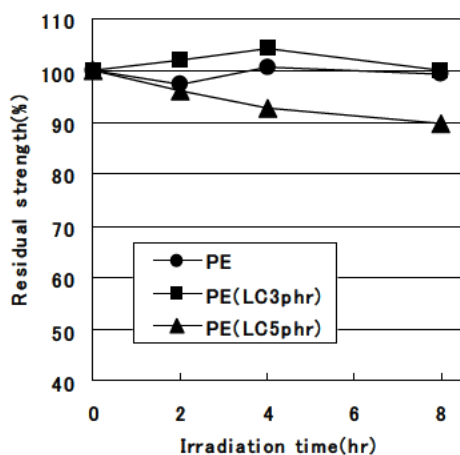


図3 LC配合量が異なるPEシートの紫外線照射による強度変化

図3に、LC配合量が異なるPEシートの紫外線照

射による強度変化を示す。紫外線照射8時間後のPE, PE(LC3phr), PE(LC5phr)の強度保持率はそれぞれ、99.3, 100.2, 89.9%で、PE(LC3phr)ではLCを配合したにもかかわらず強度の低下(劣化促進)は見られない。ただ、PE樹脂の様に軟らかく伸びが大きい樹脂では、劣化時の樹脂の硬化により、その伸び易さが抑制されるため、引張時の伸びの程度も物性を示す指標となる。ここで、紫外線照射前の試験片の破断時の伸びに対する紫外線4時間照射後の伸びの割合を計算するとPEは74.0%、PE(LC3phr)は52.3%とLCの配合により伸び率が低下しており、効果は小さいがPE樹脂に対してもLCの配合は劣化促進の効果があるものと考えられる。

図4に紫外線照射によるカルボニル基量の変化(赤外分光)を、表2に融点の測定結果を示す。PP樹脂では光劣化の進行とともに、 1715cm^{-1} 付近のカルボニル基に起因する吸収が増加する傾向が知られており、PP(LC3phr)でも紫外線照射前に比べて4時間照射後には 1715cm^{-1} 付近の吸収が増加している。また、融点はLCの配合の有無に関わらずどの試験片でも、照射時間の増加とともに融点の低下が見られ、劣化の進行との相関が示唆されている。

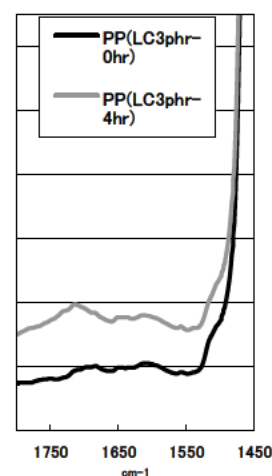


図4 紫外線照射によるカルボニル基量の変化

表2 紫外線照射による融点の変化

	照射前	2時間	4時間
PP	158.9	157	156.5
PP(LC1phr)	159.3	158.5	157.4
PP(LC3phr)	158.9	158.4	157.7

(°C)

3.3 耐光安定剤を配合したシートの紫外線照射による劣化

図5, 6, 7に耐光安定剤を配合した各種PPシートの紫外線照射による強度変化を示す。図中T0.5phrとは、耐光安定剤をPP樹脂に対して0.5部配合したことを示す。

耐光安定剤を配合することにより、LC配合の有無に関わらずどの試験片も、紫外線照射による劣化

が抑制され、1時間の照射では、概ね80～90%程の強度が保持されている。また、紫外線照射が2時間に

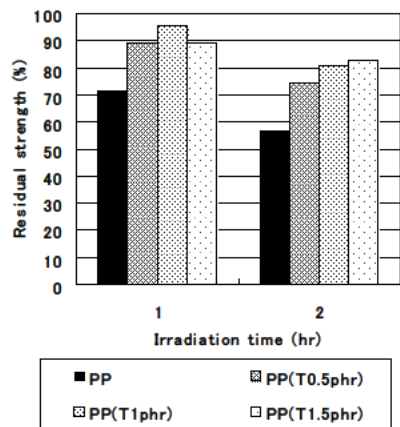


図 5 耐光安定剤配合量が異なる PP シートの紫外線照射による強度変化(PP)

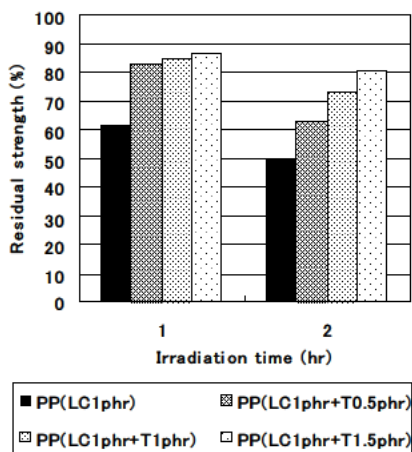


図 6 耐光安定剤配合量が異なる PP シートの紫外線照射による強度変化(PPLC1phr)

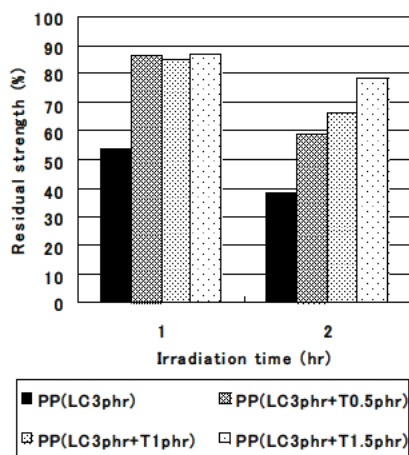


図 7 耐光安定剤配合量が異なる PP シートの紫外線照射による強度変化(PPLC3phr)

なると、強度低下が顕著になり、耐光安定剤配合量が少ない程、LC 配合量が多い程その低下は大きい。今回使用した耐光安定剤は、ベンゾエート系の紫外線吸収剤で、特に低波長領域の紫外線を吸収する。一方リグニンも、210～280nm 付近に吸収極大を持ち³⁾、紫外線照射による LC からのラジカルの生成には、当領域の紫外線の吸収が必要となる。以上のことから、LC と耐光安定剤を配合した試験片では両者が効果を抑制しあい、図 5～7 に示される結果になったものと考えられる。

3. 4 ウェザー試験後紫外線照射したシートの強度変化

図 8 にウェザー試験後高圧水銀ランプで紫外線を照射した試験片の強度変化を示す。図中 100h とは、100 時間ウェザー試験を行ったこと、100h+2hr とは 100 時間ウェザー試験を行った後 2 時間紫外線を照射したことを示す。

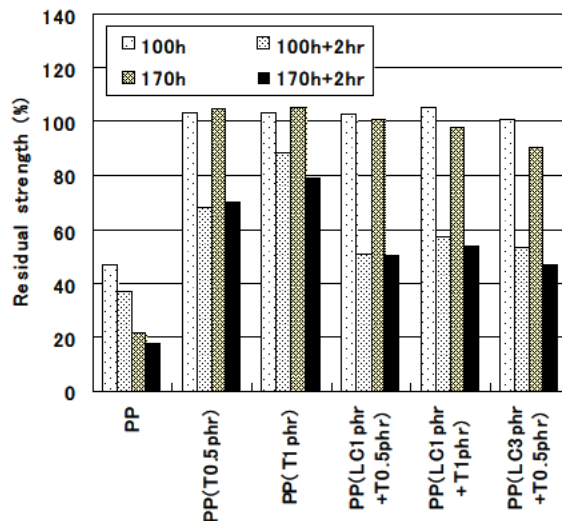


図 8 ウェザー試験後高圧水銀ランプで紫外線を照射した試験片の強度変化

PP 樹脂のみではウェザー試験単独の場合でも非常に顕著な強度低下が見られ、その低下が耐光安定剤の配合により見られなくなる。また、ウェザー試験後の紫外線照射により、PP(T0.5phr)、PP(T1phr)の強度保持率は70～80%余りとなる。一方、LC と耐光安定剤を配合した試験片では、ウェザー試験単独での強度低下はほとんど見られないが、その後紫外線を照射することにより、大幅な強度低下が見られる。これらの結果は、PP 樹脂に LC と耐光安定剤を配合することにより、ある一定期間までの常用の使用時には通常の強度を保持しながら、廃棄時に紫外線を

照射することにより強度低下が期待される樹脂の調製の可能性を示唆するものと考えられる。

まとめ

- ・リグノクレゾールを配合したポリプロピレン樹脂は、配合していないものに比較して、紫外線照射による劣化が促進された。
- ・ポリプロピレン樹脂に耐光安定剤とリグノクレゾールの両者を配合することにより、光劣化の調製が可能になると考えられた。

引用文献

- 1) 例えば 門多丈治 他：日本接着学会誌,40(9),380(2004)
- 2) 小西和頼：“リグニン誘導体を利用した環境調和型材料の開発 - 分解性フィルムの試作・開発 - ”. 三重県科技セ特プロ研究事業報告書,p43-60(2005)
- 3) 中野準三他著：“木材化学”. ユニ出版 p198(1983)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)