

単離リグニンを利用したフィルムの分解性について

舟木淳夫*, 小西和頼**

Degradation of the Plastic Films Utilizing Isolated Lignins

Atsuo FUNAKI and Kazuyori KONISHI

1. はじめに

平成 12 年に循環型社会形成推進基本法が公布され、資源循環型社会を構築する取組が各地で盛んに行われてきている。当研究部においても、主にヒノキの鋸屑木粉に含まれる天然リグニンから単離させたリグノパラクレゾール (1,1-ビス(アリール)プロパン型鎖状高分子) を用いて、環境に優しい機能材料の開発に取り組んできた。その中の一つに分解性フィルムの開発があげられる。このフィルムは、ベースプラスチックの初期物理特性を損なうことなく、太陽光・雨水の作用で分解するものである¹⁾。また、この光分解性を付与する光誘起ラジカル反応が、リグニン骨格であるアリールプロパン構造においても行われることがわかった²⁾。前報³⁾では、アリールプロパン構造を持つ、オルガノソルブリグニンにも分解性付与の可能性が示された。フィルムの実用化には、さらに分解速度の制御が望まれるため、その可能性を見出すべく、本研究では、単離リグニンの混入量の変化やリグノパラクレゾールとオルガノソルブリグニンとを同時に混入した場合のフィルムの分解性への影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 成形工程

ポリ乳酸(PLA)をベースプラスチックに、単離リグニンと、そのフェノール活性に着目して選定したグリシジル系等の相溶性向上用補助剤とを加え、ポリ袋を用いてそれらを十分に混合した後に、

一軸押出成形機内へ投入した。所定の成形条件下(成形温度 190 °C, スクリュー回転数 40rpm 等)で、高温・高剪断を加えながら混合物を均一化させて複合ペレットを製造した。

この複合化の際、1 種類のペレット作製毎に押出成形を 2 回行い、ベースプラスチックに対する単離リグニンの配合比率を所定の phr (重量部: プラスチック 100 に対する重量比) に調整する方法を用いた。単離リグニンの配合条件は、オルガノソルブリグニン(LO)の混入量を変えたものを三種類 (0.5phr, 1.0phr, 2.0phr) とリグノパラクレゾール(LC) (1.0phr) および LC と LO を 1 対 1 の割合で配合し、トータルで 1.0phr となるように調整したものである。

フィルムの作製は、調整済ペレットを多層膜製造装置内へ投入し (T-ダイ法による押出成形)、所定の成形条件下 (成形温度 180 °C, スクリュー回転数 40rpm 等) でフィルム・シート引取装置 (巻取速度 3-5m/min) を使用して、厚さ 25 ~ 50 μ m に成形した。

2.2 促進暴露試験

フィルムの分解を早めるために、キセノンウェザーメーターを用いて促進暴露試験を行った。試験条件は、照度 60W/m² ブラックパネル温度 65 °C, 槽内湿度 50%, 1 サイクル 2 時間 (内、降雨 18 分) とし、暴露時間は、0 時間, 24 時間, 72 時間, 168 時間, 360 時間とした。

2.3 分解性評価

フィルムの分解性は引張強度の保持率によって評価を行った。試験片はダンベル試験片 (形状: JIS-K-6301 の 3 号) とし、引張強度の測定はテンシロン万能試験機を用いて所定の試験条件 (温度

* 材料技術グループ

** 現 (財)三重県産業支援センター

23℃、湿度 50%、引張速度 10mm/min) により行った。強度保持率は次の式により求めた。

$$\text{強度保持率 (\%)} = (\text{促進劣化後の強度} / \text{促進劣化前の強度}) \times 100$$

3. 結果と考察

図 1 に、ベースプラスチック (PLA) に混入したオルガノソルブリグニン (LO) の混入量別の強度保持率を示す。促進暴露時間の増加とともにフィルム強度保持率は減少している。しかしながら、当初の予想では、混入量を多くした試料の方が光誘起ラジカル反応も多くなり、フィルムの分解がより進み強度が低下すると推測していたが、結果では 360 時間の暴露試験後の強度保持率が、0.5phr のもので 49%、1.0phr で 56%、2.0phr のものでは 47% となり、ほぼ同程度の分解を示した。

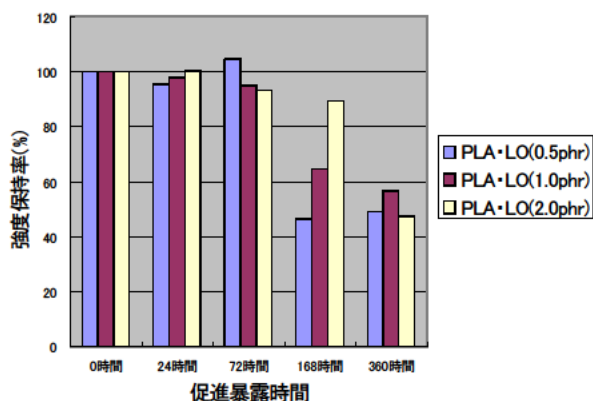


図 1 単離リグニンの混入量と強度保持率

分解開始時間については、混入量が少ない方が強度低下が速く起こる傾向が示された。また、混入によってフィルムに茶系の色がついてしまうが²⁾、混入量の多少によって、目視で判別できるほどに色の濃さに差がついた。このことは、同程度の分解性を付与するのに着色を軽減できるため、フィルムの実用化には有益である。

図 2 に、PLA に混入する単離リグニンの種別の強度保持率を示す。PLA は耐候性が良く、360 時間暴露試験を行っても強度の低下は見られない。オルガノソルブリグニン (LO) とリグノバラクレゾール (LC) および 2 種のリグニンを同量配合したものの (LC + LO) については、360 時間後の強度保持率はほぼ同程度を示した。しかしながら、分解開始時間は LO を混入した方が早い傾向を示して

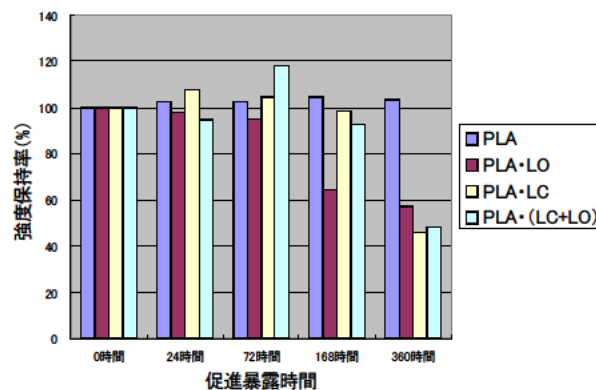


図 2 単離リグニンの種類と強度保持率

いる。このことは、光誘起ラジカル反応を起こす部位の数が少ないとして捉えると、図 1 の結果と傾向が一致している。また、LC+LO については、同量の配合比であるが LC に近い分解性を示した。

4. まとめ

ポリ乳酸をベースプラスチックとし、2 種類の単離リグニンを利用して、混入量および配合条件を変えて、フィルムの分解性について検討を行った。その結果、以下のことがわかった。

(1) オルガノソルブリグニンの混入量が 0.5phr ~ 2.0phr の範囲においては、混入量による分解性の差はなかった。

(2) 分解開始時間については、光誘起ラジカル反応部位の量の違いが影響を与えている可能性がある。

参考文献

- 1) 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)。
- 2) 小西和頼ほか：“リグノバ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 EPR 研究”。三重県科技セ工研研究報告，No.28, p59 - 60 (2004)。
- 3) 小西和頼ほか：“単離リグニンを利用した複合プラフィルムの成形と特性”。同上，No.29, p85 - 87 (2005)。

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)