

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

小西和頼*, 舟木淳夫*

Moldings and Characteristics of the Alloyed Plastic Films Utilizing Isolated Lignins

by Kazuyori KONISHI and Atsuo FUNAKI

The alloyed plastic films were molded with ligno-*p*-cresol isolated from native lignin and polylactic acid (or polylactic acid and nylon), etc., and the mechanical properties, etc. were estimated. New films based on the lignin could be decomposed with exposure to sunshine and rainwater. In addition, the films were molded with organosolv lignin instead of ligno-*p*-cresol, and the characteristics were studied.

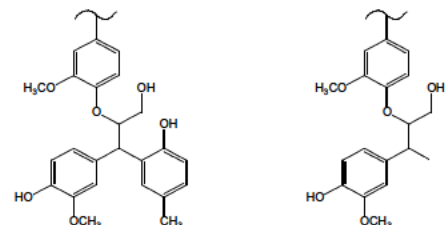
Key words: Isolated Lignin, Polylactic Acid, Alloyed Plastic Film, Moldings, Characteristics

1. はじめに

再生可能な植物資源の有効利用技術の確立は、資源循環型社会を構築する上で重要な課題となっている。そこで、主にヒノキの鋸屑木粉に含まれる天然リグニンから、その素材特性を犠牲にすることなく効果的に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。これまでにその有効利用の一環として、量産可能な押出成形を通して植物由来のポリ乳酸・他とポリマーアロイ化(複合化)させる方法でプラスチックフィルムを成形し、それらの力学的特性等の評価を行った。

このリグノパラクレゾールに光誘起ラジカル反応による光分解性を見出し、それに伴うポリ乳酸等との複合プラフィルムの劣化過程を明らかにした。ここでは、こうしたリグノパラクレゾールを使って太陽光・雨水の作用で分解する新規機能フィルムの作製方法等について報告する¹⁻³⁾。更にリグノパラクレゾールに代わって、それと共通する骨格のアリールプロパン構造を持つ単離リグニンのオルガノソルブリグニンを取り上げ、同様にそ

の複合プラフィルムを成形して特性に関する知見を引き出した。



リグノパラクレゾール

オルガノソルブリグニン

2. 実験方法

2.1 成形工程

ポリ乳酸(島津製ラクティ 9030)あるいはポリ乳酸とナイロン 12(東レ製リルサン)等の組合せをベースプラに、リグノパラクレゾールと、そのフェノール活性に着目して選定したマレイン酸系等の相溶性向上用補助剤あるいは補助剤と共に炭酸カリ系の加水分解促進用触媒も加え、ポリ袋を用いてそれらを十分に混合した後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℃, 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プラ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

* 材料技術グループ

出成形を 2 回行い、ベースプラに対するリグノパラクレゾール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。

続いて、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、スクリュウ回転数 40rpm 等）でフィルム・シート引取装置（巻取速度 3-5m/min）を使用してフィルムを成形した。

また、オルガノソルブリグニンを用いたポリ乳酸等とのフィルム化についても、リグノパラクレゾールの場合と同様の方法で実施した。

2.2 特性評価

複合プラペレットについては、それらのフィルム化の可能性を探る重要な目安として流動特性を取り上げ、メルトインデクサを用いて MFR（溶融流れ指数）を測定した。成形できたフィルムについては、ダンベル試験片（形状：JIS-K-7127 のタイプ 5）を作製し、テンシロンを用いて所定の試験条件（温度 23 °C、湿度 50 %、引張速度 10mm/min）で引張強度等を測定した。また、ウェザーメータによる長時間暴露に伴う引張強度等の変化も測定して耐候性の評価を行った。

なお、これら複合材料の熱的特性（示差走査熱量計による融点・ガラス転移点）、他についても評価した。

3. 結果と考察

3.1 複合プラペレットの流動特性

表 1 に、複合プラペレットの MFR を示す。ポリプロピレン等の石油系プラスチックに比べて、ポリ乳酸ではリグノパラクレゾールの配合比率が僅か 1phr でも 4 倍近くに増加した（図 1 にその DSC 曲線）。更に、5phr では 17 倍を越えるといった急激な流動性の上昇がみられ、5phr 以上ではフィルム化の際に成形不良・不能を引き起こすことも判明した。なお、補助剤の添加による流動性への影響は認められなかった。

石油系プラスチックの中では、リグノパラクレゾールの配合による流動性への影響が、ポリ乳酸と同じポリエステル系（-COO-）のポリブチレンテレフタレートに最も大きく現れた。また、ポリアセタール（-CH₂O-）については成形機内で反応

ガス化が起こり成形不能となったこと等から、リグノパラクレゾールの高い反応性が裏付けられる結果となった。

表1 複合プラペレットのMFR

Pellets		MFR
PLA(ポリ乳酸)	2.1kgf,190 °C	4.91
PLA・LC(1phr)		18.08
PLA・LC(1phr)・MA		19.22
PLA・LC(1phr)・GA		18.66
PLA・LC(5phr)		85.33
PP(ポリプロピレン)	2.1kgf,230 °C	4.662
PP・LC(5phr)		5.636
PBT(ポリブチレンテレフタレート)	2.1kgf,230 °C	13.65
PBT・LC(5phr)		22.64
PLA・LO(1phr)	2.1kgf,190 °C	15.18
PLA・LO(1phr)・MA		16.77
PLA・LO(1phr)・GA		20.58

MA：マレイン酸系；GA：グリシジル系補助剤
LC：リグノパラクレゾール
LO：オルガノソルブリグニン

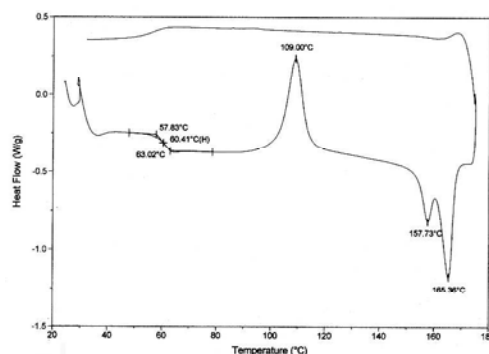


図1 PLA・LC(1phr)のDSC曲線

ガラス転移点：60 °C；発熱ピーク：109 °C

融点(吸熱ピーク)：158 °C及び165 °C

3.2 複合プラフィルムの力学的特性

図 2 に、複合プラフィルムの引張強度を示す。ポリ乳酸・リグノパラクレゾール 2 成分系での単純複合化では、成形フィルムにおけるリグノパラクレゾールの配合比率が増加する程、引張強度が低下（図中の左から 2 つ、更に比率を 3phr にすると 50N/mm² 近くまで低下）した。そこで、複合化の際に補助剤（MA と GA）を添加したとこ

ろ、この強度低下を防止することができた。また、ポリ乳酸・ナイロン 12・リグノパラクレゾール 3 成分系での複合化においても、その際に補助剤と共に触媒 (K) を添加することで、2 成分系の場合と同様の結果が得られた。

これらのフィルムの中から、引張強度に優れた PLA・LC(1phr)・GA(又は MA) と PLA・PA・LC(0.6phr)・GA・K の 3 種を取り上げ、図 3 に示す様にウェザーメータによる促進暴露試験を行った。その結果、3 種共にベースの PLA 単体及び PLA・LC と比較して、約 15 日暴露後に引張強度の顕著な低下が認められた。こうした複合化により、フィルムの材料劣化 (高分子主鎖の切断) を誘発することが明らかになった。

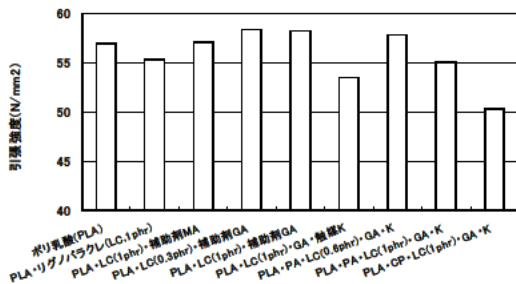


図 2 複合プラフィルムの引張強度

PA: ナイロン 12; CP: コーンポール(生分解性プラ)
配合重量比 PLA: PA は 9: 1, PLA: CP は 3: 1

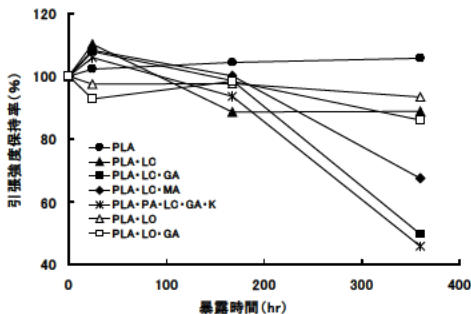


図 3 引張強度保持率変化

暴露時間: 0, 24, 168, 及び 358 時間

この様に量産可能な押出成形を通して、リグノパラクレゾールを用いた複合プラフィルムを試作する中で、所定の力学的初期性能を有しながら、一定期間経過後には太陽光・雨水の作用による分解性を発現させる新規フィルムを見出した。この分解性フィルムとしては、リグノパラクレゾールの配合比率が一定範囲内で、ポリ乳酸・リグノパラクレゾールと補助剤及びポリ乳酸・ナイロン 12・リグノパラクレゾールと補助剤・触媒で構成

されるフィルムが代表例として挙げられる。(特許取得: 特許第 3632763 号, H17.1.7 登録)

更に、分解性フィルムに含まれるリグノパラクレゾールをオルガノソルブリグニン (LO) に代えた成形フィルムについては、強度低下は認められたが保持率は依然高かった。また、暴露時間の増加に伴うフィルムの色調変化については、リグノパラクレゾールと同様にオルガノソルブリグニンの光分解を意味する透明フィルムに向けて脱色が進行した。両フィルムの強度保持率の相違は、用いた単離リグニンの構造に基づく光分解性の差異によるものと示唆される。

4. まとめ

ポリ乳酸等をベースプラとし、リグノパラクレゾールと、そのフェノール活性に着目して選定した補助剤・触媒を所定量配合した複合プラフィルム成形品が試作できた。本フィルムは、量産可能で力学的初期性能を低下させることなく、一定期間経過後には太陽光・雨水の作用で分解する機能を持たせた環境にやさしい新規成形品である。

また、リグノパラクレゾールの代わりに共通の骨格構造を持つオルガノソルブリグニンを用いた複合プラフィルムについては、長時間暴露後の引張強度低下は認められたが強度保持率は高い値を示した。暴露時間の増加に伴って共に脱色が進行する両フィルムの保持率の相違は、単離リグニンの光分解性の差異によるものと示唆され、複合プラフィルムの分解制御に繋がる手法を見出した。

本報告については、H17.3.28 に日本化学会第 85 春季年会(神奈川大学, 横浜)にて発表済。

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”. 三重県科技セ工研研究報告, No.27, p86(2003).
- 2) 小西和頼・手老省三: “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 EPR 研究”. 同上, No.28, p59(2004).
- 3) 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(2005).