

【研究区分：先端的研究】

研究テーマ：耐熱性リグニン誘導体と汎用樹脂の環境調和型ポリマーブレンドの調製	
研究代表者：生物資源科学部 生命環境学科 環境科学コース 准教授 青柳充	連絡先：aoyagi@pu-hiroshima.ac.jp
共同研究者：なし	
<p>【研究概要】</p> <p>木材の主要成分の芳香族高分子化合物「リグニン」由来の疎水性高分子誘導体「リグノアニソール」と汎用プラスチック（PS, PP, PE, PVC 等）とのポリマーブレンド材料の調製を試みた。リグニン系素材と汎用プラスチックの溶媒キャストによる相溶化、複合化を評価した。素材と複合体の化学構造や高次構造を熱機械分析（TMA）、熱重量分析（TGA）、示差走査熱量計（DSC）により行った。JIS K7139 ダンベル型の PS ポリマーブレンド試験片を調製して曲げ試験に供した結果、PS（120.3 N）より高い破断強度（186.7 N）を示した。</p>	

【研究内容・成果】

本研究の目的は化学構造、高次構造を把握したリグノアニソール類 LAnis と、汎用高分子（PS：ポリスチレン、PP：ポリプロピレン、PE：ポリエチレン等）との溶媒キャスト法ならびに熱溶融成型によるポリマーブレンドを調製し汎用プラスチックとの相溶性を評価すると同時に、ポリマーブレンド材料の性能評価を行うことである。JIS K7139 準拠金型を用いて成型し、曲げ試験等により力学的強度等の材料特性への影響の評価を試みた。

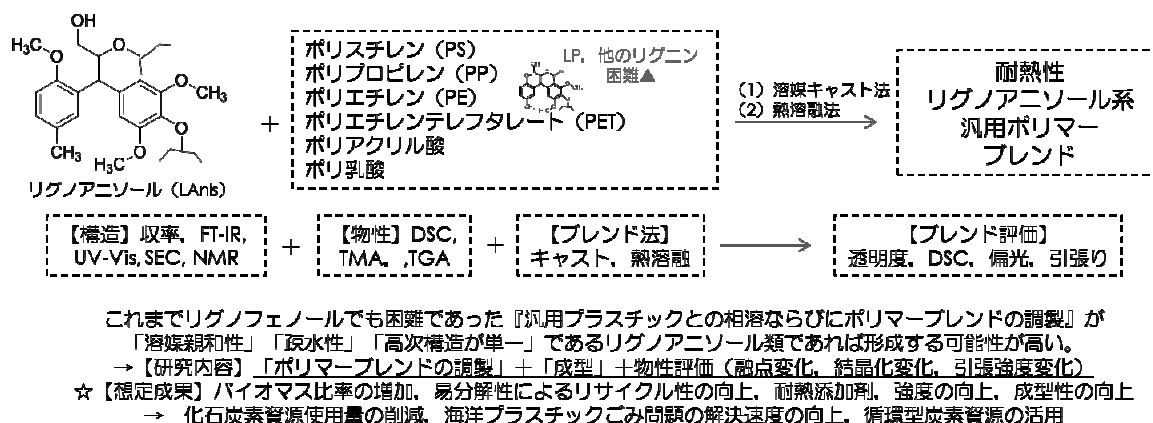


図 1 天然リグニン新規誘導体「リグノアニソール類」と汎用高分子の溶媒キャストによるポリマーブレンド化ペレット化、熱圧成型による成形体の調製と評価の方法の全体図。

【研究の方法と成果】

広葉樹ポプラ (*Populus nigra var. italica*, 広島県庄原市七塚町産, 20 年生) 由来リグノアニソール・4-メチルアニソールタイプ (POLAnis4Me) と 2-メチルアニソールタイプ (POLAnis2Me) を調製した。それぞれリグニン当たりの収率はそれぞれ 75%, 38% で得られた。大型遠心分離装置の導入により収量は 20 g を越え、成型加工の評価に十分な量を合成することが可能になった。得られた POLAnis2Me は溶媒可溶性が POLAnis4Me より低かった。均一なブレンドを調製するためにはクロロフォルムやジクロロメタン (DCM) への高い溶解性が重要であるため以下の評価は主に POLAnis4Me を用いて検討を進めた。

汎用プラスチックとしてポリスチレン (PS), ポリプロピレン (PP), ポリエチレン (PE), ポリエチレンテレフタレート (PET), ポリアクリル酸, ポリ乳酸 (PLA) を溶媒中で混和し溶媒を留去しフィルム調製を試みた結果, PS のみが相分離なく均質に混和した。PP, PE, PLA はホットキシレン等溶媒中で混和したが冷却中に結晶化し相分離した。またポリアクリ

【研究区分：先端的研究】

ル酸は POLAnis4Me の疎水性が高く十分に混和しなかった。

CD のケースなどに使用される透明グレードの PS ($M_n = 90000$, PDI = 2.0) と POLAnis4Me ($M_n = 3400$, PDI = 1.9) を DCM に溶解して複合キャストフィルムを調製し、それをペレットとした (図 2 左)。PS と POLAnis, アセチル化して得られた POLAnis4MeOAc (収率 98.0%) はサイズ排除クロマトグラフィーで分子量を評価し (分離確認), 熱機械分析 (TMA), 熱重量分析 (TGA), 示差走査熱量計 (DSC) を用いてガラス転移点や熱安定性を観測した。POLAnis4Me のガラス転移点は 158°C (TMA), $T_{d5} = 173^\circ\text{C}$ (TGA), $T_{d10} = 230^\circ\text{C}$ (TGA), POLAnis4Me OAc は 130°C (TMA), $T_{d5} = 210^\circ\text{C}$ (TGA), $T_{d10} = 300^\circ\text{C}$ (TGA) であり, また PS の融点が $100\text{-}120^\circ\text{C}$ (TMA, DSC), $T_{d5} = 300^\circ\text{C}$ (TGA) であった。いずれもガラス転移点近傍, 融点近傍では溶融粘度が高く自由混和は困難であった。混練温度を 200°C 付近にすると流動性が向上した。溶媒キャスト法により得られたポリマーブレンドは実体顕微鏡と生物顕微鏡で透明度を評価し, 走査型電子顕微鏡を用いた観察を行った。均質なポリマーブレンドのフィルム形成は POLAnis4Me の最大 25% 混和条件までで生じ, それ以上の混合では硬くてもろい, 濃い黒褐色の不透明フィルムとなった。

POLAnis4Me ならびに POLAnis4MeOAc との PS ポリマーブレンドを小型の金型に入れ万力熱圧プレス 200°C で 30 分加熱し成型したところ褐色の透明な成形体として得られた。



図 2 (左) DCM 溶液からの LAnis4Me-PS キャストフィルム (15%), (右) 万力加熱プレス機を用いた JIS K7139 金型による熱圧成型試料 (200°C , 20 分圧縮, 厚さ 4 mm)。

さらに同条件で JIS K7139 に準拠したダンベル型の試験片を得た (図 2 右)。PS と POLAnis4Me, POLAnis4MeOAc は相分離することなく連続層となった。POLAnis4MeOAc/PS 成形体は金型に密着し取り出す際に破壊したが, 黄褐色の透明な均一層をもつ成形体として得られた。試験片の 3 点曲げ強度評価 (万能試験機 Ez-Test) では PS のブランク (破断応力 120.3 N) より高い曲げ強度 (128.2 N - 186.7 N) を示した。この結果からポリマーブレンドにより強度が向上することが明らかになった。成型加工中の混合の程度を目視確認するために, PS ペレットとキャストペレットを混合して成型した結果, PS と LAnis のマトリックスが分離せず連続層を形成した。この結果は安定したポリマーブレンドの形成を示している。

以上のように, 天然リグニン誘導体として 4-メチルアニソールを導入した POLAnis4Me と汎用樹脂の PS から溶媒キャスト法によってポリマーブレンドが形成可能であることを示した。さらに, 200°C , 30 分の熱圧成型によって成形体を調製することによって, 曲げ強度の向上などの性能改善に寄与することが明らかになった。

【研究成果の外部発表】

1. 第 69 回高分子学会年次大会「広葉樹ポプラ由来天然リグニン誘導体リグノアニソールの合成とその熱的物性」(ポスター) 令和 2 年 5 月 30 日 (添加したリグニン高分子に関する詳細/溶媒可溶性を含む)
2. 第 30 回ポリマー材料フォーラム, 総合発表内「(リグノアニソール) の応用」(ポスター) 令和 2 年 11 月 7 日