

環境調和型素材の複合化による新機能材料の開発に関する研究

浅野 俊之*, 寺門 秀人*

1. はじめに

合成高分子を原料とするプラスチック製品は、日常生活品、産業資材等として広く利用されている。しかしながら、プラスチック消費量の増加に伴い、その廃棄量も増加し、プラスチック廃棄物による環境への影響が無視できなくなっている。このため、環境リサイクル関連法の制定により、特に産業廃棄物の減容化とリサイクル使用が義務付けられてきている。これに伴い、土壌や水中の微生物により分解され、環境に負荷を与えないような環境調和型素材の開発と普及に対する期待が高まっている。

現在、環境調和型素材としては生分解性プラスチック類を始めとして種々のものが市販されている。環境調和型素材がある。生分解性プラスチックについてはリサイクル関連法のほか制定や、大手自動車メーカーによる生分解性市場への参入と自動車内装品への適用などの話題があり、特に注目されている。

その一方で、汎用プラスチック類に比較しての強度等の物性の低さと価格面の高さから、一般に広く普及するまでにはいたっておらず、環境エコロジーをテーマとした展示会等において製造メーカーや任意団体が啓蒙普及に努めていると言う段階である。

本研究では、各種の環境調和型素材を複合化させることによって新たな機能発現を目指している。

2. 生分解性樹脂

生分解性樹脂とは広義には、完全分解型のほか、部分分解型の崩壊性樹脂を含む。崩壊性樹脂型とは汎用樹脂のポリエチレン等とでんぷん、ポリビニルアルコール等生分解性樹脂を混合したものである。狭義の生分解性樹脂では、生物代謝によりすべてが二酸化炭素と水とになる完全崩壊型のみで、微生物産出系、天然高分子系、化学合成系の3種に分かれる。

微生物産出系では、植物澱粉を栄養源に水素細菌が産生した。-ヒドロキシ酪酸の単独または-ヒドロキシ吉草酸と共重合により得られたポリエステルである。性質は不透明・結晶性の半硬質系である。空気中において使用時には周囲環境による影響は少ないが、土中又は水中にいったときに生分解性の機能を発揮する。また他の生分解性樹脂よりも分解性は優れている。

天然高分子系では、キトサン・セルロース、セルロース・ポリビニルアルコール、でんぷん・ポリビニルアルコールの各種混合物で、性質は不透明・半硬質系で、材料中に10%前後の水分を含み、使用環境により物性変化に対しても影響がある。

化学合成系では、脂肪酸ポリエステル、化学合成が主体となっている。セルロースアセテート、グリコールと脂肪酸ジカルボン酸によるポリエステル、でんぷんを乳酸発酵させそれを重合したポリ乳酸、ε-カプロラク톤を開環重合させたポリカプロラク톤、ポリ乳酸に可塑剤として脂肪酸ポリエステルを添加したものやポリビニルアルコールが挙げられる。性質は半軟質から硬質まで

*生産技術部

選定でき、また可塑剤の添加やグレードにより成形性なども調整可能である。

3. 実験方法および結果

3. 1 生分解性樹脂の選定

環境調和型素材としては、木材をε-カプロラク톤とグリセリンを用いて液化させ、ポリカプロラク톤の合成を試みた。

表1 木粉の液化条件

木粉	オゾン処理杉カンナくず	1 重量
液化溶媒	ε-カプロラク톤 : 1 グリセリン : 4	1 重量
触媒	硫酸	液化溶媒の 3 %
反応温度		150℃

3. 2 液化前処理としての木粉のオゾン処理

液化前処理として液相中にてオゾン処理を行った。具体的には密閉容器中にアルコール、ジオキサン混合溶媒を入れ、そこに処理する木粉を加え、液相中に攪拌しながらオゾン気流を導入し処理した。その際の導入するオゾン量は加えた木粉と等モルのオゾンを吹き込んだ。

本研究では材料に杉心材を用いた。杉の平均分子量は200であり、試料10gを処理するには0.5モルのオゾンが必要である。一方、オゾン発生器から発生されるオゾン量はヨウ素の遊離による酸化還元滴定で定量した。オゾンとヨウ化カリウムの反応によるヨウ素の遊離量から測定した結果、オゾン発生器の性能は $0.306 \times 10^{-3} \text{mol/min}$ であった。

3. 3 オゾン処理木粉の液化

液化反応の条件は表1に示すとおりである。液化材料としては、3. 2によりオゾン処理した杉カンナくずのミル粉砕物を用いた。液化溶媒にはε-カプロラク톤とグリセリンを1:4に混合した物を、触媒としては濃硫酸を用いた。また、液化溶媒としてはポリエチレングリコール(平均分子量400)とグリセリンを4:1で混合したものについても同様に液化を行った。

液化反応は加熱開始を反応開始とし、開始から一定時間経過後の状態を確認した。

3. 4 液化残渣量の測定

前述の操作によって得られた液化物をN,N-ジメチルホルムアミドで溶解し、残渣をガラス繊維濾紙(アドバンテック東洋製GA100、孔径1.0 μm)で濾過し、残渣重量と材料の木材量より残渣率を算出した。オゾン処理の効果を比較するために材料の木材にはオゾン処理したもの未処理のものを用いた。また液化溶媒としてはポリエチレングリコール-グリセリンの混合溶媒を用いた。

その結果、残渣率の最小値がオゾン処理したものでは15%まで低下したが未処理のものでは38%までしか

か、低下しなかった。

3. 5 液化木材の樹脂化

3. 3により作成した液化木材を単独、またはエポキシ樹脂との混練により樹脂化させた。エポキシ樹脂化では硬化剤を添加せずに180℃5時間で硬化させることができた。また、150℃3時間硬化のものでは、硬化剤無添加のものでは硬化できなかったが、エポキシ量と等量の硬化剤を入れたもの、また、硬化剤量が1/2のものでは硬化することができた。

また、カプロラクトン液化木材は単独で硬化させることができたが、樹脂内部では、発泡が起こってしまった。

3. 6 樹脂の粘弾性特性

3. 5により作成した樹脂を動的粘弾性測定装置により物性を調べた。その結果エポキシ樹脂では硬化剤を添加しない場合には損失弾性率のピークがシャープで、ガラス転移点が低温側にあるが、硬化剤を多くするに連れて損失弾性率のピークが幅広くなり、ガラス転移点も高温側にシフトしてくる。このことから、硬化剤を入れることによって液化木材の3次元構造に対する架橋点が多くなっていることが推察された。一方カプロラクトンによる硬化樹脂は、樹脂内部の発泡により粘弾性測定のための試料を作成できず、特性評価にはいたらなかった。

4. まとめ

今回の検討では、これまでに得られにくかった、高木材率の液化木材をオゾン処理を行うことで作成できた。また、液化後も流動性はかなり高く、更なる木材率の液化木材が作成できると期待できた。

今後は電気部品等の絶縁材料としての応用を検討していく予定である。

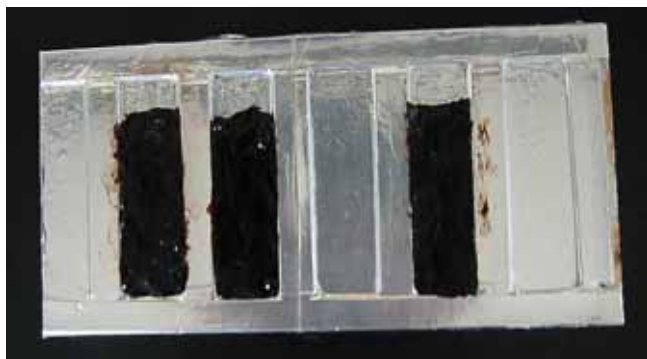


図1 樹脂シート作成の例



図2 動的粘弾性測定装置



図3 粘弾性特性測定

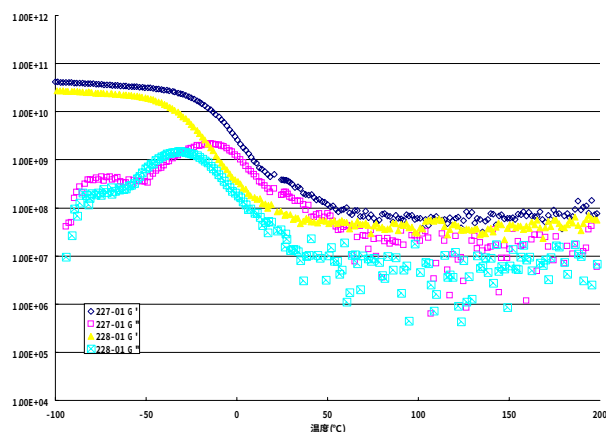


図4 粘弾性特性測定結果