

側鎖長の異なる糖・リグニン PCL の熱的性質

畠 山 兵 衛^{*1}・大 菅 忠 秀^{*2}

Thermal Properties of Polycaprolactone Derivatives from Saccharide and Lignin with Different Side Chain Length

Hyoe Hatakeyama^{*1}, Tadahide Ohsuga^{*2}

Polycaprolactone derivatives (PCL) were prepared using the hydroxyl group of plant components as a reaction site for ring opening polymerization of ϵ -caprolactone (CL). Two different types of industrial lignin, such as sodium lingnodulfate (NaLS), hydrolysis lignin (HL), and saccharides, such as molasses (ML) and sucrose, were used as representatives of plant component. Among the above four samples, NaLS, HL and ML are by-products of pulp and sugar industries. Molecular chain length of PCL was evaluated as CL/OH ratio. In this study, CL/OH ratio was varied from 10 to 100 mol/mol. Thermal properties of PCL derivatives were investigated by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Thermal decomposition temperature was observed in a temperature range from 390 and 400 °C, which is the mainly affected by PCL component. Thermal decomposition of plant components was recognized as a small change at a temperature lower than the main decomposition. By DSC, glass transition, pre-melt crystallization and melting were observed from the low to high temperature range. Phase transition temperature of the PCL derivatives increases with increasing PCL chain length, although the effect of plant components is not prominent except NaLS.

1. 緒言

我々は、これまで紙パルプ産業の副生成物である各種工業リグニン、製糖産業の副生成物である廃糖蜜などの植物成分を原料とし、ポリウレタン、バイオコンポジット、エポキシ樹脂などの環境適合性高分子を調製し、その熱的、力学的性質を系統的に調べてきた[1-17]。上記の試料はいずれも植物成分が有する水酸基を反応の活性点として利用している。同様な方法により、植物成分を基点とするポリカプロラクトン(PCL)誘導体を調製することが可能である[12, 18-23]。PCL 分子鎖長を変化させることにより、その物理的性質を植物成分のそれに近いところから、PCL のそれに近いところまで自在に設計することができる。さらに、PCL は容易に生分解することが知られている[24, 25]。植物成分を含む PCL 誘導体も当然のことながら、易分解性であることが期待できる。

本研究では、リグノスルホン酸ナトリウム(NaLS)、ヒドロリシスリグニン(HL)、糖蜜(ML)の水酸基を反応活性点として、分子鎖長のことなる PCL 誘導体を調製する。上記の3試料は、工業副産物を

^{*1} 環境・生命未来工学 ^{*2} 応用理化学専攻大学院生

出発物質としてきたため、不純物の存在は不可避である。このため、さらに、廃糖蜜の主成分であるスクロース(S)を用いて、PCL 誘導体を調製し、植物成分の違いについて検討し、その熱的性質を調べたので報告する。

2. 実験

試料の調製

Fig. 1 に試料調製法の流れを示す。一定量の糖蜜(ML)、スクロース(S)、リグノスルホン酸ナトリウム(NaLS)またはヒドロリシスリグニン(HL)と ϵ -カプロラクトン(CL)を混合、ベンゼンで還流脱水後、加温し触媒を加えて重合した。CL は上記植物成分の水酸基に対して(CL/OH 比)、10, 25, 50, 75 及び 100 mol と

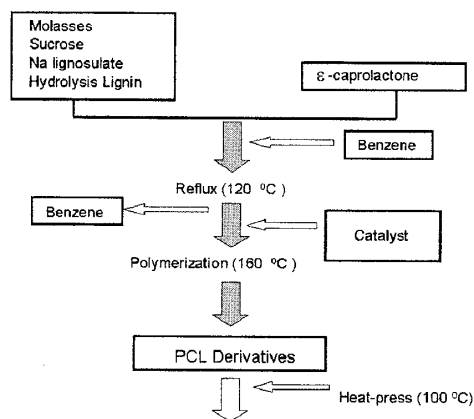


Fig.1 Schematic chart of sample preparation

なるように調製した。重合物は加圧プレスにより加温してシートを作製し、測定に供した。上記の開環重合の変換率及び重合効率率は100%であった。なお、標品としてダイセル(株)製PCL、分子量(M_w)=5x10を用いた。

赤外分光測定

赤外分光測定はフーリエ変換赤外分光光度計(株)パーキンエルマー製スペクトラムワンを使用した。全反射法により、積算回数は4であった。

熱重量測定

熱分解挙動の測定にはセイコー熱分析システム TG / DTA 220 を使用した。

示差走査熱量測定

相転移現象は、セイコー電子工業(株)製セイコー熱分析システム DSC 220C を使用し示差走査熱量測定(DSC)により測定した。流速約 30ml/min の窒素ガス気流中で約-130℃~140℃の範囲で、昇温速度 10℃/min で測定を行った。同一の熱履歴を得るため、試料を一度融解後、40℃/min で冷却し、再昇温して得た DSC 昇温曲線を用いて、ガラス転移温度、融解温度および融解のエントルピーを評価した。

3. 結果・考察

Fig. 2 にスクロース PCL(S-PCL)の IR スペクトルを示す。ポリマーの FTIR スペクトルには 1720cm⁻¹ 付近に C=O の伸縮振動に基づく強い吸収が認められる。2900 cm⁻¹ の観測される CH 伸縮振動を内部規準として、両吸収バンドの relative base-line optical density(ROD)をランベルベア

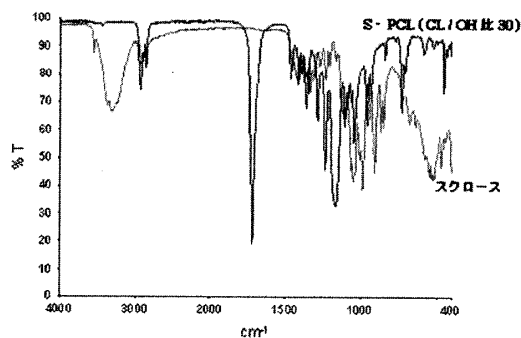


Fig. 2 Infrared spectra of S-PCL (CL/OH ratio =30) and standard PCL

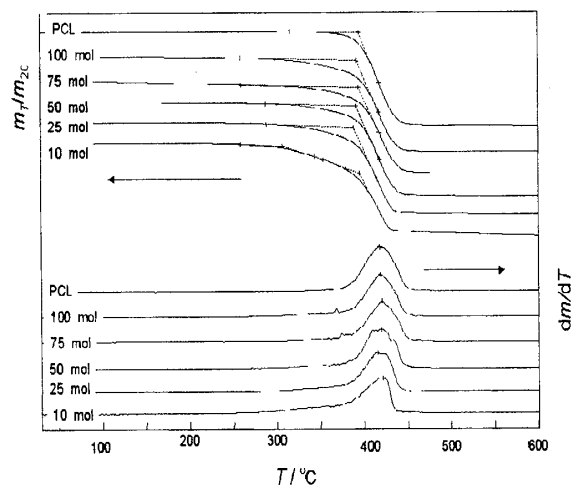


Fig. 3 TG curves of ML-PCL and PCL

Numerals in the figure show CL/OH ratio.

則により計算した。ROD の値を CL/OH 比に対してプロットしたところ、大きな変化は認められなかった。本ポリマー中における PCL 量を考慮すれば、当然の結果とも言える。

Fig. 3 に糖蜜 PCL (ML-PCL) の曲線を示す。室温から 600℃における TG 測定では、糖蜜単体の熱分解は 200℃付近からはじまり、320℃まで緩やかな重量減少として観測された。これに比べて、PCL の熱分解温度は 400℃に認められ、微分曲線の温度幅も比較的狭く、450℃における分解残渣は数%、550℃では 1%以下であった。ポリマーの TG 曲線は PCL のそれに酷似していたが、CL/OH 比が 20 位までは熱分解開始温度が低温から始まり、微分曲線も、低温側に膨らみがありスクロース及び糖蜜の影響が認められた。これに比べて、リグニンの影響は、TG 曲線に顕著には観測されなかった。Fig. 4 に分解温度と CL/OH 比の関係を示す。分解残渣はやや CL/OH 比が低い場合に多かったが、550℃では全てのポリマーが 4%以下であった。

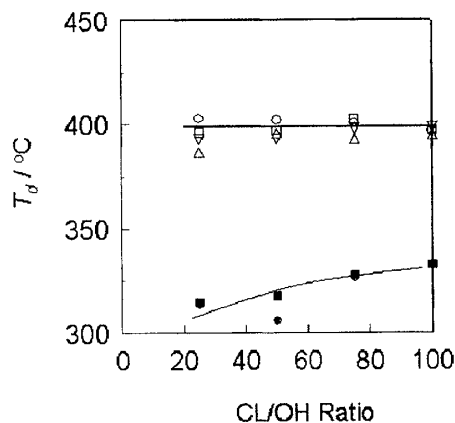


Fig. 4 Relationships between thermal decomposition temperatures and CL/OH ratio of various PCL derivatives

Na lingnosulfate-PCL (Δ) Hydrolysis

lignin=PCL (∇), molasses-PCL (\square)

Sucrose-PCL (O)

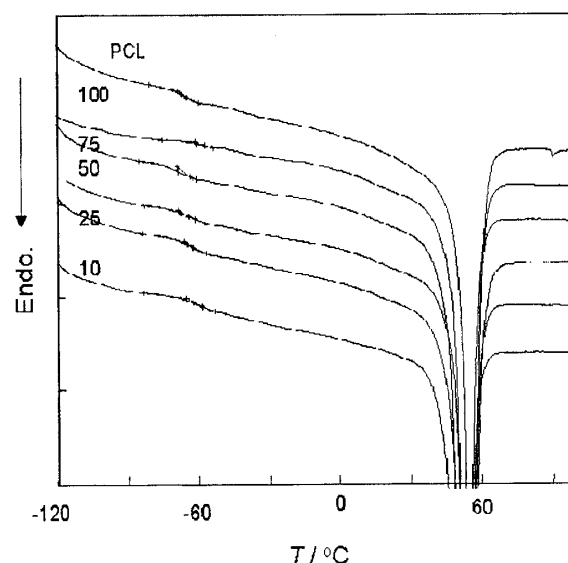


Fig.5 DSC heating curves of PCL derivatived derived from plant components

Fig. 5 に糖蜜 PCL の DSC 昇温曲線を示す。140℃から -130℃へ 40℃/min で冷却した同一の熱履歴をもつポリマーの DSC 昇温曲線には、低温側からガラス転移に基づくベースラインの変位、非常に

幅広く小さな pre-melt crystallization による発熱, 二つのピークをもつ融解による吸熱が観測された。Fig. 5 では、融解に基づく吸熱ピークの先端部分は省略されているが、いずれの試料も二つの融解ピークが認められた。Fig. 6 にガラス転移温度(T_g)と CL/OH 比の関係を示す。PCL 鎖長の増加とともに T_g は高温へ移行している。反応開始材料である植物成分の影響は LS に顕著に認められた。HL と ML およびスクロースと比較すると、三者の間では大きな変化は認められなかった。 T_g は -70 から -60°C 付近で観測され CL/OH 比の増大とともに、高温側へ移行している。これに反して、LS の T_g は CL/OH 比の増大とともに、-87 -70°C と変化しているが、他の三試料にくらべて、低温に観測され、LS の影響が大きいことを示唆している。このことは、鎖長の増加とともに結晶領域の構造変化が起こり、必然的に非晶領域の分子鎖の配置に変化があるためであり、後に述べる融解エンタルピー変化と関連づけることができる。

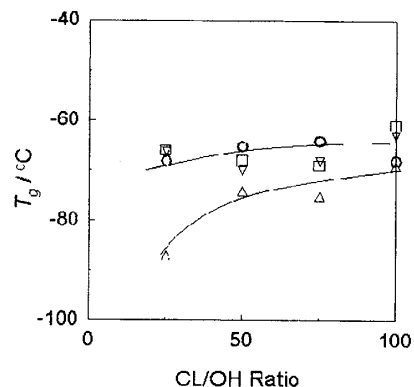


Fig.6 Relationships between glass transition temperatures and CL/OH ratio of various PCL derivatives
Na lingnosulfate-PCL (Δ)
Hydrolysis lingin=PCL (∇),
molasses-PCL (\square)

Fig. 7 に融解温度(T_{ml} , T_{mh})と CL/OH 比の関係を示す。低温側の融解温度(T_{ml})及び高温側の融解温度(T_{mh})ともに、CL/OH 比の増大とともに高温側へ移行している。融解ピークが二つに分かれて、観測されることは、異なった大きさの結晶が共存していることを示唆している。低温側結晶は高温側で融解する結晶に比べて、ラメラ長が短い、または格子欠陥をより多く含んでいることを示唆している。CL/OH 比が 50 以下の場合には低温側融解ピークが明瞭

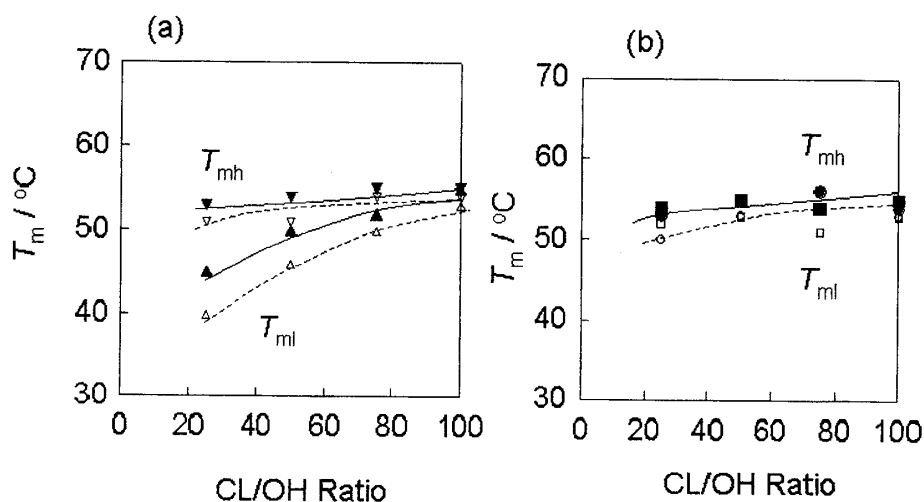


Fig.7 Relationships between melting temperature and CL/OH ratio (a) Na lingnosulfate-PCL (Δ ▲) and Hydrolysis lingin=PCL (∇ ▼), (b) molasses-PCL (\square ■) and Sucrose-PCL (\circ ●) T_{ml} : Δ ∇ \square \circ T_{mh} : \blacktriangle \blacktriangledown \blacksquare \bullet

に分離して観測されたが、CL/OH 比の増加に伴い、融解ピークが接近し、且つ温度幅が狭くなった。二つの融解温度は HL ML スクロースではほぼ同じ温度に観測され、 T_{ml} と T_{mh} の温度差も小さい。

これに比べて LS は他の 3 試料に比べて、融解温度が低く、このことは、結晶領域が少ないかまたは結晶領域に欠陥が多く含まれていることを示唆している。

Fig. 8 に融解ピークの面積から計算した融解エンタルピーと CL/OH 比の関係を示す。この図からも明らかなように LS は CL/OH 比の上昇と共に ΔH_m の上昇が認められるが、他の 3 試料の ΔH_m は CL/OH 比の増加に伴いやや減少している。従って、LS は CL/OH 比が低いときは結晶形成が進まず、非晶領域が他の植物成分にくらべて多く、Fig. 7 に示した通り融解温度が低だけでなく、融解エントロピーも小さいことが明らかである。さらに、LS は CL/OH 比の上昇と共に PCL の分子鎖が長くなると、結晶化度が増加し、融解エントロピーは、他の試料とほぼ同等となる。融解温度がやや低いことから、欠陥が導入された結晶が多数存在しているにも拘わらず、結晶化度は他の試料と同じという結果が得られている。Fig. 6 に示した、ガラス転移の変化とも対応していると考えられる。HL, ML, S-PCL では PCL の分子鎖が長くなると、結晶にやや乱れが入る物と推定される。このことは、ポリオレフィン系の分子鎖長と融解温度、融解エンタルピーとの関係においても認められる現象であり、むしろ LS のように、PCL 分子鎖の会合と配列を阻害するには、興味ある結果と考えられる。

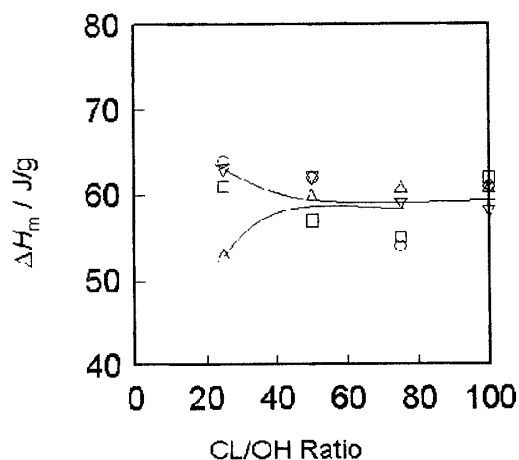


Fig. 8 Relationships between melting enthalpy and CL/OH ratio of various type of PCL derivatives

Na lingnosulfate-PCL (Δ)

Hydrolysis lignin=PCL (∇), Molasses-PCL

(\square)

4. 結論

以上の結果から以下のような結論が得られた。すなわち、

1. 2種類のリグニン及び2種類の糖の水酸基を反応活性点として分子鎖長の異なる PCL 誘導体を調製した。
2. 分子鎖長は CL/OH 比 10 から 100mol/mol で変化させた。
3. TG で測定した主たる熱分解温度は PCL とほぼ同じで 400℃に観測され、植物成分の影響は 330℃付近に認められた。熱分解に及ぼす分子鎖長の影響は無視できる範囲にあった。
4. DSC では、ガラス転移、融解が主として観測された。HL, ML 及びスクロース-PCL では、分子鎖長の増加とともに転移温度はやや高温へ移行したが、転移エンタルピーはあまり変化せず、結晶化度は一定であった。これにくらべて、LS-PCL では、転移温度及び転移エンタルピーの分子鎖長依存性が認められた。
5. 植物成分の熱的性質への影響は CL/OH 比の低いところで顕著であった。

5. 参考文献

1. H. Hatakeyama, K. Nakamura, K. Kobashigawa and N. Morohoshi; *J. Macromol. Sci. A* **32** (4), 743 (1995).
2. 小橋川健、畠山兵衛；福井工業大学紀要、**27**、243-250 (1997)
3. T. Hatakeyama, T. Tokashiki and H. Hatakeyama, *Macromol. Symp.*, **130**, 139-150 (1998)
4. 畠山兵衛；熱測定、**28**、183-191 (2001)
5. H. Hatakeyama, *J. Thermal Anal. Cal.*, **70** (2002) 755-955,
6. M. Funabashi, S. Hirose, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Macromol. Symp.* **197**, 231-241 (2003)
7. S. Hirose, K. Kobashigawa, Y. Izuta and H. Hatakeyama, *Polym Inter.*, **47**, 247-256 (1998).
8. H. Hatakeyama, Y. Asano, T. Hatakeyama: Biobased polymeric materials, In *Biodegradable Polymers and Plastics* (E. Chellini and R. Solario eds.) Kluwer Academic/Plenum Publ. New York, 102-119 (2003)
9. T. Hatakeyama, Y. Asano, H. Hatakeyama, *Macromol. Sym.*, **197**, 171-180 (2003)
10. M. Funabashi, S. Hirose, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, *Macromol. Symp.* **197**, 231-241 (2003)
11. T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (2004)
12. T. Hatakeyama, Y. Matsumoto, Y. Asano, H. Hatakeyama, *Thermochem. Acta*, **416**, 29-33 (2004)
13. H. Hatakeyama, A. Nakayachi and T. Hatakeyama, *Composites Part A: Applied Scie & Manufac* **36**, 698-704 (2005)
14. H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Macromol Symp.*, **224**, 219-226 (2005)
15. H. Hatakeyama, N. Tanamachi, H. Matsumura, S. Hirose. T. Hatakeyama, *Thermochim. Acta*, **431**, 155-160 (2005)
16. 畠山兵衛、畠山立子、繊維学会誌 **63** 136~142 (2007)
17. N. Tanamaich, H. Hatakeyama, M. Funabashi and T. Hatakeyama, *Sen-i Gakkishi*, **63**, 182-184 (2007)
18. H. Hatakeyama, H. Katsurada, N. Takahashi, S. Hirose, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, "Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers", (J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams and H. Hatakeyama eds.), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, pp. 281-288 (2001)
19. H. Hatakeyama, Y. Izuta, T. Yoshida and T. Hatakeyama; in "Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers", (J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams and H. Hatakeyama eds.), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, pp. 33-46 (2001)
20. H. Hatakeyama, T. Yoshida, S. Hirose and T. Hatakeyama; "Thermal and viscoelastic properties of cellulose- and lignin-based polycaprolactones", in "Cellulosic Pulps, Fibres and Materials", (J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams and B. Lonnberg eds.), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, pp. 327-336 (2001)
21. H. Hatakeyama, T. Yoshida and T. Hatakeyama, *J. Therm. Anal. Cal.*, **59**, 157-168 (2000)
22. T. Hatakeyama, Y. Izuta, S. Hirose and H. Hatakeyama, *Polym.*, **43**, 1177-1182 (2002)
23. S. Hirose, T. Hatakeyama, Y. Izuta, H. Hatakeyama, *J. Therm. Anal. Cal.*, **70** 853-860 (2002)
24. M. Funabashi, F. Ninomiya, and M. Kunioka, *J. Polym. Environom.* **15**, 7-17 (2007)
25. M. Kunioka, Y. Inuzuka, F. Ninomiya and M. Funabashi, *Macromol. Biosci.*, **6**, 517-523 (2006)

(平成 20 年 3 月 31 日受理)