ソルボリシスパルプ化に関する研究開発 (第7報)* ポリ(オキシ-2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)の基本物性

(株)日本紙パルプ研究所 重本 匡史, 伊藤 和彦**

Research and Development of Solvolysis Pulping. VII. Physical Properties of Poly(oxy-2,6-dimethoxyphenylene)

Tadashi Shigemoto and Kazuhiko Itoh
Japan Pulp and Paper Research Institute

Syringol, one of the products degraded from lignin, oxidatively polymerizes to poly(oxy-2,6-dimethoxy-1,4-phenylene) (PPOO), which is analogue of poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) (PPO) available as one of engineering plastics. Physical properties of PPOO film together with PPO, poly-carbonate(PC) and polyethyleneterephthalate(PET) films were measured. PPOO film had a little higher mechanical strength, despite other properties were not so good as PPO film.

Keywords : polyoxyphenylene, polycarbonate, polyethyleneterephthalate, physical property

1. 緒 言

リグニンの利用方法としては、KP リグニンのように熱源とするか、MP 等のように紙を抄き込むことが行われている。その他の利用方法についてなされてきた多くの研究は、高分子のまま(一部改質して)利用する方向と、分解生成物を利用する方向に区分できる。ソルボリシスパルプ化では、リグニンを水素化分解し、蒸解溶媒を自製するとともに、副産物としての低分子化合物を利用する方向で研究を進めてきた。

リグニン分解物利用で留意すべき点は、ある程度の付加価値とかなりの需要量をもつ製品を探索することである。現在、工業化されているのはバニリン合成であるが、バニリンの価格はともかく、需要量からすれば年間数百t程度でそう大きくはない。また、Lignol 法等のフェノールを生産する試みもあったが¹⁾、需要量はともかく製品価格が低すぎた。5大エンジニアリングプラスチックの一つにポリ(オキシ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)(PPO)がある。PPOは石油系の原

料である2,6-キシレノールから合成され、耐熱性、寸法安定性にすぐれ、OA機器、自動車、電気・電子部品等に使用され、今後も需要の増加が見込まれている。一方、リグニンの水素化分解生成物中に存在する²⁾シリングールからも同じ主鎖を持つポリマー、即ちポリ(オキシ-2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)(PPOO)が合成できることが知られている³⁾。PPOがエンジニアリングプラスチックの地位を獲得するまでには、2,6-キシレノール以外の多くのフェノールについて検討されてきたが、石油系の原料からシリングールを得ることが困難であることもあって、PPOOについては熱的な性質が検討されただけ⁴⁾で余り注意を払われていない⁵⁾。ここでは、リグニン有効利用の立場から、PPOOフィルム的基本的な物性をPPO、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)と比較測定し、PPO代替の可能性を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

Poly(oxy-2,6-dimethoxy-1,4-phenylene) (PPO) はシリングールから、ジエチルアミンを触媒とし、二酸化鉛を酸化剤として用いて合成した⁶⁾。種々の物性

* 第6報 木材学会誌投稿中

** 現在 三菱製紙(株)筑波研究所

の測定は分子量 73,000 (GPC によるポリスチレン換算) のものを用いた。比較用の poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) (PPO), polyethylene-telephthalate (PET), polycarbonate(PC) は Ardlich 社製の市販品を用いた。

2.2 フィルム化

PPOO および PPO のフィルムは、各ポリマーの 1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液 (5%) をガラス板上に流延し、室温で溶媒をゆっくりと蒸発させて作製した。水中に浸漬しフィルムを自然剥離させ、その後 100°C で一夜減圧乾燥させて測定に供した。両フィルム共に透明な硬質フィルムで、PPOO は褐色、PPO は無色であった。製膜性は共に良好で差異は認められなかった。PC および PET のフィルム化は溶剤に塩化メチレンを用いて同様な方法で行った。いずれも膜厚が 50 μ になるよう調節した。

2.3 物性測定

熱物性は塊状のままセイコー電子(株)製 TG-DTA -20、及び DSC-20 により空气中昇温速度 10°C/min で測定した。機械的性質の測定はフィルム化したサンプルを用い東洋ボールウイン(株)製テンシロン/UTM -4-100 による 10 mm/min の定速度引張試験を行い、そのチャートから引張強度、伸び及び弾性率を求めた。

抵抗率は横河ヒューレッドパッカード(株)製ハイレジスタンスメーター 4329 A により、誘電率・誘電正接はゼネラルラジオ(株)製キャパシタンスブリッジ 1615/A により周波数 1 kHz で求めた。絶縁破壊電圧は原口工業(株)製放電劣化装置により昇電速度 1,000 V/sec で

行った。

気体透過係数の測定は、柳本(株)製ガス透過率測定装置を用い、30°C で一定時間後の透過ガス量をガスクロマトグラフィーにより定量して求めた。

3. 結果及び考察

表 1 に測定結果をまとめた。

図 1 に PPOO, PPO, PC および PET の熱による重量減少の様子を示した。PPOO は約 210°C から分解が始まっている。これは側鎖のメトキシ基の不安定さに起因し、主鎖の分解はより高温で起こると考えられる。図 2 に DSC 曲線を示した。ガラス転移点は PPO の 175°C に対し PPOO は 157°C で、これは PET はもとより PC をも上回るものであり、一般的なエンジニアリングプラスチックに要求される耐熱性としては充分である。引張り強度、弾性率は PPO を若干上回り、PET の半分程度であるが PC 並みである。PPOO, PPO はともに伸びの少ないフィルムであり、硬いが粘りの無い材料と考えられる。また、PPOO は PPO 並みの絶縁性を有し、誘電率がやや高く、誘電正接については PC と PET の中間程度である。

最近、高分子膜による空気からの酸素分離についての研究が盛んであり、PPO は酸素富化膜の素材としても注目されている。この分野においては酸素に対する透過性が高く、窒素に対する酸素の選択性が大きいことが要求されるが、PPOO は透過係数、選択係数ともに PPO より低い値を示した。酸素富化膜の素材としての応用は難しいと考えられる。また、一般のバリアー

Table 1 Physical properties of poly(oxy-2,6-dimethoxy-1,4-phenylene)

properties	PPOO	PPO	PC	PET
specific gravity (25°C)	1.23	1.06	1.20	1.12
tensile strength (kg/mm ²)	8.3	7.0	8.5	15.4
elongation (%)	8	6	140	188
elastic modulus (kg/mm ²)	243	191	240	333
glass transition temperature (°C)	157	175	152	80
beginning of thermal degradation (°C)	210	400	430	320
volume resistivity (Ω cm)	10 ¹⁶	10 ¹⁷	10 ¹⁶	10 ¹⁷
surface electrical resistance (Ω)	10 ¹⁶	10 ¹⁷	10 ¹⁶	10 ¹⁶
dielectric breakdown voltage (kV/mm)	132	163	150	234
dielectric constant	4.0	2.7	3.0	2.9
dielectric loss tangent	0.2	0.048	0.1	0.55
oxygen permeability coefficient*	2.1	7.5	2.5	0.028
nitrogen permeability coefficient*	0.54	1.6	0.48	0.0049

* cm³·cm/cm²·sec·cmHg $\times 10^{10}$

Fig. 1 TG curve of the polymers.

Fig. 2 DSC curve of the polymers.

フィルムとして使用するには、酸素の透過性がやや高い。

一般的に PPO の優れた点として、比重が小さいこと、ガラス転移温度が高いこと、電気絶縁性が大きく誘電正接が低いこと等が挙げられる。PPOO は PPO と同じ主鎖を持ち、側鎖をメチル基からメトキシ基に変えたものである。このことによって、熱分解の開始温度はかなり低くなったが、機械的性質は若干向上した。しかし、PPO がスチレン系樹脂をブレンド、又はグラフト化することにより耐熱性を犠牲にして成型

加工性を大幅に改良した変性樹脂として上市されていることを勘案すると、PPOO の熱的な性質は許容範囲であろう。PPO よりも各段に優れた機能性はないものの、PPOO による PPO の代替の可能性は十分にあると考えられる。

参考文献

- 1) a) D. G. Goheen, "Advanced in Chemistry Series (ACS)" 59, p.205
b) C & E News, Nov.3, p.35
- 2) W. Schweer, Holtzforschung, 23 (1) 5 (1969)
- 3) J. J. Lindberg, T. P. Jauhiainen and A. Savolainen, Pap. Puu, 54, 91 (1972)
- 4) T. P. Jauhiainen, Makromol. Chem., 183 915; 935 (1982)
- 5) "合成高分子IV" p.161 朝倉書店 (1983)
- 6) C. R. H. I. de Jonge, H. M. van Dort and W. J. Mijs, J. Polym. Sci., Part C, 22, 431 (1968)

(受理 '89.9.19)