

木質材料の改良に関する研究(第14報)^{※1}

木材内メタクリル酸メチルの光重合におよぼす金属イオンの影響

往西 弘次^{※2}・城代 進^{※3}・後藤 輝男^{※3}

Hirotsugu ONISHI,^{※2} Susumu JODAI^{※3} and Teruo GOTO^{※3}

Studies on the Improvement of Wooden Materials, XIV
Effect of Metallic Ions on Photo-induced Polymerization
of Methyl Methacrylate in Wood.

1 はじめに

木材あるいは木質材料の改質を目的として、木材空隙内でビニルモノマーに γ 線、電子線などの高エネルギー放射線、熱一触媒などを作用させてポリマーを得る重合法ならびに木材-プラスチック複合体の物理的・化学的性質に関する研究は多く行なわれている。また、可視および紫外線などの低エネルギー放射線によるモノマーの重合¹⁾あるいはセルロース^{2)~5)}、セロハン⁶⁾、絹繊維⁷⁾、ナイロン⁸⁾などへのビニルモノマーの非増感あるいは増感グラフト重合については多く報告されているが、木材内におけるモノマーの光重合による木材材質の改良に関する知見は得られていない。

光のエネルギーは γ 線などの高エネルギー放射線のそれと比較すると約10万倍の差があり著しく小さいが、分子を励起させるには十分であり、また光のエネルギーは波長により決定される。光の吸収は分子の吸収帯と一致した波長の光だけが吸収されるため、化学構造に対して選択的である⁹⁾。

木材、セルロースおよびリグニンの光化学分解についてはこれまでに多くの知見がある。木材中における光励起ラジカルの形成¹⁰⁾、木材の黄化^{11), 12)}、木材の光分解生成物と分解機構^{13), 14)}などの研究、セルロースの光分解^{15)~18)}とラジカル形成^{19)~21)}に関する研究、またリグニンの光分解²²⁾について報告されている。

※1. 前報(第13報)、往西弘次・城代進・後藤輝男、日化投稿中

※2. 演習林産加工場 Division of Wood Science and Technology

※3. 改良木材研究室 Laboratory of Chemical and Physical Processing of Wood

本研究では、木材への塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二銅および硝酸銀のそれぞれの金属イオン吸着量および木材内におけるビニルモノマーの光重合におよぼす金属イオンの増感効果について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

2.1.1 供試材

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) 辺材部をウイレーミルを用いて40~60メッシュに粉碎した。この木粉を30時間温水抽出し、つづいてソックスレー抽出器を用いて30時間アセトン抽出を行ない試料とした。

2.1.2 試薬

モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA)を精製して用いた。精製方法はまず10%水酸化ナトリウム溶液で市販一級MMAを洗浄し、水洗したのち、無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧蒸留し、bp 45~46°C/100mmHgの留分を用いた。

光増感剤として、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二銅および硝酸銀を市販特級品のまま用いた。

2.2 金属イオンの吸着方法

それぞれの金属塩について、10~50mol/lの水溶液を調製し、各水溶液80mlに対して木粉1gを加えて、45°Cで1時間浸せきした。その後、1G3ガラスフィルターで濾過し、遊離状態の金属塩を除くため十分に水洗した。吸着した金属イオンのモル数は未処理木材の灰分に対する灰分増加量より求めた。

2.3 光重合法

20および30mmol/l金属塩溶液により吸着処理した

第二鉄イオン (Fe^{3+}), 第一鉄イオン (Fe^{2+}), 第二銅イオン (Cu^{2+}) および銀イオン (Ag^+) 吸着木粉 0.5g, MMA 2.5ml および蒸留水 20ml を硬質ガラス製三ツ口フラスコに入れ, 空気雰囲気中で光重合を行なった。光重合に用いた光源は 400W 高圧水銀ランプ (東芝光化学水銀ランプ H-400P) であり, この分光分布は島津分光光度計 UV-200 を用いて測定し, その結果を Fig. 1 に示した。また, 反応容器による紫外線吸収にともなう分光分布は Fig. 2 に示した。硬質ガラスにより, 300 nm 以下の短波長紫外線は透過されないことが明らかになった。光源の中心部から反応容器の中心部までの距離は 90mm とした。なお, この距離における光強度は 8.30×10^{-19} quanta/cm²·hr であることが報告されている²³⁾。照射時における反応液の最高温度は 30~35°C であった。

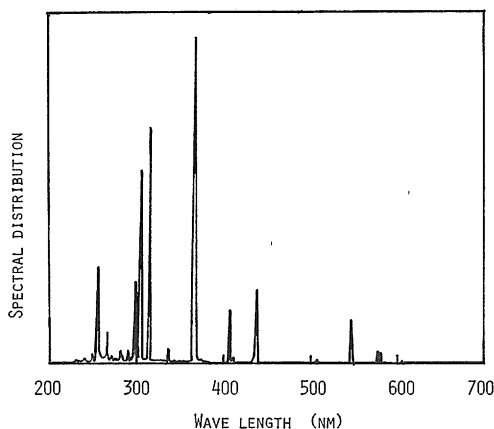


Fig. 1. Spectral distribution for light source.

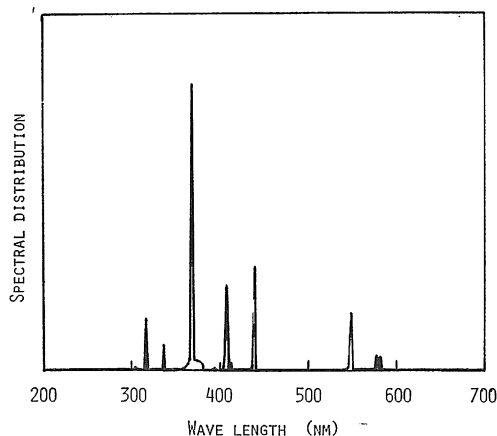


Fig. 2. Spectral distribution for transmitted light throughout hard glass

所定時間光照射したのち, 反応混合物はただちに 1 G 3 グラスフィルターを用いて吸引濾過し, メタノール洗浄を行なった。ホモポリマーは30時間アセトン抽出し, 抽出されないポリマーをグラフトポリマーとした。重合率, ポリマー含有率, グラフト率およびグラフト効率は次式により計算した。

$$\text{重合率(\%)} = \frac{\text{ポリマー重量}}{\text{モノマー重量}} \times 100$$

$$\text{ポリマー含有率(\%)} = \frac{\text{ポリマー重量}}{\text{木粉重量}} \times 100$$

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{グラフトしたポリマー重量}}{\text{木粉重量}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率(\%)} = \frac{\text{グラフトしたポリマー重量}}{\text{ポリマー重量}} \times 100$$

3 結果および考察

3.1 金属イオンの吸着量

木粉に対する Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} および Ag^+ の吸着モル数と金属塩溶液濃度との関係を Fig. 3 に示した。金属塩溶液濃度 10~50m mol/l の範囲内では, Fe^{3+} の吸着モル数は他の金属イオンに比して最高であり, Fe^{2+} は最低であった。また, Ag^+ および Cu^{2+} の吸着モル数はほとんど同一であり, 著しい相違は認められなかった。すべての金属イオンとも溶液濃度 20~30 mmol/l において吸着モル数は最大となり, その前後

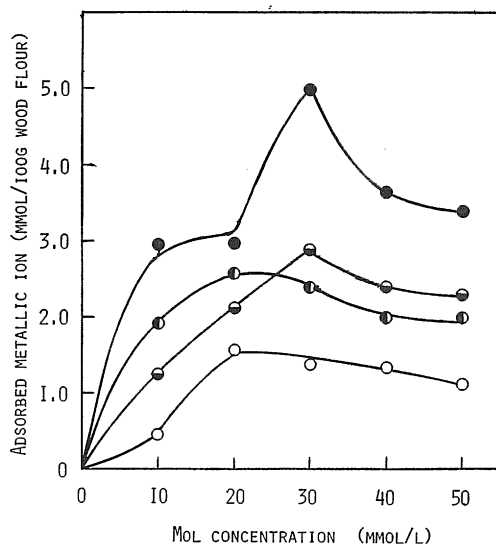


Fig. 3. Relation between adsorbed metallic ion and mol concentration of metallic salt.

● : Fe^{3+} , ◐ : Cu^{2+} , ◑ : Ag^+ , ○ : Fe^{2+}

の濃度では減少した。最大の吸着モル数は約 5mmol/100g 木粉であり、30mmol/l 塩化第二鉄溶液による吸着処理において観察された。これは Fe^{3+} が他の金属イオンに比較して木材中のセルロースとの親和性が大きいためであると推定できる。 Fe^{3+} のセルロースへの吸着モル数は 15mmol/100g セルロース⁵⁾であり、 Fe^{3+} -グルコース錯体の形成が認められている²⁴⁾。一方、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} および Ag^+ の木粉への吸着モル数は 1~3mmol/100g 木粉であり、これはセルロースについて報告されている 1~2mmol/100g セルロース⁵⁾とほとんど一致する。したがって、木粉およびセルロースへの吸着モル数が Fe^{3+} と Fe^{2+} 、 Cu^{2+} および Ag^+ との間に相違点が認められることは注目すべきことであると考えられる。

3.2 光重合によるポリマー生成

光化学反応は吸収光によって誘起されるので、波長に影響され、また光のエネルギーは波長が短いほど大きく、短波長紫外線照射は反応性を高めるが、ホモ重合あるいは光分解を促進する可能性がある²³⁾。本実験においては Fig. 2 に示したように 300nm 以上の光照射により重合を行なった。

重合率と照射時間との関係を金属塩溶液濃度 20mmol/l については Fig. 4 に、30mmol/l については Fig. 5 に示した。金属イオンを含まない非増感重合において、MMA はほとんど重合しなく、14 時間の光照射によっても重合率はわずか 1% 以下であった。MMA と

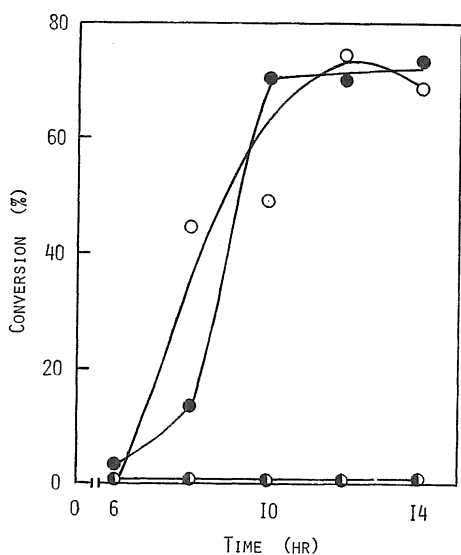


Fig. 4. Relation between conversion and irradiation time.
● : Fe^{3+} , ○ : Fe^{2+} , ● : $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Control}$
Metallic salt : 20mmol/l

木粉を石英ガラス試験管内で光重合させた場合、約30%のポリマー含有率が得られた²⁵⁾。これはガラスによる紫外線の透過波長の相違あるいは反応系における蒸留水の影響によると推定される。

Fe^{3+} および Fe^{2+} 吸着木粉と MMA との光重合において、金属塩溶液濃度 20 および 30mmol/l とも照射時間とともに重合率は増大した。一方、 Cu^{2+} および Ag^+ の場合、重合率は未処理木粉のそれとほとんど同程度であり、とくに Cu^{2+} では未処理木粉の重合率より減少する傾向であった。この結果、木材内における MMA の光重合において、 Fe^{3+} および Fe^{2+} は光増感剤として有効であり、 Ag^+ および Cu^{2+} は不適当であることが明らかになった。

Cu^{2+} はセルロース-水系による MMA の重合を促進させることが明らかである²⁶⁾。しかし、光重合において重合促進効果がない。一方、セルロースの光分解は Cu^{2+} によってある程度抑制されるため²⁷⁾、 Cu^{2+} による光の吸収が木材内における MMA の重合阻害の一因であると考えられる。セルロースについて Ag^+ の増感効果はかなり大きい²⁵⁾、木材の場合有効な増感剤でなかった。一方、 Fe^{3+} および Fe^{2+} は光を吸収し、重合開始核を形成することはよく知られている。たとえば、 Fe^{3+} はつぎのような機構によりビニルモノマーの重合を開始させると考えられる。

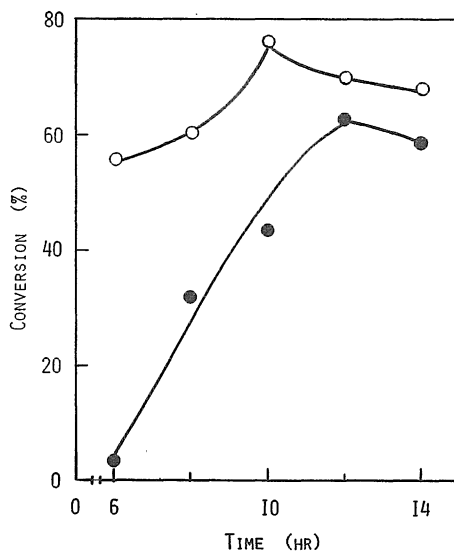
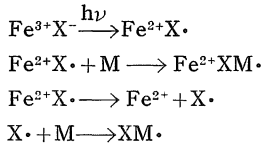


Fig. 5. Relation between conversion and irradiation time.
● : Fe^{3+} , ○ : Fe^{2+}
Metallic salt : 30mmol/l



増感効果のある Fe^{3+} および Fe^{2+} について比較すると吸着モル数が最高である Fe^{3+} と最低である Fe^{2+} による光重合において、重合率がほとんど同じであることは注目すべき結果である。また、それぞれの金属イオンについて、吸着モル数が異なっても最大重合率は約70%であり明確な相違は認められない。しかし、20m mol/l 硫酸第一鉄溶液の重合率は他の金属イオン吸着条件と異なる。木粉への Fe^{3+} の吸着モル数は金属塩溶液濃度 30m mol/l で吸着処理した方が 20m mol/l よりも大きく、重合率は吸着モル数が少ない方が相対的に高い。また Fe^{2+} については、20m mol/l 溶液で処理した方が吸着モル数は大きく、重合率は吸着モル数が少ない方が一般的に高い。したがって、重合率は吸着モル数と比例関係で増大しないことが認められた。したがって、木材内における MMA の光重合は増感剤の分解によるラジカル形成量だけでは説明できないと考えられる。

さらに、10~12時間の光照射により重合率がいくらか減少することが認められた。これは光重合によって生成したポリマーが長時間の光照射により分解あるいは重合抑制されるためであると考えられるが、詳細については明確にすることができなかった。

各金属イオンについて、ポリマー含有率と照射時間との関係は重合率と照射時間との関係と同一傾向であり、 Fe^{3+} および Fe^{2+} ではポリマー含有率は照射時間とともに増加し、最大300%以上に達した。しかし、 Cu^{2+} および Ag^+ ではほとんどポリマー含有率は増加しなく、未処理木粉と同程度であるか、減少することが認められた。セルロースにおいて、モノマーに対するセルロース比が 0.23 のとき、重合率が最大になり、それ以上の比率では減少することが報告されている³⁾。木粉の場合においても、MMA との比率を調整することにより所定量のポリマー含有率にコントロールすることが可能であると考えられる。

3.3 グラフト重合

Fig. 6 および Fig. 7 に金属塩溶液濃度 20m mol/l および 30m mol/l で吸着させた木粉について、グラフト率と照射時間との関係をそれぞれ示した。グラフト率におよぼす金属イオンの増感効果は重合率あるいはポリマー含有率における効果と同様であり、 Fe^{3+} および Fe^{2+} はかなり高いグラフト率を与えた。一方、 Cu^{2+} お

よび Ag^+ についてのグラフト率は未処理木粉とほぼ同じであり、極めて低い値であった。すなわち、木材-MMA とのグラフト重合において、 Fe^{3+} および Fe^{2+} は高い増感効果があることが認められた。セルロースについて、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ag^+ 、 H_2O_2 などは増感効果があり、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は増感効果が少ないことが報告されている^{5),7),28)}。木粉への MMA のグラフト重合において、AIBN 添加量を増加するとグラフト率は減少することを認められている²⁵⁾。

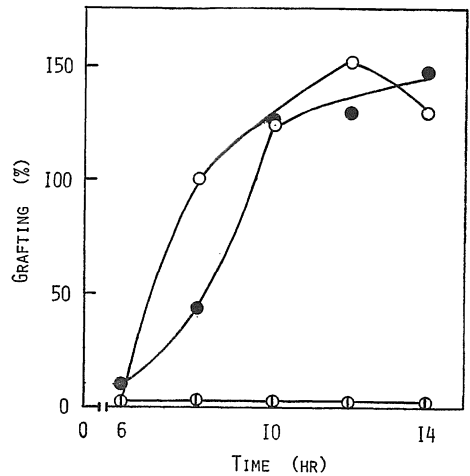


Fig. 6. Relation between grafting and irradiation time
 ● : Fe^{3+} , ○ : Fe^{2+} , ⊙ : Cu^{2+} , Ag^+ , Control
 Metallic salt : 20m mol/l

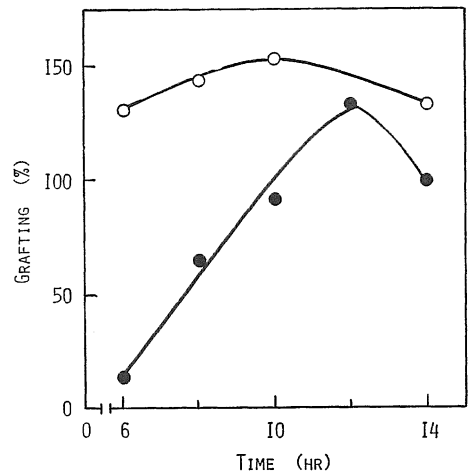


Fig. 7. Relation between grafting and irradiation time.
 ● : Fe^{3+} , ○ : Fe^{2+}
 Metallic salt : 30m mol/l

Fe^{3+} および Fe^{2+} 増感によりグラフト率は150%程度に達したが、長時間の光照射によりある程度グラフト率が減少する傾向である。また、それぞれの金属イオン吸着モル数とグラフト率との関係は明らかにできなかった。

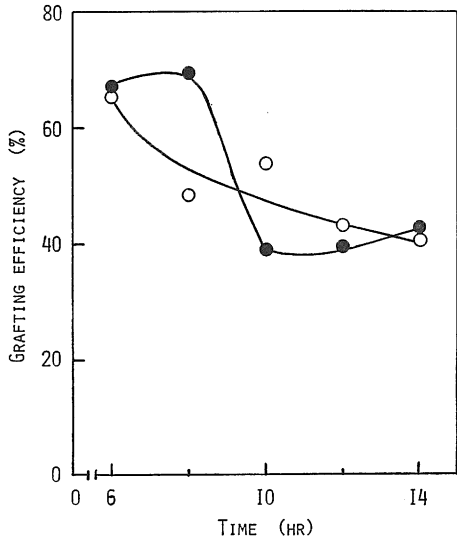


Fig. 8. Relation between grafting efficiency and irradiation time.
 ● : Fe^{3+} , ○ : Fe^{2+}
 Metallic salt : 20m mol/l

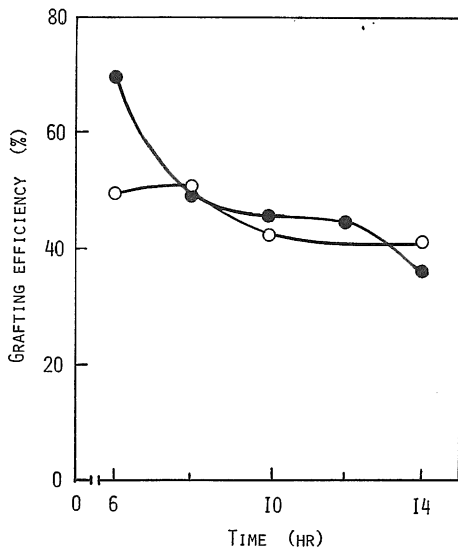


Fig. 9. Relation between grafting efficiency and irradiation time.
 ● : Fe^{3+} , ○ : Fe^{2+}
 Metallic salt : 30m mol/l

木材の本質的改良を目的とするためにはより多いグラフト重合体を生成させることが必要であると考えられる。これまでの重合法による木材-プラスチック複合体において認められているグラフト率は約50%以下であり²⁹⁾、木質繊維へのグラフト率はレドックス重合により110%程度まで達する³⁰⁾。しかし、 Fe^{3+} および Fe^{2+} 増感光重合により得られた高いグラフト率の知見は木材に関するグラフト重合において認められなく、光重合の特徴の一つであると考えられる。セルロースに吸着した鉄イオンはグラフト重合に対して効果的に作用し、ホモポリマーは全生成ポリマーの1~7%であることが認められている³¹⁾。

Fig. 8 および Fig. 9 にそれぞれ 20m mol/l および 30m mol/l 金属塩溶液により吸着させた木粉について、グラフト効率と照射時間との関係を示した。なお、未処理木粉、 Cu^{2+} および Ag^+ 吸着木粉については重合率が非常に低いためグラフト効率は求めなかった。

図より明らかなように、 Fe^{3+} および Fe^{2+} はグラフト効率に対してかなり効果があり、照射初期、すなわち重合率がかなり低い時においてグラフト効率は最大となり、その後グラフト効率は減少する傾向がある。しかし、6~14時間の照射時間内では約40%はグラフトしたポリマーであることが認められた。

光励起グラフト重合の開始反応として、幹ポリマーの分解あるいは切断、ポリマーラジカルによる幹ポリマーからの水素引き抜き、増感剤の分解ラジカルの移動などによるラジカル形成が考えられ、グラフト拠点によりグラフト型とブロック型の重合体を得られる。

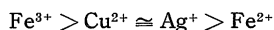
Fe^{2+} は光照射によりセルロースの重合度を低下させ⁵⁾、またセルロース中に含まれる金属不純物は光分解に著しい影響を与える¹⁷⁾。増感剤の励起によりセルロースから水素が引き抜かれ、ラジカルが形成することが報告されている³¹⁾。さらに反応系に存在する空気による光酸化反応によりセルロース中に酸素ラジカルが生じることが認められている³²⁾。またリグニンの光増感基についての報告がある³¹⁾。

このような知見から推定すると、木材と MMA との光励起グラフト重合の開始反応機構は複雑な反応によると考えられ、それを明らかにすることはできなかったが、照射初期におけるグラフト効率がかなり高いことから、ポリマーラジカルによる木材成分からの水素引き抜きがグラフト開始反応の主反応でないと推定する。今後さらに詳細なグラフト重合機構について研究する必要がある。

4 おわりに

木材材質改良法の一つとして、金属イオン増感反応による木材内でのビニルモノマーの光重合について研究し、つぎのような結果が得られた。

1) 木材への Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} および Ag^+ の吸着モル数はつぎのような順に減少することが認められた。



2) それぞれの金属イオンの光増感効果は Fe^{3+} および Fe^{2+} については認められたが、 Cu^{2+} および Ag^+ の場合は未処理の場合と同程度であり増感効果は認められなかった。

3) Fe^{3+} および Fe^{2+} 増感により、グラフト率は150%程度に達し、またグラフト効率は40%程度であった。これは光重合の特徴であると結論できる。

グラフト重合の開始機構については明らかにすることができなかったので、今後詳細な研究を行なう必要があらう。

本研究にあたり、実験に協力いただいた専攻生塩徹氏に深く感謝します。

引用文献

1. 井本稔：化学増刊20：197-211, 1965.
2. REINE, A. H. and ARTHUR, J. C., Jr. : Textile Res. J. **42** : 155-160, 1972.
3. CREMONESI, P., FOCHER, B. and D'ANGIURO, L. : Cellulose Chem. Technol. **6** : 145-158, 1972.
4. KUBOTA, H., MURATA, Y. and OGIWARA, Y. : J. Polymer Sci. A-1, **11** : 485-492, 1973.
5. KUBOTA, H. and OGIWARA, Y. : J. appl. Polymer Sci. **16** : 337-344, 1972.
6. 角岡正弘・田中誠・村田二郎：高分子化学 **22** : 107-112, 1965.
7. 長野正満・黒田栄美：繊維誌 **24** : 253-257, 1968.
8. 石橋博：高分子加工 **19**(6) : 1-14, 1970.
9. 小泉正夫：光化学概論, 朝倉：1965, p. 6.
10. KALNINS, M. A., STEELINK, C. and TARKOW, H. : U. S. Res. Paper, FPL-58 : 1966.
11. LEARY, G. J. : Tappi **50** : 17-19, 1967.
12. LEARY, G. J. : Tappi **51** : 257-260, 1968.
13. KRINGSTAD, K. : Tappi **52** : 1070-1074, 1969.
14. KALNINS, M. A. : FPL-Circular 795 : 23-60, 1966.
15. STILLINGS, R. A. and VAN NOSTRAND, R. J. : J. Am. Chem. Soc. **66** : 753-760, 1944.
16. DESAI, R. L. and SHIELD, J. A. : Makromolekulare Chem. **122** : 134-144 : 1969.
17. DESAI, R. L. : Pulp Paper Mag. Canada **69** : 3-11, 1968.
18. BEËLIK, A. and HAMILTON, J. K. : Chem. Ind. July 24 : 1341-1342, 1965.
19. KLEINERT, T. N. : Holzforschung **18** : 24-28, 1964.
20. DARUWALLA, E. H., MOONIM, S. M. and ARTHUR, J. C., Jr. : Textile Res. J. **42** : 592-595, 1972.
21. OGIWARA, Y. and KUBOTA, H. : J. Polymer Sci, A-1, **11** : 3243-3253, 1973.
22. LIN, S. Y. and KRINGSTAD, K. P. : Tappi, **53** : 1675-1677, 1970.
23. 石橋博：高分子化学, **23** : 620-624, 1966.
24. CREMONESI, P., FOCHER, B. and D'ANGIURO, L. : Cellulose Chem. Technol., **4** : 497-509, 1970.
25. 往西弘次・城代進・後藤輝男：第4回木材の化学加工研究会講演要旨：17-19, 1974.
26. IMOTO, M., IKI, Y., KAWABATA, Y. and KINOSHITA, M. : Makromolekulare Chem., **104** : 281-286, 1970.
27. GINGRAS, B. A., COONEY, J. D. and BAYLEY, C. H. : Textile Res. J., **34** : 1086, 1964.
28. KUBOTA, H. and OGIWARA, Y. : J. appl. Polymer Sci., **14** : 2878-2887, 1970.
29. RAMALINGAM, K. V., WEREZAK, G. N. and HODGINS, J. W. : J. Polymer Sci., C, **2** : 153-167, 1963.
30. 長谷川勇・種田健造：北林産試月報, **203** : 18-23, 1968.
31. BAUGH, P. J., PHILLIPS, G. O. and WORTHINGTON, N. W. : J. Soc. Dyers Colourists, **85** : 241-245, 1969.
32. EGERTON, G. S. and ASSAAD, N. E. N. : J. Soc. Dyers Colourists, **86** : 203-208, 1970.
33. LIN, S. Y. and KRINGSTAD, K. P. : Tappi, **53** : 658-663, 1970.

Summary

On photo-induced polymerization of methyl methacrylate (MMA) into HINOKI (*Chamaecyparis obtusa*), the sensitizing effect of adsorbed metallic ions on wood flour was investigated. The wood flour (40-60 mesh) was immersed in 10-50 mmol/l aqueous solution of each metallic salt at 45°C for 60 min. (liquor ratio 80) and then was washed with water. The amount of metallic ion adsorbed by the wood flour was derived from the weights of ash. Polymerization was conducted by irradiating with light (high pressure mercury lamp) in a hard glass vessel consisting of 0.50 g of wood flour on which metallic ions were adsorbed, 2.5 ml of MMA and 20 ml of water.

The results of this experiment are as follows :

1) The amount of adsorbed metallic ion on wood flour decreased in the order $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} \cong \text{Ag}^+ > \text{Fe}^{2+}$. These maximum amounts were in the range of 1.5-3 mmol/100 g of wood flour for each metallic ion, except for adsorbed Fe^{3+} which amounted to about 5 mmol/100 g of wood flour.

2) The photo-induced polymerization of MMA was accelerated by a slight amount of adsorbed Fe^{3+} or Fe^{2+} comparing with the unadsorbed wood flour, and was not affected by Cu^{2+} and Ag^+ .

3) It was also observed that Fe^{3+} and Fe^{2+} had remarkable sensitizing effect on photo-induced graft copolymerization of wood components and MMA.

4) Clear relation was not observed between the amount of adsorbed metallic ion and polymer formation.