

木質材料の改良に関する研究(第16報)^{※1}

木材中でラジカル重合したポリメタクリル酸メチルの立体規則性^{※2}

往西 弘次^{※3}・城代 進^{※4}・後藤 輝男^{※4}

Hirotsugu ONISHI,^{※3} Susumu JODAI^{※4} and Teruo GOTO^{※4}

Studies on the Improvement of Wooden Materials. XVI.^{※1}

Stereoregularity of Poly (Methyl Methacrylate) Formed
by Radical Polymerization in Wood.^{※2}

1. はじめに

1)~4)
著者らは木質材料の改質を目的として、木材空隙内におけるビニルモノマーの重合について検討してきた。木材とポリマーとの複合化に関する研究は KENAGA⁵⁾ら、RAMALINGAM⁶⁾ら、MEYER⁷⁾らなどにより報告されている。また、セルロースあるいはリグニンとビニルモノマーとのグラフト重合についても詳細な報告がある^{8)~11)}。しかし、木材-プラスチック複合体において木材成分とビニルモノマーとのグラフト重合に関する研究は少なく、その反応機構、生成ポリマーの立体規則性などについてはほとんど解明されていない。木材中におけるビニルモノマーの重合はセルロース、リグニンなど木材成分の影響を受けることが考えられるから、木材空隙内で生成したホモポリマーおよび木材成分にグラフトした枝ポリマーの立体規則性は通常のラジカル重合により生成したポリマーのそれとは異なることが推定される。¹²⁾ MATSUZAKI¹²⁾らは親水基をもつ幹ポリマーに対してグラフトした枝ポリマーの立体規則性は通常のラジカル複合体のそれとは異なることを認めている。

本報では、木材中で木材成分にグラフトしたメタクリル酸メチル枝ポリマーおよびホモポリマーを単離し、その立体規則性を NMR により定量的に測定し、それを支配する木材成分の影響について検討した。

2. 実験

※1. 前報(第15報)、往西弘次、城代進、後藤輝男、島農研報9、68(1975)

※2. 第24回日本木材学会大会において発表した(1974年4月)

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

※4. 改良木材学研究室 Laboratory of Chemical and Physical Processing of Wood

2.1 木材-プラスチック複合体の調製

2.1.1 試料

温水およびアセトン抽出したカラマツ (*Larix leptolepis* GORDON) 心材およびイエローセラヤ (*Shorea faguetiana* HEIM) を供試材とした。重合に用いた試片は 20^R×20^T×15^Lmm で、カラマツの化学組成は温水抽出物:8.3%、アセトン抽出物:5.2%、セルロース:47.2%、リグニン:34.3%であり、またイエローセラヤでは温水抽出物:12.7%、アセトン抽出物:9.5%、セルロース:50.1%、リグニン:29.9%であった。

メタクリル酸メチル (MMA) は10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧蒸留により bp 45.5~46°C/100 mmHg の留分を捕集し使用した。

過酸化ベンゾイルは試薬一級品をそのまま使用した。

2.1.2 重合

供試材試片を 5 mmHg で3時間脱気したのち、過酸化ベンゾイルを1%添加した MMA を加え、一夜 0°C、常圧で浸せきした。その後アルミニウム箔でラッピングして70°C、24時間の条件で重合させた。

2.2 ホモポリマーの単離

重合処理したカラマツおよびイエローセラヤ試片を粗砕し、ついでウイレーミルを用いて40~80メッシュに粉砕し、40時間ソックスレー抽出器を用いてアセトン抽出によってホモポリマーを抽出した。抽出ホモポリマーはアセトンに溶解し、メタノール中に再沈殿させて精製した。

非抽出ポリマーは木材成分にグラフトしたポリメタクリル酸メチル (PMMA) とし、グラフト率は供試材試片に対する重量増加率から算出した。

2.3 リグニンにグラフトした MMA 枝ポリマーの単離

ホモポリマーを単離したカラマツおよびイエローセラー-MMA 重合体 0.5g に72%硫酸 10ml を加え、常温で4時間放置後、3%硫酸に希釈し、2時間還流して硫酸リグニン組成成分を単離し、アセトンで洗浄した。ついで 0.1g のリグニン組成成分に亜塩素酸ナトリウム 1g、酢酸 2g および蒸留水 40ml を加え、70°C で1時間加熱し、グラフトに関与しないリグニンおよびリグニン-MMA グラフトポリマーの幹ポリマーを除去した。この操作を10回くり返し、アセトン可溶性ポリマーをリグニンにグラフトした MMA 枝ポリマーとして単離し、メタノールで精製した。このポリマーの赤外吸収スペクトルは 750, 1490, 1730, 2960 cm^{-1} に吸収が認められ、PMMA のそれとよく一致したので、単離枝ポリマーは PMMA であると確認し、NMR 測定試料とした。

2.4 セルロースにグラフトした MMA 枝ポリマーの単離

ホモポリマーを単離したカラマツおよびイエローセラー-MMA 重合体 3g に2%亜硫酸ナトリウム水溶液 300ml を加え、10分間煮沸したのち、熱水洗浄し、さらに10%有効塩素を含むさらし粉浸出液 15ml および20%硫酸 6ml を加え、10分間放置した。試料が白色になるまでこの操作を反復し、最後に熱水、アセトンで洗浄し、セルロース組成成分を単離した。つぎにこのセルロース組成成分 1g に銅エチレンジアミン溶液 200ml を加え、グラフト重合に関与しないセルロースを除去した。この操作を3回くり返したのち、アセトン洗浄し、セルロース-MMA グラフトポリマーを単離した。ついで、セルロース-MMA グラフトポリマー 1g に72%硫酸 20ml を加え、20°C で4時間放置後、3%硫酸に希釈し4時間煮沸後、熱水洗浄し、セルロースにグラフトした MMA 枝ポリマーをアセトン可溶物として単離し、メタノールで再沈殿させ精製した。このポリマーの赤外吸収スペクトルは 750, 1490, 1730, 2960 cm^{-1} に吸収が認められ、PMMA のそれとよく一致したので、単離枝ポリマーは PMMA であると確認し、NMR 測定試料とした。

2.5 立体規則性の定量

単離した PMMA の立体規則性は日本電子製 JNH-MH-100, 100MHZ NMR により測定した。測定は5~10%ニトロメタン溶液で室温でおこなった。なお、基準物質として TMS を用いた。立体規則性の定量は NMR

スペクトルのピーク面積比から求めた。

3. 結果および考察

カラマツ およびイエローセラー中における MMA の重合結果を Table 1 に示した。カラマツおよびイエローセラーと PMMA との複合体とも、その組成の約半は MMA ホモポリマーであり、グラフト率はかなり低く、カラマツで12.6%、イエローセラーで7.1%であった。ラジカル重合により木材成分にグラフトした PMMA はセルロースよりもリグニンの方が多く、セルロースとこれにグラフトした PMMA との比は約10:1であった。またリグニンとこれにグラフトした PMMA との比は約1:1であった。単離したホモポリ

Table 1 Result of polymerization of methyl methacrylate in wood

	Karamatsu	Yellow seraya
Homopolymer (%)	52.7	47.4
Grafted polymer (%)	5.3	3.5
Cellulose-MMA graft polymer (%)	13.9	6.4
(Cellulose : PMMA)	91 : 9	91 : 9
Lignin-MMA graft polymer (%)	8.5	5.8
(Lignin : PMMA)	52 : 48	50 : 50

マーの重合度は1200であり、枝ポリマーのそれは既報⁴⁾で述べたようにホモポリマーよりもかなり低い。

Table 2 に単離した MMA ホモポリマーおよびセルロースあるいはリグニンにグラフトした MMA 枝ポリマーの立体規則性を示した。PMMA の立体規則性は Fig. 1 および 2 に示した NMR スペクトルにおける α -メチルの化学シフトから明らかにされ、 α -メチルのスペクトルにおける3個の吸収のうち、ピーク 8.78 τ はアイソタクチック構造 (I)、ピーク 8.95 τ はヘテロタクチック構造 (H) およびピーク 9.09 τ はシンジオタクチック構造 (S) を示すことが認められている¹³⁾。

NMR スペクトルから求めたポリマーの立体規則性定量値の信頼性については測定に関する多くの因子の影響による問題点があるが、PMMA の立体規則性の定量値の統計処理から測定正確度および精度は数%以内であることが明らかにされている¹⁴⁾。

各種測定条件による定量値について、実験誤差を考慮すると、Table 2 に示したように、カラマツ およびイエローセラー中で生成した MMA ホモポリマーの立体規則性はほとんど同じであり、また通常のラジカル重合で得られる PMMA (MMA バルクポリマー) のそれともほとんど相違が認められなかった。

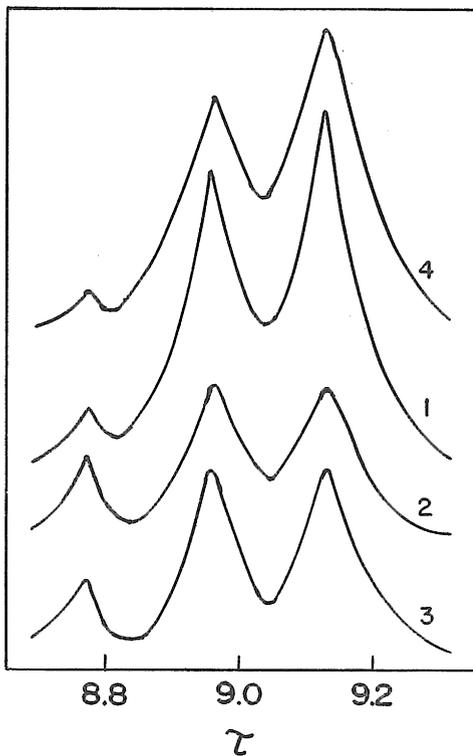


Fig. 1 NMR spectra of PMMA polymerized in Karamatsu.

- 1: Homopolymer
- 2: Grafted polymer onto cellulose
- 3: Grafted polymer onto lignin
- 4: Ordinary radical polymerized polymer

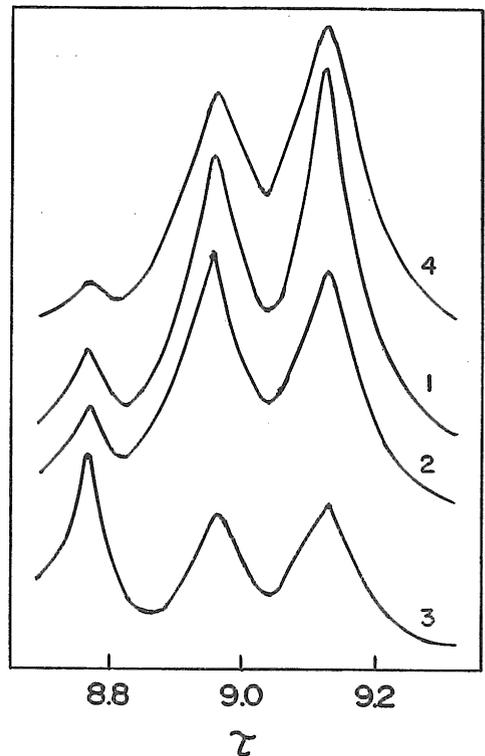


Fig. 2 NMR spectra of PMMA polymerized in Yellow seraya.

- 1: Homopolymer
- 2: Grafted polymer onto cellulose
- 3: Grafted polymer onto lignin
- 4: Ordinary radical polymerized polymer

Table 2 Stereoregularity of poly (methyl methacrylate)

	Karamatsu			Yellow seraya			Ordinary BPO-initiated polymer
	Homo-polymer	Grafted polymer onto cellulose	Grafted polymer onto lignin	Homo-polymer	Grafted polymer onto cellulose	Grafted polymer onto lignin	
I (%)	5.3	12.6	10.1	6.9	10.4	20.9	4.5
H (%)	38.4	43.2	42.3	36.5	44.8	30.7	35.7
S (%)	56.3	44.2	47.6	56.6	44.9	48.4	59.8

カラマツのセルロースおよびリグニンにグラフトした MMA 枝ポリマーの立体規則性はほとんど同じであるが、MMA バルクポリマーおよびカラマツ中で生成した MMA ホモポリマーのそれと比較すると、I および H の増加と S の著しい減少が認められた。イエローセラヤのセルロースおよびリグニンにグラフトしたそれぞれ

の MMA 枝ポリマーの立体規則性には相違が認められた。すなわち、MMA バルクポリマーおよびイエローセラヤ中で生成した MMA ホモポリマーの立体規則性と比較すると、セルロースにグラフトした MMA 枝ポリマーの立体規則性は I および H の増加と S の減少が認められた。一

方、リグニンにグラフトした MMA 枝ポリマーでは I が著しく増加し、H および S が減少した。

樹種による立体規則性の相違を比較すると、カラマツおよびイエローセラヤとも MMA ホモポリマーおよびセルロースにグラフトした MMA 枝ポリマーの立体規

則性はほとんど同じであるが、リグニンにグラフトした MMA 枝ポリマーはカラマツとイエローセラヤにおいて立体規則性定量値にかなりの相違があることが認められた。

以上の結果から、木材中における MMA のラジカル重合により得られた PMMA の立体規則性について検討すると、MMA ホモポリマーの立体規則性は MMA バルクポリマーのそれとほとんど相違がなく、木材中でのポリマー生成に対する樹種および木材成分の影響が考えられない。一方、木材成分にグラフトした枝ポリマーの立体規則性はその幹ポリマーであるセルロースあるいはリグニンの支配を受けて、MMA バルクポリマーのそれと異なり、木材中における MMA の重合にともない生成される木材成分へのグラフト重合において木材成分の影響があると推定される。カラマツおよびイエローセラヤのセルロースあるいはリグニンにグラフトした MMA 枝ポリマーの立体規則性から木材成分の影響を検討すると、幹ポリマーの構造が同じであるならば枝ポリマーの立体規則性を支配する効果も同じであり、幹ポリマーの構造が異なれば枝ポリマーの立体規則性を支配する効果も異なると考えられる。

すなわち、セルロースのように比較的構造の簡単なグルコースの規則正しい 1, 4 グルコシド結合により生成しているポリマーとリグニンのようにコニフェリルアルコールあるいはシナピルアルコールなど複雑な構成単位が脱水素重合により生成され、しかも構造内に多くの C-C 結合を持つポリマーとではこれらにグラフトした枝ポリマーの立体規則性に与える効果が異なると考えられる。また、木材成分とモノマーとのグラフト反応において、セルロース¹⁵⁾ではグラフト拠点が脱水素により得られ、リグニン¹¹⁾ではグラフト拠点がベンゼン核への付加あるいは側鎖の脱水素により得られると、グラフト反応機構も MMA 枝ポリマーの立体規則性に影響をおよぼすと考えられる。

木材中における MMA の重合により生成する木材成分にグラフトした MMA 枝ポリマーの立体規則性を支配する木材成分の効果として、木材成分の化学構造、幹ポリマーと枝ポリマーとの結合性などの相違が結論される。しかし、木材中でのモノマーの重合に対する木材成分の効果としてなお多くの因子が考えられ、今後立体規則性の生成機構についてさらに検討する必要がある。

4. おわりに

カラマツ およびイエローセラヤ中で MMA をラジカル重合させ、得られたホモポリマーおよびセルロースあるいはリグニンにグラフトした MMA 枝ポリマーをそ

れぞれ単離して、それらの立体規則性を NMR スペクトルから定量的に求めた。

単離したホモポリマーの立体規則性は通常のラジカル重合で得られる PMMA のそれとはほとんど同一であったが、木材成分にグラフトした MMA 枝ポリマーの立体規則性とは相違が認められた。カラマツおよびイエローセラヤ中で生成したホモポリマーの立体規則性は同じであった。カラマツのセルロースおよびリグニン、イエローセラヤのセルロースにグラフトした MMA 枝ポリマーの立体規則性はともにほとんど同じであったが、イエローセラヤのリグニンにグラフトした MMA 枝ポリマーのそれは著しく異なっていた。これらの結果から、木材中で生成した木材成分にグラフトした枝ポリマーの立体規則性は木材成分の効果により通常のラジカル重合により生成するポリマーと異なることが明らかとなった。

本研究において、NMR スペクトルを測定していただいた本学文理学部宅和暁男講師に感謝します。

引用文献

1. 往西弘次・城代 進・後藤輝男：島大農研報 6 : 61-65, 1972.
2. 往西弘次・城代 進・後藤輝男：日化 1973 : 793-797.
3. 往西弘次・城代 進・後藤輝男：日化 1973 : 837-841.
4. 往西弘次・城代 進・後藤輝男：日化 1974 : 944-947.
5. KENAGA, D. L., FENNESSEY, J. P. and STANNETT, V. T. : For. Prod. J. 12 : 161-168, 1962.
6. RAMALINGAM, K. V., WEREZAK, G. N. and HODGINS, J. W. : J. Polymer Sci., C 2 : 153-167, 1963.
7. MEYER, J. A., SIAU, J. F. and SKAAR, C. : For. Prod. J. 15 : 162-166, 1965.
8. 高橋 璋・高橋史朗：工化 74 : 2541-2545, 1971.
9. KRASSIG, H. : Svensk Papptidn. 15 : 417-428, 1971.
10. 石津 敦・林端麟・佐渡 篤・高島藤順：木材誌 17 : 237-242, 1971.
11. 越島哲夫・村木永之介：木材誌 13 : 355-359, 1967.
12. MATSUZAKI, K., KANAI, T. and MORITA, N. : J. Appl. Polymer. Sci. 16 : 15-20, 1972.
13. 西岡篤夫：工化 68 : 757-763, 1965.
14. 高分子学会編：高分子測定法=構造と物性下, 培風館, 東京, 1973, p. 428.
15. 中村好雄：繊維と工業 5 : 359-369, 1972.

Summary

The stereoregularity of poly (methyl methacrylate) (PMMA) polymerized in Karamatsu (*Larix leptolepis* GORDON) and Yellow seraya (*Shorea faguettiana* HEIM), using benzoyl peroxide as an initiator was investigated.

The homopolymer and the grafted polymer onto cellulose and lignin were isolated from the wood-plastic combination, and their stereoregularities were quantitatively determined with a 100 MHz NMR spectrometer. The stereoregularities of the grafted polymer onto cellulose and lignin were different from that of PMMA which was formed in ordinary radical polymerization. The stereoregularities of the grafted polymer onto wood components were numerically almost equal, but that of the grafted polymer onto lignin for Yellow seraya. Based on the experimental results, the effect of wood components on the stereoregularity of the polymer which was formed in wood was discussed.