

木質材料の改良に関する研究 (第17報)^{※1}

オゾン処理木材におけるメタクリル酸メチルの重合^{※2}

往西弘次^{※3}・城代 進^{※4}・後藤輝男^{※4}・高浜典令

Hirotsugu ONISHI, Susumu JODAI, Teruo GOTO and
Fuminori TAKAHAMA

Studies on the Improvement of Wooden Materials. XVII
Polymerization of Methyl Methacrylate in Ozone-Treated Wood

1. はじめに

天然、合成高分子にビニルモノマーが開始剤を用いなくともグラフトすることはすでに報告されている^{1),2)}。

井本らは高分子—水系で開始剤を用いなくてメタクリル酸メチル (MMA) を重合させるには、高分子、水のほかに銅 (II) イオン、四塩化炭素などが必要であることを示して、その存在により高分子にMMAが効率よくグラフトすることを認めている³⁾。田中はMMA過酸化物が存在しないと重合が起こらないことを発表し、MMA過酸化物は原綿、水との相互作用により分解し、ラジカルを生じ、重合が開始されることを報告している⁴⁾。

これらのことからオゾン処理木粉—モノマー—水系におけるビニルモノマーの重合について、オゾン処理により木粉内に生成された過酸化物—MMA—水の相互作用の影響をかなり受けることが推定される。本報では木材へのMMAのグラフト重合に関する研究の一環として、オゾン処理木粉・水の存在下におけるMMAの無触媒重合を試み、重合率、グラフト効率におよぼす木粉のオゾン処理時間、木粉—水—MMAの量的関係、重合温度および時間などの影響について検討した。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

2.1.1 試 料

20~40メッシュのヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*)

※1 前報 (第16報) 往西弘次・城代 進・後藤輝男, 島大農研報 9, 73, 1975.

※2 第25回日本木材学会大会 (1975年4月), 第5回木材化学加工研究会 (1975年10月) において発表した。

※3 演習材産加工場 Division of Wood Science and Technology

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

S. et Z.) の心材木粉を熱水およびアセトンでそれぞれ30時間抽出し、含水率12%に調湿したものをを用いた。オゾン処理は柳本製YO-3Bオゾン発生器を使用し、オゾン濃度3%の酸素気流中 (300 ml/min) に試料をおき所定時間おこなった。

2.1.2 試 薬

MMAは市販品を5%カセイソーダ溶液で洗浄脱水後、減圧蒸留 (46°C/100mmHg) により精製した。

2.2 カルボニル基の定量

オゾン処理木粉を60メッシュ以下に粉砕し、KBr錠剤法により、島津IR-27G形赤外分光光度計を用いて吸収スペクトルを求めた。2900cm⁻¹の—CH伸縮振動による吸収強度で、1700cm⁻¹の—CO基伸縮振動による吸収強度を除いて吸収強度比を求め、これよりカルボニル基の生成量を比較した。

2.3 活性酸素量の定量

還流冷却器付フラスコにオゾン処理木粉 0.1g, イソプロピールアルコール 30ml, 氷酢酸 2ml, ヨウ化カリウム水溶液 2ml を入れ、30分間沸騰したのち、N/10チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して、次式からオゾン処理木粉中の活性酸素量を算出した。

$$\text{活性酸素量 (\%)} = \frac{n \times F \times 0.0008}{W} \times 100$$

W: 試料 (g)

n: N/10 チオ硫酸ナトリウムの滴定量 (ml)

F: N/10 チオ硫酸ナトリウムの力価

2.4 重 合

重合管に水, MMA, オゾン処理木粉の順に所定量入れ、空気ふん囲気下で封管し、所定温度, 所定時間重合

※ N/10 チオ硫酸ナトリウム 1ml を含む水にヨウ化カリウム 300g を溶かし、水で 1000ml としたものの。

した。反応終了後、多量のメタノール中に投入して、生成重合体を沈殿させ、沈殿物はガラスフィルターで濾別し真空乾燥して収量を求め、次式から重合率を算出した。つぎにソックスレー抽出器を用いてアセトンで40時間抽出してホモポリマーを分離し、抽出されないポリマーをグラフトポリマーとみなして、次式からグラフト効率を算出した。

$$\text{重合率}(\%) = \frac{\text{重合したMMAの重量}}{\text{供試したMMAの重量}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率}(\%) = \frac{\text{グラフトしたMMAの重量}}{\text{重合したMMAの重量}} \times 100$$

3. 実験結果および考察

3.1 オゾン処理時間の影響

木粉のオゾン処理時間がMMAの重合におよぼす影響について検討した。Fig. 1 は水 10ml, MMA 5ml の系にオゾン処理時間を変化させた木粉 0.3g を添加し、90°Cで3時間重合した結果を示した。

無処理木粉の場合、ほとんど重合が起こらなく、重合率、グラフト効率は2~3%程度できわめて低いが、オゾン処理2時間で重合率90%、グラフト効率60%に達した。

一方、オゾン処理により木粉内に生成された活性酸素量は Fig. 2 のようにオゾン処理3時間で最高に達し、またカルボニル基の生成量は Fig. 3 に示したようにオゾン処理3時間で最大値がえられた。これらの結果から、オゾン処理木粉—MMA—水系における重合において、木粉内に生成した活性酸素量の増加とともに重合率、グラフト効率は増加し、活性酸素量が存在しなけれ

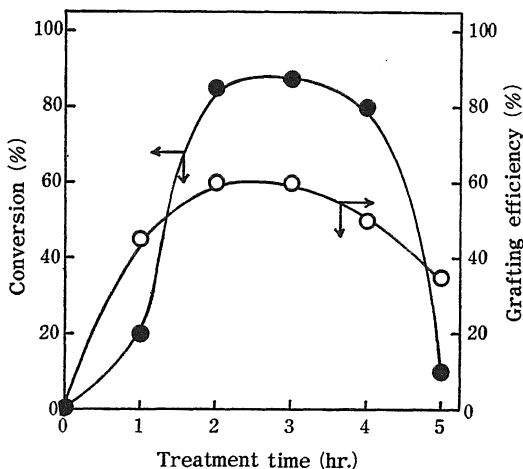


Fig. 1. Conversion or grafting efficiency vs. ozone treatment time, Wood meal : 0.3g, Water : 10ml, MMA : 5ml Polymerization temp. : 90°C Polymerization time : 3hr

ば重合はほとんど起こらない。したがってオゾン処理木粉は水との共存により木粉内にグラフト拠点を形成し、グラフト重合を促進するとともに重合開始剤としての作用も有することが考えられ、活性酸素にも重合開始作用のあることが推定される。この系におけるMMAの重合において、カルボニル基の作用は活性酸素の作用と同じであるとは考えられない。この問題については今後検討を加える予定である。

以上の結果からこの系において、木粉のオゾン処理を2~3時間おこなったものが適当と考えられる。

3.2 水量の影響

オゾン処理2時間の木粉 0.3g, MMA 5ml の系において、水の添加量を変化させ、90°Cで3時間重合した場合、水の量と重合率、グラフト効率との関係は Fig. 4 に示した。

重合率は水を添加しない場合、非常に低く、グラフト重合はほとんど起こらないが、水量の増加により重合率、グラフト効率はゆるやかに増加し、水量 10ml で重合率は急激に増加した。このことからMMAを重合す

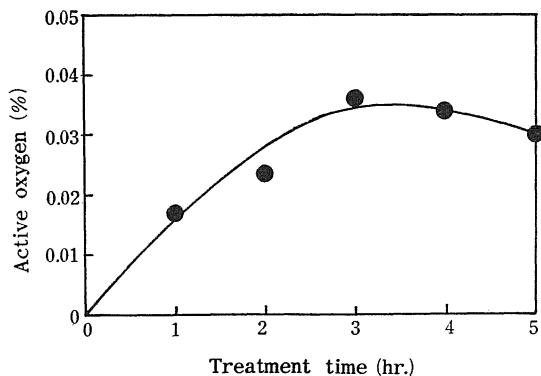


Fig. 2. Active oxygen vs. ozone treatment time

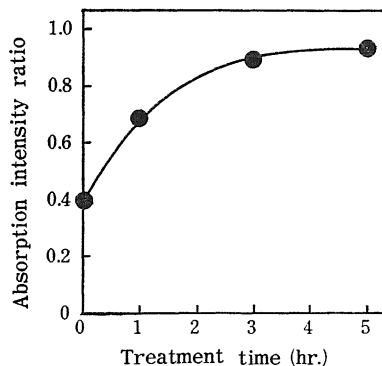


Fig. 3. Absorption intensity ratio (1720cm⁻¹/2900cm⁻¹) vs. ozone treatment time

る場合、水の存在は不可欠である。この系の重合において、水の作用機構については明らかではないが、オゾン処理木粉・MMA・水の相互作用により木粉内にラジカルが形成され、重合が進行するものと考えられる。

以上の結果から重合条件では水の量は 10ml が適当と考えられる。

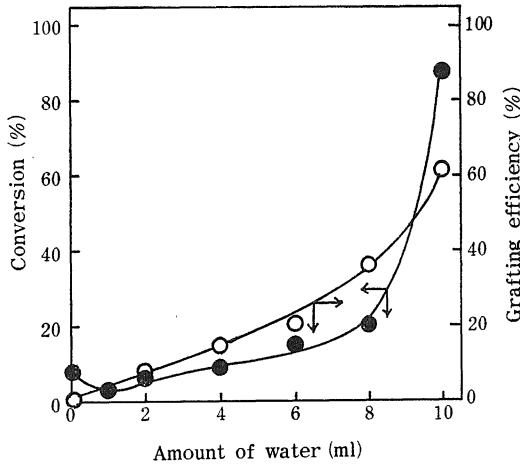


Fig. 4. Conversion or grafting efficiency vs. amount of water
Wood meal (ozone treatment time (O. T.) 2hr) : 0.3g, MMA : 5ml
Polymerization temp. : 90°C
Polymerization time : 3hr

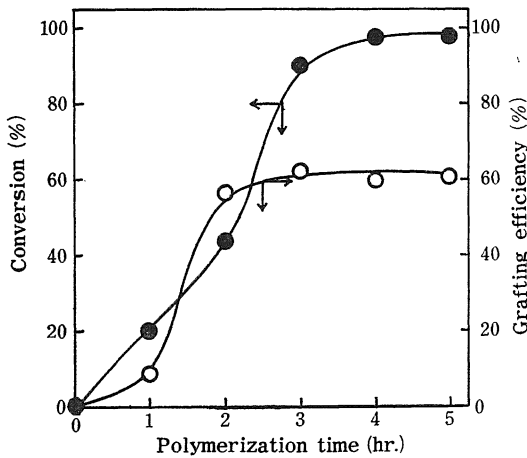


Fig. 5. Conversion or grafting efficiency vs. polymerization time.
Wood meal (O. T. 2hr) : 0.3g,
Water : 10ml, MMA : 5ml
Polymerization temp. : 90°C

3.3 重合時間の影響

オゾン処理 2 時間の木粉 0.3g, MMA 5ml, 水 10 ml, 重合温度 90°C の条件において、重合時間の影響を検討し Fig. 5 に示した。

オゾン処理木粉の存在により、重合は効果的に進み、重合率、グラフト効率は重合時間とともに増大し、グラフト効率は 2 時間、重合率は 3 時間でほぼ最高に達し、その後はほとんど一定であった。

以上の結果から重合条件では重合時間は 3 時間が適当と考えられる。

3.4 重合温度の影響

オゾン処理 2 時間の木粉 0.3g, MMA 5ml, 水 10 ml を用い、重合時間を 3 時間として、70, 80 および 90°C で重合させ、重合温度の影響を Fig. 6 に示した。

重合温度 70°C では、ほとんど重合が起こらず、重合率、グラフト効率はともに非常に低いが、重合温度 80°C でわずかに重合が進み、90°C で急激に増大した。

セルロースのオゾン処理により生成した過酸化物は常温では安定であるが、高温で分解し、ラジカルを生成することが報告されている⁵⁾。この系の重合においても、重合温度 90°C で重合率が急増するのは、オゾン処理により木粉内に生成した過酸化物が 80°C までの温度では分解しにくく 90°C でいちじるしく分解され、ラジカルを生じこれが重合開始剤として作用し重合が起こるものと考えられる。

以上の結果から重合条件では重合温度 90°C が適当と考えられる。

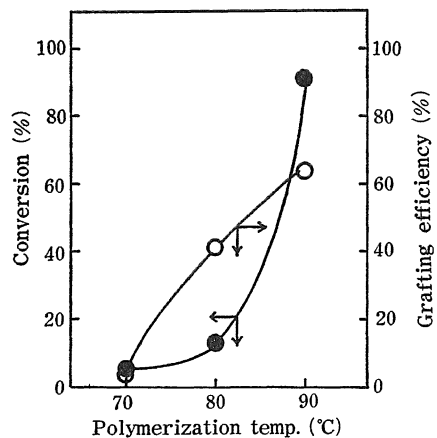


Fig. 6. Conversion or grafting efficiency vs. polymerization temperature
Wood meal (O. T. 2hr) : 0.3g,
Water : 10ml, MMA : 5ml
Polymerization time : 3hr

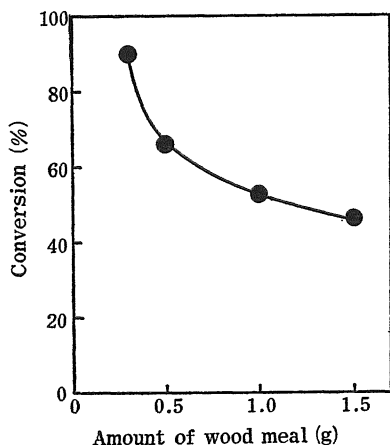


Fig. 7. Conversion vs. amount of wood meal
Wood meal (O. T. 2hr) : 0.3g,
Water : 10ml, MMA : 5ml
Polymerization temp. : 90°C
Polymerization time : 3hr

3.5 木粉量の影響

MMA 5ml, 水 10ml, 重合温度 90°C, 重合時間 3 時間の条件下で, オゾン処理 2 時間の木粉量の影響について検討した結果を Fig. 7 に示した。

木粉量 0.3~1.5g の範囲について実験をおこなったが, 木粉量 0.3g で重合率は高く, 木粉量の増加とともに重合率も減少した。

以上のことから重合条件において木粉量は 0.3g 程度の少量でよい結果がえられた。この系の重合においては水—MMA—オゾン処理木粉の相対量がきわめて重要な因子であり, その重合機構については十分に明らかにできないが次のように考える。木粉—MMA—水の相互作用により木粉内に生成された活性酸素がラジカルを形成し, それが開始剂的に作用するものと考えられる。したがってこの系の重合において, MMAが木粉にグラフトするには, まずMMAが形成されたラジカルにより重合してさらに木粉に連鎖移動する場合と, 木粉内のラジカルによりMMAが重合する二つの場合が考えられる。

3.6 抽出物の影響

未抽出および抽出木粉についてオゾン処理を 2 時間おこない, その存在下で MMA 5ml, 水 10ml, 90°C の条件において MMA を重合させた結果を Fig. 8 に示した。

その結果, 抽出木粉では重合時間 3 時間で重合率 90% がえられたが, 未抽出木粉では重合率 60% とかなり低

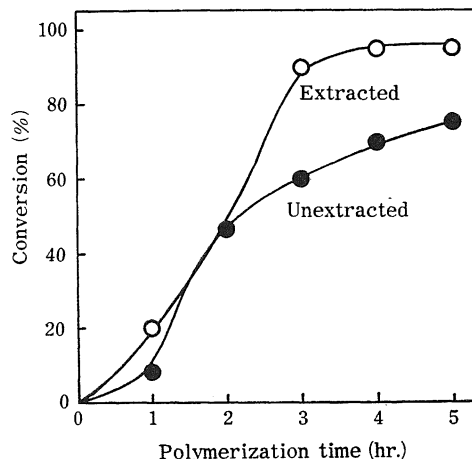


Fig. 8. Conversion vs. polymerization time
Wood meal (O. T. 2hr) : 0.3g,
Water : 10ml, MMA : 5ml
Polymerization temp. : 90°C

い。

このことから抽出成分は重合阻害性を有するものと考えられ, 重合率を高くするためには抽出木粉を用いた方がよい。

4. おわりに

開始剤を用いなくても, オゾン処理木粉—MMA—水の系において木粉にMMAがグラフトすること, およびMMAホモポリマーの生成することを認めた。この系では加熱触媒重合法よりもより高い重合率, グラフト効率がえられた。この系における最適重合条件はオゾン処理 2 時間の抽出木粉 0.3g, MMA 5ml, 水 10ml, 重合温度 90°C, 重合時間 3 時間である。そして得られた重合率は 90%, グラフト効率は 60% であった。

引用文献

1. 井本 稔・近藤 充・竹本 喜一：工化 **68**, 1302—1304, 1965.
2. 林 貞男・井本 稔：工化 **71**, 577—579, 1968.
3. 井本 稔・李 啓雨・仲矢忠雄・大内辰郎：日化 **1973**, 1560—1565.
4. 田中善蔵：高分子論集 **31**, 239—243, 1974.
5. Usmanov, Kh. U., Aikhodzhaev, B. I. and Azizov, U. : Mezhdunarod. Simpozium po Makromol. Khim., Doklady, Moscow, Sektsiya **3** : 344—351, 1960.

Summary

Conditions for the polymerization of methyl methacrylate (MMA) in ozone-treated wood in the presence of water were investigated. The wood meal (20-40 mesh) of heartwood of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc.) was treated with oxygen containing 3% ozone. Water, MMA and the wood meal were mixed in this order to initiate polymerization.

The conversion and the grafting efficiency increased as the polymerization temperature was raised and the amount of water increased. They decreased with increasing amount of ozone-treated wood meal. It was recognized that the conversion of 90% and the grafting efficiency of 60% can be achieved under the following conditions :

The time of ozone treatment : 2 hours.

The amount of water, MMA and ozone-treated wood meal : 10 ml, 5 ml and 0.3 g, respectively.

The polymerization temperature and time : 90°C and 3 hours.