

# 木質材料の改良に関する研究 (第9報)<sup>※1</sup>

カラマツ中におけるメタクリル酸メチルの重合<sup>※2</sup>

往 西 弘 次・城 代 進・後 藤 輝 男<sup>※4</sup>

Hirotsugu ONISHI,<sup>※3</sup> Susumu JODAI<sup>※4</sup> and Teruo GOTO<sup>※4</sup>  
Studies on the Improvement of Wooden Materials. IX<sup>※1</sup>  
Polymerization of Methyl Methacrylate into Karamatsu  
(*Larix leptolepis* GORDON).<sup>※2</sup>

## 1 はじめに

カラマツ (*Larix leptolepis* Gordon) は有用針葉樹材と比較すると乾燥などによる収縮変動のため<sup>1)</sup> ねじれ、<sup>2)</sup> われ、などが生じやすいが、スギに比して強度的に優れているため足場用材、農業用材、杭木などの材料として利用されている。しかし建築用材など高品位材料として利用するには問題がある。このようなカラマツの欠点を改良する方法として種々研究されているが、より広範囲な利用を目的としたカラマツ-WPC (wood-plastic combination) の研究を行ってきた。

一般にWPCを製造する場合、木材中へのモノマー溶液の浸透性、モノマー溶液の極性、木材抽出物のラジカル重合阻害性、重合温度と重合熱、グラフト重合性など解決しなければならない多くの問題があり、さらに材質改良ならびにWPCの利用の観点からは注入したモノマーを木材中において完全にポリマーに転化させる必要がある。

カラマツ中へのモノマー浸透性は他の樹種に比べて著しく悪く、難浸透性の木材であることが認められている<sup>1)</sup>。また抽出成分の詳細についてはまだ明らかにされていないが、主な成分として精油、樹脂酸、フェノール類などが含まれ、これらの成分を含むカラマツ抽出物がラジカル重合阻害物質として働くことを動力的方法により確認した<sup>2)</sup>。さらに、リグニンあるいはホロセルロースとメタクリル酸メチル (MMA) とのグラフト重合体の単離と確認について報告した<sup>3)</sup>。

本報ではカラマツ-WPCの系統的な研究として、カラマツとMMAとの重合をガラスアンプル中において行ない、MMAの転化率におよぼす2、3の因子の影響について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

供試材として10mm(半径方向)×50mm(接線方向)×5mm(長軸方向)のカラマツ辺材で、無抽出材およびアルベン(1:2)抽出材を用いた。アルベン抽出率は3.53%であった。

モノマーとしてアルカリ洗浄、水洗、脱水、減圧蒸留により精製したMMAを用いた。精製したMMAは冷蔵庫中で保存し、一週間経過するごとに上記の精製を反復した。

溶媒として蒸留精製したメチルアルコール (MeOH) を用いた。

重合開始剤として過酸化ベンゾイルを試薬一級品のまま用いた。

### 2.2 重合

試験管 (15mmφ×150mm) にカラマツ試片を入れ、先端部分を加熱熔融しアンプルを作成した。試片はアンプルとともに減圧乾燥し、滴下ロートをアンプルに付して5mmHgで3時間排気後、モノマー溶液をロートから注入し、空気あるいは窒素で大気圧とした。そのまま3時間浸漬後、試片に注入されなかったモノマー溶液を排出した。その後空気中あるいは減圧-窒素導入を2回繰返し窒素置換した後アンプルを封管した。アンプルを60°Cの恒温水槽中で所定時間重合した。重合後、試片を直ちに取出し、MeOH中に投入し10分後減圧下で乾燥した。

※1 前報 (第8報)、往西弘次・城代進・後藤輝男：日化投稿中

※2 第21回日本木材学会において発表 (1971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

転化率は次式により求めた。

$$\text{転化率}(\%) = \frac{\text{生成ポリマー重量}}{\text{注入モノマー重量}} \times 100$$

なお、無抽出材についてはモノマー溶液あるいは MeOH 中に浸漬する場合抽出物が抽出され試片の初期重量に差異が現われる。そのため、同一条件における抽出率を測定し、重量を補正した。測定結果は MMA 単独の場合抽出率は0.9%、MMA-MeOH 系では MeOH 量の増加とともに増加し、MeOH 40%の溶液では3.3%であった。ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* S. et Z.) についても比較実験した。

### 3 実験結果および考察

アンプル中で重合した結果とアルミニウム箔でラッピングし重合した結果とを比較すると、24時間重合後の転化率にかなりの差異は認められる。すなわち、前者における最高転化率は約98%であるが、後者では約80%であり、完全にモノマーを転化させるためには封管状態で重合することがよい結果を与える。

一般にモノマーの重合解析は均一反応で、しかも重合初期の速度論で行なわれている。そのために、本研究のように木材中でのモノマー重合で、高重合率における重合解析を行なう場合には本質的に異なる。すなわち、転化率が10%以上になると重合速度は急激に増加しはじめる。これは Trommsdorff 効果<sup>4)</sup>として説明され、反応系の粘度が増大するために巨大分子であるラジカル生長鎖の拡散の低下により、重合停止速度定数が著しく減少することによって重合速度が増大するためである。分子運動の拡散係数は希薄溶液中の高分子で $10^{-7}$ であるが、木材のような固体での拡散係数は $10^{-17}$ 、さらに濃い溶液中の高分子での拡散係数は $10^{-10} \sim 10^{-11}$ である<sup>5)</sup>。

一方、木材は熱不良導体であることはよく知られている。モノマーが木材空隙中において重合する場合、発熱反応による温度上昇は重合速度をより増大させ、これがさらに発熱を促進する。このように一見して自己触媒的に木材中でのモノマーの重合速度は増大する。

そこで木材中でのモノマーの高転化率における重合をより明確に解析する一方法として、重合速度が最も大きく、モノマーのほとんどが消費される直線域と、重合開始から重合速度が増大し定常速度に達するまでの抑制域とに分けて考えた。そして、その直線域を重合速度として、その勾配から時間当たりの転化率(%/min)を求めた。一方、抽出物、雰囲気などによる重合禁止あるいは抑制作用が働いている期間ならびに低重合率における重合速度域から定常速度に移るまでの時間を誘導期間と

した。

Kent ら<sup>6)~8)</sup>は放射線重合による WPC の研究において、モノマーの重合速度を%/hr として表わし、木材中における MMA の放射線重合速度に及ぼす因子の影響を研究している。また、重合速度を表わす方法として単位時間当たりの重量増加量(g/min)を用いた研究もあるが、木材-ビニルモノマー系の重合においては初期のモノマー注入量に大きな差異があるので使用することは困難である。

カラマツと MMA との重合曲線について、アルベン抽出の影響を Fig. 1 に、重合雰囲気の影響を Fig. 2 に、重合開始剤濃度の影響を Fig. 3 に、さらに MeOH 添加率の影響を Fig. 4 に示した。また、重合曲線の解析として、カラマツ-MMA 系およびヒノキ-MMA 系について得られた重合速度および誘導期間を Table 1 に示した。

まず最初にアルベン抽出の影響を検討するとカラマツ中における MMA の重合はアルベン抽出の影響を明らかに受けていることが認められる。すなわち、抽出材についてはわずかな転移時間が認められた後定常速度に移っている。誘導期間は無抽出材で102分、抽出材で42分であることから、カラマツのアルベン抽出物は重合を抑

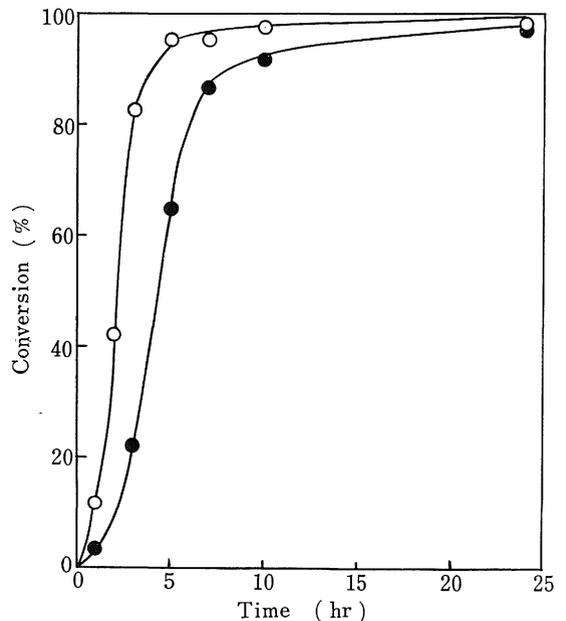


Fig. 1. The effect of extraction with alcohol-benzene (1:2) on the polymerization of MMA into Karamatsu. Extraction; ● None, ○ Extraction, Initiator; BPO, 1%, Atmosphere; Air

Table 1. Rate of polymerization and induction period for each polymerization condition.

Species	Polymerization condition					Rate of polymerization (%/min)	Induction period (min)
	MMA(%)	MeOH(%)	BPO(%)	Atmosphere	Extraction*		
Karamatsu (sapwood)	100	0	1	Air	None	0.31	102
	100	0	1	Air		0.38	42
	100	0	1	N <sub>2</sub>	None	0.59	42
	100	0	2	Air		0.56	36
	100	0	0.5	Air		0.32	132
	83	17	1	Air	None	0.05	354
	83	17	1	Air		0.08	306
	83	17	1	N <sub>2</sub>	None	0.34	54
	83	17	2	Air		0.09	294
	75	25	1	Air		0.04	444
Hinoki (sapwood)	100	0	1	Air	None	0.71	180
	100	0	1	Air		0.57	156
	100	0	1	N <sub>2</sub>	None	0.61	54
	100	0	2	Air		1.25	84
	100	0	0.5	Air		0.37	265

\* Extraction with alcohol-benzene (1 : 2)

制する作用を有すると推定できる。この作用については酢酸ビニルの重合において確認している<sup>2)</sup>。重合阻害成分は樹脂酸、フェノール類、カルボニル化合物、タンニンなどの含酸素化合物であると推定され、これらの成分が MMA の重合開始を遅延させ、その結果粘度上昇が遅くなり自己触媒的な反応への転移まで長時間を要すると思われる。現在、重合阻害成分の重合抑制について詳細な研究を行なっている。また重合速度は抽出材の方がわずかに大きいことが認められる。一方、ヒノキでは誘導期間はカラマツよりも長い、抽出による差異は少ないと推定される。

また、MMA-MeOH (83/17) 系について抽出の影響を検討すると、MMA 単独重合の場合とほとんど同様な傾向である。すなわち、重合速度の差異は少なく、抽出することにより誘導期間は約50分短縮される。

Fig. 2 に示したように、雰囲気の影響は顕著に現われ、窒素雰囲気では転移時間はほとんど認められずに定常速度に移っている。また重合速度および誘導期間に著しい影響を及ぼすことが認められる。すなわち、MMA 単独重合の場合、重合速度は空気雰囲気での重合よりも窒素雰囲気での重合の方が約2倍増加し、誘導期間は約1/2に減少する。窒素雰囲気における重合速度はアルベン抽出材におけるそれよりもかなり大きく、重合雰囲気はカラマツ中での MMA の重合に最も影響する因子であると推定できる。また、MMA-MeOH (83/17) においても雰囲気は著しい影響を及ぼし、窒素雰囲気にお

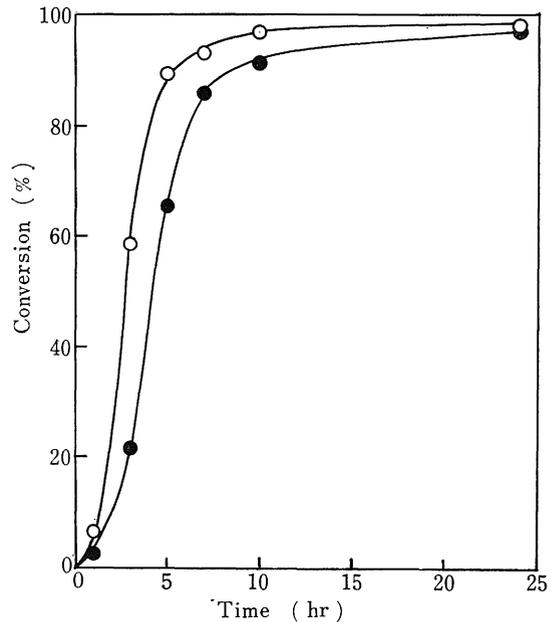


Fig. 2. The effect of polymerization atmosphere on the polymerization of MMA into Karamatsu.

Atmosphere ; ○ Nitrogen, ● Air, Initiator ; BPO, 1%

ける重合速度は空気雰囲気と比較して約7倍に増大し、誘導期間は約1/2に減少する。これは抽出物の重合抑制作用に加えて、空気中の酸素が生長ラジカル鎖と反応し、や

や反応性の乏しい過酸化型のラジカルを生成させることを示している。この反応機構については多くの研究がある<sup>9)</sup>。その結果より強い抑制作用が働き、さらにこの現象に伴って自己触媒作用による重合促進が抑制されると考えられる。一方、ヒノキと MMA との重合においては誘導期間の差異は認められるが、重合速度にはほとんど差は認められない。

つぎに、重合開始剤濃度によるカラマツ中での MMA の重合挙動を Fig. 3 および Table 1 に示した。開始剤濃度は明らかに影響する。すなわち、濃度の増加とともに転移時間は減少し、また重合速度は増大し、誘導期間は減少する。これは開始剤濃度の $\frac{1}{2}$ 乗がラジカル重合速度に比例することから明らかである。さらにこれにともなう粘度上昇の差異がより大きく影響するため、生長ラジカルの拡散は低下し重合が促進するためであろう。しかし、Me OH 系については明確な傾向が認められない。ヒノキについてもほとんど同様な結果である。

最後に MeOH を添加した MMA のカラマツ中での重合を検討した結果、溶媒の影響は著しい。MeOH の添加量を増加すると抑制作用は強くなり、30%の Me

OH を添加した場合には24時間重合後もなお強い抑制作用が働いている。この結果は重合速度および誘導期間からも明らかである。MMA 単独における重合速度 0.38 %/min から MeOH 量の増加とともに著しく低下し、25% MeOH 量では 0.04%/min と約10倍になる。一方誘導期間は42分から444分に約10倍増大する。MeOH 添加系において無抽出材と抽出材との重合差異はほとんど認められない。また、MeOH 添加系において開始剤を多く添加した場合でも著しい重合挙動の変化は認められない。この原因として溶媒による希釈効果にもとづく重合速度の減少、沈澱剤である MeOH による生長ラジカルの捕捉に伴うラジカル濃度の減少など考えられるが明らかでない。また、モノマー溶液注入後における試片中の MMA と MeOH の比率が所定濃度に調製した初期モノマー濃度に一致するかは疑問である。例えば MeOH が選択的に木材中に吸収されるならば、木材中に含まれる MMA 量は濃度より求めたモノマー量よりも低くなる。今後この問題について解決せねばならない。

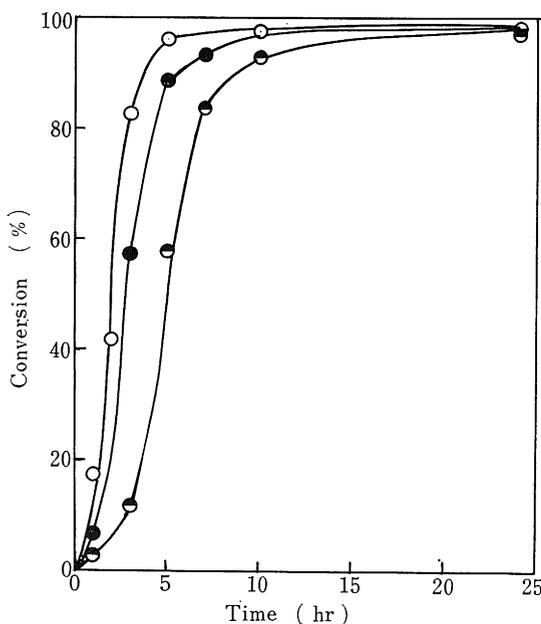


Fig. 3. The effect of initiator concentration (BPO) on the polymerization of MMA into Karamatsu which was extracted with alcohol-benzene (1 : 2). Initiator concentration ; ○ 2%, ● 1%, ◐ 0.5%, Atmosphere ; Air

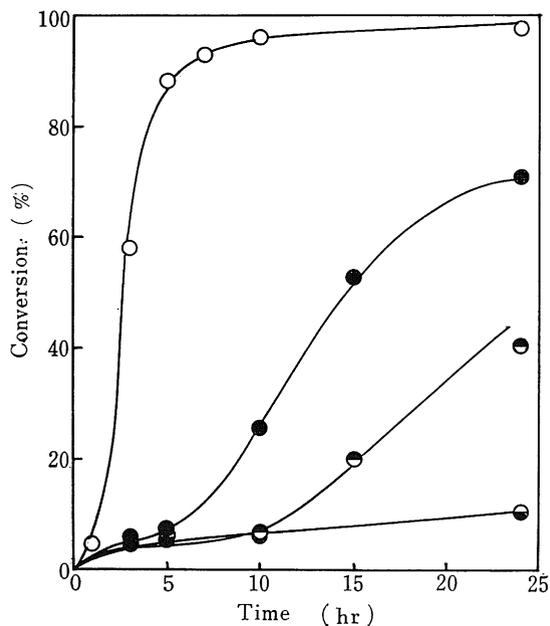


Fig. 4. The effect of methyl alcohol concentration on the polymerization of MMA into Karamatsu which was extracted with alcohol-benzene (1 : 2). Methyl alcohol concentration ; ○ 0%, ● 17%, ◐ 25%, ◑ 30%, Initiator ; BPO, 1%, Atmosphere ; Air

## 4 摘

## 要

## 引用文献

カラマツ中における MMA の重合挙動をとくに高重合率状態を基礎として研究し、重合速度および誘導期間に及ぼす諸因子の影響を検討した。その結果、重合雰囲気はモノマーの重合に最も影響を及ぼすことが認められ、アルベン抽出物は重合抑制作用として働き、また重合開始剤濃度および MeOH 添加量も MMA の重合に影響することが明らかである。

この研究は高重合率状態の結果である。このような状態では重合による粘度上昇はラジカル生長鎖の拡散を著しく減少させ、さらに木材中での反応であるから拡散はさらに減少すると推定される。その結果モノマーの重合は自己触媒型反応となりより促進されるであろう。したがってこの系に関するより詳細な研究を行なう必要がある。今後、重合率にともなう重合度変化、すなわち系の粘度上昇について研究し、本研究と関連して考察したい。

1. 古野毅・後藤輝男：木材誌 18：159-167, 1972.
2. 往西弘次・城代進・後藤輝男：日化投稿中.
3. 往西弘次・城代進・後藤輝男：日化投稿中.
4. 井本稔・藤代亮一：高分子化学教程，朝倉：1965，p. 69.
5. 井本稔・藤代亮一：高分子化学教程，朝倉：1965，p. 71.
6. Kent, J. A., et al.: ORO-600, Isotopes-Industrial Technology, U. S. Atomic Energy Commission : 1963.
7. Kent, J. A., et al.: ORO-612, Isotopes-Industrial Technology, U. S. Atomic Energy Commission : 1963.
8. Kent, J. A., et al.: ORO-628, Isotopes-Industrial Technology, U. S. Atomic Energy Commission : 1965.
9. 例えば, Flory, P. J. (岡小天他訳)：高分子化学(上), 丸善：1963, p. 158.

## Summary

In order to elucidate the effects of pre-extraction with alcohol-benzene (1 : 2), polymerization atmosphere, concentration of an initiator and addition of methyl alcohol (MeOH) on radical polymerization of vinyl monomer into Karamatsu (*Larix leptolepis* Gordon) for the purpose of Karamatsu-WPC (wood-plastic combination), the effects of these factors on the rate of polymerization and induction period which were evaluated from the conversion curves of methyl methacrylate (MMA) into Karamatsu were investigated.

The preparation of WPC was carried out by the polymerization of Karamatsu-MMA system into glass ampoules at 60°C. The rate of polymerization was calculated from the percentage of conversion per minute on the state of high yield of polymerization, and the induction period was estimated from the retardation and transition time.

The results obtained are as follows :

- 1) Pre-extraction has little effect on the rate of polymerization, but the induction period on the pre-extracted species is reduced by one half. It is found that alcohol-benzene extractives show some retardation effects.
- 2) It is recognized that there are remarkable effects of the atmosphere of air or nitrogen on the rate of polymerization and induction period for polymerization of MMA into Karamatsu.
- 3) The rate of polymerization of MMA into Karamatsu increases and induction period decreases along with the increased concentration of an initiator.
- 4) The amount of MeOH in the MMA-MeOH system affects remarkably the polymerization of MMA into Karamatsu. In the case of 30% concentration of MeOH, the retardation effect is still maintained after polymerization for 24 hrs.