放射線の空气中前照射によるリグニンのグラフト化*

越 島 哲 夫** 村 木 永 之 介**

Grafting of Radiation-Peroxidized Lignin

by

Tetsuo KOSHIMA and Einosuke MURAKI

(Government Industrial Research Institute, Osaka)

Lignin is subject to easy radiation-peroxidation. In the case of pine hydrochloric acid lignin, irradiation of 1.92 Megarads of γ -ray in air gave rise to 3×10^{19} peroxide per gram of lignin. When the peroxidized lignin was allowed to stand in air, the peroxide contents diminished in 25 days to 40%, which was, thereafter, invariable for 250 days. When styrene or methyl methacrylate was used as monomer in the grafting there was reaction of 36 parts of styrene or of 39 parts of methyl methacrylate to 100 parts of lignin, but it was not the case with ligninsulfonic acid. Up to 1.92 Megarads of dose amount applied, the peroxide concentration in lignin increased proportionally with the radiation period, but the grafting ratio indicated maximum value at the point of a peroxide content of 1.89×10^{19} per gram of lignin. When polystyrene branches propagated up to $\bar{P}_n$ of 100, the corresponding grafting ratio reached to 35 in the radiation-peroxidation method and 200 in the case of direct radiation method respectively. This means that, in the case of radiation-peroxidation method, the number of active centers for grafting is one-sixth compared with those which appeared in the direct radiation grafting. From the so far known structure of lignin and the experimental results obtained here, it is to be concluded that the peroxides produced in the lignin molecules by pre-irradiation were mostly hydroperoxide arising from C-H scission at tertiary carbon, and less in diperoxide.

(Received May 2, 1967)

1 緒 言

木材はリグニン、セルロース、ヘミセルロースからなる一種の複合材料であるから、その20~30%を占めるリグニンが木材の物理的性質を特徴づける一因であることは当然考えられる。しかし、セルロースならびにヘミセルロースを利用することを目的とする紙・パルプ工業では、リグニンは廃液中に溶出し、一部は蒸解薬液回収時に利用されるが、大部分は廃棄されていた。現在、これらリグニンは回収され、種々の利用方法が講じられてはいるがまだ有力な解決策は見いだされていない。著者らはリグニンにビニルモノマーをグラフトさせることにより、リグニンに新しい性質を付加し、これを低廉な高分子材料として利用することを目的として、リグニンの放射線によるグラフト化を試みてき

た。

一般に、放射線によって高分子化合物にモノマーをグラフトさせる方法として、幹ポリマーとモノマーを共存させ、真空中で照射する同時照射法 (Direct radiation method) のほかに、あらかじめ空气中で幹ポリマーのみを照射し、後モノマーをグラフトさせる空气中前照射法 (Radiation peroxidation method) がある。この場合、幹ポリマー分子にはジペルオキシド

* 本報を「リグニンのラジカル的グラフト化 (第3報)」
(Radical Grafting onto Lignin, III) とする

原稿受理 昭和42年5月2日

** 大阪工業技術試験所 池田市緑丘1丁目

Fig. 1. Grafting process by radiation peroxidation.

(I), またはヒドロペルオキシド(II)が生成する。これらを加熱すると分解してラジカルを生成するがモノマーが存在すると、このラジカルに付加してグラフト重合反応が進む。ヒドロペルオキシドの場合はグラフトポリマー(III)のほかに、ヒドロキシラジカルにより開始するホモ重合反応が進み、末端に水酸基をもつホモポリマー(IV)も同時に副生する。

著者らは同時照射法によって塩酸リグニンにスチレン²⁾その他ビニルモノマー⁴⁾⁵⁾を初めてグラフトさせることができ、そのグラフト重合過程^{6)~8)}もほぼ明らかになった。一方、リグニンは酸化反応に鋭敏であるため、空気中照射によって容易にペルオキシドを生成することが予想される。ここでは、リグニンに生成するペルオキシドの量とグラフト化の間の関係、ペルオキシドの安定性と種類、リグニンスルホン酸を幹ポリマーとしたときの結果などを知ることを主たる目的とした。

2 実 験

2.1 試 料

アカマツ木粉から既報のようにして調製した塩酸リグニンと山陽パルプ岩国工場で製造されたアカマツリグニンスルホン酸を用いた。塩酸リグニンはシアゾメタンでフェノール性水酸基をメチルエーテルに転換したものを試料とした。リグニンスルホン酸は工場廃液から回収されたそのカルシウム塩を2週間透析後、イオン交換樹脂で遊離酸としたものを3倍量のアルコールから沈殿させて使用した。

2.2 放射線照射

リグニン粉末をシャーレに入れ、空気との接触面積をできるだけ広くして、0.08 Megarads/hr の線量率で照射した。線源はコバルト60、800 キュリーであって、照射はすべて室温で行なった。生成ラジカル数測定用試料のみは試験管に入れ、それぞれの照射強度において開管のまま照射した。

2.3 生成ラジカル数の測定

照射直後、試料リグニン 50mg をジフェニルピクリルヒドラジル(DPPH)のベンゼン溶液($4 \times 10^{-5} M/l$) 5g とともに封管し、70°C で24時間加熱後、リグニンをろ別し、溶液の DPPH 濃度をベックマン分光光度計を用いて 520m μ で測定した。リグニン 1g に生成したラジカル数は次の式から算出できる。

$$\frac{\Delta C \cdot S_w \cdot N}{dW} \cdot 10^{-3}$$

ΔC : DPPH 濃度減量 (M/l)

W : 供試リグニン量 (g) d : ベンゼン溶液の比重

N : アボガドロ数 S_w : ベンゼン溶液量 (g)

2.4 グラフト重合

精製したモノマー 10g と照射リグニン 1g を照射直後に真空封管し、70°C の湯浴中で24時間加熱した。

開管後、既述のように混合物から、スチレンの場合ベンゼンで、メタクリル酸メチルではアセトンでホモポリマーを抽出、除去し、リグニンの重量増加率 [$100(W-W_0)/W_0$] をもってグラフト率とした。

2.5 リグニン中に生成したペルオキシドの定量

照射リグニン 0.2g を無水酢酸 10ml を入れた 300 ml 共栓三角フラスコに入れ、ヨウ化ナトリウム 0.5g を加える。器内の空気を炭酸ガスで置換し、せんを施して後、70°C で30分間加熱する。水、約 70ml を加え、無水酢酸の層がなくなるまでフラスコを振りまぜ、均一となった液を 0.01N チオ硫酸ナトリウムで滴定する。

加熱温度の測定値に及ぼす影響をみるため、同一試料を用いて、加熱したときの測定結果をリグニン 1g あたりの生成ペルオキシド数として示した。空試験①の値も③を計算するのに便利なので、遊離するヨウ素量をペルオキシド数として表わした。

加 品 温 度 (°C)	70	80	100
① 空試験, $\times 10^{-10}/g$	0	0.96	1.05
② 見掛けのペルオキシド数, $\times 10^{-10}/g$	1.92	2.93	3.06
③ 生成ペルオキシド数, $\times 10^{-10}/g$ (②-①)	1.92	1.97	1.99

温度上昇とともにヨウ素が遊離し、空試験の値が無視できなくなる。この結果から、空試験のでない70°C で測定することとした。ヨウ化ナトリウムは次のようにペルオキシドによって酸化される。

したがって、リグニン 1g に生成したペルオキシド数は、次のように表わすことができる。

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{C \cdot V \cdot N}{1000W}$$

C : チオ硫酸ナトリウム溶液濃度 (M/l)

V : チオ硫酸ナトリウム溶液消費量 (ml)

W : 供試リグニン量 (g)

N : アボガドロ数

3 実験結果と考察

DPPH 1 分子は、定量的に1個のラジカルと反応するから、DPPH 溶液の濃度減少から生成ラジカル数を計算できる(実験3, 参照)。Table I は A, B, C, D の異なる線量率で全線量が 7.6 Megarads になるよう、試料リグニンを照射したとき過酸化リグニンから生成するラジカル数と室温で空気中に放置したときのラジカル量の減少を示した。ここにいうラジカル量は、ペルオキシドの熱分解により生成したラジカル

Table I. Free radicals produced from radiation-peroxidized* lignin.

Samples	Radiation intensity ($\times 10^{-4}$ rad/hr)	Free radical contents** of peroxidized lignin, $\times 10^{-17}$ per g. of lignin		
		Immediately after irradiation	25days after irradiation	250days after irradiation
A	1.57	16.0	6.4	7.9
B	2.46	14.1	6.0	6.4
C	6.70	16.5	6.4	8.2
D	10.6	15.8	6.2	6.0

* Total dose : 7.6 Megarads

** Determined by heating peroxidized lignin with DPPH at 70°C

Table II. Effects of grafting temperatures and lignin-monomer systems upon grafting ratio of radiation-peroxidized lignin.

Grafting temperature, (°C)	Grafting ratio, 100 $(W-W_0)/W_0$	
	Peroxidized lignin	Original lignin
<u>Lignin-styrene</u>		
70	39.0	3.2
80	54.2	11.3
90	69.0	27.2
<u>Lignin-methyl methacrylate</u>		
70	45.4	6.1
<u>Ligninsulfonic acid-styrene</u>		
70	0	0
80	0	0

Dose-rate : 0.08 Megarads/hr

Radiation time : 198 hr

Grafting time : 24 hr

を意味する。この結果から、照射直後にリグニンに生成したラジカルは25日後には40%に減少するが、その値は250日後になっても変わらない。上述のように空気中前照射によって生成するペルオキシドにはジペルオキシド(I)とヒドロペルオキシド(II)があることが知られている(Fig. 1 参照)。

そのうち、ジペルオキシドは空気中で安定であるが、ヒドロペルオキシドは徐々に分解する。後述するようにリグニンのペルオキシドは、その構造や照射時の状態から考えヒドロペルオキシドの占める割合が多いことは推定できる。過酸化リグニンへのスチレンのグラフト重合においても、グラフトポリマーのほかポリスチレンが副生することはヒドロペルオキシド生成の根拠を与える。したがって、消滅したラジカルの大部分はヒドロペルオキシドと考えてさしつかえない。

過酸化リグニンをモノマーの存在下に加熱するとペルオキシドは分解してラジカルを生成し、モノマーが

これに付加してグラフト重合が起こる。このときの加熱温度のグラフト化への影響を、モノマーとしてスチレンおよびメタクリル酸メチルを用いて検討した。

Table II はこの結果と、リグニンスルホン酸を幹ポリマーとしたときの結果を示す。重合温度の上昇はグラフト率も高めるが、これは空試験、すなわち未照射リグニンのグラフト化も多少とも進行するためであって、ペルオキシドを分解してラジカルを生成させるには、70°Cで充分である。未照射リグニンにも、重合温度上昇とともにグラフト化が進むのは、リグニン中に存在する安定ラジカルによるのではなく、熱重合によって生成するスチレンポリマーラジカルによるリグニン分子からの水素引き抜き効果の増加のためと考えられる。メタクリル酸メチルをモノマーとしたときもグラフト率はスチレンの場合とあまり変わらない。注目すべきは、リグニンスルホン酸を幹ポリマーとしたときにグラフト重合がまったく進行しないことである。

リグニンスルホン酸を空气中で照射すると生成物の香気からバニリンの生成が認められる。このことは照射によってペルオキシドが生成するだけでなく、酸化による C-C 結合の切断が起きていることを示す。グラフト重合が進行しないのはスルホン基やフェノール性水酸基が多いため、ラジカル重合が強く抑制を受けるためであろう。

リグニンを空气中で照射して生成するペルオキシド¹⁰⁾は比較的安定なため、通常の方法によるペルオキシド定量法にはかからない。著者らは、ヨウ化ナトリウムの無水酢酸溶液に過酸化リグニンを懸濁したものを70℃に加熱することによって、はじめてペルオキシドの分解が起ることを知り、この方法を用いて、ガンマ線を照射したリグニン中に生成するペルオキシドの量と、これによりグラフトするスチレンの量との間の関係を求め Fig. 2 に示した。リグニンの過酸化は Fig. 3 のように進行するものと思われる。

Fig. 2. Grafting of styrene onto radiation-per-oxidized lignin.

すなわち、放射線の作用によって、最も動きやすい、第3炭素につく水素原子が離脱し、V→VIまたはV→VIIの過程を経てペルオキシドを生成するものと考えられる。リグニンの構造から考え、このような炭素は

Fig. 3. Radiation peroxidation of lignin.

グワヤシル核のC₃と縮合した形をとる場合が多いから、ペルオキシドが分解して生成するラジカルはベンゼン核と共役して比較的安定であると思われる。また、生成するペルオキシドにはV→VIの経路をとるヒドロペルオキシドとV→VIIにより生成するジペルオキシドが考えられるが、固相中でV→VIIは起こりがたいから、ヒドロペルオキシド生成量が、リグニンの場合は、はるかに多いことが予期される。Fig. 2 にみられるように、ペルオキシドの生成が照射線量とともに増加するにもかかわらず、グラフト率が、0.64 Megarads 以上の線量になると減少するのは、ヒドロペルオキシドの分解により生成するヒドロキシラジカルの増加によって停止反応が生長反応に優先してきたためである。Table III に、リグニン中のペルオキシド1個から1個の枝ポリマーが生長するものと仮定して計算した、枝ポリマーの平均鎖長 $\bar{P}_n$ を表示した。 $\bar{P}_n$ は次のように表わすことができる。⁹⁾

Table III. Average chain length ($\bar{P}_n$) of polystyrene branches grafting onto radiation-peroxidized lignin.

Radiation periods (days)	Peroxide contents, $\times 10^{-19}$ per g. of lignin	Grafting ratio 100 (W-W ₀)/W ₀	$\bar{P}_n$ of polystyrene branches*
0	0	3.2	—
2	1.09	27.1	144
4	1.59	34.5	125
6	1.89	34.7	106
8	1.92	35.8	107
16	2.49	20.0	46
24	3.09	14.5	27

Dose-rate: 0.08 Megarads per hour

* One polystyrene branch was assumed to propagate from one peroxide group in lignin

$$\bar{P}_n = \frac{\text{重合したモノマー数}}{\text{生成ポリマー分子数}} = \frac{\text{重合速度}}{\text{反応連鎖の停止速度}}$$

上式から反応連鎖の停止速度が大きくなると $\bar{P}_n$ は低下することがわかる。

同時照射法で得られたリグニン・スチレン系グラフトポリマーでは枝ポリマーの $\bar{P}_n$ が100のとき、グラフト率は約200であるから、前照射法では生成枝ポリマーの分子数は前者の1/6となる。すなわち、前照射法ではリグニンに生ずるグラフト重合の反応活性中心が、同時照射法に比べはるかに少ないといえる。

参 考 文 献

- 1) Chapiro, A., "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", p. 601 (1961) Interscience Publishers.

- 2) 越島哲夫, 村木永之介, 木材誌, **12**, 139 (1966).
- 3) 越島哲夫, 木材誌, **12**, 144 (1966).
- 4) 越島哲夫, 村木永之介, 木材誌, **10**, 110 (1964).
- 5) 越島哲夫, 村木永之介, 木材誌, **10**, 116 (1964).
- 6) 越島哲夫, 村木永之介, "International Symposium of Macromolecular Chemistry, Preprint **III**", p.60 (1966).
- 7) 越島哲夫, 村木永之介, J. Polymer Sci., 投稿中
- 8) 越島哲夫, 村木永之介, 木材誌, 投稿中
- 9) バグダサリヤン, "ラジカル重合の理論 (井本稔, 二見成訳)", p.12 (1964) 朝倉書店
- 10) Nozaki, K., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **18**, 583 (1946).

(829頁より)

照射域における紙の挙動—(2)中性子放射化分析による紙の微量元素の決定—(Verhalten von technischen Papieren im Strahlenfeld. Bestimmung von Spurenelementen in technischen Papieren mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse. 2 Mitt) von Patek, P. and H. Soranthin, Das Papier, **21**, 179-183 (1967)

包装用クラフト紙 (40mg/cm²) 中に存在する微量元素を知るため、中性子放射化分析を行なった。中性子照射は ASTRA 実験用原子炉中で気送系により行ない、中性子束として 2×10^{12} n/cm²/sec および 6×10^{12} n/cm²/sec を使用した。ガンマ線検出には 3×3 in のタリウム添加ヨウ化ナトリウム結晶シンチレータを用いた。ガンマ線がシンチレータに入射するとせん光を発生し、このせん光が光電子増倍管の光電膜に当たって光電子を発生させ、その光電子が増倍管内で増幅され、電流パルスとして得られる。シンチレータから放出されるせん光を形成する光子の数は入射エネルギーに比例することからスペクトルを得ることができる。ガンマ線と物質との間に起こる3種の相互作用のうち、ガンマ線のエネルギーを最もよく表わすのは光電効果である

ため、この効果の起こる確率が最大になるような元素を含むもの、一般に NaI をシンチレータとして使用する。放射化した元素の出すガンマ線には固有のエネルギーレベルがあるから、これによって定性分析ができる。紙中の微量元素の定性、定量のため、既知元素の既知濃度溶液を紙にしみ込ませた標準試験を作り、比較の対象とした。短時照射、短冷却時間では ²⁴Na のスペクトル (2.75 MeV) のほか ³⁸Cl 1.64, ²⁸Al 1.78, ⁵⁶Mn 0.84, ⁶⁴Cu 0.52 MeV が認められ、長時照射 (14 hr), 冷却時間7日では ¹⁹⁸Au 0.41, ¹²⁴Sb 0.55, ⁶⁵Zn 1.11, ²⁴Na 1.37 MeV のピークが出現した。同じ試料で冷却時間18日では 0.60, 1.69, 2.03, 2.30 MeV の新しいピークが現われ、¹²⁴Sb の存在が認められた。さらに ⁶⁰Co (1.33 MeV), ⁴⁶Sc (0.89, 1.11 MeV), ⁷⁵Sc (0.13, 0.26 MeV) が確認された。試料中の元素の定量値は Covell の方法によってガンマピークの面積の比較より求められた。その結果は次のようであった。²⁸Al 130, ³⁸Cl 55, ⁵⁶Mn 32, ⁵⁴Mn+, ⁶⁴Cu 55, ²⁴Na 150, ¹⁹⁸Au 0.07, ⁵¹Cr 0.4, ¹²⁴Sb 20, ⁴⁶Sc 4, ⁷⁵Se+, ⁶⁵Zn 28, ⁶⁰Co 3.7 ppm. (越島哲夫)