木材へのメタクリル酸メチルの無触媒グラフト重合*

白石 信夫** 岡田 孝彦*** 横田 徳郎***

Graftcopolymerization of Methylmethacrylate to Wood (Birch, *Betula Maximowicziana* Regel) without Initiator

by

Nobuo SHIRAISHI, Takahiko OKADA and Tokuo YOKOTA
(Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto)

As one of the methods for chemical modification of wood, the graft polymerization of MMA to wood was carried out in aqueous suspension in the absence of radical initiators.

The wood samples used in the experiment were the hot water extracted and the alcohol-benzene extracted birch wood powder (40–60 mesh). The polymerization was made within glass tubes sealed in vacuum, at 85°C for definite times.

The results of the experiment are as follows.

(1) The yield of total polymer in the presence of wood takes lower value than the yield of thermal polymerization (That is, the conversion in the absence of wood). It is found that the wood extractives supplied from the wood during the polymerization play an important part in retardation of the polymerization of MMA. Furthermore, in this polymerization system, the wood extractives have no effect on graft polymerization, but they retard homopolymer formation, so that, the more wood extractives there exist, the higher the grafting efficiency is.

(2) The graft yield increases linearly with the polymerization time after some induction period, but there is no variation of grafting efficiency with the polymerization time in each definite polymerization condition.

(3) When the amount of wood and MMA is fixed and that of the water is variable, the graft yield takes the maximum value with certain amount of water, beyond which the grafting efficiency decreases simultaneously. It can be argued from this that in the condition where the small amount of water exists, the polymerization of MMA occurs predominately within the cell wall of the wood, and that in the case where the water exists richly, the polymerization occurs substantially outside the cell-wall of the wood.

(4) When both the amount of wood and water is fixed and that of MMA is variable, such a phenomenon as is described in (3) occurs as to the amount of MMA.

(Received June 14, 1969)

1 緒 言

木材の化学加工の一つの方法として、近年木材へのビニル化合物のグラフト重合が取りあげられ、放射線¹⁾重合および加熱触媒重合処理によって行なわれている。これらの処理により木材は一般に吸水膨潤速度を大きく減じ、処理条件によってはかなりの寸法安定化も得られ、また、せん断強度・耐摩耗性などのいくつかの強度的性質、さらに耐菌性なども改良²⁾されている。

他方、ここ数年来、井本・竹本らにより、綿セルロース・水系またはデンプン・水系を用いるビニル重合

の研究が行なわれてきている。これは一般のいわゆる重合開始剤を用いることなく、特定の単量体、たとえばメタクリル酸メチル (MMA) の重合がラジカル機構によって進行するもので、無触媒重合とも呼ばれるものである。さらに、セルロース、デンプン以外の他の天然および合成高分子へのグラフト重合についての検討より、重合開始には—OH や—CONH—基を含む高分子、水および MMA の三者の存在が不可欠であることが明らかになっている。この問題に関連して、—OH 基などの極性基を有する天然高分子である木材について、MMA の無触媒重合の可能性は当然考えられるが、現在までのところ報文は見あたらない。そこで高分子が木材である場合の MMA のグラフト

* 原稿受理 昭和44年6月14日

** 正 会 員 京都大学農学部 京都市左京区北白川追分町

*** 京都大学農学部 京都市左京区北白川追分町

重合について知見を得、すでに報告されている高分子存在下での MMA の重合結果と比較検討した。

2 実験方法

2・1 木材試料

40～60メッシュのカバ辺材木粉を試料とし、3時間熱水抽出後室温で真空乾燥した熱水抽出木粉、および3時間熱水抽出、さらに約80時間アルコール・ベンゼン混液で加熱抽出後真空乾燥したアルコール・ベンゼン抽出木粉を実験に用いた。なお、重合条件の検討などほとんどの実験はアルコール・ベンゼン抽出木粉について行なった。

2・2 MMA

市販一級 MMA を亜硫酸ナトリウム飽和水溶液、5%カセイソーダを含む20%食塩水、20%食塩水で各3回あて順次洗浄し、ボウ硝で脱水したのち精留した。なお、減圧蒸溜はあらかじめ二度行ない、冷暗所に保存し、さらに使用直前に精留して重合実験に用いた。

2・3 重合方法

常法にしたがって洗浄・乾燥した長首丸底フラスコ型のスリ合せ付き重合管に、木粉、水（再蒸留水）MMA の順に所定量をとり、ドライアイス-アセトン寒剤で凍結し、減圧、融解、凍結を三回繰り返して、真空中で封管し、85℃の振とう器中で所定時間重合した。ついで、重合管内容物をガラスフィルターでろ過し、アセトンで3～4回洗浄、ついでソックスレー装置により30時間以上アセトン抽出した。ホモポリマーは上記ろ液およびソックスレー抽出液から液体を減圧下で迅速に蒸発除去して回収した。グラフトポリマーは木粉の重量増加よりその量を算出した。これらの測定値より、全重合率、重量増加率、グラフト重合率、グラフト効率などを算出した。

3 実験結果と考察

3・1 木材へのMMAの無触媒グラフト重合の特性

アルコール・ベンゼン抽出木粉 0.2g とともに、水および MMA が種々の量存在する系、および木粉の存在しない MMA と水のみで、重合温度85℃において5時間重合して MMA の重合性を調べ、その結果を Table I にまとめた。

また、熱水抽出木粉またはアルコール・ベンゼン抽出木粉 0.2g、水 10 ml、MMA 10 ml、重合温度85℃の条件で種々の時間重合して、木材への MMA のグラフト重合性を調べ、その結果を Table II にまとめた。

なお、繊維などへのグラフト重合に関する研究においてしばしば問題にされることであるが、本実験におけるように木材と水の存在下で MMA を重合し、重合物のアセトン抽出からグラフト量、グラフト効率などを求めることは、抽出処理後の木材細胞膜内部にホモ PMMA が存在しないことを証明しないかぎり正しいことではない。本報ではその意味で、アセトン抽出から求めた木材の重量増加を一応見かけのグラフト

Table I. Polymerization of MMA without radical initiator (Polymerized for 5 hrs. at 85°C).

Condition of Polymerization		Yield of thermal polymerization		Yield of total polymer in the presence of 0.2 g al-ben extracted wood	
Water (ml)	MMA (ml)	(g)	(%)	(g)	(%)
5	2	0.0324	1.73	0.0283	1.51
10	"	0.0528	2.82	0.0446	2.38
15	"	0.0489	2.61	0.0389	2.08
20	"	0.0498	2.66	0.0223	1.19
25	"	0.0382	2.04	0.0226	1.21
5	5	0.0646	1.38	0.0510	1.09
10	"	0.0618	1.32	0.0627	1.34
15	"	0.0576	1.23	0.0445	0.95
20	"	0.0721	1.54	0.0739	1.58
25	"	0.0987	2.11	0.0828	1.77
5	10	0.1254	1.34	0.0262	0.28
10	"	0.4390	4.69	0.1656	1.77
15	"	0.5401	5.77	0.1825	1.95
20	"	0.1479	1.58	0.1732	1.85

Table II. Graft polymerization of MMA to wood in presence of water (MMA 10 ml, water 10 ml, 85°C).

Wood sample	Amount of wood powder (g)	Time of polymerization (hr)	Total yield (g)	Yield of total polymer (%)	Graft yield (g)	Yield of graft polymer (%)	Weight increase (%)	Graft efficiency (%)
Hot water extracted birch wood powder	0.2013	5.0	0.0412	0.44	0.0193	0.22	9.59	46.8
	0.1976	4.5	0.0354	0.38	0.0182	0.19	9.21	51.4
	0.1975	4.0	0.0280	0.30	0.0146	0.16	7.39	52.1
	0.1974	3.5	0.0272	0.29	0.0128	0.14	6.48	47.1
" (Hydroquinone 300 mg added)	0.2027	5.0	0.0039	0.04	-0.0007	—	-0.35	—
	0.2000	4.5	0.0040	0.04	-0.0007	—	-0.35	—
	0.2030	4.0	0.0040	0.04	-0.0008	—	-0.39	—
	0.1977	3.5	0.0043	0.04	-0.0005	—	-0.25	—
Al-ben. extracted birch wood powder	0.1952	5.0	0.1656	1.77	0.0172	0.18	8.61	10.4
	0.1964	4.5	0.1645	1.76	0.0151	0.16	7.54	9.2
	0.2051	4.0	0.1817	1.94	0.0129	0.14	6.44	7.1
	0.1982	3.5	0.1256	1.34	0.0104	0.11	5.25	8.3
	0.1954	3.0	0.1160	1.24	0.0082	0.09	4.09	7.1

量として考察した。

Table I より, 木粉存在下での MMA の変化率 (全重合率) と木粉の存在しない系での MMA の変化率 (熱重合率) の値は水および MMA 量の変化に対して, 互いに相関性のある変化を示しており, かつ, 同一重合条件ごとに比較すると, 全重合率の値は熱重合率の値よりも小さいことが知られる。しかしながら, 既往の研究においては, セルロース³⁾, 絹³⁾, ナイロン⁴⁾などの存在下で, MMA の重合加速現象が認められており, また, 本実験において, カバ辺材より調製した α -セルロース 0.1 g の存在する系で二, 三検討した結果 (たとえば, 85°C, 5 時間の重合条件で, 水 15 ml, MMA 5 ml の共存する場合, 全重合率は 3.72%) から, 全重合率は熱重合率よりもかなり大きいことが知られた。また, 一方, Table II より, 熱水抽出木粉の存在する系では, 抽出成分含有量のより少ないアルコール・ベンゼン抽出木粉の存在する系の場合と比較して, 全重合率が約 $\frac{1}{4}$ であることが知られる。これらの事実より, 木材, 水の存在下で MMA の重合が, 木材の微量抽出成分の存在により阻害され, その全重合率は木材の存在しない系での熱重合量よりも低くなるといえよう。

一方, Table II において, みかけのグラフト重合による重量増加率は熱水抽出木粉とアルコール・ベンゼン抽出木粉とで差がなく, むしろ前者の方が大きい値を示しているのに対し, グラフト効率の値は前者が後者よりも約 5~6 倍大きい。このことは, 木材微量成分が細胞膜内部でのグラフト重合にはほとんど影響をおよぼさず, 細胞膜外部でのホモポリマーの生成を抑制するものであることを示し, 重合阻害物質が油溶性のものであることを示唆する。これは実際面からみて, きわめて有利な点である。また, Table II に示すように, MMA の重合のさいに, ラジカル重合の禁止剤であり, 水にもよく溶けるヒドロキノンと共存させると, 重合はまったく起こらず, 木材と水の存在下での MMA の重合もラジカル機構であると考えられる³⁾。そのさい, 約 0.35% の重量減少が認められ, これが重合中における木材抽出成分の溶出量に対応するものであることから, この値によって, 禁止剤のみを欠いた同条件の重合実験で得られるグラフト値を補正できる。

つぎに, アルコール・ベンゼン抽出木粉 0.2 g とともに, 種々の量の水および MMA の存在する系で, 85°C で重合した場合の, 重合時間と木粉 0.2 g 当たりのグラフト量およびグラフト効率の関係を検討し, 結果を Fig. 1 に示す。これらより, 木材への MMA の無触媒グラフト重合においては, 水, MMA の組成により異なった誘導期間が存在するとともに, グラフト

Fig. 1. Graft polymerization of MMA to wood in presence of water.

量が重合時間とともに直線的に増加することが知られる。また, グラフト効率は重合時間にかかわらずほぼ一定であるといえよう。

3・2 水の量の影響

アルコール・ベンゼン抽出木粉を 0.2 g, MMA を 2, 5, または 10 ml とそれぞれ一定にとった系について, 重合温度 85°C の条件で水の量のグラフト重合におよぼす影響を調べた。それらの関係を Fig. 2 に示す。とくに, (a) および (b) において, グラフト量はある量の水の存在で極大を示し, しかもその量以上水が存在する場合には, 同時に, グラフト効率が低下することが明らかである。(c) においても, 水の量の増加にともな

Fig. 2. Effect of water on the graft polymerization.

を示すことが知られる。また、その MMA 量の値が大きくなるにつれて、関係曲線は横軸上で左方に移動している。これらは、後述する MMA 量の影響を考え合わせることで理解できる。

3・3 MMA量の影響

アルコール・ベンゼン抽出木粉を 0.2 g、水を 5、10、15、20、または 25 ml とそれぞれ一定に取った系について、重合温度 85°C の条件で MMA 量のグラ

うグラフト量の低下とともに、グラフト効率は低減している。さらに、これらとともに、全重合率の値の変化が少なく、しかもそれが水の量の増加につれてむしろ増加の傾向にあることをも考慮すると、木材および MMA 量が一定の場合、水の量が少ないときには木材の細胞膜構造内部での重合が支配的に起こり、他方、水の量が多いときには木材質外部での重合が支配的に起こるといえる。

一方、Fig. 2 相互間を比較すると、一定値として取った MMA 量の少ない場合ほど、水の量の広い範囲にわたって大きいグラフト量および高いグラフト効率

Fig. 3. Effect of MMA on the graft polymerization.

フト重合におよぼす影響を調べた。それらの関係を Fig. 3 に示す。(a)~(c)において、グラフト量は MMA 量 5 ml 付近で極大を示し、一方、それ以上の MMA の存在によりグラフト効率は低下する。また、ここでの全重合率が横軸にとった MMA 量に基づくものであることをも考慮すると、水の量の影響の場合と同様、MMA 量の少ないときには木材細胞膜実質中での重合が、その量の多いときには外部溶液中での重合が圧倒的に起こるといえる。この結果は、ナイロン-水-MM

A 系での検討とよく一致する。

つぎに、Fig. 3 相互間を比較すると、一定値として取った水の量が大きくなるにつれて、関係曲線は横軸上で左方に移動している。これもまた、前述の水の量の影響を考え合わせるにより理解できる。また、これらの関係と Fig. 2 の間の関係を比較すると、その横軸上での移動の度合の差から、グラフト重合におよぼす影響は MMA 量のほうが水の量よりも大きいといえる。

本研究を行なうにあたり有益なご助言をいただいた
林業試験場林産化学部堀池 清室長, 同木材部大黒昭
夫技官, 大阪工業技術試験所第二部越島哲夫主任研究
官, ならびに島根大学農学部田中千秋助手に, また実
験に協力された当研究室小林潤子氏に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 後藤輝男, 材料, **16**, 809 (1967).
- 2) 井本 稔, 竹本喜一, 工化誌, **70**, 1851 (1967).
- 3) Imoto, M., K. Takemoto, H. Azuma, K. Kita, and
M. Kondo, Makromol. Chem., **107**, 188 (1967).
- 4) 林 貞夫, 井本 稔, 工化誌, **71**, 577 (1968).
- 5) 林貞夫, 工化誌, **71**, 1064 (1968).

(913 頁より)

木材と有機溶剤の相互作用 I. ブナ材とマキ材の
数種の溶剤による膨潤挙動—(The Interaction of Wood
with Organic Solvents. I. The Swelling Behaviour of Beech
and Podo with Some Common Solvents) By J. W. W. Mor-
gan and R. J. Orsler, *Holzforschung*, **23**, 1 (1969)

木材と有機溶剤の相互作用について, 膨潤挙動の観
点から検討した。まず, ブナ材 (試料寸法: 15(L)×
15(R)×15(T)mm)-デオキサン水溶液系について検
討し, 試料をデシケーター中の膨潤測定装置にセッ
トし, 真空にした後, 前記溶液を入れ, T方向の寸法変
化を経時的に測定した。その結果, 脱水デオキサンは
膨潤剤として挙動するが, 1%でも水が含まれるとそ
の挙動は変化し, 膨潤速度 (T方向の最大膨潤率値の
 $\frac{1}{2}$ に達する時間)は速くなる。

つぎに, 前記寸法のブナ材とマキ材について, 12種
類の脱水有機溶剤中における膨潤挙動を検討し, 両樹
種ともT方向の膨潤が最も大きい, マキ材にはアテ
材が含まれていたため, L方向とR方向のそれはほと
んど差がなかった。また, 極性溶剤の場合, 両樹種と
も, 水, メタノール, エタノール, アセトン, エチレ
ングリコール, n-およびiso-プロパノールの順に, 非
極性溶剤の場合は, ピリジン, テトラヒドロフラン,
酢酸エチル, デオキサンの順に, T方向の膨潤速度は
小さくなる。しかし, 容積膨潤率と膨潤速度の間には
密接な関係はない。膨潤速度と溶剤の物理的性質との
関係についても検討したが, それらの関係は複雑であ
り, 一概には結論できない。

(梶田 熙)

木材の水蒸気収着に及ぼす抽出物の影響—(The Effect
of Extractives on Water-Vapor Sorption by Wood) By F.
F. Wangaard and L. A. Granados, *Wood Science and
Technology* **1**, 253 (1967)

3~17%の抽出物を含む9種の南方産材について,
無抽出材と中性の溶剤で抽出した材の吸・脱着等温線
(30°C)を求め, Hailwood-Horrobin 式を適用して抽
出物の影響を検討した。

60%以下の関係湿度域では, 抽出材の平衡含水率値
は無抽出材のそれとほとんど差はないが, 60%以上の
高関係湿度域では, 前者の方が大となり, その差は抽
出物を多く含む材ほど大きい。

脱着等温線から求めた Tauary 材の繊維飽和点は
29.0%であるが, その抽出材 (抽出率: 2.9%) のそ
れは30.4%となり, Mora Amerilla 材では24.7%か
ら32.8%となる (抽出率: 17.1%)。

Hailwood-Horrobin 式を用いて, 収着した水分を
単分子と多分子収着したものとに分けて考察し, 単分
子吸着に及ぼす抽出物の影響は小さいが, 多分子収着
に及ぼす影響は大きく, それが細胞膜中に存在する抽
出物質のかたき効果によると結論している。

(梶田 熙)