メカノケミカル重合反応による籾殻粉と合成高分子の 複合材料の製造

Preparation of Composite Materials of Rice Husk Powder and Synthetic Polymer by Mechanochemical Polymerization

木俣 光正, 今野 浩行, 小竹 直哉, 長谷川 政裕

Mitsumasa Kimata, Hiroyuki Imano, Naoya Kotake, Masahiro Hasegawa

Received 26 March 2008 ; Accepted 12 May 2008

The mechanochemical polymerization of methyl methacrylate initiated by the grinding of rice husk powder was carried out in order to utilize natural materials more effectively as well as to reduce the environmental load. The rice husk powder was first ground with a bantam mill to a median size of around 160 μm . The polymerization was performed by grinding the rice husk powder further in methyl methacrylate monomer using a vibrating ball mill. As a result, the composites of rice husk and polymethyl methacrylate were formed. The number average molecular weights of the resulting polymer were 2.7×10^5 to 4.4×10^5 , which were close to those of the polymer synthesized by the conventional radical polymerization. The ^1H -NMR spectra measurement revealed that the polymerization initiated by grinding the rice husk powder proceeded with radical reaction mechanism.

Keywords : Mechanochemical polymerization, Grinding, Rice husk, Composite material, Radical polymerization

1. 緒 言

我が国の農業における残余物は、年間約2000万t発生しており、その中でも米の残余物は約1169万t（稲わら961万t、籾殻208万t）を占めており、農業で最も多くの残余物が発生している。稲わらは、すき込みや堆肥、家畜の粗試料、畜舎の敷料、マルチング材料として全体の93%、わら工芸として2%が使われている。燃焼、廃棄されるのは5%である。籾殻も稲わらと同様の使い方をされており、年々廃棄量は減少傾向にあるものの、約30%が廃棄されている¹⁾。

ところで、当研究室では、これまでメカノケミカル現象の積極的利用と無機物と有機高分子からなる複合材料の製造プロセスを考え、粉碎操作によって生じた

活性点によりビニルモノマーを重合させる、いわゆるメカノケミカル重合反応に関する研究を行ってきた²⁻⁸⁾。これらの研究結果から、メカノケミカル重合反応が無機粉体の表面改質に有効であること²⁾、多くの無機物の新鮮表面がMMAやスチレンモノマーに対して高い重合活性を示すこと³⁻⁷⁾、単独のモノマーの重合反応だけでなく共重合反応も進行すること⁶⁾、ナノコンポジットの製造法としての可能性を有すること^{7,8)}などを報告してきた。

粉碎操作により生ずる活性点は、無機物ばかりでなく、高分子材料でも既に確認されており⁹⁾、有機物天然素材でも同様に期待できる。そこで本研究では、廃棄物として処理されている籾殻に着目し、メカノケミカル重合による籾殻と合成高分子との複合材料を合成し、材料として活用することを考えた。すなわち、本研究では、籾殻の粉碎によって生じた活性点を利用したビニルモノマーの重合反応実験を試み、メカノケミカル重合反応が生じるかどうかをまず検討した。次いで、籾殻の粉碎性と重合反応との関係を検討すると共に、得られた複合物および生成ポリマーのキャラクタ

山形大学 大学院理工学研究科 物質化学工学分野
(〒992-8510 米沢市城南4-3-16) TEL 0238-26-3162
Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Yamagata University
(4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan)

(a) Bantam mill (b) Vibrating mill

Fig. 1 Grinding apparatus for rice husk

リゼーションから、本メカノケミカル重合反応の反応機構について検討を加え、初穀と合成高分子との複合材料製造の可能性について検討した。なお、初穀は天然物であり、メカノケミカル重合反応を適切に制御することが可能になれば、生分解性プラスチックの製造法としての展開も十分に考えられる。

2. 実験

2.1 初穀試料の調製

実験で使用する初穀は山形おきたま農協から提供されたものであり、そのサイズは長径が約6mmの楕円形をしたものである。一般に初穀は、セルロース、ヘミセルロース、リグニン等の有機成分が71~87mass%と13~29mass%の無機物成分が含まれる。無機成分の87~97mass%が SiO_2 であるが、この SiO_2 は初穀の外表皮および内表皮に規則正しく非晶質の形態で存在することが報告されている¹⁰⁾。

初穀のような軟質試料を直接振動ミルで粉砕するのは難しいため、初穀はまず実験室用高速衝撃スクリーン式微粉砕機のマイクロバンタムミル（ホソカワミクロン（株）AP-B）を用いて粉砕を行った。そのバンタムミルの全体と粉砕部およびスクリーンメッシュ（上0.5mm、下2.0mm）の写真をFig. 1 (a)に示す。中心の粉砕部はすべてステンレス製で内容積400 cm^3 である。ホッパーに投入された試料はホッパー下部のスクリーフィーダーによって粉砕部へ供給される。粉砕部には6本のT字型ハンマーが装着されており、それらが14,000rpmで回転する。試料はハンマーと壁面に衝突することによって粉砕される構造になっている。粉砕産物は、粉砕部下部に取り付けられているスクリーンメッシュのメッシュ径以下になった初穀粉のみが通過して、バグフィルターで回収され、メカノケミカル重合反応の原料となる。

Fig. 2 Size distributions of rice husk powder used for mechanochemical polymerization

本実験では、初穀粉のサイズの影響を検討するため、バンタムミルで粉砕した初穀粉をFig. 1 (b)に示す振動ミル（中央化工機（株）MB-3、振幅8mm、振動数50Hz）でさらに微粉砕を行った。この振動ミルは、内容積6280 cm^3 の鉄製アルミナライニングポットを4個取り付けられるものである。粉砕媒体には直径10mmのアルミナボールを使用し、微粉砕は24時間行った。

バンタムミルおよび振動ミルによって粉砕された初穀の粒子径分布をFig. 2に示す。なお、この粒子径分布は、レーザー光回折粒度分析計（島津製作所（株）、SALD-7000）を用いて測定したものである。初穀粉①はバンタムミルのみで粉砕されたものであるが、2mmおよび0.5mmのメッシュスクリーンをそれぞれ1回通過したものである。初穀粉②は初穀粉①を振動ミルでさらに24時間粉砕したものである。メディアン径はそれぞれ160 μm および13 μm であった。

2.2 メカノケミカル重合実験

メカノケミカル重合実験には、反応容積を考慮し、内容積400 cm^3 の窒化珪素製ポットの装着が可能な振動ミル（中央化工機（株）、MP-0）を利用した。Fig. 3に装置の概略を示す。重合反応時の条件は、振幅5mm、振動数24Hzであり、粉砕媒体は直径10mmの窒化珪素製ボールである。重合実験は乾燥窒素雰囲気下、すべて回分式で行い、ボール充填率0.8、初穀とモノマーからなるスラリーの充填率は1.0とした。モノマー中の初穀の濃度は、5、10および15mass%で行い、24~120時間粉砕後、生成ポリマーをメタノールで析出沈殿させ、真空乾燥してポリマーと初穀の複合物を得た。この複合物の質量から転化率を求めるとともに、アセトン中でソックスレー抽出後、FT-IR（堀場製作所（株）、FT-200）によるポリ

(a) Vibrating mill

(b) Reaction pot

Fig. 3 Apparatus for mechanochemical polymerization

マーの同定を行った。さらに、GPC（東ソー（株），HLC-8120）による分子量の測定，および， ^1H -NMR（Varian 社，INOVA-500）による立体規則性の定量を行った。また，SEM（日本電子（株），JSM-6330F）および TEM（Philips 社，CM300-TWIN）により複合物の観察も同時に行った。

なお，メカノケミカル重合反応に用いたビニルモノマーはメタクリル酸メチル（MMA，三菱レイヨン（株）製）であり，乾燥後減圧蒸留して精製したものである。

3. 実験結果および考察

3.1 メタクリル酸メチル（MMA）の反応性

Fig. 4 に，粉砕粉の粉砕による MMA のポリメタクリル酸メチル（PMMA）への転化率の経時変化を示す。図より，いずれの粉砕濃度においても粉砕時間の経過に伴い重合反応が生じ転化率が増加していることが分かる。また，同一粉砕時間では粉砕濃度の大きいほど転化率が高くなること，同じ粉砕濃度では粉砕のサイズが比較的大きい方がより転化率が高いことなど

Fig. 4 Variations of MMA conversion with grinding time at various concentrations of rice husk powder

が明らかになった。これらの転化率の差は無機物の場合と同様に⁴⁾，粉砕によって生じる活性種の数，すなわち，全表面積の大きさに比例するものと考えられる。このように，有機天然素材の粉砕によってもビニルモノマーを重合させることが可能であることが分かった。また，粉砕による MMA の転化率曲線の形は，石英の粉砕による MMA の転化率曲線と良く似ていること，いずれの場合も粉砕初期段階では重合が進行しない比較的に長い誘導期の存在が確認された。これらの誘導期は，当研究室でこれまでに行った無機物（石英，石英ガラス，石灰石など）の粉砕による MMA のメカノケミカル重合実験の誘導期と比較してもやや大きいようである²⁾。

ラジカル重合反応では，反応系内の酸素分子や水分が重合禁止効果を示す。そのため，誘導期はラジカル重合反応に特徴的に見られる現象である。本実験において見られた誘導期も，粉砕前の真空乾燥で完全に除去できなかった水分や，粉砕粉に吸着した酸素分子などの存在が誘導期となって表れたことが考えられる。しかし，誘導期の原因としては，反応系内に重合開始に至る十分な活性点がないこと，すなわち，モノマー中の粉砕粉の粉砕速度が遅いこともその一因になると思われる。

なお，最も重合反応が進行した条件，すなわち，粉砕粉①でスラリー濃度 15mass % の条件で，容器内の雰囲気窒素置換せずに空気雰囲気のまま MMA を添加し，同様の実験を行った。その結果，120 時間後も反応物スラリーには性状および質量の変化は全く見られなかった。すなわち，空気雰囲気下では，120 時間経過後も重合反応が進行しないことを確認し

Fig. 5 Size distributions of rice husk powder before and after wet grinding

た。

3. 2 初穀の粉碎性

これまで行ってきた無機物の粉碎によるメカノケミカル重合反応では、得られた複合生成物を熱処理し、無機物の表面積を測定することで、無機物の粉碎性を検討してきた。しかし、本実験のような有機物どうしの複合物では困難であるため、ここではMMAモノマーの代わりに、水を用いて湿式粉碎を行い、MMAモノマー中での粉碎の効果を検討した。Fig. 5に、初穀粉①をスラリー濃度15mass%における24, 72, 120時間粉碎後の粒子径分布を示した。図には粉碎前の粒子径分布も示してある。図より、24時間の粉碎ではメディアン径で6~7μm程度まで粉碎されており、実際のメカノケミカル重合反応では重合反応が進行し始める時間に相当する。粉碎時間72時間および120時間ではメディアン径で約2μmおよび1.5μmまで粉碎されているが、実際は重合反応の進行により反応系内の粘性が増加するため、転化率10%を越える状態では初穀の粉碎はあまり進行しないものと考えられる。しかし、長時間の重合反応では生成されたポリマーも同時に機械的エネルギーを受け、高分子鎖の切断やそれに伴う新たな活性点の生成などの現象が報告されている⁹⁾。

3. 3 生成複合物の観察

Fig. 6は、メカノケミカル重合反応72時間後の反応生成物を乾燥して得られた複合生成物、および、その複合物からソックスレー抽出して得られたポリマーの性状を示したものである。乾燥後得られた二つの複合物は明らかに粉体のみではなく、硬化したポリマーが含まれている。この時の複合物中のポリマー量は、スラリー濃度10mass%の場合でおよそ18mass%、

Fig. 6 Composites and polymers obtained by mechanochemical polymerization

スラリー濃度15mass%ではおよそ35mass%であることが分かった。また、ソックスレーで抽出したポ

Fig. 7 Electron micrographs of rice husk before and after mechanochemical polymerization

Table 1 Molecular weight of PMMA

Rice husk powder concentration (mass %)	Grinding time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w/M_n
5	96	2.68	3.28×10^5	1.18
	120	2.89	2.85×10^5	1.19
10	60	3.90	3.18×10^5	1.16
	72	4.11	4.41×10^5	1.15
	120	5.99	2.67×10^5	1.24
15	48	1.27	4.06×10^5	1.12
	72	7.59	4.40×10^5	1.17
	120	12.13	2.65×10^5	1.16

リマーには米粉が混入しており、極めて微細な米粉粉が多量に生成されているのが分かる。

Fig. 7 に、メカノケミカル重合反応前の米粉粉 (a) と、反応後の複合物 (b), (c) の電子顕微鏡写真を示した。(b) および (c) はスラリー濃度 15mass % で 72 時間および 120 時間後の反応で得られた PMMA-米粉複合物である。(a) および (b) は SEM 写真から、反応後の複合物表面には細孔のような模様が見られず、米粉表面にポリマーが付着していると考えられる。(c) はやや不鮮明ではあるが TEM 像であり、電子線の透過度の違いから米粉粒子とポリマーの識別ができ、粉碎された米粉にポリマーが付着している様子が確認された。

3. 4 生成ポリマーのキャラクタリゼーション

Fig. 8 には、メカノケミカル重合実験で合成した複合物から抽出した PMMA の IR スペクトルを示す。(a) が米粉との複合物から抽出した PMMA のスペクトル、(b) が比較のために乳化重合で合成した PMMA のスペクトルである。どちらのスペクトルにも、PMMA の特性吸収であるカルボニル基の伸縮振動 (1730 cm^{-1}) ならびにメチル基の伸縮振動 (2906 cm^{-1}) の特性吸収が見られ、また (b) のスペクトルと全体的に酷似していることから、米粉の粉碎で得られたポリマーは明らかに PMMA であることが確認できる。

Table 1 には、複合物から抽出したポリマーの数平均分子量 M_n と質量平均分子量との比で定義される多分散度 M_w/M_n を示した。得られたポリマーの分子量は $2.6 \times 10^5 \sim 4.4 \times 10^5$ であり、また M_w/M_n の値も約 1.2 と小さいことから、比較的高分子量体で分子量分布が狭いことが分かった。これは通常のラジカル重合反応で得られるポリマーと同程度のポリマーであ

Fig. 8 IR spectra of PMMA obtained by (a) mechanical polymerization and by (b) emulsion polymerization

る。さらに、分子量は粉碎時間の経過と共に一度増加した後、逆に分子量が減少する傾向を示している。これは、ポリマー生成後の機械的エネルギーでポリマー鎖が切断されているためと考えられる。

本実験で用いた MMA の重合反応は、ラジカル重合またはアニオン重合で進行することが知られている。重合の転化率曲線からはラジカル重合反応機構の可能性が示唆されたが、ここではその反応機構を明確にするために、生成ポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定によるポリマーの立体規則性の定量を試みた。すなわち、MMA の α -メチル基の三つの立体配置の組み合わせ mm, mr, rr に着目し、スペクトル中のそれぞれの面積比を文献値^{11, 12)}と比較した。Table 2 にその結果を示す。なお、ここでのポリマーはスラリー濃度 15mass %, 72 時間粉碎後に得られたものであ

Table 2 The results of molecular characterization of PMMA

	Tacticity of polymer		
	mm	mr	rr
This work	0.07	0.35	0.58
Radical polymerization ¹¹⁾	0.04	0.32	0.64
Anionic polymerization ¹²⁾	0.13	0.53	0.34

る。表より、本実験における立体規則性の比は、ラジカル重合反応に近いことから、本重合反応の重合機構はラジカル重合機構であることが明らかになった。

3.5 メカノケミカル重合反応の活性種

最近、遠藤ら¹³⁾は、セルロースと合成高分子とのメカノケミカル反応で、加熱成形可能なセルロース系複合材料の開発に関する報告をしている。ボールミルの機械的エネルギーでセルロース鎖間に高分子が進入するなど、分子レベルで複合化している¹³⁾。本研究で用いた米粉の主成分も繊維状のセルロースであり、粉碎により Fig. 9 (a) に示すように、C-O-C結合の破断によるラジカル活性種が発生したものと考えられる。

また、これまでに石英、石英ガラスのような SiO₂ を主成分とするものは、Fig. 9 (b) に示すような Si-O 結合の破断によるメカノラジカルが発生し¹⁴⁾、MMA のラジカル重合を進行させることを報告した⁴⁾。米粉には、有機成分より少ないものの無機成分として SiO₂ が含まれている。したがって、(a) のラジカルと比較して少ないものの (b) のラジカルも活性種の一つになることも考えられる。

このように、米粉のような天然有機物の粉碎によりメカノケミカル重合が進行し、天然有機物と合成高分子との複合物の合成が可能になる。今後、重合条件等を考慮し、さらに、生成された複合物の機械的物性の測定を通して、材料としての適用性を検討する必要があると思われる。

Fig. 9 Radicals of rice husk produced by grinding operation

4. 結 言

初穀の粉碎による MMA のメカノケミカル重合反応を行い、重合反応との関係や複合物および生成ポリマーのキャラクタリゼーションから、本重合反応を利用した新しい複合材料製造の可能性について検討した。その結果、初穀のような天然有機物の粉碎によっても MMA の重合が進行すること、また、電子顕微鏡観察から初穀にポリマーが付着した複合物が得られることを確認した。なお、重合反応の初期段階では重合が進行しない誘導期が観察された。生成ポリマーの分子量測定から、得られた PMMA は通常のラジカル重合反応で生成されるものと同程度の分子量であることも明らかになった。

¹H-NMR による立体規則性を定量した結果、本重合反応はラジカル重合反応機構であることが判明した。初穀の粉碎で生ずる活性種は、セルロース、リグニンなどの有機成分の C-O-C 結合の破断に由来して生成するラジカルであると考えられる。

以上の結果から、メカノケミカル重合反応による天然有機物と合成高分子との複合物の合成は十分に可能である。

References

- 1) Saka, S.: "Biomass・Energy・Environment", pp. 85-86, IPC, Tokyo, Japan (2001)
- 2) Hasegawa, M., T. Honma, S. Ishiyama and Y. Kanda: "Surface Modification of Fine Inorganic Powder by Use of Mechanochemical Polymerization", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17**, 10-19 (1991)
- 3) Hasegawa, M., Y. Akiho and Y. Kanda: "Mechanochemical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by the Grinding of Inorganic Compounds", *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 297-304 (1995)
- 4) Hasegawa, M., M. Sato, S. Sakuyama and M. Kimata: "The Mechanochemical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by the Grinding of Quartz and Quartz Glass", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **34**, 10-16

- (1997)
- 5) Hasegawa, M., S. Kobayashi and M. Kimata : "Mechanochemical Polymerization of Styrene Initiated by the Grinding of Quartz", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2849-2855 (2001)
 - 6) Hasegawa, M., S. Kobayashi and M. Kimata : "Mechanochemical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene Initiated by the Grinding of Quartz", *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2011-2017 (2002)
 - 7) Kimata, M., I. Takahashi and M. Hasegawa : "Production of Polymeric Nanocomposites Using Mechanochemical Polymerization", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41**, 259-265 (2004)
 - 8) Hasegawa, M., M. Kimata and I. Takahashi : "Mechanochemical Polymerization of Styrene Initiated by the Grinding of Layered Clay Minerals", *Adv. Powder Technol.*, **18**, 541-554 (2007)
 - 9) Sohma, J. : "Mechanochemistry of Polymers", *J. Prog. Polym. Sci.*, **14**, 451-588 (1989)
 - 10) Nakata, Y., M. Suzuki, T. Okutani, M. Kikuchi and T. Akiyama : "Preparation of Properties of SiO₂ from Rice Hulls", *J. Ceramic Soc. Japan*, **97**, 842-849 (1989)
 - 11) Hatada, K. : "Nyumon Kobunshi Tokusei Kaiseki", p. 70, Kyoritsu Shuppan (1984)
 - 12) Kawaguchi, S., T. Takahashi, H. Tajima, Y. Hirose and K. Ito : "Preparation, Characterization, and Dissociation Properties of Poly (acrylic acid) and Poly (methacrylic acid) with Narrow Molecular Weight Distribution", *Polym. J.*, **28**, 735-741 (1996)
 - 13) Endo, T., R. Kitagawa, F. Zhang, T. Hirotsu and J. Hosokawa : "Mechano-chemical Preparation of Novel Cellulose-Poly (ethylene glycol) Composite", *Chem., Lett.*, **28**, 1155-1156 (1999)
 - 14) Hasegawa, M., T. Ogata and M. Sato : "Mechano-radicals produced from ground quartz and quartz glass", *Powder Technol.*, **85**, 269-274 (1995)