

道産材へのスチレンの注入および重合 (3)

- 過酸化水素による単板への重合試験 -

種田 健造 川上 英夫

シナノキ単板小試片を用い、スチレン-過酸化水素系(浸漬法)およびステレン-メタノール-過酸化水素系(包覆法)で重合性を調べ、また道産広葉樹5種(うちハリギリは心材と辺材)の単板小試片により樹種別の重合性を調べた。その結果次のような事実を明らかにした。

- (1) 溶剤抽出は一般に重合促進効果をあらわすが、熱水抽出による効果が最も大きく切削前の原木煮沸でもその効果が認められる。
- (2) メタノール36%、過酸化水素0.4%近辺にて重合量が極大となる。
- (3) 100 °では5~10時間で重合がほぼ終結し、重合率80%、重量増加率95~85%となり、70 °では48時間後で重合率70~65%、重量増加率80~70%となる。
- (4) 樹種別試験で、シナノキは熱水抽出による重合促進効果が最も顕著であった。重合性は樹種によりかなり変動し、ハリギリ心材とシラカバおよびシナノキ抽出片が高い重合性を示したが、ブナ、ハリギリ辺材、ウダイカンバおよびシナノキ未抽出片はそれが低い。

1. 緒言

単板は薄いために板材や角材などにくらべ体積のわりに表面積が大きく、重合に際してはモノマーの蒸発ロスやポリマーの収縮にともなう反りや曲がりを生じやすく、空気の影響を受けやすいなど、その取扱いには特別な注意が必要である。しかしながら薄いためには注入が容易となり、製品の均質性が得やすいなどの利点があり、また近年は、単板のように薄い材への注入重合に電子線照射を利用して連続的に重合処理する方法^{2),3)}も考えられるなど、単板の注入重合材は複合材の表面用材として、その将来性は大きいといえよう。

本実験は過酸化水素を用いて、単板小試片にスチレンを注入各合させる際の諸因子について検討を行なったものである。

2. 実験方法

2.1 試片、モノマーおよび開始剤

供試単板は第1表に示すように、シナノキ、ブナ、ハリギリ、シラカバおよびウダイカンバの丸剥き単板で、4×4cmに裁断したものをを用いた。

第1表 供試単板(4cm×4cm)

樹種	材部	原木処理	厚さ(mm)
シナノキ	辺材	生剥き	0.9
ブナ	〃	煮沸	0.9
ハリギリ	心材	生剥き	1.0
〃	辺材	〃	1.0
シラカバ	〃	煮沸	1.0
ウダイカンバ	〃	〃	0.9

スチレンモノマーは市販一級品を10%水酸化カリウムで洗催し、水洗して塩化カルシウムで乾燥し、減圧蒸留して使用した。また過酸化水素およびメタノールは市販特級品、過酸化ベンゾイル(BPO)は市販一級品をそのまま使用した。

2.2 重合方法

スチレンモノマーに試片を浸漬したまま加熱重合する方法(浸漬法)およびモノマー注入試片をアルミニウム箔に包んでよくシールし、加熱重合する方法(包覆法)を採った。浸漬法は材の溶剤抽出による重合促進効果を調べるためのみに採用し、他はすべて包覆法で行なった。

2.2.1 浸漬法

40°Cで減圧乾燥した試片をビーカー中で0.5%過酸

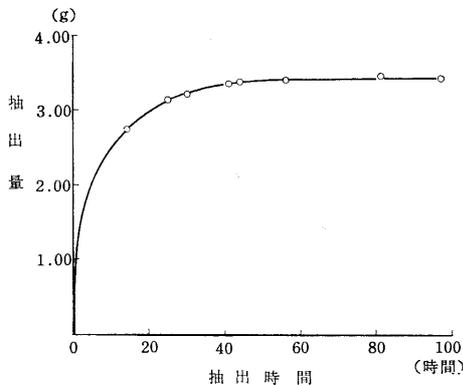
化水素水に浸漬し、デシケーターに入れ30分間減圧脱泡処理を行なったのち試片を取り出し、試片間にガラス棒をはさめ、6枚一組として200mlトールピーカー中にセットし、精製スチレンモノマーを加えて浸漬後ふたたび脱泡処理を行ない、塩化ビニリデン加工セロハン(大日本セロハン製Kセルシ)でピ-カーを封じ70℃空気浴中で昇温(30分)の後5時間重合させた。終了後室温まで冷却し、ステレンから試片を取出して十分水洗し、40℃で減圧乾燥した。

2.2.2 包覆法

減圧乾燥した試片をステレンモノマー-メタノール-過酸化水素水系の溶液に浸漬し、30分間脱泡処理を行ない、常圧に30分間放置後、3枚または5枚ごとにアルミ箔に包み、同じく空気浴中に加熱、重合後箔をとり室温まで冷却して減圧乾燥した。

2.3 計算基準

注入時のモノマー率、重合後の重量増加率、グラフト率、重合率およびグラフト効率の計算は既報¹⁾によった。これらはずべて5~3試片の算術平均値を用いて算出した。なおベンゾールによる重合試片の抽出時間を決めるため予備実験を行ないその結果を第1図に示した。これによりホモポリマーは48時間で抽出を終えたとみなし実験を進めた。



第1図 重合単板のベンゾール抽出時間と抽出量の関係
シナノキ重合単板(木質 3.14g, ポリスチレン 4.11g)

3. 結果と考察

3.1 溶剤抽出の重合への影響

シナノキ単板試片を予め冷水、熱水、アルコール

ベンゼン混液、1%塩酸および1%苛性ソーダにて抽出し、浸漬法にて重合を行なった。その結果を第2表に示す。この結果、抽出処理をしないものはわずかの重合しか起らないが、溶剤抽出によりかなり重合するようになり、とくに熱水抽出を行なった試片が最も多く重合した。

第2表 溶剤抽出による重合促進効果
(シナノキ・浸漬法・70℃・5時間)

抽出溶剤	重量増加率 (%)	グラフト率 (%)	グラフト効率 (%)
無処理	1.8	-0.1	—
冷水 ¹⁾	13.3	8.7	65.4
熱水 ²⁾	34.3	28.7	83.7
アルコール・ベン ³⁾	10.4	8.3	79.8
1% HCl ⁴⁾	14.9	10.6	71.4
1% NaOH ⁵⁾	10.4	9.3	89.4

- 1) 250ccの水で24時間抽出、水洗
- 2) 1000ccの熱水で6時間抽出、水洗
- 3) アルコール・ベンゾール混液(1:2v/v)で8時間ソックスレー抽出
- 4) 250ccで24時間抽出後流水中に5時間水洗
- 5) 250ccで24時間抽出後流水中に5時間水洗

第3表 原木煮沸処理の重合への影響
(シナノキ・浸漬法、70℃、5時間)

材部	煮沸処理	重量増加率 (%)	グラフト率 (%)	グラフト効率 (%)
心材	無	-0.2	-1.1	—
辺材	無	1.8	-0.1	—
辺材	有	4.7	3.3	70.0

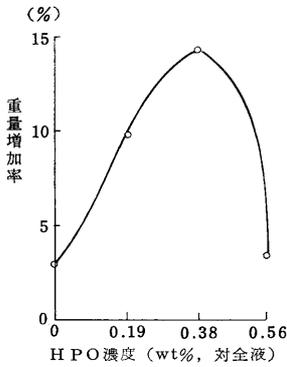
第3表にはシナノキの心・辺材および単板切削前の原木煮沸有無による重合への影響を示したが、原木煮沸のみにてかなり重合の促進されることが認められた。このように、熱水抽出処理と煮沸処理がともに重合促進に有効な手段であることは、これらが単板切削時のオレンジステインの出現防止に効果を発揮すること⁵⁾と考え合わせて興味深い。このような現象の原因としては、現在知られている重合禁止剤が親水性基を保有しているものであることから考えて、熱水抽出物中に適合禁止もしくは遅延物質が多く含まれており、それが抽出処理により重合系外へ溶出除去されること、また抽出物が熱により酸化分解などの化学変化を受けてその阻害能を喪失すること、抽出物の溶出に伴い木質と溶液との接触が良好になって反応性が高まり、また過酸化水素の接触分解が促進される、などが考えられる。

3.2 包覆法による重合性の検討

包覆法では、過酸化水素水がスチレンモノマーと相溶性がないので、系にメタノールを添加し均一な溶液にして実験を進めた。

3.2.1 過酸化水素濃度

スチレンとメタノールの容量比を75 : 25と定め、過酸化水素濃度を変えて、70℃, 5時間重合処理を行った結果を第2図に示した(5枚宛包覆)。

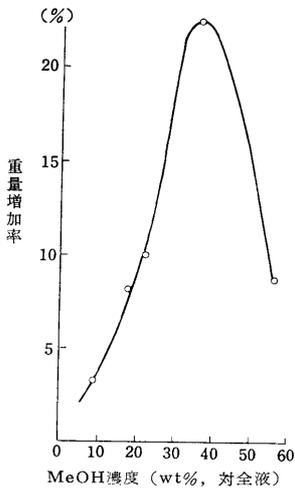


第2図 過酸化水素 (H₂O₂) 強度の影響
(スチレン : メタノール = 75 : 25v/v, 70℃, 5時間)

この結果、重量増加率は過酸化水素濃度約0.4%附近に極大値を示した。このような極大値の存在は、さきに報告した木質繊維の場合にも認められた現象である^{1), 6)}。

3.2.2 メタノール濃度

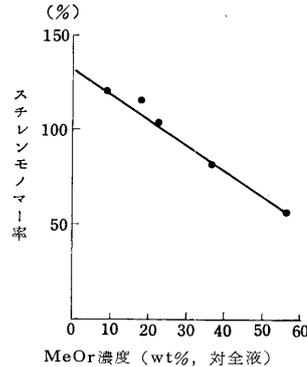
過酸化水素濃度を一定 (0.19%) にして、メタノール濃度60% (重量) までの重合への影響を調べた結果



第3図 メタノール (MeOH) 濃度の影響
(H₂O₂ 濃度 0.19%, 70℃, 5時間)

を第3図に示した。メタノール濃度の低い領域でも均一溶液になるように過酸化水素濃度を低くとった。その結果は第3図に示すようにメタノール濃度36% (スチレン : メタノール = 60 : 40v/v) 付近で極大となり、その後で急激に低下した。

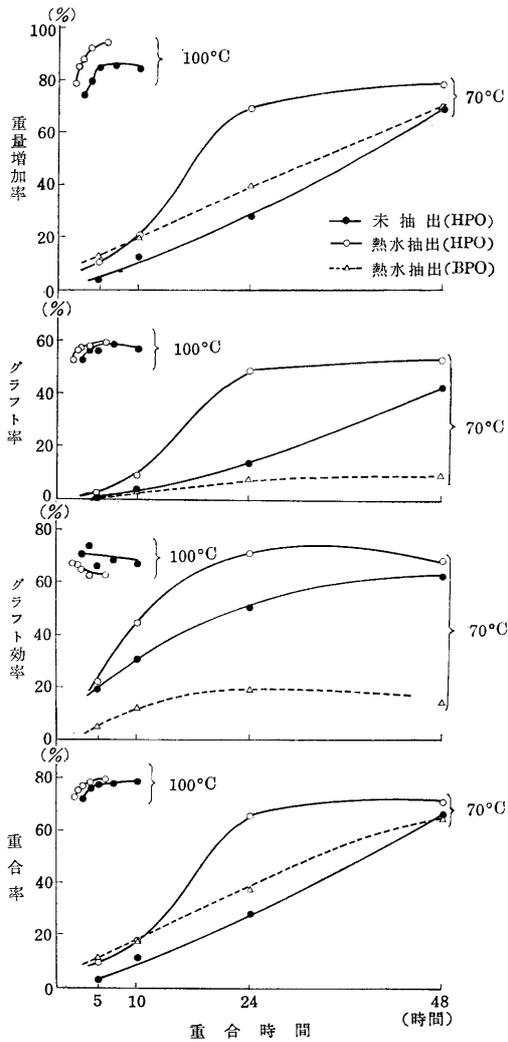
第4図はメタノール濃度によるスチレンモノマー率の低下現象を示したものであるが、直線を示し、しかもメタノール濃度50%で丁度1/2に下ることから、モノマー率はその濃度にほとんど比例することがわかった。



第4図 MeOH濃度に対するスチレンモノマー率

3.2.3 温度および時間

シナノキ熱水抽出および未抽出片について、70℃および100℃において重合処理を行ない、その結果を第5図に示した。また比較のためBPOによる抽出試片の重合結果も併せて示した。その結果、包覆法においても熱水抽出による重合促進の効果は明らかである。その効果を70℃, 5時間における重量増加率で見ると、包覆法で約2倍にとどまるのに対して、浸漬法では第2表により約19倍とはるかに高くなっていることがわかる。このように包覆法においては未抽出試片にも若干の重合進行がみられるのは、包覆法での注入の際に、メタノールという極性溶媒がかなり含まれるため、単板試片の抽出物が液中に一部溶出するという、抽出現象が生起することによると考えられる。なお第2図の極大点と第5図の5時間の点は同一条件であるが、重量増加率に若干の差違が認められる。これは包覆した試片枚数と試片間のバラツキによって生じ



第5図 70 および 100 における重合量の経時変化 (HPO濃度0.38%, スチレン:メタノール=75:25^{v/v})

たものであろう。

100 においては5時間後に重合が進行し、その後は飽和型曲線となり、抽出試片で5時間、同未抽出で10時間で重合率は約80%となり、重合はほぼ終了している。重量増加率は抽出試片の方が10~15%高いが、これは主に抽出試片のモノマー率が高いため、重合率の差は小さい。70 では、初期やや緩慢な重合の進行をみせるが、その速度は次第に大きくなり、48時間で約60~70%の重合率になった。BPOを用いた場合は、初期に過酸化水素によるよりもわずかに高い重合性を示したが、その後は過酸化水素の場合よりやや低

くなった。重合率が100%よりもかなり低いところで飽和している傾向を示すのは、重合中に一部のモノマーがシールを抜けて蒸発していくのを防げなかったためである。

グラフト効率は100 で63~74%で、未抽出試片の方が高く、しかも初期で高く、のちわずかに低下する傾向を示しているが、70 においてはその逆で、反応初期に低く、抽出試片の方が高く、そして時間とともに20~70%へと増加した。BPOの場合は過酸化水素よりも相当に低く、20%以下であった。開始剤によるかかるグラフト効率の相違は過酸化水素の木質面での接触分解を想定した反応機作についての既報¹⁾の推論を支持していると考えられる。

3.3 樹種別重合

シナノキ、ブナ、ハリギリ(辺材、心材)、シラカバおよびウダイカンバの6種について、同じく 70 で24時間包覆法重合処理を行なった結果を第6図にまとめた。

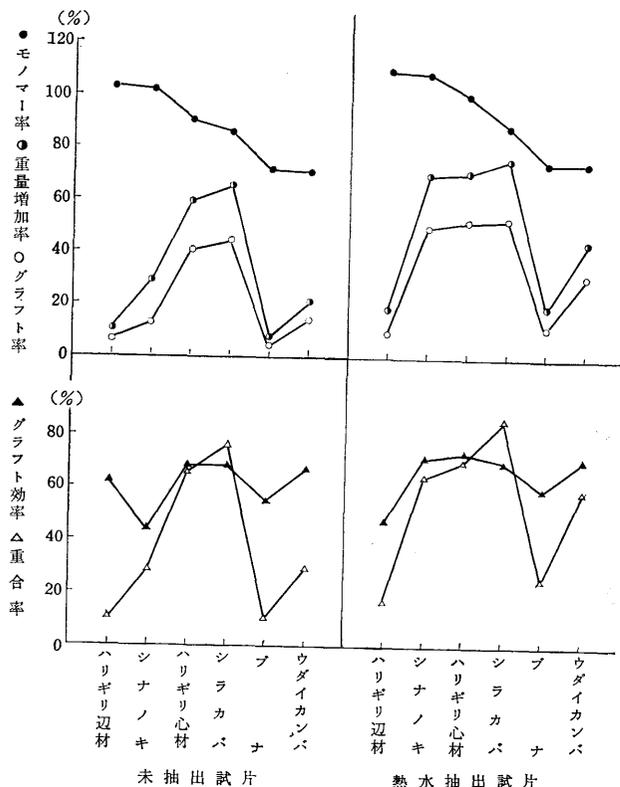
注入によるモノマー率は熱水抽出試片の方が高く、樹種別ではシナノキ、ハリギリが高く、ついでシラカバ、ウダイカンバの順となった。既報⁴⁾のモノマー率と比較して樹種別の差違が小さく、注入性の平均化がなされているのは、前述のように薄い単板で表面積が大きく、かつ極性溶媒のメタノールを含有していることによるものと考えられる。

重合率、重量増加率およびグラフト率は、全樹種で熱水抽出のものが未抽出のものより高くなっており、その向上率は重合率で示すと第4表のとおり、ブナ、シナノキで大きい、未抽出材でも相当に重合の進んだシラカバとハリギリ心材では小さい。一般に辺材は心材よりも重量増加率が大きいというこれまでの報告⁷⁾

第4表 熱水抽出による重合率の向上

樹種	向上率
ブナ	140
シナノキ	125
ウダイカンバ	99
ハリギリ(辺材)	63
シラカバ	13
ハリギリ(心材)	7

注 未抽出試片の重合率基準



第6図 樹種別の重合性 (70°C・24時間)

から考えてこのハリギリの場合は心材の方が辺材よりも大きく、特異である。

グラフト効率は40~75%を示し、樹種による変動は比較的小さい。全般に抽出材の方がやや高い値となった。シナノキは抽出による向上が大きかったが、ハリギリ辺材はかえって低下した。シナノキ抽出、ハリギリ心材、シラカバおよびウダイカンバなどが比較的高い値を示した。

4. 総括

過酸化水素を開始剤として単板へのスチレンの重合性を検討した結果、大略つぎのような結果を得た。

1) 溶剤抽出効果：0.5%の過酸化水素水を含浸させた単板をスチレンモノマーに浸漬し重合性を調べた。単板を前もって溶剤で抽出しておく、一般に重合は円滑に進行し、とくに熱水抽出により最も顕著な重合促進が認められた。単板切削前に原木を煮沸して

もある程度同様の効果が認められた。これらはオレングステイン防止効果と考え合わせて興味深い。

2) 開始剤濃度：スチレン-メタノール-過酸化水素水の均一溶液を単板試片に注入し、アルミ箔で包覆し、70°Cで重合した場合、過酸化水素濃度約0.4%メタノール濃度36%で重量増加率は極大値を示した。

3) 重合性：シナノキを用いて重合性を調べた結果、100°Cでは重合ははじめ急速に進行し、熱水抽出、未抽出試片でそれぞれ5、10時間で重合がほぼ終結する。重合率は両者ともほぼ80%に達し、重量増加率は95~85%となった。70°Cでははじめ重合の進行は遅いが次第に円滑となり、48時間後で重合率は70~65%重量増加率は70~80%となった。グラフト効率は100°Cでは60~75%で抽出材の方がやや低く、重合が進むとわずかに低下したが、70°Cでは抽出材の方が高く、しかも漸次増加するという対照的な結果となった。BPO系では過酸化水素にくらべていちじるしく低い値であった。

4) 樹種別：6種の単板試片を用いて重合の結果、樹種により重合性はかなり変動した。ハリギリ心材とシラカバが高い重合性を示し、またシナノキは抽出による重合の効果が他の樹種よりも大きかった。ブナ、ハリギリ辺材およびウダイカンバは重合性が低かった。

文献

- 1) 種田健造、長谷川勇：木材誌，14，121(1968)
- 2) Dalton, F.L. : IAEA Pannel, Bangkok(1967) ; The British Nuclear Energy Society, 6, 301(1967)
- 3) Rotkirch, E. : Paperi ja Puu, 50, 257(1968)
- 4) 種田健造、長谷川勇：林産試月報および木材の研究と普及，昭和44年12月号，11(1969)
- 5) 吉田弥明、野崎兼司、田口崇：林産試月報および木材の研究と普及，昭和42年6月号，6(1967)
- 6) 種田健造，川上英夫：第18回木材学大会研究発表要旨，196(1968)
- 7) Yongg, R.A. and J.A.Meyer : FPJ, 18(4) 66(1968)

—林産化学部 木材化学科—

(原稿受理 45.4.3)