

木質繊維へのメタクリル酸 メチルのグラフト重合

長谷川 勇 種田 健造

セリウム塩および過硫酸がカリウムを開始剤として、シナノキ剥芯より調製した木質繊維へのメタクリル酸メチルのグラフト重合の特徴を比較検討した。開始剤濃度増加および重合温度上昇により重合は促進されたが、その増加率は過硫酸カリウムの方が著しい。グラフト効率にセリウム塩で60%近辺であるが、過硫酸がカリウムでは10%前後で低い。モノマー量の濃度10~15%程度までは重量増加率が增加する。しかしグラフト効率に対するモノマー濃度の影響は、セリウム塩および過硫酸カリウムによって異なり前者では次第に減少し、後者では漸増する傾向を示す。木質繊維濃度の増加によってセリウム塩の場合重合率が減少し、遂には全く重量増加を示さなくなり、セリウム塩が木質繊維に消費されると考えられる。グラフト木質繊維の吸湿性はグラフト率の増加により減少する。重合木質繊維よりベンゾールで分離したホモポリマーの分子量は重量増加率の平方根に直線関係を示して増加する。グラフト木質繊維の赤外吸収スペクトルは1380, 735 cm^{-1} に新たな吸収がみられるが、1380 cm^{-1} の吸収はセリウム塩による吸収と考えられる等の事実を明らかにした。

1. 諸言

著者らはさきに単量体にスチレンを用い開始剤として過酸化水素、過硫酸がカリウム、硝酸第二セリウムアンモニウムを用いた木質繊維のグラフト重合の試験を行ない、静置法により温度70℃で比較検討した¹⁾。セリウム塩および過硫酸がカリウムを開始剤とする重合は、多数の報告から熱分解で生ずるラジカルによって開始されることはほぼ明らかであるところであるが、木質物が複雑な有機物の複合体であり、かつ反応が不均一系であるためグラフト重合の機構に関しては未だ殆んど不明である。今回はこれらの開始剤を使用し、単量体としてメタクリル酸メチルを用いて、攪拌重合時における諸条件がグラフト重合に与える影響およびグラフト重合生成物についての二、三の物性を比較検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1. 試薬および木質繊維

メタクリル酸メチル (MMA) は市販工業用を酸性亜硫酸ソーダ飽和水溶液で、3回洗い、次に5%苛性ソーダで3回、20%食塩水で3回洗ったのち水洗し、無水硫酸ソーダで脱水後、硫黄を加え、窒素気流中で

減圧蒸留を行なった。セリウム塩としては硝酸第二セリウムアンモニウム市販特級品を、過硫酸カリウム (KPS) は同1級品をそのまま使用した。

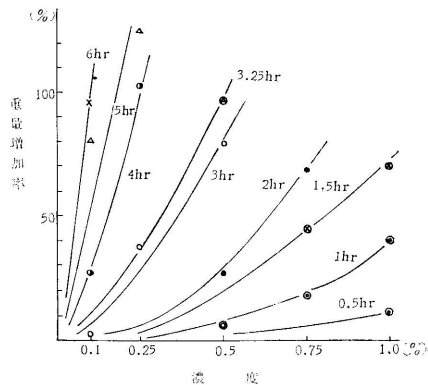
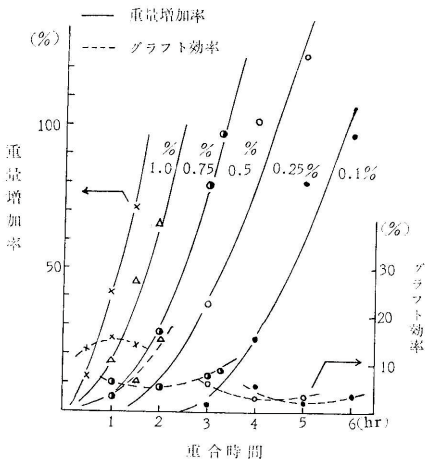
木質繊維は、シナノキ剥芯を160℃5分間蒸煮し、ダブルディスクライナーにより解繊後乾燥したもので、製造条件および分析値を第1表に示す。

第1表 木質繊維の製造条件および分析値

試料	シナノキ剥芯
蒸 煮 圧 力	6kg/cm ²
ク 温 度	158~160°C
ク 時 間	5分
リファイナー間隙	0.5mm
フ リ ー ネ ス	20秒
アルベン抽出物	2.17%
ベンゾール	0.05%
ペン ト ー ザ ン	18.45%
リ グ ニ ン	22.44%
全セルロース	61.64%
α	44.45%
灰	0.61%

2.2. 重合方法および後処理

アンプル (大きさは直径3.6cm, 深さ15cm, 内容120ml) に木質繊維、開始剤液、単量体を入れ、寒剤 (氷, 食塩) 巾で冷却し、第1図に示した系によりピロガロールおよび活性化銅にて脱酸素された窒素ガス



第3図 過硫酸カリウムによるグラフト重合結果 (温度50°C)

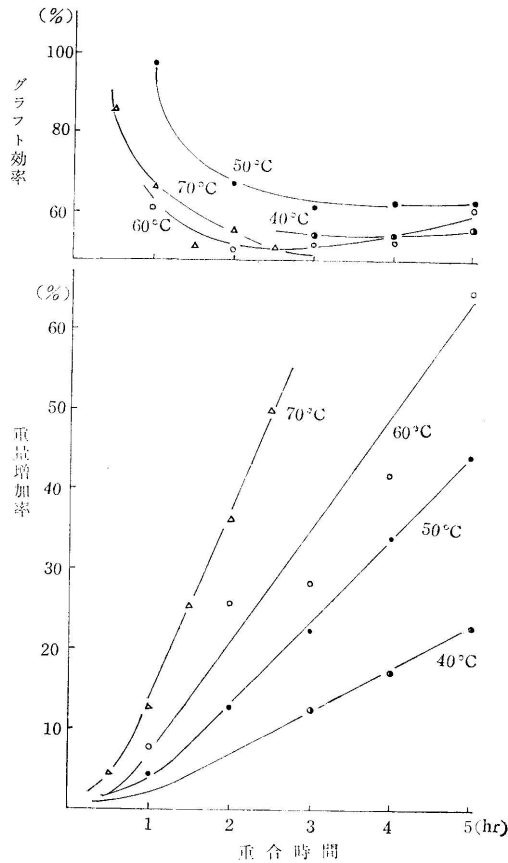
で行なった結果を、第2図および第3図に示した。セリウム塩の場合重量増加率は重合時間に比例し殆んど直線的に増加しており、その濃度増加により重合速度は急激に増大した。開始剤濃度 0.51%、7時間にて約 220%となった。第3図で明らかなように、KPSでは一般に誘導期が認められ、それは KPS 濃度の低い方が長く、0.1%では約 2.5時間であるが、1%では殆んど認められぬ程に小さくなっている。重量増加率の時間および開始剤濃度による増加率は極めて大きい。濃度 0.25%、5時間で 125%を示した。グラフト率は、セリウム塩では比較的高く、開始剤濃度 0.51% 7時間で 115%を示したが、KPSでは非常に低く、最高 11%のものしか得られなかった。グラフト効率は、セリウム塩では、50%~80%と高く、重合時間および

開始剤濃度の増加により減少する傾向を示した。しかしKPSでは 1.6~16%と低く、ばらつきも大きい。一般に開始剤濃度に比例して増加の傾向を示した。

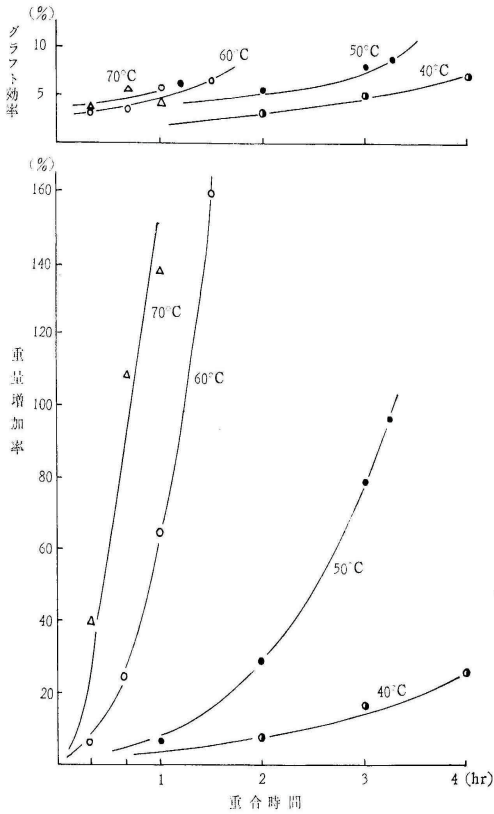
3.2. 重合温度の影響

重合温度の影響について調べた実験結果を第4図、第5図および第6図に示した。開始剤セリウム塩の場合、第4図に示したように重量増加率は、重合時間および重合温度の上昇により直線的に増大した。

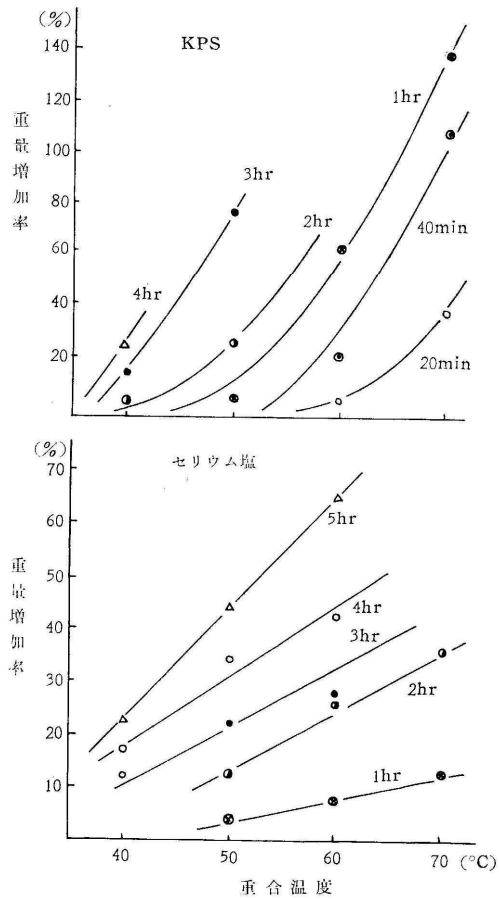
グラフト効率の温度による傾向は明瞭なものを得られなかった。ただ重合時間 2 時間以前の重量増加率の低い範囲ではやや高い値を示す。開始剤がKPSの場合第5、6図に示したように重量増加率はセリウム塩より更に急速に増大しとくに重合温度 60 以上になると著しく増加した。グラフト効率は全体に低く 10%以下であり、温度による傾向も明瞭ではなかった。



第4図 セリウム塩によるグラフト重合結果 (濃度0.25%)



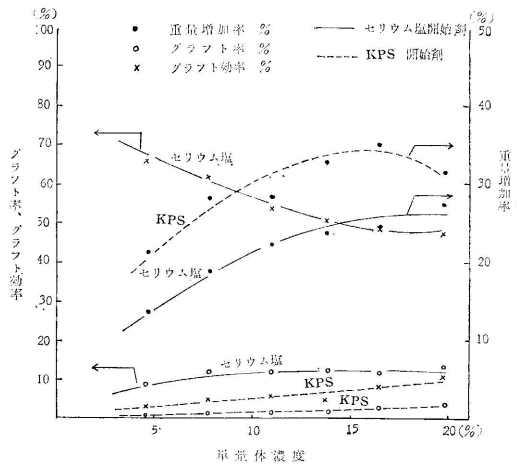
第5図 過硫酸カリウムによるグラフト重合結果 (濃度0.5%)



第6図 重量増加率の温度および時間による変化

3.3. 単量体濃度の影響

セリウム塩濃度0.25%, 重合時間 3時間; KPS濃度 0.5%, 重合時間 2 時間とし、各々温度 50 °Cにおいて、単量体濃度 5~20%の範囲にわたり検討を行った結果を第7図に示す。セリウム塩の場合、重量増加率は単量体濃度 10 %程度まではその増加と共に増したが、それ以上では次第に緩慢となる。一方グラフト効率は単量体濃度の増加により減少した。KPS の場合、重量増加率は単量体濃度の増加と共に増したが、20%においてはやや減少した。またグラフト効率は低く 3~11%であったが、セリウム塩とは逆にわずかであるが、単量体濃度の増加と共に増加する傾向が認められた。

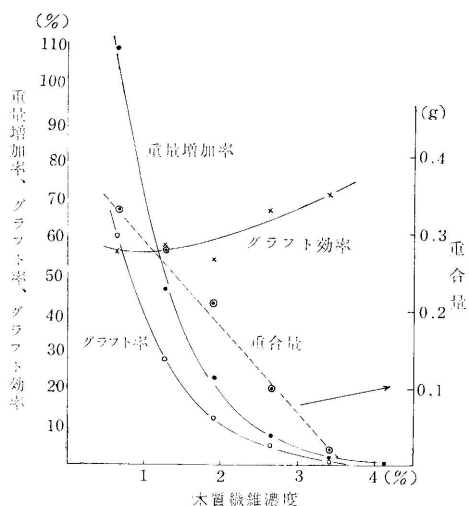


第7図 単量体濃度の影響

3.4. 木質繊維濃度の影響

濃度0.25%のセリウム塩溶液を開始剤とし、重合時

間3時間、温度50 °Cにおいて、木質繊維濃度 0.64~4 .14g / ml (開始剤溶液 + 単量体) の範囲についてその



第8図 木質繊維濃度によるグラフト重合の変化

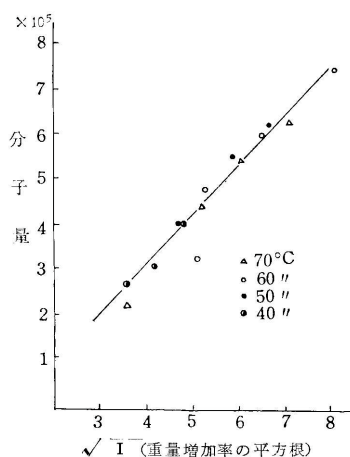
重合への影響を検討した。その結果を第8図に示す。重量増加率は木質繊維濃度の増加と共に急速に減少し、約 3.5g/ml で殆んど重合しなくなることが分った。グラフト効率は、わずかであるが、木質繊維濃度の増加により、55%から 70%へと増加している。また重合の絶対量は木質繊維が増加するとほぼ直線的に減少した。この結果木質繊維 3.5gで約 0.1gのセリウム塩が開始剤としての作用を消失するものと考えられる。

3.5. 平均分子量

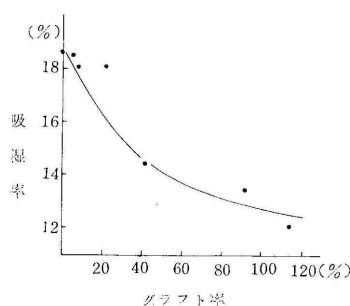
セリウム塩を用いて調製したグラフト木質繊維からベンゾール抽出により分離したホモポリマーをアセトンに溶解し固定粘度〔 〕を測定した。固有粘度は重合温度の上昇、重合時間の増加によったが、重量増加率によってまとめるとほぼ一つの曲線にまとめることができ、次の粘度式³⁾〔 〕 = $0.96 \times 10^{-4} M^{0.69}$ を用いて分子量を算出し、重量増加率の平方根との関係を示すと、第9図のようにほぼ直線として表わすことが出来る。これは重量増加率の増大と共に枝分岐数が増加している可能性を示すものと解し得よう。

3.6. グラフト木質繊維の吸湿性

グラフト率と吸湿性の関係を求めるため、相対湿度 94% (硝酸カリ飽和溶液デシケーター中) で10日間放置後、秤量した。第10図に示すように、吸湿率はグラフト率の増加により減少した。



第9図 分子量と重量増加率平方根の関係

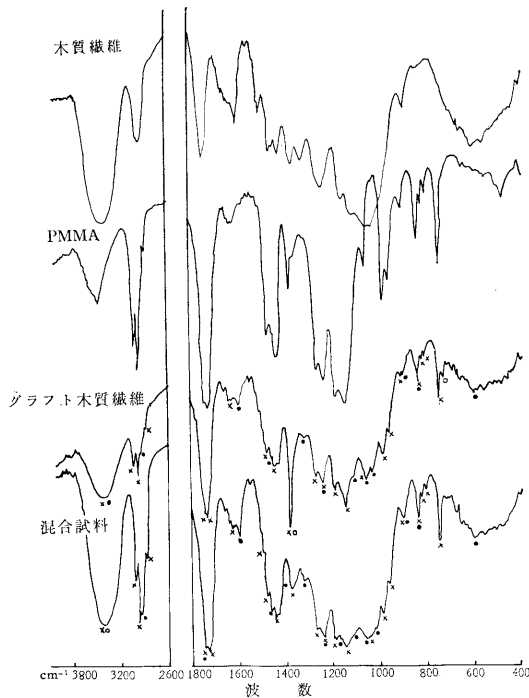


第10図 グラフト木質繊維の吸湿率

3.7. グラフト木質繊維の赤外吸収スペクトル

グラフトした木質繊維およびそのグラフト率に相当する木質繊維と PMMAとの混合物について赤外吸収スペクトル測定を行ないこれを第11図に示した。木質繊維と PMMA自体のスペクトルも同図に示した。混合試料の吸収スペクトルには木質繊維および PMMAのスペクトルに現われた主要な吸収は殆んどが認められる。グラフトした木質繊維のスペクトルにもその主要な吸収がほぼ再現されており、赤外吸収スペクトルにみられる両者の相違は顕著なものではないが、次の点が注目される。

- 1) 1380cm^{-1} の吸収はグラフト重合繊維で非常に強くシャープである。
- 2) グラフトした繊維には 735cm^{-1} に吸収がみられるが、この吸収は PMMA や木質繊維にはみら



第13図 赤外線吸収スペクトル

れない。

1380cm⁻¹ の吸収は開始剤として用いたセリウム塩⁴⁾ や Ce(NO₃)₃·6H₂O⁵⁾ の赤外線吸収スペクトルにみられる最大の吸収であり、セリウム塩を開始剤とする他のグラフト重会木質繊維 (例えばスチレンを用いた場合) にも同様に新しく生ずることが認められる⁴⁾ ことから、恐らく開始剤に用いたセリウム塩に由来するものと思われる。このことは、グラフト重会した繊維を希塩酸で処理するとこのシャープな吸収が消失して行くことからも是認できる。

4. 結論

シナノキ木質繊維を試料として、アンブル中で開始剤およびMMA単量体と接触させ、恒温槽中で撈拌しグラフト重会させる実験を行ない次の結論を得た。

4.1. セリウム塩を開始剤として用いた場合

- 1) 濃度 (0.13~0.51%) および時間 (1~7 hr) にはほぼ比例してグラフト化が進行する。
- 2) グラフト効率は60%程度であるが、時間、開始

剤濃度の増加と共にやや低下する傾向がみえる。

3) 重会温度の影響は大きく、40°Cから70°Cに至るまでは急速に増大する。

4) 単量体量は濃度10%程度まで重量増加率が増大するが、その増加率は次第に緩慢となる。グラフト効率はモノマー量の増加とともに減少する。

5) 木質繊維濃度を増加させると、重会量が減少し遂には重会が全く起らなくなった。これは木質繊維によりセリウム塩が消費されることによるものと思われる。

4.2. KPSを開始剤とした場合

1) 濃度 (0.1~1.0%) および時間 (1~6 hr) によって著しく重量増加率が増大する。

2) グラフト効率は低く開始剤濃度、時間の増加と共に低くなる傾向を示す。

3) 重会温度による影響は著しく、40°Cから70°Cに至るまでに飛躍的に増大する。

4) 単量体量は濃度15%近辺に重量増加率の極大がみられた。グラフト効率は低いが、モノマー濃度と共に増加する傾向をみせている。

4.3. グラフト木質繊維に関する試験

1) グラフト木質繊維の吸湿率はグラフト率の増加により減少する。

2) ベンゾール抽出で得たホモポリマーの分子量は重量増加率の平方根と直線関係を示して増加するが、これは重量増加率の増大と共に分岐数が増加している可能性を示している。

文献

- 1) 種田健造, 長谷川勇 : 木材学会誌, 14, 121 (1968)
- 2) 桜田一郎, 岡田紀夫, 木村藤子 : 繊維学会誌, 18, 687 (1962)
- 3) S. Chinai, J. Matlack, A. Resnik; J. Polymer Sci., 17, 391 (1955)
- 4) 種田健造, 長谷川勇 ; 未発表
- 5) "SADTLER STANDARD SPECTRA", No.15070, SADTLER Research Laboratories-INC