

# 木材—MMA蒸気相系の放射線重合

—膨潤剤としてのメタノールの効果—

塩田 洋三・中戸 莞二・桂山 幸典\*

Gamma Ray-induced Polymerization of Methyl Methacrylate

Vapour onto Wood

—Effect of Methanol as Swelling Agent.—

Yozo SHIOTA, Kanji NAKATO and Kosuke KATSURAYAMA.

## 目 次

要 旨.....	190	4. 考 察.....	194
1. 緒 言.....	190	5. 引用文献.....	196
2. 実験材料および方法.....	191	Résumé .....	196
3. 実験結果.....	192		

## 要 旨

メタクリル酸メチルとメタノールの混合蒸気相下に木材を放置し、 $\gamma$ 線を照射して、蒸気相重合させた。蒸気相重合は液相法と異なり、温度効果が顕著であった。また収着させたのち、蒸気を送らない状態で照射し重合させると、収着モノマーの40%が重合し、残りの60%はモノマーのまま存在する。このことは木材の微細な空隙ではメタノール濃度が高く、モノマーが重合しえない状態にあることによると推定された。また重合過程での単位時間当りの収着モノマー量は付加ポリマーのそれよりも多く、モノマー収着が重合を律速する因子ではなかった。付加ポリマーのうち見かけのグラフトポリマーは細胞壁内で均一に存在し、局所性はみられなかった。以上の結果を総合し、木材内部での収着質および付加ポリマーの分布についての推定を試みた。

## 1. 緒 言

木材は多孔性物質であり、吸湿、吸水性を有する。このため膨脹、収縮をひきおこす。このことは木材の欠点の一つとして指摘されており、寸法安定性を増大させるため種々の改良法が用いられている。それらの方法の一つとして近年木材—ポリマー複合体(WPC)が注目されている。筆者らはこのWPCの基礎研究として、木材実質へのモノマーの付加重合過程、および生成ポリマーの付加形態の観察から木材中の重合反応の場を明らかにすることを目的とした。従来木材にモノマーを含浸させ重合する方法として、液相法と気相法がある。本実験では気相法の中の蒸

\* 京都大学, 原子炉実験所

気相法を用いた。蒸気相法とは木材にモノマー蒸気を収着させ、その後飽和蒸気圧下で放射線を照射し、収着モノマーを重合させる方法である。この方法の特徴として次の2つがあげられる。(1)木材表面でのポリマーの生成形態が顕微鏡下で観察出来る。(2)液相法と比較して木材中の空隙容積の大部分を占める細胞内腔にポリマーが付加することが少ないので、重合過程で木材に付加したモノマーや膨潤剤の含有率を少ない誤差で推定出来る。

以上の特徴から木材中の重合反応の場の検討には液相法よりも蒸気相法が有利である。そこで本報では蒸気相法、とくに膨潤剤としてメタノール (MeOH) を用いた場合の収着、重合過程について報告する。

本実験について御助言を頂いた佐道健助教授、日本原子力研究所後藤田正夫氏に、またオートラジオグラフィの観察に御協力を頂いた奈良県林業指導所山中勝次氏に感謝の意を表します。

## 2. 実験材料および方法

### 2. 1. 実験材料および $\gamma$ 線照射法

木材試料にはカバ辺材の軸方向厚さ  $50\mu$  切片を、アルコール・ベンゼン混合液で72時間ソクスレー抽出し、実験に供した。メタクリル酸メチル (MMA)、メタノールはそれぞれ前報と同様の方法で精製した。

重合用アンプルの作製法および  $\gamma$  線照射法も前報と同様である。

### 2. 2. 蒸気収着実験法

木材への収着重量は石英バランスで MMA・MeOH 混合溶液の飽和蒸気圧下で測定された。用いた混合溶液は 80 MMA : 20 MeOH であり、測定温度は 20°, 30°, 40°C である。

収着質含有率の測定には図1に示したキルダーフラスコを用い、一方に木粉を、他方に溶液を入れ5時間放置し、収着させたのち、木粉中の収着質を真空下で捕集し、アベック式屈折率計にて屈折率を求め、この値から MMA 含有率を算出した。

### 2. 3. 重合過程における収着量の測定

重合過程における収着質および付加ポリマー量を求めるために、アンプル ( $40\text{mm } \phi$ ) の上部に 5g の木粉を入れたステンレスのカゴを置き、下部に溶液を入れて所定時間照射し、重合させたのちカゴを取り出しガラス容器に入れる。つぎに真空ラインのもとで液体窒素で冷却し、排気したのち、用意した空のガラス管を真空ラインに取り付け排気する。その後木粉側の容器を加熱し、空のガラス管を液体窒素で冷却してこの容器に収着質を捕集する。そしてこの捕集した収着質の重量を求めた。また同時にその含有率を屈折率より算出した。

### 2. 4. 光学顕微鏡用オートラジオグラフィ

オートラジオグラフィ用アイソトープには (メチル-C14) MMA モノマー (比放射能  $89\mu\text{C/g}$ ) を用い、これを MeOH で希釈し、80 MMA : 20 MeOH 溶液にした。この溶液をア

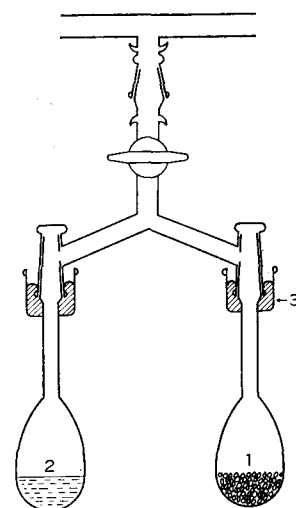


Fig. 1. Apparatus for the sorption of MMA-methanol vapour.

1. wood powder.
2. MMA solution.
3. mercury cut-seal.

ンプルに入れ前述と同じ方法で蒸気相重合させた。なお照射は線量率  $1.42 \times 10^5$  r/h で24時間照射した。照射後、試料をアセトンで72時間ソクスレー抽出し、ホモポリマーを抽出させた。つぎにこの試料を電顕用切片作製法にしたがって、エポキシ樹脂で包埋し、数ミクロンの厚さで木口を斜め切りした。なお斜め切りした理由は試料が  $50\mu$  と薄いので、細胞壁を厚く露出させるためである。次にこの試料に乳剤（サクラ NR—H2）をディッピング法で塗布し、暗箱に入れ20日間冷蔵庫中に放置し、露出させたのち、水平<sup>8)</sup>らの方法によって現像処理した。

### 3. 実験結果

#### 3. 1. 溶液組成と重合

木材切片をモノマー蒸気のみを用いて重合処理をおこなった結果、木材実質内のポリマー量は極く僅かであると推定された。そこで木材を膨潤させる MeOH と MMA の混合蒸気を用いることとした。まずこれらの混合溶液の組成を変化させ、重合後の PMMA の木材への付加量およびベンゼン抽出したのちの残留量を求め結果を表 1 に示した。この表より溶液組成の変化によって付加ポリマー量は変化するが、残留ポリマー量は16~18%とほぼ一定値を示す。そして80% MMA 溶液では付加ポリマー量に対する残留ポリマー量の割合が最大値を示した。なお80% MMA 溶液が合目的であることは走査型電子顕微鏡観察からも明らかにされた。

そこで以下の実験は80% MMA 溶液についてのみおこなった。

#### 3. 2. 収着質と温度

ポリマーへの蒸気の収着量は温度依存性を有することが知られており、一般に高温度であるほど収着量は減少する。そこで種々の温度域で80% MMA 溶液上の飽和蒸気中で木材に蒸気を収着させた。20°C から30°C と温度が上昇すると収着量は15%から13%に低下した。しかし収着質における MMA 濃度は33%から38%に増大し、木材中の MMA 量は5.0%と5.1%とほぼ等しい値となる。このように低温にして収着量を増大させても収着 MMA 量は増大せず、むしろ MeOH 濃度が増加するため重合が困難になるものと考えられる。なお40°C では収着量は12%、MMA 濃度は48%であった。

つぎに30°C で収着させたのちその状態で封管し、 $\gamma$ 線照射によって重合させた。その結果木材へのポリマーの付加量は全乾木材の2%前後であり、この場合収着 MMA 量が5%であるのでこの約40%が重合しうることとなる。

Table. 1. The effect of MMA monomer concentration on the polymerization in wood.

MMA monomer concentration vol-%	PMMA addition %	Apparent grafting %
80	23	16
70	33	17
60	59	16
50	44	18
40	41	—

Polymerization conditions ; dose rate  $6.0 \times 10^3$  r/h, temperature 40°C

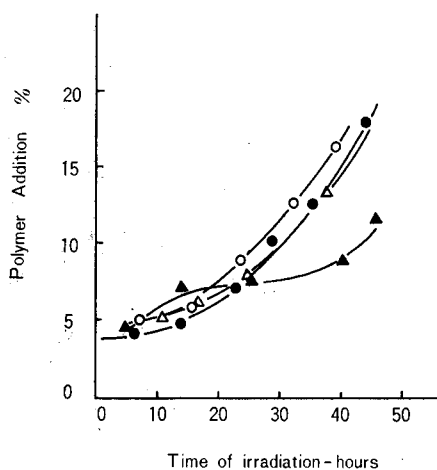


Fig. 2. The effect of the dose rate on the polymerization of methyl methacrylate in wood.

○ :  $4.6 \times 10^4$  r/h, ● :  $8.0 \times 10^3$  r/h, △ :  $6.0 \times 10^3$  r/h, ▲ :  $3.0 \times 10^3$  r/h.

Irradiation temperature ;  $40^\circ\text{C}$ .

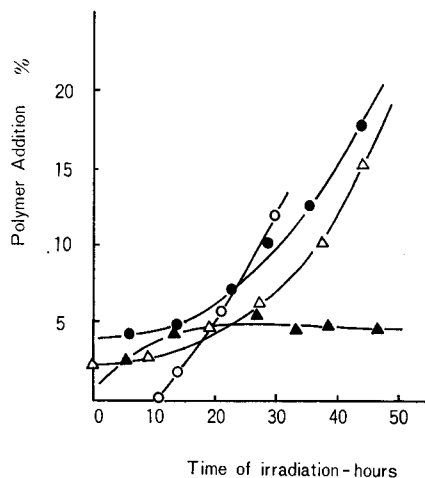


Fig. 3. The effect of temperature on the polymerization of methyl methacrylate in wood.

○ :  $50^\circ\text{C}$ , ● :  $40^\circ\text{C}$ , △ :  $30^\circ\text{C}$ , ▲ :  $20^\circ\text{C}$ .

Dose rate ;  $6.0 \times 10^3$  r/h.

### 3. 3. 線量率，温度および収着質含有量と重合

線量率と重合の関係を図2に示す。 $3.0 \times 10^3$  r/hで重合の遅れがみられるが、 $6.0 \times 10^3$  r/h以上の線量率では線量率が増加してもポリマー付加量の増加は小さい。またポリマー付加量は時間軸に対し凸な曲線を示す。なおこれら3条件とも初期重合量として3~4%のポリマー付加量があった。

つぎに線量率  $6.0 \times 10^3$  r/hについて温度効果を図3に示した。 $20^\circ\text{C}$ では15時間照射しても約4.5%の重合量しか得られず、他の温度域のように重合量が照射時間の経過で増加せずほぼ一定値をとることが特徴的である。一方  $50^\circ\text{C}$ ではポリマー付加量—照射時間曲線に誘導期間がみられ、その後重合量は直線的に増加している。

重合過程において収着されたモノマーおよび MeOH の変化を知ることは蒸気相重合の特徴を知るうえで重要である。そこで重合過程の途中所定の時間毎にアンプルを取り出し、木材中の付加ポリマー、未反応モノマーおよび MeOH 量を求めた(表2)。この表より収着 MeOH 量は反応経過時に多少の増加はみられるが、他成分に比べその変化は小さい。一方収着モノマー量と付

Table. 2. Relation between total dose and concentration of sorbates in the polymerization process.

Total dose r	Sorbed MeOH g/g*	Sorbed MMA g/g*	PMMA addition %*
$7.9 \times 10^4$	8.03	2.82	3.31
$1.6 \times 10^5$	10.38	5.59	7.79
$2.4 \times 10^5$	11.34	4.01	14.61

\* based on the weight of dry wood.

Polymerization conditions ; dose rate  $6.0 \times 10^3$  r/h, temperature  $40^\circ\text{C}$ .

加ポリマー量との関係は、重合するために必要なモノマー収着量が存在することを示唆する。

### 3. 4. 光顕オートラジオグラフィ

木材中で重合したポリマーは透明であり顕微鏡観察が困難である。そこでモノマーに蛍光染料およびリンタングステン酸を添加し重合させ、細胞壁中の沈着から存在状態を観察する方法や、アイソトープでラベルしたモノマーを用いて観察する方法が用いられている<sup>5)</sup>。特に後者はポリマーそのものの存在状態を知ることが出来る。そこで蒸気相重合について木材中のポリマーの存在状態をラベルした MMA を用いて検討を加えた。木材中にラベルした PMMA が存在するとこれより  $\beta$  線が放射され、試料表面に塗布された乳剤の銀粒子を折出させ、現像処理をおこなうと銀粒子が黒点としてあらわれる。したがって黒点によってラベルした PMMA の存在が示される。図4はアセトンでホモポリマーをソクスレー抽出したのちオートラジオグラフィによって得た写真である。この写真より見

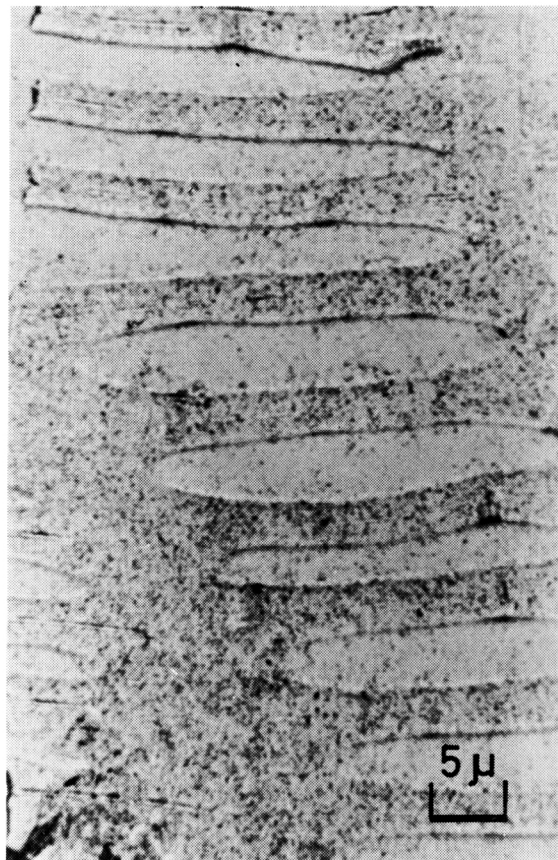


Fig. 4. Light microscopic autoradiograph of the wood-polymer composite produced by the vapour phase polymerization.

かけのグラフトポリマーは細胞壁中にほぼ均等に分布し、Timmons<sup>5)</sup>は液相含浸法によって得たオートラジオグラフィから細胞壁の複合細胞間層に多いという結果を示したが、本実験ではそのような局所性はみられなかった。

## 4. 考 察

モノマーの木材への収着は、 $\gamma$ 線照射によって木材中でモノマーが重合するために必要な前段階である。この木材表面とモノマーの相互作用が、その後のグラフト開始点となりうるので、木材内部表面に如何に多くのモノマーを接近させるかが材質改良の点からも重要である。一般にビニルモノマーは木材に対し非膨潤性であるので、膨潤剤を混合して用いることが多い。従来から水、メタノールがしばしば用いられている。しかし本実験結果から、メタノールを用い木材中の MMA 濃度を増大させようとしても、メタノールが木材内部表面を押し広げて、微細な空隙にはメタノールのみが入ると推定されること、また収着した MMA の40%程度しか重合しえないことが明らかになり、さらに既に明らかにしたようにメタノールは木材中のラジカルを迅速に失活することなどから、メタノールを MMA に混合することには多くの問題を含んでいるといえる。

蒸気相重合の場合、平衡収着量が温度に依存し、収着量が重合に大きな影響を与える。すなわ

ち収着量は温度が低下するにつれて増大するが、収着質組成をみると低温ほど MeOH 含有量が大きく、モノマー含有量が少ない。そのために結局重合条件としてはふさわしくないこととなる。本実験において 20°C では重合が進行しないという結果が得られたが、これは木材中の MeOH 含有量の増加に帰納されるものと考えられる。そして温度が上昇するにつれて収着質中の MMA 濃度が増加し、30° および 40°C ではポリマー付加量は照射時間軸に対し凸な曲線で進行する。この事実は、飽和現象の観察される液相法とは対照的であり、蒸気相重反応の 1 つの特徴と考えられる。ポリマー付加量—照射時間のこのタイプの曲線を鍵谷は緩慢開始系と名づけ、この系の特徴として活性生長鎖数が重合時間とともに増加することをあげている。なお 50°C では重合初期に誘導期間がみられた。これは高温になると分子が動きやすく、停止反応が容易であるためと考えられるが、今後検討すべき問題である。

つぎに本実験方法のように外部から MMA の供給がなくても収着質中の MMA は照射時にその 40% が重合することができ、しかも重合は小線量ですすむ。しかし残りの 60% の MMA が重合せずモノマーとして木材中に残存することは、これらモノマーが木材中でその周囲を MeOH 分子に囲まれ孤立した状態にあり、かつ可動性が少ないと考えられる。すなわち、細胞壁中では MeOH が木材実質と固溶体を形成し、木材組織を押し拡げて、いわゆる一時空隙を形成し、ここに MeOH と MMA が混合収着されている。したがって MeOH が MMA に比べ多い場合、このような微細な空隙では MMA 分子相互が隣接する可能性が少ない結果、モノマーの状態で残存する分子が重合して PMMA となる分子よりも多いこととなると考えられる。

つぎに重合過程についての考察をおこなう。本実験において線量率効果については明確な傾向は得られず、線量率が低下すると単位時間当りの重合量は低下するが、線量率が高くなっても重合量の著しい増加はみられなかった。このような結果は重合速度とモノマーの供給速度の関係によるものであろう。つまり低線量率では重合に必要なモノマー量は常に供給されており、この範囲では線量率の増加につれてポリマー付加量は増大する。しかし線量率が高いとモノマーの供給がそれに見合わず、かえって木材中の MeOH に多くのラジカルを生じさせて、停止反応がさかんになり、ポリマー付加量の増加に負の効果を与えるであろう。なお重合過程のモノマー含有量はその時点でのポリマー付加量に比較して大きく、モノマー供給速度が律速因子でないこととなる。しかし重合が進みポリマー付加量が多くなるとモノマー濃度は低下し、モノマー供給速度が反応の律速因子になってくることがわかる。

これらの重合過程の結果を総合して模式的に示した図 5 について考察を進める。

まず図において境界よりも右側は細胞内腔を、境界は細胞内腔表面を示す。また左側は細胞壁を示し、内腔表面から左側に離れるほど一時空隙がより微細になる。まず図 5-A は蒸気収着平衡時の収着質の分布を示す。MeOH は MMA に比べ分子径が小さく、極性も高いので、細胞壁中で均一に分布すると考えられる。一方 MMA は分子径が大きく、非極性であるので細胞壁の内部では含有量が小さく、細胞内腔に近づくにつれて大となり、平衡状態で細胞壁全体の収着質の組成は 30°C で MeOH 1 に対して MMA 0.38 である。

次にこの状態で  $\gamma$  線を照射すると重合がおこり、細胞壁中の MMA は一部 PMMA になり、MMA 含有量は低下し、

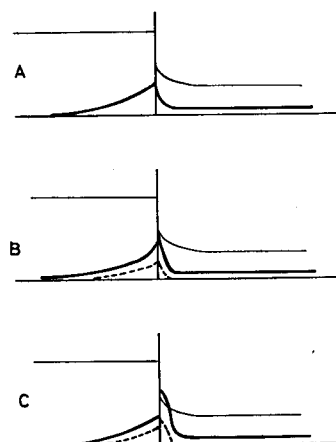


Fig. 5. Schematic diagram of phenomena near the interface that wood contacts with vapour.  
— : methanol, - - : MMA,  
... : PMMA.

そのため細胞壁内外で濃度差が生じ、蒸気相より MMA が木材内部に供給される。このようにして木材中に PMMA が生成していくが、それと同時に拡散抵抗の少ない細胞内腔表面でも重合がおこる。重合したポリマーの細胞壁中の分布は収着 MMA が濃度勾配をもつため、当然内腔に近いほど多く、内部にいくにつれて減少すると推測される(図5-B)。また細胞壁内部では MeOH が強く収着されているので MMA に対する拡散抵抗は大きく、重合が進むにつれて拡散抵抗の小さい細胞内腔表面での重合が主になり、このため蒸気相から移動する MMA は表面に存在する PMMA に大部分収着され、細胞壁内部への移動は少なくなり、表面被ふく反応へと移っていくと考えられる(図5-C)。

WPC を作る場合、木材細胞壁中にモノマーを入れる目的で、モノマーと膨潤剤を混合した溶液が用いられている。膨潤剤として種々のものが用いられるが、なかでも水、メタノール、ジオキサンがしばしば用いられている。しかしそれらの選択は経験的になされていることが多い。MMA-MeOH 混合蒸気を用いた一連の本研究の結果から、メタノールを膨潤剤に用いても必ずしも木材の寸法安定性が向上しないと予測出来る。混合によってモノマーを細胞壁中により多く浸透させるには、膨潤剤によって形成される内部表面とモノマーの接近しう内部表面があまり相違しないような膨潤剤を選択することが必要であると考えられる。この意味においてジオキサンについての検討が注目される。

## 引用文献

- 1) 塩田洋三, 中戸莞二: 木材-MMA 蒸気相系の放射線重合, 木材学会誌, **19**, 499, (1973)
- 2) Luskin, L. S. and Myers, R. J.: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. **1**, 256, Interscience, N. Y. (1964)
- 3) 水平敏知, 内田和子: オートラジオグラフィと組織・細胞化学, 化学と生物, **5** 178, (1968)
- 4) 古野毅, 後藤輝男: 木材-合成高分子界面の構造(第3報), 木材学会誌, **19**, 271, (1973)
- 5) Timmons, T. K., Meyer, J. A. and Côte, W. A.: Polymer location in the wood-polymer composite. *Wood Science*, **4**, 13, (1971)
- 6) Shiota, Y. and Nakato, K.: An approach to measurement of contact area between wood substance and organic reagent by ESR method. *Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto Univ.* (投稿中)
- 7) 鍵谷勤: 化学反応の速度論的研究法, 下巻, 629, 化学同人, (1970)

## Résumé

Wood specimens were placed under the vapour phase of MMA-methanol mixtures and polymerized with gamma ray irradiation.

The rate of vapour phase polymerization was affected by the temperature. From this point of view vapour phase polymerization was different from liquid polymerization which has a small activation energy. About 40% of the sorbed monomer was polymerized but the other part remained unpolymerized. This phenomenon was thought to be caused by the high methanol content in the micro pores of wood and the fact that the monomer molecules were surrounded with methanol. In the polymerization process the rate of sorption was not a factor of rate-determining step, since the rate was higher than that of polymerization. Autoradiographic observation indicated that the apparent grafted polymer was distributed uniformly within the cell wall.

Following these results the distributions of sorbed materials and additional polymer in wood were discussed.