

氏 名	塩 田 洋 三 しお た よう ぞう
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	農 博 第 213 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	農 学 研 究 科 林 学 専 攻
学位論文題目	木材-MMA 系の放射線重合

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 戸 莞 二 教 授 桂 山 幸 典 教 授 横 田 徳 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は木材（マカンバ）とメタアクリル酸メチル（MMA）の系の放射線重合に関して、 γ 線照射によって生ずる木材ラジカルの性質、木材中の重合反応の場の評価法、蒸気相重合におけるポリマーの生成機構および木材実質と MMA のグラフト重合の確認など、木材と合成高分子の基礎的な相互関係を明らかにしたものである。その内容の概要は

(1) 木材ラジカルの性質を電子スピン共鳴法（ESR）によって検討した。その結果、未照射木材中にも主にリグニンに生じていると考えられるラジカルが存在する。また γ 線照射後にみられるラジカル濃度は木材構成成分間ではほとんど差がないが、ESR スペクトルの線形からみて各成分の分子配列は単離したときと木材中とは相違するものと推定される。照射木材のラジカルは温度によって安定性を異にし、77～250°K の低温域では木材実質分子の側鎖の運動によって直線的に減衰し、250～313°K の中温域では減衰は少なく比較的安定しているが、353°K 以上の高温域では実質のセグメント運動によって著しく減衰する。

(2) 有機溶媒およびモノマーの木材中における接触有効面積を直接かつ簡便に求める方法を検討した。その方法は、 γ 線照射によって生成された木材ラジカルが有機溶媒またはモノマーの収着接触によって減衰する量を、収着質のアクセシビリティの相対値とするものである。ESR 法と仮称したこの方法の妥当性は、アルコール系列の分子量と木材体積膨潤量の関係、アクリル酸エステル基の炭素数およびスチレン、アクリロニトリルなどの他のモノマーによる木材の膨潤などと、ESR 法による接触有効面積との比較によって裏付けることができた。

(3) 木材-MMA 系の封管法による蒸気相重合におけるポリマー生成機構を、オートラジオグラフィ、走査型電子顕微鏡などを用いて検討した。その結果、MMA モノマーはメタノールとの混合蒸気相の場合、細胞壁中で収着重合され、モノマーのみの蒸気相下では壁中にはほとんど収着されない。蒸気相重合は液相重合と異なり温度効果が顕著であり、最適温度である40℃では照射量の増大で付加ポリマー量は著

しく増大する。混合蒸気相での取着モノマー量は重合の律速因子ではなく、しかも細胞壁中でポリマーは均一に存在し局所性はみられない。また、付加ポリマー量の増大にともなって細胞内こうにおける重合が主体となり、内こう表面の被覆が進む。

(4) ESR 法の検討の過程で、 γ 線照射によってラジカルを生じさせた木材に MMA を真空下で含浸取着させたのち、30℃で長時間放置すると、木材ラジカルの減衰にともなって新しいピークが ESR スペクトルに認められた。このピークが未照射木材と MMA を反応させた場合には検出されないこと、照射木材のラジカル濃度、PMMA ラジカル濃度および見掛けのグラフト化率の3者の反応時間における経過が相互に高い相関を示すこと、ならびに照射した MMA および PMMA の ESR スペクトルの検討結果などから次の結論を得た。すなわち、木材中で MMA は単に塊状重合しているのではなく、木材ラジカルに MMA がグラフトし、この MMA ラジカルに順次 MMA が付加重合して木材実質に PMMA のグラフト鎖が生成される。また脱リグニン処理木材試料についての検討の結果、PMMA ラジカル濃度の増大に、実質中のヘミセルロースおよびセルロースが寄与していることが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

木材中にモノマーを含浸させて木材とポリマーの複合化をはかることは、木材の材質改良における新分野として実際面でも、また研究面でも内外において注目されている。この分野の基礎としての木材と合成高分子の相互作用に関する研究は近年著しく進展しているが、直接木材実質内における重合反応に関するものにはみるべきものがすくない現状である。

著者は木材とメタアクリル酸メチル (MMA) の蒸気相取着・ γ 線照射重合に関して、多面的な新しい手段を駆使して照射木材に生じるラジカルの性質、ポリマー生成機構、重合反応場の新評価法およびグラフト重合の確認などに関して多くの新知見を得た。

なかでも、 γ 線照射木材に生成されたラジカルが真空常温域で数日間にわたって比較的安定している性質にもとづき、有機溶媒モノマーおよびポリマーの木材に対する接触有効面積を直接かつ簡便に決定する新しい方法を確立したこと、さらにその検討の過程で木材ラジカルの長時間にわたる減衰にともなって生ずる ESR スペクトルの新しいピークを見出し、その検討から木材-MMA 系におけるグラフト重合を確認し得たことは、木材物理学、木材加工学に寄与するところがすこぶる大きいのみでなく、木材の化学加工の実際に対しても有効な基盤を与えるものである。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。