

リグノスルホン酸とメタクリル酸メチルのレドックス開始  
グラフト共重合 (第3報)\*

—針葉樹リグノスルホン酸と広葉樹リグノスルホン酸の差異—

南 正院\*\*, 松本 一樹\*\*\*, 石原 茂久\*\*, 越島 哲夫\*\*\*

Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Lignosulfonate by  
 $\text{H}_2\text{O}_2$ -Fe (II) Redox System (III)\*

—Differences between Softwood Lignosulfonate and Hardwood Lignosulfonate—

Zeong Woun NAM\*\*, Kazuki MATSUMOTO\*\*\*,  
Shigehisa ISHIHARA\*\* and Tesuo KOSHIJIMA\*\*\*

1. 緒 言

近年、木材が renewable な資源として見直されつつある。しかし、木材とて、その成長量には限界があり、その効率的な利用技術の開発が重要な研究対象として再認識されるようになってきた。木材の主たる用途の一つである紙パルプ産業においても、木材の総合的、全面的利用が企図され、その一つとして、蒸解廃液中のヘミセルロース、リグニンの有効利用が重要な研究課題として再登場してきた。ただ、クラフト法パルプ工場の場合は、生産コストの関係上、黒液からの薬品（ソーダ）回収が不可欠であり、回収工程で熱源として利用されているので、目下のところ、それほど重要視されていない。したがって、当面、利用技術の開発が急がれているのは、亜硫酸パルプ工場の蒸解廃液である。既に、亜硫酸パルプ蒸解廃液からセメント分散剤、農薬の増量剤または粘着剤、粘結剤や道路舗装剤などが製造され、ヘミセルロース成分からは製菓原料や低カロリー甘味剤（結晶キシロース、キシリット）や醗酵によるエタノール、飼料酵母などが製造されているが、まだ廃液の一部が利用されているに過ぎない。廃液の主成分であるリグニンの化学的利用法には酸化によるバニリン、水素化分解によるフェノール性低分子化合物の生産と、他の化合物との結合による化学修飾による反応性高分子の製造の二方向が考えられるが、筆者らは、上に述べたような現状をふまえて、新たなリグノスルホン酸の利用法として、合成高分子との結合を検討してきた。

既に前報<sup>1-3)</sup>で、針葉樹リグノスルホン酸とメタクリル酸メチルとが、 $\text{H}_2\text{O}_2$ -Fe (II) レドックス系重合開始法により効率よくグラフト重合することを示し、系中でのリグノスルホン酸の存在が MMA の重合を促進している等の重合反応の特性<sup>3)</sup>とグラフトポリマーから作った成形物が高い導電性をもつこと<sup>4)</sup>を述べた。本報は、針葉樹リグニンと広葉樹リグニンでは、その芳香核構造、縮合度などが異なり、それらから誘導されるリグノスルホン酸の重合反応にも、相応する差異があるだろうと推論された<sup>3)</sup>ので、その点を実験的に検討したものである。

\* 第27回日本木材学会（1977年4月、京都）で発表

\*\* 木質材料部門 (Research Section of Composite Wood)

\*\*\* 木材化学部門 (Research Section of Wood Chemistry)

## 2. 実 験

### 2. 1 試 料

#### 2.1.1 リグノスルホン酸

1) 廃液からの分離および精製：針葉樹および広葉樹の亜硫酸パルプ廃液を透析した後，Amberlite IR-120 で脱カチオンし，炭酸バリウムでバリウム塩とし，過剰の炭酸バリウムを除いてから，エタノールから2回沈殿させて精製した。

2) 分子量分布：セファデックス G 75 を用いて流出曲線を求めた。さらに，前報<sup>2,3)</sup>と同様に粘度法および浸透圧法で分子量を測定した。

#### 2.1.2 メタクリル酸メチル (MMA)

市販特級品の MMA を  $\text{NaHSO}_3$  飽和水溶液，5%  $\text{NaOH}$ ，20%  $\text{NaCl}$  水溶液の順で各3回洗った後，無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し，汙別してイオウ華を加え，精留塔をつけて減圧蒸留し，42.5～43.5°C (90 mmHg) の留分を用いた。

#### 2.1.3 重合開始剤 ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

市販特級品を各々使用直前に pH 4.7 の緩衝液（酢酸—酢酸ナトリウム）で所定濃度に希釈，溶解して用いた。

### 2. 2 重 合 法

40 ml 容試験管に所定濃度のリグノスルホン酸バリウム水溶液と硫酸第一鉄溶液を入れ，ドライアイスで冷却したメタノール浴中で凍結し，MMA と  $\text{H}_2\text{O}_2$  を入れ，試験管内の空気をちっ素で置換し，常法によって脱気，熔封した。これをインキュベーターで所定時間振とうして重合させた。

### 2. 3 重合生成物の分別とキャラクタリゼーション

既報<sup>1-3)</sup>と同様，Fig. 1 に示すような順序で反応生成物からホモポリマー (PMMA) とグラフトポリマー

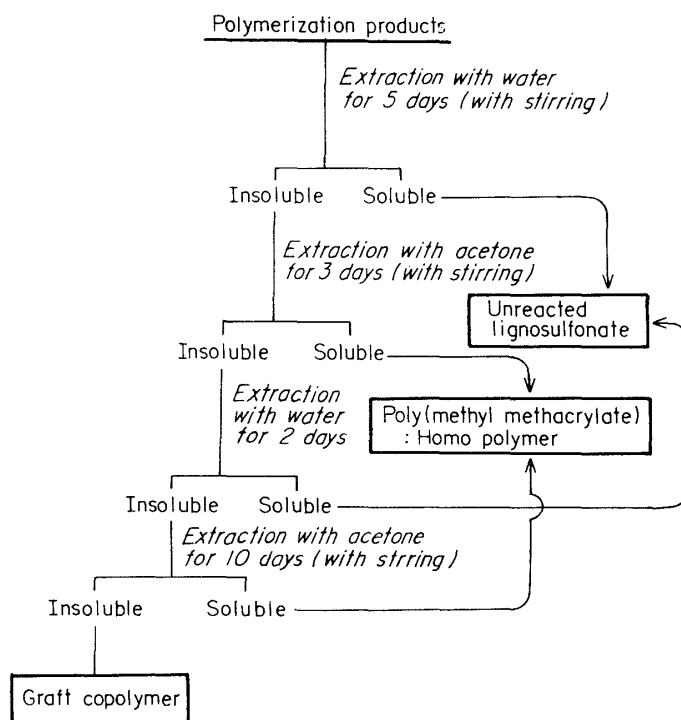


Fig. 1. Fractionation of polymerization products

を分離した。これらのポリマーを試料に、グラフトポリマーのグラフト率、グラフト効率、枝ポリマーとホモポリマーの分子量を次のように測定した。

### 2.3.1 グラフトポリマーのリグニン含量

既報<sup>1-2)</sup>のように、D. Johnson らの方法<sup>5)</sup>を用いて次式より計算した。

$$\text{リグニン \% (L)} = \frac{(\text{試料の吸光度} - \text{ブランクの吸光度}) \times 100}{\text{リグノスルホン酸バリウムの比吸光係数} \times \text{試料濃度 (g/l)}}$$

ここで、リグノスルホン酸バリウムの比吸光係数は、針葉樹リグノスルホン酸バリウムで 11.09, 広葉樹リグノスルホン酸バリウムで 11.52 であった。

### 2.3.2 グラフト率

上で求めたリグニン含量  $L$  (%) から、次式で計算した。

$$\text{グラフト率 (\%)} = \frac{(100 - L)}{L} \times 100$$

### 2.3.3 グラフトポリマーから枝ポリマー (PMMA) の分離

グラフトポリマー試料を三角フラスコに取り、グラフトポリマー中に含まれるリグノスルホン酸バリウム量 1 部に対して 200 部の水を加えて分散させ、浴そう内で 75°C に加熱した後、4 部の亜塩素酸ナトリウムと 8 部の酢酸を加えて 1 時間酸化した<sup>1)</sup>。この操作を 6 回くり返して分解残渣を汙別し、水、エタノールで洗って乾燥した。得られた白色粉末の IR 吸収スペクトルから、これが高純度の PMMA であることを確認した。

### 2.3.4 PMMA の分子量測定

分離したホモポリマーあるいは枝ポリマーをアセトンに溶解し、エタノール中から沈殿させて精製した。この PMMA をアセトンに溶媒に粘度を測定し、極限粘度を求めて次式<sup>6)</sup>から分子量を算出した。

$$[\eta] = 0.96 \times 10^{-4} M_n^{0.69}$$

## 3. 結果および考察

リグニンは、Fig. 2 に示すようなフェニルプロパン ( $C_6-C_3$ ) 構造を主要な構成単位とする三次元高分子であると考えられている。針葉樹リグニンは、主として、グァイアシル核 (a) から構成されているが、広葉樹リグニンは (a) とこれと等量に近いシリングル核 (b) とから成っており、イネ科植物のリグニンは (c) を多く含んでいる。Fig. 3 はリグノスルホン酸バリウムのモデル化合物の存在下における MMA の重合速度を示したものである<sup>3)</sup>。この  $H_2O_2$ -Fe (II) レドックス重合開始系においては、これらモデル化合物の存在が MMA の重合を促進しているわけであるが、*p*-ヒドロキシベンジルスルホン酸、バニルスルホン酸、ベラトリルスルホン酸の順で重合促進効果が大きい。ベラトリルスルホン酸バリウム (c) の存在下では、ほ

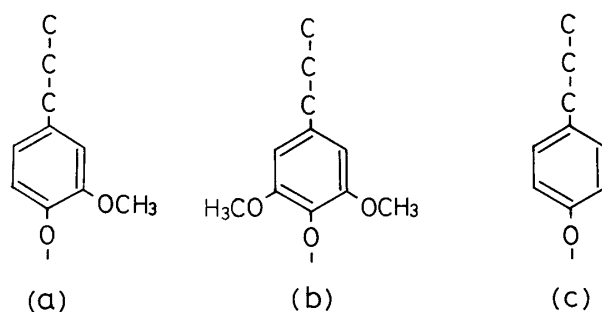


Fig. 2. Basic units of lignin structure.

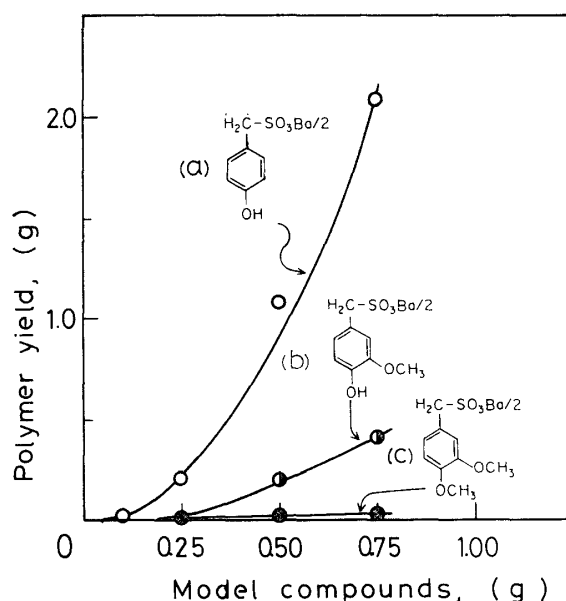


Fig. 3. Polymerization of methyl methacrylate in the presence of lignosulfonate model compounds.  
Polymerization: Methyl methacrylate 5 ml,  $\text{FeSO}_4$   $1 \times 10^{-4}$  mole,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $4 \times 10^{-4}$  mole,  
Total volume 15 ml, reaction time 40 min., at  $30^\circ\text{C}$ .

とんど MMA の重合が起こっていないことから、この重合促進効果には、フェノール性水酸基が存在すること、そのフェノール性水酸基のオルト位が空いていることが関与しているものと推論される。また、既報<sup>3)</sup>で推論したように、グラフト結合位置の相当部分が、リグニン芳香核の C-5 位であるとするならば、オルト位の片方 (C-5 位) の空いているグアニアシル核構造 (Fig. 2 の a) を多く含むリグニンの方が、オルト位の両方 (C-3, C-5 位) とともに空いていない構造 (Fig. 2 の b) を多く含むリグニンよりも、グラフトポリマーの収量が多くなるであろうと推論されるわけである。以下に、両方のリグノスルホン酸を用い、グラフト重合反応を行って、生成するポリマーの収量や重合生成物の組成を測定して、反応特性を比較検討した結果を示す。

Fig. 4 は、実験に用いた針葉樹リグノスルホン酸バリウムと広葉樹リグノスルホン酸バリウムの流出曲線を示したものである。分子量分布には大差がなく、分子量はいずれも  $0.4 \sim 2.3 \times 10^4$  の範囲にあり、平均分子量は  $1.03 \times 10^4$  および  $1.06 \times 10^4$  であった。

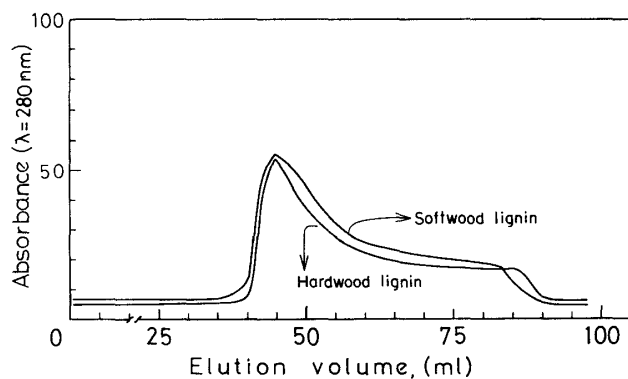


Fig. 4. Gel filtration curves of barium lignosulfonate on Sephadex G-75 column.  
Column: 100 cm.,  $\phi$  1.2 cm., Elution rate:  $6.3 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  
Sample volume: 1 ml (conc. 2 g/l).

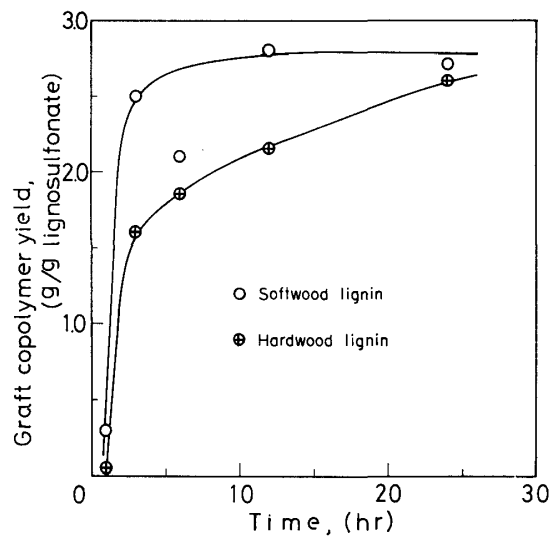


Fig. 5. Graft copolymer yields *versus* reaction time.  
 Polymerization: Barium lignosulfonate 1.0 g.,  
 MMA 5 ml,  $\text{FeSO}_4$   $4.0 \times 10^{-3}$  mole/l  
 (5 ml),  $\text{H}_2\text{O}_2$   $16.0 \times 10^{-3}$  mole/l (5 ml),  
 Total volume 15 ml, at  $20^\circ\text{C}$ .

Fig. 5 は、重合反応時間とグラフトポリマー収量の関係を示したものである。予測された通り、グラフトポリマー収量は、針葉樹リグノスルホン酸を用いた場合が広葉樹リグノスルホン酸を用いた場合よりも多く、この傾向は反応初期ほど著しい。重合時間が24時間に達すると、生成するグラフトポリマーの収量は、いずれのリグニンを用いた場合もほぼ等しく、広葉樹リグノスルホン酸からも十分にグラフトポリマーを生成することを示している。これは、広葉樹リグニン中の非縮合型グアニアシル核構造部分がグラフトポリマーの生成および MMA の重合に寄与しているためと考えられる。

Fig. 6 は、重合時間とホモポリマー生成量を示したものであるが、針葉樹リグニンと広葉樹リグニンの間に大きな差は認められない。

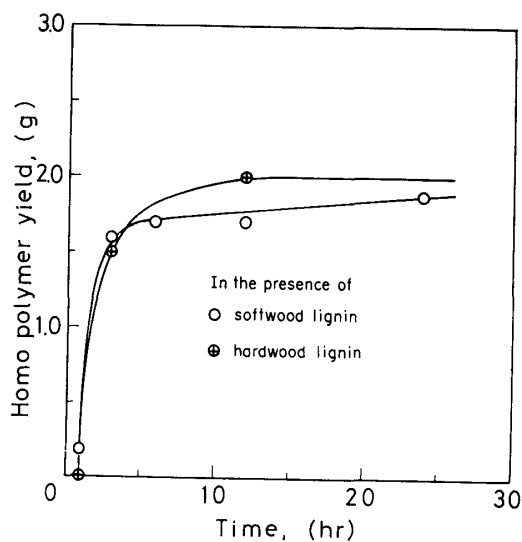


Fig. 6. Homo polymer yields *versus* reaction time.

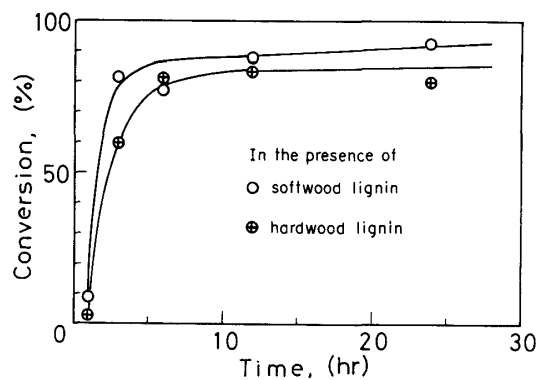
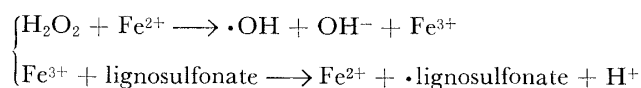


Fig. 7. Conversion of MMA *versus* reaction time.

Fig. 7 に全重合率と重合時間の関係を示した。針葉樹リグニンの方が広葉樹リグニンよりも高い値を示し、重合反応初期にその差が大きい。この差は、Fig. 6 で示したように、両リグニンの存在下で生成するホモポリマーの収量には大きな差が認められないことから、グラフトポリマーとなる枝 PMMA の量の差によるものと考えられる。これを反応機構の側面からみると、非縮合型グアシアシル核構造の多少に起因するものと推論される。その作用機構は、既報<sup>7)</sup>のように、 $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化還元反応<sup>8)</sup> で生成した  $\text{Fe}^{3+}$  がリグノスルホン酸により  $\text{Fe}^{2+}$  に還元されることにありとされる。



すなわち、このリグノスルホン酸の還元力は非縮合型グアシアシル核構造にはあるが、縮合型グアシアシル核およびシリリング核構造には無いことに起因するものと考えられる。正確には、シリリング核構造のみから成るリグニンを用いて確認しなければならない。

また、この還元反応はリグニン分子の周辺部で生成するので、生成するヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) から生成するポリマーラジカル ( $\cdot\text{PMMA}$ ) が枝ポリマーに転化する確率を高めている。すなわち、高いグラフト効率を与えることになる。

Fig. 8 にグラフトポリマーのグラフト率を、Fig. 9 にはグラフト効率を示した。グラフト率、グラフト効率のいずれも針葉樹リグノスルホン酸を用いた場合が高く、その差は反応初期ほど著しい。ここでのグラフト機構としては、ポリマーラジカル ( $\cdot\text{PMMA}$ ) のリグノスルホン酸への連鎖移動によると考えられる割合が高いことから、既報<sup>7)</sup>のように、芳香核の C-5 位 (フェノール性水酸基のオルト位) が空いているかどうか、つまり、非縮合型グアシアシル核の多少がグラフト率およびグラフト効率に影響しているものと考えられる。このことは、また、前述のように、リグノスルホン酸による  $\text{Fe}^{3+}$  の還元力と生成するポリマーラジカル ( $\cdot\text{PMMA}$ ) の枝ポリマーへの転化の容易さとも関連しているわけである。

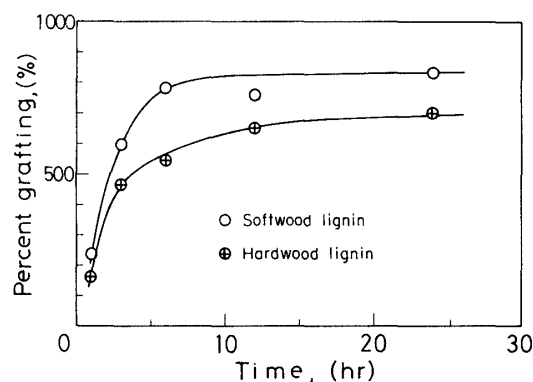


Fig. 8. Percent grafting versus reaction time.

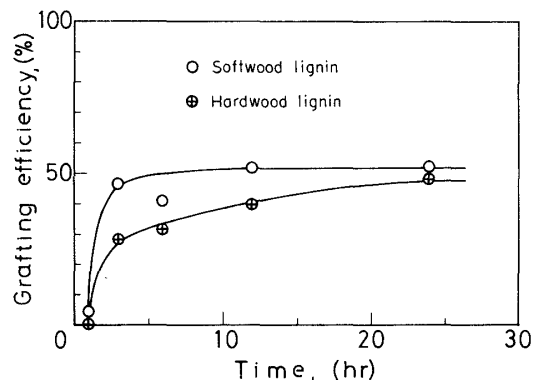


Fig. 9. Grafting efficiency versus reaction time.

Fig. 10 にグラフトポリマーから分離した枝ポリマー (PMMA) の分子量を、Fig. 11 にはホモポリマーの分子量を示した。Fig. 10 からわかるように、針葉樹リグノスルホン酸にグラフトした枝ポリマーの分子量 ( $1.0 \sim 2.9 \times 10^5$ ) が広葉樹リグノスルホン酸のそれ ( $3.7 \sim 4.8 \times 10^5$ ) よりも小さい。これは、重合反応初期に生成するラジカル濃度と関係しており、針葉樹リグノスルホン酸の場合、反応系におけるラジカル濃度が高くなっている<sup>3)</sup> ために、停止反応速度も大きく (連鎖移動による場合も含めて)、したがって、生成する枝ポリマーのポリマーラジカル段階での分子量が小さくなっているためと考えることができる。

Fig. 11 に見るように、針葉樹リグニンと広葉樹リグニンの存在下で生成するホモポリマーの分子量に

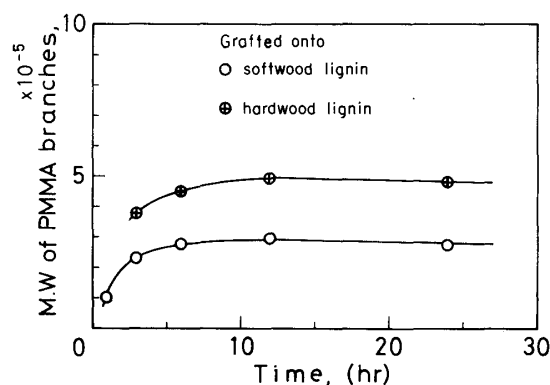


Fig. 10. Molecular weights of poly (methyl methacrylate) branches of graft copolymers.

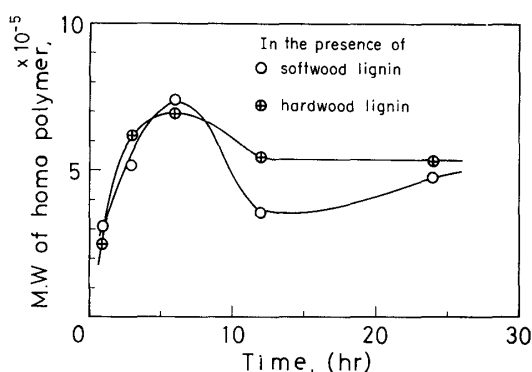


Fig. 11. Molecular weights of homo polymer produced in the presence of softwood- and hardwood lignins.

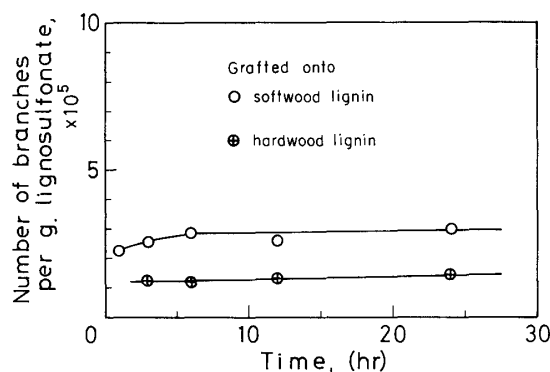


Fig. 12. Number of branch polymers contained every gram of lignosulfonate.

は、大きな差が認められない。反応後期において、広葉樹リグニンの存在下に生成するホモポリマーの分子量が、やや大きくなる傾向が見られる。

Fig. 12 は、リグノスルホン酸単位量 (g) あたりに結合した枝ポリマーの数を示したものである。針葉樹リグニンで  $2.3 \sim 3.0 \times 10^{-5}$ 、広葉樹リグニンで  $1.2 \sim 1.5 \times 10^{-5}$  で、針葉樹リグニンにグラフトした枝ポリマーの数が広葉樹リグニンのその約 2 倍である。Fig. 10 と Fig. 12 の結果から、針葉樹リグノスルホン酸または広葉樹リグノスルホン酸に PMMA が結合したグラフトポリマーを模式的に描くならば、前者には後者の約 1/2 の長さの枝ポリマーが、数では約 2 倍ほど結合している。

#### 4. 結 論

$H_2O_2$ - $Fe^{2+}$  レドックス系重合開始法を用いて、芳香核組成が異なる針葉樹リグノスルホン酸と広葉樹リグノスルホン酸に MMA をグラフト重合させ、次のような結果を得た。

1. 針葉樹リグノスルホン酸の方がグラフトポリマー収量が多いが、広葉樹リグノスルホン酸からも容易にグラフトポリマーを生成した。重合反応速度は、グアイアシル核を主構成単位とする針葉樹リグニンをを用いる系の方が大きく、この傾向は重合反応の初期ほど著しい。予測されたように、非縮合型グアイアシル核構造の多少に起因するものと考えられる。

2. 同一重合条件のもとで、針葉樹リグノスルホン酸または広葉樹リグノスルホン酸と MMA から生成

するグラフトポリマーを比較すると、前者には短い枝ポリマーが数多く結合しているのに対し、後者では数は少ないが長い枝ポリマーが結合している。

## 文 献

- 1) 南 正院, 越島哲夫, 満久崇麿, 村木永之介, 田中龍太郎, 木材研究, **No. 49**, 18 (1970).
- 2) C. NAM, T. KOSHIJIMA, E. MURAKI and T. MAKU : J. Polymer Sci., **9**, 855 (1971).
- 3) C. NAM, T. MAKU, M. SAITO and T. KOSHIJIMA : Cellulose Chem. and Technol., **8**, 263 (1974).
- 4) 越島哲夫, 材料, **25**, 1143 (1976).
- 5) D. JOHNSON, W. E. MOORE and L. C. ZANK : Tappi., **44**, 793 (1961).
- 6) S. CHINAI, J. MATLACK and A. RESNIK : J. Polymer Sci., **17**, 391 (1955).
- 7) C. NAM, T. MAKU, M. SAITO and T. KOSHIJIMA : Cellulose Chem. and Technol., **8**, 266 (1974).
- 8) F. HABER and J. WEISS, Naturwiss., **20**, 948 (1932). Proc. Roy. Soc., (London), **A147**, 332 (1934).