

氏 名	野 橋 健 三 の ばし けん ぞう
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	農 博 第 311 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 11 月 24 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 産 工 学 専 攻
学位論文題目	Studies on the inhibitory effect of wood extractives on the vinyl polymerizations (ビニル重合に及ぼす木材抽出成分の阻害作用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 横 田 徳 郎 教 授 今 村 力 造 教 授 樋 口 隆 昌

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はビニル重合を阻害する木材抽出成分中の主要な原因物質並びにその阻害反応機構を究明したものである。

すなわち、フェノール系化合物の重合阻害性を広範囲にわたって検討したのち、ビニルモノマーを用いる化学加工に際して障害を生ずる各種の木材につき、そのなかに含まれる主要阻害成分を薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィーなどを用いて単離し、主としてジラトメトリーによってそれらの阻害作用の強さを評価した。

まず、広葉樹材については、スチレン及びメタクリル酸メチル (MMA) の重合を阻害するケヤキ心材の主要成分は、それぞれマンソノンGメチルエーテル (MGM) 及び7-ヒドロキシ-3-メトキシカダリン (HMC)、辺材ではマンソノンFであることが明らかにされた。他方、HMCは酸素と光の存在下において、MGM並びにその他のキノイド型化合物に変化することが知られた。

さらに、マカンバ心材のアルヌスジオール、ブナ辺材のリグニン様物質、カプール材の没食子酸、タンニン様物質なども MMA の重合に対して著しい阻害作用のあることが明らかにされた。

針葉樹材については、カラマツ心材中に含まれるタキシホリンが、スチレン及び MMA の重合に対する主要阻害成分であることが見いだされ、ダフリカカラマツ心材、チョウセンゴヨウ心材についても、構造中にカテコール基の存在する抽出成分に強い阻害作用のあることが認められた。

スギ心材には MMA 及びスチレンの重合に対して著しい阻害作用を及ぼす成分の含まれていることが知られていたが、これを単離、分析した結果、フェルギノールと同定するとともに、一方スグレジノール、ヒドロキシスグレジノールも MMA の重合に対して強力な禁止作用を示すことを明らかにした。

次いで、阻害反応の機構を究明するために、抽出成分の存在下において生成する MMA 重合体を検討した結果、イチイ材の阻害成分であるイソタキシレジノールは重合体の平均分子量を著しく低下させると同時に、その分子量分布を拡大すること、並びに阻害された系で生成した重合体には極性基が導入されて

いることを指摘している。さらに、各種の溶媒がフェノール性抽出成分の重合阻害に及ぼす影響を検討し、特に *m*-クレゾールがカテコール類に対し対抗的に作用することを推定した。

また、*n*-ブタノール中におけるイソタキシレジノールと過酸化ベンゾイルとの反応生成物を検討した結果、禁止期間中にカテコール基が水素引抜き反応を受けてオルトキノ構造を形成することが示唆されたが、他方、 $\gamma$ -線を開始される MMA の重合において、イソタキシレジノールなどのフェノール類が阻害作用を発現するためには、酸素を必要とすることが確認された。そこで重合停止の反応にはフェノキシラジカルの関与が考えられたので、オルトキノ類と炭素モデルラジカルを反応させ、主要生成物を分析した結果、ポリマーラジカルは主にオルトキノ類の酸素原子とエーテル結合を作って停止することが明らかにされた。

### 論文審査の結果の要旨

最近、木材の塗装、オーバーレイ、木材-高分子複合材料の製造などに、ビニルモノマーの重合反応を利用する加工方法が広く行われている。本論文は、数種の国産材について、この反応を阻害する抽出成分を明らかにするとともに、阻害の機構を究明したものである。

著者はまず抽出成分のうちで、パラまたはオルト位の置換されたフェノール類が、過酸化ベンゾイルを開始剤とするビニルモノマーの重合に対して強い阻害作用を示すことをジラトメトリーにより確かめ、阻害成分の検索に指針を与えているが、一方、薄層クロマトグラフィーによって分離された成分のスポットゲルを直接ジラトメトリーに適用する簡便な検索方法を確立している。

次いで、各種のクロマトグラフィー、機器分析などを用いて重合阻害の原因となる木材中の主要抽出成分を追究した結果、広葉樹材ではケヤキ心材のマンソノンGメチルエーテル、7-ヒドロキシ-3-メトキシカダリン、辺材のマンソノンF、マカンバ心材のアルヌスジオール、ブナ材のリグニン様物質、針葉樹心材ではスギのフェルギノール、スギレジノール、ヒドロキンスギレジノール、カラマツのタキシホリン、イチイのイソタキシレジノール、ヒノキのリグニン様物質がそれぞれ主要な重合阻害成分であることを見だし、特にカテコール基を有する成分は阻害作用が強いことを明らかにした。

一方、ケヤキ材から得られた7-ヒドロキシ-3-メトキシカダリンは、酸素の存在下で光により容易にマンソノンGメチルエーテルに変化することを見いだしているが、これは重合阻害のみならず、ケヤキ材の利用上興味ある現象である。

さらに、イソタキシレジノールなどの存在下で生成するメタクリル酸メチルの重合体には、阻害物質に由来すると思われる極性基が含まれること、溶媒として用いた *m*-クレゾールがカテコール類の阻害作用に対して対抗的に働くことなどが見いだされ、阻害の機構について価値ある知見を与えている。

また、重合系におけるイソタキシレジノール、キノ類の挙動より、フェノキシラジカルが重合阻害に主要な役割を演ずることを推定し、この点を確かめるために、オルトベンゾキノあるいは $\beta$ -ナフトキノとアゾビスイソブチロニトリルとの反応により、ピロカテコールジ- (2-シアノ-2-プロピル) エーテル、 $\beta$ -ナフトヒドロキノジ- (2-シアノ-2-プロピル) エーテルの生成することを明らかにした。

以上のように本論文は、ビニル重合に対して阻害作用を及ぼす木材中の抽出成分を解明するとともに、阻害の機構に重要な知見を与えたもので、木材加工材料学並びに木材工業の実際面に貢献するところが大きい。

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。