

|             |                                   |
|-------------|-----------------------------------|
| 氏 名         | 村 上 浩 二<br>むら かみ こう じ             |
| 学 位 の 種 類   | 農 学 博 士                           |
| 学 位 記 番 号   | 農 博 第 1 1 号                       |
| 学位授与の日付     | 昭 和 35 年 3 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 農 芸 化 学 専 攻             |
| 学 位 論 文 題 目 | <b>Vanillin より高分子化合物の合成に関する研究</b> |
|             | (主 査)                             |
| 論 文 調 査 委 員 | 教 授 館 勇 教 授 三 井 哲 夫 教 授 中 島 稔     |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、Vanillin から数種の高分子化合物を合成した研究であって、その内容を3編にまとめて論述している。

序言においては、本研究の目的および研究計画がのべられている。

リグニンの利用開発は重要課題であって注目されているが、リグニンの本質がじゅうぶん明確でないから化学的活用は今後の問題である。ただ一つ、亜硫酸パルプ廃液中のリグニンを酸化して Vanillin を製造することが工業的に成功している。Vanillin の利用は主として香料であって、その需要には限度がある。そこで著者は合成高分子化学の最近の急激な発展に注目して、Vanillin を高分子化合物合成の出発物質としてその用途を開拓しようとした。しかしながら、Vanillin を高分子化合物の合成原料とした研究はほとんどないので、著者は種々の研究法を吟味検討して第1～3編に示す方法によって研究をすすめた。

#### 第1編 Isocyanate 基の関与する高分子化合物に関する研究

Vanillin はアルデヒド基とフェノール性水酸基との2官能基を持っているが、このままでは高分子化合物の合成には適しないので、反応性の強い isocyanate 基を Vanillin に導入、または Vanillin から Vanillic acid あるいは 4-( $\omega$ -hydroxyethyl)-Vanillic acid をつくり、これらと tetramethylene diisocyanate からそれぞれの polyurethan および polyamide-urethan を合成した。これらのうち 4-( $\omega$ -hydroxyethyl)-Vanillic acid からの polyurethan は 146～147°C で軟化する 無色透明の樹脂であった。この事実から urethan 結合がベンゼン核からはなれている polyurethan は可融性であることを明らかにした。

#### 第2編 Poly-4-( $\omega$ -hydroxyethyl)-Vanillate に関する研究

本高分子化合物の出発物質として、4-( $\omega$ -hydroxyethyl)-Vanillic acid (I) および methyl 4-( $\omega$ -hydroxyethyl)-Vanillate (II) を Vanillin から合成した。そして両者から自己ポリ縮合によって poly-4-( $\omega$ -hydroxyethyl)-Vanillate を合成し、その際の反応条件、すなわち温度の影響、触媒の効果、反応時間の影響などにつき詳細な実験を行ない、ポリ縮合の機構を考察した。高分子化合物合成の出発物質が(II)の

場合、反応温度が 200°C 前後のときは触媒の添加は有効であり、触媒としては炭酸ソーダがもっともすぐれていること、反応温度が 280°C に上昇すると反応速度は触媒の有無にかかわらず一定で二次反動的に進行すること、およびポリ縮合には限界があってその分指量は 13,000 以上にはならないことを実験的に明らかにした。

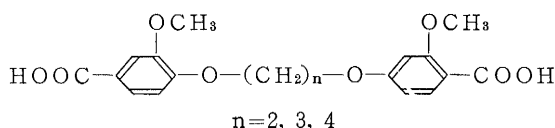
(I) を出発物質とした場合、280°C においてその重合反応は理論的に推定したように三次反動的に進行すること、そしてそしてその分子量は (II) から出発した場合と同様一定限界以上に達しなかった。

(I) および (II) の両者から得られた高分子化合物はともに poly-4-( $\omega$ -hydroxyethyl)-Vanillate であって 260~263°C でとける白色あるいはコハク色の不透明樹脂であった。

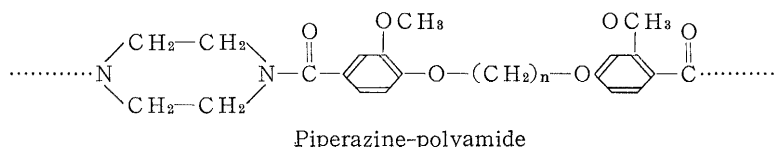
なおこの樹脂の性質を赤外線吸収スペクトルによって検討している。

### 第3編 Vanillin 誘導体の Piperazine-polyamide に関する研究

新しいポリ縮合法として注目をあびている界面ポリ縮合により合成される piperazine-polyamide が、従来の Polyamide よりすぐれた耐熱性および溶解性を示すことに興味を持ち、Vanillin 誘導体からこの種の重合体の合成を試みた。すなわち Vanillin から  $\omega, \omega'$ -bis (2-methoxy-4-carboxyphenoxy)-alkane



を合成し、これを 2 塩基性酸塩化物に導き、Piperazine と界面ポリ縮合によって piperazine-polyamide を合成し、この間の反応条件について検討した。



界面ポリ縮合の溶剤系としては、ベンゼンあるいはトルエンと水の組合せがよく、脱塩酸剤としては、カセイソーダ、あるいは炭酸ソーダを使用し、40~60°C で反応させるのが最適であることを見いだした。

このようにして得られた piperazine-polyamide は、明確な融点は示さないが、170~260°C で熔融し、種々の有機溶剤にとけ、固有粘度 0.3~0.4 (エチレンクロールヒドリン中、25±0.01°C) で良好なフィルム形成能およびえい糸性を示すすぐれた重合体であることを指摘した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、リグニンから誘導される Vanillin の用途開拓のため、このものを原料として、種々の高分子化合物を合成した研究成果である。

著者が本研究に着手した当時は、この種の研究に関する文献はほとんどなかったが、本研究には以下に示すような新しい知見が得られている。すなわち、Vanillin から合成される polyurethan 系合成高分子化合物は、一般にとけないが、Urethan 結合がベンゼン核からはなれている場合のみ、溶解性を示すことを明らかにした。

つぎに、Vanillin からの polyester 系高分子化合物合成反応においては、その反応次数を決定し、また固有粘度と分子量との関係につき実験式を求めた。さらに重合反応は分子量の一定限度以上に進行しないことを指摘した。この結果から Vanillin からの polyester 系高分子化合物は熱に対して不安定であると推論し、その推論を熱分解物のペーパークロマトグラフィーによって確認した。

さらに、Vanillin 誘導体から界面ポリ縮合法によって、piperazine-polyamide を得た。このものは融点も比較的高く、良好なフィルム形成能およびえい糸性をもっている新しい高分子化合物である。

要するに、本論文は従来合成高分子化合物の原料として顧みられなかった Vanillin を原料として、種々の高分子化合物を合成した研究であって、その合成法に独創的な点も多く、その成果は高分子化合物の合成に寄与するところが大きいばかりでなく、また Vanillin の利用に一方向を示したものであり、ひいてはリグニンの化学的利用にも貢献するものである。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。

---

〔主論文公表誌〕

第1編 木材学会誌 第5巻(昭.34)第3号

第2編 木材学会誌 第5巻(昭.34)第5号

木材学会誌 第6巻(昭.35)第1号

第3編 木材学会誌 予定

〔参 考 論 文〕

な し