

氏 名	小 平 俊 之 こ だいら とし ゆき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 933 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	CYCLOPOLYMERIZATION AND RING OPENING POLYMERIZATION OF IMIDES AND RELATED COMPOUNDS

(イミド及び関連化合物の環化重合並びに開環重合)

論文調査委員	(主 査) 教 授 岡 村 誠 三	教 授 東 村 敏 延	教 授 伊 勢 典 夫
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はイミドおよび関連化合物の環化重合および開環重合に関する研究と題し種々の官能基をもつ新しい重合体を合成する目的で行われた実験的研究をまとめたものである。環化重合では未閉環成長末端の分子内環化反応，および未閉環成長末端と単量体との分子間成長反応の2つの反応の速度に依存して重合体中の環化単位の割合が変化する。本研究ではイミド，アミド，ヒドラジド基をもつジエン化合物で分子間の反応の速度が抑制されている場合に高環化率の重合体が得られることを認めた。さらに環状化合物の開環反応と分子間成長反応よりなる開環重合によって同じような官能基をもつ新しい重合体を合成した。4部，10章よりなっている。

第1章では N-n-プロピルジメタクリルアミド（以下 PDMA と略記）のラジカル機構による環化重合について述べている。PDMA の重合では5員環を主な繰返し単位とし完全に環化した重合体が生成し，この場合の反応は分子内環化反応を律速段階とする重合であることを認めた。また PDMA に対する1官能性単量体である N-n-プロピル-N-イソブチリルメタクリルアミドは同様な条件で重合体を生成しない。ここで環化重合に対する1つの考え方を提唱し，対応する1官能性単量体が単独重合し難いような非共役ジエンでは，高環化率の重合体が生成するものと解釈した。

第2章はメチル，n-プロピル，ベンジル，フェニル基を置換基（R）としてもつ N-置換ジメタクリルアミド類（RDMA）のラジカル重合性や共重合性と置換基の関係を取り扱ったものである。重合速度はフェニル，メチル，ベンジルおよび n-プロピルの順に低下するがいずれも環化重合し5員環を主な繰返し単位とする重合体を与える。また RDMA の反応性は閉環ラジカルの不安定性によるものでなく未閉環ラジカルの安定性に支配されていることを認めた。この結果でも前述の通り分子内環化反応を律速段階として環化重合が進むものであることを示している。

第3章では sym-ジメタクリロイルジメチルヒドラジン（DMMH），sym-ジメタクリロイルヒドラジン（DMH）およびそれらに対応する1官能性単量体についてのラジカル重合が取り扱われている。DMMH は

高環化率（約95%）の重合体を与えるのに反し、DMH は分子内環化反応に有利な稀釈状態においてさえも低環化率重合体を生成することがわかった。それぞれに対応する1官能性単量体の重合ではDMMHに対応するものでは重合性を示さずDMHに対応する単量体は高い重合性を示した。この結果も前述の考え方を支持する。

第4章では非対称・非共役ジエンであるN-メチル-N-アリルメタクリルアミド(MAMA)およびアリル基飽和、メタクリル基飽和の2種の対応する1官能性単量体のラジカル重合が取り扱われた。MAMAは一般に環化重合性が低いと考えられている非対称の非共役ジエンであるにもかかわらず、実際には塊状重合において極めて高い（約93%）環化率をもつ重合体を与えることがわかった。これに対し対応する1官能性単量体は同様な条件で何れも重合体を生成しない。この結果も前述の考え方を支持している。

第5章ではMAMAの低温における放射線重合が取り扱われている。アミドC-N結合は低温においては回転が束縛され、アミド結合に関しシス・トランスの異性体が存在する。-78℃での塊状放射線重合で高環化率（約89%）の重合体が生成し、シス体はトランス体より重合性が大きいことがわかった。なお存在する2種類の2重結合のうち主にメタクリル基側から重合が進行し、ここでも分子内環化反応が律速段階となっている。

第6章は重合反応の進行する相状態（固相、過冷却相およびガラス相）の重合体の構造に及ぼす影響を調べるためにRDMAの放射線重合を行ったものである。ガラス相では重合は進まなかった。NMRおよびIRスペクトルから重合体の構造を調べた所、過冷却相の場合には液相ラジカル重合の場合と一致した。固相重合の場合には6員環構造の繰り返し単位が幾分増加していることが認められた。何れの場合も生成する重合体のX線解析から非晶質であることがわかった。なおESRの研究から重合は分子内環化反応を律速段階として進んでいることが認められた。

第7章では固相およびガラス相で γ -線照射することによってRDMA中に生成するラジカルをESRで同定し、さらに昇温にともなうラジカルの減衰挙動を調べ、重合の成長ラジカルに至る過程について考察を加えた。

第8章はアジピン酸イミド(AIM)の開環重合によるポリイミド合成を取り扱った部分である。

AIMはそのナトリウム塩により重合が開始されるが、トリアセトアミドの少量の添加が重合を著しく加速することを見出した。一般にラクタム重合の場合の添加剤として有効なN-アセチルラクタムはこの場合には効果は認められなかった。従ってイミドアニオンのアシル化には活性化されたN-CO結合をもつアシル化剤が必要であることを示している。重合は副反応を伴い3次元網目構造をもつ重合体を与えた。

第9章はポリ-AIMの化学構造について述べたものである。その加水分解生成物の2塩基酸としてアジピン酸や6-オキソ-1,11-ウンデカン酸が確認された。また重合温度によってカルボキシル基、アミド基あるいはニトリル基などが重合体中に検出された。副反応についてその機構が考察された。

第10章では β -プロピオラクタムと α -フェニル- β -プロピオラクタムのアニオンおよびカチオン開始剤による液相および固相重合が取り扱われている。液相アニオン重合によってのみ3-ナイロン型ポリアミドが生成することを認めた。

論文審査の結果の要旨

重合反応で生成する重合体の構造を制御することは重合体の分子設計の立場から重要である。本論文は各種の非共役ジエンのラジカル重合によって高環化率の重合体を生成するための単量体の選択原理について研究し、また2, 3の開環重合についても研究した結果をまとめたものである。

1. N-置換ジメタクリルアミド類の液相重合性を詳細に検討した結果、これらのジエンに対応する1官能性単量体が単独重合し難いような非共役ジエン類が高い環化率の重合体を与えるという考え方に到達した。さらにN,N-ジ置換メタクリルアミドが単独重合し難いという事実に着目して、sym-ジメタクリロイルジメチルヒドラジンおよびN-メチル-N-アリルメタクリルアミドを合成した。前者は1,7-ジエンであるために、また後者は非対称・非共役のジエンであるために一般にいずれも環化重合し難い単量体であると考えられていたにもかかわらず、それぞれ95%、93%という高い環化率の重合体を与えることを見出しこの考え方を確認した。

2. N-置換ジメタクリルアミド類の放射線重合を種々の相(固相、過冷却相およびガラス相)で行い、ESRによる成長ラジカルの同定などから、重合体の繰り返し単位について考察し、液相重合の場合と同様主として5員環の繰り返しより成るが、固相重合の場合にのみ6員環が僅かに認められることを知った。

3. N-メチル-N-アリルメタクリルアミドは低温ではアミド結合についてシス・トランスの異性体が存在する。このモノマーの低温放射線重合を行い高温液相重合で得られる重合体の構造と比較し、シス体がトランス体より高い重合性を示すことを見出した。

4. アジピン酸イミドの開環重合を、そのナトリウム塩を開始剤として行い、またトリアセトアミドの少量の添加が重合を著しく加速することを見出した。なお副反応によって3次元の網状構造が出来ることを知り加水分解生成物からその構造を推定した。

5. β -プロピオラクタムと α -フェニル- β -プロピオラクタムのアニオン開環重合について研究し前者からは結晶性の極めて高い重合体の得られることを認めている。

これを要するに、本論文は従来から考え方に統一性を欠いていた環化重合について、幾多の新しい非共役ジエンを合成し、それに対応する1官能性単量体の単独重合性を調べることにより環化重合性を推定するという新しい考え方に基づいて新規な環化重合体の合成に成功したものであって、学術上はもとより工業上にも貢献する所が少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。