

Title	α -ピペリドンの高重合
Author(s)	許斐, 毅志
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29908
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	この 許	み 斐	つよ 毅	し 志
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	1865	号	
学位授与の日付	昭和44年12月20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	α -ピペリドンの高重合			
論文審査委員	(主査) 教授	谷	久也	
	(副査) 教授	村橋	俊介	助教授 菌頭 健吉

論文内容の要旨

6員環ラクタムの α -ピペリドンは、5員環 (α -ピロリドン) および7員環ラクタム (ϵ -カプロラクタム) に較べて重合性が著しく低く、高重合体は得られていない。今までの研究結果では、生成ポリマーは m -クレゾール中 (0.5 gr.ポリマー/100ml) におけるポリマーの溶液粘度 (30°Cにおいて) が 0.3 程度 (η_{sp}/c) の低重合体である。このものはフィルム形成能がない。

α -ピペリドンの低温重合触媒として、a) アルカリ金属およびアルミニウム金属のピペリドン塩、または b) MAIEt₃ (M は Li, Na または K) より誘導されるピペリドン塩を用いることによって高重合度のポリ α -ピペリドン (η_{sp}/c , 0.9: 融点, 270~271°C) が得られることを見出した。ナイロン-5 について、この程度の高重合体を得られたのはこれが最初である。高重合体ではフィルム形成能を有している。

この触媒系 a), b) で高重合体を得られるのは、重合系においてアルカリ金属塩とアルミニウムの塩が複化合物を形成することによってアルカリ金属塩が安定化し、アルカリ金属塩単独触媒の場合に生ずる成長ポリマー末端 N-アシルピペリドンの副反応による消失を抑制し、成長反応を永続せしめるためと考えられる。

α -ピペリドンは、5, 6 および7員環ラクタム中最も塩基性が高いため、前記の副反応が生じ易く、また成長が生じ難いため、高重合体の生成は本質的にむづかしい。

前記の触媒で得られたポリマーは、溶液粘度、融点測定、示差熱分析、熱天秤分析などのポリマー分析により高重合体であることが確認された。

論文の審査結果の要旨

ラクタムの開環重合反応において、5員環ラクタムの α -ピロリドンと7員環ラクタムの ϵ -カプロラクタムがたやすく高重合体を生成するに反して、その中間に位置する6員環ラクタムの α -ピペリドンからは低重合体しか得られていない。許斐君はこの原因を α -ピペリドンの場合にのみ起る副反応に基くものと考え、重合条件と重合触媒を慎重に検討した結果、はじめて、高重合体を合成することに成功した。

α -ピロリドンはN-アシルラクタムを重合開始剤、アルカリ金属を重合触媒とする室温重合により高重合が起り、この反応は生長末端でのN-アシルラクタム基とラクタムアニオンの反応およびラクタムアニオンの再生反応のくり返しによって説明されている。

許斐君は α -ピペリドンの場合には生長末端のN-アシルラクタム基が副反応により変化するにより重合反応が早期に停止する点に着目し、これが3種のラクタムの中で塩基性の強い α -ピペリドンに対する強塩基性の金属触媒の作用によるものと考えた。この考えに従って多数の触媒を検討した結果、アルカリ金属塩とアルミニウム塩が共存するときに、副反応が抑制されて重合反応が進行することを見出した。この重合系について詳細に検討した結果、アルカリ金属塩とアルミニウム塩が共存する系および MAlEt_2 (M: アルカリ金属) を触媒とする場合に、アルミニウム塩がアルカリ金属塩と錯体を形成することにより後者を安定化することにより、後者単独の場合に起る副反応を有効に抑制するものと結論した。

α -ピペリドンの高重合体(ナイロン-5)は還元粘度が0.7以上のものは融点が 270°C で、ポリ- ϵ -アミノ酸のモノマー単位中の炭素数と融点との間にジグザグ関係が成立することを示している。またナイロン-4, -5, および-6の熱安定性は $6 > 5 > 4$ の順であることも明らかになった。

以上許斐君の研究はポリアミド系列中で多年欠けていたナイロン-5の高重合体をはじめて合成し、この系列を完全にすると共に、重合反応機構にも立入った知見を与えたものであり、理学博士の学位論文として十分な価値を認めるものである。