

氏名	加藤克彦
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第531号
学位授与の日付	昭和47年7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	ナイロン6の加水重合，光酸化ならびに分子鎖の切断に関する物理化学的研究
論文調査委員	(主査) 教授 中島章夫 教授 東村敏延 教授 西島安則

論文内容の要旨

本論文は、ナイロン6の生成の機構ならびにこのポリマーの光および応力に対する挙動を分子論の立場から検討した結果をまとめたもので、3編10章より成りたっている。

第1編はナイロン6の工業的製造法である ϵ -カプロラクタムの加水重合について広い温度および水分範囲で重合反応を理論的に検討し、連続重合の最適化に関する基礎データを求めたものである。第1章では重合反応が、開環、付加および縮合の3つの素反応で表わされるとして各素反応の速度定数を実験的に定め、得られた速度定数を用いて重合過程における ϵ -カプロラクタム量の変化ならびに末端基量の変化を計算したところ、計算値と実験値の一致は良好であった。

第2章では ϵ -カプロラクタム-ナイロン6-水系における水の移動について検討が行なわれた。大量の水を含む ϵ -カプロラクタムを加熱するとまず発泡による水の逃散がおこり、発泡の終わった後は主として液表面からの水分の蒸発がおこって各温度での平衡水分値に近づいてゆく。この平衡水分値は ϵ -カプロラクタムとナイロン6の組成比に無関係に一定であることが見出された。

第3章は連続重合における最適化条件を把握するため、完全混合型反応器による連続重合反応を理論計算と実験によって検討したもので、第1章で求めた反応速度定数による計算値が実験結果とよく一致することを明かにした。また従来考えられていたことに反し、 ϵ -カプロラクタムの加水重合で完全混合槽型の反応が流通管型の反応よりも有利である反応領域が存在し、連続重合の最適化は重合の初期を完全混合槽型反応器で、後期を流通管型反応器で行なうことにより達成されることを明かにした。

第4章では重合機構を生成ポリマーの分子量分布から検討する目的でナイロン6の分別をカラム法で行ない、有効な分別法を確立し、加水重合で得られたナイロン6が、開始剤や重合方法が異なっても、すべてフローリー分子量分布に従うことを見出し、これから重合過程でアミド交換反応が速かに起こっていることを指摘した。

第2編はナイロン6の欠点の一つである光による酸化について、酸化機構と酸化抑制剤の作用機構につ

いて検討したものである。第1章ではナイロン6の光酸化による黄変の原因に関し、 $290\text{m}\mu$ の吸収帯の帰属について検討し、これがヒドロペーオキシドのような基によるものでこの基は光照射によって $330\text{m}\mu$ に吸収極大を有するラジカルを生成し、このラジカルは水と反応することによって再び $290\text{m}\mu$ に吸収をもつ化合物に変化することを明らかにした。

第2章ではポリアミドの光酸化を促進する酸化チタンと光酸化を抑制するマンガン、銅の塩の作用について検討した。酸化チタンの促進作用はその半導体的挙動と関連し、酸化チタン結晶中に含まれる不純物である Fe^{+3} の含量の多いほど促進能が大きいことを見出した。一方、マンガンはラジカル安定剤として作用し、また銅は光照射によって Cu^{+2} が Cu^{+1} に変化し、 Cu^{+1} の状態のものが光自動酸化を抑制することを明らかにした。

第3編はナイロン6繊維の延伸工程でおこる分子量の低下に着目し、応力による分子鎖の機械的切断を論じたものである。第1章では延伸時におこる分子量低下が熱化学反応によるものでなく機械的な主鎖の切断によるものであることを示し、分子鎖切断による未延伸状態からの分子量低下が分子配向度、延伸倍率、変形速度、くり返し荷重などの外力の履歴が異なっても、試料の受けた最大応力値の関数として表わされることを明らかにした。

第2章においては分子鎖の切断による分子量ならびに分子分布の変化を詳細に検討し、鎖の切断が無秩序ではなく、高分子量の分子ほど小さい応力で切断されるような選択的切断であり、一定の応力が試料にかかる時切断する分子鎖の長さは試料の平均分子量によらず一定であること、また切断は分子鎖の端よりも中央に近いところで多くおこることなどを推論している。

第3章では分子鎖の切断に及ぼす熱処理、分子配向、固相縮合の影響を調べ、沸水処理によって繊維構造に変化をもたらせても、また糸を固相縮合によって平均分子量を増大させても鎖切断数は変わらないこと、さらに無配向試料は配向試料にくらべて分子鎖切断数が少ないことを見出した。

第4章では第1章から第3章の結果をもとにして、分子鎖の切断様式を繊維構造や力学的性質と関連させて考察し、次の結論を得た。すなわち、ナイロン6の未延伸糸や延伸糸は分子鎖全体がよく伸びて配向しているような房状ミセル構造を有しており、変形時には個々の鎖は隣接分子鎖からの分子間力を受けてさらに引き伸ばされる。この時、微結晶領域内における分子鎖に対する束縛力は分子鎖の切断をひきおこすには不十分で、分子鎖は結晶領域内でもすべり動き、このようにして引き伸ばされた鎖にかかる分子間力の鎖の長さ方向での和が主鎖結合の切断に要する力を超えるときに切断がおこる。第2章で提案された分子鎖の切断機構は、この切断様式によって矛盾なく説明できる。

論文審査の結果の要旨

ナイロン6は工業生産の歴史が古いにもかかわらず、その製造工業上の基礎的研究について発表された報文は限定された領域にとどまっている。本研究はナイロン6繊維の製造において重要な重合、酸化防止加工、延伸などの工程に関して基礎的な知見を得ることを目的として行なわれたもので、得られた注目すべき成果は次のとおりである。

- 1) ナイロン6の連続加水重合法として、たて型流通管型加熱管の上端より原料を送り込み下端より取

り出す、いわゆる流通管型反応器による方法が用いられてきたが、著者は ϵ -カプロラクタムの加水重合において縮合反応のほかに開環、付加反応が関与することを考慮し、理論的な検討から、現在まで全く報告されていない完全混合槽型反応器によるナイロン6の重合を研究し、連続重合の最適化は重合の初期を完全混合槽型、後期を流通管型反応器で行なうことによって達成されることをはじめて明らかにした。

2) ナイロン6の分別法として従来分別沈殿法が用いられてきたが、著者は結晶性高分子の分別法としてより合理的なカラム分別法をナイロン6に適用し、フェノール-n-ブタノール系で担体に沈着させたポリマーを、フェノール-水系で溶出することにより再現性のよい分別を行なうことができることを示した。

3) 光酸化したナイロン6について紫外線吸収スペクトルの $290\text{m}\mu$ の吸収中心の帰属とその暗所反応を検討し、ポリマー中に生成するヒドロペーオキソドがこの吸収に寄与していることを示唆した。

4) ポリアミドの光酸化に対する添加剤の影響を、低分子モデル化合物 N-n-ブチルアミドを用いて検討し、酸化チタンの光酸化促進作用、マンガンおよび銅の光酸化防止作用、特に銅の特異な挙動について独自の解釈を与えた。

5) 繊維に応力をかけて変形、破壊を行なう過程で分子鎖の切断が起こる現象に関する知見は極めて僅かであるが、著者はこの点に関して詳細な研究を行ない、延伸時に起こる分子量低下が熱化学反応によるものでなく、分子鎖の機械的切断によるもので、鎖の切断数は分子配向度、延伸倍率、変形速度、くり返し荷重など外力とは無関係に試料の受ける最大応力値の関数として一義的に表われることを定量的に指摘し、かつ分子鎖の切断の様式について示唆的な結論を導いている。

これを要するに、本論文はナイロン6繊維製造の上で重要な重合、延伸、酸化防止などの工程に関してこれまで未解決であった問題について説明を与えたもので、学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。

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。