

氏 名	大 坪 敬 おお っは たかし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 989 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 5 月 23 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 およびそのオリゴマーから ϵ -カプロラクタム 回収に関する研究

論文調査委員 (主査) 教 授 中 島 章 夫 教 授 東 村 敏 延 教 授 伊 勢 典 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はナイロン 6 およびナイロン 6 の粗重合生成物に含まれる環状オリゴマーを原料として、これからナイロン 6 の単量体である ϵ -カプロラクタムを回収するための基礎的知見を得ることを目的として行われた研究の成果をまとめたもので、緒言と 3 編 10 章よりなりたっている。

緒言ではナイロン 6 繊維屑や産業廃棄物とみなされている環状オリゴマーからのモノマー回収の背景、本研究の工業的ならびに学術的意義が述べられている。

第 1 編は過熱水蒸気吹き込み下でのナイロン 6 の解重合反応を検討したもので、第 1 章ではリン酸を触媒とする解重合反応が反応の後期を除いて零次反応で進行し、その速度定数の無触媒項はポリマー末端基濃度に比例し、また触媒項は添加リン酸量に比例することが明らかにされた。

第 2 章では、リン酸触媒による解重合反応を回分式に行なう反復解重合が検討され、反復解重合でのナイロン 6 の添加時期が、解重合率 75% 以下では最初に加えたリン酸の活性が失われないが、90% 以上ではモノマー生成速度が低下することが指摘され、その原因について考察された。

第 3 章ではリン酸二水素カリウム、オルトホウ酸、水酸化ナトリウムなどのリン酸以外の触媒効果と解重合反応中のナイロン 6 末端基濃度の変化について検討し、触媒効果がプロトン酸強度に強く影響されること、また解重合反応系でアミノ末端基量はほぼ一定で反応中にナイロン 6 の加水分解が起こっていないことが示された。

第 4 章では、水酸化ナトリウムを触媒とするナイロン 6 の解重合反応を検討し、モノマー生成速度が、ナイロン 6 の末端カルボシキル基による酸触媒項と、水酸化ナトリウムによって中和されるための無触媒項との和で与えられることを明らかにした。

第 2 編は環状オリゴマーからの ϵ -カプロラクタム回収に関する研究である。環状オリゴマーを直接解重合してモノマーを回収することは経済的に有利でないので、環状オリゴマーをいったん鎖状分子として後に解重合する考えのもとに、環状オリゴマーの開環重合反応について検討が行われた。第 1 章は

環状二量体のリン酸による加水分解開環重合に関するもので、加水分解開環反応は反応初期に速かに起こり、その後生成した鎖状分子のアミノ末端基と環状二量体との間のアミド交換反応によって、環状二量体の重合反応が進行することが指摘された。

第2章では環状二量体の重合反応を均一系で進行させるため、ナイロン6共存下でのリン酸触媒による環状二量体の開環重合反応を検討し、環状二量体60重量%までの実験範囲で重合反応は、環状二量体—ナイロン6の組成比に無関係に均一系で一次反応にしたがって進行し、反応速度定数は添加リン酸量に一次比例することを明らかにし、かつ、反応速度式を導いた。

第3章はナイロン6共存下での環状二量体の重合反応について、水酸化ナトリウムを触媒とする場合を検討したもので、反応速度は一次反応にしたがい、その速度定数はナイロン6の末端カルボキシル基による酸触媒項と、水酸化ナトリウムによって主鎖アミド結合の加水分解とともに末端カルボキシル基の中和による無触媒項の和で与えられることが明らかにされた。

第3編は ϵ -カプロラクタムの定量およびその不純物の分析に関するものである。第1章はホルムール滴定によるラクタム定量に検討を加えたもので、電位差滴定を行なう際のpH変化とホルムアルデヒド濃度との関係が明らかにされ、約50mg/100ml濃度のラクタムを相対誤差1%の精度で定量できることが示された。

第2章は回収ラクタム中の不純物質についてガスクロマトグラフィーとペーパークロマトグラフィーによる分離同定を検討したもので、リン酸、水酸化ナトリウムをそれぞれ触媒とするナイロン6の解重合で得られるラクタム中の各種不純物を分離同定することに成功した。

第3章では、排水中の微量ラクタムをヒドロキサム酸鉄キレート吸光光度法で定量する方法を検討し、15 ppmのラクタムが相対誤差2%の精度で定量し得ることを示した。

論文審査の結果の要旨

各種の合成繊維、合成樹脂のうちで、ナイロン6は重合体および重合副反応生成物から単量体を有利に回収できる可能性をもつ数少ないものの一つである。本論文は工業的にも重要なナイロン6の単量体回収について反応化学的ならびに分析化学的検討を行なった結果をまとめたもので、得られた注目すべき成果は以下のごとくである。

1. ナイロン6を解重合して ϵ -カプロラクタム（以下ラクタムと略記）を回収するため従来、リン酸を触媒として生成するラクタムを減圧で分離する方法がとられてきたが、この方法ではリン酸の脱水縮合によって触媒能が低下するなどの欠点があった。著者は新しく、過熱水蒸気吹き込み下でリン酸を触媒として解重合を行なう方法を開発した。この方法によると、リン酸の脱水縮合が防止され、従来法と比べて極めて少量のリン酸で反応が進み、しかも、ほぼ定量的にラクタムが回収できる。

2. 過熱水蒸気吹き込み下でのリン酸を触媒とするナイロン6の解重合反応を動力学的に検討し、反応の機構を明らかにした。

3. ラクタムの加水重合でつくられる粗ナイロン6には反応副生成物として環状二量体が含まれ、これは残留物として処理され活用されていない現状であるが、著者は環状二量体からラクタムを効率的に

回収する方法を開発した。この方法は環状二量体を加水分解開環重合によっていったん鎖状高分子にし、しかる後に解重合してラクタムを回収する方法である。この加水分解開環重合は、ナイロン6を共存させ、ナイロン6の末端アミノ基と環状二量体との間のアミド交換を行わせることによって効率的に進行し、この場合リン酸が秀れた触媒効果を示すことが明らかにされた。また、環状二量体の重合に用いた触媒リン酸が水蒸気吹き込み下で解重合に有効に利用できることが指摘された。

4. ナイロン6および環状オリゴマーからラクタムを回収する際、工程管理上あるいは環境保全上重要であるラクタムの定量法を検討し、精度よい定量法を見出すとともに、回収ラクタムに含まれる各種不純物質を分離同定する方法を確立した。

以上を要約するに、本論文はナイロン6およびそのオリゴマーからのラクタムの回収について反応化学的ならびに分析化学的解明を加え、注目すべき成果を収めるとともに、工業的に新しい方法の基礎を樹立したもので、学術上、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。