

氏 名	古 川 薫 ふる かわ かおる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1365 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 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	カプロラクタムの重合反応ならびにポリカプロラクタムおよび ポリメタキシリレンアジパミドの熱劣化反応に関する動力学的 研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 島 章 夫 教 授 東 村 敏 延 教 授 北 丸 竜 三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリアミドの連続製造および溶融紡糸において重要な問題である高重合度ポリマー取得のための重合反応ならびに劣化反応の制御を反応速度論の立場から検討した結果をまとめたもので、序論と2編10章からなりたっている。

序論では、ポリアミド樹脂の製造において製品の高重合度化に関連する未解決の問題点について論じ、本研究の目的を明らかにするとともに、全編の内容について概観している。

第1編は重合反応に関する研究で、第1章～第5章から成る。第1章では水と粘度安定剤が存在するカプロラクタム (CL) の密閉加圧系重合反応を動力学的に追跡し、電算機による解析から、すべての反応速度定数の最適化を行った。この結果、水分率0.05%以上、安定剤濃度0.03モル%以上の任意の組成、重合温度で、反応速度を精度よく求める理論体系が確立された。

第2章では CL の重合反応に及ぼす無機および有機リン酸化合物の触媒効果を検討し、リン酸が最も有効な触媒であり、その作用は CL の開環反応と縮合反応のみに寄与するという特異性を確認した。

第3章では広い組成、温度域で CL の重合を反応平衡論的に取扱い、何れのタイプの粘度安定剤を含む系に対しても平衡定数を用いて実験と合致する数平均分子量および CL 量を与える一般解を誘導した。

高重合度ポリマーを得るには、重合反応が平衡近くになってから減圧系として後重合を行わせる方法が採られる。第4章は後重合反応を動力学に取扱ったもので、反応速度定数がカルボキシル末端基量、リン酸量、水蒸気圧、温度の全因子を含む関数として表示され、粘度安定剤量、水蒸気圧、温度で決る平衡重合度が存在することが確認された。

第5章は流通管式加圧重合塔と常圧重合塔および薄膜ぬれ壁縮合塔を連結したパイロットプラントを用い、高重合度ポリマーの連続製造法を検討したもので、原料組成、後縮合温度、水蒸気圧、ポリマー流量、ポリマー底滞留量の関数として製造ポリマーの特性を理論的に評価することに成功した。

第2編はポリアミドを溶融状態で長時間加熱した時に起こるゲル化をポリカプロラクタム (PCL)、ポ

リメタキシリレンアジバミド (MXD-6) について速度論的に検討したもので、第1章～第5章から成る。第1章では PCL の真空下での熔融劣化反応を検討し、劣化過程を橋かけ度 β で表わし、この値が0.8以上でゲル化が起こること、また反応機構としてはカルボキシル基同士の脱炭酸によるカルボニル基の生成が律速段階であり、アミド基の加水分解によるアミノ基の増加、カルボニル基と一級アミンとのシッフ塩基の生成が主反応であることが明らかにされた。

第2章では PCL のゲル化に及ぼす真空度および水蒸気圧の影響を検討し、真空下で起こるゲル化の主反応機構を明らかにするとともに、水蒸気系でのゲル化時間を水蒸気圧、粘度安定剤量、および温度の関数として表示した。

第3章以下は MXD-6 の熔融加熱時に起こるゲル化を取扱ったもので、まず第3章では、アジピン酸またはメタキシリレンジアミンを粘度安定剤として MXD-6 のゲル化を水蒸気圧、温度などの反応条件を変えて検討し、ゲル化の機構として、1) アミノ末端基から生じる二級アミンとカルボキシル基との反応による第三アミドの生成、2) 二級アミンとアミノ末端基との反応による三級アミンの生成、が主反応であることを見出し、末端基量、平衡時の数平均重合度、ゲル化時間を速度論的に解析し、1) および2) の反応速度定数を求め、2) の反応が優勢であることを確かめた。

第4章では MXD-6 のゲル化に対する粘度安定剤の効果を詳細に検討し、温度、水蒸気圧が一定の場合は、得られるポリマーの重合度は粘度安定剤のモル数により決まるが、ゲル化時間はポリマーの重合度が同一でも粘度安定剤の種類によって異なること、また、ゲル化反応の抑制には0-フェニレンジアミンまたは無水フタル酸が特に優れ、これらは末端基と環状構造を形成して1官能性の安定剤として作用していることを明らかにした。

第5章では MXD-6 のゲル化に及ぼす各種添加剤の効果を検討し、添加剤として還元型オキシリン化合物とアルカリ金属化合物を併用することによって効果的なゲル化防止能が得られること、また減圧水蒸気下での MXD-6 のパイロット生産において、この添加剤にさらに粘度安定剤として無水フタル酸を組合せることによってゲル化時間が大巾に延びることを見出した。

論文審査の結果の要旨

ポリアミド樹脂の高強度化の要求に合わせて、製品の高重合度化が進められているが、高重合度ポリマーの工業的製造に関しては未解明の問題点が少なくない。本論文は、ポリアミドの連続製造過程における重合反応、ならびにポリマーのゲル化に関連する劣化反応について定量的な関係を見出すことを目的として、反応を速度論および平衡論の立場から検討した結果をまとめたもので、得られた注目すべき成果は次の通りである。

1. 水と粘度安定剤が存在する系でのカプロラクタム (CL) の加圧重合を、実用的な重合条件を含む多くの条件下で行ない、電算機による解析からすべての反応速度定数の最適化を行うことによって、従来知られていなかった実用条件下での反応速度を、高精度で求めるための計算体系を確立した。

2. 減圧系におけるポリカプロラクタム (PCL) の後重合を、著者の創作した水蒸気吹き込み縮合反応装置を用いて検討し、縮合反応のみを純粹に取出した解析から、反応速度定数をカルボキシル末端基量、

リン酸量、温度、水蒸気圧の全因子を含む関数として表示することに成功し、このような減圧後重合系でも粘度安定剤量、水蒸気圧、温度で決まる平衡重合度が存在することを確認した。

3. 流通管式加圧重合塔と定圧重合塔および薄膜ぬれ壁縮合塔を連結したパイロットプラントを用い、高重合度 PCL の連続製造法を検討し、生成ポリマーの重合度をポリマー流量、温度、水蒸気圧および底滞留量の関数として表現することに成功し、本プラントによる製造条件決定のための基礎を確立した。

4. PCL の熔融劣化反応を真空系、水蒸気系で詳細に検討し、真空系での反応の律速段階、主反応を解明するとともに、これら反応に与える水蒸気の効果論じ、ゲル化時間の水蒸気圧、粘度安定剤量、温度依存性を定量的に示した。

5. ポリメタキシリレンアジパミド (MXD-6) の熔融加熱時のゲル化の機構を明らかにし、得られたポリマーの重合度は粘度安定剤のモル数に、ゲル化時間は粘度安定剤の種類に依存することを指摘し、ゲル化反応の抑制には *o*-フェニレンジアミンや無水フタル酸が特に効果のあることを見出し、その作用機作を示した。

6. 還元型オキシリン化合物とアルカリ金属化合物を添加剤とし、これに粘度安定剤として無水フタル酸を組合わせ、減圧水蒸気下で MXD-6 の製造を行うことによって、従来達成されていなかったゲル化時間の大幅な延長が可能になり、工業生産への道が拓かれた。

以上を要約するに、本論文はポリアミドの連続製造に関連する重合反応、熱劣化反応を動力学的に解析し、反応速度定数や平衡定数など基礎的因子を定量的に求め、反応条件による生成ポリマーの特性値を精度高く求める体系を確立したもので、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。