

PDF issue: 2025-06-30

高分子量ナイロン6の合成と物性に関する研究

上田,一恵

<mark>(Degree)</mark> 博士(工学)

(Date of Degree) 1999-03-10

(Date of Publication) 2012-07-20

(Resource Type) doctoral thesis

(Report Number) 乙2306

(JaLCDOI) https://doi.org/10.11501/3156456

(URL) https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2002306

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸大学博士論文

高分子量ナイロン6の合成と物性 に関する研究

平成11年1月

上田一恵

神戸大学博士論文

高分子量ナイロン6の合成と物性 に関する研究

平成11年1月

上田一恵

高分子量ナイロン6の合成と物性に関する研究

目 次

- 第一章 緒 言------1
- 第二章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による 高分子量ナイロン6の合成-----5
- 第三章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による

高分子量ナイロン6の合成:

分子量及び分子量分布の評価-----23

第四章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による

高分子量ナイロン6の合成:

メカニズムと動力学----41

- 第五章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による 高分子量ナイロン6の安定化-----62
- 第六章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による

高分子量ナイロン6の合成:

環状オリゴマーの生成-----84

第七章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による

高分子量ナイロン6の合成:

耐磨耗性と衝撃強度-----99

総	括105
後	記108
謝	辞109

H. Staudingerが高分子化学の基礎を築き、W. H. Carothersが 初めて合成高分子であるナイロンの合成に成功してから70年近い月日 が流れた^{1).2)}。この間、高分子化学は成長を続け、現代社会における 重要な素材として工業的にも、学術的にも確固たる地位を築いてきた。

高分子の歴史は、まず、種々の一次構造を持つ高分子の開発におい て花開いた。ナイロン6.6に続いてナイロン6、ポリエチレンが 1930年代に合成された¹⁾。その後、様々な一次構造を持つ高分子の合 成とともに、高分子の合成方法にも新しい概念が次々と確立され、 Zieglar-Natta 触媒の発見によるポリオレフィンの汎用化や、耐熱 性や高強度化など様々な性能に優れた高分子の合成などが行われてき た¹⁾。これらの技術は、工業生産に応用され、大量生産・大量消費に 象徴される現代文明の土台の一翼を担ってきた。

その後、1970年代から1980年代に入ると、新しい一次構造を持つ 新規な高分子は研究し尽くされ、また、石油資源の枯渇、環境問題が クローズアップされるにつれ、高分子化学は飽和期に突入したとも考 えられるようになった。しかし、1980年代に、これまでとは全く異な る新しい重合方法や触媒が次々と見いだされ、既存の高分子の二次、 三次構造の制御に関する研究が進みだした。例えば、立体規則性やモ ノマーの定序配列、末端・分岐のない、あるいは分子量の均一な高分 子、超高分子量高分子、大環状高分子などその研究は多岐にわたり、 今一度高分子化学が大きく飛躍する基礎を固めつつあるといえよう^{3).}

このような高分子化学技術の流れの中にあって、本論文では、これ までに汎用エンジニアリングプラスチックとして広く、繊維、自動車・ 電子部品などに用いられているナイロン6について、これまでに合成 されていない高分子量化を行うことで、優れた性能を引き出すことの 可能性を検討した結果をまとめた。

まず第二章にて、高分子量化を達成するための重合方法について検 討した結果を述べた。ナイロン6の高分子量化については、従来より ε-カプロラクタムのアニオン重合法が有効であるといわれてきた^{5).} ⁶⁾。このアニオン重合法において、これまで実質無水としてあまり重 要視されていなかったモノマー中の水分率と、開始剤および触媒の濃 度を厳密に制御することで、重量平均分子量95万の高分子量ナイロン 6を合成することができたことを記述した。第三章では、第二章で得 られた高分子量ナイロン6の分子量(これまで分析されていない未知 の領域である)および分子量分布について詳しく検討した結果を述べ た。第四章では、第二章において述べた、アニオン重合による高分子 量ナイロン6の合成における重合のメカニズムと動力学について研究 した成果を記載した。詳しい動力学の調査により、本研究のアニオン 重合は理論式に従うことと、これから考察されるメカニズムについて は、従来報告されていた二通りのメカニズムのうち、一方をよく説明 しうることが明らかとなった。第五章では、アニオン重合により合成 したナイロン6の持つ最大の欠点である熱分解しやすい点について、 これを防止し、安定化するための方法について検討した結果を述べた。 適当な範囲のpK_aを持つ酸による処理で、アニオン重合特有の熱分解 を阻止できることが明らかとなった。第六章では、ナイロン6の工業 的生産において現在も問題となっている副生成物の環状オリゴマーが、 本研究でのアニオン重合においてどのように生成されるか動力学的視 点から検討した結果について述べた。第七章では、 ε-カプロラクタム のアニオン重合により合成された高分子量ナイロン6の物性を調査し、 高分子量化することで耐磨耗性と衝撃強度が向上することを記述した。

以上のように一連の研究は、汎用エンジニアリングプラスチックで あるナイロン6について高分子量化という新しい視点で研究を行い、 これが高性能化につながらないか検討したものであり、本論文におい て『高分子量ナイロン6の合成と物性に関する研究』と題してまとめた。

文 献

- 1) 岡村誠三, 中島章夫, 小野木重治, 河合弘迪, 西島安則, 東村敏延, 伊勢典夫,
 "高分子化学序論", 化学同人, 京都, 1983
- 2) 森川正信, "ポリアミド樹脂ハンドブック", 福本修編, 日刊工業新聞社, 1988
- 3) 東村敏延,高分子,42,901,1993
- 4) 清水剛夫, 高分子, 45, 239, 1996
- J. Sebenda, "Comprehensive Chemical Kinetics",
 Vol. 15, C. H. Bamfordand and C. F. H. Tipper, Ed.,
 Elsevier, Amsterdam, 1976, p.279.
- J. Sebenda, "Comprehensive Polymer Science", Vol.
 3, C. F. H. Tipper and C. H. Bamford, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1988.

第二章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による 高分子量ナイロン6の合成

1.緒 言

ε-カプロラクタムのアニオン重合は、工業化されている主な重合法 である水重合に比べ反応速度が速く、高分子量物が得られやすい1)-4)。 このため、触媒や開始剤の影響^{2)、5)、6)}、機構⁷⁾⁻¹⁵⁾、動力学¹⁶⁾⁻²⁶⁾につ いて多くの研究がなされてきた。Sebendaらは、アニオン重合のメカ ニズム、動力学について詳しく研究し、主反応がフリーイオンメカニ ズムであることや副反応のメカニズムを明らかにした^{7)、16)-22).27)}。最 近になって、StehlicekとPuffrがアニオン触媒としてグリニア試薬 を用いると ε-カプロラクタムのナトリウム塩よりも重合速度が速くな ることを報告している²⁶⁾。一方、PuffrとVladimirovは触媒として ε-カプロラクタムのカリウム塩を用い、180℃で高分子量ナイロン6 を合成している⁶⁾。しかしながら、グリニア試薬を用いて高分子量ナ イロン6を合成することを目的とする研究はこれまで行われていなかっ た。さらに、 ε-カプロラクタムのアニオン重合においては、水分率が 非常に重要であると言われてきたにも関わらず、重合に及ぼす水分率 の影響について研究された例もなかった。そこで、本章においては、 ε-カプロラクタムのアニオン重合により、高分子量ナイロン6を合成 する方法について、水分率、触媒濃度(グリニア試薬)、開始剤濃度 (1官能基および2官能基)の観点から検討した結果について報告す る。

2. 実験方法

2.1 試 薬

重合は、モノマーとして工業グレードの ε-カプロラクタムを、触媒 として3.0 moll⁻¹のジエチルエーテル溶液または1.0 moll⁻¹のテトラヒ ドロフラン溶液のエチルマグネシウムプロマイド(EtMgBr; Aldrich社製)を、1官能基開始剤としてN-アセチル- ϵ -カプロラク タム(Ac-CL;東京化成社製)を用いて行った。2官能基開始剤とし て用いたN,N'-アジポイル-ビス- ϵ -カプロラクタム(Ad-CL)は、 ϵ -カプロラクタムとアジポイルクロライド(Aldrich社製)をピリジ ン(東京化成社製)存在下反応させ²⁸⁾、再結晶により精製したものを 用いた。粘度測定に用いた硫酸(96%;石津製薬社製)、GPCの溶 媒として用いたヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP;石津製薬社 製)、トリフルオロ酢酸ナトリウム(TFANa;東京化成社製)は試薬 特級グレードをそのまま使用した。

2.2 重 合

 ϵ -カプロラクタム中の水分は、三つロフラスコ中で、乾燥したアル ゴンガスを、120℃、5時間バブリングすることで0.013mol%以下 に除去した。この ϵ -カプロラクタムに水を加えることで水分率を制御 し、カールフィッシャー自動滴定装置(平沼工業(株)社製、 AQV-5S)を用いて水分率を測定した。開始剤は水分率の制御された ϵ -カプロラクタム中へ注入した。このモノマーと開始剤の混合溶液を 10Pa、100℃以上であらかじめ乾燥しておいたガラスアンプル(内径 20mm、容積20ml)に分注し、シリンジで触媒溶液を加えた。不要 な溶媒を10Paの減圧下除去した後、減圧封管した。重合は130~190 ℃(±1.0℃)のオイルバス中でアンプルを激しく振とうさせて行っ た。

ε-カプロラクタムの重合が進むにつれ、系の粘度が増し、流動性がなくなった。この、アンプルを転倒させても系が動かない、流動性のなくなる点を固化点と呼ぶこととする。重合開始から、固化点までの時間を固化時間と定義した。固化時間におけるモノマー転化率は約20%であることを確認しており、この固化時間を便宜的に反応速度の評価に用いた。重合時間は、固化時間の2.5倍(触媒濃度0.5mol%)または6倍(触媒濃度0.1mol%)とした。このときのモノマー転化率はほぼ100%に達することは確認している。重合の停止はアンプルをドライアイス/メタノール(-73℃)中に浸漬、急冷することで行った。

重合生成物はドリルで砕化し分析した。ポリマー中のモノマーとオリ ゴマーは熱水抽出を5時間行い、除去した。抽出液中のモノマー含量 は液体クロマトグラフィー(カラム;Waters社製C18Purecil、移 動相;0.1MNaH₂PO₄+H₃PO₄,pH3.0/メタノール)で測定し、モ ノマー転化率は重合前後のモノマー含有量変化から計算した。

2.3 分子量評価

重合したポリマーの分子量は便宜的に固有粘度を測定して評価した ([η];96%硫酸中、25±0.1℃)。測定時のポリマー濃度は、 0.2gdL⁻¹以下の数点の濃度で測定した。

種々の固有粘度を持つナイロン6についてHFIPを溶媒とした光散
 乱測定(Wyatt社製、DAWN-F)を行い、重量平均分子量(M_w)を
 求めた。

図1には、本研究における固有粘度と重量平均分子量の関係を示した。直線回帰分析により、Mark-Houwink-桜田の式が以下のように成り立つことがわかった。

$$M_{\rm w} = 2.81 \times 10^4 \times [\eta]^{-1.35} \tag{1}$$

以後、得られたポリマーの分子量評価は固有粘度を測定し、式(1) より重量平均分子量を計算して行った。

GPC測定は、カラムとしてTSKgelGMH_{HR}-HとG7000Hをつな ぎ、10mMのTFANaを添加したHFIP溶液を移動相として行った。 一般にGPC測定では重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)お よび分子量分布($P=M_w/M_n$)が求められる。我々は単分散標準ナイ ロン6を持っていないため、カラムの校正を行うことができなかった が、Pについては信頼できる値が得られるので、GPC測定ではPの みを測定した。なお、分子量評価に関しては、第三章にて詳しく報告 する。



Fig. 1. Relation between $\log [\eta]$ and $\log M_W$. $[\eta]$ was determined with polymer concentration below 0.2 g dL⁻¹ (5 points) using H₂SO₄ at 25°C. M_W was measured by LS using HFIP at 25°C.

3. 結果および考察

3.1 水分率の影響

 ε -カプロラクタムのアニオン重合に及ぼす水分率の影響を図2および3に示した。図2は、水分率が0.013、0.038、0.063、0.088mol%のそれぞれの場合において、重合における固化時間が開始剤濃度(Ac-CL)によってどのように変化したか示した。触媒(EtMgBr)濃度は0.5mol%で一定である。いずれの水分率においても、Ac-CL濃度が低くなるにつれ、固化時間は徐々に増加した。固化時間は水分率の増加とともに長くなっている。また、いずれの水分率においても、開始剤濃度が低くなると、固化時間は急激に長くなった。図3には図2と同条件で重合を行った際の生成ポリマーの M_w を、開始剤濃度の関数として示した。 M_w とAc-CLの関係は、極大値を持つ曲線となった。また、水分率が減少するにつれ M_w の極大値は高い値を示した。0.013mol%の水分率において、Ac-CLが0.07mol%の時、 M_w は最大値4.0×10⁵を示した。

図3において、太い線で示したのは式(2)を仮定したときの*M*_wの 計算値である。

$$M_{w} = P \cdot M_{CL} / \{ [I] / [M] \}$$
(2)

ここで [I] は開始剤濃度 (molg⁻¹)、 [M] はモノマーの初期濃度 (molg⁻¹)、 M_{cL} は ε – カプロラクタムの分子量である。 Pは分子量 分布 ($P=M_w/M_n$)を示し、本研究ではGPC測定結果より2.3の値 を用いた。 ε – カプロラクタムのアニオン重合においては、表1の式 i および ii に示した開始反応により重合が開始され(主反応)、分子鎖 は1が開始末端となって伸びていくと提案されている^{3)、27)、31)}。従っ て、重合が理論通りに進めば、分子の数は開始剤の数と一致するはず である。開始剤が少なければ少ないほど生成ポリマーの分子量は大き くなることになる。

図3において、各曲線のピークトップよりも右側は計算された曲線 に非常によく一致している。0.013mol%の水分率において、生成ポ



Fig. 2. Effects of water content on the solidification time, where the solidification time is plotted against the concentration of the chain initiator (Ac-CL). Polymerization conditions: temperature, 150° ; concentration of catalyst (EtMgBr), 0.5 mol%; water content, 0.013 mol%(\bullet), 0.038 mol%(\Box), 0.063 mol%(Δ), 0.088 mol%(O), respectively.



Fig. 3. Effects of water content on $M_{\rm W}$, where $M_{\rm W}$ is plotted against the concentration of the chain initiator (Ac-CL). Polymerization conditions: temperature, 150°C; concentration of catalyst (EtMgBr), 0.5 mol%; water content, 0.013 mol%(\bigcirc), 0.038 mol%(\Box), 0.063 mol%(\blacktriangle), 0.088 mol%(\bigcirc), respectively. The thick solid line(----) is the calculated $M_{\rm W}$.



 Table 1
 Reaction mechanisms of the anionic polymerization of

 c = caprolactam

リマーのM_wの最大値4.0×10⁵は、Ac-CLが0.07mol%として計算 される理論値3.7×10⁵と非常に近い。従って、水分率と開始剤 Ac-CLの濃度を制御することで、理論曲線に従って高分子量ナイロン 6が得られることが明らかとなった。

図3において、各曲線のピークトップよりも左側は、計算された曲線から極端にかい離している。Ac-CLが低濃度(特に0.05mol%以下)の場合の固化時間は、図2に示したように、水分率が0.013mol%の時でさえ非常に長くなっている。さらに、ピークトップよりも左側では、モノマー転化率は70~85%にしか達していない。固化時間が長いということは成長末端濃度が非常に低いことを示している。従って、表1の式iiiに示したような反応速度の遅い副反応³⁾が無視できなくなる。このような副反応は、開始剤濃度が高い場合には無視できる。水分率の影響は、たとえ0.013mol%でも開始剤Ac-CL濃度が0.03~0.07mol%の濃度になっていくると無視できなくなる。水は表1の式ivに示したような副反応を起こし、分子鎖の成長を停止させる。実験値のM_wと計算値のM_wのかい離は以上のようなすべてのファクターによるものと考えられる。

グリニア試薬を用いたアニオン重合において、水分率と開始剤濃度 は生成ポリマーの分子量を強く制御するものであることが明らかとなっ た。

3.2 触媒濃度の影響

触媒の影響を明らかにするため、重合時の固化時間および生成ポリ マーのM_wと触媒EtMgBrの濃度の関係を、水分率0.013mol%の場合 に調べ、図4に示した。開始剤Ac-CL濃度は0.07mol%で一定であ る。固化時間はEtMgBrが0.1mol%以下になると増大したが、生成 ポリマーのM_wは約3.9×10⁵([η]=6.6)とほとんど一定であった。 このことは、生成ポリマーの分子量は触媒濃度に大きくは依存しない ことを示唆している。しかしながら、高分子量物を得るためには、重 合は同量の触媒EtMgBrと開始剤Ac-CLによって形成された最少量の 1(表1中)によって開始されなければならない。従って、EtMgBr 濃度としては、副反応を増大させない、また、重合速度を落とさない



Fig. 4. Effects of concentration of catalyst (EtMgBr) on the solidification time and $M_{\rm w}$. Polymerization was carried out at : temperature, 150°C; concentration of chain initiator (Ac-CL), 0.07 mol%; water content, 0.013 mol%.

ためにAc-CL濃度に近い濃度が要求される。以上の結果、触媒濃度は 0.1mol%にまで低減させるべきと判断し、以後の実験ではEtMgBr は0.1mol%にて実験を行った。

3.3 温度の影響

触媒としてEtMgBrを、開始剤としてAc-CLまたはAd-CLを用い て重合を行うことは、低温で重合が可能であるという利点がある。重 合温度は主反応と副反応とを制御する非常に重要なファクターである ため、重合に及ぼす重合温度の影響について調べ、図5および6に示 した。実験はいずれも触媒(EtMgBr)濃度0.1mol%、開始剤 (Ac-CL)濃度0.05mol%、水分率0.013mol%である。図5には、 Ac-CLを用いて、重合温度130~190℃にて重合を行った際の重合時 間とモノマー転化率の関係を示した。モノマー転化率はすべての温度 において重合時間とともに単調に増加した。モノマー転化率がほぼ 100%に達する時間は温度が高いほど短かった。これは、重合速度が 温度とともに増加することを示している。なお、190℃では、モノマー 転化率は100%に達しなかったが(約97%)、その理由としては平衡 モノマーの存在が考えられる³²⁾。

図6には、Ac-CLを用いて、重合温度130~190℃にて重合を行った際の重合時間と生成ポリマーの M_w の関係を示した。 M_w が一定値になるまでに要する時間は温度の上昇とともに短くなった。150~190℃で合成されたポリマーの M_w は約5.0×10⁵であったが、130℃では 3.3×10^5 、140℃では 4.4×10^5 までしか上昇しなかった。

重合温度が低いと(130℃や140℃)副反応が起きにくい長所があ るが、主反応の速度も高温での重合に比べ遅くなるため、モノマー転 化率が100%に達するのに長時間を要する。また、高温では重合速度 が速いにも関わらず、170℃と190℃で重合したポリマーのM_wは、 150℃の場合とほぼ同じであった。170℃において、モノマー転化率 が100%に達した後もM_wが増加しているのは実験誤差と思われる。以 上のことから、より低温で重合を行うことが副反応を抑制する点から 好ましいが、主反応の重合速度とのかねあいから、本研究においては 150℃が最も適切な温度であると考えられる。



Fig. 5. Time-conversion curves at various polymerization temperature. Polymerization conditions: temperature, $130^{\circ}C(\circ)$, $140^{\circ}C(\Delta)$, $150^{\circ}C(\Box)$, $170^{\circ}C(\blacklozenge)$, $190^{\circ}C(\blacksquare)$, respectively; concentration of catalyst (EtMgBr), 0.1 mol%; chain initiator (Ac-CL), 0.05 mol%; water content, 0.013 mol%.



Fig. 6. Effects of the polymerization temperature on M_w , where M_w is plotted against the polymerization time at various temperatures. Polymerization conditions: temperature, $130^{\circ}(0)$, $140^{\circ}(\Delta)$, $150^{\circ}(\Box)$, $170^{\circ}(\bullet)$, $190^{\circ}(\blacksquare)$, respectively; concentration of catalyst (EtMgBr), 0.1 mol%; chain initiator (Ac-CL), 0.05 mol%; water content, 0.013 mol%.

3.4 1官能基開始剤により得られるM_wの最大値

より高分子量のナイロン6を合成するため、触媒濃度0.1mol%、 水分率0.013mol%にて重合を行った。その結果について固化時間と 生成ポリマーのM_wを開始剤Ac-CLの濃度の関数として図7に示した。 Ac-CLが0.03mol%以上においては、開始剤濃度の減少とともにポ リマーのM_wは上昇した。M_wの最大値はAc-CLが0.03mol%の時 7.0×10⁵([η]=11.2)であった。Ac-CLが0.03mol%未満にな ると生成ポリマーのM_wは低下した。この結果は図3と同じ傾向を示 している。固化時間は開始剤の低下とともに増加し、Ac-CLが 0.03mol%以下で急激に増大した。これも図2と同様である。以上の ように、触媒濃度を0.1mol%とすることでポリマーのM_wは、図3 (Ac-CLが0.07mol%)より低い開始剤濃度まで上昇し、触媒濃度 の制御も重要であることがわかった。

ここで得られた M_w の最大値(7.0×10⁵)は、開始剤Ac-CLが 0.03mol%であると仮定して計算した値Ac-CLが8.6×10⁵よりも若 干低い。その理由としては、表1の式ivの様な副反応が増えているた めと考えられる。このように非常に低い触媒、開始剤濃度での重合に おいては、 ε -カプロラクタム中の水分率(0.013mol%であっても) や、EtMgBr溶液中の水分が無視できず、1官能基開始剤を用いた場 合に、7.0×10⁵より高い M_w を持つポリマーを重合することはできな かった。実験的に ε -カプロラクタム中の水分率を0.013mol%よりも 大幅に低下させることや、EtMgBr溶液中の水分率を低下させること は困難である。従って1官能基開始剤(Ac-CL)を用いた場合の、現 時点で合成可能なポリマーの最高分子量は M_w =7.0×10⁵である。

3.5 2官能基開始剤により得られるM_wの最大値

より高分子量のナイロン6の合成を行うため、2官能基開始剤 (Ad-CL)を用いて重合を行った。その結果について、図8に、固化 時間と生成ポリマーのM_wを開始剤Ad-CLの濃度の関数として示した。 触媒(EtMgBr)濃度は0.1mol%である。Ad-CLが0.015mol%以 上の範囲においては、開始剤濃度の減少とともにポリマーのM_wは上



Fig. 7. Plots of solidification time and $M_{\rm W}$ against the concentration of the monofunctional chain initiator (Ac-CL). Polymerization conditions: temperature, 150°C; concentration of catalyst (EtMgBr), 0.1 mol%; water content, 0.013 mol%.



Fig. 8. Plots of solidification time and $M_{\rm W}$ against the concentration of the bifunctional chain initiator (Ad–CL). Polymerization conditions: temperature, 150°C; concentration of catalyst (EtMgBr), 0.1 mol%; water content, 0.013 mol%.

昇した。 M_w の最大値はAd-CLが0.015mol%の時9.5×10⁵([η] =14.1)であった。Ad-CLが0.015mol%未満になると生成ポリマー の M_w は低下した。この結果は図7と同じ傾向を示している。また、 固化時間に関しても、固化時間がほぼ半分であることを除いて傾向は 図7の場合と同じであった。

2官能基開始剤(Ad-CL)を用いた場合に最大 M_w が得られたのは (0.015mol%)、1官能基開始剤(Ac-CL、0.03mol%)を用い た場合の半分の濃度であった。これは、Ad-CLが1分子当たり2つの 活性分子鎖末端を持つことによると考えられる。なお、ここで得られ た M_w の最大値9.5×10⁵(Ad-CL、0.015mol%)は、計算値1.7× 10⁶よりも低い。この差については、表1の式ivの様な副反応がかな り増えているためと考えられる。2官能基開始剤を用いた場合の、合 成可能なポリマーの最高分子量は M_w =9.5×10⁵である。

4. 総括

高分子量ナイロン6を合成するため、 ε -カプロラクタムのアニオン 重合を行った。得られたポリマーの最高分子量は、1官能基開始剤を 用いた場合に M_w =7.0×10⁵([η] =11.2)、2官能基開始剤を用い た場合は M_w =9.5×10⁵([η] =14.1)であった。生成するポリマー の分子量は活性分子数に依存し、水が分子鎖の成長停止の主原因であ ることから、水分率を最小限に押さえることで最大の M_w を得ること が可能であることが明らかとなった。最大の M_w を得るための基本条 件は;(1) ε -カプロラクタム中の水分率を0.013mol%以下にする、 (2)触媒と開始剤の濃度比が重要であり、触媒(EtMgBr)濃度は 0.1mol%、開始剤濃度は1官能基開始剤(Ac-CL)を用いた場合 0.03mol%、2官能基開始剤(Ad-CL)を用いた場合0.015mol% であること、(3)重合速度を低下させることなく、副反応をなるべく起 こさない温度150℃で重合を行うこと、である。

-20-

- J. Sebenda, "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol.15, C. H. Bamfordand and C. F. H. Tipper, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1976, p.279.
- H. Sekiguchi, "Ring-opening Polymerization", Vol.
 K. J. Ivin and T. Saegusa, Ed., Elsevier, London, 1984, p.832.
- J. Sebenda, "Comprehensive Polymer Science", Vol.
 3, C. F. H. Tipper and C. H. Bamford, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1988.
- R. Puffr, "Lactam-Based Polyamides", Vol. 1, R.
 Puffr and V. Kubanek, Ed., CRC Press, Boca Raton, 1991.
- 5) J. Karger-Kocsis and L. Kiss, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 69, 67 (1981)
- R. Puffr and N. Vladimirov, Makromol. Chem., 194, 1765 (1993)
- J. Sebenda, J. Macromol. Sci., Chem., A6, 1145 (1972)
- 8) G. Champetier and H. Sekiguchi, J. Polym. Sci., 48, 309 (1960)
- 9) H. Sekiguchi and B. Coutin, J. Polym. Sci., Chem. Ed., 11, 1601(1973)
- 10) T. M. Frunze, V. A. Kotel'nikov, T. V. Volkova, V.
 V. Kurashev, S. P. Davtyan, and V. V. Korshak,
 Dokl. Akad. Nauk SSSR, 255, 612 (1980).
- T. M. Frunze, V. A. Kotel'nikov, T. V. Volkova, V.
 V. Kurashev, S. P. Davtyan, and I. V. Stankevich, Acta Polym., 32, 31 (1981)
- 12) T. M. Frunze, V. A. Kotel'nikov, T. V. Volkova, and

V. V. Kurashev, Eur. Polym. J., 17, 1079 (1981)

- N. Mougin, C. A. Veith, R. E. Cohen, and Y. Gnanou, Macromolecules, 25, 2004 (1992)
- 14) H. Tani and T. Konomi, J. Polym. Sci. Part A-1, 6, 2295 (1968)
- R. Z. Greenley, J. C. Stauffer, and J. E. Kurz, Macromolecules, 2, 561 (1969)
- 16) E. Sittler and J. Sebenda, Collect. Czech. Chem.
 Commun., 33, 270 (1968)
- 17) E. Sittler and J. Sebenda, Collect. Czech. Chem. Commun., 33, 3182 (1968)
- 18) J. Sebenda, J. Polym. Sci. Part C, 23, 169 (1968)
- 19) J. Sebenda and V. Kouril, Eur. Polym. J., 8, 437 (1972)
- 20) J. Sebenda, A. Stiborova, L. Lochman, and Z.
 Bukac, Org. Prep. Proced. Int., 12, 289 (1980) (Chem. Abstr., 94, 16165 (1981))
- 21) J. Stehlicek and J. Sebenda, Eur. Polym. J., 22, 769 (1986)
- J. Stehlicek, J. Labsky, and J. Sebenda, Collect.
 Czech. Chem. Commun., 32, 545 (1987)
- 23) T. M. Frunze, S. P. Davtyan, V. A. Kotel'nikov, T.
 V. Volkova, and V. V. Kurashev, *Vysokomol.* Soedin., Ser. B, 23, 388 (1981)
- 24) V. G. Frolov, Vysokomol. Soedin., Ser. B, 25, 134
 (1983)
- 25) S. Barzakay, M. Levy, and D. Vofsi, J. Polym. Sci.
 Part A-1, 5, 965 (1967)
- 26) J. Stehlicek and R. Puffr, Macromol. Chem., 193,
 2539 (1992)
- 27) J. Sebenda, Preprints of Scientific Papers I, IUPAC International Symposium on Macromolecular

Chemistry, Tokyo-Kyoto, 1966, p251.

- 28) S.Chrzczonowicz, J. Kowalski, and M. Wiodarczyk, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 14, 751 (1966)
- 29) M. Turuta, "Polyamido-jusi", Nikkan -kogyo -shinbun, Tokyo, 1961.
- 30) K. Ueda, M. Nakai, K. Hattori, K. Yamada, and K.
 Tai, Kobunshi-Ronbunsyu, 54, 401 (1997)
- 31) S. Barzakay, M. Levy, and D. Vofsi, J. Polym. Sci.
 Part B, 3, 601 (1965)
- 32) H. Yumoto, J. Chem. Phys., 29, 1234 (1958)

第三章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による高分子量 ナイロン6の合成:

分子量および分子量分布の評価

1.緒 言

第二章において、非常に高い分子量のナイロン6を合成することを 目的とした研究を行った結果、モノマーであるε-カプロラクタム中 の水分率を0.013mol%以下に制御し、触媒と開始剤濃度を厳密に制 御してアニオン重合を行うことでこれまでに報告されていない高い分 子量のナイロン6を合成することに成功した。

ナイロン6の分子量評価法については、種々の溶媒を用いた固有粘度と、蒸気圧-浸透圧法や末端基定量法等で測定された分子量との間にMark-Houwink-桜田の式が成り立つことが報告されている¹⁾⁻⁴⁾。 しかしながら、著者らが合成したナイロン6の分子量は、これまでに報告されている分子量領域よりもはるかに高い。この領域の分子量を評価することは難しく、分子量を的確に評価する方法はこれまで報告されていない。そこで高分子量ナイロン6の分子量を評価する方法を検討した。本報では溶液粘度法、光散乱法を用いて分子量を、GPC法を用いて分子量分布を評価した結果について報告する。

2.実験

2.1 試 薬

重合は、第二章に示した試薬と同じものを用いて行った。粘度測定 に用いた硫酸(96%;石津製薬社製)、光散乱およびGPCの溶媒と して用いたヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP;石津製薬社製)、 トリフルオロ酢酸ナトリウム(TFANa;東京化成社製)は試薬特級 グレードをそのまま使用した。光散乱およびGPCの標準物質として ポリメチルメタクリレート(PMMA; American Polymer Standards社製)を使用した。

2.2 重合

ナイロン6の重合は第二章に記したように、十分乾燥したガラスア ンプルに0.013mol%以下に水分率を制御したモノマーと所定量の開 始剤、触媒を不活性ガス雰囲気下注入し減圧封管した後、150±1℃ のオイルバス中で激しく振とうさせて行った。重合の停止はアンプル をドライアイス/メタノール (-73℃)中に浸漬、急冷することで行っ た。重合したポリマー中のモノマーとオリゴマーは熱水抽出を行い、 除去した。

2.3 分子量評価

重合したポリマーの溶液粘度は、ウベローデ型粘度管にて、96%硫酸中、25±0.1℃で測定した。測定時のポリマー濃度は、0.2gdL⁻¹以下の数点とし、特に分子量の高いポリマーでは0.08gdL⁻¹以下の濃度で測定した。

光散乱測定(Wyatt社製、DAWN-F)は測定波長633.2nm、測 定角度35.54~144.46°間の15点、測定温度25℃で行った。試料は 10mMのTFANaを添加したHFIP溶液を0.1 μ mフィルターに2回通 した溶媒に、濃度が2×10⁻³gdL⁻¹以下になるようポリマーを溶解し、 0.2 μ mフィルターを通して調整した。実験操作はすべてクリーンベ ンチ内で行った。屈折率増分(dn/dc値)は文献値⁵⁾0.253を用い た。

GPC測定は、カラムとしてTSKgelGMH_{HR}-HとG7000Hをつ なぎ、10mMのTFANaを添加したHFIP溶液を移動相として用い、 流速0.4ml/min、カラム温度40℃、検出は示差屈折計で行った。 般にGPC測定では重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)お よび分子量分布($P=M_w/M_n$)が求められる。我々は単分散標準ナイ ロン6を持っていないため、カラムの校正を行うことができなかった が、Pについては信頼できる値が得られるので⁶⁾、GPC測定では*P* のみを測定した。 3.1 固有粘度の評価

通常の分子量のポリマーでは $(M_n が数万以下)$ 、溶液粘度は0.1~ 1.0gdL⁻¹の濃度範囲の数点で測定し固有粘度を評価する⁷⁾。図1には 1 官能基開始剤 (N- P セ f - r) J = 0 の (Ac-CL) を 0.03mol%、触媒 $(I f + r) \nabla J = r - r J = 0$ の (Ac-CL) を 0.1mol%として5時間重合したポリマーについて、0.5gdL⁻¹以下の 数点で粘度を測定した結果の η_{sp} /c対cおよびln $(\eta_{sp}$ /c) 対 c (Huggins-Fuoss J = v) を示した。ここで η_{sp} は比粘度、cは ポリマー溶液濃度 (gdL^{-1}) である。ポリマーの分子量が高いため (開始剤濃度から推測される M_n は3.8×10⁵)、良好な直線関係を得 ることはできなかった。これは、分子量が高いために起こる分子間相 互作用の影響や、溶液粘度の速度勾配依存性⁷⁾などによるものと考え られる。

そこでポリマー溶液の濃度を低下させて粘度測定したところ、図1 と同じサンプルについては図2に示したように、0.2gdL⁻¹以下で良 好な直線関係が得られ、両直線の切片は11.2で一致した。従ってこ のサンプルの固有粘度は[η]=11.2 dLg⁻¹と決定した。

次に、2官能基開始剤(N,N'-アジポイル-ビス- ϵ -カプロラクタム;Ad-CL)を0.015mol%、触媒(EtMgBr)を0.1mol%として7時間重合したポリマーについて、同様の粘度測定を行った結果を図3に示した。このポリマーは、これまでに著者らが得ているナイロン6の中で最も分子量の高いもので、開始剤濃度から推測される M_n は7.5×10⁵である。分子量が高いため、かなり低濃度にする必要があり、0.08gdL⁻¹以下で直線関係が得られた。両直線の切片は14.1で一致し、このサンプルの固有粘度は $[\eta]$ =14.1 dLg⁻¹と求められた。いずれのサンプルにおいても極低濃度ポリマー溶液に現れる粘度異常⁷は観測されなかった。

以上のように、高分子量ポリマーの溶液粘度の測定では、ポリマー 間相互作用が現れない非常に低いポリマー濃度にすることで正確な固

-26-



Fig. 1. Relation between $\eta_{\rm SP}/C$ and the concentration of polymer solution (\Box), and relation between $\ln(\eta_{\rm SP}/C)$ and the concentration of polymer solution(\bigcirc) (Huggins-Fuoss plot). The polymer was synthesized with 0.1 mol% of catalyst (EtMgBr) and 0.03mol% of chain initiator (Ac-CL).



Fig. 2. Relation between $\eta_{\rm Sp}/C$ and the concentration of polymer solution (\Box), and relation between $\ln(\eta_{\rm Sp}/C)$ and the concentration of polymer solution(\bullet) in a low concentration region (Huggins–Fuoss plot). The polymer was synthesized with 0.1 mol% of catalyst (EtMgBr) and 0.03mol% of chain initiator (Ac–CL).



Fig. 3. Relation between $\eta_{\rm SP}/C$ and the concentration of polymer solution (\Box), and relation between $\ln(\eta_{\rm SP}/C)$ and the concentration of polymer solution(\bullet) in a low concentration region (Huggins–Fuoss plot). The polymer was synthesized with 0.1 mol% of catalyst (EtMgBr) and 0.015mol% of chain initiator (Ad–CL).

有粘度を求めることが可能となった。

3.2 光散乱による*M*_wの評価

正確な M_w を求めるため光散乱(LS)測定を行った。光散乱についても溶液中のポリマー分子同士が影響しあわない低濃度溶液の調整が必要であった。 $[\eta]=11.2 dLg^{-1}$ のサンプルについては、ポリマー 濃度を $2 \times 10^{-3} g dL^{-1}$ 以下にして測定を行うと良好なZimmプロット を作成することができた(図4)。これより求められた M_w 、慣性半 径および第2ビリアル係数(A_2)を表1に示した。

[η]=14.1 dLg⁻¹のサンプルについても同様の検討を行った結果、 ポリマー 濃度を1.8×10⁻³gdL⁻¹以下にして測定を行うと良好な Zimmプロットを作成することができた(図5)。これより求められ た M_w 、慣性半径および第2ビリアル係数(A₂)を表1に示した。こ れらの光散乱測定の信頼性については、①分子量既知のPMMA (M_w =1.5×10⁶、P=1.11)にて M_w =1.51×10⁶と再現されたこと、 ②第2ビリアル係数が表1に示したように分子量が高くなるほど小さ くなっていること⁷⁾、③2A₂ M_c ≪1も満たしていること⁷⁾から問題なし と考えられる。

3.3 固有粘度とM_wの関係

固有粘度と M_w との関係を調べるため、分子量の低いサンプルについても同様の測定を行った。結果を表1にまとめた。この結果より、 $Mark-Houwink-桜田の式が成り立つか調べた。図6にlog[\eta]とlog<math>M_w$ の関係を示した。図のように良好な直線関係が得られ、次式のように M_w と[η]の関係を導くことができた。

$$M_{\rm w} = 2.81 \times 10^4 \times [\eta]^{1.35} \tag{1}$$

この式の定数を、これまでに報告されている値と比較した結果を表2 に示した^{1,4,8~10)}。なお、表2では、多くの著者が[η]=K·M_w^aで定数 を求めているため、本研究で得られた結果は計算し直して示した。本 研究で得られた定数はこれまでの報告値に近く、信頼性が高いと考え



Fig. 4. Zimm plot in a low concentration region of the polymer solution. LS was measured using HFIP at 25 °C. The polymer was synthesized with 0.1 mol% of catalyst (EtMgBr) and 0.03mol% of chain initiator (Ac-CL).


Fig. 5. Zimm plot in a low concentration region of the polymer solution. LS was measured using HFIP at 25 $^{\circ}$ C. The polymer was synthesized with 0.1 mol% of catalyst (EtMgBr) and 0.015mol% of chain initiator (Ad–CL).

	2nd virial coefficient	(A ₂ ; mol·ml·g ⁻²)	4.81×10^{-3}	4.96×10^{-3}	6.98×10^{-3}	1.01×10^{-2}	1.04×10^{-2}
	Root-mean-square	radius (nm)	112.5	97.4	72.4	29.2	26.9
	W	Mar	7.9×10^{5}	7.0×10^{5}	4.1×10^{5}	4.8×10^{4}	2.1×10^{4}
T	ununusic viecosity	$[\eta] (dlg^{-1})$	14.1	11.2	6.67	1.52	0.79
le	Concentration	of catalyst (mol%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Samp	Concentration of	chain initiator (mol%)	0.015	0.03	0.07	0.50	1.05



Fig. 6. Relation between $\log [\eta]$ and $\log Mw$. [η] was determined in H₂SO₄ at 25°C. M_w was measured by LS using HFIP at 25°C.

Iadie Z Constal	nus ol Mark-n	ouwilik-S	bakuraua e	duation (
	Solvent	Method	Range of M×10 ⁻³	Samples	$K \times 10^4$	а	Ref.
This study	conc. H_2SO_4	Mw-LS	21~1000	n	5.1	0.74	
P. Biernacki et al.	conc. H_2SO_4	Mn-Os	3~62	Ţ	0.31	0.58	1)
J. Chien et al.	40wt% H ₂ SO ₄	Mn-EG	3~13	ų	5.9	0.69	8)
G. Rafler et al.	conc. H_2SO_4	Mn-EG	2~17	Ţ	5.0	0.79	(6
C. V. Goebel et al.	conc. H_2SO_4	Mn-Os	8~80	n	0.9	0.98	4)
K. Hoshino et al.	conc. H_2SO_4	Mv-V	4~10	Ţ	1.3	0.91	10)
LS; light scatterin f; fractionated san	ig, Os; osmometry, nple	EG; end grc	up analysis, V	; viscosity, 1	u; unfractic	nated san	ıple,

ningtion ([n]=KN d) of number A (minlz_Colrinodo of Moule ITon Constants Table 9 られる。

以上のように低分子量から*M*_w100万まで幅広い範囲で式(1)の Mark-Houwink-桜田の式が成り立つことがわかった。最も高い分 子量のサンプルで、若干*M*_wが低めに出ていることについては、光散 乱試料調整時のフィルーによる高分子量物のトラップが考えられる。 フィルターのポアサイズは0.2 μ m¹¹⁾であるが、ポリマーの慣性半径 は110nmに達しており、分子量の大きいものがトラップされたこと は十分考えられる。フィルター操作前後のポリマー溶液の紫外吸収ス ペクトルを測定したところ、フィルター操作後の濃度が3.5%減少し ていることも確認されたので、フィルターによって高分子量物が若干 トラップされたと推定できる。

3.4 分子量分布の開始剤官能基濃度依存性

アニオン重合で合成したナイロン6の分子量分布について調べるた め、1官能基および2官能基開始剤を用いて、その濃度を種々変化さ $せGPC測定による分子量分布 (<math>P=M_w/M_n$) を求めた。図7に開始 剤の官能基濃度に対する分子量分布の変化を示した。なお、分子量分 布は主にポリマー鎖の末端が何らかの副反応により成長末端でなくな るためにポリマー鎖長に分布ができることで生じると推測されるため、 開始剤濃度そのものでなく、官能基濃度に換算して傾向を調べた。図 に示したように、官能基濃度が減少するにつれ P は低下し、最高分子 量を与える官能基濃度0.03mol%(1 官能基および2 官能基開始剤と も)でPは約1.4となった。この傾向は、末端官能基濃度が減少する につれ、末端反応点が水など末端停止反応(表3式i)を起こす不純 物と出会う確率が低くなったためと考えられるが、詳細は不明である。 また、触媒濃度が0.5mol%の場合は、0.1mol%の場合に比べ、全体 的にPが高い値を示した。これは触媒が過剰に存在するため、ラクタ ムアニオンがラクタムを攻撃して重合が開始する副反応(開始速度は 非常に遅い;表3式ii)や、触媒中の不純物による副反応(水による 末端停止反応など;表3式i)が相対的に多く発生したためと考えら れる。

官能基濃度が0.03mol%よりも低くなると、得られるポリマーの分

-36-



Fig. 7. Relation between polydispersity of the polymer and concentration of the active residue of the chain initiator. The polymer was synthesized with 0.1mol% catalyst (EtMgBr) and chain initiator (Ac-CL; \Box), 0.5mol% catalyst (EtMgBr) and chain initiator (Ac-CL; \circ), and 0.1mol% catalyst (EtMgBr) and chain initiator (Ad-CL; \blacktriangle).





子量は低下する¹²⁾が、Pの値は1官能基および2官能基開始剤とも さらに低下し1.2~1.3となった。得られるポリマーの分子量は開始 剤濃度から推定される値よりも低下するのにPがこのように低い値と なった理由については明らかではない。開始剤、触媒ともに低濃度で あることからこれら試薬に含有されている不純物の混入が少なかった ことが考えられ、重合末期の反応速度は低下しているが、不純物が少 ないため重合の停止が同時期に起こったと推測される。著者らが合成 した高分子量ナイロン6は分子量分布の狭いものであることが明らか となった。

4. 総 括

 ε -カプロラクタムのアニオン重合により合成した高分子量ナイロ ン6について、溶液粘度法、光散乱法を用いて分子量([η]、 M_w)を、 GPC法を用いて分子量分布($P=M_w/M_n$)を評価した。(1)固有粘 度の評価は、ポリマー溶液濃度を非常に低くすることで正確に行うこ とができ、最も高い固有粘度を有するポリマーは[η]=14.1 dLg⁻¹で あった。(2)光散乱法においても低濃度ポリマー溶液を用いることで 妥当な重量平均分子量(M_w)を求めることができ、[η]=14.1 dLg⁻¹の サンプルの M_w は7.9×10⁵であった。(3)固有粘度と光散乱法で求め た M_w との間にはMark-Houwink-桜田の式; M_w =2.81×10⁴× [η]^{1.35} が M_w 100万までの広い範囲で成り立つことが明らかとなった。 (4)分子量分布は、開始剤の官能基濃度が減少するにつれ低下し、 [η]=14.1 dLg⁻¹のサンプルではP=1.49となり、分子量分布の狭い ポリマーであることがわかった。

文 献

 P. Biernacki and M. Wlodarczyk, Eur. Polym.J., 20, 635 (1984)

- C. A. Veith and R. E. Cohen, Polymer, 30, 942 (1989)
- 3) G. Pezzin, J. Appl. Polym. Sci., 8, 2195 (1964)
- 4) C. V. Goebel, P. Cefelin, J. Stehlicek, and J.Sebenda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 10, 1411(1972)
- 5) G. Pastuska, U. Just, and H. August, Angew. Makromol. Chem., 107, 173 (1982)
- 6) 森定雄、寺町信哉、"高分子分析ハンドブック",日本分析化学会, 高分子分析研究懇談会編,朝倉書店,1993, I章.
- 7) 島 美喜子, "繊維・高分子測定法の技術", 繊維学会編, 朝倉書 店, 1985, P75
- J. J. Chien, L. H. Shih, and K. I. Shih, Acta Chem. Sinica, 21,50 (1955)
- 9) G. Rafler and G. Reinisch, Faserforsh. Textiltechn.
 21,91 (1970).
- 10) K. Hoshino and M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc.,
 73,4816 (1951)
- 11) Millipore Catalogue, 日本ミリポア(株), 199.
- 12) K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda,
 M.Hosoda, and K. Tai, *Polym. J.*, 28, 446 (1996)

第四章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による 高分子量ナイロン6の合成: メカニズムと動力学

1.緒 言

著者が本研究で取り上げた ε-カプロラクタムのアニオン重合に関 して、重合の基本主反応のメカニズムについては、これまでに Sebendaら^{1)、2)}とSekiguchiら³⁾によって明らかにされ、重合の律 速段階はラクタムアニオンとアシルラクタムとの反応であることがわ かっている。このメカニズムは、一部の中間体形成の部分を除いて多 くの研究者が支持している。中間体の形成に関しては、その検出が非 常に難しいため、いくつかの中間体ルートが提案されており³⁾⁻⁶⁾、さ らには、最近になって新しくNaALH₂(OR)₂を触媒に用いた場合には 新たな活性化メカニズム^{7)、8)}が報告されるなど、その研究はいまだ活 発に行われている。一方、本重合の動力学に関しては、様々な動力学 方程式が提案されており⁹⁾⁻²⁰⁾、統一見解は得られていない。ほとんど の動力学実験結果は、Sebendaらが示した重合律速段階に基づいた 動力学方程式^{1)、2)}に従わないのである。この理由については、触媒や 開始剤の構造が動力学挙動に影響を及ぼすことが考えられるほか、副 反応の影響が大きいことも見逃すことができない²¹⁾。

著者は、第二章において、非常に高い分子量のナイロン6を合成す ることを目的とした研究を行った結果、モノマーであるε-カプロラ クタム中の水分率を0.013mol%以下に制御し、触媒と開始剤濃度を 厳密に制御してアニオン重合を行うことでこれまでに報告されていな い高い分子量のナイロン6を合成することに成功した²²⁾。本章では、 著者の行った重合が理想的重合に非常に近いことから、本重合のメカ ニズムと動力学について、等温条件で触媒および開始剤の濃度を種々 変化させて調べた結果について報告する。

2.実験

2.1 試 薬

重合は、第二章に示した試薬と同じものを用いて行った。なお、触 媒としては1.0molL⁻¹のテトラヒドロフラン溶液のエチルマグネシウ ムブロマイド(EtMgBr; Aldrich社製)を、開始剤としては、1官 能基開始剤であるN-アセチル- ε -カプロラクタム(Ac-CL;東京化 成社製)を用いた。

2.2 重 合

ナイロン6の重合は第二章に記したように、十分乾燥したガラスア ンプルに0.013mol%以下に水分率を制御したモノマーと所定量の開 始剤、触媒を不活性ガス雰囲気下注入し減圧封管した後、130~190 ℃(±1.0℃)のオイルバス中で激しく振とうさせて行った。重合の 停止はアンプルをドライアイス/メタノール(-73℃)中に浸漬、急 冷することで行った。重合したポリマー中のモノマーとオリゴマーは 熱水抽出を行い、除去した。抽出液中のモノマー含量は液体クロマト グラフィー(カラム;Waters社製C18Purecil、移動相;水/メタ ノール=65/35)で測定し、モノマー転化率は重合前後のモノマー含 有量変化から計算した。

3.結果

3.1 動力学に及ぼす触媒濃度の影響

図1には、種々の濃度の触媒を用いて重合を行った際の重合時間と モノマー転化率との関係を示した。開始剤濃度は0.03mol%、重合温 度は150℃である。すべての場合において、反応時間とモノマー転化 率の間には直線関係があることがわかる(転化率20%;

1.77molkg⁻¹までの範囲において)。このグラフの直線の傾きを見かけの重合速度(V_{ap})と定義した。図2には、重合温度150℃で、
 3種類の濃度の開始剤(0.03、0.05、0.10mol%)を用いた場合の

-42-



Fig. 1 Time-conversion plots at several concentrations of catalyst and 0.03 mol% chain initiator at 150°C; (◆) catalyst concentration is 0.1 mol%, (□) 0.03 mol%, (▲) 0.02 mol%, (○) 0.01 mol%.



Fig. 2 Relation between Vap and concentration of catalyst at the concentration of the chain initiator; (○) 0.1 mol%, (▲) 0.05 mol%, (□) 0.03 mol% at 150℃.

 V_{ap} と触媒濃度との関係を示した。 V_{ap} は触媒濃度が低い領域におい ては、触媒濃度の増加とともに直線的に増加し、触媒濃度が高い領域 では一定値となった。増加部分と一定値部分のそれぞれについて直線 回帰し、両直線の交点の触媒濃度を計算した結果、開始剤0.10mol% の場合0.14mol%、開始剤0.05mol%の場合0.077mol%、開始剤 0.03mol%の場合0.049mol%となった。触媒濃度と開始剤濃度との 比(\equiv [C] / [I])を計算すると、それぞれ1.40、1.54、1.63 となる。すなわち、 V_{ap} は [C] / [I]の値がおおよそ1.5(3つ の値の平均値)付近で特異な変化を起こすことがわかった。以上のこ とから、次の2つの式を導くことができる。

 $V_{ap} = A [C] [C] \le 1.5 \times [I] (1)$

 $V_{ap} = B$ [C] >1.5× [I] (2)

ここで、AおよびBは定数である。

3.2 動力学に及ぼす開始剤濃度の影響

重合速度に及ぼす開始剤濃度の影響について調べるため、開始剤濃 度を種々変化させて V_{ap} を観察した。図3には、触媒濃度0.1mol%、 重合温度150℃において重合を行った際の開始剤濃度と V_{ap} の関係を 示した。 V_{ap} は開始剤濃度の増加とともに増加した。開始剤濃度の高 い領域では、両者の関係は直線的であった。触媒濃度を種々変化させ たときの開始剤濃度に対する V_{ap} を図4に示した。開始剤濃度が 0.1mol%以下の領域で、触媒濃度が0.05mol%以下の場合に直線関 係が得られた。図4において直線関係が得られなかったデータを、 $log(V_{ap})$ 対log([I])として図5に示した。これらのデータは傾き1.93の直線となった(直線回帰法による;この値は近似的に2に等しい)。この結果より、図3におけるグラフのうち曲線部分は2次曲線であるといえる。この2次曲線としてカープフィッティングを行った曲線と、直線回帰した直線との交点を計算すると、そのときの開始剤濃度は0.069mol%となった。この点の触媒濃度と開始剤濃度との比(=[C]/[I])は1.45(近似的に1.5とみなせる)となるこ



Fig. 3 Relation between Vap and concentration of chain initiator at 0.1 mol% catalyst at 150°C.



Fig. 4 Relation between Vap and concentration of chain initiator at the concentration of the catalyst; (○) 1.0 mol%, (△) 0.5 mol%, (□) 0.1 mol%, (■) 0.05 mol% and (◆) 0.03 mol% at 150°C.



Fig. 5 Log(Vap) versus log(concentration of chain initiator) in the area where the concentration of catalyst is greater than 1.5 times that of the chain initiator. とから、次に示す式が導かれる。

$$V_{ap} = A' [I] [C] \le 1.5 \times [I]$$
 (3)

$$V_{ap} = B' [I]^{2} [C] > 1.5 \times [I]$$
 (4)

ここで、A'およびB'は定数である。

3.3 動力学方程式

ε-カプロラクタムのアニオン重合の動力学は触媒および開始剤の
 濃度比に依存することがわかった。これまでに得られた式(1)と(3)
 から式(5)を、式(2)と(4)から式(6)を導いた。

V _{ap} =k [I] [C]	[C] ≦1.5× [I]	(5)
$V_{ap} = k' [I]^2$	[C] >1.5× [I]	(6)

ここで、kおよびk'は定数である。

式(5) および(6) が妥当であるか検証するため、 V_{ap} 対[I] [C] および V_{ap} 対[I]² のグラフ化を行い、図6に示した。その結 果、 V_{ap} 対[I][C]および V_{ap} 対[I]²のいずれの場合も直線関係 が得られ、直線回帰分析より各式の定数kおよびk'は次のように求め られた。

k=21.9(kgmol⁻¹s⁻¹)[C] $\leq 1.5 \times$ [I]k'=36.9(kgmol⁻¹s⁻¹)[C] $> 1.5 \times$ [I]

図7には、重合温度を403から463K(130から190℃)まで変化 させて重合を行った際のアーレニウスプロット(logk 対1/Tおよ びlogk'対1/T)を示した。なお、重合速度定数kおよびk'は、式(5) および(6)を用いて求めた。

$$\log k = -E_a / (2.303 RT) + \log X$$
 (7)



Fig. 6 Relation of V_{ap} versus $[I] \times [C]$ (\Box ; where $[C] \leq 1.5 \times [I]$) and V_{ap} versus $[I]^2$ (\bullet ; where $[C] > 1.5 \times [I]$).



Fig. 7 Arrhenius plots of reciprocal of time versus log-rate constant (●; k, and □; k') of polymerization.

ここで、 E_a は活性化エネルギー、Rはガス定数、Xは定数である。 式(7)と、図7の直線回帰分析より、重合の活性化エネルギーは 19.0 kcal mol⁻¹([C] $\leq 1.5 \times$ [I])および20.7 kcal mol⁻¹ ([C] >1.5 × [I])と求められた。

4.考察

4.1 動力学方程式について

 ε -カプロラクタムのアニオン重合のメカニズムについては、表1 に示したように、Sebendaら^{1)、2)}とSekiguchiら³⁾によって明らか にされた。彼らは、重合の律速段階がラクタムアニオンとアシルラク タム(表1の式 ii) であることも明らかにした。表2にはこれまで に報告されている α -ピロリドン^{23)、24)}と ε -カプロラクタム^{9)、12)、}

のテニオン重日におりる動力子に偽する研究相来をなどのた。 ここで、α-ピロリドンに関しても同時に示したのは、これら2つの ラクタムの重合メカニズムは同じであると考えられており、従って両 者の動力学挙動も同じであると考えられるためである。

表2の式(8)は、重合の律速段階が表1の式 ii であると仮定した 場合の理想方程式であると考えられる。 α -ピロリドンに関する2つ の報告は、この理想方程式と一致して(表2の式(13)および(14)) いるが、 ϵ -カプロラクタムの場合には理想方程式に一致した報告は ない。本研究で得られた結果は、[C] \leq 1.5×[I]の場合には、 表2の式(8)の理想方程式と一致している。また、活性化エネルギー は表2の他の研究の値よりも若干高めである。[C] >1.5×[I] の場合に関しては、次のように解釈できる。これまでの実験結果より、 本重合において[C] >1.5×[I]の場合、実質的に活性触媒とし て働いているのは開始剤濃度の1.5倍量の触媒だけと考えられるため、 次式が導かれる。

$$[C]^{*} = 1.5 \times [I] \tag{14}$$







Table 2 L	ist of published kinetic studies		
Authors	Rate Equation, - <u>d[M]</u> (I	Ea ^(cal/mol) Eq	. No.
Ideal	k[I][C]		(8)
Sittler and Sebenda (1968) ^{a)}	$k \cdot K^{0.5}[I][C]^{0.5}$	17.5	(6)
Rigo, et al. (1975) ^{b)}	K([M]–[Me])[I] ₀ [C] ₀	16.1	(10)
Greenley, et al. (1969) ^{c)}	$Kp[M][I]_0[C]_0^{0.5}-Kd[C]_0^{0.5}[[M]-[M]^2$	} 12.6	(11)
Bolgov, et al. (1981) ^{d)}	$K \frac{[M][I]_0[C]_0}{[M]_0} \{1 + \frac{m([M]_0 - [M])}{[M]_0([I]_0[C]_0)^{0.5}} \}$	17.1	(12)
Barzakay, et al. (1966) ^{e)}	k[I][C]	1	(13)
Sekiguchi (1960) f)	k[I][C]	Ι	(14)
This Study	k[I][C]	19.0 20.7	
a) Catalyst, sodium- ε -caprolactam;	chain initiator, N,N',N'-tetraacetyl hexamethyle	nediamine	
b) Catalyst, sodium- ε -caprolactam;	chain initiator, hexamethylene diisocyanate		
c) Catalyst, ethyl magnesium bromic	le etc.; chain initiator, N-acetyl caprolactam etc.		
d) Catalyst, sodium- ε -caprolactam;	chain initiator, N-acetyl- ε - caprolactam etc.		
e) Momomer, α -pyrrolidone; catalys N-acetyl- α -pyrrolidone. The eq	st, magnesium bromide- α -pyrrolidone; chain initisuation was only applied to dimeric initiator reaction	ator, 1.	
f) Momomer, α -pyrrolidone; catalys	t, sodium- α -pyrrolidone; chain initiator, N-acetyl	- a -pyrrolido	one.

ここで、 [C] ^{*} は、活性な触媒濃度を示す。式(14)を、式(6) に部分的に代入すると次式が得られる。

$$V_{ap} = 24.6 \times [I] [C]^*$$
 (15)

式(15)は式(5)(k=21.9)によく一致するため、本研究におけ るアニオン重合の速度式は、[C]≦1.5×[I]の場合および[C] >1.5×[I]の場合いずれにおいても式(16)が成り立つと考えら れる。

$$-d [M] / dt = k [I] [C]$$
 (16)

ここで、[M] はモノマー濃度である。以上の結果より、本研究にお けるアニオン重合は表1の式 ii に基づく理想方程式と合致すること が明らかとなった。表2に示したように、これまでの動力学研究^{9)、 ^{12)、14)、20)}においては、式(16) (表2の式(8))の様なシンプル な関係式は得られていなかった。本研究においてこのように理想方程 式と合致する式が得られたことは、表1の式 ii が重合の律速段階で あること、および重合中に水によるポリマーの分子鎖末端(アシルラ クタム)の停止反応が非常に少なかったこと(本研究においては水分 率は0.013mol%以下に制御されている)を意味している。さらには、 このことが、第二章において非常に高い分子量のナイロン6(固有粘 度14.1 dLg⁻¹、重量平均分子量9.5×10⁵)²²⁾を合成することができ た理由であると結論づけることができる。}

ところで、式(14)において、定数は本来1.0であるべきである。 定数が1.5となる理由については、不活性な触媒の存在が考えられる。 触媒が副反応により不活性化する反応を表3に2種類示した^{2)、19)、25)}。 表3の式ivは、「Schlenk平衡」と呼ばれるグリニア試薬に典型的 な副反応である。一般的なグリニア試薬の平衡定数K_sは通常1から 500²⁶⁾であり、不活性な触媒の量は無視できないレベルである。従っ て、Schlenk平衡の存在が重合に必要な触媒量を1.5倍にしているの ではないかと考えられる。

 Table 3
 Side reactions of catalyst

$$2 CLMgBr \stackrel{K_S}{\longleftarrow} CL_2Mg + MgBr_2 \quad (iv)$$

$$CLMgBr + H_2O \leftarrow CL + MgBrOH (v)$$

$$\bigoplus_{\substack{i=1\\ i \in I}} \bigoplus_{\substack{k=1\\ i \in I}} \bigoplus_{\substack{k=1\\$$

4.2 中間メカニズムについて

本実験結果は、表1の式 ii が重合の律速段階^{9)、10)}であることを明 らかにした。この律速段階に関しては表4に示した経路A

(2↔3↔1')^{3),5)}と経路B(2↔4↔1')⁴⁾の2種類の中間ルートが 提案されている。本研究の実験結果は、中間ルートとして第1段階で 酸素原子のプロトン化が起こり、その後開環する経路Aを支持する。 その理由は、以下に示すように、ラクタムアニオンの形成によって 説明できる。本研究において、重合速度が開始剤濃度の上昇とともに 上限なく増加したのは、ラクタムアニオンの形成から説明できる。す なわち、ラクタムアニオンは、経路Aにおいては2↔3の反応時に形 成されるが、経路Bでは4↔1'の反応時に形成される。経路Bではラ クタムアニオンが最後に形成されるため、開始剤濃度とともに上限な く重合速度が上昇し続けることはあり得ない。

中間ルートが経路Aであると仮定すると、[C] $\leq 1.5 \times$ [I] の 場合には、ラクタムアニオン濃度が十分でないため、1 \leftrightarrow 3の反応は 平衡には達しておらず、1 \leftrightarrow 2の反応が律速段階になる。この時、重 合速度は触媒と開始剤両方の濃度に比例する。一方、[C] >1.5× [I] の場合には、ラクタムアニオン濃度が十分になるため、1 \leftrightarrow 3 の反応は平衡に達し、3 \leftrightarrow 1'の反応が律速段階になる。この3 \leftrightarrow 1'の反 応は一分子内反応であるが、反応速度は3の濃度に依存する([3] = [2] = K₁ [I] [C]、K₁は1 \leftrightarrow 2の反応の平衡定数)。以上のこと から、この場合の反応速度も触媒と開始剤両方の濃度に比例し、経路 Aが実験結果をよく説明できるのである。

4. 総 括

水分率を制御した ε-カプロラクタムのアニオン重合のメカニズム と動力学について以下のことが明らかとなった。(1) 重合の速度式 は-d [M] /dt = k [I] [C] ([C] ≤1.5× [I]) および -d [M] /dt = k' [I]² ([C] >1.5× [I]) で示すことがで



 Table 4
 Intermediate route of the rate-determining reaction.

きる。ここで、 [M]、 [I] および [C] はそれぞれモノマー、開始剤、触 媒の濃度である。この結果は、理想方程式と一致する。(2)重合の活性化エネ ルギーは19.0 kcal mol⁻¹([C] $\leq 1.5 \times$ [I]) および20.7 kcal mol⁻¹([C] >1.5 × [I]) であった。(3)重合の律速段階 はラクタムアニオンとアシルラクタムの反応であり、この反応の中間 ルートは、第1段階で酸素原子のプロトン化が起こり、その後開環す る経路であると考えられる。

文 献

- J. Sebenda and J. Kralicek, Collect. Czech. Chem. Commun., 23, 766 (1958)
- O. Wichterle, J. Sebenda, and J. Kralicek, Fortsch. Hochpolym. Forsch., 2, 578 (1961)
- G. Champetier and H. Sekiguchi, J. Polym. Sci., 48, 309 (1960)
- 4) J. Sebenda, J. Macromol. Sci., Chem., A6, 1145 (1972)
- 5) H. Sekiguchi and B. Coutin, J. Polym. Sci., Chem. Ed., 11, 1601 (1973)
- T. M. Frunze, V. A. Kotel'nikov, T. V. Volkova, and
 V. V. Kurashev, *Eur. Polym. J.*, 17, 1079 (1981)
- N. Mougin, C. A. Veith, R. E. Cohen, and Y. Gnanou, *Macromolecules*, 25, 2004 (1992)
- N. Mougin, P. Rempp, and Y. Gnanou, Macromolecules, 25, 6739 (1992)
- 9) E. Sittler and J. Sebenda, Collect. Czech. Chem. Commun., 33, 270 (1968)
- 10) E. Sittler and J. Sebenda, Collect. Czech. Chem.
 Commun., 33, 3182 (1968)
- 11) J. Sebenda, J. Polym. Sci. Part C, 23, 169 (1968)

- 12) A. Rigo, G. Fabbri and G. Talamini, J. Polym. Sci.
 Polym. Lett. Ed., 13, 469 (1975)
- 13) J. Sebenda, A. Stiborova, L. Lochman, and Z.
 Bukac, Org. Prep.Proced. Int., 12, 289 (1980) (Chem. Abstr., 94, 16165 (1981))
- S. A. Bolgov, V. P. Begishev, A. Ya. Malkin, and V.
 G. Frolov, Polym. Sci. USSR, 23, 1485 (1981)
- J. Stehlicek, J. Labsky, and J. Sebenda, Collect.
 Czech. Chem. Commun., 32, 545 (1987)
- 16) T. M. Frunze, S. P. Davtyan, V. A. Kotel'nikov, T.
 V. Volkova, and V. V. Kurashev, Vysokomol. Soedin., Ser. B, 23, 388 (1981)
- 17) V. G. Frolov, Vysokomol. Soedin., Ser. B, 25, 134
 (1983)
- S. Barzakay, M. Levy, and D. Vofsi, J. Polym. Sci. Part A-1, 5, 965 (1967)
- 19) J. Stehlicek and R. Puffr, Macromol. Chem., 193,
 2539 (1992)
- 20) R. Z. Greenley, J. C. Stauffer, and J. E. Kurz, Macromolecules, 2, 561 (1969)
- D. J. Lin, J. M. Ottino, and E. L. Thomas, Polym.
 Eng. Sci. 25, 1155 (1985)0
- K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda, and K. Tai, *Polymer Journal*, 28, 446 (1996)
- 23) S. Barzakay, M. Levy, and D. Vofsi, J. Polym. Sci. Part A-1, 4, 2211 (1966)
- 24) H. Sekiguchi, Bull. Soc. Chim. Fr., 1831 (1960)
- 25) В. А. Котельников, В. В. Кураше в, И. О. Толстоърова, Л. Б. Данилев ская, Л. И. Захаркин, Л. А. Чекулае ва, В. В. Гавриленко, and И. А. Гаръу

зоваекулаева, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 308, 5, 1176 (1989)

26) Y. Yamamoto and Y. Naruta, "Yukikagakukoza, Vol.
6, Yukikinzokukagaku", Maruzen, Tokyo, 1983, p.29.

第五章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による 高子分量ナイロン6の安定化

1.緒言

著者は、第二章において、非常に高い分子量のナイロン6を合成す ることを目的とした研究を行った結果、モノマーである ϵ -カプロラ クタム中の水分率を0.013mol%以下に制御し、触媒と開始剤濃度を 厳密に制御してアニオン重合を行うことでこれまでに報告されていな い高い分子量のナイロン6を合成することに成功した¹⁾。 ϵ -カプロラ クタムのアニオン重合は、このように優れた長所を持つにも関わらず、 一部の射出成型品を除いてこれまで工業化が行われていない。その最 大の理由は、アニオン重合により合成されたナイロン6は、熱分解を 起こしやすいことにある。分解はアニオン触媒残渣によるものであり ²⁾⁻⁷⁾、多くの研究者がポリマーに安定化剤を添加するという観点で研 究を行っている⁸⁾⁻¹⁰⁾。しかしながら、いかにすれば効果的にポリマー 分解を抑制することができるかについて研究は行われていない。

そこで、本章では安定な高分子量ナイロン6を得るために、触媒を 除去することでポリマー分解を抑制する方法について研究した結果に ついて述べる。また、高分子量ナイロン6の分解メカニズムについて、 加水分解と末端カルボキシル基の触媒活性の点から考察した結果につ いても報告する。

2.実験

2.1 試料

ナイロン6は、第二章に示したように、触媒としては1.0molL⁻¹の テトラヒドロフラン溶液のエチルマグネシウムプロマイド

(Et MgBr; Aldrich 社製) を、開始剤としては、1官能基開始剤で あるN-アセチル-ε-カプロラクタム(Ac-CL; 東京化成社製) を用 い、0.013mol%以下に水分率を制御した ε-カプロラクタムを150℃ にて重合することで合成した¹⁾。ジメチルスルホキシド(DMSO)は、 110℃にてN₂ガスをバブリングすることにより水分率が100ppm以 下になるよう乾燥した。この他の試薬は、試薬特級グレードをそのま ま使用した。

2.2 触媒残渣の除去

ポリマーからの触媒残渣の除去は次のように行った。ポリマーは N₂雰囲気下、150℃にてDMSO中に溶解した(ポリマー濃度は約 5wt%)。このポリマー溶液にシリンジを用いて酸を添加し、150℃ のまま2時間撹拌した。この溶液を大量のメタノール中へ注ぎ、再沈 殿させた。再沈殿したポリマーは乾燥し、ポリマー中のDMSO残渣を 熱水で除去し、ポリマーの安定性に影響を与えないようにした。以上 の操作を「CR処理」と呼ぶ。

2.3 ポリマーの安定性評価法

ポリマーの安定性の評価は、熱処理を行った前後の分子量の変化に より行った。ポリマーはあらかじめ、100℃、15時間、真空で乾燥し ておいた。熱処理は、ポリマーをガラスアンプル(内径8mm、容積 3ml)中に、減圧封管(20Pa)し、175~250℃(±1.0℃)にて行っ た。ポリマーの分子量は、第三章に示したように固有粘度を測定([η];96%硫酸中、25±0.1℃、0.2~0.5gdL⁻¹以下の数点)し、 以下のMark-Houwink-桜田の式により重量平均分子量(M_w)を計 算して評価した¹¹⁾。

$$M_{w} = 2.81 \times 10^{4} \times [\eta]^{1.35}$$
 (1)

2.4 その他の分析

ポリマー中のMg濃度はイオンプラズマ発光法(ICP; Jarrell-Ash ICAP-575-II) により測定した。ポリマーの分子鎖末 端はNMR (JEOL Lambda300WB;¹H, 300MHz) により、 DMSO-d₆溶液中、150℃にて分析した。

3. 結果および考察

3.1 触媒残渣の除去

ナイロン6の熱分解はアニオン触媒残渣により起こるため²⁾⁻⁷⁾、触 媒残渣の除去はアニオン重合により合成されたポリマーの分解を抑制 する最も効果的な手段である。分解のメカニズムをスキーム1に示し た^{2).12).13)}。触媒残渣の除去は、スキーム2の式iのように酸HX (例えば酢酸、スクシンイミド、カプロラクタム、ベンジルアルコー ル、硫酸など)を用いて行うことができるはずである。しかし、同時 にスキーム2の式 ii および式iiiのような酸分解も起こると考えられ る。従って、N⁻M⁺をNHに変えることはできるが、スキーム2の式 ii および式iiiのような反応を起こさない酸の強さを持つものが、触媒 残渣を効果的に除去すると考えられる。本研究では、酸性度の指標と して水中でのpK_a(25℃)^{12).14).15)}を用いることとした。理想的に触 媒残渣を除去することのできる、効果的な酸を探し出すため、まず、 酸の水中でのpK_aと、触媒残渣の除去能力との関係を調べた。

図1は、CR処理を行ったナイロン6中の触媒残渣濃度と処理に用 いた酸(硫酸、酢酸、スクシンイミド、 ε -カプロラクタムおよびベ ンジルアルコール)の水中でのp K_a の関係を示した。ポリマーは 0.5mol%のEtMgBrで合成されたもので、処理に用いた酸の濃度は 5mol%(触媒濃度の10倍)および50mol%(触媒濃度の100倍)で ある。ナイロン6中の触媒残渣濃度はCR処理後のMgのICP測定によ り評価した。ナイロン6中の触媒残渣濃度は、酸のp K_a の低下に伴い 低下した。9よりも高いp K_a を持つ酸では、使用する酸の濃度を高く しても触媒残渣を効果的に除去することはできなかった。7よりも低 いp K_a を持つ酸は、触媒残渣を効果的に除去した。また、硫酸のよう な強酸を用いた場合には、ポリマーのゲル化や、酸分解が見られた。

以上の結果より、ポリマー分解は3から7のpK_aを持つ酸でCR処 理を行うことで抑制できるものと考えられる。そこで、ポリマーから 触媒残渣を取り除く試薬として酢酸を選択した。次に種々の処理温度 におけるポリマーの分子量変化について報告する。

-64-

$$\begin{array}{c} \overset{i}{\overset{N}}_{c=0} + \overset{M^{+}O}{\overset{N+C}{\overset{U}}} \rightleftharpoons \overset{O}{\overset{O}} \overset{O}{\overset{O}} + \overset{M^{+}}{\overset{M^{+}}{\overset{N}}} (i) \\ \overset{O}{\overset{e}{\overset{C}}_{c=0}} + \overset{N+H}{\overset{N+H}{\overset{e}{\overset{C}}_{c=0}} \rightleftharpoons \overset{O}{\overset{O}} \overset{O}{\overset{C}} + \overset{M^{+}}{\overset{M^{+}}{\overset{C}}} (ii) \\ \overset{O}{\overset{C}{\overset{C}}_{c=0}} \swarrow \overset{O}{\overset{O}} \overset{O}{\underset{L}{\overset{N}}} \overset{O}{\underset{L}{\overset{N}}} + \overset{O}{\overset{M^{+}}}{\overset{M^{+}}{\overset{M^{+}}}{\overset{M^{+}}{\overset{M^{+}}{\overset{M^{+}}{\overset{M^{+}}}{\overset{M^{+}}{\overset{M^{+}}}{\overset{M^{+}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}})})}$$

$$\overset{\overset{}}{\overset{M^{+}}{\overset{M^{+}}{\overset{M^{+}}}}}}}}}} \overset{}}{\overset{}}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}} \overset{}}{\overset{}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}} \overset{}}{\overset{}}} \overset{}}{\overset{}}} \overset{}}}{\overset{}}} \overset{}}}{\overset{}}} \overset{}}{\overset{}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}{\overset{}}}} \overset{}}}{\overset{}}} \overset{}}}{\overset{}}} \overset{}$$

Scheme 2. Mechanism for the reaction of polymer with acid. M stands for catalyst residue (MgBr in this study). HX stands for acid (such as acetic acid,sulfuric acid, etc.).



Fig. 1. pK_a of acids versus concentration of catalyst residue in nylon 6. The removal of the catalyst residue in the polymer was carried out with CR treatment; (\bigcirc) acid concentration in 5.0 mol% and (\bigcirc) 50 mol%.

3.2 種々の温度におけるポリマー安定性

種々の処理温度におけるポリマーの安定性について調べた。図2に は、酢酸(5mol%)を用いてCR処理を行ったポリマーと処理を行わ なかったポリマーについて、各処理温度にて24時間熱処理した後の M_w の変化を示した。用いたポリマーは、0.5mol%のEtMgBrで合成 されたもので、初期の M_w は3.8×10⁵([η] =6.9)である。CR処 理を行わなかったポリマーの M_w は175℃でも低下し、200℃以上で は著しく低下した。CR処理を行ったポリマーの M_w は200℃以上で徐々 に低下した。ナイロン6の融点以上の温度では、CR処理を行ったポ リマーの分子量は、CR処理を行わないポリマーに比べ、非常に高く 維持されている。図3には、熱処理の初期段階における、温度の逆数 とポリマー分解の速度定数(k)の対数値との関係をグラフ化したアー レニウスプロットを示した。速度定数は、時間と式(2)で計算され るモノマーユニット当たりの切れた結合数(N)とのグラフの傾きに より評価した。

$$N = (1 / M_{w}^{**} - 1 / M_{w}^{*}) \times P \times M$$
(2)

ここで、 M_{w}^{**} は熱処理後のポリマーの M_{w} 、は熱処理前の M_{w} 、 Pは 分子量分布($P=M_{w}/M_{n}$)でGPC測定より1.9の値を用いた。Mは、 モノマーユニットの分子量である。結合を切る活性化エネルギーは、 94.4 kJmol⁻¹(CR処理なし)および141.3 kJmol⁻¹(CR処理)で あった。

本研究で用いた触媒除去処理法は非常に有効で、広い温度領域での ポリマーの安定性を確保する方法であることが明らかとなった。

3.3 長時間熱処理における安定性の向上

酢酸(5mol%)を用いてCR処理を行ったポリマーの長時間の熱安 定性について、重合時の触媒濃度(0.1および0.5mol%)の観点で 調べた。図4は、200℃で熱処理を行ったポリマーの M_wの変化を 示した。用いたポリマーは、0.1mol%のEtMgBrで合成されたもの


Fig. 2. Relation between $M_{\rm W}$ of the polymer after heating and heating temperature about the polymers with CR treatment () and without CR treatment (). The polymer (initial $M_{\rm W}$ =3.6×10⁵) was heated for 24 hours.



Fig. 3. Arrhenius plots of the reciprocal of time versus log-rate constant (k) of degradation of the polymers with CR treatment (●) and without CR treatment (○) at the initial stage on heating.



Fig. 4. Change of $M_{\rm w}$ of the polymer with CR treatment (•; catalyst residue 0.001mol%) and without CR treatment (•) on heating at 200°C. The polymer was synthesized with 0.1 mol% EtMgBr (initial $M_{\rm w}$ =3.5×10⁵).

で、初期の M_w は 3.5×10^5 ([η] =6.4)である。CR処理をしたポリマー、しなかったポリマーいずれも熱処理時間の増加とともに分子量が低下した。その曲線は漸近線的で、平衡値に達した。CR処理を行わなかったポリマーの M_w 低下は著しく、 M_w = 1.5×10^5 に達した。CR処理を行ったポリマーの M_w は、 2.5×10^5 までしか低下しなかった。この値はCR処理なしの場合よりかなり高い。ポリマーの分子量が平衡値に近づくことについては次節で述べる。なお、CR処理については、ポリマーのDMSOへの溶解、メタノール中への再沈殿による分子量変化がほとんどないことを粘度測定により確かめており、また、ポリマー中に残存する酢酸およびDMSOはNMR分析により10ppm以下であることを確認している。さらに、CR処理後のポリマー中のMgおよびBr濃度はそれぞれ3ppm(0.001mol%)および10ppm以下であることも確認している。

図5には、同じく200℃で熱処理を行ったポリマーの M_w の変化を 示した。用いたポリマーは、0.5mol%のEtMgBrで合成されたもの で、初期の M_w は3.6×10⁵([η]=6.6)である。CR処理を行った ポリマーの M_w の変化挙動は図4と同じで、到達 M_w も2.3×10⁵と、 0.1mol%の触媒量を用いたポリマーの場合(2.5×10⁵)とほぼ同じ であった。一方、CR処理を行わなかったポリマーの M_w 低下は非常に 著しく、 M_w =4.0×10⁴に達した。この値は、0.1mol%の触媒量を用 いたポリマーの場合(1.5×10⁵)に比べて非常に低い値である。こ のことは、熱処理によるポリマーの分子量低下は、触媒残渣濃度が高 いほど著しいことを示している。従って、CR処理を行わないポリマー の分子量低下は触媒残渣によるものと結論づけることができる。

続いて、分子量の低いポリマー $(M_w=6.2\times10^4)$ と高いポリマー $(M_w=7.0\times10^5)$ の安定性について調べた。図6には、200℃で熱 処理を行った分子量の低いポリマーの M_w の変化を示した。用いたポ リマーは、0.5mol%のEtMgBrで合成されたもので、初期の M_w は 6.2×10^4 ($[\eta]=1.8$)である。酢酸を用いてCR処理を行ったポリ マーは、熱処理に対する安定性が非常に優れていた。CR処理を行わ なかったポリマーの分子量低下は著しく、図4と同じ挙動を示した。 ここで、図6ではCR処理の有無により初期 M_w に差がでているが、こ



Fig. 5. Change of $M_{\rm W}$ of the polymer on heating at 200°C with CR treatment (•; catalyst residue 0.001mol%) and without CR treatment (•). The polymer was synthesized with 0.5 mol% EtMgBr (initial $M_{\rm W}$ =3.6×10⁵).



Fig. 6. Change of $M_{\rm W}$ of the polymer on heating at 200°C with CR treatment (\bigcirc ; catalyst residue 0.001mol%) and without CR treatment (\bigcirc). The polymer was synthesized with 0.5 mol% EtMgBr (initial $M_{\rm W}$ =6.2×10⁴).

れは再沈殿の影響と考えられる。以上の結果より、CR処理を行った 低分子量ポリマーは、200℃での耐熱性に非常に優れていることが明 らかとなった。

高分子量ナイロン6 (M_w =7.0×10⁵、 [η] =11.2) についても 安定性を調べた。このポリマーは0.1mol%のEtMgBrで合成された もので、これまでと同様、酢酸によりCR処理を施した。図7には、 このポリマーを200℃で熱処理を行った時の M_w の変化を示した。 M_w の低下する挙動は図4と同じであった。CR処理を行わなかったポリ マーの M_w は、1.7×10⁵ ([η] =3.7) まで低下したが、CR処理を 行ったポリマーの到達 M_w は、3.9×10⁵ ([η] =7.0) であった。 このように、アニオン重合で合成されたナイロン6中の触媒残渣は、 ポリマーをDMSOに溶解し、酢酸を添加する処理を行うことで効果的 に除去され、ポリマーの安定性が向上することがわかった。

3.4 加水分解の寄与について

これまでの研究から、触媒残渣が原因で起こるナイロン6の分解は、 ポリマーをDMSO溶液に溶解し、酢酸を添加する処理を行って、触媒 残渣を除くことで効果的に抑制することが可能であることがわかった。 しかしながら、触媒残渣を除いても、特に高分子量ナイロン6の分子 量はある程度低下する。この分子量低下は、ポリマー中のごくわずか な水分による加水分解に起因すると考えられる。

図8および9中の点線は、スキーム3中の式 i~ ix ^{16).17)}を仮定し たときの、200℃での平衡状態における M_w を計算した結果を示して いる。ここで、z、w、c、およびaは、アミド基、水、カルボキシ ル基および熱処理前の M_w から計算されるアミノ基の濃度を示し、Kは平衡定数、kは速度定数、 Δ Sはエントロピー変化、 Δ Hはエンタ ルピー変化、Tは温度、Rはガス定数、添字0は初期濃度、Pは分子 量分布、 M_{cL} は ε -カプロラクタムの分子量¹⁾を示す。200℃での平衡 状態における M_w は、スキーム3中の式 i に基づき、固体状態であっ ても加水分解は起こると仮定し、wの変化から計算した。平衡状態の 水分の濃度は、 Δ Sと Δ Hにより求められるK(スキー Δ 3中の式 iii)を用いて、スキー Δ 3中の式 viii より計算した¹⁸⁾。計算には次



Fig. 7. Change of $M_{\rm w}$ of the polymer on heating at 200°C with CR treatment (\bigcirc ; catalyst residue 0.001mol%) and without CR treatment (\bigcirc). The polymer was synthesized with 0.1 mol% EtMgBr (initial $M_{\rm w}$ =7.0×10⁵).



Fig. 8. Change of $M_{\rm W}$ of the polymer on heating at 200°C with

CR treatment (•; catalyst residue 0.001mol%), with CR treatment and with the end capping (Δ ; catalyst residue 0.001mol%), and without CR treatment (O). The polymer was synthesized with 0.1 mol% EtMgBr (initial $M_{\rm w}$ =7.0×10⁵).

The dotted straight line (----) is the calculated $M_{\rm W}$ at equilibrium state at 200 °C.



Fig. 9. Change of M_w of the polymer on heating at 200°C with CR treatment (●; catalyst residue 0.1mol%), with CR treatment and with the end capping (△; catalyst residue 0.1mol%), and without CR treatment (○). The polymer was synthesized with 0.1 mol% EtMgBr (initial M_w=3.5×10⁵). The dotted straight line (----) is the calculated M_w at equilibrium state at 200 °C.

$$\begin{array}{c} H O \\ m N C m \\ z \end{array} + H_2O \\ w \end{array} \xrightarrow{k} k' c \qquad a \qquad (i)$$

$$K = \frac{k}{k}, = \frac{[c] \cdot [a]}{[z] \cdot [w]}$$
(ii)

$$\ln (1/K) = \Delta S / R - \Delta H / (R \cdot T)$$
(111)

$$\Delta w = w_0 - w$$
(iv)
$$c = c_0 + \Delta w$$
(v)

$$a = a_0 + \Delta w \tag{vi}$$

$$z = z_0 - \Delta w$$
(vii)
w = 1/2 {(z_0 \cdot K + a_0 + c_0 + 2 w_0)}

$$-\sqrt{(z_{0} \cdot K + a_{0} + c_{0} + 2w_{0})^{2} - 4(a_{0}c_{0} + a_{0}w_{0} + c_{0}w_{0} + w_{0})^{2}}$$
(viii)
$$M_{W} = \frac{P \cdot M_{CL}}{[c] + [\Delta w]}$$
(ix)
$$k = k^{0} + c k^{c}$$
(x)

2. boilling water treatment:

3. End capping:

$$\begin{array}{c} O H & O O \\ CH_{3} CH_{2} H_{2} H_{2} H_{2} H_{2} H_{2} H_{2} H_{2} H_{3} \\ (1) & O H & O H \\ & & & & & \\ \end{array}$$

Scheme 3. Reactions and Kinetics.

の値を用いた。 $a_0 = 0$ 、 $c_0 = 0.03 \text{ mol} \%$ (図 8)または0.07 mol% (図 9)、 $z_0 = 100 \text{ mol} \%$ 、 $w_0 = 0.1 \text{ mol} \%$ 、 $\Delta S = 0.9437 \text{ e.u.}$ 、 $\Delta H = -5945.8 \text{ calmol}^{-1}$ 、 $T = 473 \text{ K}^{18}$ 。これらの値は、アニオン重 合が理想的に進むとする仮定に基づいている。図 8 (初期 $M_w = 7.0 \times 10^5$ 、 $[\eta] = 11.2$)および図 9 (初期 $M_w = 3.5 \times 10^5$ 、 $[\eta] = 6.4$) に示したように、触媒残渣が除かれたポリマーの安定性曲線は、計算 された平衡 M_w に漸近しているように見える。このように、触媒残渣 が除かれたポリマーの分子量低下は、加水分解よるものであり、触媒 残渣によるものではないことが示唆された。図 4 ~ 7 における触媒残 渣を除いたポリマーの漸近値は、加水分解が平衡に達していると仮定 した場合に計算値とよく一致する。また、CR処理を行った低分子量 ポリマーが非常に安定である理由は、ポリマー分子数に対する水分子 数が、高分子量ポリマーに対して相対的に低いからであると考えられ る。分子量を安定的に維持するには、水分量の制御が重要であること が明らかとなった。

3.5 カルボキシル基の末端封鎖の影響

ナイロン6の安定性をさらに向上させるため、加水分解の反応速度 を抑制しようと、末端カルボキシル基の封鎖を行い、安定性にどのよ うに影響するか調べた。これまでの安定性実験で使用してきたポリマー の末端基は、スキーム3の式 xi のように、熱水処理によってカルボ キシル基になっている⁶⁾。カルボキシル基は加水分解の触媒として働 くと予想される。

末端カルボキシル基が、ポリマーの安定性にどのように影響を及ぼ すか、末端封鎖をしないポリマーと末端封鎖をしたポリマーとを比べ て調べた。アニオン重合により合成された直後の、熱水処理を行わな いポリマーの末端基はアシルラクタムになっており、このアシルラク タムは熱水⁶⁾やアミン¹⁹⁾によって開環することから、ポリマーの末端 封鎖は、スキーム3の式 xii に従ってn-ブチルアミンを用いて行っ た。末端封鎖の定量分析は、モデル物質として低分子量ナイロン6を 用い、NMRにより行った。モデル物質である低分子量ナイロン6は、 0.1mol%のEtMgBrと、2.0mol%のAc-CLで合成したもので、 M_wは9.2×10³である。末端封鎖は、78℃にて過剰の*n*-ブチルアミン中にポリマーを浸漬させることで行った。

末端封鎖について調べたところ次の通りであった;末端封鎖を行っ たポリマーのアシルラクタム(スキーム3の式 xii 中の(1)

(1.8ppm)を用いて計算)とメチル基(スキーム3の式 xii 中の (2) (2.35ppm)を用いて計算)の比率は、1:0.98、末端封鎖を 行ったポリマーのα-メチレン基(スキーム3の式 xii 中の(1)

(1.8ppm)を用いて計算)は、末端封鎖していないポリマーの 0.4mol%に減少した。以上の結果よりn-ブチルアミンを用いた末端 封鎖は、ほぼ化学量論的に行われたと考えられる。この末端封鎖反応 は、低分子量ポリマーでも高分子量ポリマーでも同じように起こると 考えられるが、高分子量ポリマー(M_w>10⁵)では反応速度が低分子 量ポリマーより遅くなると考えられるので、高分子量ポリマーの場合 には反応時間を長くした²⁰⁾。

末端封鎖の効果について、ポリマーの安定性試験を行い、結果を図 8 および9 に示した。図8 には初期 M_w が7.0×10⁵のポリマーの M_w 変化を、図9 には初期 M_w が3.5×10⁵のポリマーの M_w 変化を示した。 この結果、末端カルボキシル基は加水分解を促進する働きもないが、 ポリマーの安定性を向上させることもないことが明らかとなった。

加水分解の速度定数 kを、スキーム3の式 xに従って、カルボキシ ル基濃度を種々変化させて計算した¹⁸⁾⁰。ここで k⁰はカルボキシル基 による触媒反応のない場合の速度定数、 k^cは、カルボキシル基によ る触媒反応の速度定数である。計算の結果次の値が得られた; k(c₀ = 0 mol%)= 0.335 kgmol⁻¹h⁻¹、 k(c₀ = 0.03 mol%)= 0.344 kgmol⁻¹h⁻¹、 k(c₀ = 0.07 mol%)= 0.356 kgmol⁻¹h⁻¹、 k(c₀ = 0.7 mol%)= 0.546 kgmol⁻¹h⁻¹。これより、速度定数 kは、カルボ キシル基濃度が0.07mol%以下では大きく変化せず、実験結果と一致 した。

以上のように、触媒残渣を除いたポリマーの分子量低下は加水分解 によるもので、高分子量ポリマーの安定性をさらに向上させるにはポ リマー中の水分率をできるだけ低下させ、加水分解を制御する必要が あると結論づけることができる。

4. 総括

ε-カプロラクタムのアニオン重合により合成された、熱安定性に 優れた高分子量ナイロン6を得るため、触媒残渣を除去することでポ リマー分解を抑制する方法について研究し、その手法を確立した。ナ イロン6中の触媒残渣は、ポリマーをDMSOに溶解し、酢酸を添加す る処理を行うことで効果的に除去され、ポリマーの安定性が向上する ことがわかった。触媒を除去した低分子量ポリマー(M_w<10⁵)は 特に熱に対し安定であった。触媒を除去した高分子量ポリマー(M_w >10⁵)に見られる分子量低下は、加水分解によるものであった。ポ リマーの分解速度は、末端カルボキシル基の封鎖には影響されなかっ た。工業的用途に使用できるよう、高分子量ポリマーの安定性をさら に向上させるには、ポリマー中の水分率をできるだけ低下させ、加水 分解を制御する必要がある。

文 献

- K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda, and K. Tai, *Polymer Journal*, 28, 446 (1996)
- J. Sebenda, in "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol.15, C. H. Bamfordand and C. F. H. Tipper, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1976, Chapter 6
- F. Fiala and J. Kralicek, Collect. Czech. Chem. Commun., 40, 1155 (1975)
- 4) F. Fiala and J. Kralicek, Eur. Polym. J., 12, 155 (1976)
- 5) J. Stehlicek, B. Valter, and J. Sebenda, *Macromol.* Chem., 187, 513 (1986)

- 6) J. Sebenda and B. Lanska, J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A30, 669 (1993)
- 7) В. А. Котельников, Л.Б.Данилевска я, В.В.Курашев, И.О.Конова, В.В.Гавриленко, and Л.А.Чекулаева, Vysokomol Soedin Ser. A, 35, 1257 (1993)
- M. Pianson and P. Potam, Jpn. Kokoku Tokkyo Koho, JP56-9541 (1981)
- 9) S. Arakawa, K. Matsuya, Y. Kobayashi, M. Matsushita, and T. Tsukamoto, Jpn. Kokoku Tokkyo Koho, JP47-40859 (1972)
- S. Arakawa, K. Matsuya, Y. Kobayashi, M.
 Matsushita, and T. Tsukamoto, Jpn. Kokoku Tokkyo
 Koho, JP47-40549 (1972)
- 11) K. Ueda, M. Nakai, K. Hattori, K. Yamada, and K.Tai, Kobunshi Ronbunshu, 54, 401 (1997)
- J. Sebenda, in "Comprehensive Polymer Science",
 Vol. 3, C. F. H. Tipper and C. H. Bamford, Ed.,
 Pergamon Press, Oxford, 1988
- 13) J. H. Saunders and F. Dobinson, in
 "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 15, C. H.
 Bamford and and C. F. H. Tipper, Ed., Elsevier,
 Amsterdam, 1976, Chapter 7
- 14) S. Takahashi, L. A. Cohen, H. K. Miller, and E. G.
 Peake, J. Org. Chem, 36, 1205 (1971)
- 15) S. H. Pine, "Organic Chemistry" 5th ed., McGraw-Hill, New York N. Y. 1987
- 16) K. Tai and T. Tagawa, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22, 2 (1983)
- 17) H. K. Reimschuessel, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 12, 65 (1977)
- 18) K. Tai, H. Teranishi, Y. Arai, and T. Tagawa, J.

Appl. Polym. Sci., 25, 77 (1980)

- 19) K. Hashimoto, T. Sugata, S. Imanishi, and M.
 Okada, J. Polym. Sci., A, Polym. Chem., 32, 1619 (1994)
- 20) G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, J. Polym. Sci., A Polym. Chem., 32, 15 (1994)

第六章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による 高分子量ナイロン6の合成: 環状オリゴマーの生成

1.緒 言

著者は、第二章において、非常に高い分子量のナイロン6を合成す ることを目的とした研究を行った結果、モノマーであるε-カプロラ クタム中の水分率を0.013mol%以下に制御し、触媒と開始剤濃度を 厳密に制御してアニオン重合を行うことでこれまでに報告されていな い高い分子量のナイロン6を合成することに成功した¹⁾。

一方、ε-カプロラクタムのアニオン重合プロセスにおける環状オ リゴマーの生成に関しては、これまであまり詳しく研究されていない。 いくつかの研究において、7量体までの環状オリゴマーの生成量が測 定されているのみである²⁾⁻⁴⁾。環状オリゴマー生成のメカニズムにつ いても報告はあるものの⁵⁾、いまだ十分な研究は行われていない。そ こで、本章ではアニオン重合における環状オリゴマーの生成に関し、 触媒および開始剤の濃度を変化させて動力学的研究を行ったので報告 する。環状オリゴマー生成のメカニズムについても考察する。

2.実験

2.1 試 薬

重合は、第二章に示した試薬と同じものを用いて行った。なお、触 媒としては1.0molL⁻¹のテトラヒドロフラン溶液のエチルマグネシウ ムブロマイド(EtMgBr; Aldrich社製)を、開始剤としては、1官 能基開始剤であるN-アセチル- ϵ -カプロラクタム(Ac-CL;東京化 成社製)を用いた。

2.2 重合

ナイロン6の重合は第二章に記したように、十分乾燥したガラスア ンプルに0.013mol%以下に水分率を制御したモノマーと所定量の開 始剤、触媒を不活性ガス雰囲気下注入し減圧封管した後、150℃(± 1.0℃)のオイルバス中で激しく振とうさせて行った。重合の停止は アンプルをドライアイス/メタノール(-73℃)中に浸漬、急冷する ことで行った。生成物はドリルで砕化して、分析した。

2.3 環状オリゴマーの分析

重合したポリマー中のモノマーおよびオリゴマーは封管ガラスアン プル中で、5時間熱水抽出を行い、抽出した。抽出液中のモノマーお よびオリゴマー含量は液体クロマトグラフィー(HPLC、カラム; Waters社製C18 Bondusphere 5µm、移動相;水/メタノール =7/3、流速;0.7ml min⁻¹、検出;UV 210nm)で測定した。代表 的なクロマトグラムを図1に示した。最も高いピークが、モノマーで ある。環状2量体は、モノマーより早く溶出した。これは、標準環状 2量体を用いて確認している。標準環状2量体としては、水重合によ り合成されたナイロン6から抽出し、精製後NMR分析および質量分 析により同定したものを用いた。環状2量体の濃度はこの標準環状2 量体モノマーを用いて評価した。環状3量体から環状6量体は、 HPLCでは、モノマーの後に順番に溶出した。これについても、環状 2量体と同様の手法で抽出、精製、同定した環状3量体から環状6量 体の標準品を用いて確認した⁶⁾。

3. 結 果

3.1 環状オリゴマー量に及ぼす開始剤濃度の影響

図2には、ポリマー中に副生した各環状オリゴマーの生成量(ポリ マー中の重量%)と重合時間との関係を示した。触媒濃度および開始 剤濃度は0.1mol%である。70分付近まで、環状オリゴマーの生成は 非常にゆっくりしているが、100分を過ぎると急激に増加した。特に 環状2量体は、環状3、4、5、6量体よりもその増加のスピードが



Fig. 1. HPLC chromatogram of cyclic oligomers and ϵ -caprolactam.



Fig. 2. Relation between the content of cyclic oligomer
(◆, dimer; △, trimer; □, tetramer; ●, pentamer;
▲, hexamer) in the polymer and polymerization time.
The polymerization was carried out with 0.1 mol% of catalyst (EtMgBr) and 0.1 mol% of chain initiator (Ac-CL).

顕著であった。到達生成量が、環状2量体では0.14wt%であるのに 対し、環状3量体ではわずか0.025wt%であった。モノマー転化率は、 22分で20wt%、150分で98.7wt%(見かけの到達転化率)である。 環状3、4、5、6量体が、約200分で見かけの到達生成量に達する のに対し、環状2量体では約300分かかっている。このように環状2 量体とそれ以外の環状オリゴマーとでは、異なった生成挙動を示すた め、両者は異なる生成メカニズムを持つのではないかと考えられる。

図3には、触媒濃度0.1mol%、開始剤濃度は0.03mol%で重合を 行った際の、ポリマー中に副生した各環状オリゴマーの生成量(ポリ マー中の重量%)と重合時間との関係を示した。各環状オリゴマーは、 120分以降に生成した。環状2量体は約500分で見かけの到達生成量 0.07wt%に達するが、この時間はそれ以外の環状オリゴマーに比べ 長い。この結果は図2の場合と同じである。環状2量体の見かけの到 達生成量0.07wt%は、図2の約半分である。

図4には、触媒濃度0.1mol%で開始剤を用いずに重合を行った際 の、ポリマー中に副生した各環状オリゴマーの生成量(ポリマー中の 重量%)と重合時間との関係を示した。重合は開始剤を用いる場合に 比べ非常にゆっくり進む。環状2量体の見かけの到達生成量はわずか 0.02wt%で、これに要する時間は8000分以上である。環状3量体の 見かけの到達生成量は0.017wt%で、環状2量体と大きく差はなく、 また図2および3での環状3量体の見かけの到達生成量と同じレベル である。

以上のように、非常に興味深いことに、環状2量体の生成速度、見 かけの到達生成量は、開始剤の存在に強く影響されるが、他の環状オ リゴマーはあまり影響を受けない。環状オリゴマーの生成に及ぼす開 始剤濃度の影響を調べるため、環状オリゴマーの見かけの到達生成量 を開始剤濃度を変化させて測定し、図5に示した。触媒濃度は

0.1mol%である。これより、環状オリゴマー生成量は開始剤濃度と ともに増加していることがわかる。環状3量体から環状6量体の生成 量の増加は少なかったが、環状2量体では、開始剤濃度が低い領域で 直線的に急激に増加し、開始剤濃度が0.1mol%以上になると一定値 となった。以上のことから、環状2量体とそれ以外の環状オリゴマー



Fig. 3. Relation between the content of cyclic oligomer
(◆, dimer; △, trimer; □, tetramer; ●, pentamer;
▲, hexamer) in the polymer and polymerization
time. The polymerization was carried out with 0.1

mol% of catalyst (EtMgBr) and 0.03 mol% of chain initiator (Ac-CL).



Fig. 4. Relation between the content of cyclic oligomer (\blacklozenge , dimer; Δ , trimer; \Box , tetramer; \bullet , pentamer; \blacktriangle , hexamer) in the polymer and polymerization

time.

The polymerization was carried out with 0.1 mol% of catalyst (EtMgBr) and without chain initiator.



Fig. 5. Influence of the concentration of chain initiator on the content of cyclic oligomer (♠, dimer; △, trimer; □, tetramer; ●, pentamer; ▲, hexamer) in the polymer. The polymerization was carried out with 0.1 mol% of catalyst (EtMgBr).

は、異なる生成メカニズムを持つことが示唆された。

3.2 環状オリゴマー量に及ぼす触媒濃度の影響

環状オリゴマーの生成に及ぼす触媒濃度の影響を調べるため、環状 オリゴマーの見かけの到達生成量を触媒濃度を変化させて測定し、図 6に示した。開始剤濃度は0.1mol%である。環状オリゴマーの生成 量は、触媒濃度の増加とともに減少し、触媒濃度が0.2mol%以上で 一定となった。環状2量体の生成量変化が特に大きい。以上の結果よ り、環状2量体生成においては、触媒濃度も影響を及ぼしていること が示唆された。

4.考察

環状オリゴマーの生成量を、これまでに報告されているアニオン重 合²⁾および水重合⁷⁾の結果と比較して、表1にまとめた。本研究にお いて得られた環状オリゴマーの生成量は、他の研究での値よりも小さ いことがわかる。また、各環状オリゴマーの生成量と、環状2量体の 生成量との比率を計算し、表1の括弧内に示した。これより本研究に おいて、開始剤濃度0.1mol%で重合したポリマー中の環状オリゴマー のそれぞれの比率は、Biaginiらにより行われたアニオン重合²⁾で得 られたポリマー中の環状オリゴマーのそれぞれの比率に近かった。ま た、本研究において、開始剤を用いずに重合したポリマー中の環状オ リゴマーのそれぞれの比率は、水重合で得られたポリマー中の環状オ リゴマーのそれぞれの比率は、水重合で得られたポリマー中の環状オ リゴマーのそれぞれの比率な、水重合で得られたポリマー中の環状オ リゴマーのそれぞれの比率な、水重合で得られたポリマー中の環状オ

水重合で合成されるナイロン6中の環状オリゴマーの生成に関して はよく研究されており、環状オリゴマーの生成の平衡が比較的速く達 成され、かつその平衡生成量は理論値とよく一致することが明らかに されている^{4).6).7)}。さらに、水重合で合成されるナイロン6中の環 状オリゴマーは、主に末端アミノ基が分子鎖内のアミド基を攻撃して

-92-



Fig. 6. Influence of the concentration of catalyst on the content of cyclic oligomer (\blacklozenge , dimer; \triangle , trimer; \Box , tetramer; \blacklozenge , pentamer; \blacktriangle , hexamer) in the polymer. The polymerization was carried out with 0.1 mol% of chain initiator (Ac-CL).

	Table I	Content of	cyclic oligome	rs in Nylon 6		
		This study		Anionic polyı	nerization	Hydrolytic pol- vmerization
Concentration of catalyst (mol%)	0.1	0.1	0.1	0.3		
Concentration of chain initiator (mol%)	0.1	0.03	0	0.3		
Polymerization temperature (°C)	150	150	150	155	180	250
Polymerization time (min)	400	930	8000	ł	1	Ι
	wt% (ratio)	wt% (ratio)	wt% (ratio)	wt% (ratio)	wt% (ratio)	wt% (ratio)
monomer	1.090	1.082	2.610	3.04	1.92	7.80
dimer	0.142 (1.00)	0.066 (1.00)	0.021 (1.00)	1.02 (1.00)	0.29 (1.00)	1.13 (1.00)
trimer	0.027 (0.19)	0.023 (0.35)	0.018 (0.86)	0.18 (0.18)	0.20 (0.69)	0.78 (0.69)
tetramer	0.018 (0.13)	0.016 (0.24)	0.013 (0.62)	0.07 (0.07)	0.14 (0.48)	0.59 (0.52)
pentamer	0.010 (0.07)	0.008 (0.12)	0.006 (0.29)	0.04 (0.04)	0.11 (0.38)	0.45 (0.40)
hexamer	0.005 (0.04)	0.003 (0.05)	0.002 (0.10)	0.01 (0.01)	0.07 (0.24)	0.34 (0.30)

.

.

環状オリゴマーを形成するアミノ末端基によるバックバイティング機構であることも明らかにされている⁷⁾。一方、220℃以下でのナイロ ン6中の環状オリゴマーの生成量に関しては、実験、理論両面で Andrewsらが186℃での研究を行っている⁸⁾(ナイロン6は220℃ 以下では固体である)が、150℃でのナイロン6中の環状オリゴマー の平衡生成量(本研究のケース)は調べられていない。150℃での環 状オリゴマーの平衡生成量は、220℃以上の場合や、186℃の場合よ りも低いと予想される。

本研究における環状オリゴマーの生成は、平衡には達しておらず、 平衡状態に達するにはさらに多くの時間が必要と考えられる⁷⁾。その 理由としては、本研究でのアニオン重合の特徴としてアミノ末端基濃 度が非常に低いこと(アミノ末端基は、ポリマーの加水分解^{6).7)}およ びラクタムとラクタムアニオン間で起こる開始反応によってしか生じ ないがいずれも非常に少ししか起こらない)、および温度が非常に低 いこと(150℃)が挙げられる。

これまでの結果から、開始剤を用いたアニオン重合では、環状2量 体が他の環状オリゴマーよりも優先して生成するメカニズムが存在す るはずである。なぜなら、環状2量体の生成量および他の環状オリゴ マーに対する生成比率は、他の環状オリゴマーに比べて触媒や開始剤 濃度に大きく依存しているからである。Andrewsらの結果⁸⁾から、 平衡状態での環状オリゴマーの生成比率は150℃の場合もそれほど変 わらないと考えられる。

表2には、アニオン重合における成長反応メカニズム(経路A)を 示した⁹⁾。これまでの実験結果に基づき、環状オリゴマーの生成を以 下のように考察した。アニオン重合において、環状2量体が優先的に 生成することを説明するため、経路D(表2中)を仮定した。環状2 量体が重合の初期段階で生成しないのは、モノマーが過剰に存在する ときは2↔3の反応が素早く起きるためである。重合が進んでモノマー 量が減少してくると、経路Dへ進む確率が高くなってくる。経路Aが モノマーの見かけの到達転化率に達した後も、環状2量体が生成する のは、その後も2↔4の反応が起こって経路Dへ反応が進むためであ る。環状2量体の生成量が開始剤の増加とともに増加するのは、ポリ

-95-



Table 2 Reaction mechanism of cyclic oligomers in anionic polymerization of ε -caploractam.

マーの末端濃度が開始剤の増加とともに増加するためと考えられる。

開始剤を用いないアニオン重合の場合も、重合は1→2↔3→1' と進み、経路Dへ進む可能性は存在する。しかしながら、重合速度が 極端に遅いため、2↔4の反応は8000分付近ではまだ起こっていな いのではないかと考えられる。従って、環状オリゴマーは末端アミノ 基によるバックバイティングによってのみ生成されるだけなので、環 状オリゴマーの生成比率が水重合の場合と近かったと考えられる。

最後に、本研究における環状オリゴマーの見かけの到達生成量が水 重合で報告されている値よりも非常に低い理由について、2つの可能 性に言及したい。1つは、溶融状態(水重合)と固相状態(アニオン 重合での後半部分)間での平衡状態の違いである。もう1つの可能性 は、平衡状態に達する前に様々な副生成物によってアニオンが徐々に 不活性化してしまうことである。いずれの場合も、環状オリゴマーの 生成量は、水重合で平衡に達した場合よりも非常に少なくなる。

ε-カプロラクタムのアニオン重合は、副生成物である環状オリゴマーの生成量が少ないという点で優れた重合方法であるといえる。

4. 総 括

ε-カプロラクタムのアニオン重合プロセスにおける環状オリゴマーの生成に関して、触媒および開始剤の濃度を変化させて環状オリゴマーの生成量を測定した。その結果、(1)環状オリゴマーの生成量は開始剤濃度の増加および触媒濃度の低下とともに増加した。(2)環状2量体は、環状3量体から環状6量体に比べて、生成量がかなり多く、またその生成量は、触媒および開始剤濃度に、より大きく影響を受けることがわかった。(3)環状2量体が、末端アシルラクタム基により優先的に生成されるメカニズムを提案した。

- K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda, and K. Tai, *Polymer Journal*, 28, 446 (1996)
- 2) E. Biagini, G. Costa, S. Russo, and A. Turturro, Macromol. Chem, Macromol. Symp., 6, 207 (1986)
- M. Mutter, U. W. Suter, and P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 98, 5745 (1976)
- J. A. Semlyen, and G. R. Walker, *Polymer*, 10, 597 (1969)
- 5) В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. А. Коте льников, В. В. Курашев, Ю. А. Авакя н, Л. И. Комарова, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 275, 661 (1984)
- K. Tai and T. Tagawa, J. Appl. Polym. Sci., 27, 2791 (1982)
- H. K. Reimschuessel, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 12, 65 (1977)
- J.M. Andrews, F. R. Jones, and J. A. Semlyen, Polymer, 15, 420 (1974)
- 9) K. Ueda, M. Nakai, M. Hosoda and K. Tai, Polymer Journal, 29, 568 (1997)

第七章 ε-カプロラクタムのアニオン重合による 高分子量ナイロン6の合成:

耐磨耗性と衝撃強度

1.緒 言

著者は、第二章において、非常に高い分子量のナイロン6を合成す ることを目的とした研究を行った結果、モノマーである ε-カプロラ クタム中の水分率を0.013mol%以下に制御し、触媒と開始剤濃度を 厳密に制御してアニオン重合を行うことでこれまでに報告されていな い高い分子量のナイロン6を合成することに成功した¹⁾。高分子をよ り高分子量化することは、種々の物性が向上する可能性が期待される ^{2).3)}。例えば、ポリエチレンでは、重量平均分子量が100万以上にな ると、高強度/高弾性繊維やフィルムが得られている⁴⁾。物性の中で も、特に耐磨耗性と衝撃強度は、高分子量化により向上することが期 待される²⁾。本章では、本研究により得られた高分子量ナイロン6の 耐磨耗性と衝撃強度について調べ、高分子量化の効果を検討する。

2.実験

2.1 試料

ナイロン6は、第二章に示したように、触媒としては1.0molL⁻¹の テトラヒドロフラン溶液のエチルマグネシウムプロマイド

(Et MgBr; Aldrich 社製)を、開始剤としては、1官能基開始剤で あるN-アセチル- ϵ -カプロラクタム(Ac-CL;東京化成社製)を用 い、0.013mol%以下に水分率を制御した ϵ -カプロラクタムを150℃ にて重合することで合成した¹⁾。この他の試薬は、試薬特級グレード をそのまま使用した。

2.2 物性値の測定

合成されたポリマーは、切削加工して、耐磨耗性と衝撃強度試験に 用いた。耐磨耗性試験に用いた試験片は筒状で、外径25.6mm、内径 20.0mmである。耐磨耗性試験は、鈴木式耐磨耗性試験機(東洋測器 社製、C-M型)を用い、面圧7.5kg·cm⁻²、速度30cm·sec⁻¹で23 ℃にて行った。磨耗量は、試験片の重量減少で評価した。摩擦係数 (μ)は、式(1)により計算した。

$$\mu = \mathbf{F} \cdot \mathbf{R} / (\mathbf{r} \cdot \mathbf{W}) \tag{1}$$

ここで、Fは摩擦力(kg・cm⁻²)、Rは試験片の中心から摩擦検出器 までの距離(mm)、rは試験片の平均径(mm)、Wは面圧

(kg·cm⁻²) である。

アイゾット衝撃試験に用いた試験片は、長さ107mm、幅12.5mm、 厚さ0.30mmである。アイゾット衝撃試験は、ノッチ付き試験片で ASTM-D256に従い、23℃にて行った。測定値としては、耐磨耗性 試験では3点の平均値を、アイゾット衝撃試験では、6点の平均値を 採用した。

ポリマーの結晶化度はX線回折(リガク社製、RAD-rB(X)、 Cu-Kα)を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 耐磨耗性

図1には、0.5mol%の開始剤で合成されたポリマー([η]=1.4、 M_w =4.5×10⁴) と0.03mol%の開始剤で合成されたポリマー([η] =11.2、 M_w =7.0×10⁵)の合計磨耗量の時間変化を示した。いずれ のポリマーも触媒濃度は0.1mol%で合成された。これより、合計磨 耗量は、時間の経過とともに増加しているが、高分子量ポリマーの磨 耗量は、低分子量ポリマーのわずか30%にすぎないことがわかる。

この耐磨耗性測定時の3時間の平均磨耗量および摩擦係数を表1に



Fig. 1 Time-total abrasion loss curves of low (\bullet ; $M_W = 4.5 \times 10^4$) and high (\Box ; $M_W = 7.0 \times 10^5$) molecular weight polymers.

	high molecular weight sample	low molecular weight sample
Intrinsic viscosity $[h] (dLg^{-1})$	11.2	1.4
Mw (×10 ⁻⁴)	70	4.5
Crystallinity (%)	29	24
Coefficient of friction $(-)$	0.28	0.45
Abrasion loss a) (mg·hr ⁻¹)	2.3	7.2
Impact strength (Izod method, J·	M ⁻¹) 30	22

Table I Physical properties of nylon 6.

a) The average value in three hours.

示した。高分子量ポリマーの摩擦係数は低分子量ポリマーよりも低かっ た。このことが、高分子量ポリマーの磨耗量が少ない原因と考えられ る。以上の結果より、高分子量ポリマーは耐磨耗性に優れていること が明らかとなった。高分子量ポリマーが耐磨耗性に優れている理由と しては、分子末端濃度が非常に低いことが考えられる。

3.2 衝擊強度

前節と同じポリマーについて、衝撃強度を測定し、結果を表1に示 した。ポリマーの結晶化度のデータも同じく表1に示した。これより、 高分子量ポリマーの衝撃強度は、低分子量ポリマーよりも高いことが わかった。一般に、ポリマーの衝撃強度は分子量が高いほど、また結 晶化度が低いほど高くなると考えられている²⁾。 $M_w=7.0\times10^5$ のポ リマーは、 $M_w=4.5\times10^4$ のポリマーより結晶化度が若干高いにもか かわらず、高い衝撃強度を示した。従って、高分子量ポリマーの方が 低分子量ポリマーよりも高い衝撃強度を有することが明らかとなった。 高分子量ポリマーの方が低分子量ポリマーよりも衝撃強度が高い理由 としては、分子量が高いほどタイ分子密度が高くなる²⁾ことが考えら れる。

4. 総括

 ε -カプロラクタムのアニオン重合において、水分率を0.013mol %以下に制御して合成された、高い分子量のナイロン6 (M_w =7.0× 10⁵)について、耐磨耗性と衝撃強度を低分子量ナイロン6 (M_w =4.5×10⁴)と比較した。その結果、高分子量ナイロン6の方が、耐 磨耗性および衝撃強度に優れていることが明らかとなり、高分子量化 の効果が示唆された。
文 献

- K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda, and K. Tai, *Polymer Journal*, 28, 446 (1996)
- 2) M. Ishikawa, Kobunshi, 45, 814 (1996)
- 3) T. Matsuda and K. Tai, *Polymer*, **38**, 1669 (1997)
- 4) P. Smith and P. J. Lemstra, J. Matcromol. Chem., 180, 2983 (1979)

総 括

本研究では、これまでに汎用エンジニアリングプラスチックとして 使用されてきたナイロン6について、これまでに合成されていない高 分子量化を行うことで、優れた性能を引き出すことが可能か検討した 結果をまとめ、七章にわたって述べた。

第一章の緒言に続き、まず第二章にて、高分子量化を達成するため の重合方法について検討した結果を述べた。高分子量ナイロン6を合 成するため、 ε -カプロラクタムのアニオン重合を検討した結果、最大 の重量平均分子量(M_w)を得るための基本条件は;(1) ε -カプロラ クタム中の水分率を0.013mol%以下にする、(2)触媒と開始剤の濃度 比が重要であり、触媒(EtMgBr)濃度は0.1mol%、開始剤濃度は 1官能基開始剤(Ac-CL)を用いた場合0.03mol%、2官能基開始 剤(Ad-CL)を用いた場合0.015mol%であること、(3)重合速度を 低下させることなく、副反応を起こしにくい温度150℃で重合を行う こと、であることがわかった。得られたポリマーの最高分子量は、1 官能基開始剤を用いた場合に M_w =7.0×10⁵([η]=11.2)、2官能 基開始剤を用いた場合は M_w =9.5×10⁵([η]=11.1)であった。 生成するポリマーの分子量は活性分子数に依存し、水が分子鎖の成長 停止の主原因であることから、水分率を最小限に押さえることで最大 の M_w を得ることが可能であることが明らかとなった。

第三章では、第二章で得られた高分子量ナイロン6の分子量(これ まで分析されていない未知の領域である)および分子量分布について 詳しく検討した結果を述べた。高分子量ナイロン6について、溶液粘 度法、光散乱法を用いて分子量($[\eta]$ 、 M_w)を、GPC法を用いて分 子量分布 ($P=M_w/M_n$)を評価した。その結果、以下のことが明らか となった。(1)固有粘度の評価は、ポリマー溶液濃度を非常に低くする ことで正確に行うことができ、最も高い固有粘度を有するポリマーは $[\eta]=14.1 dLg^{-1}$ であった。(2)光散乱法においても低濃度ポリマー溶 液を用いることで妥当な重量平均分子量(M_w)を求めることができ、 $[\eta]=14.1 dLg^{-1}$ のサンプルの M_w は7.9×10⁵であった。(3)固有粘度

-105-

と光散乱法で求めた M_w との間にはMark-Houwink-桜田の式; $M_w=2.81\times10^4\times[\eta]^{1.35}$ が $M_w100万までの広い範囲で成り立つことが明らかとなった。(4)分子量分布は、開始剤の官能基濃度が減少するにつれ低下し、<math>[\eta]=14.1 \text{ dLg}^{-1}$ のサンプルではP=1.49となり、分子量分布の狭いポリマーであることがわかった。

第四章では、第二章において述べた、アニオン重合による高分子量 ナイロン6の合成における重合のメカニズムと動力学について研究し た成果を述べた。水分率を制御した ϵ -カプロラクタムのアニオン重合 のメカニズムと動力学について以下のことが明らかとなった。(1) 重合の速度式は-d [M] /dt = k [I] [C] ([C] $\leq 1.5 \times [I]$) および-d [M] /dt = k' [I]² ([C] >1.5 × [I]) で示す ことができる。ここで、 [M]、 [I] および [C] はそれぞれモノマー、 開始剤、触媒の濃度である。この結果は、理想方程式と一致する。(2)重合の活 性化エネルギーは19.0 kcal mol⁻¹ ([C] $\leq 1.5 \times [I]$) および 20.7 kcal mol⁻¹ ([C] >1.5 × [I]) であった。(3)重合の律速 段階はラクタムアニオンとアシルラクタムの反応であり、この反応の 中間ルートは、第1段階で酸素原子のプロトン化が起こり、その後開 環する経路であると考えられる。

第五章では、アニオン重合により合成したナイロン6の持つ最大の 欠点である熱分解しやすい点について、これを防止し、安定化するた めの方法について検討した結果を述べた。ナイロン6中の触媒残渣を 除去することでポリマー分解を抑制する方法を確立した。ナイロン6 中の触媒残渣は、ポリマーをDMSOに溶解し、酢酸を添加する処理を 行うことで効果的に除去され、ポリマーの安定性が向上することがわ かった。触媒を除去した低分子量ポリマー (*M*w<10⁵) は特に熱に対 し安定であった。触媒を除去した高分子量ポリマー (*M*w>10⁵) に見 られる分子量低下は、加水分解によるものであった。ポリマーの分解 速度は、末端カルボキシル基の封鎖には影響されなかった。工業的用 途に使用できるよう、高分子量ポリマーの安定性をさらに向上させる には、ポリマー中の水分率をできるだけ低下させ、加水分解を制御す る必要があることが明らかとなった。

第六章では、ナイロン6の工業的生産において現在も問題となって

-106-

いる副生成物の環状オリゴマーが、本研究でのアニオン重合において どのように生成されるか動力学的視点から検討した結果について述べ た。 ε-カプロラクタムのアニオン重合プロセスにおける環状オリゴマー の生成に関して、触媒および開始剤の濃度を変化させて環状オリゴマー の生成量を測定した結果、以下の点が明らかとなった。(1)環状オ リゴマーの生成量は開始剤濃度の増加および触媒濃度の低下とともに 増加した。(2)環状2量体は、環状3量体から環状6量体に比べて、 生成量がかなり多く、またその生成量は、触媒および開始剤濃度に、 より大きく影響を受けることがわかった。(3)環状2量体が、末端 アシルラクタム基により優先的に生成されるメカニズムを提案した。

第七章では、 ε -カプロラクタムのアニオン重合により合成された、 高い分子量のナイロン6 (M_w =7.0×10⁵) について、耐磨耗性と衝 撃強度を低分子量ナイロン6 (M_w =4.5×10⁴) と比較した。その結 果、高分子量ナイロン6の方が、耐磨耗性および衝撃強度に優れてい ることが明らかとなり、高分子量化の効果が示唆された。

以上のように一連の研究は、汎用エンジニアリングプラス チックであるナイロン6について高分子量化という視点で研 究を行い、これが高性能化につなる可能性を示したものであ り、ここに博士論文としてまとめた。

後 記

本論文は次のごとく発表した。

- 第二章 K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda,
 M.Hosoda, and K. Tai, *Polym. J.*, 28, 446 (1996)
 第40回高分子研究発表会(神戸)(神戸、1994)
- 第三章 K. Ueda, M. Nakai, K. Hattori, K. Yamada, and K. Tai, Kobunshi Ronbunsyu, 54, 401 (1997)
- 第四章 K. Ueda, M. Nakai, M. Hosoda and K. Tai, *Polym. J.*, **29**, 568 (1997)
- 第五章 K. Ueda, M. Nakai, M. Hosoda and K. Tai,
 Polym. J., 28, 1089 (1996)
 第41回高分子研究発表会(神戸)(神戸、1995)
- 第六章 K. Ueda, M.Hosoda, T. Matsuda, and K. Tai, Polym. J., 30, 186 (1998)

第二章から第七章までを総括して

K. Ueda and T. Matsuda, "Recent Research Developments in Macromolecules Research", 3, 25, Research Signpost, (1998) 第44回高分子討論会(大阪、1995)

なお、下記の論文は、本博士論文と同じ観点の高分子の高次構造制御 について研究したものであり、参考論文として付記する。

K. Ueda, T. Takahashi, and K. Kudo, SEN-I GAKKAISHI, 48, 557 (1992) 本研究は、ユニチカ(株)中央研究所において行われたものであり、 研究の機会を与えてくださった前顧問平見松夫博士、平井雅秀常務、 間健一中央研究所長に感謝いたします。

また、終始懇篤なご指導を賜りましたユニチカ(株)中央研究所環 境技術研究部長田井和夫博士に、心から感謝いたします。

本研究に際し、種々、ご指導ご鞭撻をいただきましたユニチカ(株) 特許部工藤和成部長、ユニチカ(株)宇治工場技術開発課長細田雅弘 博士、ユニチカ(株)中央研究所プラスチック研究部主任松田常俊博 士に深く感謝いたします。

なお、本研究は特に、山田和信氏、中井 誠氏、服部剛士氏の協力 を得ました。ここに厚くお礼申し上げます。

本論文をまとめるに当たり、多大なご指導を賜りました神戸大学教授中前勝彦先生に心より感謝いたします。

最後に、種々ご厚情いただきましたユニチカ(株)中央研究所基礎 研究部・基盤技術研究部の諸先輩・諸兄諸姉、ならびに常に励まして いただきました夫・上田直樹、子・佳樹、昂樹に感謝いたします。

1999年1月

上田一克、