



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

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

1999-03-10

(Date of Publication)

2012-07-20

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙2306

(JaLCD0I)

<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。



氏名・（本籍）	うえ だ かず え 上 田 一 恵	（広島県）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）	
学位記番号	博ろ第184号	
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当	
学位授与の日付	平成11年3月10日	
学位論文題目	高分子量ナイロン6の合成と物性に関する研究	
審査委員	主査 教授 中 前 勝 彦 教授 大久保 政 芳	教授 松 村 哲 夫

論文内容の要旨

本論文は、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たものである。

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；(1) ε-カプロラクタム中の水分率を0.013 mol%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 $M_w=7.0 \times 10^5$ ($[\eta]=11.2$)、2官能基開始剤を用いた場合は $M_w=9.5 \times 10^5$ ($[\eta]=14.1$) 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要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 $[\eta]=14.1 \text{ dLg}^{-1}$ 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、 $[\eta]=14.1 \text{ dLg}^{-1}$ のサンプルの M_w は 7.9×10^5 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； $M_w=2.81 \times 10^4 \times [\eta]^{1.35}$ 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、 $[\eta]=14.1\text{dLg}^{-1}$ 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 -カプロラクタン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 $-d[M]/dt=k[1]([C]\leq 1.5\times[I])$ および $-d[M]/dt=k'[I]^2([C]>1.5\times[I])$ で示することができる。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 $19.0\text{kcal mol}^{-1}([C]\leq 1.5\times[I])$ および $20.7\text{kcal mol}^{-1}([C]>1.5\times[C])$ 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に、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 -カプロラクタン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($M_w=7.0\times 10^5$)について耐摩耗性と衝撃強度を低分子量ナイロン6($M_w=4.5\times 10^4$)と比較した。その結果、高分子量ナイロン6の方が、耐摩耗性および衝撃強度に優れていることが明らかとなり、高分子量化の硬化が示唆された。

以上のように本博士論文は、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がる可能性を示したものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、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を目的とした結果をまと

めたものである。

第一章の緒言に続き、まず第二章にて、高分子量化ナイロンの重合方法について検討した。 ϵ -カプロラクタムのアニオン重合を行い、高分子量ナイロン6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分子量は，開始剤により $M_w=7.0\times 10^5\sim 9.5\times 10^5$ ($[\eta]=11.2\sim 14.1$)であった。

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。測定には溶液粘度法，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，（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， $[\eta]=14.1\text{dLg}^{-1}$ のサンプル M_w は 7.9×10^5 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，分子量分布の狭いポリマーが生成したことがわかった。

第四章では，第二章において述べた，アニオン重合による重合のメカニズムと動力学について検討した。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，

（1）重合の速度式は理想方程式と一致した。（2）重合の活性化エネルギーは 19.0kcal mol^{-1} ($[C] \leq 1.5 \times [I]$) および 20.7kcal mol^{-1} ($[C] > 1.5 \times [I]$) 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れ，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の熱分解制御法について検討した。ポリマー溶液に酢酸を添加することで触媒残渣を効果的に除去し，熱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 ($M_w < 10^5$) 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 ($M_w > 10^5$) 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影響はなかった。工業的用途の使用には，ポリマー中の水分率をできるだけ低下させ，加水分解を抑制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的視点から検討した。 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，（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，触媒および開始剤濃度に，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 ($M_w=7.0\times 10^5$) について，耐磨耗性と衝撃強度を低分子量ナイロン6 ($M_w=4.5\times 10^4$) 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された。

本研究は以上のようにナイロン6のついて高分子量化という視点で研究を行なったものであり、高分子量化することにより、エンジニアリングプラスチックとして、あるいは合成繊維として高性能化につながることを明らかにし、重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認められる。学位申請者上田一恵は博士（工学）の学位を得る資格があると認める。