

氏名	佐々木 昭夫
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博乙第67号
学位授与の日付	平成10年7月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	アミド系高分子への機能性基導入に関する研究
審査委員	(主査) 教授 木村良晴 教授 黒田裕久 教授 功刀 滋

論文内容の要旨

合成繊維の改質・機能化については数多くの研究・開発がなされており、すでに工業的に実施されているものも少なくない。その方法としては、機能付与のための物質を、(1)重合時、(2)紡糸・成形時、(3)加工時に添加する手段が知られており、いずれの場合も、機能付与物質は単にポリマー中に分散しているものが多い。従って、効果が十分でなかったり、使用中に脱落する欠点がある。本研究では、ポリアミドの末端基(アミノ基、カルボキシル基)に着目し、その反応性を利用して重合・紡糸段階で機能付与物質を添加反応させる方法を用いてアミド系高分子に機能性基を導入することを検討した。特に、紡糸段階でトリアジン化合物を高分子反応させるという、いわゆる“Reaction Spinning”によりナイロン繊維の改質を行い、親水性、染色性等の特性制御に成功した。本論文は、その内容と周辺の基礎研究についてまとめたものであり、研究の位置づけを述べた序章と5章からなっている。

第1章では、ナイロン6と塩化シアヌルから誘導されるトリフェノキシ-*s*-トリアジンの溶融反応を検討した。末端アミノ基に対して1~1.2当量のトリアジン化合物を添加したとき、ポリマー中のアミノ末端基はもとの1/10以下に低下し、末端のトリアジニル化が起こっていることを確認した。また、生成ポリマーの溶液粘度が出発のナイロン6の値とほとんど同じであることから、ポリマーの分子量低下が生じないことも確認した。フェノキシ基上に各種の置換基を有するトリアジン誘導体の反応速度の比較から3個のフェノキシ基の置換速度を制御できること、またフェノキシ基を介して各種の置換基が導入できることを見い出した。さらに、生成ポリマーを繊維化して酸性染料で染色を受けにくいことも認めた。

第2章では、1個のフェノキシ基をスルファニル酸で置換したトリアジン化合物の合成を行い、第1章と同様ナイロン6と溶融反応させ、末端のトリアジニル化を行うことにより末端にスルホナト基を導入することを検討した。この場合、アミノ末端基量が大きく低下して酸性染料への親和性が著しく低下すること、スルホナト基による塩基性染料親和性が増大することを認めた。また、スルファニル酸の代りにタウリンで置換したトリアジン化合物の場合、ポリマーの粘度が大きく低下したが、これは両者のアミノ基交換反応によると説明した。

第3章では、アンモニウムイオン基をポリマー末端に導入することを目的に、各種のジアミンの鉍酸およびスルホン酸塩とナイロン6の溶融反応を検討した。この反応ではジアミン塩は主として末端カルボキシル基と反応して、大きな分子量低下を生ずることなく、アンモニウム基が末端に導入される。生成ポリマーを溶融紡糸して得られる繊維は酸性染料に高い親和性を示し、中性条件でも酸性染料で濃色に染まることを認めた。

第4章では、スルファニル酸で1置換されたトリアジン化合物が2個のフェノキシ基を脱離する二官能性モノマーと見なせることに着目した。すなわち、ジアミン類と溶融重縮合させることにより直鎖状のトリ

アジンポリマーを合成し、その特性を確かめた。また、この反応系に ϵ -カプロラクタムを共存させて共縮合を行うことによりトリアジン単位を主鎖に有するアミド共重合体を合成した。トリアジン組成が10mol%の共重合体は熱可塑性を保持しており、かつ、低温ではイオン架橋を生じて高い剛性を示すだけでなく、セルロースと同等以上の吸湿性をも示した。また、ナトリウム塩をマグネシウム塩等の二価イオンとイオン交換させて、イオン架橋することも可能であった。

第5章では、活性炭を高分子反応の反応場と見なし、ポリアミンと二硫化炭素の反応によりポリチオ尿素誘導体の固定化を検討した。反応は、まず両出発物質が活性炭に吸着されてから進行し、ポリチオ尿素が形成されて表面に固定化される。ポリアミンとして、分子量1800のポリエチレンイミンを用いてポリチオ尿素の固定化率を11.8%とすると、固定化活性炭は水銀イオンに対して極めて優れた選択的吸着能を示した。

論文審査の結果の要旨

申請者は、長年の間、ユニチカ(株)中央研究所で、機能性繊維材料の開発を手がけ、ナイロン繊維の一浴多色染色技術を完成・工業化するとともに水銀イオンの選択的吸着剤の工業化を進めてきた。本研究は、それら技術の基礎となったポリアミドの末端修飾反応や高分子反応に学術的な再検討を加えて論文をまとめたものであり、開発技術がいかに独創的な反応設計に基づいていたかを示すものである。

特に、反応性の異なる2種の置換基を有するトリアジン化合物を合成し、これをポリアミドのN末端と反応させることにより末端基修飾を行い、機能性基を導入するとともに、重縮合反応にも応用して主鎖中にトリアジニル基を有するアミド共重合体を合成することにも成功した。また、ジアミンのスルホン酸塩をポリアミドのC末端と反応させることにより、アンモニウム基への末端基変換にも成功した。そして、このような機能性基を導入した高分子の繊維化により染色挙動の異なるポリアミド繊維を得ることに成功し、上述の多色染色技術を完成するに至った。さらに、活性炭表面におけるポリチオ尿素形成反応を発見し、得られたポリチオ尿素固定化担体を選択的水銀イオン吸着剤として応用した。このように、本論文は高分子反応や末端基反応の新しい方法を開拓したものであり、工業化技術の基礎として高く評価される。

本論文の内容は次の6報に報告されており、そのうち申請者を筆頭著者とするものは5報である。

- 1) 佐々木昭夫、木村良晴、日本化学会誌、1994 (10)、939-944.
“溶融反応によるナイロン6の末端トリアジニル化”
- 2) 佐々木昭夫、木村良晴、日本化学会誌、1995 (4)、314-319.
“末端トリアジニル化によるナイロン6へのスルホナト基の導入”
- 3) 佐々木昭夫、木村良晴、日本化学会誌、1996 (12)、1058-1063.
“側鎖にスルホナト基を有するトリアジン重合体およびポリアミド共重合体の合成”
- 4) 佐々木昭夫、木村良晴、日本化学会誌、1997 (2)、153-158.
“ジアミン/スルホン酸塩の反応によるナイロン6の末端変性”
- 5) 佐々木昭夫、木村良晴、日本化学会誌、1997 (12)、880-886.
“ポリチオ尿素構造を固定した活性炭の合成と水銀の選択的吸着”
- 6) M. Konda, Y. Kimura, A. Sasaki, Sen-i Gaggishi, 54(3), 172-176 (1998).
“Decreased Acidic Dyeability of N-Terminus-Blocked Polyamide Fibers Prepared by Reactive Spinning”