〔77〕 ポリアミドの高温加熱時における変質

第1報 実 験

(1960年2月11日受理)

松田義朗*・丸沢 広*

中条 澄*・榊原幸三*

要 旨 本研究は1次成型温度領域におけるポリアミドの加熱による変質を測定したものである。すなわち熱天秤により加熱減量と温度との関係および加熱減量と加熱時間との関係を求め、また、オイルバス中での加熱により分子量と加熱時間との関係を求めた。この結果、ポリアミドには各種の変質の特性温度とでも呼ばれるべき温度が存在し、かつ1次成型温度領域では加熱により相当に分子量の増大があることを見出した。

1. 緒 言

ポリアミドの高温、特に300°C以上の温度における分解についてはすでにある程度研究されている。すなわち Achhammer ら¹⁾は66と6ナイロンの共重合体につき400°Cにおけるpyrolysisを行ない、一酸化炭素、炭酸ガス、hydrocarbon、cyclopentanoneなどを検出し反応機構を推測しているが、Liquori ら²⁾および Goodmann³⁾は66ナイロンの熱分解を研究し、Achhammerらの説に反対して生成物として炭酸ガス、アンモニア、アミン類、インドール誘導体などを検出した。現在なお機構に関して定説はなく、特に動力学的な研究は見出されない。

6ナイロンの熱分解については渡辺⁴⁾の研究があり、320°C以上の高温における分子量低下およびラクタム生成量を測定した。また井上および須本⁵⁾も320°C以上の高温における熱分解を研究し、ラクタム生成反応と無秩序分裂反応を分離して各反応を動力学的に考察した。

しかしながら以上の研究はいずれも300°C以上の高温におけるものであるが、紡糸、プラスチック成型などの温度はさらに低温である。したがって融点以上、300°C以下の温度領域における加熱時における変質を研究する必要がある。このような温度領域については、Staudinger, Schnell⁶⁾が6ナイロンを250°C、5日間加熱した後の分子量測定を行なっているが、このような長時間加熱は実際の条件には全く適合しない。また由本⁷⁾は6ナイロンにつき230~310°Cにて1時間以上加熱の際のラクタム生成量を測定しているが、分子量の測定はなく、また実際の条件より加熱時間が長いので成型に際しての参考にはなしがたい。

本研究は1次成型に際しての基礎的なデータを得る目的で行なったものであり、本第1報においては実験方法

および結果を示し、第2報においては動力学的な解析を試みた。

2. 試 料

試料としては du Pont 社製一般成型用ナイロン, Zytel 101 および東洋レーヨン社製一般成型用ナイロン, CM 1001B を使用した。前者は66ナイロン、後者は6ナイロンである。試料の性状を第1表に示した。

第1表 試 料

種 類	$[\eta]^*$	M_n	低分子 成分量(%)
Zytel 101	0.96	12200	0.58
CM 1001B	0.76	8800	0.49
	0.94*2	9400	

*1 ペレットを2 mmHg, 60°Cにて15時間乾燥後90 wt%ギ酸に溶解せしめ、25±0.05°Cにて溶液粘度を測定し、外挿して極限粘度を算出。

*2 溶剤としてm-クレゾール使用。それ以外は*1と同様。

表中の分子量算出式としては90 wt%ギ酸溶液については(1)式、m-クレゾール溶液については(2)式を使用した。

$$M_n = 13000 [\eta]^{1.89} \quad (1)^{8)}$$

$$M_n = 10400 [\eta]^{1.61} \quad (2)^{9)}$$

6ナイロンの場合、表より明らかなごとく(1)および(2)式よりの分子量はほぼ一致しているので以後(1)式を使用することにした。

低分子成分量の測定については種々の方法が提案されているが、ここでは最も簡単な抽出法によった。特に6ナイロンでは抽出条件が文献により一定しないので^{10)~12)}詳細に検討した。すなわち乾燥試料約1gを約90°Cの蒸留水50 ccに浸漬し、2時間ごとに換水する場

* 大日本セルロイド株式会社研究所(大阪府堺市鉄砲町1)

合としない場合につき時間的に浸漬試料を取り出して 10 mmHg, 85~90°C, 15時間真空乾燥して減量を算出した。その結果, 換水の有無にかかわらず 30 時間の浸漬により減量が一定になることを確認した。第 1 表の結果は 2 時間ごとに換水, 計 15 回の結果である。また Zytel 101 は 78°C のエタノールに 36 時間浸漬後さらに 90°C の蒸留水に 32 時間浸漬後乾燥し, 減量を算出した。

3. 実験および結果

3.1 加熱減量と加熱温度との関係

本多式熱天秤を用い加熱減量と加熱温度との関係を追跡した。ふんい気は空気および窒素中にて行なったが,

窒素の場合は流入する窒素流により天秤の振れが影響されないことを確かめた。なお天秤の感度は 1 mg であり, 1 回の試料は 0.6 ないし 1.0 g である。

まず等速昇温(昇温速度, 3~4°C/min)による減量と温度との関係を求め, 結果を第 1 図および第 2 図に示した。第 1 図は Zytel 101, 第 2 図は CM 1001 B についての結果である。

さらに系統的に行なうため各温度における減量と時間との関係を測定した。結果を第 3 図および第 4 図に示す。第 3 図は Zytel 101, 第 4 図は CM 1001 B についての結果である。

第 1 図 等速昇温による減量と温度との関係 (Zytel 101)

第 2 図 等速昇温による減量と温度との関係 (CM 1001 B)

第3図 減量と加熱時間との関係 (Zytel 101, 乾燥物)

第4図 減量と加熱時間との関係 (CM 1001 B, 乾燥物)

3.2 60分加熱後の分子量変化

3.1の実験により300°C以下のいわゆる成型温度領域では加熱減量は微量であることが明らかになったが、減量に現われない樹脂の変質が問題であるので、まず各温度にて60分加熱した際の分子量を測定した。なお分子量の算出には溶液粘度を用いた。すなわち $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ にて $0.2\text{ g}/100\text{ cc}$ の $90\text{ wt}\%$ のギ酸溶液の粘度を測定し、Hugginsの定数 $k' = 0.11$ として¹⁸⁾ 極限粘度を算出し、(1)式より数平均分子量を算出した。なおいずれの場合も不溶物は認められなかった。結果を第2表および第3表に示す。第2表は Zytel 101, 第3表は CM 1001 B についての結果である。

3.3 分子量の加熱時間による変化

3.2の実験により300°C以下の加熱では減量は微量であるが、分子量は相当に変化していることが明らかとなった。実際の成型に際しての加熱時間は、60分よりはるかに短時間であることが多いので、分子量の加熱時間による変化を検討することにした。油浴中に乾燥試料の入った試験管を挿入し、試料中に温度計末端を埋没させて窒素を通じつつ加熱し、所定時間加熱後急冷し溶液粘度を測定することにより分子量を算出した。この場合も90

第2表 60分加熱後の極限粘度、数平均分子量および減量 (Zytel 101)

調 整	ふんい気	温 度 (°C)	$[\eta]$	M_n	減 量 (%)
乾 燥	窒 素	200 ± 1	1.30	18700	0
		237 ± 2	1.56	24200	0
		270 ± 2	1.58	24600	0
		290 ± 2	1.27	18100	0.53
		321 ± 2	0.76	8800	3.95
乾 燥	空 気	200 ± 1	0.98	12600	0
		241 ± 1	1.21	17000	0
		270 ± 2	0.74	8400	0.50
		298 ± 1	0.84	10000	0.57
		323 ± 2	0.34	2900	5.43
		351 ± 2	0.20	1400	27.1
未乾燥	窒 素	240 ± 2	1.46	22000	2.44
		288 ± 2	1.49	22600	3.11
未乾燥	空 気	240 ± 1	1.27	18100	2.87
		289 ± 2	0.86	10400	2.68

第3表 60分加熱後の極限粘度, 数平均分子量
および減量 (CM 1001 B)

調 整	ふんい気	温 度 (°C)	$[\eta]$	M_n	減 量 (%)
乾 燥	窒 素	203±2	0.74	8400	0
		238±2	0.93	11700	1.18
		269±2	0.96	12200	1.21
		288±2	0.76	8800	1.40
		321±2	0.23	1700	7.13
乾 燥	空 気	200±2	0.80	9400	0
		240±2	0.85	12000	0
		270±2	0.98	12600	1.69
		290±2	0.79	9300	1.89
		325±2	0.21	1500	12.4
未乾燥	窒 素	240±2	0.97	12400	5.02
		290±2	1.01	13100	6.32
未乾燥	空 気	240±2	0.88	10700	4.89
		290±3	0.81	9600	6.05

wt% ギ酸に不溶分は認められなかった。結果を第4表, 第5図 (Zytel 101) および第5表, 第6図 (CM 1001 B) に示した。

第4表 加熱時間による数平均分子量の
変化 (Zytel 101)

温 度 (°C)	加熱時間 (min)	$[\eta]$	M_n
240	10	1.10	14900
	20	1.16	16000
	40	1.21	17000
	60	1.44	21500
255	10	1.28	18300
	20	1.45	21800
	40	1.82	30000
	60	1.52	23200
265	10	1.21	17000
	20	1.30	18700
	40	1.41	20900
	60	1.44	21500
280	10	1.10	14900
	20	1.16	16000
	40	1.28	18300
	60	1.29	18600

第5図 分子量と加熱時間との関係
(Zytel 101, 乾燥物)

第5表 加熱時間による数平均分子量の
変化 (CM 1001 B)

温 度 (°C)	加熱時間 (min)	$[\eta]$	M_n
220	10	0.90	11000
	20	0.88	10700
	40	0.95	12000
	60	0.96	12200
240	10	0.96	12200
	20	0.93	11700
	40	1.01	13100
	60	1.05	13900
250	10	0.99	12800
	20	0.97	12400
	40	1.04	13700
	60	1.07	14400
270	20	0.99	12400
	40	1.09	14100
	60	1.10	14400

第6図 分子量と加熱時間との関係
(CM 1001 B, 乾燥物)

4. 考 察

4.1 等速昇温法による加熱減量と加熱時間との関係

第1図および第2図よりわかるごとく空气中、窒素中、乾燥、未乾燥にかかわらず減量が著しくなる温度は 320~330°C であり、この温度を過ぎると異臭を発し、かつ発煙し急激に分解が始まる。約 400°C でヒーターを切断し、温度を低下せしめると 320~330°C に至って減量の増加は全く認められなくなる。すなわち 320~330°C はポリアミドの分解に関する一つの特性温度であることが明らかである。6 ナイロンについての鶴田らの実験結果⁽⁴⁾によると減量が急増する温度は約 250°C であり、われわれの結果と相当に異なっている。しかし後述の減量と時間との関係からもわかるごとく 250°C での減量は明らかに微量であり、かつ通常の成型条件から考えても 250°C 近傍より減量が急増することは考えられない。

6 ナイロンの乾燥および未乾燥物が 240~330°C の範囲で生じる減量は一定値に達し、その値は 0.52~0.60% である。これは元試料の低分子成分量、すなわち 0.49% とほぼ等しいが、このことよりこの減量は低分子成分量の揮発に基くものと考えられる。水分は約 100°C より揮発し、急速に揮発し終るから本方法により水分および低分子成分量を別々に、かつ迅速に定量することができる。66ナイロンでは 330°C に至るまで水分以外の減量はないが、もしヘキサメチレンジアミンが残存していればその沸点は 196°C であるから、当然 330°C 以下で減量を示すべきである。したがって、おそらく元試料中の低分子成分量はアジピン酸または低縮合物であろうと推定される。

4.2 加熱減量と加熱時間との関係

第3図および第4図より次のことがわかる。

- 約 300°C までは減量は微量であり、等速昇温の結果を裏づけている。
- 66ナイロンは 6 ナイロンより減量が少ない。
- 空気中では窒素中よりやや減量が多い。

4.3 加熱による変質の特性

60分加熱による減量および分子量変化と温度と

第7図 60分加熱後の分子量、減量と温度との関係 (Zytel 101)

第8図 60分加熱後の分子量、減量と温度との関係 (CM 1001 B)

の関係を第7図 (Zytel 101) および第8図 (CM 1001 B) に示した。これらの図に基き加熱による各種の変質の特性温度を第6表にまとめて記した。

第6表 ポリアミドの熱変質特性

温 度 (°C)	Zytel 101		CM 1001 B	
	空气中	窒素中	空气中	窒素中
水分が揮発し始める温度	約 100	約 100	約 100	約 100
表面が変色し始める温度	< 100	> 320	< 100	> 320
溶 融 温 度	252~258	252~258	210~216	210~216
発泡が著しくなる温度	260~270	260~270	250~260	250~260
解重合が始まる温度	約 270	約 270	約 270	約 270
減量が著しくなる温度	320~330	320~330	320~330	320~330

(a) 表面の変色は窒素中では著しく防止されるから明らかに酸化に基くものである。

(b) 発泡が著しくなる温度と解重合が始まる温度はほとんど一致しており、かつ空气中、窒素中に無関係である。おそらく Achhammer らのいうごとく C-C 結合 (結合エネルギー 60 kcal/mol) より弱い C-N 結合 (結合エネルギー 48 kcal/mol) の切断による無秩序分裂およびラクタム生成反応が併発しているのであろう。

(c) 減量が著しくなる温度は空气中、窒素中に無関係であり、おそらく Achhammer, Liquori, Goodmann らがいうごとく C-C および C-N 結合の切断に伴う複雑な各種分解反応が併発しているものと考えられる。

(d) 260°C ないし 270°C 以下にて成型する限り発泡分解などの影響はあまり考えられないが、相当程度の分子量の増大が認められ、これは製品の品質に種々の影響を及ぼすことが想像される。

4.4 分子量と加熱時間との関係

第 5, 6 図より明らかなごとく、いずれの場合も加熱により分子量は相当増大する。Zytel 101, 255°C, 40 分加熱の結果はやや異常であるが、Zytel 101 は CM 1001 B と異なり、分子量の増加は高温になるとかえって減少しており、重合反応と同時に解重合反応が相当程度起っているものと想像される。このため 255°C, 40 分加熱において分子量に極大が生じたのではないかと推定される。この点についてはさらに検討が必要である。

分子量の差は当然、流動性、機械的性質に影響するから特に成型に際しては、成型温度、時間などの条件を厳

密に規定する必要がある。加熱による分子量の増加は予想外のことであるが、これについては次報において詳細に検討する予定である。

付 記： 終りに実験に協力された中谷高弘、萩本衣恵両氏に感謝する。また本研究の発表を許可された会社当局に感謝の意を表す。なお本研究は昭和 34 年 11 月 7 日、高分子研究発表会 (大阪) にて発表した。

文 献

- 1) B.G. Achhammer, F.W. Reinhart and G.M. Kline: *J. Research Nat. Bur. Standards*, **46**, 391 (1951)
- 2) A.M. Liquori, A. Mele and V. Carelli: *J. Polymer Sci.*, **10**, 510 (1953)
- 3) I. Goodmann: *J. Polymer Sci.*, **13**, 175 (1954)
- 4) 渡辺：高化, **9**, 299 (1952)
- 5) 井上, 須本：高化, **11**, 169 (1954); **11**, 477 (1954)
- 6) Staudinger, Schnell: *Makromol. Chem.*, **1**, 44 (1947)
- 7) H. Yumoto: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 94 (1955)
- 8) G.B. Taylor: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 635 (1947)
- 9) 渡辺：高化, **9**, 299 (1952)
- 10) 9) に同じ
- 11) H. Hopff, A. Müller and F. Wenger: *Die Polyamide*, s. 143 (1954)
- 12) 向山, 竹川：高化, **13**, 323 (1956)
- 13) 8) に同じ
- 14) 渡辺：ナイロン, 208 (昭 27)

Change of Polyamide by Heating at High Temperature

I. Experimentals

By Yoshiro Matsuda*, Hiroshi Marusawa*,
Kiyoshi Thuzyo* and Kozo Sakakibara*

The change of polyamide by heating is measured in the temperature range of molding. Loss of weight by heating is measured against temperature and time by thermal balance. Relation between molecular weight and heating time is measured by heating polyamide in oil bath. From above experiments, it is found that several characteristic temperatures exist for the change of polyamide by heating, and molecular weight increases moderately in the temperature range of molding.

* Research Laboratory, Dai-Nippon Celluloid Co. (Teppochō-1, Sakai, Osaka)