$$b=3 \text{ のとき } C = \frac{(K'/K)_{b=3}}{(K'/K)_{b=1}} \quad (13-c)$$

で計算すれば数平均重合度から $[\eta]_{25^\circ\text{C}}^{\text{理論}}$ を計算できる。Fig. 5 はこのようにして計算した $[\eta]$ の理論値を Fig. 2 と同一実験条件で得られたポリマーの粘度とを比較したもので良い一致が得られる。

すなわち水が系内にあるような重合系で $b=2$ 以上のとき、もはや $[\eta]=K\bar{P}_n^a$ の K が一定とならず n_w の小さいときは大きな値でだいに小となる。その傾向は、量平均重合度に関し示した Fig. 4 と全く類似している。

3. 結 言

ポリカブラミド-水-多塩基酸系では multichain の分

子と singlechain の分子が混在するが、重合度、粘度などについて理論的取扱がある程度可能となった。

付 記： 本報告の大意は昭和30年11月7日、日本化学会東海支部大会において発表した。ご指導および発表許可を賜わった東洋レーヨン(株)名古屋工場長菊川康雄氏、研究部長小林治男博士に謝意を表します。

文 献

- 1) O. Fukumoto: *J. Polymer Sci.*, **22**, 263(1956)
- 2) 福本 修: 高化, **18**, 19(1961)
- 3) P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2709(1948)
- 4) 由本碩亮: 未発表

Equilibria Between Polycapramide and Water

III. Theoretical Treatment on the Degree of Polymerization, the Melt Viscosity and the Solution Viscosity of Multi-chain Polycapramide

By Osamu Fukumoto

A theory has been developed on the relationships among temperature, vapor pressure of water and the number average or weight average degree of polymerization or melt viscosity of multi-chain polycapramide. The results obtained is summarized as follows. When viscosity stabilizer with two or more functional groups is used, the molecular weight distribution of this polymer becomes very sharp. As the relationship obtained previously between $\bar{P}_n$ and $[\eta]$ can not be applied to this case, a revised expression has been introduced, which is in good agreement with experimental results. When temperature, vapor pressure of water and the amount of stabilizer are kept constant, the number average degree of polymerization increases, as the functional degree of the stabilizer increases, and at lower water vapor pressures, the weight average degree of polymerization, the melt viscosity and the solution viscosity decrease. A higher water vapor pressure, however, the latter three quantities depends reversely on the functional degree of the stabilizer. When two functional stabilizers are used, a rough agreement has been shown between the theory and the experimental results on the number average degree of polymerization and the solution viscosity.

第4報 ナイロン6, ナイロン610, ナイロン11の比較

(1960年8月9日受理)

福 本 修

要 旨 溶解したナイロン6, 610, 11などの水蒸気圧と水の平衡溶解量の関係を測定した。これらの測定値から比較的低温度ではアミド間の水素結合がかなり残存しているが、高温度(256°C)になるとアミド間の水素結合が相当少なくなっているように思われる。ナイロン610に関し末端基を測定し縮合の平衡定数を求めた。平衡定数は温度が高いとき小さくなり、低温度では大きい。この結果はポリカブラミドに関して求めた傾向と同様であり、また平衡定数も大体類似した数値となった。

1. 緒 言

前報までで水およびε-カプロラクタムの溶解ポリカ

ブラミドに対する溶解度とそれらの蒸気圧の関係、粘度、末端基などを測定することにより、ポリカブラミド製造の際の諸関係を明らかにすることができた¹⁾。固相ポリ

アミドの水分子の吸着に関しては星野, 由本の研究²⁾をはじめ 2~3 の研究があるが, 熔融状態のポリアミドに対する水の溶解性に関する研究はないようである。一般にポリマーの結晶化度は水分子の吸着に大いに影響するといわれているが, 熔融状態では常識的にかかる領域は存在しないものと仮定されるから, アミド間の水素結合の程度のみがこの場合因子として入ってくるものと想像される。筆者は比較的低いナイロン 6, ナイロン 610, ナイロン 11 を選び, それらに対する水の溶解性について検討し, またナイロン 610 の鎖状分子間の平衡に関しても若干の実験を行なった。

2. 実験および考察

2.1 水の溶解度について

225, 235, 256°C で種々の水蒸気圧における熔融ポリマーに対する水の溶解度を測定したのが Fig. 1~3 である。この実験で用いたナイロン 6 は水溶成分を十分除去した後, まだラクタムが十分に生成しないような条件で

Fig. 1 Solubility of water (in weight percent), in molten Nylon 6, 610 and 11 against its vapor pressure at 235°C

Fig. 2 Solubility of water (in weight percent) in molten Nylon 6, 610 and 11 against its vapor pressure at 256°C

Fig. 3 Solubility of water (in weight percent) in molten Nylon 11 against its vapor pressure

水分を測定した。ポリマーと水との接触時間は 5 時間で前報³⁾の方法と全く同様な操作で行なった。760 mmHg, 400 mmHg, 200 mmHg の水蒸気圧下 259°C で 5 時間ポリカプラミドを接触させる際, 生成したカプロラクタムは 2.10, 1.53 および 0.79% であり, その蒸気圧は無視できよう。

測定値は図に示すように, 従来のポリカプラミドの測定値と同様 Henry の法則に従うような直線で連結しうる。最近の報告によると, ϵ -カプロラクタムは溶液状態において大部分が次図のように 2 分子が水素結合して安定化していることが確かめられた⁴⁾。

このように ϵ -カプロラクタムのアミドはシス型になっているが, 一方鎖状分子は一般にトランス型といわれている。したがって, かかるシス型とトランス型のアミドに対し水分子が水素結合する容易さが異なるから, ポリカプラミド中に溶存するカプロラクタムの量は水の溶解度にかかなり関係してくるものと思われる。熔融状態の鎖状分子がある程度水素結合をいまだに保有していると考えすることは, たとえば水が液体においてもある程度水素結合を有していることから考えても決して不当ではない。このような場合, アミド間の水素結合の程度が水の溶解性に影響してくることは当然予想されるところである。

ナイロン 66 と 6 の共重合物 (カプロラクタム 2 モルナイロン塩 1 モル) をつくり, その水溶解度を測定した。235°C, 400 mmHg の水蒸気圧で 0.32%, 600 mmHg で 0.37%, また 256°C, 400 mmHg で 0.20% であった。235°C の値は同条件のナイロン 6 よりも溶解度がかなり高いが, 256°C では比較的近似している。これはアミド間の水素結合の程度が水の溶解性に影響していることを

示すものと思われる。

Table 1 に水の溶解度とアミドの濃度の関係を示した。235°C ではアミドの濃度の2乗と1乗の中間に位している。しかし 255°C になると、アミドの濃度の2乗に比例するようになる。水分子はアミド2個に対し1個の割合で結合しているものとすれば、235°C では水素結合がかなり残っており、255°C ではアミド間の水素結合が大部分なくなっているものと考えれば、一応の説明はつく。

Table 1 Relationship between Solubility of water and concentration of amide

Temp. (°C)	Type of nylon	$(W)(M)$ $(p_w)(b)$	$(W)(M)^2$ $(p_w)(b)^2$
235	nylon 6	6.06×10^{-4}	6.85×10^{-2}
"	" 610	5.70×10^{-4}	8.13×10^{-2}
"	" 11	5.31×10^{-4}	9.21×10^{-2}
256	nylon 6	4.64×10^{-4}	5.25×10^{-2}
"	" 610	3.89×10^{-4}	5.49×10^{-2}
"	" 11	2.56×10^{-4}	4.70×10^{-2}

W : Solubility of water weight per cent

p_w : Vapor pressure of water (mmHg)

M : Molecular weight of structural unit

b : Dibasic acid-diamine type polyamide $b=2$

ω - amino acid type polyamide $b=1$

このように考えると、水分子の見かけの蒸発熱が前報⁶⁾で述べたように 16.3 kcal/mol と異常に高い事実も

ある程度妥当性をもつに至る。水分子1個に対し、2個のアミドが水素結合に関与していることは室温付近のポリアミドについて坪井らが認めており⁹⁾、またポリアミドのアミド間の水素結合が溶融後も温度とともに連続的に減少してゆくといわれているから、上述の解釈も定性的には不当と思われない。

2.2 縮合平衡について

酢酸 1/200モルを用いて縮合したナイロン610について 256, 245, 235°C において 400~600 mmHg の水蒸気圧下に6時間おいた後、アミノ末端基とカルボキシル末端基を測定した (Table 2)。

縮合の平衡定数 K_c は 256°C で平均 293, 245°C で 372, 235°C で 477 となり、ポリカプラミドのときと同様縮合の温度が低くなると平衡定数が大きくなる傾向があり、また平衡定数の値もポリカプラミドと大体近似している。しかしこの実験において水蒸気圧が低い方が平衡定数がやや低い値を示している。この理由はカルボキシル末端基の測定値のばらつきが大きいことと、ポリカプラミドのときより水の溶解度が少なく、完全な平衡に到達するにはやや時間が不足であったことを示すものと思われる。ナイロン610の235°C, 400 mmHg の水蒸気圧下における粘度、末端基、重合度などの時間的変化を測定した。使用したポリマーは粘度安定剤として酢酸 1/200 モルを用いている (Table 3)。

もし水の溶解平衡がきわめてただちに行なわれているとすれば、 n_w は常に一定であるから見かけの縮合の平衡

Table 2 Nylon 610: Equilibrium constant between the linear polymer and water

Temp. (°C)	Vapor pressure of water (mmHg)	$-\text{NH}_2$ (mole)	$-\text{COOH}$ (mole)	n_w	K_c	Average
256	600	0.00783	0.02083	0.0259	317	293
"	400	0.00627	0.02057	0.0173	269	
245	600	0.00743	0.02029	0.0306	405	372
"	400	0.00603	0.02010	0.0204	338	
235	600	0.00722	0.02096	0.0384	508	477
"	400	0.00588	0.02009	0.0256	435	

Table 3 Nylon 610: Variations of end groups and solution viscosity with time

Time (hr)	$-\text{NH}_2$ (mol)	$-\text{COOH}$ (mol)	$\bar{P}_n$	n_w	K_c	$[\eta]_{\text{cresol}}^{25}$
0	0.0136	0.0284	42.6	0.0256	—	1.016
1	0.00871	0.0231	54.3	"	254	1.197
2	0.00787	0.0219	57.5	"	297	1.264
3	0.00715	0.0221	58.5	"	324	1.332
5	0.00605	0.0208	62.8	"	406	1.349
6	0.00588	0.0201	64.6	"	435	1.355
10	0.00663	0.0209	61.5	"	368	1.362

定数は時間の経過とともに大きくなっていく。 n_w には5時間後の値を用いているが、この点では $\bar{P}_n$ および $[\eta]$ がほとんど安定しているから、水の溶解量もほぼ平衡量に到達している。約6時間水蒸気に接触せしめれば十分ではないが、大体の平衡定数が測定できるはずである。

3. 結 言

ポリアミドの重合条件の選定にはかかる平衡理論が応用でき、水の平衡溶解量がポリアミドの種類によって異なるから、これを考慮に入れて条件を選定すれば良い。

付 記： ご指導および発表許可を賜った東洋レーヨン

(株)名古屋工場長菊川康雄氏，研究部長小林治男博士に謝意を表します。

文 献

- 1) 福本 修：高化，18，22(1961)
- 2) 星野孝平，由本碩亮：東洋レーヨン集報，1，137(1949)
- 3) O. Fukumoto：J. Polymer Sci.，22，263(1956)
- 4) R. Huisgen：Chem. Ber.，89，2616(1956)
- 5) 坪井正道：Bull. Chem. Soc. Japan，25，160(1952)
- 6) 福本 修：高化，18，19(1961)

Equilibria Between Polycapramide and Water

IV. Nylon 6, Nylon 610, Nylon 11

By Osamu Fukumoto*

This investigation deals with the relationships between the solubility of water in the molten nylon 6, 610, 11 and its vapor pressure. The experimental results indicate that intermolecular hydrogen bonds are still remained at comparably lower temperatures (above melting point), and however the number of these hydrogen bonds becomes very few at higher temperatures (for instance, at 256°C). The equilibrium constant in polycondensation of nylon 610 is calculated from the results of titration of the end groups. This equilibrium constant decreases with the rising temperature. These results resemble closely to those for nylon 6.

* Toyo Rayon Co. Nagoya Plant. (Ooe-cho, Minato-ku, Nagoya)