[ノート]

ナイロン6の濃硫酸中における Mark—Houwink—Sakurada 式

上出 健二^{*1}・宮崎 幸雄^{*1}

(受付 1977 年 8 月 4 日・審査終了 1978 年 2 月 10 日)

要 旨 ナイロン6をフェノール—テトラクロロエタン—*n*-ヘプタン系の逐次分別沈殿法 (20°C) を利用して分別した。分別試料の数平均分子量 M_n を *o*-クロロフェノールを溶媒 (45°C) として膜浸透圧法、および、フェノール—メタノールを溶媒として末端基定量法で測定した。文献データも含めて、試料の分子量分布の幅の効果を補正したナイロン6の aq. 96% 濃硫酸溶液の Mark—Houwink—Sakurada (MHS) 式 (25°C) として $[\eta] = 3.32 \times 10^{-2} M_w^{0.780}$ を確立した。粘度データを Stockmayer—Fixman, および, Kamide らの方法で解析して、特性比 $C_\infty = 6.0$ を得た。

ナイロン6 (ポリカプロラクタム, ポリ[イミノ (1-オキソヘキサメチレン)]) 繊維工業で粘度測定に最も広く利用されている濃硫酸溶液について、今までに報告されている Mark—Houwink—Sakurada 式 (MHS 式)^{1)~7)} は未分別試料の数平均分子量を利用して決定されているため、試料の分子量分布の幅の影響を著しく受ける欠点がある。そのうえ、MHS 式の適用できる分子量範囲がそれぞれの MHS 式で異なり、又、比較的低分子量域に偏っている (Table 1)。そこで、本ノートではナイロン6の分別試料の濃硫酸溶液の極限粘度数 $[\eta]$ と数平均分子量 M_n を決定し、文献データも含めて MHS 式に及ぼす試料の分子量分布の幅の効果を補正して、 $10^3 \sim 10^5$ の粘度平均分子量範囲で利用できるナイロン6—濃硫酸系の MHS 式を確立することを目的とした。

蒸留精製した ϵ -カプロラクタム 1 mol に水 0.1 mol を加え、260°C で 15 時間重縮合反応をさせてナイロン6を得た。この重縮合物を熱水で5時間抽出して未反応の ϵ -カプロラクタムを除去した。このナイロン6試料の濃硫酸 (96 wt%) 25°C での $[\eta]$ は 132 (ml/g) であった。この $[\eta]$ の値を本ノートで確立した MHS 式 (4 式) に代入すると、粘度平均分子量 M_v は 4.1×10^4 であった。このナイロン6試料をフェノールとテトラクロロエタン混合溶媒 (重量混合比 2 対 3) と *n*-ヘプタン沈殿剤系の単純逐次分別沈殿法 (初濃度 0.32 g/l, 分別区分数 14) を利用して 20°C で分別した。同様の分別操作をさらに 2 回繰り返して、合計 42 個の分別物を得た。4 個の分別区分の分子量分布を高速液体クロマトグラフィー (HPLC)

Fig. 1. $M_w/M_n - M_n$ plot of the Nylon 6 fractions: O, M_w and M_n were determined from chromatogram by high performance liquid chromatography (HPLC), using the relation $[\eta] = 2.26 \times 10^{-2} M^{0.82}$ (ml/g)⁸⁾; ●, M_w and M_n were determined from HPLC chromatogram using eq 3.

(装置: (株) 島津製作所製 LC-1, 溶媒: 安息香酸を 0.3% 添加したメタクレゾールとモノクロロベンゼンの混合溶媒 (重量混合比 1 対 3.5), カラム: (株) 島津製作所製 HSG-50 と 30 を連結, 流速 0.6 ml/min, 試料濃度: 5 mg/ml, 試料注入量: 500 μ l, 温度 40°C) を利用して求めた。分別試料の HPLC のクロマトグラム $g(v)$ の面積を等分する溶出カウントと、分別試料の 85% 硝酸溶液の $[\eta]$ から MHS 式⁸⁾ $[\eta] = 2.26 \times 10^{-2} M^{0.82}$ を利用して計算した平均分子量を用いて作成した検量線を利用して $g(v)$ を解析し、分別試料の重量平均分子量と数平均分子量の比 M_w/M_n を決定した。4 個の分別試料の

^{*} 旭化成工業 (株) 繊維加工研究所 (〒569 高槻市八丁 暇町 11-7)

Table 1. Mark—Houwink—Sakurada equations of Nylon 6 in concd. sulfuric acid.

H ₂ SO ₄	Temp. (°C)	K _m × 10 ²	a	No. of sample		Method	Range of MW (M _n × 10 ⁻⁴)	Ref
				Frac.	W.P.			
Concd.	20	11.96	0.667	—	12	EG ^{a)}	0.04~0.5	1
Concd.	25	1.80	0.905	—	22	EG	0.1~2.1	2
Concd.	25	6.80	0.754	—	7	EG	0.2~1.4	3
96 wt%	20	2.50	0.872	—	5	EG	0.1~1.8	4
Concd.	30	5.20	0.773	—	5	EG	0.4~2.6	5
96 wt%	25	6.80	0.736	22	—	MO, ^{b)} EG	0.6~6.3	This work

^{a)} End group. ^{b)} Osmotic pressure.

M_w/M_n と M_n との関係を Fig. 1 に○で示す。

Hewlett-Packard 社製高速膜浸透圧計 502 型を用いて、分別試料の α -クロロフェノール溶液の 45°C での浸透圧 π を測定して 13 個の分別試料の数平均分子量 M_n を決定した。半透膜として Membrane 08 (Carl Schlichter and Schuell Inc.) を使用した。(株)島津製作所製 AT-2 型自動電位差測定装置を使用して Waltz—Taylor 法⁶⁾に従って分別試料の末端基 ($-\text{NH}_2$) をフェノール—メタノール混合溶媒中において定量し、9 個の分別試料の M_n を決定した。分別試料の 96 wt% 濃硫酸溶液の比粘度数 η_{sp}/C をウペローデ希釈型粘度計を使用し、25.00 ± 0.05 °C において試料濃度 0.0025~0.01 g/ml の範囲で測定し、分別試料の $[\eta]$ を決定した。ナイロン 6 を濃硫酸に溶解した後、2 時間室温放置後の η_{sp}/C の減少率は 1% 以下であった。すべての粘度測定は試料を溶解後 2 時間以内で終了した。

本ノートで得た 96 wt% 濃硫酸溶液 (25°C) 中の分別試料の $[\eta]$ と M_n の値を用いて最小二乗法で計算した MHS 式 ($[\eta] = K_m M_n^a$) の係数 K_m と a 、および、文献¹⁾⁻⁵⁾ の $[\eta]$ と M_n の値を用いて最小二乗法で計算した MHS 式の K_m と a を Table 1 に示した。この計算で、(1) Hoshino—Watanabe¹⁾ は試料の平均分子量を直接測定していないこと、(2) Ogata⁷⁾ が用いた試料の末端基のアミンとカルボン酸の定量値に大きな差があり、末端基から M_n が決定できない、などの理由から、これらの文献データは除外した。文献¹⁾⁻⁵⁾ では、未分別試料が例外なしに利用されているため、当然、試料の分子量分布の幅 M_w/M_n は本ノートで利用した分別試料よりも広い。また、MHS 式を決定するために利用した試料の M_n の範囲が文献ごとにそれぞれ異なる。だから、Table 1 の K_m と a の値が文献ごとに違うのは当然である。縮合重合体の一種であるナイロン 6 未分別試料の分子量分布は最確分布と仮定できる^{10), 11)}。一方、本ノートで利用した分別試料の分子量分布を HPLC のクロマトグラムから推定すると、これらは Schulz—Zimm 型分布 (当然、最確分布を特殊解として含む) で表現でき

Fig. 2. Relationship between a' and a'' : $a' = a''$ at $a' = 0.780$.

る。もし、MHS 式を確立するために利用された試料の分子量分布が Schulz—Zimm 型分布に従うならば、試料の M_n と M_w との間には (1) 式が成り立つ¹²⁾。

$$M_w = (M_n/h) \{ \Gamma(a+h+1) / \Gamma(h+1) \}^{1/a} \quad (1)$$

ここで、 $\Gamma(x)$ は x のガンマ関数、 $h^{-1} = (M_w/M_n) - 1$ である。本ノートで実験に用いた 22 個の分別試料の M_w/M_n の値が Fig. 1 の○を結んだ実線で与えられ、文献の 51 個の未分別試料の M_w/M_n が (2) 式で与えられると仮定して、MHS 式の a の仮定値 $a'(a' = 0.6 \sim 0.9)$ を用いて (1) 式を利用して 73 個の試料の M_w を計算した。

$$M_w/M_n = (2 \times M_n - 113) / M_n \quad (2)$$

これらの M_w と $[\eta]$ を用いて最小二乗法で MHS 式を求めた (そのときのべき係数を a'' とする)。 $a' = a'' (\equiv a)$ を満足する MHS 式が真の MHS 式である。このようにして (3) 式を得た。

$$[\eta] = 3.33 \times 10^{-2} M_w^{0.780} \quad (3)$$

$a' = 0.75 \sim 0.80$ の範囲で a' と a'' の関係を Fig. 2 に示した。 a' を 0.05 変化させると a'' は 0.0006 変化するだけであり、 a'' に及ぼす a' の変動の効果は極めて

Fig. 3. Log $[\eta]$ - log M_v plot of Nylon 6: ○, this work (96-wt% H_2SO_4 , at 25°C); ●, Schafgen-Trivisonno¹⁰ (concd. H_2SO_4 , at 30°C); □, Staudinger-Schnell¹¹ (concd. H_2SO_4 , at 25°C); ■, Schafgen-Flory¹² (concd. H_2SO_4 , at 25°C); △, Matthes¹³ (concd. H_2SO_4 , at 20°C); ▲, Matthes¹⁴ (96-wt% H_2SO_4 , at 20°C).

小さい。(3)式を利用して作成した HPLC の検量線を利用して求めた4個の分別試料の M_w/M_n と M_n の関係を Fig. 1 に●で示す。Mattiussi らの式⁹を基礎に評価した M_w/M_n と M_n の関係(○)と2度目に(3)式を基礎に再計算した M_w/M_n と M_n の関係(●)がわずかに異なる。そこで、本ノートで用いた22個の分別試料の M_w/M_n が Fig. 1 の●を結んだ破線で与えられると仮定して、前述の方法を利用して $a'=a''$ を満足する MHS 式として(4)式を得た。

$$[\eta] = 3.32 \times 10^{-2} M_v^{0.710}$$

$$(6 \times 10^2 < M_v < 1 \times 10^5, \text{ 相関係数 } 0.99) \quad (4)$$

(4)式を利用して作成した HPLC の検量線を利用して求めた4個の分別試料の M_w/M_n の値は(3)式を検量線の作成に利用した場合と0.01以内で一致したので、(4)式をナイロン6—濃硫酸系の粘度式として決定した。(4)式の計算に用いた $[\eta]$ と M_v の log—log プロットを Fig. 3 に示した。分別試料と未分別試料の $[\eta]$ と M_v の log—log プロットは M_v が $6 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ の

範囲ではほぼ1本の直線で表現できる。

粘度データを利用して Stockmayer—Fixman¹⁵、および、Kamide ら¹⁴の方法を利用してナイロン6の非摂動鎖の広がり进行评估した。いずれの方法を利用しても、 $a=0.5$ に対応する K_m として $K=0.193$ が得られた。Flory の粘度パラメーター $\phi=2.6 \times 10^{28}$ を用いると、この K の値からナイロン6の特性比 C_∞ は6.0となる。この特性比の値は Flory—Williams¹⁵ の計算した理論値6.07に近い。

文 献

- 1) A. Matthes, *J. Prakt. Chem.*, **162**, 245 (1943).
- 2) H. Staudinger, H. Schnell, *Makromol. Chem.*, **1**, 44 (1947).
- 3) J. R. Schaeffgen, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2709 (1948).
- 4) A. Matthes, *Makromol. Chem.*, **5**, 165 (1950).
- 5) J. R. Schaeffgen, C. F. Trivisonno, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2715 (1952).
- 6) K. Hoshino, S. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4816 (1957).
- 7) N. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 1584 (1960).
- 8) A. Mattiussi, G. B. Gechele, R. Francesconi, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 411 (1969).
- 9) J. E. Waltz, G. B. Taylor, *Anal. Chem.*, **19**, 448 (1947).
- 10) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1877 (1936).
- 11) G. B. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 635 (1947).
- 12) 上出健二, “化学繊維の紡糸とフィルム成形 1”, 高分子工学講座 4, 高分子学会 編, 地人書館 1965, p. 169.
- 13) W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polym. Sci., Part C*, **1**, 137 (1963).
- 14) K. Kamide, A. Kataoka, T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **139**, 221 (1970).
- 15) P. J. Flory, A. D. Williams, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 399 (1967).

[Note]

Mark—Houwink—Sakurada Equation of Nylon 6 in Concd. Sulfuric Acid

Kenji KAMIDE*¹ and Yukio MIYAZAKI*¹

*¹*Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. (11-7, Hatchyonawate-cho, Takatsuki 569, Japan)*

Nylon 6 was fractionated into 14 fractions by successive precipitational method at 20°C by using phenol/tetrachloroethane (2/3, w/w) as solvent and *n*-heptane as precipitant. The fractionation run was repeated three times and 42 fractions were obtained. The number-average molecular weight M_n of fractions were determined in *o*-chlorophenol at 45°C by membrane osmometry and in phenol/methanol by end-group analysis. The following Mark—Houwink—Sakurada equation

$$[\eta] = 3.32 \times 10^{-2} M_v^{0.780}$$

$$(6 \times 10^3 < M_v < 1 \times 10^6)$$

for nylon 6 was established in 96-% sulfuric acid at 25°C. In eq 1, literature data are also utilized after correcting the polydispersity of the samples employed. The viscosity data are analyzed according to Stockmayer—Fixman, and Kamide *et al.*'s procedures and characteristic ratio C_∞ of 6.0 was obtained.

KEY WORDS Nylon 6 / Polycaprolactam / Mark—Houwink—Sakurada Equation / Characteristic Ratio /

(Received August 4, 1977; Accepted February 10, 1978)

[*Kobunshi Ronbunshu*, 35(7), 467—470 (1978)]