とを示している。しかし図 13 の $f_m(t)/f(0)$ の歪み依存性からもわかるように、歪みが充分大きければ、この結論は無視でき、Tobolsky が実験の対象に選んだゴム状物質のように歪みを数十% 以上にも与える場合には、上の仮定は正しいといえよう。ゴム状物質でも歪みを小さくするとか、塗膜や他のプラスチックのように歪みを十分大きくとれないときに問題が生じてこよう。このような場合には歪み依存性のない領域で実験するか、架橋反応が終了した試料を用いなければ正しい応力緩和曲線を得ることができない。

4 結 論

アルキッド系樹脂塗料の応力緩和測定中に見られる応力増加に

ついてその原因を探って次の結果を得た。

(i) 応力緩和測定中の応力増加は架橋反応によって増加した架橋間分子のミクロブラウン運動が直接的に応力の増加を引き起こすことによる。

(ii) 応力増加は歪みによって異なるため、このような系に対して化学レオロジーを応用するさいには応力緩和曲線に歪み依存性がないように歪を十分大きくとるか、または架橋反応が終了した試料を用いる必要がある。

m-キシリレンジアミンとアジピン酸の後期重縮合段階における平衡と速度^{*1}

(昭和 45 年 7 月 23 日 受理)

長 岡 武^{*2}・紀 隆 之^{*3}・中 島 正 喜^{*2}

メタキシリレンジアミンとアジピン酸の後期重縮合段階における、240~280°C の平衡状態での水蒸気圧 (P_w mmHg) と熔融ポリマー中の水分含有率 (n_w , mol/mol ユニット) 重合度を測定し、平衡定数 K を求めた。 P_w と n_w の間には近似的にヘンリーの法則が成立すること、 K は脂肪族ポリアミドに比べやや低い値を示し、下式で表わされることがわかった。 T は絶対温度である。

$$\log K = 2,000/T - 1.60$$

DP は T と P_w の関数として下式で表わされた。

$$\log DP = 5.30 - 950/T - \frac{1}{2} \log P_w$$

一方、後期重縮合段階の速度は末端カルボキシル基 $[\text{COOH}]$ およびアミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ を大幅に変化させた初期重縮合体を用いて 260°C で逆反応 (加水分解反応) の影響をなくするために 1 mmHg の真空中で測定した。

末端カルボキシル基による反応促進効果が認められ、反応速度は下記三次式によって満足に表わされた。

$$\frac{d[\text{CONH}]}{dt} = k_3 [\text{COOH}]^2 [\text{NH}_2]$$

ただし、 $[\text{CONH}]$ および k_3 は、アミド基濃度および三次反応速度定数である。 $k_3 \approx 200 \text{ g}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{min}$ なる値を得た。

1 緒 言

本報では *m*-キシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合反応における後期重縮合段階の平衡および速度について述べる。後期重縮合段階とは先報で総括的に説明したように、ポリアミド製造における最終段階であり、粘度の高いポリマー溶融状態において微量の水分共存下で重縮合反応が行なわれる段階をさす。この場合の水蒸気による圧力は常圧あるいは 100 mmHg 以上の減圧でありこれは要求される最終ポリマーの重合度によって決定される。

この段階における平衡定数や反応速度を求めるに当たってとくに考慮しなければならないことは、緒方氏の 66-ナイロンについての研究報告にも見られるように¹⁾、高温で長時間溶融ポリマーと水蒸気が接触していると末端基濃度の異常変化を伴う熱分解反

応がおこりやすいこと、また粘度の高いポリマー溶融物と微量の水蒸気からなる一種の気液平衡反応であるため、気液接触を円滑に促進させることが実験的に困難であることである。したがって先報の初期重縮合反応段階での平衡や速度を求める場合に比較すると、一般に正確なデータは得られにくいと考えるべきである。

まず、この段階での平衡定数を求めるに当たり、いかにして平衡に到達させるかが問題となる。あらかじめ調製したポリマーを一定温度、一定圧力の水蒸気と接触させて重合度変化のなくなる点をもって平衡に到達したとする方法、およびナイロン塩から出発し、通常方法でポリアミドを製造する過程で、後期重縮合段階における反応条件 (温度および圧力) を規定して平衡に到達させる方法の二つが考えられる。6-ナイロンおよび 66-ナイロンなどについての過去の研究では、もっぱら前者の方法が採用されているが、測定値の信頼性の上からどちらの方法が有利であるか一概に論ぜられない。著者らは工業的にポリアミドを製造する場合に必要な基礎資料を得る上では後者の方法が適当であると考え、後者の方法を選ぶことにした。一方、重縮合速度については、アミノ基、カルボキシル基両末端濃度に差がある多数のプレポリマーを調製し、260°C 高真空下 (1 mmHg) の反応についてしらべた。

*1 本報を「*m*-キシリレンジアミン系ポリアミドの製造研究 (第 4 報)」とする。

*2 Takeshi NAGAOKA, Masaki NAKAJIMA 昭和電工株式会社中央研究所: 東京都大田区多摩川。

*3 Takayuki KINO 東洋曹達株式会社中央研究所: 山口県南陽町富田。

1) N. Ogata, *Makromol. Chem.*, 42, 52 (1960)。

その理由は、高真空を用いることにより、反応系内の水分存在量は無視できる程度に少なくなり、反応速度式における取扱上面倒な逆反応（加水分解反応）の項がなくなること、および両末端基濃度のバランスを変化させることにより、重縮合反応速度についてより正確な知見が得られることにある。

2 平衡定数 K の測定

2.1 実験方法

図1に示したような2lのステンレス製オートクレーブに、メタキシリレンジアミン(MXD)とアジピン酸から調製したナイロン塩を800g仕込み、 N_2 置換を行なったのち、次記の反応条件のもとで重縮合を行なった。

初期重縮合段階：190℃、3時間、中間（排圧）段階：1時間の間に、温度を190℃から、所定温度まで上昇させ、その間圧力は、8~9 kg/cm²に保ち、所定温度に到達したら毎分0.5 kg/cm²の排圧速度で常圧とした。後期重縮合段階は常圧または減圧で行ない温度は $\pm 1^\circ C$ のばらつきの範囲内におさめた。

図1 重縮合用オートクレーブ概略図

(イ)：圧力計，(ロ)：真空計，(ハ)：圧力または真空調節弁，
(ニ)：温度コントローラー用熱電対，(ホ)：内部温度測定用温度計，
(ヘ)：溶融ポリマー，(ト)：サンプリング口，(チ)：加熱炉

所定時間の後期縮合を行なったのち、オートクレーブの底部から、0.5~2 kg/cm²程度の N_2 圧力をかけて溶融ポリマーをリボン状に押し出し、1図に示してあるようにオートクレーブ内上部、中部および下部の3点からサンプリングした。溶融ポリマーに含まれる水分の測定は、押し出されたポリマー約10gをすばやく秤量管にとり、110℃、24時間乾燥したときの重量減少をもって水分とした。各サンプルともm-クレゾール中30℃で、固有粘度 $[\eta]$ を求めた。また下式より分子量を計算した。分子量 M の測

$$[\eta] = 1.566 \times 10^{-3} M^{0.646} *4$$

定には各サンプルについて末端基濃度を測定し求めることが可能であるが、特に高温の後期重縮合反応によって得られるポリマー末端濃度は先にも述べた66-ナイロンでの場合のように正常値を示さない場合があったので、すべて上記粘度式によって求めることにした。

2.2 実験結果

2.2.1 平衡到達に関する検討と実験結果 後期重縮合温度を260℃とし、50 mmHg~760 mmHgのもとで反応を行なったと

図2 後期重縮合における $[\eta]$ の経時変化(260℃)

(1)：760 mmHg，(2)：400 mmHg，(3)：200 mmHg，(4)：50 mmHg

きの $[\eta]$ の経時変化を図2に示した。

これより、圧力が常圧に近いところでは1~2時間で平衡に近い状態に到達しているが、圧力が低いところでは平衡到達にはさらに長時間必要であることを示している。また溶融ポリマー内の上中下の位置で $[\eta]$ にかなりの分布があり、この傾向は圧力の低いときに著しいことが認められた。この原因については後でも述べるが、溶融ポリマーのかきまぜが行なわれていないことと、溶融ポリマー内での水の拡散速度が非常に小さいために、水分含有率の分布が生じるためである。一方、圧力が低いところでは $[\eta]$ の変化が2時間付近でも非常に大きく、平衡到達に要する時間が長くなることは、重縮合反応本来の性格に負うところもあるが、その他に、圧力が低いところでは、アンモニアや炭酸ガスなどのようなポリマー熱分解ガスの分圧が無視できなくなり、見かけ上溶融ポリマー上の全圧を一定に調節しても、経時的には水

表1 m-キシリレンジアミンとアジピン酸の後期重縮合段階における平衡定数 K の測定結果

温度	圧力 P_w mmHg	水分含有率 wt% $n_w \times 10^2$	$[\eta]$ dl/g	M (分子 量)	DP (重合 度)	K	平均値 $\bar{K}$
240℃	760	0.250	1.71	0.71	13,000	106	192
		0.295	2.02	0.70	12,800	104	218
		0.253	1.73	0.73	13,600	110	208
	600	0.214	1.46	0.76	14,500	118	204
		0.280	1.91	0.73	13,600	110	231
		0.260	1.78	0.71	13,000	105	196
	400	0.125	0.85	0.78	15,100	123	128
		0.196	1.34	0.73	13,600	110	162
		0.176	1.20	0.74	13,900	113	154
	200	0.076	0.46	0.86	17,600	143	94
		0.076	0.52	0.88	18,200	148	114
		0.101	0.69	0.83	16,600	135	126
260℃	760	0.149	1.02	0.80	15,800	128	167
		0.169	1.15	0.75	14,200	115	152
		0.140	0.955	0.76	14,500	118	133
	600	0.090	0.615	0.83	16,600	135	112
		0.129	0.880	0.79	15,500	126	140
		0.104	0.710	0.81	16,000	130	120
	400	0.060	0.41	0.88	18,200	148	90
		0.099	0.68	0.81	16,000	130	114
		0.088	0.60	0.83	16,600	136	111
	200	0.042	0.29	1.05	23,800	185	99
		0.048	0.33	1.04	23,400	182	109
		0.057	0.39	0.93	19,700	160	100
280℃	760	0.080	0.55	0.87	17,800	145	115
		0.085	0.58	0.85	17,200	140	114
		0.070	0.48	0.83	16,600	135	88
	600	0.060	0.41	0.91	19,100	155	99
		0.062	0.42	0.88	18,200	148	92
		0.075	0.51	0.87	17,800	145	107
	400	0.038	0.26	1.03	23,000	187	91
		0.039	0.27	0.97	21,000	171	79
		0.055	0.38	0.95	20,400	165	103

*4 長岡，中島，牧田，光吉，工化，74，786 (1971)。

蒸気の分圧がかなり減少するためでないかと考えられる。

本実験では、後期重縮合 2 時間をもって平衡に到達したとし、表 1 に示したように、ポリマー-溶融層各位置についての水分含有率、 $[\eta]$ および分子量、重合度を求め、後述の方法で平衡定数 K を計算した結果を表 1 にまとめた。

2.3 実験結果の考察

2.3.1 水蒸気圧 (P_w) と溶融ポリマー中の水分含有率の関係

溶融ポリマー上の気相の全圧のうち、分解ガス圧による分圧は小さく、すべて水蒸気圧 (P_w) であるとし、 P_w と溶融ポリマー中の水分含有率の関係を図 3 に示した。溶融ポリマー層の位置により水分含有率の分布が見られるのは、かきまぜが行なわれていないことによるものであるが、上部が常に最も低い水分含有率を示し、また分布幅が温度が低い場合ほど大きいことから、縮合生成水が水蒸気として溶融ポリマー中を泡となって浮上することによるかきまぜ効果は少なく、水分が大部分拡散によって溶融ポリマー表面より揮散していると見るべきである。

しかし平均的に見れば、ほぼ直線関係があり、他のポリアミドの場合にも認められているようにヘンリーの法則が成立することがわかった。

文献上知られている脂肪族系ポリアミドの場合と比較すると、

図 3 メタキシレンジアミンとアジピン酸の後期重縮合段階における水蒸気圧と水分含有率の関係

図 4 各種ポリアミドの後期重縮合段階における $1/T$ と $\log(n_w/P_w)$ の関係

本ポリアミド (MXD-6) の水分含有率 (wt%) は 6-ナイロン²⁾、66-ナイロンより低く¹⁾、610-ナイロン³⁾に近い。水分含有率をユニット当り (酸アミド基当り) のモル数 n_w 、水蒸気圧 P_w を mmHg で表わしたとき、 $\log(n_w/P_w)$ と絶対温度 T の逆数をプロットすると、図 4 が得られた。文献記載の 6-ナイロンおよび 66-ナイロンについても同図に示してあるが、MXD-6 はそれらよりやや低いところに位置し、その温度依存性は MXD-6 がやや大きいことが示されている。

図 4 の直線を方程式で示し、さらにその勾配から MXD-6 溶融ポリマーからの見かけの蒸発熱 ΔH を求めると次のようになる。

$$\log(n_w/P_w) = 3,900/T - 12.20 \quad (1)$$

$$\Delta H = 18 \text{ kcal/mol}$$

6-ナイロンおよび 66-ナイロンの ΔH はそれぞれ 16.3, 13.9 kcal/mol と報告されている。

2.3.2 P_w と $[\eta]$ の関係 P_w と $[\eta]$ の関係を図 5 に示した。溶融ポリマー層の位置によって水分含有率と同じように $[\eta]$ の分布が認められるが、図 3 と比較すると、各位置における水分含有率と $[\eta]$ は例外なく逆相関があることがわかる。

一定の P_w のもとでは高温ほど分子量 ($[\eta]$) が高くなることは 6-ナイロンの場合と同じであり、66-ナイロンとは逆の関係にある。

図 5 メタキシレンジアミンとアジピン酸の後期重縮合段階における水蒸気圧と $[\eta]$ の関係

2.3.3 平衡定数 K の算出 重縮合反応過程で、ジカルボン酸-ジアミンのバランスの変化がないと仮定すると平衡定数 K は反応率 p とユニット当りの水のモル数 n_w によって下式のように表わされる。一方、重合度 DP と p の間には $DP = 1/(1-p)$ の

$$K = p \cdot n_w / (1-p)^2 \quad (2)$$

関係があり後期重縮合段階では p がほとんど 1 に近いところから K は近似に $K \approx DP^2 n_w$ と表わされる。表 1 にはこの近似式で計算した K の値をあげた。

溶融層内の上中下の三つの位置で n_w 、 $[\eta]$ の分布はかなり大きいけれども K はそれほど大きなばらつきを示していない。各温度における K はすべて、圧力が低いとき小さくなる傾向が認められるが、これはまだ平衡到達に至らないために、 K を過小に評価

2) O. Fukumoto, *J. Poly. Sci.*, 22, 263 (1956), 福本, 高分子化学, 18, 19 (1961).

3) 福本, 18, 25 (1961).

しているためと考えられる。そこで各温度における平衡定数としては圧力が 760 mmHg と 600 mmHg における 2 点の平均値 $\bar{K}$ として表わし、図 6 に $\log \bar{K}$ と $1/T$ の関係を示した。同図には文献記載の 6-ナイロンおよび 66-ナイロンについても同時に比較のために記入してあるが、本ポリアミドの平衡定数 K の値は 240~260°C の間では 6-ナイロンおよび 66-ナイロンよりやや小さいことがわかった。また勾配から反応熱を求めると ΔH_0 は本ポリアミド (MXD-6)、6-ナイロン および 66-ナイロンはおの -9.1, -6.8 および -26.4 kcal/mol であり、66-ナイロンが異常に高い値を示していることがわかる。MXD-6 の場合 $\bar{K}$ と絶対温度 T の関係は、下式によって表わされる。先報では初期

$$\log \bar{K} = 2,000/T - 1.6 \quad (3)$$

重縮合段階の ΔH_0 が -2.0~-4.0 kcal/mol であることを示したが、後期重縮合段階がやや高い値を示していることがわかる。初期と後期重縮合段階の反応条件があまりにも大きな違いがあるために、先報と本報で得られたデータを単に連続化して一括して論議することは無理である。

(1), (2), (3) 式を総合し、後期重縮合段階の平衡時における重合度 DP は、絶対温度 T と水蒸気圧 P_w の関数として、(4) 式のように表わされる。

$$\log DP = 5.30 - 950/T - \frac{1}{2} \log P_w \quad (4)$$

図 6 各種ポリアミドの後期重縮合段階における温度と平衡定数の関係

●: 6-MXD, ●: 6-ナイロン, ○: 66-ナイロン

3 後期重縮合速度の測定

3.1 実験方法および結果

m-キシリレンジアミンとアジピン酸のナイロン塩 30 g を末端バランスを変えるための適当量のアジピン酸または m-キシリレンジアミンと共に、内容 100 ml のステンレス製オートクレーブに充填した。N₂ により充分置換して 190°C, 3 時間密閉系で加熱して、初期重縮合体を調製した。この初期重縮合体を粉砕乾燥後、内容 25 ml の試験管に 3.5 g とり、N₂ 置換したのち 260°C の加熱浴に投入する。3 分後には均一溶解し、真空ポンプを作動して反応系を 1 mmHg とし、5 分後より 2 分間隔で加熱浴よりガラス管を取り出し、冷水で急冷した。生成ポリマーの末端基濃度を測定して分子量を求め、また m-クレゾール中、30°C で

の固有粘度 $[\eta]$ を求めた。表 2 には 7 種の初期縮合体を用いて行なった実験結果を示した。

表 2 m-キシリレンジアミンとアジピン酸の後期重縮合段階における実験結果

反応時間 (min)	末端基濃度 mol/g × 10 ⁵			$\bar{M}_n$	[η]	r (ΔE)	p
	[COOH]	[NH ₂]	ΔE				
5	44.35	7.63	36.72	3,850	0.30	0.9555 (36.17)	0.9898
7	38.59	2.41	36.18	4,879	0.36		0.9969
9	37.21	1.50	35.71	5,172	0.35		0.9984
11	37.44	1.51	35.93	5,135	0.37		0.9982
5	28.10	8.77	19.33	5,424	0.38	0.9785 (17.49)	0.9877
7	24.17	6.90	17.27	6,437	0.42		0.9914
9	23.13	5.16	17.97	7,070	0.44		0.9932
11	20.98	3.76	17.22	8,084	0.46		0.9955
5	33.93	20.73	13.25	3,656	0.31	0.9837 (13.24)	0.9742
7	24.88	11.21	13.66	5,542	0.38		0.9857
9	21.41	8.63	12.78	6,658	0.45		0.9895
11	20.55	7.30	13.25	7,181	0.48		0.9909
5	15.58	12.59	2.99	7,100	0.44	0.9986 (1.17)	0.9834
7	13.55	12.53	1.02	7,669	0.46		0.9846
9	11.95	11.56	0.39	8,510	0.53		0.9862
11	11.08	10.80	0.28	9,140	0.58		0.9872
5	13.30	22.66	-9.36	5,563	0.39	1.0120 (-9.79)	0.9722
7	11.38	21.52	-10.14	6,079	0.41		0.9741
9	9.46	19.67	-10.21	6,866	0.45		0.9764
11	9.29	18.75	-9.46	7,133	0.49		0.9770
5	10.05	31.89	-21.84	4,769	0.34	1.0249 (-20.29)	0.9627
7	9.35	29.19	-19.84	5,189	0.39		0.9647
9	8.01	27.77	-19.76	5,590	0.43		0.9664
11	7.34	26.93	-16.59	5,836	0.45		0.9673
5	8.23	47.55	-39.32	3,586	0.31	1.0481 (-39.11)	0.9443
7	6.93	45.78	-38.85	3,794	0.31		0.9461
9	6.46	45.22	-38.79	3,872	0.33		0.9468
11	5.39	44.88	-39.49	3,979	0.36		0.9476

3.2 実験結果の解析

3.2.1 2 次反応式による解析 最初反応系内に存在するアミノ基およびカルボキシル基のモル数をそれぞれ (NH₂)₀, (COOH)₀ とし、反応時間 t の後に残存するモル数を (NH₂)_t, (COOH)_t とし、それぞれの反応度を p および p' とすると下式が成立する。

$$p'/p = (\text{NH}_2)_0 / (\text{COOH})_0 = r$$

$$(\text{COOH})_t = (1-p')(\text{COOH})_0 = (1-rp)(\text{COOH})_0$$

$$(\text{NH}_2)_t = (1-p)(\text{NH}_2)_0 = (1-p)r(\text{COOH})_0$$

反応によって生成するアミド基のモル数を (NHCO) とすれば、
 $(\text{NHCO})_t = (\text{COOH})_0 - (\text{COOH})_t = (\text{NH}_2)_0 - (\text{NH}_2)_t = rp(\text{COOH})_0$
 ここで (COOH)₀ 1 mol を含む反応系の重量を A_g とすると、反応時間 t における各末端基およびアミド基の (mol/g) で表わされる濃度は次のとおりとなる。

$$[\text{COOH}] = (1-rp)/A, [\text{NH}_2] = r(1-p)/A, [\text{CONH}] = rp/A \quad (1)$$

ここで A は厳密には r により、また p により変化する値であるが、ここでは $p=0.95$ 以上の初期縮合体を用いており、また、 $0.95 < r < 1.05$ であるので、すべて共通に 123 g とした。

数平均分子量 $\bar{M}_n$ は

$$\bar{M}_n = 2/[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] = 2A/(1+r-2rp) \quad (2)$$

$[\text{COOH}]$ と $[\text{NH}_2]$ の差を ΔE とすると (1) 式より

$$\Delta E = (1-r)/A \quad (3)$$

ΔE は反応時間とは無関係に一定である。重縮合反応は高真空下で行なっているので生成した縮合水は直ちに反応系外に除去されるため逆反応は無視され、下式が成立する。

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k_2}{A} (1-rp)(1-p) \quad (4)$$

ただし k_2 は 2 次反応の速度定数である。 $r \neq 1$ のとき上式を解けば、

$$\frac{1}{(1-r)} \{ \ln(1-rp) - \ln(1-p) \} = \frac{k_2}{A} t \quad (5)$$

$r=1$ ならば、

$$1/(1-p) = (k_2/A)t + 1 \quad (6)$$

(6) 式の左辺は数平均重合度 DP であり、 DP が t に関して直線関係にあることを示している。

表 2 の実験結果より r は個々の ΔE の平均値より (3) 式から求め p は r と M_n から (2) 式によって計算し表 2 の右端 2 欄に記載した。これらを (5) 式でプロットした結果を図 7 に示した。これより明らかなように、 r が小さいほど、すなわちカルボキシル基濃度がアミノ基濃度に対して高いときほど直線の勾配が大きく、2 次反応としては表わせないことがわかった。因みに直線の勾配より k_2 を求め、 r との関係をしらべると表 2 のように r の増大 (ΔE の減少) と k_2 の減少の対応が明確であり、末端カルボキシル基が反応を著しく促進していることがわかった。

図 7 2 次反応としてのプロット

○: $r=0.956$, ●: 0.979 , ●: 0.984 , ▲: 0.999
 ■: 1.01 , ×: 1.02 , +: 1.05

表 3 r , ΔE と 2 次反応速度定数 k_2 の関係

r	ΔE ($\times 10^5$ mol/g)	k_2 (g/mol $\cdot$ min)
0.956	36.2	1170
0.979	17.5	720
0.984	13.2	470
0.999	1.17	370
1.01	-9.79	290
1.02	-20.3	230
1.05	-39.1	150

3.2.2 3 次反応としての解析 上記実験結果が 3 次反応式として表わされるかどうかについてしらべてみた。

$$\frac{d[\text{CONH}]}{dt} = k_3 [\text{COOH}]^2 [\text{NH}_2] \quad (7)$$

(7) 式に (1) 式を代入して (8) 式を得、これを解いて、(9) 式を得た。

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k_3}{A^2} (1-rp)^2 (1-p) \quad (8)$$

$$\frac{1}{(1-r)^2} \left\{ \ln(1-rp) - \ln(1-p) - \frac{(1-r)}{(1-rp)} \right\} = \frac{k_3}{A^2} t - \left(\frac{1}{1-r} \right) \quad (9)$$

図 8 3 次反応としてのプロット
 記号は図 7 と同じ

(9) 式でもって実験結果をプロットしたのが図 8 である。 r の変化があってもほぼ勾配の等しい直線群が得られることから、3 次式として表わされることが明らかになった。見かけの反応速度定数として $k_3 = 200 \text{ g}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{min}$ が得られた。

3.3 考察

3.3.1 末端カルボキシル基が、アミド形成反応の触媒として働くことは、他のポリアミドの場合についても、知られている。Wiloth⁴⁾⁵⁾, Herman⁶⁾⁷⁾ は 6-ナイロンの重縮合反応において末端カルボキシル基によって触媒作用を受けた 3 次反応と受けない 3 次反応が共存する下記の速度式が成立することを認めている。

$$\frac{d[\text{CONH}]}{dt} = k_3 [\text{NH}_2] [\text{COOH}]^2 + k_2 [\text{NH}_2] [\text{COOH}]$$

表 2 の結果を上式を用いて解析してみたが、本実験の場合、第 2 項の寄与が少なく、単純な 3 次反応で十分表わせることがわかった。末端カルボキシル基の触媒効果の本質は不明であるが、水素イオン $[\text{H}^+]$ の作用によるものであり、一般の無機酸を添加した場合に認められる重縮合反応の促進効果と本質的に同一のものであると思われる。

3.3.2 初期重縮合段階での速度は先に 2 次反応として表わされることを示したが、この場合両末端濃度が等しい場合のみしか検討していないので、反応の次数について正確な結論が得られているわけでない。おそらくこの段階でも末端カルボキシル基の触媒作用はあるに違いないが、水の存在量によって大幅に変化する見かけの平衡定数を含んだ可逆反応を伴った 2 次式による解析では、カルボキシル基の触媒効果を明確につかむことができなかったと理解すべきであろう。

反応次数から酸アミド形成反応自体の性格を追求するのではなくて、実用的な立場から反応速度式を取扱う場合には、理論上の矛盾はあるが、初期重縮合段階は 2 次とし、後期では 3 次反応とするのがよいだろう。

- 4) F. Wiloth *Kolloid. Zeit. Schft.* 144, 58 (1955).
- 5) *ibid.*, *Zeit. Phys. Chem.*, 8, 67 (1956).
- 6) P. H. Hermann, *J. Polym. Sci.*, 30, 67 (1958).
- 7) *ibid.*, 44, 429 (1960).

ここで3次反応として測定された *m*-キシリレンジアミンとアジピン酸の後期重縮合速度を他のポリアミドのそれと直接比較することはできないが、初期重縮合段階の場合と同様に、一般脂肪族アミン系ポリアミドの場合と同等あるいはそれ以上の高い速度を持つことが別の実験より明らかにされている。

4 総 括

後期重縮合段階における平衡と速度は最終製品の重合度を支配するところから、ポリアミド製造技術を確立する上の重要な研究対象である。

本実験で、とくに平衡定数 *K* の測定は工業的スケールでの場合との対応性を考慮して 2000 ml のオートクレーブを用いて行なった。たかきまぜが行なえなかった関係上、ポリマー溶融層内での水分含有率や $[\eta]$ の分布が認められたこと、また平衡到達させるために充分の時間がかけられなかったので多少の誤差はさけられなかったが、水蒸気圧、温度、水分含有率および見かけの平衡定数などの一連の関係を明らかにすることができた。

これら MXD-6 の研究結果について従来から知られている 6-ナイロン、66-ナイロンなどと比較してみた。測定方法に違いがあり、こまかい比較は無理であるが、概して、先報の初期重縮合段階の場合と同様、これら代表的脂肪族系ポリアミドと大幅な差がないことは確実であることがわかった。

一方、後期重縮合速度は、真空度を高くして逆反応が無視できる極端な条件のもとで行ない、3 次式で表わされることがわかった。上記の平衡に関する知見と結びつけることにより、通常の後期重縮合条件のもとでの速度が、先報の初期重縮合段階の場合よりはやや複雑となるが可逆反応を伴った方程式として表現できることがわかった。

本来、後期重縮合段階におけるポリマーの重合度は、ジカルボン酸-ジアミンのモル比 *r*、反応速度および平衡定数の三つの独立したファクターによって支配されるものである。*r* を一定にすれば残り二者の寄与の程度は反応系の水分含有率、したがって反応系の水蒸気圧 P_w によって左右されることになり、 P_w が小さいときは速度の寄与が、 P_w が大きいときは平衡の寄与が大きくなる。普通のポリアミドの場合この二つのファクターが相互に寄与しあった条件のもとで製造されており、逆反応が無視できるような高真空が必要でもなければ、平衡に充分到達させるほど反応時間をかける必要があるわけでもない。このことは MXD-6 の製造の場合にもそのままあてはまることである。

本研究は 1963 年東邦レーヨン株式会社研究所において行なわれたものである。本研究の公表を許可された東邦レーヨン株式会社川上豊彦取締役および昭和電工中央研究所所長高橋彰氏、石油化学事業部・管理部長・尾賀泰二郎氏、研究開発部長・黒河内安雄氏に心から感謝します。

逐次メンシュトキン反応機構とジメチルスルホキシドの溶媒効果^{*1}

(昭和 45 年 12 月 8 日 受理)

土田 英俊・真田 茎・森部 和彦^{*3}

N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TED) と二塩化-*p*-キシリレン (XDC) の逐次メンシュトキン反応における重合速度を考察した。反応の進行につれ速度は小さくなるが、これは官能基濃度の減少、生長鎖荷電部が末端アミノ基の窒素孤立電子対を部分的に引き寄せその求核攻撃力を弱めることにより二次反応速度定数が漸減するためと考えられる。溶媒効果を次表に示し

溶 媒	DMF	アセトニ トリル	ニトロ メタン	プロレンカ ーボネート	DMSO
誘 電 率 (ϵ)	38.3	37.5	35.9	65.1	45.0
初期速度* v_i (mol/l·min)	4.90×10^{-3}	5.81×10^{-3}	1.17×10^{-2}	1.36×10^{-2}	2.16×10^{-2}
$v_i/v_{i(DMSO)}$	0.23	0.27	0.54	0.63	1

* 30°C, 仕込み濃度 0.30 mol/l

た。DMSO は ϵ の関連だけでは説明できない促進作用がある。これは分極している DMSO の δ^+ 性イオウと XDC の塩素とが静電相互作用を及ぼし、C-Cl 結合を弛緩する過程が反応に関与するため TED の求核攻撃を容易にするからと考えられる。

1 緒 言

前報¹⁾において、*N, N, N', N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TED) と二塩化パラキシリレン (XDC) は求核二次置換、 $S_N 2$ 機構できわめて速かに積層型ポリカチオン重合鎖を生成することを報告してきたが、その議論は特に重合初期についてのものであり反応過程の詳細については明らかではなかった。そこで、経時

変化の反応機構に対する詳細な考察を行なった。

この反応は一般のメンシュトキン反応に比べて反応速度がきわめて大きい。これは前報¹⁾したように遷移状態の安定化に寄与する XDC の構造にもよるが、用いた溶媒種によっても著しい影響を受ける。特に、DMSO の反応促進作用は特異であることを見

^{*1} この報文を「ポリイオン重合鎖に関する研究 (第 4 報)」とする。前報 (第 3 報)、土田英俊、真田 茎、森部和彦、工化、73, 2378 (1970)。

^{*3} Eishun TSUCHIDA, Kei SANADA, Kazuhiko MORIBE 早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区西大久保 4 丁目。

1) 土田英俊、真田 茎、森部和彦、篠原 功、工化、73, 2378 (1970)。