

NETSUSOKUTEI 5(2) 63-65 (1978)

ナイロン66の熱力学的平衡融点

上出健二*, 東中川文代*

(昭和53年2月2日受理)

Equilibrium Melting Temperature of Nylon 66

Kenji Kamide* and Fumiyo Higashinagawa*

Equilibrium melting temperature θ_m^0 of nylon 66 (polyiminoadipoyliminohexamethylene) fractions having the viscosity-average molecular weight \bar{M}_v from 2.08×10^4 to 4.19×10^4 is determined according to the so-called annealing method proposed by Kamide (Kobunshi Kagaku 25, 532 (1968)). The apparent melting temperature θ_m and the heat of fusion ΔH_f are evaluated by differential scanning calorimetry for samples annealed at temperatures just below θ_m of the untreated sample for various length of time t_a . θ_m^0 is determined by use of the relation: $\theta_m^0 = \lim_{t_a \rightarrow \infty} \theta_m(t_a, \Delta H_f)$ and is found to be 275.8°C for $\bar{M}_v = 2.08 \times 10^4$, 275.5°C for $\bar{M}_v = 3.68 \times 10^4$ and 275.7°C for $\bar{M}_v = 4.19 \times 10^4$, respectively.

1. 緒 言

高分子材料の熱力学的平衡融点 θ_m^0 は結晶化の動力学的機構を解明するために不可欠に重要な特性の一つである。しかしナイロン66(ポリイミノアジポイルイミノヘキサメチレン)の θ_m^0 はまだ決定されていない¹⁾。本ノートではイソタクチックポリプロピレン^{2),3)}、ポリエチレン⁴⁾、ナイロン6⁵⁾に引続いてナイロン66 分別区分の θ_m^0 を熱処理法²⁾を利用して決定することを目的とした。

* 旭化成工業(株)繊維加工研究所: 〒569 大阪府高槻市八丁畷町 11-7

Textile Research Laboratories, Asahi Chemical Industry Company, Ltd., 11-7 Hacchonawate, Takatsuki, Osaka 569

2.1 試 料

ナイロン66チップ(旭化成レオナ)を原試料とした。これは粘度平均分子量 $\bar{M}_v = 1.8 \times 10^4$ のもので、アミノ末端基を 5.2×10^{-2} mol kg⁻¹ ポリマー、カルボキシル末端基を 7.0×10^{-2} mol kg⁻¹ ポリマーを含む。原試料をフェノール/四塩化エタン系(初濃度0.8(重量)%, 35°C)で逐次分別溶解し、ほぼ等重量の10個の区分に分別した。

このようにして調製した分別区分を96(重量)%濃硫酸に溶解し、その溶液粘度を改良Ostwald粘度計を利用して25°Cで測定した。極限粘度数 $[\eta]$ をHugginsプロットより決定し、これをElias-Schumacherの粘度式⁶⁾

$$[\eta]/\text{cm}^3 \text{g}^{-1} = 2.5 + 0.0249 \bar{M}_w^{0.832}$$

に代入して \bar{M}_v を決定した。ここで、 \bar{M}_w は重量平均分子量である。

以後の θ_m^0 測定には3個の分別区分、試料番号3-5 ($\bar{M}_v = 4.19 \times 10^4$)、3-6 ($\bar{M}_v = 3.68 \times 10^4$) および3-8 ($\bar{M}_v = 2.08 \times 10^4$) を利用した。

2.2 熱測定

Perkin-Elmer社製DSC 1B型を利用した。乾燥分別試料 4.0×10^{-6} kg を N₂ ガス雰囲気下で所定の熱処理温度 θ_a (256~263°C) まで 5°C min^{-1} の速度で昇温し、 θ_a に到達後所定時間 t_a (1~10³ min) その温度に保持した。試料を θ_a で t_a min 熱処理後冷却することなく、 5°C min^{-1} の速度で再び昇温し、融解曲線を画かせた。熱処理過程において試料が熱分解を受ける可能性があるため、一回の熱処理毎に未処理の試料を用いた。

3. 平衡融点の評価法

上出の提案した、熱処理物の融点 θ_m とその融解熱 ΔH_f を θ_a , t_a の関数として求める方法²⁾を採用した。この方法は以下のように要約できる。

結晶性高分子はその θ_m^0 の極めて近傍で、極めて長時間熱処理されると、熱処理過程で生成した結晶の融点は θ_m^0 と近似的にみなされる。いま、時間 t_a だけ熱処理しても再結晶化速度が0 (θ_m^0 近傍では再結晶化物の ΔH_f が試料全体の ΔH_f にほぼ等しくなるから、 $\Delta H_f = 0$) とみなされるような処理温度 θ_a において生成する結晶の融点を $\theta_m^0(t_a)$ と書くと、

$$\lim_{\Delta H \rightarrow 0} \theta_m(t_a = \text{constant}, \Delta H_f) = \theta_m^0(t_a) \quad (1)$$

ここで、 $\theta_m(t_a = \text{constant}, \Delta H_f)$ は t_a 時間熱処理して得られる再結晶化物が ΔH_f の融解熱を持つ場合の θ_m を意味する。すると、 θ_m^0 は(2)式で定義される。

$$\lim_{\substack{t_a \rightarrow \infty \\ \Delta H_f \rightarrow 0}} \theta_m(t_a = \text{constant}, \Delta H_f) = \lim_{t_a \rightarrow \infty} \theta_m^\circ(t_a) = \theta_m^\circ(\infty) = \theta_m^\circ \quad (2)$$

熱処理物の θ_m を t_a と ΔH_f の関数として求め、次いでこれを $t_a \rightarrow \infty, \Delta H_f \rightarrow 0$ の2重外挿すれば、 θ_m° が評価できる。

4. 実験結果と考察

分別試料3-5の258°Cおよび262°C熱処理物の融解曲線をFig. 1に示す。 t_a の増加と共に融解ピークは高温にずれ、同時に ΔH_f も増加する。ナイロン6では見かけの融点付近においてもかなり長時間($t_a > 10^3$ min)熱処理すれば結晶の生成が認められた³⁾。これに対し、ナイロン66を $t_a > 10^3$ min熱処理すると、少なくとも $\theta_a = 256 \sim 261^\circ\text{C}$ の範囲では $\Delta H_f = 0$ となった。これはナイロン66は長時間熱処理に伴って解重合を引き起すためである。そこで、解重合およびゲル化を一応無視できる範囲($t_a \leq 3 \cdot 10^2$ min)で熱処理した。融解曲線よりピーク温度 θ_{m2} 、融解終了温度 θ_{m3} および融解熱 ΔH_f を決定した。

Fig. 2に分別試料3-5の熱処理物の θ_{m3} と ΔH_f との関係を示す。 θ_{m2} と ΔH_f についても同様の関係が得られた。Fig. 2中の点線は $\theta_m(t_a = \text{constant}, \Delta H_f)$ を意味する。点線の $\Delta H_f = 0$ 軸への切片が $\theta_m^\circ(t_a)$ である。このようにして得られた $\theta_m^\circ(t_a)$ を $1/t_a$ に対してプロットした

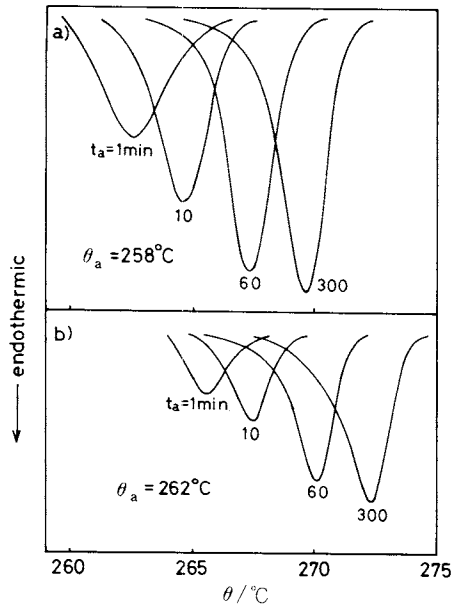


Fig. 1 DSC thermograms for the fraction 5-3 with $\bar{M}_v = 4.19 \times 10^4$ annealed at 258°C and 262°C for the indicated time (min)

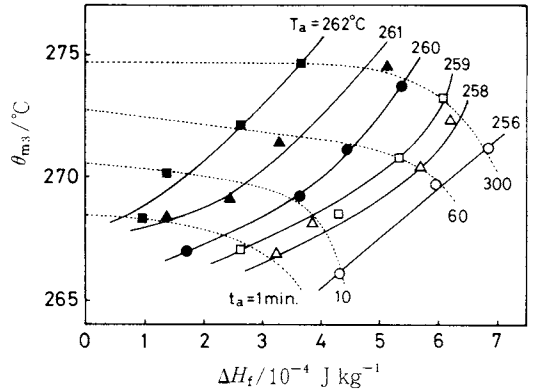


Fig. 2 Relationships between the observed melting end temperature θ_{m3} and the heat of fusion ΔH_f for the fraction 5-3 with $\bar{M}_v = 4.19 \times 10^4$, annealed at 256°C, 258°C, 259°C, 260°C, 261°C and 262°C, respectively. Dotted curves are given for the indicated annealing times (i.e., $\theta_m(t_a = \text{constant}, \Delta H_f)$)

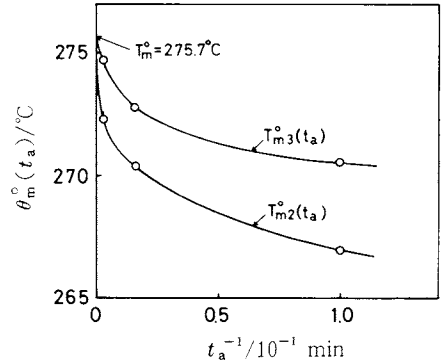


Fig. 3 $\theta_{m3}^\circ(t_a)$ and $\theta_{m2}^\circ(t_a)$ plotted against the reciprocal of the annealing time t_a for the fraction 5-3, in this case $\theta_{m3}^\circ(t_a)$ is derived from the melting end temperature θ_{m3} and $\theta_{m2}^\circ(t_a)$ is derived from the melting peak temperature θ_{m2}

(Fig. 3)。Fig. 3には $\theta_m^\circ(t_a)$ のデータも同時にのせてある。 $\lim_{t_a \rightarrow \infty} \theta_{m3}^\circ(t_a) = \lim_{t_a \rightarrow \infty} \theta_{m2}^\circ(t_a) = \theta_m^\circ$ が成立つと理論的に予想されるが、実験的にもこの予想は満足されている。このようにして、Fig. 3より分別試料3-5($\bar{M}_v = 4.19 \times 10^4$)に対して $\theta_m^\circ = 275.7^\circ\text{C}$ が決定された。 \bar{M}_v を異にする他の2個の試料の θ_m° も同様に決定し、 $\bar{M}_v = 2.08 \times 10^4$ に対し、 $\theta_m^\circ = 275.8^\circ\text{C}$ 、 $\bar{M}_v = 3.68 \times 10^4$ に対し $\theta_m^\circ = 275.5^\circ\text{C}$ を得た。 $\bar{M}_v = 2 \sim 4 \times 10^4$ の範囲ではナイロン66の θ_m° はほとんど一定(275.7°C)とみなすことができる。本ノートで得たナイロン66の θ_m° 値はナイロン6の θ_m° よりも約40°C高い、この差は見かけの融点

の差にはほぼ等しい。

文 献

- 1) 例えば, J. Brandrup, E. H. Immergut 編, Polymer Handbook (2nd ed.) John & Wiley (1975)
- 2) 上出健二, 高分子化学 **25**, 532 (1968)
- 3) 上出健二, 外山和子, 織学誌 **25**, 49 (1969)
- 4) K. Kamide, K. Ohno, T. Kawai, *Makromol. Chem.* **137**, 1 (1970)
- 5) 上出健二, 今中明子, 織学誌 **32**, 223 (1976)
- 6) H.-G. Elias, R. Schumacher, *Makromol. Chem.* **76**, 23 (1964)

一 書 評

高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー

武内次夫・柘植 新 共著
化学同人 1977年12月
15.5×21.5cm, 180頁, 2,200円

熱分解ガスクロマトグラフィー (pyrolytic gas chromatography, 略してPGC)が始めて文献に現われてから20年以上たった。名古屋大学工学部の分析化学担当の教授として、ガスクロマトグラフィーに多くの知見をもっておられた武内教授が、高分子の熱分解生成物をガスクロマトグラフによって分析し、高分子のキャラクタリゼーションができるということに着目されたのは当然である。このたび柘植助教というよい協力者をえてこの分野に多くの研究がなされたのをまとめたのがこの本である。10年以上にわたる豊富な経験にもとづき、初学者がこの方法の特徴と概要を理解するように心がけたという著者の心づかいが十分に読みとられる。私自身かつて柴崎寿夫君(現埼玉大学助教授)の協力を得て、主として共重合体の組成分析にPGCを適用したことがあり、この方法の意義については十分に理解できる。わが国で

始めてこの分野の第一人者の手でこの本が出版されたことを喜び、関心のある方々の一読をすすめたい。

本書は4章に分けられている。序章では高分子の熱分解研究の歴史とGPCの特徴が述べられている。第2章では高分子の熱分解挙動が簡潔にまとめられており、特に著者らが深い関心を払い(私にも興味があった)共重合体の熱分解挙動が詳しく述べられている。GPCの技術に関心のない人でも、この章によって高分子の熱分解について興味を覚えるであろう。第3章はGPCの装置と実験方法を具体的に述べた部分で、各種熱分解装置の特徴、GCを適用する際の具体的問題点が列挙されている。最後の第4章は主要な部分でPGC各論と題されているが、個々の高分子のGPCを羅列するといったものではなく、極めて原理的に、高分子の同定と組成の分析、微細構造のキャラクタリゼーション、そして熱分解機構を述べ、最後に今後の展望で結んである。

武内教授らは、PGCの原理と実験方法を開発されただけでなく、奥本忠興氏(名古屋ゴム)と協力して、ゴムへの応用についても多くの研究をされ、この方法が実用になることで証拠づけておられる。ゴムに限らず広く高分子材料を扱っておられる工業の分析担当者もぜひ読んで参考にしていただきたい。(神戸博太郎)