(昭和 34 年 3 月 16 日受理)

ポリエステルアミド系合成繊維に関する研究 (IV)(V)(VI)

九州大学農学部 小 林 啓

STUDIES ON THE SYNTHETIC FIBRE OF THE POLYESTERAMIDE (IV) (V) (VI)

By Kei Kobayasi

(Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka, Japan)

(IV) COPOLYESTERAMIDE CONTAINING AROMATIC NUCLEI

Copolyesteramides were prepared from β -hydroxy ethyl ammonium sebacate and a salt or monomer such as aromatic amino acid or aromatic hydroxy acid. The salt was prepared from monomer such as diamine or dicarboxylic acid containing aromatic nuclei and monomer of aliphatic dicarboxylic acid, aliphatic diamine or ethanol amine.

m-xylylene diamine, *p*-xylylene diamine and *p*-phenylene $\beta\beta'$ diethyl amine were employed as aromatic diamines. Terephthalic acid, isophthalic acid and *p*-phenylene diacetic acid were employed as aromatic dicarboxylic acids. *p*-amino benzoic acid and *p*-hydroxy benzoic acid were employed as aromatic amino acid and aromatic hydroxy acid respectively.

The properties of copolyesteramides such as fibre forming and melting point were examined. Except for copolymer system of *p*-xylylene diamine and *p*-phenylene $\beta\beta'$ diethyl amine, ideal copolymer systems could not be prepared from above compounds because of disappearance of the fibre forming properties. In the case of copolymer system of *p*-aromatic diamine homologues, it was found that melting points of the copolymers are almost in a straight line drawn between melting points of two pure polymers, showing the maximum difference in almost 1 : 1 copolymerization ratio. Melting points are always higher and the difference is slight. The fibre forming and hot drawing properties of the copolymer system are satisfiable.

(V) MELTING POINT AND X-RAY DIAGRAM OF COPOLYMER

Copolyesteramides were prepared from β -hydroxy ethyl ammonium sebacate and aliphatic polymethylene monoammonium sebacate and the relation between the copolymerizations ratios and melting points of their copolymers was studied. Ethylene diamine and tetramethylene diamine were employed as aliphatic diamine.

Though melting point of the copolymers were slightly higher than the ideal melting point, they are almost in a line as a whole, as in the case of *p*-aromatic diamine. Furthermore, in the case of aliphatic polymethylene diamines which were composed from 6~12 methylene groups except for 9 methylene groups, the same tendency was found.

It was shown from the results of X ray diffraction pattern that the representative copolymers: *i. e.* 1 : 1 and 1 : 7 copolymers, possessed a high crystallinity and an orientation.

These results suggest that aliphatic and *p*-aromatic diamine are favourable as a component of copolymer system in copolymerizing with β -hydroxy ethyl ammonium sebacate.

(VI) SECOND ORDER TRANSITION POINT AND THERMOSETTING TEMPERATURE

Second order transition temperature (T_g) melting temperature (T_m) and thermosetting temperature of copolymers were determined by dilatometric and linear expansion methods. Two kinds of copolymers were prepared from β -hydroxy ethyl ammonium sebacate (I) and tetramethylene dia-

mine monoammonium sebacate (II), their molar ratios were 1:7 and 1:1 respectively.

T_m of poly-(I) by dilatometric method was 121°C, but T_g could not be found at the range of above -35°C. The expansion curve of filament which prepared from 1:7 copolymer showed an unstable tendency with rising temperature, and the tendency disappeared after the thermosetting. The thermosetting which increases the density owing to the crystallization was accomplished within a comparatively short time, and the optimum thermosetting temperature was 170~180°C. T_g and T_m of these thermosetting filaments were 55~57°C and 241°C respectively, and the results satisfied the equation $T_g = (2/3) T_m$. In the case of block prepared from 1:1 copolymer, T_m was 204°C, and the expansion curve showed a turning point at Ca. 7°C, but the turning point could not be confirmed as T_g value.

T_g of 1:7 copolymer determined by the linear expansion method was 70°C.

(Received March 16, 1959)

第4報 芳香属環を含む共重合ポリエステルアミド

I. 緒 言

直鎖状脂肪属ジアミン、ジカルボン酸およびアミノアルコールよりなる共重合ポリエステルアミド、並びにジカルボン酸およびアミノアルコールより成るポリエステルアミドについては、その概略を順次報告して来たが¹⁾、本報においては芳香属環を含むポリエステルアミド、例えば芳香属ジアミン、芳香属ジカルボン酸等を共重合組成の成分とするポリエステルアミドについて報告する。なお、ピペラジン環を含むものとしてセパチン酸のピペラジウム塩、芳香属アミノ酸および芳香属ヒドロキシ酸等との共重合をも試みたのであわせて報告する。

II. 実験の部

1. 試料の調製

キシリレンジアミン (p), (m)

p-キシリレンジアミンは上記の合成段階によりテレフタル酸から、また、m-キシリレンジアミンはイソフタル酸から、それぞれ合成した。

p-キシリレンジアミン

b. p. 90~2°C (0.5 mmHg) m. p. 34~5°C

m-キシリレンジアミン

b. p. 84~5°C (0.5 mmHg)

p-フェニレンジ酢酸および p-フェニレン ββ' ジエチルアミン

p-フェニレン ββ' ジエチルアミンは Ruggli ら²⁾の方法に従って合成した。

p-フェニレンジ酢酸 m. p. 240~1°C

p-フェニレン ββ' ジエチルアミン

b. p. 101~3°C (0.5 mmHg) m. p. 28~9°C

β-ヒドロキシエチルアンモニウムテレフタレートエチルエステル

テレフタル酸モノアルキルエステルは水谷ら³⁾の方法に従って合成し、エタノールアミンとの塩はモノエステルを熱アセトンに溶解し、エタノールアミンを添加する方法によつて調製した。生成物は m. p. 190~2°C であった。

2. 塩の調製

テレフタル酸モノエチルエステルとエタノールアミンとの塩については前述したが、芳香属ジカルボン酸とエタノールアミンおよび芳香属ジアミンとセパチン酸との塩は前報¹⁾と同様な方法で調製した。得られた塩の融点は第1表に示す如くであった。

3. 重合および重合体の性質

重合試験は主として前述した種々の塩と β-ヒドロキシエチルアンモニウムセパチンとの共重合試験を目的とし、共重合比の変化が反応生成物の融点および曳糸性におよぼす影響を調べ、共重合物質としての有用性を確めた。重合操作は前報¹⁾とほぼ同一方法により行なつた。

次に芳香属ジアミンおよび芳香属ジカルボン酸の各系列について、また、ピペラジン環、アミノカルボン酸およびオキシカルボン酸等の影響についてそれぞれ記述する。

Table 1. Melting point of salts

Comp. A	Comp. B	M. P. (°C)
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	210~2
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	"	199~201
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$	"	147~8
$\text{H}_2\text{N}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	"	167
$\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	150~2
$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	208 (decomp.)
"	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	268~9
"	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$	254~5
"	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$	253~5 (decomp.)

a. 芳香属ジアミン

芳香属ジアミンの場合は、*m*-および *p*-異性体による立体構造の影響および芳香属ジアミンの一般式

$\text{H}_2\text{N}(\text{R})_n\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})_n\text{NH}_2$, $\text{R}=\text{CH}_2$ における R の鎖長 *n* が重合体に及ぼす影響を調べる意味から、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミンおよび *p*-フェニレン $\beta\beta'$ ジエチルアミン等とのセバチン酸塩を、 β -ヒドロキシエチルアンモニウムセバチンと種々の共重合比に重合せしめた。

代表的共重合比における生成重合体の繊維形成能および融点は第2表に示す如くであり、生成重合体の融点は共重合組成に対して第1図に示す如き関係にあることが

Fig. 1. Melting points of copolymers from β -hydroxy ethyl ammonium sebacate and aromatic polymethylene diamine monoammonium sebacate.

わかった。

図中、点線で示される任意共重合組成における融点の推定線は、共重合成分A組成の単独重合体の融点とB組成のそれとを結んだものであり、*p*-キシリレンジアミンおよび *m*-キシリレンジアミンの場合は、それぞれ Izard⁴⁾ および Carlston⁵⁾ らによつて報告されている数値を引用した。

b. 芳香属ジカルボン酸

芳香属ジカルボン酸とエタノールアミンの等モル塩を共重合した場合：芳香属ジカルボン酸としてはテレフタル酸および *p*-フェニレン

ジ酢酸を用いたが、第3表に示す如き共重合組成では繊維形成能を有する重合体は得られなかつた。

テレフタル酸と脂肪属ジアミンの等モル塩を共重合した場合：脂肪属ジアミンとしては、メチレン基の数

Table 2. Fiber forming properties of copolymers
A comp. β -hydroxy ethyl ammonium sebacate
B comp. Aromatic polymethylene diamine monoammonium sebacate homologue
B comp. series

No. I. *m*-xylylene diamineII. *p*-xylylene diamineIII. *p*-phenylene $\beta\beta'$ diethyl amine

B comp.	A : B (mol ratio)	M. P. (°C)	Fiber forming
I	1 : 1	93~6	none
II	1 : 1	218~20	slight
"	2 : 1	182~6	good
"	3 : 1	165~8	"
III	1 : 1	224~9	"
"	2 : 1	192~5	"
"	3 : 1	170~3	"

Table 3. Fibre forming properties of copolymers
A comp. β -hydroxy ethyl ammonium sebacate
B comp. β -hydroxy ethyl ammonium aromatic dicarboxylate homologue
B comp. series

No. I. mono β -hydroxy ethyl ammonium terephthalate methyl esterII. mono β -hydroxy ethyl ammonium *p*-phenylene diacetate

B comp.	A : B (mol ratio)	M. P (°C)	Fibre forming
I	1 : 1	<90	none
II	2 : 1	65	none

が 4, 6, 10 および 12 個のものをを用い, 第 4 表に示す如き結果が得られた。また, 生成重合体の融点は共重合組成に対して第 2 図の如き関係を示した。

図中, 点線で示される任意共重合組成における融点の推定線は, 芳香属ジアミンの場合と同様にして得られたものであり, 共重合成分 B 組成の単独重合体の融点は秋吉⁶⁾ らによつて報告されている数値を引用した。

c. 芳香属アミノ酸, ヒドロキシン酸およびピペラジン環等を含む共重合

芳香属アミノ酸, ヒドロキシン酸およびピペラジン環を含むものとしては, それぞれ, *p*-アミノ安息香酸, *p*-ヒ

Table 4. Fiber forming properties of copolymers
A comp. ... β -hydroxy ethyl ammonium sebacate
B comp. ...aliphatic polymethylene diamine monoammonium terephthalate homologue
B comp. series No. I. tetra, II. hexa, III. deca, IV. dodeca.

B comp.	A:B(mol ratio)	M. P. (°C)	Fibre forming
I	3 : 1	128	slight
"	3 : 2	132	"
"	1 : 1	78	"
II	3 : 1	128~9	good
"	3 : 2	122	"
"	1 : 1	82	slight
III	3 : 1	133~4	good
"	3 : 2	140~1	"
"	1 : 1	145	"
IV	1 : 1	138	"

Fig. 2. Melting points of copolymers from β -hydroxy ethyl ammonium sebacate and aliphatic polymethylene diamine monoammonium terephthalate.

ドロキシ安息香酸およびピペラジニウムセバチンを用いた。重合試験の結果は第 5 表に示す如くであつた。

Table 5. Fiber forming properties from aromatic amino acid, hydroxy acid and piperadinium sebacate with β -hydroxy ethyl ammonium sebacate respectively
A comp. ... β -hydroxy ethyl ammonium sebacate

B comp.	A : B (mol ratio)	M. P. (°C)	Fibre forming
<i>p</i> -amino benzoic acid	1 : 1	<100	none
<i>p</i> -hydroxy benzoic acid	1 : 1	<40	"
piperadinium sebacate	1 : 1	90~3	"
"	3 : 2	85~9	"

III. 実験結果の総括および考察

共重合反応によつて得られる重合体は融点, 二次転移点及び結晶性等を低下し, 柔軟性および溶解性等を増大する。これらの現象は主として重合鎖の対称性および規則性等の乱れによるものとして一般的に認められ, 多くの報告が提出されている。たとえば⁷⁾, テレフタル酸, ヘキサメチレンジアミンよりの塩と, ナイロン 610 塩との共重合体は共重合比 2 : 8 において融点の極小値を示している。一方, 前者とナイロン 66 塩の場合は著しい融点降下は認められず, これらの現象は同形鎖長の置換によるものとして説明されている。このような観点から, 本報においてはエタノールアミンとセバチン酸よりの塩を A 組成とし, 他を B 組成とする共重合系について重合を試み, B 組成として本実験に用いた範囲の資料では僅かに芳香属ジアミンのうち *p*-化合物においてのみ融点降下が認められず, 他はすべて融点降下および繊維形成能等を低下せしめる現象を示した。

すなわち, 芳香属ジカルボン酸としてテレフタル酸を用い脂肪属ジアミンとの塩を共重合させた場合は, 一部の共重合比においては繊維形成能を認められるが, A および B 組成の単独重合体の融点を結んで得られた理想共重合体の持つべき融点線に対し, 大きな偏倚を示すためにも理想的共重合物質としては認められなかつた。

芳香属ジアミンとして *p*-化合物を用いた場合は, 理想融点線よりの低下は見られない。Edger and Hill⁷⁾ によれば共重合体の融点および二次転移点は, それぞれモル分率および重量分率の関数に従うものであることを指摘しているが, 融点に関しては一般にモル分率によつて説明されることが多い。第 1 図はモル分率表示法によつて画いたものであるが, 試みに重量分率表示法によつた場合, *p*-キシリレンジアミンの場合は殆んど理想融点線にのることがわかつた。しかしながら, *p*-フェニレン

$\beta\beta'$ ジエチルアミンの場合は、なお理想線よりも高い値を示している。

以上 p -芳香属ジアミンによる共重合体の高融点性は、前述の同形鎖長によるものとしての説明は妥当と思われるので、更に脂肪属ジアミンについて行なつた同様な試みを次報に報告したい。

IV. 総 括

エタノールアミンとセバチン酸との塩を、次に示す塩または単量体と種々のモル分率で共重合せしめ、生成重合体の融点および繊維形成能を調べた。

(I) 芳香属ジアミン： p -キシリレンジアミン、 m -キシリレンジアミンおよび p -フェニレン $\beta\beta'$ ジエチルアミンとセバチン酸との塩。(II) 芳香属ジカルボン酸：テレフタル酸および p -フェニレンジ酢酸とエタノールアミンとの塩。テレフタル酸と脂肪属ジアミン(テトラ、ヘキサ、デカおよびドデカ)との塩。(III) その他：芳香属アミノ酸として p -アミノ安息香酸。芳香属ヒドロキシン酸として p -ヒドロキシン安息香酸、およびビベラジンとセバチン酸との塩。

以上のうち、芳香属ジアミンとして用いた p -キシリ

レンジアミンおよび p -フェニレン $\beta\beta'$ ジエチルアミンを除く他の共重合系は、いずれも融点降下を示し、理想的共重合物質としては認められなかつた。前2者を用いた共重合系の融点は、共重合組成のそれぞれの単独重合体の融点を結ぶ直線よりも高いか、若しくは直線上にのり、繊維形成能および高温延伸性等を有することを認めた。

本研究は文部省化学研究促進補助金によつたものの一部であり、当局に感謝するとともに終始御援助戴いた渡辺忠雄助教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 小林・渡辺；本誌，14，881 (1958)
小林；本誌，14，885，888 (1958)
- 2) P. Ruggli et al；*Helv. Chim. Acta.*, 18, 1388 (1935)
- 3) 水谷・麻雄；工化，60，1208 (1957)
- 4) E. F. Izard；*J. Poly. Sci.*, 8, 503 (1952)
- 5) E. F. Carlston & F. G. Lum；*Ind. Eng. Chem.*, 49, 1239 (1957)
- 6) 秋吉・他；工化，57，212 (1954)
- 7) O. B. Edger & R. Hill；*J. Poly. Sci.*, 8, 1 (1952)

第5報 共重合体の融点および X 線図形

I. 緒 言

芳香属ジアミンおよび芳香属ジカルボン酸等を重合系の一成分とする共重合ポリエステルアミドについては既に報告し、芳香属ジアミンとして p -化合物を用いた場合は、重合体の融点、繊維形成能、延伸性および立体構造等の点から興味が持たれることを述べた。また、 p -芳香属ジアミンとの共重合系の融点は、それぞれの単独重合体の融点を結ぶ理想融点線よりもやや高い値を示し、共重合反応において一般的な融点降下現象とは異なる結果が得られたことを報告した。

本報においては脂肪属ジアミンを共重合組成の一成分とする同様な試みについて、また、二、三の代表的共重合組成の延伸繊維および無配向重合塊等の X 線図について報告し、これらの結果からジアミン系共重合体の融点について考察した。

II. 実 験 の 部

共重合成分としてのエタノールアミン、セバチン酸および脂肪属ジアミン等の合成、並びにエタノールアミンとセバチン酸および脂肪属ジアミンとセバチン酸等の塩は、それぞれ先に報告したものと同一製造法によつた。

1. 重合および紡糸

脂肪属ジアミンとしてエチレンジアミンおよびテトラメチレンジアミンを用いた場合は、それぞれ共重合比(モル比)を変えた 10 個の試験点について重合を試みた。重合方法は通常前報¹⁾に記載した方法を用いたが、テトラメチレンジアミンを用いた場合の 1:1 共重合(エタノールアミンとセバチン酸の塩と、テトラメチレンジアミンとセバチン酸の塩との等モル共重合の意)および 1:7 共重合の場合は、特に次に示す如き重合および紡糸方法によつた。

1:1 共 重 合

先に報告した硝子製枝付重合管により、約 40 g の試料を重合し、一旦冷却固化すれば重合管は破裂するので、硝子破片を十分除去した後次の方法で紡糸した。

底部に単孔ノズルを装備したパイプ型オートクレープ²⁾に試料を納め、ノズル孔はアルミ製パッキングにて塞いだ後、1 mmHg の減圧下に加温操作を行なつた。約 1 時間で 225°C に昇温し、同温度に 30 分間放置して溶融を完結せしめた。更に窒素ガスにて常圧に戻し、2 気圧に加圧してからノズル孔を開いて紡糸した。孔径 1 mm ノズル、捲取速度 180 m/min、導糸距離 3 m の紡糸条件では、約 150 d のものが得られ、約 500% 冷延