$\beta\beta'$ 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 分間放置して熔融を完結せしめた。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

伸した繊維は切断強度 2.8~3.6 g/d を示した。

1:7 共重合

エタノールアミンとセバチン酸からの塩 51.5 g, テトラメチレンジアミンとセバチン酸からの塩 400 g および重合度安定剤としてセバチン酸 1.77 g を前報³⁾に記載した重合装置に納め、窒素ガスにて再三置換した後、1 時間にて 180°C に昇温すれば、塩は共融状態となり徐々に縮合水を遊離して容器内は 6~7 気圧を示す。この温度で約 1 時間保つた後、遊離縮合水を徐々に重合容器外に放出し、約 50 分で大気圧に戻す。更に昇温しながら徐々に減圧し、約 40 分で 250°C, 80 mmHg とする。この際内容物は縮合水を放出して低分子量のポリエステルアミドとなり半固体状を呈する。255°C に到達すれば重合体は再び縮合水を放出しながら溶融する。この温度に到達してから約 20 分後、徐々に減圧度を高め、10 分で 2~1 mmHg とし、約 3 時間半重合した後、最後に 260°C, 1~0.5 mmHg で 1 時間重合を継続した。重合を完了した内容物は直ちに次の方法で紡糸した。

減圧状態の容器内に窒素ガスを注入して大気圧とし、更に 1~1.5 気圧の背圧を加えた後、フラッシュバルブを開く。排出された重合体は導糸距離 30 cm で直ちに水中に導き、約 30 cm の水冷後捲取するようにした。孔径 2 mm の単孔ノズル、捲取速度 30~50 m/min の紡糸条件では大略 900~1000 d の繊度を有するテグスが得られた。未延伸糸は透明で僅かに着色しているが、冷延伸したものは 3.5~4.5 g/d の切断強度を示した。

以上の如くして製造された共重合体の融点は共重合組成に対して第 1 図の如き関係を示した。

2. X 線 回 折

X 線回折は Cu-K β 線を Ni フィルターで吸収せしめ、Cu-K α 線, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ を用い、30 kV 30mA, カメラ半

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

径 6.20 cm, 2 時間の条件で行なつた。

試料は共重系の代表的なものとして、A. エタノールアミンとセバチン酸よりの重合体。B. A の塩と、テトラメチレンジアミンとセバチン酸の塩との 1:7 共重合体。C. 同じく 1:1 共重合体。を選び、それぞれの冷延伸糸および無配向状態の重合塊について第 2 図および第 3 図に示す如き X 線回折図形を得た。

III. 実験結果の考察

Edger and Hill⁴⁾ によつて指摘された同形置換による理想的共重系の存在は、前報においてすでに引用した。その後、Beamann and Cramer²⁾ は共重合ポリアミドの

Fig. 2. X ray patterns of drawn filament

A.....Poly (β -hydroxy ethyl ammonium sebacate) (draw ratio 1~5.5)

B.....Copolymer of β -hydroxy ethyl ammonium sebacate and tetramethylene diamine monoammonium sebacate., Copoly. mol ratio 1:7 (draw ratio 1~5)

C.....copoly. mol ratio 1:1 (draw ratio 1~4.5)

Fig. 3. X ray patterns of undrawn (block)

物理化学的諸性質の研究を行ない、4-6/6-10 共重合ナイロンの場合は、中間組成における性質には極大極少が存在することを報告し、更にビス (3-アミノプロピル) エーテルとの種々の共重合系を調べた結果、中間組成において直線的な性質の変化を示すものを指摘し、このような共重合系を理想的同形共重合系としている⁵⁾。

これらの事実に対し、前報では α -芳香属ジアミンを含む共重合系の場合は、僅かに極大点を示すけれども殆んどこれらの直線関係に近い融点を示し、異鎖長の共重合系においても直線関係の存在することから、従来の同形鎖長による置換によつては説明されない事実を認めた。本報の脂肪属ジアミンの場合においても同一現象が認められた。すなわち、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、第1図に示す如く理想融点線よりもやや高い値を示し、1:1 共重合比付近において極大点の存在を明らかにしている。

脂肪属ジアミンとして更に鎖長の長い共重合系においてもこれらの直線関係が存在するように思われる。

第4図は脂肪属ジアミンを共重合系の一成分とする1:1 共重合体の融点値と理想融点値との偏差をジアミンの鎖長に対して作図したものであり(脂肪属ジアミンとジカルボン酸の単独重合体の融点値は Carothers の実験値⁶⁾を引用した)、ジアミンの鎖長が偶数個の場合はすべて理想値よりも高く、共重合比の変化によつて融点値の極大が存在するように思われる。また、奇数個の場合は長鎖長のもの程高い傾向にあり、鎖長3を除く2~12のジアミン中、推定値より低い値を示すものは僅かに5および9の場合のみという結果を示している。従つてこれらの結果から、脂肪属ジアミンの共重合系においても同形鎖長の場合のみでなく、異鎖長共重合系において高融点の重合体が得られることを明らかにした。

また、これらの共重合系のX線回折図形は高い結晶度を示し、延伸によつて結晶子が高度に配向することが明

Fig. 4. Deviation from the ideal line of melting point.

らかにされ、ナイロン66あるいはナイロン6等と類似の回折図形を示すことから、これらの物質と類縁の分子構造を持つものであることがわかった。

以上、芳香属ジアミンおよび脂肪属ジアミンを一組成とする共重合系の融点は、理想線より極端な脱離を認めず、概して理想線より高い値を示し、更に、結晶性、配向性が乱されないことなどの点からも、低融点の β -ヒドロキシエチルアンモニウムセパチンとの共重合物質として興味が持たれるように思われる。

VI. 総 括

脂肪属ジアミンを共重合系の一成分とする共重合ポリエステルアミドを合成し、共重合比と融点との関係を調べた。脂肪属ジアミンとしてエチレンジアミン及びテトラメチレンジアミンを用いた場合、融点は理想線よりも高い値を示し、また、長鎖長ジアミンの共重合比1:1

の場合も同様であつて、融点降下等の著しい脱離は認められなかつた。

代表的共重合体のX線図形は高い結晶性および配向性を示した。

以上のことから、脂肪属ジアミン及び *p*-芳香属ジアミンは低融点のエタノールアミン-セバチン酸系との共重合物質として興味が持たれ、同形鎖長によらない場合でも理想線より高い融点を示す共重合体を与えることを明らかにした。

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、当局に感謝すると共にX線回折をして戴いた

工学部永松一夫助教授、並び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；本誌，14，888 (1958)
- 2) R. G. Beaman & F. B. Cramer；*J. Poly. Sci.*，21，223 (1956)
- 3) 小林；本誌，14，885 (1958)
- 4) O. B. Edger & R. Hill；*J. Poly. Sci.*，8，1 (1952)
- 5) F. B. Cramer & R. G. Beaman；*J. Poly. Sci.*，21，237 (1956)
- 6) H. Hopff, A. Muller & F. Wenger；*Die Polyamide.*，p. 32 (1954)

第6報 二次転移点及び熱処理温度

I. 緒 言

繊維形成重合体の二次転移点 (T_g) は繊維の延伸過程に関連して重要な意味が存在する。本報においては今まで報告して来た共重合系繊維の延伸温度を知る目的から、主としてディラトメーター法によつて測定された T_g および熱処理温度について述べ、線膨張法による測定結果と合わせて報告する。

II. 実験の部

1. 測定方法および処理方法

ディラトメーター法による測定

主として Bekkedahl¹⁾の方法を参考にした。ディラトメータは内径 1.4 mm，全長 40 cm の毛細管の下端から約 3 cm の部分を 130 度曲げ，内容 8 ml の有栓型の水銀および試料充填管に接続せしめたものを使用した。水銀精製，毛細管補正および水銀充填法は常法に従つた。測定温度 $-35 \sim +70^\circ\text{C}$ はエタノールドライアイス系， $70 \sim 250^\circ\text{C}$ はグリセリン浴を使用した。昇温速度は $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定は 1/10 mm 精度のカセットメーターにより， 1°C 毎に水銀メニスカスの移動を読取つた。測定試料は 4.7 g 程度を用いた。

線膨張による測定

高分子皮膜の線膨張測定に関する矢野氏²⁾の方法を参考に行なつた。900~1000 d の織度を有するテグスの上端を固定し，試長 50 cm の試料に 5 mg/d の荷重をかけ，10 mmHg の減圧下で行なつた。昇温および降温速度は $1^\circ\text{C}/\text{min}$ とし，伸張および収縮を 1/10 mm 精度のカセットメーターで 5°C 毎に測定した。なお，加熱方法は垂直に支持された二重ガラス管の外室にニクロム線を内室に試料を支持する方法によつた。

比重測定

試料を四塩化炭素-トルエン系の比重浴に浮沈せしめ，この浮沈浴の比重をピクノメーター法により測定した。

熱 処 理

線膨張測定装置をそのまま使用し，80 cm の間隔を持つ二つのクリップ間に試料を往復せしめ，主として定長熱処理法によつた。

2. 測定試料

エタノールアミンとセバチン酸よりの重合体は第2報³⁾に記したものをを用いた。エタノールアミン，テトラメチレンジアミン，セバチン酸系の 1:7 および 1:1 共重合体は第5報に記したものをを用いた。

3. 測定結果及び考察

A. ディラトメーター法による測定

第1図に共重合ホモポリマーの一つであるエタノール

Fig. 1. Thermal expansion of poly (β -hydroxy ethyl ammonium sebacate)
Undrawn, Drying (1mmHg, 90°C , 5 hrs)

(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及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 $\beta\beta'$ ジエチルアミン

p-フェニレン $\beta\beta'$ 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 $\beta\beta'$ 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 であつた。

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表に示す如くであつた。

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。