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)

アミンとセバチン酸との重合体の熱膨張曲線を示した。試料は比重 1.1449 の未延伸繊維を 90°C, 1 mmHg の減圧下で 5 時間乾燥したものである。

融点 (T_m) は 121°C として測定された。 T_g と思われる屈曲点は -35°C 以上の測定では認められなかった。60°C 付近に結晶子の融解が比較的大増大と思われる点が認められたが、概して結晶性高分子の膨張曲線に類似するものが得られた。

第 2 図には 1:7 共重合体より得られた未延伸、未熱処理繊維、比重 1.1173、繊度 900~1000 d の熱膨張曲線を示した。90°C 以下の測定は未乾燥試料についての測定を示したが、90°C 以上の場合には水分の影響をさけるため、110°C, 1 mmHg の減圧下で 5 時間乾燥した試料についての測定を示した。

Fig. 2. Thermal expansion of 1:7 copolymer
Undrawn
under 90°C...undrying
over 90°C...drying
(1 mmHg, 110°C, 5 hrs)

図によつて明らかな如く、 T_m は 240°C として測定された。また、第 5 報に示す如き、紡糸孔より吐出後直ちに急冷する方法によつて製造された繊維の未熱処理糸は非常に不安定な熱的挙動を示すことがわかつた。従つて本試料は温度履歴の影響を受け、結晶構造には種々の歪が存在するように思われる。伊藤氏⁴⁾はポリビニルアルコールおよびポリビニルシアノエーテルの共重合系においては、熱処理によつても消失しない数個の屈曲点が存在することを報告している。しかしながら、一般に高分子物質の熱処理効果は結晶子の熱安定化として現われることが多いので、Bekkedahl⁴⁾の方法により見掛けの結晶化速度を調べ、更に熱処理効果について検討

Fig. 3. Apparent crystallization velocity of 1:7 copolymer
Undrawn, Unthermoset and Undrying

してみた。

第 3 図は前述の未熱処理、未乾燥テグスを試料とし、昇温速度 10°C/min で一定温度に到達せしめ、5 分間放置した後、ディラトメーターの水銀メニスカスの移動を讀取つたものである。

67°C の測定では密度増加は非常に遅いが、80°C 以上の温度では明らかに結晶化の進行が認められる。更に高温部における測定でも結晶化による速かな密度の増大が認められる。上記の測定方法では正確な値が得難いので図示を省略したが、水銀メニスカスの平衡到達時間は比較的短く、180~190°C の高温では 4~5 時間で平衡に達する。

第 1 表には 120°C, 150°C および 180°C の各温度に 3 時間熱処理した後、更に乾燥処理を施した未延伸繊維の密度増加を表わし、また、それぞれの熱膨張曲線を第 4 図に示した。

120°C 熱処理を施したものは 110°C, 1 mmHg の減圧下で 25 時間乾燥したものであるが、乾燥時間は当然熱処理時間としても解釈されるべきものであり、本試料は

Table 1. Density of thermosetting fibre
Thermosetting hours.....3 hrs
Drying temperature.....110°C

Thermosetting temp. (°C)	Drying (hr)	Density
180	5	1.1326
150	5	1.1220
120	25	1.1205
non treat		1.1173

Fig. 4. Thermal expansion of 1:7 copolymer
Undrawn
Thermoset and Drying...see Table 1

低温長時間熱処理を施したものととして取扱った。

第4図に明らかな如く低温長時間熱処理区および 150 °C 熱処理区は、熱処理温度付近若しくは高温部において不安定な熱的挙動を示している。しかしながら、180 °C 熱処理区は比較的安定な熱膨張曲線を示し、熱処理温度としては 170~180 °C の高温が望ましいことが明らかにされた。

第2表は熱処理効果に及ぼす時間の影響を調べる意味から、5 °C/min の昇温速度で 170 °C および 180 °C にそれぞれ加温し、直ちに同一速度で降下する方法で熱処理した未延伸乾燥テグスの熱処理回数と比重との関係を示した。また、170 °C 熱処理を3回繰り返したものとおよび 180 °C 熱処理を一回行なったものは第5図に示す如き熱膨張曲線を与えた。

図によつて明らかな如く、熱処理操作によつて結晶化が進行し、安定な熱的挙動を示すことがうかがわれた。また、第4図および第5図の結果より考察すれば、結晶化は熱処理温度の最高温度によつて支配され、比較的短時間の熱処理操作によつても、一応安定な熱的挙動を示

Table 2. Density of thermosetting fibre

Thermosetting temp. (°C)	Repeating times	Density
non treat		1.1173
170	1	1.1302
"	2	1.1325
"	3	1.1336
180	2	1.1305

Fig. 5. Thermal expansion of 1:7 copolymer
Undrawn Thermoset.....170 °C, 180 °C
Drying (1 mmHg, 110 °C, 5 hrs)

す結晶状態になり得ることを示している。更に、第5図は熱膨張の転移温度として 55 °C および 57 °C の屈曲点を示している。従つて 1:7 共重合体の T_g は試料の結晶化度の相違による上下はあるとしても、この程度の温度範囲に存在するものと推定される。この温度範囲は Boyer ら⁹⁾の述べている $T_g = 2/3 T_m$ なる関係を十分満足する。また、 T_m/T_g 値は 1.50 を示した。

第6図には 1:1 共重合の重合塊、比重 1.1235 についての測定を示した。

Fig. 6. Thermal expansion of 1:1 copolymer
(block)

Unthermoset, Drying (1 mmHg, 110 °C, 5 hrs)

図により転移温度は 7°C 付近に存在することが明らかとなった。Mandelkern ら⁶⁾によれば共重合系の T_g は2個のホモポリマーの転移温度の間に存在し、重量濃度に関係することを報告しているが、本実験では第1図に示す如く、ホモポリマーの T_g が測定されていないので、上記の転移温度 7°C が T_g に相当するものであるかどうかは検定できなかった。なお、 T_m は 204°C として測定された。

B. 線膨張法による測定

第7図は未延伸、未乾燥、未熱処理 1000 d テグスの温度—伸張曲線を示した。

Fig. 7. Elongation of 1:1 copolymer Undrawn Unthermoset and Undrying

200°C では約 9% の伸張度を示すが、その間に数個の屈曲点が認められ、 T_g に相当する屈曲点は明瞭でなかった。温度を常温に戻せば伸張は幾分回復する。すなわち、 200°C 、 180°C 、 160°C および 80°C における伸張率は、それぞれ 9.0、5.5、3.6 および 0.6% で、室温に戻した際の残存伸度は、それぞれ 6.0、3.0、1.7 および -0.5% であった。一旦、このような操作を受けた繊維は前述の如く熱処理効果を受け、再度の熱処理に対しては伸張率は未処理系の伸張率と残存伸度との差、すなわち回復率と等しくなり、それぞれ 3.0、2.7、2.1 および 1.1% を示した。なお、その際の伸張回復率は殆んど 100% を示した。

第8図は上述の如き 180°C 熱処理操作を一回施したテグスを再び昇温して得られた温度—伸張曲線である。

図に示す如く、熱処理繊維は熱安定性を増大し、 110°C 付近においてやや不明瞭な屈曲点らしき温度範囲の存在を認めるが、未熱処理繊維の如き多数の屈曲点は認められず、 70°C において明瞭な点を示した。従つて線膨張法による場合はディラトメーター法による場合よりもやや高い T_g 値が得られた。

III. 総 括

Fig. 8. Elongation of 1:7 copolymer Undrawn and Undrying Thermoset..... 180°C

ディラトメーター法によりポリ (β -ヒドロキシエチルアンモニウムセバチン) (I) および (I) の塩とテトラメチレンジアミンモノアンモニウムセバチンとの共重合体 (II) の T_m 、 T_g および熱処理温度を定めた。(II)としては 1:7 共重合体および 1:1 共重合体を使用した。

(I) の T_m は 121°C と認められたが、 -35°C 以上の測定では T_g と認められる温度範囲は存在しなかった。

第5報でのべた製造法による (II) 1:7 共重合体の未処理繊維は不安定な熱的挙動を示したので、熱処理効果を調べ、 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 程度の熱処理が望ましいことを明らかにした。熱処理時間は比較的短時間でも、安定な熱的挙動を示すようになることがわかった。以上の熱処理操作を施した未延伸繊維は $T_m=241^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=55\sim 57^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m/T_g=1.50$ で、 $T_g=2/3 T_m$ 式を満足する結果が得られた。

(II) 1:1 共重合体の重合塊は $T_m=204^{\circ}\text{C}$ と認められたが、 T_g に相当すると思われる転移温度、 7°C については正否を検討できなかった。

以上、ディラトメーター法による測定結果の参考資料として線膨張法による T_g 値を求め 70°C なる値を得た。

本研究は文部省化学研究促進補助金によつたものの一環であり、当局に感謝すると共に、工学部高柳素夫助教授、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) L. A. Wood & N. Bekkedahl; *High Polymer Physics A (Symp.)* 258 (1948)
- 2) 矢野; 応用物理, 27, 274 (1958)
- 3) 小林; 本誌, 14, 885 (1958)
- 4) 伊藤・関口・根岸; 日化, 59, 834 (1956)
- 5) R. F. Boyer; *J. Appl. Phys.*, 25, 825 (1954)
- 6) L. Mandelkern et al; *J. Research N. B. S.*, 58, 137 (1957)

(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。