(昭和42年5月22日受理)

芳香族ポリエーテルエステル同族体の物性と繊維形成能

第3報 ポリエチレン 1, 2-ジ (*m*-メチルフェノキシ)エタン-*p*, *p'*-ジカルボキシレート

姫路工業大学 山本 吉威・三 軒 齊

京都工芸繊維大学 今村 力造

PHYSICAL AND FIBER-FORMING PROPERTIES OF AROMATIC
POLYETHER-ESTER HOMOLOGS. III. POLY(ETHYLENE 1, 2-DI
(*m*-METHYL PHENOXY) ETHANE-*p*, *p'*-DICARBOXYLATE).

By Yoshitake Yamamoto*, Osamu Sangen* and Rikizō Imamura**

*(Himeji Institute of Technology, Himeji City, Hyōgo Prefecture, Japan)

**(Kyōto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kita-ku, Kyōto, Japan)

1,2-di (*m*-methylphenoxy) ethane-*p*, *p'*-dicarboxylic acid (A) was derived from *m*-cresol by the similar procedure as 1,2-di (*o*-methylphenoxy) ethane-*p*, *p'*-dicarboxylic acid (B) described in the previous paper. The former is a new compound as well as the latter. The polyether-ester (I) having the following chemical formula was then prepared by the polycondensation of the dimethyl-ester of (A) with ethyleneglycol.

The effects of the position of CH₃ group in the benzene ring of (I) on the physical properties and fiber-forming property were studied in comparison with those of the CH₃ group in poly (ethylene-1,2-di (*o*-methylphenoxy) ethane-*p*, *p'*-dicarboxylate) (II) reported in the previous paper.

(II) crystallizes from the melt on cooling, while (I) solidifies in glassy state without crystallization. The amorphous (I) crystallizes by immersing it in methanol at 50°C for about 5 hrs. Its melting point is 157°C ~ 162°C, while that of (II) is 238°C ~ 240°C (measured by the hot plate method). The melting point ratio (absolute temperature) of (I) to (II) is equal to that of dimethylester of (A) to (B). The glass transition temperature of (I) measured by a differential thermal analysis is 52°C. It is also lower than that of (II); 72°C.

The lowering of crystallinity, the melting point and glass transition temperature of (I) is due to the inhibited co-planarity of the ethylene-ester with benzene ring by a steric effect of the methyl group on a carbonyl group.

However, (I) can be melt-spun and the tensile strength of drawn fiber of (I) is a little inferior to that of (II) but is still within a range of practical use. The melt-spun fiber of (I) is drawn more readily as compared with (II).

The fiber period for (I) is calculated as 36.2 Å from X-ray diffraction patterns of fiber (I) drawn into 7 times length and annealed at 120°C for half hour. The value is about double of that of (II); 18.5 Å as well as that of the basic polymer having no methyl group; 18.7 Å. This means that the conformation of molecular chain is not planar at carbonyl-benzene bond and the twisted state returns back over two chemical repeating units.

In conclusion, it may be interpreted that the differences in above-mentioned properties between (I) and (II) arise from the ortho effect of methyl group and carboxylate group in (I).

(Received May 22, 1967)

1. 緒 言

既報¹⁾のように、*o*-クレゾールより誘導される芳香族ポリエーテルエステル（以下 *o*-Me 型重合体と略記）は *p*-クレゾールから誘導される同型ポリエーテルエステル（以下 B 型重合体と略記）と比べ、エーテル結合の *o*-位にメチル基をもつが、その融点、ガラス転移点はほとんどかわりなく、結晶性は、やや劣るとはいえ、依然高結晶性であつた。

o-クレゾールからの場合と同様の経路を経て、*m*-クレゾールより同型の芳香族ポリエーテルエステルを合成し得れば、エーテル結合の *m*-位にメチル基をもつポリエーテルエステル（以下 *m*-Me 型重合体と略記）が得られるはずである。このものはメチル基の置換位置のみが *o*-Me 型重合体と異なり、両重合体の比較はメチル基置換位置の重合体物性におよぼす影響を知る上で興味もたれる。この問題を究明する目的で本研究は行なわれた。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

(a) 1,2-ジ(*m*-メチルフェノキシ)エタン-*p*,*p'*-ジカルボン酸ジメチルエステルの合成

o-クレゾールから *o*-Me 型ジカルボン酸を合成したのと同様の経路を経て *m*-クレゾールから合成した。全合成経路を以下に示す。

反応 A: *m*-クレゾール (1) を当量の活性ソーダとエタノール中でかきまぜながら還流加熱して、クレゾールをソーダ塩としたのち、1/2 モル当量の二臭化エチレンを添加して 16 hr かきまぜながら加熱する。冷却後析出したジ (0-トリルオキシ) エタン (2) および臭化ナトリウムをロ別し、水洗して後者を除去し、得た (2) の粗結晶をエタノールから再結晶する。精製物融点 97°C、収率 42%。ただし反応口液は未反応 *m*-クレゾールを含有し、次回反応でこの口液をアルコールのかわりに再使用すれば、反応の繰返しごとに収率は向上する。

反応 B: 精製した (2) のベンゼン溶液を三ツロフラスコに入れ、0°C に冷却したのち、(2) の 16 倍モル量の青酸 (理論量は 4 倍モル量)、および 3 倍モル量の無水塩化アルミニウム (理論量²⁾ は 2 倍モル量) を添加し、かきまぜつつ乾燥塩化水素を通じて 0°C で 8 hr、20°C で 2 hr、40°C で 2 hr 反応させた。反応後ベンゼン層を除去し、残層を塩酸酸性水中で加水分解し、得られた粗結晶を常法どおり酸性亜硫酸ソーダ付加法で精製し、さらにアルコールから再結晶して融点 128~130°C の白色結晶を得る。収率 56%。ガッターマンは収率 33% と報じている³⁾。

反応 C: 精製した 1,2-ジ(3-メチル-3-ホルミルフェノキシ)エタンをエタノールに溶解し、アルデヒド基と等モル量の新らたにつくつた酸化銀を添加し、還流加熱下にかきまぜながらアルデヒド基と当モル量の活性ソーダ水溶液 (5%) を 1/2 hr かかつて滴下し、添加終了後、さらに 1.5 hr 還流加熱する。還元された銀をロ別し、口液を酸性にすればジカルボン酸は析出する。これをアンモニア水に溶解し、活性炭で精製し、塩酸で析出すれば白色粉末状結晶を得る。融点 284°C (示差熱分析による)。収率 97%。

反応 D: 1,2-ジ (3-メチルフェノキシ) エタン-4,4'-ジカルボン酸 (4) を振とう式オートクレーブ中、熔融塩化亜鉛を触媒として、メタノールと 200°C で 2 hr 反応させ、反応後メタノールの大部分を留去し、残留物に弱酸性水を加えて触媒を水洗除去したのち、析出結晶をベンゼンに加熱溶解して、活性炭精製と再結晶を行なった。融点 101°C。収率 60%。

2.2 縮 合

o-Me 型重合体製造の場合と同様の条件下にて縮合した。得たポリエステルは、縮合後徐冷しても結晶化せず、ガラス状透明体が得られる。しかしながら非結晶重合体は 50°C メタノール中に 5 hr 浸せきすると結晶化する。この結晶の融点は 157~162°C であった（熱板上偏光顕微鏡で観察）。フェノール-テトラクロルエタン混合溶液（1:1 wt）から求めた極限粘度は 0.32 であった。

2.3 繊維の調製

紡糸および延伸に用いた装置は前報⁴⁾と同じである。操作条件は、紡糸：ノズルは単孔（孔径 0.3 mm）、紡糸温度 175°C、背圧（N₂ 気圧）6 kg/cm²、巻取り速度約 50 m/min（ほとんどドラフトなし）、延伸：延伸槽水浴温度 67°C、延伸倍率 7 倍で行なつた。延伸繊維をステンレス枠に巻き、固定して、80°C の水中に 1.5 hr 浸せきして定長湿熱処理をほどこした。

2.4 測定法

示差熱分析、X 線回析、比重測定に使用した装置は前報⁴⁾のとおりである。繊維の強伸度の測定はセニメータを用いた。

3. 結果および考察

3.1 1,2-ジ (*m*-メチルフェノキシ) エタン-*p,p'*-ジカルボン酸ジメチルエステルおよびその中間体の融点について

m-Me 型重合体の分子鎖から横に突出する置換メチル基が結晶中の分子鎖間の凝集力におよぼす立体的効果は、*o*-Me 型重合体の場合とくらべ大差はないはずである。もし、両重合体の性質間に著しい差異が現われるとすれば、主としてメチル置換基の分子鎖間におよぼす影響の相違によるものと判断し得る。すなわち、*o*-Me 型重合体のメチル基が同じ芳香環の隣接するエーテル結合におよぼす影響と、*m*-Me 型重合体のメチル基がカルボニル基におよぼす影響とが著しく異なる場合である。

この点について低分子物質にては融点に明瞭な差がみられ、たとえば、*p*-エトキシ安息香酸 (m. p. 196°C) のメチル基導入体にて、エーテル結合 *o*-位へのメチル基導入体 (m. p. 201°C) と、カルボニル基 *o*-位へのメチル基導入体 (m. p. 146°C) とは大きな融点差を示す。

本研究では、特にメチル基とカルボニル基とのオルト効果を検討することが重要と考え、まず *m*-Me 型重合体製造工程の各中間体およびそれに相当する *o*-Me 型中間体の融点を比較した。表 1 からみられるように、それぞれのジトリルエチレンジエーテルにカルボニル基が導入されると、*m*-Me 型の *o*-Me 型中間体に対する融点（絶対温度）比は小さくなり、エステル化されるとさらに小

Fig. 1. The ortho effect of methyl and carbonyl group in *m*-Me type polyether-ester.

Table 1. Melting points^{a)} of various intermediates of aromatic polyether-esters.

	X	H	CHO	COOH ^{b)}	COOCH ₃	Polyester with ethylene glycol
<i>o</i> -Me type	X- -OCH ₂ CH ₂ O- -X	84 (357) ^{c)}	144 (417)	310 (583)	175 (448)	242 (515)
<i>m</i> -Me type	X- -OCH ₂ CH ₂ O- -X	97 (370)	128 (401)	284 (557)	101 (374)	162 (435)
<i>m</i> -Me : <i>o</i> -Me melting point ratio (absolute temperature)		1.03	0.96	0.96	0.83	0.84

a) Melting point was measured on hot plate through crossed nicol.

b) Measured by differential thermal analysis.

c) Absolute temperature.

van der Waal's Radii

Methyl group	2.0 Å
Oxygen atom	1.4 Å

necessary minimum distance
for these groups existing on
same plane 3.4 Å

Fig. 2. Distance between oxygen atoms of carboxylate group and methyl group on assumption of co-planarity of carbonyl group and benzene ring.

さくなっている。これはメチル基のカルボニル基への立体的効果を物語るものである。この影響は重合体においても現われることが予想されるが、*m*-Me 型重合体の融点は、*o*-Me 型に比べかなり低く、しかも融点比はジメチルエステルの場合とほとんど変わっていない。これよりメチル基置換位置がポリエステル熱的性質におよぼす影響は、低分子の場合とほとんど変わりなく、メチル基のカルボニル基へのオルト効果が大きな役割を果たしていることがうかがわれる。

カルボニル基に対するメチル基のオルト効果⁵⁾は、図 1 に示すように、(i) 分子内に隣接するメチル基水素とカルボニル酸素が相互に極性力を作用し合う結果、分子間力が低下することと、(ii) 隣接するメチル基の立体障害によりカルボニル基がベンゼン面よりねじれるため、分子が平面性を失うことが考えられる（カルボニル基が 180° 回転した平面ではエーテル酸素とメチル基の間に同様の障害がおこる）。

ベンゼン面と同一平面にカルボニル基が存在しないことは、図 2 に示すように、ベンゼン環と同一平面内にメチル基炭素とカルボニル基が存在すると仮定したときの炭素—酸素間距離とファンデルワールス半径とからう

かがい知られる。

3.2 ポリエステルの融点およびガラス転移点

B 型および *o*-Me 型重合体においては、ベンゼン環上、電子吸引性基と電子供与性基として互いに *o* 位に対位するカルボニル基とエーテル酸素とは強度の共鳴をおこし、両基のベンゼン炭素との結合はいずれもかなりの二重結合性をもつものと推察されるが、*m*-Me 型重合体ではカルボニル基が *o*-位メチル基のためにベンゼン面よりねじれるので、共鳴の度合は低下して、二重結合性はかなり失われよう（図 2-iii）。このため、*m*-Me 型重合体のベンゼンエーテル酸素結合、ベンゼン—カルボニル炭素結合は、*o*-Me 型重合体と比べ、より回転しやすくなると考えられる。

分子鎖の剛性がガラス転移点におよぼす影響は、Hill らにより述べられているところであり⁶⁾、上述のように考えれば、*m*-Me 型重合体のガラス転移点の低下は予期されるところである。ポリエチレンテレフタレート (PET)、B 型、*o*-Me 型、*m*-Me 型重合体のガラス転移点およびその比を表 2 に一括して対比する。

簡単にガラス転移点を高分子鎖の剛性の目安と考え、さらに芳香族ポリエステルの高融点が主として分子鎖の剛性によるとすれば、両者の比はこれらポリエステル類ではほぼ一致するはずである。しかしこの比は PET が最大で *m*-Me 型重合体が最小となつている。これは、融点には分子鎖の剛性のほかに分子鎖間のファンデルワールス力、分子鎖の対称性などが、ガラス転移点とくれば、大きく影響してくるためであろう。PET では他の 3 者と比べ、鎖中カルボニル基の割合が多いためと、対称性が高いために高い比を与え、*m*-Me 型重合体ではベンゼン面とのねじれによる対称性の低下と、分子内の極性作用による分子鎖間力の低下により、低い比となるものと考えうる。

Table 2. Melting point, glass transition temperature, and their ratios of polyesters (measured by differential thermal analysis)

	Melting point T_m [°C]	Glass transition temperature T_g [°C]	Ratio T_m/T_g [°K/°K]
PET	256 (529)*	70 (343)	1.54
B	240 (513)	71 (344)	1.49
<i>o</i> -Me	238 (511)	72 (345)	1.48
<i>m</i> -Me	159 (432)	52 (325)	1.33

* Absolute temperature

Fig. 3. Crystallization curves of *m*-Me type and *o*-Me type polyether-ester. (Heat-treatment: 120°C in air)

3-3 結晶化速度

非結晶試料の乾熱処理時間に伴う比重変化を測定して、結晶化の誘導期間および半結晶化時間を求めた。結晶の融点は 157~162°C であるが、非結晶体の軟化は、120°C 付近から始まるらしく、*m*-Me 型重合体の薄膜は、B 型、*o*-Me 型重合体と異なり、この温度で著しく収縮変形する。このため、太孔ノズルから紡出した径 0.1 mm の棒状試料を用いた。幾分の軟化は起こるらしいが測定には支障がなかった。しかし、これ以上の高温処理は不可能であつた。この温度処理では、誘導期間 (2520 sec)、半結晶化時間 (2950 sec) とともに *o*-Me 型重合体とはほぼひとしかつたが、その比重変化は著しく小さく、結晶化度が低いことを示している (図 3)。

高分子鎖の立体構造の対称性のほか、鎖の剛性、極性基の存在などが結晶性を高めるものとすれば、前に述べたように、*m*-Me 型では共鳴が低下して鎖の剛性が減少し、またカルボニル基とメチル基間で極性力が分子内で相殺され、その上にカルボニル基のベンゼン面からのねじれによる対称性の減少が加わって結晶性が低下するものと解釈されるが、結晶化速度が *o*-Me 重合体と変わらないことは説明しえない。

3-4 X線繊維図および面間隔

紡出延伸繊維を 120°C、1/2 hr 定長乾熱処理して結晶化させた試料の X 線繊維図を図 4 に示す。明瞭な回折点が見られるので、繊維中の分子鎖の配向度も高く、十分に結晶化していることがわかる。これらの回折点から求めた結晶の面間隔を表 3 に示す。またこれら回折点より Polanyi の層線式を用いて算出した繊維周期を第 4 欄に挙げている。36.2 Å の繊維周期となり、これは B 型重合体、*o*-Me 型重合体の繊維周期がそれぞれ 18.4 Å

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of drawn and heat-treated *m*-Me type polyether-ester fiber.

および 18.7 Å であつたのに対して約 2 倍となつている。

B 型、*o*-Me 型重合体分子鎖は、延伸された状態で、平面ジグザグに近い状態をとると推定されることはすでに述べたが、*m*-Me 型重合体鎖の延伸状態は隣接メチル基がベンゼン面よりねじれるためエチレンエステル部分はベンゼン面と同一平面上になく、上下の関係位置をとる。このため、分子鎖は延伸された状態では、図 5 に示すように、上下に波うつたジグザグ構造をとり、二単位でもとの位置にかえるため、約 2 倍の繊維周期が現われるものと推定される。

3-5 紡糸繊維

表 4 に *m*-Me 型重合体の紡出延伸繊維をセニメータを用い測定した切断強度、切断伸度を示している。*o*-Me

Table 3. The lattice spacing and fiber period of *m*-Me type polyether-ester.

Diffraction spot	Relative diffraction intensity	Lattice spacing	Fiber period (Å)
A ₁	S	5,906	
A ₂	m	4,733	
A ₃	S	4,303	
A ₄	vS	3,474	
II ₁	S	3,696	35.86
III ₁	m	5,143	34.78
III ₂	w	3,333	36.14
VI ₁	w	3,696	37.60
XII ₀	vW	3,045	36.54
		mean value	36.20

Fiber period of B-type polyether-ester 18.4 Å

Fiber period of *o*-Me-type polyether-ester

18.7 Å

Fig. 5. The assumed conformation of *m*-Me type polyether-ester molecular chain in crystallites.

Table 4. Tensile properties of *m*-Me type fiber.

	Treatment	Dinier (d)	Tensile strength (g/d)	Elongation (%)
<i>m</i> -Me	Drawn	15.9	1.7	95
	Heat-treated	15.7	2.0	93
<i>o</i> -Me	Drawn	22.7	3.3	28
	Heat-treated	23.0	3.4	25

型重合体の場合とくらべ、切断強度が低く切断伸度が大きい。これは延伸が不十分なこと原因の一つに考えられるが、延伸については下記のような現象が認められた。

o-Me 型重合体の場合、紡出繊維を4倍に延伸するだけでも、糸切れ多く、延伸繊維が白濁化する傾向がみられたが、*m*-Me 型重合体では、2.3に述べたように使用した延伸装置の最大値である7倍に延伸しても、糸切れもなく容易に延伸を行なえる。

延伸浴はいずれの場合も一応ガラス転移点の15°C上の温度を目安とした浴温に保つたが、この延伸温度に特別な問題がないとすれば、*o*-Me 型より *m*-Me 型重合体のほうが本質的に延伸されやすい構造をもつと推定される。

これは、融点、結晶性の検討において指摘したように、*m*-Me 型重合体分子鎖が分子内でのカルボニル、メチル基の相互作用により分子間力を低下し、外力による分子鎖間のすべりが起こりやすくなることに起因すると考えてよからう。また表にみられるように延伸繊維を定長湿熱処理してもほとんど繊維の力学的性質に変化がみられないのは、この程度の処理では結晶化がはじかるといってよからう。

4. 総 括

以上のように、本研究ではB型重合体のエーテル結合に対しメタ位につくメチル基の影響を二、三の物性あるいは繊維性能について検討し、前報⁴⁾のエーテル結合に対しオルト位にメチル基をもつ *o*-Me 型ポリエステルからの結果と対比することにより、メチル基置換位置を異にした両異性体の差異を明らかにした。すなわち、*m*-Me 型重合体は *o*-Me 型重合体に比べ融点、ガラス転移点が低く、結晶性は劣る。また繊維周期はB、*o*-Me 型重合体と比べ約2倍の値が得られた。これらのことはメチル基のカルボニル基への立体的効果を考えることにより説明がつけられる。

付記 本研究に際して協力をいただいた姫路工業大学青木公二氏、日本カーバイド工業KK、長谷川哲也氏に感謝します。

本報内容の一部は日本化学会第17年会において発表した。

文 献

- 1) 今村、清造、山本、三軒、堀尾；織学誌，23，58（1967）
- 2) W.E. Truce； *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 9, 33（1957）
- 3) Gattermann； *Ann.*, 357, 313（1907）
- 4) 今村、清造、山本、三軒、堀尾；織学誌，23，51（1967）
- 5) 例えば、大木道則；化学，17，610（1962）
- 6) R. Hill； *Fibers from Synthetic Polymers*, Elsevier, New York, p. 324~327（1953）
- 7) O. B. Edgar, et al.； *J. Polymer Sci.*, B, 8,（1952）