ノート

(昭和51年9月5日受理)

ナイロン弾性体の合成

京都府立大学女子短期大学部 永田 実
 京都工芸繊維大学繊維学部 清造 剛・内野規人

SYNTHESIS OF NYLON ELASTOMERS

By Minoru Nagata*, Tsuyoshi Kiyotsukuri** and Norito Uchino**

* (Department of Clothing Science, Junior Women's College of Kyoto Prefectural University, Shimogamo, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

** (Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

Nylon elastomers composed of polyether as soft segment and nylon as hard segment were synthesized by the interfacial or low temperature solution polycondensation of polyether (polybutylene glycol or polyethylene glycol) with diacid chloride (sebacyl chloride or adipyl chloride) and diamine (hexamethylene diamine).

The reduced specific viscosities of polymers obtained by the interfacial method were remarkably higher than those of polymers obtained by the low temperature solution method. The polyether/nylon compositions of polymers estimated by the IR method coincided satisfactorily with those calculated from the monomer ratio. The melting point depressions of polymers with increasing polyether content were smaller than those of random copolymers calculated by Flory's equation when the chain length of polyether was shorter and were larger than those when the chain length of polyether was longer.

(Received September 5, 1976)

1. 緒 言

熱可塑性弾性体の開発が最近各方面で活発に行なわれており¹⁾, ポリウレタンやポリエステル系の熱可塑性弾性体などがすでに商品化されている。周知のとおり, 熱可塑性弾性体は弾性挙動を示すソフトセグメントと, 物理的架橋の役割を果たすハードセグメントとからなっている。本研究のナイロン弾性体は, ハードセグメントにナイロン, ソフトセグメントにポリエーテルを用いたブロック共重合体であるが, これについては特許²⁾に一部記載がみられる程度で詳細な報告はなされていない。ナイロンはポリエステルとともに合成繊維として重要な地位を占めているだけに, 経済的にも有利に製造しうるポリマーであり, 種類も豊富である。そこでこのナイロンをハードセグメントに用いた熱可塑性弾性体の合成について以下に報告する。

2. 実験法

2.1 合成経路

用いた合成経路を下記する。

ただし, X_n は $\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{O}$ または $\text{O}-(\text{CH}_2)_6\text{O}$, Y は $\text{OC}(\text{CH}_2)_8\text{CO}$ または $\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}$, Z は $\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}$ である。

すなわち, まずポリブチレングリコール (PBG) (分子量 1089 または 1968) またはポリエチレングリコール (PEG) (分子量 1000) をナイロンの酸成分であるセバ

シン酸またはアジピン酸の酸クロリドと反応させて、ポリエーテルのジ酸クロリドを調製し、これにさらに鎖長調節のための所定量の酸クロリドを加えて、ヘキサメチレンジアミンと低温溶液重縮合法または界面重縮合法により反応させて、一連のポリエーテル/ナイロンブロック共重合体を合成した。

2.2 単量体の調製

アジピン酸クロリドおよびセバシン酸クロリドは、それぞれアジピン酸とセバシン酸を塩化チオニルと反応させて常法により調製し、減圧蒸留により精製した。ヘキサメチレンジアミンは乾燥した後蒸留した。ポリエーテルは市販品を十分乾燥して用いた。

ポリエーテルのジ酸クロリドの合成は、所定量のポリエーテルを重縮合のための溶媒に溶解し、脱水のためその約1/5量を減圧留去した後、所定量の酸クロリドを加え、塩化水素ガスの発生が止むまで窒素ガスを通じてかきまぜることにより行ない、これに所定の組成比になるようにさらに酸クロリドを加えて次の重縮合に用いた。

2.3 重縮合法

界面重縮合は、著者らが先にナイロンの界面共重縮合で用いた方法³⁾によって行なった。有機相にはクロロホルムを用い、酸クロリド濃度を1.0 mol/lとした。水相のジアミン濃度は0.1 mol/lとし、これに酸受容体の水酸ナトリウムを0.2 mol/l加えた。有機相の酸クロリドと水相のジアミンをモル比1:1で混合して、ホモジナイザー中で5~10℃で5 min急速にかきまぜた。重合物はガラスフィルターで濾別し、水でよく洗浄した後減圧乾燥した。

低温溶液重縮合は、溶媒にジオキサンを用い、酸クロリド濃度を0.4 mol/l、ジアミン濃度を0.8 mol/lとし、酸クロリドとジアミンのモル比を1:2としてホモジナイザー中で5~10℃で5 min急速にかきまぜることにより行ない、メタノールに投入して重合物を析出させた。

2.4 溶液粘度測定法

ウペローデ型粘度計を用い、試料0.05 gをメタクレゾール10 mlに溶解して30℃で還元粘度(η_{sp}/c)を測定した。

2.5 赤外吸収スペクトル測定法

試料2 mgを臭化カリウム

200 mgと混合し、加圧錠剤成形して、島津自記分光光度計IR-27 C型を用いて測定した。

2.6 融点測定法

柳本式微量融点測定装置MP-S 3型を用いて、熱板偏光顕微鏡下で測定した。なお、一部の試料については島津示差熱分析装置DT-2B型による測定も行なったが、上記の方法により決定した融点と同一の値が得られた。

3. 結果と考察

3.1 重縮合法の比較

低温溶液重縮合法および界面重縮合法による合成結果を表1に示す。PEGを用いた場合にはペースト状のものが得られ、重合物の乾燥が非常に困難であったが、PBGを用いた場合には容易に粉末状の重合物が得られた。重合物の還元比粘度は低温溶液重縮合法によるものと比較して界面重縮合法によるもののほうが顕著に高く、高分子量の共重合体を製造しうることが判明した。この原因は、界面重縮合法では塩基性の強い水酸化ナトリウムを酸受容体として用いているためと考えられる。なお共重合体が生成していることは、ポリエーテルがクロロホルムに可溶であるのに対し、この共重合体が不溶となることから確認した。

ポリエーテル/ナイロンブロック共重合体の合成法としては、本研究で用いた酸クロリドを用いる溶液重縮合法よりもナイロン塩を用いる熔融重縮合法によるほうが経済的に有利であると考えられ、著者らはこの方法による合成をまず検討してみたが、ポリエーテルとナイロンは

Table 1 Synthesis of polyether-nylon block copolymers.

Sample No.	polyether	nylon	Method of polycondensation	Composition polyether/nylon (wt%)	Yield (%)	η_{sp}/C (dl/g)
1	PEG	N610	Low temperature solution	75/25	—	0.86
2	MW 1000			60/40	—	0.60
3	PBG MW 1089	N610	Low temperature solution	25/75	69.8	0.46
4				33/67	77.0	0.48
5				50/50	86.1	0.65
6				67/33	69.4	0.63
7				73/27	72.3	0.65
8	PBG	N610	Interfacial	25/75	75.9	1.10
9	MW 1089			50/50	78.7	1.00
10				65/35	83.6	0.93
11	PBG MW 1968	N610	Interfacial	25/75	84.7	1.29
12				50/50	88.1	1.00
13				65/35	57.4	1.55
14	PBG	N66	Interfacial	25/75	81.8	1.20
15	MW 1089			50/50	80.0	0.95
16				65/35	50.0	1.24
17	PBG MW 1968	N66	Interfacial	50/50	76.0	1.52

相容性が悪いために熔融時に2相分離を起こし、良好なブロック共重合体は得られなかった。

3.2 共重合体の組成分析

表1に示した組成は用いた単量体の比率から計算した値であるが、重合物の収率が100%ではないため、単量体組成と重合体組成が相違する懸念がある。そこで著者らが先にナイロンの界面共重縮合物の分析に用いた方法⁹⁾に準じて、赤外吸収スペクトル法による組成分析を行った。

PBGとN610および両者の等重量混合物の1385～1250 cm⁻¹の赤外吸収スペクトルを図1に示す。N610の1250 cm⁻¹の吸光度(h_1)とPBGの1385 cm⁻¹の吸光度(h_2)に着目し、一連の組成を変化させた混合物を調製し、 h_1 と h_2 を求めて100 $h_1 / (h_1 + h_2)$ をN610の組成に対してプロットし、図2の検量曲線を得た。これを利用して重合物の組成分析を行なった結果を表2に示す。計算値と測定値はかなり良好に一致している。

界面重縮合法を用いて合成したナイロン共重合体の組成分析に関しては、N66-26系、N66-6I系などにつ

Table 2 IR Analysis of polyether-nylon block copolymers.

Sample No.	Method of polycondensation	Composition polyether/nylon (wt%)	
		calcd.	observed
8	Interfacial	25/75	27/73
9		50/50	49/51
10		65/35	63/37
3	Low temperature solution	25/75	23/77
4		50/50	45/55
5		67/33	71/29

いての報告⁹⁾があり、単量体組成と共重合体組成との間に顕著な相違が認められた。著者らもN66-610系⁹⁾、N26-210系⁹⁾、N210-610系⁹⁾について類似の結果を得た。この原因は、共重合成分の2種の酸クロリドの加水分解性の相違に帰せられる¹²⁻¹⁵⁾。

本研究においても、重合物の収率が100%にならない原因として、酸クロリドが加水分解したことが挙げられよう。ただし、本研究においては共重合成分のポリエーテルのジ酸クロリドとナイロンの酸クロリドは同じ酸クロリドであり、赤外分析による測定値が計算値とほぼ一致したことから、酸クロリドの加水分解や重縮合に対する反応性が、酸クロリドの分子の長さに依存しないことが示唆される。著者らは、同様の現象をPET-N610系ブロック共重合体の界面重縮合法による合成においても見出している⁹⁾。

3.3 共重合体の融点

共重合体の融点と組成(重量%)との関係を図3に示す。ソフトセグメントのポリエーテルの鎖長(分子量)が同じ場合には、ポリエーテルの重量%が大きいほど融点は低下する傾向が認められる。また同じ重量%ではポリエーテルの鎖長が長いほうが融点は低い。

Fig. 1 IR spectra of homopolymers and 1:1 mixture.

Fig. 2 IR calibration curve of N610-PBG mixtures.

Fig. 3 Melting point of N610-PBG block copolymers.

○ : PBG MW 1089
● : PBG MW 1968

Fig. 4 Melting point depressions of N610-PBG block copolymers.

○ : PBG MW 1089
● : PBG MW 1968
---- : Flory random copolymer

図4にはモル％に換算した組成と融点の関係を示す。またランダム共重合体に関するFloryの融点降下式を用い、N610の融解熱を 7300 cal/mol^8)として計算したN610を主成分とするランダム共重合体の融点降下曲線を、図中に点線で示す。重合物の融点降下はFlory曲線にかなり近似しているが、ポリエーテル鎖長が短い場合にはそれよりも高く、長い場合にはそれよりも低くなっており注目される。

界面重縮合法を用いて共重合体を合成する場合には、単量体や反応中間体の反応性や反応場所への移動速度の相違のために、ブロック共重合体が生成することが報告

されている⁹⁾。著者らは、そのブロック連鎖長が溶媒により相違することを見出した⁹⁾が、本研究で使用したクロロホルムは比較的ランダム共重合体に近い構造を与える溶媒である。しかし、PBGのMW=1089の重合物は融点降下がFlory曲線より少なく、したがって主成分のN610の連鎖長がランダム共重合のそれよりも長いブロック共重合体を形成していることが推定される。この原因として、ポリエーテルとN610との相容性が悪いことに起因する反応の不均一性が挙げられよう。一方PBGのMW=1968の重合物の融点はFlory曲線よりも低下しており特異的である。この原因は、ポリエーテルが希釈剤として作用¹⁰⁾して融点を低下させたためと考えられるが、この作用がポリエーテルの鎖長が大になることにより顕著になったものと思われる。

文 献

- 1) たとえば、須本 操，今中 弘；織学誌，**30**，P-366 (1974)
- 2) Du Pont; USP 3044987 (1962)
- 3) 清造 剛，釜谷彰郎；高分子化学，**28**，279 (1971)
- 4) V.V. コルジャック著，稲葉弥之助他共訳；「高分子合成化学」，朝倉書店，p.144 (1967)
- 5) 清造 剛，馬場 巧，西川恵清；高分子化学，**30**，587 (1973)
- 6) 清造 剛，下村泰志；高分子化学，**28**，516 (1971)
- 7) P. J. Flory; *J. Chem. Phys.*, **17**, 223 (1949)
- 8) L. E. Nielsen; "Mechanical Properties of Polymers", Reinhold Publishing Corp., P 34 (1962)
- 9) B. Ke, A. W. Sisko; *J. Polymer Sci.*, **50**, 87 (1961)
- 10) M. Inoue; *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3427 (1963)