(昭和52年9月7日受理)

2,5-ジブロモテレフタル酸からの ポリアミドおよびポリエステル*

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

POLYAMIDES AND POLYESTERS FROM 2,5-DIBROMOTEREHPHTHALIC ACID*

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)

Polyamides were prepared from 2,5-dibromoterephthalic acid (T_{Br_2}) with hexamethylenediamine, piperadine, *p*-phenylenediamine or 4,4'-diaminodiphenylether. Polyesters were also prepared from T_{Br_2} with bisphenol-A or ethylene glycol. Synthesis and properties of these polymers were compared with homologous polymers prepared from terephthalic acid (T) or 2,5-dichloroterephthalic acid (T_{Cl_2}) in order to investigate the effect of halogen substitution.

η_{sp}/C decreased in the order for polymers from $T > T_{Cl_2} > T_{Br_2}$ by low temperature solution polymerization, and $T > T_{Br_2} > T_{Cl_2}$ by interfacial polymerization. Melting point decreased in the order for polyamides from $T > T_{Br_2} > T_{Cl_2}$, and polyesters from $T > T_{Cl_2} > T_{Br_2}$. TG curves of polymers from T_{Br_2} showed lower decomposition temperature and higher residue than those of polymers from T or T_{Cl_2} . Self-ignition temperature increased remarkably by halogen substitution especially for polyamides, and polymers from T_{Br_2} showed longer ignition lag than polymers from T_{Cl_2} . Polyesters from T_{Br_2} had better solubility to organic solvents than polyesters from T_{Cl_2} .

(Received September 7, 1977)

1. 緒 言

前報¹⁾において、2,5-ジクロロテレフタル酸を出発物質に用いて各種のポリアミドおよびポリエステルを合成し、塩素置換基がこれらの重合体の合成や物性に及ぼす影響を、塩素置換基のないテレフタル酸からの同種の重合体と比較することによって検討した。その結果、塩素置換が重合体に及ぼす難燃効果は、ナイロン6TではTG曲線で顕著に認められたが、ポリエチレンテレフタレートでは自己消炎性は観察されたものの、TG曲線に

はそれほど明瞭には反映しなかった。ところで、臭素原子は塩素原子の約2倍の難燃効果を有することが報告されている²⁾。そこで本研究では2,5-ジブロモテレフタル酸を合成し、これと4種のジアミンとから4種のポリアミドを合成し、またビスフェノール-Aおよびエチレングリコールとから2種のポリエステルを合成し、臭素置換基がこれらの重合体の合成や物性に及ぼす影響を、前報の塩素置換基を有する同種の重合体と比較することによって検討した。なお本研究では難燃性の評価法として、TG曲線だけでなく、発火温度および発火遅れ時間も測定し、ハロゲン原子の難燃効果をより詳細に比較検討した。

* この報文を「ハロゲンを有する縮合系重合体および繊維に関する研究(第2報). Studies on Halogen-Containing Condensation Polymers and Fibers (Part 2)」とする。

2. 実験法

2.1 単量体の合成

2.1.1 2,5-ジブロモテレフタル酸

500ml 4 ツ口フラスコにテレフタル酸 60g (0.360mol), 臭素 80g (0.050mol), 濃硫酸 150g, 無水硫酸 50g および触媒としてヨウ素 2g を入れた。攪拌下に油浴を約 100℃まで加温した。反応容器ではやがて臭素の還流が始まり、それは最初は激しいが次第にゆるやかになり、5hr 程度ではば終った。この間反応容器内の温度は 70℃付近に保たれた。臭素の還流がほぼ終ると、反応容器内の温度は徐々に上昇した。そこで約 4hr かけて 70℃から 150℃まで昇温し、ついで 150℃で 20min 保った。反応終了後、放冷し、反応混合物を氷水中に注加すると、固体となって生成物が析出した。これを濾別し、水で十分洗浄後、80℃で 10hr 減圧乾燥した。収量 65g。

次にこの固体生成物 65g を 10% 水酸化ナトリウム水溶液に 500ml に加えていった。この時アルカリ水溶液に不溶の物質が存在するのでこれを濾別した。濾液には臭素化テレフタル酸および未反応のテレフタル酸のそれぞれのアルカリ塩が溶け込んでいると考えられるので、これに希塩酸を加えて酸性にし、析出した遊離のジカルボン酸を濾別し、大量の水でくり返し洗浄後 80℃で 10hr 減圧乾燥した。収量 56g。

次にこのジカルボン酸からメタノールおよびエーテルによって臭素化テレフタル酸の抽出を行い、この抽出液を減圧留去した後、得られた臭素化混合物 53g をメタノール 400ml に溶解し、これに触媒として濃硫酸 80g を加え、3hr 還流加熱を行いエステル化させた。得られたエステル化物を希水酸化ナトリウム水溶液で処理して遊離の酸および酸性エステルを除去し、メタノールによる再結晶をくり返して 2,5-ジブロモテレフタル酸ジメチルを得た。収量 46g。このものがほぼ純粋であることは、ガスクロマトグラフィーによる分析で単一ピークを示したことおよび元素分析から確認した。元素分析値(%) : C, 33.91; H, 2.47; Br, 45.26。C₁₀H₈O₄Br₂ としての計算値(%) : C, 34.09; H, 2.27; Br, 45.45。mp. 143-144℃。

得られたジメチルエステル 46g を 20% 水酸化ナトリウム水溶液 500ml 中に加え、1hr 還流加熱してけん化させ、2,5-ジブロモテレフタル酸を得た。これをメタノール-水混合溶液(重量比 50 : 50)から再結晶をくり返して精製した。収量 40g。テレフタル酸をもとにした収率 34%。元素分析値(%) : C, 30.11; H, 1.42; Br ; 48.92。C₈H₄O₄Br₂ としての計算値(%) : C, 29.63; H, 1.23; Br ; 49.38。

2.1.2 2,5-ジブロモテレフタル酸ジクロリド

2,5-ジブロモテレフタル酸を塩化チオニルと常法により反応させ、減圧蒸留(118-120℃/2mmHg)後、*n*-ヘキサンから再結晶をくり返してジクロリドを得た。元素分析値(%) : C, 26.77; H, 0.77。C₈H₂O₂Cl₂Br₂ としての計算値(%) C, 26.59; H, 0.55。mp. 78-79℃(文献値⁹⁾ 80-81℃)。

2.2 ジアミンおよびビスフーノールの精製

前報¹⁾の 2.1.3 に記した方法で行った。

2.3 重縮合法

溶液重縮合および熔融重縮合とも前報¹⁾の 2.2 に記した方法で行った。

2.4 溶液粘度、示差熱分析および熱重量分析

いずれも前報¹⁾の 2.3-2.5 に記した方法で行った。

2.5 発火温度の測定

内径 80mm, 高さ 128mm の電気炉の中に、直径 60mm 高さ 73mm の銅製ブロックを入れ、所定温度に保つ。次に DTA 測定用のアルミ製パン(直径 6mm, 深さ 1.5mm)に粉末状の試料 10mg を充填し、このパンを銅製ブロック上に置いて、自然発火する温度(発火温度)と発火するまでの時間(発火遅れ時間)を測定した。なお、銅製ブロックの温度は、クロメル-アルメル熱電対を用いて測定した。

2.6 溶解性試験

前報¹⁾の 2.6 に記した方法で行った。

3. 結果と考察

3.1 2,5-ジブロモテレフタル酸の合成

2,5-ジブロモテレフタル酸の合成については、2,5-ジブロモ-*p*-シメンと硝酸とを 180℃で加熱する方法⁴⁾、2,5-ジブロモ-1,4-ビストリプロモメチルベンゼンを濃硫酸と加熱する方法⁵⁾などがあるが、これらの合成法はキシレン誘導体の臭素化、その生成物の酸化または加水分解との二工程が少なくとも必要であり、手間がかかり、収率も低下するのではないかと考えられる。

ところで、Rupp⁶⁾はヨウ素を触媒として発煙硫酸の存在下でテトラブロモテレフタル酸を合成するときに副生成物として低臭素化物が生成することを報告している。そこで本研究では、この条件をさらに検討した結果、より温和な反応条件により、2,5-ジブロモテレフタル酸を主生成物とする臭素化物が比較的好収率で得られることを見いだした。また鉍酸とメタノールによるエステル化を利用することにより、2,5-ジブロモテレフタル酸を容易に単離できることが判明した。

3.2 溶液粘度

重合物の収率と還元比粘度を表 1 に示す。2,5-ジブ

Table 1 Yield and η_{sp}/C of polyamides and polyesters.

Diamine or diol	Polymer	Method of ^{a)} preparation	Yield (%)	η_{sp}/C (g/dl)
$H_2N(CH_2)_6NH_2$	6 T _{Br₂}	IP	89	0.49
	PipT _{Br₂}	SP	88	0.32
H_2N -	PT _{Br₂}	SP	67	0.14
H_2N -	OT _{Br₂}	SP	84	0.29
	AT _{Br₂}	IP	81	1.15
$HO(CH_2)_2OH$	PET _{Br₂}	MP	—	0.51 ^{b)}

^{a)} IP; interfacial polymerization, SP; low temperature solution polymerization, MP; melt polymerization.

^{b)} Intrinsic viscosity.

ロモテレフタル酸 (T_{Br₂}) からの重合物の溶液粘度は、前報¹⁾の表2に記したテレフタル酸 (T) からの重合物のそれと比較すると、ポリアミド・ポリエステルとも低い。これは前報¹⁾の表2に記した2,5-ジクロロテレフタル酸 (T_{Cl₂}) からの重合物の場合と同様に、臭素原子の立体障害によるものと思われる。ところが、IP法で調製したポリアミドの6 T_{Br₂} およびポリエステル(AT_{Br₂})は、それらのT_{Cl₂}からの重合物よりも溶液粘度が高い。これはI効果が臭素原子のほうが塩素原子よりも弱いために、T_{Br₂}からの酸クロリドのほうがT_{Cl₂}からの酸クロリドよりも加水分解を受けにくく、水を使用するIP法では溶液粘度が高くなったものと思われる。このことは、PipT_{Br₂}をIP法で調製すると $\eta_{sp}/C=0.66$ の重合物が得られたことから確認された。

3.3 示差熱分析 (DTA)

重合物のDTA曲線を図1に示す。また融点 (T_m) と熱分解開始点 (T_d) を表2に示す。なお、DTAの検出器の取り換え、温度補正などを行ったためにTおよびT_{Cl₂}からの重合物の値についても前報¹⁾と相違が生じたので、それらの重合物の値も表2に併記した。

図1のT_{Br₂}からの重合物のDTA曲線は、前報¹⁾の図2および図3と同様に、融解ピーク面積がTからの重合物よりも小さく、臭素置換基によって分子鎖の充填性が阻害され、重合体の結晶性が低下したと思われる。なお、ポリエステルについては、融解ピークが観察されなかったため、表2には熱板顕微鏡下で測定した軟化点を示した。

表2において、 T_m はポリアミドの場合にはT_{Br₂} から

Fig. 1 DTA curves of polyamides and polyesters.

Table 2 T_m ^{a)} and T_d ^{b)} of polyamides and polyesters.

Polymer	T_m (°C)	T_d (°C)	Ratio of T_m (°K) (T _{Cl₂} or T _{Br₂} /T)
6 T	375	442	—
6 T _{Cl₂}	315	362	0.91
6 T _{Br₂}	330	352	0.93
PipT	490	460	—
PipT _{Cl₂}	380	355	0.86
PipT _{Br₂}	400	364	0.88
PT	560	522	—
PT _{Cl₂}	365	330	0.77
PT _{Br₂}	372	325	0.77
OT	490	477	—
OT _{Cl₂}	434	390	0.94
OT _{Br₂}	450	382	0.95
AT	350 ^{c)}	415	—
AT _{Cl₂}	240 ^{d)}	356	0.82
AT _{Br₂}	226 ^{d)}	351	0.80
PET	253	400	—
PET _{Cl₂}	162	372	0.83
PET _{Br₂}	97 ^{d)}	340	0.70

^{a)} Melting point.

^{b)} Decomposition starting point.

^{c)} Literature value from Morgan.⁷⁾

^{d)} Measured by hot-plate method.

の重合物のほうが、 TC_{12} からの重合物よりも高くなっているが、ポリエステルの場合には逆に低くなっていることが注目される。置換基が塩素原子よりも大きな臭素原子になると、立体障害により結晶格子中の分子鎖の充填性はより阻害されると予想されるが、ポリアミドの場合には、分子鎖間に水素結合が作用するために、充填性の阻害が軽減され、逆にかさばりのより大きな臭素原子の側鎖のために、分子鎖の屈曲・回転性の束縛によるエントロピー効果が大きく作用して、 TBr_2 からの重合物のほうが融点が高くなったものと推定される。

ポリエステルの場合には、分子鎖間の凝集力がポリアミドよりも小さいために、塩素原子よりも大きな臭素原子による分子鎖の充填性阻害効果がエントロピー効果よりも大きく作用して、融点が低くなったものと推定される。この現象は PETBr_2 と PETCl_{12} との T_m の比較において特に顕著に認められ、 PETCl_{12} では熱処理することによって DTA 曲線に明確な融解ピークが出現したが¹⁾、 PETBr_2 では同様の熱処理を行っても融解ピークが出現しなかった。 TBr_2 からの重合物の、絶対温度での T からの重合物の比の値は、 PET を除けば、 T_m の差があまり大きくないために、 TC_{12} からの重合物のそれらの値とそれほど大きな差異は認められない。 T_d については、 TBr_2 からの重合物のほうが TC_{12} からの重合物よりも低温で分解が始まるようである。

3.4 熱重量分析 (TG)

6 TBr_2 および PETBr_2 の空気中での TG 曲線を図 2 および図 3 に示す。比較のため 6 T と 6 TC_{12} あるいは PET と PETCl_{12} の TG 曲線も併記した。ハロゲン原子が導入されるとより低温で分解が始まることが観察される。また臭素置換重合体のほうが、塩素置換重合体よりも低温での重量減少が大きい。これは C-Br の結合解離エネルギーが 54 kcal/mol であり、 C-Cl の 67 kcal/mol

Fig. 2 TG curves of polyamides in air.

--- 6 T , 6 TC_{12} , — 6 TBr_2 .

Fig. 3 TG curves of polyesters in air.

--- PET , PETCl_{12} , — PETBr_2 .

mol よりも小さいことによるものであろう¹⁰⁾。

難燃性の一つの目安となる熱分解残渣の量は、ポリアミド、ポリエステルとハロゲン原子が導入されることによって多くなっているが、塩素置換重合体よりも臭素置換重合体のほうが多い。このことから、難燃効果は塩素原子よりも臭素原子のほうが大きいことが支持される。

3.5 発火性

石井⁹⁾は各種繊維の自然発火温度を測定し、発火開始温度および発火遅れ時間から、繊維の発火性を比較することが可能であることを報告している。本研究においても、各種重合体の難燃性の評価の一方法として、発火性を検討した。自然発火現象が現れる温度、およびその温度における発火遅れ時間の測定結果を、表 3 に示す。

まずハロゲンを含まない重合体について比較すると、重合体の鎖中の芳香環が増加するほど発火開始温度は高くなっている。この現象の原因は結合解離エネルギー⁹⁾が、 C=C では 146 kcal/mol であり、 C-C の 83.1 kcal/mol に比べてかなり高いために、芳香環が重合体の鎖中に多く含まれるほど分解しにくくなり、可燃性ガスが発生しにくくなることによると推定される。次に、芳香環にハロゲン原子が導入されることによって発火開始温度が高くなることが、特にポリアミドにおいて顕著に観察され、ハロゲン原子の難燃効果が明瞭に識別される。含ハロゲン難燃剤の難燃作用機構としては (1) ラジカル反応の禁止作用 (2) 不活性ガスによる希釈作用の二つの説があるが、いずれの難燃作用機構においても、ハロゲンが存在することにより、高分子物質の燃焼を継続させるガス相を変化させて、燃焼を禁止するものである¹⁰⁾。

ここで、塩素と臭素の難燃効果を比較すると、発火開始温度が 6 TBr_2 のほうが 6 TC_{12} よりも 50°C 高い程度で、その他の重合体では発火開始温度は相違しないが、同一

Table 3 Ignition lag (sec.) of polyamides and polyesters.

Polymer	Temperature (°C)								
	500	550	600	650	700	750	800	850	900
66	19.2	5.0	2.8	1.2	1.0	1.0	0.8	0.8	0.6
6 T			14.6	5.4	2.6	1.8	1.0	0.8	
6 T _{Cl₂}						2.2	1.0	1.0	
6 T _{Br₂}							1.2	1.0	
PipT						3.8	2.4	1.0	1.0
PipT _{Cl₂}									9.6
PipT _{Br₂}									10.2
PT						1.0	1.0	0.8	0.8
PT _{Cl₂}									11.0
PT _{Br₂}									12.2
OT						2.2	1.4	1.0	0.8
OT _{Cl₂}									3.2
OT _{Br₂}									3.8
AT							1.8	1.2	1.0
AT _{Cl₂}								5.2	4.8
AT _{Br₂}								9.0	6.2
PET			5.8	3.6	1.4	1.2	0.8	0.6	
PET _{Cl₂}				5.8	2.2	1.8	1.0	0.8	
PET _{Br₂}				5.6	2.4	2.2	1.0	0.8	

発火温度の重合体においては、その発火遅れ時間は臭素置換重合体のほうが塩素置換重合体より長いことが観察され、臭素のほうが塩素よりも難燃効果が大いことが、発火遅れ時間からも識別される。

さらに表 3 で注目されるのは、ハロゲン原子の導入により、発火開始温度がポリエステルでは 50°C 高くなっているが、ポリアミドでは 150°C 程度と顕著に高くなっていることである。この相違の原因は、ポリアミドでは難燃元素とされている²⁾窒素原子を含んでいるために、ハロゲン原子の難燃効果が強められたからであろう。

3.6 溶解性試験

溶解性試験の結果を表 4 に示す。塩素置換重合体と比較して、臭素置換重合体の溶解性は、ポリアミドについてはあまり差はみられないが、ポリエステルについてはかなり増加しているようである。この原因には、3.3 で述べたように、ポリエステルは臭素置換によって結晶性が顕著に低下したことがあげられよう。

Table 4 Solubility^{a)} of polyamides and polyesters.

Solvent	Polyamide				Polyester	
	6 T _{Br₂}	PipT _{Br₂}	PT _{Br₂}	OT _{Br₂}	AT _{Br₂}	PET _{Br₂}
Sulfuric acid	++	++	++	++	+	++
Trifluoroacetic acid	++	+	-	-	-	++
N-methyl-2-pyrrolidone	+	-	+	++	++	++
Dimethylformamide	-	-	-	-	+	++
Dimethylformamide/Lithium chloride (95:5 by wt.)	+	-	++	++	++	++
Chloroform	-	-	-	-	+	++
Chlorobenzene	-	-	-	-	-	++
Acetone					-	-
Methanol					-	-
Pyridine					+	++
Phenol	++	-	-	-	-	++
m-Cresol	++	+	-	-	+	++
o-Chlorophenol	-	+	-	-	++	++
Tetrachloroethane	-	-	-	-	++	++
Phenol/Tetrachloroethane (60:40 by wt.)					++	++
Dimethyl sulfoxide	+	-	-	-	-	++

^{a)} Soluble cold (++); Soluble hot (+); insoluble (-).

Tested at concentration of 10 mg of polymer in 0.3~0.5 ml of solvent.

文 献

- 1) 清造 剛、永田 実、内野規人；織学誌，**33**，
T-325 (1977)
 - 2) J. W. Lyons; "The Chemistry and Uses of Fire
Retardants" Wiley Inter., P. 370 (1970)
 - 3) A. Claus; *J. Prakt. Chem.*, [2] **37**, 23 (1880)
 - 4) A. Claus; *Chem. Ber.*, **13**, 904 (1880)
 - 5) Gen. Aniline Works; U.S.P. 1867766 (1928)
 - 6) E. Rupp; *Chem. Ber.*, **29**, 1626 (1896)
 - 7) P.W. Morgan; "Condensation Polymers" Inter.
Publishers., P. 335 (1965)
 - 8) 石井 穆，関口達男，高谷達雄；織学誌，**28**，
T-359 (1972)
 - 9) 神戸博太郎；「高分子の熱分解と耐熱性」培風館，
p. 287 (1974)
 - 10) 立川利久；高分子，**22**, 230 (1973)
-