(昭和53年7月13日受理)

ハロゲン化 *p*-ヒドロキシ安息香酸からのポリエーテルエステル同族体の結晶化挙動と赤外スペクトル*

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

CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR AND INFRARED SPECTRUM OF POLYETHER-ESTER HOMOLOGS FROM HALOGENATED *p*-HYDROXYBENZOIC ACID*

By Minoru Nagata** and Tsuyoshi Kiyotsukuri***

** (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)

Glass transition and crystallization were studied for polyether-ester homologs having halogen substituent on the benzene ring; Polyethylene 1,2-diphenoxyethane-*p,p'*-dicarboxylate (PEB), Polyethylene 1,2-di(*o*-chlorophenoxy)ethane-*p,p'*-dicarboxylate (PEB_{Cl₂}), Polyethylene 1,2-di(*o*-bromophenoxy)ethane-*p,p'*-dicarboxylate (PEB_{Br₂}), Polyethylene 1,2-di(*o,o'*-dichlorophenoxy)ethane-*p,p'*-dicarboxylate (PEB_{Cl₄}) and Polyethylene 1,2-di(*o,o'*-dibromophenoxy)ethane-*p,p'*-dicarboxylate (PEB_{Br₄}).

Glass transition temperature measured by DTA increased in the order, PEB < PEB_{Cl₂} ≃ PEB_{Cl₄} < PEB_{Br₂} < PEB_{Br₄}. Cold crystallization temperature measured by DTA increased in the order, PEB < PEB_{Cl₂} < PEB_{Br₂}, and PEB_{Cl₄} and PEB_{Br₄} showed no crystallization peak. The crystallization rate followed by the change of density decreased in the order, PEB > PEB_{Cl₂} > PEB_{Br₂} > PEB_{Cl₄}. Crystallinity estimated by the X-ray diffraction intensity curve also decreased by halogen substitution. Effect of halogen substitution and crystallization on the infrared spectrum of polyether-ester homologs was studied. Some discussion was made on these results.

(Received July 13, 1978)

1. 緒 言

前報¹⁾において、*p*-ヒドロキシ安息香酸をハロゲン化し、これを用いて数種のポリエーテルエステル型重合体を合成し、ハロゲン置換基の位置や種類が重合体の合成や物性に及ぼす影響を検討した。その結果、ハロゲン置換基の数が増えるとポリエーテルエステルの結晶性が低下し、この作用は塩素原子よりも臭素原子のほう

が大きいことが判明した。しかし、既報^{2,3)}のハロゲン化テレフタル酸からのポリエステルよりも、結晶性の低下は小さかった。この原因は、ポリエーテルエステル型重合体の場合には、ハロゲン置換基がカルボキシル基に対して *m*-位になり、立体障害が軽減されることによると解された。

ポリエステルの結晶化挙動に関しては多数の研究報告が見られるが⁴⁾、結晶化挙動に及ぼす核置換基の影響に関しては、ポリエーテルエステルについてメチル基およびメトキシル基の影響が検討されている⁵⁾程度である。

そこで本研究では、ハロゲン化 *p*-ヒドロキシ安息香酸からのポリエーテルエステル同族体について、示差熱

* 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4報)」「Studies on Halogen-Containing Condensation Polymers and Fibers (Part 4)」とする。

分析、密度測定、X線分析および赤外分析を行い、結晶化挙動に及ぼすハロゲン置換基の影響を組織的に検討した。またハロゲン置換に伴う赤外吸収スペクトルの変化についても検討を加えた。

2. 実験法

2.1 重合体

本研究で用いた5種類のポリエーテルエステルの合成法については前報¹⁾に記した。用いた重合体の化学構造、略号および固有粘度を表1に示す。

2.2 フィルム成形法

試料約450mgを、5cm角に切りぬいた厚さ95 μ のアルミ箔をスペーサーとして用いてアルミ箔の間にはさみ、ホットプレス中に入れて融点より10~20℃高い温度で1~2min予熱し、脱泡のため、約50 kg/cm²で加圧—除圧を5回くり返し、最後に約200 kg/cm²に加圧し、氷水中で急冷して製膜した。得られたフィルムの厚さは150 μ 前後であった。また赤外分析用のフィルムは、スペーサーを用いないで同様な方法で製膜した。得られたフィルムの厚さは20 μ 前後であった。

2.3 示差熱分析法

島津DT-2B型示差熱分析装置にMDM-20型マイクロ試料容器を付加し、基準物質には α -アルミナを用い、試料量10mg、昇温速度10℃/min、感度 $\pm 50\mu$ VでN₂ガスふん囲気中で測定した。

2.4 密度測定法

塩化亜鉛水溶液を用い、30℃で浮沈法により測定した。すなわち、フィルム試料が試験管の中央で静止状態に達した時の混合液の密度をピクノメータを用いて測定した。

2.5 X線測定法

熱処理フィルムを供試して、東芝ADG-301型X線回折装置を使用し、NiフィルターしたCuK α 線を用い、反射法によって干渉強度曲線を作製した。

2.6 赤外吸収スペクトル測定法

試料2mgを臭化カリウム200mgと混合して加圧錠剤成形した錠剤、またはホットプレスで製膜したフィルムを用い、日本分光IRA-1型赤外分光光度計を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 示差熱分析(DTA)

前報¹⁾では、融点および熱分解開始温度について、マクロ法DTAにより検討を加えたが、本報では引き続きポリエーテルエステル同族体の結晶化挙動について、ミクロ法DTAにより検討した。

前報²⁾の3.2中に記した方法で調製した無定形試料、およびこの無定形試料を140℃で5hr乾熱処理した熱処理試料のDTA曲線を図1に示す。無定形試料の昇温DTA曲線には、いずれもガラス転移(T_g)に基づく吸熱変曲点が観察される。結晶化に基づく発熱ピーク(T_{cc})、

Table 1 Polymer symbol, chemical structure and intrinsic viscosity of polyether-ester homologs.

Polymer symbol	Chemical structure	Intrinsic viscosity (dl/g)
PEB	$\text{-(OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n$	0.58
PEB _{Cl₂}	$\text{-(OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_3\text{ClOCH}_2\text{CH}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_3\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n$	0.53
PEB _{Br₂}	$\text{-(OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_3\text{BrOCH}_2\text{CH}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n$	0.50
PEB _{Cl₄}	$\text{-(OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n$	0.51
PEB _{Br₄}	$\text{-(OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}\langle\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n$	0.42

Fig. 1 DTA curves of polyether-ester homologs.

融解に基づく吸熱ピーク (T_m), および降温時の結晶化に基づく発熱ピーク (T_{mc}) は, PEB, PEB_{Cl_2} , および PEB_{Br_2} には観察されるが, PEB_{Cl_4} と PEB_{Br_4} にはこれらは観察されない。このことは PEB_{Cl_4} や PEB_{Br_4} が結晶化しにくいことを示すものであり, ハロゲン置換基の数が増すと結晶性が顕著に低下することが推定される。ところが, PEB_{Cl_4} や PEB_{Br_4} も熱処理を行うと融解のピークが出現しており, 結晶化が進行することがわかる。また PEB, PEB_{Cl_2} および PEB_{Br_2} を熱処理した場合は単一の融解ピークしか示さないが, PEB_{Cl_4} と PEB_{Br_4} は多重融解ピークを示している。このような熱処理による多重融解ピークの出現は, 前報²⁾ のポリエチレン 2, 5-ジクロロテレフタレートでも観察された。熱処理に伴う多重融解ピークの出現やその変化に関しては, ナイロン 66⁶⁾ や PET⁷⁾ について詳細に研究されており, 結晶のサイズや完全さの熱処理による変化に帰せられている。

主鎖がミクロブラウン運動を開始してから急速な結晶化が起こるまでの温度差である $T_{cc} - T_g$ は, 結晶化のし易さの尺度となるが⁸⁾ ポリエーテルエステル同族体の場合にはこの値は, $\text{PEB} = 16^\circ$, $\text{PEB}_{\text{Cl}_2} = 41^\circ$ および $\text{PEB}_{\text{Br}_2} = 58^\circ$ である。PET では $T_g = 69^\circ\text{C}$, $T_{cc} = 128^\circ\text{C}$ であるから²⁾, この値は 59° となるが, この結果はポリエーテルエステルでは核置換基を有する PEB_{Cl_2} や PEB_{Br_2} でさえ PET よりも値が小さく, 結晶化し易いことを示唆しており注目される。この原因は, ポリエーテルエステル同族体の主鎖に存在するエーテル結合の易屈曲性の効果に帰せられよう。

ポリエーテルエステル同族体の T_g は $\text{PEB} = 65^\circ\text{C}$, $\text{PEB}_{\text{Cl}_2} = 84^\circ\text{C}$, $\text{PEB}_{\text{Br}_2} = 92^\circ\text{C}$, $\text{PEB}_{\text{Cl}_4} = 85^\circ\text{C}$, そして $\text{PEB}_{\text{Br}_4} = 100^\circ\text{C}$ である。 T_g は置換基の導入により高くなり, また塩素原子よりも臭素原子で置換されるは

うが高くなっている。これは無定形領域中の分子鎖の屈曲や回転が, ハロゲン原子の立体障害によって阻害されるためであり, したがって塩素原子よりも大きい臭素原子のほうが阻害の程度がより大きく, T_g が高くなったと思われる。なお, PEB_{Cl_4} は塩素置換基の数が PEB_{Cl_2} の 2 倍あるのに, T_g は 1° しか相違せず注目されるが, この原因は次節で密度測定の結果と関連させて検討する。

3.2 密度測定

ポリエーテルエステル同族体の結晶化の難易について, 先に DTA によって検討を加えたが, 結晶化に関してより定量的な知見を得るために, ポリエーテルエステル同族体の乾熱処理時間に伴う密度変化を測定した。なお, PEB_{Br_4} については, その密度が高く (1.9 以上), 塩化亜鉛水溶液では測定が困難なため, 測定しなかった。測定結果を図 2 に示す。PEB を除いていずれの曲線も一定の結晶化誘導期間を経て急速に結晶化が起こり, その後いわゆる第二次結晶化が進行して平衡値へと近づいていく。結晶化誘導期間 (結晶核形成) は, PEB では測定しえないほど短く, 半結晶化時間は 3~4 sec である。 PEB_{Cl_2} は前者が 10~30 sec, 後者が 50~60 sec, PEB_{Br_2} は前者が 60~120 sec, 後者が 350~400 sec であり, PEB_{Cl_4} は前者が 600~700 sec, 後者は 1200~1300 sec である。これから無定形試料の熱処理による結晶化のし易さは $\text{PEB} > \text{PEB}_{\text{Cl}_2} > \text{PEB}_{\text{Br}_2} > \text{PEB}_{\text{Cl}_4}$ の順であり, DTA によって測定した $T_{cc} - T_g$ による結晶化のし易さの順序と一致する。

無定形試料の密度は $\text{PEB} < \text{PEB}_{\text{Cl}_2} < \text{PEB}_{\text{Cl}_4} < \text{PEB}_{\text{Br}_2} < \text{PEB}_{\text{Br}_4}$ の順で大きくなっており, ハロゲン置換基がつくことによって, また塩素原子よりも臭素原子のほうが密度が高くなることがわかる。ここでハロゲ

Fig. 2 Crystallization curves of polyether-ester homologs heat-treated at 140°C in air.

Table 2 Volume expansion calculated from density of amorphous polyether-ester homologs.

Polymer	Observed density (g/cm ³)	Calculated density (g/cm ³)	Volume expansion (%)
PEB	1.291	—	—
PEB _{Cl₂}	1.430	1.562	92
PEB _{Br₂}	1.696	1.913	12.8
PEB _{Cl₄}	1.515	1.834	21.1
PEB _{Br₄}	> 1.9	2.534	

ン置換基を有する重合体のくり返し単位の分子鎖がハロゲン置換基のない PEB のそれと同じ体積を占めると仮定して、PEB の実測密度 1.291 をもとにして求めたハロゲン置換基を有する重合体の計算密度を実測密度とともに表 2 に示す。いずれのポリエーテルエステルも計算密度よりも実測密度のほうが低く、ハロゲン置換基のかさばりが分子鎖間の接近を阻げ、くり返し単位の分子鎖あたりの体積が増加していることが推定される。そこで、実測密度を与えるために必要な体積の増加率を算出して表 2 に併記した。体積増加率は $\text{PEB}_{\text{Cl}_2} < \text{PEB}_{\text{Br}_2} < \text{PEB}_{\text{Cl}_4}$ であり、置換基の数が増えると、また塩素原子よりも臭素原子のほうが、分子鎖間の接近をより阻げることがわかる。これを塩素置換について比較すると、2 個の塩素置換よりも 4 個の塩素置換のほうが体積増加率が 2 倍以上に大きくなっており、分子鎖間をより広げることが注目されよう。前節で、 PEB_{Cl_4} は PEB_{Cl_2} と比べて分子鎖の回転や屈曲を阻害する塩素原子の数が 2 倍あるのに、 T_g は 1° しか上昇しないことを指摘したが、この原因は PEB_{Cl_4} のほうが塩素原子あたりの体積増加率が大きいことから、自由体積が増加して分子鎖の易動性が増したことにあると結論されよう。

3.3 X線分析

熱処理試料の X 線回折強度曲線を図 3 に示す。ハロゲン置換基がつくと、結晶性が急激に低下していくことが観察される。PEB についてこの回折強度曲線から算出した結晶化度は 34% であり、また PEB の結晶密度 1.45⁹⁾ を用いて密度法により算出した結晶化度は 37% であった。ハロゲン置換基のついた重合体の回折ピークの位置は、PEB のそれらとかなり相違しており、ハロゲン置換基のために結晶格子がかなり変化することが推定されるが、結晶構造に関しては続報で繊維図により検討する予定である。

3.4 赤外吸収スペクトル

ポリエーテルエステル同族体の無定形薄膜および結晶性薄膜 (140°C, 5 hr 乾熱処理) を調製し、ハロゲン置

Fig. 3 X-ray diffraction intensity curves of polyether-ester homologs heat-treated at 140 °C for 5 hr.

換基による吸収の変化および結晶化による吸収強度の変化を PEB の吸収の帰属¹⁰⁾を基準として比較検討した。なお、赤外吸収スペクトルの代表例として、PEB, PEB_{Cl_2} および PEB_{Cl_4} のそれらを図 4 に示した。

(a) 芳香環のスペクトル

芳香環に帰属されるスペクトルを表 3 に示した。3050 cm^{-1} の吸収は、すべての芳香環にみられる C-H の伸縮振動によるものである。1605 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} および 1420 cm^{-1} の吸収は、ベンゼン核の骨格振動に起因するものであり、主として置換基の位置と種類により左右され、ハロゲンのような重い原子がつくと低波数へ移行するとされているが¹¹⁾、ポリエーテルエステル同族体においても、塩素置換基よりも臭素置換基のほうが、またベンゼン環に 1 個のハロゲン置換基をもつ PEB_{Cl_2} や PEB_{Br_2} よりも 2 個のハロゲン置換基をもつ PEB_{Cl_4} や PEB_{Br_4} のほうが、いずれも低波数側へ移行している。1010 cm^{-1} の吸収は PEB だけにみられ、他のポリエーテルエステルにはみられないが、これは 1035~1060 cm^{-1} の吸収が他のポリエーテルエステルでは強すぎて、この吸収がマスクされているためだと思われる。

(b) C-O-C 結合のスペクトル

C-O-C に帰属されるスペクトルを表 4 に示した。PEB に特有な吸収とされている 1315 cm^{-1} の吸収¹⁰⁾は、 PEB_{Cl_2} と PEB_{Br_2} にはみられるが、 PEB_{Cl_4} と PEB_{Br_4} にはみられない。1035 cm^{-1} の吸収は対称伸縮振動に帰属され、すべてのポリエーテルエステルにみられるが、結晶化によって吸収強度が増加したのは PEB のみであった。

(c) エチレン結合のスペクトル

Fig. 4 (a) Infrared spectrum of PEB (--- after heat-treated).

Fig. 4 (b) Infrared spectrum of PEB_{Cl₂} (--- after heat-treated).

Fig. 4 (c) Infrared spectrum of PEB_{Cl₄} (--- after heat-treated).

Table 3 Vibrational assignments for benzene ring (cm^{-1}).

	PEB	PEB _{Cl₂}	PEB _{Br₂}	PEB _{Cl₄}	PEB _{Br₄}
CH stretching	3050	3050	3050	3050	3050
Vibration of benzene ring	1605	1600	1600	1590	1588
"	1580	1575	1570	1558	1547
"	1510	1500	1494		
"	1420	1410	1400	1385	1380
CH deformation in plane	1100	1110	1100	1132	1124
"	1010				
Vibration of benzene ring	845	823	823	800	768

Table 4 Vibrational assignments for C—O—C group (cm^{-1}).

	PEB		PEB _{Cl₂}		PEB _{Br₂}		PEB _{Cl₄}		PEB _{Br₄}	
	amorph.	cryst.	amorph.	cryst.	amorph.	cryst.	amorph.	cryst.	amorph.	cryst.
ν (Ph—O)	1315	1315	1310	1310	1310	1310				
ν_a (CO—O)	1280	1280								
ν_a (CO—O)	1260	1260								
ν_a (CO—O)	1245	1245	1255	1255	1260	1260	1260	1260	1256	1256
ν_s (C—O) gauche	1100	1100	1105	1105	1110	1110	1132	1132	1125	1125
ν_s (C—O) gauche	1060	1060	1060	1060	1056	1056	1078	1078	1065	1065
	1035	+	1035	1035	1035	1035	1035	1035	1035	1035
ν_a (C—O) trans	970	+	985	+	982	+	996	+	996	+
			920	+	935	+	930	930	925	925
			900	—	910	—	905	905	905	905
Out of plane (O=C—O)	768	768	768	768	768	768	758	758	758	758

+, intensity increased; —, intensity decreased by crystallization.

Table 5 Vibrational assignments for ethylene group (cm^{-1}).

	PEB		PEB _{Cl₂}		PEB _{Br₂}		PEB _{Cl₄}		PEB _{Br₄}	
	amorph.	cryst.	amorph.	cryst.	amorph.	cryst.	amorph.	cryst.	amorph.	cryst.
ν_a (CH ₂)	2930	2930	2930	2930	2930	2930	2950	2950	2940	2940
ν_s (CH ₂)	2870	2870	2870	2870	2870	2870	2870	2870	2870	2870
δ (CH ₂)	1478	+	1478	+	1478	+	1470	1470	1460	1460
δ (CH ₂)	1453	—	1453	—	1453	—	1445	1445	1440	1440
r_w (CH ₂)	1370	—	1370	—	1370	—	1385	1385	1380	1380
							1365	—	1365	1365
r_w (CH ₂)	1337	+	1337	+	1337	+	1337	+	1337	+
r_t (CH ₂)	1165	1165	1165	1165	1165	1165	1125	1125	1125	1125
r_r (CH ₂)	900	—	900	—	910	—	905	—	905	905
r_r (CH ₂)	masked	855								

エチレンに帰属されるスペクトルを表5に示した。

PEB_{Cl₂}やPEB_{Br₂}の無定形状態と結晶性状態との吸収強度の増減は、PEBのそれと非常によく一致している。1337 cm⁻¹の吸収は、すべてのポリエーテルエステルが結晶化によって吸収強度が増加している。1370 cm⁻¹のエチレンゴーシュのたてゆれは、PEB_{Cl₄}とPEB_{Br₄}では1365 cm⁻¹と1385 cm⁻¹(または1380 cm⁻¹)にあらわれ、PEB_{Cl₄}の1365 cm⁻¹の吸収のみが結晶化によってその強度が減少している。

(d) C=O結合のスペクトル

エステルの伸縮振動は1735±5 cm⁻¹にあり、C=Oの炭素原子の電子密度が高くなると低波数側へ移行し、逆に低くなると高波数側へ移行するが¹²⁾ PEBでは1715 cm⁻¹、PEB_{Cl₂}では1722 cm⁻¹、PEB_{Br₂}では1720 cm⁻¹、PEB_{Cl₄}とPEB_{Br₄}では1725 cm⁻¹と、ハロゲン置換基の数が増すと高波数側に吸収が移行している。これは、C=O炭素原子上の電子密度がI効果により低くなったためだと思われる。

以上の結果、ハロゲン置換基の種類による吸収の変化よりも、ハロゲン置換基の数による吸収の変化のほうが大きいこと、および結晶化による吸収強度の変化は結晶性の低いもののほど小さいことが判明した。

文 献

- 1) 永田 実, 清造 剛, 内野規人; 織学誌, **34**, T-551 (1978)
- 2) 清造 剛, 永田 実, 内野規人; 織学誌, **33**, T-325 (1977)
- 3) 永田 実, 清造 剛, 内野規人; 織学誌, **34**, T-310 (1978)
- 4) たとえば, L. Mandelkern; "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill, New York (1963)
- 5) 今村力造, 清造 剛, 山本吉威, 三軒 斉, 堀尾正雄; 織学誌, **23**, 58 (1967)
- 6) たとえば, J. P. Bell, P. E. Slade, J. H. Dumbleton; *J. Polymer Sci.*, **A2**, **6**, 1773 (1968)
- 7) たとえば, J. P. Bell, T. Murayama; *J. Polymer Sci.*, **A2**, **7**, 1059 (1969)
- 8) 清造 剛, 長沢幸進; 織学誌, **32**, T-187 (1976)
- 9) 山本吉威; 芳香族ポリエーテルエステルに関する研究(京都大学学位論文) p.183 (1965)
- 10) 今村力造, 清造 剛, 山本吉威, 三軒 斉, 堀尾正雄; 織学誌, **23**, 51 (1967)
- 11) 島内武彦; 「赤外線吸収スペクトル解析法」南江堂, p.48 (1962)
- 12) 平田義正; 「赤外線吸収スペクトル第11集」南江堂, p.137 (1960)