(昭和 59 年 9 月 10 日受理)

ハイドロキノンと3,4'-オキシまたは3,4'-カルボニルジ安息香酸からなるポリアリレート合成, 熱特性および繊維性能

東レ株式会社繊維研究所 神田 拓馬・松田 敏和

SYNTHESIS, THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYARYLATES DERIVED FROM HYDROQUINONE AND 3,4'-OXY- AND/OR 3,4'-CARBONYLDIBENZOIC ACID

By Takuma Jinda and Toshikazu Matsuda

(Research Association for Basic Polymer Technology;
Toray Industries, Inc. Fiber and Textile Research Labs.
Sonoyama, Otsu 520)

Poly(p-phenylene-3,4'-oxydibenzoate) (I), poly(p-phenylene-3,4'-carbonyldibenzoate) (II) and random copolymers of I and II were prepared by melt polymerization and their thermal properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC). All these polyarylates were crystalline and the melting temperatures of copolymers monotonously increased with increasing the content of II. DSC data suggested that these copolymers were isomorphous. The polymer-II and the copolymers containing more than 50 mole% II component were found to form optically anisotropic melts. The melt-spun and hot-drawn polymer-I and the as-spun polymer-II were heat-treated under vacuum for several hours in order to improve the mechanical properties of fibers. The following tensile properties were observed for the fiber from the polymer-I; tenacity (T) = 9.7 g/d, elongation (E) = 2.7% and initial modulus (M_i) = 364 g/d, and for the polymer-II; T = 10.6 g/d, E = 1.6% and M_i = 671 g/d, respectively. Fiber identity periods of polymers I and II and copolymer I/II (30/70) were estimated to be ca. 17.1 Å from X-ray diffraction data. This indicated that the molecular chain fully extended along the fiber axis.

(Received September 10, 1984)

1. 緒 言

近年、サーモトロピック、すなわち融液が光学異方性を示すポリアリレートについて数多く研究されている。これらのポリマーは一般に芳香環からの鎖伸長結合が同軸もしくは平行で逆向きに伸びている、いわゆる剛直性ポリマーがほとんどであり、エーテルやケトンのような屈曲基をもつモノマーを主成分に含むものはあまり見当らない。du Pont 社が報告したポリ(3,4'-カルボニルジフェニレンテレフタレート)[m(co)pT]はその数少ないポリマーのひとつであり¹⁾、これはとりうる立体配置によってはポリマー鎖がかなり剛直になる。

筆者らは既に、全芳香族ポリエーテルエステルの一次

構造と熱特性の関係について検討し、一般に m -配向のような対称性の低い成分を二塩基酸側に導入したポリマーがビスフェノール側に導入したものよりも高結晶性かつ高融点であるという一般則が成立つことを示した²⁾。エーテル基とケトン基はほぼ同じ結合角をもつから、上記ポリマーの二塩基酸成分とビスフェノール成分の構造を逆転させたポリ(p -フェニレン-3,4'-カルボニルジベンゾエート)[Hm(co)p]、また、そのケトン基をエーテル基に変えたポリ(p -フェニレン-3,4'-オキシジベンゾエート)(Hmp)がどのような熱特性をもつか、また、その融液が光学異方性を示すかどうかは興味ある問題である。さらに、それらからなるランダム共重合体が同形置換になるかも興味をもたれる。そこで、Hmp、

Hm(co)p 各ホモポリマーおよびそれらからなるランダム共重合体を合成し、その熱特性(融点、ガラス転移温度など)および融液の光学異方性の有無を調べた。さらに、二、三のポリマーを溶融紡糸して繊維化し、その引張特性を評価した。

なお、本報告で取扱うポリマーの略号と化学構造式を以下に記す。

式中のカッコ内はカッコ内の単位の向きが不規則であることを示す。

2. 実験方法

2.1 モノマー

3, 4'-カルボニルジ安息香酸は次式の経路で合成した。

m. p. 337°C (DSC法)。文献値 337°C⁸⁾。

その他のモノマーは既報²⁾の 2. 1 に記したものをを用いた。

2.2 重合方法

脱酢酸重合法を用いた。具体的な処方方は既報³⁾の 2. 2 に記した方法に準じた。

2.3 製糸方法

既報^{2, 4)}の 2. 3 に記した方法によった。ただ、糸の長時間熱処理は既報⁴⁾の弛緩状態での処理の他に定長法も

を用いた。この場合、長さ 100 mm のガラス板に糸を並べ両端を接着剤で固定した。また、個々の糸の処理条件は結果の部(表 2)に記した。表中の 250, 1→270, 6 は 250°C で 1 時間加熱した後、引続いて 270°C で 6 時間処理したことを示す。

2.4 測定

2.4.1 熱特性

既報²⁾の 2. 4. 1 に記した方法によった。

2.4.2 固有粘度(η_{inh})

ポリマー 0.5 g/o-クロロフェノール 100 ml の濃度で熱溶解させ、25°C で測定した。

2.4.3 引張特性

既報²⁾の 2. 4. 4 に記した方法を用いた。

2.4.4 X線回折

既報⁴⁾の 2. 4. 5 に記した方法によった。

2.4.5 動的粘弾性

東洋ボールドウイン(株)製 Rheovibron DDV-II 型を用い、振動数 110 Hz、昇温速度 3°C/min の条件で測定した。

3. 結果と考察

3.1 Hmp, Hm(co)p 各ホモポリマーおよびそれらからなるランダム共重合体の重合結果

2. 2 に記した処方を用いて重合したポリマーの重合状況、熱特性および固有粘度の測定結果を表 1 にまとめて記した。得られたポリマーはいずれも熔融温度で熱分解しないような適度の融点をもつ結晶性ポリマーであった。また、表から明らかなように共重合体の融点は Hm(co)p 成分の比率が増すにつれて単調に上昇した。このことはこの共重合系が予期どおり同相置換型であることを示唆する。これに対して、ガラス転移温度は Hm(co)p 成分が増すにつれて低下しているが、これは極めて異例であ

Table 1 Synthesis, thermal properties and η_{inh} of Hmp, Hm(co)p and their copolymers.

Hmp/Hm(co)p mole ratio	Final polymerization temp. (°C)	Appearance of polymers	$T_m^a)$ (°C)	$T_g^b)$ (°C)	$\Delta H^c)$ (cal/g)	$T_{mc}^d)$ (°C)	$\eta_{\text{inh}}^e)$
100/0	330	isotropic melt	298, 314	143	8.6	254	0.55
70/30	330	"	317	137	4.3	284	0.51
50/50	340	anisotropic melt ^{f)}	324	136	3.1	285	0.57
30/70	350	"	335	133	2.6	278	0.57
0/100	350	"	356	121	2.4	297	— ^{g)}

a) Melting temp.

b) Glass transition temp.

c) Enthalpy of fusion

d) Crystallization temp. on cooling from the melt

e) 0.5g polymer/100ml o-chlorophenol (OCP) at 25°C

f) Stir opalescence was visually observed.

g) This polymer did not dissolve in OCP at 170°C.

る。なぜならば、非対称の結晶性ポリマーでは $T_g (^{\circ}\text{K})/T_m (^{\circ}\text{K}) \div 2/3$ の経験則が知られているように、一般には融点が高いほどガラス転移温度も高いからである。PEEK ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$) (T_m 335 $^{\circ}\text{C}$, T_g 144 $^{\circ}\text{C}$)⁸⁾ とポリフェニレンオキシド ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$) (T_m 298 $^{\circ}\text{C}$, T_g 82 $^{\circ}\text{C}$)⁹⁾ の比較はこの一例である。なお、緒言で紹介した m(co)pT の融点は 296 $^{\circ}\text{C}$ であり¹⁾、これと比較すると Hm(co)p の融点は 60 $^{\circ}\text{C}$ 高い。このことは既報²⁾ で指摘した、対称性の低い成分を二塩基酸側に導入したポリマーの方がビスフェノール側に導入したものよりも高融点であるという一般則がこの場合にも当てはまることを示している。

つぎに融液の光学異方性の有無について触れる。表に記したように Hmp ホモポリマーおよびそれを主成分とする共重合体の融液は等方性であるが、Hm(co)p ホモポリマーおよびその成分を 50 モル% 以上含む共重合体の融液は明らかに攪拌乳光が認められ、光学異方性であった。また、その程度は Hm(co)p 成分が多いほど高かった。なお、融液が光学異方性を示すポリアリレート of ガラス転移温度が予想より低い例が最近報告されている⁷⁾。上述のように Hm(co)p 成分が増すほど融点が高いにもかかわらず、ガラス転移温度が低下する事実は現象的にはこれとよく似ていると考えられる。

3.2 ポリアリレートの製糸結果

融液が光学等方性の Hmp ホモポリマーおよび光学異方性の Hmp/Hm(co)p (30/70) および Hm(co)p ホモポリマーの 3 種を 2.3 に記した方法を用いて溶融紡糸した。前者の場合、未延伸糸をさらに熱延伸した。ついで、

これらの糸を 2.3 の方法により真空中で長時間熱処理して性能の向上を図った。その結果を表 2 にまとめた。まず、Hmp ホモポリマーについて説明すると、5 m/min の極めて遅い引取速度で紡糸した糸は延伸性が高く、比較的高強度・高弾性率の延伸糸を得たが、57 m/min の引取速度で紡糸した糸は延伸性、ひいては延伸糸の糸質が低かった。このことは 57 m/min の紡糸速度では未延伸糸の配向結晶化が完全には進んでいないことを意味する。一方、融液が光学異方性を示すポリマーからはいずれも紡糸したままで高弾性率の糸が得られた。これらの as-spun 糸を表 2 に示した条件で長時間熱処理すると強度および弾性率が大幅に向上した。強度の向上は主として固相重合による高重合度化に、また、弾性率の上昇は配向結晶化の進行に帰せられる。一般に融液が光学異方性を示すポリアリレートの as-spun 糸を不活性気体雰囲気中で長時間熱処理すると強度が大幅に向上することはすでに多く報告されているが、Hmp ホモポリマーの場合は等方性融液の紡糸・熱延伸型の糸であり、このタイプの糸ではめずらしい。おそらく、熱処理時に chain folding が起こりにくいためであろう。なお、as-spun 糸、熱処理糸とも Hm(co)p 成分の比率が大きいポリマーほど弾性率が高いが、これは融液の光学異方性の有無およびその程度とよく対応している。ただ、Hmp/Hm(co)p (30/70) の弛緩状態での熱処理では強度は向上するが、弾性率はまったく上昇しなかった。この場合は配向緩和と結晶化が並行して進んだものと考えられる。なお、表 2 には m(co)pT の特許のデータ¹⁾ を併記したが、このポリマーでも熱処理によって弾性率が向上

Table 2 Tensile properties of as-spun and heat-treated polyarylate fibers.

Hmp/Hm(co)p mole ratio	Spinning temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Take-up velocity (m/min)	As-spun fiber				Conditions of heat-treatment under vacuum temp. ($^{\circ}\text{C}$), time (hr)	Heat-treated fiber		
			Denier (g/d)	T ($^{\circ}\text{C}$)	E (%)	M_i ^{a)} (g/d)		T ($^{\circ}\text{C}$)	E (%)	M_i ^{a)} (g/d)
100/0	330	5	44	4.6	2.1	260 ^{b)}	250, 1 $\rightarrow$ 270, 6 free	9.7	2.7	364
	330	57	21	3.3	3.6	128 ^{c)}				
30/70	350	57	28	3.1	1.0	367	270, 2 $\rightarrow$ 300, 5 at constant length free	9.2	2.0	444
								6.9	2.0	341
0/100	355	180	11	5.5	1.2	493	280, 2 $\rightarrow$ 310, 6 at constant length free	10.6	1.6	671
								10.3	1.7	634
cf. m(co)pT ^{d)}	325	914	3.5	5.0	1.8	360	treated in nitrogen stream 220, 1 $\rightarrow$ 240, 1 $\rightarrow$ 260, 1 $\rightarrow$ 280, 1 $\rightarrow$ 300, 1 free	11.6	3.8	362

a) Tenacity, elongation and initial modulus, respectively

b) As-spun fiber was hot-drawn 350% at 200 $^{\circ}\text{C}$ and then 125% at 250 $^{\circ}\text{C}$.

c) As-spun fiber was hot-drawn 170% at 200 $^{\circ}\text{C}$.

d) Ref. 1

していない。筆者らは既に、*p*-ベンゾエート共重合体繊維の場合、ポリマーの結晶性が高いほど熱処理による弾性率の上昇の程度が大きいことを報告してきたが⁴⁾、上記実験データの比較からも Hm(co)p の方が m(co)pT より高結晶性であると推測される。

3.3 ポリアリレートのX線回折

Hmp 延伸糸、Hmp/Hm(co)p (30/70) および Hm(co)p 各熱処理系の 3 種について X 線解析を試みた。図 1 に広角プレート写真、また、図 2 に子午線方向の走

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of polyarylate fibers.

a) Hmp, b) Hmp/Hm(co)p (30/70),
c) Hm(co)p

Fig. 2 Meridional scattering of polyarylate fibers.

査図を示した。どの繊維も類似した回折パターンであり、この共重合系が同形置換であることを示している。なお、図 2 の子午線干渉から算出した繊維周期はいずれも 17.1 ~ 2 Å であり、これは下記の伸びきった構造 (I) の単位長に相当する。

なお、Hmp、Hm(co)p 各ホモポリマーともその二塩基酸成分は向きによって異なるので、厳密に言えば I と下記構造 (II) のランダム共重合体である。しかしながら、I、II 式をみればわかるようにいずれの向きであっても酸成分全体としてはほぼ同じ構造であると考えられる。

3.4 ポリアリレートの動的粘弾性

3.1 で記したように、DSC より求めたガラス転移温度は Hm(co)p 成分の比率が増すほど高融点にもかかわらず低かった。この点について他の測定法で検討するため、Hmp 延伸糸および Hmp/Hm(co)p (30/70) as-spun 糸の動的粘弾性を測定した。結果を図 3 に示す。後者の方が主分散ピーク温度が低く、DSC の結果とよく対応している。ただし、損失正接 ($\tan \delta$) のピーク値は Hmp の方が高い。また、貯蔵弾性率 (E') は Hmp/Hm(co)p (30/70) の方が高く、当然のことながら引張試験のデータと一致している。

Fig. 3 Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ of polyarylate fibers.

— : Hmp/Hm(co)p (30/70) (as-spun)
 --- : Hmp (hot-drawn)

付記：この研究は，通商産業省工業技術院の次世代産業基盤技術研究開発制度に基づき高分子基盤技術研究組合が委託を受けた高結晶性高分子材料の研究開発の一つとして行なわれたものである。

文 献

- 1) ロバート・サミュエル・アーウィン(デュポン)；特開昭 55-48217
- 2) 神田拓馬，野寄 賢，松田敏和，織学誌，**39**，T-160 (1983)
- 3) "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", Hauptwerk, Bd. 10, p883.
- 4) 神田拓馬，野寄 賢，松田敏和，織学誌，**40**，T-1 (1984)
- 5) T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. J. Hoy, J. B. Rose, P. A. Staniland, *Polymer*, **22**, 1096 (1981)
- 6) H. M. van Dort, C. A. M. Hoefs, E. P. Magre, A. J. Schöpf, K. Yntema, *Eur. Polym. J.*, **4**, 275 (1968)
- 7) S. B. Warner, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **21** (1), 6 (1980)