フラン環を含むポリエステル合成

(昭和34年6月1日受理)

庄野 利之・兵野 喜三郎・八 浜 義和*

フランジカルボン酸とグリコール類とのポリエステルならびにテレフタル酸との共重合ポリエステルの合成し、炭素数偶数のグリコールとフランジカルボン酸とのポリエステルは結晶性良好で可紡性をもっていることを認め、また共重合物の融点はフランジカルボン酸単位 60 mol% のところに極小点が存在することを認めた。テレフタル酸とエチレングリコール、またはブタンジオールとフランジカルボン酸、またはテトラヒドロフランジカルボン酸との共重合体の融点より Flory の式を用い溶解熱を計算し O. B. Edger の値に近似した結果を得た。またテレフタル酸、テトラヒドロフランジカルボン酸、エチレングリコール共重合体繊維の染色性を分散染料について研究した結果、テトラヒドロフランジカルボン酸単位 3.5 mol% の混入によって染料吸着量がポリエチレンテレフタレートにくらべて 20% 増加することを認めた。

1 緒 言

ポリエチレンテレフタートを初めとして芳香族二塩基酸と α , ω -グリコールからの繊維形成能あるポリエステルが数多く知られている¹⁾。

ポリエチレンテレフタートの融点 (264°C) にみられるように一般に高融点のものが多く、これは *p*-フェニレン結合に基づく分子の剛性が寄与するものであると考えられる。

ポリアミド類と異なって分子間の水素結合の寄与は少ないのでポリエステルの場合はより高い縮合度が必要である。

フラン環を含むポリエステルとしては Drewitt, Lincoln²⁾ による 2,5-フランジカルボン酸とエチレングリコールよりのポリエステルに関する特許がある。この特許では 2,5-フランジカルボン酸ジメチルとエチレングリコールを 180~210°C で7時間、さらに減圧で熱して mp 205~210°C の重合物を得ているが重合物の性状については明らかでない。

フラン環はベンゼン環のような芳香族性をもつことはよく知られているが、C-C, C=C, C-O 間距離はそれぞれ 1.46 Å, 1.35 Å, 1.41±0.02 Å で角 C-O-C, O-C-C, C-C-C はそれぞれ 107±4°, 109±3°, 107±2° ではほぼ正五角形に近く³⁾特に 2,5-フランジカルボン酸は対称性もよくテレフタル酸と化学的に類似した性質をもっている⁴⁾。すなわちいずれも 300°C 前後で昇華し、有機溶媒に対する溶解性は少なく、熱硝酸に対しても安定である。

さきに八浜, 林⁵⁾によってポリアミド中にフラン環またはテトラヒドロフラン環を導入した場合につき興味ある結果が得られているが、ポリエステル中にフラン環を導入した場合、その重合物がいかなる性質を示すかは興味深いことである。

2 実 験

2.1 フランジカルボン酸の合成

* 大阪大学工学部応用化学教室：大阪市都島区東野田町。

- 1) J. Bjorksten, H. Tovey, B. Harker, J. Henning "Polyesters and their Applications" (1956) Reinhold Publish Co., New York.
- 2) J. G. N. Drewitt, J. Lincoln, U. S. P. 2251731.
- 3) V. Shomaker, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1769 (1939).
- 4) A. P. Dunlop, F. N. Peters. "The Furans" p. 572 (1953) Reinhold Publish Co., New York.
- 5) Y. Hachihama, I. Hayashi, *Makromol. Chem.* 17, 43 (1956).

2,5-フランジカルボン酸の合成に関してはポリアミド合成の場合に準ずるが、5-クロルメチルフランカルボン酸エチルエステルを硝酸酸化して得た 2,5-フランジカルボン酸をジメチルエステルとする場合、付着している硝酸を十分水洗することが必要である。

2,4-フランジカルボン酸は Gilman の方法にしたがいリンゴ酸から次の工程に示すように合成した⁷⁾。

2,4-フランジカルボン酸はジメチルエステル (mp 109°C) をメタノールから再結晶して精製した。

2,5-テトラヒドロフランジカルボン酸は 2,5-フランジカルボン酸を水酸化カリウム水溶液に溶解し、ラネーニッケルを触媒として水素添加した。実験結果を表1に示す。

表 1 2,5-テトラヒドロフランジカルボン酸の合成

2,5-フランジカルボン酸 (g)	水酸化カリウム (g)	水 (ml)	ラネーニッケル (g)	水素初圧 (atm)	粗2,5-テトラヒドロフランジカルボン酸 (g)	収率 (%)
84	70	200	32	101	56	65.0
57	40.5	100	15	93	47	80.4

水素吸収は 70°C から始まり最高反応温度 105°C である。反応を終った液はラネーニッケルをロ別し、濃塩酸で中和、析出する未反応の 2,5-フランジカルボン酸をロ別後エーテルで連続抽出し、エーテル層をボウ硝で脱水、エーテルを留去すると固化する (mp 90~98°C)。未精製の酸は酢酸エチルに溶解し、脱色炭で脱色後石油ベンゼンを混入し、室温で白濁する寸前に中止して放置すると無色の柱状結晶が析出する。これを3回くり返すと mp 126~127°C の 2,5-テトラヒドロフランジカルボン酸 (シス) が粗製の酸に対して約 80% の収率で得られる。粗製の酸を含塩化水素メタノールとともに加熱し、ジメチルエステルとすると bp 136~138°C/6 mmHg の 2,5-テトラヒドロフランジカルボン酸ジメチルエステルが得られる。

6) 庄野, 八浜, 工化 57, 836 (1954).

7) H. Gilman *J. Am. Chem. Soc.* 55, 2903 (1933).

2.2 フラン環を含むポリエステルの合成

重縮合はフランジカルボン酸ジメチルエステルまたはジクロロド⁸⁾に触媒として酸化鉛等の存在下、過剰の α, ω -グリコールを加えて次のような条件で行なった。すなわち表 2 に示したような配合でエステル交換の触媒はジメチルエステルの 0.1 wt% を用いた。反応系はピロガロールで脱酸素、硫酸で乾燥した窒素ガスを通じ、加熱は常圧で 160°C 2 時間、180°C 3 時間、200°C で 3 時間加熱し、ついで 0.05 mmHg $\sim$ 0.5 mmHg で 180°C 30 分、200°C 1 時間、210°C 30 分、230°C 1 時間加熱した。

表 2 ポリエステルの合成

2,5-フランジカル ボン酸ジメチ ルエステル (g)	α, ω -グ リコール (g)	モル比	触 媒	融 点 (°C)	外 観
2.76	C ₂ 2.32	1:2.5	K ₂ CO ₃	180 $\sim$ 200	褐色、透明、 <i>m</i> -クレ ゾール不溶
2.13	" 1.68	1:2.2	CeO ₂	210 $\sim$ 220	灰褐色、脆く、 <i>m</i> -クレ ゾール可溶
3.05	" 3.55	1:3.5	"	170 $\sim$ 200	褐色、透明、脆く、 <i>m</i> -クレ ゾール可溶
1.32	" 0.92	1:2.0	PbO	220 $\sim$ 225	灰白色、不透明、曳糸 性あり
1.62	" 2.06	1:3.8	"	215 $\sim$ 220	"
1.74	C ₃ 1.48	1:2.0	"	115 $\sim$ 120	褐色、透明
1.35	C ₄ 1.37	1:2.0	"	163 $\sim$ 165	白色、不透明、可紡性 あり、 $[\eta]=0.45$
1.30	C ₅ 1.56	1:2.1	"	70	褐色、不透明
0.93	C ₆ 1.19	1:2.0	"	143 $\sim$ 145	灰白色、不透明
2,4-フランジカル ボン酸ジメチル 0.64	C ₂ 0.47	1:2.1	"	160 $\sim$ 165	褐色、透明
2,5-フランジカル ボン酸ジクロロド 1.135	" 1.058	1:2.8	"	200 $\sim$ 210	褐色、不透明

この表のポリマーの粘度は *m*-クレゾールを溶媒として 20°C で、融点は毛細管法で求めた値である。

図 1 フランジカルボン酸と α, ω -グリコールからのポリエステルの融点
● 2,5-フランジカルボン酸
▲ 2,4-フランジカルボン酸

セトン、ジオキサラン、テトラヒドロフラン等には不溶である。

2.3 共重合ポリエステルの合成

フラン環およびテトラヒドロフラン環を含む共重合ポリエステルは次の如きものを合成した。(i) 2,5-フランジカルボン酸、エチレングリコール、テレフタル酸系 (略号 F-C₂-T) (ii) テトラヒドロフランジカルボン酸、エチレングリコール、テレフタル酸系 (略号 TF-C₂-T) (iii) 2,5-フランジカルボン酸、1,4-ブタンジオール、テレフタル酸系 (略号 F-C₄-T)、重縮合はジメチルエ

ステルの混合物 1 $\sim$ 2 g にグリコールを理論量の約 2.1 倍加え、触媒として酢酸亜鉛をジメチルエステルの 0.05 wt% 加えて加熱して行なった。条件は次のとおりである。エチレンテレフタレートの含量が 90 mol% 以上の系では常圧、窒素気流中で 160°C 2 時間、190°C 4 時間、270°C 1 時間加熱後 0.2 mmHg で 270°C 6 時間加熱した。その他の系では常圧窒素気流中 160°C 2 時間、180°C 30 分、200°C 3 時間加熱後 0.5 mmHg で 180°C 30 分、200°C 1 時間、210°C 1 時間、240°C 3 時間加熱した。得たるポリエステルは TF-C₂-T の場合のテトラヒドロフランジカルボン酸含量の多いものを除けば、いずれも繊維形成能をもち F-C₂-T 系では幾分暗褐色に着色するがその他は大体白 $\sim$ 灰白色、不透明の固体である。共重合ポリマーの極限粘度は石炭酸、四塩化エタン (1:1) 溶媒で 25°C で測定したがいずれも 0.3 $\sim$ 0.4 の範囲にあった。TF-C₂-T 系でテトラヒドロフラン化合物含有率 15 mol% 以上になると *m*-クレゾールに不溶性となり、60 $\sim$ 70°C で軟化するゴム弾性体となる。

共重合ポリエステルの融点図を図 2 および図 3 に示す。融点の極小点は両者ともフランジカルボン酸成分の 60 mol% のところに認められる。

2.4 各共重合体の組成と融点との関係

図 2 および図 3 に示すように、第 2 次成分のモル分率が 20 mol% 付近までは大体直線関係を示している。Flory⁹⁾ によると

図 2 F-C₂-T 系の融点

図 3 F-C₄-T 系の融点

8) G. Modena, R. Passerini, *Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna* 13, 72(1955); *Chem. Abst.* 50, 10074 (1956).

共重合体の融点と組成の間には次の関係が成立する。

$$\left(\frac{1}{T_m}\right) - \left(\frac{1}{T_m^0}\right) = -\left(\frac{R}{h_u}\right) \cdot \ln X$$

ここで T_m は共重合体中の主成分単位からなるクリスタリットが平衡状態で消失するような融点、 T_m^0 は主成分単位のみからなる単独重合体の融点である。 X , h_u はそれぞれ主成分単位のモル分率および主成分単位 1 mol 当りの溶融熱である。 $1/T_m \sim \ln X$ 関係を図示すると図4のとおりでこの直線の傾斜 (R/h_u) から溶融熱および溶融のエントロピーを計算すると次のとおりで、エチレンテレフタレートの場合には Edger¹⁰⁾ の値と一致した。

図4 $1/T_m \sim \ln X$ 関係

主成分単位	共重合成分	溶融熱 (cal/mol)	溶融エントロピー (cal/repeat unit/deg)
エチレンテレフタレート	フランジカルボン酸	2200	4.0
"	テトラヒドロフランジカルボン酸	1800	3.3
ブチレンテレフタレート	フランジカルボン酸	2760	4.1
エチレン, 2,5-フランジカルボキシレート	テレフタル酸	1045	2.1
ブチレン, 2,5-フランジカルボキシレート	"	3780	8.6

2.5 共重合繊維の染色性

TF-C₂-T 系についてテトラヒドロフランジカルボン酸 3.5 mol% を含む縮合物 (mp 255°C, 極限粘度 0.4) を内径約 1.5 cm の試験管でロウソク状に成型し、径 0.5 mm のノズルから 25 m/min の速さで紡糸した。これを 80°C で 4 倍に延伸した糸につき次の条件で染色した。

染料	浴比	温度 (°C)	時間 (hr)	浴濃度	吸着量の比
ダイアセリトンオレンジR	1:100	95~100	6	70°C における飽和液	1.2
マラカイトグリーン	"	"	"	0.1 g/l	—

吸着量の比は繊維を石炭酸:四塩化炭素 (1:1) に溶解し、光電比色計により測定した。分散染料ではポリエチレングリコールテレフタレートより 20% 吸着量が増加し、均染性においてもすぐれており、塩基性染料でも染色された。

(日本化学会第 12 年会講演)

終りに本研究に対し試料の提供、その他種々便宜をはかられた住友電気工業株式会社に厚くお礼を申し上げます。

9) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 17, 223 (1949) 等。

10) O. B. Edger, R. Hill, *J. Polymer Sci.* 8, 1 (1952)。

ポリ三フッ化塩化エチレンの空気中での熱劣化†

(昭和 34 年 7 月 31 日 受理)

里川 孝臣・米谷 穰・末吉 達雄*

ポリ三フッ化塩化エチレンの空気中における熱劣化について、3 種類の重合体、A (塊状重合体) B (懸濁重合体) および Kel-F を比較検討した。

熱処理の温度は 280 ないし 320°C を、時間は 15 ないし 240 分を選んだ。熱処理試料については、重量減少、赤外線吸収スペクトルおよび N. S. T. (強度消失温度) 等を測定した。

A および Kel-F は 300°C 程度の温度では、加熱初期に分子量の著しい低下がみられ、赤外線吸収スペクトルも 5.31 μ に $-C\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \end{smallmatrix}F$ と考えられる吸収が現われる。これは重合体中に weak points が存在してそこから主鎖の切断が起るためと考えられる。

B には 300°C 程度の温度では、かかる加熱初期の分子量の著しい低下も、 $-C\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \end{smallmatrix}F$ の吸収も現われない。320°C のような高温になると、両者いずれも random initiation による主鎖の切断も起り、劣化すると考えられる。

1 緒 論

ポリ三フッ化塩化エチレンの融点は 212°C で、一般の樹脂にくらべて成型にはかなりの高温を必要とし、通常 250 ないし 330°C の高温で成型されている。一方、この重合体は 300°C 付近の温度

で熱分解が顕著になり、また同時に熱劣化も起るため、成型の際に重合度が低下するおそれがある。

重合度が低下すれば結晶化し易くなり、実用上種々の好ましくない性質が現われるので、成型には特別の注意を払わねばならない。そこでポリ三フッ化塩化エチレンが、空気中で (a) 成型温度付近においてどのように劣化するか。 (b) 重合法によってその劣化のようすがどのように変わるか等を検討する目的で、この

† 本報を「ポリ三フッ化塩化エチレンの熱劣化に関する研究 (第 1 報)」とする。

* 大阪金属工業株式会社淀川製作所：大阪府三島郡三島町。

1) H. A. Watson, H. J. Stark, et al, *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 4756* pp. 6 (1950)