主鎖中にピリジン核を有するポリアミド系 新合成繊維に関する研究 (第4報)

Studies on the new polyamide-fibres with Pyridine Rings in the Main Chain. IV.

共重合ポリアミドの合成条件の検討

Synthesis of the Co-Polyamide

岡 太 昭*・上 田 重 幸*・室 井 正*

Akira OKADA

Shigeyuki UEDA

Tadashi MUROI

生 駒 一 郎*・石 塚 修*・藤 原 燿*

Ichiro IKOMA

Osamu ISHIZUKA

Hikaru FUJIWARA

Conditions for polymerization-condensation and the method of reaction of copolymerized polyamide having a pyridine ring in the main chain have been investigated. Properties of polymerized products by use of an excess or deficient of amine against the ester were first investigated and it was found that a superior product was obtained by selecting a strictly equimolar ratio or close to it. It was also confirmed that *n*-butanol can be used as a solvent but 66-Nylon salt was unsuitable as a copolymerization-condensation raw material. A comparatively large amount of a monomer was reacted in a small spinning pot and it was found that using of a peculiar method of adding water as already reported in the first of this series gave a high molecular polymerized fiber free from coloration. Using of viscosity stabilizer ameliorated vigorous foaming during the heating in vacuo but it also effected to prevent the reaction of forming of high molecular weight, therefore, its excessive use should be avoided. A suitable amount of methanol as a solvent and the amount of water to be added were determined. The yield of polymer was increased somewhat by feeding a slightly larger amount of prepolymer in the reaction vessel of the same capacity. Since the fiber having a mechanical strength 5~6 g/d and elongation 20~30% can easily be made experimentally, the superiority of this copolymerized polyamide fiber is much anticipated.

I. 序 説

前報においてイソシンコメロン酸ジメチル(I.C.M)とアジピン酸ジメチル(A.D.M), ヘキサメチレンジアミン(H. M. A)の共重合ポリアミドは溶融紡糸繊維として適当な融点と, 2種のエステル of 適当なモル比の下ではすぐれた物理的性能を示すことを明らかにしたので, 本報

では適当なモル比と思われる I.C.M/A.D.M=1/1 の共重合組成を中心として種々の条件の下にポリアミドの合成を行った結果について述べる。まず H.M.A/I.C.M/A.D.M=1/0.5/0.5 のモル比において I.C.M の量を, 過不足の割合を種々変えて反応を行った場合生成重合物の性状およびそれから得られる繊維の性能の変化を検討し, 反応にさいして起りうる各成分の揮発, あるいはエステルやアミンの純度の相違の与える影響について参考

* 繊維工業試験所 (横浜市神奈川区沢渡4)

資料を得ようとした。ついで縮重方法として今まで採用している方法を再検討する目的で原料の一部に 66-ナイロン塩を使用する方法、溶剤としてブタノールを使用する方法等を行ってみた。最後に中間規模の実験に備えてやや多量の単量体を用い、これまでに得られた知見を加味して縮重実験を行い、粘度安定剤の影響も調べた。得られたポリアミドについて溶融紡糸、延伸、熱処理して簡単な物理的性能を測定した。

なお、実験に当たって使用した原料は前報と全く同様に調製したものをを用いた。

II. 実験の部

1. I.C.M. の過不足割合を種々変えた共重合 ポリアミドの合成ならびに繊維の性能 表 1 に示すように H.M.A/I.C.M./A.D.M.=1/0.5/0.5 モル比において、I.C.M. の量を若干過不足させる以外は前報と同様に反応を行った。たとえば H.M.A 7.8030 g, A.D.M 5.8508 g を 200 cc メタノール中で 1 hr 還流後 I.C.M 6.2210 g を加えてさらに 1.5hr 還流する。この場合 I.C.M. の量は H.M.A/I.C.M./A.C.M.=2/1/1 のモル比に対して 5% 減じてある。還流終了後常法にしたがってメタノールの留去、減圧乾燥後 265~75°C, 3 mm Hg 減圧下の反応を 5 hr 行い、mp 241°C, $\eta_{sp}/c=1.11$ の重合物を得た。得られた重合物は前報の場合と同様に高化式フローテスターを用いて紡糸後、延伸し、強度度を測定した。表 1 に他の実験例と共に示してあるが、表中“水”とある項はメタノール留出後残留物に水を添加してよく混和した後減圧乾燥すると最終的に得られる重合物は着色がほとんど無いことを見出し、二三の実験例にこの条件を採用したものである。

I.C.M. $\pm$ 5% の範囲内ではいずれも見かけ上の曳糸性

は持っているが、No. 49, No. 410 は溶融粘度が十分でないために紡糸に失敗した例である。I.C.M. が過剰の場合には揮発性の大きい A.D.M. が失われ、共重合組成においてイソシンコメロン酸基の含まれる割合の大きな融点の高いポリアミドが生成すると考えられる。

No. 49, No. 410 の η_{sp}/c は No. 43 等のそれとあまり差はないので、一般にイソシンコメロン酸基の含まれる割合が大きいほど溶融粘度が減少するのではないかという推定は今後の研究に待たねばならない。また一般に H.M.A 過剰の方が物理的性能のすぐれた繊維が得られているようであるが、これは H.M.A が比較的揮発性であることから最終時の反応が完全な等モル関係に近い状態で行われやすいためかと考えられる。しかし最終時の反応にさいして 265°C 以上の高温で過剰の H.M.A という比較的強力な有機塩基が反応生成物の化学構造に影響を与えることが考えられ、No. 41 の繊維はその η_{sp}/c が大きいにもかかわらず No. 42, 43, 44, 45 等と比べて、それほど性能が良くないのはこの影響の現われではないかとの推定も可能である。水添加の処理を行わない実験例の中では繊維の性能としては No. 43 が最もすぐれているが、これは反応において完全な等モル関係が、この実験の場合には、この見かけ上の原料組成関係の上に成立ったのではないかと推定される。メタノール留去後、水を添加することによって着色のない重合物が得られ、しかも No. 45 のように厳密に過不足なしの組成関係で最もすぐれた繊維が得られた理由は今のところ不明であるが、水はエステルの加アミン分解反応触媒として働くゆえ¹⁾ 未反応のエステル、H.M.A、プレポリマー末端基相互の反応が水の存在により促進され反応単量体が除かれるために最終時の減圧反応において第 2 報でも述べたような着色および揮発等による悪影響は抑えられ、また厳密な等

表 1 I.C.M. の過不足によるポリアミドの合成と繊維の物理的性能

実験 番号	原 料			水 cc	I.C.M. 過不足 割合 %	重 合 物 の 性 状			延伸温度 °C	延伸倍率 倍	繊 維 の 性 質			
	H.M.A g	I.C.M. g	A.D.M. g			mp °C	η_{sp}/c^* 25°C	曳糸性			繊維 度 d	乾強度 g/d	乾伸度 %	ヤング率 kg/mm ²
41	7.8030	6.2210	5.8508		-5.0	241	1.11	有	140	5	2.32	4.4	14.3	300
42	7.6704	6.2754	5.7250		-2.5	239	0.69	"	"	6	7.13	4.1	14.2	434
43	8.3893	6.8732	6.1989	20	-1.0	238	0.57	"	"	"	11.85	5.03	13.6	373
44	8.3542	6.9416	6.2633		-1.0	244	0.60	"	"	"	12.8	3.57	12.6	340
45	8.0197	6.7322	6.0115		$\pm$ 0	236	0.63	"	135	"	17.3	2.54	10.4	702
46	7.4669	6.2697	5.5980	20	$\pm$ 0	247	1.09	"	140	"	4.8	5.0	21.4	351
47	8.4485	7.0716	6.3090	30	+0.5	242	1.45	"	沸水	2	13.5	1.85	50.4	399
48	8.7105	7.3844	6.5369		+1.0	243	0.63	"	140	6	7.40	3.71	13.1	367
49	8.0800	6.8478	6.0625		+1.0	245	0.49	"	溶融粘度小にして巻取不能					
410	8.1040	6.9726	6.0750		+2.5	246	0.59	"	"					
411	8.1415	7.1729	6.1055		+5.0	252	0.61	"	140	5	7.26	3.0	10.8	417

* $c=0.25$ g/100 cc の *m*-クレゾール溶液

表2 共重合ポリアミドの合成

実験 番号	原 料			反 応 条 件								収率	重合物の性状			
	H.M.A g	I.C.M g	A.D.M g	モ ル 比	常 圧			減 圧					融点 ℃	η _{sp} /c 25℃	曳 糸 性	
					粘度安定 剤 cc	溶剤 cc	還流時** 間 hr	水 cc	温 度 ℃	真空度 mmHg	時間 hr					
412	12.7262	10.6847	9.5433	1:0.5:0.5	E.A. 4	M 300	1+1+1	15	265~75	3	2	94.1	243	0.95	有	
413	7.4669	6.2697	5.5980	"	—	" 200	1+1	19	"	"	"	90.8	247	1.09	"	
414	15.4695	12.9867	11.5951	"	—	" 300	2.5	—	"	2~3	1 ¹ / ₃	93.7	242	0.85	"	
415	13.7001	11.4996	10.2704	"	M.B. 3	"	1+1+1	—	"	3	2	94.2	245	0.80	"	
416	13.0955	10.9905	9.8186	"	" 1.28	" 200	"	—	"	3	3	95.0	"	0.75	"	
417	14.0741	11.8263	10.5457	"	" 1.5	" "	"	30	"	"	"	94.7	"	0.91	"	
418	14.1323	11.8640	10.5930	"	" "	" "	"	"	"	"	2	94.9	244	0.99	"	
419	14.2184	11.9336	10.6399	"	" 1.53	" "	"	"	"	35~15 7	2 1 ¹ / ₂	94.1	242	1.89	"	
420	14.5118	12.1817	10.8783	"	" 6.2	" "	"	"	265~80	40~15 3	2 1 ¹ / ₂	95.0	246	1.35	"	
421	13.9185	11.7107	10.4629	"	" 11.8	" "	"	—	260~80	"	2 1	93.5	244	0.84	"	
422	13.4914	11.3274	10.1103	"	" 40	" "	"	—	265~75	40~20 3	1 1	94.6	247	0.90	"	
423	14.3125	12.0133	10.7298	"	" 1.54	" "	"	30	"	"	1 1	93.6	"	1.10	"	
424	14.0087	11.7618	10.5002	"	" 3.4	" 水 14	"	—	"	"	1 1	95.2	242	0.74	"	
425	31.8098	26.3857	23.5660	1.01:0.5:0.5	" 90	M 250	"	32	"	"	1 1	98.4	245	1.01	"	
426	32.2435	32.5893	19.16	1:0.6:0.4	" "	" "	"	55	"	40~20 5	1 1	99.0	246	0.66	"	
427	25.1685	21.1289	18.8652	1:0.5:0.5	" 7.5	E "	"	130	"	40~20 3	1 1	96.9	"	0.30	"	
428	25.2837	24.5836	21.9496	"	" 6.3	M "	"	75	"	"	1 1	95.8	243	1.21	"	
429	32.430	27.22	24.31	"	—	" 100	1+1	—	"	"	1 1	97.7	242	1.18	"	
430	30.95	31.20	18.57	1:0.6:0.4	M.B. 90	" 200	1+1+1	55	"	3	2	94.7	246	0.52	"	
431	30.173	30.114	17.925	1.01:0.6:0.4	" "	" "	"	"	"	"	"	98.2	251	0.65	"	
432	29.507	29.542	21.913	"	" 45	" "	"	"	"	"	"	94.6	248	0.50	"	
433	32.657	38.404	16.459	1:0.7:0.3	" 90	" 250	"	87.5	"	"	"	95.8	249	0.26	無	
434	33.130	27.829	24.848	1:0.5:0.5	"	M 200	"	55	"	"	"	97.6	241	0.75	有	
435	33.563	33.663	26.037	1:0.6:0.4	"	" "	"	33	"	40~20 3	1.5 1.5	98.8	247	"	"	
436	30.6951	25.6555	20.8067	1.005:0.5:0.5	"	" "	"	79	"	"	"	97.2	245	0.83	"	
437	33.6608	28.2750	25.2455	1:0.5:0.5	"	" "	"	59	"	"	"	98.5	237	0.40	"	
438	30.1391	25.0661	22.2804	"	"	" "	"	77	"	"	"	96.2	245	"	"	
439	34.0391	17.1451	35.7205	1:0.3:0.7	—	" "	1+1	34	275~80	14 4	0.5 3.5	239	1.28	"	"	
440	38.07	—	30.22	1:0:1	M.B. 50	E 200	1+1	70	265~75	15 3	1 2	251	0.48	"	"	

* E.A. は醋酸エチル 20 cc をエタノールに溶解して1 l としたもの。M.B. は本文実例にて説明。

** 1+1+1 は最初 H.M.A と A.D.M で1 hr, 次いで I.C.M を加えて1 hr, 最後に粘度安定剤を加えて1 hr 還流したことを示す。
414 では原料3者を同時に投入。

*** c=0.25 g/100 cc の濃度の m-クレゾール溶液。

モルで反応が進み高分子量の重合物が得られるに至るものと思われる。

2. 異なった方法による共重合ポリアミドの合成

i. 溶剤として n-ブタノールを使用する方法 これまでの実験では溶剤としてメタノールを主とし、エタノールも使用できることを明らかにしたが、この実験では

n-ブタノールを用いてみた。

H.M.A 5.3 g, A.D.M 4.4 g を 25 cc の n-ブタノールと共に 200 cc ナス型フラスコ中で 15 hr 加熱還流する。ついで I.C.M 5.5 g (H.M.A/I.C.M/A.D.M=1/0.5/

表3 共重合ポリアミドの溶融紡糸と繊維の物理的性能 (RH 65%, 20°C)

実験 番号	紡糸温度 °C	紡糸口金 径×数 mm	紡糸圧力 kg/cm ²	巻取速度 m/sec	延伸温度 C°	延伸倍率 倍	熱処理 温度°C	熱処理 時間 min	織 度 d	乾強度 g/d	乾伸度 %	乾ヤング率 kg/mm ²
412	261~5	0.5×4	5	103	140	4	—	—	4.53	4.35	17.7	319
							150	10	4.13	4.71	21.0	427
413	270~5	0.5×1	40	40	"	6	—	—	4.87	5.00	21.4	
							150	10	4.43	5.94	19.4	
414	267	0.5×4	10	200	沸水	4	—	—	9.80	2.51	48.1	
415	268~70	0.25×8	10	"	"	"	"	"	2.58	2.01	38.2	
416	265	0.5×4	2	103	"	"	"	"	6.60	3.06	65.8	
417	268	0.3×8	20	"	"	"	"	"	8.99	2.97	53.2	
418	275	0.5×1	10	125	"	"	"	"	2.65	5.70	25.6	
419	278	0.5×4	5	100	"	"	"	"	6.70	3.06	52.0	
421	268	0.5×1	"	"	"	"	150(緊)	10	4.97	3.54	30.8	432
							150(無)	10	—	3.66	30.4	454
									5.53	3.00	45.9	173
423	270	0.5×4	"	125	"	"	150	10	9.10	1.52	28.2	
424	260~70	0.5×1	溶融粘度極低	"	"	"	"	"	9.13	1.93	76.1	
425	275	0.5×1	5	—	"	"	"	"	5.49	2.32	52.9	
426	268~78	0.5×4	10	136	"	"	"	"	11.59	3.25	31.7	
427	270	0.5×1	4	"	"	"	"	"	11.83	3.05	41.6	
429	255	0.5×4	5	120	"	"	"	"	3.92	4.39	25.9	
439	260~80	0.5×1	高化式フローテスター使用	"	"	"	"	"	1.68	5.62	74.9	250

0.5)を加えてさらに還流した後、常圧下に油浴温度 150°C まで加熱して *n*-ブタノールを留去し、さらに水流ポンプ減圧下に浴温 160°C で揮発分をできるだけ留去する。得られたプレポリマーをそのままナス型フラスコ中で 275°C, 11~8 mm Hg 減圧下に 6 hr 反応せしめて、mp 234°C の重合物を得た。 $\eta_{PS}/c=0.38$ ($c=0.25$ g/100 cc *m*-クレゾール溶液, 25°C) 収量 10 g (79%)。曳糸性を持ち、溶剤として *n*-ブタノールを使用することが可能であることを知った。

ii. 66-ナイロン塩を使用する方法 これまでの共縮重合方法ではアジピン酸ジメチルエステルを使用しており、ナイロン-66 の製造²⁾には遊離のアジピン酸をそのまま使用できることに比べて不利であるのでナイロン-66 の縮重合原料である 66-ナイロン塩を共縮重合原料の一部として試用してみた。常法³⁾により得たナイロン塩 (mp 197~8°C) 16.0 g と第2報の方法によりメタノール溶剤を使用して H.M.A 7.2420 g と I.C.M 12.1593 g とから得たプレポリマーをよく混ぜ合せ、200 cc ナス型フラスコ中で 10~5 mm Hg 減圧下に 240~75°C で 5 hr 反応せしめる。得られた重合物は茶色に着色し曳糸性を持たない。 $\eta_{SP}/c=0.39$ ($C=0.25$ g/100 cc *m*-クレゾール溶液, 25°C) で着色はこれまで得られた共重合ポリアミドよりははだしく、融点低く (217°C) また通常この程度の溶液粘度を持つこの種共重合ポリアミドにおいて認められる見かけ上の曳糸性が認められないのは生成物の化学構造に変化があるものと思われる。

3. 共重合ポリアミドの重縮合条件の検討と繊維の性

能 これまでに合成された重合物は高化式フローテスターを使用して溶融紡糸したものであるが、この装置の紡糸運転機構は現在実用されているポリアミドのそれに比べて若干異なっており、また多量の繊維をうることができないので、小型溶融紡糸試験器 (重合物容量 20~100 g) を使用して紡糸を行いうるようやや多量の重合物を種々の条件で合成してみた。このさい粘度安定剤の効果も検討し、また反応規模の増大による結果の相違にも着目した。

代表的な一例をあげると H.M.A 14.1323 g, A.D.M 10.5930 g をメタノール 200 cc に加え、1 l コルベン中で 1 hr 加熱還流後 I.C.M 11.8640 g を加えて 1 hr 還流し、さらに粘度安定剤として安息香酸メチル 20 cc をメタノールに溶解して 1000 cc としたものを 1.5 cc 加えて 1 hr 還流後長さ 30 cm のウィドマー精留管を付して浴温 160°C まで加熱してメタノールを留去する。残留物に水 30 cc を加えてよくかきまぜた後、カセイカリを入れたデシケーター中で 1 昼夜吸引乾燥後、熱水真空乾燥器中で約 60°C をもって恒量を示すまで減圧乾燥する。約 12 hr を要した。得られたプレポリマーを直径 3.5 cm, 長さ 25 cm の大型試験管中で 3 mm Hg 減圧下に 265~75°C で 2 hr 加熱すると mp 244°C, $\eta_{SP}/c=0.99$ の象牙色の重合物を得る。収率 94.9% であった。他の実験例と共に表2に示す。得られた共重合ポリアミドの中幾つかは小型溶融紡糸器に入れ、加熱溶融し、炭酸ガス圧で口金から押し出し、巻き取った。得られた未延伸繊維は沸水中で、もしくは 140°C の空気中で延伸し、150

°C の空气中で 10 min 緊張熱処理を施した後、簡単な物理的性能を測定した。同じく表 3 に示す。表 2, 3 において明かなように水を添加する方法は重合物の分子量の増大をもたらし、繊維にすぐれた性能を与える。水の添加量は原料単量体の総重量の半分以下では着色の抑制効果があまり顕著でなく、また 1 倍半以上では乾燥に非常な長時間を要するので 3/4 ないしは等量ぐらいが適当と思われる。粘度安定剤の添加は減圧下の反応にさいして発泡の激しさを緩和して操作を容易にするが多量に過ぎると高い分子量の重合物を得にくくする。No. 413, 418 においては強度 5~6 g/d, 伸度 20~30% という実験室的に作られた繊維としてまず満足すべきものが得られているが、これらを他の試料と比較するとこの程度の性能を得るためには少なくとも $\eta_{sp}/c=1.0$ に相当する程度の分子量が必要であると推定される。他の共重合組成のものについても分子量をあげることによって同一強度に対していっそう大きい伸度を持たせることも

可能であろう。ここで注意すべきことはこれらの物理的性能は単に分子量のみに依存するのではなく紡糸、後処理条件にも大きく影響されるからこの方面にもさらに検討を行う必要のあることはもちろんである。また収率は同容量の反応器に対して投入するプレポリマーの量を大きくするほど向上する傾向がみられる。最後にメタノールの量は No. 429 のように少量であっても反応に特に支障はないが還流中プレポリマーが析出しやすくなるため反応の不均一化を防ぐためにかくはんには注意が必要である。装置等に工夫を加えれば溶剤の量をさらに減じて完全な無溶剤下の反応も行えろと考えられる。

終りご援助を賜った日東紡、三菱化成に感謝する。

(昭和 33 年 2 月 28 日受理)

文 献

- 1) 小方, 理論有機反応 p. 154 (1957)
- 2) USP 2,130,948 等
- 3) 岩倉, ポリアミド樹脂工業 p. 120 (1949)

α, α' -アゾビスイソブチロニトリルとニトロ化合物との反応

Reactions of Nitro Compounds with α, α' -Azobisisobutyronitrile.

ニトロ化合物による重合抑制作用の機構

The Mechanism of Retardation of the Vinyl Polymerization by Nitro Compounds

稲 本 直 樹*

Naoki INAMOTO

1-Cyano-1-methylethyl radicals produced by the decomposition of α, α' -azobisisobutyronitrile attacked the nitro group of nitrobenzene, *m*-dinitrobenzene and tetranitromethane yielding hydrogen cyanide, acetone and, in the case of the first two compounds, N-phenyl- and N-(*m*-nitrophenyl)-O, N-bis-(1-cyano-1-methylethyl) hydroxylamines. Nitromethane and ethyl nitrate did not react with this radical. There was a rough parallelism between the amount of acetone produced in the present reaction and the retarder efficiency of nitro compounds in the polymerization. Thus, it is concluded that retardation of the vinyl polymerization by aromatic nitro compounds is due to formation of polymer alkoxy radicals and a nitroso compound by reaction of the nitro group with growing polymer radicals. The nitroso compound thus formed combines with two growing polymer radicals to yield a trisubstituted hydroxylamine.

* 東京大学理学部化学教室 (東京都文京区本富士町一)