(昭和40年3月3日受理)

主鎖中にピペラジン環およびベンゼン環を有する共ポリアミド繊維の合成的研究

押田 洋*・錦織 和子*・宮崎 秀子*
瀬沼 正男*・岡太 昭*

Synthetic Studies of Co-Polyamide Fibers containing
Piperazine and Benzene Rings in the Main Chain

Hiroshi OSHIDA* Kazuko NISHIGORI* Hideko MIYAZAKI*
Masao SENUMA* and Akira OKADA*

A new copolyamide was prepared by condensation polymerization of hexamethylene diammonium adipate and piperazine terephthalate. The polymer can be melt extruded by Koka Flow Tester. Hot-dry drawn fiber was of promising properties for practical use, and showed improved moisture regain and heat resistance over 66 Nylon.

I. 序 論

ピペラジンを用いたポリマーの報告については du pont の Morgan Wittbecker¹⁾ が環状二級ジアミンであるピペラジンとイソフタル酸クロライドを界面重合で高重合度のポリフタルアミドをえている。ほとんど同じ頃 W.P. Langsdorf²⁾ がこの生成ポリマーを湿式紡糸法および乾式紡糸法により耐熱性繊維を紡糸している。また C.W. Hamilton³⁾ がナイロン 66, 610 の柔軟性と耐日光性の改善を目的とし、従来の 66/610, 66/6, 66/610/6 にピペラジンをジアミン成分として、66/PiP-10, 610/PiP-10, 6/PiP-10 の共重合体を常圧および減圧方式で熔融重合させており、その融点は組成によって異なるが、150~200°C の範囲内のものである。またポリアミド分子中にピペラジンを導入した繊維として筆者らのところで以前に合成を行ったポリアジン¹²⁾がある。その基本的な考え方は、テレフタル酸、ピペラジン等かたい分子を形成する成分を選び、繊維としての形態

安定性、応力緩和、クリープの低下を防ぎ、またピペラジンは二級ジアミンであるためこれによって生ずる可動性プロトンを持たない酸アミド結合が容易に水分吸着の座として働き、またこれによって総計の水素結合の量を減らし、弾性的性質の向上をはかったものである。

このような見地からわれわれは、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、ピペラジン、テレフタル酸を用い、繊維に吸湿性を与え、同時に耐熱性の向上を期待したものである。

II. ポリアミドの合成実験

1. 原料 ヘキサメチレンジアミンは m.p. 42°C のものをそのまま、ピペラジンは金剛化学製、テレフタル酸は川崎化成製、アジピン酸は富士薬品製のものをいずれもそのまま用いた。

2. ピペラジンとテレフタル酸のナイロン塩の合成 220 ml の水に溶かした 42.7 g (0.220 mol) のピペラジン 6 水和物に 170 ml の水に溶かした 33.2 g (0.200 mol) のテレフタル酸を加えるとテレフタル酸はピペラジン水溶液に溶解し透明な液体となる。この液体を濃縮、冷却後アセトンを加えると白色の沈殿が生成する。これをそのまま還流下約 3 hr 加熱した後ろ別し、メタノールお

* 繊維工業試験所 (横浜市神奈川区沢渡 4 番地)

* The Textile Research Institute of Japanese Government (4 Sawatari Kanagawaku Yokohama Japan)

よびアセトンで洗浄し、乾燥すると白色粉末状のピペラジニウムテレフタレート（以下 P-T 塩と略称）が得られる。収量 52.0g 収率 72.3%, 300°C で分解。

3. ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸からナイロン塩の合成 常法によりナイロン塩を合成した。すなわち 180 ml のメタノールに溶かした 42.6 g (0.367 mol) のヘキサメチレンジアミンに 280 ml のメタノールに溶かしたアジピン酸 48.7 g (0.334 mol) を加えると両者が当モルに達すると急激に反応してただちに結晶が析出する。これをそのまま還流下約 3 hr 加熱後、冷却してから塩をロ別し、メタノールおよびアセトンで洗浄し、乾燥すると白色粉末状のヘキサメチレンジアミンモニウムアジペート（以下 H-A 塩と略称）がえられる。収量 84.0 g 収率 96.0%, m.p. 197~198°C。得られた塩の元素分析結果はつぎに示すように計算値とよく一致する。

表 1 ナイロン塩の C.H.N. 分析結果・

塩	元素名	計算値 (%)	実測値 (%)
$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3^+][\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-]$ (H-A 塩)	C	54.94	55.01
	H	9.99	9.48
	N	10.68	10.95
$[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}_2][\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{COO}^-]$ (P-T 塩)	C	57.13	57.19
	H	6.39	5.90
	N	11.11	11.18

3. H-A 塩と P-T 塩の重縮合 合成実験法を例示するとつぎのとおりである。H-A 塩 4.716 g と P-T 塩 0.504 g, 水 2.1 cc を 20 cc の試験管に入れ, N₂ 置換した容量 100 cc の小型オートクレーブ中で圧力 6~8 kg/cm², 220°C で 1 hr, ついで圧力 10~13 kg/cm², 275°C で 2 hr 加熱反応した後, 常圧に戻し, N₂ を通じながら 275°C で 2 hr 加熱反応して重縮合を完了する。m.p. 246~248°C, 淡黄色の強靱なポリマーが得られた。以上のような条件で, H-A 塩と P-T 塩のモル比を種々変えて合成したポリマーの性状は表 2 のとおりである。

H-A 塩と P-T 塩の原料組成が H-A 塩 90~80%, P-T 塩 10~20% (いずれもモル%) の共重合体は相当強靱なポリマーであり, 粘度も高く, 曳糸性もあり紡糸可能である。H-A 塩 70~50% P-T 塩 30~50% のポリマーはやわらかく黄色に着色しており, この組成では結晶性は相当失われているものと考えられ, 重合度もあがっていない。粘度も低く曳糸性もない。H-A 塩 40~30% P-T 塩 60~70% ではポリマーは非常にやわらかくなり, H-A 塩 20% 以下では生成ポリマーは非常にもろくなる。粘度は濃度 0.25 g/100 ml とし, メタクレゾールを溶媒とし, オストワルド型粘度計を用い, 30°C

表 2 共ポリアミドの合成とポリマーの性状

試料番号	原 料			モル比	ポリマーの性状		
	H-A 塩 (g)	P-T 塩 (g)	水 (cc)		m.p.(°C)	* η_{sp}/C	曳糸性
1	0.524	4.540	2.1	1:9	300°C 以上で分解	0.430	無
2	1.450	4.020	"	2:8	"	0.358	"
3	1.570	3.530	"	3:7	212~214	0.390	"
4	2.100	3.020	"	4:6	217~219	0.188	"
5	2.620	2.520	"	5:5	226~228	0.253	"
6	3.150	2.020	"	6:4	226~230	0.301	"
7	3.660	1.510	"	7:3	210~212	0.603	"
8	4.200	1.000	"	8:2	227~230	0.728	有
9	4.716	0.504	"	9:1	246~248	1.406	"
10	9.432	1.008	3.2	9:1	238~240	1.274	"
11	9.432	1.008	"	9:1	240~243	1.243	"
12	9.432	1.008	"	9:1	240~243	1.016	"
13	4.716	0.504	2.1	9:1	239~241	0.985	"
14	4.716	0.504	1.6	9:1	240~242	0.970	"
15	4.716	0.504	"	9:1	240~242	0.771	"
16	9.432	1.008	4.6	9:1	240~244	0.769	"
17	4.716	0.504	2.1	9:1	240~241	0.747	"
18	9.432	1.008	4.6	9:1	240~241	0.630	"
19	5.1317	0	2.0	10:0	258~260	1.875	"

反応条件 220°C×1hr+275°C×2hr+275°C×2hr (常圧)

* メタクレゾールを溶媒とし, 濃度 0.25g/100ml, 30°C で測定

の恒温槽中で測定した。

4. 共重合ポリアミドの共重合組成と融点との関係 一般に共重合ポリアミドの融点はいちじるしい極小点を示すものである。たとえば 図 1 のポリテトラメチレン

図 1 共ポリアミドの融点と共重合組成との関係

セバカミド-アジパミド共重合体は低融点成分の多い方に寄った部分に極小点が存在する。しかし、H-A塩、P-T塩の共重合による融点曲線は図2に示すとおり、極小点が2つあるかのごとき現象を呈している。このよう

図2 共ポリアミドの融点と共重合組成との関係

な現象があらわれた理由は、反応中にモルバランスがくずれただけに、実験値のばらつきが生じたか、または融点を決定する因子が複雑なため、通常の共重合体と異なった挙動を示すものと考えられる。この融点の異常性については、実用的な共重合組成すなわち H-A 塩、80%以上、P-T 塩 20% 以下からはずれているので検討しない。今後検討したいと思っている。

5. 共ポリアミドの溶解試験 共ポリアミドの溶解試験は紡糸してえた繊維を用いて行った。この繊維はメタクレゾール、ギ酸、硫酸に常温で溶解する。その他の溶剤については表3のとおりである。

表3 ポリアミドの溶解性

薬品名	常温	加熱
メタクレゾール	++	++
ギ酸	++	++
硫酸	++	++
ジメチルホルムアミド	—	++
無水酢酸	—	±
エチレンクロロヒドリン	±	±
ベンジルアルコール	—	—
n-ヘキサン	—	—
テトラヒドロフラン	—	—
クロルベンゼン	—	—
シクロヘキサン	—	—
水	—	—
エタノール	—	—
クロロホルム	—	—
デカリン	—	—
エーテル	—	—
酢酸エチル	—	—
アセトン	—	—
四塩化炭素	—	—
ジオキサン	—	—
ベンジルアルコール	—	—
ベンゼン	—	—
リグロイン	—	—

++ 溶解 ± 膨潤 — 不溶

III. 共重合体の繊維性能について

1. 溶融紡糸について 紡糸は見かけ上可紡性のある H-A 塩 90% と P-T 塩 10% の共重合組成を有するものについて高化式フローテスターにより行った。試料約 2g を高化式フローテスター紡糸釜に入れ、溶融紡糸を行った。紡糸条件は粘度、融点によって異なり一定ではないが、大体融点より 10~20°C 高い温度で、圧力 20~50 kg/cm² が適当であった。表4のものはいずれも巻取りできたものである。

表4 共ポリアミドの溶融紡糸

試料番号	C-15	C-24	C-26	C-27	C-20
紡糸条件	0.3×3.0 ×1hole	0.3×3.0 ×1hole	0.3×3.0 ×1hole	0.3×3.0 ×1hole	0.3×3.0 ×1hole
成型温度 (°C)	250~260	250	250	244	260
成型圧力 (kg/cm ²)	100~110	100	100	100	100
成型時間 (min)	30	35	20	10	10
紡糸温度 (°C)	260~290	250	252	243	265
紡糸圧力 (kg/cm ²)	50~100	20	20	30	30~50

2. 糸試験について 紡糸した共重合繊維を 100°C

の乾燥器中で3.5倍延伸を行い120°Cで10 min. 熱処理を行ったものをテンシロンにより測定した。

表5 共ポリアミド繊維の強伸度の性質

	強度 (g/d)	結節強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤング率 (kg/cm ²)	熱収縮率 (%)
Dry	3.43	3.29	32.6	192.3	11.6
Wet	2.14	—	45.4	68.3	—

表6 共ポリアミド繊維の伸張弾性

伸張率(%)	2	4	8	16
緩和時間(min)				
0	97.2	92.0	87.9	76.7
2	106.3	99.0	97.8	87.7

繊維性能はいずれも市販ナイロン繊維に比して劣るが、これは高化式フロテスターにより紡糸を行ったものであるからスケールアップすれば繊維性能の向上は期待できると思われる。

3. 水分率について 水分率は真空法とデシケター法の両方法により測定したが、ほぼ一致した結果を得たので、主にデシケター法により測定した。結果を表7に示す。

表7 共ポリアミド繊維の水分率

試料番号	第1回	第2回	備 考
C-20	5.88%	6.29%	
C-26	6.12	6.17	
C-27	6.10	—	(6.08%真空法による)
66ナイロン	4.98	4.88	

66ナイロンに較べて約1.3%の水分率増加が認められ、共重合による効果ははっきり出ている。

4. 耐熱性について 繊維に0.5 g/dの分銅を吊し、これを黄銅製の切片に接触させ、切片の温度をあげ繊維切断時の温度を熱電対温度計によって読みとるものである。これはポリマーの粘着温度を示すものと考えられるが、66ナイロンより相当高い値を示している。

表8 繊維の粘着切断温度

合成繊維名	温度(°C)
本共重合繊維	239
66ナイロン	232
ポリエチレンテレフタレート	236
6ナイロン	209
ビニロン	218
ポリプロピレン	166
ポリアジン(64)*	217
アクリル	149~158

* ポリヘキサメチレンアジバミド-イソソシンコメロナミド共重合モル比6対4のもの

同時に熱収縮試験も試みたが、良好な結果を得た。これは、シリコン油中にガラス円筒を入れ、この円筒中に5 mg/dの分銅を付した繊維を吊し、円筒内の温度を上昇した場合の繊維の収縮および伸張状態を観察したものである。図3に示すように66ナイロンに較べ縮みは少なく、また伸びはじめる温度および切断温度も高くなっていることから、熱的な性質は、66ナイロンに比して優れている点があることを示す。

図3 共ポリアミド繊維の熱収縮-伸長曲線

IV. ま と め

ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ピペラジン-テレフタル酸塩の共重合体は、共重合組成を前者90% 後者10%とし、通常の反応条件で溶融重合させることにより、繊維形成能をもった共重合ポリアミドが容易に得られ、しかも溶融紡糸が比較的容易にできる。

紡糸して得られた繊維の強伸度、ヤング率、結節強度などは、高化式フロテスターによってえられた繊維としては十分な値をもっている。またこの繊維は本研究の重要な目的である優れた吸湿性を獲得していることを示し、同時に優れた耐熱性を具えている。

共重合組成、重合反応、紡糸技術、後処理などの諸

条件を再検討することにより、さらに優れたものができる可能性は十分にあると思われる。

文 献

1) P.W. Morgan, E.L. Wittbecker, *J. Polymer*

Sci. **40** 289 (1959)

2) 日特公昭 32-125

3) C.W. Hamelton, *Modern Plastics* **36** 150 (1959)

4) 日特公昭 38-23046

5) M. Katz, *J. Polymer Sci.* **40** 337 (1959)

書 評

「有機合成実験法」

小 方 芳 郎 編 著

朝倉書店 320 頁, 定価 1600 円

本書は、「初心者が有機合成を学ぶに役立つとともに、実験に習熟後に必要な最近の実験手法や反応の知識をも得られるように編集されたもので」新しい反応を含む多数の実験例 (266 例) が記載されている。本書の特徴は多数の実験例について、それぞれ行きとどいた説明と注意とが述べられている点である。これは執筆者に合成技術の蓄積があつてはじめて可能な実験書であり、このような実験書を上梓された編著者、共同執筆者の諸氏に敬意を表したい。

目次から表題のみひろくと、第一編 有機合成の練習実験—[A]一般的操作と生成物の分析—[B]練習実験例 (29例), 第二編 有機合成の研究実験 (237 例) からなっている。第一編は初心者が有機合成実験法の知識と技術とを習得するために配慮されており、一般的な実験操作法と主として機器による物質の同定、確認法が手短か

に述べられた後、練習実験例として、危険が少なく、初心者に興味をもて、確実に成功し、かつ安価に行なえるものが集められている。たとえば原料、試薬の等級、精製の要、不要等にまで細かな配慮がなされている点、本書を手引きとして有機実験を行う場合も、またこれを指導する場合にも大変参考となろう。しかし、初心者の学習用としては化合物の選び方、実験例の並べ方に問題がある。恐らくは操作の単純なものから複雑なものへの順に並べられたものと思われるが、さらに若干の基本化合物の合成法を加えて、系統だった配列となるよう工夫して欲しかったと思う。また、人名反応もこの章には 4 例程含まれているが、Cannizzaro 反応以外 (たとえば Wolff-Kishner, Perki 等) は名前が記載されていない。この場合にも第二編と同様に脚注に解説があつたほうがよいと思う。第二編では反応別に分類して、程度の高い研究実験例が、著者の研究室で行なわれたものおよび信頼のできる雑誌からの引用に補足して述べられている。

以上のように本書は初心者の指導書として編まれたものではあるが、むしろ有機合成化学を専攻する人達にとって参考となる点が多いと思われ、一読をおすすめしたい。(飛田 満彦)

「紫外・可視スペクトルの解釈」

有機化学における物理的方法 1 巻

広 田 稷 著

(共立出版) 119 ページ, 400 円

有機化学を専攻する初心の研究者、たとえば卒業研究の学部学生とか大学院初年級の学生諸君などが、実際に物質の確認やその構造決定のために紫外・可視スペクトルを測定してみて、さてそのスペクトルの原理は電子状態間の遷移に対応するといわれるが、具体的にどのような状態間の遷移に対応するのであろうか、また一般にこのスペクトルはどのような問題について有効に利用できるのかということを知りたい時には、今まで手頃にすすめることのできる本が乏しかった。大部の著作としては Jaffé と Orchin の著書などがあるが、有機化学専攻の学生は紫外スペクトルに限らず種々の分光学的方法の利用を一応簡単ながら心がけておきたいことを考えると、入門書としてはもう少し手頃な本の発刊が待望されていた。広田博士の本著は、まさにこのような意図に沿って著わされたものであり、またその期待に沿

うものであるといえよう。

本書は孤立した発色団 (エチレン, カルボニル化合物など), 芳香族および複素環式化合物 (ナフタリンなどのポリアセン, ベンゼンとその置換体の吸収帯の帰属など, 共役系と立体障害の効果 (ポリエン, α, β -不飽和ケトン, 幾何異性, 共役系における立体効果など), 分子内および分子間相互作用の問題などを中心として八章にわたるかなり平易に要領よく解説している。本書全体を通じて著者の意図は相当の程度成功しているといえよう。しかしシリーズものとしての紙数の制限などからやむを得ないとも考えられるが、吸収強度の問題、とくにどのような遷移が許容され、あるいは禁制されるかという問題についてもう少し詳しい解説があると一層よかったことと思われる。もちろん、これは対象性の問題にも立入るので、平易に解説するにはかなりの工夫が必要であらうが、欲を出してそれをあえて筆の立つ著者をお願いしてみたいのである。なお、ところどころに見られる誤植については、読者に初心者が多い可能性にかんがみ、できるだけ早い機会に訂正されることを期待したい。

(徳丸 克己)