



Title	ノナメチレンジアミンをジアミン成分とするポリアミドの合成
Author(s)	高田, 善之; Takata, Yoshiyuki; 半田, 豊 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 24, 17-31
Issue Date	1961-02-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40668
Type	departmental bulletin paper
File Information	24_17-32.pdf



ノナメチレンジアミンをジアミン成分 とするポリアミドの合成

高 田 善 之
半 田 豊
横 田 和 明

On the Syntheses of Some Polyamide Polymers

Yoshiyuki TAKATA
Yutaka HANDA
Kazuaki YOKOTA

Abstract

Polyamides containing nonamethylenediamine were synthesized with several dibasic acids. Dibasic acids used were oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid,

Table 1. Melting points of Polyamides and Nylonsalts made from Nonamethylenediamine and Dibasic acids.

Dibasic acid	Melting Points (°C)	
	Polyamide	Nylonsalts
Oxalic acid	237	
malonic acid	207 (220) c	
succinic acid		173
glutaric acid	207	
adipic acid	226 (204-5) a	161 (125) a
pimelic acid	202 (163) b	135
suberic acid	210	149
aseraic acid	194 (162-5) a	189
sebacic acid	198 (175) b (174-6) a	171 (159) a
thiopimelic acid	197	117
di (2-carboxyethyl)-sulfone		171
hydroquinone-0, 0-diacetic acid	191	222
2,2-di (<i>p</i> -carboxymethoxyphenyl)-propane	135	199

- a. D. D. Coffman, G. J. Berechet, W. R. Peterson and E. W. Spangel: Jour. Polymer Science **2**, 306 (1947).
 b. V. V. Korshak and T. M. Frunze: Invest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk. 1955, 762; Chem. Abst. **50**, 2247 (1956).
 c. Melting point of oligomer.

adipic acid, pimelic acid, suberic acid, sebacic acid, thioplmalic acid, di(2-carboxyethyl)-sulfone, hydroquinone-0, 0-diacetic acid and 2,2-di(carboxymethoxyphenyl)-propane.

In the process of polymerization, oxalic acid, malonic acid, and glutaric acid reacted as esters. However, malonic acid did not form a good polymer by a decomposition at the reaction. By making a reaction with nonamethylenediamine, all the other acids gave the so-called nylon salts, which were then polymerized in the heating block.

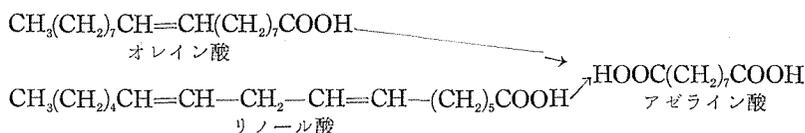
However, the nylon salts of succinic acid and di(2-carboxyethyl) sulfone decomposed by heating and formed no polymers. Polyamides with good quality were obtained from all the other nylon salts excepting the ones of oxalic acid and 2,2-di(carboxymethoxy)propane, and their fibers were pretty good after cold drawing.

Nylon salts and also polyimides of adipic acid, pimelic acid, azelaic acid and sebacic acid, all showed higher melting points than described in literatures.

I. 緒 論

二塩基酸とジアミンから合成されるポリアミドについては多くの研究があるけれども、工業的に量産されているものはヘキサメチレンジアミンとアジピン酸からなる6,6-ナイロンが大部分で、その他にはヘキサメチレンジアミンとセバチン酸から合成される6,10-ナイロンが剛毛等として若干生産されているようである。その理由は6,6-ナイロンの繊維や成型用樹脂としての性質が優れているばかりでなく、原料のアジピン酸、ヘキサメチレンジアミンが比較的容易かつ安価に大量生産し得ることも又一因であろう。

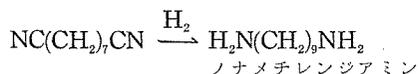
天然に多量に産出する動植物油脂中にはオレイン酸やリノール酸等の不飽和脂肪酸を多量に含有するものが多い。これ等の9,10-位不飽和脂肪酸をオゾン等の適当な酸化剤で酸化分解すると、主に二重結合の位置で切断が起りアゼライン酸を生成する。



アゼライン酸を過剰のアンモニアと共にシリカゲル等の脱水触媒上に通すことによりかなり良好な収量でアゼラニトリルを生成する。



このアゼラニトリルをアンモニアの存在下でラネーニッケル又はコバルト触媒を用いて水素添加すると良好な収量でノナメチレンジアミンを生成する。



油脂を原料とするポリアミドとしては現在他にリルサンがある。それはヒマシ油を原料と

する 11-ナイロンである。

アゼライン酸の原料として米糠油, トール油又はその他の安価な油脂を使用する場合には, アゼライン酸又はノナメチレンジアミンはポリアミドの原料として一応考慮に値するものと考えられる。又, ノナメチレンジアミンをジアミン成分とするポリアミドの研究は極めて少ないので^{1),2)}, ノナメチレンジアミンをジアミン成分とするポリアミドの合成研究を行ない若干の知見を得たので報告する。

使用した二塩基酸はシュウ酸 (I), マロン酸 (II), コハク酸 (III), グルタル酸 (IV), アジピン酸 (V), ピメリン酸 (VI), コルク酸 (VII), アゼライン酸 (VIII), セバチン酸 (IX) の他にエーテル結合, チオエーテル結合, スルホン基等を含む二塩基酸としてチオピメリン酸 (X), ジ(2-カルボキシエチル)スルホン (XI), ハイドロキノ-0, 0-ジ酢酸 (XII), 2,2-ジ(*p*-カルボキシメトキシフェニル)プロパン (XIII) の 13 種である。

シュウ酸からは紡糸性の悪いポリアミドを生成し, マロン酸とコハク酸は環化³⁾, 又は分解を伴うため高分子量のポリアミドを生成しなかつた。ジ(2-カルボキシエチル)スルホンは硫化水素等を放出して分解し, 一定の組成のものを生じなかつた。2,2-ジ(*p*-カルボキシメトキシフェニル)プロパンからのポリアミドは紡糸性は良好であるが, 冷延伸が困難であつた。他の二塩基酸からはいずれも紡糸性が良好で, 冷延伸可能なポリアミドが出来た。

ポリアミドの合成はジアミンと二塩基酸の各等モルからなる塩, 所謂ナイロン塩に粘度安定剤として少量の N, N'-ジアセチルノナメチレンジアミンを添加し, 始め常圧, 次に減圧下に加熱して行なつた。但し, シュウ酸⁴⁾とマロン酸は熱に不安定で熱加により分解するため,

第 1 表 ノナメチレンジアミンと二塩基酸からのポリアミド及びナイロン塩の融点

二 塩 基 酸	ポリアミド	ナイロン塩
シ ユ ウ 酸	237°	—
マ ロ ン 酸	207° (220°) c	—
コ ハ ク 酸	—	173°
グ ル タ ー ル 酸	207°	—
ア ジ ピ ン 酸	226° (204-5°) a	161° (125°) a
ピ メ リ ン 酸	202° (163°) b	135°
コ ル ク 酸	210°	149°
ア ゼ ラ イ ン 酸	194° (162-5°) a	185°
セ バ チ ン 酸	198° (175°) b (174-6°) a	171° (159°) a
チ オ ピ メ リ ン 酸	197°	117°
・ ジ(2-カルボオキシエチル)-スルホン	—	171°
ハイドロキノ-0,0-ジ酢酸	191°	222°
2,2-ジ(<i>p</i> -カルボキシメトキシフェニル)-プロパン	135°	199°

a. Coffman 等による融点, b. Korshak 等による融点, c. オリゴマーの融点.

又グルタル酸の場合にはナイロン塩が結晶状に得られなかつたことと、エステルの方が酸より精製が容易であることのため、夫々のジエチルエステルとノナチレンジアミンの反応によつた。

得られたポリアミドの融点は第1表の通りであり、炭素鎖のみからなる直鎖状二塩基酸では炭素数が奇数の酸のポリアミドは炭素数が1個多い偶数酸のものより融点が低い¹⁾。なお、9.6-, 9.7-, 9.9-, 9.10-のポリアミドは Coffman¹⁾, Korshak²⁾ 等が得た融点より可なり高い値を示した。又ナイロン塩についても同様の傾向があり、著者等の得たナイロン塩 9.6, 9.10 の融点は Coffman 等の得た融点よりも可なり高い。これは Coffman, Korshak 等が使用したノナチレンジアミンが多分不純であつたためと考えられる。

得られたポリアミドは *m*-クレゾール及び 90% 石炭酸を溶媒として極限粘度を求めた。石炭酸は *m*-クレゾールに比較して価格も安く、精製も容易な上、純品を簡単に入手出来るが、室温で固体であるから水を 10% 加えて流動石炭酸として使用した。水の添加により *m*-クレゾールよりも貧溶媒になるが、ポリアミドを良く溶解するので、ポリアミドの粘度測定用溶媒として使用出来ると考えられる。

II. 実験の部

ポリアミド-9.2

1) ノナメチレンジアミン

東洋高圧工業株式会社北海道工業所から提供を受けたノナメチレンジアミンを減圧下に溜溜して b.p. 131~132°/15mm の部分を集めて供用した。

2) ポリアミド-9.2

ノナメチレンジアミン 7.908 g を無水エタノール 15 cc に溶解した溶液に、ジエチル酸ジエチル 7.300 g と無水エタノール 15 cc の混合物を加える。発熱して反応し、白沈を生成する、エステルの容器を更に 15 cc の無水エタノールで洗い液をジアミン中に加える。攪きまぜながら 5~7 時間水浴上に加温してエタノールを溜去する。このようにして得たオリゴマーを下端に突起をつけた枝付試験管に入れ、水素気流中で 3 時間 260°~270° に加熱、次に 12 mm の減圧下に 1 時間加熱する。生成したポリマーは試験管の下端の突起を切断して流出させる。ポリマーの融点 237°, 分子量が低いらしく、溶融粘度が低く紡糸性は不良であつた。90% 石炭酸、*m*-クレゾールに可なり難溶である。

ノナメチレンジアミンとマロン酸ジエチルとの反応

ノナメチレンジアミン 7.980 g, マロン酸ジエチル 8.000 g をナス型コルベンに入れ、水浴上で 5 時間加熱後生成したエタノールを溜去する。淡黄白色のオリゴマーを得た。m.p. 220°。オリゴマーを試験管に入れ、水素気流中で 250~260° に 2 時間、次に 13 mmHg の減圧下に 2 時間加熱する。分解を伴うために生成物は橙褐色で、融点はオリゴマーよりも低く 207° で、可紡性が無い。

ナイロン塩-9.4

ノナメチレンジアミン 24 g を無水エタノール 30 cc に溶解し、コハク酸 17.7 g をエタノール 50 cc に溶解した液を冷却しつつ加える。一夜放置し、析出物を濾別、無水エタノールで洗滌、エタノールから再結晶する。m.p. 173°, 収量 35 g。

このナイロン塩は加熱により熔融粘度の低い褐色の反応生成物を与える。

分析値 C 56.45% H 10.26%

$C_{13}H_{28}O_4N_2$ としての計算値 C 56.49% H 10.21%

ポリアミド-9.5

1) グルタル酸ジエチル

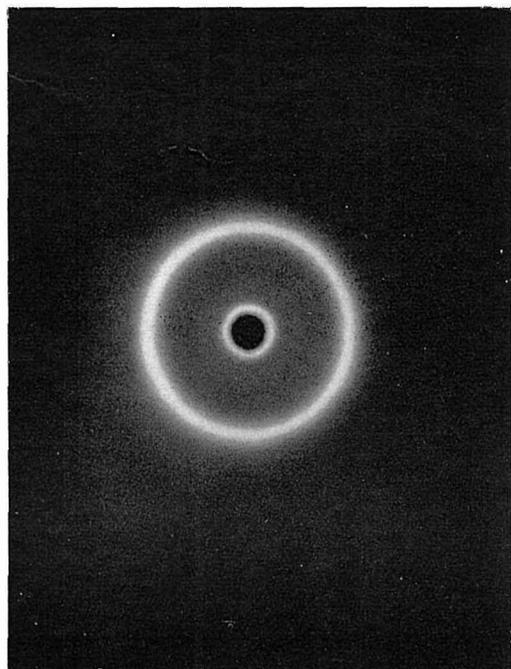
マロン酸ジエチルとホルマリンの反応で生成するプロパン-1,1,3,3-テトラカルボ酸エステルを加水分解し、脱炭酸後、未精製のままトルオールと無水エタノールの混合物でエステル化⁵⁾し、減圧下に精溜して合成した。

2) ポリアミド-9.5

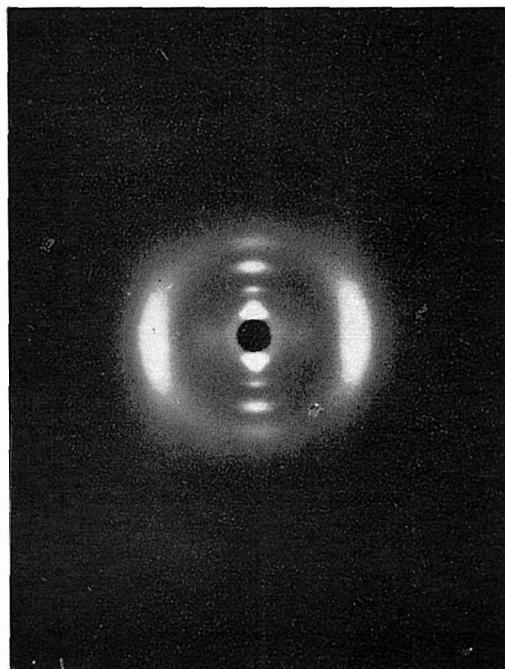
ノナメチレンジアミン 4.000 g, グルタル酸ジエチル 4.700 g をナス型コルベンに入れ、水浴上で 20 時間加熱すると淡黄白色の樹脂様物を生成する。エタノールを溜去し、このオリゴマーを試験管に入れ、水素気流中で 250° に 3 時間、12 mmHg の減圧下に 2 時間加熱する。

生成したポリマーは m.p. 207°, 紡糸性は良好である。

$[\eta] = 0.60$ (溶媒: *m*-クレゾール)



X-線写真1 (未延伸)



X-線写真2 (3.5倍延伸)

$[\eta] = 0.53$ (溶媒: 90% 石炭酸)

ポリアミド-9.6

1) ナイロン塩-9.6

ノナメチレンジアミン 24 g を無水エタノール 40 cc に溶解し、アジピン酸 22 g をエタノール 50 cc に溶解した液を冷却し乍ら加える。一夜放置後、析出した結晶を濾別、無水エタノールで洗滌、エタノールから再結晶する。収量 35 g。空气中で風乾したものは 105~108° で殆んど熔融するが、温度の上昇により固化し約 157° で再び熔融する。80° で乾燥したものは m.p. 161.5°。風乾したものは結晶溶媒を含有するものと推定される。

分析値 (80° で乾燥したもの) N 9.12%

$C_{15}H_{32}O_4N_2$ としての計算値 N 9.20%

2) ポリアミド-9.6

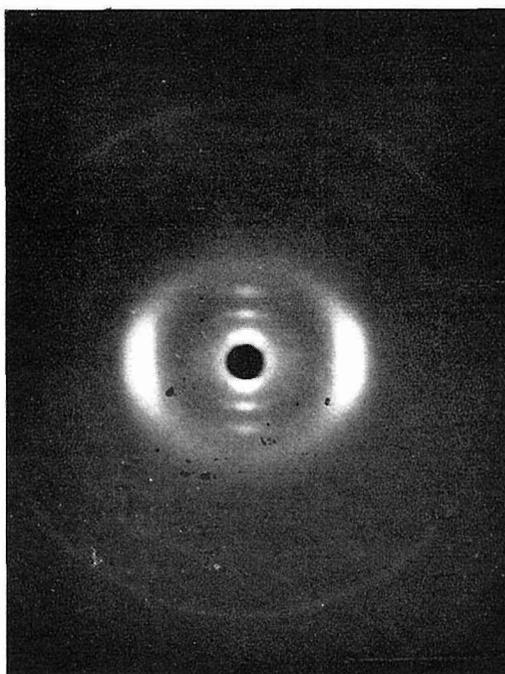
ナイロン塩 3.00 g に粘度安定剤として N, N'-ジアセチルノナメチレンジアミン 30 mg を混合し、下端に突起をつけた試験管に入れ、水素気流中で 260° に 3 時間、次に 14 mmHg の減圧下に 2 時間加熱して縮合させる。反応終了後試験管の下端の突起を切断してポリマーを流出させて紡糸する。ポリマーの m.p. 226°, 紡糸性良好である。

$[\eta] = 0.53$ (溶媒: *m*-クレゾール)

$[\eta] = 0.61$ (溶媒: 90% 石炭酸)



X-線写真 3 (未延伸)



X-線写真 4 (4倍延伸)

ポリアミド-9.7

1) ナイロン塩-9.7

ノナメチレンジアミン 20 g を無水エタノール 20 cc に溶解，ピメリン酸⁶⁾ 20 g を無水エタノール 40 cc に溶解したものを冷却下に加える。一夜放置し，析出する結晶を濾別，無水エタノールで洗滌，乾燥する。収量 37 g，エタノールから再結晶する。m.p. 135°。

分析値 N 8.62%

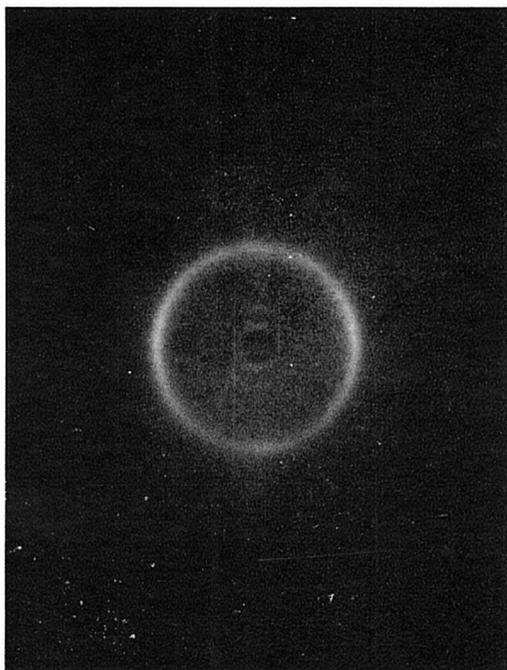
$C_{15}H_{31}O_4N_2$ としての計算値 N 8.80%

2) ポリアミド-9.7

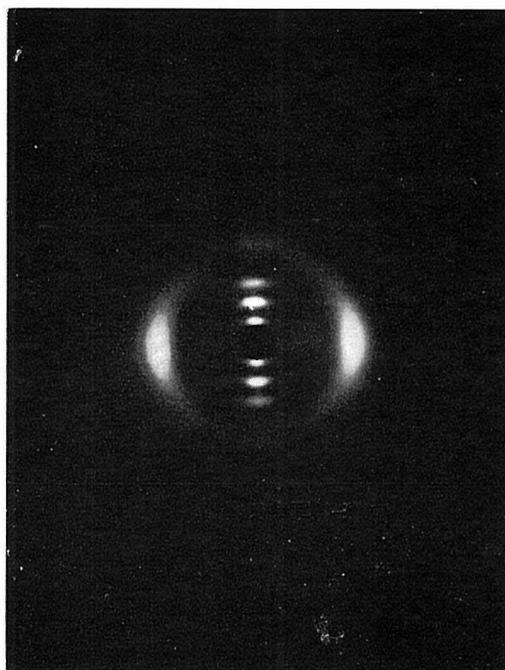
ナイロン塩 5.00 g，N, N'-ジアセチルノナメチレンジアミン 40 mg を混合し下端に突起をつけた試験管に入れ，水素気流中で 250° に 3 時間，12 mmHg の減圧下に 2 時間加熱して縮合させる。反応終了後突起を切断してポリマーを流出させる。以下に述べる実験でもポリマーは総て同様にして取出したものである。m.p. 202°，紡糸性良好である。

$[\eta] = 0.97$ (溶媒: *m*-クレゾール)

$[\eta] = 0.75$ (溶媒: 90% 石炭酸)



X-線写真 5 (未延伸)



X-線写真 6 (4 倍延伸)

ポリアミド-9.8

1) ナイロン塩-9.8

ノナメチレンジアミン 2) g を無水エタノール 30 cc に溶解，コルク酸 23 g を無水エタノール

ル 60 cc に溶解したものを冷却下に加える。一夜放置し、析出した結晶を濾別，無水エタノールで洗滌，乾燥する。収量 40 g。希エタノールから再結晶する。m.p. 149°。

分析値 N 8.37%

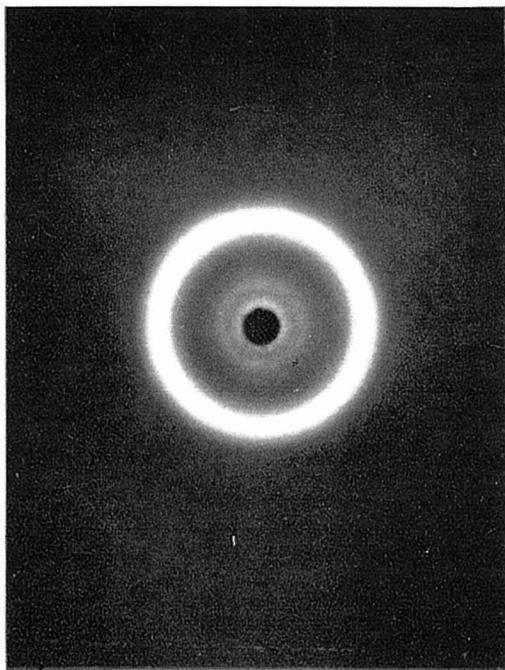
$C_{17}H_{13}O_4N_2$ としての計算値 N 8.43%

2) ポリアミド-9.8

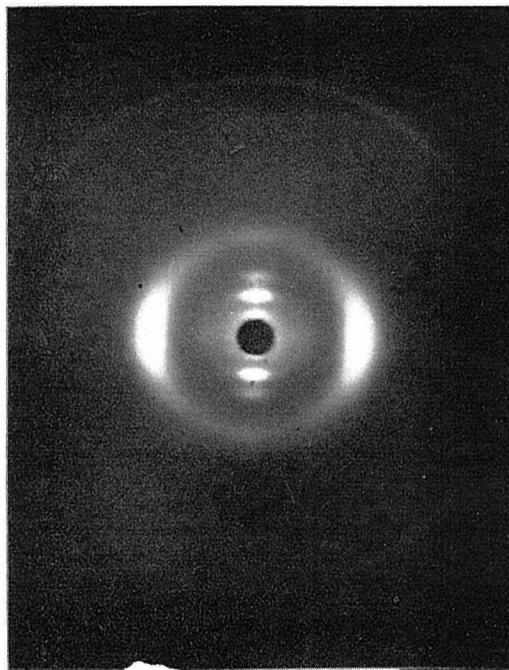
ナイロン塩 5.00 g に N, N'-ジアセチルノナメチレンジアミン 40 mg を混合し，試験管に入れ 240~250° に 3 時間，次に 13 mmHg の減圧下に 2 時間加熱して縮合させる。ポリマーの m.p. 210°，紡糸性良好である。

$[\eta] = 0.94$ (溶媒: *m*-クレゾール)

$[\eta] = 0.83$ (溶媒: 90% 石炭酸)



X-線写真 7 (未延伸)



X-線写真 8 (4倍延伸)

ポリアミド-9.9

1) アゼライン酸

東洋高压工業株式会社北海道工業所から提供を受けたアゼライン酸をジエチルエステルにして⁵⁾ 精溜した後，苛性アルカリで加水分解して得た酸を希酢酸から再結晶して使用した。

2) ナイロン塩-9.9

ノナメチレンジアミン 32 g を水 30 cc に溶解，アゼライン酸 37 g をエタノール 100 cc に溶解したものを冷却下に加える。一夜放置，析出する結晶を濾別，エタノールで洗滌，乾燥，

収量 64 g, 希エタノールから再結晶する。m.p.185°。

分析値 N 7.95%

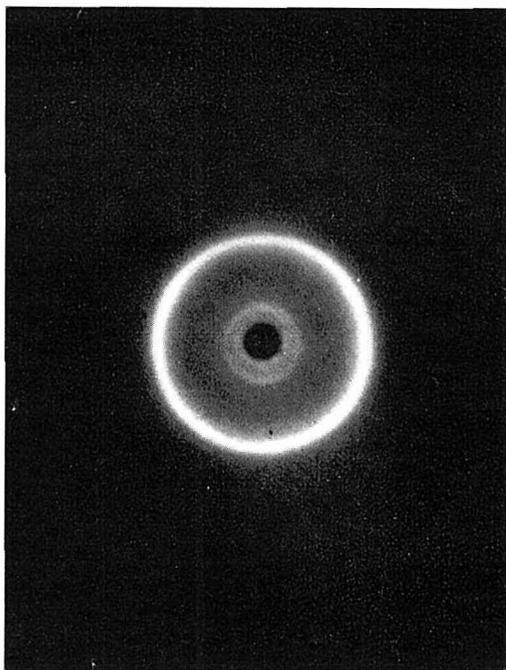
$C_{18}H_{38}O_4N_2$ としての計算値 N 7.95%

3) ポリアミド-9.9

ナイロン塩 7.00 g に N, N-ジアセチルノナメチレンジアミン 50 mg を混合し, 試験管中で 240° に 3 時間, 12 mmHg の減圧下に 2 時間加熱して縮合させる。ポリマーの融点 194°, 糸糸性良好である。

$[\eta] = 0.61$ (溶媒: *m*-クレゾール)

$[\eta] = 0.59$ (溶媒: 90% 石炭酸)



X-線写真 9 (未延伸)



X-線写真 10 (4 倍延伸)

ポリアミド-9.10

1) ナイロン塩-9.10

ノナメチレンジアミン 16 g を水 20 cc に溶解, セバチン酸 21 g をエタノール 60 cc に溶解したものを冷却下に加える。一夜放置, 析出物を濾別, エタノールで洗滌, 乾燥する。収量 33 g。希エタノールから再結晶する。m p.171°。

分析値 N 7.63%

$C_{19}H_{40}O_4N_2$ としての計算値 N 7.77%

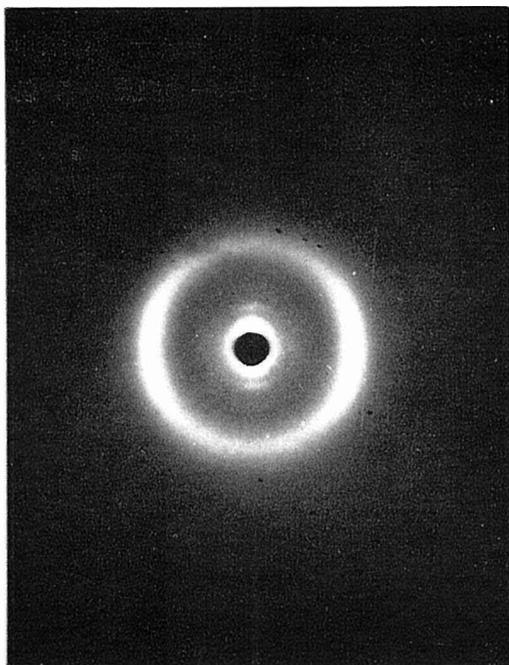
2) ポリアミド-9.10

ナイロン塩 5.40 g にジアセチルノナメチレンジアミン 20 mg を混合し試験管中で 260° に

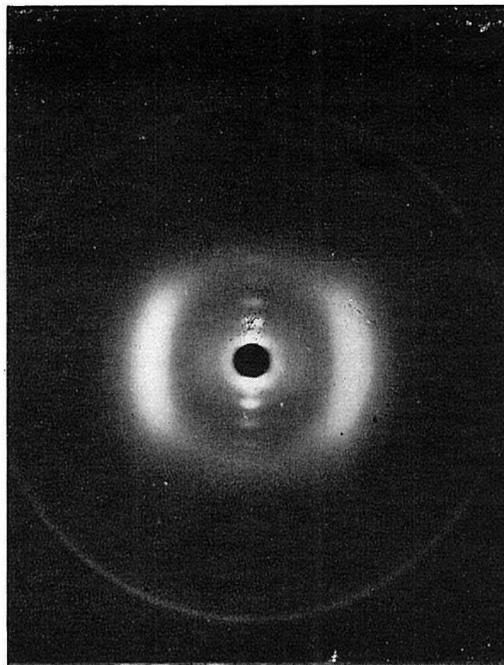
3 時間, 12 mmHg の減圧下に 2 時間加熱する。ポリマーの m.p. 198°, 紡糸性良好。

$[\eta] = 1.09$ (溶媒: *m*-クレゾール)

$[\eta] = 1.04$ (溶媒: 90% 石炭酸)



X-線写真 11 (未延伸)



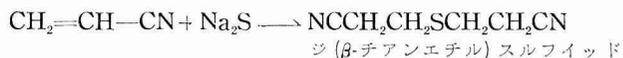
X-線写真 12 (4倍延伸)

チオピメリン酸とのポリアミド

チオピメリン酸の合成

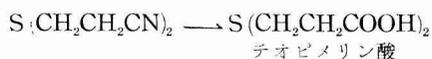
1) シ (β -チアンエチル) スルフィッド⁸⁾

硫化ソーダ 240 g を水 200 cc に溶解, 水冷下に攪拌しながらアクリルニトリル 116 g を滴下する。4 時間後ベンゾールで抽出, 水洗, ベンゾールを溜去後減圧蒸溜する。b.p. 182~185°/2 mmHg のものを集める。収量 132 g。



2) チオピメリン酸⁹⁾

J. H. Mac Gregor⁹⁾ の方法を多少改良して合成した。シ (β -チアンエチル) スルフィッド 100 g に濃塩酸 250 cc を加えると発熱して反応するから適宜冷却して急激な反応を防止する。発熱が終了してから水浴上に 5 時間加熱した後冷却する。析出する結晶を濾別, 水洗, 熱湯から再結晶する。収量 105 g。m.p. 132°。



3) ナイロン塩

ノナメチレンジアミン 24 g をエタノール 50 cc に溶解，チオピメリン酸 26.7 g を無水エタノール 100 cc に溶解したものを加える。一夜放置し析出する結晶を濾別，無水エタノールで洗滌，希エタノールから再結晶する。収量 45 g。97° で殆んど熔融するが 102~103° で固化し，117° 辺で再び熔融する。

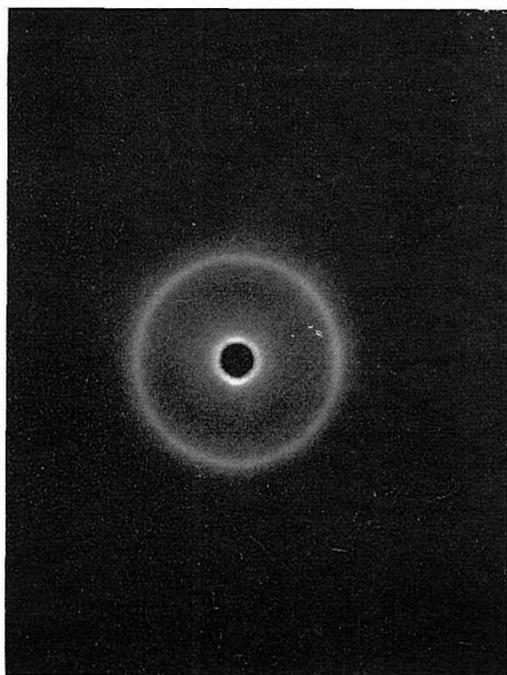
分析値 N 8.18%

$C_{15}H_{32}O_4N_2S$ としての計算値 N 8.33%

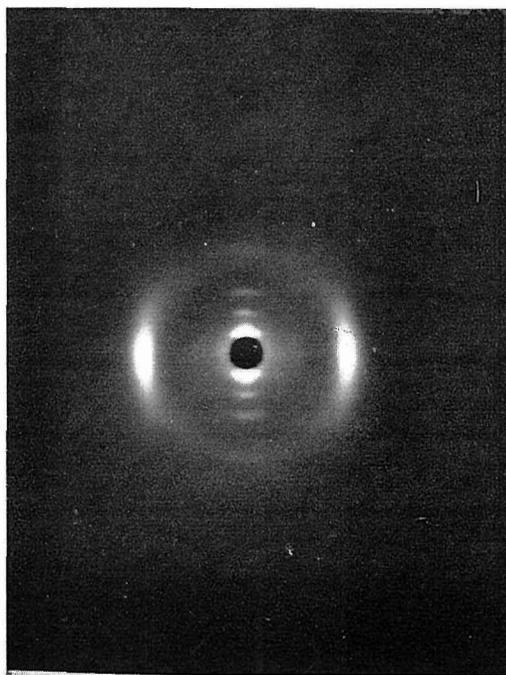
4) ポリアミド

ナイロン塩 3.36 g にジアセチルノナメチレンジアミン 24 mg を加え，試験管中で反応させる。195° に 2 時間，12 mmHg の減圧下に 2 時間加熱する。紡糸温度 220°，ポリマーの m.p. 197°，紡糸性良好。

$[\eta] = 0.53$ (溶媒: *m*-クレゾール)



X-線写真 13 (未延伸)



X-線写真 14 (3.6 倍延伸)

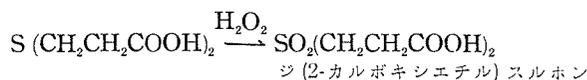
220° で縮合させると若干分解するらしく，硫化水素臭がする。

ジ(2-カルボキシエチル)スルホンとのナイロン塩

1) ジ(2-カルボキシエチル)スルホン

Mac Gregor⁹⁾ はチオピメリン酸を臭素で酸化して合成しているが，著者等は取扱いの容易な過酸化水素を使用して好結果を得た。

チオピメリン酸 26 g に氷酢酸 30 cc と水 20 cc を加える。30% 過酸化水素 50 cc を加えると発熱して反応するから冷却し、発熱が終了したら水浴上で加熱する。間もなく結晶を析出し始める。1 時間後冷却し、析出物を濾別、水洗し、熱湯から再結晶する。収量 30 g。m.p. 218°。



2) ナイロン塩

ジ(2-カルボキシエチル)スルホン 21 g にエタノール 30 cc を加え、次にノナメチレンジアミン 16 g を少量ずつ加えるとスルホンは溶解し、後徐々に結晶が析出する。水浴上に加温し、少量の水を加えて溶解させ、無水エタノール 150 cc を加えて放置、析出する結晶を濾別、無水エタノールで洗滌、希エタノールから再結晶する。m.p. 171°。

このナイロン塩を始め 200°, 次に 220° に加熱して縮合を試みたが分解して黒褐色になり可紡性のあるポリマーは得られなかつた。なお反応生成物は硫化水素臭が強かつた。

分析値 N 7.43%

C₁₅H₃₂O₆N₂S としての計算値 N 7.60%

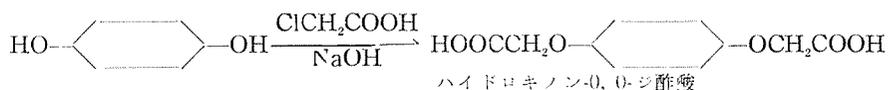
ハイドロキノ-0, 0-ジ酢酸とのポリアミド

1) ハイドロキノ-0, 0-ジ酢酸¹⁰⁾

ハイドロキノ 11 g にモノクロール酢酸 25 g, 水 30 cc を混じて溶解、苛性ソーダ 22 g に水 40 cc を加えた溶液を、攪拌しつつ速に加える。発熱して反応し、内容が沸騰するから適宜に冷却する。加え終つてから水浴上に 30 分加熱、冷後塩酸で酸性にし、析出物を濾別、水洗する。収量 22 g。

上記の粗製ハイドロキノジ酢酸をエタノールとトルオールの混合溶液でエステル化⁵⁾し、ジエチルエステルとする。減圧蒸溜により精製する。b.p. 202~205°/3mmHg。収量は計算量の 90% である。

精製したハイドロキノジ酢酸ジエチル 15 g に、苛性カリ 13 g, 水 100 cc, エタノール 50 cc の溶液を加えて 4 時間還流し、酢酸で弱酸性にして、活性炭を加えて脱色する。濾過後塩酸酸性にする。析出する結晶を集め、水洗、乾燥する。収量 11 g。



2) ナイロン塩

ノナメチレンジアミン 33 g を水 80 cc に溶解し、水浴上に加温しながらハイドロキノジ酢酸 45 g を少量ずつ加える。二塩基酸が溶解し難くなれば少量の水を追加して溶解させ、活性炭を加えて脱色し、濾過する。濾液に約等量のエタノールを加えて放置すると徐々に結晶を析出する。濾別し、エタノールで洗滌、乾燥する。収量 74 g。希エタノールから再結晶する。m.p. 220° (同時に分解)。

分析値 N 7.15%

$C_{19}H_{32}O_6N_2$ としての計算値 N 7.29%

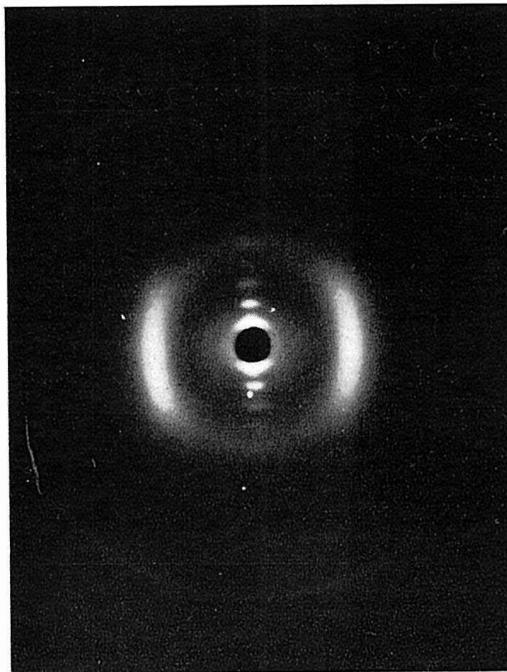
3) ポリアミド

ナイロン塩 7.70 g, ジアセチルノナメチレンジアミン 20 mg を混合し, 260° に常圧で 3 時間, 12 mmHg の減圧下に 2 時間加熱する。ポリマーの m.p. 191°, 紡糸性良好である。

$[\eta] = 1.01$ (溶媒: *m*-クレゾール)



X-線写真 15 (未延伸)



X-線写真 16 (4 倍延伸)

2.2-ジ (*p*-カルボキシメトキシフェニル) プロパンとのポリアミド

1) ビスフェノール A¹¹⁾

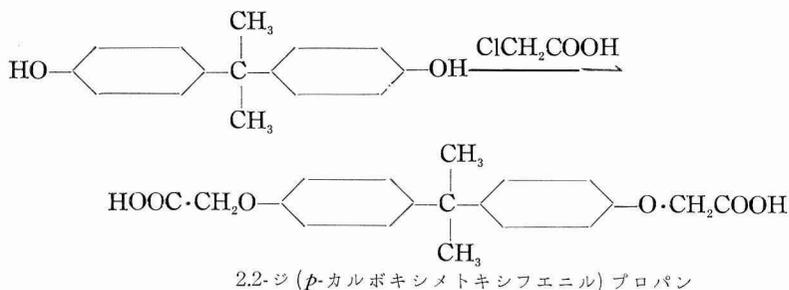
石炭酸 200 g, アセトン 76 g の混合物を 15~20° に保ちつつ攪拌下に濃硫酸 214 g を滴下する。2 時間後反応物を氷水中に入れると析出する油状物は結晶化する。濾別し, 水洗し, 30~40% 酢酸から数回再結晶する。収量 100~110 g. m.p. 155°。

2) 2.2-ジ (*p*-カルボキシメトキシフェニル) プロパン

ビスフェノール A 10 g をモノクロル酢酸 9 g に加温して溶解し, 苛性ソーダ 8 g を水 50~40 cc に溶解したものを加える。水浴上に 30 分加熱し水で希め, 塩酸酸性にする。油状物が析出するが間もなく結晶化する。濾過, 水洗, 乾燥する。収量 13.5 g. 希酢酸から再結晶する。m.p. 167°。

分析値 C 66.03% H 5.88%

$C_{19}H_{20}O_6$ としての計算値 C 66.20% H 5.85%



3) ナイロン塩

2.2-ジ (*p*-カルボキシメトキシフェニル) プロパン 5.8 g をエタノール 40 cc に溶解し、ノナメチレンジアミン 2.8 g をエタノール 20 cc に溶解したものを冷却下に加える。直ちにナイロン塩を析出する。数時間後濾過，エタノールで洗滌，収量 8.2 g。熱湯から再結晶する。m.p. 199°。

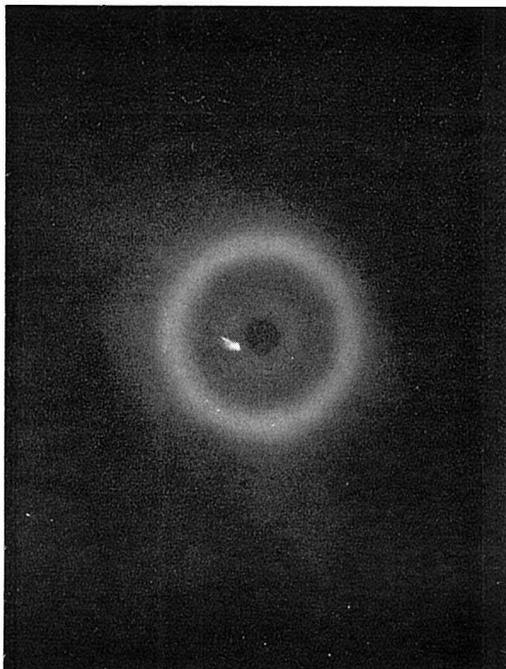
分析値 N 5.4%

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_2$ としての計算値 N 5.57%

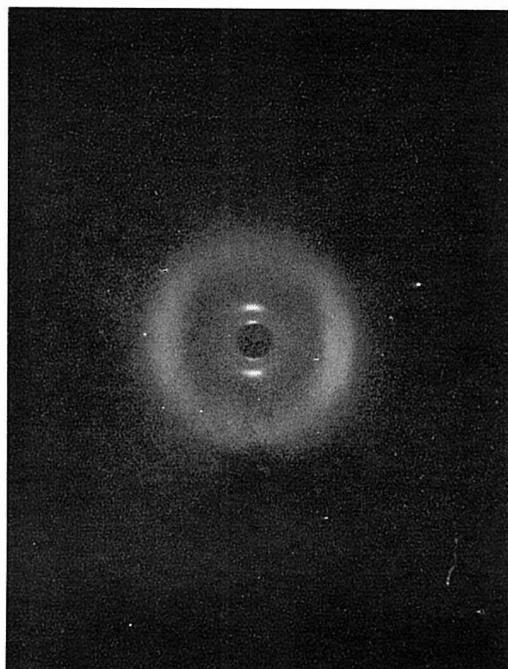
4) ポリアミド

ナイロン塩 4.00 g, ジアセチルノナメチレンジアミン 19 mg を混合し，試験管中で 230° に常圧で 2 時間，12 mmHg の減圧下に 2 時間加熱する。生成したポリアミドの m.p. 135°，紡糸性は良好であるが冷延伸は可なり困難であった。

$[\eta] = 0.71$ (溶媒: *m*-クレゾール)



X-線写真 17 (未延伸)



X-線写真 18 (2.6 倍延伸)

ノナメチレンジアミンとアゼライン酸を提供していただいた東洋高圧工業株式会社北海道工業所及び終始御高配を賜った渡辺教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を高分子化合物の研究第一報とする。

文 献

- 1) D. D. Coffman, G. J. Berechet, W. R. Peterson and E. W. Spangel: *Jour. Polymer Science* **2**, 306 (1947).
- 2) V. V. Korshak and T. M. Frunze: *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.* 1955, 762. *Chem. Abst.* **50**, 2247 (1956).
- 3) R. Hill: *Fibers from Synthetic Polymers* 134 (1953).
- 4) *ibid.* 135 (1953).
- 5) *Org. Syntheses Col. Vol. I*, 邦訳 308.
- 6) *ibid. Vol. II*, 邦訳 349.
- 7) *ibid. Vol. II*, 邦訳 705.
- 8) L. L. Gershbein and C. D. Hurd: *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 241 (1947). *Org. Reactions Vol. 5*, 111.
- 9) J. H. Mac Gregor and C. Pugh: *J. Chem. Soc.*, 1950, 737.
- 10) Bishoff, Fröhlich: *Ber. Deutsch. Chem. Gesel.*, **40**, 2797 (1907).
- 11) 有機化合物合成法, 第6集 17.
A. M. Paquin, *Epoxydverbindungen und Epoxydharze* 263 (1958).