(1999年10月6日受付・2000年1月6日受理)

ポリアミドの塩素化反応と塩素化物の性質

福井大学工学部 大矢精治・橋谷茂雄
椿山教治・松尾斗伍郎

Chlorination of Polyamides and Characteristics of the Chlorinated Polymers

Seiji Ohoya, Shigeo Hashiya, Kyoji Tsubakiyama,
and Togoro Matsuo

Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui 910-8507, Japan

Abstract : Chlorination and dechlorination of aliphatic and aromatic polyamides such as nylon 66 and poly-*m*-phenyleneisophthalamide (PMPIPA) were studied. Chemical structures and properties of the chloro-polyamides were examined by means of Cl-analysis, IR and ^1H NMR spectroscopies, viscometry, and wide-angle X-ray diffraction (WAXD). Chlorination reactions were carried out with *tert*-butylhypochlorite at 15 °C for nylon 66 and at 30 °C for PMPIPA in tetrachloroethane (TCE), and dechlorination reactions were performed with sodium sulfite at 10 °C in formic acid (85 wt%) for nylon 66 and in dimethyl sulfoxide/formic acid (1/1 vol) for PMPIPA. IR and NMR spectra showed that the substitution of chlorine for nylon 66 occurred mainly at the amide groups, whereas for PMPIPA it took place also at the benzene rings. Chloro-nylon 66 was soluble in chloroform and TCE, and chloro-PMPIPA became soluble in dimethylformamide (DMF) without lithium chloride. Both intrinsic viscosities of chloro-nylon 66 in HCOONa (0.1 M)/ HCOOH (90 wt%) and chloro-PMPIPA in LiCl (0.25 g/dL)/DMF decreased remarkably with increasing chlorine content. The decrease in viscosity of chloro-nylon 66 was attributed to decrease in the degree of polymerization during the reaction, and that of chloro-PMPIPA was caused by increase in poorness of the solvent. WAXD showed that the crystalline structure of nylon 66 was changed with chlorination and it recovered with dechlorination, and that of PMPIPA disappeared with chlorination.

(Received 6 October, 1999 ; Accepted 6 January, 2000)

1. 緒 言

ポリアミド類は高度な水素結合性のために溶解性が悪く、ギ酸やクレゾールなどの極性溶媒あるいは塩化カルシウム/メタノールのような二成分溶媒でないと溶解が困難である。このような特殊な溶媒中では、凝集物の存在や加水分解[1]、高分子電解質効果[2-9]、あるいは多成分溶媒中でのポリマーの挙動から生ずる特異な現象[10-13]などのために、分子量などの特性解析を行う際に問題を複雑にしている。脂肪族ポリアミドに関しては最近ヘキサフルオロイソプロパノールのような単一溶媒が見出され、光散乱などの測定が容易になった[14]。しかし芳香

族ポリアミドに関しては、今なお良好な単一溶媒が見出せず、その特性解析を困難なものにしている[15,16]。

アルコール類の酸化剤を得る目的でSchulzらは種々の脂肪族ポリアミドの塩素化を行い、得られた塩素化ポリアミドが広範な溶媒に可溶性であることを見出した[17-20]。そして、*tert*-ブチルハイポクロライト (*t*-BuOCl)を用いたアミド基上への塩素化反応と亜硫酸ソーダによる脱塩素化反応は定量的に進行し、さらに塩素化反応では重合度低下が起こるが、脱塩素化反応ではほとんど起こらないことを報告している[18]。一方、逆浸透膜の耐塩素性を調べるために、数種の芳香族ポリアミドに対して次亜塩素酸による塩素化とハイドロサルハイトによる脱塩素

化による検討が行われている[21, 22]. 其中でKawaguchiらは, 2級アミンから成るポリアミドの塩素化は可逆的に起こるが, ポリメタフェニレンイソフタルアミド(PMPIPA)のような芳香族ジアミンからのものは不可逆であり, 塩素置換はベンゼン環上で起こると述べている[21].

本研究では, 芳香族ポリアミドとしてPMPIPA, 脂肪族ポリアミドとして主にナイロン66を取り上げ, *t*-BuOClによる塩素化反応と亜硫酸ソーダによる脱塩素化反応を行って, 両ポリアミドの反応挙動の違いについて比較検討した. 次いで, これら反応で得られた塩素化物和脱塩素化物について, 塩素の置換位置の確認や塩素化率の測定を行うとともに, 塩素化によるポリマーの溶液物性の変化を, 溶液粘度を中心としたデータに基づいて比較検討した.

2. 実 験

2.1 試料

本研究において取り扱ったポリアミド類は脂肪族のナイロン66, ナイロン6, ナイロン12(Scientific Polymer Products社製)および芳香族のPMPIPA(TEIJIN CONEX[®])であり, その化学構造を表1に示す. ナイロン66とナイロン6はギ酸(90wt%)に溶解し, メタノール中に再沈殿させた. 沈殿ポリマーをろ別した後温水で充分洗浄し, 次いでメタノール, アセトンの順に洗浄した後, 100℃で減圧乾燥した. ナイロン12は*m*-クレゾール溶液からメタノール中へ再沈殿させ, メタノールとアセトンで充分洗浄後減圧乾燥した. PMPIPAは市販品をそのまま使用した. これらポリアミド類の分子量と重合度は, 実

Table 1 Chemical Structure and Molecular Weights of Polyamides

Polymer	Chemical Structure of RU ^{a)}	$M_V^{b)}/10^4$	DP ^{c)}
Nylon 66	$\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NHCO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-}$	3.3	150
Nylon 6	$\text{-NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO-}$	3.1	270
Nylon 12	$\text{-NH-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-CO-}$	3.5	180
PMPIPA	$\text{-NH-(C}_6\text{H}_4\text{)-NHCO-(C}_6\text{H}_4\text{)-CO-}$	7.8	330

^{a)}RU is the repeating unit of polyamide.

^{b)}Viscosity average molecular weights determined by using the equations: $[\eta] = 8.8 \times 10^{-4} M_V^{0.65}$ in HCOONa (0.1 M)/aq.HCOOH (90 wt%) at 25℃ for nylon 66 [23]; $[\eta] = 2.26 \times 10^{-4} M_V^{0.82}$ in aq.HCOOH (85 wt%) at 25℃ for nylon 6 [23]; $[\eta] = 6.2 \times 10^{-4} M_V^{0.73}$ in *m*-cresol at 25℃ for nylon 12 [24]; $[\eta] = 1.6 \times 10^{-4} M_{M-F}^{0.87}$ in LiCl (0.25 g/dL)/DMF at 25℃ for PMPIPA [15].

^{c)}Degree of polymerization estimated from M_V .

測した極限粘度数 $[\eta]$ を用いてMark-Houwink-Sakurada型の粘度式により決定した(表1).

反応試薬と溶媒は市販の特級品をそのまま用いた.

2.2 反応

2.2.1 塩素化および脱塩素化

塩素化反応は塩素化剤として*t*-BuOClを用いて不均一系で行った. ポリアミドは電磁式超微粒粉碎機(Alfred Fritsch社)を用いて試料を微粉化して反応に供した. 栓付三角フラスコ中でナイロン粉末をテトラクロロエタン(TCE)中に分散させ, マグネチックスターラー付の恒温槽中で攪拌しながら所定の温度に到達させたのち, *t*-BuOCl/TCE (1/1vol)を加えて一定時間塩素化反応を行った. 反応の進行に伴い塩素化ポリマーはTCEに可溶となった. 反応終了後反応混合物をガラスフィルターでろ過して未反応物を除去した. ろ液をエーテル中に注いで塩素化ポリマーを沈殿させ, この沈殿物をエーテルで数回洗浄した後, 40℃で減圧乾燥した. なお, 分析および各種測定に用いた試料はTCE/エーテル系で再沈殿精製した. 一方, PMPIPAの場合は塩素化物がTCEに不溶性であるため, 反応終了後ガラスフィルターでポリマーを回収し, エーテルで充分洗浄し, 減圧乾燥した. 塩素化PMPIPAはジメチルホルムアミド(DMF)に可溶性であったので, DMF/水系で再沈殿精製した.

脱塩素化反応は, 亜硫酸ソーダを用いて均一系で行った. 塩素化ナイロンはギ酸(85wt%)に, 塩素化PMPIPAはジメチルスルホキシド(DMSO)/ギ酸(100%) (1/1vol)にそれぞれ溶解し, 一定温度で所定量の亜硫酸ソーダを加えて攪拌しながら反応を行った. 反応終了時に反応混合物に水を加えて反応を停止させ, ポリマーを沈殿させた. ガラスフィルターで脱塩素化ポリマーを回収し, 水とアセトンで充分洗浄したのち100℃で減圧乾燥した.

2.2.2 塩素化率の決定

塩素化および脱塩素化ポリアミドの塩素の定量はフラスコ燃焼法[25]によった. 3~8mgを精秤した試料をフラスコ内で燃焼させ, フラスコ内部の洗浄とガスの吸収をメタノール15mLで行ってこれを検液とし, 1%ジフェニルカルバゾンのメタノール溶液を指示薬として, 0.005N硝酸第二水銀で滴定して塩素含有率(wt%)を求めた. 各試料について3回の測定を行い, その平均値を塩素含有率とした. 標準試料を用いた検定では, 理論値と±0.5%で一致した[26].

2.3 測定

IRスペクトルは島津IR-430型赤外分光光度計を用いてKBr錠剤法にて測定した.

¹H NMRスペクトルは日本電子FX-90Q型装置を用い, 重水素化ギ酸または重水素化DMSO中30℃で, テトラメ

チルシランを内部基準として測定した。

GPCの測定は、ポンプにTRI-ROTAR(日本分光)、RI検出器にRI-2型(日本分析工業)、カラムにShodex A-80 Mx2(昭和電工)を組み合わせた装置で、溶媒としてクロロホルムを用いて30℃で行った。

相対粘度はUbbelohde型毛细管粘度計を用いて、25℃で、ナイロン66ではHCOONa(0.1M)/HCOOH(90wt%)混合液中で、PMPIPAではLiCl(0.25g/dL)/DMF混合液中で測定し、Hugginsプロットにより $[\eta]$ を決定した。

広角X線回析は回転対陰極形X線発生装置(日本電子)を用いて、粉末法で測定した。散乱角度は $2\theta=10\sim44^\circ$ 、加速電圧と電流は40kVおよび150mAであった。

3. 結果および考察

3.1 塩素化反応

3.1.1 塩素化におよぶ試薬量の影響

ポリアミドのNH基単位(NH)に対する塩素化剤 t -BuOClのモル比(t -BuOCl/NH)を0.5~3の範囲で変化させて、TCE中で15℃、3時間反応を行った結果を表2および図1に示す。表2には塩素化ポリマーの回収率と塩素含有率(wt%)に加えて、塩素化がアミド結合のNH基のみで起こると仮定した場合[18]の最大塩素含有率の計算値(Cl_{max})

Table 2 Effect of Amount of t -BuOCl on the Chlorination^{a)}

Polymer	NH ^{b)} mmol	<i>t</i> - BuOCl mmol	<i>t</i> - BuOCl/ NH	Recovery %	Cl- content wt ^a %	DS ^{c)} %
Nylon 66	9.0	4.5	0.50	98	7.2	30.1
	9.0	6.8	0.75	97	10.8	44.9
	9.9	10.5	1.06	93	18.0	74.8
	10.0	15.0	1.50	90	18.9	78.9
	10.0	20.0	2.00	97	20.0	83.2
	9.9	21.9	2.21	94	19.5	81.1
	9.0	22.4	2.50	97	23.7	98.6
	9.3	26.9	2.90	103	23.0	95.6
Nylon 6	10.8	10.5	0.97	36	17.0	70.9
	10.9	21.1	1.94	45	18.5	77.1
	10.9	26.3	2.41	55	21.0	87.4
Nylon 12	7.9	21.1	2.66	107	14.4	93.8
PMPIPA	9.9	20.0	2.02	96	3.7	16.1
	9.3	20.2	2.17	95	3.9	17.0

^{a)}In TCE at 15℃ for 3 h.

^{b)}NH denotes the NH group of polyamide.

^{c)}Degree of substitution calculated by postulating that chlorination occurred only at the NH group.

Fig. 1 Variation of DS with the amount of t -BuOCl for chlorination of polyamides in TCE at 15℃ for 3h: nylon66 (○); nylon6 (●); nylon12 (△); PMPIPA (□). DS is the degree of substitution (Table 2).

に対する実測の塩素含有率(Cl-content)の比、DSを挙げている。ここでDSは

$$DS = (Cl\text{-content}/Cl_{max}) \times 100 (\%)$$

であり、 Cl_{max} はナイロン66および6では24.0wt%, ナイロン12では15.3wt%, PMPIPAでは23.1wt%である。

ナイロン66の場合、塩素含有率あるいはDSはモル比 t -BuOCl/NHの増加とともに増加するが、DSが80%に達するモル比1/1を超えるあたりから飽和する傾向にある。最大塩素含有率を得るにはモル比 t -BuOCl/NHは2/1で十分である。同じ条件下で行ったナイロン6、12およびPMPIPAの塩素化の結果は、図1より明らかなように、脂肪族のナイロン6と12ではナイロン66とほぼ同じ傾向を示している。一方、芳香族のPMPIPAでも反応はモル比 t -BuOCl/NHの増加とともに反応が進みやすい傾向にあるが、DS値は20%以下と低い塩素化率に止まる。以上の結果から、 t -BuOClによる塩素化反応では脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドでは塩素化反応の挙動が大きく異なることがわかった。このような塩素化効率の差は、脂肪族ポリアミドでは反応の進行につれて塩素化物が反応溶媒に可溶となるのに対して、芳香族のPMPIPAでは塩素化物が溶媒に不溶であり、反応系が最後まで不均一系であることに主として起因していると考えられる。

塩素化により、脂肪族ポリアミドはTCEに可溶となり、またナイロン66では塩素含有率が21wt%を超えるとクロロホルムに可溶性となったが、ナイロン6は膨潤するのみであった。ベンゼンでは60℃まで加熱しても膨潤するのみであり、文献[18]の記述とは異なっていた。芳香族

のPMPIPAは、DMFにはLiClを加えないと溶解しないが、塩素化によりDMF単独に溶解することができた。ポリアミドの溶解性が非常に低い理由は、アミド基間の強い水素結合の形成によるとされている。この水素を塩素で置き換えることによって、分子鎖間の水素結合が破壊され、分子間相互作用が低下するため、比較的極性の低い溶媒にも可溶性となるものと考えられる。

3.1.2 塩素化におよぼす反応温度の影響

前節の結果に加えて、脂肪族のナイロン66と芳香族のPMPIPAの塩素化反応(TCE中、 $t\text{-BuOCl}/\text{NH}=2/1$)におよぼす温度の影響を調べた。ナイロン66の反応は温度0~20°Cで3時間、PMPIPAの反応は5~50°Cで9時間行った。生成物の実測塩素含有率の温度依存性のプロットを図2に示す。ナイロン66の場合、10°Cを超えると急激に反応が進行し、15°Cでは反応の進行とともに生成物が溶媒に可溶となり、最終的に反応は均一系で進んだ。そのために、この温度で最大塩素含有率を与えるが、これ以上の高温では試薬の分解のみが促進されると思われる。一方、PMPIPAでは25°C以上で反応しやすくなり、塩素化率は温度とともにほぼ直線的に増加する。50°Cでは塩素含有率は理論値(Cl_{max})の23.1wt%を超えて25.3wt%に達し、これはDS値109.8%に相当する。このことはアミド基以外にベンゼン環にも塩素が導入されることを示唆している。また40°Cを超えるとポリマーの回収率が50%以下に低下した。100%近い塩素化PMPIPAでも溶媒TCEに可溶とならないことから、回収率の低下は40°C以上の反応では主鎖の崩壊による著しい重合度の低下が起こる

Fig. 2 Variation of chlorine content with reaction temperature for chlorination of polyamides in TCE at $t\text{-BuOCl}/\text{NH} = 2/1$: nylon66 for 3 h (O); PMPIPA for 9 h (Δ).

ことを暗示している。以上の結果より、本塩素化反応条件下での最適反応温度はナイロン66の場合は15°C、PMPIPAでは30°Cであると考えられる。

3.1.3 反応時間による塩素化率の変化

これまでの結果を参考にして、TCE中、 $t\text{-BuOCl}/\text{NH}=2/1$ で、ナイロン66では15°C、PMPIPAでは15°Cおよび30°Cにおける塩素化率の時間依存性を調べた。その結果を図3に示す。ナイロン66では時間とともに塩素化率が直線的に上昇し、3時間で最大値(22.1wt%)に達する。これ以後は、時間を延長しても塩素化率の増加がみられないため、反応時間は3時間で十分であると結論できる。これに対してPMPIPAでは、温度15°Cで反応時間を24時間まで延長しても約7wt%程度の低い塩素含有率に止まった。しかし反応温度を30°Cに上げると、最大塩素含有率は約18wt%とやや低い、ナイロン66の場合と類似の時間依存性が認められた。

Fig. 3 Variation of chlorine content with reaction time for chlorination of polyamides in TCE at $t\text{-BuOCl}/\text{NH} = 2/1$: nylon66 at 15 °C (O); PMPIPA at 15 °C (Δ) and at 30 °C (▲).

3.2 脱塩素化反応

塩素含有率の異なる塩素化ナイロン66と塩素化PMPIPAについて亜硫酸ソーダによる脱塩素化反応を行った。反応前の塩素含有率(Cl-content)と反応後の残留塩素含有率(resCl-content)の関係を調べた結果を図4に示す。どちらの塩素化ポリアミドも一定割合の塩素が脱離せずに残るが、残留塩素含有率は元の塩素含有率にほぼ比例することがわかる。脱塩素化率

$$100(\text{Cl-content} - \text{resCl-content}) / \text{Cl-content} (\%)$$

は元の塩素含有率に無関係にほぼ一定で、塩素化ナイロン66では平均80%、塩素化PMPIPAでは20%であった。脱塩素化条件を2, 3変えて反応を試みたが、脱塩素化率にはほとんど影響がなかった。このように完全な脱塩素

Fig. 4 Relation between residual chlorine content and initial chlorine content for dechlorination of chloro-polyamides with Na_2SO_3 at 10°C for 30 min: chloro-nylon 66 (O) in HCOOH (85 wt%); chloro-PMPIPA (Δ) in DMSO/HCOOH (100 %) (1/1 vol.).

化が達成されなかったことは、アミドNH基以外の場所でも塩素化反応が起こり、脱離し難い塩素の結合を生じている可能性を暗示している。特に、塩素化PMPIPAの脱塩素化は均一反応で進むにもかかわらず、20%と非常に低い脱塩素化率で停止した。このことから、PMPIPAではアミド基以外にベンゼン環での塩素置換が起こっている可能性が大きいと考えられる。

3.3 IRおよび ^1H NMRスペクトルによる同定

前節までに述べた実験において調製された塩素化および脱塩素化ポリアミドにおける結合部位の確認のため、原ナイロン66とPMPIPAおよびそれらの代表的塩素化物とその脱塩素化物試料について、IRおよび ^1H NMRスペクトルを測定した。

図5にナイロン66(1)、塩素化ナイロン66(Cl: 22.6wt%) (2)、およびその脱塩素化物(Cl: 5.4wt%残留) (3)のIRスペクトルを示す。原試料のスペクトル(1)にみられる 3080cm^{-1} のN-H伸縮振動(水素結合)および 940 , 730 , 590cm^{-1} 付近のNH面内あるいは面外変角振動によると思われる吸収〔27〕が塩素化ナイロン66のスペクトル(2)では消滅あるいは減少している。このようなアミド基に関係しているスペクトル変化は、ナイロン66の塩素化では主としてアミドNH基で置換が起こっていることを示している。一方、脱塩素化物のスペクトル(3)では、脱塩素化が完全ではないにもかかわらず、元の試料のスペクトル(1)にほぼ回復している。なお、メチレン鎖部が塩素化された場合に予想されるC-Cl結合による吸収($650\sim 700\text{cm}^{-1}$)は、スペク

Fig. 5 IR spectra for nylon66 (1), chloro-nylon 66 (Cl:22.6 wt%) (2), and its dechlorinated matter (Cl:5.4 wt%) (3).

トル(2)からは確認できなかった。

図6にナイロン66(1)、塩素化ナイロン66(Cl: 22.6wt%) (2)およびその脱塩素化物(Cl: 5.4wt%残留) (3)の ^1H NMRスペクトルを示す。スペクトル(1)のようにナイロン66は3つの領域にメチレン鎖のプロトンによるピークを示し、低磁場側の δ 3.3ppm付近の吸収はヘキサメチレンジアミン単位の α -メチレンに、2.5ppm付近の吸収はアジピン酸単位の α' -メチレンに、また1.7と1.4ppmに2つのピーク

Fig. 6 ^1H NMR spectra for nylon66 (1), chloro-nylon66 (Cl:22.6 wt%) (2), and its dechlorinated matter (Cl:5.4 wt%) (3), measured in HCOOH-d_2 at 30°C .

をもつ幅広い吸収帯はヘキサメチレンジアミン単位の β -および γ -メチレンとアジピン酸単位の β' -メチレンに帰属できる(積分強度比 $\sim 1:1:3$)[18, 28]. 4~8ppmの領域にはピークが全くみられず, アミド基のNHプロトンは検出されなかった[3]. 塩素化ナイロン66のスペクトル(2)では, メチレン鎖によるピークがいずれも0.1~0.2

ppm程度低磁場シフトしており, スペクトルの形や強度比($\sim 1:2:3$)も変化している. このようなスペクトル変化は主にアミド基のNHへの塩素化に起因していると考えられる. また低磁場領域の5.9ppm付近と3.8~4.6ppmに弱いピークが新たに出現しているが, これらは α -や α' -位のメチレン基に塩素が置換されて生成した塩素化メチン基のプロトンによる可能性があり, アルキル部位への塩素化も若干起きていることを示唆している[18]. 一方, 脱塩素化ナイロン66のスペクトル(3)では最も高磁場側のピークの高さが若干低い, メチレン鎖によるピークの位置やパターン(強度比 $\sim 1:1:3$)は原試料のスペクトル(1)とはほぼ一致しており, アミド部位のほとんどのN-Clは脱塩素化されていると考えられる. しかし低磁場領域のピークはわずかながら依然として残っており, メチレン鎖部の脱塩素化が完全には進行していないように思われる.

図7にPMPIPA(1), 塩素化PMPIPA(Cl: 22.9wt%)(2), およびその脱塩素化物(Cl: 16.5wt%残留)(3)のIRスペクトルを示す. これらスペクトルの各特性吸収の変化を比較検討したが, ナイロン66と違って塩素化によるNH基の吸収強度に変化があまりみられず, 690 cm^{-1} 付近の(NH)面外変角振動による吸収の減少を認める程度であ

Fig. 7 IR spectra for PMPIPA (1), chloro-PMPIPA (Cl: 22.9 wt%) (2), and its dechlorinated matter (Cl: 16.5 wt%) (3).

った[27]. 一方, ベンゼン環に由来するものとして, 1610と1480 cm^{-1} の吸収(骨格振動)の減少, あるいは塩素が置換されたことを暗示する1050 cm^{-1} の吸収(C-Cl伸縮振動)の出現がみられた[29]. また脱塩素化物では塩素の脱離が少ないため, スペクトルの変化をほとんど識別できなかった.

図8にPMPIPA, 塩素化PMPIPA(Cl: 23.0wt%), およびその脱塩素化物(Cl: 15.8wt%)の ^1H NMRスペクトルを示す. PMPIPAはスペクトル(1)のように, きわめて低磁場の δ 10.5ppmに芳香族アミドのNHプロトンによるシャープなピークと7.2~8.6ppmにベンゼン環のプロトンによる一連のピーク群を示す(積分強度比 $\sim 1:4$)[30]. 塩素化PMPIPAのスペクトル(2)では, NHプロトンによるピーク(10.4ppm)は若干変化するが依然として残り, ベンゼン環のプロトンによるピーク群(7.3~8.6ppm)は複雑に変化している(積分強度比 $\sim 1:3.5$). このことからアミド基以外にベンゼン環がかなりの程度に塩素化さ

Fig. 8 ^1H NMR spectra for PMPIPA (1), chloro-PMPIPA (Cl: 23.0 wt%) (2), and its dechlorinated matter (Cl: 15.8 wt%) (3), measured in DMSO- d_6 at 30 $^{\circ}\text{C}$.

れていることがわかった。また脱塩素化物のスペクトル(3)はパターンや相対強度(積分強度比 $\sim 1:3.4$)においてスペクトル(2)と類似しており、大きな変化がみられない。このことはベンゼン環上の置換塩素はほとんど脱塩素化されていないことを暗示している。一方、滴定によって求めた塩素化PMPIPAの塩素含有率(Cl: 23.0wt%)からの計算により、PMPIPAの繰り返し単位当りほぼ2個の塩素が置換されていることがわかった。またアミド基の置換塩素は完全に脱塩素化される[18, 21]が、ベンゼン環の置換塩素は脱離しない[21]と仮定して、脱塩素化PMPIPAのスペクトル(3)の積分強度比から、繰り返し単位当りのベンゼン環に塩素が1.2個置換されていると計算された。この場合、塩素含有率の計算値15.4wt%は分析値15.8wt%とほぼ一致した。したがって、本実験条件下でのPMPIPAの塩素化では、繰り返し単位当り平均としてアミド基へ0.8個、ベンゼン環へ1.2個の塩素が導入されており、前者は脱塩素化されるが後者は脱塩素化されないことがわかった。

3.4 溶液粘度

ポリアミドの塩素化および脱塩素化反応過程における重合度低下の有無、ならびに塩素化がその溶液の性質にどのような影響をおよぼすのかを調べるために、塩素化ポリアミドとその脱塩素化物について溶液粘度を測定して元のポリアミドのそれと比較検討した。塩素化ナイロン66とその脱塩素化物はHCOONa (0.1M)/HCOOH (90 wt%)混合液中で、塩素化PMPIPAとその脱塩素化物はLiCl (0.25g/dL)/DMF混合液中でともに25°Cで還元粘度を測定した。

図9に塩素化ナイロン66およびその脱塩素化物の塩素含有率に対する極限粘度数 $[\eta]$ のプロットを示す。塩素化ナイロン66のプロット(○)では塩素含有率が数%を超えると $[\eta]$ が急激に低下し、最終的には元試料の1/5程度にまで減少している。一方、脱塩素化物の $[\eta]$ の残留塩素含有率に対するプロット(●)は塩素化物のそれとは大きくずれており、元の曲線上に回復していない。この両曲線の差異は明らかに塩素化反応過程における重合度の低下によるものと考えられる[18]。重合度低下が起らない場合は、 $[\eta]$ の低下は塩素置換の効果のみに支配されるので、●印のデータ点は○印の曲線上に乗ってくるであろう。ここで、塩素化反応による重合度の低下を定量的に確認するために、クロロホルムに可溶である塩素含有率の高い塩素化ナイロン66(Cl: 22.6wt%, No.10)についてクロロホルムを溶媒として30°Cで粘度とGPCの測定を行った。 $[\eta]$ の測定値は0.18であり、GPCの汎用校正曲線から $[\eta]M=3500$ が得られ、分子量は 2.0×10^4 となる。またこの塩素化ナイロン66の基本分子量294.9から重合度は約

Fig. 9 Dependences of intrinsic viscosity $[\eta]$ on chlorine content for chloro-nylon66 (○) and its dechlorinated matter (●); determined in HCOONa (0.1 M)/aq. HCOOH (90 wt%) at 25 °C. Number in figure is the sample number; symbol (▲) is the plot of $[\eta]$ values of dechlorinated nylon66 against chlorine content before dechlorination.

70となり、塩素化によって元の重合度(表1)の約1/2に低下していることが判った。図9からもわかるように、塩素化ナイロン66の $[\eta]$ の値(○)は脱塩素化物のそれ(●)よりも低くなる傾向がみられた。このことを判りやすくするために、後者の $[\eta]$ 値を元の塩素化率に対して再プロット(▲)してみた。破線(▲)より実線(○)の方が全体的に低くなっている。脱塩素化反応では重合度の低下が起らないとみなされている[18]ことから、このことは、ナイロン66の主鎖に置換されている塩素の含有量が多いほど、その溶液がより貧溶媒系に傾いた(鎖が収縮した)ことを意味している。

図10より明らかなように、PMPIPAでも塩素化率の増加とともに急激に粘度が低下し、最大塩素含有率(試料No.5)に達すると $[\eta]$ は元のPMPIPAの1/6程度にまで減少する。ここでナイロン66と大きく異なる点は、塩素化PMPIPAを脱塩素化した場合、その $[\eta]$ の値(●)が元の塩素化物のデータ(○)と同一曲線上に回復することである。先に述べたように、このことは脱塩素化反応過程での重合度低下がほとんど起こっていないことを示している。ただし、試料No.5の脱塩素化物の $[\eta]$ はこの曲線からかなりはずれており、この試料では重合度の低下が起っていることは明らかである。以上のことからPMPIPAは塩素化率が20wt%を超えない限り、塩素化反応に対してかなり安定であることがわかる。このことは、塩素置換反応に対して、アミド基に比べてより安定な芳香環の

Fig.10 Dependences of intrinsic viscosity $[\eta]$ on chlorine content for chloro-PMPIPA (○) and its dechlorinated matter (●); determined in LiCl (0.25 g/dL)/DMF at 25 °C. Number in figure is the sample number.

関与の割合が大きいことの傍証ともなっている。

ポリアミドの塩素化による溶液粘度の低下は(1)反応過程での重合度低下, (2)化学構造の変化にともなう溶液の熱力学的性質(分子間相互作用など)の変化,あるいは(3)ポリマー鎖のコンホメーションの変化などに起因すると考えられる。上記の結果からナイロン66の場合は(1)が支配的であり, PMPIPAの場合は(2)あるいは(3)が重要な因子であると考えられる。以下にPMPIPAの場合について若干の考察を試みた。

溶液中でのPMPIPA鎖をランダムコイルとみなすと, 溶媒の良否に無関係に $[\eta]$ は分子量 M と次式で関係付けられる[31]。

$$[\eta] = KM^{1/2}\alpha_\eta^3 \quad (1)$$

ここで, K は近距離相互作用効果を表す定数, α_η は粘度膨張因子である。 K は次式のように表され,

$$K = \Phi_0 A^3 \quad (2a)$$

そこで, 二乗平均非摂動鎖長 $\langle r_0^2 \rangle$ は次式から得られる。

$$\begin{aligned} \langle r_0^2 \rangle^{3/2} &= (A^2 M)^{3/2} \\ &= \Phi_0^{-1} KM^{3/2} \end{aligned} \quad (2b)$$

ここで, Φ_0 ($\sim 2.8 \times 10^{23}$ cgs) は θ 溶媒中での鎖状ポリマーについての普遍粘度定数である。一方, α_η についてはKurata-Yamakawaの摂動計算で近似結果が得られており[32],

$$\alpha_\eta^3 = 1 + 1.55z \quad (3)$$

さらに, 膨張因子の摂動論に出てくるパラメータ z は次式で表される。

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} BA^{-3} M^{1/2} \quad (4)$$

ここで, B は溶媒-ポリマー相互作用パラメータである。

(3), (4), (2a)式の順に整理して(1)式に入れると, すべての溶媒中での鎖状ポリマーの極限粘度数についてのStockmayer-Fixmanの粘度式[33]を得る。

$$[\eta] = KM^{1/2} + 0.51\Phi_0 BM \quad (5)$$

したがって, $[\eta]$ は近距離と遠距離相互作用パラメータ K および B と分子量 M によって変化することがわかる。

図10で取り扱ったPMPIPAの分子量の増加は塩素化率から見積ると15%以下でありほぼ一定とみなすと, $[\eta]$ に影響をおよぼすパラメータは K と B である。また用いた試料の分子量は 9×10^4 程度と小さいので, α_η の値は他の同程度の分子量のポリマーのそれと比較すると高々1.2程度である。したがって, (3)と(4)式からわかるように B は $10^{-26} \sim 10^{-27}$ オーダーの非常に小さな値となり, 溶媒-ポリマー相互作用のエネルギー密度は $[\eta]$ に大きな影響を与えるものではないと考えられる。それゆえ, $[\eta]$ の低下には K 項の寄与のみが非常に大きいことになる。すなわち, $[\eta]$ の低下は(2b)式 of 非摂動鎖長 r_0 の減少に対応している。本実験の結果のみから断定的なことは言えないが, 一つの解釈として, 塩素化PMPIPAの溶液は元のPMPIPAのそれと比較して熱力学的に貧溶媒系となり, 溶液中での塩素化ポリマー鎖は塩素化率の増加とともに非常に収縮したコンホメーションをとるようになると考えられる。

3.5 広角X線回折

塩素化によるナイロン66とPMPIPAの結晶形態の変化を調べるために広角X線回折の測定を行った。図11(A)にナイロン66(1), 塩素化ナイロン66(Cl: 23.7wt%)(2), およびその脱塩素化物(Cl: 3.19wt%)(3)のX線回折強度曲線を示す。元の試料の曲線(1)で $2\theta = 20.4^\circ$ のピークは(100)面の反射, また $2\theta = 23.8^\circ$ のピークは(010)面と(110)面の反射の重なったものであり, Braggの式より求めた面間隔はそれぞれ4.35 Åと3.74 Åである。ナイロン66は三斜晶系であり, その格子定数は $a = 4.9$ Å, $b = 5.4$ Å, $c = 17.2$ Å(繊維周期)および $\alpha = 48.5^\circ$, $\beta = 77.0^\circ$, $\gamma = 63.5^\circ$ である[34]。これらの反射ピークを比較すると, 塩素化ナイロン66の曲線(2)では, これらのピークは完全に消滅して新たなピークが生じている。このことはナイロン66の元の結晶系が塩素化により完全に消滅して, 結晶性もまた低下したことを意味する。さらに塩素化物でピーク位置が変化したことは, 水素結合(a軸上にある)が切れたことにより各格子点の移動が自由になった結果, 新しく六方充填型の結晶系が生じたのか, あるいは元の結晶の単位胞の大きさが変化したのか, いずれかの可能性によるものと思われる。ナイロン66(1)と脱塩素化物(3)では曲線の形がほぼ一致しており, 脱塩素化により元の結晶系に回復することがわかった。

図11(B)にPMPIPA(1)と塩素化PMPIPA(Cl: 18.2wt%)

Fig.11 Wide-angle X-ray diffraction profile: (A) for nylon66 (1), chloro-nylon66 (Cl:23.7 wt%) (2), and its dechlorinated matter (Cl:3.19 wt%) (3); (B) for PMPIPA (1) and chloro-PMPIPA (Cl:18.2 wt%) (2).

(2)のX線回折強度曲線を示す。曲線(1)では $2\theta=18^\circ$ に弱い散乱ピークが観察されたが、フィルムで観察されている $2\theta=25^\circ$ の鋭いピーク[35]が認められず、本研究で用いたPMPIPA粉末試料は本来結晶性の低いものであることが判った。塩素化PMPIPA(2)ではすべてのピークが完全に消滅してしまい、塩素化によりほとんど無定形の物質に変化したものと考えられる。このことはまた溶解性の悪いPMPIPAが、塩素化によって無定形になったため、溶解性が著しく向上したことに関係している。なお、脱塩素化PMPIPAの脱塩素化率が25%程度であり、そのX線回折曲線は曲線(2)と同じであった。

謝 辞

X線回折およびNMRの測定と結果の解析に際してご援助、ご助言いただきました福井大学工学部の高橋利禎教授ならびに京都大学工学研究科の伊藤紳三郎教授に深く感謝致します。また、実験に協力戴きました小林政博、坂口吉雄、古畑勝男の各位に感謝致します。

文 献

1. Z. Tuzar, P. Kratochvíl and M. Bohdanecký,

"Advances in Polymer Science, Phys. Chem.", Vol. 30 (K. Dusek, Ed.), Springer-Verlag, New York, p. 118 (1979).

2. P. R. Saunders, *J. Polym. Sci.*, **43**, 273 (1961).
3. P. R. Saunders, *J. Polym. Sci.*, **57**, 131 (1962).
4. O. Quadrat and M. Bohdanecký, *Colln. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 2449 (1964).
5. P. R. Saunders, *J. Polym. Sci.*, **A**, **2**, 3755 (1964).
6. P. R. Saunders, *J. Polym. Sci.*, **A**, **2**, 3765 (1964).
7. P. R. Saunders, *J. Polym. Sci.*, **A**, **2**, 1222 (1965).
8. A. Mattiussi, G. B. Gechele and M. Pizzoli, *Eur. Polym. J.*, **2**, 383 (1966).
9. A. Mattiussi, R. Francesconi and G. B. Gechele, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **7**, 411 (1969).
10. G. B. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 635, 638 (1947).
11. Z. Tuzar, P. Kratochvíl and M. Bohdanecký, *J. Polym. Sci.*, **C-16**, 633 (1967).
12. A. Nakajima and K. Tanaami, *Polym. J.*, **5**, 248 (1973).
13. M. Hattori, M. Saito, K. Okajima and K. Kamide, *Polym. J.*, **27**, 631 (1995).
14. K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda and K. Tai, *Polym. J.*, **28**, 446 (1996).
15. L. K. Nekrasov, *Vysokomol. soed.*, **A13**, 1707 (1971).
16. M. G. Vitovskaya, E. P. Astapenko, V. Ya. Nikolayev, S. A. Didenko and V. N. Tsvetkov, *Vysokomol. soed.*, **A18**, 691 (1976).
17. H. Schuttenberg and R. C. Schulz, *Ang. Makromol. Chem.*, **18**, 175 (1971).
18. H. Schuttenberg and R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, **143**, 153 (1971).
19. H. Schuttenberg, G. Klump, U. Kaczmar, S. R. Turner and R. C. Schulz, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A7**, 1085 (1973).
20. K. van Phung and R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, **179**, 3001 (1978).
21. T. Kawaguchi and H. Tamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3359 (1984).
22. J. Glater, S.-K. Hong and M. Elimelech, *Desalination*, **95**, 325 (1994).
23. M. Kurata and Y. Tsunashima, "Polymer Handbook", 4th Ed. (J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, Eds.), John Wiley & Sons, Inc., New York, p. VII-1 (1999).
24. R. Hammel and Ch. Gerth, *Makromol. Chem.*, **178**, 2697 (1977).

25. 大田茂輝, *Japan Analyst*, **15**, 689(1966).
26. 橋谷茂雄, 清水裕次, 松尾斗伍郎, 福井大学工学部
繊維工業研究施設報告, **10**, 135(1972).
27. a) M. C. Tobin and M. J. Carrono, *J. Chem. Phys.*,
25, 1044(1956).
b) H. Asai, M. Tsuboi, T. Shimanouchi and S.
Mizushima, *J. Phys. Chem.*, **59**, 78(1955).
28. T. Kagiya, M. Izu, T. Matsuda, M. Matsuda and
K. Fukui, *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 2059(1968).
29. 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本修訳, 「有機化合物のスペクトルによる同定法」, 第4版, 東京化学同人, p.
20(1983).
30. 本郷 毅, 鈴木 肇, 村野政生, 白杉謙一良, 山寺
礼三, 高化, **28**, 407(1971).
31. P. J. Flory and T. G. Fox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*,
73, 1904(1951).
32. M. Kurata and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **29**,
311(1958).
33. W. H. Stockmayer and M. Fixman, *J. Polym. Sci.*,
C-1, 137(1963).
34. C. W. Buwn and E. V. Garner, *Proc. Roy. Soc.*, **A189**,
39(1947).
35. 橋本 穂, 功刀利夫, 座間秀夫, 日化誌, **1972**, 1490.