(昭和44年4月2日受理)

3 ナ イ ロ ン の 溶 解 性*

旭化成工業株式会社 正本 順三**・金子 洋子
技 術 研 究 所 笹栗 麒一郎・小林 秀彦

SOLUBILITY OF NYLON 3

By Junzō Masamoto, Yōko Kaneko, Kiichirō Sasaguri and Hidehiko Kobayashi

(Technical Research Laboratory, Asahi Chemical Industry, Co., Ltd.,

Nakadai, Itabashi-ku, Tokyo, Japan)

As nylon 3 melts at about 340°C with decomposition, melt spinning of nylon 3 may be difficult. Therefore, wet spinning or dry spinning must be used for production of nylon 3 fibers. In order to get the basic information of solution spinning of nylon 3, its solubility is investigated in this paper.

The solvent power of aqueous inorganic salts depends strongly on the combination of both cation and anion. Salts containing such cations as Zn^{2+} , Sn^{4+} , Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} and such anions as SCN^- , ClO_4^- , I^- , Br^- , Cl^- , are good solvents for nylon 3. Strong inorganic acids (e.g. sulfuric acid, nitric acid) are also solvents. Phenol and *m*-cresol, which are usually good solvents for polyamides, have poor solvent power for nylon 3. Compounds with electron accepting substituent groups (e.g. *p*-nitrophenol, *m*-nitrophenol, trichloroacetaldehyde, cyanoacetic acid) have good dissolving power to nylon 3. Some mixed organic solvents such as phenol-water, chloral hydrate-water systems also have good dissolving power for nylon 3. Organic compounds, which are known to be proton acceptors (e.g. dimethylformamide, dimethyl sulfoxide) do not dissolve nylon 3.

Dissolving mechanism of nylon 3 was investigated by an infrared spectroscopy, using *N*-methylacetamide as a model compound of nylon 3, and is explained in terms of proton donating power of the solvents to nylon 3.

(Received April 2, 1969)

1. 緒 言

3 ナイロンは凝集エネルギー密度の高いポリアミドとして知られている。既存の合成繊維に比べて、3 ナイロン繊維は高吸湿性、高転移点、高弾性率を特徴とすることが予想される。すなわち、3 ナイロン繊維は絹に近い特徴をそなえた合成繊維であることが期待される。これらの観点から3 ナイロンは今後の新しい合成繊維の素材としての可能性をひめた興味ある高分子といえよう。

Breslow ら¹⁾によって、アクリルアミドの転位重合で3 ナイロンが得られることが報告されて以来、3 ナイロンの合成に関する報告は多い。しかし3 ナイロンが繊維素材として有望であり、また、一連のポリアミド繊維についての研究報告があるにもかかわらず、3 ナイロン繊

維については報告がみあたらない。それは、紡糸しうるに充分な重合度の高い3 ナイロンの合成がむずかしいこと、および3 ナイロンの成形がむずかしいためである。

著者らは、アルカリ金属アルコラートを触媒に用い、無機塩存在下におけるアクリルアミドの転位重合で、高重合度の3 ナイロンが得られることについて既に報告した^{2,3)}。3 ナイロンの繊維を作ることは新しい合成繊維の研究として、また、ポリアミドの一分野を開拓する研究としても重要であると思われる。3 ナイロンは融点で分解するために熔融紡糸ができず、湿式紡糸、乾式紡糸などの溶液紡糸によらなければならない。本報告は、3 ナイロンの紡糸溶媒の発見およびその溶解機構を明らかにすることを目的とする。

従来、高分子の溶解性に関しては凝集エネルギー密度 (CED) にもとずいた理論が行なわれているが、その適用限界は無極性あるいは極性の弱いものについてであり、極性の強い高分子については定説がなく、半経験的

* この報文を「3 ナイロン繊維に関する研究(第3報) Studies on Nylon 3 fibers (Part 3)」とする。

** 現在同社高分子開発部川崎研究室勤務

に検討されているにすぎない。新しい溶媒を見付け出す方法には CED の互に近いものを選ぶ方法⁴⁾と、溶質、溶媒間の特別な相互作用に注目する方法⁵⁾の二つが考えられる。3 ナイロンのように、特にアミド基密度の高いポリアミドではその CED と溶媒の CED の比較よりもむしろ溶質、溶媒間の特殊な相互作用について考慮する必要がある。

ポリアミド類の溶解性に関する研究は、ポリアミドの成形が通常熔融法によって行なわれるために、ポリアクリロニトリルなどに比べて⁶⁾著しく少ない。また、3 ナイロンの溶剤についても、Breslow ら⁷⁾、緒方⁸⁾による初期の報文の中に若干の溶媒、たとえば、ギ酸、硫酸、ジクロル酢酸、熱グリセリン、熱水などが報告されているにすぎない。

本報告では、多数の新しい溶媒を発見し、それらの溶解機構を明らかにするため溶媒と高分子との相互作用をプロトン供与体、受容体の立場から検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

3 ナイロンの合成は既報^{2,9)}のアクリルアミドの転位重合によった。触媒にカリウム第3級ブチラートを使用し、*o*-ジクロルベンゼン中で、塩化カリウムの共存下において、アクリルアミドの転位重合を行なった。その還元粘度(ギ酸中、35°C, 1g/100ml)は1.4であり、転位重合率は98%以上であった。溶解試験に供した試料は、ギ酸を溶媒とし、酢酸エチルを凝固剤とした湿式紡糸で得られた未延伸糸である。

溶媒は、すべて市販の試薬をそのまま用いた。

2.2 溶解性の決定

糸片約5mgと溶媒約5mlとをガラス封管中に溶封し、所定温度(室温, 100°C, 150°C, 特別な場合は200°C)で3時間加熱し、冷却後肉眼判定により溶解性の決定を行なった。また溶解温度は封管中で溶解した試料を冷却し生じた不透明な白色沈澱物を恒温槽中に浸せきして昇温し、白色沈澱が透明になる温度から決定した。

2.3 溶解機構の推定

3 ナイロンのモデル物質として *N*-メチルアセトアミドを用いた。*N*-メチルアセトアミドと溶媒、または無機塩との等モル混合物の赤外吸収スペクトルを岩塩板塗布法により測定し、-NH-および-CONH-基の吸収位置の変化から溶解機構を推定した。また重水(D₂O)を用いて、3 ナイロンに対する水の溶解機構をあわせて検討した。

Table 1. Solubility of nylon 3 in water

Samples	Solvent action (°C)	Half value width*** (degree)	Crystal type ⁹⁾
Polymer, block*, modif. I	155~170	1.7	I
Crystallized from water	140~150	1.6	II
Undrawn fibers	140~150	3.2	II
Drawn fibers	155~170	2.0	I
Polymer, block**, modif. III	155~170	1.6	III

* Polymerized in *o*-dichlorobenzene

** Polymerized in *o*-dichlorobenzene in the presence of KCl⁹⁾

*** Half value width of (002) (202)⁹⁾

3. 結果および考察

3.1 水単独溶媒

水はポリアミドに対して親和性が強く、可塑剤として用いられることはよく知られている。特に、3 ナイロンは従来の報告^{1,7)}に見られるように、沸騰水に若干溶解する。これは、ポリマー構造もしくは結晶性の差に基づくものと考えられる。そこで、試料の処理条件を変えて、水に対する溶解性の差について調べた。3 ナイロンは、約140~170°Cで、水に溶解するが、その溶解温度はポリマーの結晶構造⁹⁾に左右されることがわかった。Table 1 に処理条件の異なった試料の溶解温度を示す。重合体の結晶構造が溶解温度に大きく影響するが、変態 II⁹⁾が最も溶解しやすい。本実験においては、用いた試料はいずれも高分子量(還元粘度1.4)のものであるから、熱水に対する溶解性において分子量の影響を考慮する必要はない。Breslow ら⁷⁾が初期に報告した熱水に溶解しやすい3 ナイロンも、低分子量物質および変態 II であると思われる。なお、Table 1 に各試料の結晶性の比較をするために X 線半幅幅をあわせて示した。

3.2 無機塩水溶液

ある種の無機塩水溶液は、極性高分子に対して強い溶解力を有することが知られている。ポリアクリロニトリルの溶解性については、Hall¹⁰⁾によって研究が行なわれているが、3 ナイロンについても、同様の傾向が認められた。その結果を Table 2 に示す。無機塩水溶液の溶解力は、無機塩のカチオン、アニオンの組合せ、さらに無機塩の濃度などによって影響される。3 ナイロンを溶解するのに有効なカチオンは、Zn²⁺, Mg²⁺, Li⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Sn⁴⁺ などであり、K⁺, NH₄⁺, Na⁺, Ba²⁺ などは効果がなかった。一方、有効なアニオンは SCN⁻, ClO₄⁻, I⁻, Br⁻, Cl⁻ などであり、NO₃⁻, SO₄²⁻ は効果がなかった。

Table 2. Solubility of nylon 3 in aqueous inorganic salts

Salt	Saturated 30°C	Saturated by 70% 30°C	Saturated by 40% 30°C
NaSCN	×	×	×
NaClO ₄	×	×	×
NaNO ₃	×	×	×
Na ₂ SO ₄	×	×	×
Na ₂ CO ₃	×	×	×
KF	×	×	×
KCl	×	×	×
KBr	×	×	×
KI	×	×	×
KSCN	×	×	×
KBrO ₄	×	×	×
KNO ₃	×	×	×
K ₂ SO ₄	×	×	×
K ₂ CO ₃	×	×	×
NH ₄ Cl	×	×	×
NH ₄ SCN	×	×	×
NH ₄ NO ₃	×	×	×
Cu ₂ Cl ₂	×	×	×
CuCl ₂	×	×	×
CuSO ₄	×	×	×
MgCl ₂	×	×	×
Mg(ClO ₄) ₂	○	○	×
MgSO ₄	×	×	×
CaCl ₂	△	×	×
CaBr ₂	×	○	○
Ca(SCN) ₂	△	○	△
CaSO ₄	×	×	×
ZnCl ₂	○	○	△
ZnBr ₂	△	○	○
ZnI ₂ Zn	○	○	○
(SCN) ₂	×	×	×
Zn(SO ₄) ₂	×	×	×
BaCl ₂ ·2H ₂ O	×	×	×
AlCl ₃	△	×	×
SnCl ₂	△	×	×
SnCl ₄	○	○	×
MnCl ₂	×	×	×
FeCl ₂	×	×	×
FeCl ₃	×	○	×
CoCl ₂	×	×	×
CoBr ₂	△	×	×
NiCl ₂	×	×	×
NiI ₂	△	×	×
CdCl ₂	×	×	×
PbCl ₂	×	×	×
SrCl ₂	△	×	×
KClO ₄	×	×	×

○ : soluble, × : insoluble, △ : swelling

た。3ナイロンを溶解する無機塩は、上記の有効なカチオンとアニオンとの組合せに限定された。しかしながら上記の組合せの中でも、Zn(SCN)₂のように水に対して溶解度が著しく小さいものは3ナイロンを溶解しなかった。

塩濃度と溶解性の関係については、一般に塩濃度が高くなると溶解性はよくなっているが、Ca(SCN)₂、CaBr₂などのように非常に水に対して親和性の強い無機塩で

Table 3. Solubility of nylon 3 in alcoholic solution of inorganic salts

Salt	Conc. of salt(wt %)	Solubility at 60°C
LiCl	18.7	×
CaBr ₂	60.6	○
ZnCl ₂	55.0	○
Zn(CNS) ₂	33.3	×
SbCl ₃	57.0	○
Ca(SCN) ₂ ·2H ₂ O	68.4	○
ZnBr ₂	34.5	○
FeCl ₃	51.6	×

○ : soluble, × : insoluble

は、塩濃度が高くなるとかえって溶解性が強くなる現象が認められた。これは塩濃度の高い領域では水分子が無機塩に強く配位するために、3ナイロンに溶媒和するべき水分子の数が相対的に減少したためによるものと解された。

従来、無機塩アルコール溶液がポリアミドを溶解することはよく知られている。さらに、Hoechst 社で開発中であるといわれている β, β-ジメチル3ナイロン¹⁰⁾については、Ca(SCN)₂、ZnBr₂のメタノール溶液が溶媒として報告されている。3ナイロンに対する無機塩メタノール溶液の溶解力について検討した結果を Table 3 に示す。その水溶液が溶解力を示す無機塩の大部分は、そのメタノール溶液も、3ナイロンを溶解するが、LiCl、FeCl₃などは溶解力を示さず、メタノール溶液のほうが水溶液よりも溶解力が弱いといえよう。これは通常のポリアミドと逆の挙動であり、3ナイロンではメチレン鎖が短いために水のほうがアルコールよりも親和力が強いと考えられる。

3.3 無機酸

3ナイロンは H₂SO₄、HNO₃、H₃PO₄、ClSO₃H、HCl などの強酸にはいずれも室温で溶解することが認められた。

3.4 有機溶媒

有機溶媒系では重合体溶媒間の相互作用が最も重要である。

炭化水素、エーテル、カルボン酸エステル、ケトン、ニトリ、ルアミン、アミドおよびラクタム、スルホン、スルホキンド、ラクトンおよび炭酸誘導体は Table 4 に示す範囲内では溶解力を示さなかった。アミド、ラクタム類は構造、CED などの点において3ナイロンと類似している。また、ジメチルホルムアミドが6ナイロンなどの溶媒となることはよく知られており、この溶解作用は6ナイロンなどにこの溶媒がプロトン受容体として

Table 4. Solvents which have no dissolving power on nylon 3

Classification	Substances investigated
Hydrocarbons	Toluene, Xylene, Heptane, Decaline
Ethers	<i>n</i> -Butyl ether, Dioxane
Esters	Ethyl carbonate, Ethyl acetate, Dimethyl adipate
Ketones	Acetone, Cyclohexanone
Nitriles	Acetonitrile, Malononitrile, Adiponitrile, Chloroacetonitrile
Amines	Liquid ammonia, <i>n</i> -Butylamine, Ethylenediamine
Amides & Lactams	Formamide, <i>N</i> -Methylformamide, Dimethylformamide, <i>N</i> -Methylacetamide, Dimethylacetamide, Pyrrolidone, Caprolactam
Sulfone & Sulfoxide	Dimethyl sulfoxide, Tetramethylene sulfoxide, Dimethylsulfone
Lactones	β -Propiolactone, γ -Butyrolactone

Table 5. Solubility of nylon 3 in alcohols

Classification	Substances	Solubility
Aliphatic alcohols	Methanol	×
	Ethylene glycol	×
	Glycerine	○ 22. °C
Alcohol derivatives	Ethylene chlorohydrin	○ 150°C
	Ethylene cyanohydrin	×
	Benzyl alcohol	×
	Ethanolamine	×
	Diethanolamine	×
	Trifluoroethanol	×

○ : soluble, × : insoluble, bp : boiling point

Table 6. Solubility of nylon 3 in phenols

Classification	Substances	Solubility
Solvents which can dissolve nylon 3	<i>p</i> -Hydroxybenzenesulfonic acid	○ RT
	<i>p</i> -Nitrophenol	○ 150°C
	<i>m</i> -Nitrophenol	○ 150°C
	(cf. <i>o</i> -Nitrophenol)	×
	<i>o</i> -Nitrobenzoic acid	○ 160°C
Solvents which can swell nylon 3 at 150°C	Phenol, <i>m</i> -Cresol, <i>p</i> -Cresol, <i>p</i> -Chlorophenol	
Solvents which can not swell nylon 3 at 150°C	<i>o</i> -Nitrophenol, Tetrachlorophenol	

○ : soluble, × : insoluble, RT : Room Temperature

働くことに帰因するが、3 ナイロンに対しては溶解作用を示さなかった。ジメチルスルホキシドも6 ナイロンの溶媒として知られているが、3 ナイロンに対しては溶解作用を示さなかった。これらの結果もあわせて Table 4 に示した。

3.4.1 脂肪族アルコール

一価および二価のアルコールは Table 5 に示す範囲ではほとんど溶解作用を示さなかったが、グリセリンだけが 220°C という高温ではじめて溶解作用を示した。なお、各溶媒中における3 ナイロンの溶解温度については、各表中に示した。

3.4.2 ハロゲン化アルコール

およびその他のアルコール

エチレンクロロヒドリンは Table 5 に示したように、高温においては溶解作用を示した。これは、ハロゲンの電子吸引性により、アルコール分子の、-OH のプロトン供与体としての作用が強められるためと考えられる。

3.4.3 フェノール類

フェノール類は、一般にポリアミドの良溶媒として知られている。しかし、フェノール、クレゾール類は Table 6 に示すように3 ナイロンに対してはよい溶解作用を示さなかった。フェノールは、後述のように、水を加えることにより、はじめて良溶媒となった。また、フェノールに電子吸引性基を導入すると溶解性が増大した。たとえば、*m*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノールは優れた溶解作用を示した。これはニトロ基の電子吸引性によってフェノールの OH のプロトン供与体としての作用が強められるためである。*m*-および *p*-ニトロフェノールが溶解作用を示すのに対して、*o*-ニトロフェノールは3 ナイロンを溶解しなかった。これは、*o*-ニトロフェノールのニトロ基と -OH が分子内水素結合を作るためであると考えられる。

Table 7. Solubility of nylon 3 in carboxylic acids

Classification	Substance	Solubility
Aliphatic carboxylic acids	Formic acid	○ RT
	Acetic acid	×
Other carboxylic acids	Monochloroacetic acid	○ 100°C
	Dichloroacetic acid	○ RT
	Trichloroacetic acid	○ 100°C
	Trifluoroacetic acid	○ RT
	Cyanoacetic acid	○ RT
	Malonic acid	○ RT
	Hydroxyacetic acid	○ RT
	<i>o</i> -Nitrorobenzoic acid	○ 150°C

○ : soluble, × : insoluble,
RT : Room Temperature

Table 8. Solubility of nylon 3 in sulfur- and phosphor-containing compounds

Classification	Substances	Solubility
Sulfonic acids	Benzenesulfonic acid	○ 100°C
	<i>p</i> -Toluenesulfonic acids	○ 150°C
	<i>p</i> -Hydroxybenzenesulfonic acid	○ RT
Sulfurcontaining compounds	Ethyl mercaptan	×
	Ethylene thioglycol	×
Phosphor-containing compounds	Dimethyl phosphate	○ 150°C
	Triethyl phosphate	×
	Hexamethylphosphoramide	× (bp)

○ : soluble, × : insoluble,
RT : Room Temperature

Table 9. Solubility of nylon 3 in aldehydes

Substances	Solubility
Acetaldehyde	×
Propionaldehyde	×
Chloral	○ 150°C
Benzaldehyde	×
Monochloroacetaldehyde	○ 150°C
Chloral hydrate	○ 60°C

○ : soluble, × : insoluble

3・4・4 ハロゲン化炭化水素

ハロゲン化炭化水素のうちのあるもの、たとえば、塩化ベンゼン、塩化ベンジルは3ナイロンに対して膨潤作用が認められた。

3・4・5 カルボン酸

脂肪族モノカルボン酸は、Table 7 に示すようにギ酸

Fig. 1. Solvent action of water, phenol-water mixture and phenol derivatives on nylon 3.

Fig. 2. Solvent action of aqueous phenol on nylon 3 volume fraction of polymer, 0.273.

を除くと、3ナイロンに対して溶解力を示さなかった。しかしながら、電子吸引性基を導入した化合物、たとえばモノクロル酢酸、シアン酢酸などは溶解力を示した。これらのカルボン酸誘導体はPKaが大きくプロトン供与体としての作用が強いために溶解作用を有するものと理解される。

3・4・6 スルホン酸

芳香族スルホン酸はよい溶解作用を示した。溶解機構は硫酸と同様と考えられる。検討した結果をTable 8に示す。

3・4・7 リンを含む化合物

含リン化合物の中でもヘキサメチルホスホアミドは高温においてポリアミドの溶媒となることが知られてい

Table 10. Solubility of nylon 3 in organic solvents water mixtures.

Substances	vol %			
	100	70	50	30
CHCl ₂ CHCl ₂	△	×	×	×
CHCl=CCl ₂	△	○	×	×
HCONHCH ₃	×	×	×	×
CH ₃ CONHCH ₃	×	×	×	×
×	×	×	×
CH ₃ C(OH)·CN			◎	×
×	×	△	○
Formaline (37%)	◎ (37%)	◎ (26%)	◎ (18%)	◎ (11%)
△	◎	◎	◎
CCl ₃ CHO	△	◎	◎	◎
ClCH ₂ CN	×	◎	○	×
NO ₂ -	◎	◎	◎	◎
DMF*	×	×	×	—
DMSO**	×	×	×	—
HMPA***	×	×	×	—

* Dimethylformamide, ** Dimethyl sulfoxide,
 *** Hexamethylphosphoramide,
 ◎ : Soluble at room temperature,
 ○ : Soluble at 100°C, △ : Soluble at 150°C

るが、3 ナイロンに対しては Table 8 に示したように溶解力を示さなかった。これは、ヘキサメチルホスホルアミドの溶媒としての作用がプロトン受容体型の溶解機構に基づくものであり、3 ナイロンはプロトン受容体型溶剤に溶解しないためであろう。

3・4・8 アルデヒド類

アセトアルデヒドのハロゲン置換体は3 ナイロンに対して Table 9 に示すように溶解作用を示した。

3・5 水系混合溶媒

水は3 ナイロンに対して高温で溶解作用を有する。また水の存在下において、溶媒のプロトン供与体、受容体としての強さに変化する。このような見地から Table 10 に混合溶媒について検討した結果を示す。水の添加によって明らかに溶解力を増したものは、フェノール、*m*-および *p*-ニトロフェノール、トリクロルアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドなどのプロトン供与体型の溶媒であるが、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキンドなどはいずれも溶解力を示さなかった。Fig. 1 に、フェノール、*p*-ニトロフェノール、および *m*-ニトロフェノール～水混合系の重合体

Table 11. Interactions between nylon 3 and solvents

Substances	$\Delta\nu_{\text{NH}}$ (3320 cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{\text{NH}}$ (3120 cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{\text{C=O}}$ (1665 cm ⁻¹)	Solu- bility
D ₂ O	0	0	-10	△
Zn(SCN) ₂	0	0	0	×
Zn(SCN) ₂ +D ₂ O	+50	10	-35	×
Ca(SCN) ₂	-40	-10	-10	◎
Ca(SCN) ₂ +D ₂ O	+80	-25	-25	◎
KSCN	+20	+20	-15	×
LiCl	—	0	-35	○
KCl	0	0	-20	×
ZnCl ₂	+20	+20	-40	◎
ZnCl ₂ +D ₂ O	+80	—	-45	◎
CaCl ₂	-20	-5	-25	△
CaSO ₄	-20	-5	-15	×
CaBr ₂	-20	-5	-25	○
HCOOH	+60	+20	-25	◎
CH ₃ COOH	+30	0	-15, -25	◎
CHCl ₂ COOH	+60	+40	-57	◎
C ₆ H ₅ OH	-20	0	-15	△
<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH	-20	0	-5	×
C ₆ H ₅ OH+D ₂ O	—	—	-25	○
CH ₃ CHO	0	0	0	×
CCl ₃ CHO	+30	—	-10	△
CCl ₃ CHO·H ₂ O	—	—	-35	○
DMF	0	-20	+10	×
DMSO	-20	-20	0	×

◎ : Solvents in which the viscosity of dope solution does not change with time

○ : Solvents in which the viscosity of dope solution increase with time

△ : Solvents which can form only dilute solutions, or swell nylon 3 above 100°C

×

濃度とその溶解点の関係を示した。*m*-ニトロフェノール>*p*-ニトロフェノール>フェノールの順に溶解力が減少した。Fig. 2 に、重合体の体積分率が 0.23 の場合の、フェノール～水混合系の溶解点について検討した結果を示す。フェノールに水が 30 重量%添加された領域で、最大の溶解力を示した。すなわち、フェノールは水の添加で溶解力が増大することが示され、これは後程の赤外分光学的な結果によると、重水の添加で溶媒のプロトン供与体としての作用が強くなることから説明される。

3・6 溶解機構

3 ナイロンにおいては、分子間および分子内相互作用のほとんどが、アミド結合に帰因されるもの と 考 え る

Fig. 3. Infrared spectra of N-methyl acetamide in presence of organic solvents.

Fig. 4. Infrared spectra of N-methyl acetamide in presence of inorganic salts.

と、その溶解に際してはアミド基に対する溶媒の配位が重要となろう。このような見地から、3ナイロンのモデル物質としてN-メチルアセトアミド ($\text{CH}_3\text{CONH}-\text{CH}_2$) を使用して、溶媒-溶質間の相互作用および配位の様式をその赤外吸収スペクトルから検討した。赤外吸収スペクトルの吸収位置の移動を Fig. 3, Fig. 4 および Table 11 に示す。溶解機構はいずれも溶媒のプロトン供与体としての作用から説明される。

3.6.1 水溶液 (D_2O 添加)

アミド I の吸収位置 (1665 cm^{-1}) が 10 cm^{-1} 低波数側に移動することが認められた。溶解機構は水の $>\text{C}=\text{O}$

基への配位に基づくものである。

3.6.2 無機塩水溶液

アミド I の吸収に注目すると、吸収帯の移動の大きさは次の順序である。

$\text{ZnCl}_2 + \text{D}_2\text{O} > \text{ZnCl}_2 > \text{LiCl} > \text{Ca}(\text{SCN})_2 + \text{D}_2\text{O} > \text{CaBr}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl} \sim \text{KSCN} \sim \text{Ca}(\text{SO}_4) > \text{Ca}(\text{SCN})_2$ このことから、溶解力と吸収帯の移動とは定性的に一致しているようであり、いずれもアミド基の $>\text{C}=\text{O}$ に配位することを示しており、無機塩に D_2O を添加すると吸収帯の移動が強められることから水の添加による溶解作用の向上が説明される。

$\text{Ca}(\text{SCN})_2$ は D_2O を添加しない場合には、他の無機塩と異なった挙動を示しており、プロトン受容体型による溶解機構の存在を示している。すなわち、金属カチオンは $>\text{C}=\text{O}$ に配位する一方、アニオンは $>\text{NH}$ に配位していることが、 ν_{NH} の 3320 cm^{-1} の吸収が 40 cm^{-1} 低波数に移動したことから推定される。一方、 D_2O を添加すると 1665 cm^{-1} の $>\text{C}=\text{O}$ の吸収は 25 cm^{-1} 低波数側に移動した。 D_2O を添加することは、プロトン (またはカチオン) の $>\text{C}=\text{O}$ 配位を促進する一方、水素結合を形成しない $>\text{NH}$ の増加をもたらすことになる。

3.6.3 有機溶媒および有機溶媒-水混合系

強酸 (HCOOH , CHCl_2COOH) はナイロンに対してよい溶解力を示し、またこれらの溶媒中では、溶媒の $>\text{C}=\text{O}$ 配位が起る。また溶質の $>\text{NH}$ の吸収が高波数側に移動し、水素結合が切断されることがわかる。

フェノール系溶媒においては置換基の電子吸引性が重要な因子をしめる。*m*-クレゾールはフェノールに比べて $>\text{C}=\text{O}$ の吸収帯の移動が小さい。フェノールは D_2O を添加することにより $>\text{C}=\text{O}$ 吸収帯が低波数側に移動することから D_2O 添加による溶解力の向上が説明される。アルデヒド系においてはクロラルが溶解力を有する。ことに抱水クロラルは強い溶解力を示す。 $>\text{C}=\text{O}$ の吸収帯の移動は抱水クロラル $>$ クロラル $>$ アルデヒドの順序となり、いずれも溶質に対してもプロトン供与体型であった。

一方、プロトン受容体型溶媒として、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシドなどが一般によく知られており、他の脂肪族ポリアミドに対して溶解力を示すにもかかわらず、3イロンに対しては溶解力を示さなかった。

4. 総 括

3 ナイロンの新しい溶媒を見出し、その溶解機構を明らかにするために、無機塩水溶液、無機酸、有機溶媒、有機溶媒～水混合系について検討を行ない次の結果を得た。

1. 無機塩水溶液として溶解力を示す無機塩は Zn^{2+} , Sn^{4+} , Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} などのカチオンと SCN^- , ClO_4^- , I^- , Br^- , Cl^- などのアニオンとの組合せに限定された。

2. 無機塩アルコール溶液において、 $\text{Ca}(\text{SCN})_2$, CaBr_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , SbCl_3 などのメタノール溶液が溶解力を示した。

3. 無機の強酸は強い溶解力を示した。

4. 無機塩および有機溶媒は、溶質に対してプロトン供与体（電子受容体）型の溶解機構であり、電子吸引性置換基を導入すると溶解力は増大する。

5. アルデヒド系溶媒においてはハロゲン化アルデヒドおよびホルムアルデヒドは水との混合により溶解力が著しく増大する。

6. プロトン受容体型溶媒は見出されなかった。

付記 本研究は昭和42年10月繊維学会秋期大会（奈良）において講演したものである。

文 献

- 1) D. S. Breslow, G. E. Hulse, S. Matlack; *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3760 (1957)
- 2) 正本順三, 山口惟孝, 小林秀彦; 高化, 26, 631 (1969)
- 3) 正本順三, 大泉千尋, 小林秀彦; 高化, 26, 638 (1969)
- 4) 例えば, Small, P. A.; *J. Appl. Chem.*, 3, 71 (1953)
- 5) 例えば, R. L. Adelman, I. M. Klein; *J. Polymer Sci.*, 31, 77 (1958)
- 6) 例えば, Walker, E. E.; *J. Appl. Chem.*, 2, 470 (1952)
- 7) N. Ogata; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 906 (1960)
- 8) 正本順三 他; 第17回高分子学会年会 25-B03 (1968)
- 9) A. J. Hall; *Fibers, Natural & Synthetic*, 3, 75 (1957)
日本特公 昭 32-8444 (1957)
- 10) R. Graf, G. Lohaus, K. Korner, E. Schmidt, Bestian; *Angew. Chem.*, 74, 523 (1962)