

Title	ナイロン66のATR法による赤外スペクトル測定実験
Sub Title	An experiment with infrared absorption spectra measurement of Nylon-66 by ATR method.
Author	大場, 茂(Oba, Shigeru) 向井, 知大(Mukai, Tomohiro)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2014
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of natural science). No.56 (2014. 9) ,p.21- 34
JaLC DOI	
Abstract	慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの1 つとして、ナイロン66 の合成と染色に関する実験を2000 年以前から行っている。合成後のナイロンについて、機器分析の1 つとして、ATR 法(全反射減衰分光法)による赤外スペクトル測定を2008 年から開始した。それは、吸収される赤外線のエネルギーから、化合物に含まれている官能基を簡単に同定できるというメリットがある。本稿では、その背景ならびに実験準備上の注意を述べる。また、すべての吸収帯の帰属についても文献を調べ、環状単量体のデータとも比較して検討した。なお、アジポイルクロリドの溶媒としてヘキサンを用いているが、これとヘキサメチレンジアミンの水酸化ナトリウム溶液との界面重合により生成したナイロン66 の糸が弱いのは、重合度ならびに結晶化度が低いためである。冷延伸法によりナイロンの糸を強化できることが知られているが、ナイロン66 は熱安定性が悪いため、空気中での熔融紡糸が困難であることを確認した。
Notes	研究ノート
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20140930-0021

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

ナイロン 66 の ATR 法による赤外スペクトル測定実験

大場 茂・向井知大*

An Experiment with Infrared Absorption Spectra Measurement of Nylon-66 by
ATR method.

Shigeru OHBA and Tomohiro MUKAI

概要

慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの1つとして、ナイロン 66 の合成と染色に関する実験を 2000 年以前から行っている。合成後のナイロンについて、機器分析の1つとして、ATR 法（全反射減衰分光法）による赤外スペクトル測定を 2008 年から開始した。それは、吸収される赤外線エネルギーから、化合物に含まれている官能基を簡単に同定できるというメリットがある。本稿では、その背景ならびに実験準備上の注意を述べる。また、すべての吸収帯の帰属についても文献を調べ、環状単量体のデータとも比較して検討した。なお、アジポイルクロリドの溶媒としてヘキサンを用いているが、これとヘキサメチレンジアミンの水酸化ナトリウム溶液との界面重合により生成したナイロン 66 の糸が弱いのは、重合度ならびに結晶化度が低いためである。冷延伸法によりナイロンの糸を強化できることが知られているが、ナイロン 66 は熱安定性が悪いため、空気中での熔融紡糸が困難であることを確認した。

慶應義塾大学自然科学研究教育センター（〒223-8521 横浜市港北区日吉 4-1-1）：Research and Education Center for Natural Sciences, Keio University, Hiyoshi 4-1-1, Kohoku-ku, Yokohama 223-8521, Japan. *現在の所属：法政大学自然科学センター（〒102-8160 東京都千代田区富士見 2-17-1）：Present Address, Science Research Center, Hosei University, Fujimi 2-17-1, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8160, Japan. [Received Feb. 1, 2014]

1. はじめに

化合物を同定する分析手段の1つとして、赤外スペクトルがある。原子間結合距離や結合角が変わるような分子内振動に応じて、特定の赤外線が吸収される。その吸収帯の波長は官能基特有であり、またスペクトル全体が化合物固有のため、それをもとに物質を同定することができる。その一方で、地球の温暖化にはCO₂による赤外線の吸収がかかわっている。その温室効果のメカニズムを理解するためにも、赤外スペクトルの測定実験は教育的に有効と思われる。そこで検討した結果、既存の実験テーマ「ナイロン66の合成」と組み合わせることにした。生成したナイロンについて、アミド結合のN-HとC=Oの存在が確認できるからである。また、ATR法を採用することにより、ナイロンの糸をプリズムにのせるだけで、簡便に赤外スペクトルを測定できるようにした。

なお、学生実験では赤外スペクトルの一部の吸収帯だけに着目しているが、本稿ではすべての吸収帯の帰属について検討した。また、生成するナイロン66の糸は簡単に引きちぎれ、とても実用には耐えられない。その理由および改善方法についても参考文献で調べることにした。

2. 縮重合反応と結晶化度

2-1. 工業的製法および構造上の特徴

ナイロン66の糸の強さがどのような要因によって決まるのかを知るためには、まずナイロン66の材料としての性質を理解する必要がある。工業的な製造方法は次のとおりである。溶媒に水またはアルコールを用いて、ヘキサメチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ とアジピン酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ を1:1で混ぜて塩をつくり（これをナイロン塩という）、それを固体状態で加熱して縮重合させる（図1）。ただし、縮合によって生じた水分を飛ばすために、脱気しながら加熱する。これでポリマーとしたのち、溶融紡糸を行って配向性ならびに結晶化度を上げる^{1,2)}。

一般にナイロンのようなくり返し構造をもつ繊維にX線を照射すると、その回折像から結晶化度や配向性の度合いがわかる。すなわち、非晶質であれば明確な回折線は現れないし、結晶部分の配向がばらばらであれば、回折線が同心円状となる。結晶化度が高く、またその方向がそろっていると回折斑点となる。そのような結晶性の高いナイロン66のX線回折像をもとに、結晶構造が調べられている。常温では三斜晶系、空間群 $P\bar{1}$ であり（図2）、単位胞内にポリマーのくり返し単位 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ が1つ存在する（ $Z=1$ ）³⁾。これを α 構造とよぶ。23°Cにおける格子定数は、 $a=4.87$, $b=5.26$, $c=17.15 \text{ \AA}$, $\alpha=50.5$, $\beta=76$, $\gamma=63.5^\circ$ である⁴⁾。ポリマーの伸長方向が c 軸であり、ポリマー鎖はN-H $\cdots$ Oの水素結合で ac 面に平行な2次元シートを形成している。 a 軸はほぼ水素結合の方向であるため、昇温してもその長さはあまり変化しない。それとは対照的に、2次元シートのスタッキング方向である b 軸は、熱膨張が顕著で

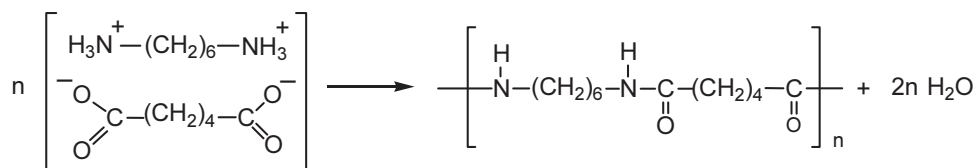


図 1. ナイロン 66 の工業的な合成法。ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩を、固相中で脱気しながら加熱して縮重合させる。

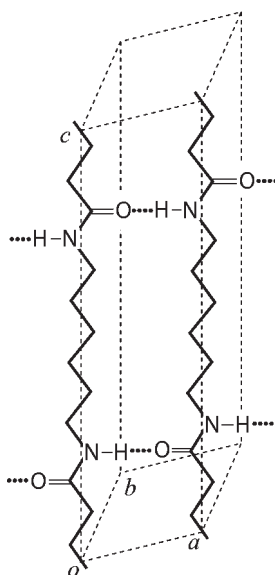


図 2. ナイロン 66 の結晶の単位格子³⁾。[C₁₂H₂₂N₂O₂]_n，三斜晶系，空間群 $P\bar{1}$ ， $Z=1$ 。ポリマー鎖は c 軸方向に伸びており，アミド間の $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 水素結合により ac 面に平行な 2 次元シート構造を形成し，それが b 軸方向にスタッキングしている。

ある⁴⁾。ナイロン 66 の融点は 265°C であるが，200°C 付近で相転移して疑似的に六方晶系の配列となり（これを Brill 構造という），さらに温度を上げると融ける。次に，この溶融状態から徐々に温度を下げると，まず Brill 構造となり，さらに温度を下げると α 構造に戻る⁵⁾。溶融状態からは，球晶（球形の放射状集合体）が生じるが，その様子は光学顕微鏡⁶⁾ や示差走査熱量測定⁷⁾ によって調べられている。

固相中でナイロン塩を縮重合させ，それを加熱して融かして小さな穴から押し出しただけでは，ポリマーがいろいろな方向を向いている。そこで，融点よりもやや低い 230°C 程度の温度で，ナイロン 66 の糸を引っ張って伸ばすとポリマーの方向がそろい，結晶化度を上げることができる。この操作を溶融紡糸といい，これによって糸の強度が増す⁸⁾。また，不活性ガス中で 220 ～ 250°C に保つと，固相中でポリマーの末端が反応して分子量がしだいに増加する⁹⁾。

2-2. 界面重合

ナイロン 66 の糸の界面重合による生成の実験テーマは、アメリカのデュポン社の Morgan らによって 1959 年に公表された¹⁰⁾。その後、日本でも参考図書などで広く紹介されている^{11,12)}。ヘキサメチレンジアミンと水酸化ナトリウムの混合水溶液をビーカーに入れ、アジポイルクロリド $\text{ClOC}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$ の有機溶媒溶液をゆっくり加える。容器内の液は 2 層に分離し、その界面に膜状のナイロン 66 が生成する (反応式は図 3 参照)。これをピンセットでつまみ上げ、巻き取るにより糸状のナイロンが得られる。これを水でゆすいでから、乾燥させる。

酸クロリドは活性が高く、アミンと反応させやすい。ただし、反応によって塩酸が生じる。有機層に含まれているアジポイルクロリドは疎水性であり、水層には浸み出さない。一方、水層に含まれているジアミンは少し親油性があるので、有機層に浸み出して反応が起こり、ナイロンが形成される。ただし、塩酸も生じるので、それを中和するために水酸化ナトリウムを加えている。アジポイルクロリドの溶媒として、四塩化炭素がすぐれており、テトラクロロエチレンなどのハロゲン性溶媒やベンゼン、トルエン、ヘキサンなども使える¹⁰⁾。

界面重合における溶媒効果について、ナイロン 610 の場合のデータを表 1 に示す¹⁾。これは、ヘキサメチレンジアミン (炭素数 6) の水酸化ナトリウム溶液に対して、セバシン酸クロリド $\text{ClOC}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$ (炭素数 10) の溶媒の種類を変えたときの最適濃度比と反応の結果を示し

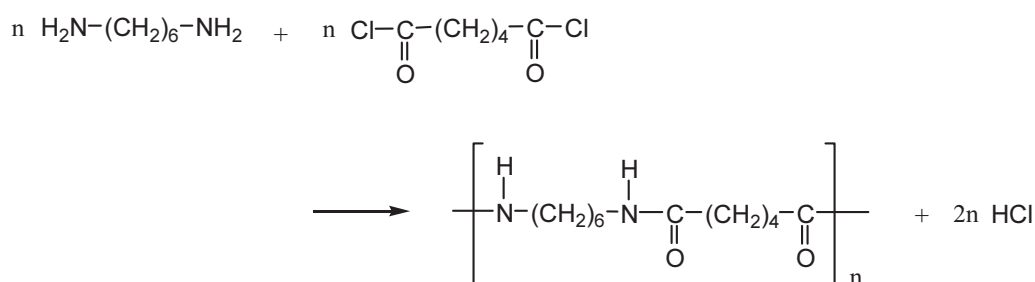


図 3. 界面重合によるナイロン 66 の合成法。ヘキサメチレンジアミンの NaOH 水溶液とアジポイルクロリドの有機溶媒溶液を接触させ、その界面で重合させる。

表 1. ナイロン 610 の界面重合における溶媒効果¹⁾

溶媒	ジアミンの分配係数 (水層／有機層)	最適濃度比 (ジアミン／酸クロリド) ^{a)}	生成するナイロンの 極限粘度 $[\eta]$
シクロヘキサン	182	17	0.86
キシレン	50	8	1.47
四塩化炭素	35	6.5	1.75
ニトロベンゼン	14	3.4	1.11
1, 2-ジクロロエタン	5.6	2.3	1.76
クロロホルム	0.70	1.7	2.75

^{a)} セバシン酸クロリドに対するヘキサメチレンジアミンの濃度比。

ている。ジアミンの分配係数とは、反応液を 2 層の状態ではばらく放置したときに、有機層に浸み出したジアミンの濃度に対する水層中の濃度の比である。シクロヘキサンのときはジアミンがあまり浸み出さないで、そのぶんジアミンの濃度を酸クロリドに比べて濃くする必要がある。それとは対照的に、クロロホルムのときはジアミンが浸み出しやすいので濃度比をあまり大きくしなくてもよい。水層中のジアミンが有機層に拡散する速度が、重縮合反応の律速となる¹⁾。表 1 には、生成したナイロン 610 の極限粘度も示している（固有粘度ともいう）。これは次のような意味をもつ。 m -クレゾールやギ酸などにポリマーを溶解させたときの溶液の粘性率を η 、溶媒の粘性率を η_0 とすると、比粘性率は $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ と定義される。溶液の濃度 c を変えてその粘性率の変化を測定し、 η_{sp}/c を濃度 0 に外挿した値が極限粘度であり、記号 $[\eta]$ で表す。ナイロンなど、線状のポリマーについては、実験的に次のような式が成り立つ。 $[\eta] = KM^a$ 。ここで、 M は平均分子量であり、 K と a は定数である ($a = 0.5 \sim 2.0$)¹³⁾。要するに、極限粘度 $[\eta]$ の値が大きいくほど、重合度が高いということを示している。つまり、使用する有機溶媒によってジアミンと酸クロリドの最適な濃度比がちがうし、得られるナイロンの重合度も変わってくるのである。

3. 実験

3-1. 赤外スペクトルの測定

学生実験における操作は次のとおりである。水洗いして乾燥させた（染色していない）ナイロン 66 を、赤外分光計で ATR 法により測定する（図 4）。装置は日本分光（株）製の FT/IR-4100 を用いて、波数範囲は $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ とする（最大分解能は 0.9 cm^{-1} ）。なお、装置自体の測定可能範囲は $7800 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ であるが、ATR に ZnSe のプリズムを使用しており、その吸収を避けるためには、低エネルギー側を 625 cm^{-1} くらいまでにする必要がある。まず、

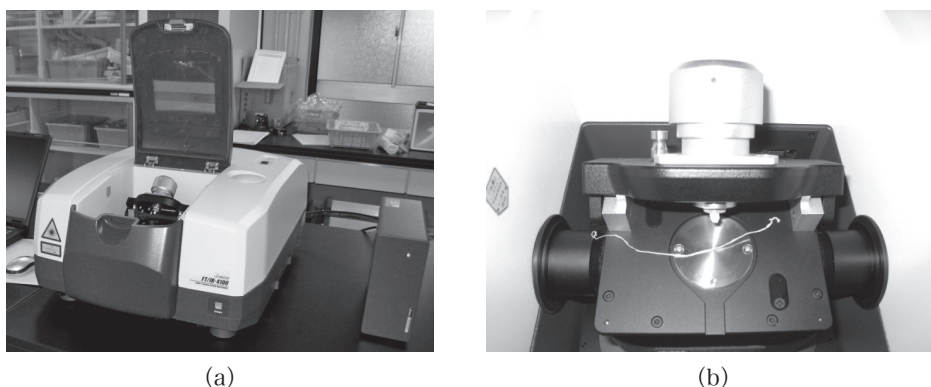


図 4. 赤外分光光度計 FT/IR-4100 の(a)本体および電源部（右側のボックス）も含めた全体、(b)本体中央の ATR 部分。写真(b)に示すように試料台にナイロン糸を置き、上からプレスをおろして試料とプリズムを密着させる。

バックグラウンド測定がすでになされていることを確認する (図 5)。これは、サンプルを入れたときの測定データとバックグラウンドの比をとることで、試料を透過した赤外線割合 (透過率) を求めるからである。次に ATR のプレスをおろしてナイロンの糸を ATR ヘッドとプリズムの間にはさみ、スペクトルを測定する。パソコンの画面で測定結果を確認し、吸収帯の波数の数値も表示させた状態でプリンターに印刷する。主な官能基の吸収波数の資料 (表 2) を参考にして、第二アミド R-CO-NH-R による赤外線吸収が検出されていることを確認し、測定された波数を記録する。スペクトルの測定例を図 6 (a) に示す。なお、ナイロンはよく乾燥させておく必要がある。もし水分が多いと、 3400 cm^{-1} 付近にブロードな吸収帯が現れてしまう (図 7)。

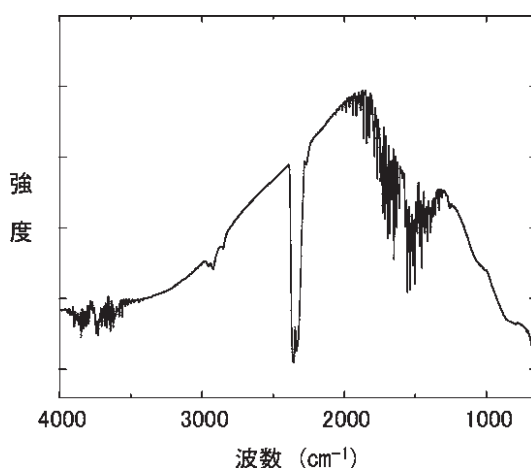


図 5. バックグラウンド。すなわち、試料を入れていないときの赤外線強度スペクトル。 2368 cm^{-1} に見られる強い減衰 (吸収) は、空気中の CO_2 (非対称伸縮) による。右端の 668 cm^{-1} に見られる吸収は CO_2 (変角振動) によるものであり、これが地球の温暖化にかかわっている。この他の小刻みな吸収は、主に空気中の水分による。

表 2. 官能基により吸収される赤外線の波数 (cm^{-1})¹⁵⁾

化合物	構造	C-O	O-H	C=O	N-H
アルコール	R-OH	1350 ~ 1260	3400 ~ 3200		
アルデヒド	R-C(=O)H			1740 ~ 1720	
ケトン	R-C(=O)R			1725 ~ 1705	
エステル	R-C(=O)OR	1210 ~ 1163		1750 ~ 1735	
カルボン酸	R-C(=O)OH	1320 ~ 1210	3300 ~ 2500	1725 ~ 1700	
アミド	R-C(=O)NH-R			1680 ~ 1630	3320 ~ 3140
アミン	R-NH-R				3500 ~ 3310

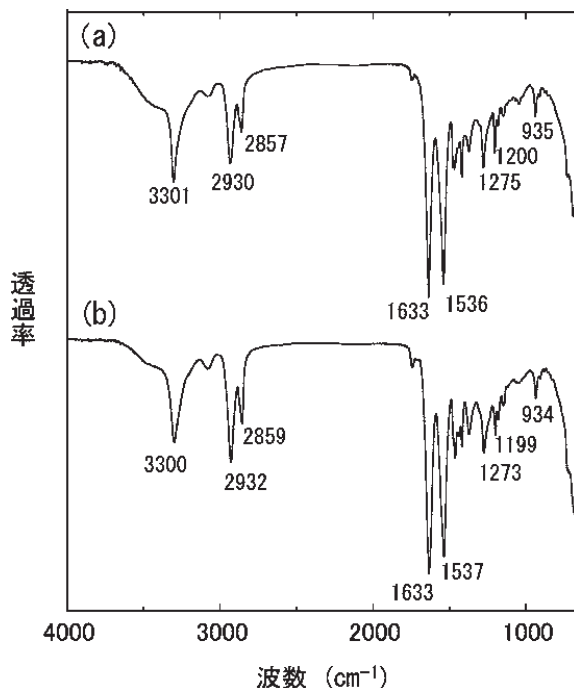


図 6. ATR 法によるナイロン 66 の赤外スペクトル測定例。
(a)実験で生成した試料, (b)市販のプレート状試料。

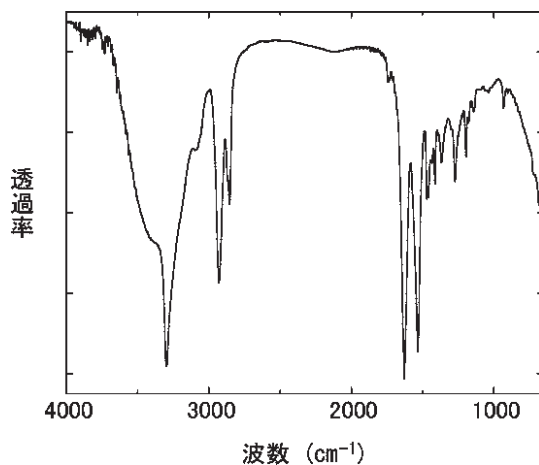


図 7. 水分を多く含むナイロン 66 の赤外スペクトルの例。

参考のために、ナイロン 66 の市販品の IR スペクトルを測定して、図 6 (b) に示した。なお、ナイロン 66 とはいっても、なかにはガラス繊維などを混ぜて強化しているものもある。今回は、旭化成ケミカルズ (株) のレオナ 1500 (非強化型、高分子量グレード) を原料として成型したナイロンシートを使用した。図 6 (a) と (b) を比較すると、全体のパターンがほぼ一致し

ており、同一物質であることが確かめられた。

3-2. 溶融紡糸の試み

実験で生成したナイロンの糸は比較的柔らかく、簡単に引きちぎることができる。ナイロンについては、冷延伸法（加熱して溶かした状態から細い糸状になるように強く引っ張りながら延ばす）の操作によって、硬くて強靱な糸にできることが知られている。ナイロン 66 の融点は 265°C であり、成型温度は $280 \sim 300^{\circ}\text{C}$ とされている。合成して得られたナイロン 66 の糸を、ホットプレート上（設定温度 300°C ）で加熱してみたところ、融ける前に黒く焦げてしまった。参考図書¹⁴⁾に、ナイロン 66 は熱安定があまりよくなく、実験室での溶融紡糸は難しいと書かれていたが、まさにそのとおりであった。

4. 考察

4-1. 反応条件

反応液の調製は次のように行っている。ヘキサメチレンジアミン（分子量 116.21）は 25 g を 0.5 M NaOH 430 ml の割合で、またアジポイルクロリド（分子量 183.03）は 25 g をヘキサン 480 ml の割合で溶かす。これらの溶液のモル濃度の比は、ジアミン / 酸クロリド = 1.76 である。酸クロリドが空気中で失活しやすいことを考慮すると、実際にはジアミンの濃度は酸クロリドの約 2 倍とみなせる。反応式（図 3）の上からは反応のモル比は 1 : 1 であるが、有機層（ヘキサン）へのジアミンの拡散を速めるために、水層中のジアミンの濃度を高くしている。

4-2. 吸収帯の帰属

有機化合物の代表的な官能基について、赤外線吸収帯の波数を表 2 に示している¹⁵⁾。エステルやカルボン酸などでは、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動による 1700 cm^{-1} 付近の強い吸収が見られる。アミドの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動による吸収帯は、エステルなどに比べて約 100 cm^{-1} も低波数側に現れている。これは、図 8 のような共鳴構造式の寄与によって、 $\text{C}=\text{O}$ の結合次数が 2 から下がっているためである。界面重合によって生成したナイロン 66 の赤外スペクトルについて、小さいピークもできるだけ拾って表 3 に示した。吸収帯の帰属について、その根拠となる論文も示した。

ケンブリッジ構造データベース¹⁶⁾を調べたところ、ナイロン 66 のポリマーの結晶構造は登録されていないが、環状の単量体¹⁷⁾および二量体¹⁸⁾の結晶構造が報告されていることがわかった。また、環状単量体については、IR スペクトルデータが、SDBSWeb¹⁹⁾から入手できた。そこで、結晶中の原子座標をもとに、環状単量体の分子軌道計算をプログラム Gaussian 09²⁰⁾を用いて行い、赤外吸収帯のエネルギーと振動モードとの関係を調べた。たとえば、 $1420 \sim 1470\text{ cm}^{-1}$ に現れている一連の吸収帯は CH_2 のはさみ振動 (scissoring) であり、吸収帯が数本に分かれているのはアミド結合に対する CH_2 の位置のちがいを反映していることが確かめ

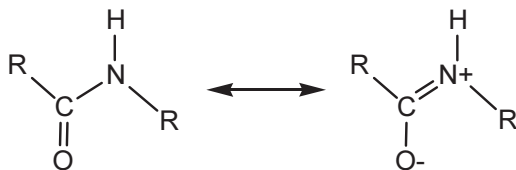


図 8. アミド結合の共鳴構造式。C=O の結合次数が 2 から下がっていることを示す。

られた。

参考文献²¹⁾では、高分子化学の実験テーマとして、ナイロン 66 フィルムの結晶化度の増加に伴う IR スペクトルの変化を調べる実験を紹介している。同じ材質のフィルムを 40 ～ 240°C の間のいくつかの温度で 30 分間アニールし、フィルムの密度を測定して体積あたりの結晶の割合（結晶化度）を求める。ただし、非晶質相と結晶相の密度をそれぞれ 1.090 および 1.240 g/cm³ と仮定する。アニールする温度が高いほど、試料の密度が高くなり、このことから結晶化度が向上したことがわかる。そこで、アニールの温度の上昇に伴い、強度が増す吸収帯を結晶バンド、強度が減少するバンドを非晶質バンド、強度が変わらないものを参照バンドとして区別する。そして、参照バンドに対する結晶バンドの相対強度が、結晶化度と直線的な関係にあることを確認する。それが、この実験の目的である。ただし、吸収帯のこのような分類は単純化しすぎている、との批判もある。ナイロン 66 のくり返し部分を含む、3 個のアミドのオリゴマー、EtC(=O)NH-(CH₂)₆-NH-C(=O)-(CH₂)₄-C(=O)NH-Pr の単結晶についての偏光 IR スペクトルの温度変化測定により、従来は非晶質バンドに分類されていた吸収帯も観測されることがわかった。そして、936 cm⁻¹ のいわゆる結晶バンド（多くの論文の中では C-CO 伸縮と帰属されている）は、結晶か非晶質かにかかわらず、C-C 伸縮 (*trans* 配座) の比率に比例し、それと対照的に 1144 cm⁻¹ の吸収は、C-C 伸縮 (*gauche* 配座) に対応すると考えるのが妥当であるとのことである²²⁾。IR の 1 つの吸収帯は複数のバンドが重なっている場合もあり、ピークプロファイルをそれぞれの成分に分割しての議論もなされている^{23, 24)}。その意味からいうと、表 3 のように吸収帯の波数と振動モードをすべて 1:1 で対応させるのは、かなり単純化した帰属といえる。

表 3 に示すように、1742 cm⁻¹ の吸収帯に対応するバンドが環状単量体に存在しない。しかし、界面重合で生成したものにも市販のナイロンにも、1633 cm⁻¹ の強いピークのすぐ横にこの弱い吸収が見られる（図 6）。公開されているナイロン 66 の IR スペクトル²⁵⁾にもこの吸収が観測されていることから、単なるノイズとは考えにくい。モデル化合物（環状モノマーや直鎖状 3 アミド）の IR スペクトルには、対応する吸収帯は報告されていないので、ナイロン 66 本来のピークではないと思われる。ある参考文献²⁶⁾では、市販品のナイロン 66 の 1730 cm⁻¹ に検出されるピークは、添加物中のエステル部分の C=O 吸収であろうと記述されている。また、ナイロン 66 のポリマーを 150°C に保つと熱酸化が進行し、1713 cm⁻¹ のピーク強度がしだいに増大することも報告されている²⁷⁾。それは、空気中の酸素によって、ポリマー鎖が切断され

表 3. 実験で生成したナイロン 66 の赤外吸収帯の帰属

吸収ピーク (cm^{-1}) ^{a)}	帰属および引用文献	環状単量体の対応する 吸収帯 (cm^{-1}) ¹⁹⁾
3301 (s)	N-H 伸縮 (水素結合している) ²¹⁾	3307 (vs)
3081 (w)	N-H 倍音 ²¹⁾	3072 (m)
2930 (s)	CH ₂ 非対称伸縮 ^{21, 22)}	2961 (s)
2857 (m)	CH ₂ 対称伸縮 ^{21, 22)}	2853 (s)
1742 (w)	# 不明	—
1633 (vs)	(アミド 1) C=O 伸縮 ²¹⁾	1672 (vs)
1536 (vs)	(アミド 2) N-H 変角, C-N 伸縮 ²¹⁾	1563 (vs)
1473 (m)	CH ₂ scissoring (next to NH) ²²⁾	1474 (m)
1464 (m)	〃 (not adjacent to amide) ²²⁾	1467 (m)
1416 (m)	〃 (next to CO) ²²⁾	1435 (s)
1372 (w)	CH ₂ wagging ²¹⁾	1328 (w), 1369 (m)
1275 (m)	(アミド 3) C-N 伸縮, N-H 変角 ²²⁾	1276 (m), 1285 (m)
1200 (m)	CH ₂ twist-wagging ²¹⁾	1206 (m), 1229 (m)
1180 (w)	CH ₂ wagging ²¹⁾	1164 (s)
1146 (w)	C-C 伸縮 (<i>gauche</i>) ^{8, 22)}	1119 (w)
1041 (w)	C-C 伸縮 (<i>skeletal</i>) ²²⁾	1053 (w), 1070 (w)
935 (m)	C-C 伸縮 (<i>trans</i>) ^{8, 22)}	950 (w)
686 (s)	(アミド 5) N-H 面外 scissoring ²²⁾	692 (s)

a) vs: very strong, s: strong, m: middle, w: weak.

るためと考えられる²⁷⁾。脂肪族カルボン酸の C=O 伸縮による吸収帯は、1725 ~ 1700 cm^{-1} である (表 2)。以上のことを総合すると、表 3 において帰属不明である 1742 cm^{-1} のピークは、重合途中の鎖の末端のカルボキシ基、あるいはポリマーに取り込まれたアジピン酸イオンが原因と推定される。ちなみに、アジピン酸は常温で結晶であり、カルボキシ基間のサイクリックな水素結合で分子が連結している²⁸⁾。そして、その IR スペクトルには、1694 と 1742 cm^{-1} に C=O 伸縮の強い吸収帯がある²⁹⁾。

5. 学生実験への対応

5-1. 実験条件

アジポイルクロリドの溶媒をヘキサンから四塩化炭素に変えれば、界面重合によって生成するナイロン 66 の重合度が上がり、強度の改善が期待される。しかし、毒性が高いため、生成後のナイロンの糸のすすぎ液まで含めた廃液回収処理および現在の下水の排出基準などを考え合わせると、学生実験としては今のままヘキサンを使わざるをえない。熱安定性が悪いので、生成後の糸の強化も容易にはできない。ただし、界面重合による合成法を用いることにより、液体の試薬から止めどもなく固体の糸が出てくるといふ、化学マジックの感動は味わえる。

なお、 ϵ -カプロラクタムの開環重合で生成するナイロン 6 の方は、比較的熱安定性がよく、また実験室でも比較的強いナイロンの糸がつくれる^{11,14)}。ただし、こちらの合成法は試験管に原料を入れてバーナーで加熱し、260°C 付近で重合させる方法をとるので、実験操作としての難易度が高い。

5-2. 化合物名の表記

これまで実験テキストでは、アジポイルクロリドのことを「アジピン酸クロライド」と表現してきた。しかし、同じ化合物であるのかかわらず、参考図書によってはアジピン酸クロリド¹⁾、二塩化アジポイル¹¹⁾、アジポイルクロリド¹²⁾、アジピン酸ジクロリド¹⁴⁾と表記がまちまちである。そこで、薬品カタログを調べたところ、「adipoyl chloride (アジポイルクロリド)」となっており、一部の教育用試薬のカタログには「アジピン酸クロリド→アジポイルクロリド(または塩化アジポイル)」と書かれていた。つまり、「アジピン酸クロライド」という表現は、現在ほとんど使われていないことがわかった。

塩化物を意味する chloride をカタカナで表す場合に、「クロライド」ではなく「クロリド」である理由を調べた。そして、次のようなことがわかった。化合物名の日本語表記に関して、日本化学会が基本ルールを定めている³⁰⁾。その趣旨は、1つの原語に対してできるだけ1つの日本語を対応させて、混乱を避けることにある。そして、原語の発音とは無関係に、原語のつづり字を機械的にカタカナに変換する規準表を定めた。これを「字訳」という。そのルールに従うと、単語の末尾の「e」を無視し、また「c」の次に子音が続くときには「ク」となる。後はローマ字読みで「ロリド」となる。塩化物を表すドイツ語は chlorid なので、「字訳」はドイツ語の影響をも加味しているのであろう。

ただし、このルールはあくまでも学術用語の統一が目的であり、慣用名まで変えようというものではない。その例として、acetate はこのルールでは「アセタート」となるが、工業製品などで使われている「アセテート」、つまり英語の「音訳」も普及していることが併記されている³⁰⁾。国際化を考えると、世界に通用しない「字訳」よりも「音訳」の方が適していると思われる。参考図書のなかには、物質名のカタカナ表記について、音訳による誤用の例として、「acetate (正) アセタート, (誤) アセテート」や、「chloride (正) クロリド, (誤) クロライド」などをあげているものもある³¹⁾。ただし、誤用とは言い過ぎであろう。

5-3. 実験準備および指導上の注意

赤外分光計を移動させるときは、本体に衝撃を与えないように注意し、設置後に通電して装置内部を乾燥させてから光軸調整(自動)を行う。また、エアコンをつけている季節では、実験室内の温度が安定してから、バックグラウンドを測定する必要がある。そうしないと、CO₂ や H₂O によるノイズが強く出てしまう。もし、光軸調整を行っても、赤外線強度が極端に弱いときは、検出器の劣化が原因であろう。トリグリシンサルフェイト (CH₂NH₂COOH)₃・H₂SO₄ という強誘電体を赤外線センサーとして使っており、それが潮解性であるため経年劣

化は避けられない。実際に、納入してから4年目で検出器を交換した。

赤外分光器の使い方を学生に説明する際に、バックグラウンドに現れているCO₂の強い吸収帯(2368 cm⁻¹, 非対称伸縮振動)とは別に、低エネルギー側にも吸収帯(668 cm⁻¹, 変角振動)が見られ、これが地球温暖化と関係していることを説明する。アジピン酸クロリドは、空気中で失活しやすい。このため学生実験に先立ち、ナイロンの糸が実際に生成することを確認しておく必要がある。また、酸クロリド溶液をとるときは、乾燥した試験管を使うように指示する。界面重合の際に使う容器として、ビーカーよりも蒸発皿の方が、側壁に膜が付着することなく糸を取り出しやすいが、界面が観察できない。巻き取り中のナイロンの糸には薬品がついているので、ピンセットで扱い、手で触らせないようにする。

謝辞

フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-4100STの導入は、慶應義塾大学調整費(平成20年度)を用いて行われた。その際に予備実験に協力してくれた、当時助教の大橋淳史博士に感謝する。

参考文献

- 1) 新実験化学講座 19. 高分子化学 I (日本化学会編, 丸善, 1978 年)。pp. 132-136
- 2) 化学便覧応用化学編 (日本化学会編, 丸善, 2003 年)。pp. 235-237
- 3) Bunn, C. W. & Garner, E. V. : The crystal structures of two polyamides ('nylons'). *Proc. R. Soc. London A.*, **189**, 39-67 (1947).
- 4) Itoh, T. : Change with temperature in crystal structures of nylons 6, 66 and 610. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 2295-2306 (1976).
- 5) Ramesh, C, Keller, A. & Eltink, S. J. E. A. : Studies on the crystallization and melting of nylon-6, 6: 1. The dependence of the Brill transition on the crystallization temperature. *Polymer*, **35**, 2483-2487 (1994).
- 6) Ramesh, C, Keller, A. & Eltink, S. J. E. A. : Studies on the crystallization and melting of nylon-6, 6: 2. Crystallization behavior and spherulitic morphology by optical microscopy. *Polymer*, **35**, 5293-5299 (1994).
- 7) Ramesh, C, Keller, A. & Eltink, S. J. E. A. : Studies on the crystallization and melting of nylon-6, 6: 3. Melting behavior of negative spherulites by calorimetry. *Polymer*, **35**, 5300-5308 (1994).
- 8) Suzuki, A. & Hasegawa, T. : High temperature zone-drawing of nylon 66 microfiber prepared by CO₂ laser-thinning. *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 42-47 (2006).
- 9) Srinivasan, R., Desai, P., Abhiraman, A. S. & Knorr, R. S. : Solid-state polymerization vis-à-vis fiber formation of step-growth polymers. I. Results from a study of ny-

- lon 66. *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1731-1743 (1994).
- 10) Morgan, P. W. & Kwolek, S. L. : The nylon rope trick. *J. Chem. Educ.*, **36**, 182-184 (1959).
- 11) 楽しい化学の実験室Ⅱ (日本化学会編, 東京化学同人, 1995 年)。pp. 15-19
- 12) もっと化学を楽しむ 5 分間 (日本化学会近畿支部編, 化学同人, 2003 年)。pp. 126-127
- 13) プラスチック分析入門 (西岡利勝, 寶崎達也編, 丸善, 2011 年)。p. 175
- 14) 実験で学ぶ化学の世界 3 (日本化学会編, 丸善, 1996 年)。pp. 112-114
- 15) 構造解析学 (唐津孝, 加藤明良, 杉山邦夫, 長谷川正, 幸本重男, 小中原猛雄著, 朝倉書店, 1998 年)。pp. 35-41
- 16) Cambridge Structural Database (CSD, Version 5. 34); Allen, F. H., *Acta Cryst.*, **B58**, 380-388 (2002).
- 17) Northolt, M. G. & Alexander, L. E. : The crystal structure of 1, 8-diazacyclotetradecane-2, 7-dione, a cyclic monomeric model of nylon 66. *J. Phys. Chem.*, **72**, 2838-2845 (1968).
- 18) Northolt, M. G. : The crystal structure of 1, 8, 15, 22-tetra-aza-2, 7, 16, 21-tetra-oxocyclooctacosane, a cyclic dimeric model of nylon 66. *Acta Cryst.*, **B26**, 240-250 (1970).
- 19) SDBSWeb : <http://sdbb.db.aist.go.jp>
- 20) Gaussian 09 W, Revision C.01, Frisch, M. J. *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- 21) Vasanthan, N. : Crystallinity determination of nylon 66 by density measurement and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *J. Chem. Educ.*, **89**, 387-390 (2012).
- 22) Cooper, S. J., Coogan, M., Everall, N. & Priestnall, I. : A polarized μ -FTIR study on a model system for nylon 66: implications for the nylon Brill structure. *Polymer*, **42**, 10119-10132 (2001).
- 23) Vasanthan, N. & Salem, D. R. : Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: Band assignment and crystallinity measurement. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*, **38**, 516-524 (2000).
- 24) Wu, Y.-J., Xu, Y.-H., Wang, D.-J., Zhao, Y., Weng, S.-F., Xu, D.-F. & Wu, J.-G. : FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between nylon 66 and lithium salts. *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2869-2875 (2004).
- 25) ナイロン 66 の IR スペクトルを公開しているサイトの例 :
http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/
<http://www.shimadzu-techno.co.jp/technical/gcms4.html>
- 26) van der Velden, G., Nelissen, H. & Veermans, T. : A spectroscopic and quantitative

- characterization of various fractions of the heterogeneous polymer system (EPDM-*g*-maleic anhydride)-*g*-polyamide 66 using high resolution ^{13}C solid state NMR and IR techniques. *Acta Polymer.*, **47**, 161–169 (1996).
- 27) Murty, E. M. & Yehl, T. W. : Adaptation of photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy for studying the thermal oxidation of nylon 66 at 150°C correlated to mechanical properties. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1595–1598 (1990).
- 28) Thalladi, V. R., Nüsse, M. & Boese, R. : The melting point alternation in α,ω -alkanedicarboxylic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9227–9236 (2000).
- 29) アジピン酸の IR スペクトルを公開しているサイトの例：
<http://www.nkkk.or.jp/pdf/IR-organic%20acid.pdf>
- 30) 学術用語集化学編増訂 2 版（日本化学会，1986 年）。pp. 659–665
- 31) 図解入門よくわかる最新プラスチックの仕組みとはたらき（桑島幹，木原伸浩，工藤保広 著，秀和システム，2011 年）。p. 17