

ナイロン-6,6 を用いた高分子教育

Education of polymer using Nylon - 6,6

豊島 雅幸¹⁾, 高橋 龍也¹⁾

Masayuki Toyoshima¹⁾, Tatsuya Takahashi¹⁾

Abstract: Industrial Chemistry I has taught materials particularly to polymers since 2013. Since then, the authors have been teaching the Material design, such as synthesis, process and analysis. The theme on synthesis of Nylon - 6,6 was introduced to promote a more accurate understanding of polymers. The experiment constructed three steps such as, synthesis via interfacial polymerization, process of film, and analysis of end group via reaction of functional group and infrared spectroscopy (IR) measurement. We would like to summarize the present overall situation in this experiment and to discuss for further improvement of the coursework.

Keywords: Chemical education, Polymerization, End group reaction, Structural analysis, Film processing

1. 緒言

本校荒川キャンパスの4学年における一般選択科目である工業化学概論 I は平成 25 年度より, ものづくりの根幹となるプラスチック材料の合成について講義を行っている。材料設計は大きく分けて合成, 加工, 解析の3分野の知識が必要となる。しかしながら, 座学だけでは分かりにくい部分, 特に教科書的な反応では進行が観られない合成や, 測定結果の解析などは実際の実験を通じてより理解促進が深まると考えられる。

そこで, 工業化学概論 I では, ナイロン-6,6 を用いて, 界面重合による合成およびその解析を通じて高分子に対する興味を促しつつ, 理解を深めるとともに, 身近に存在する材料に対して一歩踏み込んだ視点を持つことを目的に1班2名編成で実験を行っている。

本稿では, 工業化学概論 I の実験の過程, 結果と考察及び講義について報告する。

2. 授業内容

2.1. 実験準備

2.1.1 実験試薬

次の試薬は購入した状態で用いた。

塩化アジポイル (東京化成, 東京), アジピン酸, ヘキサン, ヘキサメチレンジアミン, 水酸化ナトリウム, チモールブルー溶液 (関東化学, 東京)。

2.1.2 溶液調整

重合溶液として, 下記4種類の溶液を調製し, それぞれを A, B, a, b とした。

A: 0.50 M ヘキサメチレンジアミン (5.0 M NaOH 溶液)

B: 0.50 M ヘキサメチレンジアミン (水溶液)

a: 0.25 M 塩化アジポイル (ヘキサン溶液)

b: 0.25 M アジピン酸 (水溶液)

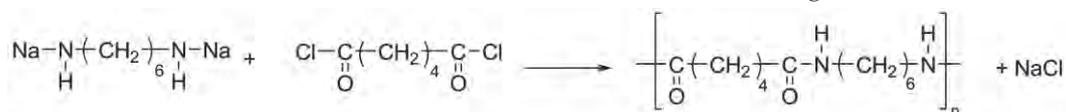
2.2 実験

2.2.1 ナイロン-6,6 の合成¹⁾

2.1.2 で調整した溶液をそれぞれ組み合わせて4種類の条件 (A-a, A-b, B-a, B-b) において合成を行った (Fig. 1, Scheme 1)。取り出し方としては, 静置状態より引き上げるだけ (Fig. 2 a), b) でなく, 反応溶液をかき混ぜる (Fig. 2 c), 溶液を同時に注ぐなど, 界面の接触方法を変えて合成させた。



Fig. 1 実験の様子



Scheme 1 ナイロン-6,6 の合成

1) 東京都立産業技術高等専門学校 ものづくり工学科, 一般科目

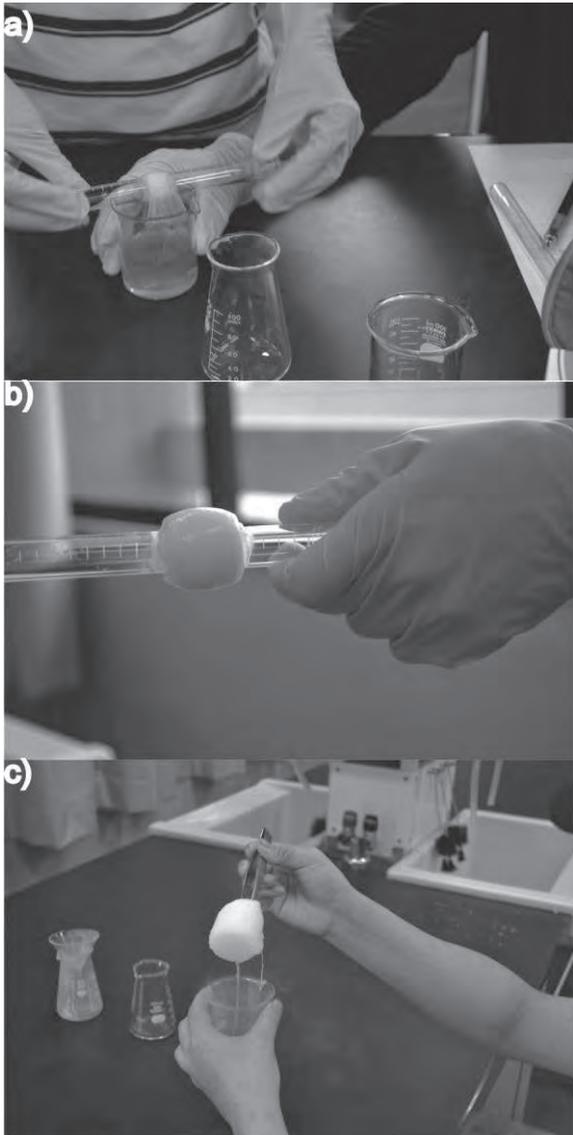


Fig. 2 ナイロン-6,6の合成 a) 引き上げによる界面重合進行の様子, b) a) により得られたナイロン-6,6, c) 反応溶液を攪拌させて得られたナイロン-6,6の塊り

比較反応として調整溶液を組み合わせ、例えば教科書的な反応である、ヘキサメチレンジアミン水溶液とアジピン酸水溶液の反応(B-b)をはじめとした併せて4種類の合成を行った。

2.2.2 ナイロン-6,6の末端基反応

ナイロン-6,6はフェノールに対し易溶であり、この時両末端はイオン状態となり溶液は中性を示す。そこで、チモールブルー溶液を指示薬として1Mの塩酸および

1Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下させることで、末端基を反応させ(Scheme 2)、塩酸の滴下により橙色が赤色に、水酸化ナトリウムの滴下により橙色が緑灰色に変色が見られたことから、末端基変化によるpH変化を指示薬により確認した。

ここで、行った酸、塩基の変化は末端基定量法による分子量解析に用いられる手法であるが、現段階の講義においては、末端基の化学変化について講義するとともに、その応用として分子量解析が可能である旨を説明している。今後は条件設定および実験器具の準備ができたならば、末端基定量法による分子量解析およびGPCによる相対的な分子量解析を検討している。

2.2.3 ナイロン-6,6のフィルム加工

得られたナイロン-6,6をシャーレに入れ、ギ酸で溶解させた後(Fig. 3 a)、75°Cで乾燥させることで、フィルム形成した(Fig. 3 b)。溶解させるポリマーの量によってフィルムの厚さを変更できるなど加工に関する応用の講義も行った。

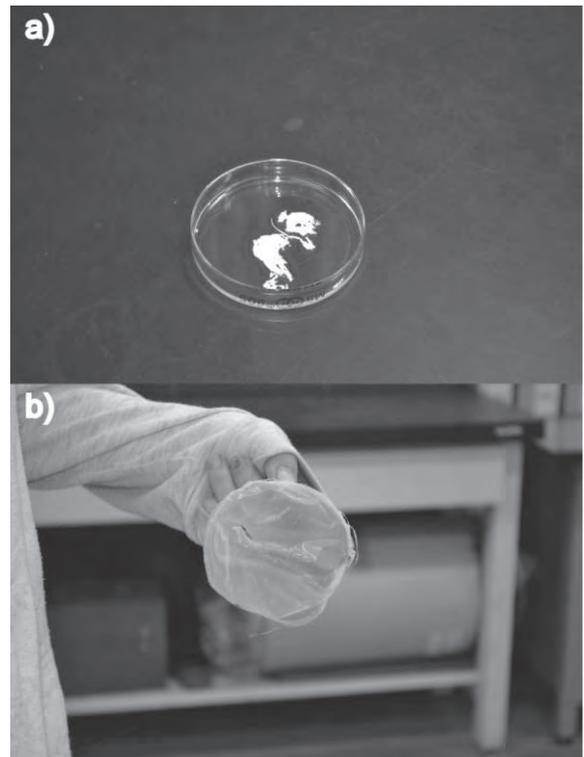
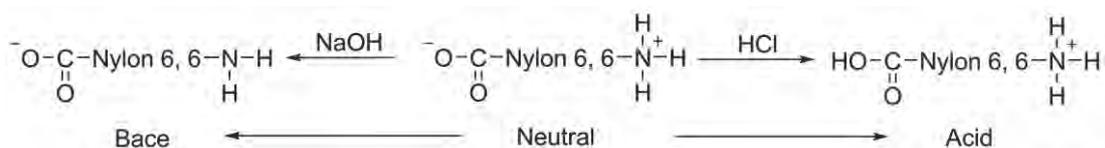


Fig. 3 a) フィルム加工のためナイロン-6,6のギ酸への溶解, b) a) を乾燥させたナイロン-6,6のフィルム



Scheme 2 ナイロン-6,6の末端基変化

2.2.4 ナイロン-6,6の赤外分光 (IR) 測定

班ごとに、加工したフィルムを赤外線透過用の窓をあけた厚紙に貼り (Fig. 4 a)), IR 測定を行った。この際、赤外ビームがフィルムを透過しているのを確認 (Fig. 4 b)) しながら、バックグラウンド測定において空気中の CO₂ や H₂O 等を感じることなど、機械の特性についての解説も行った。

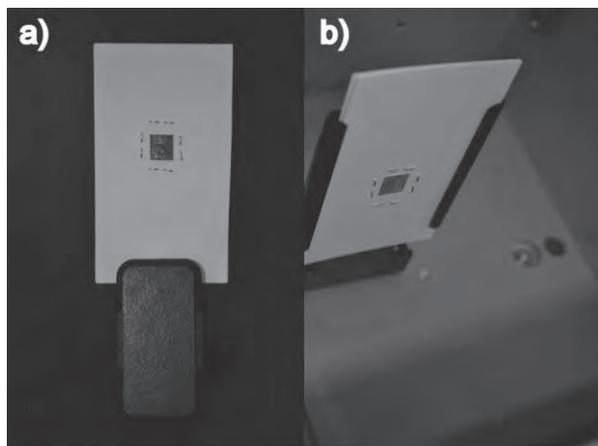


Fig. 4 a) IR 測定用のフィルムサンプル, b) サンプルの IR 測定部への設置

得られた、結果を、実験前に行った解析の講義を参考にさせ、各自で同定させた。

2.3 実験総括

実験終了後の講義においては、本実験のまとめおよび考察を行った。

2.3.1 塩化アジポイル使用の理由

合成の結果よりアジピン酸を用いた場合、副生成物として溶液として大量に存在する H₂O が生じるため、ルシャトリエの法則に従い、逆反応がおこる。これにより、反応が進行しないことを解説 (Fig. 5 a)) することで、実際の化学反応 (Fig. 5 b)) についての理解を深めた。

2.3.2 末端基反応の解説

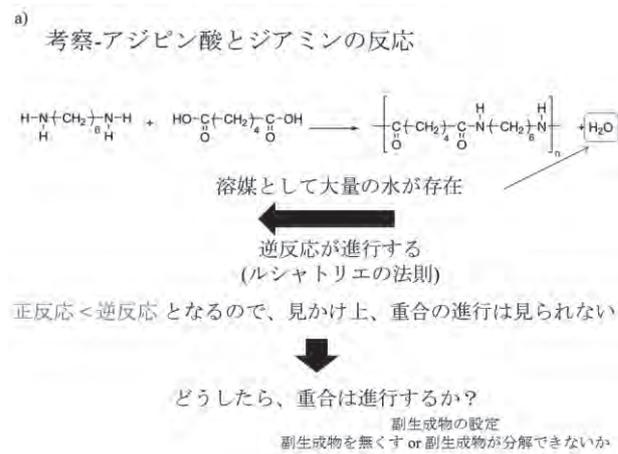
フェノール溶液中における中性イオン状態に、酸である H⁺、塩基である OH⁻ をそれぞれ加えた際の末端基変化を解説した (Fig. 6)。

このとき、反応部分を明確にさせることで、末端基定量法への応用や、側鎖による条件設定など発展的な内容も講義した。

2.3.3 IR 解析²

工業化学概論 I では、物質の解析方法として、事前に IR の吸収領域について講義はしており、その際に領域の一覧表は配布している (Fig. 7)。

講義資料を参考にして、ナイロン-6,6 を構成するアミド結合を示す、3300cm⁻¹ の鋭い N-H ピークと 1600 cm⁻¹ のアミド I である C=O のピーク、1450 cm⁻¹ のアミド II である C-N, N-H のピークが、また 2900 cm⁻¹ に主鎖である -CH₂- のピークがそれぞれ確認できることを講義するとともに、N-H (3000cm⁻¹), -CH₂- (2800cm⁻¹) の伸縮振動によるピークもあわせて解説し各学生に同定させた (Fig. 8)。



b) 考察-塩化アジポイルとジアミン (NaOH aq) の反応

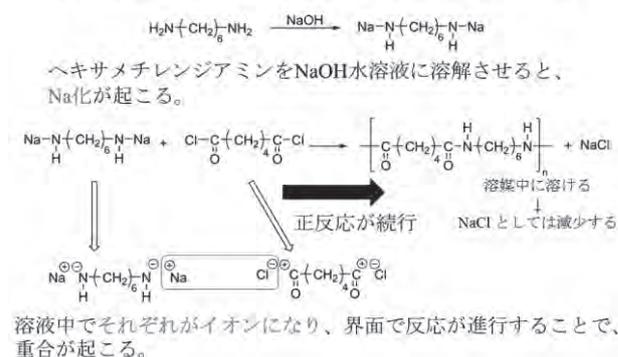


Fig 5 講義でのスライド a) アジピン酸を用いた場合の反応, b) 塩化アジポイルを用いた場合の反応

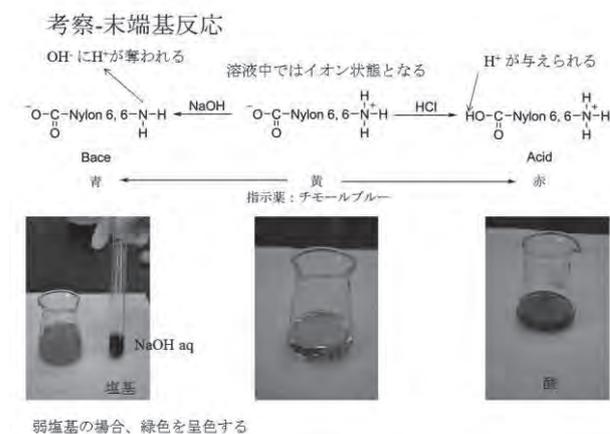


Fig. 6 講義でのスライド (末端基反応および指示薬の変色)

2.3.4 実験報告書

実験で得られたデータおよび直後の講義における解説を、実験報告書として各学生に提出させ実験に対する理解度合いの確認を行った (Fig. 9).

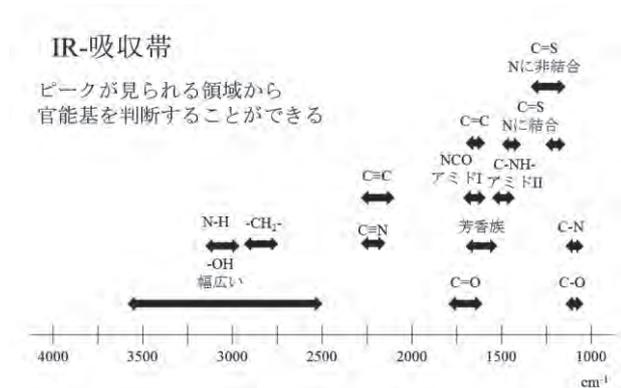


Fig. 7 講義でのスライド (IR 吸収領域)

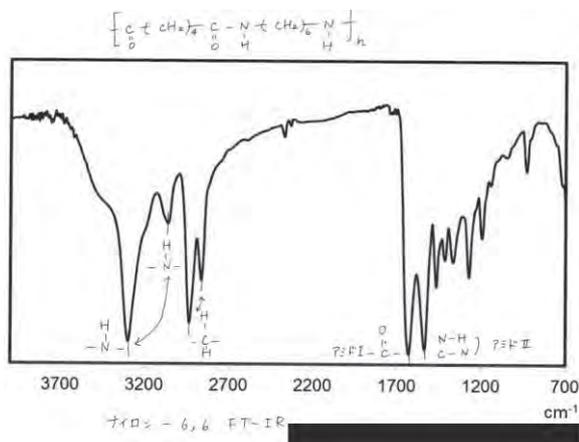


Fig. 8 提出された IR 結果の同定

全体的に、理解促進が得られたことともに、液体である反応物から、固体であるナイロン・6,6の合成が簡便にできることに驚く感想が多かった。この結果より、高分子になると一般的に融点が高くなることも学生たちは実感したようである。

また、座学において理解が難しかった IR 測定においても、実際に合成したものを用いて、構造式を踏まえて同定させることで、官能基、特に「吸収領域」という事象に対する理解促進が得られたと考えられる。

3. まとめと今後の予定

ナイロン・6,6を用いた高分子教育を総括し、検証を行った。本稿でのまとめを示す。

1) 座学の講義では理解しにくい内容に対して、学生が自ら合成、測定することで、高分子合成や解析に対しての理解促進が認められた。また、普段身近に存在している材料に対して、その成分や構造に対する特徴を捉える

ことができた。一方、末端基反応においては反応条件を明確にさせることで末端基定量法による分子量解析への応用や、IR 測定においては他のサンプルによるピークの比較による理解促進などのさらなる改善点が明らかとなった。

2) 1)の比較高分子となるサンプルの合成法としては、本稿で用いた逐次重合の界面合成法以外の手法を用いるのが好ましいと考えられる。特に IR 比較などに最適なものとしてポリスチレンが挙げられるが、この重合条件の検討が今後必要となる。

3) 実験の効果として、化学的な分析方法や低学年で学習してきた基礎化学を再確認できることが改めて明らかとなった。

今後は、本稿で得られた知見を化学の授業に還元することで、教育効果を上げる努力を継続する。

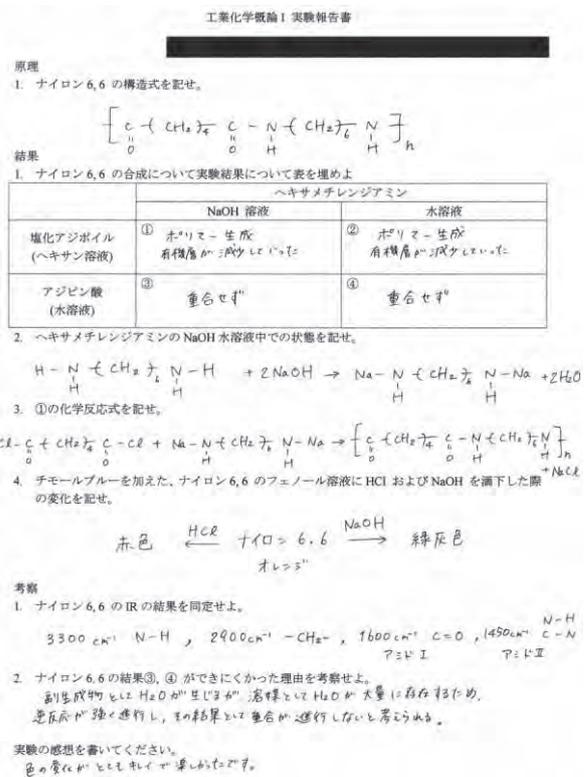


Fig. 9 提出された実験報告書

参考文献

- [1] 浅田誠一, 内出茂, 小林基宏, “新有機化学実験”, 技術堂出版, pp. 86-89, 1979
- [2] R. M. Silverstein, F. X. Webster, “有機化合物のスペクトルによる同定法-MS, IR, NMRの併用-”, 東京化学同人, 6, pp. 73-141, 1999