

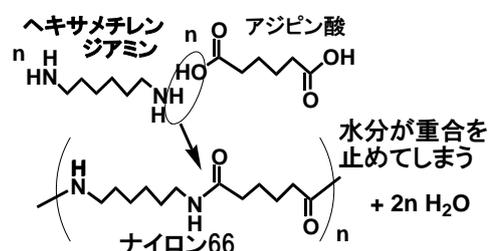
13. ナイロン66の合成

[目的] ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸クロライドとの反応により、ナイロン 66 が生成すること（重合反応）を学ぶ。

[解説]

1. ナイロン

絹糸のような繊維を人工的に作ることをめざし、米のデュポン社で 1927 年からカロザースがポリマーの合成研究を始めた。(分子が単独な状態を単量体 monomer, 2 分子が合体したものが二量体 dimer, 分子が多数連結したものを多量体 polymer という)。小さい分子を無限に連結させて巨大な分子を生成する反応を重合という。カロザースは 2 種類の分子を反応させて交互に連結させようとしたが、重合反応が途中で止まり、ある一定の長さを超えられない、という問題に直面した。種々検討したところ、反応の際に生じる水分が重合を止めていることがわかった。そこで、水分を徹底的に除去することで、人工繊維の合成に成功した。ただし、熱や薬品に弱いと商品価値はない。カロザースはさらに開発を進め、1934 年にナイロンを発明した。それは強く弾力性があり、高温にも耐えられる繊維であり、ストッキングなどの商品として販売され人気を博した。



ナイロンといっても、合成原料の種類によって色々なものができる。現在では、これらすべてをまとめてナイロンと呼ぶ。上の図のような 2 種類の分子からなる直鎖状の脂肪族ナイロンの場合には、ジアミン成分の炭素数を前に、ジカルボン酸成分の炭素数を後につけて区別する。上の例では炭素の数が両方も 6 個なのでナイロン 66 と呼ばれる。欧米ではナイロン 66 が主力であるが、日本ではナイロン 6 が主力である (図 1)。

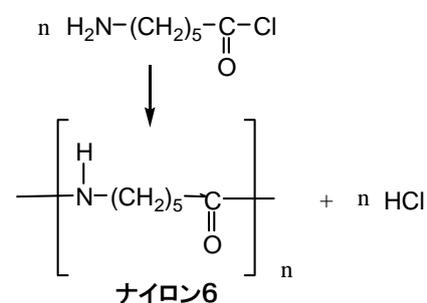
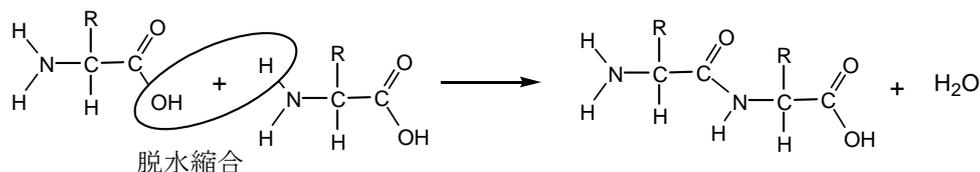


図 1. ナイロン 66 とナイロン 6

2. タンパク質

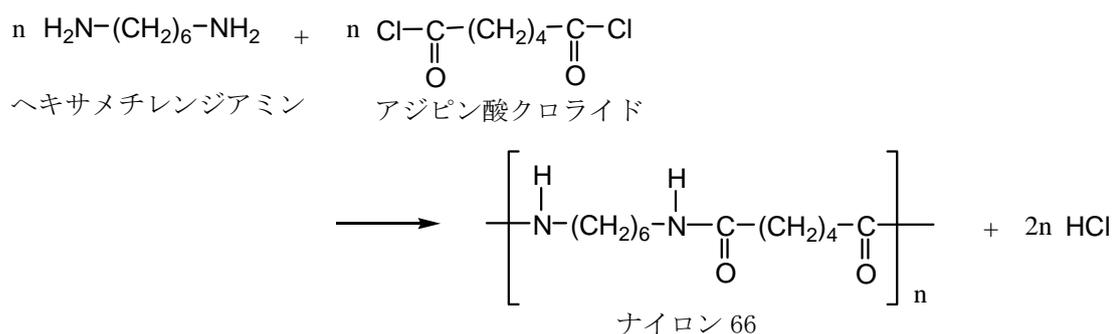
絹はカイコの繭から採れる絹フィブロインという物質であり、これはタンパク質の 1 種である。下の反応式に示すように、 α -アミノ酸 2 分子から水がとれて分子が連結する (これを脱水縮合という)。縮合したあとでも、分子の両端にはアミノ基 (NH_2) とカルボキシル基 (COOH) が残るので、別の分子をさらに結合させ、鎖をのばしていくことが可能である。このようにしてアミノ酸を連続的につないでできた高分子がタンパク質である。(タンパク質を構成するアミノ酸については P67 を参照)。



[実験]

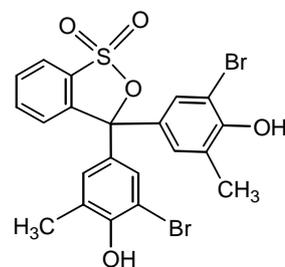
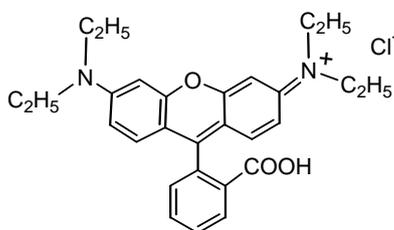
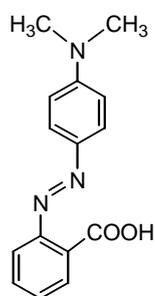
① ナイロンの糸を引く(界面重合)

蒸発皿に 0.5 M ヘキサメチレンジアミン溶液 (0.5 M NaOH に溶解したもの) を約 3 ml 入れる. その次に, 0.25 M アジピン酸クロライド溶液 (ヘキサン溶液) 約 3 ml をゆっくり加える. ¹⁾ この際できるだけ攪拌や振動は与えないようにする. これで蒸発皿内の液は 2 層に分離し, その界面に雲のような膜としてナイロン 66 が形成される (界面重合). 膜の中央付近にピンセットを差し入れ, 連続的に膜が紡がれるように上方に引き上げていく. 膜は糸状になるので, 大きいビーカー等に巻き付けるようにして, 糸が出なくなるまで引き上げる. 引き上げが完了したら, ナイロンの糸をはずし, よく水洗いする. ²⁾



② 着色

得られたナイロン糸を着色してみる. 生成したナイロンの一部を切り取り, メチルレッドなどの染料のエタノール溶液につける. 次に, 余分な染料を水で洗い落とし, ペーパータオルで水分を取り除く. メチルレッドでは黄色, ローダミン B ではピンク色, ブロモクレゾールパープルでは青色に着色する. ³⁾



[課題]

1. タンパク質とナイロンの構造上の類似点を述べなさい.
2. 本実験でヘキサメチレンジアミンの反応相手として, アジピン酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ ではなく, その酸クロライドを使った理由を考えなさい.

1) ヘキサンとは直鎖状の n-ヘキサン C_6H_{14} のことをさす. ガソリン中に存在する揮発性液体であり, 比重は $d_4^{20} = 0.66$. [引火する危険性があるため, 火気厳禁.]

2) 水洗いする前のナイロンの糸には反応液がついているので, 手で触らないこと.

3) もし違う色に染まったときは, P2 の表 1 (指示薬の変色域) を参照.