高校化学 L01 第 175 講 ポリアミド

この講でできるようになること

- ポリアミドがどのような構造をもつ高分子であるかを説明できる。
- ナイロン 66 を例に、単量体の構造と繰返し単位の関係を説明できる。
- アミド結合がどの官能基の反応によって生じるかを説明できる。

ポリアミドとは何か

高分子は、小さな分子である単量体が多数つながってできた大きな分子である。高分子の性質は、どのような単量体がどのようにつながっているかによって決まる。

ポリアミドとは、主鎖にアミド結合を繰り返しもつ高分子の総称である。アミド結合とは、カルボニル基の炭素原子と窒素原子が直接結びついた結合であり、ポリアミドでは主鎖の一部として繰り返し現れる。

第一級ジアミンとジカルボン酸からできるポリアミドでは、基本となる結合部分は -C (= O) -NH - である。窒素を含む高分子であっても、主鎖にこのアミド結合が存在するかを確認することが重要である。

ナイロン類とポリアミド

代表的なポリアミドにはナイロン類がある。ナイロンは丈夫で耐摩耗性に優れるため、繊維などに利用されている。

ナイロン 66 は、2 種類の単量体が縮合重合してできる代表的なポリアミドである。

1 つ目の単量体はヘキサメチレンジアミンである。構造中に 2 つのアミノ基 $-NH_2$ をもち、炭素原子が 6 個含まれている。 $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$

2 つ目の単量体はアジピン酸である。構造中に 2 つのカルボキシ基 -COOH をもち、中央の CH_2 が 4 個、両端のカルボキシ基に含まれる炭素が 2 個あるため、合計で炭素原子 6 個をもつ。
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$

ナイロン 66 という名称の「6,6」は、これら 2 種類の単量体がそれぞれ炭素数 6 個であることに由来する。単量体の炭素数と官能基の数を確認すると、高分子の名称と構造の関係を理解できる。

©ミライコーチング

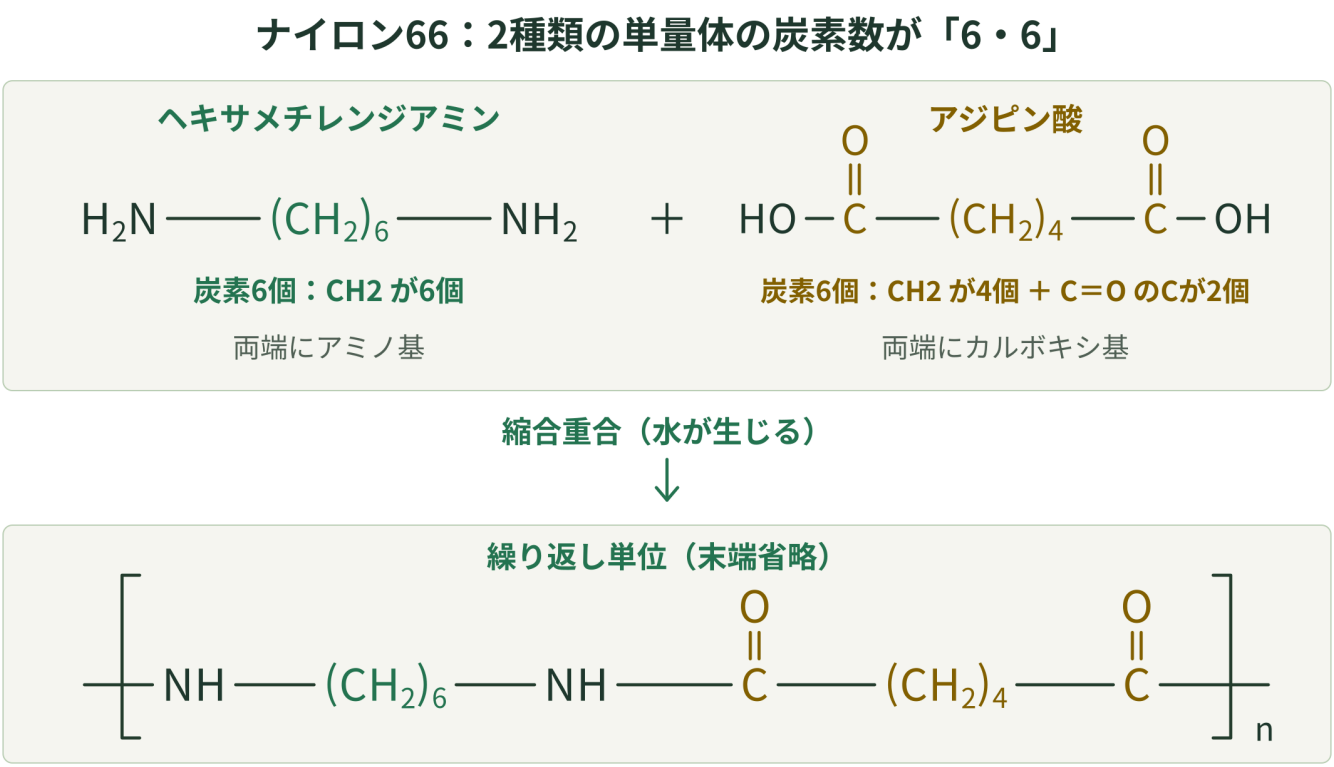

図 1　ナイロン 66 の二つの単量体とアミド結合を含む繰返し単位

単量体から繰返し単位へ

ナイロン 66 では、ヘキサメチレンジアミンのアミノ基 -NH_2 と、アジピン酸のカルボキシ基 -COOH が反応する。

このとき、水分子が取り除かれる縮合反応が起こり、新しいアミド結合が形成される。つまり、単量体が持つ官能基の組み合わせが、高分子の主鎖に現れる結合を決めている。

生成する繰返し単位は次のように表される。

$$\left[-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{NH}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\right]_n$$

この構造では、カルボニル炭素と窒素原子が直接結びついた部分がアミド結合にあたる。n は繰返し単位の数を表す。この式では鎖の末端を省略し、括弧をまたぐ結合は隣の単位へ続く。

高分子の構造を考えるときは、単量体そのものを覚えるだけでなく、どの官能基同士が結合し、その結果どの部分が繰返し単位として残るのかを確認することが重要である。

ナイロン 6 の二つの経路

ナイロン 6 も代表的なポリアミドである。ナイロン 66 が 2 種類の単量体からできるのに対し、ナイロン 6 では 1 種類の単量体から同じ繰返し構造へ至る経路が代表的である。

6-アミノヘキサン酸の自己縮合

6-アミノヘキサン酸 H_2N -$(CH_2)_5$ -COOH は、1 つの分子の中にアミノ基とカルボキシ基をあわせもつ。したがって、別の分子どうしでアミノ基とカルボキシ基が反応すると、アミド結合ができ、水が生じながら分子が次々につながっていく。

この経路では、同じ種類の分子が分子間で縮合して鎖をのばすので、自己縮合と考えると理解しやすい。繰返し単位として残る部分は、もとの分子から水の成分が取り除かれてできる。

$$\left(-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_5-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\right)_n$$

この繰返し単位に含まれる炭素数は、$\mathrm{CH_2}$ が 5 つで 5 個、さらにカルボニル炭素が 1 個で、合計 6 個である。ナイロン 6 の「6」は、この炭素数に対応している。

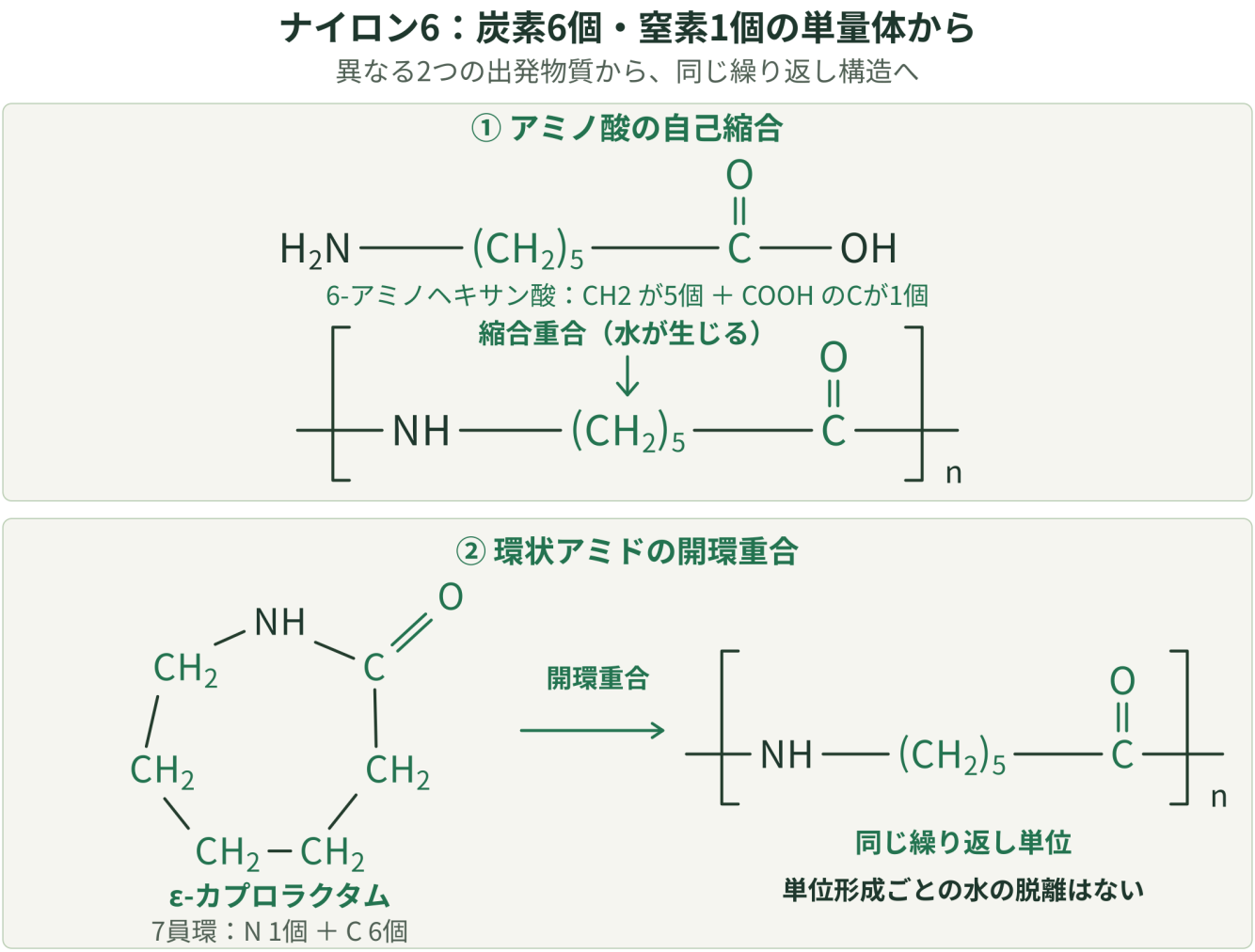

図 2　ナイロン 6 を生じる自己縮合と開環重合

ε-カプロラクタムの開環重合

もう 1 つの代表的な経路は、ε-カプロラクタムから出発する方法である。ε-カプロラクタムは、窒素原子 1 個と炭素原子 6 個を含む 7 員環の環状アミドである。

この経路では、まず環が開き、その開いた構造どうしがつながって高分子になる。ここで重要なのは、反応の見方が自己縮合とは異なることである。6-アミノヘキサン酸ではアミノ基とカルボキシ基の縮合を考えるのに対し、ε-カプロラクタムでは環状アミドが開いて同じ繰返し構造へ並んでいくと考える。

したがって、開環重合は、単量体 1 個ごとに水を脱離しながら進む反応として表さない。出発物質は異なるが、主鎖に現れる結合の並びはナイロン 6 と同じになる。

二つの経路が同じ構造に至る理由

自己縮合と開環重合は、反応の出発点が異なる。前者はアミノ基とカルボキシ基をもつ分子が直接つながる経路であり、後者は環状アミドの環が開いてからつながる経路である。

しかし、どちらの経路でも、主鎖の繰返し単位は -NH -$(CH_2)_5$ -C (= O) - となる。アミド結合を共通にもつだけでなく、この原子の並び全体が一致するため、同じナイロン 6 になる。

ナイロン 6 とナイロン 66 の比較

名称	単量体	主鎖の共通結合	名称の炭素数対応
ナイロン 6	6-アミノヘキサン酸 H_2N -$(CH_2)_5$ -COOH または ε-カプロラクタム	アミド結合 -C (= O) -NH -	1 種類の単量体に由来する炭素数 6
ナイロン 66	ヘキサメチレンジアミン H_2N -$(CH_2)_6$ -NH_2 とアジピン酸 HOOC -$(CH_2)_4$ -COOH	アミド結合 -C (= O) -NH -	2 種類の単量体がそれぞれ炭素数 6

ナイロン 6 とナイロン 66 は、どちらもポリアミドであり、主鎖に共通してアミド結合をもつ。一方で、ナイロン 6 は 1 種類の単量体から同じ繰返し単位をつくるのに対し、ナイロン 66 は 2 種類の単量体が交互につながる点が異なる。

この違いを、単量体の種類だけで覚えるのではなく、どの官能基やどの構造が最終的に -C (= O) -NH - をつくるのかという視点で見ると、名称と構造の対応が整理しやすくなる。

例題

例題 1：ナイロン 66 の単量体と繰返し構造

ナイロン 66 は、ヘキサメチレンジアミン $H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2$ とアジピン酸 $HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$ からできるポリアミドである。

(1) 生成するナイロンの名称に「66」が付く理由を、2 種類の単量体それぞれの官能基と炭素数に注目して説明せよ。

(2) ナイロン 66 の繰返し単位を示し、アミド結合がどの部分にあたるか説明せよ。

解答・解説

(1) ヘキサメチレンジアミンは 2 つのアミノ基 $\text{-}NH_2$ をもち、炭素数は $(CH_2)_6$ より 6 個である。

アジピン酸は 2 つのカルボキシ基 $\text{-}COOH$ をもち、中央の CH_2 が 4 個、両端のカルボキシ基に含まれる炭素が 2 個あるため、炭素数は合計 6 個である。

したがって、2 種類の単量体がともに炭素数 6 であるため、ナイロン 66 と呼ばれる。

(2) ナイロン 66 の繰返し単位は次のように表される。

$$\left(-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{NH}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\right)_n$$

アミド結合は、アミノ基由来の -NH- とカルボキシ基由来の $\mathrm{C}(=\mathrm{O})\text{-}$ が結びついた $\text{-C}(=\mathrm{O})\text{-NH-}$ の部分である。

単量体がもつアミノ基とカルボキシ基の位置関係が、最終的な主鎖の結合位置を決めている。

例題 2：ナイロン 6 の二つの重合経路

ナイロン 6 は、6-アミノヘキサン酸 $\mathrm{H_2N\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH}$ の自己縮合、または ε-カプロラクタムの開環重合によって得られる。

(1) 6-アミノヘキサン酸からできる経路と、ε-カプロラクタムからできる経路について、それぞれの重合の分類と水の関係を説明せよ。

(2) 2 つの経路で生じるナイロン 6 の繰返し単位を示し、同じ高分子になる理由を説明せよ。

解答・解説

(1) 6-アミノヘキサン酸は、同じ分子内にもつアミノ基 $\mathrm{-NH_2}$ とカルボキシ基 $\mathrm{-COOH}$ が、別の分子との間で反応する自己縮合によってつながる。このとき、アミド結合の形成とともに水が生じる。

一方、ε-カプロラクタムでは環状アミドの環が開き、開いた構造どうしがつながる開環重合である。この反応は環の開裂によって進むため、6-アミノヘキサン酸のように単量体ごとに水が脱離する縮合反応として扱わない。

(2) どちらの経路でも、ナイロン 6 の繰返し単位は同じである。

$$\left(-\mathrm{NH-(CH_2)_5-C(=O)-}\right)_n$$

同じアミド結合をもつだけでなく、主鎖の並びが $\mathrm{-NH\text{-}(CH_2)_5\text{-}C(=O)\text{-}}$ という全配列で一致するため、同じナイロン 6 となる。

例題 3：有限鎖における縮合数と末端官能基

6-アミノヘキサン酸 $\mathrm{H_2N\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH}$ 4 分子が、枝分かれや環化をせず、すべて 1 本の直鎖につながった四量体をつくる。この反応は縮合反応のみで進むものとする。

(1) 新たに形成されるアミド結合の数と、生じる水分子の数を求めよ。

(2) 生成した直鎖状の四量体の末端に残る官能基の種類と個数を答えよ。

解答・解説

(1) 4 分子が 1 本の直鎖につながる場合、分子どうしを結ぶ接続部分は 3 か所になる。

そのため、新しく形成されるアミド結合は 3 個であり、縮合によって水も 3 分子生じる。

一般に、単量体が m 分子から 1 本の直鎖をつくるとき、接続部分は $m-1$ か所である。この問題では $4-1=3$ となる。

(2) 直鎖の両端には、反応に使われなかった官能基が 1 つずつ残る。

開始側の末端にはアミノ基 $\mathrm{-NH_2}$、反対側の末端にはカルボキシ基 $\mathrm{-COOH}$ がそれぞれ 1 個残る。

これは、4 分子すべてがつながるために 3 組のアミノ基とカルボキシ基が反応するが、最初と最後の単量体の末端官能基は 1 つずつ反応せず残るためである。

©ミライコーチング

演習問題

演習 1：ポリアミドの構造判定

次の主鎖構造について答えよ。

(1) -C (= O) -NH - と -C (= O) -O - を比較したとき、ポリアミドに含まれるアミド結合を示すものを選べ。

(2) 高分子中に窒素原子が含まれているだけでは、ポリアミドと判断できない理由を説明せよ。

演習 2：ナイロン 66 の構造

ナイロン 66 の単量体であるヘキサメチレンジアミン H_2N -$(CH_2)_6$ -NH_2 とアジピン酸 HOOC -$(CH_2)_4$ -COOH について答えよ。

(1) それぞれがもつ官能基の種類と個数、および炭素数を答えよ。

(2) ナイロン 66 という名称の意味を説明し、繰返し構造を示せ。

演習 3：ナイロン 6 の二つの重合経路

ナイロン 6 は、6-アミノヘキサン酸 H_2N -$(CH_2)_5$ -COOH または ε-カプロラクタムからつくられる。

(1) 6-アミノヘキサン酸からの自己縮合と、ε-カプロラクタムからの開環重合の違いを、水との関係に注目して説明せよ。

(2) ナイロン 6 の共通する繰返し構造を示し、その中の炭素数 6 の内訳を説明せよ。

演習 4：ナイロン 66 の有限鎖の構造

ヘキサメチレンジアミン 3 分子とアジピン酸 3 分子が交互につながり、環化・枝分かれ・副反応なしにすべて 1 本の直鎖につながった生成物について考える。

(1) 新しく形成されるアミド結合の数と、生じる水分子の数を答えよ。

(2) 両末端に残る官能基の種類と個数を答えよ。

演習 5：ナイロン 6 の有限鎖と構造比較

6-アミノヘキサン酸 H_2N -$(CH_2)_5$ -COOH 7 分子が、環化・枝分かれ・副反応なしにすべて 1 本の直鎖につながった生成物について考える。

(1) 新しく形成されるアミド結合の数と、生じる水分子の数を答えよ。

(2) ナイロン 66 の理想化された繰返し単位との構造上の違いを、窒素原子を含む部分と CH_2 のまとまりに注目して説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1 ポリアミドの構造判定

(1) アミド結合は -C (= O) -NH - である。

カルボニル基 C (= O) に窒素原子が結合した部分がアミド結合にあたる。一方、-C (= O) -O - はエステル結合である。

(2) 窒素原子の有無だけでは、主鎖にアミド結合があるか判断できないためである。

ポリアミドかどうかは、主鎖中に、カルボニル炭素と窒素原子が直接結びついたアミド結合が繰り返し存在するかで判断する。

解答 2 ナイロン 66 の構造

(1) ヘキサメチレンジアミンは、アミノ基 -NH_2 を 2 個もち、炭素数は 6 個である。

アジピン酸は、カルボキシ基 -COOH を 2 個もち、炭素数は CH_2 4 個とカルボキシ基中の炭素 2 個を合わせた 6 個である。

(2) ナイロン 66 の「6,6」は、2 種類の単量体がともに炭素数 6 個であることを表す。

繰返し単位は次のようになる。

$$\left(-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{NH}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\right)_n$$

2 種類の単量体のアミノ基とカルボキシ基が縮合し、アミド結合 -C (= O) -NH - が形成される。

解答 3 ナイロン 6 の二つの重合経路

(1) 6-アミノヘキサン酸の経路では、同じ分子がもつアミノ基とカルボキシ基が別の分子と反応する自己縮合であり、水が生じてアミド結合が形成される。

一方、ε-カプロラクタムの経路では、環状アミドの環が開いて分子どうしがつながる開環重合であり、単量体ごとに水が脱離する縮合反応として扱わない。

(2) ナイロン 6 の繰返し構造は次の通りである。

$$\left(-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_5-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\right)_n$$

炭素数は、CH_2 が 5 個、カルボニル炭素が 1 個で合計 6 個である。

解答 4 ナイロン 66 の有限鎖の構造

(1) 6 分子の単量体が 1 本の直鎖につながる場合、分子間を結ぶ部分は 5 か所になる。

したがって、形成されるアミド結合は 5 個であり、縮合で生じる水分子も 5 個である。

(2) 直鎖の両端には、反応に使われなかった官能基が残る。

残る官能基は、アミノ基 -NH_2 が 1 個、カルボキシ基 -COOH が 1 個である。

少数分子からできたこの生成物は直鎖状生成物やオリゴマーと呼び、高分子と同じものとして扱わない。

解答 5 ナイロン 6 の有限鎖と構造比較

(1) 7 分子の単量体が 1 本の直鎖につながる場合、分子間を結ぶ部分は 6 か所になる。

そのため、形成されるアミド結合は 6 個であり、生じる水分子も 6 個である。

(2) ナイロン 6 の理想化された繰返し単位は、

$$\left(-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_5-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\right)_n$$

であり、1 つの窒素原子を含み、CH_2 は 5 個まとまっている。

一方、ナイロン 66 では、

$$\left(-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{NH}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\right)_n$$

のように、窒素原子を含む部分が 2 つあり、CH_2 は 6 個と 4 個のまとまりをもつ。

したがって、どちらもアミド結合をもつポリアミドであるが、単量体の組み合わせと主鎖の並びが異なる。