

柔らかい物質 “ソフトマター”と高分子

－ナイロンの合成を通じて－

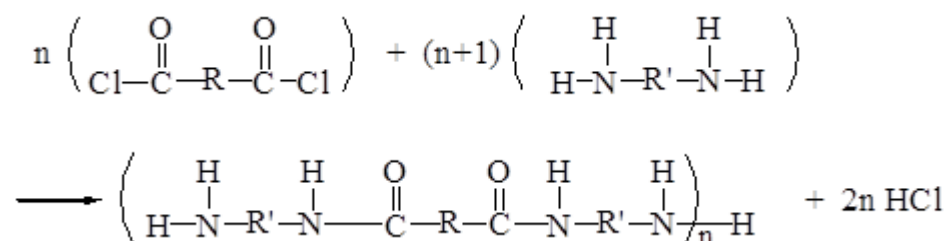
我々の身の回りには、金属で代表される固体（ハードマター）よりも柔らかくしなやかな物質“ソフトマター”が多く存在します。例えば、ゴム、ゲル材料（コンタクトレンズなど）、塗料、化粧品、医薬品などの多くがソフトマターに分類され、生活の中でなくてはならないものとなっています。これらソフトマターに分類される物質の特徴は、イ) 外からの力や環境に対して柔軟に対応すること、ロ) 内部構造として、低分子あるいは高分子を基本骨格とする構造体を作っていること、が共通点としてあります。つまり、このような構造体がどのような形態で存在するか、を知ることがソフトマターの性質を考える上で重要となっています。ソフトマターの研究は、元々高分子の研究が発端となっている一面があり、その歴史は高分子の合成から始まる長いもので、近年物理・化学の境界分野として発展してきました。一方、塗料、化粧品、医薬品、食品などで広く応用されている両親媒性分子（界面活性剤、乳化剤、脂質）も溶液内部で非常に興味深い構造を形成し、物理・化学分野の基礎的興味の対象となっています。

本テーマではソフトマターの中でも代表的な物質である、高分子と界面活性剤に注目して実験を行い、このテキストでは主に高分子の実験について説明します。

高分子の実験では、世界で最初に作られた合成繊維ナイロンについて実験します。ナイロンは 1935 年に米国の Du Pont 社が大量生産を開始し、当時は「石炭と水と空気からできる鋼よりも強く蜘蛛の糸よりも細い」繊維として宣伝されました。ナイロンはアミド結合（ $-\text{NHCO}-$ ）によって重合したポリアミドと呼ばれる高分子の一種で、いくつかの種類があります。今回の実験では、その中の 6,6-ナイロンを界面縮重合という方法で合成し、その内部構造について調べます。

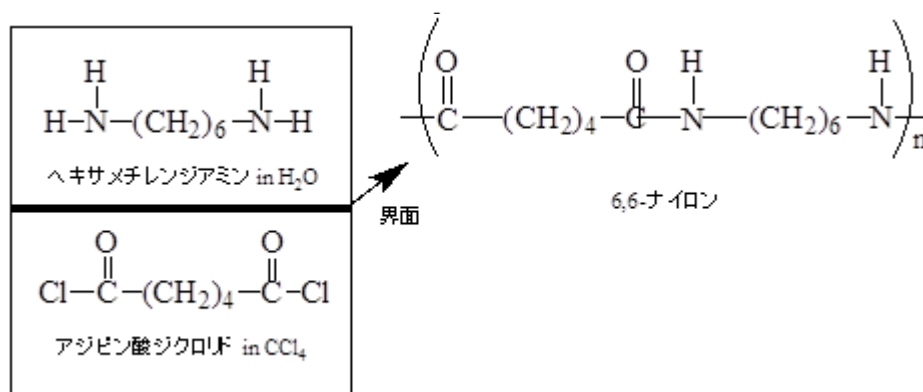
【原理】

原料として分子内に 2 つのカルボニル基（ $-\text{CO}$ ）を持つカルボン酸ジクロリドと、分子内に 2 つのアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）を持つジアミン化合物を用い、次のような縮重合反応を行わせます。



2種類のアルキル記 R と R'の選び方により種々のナイロンが生成しますが、ここではアジピン酸ジクロリド (R : (CH₂)₄) と、ヘキサメチレンジアミン (R' : (CH₂)₆) を用います。

一般に2種類の化合物を用いて縮重合を行わせる場合、一方をある溶媒に、他方をその溶媒と混じり合わない溶媒に溶かしておき、比重が小さいほうの溶液をもう片方の溶媒の上に静かに注ぐと、2種類の溶液の界面で縮重合が起こり、ポリマーが生成します。生じたポリマーを取り除けば、また新たに界面で未反応物が出会うので、次々と縮重合を行わせることができます。このような方法を界面縮重合といいます。ここではアジピン酸ジクロリドを四塩化炭素 (CCl₄) に、ヘキサメチレンジアミンを水に溶かします。なお、反応により生じる塩酸を中和するために、予め水溶液の方に水酸化ナトリウムを加えておきます。



【実験に用いる試薬】

アジピン酸ジクロリド

ヘキサメチレンジアミン

四塩化炭素

0.5 M 水酸化ナトリウム水溶液

【実験器具】 (個数は一人当たり)

ビーカー (50 ml)	2	ピンセット	1
ビーカー (500 ml)	1	試験管	1
ホールピペット (25 ml : 2 本、5ml : 1 本)		大型ろ紙	
駒込ピペット	1	バイアル瓶	4

【実験操作】

1. ヘキサメチレンジアミン溶液の調整： 0.6 g (0.005 モル) のヘキサメチレンジアミンを 0.5 M の水酸化ナトリウム水溶液 20 ml に溶かす。具体的には以下の要領で行う。

1-1 50ml ビーカーを電子天秤にのせ、風袋差引き (re-zero) のスイッチを押す。

1-2 約 0.6 g のヘキサメチレンジアミンをビーカーにはかりとる (試薬ビンに付属している駒込ピペットを使用)。

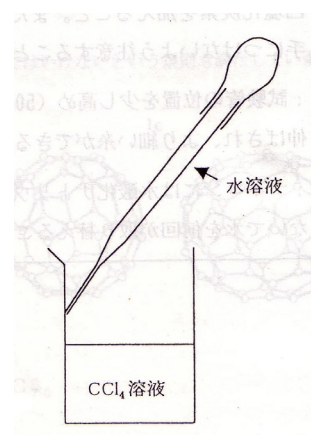
1-3 ホールピペットを用いて水酸化ナトリウム水溶液 20ml をはかりとり (注意 1)、1-2 のビーカーに加えよく混ぜる (注意 2)。

2. アジピン酸ジクロリド溶液の調整： 0.9 g (0.005 モル) のアジピン酸ジクロリドを 20 ml の四塩化炭素に溶かす。具体的には以下の要領で行う。

2-1 50 ml のビーカーを電子天秤にのせ、風袋差引き (re-zero) のスイッチを押す。

2-2 このビーカーに、駒込ピペット (試薬ビンに付属) を使ってアジピン酸ジクロリド 0.9 g (0.005 モル) をはかりとり、これにホールピペット (1-3 で使ったものとは別の物) を用いて 20 ml の四塩化炭素をはかりとり、2-2 のビーカーに加えて溶解させる (注意 3)。

3. 界面縮重合反応： 駒込ピペットを使って、**ヘキサメチレンジアミンの水溶液**を、右図のように**アジピン酸ジクロリド**を四塩化炭素溶液のビーカーにガラス壁を伝わらせながらゆっくり加えてゆく。このとき、できるだけ 2 液の界面が乱れないように注意する。攪拌したり高い位置から滴下したりしてはいけない。



4. ナイロンの取り出し： 界面に生成した 6,6-ナイロンの膜をピンセットで静か

につまみ上げると糸状のものが得られるので、これを試験管に巻き取る（注意4）。

5. 水洗： 巻き取られたナイロン糸を、500 ml のビーカーの中で水洗いしながらほぐす（注意5）。

6. 乾燥： よく水洗いした後、大型ろ紙の上に広げて乾燥させる。

【構造観察】

完成させたナイロンを走査型電子顕微鏡で観察してみましょう。高分子の内部がどのような構造となり、ナイロン繊維の強靱さが何故生まれるのか検討してみましょう。

注意1：水酸化ナトリウム水溶液をはかりとるときは、皮膚や目などにつかないように十分注意する。

注意2：ヘキサメチレンジアミンは弱い悪臭を出すので、操作はダクトの真下で行い、顔を近づけないようにすること。また、融点が 40℃程度なので室温に放置すると固化するので、速やかに作業する。

注意3：アジピン酸ジクロリドは空気中の水分により加水分解されて塩化水素を出すので、手早く秤とり（重量は 0.85 g から 0.95 g の間ならよい）、直ちに四塩化炭素を加えること。またアジピン酸ジクロリドは腐食性があるので、手につけないよう注意すること。

注意4：試験管の位置を少し高め（50 cm 位）にするとナイロン自身の自重によって伸ばされ、より細い糸ができる。

注意5：ナイロンには水酸化ナトリウムが付着しているので、最初は直接手を触れないで水を何回か取り替えること。
