

17. 合成高分子化合物

254. 高分子化合物

(4)

生成する 6,6-ナイロンの質量

ヘキサメチレンジアミン n mol (116 n g) とアジピン酸 n mol (146 n g) が反応し、6,6-ナイロンが 1 分子生成したとすると、その 6,6-ナイロンは n mol の繰り返し単位から成る。繰り返し単位の式量は、

$$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}- = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} - 2\text{H}_2\text{O} \text{ より、}$$

$$116 + 146 - 2 \cdot 18 = 226$$

これより、繰り返し配列部分の全質量は $226n$ g である。

また、1 分子の 6,6-ナイロンの繰り返し配列の両端に H と OH が結合しているから、

つまり 1 分子の H_2O 相当分が結合しているから、その質量は $\frac{18}{6.02 \times 10^{23}}$ g

よって、6,6-ナイロンの質量は、厳密には、 $226n + \frac{18}{6.02 \times 10^{23}}$ g ……① である。

問題では、使用したヘキサメチレンジアミンとアジピン酸はいずれも 146g だから、

アジピン酸の物質質量 (1mol) < ヘキサメチレンジアミンの物質質量 ($\frac{146}{116}$ mol)

よって、ヘキサメチレンジアミン 1mol (116g) とアジピン酸 1mol (146g) が反応し、6,6-ナイロンが 1 分子生成することになる。

ゆえに 6,6-ナイロンの質量は、 $n=1$ を①に代入することにより、 $226 + \frac{18}{6.02 \times 10^{23}} \approx 226$ g

これと有効数字 2 桁より、求める質量は 2.3×10^2 g ……(答)

また、1 分子の質量が 2.3×10^2 g だから、その分子量は $2.3 \times 10^2 \times 6.02 \times 10^{23} \approx 1.4 \times 10^{26}$

生成する水の質量

繰り返し単位が n mol できるとき、 $2n$ mol の水が生成するが、

繰り返し配列の両端に H と OH が 1 個ずつ、つまり 1 分子の H_2O 相当の質量加わるから、

生成した水は $2n - \frac{1}{6.02 \times 10^{23}}$ mol である。

したがって、その質量は $36n - \frac{18}{6.02 \times 10^{23}}$ g

これと $n=1$ より、 $36 - \frac{18}{6.02 \times 10^{23}} \approx 36$ g

よって、生成する水の質量 = 36g ……(答)

(5)

重合度を m とすると、1 mol の 6,6-ナイロンは m mol の繰り返し単位から成るから、その分子量は $226m$

よって、 $226m = 2.1 \times 10^5$ より、 $m \approx 9.29 \times 10^2 \quad \therefore 9.3 \times 10^2 \quad \dots$ (答)

繰り返し単位の数が m だから、

繰り返し単位中のアミド結合の総数 = m

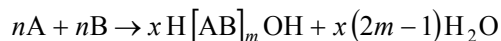
繰り返し単位間のアミド結合の総数 = $m - 1$

よって、アミド結合の総数は $2m - 1$

ゆえに、 $2m - 1 = 9.29 \times 10^2 \times 2 - 1 \approx 1.9 \times 10^3$ 個 \dots (答)

補足：6,6-ナイロンの物質質量

n mol の A と n mol の B が脱水縮合して、 $\text{H}[\text{AB}]_m\text{OH}$ が x mol できるときの反応式



ただし、 n , x は物質質量、 m は重合度で、 $n = mx$ の関係が成り立つ。

$\text{H}[\text{AB}]_m\text{OH}$ の分子量が 2.1×10^5 だから、 $226m + 18 = 2.1 \times 10^5$ より、 $m \approx 9.29 \times 10^2$

$n = 1$ より、 $mx = 1$

よって、 $x = \frac{1}{m} = \frac{1}{9.29 \times 10^2} \approx 1.1 \times 10^{-3}$

ゆえに、生成した 6,6-ナイロンは 1.1×10^{-3} mol

256. 再生繊維, 半合成繊維

セルロース系再生繊維

再生繊維

セルロースなど天然高分子物質を化学的処理により溶解後,

細孔から押し出し(「紡糸」という), 再凝固させて繊維としたもの。

セルロース系の再生繊維には, ビスコースレーヨン, 銅アンモニアレーヨンがあり,

タンパク質系では, カゼイン, 大豆タンパク質, 絹の糸くず, くず繭などからの再生繊維がある。

これに対し, セルロースなど天然の高分子物質の誘導体を紡糸して繊維としたものを半合成繊維と呼び, アセチルセルロース(酢酸セルロース), 塩化ゴム, 塩酸ゴムの繊維などがある。

尚, 半合成繊維は, 再生繊維と合成繊維の中間的存在であり, 日本でだけ行われる分類である。

セルロース系再生繊維をつくるにあたりクリアしなければならない条件

再生繊維をつくるにあたり, クリアしなければならない2つの条件がある。

1つは,

セルロースは水にも有機溶媒にも不溶なので,

セルロースを化学修飾し, 可溶化させなければならない。

もう1つは,

再生繊維というからには, その化学修飾を取り除き,

もとのセルロースに戻せなければならない。

でないと, 半合成繊維として分類されてしまう。

である。

ビスコース

アルカリセルロースに二硫化炭素 CS_2 を加え密閉放置すると,

セルロースキサントゲン酸ナトリウムが生成し, 赤色透明なゼリー状の親水性コロイド溶液となる。

ビスコースとは, これを水または薄い水酸化ナトリウム水溶液に溶かして得られる粘稠な赤色のコロイド溶液のことである。

ビスコースは酸により凝固する性質があり, この性質を利用すれば,

木材のパルプなど短繊維のセルロースから調製したビスコースを細孔から酸の溶液中に押し出すことにより長繊維のセルロースとして再生することができるので, 衣料用の材料として用いることが可能になる。

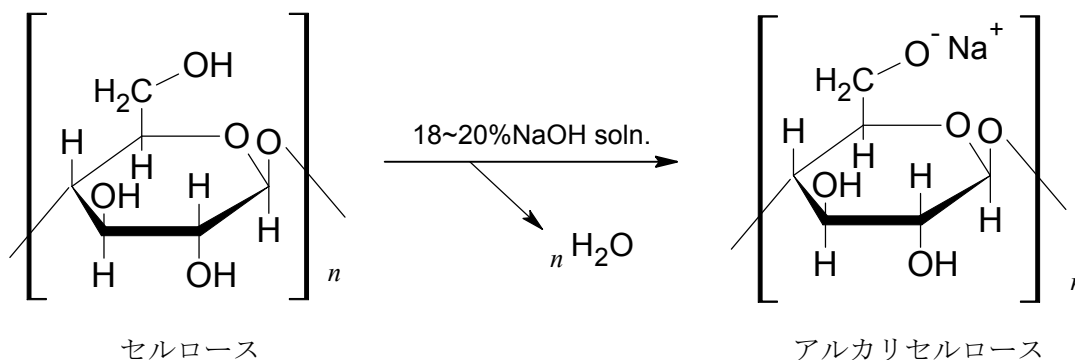
こうして再生された繊維をビスコースレーヨンと呼ぶ。

また, ビスコースを細隙から酸の溶液中に押し出して得られる薄い膜をセロハンと呼ぶ。

ビスコースレーヨン・セロハンの製法手順

1. アルカリセルロースの調製

セルロースを 18~20%の水酸化ナトリウム水溶液に浸すと、セルロースの C-6 位の OH 基がナトリウム塩 $\text{O}^- \text{Na}^+$ になっていくとともに、繊維全体が膨潤していき、数時間後には、弾力性のある半透明状態になる。これをアルカリセルロースと呼ぶ。



2. 余分な水酸化ナトリウム水溶液を絞って除去する。

ろ紙を材料にビスコースを作る実験の場合なら、新聞紙などに吸収させればよい。

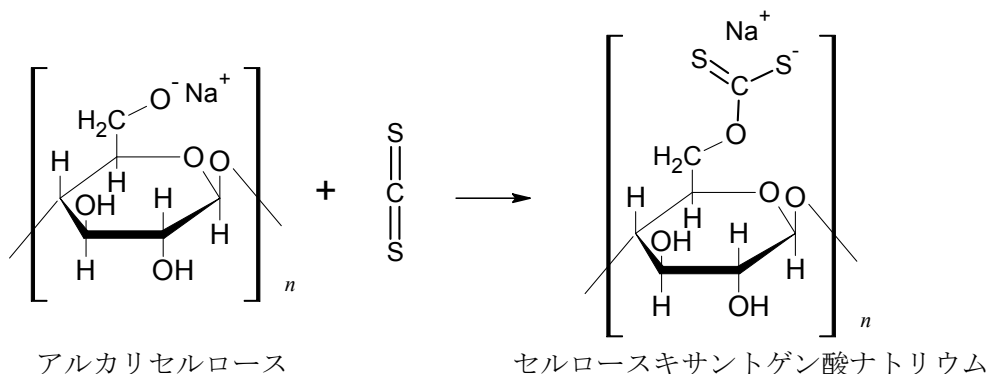
3. アルカリセルロースの可溶化

二硫化炭素 CS_2 と混合し放置すると、

C-6 位の $\text{O}^- \text{Na}^+$ (または C-2 位, C-3 位の OH) が $\text{OCSS}^- \text{Na}^+$ に変化し、**セルロースキシロゲン酸ナトリウム (黄色~赤褐色)** が生成する。

セルロースキシロゲン酸ナトリウムの分子鎖間の距離は、

OCSS^- 基の負電荷による分子鎖どうしの反発で、大きくなっており、その間に水分子が入り込み、水に対する不溶性の原因であった分子鎖間の水素結合を切り、分子鎖と水分子の間で水素結合をつくる。その結果、セルロースキシロゲン酸ナトリウムのゼリー状の赤色親水性コロイド溶液ができる。





<http://www.aichi-c.ed.jp/contents/rika/koutou/kagaku/ka3/bisukosu/bisukosu.htm>

補足

キサントゲン酸, キサントプロテイン反応, キサントフィル (光合成色素) の「キサント xantho」は「黄色」を意味するギリシア語である。

4. ビスコースの調製

ゼリー状のキサントゲン酸ナトリウムを薄い水酸化ナトリウム水溶液に溶かす。すると、黄～赤褐色の粘性のある液体になる。これがビスコース (viscose) である。ちなみに viscose は viscous (粘性の高い) + ose (糖を表す語尾) から成る造語である。



<http://www.aichi-c.ed.jp/contents/rika/koutou/kagaku/ka3/bisukosu/bisukosu.htm>

5. ビスコースを細孔から凝固液（希硫酸と硫酸ナトリウムの混液）に押し出す。

ビスコースの OCSS^- 基は、希硫酸と反応すると、 OH 基に変化する。

すると、分子鎖間に再び水素結合ができ、セルロースが再生する。

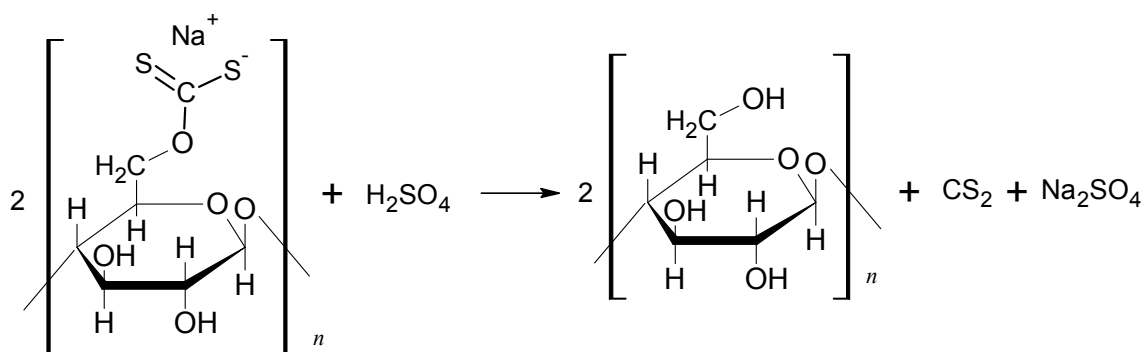
この再生繊維をビスコースレーヨンという。

また、細孔ではなく、細隙（スリット）から押し出し、

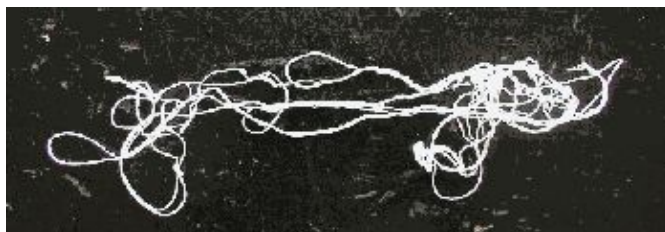
フィルム状に再生したのがセロハンである。

天然のセルロースと同じ物質だから、微生物に分解される。

したがって、再生繊維は環境に優しい繊維である。



<http://www.aichi-c.ed.jp/contents/rika/koutou/kagaku/ka3/bisukosu/bisukosu.htm>



<http://www.aichi-c.ed.jp/contents/rika/koutou/kagaku/ka3/bisukosu/bisukosu.htm>

銅アンモニアレーヨン (キュプラ)

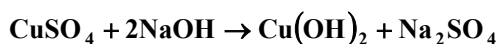
セルロースをいったんテトラアンミン銅 (II) 水酸化物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 溶液 (シュワイツァー試薬) に溶かし、それを凝固液 (希硫酸) 中に押し出すことにより再生したセルロース系再生繊維

キュプラはフランス語で、「銅」の意

銅アンモニアレーヨンの製法手順

1. シュワイツァー試薬 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 溶液) の調製

硫酸銅水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて、水酸化銅を沈殿させる。



↓

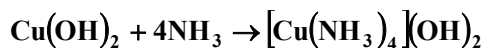
ろ過して回収した水酸化銅の沈殿を水で何度か洗い、硫酸イオンを除く。



<http://homepage3.nifty.com/sakura848/cm5.html>

↓

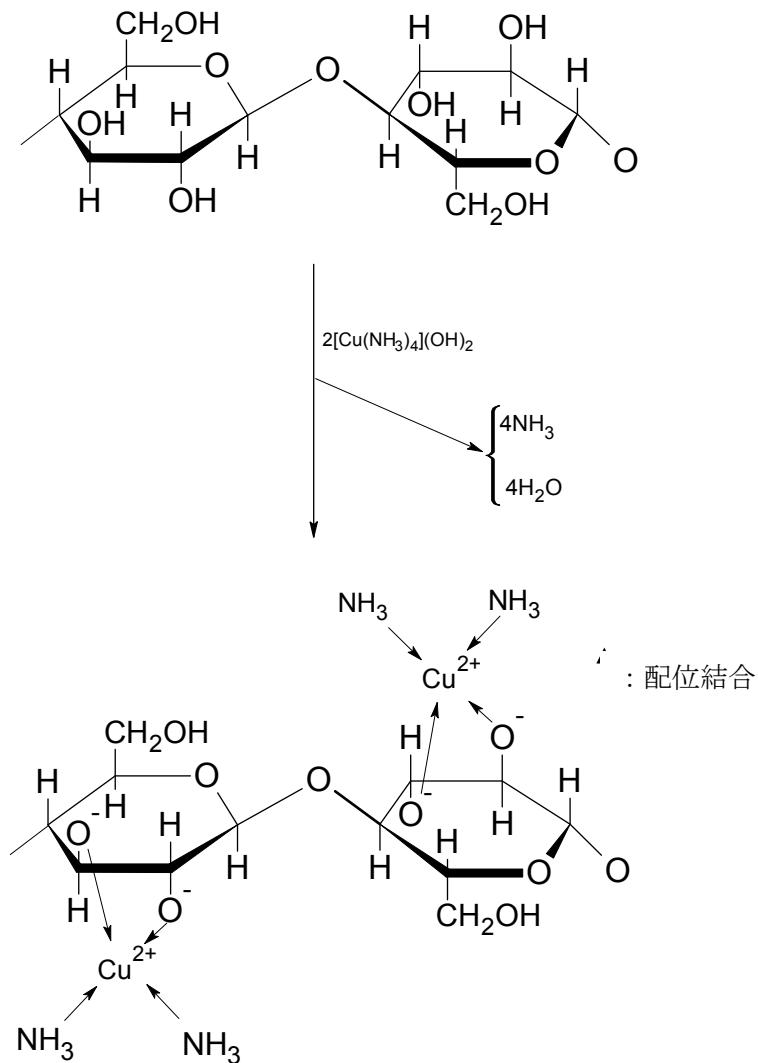
水酸化銅の沈殿 10g に対し 30%アンモニア水を 20ml 加えて溶かし、テトラアンミン銅イオンとする。



<http://www.aichi-c.ed.jp/contents/rika/koutou/kagaku/ka3/douannmo/douannmo.htm>

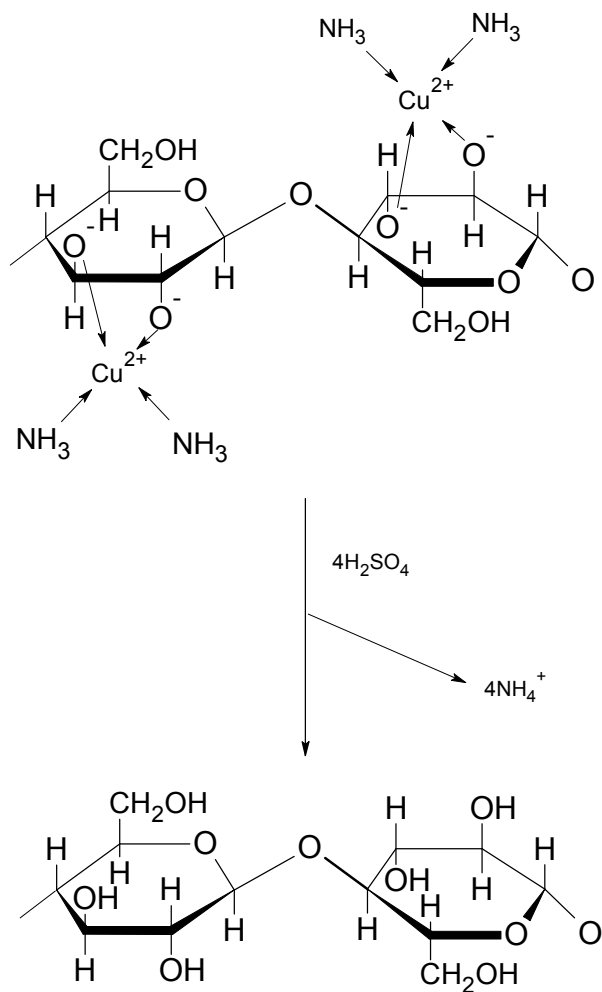
2. セルロースをシュワイツァー試薬に溶かす

セルロースは、シュワイツァー試薬の水酸化銅イオンにより
セルロースの C-2,3 位の OH 基が中和され O^- になり、
さらにテトラアンミン銅 (II) イオンと反応し、錯体を形成することで可溶化する。



<http://homepage3.nifty.com/sakura848/cm5.html>

3. 細孔から凝固液（希硫酸）中に押し出す。



実験室でするなら、注射器に入れてから希硫酸中に押し出せばよい。



<http://homepage3.nifty.com/sakura848/cm5.html>



<http://www.aichi-c.ed.jp/contents/rika/koutou/kagaku/ka3/douannmo/douannmo.htm>



<http://homepage3.nifty.com/sakura848/cm5.html>

色が青色から白色（セルロース）に変わっていく。

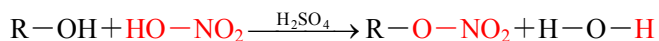


<http://homepage3.nifty.com/sakura848/cm5.html>

ニトロセルロース・アセチルセルロース・アセテート

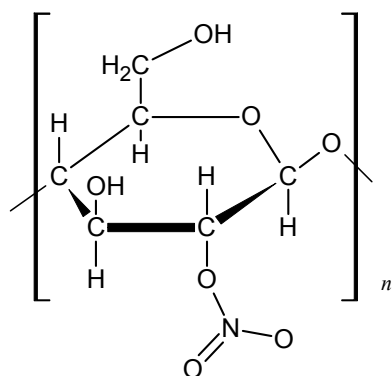
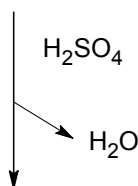
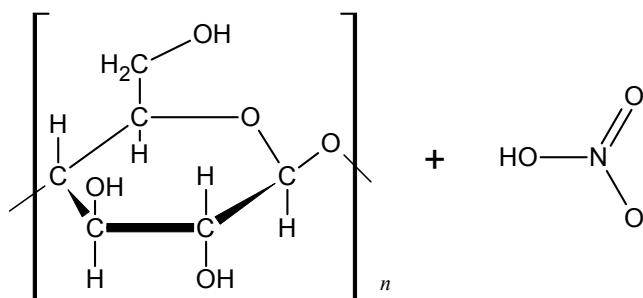
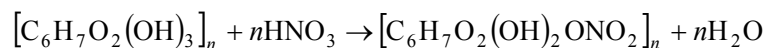
ニトロセルロース

セルロースは構成単糖（グルコース）1単位あたり3個のOH基をもち、その全部または一部が硝酸とエステル結合した化合物をニトロセルロースという。
硝酸エステル化反応（濃硫酸は触媒として働く）



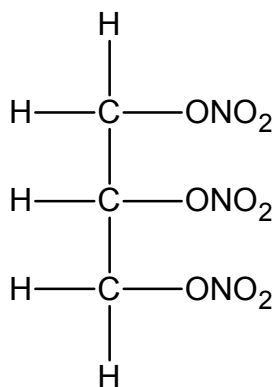
セルロースの硝酸エステル化（ニトロセルロース化）の1例

C-2位のOH基の硝酸エステル化

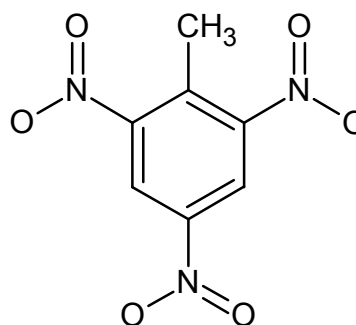


注意

ニトロ化合物とは、Cに直接NO₂が結合した化合物のことであり、ニトロセルロースやニトログリセリンは硝酸エステルであって、ニトロ化合物ではない。



ニトログリセリン (硝酸エステル)



トリニトロトルエン (ニトロ化合物)

トリニトロセルロース, ニトログリセリン, トリニトロトルエンなど NO_2 を多くもつ分子は酸素原子の割合が高いため, 燃焼反応が爆発的に起こるので, 火薬の原料となる。尚, ニトログリセリンには血管拡張作用があり, 狭心症の特効薬としても用いられる。また, ジニトロセルロースは, セルロイドやコロジオン (コロイドを透析する半透膜) の原料となる。

ついでに

ニトログリセリンは体内で加水分解され硝酸になり,

その硝酸は還元され一酸化窒素 NO になる。

NO は血管平滑筋細胞に作用しグアニル酸シクラーゼを活性化する。

活性化されたグアニル酸シクラーゼは

$\text{GTP} \rightarrow$ サイクリック GMP (cGMP) の反応を促進し, cGMP を増加させる。

cGMP が増加すると, 細胞内カルシウムイオン濃度が低下する。

細胞内カルシウムイオン濃度が低下すると, 血管平滑筋が弛緩する。

(逆に, カルシウムイオンの濃度が増加すると, 筋肉は収縮する)。

生体内において, NO は血管内皮細胞 (血液に接している血管の細胞) でつくられる。

また, その産生量は血液中の化学物質の刺激を受けて変化し,

その結果, 血管平滑筋の収縮や弛緩, すなわち血圧の変化が起こる。

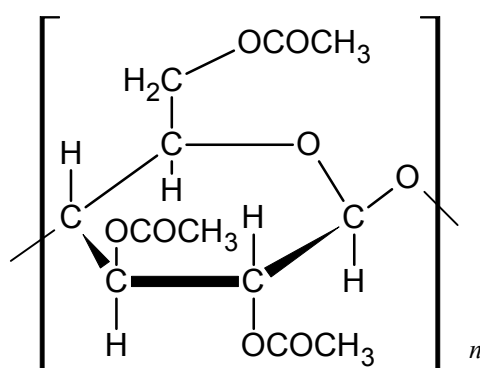
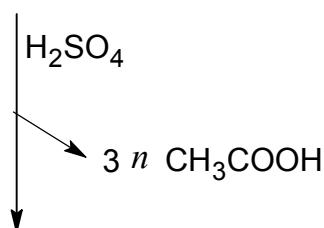
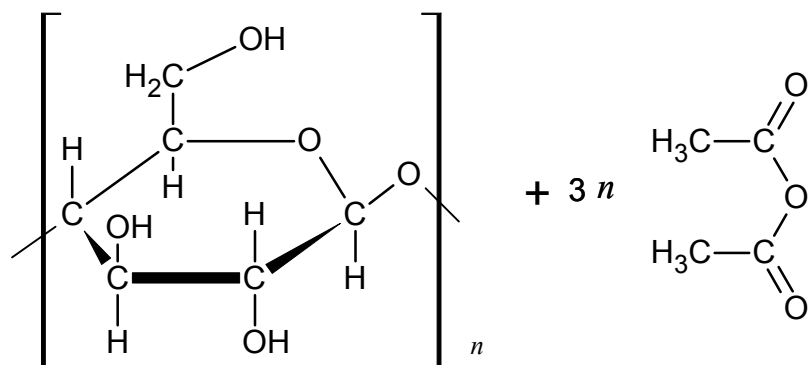
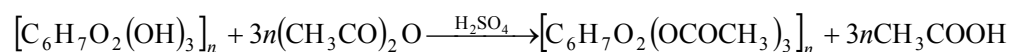
たとえば, ニンニクには血圧を下げる作用があるが,

これは血管内皮細胞を刺激し NO 産生を促す物質がニンニクに含まれていることによる。

トリアセチルセルロース

セルロースを無水酢酸（反応物）、酢酸（希釈液）、濃硫酸（触媒）で反応させると、OH 基の H がアセチル基 $-\text{COCH}_3$ で置換（アセチル化）され、トリアセチルセルロースに変化する。

$\text{O}-\text{COCH}_3$ を O から見るとアセチル化であるが、 COCH_3 から見るとエステル化である。



補足

セルロースはかさばるので反応式の物質比の無水酢酸では、反応液の体積が不足する。そこで、酢酸で液量不足を補うと同時に濃硫酸を触媒として用い、反応の効率化を図る。

アセテート

トリアセチルセルロースは理論上すべての OH 基がアセチル化され、極性が極めて小さいので、四塩化炭素 CCl_4 やクロロホルム CHCl_3 など無極性または極性が小さい溶媒には溶けるが、アセトンやメタノールなど極性がそれほど小さくない溶媒には溶けない。

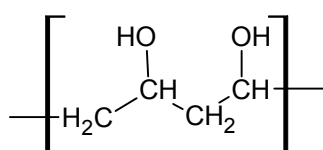
また、四塩化炭素やクロロホルムは高価であるがアセトンやメタノールは安価である。

したがって、工業的には、トリアセチルセルロースを四塩化炭素やクロロホルムに溶かしてから繊維にするよりトリアセチルセルロースのアセチル基を部分的に加水分解し OH 基に戻すことで極性を大きくしアセトンに溶けるようにしてから繊維にするほうが有利である。そこで、トリアセチルセルロースを加水分解し構成単糖 1 個あたりのアセチル基の数を約 2.5 個にすることでアセトンに溶かし、その溶液を細孔から十分に温かい空气中に押し出しながらアセトンを蒸発させることにより繊維を得ている。この繊維をアセテートという。

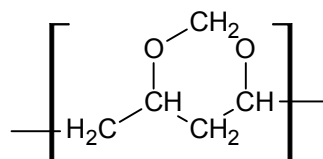
アセテートのように天然の繊維を化学的に加工した繊維を半合成繊維という。

257. 合成繊維

(3)



式量 88



式量 100

50.0%がホルムアルデヒドと反応したということは、

ポリビニルアルコール 10.0g のうち、5.0g 分は式量 88 の繰り返し単位のみで、

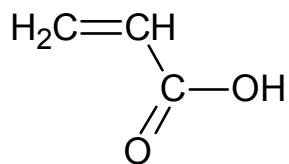
5.0g 分は、式量 88 から式量 100 の繰り返し単位になったということの意味するから、

求める生成量は

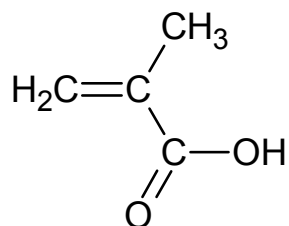
$$\begin{aligned} 5.0 + 5.0 \times \frac{100}{88} &= 5.0 \left(1 + \frac{100}{88} \right) \\ &= 5.0 \times \frac{188}{88} \\ &\approx 10.68 \end{aligned}$$

よって、10.7g

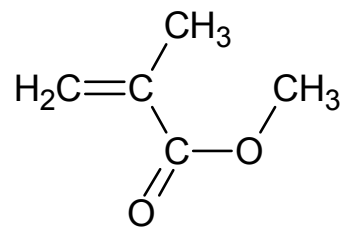
258. 合成樹脂



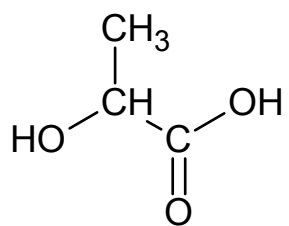
アクリル酸



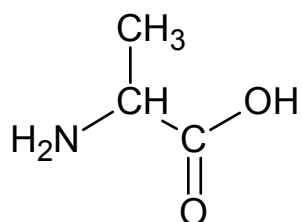
メタクリル酸



メタクリル酸メチル

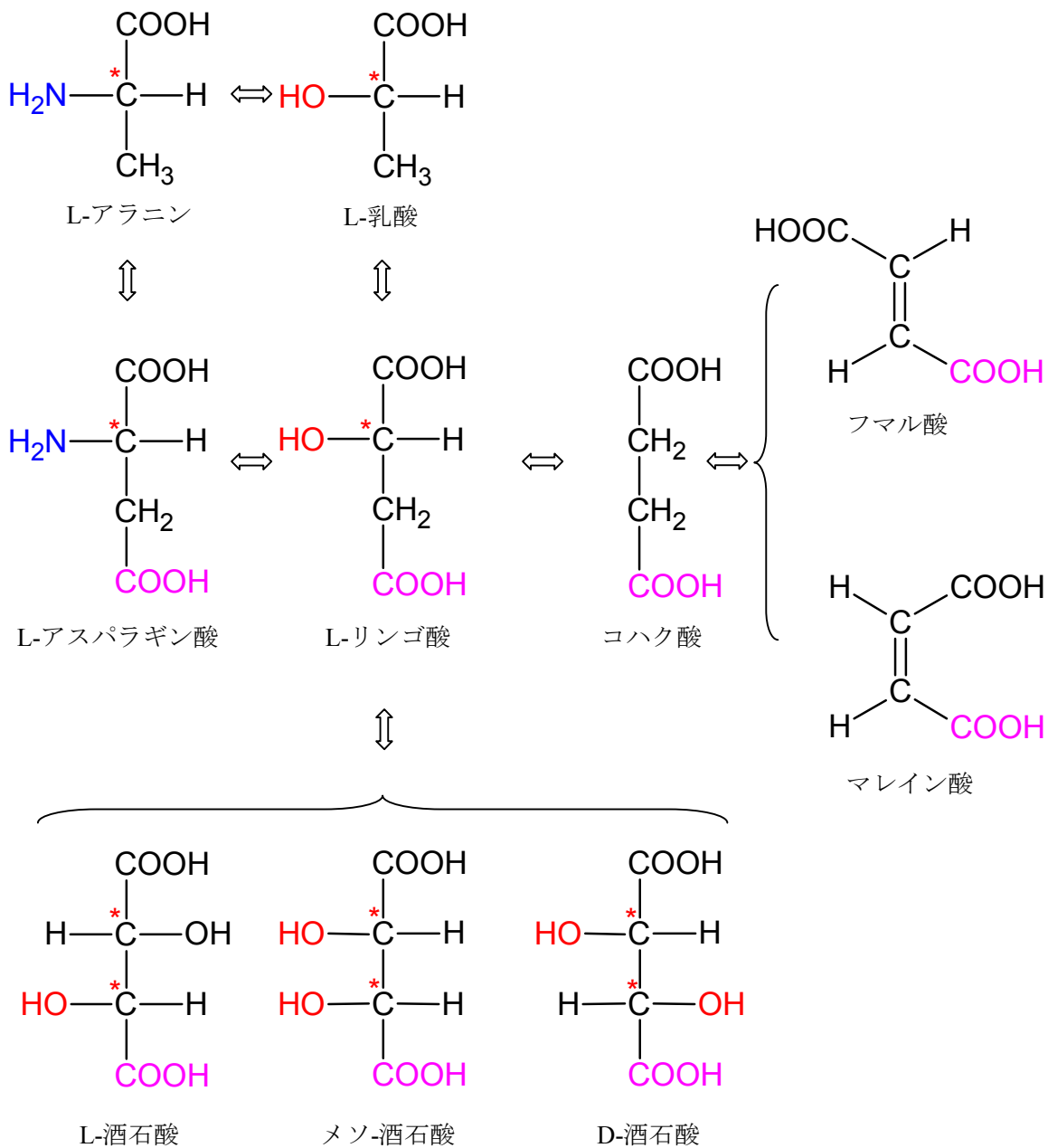


乳酸

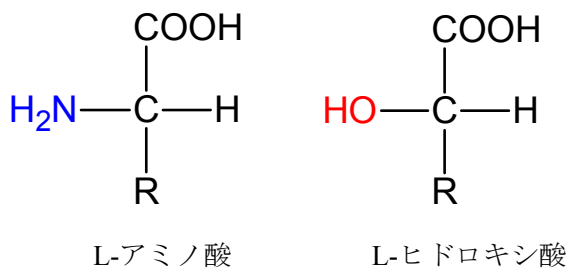


アラニン

アラニンと有機酸の構造相関図



参考



259. 天然ゴムと合成ゴム

(5)

1 mol のスチレンと x mol のブタジエンを付加重合させると、
 x mol の C=C をもつスチレンブタジエンゴムが生成する。
したがって、これに付加する臭素 Br_2 は x mol である。

問題の場合、付加した臭素は 2.00g だから、その物質量は $\frac{2.00}{160} = \frac{1}{80.0}$ mol

よって、付加重合したブタジエンも $\frac{1}{80.0}$ mol であり、その質量は $\frac{1}{80.0} \times 54$ g である。

また、付加重合だから、

スチレンの質量 + ブタジエンの質量 = スチレンブタジエンゴムの質量 = 1.00g

よって、

原料のスチレンの質量は $1.00 - \frac{54}{80} = \frac{26}{80}$ g であり、その物質量は $\frac{\frac{26}{80}}{104} = \frac{26}{80 \cdot 104}$ mol

以上より、

$\frac{26}{80 \cdot 104}$ mol のスチレンと $\frac{1}{80.0}$ mol のブタジエンが反応したことになるから、

$$1 : x = \frac{26}{80 \cdot 104} : \frac{1}{80} = 1 : 4 \quad \therefore x = 4$$

イソプレンゴム (天然ゴム) と副生成物

天然ゴムの主成分はイソプレンが付加重合したポリイソプレンである。

炭素間二重結合を2つもつ化合物をジエン (3つ以上の場合にはポリエン) という。

炭素の番号は、主鎖の端から1,2,⋯とつける。

このとき、二重結合を作っている炭素の番号が小さくなるように端を選ぶ。

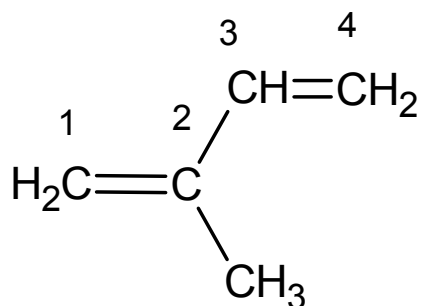
したがって、下図構造式では、左端の炭素から1,2,3,4となり、

主鎖は、C4つから成り、1位のCと3位のCが二重結合を作っているから、

母核名 (主鎖の名前) は、1,3-ブタジエンである。

これと2位のCにメチル基があることから、

イソプレンの正式名は、2-メチル-1,3-ブタジエンである。



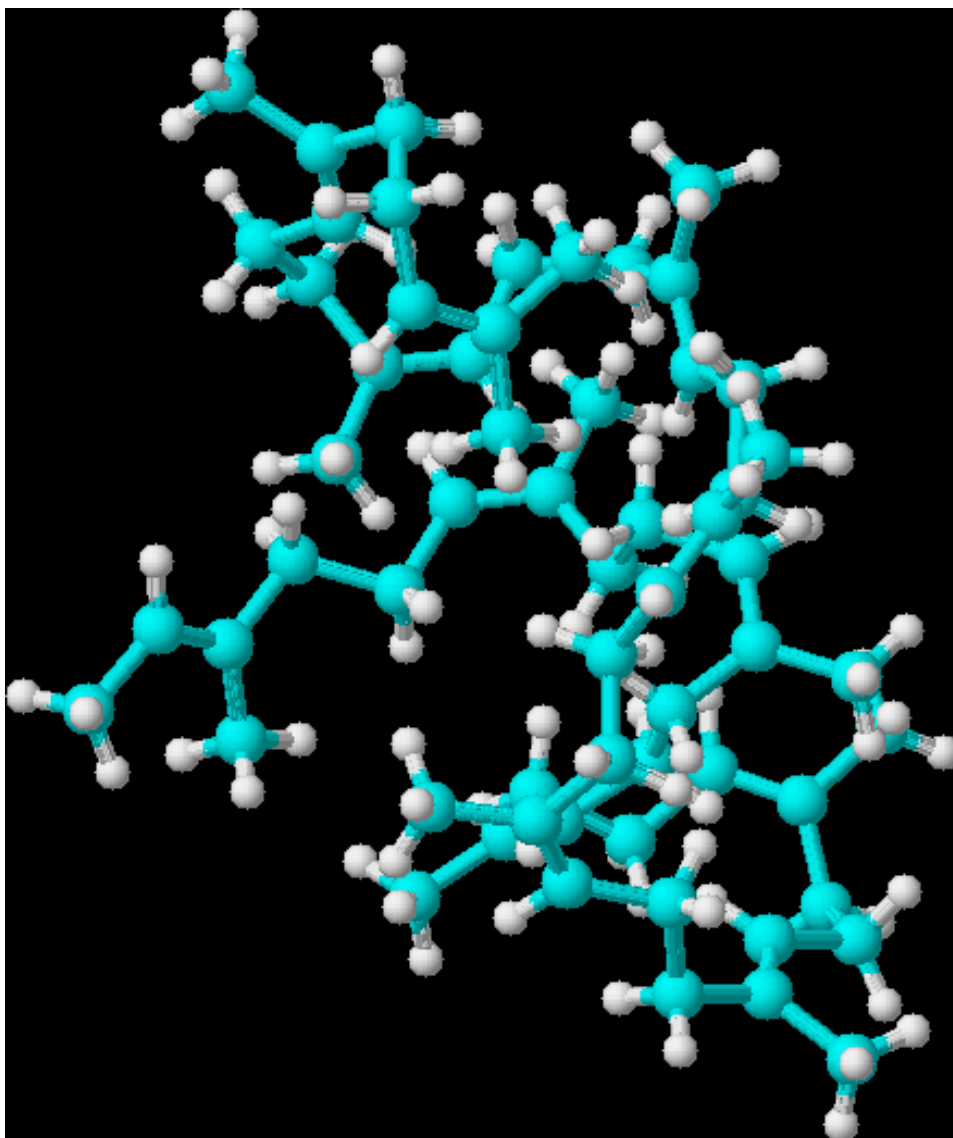
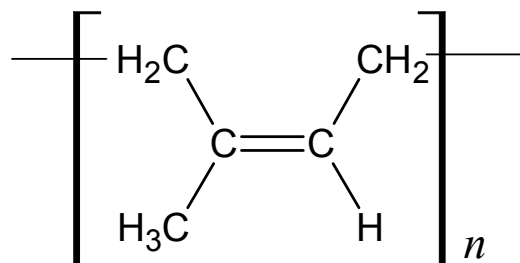
イソプレン (2-メチル-1,3-ブタジエン)

イソプレンの付加重合のパターン

1,4 シス付加重合, 1,4 トランス付加重合, 1,2 付加重合, 3,4 付加重合の 4 通りがある。

1,4 シス付加重合

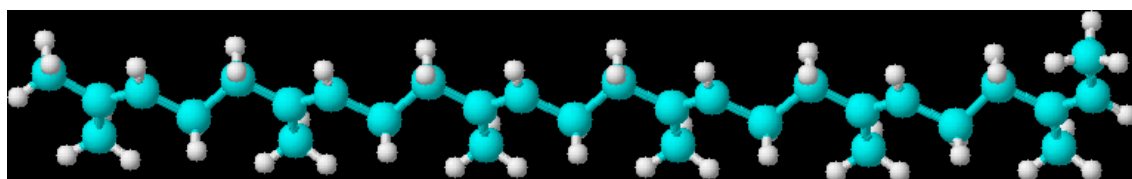
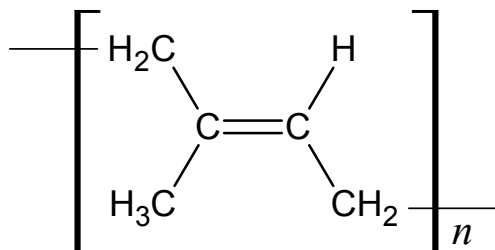
イソプレンがシス 1,4 付加重合してできたポリイソプレンが天然ゴムである。



よじれた構造がゴムの弾性（応力）を生み出している。

1,4 トランス付加重合

イソプレンがトランス 1,4 付加重合したポリイソプレンをグッタペルカ (グッタ) という。弾性がなく、50℃以上に加熱すると軟らかくなり、熱可塑性を示す。



グッタペルカ

マレイ半島、スマトラ、ボルネオなどに野生するアカテツ (赤鉄) 科 *palaquium* 属 (グッタペルカノキ属) の高木の広葉樹の乳液の固まったもの。

乳液は主に樹皮の内側や葉に含まれ、樹皮を傷つけると滲出してくるが、良質のものは空気に触れるとただちに固まるので、木を伐採して採る方法が行われる。葉から機械的にまた化学的に採る方法もある。

主成分はグッタ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)_n で、これに樹脂用物質がついたものである。

常温では硬いが、湯の中では軟らかくなる。

弱い無機酸、濃塩酸、濃酢酸、塩基には侵されないが、濃硝酸、濃硫酸には侵される。

エーテル、アルコール、アセトンなどには少し溶け、

二硫化炭素 CS_2 、クロロホルム CHCl_3 、四塩化炭素 CCl_4 などにはよく溶ける。

電気の良い絶縁体で、海底電線用ケーブルに用いられる。

各種商品の組成は

グッタ 35~85%、樹脂 10~50%、不溶性物質 0.7~8.1%、水分 1~15%、灰分 0.9~2.1%で、グッタおよび樹脂の%は機械的性質に影響があり、水の%は電氣的性質に関係がある。

グッタ

グッタペルカやバラタの主成分。

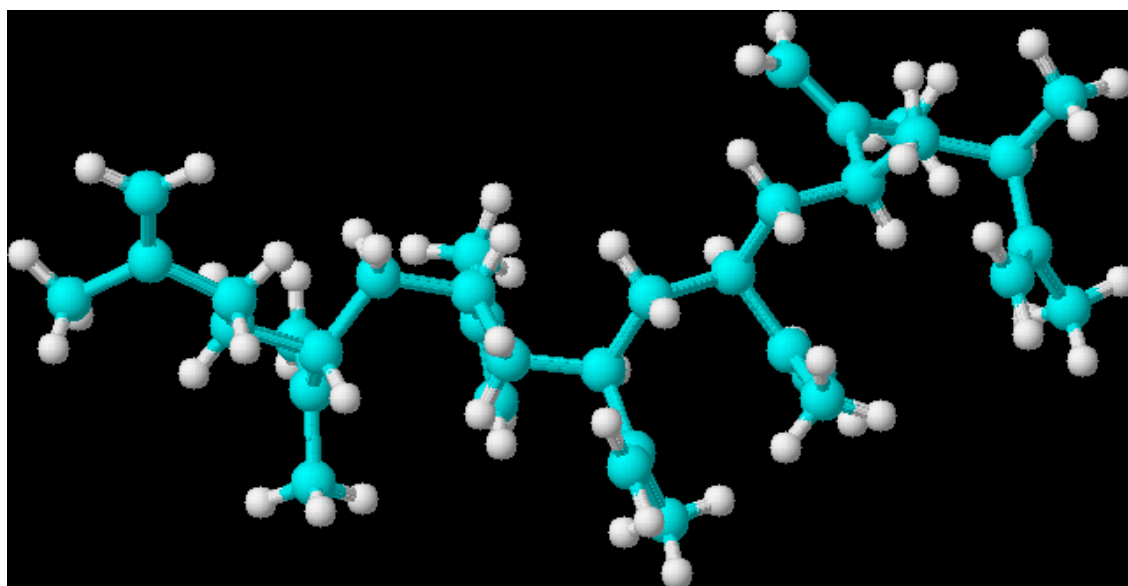
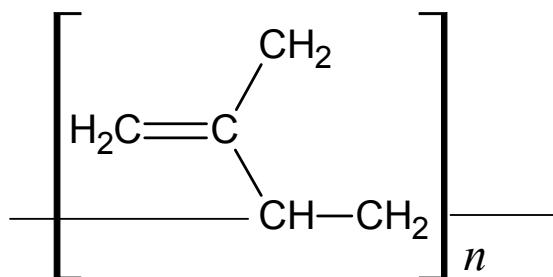
イソプレンがトランス 1,4 付加重合したポリイソプレンである。

バラタ

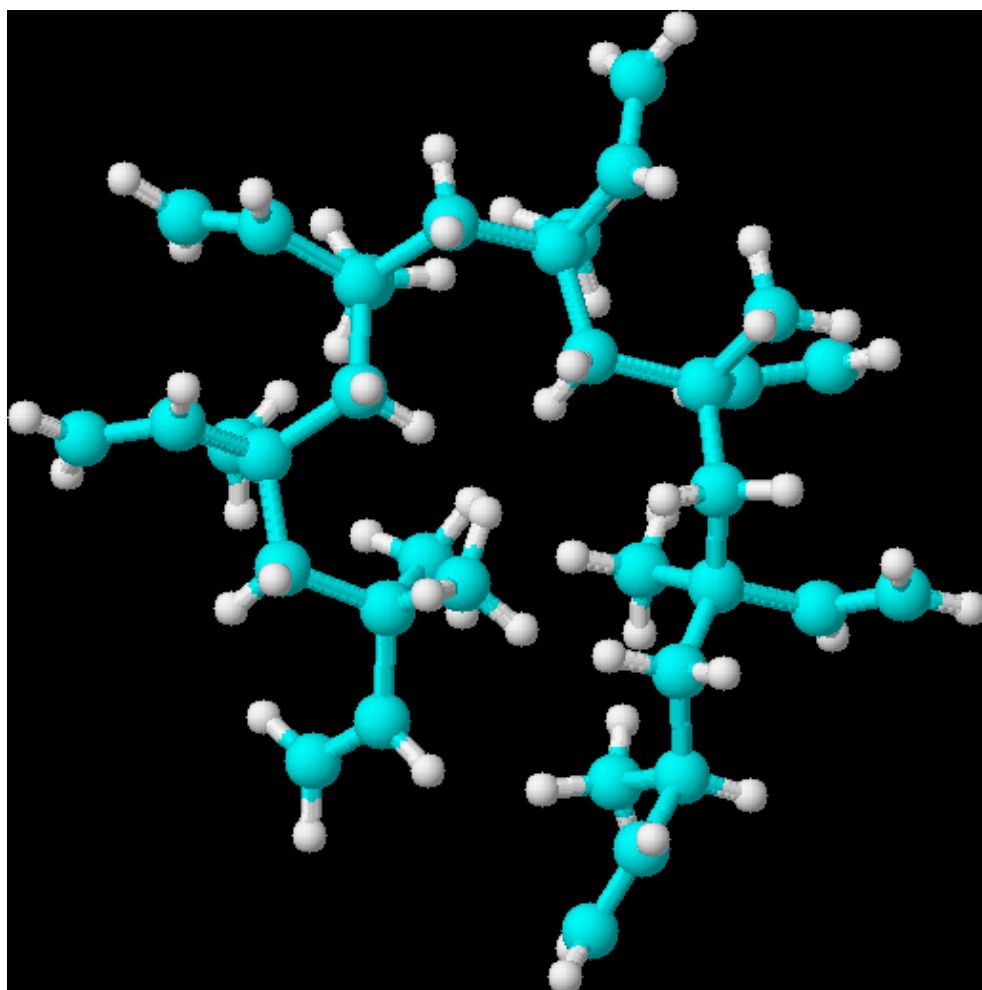
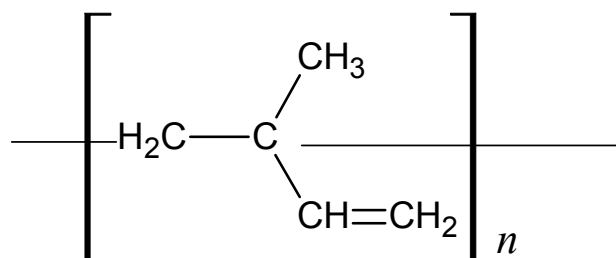
ギアナ、ベネズエラなどに野生するアカテツ (赤鉄) 科の植物の乳液の固まったもの。主成分はグッタで、これが樹脂と結合している。本質的にはグッタペルカと変わらないが、グッタペルカより樹脂の量が多いので質は劣っている。

グッタペルカの代用品として、あるいは、ゴムに混合して使われる。

3,4 付加重合

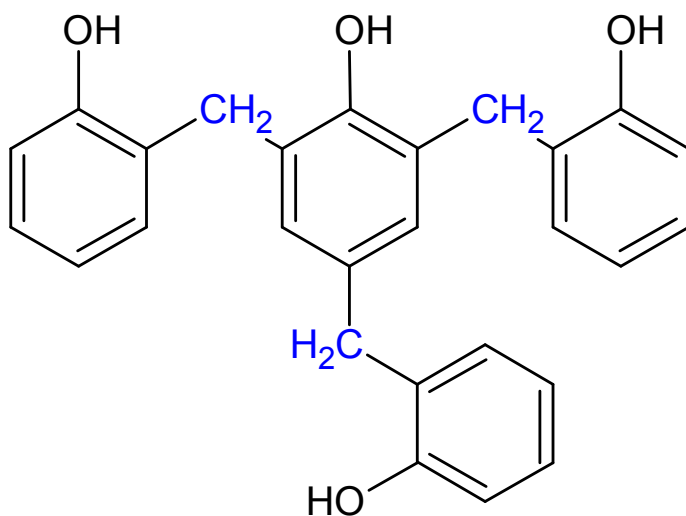


1,2 付加重合



261. ポリエチレン，フェノール樹脂

(2)



1分子のフェノールに3つの CH_2 が付加している。

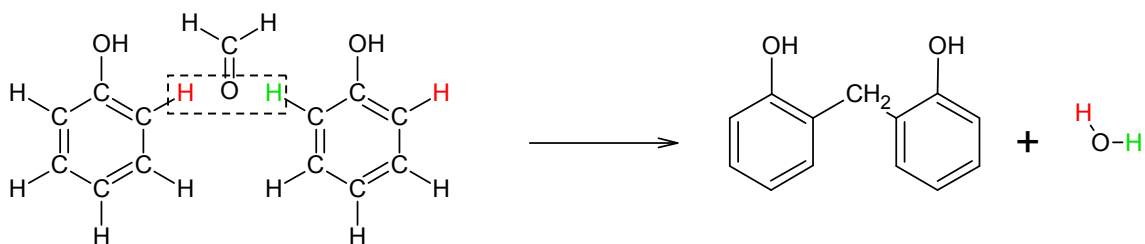
それぞれの CH_2 が2つのベンゼン環で共有されている。

より，

フェノール1分子と反応するホルムアルデヒドの分子数 = $0.5 \text{ 分子} \times 3 = 1.5 \text{ 分子}$

よって，フェノール 1mol と過不足なく反応するホルムアルデヒドは 1.5mol である。

反応の覚え方



反応機構

