

# ゴムの面白さ—絶対零度の値を求めよう (2007. 10. 27 公開)

大阪大学名誉教授 畑田 耕一

## 1 ゴムは高分子という大きな分子から出来ている

### 1. 1 合成繊維やプラスチックは高分子という巨大な分子で出来ている

合成繊維やプラスチックはいまや日頃の生活とは切離しては考えることの出来ない存在になっている。これらはすべて高分子という大きな分子で出来ている。金属や木材、ゴム、綿、羊毛などの代替品として使われはじめた合成高分子は、軽くて強い、さびない、外観が美しい、加工が容易などのすぐれた性質のために、ほとんど「本物」に取ってかわるまでになった。

高分子は英語ではポリマーあるいはマクロモレキュールと呼ばれる。「マー」は小さな部分のこと「ポリ」は多いという意味なので、ポリマーとは、小さな部分すなわち原子あるいは原子団が数多くつながって出来た巨大分子（マクロモレキュール）ということになる。通常の高分子は、引き伸ばすと細長い糸のような形をしている。

### 1. 2 分子が大きくなると物質の性質はどう変わるか

先ず、分子が大きくなるにつれて物質の外観や性質がどの様になるかを見てみよう。炭素と水素からできている化合物、すなわち炭化水素で最も小さな分子はメタンで、炭素原子 1 個と水素原子 4 個から成っている。都市ガスのないところで使われるプロパンガスは、1 分子中の炭素数が 2～4 の炭化水素の混合物で常温・常圧ではガス状であるが、家庭用のボンベの中では少し加圧されて液体になっている。自動車に使うガソリンは炭素数 4～11 の炭化水素混合物で、揮発性の液体である。流動パラフィン（ワックス）はガソリンよりはさらに炭素数の多い大きな分子から成っていて、粘調な液体で各種の軟膏の基剤や便秘の薬にも使われるくらい安定である。固形パラフィンすなわちローソクの原料である「ろう」は炭素数 40～400 の分子の混合物で、室温では固体であるが、少し温めると柔らかくなる。

弁当箱やバケツなど家庭で使われるいろいろな容器やポリ袋、包装材料などでおなじみのポリエチレンは、炭素数 2,000～20,000 で、エチレンという炭素数 2 の炭化水素を特殊な触媒を用いてつなぎ合わせてつくられる。これくらいの大きさの分子では、ローソクのように夏になると柔らかくなって形が変わるといったようなことはないが、熱湯の中では柔らかくなって変形する。合成法を工夫すると分子量のもっと大きなポリエチレンをつくることも可能である。1 分子中の炭素数が 70,000 を越えるような超高分子量のポリエチレンは、通常のポリエチレンに比べて機械的性質、特に耐衝撃性や耐磨耗性が著しく高い。自己潤滑性すなわち摺動部に油を差さないでも焼きつきを生じない性質にも優れているので、石炭、セメントなどの粉体移送設備のライニングやブルドーザのシャベルのライニングのほかスノーモービルのキャタピラの駆動輪など苛酷な条件で使用可能である。

1 分子中の炭素数が 70,000 のポリエチレン分子をできるだけ引き伸ばしたときの長さは約千分の 1 センチで、分子の幅は 1 億分の 2～3 センチ程度なので、この分子を直径 1mm のヒモで表わすとその長さは 100m となり、非常に細長いものであることがわかる。これだけ長いとそれぞれの分子が独立して存在することは非常に希薄な溶液中を除いて不可能で、分子間で相互にからみ合っていることになる。砂糖のような低分子のかたまりに比べて高分子の固体が機械的に極めて強いのは、このからみ合いによる分子間の強い相互作用によるものである。

### 1. 3 ゴムも高分子—ゴムが伸び縮みするのは何故だろう？

ゴムは、ポリエチレンなどとは少し性質の違う高分子である。ゴムひもを両手に持って引っ張ると伸びるが手を離すと元の長さに縮む。ゴムのこのような性質はどうして生まれるのであろうか。次のような

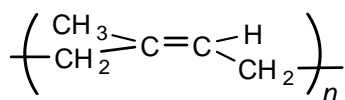
頭の中での思考実験をしてみて頂きたい。100m 程度の細くて長い糸を 1 本用意し、それに 20~30 匹のカナブンの足 1 本を 5m 程度離して瞬間接着剤で付ける。ブンブンを全部つけたところで、糸つきのブンブンを広い部屋の中へ放す。部屋の一方から強い光が射しているようなことさえなければ、カナブンはそれぞれ自分の好きな方向に飛びまわるので、その足についている糸は、絡み合わない限り、ピンと張るような規則正しい形ではなく、ランダムな縮まった形になる。カナブンが激しく飛び回れば飛び回るほど、糸は縮まった形にならざるを得ない。そのときに、二人がそれぞれ糸の両端を持って引っ張ると、カナブンの力より人間の力が強ければ、糸は伸びてピンと張る。手を離すと、またゴチャゴチャの形になる、すなわち縮む。このカナブンのついた糸をゴム分子のモデルと考えると、ゴムが伸びたり縮んだりする理由が理解できる。すなわち、ゴムは細長い高分子から出来ているので、その各部分がブンブンの足についた糸のように激しく動くと、丸まった形になって縮んでいる。外部から力を加えれば伸びるが、力を取り去れば縮むわけである。ポリマーの分子はガラス転移点というそのポリマーに固有の温度を超えると、全体としては固体であっても分子の各部分はそれぞれかなり激しく動くようになる。天然ゴムはシス-1,4-ポリイソプレンという高分子で、ガラス転移点が $-70^{\circ}\text{C}$  なので、室温では、分子の各部分はそれぞれ激しく動いており、外部から力が加わらない限り丸まろうとする傾向が強い。

しかし、ゴムの木の樹液から取り出したばかりのゴムを引っ張ってもただならぬと伸びるだけで手を離しても元の長さには戻らない。これは、1. 2 項で述べたように、ポリマー分子の実際の長さはきわめて短いので、ゴムを引っ張っても分子の両端を手で持って引っ張ったことにはならず、分子と分子の間でずると滑ってしまうためである。われわれが実際に使用するゴムは加硫といって、ゴムの木から取り出したゴムを硫黄と反応させてゴムの分子同志をところどころ硫黄原子でつないでいる。つまり、ゴムの塊はそれ自身が実に巨大な一つの分子ということが出来る。こうすることによって外部から加えられた力が直接ゴムの分子にかかるようになり、引っ張れば伸び、手を離せば元の長さに戻るというゴムの性質が出現するわけである。

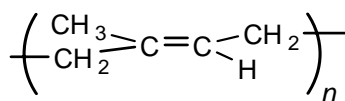
#### 1. 4 ゴムの張力のもととは分子運動

細いゴムひもで錘をつるし、ゴムに湯をかけると縮む。湯が熱ければ熱いほど縮む長さは大きい。これは、ゴムひもの分子の各部分の運動が激しくなってゴムの張力が増したため、ゴムの張力が分子運動によっていることを示している<sup>1)</sup>。逆に、室温で錘をつるしておいて、氷水をかけると、ゴムは伸びる。湯の温度と錘の重さを変えることにより絶対零度の値を推測することができる(第2節参照)。

天然に産するポリイソプレンには、ゴムのほかにグッタペルカと呼ばれる樹脂がある。これは天然ゴムの立体異性体すなわちトランス-1,4-ポリイソプレンであり、ガラス転移点、融点ともシス-ポリイソプレンよりも高く、加硫したのも室温では樹脂状でゴムの性質は示さない。熱湯に浸すと分子運動が激しくなってゴムに変身し、伸び縮みするようになる。ゴム状態で引っ張ったものを室温まで冷却すると、そのままの形で固化するが、これを再度湯につけると直ちに元の長さに戻る。加硫すなわち分子間の橋かけにより最初の形が記憶されているため、形状記憶樹脂として用いることができる。他にもいくつかの形状記憶性を示すポリマーがつくられ、用途開発が行われている。



シス-1,4-ポリイソプレン  
(天然ゴム)



トランス-1,4-ポリイソプレン  
(グッタペルカ)

## 1. 5 ゴムの膨潤と高吸水性ポリマー

ゴムには膨潤という特異な性質がある。ゴムを溶剤に浸すと膨れるという性質で、自動車のガソリンポンプのパッキングを一度外すと膨れていて元に戻せないという経験をお持ちの方もいるかと思う。ゴムの分子に高い親和性を示す溶剤の分子が互いに橋かけされたゴム分子同志の隙間に入り込むために起こる現象である。本来はゴムの欠点と見做されるべき性質ではあるが、水で膨潤するゴムでパッキングをつくり、トンネル内の漏水防止に役立てるといような使い方がある。たとえば、水に非常によく溶けるポリアクリル酸ナトリウムを橋かけにより不溶化させたものは、元の体積の数百倍まで水を吸って膨れあがる。一度吸われた水は放置しても中々逃げてはいかない。紙おしめや生理用品から砂漠の植樹にいたるまで広範囲に応用されて成果をあげている。

## 2 輪ゴムを使って絶対零度の値を求めよう

### 2. 1 実験の概要

先に述べたように、ゴムの張力あるいは弾性力はその分子の熱運動によっている。一定の長さのゴムの張力を、温度を変えて測定し、両者の相関直線を張力0の点、すなわち、ゴムの分子運動が止まる点に外挿することにより、絶対零度の値を推定することができる。

### 2. 2 実験の内容<sup>2)</sup>

①500mlのペットボトルの底を抜く。次に、ボトルのキャップに小さな穴を開けて内側からフックねじくぎをねじ込み、これをボトルに強く締め付けて固定する。このボトルを、キャップ側を下にしてクランプ1でスタンドに固定する。

②ペットボトル内のフックねじに輪ゴムを引っ掛け、反対側を実験用バネばかりのフックに掛けて上方に引き上げ、輪ゴムの上端がボトルの切り口の下1cm程度のところに来るようにハカリをクランプ2で固定する。

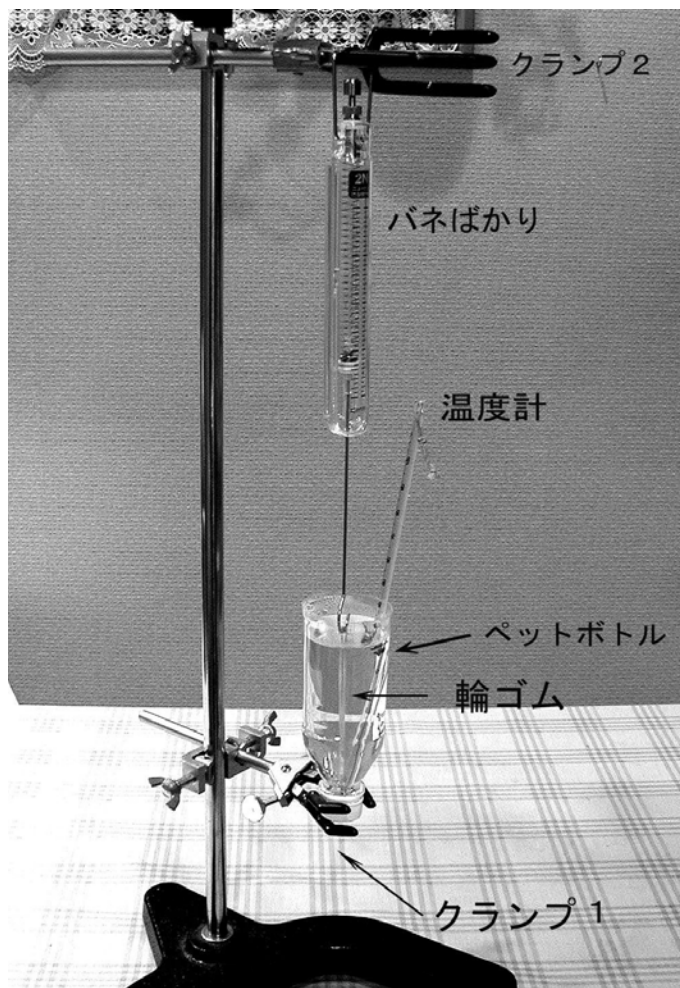
③ペットボトルに熱湯を満たし、温度計でよくかき混ぜ、温度がほぼ一定になったところで、その温度とバネばかりの読みを記録する。

④ペットボトルに氷を入れて水の温度を10～15℃下げ、温度が一定になったところで、再びその温度とバネばかりの読みを記録する。この際、輪ゴムの長さが③と同じになるようにクランプ2の高さを調節する。

⑤水の温度をさらに下げて、4～5点で同様な測定を行い、ゴムの張力と温度の関係を調べる。

⑥縦軸にゴムの張力を横軸に温度をプロットすると、次ページに示したような右上がりの直線が得られる。この直線を張力0の点に外挿することにより、絶対零度の値を推定する。

本実験担当者らが、ここに示した装置を用いて行って得た実験データのプロットを次ページの図に示す。この図から得られた絶対零度の推定値は-277℃である。



### 2. 3 実験の原理

上に述べたように、ゴムの張力はその分子の熱運動によっている。絶対零度では分子運動が止まるので、ゴムの張力が0になる。張力と絶対温度との関係は、ゴムの長さ  $l$  が一定であれば、式(1)を用いて簡潔に表現することが出来る。但し、 $f$  はゴムの張力、 $T$  は絶対温度、 $k$  は比例定数である。

$$f l = k T \quad (1)$$

式(1)は、理想気体に関するボイルーシャルルの法則[式(2)]を連想させる。但し、 $p$ 、 $V$ 、 $T$  はそれぞれ気体の圧力、体積、温度、 $R$  は気体定数、 $n$  は気体のモル数である。

$$p V = n R T \quad (2)$$

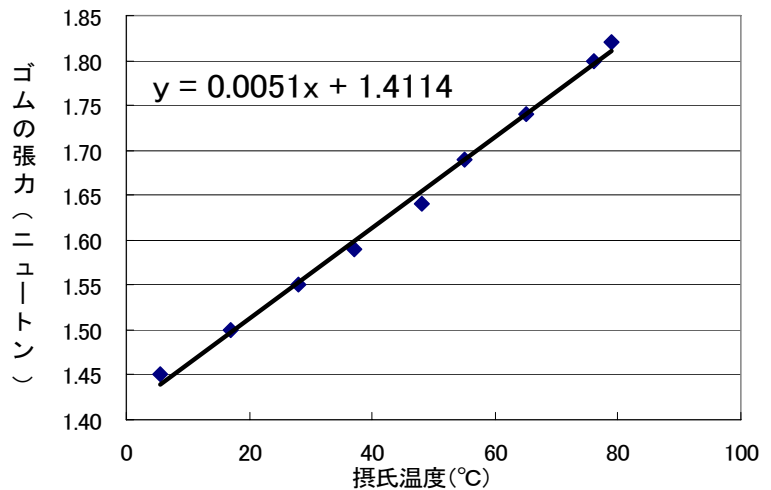
この場合は、気体の体積一定の場合の圧力  $p$  が式(1)のゴムの張力に相当し、絶対零度で気体分子の熱運動が消滅すると圧力も0となる。気体の圧力は、ゴムの張力と同様に分子の熱運動によっているのである。

太目の輪ゴムを両手に持って急に引き伸ばし、唇で触れてみると、少し暖かくなっているのが分かる。引っ張った状態から急に縮めると冷たくなる。断熱的、すなわち、外部との熱の出入りが無いような条件で引っ張ると、ゴムに外部から加わった伸張のエネルギーによって分子運動が激しくなって温度が上がるのである。逆に、急に縮めると、ゴムが外に対して仕事をしたことになり、その分、分子運動が低下して温度が下がるわけである。

最後に、式(1)、(2)を用いてゴムの張力と気体の圧力を対比させたのと同様に、上記のゴムの断熱伸縮を気体の断熱圧縮・膨張と対比させて考えてみよう。気体を急激に圧縮すると外部から加えられた仕事のエネルギーで気体分子の運動が激しくなって温度が上がる。急に膨張させた場合はこの逆で温度が下がる。ゴムを引き伸ばすことが気体の圧縮に相当し、引き伸ばしたゴムの縮めることが気体の膨張に当たる。ゴムという固体の室温での特性が、ここでも気体と同様に、分子運動の変化で説明できるわけで、まさに「ゴムの面白さ」である。

(注1) この現象は、1806年イギリスの科学者ジョン・ゴフによって発見されたものである。

(注2) ここに示した実験装置は、2006年10月28日、筆者が京都府私立中学・高等学校理化研究会の研修会で、輪ゴムとバネばかりを用いて絶対温度の値を推定する実験を行った際に使用したもので、実験装置は同研究会メンバーの考案によるものである。この研修会で得られた絶対温度の推定値の平均値は、 $-277.9^{\circ}\text{C}$ 、標準偏差  $31.4^{\circ}\text{C}$  であった(測定数7)。



ゴムの張力と温度の関係