高校化学 L01 第 171 講 天然ゴム

この講でできるようになること

- 単量体イソプレンと、天然ゴムの高分子・繰返し単位の関係を説明できる。
- 天然ゴムの主成分である cis-1,4-ポリイソプレンの構造と、二重結合が残ることを説明できる。
- 分子鎖の配置変化と加硫による架橋から、ゴムの伸長と回復を説明できる。

天然ゴムをつくる高分子

ゴムには、天然に得られるものと人工的につくられるものがある。天然ゴムはゴム樹から得られる物質であり、その主成分は高分子化合物である。

高分子とは、小さな分子が多数つながってできた大きな分子である。このとき、高分子をつくるもとになる小さな分子を**単量体**という。単量体がつながることで、同じような構造が繰り返される部分が生じる。この部分を**繰返し単位**という。

例えば、たくさんの同じ形の部品をつなげて長い鎖をつくる場合、1 つ 1 つの部品が単量体、鎖の中で繰り返される部品の形が繰返し単位にあたる。

天然ゴムでは、単量体であるイソプレンが多数つながり、高分子であるポリイソプレンを形成している。

イソプレンと天然ゴムの構造

イソプレンは炭素原子 5 個、水素原子 8 個からなり、炭素間の二重結合を 2 つもつジエンである。分子式は C_5H_8 であり、構造式は次のように表される。

$$\mathrm{CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2}$$

イソプレンには 2 つの二重結合が存在する。この二重結合を含む部分が反応に関わり、イソプレン同士がつながることで高分子が形成される。

天然ゴムの主成分は **cis-1,4-ポリイソプレン** である。これは、イソプレン単位が 1,4-位でつながった構造である。cis は、残った二重結合の両側にある主鎖の$\mathrm{CH_2}$部分が同じ側に位置することを表す。

繰返し単位は次のように表される。

$$\mathrm{[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]}$$

この繰返し単位では、イソプレンにあった二重結合がすべてなくなるわけではない。高分子の鎖の中には二重結合が残っており、その残った二重結合と cis 配置が天然ゴムの構造上の特徴となる。

©ミライコーチング

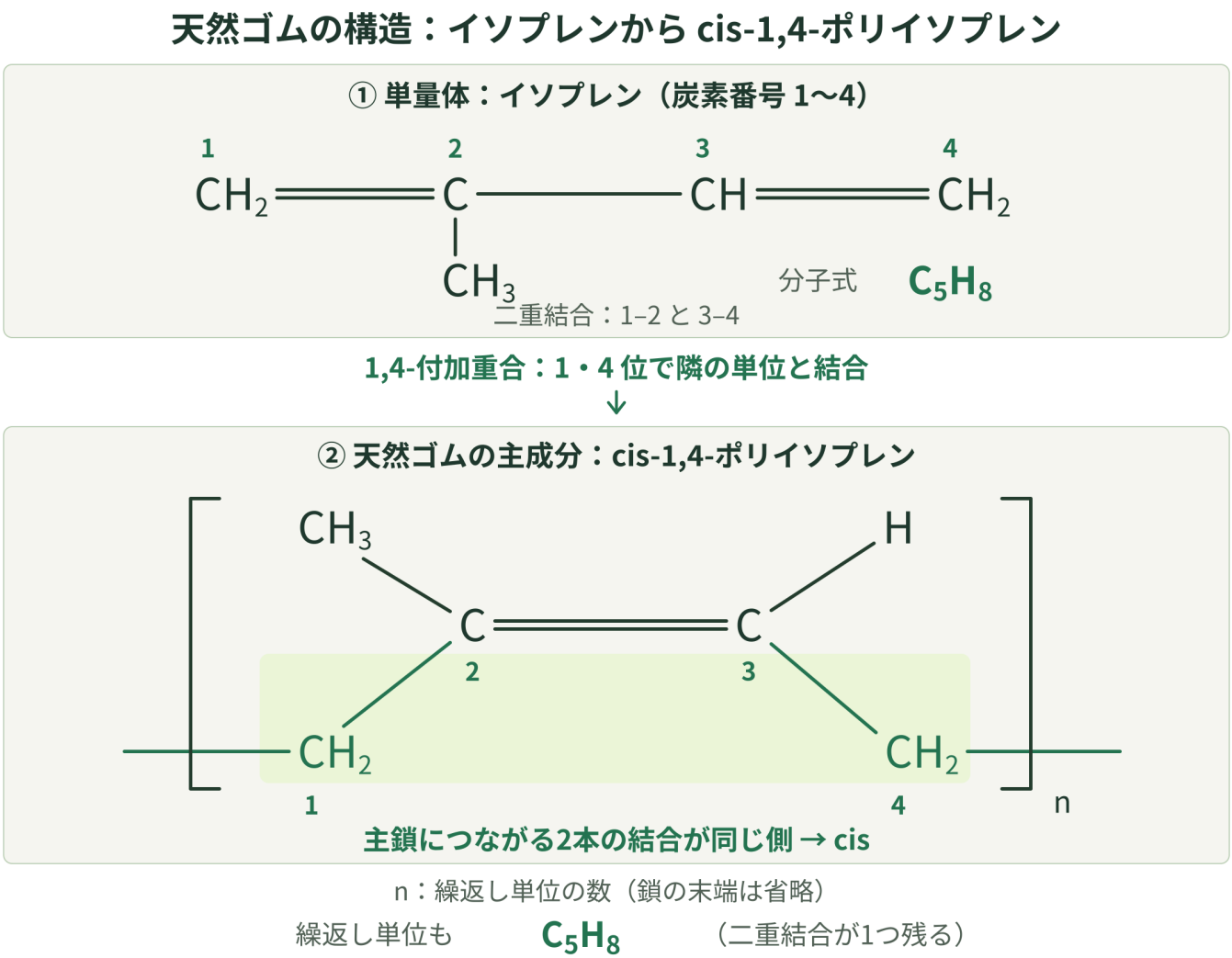

図 1　イソプレンと天然ゴムの繰返単位

単量体と繰返し単位の関係

高分子を考えるときは、単量体そのものと、高分子中で繰り返される構造を区別する必要がある。

イソプレン 1 分子と繰返し単位 1 個は、いずれも炭素原子 5 個、水素原子 8 個を含むが、原子どうしの結び付き方は異なる。高分子を表すときは末端部分を省略し、繰返し単位を括弧で囲むことが多い。繰返し単位がn個なら、末端を無視した鎖全体の原子数は炭素$5n$個、水素$8n$個となる。

ラテックスと天然ゴム

ゴム樹から得られる乳状の液体を**ラテックス**という。ラテックス中にはゴム成分が細かな粒子として分散している。

このゴム成分が集まったものが、天然ゴムとして利用される物質である。天然ゴムの性質は、構成する高分子の構造と深く関係している。

天然ゴムの弾性

天然ゴムは、力を加えると伸び、力を除くと元の形に戻ろうとする性質をもつ。この性質を**弾性**という。

©ミライコーチング

天然ゴムの弾性は、高分子を構成する分子鎖の形と動きに関係している。ゴムの分子鎖は、力を加えていない状態では曲がりくねった形になっている。

力を加えると、曲がりくねった分子鎖が引っ張る方向へ並びやすくなり、ゴム全体が伸びる。このとき、通常の範囲の伸びでは、共有結合が切れたり、共有結合でつながった原子間の距離が大きく変化したりしているわけではない。

力を除くと、分子鎖は再び曲がりくねった配置へ戻ろうとする。その結果、ゴム全体の形も元に戻りやすくなる。

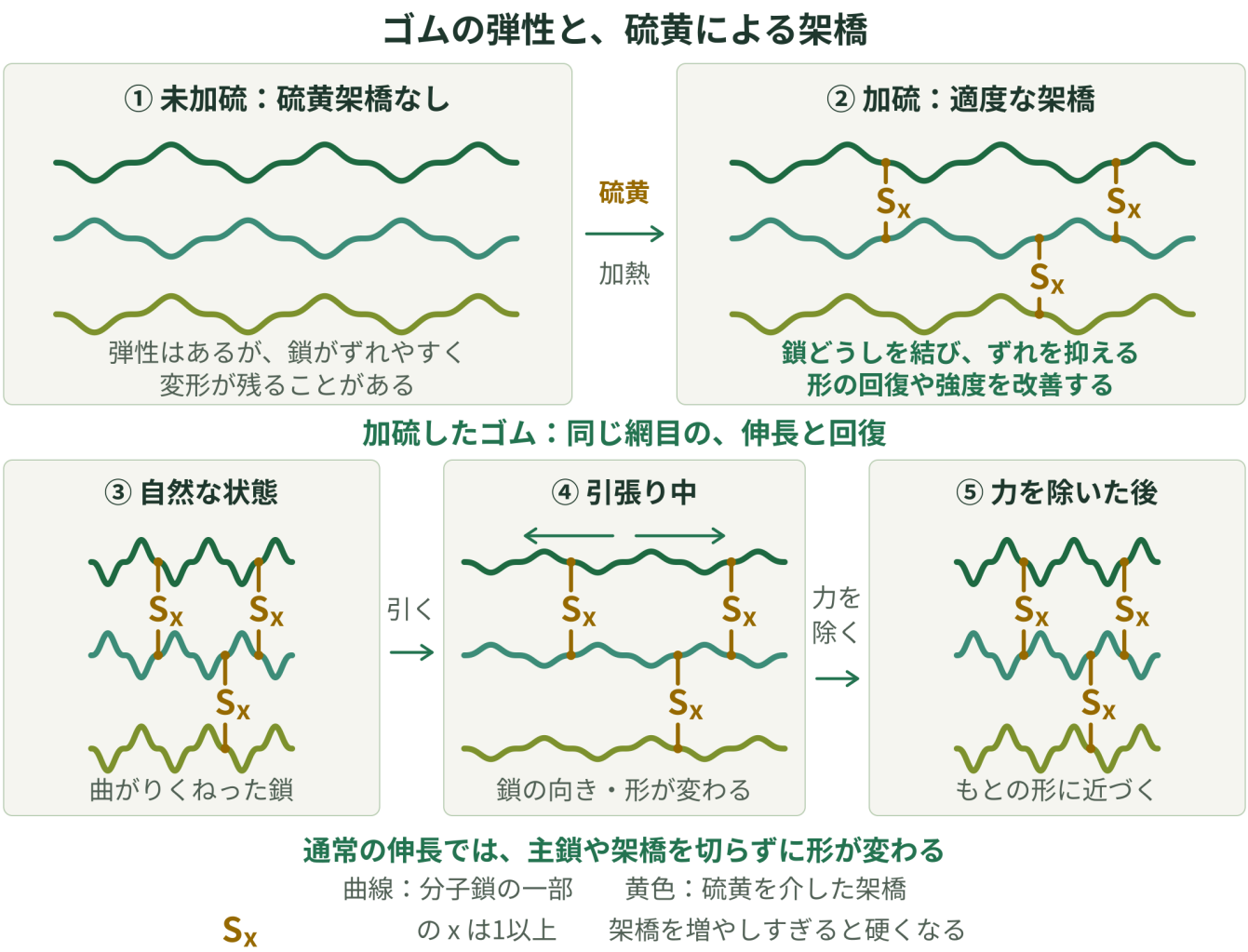

図 2　加硫による架橋と分子鎖の伸長・回復

この図は、分子鎖の配置変化と架橋によるつながりを表した模式図である。加硫では、硫黄を介した鎖間の結合が生じる。引っ張った状態でも架橋によるつながりは保たれるため、分子鎖全体が大きくずれて流れることが抑えられる。

生ゴムと加硫

天然ゴムをそのまま取り出した生ゴムは、温度によって性質が変化しやすい。高温では軟らかくなり粘着性が強くなりやすく、低温では硬くなりやすい。

©ミライコーチング

そこで、硫黄を加えて加熱する**加硫**が行われる。加硫によって分子鎖どうしの間に架橋が生じることで、鎖のずれが抑えられる。そのため、形を回復しやすくなり、ゴム製品として利用しやすい性質になる。

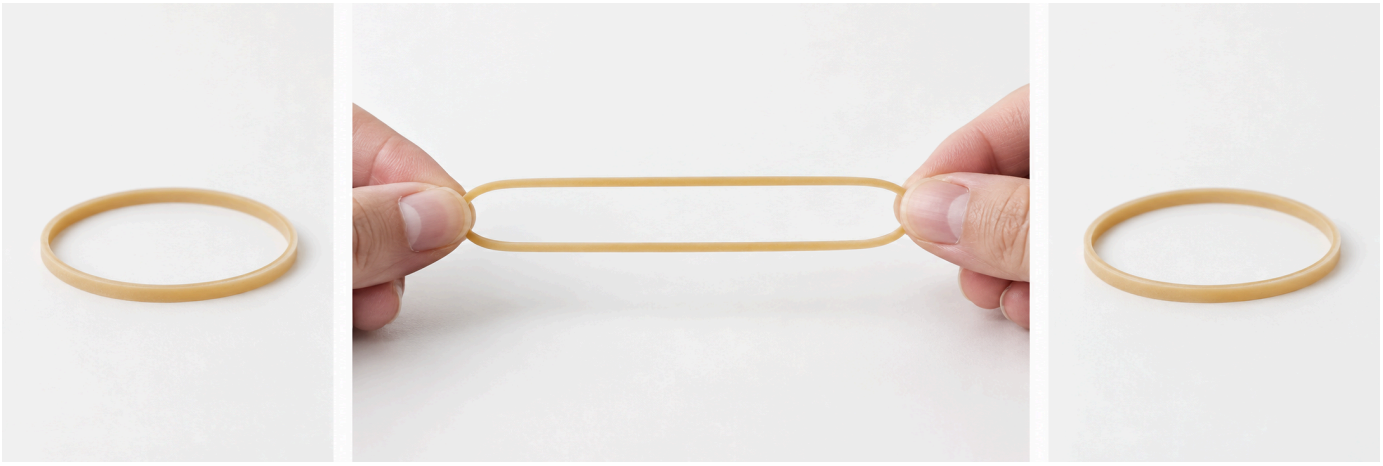

図 3　加硫した天然ゴム製の輪ゴム。左から引張り前・引張り中・力を除いた後の実験のイメージ

加硫した天然ゴム製品では、適度な力を加えると伸び、力を除くと元の形へ戻る様子を観察できる。輪ゴムなどのゴム製品を扱う場合は、周囲へ向けて弾くなど危険な使い方をしない。

硫黄の量を増やせば常に弾性が向上するわけではない。硫黄による架橋の程度によって性質は変化する。硫黄を多く加えた硬いゴムの代表例として、エボナイトがある。

©ミライコーチング

例題

例題 1

イソプレンは次の構造式で表される。

$$\mathrm{CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2}$$

(1) イソプレンの分子式を求めよ。また、分子内に含まれる二重結合の数を答えよ。

(2) 天然ゴムの繰返し単位は前部の構造図で示したように、イソプレン単位がつながった構造をもつ。繰返し単位

$$\mathrm{[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]}$$

について、炭素原子数と残存する二重結合の数を答えよ。

解答・解説

(1) イソプレンの構造式から、炭素原子 5 個、水素原子 8 個をもつことが分かる。

したがって、分子式は$\mathrm{C_5H_8}$である。

また、構造式中には 2 つの二重結合がある。

(2) 天然ゴムの繰返し単位 1 個は、イソプレン 1 分子に由来する原子のまとまりを表す。繰返し単位中には炭素原子が 5 個含まれる。

また、繰返し単位の$\mathrm{-C(CH_3)=CH-}$の部分には、二重結合が 1 つ残っている。

したがって、繰返し単位は炭素原子 5 個、二重結合 1 個をもつ構造である。

天然ゴムでは、イソプレンの二重結合がすべて消えるわけではなく、高分子中にも二重結合が残ることが重要である。

例題 2

加硫した天然ゴム製の輪ゴムを適度な力で引っ張ると伸び、力を除くと元の形へ戻った。

(1) 輪ゴムが伸びるとき、天然ゴムを構成する分子鎖はどのように変化しているか説明せよ。

(2) 加硫によって生じた架橋が、輪ゴムの形の回復にどのように関係するか説明せよ。

解答・解説

(1) 天然ゴムの分子鎖は、力を加えていない状態では曲がりくねった配置をしている。力を加えると、分子鎖が引っ張る方向へ並びやすくなり、ゴム全体が伸びる。

(2) 加硫では、硫黄を介した架橋によって分子鎖どうしがつながる。

この架橋によって分子鎖全体が大きくずれて流れることが抑えられるため、力を除いた後に分子鎖が元の曲がりくねった配置へ戻ろうとし、輪ゴムの形も回復しやすくなる。

前部の模式図は、架橋による分子鎖のつながりと、引張り前後の配置変化の関係を示したものである。また、観察図は輪ゴムの伸長と回復の対応を示している。

©ミライコーチング

例題 3

生ゴムと加硫したゴムについて考える。

(1) 生ゴムと比べて、加硫した天然ゴムがゴム製品として利用しやすくなる理由を説明せよ。

(2) 「硫黄をさらに多く加えれば、天然ゴムは常に柔らかく、よく伸びるようになる」という考えが誤りである理由を説明せよ。

解答・解説

(1) 生ゴムは温度によって性質が変化しやすく、高温では軟らかく粘着性が強くなりやすく、低温では硬くなりやすい。

加硫すると、硫黄による架橋が生じて分子鎖のずれが抑えられる。そのため、形を回復しやすくなり、安定したゴム製品として利用しやすくなる。

(2) 硫黄の量を増やせば常に柔軟でよく伸びるようになるわけではない。

架橋の程度によってゴムの性質は変化し、硫黄を多く加えた場合には硬いゴムになることもある。例えば、エボナイトは多量の硫黄を加えた硬いゴムの代表例である。

演習問題

演習 1

イソプレンは次の構造式で表される。

$$\mathrm{CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2}$$

(1) イソプレンの分子式と、分子内に含まれる二重結合の数を答えよ。

(2) 天然ゴムの繰返単位について、炭素原子数と残存する二重結合の数を答えよ。

演習 2

天然ゴムの繰返単位を組成式 C_5H_8 として考える。炭素の相対原子質量を 12、水素の相対原子質量を 1 とする。高分子の末端部分は無視する。

(1) 繰返単位 1000 個からなる天然ゴムの相対分子質量を求めよ。

(2) 天然ゴムの相対分子質量が 136000 であるとき、繰返単位の数を求めよ。

演習 3

加硫した天然ゴム製品を適度な力で引っ張った。

(1) 力を加えたとき、天然ゴムの分子鎖の配置はどのように変化するか説明せよ。

(2) 力を除いた後に形が戻りやすくなる理由を、加硫による架橋と関連付けて説明せよ。

©ミライコーチング

演習 4

天然ゴムの性質について考える。

(1) 未加硫の生ゴムは温度によってどのような性質の変化を示しやすいか。高温時と低温時について説明せよ。

(2) 多量の硫黄を加えたゴムであるエボナイトの性質を説明せよ。

演習 5

(1) 次の A・B の主張について、それぞれ正しいか誤りかを判断し、理由を説明せよ。

A「ゴムが伸びるのは主に共有結合の切断によるものである。」

B「加硫によって、天然ゴムの二重結合はすべてなくなる。」

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) イソプレンの構造式から、炭素原子 5 個、水素原子 8 個をもつことが分かる。

したがって、分子式は$\mathrm{C_5H_8}$である。

また、構造式中には 2 つの二重結合が存在する。

(2) 天然ゴムの繰返単位は、イソプレンがつながった後の高分子中の繰り返し部分である。

繰返単位は$[-\mathrm{CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2}-]$で表され、炭素原子数は 5 個である。

また、二重結合は 1 個残っている。

イソプレンの二重結合がすべて消えるわけではなく、高分子中にも残存する二重結合があることが重要である。

解答 2

(1) 繰返単位 1 個の相対質量は$5\times12+8\times1=68$である。

したがって、繰返単位 1000 個からなる高分子の相対分子質量は$68\times1000=68000$となる。

(2) 繰返単位 1 個の相対質量は 68 であるため、繰返単位の数は$136000\div68=2000$個となる。

相対分子質量は単位をもたない無次元量である。

解答 3

(1) 力を加えると、曲がりくねっていた分子鎖が引っ張る方向へ並びやすくなる。

この変化は、分子鎖の配置が変化することで起こるものであり、通常の伸長では共有結合が切断されるわけではない。

(2) 加硫によって硫黄を介した架橋が生じ、分子鎖どうしがつながる。

この架橋によって分子鎖全体が大きくずれて流れることが抑えられるため、力を除くと分子鎖が元の曲がりくねった配置へ戻ろうとし、ゴムの形も回復しやすくなる。

架橋は引張り中にも保たれており、分子鎖のつながりを維持する役割をもつ。

©ミライコーチング

解答 4

(1) 未加硫の生ゴムは温度による性質の変化を受けやすい。

高温では軟らかくなり、粘着性が強くなりやすい。一方、低温では硬くなりやすい。

(2) エボナイトは、多量の硫黄を加えた硬いゴムである。

硫黄による架橋が多く形成されることで、分子鎖が動きにくくなり、硬い性質を示す。

解答 5

(1) A は誤りである。通常の範囲でゴムが伸びる主な理由は、共有結合の切断ではなく、分子鎖が曲がりくねった配置から引っ張る方向へ並ぶ配置へ変化するためである。

B も誤りである。加硫では硫黄を介した鎖間の架橋ができるが、すべての二重結合がなくなるわけではなく、通常の加硫後にも二重結合は残る。

©ミライコーチング