

# 19世紀におけるゴム化学の歴史的発展

## Historical Development of Chemistry of Rubber in the Nineteenth Century

和田 武

### はじめに

本稿では19世紀におけるゴム化学の歴史的発展を高分子概念の展開と関わって論じることを目的とする。

ゴムは天然高分子化合物であり、その化学的研究の歴史は高分子化学史の重要な構成部分である。とりわけ、19世紀後半から20世紀初期にかけて、つまり高分子概念の起源と展開の過程においてゴム化学史（そのなかでもとくにゴム構造論史）のもつ意味はきわめて大きい。その理由は、1920年代の Staudinger と「低分子会合体論」者たちとの間でなされた高分子論争の主題に対して、20世紀初期のゴム構造論の展開は先駆的な内容をもつものであったと言えるからである<sup>1)</sup>。すなわち、1910年に Pickles によって Staudinger の「巨大分子」概念に通じるゴムの長鎖状構造論が提唱され、その中ですでに1905年に Harries によって提案されていた「ゴムは1.5-ジメチルシクロオクタジエンが部分原子価によって会合したものである」という低分子会合体論に対する批判が明確になされた。その後、ゴム構造論における低分子会合体論と長鎖状分子論の間の論争が展開されたのち、Staudinger の高分子仮説が1920年に発表され、高分子論争が展開されるのである。

これまでの高分子化学史研究の中で、ゴム化学史について比較的多く論じているものとして Priesner<sup>2)</sup> や古川<sup>3)</sup>の研究があり、参照することができるが、20世紀初期のゴム構造論の重要性を考えると、その誕生の背景となる前史をより詳細に検討しておくことは意義あることと考える。<sup>4)</sup>

ここでは紙数の都合もあり、19世紀におけるゴム化学の歴史的展開を中心に論じる。20世紀初期のゴム構造論の誕生と発展については別の機会に述べることにはしたい。

## 1) ゴムの化学組成の定量

ゴムに関する最初の化学的研究は1826年に電気化学研究で知られている Michael Faraday によってなされた<sup>5)</sup>。当時の有機化学研究は動植物やその排せつ物から単離した物質の元素分析を行ない、その組成を決定することが主たる目的であった。元素分析の方法は、19世紀初期から Lavoisier, Dalton, Bertholet, Gay-Lusac たちによって研究されていた。

Faraday は、ブテン、エチレン、ナフタレン等の種々の有機化合物とともに、ゴムの技術者として著名な Hancock からもらった生ゴムの元素分析を行ない、その組成を  $C_{10}H_8$  であるとした。ただし、当時ファラデーは炭素の原子量をほぼ6であると考えていたので、彼が記した組成式は実際には  $C_5H_8$  であることを意味しており、真のゴム組成に等しいものであった。

このころ、種々の物質の中に同一組成で異なる性質を示すもの、つまり異性体、の存在が知られ始める。1920年代に Liebig と Wöhler は異なる物質であるシアン酸、雷酸のシアヌル酸が同一組成であることを発見し、Faraday も鯨油から得られたガス中の油状物質として得たベンゼンとブテンが生油気（エチレン）と同一組成であることを見出した。

1830年、Berzelius は酒石酸とブドウ酸が同一組成であることを発見し、このような例を説明するために異性 (isomerism) の概念を提出した。彼はまた、同一組成比で分子量の異なる物質について異量 (polymerism) の概念を導入した<sup>6)</sup>。こうして polymer という単語が誕生したが、それは現在のように高分子そのものを意味するものではなく、同一組成比で分子量の異なる物質を表わすものであった。それまでは物質の性質はそれを構成する元素の量的関係だけで決まるとされていたが、Berzelius の異性や異量の概念は分子の構造が性質と関係することを認識しはじめる端緒となった。

19世紀前半のゴムの化学的研究は Faraday の研究以外には次に述べる

Himly の研究ぐらいで数も少ない。当時、ゴムに対する関心が低かったわけではないが、その用途はまだ限定されたもので、需要もわずかであった。ここで、当時のゴム利用状況について簡単に述べておく。15世紀のアメリカ大陸発見とともにヨーロッパ人に知られるようになったゴムは、1770年に Priestley によって消しゴムとして利用されて一定量の需要が確立されて以来、その弾性、柔軟性、防水・耐水性などの特性をいかして氷のう、長靴、防水服などの用途が少しずつ拡大していったが、強度が低く粘着性があり、高温や低温に弱いことが克服できないうちは用途範囲に限界があった。しかし、1839年にアメリカの Goodyear によってなされた加硫工程の発見は、その後 Hancock の加硫方法をも生み出し、ゴムの用途は急速に拡大していった。19世紀半ば以後のゴムの需要の増大は、イギリスの生ゴム輸入量が1830年の23tonから、1840年332ton、1857年1,100ton、1874年6,458ton、1888年11,018ton、1897年19,816ton<sup>7)</sup>と急速に増加していることからよくわかる。こうして、ゴムに対する関心は19世紀後半には次第に高まり、その研究も増加していくのである。

## 2) ゴムの熱分解研究とイソプレンの発見

1835年、ドイツの C. Himly はゴムの熱分解生成物から二種の液体を単離した<sup>8)</sup>。その一つは彼が「ファラディン (faradyin)」と名付けた沸点33~34°Cの液体であり、もう一つは「カウチン (caoutchin)」と呼んだ  $C_{10}H_{16}$  の組成物で沸点168~171°Cの液体であった。これらは現在ではそれぞれ、イソプレン、ジペンテンとして知られているものである。カウチンとは「ゴムの素」の意であり、彼はこの熱分解生成物をゴムの構成単位として考えていたものと思われる。

また、1847年にはアメリカの C.C. Page はゴムとグッタベルカの熱分解生成物が類似していることを偶然に発見している<sup>9)</sup>。

すでに述べたようにこの頃からゴムの需要は急速に拡大する。1839年の Goodyear の加硫法の発見、1843年の Hancock の加硫法の特許出願により、製造されるゴム製品の性能は向上するとともに、新たな製品開発がなされた。1858年に Hancock の特許が切れると製造会社は急速に増加し、機械工業の発

達とも相俟って弁、パッキング、ゴムベルト、ホースなどの製品が開発され、需要も増大した。さらに1870年頃から自転車用固型ゴムタイヤが普及し、1888年にダンロップによって空気入り自転車用タイヤが考案され、ますますゴムの需要が増大した。そのため、1870年代後半にイギリスはゴムの木の栽培を企て、1880年代にはセイロンや東南アジア各地でのゴム園におけるゴム生産が行なわれるようになった。こうしてゴムは重要な原料となり、次第に科学者の関心も高まっていった。

19世紀後半に入ると、ゴムの熱分解反応についての本格的な研究が1860年にイギリスの Charles Greville Williams によって「イソプレンと天然ゴムについて」と題する論文として発表された。<sup>10)</sup> その研究の概要を述べる。彼は生ゴムをできるだけ低い温度で乾留することによって得られた生成物について研究した。ひどい匂いのする粗蒸留物を希硫酸で抽出し、水と苛性ソーダで洗浄したのち蒸留し、沸点37~44°Cの留分をとり、これを金属ナトリウム上で繰り返して蒸留して最終的に沸点37~38°Cの液体を得た。彼はこれをイソプレンと名付け、元素分析を行ない、ゴムと同じ組成比であることを示した。当時の原子量(C=6; H=1, O=8)に基づいてイソプレンの化学式は  $C_{10}H_8$  とされた。化学式  $C_5H_4$  については「我々の現在の観点に基づけばありえない式」と述べている。さらに、イソプレンを長時間放置しておくると粘性になり、酸化されやすいことを彼は見出した。この粘性の酸化された油を蒸留すると、まず未変化のイソプレンが留出し、ついで沸点が急激に上昇し、残った油は激しく分解して猛烈な煙と鼻を刺すような匂いが発生するのが認められた。その時、蒸留釜中の内容物は突然、白いスポンジ状の塊となり、それは粘着性のないもので、元素分析結果から  $C_{10}H_8O$  に相当するものであった。最初にそれが得られたときには不透明であったが、空气中に放置したり、加熱したりすると全体が透明になるのが観察された。それを燃焼したときにはゴムを燃焼したときの特有な匂いが発生したことから、その物質は疑いもなくゴムであると Williams は考えた。

このような内容から判断すると、Williams はゴムの分解生成物がイソプレンであることを確認したばかりでなく、イソプレンからゴムが生成することを

も発見し、イソプレンとゴムが Berzelius が定義した異量体 (polymer) であると推定した。そのことは彼の次の文章からも読みとることができる。

「私は弾性ゴム (Caoutchouc) の元素組成がその熱分解によって生成する炭化水素と一定の単純な関係を示すという事実に強い関心を抱いている。弾性ゴムが非晶性である上にほとんど精製できないことを考えれば注目すべきことであるが、分析結果から明らかなように弾性ゴムの組成はイソプレンやカウチンの組成と一致しているのである。」

さらに、彼はイソプレンと臭素の反応が激しく起こることをも見出している。

「イソプレンはその体積の70~80倍の水の存在下でさえ臭素と激しく結合する。下層に臭素、上層にイソプレンが入った容器を振とうすると、大きな音とかなりの熱の発生を伴って反応が起こる。生成物は細かいさらさらした臭素化物である。」

Williams に続く研究はフランスの Gustave Bouchardat によって1875年に発表された。<sup>11)</sup> 彼は熱分解生成物の定量的研究を行ない、5 kg のパラゴムから、主として一酸化炭素からなり、いくらかのメタンを含む気体40ℓ、臭素によって吸収される気体 (エチレンとイソプレン) 10 g、液体イソプレン50 g、176~180°Cで沸騰する "カウチン"  $C_{10}H_{16}$  2,000 g、および255~265°Cで沸騰する炭化水素  $C_{15}H_{24}$  600 g を得た。さらに、 $CO_2$  雰囲気下で280~290°Cにて6時間イソプレンを加熱して、非常に高粘性の生成物を得、二量体 ( $C_{10}H_{16}$ ) とともに高沸点の炭化水素化合物も生成していることを示した。

引き続き Bouchardat<sup>12)</sup> は、1879年にジイソプレンとテレピン油との類似性を示し、両者が密接に関係があると述べた。さらに、彼はイソプレンの塩化水素付加物を蒸留しようとして固体の残渣を得、その物質が「ゴムそのもののもつ弾性や他の性質を」もっており、「アルコールに不溶であるが、エーテル中

でもまた二硫化炭素中でも膨潤し、そのあとでゴムと同様に溶解する」ことを見出した。乾留するとゴムと同様の揮発性の炭化水素を生成した。彼は次のように述べている。

「私は（ゴムの）蒸留生成物中に一定量の炭化水素  $C_{10}H_{16}$  を単離した。それは  $HCl$  との反応で融点  $46^{\circ}C$  の  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  を与え、これはゴムから得られた 2 塩化水素付加物と類似していた。すべてのこれらの性質から、このイソプレンのポリマーがイソプレンの源すなわちゴムと同一であるように思われる。」

こうして、Williams が考えた「ゴムはイソプレンのポリマーである」という推論は、Bouchardat によってさらに確認された。Bouchardat は次のように明確に表現している。<sup>11)</sup>

「ひとことと言えば、ゴムは一つの炭化水素  $(C_{10}H_8)_n$  であり、それは熱によって単一の炭化水素  $C_{10}H_8$  の異量体を含む一連の化合物に分解し、少量存在するすべてのその他の蒸留生成物は、一部は不純物によるもので、一部はゴムの蒸留生成物がさらに分解して生成したものであると言える。」

以上に述べてきたように、ゴムとイソプレンの関係は Williams と Bouchardat によってほぼ確認されたとと言える。しかし、イソプレンが集まってできるゴムの化学構造についてはまだ論じられる段階でなかった。Friedrich August Kekulé は 1858 年に発表した有機化合物の構造論の論文で、炭素の原子価と原子間の相互結合の理論を展開し、1865 年にベンゼン構造論を発表した。<sup>13)</sup> これらの理論からなる枠組によって有機構造論が確立されつつあったのがこの時代であったが、次に述べるコロイド概念と関係づけて、一般論として大きい分子の存在が推論されていたにすぎなかった。

## 3) コロイドの発見と高分子化合物

Williams によるゴムの熱分解研究の翌年、1861年に物理化学分野からのアプローチによって高分子化合物に関わる重要な発見がなされた。Thomas Graham は物質の拡散現象の研究を通じて、物質を結晶性で迅速に拡散する「クリスタロイド (Kristalloid)」と結晶状態をとりにくく拡散しにくい「コロイド (Kolloid)」に分類し、後者に属するものとして珪酸水和物やアルミナ水和物のような金属酸化物の水和物とともに、澱粉、デキストリン、ゴム質、にかわ<sup>14)</sup>などの天然有機高分子化合物を挙げた。「液体拡散の物質分離への応用」と題する彼の論文の冒頭を引用する。

「多くの物質は程度の異なる揮発性をもっており、それは物質を相互に分離するのに大切な手段を与える。たとえば蒸発や蒸留の反復操作がこれにあたる。すべての液体物質がもっている拡散能はこのような揮発性に似た特性であって、やはり分析にとって同様に重要な手段を与えるにちがいないと予想しうる。そして、種々の物質による拡散能の異なる範囲も、種々の物質により蒸気圧が異なった値を示す範囲と同程度の幅をもっている。たとえば、苛性カリウムのばあいには硫酸カリウムの2倍の拡散速度をもっており、また硫酸カリウムのばあいはしょ糖、アルコール、硫酸マグネシウムのさらに2倍の拡散速度をもっていると言える。しかも、これらの物質はいずれもその拡散能に関して、揮発しやすい方の物質とされるものに属している。拡散に関して非常に緩慢で、それゆえに不揮発性物質とされるものは結晶状態をとりにくい別の部類の化学物質に属している。すなわち、可溶性の形で存在するときの珪酸水和物、アルミナ水和物およびこれに類する金属酸化物の水和物、さらに、澱粉、デキストリン、ゴム質、カラメル、タンニン、アルブミン、にかわ、植物性および動物性の抽出物質等がこれに属している。そして拡散能が非常に小さいことだけがこれらの物質に共通な唯一の性質ではなく、これらはまたその水和物がゼリーのような状態をとるという特徴をもっている。これらはしばしば水にきわめてよく溶解するが、非常に弱い力によって

溶液になっているに過ぎないし、また酸としても塩基としても、その他のあらゆる化学変化においてもきわめて弱い親和性をますにすぎない。ところが他方、生体の有機現象に介在する物質にとっては、これらに特有な物理的集合状態と化学的不活性が必要であるようである。動物体の可塑性構成要素はこのような種類の物質に属し、にかわはその典型的なものとみなされるので、これらをコロイド物質と命名し、これらの特異な重合状態を物質のコロイド状態と名づけるよう提案する。コロイド状態の逆のものはクリスタロイド状態であって、クリスタロイド状態をとっているものをクリスタロイド物質と名づける。それらの区別は明らかにきわめて本質的な分子構造の相違に基づくことは疑いない。」

こうしてゴムなどの天然高分子化合物は、他の低分子の結晶性の有機物と区別されてコロイド物質とされ、その相違は分子構造に基づくものであることが指摘されたが、分子構造の具体的内容については Graham はふれていない。

しかし、Kekulé は彼の構造論に基づいて、「分子中の各原子は1個の原子あるいは隣接した数個の原子とだけ結合し<sup>13)</sup>」そのような結合が多価原子間で生じたばあい、「網状」あるいは「スポンジ状」の「拡散しにくい分子のかたまり」となり、それが「Graham のいうコロイド状物質」であるという、明らかに高分子化合物の存在を示唆する見解を1878年に述べている。したがって、莫然としたものであるが、高分子化合物の概念が存在したのである。

#### 4) ゴム合成研究の始まり

ゴムの分解生成物であるイソプレンからゴムを再生できるということが確認されたことにより、ゴムの人工的合成をゴム以外の原料から得たイソプレンを用いて達成しようとする研究が生まれてくる。これに最初に成功したのが、当時イギリスのパーミンガム大学にいた William Augustus Tilden であった。1882年、Tilden はテレピン油の熱分解生成物中に少量のイソプレンが含まれていることを発見した<sup>16)</sup>。彼ははじめてイソプレンの構造を  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  であると正確に推定した。そして、得られたイソプレンを用いて



Bouchardat が行なった方法で濃塩酸によってゴムを合成した。また、低温では酸によるゴム生成が起こらないことも知った。さらに、彼は Williams ができなかったイソプレンの臭素付加物の単離を行ない、それが四臭化物であり、かなり分解性であることを明らかにした。

こうしてイソプレンがある種の化学物質の作用によってゴム様物質に転換され、ゴム以外の原料からイソプレン合成が可能であることが明らかとなり、ゴムの人工合成への第一歩が踏み出された。

さらに、1887年には当時のテルペン類の化学者として有名なドイツの Otto Wallach によって、光照射によりイソプレンの重合が起こり、ゴム様物質が得られることが見出された。<sup>17)</sup>

「透明な容器中でイソプレンに長時間、日光をあてたままにしておくと、いつでもイソプレンが必ず重合した。それにアルコールを混合すると生成物は分離され、それは粘性のゴム状物質で、空気中に放置しておくと多かれ少なかれ硬化した。」

Wallach の光重合に興味をもった Tilden は1892年にテレピン油から合成したイソプレンの光重合を行ない、得られた物質を加硫すると丈夫な弾性体になることを再確認した。<sup>18)</sup>

「数週間前、私はテレピン油から得たイソプレンが入ったびんの内容物のようすがまったく変化しているのを見て驚いた。びんには透明な無色の液体に代わって数個の黄色い大きな固体の塊が浮いている濃厚なシロップが入っていた。調べてみるとこれはインドゴムであるとの結論に達した。……天然ゴムに似た人工ゴムは二つの物質からなっているように思われる。そのうちの一つはベンゼンや二硫化炭素に対して他のものよりよく溶ける。人工ゴムの溶液は蒸発すると残渣を残し、それはすべての性質においてパラゴムから同様の処理で得られたものと一致する。人工ゴムは普通のゴムと同じ方法で硫黄と結合し、強い弾性の化合物となる。」

この結果、イソプレンの重合は化学物質や熱だけでなく、光によっても起こることが明らかにされた。

しかし、不飽和有機化合物の付加重合による人工的な高分子合成の最初の研究は、イソプレンのそれではなく、スチレンの重合によるものであった。1866年に Berthelot<sup>19)</sup> が発表した論文には、スチレンが加熱下で硫酸の作用によって重合したことが述べられている。それにもかかわらず、ゴム、蛋白質、セルロース等の天然高分子とスチレン重合物との関係についての考察はまったくなされていない。その後イソプレンの重合を研究した Bouchardat, Tilden, Wallach も Berthelot と彼らの研究の間にある密接な関係について気付かなかった。このことは当時の高分子の化学構造概念が不明確であいまいなものであったことをよく示している。

## 5) 分子量測定法の発見とゴムの分子量

物質の分子量は19世紀中頃まで不明確で、炭素や酸素の原子量でさえ研究者によって異なっている状況にあった。この問題に対する解決法はイタリアの Stanislao Canizzaro によって見出された。彼はアヴォガドロの仮説を適用することによって、種々の物質の気体や蒸気の密度と水素ガスの密度の比から分子量を決定した。その論文は *Il Nuovo Cimento* に「Sunto di un Corso di Filosofia Chimica fatto nella Reale Università di Genova (ジェノヴァ王立大学における化学哲学教程の概要)」と題して1858年に発表された。彼の研究によって原子量についても一致した値が使用されるようになっていった。1860年に開催されたカールスルーエの国際会議で Canizzaro の論文別刷が配布され、学界に大きな影響を与えた。

気体密度測定法によって数多くの物質の分子量が測定されたが、ゴムのような高分子化合物は気体状態で存在しえないので、この方法を適用することはできなかった。高分子化合物や種々の高沸点化合物の分子量測定がなされるようになるには、François Marie Raoult<sup>20)</sup> や Jacobs Henricus van't Hoff<sup>21)</sup> の研究による稀薄溶液則の確立を待たねばならなかった。

1880年代にフランスのグルノーブル大学にいた Raoult は溶液の融点に関す

る研究を行ない、溶液の融点降下と溶質の分子量の積が一定であることを発見し、1882年に融点降下から分子量を測定する方法を発表した。さらに、彼は溶液の蒸気圧降下の研究を行ない、溶液の沸点上昇からも溶質の分子量を測定できることを発見した。一方、van't Hoff は稀薄溶液と気体の類似性を明らかにし、一定量の溶質を含む溶媒の量とその溶液の浸透圧の積が一定になり、かつ浸透圧が絶対温度に比例することを解明した。さらに、アヴォガドロの仮説が適用される関係を明らかにして、浸透圧からも分子量測定が可能であることを見出した。こうして溶液の融点、沸点、浸透圧の変化量を測定することにより溶質の分子量を決定する基本原理が確立された。

これらの方法は直ちに種々の物質の分子量測定に用いられ、高分子化合物に対しても試みられた。ただし、高分子化合物の分子量測定をこれらの方法で行なう際に、溶質である高分子化合物を溶解すると溶液粘度が増大するという制約があるので、溶質のモル濃度がきわめて低い領域で測定しなければならず、その結果、融点、沸点、浸透圧の変化量が小さくなり、そのためにそれらの値から得られる分子量は不正確にならざるをえなかった。

1888年にイギリスの Horace Tarberer Brown と George Harris Morris<sup>22)</sup> は溶解性澱粉の水溶液の融点降下を測定し、その分子量が20～30,000の範囲であると発表した。

ゴムに関しても John Hall Gladstone と Walter Hibbert によって1889年に融点降下法による分子量測定がなされた<sup>23)</sup>。彼らはゴムのベンゼン溶液を用いて、ゴムの分子量を6,504であるとしたが、この測定値は実際の分子量よりも小さかったにもかかわらず、実際の値よりも異常に高い値が得られたのだと考えられた。これは当時の有機化学で取扱われていた分子の分子量に比べて途方もなく高い数値であったので、彼らはとまどったようであるが、それでもゴムが大きい分子であると考えたことは次の文章からもうかがえる。しかし、その構造については依然として何の推論もなされなかった。

「したがって、すべての我々の実験は、そのコロイド分子（註：ゴム分子のこと）が非常に多くの原子を有しているという確信を強いものになっている。」

同じ年に Brown と Morris は融点降下法による溶解性澱粉の分子量が 32,400 であるという結論に達し、その化学式を  $5(C_{12}H_{20}O_{12})_{20}$  と与えている。<sup>24)</sup> その後も種々の天然高分子の分子量測定が行なわれ、Sabanijeff と Alexandroff が卵アルブミンの分子量 14,000 (1891年、融点降下法)、Linter と Düll がアミロデキストリンの分子量 17,500 (1893年、融点降下法)、Rodewald と Kattein が澱粉の分子量 38,000 (1900年、浸透圧法)、Nstukoff がセルロースの分子量 5,700~12,000 (1900年、沸点上昇法) という測定結果を報告した。

これらの結果によって、ゴムを含むコロイド物質が大きい分子であるとする見方が一般的となっていた。しかし、コロイド物質の実体について理解はまだ漠然としたものであった。

#### 6) 19世紀末のゴム構造に関する知識状況と Weber の推論

1900年に発表された Carl Otto Weber の「天然ゴムの性質について」<sup>25)</sup>と題する論文は19世紀末のコロイド物質とゴムに関する知識状況を非常に正確に表現していると思われる。彼は論文の冒頭で次のように述べている。

「コロイド物質の化学の発達が著しく遅れている原因は、疑いなくまず第一にその物質の研究が実験的に非常に困難であることである。この物質は、我がクリスタロイドのばあいにおける融点や沸点あるいは溶解とみなすような状態変化の代わりに、まったく連続的な変化だけしか示さないので、この物質の物理的性質はまだほとんど不明である。さらに、コロイドとその誘導体の特徴づけが次に必要なことであるが、反応混合物からこれらを単離したり、精製したりすることは、ほとんど克服しがたい困難を有している。

このことは、実際にその機械的手段や方法においてのみ高度に発達した工業の最も重要な素材を構成する、ゴムという名でよく知られている天然物質に関するばあいと同様に、もっとたくさんのどんなコロイド物質についても認められていない。なんととってもまずゴムの元素構成はまだ疑いもなく明確なものではなく、ゴムが種々の物質の混合物であるのか、あるいは単一

の物質であるのかということもまだ不明なままである。ゴムの変種に由来する多くの種々の植物の科の多様性の原因に関する疑問に対して、我々はまだまだまったく何もわかっていない。」

さらに、Weber はコロイド物質が高分子量をもっているであろうことを推定しながらも、そのコロイド粒子と分子の関係について考察し、粒子はいくつかの分子の集合体であるかも知れないという考えを示した。加えて、当時の分子量測定法をゴムに適用することについての疑問を投げかけた。

「一つの物質の種類とみなせるコロイドは、まず第一に異常に高い分子量によって特徴づけられるということは、おそらく現在では一般に認められているであろう。しかし、コロイド分子が有限の原子コンプレックスを意味するかどうかは、まだなお未解決な問題である。コロイド状物質の分子量を測定する研究は von Pfeiffer, Linebarger, Sabanijeff と Alexandroff, Vaubel, および Gladstone と Hibbert によってなされ、1,000 から 14,000 までの値が得られている。Gladstone と Hibbert は天然ゴムについて研究し、その分子量として 6,504 という値を得た。推定されたコロイドの分子量は、溶媒の性質を変えればより小さいコンプレックスに分けられるような高度に凝集した分子コンプレックスの分子量であるということから、多くの事実が示唆される。これについての実験的諸例を私はまだ自由に示せないけれども、濃厚でゼリー状のコロイド溶液に、一定条件下で注意深く沈澱剤を添加したばあい、まったく沈澱は起こらず、ゼリーの全体としての流動化が起こるということがその事実を示唆しているように私には思える。このような流動状のゼリーは完全に透明で、変化せずに不確定な期間、この形状を保持する。硫酸炭酸繊維素、硝酸繊維素、酢酸繊維素や天然ゴムのゼリー状溶液は意外にもこの現象を示す。

天然ゴムの分子量の直接測定は異常なほどの困難を伴う。非常に稀薄な溶液でさえ著しい粘性を示し、沸騰容器の壁面に析出を起こさせることなしに沸点まで加熱できない。この困難はまた、Gladstone と Hibbert によって

初めて合成された臭素化物  $C_{10}H_{16}Br_4$  や塩素化物  $C_{10}H_{14}Cl_8$  から天然ゴムの分子量を導き出す研究の際にも生じる。これらの化合物はポリプレンのそれ自体としての非常に大きな分子量がハロゲン化のために3倍以上にも大きくなるので、この目的のために決して良くは役立たない。」

19世紀後半の構造化学の発達の中で、1892年に A. Werner は、Kekulé 原子価理論だけでは説明できない錯塩化合物について配位構造論を提唱し、のちに彼が「副原子価」と名付けた、Kekulé 原子価以外の副次的原子価の存在を明らかにした。一方、有機化合物については、1899年に F. K. J. Thiele は不飽和化合物の付加反応性を説明するために、「部分原子価」と称した副次的原子価の概念を提出した。Weber の論文からはわからないが、これらの副次的原子価の概念が彼のコロイド粒子と分子の関係についての考察に何らかの影響を与えていたかも知れない。

彼はさらにゴム分子の構造についてもいくつかの知見を示した。それはゴム分子が開鎖状のポリテルペンであるということと、ゴムの  $C_{10}H_{16}$  単位には二つだけの（三つではなく）二重結合を含むということである。彼はこれらの推論をハロゲン化ゴムの研究から導き出した。

Weber の論文は19世紀ゴム化学の到達点を示すとともに、20世紀初頭から出現しはじめるゴム構造論の出発点でもあった。

## おわりに

ゴムの化学研究は19世紀前半、その元素組成分析によって開始された。19世紀後半に入り、物質の構造概念が芽生えてくると、ゴムの熱分解によりその構成成分を明らかにするための研究が行なわれ、1880年頃までにゴムとイソプレンの関係が明確になった。同じ頃にコロイド概念が生まれ、それがゴムを含む天然高分子化合物と関係づけて考えられるようになると、高分子の存在が概念的に考えられるようになった。1880年代に物質の分子量測定法が発見されるとゴムも大きい分子量をもつことが確認されるが、構造決定の方法が未確立であり、コロイド粒子と分子の関係が不明確であったために、19世紀末にはまだ具

体的なゴム構造論が展開されるには至らなかった。しかし、1880年代から現われはじめたゴムの人工的合成研究の成果もふまえ、着実にゴム構造論誕生の準備が積み重ねられていたと言える。

20世紀初期のゴム構造論は、19世紀ゴム化学の基礎の上に、新たにオゾン化やハロゲン化、ハロゲン化水素化等によるゴム分子の変化および変化したゴム分子の分解反応などの反応化学から得られる知見を加えて生み出されてゆく。その際、19世紀末に現われはじめた「副原子価」や「部分原子価」のような Kekulé 原子価以外の副次的原子価の概念が、低分子会合体論を生み出す重要な契機となり、Harries に代表される会合体論と Pickles に代表される長鎖状分子論の論争が起こり、のちの高分子論争につながっていくのである。

(注)

1) この見解は以下の機会に述べた。

和田 日本科学史学会第31回年会、「1910年代における Pickles と Lebedeff の高分子論」研究発表講演要旨集 A-103, 1984. 6. 2. 於京都大学

和田 「高分子化学の原典 (2) S.S. Pickles『弾性ゴムの構造と合成』大阪経済法科大学論集 第23号 p. 27 (1984)

和田 1984年度日本科学史学会京都支部、「20c 初期ゴム構造論と高分子概念」阪神支部合同例会、1984. 12. 1. 於日伊京都会館

- 2) C. Priesner “H. Staudinger, H. Mark and K.H. Meyer” Verlag Chemie, 1980
- 3) Y. Furukawa “Staudinger, Carothers, and the emergence of macromolecular chemistry” Univ. Microfilms International, 1983
- 4) 中川 「ゴム物語」大月書店、1984. においても、ゴム化学、ゴム構造論について歴史的に述べられているが、19世紀においては Faraday の研究について簡単に述べられているだけで、「その後19世紀のあいだ、ゴムの化学的研究として目ぼしいものはない。」としており、20世紀初期の Pickles 等の研究についてもまったくふれられておらず、きわめて不十分な記述となっている。
- 5) M. Faraday, Quaterly J. Sci., **21**, 19 (1826)
- 6) J.J. Berzelius, Berzelius Jahresbericht, **12**, 63 (1833)
- 7) C. シンガー、E. J. ホームヤード、A. R. ホール、T. I. ウイリアムズ編 (高木訳)「技術の歴史」10巻、第31章『ゴムの製造と利用』(S. S. ピックルズ) 筑摩書房 1979
- 8) C. Himly, Annalen, **62**, 233 (1847); Tthesis, Göttingen, 1835
- 9) C. C. Page, Goodyear's Gum Elastic, Vol. I, p. 30 (1847)
- 10) G. Williams, Phil. Transactions, **150**, 241 (1860)

- 11) G. Bouchardat, Ber., **8**, 904 (1875)
- 12) G. Bouchardat, Jahresbericht der Chemie, **1879**, 577
- 13) F. A. Kekulé, Annalen der Chemie und Pharmacie, **106**, 129 (1858)
- 14) T. Graham, Philosophical Transactions, **151**, 183 (1861). この翻訳が、立入訳「Th. グレアム、コロイドの発見」高分子化学協会出版部 1949. として出ている。本文中の訳文はこの訳書をも参照した。
- 15) F. A. Kekulé, Nature, **18**, 210 (1878)
- 16) W. A. Tilden, Chem. News, **46**, 120 (1882), J. Chem. Soc., **45**, 411 (1884)
- 17) O. Wallach, Liebigs Annalen, **238**, 78 (1887)
- 18) W. A. Tilden, Chem. News, **65**, 265 (1892)
- 19) M. Berthelot, Bull. Soc. Chim., **6**, 294 (1866)
- 20) F. M. Raoult, compt. rend., **95**, 1030 (1882); compt. rend., **101**, 1056 (1885)
- 21) J. H. van't Hoff, J. Phys. Chem., **1**, 481 (1887)
- 22) H. T. Brown and G. H. Morris, J. Chem. Soc., **53**, 610 (1888)
- 23) J. H. Gladstone and W. Hibbert, J. Chem. Soc. Abstracts, **56**, 1207 (1889)
- 24) H. T. Brown and G. H. Morris, J. Chem. Soc., **55**, 462 (1889)
- 25) C. O. Weber, Ber., **33**, 779 (1900)