

スライムの化学構造に関する 一考察

福島県立福島高等学校サイエンス探究

クラス化学班スライムグループ

1. 動機・目的

スライムは不思議な感触をもった有名なおもちゃである。私達はこの不思議な感触に魅了され、スライムについて研究を行うことにした。調べてみると、その化学構造にはまだ不明な部分も多いようであった。そこで「スライムの化学構造を調べる」ことをテーマとし、2年間研究をしてきた。これまで何度か発表する機会があったが、そのたびに「専門的な分析機器を使えば簡単にわかるのではないか？」との指摘を受けた。しかし、私たちは敢えて専門的な装置を使わずに、自分たちの独自の視点で、この課題に挑戦することにした。なお、昨年度も同様の研究課題で応募しており、一部の内容については、昨年度の結果と重複する部分もあるが、今回はこれまでの研究結果をまとめて報告することにする。

2. 実験テーマの概要

スライムはポリビニルアルコールとホウ砂（四ホウ酸ナトリウム10水和物）を混ぜることによって作ることができる。スライムの構造については、参考文献（1）にまとまっていたので、この文献を読みながら考えることにした。スライムはポリビニルアルコールのヒドロキシ基とホウ酸イオンが結合し、架橋点となることによりできると言われている。その結合部分については、参考文献（1）を元にして、いくつかの可能性があることが分かった。そこで、次のテーマについて検討することにした。また、テーマ1の検討過程で生じた疑問から、デンプンとホウ砂の結合についても検討することにした。

テーマ1：結合する部分の構造（1, 3ジオールか、1, 2ジオールか？）

テーマ1の番外編：デンプンとホウ砂の結合についての考察

テーマ2：結合する部分の結合様式（共有結合か、水素結合か？）

参考文献（1）では、結合部分は1, 3-ジオール、水素結合であり、水素結合であるために早い交換が起きていると述べている。しかし、本当にそうなのか、確認する方法を独自に考えながら研究を行った。

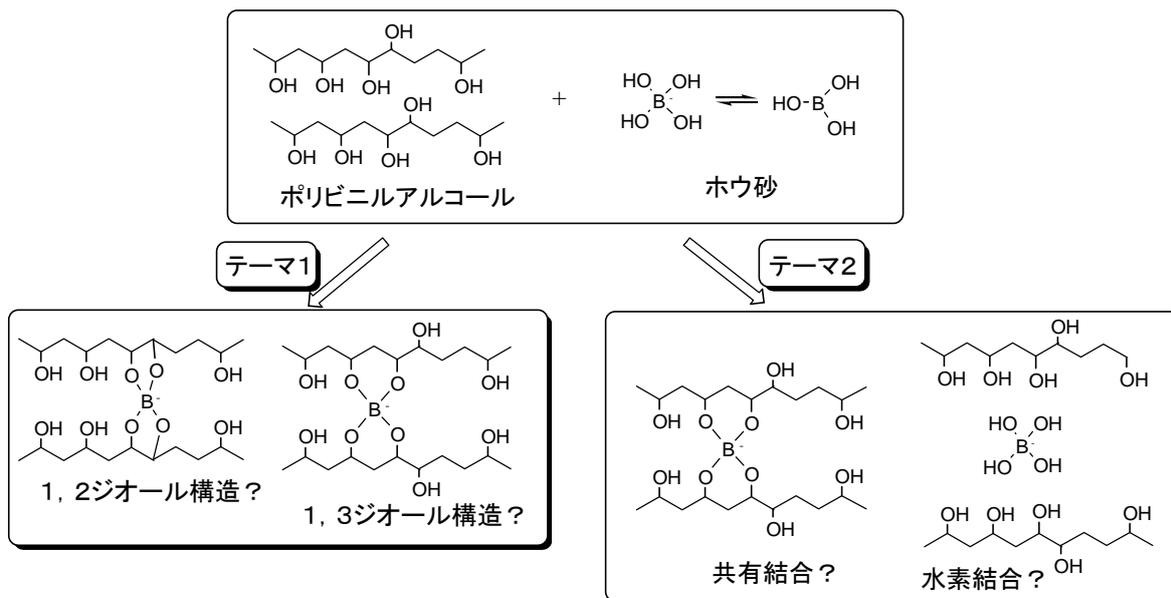


図 1

3. テーマ 1 : 結合する部分の構造 (1, 2-ジオール構造か、1, 3-ジオール構造か?)

参考文献 (1) によれば、ホウ砂は水溶液中でホウ酸イオン (B(OH)_4^-) とホウ酸 (B(OH)_3) で平衡状態になっており、ホウ酸とアルコールが反応すると水素イオンが発生するとされている。もし水素イオンが発生するのであれば、反応を pH の変化で調べることができると考えた。そこで、ポリビニルアルコールとホウ砂を反応させてスライムを作り、pH の変化を調べた。すると、反応前のホウ砂水溶液の pH が 9. 2 であったのに対し、反応後のスライムの pH は 8. 7 まで下がり、水素イオンが発生していることがわかった。次に、結合する部分の構造を調べるために、ポリビニルアルコールのモデル化合物として、低分子のアルコールを用いてホウ砂と反応させ、pH の変化を調べることにした。

用いた物質は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1, 3-プロパンジオール、エチレングリコールである。また、それ以外で、水酸基を多く持っている物質として、グリセリン、ブドウ糖についても実験を行った。それぞれのアルコールの量を変えて、ホウ砂と反応させ、pH の変化を観察した。

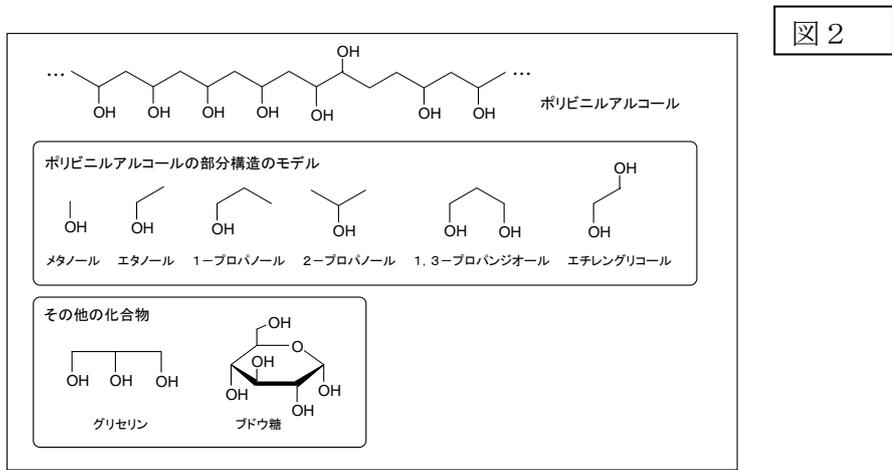
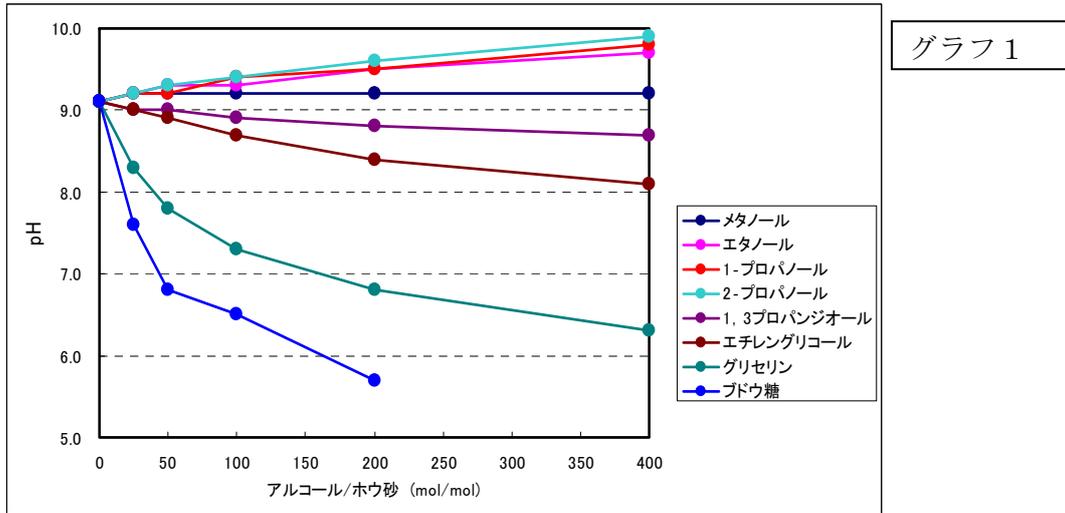


図 2

その結果をグラフ 1 に示す。横軸は、アルコールとホウ砂の比で、ホウ砂 1 に対してアルコールをゼロから 400 倍まで反応させた。縦軸はその時の pH を示す。



グラフ 1 から、3 つの特徴を挙げる事ができる。

ひとつは、一価アルコール（分子内に 1 つ水酸基を持つアルコール）とホウ砂の反応では pH が上がっていくのに対し、多価アルコール（分子内に 2 つ以上の水酸基をもつアルコール）では、全ての場合で pH が低下するという傾向である。昨年度まで、この原因についてよくわからなかったが、考察を深めていくうちに、一つの仮説を考えることができた。

まず、一価アルコールにおける pH の上昇は、水酸化物イオンの発生を示している。また、多価アルコールにおける pH の下降は、水素イオンの発生を示している。アルコールとホウ砂との反応で水酸化物イオンや水素イオンが発生する反応を深く考察してみると、下図のような反応を考えることができた。

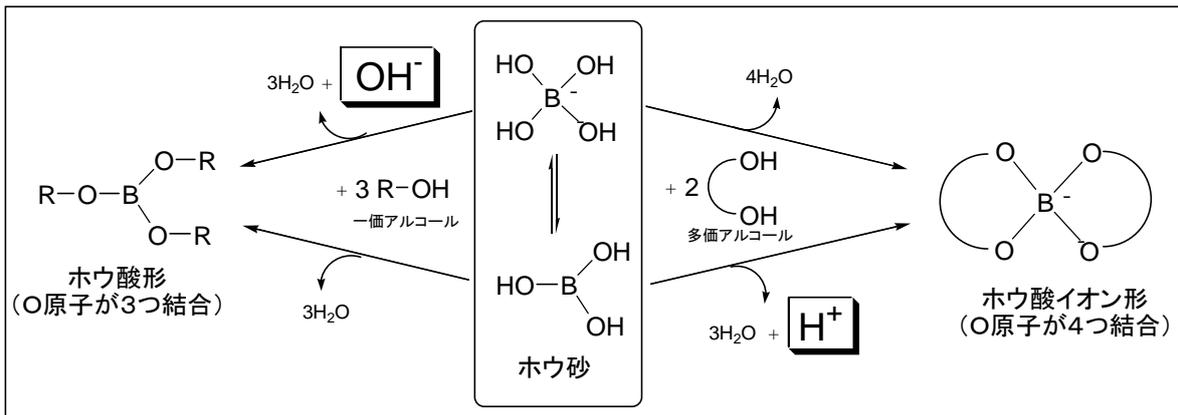


図 3

ホウ砂は水溶液中でホウ酸イオンとホウ酸の平衡状態にある。この 2 つの状態から水酸化物イオンが発生するのは、ホウ素に 3 つの酸素原子が結合した「ホウ酸形」になるときであり、水素イオンが発生するのはホウ素に 4 つの酸素原子が結合した「ホウ酸イオン形」になるときである。従って、一価アルコールが反応したとき（pH 上昇＝水酸化物イオン

発生)は「ホウ酸形」、多価アルコールが反応したとき(pH下降=水素イオン発生)は「ホウ酸イオン形」になっていると推定することができる。参考文献(2)から、多価アルコールで「ホウ酸イオン型」になるのは、多価アルコールのキレート効果により、その形が安定になるためと考えられる。今回、pHの変化を調べ、それを深く考察することで化合物の構造まで推定することができた。この構造を考え出せたときはとてもうれしく感じた。

グラフから得られた2つ目の特徴は、1,3-プロパンジオールとエチレングリコールの反応性についてである。2つの場合を比べると、まずエチレングリコールの方がpHは低くなった。このことはエチレングリコールのほうが反応しやすいことを示している。さらに低下したpHから、ホウ砂がどの程度反応しているか計算したところ、アルコール/ホウ砂=200の場合、エチレングリコールでは入れたホウ砂のうちの0.1%、1,3-プロパンジオールでは入れたホウ砂のうちの0.06%しか反応していないことが推定された。このことから、入れたホウ砂はほとんど反応していないことが伺えた。この結果は私たちにとってとても意外だった。また、1,3-プロパンジオールと比べて、エチレングリコールの方が反応しやすいものの、その差は小さいことも分かった。実際のポリビニルアルコールスライムでは、1,3-ジオールのつながりが98~99%、1,2-ジオールのつながりが1~2%存在すると言われており、この割合を考え、実際には1,3-ジオールのつながりで生成する構造が主に存在していると私たちは結論づけた。

グラフから得られた3つ目の特徴は、グリセリンやブドウ糖とホウ砂の反応では、pHが非常に大きく低下し、分子内の水酸基が多いほど、ホウ砂と反応しやすい傾向が見られたことである。グリセリンやブドウ糖は、ポリビニルアルコールの部分構造とは直接関係はないが、この高い反応性に注目してみた。

4. 糖とホウ砂、およびデンプンとホウ砂との反応

もし、ブドウ糖がホウ砂とよく反応するのであれば、ブドウ糖の高分子であるデンプンも、ホウ砂とよく反応する可能性がある。反応すれば、デンプンがホウ砂によって架橋され、スライムと同様な物体ができるのではないかと考えた。そこで、実際にデンプン水溶液とホウ砂を反応させてみた。しかし、結果は予想に反して見た目では全く変化がみられず、スライムの時のような急激に粘性が高くなる現象は見られなかった。

この現象について、ある発表会で「OH基の立体構造が影響している可能性はないか？」というアドバイスを受けた。そこで、OH基の立体構造について考えた。ブドウ糖に存在する複数のOH基については、隣り合った2つのOH基で、同じ側にあるシス型構造(シス1,2-ジオール構造)と反対側にあるトランス型構造(トランス1,2-ジオール構造)が存在している。その立体構造の違いによって反応性が変わるのではないかと考えた。

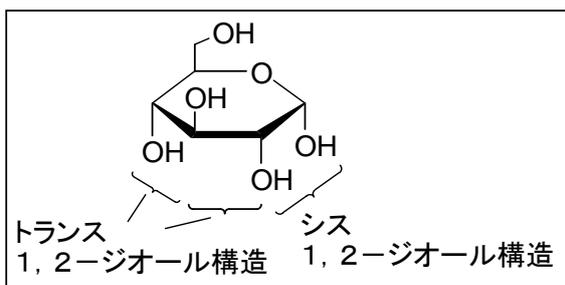


図 4

ここで、ブドウ糖のモデルとしてシス 1, 2-シクロヘキサンジオールとトランス 1, 2-シクロヘキサンジオールを用いて、ホウ砂と反応させ、pHの変化を調べることにした。これらの化合物は参考文献(3),(4)を参考に、福島大学の実験室などをお借りしながら、自分たちで合成した。なお、この化合物は2ヶ月かけてようやく合成することができた。実験操作は以下のとおりである。

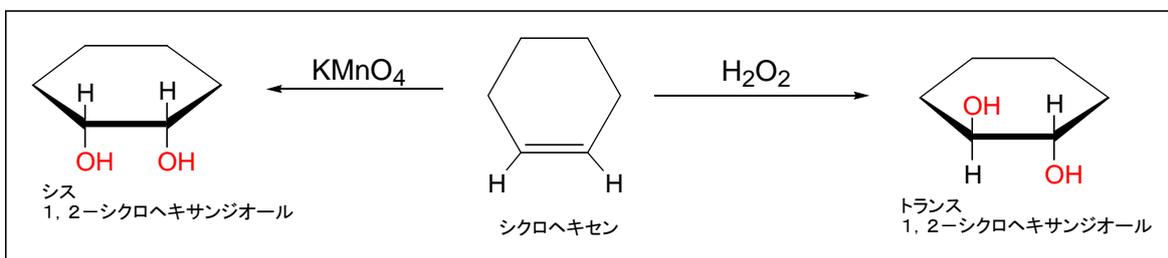


図 5

シス 1, 2-シクロヘキサンジオール：シクロヘキセンを水に分散させ、そこに過マンガン酸カリウム水溶液を滴下した。反応後、二酸化硫黄を吹き込んでマンガン化合物を還元し、さらにその水溶液から溶媒を全て留去すると、薄桃色の固体が得られた。この固体からソックスレー抽出器を用いてジクロロメタンに溶解する成分を抽出した。ジクロロメタンを留去すると、白色結晶状のシス 1, 2-シクロヘキサンジオールが得られた。

トランス 1, 2-シクロヘキサンジオール：シクロヘキセン、過酸化水素水、ナフィオンを入れ、55℃で20時間反応させた。ナフィオンをろ過で除き、ろ液に二酸化マンガンを加え、残っている過酸化水素を分解した。二酸化マンガンを除いた溶液から水を留去すると、固体と油状物質の混じりものが得られた。これをアセトンに溶かし、溶液を冷凍庫で冷やすことにより白色結晶状のトランス 1, 2-シクロヘキサンジオールが得られた。得られた結晶は赤外吸収スペクトルという装置を用いて目的の化合物であることを確認した。



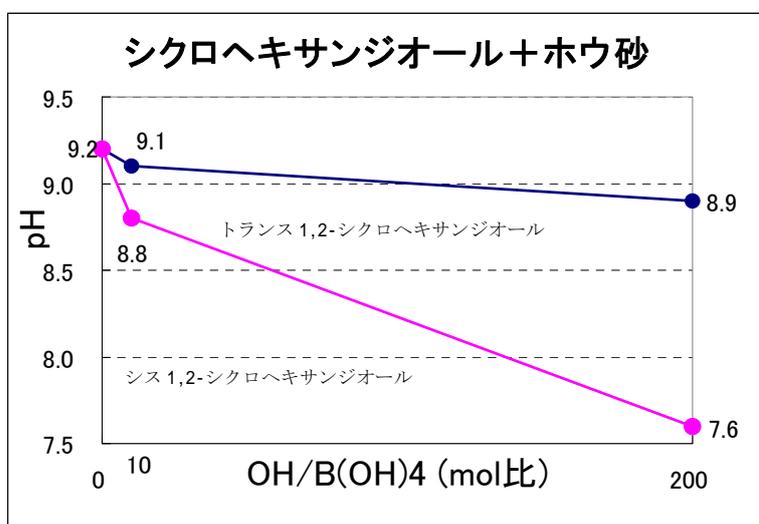
写真 1

得られた2種類のシクロヘキサンジオールをホウ砂と反応させ、pHの変化により反応性を調べた。

その結果をグラフ2に示す。横軸はアルコールのOHとホウ酸の比で、縦軸はpHを表している。

このグラフから、トランス1,2-シクロヘキサンジオールよりもシス1,2-シクロヘキサンジオールの方が、はるかに反応しやすいことが分かった。このことから、ブドウ糖においてもシス1,2-ジオール部分がホウ砂と非常に反応しやすいことが考えられる。

ここで、ブドウ糖とデンプンの構造に注目すると、ブドウ糖にはシス1,2-ジオール構造が存在するのに対し、デンプンにはシス1,2-ジオール構造は存在していない。(図)ブドウ糖とホウ砂はよく反応し、デンプンとホウ砂で反応がみられなかったのは、このシス1,2-ジオール構造の有無が大きく影響していると考えた。



グラフ2

さらに、この結果から、スライムの立体構造についてもポリビニルアルコールのOH基がシス形のように、同じ側にあるような部分で結合していることも十分考えられる。このことについては今後さらに検討していきたい。

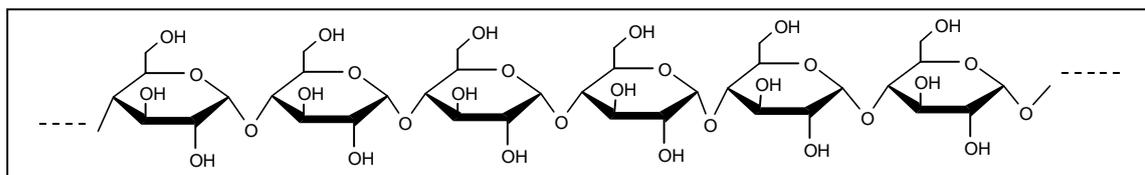


図6

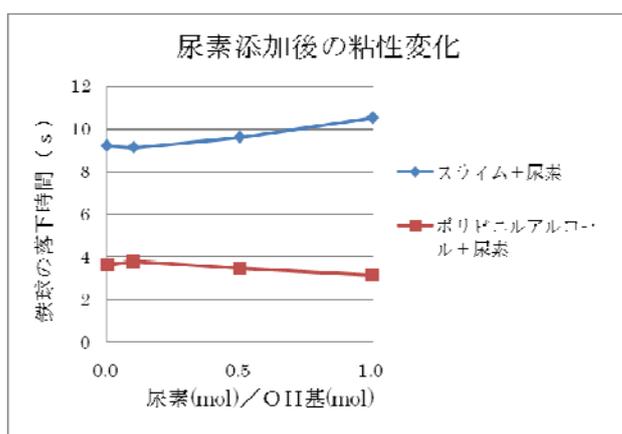
5. テーマ2：結合部分の結合様式（共有結合か、水素結合か？）

私たちは昨年度、スライムのなかのポリビニルアルコールとホウ砂の結合は、ブドウ糖を添加するだけで切れてしまうほど、非常に弱い結合であることを発見した。弱い結合であることは、この部分の結合が水素結合であることを示しているように思える。参考文献(1)においても、この結合が水素結合であることを推定している。しかし、一方で、「弱い結合だから水素結合である」と断定することはできない。スライムの中のポリビニルア

ルコールとホウ砂の結合は、共有結合であるという説もあり、はっきりしていない。そこで、この部分の結合は水素結合なのか、共有結合なのか、考えてみることにした。

DNAの二重らせん構造においては、2本のDNA鎖が水素結合により結合している。この結合を切断するためには、尿素がよく使われる。また、水素結合は塩を加えることによって切断することができると言われている。そこで、スライムに尿素及び食塩を加えて、状態の変化を調べてみることにした。対照実験として、ポリビニルアルコールのみの場合も同様に行い、違いが見られるかどうか調査した。

まず、尿素の影響を調べた。スライムとポリビニルアルコールそれぞれに尿素を少しずつ添加していき、粘性の変化を調べた。粘性については、一定量の溶液に鉄球を落とし、鉄球が底まで落下する時間で計ることにした。その結果、スライムではある程度の量の尿素を添加すると、粘性は上がっていき、その後、粘性が低下していく現象が見られた。一方、ポリビニルアルコールに尿素を添加した場合には、粘性は下がる一方だった。結合が切れれば、粘性は下がっていくはずであるが、スライムにおいては途中粘性が上がるという不思議な現象が見られた。この理由はよくわからないが、少なくともスライムとポリビニルアルコールでは、尿素の作用の仕方が異なることが明らかになった。



グラフ 3

次に、スライムとポリビニルアルコールに食塩を少しずつ加える実験を行った。この反応はよく知られており、スライムから子どものおもちゃであるスーパーボールを作る方法としてインターネット等にもよく掲載されている。もし、ホウ砂とポリビニルアルコールの結合が水素結合であれば、食塩の添加でその結合は切れて、ポリビニルアルコールのみ的高分子が析出するのではないかと考えた。この考えから、「スライムに食塩をいれて析出する高分子」と、「ポリビニルアルコール水溶液に食塩をいれて析出する高分子」の性質が同じであれば、結合は水素結合、そうでなければ共有結合の可能性があるのでないかと考えた。

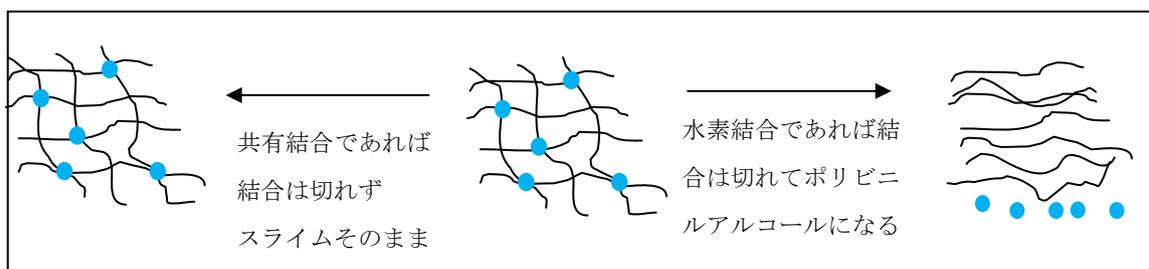


図 7

スライムとポリビニルアルコール水溶液に、それぞれ食塩を入れてゴム状の高分子をつくってみると、どちらも白色固体であり、見た目では全く区別できなかった。これを区別する方法については、昨年度まで思いつかなかったが、今年度は、それぞれのゴム状高分子を再び水に溶かして pH を測定してみるという方法を考えた。測定の結果、スライムから析出した高分子の溶液の pH は 8.7 であり、もとのスライムの pH とほぼ同じだった。また、ポリビニルアルコール水溶液から析出した高分子の溶液の pH は 5.5 であり、こちらも、もとのポリビニルアルコールとほぼ同じであった。この pH の違いから、スライムに食塩をいれて析出する高分子と、ポリビニルアルコール水溶液に食塩をいれて析出する高分子の性質は異なること、すなわちスライムのなかの結合は食塩では切れないことが分かった。

尿素を添加した実験と、食塩を加えた実験結果、特に後者の実験結果は、スライムのなかの結合が水素結合ではなく共有結合であることを示唆している。したがって、私たちはスライムの結合は共有結合であると推測した。

一般に共有結合は非常に強く、簡単には切れないと言われている。しかし、例えばホウ砂（四ホウ酸ナトリウム 10 水和物）は、もともとホウ素と酸素の共有結合が多数存在する化合物であるのに、水に溶かすと簡単にその結合が切れて、ホウ酸イオンやホウ酸に変わる。このように、ホウ素と酸素の結合は共有結合であるのに、簡単に切れてしまうことも知られており、今回の結合が共有結合であっても不思議ではない。結合が弱いからと言って簡単に水素結合であると参考文献（1）では結論づけているが、これはあまりにも安易であると感じた。一方、私たちの実験についてもまだ推測の段階である。今後、水素結合を切断する他の試薬などを用いてさらに確認を行っていきたい。

7. まとめと今後の課題

私たちは今回、スライムの構造について、3つのテーマを持って研究を行った。

(1) ポリビニルアルコールの部分構造のモデルとして、様々なアルコールとホウ砂との反応を検討した。pH の変化を観察することにより、以下のことが推定できた。

一価アルコールと多価アルコールでは、ホウ砂と結合する様式が異なり、一価アルコールではホウ酸形の構造を、また多価アルコールではホウ酸イオン形の構造をとっている可能性がある。

エチレングリコール（ポリビニルアルコールの 1, 2-ジオール部分のモデル）の方が、1, 3-プロパンジオール（ポリビニルアルコールの 1, 3-ジオール部分

のモデル) より反応しやすい。

ポリビニルアルコールの構造の比率を考えると、主に1, 3-ジオールで結合している。

反応しているホウ砂の割合は非常に小さい。

(2) ブドウ糖とホウ砂は、非常によく反応するが、ブドウ糖の高分子であるデンプンはホウ砂と反応しない。この原因を、自分たちで合成したモデル化合物を用いて検証した。その結果、OH基の立体構造によって反応のしやすさが決まり、シス1, 2-ジオール構造が存在すると、ホウ砂は非常に反応しやすいことが分かった。

(3) ポリビニルアルコールとホウ砂の結合については、水素結合を切断する作用がある尿素や食塩を添加して検討した。その結果、共有結合の可能性が高いと考えた。

8. 参考文献

(1) E.Z.Casassa; A. M. Sarquis; C.H. Van Dyke, The Gelation of Polyvinyl Alcohol with Borax. Journal of Chemical Education. 1986, vol. 63, no. 1, p. 57-60.

(2) 卜部吉庸著、化学I・IIの新研究(三省堂) p 565

(3) J.E.Taylor, Permanganate Peroxidation of Cyclohexene. III. Canadian Journal of Chemistry 1985, vol63, p 2777-2780.

(4) 特許公開広報 2003-212804号

謝辞

本研究を行うにあたり、日本合成化学工業株式会社様よりポリビニルアルコールのサンプルをいただきました。また、福島大学共生システム理工学類教授 猪俣慎二先生に、文献調査や化合物の合成などご協力をいただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

福島県立福島高等学校

サイエンス探究クラス化学班スライムグループ

3年青野 友紀、3年谷島 知華、2年阿部 晴奈