オリゴマーにかける夢

神 原 周*

オリゴマーに眼をつけるまで

1人の人間が考え出したことが、ある研究室の運命を全く変えてしまうことがある。伊藤整さんの「氾濫」のように、そこには人間の意志以上の不思議な力が作用する。この間見たピカソ展で、絵の傍の壁面に「絵は書き出したらもう自分の力ではどうにもならない方向にうごき出すものだ」というような意味のピカソの言葉がかかっていたが、私はそれに深い感銘を受けた。

私は数年前から東工大とかけもちに早稲田の高分子の研究室のめんどろをみている。早稲田には故小栗捨蔵教授が開かれた和紙に関する研究の伝統はあり、篠原教授もその流れをくむ後継者である。しかしいまの世の中の第一線で仕事をしている卒業生諸兄にしてみると、そこに近ごろ急速に発展してきた合成高分子を専攻する研究室がないことはどうも心もとなく、何かにつけて不便である。先輩の中にはひびきつめ談判のように、お前ひと肌ぬいでめんどろをみてやれといわれる方もある。私も何とかしたいという気はあるが、何しろひどい貧乏世帯で、年間の研究費なども私が東工大でつかえる額の1/10にも足りない。そこに新しい合成高分子の研究室をもり立て、特色をもたせてそだてあげようという注文である。

日本でも外国でも、高分子の研究者は実に多い。J. Polymer Sci. や Makromol. Chem. をめくってみても、高分子学会の年次大会や討論会に出てみても、よほど気を確かにもたないと、こっちがぼうっとしてしまっただけで何かしらいやだな気持ちになり、おれはもう高分子はやめようか、などと弱気になりかねない。有能練達なベテランから、新進気鋭なジュニアまでが、うのめたかめめで、何かひと旗あげようとせりあっている世界である。

そこにほとんど裸一貫、徒手空拳、なんの伝統があるわけでもなく、得意な研究手段をもつでもなく、割り込ん

でゆこうというのである。

これはなみだいていのことではない。何かいままであまり人が眼をむけず、手もつけないことを考えよう。えらい先生がたがさんさん食いちらした後を追いかけてみたところで肉のついた骨もろくに拾えず、下手すればふくろだたきにあうぐらいが関の山である。

幸い私の手もとには高分子の文献を整理したカードが1万枚以上もたまっている（これはポリマーカードという名で東工大の文献普及会が印刷、発売しているので、ご希望の方にお分けできる）。そのカードをつくってみて、ほとんど文献のないあたりに眼をつけた。その結果選出したのがオリゴマーである。

もちろん近ごろテロメリゼーションという反応はあちこちで手がけ出された。モノオレフィンやジエン類の2量体や3量体の合成や利用にはなかなか面白そうなこともある。テロメリゼーションで特定の分子量のオリゴマーだけを収率よくつくる研究も重要である。ソビエトの7ナイロン ENANTH の文献など読んでも、どうも肝心のところがぬけているようで自分でもやってみたくなる。

しかしもう少し範囲を広げて、2量体から100量体ぐらいいまでをオリゴマーと考え、その物理化学を体系づけようとする努力はまだほとんど行なわれていない。このあたりの生成論と構造論と物性論を関連づけながら研究を進めていったら、単に低分子化学と高分子化学との間の強い橋かけになるばかりでなく、高分子化学にとってもゆたかな収獲をもたらすにちがいない。そう考え出したら、もうまるで鬼の首でもとったように嬉しくなってしまう、私はただ一人、毎晩オリゴマーの夢を見ながら、その実験計画を頭の中で追いまわした。

だがこれはあぶない。そんな面白そうなことをどうしていまだあまり多ぜいの人が眼をつけないのだらう。それには何かひどくやりにくい面倒なことがあり、それをのり越えるのは大へんなのかも知れない。いまだ無数の先人がその壁にぶちあたり、おとし穴におちこみ、死屍るいり、一報も残さず敗退しているのではないだろうか。そう考え出してまたオリゴマーの研究をとり上げたときに出あうであろう困難をあらゆる角度から

* Shu KAMBARA 東京工業大学教授・早稲田大学講師・工博
Expectation for Oligomers

拾い上げてみることにした。おそらくその最大の困難は特定の重合度のオリゴマーを的確に生成反応系から分離、採取し、精製し、その分子量、分子量分布を測定するあたりにあるだろう。しかし、その困難は致命的なものとは考えられない。あらゆる悪条件を拾い上げたうえ、いよいよオリゴマーの研究に突進しようと腹を決めたのは4、5年前である。

スチレンオリゴマー

こう決心はしたものの実際問題として、なにをモノマーに選び、どういう重合形式を採りあげてオリゴマーには入っていくか問題である。なにしろ早稲田の研究室は前に書いたような貧乏世帯である。あまりこったことを手始めに考えても動き出せるかどうかかわからない。ブタジエンのオリゴマーなどというのは私にとっては大きな魅力はある。それがCODのような環状化合物になるか、鎖状のオリゴマーになるか、その触媒の作用機作も大切なおもしろい問題ではあるが、ブタジエンやイソプレンとなると東工大での経験からしてもそう簡単にはいかない。やはり手始めには室温で液体のモノマーの方が便利である。しかもモノマーとオリゴマーとの分離、精製、分子量測定などがなるべくやりやすいものを選んだ方がよい。そう考えたあげくスチレンを選び出した。

オリゴマーのつくり方にもいろいろある¹⁾。しかし手始めにはできるだけ単純なハロゲン化合物を連鎖移動剤とするラジカル重合から手をつけることにした。

実験を始めるといろいろおもしろいことが出てくる。連鎖移動剤として四塩化炭素を使うことはよく知られているが、スチレンオリゴマーの末端についた $-CCl_3$ は案外反応性に乏しく、それに勝手な化学反応を起こさせることは面倒である。いろいろ考えたあげく、スチレンモノマーをハロゲン化して簡単に得られる1クロロ2,クロロフェニルエタン、 $Cl-CH_2-CH-Cl$ 、1ブロモ2ブ

ロモフェニルエタン $Br-CH_2-CH-Br$ などを連鎖移動

剤としてそのベンゼン溶液中でスチレンオリゴマーをつくると、両末端とも一級ハロゲンのものが簡単に得られ、そのつぎの反応につかうのにも便利なことがわかってきた。またBrの場合にはきわめて容易に脱臭化水素して両末端が二重結合のオリゴマーになることもわかった。

さらにそのオリゴマーの両末端を液安で処理することを考え、防衛大の下教授や東北大非水研の先生方にいろいろお世話になり、教えていただいた。ここでお礼を申

しあげる。アミノ基に変えたり、 $-OH$ や $-COOH$ に変えたりしていろいろおもしろいものができてきた。このあたりの先駆者として、いま篠原教授の助手をしている土田英俊博士が孤軍奮闘よく道を開いてくれた。

どうにかこの研究もおもしろく発展しうだと思いついたので岡村誠三教授にお願いして京都の生活科学研究所(いまの生産開発科学研究所)から近江網絲の研究費を早稲田に2、3年づけていただき、たいへん助かった。このご恩は一生忘れられない。

いろいろ実験をしているうちに、スチレンオリゴマーの摩擦帯電の付号とその帯電量が、末端基の種類、平均重合度によってひどく変わってくることがわかった(この結果はすでに高分子学会の年次大会その他で発表している)。この現象は電子写真とか、ポリマーの帯電防止とか、いろいろな方面でたちまち眼をつけられ、急に忙しくなってきた。

固体物性として

オリゴマーの摩擦帯電に果して末端基だけが主として影響するのか、側鎖はどう影響するのか、非常におもしろい、かつ重要な問題である。この問題についていま早稲田の応用物理の岡本正晴教授と協同して研究をすすめているが、オリゴマーというのは末端、側鎖、重合度などを自由に変えることが比較的やさしいので、この点まことに都合の良い重宝なモデルである。摩擦帯電についていままでもこういう方向からは入っていった研究は全くない。それだけにいままでも知られていなかった摩擦帯電の本質について新しい知見が得られるだろうと期待をかけている。

高分子工業の立場からも、合成繊維の帯電防止とか、レコード用の帯電しないPVCとか、写真フィルムのストリークの防止とかいろいろ重要な問題があり、場所と人手と研究費があつたらぜひやってみたい仕事は山ほどある。

もう少し立ち入って考えてみると摩擦帯電というようなかなり巨視的な界面現象にオリゴマーの末端基が大きく影響するということになると、オリゴマー分子の立体規則性の影響も現われるか、どうかも問題にしたい。普通の連鎖移動剤を大量に使い、ラジカル重合でオリゴマーをつくっていたのでは立体規則性の高いものは望みにくいが、いろいろな形のイオン重合触媒により、立体規則性オリゴマーをつくることはできるはずである。現在ナトリウムメトキサイドなどを触媒として立体規則性の高いMMAオリゴマーの合成に着手したが、この方面にもまた大きな夢が続いている。

こうしたオリゴマーの二次転移点とか、小角散乱とか、固体構造とその物性を結びつけて、研究しなければならない問題もまた数かぎりなくある。いまの私には何

も判然したことはいえないが、オリゴマーにセグメントの概念をどう結びつけたらよいかも考えてゆきたい。

溶液論として

オリゴマーの溶液論となると、これまた全然手がつけられていないといってよい。幸に分子量で5,000ぐらいまでは、溶液と溶媒との蒸発熱の差を利用した分子量測定装置 (Vapour Pressure Osmometer) がオリゴマーの研究に有力な道具として役立つので、東工大でも早稲田でもこの装置を買い非常に重宝している。そのような何らかの方法で測定したオリゴマーの分子量と溶液粘度、その濃度、温度依存性を測定し、整理することも重要である。正確な測定には苦勞するであろうがオリゴマー溶液の表面張力や光散乱もやりたい仕事である。

いま名大理学部宮原研究室とか、教育大の小寺研究室とか、理研の和田研究室などにいろいろオリゴマーの物性の測定をお願いしているが、それぞれ専門の立場でオリゴマーを扱っていただくと新しいおもしろいことがわかってきそうで真に愉しみである。分子量、末端基などが確定されたオリゴマーをモデルとして、新しい物理化学的な実験をしてみたいというご希望の研究室があったら、数gずつの試料ならお分けできると思うのでご相談に応じたい。

新しい物質への夢

オリゴマーにかけられるのも一つの大きな夢は両末端、重合度既知のオリゴマーを出発原料とした Sequence の長さの規定されたブロック共重合体の研究である。これについては東工大の私の研究室で大学院の白川英樹君が永年苦勞しおもしろくなってきている（その内容は高分子学会その他で数回発表した）。このような方法で十分に高重合度のブロック共重合体をつくるにはいろいろ困難はあるが、この問題はタンパクのようなアミノ酸の序列の決まったポリマーの合成とか、あるいは工業的にはEP ラバーの構造と物性、耐衝撃性のすぐれたいわゆるハイムパクトポリスチレンの合成とか、重要な課題の基礎を開く貴重な研究となるであろう。

さらにまたオリゴマーの側鎖に特定の数の官能基をつけることによっていろいろとおもしろい新しい物質を合成する方法が考えられる。短いものでは2量体から、6~10量体ぐらいのオリゴマーを出発原料とするならば、新しい可塑剤、塗料原料、接着剤などができるであろう。メタクリル酸のオリゴマーを適当な長さのアルコールでエステル化したものは水面にうすく浮べて、貯水池などの蒸発防止剤として使えるだろう。新しい接着剤とか、感光性樹脂とか、イオン交換液とかをつくってみたいものを拾いあげるだけでも夢はとめどなく広がってゆく。

最近スイスの Ciba 社からアクロレインのオリゴマーをつくり、その側鎖にエポキシ環を結合させた接着剤の特許 (昭 39-227 公告) が出ているが、この方面を研究していれば誰でも考えつくおもしろいゆき方である。

このように両末端と側鎖を自由に変えたオリゴマーを希望どおりにつくることができるになれば、スターモデルとかラダーモデルなどだけでなく、数多くの変った形をした新物質ができるはずである。それらの合成、構造、物性の研究を強力にすすめてゆくならば、明日の高分子の世界はさらに広く、豊かに切り開かれてゆくにちがいない。

協力へのおねがい

このようにオリゴマーの研究はもちろんむずかしいことも多かるうが、まことに夢豊かなおもしろそうな分野である。こんなことをうっかり書くとおれも一つオリゴマーに転向しようかなどと考え出す研究者が必ず出てくる。数年前私の研究室でポリアセチレン系の有機半導体に手をつけたところわれもわれもとその真似を始められたのには驚いた。よく欧州の学者の例などひかれるが、研究者はそれぞれ独創的な考え方で独自の研究をまもりつづけてゆく努力を忘れてはならない。

だからといって、いまでもオリゴマーは早稲田の独占で、他からはそこへは入ってくるななどとけちなことは全く考えていない。なるべく良いアイデアをもち、新しい方法論をもちこみ、オリゴマーによってこそ解明されるであろうと期待できる理論へのイメージをもってオリゴマーの研究を始められるならば、大歓迎である。そのようにしてこそオリゴマーの研究もより強力になり、バリエーションに富んだものになる。もし必要ならばそのような研究にできるだけのお手伝いをしたい気持ちである。それどころか、実際に協力、援助をおねがいしたいのはわれわれの方である。

早稲田の高分子の研究室もオリゴマーを採りあげてからだんだんと活気が出てきて、大学院に残りたいという希望者も年々ふえてきている。嬉しいことだが世帯が大きくなるにつれ、それを切りまわすための苦勞もふえ、赤字続きの研究費の尻ぬぐいだけでも頭が痛い。しかし若い熱心な学徒がオリゴマーの研究という旗の下に心をそろえ、力をあわせて努力しているのをみているとそんな苦勞はあまり気にかからなくなり、なんとかしてそれをのりこえてゆこうとがんばり続けている。

各方面の力強い援助、協力を切におねがいしたい。

文 献

- 1) 土田英俊, 篠原 功: 有機合成協会誌, **22**, 33. (1964)