分岐高分子

その特性と将来

山下 雄也
名古屋大学工学部

高分子化学の講義で最初に取り上げるのはポリエチレンとポリメチレンの違いである。分岐のあるなしで柔らかい透明フィルムになったり、硬い板になったりする。こういった例をあげて高分子の特性が高分子鎖の凝集した高次構造に由来するものであることを説明している。天然高分子ではデンプンが直鎖状のアミロースと分岐したアミロペクチンよりなることはよく知られている。合成高分子ではポリエチレンの発展につれて低密度 (LDPE) と高密度 (HDPE) の違いが短鎖分岐に基づく結晶化度の差にあることがわかり、そのキャラクタリゼーションが IR, NMR, PGC などに格好の話題を提供してきた。最近では共重合によって意識的に分岐を導入した LLDPE が興味深い展開を見せている。長鎖分岐の存在は高分子の溶融粘度に影響することが認められ、希薄溶液粘度や GPC によって分析し、レオロジーの研究を進めるためにモデル星型高分子の合成が試みられた。分子量分布をシャープにするためリビング重合法が取り上げられ、開始剤法とカップリング法さらにはミクロゲル法が開発されている。こういった研究の結果、多くのポリマー、特にエラストマーの高分子量部分に長鎖分岐の存在が確かめられた。長鎖分岐の存在が溶融粘度を下げ加工性を向上することは古くから確立され、わざわざ長鎖分岐を導入する改質法も繊維やプラスチックに利用されている。

合成化学者の興味をそそるのは異種高分子鎖よりなるグラフトポリマーである。グラフトポリマーは古くから繊維、プラスチック、ゴム、接着剤など汎用ポリマーの改質に用いられてきたが、連鎖移動法、放射線・光重合などどれもグラフト効率が低く、ホモポリマーの副生が多く、一般に利用されるまでには至らなかった。最近マクロモノマー法が見いだされ、構造の明確ないわゆるテイラード・グラフトが簡単に利用できるようになり注目のまとなった。グラフトの新展開は従来の相分離や物理架橋を利用したエラストマーや接着剤に加えて、両親媒性、界面活性を利用した表面改質や相溶化剤への応用が見いだされたことにあり、高分子の高性能化、高機能化に役立つものと期待されている。マクロモノマーについては今年の総説 (3月号) を参照していただきたい。ブロックポリマーの例を顧みるまでもなく、構造の明確なグラフトポリマーのモルホロジーやコロイド化学の研究は今後の発展の基礎となろう。ブロックとグラフトはどう違うか、長い枝が少数のグラフトと短い枝が多数あるグラフトの違いはあるかなど古くて新しい命題である。

櫛型や箒型ポリマーでは最表面への機能の濃縮が考えられ、デンドリマーやカスケードのように樹木状を呈して効率よく作用できる。これは従来のスペーサーを介した機能の発現の極限であろうか。

Yuya Yamashita, 名古屋大学工学部合成化学科 (464 名古屋市中種区不老町) 教授, 工博
＜略歴＞1947 年東京大学工学部応用化学科卒, 1951 年工学院大学講師, 1958 年名古屋大学助教授, 1963 年教授, 現在に至る。専門は高分子合成