



## 高分子材料設計の化学の道を歩んで

A Study of Chemical Design of Polymeric Materials

熊野 谿 従\*

Ju KUMANOTANI

最終講演を中心に有機工業化学・高分子材料の化学設計の教育  
と研究の道を歩んだ足跡を回顧した

### はじめに

筆者は昭和 21 年 9 月東京帝国大学第一工学部石油工学科を卒業した(表-1)、第 2 次大戦の終戦の翌年である。日本に将来、重化学工業が許されるかどうか?空腹を抱えてしばしば論じあった。終戦間もなく朝鮮窒素から引き揚げられた先輩と何回か行われた懇談会では米国占領下での日本の重化学工業復興の議論は重苦しかった。経済復興の兆しは朝鮮戦争勃発の頃からである。われわれには選択の余地なき歴史的な時の流れであった。

石炭は 18 CC から 20 CC に亘るエネルギー、化学製品の主原料である。戦後しだいに石油がこれに代わり、わが国では昭和 30 年に経済の活性化と共に石油化学工業が躍進的發展を遂げた。

科学・技術を通じてのみ日本の経済自立が可能であり、欧米の科学・技術レベルに追いつくための努力は大学でも凄まじかった。一方、昭和 33 年に水俣病に代表される公害が世の明かるみに出た。宇井純君には公害について多くの教えを受けた。触媒に用いた微量の水銀、無限の太平洋と水俣病の発生の繋がりには信じられなかった。早くから亀山直人先生の水汚染の警告があったことを知ったのは水俣病発生後のことである。

大学紛争は第 2 次大戦と共に生涯忘れ得ぬことの一つである。工業化学を専攻し、公害予測に無関心であったことを学生に詰問され返す言葉もなかった。また大学の大衆化の意味が身に沁みて理解できたのは、それから 2、3 年後のことである。当時工学部総合試験所に在籍した。紛争前後 1 年半の研究の空白の大きさは計りしれないものがあった。

本郷キャンパスで応化系の建物から排出した有機溶剤により隣号館の方々にさまざまな形で迷惑をおかけた一時期があった。応化系で防災委員会が設置され、当初

表-1 私の履

昭和 21. 9	一工・石油工学科卒
23. 9	大学院をへて 工学部 応用化学科 桑田講座
35. 10	工学部 総合試験所
48. 3	生産技術研究所
58. 4	退官



図-1 レッベ博士を迎えて(工学部 4 号館前) 向かって左より向坊, 牧, 桑田各教授

から一委員を務めた。大学紛争の前後筆者も積極的に応用化学科、工学部、さらに全学の廃棄物や排水処理のお手伝いをした。生研配置換え後文部省の委嘱をうけ「大学の廃棄物処理」作成に協力した。

筆者は六高で山岡望先生(第 1 回日本化学会教育賞受賞者)にドイツの有機化学の教育を受けた。日本化学会の招きで西独から昭和 28 年にはレッベ博士が、また翌年にはスタウディンガー博士(1953 年度ノーベル賞受賞)が来日されてお目にかかった際の印象は強烈で、立ちすくむ思いであった(図-1)。レッベ博士(BASF)はレッベ反応の発見者で、ノーベル賞に匹敵した業績を持つ化学者である。触媒発見のため数多くの高圧反応容器を用い数多くの実験をされ、新しい反応、触媒を発見された。

\* 東京大学名誉教授

当時1000-3ツ(触媒を3種発見するには1000回の実験が必要である)という言葉が口にされるようになった。卓見と徹底した実験——それは化学の真髄であると銘記した。

卒論から研究へ

卒論から桑田教授の定年退官(昭38・3)まで桑田講座で過ごした。卒論の頃は応用化学の各講座は化学工業の分野別編成の感が深かった。桑田講座は応用化学科第五講座で石油・油脂・塗料・合成樹脂・石鹼・香料など有機工業化学の広い分野に亘り製品の研究が行われていた。「工学と理学は異なる。工学の研究は成果が社会に還元されるものでなければならない」「科学に先行した技術を見い出せ」と教えを受けた。桑田教授は新製品や新プロセスを見つけれ数多くの功績を化学工業に残された。

工業化学は製品の化学である。その研究分野を表-2に示した。原料から製品を作る反応、工程の化学、製品の品質、機能評価の化学である。また反応、工程、製品などの最適化(設計)の化学である。石炭から石油への原料転換はあったが、戦後から30年間は欧米に追いつくための研究が中心であった。

卒論は戦争中の航空燃料用松根油の成分の研究であった。ポドビルニアークの精留管にウィットマーの還流部を熔接して精留をくり返した結果、各留分の誘導体合成に成功し、 $\alpha$ -ピネン、リモネン、ジペンテン、 $\alpha$ -および $\gamma$ -テルピネンの存在を確認できた。

大学院に進み、松根の乾留時に留出する木醋水中に溶解している成分を研究しFreudenbergの分類法によるフロバフェentanニンで皮なめし作用があることを明らかにした。

これらの研究は高純度試薬が入取し難く能率的ではなかった。高分子の設計の研究に入る前に行った多少とも有機化学工業に役立った研究例を2, 3述べることをお許しいただきたい。

合成香料など ヒドロキシシトロネラル(1) 図2の(a)は従来の合成法である。(a)のC=Cへの水和反応の際アルデヒド基を保護する必要がある。NaHSO<sub>3</sub>で、アルデヒド基を保護した付加物は固体で、多湿の雰囲気では分解し易く、全工程での収率が低かった。新しい(b), (c)の工程を開発した。(b)<sup>1)</sup>はアンモニア、アミンをアルデヒド基の保護に使い、水和および加水分解反応をそれぞれ酸とアルカリにより行う方法である。付加物を液体として扱える。大気湿度に無関係に反応を行うことができ、収率はほぼ定量的である。(c)の方法はアルデヒド基をアルコールにかえ水和反応を行った後、気相で1級アルコールを選択的にアルデヒド基にかえる方法である。この方法は現在でも世界的に用いられ

表-2 有機工業化学の要素  
(製品をつくる化学)

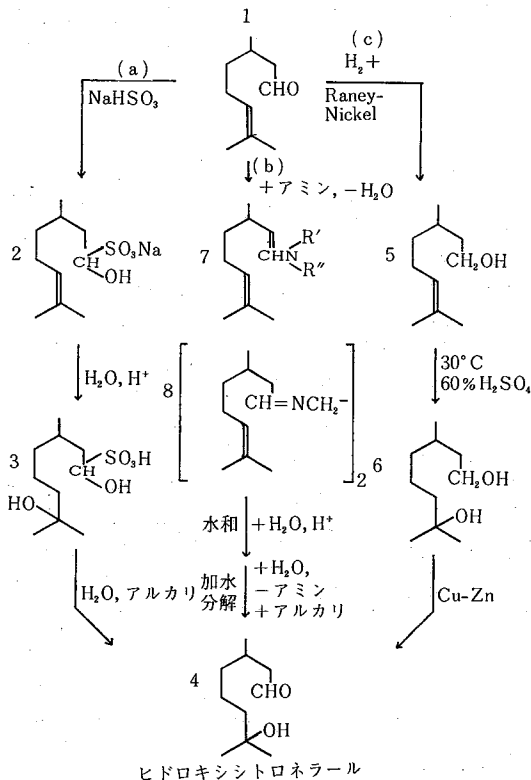
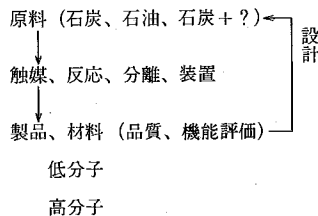


図-2 ヒドロキシシトロネラルの合成法

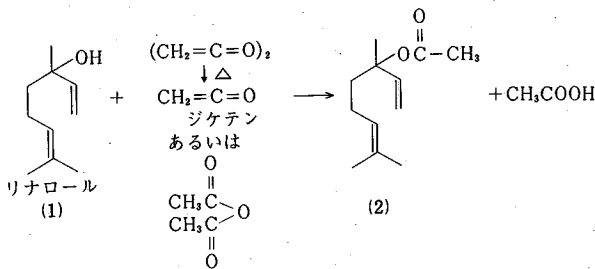


図-3 リナリルアセテートの合成

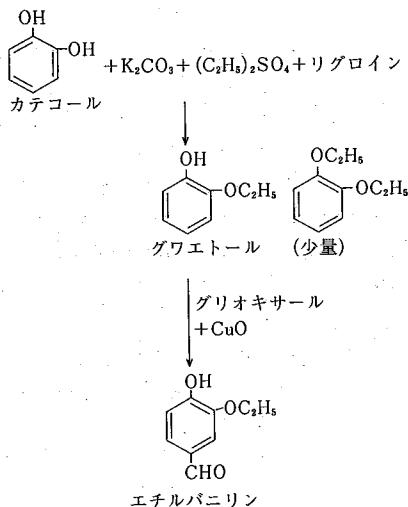


図-4 カテコールからエチルバニリンの製造

ている。<sup>2)</sup>

リナリルアセテート(図-3)、リナロールは3級アルコールで従来法ではアセチル化に伴って生じる酢酸の加溶媒反応により種々の副成物を生じ、分離精製が難しく、製品は低収率、低品位であった。筆者らはジケテンの熱分解で生じるケテンを用いるアセチル化法を開発し、高純度の製品を定量的に製造することができた。<sup>3)</sup>

バニリン(図-4) 石炭の低温乾留タール酸に多く含まれているカテコールの利用研究としてバニリンの合成法を検討した。一般の合成法ではカテコールの2個の水酸基の中で、1個の選択的アルキル化は困難で、2個アルキル化された副成物を著量生じる。しかし、乾燥したリグロイン(溶剤)中でK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>によりアルキル化を行うと、ほとんど定量的にグワエトールが生成し、その結果エチルバニリンの製造が可能になった。この方法は現在でも用いられている。

またヨノン、シクラメンアルデヒド、シトロネラル、シトラール、クマリン、(4-メチル-4-ヒドロキシアミル)-3-シクロヘキサン-カーボキシアルデヒドなどの製造研究を行った。これらは新しい反応工程による高純度の香料原料を製造した研究例である。

非イオン界面活性剤の主原料の一つにノニルフェノールがある。活性白土を触媒としたフェノールのノネンによるアルキル化におけるノニル基のo, m, p-配向性を調べ、これから誘導される界面活性剤の活性と異性体の関係を明らかにし、ノニルフェノールの工業的製造法を確立した。<sup>4)</sup>

約10数年間テルペンおよびフェノール化合物および高分子(樹脂)の研究の後、研究分野の選択に迫られた。自己の研究歴を基盤に高分子材料合成(設計)の道を選ぶことになった。

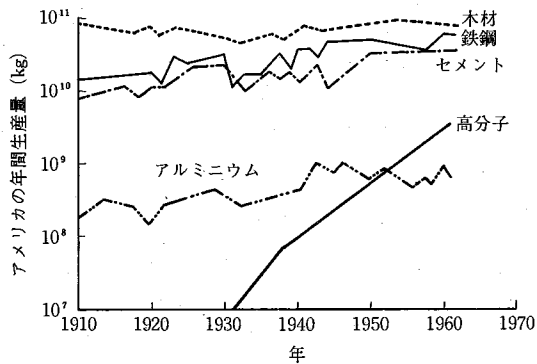


図-5 アメリカにおける主要材料の生産

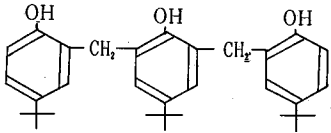
### 高分子材料の化学設計

筆者が高分子材料設計を志した昭和34年頃はスタウディンガー博士による高分子概念確立後約30年を経た時代で、低分子のいろいろな反応をへて種々の構造・性質の高分子が合成され、高分子化学がしだいに体系を整えていた。また実用化された高分子の工学的性質と構造について分子論の展開が始まり、石油化学工業の繁栄に支えられた高分子の生産量は増大し、材料予測(図-5)では高分子は鉄鋼を凌ぐと予想されていた時代である。したがって将来高分子合成と構造・性質に関する多くの情報を基礎にして、材料工学の分野で材料の選択と設計および化学設計が重要であると予想された。

材料キ物質である。すなわち材料ではさまざまな機能が要求される。高分子合成の基礎は官能基の有機化学である。新しい構造や反応性を示す化学種として分類される物質合成が新材料発見の基礎であることはいうまでもない。しかし材料科学・技術の発展に伴い機能・物質についての情報が蓄積されて電子、原子、分子レベルでの機能論が展開するに従い、同一物質系ではもちろん、物質系の領域を超えた材料機能の設計の展開が重要である。

材料の化学設計の研究を進める際、合成とともに機能の設定や評価が不可欠で重要である。固体材料としての高分子の機能が分子の一次構造のほか凝集状態、高次構造に依存することはいうまでもない。したがって凝集構造に関連した分子パラメーターの測定が必要である。さらに重要なのは測定したパラメーターから合成法について指針を得ることである。換言すれば高分子化学設計は機能に関する諸情報に基づく高分子の一次構造の合成と、種々の場での分子機能評価の試行錯誤により達成すべきものである。筆者の研究では高分子パラメーター測定には多くの分子情報を期待できた高分子の力学分散、誘電分散およびガラス転移温度( $T_g$ )のほか(広幅)NMRなどを研究の対象により選択した。しかし高分子

油非反応型(I)



油反応型(II)

K. Hultzs, 1942

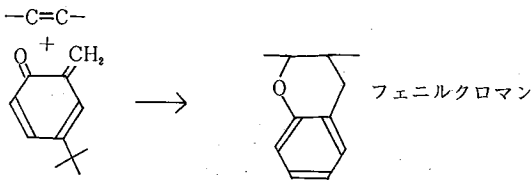
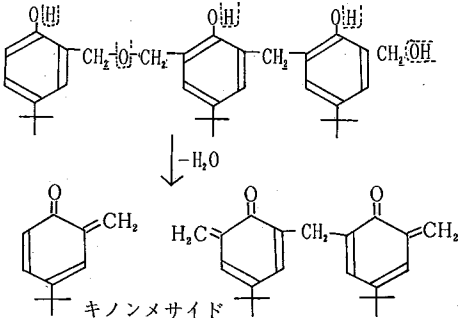


図-6 油ワニス用フェノール樹脂の反応

の合成は化学の領域で、評価は物理分野の内容を多く含み、測定機器の設置、教育などさまざまな困難を克服する必要があった。

一般に設計は Tailor-made と考えられているが、化学設計では設計に当たっての未知の要因の解が必要である。設計化学では、(1) 既存の材料についてはその分子機能を明らかにして合成法を確立する(2) 新しい材料の化学設計(合成)を研究方針にした。

また Little 教授(スタンフォード大学)の「有機超電導体の可能性」の論文発表以来、高分子電気伝導が注目されている。筆者はフェノール、キノン化合物の電子移行反応を通じて電子移行現象に興味を持っていた。また高分子の分子性に基づく材料研究のほか、金属(電子)性の立場から材料研究を行うことの必要性を痛感し、電子移動(CT)錯体高分子の研究を早くから始めた。

学部・修士コースの学生には合成を中心に、博士コースで合成物の機能評価を行うように努めた。また必要により学内外の方との共同研究を進めた。

化学設計を志す動機になったのは次の研究である。<sup>5)</sup> 活性白土を触媒とするフェノールと第3ブチルアルコールの反応で p-第3ブチルフェノールの合成に成功し、そ

の利用研究として電線被覆材用油ワニスに用いられるフェノール樹脂の合成研究を行うことになった。当時 I および II 型(図-6)と思われる樹脂が市販され油と加熱してワニスを作る際に II 型はキノンメサイドをへて油分子の二重結合と反応することが Hultzs の研究から予想された。樹脂合成の問題は合成樹脂の評価を絶縁ワニスフィルム(固体)の試験結果により行う点にあった。試験項目の多くはフィルムの力学的性質に関するもので、フェノール樹脂がフィルムの力学的性質に及ぼす影響を明らかにすることが、ワニスに用いる樹脂の分子パラメータを求めるに当り必要と考えた。筆者は東工大井上幸彦教授(東大・応化昭和8年卒、昭和36年逝去)に自由ねじれ振動法を用いる剛性率の測定法の手ほどきを受けた。

フェノール樹脂と油の反応を調べ、I からのワニスは樹脂と油分子の混合物、II からのそれは油分子、油分子樹脂グラフト物、フェノール樹脂の混合物であるにも拘らず、それぞれから作られるフィルムの剛性率(あるいは対数減衰率)-温度依存性から求めたガラス転移温度、網目密度に関係する高温弾性率のみならず、アセトンの抽出量(微量)もほぼ等しかった。これらの結果は、I、II の型に無関係にフィルム形成時に生成する油のパラオキシサイドとフェノール樹脂の反応により共有結合により樹脂は網目に組みこまれ類似の結果を与えると解釈した。

従来この種の樹脂の原料には、2, 3 の p-置換フェノールのみが使用できると結論されていた。筆者らの結果からは置換基やその位置に無関係に油溶性フェノール樹脂原料に用いられるという結果になった。この結果は石炭タール酸に多く含まれ、用途のなかった o-クレゾールから、ワニス用樹脂の開発に発展できた。フィルムの物性測定により樹脂の分子性が明らかになり、既存の材料について応用分野を広げることができた。この研究方法は塗料や反応性の樹脂の研究に大きい役割を果たした。

12~15 員環を有している高分子<sup>6)</sup> 小~大員環化合物はその構造により回転、回転-振動、凝回転運動により種々のコンホマーを生成することがよく知られている。網目高分子は大きさ、化学構造を異にする環の集合体であり、これらの環の性質によりその性質が異なるものと考えられる。さらにコンホマー間の相互変換エネルギーが小さければその変換は、高分子主鎖を伝播する熱、機械的エネルギーの吸収の役割りをなし、したがってこのような環を主鎖に有する高分子には、新しい耐衝撃性高分子材料の可能性がある。

3~32 員環の脂環族ラク톤の環の安定性を誘電的および熱的性質、X 線回折などで調べ、C<sub>14</sub>~C<sub>16</sub> 員環ラク톤では C<sub>15</sub> ラク톤が最も柔らかく、それに比し C<sub>14</sub>、C<sub>16</sub> ラク톤は剛く、CH<sub>2</sub> 基 1 コの差で環の安定性に及ぼす影響が大きいことが明らかになった。

環を高分子に導入する様式には主鎖および側鎖(図-7)

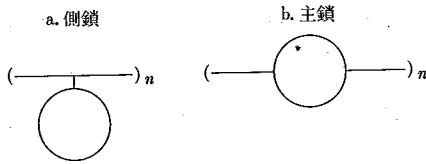


図-7 環構造を有している高分子

が考えられる。筆者がシクロデシルアクリラートを用いて図-7a型の高分子合成を行った頃、Heijboer博士(TNO, オランダ)がC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>員環を有しているa型の高分子では側鎖の環と主鎖の分子運動は無関係であることを発表された。

網目高分子を構成する環構造の柔らかさと力学分散、ガラス転移温度の関係について図-8の高分子を用いて検討した。コハク酸ジアリルは11員環を形成する環化ラジカル重合を行うので、図-9に示したモノマーを用い、生成する11員環の柔らかさを制御した。まず、これらのモノマーの環化重合反応性比から生成する11員環の柔らかさ(剛さ)を、また架橋樹脂の力学および誘電分散を調べ、11員環の剛さはDAP>50C>60C≈30C>40C>DAEtSu>DAMeSu>DASu…の順で、最も剛いDAPは力学分散が単調で鋭く、T<sub>g</sub>は最も高く、上記の剛さの順にT<sub>g</sub>は低下し、柔い樹脂では常温以上で副分散を示した。

耐衝撃性ポリマーの代表例はゴムである。しかしゴム

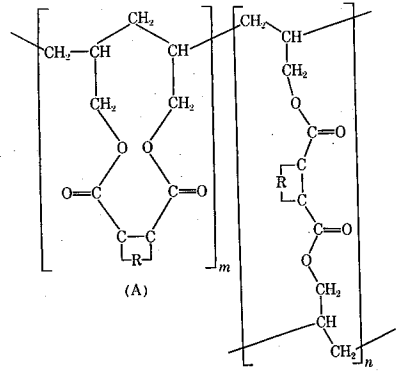


図-8 11員環を含むポリ(コハク酸ジアリル)

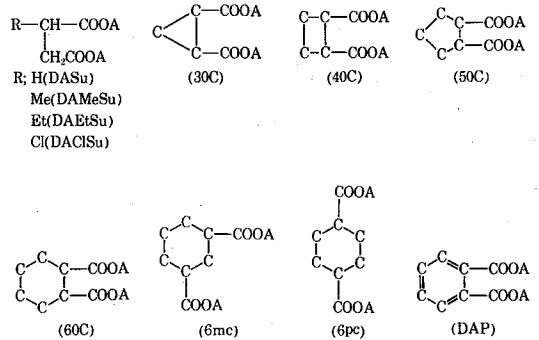


図-9 コハク酸ジアリル誘導体

A = -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> Cはシス体を示す。

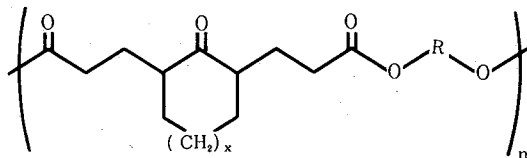
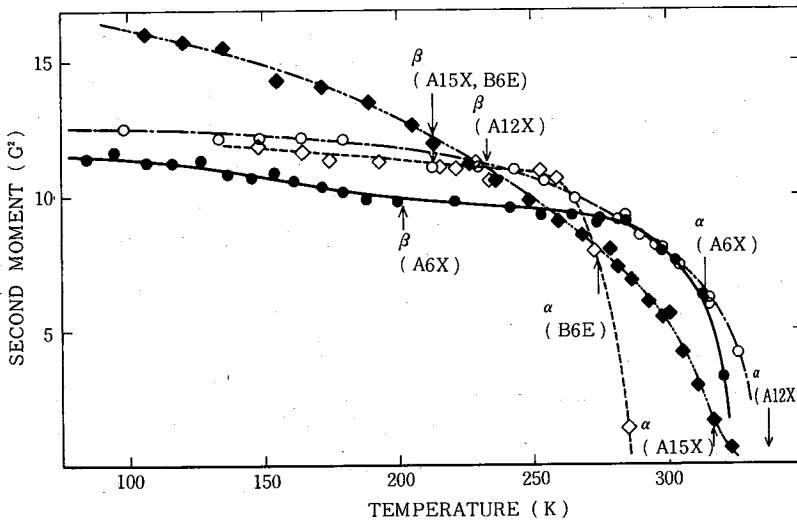


図-10 合成高分子と二次モメントの温度変化(図中B6はシクロヘキサン環を示す。数字は環の炭素数を示す。XはR=p-xylylene, E=ethyleneを示す)

の  $T_g$  は低く、一般の合成樹脂の変性に用いると熱機械的性質を低下する。その点で新しい耐衝撃性材料が必要である。すでに述べた理由により 5~15 員環を有す (図-10) ポリエステルを合成した。 $^{13}\text{C}$  NMR により環の構造解析を行い、ポリエステルについて誘電分散,  $T_g$ , また (広幅) NMR を調べた。一般に高分子鎖に環を導入すると立体効果により分子運動が抑制され,  $T_g$  は上昇する。図-10 のポリエステルの  $T_g$  は環員数の偶奇性を示し, 環の炭素数とともに上昇し 12 員環でピークを示し, 15 員環で低下した。低下の現象はガラス転移域で  $T_g$  に対し環の大きさより, その柔らかさの影響がより大きいと解釈される。図-11 に幅 NMR スペクトルに基づく 2 次モーメントの温度依存性の測定結果を示した。また換算則に基づく誘電緩和測定に基づくガラス転移温度 ( $T_{ge}$ ) を印で示した。6 員環を有する高分子 (A6X, B6E) は, 普通の高分子にみられるように, 2 次モーメントは  $T_{ge}$  に対応して段階的に変化している。しかし 12, 15 員環の NMR 法で測定された  $T_g$  は  $T_{ge}$  より著しく低く, かつ広いガラス温度域で 2 次モーメントの著しい減少がみられた。この現象は環内のメチレン鎖の Local Mode に基づくものと考えている。耐衝撃性高分子の要因の一つに使用温度より低温域で Local Mode が存在することが必要といわれている。図 10 の高分子の実用的耐衝撃性は今後の実験に期待している。

**電荷移動錯体 (CT) 型高分子** 現在では電荷移動錯体の結晶性物質の中には有機金属に分類される物質が多数

い。  
電導性を示す CT 型高分子の設計に当たっての問題は電導性 CT 錯体の緻密なカラムを高分子のマトリックス中で形成する点にある。高分子はふつうコイルの構造をとり, したがって主鎖のペンダント基として電子受容基あるいは電子供与基が結合している高分子に, 低分子の電子供与あるいは電子受容性化合物を加えても CT カラムを緻密に作ることは困難である。しかし周期を異にする CT 結晶で, 受容体と供与体の重なりが十分なくても高い伝導性を示すので, CT 型高分子系でも CT の極性による凝集力によりカラムを形成して高い伝導性を示すことが考えられるので結晶性高分子ばかりでなく非晶性高分子も対象とした。

電子受容基と供与基を有する高分子を混合すると CT を形成して着色するが混合系のキャラクタリゼーションは明らかになっていない。まず図-11 に示した電子受容型および供与型高分子の混合系について抗張力を測定し, それぞれの成分と比較した。その結果, 混合により抗張力がかなり増加した。また TBA, DSC を用いてガラス転移点を測定し, 混合系は明らかに 2 相分離を示した。<sup>7)</sup> イオンエッチングを行った電顕像には 0.1  $\mu$  の島が海に分散した“海一島”構造がみられた。その界面では CT 錯体が形成し, その結果 A, D 単独の高分子より AD 混合系が破壊強度を増大するものと理解した。この結果は FRP の強化モデルに対応するが CT 錯体の形成率が小さい。

CT 錯体生成の効率を高めるには高分子(D あるいは A)一低分子あるいはオリゴマー(A あるいは D)の組み合わせが必要である。スチレン-p-ジメチルアミノスチレン交互共重体-p-クロールアニルの系では, 相分離を生じることが伝導度変化の測定により明らかになった。相分離は CT 双極子の凝集によるもので, この相が連続すれば連続相を通じて伝導を示すことになる。

ポリ[m-ジメチルアミノフェニルアクリレート]-p-クロールアニル錯体 (錯体率 2~5%) の誘電分散は主分散, 副分散の分散温度は変わらないが緩和強度が著しく減少することから, 形成した CT 錯体が凝集して組織を形成し, 相分離を生じることが証明された。また主鎖の CT 錯体形成に対する立体効果の影響を小さくして CT 形成効

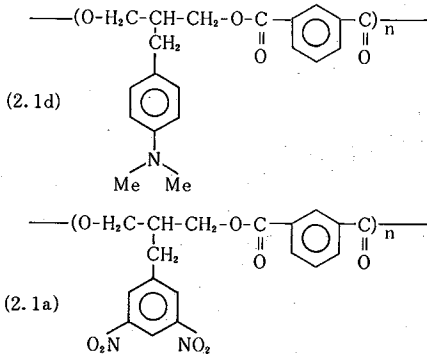


図-11 合成ドナー (2.1d) およびアクセプター (2.1a) 高分子

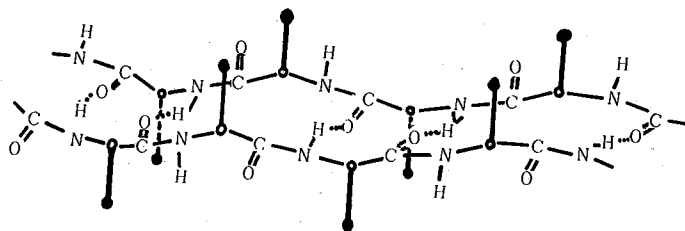


図-12  $\beta$ -型ポリペプチド

率を大にするために供与基を主鎖から離れたポリ〔*m*-ジメチルアミノフェニルエチルアクリレート〕-*p*-クロロアニル錯体を合成した。この物質はゴム状物質で、高温域に CT 錯体の凝集橋架けに基づく弾性を示し、弾性率は錯体率の増加により増大した。<sup>8)</sup>

これらの結果はいずれも高分子中の CT 錯体は凝集し連続組織を形成することを示し高い伝導性を示す CT 錯体をこの系で導入すれば伝導性材料の合成が可能であることを示唆するものである。従来ドナー-高分子-アクセプター(低分子)の組み合わせでは DAD または ADA 型のサンドウィッチ型錯体が生成すると考えられてきたが、CT 錯体の安定化エネルギーの大きさからは DDA または AAD 型の可能性が大きいことを明らかにした。<sup>9)</sup>したがって、このような型では、高分子中の CT 錯体の凝集構造は複雑で高い伝導効率は必ずしも期待できない。

一般にポリアミノ酸は  $\alpha$  あるいは  $\beta$  またランダム鎖の構造を形成する。ランダム構造を示すポリ(S-アクリジニルエチル-L-システイン)・TCNQ 塩は予想通り伝導度が小さく  $10^{-7}(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$  であった。<sup>10)</sup>

$\alpha$ -ヘリックス構造を示すポリ(L-ヒスチジン)・TCNQ (15/4ヘリックス) 錯体を合成し、その電気伝導度は対応した低分子モデル(4-プロピルイミダゾール・TCNQ,  $10^{-4}(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ ) に匹敵することが分かった。この結果は高分子マトリックス中で CT 錯体単位が緻密なカラムを作ることが重要であることを示す 1 例である。

$\alpha$ -ヘリックス構造をとるポリアミノ酸は環境によりさまざまな構造をとり易い。ポリアミノ酸の構造規制は分子間水素結合を形成し、 $\beta$ -シート構造を作り易いセリンやシステインなどのポリアミノ酸の方が容易と考えられる。 $\beta$ -シート構造のポリアミノ酸はヒダの片面では側鎖間の距離(図-12の●)は約 7 Å で、側鎖にカルバゾールのような供与基を導入し、さらに 2 コのカルバゾール基間に受容基を挿入することができれば、主鎖にそって密度の高い CT 錯体のカラムを作ることが可能である。その例として逆平行  $\beta$ -シート構造をつくるポリ〔S-(2-N-カルバゾリルエチル)-L-システイン〕・TNF (11.0~24.0 ml %) 錯体を合成した。この錯体は可視域でも、暗電流の 250 倍程度の光電流を生じる。またこのポリアミノ酸は 4.6 (分子鎖間) × 7.2 (分子鎖方向のくり返し距離) × 22 Å (シート面距離) の単位胞からなり暗電流の 100 倍の光電流 ( $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) を示すなど、今後情報材料としての展開が期待される。<sup>11)</sup>

**超耐久性材料としての漆の研究<sup>25)</sup>** 筆者の研究の中でフェノール化学は一つの流れで、この分野にはリグニン、酸化防止剤、フェノール樹脂が含まれていた。工業化学には後二者が含まれる。1930~1950年にフェノール樹脂の製造技術は完成し、オリゴマーの化学がほぼ体系づけ

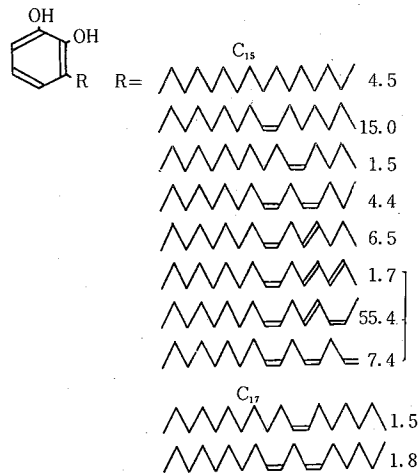


図-13 ウルシオール成分とオレフィン側鎖の幾何構造<sup>21)</sup>

られていた。

リグニン化学は植物化学の分野である。

Hindered Phenol の構造単位を有している高分子と低分子の酸化防止効率、新しい酸化防止剤としてアリル置換フェノールの開発の研究を行った。後者はゴムに極めて有効であったが、ゴム工業は大工業で長期試験を必要としたため実用化を断念した。

石炭低温乾留物-タール酸の高度利用研究の一つとしてフェノール樹脂の受託研究を行った。タール酸の分離・精製・ベークライト樹脂の工業化など大学では経験できない体験をした。その際、網目固体高分子の基礎研究の必要性を痛感した。カテコールから漆の成分、ウルシオール(図-13)を合成することは化学屋の一つの夢である。中国国旗長崎事件で漆の輸入が杜絶えた。酸性白土を触媒とする亜麻仁油-カテコールのアルキル化反応によりウルシオールと類似機能の増量剤の合成に成功し工業化した。またこの研究を通じ漆に興味をもった。当時高分子化学は、わが国では黎明期であった。漆の固体膜の構造的特徴を求めると剛性率の温度依存性を自由ねじれ振動法により 3 年間に亘り測定し、合成樹脂塗料と比較した。漆はより緻密な網目構造を造り、漆の加工法により劣化し難いことが分かった。<sup>12)</sup> 1957 年頃のことである。合成研究を行っていた私には、漆固体膜の構造・組織研究展開への術が無かった。

当時ようやく普及し始めた IR 分光器を用い漆の重合反応を追跡した際に *o*-ベンゾキノンがきわめて変化し易いこと、硬化反応の進行に伴い共役トリエンが生成することを見出ししていた。

1964 年筆者はフェノール樹脂の研究成果をまとめ、欧米の研究者を歴訪し批判を乞い、フェノール化学の方向を探索した結果、漆の研究を進めるべきとの結論に達した。また、その際マインツ大学を訪問し薄層クロマトグ

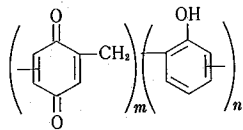
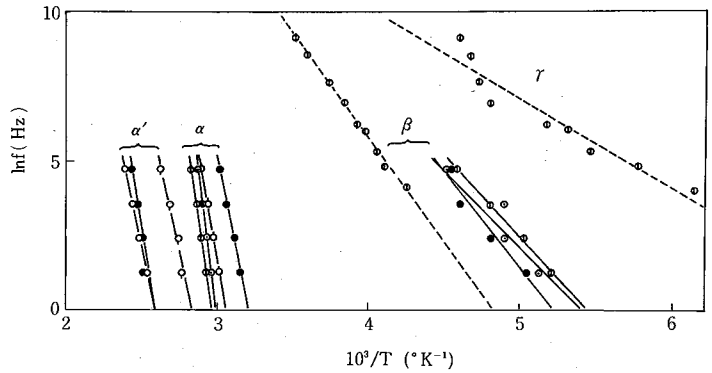


図-14 自硬化性フェノール樹脂



- J (B, 17Y)
- J (S, 17Y)
- J (S, 5M)
- J (S, 1M)
- J (L, 17Y)
- J (L, 3Y)
- Mechanical
- Dielectrical

図-15 生漆、黒目漆膜の周波数分散地図

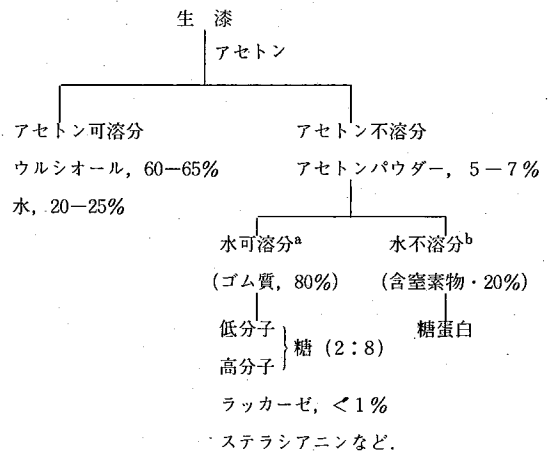
ラフィー (TLC) がオリゴマー分離に有効であることを知り、帰国後漆重合解明の第一歩としてウルシオール 2 量体の分離を試みた。またモデル反応としてジメチルウルシオールあるいはリノール酸メチルと 4-第 3 ブチル o-ベンゾキノンの反応物を調べ漆中のウルシオールの反応機構を次のように提案した (1979 年)。<sup>13)</sup> ラッカーゼ (酵素) (表-3) によるウルシオール (1) の酸化反応で生成するセミキノラジカル (2) の不均化反応で生じるウルシオールキノン (3) とウルシオールのトリエン側鎖の反応で C-O カップリング反応を行い、これらの反応の繰り返しにより分子が成長する。

漆研究の中で見出した o-ベンゾキノンの反応性をフェノールノボラックに応用し、自硬化反応性フェノール樹脂 (図-14) を合成した。この樹脂はキノン核によるフェノール水酸基、メチレン基からの脱水素反応によりフェノキシラジカルあるいはキノンメサイドを生成し、つづく C-C あるいは C-O カップリング、またアルダー・ディルス反応により成長反応を行う。<sup>14)</sup> またブタジエンアクリロニトリルゴムに対して脱水素架橋剤として働くことが明らかになっている。

キノン化合物の研究は酸化還元電位の高いアミノキノンの研究に発展し、アミノヒドロキノンの O<sub>2</sub> 酸化による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の合成、双極子-双極子に基づく強い相互作用を示すアミノキノン核を有している物理的および化学的架橋型の結晶性ナイロンの合成に展開した。<sup>15)</sup>

その後、ブタジエンオリゴマー、アクリルあるいはメタアクリル酸メチル、ソルビン酸、オレイン酸、リノールおよびリノレン酸メチルなどと 4-第 3 ブチル o-キノンの漆モデル反応について反応生成物の分離を TLC とゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の組み合わせで行い、C-C および C-O カップリングあるいは

表-3 生漆成分の分離



a, b は JIS による分類

アルダー・ディルス反応に基づく反応生成物の分離に成功したが全貌を解明できなかった。

その後 10 年余を経て生研で耐久性材料としての漆の研究を再開した。

漆の樹 (Rhus vernicifera) の表皮をはぎ、幹に傷をつけると (水/油) 型の乳液が滲出する。それから夾雑物を濾別したものを生漆という。生漆は酵素の失活を防ぎ 45°C 以下で数時間かくはんする。熱源は吊るした電熱器で、終点は変化する色、粘度から経験的に判断されている。この工程を経て作った漆を黒目漆という。黒目漆は被塗物に塗布し RH 70~80% の“むろ”の中に入れ一夜放置すると固化する。

漆の耐久性 (~1000 年) は中国・日本などの文物・出品・生活用具などにより実証されている。生漆の成分・組成の一例を表-3 に示した。



膜の耐久構造は漆の成分・組成、固体膜形成の反応、固体膜の構造の解明により明らかになることはいうまでもない。漆は生物系の代謝物で天然物である。既知物質を原料とする合成化学とは異なり、漆のしくみは巧妙で未知の要因が多い。漆の研究は石松(1878年)、吉田(1883年)に始まり、わが国の天然物化学の創始者、真島のウルシオール構造決定(1907年)、中村の酵素ラッカーゼの分離・精製(1958年)、本田の多糖(1962年)の研究があり、その他、固体材料としての電気特性に関する2~3の研究がある。しかし耐久性材料としての材料科学的研究は不思議に行われていなかった。

まず約20年後の経時変化を知るために漆膜の動的粘弾性、誘電分散を測定した。生漆と黒目漆に顕著な相異がみられた(図-15)。生漆膜は $\alpha'$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、および $\gamma$ 分散を、黒目漆膜は、これらの中で $\alpha'$ 分散を除く分散を示した。

生漆膜は高温域の貯蔵弾性率が大きく高架橋高分子の特徴を示した。偏光下での生漆膜の光学顕微鏡写真には、ちりばめられた maltese cross の模様がみられた。生漆は(水/油)型のエマルジョンで、油相のウルシオールが固化し、水滴から析出した多糖が分子配向をして重合ウルシオール相中に球状粒子として分散した姿である。ポリフェノール類は一般に酸化され易く生漆膜のウルシオール相は放置中に大気中の酸素をとりこみ、酸化、酸化重

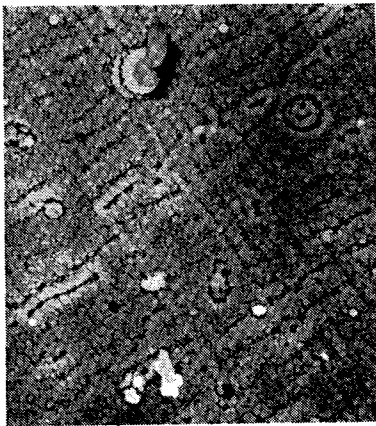


図-16 黒目漆膜の粒構造

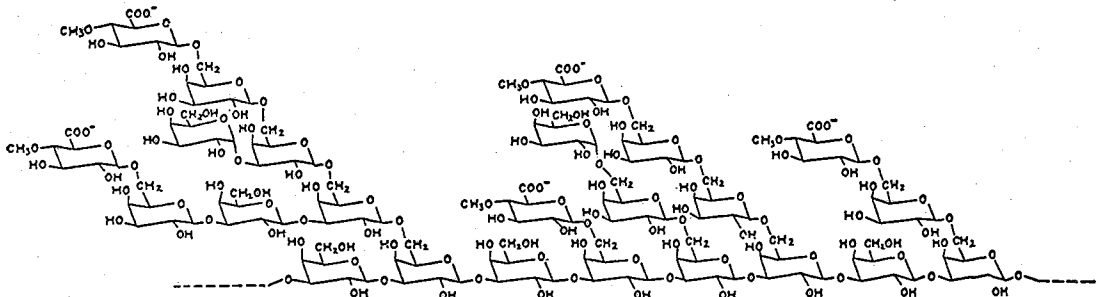


図-17 酸性多糖の構造 (モデル) 漆中では  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Na}^+$  の塩として存在している。

合を行い、緻密な構造・組織を形成した結果である。このことは600日に亘る生漆膜の動的粘弾性の温度分散変化により明らかになった。<sup>16)</sup>

黒目漆膜は生漆膜と対照的に、約20年間動的粘弾性スペクトル、比重、赤外吸収スペクトルは殆んど変化しなかった。すなわち黒目漆膜はその間、構造劣化をしないと結論できる。この結果は漆耐久性についての最初の科学的実証であり、私共に限りない夢と勇気を与えてくれた。

漆の耐久性構造・組織は電子顕微鏡写真により明らかにできた。<sup>17)</sup>特に最近、生物系に應用される切り出し法をRH40~50%の大気中で應用し、平滑な面の薄膜(1000Å)の切り出しに成功してから薄膜に低下下でのスパッタリング法を應用し、再現性のよい電顕像を得ることができるようになった。写真の一例を図-16に示した。黒目漆膜は0.1 $\mu$ 程度の大きさの粒の集合体であることが分かる。図-17の1 $\mu$ 程度の大きい粒子は未熟な漆塗料製造技術に基づく漆膜の欠陥である。

ESCA, ATIRによりスパッタリングされ除去され易い成分はウルシオール、糖蛋白成分<sup>18)</sup>であることが解った。

観測できた漆膜の耐久性とその構造についてのデータにより漆膜の構造について次のように提案した。漆膜は粒の構造から成っている。粒の外壁は主に多糖類より成り、重合ウルシオール相を内包している。粒子間は糖蛋白とウルシオールの粘結剤で連結されている。スパッタリングにより糖蛋白が除去され、粒の構造が浮き上がってくるものと思われる。また表層(1~2 $\mu$ )には多糖成分濃度が大きく、 $\text{O}_2$ 拡散を妨げる障壁ができていて、したがって本来的に酸化され易いウルシオール重合体は酸素に対し高いバリアーを示す多糖類により内包され、酸素による劣化から保護されることが分かる。

このような構造形成が漆の各成分の化学的性質、相互作用、3次元化反応に基づくことはいうまでもない。

表-3の糖類の中では多糖類がその主成分で、決定した多糖の構造を図-17に示した。<sup>19)</sup>ポリ(1,3-ガラクトース)にガラクトースが6,1結合を経て分岐し、末端は主に4-O-メチルグルクロン酸およびグルクロン酸である。

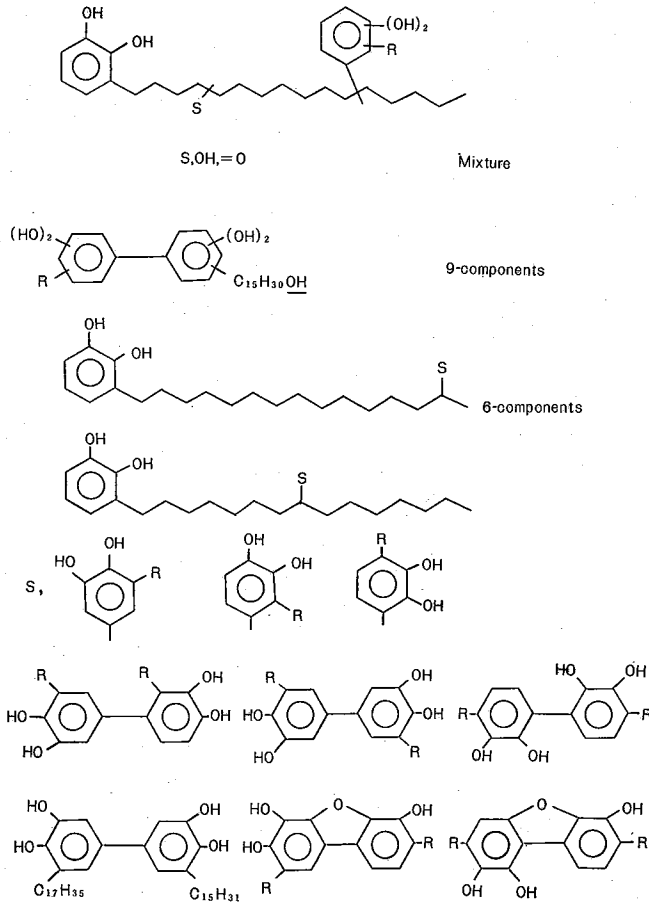
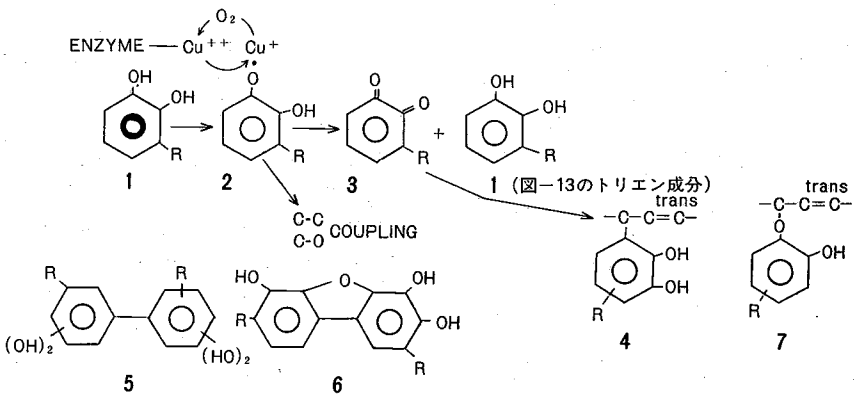


図-18 分離したウルシオールダイマー

1) 酵素反応



2) 酸素による酸化反応

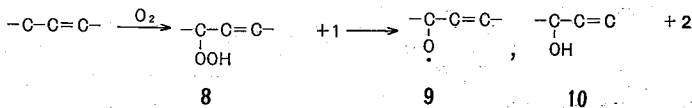


図-19 ウルシオールの重合反応

酸性多糖は漆では  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^{+}$  などの混合塩として存在するが、水溶性である。水系の GPC で分子量 22,000, 77,000 に分別できるが、水溶液からこの塩を析出すると繊維化する。既述した漆フィルム中の粒子の外壁を作る多糖は繊維化し酸素の拡散抵抗をいっそう大にするものと考えられる。この繊維化が“むろ”の中で起こることが漆膜の水分等温吸着曲線の測定により明らかになった。

表-3 の方法により分離した糖蛋白は溶剤に不溶で、固体の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルから糖蛋白であることが分かった。<sup>18)</sup> また糖成分は 10 重量パーセントで、糖分析によると単糖の主成分はマンノース、ガラクトース、グルコサミンである。糖蛋白はメルカプトエタノール・ドデシルベンゼンスホン酸ソーダの水溶液で処理すると、その殆んどが水溶性になり、分子量 (Mr) を電気泳動法で測定した。Mr 8000~48000 である。漆中では—S—S—結合を形成して巨大化し 2 次結合により分散しているものと思われる。

また生漆中では糖蛋白が水滴の分散安定剤の使用をしていることが、分離した各成分の再合成実験により分かった。<sup>18)</sup>

漆重合時の各成分の相互作用については、生漆から黒目漆の製造工程について 0.1~100 Hz の範囲で粘弾性変化を測定した。生漆は (水/油) 型のエマルジョン特有の挙動を、また黒目漆は低周波数域ではニュートン粘性の挙動を示し、高周波数域では粘性液体中にセミフレキシブル高分子が分散した分散系の挙動を示した。この結果は、水滴中に溶解し生漆中で分散していた多糖が黒目漆中では水分の蒸発で析出し貧溶媒化して分散系を形成することを示すものである。<sup>20)</sup>

この分散粒子の平均の大きさは 1000~2000 Å で粒度分布はきわめて広い。

表-3 の方法により黒目漆から分離した糖蛋白にはウルシオール成分を結合していることが多い。ウルシオールに不溶で、水可溶の多糖成分は生漆から水分が蒸発するに伴い、糖蛋白あるいはウルシオールが結合した糖蛋白と 2 次結合力を介して分散するものと考えている。

ウルシオールの重合の解明での最大の難関は反応生成物の分離である。その多くが明らかになったのは 1979 以後 10 数年を経た最近のことである。TLC, GPC, 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の発展の中でのソフト、ハードの両面での新しい方法の展開によるもので、ウルシオール分離、定量、また側鎖幾何構造決定<sup>21)</sup> (図-13)、漆中の 20 数成分のウルシオーダイマーの分離に成功した (図-18)、<sup>22)</sup> 前者は酵素反応、ウルシオールの植物内の生成を考えるのに重要である。またウルシオーダイマーの生成物分布からは推定した反応中間体 (図-19 中の 1, 2, 3) の反応性を計算で求めたフロンティア電子密度

に基づき推測した結果、2 と 1 のラジカル置換反応によるジフェニル化合物、それにつづくジベンゾフランの生成反応、2 とオレフィン側鎖の反応により生じるカルボニウムイオンとウルシオールの親核的置換反応による C—C カップリング生成物 (4) への反応が (1) の 2 量体の主反応であると考えている。<sup>22)</sup> またウルシオール 2 量体の中には側鎖オレフィンが自働酸化反応により生じるヒドロパーオキシドから生じたと考えられるアルコールやケトン基を有している成分が含まれている。o-キノン化合物-オレフィンのモデル反応と漆中での反応生成物の間にはいくつかの相異点がみられ、酵素 (W/O) 型のエマルジョンあるいは特異反応の場での反応性の違いに基づくものと考えられる。

粒構造の漆膜が微粒子の分散系である黒目漆から生成する機構にはウルシオールの重合による粘度上昇を伴う多糖と重合ウルシオールの相分離、相転換が考えられるほか、酵素反応により生成する固体膜の構造規制の可能性を実証した。今後糖蛋白—多糖—ウルシオール—酵素ラッカーゼの相互作用による組織形成の分子論の展開が必要である。

漆の合成<sup>23)</sup> 耐久性が多糖を外壁とする粒の構造に基づくとすれば、多糖—高分子系で粒構造を形成する高分子を合成すれば、関与する高分子は耐久性を示すはずである。水溶性多糖であるプルランにメチルメタクリレートあるいは p-ビニルフェノールをグラフトした反応物のフィルムは粒構造を示すようになる (図 20)。その実用化のためにはフィルム形成能の改良が必要で検討中である。

ラッカーゼあるいは類似の酸化酵素の開発は漆合成の中で最も難しい問題である。現在、共同研究に曙光を見出ししている。ウルシオール類似物質の合成は、いくつかの方法で可能であり、多糖、糖蛋白は南方産の漆液中に多量に含まれている。これらの資源の活用による新しい

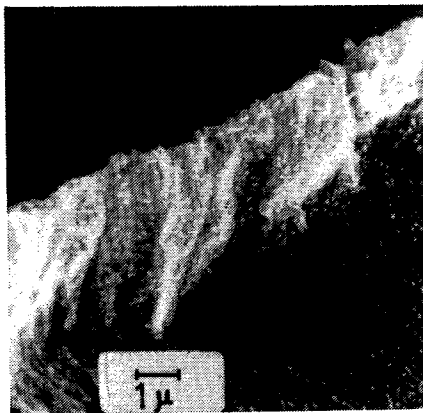


図-20 プルラン-g-ポリメタクリレートによる漆類似の粒構造

アジアでの漆開発を研究中である。

天然漆膜の粒子(0.1  $\mu\text{m}$  の大きさ)集合構造はこのように大きい粒子に反応性を与えて化学的に縫合すれば網目高分子を合成できることを示すもので、この方法は新しい塗膜形成法として考えられ、一般の塗料として知られているアルキッド樹脂-メラミン樹脂の系について実現することができた。<sup>20)</sup> また従来、均一に混合する反応性オリゴマー、あるいは反応性高分子-低分子の組み合わせにより高分子マトリックスを合成する方法が用いられている。漆の成分は分子量、親水-親油性を異にするウルシオール、多糖、糖蛋白の組み合わせで従来の合成系とはまったく異質であるが、超耐久性の高次構造を形成している。また漆膜は親水性の成分を多く含み、2~3%の水分を含むにもかかわらず、パルス NMR 法で水の状態分析を行った結果、水分子は強くマトリックスに拘束されていることが分かった。FRP などの高分子マトリックスはふつう単一成分であるが、漆のような複合化が多機能的分子複合材料の可能性を示すものである。

漆の反応による触媒(ラッカーゼ)の分子量は 120,000 であり、常温で活性である。三次元化にあずかる触媒は

低分子に限られ、その多くは 120°C~160°C の高温域で用いられている。反応にあずかる前駆物質-その反応、構造規正を行う高分子触媒の研究は必要である。一般に反応は分子の熱運動に基づき反応系の  $T_g$  = 反応温度で反応は停止(ゆるやか)すると考えられている。分子複合化や、高分子触媒の研究が、漆の例のように、常温でも強靱な高次構造の合成につながってゆくものと考えられる。

本郷キャンパスで 30 年、生研で 10 年筆者を叱咤激励して今日までお導きくださった恩師、国内外の数多くの友人、そして研究・教育を進めるに当たって労苦を共にしてくださった学生・研究生・職員の皆さんに深く感謝します。また本稿執筆の機会を与えてくださった本所に感謝し、皆さんのご多幸といっそうのご発展をお祈りします。

終わりに山岡先生から贈られた私共の青春の譜(1890 年 3 月 11 日ベンゼン祭における Kekule 博士の答辞に引用されたゲーテファウストの一部)を記し結びとします。

(1983 年 11 月 16 日受理)

Lernen wir träumen, meine Herren, dann finden wir  
vielleicht die Wahrheit :

Und wer nicht denkt,  
Dem wird sie geschenkt,  
Er hat sie ohne Sorgen—

aber hüten wir uns, unsere Träume zu veröffentlichen,  
ehe sie durch den wachenden Verstand geprüft worden sind.

#### 参 考 文 献

- 1) R. Ishino, J. Kumanotani, J. Org. Chemistry, **39** 108 (1974)
- 2) K. Kogami, F. Takahashi, M. Monda, J. Kumanotani, Perfumery, Soap and Cosmetics (London) . XL11, No. **11**, 819 (1966)
- 3) K. Kogami, J. Kumanotani, T. Kuwata, Perfumery and Essential Oil Record (London) , December, **1** (1967)
- 4) 熊野谿, 桑田, 油化学 **10** 63 (1961)
- 5) L. Chen, J. Kumanotani, J. Appl. Polymer Sci., **9** 2785 (1965)
- 6) S. Isaoka, A. Mori, M. Mori, J. Kumanotani, J. Polymer Sci., A-1, **8** 3009 (1970); S. Isaoka, J. Kumanotani, Kolloid Z. Z. Polym., **242** 1180 (1970); S. Isaoka, K. Kogami, J. Kumanotani, Makromol. Chem., **135** 1 (1970); H. Daimon, J. Kumanotani, Makromol. Chem. **176** 2359, 2375 (1975); H. Daimon, J. Kumanotani, Polymer J. **7** 460 (1975); N. Matsumoto, J. Kumanotani, Tetrahedron Letter, **42** 3642 (1975); N. Matsumoto, J. Kumanotani, J. Polymer Sci. Chem. Ed., **18** 1665 (1980); N. Matsumoto, J. Kumanotani, ibid, Phys. Ed., **19** 689 (1981)
- 7) N. Ohno, J. Kumanotani, Polymer J., **11**, 947 (1980)
- 8) J. Kumanotani, R. Oshima (Miyatake) , S. Saito, IUPAC 4th Discussion Meeting, Marienbad, 1974
- 9) N. Ohno, J. Kumanotani Makromol. Chem., **182**, 739 (1981)
- 10) R. Oshima, J. Kumanotani, Rept. Progr. Polymer Phys. Jpn., **21** 549 (1978)
- 11) R. Oshima, J. Kumanotani, ACS Polymer Preprints, **20** (1979) 522
- 12) T. Kuwata, S. Kazama, J. Kumanotani, Bull. Chem. Soc. Jpn. **34** No. 11, 1678 (1961)
- 13) T. Kato, J. Kumanotani, J. Polymer Sci., Part A-1, **1455** (1969), J. Kumanotani, Makromol. Chem., **179** 47 (1978)
- 14) J. Kumanotani, T. Yoshikawa, I. Kawanishi, T. Okamura, J. Polymer Sci., Part C, **1705** (1967); T. Yoshikawa, J. Kumanotani, Makromol. Chem., **165** 11 (1975)

- 15) J. Kumanotani, K. Sugita, S. Kazama, T. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** 1130 (1969)
- 16) M. Achiwa, J. Kumanotani, IUPAC (Tokyo), 1977, Abstr. 9E2 09; J. Kumanotani, M. Achiwa, R. Oshima, K. Adachi, *Cultural Property and Analytical Chemistry*, **2** 51 (1978)
- 17) J. Kumanotani, *ACS Organic Coatings and Plastics Chemistry*, **45** 643 (1981)
- 18) *Phytochemistry*, in contribution.
- 19) J. Kumanotani, R. Oshima, Y. Yamauchi, N. Takai, *J. Chromatgr.*, **176** 462 (1979); R. Oshima, Y. Kurosu, J. Kumanotani, *ibid.*, **179** 376 (1979); R. Oshima, N. Takai, J. Kumanotani, *ibid.*, **192** 452 (1980); R. Oshima, A. Yoshikawa, J. Kumanotani, *ibid.*, **213** 142 (1981); R. Oshima, Y. Yamauchi, J. Kumanotani, *Carbohydrate Res.*, **107** 169 (1982); R. Oshima, J. Kumanotani, C. Watanabe, *J. Chromatgr.*, **250** 90 (1982); R. Oshima, J. Kumanotani, *ibid.*, **265** 335 (1983); R. Oshima, J. Kumanotani, *Carbohydrate Res.*, in press.
- 20) 甘利, 熊野谿, 阿知和, *色材* **53** (11) 629 (1980)
- 21) Y. Yamauchi, R. Oshima, J. Kumanotani, *J. Chromatgr.* **243** 71 (1982); Y. Yamauchi, T. Murakami, J. Kumanotani, *ibid.*, **214** 343 (1981)
- 22) 投稿予定
- 23) 熊野谿, 江藤, 大島, 高分子討論会, G3C03(1980); Y. Chen, R. Oshima, J. Kumanotani, *Japan-Taiwan Seminar*, Aug., 1982 (Taipei)
- 24) J. Kumanotani, H. Hata, H. Masuda, *Organic Coatings*, **6** 印刷中, Marcell Dekker (N. Y.)
- 25) J. Kumanotani, *Polymer Application of Renewable-Resource Materials*, **225**, Edited by C. E. Carraher and L. H. Sperling, Plenum, N. Y. (1983); *材料* **19** 88 (1982); J. Kumanotani, *Org. Coatings*, Edited by G. D. Parfitt Marcel Dekker, vol. 5, p. 239; *皮膚* **25** 416 (1983); *化学と工業*, No. 3, 151 (1983)

