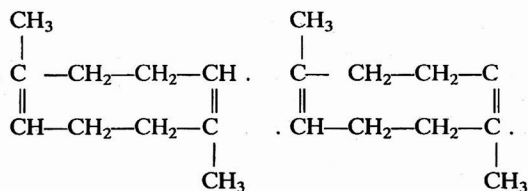


高分子の学問としての誕生は「高分子（巨大分子）の概念」が確立されたときと考えるのが妥当であろう。それはドイツの Herman Staudinger 教授（以下 S 教授と略記）によってなされたのであるが、1920 年から 1935 年の 15 年間にわたる学術の論争があった。論争については国の内外に多くの文献がある。わが国では、まず、S 教授自身の「研究回顧」の本¹⁾が邦訳されているし、また、英文ではあるが古川 安教授（東京電機大学）の詳細を極めた立派な成書²⁾がある。さらに解説や詳しい調査資料が 10 件近く出ている³⁾。論争内容の詳細はこれらの文献に任せることにして、本稿では、論争の重要なポイントをごく簡単に述べ、それに、マインツ大学の H. Ringsdorf 教授との直接インタビューによって得た知見を加える。同教授は S 教授の最後のお弟子さんで、S 教授の晩年、回想録の執筆にも直接お手伝いをされた。そして、本稿の最後に S 教授の実験が後に新しい工業技術を生んだとする考えを記したいと思う。

1920 年代の半ば頃までは天然ゴムやセルローズ、デンプン、タンパク質などの物質は低分子化合物が「副原子価」（または、Partial Valence, あるいは、Secondary Valence とも呼ばれた）で会合 (aggregate) していると考えられていた（「会合体説」）。たとえば、ゴムの構造は次のように表され、イソプレンの環状 2 量体が副原子価で会合しているとした。



会合体説に基づく天然ゴムの構造



Takeo SAEGUSA

京都大学名誉教授、工学博士、高分子学会元会長（1984～86）、高分子学会評議員、1950 年京都大学工学部卒、専門は高分子合成、有機合成化学、〈趣味〉旅、写真、歴史小説

会合体説は、その当時、ドイツを中心に華々しい展開を見せていたコロイド科学の影響を受けていたように思われる。これに対して 1917 年、S 教授は当時 ETH（チューリッヒ）における新進気鋭の教授であったが、スイス化学工業協会の講演で「高分子説」をはじめて述べ、それを 1920 年にドイツ化学会誌に発表した⁴⁾。その主張は上述の天然ゴムなどの物質は通常の有機化合物（低分子化合物）と同じく共有結合によって構成され、非常に長くつながったものであるとした。しかし、S 教授が「高分子説」を唱えた当初は確固とした実験事実はなかった。

S 教授が高分子説を考えるに至った動機はつまびらかではない。1913 年カールスルーエ工科大学にいた頃、リモネンの熱分解でイソプレンを合成し、その重合を試みたことがあって⁵⁾、それが出発点になっているようであるが、何よりも有機化学者として信念に基づく「直感」であったと思う。そして高分子説を証明するために長期間にわたって多くの実験を行ったのである。

さて、S 教授の高分子説は会合体説をとっていた物理学者、物理化学者、コロイド科学者、それに多くの有機化学者から猛烈な反対を受けた。前述の古川教授の成書は「stormy controversy」と表現している。会合体説を自らの研究の中で積極的に提唱したり、あるいは、間接的にこの説を支持したりしていた研究者の名前を見ると教科書でならなかった学者のビッグネームが多くあることに驚く⁶⁾。

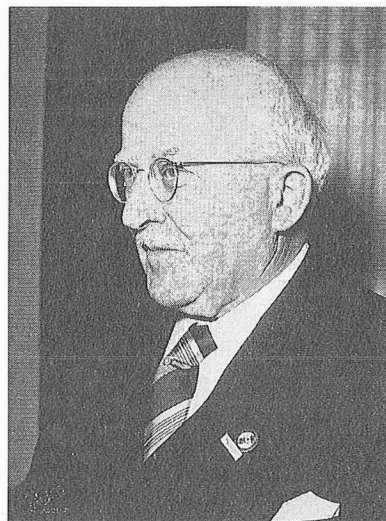
1926 年 9 月 23 日は高分子科学の歴史のなかで特記すべき日であった。この日、高分子説と会合体説との討論のためのシンポジウムがデュッセルドルフで開催されたのである。5 人の講演者のうち S 教授だけが高分子説を述べたが、根拠としてあげた実験事実は会合体説を支持する人たちを納得させるものではなかった。ほかの 3 人の講演者はそれぞれタンパク質、イヌリンその他の多糖類について、実験事実を会合体説で説明した。最後に H. F. Mark 教授が X 線回折の立場から意見を述べた。多くの人たちは分子の大きさは X 線回折のユニットセルのサイズに対応する大きさ以上にはなりえないと考えていたので Mark 教授の主張も会合説に有利なものであらうと予想していた。ところが同教授は A. J. Reis と K. Weissenberg の研究を引用して「共有結合でつながった 1 本の分子はユニットセルを貫通することもありうるので、ユニットセルが小さい

からといって巨大分子の存在の可能性を排除することはできない。しかし、そのことは巨大分子の存在を積極的に肯定することでもない」と述べた。S 教授は Mark 教授の所論は高分子説を支持するよりもむしろ会合体説に近いものだと思取った⁷⁾。

デュッセルドルフのシンポジウムで S 教授は「孤立無援」であったが、彼は自らの講演を次の言葉で締めくくっている。すなわち、「われわれは、すでに数多くの有機化合物を知っているが、真の（共有結合でつながった）有機化合物の化学の入り口に立っているに過ぎず、最終段階に近いなどとはとても言えるものではない」と⁸⁾。この言葉は現在の高分子研究の大きな広がりを見事に指摘しているもので誠に感銘深い。

1920 年代の実験方法、試薬や装置のレベルを考えると高分子説を積極的に証明することは非常に難しかった。S 教授の最初の実験は天然ゴムの水素化で、1922 年に行っている⁹⁾。二重結合に水素添加すれば、副原子価は消失するはずであるから、もし、ゴムが会合体であるならば、それは八員環の 2 量体の水素化物に分解してしまうと考えたのである。実験事実は水素化の後でも粘質な固体であり、その溶液も粘性を示した。水素化が完全であることが証明できれば、この結果は会合体説を否定するものであったが、水素化の条件（100 気圧、270℃、バルク、白金触媒）ではゴムの熱分解の可能性が指摘され、さらに、天然ゴムの精製は容易でなく、また、白金黒の触媒活性にもばらつきがあって実験は再現性に乏しく、論争に対して決定的な解決とはならなかった（現在ならば、遷移金属錯体の優れた水添触媒で均一系常温の反応が可能であり、また、生成物のスペクトル分析も容易である）。

1927 年に S 教授は重要な実験を発表している。すなわち、ポリ酢酸ビニルを加水分解してポリビニルアルコールに変え、さらに再酢酸化する一連の実験でポリマーの溶液は常に粘性を示すことを明らかにした¹⁰⁾。この実験はいわゆる「等重合度反応」であるが、その結果には説得力があり、高分子説への支持を増やした。ただ、結果に明確でない点が残った。それはポリ酢酸ビニルの枝わかれ構造が当時は未知であって（ラジカル重合におけるポリマーの連鎖移動による）、再酢酸化物の粘度がはじめの試料のそれよりも低いことを説明できなかったことにある。S 教授はさらに進んでホルムアルデヒドのポリマーであるポリオキシメチレン (POM) を無水酢酸で処理し、両末端がアセチル化されて安定になったものを重合度 1 から 22 までの範囲で一つひとつ分別単離し（元素分析で重合度は決定できる）、融点や溶解性の重合度による変化やそれぞれの X 線回折図をきっちり調べた¹¹⁾。有機合成の実験の経験があるものはよくわかるが、この実験は試料を分別したり結晶化させたりするにはかなりの技術（コツ）や根気を必要とするもので実に見事な成果であった。また X 線回折の結果



Herman Staudinger 教授
(1881~1965)

も高分子説を支持するものであった。そして、原試料の POM がこれらのオリゴマーの延長上にあると結論し高分子説を強く主張した。この実験に関連して、特筆すべきことがもう一つある。−80℃ の低温で液状のホルムアルデヒドをゆっくり重合させると分子量が非常に大きくなり、フィルムや繊維形性能を示すことを見だし、“Eupolyoxymethylene” と呼んだ。この結果は、約 30 年後、1956 年米国・デュポン社のエンジニアリング・プラスチック「デルリン・ポリアセタール樹脂」の発明を引き出したものであろうと思う（現在、ポリアセタール樹脂はトリオキサンを主モノマーとする開環共重合でつくられている）。

これらの結果をふまえて、S 教授は粘度式を提出した¹²⁾。高分子物の溶液粘度は分子量に比例するというものである（この式はのちに桜田教授、R. Houwink 教授らによって修正されている）。また 1928 年に H. F. Mark 教授と K. H. Meyer 博士はセルロースの構造について、共有結合（主原子価結合）による比較的長い鎖からなるが、共有結合鎖の分子間力によって凝集された「ミセル」がクリスタリットを形成しているものとした¹³⁾。つまり、会合体説を否定はしたが、S 教授の唱える巨大分子の説を完全に認めたわけではなかった。これに対しても S 教授は批判的で論争は 1935 年まで続く。1936 年に S 教授がドイツ化学会誌にそれまでの自身の研究成果を総括して論文を発表した段階で同誌の編集部は「これをもって論争を終結する」と述べ、K. Freudenberg 教授が仲裁の文章を書いた。

また、1935 年英国ケンブリッジで開かれた Faraday Society の講演会で S 教授と米国デュポンの W. H. Carothers 博士が高分子説の立場から講演をした¹⁴⁾。同博士のポリエステルやポリアミドの合成に関する研究は高分子説に明解で決定的な根拠を与えた。Carothers 博士は高分子説に従って実験を計画し、重縮合反応によって高分子を合

成し、その結果が高分子説をさらに確固たるものにしたといえる。ここに、「論争」は15年の歳月を経て終結した。

さて、上記の論争の中で、学問としての高分子科学の創立をどの時点にするか？ 論争の終結したときとするのも一つの考えであるが、学術の進歩の流れから見て、私は1927年としたいと思う。前述のようにこの年にS教授の2つの重要な実験結果が発表され、これらの実験が高分子説の「決め手」になったと考えるからである。また、会合説・高分子説の論争もこの時点あたりで後者への支持が急速に増え始めたようである。

1957年4月、S教授は準国賓として来日された。S教授は昭和天皇に拝謁されたときに、陛下から次のような質問を受けたと述べている¹⁵⁾。「巨大分子説は多くの現象を説明するための単なる考え (idea) なのですか、それとも、その存在には厳密な科学的証拠 (proof) があるのですか？ もしあるとすればどんな方法によってですか？」このご質問にS教授は強い感銘を受けた。「研究回想」の英訳には“Seldom has a question impressed me more than this one.”と書かれている。昭和天皇のご質問は高分子科学の非常に重要な問題に対し、簡潔でポイントをついた誠に立派なものである。われわれ日本人の大きな誇りである。ご質問に対するS教授の返答は「等重合度反応」のことであった。

最後にS教授の工業技術に対する姿勢について触れた。S教授はドイツの企業における研究にはさまざまな機会にアドバイスを与えたが、自身は工業技術の開発にはあまり興味を示さなかった。しかし、S教授の実験には後に優れた工業技術に発展した先導的なものがある。Eupolyoxymethyleneについてはすでに述べた。また、S教授はエチレンオキシドの重合に対して、アルカリ土類金属 (Ca, Ba) の酸化物や炭酸塩が分子量の大きなポリマー (10~20万) を与えることを見いだしている¹⁶⁾。通常のアルカリ触媒の場合は1万程度が上限であるので、上記の触媒は画期的なものである。1958年に米国のU.C.C.社 (現在ダ

ウケミカル社に併合) は炭酸塩の水分を調整すると触媒活性が増大することを見だし、超高分子量 (数百万にも達する) のポリエチレンオキシドを「ポリオックス」の商品名で工業化した。同社の触媒の発見はS教授の研究に示唆されたものであろうと思う。

S教授は1953年にノーベル化学賞を受けた。今、大きく発展している高分子科学と工業に対するS教授の貢献は計り知れないものがある。

最後にご助言をいただいた H. Ringsdorf 教授と古川安教授に感謝申上げる。

文 献

- 1) a) H. Staudinger: “Arbeitserinnerungen”, (Alfred Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg, 1961); b) 英語訳, “From Organic Chemistry to Macromolecules — A Scientific Autography Based on My Original Papers” (Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Tronto, 1970); c) 日本語訳, 小林義郎訳: 「研究回顧—高分子化学への道」(岩波書店, 東京, 1986)
- 2) Y. Furukawa: “Inventing Polymer Science—Staudinger, Carothers, and the Emergence of Macromolecular Chemistry (University of Pennsylvania Press, Philadelphia, 1998)
- 3) a) 田中 穆: 化学, **46**, 32 (1991); 化学史研究, **1986**, 169; **19**, 172 (1992); **19**, 247 (1992); **20**, 243 (1993); **23**, 1 (1996), b) 竹内茂彌: 高分子, **31**, 952, 1022, 1088 (1982)
- 4) H. Staudinger: *Ber.*, **53**, 1073 (1920)
- 5) L. Lautenschläger: Dissertation, TH Kalsruhe, 1913, 文献 1b), p. 70, ref. 134
- 6) 文献 2), pp. 69–76, 文献 1b), pp. 78–87
- 7) 文献 2), p. 65
- 8) H. Staudinger: *Ber.*, **59**, 3019 (1926)
- 9) H. Staudinger and J. Fritshi: *Helv.*, **5**, 785 (1922)
- 10) H. Staudinger, K. Frey, and W. Stark: *Ber.*, **60**, 1780 (1927)
- 11) 文献 3a), 化学史研究, **1986**, 169 に詳しく述べられている
- 12) 文献 1b), pp. 128–132
- 13) 文献 1b), pp. 87–90
- 14) 文献 2), pp. 147–152
- 15) 文献 1b), p. 104
- 16) H. Staudinger and H. Lehmann: *Ann.*, **505**, 41 (1933)