

算笥の中を化学する

Ver.1.0.1

鹿島 長次

(2008.4)

目次

1. まえがき	3
身体を外的な危機から護る衣服	3
着る人の個性を表す衣服	4
2. こんがらかるのは長い物の特徴	7
繊維は細い部分で切れる	7
短い繊維でも縫えば長い糸に	9
編み物は結びの極意	12
縦糸の間を縫うように横糸を並べた織物	14
3. 長い分子もこんがらかる	17
連続的な炭素鎖はジグザグになった長い構造	17
大きな分子は分子量も不明確	20
細長い分子が絡まって繊維に	22
4. 神の創った天然の繊維	27
天然の繊維は水に溶ける物質から	27
絹は蚕の身を護る大切な衣服	30
硫黄－硫黄結合で絡み合った羊毛の繊維	34
ブドウ糖が繋がっている木綿と麻	37
5. 神の物真似をした合成繊維	42
絹の仮面を被った人絹(レイヨン)	42
ナイロンは絹より優る絹の代用品	48
素材と繋ぎ方で変化するプラスチックの性質	51
チーグラの雑な実験が大発明に	55
6. 衣服の用途に適した繊維を	62
天然繊維より形状も耐久性も優る合成繊維	62
空気は軽くて最良の防寒具	66
パンチパーマやマカロニの形に加工した合成繊維	68
着心地を良くする繊維の水分率	71
放電の電撃ショックを防ぐ水分	73
燃やして見分ける衣服の素材	77

7. 衣服の本質を変えた染色技術	81
物質は吸収する光の補色に見える	81
出藍の誉れは酸化反応で	86
西郷隆盛が好んだ泥染め紺	88
化学技術で価格破壊した茜染め	92
酸素と水と紫外線が色褪せの元凶	94
染め模様は染料と繊維の出会いの違いから	99
8. 衣服の手入れと保管に役立つ化学	102
洗濯の基本は界面活性剤を用いた水洗い	102
身近にある薬品でできる染み抜き	105
衣服を大敵から護る化学薬品	108
9. 化学が筆筒の中を変えてゆく	111
索引	114

1. まえがき

身体を外的な危機から護る衣服

人間とけだものとの分けるものは文化であり、中でも食べ物を食べやすくまた美味しくするための食べ物の文化と並んで、人間を寒さや雨風から護り、美しく見せる衣服の文化は最も根源的な文化と思われます。聖書の中で天地創造を物語る創世記 3 : 7 に「二人の目は開け、自分たちが裸であることを知り、二人はイチジクの葉をつづり合わせ、腰を覆うものとした。」、また、創世記 3 : 21 に「主なる神はアダムと女(イブ)に皮の衣を作って着せられた。」と記述されています。衣服を纏う最も基本となる目的は寒さや太陽の光や風や埃や雨露などの気象条件に適応できるように身体をかばうことにあります。さらに、イチジクの葉のようにこの保護の機能に加えて、衣服は富や権力を社会に誇示したり、一定の組織に属していることやある思想や信条を持っていることを象徴する意味を持つ場合もあります。

スペインの闘牛士が羽織るマント、トンガ王国の正装のツペヌ（巻きスカート）、木枯らし紋次郎などの股旅の男たちが羽織っている道中合羽などは襟巻きやショールと同じような殆ど縫製を施さないままの大きな布地で、最も衣服の原型に近い物と思われます。日本では、反物と呼ばれる幅 **36cm** 長さ **12m** ほどの長い布を主に **3** 枚の身頃（ミゴロ）と **2** 枚の衽（オクミ）と **2** 枚の袖の計 **7** 枚に切り分けて縫い合わせて単衣（ひとえ）ものが作られてきました。平安時代の裕福な貴族の女性は、働くこともありませんでしたから、寒さを凌ぐためにこの単衣物を重ね着していました。実際に **12** 枚も重ね着していたか定かではありませんが、十二単衣と呼ばれています。その後、裁断技術も縫製技術も進歩して、ただ単衣ものを重ねるだけでなく、裏地を付けた袷（あわせ）が開発され、夏の季節は単衣を、秋から春までの季節は袷を着るようになり習慣が出来てきました。さらに、厳しい寒さを避けるために袷の表地と裏地の間に綿を挟み込んだ綿入れと呼ばれる防寒具も開発されてきました。

日本の着物も欧米のスカートも足元が開いていてあまり活動的ではありませんから、戦



争や労働の時にはあまり適当ではありません。そのため裁断や縫製は多少複雑になりますが、足の周りを分離した袴やズボンが開発されました。第2次世界大戦の前後には日本の女性はもんぺと呼ばれる行動的な袴をはいて活動していましたが、平和になるとまた着物やスカートを身に着けるようになりました。このように身体をかばうばかりでなく、衣服は日常生活の活動に支障のないように機動性や着心地の良さも備えていなければなりません。

さらに、衣服は精神的にも肉体的にも弱点を隠して保護することも目的にしているように思います。平和な時代には余り自分の身体を外敵から守る必要はありませんから、胸元を広くはだけたりミニスカートを着るようになりますが、戦争になればどこから矢玉が飛んでくるかわかりませんから肌の隠れた衣服を着るようになります。槍や刀で斬りつけられる危険もありますから、少なくとも身体の弱点を護らなければなりません。運動能力を弱めては外敵との戦いに敗れてしまいますから、軽くて機動性に富み、しかも身体の弱点を護ることの出来る鎧や兜が工夫されてきました。日本が米軍の空襲に曝されていたときには防空頭巾と呼ばれる座布団のような物を被って頭を護っていましたが、現代の交通戦争の中ではバイクを乗りこなすときにヘルメットと呼ばれる兜を被って頭を護っています。アメリカンフットボールやアイスホッケーは激しく身体をぶつけて戦うスポーツですから、競技する人が少しでも重い怪我を避けられるように鎧兜に身を固めています。

衣服は寒さや太陽の光や風や埃や雨露などの気象条件に適応できるように身体をかばう役目を持っていますが、そこには着心地や動作性や機能性も要求されますし、身体の弱点を護ることも要求されます。生活の環境により衣服に求められる役割は大きく変化しますが、身体の動きを制限されるような衣服や長時間着ることの出来ないような着心地の悪い衣服ではあまり好まれません。

着る人の個性を表す衣服

人間は本来寒さや太陽の光や風や埃や雨露などの気象条件に適応できるように身体をかばうために衣服を着てきましたが、次第にその装飾的な価値が重要になってきました。生物は種々のセルロースや蛋白質などの繊維質を構成要素としていますが、その中で利用し易い物を人間は衣服の材料に用いています。古代から利用されてきた麻や戦国時代から江戸時代にかけて日本に広く普及した綿などの利用し易い植物のセルロースを織り上げて衣服にしています。すでに紀元前3000年ごろに中国で製法の確立されていた絹はシルクロードを通して西欧に、海を渡って日本に運ばれましたから、極めて高価な衣服として珍重されていました。さらに、山羊や羊やらくだの毛は日本では比較的近年まで利用されていみせんでしたが、羊毛もまた代表的な動物性蛋白質の繊維でできた衣服です。

麻や木綿や絹や羊毛はそれぞれ化学組成も形状も異なりますから、寒さに対する防温

効果や耐久性などの衣服の基本的な性質が異なります。古代から利用されてきた麻を墨で染めると汚れが目立たず耐久性も増しますから、最も質素な衣服の象徴として墨染めの衣が僧侶の平服にされていました。生産性と耐久性が高い木綿は藍染めが容易に出来ますから、代表的な労働服のブルージーンズが完成されました。絹の生産地が限られていたばかりでなく、光沢があり鮮やかな衣服に織り上がりますから、古くから高価で民衆には手の届かない衣服でした。そのために、絹織物を着ることが貴族や武士などの高い身分の人間や経済的に富裕な人間を象徴するようになりました。特に、茜草の根で絹を赤く染めた茜染めの絹織物は装飾性が高く、裕福な商家の娘の晴れ着になりました。このように、高い装飾性を持つ衣服が身分や階級や貧富を表すようになって来ました。

そのためにある組織や社会や身分を主張するために、特定の装飾を施した衣服が用いられるようになりました。平安時代の貴族は衣冠束帯と呼ばれる衣装を着て特権階級を主張しました。江戸時代には腰に**2**本の刀を差して武士の身分を誇示しました。大英帝国の艦隊の乗組員はセーラー服を、ナチスドイツの陸軍将校は独特の帽子と皮の長靴を身に着けて「ハイルヒットラー」と叫んで組織の団結を強調していました。国際的な場ではしばしば日本人女性は振り袖を、ベトナム人女性はアオザイを、韓国人女性はチマチョゴリを、インド人女性はサリーを着てそれぞれの国籍を主張します。女性の魅力が男性を惑わし狂わせ、男性の視線と略奪から女性が身を守るために、イスラム教徒の行動の原点となるコーランの中に、成人の女性は男性に黒髪や顔まで身体のどの部分もスカーフや衣服で覆うように教えています。このように衣服が気象条件に適応できるように身体をかばう本来の役割のほかに、組織や階級や身分を明確に示し、社会に影響を与える役割も持つようになっていきます。

逆に組織や階級や身分の団結や安定化を乱す衣服を規制することもしばしばあります。セーラー服のスカート丈がくるぶしまで次第に長くなり、突然ルーズソックスとともに極端なミニスカートに変化しましたが、女子高生の制服も身分を主張する役目を担い続けています。しかし、女子高生の身分を逸脱することを恐れて、衣服に関する厳しい校則を定めている高校もあったように聞いています。著者がカナダのトロントに夏の旅行をした折に、ロイヤルカナディアンヨットクラブに招待されましたが、どんなショートパンツでも結構ですがブルージーンズはご遠慮くださいと注意されました。労働服として発展したブルージーンズはエリートの遊びのヨット乗りには似合わないのでしょうか。裸のようなドレスでも女性は歓迎されますが、ネクタイを着けていない男性は入り口も通してもらえない小洒落たレストランもあるようです。

徳川幕府の治世の下に長い平和な時代が続き、次第に文化が爛熟した元禄の時代には一部の武家や商人の下に富が集まり、社会が不安定になりました。身分制度を明確にさせると共にインフレを抑えて社会を安定化するために、享保の改革(1716年)では富裕層の象徴となる衣服を禁止する儉約令が発令され、鮮やかな染め物や絹織物の着用を制限しました。その後寛政の改革(1787年)や天保の改革(1841年)などにおいても、この衣装

を制限する禁止令が度々出されましたが、時間が経つにつれて都市でも農村でも違反する人が相次ぎました。その上、高い身分の人から褒賞として絹織物などを下賜された場合に、身分の低い人がそれを着ることは儒教の忠義の観念との兼ね合いから黙認せざるを得ませんでした。このような矛盾が儉約令を形骸化する結果になってしまいました。

気温や風や湿度などの気象条件の変化や外的な危機に適応できるように身体をかばうことが衣服の本来の役割でした。しかし、衣服の材質や色や形が着る人の個性を表すことから、組織や階級や身分を明確に示し、社会に影響を与える役割も持つようになっていきます。また、種々の衣服を着ることによりその時のその人の気分や意思や思想を表現する役割も持っています。そのためにパリコレクションや東京ファッションが平和な街角に大きな影響を与えています。これらの衣服の役割を十分に果たすためには、その材質の改良や染色技術の発展などが基本的な部分で大きく影響すると思われます。

本書では筆笥の中に見られる衣服の材料やファッションや性質などを化学の知識を織り交ぜながら独善的に見てゆこうと思います。さらに、衣服の材料や製法の化学的な合理性なども考えてみたいと思っています。人間とけだものとを分けるものは文化であり、中でも衣服は最も根源的な文化と思われるから、身近な事柄として興味を持って見たり聞いたり考えたりすることができます。本書では多くの性質を示す数表を繊維便覧から引用しましたが、繊維の製法や分子の大きさなど少しの条件の違いによりそれらの数値が大きく変化してしまう傾向があるように思われます。そのため、同じ内容の数値も引用した数表により異なることが多々ありますが、あえて統一することなくそのまま引用しましたので全体を理解していただきたくと思っています。日常的に筆笥の中に隠れている衣服の性質や製法や知識のうちで、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せれば良いと思っています。また、逆に多くの化学的な技術や知識が美しい衣服や健康に良い衣服を生み出す助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われます。

2. こんがらかるのは長い物の特徴

繊維は細い部分で切れる

衣服が寒さや太陽の光や風や埃や雨露などの気象条件の変化に適応できるように身体をかばう役目を持っており、着心地や動作性や機能性も要求されますが、人間が容易に入手でき衣服に利用できるような天然の素材は限られています。小さな動物の毛皮では人間の大きな身体を包むことにはかなり困難を伴います。熊や鹿などの動物の毛皮は人間にとって十分に大きな物ですが狩猟することが困難です。羊や山羊の毛皮は大きさや入手のし易さの点から適当ですが、意外に重量があり衣服にしたときには多少動作性に欠けるように思われます。原始時代の人間は多少の欠点はあっても、毛皮を纏うことが多かったように思われます。

その後人間の知識や技術が向上して細い繊維を利用して衣服を作るようになりました。自然界の植物性繊維としては植物の身体を支える幹の繊維と各種の綿毛状の繊維が利用されました。大木の幹を構成する繊維は十分な長さを持っていますが、衣服に利用するには硬過ぎます。こうぞや麻のような灌木や草の繊維は柔らかくて衣服にすることが出来ますが、長さが1~2mしか取れず衣服に利用するには短過ぎます。また、種々の柳や綿などは種子を遠くに運ぶために植物繊維の羽毛を持っていますが、これらの繊維も短すぎてそのままでは衣服になりません。鳥の羽毛は繊維になりやすく、糸や布に加工することは成功していません。羊毛などの動物の毛は容易に入手できますが、繊維の長さが短く細いためそのままでは糸や布として利用することが出来ません。くもの糸や昆虫が出す糸は非常に長い物もありますが、細くてそのままでは衣服に利用できません。このように自然界の植物性繊維も動物性繊維も十分な強度も太さも持っていませんから、衣服に利用するには技術が必要になります。そこで短い繊維や細い繊維を衣服に利用する技術について考えてみましょう。

繊維を利用して衣服にするためには、繊維が十分な長さや強さを必要とします。繊維の強さを考える上では繊維がどのように切れてゆくか考えることが大切と

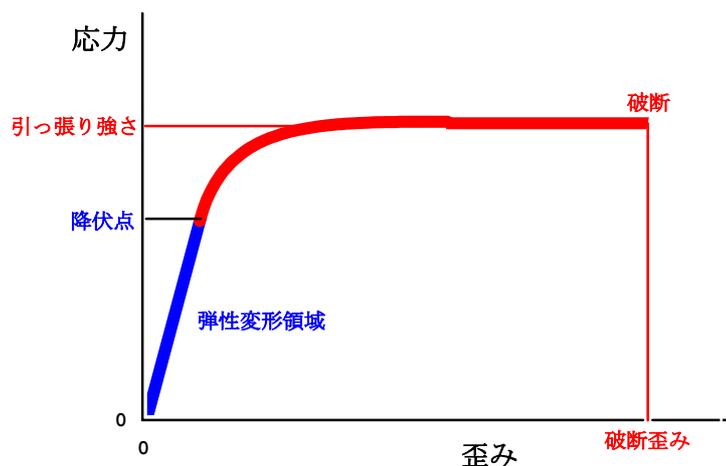


図2-1 引っ張り試験の状況

思われます。繊維が切れてゆくときに、繊維が大きな力に抗しきれずにプツンと切れる場合と繊維が長い間に擦られて次第に摩耗して細くなり切れてゆく場合の 2 通りの切れ方が考えられます。

図 2-1 は繊維を引張る力（応力）と変形の様子を示す模式図ですが、青線の部分は弾性変形領域と呼ばれ、引っ張ることにより変形しますが、引っ張ることを止めるとすぐに元の形に戻ります。引っ張る力を加えたときに引っ張る方向には繊維は伸びますが、細くなりますから直交する方向では縮みます。降伏点と呼ばれる弾性（Elastic）の限界点を越えて、強く引っ張りますと元の形にもはや戻れなくなり、そのままの形に変形してしまいます。このように加えられる力（応力）により変形したままになる性質を塑性（Plastic）と呼んでいます。さらにもっと強く引っ張りますと繊維は益々細く長く変形し、最後に太さが 0 になって破断するときに応力が 0 になり変形は止まります。この破断に要する力を繊維の引っ張り強さといいます。

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \qquad \sigma = \frac{F}{A} \qquad \text{式 2-1}$$

外部から加えられる引っ張ったり捻ったりする力に比例し、繊維の太さに反比例して繊維は変形しますから、応力 σ は外部から加えられる力（荷重）を F 、繊維の太さを表す断面積を A とするときに式 2-1 の関係になります。日本工業規格（JIS）による引っ張り試験では、変形の大きさ（歪み、 ε ）は試料繊維の元の長さを L 、試料の引っ張り方向の変化量を ΔL とするときに式 2-1 として定義されパーセントで表されています。応力に耐えられずに破断したときの歪みを破断伸びと呼び、値が大きいほど大きく変形できる柔軟な性質を意味しています。図 2-1 の青線部分の弾性変形領域では応力と歪みの間に直線関係がありますから、繊維の太さが一樣であれば引っ張る力と繊維の伸びの間に Hooke の法則と呼ばれる比例関係が成り立ちます。このときの比例定数を弾性率と呼び、値が大きいほど変形し難く小さいほど変形し易いことを意味します。バネやゴムなどのように弾性変形領域の広い弾性体でもこの関係がありますから、バネ秤など種々の物に利用されています。

応力は太さに反比例しますから、太い部分と細い部分のあるような太さが一樣でない繊維を引っ張る時には、太い部分ではあまり変形が起こらず太さを保ちますが、細い部分では大きく変形して長さが伸びると共に太さはますます細くなります。降伏点を越えるところの傾向はますます進みますから、結果として最も細い部分で繊維は伸びて細くなり破断してゆきます。長い繊維、特に自然界に存在する繊維は一樣な太さのことはほとんどありませんから、必ず平均の太さよりもはるかに細い部分が含まれていると考えられ、必然的に切れやすい部分があると思われます。繊維が大きな応力により引っ張られるときには、最も細い部分からプツンと切れてゆきます。

これに対して長時間の間に、繊維がほかの物質と接触するときには、その表面が擦れ

て摩耗してゆきますから、次第に繊維は細くなり引っ張り強さが小さくなって切れてゆきます。繊維の摩耗は表面の構造に大きく依存していますが、繊維の種類や製造工程などによる表面に近い部分の分子の並び方にも大きく影響されます。繊維の表面が滑らかな場合や、繊維の表面を潤滑油などの薄い液体の層で覆う場合には摩擦が減少しますから、摩耗も極端に少なくなると考えられます。しかし、摩耗による繊維の劣化は摩擦だけではなく、表面近くの材質の力学的性質も大きく影響します。そのため、適当な力で引っ張った繊維を回転する車に接触させ、繊維が摩耗して切れるまでの回転数で、摩耗寿命を計測しています。しかし、車の表面の滑らかさや材質によって繊維との摩擦係数が異なりますから、その計測値は再現性や普遍性に欠けてしまい、他の測定値と比較することが困難です。この摩耗寿命は織物の破れて穴が空くまでの寿命と多少の相関関係がありますから、長時間の使用による繊維の劣化のもとになる摩耗の特性を表す尺度になると思われます。

繊維を利用して衣服にするためには、繊維が十分な長さとし強さを必要とします。繊維は大きな力に抗しきれずにプツンと切れる場合と繊維が長い間に擦られて次第に摩耗して細くなり切れてゆく場合の**2**通りがありますから、繊維の強さは繊維の引っ張り強さと破断歪みと弾性率と摩耗寿命を尺度として表します。

短い繊維でも縫えば長い糸に

衣服に適した植物性繊維として、草木を支える幹の繊維と各種の綿毛状の繊維が利用されました。表**2-1**には各種の繊維の利用する長さと太さを表す直径をまとめましたが、こうぞや麻のような灌木や草の繊維は柔らかくて衣服にすることが出来ませんが、長さが**1~2m**しか取れず衣服に利用するには短過ぎます。また、種々の柳や綿などは種子を遠くに運ぶために植物繊維の羽毛を持っていますが、これらの繊維も短すぎてそのままでは衣服になり

表 2-1 各種繊維の長さと直径

繊維種	長さ (mm)	直径 (mm)
綿	20~30	0.019
麻	8~70	0.02
藁	0.3~2.0	0.015
竹	0.8~4.0	0.012
針葉樹	1~5	0.04
落葉樹	1~2	0.025
絹	32000 ~ 140000	0.002 ~ 0.007
羊毛	20~150	0.017 ~ 0.028
人毛		0.083
馬毛		0.09
牛毛		0.111
豚毛		0.18
石綿	1	0.003

ません。羊毛などの動物の毛は容易に入手できますが、同じく表 2-1 にまとめたように繊維の長さが短く細いためにそのままでは糸や布として利用することが出来ません。くもの糸や昆虫が出す糸は非常に長い物もありますが、細くてそのままでは衣服に利用できません。このように自然界の植物性繊維も動物性繊維も十分な強度も太さも長さも持っていないから、衣服に利用するには工夫と技術が必要になります。そこで短い繊維や細い繊維を衣服に利用する技術について考えてみましょう。

接触した二つの固体の物体が互いに別の方向に動くときには、押し付け合う力に比例して摩擦が起こることを **da Vinci** と **Amontou** が見出しています。この摩擦力 **F** は式 2-2 に示す関係式にまとめられますが、そのときの **P** は物体の間に働いている押し付け合う力(荷重)、比例定数 μ は摩擦係数を意味します。物体の表面が鏡のように滑らかであれば摩擦係数の値は小さく、表面がやすりのように凸凹としている場合には摩擦係数が大きくなります。静電引力の関係を明らかにした **Coulomb** がさらにこの関係を詳細に検討し、止まっている物体の間の摩擦力(静止摩擦力)は動いている物体の間の摩擦力(動摩擦力)よりも大きいことも明らかにしています。

$$F = \mu P$$

式 2-2 アモントン-クーロンの摩擦力の関係式

多くの物体が硬く詰め込まれている場合には互いの物体の間に強い荷重が働くために大きな摩擦力が生じますが、緩く詰めたときには荷重が小さくなるために摩擦力も小さくなってしまいます。細い繊維でも同じようにこのアモントン-クーロンの関係式が成り立ちます。多くの繊維を強くしっかりと束ねておけばその繊維の間に大きな荷重が掛かりますから、強い摩擦力が生じ、互いの繊維は動くことができません。前節で考えたように、繊維が引っ張られて切れてゆく過程では、はじめに繊維が伸びて細くなるように変形が起こります。このような変形を抑えることにより繊維の破断を抑えることができます。強くしつ

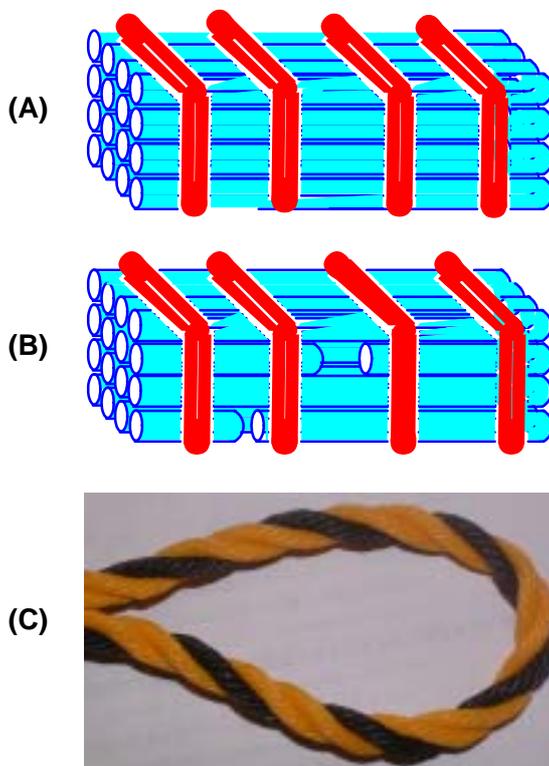


図2-2 紡糸の模式図

かりと束ねた多くの繊維の中では個々の繊維は動くことも伸びることも出来ませんから、切れることも出来なくなります。図 2-2 (A) のように長い繊維を強く束ねれば結果としてあたかも太い 1 本の長い糸のようになります。

このように多くの束ねた糸の何本かの繊維がたとえ切れていたとしても、図 2-1(B) のように他の多くの長い繊維との間に強い摩擦力が働いていますから互いの繊維は動くことができず、伸びて次々に切れるようなことはおこりません。例えば、100 本の繊維でできた糸の繊維の 2 本が切れていたとしても、その局所の強度が 98%になるだけで他のところに影響を与えません。さらに、少しはなれたところでまた別の 1 本が切れているとしてもその局所の強度が 99%になるだけで、糸全体としては 98%の強度を持っているものと思われます。このことは綿や羊毛のような短い繊維でも適当に並べて強く束ねれば同じように長い糸ができることを意味しています。

短い繊維でも並べて強く束ねれば長い糸のできる事がわかりましたが、強く束ねることは簡単には解決されない技術的問題として残っています。多くの繊維をまとめて外側を別の長い繊維で強くぐるぐる巻きにすれば、多くの繊維を強く束ねることができるでしょう。しかし、外側に巻く別の長い繊維を用意することは容易ではありませんし、1 本の糸にそのような手間を掛けていたのでは、衣服にするだけの十分な糸を準備することはできません。多くの繊維を束ねて全体をねじりますと、図 2-1(C) のように内側の繊維はあまり変化しませんが外側に並んだ繊維は内側の繊維の束を周るように締め付けることとなります。結果として多くの繊維は自動的に外周にある繊維により強く束ねられることとなります。このように短い繊維でも捩じって強く束ねて糸を作ることを「糸を繕る」あるいは紡糸といいます。

接触した二つの物体の間に働く摩擦力は式 2-1 に示す関係式にまとめられますが、そのときの摩擦係数 μ は物体の表面が鏡のように滑らかであれば小さく、表面がやすりのように凸凹としている場合には大きくなります。当然、表面が滑らかな繊維と摩擦係数の大きな繊維では、繕りを掛けて糸にしたときに性質が異なってくると思われます。特に平行繊維間の摩擦係数の小さな繊維では強く繕りを掛けて強く束ねなければ、繊維の間の摩擦力が小さくなってしまいうために、切れ易く弱い糸になってしまいます。繊維が枝分かれていますいたり、クネクネと曲がっていたり、縮れていたりとすると、平行繊維間の摩擦係数が大きくなり繊維の間の摩擦力が大きくなります。このような摩擦係数の大きな繊維では、強い繕りを掛けなくても糸に十分な強度を持たせることができますから、柔らかくフワとした糸を作ることができます。

このように繊維を繕って作った糸を集めてさらに繕りを掛ければ、さらに太い紐やロープを作ることができます。ちなみに本州と四国を結ぶ明石大橋やサンフランシスコの金門橋などは鉄の細い線に何重もの繕りを掛けてまとめたワイヤーが使われて吊り上げられています。

編み物は結びの極意

繊維を糸にする技術は分かりましたが、布にするには別の技術を必要とします。そこで糸から布を作る技術についても考えて見ましょう。人類は紐を結ぶことにより物体を繋ぎ合わせたり、物体に紐を付けたりする生活の知恵を持っています。本結び、花結び、蝶結び、テグス結びなど種々の結び方がありますが、何れも紐と紐の間の摩擦により結び目が解けなくなっています。例えば、図 2-3 には本結びによる紐の結び方を示しておきましたが、赤い矢印の方向に紐を引きますと、赤色の実線部分が引っ張られて青色の実線部分を締め付けます。互いの紐の荷重が大きくなりますから、摩擦力が大きくなり赤色と青色の 2 本の紐は強く結ばれます。また、船を杭に繋ぎとめるときに使われるもやい結びは図 2-3 に示すように、赤い矢印の方向に紐を引きますと赤色の実線部分が引っ張られて青色の実線部分を締め付けますから、緑色の杭に巻き付けた部分が輪になります。このときも結ばれた部分の荷重が大きくなりますから摩擦が大きくなり、もやい結びは固く結ばれます。

長い紐を連続的に結んでゆけば、その結び方や使う紐の本数や太さを工夫することにより組み紐と呼ばれる太い紐にもなりますが、布状に結んでゆくことも出来ます。大きな穴を残して平面状に結べば網になりますから、水の中でも切れにくいナイロンの糸などでこの網を作れば魚網となります。細い木綿の糸で結んでゆけばレース編みになりますが、模様の違いにより手数も異なり非常に高価なものから機械で作った物まで市販されています。弱い撾りで作られた羊毛の毛糸できめ細かく結んだ物は保温が良いために、靴下やセーターなどの形の編み物になります。図 2-4 (A) に示すように、編み棒にもやい結びをして図 2-

4 (B) のように引き絞ると編み棒の太さの輪ができます。図 2-4 (C) のように布の幅に連続的にもやい結びを繰り返して小さな輪を一行に作ります。次に編み棒を使って図 2-4 (D) に示すようにそれぞれの輪に通すように新しい輪を作ってゆきます

と、また連続的な輪が布の幅だけできますから、さらに輪に通すように新しい輪を作ります。この操作を続けてゆけば図 2-4 (E) に示すように毛糸 1 本で布状に編み上がっ

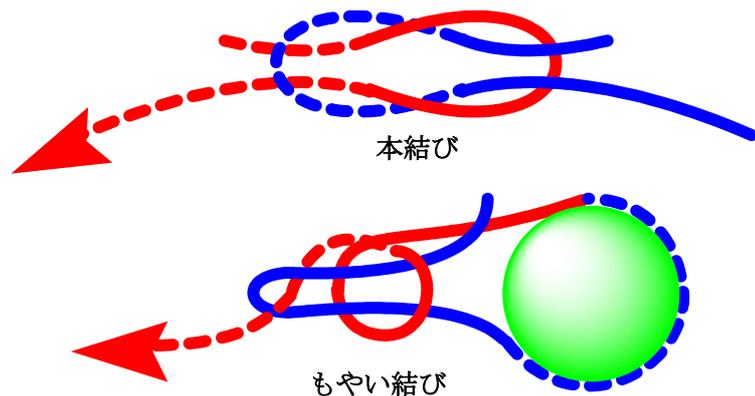


図2-1 代表的な2通りの結び方

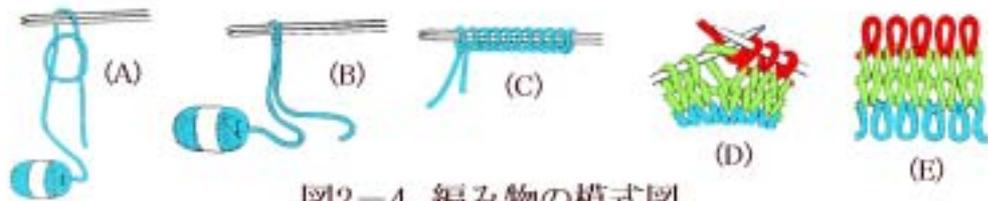


図2-4 編み物の模式図

てゆきます。これが編み物の基本の形ですが、途中で毛糸の色を変えたり、規則的に輪の順番を変えたりすることにより、種々の模様や特殊な網目を入れることができ、飾り編みと呼ばれているようです。

元禄時代に渡来した木綿糸で編み物のように編み上げられた布地のメリヤスは編み物と同じように伸縮性が良いため、「莫大小」と当て字されて靴下や下着用に普及しました。編み物やメリヤスなどのように布を自由に造ることができますが、**1**本の糸から作られていますから中で糸が切れてしまうと、容易に解けてしまう欠点を持っています。

人間の意思に反して、長い紐が自然に結びれてしまい結び目を解くことが難しいこともあります。長い糸や紐ではこのような結び目が自然に出来てしまうことがしばしば起こりますが、このような状態を紐がこんがらかるといいます。特に、紐の摩擦係数が大きくて滑り難いときや紐がクネクネと曲がっているときには、絡み合っ結び目が出来易くこんがらかり易くなります。このようにもつれたり絡み合ったりしてこんがらかる現象は長い物体に特徴的な性質です。編み物が**1**本の糸を結び上げて布にしてゆくように、**1**本の長い物体がこんがらかる場合もありますが、複数の長い物がこんがらかることもあります。

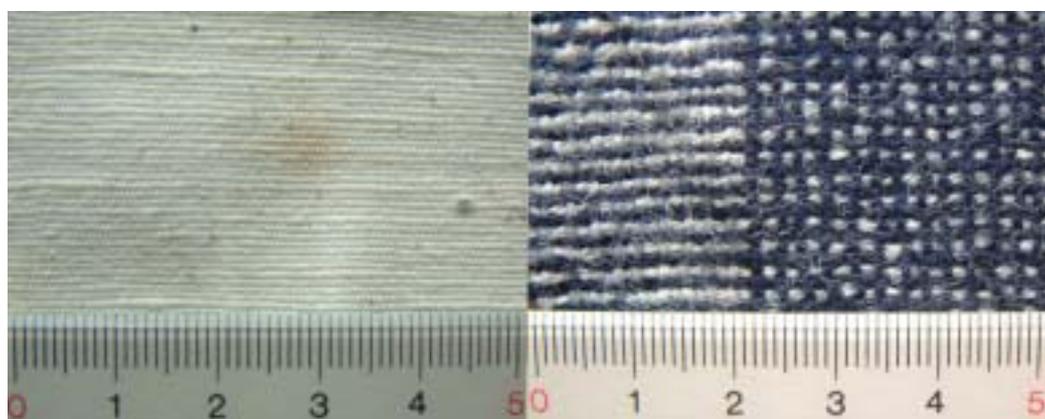
セーターをお湯で洗濯して小さく縮んでしまい、着ることの出来なくなった経験を持っている人もいるかと思います。羊毛はクネクネと縮れた比較的短い繊維ですが、材質が蛋白質ですから、**70℃**以上に加熱しますと変性を起こして、より強く縮れるように変形します。糸にしないままで羊毛を平らに並べておき、水蒸気を吹きかけて加熱しますと、蛋白質の変性がおこり、羊毛の繊維は絡み合いながら縮れてゆきます。結果として、縫いを掛けることなしでも、羊毛の繊維の間で複雑にこんがらかってきますから、羊毛の繊維でできた平らな布が出来上がります。このようにして作られた布は糸を編んだ物ではありませんから、編み目がなくフェルトあるいはラジャと呼ばれる特殊な布として昔から珍重されてきました。**1950**年代まで多くの日本の紳士が被っていた中折れ帽は羊毛の繊維を帽子の型の中に綺麗に並べて、水蒸気で蒸すように加熱して作っていました。フェルトの特長により縫い目のない帽子を型の通りに作ることができますし、虫食いになっても簡単に直すことが出来ると思われれます。また、ビリヤード台に織り目や編み目がある通常の布を張りますと、ビリヤードの玉が布目の影響を受けて曲がってしまいますから、織り目も編み目もないフェルトが用いられています。フェルトは非常に

良い性質を持っていますが、羊毛などの繊維に限られた布の製法で、木綿や麻や絹などの繊維にはほとんど適用されていません。

縦糸の間を縫うように横糸を並べた織物

編み物やメリヤスのように編み上げられた布地は伸縮性が良くゆるやかな感触のため、防寒具や靴下や下着用に普及しましたが、**1**本の糸から作られていますから途中で糸が切れてしまうと、容易にほどけてしまう欠点を持っています。このような長い**1**本の糸を編み上げて布を作る方法よりも広く用いられている布の作り方は、多くの縦糸を並べておき、その間を横糸で交互に織ってゆく機織の方法です。横糸と縦糸のそれぞれの間隔を狭めてゆけば、互いの糸の交わる部分に強い摩擦力が働きますから、横糸も縦糸も容易に解けることはありません。その上多くの縦糸と横糸で織り上げてありますから、そのうちの何本かが切れても大きな損傷にはなりません。そのため、適当な大きさに裁断しても端の部分が多少糸の外れ落ちる程度で、裁断した形の布として使うことができます。

はじめに機織された**2~3**例の布地を見て見ましょう。最も普及している布地として江戸時代から浴衣や手拭や褌などに広く用いられてきた晒し木綿は、太陽の光に晒して漂白して白色にした細い木綿糸を**1cm**当たりそれぞれ約**20**本の縦糸と横糸にして織り上げた緻密な木綿の布です。ガーゼは晒し木綿と同じような太さの木綿糸を使って織り上げた布地ですが、縦糸も横糸も**1cm**の間に約**13**本しか使っていないから、肌理が粗く通気性が良いので包帯や医療に広く用いられています。図**2-5 (A)**の例は晒し木綿と同じように**1cm**の間に**20**本の木綿の細い糸を使って縦糸とし、比較的太い糸を横糸に**1cm**当たり**13**本の密度で使って織り上げたために、白色の布ながら模様ができています。また、図**2-5 (B)**の例は**1cm**の間に**10**本の密度を持った縦糸と横糸の羊毛の糸で織り上げた布です。白色と紺色の横糸を交互に使っていますが、左の部分では白色と紺色の糸を交互に縦糸に使い、右の部分では紺色の糸のみを縦糸に使っています。このように縦糸と横糸を巧みに変えることにより2種類の織り模様が生まれてきます。



(A) 木綿地

(B) 羊毛地

図 2-5 縦糸と横糸の違いによる布の違い

そこで、織物のできる過程を最も理解し易い手動の機織機で調べてみましょう。横糸は緯（い）と呼ばれる流線型をした糸巻きに巻いておきます。全ての縦糸の端は機織機の奥の横木に整然と並べて結び付けておきます。図 2-6 に示すような経（けい）と呼ばれる板の上に開けられた多くの穴に縦糸は 1 本ずつ通して手前の横木に巻きつけて弛まないように張っておきます。経には小さな穴と縦長の穴が交互に並んで開けられていますから、機織機に装着した経を上下運動しても、縦糸の端から偶数本目の縦糸は縦長の穴を通っているために全く上下運動をしません。しかし、奇数本目の縦糸は小さな穴を通っているために経の上下運動に伴い上下します。奇数本目の縦糸が上にあるときに、

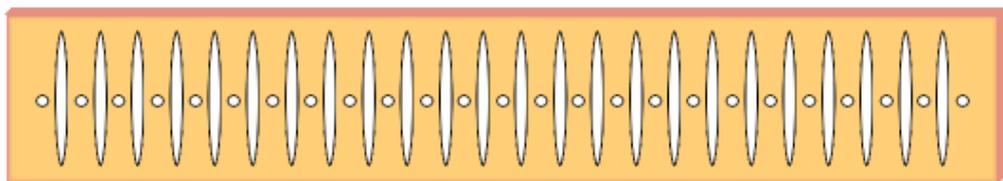


図2-6 縦糸用の経の模式図

偶数本目の縦糸の並んだ列の上に緯を滑らせます。つぎに、奇数本目の縦糸が下に移動して偶数本目と奇数本目の縦糸の上下が入れ替わったときに、奇数本目の縦糸の並んだ列の上に反対方向から緯を横に滑らせます。緯が移動するたびに中に巻きこまれている横糸が引き出されてきますから、縦糸の間を縫うように横糸が織り込まれていきます。互いの糸が外れないように、緯が動くたびごとに横糸をしっかりと奥に押し込めます。この操作を繰り返すことにより縦糸の間を縫うように横糸が並べられて織物が出来上がってゆきます。1cm 当たり 20 本の横糸でできている晒し木綿のような肌理の細かい布では経の上下と緯の往復を約 10 回するとき 1cm 織り上げられますから、女性用ワンピースの 1 着分に必要な布を織り上げるためには、緯の往復と横糸を押し込める操作が少なくとも 3000~5000 回繰り返されなければなりません。また、1 枚の浴衣は長さ 10m の浴衣地で作られていますから、経の上下と緯の往復と横糸を押し込める操作が 10000 回繰り返されています。このような織物は機織機を使って手仕事で織り上げてきましたが、現在では同じような原理で繰り返しの作業を機械的に迅速に行うことにより時間を短縮しましたから、非常に効率よく多量の織物が作られるようになっています。

この機織の方法では原理的には縦糸の太さと本数と密度により布の幅が決まり、縦糸の長さだけの長い布を作ることができます。機織は長年にわたって手作業で行われていましたから、織る人の身体の大きさに適した幅の布を織ることが作業の能率化に繋がり、次第に布の幅が規格化されてきました。日本の着物の生地となる反物の布幅は 36cm に規格化されていましたし、英国製の生地は 1 ヤール (71cm) に作られていました。しかし、産業革命以後の機械化により布幅を大きくすることが可能になりましたので、種々

の形に自由に裁断できるようにダブル幅（**142cm**）の生地も作られました。近年、世界中がメートル法に統一されるにつれて、布地の幅もメートル法に則って作られるようになり、用途や機織機の大きさに依存した種々の幅の布が市販されるようになっていきます。

このように繊維を撻って糸とし、糸を編み上げたメリヤスなどの編み物や糸を機織機で織り上げた織物などの布として、種々の衣服が作られています。そこには繊維と繊維の間に働く摩擦力による繊維の絡み合いが重要な働きをしています。摩擦力はお互いの繊維の間に働く力と摩擦係数に影響されますから、表面の滑らかな摩擦係数の小さな繊維では強く撻りを掛けて糸の強度を上げ、布の密度を高くして緻密な織り方にしなければ布地としての強度が保てません。しかし、羊毛のように縮れていて摩擦係数の大きな繊維では糸を作るときの撻り方も布を織るときの織り方もゆらやかでも十分に強度が保てますから、ふっくらした保温性の良い布を作ることができます。糸の撻り方も布の織り方も原料となる繊維の性質に大いに影響されます。

3. 長い分子もこんがらかる

連続的な炭素鎖はジグザグになった長い構造

人類は紐を結ぶことにより物体を繋ぎ合わせたり、物体に紐を付けたりする生活の知恵を持っています。本結び、花結び、蝶結び、テグス結びなど種々の結び方がありますが、何れも紐と紐の間の摩擦により結び目が解けなくなっています。人間の意思に反して、長い紐が自然に結ばれてしまい結び目を解くことが難しいこともあります。長い糸や紐ではこのような結び目が自然に出来てしまうことがしばしば起こりますが、このような状態を紐がこんがらかるといいます。特に、紐の摩擦係数が大きくて滑り難いときや紐がクネクネと曲がっているときには、絡み合っ結び目が出来易くこんがらかり易くなります。このようにもつれたり絡み合ったりしてこんがらかる現象は長い物体に特徴的な性質ですから、細長い分子も結び目ができたりこんがらかったりする現象が起こるかどうか調べてみましょう。

細長い分子の挙動を調べるためにはまず分子の形を明らかにしなければなりません。炭素原子は図 3-1 に示すように 4 個の元素と互いに 109.5° の結合角を持って結合し、正 4 面体構造をとっています。一般に炭素を中心元素とする化合物では、直接結合した原子の間には一定の結合距離を持つ共有結合により結合

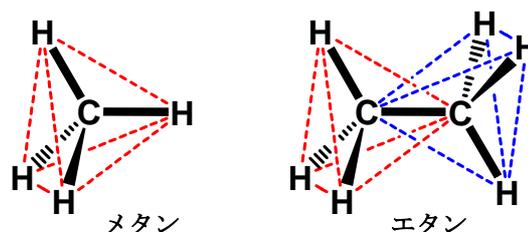


図3-1 炭素化合物の正4面体構造

エネルギーの安定化が起こりますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来する **Van der Waals** 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷による静電引力などの相互作用が起こります。この直接結合していない 2 個の原子間の相互作用は原子間距離 r 、 a と b が原子により固有の定数とするときに、**Lenard** と **Jones** によって式 3-1 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、遠くは離れた原子間には相互作用はなく、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、 0.22nm ($2.2 \times 10^{-10}\text{m}$) よりも近接するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。

$$E_{vw} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 3-1}$$

エタン分子は C_2H_6 の分子式を持ち、隣り合う 2 個の炭素原子に水素原子がそれぞれ 3 個ずつ結合しています。炭素-炭素結合に沿って回転するときには、手前の炭素に結合する水素と 2 個の炭素でできる平面が後方の炭素に結合する水素と 2 個の炭素でできる平面に対してつくる二面角 (θ) が変化しますが、2 個の炭素原子にそれぞれ結合し

た水素原子の間の距離も当然変化します。このエタンを炭素－炭素結合に平行な方向から見ますと、手前の炭素に結合する 3 個の水素原子は互いに 120° の角度を持って見えますし、後方の炭素に結合した 3 個の水素原子も同じように 120° の角度を持って見えます。

Newman は図 3-2 に示すように手前の炭素を小さな黒色の点で、後方の炭素を大きな丸で、結合を実線で示すような約束で投影図を描きました。この Newman の投影法では二面角が明瞭に描き出せますが、図 3-2 (A) のよ

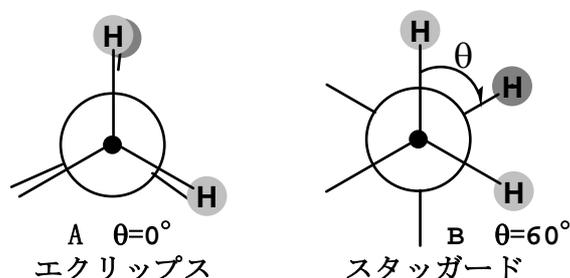
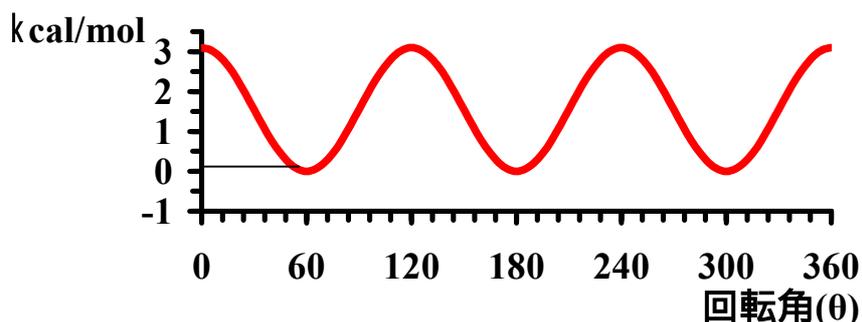


図3-2 エタンのNewman投影図

図3 3 エタンの回転障壁



うに 2 つの面が重なる $\theta = 0^\circ$ の場合をエクリップスと呼び、隣り合う 2 個の炭素原子に結合する水素原子の間の距離は最小になります。図 3-2 (B) のように $\theta = 60^\circ$ のときをスタaggerドと呼び原子間距離は最も大きくなりますが、さらに、 $\theta = 120^\circ$ ではエクリップスの状態に戻ります。このように炭素－炭素結合に沿って回転させるときに、エタン分子の結合している水素原子の相互の距離が変わりますから、原子間の相互作用も異なってきます。図 3-3 には回転角 θ を変化させたときの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これによりスタaggerド型で最も安定になり、エクリップス型ときには水素原子同士が近付き過ぎるために約 3kcal/mol 不安定になります。

エタンのそれぞれの炭素原子に結合する水素原子が 1 個ずつメチル基 (CH_3) と呼ばれる原子団で置き換えられたブタン分子は C_4H_{10} の分子式を持っています。図 3-4 に示すように当然メチル基が最も近づく $\theta = 0^\circ$ のエクリップスの状態から、スタaggerドの中でもゴーシュと呼ばれる $\theta = 60^\circ$ の状態まで次第にメチル基同士も水素原子同士も

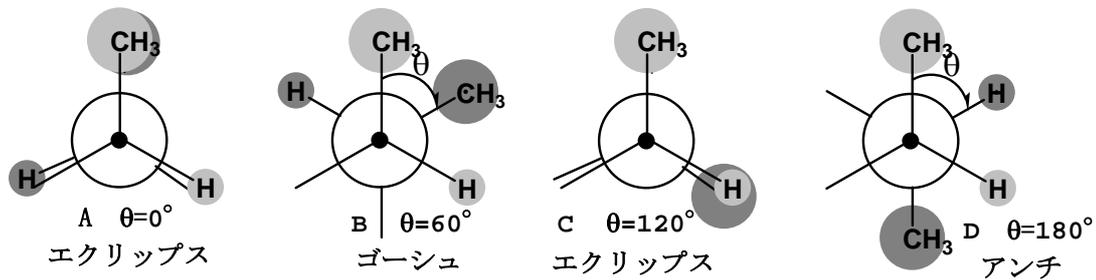


図3-4 ブタンのNewman投影図

遠ざかります。さらに、 θ が大きくなりますとメチル基と水素原子が近付いてゆき、 $\theta = 120^\circ$ の時にメチル基と水素原子が最も近付きます。 $\theta = 180^\circ$ のときはスタaggerドの中でもアンチ型と呼ばれ、全ての原子と原子団が最も離れた状態になります。

このように炭素-炭素結合に沿って回転させるときに、結合している原子や原子団の相互の距離が変わりますが、水素原子とメチル基では大きさが異なりますから原子間の相互作用も複雑に異なってきます。図 3-5 にはブタンの回転角 θ を変化させたときの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これによりますとアンチ型で最も安定でエクリップス型のときにはメチル基同士が近付き過ぎるために約 **6kcal/mol** 不安定になります。メチル基が大きいため水素原子と多少相互作用をしますから、ゴーシュ型の時は比較的安定の状態ですがアンチ型のときよりは若干不安定になります。

炭素数 4 個のブタンよりも多くの炭素が鎖状に結合した分子でも、炭素-炭素結合上ではアンチ型の状態がエネルギー的に安定になりますから、連続的にアンチ型の結合

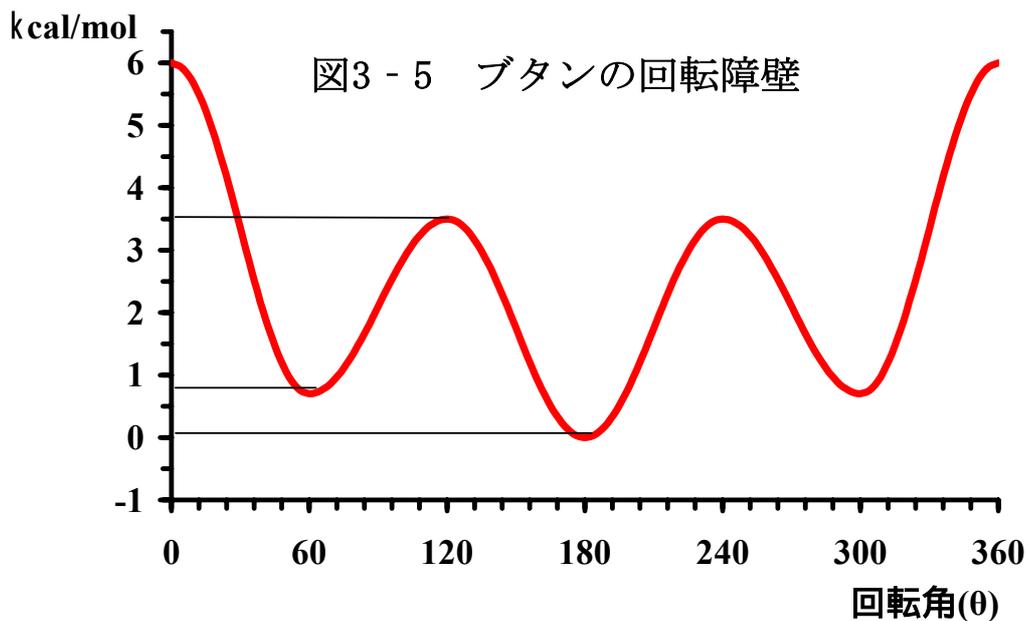


図3-5 ブタンの回転障壁

が繋がることとなります。結果として、多くの炭素が鎖状に繋がった分子では骨格となる炭素鎖はジグザグに長く伸びた構造をとると考えられます。ポリエチレンは CH_2 が連続的に鎖状に繋がっていますから、ジグザグになった長い構造をしているものと考えられます。

さらに、ブタンの中心炭素上に結合した **1** 個の水素原子が他の原子団で置き換えられますと、炭素-炭素結合に沿って回転させるときの互いの原子や原子団の間の相互作用はさらに複雑に変化します。置き換えられた原子団がメチル基より嵩の小さな原子団であれば、ブタンと同じようにメチル基同士がアンチ型の状態で安定になります。しかし、置き換えられた原子団がメチル基より嵩の大きな原子団であれば、その原子団とメチル基がアンチ型の状態で安定になり、メチル基同士はゴーシュ型の状態になります。

ポリスチレンは $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ が連続的に鎖状に繋がっていますから、ポリエチレンの主鎖に多くのベンゼン環が結合した構造をとっています。そのため、ポリエチレンの主鎖とベンゼン環がアンチ型になり主鎖がゴーシュ型にねじれた状態でエネルギー的に安定になってきます。結果としてポリスチレンの主鎖となる炭素-炭素結合はポリエチレンと同じようにジグザグになっていますが、多少のねじれが加わった長い構造をとっているものと思われます。

炭素-炭素単結合の平均的な結合距離が **0.154nm(1.54x10⁻¹⁰m)**、炭素上の結合角が約 **109.5°** と見積もられていますから、ポリエチレンやポリスチレンなどのジグザグになった長い構造の単位となる炭素 **2** 個の鎖の長さを見積もることができます。この単位となる部分構造がどのくらい繋がっているか見積もることができれば分子のおおよその長さを推定することが出来ると思われれます。

大きな分子は分子量も不明確

多くの炭素を中心元素とする化合物は炭素のほかに水素、酸素、窒素、硫黄、ハロゲンなどの元素で構成されていますが、分子を直接手にとって調べることはできません。そのため、分子の集合した純粋な物質の構成する元素の種類とその割合を元素分析の技術で分析します。炭素を中心元素とする物質の元素組成はその化合物のある量の試料を燃焼などの化学反応により水素は水に、炭素は二酸化炭素に、窒素は窒素ガスに、硫黄は硫化銀あるいは二酸化硫黄に、ハロゲンはハロゲン化銀あるいはハロゲン化水素に変化させて、生成してくるその量を測定する方法により分析しています。

元素分析とは別に、ある量の物質の中に含まれる分子の数を調べることにより分子量を測定します。物質が容易に気体になる物質であれば、気化したときの体積を測定することにより気体の状態方程式を用いて容易に分子量を求めることができます。また、物質が酸性や塩基性の性質あるいは酸化性や還元性の性質などを持っている場合には、その性質に特有の反応をして、滴定などの手法によりそのときに消費される試薬の量から分子の数を測定する方法が広く行われています。気化もせず特有の化学的性質も持たな

い物質では、ベンゼンや樟腦などのある種の物質に溶かして溶液とし、その溶液の沸点上昇あるいは凝固点降下の現象を利用して分子量を求めることができます。他に、質量分析装置と呼ばれる機器により分子量を直接測定することもできます。近年になって、この質量分析装置がその感度も精度も取り扱い易さも非常に改良されました。原子はそれぞれ固有の原子量を持っていますが、正確にはその値は整数値ではありません。例えば自然界に多く存在する質量数 **1** の水素、**2** の水素、**12** の炭素、**13** の炭素、**14** の窒素、**16** の酸素で構成されるエチレン、シアン化水素、一酸化炭素、窒素ガスの分子量は、表 **3-1** に示すようにいずれも約 **28** ですが正確には異なる値を持っています。そのため、質量分析装置により高い精度で分子量を測定するだけで同位元素の存在を含めて分子式が求められてしまいます。

分子量が比較的小さく純粋な物質ではこのようにして得られる元素分析による元素組成と分子量から、分子の性質を考える上で最も基本となる分子式を求めることができます。しかし、分子量が極端に大きく、単一物質として生成することが困難で、類似の分子量と分子式を持つ物質の混合物の場合には、固有の分子式で物質を表すことができませんし、分子量も混合物の平均値としてしか求めることができません。ポリエチレンやポリスチレンなどの連続的に炭素-炭素結合の繋がった物質では、分子量が大きく、単一の分子式を有する成分に分離することが困難であり、分離生成することによる実質的な性質の向上がないために、常に多くの成分の混合物として用いられています。このような大きな分子量を持つ物質の混合物ではその性質を表す物理量として、各々の成分 *i* の分子量を M_i 、モル数を n_i 、重量を m_i としますと、数平均分子量 (\bar{M}_n) と重量平均分子量 (\bar{M}_w) が式 **3-2** のような定義式により求められます。

表 **3-1** 微小分子量の違う一例

化合物名	分子式	分子量
エチレン	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28.0313
^2H -シアン化水素	$^2\text{H-CN}$	28.0172
^{13}C -シアン化水素	$\text{H-}^{13}\text{CN}$	28.0142
窒素ガス	N_2	28.0061
一酸化炭素	CO	27.9949

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{式 3-2}$$

ここで数平均分子量は物質の重量を分子数で割った値ですから分子 **1** 個あたりの平均の分子量を意味していますし、重量平均分子量は分子量の大きな分子が含まれていると大きな値になります。そのため \bar{M}_w / \bar{M}_n は分子量分布の尺度になり単一の分子量を持つ物質であれば、その値は **1** になり、極めて均一な分子量の分布を持つと考えられているリビング重合ポリマーでは約 $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.1$ となります。このような分子量の大きな分

子の混合物では分子量分布の小さい物質のほうが物性に優れていますが、加工がし難くなる欠点も持っています。

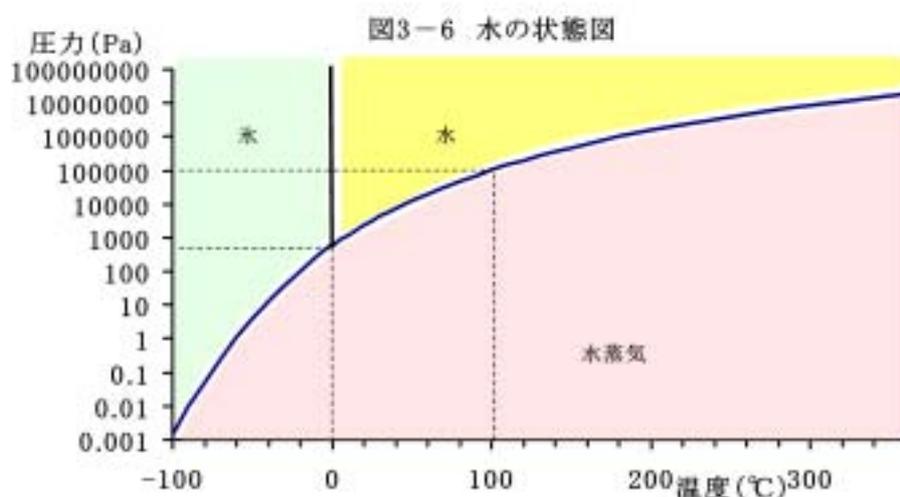
連続的に炭素-炭素結合の繋がった分子量の大きな物質では、実際の分子量測定にはクロマトグラフィーを利用する方法、蒸気圧や浸透圧や沸点上昇などの現象を利用して分子の数を測定する方法、光の散乱の度合いにより測定する方法、分子の比重の差を利用する沈殿速度法、分子の末端の化学的に特異な性質を利用した滴定などによる測定法、溶液の粘性の違いを利用する粘度法など種々用いられています。これらの方法には数平均分子量 (\bar{M}_n) を与えるものと重量平均分子量 (\bar{M}_w) を与えるものがあります。

このようにして、連続的に炭素-炭素結合の繋がって分子量が大きな分子が混合した物質の分子量が求められますから、その分子の構造も推測することができるものと考えられます。

細長い分子が絡まって繊維に

物質の中で分子は動き回りますが、そのときの運動エネルギーは低温では小さく温度が高くなるほど大きくなります。物質には固体、液体、気体の3態があり、分子と分子の間で相互に働く分子間力と運動エネルギーの大きさの大小により物質の状態は決まってきます。分子間力は分子と分子の間の距離が近いほど大きくなりますから、分子が整然と隙間の無いように規則正しく並ぶほど分子間力は大きくなります。圧力を高くしてぎゅっと詰め込めば分子は隙間の無いように整然と並びますから、分子間力は大きくなります。しかも、運動エネルギーは温度により変化しますから、物質の状態は温度と圧力により固体から液体へ、さらに液体から気体へ変化します。図 3-6 には水、水、水蒸気の3態が温度と圧力により変化することを示す水の状態図を挙げておきます。

温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、固



体の状態になり、分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来なくなります。この状態では分子はその配列を崩すほどには動くことが出来ません。固体に対して熱エネルギーを加えてゆきますと、規則的に並んでいる分子が少しずつ動きはじめて温度が上昇してゆきます。温度が少し高くなり分子間力とほとんど同じ程度まで分子の運動エネルギーが大きくなると、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなります。融点に達しますと加えられる熱エネルギーは全て整然と並んでいる秩序を壊して液体にすることに費やされ、完全に液化するまで温度は上昇しません。示差走査熱量計は測定試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定する精密測定機器ですから、液化に費やされる熱エネルギー(液化熱)を測定できこのときの温度から融点も知ることができます。

液体にさらに熱エネルギーを加えてゆきますと分子の運動が激しくなり、温度は再び上昇します。温度が高くなり分子間力よりも分子の運動エネルギーがはるかに大きくなると、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、自由な世界に飛び出してゆきます。この飛び出す現象を気化といい、沸点に達しますと加えられる熱エネルギーは全て分子の気化に費やされてしまい、温度の上昇が止まります。すべての分子が分子間力の影響をほとんど受けずに自由に運動できる状態に飛び出したときを気体の状態といいます。沸点においても示差走査熱量計は気化に費やされる熱エネルギーの大きさとそのときの温度から沸点と気化熱を正確に測定することが出来ます。このように示差走査熱量計は物質の熱エネルギーによる状態の変化を調べるためには最適な精密機器と思われれます。

表 3-2 分析試料の分子量と分子式と分子の長さ

試料番号	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	分子式	分子の長さ(nm)
1	1940	1690	1.15	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{16.2}$	4.08
2	4380	3570	1.23	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{34.3}$	8.62
3	5480	5200	1.04	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{49.9}$	12.55
4	12600	12000	1.05	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{115.2}$	28.97
5	35100	30500	1.15	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{292.8}$	73.62
6	65000	63700	1.02	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{611.6}$	153.76
7	275000	258000	1.07	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{2477.1}$	627.76
8	950000	925000	1.03	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{8881.3}$	2232.75

示差走査熱量計に高い販売実績を持つ SII ナノテクノロジーの大久保信明博士が自社の研究報告にまとめたポリスチレンの分子量とその熱的挙動についての興味ある報告が

手元にありますので紹介しましょう。報告では表 3-2 に挙げた 8 種類の分子量の異なるポリスチレンを高感度示差走査熱量計で熱的挙動を測定しています。報告には分子量が掲げてありますから、炭素-炭素単結合の結合距離と結合角から図 3-7 に示すようなポリスチレンの単位となる部分構造 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ の分子量 104.152、長さ 0.25nm ($2.5 \times 10^{-10}\text{m}$) を考慮に入れて算出した分子式と分子の長さも表 3-2 に加えておきます。試料番号 1 の試料では $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ がかなり大きいことから分子量にかなり巾があることが伺えますが、その分子量から換算して単位となる $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ の部分構造が 16~18 個連続的に繋がった構造の分子が多く含まれていると考えられ、分子式を $(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{16.2}$ と表すことができます。このとき連続的に繋がった単位となる部分構造の数を重合度と呼んでいます。ちなみに試料番号 8 の場合の重合度は 8881 となります。

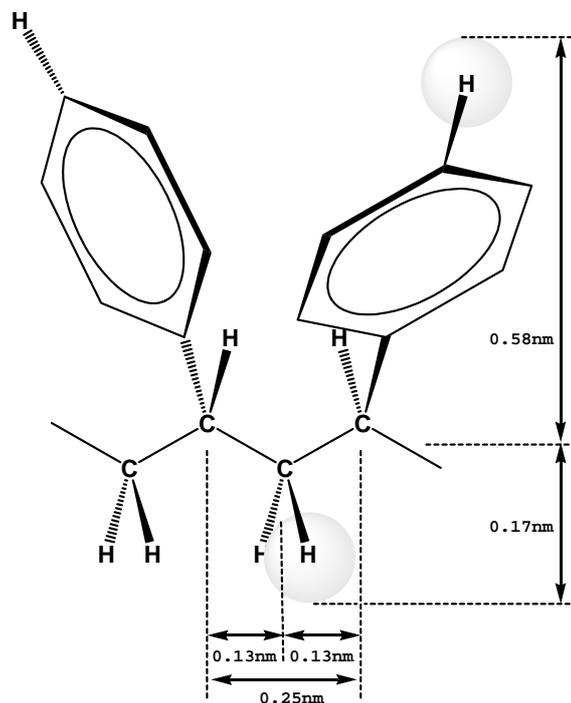


図3-7 ポリスチレンの部分構造

これらのポリスチレンの試料を高感度示差走査熱量計で測定した結果を表 3-3 に転載させていただきますが、ここで **Tig** は転移開始温度、**Tmg** は転移温度、**Teg** は転移終了温度を意味しています。時間当たり一定の熱エネルギーが加えられるときに転移開始温度で温度の上昇が急速に緩やかになり、転移終了温度で再び温度上昇が復旧します。融点や沸点では温度の上昇がほとんどありませんが、ポリスチレンの転移では緩やかながらも温度上昇があり、しかも明確な融解や蒸発の現象は観察できません。この転移温度と分子の長さの関係をグラフにしますと図 3-8 のようになり分子が長くなると転移温度が変化しなくなっています。このような傾

表 3-3 ポリスチレンの転移温度

試料番号	Tig	Tmg	Teg
1	56.8	60.4	64.2
2	76.2	79.9	83.7
3	77.0	82.4	87.8
4	89.6	93.4	96.7
5	100.2	103.1	105.9
6	100.6	104.0	107.3
7	103.5	106.4	109.4
8	103.9	106.7	109.7

向は古くから多くの研究者により指摘されており、この転移温度をガラス転移温度と呼んでいます。

石英や炭酸ナトリウムなどを混合し熔融して作られるガラスは無水珪酸の編み目の中にナトリウムなどの種々の金属イオンが入り込んでいるために、熔けたものが冷却するときに整然と配列することが難しく、結晶化することなく固化してしまいます。このように結晶化することなく固化した状態をガラス状態と呼んでいます。この状態では整然と分子が配列しているわけではありませんから、分子間相互に働く分子間力も一様ではありません。ガラス状態で固化した物質に熱エネルギーを加えてゆきますと、融点のような明確な変化のないままに次第に分子間力の弱い部分から分子の運動エネルギーが相対的に大きくなり、液体の状態に変化します。分子が一部液化し一部がガラス状態のときをガラス転移温度と呼んでおり、ある狭い温度範囲で急速に剛性と粘性が低下して流動性を増してきます。このとき熱エネルギーを要しますから、示差走査熱量計では温度上昇が急激に緩やかになる現象を示します。

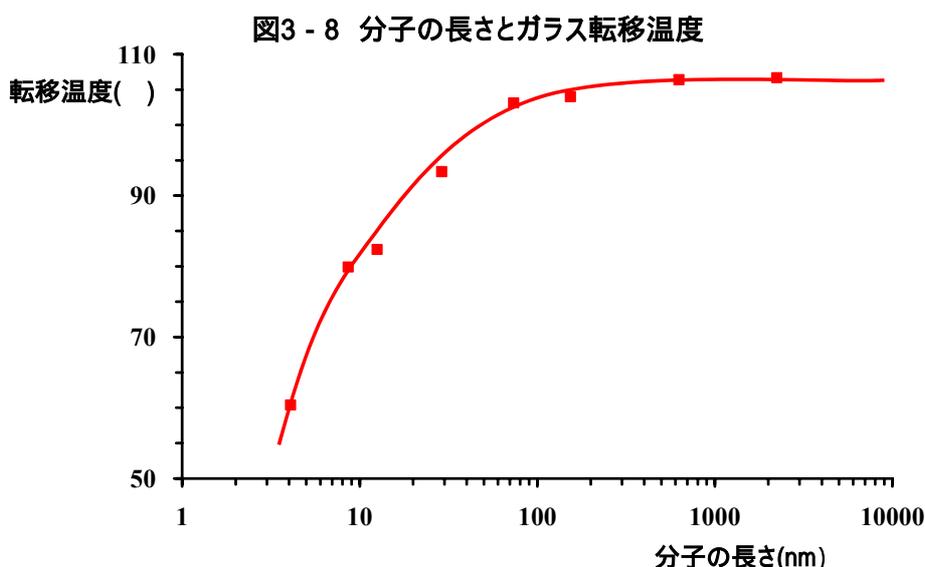


図3-7に示すポリスチレンの部分構造の結合距離と結合角から推測されるポリスチレン分子は太さが約 $0.35\text{nm}(3.5 \times 10^{-10}\text{m})$ の紐に長さ約 $0.6\text{nm}(6 \times 10^{-10}\text{m})$ のひらひらした物がぶら下がっているような概観をしているものと思われます。試料番号2のポリスチレン試料では太さの30倍程度の長さの炭素鎖に太さの2倍程度のひらひらが沢山付いている構造を持っていると考えられます。一般に市販されて広く日常生活で利用されているポリスチレンは150000~400000の分子量を持っていますから、試料番号7のポリスチレン試料に相当し、ひらひらの大きさに対して約1000~2000倍の長さを持つと推測され、最早ひらひらの部分は長さに対して無視しうるほど小さく、細くて長い分子の形をしているものと考えられます。

長い紐や尻糸を不注意に取り扱うとすぐにこんがらかるように、試料番号7や8の

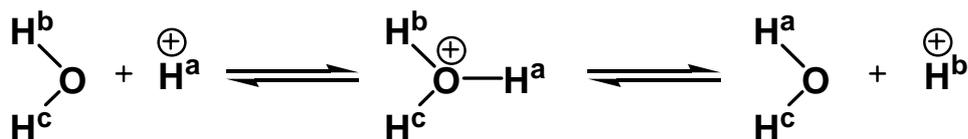
ように細くて長い分子の場合には液体の状態でもこんがらかる現象が起こって分子同士に相互作用が生まれるために、比較的高い粘性を示します。この細長い分子の温度が低くなって運動エネルギーが小さくなるときに、分子の動きが小さくなって硬く固まってきます。ガラス転移温度付近では分子がこんがらかったままで分子の運動が止まり始めます。しかし、分子のこんがらかりが解消されるわけではありませんから、整然と規則正しく結晶として整列することができません。結果としてこんがらかったままで動きが止まりガラス状に固化します。

試料番号 **2** のポリスチレン試料では分子の長さが太さの **30** 倍ほどしかありませんが、ひらひらが付いているために絡まるようにこんがらかりますから、ガラス状に固化します。しかし、低い温度でも容易にこんがらかりが解けて自由に分子運動を出来るように液化してゆきますから、ガラス転移温度が低く観測されます。ポリスチレンの場合にはひらひらが付いているために、太さの **200** 倍以上の長さを持つ分子ではこんがらかるに十分な細長い形を持っています。このようにこんがらかってガラス状に固化するほどに十分に細く長い分子の物質を高分子化合物と呼び、融点や沸点を持つ通常の化合物と区別しています。高分子化合物はこんがらかるために高い粘性を持ち、究極まで粘性が高くなりますと外力を加えると変形したままになります。この粘土のような性質を日本語では塑性、英語では **Plastic** といいます。この **Plastic** の性質が高分子化合物の最も重要な特徴であったために、現在では高分子化合物をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。前章で調べたように繊維の間に働く摩擦力を利用して、繊維を縫って長い糸に紡いでゆきましたが、高分子化合物も分子同士の分子間力や絡み合いの力が働いて、**100nm(0.1 μ m、 1×10^{-7} m)**程度の分子が多く繋がって衣服に利用できるような繊維を形作ります。

4. 神の創った天然の繊維

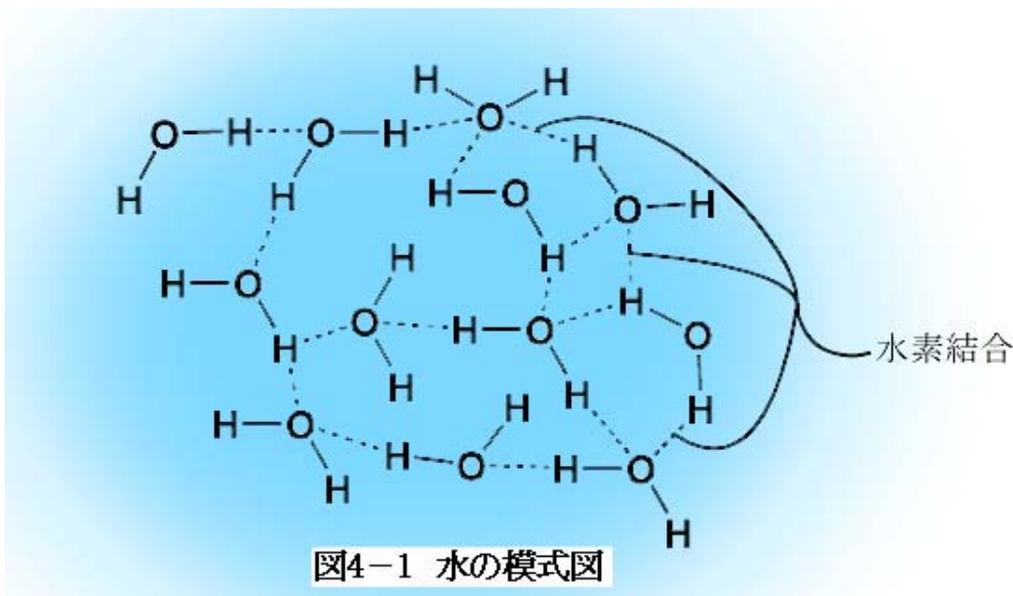
天然の繊維は水に溶ける物質から

水の分子は水素 2 原子が酸素 1 原子と結合して出来ている非常に簡単な構造を持っています。水の解離定数 (pKa) は 15.7 ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオンと水酸イオンに若干解離しています。また、水の酸素は結合していない電子対を持っていますから、水は水素陽イオンを受け取る塩基の性質を兼ね備えています。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と酸-塩基反応をして水分子上の水素の交換が起こります。式 4-1 に示すような水分子の水素原子が隣の水分子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が 1 でありながら、あたかも水素原子が 2 つの酸素原子に結合しているような性質を示します。このような結合を水素結合といい、水素原子の上に多少正電荷を帯びた状態となっており、水の場合にはこの水素結合の強さは約 6kcal/mol と見積もられています。模式的に考えれば、液状の水は図 4-1 に示すように、水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われれます。



式 4-1

このような独特の構造を持つ水の中に生物は誕生し、長い年月をかけて進化してきましたが、ここに繰り広げられてきた生命維持のための多くの変化は全て化学反応に基づいています。動物の身体を作る蛋白質も植物の葉を支える枝や幹となるセルロースも水に溶ける材料から作られています。生物が外的な変化から身を護って生命の維持をする



ために、繭を作ったり、毛で身を覆ったりしています。丈夫な幹や枝の先に多くの葉を広げて、太陽からのエネルギーをできる限り受けています。広い地域に子孫を増やすために、羽毛を生やして風に乗せて種を運んでいます。全ての生物の営みは水の中で水に溶ける材料でなされています。このように生物が作り出す物質の中で適当な繊維を選んで、衣服に利用していますから、どのような物質が水に溶けるか考えることも大切だと思います。

一般に、物質が溶媒に溶ける現象は物質の溶ける前後における平衡の変化ですから、式 4-2 の平衡定数 K の値が物質の溶け易さを意味し、溶解度と呼ばれています。物質が溶媒の液体の中に入り込んで拡散するときには、物質のエントロピー変化 (ΔS) が増大して安定化するため物質は溶媒に溶けてゆきます。エンタルピー変化 (ΔH) の項は温度に依存しますから、温度 (T) が高くなれば、不安定化が小さくなり溶解度は大きくなります。

$$K = \chi e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 4-2}$$

液状の水では水素結合により、水分子が絡み合っ一塊としての挙動をとると考えられますので、その 3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むためには、水素結合を切らねばなりません。3 次元的な水素結合の網目を切れば、水素結合形成による安定化を犠牲にしなければなりませんから、エンタルピー変化 (ΔH) が増大してしまいます。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、 K の値は小さくなり物質が溶けにくくなります。水と水素結合を作らない物質は水の水素結合の網目の中に入り込んでも、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。このような物質は水の中に入っても、馴染むことが出来ず溶けることが出来ません。網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、仕方なく最も表面積の小さな球状の油滴となるかあるいは 2 層に分離してしまいます。

しかし、水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る 1 対の電子を持つ分子は水と水素結合をすることが出来ます。また、水素陽イオンを供給できる分子も水と水素結合をすることが出来ます。アルコールなどの酸素—水素結合を持つ物質は両方の性質を持っていますから、特に水と強い水素結合をします。3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むために、水の水素結合の切断により不安定化しますが、アルコールなどの物質と新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3 次元的な網目の中に水素結合できるアルコールなどの物質が入り込むことができます。

結果として水素結合しやすい酸素—水素結合、窒素—水素結合を持つ物質は水に溶け易い性質を示します。

負電荷を持つ電子が原子を繋ぎ合わせて分子を構成していますから、分子の中に多少の電荷の偏りができます。このような分子も気体や液体の状態では自由に動き回れますから、分子はあらゆる方向に乱雑に向いていて全体とし電荷の偏りを互いに打ち消します。しかし、このような分子を電場に置きますと電場を打ち消すように分子が向きを替えて整列し、電場と反対の電荷が誘起されます。電荷の偏りが大きい分子ほど電場を強く打ち消すことができますが、この打ち消す強さを誘電率（ ϵ ）といい、分子の全くない真空の状態の誘電率（ ϵ_0 ）に対する割合を比誘電率（ ϵ_r ）と呼んで式 4-3 のように定義しています。ただし、 \mathbf{D} は誘起電荷、 \mathbf{E} は電場の強さを表します。液状の水は水素結合をしているために、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。そのため、水の比誘電率は 25℃において 78.54 と極めて大きな値を持っています。

$$\mathbf{D} = \epsilon \cdot \mathbf{E} \quad \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{式 4-3}$$

$$f = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon \cdot r^2} \quad \text{式 4-4}$$

一方、イオン結合性の物質は陽イオンと陰イオンが互いに静電的な引力により結合して安定化していますが、その静電引力（ f ）は **Coulomb** により式 4-4 のような関係式で表されています。ただし、 q_i 、 q_j はイオン i とイオン j の電荷、 r はイオン間の距離、 ϵ は誘電率を意味します。水が大きな比誘電率を持っていますから、水の中ではイオン結合性の物質はその静電引力が弱められ、陽イオンと陰イオンはバラバラの状態で存在します。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んでも、そのイオンの電荷が適当に分散できるために安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を打ち消します。このため、水酸化ナトリウム、塩化水素、硫酸、食塩、塩化マグネシウムなどのイオン結合性の物質は水によく溶けます。さらに、鉄やコバルトなどの金属のイオンも水に溶けます。また、二酸化炭素、酸化窒素、アンモニア、二酸化硫黄は水と反応して炭酸、硝酸、水酸化アンモニウム、亜硫酸などの酸や塩基に変化するため、水の中でイオン化して非常に高い水溶性を示します。

このように水に溶け易い物質はイオン結合の物質とアルコール類などのように水素結合をすることのできる物質に限られますから、生物が材料として用いることのできる物質も主に水素結合のできるアルコール類やアミノ酸などに限られます。必然的に生物が生産する繊維もアルコール類やアミノ酸を原料とするセルロースあるいは蛋白質に限定されてしまいます。

生物が生産する繊維のほかに、繊維状岩石のアスベスト(石綿)が耐熱用の布など特殊な用途に用いられてきましたが、珪肺病や中皮腫などの病気の原因になることから現在では衣服の原料となる繊維としてほとんど用いられていません。

絹は蚕の身を護る大切な衣服

蛾の一種の蚕は幼虫の期間は保護色の緑色をして盛んに運動をしますから、比較的外敵に危害を加えられることもありませんが、さなぎになりますと全く運動をせずじっと成虫になる時を待ちますから、外的な影響を受け易い状態にあります。そのため、蚕の幼虫はさなぎになるときに身体を護る衣として自ら繊維を巻きつけて籠もります。このとき蚕が巻きつける繊維は絹と呼ばれ、多くのアミノ酸がペプチド結合(アミド結合)で長く繋がったフィブロインと呼ばれる蛋白質の繊維でできています。また、このフィブロインを巻きつけて衣のように固めるために、蚕はセリシンと呼ばれる蛋白質を糊付

表 4-1 絹フィブロインの構成アミノ酸 (%)

アミノ酸	蚕	山繭	ニワオニグモ
グリシン	44.5	27.8	29.1
アラニン	29.3	43.8	26.5
バリン	2.2	0.6	1.3
ロイシン	0.5	0.3	2.1
イソロイシン	0.7	0.3	1.7
セリン	12.1	10.4	6.6
スレオニン	0.9	0.5	1.2
アスパラギン酸	1.3	5.3	1.7
グルタミン酸	1.0	0.7	10.0
リジン	0.3	0.1	1.3
アルギニン	0.5	2.8	1.2
ヒスチジン	0.2	1.0	0
チロシン	5.2	4.6	2.5
フェニルアラニン	0.6	0.2	0.1
プロリン	0.3	0.3	14.3
トリプトファン	0.2	1.3	0
メチオニン	0.1	0	0
システイン	0.2	0	0.4
元素組成	C _{3.1} H _{4.6} O _{1.2} N	C _{3.3} H ₅ O _{1.3} N _{1.1}	C _{3.6} H _{5.5} O _{1.3} N _{1.1}

けに使っています。

実際に、蚕の作ったフィブロインの数平均分子量は約 370000 と報告されていますが、セリンを取り除き、繭から糸を取り出すための茹でる操作中に多少加水分解が進行して生糸の数平均分子量は約 300000 と報告されています。また、基礎生物学研究所の鈴木義昭教授は蚕フィブロインの amino 酸の成分組成を山繭とニワオニグモのフィブロインの成分組成とともに報告していますので、表 4-1 に挙げておきます。この表によりまずと絹の蛋白質は図 4-2 に示すような側鎖部分に比較的小さな原子団を持つグリシンとアラニンとセリンが構成 amino 酸の約 85% を占めておりますが、さらに、アラニンとセリンを合計した amino 酸の数がグリシンの

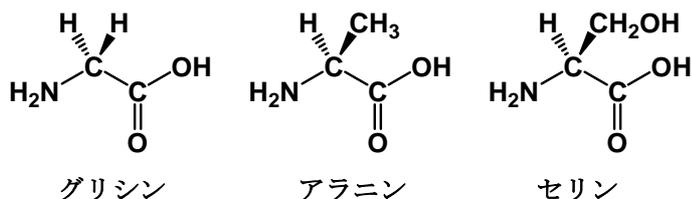


図4-2 絹を構成する主 amino 酸

数に匹敵していることも分かります。フィブロインに含まれる成分の分子式と成分比の加重平均により平均的な分子式は $(C_{3.1}H_{4.6}O_{1.2}N)_n$ と概算することができ、窒素原子を 2 個以上含むリジンやヒスチジンなどの amino 酸がほとんど含まれていないことから、側鎖 R の元素組成は $C_{1.1}H_{2.6}O_{0.2}$ となります。この平均的な分子式から単位ペプチド鎖 $C_{3.1}H_{4.6}O_{1.2}N$ の分子量が 75.077 ですから、絹のフィブロインの重合度は分子量から約 5000 と算出することができ、約 5000 分子の amino 酸が鎖状に繋がった構造をしていると考えられます。

3 章で取り上げたように、結合しているメチル基の相互作用によりブタンはアンチ型の構造が最も安定であり、この現象によりポリエチレンやポリスチレンはジグザグな炭素鎖の構造をしていると考えられています。同じように amino 酸が連続的に結合した構造を持つ蛋白質においても、主鎖はジグザグに結合するとき最も安定な構造と考えられます。amino 酸を構成する炭素-アミド炭素単結合、アミド炭素-窒素結合、窒素-炭素結合の平均的な結合距離はそれぞれ 0.15nm、0.13nm、0.15nm であり、アミドの結合角が 120° であることを考慮しますと、図 4-3 に示すように蛋白質の結合距離は

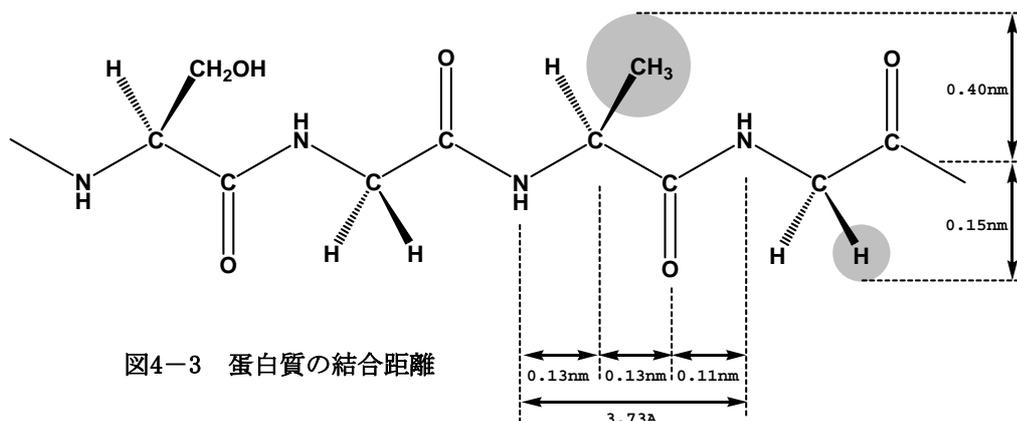


図4-3 蛋白質の結合距離

単位となるアミドの原子団 1 つに対して $0.37\text{nm}(3.73 \times 10^{-10}\text{m})$ と概算できます。絹の蛋白質が約 **5000** 分子のアミノ酸の鎖状に繋がった構造ですから、絹のフィブロインを構成する蛋白質分子の長さは大きく見積もって $1.9\mu(1.9 \times 10^{-6}\text{m})$ と考えられます。

結晶にX線を照射したときに原子からの乱反射するX線の干渉点を解析すると原子の並び方が類推できますから、分子を構成する原子の結合の仕方が分かります。このX線構造解析法と呼ばれる分析法により、フィブロインは2個のグリシンの間にアラニンとセリンのいずれかのアミノ酸が挟み込まれるように結合した部分構造が単位となって繰り返されていることが明らかにされました。このことはフィブロインを構成する大部分のアミノ酸がグリシンとアラニンとセリンであり、さらに、その主成分の約半分がグリシンである事実と一致しています。

蛋白質は α -アミノ酸がアミド結合で繋がっていますから、1個のアミノ酸単位には炭素原子 2 個と窒素原子の計 3 個の原子を含んでいます。この3個ずつの原子が連続的にジグザグに繋がっていますから、それぞれの原子は図 4-3 のように交互に上下が変わります。しかも、アラニンとセリンのどちらかの

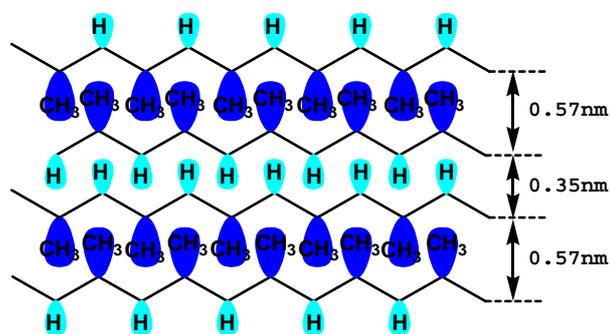


図4-4 フィブロインの櫛形構造

アミノ酸とグリシンが交互に結合していますから、アラニンのメチル基あるいはセリンのヒドロキシメチル基 (HOCH_2) は上下どちらか一方にのみ結合し、反対側ではグリシンばかりとなり側鎖の原子団がほとんど出てきません。そのために、図 4-4 の模式図のようにフィブロインは櫛型の長い鎖の構造を持っていると思われます。

フィブロインを構成している蛋白質では側鎖に CH_3 や CH_2OH などの比較的小さい原子団がペプチド鎖に櫛型に片側だけ結合しており、その原子団の平均的な分子式は $\text{C}_{1.1}\text{H}_{2.6}\text{O}_{0.2}$ と見積もることができます。蛋白質のペプチド結合による主鎖に対して、張り出している側鎖の原子団が小さく、その分子の太さは大きめに見積もっても直径 $0.6\text{nm}(6 \times 10^{-10}\text{m})$ に過ぎませんから、絹のフィブロインを構成している蛋白質分子はその太さに対して **3000** 倍以上の長さを持つきわめて細く長い分子の形をしています。この細長い分子の太さと長さの比を太さ 1.2mm 程度の風糸に例えれば、その長さは約 4m に相当します。前章で推察したように細くて長い分子は容易にこんがらかってしまい、温度が低くなっても整然と規則正しく配列することが出来ないままに、ガラス状に固化します。 $1\sim 2\text{m}$ もある風糸は不注意に取り扱うとすぐにこんがらかりますから、フィブロインを構成している蛋白質の分子も容易にこんがらかって長い繊維を形成しているものと思われます。その上、櫛の部分約 $0.6\text{nm}(6 \times 10^{-10}\text{m})$ まで近付いて互いに咬み合うように並んでいますから、極めて強力に分子同士が絡み合っています。

表 4-2 には代表的な繭が作る絹の繊維の長さや太さを掲げておきますが、絹の繊維の長さは **100~1500m** ですから他の天然繊維と比較して格段に長く、非常に多くの蛋白質の分子でできていることがわかります。絹の繊維は直径が約 **2m μ** (**2 x 10⁻⁶m**)、引張り強さが種類に因らず約 **300MPa** ですから、絹の繊維 **10** 本で **1g** の重りを吊り上げることができるかと概算されます。

表 4-2 絹の繊維の力学的性質

	繭	中国繭	タイシルク	山繭
長さ (m)	1250	1400	320	480
直径 (m μ)	2.2	3.1	1.5	6.6
密度 (g/cm ³)	1.259		1.244	1.319

表 4-2 に挙げたように絹の繊維の長さは **100~1500m** ですから、繭を作るときにこのように長い繊維を蚕は体の中にどのように蓄えておくか疑問が湧いてきます。繭を作るために巻きつけるときに、蚕はフィブロインの長い繊維を糸巻きのように体の中にしまっておいて、次から次へと口から引っ張り出すのでしょうか？あるいは、蚕の口の所で次から次へと糸を作ってゆくのでしょうか？それとも、蚕の口の所でアミノ酸からフィブロインを合成しているのでしょうか？繭を作る直前の蚕を解剖しても、全く巻き込まれた糸の塊は見当たりませんから、蚕の体内には糸はまだできていません。しかし、アミノ酸から蛋白質を合成するにはかなり反応時間を要しますから、蚕の口元で瞬時に絹の繊維をアミノ酸から合成することは不可能に思われます。

著者の子供時代に、悪友たちはオニグモを捕まえてきて、内臓の部分を小さな器に取り出した後にお酢を加え、べとべとした糸を作って遊んでいました。オニグモと同じように、蚕は細く長い蛋白質を特殊な化合物を利用して水に溶かして体内に蓄えているようです。繭を作るために長い繊維が必要になったときにこの溶液を少しずつ口から吐き出すように取り出します。細く長い蛋白質は口元でこんがらかってフィブロインの繊維になると考えられています。さらに、このフィブロインにセリシンを塗して身体の周りに巻きつけてゆきますから、蚕はセリシンの粘着力で身を護る衣を纏うことができます。ナイロンなどのプラスチックを繊維にするためには大いに参考になる問題の提起になると思われます。

蚕がやっと作り上げた繭を人間は湯の中で煮てセリシンを取り除き、生糸を横取りするばかりでなく、残酷にもさなぎも容赦無く殺してしまいます。この残酷な行為に後ろめたさを感じていたためか、農村で盛んに生糸を生産していた頃には、蚕に対して「お蚕様」と敬称をつけて呼んでいたようです。養蚕が盛んに行われていた埼玉県熊谷市には、蚕の霊を慰めるために蚕霊塔が **1961** 年に建てられ現在に至っています。

硫黄—硫黄結合で絡み合った羊毛の繊維

多くの動物は外界の変化や外敵から身体を護るために羽毛で包んでいますが、それらの羽毛が古くから衣服に用いられてきました。動物の毛は衣服に利用できる繊維の形をしています。特に羊や山羊や駱駝はおとなしい性質の家畜であり、その毛は繊維の長さが長く、保温性に優れていますから広く衣服に用いられています。中でもメリノ種などの多くの種類の羊毛が最も広く衣服に用いられていますが、カシミア種やアンゴラ種の山羊、二瘤駱駝やアルパカやラマなど駱駝科の動物の毛は肌触りや保温性に優れていますから、動物の毛の中でも高級な衣服の材料として珍重されています。

髪の毛や動物の毛や爪や蹄は全て皮膚が変形した物ですから、化学的な成分はほとんど同じで、互いに非常に似た構造を持っています。人間の髪の毛は衣服に使いやすい繊維状の形をしています。倫理的な問題などのために衣服に使われることはありません。羊毛などの動物の羽毛は成分も構造も人間の体毛と類似していますから、水との親和性や保温性など種々の性質も類似しています。そのため人間にとって最も馴染みやすく優れた着心地を持つと考えることができます。

これらの動物の羽毛は動物性繊維として古くから広く用いられてきましたが、絹の繊維と全く異なる蛋白質でできており、複雑な構造を持っています。表面は **18-メチルアイコサン酸** などの長い炭素鎖を持つ脂肪酸がチオエステルの形で結合した蛋白質で覆われていますから、水をはじく性質を持っています。内部は約 **87%** を占める比較的柔軟性があり、水と親和性の高いケラチンと呼ばれる蛋白質で占められています。表 **4-3** に掲げた羊毛ケラチンの構成アミノ酸の種類とその成分比から、単位となるアミドの原子団の分子式を **C_{4.56}H_{7.22}O_{1.59}N_{1.32}S_{0.16}**、分子量を **111.04** と算出することができます。また、羊毛ケラチンの数平均分子量が **50000~80000** と報告されていますから、羊毛ケラチンは **450~720** の重合度を持つ蛋白質と概算することができます。

第3章で考えたように、直接結合していない原子の間には電子の交換に由来する **Van der Waals** 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷による静電引力などの相互作用が起こります。羊毛ケラチンを構成するアミノ酸の大部分は側鎖に種々の原子団を持っていますから、当然、それらの側鎖の原子団同士が相互作用をして蛋白質の鎖はジグザクの直鎖から左に捩れて来ます。このように羊毛ケラチンが捩れているために、**2** 本の羊毛ケラチンが糸を繕るように左巻きらせん状に絡まって太さ **0.51nm** ($5.1 \times 10^{-10}\text{m}$)、長さ **45nm** ($4.5 \times 10^{-8}\text{m}$) の繊維を作っています。蛋白質の結合距離は単位となるアミドの原子団 **1** つに対して **0.37nm** ($3.7 \times 10^{-10}\text{m}$)

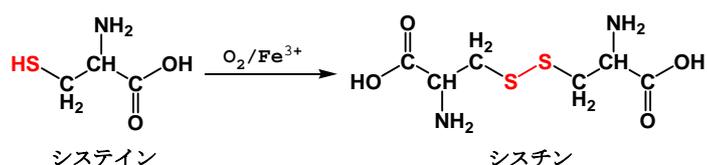


図4-5 硫黄—水素結合の酸化反応

表 4-3 ケラチンのアミノ酸組成

アミノ酸	羊毛 ケラチン	毛髪 ケラチン	皮膚 ケラチン	豚毛 ケラチン	羽毛 ケラチン	牛乳 カゼイン	卵 アルブミン	大豆 蛋白質
グリシン	9.8	9.5	5.8	0.0	0.0	3.2	4.9	4.0
アラニン	5.2	4.0	9.1	0.0	0.0	4.3	9.0	4.0
バリン	4.5	4.7	6.7	6.3	10.5	7.4	7.2	4.8
ロイシン	9.7	9.1	9.1	8.0	9.0	14.0	8.3	7.8
イソロイシン	0.0	2.2	1.9	4.5	6.8		6.5	4.8
プロリン	9.3	3.7	6.7	10.5	11.3	11.1	3.6	5.4
フェニルアラニン	2.5	2.7	1.4	2.1	4.6	3.6	5.4	5.3
チロシン	2.9	3.1	2.6	2.4	1.8	4.2	2.3	3.7
トリプトファン	1.0	0.7	1.4	0.0	0.0	0.7	0.8	1.3
セリン	10.8	7.6	11.4	9.1	14.4	7.2	9.3	5.0
スレオニン	6.1	7.2	5.9	6.7	5.5	4.9	4.1	3.5
シスチン	11.1	16.0	8.9	15.0	10.0	0.3	1.8	1.3
メチオニン	0.5	1.0	1.6	0.4	0.5	2.3	4.1	1.2
アルギニン	6.7	9.6	2.9	7.9	6.4	2.8	3.9	7.7
ヒスチジン	0.8	0.9	2.2	0.9	0.4	2.4	1.8	2.7
リジン	2.1	2.8	6.4	3.3	1.3	6.7	5.2	6.1
アスパラギン酸	6.1	8.0	4.2	7.6	7.8	6.4	8.3	11.5
グルタミン酸	10.8	14.8	11.6	15.3	9.8	18.3	13.4	19.2

と見積もることができ、重合度が 450~720 ですから、真っ直ぐなジグザグ構造と仮定すれば羊毛ケラチンの分子の長さは 170~270nm ($1.7\sim 2.7 \times 10^{-7}\text{m}$) と概算できます。この概算値と比較するとき、羊毛の繊維を形作っている羊毛ケラチンは約 5 分の 1 まで捩れて縮まっていることになります。この 2 本の左巻きに縮まり絡まっている繊維がさらに 2 本絡まって 2 重に縀りの掛かった太さ 3nm ($3 \times 10^{-9}\text{m}$) の繊維になっています。これらの繊維が集まって糸を縀るように絡まり長い繊維に作り上げられています。

水素-硫黄結合を持つメルカプタン類は空気や種々の金属酸化物などの酸化剤により、図 4-5 に示すように硫黄-硫黄結合を容易に形成して 2 量化します。必須アミノ酸のシステインは側鎖に水素-硫黄結合を持っていますから、肺で空気により酸化状態になった赤血球の働きにより、近くに存在するシステインと反応して容易に硫黄-硫黄結合を形成します。このようにシステインが硫黄-硫黄結合により 2 分子結合して 2 量化した化合物をシスチンと呼んでいます。

表 4-3 には羊毛や頭髪や皮膚や豚毛や羽毛のケラチンのほかに、牛乳や卵や大豆の蛋白質を構成するアミノ酸の成分も掲げておきましたが、ほかの通常の蛋白質に比べてケラチン類は極端にシスチンの割合が高くなっています。多くの羊毛ケラチンがロープ

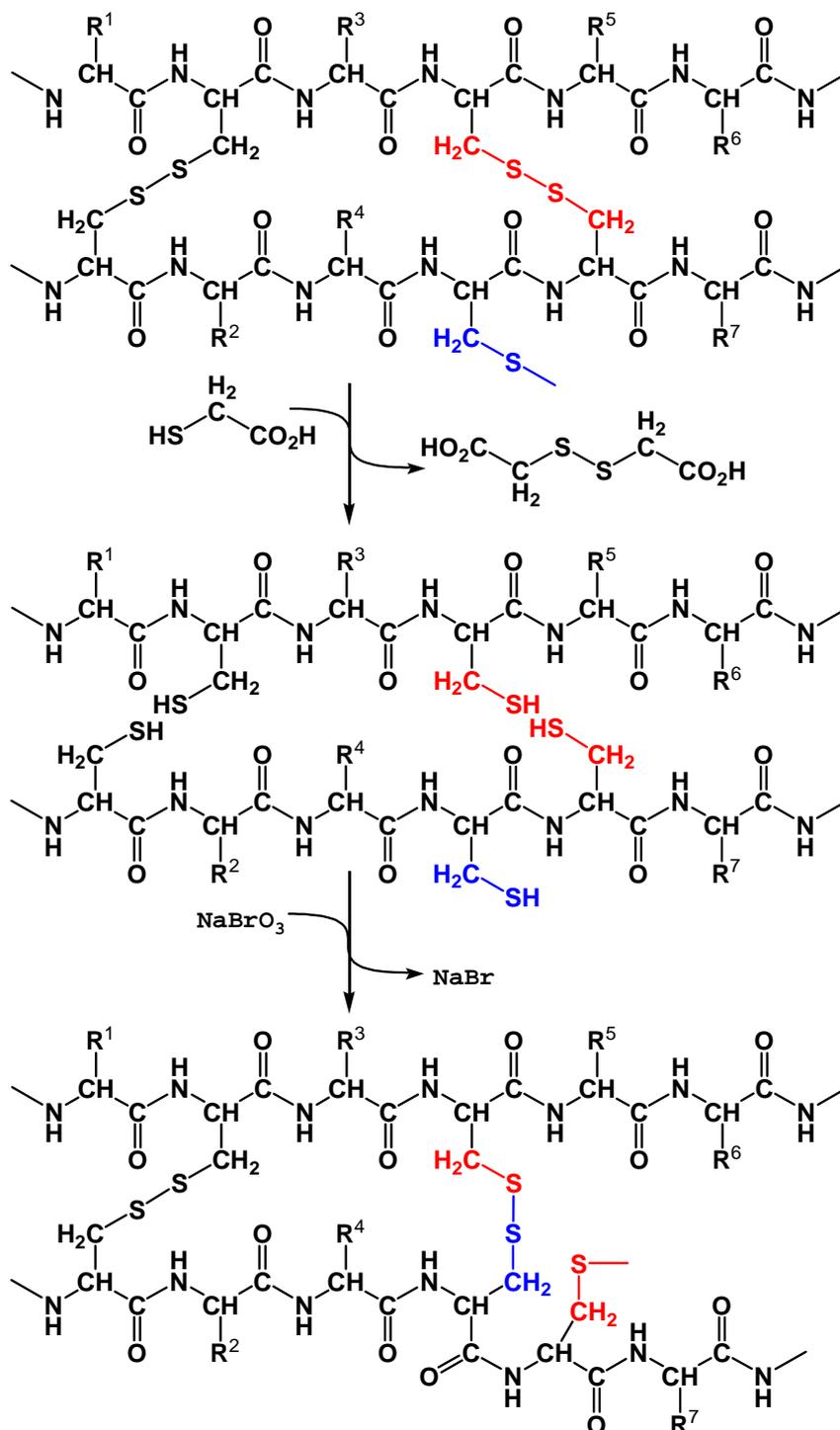


図4-6 パーマネントの化学反応

やワイヤーのように**2重3重**に撻りをかけられて羊毛の繊維になっていますが、その羊毛ケラチンにはシスチンの前駆体となるシステインが含まれていて、シスチンに酸化されるときに硫黄-硫黄結合を形成して羊毛ケラチンの鎖が架橋されます。この硫黄-硫黄結合による架橋は糸を撻るように絡まっている羊毛ケラチンの繊維をさらに強く絡ませて解けなくしています。豚毛や毛髪のように比較的硬い繊維ではシスチンの成分比が高く、硫黄-硫黄結合による架橋が多く、ケラチンが強く絡まっています。同じケラチンの構造を持っていても皮膚のケラチンはシスチンの割合が低く柔軟な性質を示しています。爪や蹄はさらに多くのシスチンを含むケラチンですから、硫黄-硫黄結合により強く架橋されており極めて硬い性質を示しています。

硫黄-硫黄結合は還元することにより、容易に水素-硫黄結合を持つ**2**つの分子に分解することが出来ますから、ケラチンを架橋しているシスチンもシステインに還元すれば繊維を纏めている絡みが弱くなります。毛髪を図**4-6**に示すようにチオグリコール酸ナトリウムなどで還元しますと、毛髪ケラチンに含まれているシスチンが還元されてシステインに変化しますから、架橋が切れてケラチンに多くの水素-硫黄結合を持つ側鎖が生成します。このように還元された状態の毛髪をカーラーなどに巻きつけて形を整えた後に、過酸化水素あるいは臭素酸ナトリウムの水溶液で酸化しますと、変形したままで近くにある別のシステインが硫黄-硫黄結合してシスチンとなり、新たに架橋されて強い絡みを持つ毛髪に再現されます。これが美容室で行われているパーマネントの化学変化ですが、ここで用いられているチオグリコール酸ナトリウムは酸性ではチオグリコール酸を遊離し、極めて強い不快臭を発します。蛇足ながら、化学薬品の性質を示す本にはチオグリコール酸カルシウムが脱毛剤として作用するという記載があります。羊毛あるいは毛織物に同じような還元・酸化処理を行えば、パーマネントプレスとしてズボンに折り目を付けたり、プリーツスカートの襷を整えることができます。

摩擦係数に影響を与える繊維の表面の状態と繊維の間に働く押し付け合う力(荷重)に依存する摩擦力を相互作用にして、細い繊維から強くて長い糸やロープやワイヤーに**2重3重**に撻り上げています。最も代表的なメリノ羊毛は平均的な繊維の長さが**80mm**、太さが**20 μ (2 x 10⁻⁵m)**の形をしていますから、**20000**本以上の細くて短い羊毛ケラチンがロープやワイヤーのように**2重3重**に撻りをかけられて羊毛の繊維になっていますが、そこには分子間に働く**Van der Waals**力などの相互作用のほかに、シスチンの硫黄-硫黄結合がケラチン分子を直接結び付けています。さらに、羊毛ケラチンの間に種々の蛋白質が複雑に埋め込まれて、羊毛の繊維が強く長い繊維を形作っています。

ブドウ糖が繋がっている木綿と麻

木など大きな植物がその形を保つために、重量に耐えるようにしっかりした細胞壁を持っています。植物の細胞壁の主成分はセルロースで、毎年全世界で約**10¹⁵kg**も生合成されています。自然界に存在する種々の植物の中にはセルロースを主成分とする長い繊

維状の細胞壁を持っている物が多くありますが、その繊維の中で綿と麻は最も衣服の材料として利用しやすいセルロースです。

綿は戦国時代から江戸時代にかけて日本に広く普及したアオイ科の草で、高さ 0.6～1m まで成長し、卵形の果実を結び、黄褐色の長い毛に覆われた種となります。タンポポやヤナギランなどの繁殖と同じように、綿は熟すると長い毛のついた種が風に乗って遠くまで運ばれて繁殖してゆきますが、セルロースでできているこの長い毛を集めて糸に紡ぎ、布に織ると木綿（もめん）が出来上がります。綿には多くの種類がありますが工業的な紡績に適しているために、主にヒルスツム種とバルバデンセ種が約 4.9×10^7 t 毎年生産されており、代表的な綿の輸出国は米国とオーストラリアとウズベキタンです。中央アメリカが原産のヒルスツム種は米国で品種改良されてアメリカ綿と呼ばれるようになり、ペルー原産のバルバデンセ種はエジプト綿に品種改良され世界中で生産されています。東洋紡績の報告によりますと、これらの綿は繊維の長さが 34～37mm、太さが $1.3 \sim 1.6 \mu$ ($1.3 \sim 1.6 \times 10^{-6}$ m)、強さが 450～550MPa と見積もられています。ウズベキスタンで生産されているヒルスツム種のウズベク綿は長さ 27～30mm、太さ $1.3 \sim 1.8 \mu$ ($1.3 \sim 1.8 \times 10^{-6}$ m)、強さ 300～360MPa ですから、若干太くて柔らかい繊維です。綿が花から種子に成熟すると共に綿の繊維の中に含まれる水が蒸発して乾燥しますから、綿の繊維は表 4-4 に示すように約 90% までセルロースの割合が上昇し、次第に扁平になり縮れてきます。この縮れた繊維が衣服には適している物と思われま。

表 4-4 綿繊維の化学組成

成分	重量比 (%)
セルロース	82.0～89.0
水分	7.0～10.0
ペクチン	0.6～1.1
蛋白質	1.0～1.8
有機酸	0.5～0.9
蠟質	0.4～0.9
灰分	0.6～0.9
その他	1.0

綿の繊維は主成分がセルロースですから、セルロースの構造を調べて見ましょう。セルロースの構成単位となっているブドウ糖は炭素原子 5 個と酸素原子 1 個からなる 6 員環の椅子型構造をしており、酸素原子を含む水酸基とヒドロキシメチル基が水素のほかに結合しています。嵩の小さな水素原子がブドウ糖の環の上下方向 (axial 方向) に、嵩高い水酸基とヒドロキシメチル基が環の横方向 (equatorial 方向) に結合していますから、全体的にブドウ糖は平面の構造をしています。ブドウ糖がセルロースのように 2 分子結合したグルコピラノースの分子模型の図を図 4-7 の (A) と (B) に 2 方向から示しておきますが、6 員環の椅子型構造は比較的平面に近い構造を持っており、その構成単位となるブドウ糖の長さは約 0.54nm ($5.4 \times 10^{-10} \text{m}$) と見積もることができます。この平面の構造を持つブドウ糖が図 4-8 のように、裏表に交互に連続的にアセタール結合と呼ばれる結合により繋がった構造をしていますから、セルロースの分子は長い帯

状の形をしていると思われます。しかもセルロースの帯には酸素-水素結合を持つ水酸基が縁に付いています。

綿の繊維は内部に層状をしたセルロースの層があり、その外側を厚いセルロースの層が包んでいます。内側のセルロースは分子量**2100000**~**2300000**、重合度**13000**~**14000**ですから、**7.1**~**7.6 μ** (**7.1**~**7.6 x 10⁻⁶m**) の長さを持つ帯状の分子と概算できます。この帯状の分子が**100**本ほど束になって基本となる太さ約**5nm** (**5 x 10⁻⁹m**) の繊維を形作っています。この基本となる繊維が包帯を巻くように螺旋状に巻かれて層を作っています。外側のセルロースは分子量**320000**~**970000**、ブドウ糖

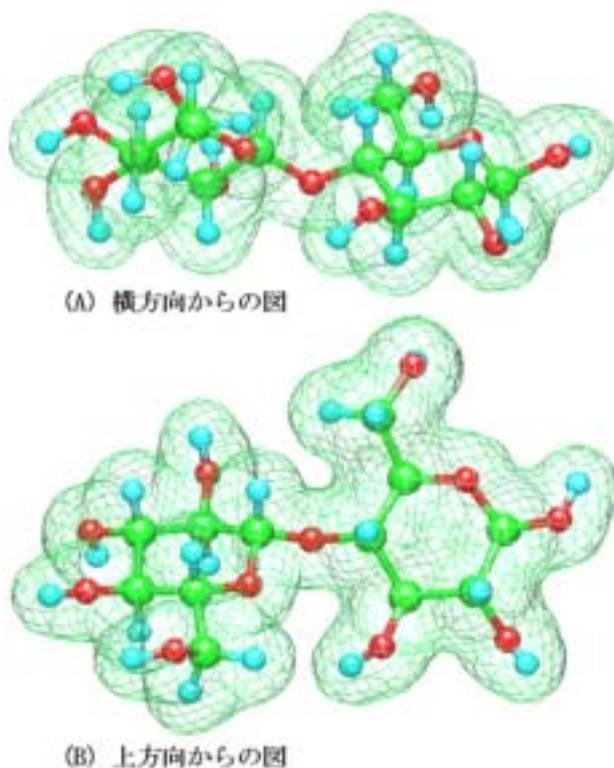


図4-7 グルコピラノースの分子模型図

の重合度**2000**~**6000**と見積もられていますから、**1.1**~**3.3 μ** (**1.1**~**3.3 x 10⁻⁶m**) の長さを持つ帯状の分子と概算できます。この若干短い分子が綿の繊維に平行な方向に並んで網を作るように内部の螺旋状の繊維を包んでいます。このように、セルロースの分子が**100**本も束になって繊維になったり、セルロースの分子が平行に並んで網目状になるためには、セルロース分子の間に強い相互作用が欠かせません。セルロースの分子は

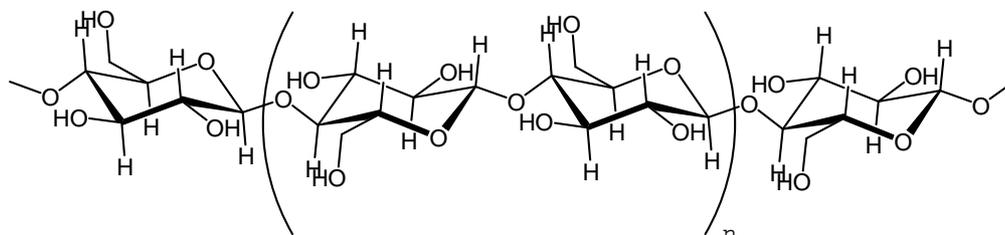


図4-8 セルロースの構造

帯状になり、その縁に多くの酸素-水素結合を持つ水酸基が並んでいますから、この水酸基の間の水素結合によりセルロース分子が相互作用して結びついていると考えられま

す。

次に、麻の繊維についても考えて見ましょう。中央アジア原産のクワ科の一年草で、高さ1~3mまで成長する麻の茎の皮から繊維をとり、乾燥すると長いセルロースの糸が得られます。この糸を布に織った物が麻布で日本への渡来も古く、古代から衣服に利用されてきました。麻には性質が異なる亜麻(リネン)、苧麻(ラミー)、黄麻(ジュート)、大麻、洋麻(ケナフ)、マニラ麻などの種類があり衣服に用いられています。亜麻は25%ほどのペクチンと70%のセルロースで構成されている長さ25~30mm、太さ15~18 μ ($1.5\sim 1.8 \times 10^{-5}$ m)の繊維です。苧麻はセルロースだけでできた長さ60~250mm、太さ20~80 μ ($2\sim 8 \times 10^{-5}$ m)のかなり太くて長い繊維です。黄麻はセルロースとリグニンが複合化した長さ1.5~5mm、太さ20~25 μ ($2\sim 2.5 \times 10^{-5}$ m)の短い繊維が束になって長さ2.5~5mの長い繊維を作っています。マニラ麻は葉から取り出された長さ2~12mm、太さ10~50 μ ($1\sim 5 \times 10^{-5}$ m)の比較的太い繊維です。

麻の繊維も内側の繊維の束を網目状になったセルロースが包み込む形をしています。麻の繊維の内側でセルロースの束が繊維の方向と平行に並んでいます。この束になって並んでいる帯状のセルロースは縁の部分の水酸基で水素結合をしていますから、強く長い繊維を作っています。麻の繊維は内側のセルロースの並び方が綿の繊維における内側のセルロースの並び方と違いますから、繊維の性質も当然異なり、最適な繊維の利用法もかなり異なってきます。表4-5に掲げた綿と4種の麻の力学的性質からは綿の繊維が絹糸によく似ていますが、若干、柔軟性に欠けています。麻の繊維は内側のセルロースが繊維と平行な方向に並んでいますから、大きな引っ張り強さを示し、高い弾性率と低い破断伸び率を持っています。この力学的な指標から麻の繊維は応力に対して強く、変形し難い性質を示しますが、大きな変形もせず破断することを意味しています。そのため、麻の繊維は肌に直接触れる下着などの衣服には適しませんが、繊維の変形し難い性質は衣服の型崩れを少なくしますから、武士の礼服となった袴や夏の背広など外側には織る衣服に適しています。さらに、大きな歪みもなく応力に対して大きな引っ張り強さを示す麻の繊維は、ロープや紐や布袋などの力の掛かり易い物への用途に適しています。

表4-5 綿と麻の力学的性質

繊維	亜麻	苧麻	黄麻	洋麻
引張り強さ(MPa)	345~1035	400~938	393~773	330~594
弾性率(MPa)	27600	61400~128000	26500	25400~45700
破断伸び(%)	2.7~3.2	3.6~3.8	1.5~1.8	1.2~1.4

生物は水に溶ける素材から水に溶けない物質を化学反応により作り出して、複雑な生

命維持のための反応に利用しています。その生命維持のために生物が造った種々の物質の中から、衣服に適した繊維を見つけ出して利用してきました。現在、そのような天然繊維として、羊や山羊や駱駝などの動物の羽毛と絹と綿と麻の繊維が世界中で広く使われています。それらの繊維の長さや太さなどの形状、引っ張り強さや弾性率や破断歪みの大きさなどの力学的性質、保温性や柔軟性や肌触りなど種々の性質の違いにより衣服への適正が異なってきます。このような性質はその材質と構造に由来していることを本章で見ましたが、性質と構造の相関性から衣服により適した繊維を合成するための大切な暗示を与えられると思われます。

5. 神の物真似をした合成繊維

絹の仮面を被った人絹(レイヨン)

繊維の長さや太さなどの形状、引っ張り強さや弾性率や破断歪みの大きさなどの力学的性質、保温性や柔軟性や肌触りなど種々の性質の違いにより衣服への適正が異なってきます。短い繊維を糸に紡績して衣服に織り上げるときには、繊維の末端が沢山出てきてささくれますから、糸の光沢が少なくなります。また、繋ぎ目が少ないほど繊維の数が少なくても糸に纏ることができすから、細く繊細な糸を作ることができます。生物が種の保存と生命の維持のために作り上げた種々の物質の中から、動物の羽毛と絹と綿と麻の4種類の天然繊維が衣服に適した物質として広く用いられるようになって来ました。それらの天然繊維の中で、蚕がさなぎを保護するために作る絹の繊維は、表2-1に掲げたように極めて細く比べ物にならないほど長い形態をしています。しかも、表面が滑らかで破断伸びの割合が非常に高いですから、高い柔軟性と光沢に富んでいます。このような長い繊維から作られる細くて長い糸を用いて編み上げれば、婦人用のストッキングなどのしなやかで光沢があり、透けるように薄い布が出来上がります。また、細くて滑らかな糸を使えば、しなやかで光沢があり、軽くて肌触りの良い布に織り上げることができます。

表5-1 繊維の平均生産量(t/年)

西暦年	生産糸	紡績糸	長繊維			
	総計	総計	総計	生糸	再生繊維	合成繊維
1926～30	540,735	491,874	47,905	39,168	0	0
1931～35	655,209	652,138	97,080	43,308	0	0
1936～40	899,191	740,371	158,819	42,348	0	0
1941～45	162,119	201,597	51,518	20,458	0	0
1946～50	226,346	178,193	29,510	8,528	20,958	24
1951～55	764,277	533,444	92,728	15,241	74,714	2,773
1956～60	1,144,466	986,104	160,162	18,967	113,578	27,616
1961～65	1,166,646	1,169,166	270,139	19,044	136,047	115,048
1966～70	1,923,705	1,451,349	472,356	20,075	134,166	313,987
1971～75	2,118,917	1,454,109	664,868	19,508	117,423	527,767
1976～80	2,019,143	1,268,900	747,056	13,219	112,027	621,415
1981～85	1,961,325	1,206,340	755,014	12,134	114,296	628,330

このような優れた性質を持つ絹の繊維は、紀元前 **3000** 年ごろに中国で製法が確立され、シルクロードを通して西欧に、海を渡って日本に運ばれ、極めて高価な衣服として珍重されました。文化が爛熟した元禄の時代には一部の武家や商人の下に富が集まり社会が不安定になりましたが、この社会不安を抑えるために享保の改革(**1716**年)では儉約令が発令され、富裕層の象徴となる鮮やかな染め物や絹織物の着用を制限しました。通商産業大臣官房調査統計部が編纂した繊維統計年報によりますと表 **5-1** に示すように、**1930** 年ごろには綿や麻や羊毛などの短い繊維を紡績して作られる糸の生産量と比較して、絹のような長い繊維の生産量は **10%** にも満たないほどに少ししかあり

ませんでした。長い繊維が特異な用途まで持っているにもかかわらず、十分な供給量がありませんから、絹の繊維の価格は高く世界的に貴重品として上流社会に歓迎されていました。農林省が編集した蚕糸価格安定制度六十年史から、米国における天然繊維の価格の変動を表 **5-2** に引用しましたが、綿や羊毛の繊維と比較して絹の繊維は約 **10** 倍も高価に取引されていました。とくに、世界的に平和で安定した時代には絹の繊維の価格は非常に高騰していました。

19 世紀に学問として産声を上げた化学は 20 世紀になると大きく発展して、種々の物質の合成する技術を確立してきました。絹の繊維が非常に高い価格を維持していましたために、20 世紀になりますとその絹の繊維と似た性質を持つ繊維の製造、合成が世界的に注目を集めるようになりました。蚕は細く長い蛋白質を特殊な化合物を利用して水に溶かして体内に蓄えており、繭を作るために長い繊維が必要になったときにこの溶液を少しずつ口から吐き出すように取り出します。溶液は口元で固まり、細く長い蛋白質がこんがらかってフィブロインの繊維になると考えられています。このように繊維となる素材を適当な溶媒に溶かして溶液とし、細くて長い繊維状に変形させた後に溶媒を取り

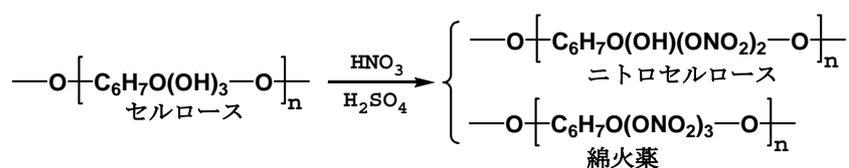
表 5-2 天然繊維の価格変動(\$/kg)

西暦年	生糸価格	綿花価格	羊毛価格
1868～1872	20.08	0.51	2.26
1873～1877	15.72	0.33	2.28
1878～1882	12.94	0.25	1.92
1883～1887	10.69	0.23	1.70
1888～1892	10.08	0.22	1.53
1893～1897	8.93	0.17	1.00
1898～1902	8.97	0.19	1.22
1903～1907	9.35	0.25	1.44
1908～1912	7.87	0.28	1.39
1913～1917	9.92	0.37	1.89
1918～1922	17.11	0.58	2.95
1923～1927	13.54	0.49	2.85
1928～1932	9.22	0.34	2.13
1933～1937	3.60	0.25	1.84
1938～1942	5.57	0.27	2.10

除けば、絹の繊維のように非常に長い繊維にすることができます。研究者は絹の繭を作る方法を真似して、天然繊維の素材を適当な溶媒に溶かして溶液とし、その溶液を長い繊維の形に細い穴から押し出すことを考えました。天然繊維の素材を考えると、羊毛などの動物の羽毛と絹の繊維が蛋白質でできており、綿や麻などの植物性繊維はセルロースでできています。蛋白質とセルロースを溶かすために種々の溶媒を試行錯誤した結果、蛋白質を溶かす適当な溶媒は見つけ出すことができませんでしたが、セルロースについては溶液にすることに成功しました。このようにして天然繊維の素材を変形して作られる絹の繊維のような長い繊維を再生繊維と呼んでいます。

セルロースは多くのブドウ糖が鎖状に長く結合した物質ですから、単位となるブドウ糖 1 個に対して 1 個の CH_2OH (1 級水酸基) と 2 個の CHOH (2 級水酸基) の計 3 個の水酸基が鎖の両側に結合しています。この水酸基の影響でアセトンやアルコールやエーテルなどの有機溶媒に溶け難くなっていますから、各種の酸に対応するエステルに変化させて溶解度を上げることが試みられました。

セルロースを硫酸の触媒の下で硝酸を反応させると、式 5-1 のように水酸基が硝酸エステルになりますが、この硝酸エステルはニトロセルロースと呼ばれてエタノールとエーテルの混合溶媒に良く溶けます。この溶液を細い管から小さなノズルを通して押し出しますと、溶媒は即座に蒸発しますから、細くて長い再生繊維が出来上がります。このニトロセルロースの溶液を広く拡げてから溶媒を蒸発させますと、セルロイドと呼ばれるプラスチックのシートが出来上がります。セルロイドは古くから使われるようになった原始的なプラスチックで成型も着色も容易なために広く利用されました。

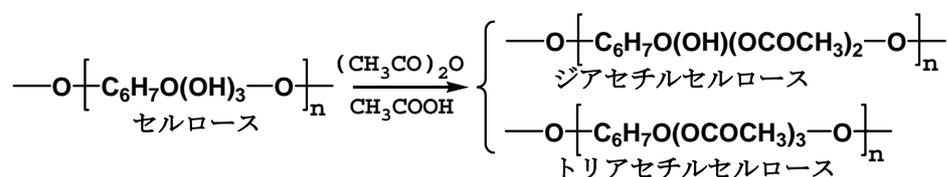


式5-1 セルロースのニトロ化反応

ダイナマイトに用いられているニトログリセリンがグリセリンの硝酸エステルであることから分かりますように、一般的に硝酸エステルは爆発的に燃焼しますから、火薬として使われることがあります。このニトロセルロースも綿火薬とも呼ばれるように、火薬として利用できるほどに燃えやすい危険な物質です。著者の小学校時代には下敷きや筆箱などの文房具はみなこのセルロイドでできていましたから、子供たちの身の回りには極めて危険な物質があったこととなります。悪戯好きの子供たちはこのセルロイドを鉛筆のサックに詰めてから入り口を適当に潰して火をつけます。当然、爆発的に燃えますから小さなロケットとなり、子供たちにとってはスリルに満ちた楽しい遊びでした。このように容易に製造でき、繊維としてもシートとしても容易に成型できますから、プラスチックとしても再生繊維としても広く用いられた時代もありましたが、高い引火

性と爆発性が欠点となって現在ではほとんど利用されていません。

セルロースの3種の水酸基を酢酸のエステルに変化させますと、全ての水酸基が酢酸エステルになったトリアセチルセルロースになりますが、これを溶かす適当な溶媒をほとんど見つけることができません。セルロースを構成しているブドウ糖1個には3個の水酸基が結合していますが、式5-2に示すようにセルロースを酢酸中で無水酢酸と反応させますと、そのうちの2個を酢酸エステルに変化させたジアセチルセルロースが生成します。このジアセチルセルロースはアセトンに良く溶けますから、シート状に成型することも細くて長い繊維にすることもできます。ここで作られる再生繊維はアセチルセルロースあるいはアセテート繊維、シート状のものはアセテートフィルムと呼ばれ、土中や水中で微生物により次第に分解されますから環境にやさしく、表5-3に纏めたように現在でも繊維全体の約1.5%生産されています。



式5-2 セルロースのアセチル化反応

表5-3 平均再生繊維生産量(t/年)

西暦年	総計	ビスコースレイヨン		銅アンモニアレイヨン		アセテート	
		長繊維	紡績糸	長繊維	紡績糸	長繊維	紡績糸
1926～30	0	0	0	0	0	0	0
1931～35	443	0	443	0	0	0	0
1936～40	64,583	0	64,583	0	0	0	0
1941～45	17,016	0	17,016	0	0	0	0
1946～50	37,245	19,535	16,284	1,389	0	57	6
1951～55	196,429	69,583	116,969	4,933	0	198	4,746
1956～60	339,039	96,476	219,396	10,576	298	6,526	6,006
1961～65	342,857	99,415	200,459	16,786	1,419	19,846	4,932
1966～70	398,107	85,622	260,620	19,990	1,457	28,553	1,865
1971～75	297,171	60,842	177,870	24,086	1,771	32,495	107
1976～80	225,228	62,004	111,588	20,206	1,609	29,817	5
1981～85	192,495	60,689	77,309	22,057	882	31,550	12

セルロースを水酸化ナトリウムなどの塩基水溶液と反応させた後に二硫化炭素を加

えますと、図 5-1 に示すようにセルロースを構成しているブドウ糖の 1 級水酸基がキシロゲン酸ナトリウムに変化して水に溶けてゆきます。この反応で生成したセルロースのキシロゲン酸ナトリウムをビスコースと呼んでいます。この水溶液を細いノズルから希硫酸中に噴出しますと、キシロゲン酸ナトリウムの部分が中和されると共に二硫

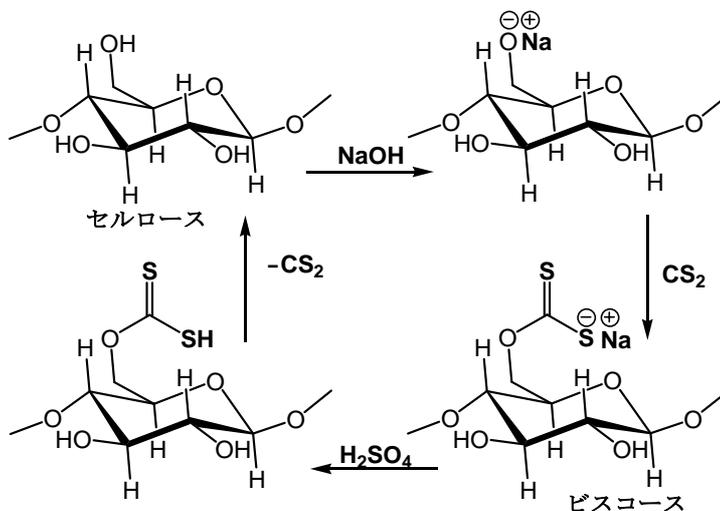


図5-1 ビスコースレイヨンの生成反応

化炭素の脱離を伴って分解し 1 級水酸基を再生します。この操作によりセルロースは水溶液になり糸の形に成型されますから、湿式紡糸と呼ばれ、このようにして作られた細くて長いセルロースの再生繊維をビスコースレイヨンと呼んでいます。また、この溶液を細い隙間から押し出して固化させシート状にした物はセロファンと呼ばれています。ビスコースレイヨンもセロファンも材質的には植物の幹や枝や葉と同じようにセルロースで、生物による腐敗や分解が進行します。その上、短く切断されてしまった屑状のセルロースや何回も再利用された再生パルプでも原料に供することができますから、環境にやさしい繊維と考えることが出来ます。そのために、表 5-3 に示したように再生繊維として最も大量に生産されています。しかし、再生の段階で人体にとって極めて有毒な二硫化炭素を触媒として要しますから、この触媒が製造過程において漏出しないようにしなければなりません。

銅の原子は最も外側の軌道(4s 軌道)に 1 個の電子を持った元素ですが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(3d 軌道)に 10 個の電子を持っています。内側にある 10 個の電子の軌道は最も外側の 4s 軌道や 4p 軌道と相互に影響しあって 6 個の新しい軌道を作ります。銅の原子から 2 個の電子が失われて 2 価の陽イオンになった銅には 6 個の空の混成軌道が残りますから、この 6 個の軌道に水と硫酸イオンが配位し、硫酸銅は 5 分子の結晶水を持って安定な結晶を作ります。アンモニア水の中に硫酸銅を溶かしますと、硫酸イオンが 2 個の水酸イオンと置き換わって水酸化銅になるとともに、配位している 4 分子の水がアンモニア分子で置き換わり紺青色の銅アンモニア溶液になります。この銅アンモニア溶液にセルロースを加えますと、図 5-2 に示すように配位する能力の大きなアンモニア分子は銅に配位したままですが、2 個の水酸基がセルロースの水酸基と置き換わって新たにセルロースと錯化合物を形成し、水に溶けるようになります。

す。

この銅セルロースアンモニア錯体の水溶液をノズルから希硫酸中に押し出しますと、糸に成型されたままで錯化合物が分解してセルロースに再生され固化します。同時に、硫酸銅が再生してきますが、公害物質として廃棄することが規制されている有毒の物質ですから、完全に回収しなければなりません。この一連の操作において、硫酸銅は触媒として働き、セルロースを水溶液にし、不溶物をろ過した後には成型してセルロースの長くて細い再生繊維にします。

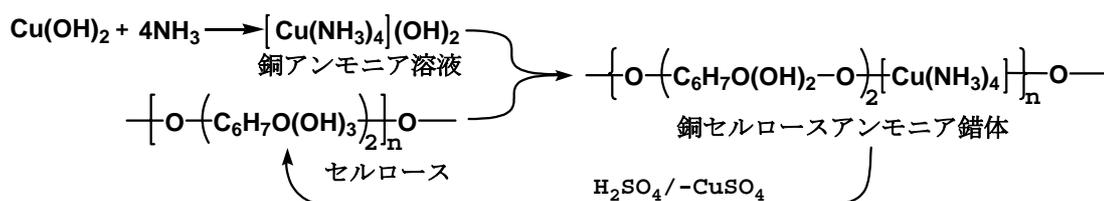


図5-2 銅アンモニアレイヨンの生成反応

表 5-3 に掲げたように、1930 年代に生産が始められたビスコースレイヨン、銅アンモニアレイヨン、アセテートの 3 種類の再生繊維は、セルロースの分子をそれぞれに対応する技術により水などの溶媒に溶かして溶液とし、細いノズルから噴き出して作られています。蚕が繭を作るときと同じように、溶液を連続的に噴き出すことができますから、絹の繊維のように細くて非常に長い糸に成型することができます。そのため、レイヨンなどの再生繊維は糸の太さや長さなどの形態が絹のような仮面を被っていますから、人造絹糸(人絹)と呼ばれていますが、麻や綿の繊維と同質の繊維と考えることができます。これらの再生繊維はいずれもセルロース分子を溶液にした後に、不溶物をろ過して取り除くことができますから、コットンリントーと呼ばれる綿花の種の周りについている非常に短い屑状の繊維でも、木材から取り出されるパルプでも原料として利用することができます。また、これらの再生繊維は植物の幹や枝や葉を形作っているセルロースと同じように、ブドウ糖やその酢酸エステルがアセタール結合で結ばれていますから、昆虫や微生物は加水分解して栄養として利用することができます。結果として、地中や水中ではこれらの再生繊維は次第に分解されて二酸化炭素と水に分解されてしまいます。

これらの再生繊維は綿や絹などの天然繊維に比べて若干引っ張り強さが小さく、強い力に対して切れ易くなっています。また、摩耗寿命も決して大きくありませんから、衣服に用いるときにその堅牢性や耐久性に問題が残っています。そのため、1950 年代に最大の生産量を記録してからは、石油を原料とする種々の合成繊維に圧倒されるようになり、生産量が減少しています。しかし、セルロースを原料にした再生繊維は地球上で繰り返し広げられている動植物の活動に繰り返し込まれて分解することのできるものですから環境にやさしく、しかも絹の繊維のように細くて長い形をしていますから、繊維で光沢のあ

る衣服にすることができます。これらの再生繊維は麻や木綿の布と同じセルロースですから、麻や木綿と同じような吸湿性や保温性や肌触りなどの感触を持っています。これらのセルロースを原料とする再生繊維は、その特徴と環境問題を考え合わせるときに、再び衣服の材料となる繊維として脚光を浴びるときが来るものと思われます。

ナイロンは絹より優る絹の代用品

レイヨンやアセテートなどの再生繊維は細くて非常に長い光沢のある繊維ですから、絹の繊維のまがい物として大いに注目を集めました。その上、再生繊維の材質が植物の幹や枝や葉の材質と同じセルロースですので、微生物や動物などは再生繊維をブドウ糖に分解してさらに二酸化炭素と水にまで分解し、その反応の過程で発生するエネルギーを生命の維持に利用しています。このため、植物の作った材料を微生物や動物が分解する生物連鎖の中に組み込まれており、再生繊維は化学的に少しだけ変形させたのみで、環境にやさしい繊維と考えられます。しかし、再生繊維は摩耗寿命が小さく耐久性に乏しい欠点を持っており、人造絹糸(人絹)と呼ばれていても絹の繊維の満足な代用品にはなり得ませんでした。

1930年代になると有機化学の知識と技術が飛躍的に進歩し、炭素原子を中心元素とする種々の有機化合物が研究上にも工業的にも利用できるようになって来ました。一方、第1次世界大戦が終わり、世界が平和になると、生活に余裕が生まれ豪華な衣服が持て囃されるようになり、表5-2に示すように絹の繊維は綿の繊維の30倍にも高騰しました。このような平和な社会環境の下で、軍需用の火薬を製造していた米国の化学会社デュポンも、平和の時代に即した生産物を造るようになりました。Carothersを中心とするデュポンの研究グループは簡単な構造を持つ有機化合物を繋ぎ合わせて、絹の繊維のような細くて長い繊維を合成する研究を始めました。

第4章に纏めたように、絹の繊維はグリシンとアラニンとセリンを主要構成単位とする α -アミノ酸がアミド結合で約5000分子結合した構造をしています。このように構成単位となる分子量の小さな簡単な構造を持つ分子を種々の安定な結合で無限に繋ぎ合わせることをCarothersは研究したようです。各種のアミノ酸をアミド結合で繋ぎ合わせてゆく研究や水酸基とカルボン酸を分子内に持つヒドロキシ酸をエステル結合で繋ぎ合わせてゆく研究を行ったようです。

分子の中にアルコール部分とカルボン酸部分を持つヒドロキシ酸やアミン部分とカルボン酸部分を持つアミノ酸はその単位物質同士で反応して高分子物質を構成することが出来るために、高分子物質の素材となる単位物質として可能性の高い素材と考えられます。アミノ酸のアミン部分とカルボン酸部分を繋ぐ炭素の鎖部分の長さが短いものから α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸、 ϵ -アミノ酸……などの鎖状アミノ酸のほかに、2つの部分をベンゼンの環で繋いだアミノ安息香酸もアミノ酸として図5-3に掲げたように考えられます。

この中で α -アミノ酸は蛋白質の構成単位として生物が利用しており、羊毛も絹の繊維もこの α -アミノ酸が長く繋ぎ合わさって高分子化合物を形作っています。しかし、 α -アミノ酸が2量化したピリダジンジオンは α -アミノ酸が鎖状に結合した化合物よりもエネルギー的に安定で、工業的に高分子化合物へ繋ぎ合わせてゆくことは容易ではありません。 β -アミノ酸は素材としても高分子物質としても比較的に不安定で、長い高分子物質を合成するためには利用し難いと思われる。素材となる γ -アミノ酸や δ -アミノ酸や ε -アミノ酸は分子内で容易に脱水環化して、ラクタム化合物に変化します。特に γ -アミノ酸と δ -アミノ酸は高分子物質を形作るよりもエネルギー的に安定な環状の物質に容易に変化してしまいます。2つの部分を繋ぐ炭素鎖が6個以上の長い長鎖アミノ酸では性質の変化に比較して原料の価格が割り高になりますから、長い分子を調製するためのアミド結合を持つ高分子物質の素材として適当とは思えません。アミノ安息香酸を単位とする高分子物質は剛直になり柔軟性に欠けるために、衣服の繊維としてあまり適していないと思われます。

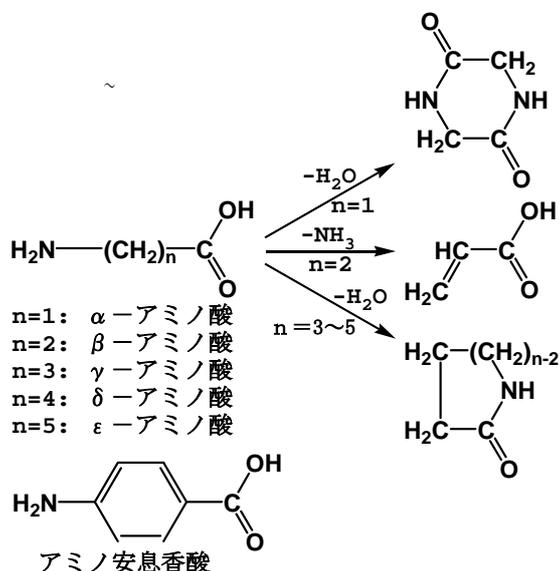


図5-3 アミノ酸の構造

分子の中にアルコール部分とカルボン酸部分を持つヒドロキシ酸も構造と性質の間にアミノ酸と同じような関係がありますから、 β -ヒドロキシ酸は脱水して不飽和カルボン酸に変化してゆきます。 α -ヒドロキシ酸や γ -ヒドロキシ酸や δ -ヒドロキシ酸や ε -ヒドロキシ酸は鎖状の高分子化合物への反応は比較的困難で、対応する環状エステル(ラクトン)に脱水環化してゆきます。また、通常アルコールとカルボン酸の間に結ばれるエステル結合に比べて、2つの部分をベンゼンの環で繋いだヒドロキシ安息香酸の水酸基がフェノールの性質を示すため、そのエステル結合は非常に加水分解されやすく、衣服の繊維のための高分子化合物としては不適當と思われる。

分子の中にアルコール部分とカルボン酸部分を持つヒドロキシ酸やアミン部分とカルボン酸部分を持つアミノ酸は比較的容易にラクトンやラクタムに環化したり、一部高分子化合物に重合してしまい、純粋な形でヒドロキシ酸やアミノ酸を工業的に調製することには多くの技術と知識を必要とします。**Carothers** は当時の化学技術や原料となる化合物や生成する高分子化合物の安定性や経済性や物性などを考え合わせて、単純なヒドロキシ酸やアミノ酸をエステル結合やアミド結合で繋ぎ合わせる方法を取りませんでした。

Carothers は多くのヒドロキシ酸やアミノ酸を用いた試行錯誤の結果として、炭素鎖の両端にアミン部分を持つジアミン類と炭素鎖の両端にカルボン酸部分を持つジカルボン酸を用意し、両者を結合させて鎖の中央にアミド結合を持つアミノ酸(モノマー)を生成させました。炭素数 6 個のベンゼンが化学物質の原料として極めて経済的に有利なために、ベンゼンから容易に導くことが出来るジアミン類として炭素数 6 個のヘキサメチレンジアミンとジカルボン酸として炭素数 6 個のアジピン酸を原料に用い、図 5-4 に示すように両者を結合させて鎖の中央にアミド結合を持つアミノ酸(モノマー)を生成させます。さらにこのモノマーを高濃度の水溶液として、高温高压で加熱して高分子化合物に重合させました。得られた高分子化合物は不活性気体の中で高温に加熱して含まれる水分を除去する

ことによりさらに重合が進行して分子量の大きな高分子化合物になります。結果としてアミド結合の向きが交互に入れ替わった長い鎖を作り上げることに成功し、原料のそれぞれの炭素数を冠して 66 - ナイロンと名付けました。

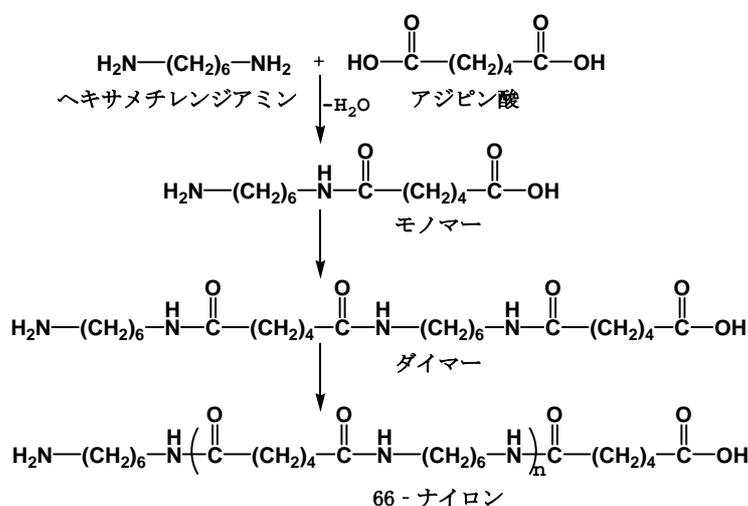


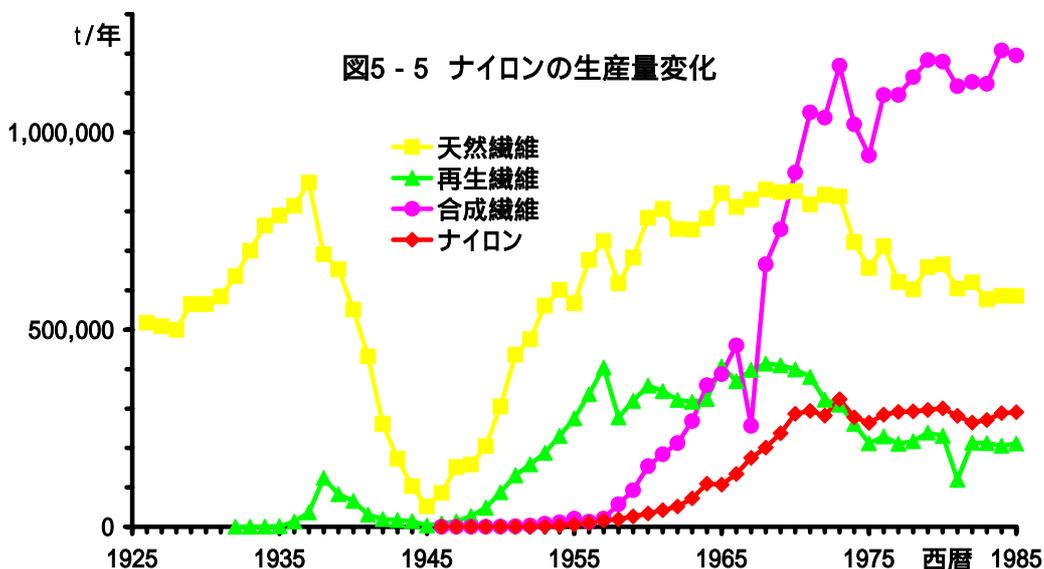
図5-4 66-ナイロンの合成経路

高温の状態では熔融した物質を冷やしながら細く長く変形して固化させますと、非常に長い繊維にすることができます。熱い鉄の塊を押しつぶしたり叩いたりしながら、長く変形させれば、長くて細い針金や鉄筋ができあがります。ガラスの繊維は熱して柔らかくしたガラスの塊を引っ張って細くなるまで延ばして作ります。縁日などでよく売られている綿飴は砂糖を温めて融かして水飴とし、細いノズルから遠心力を利用して噴き出させて細い繊維状の飴に固めたものです。合成された 66 - ナイロンは軟化点が 240℃、融点が 250~260℃を示す高分子化合物で、50℃にガラス転移点を持っていますから、室温付近では結晶化することができずにガラス状態を保ちます。このような熱的性質を利用して、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸から合成した 66 - ナイロンを加熱熔融し、細いノズルから押し出すことにより絹の繊維のような細く長い繊維に変形して急冷します。この操作により 66 - ナイロンは細くて長い光沢のある繊維となり、ガラス状態のまま固化しますからしなやかな塑性の性質を示します。

ナイロンの結合様式は絹の繊維と同じアミド結合で繋がっていますが、絹の繊維の素

材となるフィブロインが楕形に枝を持った長鎖分子なのに対して、ナイロンは炭素鎖には全く枝分かれがありません。そのためナイロン分子の長さも絡み方も絹のフィブロイン分子の長さや絡み方と異なっています。ナイロンの繊維の力学的性質を絹や再生繊維と比較しますと、ナイロンの繊維は再生繊維より格段に優れた力学的性質を示し、絹の繊維よりも軽くて引っ張り強さに優れています。また、ナイロンの繊維は弾性率が絹の繊維に比較してかなり小さな値を示しており、外からの力に対して変形し易いことを意味していますが、このように外から力を加えると変形したままになる塑性の性質を英語では **plastic** といいます。**Carothers** がこの性質を持つ **66**-ナイロンは **plastic** な物質と表現したことから、高分子化合物のことを世界的にプラスチックと呼ぶようになりました。さらに、ナイロンの摩耗に対する強さは他の長繊維と比較にならないほどに優れています。

このように **Carothers** が **1935** 年に完成した **66**-ナイロンは **1940** 年代になって製品化されましたが、軽くてしなやかで大きな引っ張り強さを示し、従来にない極めて摩耗し難い性質を示していました。ちなみに、図 5-5 には日本国内におけるナイロンの生産量の変化を天然繊維や再生繊維や合成繊維の総生産量の変化とともにグラフにしましたが、現在ではナイロンの生産量は天然繊維の生産量の約半分に匹敵しています。



素材と繋ぎ方で変化するプラスチックの性質

1940 年代になって製品化された **66**-ナイロンの繊維は軽くてしなやかで大きな引っ張り強さと従来にない極めて摩耗し難い性質を示し、細くて長い長繊維として生産できますから、しなやかで光沢のある織物にすることができます。このため、ナイロンの

繊維は絹の繊維の代用品として衣服に織り上げられたばかりでなく、釣り糸や魚網や自動車用のタイヤの補強材や絨毯などのあらゆる産業において高い利用価値を持つ繊維として脚光を浴びました。なかでも、婦人用に編み上げたストッキングは絹製のように繊細な外観をしており、しかも格段に価格が安く丈夫で長持ちする優れたものでしたから、短期間のうちに全世界で愛用されるようになりました。

このような **66**-ナイロンの大成功は化学の研究分野ばかりでなく化学工業にも大きな刺激となり、**1950** 年代になると世界中でプラスチックの合成が研究され、製品化がなされてゆきました。無限に近い数の原子を長く繋ぎ合わせてゆくためには元素の数が **2~20** 個の鎖の物質を原料として調製し、その原料を構成単位として容易に形成できる安定な結合で繋ぎ合わせてゆく方法が最も便利な合成法と考えられます。植物はブドウ糖を構成単位として、アセタール結合と呼ばれる炭素-酸素-炭素結合で繋ぎ合わせてセルロースを作っています。蚕や羊などの動物は原料に α -アミノ酸を構成単位として用い、アミド結合で繋ぎ合わせて長い鎖状の蛋白質を作り上げています。**Carothers** は元素 **15** 個が鎖状に繋がったアミノ酸を構成単位として用い、蛋白質と同じようにアミド結合で繋ぎ合わせて **66**-ナイロンの合成に成功しました。構成単位を繋ぎ合わせる結合は温和な条件で容易に形成できる安定な物でなければならず、エーテル結合やアミド結合のほかにアルコールとカルボン酸が結合したエステル結合などが適当と考えられます。また、炭素=炭素 **2** 重結合の **1** 本の結合を切って繋ぎ合わせてゆく重合反応は炭素-炭素単結合で無限に繋ぎ合わせる事ができますから。長い分子を合成する方法の **1** つとして利用できる物と考えられます。

Carothers が **66**-ナイロンの開発の過程において、アミド結合で構成単位となるアミノ酸を繋ぎ合わせる技術や知識の特許として独占したばかりでなく、ヒドロキシ酸をエステル結合で繋ぎ合わせて高分子物質を合成する方法も広く特許として独占してしまいました。これらの特許の盲点を突いて開発された物質がテレフタル酸とグリコール類をエステル結合で結んだ高分子物質と **6**-ナイロンでした。

2つのアミン部分を持つジアミン類と**2**つのカルボン酸部分を持つジカルボン酸を原料にして、縮合させてアミノ酸を調製する方法はデュポンの持つ特許により全く利用できなくなっていましたから、デュポンと競合する多くの化学工業は簡単なアミノ酸を原料とするナイロンの合成を研究しました。素材と考えられる γ -アミノ酸や δ -アミノ酸や ϵ -アミノ酸は分子内で容易に脱水環化して、ラクタム化合物に変化してしまうために、原料の調製に困難を伴います。特に γ -アミノ酸と δ -アミノ酸はそれぞれ元素数 **5** 個および **6** 個の環状の構造を形成することができるために、エネルギー的に安定なラクタム化合物に変化してしまいます。 ϵ -アミノ酸も同じように分子内でアミド結合により結ばれた ϵ -カプロラクタムに変化しますが、このラクタムは元素数 **7** 個の環状の構造をしているために、あまりエネルギー的に安定ではなく容易に開環する性質を持っています。しかも、 ϵ -カプロラクタムは炭素数 **6** 個のベンゼンからシクロヘキサノンを経由して

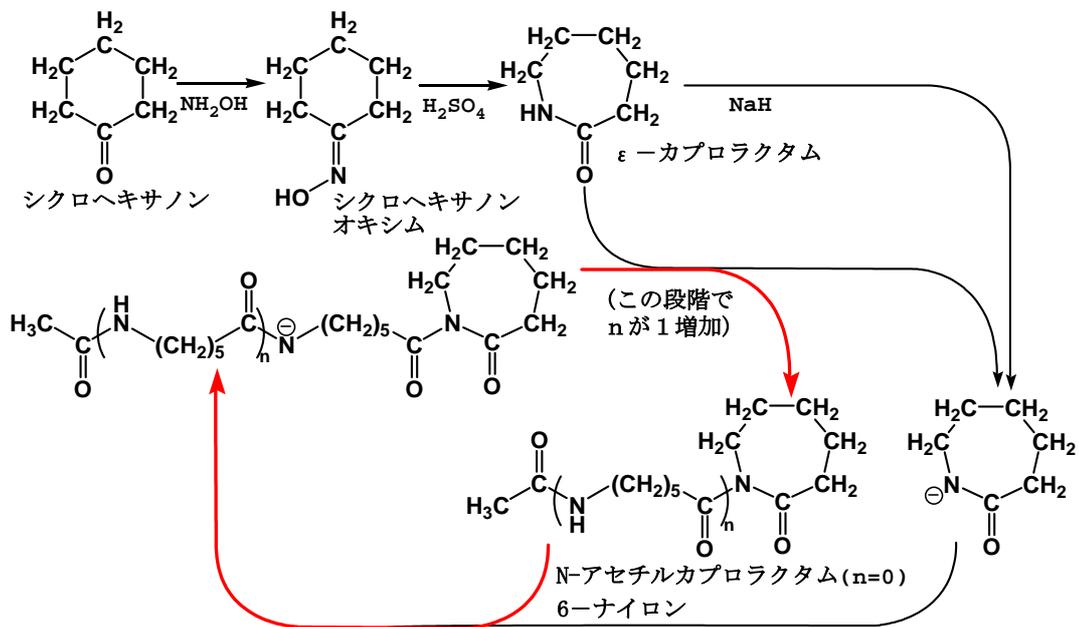


図5-6 6-ナイロンの合成経路

容易に合成することができるために、工業原料として適した化学物質です。一例として図 5-6 にはシクロヘキサノンから得られる ϵ -カプロラクタムを高温において水素化ナトリウムなどの塩基触媒の存在下で、アニオン重合により 6-ナイロンの生成する過程を纏めておきました。この場合に反応開始剤となる N-アセチル- ϵ -カプロラクタム ($n=0$) の量を少なくすることにより、反応の進行は遅くなりますが図 5-6 の赤色の矢印で示す反応の繰り返しが長く持続できますから、重合度は高くなると思われます。このように、反応の条件を整えることにより強く硬いナイロンもしなやかで繊細なナイロンも目的に応じて調製することができます。6-ナイロンは Carothers が開発した 66-ナイロンとアミド結合の向きが一部異なるだけですから、表 5-4 に掲げたように比重や融点や力学的性質はほとんど違いがなく極めて優れた性質や性能を示しております。

アルコールとカルボン酸が縮合したエステル結合も容易に形成できる安定な結合ですから、構成単位を繋ぎ合わせてゆく良い合成法と考えられます。報告されている Carothers の論文を見ると、彼はこのエステル結合を持った高分子化合物(ポリエステル)の開発も種々試みたと思われますが、66-ナイロンの製品化に専念することになり、残念ながら良い性質を示すポリエステルに到達することができませんでした。1950 年代に入って、多くのポリエステルの研究が成果を上げ、テレフタル酸とグリコール類を原料として優れた性質を持つポリエステルが開発されました。ベンゼン環に 2 つのカルボン酸部分を持つジカルボン酸にはその結合位置により 3 種の異性体がありますが、テレフタル酸はカルボン酸部分が環を挟んで反対の位置にある p-異性体です。テレフタル酸を原料とするポリエステルでは鎖が長く伸びた構造をとることができますが、m-異性体や o-異性体ではポリエステルの鎖は折れ曲がった構造になってしまい長い分子にな

りません。そのためにテレフタル酸を他の 2 種の異性体から純粋な形で精製しなければなりません。しかし、テレフタル酸とその 2 種の構造異性体は化学的性質が類似しており、種々の溶媒に対する溶解度が低いために純粋な形に精製することが困難でした。この困難を克服するために、メタノールを用いたエステル化とエステル交換反応によりポリエステルを合成していましたが、*p*-キシレンを空気で酸化することにより純粋なテレフタル酸が合成可能になり、直接テレフタル酸からポリエステルを調製することが出来るようになりました。

分子内に 2 個のアルコール部分を持つグリコール類としては、エチレンを空気で酸化して合成するエチレングリコールが多く用いられていますが、その他に炭素数 3 個のトリメチレングリコールと 4 個のブチレングリコールがポリエステル

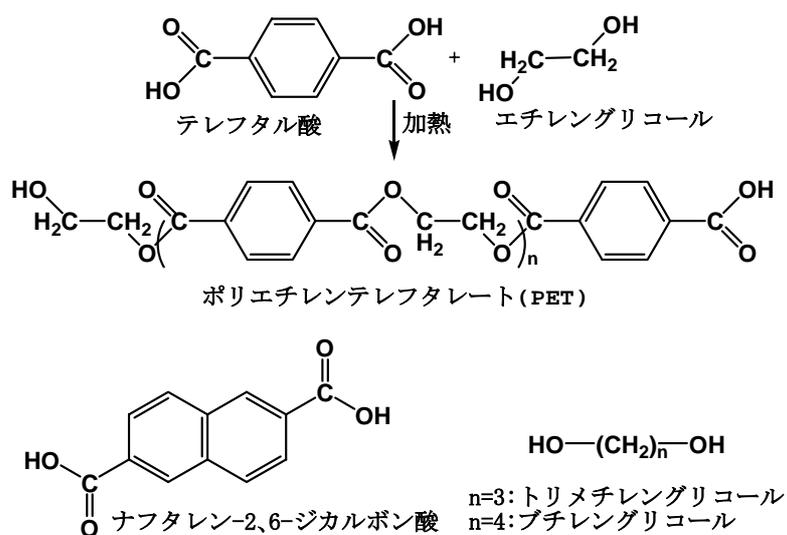


図5-7 ポリエステルの生成経路

の合成に用いられています。図 5-7 に示すようにテレフタル酸とグリコール類を混合して加熱すると自己触媒により重合が進みポリエステルの低重合体が生成してきます。この低重合体を水やメタノールなどを取り除きながら 250°C程度に加熱してさらに重合度を上げます。加熱の途中でその粘り具合(粘度)を測定して重合度を測定して、目的に応じたポリエステルに調節しています。テレフタル酸とエチレングリコールを原料とするポリエステルをポリエチレンテレフタレート(PET)といい、トリメチレングリコールからのポリエステ

ルをポリトリメチレンテレフタレート(PTT)といいます。さらに、ブチレングリコールとテレフタル酸からもポリブチレンテレフタレート(PBT)と呼ばれるポリエステルが作られています。これらのポリエステルの力学的性質を 6-ナイロンとともに表 5-4 に掲げましたが、グリコール類の炭素数が増加するほど、若干ながら引っ張り強さが小さくなり、ガラス転移点も融点も下がってきます。これは物質に剛直性を与えるベンゼン環の寄与する度合いが炭素数の増加に伴い減少するためと思われます。テレフタル酸と同じようにナフタレン-2,6-ジカルボン酸をジカルボン酸として用いたエチレングリコールとのポリエステルもポリエチレンナフタレート (PEN) と呼ばれて繊維として用いられています。

このポリエチレンナフタレートにはベンゼン環よりもさらに強く剛直性を与えるナフタレン環が含まれているために、高い引っ張り強さと弾性率を示し、破断歪みはポリエチレンテレフタレートの約 **1/3** と小さいため、しなやかさに欠け変形し難い性質を示します。さらに、ポリエチレンテレフタレートは可視光線に対しては透明ですが紫外線を吸収してしまい不透明で透過しませんから、紫外線防止のための用途もあると思われます。

表 5-4 ポリエステルの力学的性質

	引張り強さ (MPa)	破断歪み (%)	弾性率 (MPa)	比重	ガラス転移点 (°C)	融点 (°C)
P E T	460	34	9700	1.38	69	260
P T T	410	45	2300	1.34	51	230
P B T	350	38	2300	1.34	25	230
6-ナイロン	560	32	2200	1.11	76	220
66-ナイロン	520	36	3100	1.09	78	260

このように **6**-ナイロンばかりでなく各種のポリエステルはその構成単位となる素材の種類や重合度などにより性質も大いに変化しますが、概略的に力学的性質は **66**-ナイロンの持つ優れた性質と遜色がありません。そのため、ポリエステルは合成繊維として衣服に広く用いられていますが、ポリエチレンテレフタレートはペットボトルと呼ばれて種々の飲料水や食品を入れる瓶としても広く用いられています。

チーグラの雑な実験が大発明に

炭素=炭素 **2** 重結合の **1** 本の結合を切って繋ぎ合わせてゆく重合反応により炭素-炭素単結合を無限に繋ぎ合わせることが出来ますから、長い分子を合成する方法の **1** つとして利用できる物と考えられます。炭素の原子は最も外側の軌道(**2p** 軌道)に **2** 個の電子を持った元素ですが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(**2s** 軌道)に **2** 個の電子を持っています。内

側にある **2** 個の電子の軌道は最も外側の軌道にある **2** 個の電子と相互に影響しあって **4** 個の新しい軌道 (**sp²** 混成軌道) を作ります。**sp²** 型の電子は

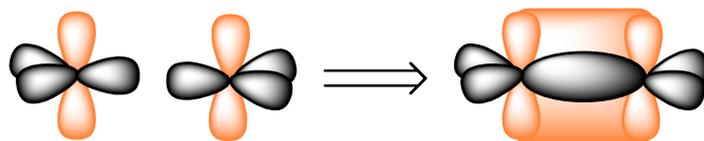


図5-8 sp²型炭素から炭素=炭素2重結合

図 5-8 に黒色で示すような σ 電子が正面で相互作用をして単結合を形成しますが、そのほかに褐色で示す π 電子がその側面で相互作用します。 σ 電子の正面で相互作用した

σ 結合よりも、 π 電子の側面の相互作用による π 結合は結合エネルギーが小さく原子間の距離が近いときに始めて結合が形成され、単独では結合を維持することが出来ません。 σ 結合と組み合わせることにより、やっと π 結合が維持されます。**sp²** 型と **sp²** 型の炭素原子が組み合わせるときに 2 重結合となりますが、2 重結合は単結合(σ 結合)の 2 倍ほどには大きな結合エネルギーを持っていません。

最も簡単な炭素=炭素 2 重結合の化合物はエチレンですが、このエチレン 2 分子と水素 1 分子の反応を仮想的に考えますと、1 分子のエチレンがエタンに還元する反応と 1 分子のブタンが生成する 2 種類の反応が図 5-9 に示すように考えられます。多くの分子が集合して分子数の減少してゆくとき、エントロピー的には若干不安定になりますが、ブタンの生成する反応では結合エネルギーの小さな π 結合が開裂して、結合エネルギーの大きな σ 結合が炭素-炭素原子間に生成しますから、負のエンタルピー変化となり自由エネルギー変化(ΔG)も負になり安定になります。それぞれの反応における元素の状態からの自由エネルギー変化(ΔG)の総和を原系と反応系について計算しますと、単純に 1 分子のエチレンが還元する反応よりも、ブタンの生成する反応の方が 25°C で **12.17kcal/mol** だけ自由エネルギー変化が小さくなり、安定になることを意味しています。

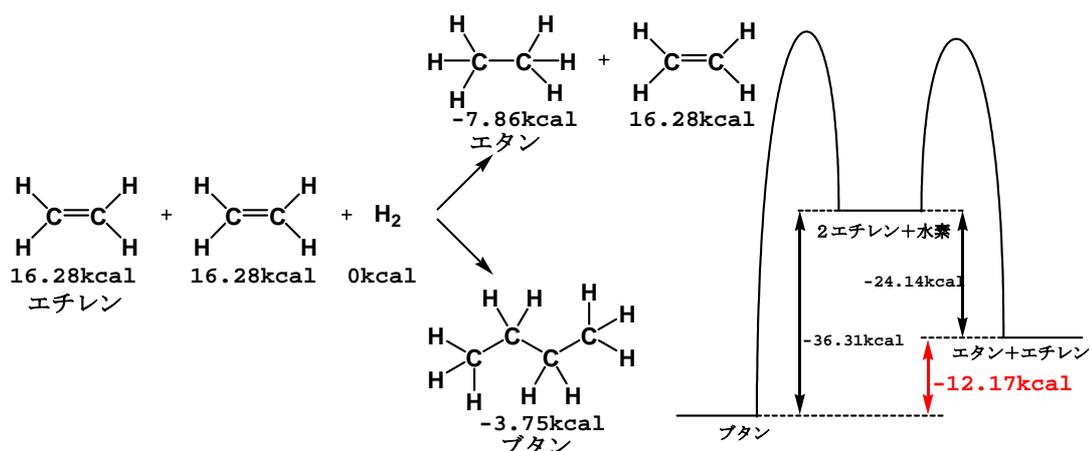
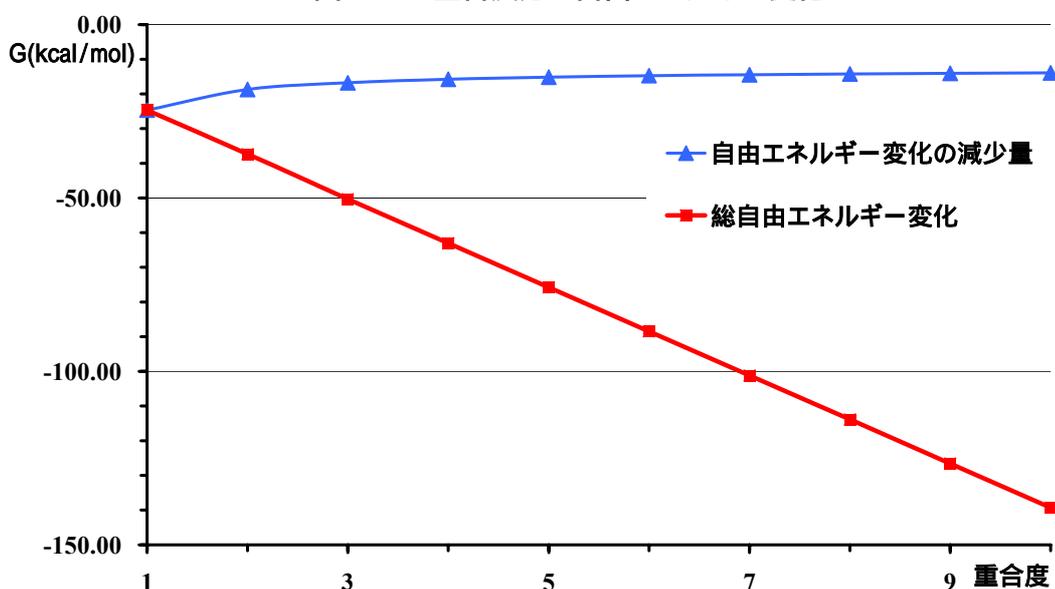


図5-9 エチレンと水素の仮想的反応の自由エネルギー変化

このことは炭素=炭素 2 重結合が多く繋がるほどに安定な物質になると考えることができます。エチレンと水素から飽和炭化水素へ重合する仮想反応における、原系と生成系との間の総自由エネルギー変化を重合度に対して図 5-10 のグラフの赤線で表しました。また、エチレンが 1 個重合するごとに安定化する自由エネルギー変化を青線で表しました。グラフは重合度 10 までしか示していませんが、重合が進む毎にエチレン 1 モル当たり約 **14kcal/mol** だけエネルギー的に安定になりますから、発熱しながら重合反応の進行する方が好ましいことを意味しています。

しかし、エチレンと水素の気体を混合しても反応は進行しませんから、この仮想的な反応の原系から生成系への変化の間にはエネルギー的に高い峠を越えなければならないと考えられます。化学や物理学の言葉を借りるならば、高い活性化エネルギー (**E_a**) を

図5 - 10 重合反応の自由エネルギー変化



要すると考えられますから、非常に激しい反応条件にするか、適当な触媒を用いなければなりません。そのような状況の下で多くの研究者により、炭素＝炭素 2 重結合の化合物から長く繋がった炭素鎖の化合物への重合反応における触媒の研究がなされました。

Ziegler もそのような重合反応を研究する研究者の一人でしたが、彼による重合反応の触媒の発明には次のような伝説が伝わっています。彼は炭素＝炭素 2 重結合の化合物の入ったフラスコに栓を閉め忘れて週末の休みに入ってしまった。週明けに研究室に戻ってみるとフラスコの中で炭素＝炭素 2 重結合の化合物が重合していました。彼はこの偶然の成功を詳細に研究して、不注意に栓を閉め忘れて入ってしまった埃に成功の原因があることを突き止めました。埃の中には酸化チタンの粉末が含まれていて、酸性触媒として働いた物と考えました。

酸性―塩基性の概念は物質の重要な化学的性質の一つで、多くの化学反応を支配する要素です。デンマークの化学者の **Brønsted** は水素の陽イオンを出す性質を酸性、水素の陽イオンを受け取る性質を塩基性と定義しています。この定義によると酸と塩基の反応は水素陽イオンの遣り取りと考えることが出来ます。水素原子は 1 個の軌道 (**1s** 軌道) に 1 個の電子を持っていますが、その電子が失われた水素陽イオンは空の軌道 (**1s** 軌道) しか持って居ないこととなります。このように空の軌道を持つ化合物はアンモニアのように結合していない電子対を持っている化合物から電子対の 2 個の電子を拝借して結合します。**Lewis** はこのように空の軌道を持っていて電子対の 2 個の電子を拝借して受け取る性質を酸性、電子対を供給する性質を塩基性と拡張して定義しました。

代表的な酸として知られる塩化水素と塩基として知られるアンモニアは速やかに反応します。この時、塩化水素は水素陽イオンと塩素イオンに解離して、水素陽イオンを

供給します。同時にアンモニアは水素陽イオンを受け取りアンモニウムイオンとなります。この反応を電子対に着目して考えれば、水素陽イオンの空の軌道にアンモニアの結合していない **2** 個の電子が供給されて、配位結合したと見ることも出来ます。結果として塩化アンモニウムが生成します。近くに **2** 個の電子を供給する塩基が存在すれば、電子対の遣り取りの活性化エネルギーは極めて小さく、速やかに電子対は移動して酸-塩基の反応が進行します。炭素=炭素 **2** 重結合は単結合(σ 結合)の **2** 倍までは結合エネルギーを持っておらず、側面で相互作用している **2** 個の π 電子は電子対として供給しても小さなエネルギーの損失しかありませんから、**Lewis** の定義による塩基の性質を示します。

チタンの原子は最も外側の軌道(**4s** 軌道)に **2** 個の電子を持った元素ですが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(**3d** 軌道)に **2** 個の電子を持っています。内側にある **2** 個の電子の軌道は最も外側の軌道にある **2** 個の電子と相互に影響しあって **6** 個の新しい混成軌道を作ります。これらの軌道に含まれている **4** 個の電子が失われると **4** 価の陽イオンになりますが同時に **6** 個の空の混成軌道が残ります。このように空の軌道を持つ化合物は **Lewis** の酸に相当する化合物ですから、**2** 個の電子を持つ化合物から電子対を拝借して配位結合します。

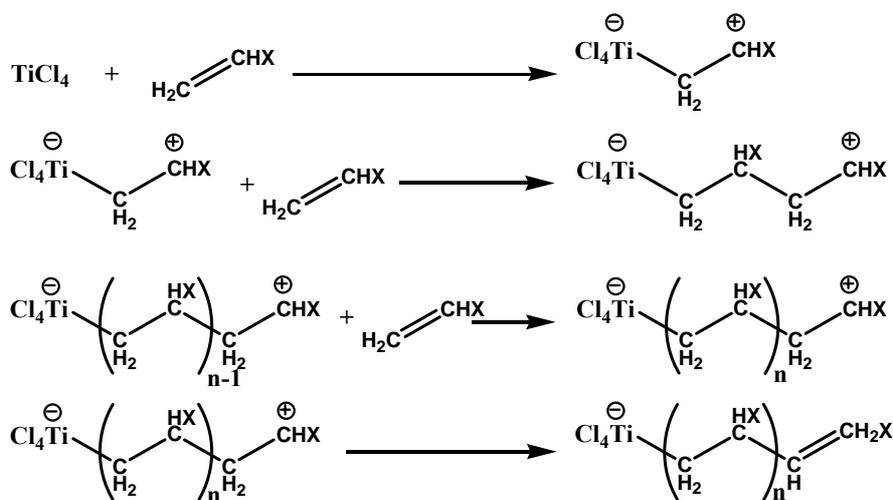
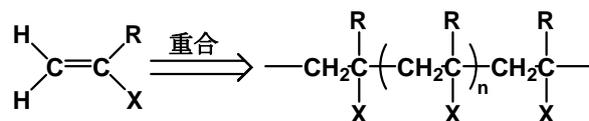


図5-11 炭素=炭素2重結合化合物の陽イオン重合

Lewis の酸-塩基の定義によれば、チタンの化合物は酸であり炭素=炭素 **2** 重結合を持つ化合物は塩基ですから、両者は容易に酸-塩基反応します。そのとき図 **5-11** に示すようにチタンの原子は陰イオンになりますが、炭素=炭素 **2** 重結合は単結合になり、末端の炭素が陽イオンになって分極します。水素陽イオンと同じように炭素の陽イオンは軌道が空になり **Lewis** の酸性を示しますから、再び **Lewis** の塩基性を示す炭素=炭素

2 重結合の化合物と反応して炭素鎖が成長し、再び末端に炭素の陽イオンが残ります。この炭素鎖の成長反応が繰り返されて長い分子に重合されてゆきます。最後に末端の陽イオンが他の陰イオンと反応するか水素陽イオンの脱離により重合が終結します。この反応で温度が高く触媒の量が多いほど反応は早くなり、炭素＝炭素 2 重結合の化合物よりも強い Lewis 塩基性の化合物が多いほど重合の終結が早くなりますから、水などの強い Lewis 塩基性物質が反応停止剤として働き、低い重合度の短い炭素鎖の物質になります。反応温度のほかに、反応停止剤と触媒の量の割合によって長い炭素鎖の化合物の重合度を制御することができます。

塩化チタンのほかに、鉄などの遷移元素を含む化合物やアルミニウムやホウ素の化合物もこのような Lewis の酸性を示しますから、炭素＝炭素 2 重結合の化合物の重合反応に触媒として用いることができます。これらの Lewis の酸性を示す重合用の触媒を Ziegler の偉大な発明に敬意を表してチーグラ―触媒と呼んでいます。このチーグラ―触媒を用いて種々の炭素＝炭素 2 重結合の化合物が重合されるようになりました。図 5-12 には衣服の繊維に主に用いられている炭素＝炭素 2 重結合の化合物の重合体を纏めておきます。



- | | |
|--|---|
| A: X=H, R=H: ポリエチレン | G: X=CN, R=H: ポリアクリロニトリル |
| B: X=CH ₃ , R=H: ポリプロピレン | H: X=COOH, R=H: ポリアクリル酸 |
| C: X=C ₆ H ₅ , R=H: ポリスチレン | J: X=COOCH ₃ , R=H: ポリアクリル酸メチル |
| D: X=Cl, R=H: ポリ塩化ビニル | K: X=COOH, R=CH ₃ : ポリメタクリル酸 |
| E: X=OCOCH ₃ , R=H: ポリ酢酸ビニル | L: X=COOCH ₃ , R=CH ₃ : ポリメタクリル酸メチル |
| F: X=OH, R=H: ポリビニルアルコール | M: X=CN, R=CH ₃ : ポリメタクリロニトリル |

図5-12 炭素＝炭素2重結合化合物の重合体

炭素＝炭素 2 重結合は 4 個の原子あるいは原子団と結合をすることができますが、4 個がすべて水素原子と結合した最も簡単な構造のエチレンが重合した物質は「沢山の」という意味の接頭語「ポリ」を冠してポリエチレンと呼ばれています。ポリエチレンはほとんど水と親和性を持たず弾性率が大きいため、衣服の材料には不適當でほとんど用いられていません。エチレンの水素の 1 個がメチル基(CH₃)で置き換えられた炭素＝炭素 2 重結合の化合物のプロピレンが重合した物質はポリプロピレンと呼ばれ、同じく水との親和性に乏しい性質を示しますが、力学的性質が良いために衣服用の繊維にも加工されています。エチレンの水素の 1 個が塩素で置き換えられた炭素＝炭素 2 重結合の化合物である塩化ビニルが重合した物質はポリ塩化ビニルと呼ばれ、衣服用の繊維に加工されたこともありましたが、現在では主に建築資材に用いられており、衣服の繊維には用いられていません。

図 5-13 に示すように、エチレンの水素 1 個が酢酸で置き換えられた化合物が重合した物質はポリ酢酸ビニルと呼ばれる高分子化合物ですが、これを加水分解して酢酸の部分を取り除きますと、長い炭素鎖に水酸基がついたポリビニルアルコールになります。このポリビニルアルコールは水に溶かして硫酸ナトリウム中にノズルから押し出せば繊維になります。ポリビニルアルコールは水に溶解し弱いため、熱処理しさらにホルマリンで処理して表面の水酸基をメチレンジオキシ基でエーテルとして保護しますと、安定なビニロンと呼ばれる繊維になります。

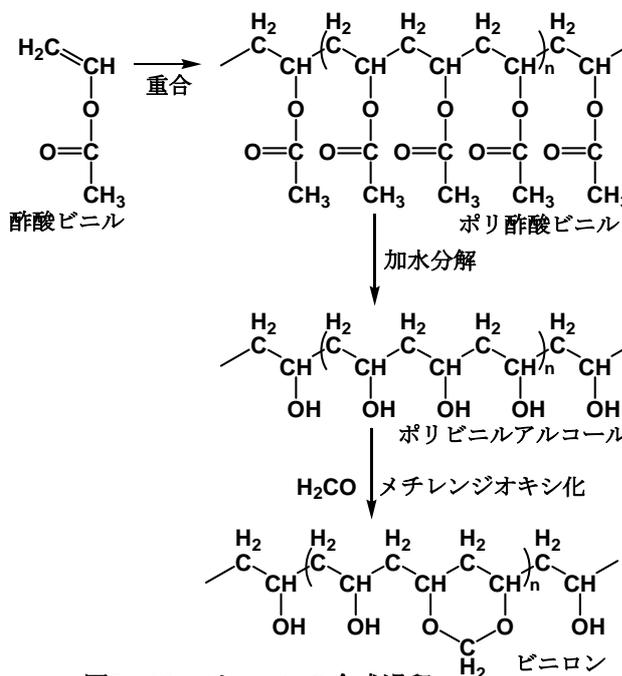
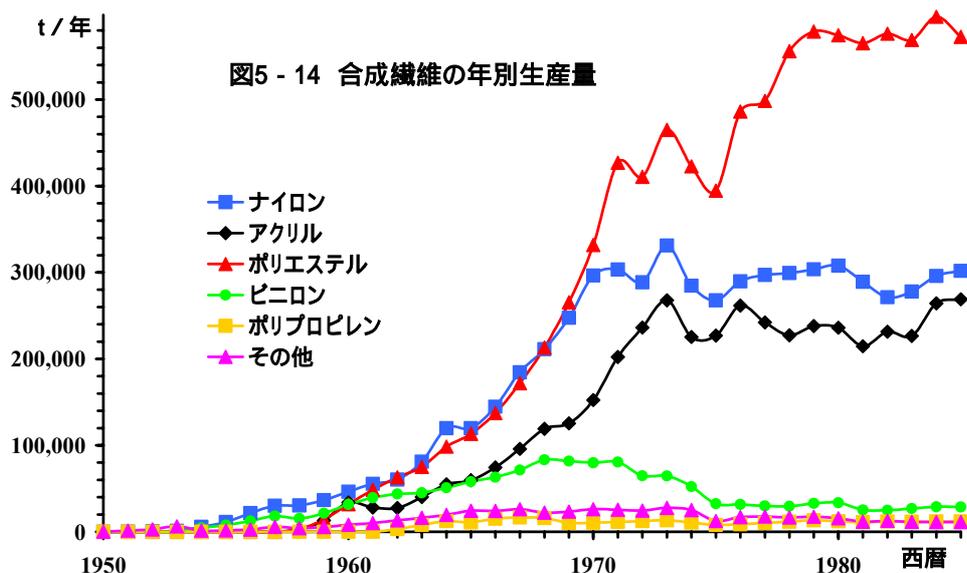


図5-13 ビニロンの合成過程

エチレンの水素 1 個がシアノ基で置き換えられた化合物が重合した物質はポリアクリロニトリル、カルボン酸で置き換えられた化合物が重合した物質はポリアクリル酸、カルボン酸メチルエステルで置き換えられた化合物が重合した物質はポリアクリル酸メチルあるいはポリアクリレートと呼ばれ、衣服用の合成繊維として広く用いられています。さらに、エチレンの水素 1 個がメチル基(CH_3)にもう 1 個がシアノ基あるいはカルボン酸あるいはそのメチルエステルで置き換えられた化合物が重合すると、それぞれポリメタクリロニトリルあるいはポリメタクリル酸あるいはポリメタクリル酸メチルと呼ばれる衣服に適した物質になります。これらのポリアクリル酸やポリメタクリル酸などはかなり類似性がありますから、統計上はアクリルと総称しています。これらのポリアクリル系の繊維を高温にして炭化しますと、細くて長い黒鉛の繊維ができます。この黒鉛の繊維は弾性率が低く非常にもろい性質を持っていますが、引っ張り強さに優れています。そのため、弾性率の高いプラスチックで纏めて覆いますと極めて軽くてしなやかで引っ張り強さの大きな炭素繊維と呼ばれるプラスチックを作ることができます。

無限に近い数の原子を長く繋ぎ合わせてゆくためには元素の数が 2~20 個の鎖の物質を原料として調製し、その原料を構成単位として容易に形成できる安定な結合で繋ぎ合わせてゆく方法が最も便利な合成法と考えられます。構成単位を繋ぎ合わせる結合は温和な条件で容易に形成できる安定な物でなければならず、エーテル結合やアミド結合のほかにアルコールとカルボン酸が結合したエステル結合などが適当と考えられます。

また、炭素＝炭素 2 重結合の 1 本の結合を切って繋ぎ合わせてゆく重合反応は炭素－炭素単結合で無限に繋ぎ合わせることができますから、長い分子を合成する方法の 1 つとして利用できる物と考えられます。このように種々の繋ぎ合わせる方法と構成単位となる物質により、生活に必要なあらゆる性質を持つ高分子化合物を合成することができるようになりました。図 5-14 には国内で生産されている合成繊維の年度別の生産量をグラフにして示しておきますが、合成繊維はナイロンとポリエステルとアクリル系の繊維で大部分を占めています。



6. 衣服の用途に適した繊維を

天然繊維より形状も耐久性も優る合成繊維

本来、衣服は寒さや太陽の光や風や埃や雨露などの気象条件に適応できるように身体をかばう役目を持っていますから、保温性や保湿性や通気性などの性質を備えた物でなければなりません。しかし同時に衣服は人間の行動を制限するような物であってはなりませんから、着心地や動作性や機能性も兼ね備えていなければなりません。その上、経済性や耐久性ばかりでなく、装飾性までも求められています。このような種々の性質を満足させる物は自然界には見当たりませんから、古来多くの知識と技術を持って動物や植物から種々の材料を用いて衣服になる物を開発してきました。

自然界で衣服に利用できる多くの繊維の中で、絹の繊維以外はみな短くそのままでは布にすることができません。また、非常に長い絹の繊維は布にするにはそのままでは細すぎます。そのため、短い繊維や細い繊維を撚って糸とし、糸を編み上げたメリヤスなどの編み物や糸を機織機で織り上げた織物などの布として、種々の衣服が作られています。長さや太さなど繊維の形状のほかに、繊維を利用して衣服にするためには、衣服の耐久性も考慮しなければなりません。繊維が切れてゆく場合には大きな力に抗しきれずにプツンと切れる場合と繊維が長い間に擦られて次第に摩耗して細くなり切れてゆく場合の2通りがありますから、繊維の強さは繊維の引張り強さと破断歪みと弾性率と摩耗寿命を尺度として表します。種々の繊維を衣服に利用するためには、このように繊維の長さや太さなどの形状や繊維の引張り強さと破断歪みと弾性率と摩耗寿命などの耐久性に関する力学的性質が重要になってきます。本節では天然繊維ばかりでなく再生繊維や合成繊維についてこれらの性質を纏めて比較し、衣服として利用する場合の特徴を考えて見ましょう。

広く衣服に用いられている天然繊維の形状は表 6-1 にまとめてあるように、単一の繊維として利用す

表 6-1 天然繊維の長さとう径

	長さ (mm)	直径 (mm)
インド綿	12~20	0.021
アメリカ綿	16~30	0.016
エジプト綿	20~32	0.016
麻	20~140	0.016
大麻	100~300	0.020
黄麻	150~360	0.017
絹(日本繭)	125000	0.0022
絹(中国繭)	140000	0.0031
タイシルク	32000	0.0015
絹(山繭)	48000	0.0066
羊毛(メリノ種)	20~150	0.021
カシミア毛		0.017
アンゴラ毛		0.025
駱駝毛		0.018
アルパカ毛		0.027

るに十分な太さと長さをすべての繊維が満たしていません。絹の繊維は十分な長さを持っていますが、極端に細い形状をしています。その他の天然繊維はいずれも衣服にするには十分な長さを持っていませんから、繊維を縫って長くて強い糸を作り衣服に用いています。これに対して、再生繊維と合成繊維は製造の過程において、素材を液状にした後にノズルから押し出して繊維の形に変形していますから、用途に応じて繊維の太さと長さを調整することができます。繊維を縫って衣服に適した糸に紡績することもできますが、比較的太い長繊維に延ばして単一の繊維とし、婦人用のストッキングに編み上げたり、ギターのガットに用いて美しい音を出しています。

第 2 章で調べたように繊維の間に働く摩擦力を利用して、繊維を縫って長い糸に紡いでゆきましたが、高分子化合物も分子同士の分子間力や絡み合いの力が働いて、こんがらかるために高い粘性を持ち、究極まで粘性が高くなりますと外力を加えると変形したままになり、衣服に利用できるような繊維を形作ります。分子の絡み合いが弱ければ、当然繊維の強さも弱くなると考えられますから、分子の長さや分子の間に働く分子間力の強さが繊維の強さに影響を与えます。図 3-8 に掲げたように、約 100nm(0.1 μ m、 1×10^{-7} m)以上の長さの高分子化合物で分子の絡み合いが見られますが、それ以上に長くなっても絡み合いの変化が小さく、ガラス転移点はほぼ一定になっています。分子がある長さに達するまでは繊維は極めて弱く、ガラス転移点を越える付近からは徐々に強くなり、柔軟性が乏しくなってきます。そのためある限界を越すと性質の向上が小さく紡糸等の加工がし難くなってきますから、経済効率の点から製造過程で適正な分子の長さに制御されています。

しかし、分子の絡み合いは分子の長さだけでなく分子間に働く水素結合や硫黄-硫黄結合や鎖の形などにも大きく影響されます。そのため、分子の絡み易さを表す尺度として種々の合成繊維について凝集エネルギー密度が求められていますので、表 6-2 に掲

表 6-2 各種合成繊維の凝集エネルギー密度 (cal/cm³)

	構造式	凝集エネルギー密度
ポリエチレン	図 5-12(A)	62
ポリスチレン	図 5-12(C)	73
ポリメタクリル酸メチル	図 5-12(L)	82
ポリ塩化ビニル	図 5-12(D)	91
ポリメタクリロニトリル	図 5-12(M)	114
ポリエチレンテレフタレート	図 5-7	114
セルロースアセテート	式 5-2	119
66-ナイロン	図 5-4	182
ポリアクリロニトリル	図 5-12(G)	237

げておきます。炭素＝炭素 2 重結合の重合により合成される合成繊維でも、全く大きな原子や原子団を持たないポリエチレンは小さな凝集エネルギー密度を示しています。分子の鎖に付いた原子や原子団の違いにより異なる凝集エネルギー密度を示し、枝が大きく張ったポリスチレンやポリ塩化ビニルは大きな値を示していますから絡み易いと思われれます。また、水素結合が分子間に可能な場合には大きな凝集エネルギー密度を示しています。このように分子の間に働く絡み合いが繊維の強さや柔軟さなどの力学的な性質に大きく反映してきます。

次に、衣服に用いられる繊維の耐久性などを示す力学的な性質の指標となる引っ張り強さ、弾性率、破断歪み、摩耗寿命を表 6-3 に纏めました。ここで掲げた引っ張り強さと弾性率は圧力を表す単位の **MPa** で表していますが、**kg/cm²** のように一定の太さの繊維で吊るし上げられる重りの重さで表すこともできます。運動会の綱引き用の綱や力の掛かる紐などに麻の繊維が古くから使われてきましたが、この表から分かるように、麻の引っ張り強さが非常に大きく破断歪みが極端に小さいので、繊維が破断し難くしかも破断するまでほとんど変形しない性質から肯けます。綿の力学的性質と比較しますと、絹の繊維の引っ張り強さも弾性率も綿の繊維とあまり違いがありませんが、絹の繊維が切れるまでに伸びる割合を示す破断歪みは非常に大きな値を示しています。絹は楕形に

表 6-3 各種繊維の力学的性質

	引っ張り強さ (MPa)		弾性率 (MPa)	破断歪み (%)	摩耗寿命 (回)	摩耗減少 (%)	比重 (g/cm ³)
	標準状態	湿潤状態					
綿(アメリカ綿)	537	659	16000	5	39		1.54
麻(ラミー種)	861	1019	27600	2			1.50
絹	429	301	16500	20	7		1.39
羊毛(メリノ種)	157	139	6500	30	3	83	1.32
ビスコースレイヨン	265	139	16500	21	20		1.50
銅アンモニアレイヨン	298	199		14	60		1.50
アセテート	151	93	5900	30	3	42	1.32
ナイロン	563	508	3100	35	70000	5	1.14
ビニロン	395	299	11000	20	14637		1.28
ポリエステル	597	597	13500	26	11770	5	1.38
アクリル	384	333	8300	38	4	39	1.16
ポリプロピレン	482	482		43			0.91
ポリウレタン	76	71	0	225			1.15
鋼鉄線	2428						7.86

長く伸びた分子が互いに櫛の部分で噛みあって絡み合っていますが、この噛み合った部分がずれて延びてゆくためと思われます。羊毛も破断歪みが絹と同じように大きいことは分子の強い絡み方による物と思われます。3種類の再生繊維は綿や麻と同じセルロースでできていますが、紡糸過程でセルロースが絡み直しをするために、引っ張り強さにおいてかなりの劣化が見られます。

多くの繊維の引っ張り強さが乾燥した標準状態と湿潤状態で異なりますが、ポリエステルやポリプロピレンなどの合成繊維はほとんど水との親和性がなく、その引っ張り強さには全く変化がありません。水の中でも繊維の強度が変化しませんから、水着やレインコートや傘などの濡れることを前提とした衣服などに適しています。代表的なポリエステルのポリエチレンテレフタレート（PET）は乾燥状態でも湿潤状態でも引っ張り強さに変化がありませんから、ペットボトルとして飲料水の容器に広く用いられています。しかもその引っ張り強さが大きいために、炭酸飲料などの内部圧力の大きな飲料水の容器にも利用されています。

表 6-2 に掲げました摩耗寿命は **0.15g** の力で引っ張っている太さ **1 デニール(約 $7 \times 10^{-7} \text{cm}^2$)** の糸が回転する車に擦れるように装着して、糸の破断するまでの車の回転数で測定しています。しかし、車の大きさや表面の滑らかさや材質によって繊維との摩擦の仕方が異なりますから、その計測値は再現性や普遍性に欠けてしまい、他の測定値と比較することが困難です。また、金剛砂の中で一定回数摩擦した後の繊維の太さの減少量から摩耗減少の割合を求めています。これらの摩耗寿命や摩耗減少は織物の破れて穴が空くまでの寿命と多少の相関関係がありますから、長時間の使用による繊維の劣化のもとになる摩耗の特性を表す尺度になると思われます。天然繊維や再生繊維に比べて、合成繊維の摩耗寿命は格段に大きく、ナイロンやポリエステルなどの繊維が長時間の使用による繊維の劣化に対して極めて優れていることを示しています。ナイロンは絹と同じアミド結合で結ばれた繊維であり、絹の代用品として合成されてきました。婦人を飾り立てる大切な小物としての絹の靴下に代わり、ナイロンのストッキングが作られました。繊維の耐久性が高いために急速に普及しました。そのため、「戦後に強くなった物はお婦人とナイロンの靴下」と言われたほどの文化的変革でした。

各種の繊維と比較して、鋼鉄線の引っ張り強さは約 **2430 MPa** と報告されていますから、同じ太さの繊維で比較すればナイロンの繊維は鋼鉄線の約 **1/3** に過ぎませんが、鉄の比重が **7.86** ですから同じ重さの繊維で比較しますと、ナイロンの繊維は鋼鉄線の **1.6** 倍も大きな力に耐えうることになります。その上、細くて長い長繊維として生産できますから、しなやかで光沢のある織物にすることができます。このため、ナイロンの繊維は絹の繊維の代用品として衣服に織り上げられたばかりでなく、釣り糸や魚網や自動車用のタイヤの補強材や絨毯などのあらゆる産業において高い利用価値を持つ繊維として脚光を浴びました。

繊維の形状や力学的性質を比較しますと、格段の耐久性の向上ばかりでなく、紡績し

て糸にするか長繊維のまま用いるか、布にする場合の適用法を変化させることができます。これらのことを考えますと慣れ親しんできた天然繊維に比べて合成繊維は極めて優れていますから、**Carothers** はじめ合成繊維を開発した多くの化学者に大いに敬意を表すべきでしょう。

空気は軽くて最良の防寒具

衣服は寒さや太陽の光や風や埃や雨露などの気象条件に適応できるように身体をかばう役目を持っていますが、中でも防寒は最も重要な役目と思われ、そのため衣服には保温性が強く求められています。一般に、暖かい物質から冷たい物質への熱の移動は輻射と伝導と対流の**3**種類の現象により起こると考えられ、防寒のためにはこの熱の移動を抑えなければなりません。赤外線的光が暖かい物質から発せられ、冷たい物質に吸収されるときに輻射により熱の移動が起こりますから、赤外線を反射し透過しない物質は輻射による熱の移動を抑えることができます。熱伝導は暖かい物質と冷たい物質の間に物質が挟まっているときに、暖かい物質と挟まった物質が接触することにより挟まった物質に熱が移動し、さらにその挟まった物質を通して伝わる熱の移動で、間に挟まる物質の熱伝導度が大きいほど熱の移動が大きくなります。対流は間に挟まって暖められた物質が冷たい物質と直接接触するところまで移動して熱の伝達をする現象ですから、間に挟まった物質を動き難い状態にすれば対流による熱の移動は抑えられます。

内部の物質が冷め難く断熱効果の高い魔法瓶は、温度と化学反応の関係を研究した**Dewar** が外界の温度の影響を受け難いフラスコとして考案したもので、彼の名前に因んでジュワー瓶とも呼ばれています。この魔法瓶は**2**つのガラスのフラスコを重ね合わせ、その隙間の空気を取り除いて真空にし、間に挟まっている物質のほとんどない状態にして対流と伝導による熱の移動を抑えるように工夫されています。さらに、内側のフラスコには銀メッキをほどこし、赤外線的光を反射させて輻射による熱の移動も抑えるように工夫されています。現在の魔法瓶はガラスの代わりに熱伝導性の小さな特殊な金属で作られるようになり、沸点**-195°C**の液体窒素が**1**月も液体として保存できるほどに保温性がよくなりました。

衣服は炭素を中心元素とする有機化合物の繊維でできていますから、赤外線的光をあまり透過しません。そのため衣服を通して輻射による熱の移動は防寒にあまり影響を与えません。しかし、火災現場などでは非常な高温の所に消防士は入らなければなりませんので、赤外線を反射してこの熱輻射を極力抑えるように金属箔などを張った消防服が考案されています。

表**6-4**には各種の繊維の熱伝導度と比熱を掲げましたが、熱伝導度は面積**1m²**、厚さ**1m**の物質の両面間に温度差が**1°C**のときに、**1**秒間に移動する熱量と定義されていますから、**Wm⁻¹K⁻¹**の単位で表されています。表には比較のために空気と水と若干の金属の値も掲げておきますが、各種の繊維の比熱は空気と比較的近い値を示していま

す。このことから各種の繊維が人間の肌に接触するときを感じる熱感覚と、空気に包まれたときの熱感覚の間にはあまり違いを感じないものと思われます。

表6-3に掲げたように比重が1～1.5g/cm³程度の値を示す各種の繊維と比較して、空気や二酸化炭素などの気体の比重は0.001～0.002g/cm³ですから極端に軽いことを意味しています。空気の熱伝導度が各種の繊維より小さいので、繊維の間に挟まっている空気が多いほど布は軽くなり、布を通しての熱の移動は小さくなります。空気は非常に移動し易い物質ですから、当然対流による熱の移動を伴います。小さな空間を作りそこを空気で満たしてやれば、空気は動き難くなり対流による熱の移動を抑えることができ、熱伝導度が小さいために伝導による熱の移動も抑えられます。

発泡ポリスチレンの材質はポリスチレンですが、その中に細かな二酸化炭素あるいは空気の気泡が閉じ込められています。図6-1に示すように気泡の割合と熱伝導度の間には比例関係があり、気泡が多くなるほど熱伝導度が減少していますから、発泡ポリスチレンの熱伝導度はポリスチレンの熱伝導度と空気の熱伝導度の平均的な値を示すと思われます。ポリスチレンの比重が1.056ですから、比重0.035の発泡ポリスチレンには30倍に相当する体積の気泡が入っています。熱伝導度が

表6-4 各種繊維の熱伝導度と比熱

	熱伝導度 (W/m/K)	比熱 (Cal/g/K)
綿	0.08	0.319
麻		0.322
絹	0.05	0.331
羊毛	0.04	0.325
ビスコースレイヨン		0.324
アセテート	0.25	
6-ナイロン	0.24	0.330
66-ナイロン	0.24	0.300
ポリエステル	0.15	0.243
アクリル繊維	0.21	0.360
ポリプロピレン	0.12	0.369
ポリスチレン	0.13	
発砲ポリスチレン	0.034	
発砲ポリウレタン	0.017	
石綿	0.1	0.201
空気	0.0241	0.240
水	0.561	0.998
鉄	83.5	0.104
アルミニウム	236	0.210

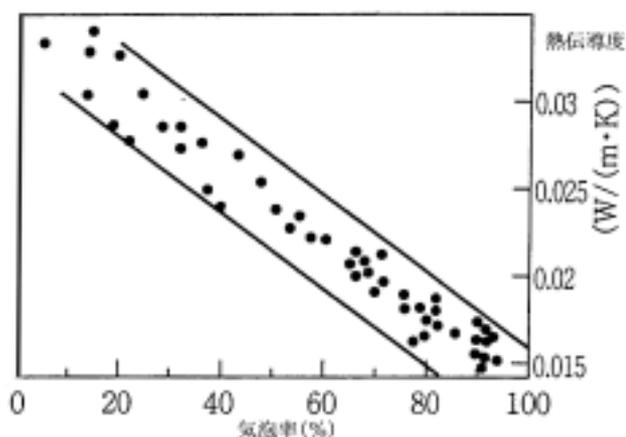


図6-1 発泡ポリスチレンの気泡と熱伝導度

0.13 W/m/K のポリスチレンと比較して、この発砲ポリスチレンの熱伝導度は表 6-3 に示すように 0.034 W/m/K まで激減します。同じように布団やマットレスなどに用いられている発砲ポリウレタンの熱伝導度も極めて小さな値を示しています。

市販されているアルミニウム箔は約 **0.015mm** の厚さを持っていますが、仮にこのアルミニウム箔で衣服を作るとします。同じように厚さ **0.015mm** の空気で作った衣服を作り、比重 **2.69g/cm³** のアルミニウム箔の衣服と比較すると、空気の膜でできた衣服は約 **2000** 倍軽く、約 **10000** 倍の防寒効果があります。また、間に厚さ **0.015mm** の空気を挟み込んだ **2** 枚重ねのアルミニウム箔で作ったとすれば、**1** 枚のアルミニウム箔で作った衣服と比較して重さは **2** 倍になりますが、約 **10000** 倍の防寒効果が期待できます。この仮定から、空気の比重が極めて小さいために衣服の重さはほとんど変化しませんが、繊維の間に動き難い空気を多く包み込むことにより、格段に防寒効果の向上することがわかります。衣服は細い繊維を並べた布でできており、その隙間に空気が挟まっていますから、人間の身体から冷たい外界への衣服を通した熱の移動は種々の繊維の熱伝導と間に挟まっている空気の熱伝導と対流によるものと思われれます。言い換えると、多くの隙間を持った布を用いれば、その隙間に多くの空気が満たされるために、極めて軽く、防寒効果の高い衣服を作ることができます。

パンチパーマやマカロニの形に加工した合成繊維

細く短い繊維を繕って糸にし、糸を編みあるいは機織して布に作り上げますから、繊維と繊維の間に働く摩擦力による繊維の絡み合いが重要な働きをしています。摩擦力はお互いの繊維の間に働く力と摩擦係数に影響されますから、表面の滑らかな摩擦係数の小さな繊維では強く繕りを掛けて糸の強度を上げ、布の密度を高くして緻密な織り方にしなければ布地としての強度

表 6-5 各種繊維の摩擦係数

が保てません。表 6-5 には各種の天然繊維、再生繊維、合成繊維の平行間の静止摩擦係数を直交繊維間の静止摩擦係数とともに掲げておきます。

羊毛は繊維の表面が鱗状(スケール)になっていますから、鱗に沿った方向と鱗に逆らう方向で摩擦係数が異なっています。羊毛のように縮れていて摩擦係数の大きな繊維では、糸を作るときの繕り方や布を織るときの織り方がゆ

繊維素材	直交繊維間	平行繊維間
綿	0.26	0.52
麻		0.46
絹	0.29	0.22
羊毛(スケール方向)	0.20~0.25	0.11
羊毛(スケール逆方向)	0.38~0.49	0.14
ビスコースレイヨン	0.19	0.43
アセテート	0.29	0.56
ナイロン	0.16~0.60	0.47
ポリエステル		0.58

るやかでも十分に強度が保てますから、繊維の量が少なくなってフワフワの糸を作り、ふっくらした布を作ることができます。繊維の間に小さな隙間ができ、糸と糸の間にも多くの隙間を持った布になります。それらの隙間はみな空気が詰まりますが、個々の隙間が小さいためにあまり動けません。そのために熱伝導の小さな空気が対流も起こさず布の間に詰まっていますから、軽くて、保温効果の高い衣服になります。羊毛や綿などの天然繊維は個々の生物の目的に適した繊維の形にできていますが、合成繊維は小さなノズルから押し出すようにして細く長い繊維に作っていますから、原糸となる繊維は表面が滑らかで真っ直ぐな摩擦係数の小さな繊維になります。

多くの合成繊維の原糸は分子が乱雑な方向に分子運動をしている液体の状態のまま、細く長い形に固めた物ですから、原糸の中の分子も乱雑で必ずしも十分な絡み合いをしていません。この原糸に引っ張る力を応力として加えますと、外からの力に対抗して分子間力が大きくなるように分子が同じ方向に整列します。**Deteresa** はナイロンに類似したアラミド繊維を繰り返し引き伸ばす延伸実験をして、図 6-2 のような結果を報告しています。原糸は応力に比例して変形すると思われましたが、1 回目に伸ばすときには分子の配列が変化するためある程度まで小さな応力で伸びますが、整列した繊維が繰り返し引き伸ばされる時には応力と伸びの歪みの間には弾性関係が現れています。同じように原糸を暖めた状態で引き伸ばす力を加えますと、分子の配列が変化して一方向に分子が整列し、そのまま冷却しますと整列したままでガラス状態に固まりますから、強い絡み合いが保たれて引っ張り強さが大きくなります。このような加工は延伸加工と呼ばれ、多くの合成繊維に施されています。

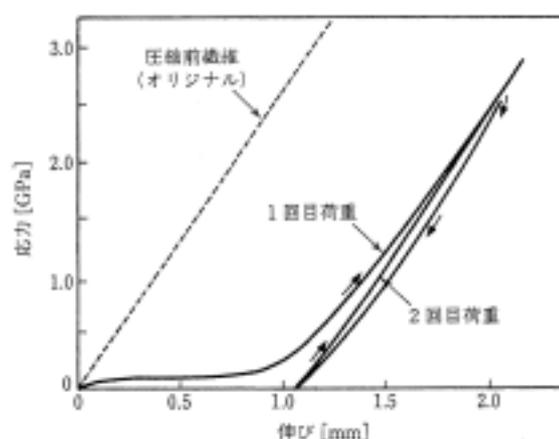


図6-2 原糸の繰り返し延伸実験

長い分子が絡み合っている合成高分子化合物はガラス転移点以下では絡み合いが全く解けることなく分子運動も固体のようにほとんど止まってしまいます。ガラス転移点以上で分子運動はできますが、絡み合いが簡単には解けませんから高い粘性を示し、しなやかな塑性を示します。軟化点までの温度上昇によりわずかに絡み合いは残りますがかなり流動性を増し、融点において絡み合いがなくなり分子運動が完全に自由になります。このような性質を熱可塑性といい衣服に用いられている多くの合成繊維はこの性質を示します。表 6-6 には再生繊維と合成繊維のガラス転移点、軟化点、融点、分解点などの熱的な性質を掲げます。この表からも明らかなように 3 種類の再生繊維はいずれも明確な軟化点も融点も示さずに分解してしまいますが、多くの合成繊維は高い温度で

柔らかくなる熱可塑性の性質を持っています。

表 6-6 各種繊維の熱的性質

繊維	ガラス転移点	融点(*分解点)	軟化点
ビスコースレイヨン		300*	
銅アンモニアレイヨン		300*	
アセテート		260	200~230
66-ナイロン	50	260	230~235
6-ナイロン	40	220	
ポリエチレンテレフタレート	69	260	238~240
ポリトリメチレンテレフタレート	49	225	
ポリブチレンテレフタレート	22	221	200~220
ポリアクリロニトリル	105		190~240
ビニロン	85		220~230
ポリエチレン	-36	135	100~115
ポリプロピレン	-3	173	140~160
ポリ塩化ビニル	-19	210	60~70

合成繊維は小さなノズルから押し出すようにして細く長い繊維に作っていますから、原糸となる繊維は表面が滑らかで真っ直ぐな摩擦係数の小さな繊維になります。空気を多く含む物質の熱伝導は小さくなりますから、合成繊維が最後の工程でその形状を制御することができる利点を利用して空気を含む繊維を作る種々の研究がなされました。曲がりくねった糸にして絡み易くして、フワフワの糸に作らなければ保温効果の高い衣服を作ることができませんから、引っ張り強さが大きく曲がりくねった糸にして絡み易くなるように成型し、衣服に適した繊維になるように種々の加工を施しています。

衣服にアイロンを掛けて皺を伸ばすように、合成繊維の原糸を暖めながらくねった形や縮れた形に成型して、そのままの形で冷やせば曲がりくねったフワフワの糸に加工することができます。このような後処理の加工をかさ高加工と呼んで、色々の成型の仕方が工夫されています。例えば、数本の繊維を捻りながら糸を繕るようにねじり、加熱して繊維に成型を加え急冷します。その後、繕りを戻して繊維をばらばらにしますと、それぞれの繊維は螺旋状にカールが掛かり仮繕り加工と呼ばれるかさ高加工をすることができます。仮繕り加工された糸は巻きバネのような形をしていますから、繊維自体の伸縮のほかにこの螺旋状の形が変形することによる伸縮性も加わり、柔軟性に富んだ糸や布にすることができます。そのうえ仮繕り加工された糸は螺旋の間隔を種々変化させることができますから、パンチパーマを掛けた頭髪のように非常にかさ高くなり空気を多

く取り込んだ糸や布にすることができます。また、真っ直ぐな繊維を小さな空間に押し込め乱雑に折り曲げ、熱加工してそのぐちゃぐちゃに折れ曲がった形を保つようにする押込加工と呼ばれる加工技術も開発されています。

マカロニやストローのように中心に穴の空いた中空糸と呼ばれる繊維に成型することもできるようになりました。穴の太さが $0.01\mu\text{m}$ (10^{-8}m) 程度に細い中空糸まで製造されていますから、この穴の中の空気はほとんど移動しなくなります。そのため、この中空糸を用いた毛布やダウンジャケットは非常に軽くて保温性に優れています。さらに、このような細い管には液体が吸いあがる毛管現象と呼ばれる性質がありますから、眼鏡拭きやタオルに織り上げますと水や油をよく吸い取ります。近年はこの極細く穴の空いた中空糸を束ねて細かい塵まで通さないフィルターを作り、水や空気を流して清浄な水や空気にする浄水器や空気清浄器に用いるようになってきました。

熱可塑性という合成繊維の熱的な特性を利用して、延伸加工、仮縫い加工などの後処理を施し、非常にかさ高く空気を多く取り込んだ糸や布にすることにより、保温効果の高い衣服が作っています。合成繊維が摩擦などの力学的性質に優れているために運動着や作業着などに広く用いられていますが、これらの材質は熱可塑性を示すことが欠点になり、温度の高くなると柔らかくなり融けてかさ高くフワフワにした糸や布が破れてしまいます。運動中に床に膝を着きながら滑ったりしますと、膝と床の間に挟まった布の温度が摩擦熱で上がり一瞬にして穴が空いた経験があると思います。著者は合成繊維で作られた軍手を嵌めて熱いものを持ちましたが、高熱で穴が空き融けた繊維で危うく火傷になるところでした。

羊毛や綿の繊維はクネクネとして繊維同士が絡み易い形をしていますから、摩擦係数が大きくフワフワした空気を多く取り込んだ糸や布に作り上げることができます。しかし、合成繊維は分子が乱雑な方向に分子運動をしている液体の状態のまま小さなノズルから押し出すようにして細く長い繊維に作っていますから、原糸となる繊維は分子の絡み方も充分ではなく、表面が滑らかで真っ直ぐな摩擦係数の小さな繊維になります。そこで、熱可塑性という合成繊維の熱的な特性を利用して、延伸加工、仮縫い加工などの後処理を施して、非常にかさ高く空気を多く取り込んだ糸や布にすることができるように衣服に適した繊維を作っています。パンチパーマやマカロニのような形に繊維を加工して空気を多く取り込むことのできる繊維が開発されていますが、衣服の用途に応じて、種々の繊維の熱的な性質も考慮しなければならないと思われます。

着心地を良くする繊維の水分率

衣服が寒さや太陽の光や風や埃や雨露などの気象条件に適応できるように身体をかばう役目を持っていますから、繊維や布の保温性や耐久性について前節まで考えてきました。しかし、同時に衣服は人間の行動を制限するような物であってはなりませんから、着心地や動作性や機能性も兼ね備えていなければなりません。筋肉の活動による体

温の上昇を抑えるために身体中の多くの汗腺から多くの汗を発汗しており、運動の程度や体調にもよりますが、3時間の運動で約 **1200mL** の汗をかくという報告があります。汗は非常に薄い食塩の水溶液ですから、衣服の中にかいた汗の水分は当然水蒸気となつて衣服の内部に溜まりますので、繊維や布は保湿性や通気性などの性質を備えた物でなければなりません。物質は水を表面に吸着して湿りますが、

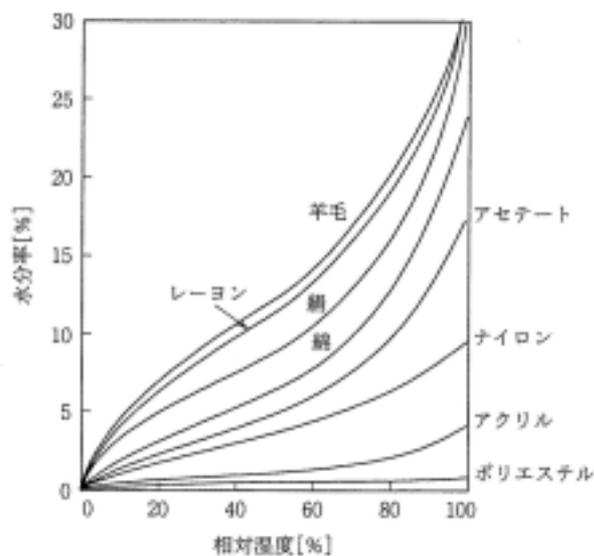


図6-3 繊維の親水性

$$X = \frac{(W - W_0)}{W_0} \times 100 \quad \text{式 6-1}$$

同時に表面から水蒸気として蒸発して乾き、吸着と蒸発は平衡状態にあります。水の吸着量は物質表面の材質や状態に関係し、表面積に比例します。重量 W_0 の乾燥した繊維がある湿度で平衡状態に達した繊維の重量を W とすると、繊維に吸着する水の量は式 **6-1** に示す水分率 X で表しています。図 **6-3** には各種の繊維の **25°C**における相対湿度の変化に伴う水分率の変化を示すグラフを掲げております。

このグラフからも明らかなように、湿度が高くなり大気中の水蒸気の量が多くなれば吸着量が増し、乾燥して湿度が低くなれば吸着量が減少します。相対湿度は温度に影響される値ですから、標準的な条件として温度 **20°C**、湿度 **65%**の条件のもとでの水分率を公定水分率と規定して、各種の繊維の保湿性を示す水分率を比較しています。表 **6-7** には各種の繊維の公定水

表 6-7 各種繊維の水分率

	水分率
綿 (アブランド)	8.5
亜麻	12.0
麻(ラミー)	12.0
羊毛(メリノ)	15.0
絹	11.0
ビスコースレイヨン	11.0
銅アンモニアレイヨン	11.0
アセテート	6.5
ナイロン	4.5
ビニロン	5.0
塩化ビニル	0.0
ポリエステル	0.4
アクリル	2.0
ポリエチレン	0.0
ポリプロピレン	0.0

分率を掲げておきますが、羊毛や綿などの天然繊維はいずれも湿度の上昇に伴い水分率も上昇します。また、ポリエステルやポリプロピレンなどの合成繊維はほとんど湿度に無関係に小さな値を示しています。

ビスコースレイヨンと銅アンモニアレイヨンの組成は綿や麻と同じセルロースですから比較的高い水分率を示していますが、再生繊維でありながらアセテートの水分率がかなり小さい値を示しています。レイヨンは水酸基を多く持つセルロースの構造をしています。アセテートはセルロースの水酸基の約 **70%** が酢酸エステルに変化した構造を持っています。この酢酸エステルへのエステル化の割合が小さいほど水分率が高くなるとする報告もあります。また、比較的水素結合しやすいアミド結合を持つナイロンや水酸基を持つビニロンもかなり高い水分率を示しています。これらのことから、水素結合しやすい原子や原子団を持つ分子が繊維を構成しているときに水分率を高めるものと思われる。

人間は多量の水分を汗として発散していますが、その水分は衣服の内側で繊維に吸着されて繊維が湿ります。湿った繊維は衣服の外側で水分を発散させて乾いてゆく平衡状態になります。大きな水分率を示す繊維であれば、汗の水分は繊維を介して衣服の外側に容易に発散されますが、小さな水分率を示す繊維では汗の水分はそのまま衣服の内側に籠もってしまいます。水分率の大きな繊維や布から作った衣服は汗をよく発散し着心地が良いと思われれます。

放電の電撃ショックを防ぐ水分

2種の物質を擦ると表面の分子や原子団が一部剥離しますが、そのときに物質の表面で電子が移動して帯電します。帯電の極性は接触する物質の組み合わせにより決まる相対的な性質で、相手となる物質により電子を出す側が正に、電子を受け取る側が負に帯電します。冬になって空気が乾燥する季節になると、衣服が擦れ合って静電気が発生し、繊維間の静電引力(クーロン力)により互いに引き付けあいますから、強く繊維同士が擦れ合います。そのため、シャツやスカートが身体に纏わり付いてしまったり、その静電気が放電してしばしば不愉快な思いをすることがあります。鋭い先端からの放電限界の最大電圧は正の帯電で **1400V**、負の帯電で **-2000V** 程度になると実験的に確認されていますが、人間が接地面で絶対値が **3000~5000V** 程度の電圧の火花放電をするときに電撃ショックを感じると云われています。

表 **6-8** には各種の繊維を種々の物質で擦るときに繊維に発生する静電気の帯電量と誘電極性を掲げておきます。帯電量や誘電極性は繊維を構成する分子に結合している原子や原子団の種類によって変化します。ニトリル基 ($C\equiv N$) やハロゲン原子やカルボキシル基(**COOH**)や炭化水素の原子団は電子を受け取る性質を示しますから負に帯電し易く、アミノ基 (**NH₂**) や窒素原子を含む原子団は電子を与える性質を示します。この表では繊維が放電限界の最大電荷密度を **1** とするときの繊維の電荷密度を割合で表し

ており、**0.05** に満たない物は **0.0** と表しています。

表 6-8 各種の繊維の誘電極性と帯電量

摩擦物 繊維	ナイロン	毛	レイヨン	綿	絹	ポリエステル	アセテート	アクリル	ポリプロピレン	銅	黄銅
綿・(糸)	-0.0	-0.0	-0.0	-0.0	+0.0	+0.0		+0.0	+0.0	+0.0	+0.0
絹	-1.3	-0.2	-0.2	-0.2	-0.0	+0.2	+0.0	+0.3	+0.4	+0.1	+0.0
羊毛(糸)	-0.2	±0.2	+0.6	+0.2	+0.7	+0.2	+0.0	+0.9	+0.1	+0.2	+0.3
レイヨン	-0.0	-0.0	-0.0	+0.0	+0.0	+0.0		+0.0	+0.0		
アセテート	-0.3	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1	-0.0	+0.0	+0.4	+0.0		
ナイロン	-0.1	+0.3	+0.3	+0.1	+0.1	+0.4	+0.3	+0.4	+0.0	+0.5	+1.0
ポリエステル	-0.5	±0.3	+0.5	-0.9	-0.4	-0.1	+0.5	+0.1	+0.1	+0.4	+0.4
ポリ塩化ビニル	-0.8	-1.0	-1.1	-1.1	-0.8	-0.3	-0.6	-0.5	-0.1		
アクリル	-0.7	-1.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.8	-0.1	-0.1	±0.6	+1.0
ポリプロピレン	-0.5	-0.6	-0.7	-1.3	-0.2	-0.9	-0.2	-0.1	-0.0	-1.0	-1.0
ポリエチレン	-0.4	-0.2	-0.3	-0.7	-0.3	-0.4	-0.2	-0.1	-0.1	-0.4	-0.2
ポリ尿素	+1.3	+1.2	+0.8	+1.6	+1.1	+0.7	+1.4	+0.7	+0.6	+1.1	+1.5

一般的な共有結合の化合物では負電荷を持つ電子が原子を繋ぎ合わせて分子を構成していますから、分子の中に多少の電荷の偏りができます。このような分子も気体や液体の状態では自由に動き回れますから、分子はあらゆる方向に乱雑に向いていて全体とし電荷の偏りを互いに打ち消します。しかし、このような分子を電場に置きますと電場を打ち消すように分子が向きを替えて整列し、電場と反対の電荷が誘起されます。原子分極と呼ばれるこの分極は電荷の偏りが大きな分子ほど電場を強く打ち消すことができますが、この打ち消す強さを誘電率 (ϵ) と呼んで式 4-3 のように定義しています。第 4 章で説明したように、電子の偏りを持つ分子では電荷の偏りがあり、原子分極による大きな誘電率を示しています。

分子の中に存在する多くの電子も負電荷を持っていますから、電場に分子を置きますと電場を打ち消すように分子の中で電子が多少移動して電子の偏りを生み、分子は電場と反対の電荷を持つ電子分極が誘起されます。さらに、電場を打ち消すように分子の一部分の構造が変形して分子全体として電子に偏りを生み、分子は電場と反対の電荷を持つ配向分極が誘起されます。特に、繊維を構成している高分子化合物では、長く繋がっ

た原子の鎖が変形することも移動することも困難ですから、主鎖に結合した原子や原子団の向きや位置が変化する配向分極が起こります。

分子の中の電子は 10^{-15} 秒程度、液体や気体の分子は 10^{-12} 秒程度の時間内で活発に運動しています。電子レンジに用いられるマイクロ波は 1 秒間に $10^{10} \sim 10^{11}$ 回 ($10^{10} \sim 10^{11}$ Hz) ほどで電場を交互に変化させますから、その非常に短い時間内に電子や分子が激しく運動して、その電場の変化に追従するように電子分極や原子分極も変化します。しかし原子の相対位置の変化を伴いますから、分子を構成している原子や原子団の移動による分子の変形には $10^{-10} \sim 10^{-3}$ 秒程度の時間を要します。分子の変形がこの電場の変化に追い付くときに配向分極による誘電率が変化しますから、表 6-9 には 3 つの周波数の電磁波に対する各種の繊維の比誘電率を掲げておきます。ポリエチレンは炭素と水素の原子だけでできている高分子化合物で、主鎖に対して電子の偏りを引き起こす原子や原子団を結合していませんから、配向分極も起こりません。ポリ塩化ビニルは電子の偏りを持つ炭素-塩素結合を持っていますから、主鎖の変形により電場を打ち消すように変形することができ、大きな配向分極を示します。

表 6-9 繊維の電気抵抗と周波数による誘電率の変化

繊維	電気抵抗 (Ω m)	比誘電率 (ϵ)		
		60Hz	1000Hz	10^6 Hz
麻	$10^{11} \sim 10^{12}$	10		5
アセテート	$10^{10} \sim 10^{12}$	5.6	5.3	5.1
ナイロン	$10^{11} \sim 10^{13}$	4.5	4.8	3.7
ポリエステル	10^{14}	3.45	3.5	3.6
ポリメタクリル酸メチル	$10^{15} \sim 10^{19}$	3.5	3.4	3.1
ポリ塩化ビニル	$10^{11} \sim 10^{15}$	6.3	4.6	
ポリスチレン	$10^{17} \sim 10^{19}$	2.6	2.6	2.6
ポリエチレン	$10^{17} \sim 10^{19}$	2.3	2.3	2.3

原子分極は自由な分子運動の可能な液体や気体の状態でのみ電場を打ち消すように誘起されますが、電子分極と配向分極は分子の移動を伴いませんから、固体状態やガラス状態でも誘起されます。このように外部の電場のエネルギーにより分極を誘起されていた物質から外部の電場が取り除かれるときに、外部の電場を打ち消すように整然と並べられていた分子や電子はあらゆる方向に乱雑に向いた元の状態に戻ります。そのとき、外部電場を打ち消すように誘起されていた内部の電場のエネルギーは電気エネルギーとして放電されます。この現象を利用すれば電気エネルギーを短時間蓄えることができますから、コンデンサーに応用されラジオや TV や各種の電気器具の電子部品として利用

されてきました。また、交流の電気と直流の電気が発現する挙動が異なり、電場の変化する周期によっても誘起分極の大きさが変化しますから、種々の電子部品にこの現象は応用されています。大きな誘電率を持つ固体やガラス状態の物質では摩擦により生じた静電気による電場は大きな電子分極や配向分極を誘起して大量の電気エネルギーを蓄えます。静電気で帯電した物質が火花放電をするときには、コンデンサーと同じように大量の電気エネルギーが瞬時に放出されますから、大きな電撃ショックを与えます。

帯電した繊維の電気伝導性が高ければ、電子は繊維の中を移動して電氣的に中和されてしまいますが、電気抵抗が大きく電導性が低い繊維では帯電したままになります。繊維の電気抵抗が $10^9 \Omega m$ 以下の時には静電気は拡散漏洩してしまい帯電しませんから、表 6-9 に掲げたように天然繊維や再生繊維やナイロンは比較的電気抵抗が小さいために帯電し難く、ポリエステルやアクリルやポリエチレンなどは大きな電気抵抗を示していますから非常に帯電し易いと思われま

す。さらに、水の電気抵抗は $2 \times 10^9 \Omega m$ ですが、水に食塩などのイオン性物質が溶けている場合には極端に電気抵抗が低下し、海水の電気抵抗は $2 \times 10^{-1} \Omega m$ を示します。水分率が大きくなると繊維に発生する静電気は汗や繊維の成分を僅かに溶かした水を通して漏洩してしまい、水分を含む繊維には静電荷の極端に減少する傾向が図 6-4 のように認められます。図 6-3 に示したように各種の繊維は相対湿度が小さくなると、繊維の水分率が減少しますから、静電気の漏洩が小さくなり、帯電し易くなります。

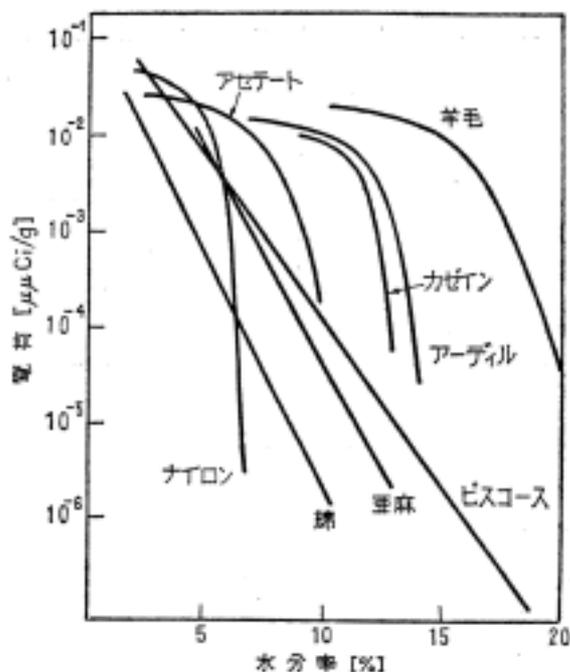


図6-4 静電荷と水分率の関係

異常乾燥注意報が発せられる冬の寒い季節に室内では相対湿度が下がって繊維の水分率が下がりますから、身体への衣服の纏わり付きや火花放電による電撃ショックなどの不愉快なことが起こりやすくなります。

人間は多量の水分を汗として発散していますが、大きな水分率を示す繊維であれば、汗の水分は繊維を介して衣服の外側に容易に発散されますが、小さな水分率を示す繊維では汗の水分はそのまま衣服の内側に籠もってしまいます。繊維に吸着された水分は電気抵抗が小さいために、繊維の摩擦により発生する静電気を拡散漏洩してくれますから、身体への衣服の纏わり付きや火花放電による電撃ショックなどの不愉快なことの起こら

ないように抑えてくれます。水分率の大きな繊維や布から作った衣服は汗をよく発散し、纏わり付きや電撃ショックなどの不愉快なことを抑え、着心地が良いと思われま

燃やして見分ける衣服の素材

卒論の実験をしていた大学 4 年生の時に、ガスバーナーが実験台の上で燃えていることにも気付かず、著者は実験台を背に寄りかかりながら世間話に夢中になっていました。何となく背中にほんのりとした温かさを感じたときには時既に遅く、着ていたセーターがカチカチ山になって燃え、逃げても逃げても火が追いかけてきました。幸い話し相手をしていた友人が消し止めてくれて火達磨にならずに済みましたが、一張羅のセーターを 1 枚駄目にしてしまいました。

衣服が寒さや太陽の光や風や埃や雨露などの気象条件に適応できるように身体をかばう役目を持っていますから、繊維や布の保温性や耐久性について前節まで考えてきました。保温性に関係して熱可塑性や熱伝導性などの熱的な性質についても考えましたが、このような不注意も想定するならば繊維の燃焼に関する性質についても考えることが必要と思われま

表 6-10 各種繊維の燃焼性

繊維	JIS ミクロバーナー法			酸素指数法
	着火時間(s)	燃焼時間(s)	燃焼速度(cm ² /s)	LOI-O ₂ %
綿	5.0	31.0	12.1	18.4
絹	3.0	16.0	13.1	23.6
羊毛	4.0	51.0	6.2	23.8
ビスコースレイヨン	4.0	23.0	16.3	18.2
銅アンモニアレイヨン	3.5	22.0	17.0	18.0
アセテート	3.5	16.5	22.7	18.0
ナイロン	6.0			21.2
ポリエステル	6.0			20.8
アクリル	7.5	41.0	9.1	18.0
ビニロン	6.0	64.0	5.8	19.0

うために燃え難くなって燃え広がらなくなってしまい燃焼速度などに誤差が生じてしまいます。燃焼の持続可能な酸素の必要濃度で表す酸素指数法は測定条件が複雑ですが各種の繊維の比較が容易で、大気中の酸素濃度 **21.2%** よりも大きな酸素濃度を必要とする繊維は燃え難く、小さな酸素濃度で充足するものは燃えやすいことを示しています。酸素指数法の値が **26%** 以上の素材は **JIS** 企画、厚生労働省規格、消防庁規格国土交通省規格などで難燃規準や防災規準に適合しています。表 **6-10** には各種の繊維の **JIS** 規格によるマイクロバーナー法と酸素指数法の結果を掲げて起きます。

綿の繊維は酸素指数法の値に巾があり、水分率が高くなると燃え難くなります。酸素指数法の値で比較すると羊毛の非常に燃え難くアクリル繊維のかなり燃えやすいことが伺えます。著者のカチカチ山事件の折に着ていたセーターがアクリル繊維と羊毛の混紡でなく純毛のセーターであったとすれば、あのように短時間

表 6-11 繊維の燃焼条件による煙濃度 (Cs)

	400°C加熱	600°C加熱	750°C加熱
綿	0.05	0.02	0.03
羊毛	6.90	1.40	1.12
レイヨン	0.31	0.11	0.09
アセテート	0.36	0.40	0.81
ナイロン	1.48	1.20	1.28
ビニロン	4.36	2.80	3.64
ポリエステル	2.50	2.70	3.63
アクリル	7.40	4.60	5.48
ポリ塩化ビニル	4.60	4.60	4.32

に背中燃え上がることにはならなかったと思われます。江戸時代には余り羊毛の衣服は普及していませんでしたが、当時の武家の火事場装束は燃え難い材質の羊毛で作られていたようです。保温性や着心地には関係しませんが、このように燃え難い繊維の性質は大切な性質と思われます。

繊維は炭素原子を中心に長く結合した分子でできていますから、十分な酸素と反応して燃焼すると主として二酸化炭素と水を生成します。しかし、発生する煙や気体の成分は温度や酸素の量によって大きく変化し、酸素が不足すれば有毒な一酸化炭素の量が増加してしまいます。各種繊維から発生する煙の濃度は火災のときの非難活動や消防活動のために、**2.7m** 先まで透過する光の減少率 **Cs** で表します。表 **6-11** には燃焼条件を変化させたときの各種繊維から発生する煙の濃度 **Cs** を掲げましたが、**2.7m** まで光が透過するとき **Cs** は **1** であり、**Cs** の値が大きいほど濃い煙を発生していることを意味します。この表からも明らかなように生物が生産する素材による天然繊維や再生繊維はあまり煙を発生しませんが、アクリルやポリ塩化ビニルなどの炭素=炭素 **2** 重結合の化合物を重合して製造される合成繊維は濃い煙を発生します。

十分に酸素が存在する完全燃焼の状態と十分な酸素の供給のないままに燃焼する不

完全燃焼で、各種の繊維を燃焼したときに発生する気体の成分が異なってきます。完全燃焼と不完全燃焼の2つの燃焼条件で、1gの繊維を燃焼したときに発生する気体の重量を表6-12に掲げておきます。発生する気体はいずれも有毒な気体ですが、即効性の毒性和遅効性の毒性がありますから、表には参考のために毒性の発現する最少量と発現に要する時間を併記しています。一酸化炭素(CO)と二酸化炭素(CO₂)の比率は酸素の供給量により大きく変化し、不完全燃焼の条件下で一酸化炭素が増加します。他に有毒なホスゲン(COCl₂)やシアン化水素(HCN)が発生する繊維もあります。

表6-12 各種繊維の燃焼による発生気体(g)

繊維	条件	CO	CO ₂	COCl ₂	HCN	H ₂ S	アルデヒド	有機酸	NH ₃
羊毛	完全	0.446	1.451		0.007				
	不完全	0.300	0.650		0.008				0.035
絹	完全	0.634	1.352		0.036		0.003		0.053
	不完全	1.141	1.033		0.007		0.031		0.031
レイヨン	完全	0.116	1.835						
	不完全	0.225	1.130					0.062	
ナイロン	完全	0.304	1.226		0.008		0.006		0.032
	不完全	0.355	0.907		0.009				0.021
ポリ塩化 ビニル	完全	0.229	0.435	0.001		0.496			
	不完全	0.086	0.743	0.001		0.473			
ポリ スチレン	完全	0.174	2.192						
	不完全	0.540	1.689				0.003		
毒性(ppm/min)		200/160	100000/3	50/1	150/30	600/60			100/480

このように繊維を燃やすときにその燃え易さや発生する煙の濃度や発生する気体の成分が繊維の種類により異なってきますから、衣服の素材を簡単に見分ける方法として繊維を燃やしてみることが簡単で便利です。繊維を炎に近づけたときの变化、炎の中に入れたときの变化、炎から遠ざけたときの变化、発生する気体の匂い、残った灰の性質などで繊維の素材が概略は識別できます。アクリルと羊毛の混紡したセーターのような場合には適用できませんが、通常衣服は多くの場合に1種類の繊維で作られていますから、実生活でも有用な見分ける方法と思われ表6-13に要約を纏めておきます。

事故にでも遭わなければ衣服を燃やすことはほとんどありませんが、非常のときには繊維により対応の仕方が異なりますから、燃焼に対する性質を記憶しておくことが必要と思われれます。衣料品店で衣服を選ぶときに素材を調べることが重要になります。また、繊維を燃焼することにより簡単に繊維を見分けることが出来ます。

表 6-13 簡単な繊維の見分け方

繊維	炎に接近時	炎中	炎から離す時	気体の匂い	燃焼後の灰
綿・麻	燃え始める	燃える	燃え尽きる	紙の燃える匂い	柔らかな灰
羊毛・絹	縮れる	縮れながら燃える	細々と燃え続ける	羽毛の燃える匂い	黒くもろい灰
ビスコース レイヨン	燃え始める	燃える	燃え尽きる	紙の燃える匂い	灰はない
銅アンモニア レイヨン	燃え始める	燃える	燃え尽きる	紙の燃える匂い	灰はない
アセテート	溶融する	溶融して燃える	燃え続ける	酢酸の匂い	黒くもろい灰
ナイロン	溶融する	溶融して燃える	燃え続けない	セロリの匂い	硬く灰色の塊
ポリエステル	溶融する	溶融して燃える	燃え続ける	弱く甘い匂い	硬く黒色の塊
アクリル	溶融して燃え始める	溶融して燃える	燃え尽きる	肉を焼く匂い	硬く黒色の塊
ビニロン	溶融する	溶融して燃える	燃え続ける	甘い花の匂い	硬く黒色の塊
ポリ塩化ビニル	溶融する	溶融して燃える	燃え続けない	ピリッと甘い匂い	硬く黒色の塊

7. 衣服の本質を変えた染色技術

物質は吸収する光の補色に見える

衣服は本来的には身体の弱点を護るためのものでしたが、文明が進化し、生活の環境が変化するに従い、衣服に求められる役割は大きく変化してきました。身体の動きを制限されるような衣服や長時間着ることの出来ないような着心地の悪い衣服では利用されません。さらに文明が進化し人間生活に余裕ができてくると、装飾性のない衣服はあまり好まれなくなってきました。肌触りの良い繊維、比重の小さな軽い繊維、色鮮やかに染め上げた繊維、同じ衣服でも装飾性に違いが生じます。繊維や布の色合いはパリやミラノやニューヨークや東京の華やかなファッションモードの大切な要素になっています。この章では繊維を染め上げる染色について考えてみましょう。

波長の短い X 線から波長の長い赤外線までの幅広い波長の電磁波が太陽から地球にきていますが、地球大気の上層で 300 nm 以下の短波長の X 線や紫外線は吸収されて、300nm 以上の波長の可視光線と赤外線だけが地上に到達しています。地上に進化成育してきた人間は太陽光スペクトルの強さの割合を持つ光を白色の光と認識します。この割合を持たない光は白色(無色)の光には見えず、ある特定の色の光が弱い場合には図 7-1 に示すようなマンセルの色相環の反対側に位置する色(補色)に相当する有色の光として認識します。色素物質を白色の光で照らしますと、表 7-1 に示すように色素特有の波長の光を吸収しますから、物質からはその波長の光は反射してきません。結果としてその波長の光が欠如してしまい、色相環の補色に相当する色の光が色素から反射して来るために、補色の色をした物質に見えます。たとえば、約 500nm の青緑色の光を吸収する物質では白色の太陽光に照らされると、青緑色の光が吸収して弱められて補色の

表 7-1 色素の色と吸収波長 (nm)

吸収光の色	吸収波長	色素の色
紫	400~430	黄緑
青	430~490	黄橙
青緑	490~510	赤
緑	510~530	赤紫
黄緑	530~560	紫
黄	560~590	青
橙	590~610	緑
赤	610~730	青緑

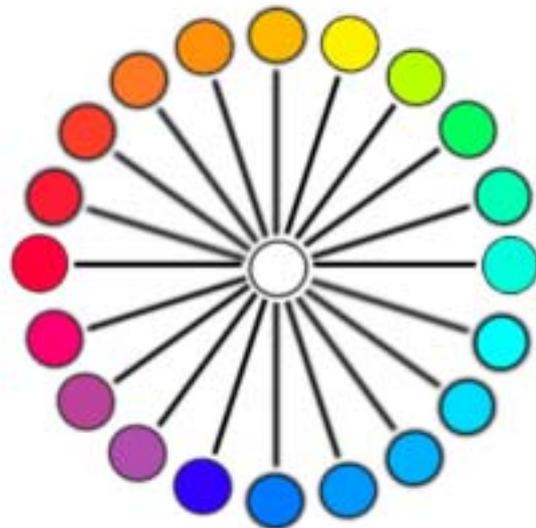


図7-1 吸収光と反射光の色の関係

赤色の光を反射しますから赤色に見えます。

2つの原子が接近すると原子に属する電子が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な基底状態と反発力が働く不安定な励起状態の2つの状態が生じます。相互作用により生じる励起状態は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な状態ですが、電子を含まないために2つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。同時に、原子に属する電子はエネルギー的に安定な基底状態に移動するために、原子の相互作用によりエネルギーの安定化が起こり原子は互いに結合します。このような結合を共有結合といい、生物などを構成するほとんど全ての物質で原子を結び付ける働きをしています。共有結合にはそれぞれの原子に属する電子のうちの1個ずつが相互作用する単結合、2個ずつが結合に関与する2重結合、3個ずつが関与する3重結合の3種類があります。単結合では図7-2(A)のように結合軸上で相互作用して σ 結合と呼ばれる結合を形成します。2重結合では2個の電子が結合軸上で相互作用す

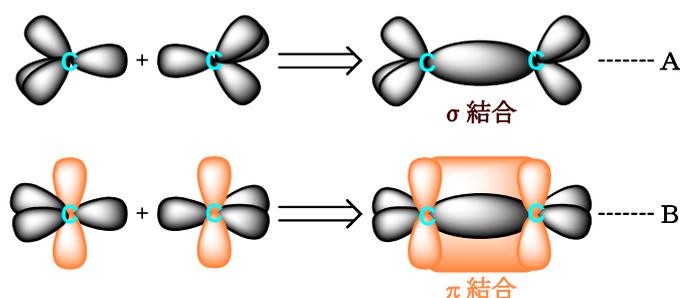


図7-2 C-C単結合とC=C2重結合

る σ 結合を作っていますが、残りの2個の電子は軸上に存在せず、直交軸上に存在します。この直交軸上の電子は図7-2(B)に示すように側面で相互作用し、これを π 結合と呼んでいます。3重結合は6個の電子のうち2個の電子が結合軸上で相互作用する σ 結合と残りの4個の電子で作られる2本の π 結合からできています。

これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、種々の結合の平均的な結合エネルギーを表7-2にまとめました。2重結合に関与している4個の電子のうちから2個の電子が関与しなくなって、単結合に変化するときには、2重結合の結合エネルギーから単結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。この2重結合と単結合の結合エネルギーの差は π 結合の結合エネルギーと考えることができます。炭素=炭素2重結合の平均的な結合エネルギーが146 kcal/mol、炭素-炭素単結合が平均的に83 kcal/molですから、炭素=炭素2重結合のうち π 結合の結合エネルギーは約63 kcal/molと見積もることができ、 σ 結合の83 kcal/molよりはかなり小さな値と考えられます。

これらの結合エネルギーの2倍に相当するエネルギーを外部から吸収するとき、共有結合を形成している電子の1個が励起状態に移ります。共有結合は構成する元素によ

り **50~200 kcal/mol** の範囲の結合エネルギーを持っていますから、 h をプランク定数、 λ を **nm** で表す光の波長とすると式 **7-1** から分かるように紫外線あるいは可視光線に相当する光エネルギー **E kcal/mol** を吸収し励起状態に変化します。励起状態は不安定で、吸収した光と同じ波長の光を発光して元の基底状態に大部分は戻ります。このような結合の吸光と発光の過程で、熱輻射などによるエネルギーの損失で僅かながら光の発光量よりも吸光量が多くなりますから、結合に光を照射するときに特有の波長の光を吸収する結果になります。

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2.86 \times 10^4}{\lambda} \quad \text{式 7-1}$$

2 重結合や **3** 重結合などの多重結合は σ 結合と π 結合からできていますが、 π 結合の結合エネルギーは平均的には約 **63 kcal/mol** と見積もることができ、 σ 結合よりはかなり小さな値と考えられます。さらに多重結合が光を吸収するときには、 σ 結合が変化しないままで π 結合のみが励起状態になります。種々の多重結合について π 結合の結合エネルギーを表 **7-2** に見積もりましたが、炭素=炭素 **2** 重結合の π 結合は結合エネルギーが小さく比較的長波長の紫外線を吸収します。最も簡単な炭素=炭素 **2** 重結合化合物のエチレンは **193nm** の紫外線を吸収して励起状態に変化し π 結合を構成していた電子は反発しますが、 σ 結合が残っていますから結合距離の変化はほとんど起こりません。

2 つの隣り合った炭素=炭素 **2** 重結合はお互いに影響しあうために、共鳴により安定化が起こりますが、同時に π 結合が拡がって均一化します。エチレンでは **1** 本の π 結合が **1** つの炭素-炭素結合上に局在化していますが、**2** つの **2** 重結合が隣り合っているブタジエンでは、**2** 本の π 結合が共鳴により **3** 本の結合上に分散して安定化します。表 **7-1** に示すように、ブタジエンの **2** 重結合に挟まれている単結合は若干の π 結合性を持つことになり、結合エネルギーが大きくなりますが、同時に **2** 重結合の π 結合性はエチレンに比較して約 **8kcal/mol** 小さくなると見積もられます。そのため、ブタジエンはエチレンに比較して約 **30nm** 長波長の光を吸収します。

トマトの赤色の色素リコピンは **15** 本の炭素=炭素 **2** 重結合と **14** 本の炭素-炭素単結合が交互に連続した構造をしていますから、**15** 本の π 結合は **29** 本の炭素-炭素結合上に分散して共鳴安定化しています。同じように、人参の赤色の色素カロチンは **11** 本の炭素=炭素 **2** 重結合と **10** 本の炭素-炭素単結合が交互に連続した構造を持っていますから、**11** 本の π 結合は **21** 本の炭素-炭素結合上に分散して共鳴安定化しています。共鳴した π 結合が長い炭素鎖に非局在化した化合物は π 結合の結合エネルギーが小さく、長波長の光を吸収します。このような色素に白色の光を照射するとき、特有の波長の光が吸収されてしまいますから、色素からはその波長の光は反射してきません。結果としてその波長の光が欠如してしまい、図 **7-1** に示すように色相環の補色に相当する色の光が色素から反射してきます。白色の光に照らされるときに、リコピンは **517nm** の緑色

表 7-2 共有結合の結合エネルギーと光吸収波長

結合	化合物	結合 エネルギー kcal/mol	吸収波長 nm	結合	化合物	結合 エネルギー kcal/mol	吸収波長 nm
C-H	CH ₃ -H	104	138	C-O	CH ₃ -OH	91	157
C-H	C ₂ H ₅ -H	98	146	C-O	C ₆ H ₅ -OH	112	128
C-H	C ₆ H ₅ -H	112	128	C-O	CH ₃ O-CH ₃	80	179
C-H	HOCH ₂ -H	92	155	C=O	CH ₃ CH=O	81	176
C-H	CH ₃ CO-H	86	166		(π 結合)		85
C-H	C ₆ H ₅ CO-H	74	193	C=O	(CH ₃) ₂ C=O	80	179
N-H	NH ₂ -H	94	152		(π 結合)		88
N-H	CH ₃ NH-H	92	155	C=O	OC=O	128	112
N-H	C ₆ H ₅ NH-H	80	179	C-N	CH ₃ -NH ₂	79	181
O-H	HO-H	119	120	C-N	C ₆ H ₅ -NH ₂	100	143
O-H	CH ₃ O-H	102	140	C-F	CH ₃ -F	108	132
O-H	CH ₃ COO-H	112	128	C-Cl	CH ₃ -Cl	84	170
C-C	CH ₃ -CH ₃	88	163	C-Cl	CCl ₃ -Cl	73	196
C-C	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	112	128	C-Br	CH ₃ -Br	70	204
C-C	C ₆ H ₅ -CH ₃	100	143	C-I	CH ₃ -I	56	255
C-C	C ₆ H ₆	138	104	N-N	H ₂ N-NH ₂	59	242
	(π 結合)	55	260	N=N	HN=NH	100	143
C=C	CH ₂ =CH ₂	83	172		(π 結合)		41
	(π 結合)	74	193	N \equiv N	N ₂	113	127
C \equiv C	CH \equiv CH	72	200		(π 結合)		63
	(π 結合)	54	265	O-O	HO-OH	50	286
C=C	CH ₂ =CHCH=CH ₂	100	143	O=O	O ₂	119	120
	(π 結合)	66	217		(π 結合)		69

の光を、カロチンは **450 nm** の青色の光を吸収しますから、それぞれ補色に相当する赤色と黄色の光が色素から反射し、赤色と黄色の色素物質として見えます。

緑青(ろくしょう)は塩基性炭酸銅、赤褐色の鉄錆びやべんがらは酸化第二鉄ですから、共有結合を持たない金属元素の化合物にも有色の物質があります。第 5 章で説明したように、代表的な酸として知られる塩化水素と塩基として知られるアンモニアは速やかに

反応しますが、この時、水素陽イオンの空の軌道にアンモニアの結合していない **2** 個の電子が供給されて配位結合し、塩化アンモニウムが生成します。チタンの原子は最も外側の軌道(**4s** 軌道)に **2** 個の電子を持った元素ですが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(**3d** 軌道)に **2** 個の電子を持っています。内側にある **2** 個の電子の軌道は最も外側の軌道にある **2** 個の電子と相互に影響しあって **6** 個の新しい混成軌道を作ります。これらの軌道に含まれている **4** 個の電子が失われると **4** 価の陽イオンになりますが同時に **6** 個の空の混成軌道が残ります。このように空の軌道を持つ化合物は **Lewis** の酸に相当する化合物ですから、**2** 個の電子を持つ化合物から電子対を拝借して配位結合します。

20 個の電子を持つカルシウム原子よりも多くの電子を持つ原子では、チタンと同じようにエネルギー的に非常に近い軌道が相互に影響しあって **4** 個あるいは **6** 個の混成軌道を作ります。これらの混成軌道に結合していない電子対を持つアンモニアや水などが配位して配位結合しますが、その結合エネルギーはあまり大きくありません。このようにして形成する配位結合の結合エネルギーは金属イオンの性質だけでなく、結合していない電子対を持つ分子やイオンの性質も大きく影響します。構成する原子の種類により共有結合のエネルギーが異なるために、吸収する光の波長が異なり、反射する光の色も違ってきます。同じように配位結合を持つ物質に光を照射するとき、配位結合のエネルギーが小さな物質では長波長の光を吸収し、大きな配位結合のエネルギーを持つ物質では波長の短い光を吸収します。吸収する光の波長が変化すれば当然反射する光も変化しますから、配位結合を持つ物質は種々の色を示します。

27 個の電子を持つコバルトの原子は最も外側の軌道(**4s** 軌道)に **2** 個の電子を持った元素ですが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(**3d** 軌道)に **7** 個の電子を持っています。内側にある **3d** 軌道が最も外側の **4s** 軌道や **4p** 軌道と相互に影響しあって **6** 個の新しい軌道を作ります。コバルトの原子から **3** 個の電子が失われて **3** 価の陽イオンになったコバルトには **6** 個の混成軌道が残りますから、結合していない電子対を持つアンモニアや水や塩素イオンなどが配位します。アンモニアが **6** 分子配位した塩化コバルトは橙色の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ なる構造式を持つ結晶、**5** 分子配位した塩化コバルトは赤紫色の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ なる構造式を持つ結晶、**4** 分子配位した塩化コバルトは緑色の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ なる構造式を持つ結晶になります。また、**5** 分子のアンモニアと **1** 分子の水が配位した塩化コバルトは $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ なる構造式を持つ赤褐色の結晶になります。

長く共鳴した多重結合や金属元素との配位結合のように比較的小さな結合エネルギーを持つ物質は特定の波長の光を吸収しますから、白色の光を照射しますとその波長の光だけが吸収されその補色に相当する色の光が反射してきます。そのために、補色の色を持った物質として認識することができます。このように有色に見えるような物質を繊維や布に付着させれば、祇園の舞妓が着飾ったり渋谷のギャルが好んで身に着ける華や

かな衣服を作ることができます。

出藍の誉れは酸化反応で

祇園の舞妓が着飾る衣装やパリなど世界の各地の華やかなファッションモードに欠かせない大切な要素は繊維や布を染め上げた鮮やかな色合いです。色鮮やかに染め上げた繊維や装飾性の高い衣服を作るためには、染料と呼ばれる有色の物質を繊維や布に付着させなければなりません。繊維や布は固体ですから単純に固体の色素と混ぜてもほとんど付着しません。墨は有機化合物を不完全燃焼させて発生する煤を集めた炭素単体の微細粉末固体ですから、最も容易に入手でき褪色性や化学反応性や水溶性のほとんどない有色の物質で、その上大きな表面積を持っていますから種々の物質を吸着します。布も細くて長い繊維に縊りを掛けたり絡めたりして作られていますから大きな表面積を持っており、墨などの微細な物質を吸着します。墨を布に付着させますと黒く堅牢に染まりほとんど永久に脱色しませんので、古来最も簡単で安価に染色が出来ます。そのため、衣服の質素であることを示す意味で、日本では仏教の僧侶は墨染めの衣を平服に用いています。しかし、墨染めは黒色にしか染められませんから、華やかさに欠けます。

墨ほどに強い吸着性を持つ有色物質はほとんどありませんから、一般的には有色物質を水などの溶媒に溶かして有色溶液として繊維や布を浸し、有色物質を繊維に吸着させて着色します。しかし、水などの溶媒に対する溶解度が大きいと有色物質は濃度の高い有色溶液を作りますが、洗濯などで水洗いすれば有色物質は溶け出してしまい、容易に褪色してしまいます。そのために吸着だけによる着色ではなく、有色物質の溶解度の変化や繊維との新たな化学結合の形成などの化学変化を伴う着色法が行われています。

「インドの染料」という意味をもつインディゴは豆科のキアイやナンバンコマツナギやタデ科のタデアイやアブラナ科のウォードなど種々の植物に含まれるインディカンから作られる染料です。日本の藍はタデアイから煮出した抽出液を用いる染料で、小麦粉を作るときにできてしまう小麦のふすまとタデアイの草と灰汁を瓶に入れて醗酵させますと塩基性条件下で成分が加水分解し、黄色で表面が若干青色の水溶液になります。この溶液に布や繊維を浸し、さらに溶液の染み込んだ布や繊維を空気に晒しますと、酸化反応が進行して水に不溶な青色のインディゴが布や繊維の上に生成します。この黄色の藍の溶液に浸した布を空気中に晒しますと青色に変化しますから、「青は藍より出でて藍より青し」という格言が生まれました。この出藍の誉れは図 7-3 に示すように、植物に含まれるインディカンがインドキシルとブドウ糖のエーテル結合した物質ですから、醗酵などにより加水分解されてインドキシルを生成する変化です。インドキシルは空気により酸化されてロイコインディゴに二量化しますが、さらに空気により酸化されて青色のインディゴを生成します。ロイコインディゴは無色の物質で水によく溶けますから、この溶液に布を浸した後に空気に晒しますと、インディゴが繊維の間で生成します。インディゴはほとんど水に溶けませんから、図 7-4(C)のように美しい青色に生成したイ

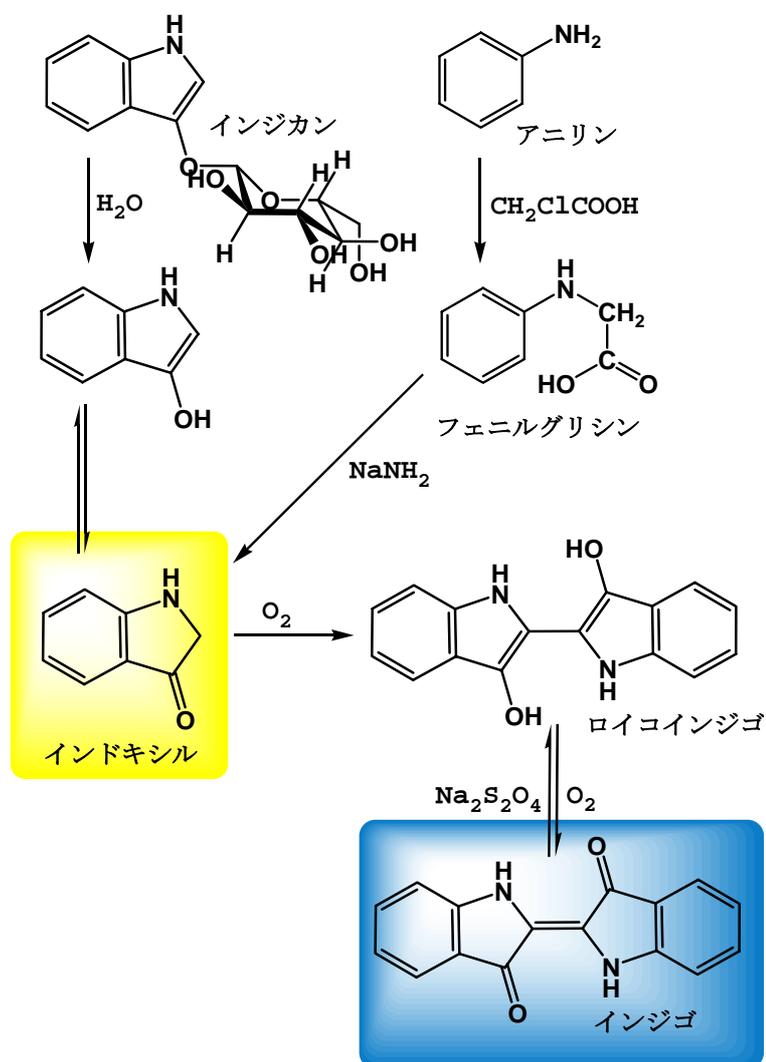


図7-3 藍の生成の化学変化

ンディゴは布や繊維の上でそのまま吸着して染色が完了します。インディゴは醗酵したりナトリウムヒドロサルファイト(別名ハイポ)により還元すれば、ロイコインディゴに変化させることができるために藍玉としてインディゴの塊を作るようになりました。

藍の染料は江戸時代には非常に高価でしたから、特産地の徳島を治めていた蜂須賀藩にとっては貴重な財源であったようです。西欧においてもインディゴは極めて貴重な染料でしたので、

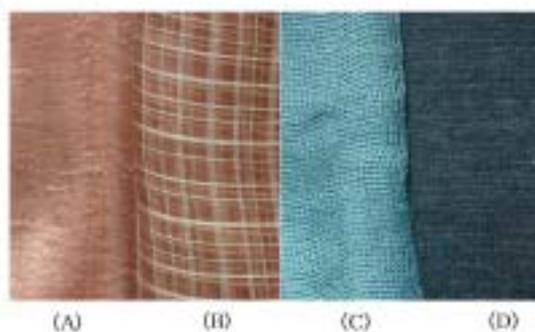


図7-4 草木染の布

1890年にドイツ人の Heumann が当時の合成化学の知識を基にアニリンを原料にして人工的に合成しました。その後合成法に種々の改良が加えられて図 7-3 に示すように安価に利用しうる染料になりましたから、図 7-4(D)のように木綿のパンツをこのインディゴで色濃く染めたブルージーンズあるいはジーパンとして広く労働服に利用されるようになりました。現在ではブルージーンズを着る筋肉労働者をブルーカラーと呼ぶほどに最も普及している染料になりました。

西郷隆盛が好んだ泥染め紺

藍染めとともに古くから種々の植物を用いた草木染が衣服の染色に用いられてきました。例えば、図 7-4(A)は桜の小枝から、図 7-4(B)はカリンの実から煮出した汁で絹の布を煮て染色した物です。桜やカリンにはタンニンと呼ばれる色素が含まれていますが、タンニンはベンゼン環に水酸基の結合したフェノールの部分構造を持つ一群の植物成分で、紫外線を吸収して植物細胞を保護する働きをされると考えられています。他の多くの高等植物にもタンニンが含まれていますので、外国の文献から引用しましたので多少馴染みのない植物に関するものですが、表 7-3 には種々の植物に含まれるタンニンの割合を掲げておきました。

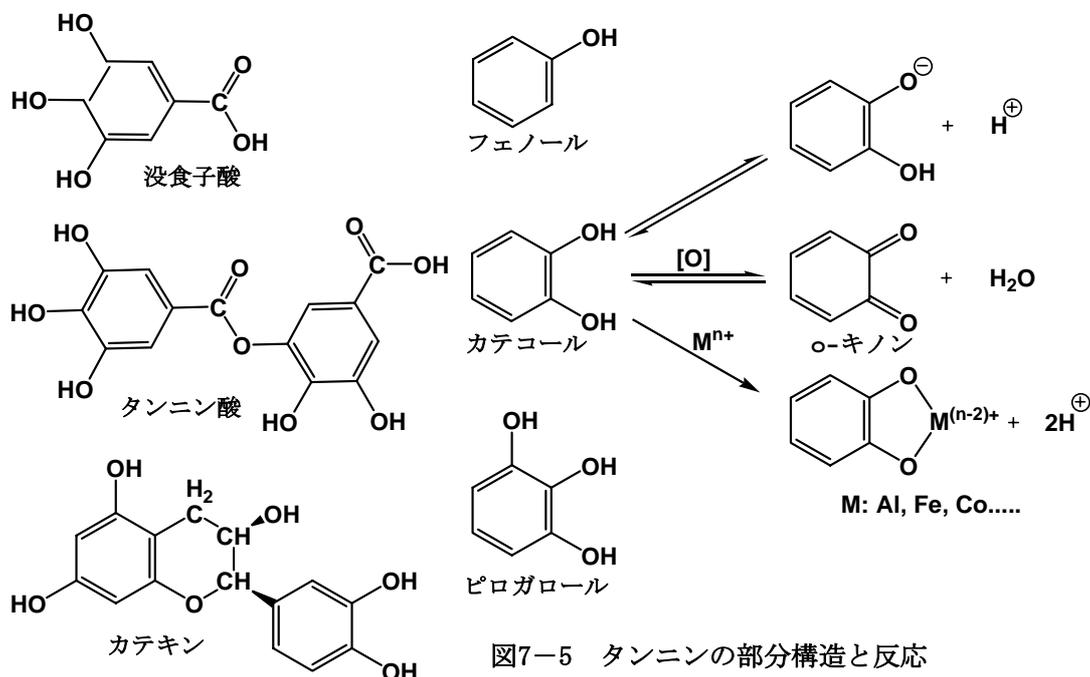
タンニンにはタンニン酸と呼ばれる没食子酸の没食子酸エステルや没食子酸のブドウ糖エステルを基本骨格とした加水分解型タンニンとカテキンの重合体に没食子酸が縮合した縮合型タンニンがあります。

図 7-5 に示すように没食子酸もカテキンもベンゼン環上に隣接する多くの水酸基の結合したポリフェノール類ですから、ベンゼン環上に隣接する水酸基を 2 個持つカテコールや 3 個持つピロガロールの性質を調べることで染料や染色を考える上で大切なことと思われれます。

フェノールもカテコールもピロガロールも没食子酸も多くの水酸基を持っていますから、水分子と水素結合を形成することができ、水に対して高い溶解度を示します。同じように種々の植物中に存在するタンニンも高い水溶性を示しますから容易に抽出液を作ることが

表 7-3 植物中のタンニンの含有量

植物名	部位	含有量 (%)
ピスタチオ	瘤	30 ~ 40
漆	葉	17 ~ 38
ヌルデ	瘤	70
ヤシャブシ	果実	25 ~ 28
コナラ	幹	25 ~ 30
アカシヤ	幹	20 ~ 51
カワラフジ	莢	30 ~ 50
紫檀	抽出液	40 ~ 50
ゴム	分泌液	58 ~ 65
マングローブ	幹	21 ~ 58
タマリスク	幹	26 ~ 58



出来ます。また、フェノールの水酸基が解離して水素陽イオンとともに生ずるフェノレート陰イオンは、酸素上の電子がベンゼン環状の π 電子と共鳴するために安定化し、同じように水酸基を持つエタノールなどのアルコール類と比較して解離し易く若干の酸性を示します。カテコールやピロガロールなども解離して生ずる陰イオンが安定化するために若干の酸性を示します。水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの塩基性水溶液の中ではフェノールもカテコールもピロガロールも酸・塩基反応によりそれぞれ対応する塩を生じます。硫酸カリウムアルミニウム (別名:カリ明礬)や塩化鉄水溶液とフェノールやカテコールやピロガロールを反応させると、これらのフェノール類のアルミニウム錯塩や鉄錯塩を生成しますが、いずれもあまり水に対する溶解度が高くありません。アルミニウム錯塩はほとんど顕著な着色をしません、鉄やコバルトなどの金属錯塩は種々の色を呈します。表 7-4 には種々のフェノール類と塩化鉄の反応で発色する色を、表 7-5 にはカテコールと種々の金属元素の間に形成する錯塩の色を掲げておきます。

表 7-6 にはタンニンに関連のある物質が最も強く吸収する光の波長(極大吸収波長)とその中で最も長波長の極大吸収における吸光係数を掲げておきますが、この吸光係数は吸収の強さを表わす指標で大きい値ほど光を効率よく吸収します。 π 電子が強く共鳴したベンゼンは **255nm** で吸収極大を示しますが、分子の対称性が高いためにその吸光係数は大きくありません。フェノールやカテコールはベンゼン環に水酸基が結合しているために対称性が崩れて吸光係数が大きくなります。さらにカルボン酸の原子団によりベンゼン環上に大きな電子の偏りが生じるために、没食子酸は大きな吸光係数を示します。没食子酸の吸収極大は **273nm** の紫外線の光ですが、吸収の裾野が紫色の可視光線

の領域に掛かっているために、没食子酸やタンニン酸は若干黄褐色を帯びます。

表 7-4 塩化鉄反応の色

化合物名	色
カテコール	赤褐色
フェノール	紫色
ピロガロール	赤色
2,4-ジオキシ安息香酸	赤紫色
4-オキシ安息香酸	橙色
没食子酸	青黒色
タンニン酸	青黒色

表 7-5 カテコール錯塩の色

金属元素名	色
ニッケル	褐色
コバルト	赤褐色
クロム	緑色
鉄	赤褐色
バナジウム	緑色
アルミニウム	淡黄色

カテコールやピロガロールなどのように隣接する 2 個の水酸基を持つベンゼン環化合物は **o**-ベンゾキノン類に容易に酸化されます。カテコールを酸化して **o**-ベンゾキノンを与える反応の酸化還元電位が **0.79V** ですから、この値よりも大きな酸化還元電位を持つ酸素、硝酸銀、クロム酸カリウム、二酸化マンガン、塩素ガス、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤で容易に酸化反応が進行します。さらに、第 2 鉄イオン(Fe^{3+})から第 1 鉄イオン(Fe^{2+})への酸化還元電位は **0.77V** ですから、適当な反応条件の下で塩化鉄や鉄錆びなど種々の鉄の化合物により、カテコールなどの多くのポリフェノール類の **o**-キノン類への酸化反応が進行します。逆に **o**-ベンゾキノン類から 2 個の水酸基を持つベンゼン環化合物への還元反応は酸化還元電位が **0.79V** よりも小さなナトリウムやカルシウムやアルミニウムや鉄や亜鉛などの金属、硫黄や二酸化硫黄やナトリウムヒドロサルファイトなどの硫黄の化合物により進行します。

カテコールの極大吸収は紫外線の領域で、その吸収の裾野が紫色の可視光線の領域にわずかにかかっていますが、酸化されて生成する **o**-ベンゾキノンは π 電子の共鳴の仕方が変化するために、**100nm** ほど長波長の領域に極大吸収が移動します。さらに、吸光係数は小さいながら **580nm** の領域にも極大吸収を持っていますから、黄色の光を吸収します。同じように没食子酸やタンニン酸などのポリフェノール類も酸化されるとその極大吸収が長波長領域に移動します。酸素はポリフェノール類の酸化剤の中でも最も満遍なく生活環境に存在していますから、タンニンの吸着した繊維を空气中に晒しておけば自然に **o**-ベンゾキノン類に酸化され、繊維の上で濃く発色してきます。草木染では種々の植物のタンニンを繊維に何回も吸着を繰り返し吸着させますが、さらに空气中に晒して酸化させることにより濃色に染色しています。

桜の小枝やカリンの実など種々の草木に含まれているタンニンをお湯で煮出した水

表 7-6 天然染料関連物質の極大吸収

化合物名	極大吸収 (吸光係数)		
ベンゼン	256(250)		
フェノール	218	271(1900)	
カテコール	214	274(2500)	
ピロガロール	266(830)		
o-キノン	385(1600)		
3-オキシ-o-キノン	375(1600)		
安息香酸	227	278(400)	
3-オキシ安息香酸	238	299(3000)	
4-オキシ安息香酸	215	250(15000)	
没食子酸		273(11500)	
アントラセン	218	252	357(7700)
アントラキノン	252	272	323(4500)
1-オキシアントラキノン	252	266	402(5500)
2-オキシアントラキノン	245	271	368(3900)
アリザリン	246	278	415(6200)
プルプリン	256	290	478(9000)

溶液に繊維を浸せば、綿や絹の繊維の上に淡黄色のタンニンが弱く吸着されます。しかし、種々の植物中に存在するタンニンは多くの水酸基を持っているので、水に対して高い溶解度を示しますから、そのままでは次第に褪色してしまいます。硫酸カリウムアルミニウム (別名:カリ明礬)で後処理をしますと、タンニンは水に難溶なアルミニウム錯塩を生成して、タンニンの淡黄色の色素を繊維に固定します。このように繊維の上に水溶性の色素を固定する処理を媒染と呼んでいます。古くから八丈島ではイネ科のコブナ草に含まれるタンニンを絹の繊維に吸着させ木灰で媒染して染色してきましたが、鮮やかな黄色の反物に仕上がりますので黄八丈と呼ばれて非常に珍重されてきました。

タンニンは塩化鉄や鉄錆などの鉄イオンと反応して青黒色の鉄錯塩を形成しますが、この鉄タンニン錯塩は酸や塩基や日光などに対して分解し難く化学的に非常に安定なために、褪色し難いばかりでなく素材の表面に保護膜をつくり内部の変性を抑えます。タンニンも鉄錆びも身近で入手し易い物質ですから、西欧では古くからペンのインクに用いられてきました。明治維新以前の日本の女性は鉄片を酢に溶かしてタンニンと混ぜて歯に塗って鉄タンニン錯塩を形成して歯の表面を黒く染めてきましたが、本来、このおはぐる (鉄漿) の習慣は歯を虫歯から護る目的でなされていたのではないかと考えられます。

す。綿や絹の繊維にタンニンを吸着させて、鉄のイオンで媒染すれば繊維の上に鉄のタンニン錯塩が生成して青黒色のインクの色に染色します。土の中には鉄錆びが多く含まれていますから、タンニンを吸着した繊維を土の中に埋めておきますと、自然に繊維の上で鉄のタンニン錯塩が形成されま



図7-6 薩摩絣や大島績に用いられる車輪梅

す。図 7-6 に示す車輪梅(別名ティーチ木)は庭木などに広く植えられている灌木ですが、その幹や根を湯で煎じて赤褐色の液汁を作り絹糸や木綿糸を何回も浸します。灌木から抽出されたタンニンが繊維に吸着して次第に濃い赤褐色に染色されます。染色した繊維を鉄錆が多く含まれる泥水の中に漬け込み鉄タンニン錯塩を形成させ、青黒色に媒染させる染色技法が泥染めとして用いられてきました。鹿児島県の薩摩地方や奄美大島では、この泥染めにより薩摩絣や大島績などの青黒色の艶やかな織物が作られてきましたので、西郷隆盛は薩摩絣を好んで着用していたと伝えられています。

衣服は本来的には身体の弱点を護るためのものでしたが、文明の進化に伴い衣服に求められる役割は大きく変化し、装飾性の高い衣服が好まれるようになってきました。色鮮やかに仕立てた衣服を着ることが女性の憧れになりました。化学の知識や技術が未発達の時代には天然自然に存在する植物や動物の成分を利用して種々の色合いの衣服を作り上げて来ました。永年の経験と知識の蓄積により、代表的な染料としてインディゴとタンニンに集約され、媒染の技術の発達によりその堅牢性も向上しました。

化学技術で価格破壊した茜染め

衣服は本来的には身体の弱点を護るためのものでしたが、文明の進化に伴って装飾性のない衣服はあまり好まれなくなってきました。色鮮やかに染め上げた繊維や布がパリやミラノやニューヨークや東京の華やかなファッションモードの大切な要素になっています。藍染めのインディゴや草木染のタンニンはあまり色の褪せることのない堅牢な染料ですが、色合いが地味で華やかさがありません。インディゴやタンニンを用いた染色と異なり、つる草の茜を用いた茜染めは繊維を赤色に鮮やかに染め上げる草木染として古くから広く行われてきました。茜は日本の山野に広く分布するつる性の多年草で、根は黄赤色の太いひげ状の形をしており、アリザリンとプルプリンのブドウ糖エーテル(配糖体)を多く含んでいます。茜の根を細断して水に漬けて醗酵させますと、アリザリンと

プルプリンがそれぞれの配糖体から加水分解されて生成してきます。また、水に長時間浸しますと成分のアリザリンとプルプリンの配糖体が抽出されてきますから、この抽出液を数時間かけて煮詰めてゆきますとアリザリンとプルプリンが加水分解されて濃縮してきます。

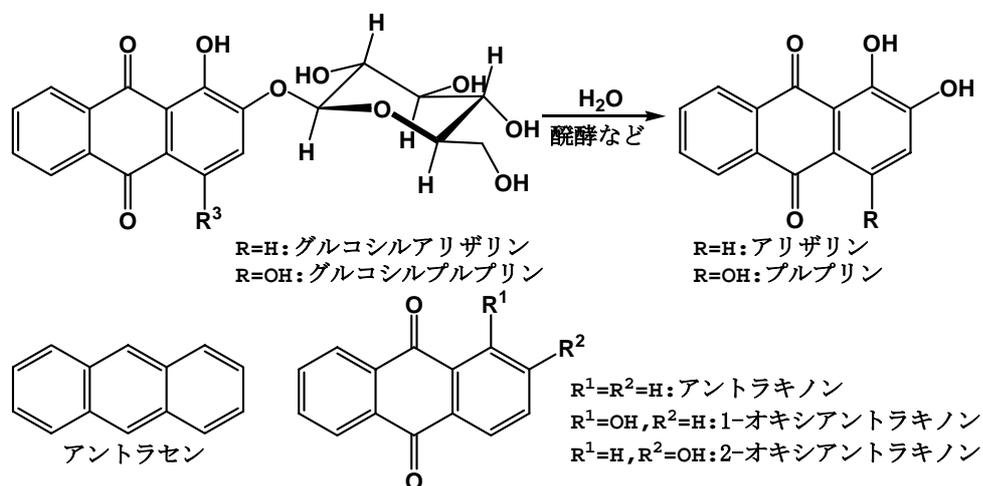


図7-7 アリザリン関連物質の構造

アリザリンとプルプリンは図 7-7 に示すようにベンゼン環が3つ連なったアントラセンの仲間のアントラキノン類ですからπ電子が長く共役しています。そのため、アントラセンもアントラキノンもかなり長波長の紫外線領域に強い光吸収の極大を持っています。表 7-6 にはアリザリンに関連のある物質が強く吸収する光の波長(極大吸収波長)とその中で最も長波長の極大吸収における吸光係数を掲げておきます。アントラキノンでは 323nm で最も長波長の光を吸収しますが、2 位に結合した水酸基はこの吸収帯を約 40nm 長波長の領域に移動させ、2-ヒドロキシアントラキノンでは 368nm に極大吸収を持っています。また、1-ヒドロキシアントラキノンの水酸基は炭素=酸素 2 重結合と近いために相互作用し、極大吸収が約 80nm ほど大きく長波長に移動します。アリザリンもプルプリンもアントラキノンの 1 位と 2 位に隣り合う 2 個の水酸基を持っていますから、1-ヒドロキシアントラキノンと同じように長波長領域の光を強く吸収をします。アリザリンでは 415nm に吸光係数が 6200 の極大吸収を持つ物質ですから黄赤色を呈しています。また、プルプリンでは 478nm に吸光係数が 9000 の極大吸収を示していますから黄橙色を呈します。

カテコールやピロガロールなどが解離して生ずる陰イオンが多少安定化するために、若干の酸性を示しますから、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの塩基性水溶液の中ではフェノールもカテコールもピロガロールも酸・塩基反応によりそれぞれ対応する塩を生じます。硫酸カリウムアルミニウム (別名:カリ明礬)や塩化鉄水溶液とフェノールやカテコールやピロガロールを反応させると、これらのフェノール類のアルミニウム錯

塩や鉄錯塩を生成しますが、いずれもあまり水に対する溶解度が高くありません。アリザリンとプルプリンは隣り合った2個の水酸基を部分構造として持っていますから、フェノールやカテコールやピロガロールと同じように種々の金属イオンと反応して金属錯塩を形成します。プルプリンはジルコニウムやチタンやハフニウムなどと錯塩を形成して **560nm** の領域に強い極大吸収を持ちますから青紫色を呈します。同じようにアリザリンの鉄錯塩やマグネシウム錯塩やバリウム錯塩は紫色、クロム錯塩やカルシウム錯塩は赤紫色、アルミニウム錯塩は赤、マンガン錯塩は褐色、錫錯塩は橙色に発色します。これらの金属錯塩は水に不溶で耐熱性や耐光性に富んでいますから、染料として極めて優れています。鉄錆びやカリ明礬の溶液に絹の糸や布を浸して前処理をしてから、茜から得られるアリザリンやプルプリンの溶液の中で繊維を煮ますと対応する金属の錯塩を形成して鮮やかな色に染色します。

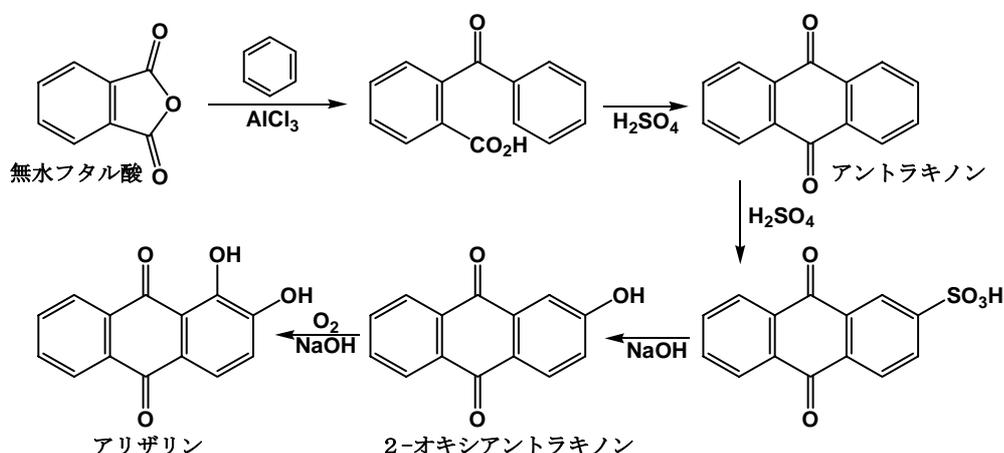


図7-8 アリザリンの合成経路

アリザリンは糸や布を鮮やかな赤色に染め上げることのできる植物由来の染料で、**19**世紀半には生産調整されていたため、かなり高価な価格が維持されていました。後世にまで名前の残っている **Perkin** や **Liebermann** や **Graebe** や **Caro** などの化学者が簡便な合成法を研究した結果、図7-8に示すような無水フタル酸からの合成の成功が一気に市場のアリザリンの価格破壊をもたらしました。自然がもたらした貴重な産物を人間の知恵と技術で大量に安く合成した初期の成功例でした。

酸素と水と紫外線が色褪せの元凶

色鮮やかに染め上げた繊維や布がパリやミラノやニューヨークや東京の華やかなファッションの世界で持て囃されるようになりますと、藍染めのインディゴや草木染のタンニンや茜染めのアリザリンだけでは種々の色調と彩度を持った染料を十分に用意することができなくなって来ました。その上、あまり色の褪せることがなく洗濯の折にも色落ちのない堅牢な染料であることが要求されるようになって来ました。**Perkin** や

Liebermann など多くの化学者の研究により、アニリンからインディゴが無水フタル酸からアリザリンが天然の物よりも安く純粋に合成できるようになりましたが、その後、染料工業が化学工業の重要な部分を占めるように成長するに伴い、染色に関する基礎的な研究も進んできました。

本章のはじめに述べたように、物質が吸収する光の色の補色はその物質の色として見えますが、通常炭素-炭素単結合などの共有結合の吸収する光は短波長の紫外線ですから、人間の目には確認できません。単独では炭素=炭素 2 重結合も約 **200nm** の短い紫外線しか吸収しませんが、数個の炭素=炭素 2 重結合が連続して結合しますと目に見える可視光線を吸収するようになります。

また、ベンゼン環を含む物質は約 **250nm** に極大吸収を示していますから無色の物質として認識されますが、**2** 個以上のベンゼン環が連結したナフタレン環やアントラセン環を持つ物質には可視光線を吸収する有色の物質があります。さらに、窒素=窒素 2 重結合などの窒素や酸素を含む 2 重結合の物質には可視光線を吸収するものが多く知られています。

インディゴやアリザリンのほかに、多くの多重結合を持つ物質や多くのベンゼン環を持つ物質が可視光線を吸収する色素物質として多種多様に合成され、染料に用いられてきました。アゾ染料の窒素=窒素 2 重結合を形成するジアゾカップリング反応の成功が染料合成の進歩に非常に貢献し、藍染めや茜染めに限られていた染料の色調の拡がりや堅牢性が向上しました。**1876** 年に始めて酸性アゾ染料として商品化されたオレンジ II は **484nm** に極大吸収を持つ黄橙色の染料で現在も広く用いられていますが、このオレンジ II の合成経路を図 7-9 に示

しておきます。現在では、アゾ染料が全染料の **50%** 以上の種類を占めていますが、他にもアリザリンなどのアントラキノン誘導体と重金属錯塩のフタロシアニン染料が衣服の染色に広く用いられています。窒素=窒素 2 重結合やアントラキノンのように、共通の部分構造を有する染料が多く合成されていますので、表 7-7 に分類名とその主要な部分構造を掲げておきます。

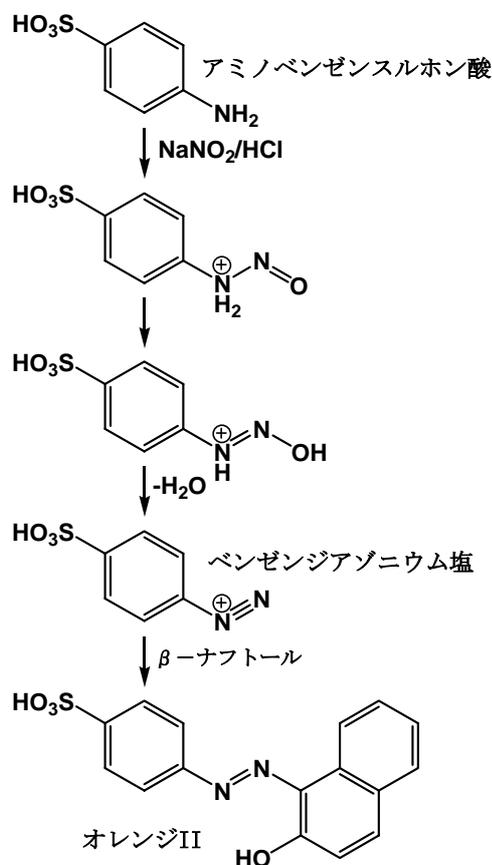
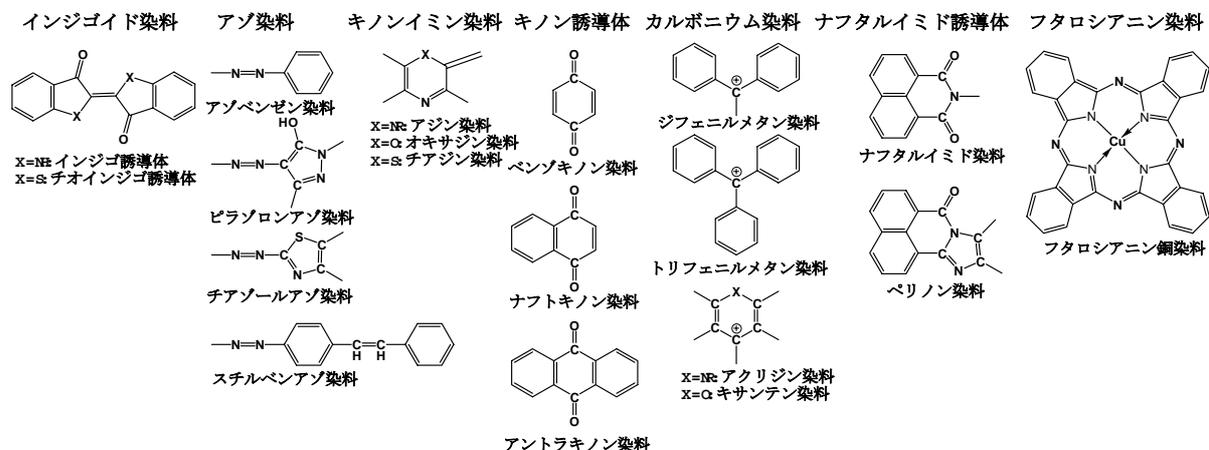


図7-9 オレンジIIの合成経路

表7-7 染料の分類と主要な部分構造



人間の生活環境では水と酸素が至るところに存在し、紫外線を含む太陽光が常に降り注いでいます。藍染めのインディゴはインドキシルが酸素により酸化されて生成しますから、これらの生活環境で比較的に安定であり褪せしません。また、ベンゼン環は 2 重結合の共鳴安定化が大きく、化学変化により反って不安定化するために、生活環境においてもほとんど化学変化を起こしませんから、褪せし難い堅牢な染料です。しかし、連続した炭素=炭素 2 重結合は紫外線を吸収して重合したり、酸素分子と容易に反応する性質を持っていますから、生活環境では比較的容易に化学変化を起こして褪せしてしまいます。また、窒素=窒素 2 重結合を持つアゾ染料は図 7-10 に示すような反応経路を経て、紫外線によりトランス-シス異性化して変色しますが、さらに紫外線を吸収し水により還元されてアニリン類に分解して褪せしてしまいます。

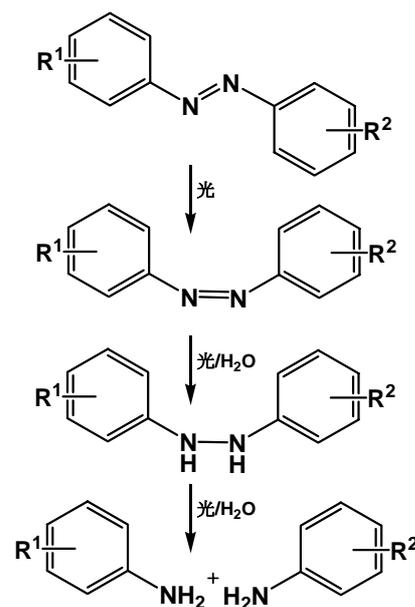


図7-10 アゾ化合物の光還元反応

衣服に付着し易い汗や食品や海水の中には酸や塩基や塩や油性物質などの物質が含まれており、多くの金属イオンも含まれていますから、種々の化学反応を触媒します。タンニンなどのように媒染処理により、種々の金属イオンと錯化合物を形成させ、発色させるとともに水に対する溶解度を低下させて、繊維に強く吸着させる染料が多く用いられています。これらの金属錯化合物のなかには、他の金属イオンと交換反応を起こすことがありますから、染料の色調が変化したり、水に対する溶解度が増大して褪せすることもあります。

このように生活環境における染料の色素部分の化学的変性による変色や褪色のほか、染料が繊維のどのような部位に、どのような相互作用で、結びついているかを示す染料の繊維への染着状態が、染料の褪色や堅牢性に密接に関係していると思われます。染料が繊維と共有結合で結合していれば強固に染着しますが、イオン結合や水素結合で結ばれている場合には水の中では水との結合と競合しますから、洗濯などによる色落ちが若干考えられます。さらに、吸着力や静電引力などの分子間力による染着は極めて弱く、堅牢性に乏しくなると思われます。

木綿や再生繊維はブドウ糖が1,4-グリコシド結合により長く繋がったセルロースでできていますから、分子はかなり規則的に整列して結晶化が進んでおり、その間に多くの水酸基が存在しています。この規則的に整列したセルロースの間に割り込んだ染料は、その隙間から取り去ることが容易ではないために堅牢に染色します。さらに、多くの染料はスルホン酸基(SO₃H)を有しているために水酸基との間に強い水素結合を以って安定化しますから比較的堅牢に染色します。光を吸収して発色する色素部分とセルロースの水酸基を直接共有結合で結び付ける連結基部分からなる反応染料がセルロースを堅牢に染色する染料としてもっとも多く用いられています。図7-11にはトリアジン系とビニルスルホン系の連結基部分を持つ反応染料の結合反応をまとめておきます。セルロースの水酸基と色素部分の間に連結基部分を挿んでエーテル結合で結んでいますから、これらの反応染料はほとんど色落ちすることなく堅牢に染色されます。特にエーテル結合が中性付近では極めて安定な結合ですから、反応染料に関して酸性あるいは塩基性の環境よりもpH7付近で100倍以上の堅牢性が報告されています。

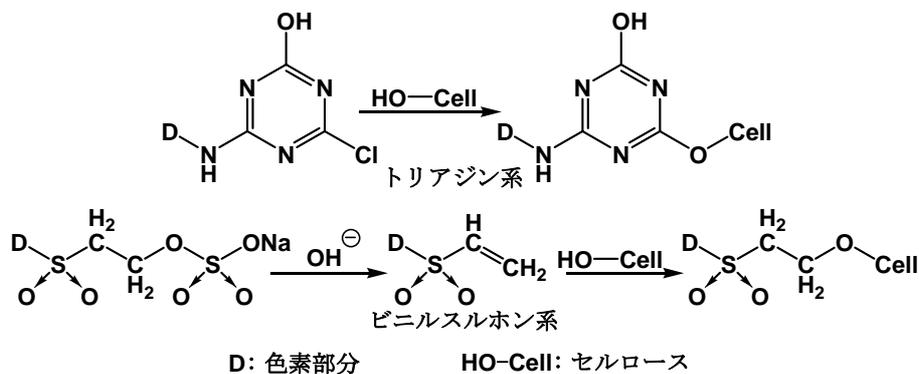


図7-11 反応染料とセルロースの反応例

羊毛や絹はセリンをはじめ種々のアミノ酸がペプチド結合により長く繋がった構造をしていますから、分子の側鎖に水酸基やアミノ基やカルボン酸などの原子団を有しています。これらの原子団に種々の染料がイオン結合あるいは水素結合などの相互作用により堅牢な染色をします。特に、陰イオンを持つ酸性染料とイオン結合を形成して染色しますから、羊毛繊維中のリジンなどに由来するアミノ基の数に対応して濃く染色できますが、羊毛中のリジンの構成比率は2.1%程度ですから、ある一定の濃さで飽和の状態

になりその値を超えてさらに濃く染色することができません。また表 4-3 に示すようにカルボン酸を側鎖に持つグルタミン酸とアスパラギン酸の比率は 17%程度ですから、塩基性染料を用いてもイオン結合により染色できます。絹は構成アミノ酸にセリンを多く含んでいますから、側鎖の水酸基と水素結合の相互作用により堅牢な染色が可能です。

このように天然繊維や再生繊維は長い鎖状分子の枝の部分に水酸基やアミノ基やカルボン酸が結合していますから、共有結合やイオン結合や水素結合などの相互作用により種々の染料が堅牢に染着します。しかし、PET に代表されるポリエステル類では CH₂ の鎖とテレフタル酸のベンゼン環がエステル結合で長く結ばれた分子の構造を持っていますから、共有結合やイオン結合による染料との相互作用は期待できません。また、PET を構成する CH₂ もベンゼン間もエステル結合も親水性が無くほとんど水素結合による相互作用も期待できません。そのため、ポリエステル類は主に染料との吸着の相互作用により染着しています。同じようにナイロンも CH₂ の鎖がアミド結合で長く結ばれた分子の構造を持っていますから、主に染料との吸着の相互作用により染着しており、若干堅牢な染色に制限があります。

アクリル繊維は長い炭素鎖が骨格となった高分子化合物で、側鎖にニトリル基 (CN) やカルボン酸やメチルエステル基を持っていますが、染料との相互作用が不十分で堅牢な染着ができません。そのため、図 7-12 に示すようにメタアクリルスルホン酸ナトリウムなどと共重合させて、長い炭素鎖にイオン結合の可能なスルホン酸の側鎖を埋め込む工夫がなされています。これにより陽イオンをもつ塩基性染料との間にイオン結合が可能になり堅牢な染着がなされています。このように繊維の種類や染料の化学的性質などにより、吸着などの分子間力や水素結合やイオン結合や共有結合などの相互作用に違いがあり、染料の色素部分と繊維の間を結ぶ染着の堅牢性は異なってきます。

染料の色素部分は生活環境に広く存在する水と酸素と紫外線の働きで化学的な変化

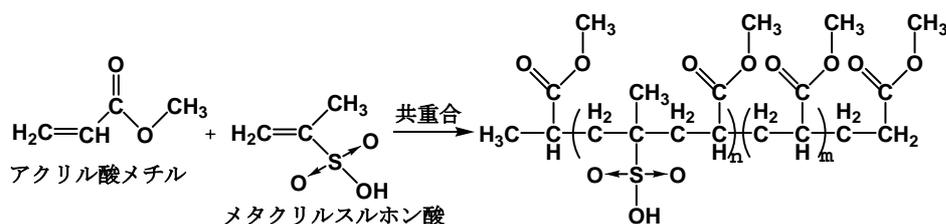


図7-12 アクリル酸メチルの共重合

により次第に変色や褪色して行きますが、同時に繊維に染着している染料が洗濯などにより脱着して褪色してゆきます。そのため、染料ばかりでなく繊維にも種々の改良がなされ、堅牢で色彩豊かに染色した繊維や衣服が供給されるようになり、モードの世界はますます華やかに発展してきました。

染め模様は染料と繊維の出会いの違いから

色鮮やかに染め上げた繊維や布がパリやミラノやニューヨークや東京の華やかなファッションの世界で持て囃されるようになりますと、繊維や布に色だけでなく種々の模様を施すことも求められてきます。そのため、布に模様を作る種々の工夫がなされてきました。図 2-5 (B) のように、2 色以上の色に染め分けた縦糸や横糸の位置をそろえれば、布に織り上げたときに模様が出来上がります。規則的な幾何学模様の縞模様や縞模様はこの工程で作られています。複雑な模様を布織り上げることは容易ではありません。また、布の上で 2 色以上の色に染め分けをすれば複雑な模様も可能になりますから、多くの複雑な模様には布上の染め分けの工程が用いられています。

染料の溶液の中に繊維や布を浸して繊維と染料が出会って接触したときに、前節で述べたように、両者の間に種々の相互作用が働いて繊維上に染料が固定します。このとき染料の溶液が繊維に出会わなければ繊維上に染料が固定することはありませんから、一部分だけ溶液を出会わせることにより繊維や布が染色した部分と染色されない部分に染め分けられます。特殊な染色の場合には種々の有機溶媒も用いられることがありますが、一般的には人間に関わりが大きく、身近に使える水が染料を溶かす溶媒として広く用いられています。

濡れた手拭を絞ると水が絞り出されて、手拭の中の水が失われてゆきます。逆に、乾いた手拭を強く絞ったままで水に浸しても表面が濡れるのみで、内部に水はあまりしみ込みません。束ねた糸を纏めて他の紐で強く縛ってから、染料の溶液に浸しますと、縛った部分には染料の溶液がしみ込みませんが、縛っていない部分では染料と繊維が接触して繊維上に染料が固定します。染め上がった後に、縛っていた紐を解きますと、縛ってあった部分は染色されずに残ってしまいます。このようにして染め分けた糸を縦糸と横糸に使って布を織りますと布の上に図 7-13 (A) のような縞の模様が現れてきます。

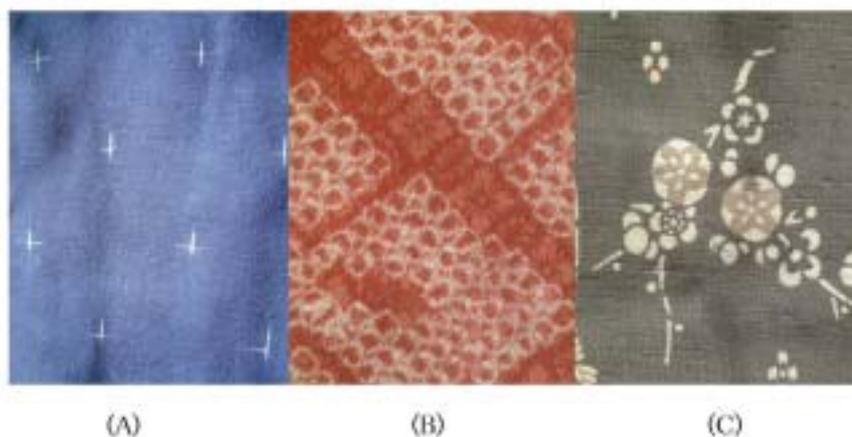


図7-13 縞染め、絞染め、型染めの例

布を束に纏めて縛り、同じように染め上げれば縛ってあったところ以外が染色して縞模様になります。また、布を摘み上げて縛りますと染め上がった後には、同心円状に染め

残しの部分ができますが、「絞り染」あるいは「括り染」と呼ばれて和服の布地にしばしば用いられている染め方です。図 7-13 (B) は絹を絞り染したのですが、画面の中だけでも 100 以上絞った模様があり非常に手間のかかる染色方法です。

飽和炭化水素を主成分とする蠟は水に対する親和力が全くありませんから、蠟で被われた物は水滴を弾いてしまい濡れることがありません。この性質を利用して、布地に蠟で模様は描き、そのまま染料の溶液に浸します。蠟は通常 100℃以下で融けて液化しますから、湯に漬けますと比重の軽い蠟が布地から離れて浮き上がり、蠟で被われていた部分が染め残されたままに染色されます。この染め方は「ろうけつ染」と呼ばれて自由に模様を書くことができるために手芸などでしばしば用いられています。このようならうけつ染めの手法は水と混ざり難く染色の後に容易に布から取り去ることの出来る物質であれば、蠟でなくても種々の物質を用いて応用できます。

でんぷんは水と比較的親和性の高い物質ですが、濃度が高い場合には分子量が大きいためにあまり水に溶けずに糊状に固まります。でんぷん糊が粘性の高いコロイド溶液ですから、布に塗っても布の上をほとんど移動することがありません。しかも、大量の水には次第に溶けてでんぷん溶液になりますから、布に付いたでんぷんは洗い落とすことができます。紅藻類の海草から煮出して抽出したでんぷんは「ふのり」と呼ばれて、ろうけつ染めの手法を応用するとき最適と思われる性質を持ったでんぷんで、古くから染色に利用されてきました。晒し木綿にふのりで目やえらや鱗や尻尾の輪郭を描き、ふのりで仕切られた隙間に赤や青や黒の染料の溶液を塗ります。ふのりを洗い落とせば、ふのりで形作られた輪郭が染め残って鯉幟の出来上がりです。白波や鯛の描かれた大漁旗もこの方法で染め上げてあります。

丈夫で分厚い渋紙に穴を開けて模様を作った型紙を布に重ねて、粘性の高いふのりのコロイド溶液を上から塗りますと、布の上に型紙の模様がふのりで転写されます。このとき、水との親和性が小さいタンニンを含ませた渋紙は水滴を弾いてしまい濡れ難い性質を持っていますから、紙でありながら何回でも繰り返し使うことができます。このふのりの模様を付けたままで布を染料の溶液に浸して染め上げれば、型紙の穴の部分が染め残った模様に染め上げられます。この染色方法を型染めと呼び、梅の模様を染め残した江戸小紋の布を図 7-13 (C) に示しておきます。

ふのりがでんぷんの水溶液ですから、この中に染料を溶かせば染料を含んだふのりを作ることができます。この染料を含んだふのりで布に模様を描けば、ふのりの中の染料と繊維が接触しますから、ふのりの付いていた部分を染め上げることができます。さらに、染料を溶かしたふのりで模様を描き、別の色の染料を溶かした溶液に浸せば、1 つの模様を 2 色に染め分けることもできます。この手法が複雑に組み合わせられ、繊細な模様を刻み込んだ型紙が用いられて、艶やかな京都の友禅染や沖縄の紅型染に完成されてきました。

捺染(なせん)と呼ばれる染色方法は、染料を含む種々の色のふのりで、絵の具で絵

を描くように布の上に模様を書いて繊維と染料を接触させて染め上げるものです。ふのりとふのりの混ざり合うことはありませんから、図柄や模様を布上に忠実に再現でき、堅牢な染着が可能になります。染料を溶かす粘性の高い物質であればふのりでなくても応用でき、水を溶媒にする必然性もなくなります。原理的には紙に印刷する場合と同じですから、新聞やグラビヤを印刷するように非常に複雑な図柄や模様でも機械的に捺染できます。

染料の溶液の中に繊維や布を浸して繊維と染料が出会って接触したときに、両者の間に種々の相互作用が働いて繊維上に染料が固定します。このとき染料の溶液が繊維に出会わなければ繊維上に染料が固定することはありませんから、一部分だけ溶液を出会わせることにより繊維や布が染色した部分と染色されない部分に染め分けられます。この染め分けをするために種々の工夫がなされて、繊細な模様を作ることが出来るようになりました。結果としてパリやミラノやニューヨークや東京のファッションの世界を華やかな色と模様で飾ることができるようになりました。

8. 衣服の手入れと保管に役立つ化学

洗濯の基本は界面活性剤を用いた水洗い

衣服は本来的には身体の弱点を護るためのものでしたが、文明が進化し、生活の環境が変化するに従い、肌触りが良く、軽く、色鮮やかに染め上げた装飾性の高い衣服が持て囃されるようになりました。また、同じ衣服でも垢染みて汚れた衣服よりも、よく洗濯されていて清潔な衣服が好まれるようになりました。この章では、お気に入りの衣服を大切に着るために必要な手入れと保管の仕方を考えて見ましょう。

果汁や食べ物の汁や泥撥ねやインクのシミや機械油やペンキや垢染みなど衣服に付着する汚れの成分は種々様々ありますが、水と親和性の高い物質と油と親和性の高い物質に大別されます。これらの汚れは吸着力や静電引力やイオン結合などにより繊維と相互作用して衣服に付着していますから、大小の差はあっても染料が繊維に染着するときの相互作用と本質的にあまり違いがありません。書道で用いる墨汁は繊維に対して極めて強い吸着力を持っていますから、ひとたび墨汁のシミを付けますと染料を残して墨汁を洗い落とすことは極めて困難と思われます。衣服を利用する上で清潔に保つことは極めて重要であり、これらの汚れを洗い落とすことを洗濯といいますが、染料の色落ちなく洗濯により汚れが如何に洗い落とせるか考える必要があります。

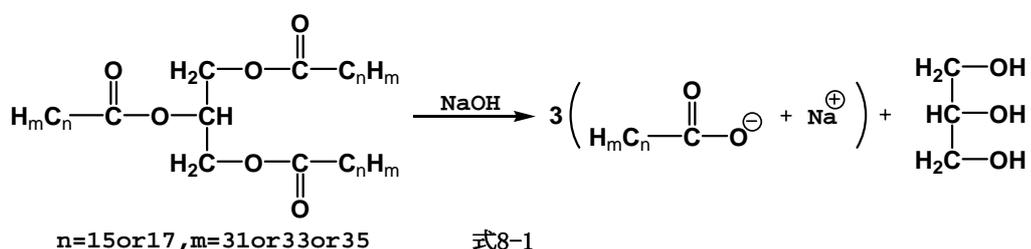
第 4 章で述べたように、水に溶解易い物質はイオン結合の物質とアルコール類などのように水素結合をすることができる物質に限られます。機械油やペンキや垢などの親油性の物質は汗に含まれる油性成分とともに垢染みとして襟や脇の下などに付着し易いため不快感を与えます。これらの親油性の汚れは水と水素結合することができませんから、水で洗っても油脂分を溶解することができずあまり綺麗に洗濯できません。お湯で洗濯しますと平衡状態の温度が高くなりますから多少溶解度も向上しますが、効果は小さいと思われます。水と水素結合し易いアルコール類やアミン類やカルボン酸類、イオン結合性の酸類や塩基類や塩類が水に溶解易い性質を持っていますから、アミノ酸や砂糖や塩などの糖類を多く含む果汁や食べ物の汁はすばやく水で洗えば、洗い去ることができます。一般に、温度を上げてお湯で洗えば効果的に洗濯できるものと思われますが、血液などの生体物質は高い温度では変性してしまい水に対する溶解度が低くなってしまう場合も有ります。

このように水に溶解易い物質と溶解難い物質がありますが、水によく溶ける部分構造と溶解難い部分構造を同一の分子の中に持つ物質を水の中に混ぜ込むと、水に溶解易い部分が水に溶けようとして外側に並んで膜を作り、内側が油と馴染み深く、外側が水と馴染み深い膜となります。このような 1 重膜の風船が大きな水の塊の中に出ると、あたかもフラスコのような小さな油の別世界が生まれることとなります。このとき、水の網目の中に入り込むことの出来ない油などの物質は水に溶解難く水の中では居心地が悪

いので、この別世界に逃げ込んで安定な状態になります。本来水に溶解難い油が1重膜に囲まれた小さな油滴となって水の中に拡散するようになり、このような現象を乳化と呼んでいます。また、乳化を起こす性質を持つ物質は界面活性剤と呼ばれ、巨視的に見れば油を水に溶解込ませしてしまう働きをします。

一つの分子の中に水に溶解易い部分と水に溶解難い部分を持つことにより、界面活性剤の性質が発現しますから、これらの部分構造の組み合わせにより種々の特徴を持った界面活性剤を設計することができます。水に溶解易い部分としてイオン結合性の部分構造と水素結合しやすい部分構造をもつ界面活性剤が可能です。水素結合しやすい部分構造を持つものを非イオン性界面活性剤と呼び、イオン結合性の部分構造を持つイオン性界面活性剤には陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤の3種があります。

油脂を水酸化ナトリウム水溶液と煮た後に冷やすと、固まってくる脂肪酸のナトリウム塩は石鹼と呼ばれて最も古くから用いられている界面活性剤です。やし油や大豆油などの植物油あるいは鯨油や魚油などの動物油が油脂原料として用いられています。これらの油脂は主に16または18個の炭素原子を含む脂肪酸のグリセリンエステルですから、式8-1に示すように水酸化ナトリウムと反応して脂肪酸のナトリウム塩とグリセリンに加水分解します。脂肪酸のナトリウム塩は炭素原子15ないし17の長い鎖状の炭化水素部分とカルボン酸ナトリウム塩の部分で構成されています。長い鎖状の炭化水素部分は水に溶解難い部分構造であり、カルボン酸ナトリウム塩の部分は水の中でカルボン酸陰イオンとナトリウム陽イオンに解離しますから、それぞれイオンとして水によく溶解する部分構造となります。水の中で石鹼は外側にカルボン酸イオンの部分構造を、内側に炭化水素部分を並べた1重膜の泡を作ります。油はこの泡の中に逃げ込んで安定化しますから、巨視的に見れば油を石鹼水で洗い落とすこととなります。石鹼は弱酸のナトリウム塩ですから、塩基性を示す陰イオン界面活性剤ですが、ベンゼンスルホン酸や硫酸



は強酸ですから、スルホン酸や硫酸エステルのナトリウム塩は中性を示す陰イオン界面活性剤です。同じようにりん酸もかなり強い酸ですから、りん酸エステルのナトリウム塩もほとんど中性の水に溶解易い部分構造として働きます。陽イオン界面活性剤に分類されるアルキルアンモニウムの塩酸塩も水に溶解易いイオン性の部分構造を持っていますが、酸性を示します。

非イオン性界面活性剤は水と水素結合の出来るアルコール性の水酸基の部分構造を持っており、中性の性質を示します。特にブドウ糖などの糖類は多くの水酸基を持っていますから、非常に水に溶解易い部分構造として働きます。さらに、水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る **1** 対の電子を持つ分子は水素原子と水素結合をすることが出来ます。エーテル結合の酸素原子は塩基として働くことの出来る **1** 対の電子を持っていますから、多くのエーテル結合を持つ物質も水素結合により水に溶解易い性質を示します。他方、石鹼ではミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸などのような直鎖の炭化水素鎖を水に溶解難い部分構造として持っていますが、ベンゼン環を含むアルキルベンゼンも水に溶解難い部分構造として利用することができます。一つの分子の中に水に溶解易い部分と水に溶解にくい部分を持つことにより、界面活性剤の性質が発現しますから、これらの部分構造の組み合わせにより種々の特徴を持った界面活性剤を設計することができます。現在、洗濯用ばかりでなく食器や食材の洗剤、化粧用、医

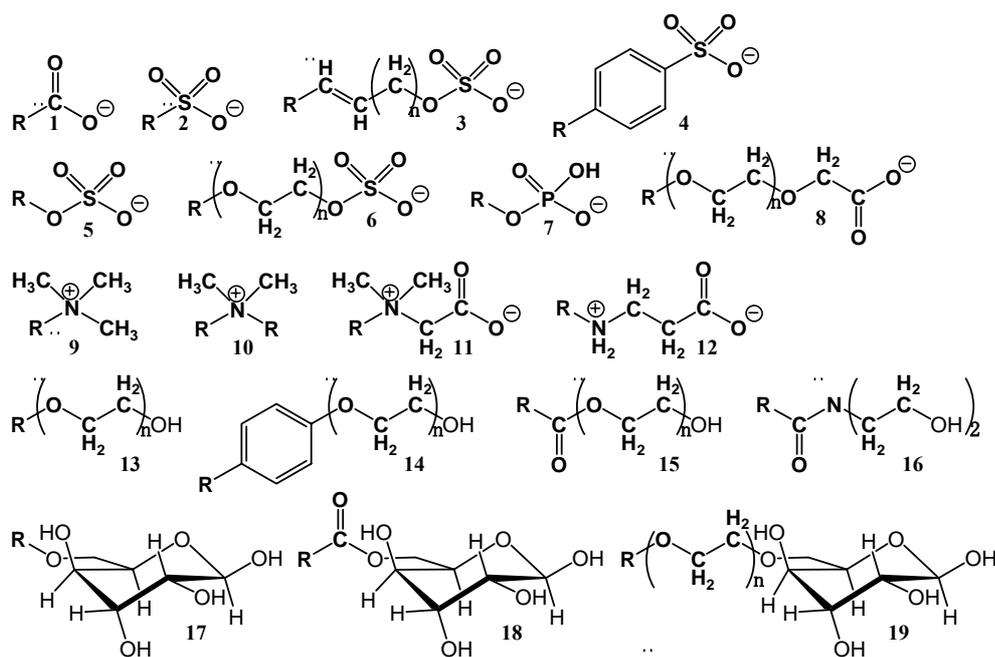


図8-1 代表的な界面活性剤

療用、工業用に用いられている主な界面活性剤の化学構造を図 8-1 に纏めました。ただし、**R** は直鎖の炭素数 **12**~**18** の炭化水素鎖をあらわしています。

1950 年代以降に界面活性剤は石鹼から飛躍的に進化し、人体に毒性が少なく、環境にやさしく、しかも界面活性の能力の高いものに改良されてきました。石鹼などの界面活性剤を用いて水で洗濯しますと、親水性の汚れは水に溶解、親油性の汚れは界面活性剤で水に乳化してしまいますから、ほとんど如何なる汚れも洗い落とすことができます。

しかし、界面活性の弱い洗剤では親油性の汚れを十分に乳化することができず、強い活性の洗剤は衣服の装飾性を向上させている染料をも洗い落としてしまう可能性があります。石鹼や洗剤などの界面活性剤は人間の身体にとってもあまり好ましい物質ではありませんから、その使用に当たりできる限り衣服を傷めず、皮膚に着けることや、口から体内に入ることのないように、気を付けるべきだと思います。

身近にある薬品でできる染み抜き

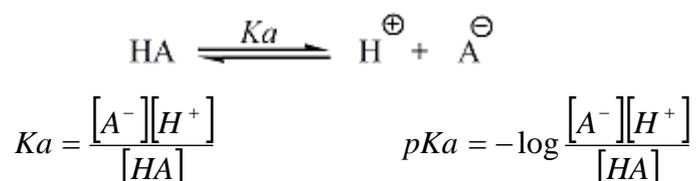
白いワイシャツにキスマークが付いたり、新しいブラウスに赤ぶどう酒が付いてしまった経験がありますか。果汁や食べ物の汁や泥撥ねやインクのしみや機械油やペンキや垢染みなど衣服に付着する汚れの成分は種々ありますが、水と親和性の高い物質と油と親和性の高い物質に大別されます。これらの汚れは吸着力や静電引力やイオン結合などにより繊維と相互作用して衣服に付着していますから、大小の差はあっても染料が繊維に染着するときの相互作用と本質的にあまり違いがありません。石鹼などの界面活性剤を用いて水で洗濯しますと、親水性の汚れは水に溶け、親油性の汚れは界面活性剤で水に乳化してしまいますから、大部分の汚れは洗い落とすことができます。これが洗濯の基本です。しかし、書道で用いる墨汁は繊維に対して極めて強い吸着力を持っていますから、ひとたび墨汁のシミを付けますと染料を残して墨汁を洗い落とすことは極めて困難と思われまます。

通常の洗濯では綺麗にならず、汚れが簡単に洗い落とせないという場合はその汚れが繊維と強く相互作用をしていることを意味していますが、その汚れを特別の方法で取り除くことを染み抜きと呼んでいます。当然、繊維と染料の相互作用の強さとあまり差がなくなりますから、汚れを洗い落とすと染料も洗い流されてしまう危険性があります。繊維と染料の材質とその相互作用の仕方や汚れの成分が明らかであれば、多くの場合にそのような汚れだけを除去することが出来ると思われまます。しかし、広く用いられている染料の種類や繊維の材質も、日常生活で付着する汚れも種々様々でその性質に関する情報もほとんど入手できませんから、すべての汚れに適用できる万能の染み抜き方法はありません。お気に入りの衣服をだめにすることを思えば、家庭で試すことのできる染み抜きの手引きを考えることは価値のあることと思われまます。そこで、この節では身近にある薬品を用いた染み抜きの手引きを紹介してみまます。

汚れの親油性を示す場合が比較的多いと思われまますから、揮発性の高い油で洗い出すことが染み抜きの第1段階です。洗濯屋さんには 20 年ほど以前にはトリクロロエチレン (C_2HCl_3) と呼ばれる有機塩化物を使ってドライクリーニングをしていましたが、オゾンホールの原因になるのではないかと懸念されてテトラクロロエチレン (C_2Cl_4) や炭化水素やフッ素化合物やシリコン油を使うようになってまます。このような目的のために身近にある灯油を使うこともできますが、かえって他の部分に汚れや匂いの付いてまます心配があります。その点では同じ石油系の炭化水素のベンゼンが汚れる心配も少なく

家庭で容易に使えると思います。さらに、女性が使うマニキュアリムーバーやペンキ塗装用のシンナーは親油性物質を洗い落とす能力が高いため、染料の色落ちの危険がありますが汚れを良く洗い落とします。永年にわたり化学実験をしてきた著者の経験から考えて、危険性の予想される薬品を使用する場合に、予め危険性を確かめる予備実験をすることが鉄則と思います。衣服が目立たない部分で染料の色落ちの無いことを試すことがこのような危険性のある薬品を使用する上での基本と思われます。

デンマークの化学者の **Brønsted** は水素陽イオンを出す性質を酸性、水素陽イオンを受け取る性質を塩基性と定義しています。この定義によると酸と塩基の反応は水素陽イオンの遣り取りと考えられますから、式 8-2 に示すように物質の **pKa** (解離定数) が酸性度を示す尺度として用いられています。ある溶媒の **pKa** よりも小さな **pKa** を持つ物質はその溶媒中で酸性を示し、大きな **pKa** を持つ物質は塩基性を示します。さらに、**pKa < 1** のような小さな **pKa** を持つ酸は強い酸性 (強酸) の性質を示し、比較的大きな **pKa** を持つ酸は弱い酸 (弱酸) の性質を示します。



式 8-2 酸塩基平衡と pKa の定義式

小さな **pKa₁** 持つ強酸と大きな **pKa₂** 持つ弱酸が混合しているとき、それぞれの酸において式 8-2 が成り立ちますが、同一系内のために水素陽イオンの濃度が等しくなり、式 8-3 のように展開することが出来ます。ここで **pKa₁** が **pKa₂** よりも小さいことは **Ka₁** が **Ka₂** よりも大きいことを意味しますから、**pKa₂** を持つ弱酸と **pKa₁** を持つ強酸の混合溶液中では、強酸はより解離してイオンになりますが弱酸は解離しない状態が多くなります。汚れが陰イオンに解離して繊維とイオン結合で相互作用している場合には、汚れが陰イオンの状態でなくなれば相互作用も弱まります。汚れよりも小さな **pKa** を持つ強酸を加えれば汚れと繊維の間の相互作用が小さくなって染み抜きされます。同じよ

$$K_{a_2} \cdot \frac{[\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]} = K_{a_1} \cdot \frac{[\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]}$$

$$K_{a_1} = \frac{[\text{A}_1^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}_1]} \qquad K_{a_2} = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}_2]}$$

式 8-3 強酸と弱酸の混合物の解離式

うに、弱い塩基の中に強い塩基を加えますと、強塩基はより解離してイオンになります。弱塩基は解離しない状態が多くなります。解離して生じる陽イオンと繊維との間にイオン結合で相互作用している汚れが陽イオンの状態でなくなれば相互作用も弱まりますから、汚れよりも強い塩基を加えれば汚れと繊維の間の相互作用が小さくなって染み抜きされます。

果物の色素の中には酸性のときと塩基性のときで色調の変化する物がありますから、このような色素が衣服に付着した場合には、この色調変化により染み抜きできる場合があります。例えば、林檎の赤色の色素はイダエイン、苺の赤色はフラガシン、葡萄の紫色はオエニン、紫蘇の紫色はシソニン、茄子の紫色はナスニンと呼ばれるアントシアニン系の色素ですが、いずれも塩基性では青色の色調が強くなり目立ってきます。これらの色素による汚れは酸と塩基で色の相互変化することが多く、塩基性の石鹼で洗濯して強く青色に変色しても、あせらずに酸性にすれば弱い赤色に戻ることが多いと思われます。

水の pK_a が **15.70** ですから水の中ではこれよりも pK_a の小さなカルボン酸類、フェノール類、メルカプタン類等は酸性を示しています。また、アルコール類は水と同じような pK_a 値を持っていますから、水の中ではアルコール類は中性を示します。塩酸が代表的な強酸であり、そのナトリウム塩に相当する食塩が水の中で中性を示すことから分かるように、一般に強酸のナトリウム塩は水の中で中性を示しますが、弱酸のナトリウム塩は塩基性を示します。酢酸の pK_a は **4.75**、レモンなどの柑橘類に入っているクエン酸の pK_a は **3.09** ですから身近にある酸性物質として用いることが出来ます。また、炭酸の pK_a は **6.37**、**10.25** ですから、料理に欠かすことの出来ない炭酸水素ナトリウム（重曹）は塩基性を示します。これらの身近にある酸や塩基を汚れに付ければ、上手く染み抜きが出来るかもしれません。特に、タンニンなどはフェノール類の場合が多く、弱い酸性を示すことが多いので思わぬ染み抜きの効果を示すことがあります。これらの酸や塩基を用いる第2段階の染み抜きにおいても、染料が変色したり色落ちしたりする危険がありますから、衣服の目立たない部分で予備実験をする必要があると思われます。

第3段階の染み抜き法は汚れを酸化あるいは還元して相互作用を小さくして洗い落とすばかりでなく、汚れを変色あるいは脱色する方法です。トマトとにんじんの赤色色素はそれぞれリコピンとカロチンと呼ばれる炭素＝炭素 **2** 重結合が連続的に繋がった物質で、非常に容易に酸化され光の吸収が短波長になる性質を持っています。酸化により脱色する汚れとは反対に、藍染めのインディゴは空気酸化すると発色し、醗酵したりナトリウムヒドロサルファイト（別名ハイポ）により還元すれば、ロイコインディゴに変化して無色に脱色します。これらの例からも分かるように酸化剤で脱色する汚れと還元により脱色する汚れがあります。

ペット屋さんで入手できるナトリウムヒドロサルファイト（別名ハイポ）のほかに、薬局で容易に購入できるアスコルビン酸（ビタミン C）は家庭で取り扱うことができ毒

性のない還元剤として染み抜きに利用できると思われます。家庭内には塩素系酸化剤と過酸化水素系酸化剤が常備されていると思われますが、これらの酸化剤は十分な酸化能力を持っていますから脱色を伴う染み抜きに利用できます。これらの酸化や還元による第3段階の染み抜きにおいても、染料が変色したり色落ちしたりする危険がありますから、衣服が目立たない部分で予備実験をする必要があると思われます。

広く用いられる染料の種類や繊維の材質も、日常生活で付着する汚れも種々様々でその性質に関する情報もほとんど入手できませんから、すべての汚れに適用できる万能の染み抜き方法はありません。しかし、界面活性剤を用いて水で汚れを洗い落とす洗濯から、有機溶媒を用いるドライクリーニングによる第1段階、酸や塩基や酸化剤や還元剤により汚れを分解する第2段階と第3段階までの方法は家庭でも利用できる一般的な染み抜きの手引きとなるでしょう。

衣服を大敵から護る化学薬品

衣服は寒さや太陽の光や風や埃や雨露などの気象条件に適応できるように身体をかばう役目を持っていますが、文明が進化し人間生活に余裕ができてくると、パリやミラノやニューヨークや東京の華やかなファッションモードを飾るように繊維や衣服は装飾性が高く色鮮やかに染め上げられるようになりました。このように衣服が身体を保護する以外の役目を持つようになると、高価な衣服、思い出のある衣服、着心地の良い衣服、気に入った衣服など大切にしたい衣服が箆笥の中に多く蓄積されてきます。奈良の正倉院には1000年以上も前の衣服や布地が大切に保管され万全の注意を払われていますが、家庭においても大切な衣服を損傷すること無く長い年月にわたり保管するためには、種々の注意を払わなければならないでしょう。衣服といえども形あるものですから、通常、時が経つに連れて繊維の摩耗などにより本来の耐久限度を越え損傷して廃棄されてゆきます。また、色落ちしたりシミが付いたりして装飾性のなくなった衣服はあまり好まれなくなり廃棄されてゆきます。

天然繊維や再生繊維はセルロースあるいは蛋白質であり、合成繊維も多くの場合に生物の代謝する有機化合物ですから、虫や鼠の餌になります。また、汗や汚れはカビなどの微生物の良い栄養になりますから、大切な衣服の上で繁殖して種々の色のシミを残します。その上、衣服を色鮮やかに染め上げている染料は太陽の光で次第に分解して褪色しますし、湿度の高い状態では加水分解や酸化反応などの分解反応が起こりやすく、染料の褪色を援けます。長い年月にわたり大切な衣服の風合いや色合いを維持するためには、太陽の光に長時間晒すことなく、湿度の低い場所に保管しなければなりません。しかも、衣服を保管する上での大敵となる微生物や虫や鼠などの生物から衣服を護らなければなりません。

古来日本では、女兒が誕生すると桐の苗を庭に植えたそうですが、桐は非常に成長が早く、20年後の嫁入りのときには花嫁衣裳を入れる桐の箆笥を1棹作ることが出来たそ

うです。桐はこのように成長の早い植物ですから、桐材は木目が比較的少なく軽い木材で、湿度に鋭敏に反応して膨張します。そのために、桐の箆筒は外気の湿度が高くなると、密封してしまい内部が乾燥した状態に保たれます。湿度の低い箆筒の中では微生物の成長が遅く、シミを作ることも抑えられます。しかし現代では、衣服を収納している合板材製の箆筒やポリエチレン製の収納ケースは湿度に感応する機能を持ち合わせていません。大敵となる微生物から衣服を護る目的で、箆筒内の湿度を低く保つためにはシリカゲルや塩化カルシウムや酸化カルシウムなどの乾燥剤を入れておく必要があります。

シリカゲルと塩化カルシウムは中程度の乾燥能力ですが安全性と経済性に優れており、地球上のいたるところに存在する物質ですから、環境破壊の心配もほとんどありません。また、酸化カルシウム(生石灰)は石灰石を焼成するだけで製造することができ、皮膚に弱い炎症を起こすことがあります。乾燥能力が強い乾燥剤です。そのためシリカゲルと塩化カルシウムと酸化カルシウムが乾燥剤として広く日常生活に利用されています。塩化カルシウムは食塩から水酸化ナトリウムを製造するソーダ工業の副産物として生成してくる物質で、価格が極めて安く、大量に生産されています。この物質は固体ですが、極めて水に溶け易いために、空気中の水分を取り込んで水溶液になろうとします。この性質を潮解性と呼び、周囲の空気を乾燥します。潮解性のために水溶液になった塩化カルシウムを固体に戻すことは極めて困難で、再利用は経済的に不利ですから、使い捨の乾燥剤と考えられます。塩化カルシウムは形態的には固体から次第に液状に変化してゆきますから、箆筒の中で液体の漏れ出さないように注意を要します。

酸化カルシウムは石灰石を焼成するだけで製造することができますから、極めて価格が安く大量に使用することができます。しかも酸化カルシウムは固体であり、水と反応して生成する水酸化カルシウムも固体ですから、水分を吸収しても衣服を乾燥剤で汚す危険性はありません。その上、原料の石灰石も乾燥剤の酸化カルシウムも生成物の水酸化カルシウムも環境を汚染するような物質ではありません。しかし、酸化カルシウムも水酸化カルシウムも塩基性を示しますから、皮膚に付くと炎症を起こすことがあり安全に取り扱うためには注意を要します。

シリカゲルは水晶や石英と同じ組成の酸化ケイ素の微細な粉末で、表面積が極めて大きいために、多量の水を吸着することができます。この吸着力により乾燥剤として働きます。物質が変化するわけではありませんから、高温で過熱して吸着している水分を蒸発させれば、また乾燥剤としての能力を回復します。台所ではフライパンで煎ることにより、何度でもシリカゲルは再生します。しかも形態が変化することはありませんから、直接衣服と接触してもあまり不都合は起こりません。

衣服を保管する上で大敵となる虫も鼠も動物ですから、動物にとって毒性を示す物質を箆筒の中に入れておけば、衣服の被害を抑えることができます。江戸時代には衣服の虫除けとして樟脳が広く用いられていました。楠に多く含まれる樟脳は図 8-2 に示すように $C_{10}H_{16}O$ の分子式を持つ揮発性のモノテルペン類で動物が嫌うツンとした独特の

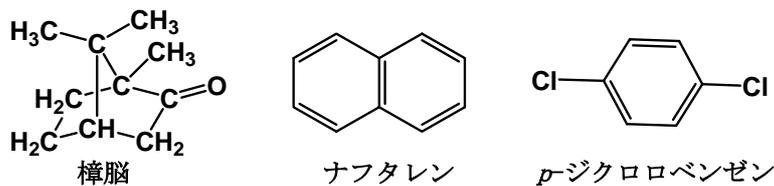


図8-2 代表的な防虫剤の構造式

匂いを持っています。楠からは樟脳が少量ずつ揮発してきますから、江戸時代の質屋さんは楠製の箆笥に衣服を保管して虫や鼠の侵入を抑えていました。楠は台湾や沖縄県や鹿児島県に自生する大木ですから、樟脳は鹿児島県を治めていた島津藩の特産品として藩財政の援けになっていました。明治維新後に薩摩藩が中心勢力になった明治政府も国家収入を援けるために樟脳を専売品としました。生活必需品の塩や酒や煙草と違い、現代生活にはほとんど無用の化学物質でしたので、**1962**年に専売品からはずされましたが、化学の世界に残った歴史の遺産の一例と思います。

樟脳に変わって虫除け剤としてナフタレンが衣服の保管に用いられていましたが、現在では *p*-ジクロロベンゼンが広く用いられるようになり、袋入りで箆笥の中に入れられています。**100g**の鼠に対する *p*-ジクロロベンゼンの致死量は **260mg** ですが、毛虫や昆虫などを殺す働きもあります。*p*-ジクロロベンゼンは融点が **53°C**の固体ですが、室温でも徐々に昇華して気化してゆきますから、箆笥の中に次第に *p*-ジクロロベンゼンの気体が充満してきます。その結果、衣服を保管する上で大敵となる鼠や虫が箆笥の中へ侵入することを阻止します。

高価な衣服、思い出のある衣服、着心地の良い衣服、気に入った衣服など大切にしたい衣服を箆笥の中に長く保存するためには、太陽の光をさえぎり、防湿や防カビや防虫などの対策を講じなければなりません。防湿対策としてはシリカゲルや塩化カルシウムなどの乾燥剤を、防虫対策には樟脳が使われていましたが現在では *p*-ジクロロベンゼンが用いられています。箆笥の中にも多くの化学の知識や技術が利用されています。

9. 化学が簞笥の中を変えてゆく

人間とけだものとの分けるものは文化であり、中でも食べ物を食べやすくまた美味しくするための食べ物の文化と並んで、人間を寒さや雨風から護りしかも美しく見せる衣服の文化は最も根源的な文化と思われれます。衣服を纏う最も基本となる目的は寒さや太陽の光や風や埃や雨露などの気象条件に適応できるようにし、危害を加えてくる外敵から護ることで、精神的にも肉体的にも弱点を隠して保護することと思います。平和な時代には余り自分の身体を外敵から守る必要はありませんから、胸元を広くはだけたりミニスカートを着るようになりませんが、戦争になればどこから矢玉が飛んでくるかわかりませんから肌の隠れた衣服を着るようになりします。運動能力を弱めては外敵との戦いに敗れてしまいますから、軽くて機動性に富み、しかも身体の弱点を護ることの出来る鎧や兜が工夫されてきました。生活の環境により衣服に求められる役割は大きく変化しますが、身体の動きを制限されるような衣服や長時間着ることの出来ないような着心地の悪い衣服ではあまり好まれません。

生物は水に溶ける素材から水に溶けない物質を化学反応により作り出して、複雑な生命維持のための反応に利用しています。その生命維持のために生物が造った種々の物質の中から、衣服に適した繊維や色素を見つけ出して人間は利用してきました。現在、天然繊維として羊や山羊や駱駝などの動物の羽毛と絹と綿と麻の繊維が世界中で広く使われています。それらの繊維はそれぞれ化学組成も形状も異なりますから衣服の基本的な性質が異なります。引っ張り強さや弾性率や破断歪みの大きさなどの力学的性質、寒さに対する防温効果や耐久性や柔軟性や肌触りなど種々の性質の違いにより衣服への適正が異なってきます。

絹は生産地が限られていたばかりでなく、光沢があり鮮やかな衣服に織り上がりますから、古くから高価で民衆には手の届かない衣服でした。そのために、絹織物を着ることが貴族や武士などの高い身分の人間や経済的に富裕な人間を象徴するようになりました。特に、茜草の根で絹を赤く染めた茜染めの絹織物は装飾性が高く、裕福な商家の娘の晴れ着になりました。このように、高い装飾性を持つ衣服が身分や階級や貧富を表すようになって来ました。そのためにある組織や社会や身分を主張するために、特定の装飾を施した衣服が用いられるようになりました。平安時代の貴族は衣冠束帯と呼ばれる衣装を着て特権階級を主張しました。大英帝国の艦隊の乗組員はセーラー服を、ナチスドイツの陸軍将校は独特の帽子と皮の長靴を身に着けて「ハイルヒットラー」と叫んで組織の団結を強調していました。国際的な場ではしばしば日本人女性は振り袖を、ベトナム人女性はアオザイを、韓国人女性はチマチョゴリを、インド人女性はサリーを着てそれぞれの国籍を主張します。このように衣服が気象条件に適応できるように身体をかばう本来の役割のほかに、組織や階級や身分を明確に示し、社会に影響を与える役割も

持つようになっています。

種々の衣服を着ることによりその時のその人の気分や意思や思想を表現する役割も持っています。色鮮やかに染め上げた繊維や布がパリやミラノやニューヨークや東京の華やかなファッションの世界で持て囃されるようになりますと、繊維の材質や布の織り方だけでなく種々の色合いや模様を施すことも重要になってきます。これらの衣服の役割を十分に果たすためには、その材質の改良や染色技術の発展などが基本的な部分で大きく影響すると思われれます。

アリザリンは糸や布を鮮やかな赤色に染め上げることのできる染料で、**19**世紀半には植物からの生産が調整され、かなり高価な価格が維持されていましたが、無水フタル酸からの合成の成功が一気に市場のアリザリンの価格破壊をもたらしました。自然がもたらした貴重な産物を人間の知恵と技術で大量に安く合成した初期の成功例でした。次いで、アゾ染料の窒素=窒素**2**重結合を形成するジアゾカップリング反応の成功により、**1876**年に始めて酸性アゾ染料としてオレンジ**II**が商品化され、染料合成の進歩に非常に貢献しました。その後、インディゴやアリザリンのほかに種々様々の色素物質が染料として合成され、藍染めや茜染めに限られていた染料の色調の拡がりや堅牢性が向上しました。現在では、アゾ染料が全染料の**50%**以上の種類を占めていますが、他にもアリザリンなどのアントラキノン誘導体と重金属錯塩のフタロシアニン染料が衣服の染色に広く用いられています。これらの染料を用いた染色において、染料の溶液が繊維に出会わなければ繊維上に染料が固定することはありませんから、一部分だけ溶液を出会わせることにより繊維や布が染色した部分と染色されない部分に染め分けられます。この染め分けをするために種々の工夫がなされて、繊細な模様を作ることが出来るようになりました。

1930年代になると有機化学の知識と技術が飛躍的に進歩し、炭素原子を中心元素とする種々の有機化合物が研究上にも工業的にも利用できるようになって来ました。一方、第**1**次世界大戦が終わり、世界が平和になると、生活に余裕が生まれ豪華な衣服が持て囃されるようになり、絹の繊維は綿の繊維の**30**倍にも高騰しました。このような平和な社会環境の下で、軍需用の火薬を製造していた米国の化学会社デュポンも、平和の時代に即した生産物を造るようになりました。**Carothers**を中心とする研究グループは簡単な構造を持つ有機化合物を繋ぎ合わせて、**1940**年代になって絹の繊維のような**66**-ナイロンの繊維を製品化しました。ナイロンの繊維の力学的性質を絹や再生繊維と比較しますと、ナイロンの繊維は絹や再生繊維より格段に優れた力学的性質を示し、絹の繊維よりも軽くて引っ張り強さに優れています。さらに、ナイロンの摩耗に対する強さは他の長繊維と比較にならないほどに優れています。化学の知識と技術を基にしたこの成功に引きずられるように種々の合成繊維が製品化され、目的にあった性質の繊維や布が衣服に利用されるようになりました。

繊維を染色した染料の色素部分は生活環境に広く存在する水と酸素と紫外線の働き

で化学的な変化により次第に変色や褪色をして行きますが、同時に繊維に染着している染料が洗濯などにより脱着して褪色してゆきます。そのため、染料ばかりでなく繊維にも種々の改良がなされ、染色方法にも工夫が加えられて、複雑な模様を堅牢で色彩豊かに染色した繊維や衣服が供給されるようになり、モードの世界はますます華やかに発展してきました。

その結果、高価な衣服、思い出のある衣服、着心地の良い衣服、気に入った衣服など大切にしたい衣服が箆笥の中に蓄積してきました。これらの大切にしたい衣服を長く保存するためには、太陽の光をさえぎり、防湿や防カビや防虫などの対策を講じなければなりません。防湿対策としてはシリカゲルや塩化カルシウムなどの乾燥剤を、防虫対策には *p*-ジクロロベンゼンが用いられています。このように箆笥の中には多くの化学の知識や技術で満たされています。しかし、冬の乾燥した季節には衣服に貯まる静電気の放電により不愉快になりますし、保温性や難燃性などの繊維や衣服の性質はいまだ満足できるものではありません。さらに、化学的に作られた合成繊維は生物などによる風化が難しく、環境を破壊したり有毒な物質に変化する危険も残っています。これらの問題を解決するためには、将来にわたりさらなる化学の知識と技術の向上を必要としています。

日常的に箆笥の中に隠れている衣服の性質や製法や知識のうちで、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せば良いと思っております。また、逆に多くの化学的な技術や知識が美しい衣服や健康に良い衣服を生み出す助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われます。

2	
2重結合	56
<i>H</i>	
Hookeの法則	8
<i>P</i>	
PET	54, 65, 98
pKa	27
<i>V</i>	
Van der Waals力	17, 34, 37
<i>X</i>	
X線構造解析法	32
あ	
藍	87
アジピン酸	50
アスコルビン酸	107
アセタール結合	38, 47, 52
アセテート	45, 47, 48, 63, 64, 67, 68, 70, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 80
アゾ染料	95, 96, 112
アミド	30, 31, 32, 34, 48, 49, 50, 52, 60, 65, 73, 98
アミド結合	30, 32, 48, 49, 50, 52, 61, 65, 73, 98
アミノ酸	29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 48, 49, 50, 52, 97, 102
編み物	12, 13, 14, 16, 62
アミン	48, 49
アモントナーカーロンの関係式	10
アラニン	30, 31, 32, 35, 48
アラミド繊維	69

索引

アリザリン	91, 92, 93, 94, 95, 112
アルコール	28, 29, 44, 48, 49, 52, 53, 54, 60, 61, 89, 102, 104, 107
アンチ	19, 20, 31
アントラキノン類	93
アンモニア	58, 84
アンモニウム	29
い	
緯	15
硫黄-硫黄結合	35, 37
イオン	27, 28, 29, 57, 104, 106
イオン結合	29, 97, 98, 102, 103, 105, 106
イオン性界面活性剤	103
1重膜	102, 103
色落ち	95, 97, 102, 106, 107, 108
陰イオン	29
インディゴ	86, 87, 92, 94, 95, 96, 107, 112
インドキシル	86, 96
う	
運動エネルギー	22
え	
エーテル結合	52, 60, 86, 97, 104
液体	22
エクリップス	18, 19
エステル	34, 44, 45, 47, 48, 49, 52, 53, 54, 55, 60, 61, 64, 65, 67, 68, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 88, 98, 103
塩化カルシウム	109
塩基性	20, 57, 59, 84, 86, 89, 93, 97, 98, 103, 106, 107, 109
延伸加工	69, 71

塩素系	108
エンタルピー	28, 56
エントロピー	28
お	
応力	8, 40, 69
親油性	102, 104, 105
織物	5, 9, 14, 15, 16, 37, 43, 51, 62, 65, 92, 111
か	
蚕	30, 31, 33, 42, 43, 47, 52
界面活性剤	103, 104
解離	27, 28
かさ高加工	70
過酸化水素系	108
可視光線	83
加水分解	103
数平均分子量	21, 22, 31, 34
型染め	100
活性化エネルギー	57, 58
カテコール	88, 89, 90, 91, 93
カプロラクタム	52
ガラス状	25, 26, 32, 50, 69
ガラス状態	25, 50, 69, 75
ガラス転移温度	25
ガラス転移点	50, 54, 63, 69, 70
カリ明礬	89, 91, 93
仮縫り加工	70
カルボン酸	48, 49, 107
カロチン	83
還元性	20
乾燥剤	109
き	
気化	23
キサントゲン酸ナトリウム	46

気体	23
基底状態	82, 83
機能性	4, 7, 62, 71
吸光係数	89, 90, 91, 93
吸光量	83
吸湿性	48
吸収	83, 84
吸着	72, 73, 76, 86, 87, 90, 91, 92, 96, 97, 98, 102, 105, 109
吸着力	109
経	15
凝集エネルギー密度	63, 64
共重合	98
共鳴	83
共有結合	17, 74, 82, 84, 85, 95, 97, 98
極大吸収	89, 90, 91, 93, 94, 95
金属錯塩	89, 94, 95, 112
く	
草木染	88, 90, 92, 94
グリコール類	52, 53, 54
グリシン	30, 31, 32, 35, 48
グリセリン	103
け	
結合エネルギー	17, 56, 58, 82, 83, 84, 85
結合角	17, 20, 24, 25, 31
結合距離	17, 20, 24, 25, 31, 34, 83
ケラチン	34, 35, 36, 37
限界点	8
原子間距離	17, 18
原子分極	74, 75
元素組成	21, 30, 31
堅牢性	47, 92, 95, 97, 98, 112
こ	
降伏点	8

高分子化合物	26, 49, 50, 51, 53, 60, 61, 63, 69, 74, 75, 98
高分子物質	48, 49
ゴーシュ	19, 20
固体	22, 23, 109
コロイド溶液	100
こんがらかる	7, 13, 17, 25, 26, 63
混成軌道	46, 55, 58, 85
さ	
再生繊維	42, 44, 45, 46, 47, 48, 51, 62, 63, 65, 68, 69, 73, 76, 78, 97, 98, 108, 112
錯化合物	46, 47, 96
酸-塩基反応	58
酸化	103
酸化カルシウム	109
酸化還元電位	90
酸化剤	35, 90, 107, 108
酸化性	20
酸性	20, 27, 37, 57, 59, 89, 93, 95, 97, 103, 106, 107, 112
酸性度	106
酸素	20, 21, 27, 28, 29, 38, 39, 52, 77, 78, 89, 90, 93, 94, 95, 96, 98, 104, 112
酸素指数法	78
3 態	22
し	
ジアセチルセルロース	45
ジアゾカップリング反応	95, 112
紫外線	83
色相環	81, 83
σ 結合	56, 58, 82, 83
ジクロロベンゼン	110, 113
シスチン	35, 36, 37
システイン	30, 35, 37
脂肪酸	103

絞り染	100
染み抜き	105, 106, 107, 108
示差走査熱量計	23, 24, 25
自由エネルギー	56
重合度	24, 31, 34, 35, 39, 53, 54, 55, 56, 59
柔軟性	34, 40, 41, 42, 49, 63, 70, 111
重量平均分子量	21, 22
ジュワー瓶	66
状態図	22
状態方程式	20
樟脳	21, 109, 110
食塩	29
触媒	44, 46, 47, 53, 54, 57, 59, 96
シリカゲル	109
親水性	98, 104, 105
人造絹糸	47, 48
す	
水酸基	38, 39, 40, 44, 45, 46, 48, 49, 60, 73, 88, 89, 90, 91, 93, 94, 97, 98, 104
水素結合	27, 28, 29
水素陽イオン	27, 57, 106
水分率	71, 72, 73, 76, 78
スタッガード	18, 19
せ	
正 4 面体構造	17
静止摩擦力	10
成長反応	59
静電引力	10, 17, 29, 34, 73, 97, 102, 105
正電荷	27, 29
静電気	73, 76, 113
石鹼	103, 104
セリシン	30, 31, 33
セリン	30, 31, 32, 35, 44, 48, 97, 103
セルロイド	44

セルロース...4, 27, 29, 37, 38, 39, 40, 44,
45, 46, 47, 48, 52, 63, 65, 73, 97, 108
 セロファン.....46
 遷移元素.....59
 染色 .6, 81, 86, 87, 88, 90, 91, 92, 94, 95,
97, 98, 99, 100, 101, 112
 洗濯13, 86, 94, 97, 98, 102, 104, 105, 107,
108, 113
 染色97, 98, 101, 102, 105, 113
 染料86, 87, 88, 91, 92, 94, 95, 96, 97, 98,
99, 100, 101, 102, 105, 106, 107, 108,
112

そ

塑性.....8, 26, 50, 51, 69, 71, 77

た

褪色.....86, 91, 96, 97, 98, 108, 113
 帯電.....73, 74, 76
 耐熱性.....94
 耐光性.....94
 太陽光スペクトル.....81
 対流.....66, 67, 68, 69
 縦糸.....14, 15, 99
 弾性8, 9, 40, 41, 42, 51, 55, 59, 60, 62, 64,
69, 111
 弾性変形領域.....8
 弾性率.....8, 60, 62, 64
 炭素＝炭素 2 重結合52, 55, 56, 58, 59, 61,
64, 78, 82, 83, 95, 96, 107
 炭素鎖..17, 20, 25, 31, 34, 49, 50, 51, 57,
59, 60, 83, 98
 炭素繊維.....60
 炭素－炭素単結合..20, 24, 52, 55, 61, 82,
95
 タンニン ..88, 89, 90, 91, 92, 94, 96, 100,
107

タンニン酸.....88, 90
 断熱効果.....66
 蛋白質4, 13, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35,
36, 37, 38, 43, 49, 52, 108

ち

チーグラール触媒.....59
 チオグリコール酸ナトリウム.....37
 窒素＝窒素 2 重結合.....95, 96, 112
 着火時間.....77
 中空糸.....71
 潮解性.....109
 沈殿速度法.....22

つ

通気性.....14, 62, 72

て

鉄タンニン錯塩.....91
 テトラクロロエチレン.....105
 テレフタル酸.....52, 53, 54, 98
 転移温度.....24, 25, 26
 電気エネルギー.....75
 電子対.....27, 57, 58, 85
 電子分極.....74, 75
 電導性.....76
 天然繊維33, 41, 42, 43, 44, 47, 51, 62, 65,
66, 68, 69, 73, 76, 78, 98, 108, 111
 でんぷん.....100

と

銅アンモニア...45, 46, 47, 64, 70, 72, 73,
77, 80
 投影法.....18
 動作性.....4, 7, 62, 71
 動摩擦力.....10
 ドライクリーニング.....105, 108

トリクロロエチレン	105	発光量	83
泥染め	88, 92	発泡ポリスチレン	67
な			
ナイロン12, 33, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 61, 63, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 98, 112		反応開始剤	53
捺染	101	反応染料	97
ナトリウムヒドロサルファイト .87, 90, 107		反応停止剤	59
軟化点	50, 69, 70, 77	ひ	
に			
二酸化炭素	29	非イオン性界面活性剤	103
ニトロセルロース	44	<i>pKa</i>	106
二面角	17	光エネルギー	83
乳化	103, 104, 105	光の散乱	22
ね			
熱エネルギー	23, 24, 25	非局在化	83
熱可塑性	69, 71, 77	ビスコース 45, 46, 47, 64, 67, 68, 70, 72, 73, 77, 80	
熱伝導	66, 67, 68, 69, 70, 77	引っぱり強さ . 8, 9, 40, 41, 42, 47, 51, 54, 60, 64, 65, 69, 70, 111, 112	
熱伝導度	66, 67	ヒドロキシ酸	48, 49, 50, 52
燃焼時間	77	ビニロン	60, 64, 70, 72, 73, 77, 78, 80
燃焼速度	77	表面積	28, 109
粘性	22, 25, 26, 63, 69, 100, 101	ピロガロール	88, 90, 91, 93
粘度法	22	ふ	
は			
配位結合	58, 85	フィブロイン	30, 31, 32, 33, 43, 51
π 結合	56, 82, 83, 84	フェノール	49, 88, 89, 90, 91, 93, 107
配向分極	74, 75	フェルト	13
機織	14, 15, 16, 62, 68	輻射	66, 83
破断伸び	8, 40, 42	負電荷	29
破断伸び率	40	ブドウ糖37, 38, 39, 44, 45, 46, 47, 48, 52, 86, 88, 92, 97, 104	
破断歪み	62, 64	ふのり	100, 101
発光	83	プラスティック	26, 33, 44, 51, 52, 60
		プルプリン	91, 92, 93, 94
		分子間力	22, 23, 25, 26, 63, 69, 97, 98
		分子量 . 20, 21, 22, 23, 25, 31, 34, 39, 48, 50, 100	
		分子量分布	21

へ

平衡28, 72, 73, 102, 106

ヘキサメチレンジアミン50

ペプチド結合30, 32, 97

ベンジン105

ベンゼン48, 49

ベンゾキノン類.....90

ほ

防寒効果68

放電73, 75, 76, 113

保温性..16, 34, 41, 42, 48, 62, 66, 71, 77,
78, 113

保湿度.....62, 72

補色81, 83, 84, 85, 95

没食子酸88, 89, 90, 91

ポリアクリル酸.....60

ポリアクリレート60

ポリアクリロニトリル.....60, 63, 70

ポリエステル53, 54, 61, 65, 98

ポリエチレン...20, 21, 31, 54, 59, 63, 64,
65, 70, 72, 74, 75, 76, 109

ポリ塩化ビニル59, 63, 64, 70, 74, 75, 78,
79, 80

ポリスチレン...20, 21, 23, 24, 25, 26, 31,
63, 64, 67, 75

ポリプロピレン59, 64, 65, 67, 70, 72, 73,
74

ポリメタクリル酸.....60, 63, 75

ポリメタクリル酸メチル60

ポリメタクリロニトリル60, 63

本結び.....12, 17

ま

マグネシウム29

摩擦係数 9, 10, 11, 13, 16, 17, 37, 68, 70,
71

摩擦力 .. 10, 11, 12, 14, 16, 26, 37, 63, 68

摩耗 8, 9, 47, 51, 62, 64, 71, 108, 112

摩耗寿命 9, 48, 62, 64, 65

繭..... 28, 30, 31, 33, 43, 47, 62

め

メリヤス 13, 14, 16, 62

も

木綿 . 4, 12, 13, 14, 15, 37, 38, 48, 88, 92,
97, 100

もやい結び 12

ゆ

誘電極性..... 73, 74

誘電率 29, 74, 75, 76

歪み... 8, 9, 40, 41, 42, 55, 62, 64, 65, 69,
111

よ

陽イオン 27, 28, 29, 57, 104, 106

溶液 103, 109

溶解度 28, 44, 54, 86, 88, 91, 94, 96, 102

溶媒 28, 106

横糸 14, 15, 99

汚れ 5, 102, 104, 105, 106, 107, 108

繕り .11, 12, 13, 16, 35, 37, 68, 70, 71, 86

ら

ラクタム化合物 49, 52

ラシャ 13

り

リコピン 83

硫酸銅 46, 47

流動性 25, 69

れ
励起状態82, 83
レイヨン42, 45, 46, 47, 48, 64, 67, 68, 70,
72, 73, 74, 77, 78, 79, 80

ろ
ロイコインディゴ86, 107

ろうけつ染 100

わ
綿火薬 44