

## 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めますから、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縊ることができますから、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)では倭約令が発令され、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

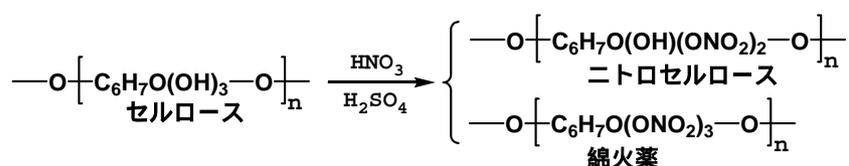
表 5 - 2 天然繊維の価格変動(\$/kg)

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  $\text{CH}_2\text{OH}$  (1 級水酸基) と 2 個の  $\text{CHOH}$  (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。

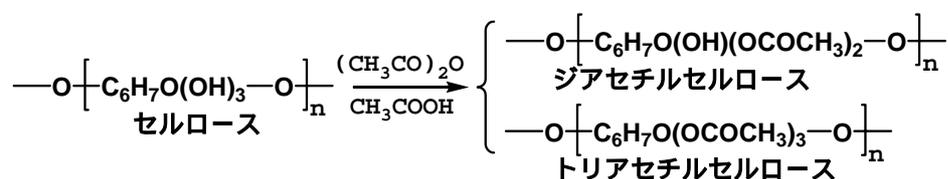


式5 - 1 セルロースのニトロ化反応

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 級水酸基がキサント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サント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、キサントゲン酸ナトリウムの部分が中和されると共に二硫

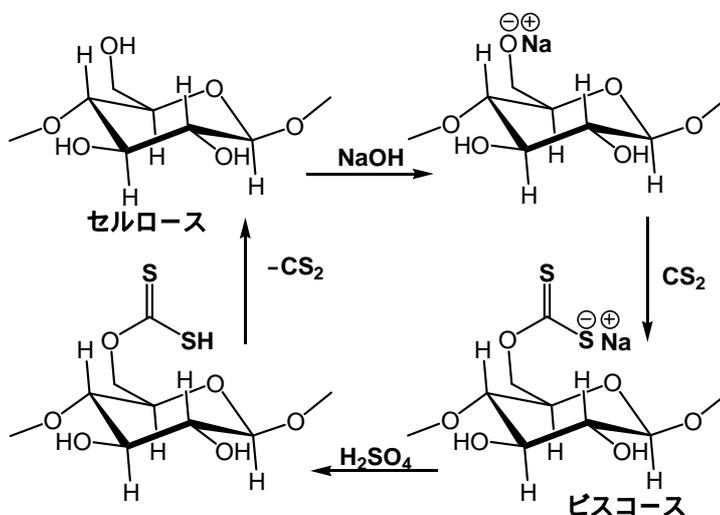


図5 - 1 ビスコスレイヨンの生成反応

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。



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十分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-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-アミノ酸、-アミノ酸、-アミノ酸、-アミノ酸、-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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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、 $\beta$ -アミノ酸が2量化したピリダジンジオンは  $\alpha$ -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。 $\alpha$ -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  $\alpha$ -アミノ酸や  $\beta$ -アミノ酸や  $\gamma$ -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  $\alpha$ -アミノ酸と  $\beta$ -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個以上の長い鎖状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。

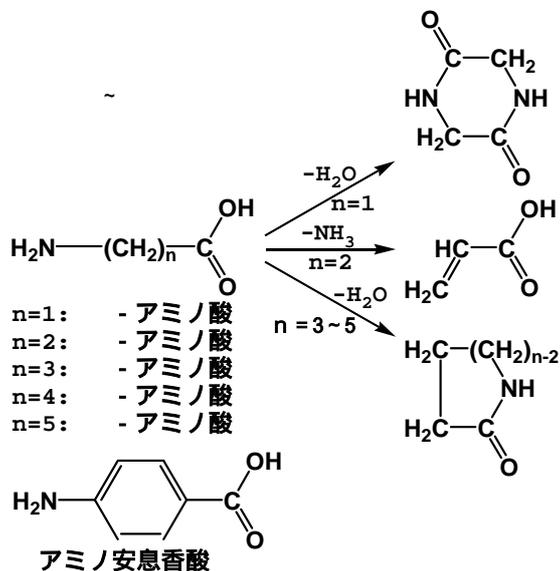


図5-3 アミノ酸の構造

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、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。 $\alpha$ -ヒドロキシ酸や  $\beta$ -ヒドロキシ酸や  $\gamma$ -ヒドロキシ酸や  $\delta$ -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当と思われます。

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。

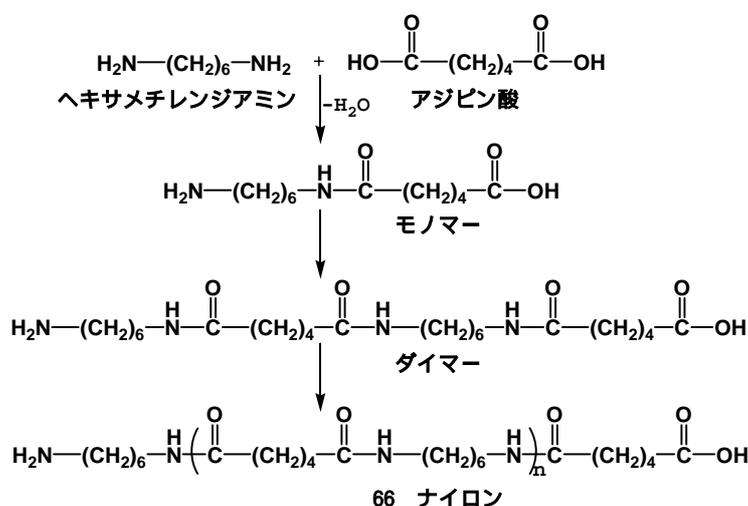


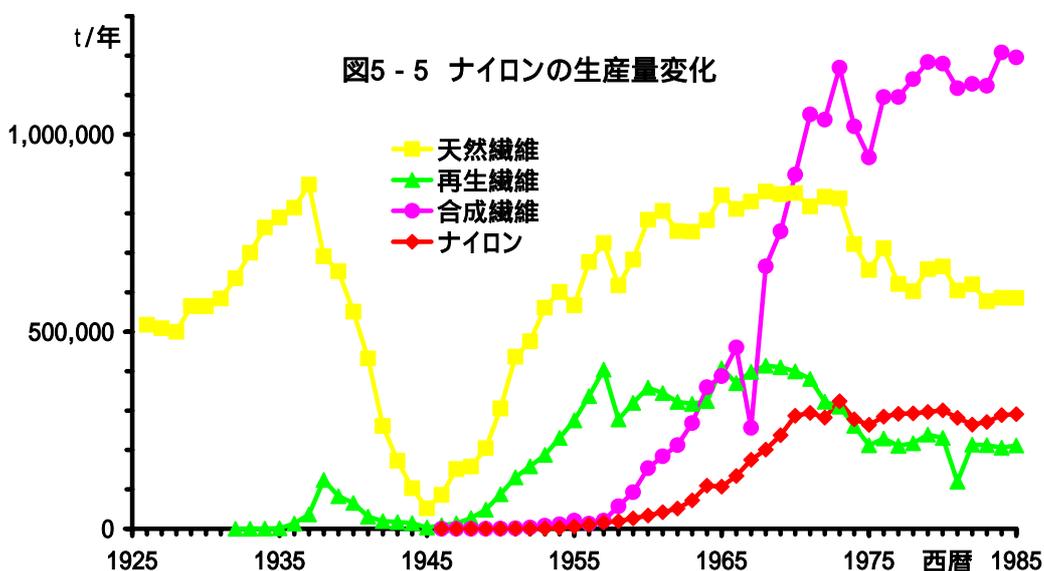
図5 - 4 66 - ナイロンの合成経路

高温の状態では熔融した物質を冷やしながらか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櫛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  $\text{-NH}_2$  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ことができずから、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を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  $\text{-NH}_2$  アミノ酸や  $\text{-COOH}$  アミノ酸や  $\text{-COOH}$  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  $\text{-NH}_2$  アミノ酸と  $\text{-COOH}$  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。 $\text{-NH}_2$  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  $\text{-C(=O)NH-}$  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、 $\text{-C(=O)NH-}$  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經由して

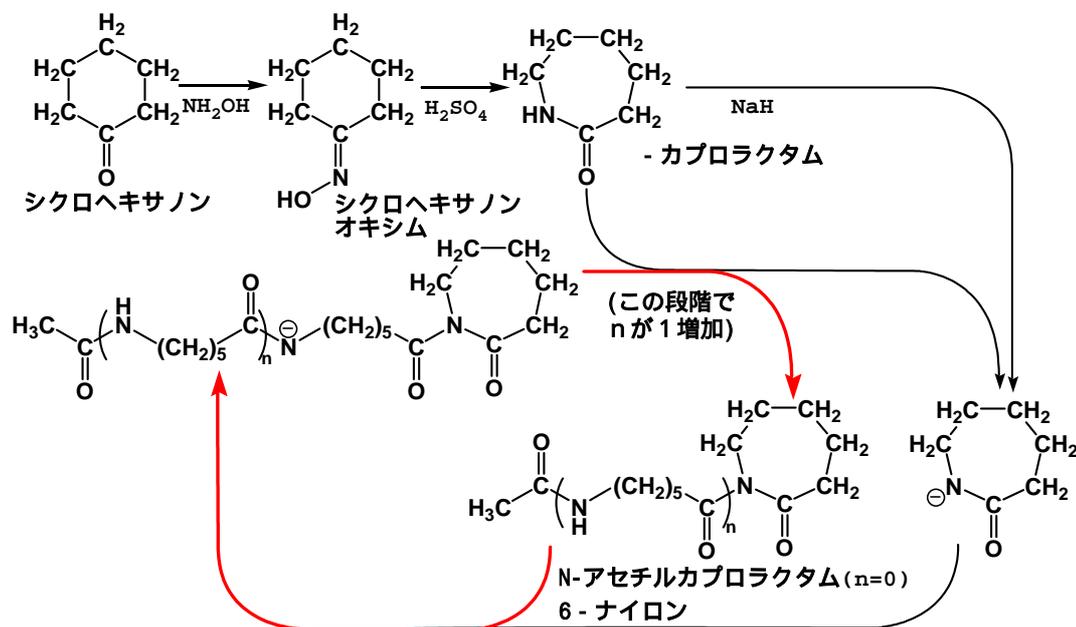


図5-6 6-ナイロンの合成経路

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の調製が可能にな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の合成に用いられ

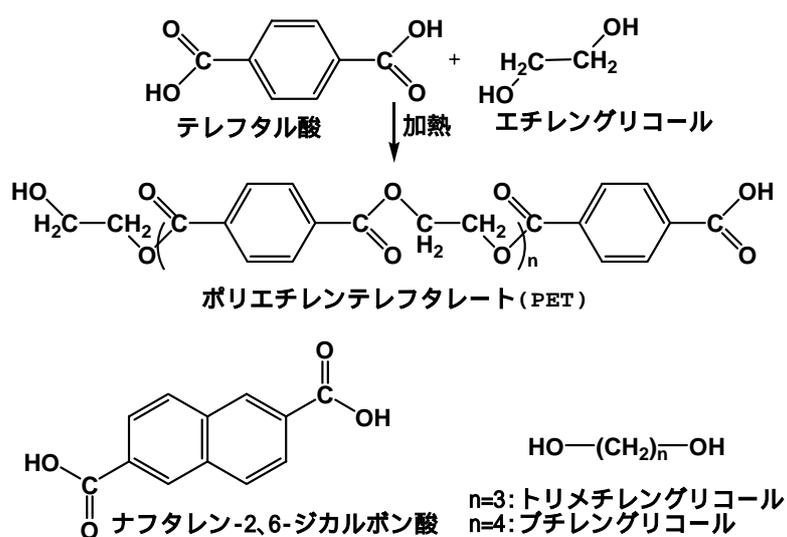


図5-7 ポリエステルの生成経路

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の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の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割合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。

このポリエチレンテレ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 ( )	融点 ( )
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。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 (sp<sup>2</sup> 混成軌道) を作ります。sp<sup>2</sup> 型の電子は

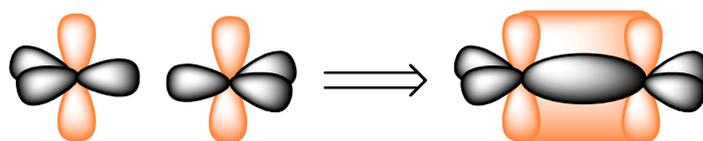


図5 - 8 sp<sup>2</sup>型炭素から炭素 = 炭素2重結合

図 5 - 8 に黒色で示すような 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 電子がその側面で相互作用します。 電子の正面で相互作用した

結合よりも、電子の側面の相互作用による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。

結合と組み合わせることにより、やっと結合が維持されます。sp<sup>2</sup>型とsp<sup>2</sup>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(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結合が開裂して、結合エネルギーの大きな結合が炭素-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。

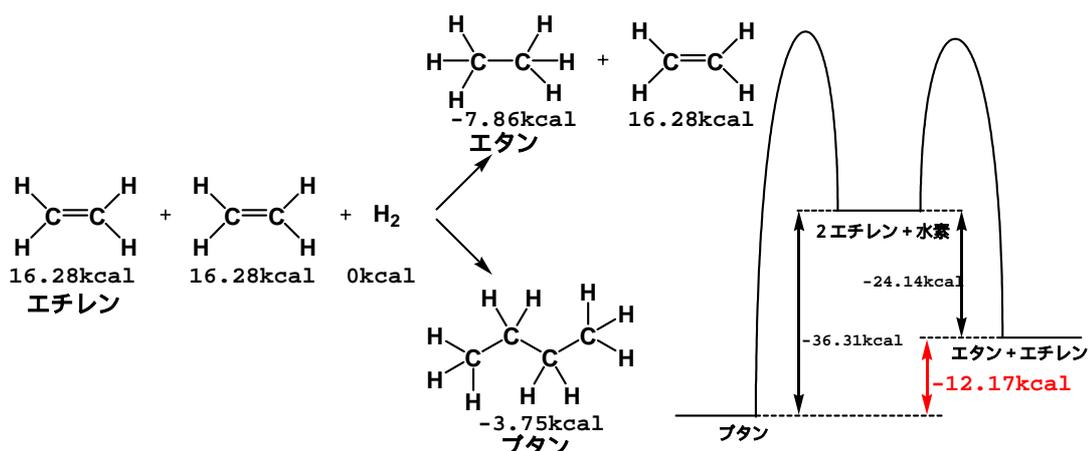
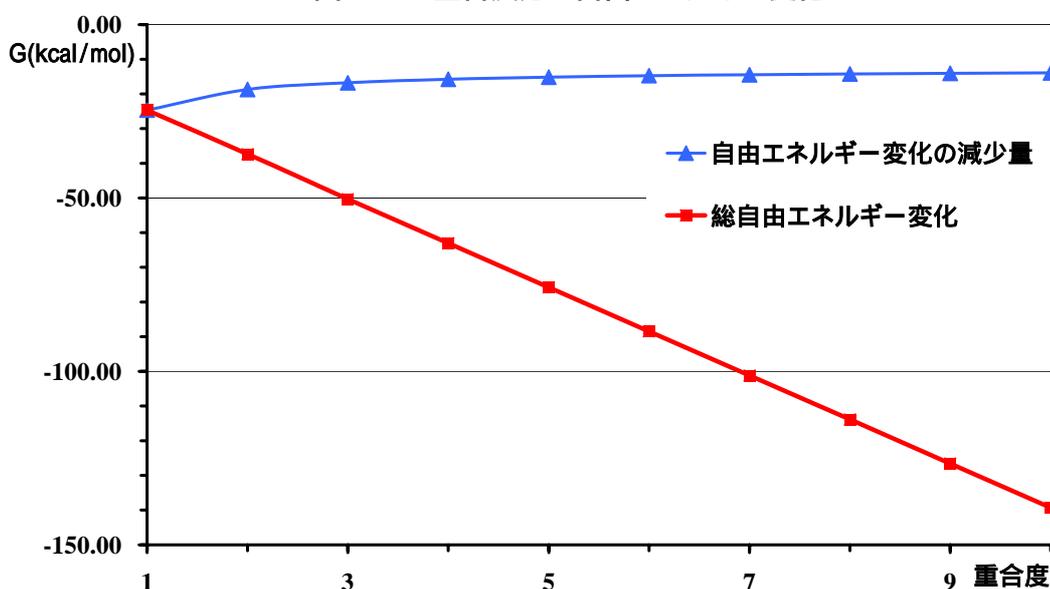


図5-9 エチレンと水素の仮想的反応の自由エネルギー変化

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<sub>a</sub>)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 (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。

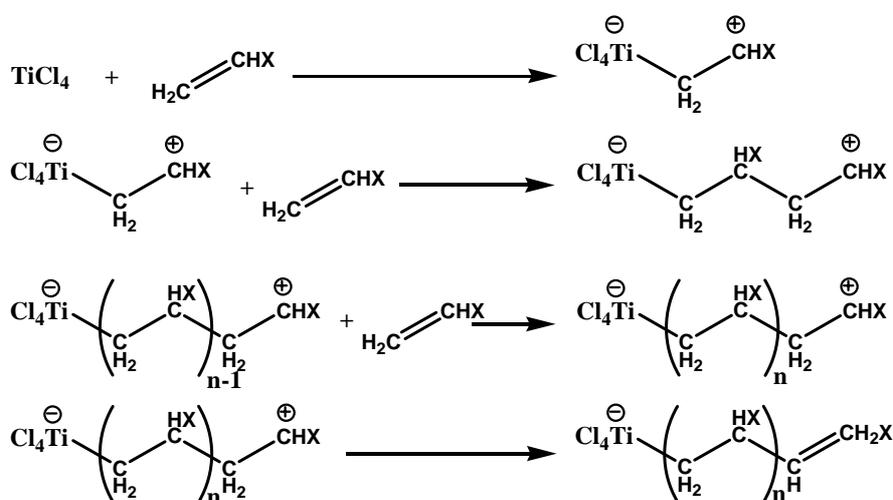
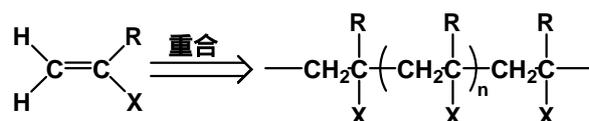


図5 - 11 炭素 = 炭素2重結合化合物の陽イオン重合

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 <sub>3</sub> , R=H: ポリプロピレン              | H: X=COOH, R=H: ポリアクリル酸                                   |
| C: X=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R=H: ポリスチレン | J: X=COOCH <sub>3</sub> , 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 <sub>3</sub> : ポリメタクリル酸                   |
| E: X=OCOCH <sub>3</sub> , R=H: ポリ酢酸ビニル           | L: X=COOCH <sub>3</sub> , R=CH <sub>3</sub> : 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 <sub>3</sub> : 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(CH<sub>3</sub>)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。

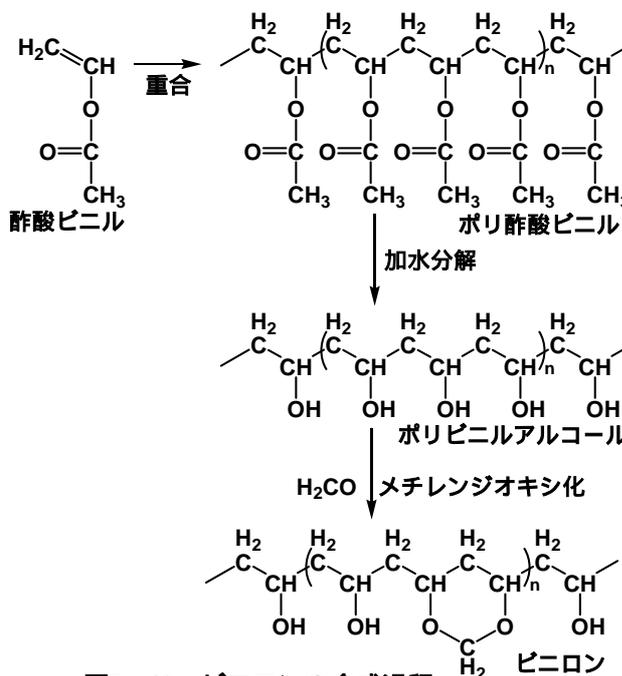


図5 - 13 ビニロンの合成過程

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( $\text{CH}_3$ )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。

