繊維の歴史

History of Fiber

梶 慶 輔

1. はじめに

繊維の歴史の範囲は極めて広く、その全てを明らかにすることはとうてい不可能です。ここでは、繊維を通常の種類にしたがって天然繊維と化学繊維(人造繊維)に大別し、化学繊維をさらに再生繊維、半合成繊維、合成繊維に細別し、各項目についてその歴史を垣間見ることにしましょう。ただし、無機繊維については割愛します。また、合成繊維の開発に際しては高分子の概念が不可欠でしたので、有名な高分子説論争と繊維構造の歴史についても述べたいと思います。最後に今後の動向について簡単に触れます。

さて、人間が生きて行く上で最も重要なものは「衣、食、住」です。それゆえ、衣料の原料である繊維は人類の歴史とともにあると言っても過言ではないでしょう。人類が植物や動物から繊維を分離採取して布などにして用いたのは、少なくとも1万年以上前です。このことは、百数十年前にスイス・イタリア国境近くで発見された古代の湖底都市から出土した織布から分かったのですが、それらは、もちろん麻や獣毛などを手で紡いだ糸を手織りしたものでした。

天然繊維が専門集団によって多量に生産されるようになったのは大体今から4,000~5,000年前頃です。それに比べますと化学繊維の歴史は150年程度で極めて短いものですが、繊維科学の歴史という点ではより重要でしょう。

2. 天然繊維

はじめに述べましたように、人類がその歴史において最も長く利用してきた繊維は天然繊維です。したがって、繊維の歴史は天然繊維から始めるのがよいでしょう。ここでは、そのなかで最も重要な四大天然繊維と呼ばれるアサ(麻)、コットン(綿)、シルク(絹)、ウール(羊毛)についてお話ししましょう。それらの主な生産地は、エジプト(麻布)、インド(綿布)、中国(絹織物)、ペルシャ(毛織物)でした。

これらの製品は、後にシルクロードを経て交易品として取り引きされ、アジア、中東、ヨーロッパに広く流布しました。ちなみに、マルコ・ポーロが1291年に中国に旅した費用はヴェネスの絹商会と木綿商会が支出したということです。

2.1 アサ(麻)

麻には、フラックス(flachs 亜麻[あま])、ヘンプ(hemp 大麻[たいま])、ラミー(ramie 苧麻[ちよま]、苧[からむし])、ジュート(jute 綱麻[つなぞ]、黄麻[おうま])など多種類のものがありますが、品質にすぐれ歴史上最も重要なものは亜麻です。亜麻は、4,000~5,000年前頃からエジプトやメソポタミヤで栽培され、特にエジプトでは14世紀末まで世界一の生産量を誇りました。エジプトのミイラが亜麻布で包まれていることは良く知られていますが、漂白した純白の亜麻の衣服は当時の王や貴族の衣服に用いられました。8世紀地中海にイスラム国家ができると、亜麻はサラセン人によってシチリア島に伝えられイタリア、スペインを経てヨーロッパ全域に広がりました。ライン川の河口に近いオランダ、ベルギーは、その交易の中心地になるとともに主要な生産地としても栄えました。産業革命により綿製品が主流となるまでは、ヨーロッパの基本繊維は亜麻で、下着をはじめシャツ、枕カバーなど全てに用いられました。現在、リンネル(またはリネン)と呼ばれているのは、亜麻の薄地織物のことです。

日本でも縄文時代から麻が用いられていたようですが、その種類は苧麻と大麻です。それらは、飛鳥時代にはすでに衣料として貴族から庶民にいたるまで広く利用されていました。中世になると苧麻の栽培の方が多くなりましたが、その主要産地は信濃、越後で、江戸時代には越後上布、越後縮が名産となりました。なお、大麻の花や葉から作られる麻葉がマリファナであり、麻酔と言う語はこれからきています。

2.2 コットン(綿)

綿は、古代インドのインダス川流域(現パキスタン)のモヘンジョダロ遺跡および南アメリカのペルーでいずれも4,500~5,000年前頃から栽培されています。これらの原種は、インド産が大きな染色体をもつ2倍体(AA)であるのに対し、ペルー産は小さな染色体をもつ2倍体(DD)です。

KEISUKE KAJI
京大名誉教授 工学博士
〒540-0037 大阪市中央区内野町1-1-5-304
Tel: 06-6943-1357 Fax: 06-6943-1357
E-mail: kkaji@bos.meta.ne.jp
〈専門〉高分子構造・物性
〈趣味〉囲碁、日本の古代史

紀元前 327 年アレクサンダー大王のインド遠征によって、インド産の美しい綿織物がアラビアやヨーロッパにもたらされました。同時に、綿の栽培もエジプトで行われました。2 世紀頃には、綿栽培はアラビア商人によってヨーロッパにも伝えられましたが、綿が熱帯産であることからその北限は北緯 40° とする地中海に面した半島や島々まででした。

他方、南米産の綿はコロンブスの新大陸発見によってヨーロッパにも知られるようになるとともに、いつしか旧大陸の綿との交雑が生じ 4 倍体(AADD)の新種が誕生しました。この新種は、従来のものに比べて繊維長が約 2 倍で地毛が少ないという優れた品質であったため、急速に北米南部および南米北部に広まり、18~19 世紀には旧大陸でも栽培されるようになりました。これら新種のうち南米北部原産のもの(*Gossypium barbadense*; バルバドス島木綿の意)は、新大陸では西インド諸島にも移植されたもので海島綿(Sea Island cotton)と呼ばれ、旧大陸に移植されたものはエジプト綿と呼ばれました。また、中米原産のもの(*Gossypium hirsutum*; 長剛毛木綿の意)は陸地綿(American Upland cotton)と呼ばれアメリカの主要品種となりました。すなわち、19 世紀中頃にはアメリカ南部は「綿花王国」と呼ばれ、イギリスで生産される機械綿布の原料の 75~80% を占めました。しかし、その陰には黒人奴隷の苛酷な重労働があったのです。

日本で、木綿製品が朝鮮から多量に輸入されるようになったのは室町時代で、木綿が本格的に栽培されるようになるのは 15 世紀中頃であったとされています。16 世紀後半には生産量が増大し一般庶民も使用出来るようになりました。明治以降、日本は紡績機械の導入により綿布の大規模な生産体制が整い、飛躍的な発展を遂げるようになります。

2.3 シルク(絹)

絹はかいこ(家蚕 *Bombyx mori*)のまゆ(繭)から取り出されますが、このことが初めておこなわれたのは中国の神話時代(三皇五帝時代)で、炎帝神農氏の夫人が紀元前 2698 年に行ったとされています。また、その約 200 年後黄帝の妃(西陵氏)が養蚕の技を起し織機も発明したことが文献に記されています。しかし、その方法は長い間国外秘とされ、中国国内でのみ生産されましたが、製品である絹織物は 2~3 世紀頃にはチベットを経て新疆・インドに伝わりました。5 世紀頃には、ギリシャ・ローマにももたらされ珍重されましたが、秘法が流出することはありませんでした。製法が外部に漏れたのは、5 世紀頃ホータン国(現中国新疆ウイグル自治区)の国王の願いにより中国の王女が降嫁したとき冠をつけた髪の中に蚕種をかくして持出したのが最初とされています。ちなみに、この「蚕種西遷説話」の板絵(6~8 世紀頃の製作)は 20 世紀になってイギリスの探検家オーレル・スタインによってホータン近郊のダンダンウィリク遺跡で発見され、現在は大英博物館に保存されています。ホータンは今も養蚕業の盛んな土地です。さら

に、ビザンチン帝国のユスチアヌス帝は、2 人のペルシャ人宣教師と契約し、552 年中国での伝道の帰路、蚕の産卵紙と桑の種子を竹の杖の中に隠して持ち帰り、その飼育に成功しました。コンスタンチノープルが養蚕の中心地になったのはこのような理由によります。12 世紀頃になりますと養蚕はシシリー島に移り、さらにスペインを経て 15 世紀頃にはフランスのリヨンがその中心地となりました。リヨンが今も絹織物で有名なのはそのためです。その後、養蚕は欧州全域に広まりますが、アメリカ大陸では殆どその移植に失敗しました。

日本には、応神天皇(270-310)の頃、百済から弓月の君(秦氏)や阿智王(漢人)の一族が帰化したとき養蚕・機織りの技術をもたらしました。大和朝廷は、これらの帰化人を優遇し積極的に絹織物業の振興をはかりました。しかし、古代から江戸中期に至るまで国産生糸の品質は悪く、高級絹織物には輸入品である唐絹が使用されました。江戸期には絹織物の需要が急増したため幕府は輸入制限を行うとともに国内生産を奨励しました。その結果、元禄時代から絹織物の原糸は唐糸(からいと)から和糸(わいと)へ切替えられていきました。明治になると国産生糸の製糸に輸入機械あるいはそれを改良したものが用いられ、さらに高等蚕糸学校のような専門学校を作り技術の発展に努めた結果、世界一の生糸生産国になりました。

2.4 ウール(羊毛)

牧羊の歴史は古く、紀元前 8,000 年頃にはメソポタミアですすでに行われていたようです。シュメールの都市ウルでは、紀元前 3,200 年頃には毛織物工場が作られ、紀元前 2,000 年頃には 6,000 人以上の女工が紡糸のために働いていたことが記録されています。

紀元前 200 年頃には、ローマ帝国でギリシャ産の牡羊とイタリア産の牡羊から優れた Tarentine 種が作られました。シーザーは軍隊用の衣料確保のため牧羊と羊毛工業を奨励し、植民地であるヨーロッパ各地に広めました。責任者コルメラは、自分の居住地スペインで牧羊を盛んにするとともに品種改良も行いました。彼は、Tarentine 種と小アジア産の Laodicean 種を交配させ、今のメリノ種の祖先を造り出しました。その後、スペインを占領したムーア人によって改良が加えられ、細くて美しいメリノ種が完成しました。

10~11 世紀の地中海貿易の重要な商品は毛織物であり、その取引きの中心地はイタリアで、ヨーロッパ商人とアラビア商人との間で行われました。12 世紀に入るとフィレンツェは絹と毛織物の工業生産地となり、貿易の中心地はフランスのシャンパーニュ地方へ移りました。この頃、フランドル地方(ベルギー)で最も品質の良い厚地で高密度の毛織物であるラシャ(羅紗; raxa [ポルトガル語])が製造されるようになりました。14 世紀のスペインでは、ヨーロッパの羊毛不足を補うためメリノ羊を飼育し始め、王権の庇護の下大規模になって行きますが、15~16 世紀の新大陸発見やインド航路発見によってさらに盛んになり、毛

織物と絹織物はスペインの2大産業となりました。

ローマの植民地でもう1つの主要な羊毛の生産地はイギリスでした。この国では、10世紀頃牧羊が盛んになり長くて粗い剛毛種の羊が飼育されました。その後一時衰退しますが、14世紀後半から再興し15世紀末には原料(羊毛)の輸出国から製品(毛織物)の輸出国へ転換しました。16世紀に入るとイギリスは毛織物でスペインと対立するようになり、スペインの商船を掠奪するようになりますが、無敵艦隊を破ってからはイギリスの掠奪貿易はその激しさを増しました。その後、イギリスの植民地であるニュージーランドやオーストラリアでは品種改良が盛んとなり、メリノ種とリンカーン種の間雑種を開発し、高級手編用毛糸を生産しました。

日本では、羊毛は時折輸入されましたが、羊の飼育が行われるのは幕末になってからでした。羊毛工業が最も盛んになるのは1887～1897年ですが、これは軍需用毛織物の必要性からで、その後の成長は殆どありませんでした。

3. 化学繊維-半合成繊維と再生繊維

化学繊維(Chemical Fiber)は人造繊維(Man-Made Fiber)とも呼ばれ、天然繊維(Natural Fiber)に対する名称です。これには再生繊維(Regenerated Fiber)、半合成繊維(Semi-synthetic Fiber)および合成繊維(Synthetic Fiber)があります。再生繊維は天然材料を化学処理して溶液とし紡糸した後、後に元に戻したものの、半合成繊維は天然繊維を化学的に修飾したものの、合成繊維は天然材料以外の合成高分子から作る繊維です。以下、これらの繊維について大体歴史的な順序にしたがって述べますが、合成繊維が本格的に出現するまでには高分子の概念の確立とそれに伴う繊維構造の研究の歴史がありますので、それらについては、節を改めて述べることにします。

3.1 半合成繊維

ここでは、最初の化学繊維として重要なニトロセルロース繊維とアセテート繊維について述べます。

3.1.1 ニトロセルロース繊維

ドイツの化学者であるシェーンバイン(C. F. Schoenbein)は、1946年ニトロセルロース(硝化綿)を偶然発見しました。彼は、自宅の台所での実験中、混酸(硝酸と硫酸の混合液)を誤って机の上にこぼし、手元にあった木綿のエプロンで拭き取って洗った後ストーブの上で乾かしていたところ途中でエプロンが燃え上がりました。その原因を追求することによって、彼はニトロセルロースの発見に至りました。しかし、これが直ちに繊維化されたわけではありません。当然、最初は火薬としての利用が考えられ「綿火薬」と名付けられました。その後、彼はより安全なニトロ化度の低い「ピロキシリン」を開発し、これをエーテルとアルコールの混合溶媒に溶かした「コロジオン」を開発、傷口に塗る水絆創膏(みずばんそうこう)として普及しました。このコロジオンは、常備品として人々の手元に

置かれていましたので、怪我が切っ掛けでいろいろな発明をもたらしました。これこそ本当の「怪我の功名」で、1863年のアメリカのハイアット(J. W. Hyatt)によるセルロイドの発明(当初はビリヤードの象牙の玉の代用品として開発)、1875年のノーベルのダイナマイトの発明はその代表例です。シャルドンネのレーヨン(人造絹糸)の発明も「怪我の功名」によってなされますが、この場合は写真乾板用のコロジオンを誤ってこぼすというものでした。有名な化学者でかつ細菌学者であるパスツールは、当時蚕の伝染病でレーヨンの絹工業が壊滅の危機に瀕していたためその防御のための研究を行っていました。その助手をしていた若い化学者シャルドンネ(H. de Chardonnet)は、この状況から絹の代用品の開発の必要性を確信するようになりました。彼は、蚕と類似の方法で人工の絹を作ることを目指していましたが、1878年のある時、彼が暗室で仕事をしているときコロジオンをこぼし、後で溶媒が一部蒸発して粘くなった液体を拭き取ると細くて長い絹状の糸を引くことに気がしました。(上出健二、高分子、50、405(2001)では、詳細が少し異なる。)これを契機にコロジオンを使うこととし、ニトロセルロースを蚕の餌である桑のパルプから製造することに成功しましたが、繊維化の実験の方は上手くいきませんでした。1883年イギリスのスワン(J. W. Swan)は、ニトロセルロースの氷酢酸溶液を紡糸して繊維化に成功し、ロンドンの博覧会に出品し初めて「人造絹糸(Artificial Silk)」と命名しました。この名前は、その後1925年にアメリカで「レーヨン(Rayon)」と改名されました。翌1884年には、上述のシャルドンネは脱硝の改良をするとともにスワンと同じ方法を用いて繊維化することに成功しました。彼は、この繊維から作った織物を1889年パリで開催された万国博覧会に出品しました。それは、絹のような光沢と手触りがありかつ洗濯が可能であったため、大評判となりグランプリを獲得しました。そのお陰で工業化の資金も得られ、1892年世界で初めて人造絹糸の工場生産が行われました。この繊維は「シャルドンネ人絹」として普及しましたが、非常に引火し易いという欠点があったため、しばしば事故を起こし改良が望まれました。

3.1.2 アセテート

アセテートとは酢酸セルロースのことですが、1865年シュッツェンベルガー(Schutzenberger)らは、セルロースに酢酸を反応させアセトンに溶解させることに成功しており、これがアセテート法の基本となりました。しかし、その工業化が行われたのはずっと後のことです。1894年酢化反応の触媒として塩化亜鉛や硫酸が有効であることが発見され、1899年クロス(C. F. Cross)とベバン(E. J. Bevan)は酢酸セルロースの工業化に関する特許を取得しました。1901年と1911年にスイスのドレフュス兄弟(H. Dreyfus, C. Dreyfus)は、この酢酸セルロースを燃えやすいニトロセルロースのセルロイド代替品としての不燃性フィルムやラッカーに応用する特許を得ました。1916年イギリスと

アメリカは、ドレフュス兄弟を招いてアセテート工場を建設し主にラッカーを軍用飛行機用に生産しました。第一次世界大戦(1914-18)終了後は、その需要が激減したため繊維用途が開発されました。イギリスでは1924年ブリティッシュ・セラニーズ社(British Celanese, Ltd.)が、アメリカでは1924年その子会社であるアメリカン・セラニーズ社(American Celanese Company)がアセテート繊維の少量生産を始めました。しかし、繊維は光沢があり美しいものの疎水性であるため当時の染料では染まらず、1927年には生産中止になりました。その後、1940年代になって研究が再開され、1950年代後半から世界の各社が生産を開始しています。

3.2 再生繊維

3.2.1 銅アンモニアレーヨン(キュブラ)

前述のシャルドンネ人絹の欠点を改良したのが銅アンモニアレーヨン(Cuprammonium Rayon キュブラ)であります。1857年ドイツのシュバイツァー(M. E. Schweitzer)は、すでにセルロースの溶媒として青色の銅アンモニア溶液を発見していましたが、ドイツの化学者フレメリー(M. Fremery)とオーストリアの技術者ウルバン(J. Urban)は、セルロース原料に綿(リンター)を用いてシュバイツァー溶液から繊維を作る技術を開発し、1899年にグランツシュトッフ社(Glanzstoff Fabriken)を設立して工業化しました。その後、1901年ティーレ(E. Thiele)によって考案された流水緊張紡糸法を用いて強力人絹を製造しました。

3.2.2 ビスコースレーヨン

やがて、セルロース原料として綿よりも安価なものが求められ、1892年製紙用の木材パルプを原料とするビスコース法の基本特許がイギリスのクロス(C. F. Cross)、ベバン(E. J. Bevan)、ビードル(C. Beadle)によって出されました。これは、アルカリセルロースを二硫化炭素に溶かすと黄金色の粘稠な液体すなわちセルロースザンテートが得られることを発見したもので、この溶液を「ビスコース(Viscose)」と名付けました。1898年クロスはスターン(C. H. Stearn)と共に電球フィラメントの製造を目的としてビスコースレーヨン開発のための組合を設立し製造実験を開始しました。スターンは凝固浴としてアンモニウム塩を開発し、また機械工のトッパム(C. F. Topham)に依頼して1902年には大規模生産のための紡糸装置も開発し着々と工業化を進めました。しかし、1904年イギリスのコートールド社(Samuel Courtaulds)はこの組合の特許実施権を買収、1905年ドイツ人のミュラー(M. Müller)とコッペ(P. Koppe)によって改良された凝固浴(硫酸と硫酸塩)も導入して、1909年には織物の製造までを行いビスコースレーヨンの代表メーカーとなったのです。

1910年ドイツのグランツシュトッフ社はビスコースの硫酸凝固浴の特許を持っていたので、銅アンモニア法を別会社(ペンベルグ Bemberg 社)に譲ってより有利なビ

スコース法に転換しました。ドイツは、第一次世界大戦中に羊毛や綿花が不足し、それを補うためレーヨンを短く切断して綿の代用としましたが、これをシュターペルファザー(Stapelfaser)と命名しました。英語ではStaple Fiberですが、日本では「スフ」と呼ばれました。この短繊維は紡績上からも実用上からも多くの利点があり、生産効率は10倍に上がりましたが、耐久性や寸法安定性が劣るという欠点があったのです。この欠点を改良したのが旭絹織会社(現旭化成)大津工場にいた立川正三らで1942年「虎木綿」として発表されました。これは、重合度が通常のレーヨンの2倍近くある低アルカリビスコースを高濃度の硫酸浴で緊張紡糸したものでした。彼は、1947年日本セルロース工業(株)を設立しこれを工業生産しました。このスフは海外で高く評価され、ベルギー、フランス、スイスなどでライセンス生産され、フランスのDrischが改良型の「虎木綿-51」に対し「ポリノジック繊維」と名付けました。その後、日本でも東洋紡績などで生産され、改良型「虎木綿-61」も開発されました。

日本でビスコース研究が初めて行われたのは1906年で、当時東京帝大工科大学の学生であった久村清太は、ある町工場でビスコースレーザを試作しています。その後、久村の学友であった秦逸三は1912年に米沢高等工業学校の講師になると直ちにビスコースレーヨンの研究を開始しました。翌1913年には、秦はレーザ会社の技師長になっていた久村と協力してビスコース法による紡糸実験に成功しました。その成果をもとに1915年鈴木商店の資金援助によって実験工場として米沢人造絹糸製造所が設立され、1918年工業生産が開始されました。これが帝人(株)の前身です。銅アンモニア法による研究も中島長次郎によって行われ、1914年に製造実験に成功し工業化されました。

1920年代後半から商社や紡績会社は、次々に外国から技術導入してレーヨン会社を設立し、1937年には日本のレーヨンの生産高は世界第一位になりました。これらの会社は、今日の旭化成、東レ、東洋紡、クラレ、ユニチカなどの前身です。

次に、合成繊維に入る前に、繊維が高分子から出来ているという概念がどうしても必要であったことから、ここで寄り道して有名な高分子説論争と繊維構造の歴史についてお話ししましょう。

4. 高分子説論争と繊維構造の歴史

1861年グラハム(T. Graham)は、物質には結晶になるものと結晶にならないものがあることを示し、それぞれクリスタロイド(結晶質)とコロイド(にかわ質;ギリシャ語“kollaにかわ”)と定義しました。1907年オストワルド(Wo. Ostwald)は、この概念を訂正し、それらが物質固有の性質ではなく同一物質でも存在条件によってどちらにも成り得るとしました。当時、結晶は低分子と考えられていたのでオストワルドの概念に従えばコロイドもまた低分子でなければなりません。それ以降、この概念は広く学会に

普及しました。1880年代からラウルやファント・ホフらにより分子量の測定方法(溶液法)が開発され、セルロース、デンプン誘導体、ゴムなどの分子量がいずれも非常に大きいことが分かってきました。しかし、その解釈に際してはオストワルドの解釈に従って分子間力による会合体であるとし、有名な植物学者ネーグリ(Carl W. von Nageli)が提出していた「ミセル」に他ならないとしました。すなわち、ネーグリはセルロース繊維が複屈折を示すことから、その中には顕微鏡では見えない細長い微結晶粒子が存在すると考え、これをミセル(ラテン語“micella 芯”)と名付けていました(1858)。

上記のような当時の一般的概念に異を唱えたのがH. Staudingerでありました。彼は、1920年の論文で大きい分子量をもつ物質を「部分原子価」で結合した会合体とする考えは間違いであると指摘し、ポリスチレンやポリオキシメチレンに対し今では良く知られている鎖状分子式を提出しました。これが切っ掛けとなって高分子説論争が開始されました。多くの指導的立場にあった科学者達は従来の考えを支持して反対の態度を示しました。特に、開設したばかりのカイザー・ヴィルヘルム繊維化学研究所(ベルリン)の所長であったR. O. Herzogは、この問題は結晶構造が決まれば解決できるだろうと考え、セルロースの結晶構造をX線回折法により決める研究を開始しました。その実験を実際に行ったのは、M. Polanyiでしたが、彼はX線繊維図形を説明する理論式を作り、直ちに結晶構造を決定するのに成功しました(1921)。その結果によると、セルロースの結晶は無水グルコースが縦一列に無限に繋がった1本の真直ぐな巨大分子であるか、無水グルコースが2個つながった分子の集合体であるかのどちらかであるという結論を得ました。しかし、Herzogは後者の結果を採用し低分子説を支持する証拠としました。このため論争は長く続くことになりました。Staudingerは、1926年のドイツ自然科学者および医学者協会の年次会合では孤軍奮闘しますが、そのときX線回折の重要性を認識し自らも種々の分子量をもつポリオキシメチレンのX線解析を行い、単位胞は長い分子の繰り返し周期を与えているに過ぎないことを示しました。これに対しH. F. MarkとK. H. Meyerは、X線的に決めた結晶長からセルロース繊維の結晶はセロピオースが約10個つながった分子が100個分子間力で会合したミセルであり、その繊維はレンガ状の「孤立ミセル」が接着物質(セメント)によって架橋されたものという「新ミセル説」で対抗しました(1928)。しかし、1930年のコロイド協会のフランクフルト会議(Ostwaldが司会)ではStaudingerが分子量と粘度の関係を示す法則を提出し高分子説が有利となりました。この頃、ナチのユダヤ人排斥が激しくなり主な研究者は殆どドイツからいなくなり、高分子説論争の国際会議はドイツ国外に移らざるを得ませんでした。1932年ManchesterでのFaraday Society会議、1934年Madridでの第9回IUPAC会議と年を経るごとに高分子説が有利となり、1935年Cambridge大学で開催された

Faraday Societyのシンポジウムは“The Phenomena of Polymerization and Condensation”と銘打っており、Staudingerはもちろん、ナイロン66の発明で有名なCarothersも招待され高分子説の大合唱となりました。

これに伴ってMarkらも高分子説を認め、繊維構造に対して高分子説に基づいた「ふさ状ミセルモデル」を提出しました(1937)。この構造は、天然繊維に対しては今も有効であります。また、最後まで低分子説の信奉者であったK. Hessも小角X線散乱法により合成高分子の繊維構造を研究し、ふさ状ミセルマイクロフィブリルモデルを提出しました(1944)。後にR. HosemannとR. Bonartはこのモデルを批判し(1960)、A. Kellerによって新たに発見された分子鎖の折りたたみ構造の概念を導入してパラクリスタル層構造モデルを提出しました(1962)。さらに、A. Peterlinは繊維強度を説明するためこのモデルに緊張タイ分子を導入する必要性を認め、折りたたみ鎖マイクロフィブリルモデルを提出しました(1969)。その後、A. J. Penningsらによってシシカバ構造が発見され(1965)、Kellerも溶融延伸物で“row structure”を発見したことから、Peterlinモデルのタイ分子の本質がシシに当たるとし、Kellerらは「かみあわせシシカバ構造モデル」を提出しました(1986)。したがって、現在では屈曲性合成高分子の繊維構造は「かみあわせシシカバ構造」とされています。しかし、ポリエステルのような半剛直性高分子あるいは液晶高分子のような剛直性高分子の繊維に対しては別のモデルが必要であります。

5. 化学繊維-合成繊維

合成繊維で重要なものとして、通常は三大合繊と称されるナイロン、ポリエステル、ポリアクリロニトリルの繊維が挙げられますが、ここでは純粹に日本で初めて開発されたポリビニルアルコール(ビニロン)繊維をも付け加え、おおよそ歴史順に述べることにしましょう。

5.1 ナイロン

1927年アメリカのデュポン社(E. I. Du Pont de Nemours Co.)は、アメリカの化学工業の遅れを取り戻すためには基礎研究が重要であることを認識し、そのための優秀な若い人材を集めました。その一人としてハーバード大学の講師で有機化学者のカローザス(W. H. Carothers)を迎えましたが、彼は1928年の招聘当時32才でありました。カローザスは、直ちに基礎研究を開始しましたが、その目的は当時ヨーロッパで論争されていた「高分子説」を証明するためのもので、長鎖高分子を実際に合成することにありました。その結果として、1931年にはクロロプレンの重合体である合成ゴム「ネオプレン」や脂肪族ポリエステル繊維を開発しました。後者は絹状の強い繊維でしたが、融点が高いという欠点があったため工業化されませんでした。絹のようなより融点の高い合成繊維を目指して開発したのがナイロン6,6(ポリヘキサメチレンアジパミド)繊維で、

1935年に完成し、1938年に世界初の熔融紡糸繊維の工業化に成功しました。同社の副社長 Charles Stine は、宣伝のための講演で有名な言葉を残しています。「ナイロンは、石炭、水、空気といったありふれた物質から作られていますが、これからスチールのように強く、クモの糸のごとく細く、しかも如何なる天然繊維よりも弾性に富んだフィラメントができるのです。」と。また、ナイロン(Nylon)の命名に関しては、“No Run(伝染しない)”や“Nil(虚無)”など諸説ありますが、旧版の Webster の辞典では“Now you look on Nippon.”となっていました。当時の日米関係を反映したものでしょう。なお、カローザス自身は応用研究について行けず鬱病を再発、酒に逃避しました。1936年には結婚するものの直ぐに別居し、1937年フィラデルフィアのホテルで青酸カリ自殺しました。

ドイツでは、IG社(Interessengemeinschaft Farbenindustrie A. G. 企業連合染料工業株式会社)のシュラック(P. A. Schlack)がε-カプロラクタムからナイロン6を合成するのに初めて成功し、1938年に特許を出願、Perlon Lと命名しました。翌年 Du Pont もナイロン6の特許を出願しています。日本では、東レの星野孝平を中心とするグループがナイロンの研究を行い1942年ナイロン6の国内特許を出願、「アミラン Amilan」の商品名を付けました。この技術は東レ独自のものでありましたが、戦後 Du Pont 社から特許侵害で提訴され、1951年資本金を上回る莫大な特許実施権料を支払いました。しかし、そのお陰で輸出市場を確保でき東レは飛躍的に発展しましたので、そのときの経営判断は正しかったとされています。

5.2 ビニロン

ビニロン(Vynlon)繊維は、純粹に日本の研究と技術で工業化された最初の繊維という意味で特記に値します。ビニロンの原料はポリビニルアルコール(PVA)ですが、ビニルアルコールモノマーは不安定で、それからPVAを直接作ることは出来ません。1924年ドイツのコンゾルティウム社(Consortium für elektrochemische Industrie GmbH)の W. O. Herrmann らは、ポリ酢酸ビニルをケン化するとPVAができることを発見しました。彼等は、これを乾式紡糸して水溶性の繊維を製造するのに成功し、1931年その特許を取得、“Synthofil”と命名し手術用縫合糸として製造しましたが直ぐに中止しました。

京都大学の桜田一郎らのグループは、1937年頃から合成繊維の研究を開始していましたが、1938年 Du Pont がナイロンを発表したことに衝撃を受け、日本独自の合成繊維の開発を目指し研究を急加速しました。その高分子にセルロースと同様水酸基を多数もつPVAを選びましたが、その数が多すぎて実用繊維とするためには耐水化を行う必要がありました。最初の試みは、PVAの水酸基をフォルマリン処理によってブロックするもので、3段階処理法で初めて耐水性を向上することに成功しました。この繊維は「合成一号」として1939年発表され大きな反響を呼びま

した。しかし、この繊維は耐熱水性が不十分であったため、改良が不可欠でした。桜田は既にX線的研究から結晶格子中に水分子を含んだ「水セルロース」を発見しており、熱処理すると水分子が抜けて不溶性の結晶ができることを経験していましたのでPVAにも熱処理を試みました。その結果、熱処理後フォルマリン処理を行うことによって熱水中でも殆ど収縮しない繊維を得ることに成功し「合成一号B」と命名し、前のものを「合成一号A」とし、1940年に発表しました。翌年には熱処理による繊維の着色問題も解決され、工業化のための合成繊維中間試験場が京都大学化学研究所(大阪府高槻)内に建設されました。太平洋戦争中も研究は中断すること無く、糸や布の製品評価を行うとともに種々の難問を解決して行きました。1948年には、この繊維は「ビニロン(Vynlon)」と命名されましたが、その後アメリカでは“Vinal”と呼ばれました。1950年中間試験場の研究者達の大部分はニチボー(株)(現ユニチカ)に吸収され、兵庫県の坂越工場で工業生産が開始されました。

桜田らとはほぼ同時期に、鐘淵紡績(株)の矢澤将英らも独立に耐熱水性の繊維の開発に成功しましたが、最終的に工業化を断念しました。桜田と仲の良かった倉敷レイヨン(現クラレ)の友成九十九らは、少し遅れて研究を開始しましたが、前二者の成果も取入れ1950年に工業生産を開始し、現在では日本最大のビニロンメーカーとなりました。

5.3 アクリル繊維

アクリル繊維とは、ポリアクリロニトリル(PAN)を主成分とする繊維ですが、アメリカでは繊維中にアクリロニトリル(AN)が85wt%以上含まれるものをいい、35~85wt%含まれる共重合体を「モダクリル繊維(modacrylic fiber)」といいます。日本ではANが50wt%以上のものを「アクリル繊維」、40~50wt%のものを「アクリル系繊維」と呼んで区別しています。

1930年IG社のE. ConradとE. Tchunkeによってブタジエン・アクリロニトリルゴム(Buna N)が発明され、その後の工業化によってANモノマーも大量生産されたことからアクリル繊維の開発も活発化しました。最初の試みは1929年ドイツのCassella社によって行われましたが、1931年IG社のH. Reinに受け継がれました。開発のキーポイントはPANの良好な溶媒を見つけることでした。彼等は、種々の濃厚無機塩水溶液(ロダン塩、塩化亜鉛、臭化リチウムなど)や75%硫酸に溶解することを発見しましたが、塩類の回収などの点から工業化されませんでした。1942年になってDu PontのG. H. LathamやIG社のReinによってジメチルフォルムアミド(DMF)を発見するに及んで乾式紡糸法による繊維化に成功しました。Du Pont社はこの繊維を“Orlon”と命名し、1950年工業生産を開始しました。以後、アメリカMonsantoのAcrilan(1952)、ドイツBayerのDralon(1954)、イギリスCourtauldsのCourtelle(1957)、ChemstrandのAcrylan(1959)など続々と生産されるようになりました。日本では、東京工業大学

の神原周らが1938年にReinの方法に従って研究を開始し、1940年に濃硫酸溶液から繊維を作るのに成功し、「シンセン」と命名しましたが実用化されませんでした。しかし、Reinの方法は旭化成の「カシミロン」(1958)、東邦ベスロンの「ベスロン」(1959)などの工業化で利用されました。

共重合体のアクリル系繊維も、塩化ビニルとANとの共重合繊維がアメリカ Union Carbide の Dynel(1951)、日本の鐘淵化学の「カネカロン(Kanekalon)」(1957)などにより工業生産されました。

5.4 ポリエステル繊維

ポリエステルには種々の脂肪族および芳香族がありますが、ポリエステル繊維という場合には通常ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維を指します。

前述したように、カローザスはナイロンを発明する前に脂肪族ポリエステルを詳細に研究しました。イギリス Calico Printers Association のウィンフィールド(J. R. Whinfield)とディクソン(J. T. Dickson)は、1939年頃からカローザスの研究論文集を熟読し芳香族の研究が殆どないことに気づき、直線性の芳香族ジカルボン酸であるテレフタル酸とエチレングリコールからポリエステルを作ることの思い付きました。これが、ポリエチレンテレフタレートであり、融点も265℃と高く加水分解もされ難いことが分り、容易に熔融紡糸することが出来ました。1942年にイギリス特許を取得、1944年にはICIと共同で実用化を目指し“Terylene”と命名しました。Du Pont社は、この繊維の優秀性に目をつけ、1946年に特許を入手、1953年には“Dacron”として工業生産に入りました。ICI社が特許権を得て工業生産を開始したのは1955年のことでTeryleneの方が遅れをとりました。日本では、特許料の高さから帝国人絹(帝人)が東洋レーヨン(東レ)と共同でICI社から技術導入し、「テトロン」の名で1958年から工業生産を開始しました。

ポリエステル繊維は、三大合繊のなかでも最も安価にして特性も優れているので他の繊維を圧倒しています。

6. 日本の繊維業界の最近の動向

最近の繊維業界は、開発途上国の追い上げによって苦しい立場にあり、従来のような汎用繊維を大量生産することでは彼等に太刀打ち出来ない状態になっています。この窮状を回避するため各社は競ってあるいは協力して、衣料のみならず産業資材としての用途も視野に入れ「ハイテク繊維」の開発に力を入れています。衣料の快適性を目指した高感性繊維、種々の産業用高機能繊維、航空宇宙・土木建築・スポーツ分野で使う補強材としてのスーパー繊維、環境に優しい環境繊維などが続々と開発されつつあります。例えば、スーパー繊維(高強度・高弾性率繊維)としては、液晶ポリマーである「ケブラー」などのアラミド繊維や「ベクトラン」などの熔融液晶ポリエステル繊維、PANやピッチを焼いて作る炭素繊維、高分子量ポリエチレンをゲル延

伸して作られる「ダイニーマ」、ヘテロ環剛直性ポリマーで防弾チョッキにもなる「ザイロン(PBO繊維)」など多数開発されています。

高感性繊維では「新合繊」と称し、ミクロの加工技術を駆使して超極細繊維や超異型断面繊維などが作られています。産業用機能繊維では、光ファイバー、イオン交換繊維、人工腎臓や浄水器に使われる中空繊維、抜糸不要の手術用縫合糸といった医用繊維などなど数え上げると切りがありません。

7. おわりに

本節を書くに際しては、以下に示す多くの文献および著書を参考にさせて頂きました。これらの著者の方々に厚く御礼申し上げます。特に、桜田一郎著「繊維の化学」および相宅省吾、村岡雍一郎著「新繊維原科学」の「繊維の歴史」の部分からは多くの引用をさせて頂いたことを明記し、謝意とともにその労作に敬意を表します。

主な引用および参考文献

1. 全般、天然繊維

- ・桜田一郎：「繊維の化学」、三共出版、東京、1978
- ・桜田一郎：「高分子化学とともに」、紀伊国屋書店、東京、1969
- ・相宅省吾、村岡雍一郎：「新繊維原科学」、相川書房、東京、1978
- ・堀口 博：「有機工業化学論」、技報堂、東京、1960
- ・宮坂啓象、岡本三宣：「新合成繊維」、大日本図書、東京、1996
- ・宮本武明、本宮達也：「新繊維材料入門」、日刊工業新聞社、東京、1992
- ・高分子学会(鶴田禎二)編：「日本の高分子科学技術史」、高分子、47巻、増刊(1998)
- ・NHK特集「シルクロード」

2. 化学繊維-半合成繊維と再生繊維

- ・松崎 啓「日本の繊維科学および繊維学会の創始者 厚木勝基先生」、繊維と工業、52、P-139(1996)。
- ・堀尾正男「喜多源逸先生と繊維化学」、繊維と工業、52、P-177(1996)。
- ・稲垣 博「日本のレーヨン工業草創のトリオ・アントレプレヌール」、繊維と工業、52、P-216(1996)。
- ・石川欣造「日本の繊維・高分子科学の先達者 祖父江先生」、繊維と工業、52、P-295(1996)。
- ・北条舒正「信州における繊維科学の進歩と繊維教育の発展を支えた人々」、繊維と工業、52、P-414(1996)。
- ・林屋慶三、相宅省吾「京都工芸繊維大学の先達」、繊維と工業、52、P-446(1996)。
- ・平見松夫「エピローグ：隣接領域の偉人たち」、繊維と工業、52、P-475(1996)。
- ・上出健二：「人造絹糸の父ミ Chardonnet-」高分子、50、405(2001)

- ・安藤喬志訳：「セレンディピティに思いがけない発見・発明のドラマ-」、化学同人、京都、1993
3. 高分子説論争と繊維構造の歴史
- ・ Y. Furukawa : “Inventing Polymer Science : Staudinger, Carothers, and the Emergence of Macromolecular Chemistry”, Univ. of Penn. Press, Philadelphia, 1998.
 - ・ H. Morawetz : “Polymers-The Origins and Growth of a Science”, Dover, NY, 1985
 - ・ C. Priesner : “H. Staudinger, H. Mark, K. H. Meyer- Thesen zur Grobe und Struktur der Makromolekule”, Verlag Chemie, Weinheim, 1980
 - ・ P. J. Flory : “Principle of Polymer Chemistry”, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953. (岡小天、金丸競訳：「高分子化学」、丸善、東京、1961)
 - ・ P. H. Hermans : “Physics and Chemistry of Cellulose Fibres”, Elsevier, Amsterdam, 1949
 - ・ 三枝武夫：「高分子の幕開け-Staudinger 教授の偉大な業績-」 高分子, **50**, 329(2001).
 - ・ 梶 慶輔：「高分子の X 線解析の黎明-Max von Laue, 西川正治-」 高分子, **50**, 468(2001).
 - ・ 梶 慶輔：「高分子論争と X 線構造解析-Michael Polanyi-」 高分子, **50**, 676(2001).
 - ・ 野村春治、梶 慶輔：「ミセルモデルからふさ状モデルへ」 繊維と工業, **53**, P-129(1997).
4. 化学繊維-合成繊維
- ・ H. F. Mark, S. M. Atlas, E. Sernia : “Man-Made Fibers”, John-Wiley, New York, 1968(松崎 啓、温品謙二訳、「化学繊維」、丸善、東京、1971)
 - ・ 三枝武夫：「ナイロンの発明-Carothers-」 高分子, **50**, 733(2001).
 - ・ 北丸竜三：「ビニロン-櫻田一郎-」, 高分子, **51**, 751 (2002).
 - ・ I. Sakurada : “Polyvinyl Alcohol Fibers”, Marcel Dekker, NY, 1985
 - ・ 辻 和一郎「繊維・高分子科学界の巨峰 桜田一郎先生」、繊維と工業, **52**, P-253(1996).
 - ・ 辻 和一郎：「繊維・高分子科学における桜田一郎先生の業績点描」、化学史研究, **24**, 205(1997).
5. 日本の繊維業界の最近の動向
- ・ 本宮達也：「ハイテク繊維」、日刊工業新聞社、東京、1999
 - ・ 次世代繊維科学の調査研究委員会(本宮達也)編：「新繊維科学-ニューフロンティアへの挑戦-」、(財)通商産業調査会、1995
 - ・ (株)産業技術会議編：「産業再生技術-競争力強化に向けた技術革新システムの再構築-」、2000