カローザスのナイロンの合成

緒方直哉

ナイロンは今では身に付ける衣料用繊維としてはご婦人が使うストッキング以外にはすっかり姿を消して専ら鞆用繊維材料やエンプラ材料が主体になってしまったが、かつては合成繊維の代表であり、合成高分子の輝かしい旗手であった。石油化学工業と高分子工業は手を携えて昭和30年代の日本の経済を高度成長へと導いてきたが、その中でナイロンは特別な存在だった。ナイロン原料の新しい合成法は有機工業化学の花形であり、ナイロンの重合反応に関する研究は高分子化学の中心であった。一般の人々でも高分子という言葉は知らなくても、ナイロンという言葉知らない人はいなかった。それほどナイロンは世界の人々を魅了した魔法の繊維であったといっていよう。

実際、ナイロンを世界で初めて製造したアメリカのデュポン社は「クモの糸より細く、鋼鉄より強い、石炭と空気と水からつくる魔法の繊維」という有名なキャッチフレーズで、ナイロンを華々しく登場させた。ナイロンが世界で初めて登場した1938年はある意味で合成高分子工業の開幕を告げた年であり、また当時、絹産業が日本の輸出産業の代表であった時に、ナイロンの出現は日本経済に大きな打撃を与えることから「ナイロンショック」という言葉が生まれ、このことが日本政府による日本合成繊維研究協会（今の高分子学会の前身）の設立へとつながった。

ナイロンはデュポン社が製造した物質の商標名であったが、今では合成高分子ポリアミドの総称になっている。ナイロンの語源についてはいろいろな説があってよくわからない。ナイロンの出現で日本の農林業界がひっくり返るという意味でNolynの逆転語としたとか、ナイロンの発明者であったCarothersはニヒルな人であったので、ニヒルをもじったとか、笑い話があるが、もっともらしい説はデュポン社が発売に当たって、当時の高価な絹ストッキングが糸切れでいわゆる“伝染、つまりrun”が起るのをご婦人方にとって大きな問題で、それに対してナイロンは丈夫で切れにくいのでNo-runと名づけようとしたが、先に商標登録があったためにNylonとしたということである。

OGATA, Naoya (有)緒方材料科学研究所
(066-0009 千歳市柏台南1-3-1)・代表取締役所長、理学博士、1954年東京大学理学部化学科卒、専門は機能性高分子材料。

Synthesis of Nylon by Carothers

カローザスの研究

ともあれナイロンはW. H. Carothersの天才的な発案から生まれている。Carothersは1928年にデュポン社の招きによってHarvard大学から移り、当時世の中をにぎわせていたStaudingerの高分子の概念を有機化学の手法によって実現しようとした。Staudingerの提唱する巨大分子が実在するならば、一つ一つモノマーをつなげていけば巨大分子ができる理屈になるので、その方法として縮合反応の繰返しによる重縮合の方法を選んで研究を開始した。まだ、弱冠32歳の時であった。彼は種々のジオールとジカルボン酸の組み合わせによるポリエステル合成を行って、多くの論文を発表した。その中でこれらのポリエステルが熔融して糸ができ、さらに冷延伸によって高強度な糸となることを見いだした。しかし、得られたポリエステルの組み合わせが脂肪族ジオールとジカルボン酸であったために100度以下の低融点で実用性に乏しいと判断して、ジアミンとジカルボン酸との組み合わせによるポリアミドが200度以上の高融点となることから、ポリアミドの研究に重点を移した。彼はジオールと α -フタル酸の組み合わせによるポリエステルの研究を行っていたが、このポリエステルは低融点であるためにそれ以外の m -もしくは p -フタル酸の組み合わせを研究しなかったのは大きな見逃しであった。今日のPETとなるテレフタル酸とエチレングリコールの組み合わせを見落としたのは最大のミスであった。後にイギリスのCarico Printersという染色加工会社のJ. R. WhinfieldとJ. T. Dicksonの二人の手によってテレフタル酸とエチレングリコールからのポリエステル、PETが高融点で、高強度の繊維ができることが見いだされて1941年に英国特許が出願された。

Carothersはポリエステルの研究を中断して、ポリアミドの研究に最大の努力を重ねて、ついにヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の組み合わせによるナイロン66の工業化に成功した。しかし、ナイロンの基本特許を出願した1937年4月9日の20日後に彼はフィラデルフィアのホテルで青酸カリによる服毒自殺を遂げ、わずか41歳で他界した。しかも結婚して間もなく一人の女の子を残したまま、Carothersが自身の栄光を目前にしていながらなぜに自殺したのかは大きな謎である。しかし、天才にありがちな躁鬱性が強かったといわれている。デュポン社に在籍して研究した期間はわずか9年であり、この短い間にナイロンの基礎研究から工業化に至ったことは特筆に値する。彼は企業の研究者としての使命感が強かったと思うのは、あ

まり役に立たなかったと思われたポリエステルに関してはアメリカ化学誌などに数十編もの多数の研究論文を発表しながら、ポリアミドに関してはわずか4編の論文しか発表しておらず、後はすべて特許出願を行っていることである。しかも、この論文の中にカプロラクタムは重合しないという短い論文がある。 ϵ -アミノカプロン酸は加熱溶解すると樹脂状ポリマーが生成するが、“ ϵ -caprolactam did not polymerize at all”と論文に明記されていて、このことが後にドイツのP. Schlackのカプロラクタムの重合に関する特許出願に対する東レの異議申し立てに引用され、1938年に日本ではこの出願が拒絶査定となった。筆者が東レのナイロン開発の責任者であった(故)星野孝平氏から直接、伺ったことがある裏話である。

カローザスの後の展開

ともあれ、Carothersが成功しなかったカプロラクタムの重合はドイツのSchlackによって少量の水と酸触媒の存在で加熱すると起こることが見いだされて、1938年に特許出願がされた。今日のナイロン6の始まりである。Carothersの死後、デュボン社ではW. E. Hanfordによってカプロラクタムの重合が起こることが確認されて1939年に特許出願がされた。Schlackの1939年の米国特許出願は第二次世界大戦のことがあって抑えられて、Hanfordの出願後に1941年に同じ日付けで一番遅いで特許が成立していることはたいへん面白いことである。

Carothersは非常に優秀な研究者であったことは多数の論文の中に当時としては最新の精製法であった分子蒸留に関する論文があることから推論されるが、おそらく彼はこの方法でカプロラクタムを精製したのであろう。筆者はCarothersの論文を追試するためにカプロラクタムを完全に精製して、これを250度で一週間加熱してみたところ、まったく何の変化も起こらず、重合しなかった。その意味ではCarothersの論文内容に誤りはない。ナイロン6の基本特許が日本では成立しなかったことは、特許の判定は科学的な立証に基づくものではなく、証拠の引用を重視することからなされる良い例である。ナイロン工業はアメリカではナイロン66、日本とドイツではナイロン6を中心に

(写真提供: デュボン(株))

発展してきたが、その背景にはモノマー合成に関する判断の違いもさることながら、特許上の判断が強く働いている。

Carothersは合成高分子化学の生みの親といってよく、天寿を全うしていれば当然ノーベル化学賞を受賞したであろう。彼の研究の進め方は独創的であったばかりでなく、重縮合反応のモノマーの組み合わせにおいても実に綿密に系統的、組織的に研究を行っており、高分子合成化学に大きな足跡を残している。しかしながら、衣料用繊維としてはカローザスが見逃したポリ(エチレンテレフタレート)(PET)が現在では中心になっており、男性用シャツ、女性用ブラウスなどの衣料用繊維として一世を風靡したナイロンが衣料用繊維としてはもはや、風前の灯と化しているのは昔を知る身として時代の変遷を痛感するものがある。