

化学繊維の開発

19世紀中頃に蚕の“**微粒子病**”が広まり
ヨーロッパでは養蚕業がほぼ壊滅する。



ルイ・パスツール

四大天然繊維

綿 : 短繊維 (2 ~ 6 cm)

麻 : 短繊維 (1 ~ 4 cm)

羊毛 : 短繊維 (7 ~ 30 cm)

絹 : 長繊維 (~ 1200 m)



ジャン=アンリ・ファブル

19世紀後半のヨーロッパでは、絹のような長繊維を人工的に作り出す必要性が高まっていた。

化学繊維の開発



産業革命による
資本主義の発達

製紙工業の発達

科学技術の成熟

製紙業者は木材のセルロースを
より付加価値の高い製品にしたかった！

有機化学
高分子科学

合成、再生、人造繊維の作成

1. 室温で固体の高分子を「液体」にする。

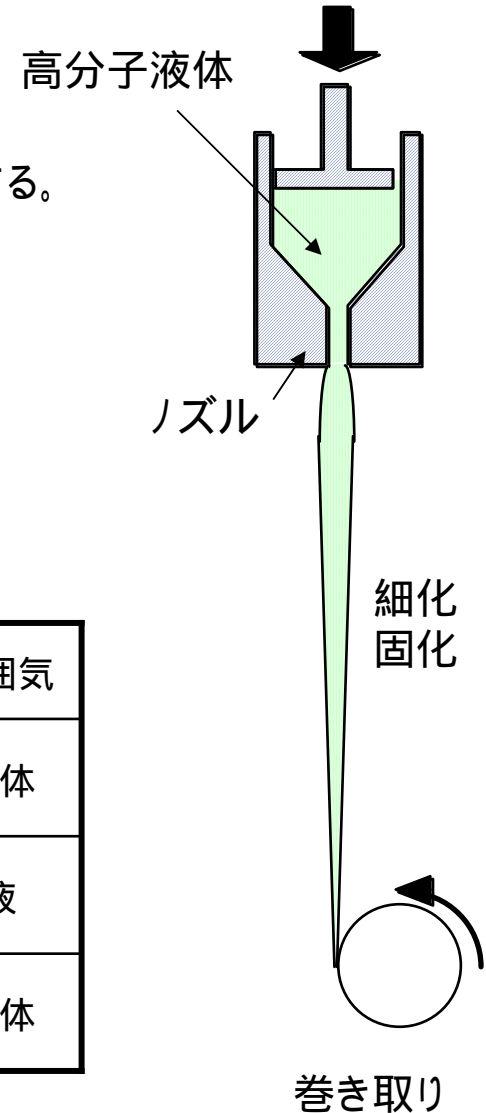
加熱溶解し、融液にする。 溶媒に溶かし、溶液にする。

2. 液体の高分子を小さな穴から出す。

3. 穴から出た高分子液体を引き延ばし、細くして固化させる。

冷却固化 溶媒を蒸発 他の液体内へ溶媒を拡散

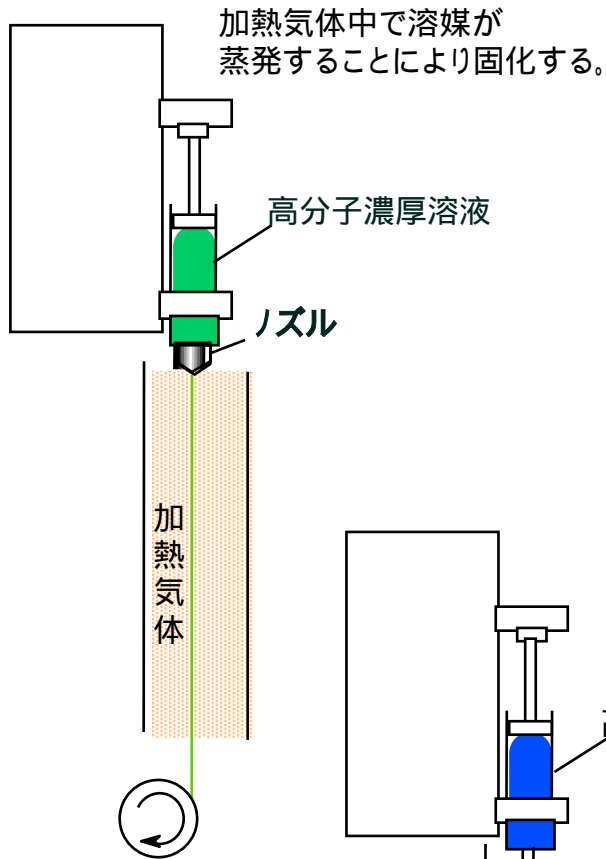
4. 繊維の力学的性質を増大させる。



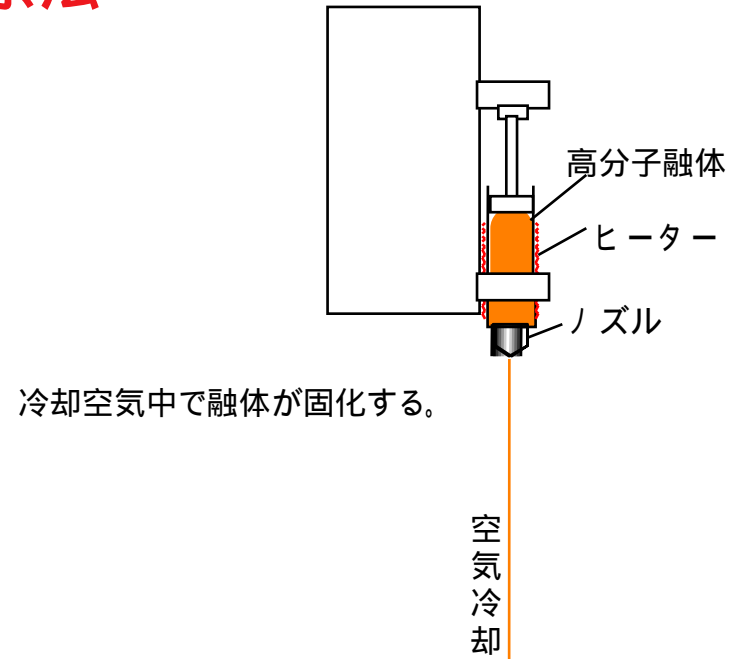
紡糸法	液化方法	固化方法	紡糸雰囲気
熔融紡糸 (melt spinning)	加熱融解	冷却	冷却気体
湿式紡糸 (wet spinning)	溶解	凝固	凝固液
乾式紡糸 (dry spinning)	溶解	蒸発	加熱気体

種々の紡糸法

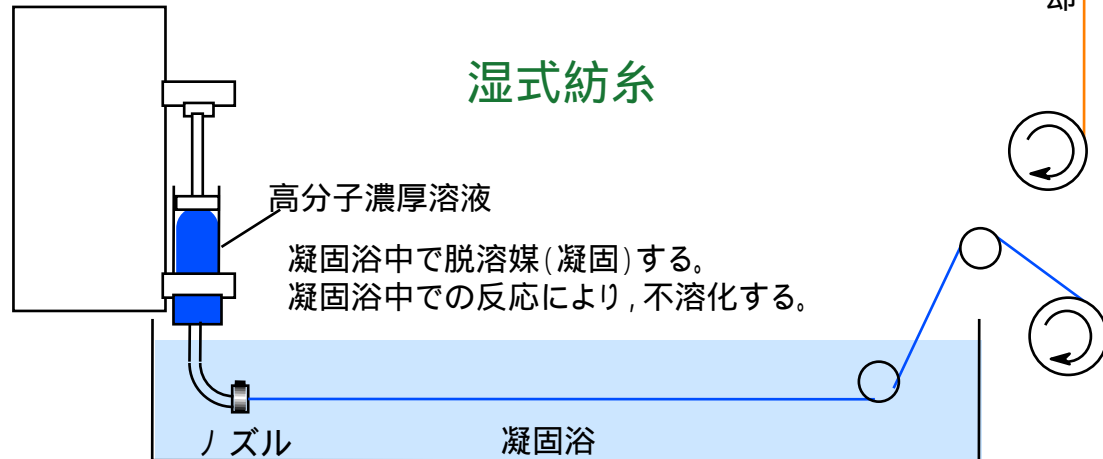
乾式紡糸



溶融紡糸



湿式紡糸



繊維に関する高分子科学の歴史 1

1845年 C. F. Schönbein

綿を混酸(硝酸と硫酸の混合溶液)で処理

綿火薬(硝酸セルロース)

エーテル / エチルアルコール混合液
氷酢酸に可溶

Parker Maynard

エーテル / エチルアルコール混合液に溶解し、**コロジオン**を発明

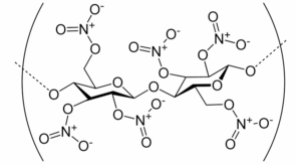
John Wesley Hyatt

樟脳を可塑剤として、熱可塑性プラスチック(**セルロイド**)とする。

George Eastman

バナナ油(酢酸アミル)を可塑剤として、**ロールフィルム**を発明
写真、映画の発展

1883年 C. H. Chardonnet 人造絹糸 (artificail silk) の工業化



C. H. Chardonnet

繊維に関する高分子科学の歴史 2

1857年 E. Schweitzer $\text{Cu(OH)}_2 + 4\text{NH}_3$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$

銅アンモニア溶液がセルロースを溶解することを発見

キュプラ(ベンベルグ)繊維へ

1892年 E. J. Cross と C. F. Bevan

セルロースをアルカリに浸漬し、二硫化炭素を加えると粘稠な液体となる。

ビスコースレーヨンへ

繊維に関する高分子科学の歴史 3

1896年 P. Schützenberger

セルロースを無水酢酸と反応させ、三酢酸セルロースを合成

(塩化メチレン、クロロホルムに可溶)

1905年 G. W. Miles

三酢酸セルロースを部分けん化し、二酢酸セルロースを合成

(アセトンに可溶)

アセテート繊維へ

19世紀末 **低分子説**

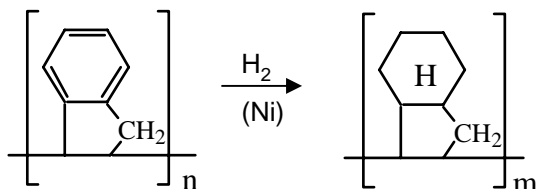
当時はゴム、セルロース、デンプンなどの巨大分子は低分子化合物が分子間力により凝集しているものと考えられていた。

高分子が鎖状分子であるという認識はまだなかった！

繊維に関する高分子科学の歴史 4

1926年 Hermann Staudinger の高分子説

ポリインデンの水素化前後で重合度がほとんど変化しない。



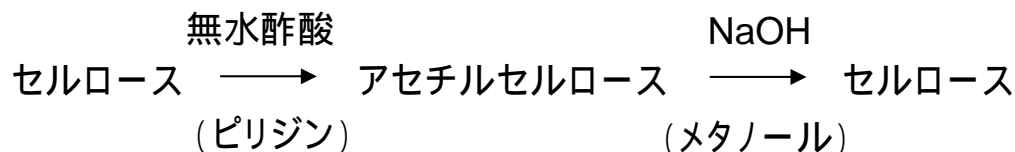
n	m
20	21
30	29
50	46

化学構造が変われば凝集状態も変わるはず！



Hermann Staudinger
1953年 ノーベル化学賞

セルロースのアセチル化前後で重合度がほとんど変化しない。



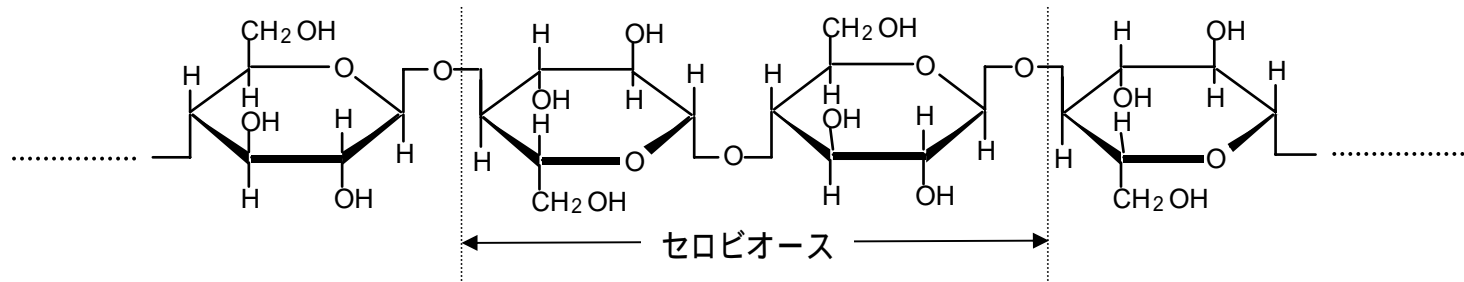
n	m	p
260	250	-
500	500	500
1215	1190	1200

セルロース系化学繊維(人造,再生)

炭水化物系繊維材料

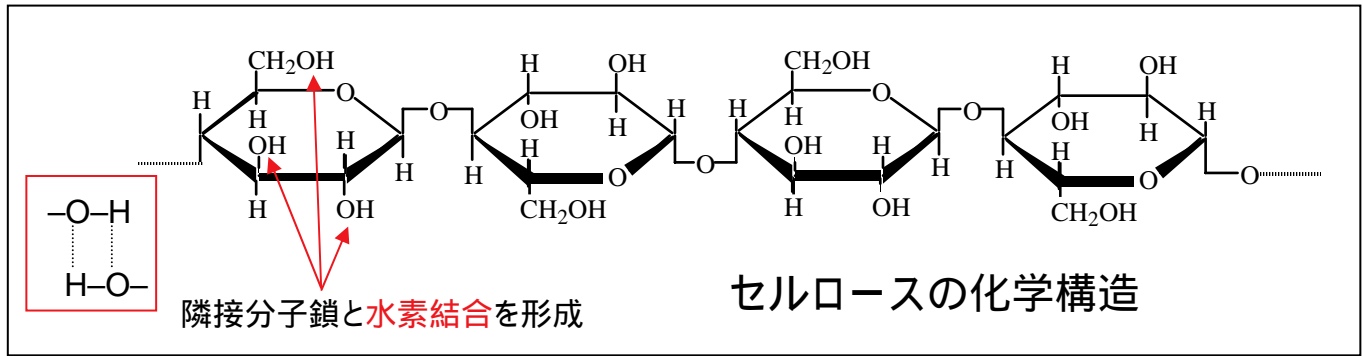
植物の細胞壁

セルロース



熱融解しない, 一般の有機溶媒に不溶(分子鎖の**水素結合**のため)

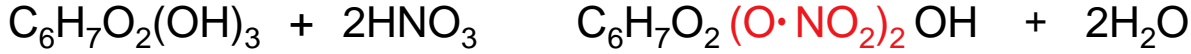
1. セルロースを化学変成し, 溶媒に可溶化した後溶液紡糸(湿式, 乾式紡糸)
得られた繊維はセルロースそのものではなく, セルロース誘導体
(**人造繊維**)
2. セルロースを化学変成し, 溶媒に可溶化した後, 湿式紡糸中にセルロースに戻す。
(**再生繊維**)



硝酸セルロース(ニトロセルロース)



三硝酸セルロース



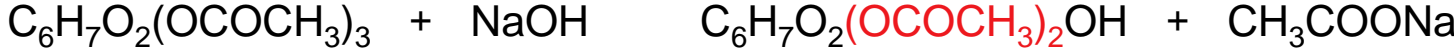
二硝酸セルロース

酢酸セルロース



無水酢酸

三酢酸セルロース



二酢酸セルロース

セルロースの可溶化

1845 綿を硝酸と硫酸の混合液(混酸)で処理 **ニトロ(硝酸)セルロース**
爆発性(部分ニトロ化セルロース) パイロキシリン:可燃性

1883 ニトロセルロースの氷酢酸溶液を水中に湿式紡糸 **人造絹糸**

1883 ニトロセルロースをエーテル/アルコール混合溶液に溶解し, 乾式紡糸
C. H. Chardonnet によるニトロセルロース繊維の工業化

1857 **銅アンモニア溶液**(水酸化銅を濃アンモニア水に溶解)がセルロースを溶解



キュプラ(ベンベルグレーヨン)繊維

銅アンモニアレーヨン(Cuprammonium Rayon)

セルロースを銅アンモニア溶液に溶解し, 水中に湿式紡糸

1869 セルロースと無水酢酸を加熱し、**三酢酸セルロース**を合成

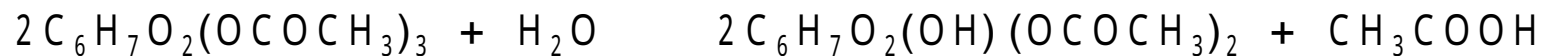
(溶媒:塩化メチレン,クロロホルム)



1894 触媒により常温での反応

1905 三酢酸セルロースを部分的にけん化し、**二酢酸セルロース**にする

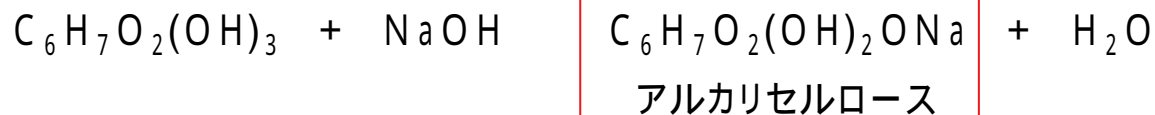
(アセトンに可溶)



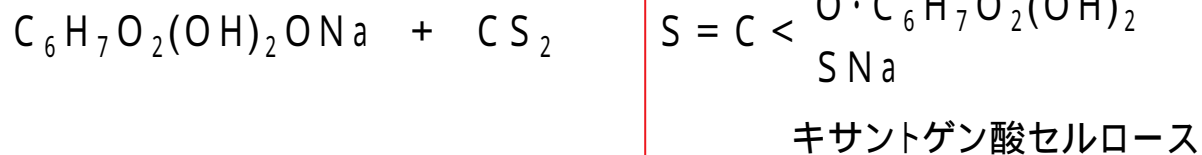
アセテート繊維(乾式紡糸)

ビスコースレーヨン

セルロースをNaOH水溶液に浸漬

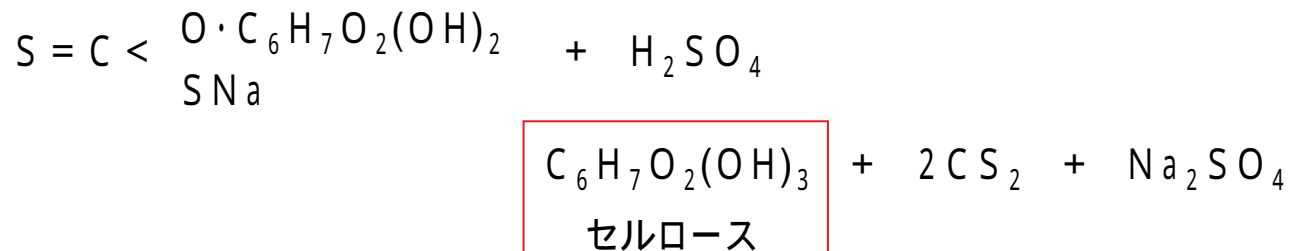


アルカリセルロースに二硫化炭素を反応させる



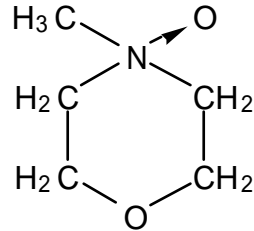
希硫酸中に湿式紡糸

粘稠な液体(ビスコース)



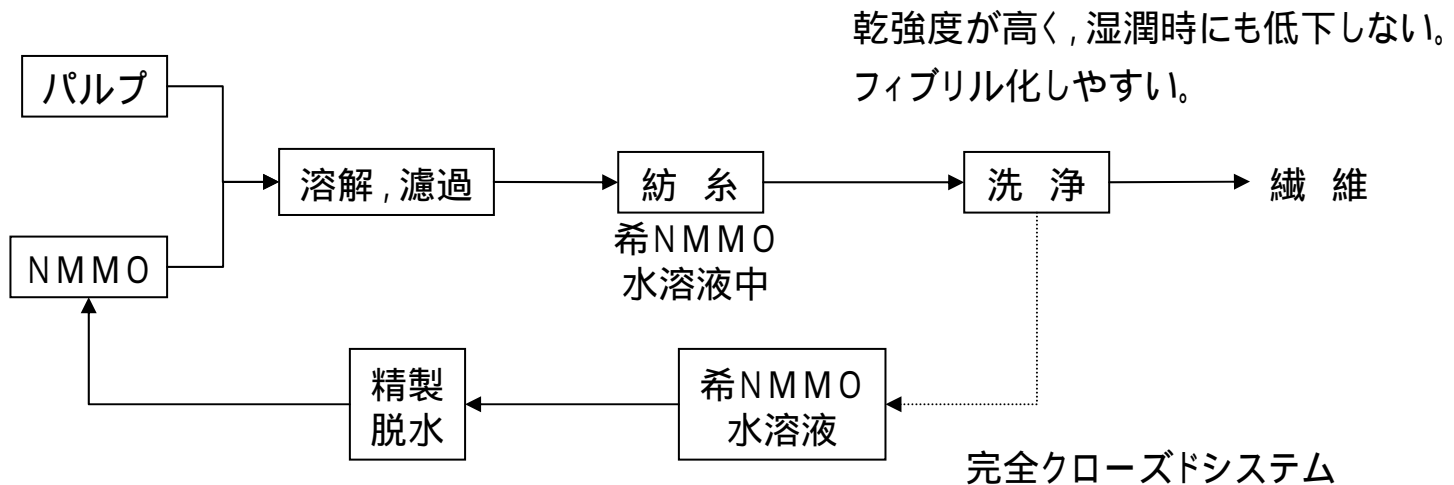
特殊な有機溶剤を用いた精製セルロース繊維(リヨセル, テンセル)

NMMO (N-メチルモルフォリンオキシド)



NMMO水和物 融点75 付近

パルプを90℃でNMMOに溶解し, 水中に乾湿式紡糸



合成繊維の開発

20世紀初頭に主要な天然の戦略物質が
アメリカ合衆国で不足した。

天然戦略物質

天然ゴム タイヤ等

絹 パラシュート等

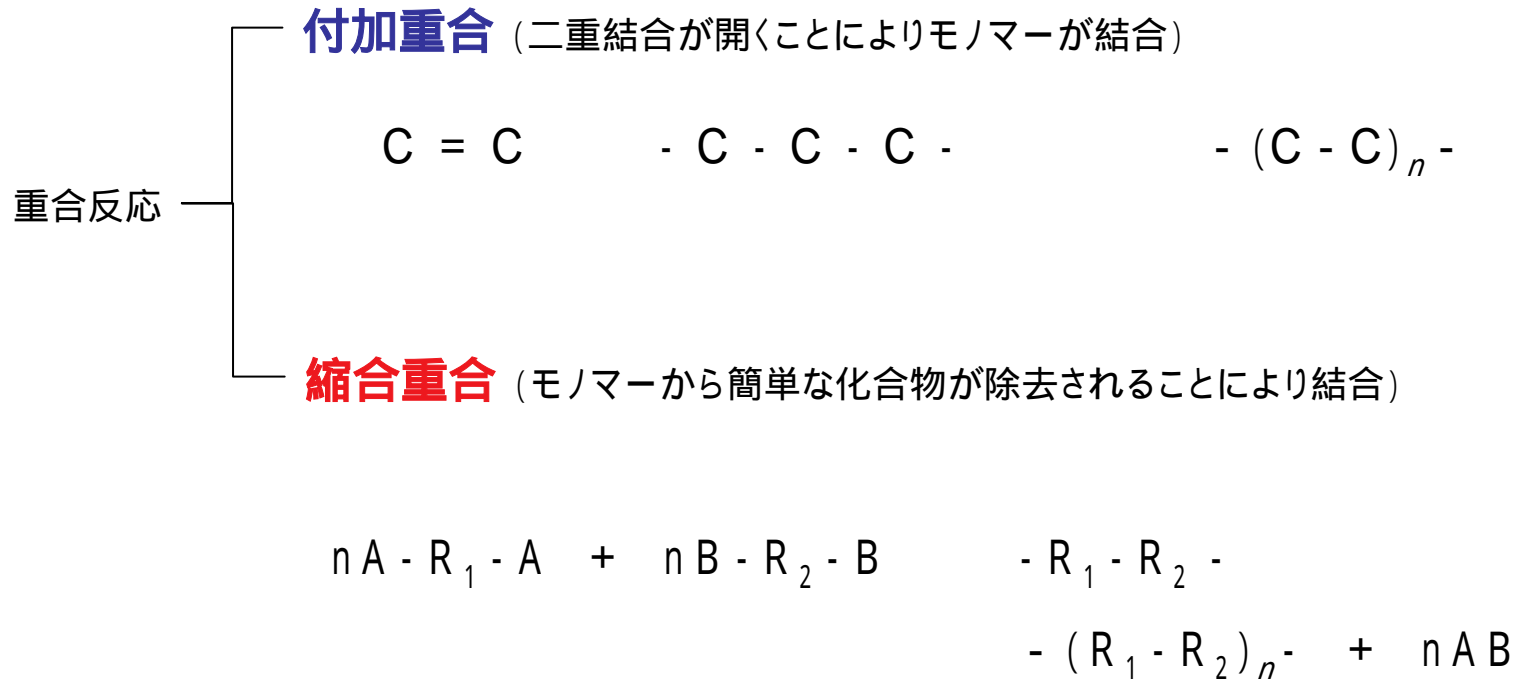
有機合成化学、高分子科学の発展

有機系繊維材料2 (合成高分子)

高分子化合物の合成

簡単な低分子化合物 (mono) を共有結合で多数 (poly) 結合する。

(結合様式の差)



Wallace C. Carothers

(1896 ~ 1937)



1931年

クロロプレンを重合して**ネオプレン**(合成ゴム)を完成

1935年

ナイロン66を完成

We have not only a synthetic rubber but something theoretically more original
--- a synthetic silk.

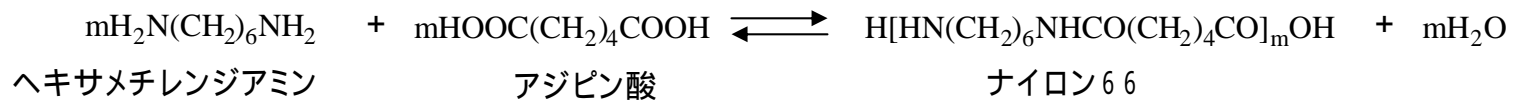
If these two things can be nailed down, that will be enough for one lifetime.

ナイロン66繊維が工業化される1年半前に41歳で自殺により世を去る。

繊維に関する高分子科学の歴史 4

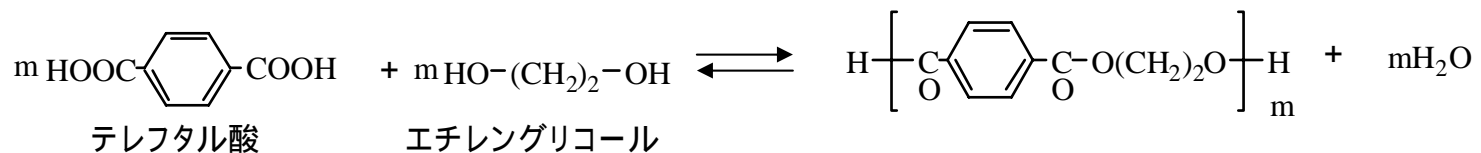
1935年 W. H. Carothers 最初の合成繊維の発明

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との重縮合によりナイロン66を合成し、**ナイロン繊維**を作成



1941年 J. R. Whinfield と J. T. Dickson

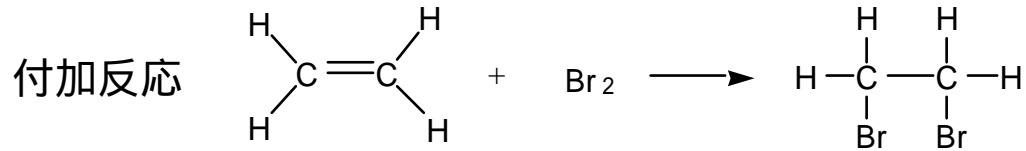
Carothers のナイロンの発明に刺激され、テレフタル酸とエチレングリコールとの重縮合によりポリエステル (poly(ethylene terephthalate)) の合成に成功、**ポリエステル繊維**を作成



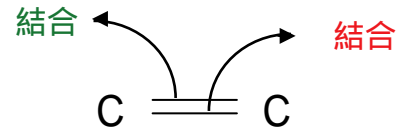
付加重合型(高分子)繊維材料

炭素 - 炭素二重結合を持つオレフィン

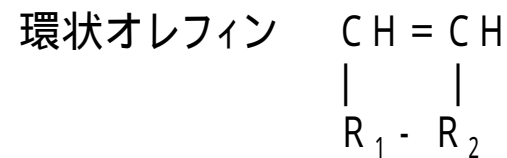
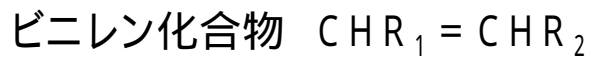
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ R : 置換基



二重結合が不安定のため反応性がある。

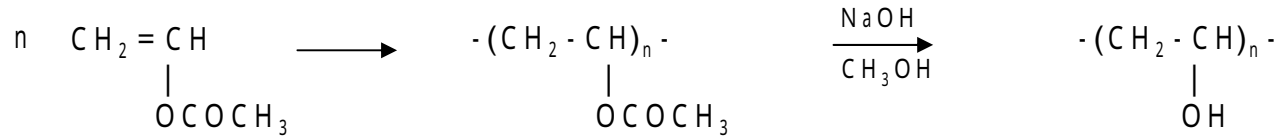


付加重合を受ける化合物

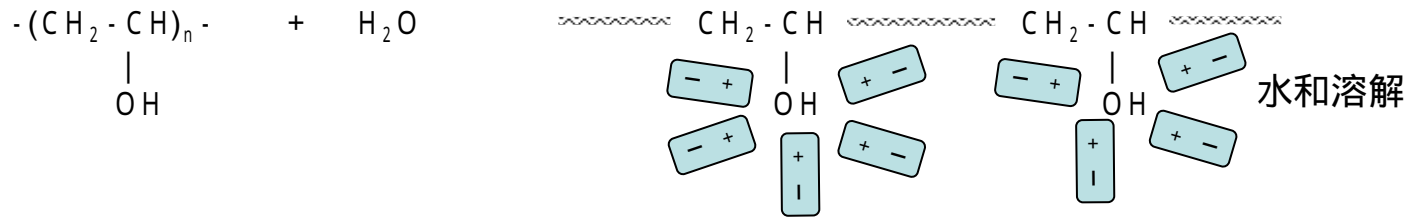


主要な付加重合型繊維材料1

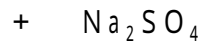
ポリビニルアルコール



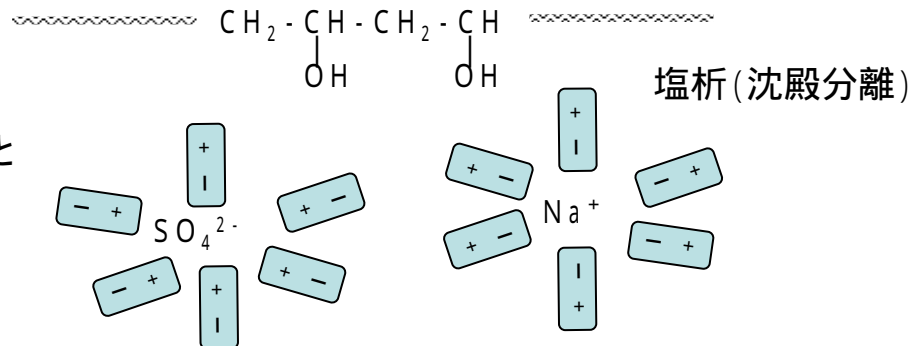
熱水に可溶



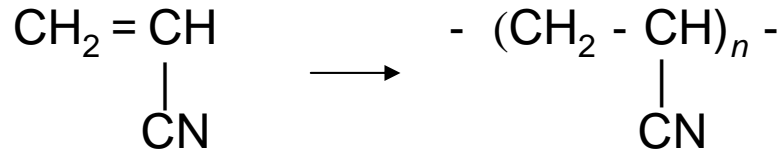
ポリビニルアルコールの繊維は、熱水に溶解したポリビニルアルコール濃厚溶液を飽和 Na_2SO_4 水溶液に押し出して巻き取ることにより得られる。



有機物の溶液に塩を添加すると有機物が析出する。



主要な付加重合型繊維材料2

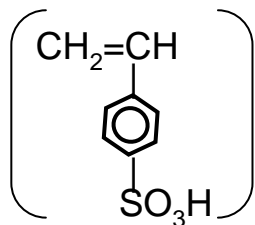


アクリロニトリル

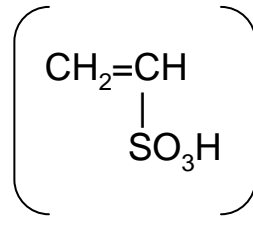
ポリ(アクリロニトリル)

三大合成繊維のひとつ

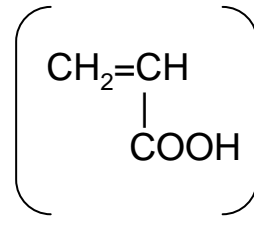
無機塩水溶液、有機溶媒に溶解し、湿式紡糸あるいは乾式紡糸により繊維化
染色性向上のために、下記モノマーを共重合する。



ビニルベンゼンスルホン酸



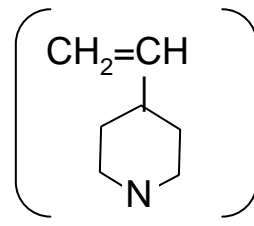
ビニルスルホン酸



アクリル酸



塩基性染料で染色

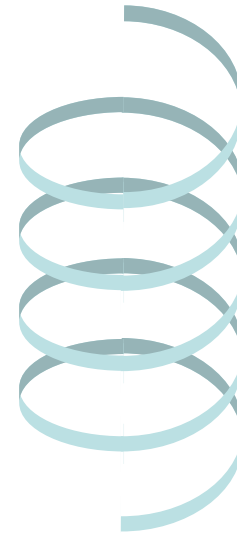
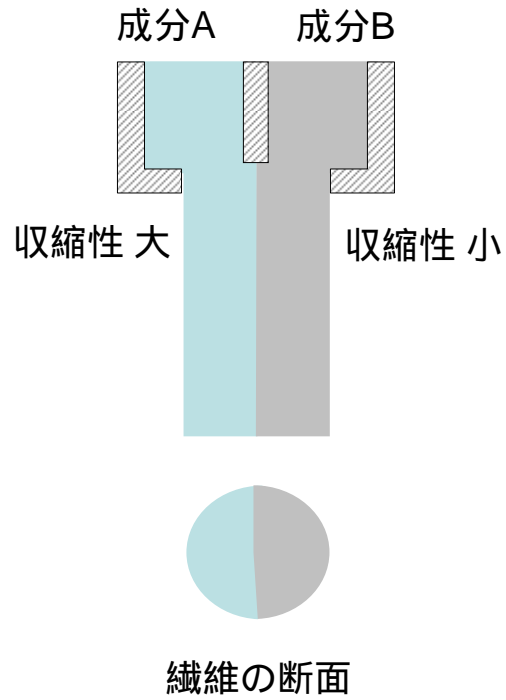


ビニルピリジン



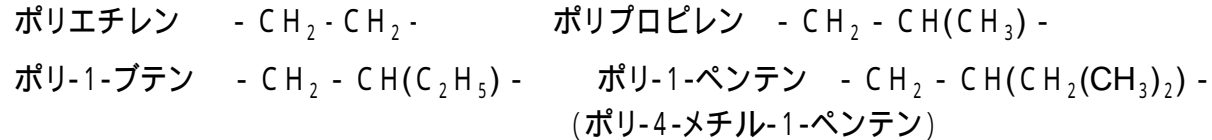
酸性染料で染色

バルキヤーン (コンジュゲート繊維)



主要な付加重合型繊維材料3

ポリオレフィン:炭素原子が鎖状に連続して分子骨格を形成したポリマー。
オレフィン化合物またはジオレフィン化合物の付加重合物



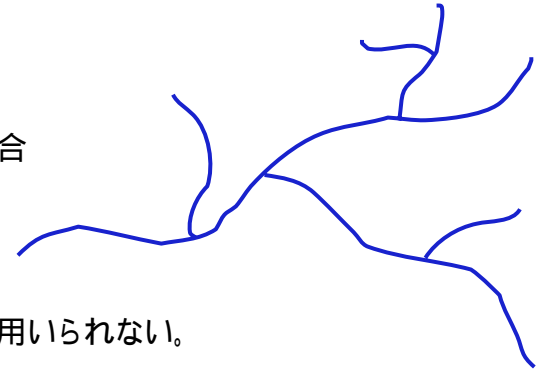
エチレンの重合

高压法(低密度ポリエチレン LDPE) 微量の酸素を触媒とするラジカル重合

圧力 1,000 ~ 2,000気圧

温度 150 ~ 250

副反応として分子骨格に枝が多く生成するため、
結晶性が低い。融点, 軟化点が低く柔らかい。 繊維材料としてあまり用いられない。



中圧法(高密度ポリエチレン HDPE) 酸化クロム, 酸化ニッケルを触媒とする。

圧力 20 ~ 110気圧

温度 130 ~ 160

ほぼ直鎖状であり, 結晶化度が高く硬質である。 工業用繊維材料として多用。



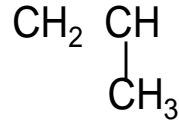
低压法(高密度ポリエチレン HDPE) アルキルアルミニウムとチタン化合物を触媒とする。

常圧, 温度 60 ~ 80

工業用繊維材料として多用。

主要な付加重合型繊維材料3

ポリプロピレン

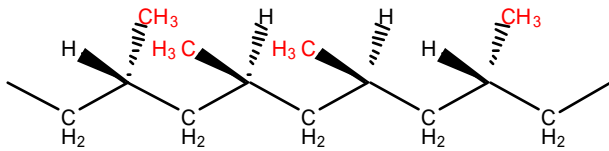


ポリエチレン分子の一つおきの炭素原子に結合する2個の水素原子の内、1個をメチル基で置換。

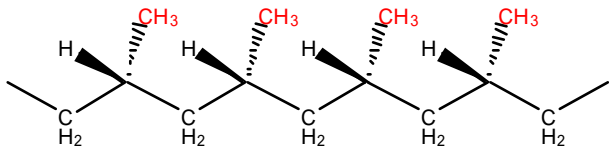
Ziegler-Natta触媒(トリエチルアルミニウムのような有機金属と三塩化チタン、四塩化チタンのような遷移金属化合物を組み合わせた触媒)

圧力 1~40気圧, 温度 20~120 , 溶媒 ヘプタン, ヘキサン

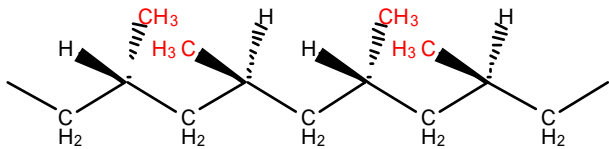
立体規則性(アイソタクチック)を持ち, ほぼ**直鎖状**であるため**結晶性が高い**。



アタクチック (CH₃基がランダムに配置)



アイソタクチック (CH₃基が同じ位置に配置)



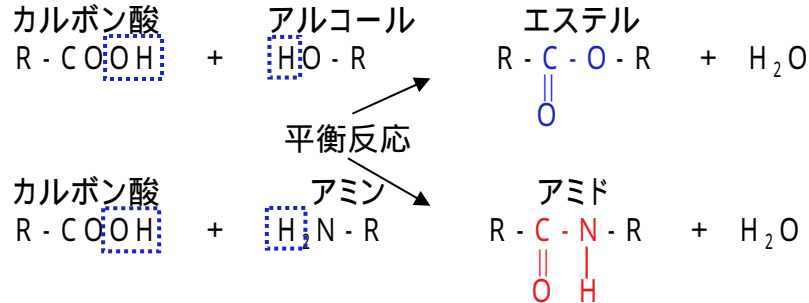
シンジオタクチック (CH₃基が互い違いに配置)

立体規則性による性質の違い

	アイソタクチック	アタクチック
外 観	白色固体	ゴムまたはガラス状
密 度	高い	低い
融 点	175	—
軟化点	150	100 以下
結晶性	130 以下で結晶性	非晶性
力学的性質	ファイプロ材料として 適当	ゴム状粘弾性

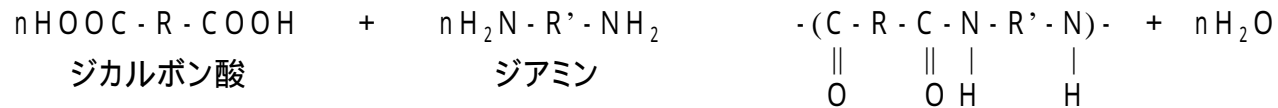
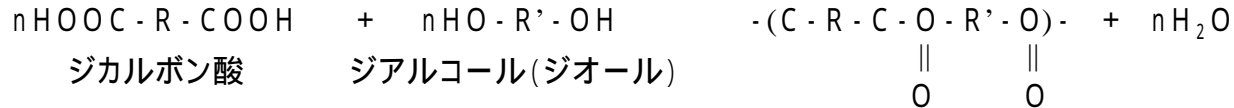
縮合重合型(高分子)繊維材料

縮合: 2個以上の分子から水などの簡単な分子が分離して新しい化合物が生成する反応



付加は連鎖反応であるが, 縮合は平衡反応である。

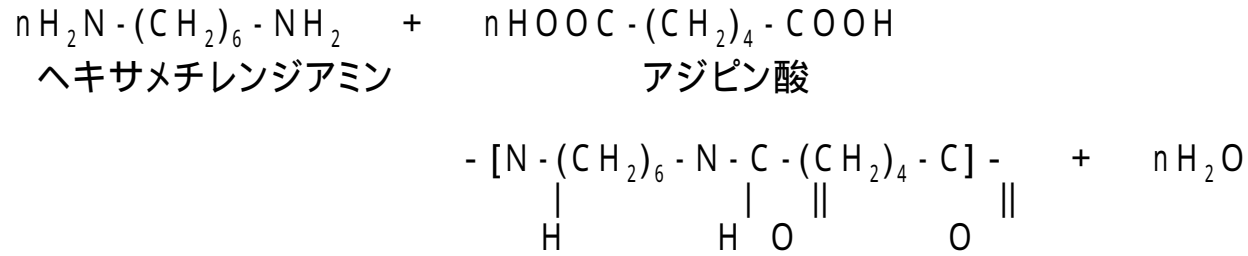
縮合重合



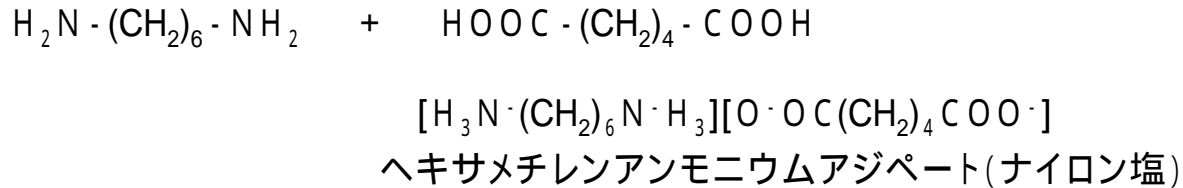
高分子量ポリマーの生成条件

1. 平衡をポリマー側へ移動させる。 生成する水などの低分子化合物を十分に除去する。
2. 反応を出来るだけ進行させる。 モノマーの高純度
3. モノマーの1対1等量の達成

ナイロン66



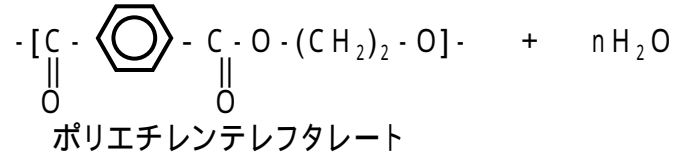
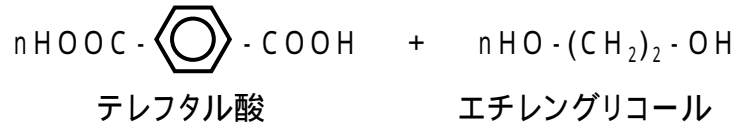
モノマー1対1等量の達成 **ナイロン塩**(結晶)を作り,これを精製する。



重合方法

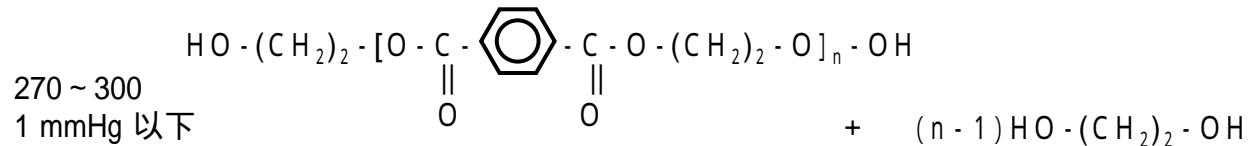
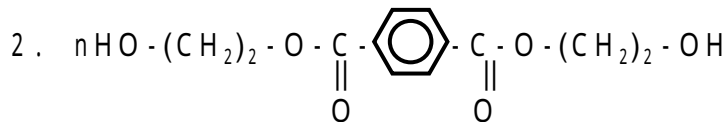
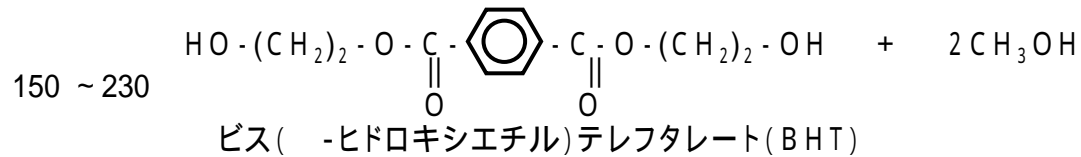
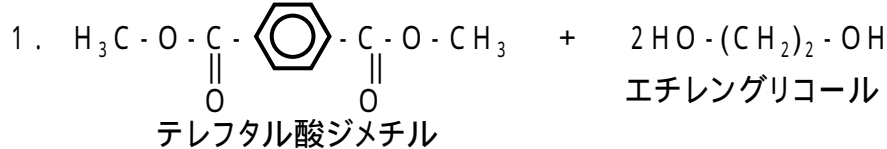
- ・ナイロン66塩水溶液(60~80%)をN₂置換した密閉容器中で280℃付近まで加熱
- ・重合後期には生成する水を減圧除去

ポリエチレンテレフタレート(PET)



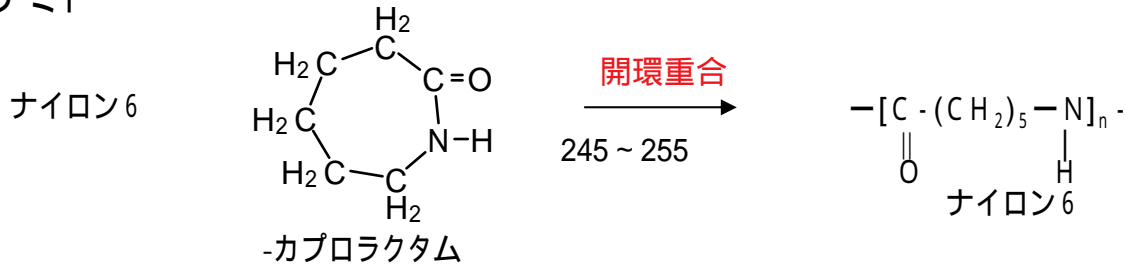
テレフタル酸 $T_m > 300$, 溶媒に不溶, 中性のエチレングリコールと塩を作らない 精製困難

エステル交換反応 + 縮合重合

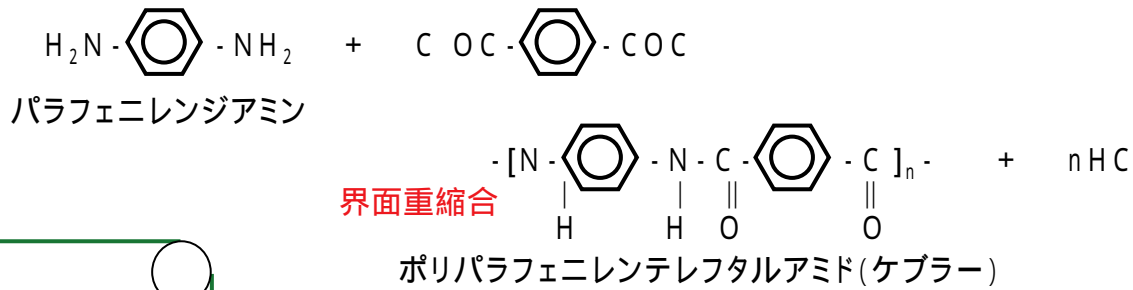


その他の縮合重合系ポリマー

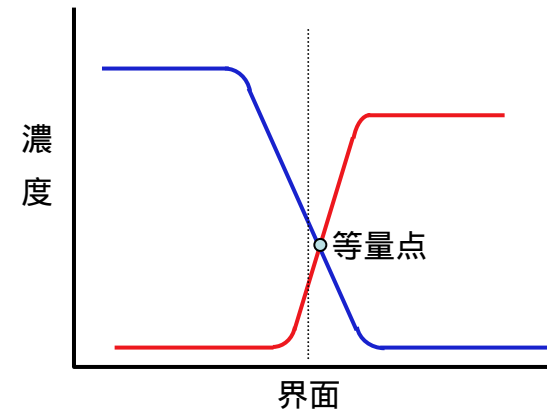
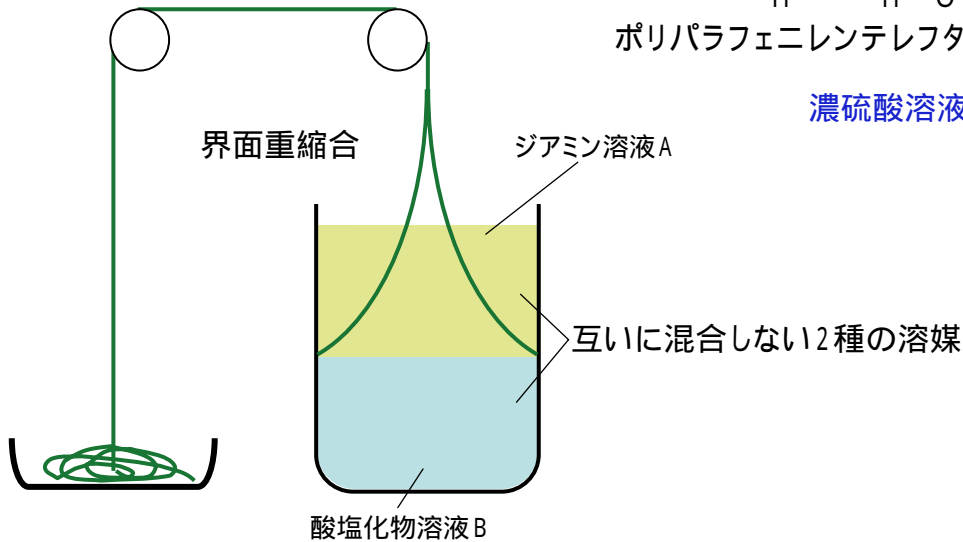
・ポリアミド



アラミド (Aromatic Polyamide)



濃硫酸溶液中で液晶性を示す リオトロピック

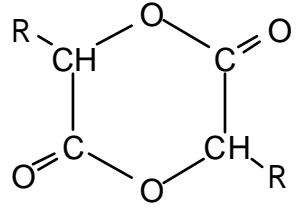
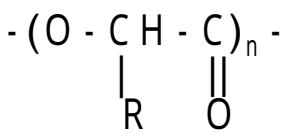
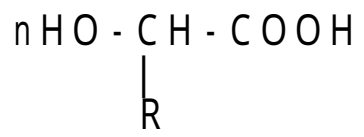


・ポリエステル

脂肪族 (**Aliphatic**) ポリエステル

生分解性 ———— 加水分解性
 酵素分解性

ポリ(-オキシ酸)

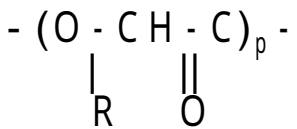


R: H グリコール酸
 R: CH₃ 乳酸

-オキシ酸オリゴマー
 触媒

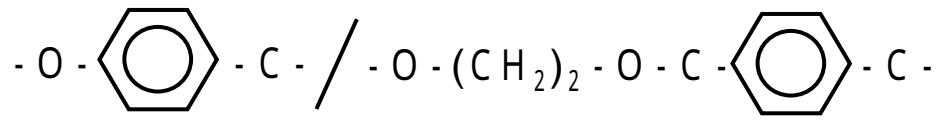
環状二量体
 グリコリド, ラクチド

開環重合



ポリグリコール酸, ポリ乳酸

液晶性ポリエステル



p-ヒドロキシ安息香酸
 40 ~ 90 mol%

熔融状態で液晶性を示す

サーモトロピック