

随 想

ウ ィ ス カ ー 誕 生

井 口 正 俊*

科学の歴史を繙くとき、昔の人がより率直な眼で造物主の仕事ぶりを観察していたことにしばしば気付く。

「銀を小さな装飾用の細工物に鑄造するさい、それをナイフで軽く切るか引っ搔くかし、熱くなるまで炭火の上にかざすと、銀が恰も鉱物の中にみられるヘアー・シルバーのように、細工物の表面から芽生え、成長してくる。

この様は大変に面白く、また楽しい。(原文ラテン、英語から邦訳)」

16世紀、Ercker という人の「鉱石と試金に関する論文」(1574)にはこのような一節があって、今日、キャット・ウィスカーまたはウィスカーと呼ばれるものの最初の学術的記述とされている。しかし、ヘアー・シルバーがダイヤモンドと同じ研究対象となることはなかった。世は未だ錬金術の時代、銀はすでにノーブルな金属であって、人々の興味はむしろ銀細工の方にあったと思われる。細くて長い形状はそれまでに培った加工技術で容易に作り得た筈であるし、他にもいろんなものが入手できた。本物の猫のヒゲはいざ知らず、羊毛のごとき獣毛繊維、綿や麻といった植物繊維は有史以前から人類の営みに役立っていた。

まえに、「ウィスカーを曲芸とかけて解け」という謎のような依頼を高分子学会から受けて困惑したことがある。結局、大意として次のような心でご勘弁いただいた。

「曲芸の1つのカテゴリーに、物を高く積上げる類のものがあります。ここではむしろ職人芸というべきかも知れませんが、レンガ積みをやりましょ

う。

* 工業技術院繊維高分子材料研究所 (〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1-4, ☎0298-54-6309)

レンガ建築の最初のステップは文字通り第1段目の土台を正しく築くこと、第2段目以後の作業で大切なことは1個1個のレンガを丹念にきちんと積んでゆくこと。

ウィスカーとは誰が言い出したものか“猫のヒゲのような結晶”のこと、今世紀の科学はこれが原子または分子レベルのレンガ建造物であることを明らかにしました。では何段位積まれているのでしょうか。仮にレンガの大きさを 2\AA とすれば、高さ 0.1mm の建物ですら500,000段の積層をもつ勘定になります。自然は恐るべきレンガ職人でもあります。因に英国エセックス大学にはレジデンシャル・タワーと呼ばれるスリムな建物があって、レンガ建造物としてその国随一の高さを誇っていますが、レンガの段数はたかだか1千、人間業の限界はこの程度のものでしょう。(後略)

ウィスカーが再び注目を集めるようになったのは、Erckerからほぼ400年を経た1952年、ベルテレフォン研究所において、錫のウィスカーがほぼ無欠陥の単結晶(一つの核から一様に成長した結晶)であって、理論値レベルの強度をもつことが明らかにされてからのことである。

高分子材料として最もポピュラーな繊維はウィスカーではなかった。1929年代の高分子概念の確立期、X線回折によって分子は概ね長さ方向に並んで結晶部分をつくっているが非晶部分もあることが判明し、以後、分子は平行に配列して部分的に束ねられているとする、いわゆる「ふさ状ミセル」のイメージが定着することになった。

* * *

筆者が繊維高分子材料研究所に採用された十数年前は、最近入所した若い連中が羨むように、研究に従事する者にとって、確かに“未だ古きロマンの時代”であったかも知れない。特別研究とかプロジェクト研究とかいってプレッシャーがかかることもなく、テーマは提案を承認して貰うかたちで決った。

多少なりとも背景に触れる必要があろう。丁度10年前の1957年には、高分子の構造の分野で最もセンセーショナルな発見があった。希薄溶液から沈殿したポリエチレンに厚さ僅か 100\AA 程度のラメラ状単結晶が見出された。そして細くて長い分子は、恰も真珠のネックレスを宝石箱に丁寧に仕舞うときのように折りたたまれて

結晶をつくるといったハビット（習性）を持つことが明らかにされた。（大学院ではある先生の縁をえて、その渦中に身を置いた）。折りたたみが研究される一方では古来描かれてきた分子の伸びた構造が探求され、一、二の例は既に見出されている。しかし単結晶はなかった。

夢は「重合の過程で分子鎖の伸び切った単結晶はできないか」であった。実験は種々の重合を種々の条件で試み析出してくるポリマーを顕微鏡で覗く、といったことで始まり、それとおぼしき最初の形は2年後に現れた。トリオキサンをシクロヘキサンに溶かし、三フッ化ホウ素を触媒とする重合系でポリオキシメチレンが矢羽根型結晶をつくっていたのである。構造を調べてみると明らかに目的とする単結晶であったので早速学会誌にも報告したが、これがいけなかった。写真も撮ったし一連のサンプルも残っている。しかし、同じ管の実験を幾度か繰り返しても矢羽根結晶は幻と消えたまま再び顔を見せることは滅多になかった。大抵は不定型の沈殿しか得られず、なぜ初回の実験がうまくいったかはミステリーとなった。

機会あって2年間で英国で過して帰国し、また幻を追うことになった。外国の大学からは、「おまえの方法をトレースしても結晶などできないじゃないか。」といった手紙も受け取った。もとよりこの種の重合では微量の水が重要な役割を演ずることが分っていたから、徹底的に脱水を試みるうち、1972年のクリスマスの前のある日の実験で触媒を加えても全く反応の開始しない場面に遭遇した。詳しく書けばきりが無い。フラスコに僅かばかりの湿った空気を導入すると系は白く濁りポリマーを生成した。顕微鏡下に美しい姿を見せたが、それは何と針状結晶（ウィスカー）であった。矢羽根型結晶の生成条件もあとで分った。後日、先に述べた「曲芸の解説」は次のように結んだ。

「ポリオキシメチレンウィスカーは施工上いくぶん特殊な方法を用いてつくられた建造物で、レンガは CH_2O 、目地のセメントに高さ方向と横方向で異種のもの（それぞれ共有結合とファンデルワールス結合）が使われています。

一度できた管の結晶が二度とできない有名な話に「ハネーのダイヤモンド」がある。18世紀のはじめHannayが有機物とアルカリ金属を入れた鋼管を赤熱してつくった結晶は大英博物館のマスターピースの一つとして現存するが、再現の努力は

これまで悉く徒勞に終わっている。

* * *

結晶づくりの常としてその造形は自然の摂理に委ねられ、この場合もメカニズムの詳細は未だ人智の及ぶところとはなっていない。しかし、兎にもかくにも分子が平行に集ったポリマー単結晶ができるようになった。しかも予想もしないウイスキーの形で、径1~3 μm 、長さ0.1mm程度までの大きさとはいえ、1本1本は恰も鉛筆のようなかたちの単結晶で、完全度は金属や単純物質に劣らない。

物性的にも普通のポリマーと異なった種々の特徴がみられ、機械的性質の評価を兼ねて樹脂に埋め込んだ場合の補強効果を調べたところ、ウイスキーの弾性率がほぼ100GPaを下らないことが分かった。この値はほぼ理論値に匹敵する。因に普通のポリオキシメチレン樹脂の弾性率は3GPa程度に過ぎない。密度は理論値通り1.49、ポリマーとしては大きい方だが、金属や無機物と比べればはるかに小さい。何かに使えないだろうか、音速(=[弾性率/密度]^{1/2})は大きい筈である。

とあるティー・テーブルの会話がもとで、ソニー技術研究所の西美緒氏が音響振動板への応用を検討されることになった。ある日ウイスキーはスピーカーとなって視聴室でボイスコイルの振動に合わせて震えていた。大丈夫かなと心配に思えたが、その軽快なリズムは確かであった。

ウイスキーを大量につくることも考えねばならない。結晶の発見にチャレンジを始めた頃から、織高研の仲間のもとより住友化学の村瀬一基氏らからも有形無形の協力を得ていたが、ここで織高研・エネルギー変換プロセス研究室の末廣哲朗君が抜群の才能を発揮することになった。ガラス器具の組み合わせから金物の装置へ、1lから20lスケールへ、皆で知恵と汗を絞って建設したベンチプラントの中からはバケツ一杯のウイスキーが穫れた。

ベルテレフォンの研究から30年、ウイスキーは一般に量産が難しく、その素晴らしい物性にも拘わらず未だ一般的な工業材料とはなっていない。高分子ウイスキーとして初めてのポリオキシメチレン針状結晶は幸いにもポピュラーな用途を見出し、スピーカーユニットに組み込まれて世に出ることになった。応用の途はこの他にも拓かれるかも知れない。

* * *

以上、筆者が織高研において携わった仕事の一端に触れさせて頂いた。材料づくりの仕事は総じて計画的には進まないものだが、この結晶づくりも例外ではなかった。ポリオキシメチレンウィスカーの研究も決して終わったわけではなく、未だ一つの疑問が解決すると一つの新たな問題が生まれるといった状況にある。

天保の頃、古河藩主・土井利位侯は30年間にわたって雪の結晶を研究、そのスケッチを「雪華図説」(1832)及び「続雪華図説」(1840)に著した。むろん雪に関する世界で最初の学術的研究である。筑波に移って3年、茨城は結晶の研究に相応しい場所かも知れない。(本稿は「工業技術」22(12, 89), 1981)掲載の記事に手を加えたものであることを付記し、原編集者及び発行者の許可に謝意を表する。
1982年9月) (FOP No.55. 11. 1982)

次号(12月号)予告

(敬称留・順不同)

- | | | | |
|-----------------|--------|----------|----|
| ● フォーラム | | | |
| 日・米・中・ソ科学技術比較迷論 | 防衛大 | 岡崎 | 清 |
| ● テクニカル・ジャーナル | | | |
| セラミック薄膜技術の将来 | 京大 | 塩崎 | 忠 |
| セラミックセンサの将来 | 東芝 | 一ノ瀬 | 昇 |
| PTC発熱体とその将来 | 東京電気化学 | 上岡 | 久芳 |
| 積層コンデンサの大容量化 | 日本電気 | 米沢 | 正智 |
| 圧電セラミック・コンポジット | 日本特殊陶業 | 坂野 | 久夫 |
| ふっ素樹脂——その進歩と発展 | 潤工社 | 落合 | 貞正 |
| 有機圧電フィルム応用の | 呉羽化学 | 村山 | 直廣 |
| ● 資 料 | | | |
| セラミック原料の調製と焼結性 | 無機材研 | 池上 隆康・守吉 | 佑介 |
| ● 随 想 | | | |
| 英国における質素な生活 | 東北大 | 猪岡 | 光 |