

「レビュー・トピックス」特集

「ゲル紡糸」について —先駆的発明以来10年を経過して—

井口正俊・京谷裕子

1. 序論

【1980年の始め、ペニンゲス教授は一人の訪問者を、オランダ北部フローニゲン大学の研究室に案内していた。そこには1台のクエット装置があり、その側部に付いた管からは、超高分子量ポリエチレンの細いフィラメントが連続的に曳上げられ、ラボ・モーター駆動で緩やかに回転するボビンに巻き取られていた。ヤング率及び強度は、それぞれ $>100\text{ GPa}$, 4 GPa のこと、これは訪問者にとって、その2~3年前に世界を驚かせたプロトタイプの高強度ポリエチレン繊維¹⁾を目撃する最初の機会であった。翌日、同じ訪問者は、300km南のヘレンにあるDSM研究所の一室で、若いポール・スミス博士に紹介された。スミス博士がそこにあった未延伸フィラメントの切れはしをつまみあげて引張ると、それは恰も魔法のように切れることもなく彼の両腕の幅一杯にまで伸びて、Pennings法では得られない極めて均一な繊維になった。傍らには明らかにワークショップ製の部品で組上げたと目される溶液紡糸装置があった。彼は印刷になったばかりの論文²⁾のコピーを差しながら、材料は稀薄溶液から紡糸、ゲル化した超高分子量ポリエチレン、繊維の機械的性質はペニンゲスのそれとほぼ同じであると説明した。】

第二の場面は特に衝撃的であった。ポリエチレンのようなフレキシブルなポリマーがそのようにたやすくかつ滑らかに延伸されて配向することは、科学者の常識を超えるものであり、事実、高性能繊維へのアプローチは、アラミド繊維の開発で例示されたように、剛直な骨格のポ

リマーを用いてのみ可能となっていた。この新しいプロセスは超強力繊維製造の新たな技術に発展するにちがいない。そして最もポピュラーではあるが汎用目的にしか使われていなかったポリエチレンに、誇り高い地位を与えるに違いない！

この関連では、以後の10年間、センセイショナルな雰囲気の中で科学的および技術的興味の両面から数多くの研究がなされ、“ゲル紡糸法”³⁾は工業生産の初期段階にまで育った。そして、高強度ポリエチレン繊維が、DSM-東洋紡績からDyneema[®]、アラミドケミカルからSpectra[®]、そしてTechmilon[®]の名のものに上市されている。また、ゲル紡糸は他の高強度高分子材料、とりわけポリオキシメチレンやポリビニルアルコールのようなフレキシブル・ポリマーを用いた材料の開発をも大いに刺激した。この間の進歩については、著者らの拙文を含めて多くのレビューが著された^{4~11)}。本稿ではゲル紡糸技術の生い立ちを背景及び周辺を含めて概観し、著者らの研究に言及しつつ論じてみたい。

2. 一般的背景

主題に入る前に、古くから人類が追求してきた人工による繊維の製造を簡単に省みよう。記録の残っている限り、最初にアイデアを提供したのはRobert Hookeとされており、彼は1664年に著作した‘Micrographia’の中で“蚕が糸を吐くようにして、グルテン様の溶液から人工繊糸が得られるかも知れない”と述べている。追って1734年には、フランス人のReaumurも“糸は液体のガムの乾燥したものに過ぎないではないか。われわれだっ



井口 正俊氏



京谷 裕子女史

On the Gel Drawing —On the Passage of Ten Years After the Pioneering Invention
筆者紹介 MASATOSHI IGUCHI and HIROKO KYOTANI

Research Institute for Polymers and Textiles
繊維高分子材料研究所

井口氏は材料工学部長、工学博士、高分子の構造物性、特に結晶成長の分野を専門とされ、高分子ウイスカーに関する研究で高分子学会賞及び科学技術長官賞を受賞されている。開基は趣味とされ、アマ六段の腕前。
京谷女士は材料工学部高分子物性研究室主任研究官、工学博士、高分子の構造物性、ポリアミノ酸のコンフォメーション、ポリオレフィンの延伸・配向等を専門とされ、趣味は野草の観賞。

本稿では、紡糸の分野で最も注目を集めているゲル紡糸について、特に若い研究者に向けて、その発展史を概観していただいた。

てガムと樹脂から絹がつくれないこともなかろう”と書いている。人造繊維に関する最初の特許が与えられたのは、Hooke から約 2 世紀の後で、Audemars は“特別に桑の小枝からつくった gun powder(綿火薬)”の溶液から、針に引っかける方法で糸を曳いた。ジェットあるいはノズルを用いる方法は 1886 年に Swan によって考案され、世紀の変わる頃、Cautaulds 社によるビスコース・レイヨン量産化の過程で確立された。凝固の過程で張力を与えて機械的性質を向上させる技術も、高分子説が提案され認められる以前のこの時代に編み出されたものである。

熱可塑性ポリマーを引張るとネッキングが起こり、以後延伸が一定の延伸比(“自然延伸比”，通常は 10 倍以下)で進むという事実は 1930 年代に Wallace Carothers と彼の助手によって研究され、分子配向とともに機械的性質が著しく向上することが明らかにされた。“冷延伸”は、今日に到るまで溶融紡糸や配向フィルム製造に役立っている。しかし、この方法によって達成される機械的性質は、分子構造の理解が進み、理論的推量が可能になるにつれて、理想には程遠いものであると判定された。例えば、ポリエチレンについては、現実の試料についての測定値より二桁も大きい 340GPa というヤング率が 1949 年に水島・島之内¹²⁾によって提出された。(理想値には文献によって 240-340GPa の幅がある。)

1957 年のポリエチレンのラメラ型単結晶の発見は、結晶性高分子のモルフォロジーの研究に計り知れないインパクトを与えた。しかし、分子鎖の折れたたみが古典的な束状結晶化の概念に対して圧倒的に優勢な、フレキシブルポリマーに普遍的なハビットとして受け入れられたため、皮肉にも強い繊維の追求はむしろ気勢をそがれることになった。

しかし、ポリマーによりよい配向を与える努力も、幾つかのグループによって続けられていた。後述するように、自然延伸比の壁は、1970 年代の半ばに Ward および彼のグループ¹³⁾により、融液から再結晶化したポリエチレンの高延伸によって 70GPa という注目すべきヤング率が達成されたことにより打破された。なお、これより以前の 1969 年には、石川ら¹⁴⁾によって“単結晶マット(折れたたみ型単結晶の堆積物)”が >30 倍以上の延伸性を有することが報告され、自然延伸比を超える延伸の可能性が示唆されていた。

3. “ゲル”の性質と延伸性

強調するまでもなく、新らしい方法の最も顕著な特徴は、融液から固化させた場合には極めて強靭な固まりにしかならない“超高分子量ポリエチレン”すなわち M_w

>1,000,000 といった高分子量のポリエチレンに、溶液を経る処理によって異常な高延伸性が賦与されることにある。形態は繊維でもフィルムでもよい。溶媒にはデカリン、テトラリン等が用いられる。

Smith および Lemstra¹⁵⁻¹⁷⁾による解釈は、“この場合には、稀薄溶液中といえども分子量が大きいことのために、分子間を結ぶいわゆる “entanglement” が存在し、この network 構造は析出して“ゲル”を生ずる過程でも保たれる” というものであった。なお、普通の分子量のポリエチレンでは dendrite 状の粒子の斑らな集積物を生ずるのが一般的で、ゲル化は極めて限定された条件でしか起こらない¹⁸⁾。最大延伸倍率 λ_{max} は、entanglement 間の統計的平均距離、または架橋密度に関係する溶液濃度 c の函数として表された。

$$\lambda_{max} \propto c^{-1/2} \quad (1)$$

この理屈からすれば、好んで使われる“gel-spinn-ing”という語は正確さを欠き，“sol-spinning”という方が相応しいかも知れず、他方、あとの工程を示す“gel-drawing”という語は妥当と思われる。術語の問題はさておき、“ゲル”あるいは network の考え方は、強い支持を得た。例えば、松尾ら¹⁹⁾による追試はこれを確認するもので、これに用いられたポリエチレンについては 0.4% が network 形成のための臨界濃度であることが示された。また、この条件は高倍率(>200 倍)を得るための最適条件でもあり、単純な延伸という操作により、初めて 200GPa を超えるヤング率が記録された。

ゲルの延伸性およびそれによって得られる機械的性質を広い溶液濃度範囲にわたって調べる実験は、著者らによても行われ^{20,21)}、式(1)の適用性も確かめられた。Smith および Lemstra¹⁵⁾のもともとのプロットに、新しいデータを加えたものを図 1 に示す。なお“ままで”的ない高濃度溶液の調製は、三井石油化学との共同研究を含めて開発した二つの方法に拠った。第一の“葛湯法(gruel method)”,²²⁾は、ポリマーを予め少量の冷たい溶媒で湿潤させ、ついで熱溶媒を加えるものであり、第二の“制御加熱法”²³⁾とも呼ぶべき方法では、ポリマーの懸濁した液を加熱するさい、膨潤温度領域(95-110°C)では充分に遅い昇温が行われる。

以上のように、network 理論は、少なくとも定性的には正しいものと結論されよう。しかし、entanglement 間の距離に広い分布のある現実の試料の延伸の工程で、分子レベルでは何が起こっているかには疑問が残る。特に延伸の後の方の段階では、network の破壊—多分、分子鎖の切断を伴って超こると考えられる—が重大とはならないのか。これに関連して、延伸した繊維やフィルムには二つの部分、すなわち、分子鎖はよく配向しているも

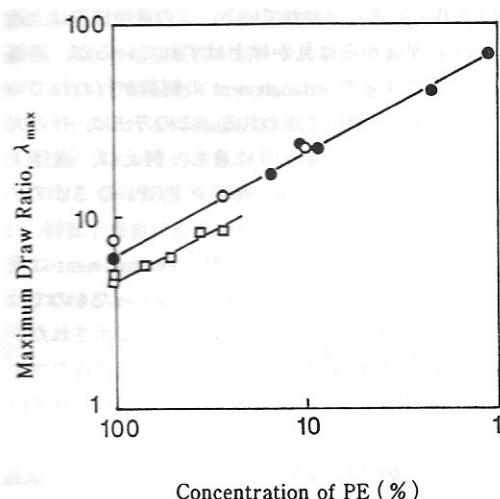


図1 ポリエチレンの最大延伸倍率の溶液濃度の関係

●; Smith et al.¹⁵⁾(120°C);

○; 三橋ら²⁰⁾(120°C);

□; 三橋ら²⁰⁾(室温)

のの依然として network に拘束されている部分と、配向された分子は連結の破壊によって自由になっている部分、からなるという仮説が著者らの中の京谷²⁵⁻²⁶⁾によってなされた。(このさい、まだ延伸が充分でない部分は後者に含めて考える。)

延伸試料の融解領域の DSC 曲線は一般に複雑なたちを呈するが、“試料の両端を固定してサンプルパンにセットする方法”では、基本的には明瞭な二つのピークとして現れることが見出された²⁴⁾。図2は、延伸フィルムを DSC の二つのピークのうち第一のピーク領域で 5 分間加熱して冷却した後の走査型電子顕微鏡写真を示すもので、部分融解の起こった跡が明瞭に観察される。DSC の第二のピークが X 線回折において融解の直前に観測される“六方晶”変態に対応することは Pennings および Zwijnenburg²⁷⁾によってなされていた。著者らの研究で結論されたのは、常温では全体的に斜方晶である試料のうち、自由な部分は DSC の第一ピークの温度で融解する、また network に拘束されて張力のかかっている部分はその温度領域で六方晶に転位し、第二ピークで融解するということである。そうであれば、DSC の解析によって、上に仮定した“束縛された部分”と“自由な部分”を評価する尺度が得られることになる。図3に、種々の延伸フィルムについて決定した斜方晶から六方晶への転位の分率を示す。それぞれのカーブに極大の現れるのは連結の破壊あるいは分子鎖の切断によるものと考えることができる。これは全くのスペキュレイションに過ぎないことではあるが、“自由な部分”的量はポ

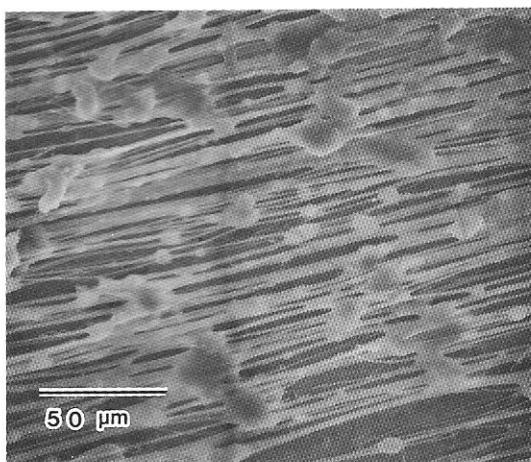


図2 末端を固定して部分融解したポリエチレン延伸フィルムの走査型電子顕微鏡写真

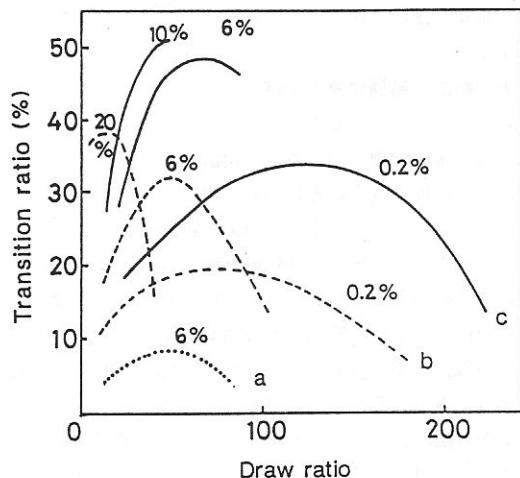


図3 種々の倍率に延伸したポリエチレンゲルフィルムにおける斜方晶から六方晶への転位率(データのプロットは省略、図中の数字はゲル調製の溶液濃度)

A: Hizex Million 145, B: Hizex Million 240M,

C: Hifax 1900

リエチレン繊維の物性、とりわけ、しばしばその弱点として指摘されているクリープ性等、に関係するかも知れない。

最近、Smith ら²⁸⁾によって、network 説を証明するコンピューターシミュレーションが行われ、平均分子量と溶液濃度だけをパラメータとする比較的単純な力学モデルによって、最大延伸倍率のみならず、図4のような応力-歪み曲線のかたちまでが示された。このような結果が、一般に結晶性ポリマーの延伸についてむしろ重要な見られているラメラからの分子鎖の unfolding や球晶

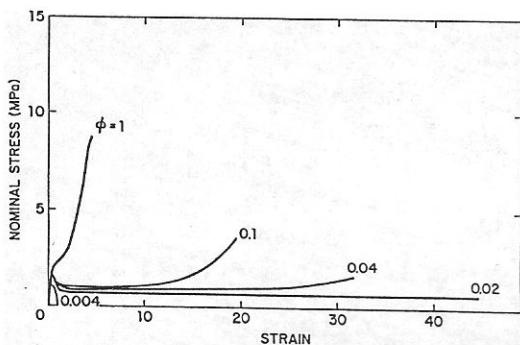


図4 コンピューターシミュレーションによるポリエチレンゲルの応力・歪曲線²⁸⁾

ϕ: 原溶液中のポリエチレン分率

の破壊等を考慮せずに得られたことは甚だ興味深い。

4. 高強度ポリエチレン繊維を得る他の技術

ゲル紡糸法のほかにも、高強度ポリエチレン繊維にいたるルートが、以下のように幾つか開発されている。

(1) 融解-結晶化物の延伸

Ward ら¹³⁾によって開発されたこの方法のオリジナリティは、未延伸物をつくるのに溶融ポリマーの冷却を極端に遅い速度で行うことにある。繊維の製造で伝統的に好まれていた低温に急冷する方策とは趣旨を異にする。そして、これに引続く延伸は融解温度より幾度か下の高い温度で行われる。高延伸性の理由としては、冷却が遅いために、分子は融解状態から結晶化するさいに“すぬけ”的機会が多く与えられ、entanglement 密度の低い構造がもたらされるためと考えられている。

この方法は、ゲル紡糸の場合と異なって中程度の分子量のポリエチレンに適しており、ヤング率70GPa レベルの物性が得られる。プロセスの単純なこともあって、初期の頃から工業的応用が検討されてきたが、まだ製品が市場に出回る状況にはない。

(2) “単結晶マット”および他の集合体の延伸

石川ら¹⁴⁾によって最初に研究された“単結晶マット”は、当時としては当然ながら通常の分子量のポリエチレンを用いたものであったが、この方法で優れた機械的性質の得られることは、同じグループの古畑ら²⁹⁾による超高分子量ポリエチレンを用いる実験で確認された。また、“単結晶マット”を2枚のポリエチレン板に挟んで押出す“co-extrusion”が、金元ら³⁰⁾によって研究され、この場合には、210GPa という大きなヤング率の発現することが示された。

東洋紡から発表された“ゲルプレス法”³¹⁾は、準稀薄溶液から析出した“ゲル”をシート状にプレスした後にダイスから押出すというもので、150～200倍に及ぶ高い

延伸性が得られるといわれている。この延伸倍率は上述の network 理論からは見かけ上はずれているが、溶媒による稀釈によって entanglement の制御が行われていることには変わりないと思われる。この方法は、径の大きいフィラメントを得るのに適し、例えば、直径1 mm ϕ 、ヤング率>200GPa、強度>2 GPa の“ピアノ線”が得られると報告されている。

重合したままのポリエチレン中の entanglement は重合条件によって異なり、適切な条件でつくったものでは高延伸の可能なことが、Smith ら³²⁾によって示された。そして、表面に触媒をコートしたガラス板上で得たフィルムから125GPa のヤング率を持つ配向物が得られている。

(3) ワックスを用いる紡糸

高強度繊維のもう一つの工業的製法として三井石油化学から発表され、“ワックスブレンド法”³³⁾と呼ばれるこの方法は、技術的には溶融紡糸の一種とも見られるが、重要な点はパラフィンやその誘導体といった添加剤を加えることによって高粘性のポリエチレンに流動性を与えることにある。すなわち、30～60%のポリエチレンを含む混合物からエクストルーダーを用いて紡糸が行われ、この段階である程度の配向を与えることも可能である。そして配向はそれに引続く延伸工程で完了し、同時に添加物も除去される。添加剤の働きについてはあまり論じられていないが、少なくとも押し出しの過程では、温度が明らかに融点以上であることから添加剤が溶媒あるいは稀釈剤として挙動すると考えられ、この観点からは、この方法は溶液紡糸の一種と見ることができる。

この方法は、超高分子量ポリエチレンに限らず、分子量数十万程度以上のポリエチレンにも適用できるとされている。

(4) Couette 型装置を用いる直接曳糸

冒頭に紹介した“表面成長法”と呼ばれるこの方法¹⁾は、Pennings 自身が DSM 研究所にいた当時の1965年に行ったポリエチレン稀薄溶液の流動下において生成する“shish-kebab(串焼き料理)”構造の研究³⁴⁾に端を発している。彼は中心に伸びた分子鎖からなる shish が存在するものと信じ、その周囲に分子鎖の折れたたんだラメラがオーヴァーコロスしたとする構造を唱えた。この見方には誤った反論もあったが、彼は、新たな表面成長法に到る過程で、shish-kebab から抽出した繊維質に富む試料が約30GPa のヤング率を持つことを示し³⁵⁾、自らの説の正しさを明らかにした。shish-kebab 構造は、Pennings より以前の1963年に同様の実験を独立に行った三橋³⁶⁾によって報告されていたが、その研究は形態学的興味のレベルに留まっていた。Pennings らによって提

案されたフィラメントの形成機構は、表面成長法の名の通り、束状の結晶成長が回転子の表面のフィラメントの接する部分で継続的に行われるというものであった。しかし、そのような特異な結晶成長が攪拌された系で、しかもフィラメントの巻き取りと調和しながら、果して起こり得るものか否か疑問である。“後知恵”ではあるが、回転子表面に形成されたゲル状の層から曳きだされたフィラメントが巻き取り張力で引伸ばされて分子配向が行われるといった機構も考えられる³⁷⁾。

5. 結論

高強度ポリエチレン繊維を得るための幾つかの方法に共通しているのは、延伸による高配向である。第3節に議論したように、ゲルの延伸性を決める第一の因子は分子鎖の entanglement である。この因子は他の方法においても重要であると考えられ、事実、程度の差こそあれ溶媒による稀釀や結晶化の制御によって、entanglement を減らすことが行われていると解釈される。多分、network の状態が“固体”であるか“ゲル”であるか、また“ゾル”であるかはあまり重要ではない。溶液からのゲルについて可能な最大延伸倍率の見積りは、他のいくつかの方法で達成された大きな延伸倍率の説明には適用できない。著者ら²⁴⁻²⁶⁾によって指摘され、また Smith ら²⁸⁾のコンピューターシミュレーションにも含められた network の破壊ないしは分子鎖の切断は、多分、第二に重要な因子であって、特に entanglement 濃度の高い場合や濃度が低い場合でも延伸過程の後期においては重大な意味を持つと思われる。

『1989年の8月、ポール・スミス教授は、ヘレーンに近いマーストリヒトで行われたオランダ王立化学会の年会で、かつての科学の巨星たちが受けたと同じゴールド・メダルをゲル紡糸法の発明者を代表して受賞するため、カリフォルニア大学、サンタ・バーバラから帰っていた。9年前に彼にはじめて会った訪問者は偶然にもその場に居合わせ、ピート・レムストラ教授(現・アントホーフェン大学)らとともに受賞の祝賀にも加わった。』

付記

『幸運な訪問者』は著者の一人(井口)と同定される。著者らは、ゲル紡糸の分野で若干の研究を行った者として、原発明者に敬意を表する。

文献

- 1) A. Zwijnenburg, A. J. Pennings, *Kolloid & Polymer Sci.*, **254**, 868 (1976)
- 2) P. Smith and P. Lemstra, *Macromol. Chem.*, **180**, 2983 (1979)
- 3) DSM, 特公昭 60-47922, 特公平 1-008722 ; 1-24877
- 4) 井口正俊, 有機合成化学協会誌, **42**, 1050 (1984)
- 5) 井口正俊, 高分子, **34**, 922 (1985)
- 6) 三橋重信, 井口正俊, 高分子, **34**, 95 (1985)
- 7) 松尾 勝, 高分子加工, **35**, 211 (1986)
- 8) 宮坂啓象, 繊学誌, **43**, p 119 (1987)
- 9) P. J. Lemstra, N. A. J. M. van Aerle, C. W. M. Bastiaansen, *Polymer J.*, **19**, 85 (1987)
- 10) 井口正俊, 高分子, **37**, 798 (1985)
- 11) 太田利彦, 「高強度・高弾性繊維」第2章, 共立出版 (1988)
- 12) 水島三一郎, 島之内武彦, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1320 (1949)
- 13) A. Ciferri, I. M. Ward ed. "Ultra-high Modulus Polymers", Applied Science, London (1977)
- 14) 石川欣造, 宮坂啓象, 前田正彦, *J. Polymer Sci. A2*, **7**, 2029 (1969)
- 15) P. Smith and P. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 505 (1980)
- 16) P. Smith and P. Lemstra, *Polymer*, **21**, 1341 (1980)
- 17) P. Smith and P. Lemstra, H. C. Boor, *J. Polymer Sci. Phys.*, **19**, 877 (1981)
- 18) 前田英臣, 昭和57年度科学研究費補助金成果報告書, 昭和58年3月
- 19) 松尾 勝, *Polymer Prep., Japan*, **32**, 841 (1983)
- 20) 三橋重信, 京谷裕子, 井口正俊, 加藤政雄, 大野隆夫, 昭和59年度繊高研研究発表会参考資料, p. 106
- 21) 八木和雄, 大野隆夫, 中村 伸, 三橋重信, 井口正俊, 昭和59年度繊高研研究発表会参考資料, p. 114 (1984)
- 22) 三橋重信, 井口正俊, 山本正秀, 特許 1294810
- 23) 井口正俊, 三橋重信, 大野隆夫, 特開昭 59-232123
- 24) 京谷裕子, 三橋重信, 井口正俊, 高分子論文集, **42**, 849 (1985)
- 25) 京谷裕子, 井口正俊, 高分子論文集, **44**, 589 (1987)
- 26) 京谷裕子, 田辺義一, 高分子論文集, **46**, 1 (1989)
- 27) A. J. Pennings, A. Zwijnenburg, *J. Polymer Sci. Phys.*, **17**, 1011 (1979)
- 28) P. Smith, 私信
- 29) 古畠研一, 横川拓哉, 宮坂啓象, *J. Polymer Sci. Phys.*, **22**, 138 (1984)
- 30) 金元哲夫, 大木崇之, 田中公二, 竹田政民, *Polymer Prep., Japan*, **32**, 741 (1983)

- 31) 東洋紡, 特開昭 60-101032
32) P. Smith, H. Chanzy, B. Rotzinger, *J. Mater. Sci.*, **22**,
523 (1987)
33) 三井石油化学, 特開昭 59-223307, 59-130313
34) A. J. Pennings, A. M. Kiel, *Kolloid-Z.*, **205**, 160
(1965)
- 35) A. J. Pennings, C. J. H. Shouteten, *J. Polymer Sci. C.*,
38, 167 (1972)
36) 三橋重信, 繊高試報, **66**, 1 (1963)
37) 井口正俊, 高分子, **37**, 798 (1988)

(平成2年7月24日受理)
