

高分子ウイスキー：ポリオキシメチレン針状結晶

井口正俊

旧繊維高分子材料研究所

要旨

標題のポリオキシメチレン針状結晶は、トリオキサンのシクロヘキサン溶液中カチオン重合系で得られた。モノマー溶液中の水分を極度に除いた場合 BF_3OEt_2 を加えても反応が殆ど見られぬ事象に遭遇、次いで普通に湿気を含む空気を導入すると系が白濁して重合開始の兆候がみられ、容器を静置すると重合が進んでポリマーを生じた。この観察は斯様なカチオン重合系において“ BF_3 はエーテル錯体の状態では開始能を有せず、 H_2O が助触媒として作用する、エーテルは謂わばダミーに過ぎない”ことの証明となった。得られたポリマーは、針状結晶(径 $1\sim 3\mu\text{m}$ 、長さ $\sim 0.1\text{mm}$ 程度)の形態を呈していた。針状結晶は構造的に伸び切った分子鎖からなる完全結晶と見做され、分子鎖の折れ畳んだ普通のポリアセタール(ポリオキシメチレン)試料に見られぬ様々の物性的特徴を示した。針状結晶はその軽量高弾性率の特性を活かして、複合シートのかたちで音響振動板に応用された。実用化の前提として生産工程が検討され、テーブルトッププラント／ベンチプラントが開発された。“おまけ”として、反応容器中、液面より上の内壁に複製する結晶が斜方晶系の結晶構造を持つことが見出された。

1. はじめに

1973年に発表したポリオキシメチレン針状結晶は世界初の高分子ウイスキーとして一世を風靡した。これに関する研究が佳境にあった1981年、工業技術院機関誌『工業技術』の[研究余滴]シリーズに「ウイスキー誕生」なる短編記事を献じた。[研究余滴]の趣旨は今回の[研究秘話]に通ずるものであったと思う。本稿では、同記事に註釈を付したものを序章となし、以降に論文に載せた図面写真を再録しつつ研究の全貌を回顧することとする。

2. 序章：ウイスキー誕生(再録)

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。^[1]」

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・ウイスキーまたはウイスキ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、銀はすでに高貴な金属であって、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、他にもいろいろ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、「ウイスキーを曲芸とかけて解け」という謎のような依順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。^[2]

「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 있습니다。ここではむしろ職人芸というべきかも知れませんが、レンガ積みをやしましょう。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。ウイスキーとは誰が言い出したものが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 Åとすれば、高さ 0.1 mm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、因み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)」

ウイスキ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、ベルレフォン研究所において、錫のウイスキーがほぼ無欠陥の単結晶(一つの核から一斉に成長した結晶)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イスキーではなかった。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 Å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だ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^[3]。(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だ構造が探求され、一、二の例は既に見出されていた。しかし単結晶はなかった。

夢は「重合の過程で分子鋼の伸び切った単結晶はでぎないか」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、三フツ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模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、同じ筈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取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、なぜ初回の実験かりまくいったかはミステリーとなった。

機会あって2年間を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(ウイスキー)であった。矢羽模型結晶の生成条件はあとで分った、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イスキ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。」

一度できた筈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労に終わっている。^[4]

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ま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 $1\sim 3\mu\text{m}$ 、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(= $\text{弾性率}/\text{密度}$) 0.5 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諸氏ら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(故)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イスキ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^[5]。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。
『工業技術』1981.22(12), 89-91。

(序章註)

^[1] “When you have cast it (silver matte) into funny little decorative figures, lightly cut or scratch them with a knife and hold them over a gentle charcoal fire until they get hot, whereupon silver will sprout or grow out of them very delicately just as it grows in the mineral. This is amusing and very pretty to watch. I am telling this so that anybody who would like to do this for fun and play with it some more should know how it is done.” Lazarus Ercker (Author), A. G. Sisco and C. S. Smith (Transl.), *Lazarus Ercker's Treatise on ores and assaying*, University of Chicago Press 1951 (ドイツ語からの英訳)。

^[2] 井口 正俊, “曲芸:ウイスキー”, 高分子 1980, **29**, 286。

[3] A. Keller, "A note on single crystals in polymers: Evidence for a folded chain configuration", *Phil. Mag.* 1957, **2**, p.1171-1175。Keller博士の発見は斯界にセンセーションを惹起し、当時は「Chain-foldingへ草木も靡く」といった雰囲気すらあった。後に高強度ポリエチレン繊維発明者のひとりである Paul Smith 博士は、私的会話で、"It was a detour" とコメントした。分子鎖折れ畳みのハビットは、実はこれを遡る20年前に、Stokes によってグッタパーチャフィルムについて考察されていた。

"It is surprising that most of the crystallites are oriented with their fibre axis directions normal to the plane of a film the thickness of which is much less than the length of a macromolecule, ... The gutta-percha molecule may possibly fold by a mechanism of rotation around the single bonds. The chemical repeating units of this polymer is short and relatively few folds per macromolecule are required in a film of 200Å thick. ..." K. H. Storks, "An Electron Diffraction Examination of Some Linear High Polymers", *J. Am. Chem. Soc.* 1938, **60**, 1753。

[4] ハネーのダイヤモンドがフェイクでないことはX線回折によって証明されている。F. A. Bannister and K. Lonsdale, "An X-ray Study of Diamonds Artificially Prepared by J. B. Hannay in 1880", *Mineralogical Magazine* 1943, **26**, 315-324。

[5] 土井利位 (著), 小林禎作 (編), 『雪華図説・続雪華図説(復刻版)』, 1968, 築地書館 1968。

3. 研究の全貌

3.1 初期の模索 (1966-68)

作業仮説は直截かつ単純で、「結晶性ポリマーが溶液または融液から結晶化する際には分子鎖が折畳んだラメラ結晶となるのが一般的である。然らば、分子鎖が形成される過程で固体のポリマーが生成する系においてモノマー単位が逐次析出することによって分子鎖の伸びた結晶が生成する可能性はなきや」といったものであった。

様々な重合系で生成するポリマーを観察してみたが、殆どは徒労であった。トリオキサンのニトロベンゼン溶液中、 BF_3OEt_2 を触媒とするカチオン重合系で六角形のポリオキシメチレン結晶 (Figure 1) を得たが、後の考察ではオリゴマーの積層からなると見做された (Figure 2 の (b))。

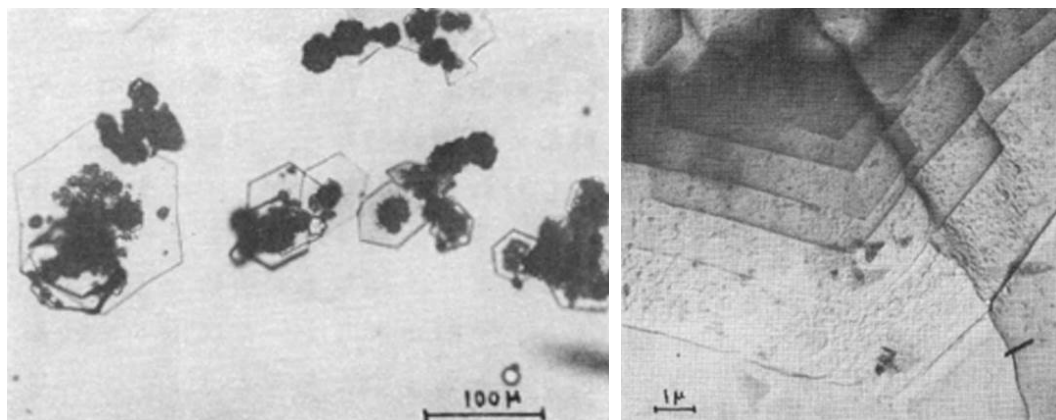


Figure 1 トリオキサンのニトロベンゼン溶液中、 BF_3OEt_2 を触媒とするカチオン重合系で生成したポリオキシメチレン結晶の光学顕微鏡写真。^[1]

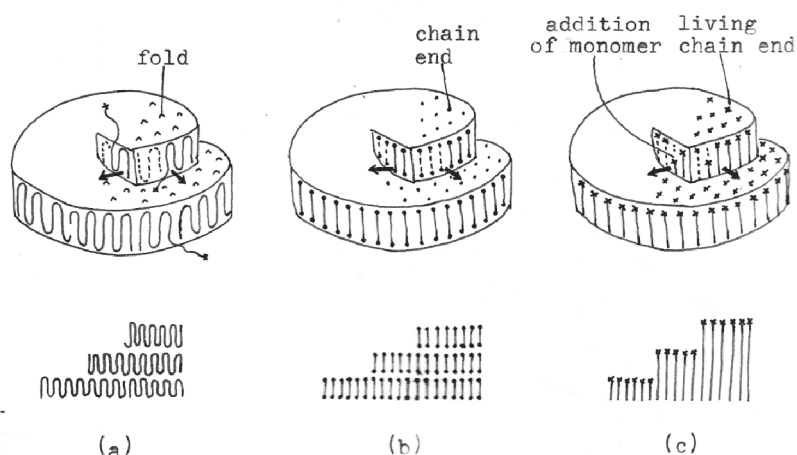


Figure 2 重合に伴う層状結晶生成機構(モデル)^[1]

(a) 分子鎖が折れ畳みつつラメラを形成, (b) オリゴマー分子がラメラを形成, (c) オリゴマー分子ラメラ表面にモノマーが付加。積層の成因はスクリュウ・ディスロケーションによると考えるのが妥当。

トリオキサンの固相重合については、従来 γ 線照射による方法が知られていたが、シクロヘキサン、石油エーテルなどの非極性溶媒中濃厚溶液に BF_3 を添加して氷温に急冷することによって簡単に達成されることが見出された。得られたフィブリル状ポリオキシメチレン結晶はアルカリ性のトリメチルアミン・エタノール溶液で洗浄することによって安定化された。今にして思えば、複合材料用強化材としての利用を検討しても良かったかも知れないが、当時は伸び切り鎖単結晶に頭が行っていた。

エチレンの高圧気相放射線重合の生成物は無定形であった。ジアゾメタンの分解によって得られたポリメチレンには繊維状の構造が観察されたが、これは試片作成のさいに引延ばされたものとみられた。2-ピロリドンの重合では球晶状を呈しナイロン4が得られたが、形態的に興味あったものの目的とする結晶ではなかった。^[2]

3.2 ウィスカーに先立って得られた矢羽根型ポリオキシメチレン結晶(1968)

溶媒にシクロヘキサンを用い、 BF_3OEt_2 を触媒とするトリオキサンの重合系で、矢羽根型ポリオキシメチレン結晶を得た。矢羽根の幅は時間的に増大、電子線回折の結果や裂け易さの方向、X線回折で非晶部分が殆ど見られないことから、この結晶は分子鎖の伸びた単結晶(双晶)であると結論された。電子顕微鏡観察は、所内三橋重信氏の御世話になった。

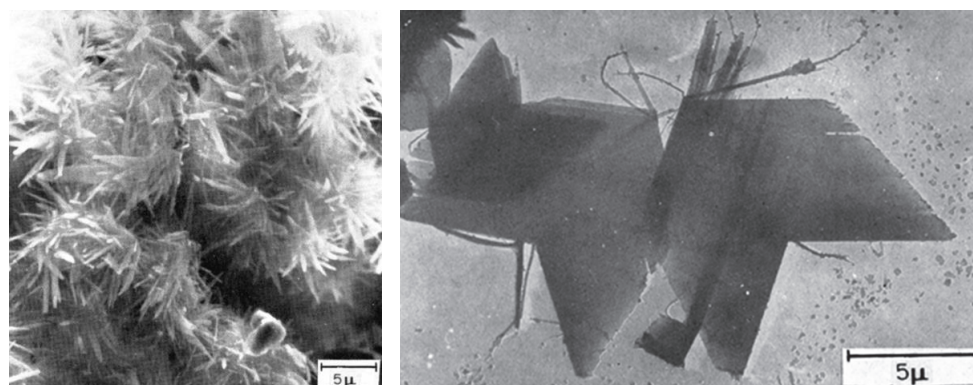


Figure 3 溶媒にシクロヘキサンを用い、 BF_3OEt_2 を触媒とするトリオキサンの重合系で、矢羽根型ポリオキシメチレン結晶。左: 走査型電子顕微鏡写真, 右: 電子顕微鏡写真。^[3]

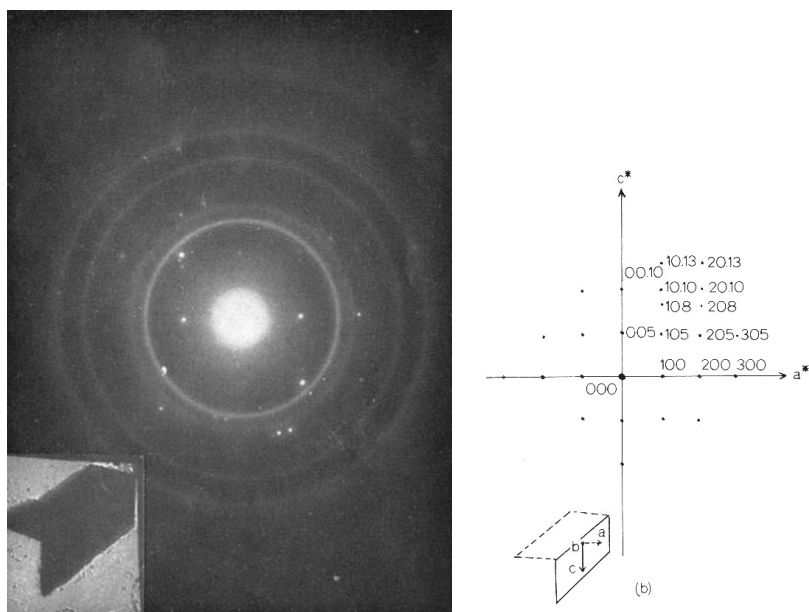


Figure 4 矢羽根型ポリオキシメチレン結晶の電子線回折図と対応する逆格子。[3]

3.3 ポリオキシメチレン針状結晶(ウイスキー)の発見(1972年)‥

上記矢羽根型結晶の生成に関しては、序章で述べたように実験の再現性に問題があった。三弗化ホウ素に対して助触媒として作用すると思われる H_2O の効果を究明するためトリオキサンのシクロヘキサン溶液の徹底的脱水を試みることにした。1972年、溶液に金属ナトリウム片を加えて還溜、溶質とともに蒸溜して得た溶液を試験管に取分け、 BF_3OEt_2 溶液を注射器でもってシリコンゴム栓を介して添加したところ、普通なら触媒添加の瞬間に生ずる白濁が見られず、系は透明の儘であった。“三弗化ホウ素(エーテル錯体)自体は触媒能を持たないという証拠を得た”との感慨に浸る間もなく、咄嗟に傍らにあった空の注射器で普通に湿気を帯びる空気を注入して振盪したところ、系は微かに濁って、 30°C の恒温槽中に静置する間に沈殿を生じ、“ H_2O が助触媒として作用することの証明ともなった。一夜明けて顕微鏡下で観察すると、沈殿は針状結晶の様相を呈していた。[4] サイズは、径 $1\sim 3\mu\text{m}$ 、長さ $100\mu\text{m}$ に及ぶ。反応のスキームについては後述する。

本研究の最大の“秘話”はと申せば、これに尽きる。“若し三弗化ホウ素を添加して白濁しなかった系に空気(湿気)を導入しなかったなら、ウイスキーの発見はなかった”に相違ない。8年後に、ポリオキシメチレン樹脂 Celcon® の研究拠点である Celanese Research Company を訪ねたとき、同社では、“以前は H_2O をコントロールすることなく製品を生産していた”と聞いた。“裏話”と申すべきであろう。



Figure 5 ポリオキシメチレン針状結晶の光学顕微鏡写真。左：通常光，中：偏光，右：偏光+クロスニコル。[5]

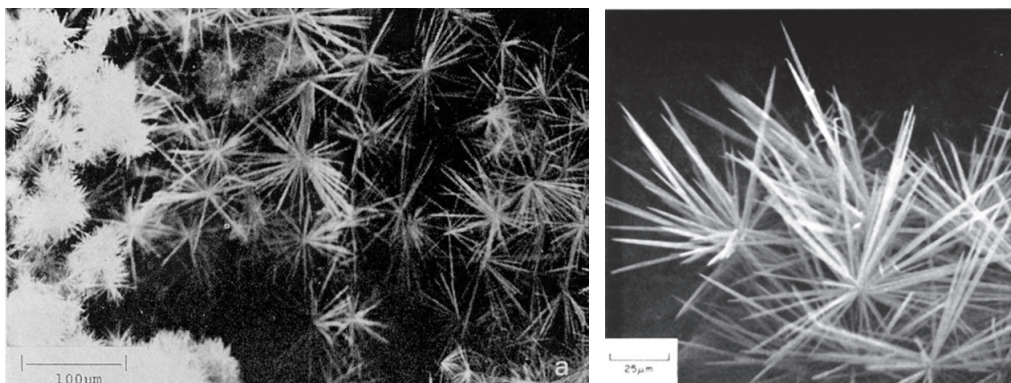


Figure 6 ポリオキシメチレン針状結晶の走査型顕微鏡写真。^[6]（所内中野詔彦氏の助けを借りて撮影）。

3.4 ポリオキシメチレン針状結晶（ウィスカー）の形態

結論を先に申せば、ポリオキシメチレン針状結晶は、六角柱の鉛筆を面に沿って尖らせた形態を呈し（Figure 7 左）、分子鎖は伸び切ったかたちで長さ方向に平行に精密に束ねられて配列していると見做される。断面が六角形である所以は、結晶構造が六方晶であることの反映であると理解された。

分子が長さ方向に根元から先端まで通じているか否かには残念ながら証拠がない。分子鎖長は原理的に分子量（重合度）測定から推量可能であるが、針状結晶のポリオキシメチレンは一般のアセタール樹脂（ポリオキシメチレン樹脂、Delrin[®]、Celcon[®] など）が溶解する溶媒（*o*-Chlorophenol, dimethylformaldehyde など）に不溶で、膨潤すらすることなく、温度を上げて恐らく分子鎖の切断が起る段階で漸く溶解する。然し、裂け目の電子顕微鏡写真（Figure 7, 右）などから、少なくとも短鎖長の分子から構成されたものでないことは確実とみた。

ポリオキシメチレン針状結晶は顕微鏡写真に見られるように、多数の中心から数10本が放射状に成長しているが、これに適当な溶媒中で三弗化ホウ素を作用させると、個々に単離されることが分った^[5]。狙いは結晶の根元（および先端）を化学的に分解（解重合）させることにあった。単離した結晶に、同僚の市村國宏氏に相談して提供を受けた蛍光物質（2-Hydroxyethyl-maleimide）を結合させて紫外線下で観察したところ、OH 基が存在したと推量される先端と根元部分にルミネッセンスがみられた（Figure 8）。

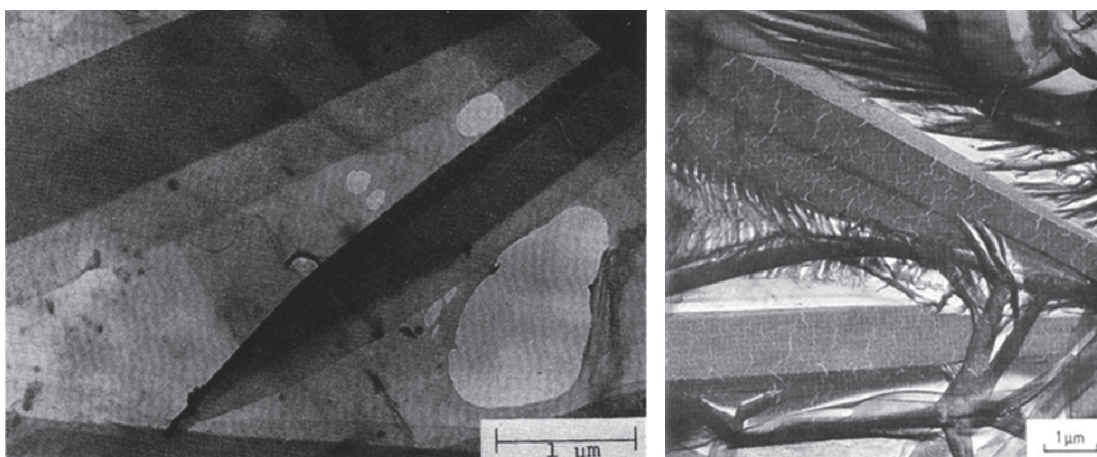


Figure 7 ポリオキシメチレン針状結晶の電子顕微鏡写真（レプリカ）。

左：六角柱状を呈していることの分る図^[7]。右：偶々裂けた状態を捉えた図^[8]。

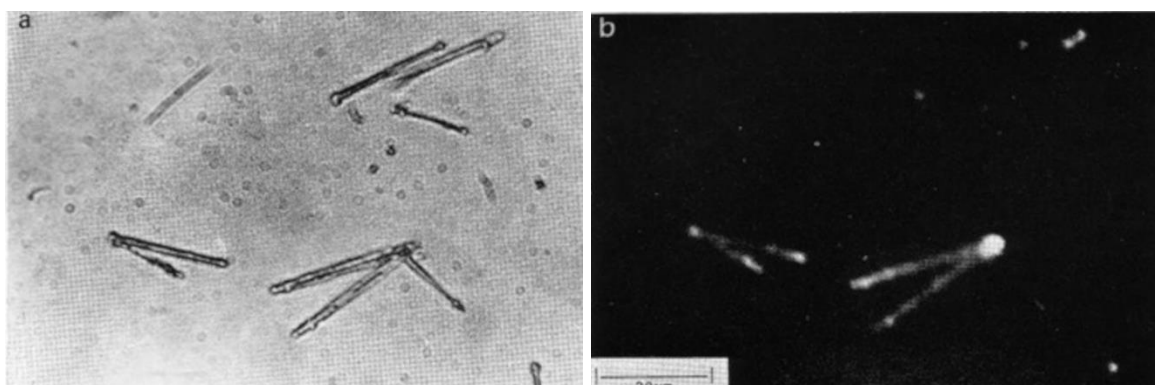


Figure 8 蛍光物質を反応させたポリオキシメチレン針状結晶の光学顕微鏡写真。^[7]！

左：通常光，右：蛍光（紫外線下）。！

3.5 ポリオキシメチレン針状結晶の生成機構

該生成機構に関しては，以下のように考察した。^{[4],[5]}

① トリオキサンのシクロヘキサン溶液が BF_3 を加えることによって起る白濁は，開始反応によって生じたオリゴマーが析出することを意味する。析出は表面に活性点を露出したかたちの結晶核を生ずる，② 以後の重合（モノマー付加）は表面の活性点で行われ，その過程でスクリー・ディスロケーションが起きて，先端が尖った針状の形に成長する。この際，付加する単位がホルムアルデヒドの環状3量体であるトリオキサンが開裂した3量体であるか，ホルムアルデヒドに分解した単量体であるかは定かでないが，前者である必然性はないものと考えられる。

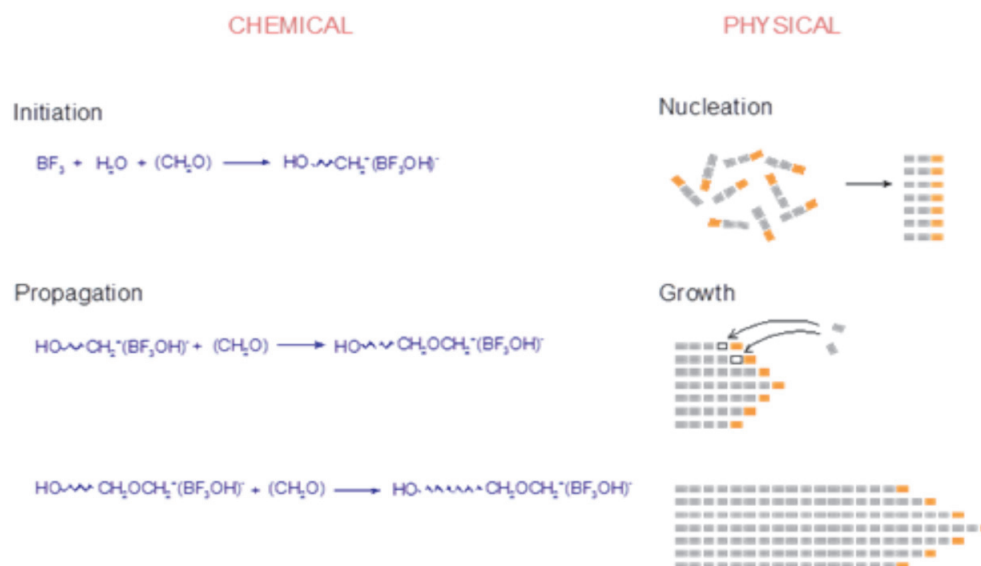


Figure 9 ポリオキシメチレン針状結晶の生成スキーム。

左欄：化学反応，右欄：物理現象。^[9]

3.6 ポリオキシメチレン針状結晶の構造

！結晶中の分子配向に関してはX線回折図を得ることが望まれたが，個々の結晶が余にも小さいので手に負えず，単離した針状結晶を樹脂（cyanoacrylate）中に埋め込み，ガラス板で挟んでシア

一を掛けて配向させた試料について実験した。マトリックス樹脂からの反射が重畳されてはいるが、試料薄片の偏光顕微鏡写真に見られる程度の配列度に対応する繊維図形が得られた。!

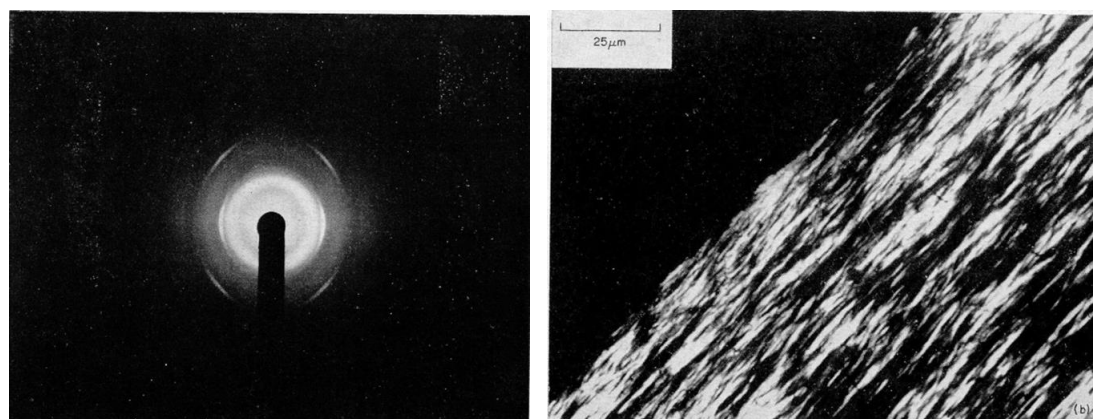


Figure 10 左:樹脂中に埋込んで配列させたポリオキシメチレン針状結晶のX線回折図(円筒カメラ)。右:同試料薄片の偏光顕微鏡写真。^[7]

結晶中の分子配列については電子線回折が望まれ、研究所内のベテランみならず、金属材料研究所の電子顕微鏡観察の名人と謳われた富塚功氏がチャレンジしてくれたが、無為に終わった。理由は電子線に極めて弱く、撮影操作中に分解するためであった。針状結晶の電子線回折は四半世紀を経た2004年、豊田工業大学の田代教授によって達成された^[10]。“秘密”は銀塩フィルムに比べ桁違いの感度を持つイメージプレートが開発されたお蔭で、弱い電子線、短時間の照射で回折画像の記録が可能となった由である。“秘話”と云うより“余話”と申すべきであろう。後日、バンドン工科大学の著名な教授、Tjia May On 氏からは、「君の仕事は30年早かった」との慰藉を賜った。

形態観察においても然り。当時若し原子間力顕微鏡などの新しい観察手段があったなら、甚だ便利であったと思う。

結晶の完全度はX線回折、取分け狭い北海道大学小田島研究室で行った狭いラインスリットを用いる反射法測定によって示された。

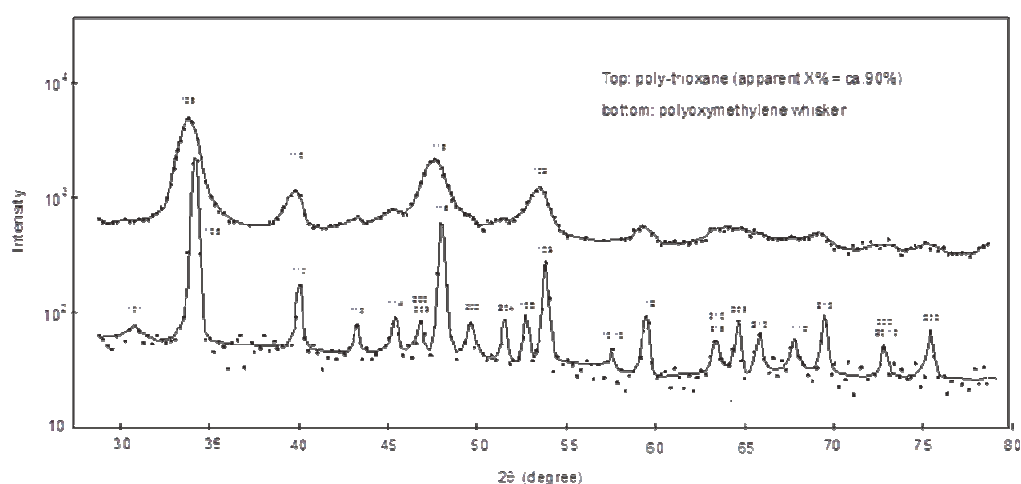


Figure 11 ポリオキシメチレン針状結晶のX線回折強度曲線(無配向, 反射法)^[11]。

特段の期待もなく同僚畠山立子女史の夫君を煩わせてフーリエ変換赤外吸収スペクトルを取って貰ったところ針状結晶は溶液から再沈殿させたポリオキシメチレンとは似ても似つかない異常なスペクトル示した。試料によって強度が殆ど変らないバンドもあったが、他の多くのバンドの強度は

様々であった。結晶性ポリマーの赤外線反射は、従来、ユニットセルの構造で決まるとされていたから、この結果には大阪大学の田所宏行先生が大変に驚かれ、その先の研究は先生の研究室、就中小林雅通先生の手に移された。繊維高分子材料研究所では新人の下村正樹君が担当、重水素化トリオキサン $(-CD_2O-)_3$ の合成、重合などもやって、ラマン分光測定なども行い、その結果は彼の学位論文となった。重水素化トリオキサンの原料たる重水素化ホルムアルデヒド CD_2O の価格は 10 ml で約10万円もしたと記憶する。工業技術院試験研究所に自前の予算がふんだんに貰えた頃の話である。

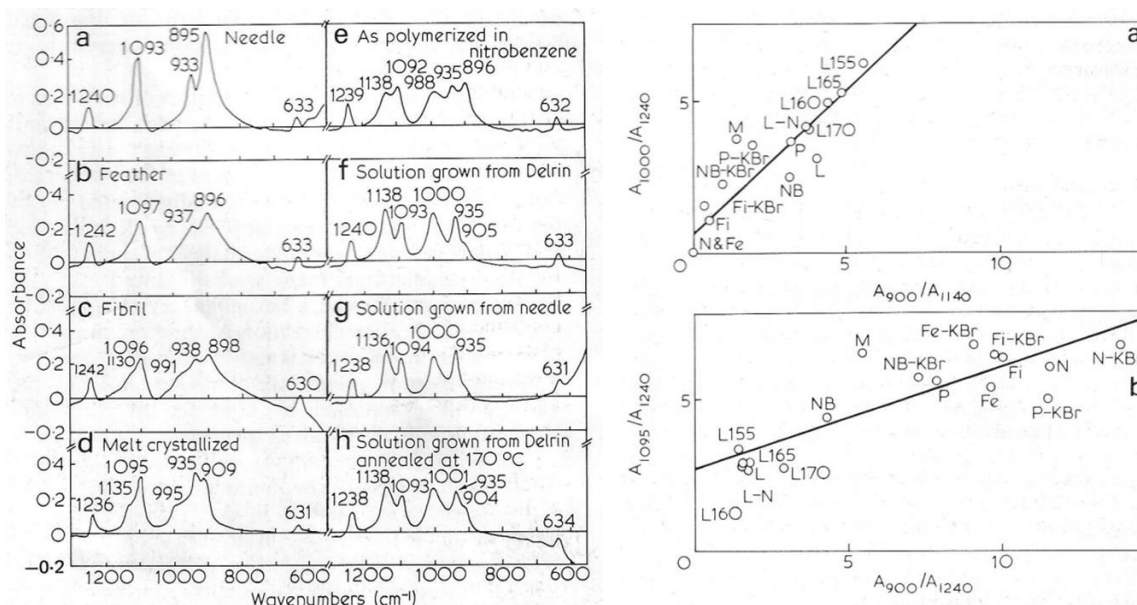


Figure 12 針状結晶ほか種々のポリオキシメチレン試料の赤外線吸収スペクトル(左)と強度比較の例^[12]。

研究室に來遊して針状結晶を見た東京工業大学の橋本寿正君(後に教授)から、サーモルミネッセンス測定の提案があった。結果、分子鎖の伸び切った結晶である針状結晶と固相重合ポリオキシメチレンは融解温度に至るまで殆ど発光が見られず、融解時点で鋭いピークを示した。因みに溶液から再結晶化して分子鎖の折れ畳まれたポリオキシメチレン試料では、昇温の過程で低い山が現れ、融解に伴うピークが低かった。

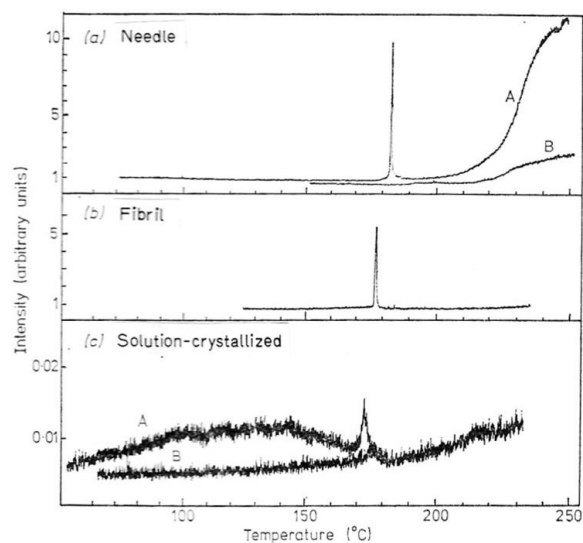


Figure 13 針状結晶ほかのポリオキシメチレン試料のサーモルミネッセンス^[13]。

3.7 トリオキサンのカチオン重合系で生ずるポリオキシメチレン結晶の多形

前に述べたように標記の重合系は助触媒(あるいは共触媒)として働く H_2O に敏感であるゆえ、モノマーと H_2O の量を様々に変えて、生成物の形態を調べた。本稿では典型的結果図面を再録するに留める。

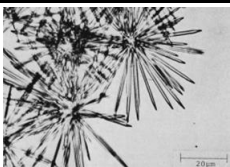
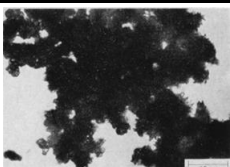
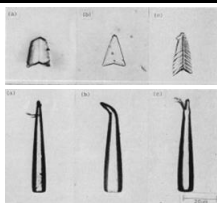
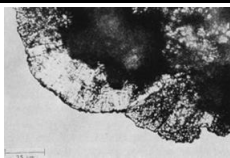
$\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$	0.01-0.1	0.1-2.5	3-8	>10
Morphology				
Type	Whisker	Heterogeneous mass	Feather-shaped twin Tapered hexagonal rod	Oligomer (Heterogeneous)

Figure 14 トリオキサン・シクロヘキサン溶液, $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒系で生ずるポリオキシメチレン結晶の多形 (参考文献 [7] の論文から再構成)。

3.8 ポリオキシメチレン針状結晶の物理的性質

(1) 力学的性質

物理的性質として第一に関心のあるのは力学的性質, 就中弾性率(ヤング率)であるが, 針状結晶のサイズからして直接測定は不可能であった故, 単離した針状結晶をエポキシ, アセタール等の樹脂に埋め込んだ複合物への補強効果から推定する方法を採用した。

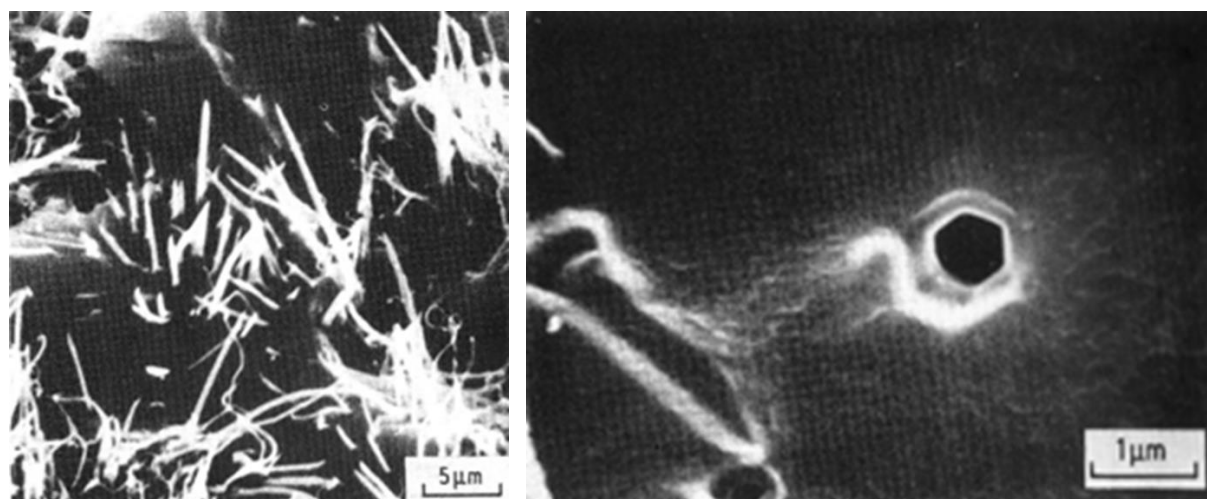


Figure 15 単離した針状結晶とエポキシ樹脂と複合物の破断面。左図からは両者が馴染んでいることが分る。右は偶々針状結晶が抜けた孔を捉えた図であって、断面が六角形であることが分る。^[8]

弾性率は振動リード法で測定, 補強材である針状結晶の弾性率は Halpin-Tsai-Nielsen の式から Einstein constant を適当に仮定して算出した。得られた推定値はマトリックスがエポキシ樹脂の場合 $90(\pm 20)$, ポリエステル樹脂の場合 $120(\pm 30)$, ポリアセタール樹脂の場合 $107(\pm 30)$ GPa であって, 理論値 $109 \text{ GPa}^{[14]}$ に近い。なお, この場合のアセタール樹脂は若干のオキシエチレン単位を含むポリオキシメチレン(Duracon[®])で, その融解温度は $\sim 175^\circ\text{C}$, 下に述べるように針状結晶は 180°C までの熱に耐えうるから, 少量の複合試料作製は可能であった。

(2)熱的性質

ホルムアルデヒドの重合によって得られるポリオキシメチレンは最も古い合成高分子の一つであったが、常温においてすら徐々に分解する(分子末端からホルムアルデヒド単位が遊離する)性質がある。これを解消するために末端の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基をアセチル化する方法が発明され、エンジニアリングプラスチック Delrin[®] が開発された経緯がある。トリオキサンをモノマーとして得たポリマーも同じであるが、この場合には若干量のエチレンオキシドをストッパーとして共重合する(分解は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 末端で止る)方法が講ぜられて Celcon[®] が誕生した。

これに反して、ポリオキシメチレン針状結晶は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端の儘でも極めて安定性が高く、例えば長時間ガラス瓶中に保存してから開栓しても、ホルムアルデヒド臭を発することがなかった。その理由は結晶の完全度が高いため、また恐らく分子量が巨大であるために露出した末端基が僅少であるためと推量した。

熱的性質を調べるために行った DSC-TGA 同時測定の結果の一部を Figure 16 に示す。

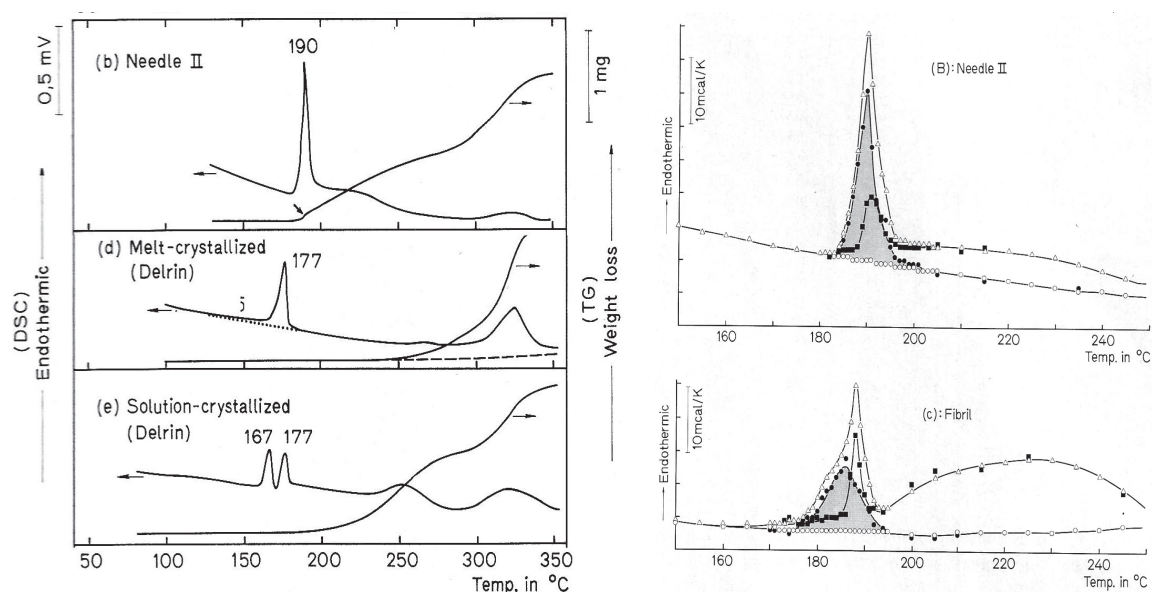


Figure 16 DSC-TGA 同時測定の結果。

左: DSC-TGA 同時測定ダイアグラム。右: 融解/分解のエントルピー解析結果。(何れも参考文献 [15] に掲載した図面の一部を編集)。

融解ピークの温度は、針状結晶は Delrin に比べて 10°C 以上高い。ポリマーの場合、低分子化合物の融点に相当する融解温度は、ピークの立ち上がり点と見るべきであって、その温度で見ても、数 $^\circ\text{C}$ 以上高いことが分った。然し TG (重量損失)を見ると、針状結晶はいったん融解温度に至ると激しく分解することが分る。ポリオキシメチレンの融解温度として $183\text{--}184^\circ\text{C}$ の値を得た。DSC/TG 両曲線を同時方程式に当てはめて解析した結果から、融解熱 $= 2260 \text{ cal/mol}$ (9450 J/mol), 分解熱 $= 13.17 \text{ kcal/mol}$ (550.05 kJ/mol) の値が得られた。

3.9 ポリオキシメチレン針状結晶へのポリマーのエピタクシ/オーバーグロース結晶化

高分子モルフォロジーの分野では、1957年に A. Keller 博士によって撮影され、折れ畳んだ分子鎖からなると唱えられたポリエチレンのラメラ状の単結晶に続き、1965年に A. Pennings 教授によって見出された希薄溶液流動化で生じた所謂“シシカバブ構造”^[16], 分子鎖の伸びた芯と折れ畳んだラメラからなると見做される構造が関心と呼んだ。この構造は当初興味の対象に過ぎなかったが、

1976年 Pennings 教授らはこの研究の延長上で、初の高強度ポリエチレン繊維を得た^[17]。シシカバブ構造自体については、当時、芯もまた折れ畳み分子からなるのではないかと、ラメラがラセン上に発達したものでないかといった異論もあった。

針状結晶という正真の分子鎖の伸びた結晶がえられたので、これをポリオキシメチレン (Delrin) の稀薄溶液に投入し、生成する構造を観察した。結果、溶質のポリマーは針状結晶を核としてエピタクシャルに結晶化することが分った。^[18] 溶媒はポリエチレンではキシレン (100°C) を用いた。ポリオキシメチレンには dimethylformaldehyde (120°C)、この溶媒に Delrin は溶けても、完全結晶である針状結晶は溶けない。針状結晶存在下でのポリマー融液の結晶化も試みた。^[19] この場合は、針状結晶の周りにラメラが稠密に積み重なって成長することが認められた。

同様のエピタクシノオーバーグロース結晶化がグラファイト繊維上でも起ることが見出された(但し、この現象は炭化度の低いカーボン繊維ではみられない)。^[20]

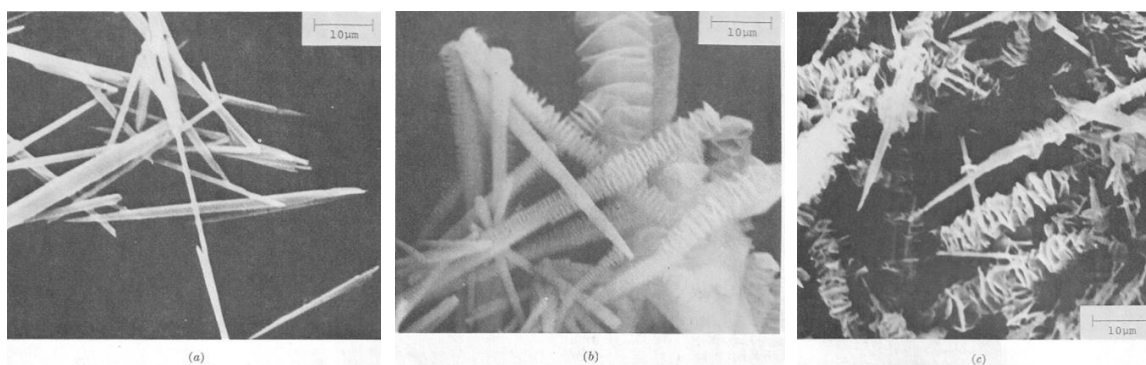


Figure 17 単離した針状結晶存在下における稀薄溶液からのポリマーの結晶化。^[18]

左: 針状結晶, 中: ポリオキシメチレン (Delrin), 右: ポリエチレン。

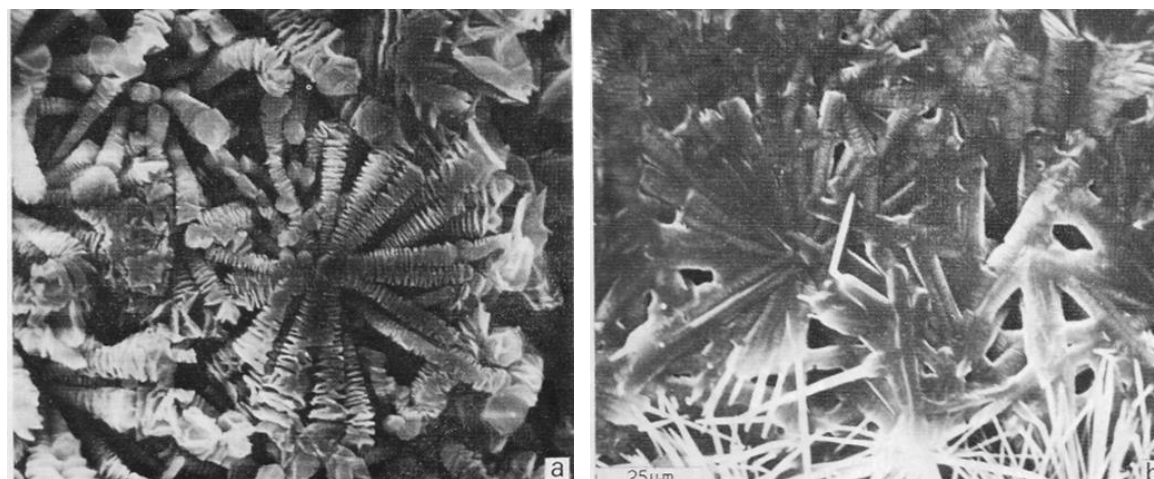


Figure 18 針状結晶へのポリオキシメチレン (Delrin) のエピタクシノオーバーグロース。^[19]

左: 溶液から (溶媒: ブロモベンゼン), 右: 融液から。

針状結晶へのオーバーグロース結晶化が2次元的事実であることは動力学解析によって確かめられた。^[21] これらの事実を踏まえて、筆者はフレキシブルな結晶性合成ポリマーからなる繊維は基本的にシシカバブ構造であって、伸び切り鎖からなる芯は普通の繊維 (ヤング率: 理論値の 1-3%) では僅少、高強度繊維 (同 30-65%) では莫大であるとの解釈に至った。

3.10 ポリオキシメチレン針状結晶の実用的製法: テーブルトッププラント/ベンチプラント

針状結晶の生成には前述のようにモノマー溶液の脱水が肝要であって、実験的には金属ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどを投入して還溜後、蒸溜する方法が取られた。研究所のつくば移転を控えた1978年頃、同僚の(故)末廣哲郎君から提案あり、乾燥剤(就中、無水炭酸カルシウム)のペレットを詰めたカラムに通す“カラム乾燥法”を検討、翌年つくばに移ってから、カラム、配管、反応容器(結晶生成容器)に Omnifit® の PTFE(テフロン)製バルブ&フィッティング部品を用いてテーブルトッププラントを試作した。BF₃ および H₂O (湿気)の添加には注射器を用い、シリコンセブタムを介して行った。

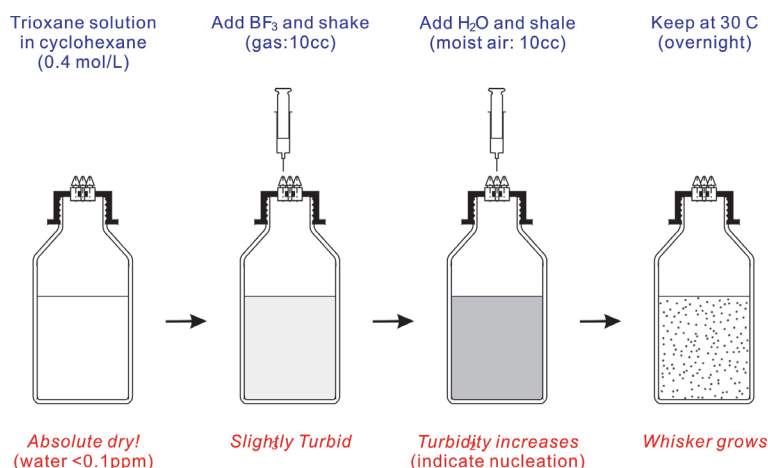


Figure 19 Omnifit 反応瓶による針状結晶生成 (Bandung Institute of Technology 講義試料1998, 再製図)。

この頃、ソニー株式会社技術研究所(オーディオ研究所)との間でウィスカー(針状結晶)の音響振動板への応用に関する共同研究がスタート、末廣哲郎設計になる 20Lスケールのベンチプラントを製作し、期待通り 720g のモノマーに対し 460g (収率 64%) のウィスカーを得た。^[22]

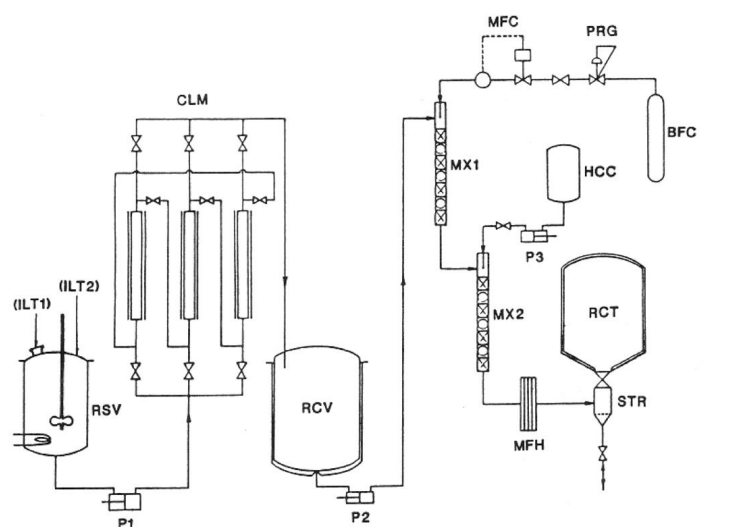


Figure 3 Flow sheet of POM whisker production process.

BFC :	BF ₃ gas cylinder,	RCV :	receiver (for dry solution),
CLM :	desiccant column,	RSV :	reservoir/dissolving vessel,
HCC :	humidified cyclohexane container,	RCT :	reactor,
MFH :	micro-filter holder,	MX1 :	static mixer (for BF ₃),
MFC :	mass-flow regulator,	MX2 :	static mixer (for moist cyclohexane),
P1 :	pump 1 (for crude solution),	STR :	strainer,
P2 :	pump 2 (for dry solution),	(ILT1) :	inlet for monomer,
P3 :	pump 3 (for moist-cyclohexane),	(ILT2) :	inlet for solvent
PRG :	pressure regulator (for BF ₃),		

Figure 20 ウィスカー製造ベンチプラント設計フローチャード。^[22]

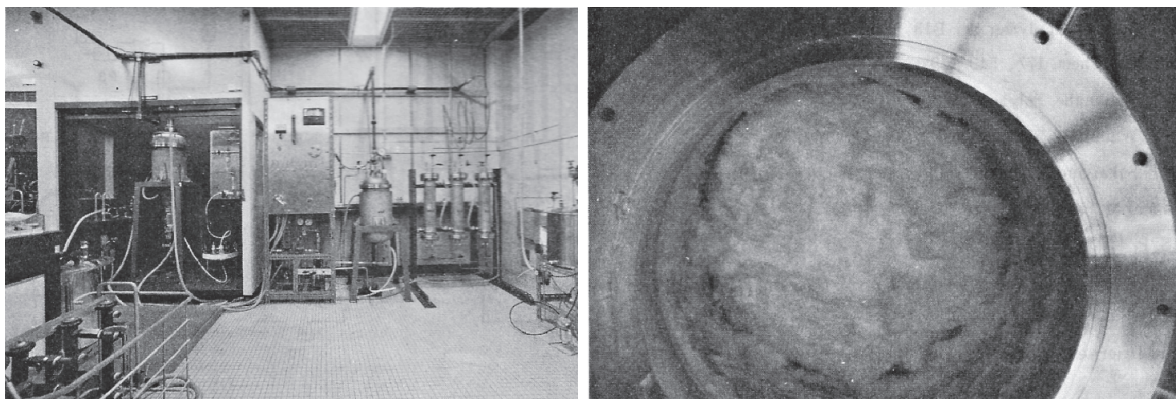


Figure 21 繊維高分子材料研究所内に建設したウイスキー製造ベンチプラント全景(左)および反応容器中に生成したウイスキー。^[22]

3.11 気相からの斜方晶ポリオキシメチレンの生成

研究の副産物、天与の御褒美と申すべきであろう。ポリオキシメチレンの結晶構造については一般的な六方晶のもの他に、古く 1964 年にフォルムアルデヒドのアルカリ性濃厚溶液から斜方晶を示すポリマーが生成することが報告されていた^[23]が、実験の再現が難しく、幻となっていた。先に述べた北海道大学での針状結晶のX線測定の際、強度は弱いが通常の六方晶では有り得ない反射が見られ、小田島晟教授からは、斜方晶の反射ではないかとの疑問が呈せられていた。また、針状結晶についての大阪大学での研究では赤外吸収にみられる異常なバンドについて、斜方晶構造からのものであるとの同定がなされた。^[24]

針状結晶生成の際、容器内の液面より上の壁が薄いフィルムで覆われ、そこに球状の結晶が生成、時間とともに直径約 1 mm にまで成長することが認められた。

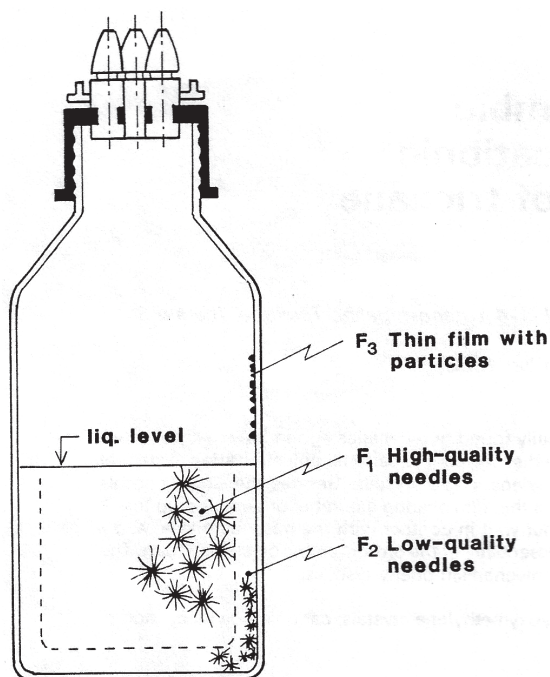


Figure 22 反応容器内各部に生成したポリオキシメチレン(模式図)。^[25]

単純な興味からこの粒子をピンセットで集めてX線回折に掛けてみたところ、何と斜方晶からの反射が示された。斜方晶は105℃で加熱すると六方晶に変化した^[25]。形態を詳しく見ると、球状の塊は平板あるいは鱗片状の微結晶で構成され、中にはモス状(蛾に似た形)のものも存在した。詳細は大阪大学(後に豊田工業大学)の田代孝二教授らによって継続された。

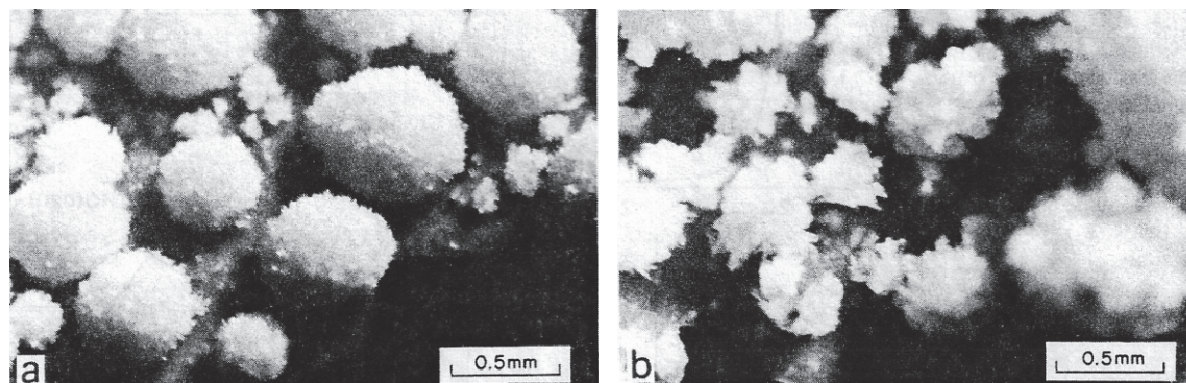


Figure 23 斜方晶ポリオキシメチレンのマクロ写真。^[25]

左:成熟, 右:初期。

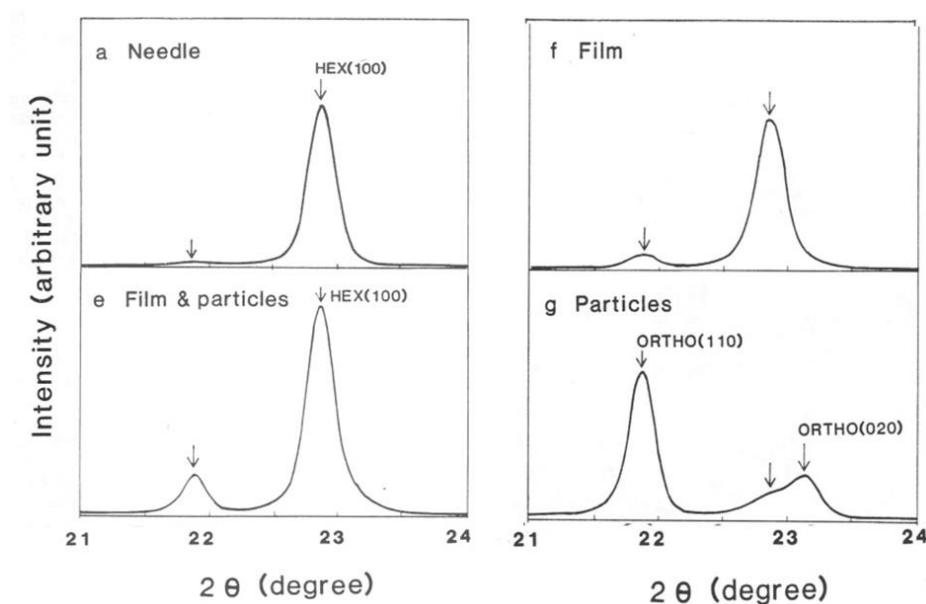


Figure 24 斜方晶ポリオキシメチレン試料のX線回折図(参考文献 [25] に掲載の図の一部を編集)。

3.12 ポリオキシメチレン針状結晶の複合化／音響振動板への応用

マトリックスにエポキシ樹脂, ポリエステル樹脂およびポリアセタール樹脂を用いたシート状複合物については 3.8 で触れたが、音響振動板としての利用の場合には、弾性率(音速)が高いこととともに、内部損失($\tan \delta$)の大きいことが望まれる。また、実用を前提とした場合には加工性、つまり複合物の作り易さも重要である。この観点から、パルプ状で得られるポリオレフィン(三井ゼラバック, SWP E620)を選んで針状結晶とともに混抄、150℃で熱プレスすることによって複合シートを得た。音速は針状結晶含有率 50% までスムーズに上昇、内部損失にも増加がみられたが、その程度は低かった。針状結晶含有率が 50% を超えると音速は低下、内部損失はレベルオフしたが、それは複合物中に空隙が生じたためと思われる(Figure 25)。

試作スピーカーの音圧レベルのカヴァーされる周波数範囲の上限は、針状結晶 20v% の複合によって、概ね 10 KHz から 20 KHz に向上した(Figure 26)。

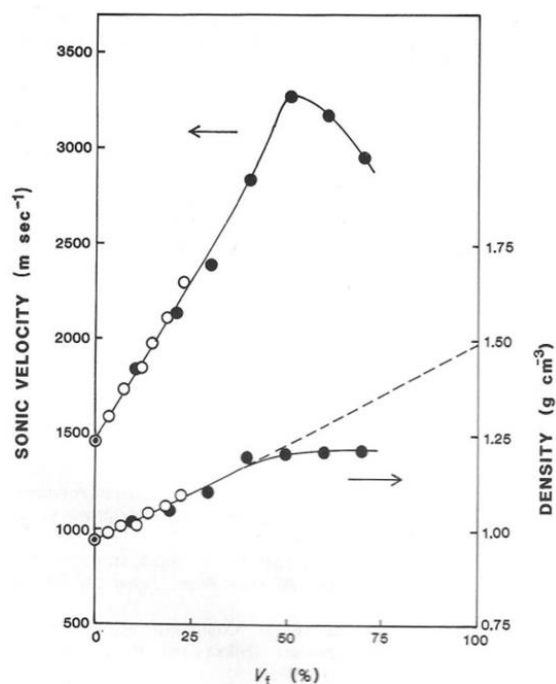


Figure 25 ポリオキシメチレン針状結晶を含むポリオレフィン複合シートの音速と密度。

○ 単離した針状結晶, ● 単離しない針状結晶。[8]

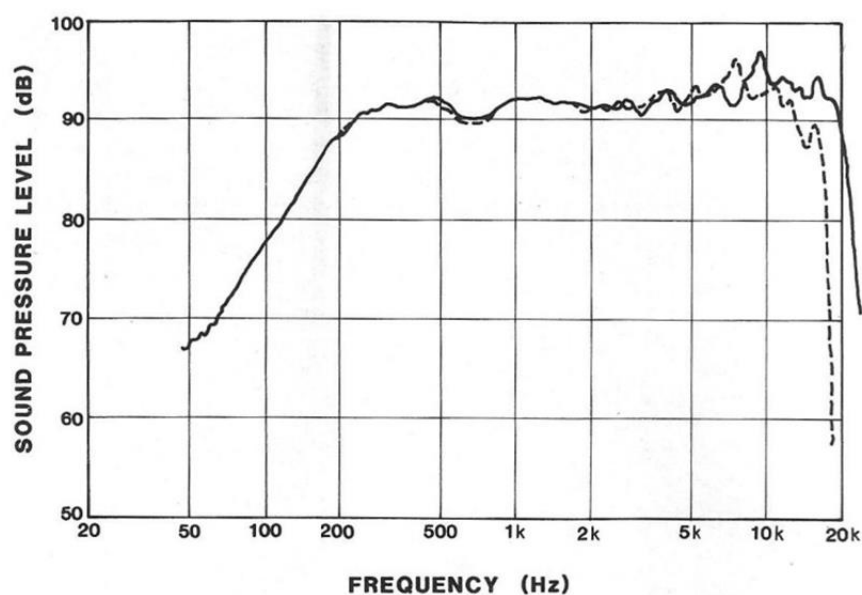


Figure 26 ポリオキシメチレン針状結晶を複合したポリオレフィン試作スピーカー(7複合シート(7cm φ, コーン型)の音圧レベル。針状結晶含有率: 実線; 20v%, 破線; 0%。[8]

かかる研究をもとに、1982年、ウイスキー複合振動板をミッドレンジスピーカーに採用したスピーカーシステムがソニーから市販された。



SONY SS-RX7 ¥59,000 (1台、1982年発売)

Figure 27 POM(ポリオキシメチレン)ウィスカー振動板を採用したブックシェルフ型スピーカーシステム(1982年発売)。

4. おわりに

ポリオキシメチレン針状結晶は肉眼観察不能のミクロンサイズであったとは申せ、伸び切った分子鎖からなる理想結晶として、ポリマーの加工、構造物性研究に少なからぬ刺激を与えたと思う。

他の結晶性ポリマーについて同様の結晶ができないかは当然の課題であって、筆者自身様々の重合系を検討に多くの時間を費やしたが、徒労に終わった。針状結晶発見当時、東京大学教授中野準三先生から「今度はセルロースのウィスカーを作れ」との課題を賜った。無論不可能であったが、後に味の素中央研究所・山中茂博士とまみえる機会を得て、酢酸菌が産生したセルロースが、その儘の状態では分子鎖が束ねられた形のフィブリルであることを発想、それを証明したとき、中野先生への回答の義務の一端は果し得たやに思った。バクテリアセルロースのシートは二次元有機材料最高の弾性率を誇り、これも音響振動板に応用された^[26]が、その時点で筆者の研究者としてのキャリアは実質的に終わった。

ポリオキシメチレン針状結晶自体の応用に関しては量産プロセスが確立されたとは申せ高価に ついたから、音響振動板以外の用途は未開拓の儘となった。

謝辞

本研究遂行に関して工業技術院から必要かつ十分な予算を賜った。繊維高分子材料研究所では、鈴木三男所長、上田重行部長、坪井弘司部長、代田忠部長、金綱久明、片岡忠夫両研究室長、長谷川正木研究企画官らから多大の指導と便宜を賜った。産業界からも有形無形の支援を賜った。就中、住友化学中央研究所村瀬一基博士は針状結晶誕生後間もなくの頃に繊維高分子研究所に常駐、3か年の長きに亘って御協力頂いた。ポリプラスチックス(株)からは、製造工程から採取した高純度トリオキサンの提供を賜った。ソニー(株)との共同研究では担当者の西美緒、瓜生勝氏らほか、中央研究所中島平八郎所長から多大の支持を賜った。学界関係では東京工業大学神原周教

授, 京都大学岡村誠三教授, 大阪大学田所宏行教授ほか数多の先生方から過分のお褒めと激励を頂いた。海外関係では, Essex 大学 M. Gordon 教授, Bristol 大学 A. Keller 教授, Groningen 大学 A. J. Pennings 教授らから評価と指導を賜ったほか, Celanese Research Company, DuPont Experimental Station, DSM Research 等の研究者諸氏と親交を得た。各位に深甚の感謝を申し上げる。

本研究は高分子学会賞(1977)ならびに科学技術庁長官賞(1983)受賞の荣誉に浴した。御評価下さった夫々の審査委員会に謝意を表する。

5. 参考文献

- [1] 井口 正俊, 河合 徹, “重合結晶化による繊維構造の発生”, 第1回関西繊維セミナー, 1968.03。
- [2] M.Iguchi, H.Kanetsuna, T.Kawai, “Formation of polymer crystals during polymerization”, *Brit. Polymer J* 1971, **3**, 177。
- [3] M. Iguchi, H. Kanetsuna and T. Kawai, “Growth of Polyoxymethylene Crystals in the Course of the Polymerization of Trioxane in Solution”, *Makromol. Chem.* 1969, **128**, 63-82。
- [4] M.Iguchi, “Growth of needle-like POM crystals during polymerization”, *Brit. Polymer J* 1973 **5**, 195。
- [5] M.Iguchi, I.Murase, K.Watanabe, “An X-ray study on the needle-like crystals of POM grown in a solution polymerization system”, *Brit.Polymer J* 1974, **6**, 61。
- [6] M.Iguchi, I.Murase, “Growth of needle-like POM crystals”, *J.Cryst.Growth* 1974, **24/25**, 596。
- [7] M.Iguchi, I.Murase, “Polymorphosis of POM crystals grown in a cationic polymerization system of 1, 3, 5-trioxane in solution.”, *Makromol. Chem.* 1975, **176**, 2113。
- [8] M.Iguchi, T.Suehiro, Y.Watanabe, Y.Nishi. M.Uryu, “Composite Materials Reinforced with POM Whiskers”, *J. Materials Sci.* 1982, **17**, 1632。
- [9] 井口正俊, 山形大学特別講義資料, 2002。
- [10] K. Tashiro, T. Kamae, H. Asanaga, T. Oikawa, “Structural Analysis of Polyoxymethylene Whisker Single Crystal by the Electron Diffraction Method”, *Macromolecules* 2004, **37**, 826。
- [11] 1980年北海道大学小田島研究室へ内地留学の際に実験。同報告書。
- [12] M. Shimomura, M. Iguchi, “Infra-red study on the conformational regularity in needle-like and other polyoxymethylene crystals”, *Polymer* 1982, **23**, 509。
- [13] H.Hashimoto, T.Sakai, M.Iguchi, “Thermoluminescence of irradiated POM crystals, viz. POM whiskers”, *J. Phys. D* 1979, **12**, 1567。
- [14] G. Wu, K. Tashiro, M. Kobayashi, K. Nakagawa, “A study on mechanical deformation of highly oriented poly(oxymethylene) by vibrational spectroscopy and X-ray diffraction: stress and temperature dependences of Young’s modulus”, *Macromolecules* 1989 **22**, 899。
- [15] M.Iguchi, “Melting and degradation behaviour of needle-like POM crystals”, *Makromol. Chem* 1976, **177**, 549。
- [16] A. J. Pennings, A. M. Kiel, “Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution”, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 1965, **205**, 160。
- [17] A. J. Pennings, A. M. Kiel, “Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution”, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 1965, **205**, 160。ポリエチレン高強度繊維の製法としては, 後に P. Smith と P. Lemstra によって, 実用化に連なる“ゲル延伸法”が開発された(井口正俊, 京谷裕子, “「ゲル紡糸」について—先駆的発明以来10年を経過して”, 繊維学会誌 1990, **46P**, 471 (英訳: M. Iguchi, H. Kyotani, “Gel-Spinning: On the Passage of Ten Years After the Discovery”, <http://www.maiguch.sakura.ne.jp/ALL-FILES/JAPANESE-PAGE/SCIENTIFIC/default-scientific-j.html>)。
- [18] M. Iguchi, I. Murase, “‘Shish-kebab’ structures formed on needle-like POM crystals,” *J. Polymer Sci. B* 1975, **13**, 1461。
- [19] M. Iguchi, Y. Watanabe, “Oriented overgrowth crystallization on needle shaped polyoxymethylene single crystals from molten polymers”, *Polymer* 1977, **18**, 265-268。

[20] 渡辺 寧*, 井口 正俊, “炭素繊維—結晶性ポリマー複合系におけるエピタクシ”, 昭和53年度繊維高分子材料研究所研究発表会, 1978.11。

[21] M. Iguchi, Y. Watanabe, “Kinetics of the Epitaxy and the Over-growth of Polyoxymethylene from Molten State on Needle-like Single-crystals”, *Br. Polym.J.* 1977, **9**, 251-257。

[22] T.Suehiro, M.Iguchi, A.Yamauchi, Y.Nishi, M.Uryu, N.Fujiwara, “Large-scale production process for POM whisker”, 繊維高研報告1990, **162**, 1。

[23] L Mortillaro G. Galliazzo, and S. Bessi, *Chem Ind (Milan)* 1964, **46**, 139。

[24] M. Kobayashi, Y. Ito, H. Tadokoro, M. Shimomura, M. Iguchi, “Identification of orthorhombic POM generated in a cationic polymerization system of trioxane”, *Polymer Commun* 1983, **24**, 38。

[25] M. Iguchi, “Generation of orthorhombic POM in a cationic polymerization system of trioxane”, *Polymer* 1983, **24**, 915。

[26] M. Iguchi, S. Yamanaka and A. Budhiono, “Review: Bacterial cellulose—a masterpiece of nature’s arts”, *J. Mater. Sci.* 2000, **35**, 261-270。

以上のはかの関連論文については, 下記ウェブページの 出版論文リスト(全) を参照されたい。

<http://www.maiguch.sakura.ne.jp/ALL-FILES/JAPANESE-PAGE/SCIENTIFIC/default-scientific-j.html>.

著者略歴

1966年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士課程(繊維工学専攻)終了。1969年11月(英国エセックス大学博士研究員(1971年10月まで)。1957年3月工業技術院繊維工業試験所採用。高分子構造物性分野の研究に従事。1980年4月第3部構造物性研究室長拝命, 1981年5月研究企画官(兼技術相談所長)拝命。1986年5月研究企画官(兼技術相談所長)拝命。1989年4月材料工学部長拝命。1990年9月国際協力事業団短期専門家(日本アセアン科学技術協力高分子特性解析プロジェクトリーダー)としてインドネシア国に派遣(1991年9月まで)。1993年1月工業技術院物質工学工業技術研究所に配置換え, 高分子材料部長拝命。1994年4月主任研究官に配置換え。1999年3月定年退職。1999年4月科学技術振興機構海外派遣研究員としてインドネシア国ボゴールゴム研究所に派遣(2002年3月まで)。2002年4月山形大学工学部客員(2004年3月まで)。

受賞歴

高分子学会賞科学賞「重合過程における高分子結晶(とくにポリオキシメチレンウイスキー)の生成と物性に関する研究」, 1977年5月。科学技術庁長官賞(第9回研究功績者「高分子ウイスキーの開発と応用」1983年4月。第48回注目発明選定証「バクテリアセルロース含有高力学強度成形材料」, 1989年4月(共同受賞)。農芸化学技術賞「バクテリアセルロースの生産, 物性の特徴とその応用」, 1998年3月(共同受賞)。2008年11月瑞宝小綬章。

受理日 : 2017年3月24日
