



耐熱性繊維の幕開けの頃

今井 淑夫

1. はじめに

私は「もしかすると、今の私とはまったくちがった人生を歩んだかもしれない」などという仮定の話がきらいである。それにもかかわらず、「私に最先端の耐熱性もしくは高性能の高分子材料を自分の手で開発し実用化したいという強い意志があったならば、そして、以下に記すような各論の開発・企業化研究に加わり、もしも成功していたならば、会社への貢献が評価されて今とはまったくちがった生き方をしていたかもしれない」と思うことがある。

これから私が敢えて話そうとするのは、帝人に所属していた1960年代に参与した(あるいは参与し損なった)耐熱性繊維のポリベンゾアゾール類とアラミドなどに関する話であり、丁度この仮定の話の裏返しに相当する現実が起こった、いわば、私の力量不足をさらけ出す恥ずかしい話である。私は耐熱性高分子研究の幕開けに立ち会った一人であり、「こんなこともあったのだ」というこの分野の一つの裏面史のつもりで、読んでいただくと幸いである。なお、重要な耐熱性高分子材料であるポリイミドに関しては、また別に語る機会もあろうか、と思っている。

2. ポリベンゾアゾール類の合成・繊維化をめぐる

2.1 ポリベンゾアゾール類の新合成法

ソ連が世界最初の宇宙船の打ち上げに成功して地球1周の有人飛行を行い、世界の人々を驚かせたのは1961年4月のことであった。ソ連に先を越された米国は、これに先立つ1月に大統領に就任したケネディのもとで威信を回復するために全力を注ぎ、翌1962年2月に宇宙船の打ち上げを成功させ、宇宙開発競争で後れをとったソ連にすぐに追いついた。このような宇宙開発競争が進むにつれて、高い耐熱性や高強度高弾性率をもつ軽量の高性能高分子材料(以下では耐熱性高分子材料としておく)が重要となり、米国とソ連を中心にして新しい耐熱性高分子材料を探索し開

発する動きがいつそう活発化していった。この耐熱性高分子の幕開けの時代に開発された著名な耐熱性高分子材料が、アラミド(芳香族ポリアミド、米国 DuPont 社)、ポリイミド(米国 DuPont 社)、ポリベンゾイミダゾール(米国 Illinois 大学 Marvel 教授)である。

私は、東京工業大学4年生の卒業研究を岩倉義男教授研究室で終えて、1959年4月に帝人に入社した。岩倉先生は、1961年4月から東京工業大学の教授を務めるかたわら、東京大学工学部の教授併任となり、東京大学に新しく岩倉研究室を開設された。このとき、岩倉先生は耐熱性高分子の重要性と将来性を予見して、耐熱性高分子の合成研究に着手された。この東京大学岩倉研究室の最初の学生が修士課程1年の原重義君であり、岩倉先生は耐熱性高分子の一つである芳香族ポリオキサジアゾールの合成研究を彼に研究題目として与えていた。私は帝人へ入社後、松山工場から岩国研究所を経て、1961年12月から研究生として東京大学の岩倉研究室へ派遣されたが、そのときには、原君はすでに発煙硫酸を縮合剤兼重合溶媒として用いるポリオキサジアゾールの新しい直接合成法の開発を成功させていた¹⁾。私も、この研究生になったときから耐熱性高分子の合成研究の一端を分担させてもらうことになった。そして、爾来、私は耐熱性高分子のとりこになり、耐熱性高分子とともに歩むことになったのである。

岩倉先生は、原君による発煙硫酸溶液重縮合法の成功に引き続いて、ポリリン酸を反応試剤(縮合剤)として用いる溶液重縮合法の開発をもくろんでいた。このとき合成対象とした耐熱性高分子がポリベンゾイミダゾールであった。芳香族ポリベンゾイミダゾールは、当時、米国 Illinois 大学の Marvel 教授が開発したばかりの新しい有機溶媒可溶性の耐熱性高分子であった(溶融・固相重縮合法による)²⁾。岩倉先生は私に「新しい反応試剤としてポリリン酸を使ってこのポリベンゾイミダゾールの新しい別途合成法を開発したい」と提案された。

私は、大学4年の卒業研究で「複素五員環(チオフェン環やピロリジン環など)を含むポリアミドの合成研究^{3,4)}」をやっていたので、複素環状化合物には馴染みがあった。さらに、帝人の岩国研究所(標葉所長、御船昭合成研究室長)に在職中の1961年に、私はすでに Marvel 教授によって

YOSHIO IMAI

東京工業大学名誉教授

〒143-0027 東京都大田区中馬込1-9-

2-307(自宅)

〈専門〉高分子合成化学

一連の耐熱性高分子(例えばポリオキサジアゾール⁵⁾やポリベンゾイミダゾール²⁾など)の合成研究が進められていることを学術誌を見て知っていた。私はこのときに「複素環状化合物を芳香族系高分子の骨格の中に組み込むと耐熱性高分子になる」ことを初めて知り、「これなら私にも出来そうだ、面白そうだ」と感じた。

その頃、私が所属する岩国研究所合成研究室に「米国 DuPont 社が「HT-1」という新しい耐熱性繊維を開発した」という情報もたらされ、御船室長から「どうも半芳香族ポリアミドのポリエチレンテレフタルアミド(2T ナイロン)らしいから合成してみてくれ」ということで、私がこの合成を行った。しばらくすると、「先の情報は誤報で、新しい耐熱性繊維の「HT-1」は芳香族ポリアミドのポリメタフェニレンイソフタルアミドだった」ということになり、私の半芳香族ポリアミドの合成研究は中止になった。このとき、私は「複素環状芳香族系高分子でなくて、芳香族ポリアミドでも耐熱性繊維になる」ということを知り、かつ、「反応性の悪い芳香族ジアミンからどんな方法で繊維の製造に適した高分子量の芳香族ポリアミドを合成したのだろうか」と思った。なお、この時点で岩国研究所は新しい耐熱性繊維に関心はあったものの、ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維(後の DuPont 社の「Nomex」)の追試実験を行わなかったのである。ところが、後で述べるように、1968 年になって中央研究所基礎研究室の内田盛也室長の下でこのポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維の新製造法の開発研究が行われ、「コーネックス」の商品化に成功することになるのである。

横道にそれてしまったが、以上のようなわけで、私が東京大学岩倉研究室の研究生となった暁には、「帝人の将来のためにぜひ耐熱性高分子の合成研究がしたい」と考えていた。その矢先に、岩倉先生から先の提案があったから、私は喜んでこの研究題目を引き受けたのであった。

早速、私はこの合成研究に着手し、ポリリン酸を用いると、(1)ポリリン酸が縮合剤(カルボン酸の活性化剤)として働き、ジアミノベンジジンと芳香族ジカルボン酸からポリベンゾイミダゾールが直接合成できること、さらに(2)ポリリン酸が生成するポリベンゾイミダゾールの重合溶媒となり、重縮合が均一溶液中で進行すること、を半年余りで見出した^{6,7)}。すなわち、私たちはポリリン酸を縮合剤兼重合溶媒とするポリベンゾイミダゾールの新しい簡便な合成法(ポリリン酸溶液重縮合法、ポリリン酸法と略す)を開発することに成功したのである。これに引き続いて、私はポリベンゾイミダゾールと類似の構造をもつポリベンゾアゾール類として、ポリベンゾオキサゾールとポリベンゾチアゾールの合成を試み、ポリリン酸法によってこれらの芳香族複素環状高分子が容易に合成できること、併せて、ポリベンゾオキサゾールとポリベンゾチアゾールがポリベンゾイミダゾールと同等の耐熱性を有するが、有機溶媒に不溶性であること、を明らかにした^{8,9)}。さらに、私たちは自己重縮合型の 3 種のポリベンゾアゾール類の合成も行っ

ている^{10,11)}。

私たちのこのポリリン酸溶液重縮合法は、新しい重縮合法として合成研究者の間にまたたくうちに広まり、種々の芳香族複素環状構造からなる耐熱性高分子の簡便で普遍的な合成法として定着した¹²⁾。こうして、私がこのポリリン酸法の開発者の一人となり得たことはまことに幸運なことであったと思う。私はこの合成研究を通して研究者の端くれとして自信をつけることができ、併せて合成研究の楽しさを実感したわけである。これは、ひとえに岩倉先生のお導きによるものであり、感謝せずにはいられない。

なお、帝人では、この私の一連の合成研究以降、ポリベンゾイミダゾールをはじめとするポリベンゾアゾール類の研究が取り上げられることはなかった。一方、米国では、その後も空軍の支援の下にポリベンゾイミダゾールの実用化研究が継続され、Celanese 社は 1968 年に Marvel 法(溶解・固相重縮合法)によって製造したポリベンゾイミダゾール(PBI)から超耐熱性 PBI 繊維を開発し、1983 年に商品化した^{13,14)}。引き続いて、同社は超耐熱性 PBI 成形品「Celazole」も 1987 年に商業化している^{15,16)}。ついでながら、帝人は自社でポリベンゾイミダゾールの製造と繊維化をするのではなくて、1985 年に超耐熱性 PBI 繊維の独占輸入権を Celanese 社から取得し、輸入販売を行っている。これは私たちがポリリン酸溶液重縮合によってポリベンゾイミダゾールを合成してから 20 年余り経った後のことであるが、私はこれを知って歯がゆい思いをしたのである。

2.2 ポリオキサジアゾールの繊維化

帝人は、1960 年末に東京都下の日野市に中央研究所を開設し、翌 1961 年に、九州大学工学部から秋吉三郎先生を常務兼中央研究所長として招聘した。秋吉先生は、研究課題毎の研究室とは別に、秋吉所長直轄の基礎研究室(室長は所長兼務)を設け、社内外から博士級の人材を集めて、上層部からの指示によらない個人の自由な発想による基礎研究の展開を目指された。私が東京大学岩倉研究室での研究生を終えて中央研究所の基礎研究室に加わったのは 1965 年春のことであったが、秋吉先生が帝人の研究風土にさじを投げられて帝人を去られたのが翌 1966 年であった。そして、東京本社から研究所に内田盛也さんが来られて基礎研究室の正式な初代室長となられたが、基礎研究室ではしばらくそれまでどおりに秋吉先生流の自由基礎研究が進められた。私が内田室長の下で行った研究の一つがポリオキサジアゾールの繊維化研究(1966 年)である。

芳香族ポリオキサジアゾールは、先に示したポリベンゾアゾール類と類縁の複素環状構造の耐熱性高分子であり、すでに米国の Marvel 教授ら⁵⁾と DuPont 社の研究陣¹⁷⁾、それに岩倉研究室¹⁾で、それぞれ異なった合成法によって合成されていた。その上、DuPont 社では、かなり複雑な迂回法(ポリオキサジアゾールは有機溶媒に不溶)によってポリオキサジアゾールの繊維化が試みられ、耐熱性繊維を得ていた¹⁸⁾。このような当時の背景から、私は耐熱性繊維と

してのポリオキサジアゾール繊維の可能性・将来性に興味をもった。

それと同時に、私は次のようなことを考えた。先に私が合成したポリベンゾイミダゾールは例外的に有機溶媒に可溶であったが、その他の多くの芳香族複素環状の耐熱性高分子は有機溶媒に不溶で濃硫酸やポリリン酸に溶解することが明らかになっていた。そこで、私は「耐熱性高分子を発煙硫酸法やポリリン酸法で直接合成し、得られた重合溶液をそのまま紡糸原液として湿式紡糸すれば耐熱性高分子を簡単に繊維化できるはずである」と考えたのである。すなわち、「耐熱性高分子の直接重合—直接紡糸法」である。この考えを実証する必要があった。

私が注目したのは、東京大学岩倉研究室で開発されたポリオキサジアゾールの合成法(発煙硫酸溶液重縮合法)¹⁷⁾であった。この方法はテレフタル酸とヒドラジン硫酸塩を発煙硫酸中で加熱するだけであり、耐熱性のポリオキサジアゾールが一挙に合成できるのである。この方法によると、帝人が素原料として持っているテレフタル酸を使用することができ、これと安価なヒドラジン硫酸塩と発煙硫酸から、先の Marvel 法⁵⁾や DuPont 法^{17,18)}に比べて、もっとも安価に直接ポリオキサジアゾールが合成できることになる。一方、有機溶媒に不溶なポリヘキサメチレンテレフタルアミド(半芳香族 6T ナイロン)の硫酸溶液から湿式紡糸によって繊維が得られることが報告されていたから(Celanese 社)¹⁹⁾、これを応用して、「発煙硫酸溶液重縮合法によって得られたポリオキサジアゾールの重合溶液をそのまま紡糸原液として用いて湿式紡糸すれば、簡単にポリオキサジアゾールの繊維が得られるはずである」と私は発想した。これが可能になれば、直接重合—直接紡糸により安価に耐熱性ポリオキサジアゾール繊維を製造する道が拓けることになる。

私は内田室長の了解を得て、このポリオキサジアゾールの繊維化研究に挑戦することにした。ただし、帝人では、ポリエステルや酢酸セルロース(アセテート)やポリ塩化ビニルの乾式紡糸、ビスコースレーヨンの湿式紡糸などの技術はあったが、硫酸溶液の湿式紡糸に関しては、私の所属する中央研究所はもとより、全社的に見ても、誰も知る人がいなかった。そこで、私は、自分が高分子の合成屋であると自認していたが、この際は「にわか繊維屋」になって、とにかく「自己流でもポリオキサジアゾールの繊維を作ってみよう」と意思を固めた。この研究は、「耐熱性ポリオキサジアゾール繊維の試作・開発」とともに、「耐熱性高分子の直接重合—直接紡糸法の開発」という大変意義のある研究であり、特に発案者の私が率先してこの後者の仮説の実証研究をやらなければ、ほかにやる適任者がいなかったのである。とは言うものの、私と繊維との係わりは、入社集合教育の実習中に経験したビスコースレーヨンの湿式紡糸と、岩国研究所で行ったポリカーボネート繊維の乾式(または湿式)熱延伸の研究しかなく、前途は多難のように思えたが、とにかくこのささやかな経験を生か

して先へ進むしかなかった。

帝人はビスコースレーヨンの湿式紡糸技術をもっていたが、この技術の蓄積と継承が不十分で、驚くべきことに、簡単な湿式紡糸装置すら社内になかった。私は、中央研究所内の工務部門の協力を得て、簡易湿式紡糸装置を試作して組み立てた。私は、紡糸原液の押出装置には、硫酸による腐食の問題を考慮して、不銹鋼の本体と白金製の紡糸口金を使用し、その後の凝固浴や巻取装置は耐硫酸性を考えてポリ塩化ビニル製とした。私は、先に岩倉研究室で原君が開発した発煙硫酸を重合溶媒兼縮合剤として用いる合成法¹⁷⁾に従って芳香族ポリオキサジアゾールを合成し、ついで、得られたポリオキサジアゾールの粘稠な発煙硫酸溶液を直接湿式紡糸にかけ、引き続いて固化した湿潤繊維を緊張して配向させ、水洗、乾燥させる、という単純な操作によって、容易にポリオキサジアゾールの繊維が得られることを見つけた²⁰⁾。こうして、私は耐熱性高分子の合成と紡糸を直結させた「直接重合—直接紡糸法」の有用性を実証し、この分野で先導的な役割を果たすことができた、と自認している。

私が試作したポリオキサジアゾール繊維の性能評価は帝人繊維研究所に依頼した²⁰⁾。私のポリオキサジアゾール繊維に繊維研究所の標葉二郎所長が関心をもっていただけただけことは、私にとって幸いなことであった。こうして得られたポリオキサジアゾール繊維の繊維性能は通常の衣料用繊維並であり、耐熱性(高い熱分解温度をもつ)も申し分なかった。しかも、この繊維の繊維性能と耐熱性は DuPont 社の研究者によって別途迂回法^{17,18)}で試作されたポリオキサジアゾール繊維の性能とほぼ同等であり、問題はなかった。ところが、このポリオキサジアゾール繊維は「耐熱性でありながら、空気中で火をつけると燃える」という難点をもつことがわかった。一般に、私たちは暗黙のうちに「耐熱性イコール難燃性」と了解しており、「耐熱性であるが燃焼性のある新繊維」は理解しがたいことであった。私が帝人社内での研究技術発表会の折に「新しい耐熱性ポリオキサジアゾール繊維の試作」について発表したとき、その会場内の人はかなり関心をもって話を聞いてくれたようであったが、「実はこの繊維は燃える」と事実を話すと、会場内はこの問題点に白けたようであった。私は「この繊維は一般繊維用ではなく、空気中の非存在下で使われる産業用資材、特にタイヤコード用に向いている」と主張したが、この繊維の評判は芳しくなかった。その後、このポリオキサジアゾール繊維は社内に関心と呼ぶことはなく、受け入れられなかったのである。

なお、この時点で私は知らなかったが、1970年代に入り、湿式紡糸法に関してより優れた方法が提案されていた。DuPont 社のパラ型アラミド繊維「Kevlar」の製造の際に採用された「半乾湿式紡糸法」(Dry-jet wet spinning、空中吐出湿式紡糸法)²²⁾である。Celanese 社の研究者は、発煙硫酸溶液重縮合法によって合成したポリオキサジアゾール溶液をそのまま紡糸原液として用いて半乾湿式紡糸にかけ

ることにより、私の試作したポリオキサジアゾール繊維よりも繊維性能に優れた繊維を得ている²³⁾。1980年代には、旧ソ連でこの直接重合-直接紡糸法によって芳香族ポリオキサジアゾールから耐熱性繊維「Oksalon」が開発されたという²⁴⁾。

私は、その後1970年に帝人を退社して1971年から山形大学工学部に勤務することになったが、そのときに、以上のような経験を踏まえて、「耐熱性高分子材料の成形方法-最近の動向」と題する総説²¹⁾をまとめ、その記事の中である予測を提案した。発煙硫酸溶液重縮合法よりもポリリン酸溶液重縮合法の方が適用できる耐熱性高分子の範囲が広いことから、「この(上述の発煙硫酸法からの)「直接重合-直接紡糸法」はきわめて合理的な成型法であり、さらにポリリン酸を用いる溶液重縮合法によって合成される耐熱性高分子のポリリン酸溶液をそのまま成型用原液として使用するところまで技術が拡張されるならば、耐熱性高分子の繊維化法、製膜法として非常に有力な手段となり得る」という予測記事である。これが、それからおよそ10年後に、このすぐ後で述べるように、米国空軍の研究者たちによって実証されることになったのである。

2.3 ポリベンゾオキサゾール超高性能繊維

1972年にパラ型アラミドであるポリパラフェニレンテレフタルアミドの繊維「Kevlar」が米国のDuPont社により上市されて以来、この種のパラ型アラミド繊維が耐熱性と高強度高弾性率を併せもつ高性能繊維として、産業用資材として広く実用に供されてきたことは周知のとおりである。しかし、このアラミド繊維の物性に満足しない米国空軍の研究者たちは、更なる高性能の構造材料向けの繊維の開発を目指して研究を進め、剛直鎖棒状のポリパラフェニレンビスオキサゾール(PBO)とポリパラフェニレンビスチアゾール(PBZT)を分子設計し、これらから超高性能繊維を生み出したのである。この詳細が学術誌に連続9報として報告されている²⁵⁻²⁸⁾。

これらの一連の報告の第1報と第2報が、「PBOとPBZTの合成をポリリン酸を用いて行った」という報告であり^{25,26)}、これら2報の筆頭著者が米国SRI(Stanford研究所)のWolfe博士である。ここで、私とWolfe君の関係について記しておく、私が1973年7月から1年間、在職中の山形大学から米国アイオワ大学化学科のStille教授の研究室に博士研究員として留学していたときに、同研究室の博士課程の学生として在籍していたのがWolfe君であった。Wolfe君は、私がポリリン酸溶液重縮合法の実質的な開発者であることをよく知っており、Stille研究室で博士の学位を取得後、SRIにおいて剛直鎖棒状高分子のPBOとPBZTの合成を担当することになったとき、ポリリン酸法の採用を思いついたのだ、と私は思う。その後、Wolfe君は、さらに高分子量のPBOとPBZTを合成することに成功している²⁹⁾。

こうして、ポリリン酸法を利用して合成された剛直鎖棒

状のPBOとPBZTの重合溶液(溶液液晶性)をそのまま紡糸原液として用い、半乾湿式紡糸(Dry-jet wet spinning)を行うことによって高強度高弾性率の繊維が試作された。私が1971年に予測した「ポリリン酸を用いる直接重合-直接紡糸法」²¹⁾がようやくここに実証されたことになる。なお、これらの高性能のPBOとPBZT繊維の開発に係わったWolfe君は、これらの技術の売り込みのためにたびたび来日したが、私は彼に会う機会はなく、しばらくして彼が亡くなったという報に接した。

その後、東洋紡績がポリベンゾオキサゾールPBO繊維を商業化するに至るが、この間の事情を東洋紡績による解説記事³⁰⁻³²⁾によってたどっておく。先のSRIの研究に引き続いて、超高性能繊維の開発研究は米国空軍の支援の下に継続された。当初はPBZT繊維の開発が先行したが、その後、費用と物性の両面でPBO繊維が優位にあることがわかり、PBO繊維の開発に焦点が移った。米国Dow Chem.社は、PBO繊維の工業化を目指してSRIからポリベンゾオキサゾールの基本特許と全世界実施権を取得し、途中から東洋紡績と組んでPBO繊維の開発を進めた。1994年になり、Dow Chem.社がPBO繊維の工業化を断念したため、東洋紡績は同社からPBO繊維に係わるすべての技術の移転を受け、1995年にPBO繊維の試験設備を稼働させ、新繊維の開発を発表し、それから1998年末にPBO超高性能繊維の商業化に踏み切った、という次第である。この間の東洋紡績の技術陣の努力を多としたい、と私は思う。

岩倉先生の下で私たちが開発したポリリン酸法¹²⁾が、こうして日本で工業的な技術として完成しPBO繊維として実用化を迎えたことは、私にとってはまさに望外の喜びである。2002年に他界された岩倉先生も、このことをご承知であったはずであり、喜んでおられたと思う。

3. アラミドの合成・繊維化をめぐる

3.1 メタ型アラミド耐熱難燃性繊維

中央研究所長兼基礎研究室長の秋吉三郎先生が帝人を去られた1966年に、東京本社から内田盛也さんが来られて基礎研究室長になった。内田室長は、本社の技術課長のときから帝人が研究によって主導権がとれる領域は耐熱性材料領域であると見ておられ、しばらくして1968年に、基礎研究室で耐熱性繊維の基礎研究を推進する構想を打ち出した³³⁾。その標的が米国DuPont社の剛直鎖構造のメタ型アラミド(ポリメタフェニレンイソフタルアミド)の繊維「Nomex」である。DuPont社は1950年代からアラミドの研究開発を開始し、1960年にメタ型アラミド繊維「HT-1」(High Temperature-1)を発表・上市した。その商品名が「Nomex」であり、1965年に「Nomex」工場が建設され、耐熱難燃性繊維としての将来性が現実のものになり始めたのであった。

DuPont社の「HT-1」については、先にもふれたが、私が岩国研究所の標葉二郎所長、御船昭合成研究室長の下に在職中(1961年)に、「HT-1」がポリメタフェニレンイソ

フタルアミドからなる耐熱難燃性繊維である」という情報が入っていた。その後、私が帝人から東京大学岩倉研究室への派遣研究員のときに、岩国研究所時代から私の頭の中にひっかかっていた「反応性の悪い芳香族ジアミンからの高分子量のアラミド(芳香族ポリアミド)の合成法」を特許公報から探したのである。それがアラミドの合成に関する DuPont 社の基本特許 2 編、界面重縮合法³⁴⁾と低温溶液重縮合法³⁵⁾である。界面重縮合法とは、メタフェニレンジアミンとイソフタル酸クロリドを、水の一部可溶性有機溶媒(たとえばテトラヒドロフランやシクロヘキサノンなど)を用い、酸受容剤としてアルカリを用いて、水-有機溶媒系の界面で室温下で重縮合させる方法である。また、低温溶液重縮合法とは、ジメチルアセトアミドや N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒(酸受容剤としても働く)中で室温以下で均一溶液のまま重縮合させる方法である。この二つの重縮合法により、繊維の製造に適した高分子量のポリメタフェニレンジアミンイソフタルアミドの合成がはじめて可能になり、DuPont 社はその繊維化へと展開していったのである。私もさっそく自分の合成研究にこの低温溶液重縮合法を応用したことは言うまでもない。

さて、内田室長は「なるべく単純な構造の高分子でなければ商売にならない。[Simple is best] だよ」と常々口にし、また「ナンバーワンかビッグセカンドしか収益性のある事業にはならない」と言っていた。内田室長が耐熱性材料の領域でこのような点を踏まえて選んだ標的が DuPont 社のメタ型アラミド繊維「Nomex」であった。そして、内田室長は「耐熱性繊維は目下のところ DuPont 社の「Nomex」しかない。この基礎研究室で「Nomex」相当の耐熱性繊維を帝人独自の技術で開発すれば、ビッグセカンドになれる」、「そのために DuPont 社の基本特許に抵触しないポリメタフェニレンジアミンイソフタルアミドの新しい合成製造法を探索し、確立することが急務である」と意気込みを披露され、私に「この基礎開発研究に加わって、強力に推進してほしい」と要請された。

私は、東京大学への派遣研究員の頃からこのときに至るまで一貫して諸々の耐熱性高分子の合成研究をやってきて、アラミドの合成に関してそれなりに知識と経験をもっていたから、内田室長からこのような要請を受けるのは、至極当然の成りゆきであった。この要請は上司からの業務命令であり、従うのが当たり前である。しかし、私はこの要請を断ってしまったのである。私は「許されるならば、今までどおりに耐熱性高分子の合成の基礎研究を継続したい。そして、アラミド開発プロジェクトの責任者になった小沢周二さんを側面から支える役割に徹したい」旨を申し出た。内田室長の失望は想像に難くない。内田室長は「どうも君とは価値観がちがうようだ」とおっしゃり、寂しそうであった。私は、東京大学岩倉研究室への派遣研究員のときに、東京本社技術課長であった内田さんの所に毎月、研究の進捗状況をまとめた月例報告をもって報告に行っており、以来、内田室長に目をかけていただいていたのである。私

は申し訳ないことをしたと思ったが、しかし、この道は譲れなかったのである。

DuPont 社のアラミドの合成に係わる基本特許に抵触しないメタ型アラミドの新合成法の探索研究は、小沢さんと藤江広君、野間隆君の 3 名で開始された。小沢さんたちは耐熱性高分子やアラミドの合成に関してはまったくの素人であったから、まさに「無から有への挑戦」を開始したのである。そうこうするうちに、小沢さんたちは「新界面重縮合法」と呼ぶことのできるメタ型アラミドの新しい合成法を発明してしまったのである。この新合成法によって得られたメタ型アラミドの繊維化研究も同時に進められていった。

DuPont 社の「Nomex」は、メタフェニレンジアミン MPDA とイソフタル酸クロリド IPC からジメチルアセトアミドを重合溶媒とする低温溶液重縮合法によって重合体を製造し、得られた重合体溶液を乾式紡糸することによって製造されている。これに対して、帝人が開発した「コーネックス」は、新界面重縮合法と湿式紡糸の組み合わせによって製造されている³⁶⁾。この新界面重縮合法とは、第一段階で MPDA と IPC を酸受容剤の非存在下でテトラヒドロフラン中で反応させて分子量分布のそろった低分子量の活性中間体を作り、次いで第二段階でこの混合物をアルカリ水溶液中に添加して有機相と水相を混合接触させる界面重縮合により高分子量化する、二段階反応からなっている。低温溶液重縮合法に対して新界面重縮合法の重合体は、高分子量で分子量分布の狭い重合体が得られる点に特徴がある。その後、DuPont 社は帝人のこの技術の優位性を認めている。

こうして、帝人は 1969 年秋に耐熱難燃性繊維「コーネックス」の開発を発表し、翌 1970 年秋に「コーネックス」の試験プラントを完成、1972 年春に「コーネックス」の生産設備を完成し、販売を開始した。この「コーネックス」の成功は、内田さんの「無から有を生もうとする執念」と小沢さんをはじめとする研究陣の不断の努力の賜物であった。この新界面重縮合法による「コーネックス」の工業化に対して、1977 年に「繊維学会技術賞」が、1985 年に「高分子学会技術賞」が贈られている。ついでながら、1969 年秋に内田室長が中央研究所次長に、小沢さんが基礎研究室長になり、私が帝人を退社したのが翌 1970 年春である。

3.2 パラ型アラミド高強度高弾性率繊維

先にあげたメタ型アラミド(ポリメタフェニレンジアミンイソフタルアミド)が剛直鎖構造からなるのに対して、典型的なパラ型アラミドであるポリパラフェニレンジアミンテレフタルアミド PPTA は剛直伸びきり鎖直線構造をとっている点に特徴があり、その繊維は高強度高弾性率を発現する。DuPont 社はメタ型アラミド繊維「Nomex」の商業化に引き続いて、より高性能の繊維の開発を目指して研究を進め、1971 年にパラ型アラミド「Kevlar」高強度高弾性率繊維を生みだし、試験生産を開始した。「Kevlar」の開発に至る経過

を解説記事³⁷⁾から拾ってみると、1965年のPPTAの液晶溶液(濃硫酸中)の発見と、1970年の半乾湿式紡糸法²²⁾の発明が重要であり、ここで初めて「Kevlar」の生産技術の基礎が確立されたという。

帝人でも、メタ型アラミド繊維「コーネックス」の成功に引き続いて、より高性能のアラミド繊維の探索に乗り出した^{36,38-40)}。新しい高性能繊維の目指す目標は、「DuPont社の「Kevlar」と同等の繊維性能と耐熱性をもち、有機溶媒に可溶で熱延伸が可能であること」であった。「Kevlar」アラミドは濃硫酸にのみ可溶で有機溶媒には不溶であったから、この点を含めて「Kevlar」の製造技術と差別しようとしたのである。そして、新しいアラミドについて分子設計と実験の試行錯誤を重ねた結果、生み出されたのが共重合系のパラ型アラミドであった。「Kevlar」を構成するパラフェニレンジアミンPPDAとテレフタル酸の2成分に加えて、第3成分として屈曲性に富むエーテル結合を含む芳香族ジアミン(3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ODA)を50モル%共重合させたアラミドである。こうして、新しいパラ型アラミド繊維(開発名「HM-50」)(High Modulus-50)が誕生し、後に商品名が「テクノーラ」となった。なお、この「テクノーラ」を構成する第3成分の3,4'-オキシジフェニレン骨格は、一見非対称で分子軸の直線性を損なうように見えるが、伸びきり鎖状態では直線性が確保されるため、剛直性と相まって高性能の発現に寄与する。

ここで、「Kevlar」と「テクノーラ」の製造・繊維化法についてふれておこう。「Kevlar」の場合は、まず、ジアミンPPDAとテレフタル酸クロリドTPCをN-メチルピロリドン-塩化カルシウム溶液中で低温溶液重縮合させてパラ型アラミド単独重合体を製造する。ついで、このアラミドをいったん分離し乾燥後、濃硫酸に溶解し、その液晶溶液を半乾湿式紡糸にかけることによって「Kevlar」繊維を製造している。一方「テクノーラ」の場合には、PPDAと3,4'-ODAとTPCをN-メチルピロリドン中で低温溶液重縮合させてパラ型アラミド共重合体を製造し、副生塩酸を中和して、共重合体の等方性溶液を得る。これを半乾湿式紡糸して繊維化し、水洗、乾燥した後、高温下で高倍率延伸して「テクノーラ」繊維とする。

帝人は、1985年に新しいパラ型アラミド繊維「テクノーラ」の企業化を決定し、1987年から「テクノーラ」生産工場の操業を開始した。その後、1991年に「テクノーラ」は日本化学会化学技術賞を受賞している。

4. 私の反省点

私が帝人中央研究所基礎研究室に在籍していたとき、基礎研究室を開設された秋吉三郎所長の基本方針どおりに、自由に基礎研究をやらせてもらったが、この当時はこのような自由研究が許されたよい時代であった、と思う。と同時に、私はこの自由研究に甘えていたことも確かである。それ故、この当時の私の最大の反省点を具体的にあげると

すれば、「帝人のために新しい耐熱性繊維を開発し実用化するぞ」という強い信念と気概に欠けていたことに尽きる。この頃、私は新しい耐熱性高分子を合成することに夢中になっており、新しい繊維を創出することにはあまり興味が持てなかった。それでも、このとき私が発想した「芳香族ポリオキサジアゾールの直接重合-直接紡糸による耐熱性繊維の試作」は、時期がくれば誰かが達成することであったが、「私が率先してこの研究を行うべきである」との思いが強く、合成屋の私が「にわか繊維屋」となってこの研究に挑戦したのであった。そして、私は芳香族ポリオキサジアゾールの発煙硫酸溶液重合-直接湿式紡糸を試み、新しい耐熱性ポリオキサジアゾール繊維がいたも簡便に得られることを示したのである。

私が試作したポリオキサジアゾール繊維は、並の繊維性能と高い耐熱性を持っていたが、残念なことに「火をつけると燃える」という弱点を持っていた。この難点のために、社内ではこの新しい耐熱性ポリオキサジアゾール繊維は受け入れられず、私はここでポリオキサジアゾールの繊維化研究を中止したが、技術的にはよい内容をもっていただと思う。すなわち、一つは「耐熱性ポリオキサジアゾール繊維」であり、もう一つは「耐熱性高分子の直接重合-直接紡糸技術」である。このとき、「これらの新繊維と新技術の生かし方・展開の方向があったはず」と私は今でも思えてならない。耐熱性繊維としてポリオキサジアゾールが不合格ならば、ポリオキサジアゾールに優る新しい耐熱性繊維の探索を継続することと、その新しい耐熱性繊維を「耐熱性高分子の直接重合-直接紡糸法」によって開発することを考えるべきであった。

しかし、実際には、私はこのポリオキサジアゾールの繊維化の研究実験を終えると、新しい耐熱性繊維の開発への情熱は急速にしぼんでしまい、この先の研究をあきらめてしまった。この研究を継続することの意義を強く主張して、上司の内田基礎研究室長を説得する気概に欠けていたのである。「会社にとっては独自技術の確立と継承こそが、会社の将来の命運を握っている」のに、である。この先に「ポリリン酸溶液重合-直接紡糸法による超高性能ポリベンゾオキサゾール繊維」という輝かしい将来が拓けることを、私は見通すことができなかった。これは、まさに私の力量不足をさらけ出す痛恨事であり、個人的には米国空軍とWolfe博士に敗北したという思いが強い。このとき私は、本音として「新耐熱性繊維とその繊維化技術の開発よりも、耐熱性高分子の合成屋に早く戻りたい」という願望の方が強く、帝人の将来のためよりも自己満足のために合成屋の道を私はとってしまったのである。

このような私の思いと係わりなく、内田基礎研究室長はDuPont社の技術に対抗できるメタ型アラミド繊維の開発プロジェクトを立ちあげ、推進された。これが耐熱難燃繊維「コーネックス」、ついで高強度高弾性率繊維「テクノーラ」として、先に述べたように結実し、成功を収めたのである。私はこの開発研究に貢献することはなく、ただの傍

観者となったが、内田室長の気迫とこのプロジェクトを担当した小沢さんたちのためまぬ努力には、ただ感服するのみであった。

帝人の歴史の中で、本当に「無から有の材料開発」の成功例は、戦前のビスコースレーヨンの開発を除けば、これらのアラミド繊維の開発・商品化だけであり、岩国研究所と中央研究所を含めてその他の開発研究はことごとく消えていった。もちろん、ここに至るまでは平坦な道のりではなく、「アラミド繊維が収益基準に達しないから中止したらどうか」といった圧迫をたびたび受けたようである。その都度、アラミド繊維の将来性を見越して内田さんは頑張ったのである。こうして、小粒ながら収益率の高いアラミド事業が帝人に定着した。それとともに、アラミド繊維に関して、全世界でDuPont社と帝人の二社の地位が確立した。最近になり、帝人が第三番手のオランダAkzo社のパラ型アラミド繊維「Twaron」を傘下に収めた結果、「とうとう帝人がDuPont社を抜いてアラミド繊維世界一になり、かつ帝人の基幹事業になった」と内田さんからうれしい報をいただいた。もしも、私が内田さんの要請にそってアラミド繊維の研究開発に携わっていたら、「帝人アラミド繊維世界一」という感慨はもっと大きかったに違いない。実際には、帝人に耐熱性繊維の分野で直接貢献することができなかった私であるが、少なくとも、「帝人へ耐熱性繊維の種まきくらいはできたかな」と心密かに自負し、自分を慰めている。

このアラミドの成功とは裏腹に、耐熱性繊維の分野で私には納得のいかないことが、帝人で行われた。それは「帝人がポリベンゾイミダゾール繊維を輸入販売する」ということを、1985年に私が知ったときであった。帝人は、本来、合成繊維のもとになる高分子の製造から繊維化までを一貫して行う合成繊維の製造会社であり、よそで作った繊維を輸入して販売することなど、私には思ってもみなかったことである。ポリベンゾイミダゾールの合成に関しては、一昔前の私たちの基礎研究があったのに、その技術が蓄積されず、継承されないままに、突如として、ポリベンゾイミダゾール繊維の輸入販売が行われるようになったのである。もちろん、それを怠った私自身にも責任の一端があることは承知しているが、一体、誰の発案でこうなったのか、帝人が合成繊維の製造会社であることを放棄したように思えて、以前に帝人に世話になった者の一人として残念で仕方がない。

それにしても、「独自技術の蓄積と継承のむづかしさ」を改めて痛感する。これは、ひとり帝人だけのことではなく、日本の繊維会社、化学会社ほかに共通のように、私には思える。これから将来へ向けて、帝人のみならず、各社がこれまでに培ってきた独自技術の蓄積を生かし継承することによって、各々の得意とする分野で世界に誇れる新材料・新技術の開発を成功させてほしい、と私は強く願っている。

5. おわりに

ここで、私と耐熱性高分子の研究のその後について大ざっぱにふれておきたい。私は1970年春に帝人を退社し、東京工業大学(1年)を経て、帝人の誕生の地である山形大学工学部に縁あって勤務することになり(10年)、その後、東京工業大学に務めた(15年)。私は帝人中央研究所基礎研究室に在職中、自由に基礎研究をやらせてもらうことができ、会社に対して有り難いと思うばかりであった。しかし、在職期間が長くなるにつれて、私は研究を重ねながら「帝人に直接貢献してない」という後ろめたい思いをもつようになっていた。その後、私は帝人を退社して山形大学に職を得て、大学教官として自前の研究室を開設したが、学生たちと一緒に耐熱性高分子の合成研究を始めたとき、自分の意のままに研究を進めることができる幸せと楽しさを改めて実感したのである。私は「ここによく天職を得た」と思い、この思いは今でも変わらない。

つぎに、耐熱性高分子の研究の流れを見ておこう。先にも書いたように、高分子合成研究者として耐熱性高分子の重要性和将来性を予見し、この領域の研究を推進したのが、東京大学工学部の岩倉義男教授であった。一方、わが国で高分子物性の立場から耐熱性高分子の重要性を説いたのが、東京大学宇宙航空研究所の神戸博太郎教授であった。神戸先生は、自らの研究室で耐熱性高分子の物性研究を推進し、1968年12月に「高分子の耐熱性シンポジウム」を開催した。これをもとに耐熱性高分子の合成から物性、さらに応用までを網羅した「高分子の耐熱性」⁴¹⁾という書物を1970年に出版している。さらに神戸先生は、1972年6月に「第2回高分子の耐熱性シンポジウム」を開催し、1974年に「高分子の熱分解と耐熱性」⁴²⁾という続編を出版している。これらの二つの著書は、当時、耐熱性高分子の研究に携わる研究者にとっては待望のまとまった書物であった。

先にもふれたが、1960年前後に開発された代表的な耐熱性高分子ないしは高性能高分子材料としては、アラミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾール類があげられる。これらの芳香族系、複素環状系の高分子材料は、当初の宇宙開発の要求から始まって、現在では電気・電子産業ほかの広い分野で欠くことのできない高性能材料として定着している。この間の状況は次の二つの著書によって知ることができる。一つは、東京大学宇宙航空研究所神戸教授研究室の三田達教授により1982年に出版された、耐熱性高分子のすべてを網羅した大部の「最新耐熱性高分子」⁴³⁾であり、もう一つは、1990年に高分子学会から出版された「高性能芳香族系高分子材料」⁴⁴⁾である。

その後、1992年10月になり、「芳香族ポリイミドの化学構造と高次構造制御」と題するシンポジウムが高分子学会で開催された。実に20年ぶりに耐熱性ポリイミドのシンポジウムが開かれたのである。耐熱性高分子に係わる書物の出版は、以上のように時機を得て行われてきたものの、著者と読者の顔が見えないという難点があった。このシンポジウムの主催者は、東京大学宇宙航空研究所の神戸教授

の薫陶を受けた横田力男さんらであり、ポリイミドなどに関係する研究者・技術者が実に久しぶりに一堂に会する機会を作ったのである。この会合は、先の神戸先生や岩倉先生の時代から世代交代していたが、ともかく、大成功であった。

これを契機として、東京大学側(横田さんら)と東京工業大学側(今井・柿本研究室)が世話人となって、「ポリイミド研究会」という任意団体を組織し、このシンポジウムを「第1回ポリイミド会議」として位置づけて、以後毎年、関係者の情報交換の場として会合を開くことにしたのである。以来、ポリイミド会議は回を重ね、その10周年記念出版として2002年に、このポリイミド研究会の総力を結集した「最新ポリイミド・基礎と応用」⁴⁵⁾という大部の書物を出版したが、これは好評を得ている。

このように、私は一貫して耐熱性高分子とともに歩むことができたことに非常に満足しており、しみじみと幸せに思っている。最後に、本稿を草するに当たって「帝人の80年・年表」⁴⁶⁾を参考にしたことを付記しておく。

引用文献

- 1) Y. Iwakura, K. Uno and S. Hara, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 45(1965).
- 2) H. Vogel and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **50**, 511(1961).
- 3) 岩倉義男、林 勝美、今井淑夫、*高分子化学*, **16**, 662(1959).
- 4) Y. Iwakura, K. Hayashi and Y. Imai, *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **42**, 1(1961).
- 5) E. J. Abshire and C. S. Marvel, *Makromol. Chem.*, **44/46**, 388(1961).
- 6) Y. Iwakura, K. Uno and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 2605(1964).
- 7) 岩倉義男、宇野敬吉、今井淑夫(帝人)、特許出願公告昭39-17085; 日本特許477752号; U. S. Pat. 3313783(1967).
- 8) Y. Imai, I. Taoka, K. Uno and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **83**, 167(1965).
- 9) 岩倉義男、宇野敬吉、今井淑夫(帝人)、特許出願公告昭42-19270、昭42-19273.
- 10) Y. Imai, K. Uno and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **83**, 179(1965).
- 11) 岩倉義男、宇野敬吉、今井淑夫(帝人)、特許出願公告昭42-18352、昭42-19271、昭42-19347.
- 12) 岩倉義男、*高分子*, **17**, 130(1968).
- 13) R. H. Jackson, *Text. Res. J.*, **48**, 314(1978).
- 14) D. R. Coffin, G. A. Serad, H. L. Hicks and R. T. Montgomery, *Text. Res. J.*, **52**, 466(1982).
- 15) B. C. Ward and K. Alvarez, *Am. Chem. Soc. Prepr., Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 718(1988).
- 16) 岡部秀之、*工業材料*, **39**, 65(1991).
- 17) A. H. Frazer, W. Sweeny and F. T. Wallenberger, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 1157(1964).
- 18) A. H. Frazer and F. T. Wallenberger, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 1157(1964).
- 19) B. S. Sprague and R. W. Singleton, *Text. Res. J.*, **35**, 999(1965).
- 20) Y. Imai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 225(1970).
- 21) 今井淑夫、*高分子*, **20**, 510(1971).
- 22) H. Blades(DuPont)、U. S. Pat. 3767756(1973).
- 23) R. S. Jones and J. W. Soehngen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 315(1980).
- 24) H. H. Yang, *Aromatic High-Strength Fibers*, Wiley Interscience, p843(1989).
- 25) J. F. Wolfe and F. E. Arnold, *Macromolecules*, **14**, 909(1981).
- 26) J. F. Wolfe, B. H. Loo and F. E. Arnold, *Macromolecules*, **14**, 915(1981).
- 27) E. W. Choe and S. N. Kim, *Macromolecules*, **14**, 920(1981); 以下の連続6報分省略.
- 28) S. R. Allen, A. G. Filippov, R. J. Farris et al., *Macromolecules*, **14**, 1135(1981).
- 29) J. F. Wolfe, *Encycl. Polym. Sci. Eng., 2nd Ed.*, **11**, 601(1988).
- 30) 矢吹和之、加藤克彦、*繊維学会誌*, **52**, P-143(1996).
- 31) 黒木忠雄、矢吹和之、*繊維学会誌*, **54**, P-16(1998).
- 32) 久保田冬彦、*高分子*, **54**, 246(2005).
- 33) 内田盛也、*若きエンジニアへのメッセージ*、にっかん書房(1989).
- 34) デュポン社、特許出願公告昭35-13247.
- 35) デュポン社、特許出願公告昭35-14399.
- 36) 野間 隆、*繊維学会誌*, **56**, P-241(2000).
- 37) J. L. Cooper、酒井 紘、*繊維学会誌*, **43**, P-125(1987).
- 38) S. Ozawa, *Polym. J.*, **19**, 119(1987).
- 39) 平塚尚三郎、松井亨景、*日本化学会誌*, 237(1992).
- 40) 高田忠彦、*繊維学会誌*, **54**, P-3(1998).
- 41) 神戸博太郎編、*高分子の耐熱性*、培風館(1970).
- 42) 神戸博太郎編、*高分子の熱分解と耐熱性*、培風館(1974).
- 43) 三田 達編、*最新耐熱性高分子*、総合技術センター(1982).
- 44) 岩倉義男、今井淑夫、岩田 薫編、*高性能芳香族系高分子材料*、高分子学会(1990).
- 45) 今井淑夫、横田力男編、*最新ポリイミド・基礎と応用*、エヌティーエス(2002).
- 46) 帝人社長室編、*帝人の80年・年表*(1998).

(繊維学会の許可を受けて転載)