高分子材料の極限構造物性達成のための基本的考え方

Basic Concepts for Achieving the Structure and Properties of Limiting States of Polymer Materials

田 代 孝 二

1. はじめに

いわゆる超高弾性率繊維の開発は、1970年代に世界中で開始され、現在も活発に研究が行われている¹⁾。これは、まさしく、高分子材料が潜在的に有する極限性能を実際に発現させようとする試みの典型例である。しかし、実際に極限物性に到達したのであるか？どこまで頑張れば(例えば、どこまで延伸倍率を上げ得れば)、極限性能に近づいたことになるのであろうか？この疑問を取り除かない限り、常に疑心暗鬼を抱きつつ高弾性率繊維開発に向かうことになる。高分子の究極の姿とはいったいどのようなものか？極限における物性は？挙動は？これらを明らかにすることこそが、従来にもまして優れた繊維材料の開発に必要なことである。しかし、一般の部分結晶性高分子試料の構造はとてつもなく複雑である。球晶一つを眺めてみても、ラメラの集合状態からラメラ中の分子鎖充填構造、分子鎖コンフォーメーションに至るまで、幾重にも折り込まれた階層構造を呈する。このような複雑な構造の高分子について、どのようなやり方で、その極限状態にアプローチできるのか、本稿では、そのための基本的考え方を述べてみたい。なお、ここでは物性の中でも最も重要な力学物性について考える。

2. 極限状態へのアプローチのために

ここでは、高分子材料の極限とは理想的な結晶領域の状態であると考えて話を進める。従って極限状態の構造とは結晶構造に他ならない。極限状態の構造と力学物性との関係を詳らかにするためには、(1)何はさておき、我々は高分子鎖のコンフォーメーションおよび高分子鎖の充填様式、すなわち結晶構造を知る必要がある。(2)そして、この構造情報を基に、様々な手法を用いて力学物性を定量的に見積もる。また、(3)実際に力を与えたときに分子鎖および

充填構造がどのような変形をするのか、つまり力学変形機構の解明が力学応答の理解には大事となる。(4)実際に極限構造の達成を目指すには、部分結晶性試料の高次組織を如何に上手く加工するかが重要である。それには、固体試料の延伸に伴う高次組織の変形、破壊、再構築、そしてまた、メルトからの冷却結晶化に伴う高次構造秩序化の過程を十分に把握しておくことが必要であり、それによって高次構造制御に必要な因子を明らかにすることができる。(5)極限状態に近づくためのもっととっと早い方法は、手で扱える程度に大きな高分子巨大単結晶を作成することである。これまでに、モノマー単結晶へのガンマ線照射による固相重合反応で数 cm 長の高分子単結晶がポリジアセチレン²⁾やポリ(ムコン酸エステル)³⁾について見出されている。そこまで行かなくても、例えばポリオキシメチレン⁴⁾やポリ安息香酸エステル⁵⁾等については不均一溶液重合によって数十ミクロンサイズのウイスキーが得られており、きれいな電子線回折パターンを与える⁶⁾。もしも、ポリエチレンなどの汎用性高分子について巨大単結晶が得られれば、極限状態の構造や物性に関するこれまでの不確かさが一気に解決し、高分子科学ならびに高分子工業は大きく塗り替えられる可能性がある。

3. 信頼性高い結晶構造情報を得るために

極限力学物性の定量的解釈のためには結晶構造情報を高精度で集めなければならない。しかし一般の高分子は、低分子化合物の単結晶に較べると、非常にブロードでごく僅かな数の X 線反射しか与えない。従って、低分子単結晶並みの高い精度で構造を決定することは極めて難しく、しかも解析には大変な労力が必要とされる。(低分子化合物単結晶の場合、X 線回折データを用いて、ほとんど瞬時といっても良いほど簡単に結晶構造が決まる時代になった。著者らの経験では、1 分間の測定で 5000 個の X 線反射を集め、凡そ 5 分間で構造を決めたことがある⁷⁾。)昔から様々な努力がなされてきたが、兎にも角にも反射を出来るだけ数多く測定し、その位置(反射の重なりを除いた後の)と積分強度とを精確に求めることが要求される。我々は X 線波長を、一般に高分子に対して用いられる Cu-K α 線の 1.54 Å から Mo-K α 線の 0.71 Å に切り替えて、反射の数を最大限増やす努力をしている(Cu-K α 線では第 1 層線までしか測定出来なかったが、Mo-K α 線では 2 層線まで測定

KOHI TASHIRO
豊田工業大学大学院 工学研究科
極限材料専攻 教授 理学博士
〒468-8511 名古屋市天白区久方 2-12-1
Tel: 052-809-1790 Fax: 052-809-1721
E-mail: ktashiro@toyota-ti.ac.jp
専門 高分子物理化学
趣味 雑学的趣味

できる)。反射の数が増え、かつ積分強度が正確に求まると、構造解析における位相問題に対処した直接法が利用可能となり、モデルをたてなくても炭素位置が決定でき、さらには、差合成マップの計算により水素原子位置までも決定することが出来た^{8,9)}。しかし、X線データを用いて水素原子位置を精密化することは出来なかった。波長が0.0037

の電子線を利用し、エビタキシャル的に成長させた様々の軸方位を有するポリエチレン単結晶について回折図形を測定した。シャープな反射が数多く得られ、水素原子位置も明瞭に見えた¹⁰⁾。しかし構造の精密化を行ったところ、骨格炭素のCCC角度が115°になるなど、立体化学から見て非常に不自然な構造に結果した。これは単結晶の中でいったん反射された電子線が他の結晶面でも反射され(多重散乱)、本来の反射強度が変わってしまうためである。水素原子の位置決定は、高分子化合物においては重要である。ポリエチレンを始めとし、数多くの高分子は水素原子を鎖の外側に張り出させている。従って骨格方向のヤング率は別として、力学的性質の異方性は、ほとんど分子鎖間の水素・水素間相互作用で決まると言ってもよい。上記の事情を鑑みると、水素原子の決定には中性子回折を利用する以外にはなさそうである。そこで、全重水素化ポリエチレンの配向試料を用いて2次元中性子回折図形を測定し、構造解析を行った。図1に示すように、水素原子位置は極

図1 中性子回折データの解析によって抽出されたポリエチレンの水素および炭素原子。右は炭素原子の寄与を差し引いた差合成マップ¹⁰⁾。

めて明瞭に求まり、精密化における標準偏差も非常に小さくなった¹⁰⁾。現在、様々のポリマーについて中性子回折実験を行っており、水素原子位置の決定に期待をもっている。

一般の高分子試料では、必ずしも上述のポリエチレンのように解析が上手く進むとは限らない。そのような場合、コンピュータシミュレーション技法が役立つ。例えば、図2は剛直高分子ポリ・*p*・フェニレンベンゾビスオキサゾール繊維の実測X線反射プロファイルを、エネルギー的に安定なモデルに基づく計算結果と比較したもので、非常によい一致が見られる¹¹⁾。このポリマーは隣接分子鎖同士が一定高さで統計的にずれて乱れた構造をしているが、この複雑な充填構造をシミュレーション技法によって求めることが出来たわけである。この構造は、低分子モデル化合物の単結晶について求めた構造とも非常に良い対応関係を示す。低分子化合物の分野では、化学構造式から出発してエネルギー的に安定な結晶構造を予測するソフトが完成しており、実際にX線解析した構造との間の一致も非常に優

図2 ポリ・*p*・フェニレンベンゾビスオキサゾール繊維のX線回折プロファイル。実測と計算(実線)との比較¹¹⁾。

れている^{12,13)}。高分子の分野でもこの種のソフトの出現が待ち望まれる。

4. 結晶構造と力学的性質の関わり

こうして結晶構造が高精度で求まると、力学的性質を定量的に見積もることが可能となる。例えば分子鎖コンフォーメーションとヤング率との関係、分子鎖充填構造と弾性率異方性との関係などが、その例であるが、これらについての具体的内容は既に繊維学会誌でも述べたので、ここでは省略する¹⁴⁻¹⁶⁾。ただ、忘れてはならない、もう一つ大事なポイントをここで述べておく。それは力学的性質の温度依存性である。高分子結晶といえども分子鎖の熱運動によって力学物性は大きな変化を示す。斜方晶型ポリエチレンについて行った分子動力学計算結果を例として示す¹⁷⁾。数多くの平面ジグザグ型分子鎖を充填した結晶格子を用意し(全原子数5184個)、一定温度圧力の条件下、各原子の熱運動の時間変化を計算していく方法である。温度が低い場合には分子鎖は平衡位置の周りで静かに微小振動しているだけであるが、温度が上がると、骨格CC結合軸周りのねじれ運動が起こりはじめ、分子鎖の形態が次第に乱れてくる。それと連携して分子鎖軸周りの回転運動が起こるが、決して自由回転ではなく、平面ジグザグ分子鎖が+45°と-45°の二つのセッティング角(ジグザグ面とb軸とのなす

図3 斜方晶型ポリエチレン結晶について計算した分子鎖軸方向のヤング率の温度依存性と繊維周期の熱収縮との関係¹⁷⁾。

角度)を交互にとるようなジャンプ運動をしている。高温ではこのような運動がさらに激しくなる。図3に分子鎖軸方向のヤング率の温度依存性を示す。極低温では凡そ330 GPaであったが、室温では約280 GPaにまで低下する。この値は、ポリエチレンのモデル化合物、アルカン結晶のラマンスペクトルに観測される一連のアコーディオン振動から求められたヤング率(280・305 GPa)とほぼ一致する。張力下で行ったX線回折測定から求められるヤング率は210・250 GPaであるが、応力分布を補正すると凡そ260 GPaになる。この値とも比較的近い。温度上昇に伴うヤング率の低下の様子は、分子鎖の熱収縮の様子と非常に良く似ている。つまり、骨格CC結合軸周りのねじれ運動が分子鎖を収縮させ、結果として分子鎖を次第に柔らかくさせているわけである。ここで注目すべき点は、僅か0.1%程度の縮みがヤング率を20%近くも低下させていることである。程度に差こそあっても、このような特徴はポリオキシメチレンやナイロン¹⁸⁾についても同様に認められる。従って、高いヤング率を示す高分子を設計したとしても、このような熱運動による分子鎖の熱収縮を止めないかぎり、ヤング率の低下を抑えきれないことも十分にあり得る。

5. 極限状態にもたらす上で必要な情報

高分子の高次組織制御に必要な条件を明らかにすることが、極限材料に近づくための方策として重要である。それには、メルトからの等温結晶化過程や、いったん結晶化させた試料の延伸に伴う高次組織の変化などを明らかにし、高次構造発現の要因を知る必要がある。

一例としてポリエチレンのメルトからの等温結晶化過程における構造変化を眺めてみる¹⁹⁾。メルトから一定温度まで温度ジャンプを行い、その後生じる構造変化を、放射光源利用のX線小角(SASX)、広角(WAXS)散乱および赤外ラマンスペクトルの時間分解測定によって追跡する。図4に示すように、メルト状態における密度揺らぎの中からコンフォーメーションの乱れたトランス形態分子鎖が出現、擬六方晶相を形成し、それが秩序的な斜方晶型結晶の核、さらにはラメラ晶へ成長する。これらのラメラは、結晶化

図4 ポリエチレンのメルトからの結晶化における構造発展過程模式図¹⁹⁾。

初期には長い長周期の積層構造を形成するが、時間とともに隣接ラメラの間の非晶部分で2次結晶化が起こり、新たなラメラが形成され、長周期は結果的には元の周期の半分に変化していく。結晶化の極く初期にはメルト状態が密度の異なる2相にスピノーダル分解し、密度の高い部分から結晶核の形成、ラメラへの成長が始まるとする説がある²⁰⁾。上述したように斜方晶型結晶相の形成の前に構造の乱れた擬六方晶相の出現が示唆された。斜方晶相は熱力学的に安定であるが、より不安定な相であっても結晶化速度論的に非常に有利であれば斜方晶相よりも先に出現する。これは一般的なことと考えられる。事実、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体の場合にも、コンフォーメーション的に乱れた準安定な高温相(常誘電相)が圧倒的に速い成長速度をもって結晶化し、その後、より安定で構造的にも乱れの少ない低温相(強誘電相)に移行していく²¹⁾。これをオストワルドの段階則というが、高分子の場合には、コンフォーメーションの乱れた構造が速度論的に有利で、したがって無秩序・秩序相転移が結晶成長の重要な一つのステップになっている。

こうして形成されたラメラ積層構造を引っ張っていく場合、ラメラが延伸方向に回転、並進そして割れていき、次第にフィブリル化していくとされている²²⁾。しかし、フィブリル化する場合、ラメラが一旦メルト再結晶化し、その際に張力の効果で分子鎖が延伸方向に配向していくとの説もある²³⁾。無配向試料の延伸、破壊に関してもまだまだ未知のテーマである。

このような結晶化機構や変形機構を理解しつつ、様々の

制御条件下で極限状態すなわち完全配向かつ完全結晶状態にもたらしことが可能になるのは遙か先のこともかもしれない。勿論、数百倍引張って極めて高度配向状態を実現している例は数多くあるが、途中でどのような構造変化が生じているかについて判明すれば、より効率の良い方法が見出されるかもしれない。

6. 高分子巨大単結晶

よく知られているのはジアセチレンモノマー単結晶に γ 線を照射して得られるポリジアセチレンである²³⁾。これは長さ数センチ、太さ1mmにも及ぶ高分子単結晶である。手で扱えるほどに大きな高分子単結晶のもう一つの例はポリ(ムコン酸エステル)である³⁾。このポリマーはポリジアセチレンと異なり、溶媒に可溶で、溶融させることも出来るので、部分結晶性試料を作ることでもある。従って、同じ化学構造を有する高分子について単結晶と部分結晶性試料の力学物性や熱物性などの挙動を比較することが可能となる²⁴⁾。例えば、ヤング率は単結晶で47GPa、部分結晶性試料で1.3GPaと一桁異なっている。同様に破断強度も圧倒的に単結晶の方が高い。一軸延伸した部分結晶性試料について、張力下のX線回折測定を行い結晶領域のヤング率(いわゆる結晶ヤング率)を求めたところ、試料の延伸倍率や結晶化度によって値が変化し、しかも巨大単結晶について求めた値とはかなり異なっていた。また、張力下のラマンスペクトルを測定し、バンドの振動数シフトを求めたところ、やはり単結晶と部分結晶性試料とは大きく異なっていた。結晶ヤング率やラマンバンドシフト量が異なっているのは、試料中での応力分布が不均一であり、試料全体に働いている応力と結晶領域に働いている応力が同じではないこと、つまり結晶領域と非晶領域の間に応力直列模型を仮定できないことが理由である(結晶構造が本質的に同じであることはX線回折データから確認している)。応力不均一分布を的確に表し、かつ出来るだけ単純な力学模型は図5に示すようなものである。結晶領域、非晶領域それぞれ固有のヤング率ならびに各領域の比率を示すパラメータ(a, b)を用いて、バルクな試料のヤング率、見かけの(つまり応力均一分布を仮定したときの)結晶ヤング率、ラマンシフトを表現することが出来る。そして、実測値を出来る限り再現するように、パラメータを決定する。巨大単結晶が得られていないときは、結晶領域のヤング率の値も不確定なパラメータとなるが²⁵⁾、単結晶の力学物性が分

図5 複合力学模型:(a)直列模型、(b)並列模型、(c)直列 並列模型。

図6 種々の延伸倍率で作成したポリムコン酸エステル部分結晶性試料に対する力学複合模型²⁴⁾。

かっていれば、決定すべきものはa, bだけとなり、確実性が増す²⁴⁾。結果を図6に示すが、応力を受け持つ各相の割合は試料によってかなり異なっている。非晶と並列している結晶相には、非晶相が柔らかいが故に、応力集中が起こる。これが応力不均一分布の原因である。この部分を、隣接ラメラを貫通するタイチェーンとみなすことも出来ようが、しかし、その証明をせねばならない。同様の事情はポリオキシメチレン²⁶⁾やポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)⁶⁾についても見出されている。巨大単結晶は、このように、直接的に極限構造および極限物性を与えてくれるとともに、部分結晶性試料における応力不均一分布の研究に非常に有効な情報を提供してくれる。

高分子巨大単結晶は現在、限られたモノマー種についてしか見出されていない。ポリオキシメチレンはトリオキサン単結晶へのガンマ線重合によって得られるが、残念ながら多結晶体である。既に述べたように、ポリエチレンのような汎用性高分子について巨大単結晶が得られれば、結晶構造、物性に関してこれまで曖昧であった事柄が殆ど解明できるはずである。また、部分結晶性試料との比較により、微結晶サイズが構造や物性に如何なる効果を及ぼすかについても明らかにできる。

7. 結びにかえて

本稿では、高分子試料を理想的な極限状態にもたらしために必要な基本的考え方について著者の意見を述べた。高分子材料は、分子量に分布があり、非晶相が存在するが故に、特徴的な性能を発現しているものであり、極限の結晶状態が作れたとしても、実際には役に立たない、との意見もあると思われる。しかし、科学の立場からは、これまで曖昧模糊としてきた数々の問題の相当のところが解決出来るはずであると期待される。また、極限力学物性の評価が直接可能であり、超強力繊維の開発のための重要な指導原理になるはずである。高分子巨大単結晶は簡単にフィブリル化してしまうが、それは分子鎖同士が弱いファンデルワールス力で結ばれているためである。その変形機構の解明は、横方向にも強い繊維の開発に必要なヒントを与えてくれる。新しい極限高分子材料の出現は、様々の点で、これまでの高分子の概念を大きく塗り替えてしまうかもしれない。

参考文献

- 1) 功刀利夫、太田利彦、矢吹和之、高強度・高弾性率繊維

雄、共立出版(1988)

- 2) V. Enkelmann, *Adv. Polym. Sci.*, 63, 91(1984)
- 3) A. Matsumoto, A. Matsuura and A. Aoki, *Macromolecules*, 19, 423(1996)
- 4) M. Iguchi and I. Murase, *J. Cryst. Growth*, 24/25, 596(1974)
- 5) Y. Kato, S. Endo, K. Kimura, Y. Yamashita, h. Tsugita and K. Monobe, *Kobunshi Ronbunshu*, 44, 35(1987)
- 6) K. Tashiro, T. Kamae, H. Asanaga and T. Oikawa, *Macromolecules*, 37, 826(2004)
- 7) K. Tashiro, A. N. Zadorin, S. Saragai, T. Kamae, A. Matsumoto, K. Yokoi and S. Aoki, *Macromolecules*, 32, 7946(1999)
- 8) K. Tashiro, H. Asanaga, K. Ishino, R. Tazaki and M. Kobayashi, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, 35, 1667(1997)
- 9) K. Tashiro, K. Ishino and T. Ohta, *Polymer*, 40, 3469(1999)
- 10) K. Tashiro, I. Tanaka, Y. Oohara, N. Niimura, S. Fujiwara and T. Kamae, *Macromolecules*, 37, 4109(2004)
- 11) K. Tashiro, H. Hama, J. Yoshino, Y. Abe, T. Kitagawa and K. Yabuki, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Physics*, 39, 1296(2001)
- 12) P. Nimmanpipug, K. Tashiro and O. Rangsiman, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8343(2003)
- 13) P. Nimmanpipug, K. Tashiro, Y. Maeda and O. Rangsiman, *J. Phys. Chem.*, 106, 6842(2002)
- 14) 田代孝二、*繊維学会誌*、54、365(1998)
- 15) 田代孝二、*高分子論文集*、49、711(1992)
- 16) K. Tashiro, *Prog. Polym. Sci.*, 18, 377(1993)
- 17) K. Tashiro, *Comp. Theor. Polym. Sci.*, 11, 357(2001)
- 18) K. Tashiro and Y. Yoshioka, *Polymer*, 45, 4337(2004)
- 19) S. Sasaki, K. Tashiro, M. Kobayashi, Y. Izumi and K. Kobayashi, *Polymer*, 40, 7125(1999)
- 20) K. Nishida, K. Kaji and T. Kanaya, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 42, 1817(2004)
- 21) K. Tashiro, S. Sasaki and S. Saragai, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 42, 4175(2004)
- 22) Peterlin, A. *J. Mater. Sci.*, 6, 490(1971)
- 23) R. Hiss, S. Hobeika, C. Lynn and G. Strobl, *Macromolecules*, 32, 4390(1999)
- 24) S. Nakamoto, K. Tashiro and A. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 41, 444(2003)
- 25) K. Tashiro, G. Wu and M. Kobayashi, *Polymer*, 29, 1768(1988)
- 26) T. Kitagawa, K. Tashiro and K. Yabuki, *J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics*, 40, 1281(2002)

スガウェザリング学術講演会

主 催：財団法人 スガウェザリング技術振興財団 後 援：文部科学省

協 賛：(社)繊維学会ほか テーマ：ウェザリング技術の最新動向

開催日程・会場：

東京(第41回)平成17年10月7日(金) 学会会館 202号室 〒101-8459 千代田区神田錦町3-28

大阪(第42回)平成17年10月26日(水) 国民會館 大ホール 〒540-0008 大阪府中央区大手前2-1-2

10:00~10:10 開会のごあいさつ

【1】10:10~10:50 リモートプラズマによる超促進性評価

日本ペイント株式会社 赤堀 雅彦

【2】10:50~11:30 視感評価と照度可変による測色法

スガ試験機株式会社 住吉 孝夫

【3】11:30~12:10 最近のプリント画像保存の世界的情勢

富士写真フイルム株式会社 金沢 幸彦

12:10~13:20 休憩

【4】13:20~14:00 鋼橋の耐久性について

名古屋大学 伊藤 義人

【5】14:00~14:40 建築防水材料の耐候性

東京工業大学 田中 享二(日本建築学会 防水材料促進耐候性試験方法委員会 代表)

【6】14:40~15:20 オゾン染色堅ろう度試験

財団法人 スガウェザリング技術振興財団 須賀 富士夫

15:20~15:30 閉会のごあいさつ

問い合わせ先：〒160-0022 東京都新宿区新宿5-4-14 財団法人 スガウェザリング技術振興財団

TEL: 03-3354-5248 FAX: 03-3354-5275

膜シンポジウム 2005

主 催：日本膜学会 協 賛：(社)繊維学会ほか 開催日：平成17年11月24日(木)、25日(金)

場 所：京都大学薬学部記念講堂 〒606-8501 京都市左京区吉田下阿達町46-29

研究発表申込締め切り：8月12日(金)必着

問い合わせ先：〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1 神戸大学工学部 松山 秀人 TEL: 078-803-6180

FAX: 078-803-6180 E-mail: matuyama@kobe-u.ac.jp