「エキゾチック繊維」特集

P B Z T 繊維

—最強繊維の構造と物性—

島 村 薫・橋 本 暁 直

1. はじめに

高分子は「一次元的に充分長く繋がった共有結合」にその特徴がある。通常の繊維においては、分子鎖は折り畳まれて(fold)結晶化しているため、この共有結合の強さを十分に活かしてはいない。最近、foldを少なくし、ほぼ完全に伸びきった状態で結晶化させる方法が開発された。超高分子量ポリエチレンをもちいた「ゲル紡糸～超延伸法」、剛直な高分子の「液晶紡糸法」などがその例であり、優れた高弾性、高強度繊維が作製されている。前者の超高分子量ポリエチレン繊維の性能、構造形成に関しては既にいくつかの詳細な総説がある¹⁾。ここでは後者の剛直な高分子をとりあげ、1例としてPBZT (Poly *p*-phenylene benzobisthiazole)繊維の性能を固体構造の立場から検討してみたいと思う。PBZTはほとんど

曲がることができない化学構造からなり、この剛直さのために結晶の構造形成にさいいいくつかの特異な挙動を示す。一方では耐熱性、耐放射線性に優れ、その繊維は現在のところ最も高性能なものの1つとされている。

2. PBZT 繊維

PBZTはメタンスルホン酸、ポリリン酸など強酸との液晶から紡糸、製膜される。凝固時に約90%の溶媒を取り除いた紡糸したままの繊維(as-spun 繊維、弾性率60GPa、強度1.5GPa)ではマクロフィブリルにたわみが生じ、繊維の弾性率の低下を引き起こしている。このas-spun 繊維を450℃で張力下で熱処理すると、このたわみは解消するとともにフィブリル間に存在する長く伸

びた空隙が減少する。またフィブリルを形成する微結晶はas-spun 繊維中では2～3nm程度であるのたいし、熱処理繊維中では約5倍の10～20nmとなる。すなわち元のas-spun 繊維中のミクロフィブリルは熱処理により20～30本凝集してより太いミクロフィブリルを形成する。この高次構造の変化にともない弾性率320GPa、強度3.1GPaと熱処理前の値に比べて大きく上昇し、鋼線を凌ぐ高弾性、高強力繊維が得られる²⁾。一方高分子量のPBZTの14%ポリリン酸溶液は比較的高い粘性をしめすことを利用して、ポリエチレンなどで行われるインフレーションフィルムと類似の方法で、ほぼ完全な二軸配向膜(弾性率12GPa、強度0.61GPa)の作製が行われている。

as-spun 繊維のX線回折像は鋭い反射を持たず、どうか結晶性と判断できる程度のブロードな反射を示す。分子鎖の充填状態を反映した赤道反射は第2次反射が観察される程度であり、このことはパラクリスタル理論³⁾にしたがえば、分子鎖は鎖間距離の平均値の約10%程度の乱れをもって凝集していることになる。この乱れは熱処理によってかなり減少し結晶性は上昇するが、屈曲性高分子の規則性に比べるとかなり悪い。一方、子午線には10次以上の反射が観察され、赤道に平行なストリーク状で高次になるにつれて広がっている。この層線反射の特徴は「分子鎖は横方向の面間隔を一定に保ちながら、分子鎖に沿って互いにずれている」というaxial shiftの結晶欠陥の存在を意味する(図1)^{4,5)}。このためX線回折法からは結晶単位胞の決定が非常に難しくなる。現在PBZTの単位胞として $a=0.597\text{nm}$, $b=0.362\text{nm}$, $c=1.254\text{nm}$, $\gamma=95.2^\circ$ が提案されているが⁶⁾あまり確実ではない。

芳香族環を含んだ化合物は一般に電子線照射に強く、

島 村 薫氏

Poly *p*-phenylene benzobisthiazole Fiber: Structure and Property

筆者紹介 KAORU SHIMAMURA, AKINAO HASHIMOTO

Faculty of Engineering, Okayama University

島村氏は岡山大学工学部 助教授、工学博士、高分子構造が専門で、昭和62年には「繊維の電子顕微鏡による構造学的研究」で繊維学会賞を受賞されている。橋本氏は同大工学研究科修了、現在三井石油化学工業勤務。

本稿では、PBZT 繊維の性能について固体構造の立場から紹介していただいた。

図1 PBZT 繊維の電子線回折像(B)と格子像(D), (A)と(C)はパラクリスタル理論から予測される回折像と構造モデル(AXIAL SHIFT)。

この性質を利用して電子顕微鏡で直接結晶格子、分子鎖像を観察することが可能である。試料の電子線にたいする損傷され難さのとして結晶が非晶化するまでの電子線量を Q とすると、PBTZ の Q は $1.6C/cm^2$ ⁷⁾ でありポリエチレン結晶の値 $0.002C/cm^2$ ⁸⁾ と比較すると PBZT は約1000倍の強さである。熱処理した PBZT 繊維の薄片の電子顕微鏡像には面間隔 $0.59nm$ の100格子像とともに、001反射に相当する格子像 $1.2nm$ が観察される。前者の $0.59nm$ 格子の向きをよく観察すると、張力下で熱

処理をしたにもかかわらず、依然として格子配向に数度の乱れが残っている。この数度の結晶配向の乱れは、剛直鎖の場合、繊維の弾性率の大きな低下を引き起こす⁹⁾。後者の格子像は直線状に現れず波うったような特徴をもっている。これは分子鎖が繊維軸に沿って互にずれている axial shift のために現れたパターンである。このことをよりはっきりと示したのが図2の PBZT 分子像である¹⁰⁾。これらの像は紙面にたいして垂直に約10本の分子鎖が重なったものを投影して見た結果である。

図2 PBZT 繊維中における分子鎖凝集状態。右上図は電顕で観察される像のコンピューターによるシミュレーション像。

Mで記したラインに沿っては繰り返し単位に相当した周期で分子像らしきものが見える。ここでは、積み重なったベンゾビスチアゾール環がたまたま規則正しく頭と頭を揃えて重なっている部分である。ところが大部分のラインは棒状にあらわれ、これは分子鎖が互いにずれて重なっていることを直接示している。このようにPBZT繊維では張力下で熱処理しても、微結晶に数度の配向乱れを残し、隣接する分子鎖との整合が依然として不完全なままである。この構造欠陥の改善が行えるならばさらに力学特性の向上が期待できるのであるが、以下に示すように剛直な高分子鎖の場合にはこの2つの問題の解決は非常に難しいと考えられる。

2. 棒状高分子 PBZT の希薄溶液からの結晶化

剛直な高分子は溶液から急冷結晶化させると紐状になり、分子鎖はこの紐に平行に収容される。PBZTにおい

ても同様な形態をとり(図3a)¹¹⁾、この中では分子鎖は図4aに示すような「foldのない、分子鎖末端がランダムに分布した構造」、いわゆる高弾性高強度繊維の基本構造となっている。ところがこの紐状結晶を溶液中で結晶溶解温度のすぐ下あたりで熱処理するとシシカバ状の形態をとる(図3b)¹¹⁾。すなわち分子鎖の再配列が起こりエネルギー的にみて不利な分子鎖末端を結晶外へ排斥する(図4b)。この構造をより理想的に形成させる方法が、濃硫酸を溶媒とした希薄溶液からの徐冷あるいは等温結晶化法である。沈澱物を電子顕微鏡下で観察すると、平行に並んだ「棒」から多数の足がでたような、例えば釣りに使用する餌虫、「ゴカイ」が並んだような微結晶が多数観察される(図3c)¹¹⁾。電子線回折より、結晶a軸は棒にほぼ平行に、分子鎖は棒にたいして直角に配向していることが分かる。この「棒」の太さは極限粘度 $[\eta]$ 、すなわち分子鎖長に依存しており、形態から分

図3 希薄溶液から結晶化させたPBZT。a:急冷結晶化, b:aの熱処理物, c:等温結晶化物。

図4 急冷結晶化物 a, その熱処理物内での分子鎖配列モデル。

図5 axial shift の生成, 解消機構。

子量を測定できる可能性を示している¹¹⁾。

等温結晶化物を直接倍率10万倍で電顕観察すると、分子鎖方向、横方向ともに20nm以上にわたって広がった100面の0.59nm格子が観察される。しかしPBZT繰り返し周期に相当する1.2nmの格子像は観察されない。このことは「等温結晶化のようにゆっくりとした結晶化でもPBZTのような棒状分子鎖ではaxial shiftは解消されない」ことになり、急激に凝固させて紡糸する繊維中にこの欠陥が生じるのは避けられないことを示唆している。試料を熱処理すると格子像は鮮明になるが、このaxial shiftの解消はほとんど起こらない。以上のことを結晶化機構から考察してみると、屈曲性高分子の場合1本の分子鎖が結晶成長面へ付着していく時、たとえaxial shiftが導入されたとしても、100~400Å毎に存在

するfold鎖部分からの緩和により分子鎖はポテンシャル的に安定な位置に容易に移動することができる。ところが伸張した状態のみで結晶化がすすむ剛直鎖ではこのような修正は難しい。図5のA部で示したように隣接鎖との整合がうまくいながら結晶化している場合でも、途中で一度分子鎖の交差が起るとそれ以後の部分(B部)では整合することはできない。分子鎖末端の介入なども同様に働く。同様な現象は剛直な高分子共重合体の結晶では一般に観察される¹²⁾。

もう一つ、剛直高分子結晶の特徴は熱処理により結晶軸の配向は悪くなることである。一般に屈曲性高分子では、分子鎖の末端など「結晶欠陥として働く部分」は

図6 PBZT を等温結晶化後、450°C で熱処理した棒状結晶の電顕格子像。熱処理により同一微結晶内で格子像の配向が乱れる。

熱処理時に結晶から排除されるわけであるが、前述のように剛直高分子では分子鎖の移動は難しく仕方なしに微結晶内に局部的に凝集され、その部分は格子像の見えない領域(乱れた領域)となる(図6)。乱れた領域の上下の格子の数を比べると、上下等しい場合、上あるいは下が多い場合がある。またこの乱れた領域を境にして格子像の配向が変化している場合(1つの結晶内での結晶方位が異なることになる)と変化していない場合がある。これらの欠陥と結晶配向の関係を図7に示す。熱処理により、格子欠陥近辺に生じた空隙をできるだけ縮小させようとする性質、axial shift が起こり易い性質、およびポアゾン比の大きい性質これらが共に働いて剛直高分子微結晶内における乱れた領域の形状およびその周りの結晶軸配向乱れを引き起こしている。前述のPBZT の as-spun 繊維を熱処理するさい無張力下では弾性率の向上

がみられないこと¹³⁾、張力下でも微結晶の完全配向は達成されないことなどは、まさに分子鎖が全く曲がることができない化学構造からくる独得の性質である。

参考文献

- 1) P. J. Lemstra, *Polymer Bulletin*, **1**, 733 (1979)。太田利彦, 繊維と工業, **40**, 407 (1984)
- 2) W. Adams, R. K. Eby, *MRS Bulletin*, **31**, 22 (1987)
- 3) A. Guinier, 'X-ray Diffraction', W. H. Freeman & Co., San Francisco and London, 1963, Chap. 9
- 4) 島村 薫, 横山文義, 繊維と工業, **42**, P-73 (1986)
- 5) K. Shimamura, J. Minter, E. L. Thomas, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 54 (1983)
- 6) A. Fratini, W. Adams, ACS Meeting, August 1985
- 7) J. Minter, K. Shimamura, E. L. Thomas, *J. Mater. Sci.*, **16**, 3303 (1981)
- 8) 辻 正樹, 学位論文(京都大学 1980)
- 9) M. G. Northolt, J. J. Van Aartsen, *J. Polym. Sci., Symposium* **58**, 283 (1977)
- 10) 島村 薫, 物延一男, E. L. Thomas, W. W. Adams, 繊維学会昭和62年度年次大会研究発表会講演要旨集(昭和62年6月12-15日) P. 48
- 11) 島村, 橋本, 小林, 物延, 繊維学会予稿集, 1989, F-39. *Polymer Pre-prints*, Japan, **39**, 1064 (1990)
- 12) 島村 薫, 下町正広, 繊維学会予稿集 1991, 3C07
- 13) S. R. Allen, A. Filippov, E. L. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 291 (1978)

(平成3年4月2日受理)

図7 剛直高分子結晶内における乱れた領域およびその周辺の結晶軸配向と分子鎖末端の配置。