最も強度の高い高分子材料

Polymer Materials with Highest Strength

1. はじめに

「一番強度の高い高分子材料は何か？そしてその値は？」という設問に答える上では、一般に材料の弾性率が高い場合、その強度も高いということが目安になる。たとえば一本のポリエチレン分子鎖に着目し、その結合原子間距離が引き伸ばされたときのポテンシャルエネルギーを Morse 関数で与えて、強度およびヤング率を求めると、強度はヤング率のおよそ 1/10 に見積もられる。もちろん、実際の系では分子鎖の滑りも起こり、また分子鎖末端や試料作成過程に発生する欠陥部の存在のため、脆性破壊の要素も多分に含むので、強度は、全分子鎖の同時切断による破壊とは結びつかない。このため、強度はヤング率の 1/10 にも及ばない小さい値をとることが多い。しかし、高ヤング率の材料はその強度も高くなると考えておおむね間違いはない。一般に、結晶性材料のヤング率の究極値は繊維軸方向の結晶弾性率であると考えられ、さまざまな弾性定数の測定方法が提出されているが、強度の究極値（理論値）である結晶の強度は、材料が完全結晶でないかぎり、欠陥部の応力集中による破壊が起こるため、実験的に見積もることはほとんど不可能であるといつてよい。本稿では、高強度高分子材料の議論を進める上で、強度に留まらずヤング率についての検討を交えて行う。

2. 報告されている強度、ヤング率の最高値に関して留意すべき点

結晶弾性率が高い値を持つ条件は、側鎖のかさばりが小さく、結晶単位胞中に分子鎖が密に充填し得るか、あるいは分子鎖そのものが極めて剛直であるかによる。高分子では大きな単結晶が得られないので、力学定数の測定は力学試験に頼る以外に方法がない。結晶弾性率は、結晶ひずみを直接評価することができる X 線回折法により応力-ひずみ曲線を得て、その初期勾配から求めることが好ましい。この方法は桜田らによって始められ、今日まで数多くの高分子についての測定値が報告されて

いる¹⁾。しかし、この場合には外部応力が内部応力に均しいという前提が成立しなければならない。3 次元モデルを用いて検討すると、分子鎖の配向度が低く試料の結晶化度も低いほど、測定した結晶弾性率は真の値より高くなり、結晶弾性率の 2 次の配向係数が 0.9 以上、結晶化度が 60% 以上であれば応力均一の仮定が成立し、両者の値は測定誤差範囲内で一致すると考えてよい^{2)~3)}。実験上での問題点は試験断面積の評価と、応力の変化に伴う X 線回折ピークシフトの評価である。前者は、試料長、試料の重さ、密度を正確に得さえすれば、精度よく求め得る。また後者は、ピークシフトを直接目読するか、ピークの重心の移動を計算で求めるかによるが、任意性を避ける上では重心の移動に基づく算出法がよい。ただし、高い測定精度を得るため、例えば 200 mA, 40 kV の X 線源により、回折強度ピークの前後 0.5 度（プラグ角の 2 倍の角度単位）を 0.02 度間隔で 40 秒走査して強度分布を求めた場合でも、ピーク近傍では強度のバラツキが激しく、対称性のよいピーク曲線を得るには適当な補正が必要である。けれども、補正の際の任意性を考慮しても、測定の誤差は ±5% 程度にとどまり、測定者によるバラツキもその範囲内におさまっている。

次に、ヤング率の測定であるが、そもそもフックの法則に基づくヤング率は衝撃波が発生しない条件下での測定が要求され、そのためには試料を限りなくゆるやかに伸張しなければならない。ヤング率を引っ張りスピードの関数として、速度ゼロの点の外挿値を求める必要があるが、実際には、試料間のバラツキや粘性効果のため直線性が保証されずあまり意味がない。また、ヤング率の算出にはひずみゼロに外挿したときの応力-ひずみ直線の勾配を正確に求める必要があるが、多少の読みとり誤差が含まれる。

強度は、同じ試料で得た試験片でもそのバラツキが大きい。破壊点を読みとりさえすればよく、読みとり誤差はほとんどない。従って、たまたま高い測定値を得た場合でも、それが他の測定値と比較して、さして大きな差がなければ、強度の最高値として報告するに値する。

3. 高強度高分子材料

上述したように、同じ高分子の間で少ししか違わない最高値を競い合うことには問題があることをこつとわった上で、高強度高分子材料の最高値を検討する。

炭素原子のみの一重結合で結ばれた 4 面体が、立体的に巧みに骨組みされているダイヤモンドは一般には高分子の範疇に入っていない。ダイヤモンドを高分子の一種であるとみなすと、これを凌ぐ高分子材料はまだ開発さ

表 炭素繊維、PBO 繊維およびポリエチレン繊維について報告されている強度とヤング率の最高値

材 料	強度 (GPa)	ヤング率 (GPa)
炭素繊維 (商品名 “トレカ” T1000)	7	—
(商品名 “ソーネル” P120)	—	827
PBO 繊維	5.5	340
超延伸ポリエチレン	6.2~7	222~232

松生 勝

奈良女子大学生生活環境部
教授、工博

れていないと考えられる。なお、筆者はダイヤモンドの強度の測定値を文献に見い出せなかった。ダイヤモンドの強度が最も高いとすると、炭素繊維は現在、ダイヤモンドに次ぐ高強度材料である。炭素繊維では、結合に関する4個の電子のうち、3個の電子が1つの平面内でそれぞれ120度ずつ離れた方向に電子雲をつくり、結合は同一平面内にある3個の電子雲で形成される。したがって、これが集まると炭素原子が六角形の頂点にくるような配置が自然となり、これが六角形の蜂の巣状に広がって炭素原子による六員環網状平面が形成される。このため、結合次数1.333のC $\equiv$ C結合で形成された網面は、炭素繊維の繊維軸方向に相当する平行方向と比べ、直角方向には特別な結合はなく、網面同士は極めてはがれやすい。この力学的異方性は、ほぼ等方性であるダイヤモンドと比較した場合、重大な欠点になる。炭素繊維の製造方法には、アクリロートリル(PAN)を原料として炭化する方法とピッチを原料とする方法があるが、力学的にはピッチを原料とする方が優っている。炭素繊維は、分解や重合、縮合などの化学反応が活発に起こる1000~1500℃の温度域で緊張下において炭素化を行うと、7 GPaに近い強度が得られるが、ヤング率は300 GPa程度である(商品名“トレカ”T1000)。さらに緊張黒鉛化を行うと、ヤング率は827 GPaまで上昇するが、逆に強度は低下する(商品名“ソーネル”P120)^{4)~5)}。

われわれが抱いている高分子のイメージで最も強度の高い高分子は、トリクロロベンゼンを出発物質として収率よく合成されるポリカーフェニレンベンゾビスオキサゾール(PBO)繊維であろう。PBOは剛直な環状構造を主鎖にもち、かつ、環を連結する一重結合が共役による二重結合性をもつため、分子鎖が伸びきった構造をとり、分子鎖の充填も密である。PBOの場合、分子鎖の有効断面積(単位胞体積を繊維周期と単位胞中に含まれる主鎖の数の積で除した値)は19.4 Å²であり、ポリエチレンの18.24 Å²と比べて大きな差がみられない⁶⁾。このため、cis-PBOのヤング率は340 GPaに達し、強度も5.5 GPa⁷⁾の値が報告されている。PBOのX線法で求めた結晶弾性率は477 GPa⁸⁾の高い値を示す。しかも、繊維中の分子鎖の配向度はそれほど高くないので、乾式紡糸時や紡出糸の熱処理工程を改善すれば、さらに高強度、高ヤング率が得られることが推察される⁹⁾。PBO繊維は耐熱、耐炎性に優れ、21世紀のスーパー繊維として注目を浴びている。

一方、分子鎖そのものは柔軟であるが、一方向に揃えると結晶単位胞中の分子鎖の充填度が高くなり、95%以上の高い結晶化度が得られるポリエチレンも典型的な高強度・高弾性率繊維素材である。ポリエチレンの乾燥ゲルフィルムを超延伸した場合の強度の最高値は6.2 GPa¹⁰⁾で、ゾーン延伸・ゾーン熱処理試料の強度は7 GPaに達している¹¹⁾。なお、ヤング率については、動的粘弾性測定による貯蔵弾性率が232 GPa¹²⁾、引っ張り測定によるヤング率が222 GPa¹³⁾と報告されている。

4. おわりに

高強度高分子材料を硬さとの関連において議論し、炭素繊維、PBOおよびポリエチレンの強度およびヤング率の最高値を表に示した。最近の計算化学によれば、PBOのような剛直分子鎖の側鎖を一重または二重結合で架橋すると一分子鎖間の滑りも抑制され、強度も必然的に高くなることが予測される—ダイヤモンドを凌駕する硬さをもつ材料の創製が可能であると報告されている¹⁴⁾。SP³混成軌道をもつ炭素原子が集まって立体的な骨組みを構成するダイヤモンドより弾性率が高くなることが容易に推察でき、将来の材料設計に向けて興味ある指針と言えよう。

文 献

- 1) 例えば I. Sakurada, Y. Nukushina, T. Ito: *J. Polym. Sci.*, **57**, 651 (1962)
- 2) C. Sawatari, M. Matsuo: *Macromolecules*, **19**, 2726 (1986)
- 3) M. Matsuo, C. Sawatari: *Macromolecules*, **21**, 1658 (1988)
- 4) 大谷杉郎, 大谷朝男: *カーボンファイバー入門*, オーム社 (1983) p. 79
- 5) 松井 一: *炭素繊維の展開と評価方法*, リアライズ社 (1989) p. 25
- 6) 伊藤泰輔: *日本繊維機械学会講演集* (1995) p. 15, “繊維の強さと経済性”, 繊維機械学会誌印刷中
- 7) 矢吹和之: *繊維学会予稿集*, G-144 (1995)
- 8) P. G. Lenhert, W. W. Adams: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **134**, 329 (1989)
- 9) M. J. Radler, B. G. Landes, S. J. Nolin, C. F. Broomall, T. C. Chritz, P. R. Rudolf, M. E. Mills, R. A. Bubeck: *ACS Preprints*, PMSE, **71**, 328 (1994)
- 10) M. Matsuo, K. Inoue, N. Abumiya: *繊維学会誌*, **36**, 696 (1984)
- 11) A. V. Savitsky, I. A. Gorshkova, G. N. Smith, A. F. Ioffe: *Polym. Bull.*, **12**, 195 (1984)
- 12) T. Kunugi, S. Oomori, S. Mikami: *Polymer*, **29**, 814 (1988)
- 13) T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda, R. S. Porter: *Polymer J.*, **15**, 327 (1983)
- 14) 田代孝二, 小林雅通, 矢吹和之: *高分子論文集*, **51**, 265 (1994)

高分子ギネスブック

反論コーナー

掲載のチャンピオンデータは、執筆者が現時点で知りうる範囲での記述によるものであり、必ずしも最高の記録であるとは限りません。数値についての疑問や、上回る数値の主張、また測定の評価法についての異論や質問を歓迎いたします。編集委員会