クライオジェニック高分子材料 —カルド型高分子—

田 中 皓・徳 満 勝 久

クライオジェニック材料は、LNGの輸送・貯蔵、リニアモーターカー、超伝導磁気共鳴装置、光化学ホールバーニング超高密度メモリー、宇宙開発など、21世紀における高度な最新技術が関与する分野において不可欠な先端材料である。いままで使用されてきた金属・無機材料を、重量、断熱性、加工性、腐食性、などで優れた性質を有する高分子材料で置き換えることが望まれている。

1. はじめに

クライオジェニック温度域(cryogenic temperatures)とは、一般に約120 K以下の温度領域を指す。この温度域での使用に耐える材料を“クライオジェニック材料”と称することに。クライオジェニック材料は、21世紀における高度な最新技術の確立に不可欠な先端材料である。すなわち、エネルギー(LNGの輸送・貯蔵・ハンドリング)、交通(リニアモーターカー)、医療(超伝導磁気共鳴装置)、情報(光化学ホールバーニング超高密度メモリー)、宇宙開発(ロケット)などさまざまな分野においてその使用が見込まれる。

これまで、金属・無機材料がクライオジェニック材料として実用上多く使用され、その長い研究実績に基づいて重要な位置を占めている。しかし、これらの金属・無機材料には、重量、断熱性、加工性、腐食性、コストなど、改良を要する面が多々ある。このため、従来の金属・無機材料にはない優れた性能をもつ、クライオジェニック高分子材料に対する期待・要望が高まっている。

しかし、既存の高分子材料は、クライオジェニック温度域でぜい性破壊、熱収縮の大きいことが問題となる。高分子材料の低温ぜい性を改善すること、すなわち、クライオジェニック高分子材料の創製は21世紀の夢のひとつである。

このような状況下にあって、高分子材料の熱伝導性、機械的特性をクライオジェニック温度域で測定した研究例が

いくつか報告・紹介されている^{1)~5)}。また、クライオジェニック材料として高分子複合材料を利用する試み^{6)~10)}、すなわち、高分子材料に、金属・ガラス繊維・高強度繊維(炭素繊維、液晶性高分子)を複合し、クライオジェニック材料としての最適化を図ろうとする試みも報告されている。

2. 低温ぜい性改善へのひとつの提案

低温においても高分子の分子運動(分子全体、あるいは、局所部分の運動)が凍結されずに熱運動できるような高分子材料を見いだすことができれば、低温下で外部から印加された力学的エネルギーを高分子の分子運動によって吸収できる可能性がある。すなわち、高分子材料の低温ぜい性改善への期待が広がる。

このような観点に立ち、低温でも結合角を変えることのできる構造を主鎖骨格中に導入することを考えた。ここでいう結合角を変えることのできる構造⁵⁾には、酸素や硫黄などの非共有電子対を有する原子、複素環構造、さらには、カルド構造などがある。

われわれは、カルド構造をもつ高分子を選んだ。それは、側鎖(フルオレン環)が適当にかさ高く、適当にリジッドな構造であり、クライオジェニック温度域で分散を示すであろうと考えたからである。

“クライオジェニック温度で優れた性質を賦与するためには高分子材料にどのような構造(高次構造をも含めて)

TANAKA, Akira (写真左) 滋賀県立大学工学部材料科学科(522-8533 彦根市八坂町2500)・教授, Ph.D. 1967年 京都大学工学部高分子化学科修士課程修了, 1970年 マサチューセッツ大学大学院博士課程修了, 専門は高分子物性(趣味) テニス, コントラクトブリッジ
TOKUMITSU, Katsuhisa (写真右) 滋賀県立大学工学部材料科学科(522-8533 彦根市八坂町2500)・講師, 博士(工学), 1988年 京都大学工学部高分子化学科修士課程修了, 2001年まで大阪ガス(株)勤務, 専門は高分子物性(趣味) テニス, スキー

Cryogenic Polymer Materials—Cardo Polymer—

を導入すればよいのか”という問題を解決する目的で平成10～平成12年度にNEDOのプロジェクト、「クライオジェニック新規高分子材料の創製研究」の研究を行った。本稿では、NEDOの研究結果（エステル系カルドポリマー）、および、その後に行われた研究結果（ウレタン系カルドポリマー）を併せて、カルド型高分子の化学構造が分子運動性に与える影響、ひいては、低温ぜい性性を与える影響について展望してみる。

3. カルド型高分子について

3.1 カルド型高分子とは

オックスフォードの辞典にはカルドの意味として、hinge（蝶番）とある。また、Korshak らの総説¹¹⁾では、ラテン語から発した loop（ループ）の意味に対応すると述べられている。別の表現をすれば、カルド型ポリマーとは環状の基が高分子主鎖に直接結合した構造をもつポリマーの総称ということになる（図1参照）。

3.2 カルド型ポリマーの一般的な特徴

カルド型ポリマーは、その構造を反映して、すなわち、主鎖に直角にかさ高い置換基が存在することにより、ポリマー主鎖の回転束縛、主鎖および側鎖のコンホメーション規制などが発現される。このため、カルド構造が結合角の変化を容易にし、低温での分子運動を維持する。それによって、低温でのぜい性低下を抑制し、耐低温性を示すという物性上の特徴が発現するものと期待される。

カルド型高分子である [poly(BPEF-CHDA)] の曲げ強度は、参考データ（一例）¹²⁾ではあるが、100～200 K の温度範囲で、テフロン（既存の有機材料の中で低温材料として優れた材料の部類に属する）のそれよりも高い値を示し、低温材料としての potential が伺える（図2参照）。

他方、カルド型ポリマーは、芳香族性の高いことから、高い熱安定性と高い屈折率（1.62～1.63）を示す。また、カルド型ポリマーは、環状の基が、高分子主鎖に対して直交して結合した構造をもつため、低い複屈折率¹³⁾（ポリカーボネートの1/2以下）を示し、オプトエレクトロニクス材料としても優れた物性を発現することが知られている。さ

らには、カルド型ポリイミド膜が、ループ状のかさ高い化学構造に由来する高い気体透過性をもつという報告¹⁴⁾もなされている。

4. カルド型高分子の化学構造と分子運動性

4.1 カルド型ポリマーの動的粘弾性スペクトルの概要

読者の理解を容易にするために、冒頭で（本章で）カルド型ポリマーの動的粘弾性スペクトルの概要について記述する。この概要は、これまで行ってきた種々のカルド型ポリマーに対する動的粘弾性測定の結果^{15)～19)}をもとに推論したものである。

動的粘弾性スペクトルに観測されるカルド型ポリマーの分散は、主として、4個に分類される。それらの分散を、高温部より α , β_2 , β_1 , γ と名づける。以下に各分散の帰属（図3参照）・特徴について述べる。

① α 分散: α 分散は主鎖のセグメント運動に帰属される。すなわち、ガラス転移に対応する。その温度位置はカルド構造、カルド構造を結ぶユニットの化学構造、カルド構造の含有率に強い影響を受ける。すなわち、 α 分散温度は主鎖のフレキシビリティによって支配される。

② β_2 分散はサブセグメントの運動に帰属される。サブセグメントとは、図3に示されるように、セグメント内的一部分であり、セグメントの運動性と密接に関係する構成単位である。つまり、 β_2 分散の温度位置は α 分散温度と連

図2 カルド型ポリマーとテフロンとの曲げ強度の比較の一例

図1 カルドポリマー

図3 カルド型ポリマーの分子運動

動している。それゆえ、 β_2 分散温度位置もまた、カルド構造を結ぶユニットの化学構造、カルド構造の含有率と強い相関を示す。

③ β_1 分散は、図 3 に示されるように、BPEF 部分（カルド構造を含む）の回転運動に帰属される。 β_1 分散温度位置は、カルド構造を結ぶユニットの化学構造、カルド構造の含有率にほとんど影響を受けない。

④ γ 分散は非常に小さいサイトの運動で、たとえば、 $-O-(CH_2CH_2)-O-$ 、 $-CH_2-(CH_2CH_2)-CH_2-$ 、などのクラックシャフト運動や小さな側鎖の運動が対応する。したがって、その分散の発現は、カルド構造、含有カルド量には直接には関係しない。これには、分散温度位置の異なる少なくとも 2 個の分散が存在すると思われるが、現在のところ、特定するには至っていない。

4.2 カルド型ポリマーと非カルド型ポリマーの動的粘弾性スペクトル

カルド構造（フルオレン環）の有無が動的粘弾性スペクトル、すなわち、分子運動性に与える影響について調べた。エステル結合型ポリマーの場合には、フルオレン環を有する試料として poly(BPEF-CHDA) を、フルオレン環を含有しない試料として poly(BPEP-CHDA) を用いた。また、ウレタン結合型ポリマーの場合には、フルオレン環を有する試料として poly(BPEF-MDI) を、フルオレン環を含有しない試料として poly(BPEP-MDI) を用いた。

エステル結合型ポリマーの結果を図 4 に示す。図 4 より明らかなように、フルオレン環を有するカルド型ポリマー（BPEF 系）のガラス転移温度（ α 分散温度）は、フルオレン環を有しない非カルド型ポリマー（BPEP 系）よりも、90 K 程度高いことがわかる。図示はしないが、ウレタン結

合型ポリマーにおいてもカルド型ポリマーの α 分散温度は非カルド型ポリマーのそれよりも高く、その差は 50 K 程度であった。

一方、カルド型ポリマー中の BPEF の回転運動あるいは BPEP の回転運動に帰属される β_1 分散の温度位置は、カルド、非カルドによらず同じである。これは BPEF と BPEP の運動がほぼ同じエネルギーで起こること示唆する。

γ 分散の温度位置も、また、カルド、非カルドによらず、ほぼ同じである。この事実は、エトキシル基に含まれる C_2H_4 の回転運動も、またカルド構造の有無によって影響を受けないことを示唆する。

液体窒素温度 (77 K) での伸張試験における破壊伸びに、カルド型ポリマーと非カルド型ポリマーとの間で有意な差異が認められた。すなわち、前者のそれが約 11% であったのに対し、後者のそれは約 6% であった¹²⁾。このように、変形が大きくなるとカルド構造の有無の影響が現れることは注目に値する。分子運動とは直接には関係のない別の因子がぜい性破壊を少なからず支配していることが伺える。

4.3 カルド型構造を結ぶユニットの化学構造の分子運動性に与える影響

カルドポリマーの各結合ユニットの化学構造の違いが分子運動性に与える影響について述べる。用いたポリマーの化学構造をまとめて図 5 に示す。また、各々のカルドポリマーにおける、各分散の温度位置を表 1 にまとめて示す。表より明らかなように、 α 分散温度（ガラス転移温度）はカルド構造を結ぶユニットの化学構造によって大きく変化することがわかる。poly(BPEF-TDI) の α 分散温度がもっとも高い。TDI ユニットが、用いた試料中では、高分子鎖

図 4 Poly(BPEF-CHDA) と poly(BPEP-CHDA) の動的弾性率および動的損失の温度依存性曲線

図 5 種々のウレタン系カルド型ポリマーの化学構造

表 1 Poly(BPEF-MDI), Poly(BPEF-TDI), Poly(BPEF-HDI), Poly(BPEF-CMDI), および Poly(BPEF-CHDA) の力学分散の温度位置 (T_{max}/K)

Sample	$T_{max\alpha}$ (K)	$T_{max\beta_2}$ (K)	$T_{max\beta_1}$ (K)	$T_{max\gamma}$ (K)
Poly(BPEF-MDI)	425	337	192	—
Poly(BPEF-TDI)	448	290	197	—
Poly(BPEF-HDI)	334	303	200	—
Poly(BPEF-CMDI)	413	346	194	—
Poly(BPEF-CHDA)	421	—	219	148

に剛直性を付与する効果をもっとも高いことがわかる。

β_2 分散はウレタン系にのみ観測される。また、その温度位置も結合ユニットの影響を受ける。最大の α 分散温度を示したもっとも剛直な poly(BPEF-TDI) が、もっとも低い β_2 分散温度を与えることは興味深い。この事実、 β_2 分散の分子運動性は主鎖自身の剛直性よりも、結合ユニットのかさ高さが強く影響することを示唆する。

β_1 分散はすべてのカルド型ポリマーにおいて観測され、その温度位置は結合ユニットの影響を受けない傾向がある。この分散は誘電緩和測定によって BPEF 構造の回転運動であることが推定された²⁰⁾。本実験に用いた試料には、BPEF 構造が共通して含まれていることから、 β_1 分散はカルド型ポリマー中における BPEF 構造の運動に起因することが支持される。

もっとも低温域に観測される γ 分散は、エステル系カルドポリマーにおいては大きな分散として観測されるが、ウレタン系カルドポリマーにおいてはその存在は判別しにくい。分散温度域が 150 K という非常に低温であることを考えると、 γ 分散は、たとえば、エトキシル基における C_2H_4 の回転運動、クランクシャフト運動のような小さなエネルギーで生じる、きわめて小さな単位の運動であろうと考えられるが、現在のところ、特定されるには至っていない。

4.4 カルド構造含有率の分子運動性に与える影響

カルド構造含有率を変化させるために、試料として (BPEF-MDI) と (PPG-MDI) との共重合体を用いた。すなわち、poly[(BPEF-MDI)_n-co-(PPG-MDI)_m] の組成比 (m/n : 1/7, 1/3, 3/5, 1/1, 5/3, 3/1) の異なる試料を用いた。その化学構造を図 6 に、動的粘弾性の測定結果を図 7 に示す。また、 α 、 β_2 、 β_1 、 γ 分散のピーク温度位置の組成比依存性を図 8 に示す。得られた結果をまとめると次のようになる。

(I) ガラス転移 (α 分散) 温度は、カルド構造含有率の減少とともに低下する。

(II) β_2 分散温度も同様にカルド構造含有率の減少とともに低温側にシフトし、その緩和強度も低下する傾向がある。とくに、BPEF 含有率がモル質量で約 30% ($m:n=3:5$) 以下の場合、 β_2 分散は観測されにくくなる。これは、主鎖に含まれる剛直なカルド構造割合の低下に伴い、主鎖

図 6 Poly[(BPEF-MDI)_n-co-(PPG-MDI)_m] の化学構造

図 7 Poly[(BPEF-MDI)_n-co-(PPG-MDI)_m] の粘弾性スペクトル

図 8 Poly[(BPEF-MDI)_n-co-(PPG-MDI)_m] の力学的分散の温度位置
(a) α 分散, (b) β_2 分散, (c) β_1 分散, および (d) γ 分散

のセグメント運動に起因する α 分散温度と、サブセグメントの分子運動に起因する β_2 分散温度がきわめて接近した結果であると思われる。

(III) β_1 分散温度は、すべての試料において、ほぼ同じ温度域で観測されるが、その分散領域における緩和エネルギーはカルド構造の減少とともに若干低下する傾向があることがわかった。

(IV) γ 分散は、本測定に用いたウレタン系カルド型ポリマーではほとんど観測されなかった。先のエステル系カルド型ポリマーの結果と併せて考えると、ウレタン系より比較的柔軟なエステル系により結合されたエトキシル基中の C_2H_4 回転運動が本分散温度において観測されるものと思われる。

しかしながら、ウレタン系カルドポリマーでも、BPEF部分を結ぶポリオール化学構造が変わると、たとえば、 $-O-(CH_2CH_2)-O-$ の (CH_2CH_2) を (C_4H_8) になると、 γ 分散の分散強度は大きくなる^{21), 22)}。

5. 残された問題

本稿において、カルド型ポリマーの化学構造が分子運動性に与える影響に関して、大まかではあるが、その傾向を見いだすことができたと思う。しかしながら、ここで扱われたカルド型ポリマーの化学構造は、ごく一部で、限られている。化学構造を変えたさらなる試みが必要であろう。その中には、先にも述べたように、ポリオール化学構造を変えること、フルオレン環を別の環構造にすること、などがある。

高分子の分子量も大きな影響を与えるのではないと思われる。カルド型ポリマーは、高分子量化することがきわめて困難であり、得られたポリマーはせいぜい10万であった。低温ぜい性と分子量の関係を検討することも残された問題のひとつである。

ここで調査した分子運動性は、微少ひずみ（線形粘弾性を示す）に対して得られたものである。ひずみが高い（非線形粘弾性を示す）場合の変形についての調査が必要である。ひとつの試みとして、われわれは、大きな変形に対して非調和項（弾性の非線形性）の導入を提案している²³⁾。

材料の変形様式（圧縮変形・引張変形など）が低温ぜい性破壊に与える影響についても調査する必要がある。これには、高次構造をはじめ、高分子が本来もつ特徴である異方性などが関与するのかもしれない。われわれは、現在、動的粘弾性実験を圧縮変形・引張変形の両モードで行っている²²⁾。また、超音波（縦波・横波）による検討も計画している。

ともあれ、クライオジェニック高分子材料の開発には、まだまだ、残された問題が多い。いま、その入り口にさし

かかったにすぎない。本稿が問題解決の糸口になれば幸いである。

文 献

- 1) 一色節也: 高分子, **26**, 563 (1977)
- 2) 矢野興紀: 和田八三久, 高分子, **30**, 705 (1981)
- 3) 和田八三久: 高分子, **34**, 32 (1985)
- 4) 矢野興紀, 山岡仁史: 高分子, **39**, 596 (1990)
- 5) 山岡仁史: 高分子, **42**, 262 (1993)
- 6) T. Aoki, T. Ishikawa, H. Kumazawa, Y. Morino: *Adv. Compos. Mater.*, **10**(4), 349 (2001)
- 7) E. F. Kharchenko, G. A. Mokeeva: MICC 90 (Moscow International Composites Conference), 1991, pp. 389
- 8) Y. Iwasaki, S. Nishijima, J. Yasuda, T. Hirooka, T. Okada: *Adv. Cryogenic Eng. (Mater.)*, **36**, 969 (1990)
- 9) Y. Iwasaki, J. Yasuda, T. Hirooka, K. Noma, S. Nishijima, T. Okada: *Cryogenics*, **31**, 261 (1991)
- 10) D. Evans, J. T. Morgan: *Cryogenics*, **31**, 220 (1991)
- 11) V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, and Y. S. Vygodskii: *J. Macromol. Chem.-Rev. Macromol. Chem. (C)*, **11**(1), 45 (1974)
- 12) 山田昌宏, 角本輝充, 矢野興紀, 田中 皓, 山岡仁史: 工業材料, **48**, 11, 93 (2000)
- 13) B. Li, L. A. Prexta, Z. Shen, S. Z. D. Cheng, F. W. Harris: *Polym. Prepr.*, **41**(1), 105 (2000)
- 14) 竹村康彦: 高分子, **49**, 834 (2000)
- 15) A. Tanaka, M. Yamada, M. Yamada, C. Yamaguchi, K. Nitta, H. Nakatani: *Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **41**, 429 (1998)
- 16) A. Tanaka, Y. Kozono, K. Nakano, M. Yamada, C. Yamaguchi: *Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **42**, 305 (1999)
- 17) 小園雄治: 修士論文 (滋賀県立大学), 2001
- 18) Y. Kozono, A. Tanaka, M. Yamada, C. Yamaguchi: *Polym. Prepr., Jpn.*, **49**(10), 2885 (2000)
- 19) K. Tokumitsu, A. Tanaka, K. Kobori, M. Kitamura, Y. Kozono, M. Yamada: *ACS PMSE Prepr.*, **87**, 263 (2002)
- 20) O. Yano: private communication (2000)
- 21) K. Kobori, A. Tanaka, K. Tokumitsu, Y. Kozono, M. Yamada, K. Nitta: *Polym. Prepr., Jpn.*, **50**(12), 3088 (2001)
- 22) K. Kobori, K. Tokumitsu, A. Tanaka, M. Yamada, K. Nitta: *Polym. Prepr., Jpn.*, **51**(4), 802 (2002)
- 23) A. Tanaka, Y. Kozono, M. Shiga, M. Yamada, C. Yamaguchi: *Polym. Prepr., Jpn.*, **50**(4), 693 (2001)