高分子新素材の現状と将来

加 藤 政 雄*

1. は じ め に

ナイロンの発明以来、高分子材料は約半世紀にわたり基幹材料として各種産業分野の発展に華々しく貢献してきた。しかしながら、第1次、第2次石油ショックを契機に、量、バルクに価値をおく従来の汎用材料から機能面、性能面を強調した高分子材料の開発へと新しい技術革新の動きが活発化している。これは、軽量、易加工性、耐食性、構造の易多様化性、多種機能の易付与性などといった高分子の多岐にわたる特性を極限まで追求した新素材を創出しようという動きであり、電気・電子・情報関連、自動車関連、航空・宇宙関連、海洋関連などの先端産業分野の要請とも相まって、より高度な機能、性能をもつ高分子材料の研究開発を進めようとするものである。すでに数々の新素材が開発、利用されつつあり、“夢の高分子材料”を求めて研究はさらに活発に進展している。

ここでは、高分子新素材のうち金属材料の代替をめざす高分子構造材料をとりあげ、それらの現状と将来について展望しようと思う。

2. エンジニアリングプラスチック(エンブラ)

20数年前に、du pont 社が“鉄への挑戦”と銘打ってポリアセタール(POM)樹脂を発売した。この樹脂は、それまでの汎用プラスチック(ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PSt)など)には見られない強度、耐熱性、耐衝撃性、耐疲労性、摩擦特性、寸法安定性、電気特性をもつもので、エンブラのさがけとなった。これを機に、より高性能な高分子材料がエンブラとしてつぎつぎ

に開発されるようになった。エンブラは、当初宇宙開発や軍用関係などのコストをあまり問題にしない分野だけで使用されていたが、その後、量産化が進み低コスト化がはかられた結果、需要分野は自動車、家電製品をはじめエレクトロニクス関連機器などへと拡大し、現代の最先端産業を担うようになった。最近では、特により高性能を求める航空機、軽量より良い乗り心地を求める乗用車の構造材料として、金属を置きかえてエンブラを大量に利用する動きが活発になってきた。

エンブラは、軽量で一体成形できるなどプラスチック固有の特性に加え、耐熱性、強度などを向上させた材料と、概略定義できよう。エンブラは、金属材料と比べると、金属材料の長所であるじん性や剛性が大きい、表面硬度が大きい、衝撃に強い、紫外線に強い、低コスト、耐熱性にすぐれ、不燃性であるなどの性質に対して劣るといわざるを得ない。また、汎用プラスチックと比べコスト面や成形性に関して制約がある。しかしながら、金属の弱点である重い、電気や熱を伝えやすい、複合しにくい、透明にならない、柔軟性や弾力性がない、量産加工しにくい、腐食しやすい、防振性がないなどの性質がエンブラにより実現できる。

エンブラは、連続使用温度によって汎用エンブラ、高性能エンブラ、超耐熱性エンブラおよびその他に分類される。

汎用エンブラは、連続使用温度 373~423 K (100~150°C)の樹脂で、いわゆる 5 大エンブラと称される POM, ポリフェニレンオキシド(PPO), ポリアミド(PAm), ポリカーボネート(PC), ポリブチレンテレフタレートがこれに属する。すでに成熟期に入っており、広範に使用されている。

高性能エンブラは、連続使用温度 423~473 K (150~200°C)の樹脂で、これから用途が急激に広がると考えられている。ポリスルホン(PSu), ポリフェニレンスルフィド(PPS), ポリエーテルイミド(PEI), ポリエーテルスルホン(PES), ポリアリレート(PAr), ポリエーテルケトン(PEEK), ポリ 4 フッ化エチレン(PTFE)などがこれに属する。樹脂によって耐熱性、機械的強度、

* 工業技術院繊維高分子材料研究所

Present and Future Aspects in New Polymer Materials; Masao Kato (Research Institute for Polymers & Textiles, Tsukuba)

Keywords: polymer structural materials, metal substitute, engineering plastics, super fibers, fiber reinforced thermosetting Plastics(FRTS), fiber reinforced thermoplastics (F RTP), polymer alloys, future prospects

1987年8月11日受理

摺動特性、耐薬品性、寸法安定性、バネ特性などが少しずつ異なり、用途によって使い分けが必要となる。

超耐熱性エンブラは、連続使用温度 523 K(250°C)以上の樹脂で、ポリアミドイミド(PAI)、ポリイミド(PI)などがこれに属する。PAI は射出成形がしにくい樹脂であり、PI は射出成形が不可能な樹脂なため粉末成形する方法がとられている。したがって、プラスチックの成形性という特色が失われているため、航空・宇宙、武器分野などにおける高耐熱性の要求される特殊な分野でのみ活用されている。

超耐熱性エンブラが一体成形を犠牲にしたため、期待されたほど需要を掘り起せなかったが、代って液晶状態を利用して射出成形できるようにした、ザイダー、ベクトラなどの全芳香族ポリエステル液晶ポリマー(LCP)が注目されている。LCP は、573 K(300°C)の耐熱性があつたり、機械強度がきわめて高いなど様々なすぐれた特性をもつため、上記の分類には入らないユニークなエンブラとして、今後の発展が期待されている。

エンブラメーカーにとって自動車市場の魅力は大きい。わが国で生産される自動車で、1 台にエンブラが新たに 1 kg ずつ使われるだけで、高価なエンブラが年に約 1 万トンも需要量が増えるからである。また、プラスチック 1 kg を使用して金属と代替すると自動車はほぼ 2 kg 軽量化し、10 万 km の走行でガソリン 22 dm³(22 L)節約できる勘定になるということであるから、今後は増々プラスチック化のピッチが進むことは間違いない。現在、エンブラの需要分野でトップは電気・電子機器分野で 40% 弱であるが、ついで自動車分野が 20% 強になっている。

3. 高強度・高弾性率繊維(スーパー繊維)

線状高分子で高い強度と弾性率を付与させるには、高分子鎖を 1 次元方向に高度に配向、結晶化させた繊維構造を形成させることが必要である。液晶性アラミド繊維のケブラー 49(引っ張り強度(σ) 2.8 GPa, 引っ張り弾性率(E) 135 GPa)は、まさにそのような構造を有する、強度でピアノ線($\sigma=2.7$ GPa, $E=200$ GPa)を超え、かつ 773 K(500°C)の耐熱性を有するスーパー繊維として登場した。その後、ケブラー 49 の性能の上をゆく繊維の開発をめざして研究が進められ、つぎつぎと新製品が生れている。ちなみに、液晶性の芳香族複素環状高分子のポリパラフェニレンビスベンツチアゾール(PBT)繊維は、 $\sigma=3.5$ GPa, $E=250$ GPa, 耐熱性 773 K 以上というケブラー 49 以上の驚異的な性能を有しているという。また、全芳香族ポリエステル LCP であるエコノール繊維は、 $\sigma=3.8$ GPa, $E=140$ GPa, 耐熱性 573 K(300°C)

と同様にすぐれた性能を有している。さらに、超高分子量ポリエチレン(PE)繊維のスペクトラは、耐熱性は低いが $\sigma=3.9$ GPa, $E=200$ GPa というきわめてすぐれた性能である。なお、無機高分子繊維として知られる炭素繊維では、PAN 系で $\sigma=3.4$ GPa, $E=450$ GPa, ガラス繊維では、 $\sigma=4.7$ GPa, $E=86$ GPa という高性能なものが得られており、すでに広範に利用されている。

これらの繊維は、後述の FRTS, FRTP などの繊維強化樹脂用の強化繊維、ロープ、タイヤコードなどとして用途が期待されている。

4. 繊維強化樹脂

繊維強化樹脂は、代表的な複合材料である。高強度・高弾性率、高じん性材料として多くの分野で使用されているが、単位質量当りの強度や弾性率が金属材料のそれと比較してはるかに高い材料が得られるため、最近、特に航空・宇宙並びに自動車の分野の構造材料として応用が拡大している。ちなみに、炭素繊維やアラミド繊維を用いる先端複合材料は、従来の航空機の機体用金属、アルミやチタン合金と比較して比強度および比弾性率が 4~5 倍も高い。これらの複合材料で機体の 20~40% を置きかえると、質量を 20% 軽減できるといわれている。

繊維強化樹脂には、マトリックスに熱硬化樹脂を用いる FRTS と、熱可塑性樹脂を用いる FRTP がある。以下にその概略を述べる。

(1) FRTS

マトリックスとして熱硬化性の不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が一般に用いられるが、特に高い耐熱性が必要とされる場合は、ビスマレイミド樹脂や PI 前駆体樹脂などが用いられる。

一方、強化繊維としてはガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維などが用いられる。また、ポリエステル系 LCP 繊維、高強度 PE 繊維も、前述のごとく強度や弾性率がアラミド繊維を上回るほどの性能であるため利用されるが、耐熱性がそれほどでもない(特に PE 繊維)ので、その FRTS の用途はヘルメット、ロープ、防弾チョッキなどに限定される。

ガラス繊維は、従来から不飽和ポリエステル樹脂と組み合わせで FRTS の主流を形成してきた強化繊維であるが、弾性率の低いのが欠点といえる。高強度・高弾性率をもつ炭素繊維または耐衝撃性の大きいアラミド繊維とエポキシ樹脂による FRTS は、高性能を要求される航空機をはじめスポーツ用品、釣り竿などに実用化が進みつつあり、その需要は増大している。

(2) FRTP

熱硬化性樹脂を使用する FRTS が汎用化する一方で、

熱可塑性樹脂をマトリックスとする FRTP の実用化と研究開発が活発化している。すでに、ガラス繊維を強化繊維とし、汎用プラスチックおよび上述の汎用エンブラをマトリックスとする FRTP が射出成形品やスタンパブルシートの形で製品化されている。

FRTP は FRTS と比較して性能面、製造面で 2 つの利点をもっている。その第 1 は、すぐれた弾性率と引張り強度であり、熱硬化性樹脂の欠点とされる“もろさ”を解決し、耐衝撃性およびじん性の向上も可能にすることであり、その第 2 は、熱可塑性樹脂の成形には反応をとまわないので、成形サイクルが短縮化され、すぐれた成形性が得られることである。FRTP は、むしろこの生産性を利点にした実用化であったといえる。

FRTP で大きな期待が寄せられているのは、マトリックスとして耐熱性、強度にすぐれた上述の高性能エンブラを使用することによる高性能、高信頼性の要求される航空・宇宙分野などに利用される先端複合材料の開発である。現在、最も研究が進み注目されている樹脂は PEEK で、炭素繊維と複合した場合の性能を炭素繊維/エポキシ樹脂系複合材料のそれと比較すると、強度、伸度とも倍近くの値を示し、疲労試験におけるクラック発生もきわめて少ないことが報告されている。

高性能エンブラを用いる FRTP の加工法や信頼性は、現状では未だ確立されているとはいえない。しかし、近い将来その特徴をいかした航空・宇宙分野での実用化は疑いのないところである。

5. ポリマーアロイ

前述したように、自動車へのプラスチックの適用は急速に進行しているが、最近では、外装用のボデーパネルの全部をプラスチック化する方向にある。

ボデーパネル用のプラスチック材料の有力な候補として、2 種以上のエンブラを混合して望ましい物性を発現させるポリマーアロイとよばれる高分子材料がある。アロイ化という技術は、それぞれの成分樹脂の特徴を生かせるだけでなく、しばしば成分樹脂よりすぐれた物性を発現させる。たとえば、現在話題になっているポリマーアロイとして非晶性 PPO/ナイロン 66 系(GE 社の GTX 900)、ABS/ナイロン(ワーナー・ケミカルズ社のエレミッド)などがある。GTX 900 は、471 K(198°C)における寸法安定性、機械的特性、衝撃強度にすぐれ、A クラスの表面状態を保持できる材料といわれている。また、エレミッドは、423 K(150°C)までの耐熱性をもつパネル用に適した材料ということである。このような材料の開発が可能になってきたのは、従来困難と見られていたナイロンと PPO やナイロンと ABS の相容性を改良することに成功したことで、GTX 900 の場合では、ナイ

ロンの連続マトリックス中に微細な PPO を分散させたことによるといわれている。

高性能なエンブラがつつぎと実用化されていくなかで、それらの組み合わせを含めてポリマーのアロイ化による新材料の開発にける夢は大きいといえよう。

6. 高分子構造材料の将来

1960 年代の宇宙開発の要請に応じて、前述の諸例を含めて考えられる高性能高分子のほとんどは実験室レベルで合成されてしまった観があり、今日では、新規な構造を有する高分子の開発はよりむずかしくなっている。これからの技術開発の方向は、実用材料としての易加工性を念頭においてこれらの諸構造をいかに組み合わせるか、グラフト並びにブロック共重合による改質、他種の高分子とのポリマーアロイ化、補強材との組み合わせなどが開発の焦点となり、増々活発化してゆくと思われる。とりわけ、今後は分子構造の改質によって、いかに低コスト化するかなどの実用可能な加工性発現のための設計や、民需で使用し得る高性能高分子材料としての原料モノマーの合成法、重合法、加工法の見直しが重視されよう。

しかしながら、一方において高分子の極限的な高性能化をめざす研究も重要である。前述のケブラー 49、PBT などは、高強力・高弾性率・高耐熱性繊維だが、共有結合でできている剛直高分子が 1 次元的に伸びきった結晶を形成しているため、繊維軸方向に対してきわめてすぐれた性能を示すが、これに比べ横方向や圧縮に対しては著しく性能が劣っている。グラファイト状の構造では、2 次元的に共有結合してできている高分子が層状に結晶を形成するわけであるから、2 次元的にすぐれた性能を発揮することになる。炭素繊維は、グラファイト構造をとっているといわれており、その強じんさがうなずける。しかし、材料の各方向に対してすぐれた性能を示す材料となると、共有結合が 3 次元的に規則正しく発達している必要がある。この構造は、まさにダイヤモンドに類似することになるが、このような 3 次元的完全さをもった高分子結晶材料が得られれば、本質的に信頼性の高い金属代替構造材料として使用できるものとなるであろう。

最近、米空軍が分子複合により等方的に強じんな材料を製造する画期的な方法を報告した。これは、液晶を形成する剛直、耐熱性の PBT と耐熱性だが非晶性のポリベンツイミダゾールとを溶媒に液晶形成の臨海濃度以下の濃度に溶解すると、両者がからみ合った状態で溶けた形になる。この溶液を、湿式で等方的または伸長して再生することにより分子レベルで複合されたシートができる。このシートの機械的性能、耐熱性はほぼアルミニウムに匹敵するという驚異的な材料で、今後の研究展開に

期待が寄せられている。

また、われわれは、ジアセチレンジカルボン酸とジアミンの結晶(ナイロン塩)の γ 線固相重合と、それに続く5 GPa(5 万気圧)下の熱重合処理により、2次元的な網目構造を有する高分子結晶材料の合成に成功している。この材料の重さは、鉄の1/7、ビッカース硬度が188で鉄の同132を大きく上回るというきわめて興味深いもので、将来の高性能材料創出の足掛りになるものと信じている次第である。

[略号]

ABS: ポリアクリロニトリル・ポリブタジエン・ポリスチレンブレンドポリマー
FRTP: 繊維強化熱可塑性樹脂
FRTS: 繊維強化熱硬化性樹脂
LCP: 全芳香族ポリエステル液晶ポリマー

PAI: ポリアミドイミド
PAm: ポリアミド
PAN: ポリアクリロニトリル
PAr: ポリアリレート
PBT: ポリパラフェニレンビスベンツチアゾール
PC: ポリカーボネート
PE: ポリエチレン
PEEK: ポリエーテルエーテルケント
PEI: ポリエーテルイミド
PES: ポリエーテルスルホン
PI: ポリイミド
POM: ポリアセタール
PP: ポリプロピレン
PPO: ポリフェニレンオキシド
PPS: ポリフェニレンスルフィド
PSu: ポリスルホン
PSt: ポリスチレン
PTFE: ポリ-4-フッ化エチレン

<新 刊 案 内>

Phase Transformations

E.C.Aifantis J.Gittus 編

本書は、1983年8月ニューアークで開催された、相変態に関するシンポジウムの講演に基づいてまとめられたものであり、特に理論物理、金属および材料学、統計力学、応用数学などのそれぞれの立場で第一線で活躍している研究者が、相変態研究の現況と最新の結果について解説しており、次の14編の論文より成る。

1. Statistical Mechanics of First Order Transitions (J.L.Lebowitz).
2. Differential Renormalization Group Generators to Multicritical Phenomena and Critical Dynamics Far from Equilibrium (T.T.S. Chang, D.D.Vvedensky and J.F.Nicoll).
3. Dissipative Structures in Chemical Systems as Non-equilibrium Phase Transitions (D.Walgraef, P.Borckmans and G.Dewel).
4. A Model for the Qualitative Description of Martensitic Transformations in Memory Alloys (R.Lohmann and I.Müller).
5. Phase Transitions in Shape Memory Alloys and Implications for Thermal Energy Conversion (R.Banks).
6. Martensitic Transformation as a Deformation Process (W.S.Owen).
7. Elastic Fields of Inhomogeneous Precipitates (W.C.Johnson and J.K.Lee).
8. The Equilibrium of Two Solid Solutions

Across a Coherent Interface (F.C.Larché).

9. On Certain Phase Transition Related Problems in Metallurgy. I. Nonlinear Effects in Spinodal Decomposition (T.Tsakalokos).
10. On Certain Phase Transition Related Problems in Metallurgy. II. Stress-Induced Interactions in Interstitial Solid Solutions (T.Tsakalokos).
11. Micro- and Macroscopic Aspects of Unstable Plastic Flow (Y.Estrin and L.P.Kubin).
12. Numerical Integration of a Riemann Problem for a van der Waals Fluid (M.Slemrod and J.F.Flaherty).
13. Numerical Methods for Solving Stefan Type Problems (A.D.Solomon).
14. On the Mechanics of Phase Transformations (E.C.Aifantis).

以上のように、非常に基礎的な分野から実用材料としての応用分野まで幅広い内容が掲載されており、内容もかなり高度である。したがって、相変態に関する総合的な解説・入門書というより、むしろこの分野に興味のある研究者に対する専門書として、現状と問題点を把握し、今後の研究の参考にするのに有用である。(K.I.)

[14.5×22.5 cm 302頁 1986年 £44.00 Elsevier Applied Science Publishers, London]