ポリマーの強さはどこまで上がる —分子理論の立場から—

田 代 孝 二

1. はじめに

ポリマーの「強さ」には、その材料の「変形のしにくさ」と「破壊のしにくさ」の両方が含まれる。前者は弾性率の大小によって表現され、後者は破壊強度によって代表される。両者は決して互いに無関係ではなく、例えば完全に欠陥のない理想的な低分子単結晶の場合には、破壊強度 σ_t とヤング率 E との間には、おおそ $\sigma_t = E/10$ の関係が理論的には予想されている。高分子の破壊強度の理想値を論じることが現時点では相当に困難であるが、この式を参考にすると、分子レベルからより明瞭な議論のできる弾性定数についてまず考察することが、「変形のしにくさ」、「破壊のしにくさ」の両方に対する目安として有効である。本小論では、まず高分子結晶の弾性定数と構造との密接なかわりを分子論的に詳しく論じ、ついで高分子結晶の破壊強度を量子化学計算を通じて考察する。そして、これまでに蓄積してきたさまざまな知見を基に、高分子結晶の力学物性をさらに優れたものとするための分子設計について考えてみる。

2. 高分子力学物性の理論的扱いのための手だて

高分子の力学物性、特に弾性定数を考えてみる。結晶、非晶…と複雑に絡み合った高分子集合組織をそのまま対象としても現時点では手こずるだけである。やはり構造の整った結晶域から始めるのが最も

基本的で、かつ厳密な議論が可能であり、高次組織へ展開を計る上での重要な情報を網羅してくれる。しかも、その高分子がとり得るであろう弾性定数の極限值を与えてくれる。アプローチ法としては、結晶領域における立体構造を予想し(可能な場合にはX線解析結果などとの比較をし)、そして弾性定数を計算することになる。

その手順を概略すると次のようになる。まず対象とする高分子の化学構造式を書きあげる。この構造式をコンピュータに入力し、すべての原子に自由度を持たせて最もエネルギーの低い状態をサーチする。ただし、今の場合は結晶状態での立体構造を考えるわけであるから、分子鎖軸方向には規則的にねじれ角度などが繰り返すという条件を課する(周期的境界条件)、もちろんこの場合、いくつかのモノマーが1繊維周期に含まれると仮定するから条件は異なってくる。また原子間相互作用として用いるポテンシャル関数の形によっても結果は異なってくる。最近、データ入力極めて容易なプログラムが数多く市販されるようになってきた。我々は Professional Polygraf (Molecular Simulations, USA, Version 3.21) や Cerius 2 (MS, Version. 2) をワークステーション IRIS-Indigo の上で使用している。こうしてエネルギー極小化を行った結果、いくつかの安定な構造が得られるはずである。そのおのおのについて分子鎖軸方向あるいは3次元方向のヤング率を計算する。この計算法には大きく分けると3通りの方法がある。一つは、Born らによって開発発展された

格子力学法であり,^{1,2)} 一つは最近のコンピュータの著しい進歩によって急速に発展しつつあるポテンシャル関数の二次微分法である³⁾。さらに分子動力学法とゆらぎ理論を組み合わせた方法もある⁴⁾。詳細は各文献を参照されたい。

3. 高分子鎖のコンホメーションと鎖軸方向のヤング率

高分子のヤング率の中でも最も大事な量は分子鎖軸方向のそれである。分子鎖のコンホメーションすなわち立体的形態と間の密接な関係についてはほぼ完全に理解されているといっても過言ではなく、未知の高分子物質についても、構造さえ判明すれば、そのヤング率を相当の精度でもって理論予測できる段階に到達している。代表的ないくつかのポリマーについて眺めてみると次のようになる。図1には、分子鎖を引っ張ったときの変形の様子の理論的予測を示した。なお、図中の％は、分子鎖に与えられる変形エネルギーが、どのような内部構造パラメーター（結合長や結合角など）に、どのような割合で分布するかを示したものである（歪みエネルギー分布）。

3.1 ポリエチレン (PE)

分子鎖は全トランスの伸びきり形態をとっており、軸方向の引っ張りによってCC骨格結合長の伸びとCCC結合角の変化がほぼ同程度の寄与で生じている。このような変形様式とともに分子鎖がスリムであることが手伝って、PEのヤング率は約310 GPaと極めて高い。同様のことはポリ（ビニルアルコール）、ポリジアセチレンなどについてもいえる。ただし、これらは大なり小なりH原子よりも大きな側鎖を有しており、その分ヤング率は小さくなっている。PEと同等、というよりはむしろ高いヤング率を与えるのがポリアセチレンである。ジグザグ形態の骨格はCC一重および二重結合の繰り返す電子共役から構成されており、しかも側鎖がH原子だけで分子鎖有効断面積は小さい。理論計算は430 GPa [(1)の方法]～657 GPa [(2)の方法]と予想している（実測値はまだ不明）。

3.2 ポリプロピレン (it-PP), ポリオキシメチレン (POM)

いずれも伸びきり構造からある程度短縮したらせん形態をとり、変形は主に力の定数の小さい骨格

図1 さまざまな高分子鎖の引っ張りによる変形の様子。数字は歪みエネルギー分布^{1,2)}

CC（またはCO）結合周りのねじれおよび結合角CCC（COC）変化によって引き起こされる。従って、ヤング率はかなり小さい。it-PPは40 GPa、POMは約75 GPaである。さらに1桁低いヤング率を与えるポリマーにポリ（エチレンオキシベンゾエート）（PEOB） α 型やポリ（トリメチレンテレフタレート）（P3GT）が挙げられる。どちらもよく似た形態をとり、一つのモノマーを単位とする大きなジグザグの形である。しかも、このジグザグはメチレン

部分のねじれで形成されており、分子鎖を引っ張ると、この柔らかいねじれ角の変化によって分子鎖が伸張される。このような変形機構のためにヤング率は極めて小さく、約2 GPa程度しかない。

3.3 剛直高分子

ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)や芳香族ポリエステルはベンゼン環とアミドあるいはエステル基を骨格結合内に有し、ほぼ伸びきった形態をとる。ただしこれ等は基本的にはポリエチレンと同等と見なせるジグザグ構造であり(ベンゼン環などを一本の結合とみなす)、しかもジグザグの腕がかなり長いために変形はPEよりもはるかに容易に起こり、結果としてヤング率は200 GPa前後である。これに対し、ポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)(PBO)やポリ(p-フェニレンベンゾビスチアゾール)(PBT)はベンゼン環と複素環の繰り返しからなる、本質的にはまっすぐな直線状高分子であ

り、引っ張りによる変形もこれらの環の内部変形によって大部分が受けもたれている。従ってヤング率もPBO460 GPa(実測値477 GPa)、PBT405 GPa(実測値395 GPa)と極めて高い。

3.4 セルロース

グルコース環の繰り返しからなるこのポリマーは、化学構造から予想される以上に高いヤング率を有する(計算値162~168 GPa, X線実測値90~140 GPa)。環同士は分子鎖軸に沿ったOH...Oの水素結合で結ばれており、この水素結合を切断するとヤング率は約40%も低下してしまう。いかに分子内水素結合が重要な役割を果たしているかが分かる。

4. 外力印加に伴う高分子鎖の変形メカニズム

以上のように、ヤング率の大小を外力印加に伴う分子鎖の変形の様子とのかかわりの中で考察した。このように理論的に予想した構成原子の変位あるいは結合長や結合角の変化を実験の立場から証明する一つの有効な手法として、外部下で赤外ラマンスペクトルを測定する方法がある。特に高分子主鎖に直接関係した振動モードの振動数が分子鎖変形につれてシフトしていく。例えばPEやPOMは緊張とともに、それぞれ骨格結合長や結合角、あるいは内部回転に関連した振動バンドが大きく低波数シフトする(図2)。この大きな波数シフト $\Delta\nu$ を示す振動モ

ードにかかわっている内部座標は、引っ張りに際して大きな歪みエネルギー分布(SED)を示す内部座標とほぼ対応している。理論的には、引っ張り変形に伴う力の定数の変化と幾何構造変化とを取り入れた、いわゆる準調和近似の下で $\Delta\nu$ とSEDの関係が導かれる:

$$\Delta\nu \sim B (\text{SED})^{1/2} (f'/f_0)$$

ここで、力の定数 f が $f=f_0+f'\Delta R$ の形で内部座標 R の変化 ΔR と結びついていると仮定した。最初の項 B は、構成原子の直交変位座標(ΔX)と内部変位座標(ΔR)との間の係数であり($\Delta R=B\Delta X$)、分子の幾何構造に関係している。うしろの項(f'/f_0)は、 f_0 が小さい、つまり柔らかい内部座標が大きな波数シフトを示すこと、しかし、非調和効果 f' が大きければ、たとえ f_0 が大きくてもシフトが大きいことを示している¹⁾。

このように変形下での振動スペクトル変化を追跡することによって分子鎖の変形機構を明らかにすることができる。しかし、振動スペクトルは、ある意味で間接的な情報しか与えてくれない。なぜならば、振動数には力の定数の変化と分子鎖幾何構造の変化の両方の寄与が複雑に絡んでくるからである。引っ張りによる原子変位の様子をより直接的に見るための最もよい方法は精密なX線構造解析である。しかし、一般の結晶性高分子では、X線反射は非常に数が少なく、かつブロードであるため、とてもこのような細かい議論はできない。特別な例として、高分子巨大単結晶のできるポリジアセチレンについて得られた最近の結果を紹介する。イメージングプレートと呼ばれている測定装置を利用することによって、ポリジアセチレン単結晶の分子鎖軸方向に張力を与えた状態でのX線振動写真を撮ることができる。集めた約6,000個の反射データを用いて、精密構造解析を行った。こうして初めて解析に成功した、張力印加に伴う内部座標(結合長や結合角)の変化を図3(右)に示す⁵⁾。分子鎖の引っ張りにより骨格の一重および三重結合が伸び、同時に二重結合まわりのC=C結合角が広がる。そして側鎖Rとの間で作る角度C-C-Rがその分狭くなる。この原子変位は、まさしく格子力学法によって理論的に予測したポリジアセチレン分子鎖の変形機構(図3(左))に対応したものである。

5. 高分子結晶破壊強度の量子化学的計算

図2 引っ張りに伴うポリオキシメチレンのラマンスpekトル変化

図3 引っ張りによるポリジアセチレン分子鎖の変形機構。(左)格子力学に基づく計算, (右)X線構造解析結果

図4 ポリメチレン分子鎖の破断の模式図 (PM3)

これまでの節では高分子結晶の微小変形領域での性質と構造とのかかわりを眺めてきた。さらにどんどん分子鎖を引っ張っていった場合、ついには結合が切れ、分子鎖は切断破壊されることになる。このプロセスを量子化学計算によって調べてみた⁶⁾。一

例として全トランス型ポリエチレン単分子鎖の引っ張り変形を眺める。モデルは単純化し図4のように 6CH_2 あるいは 14CH_2 単位が周期的境界条件のもとで繰り返す無限高分子鎖を考えた。計算には最新の半経験的分子軌道計算法であるPM3法を適用し

た。繰り返し周期 L を徐々に増加させ、その各段階での(すなわち歪み一定条件下での)最適化構造を求める。図5は結果として得られた生成エネルギーの歪依存性である。歪み約40%の大変形領域に至るまでは放物線的な曲線に従い($U = (1/2) k\epsilon^2$)、初期ヤング率はおおよそ 320 GPa となった。歪み40%を越えるとエネルギーは急激に低下し、その後はほぼ一定となる。そのエネルギー値は、孤立した $6CH_2$ や $14CH_2$ 単位について計算した値とほぼ一致し、電荷分布や結合長、結合角なども孤立セグメントのそれと合致している。図4に変形の様子を示す。初めは均一変形が起きているが、歪み40%以上では隣接した6(14) CH_2 単位の間で結合の切断が起こり、その部分の炭素原子は sp^2 軌道の性格を呈し、ラジカルとして安定化する。図5(a)の曲線を歪みで微分し、応力と歪みの関係としてプロットし

たのが図5(b)であり、歪み40%付近で応力が最高値を示す。この値が破壊強度 σ_f であり、ポリエチレンに対して約45 GPaとなった。超高弾性率PEに実測されている強度は最高で約6 GPaであり、果たしてどこまで、この極限値に迫り得るか、今後が楽しみではある。

6. 3次元方向に強さをアップさせるためには?

上で論じたさまざまなポリマーはいずれも基本的には一次元性の強いもので、すでに指摘したように分子鎖軸方向のヤング率に対して垂直方向のそれは1~2桁も小さい。このことは強度についてもいえ、繊維を曲げると比較的簡単に破断が生じる。どの方向にも強いポリマーをいかにして組み立てればよいのか。数年前に Dowell は PBO など剛直高分子主鎖に側鎖としてやはり剛直なポリマーセグメントをつけ、隣接したポリマー鎖間でセグメント同士を櫛の歯のようにかみ合わせることで、極めて剛直なポリマー材料ができると理論的に提案した⁷⁾。しかし、上述したように、我々が長年蓄積してきた経験によると、主鎖から離れた位置での、側鎖同士の間の非結合原子間相互作用(あるいは水素結合)のような弱い力では、主鎖の強化には決して結びつかず、分子鎖を太らせるだけと考えられる。事実、主鎖に PBO を用い、側鎖に例えばベンズアミドをつけ側鎖間に水素結合ができるようにしたモデルなど、いくつかについて3次元弾性定数を計算したところ、予想通り主鎖軸方向のヤング率が低下しただけで、分子鎖間方向には通常の小さい値しか得られなかった。では、どうするか。ダイヤモンド結晶は炭素原子間が一重結合で結ばれていながらも4面体がうまく無限に組み合わせられた構造をしているがゆえに、最も剛い物質となっている。少しでもこの構造に近付くことが一つの方法と考えられる。そこでまず、PBO を主鎖とし、隣接鎖のフェニレン環同士およびベンゾビスオキサゾール環同士を短いアルキル鎖やアセチレン基で縦横に共有結合したモデルをコンピュータでこしらえた。エネルギー最小化の後、二次微分法で3次元弾性定数を計算した。これらはいずれも主鎖方向に約400 GPa、垂直な方向に160~370 GPa と非常に高いヤング率を示すという計算結果が得られた。従来には考えられなかった、極めて高い値がいずれの方向にも予想されたわけであるが、詳細に結果を眺めると約30~40 GPa と極

図5 (a)ポリメチレン分子鎖のポテンシャルエネルギーの歪み依存性、(b)(a)の微分により得られた応力の変化

図6 平行配列した高分子鎖間への3次元架橋の導入

cross-linked Poly-p-Phenylene

cross-linked Polyacetylene

図7 3次元架橋したポリ-p-フェニレン（上）とポリ
アセチレン結晶

端に小さい方向がある。当然、この方向が弱点となるはずである。そこで、より確実に全方向に剛い、しかもできるだけ構造の単純な3次元架橋モデルを

作る方式を見出した(図6)⁸⁾。これは、例えばPBO分子鎖のフェニレン環およびオキサゾール環から出ているH原子をC原子に置き換え、隣接鎖同士をできるだけ短く一重ないし二重結合で結んでいったものである。図7にポリアセチレンとポリ(p-フェニレン)に適用したモデルを示す。これらのモデルについてヤング率を計算したところ、700~1900 GPaと、どの方向にも想像できないほどの高い値が計算された。同じポテンシャル関数を用いて計算したダイヤモンド結晶の値約1030 GPa(実測値1050 GPa)とほぼ同程度あるいはその2倍近くにも及ぶ大きさである。これは、できるだけ短い3次元架橋構造を採用したと同時に共役二重結合系が全体に張り巡らされた構造であることに起因していると考えられる。全方向に電子共役の発達した化学構造をしており、全方向に高い電気伝導性や高耐熱性も期待される。しかし、では、この材料は実際に合成できるのであろうか? To be or not to be…… That is the question!?

参考文献

- 1) 田代孝二; 高分子論文集, 49, 711 (1992)
- 2) K. Tashiro; Progr. Polym. Sci., 18, 377 (1993)
- 3) G. C. Rutledge, U. W. Suter; Polymer, 32, 2179 (1991)
- 4) J. R. Ray; Comp. Phys. Rep., 8, 109 (1988)
- 5) 田代孝二, 西村浩和, 小林雅通; 高分子学会予稿集, 44, 3085 (1995)
- 6) K. Tashiro, to be published.
- 7) F. Dowell; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 134, 33 (1989)
- 8) 田代孝二, 小林雅通, 矢吹和之; 高分子論文集, 51, 265 (1994)

田代 孝二 (たしろこうじ)

昭和48年大阪大学大学院理学研究科博士課程(高分子専攻, 理博)修了, 同54年大阪大学理学部助手, 平成2年講師, 同6年助教授, 現在に至る。専門は高分子の構造と物性の分子論的考察。(大阪大学理学部, 〒560 豊中市待兼山町1-1, TEL. 06-850-5455, FAX. 06-850-5453)