高 強 度 有 機 材 料

井 口 正 俊*

High-strength Organic Materials.

Masatoshi IGUCHI*

During the last decade, proofs have been given to the theoretical anticipation in that organic materials, *viz.* linear polymers, can be as strong as metals and inorganic materials if molecules are arranged parallel in a highly crystalline state. They include highly oriented fibres of aromatic polyamides and polyethylene, the whisker-type single-crystal of polyoxymethylene, etc. which enjoys the Young's modulus of >100 GPa. In this article, discussion is made firstly on the theoretical Young's modulus of polymers with respect to their conformation and secondly on the super-molecular structure emphasizing the importance of the latter for the bulk properties. Then, various approaches to the development of high-strength materials are reviewed with reference to the recent progress, covering the super-drawing of flexible polymers, the liquid-crystal spinning of aromatic polymers, the direct synthesis of polymer crystals from monomers, etc.

1. はじめに

力学的に強い材料の獲得は人類が最も古くから追求したテーマのひとつで、石器時代、青銅器時代、鉄器時代といった時代区分には、それぞれの時代に実用化された材料の名前が冠せられている。自然界に得られる最も手近な素材の一つである石は道具を作るための堅い材料として、また建造物を構築するための構造材料として有用であったし、精錬という比較的単純な操作によって得られる金属は、強いのみならず種々の形態に自由に細工できるところから、高性能材料としてあらゆる分野に新しい用途を開いた。動植物が産生し有機物と定義された材料も石と同じ長い歴史をもつ。しかし、構造材料としての木材、一次元抗張力材料として靱皮繊維等はその軽量性、柔軟性が買われて独自の使われ方をしたものの、強さおよび耐風化性の点では石や金属に比して明らかに劣勢であり、時代の代名詞となり得なかった理由の一端はこの辺りにあるのかもしれない。

近年、というより僅かにこの10年間に漸く有機材料が強さでもって金属や石に匹敵し得る時代を迎えたが、その主役は天然には存在しない有機物、特に巨大分子

(macromolecule, 以下、高分子の語を使う)であって、その誕生は現代的錬金術ともいえる有機合成化学の所産である。しかし、その育成には高分子科学およびその周辺の結晶学、物性物理学等の貢献も大であった。その理由は、有機分子を材料として仕立てる場合には、その一次構造に加えてその集合状態あるいは高次構造が重要であることによる(これは染料や医薬といった伝統的な有機化合物の場合、分子の一次構造のみが性質の決定に与かるのと対照的である)。因みに、高分子に最も基本的な共有結合の一次元的な連鎖が、理想的な結晶を形成した場合に現実の数10倍に及ぶヤング率を発揮しうるのは、高分子の概念の確立以降つとに予測されていた。理想結晶あるいはそれに近い高次構造へのアプローチに半世紀を要した訳である。結晶の例としては幾つかの固相重合生成物や結晶化重合生成物を、繊維形態の例としては液晶紡糸アラミド(芳香族ポリアミド)繊維、ゲル延伸超高分子量ポリエチレン繊維等を数えることができ、最近では剛直なポリマーのマイクロフィブリルで補強した分子複合体二次元材料が注目を集めている。そして折から新素材の重要性が唱えられている中で、軽くて強い有機高強度材料の開発にも多くの期待が寄せられている。

本稿への編集委員会からの注文は、以上のような背景についての解説と最近の研究のレビューを行うようにとのことであった。しかし、分野が広く研究も多岐にわたっていることから、文献網羅主義を捨てて筆者の消化し

* 繊維高分子材料研究所 第3部構造物性研究室 ()

* Research Institute for Polymers and Textiles, ()

得る範囲で記述を試みることにし、詳細については個々の主題に関する総説や原論文を参照されたい。なお、これと類似の趣旨の記事を2年前に別誌に献げた¹⁾。敢えて同工異曲を避けることなく最近の進歩を含めた内容としたいので、重複はお許し願いたい。

2. 高分子材料の位置づけと特徴

最初に、身の周りにある高分子材料あるいは最近開発された高分子材料が金属や無機材料と比較してどの程度の性能のものであるか、弾性率と耐用温度を軸として図1に示す。まず耐用温度をみると、金属や無機の材料が概ね500°C以上であるのに対して、高分子材料の場合には汎用プラスチックと呼ばれる単結合骨格のポリマーではたかだか120~130°C、主鎖に環構造を含むエンジニアリングプラスチックでも500°Cが限界と見られる。これは、ある意味では単結合を多く含む有機物の負う宿命であろう。

次に弾性率についてみると、通常のポリマー成形品の値はたかだか10 GPaである。これらはシート形状のものを含めて特定の方向に荷重を担うことを目的としておらず、等方的な材料である。いうまでもなくフレキシブルで軽量、かつ加工性に富むことを特徴とし、本来、金属や無機とは趣を異にする材料である。これに対して、ポリオキシメチレン(POM) ウィスカー、固相重合ジアセチレン誘導体のようなマクロ結晶や、アラミド繊維、ゲル延伸ポリエチレン繊維のような分子鎖が然るべく配向した高次構造のものでは、一方向ながら並みの金属や無機物と同等のレベルに位置している。更に最新のポリパラフェニレンベンツビスチアゾール(PBT)は繊維でスチール以上の、またこのポリマーのマイクロフィブリルで強化した分子複合体は二次元形状でアルミニウム並みの弾性率を達成している。

ゲル延伸ポリエチレンやポリオキシメチレンウィスカーの弾性率が、同一物質の成形品に比べて格段に大きい

Fig. 1 Young's modulus/heat durability of various materials¹⁾.

- : polymers, non-oriented
- △ : polymers, oriented
- : metals and inorganics, non-oriented
- ▲ : inorganics, oriented

Table 1 Young's modulus of polyoxymethylene.
(experimental and theoretical)

Sample	Young's modulus (GPa)	Evaluating method
Mould	3	
Fibre	7	
High-pressure extrudate	24 ²⁾	Three-point flexural test
Super-drawn fibre (conventional heating)	35 ³⁾	Tensile test
Solid-state polymerized trioxane	47 ⁴⁾	"
Super-drawn tape (microwave heating)	60 ⁵⁾	"
Whisker	>100 ⁶⁾	Composite reinforcement
Crystalline part	53 ⁷⁾	Load-lattice expansion (fibre)
"	189 ⁸⁾	Longitudinal acoustic mode (bulk)
"	153 ⁹⁾	Neutron inelastic scattering (poly-trioxane)
"	105 ¹⁰⁾	Low temperature load-lattice expansion (fibre)
"	100~120 ¹¹⁾	Shrinkage (super-drawn tape)
Theoretical	90 ¹²⁾	Calculation
"	81 ¹³⁾	"
"	150 ¹⁴⁾	"

ことは注目すべきである。このような材料の素性や加工履歴による力学性能のちがいは他の材料にみられぬ線状高分子の特徴で、第一に分子の異方性が原因である。すなわち分子鎖方向は結合エネルギーの大きな共有結合で結ばれているものの、分子間力はこれより遙かに結合力の小さなファンデルワールス力(時に水素結合やイオン結合等が共存)であり、線状分子からなる等方的結合構造はトポロジカルにあり得ない。結晶格子が分子単位というより平行に配列したセグメント単位で形成される事実は、すでに高分子説の確立期、当時開発されたばかりのX線回折によって見出されていた。第二の原因は、多かれ少なかれ屈曲性に富み、かつ長さの不揃いな巨大分子の結晶化は低分子の場合と異なって本質的に困難なこと、上述のセグメント単位で結晶格子をつくる特徴に関係し、条件次第で種々の高次構造をつくることである。

素性または履歴による力学特性の差異は図1に瞥見したが、表1に各種 POM 試料の弾性率を掲げる。このポリマーには通常の9/5らせんとは別の結晶型(2/1らせん)も知られているが、この表の試料の結晶型はすべて前者である。そして、X線回折や密度測定にデータに「結晶部分+非晶部分」といった2相モデルを適用した「結晶化度」は低いものでも70%をくだらない。また、成形物を除いた試料はすべて配向試料で、X線や複屈折から得られる「配向度」も少なくとも95%以上の筈である。したがって、弾性率の10倍以上の隔たり

に代表される力学物性の違いは単に結晶化度とか配向度とかいった総括的な因子だけでは説明できず、その解釈には結晶部分の形状と配向、非晶部分の状態等を含めた高次構造の考慮が必要となる。

等方的な原子によって構成される一般の金属や無機物の場合にはこのようなことは起らない。大抵の場合、成長結晶のサイズが大きい小さいか、単結晶であるか多結晶であるかが構造的な違いであって、材料物性に影響するのは主として結晶欠陥や粒界の状態である。ただし無機物でも炭素の場合、特に有機物の炭化によってえられる炭素繊維の場合には、焼成の条件や程度によって構造が変化するし、共有結合が網状に広がったグラファイト面の配向やサイズも性能の支配因子となる。なおダイヤモンドはよく知られているように炭素原子が4本ずつの手で結ばれた立体構造をとっており、物性的に共有結合からなる物質の頂点に位する。そしてダイヤモンドには一次構造、高次構造といった区別は必要ない。

3. 力学特性にすぐれた一次構造

さて、有機高分子材料が潜在的にどの程度の可能性もっているのだろうか。構造化学が教える通り、共有結合の繰返しを骨格とする一次元分子の変形には次の機構が関係する。すなわち、(1) 結合の伸長、(2) 結合角の変角、(3) 単結合を軸とする内部回転、の三つである。結晶状態における個々の分子が変形に対してど

Table 2 Young's modulus of polymeric materials.

Conformation type	Material	Young's modulus (GPa)	
		Theoretical	Exp. achievement
Straight	Cumulene	1 273 ¹³⁾	—
	Poly-yne	960 ¹³⁾	—
	Poly-paraphenylene	275 ¹⁶⁾	—
	Poly-paraphenylene benzobisthiazole	371 ¹⁶⁾	250 ¹⁷⁾
Planar zig-zag	Polyethylene	316 ¹⁵⁾	220 ^{18, 19)}
	Polyvinylalcohol	287 ¹⁵⁾	—
	Nylon 6 (α -type)	312 ¹⁵⁾	—
	Poly-methaphenylene isophthalamide	90 ¹⁵⁾	10
	Poly-paraphenylene terephthalamide	182 ¹⁵⁾	131
	Poly-parabenzamide	163 ¹⁵⁾	134
	Poly-ethylene terephthalate	95 ¹⁵⁾	21 ²⁰⁾
	Poly-ethylene oxybenzoate	2.4 ¹⁵⁾	—
Helix	Polyoxymethylene	150 ¹⁴⁾	100 ⁶⁾
	Polypropylene	49 ¹⁴⁾	21 ²⁰⁾
	Poly-4-methyl-1-pentene	2.6 ¹³⁾	—

れだけの抵抗を示すか (すなわち分子鎖の弾性率が幾らであるか) は、結晶状態において分子がどのようならせん構造をとるか、そして変形の際の三者の兼合いがどのようになるか、に関係する。この計算はX線結晶学ならびに分光学の進歩とともに1960年頃から盛んとなり、分子内パラメータとらせんパラメータの関係に三つのバネ定数を適用して求める方法が一般化されている。これらの変形のパネ定数に対する知識は分光学における振動解析から得られており、オーダー的に(1), (2), (3)の順に一桁ずつ小さいことに注意すべきである。なお、結晶の弾性率としては、個々の分子の占める断面積をも考慮する必要がある。詳細は専門家に譲り^{13, 15)}、ここでは定性的に幾つかの例を考えてみよう。表2に幾つかのポリマーについての弾性率を掲げた。

変形機構のうえで最も単純な分子は、共有結合が直線をなす真の意味で線状の分子構造のもの、例えば cumulene 1 および poly-yne 2 であろう。

この分子を引きのばす場合には、当然ながら(2), (3)の変形は働かない。したがって1の分子鎖の弾性率は二重結合そのものの弾性率 (バネ定数×結合長/断面積) に等しく、然るべき数値を当てはめれば、

$$4.5 [\text{mdyn}/\text{\AA}] \times 1.34 [\text{\AA}]/10 [\text{\AA}^2] \rightarrow 1273 \text{ GPa}$$

という巨大な値となる。2についても単結合と三重結合

のバネの直列を考えればよく、この場合でも 960 GPa が見積もられる。そして、これらは線状分子に可能な最強の力学性能と考えられる。これら分子は、有機化合物と呼べないかもしれず、現実にポピュラーなものではないが、少なくとも2については、導電性への興味から“有機化学者”によって合成の試みがなされている²¹⁾。

これほど徹底しないまでも主鎖が直線的な構造の分子として具体化されたものが、前述の PBT 3 で、変形には部分的に(2)の変形 (環の歪み) も関与する。

しかし、1982年に米空軍研究所から発表されたこのポリマーは、理論弾性率 371 GPa と見積もられ、現実の弾性率 250 GPa という史上最強の繊維が得られている。同時に開発されたポリパラフェニレンベンツビスオキサゾール (PBO, PBT の S が O で置き換った形) の弾性率も同程度と考えられる。

ポリパラフェニレン 4 は従来材料となるような高重合体が得られていなかったが、最近英国 ICI からその成功が報告された⁴⁹⁾。理論弾性率は 275 GPa と見積もられている。

PEの平面ジグザグのような結晶中での分子の主鎖が平面に乗るタイプのものの変形でも、(3)の単結合を軸とする内部回転は省かれ、(1)の結合の伸長および(2)の結合角の変角だけが関与することになるので、一般に分子類あたりの弾性率は相当に大きい。そしてPEやナイロン、ポリビニルアルコール(PVA)のような側鎖がないか、あるいは小さいために単位断面積が小さく、かつ分子全体に応力が分散するタイプのものでは、およそ300 GPaレベルの計算値が得られている。軟らかなポリマーの代表であるPEやPVAがこのような大きな値をもつことはむしろ驚きである。導電性ポリマーとして研究されているポリアセチレン⁵やポリアセン⁶も平面分子で、理論弾性率はポリエチレン等に比べて相当に大きいはずである。前者ではポリエチレンの単結合が共役二重結合に替わっており、後者では更にその2本がペアとなって梯子状に連結されている。

ノメックス (poly-metaphenyleneisophthalamide) や ケブラー (poly-paraphenyleneterephthalamide), ケブラー 49 (poly-parabenzamide) のような芳香族ポリアミドやポリエチレンテレフタレート (PET), ポリエチレンオキシベンゾエート (PEOB) のようなポリエステルコンフォメーションも平面あるいはそれに近く、このグループに数えることができよう。この中にはPEOBのような構造の類似したPETと比べても極端に弾性率の小さいものもみられるが、その原因は平面から若干外れた特定の結合の回転に変形が集中するためである¹⁵⁾。ケブラーの弾性率が意外に小さい訳はアミドの結合角への応力集中が原因と説明されている¹⁵⁾。

分子鎖がらせん状のコンフォメーションをとる場合には、変形に(3)の内部回転が係わってくるから、弾性率は極端に小さくなる。例えばPOMはPEと似た一次構造の分子であるが、結晶中ではらせん(基本的には9/5らせん)となることが原因して理論弾性率は後者の半分以下に下がる。またポリプロピレン(PP)の場合も主鎖はPEと同じ一次結合の繰返しであるが、やはり3/1のらせんを巻いており、弾性率はPEの1/10程度に落ちる。更に4/1らせんのポリ-4-メチル-1-ペンテンの場合には、分子断面積が極めて大きいことが加担するので、何とポリエチレンの1/100になってしまう。

共有結合が二次元、三次元に広がった物質としては前述のようにグラファイト、ダイヤモンドがあり、両者とも1000 GPa程度の結晶弾性率を持つ(前者では面方向)。二次元的、三次元的有機結晶の実現は科学者の夢の一つで、いまだ試行錯誤の段階にあるが、ごく最近、初めての事例が示された(後出)。

ここでは、分子鎖の切断強度には触れなかった。直線分子については、共有結合の結合エネルギーそのものを考えればよいし、PEについては、19 GPaという計算値が報告されている²²⁾。しかし、他のポリマーについてはあまりデータがない。実際の材料強度は弾性率と同様に高次構造によって支配される。

上に述べた如く、一次元ポリマーの理論弾性率は分子が結晶状態でどのような構造を取るか(直線状であるか、面状であるか、らせん状であるか)、分子鎖当りの断面積が大きい小さいか、さらに変形応力の局所的集中が起らないかどうか等に関係するので、一次構造からは一概に論ぜられず、一次構造から直接予測する方法はない。しかし結晶構造解析およびそれに基づく計算法はほぼ確立されているので、専門家の手にかかれれば比較的容易に結晶弾性率の見積りができる状況にある。ただし、計算結果は結合バネ定数等の値によってかなりの影響をうけるので、その吟味が重要であり、表1のPOMについてみられるように、既存のポリマーの場合でも研究者によってかなりの差異がある。またポリマーの場合、一般に巨視的な結晶試料が得られないので、理論弾性率の実験的証明は、間接的方法に頼っているが、結果にはかなりの幅がある。センチメートルサイズの結晶試料が得られ直接力学測定が行われた例は、固相重合によるジアセチレン誘導体ポリマーが唯一である(後出)。

4. 一次元ポリマーの高次構造

前に触れたように材料としての物性には高次構造が関係するので高理論弾性率=高弾性率材料という図式は書けない。しかし、幾つかの実証例や理論弾性率から分るように、共有結合の連続したポリマーは一次元高強度材料の素材として確かな現実性と一層の可能性を持っている。ただし共有結合のない分子鎖に垂直な方向には極めて弱く、例えばファンデルワールス力しかないPEで僅か7~9 GPa程度、水素結合のあるPVAで8.5~22 GPaが算出されている²³⁾。この値は分子鎖軸方向の弾性率の実に数%に過ぎない。従って一次元ポリマーの配向した材料を二次元的、三次元的に使おうとする場合にはこの欠点が顕著となり、この克服も一つの課題である。

高次構造と物性の関係は極めて複雑である。ここでは

Fig. 2 Schematic illustration of polymer super-structures⁹⁾.

(a) lamellar, (b) fibrillar, (c) ideal

図2の単純なモデルに従って簡単にのべる。

(a) はフレキシブルなポリマーが普通に結晶化した固体で、分子鎖が束状に集まったフィブリルあるいはラメラ間を結ぶタイ分子も若干含まれるが、主体は分子鎖の折れたたんだラメラである。このラメラは変形に対して殆んど寄与がなく、荷重の負担は僅かばかり存在するフィブリルやタイ分子に委ねられる。これらの構成要素は通常の延伸操作などではあまり増加しない。表2のPOM成形物をはじめ、一般の結晶性ポリマー固体の弾性率が理論値の数%にすぎないのはこのためである。

(b) は超延伸PEをはじめフレキシブルポリマーを高倍率の変形加工を施した繊維やロッド、ケブラー等の剛直なポリマーを然るべく配向させた高性能繊維、トリオキサンの固相重合によって得られるPOM等を代表するもので、ほとんどが軸方向に配向したフィブリルであることが、高弾性率のもととなっている。表2の誘電加熱延伸POMの70 GPa、固相重合POMの50 GPaは理論弾性率の40~60%に相当する。後述するゲル延伸ポリエチレンやケブラーでも70%程度（それぞれ220 GPaおよび130 GPa）が達成されている。総じてフィブリル構造からなる配向体の弾性率は理論値の70%程度と考えられる。

(c) は結晶単位格子を縦横に並べたかたちのマクロな単結晶であり、いうまでもなく一次元高強度材料の目指す目標である。結晶化重合によるPOM ウィスカー⁶⁾や固相重合ジアセチレン誘導体²⁴⁾といったモノマーから直接得られたポリマー結晶がこれに近いものと考えられ、試料の弾性率も理論値のレベルにあることが認められている。予め合成された分子からこのような構造を実現することは極めて困難である。ポリエチレンの場合、数千気圧の高圧結晶化によって分子鎖の伸びきったバルクな結晶体を得られるが、結晶単位の主鎖方向の寸法が分子長のレベルを越えることはなく、成形物は脆い²⁵⁾。

以上の考察では、性能として弾性率のみを強調した。

しかし、どのような材料にせよ単一の性能が秀でているだけでは満足されない。高強度材料というかぎり破壊強度も重要な因子であるし、必要に応じた耐熱性や耐久性も考慮されるべきであろう。欠陥のない単結晶あるいはそれに近い結晶が得られれば理想的である。しかし予め合成されたポリマーを後加工した多結晶体の場合には、応力が均一に分散することはなく微結晶単位の境界への集中が破壊を惹起する。そして配向が進み、フィブリル構造が発達すればするほど、縦裂けやキンクバンド（長さ方向に垂直な一種のディスロケーション）が起こり易く、曲げ変形に弱くなる。この難点を補う方法として、分子間に共有結合の橋かけを導入するといった方策も考えられるが、下手をすると却って欠陥を与えたことにもなりかねない。これらの構造の詳細ならびに機械的性質との関連については文献を参照されたい^{26~28)}。なお、一概にポリマーといえ、その分子鎖長、すなわち重合度も性能支配の重要な因子である。

5. 高強度材料へのアプローチと最近の研究

5.1. 延伸/押出加工 ずり応力によってポリマー分子鎖に配向を与え、結晶化度を向上させることによって材料としての性能を高めるといった方策は、基本的には再生セルロース繊維開発の頃からのものであるが、近年、変形比の大きい加工法が研究され、極限へのアプローチとなった。一つは超延伸と呼ばれるもので、ポリマーに通常条件における延伸比以上の高延伸を与えることによって高い性能を発現させるというもので、英国・Leeds 大学教授 Ward らの研究成果に基づく²⁹⁾。すなわちPEのような結晶性ポリマーを普通の条件下で延伸する場合には自然延伸比と呼ばれる限界（約10倍程度）があり、微細構造の変化が一段落し、性能の向上も飽和することから、従来はこれ以上の延伸は検討されなかった。PEについて分子量およびその分布、試料作成条件、延伸温度、延伸速度などが詳細に検討された結果、熔融状態から固化した試料が、オーソドックスな延伸という方法によっても30倍以上に変形可能、そしてラメラ主体の構造から分子鎖が解きほぐされてフィブリル構造に変わり、弾性率が~70 GPaに達することが見出された。この方法はPOM等のフレキシブルポリマーについても検討された。この成果はMetalbox社に引継がれ、高弾性率PEリボンが実用化（サンプル供給）された。

高変形比の高圧固体押出しも超延伸と同じ発想のもので、Leeds大学のほか、米国・Massachusetts大学等で盛んに研究され、ポリエチレンについては、20~50倍の押出比、20~70 GPaの弾性比が得られている³⁰⁾。押出

法の特徴は、延伸に比して大きい断面積、また異形断面の配向物が得られることにあろう。

昨年、茨城電気通信研究所の中川らによって発表された POM の誘電加熱延伸法⁵⁾は、超延伸に関連する最近のトピックスである。POM の双極子に着目して太い試料の内部を均一に加熱しつつ延伸するという発想に基づき、管状の誘電加熱炉が用いられた。そして外径 3 mm のパイプや幅 15 mm のテープについて～30 倍の延伸、60 GPa を越える弾性率が達成されている。

最近話題のゲル延伸というのも見方によっては古くて新しい方法である。ポリエチレン稀薄溶液の流動結晶化によっていわゆるシシ・カバブ構造が生成することの発見、そしてこれが“繊維”とラメラからなるとの解釈は 1963 年に繊維高分子材料研究所の三橋によってなされたが³¹⁾、2 年後に独立に同じ実験を行ったオランダ・DSM 社の Pennings (現 Groningen 大学教授) は、その繊維を抽出し、これが 30 GPa 近い弾性率をもつことを見出した。そして、回転二重円筒表面から直接、紡糸延伸する方法を考案し、100 GPa を越える弾性率をもつフィラメントを得た³²⁾。1979 年、DSM の Smith は、超高分子量ポリエチレン (分子量 100 万以上) の稀薄溶液を冷却して得たゲルが極めて延伸性に富み、数十倍の延伸によって 100 GPa 以上の弾性率を与えることを見出した³³⁾。ゲル延伸の研究は日本の各社、各大学等でも行われており、実験的には 200 GPa 以上の弾性率が達成されている。ゲル延伸の特徴は、延伸に先立って分子鎖の絡み合いが極めて少ない原質をつくることにあり、宮坂が単結晶マットで高延伸比を得たのと符合する³⁴⁾。実用化に向けての一つの課題はゲル生成に先立つ溶液の調製法にあった。すなわち超高分子量 PE は分子量が巨大であるため溶媒中で加熱するさいに“ままこ”をつくり易く、溶媒に高濃度に溶かすことは従来困難とされていた。この問題は最近、三橋ら³⁵⁾によって解決された。要諦は原料粒子の膨潤の制御にあり、例えば“葛湯”をつくる要領で濃度～20%程度までの均一な溶液が簡単に調製できる。このようにして得た溶液から紡糸したゲル繊維からは稀薄溶液からの場合に比して遜色のない超延伸繊維の得ることが確認された。

延伸/押出しのまとめとして、図 3 に、PE の各種加工方法で得られる弾性率と変形比の関係のプロットを試みた¹⁾。横軸を変形比の逆数としたことに強い根拠はない。しかし方法がいずれにせよ、変形加工の行き着く点は理論弾性率であることが窺われる。ただし変形にともなう弾性率向上の詳細は、現在までのところ PE を含む二、三のフレキシブルなポリマー以外にはあまり研究さ

Fig. 3 Relationship between the deformation ratio and Young's modulus of polyethylene¹⁾.

れていない。なお、超高分子量ポリエチレンの研究で明らかにされたごとく、分子量の大きいポリマーは、加工され可能ならば分子末端に基づく欠陥を減らすといった利点を持っている。

5.2. 液晶配向 10 年前、初の高弾性率繊維として世間を驚かした Du Pont 社のアラミド繊維、ケブラーの開発は、周知のごとく、従来ほとんど加工不可能であった剛直な全芳香族ポリアミドが硫酸溶液中で local に配向している液晶 (liotropic) を形成する性質を巧みに利用した液晶紡糸法の発明に基づいている。液晶の配向は小さな剪断力で行われ、水中で脱溶媒されて凝固する。

アラミド繊維の高次構造、微細構造については高解像度電子顕微鏡観察を含む詳細な解明がなされ、力学性能との関係も研究されている²⁸⁾。

アラミド等の液晶紡糸は各社において精力的に研究されているが、この方法の難点は溶媒に硫酸を使うことにある。帝人(株)から発表の HM-50 繊維は若干の共重合単位の導入によって溶液紡糸を可能としたもので、ケブラーに近い性能を有するとされている。溶融状態で液晶 (thermotropic) をつくる芳香族ポリエステルや 7 のごときポリアゾメチン等は溶媒を使わないという利点から、各社、諸機関で検討され、実験的には 100 GPa 以

Fig. 5 Structural change of 2,5-distyryl pyrazine during photo-polymerization⁴⁰⁾.

8

えないが、何れも極めて完全度の高いポリマー結晶を生成する。

しかし、ジオレフィンについてはポリマー結晶に多かれ少なかれ開裂やフィブリル化が起こることが避けられない。織高研の中西らによって詳細なX線回折がなされた結果、モノマーとポリマーの結晶構造には良い対応があり、結晶内における二重結合の配置が反応を可能にしていること、しかし格子定数に重合の前後で若干の変化があり、構造的に分子が固いことと相まって結晶破壊の原因となることが分った⁴²⁾。ジアセチレン誘導体の場合も反応機構は同様であるが、分子が軟らかなため構造的な緩和が可能であり、モノマー結晶のサイズの殆ど欠陥のないポリマー結晶が生成する。この反応系は、肉眼サイズのポリマー結晶が得られる唯一の系として貴重であり、英国・Queen Mary CollegeのYoungらによって力学物性を含めた種々の研究が続けられているが、直接測定された試料断面積と破壊強度の関係は、この物質の単結晶性を見事に示している³⁴⁾。弾性率が ~ 70 GPaと比較的小さいのは、側鎖の大きいことのためである。なお、ジアセチレン誘導体ポリマーはドーピング重合法の

発明とともに導電材料としても興味を持たれている²¹⁾。

最近、ビスカルコン 10 について固相重合が検討されたが、モノマー結晶中における反応基の配置がジオレフィンの場合などとは異なり、環化が優先することが判った⁴³⁾。

トポケミカルな固相重合によって二次元、三次元的な有機結晶ができないか、というのも大きな興味である。先にペンタエリスリトールテトラシナメート 11 が検討されたが、反応はほぼ 100 % 進むものの、生成物は“無定形”であった⁴⁴⁾。一群の化合物についてのX線構造解析の結果から、理由はモノマー結晶内の分子の対称性が予期に反して低いことにあると解釈された⁴⁵⁾。

最近、米国・Case Western Reserve大学のLandoらは、分子両端にアセチレンの付いた形のジアセチレン化合物、1,11-dodecadiyneのダイマー 12 の重合によって、二次元に共有結合をもつポリマー結晶の合成に成功したことを報じている(図6)⁴⁶⁾。なお、分子構造は導電性の興味から選ばれたもので、力学材料としての価値は分らない。

Fig. 6 Structure of poly-(1,11-dodecadiyne dimer)⁴⁶⁾.

なお、たとえ単結晶の生成しない場合においても、重合生成物が材料として有用な形態をとる例もいくつかある。白川(現、筑波大学)によって見出されたアセチレンの気液界面チーグラー重合によるフィルム状ポリアセチレンは、同ポリマーの材料(導電材料)としての応用に可能性を拓いた⁴⁷⁾。また信州大学遠藤によって得られた気相成長炭素繊維は独特の構造を持つことが報告されている³⁷⁾。

5.4. 分子複合体 高性能を目的とした一般の複合材料は、ガラス繊維、炭素繊維等といった径 10 ミクロンオーダーのフィラメントを二次元、三次元に然るべく配列させ、その空隙をポリエステルやエポキシ樹脂で充填してつくられる。これに対して剛直かつ高強度のポリマーを分子レベルあるいはマイクロフィブリルの状態でマトリックス中に分散させるといった考え方の材料が、数年前に九州大学高柳教授によって提唱された。すなわち、強化材がマイクロであれば自然にアスペクト比(長さ/直径の比、複合材料の性能決定因子の一つ)が大きくなり、かつ三次元的な強化効果が得られるというもので、高強度ポリマーとしてアラミドを用いた実験によってその有用性が示された⁴⁸⁾。

同様のアイデアの研究は前記の如く米空軍の研究所でも進められ、強化成分に前記の PBT、マトリックスに poly-2,5 (6)-benzoimidazole (ABPBI) 13 を用いたアルミニウム並みの性能をもつシートが一昨年に発表された¹⁷⁾。

製法的には、まず両成分を溶媒(メタンスルホン酸)中に臨界濃度以下で溶解して等方性溶液となし、次いで湿式法等方性的または配向シートに再生する。この材料は有機物のみからなる多次元材料として史上最強のもので、航空宇宙ほか各方面の関心を呼んでいる。

6. おわりに

以上、有機高強度材料の可能性ならびに最近までの展開について述べたが、材料の開発においては極限の追求のみが課題でないことを付加えるべきでないかと思う。たとえ目的とする化学構造のポリマーが合成できても、然るべき高次構造を与えることがなかったのでは意味がないし、実用材料としては耐熱性、耐久性などの性能に加えて、経済性、生産性もまた重要な因子となる。従来通りの、易加工性の特徴を活かした二次元、三次元的な材料としての使用法も重要性を失うことはなく、新しい成形用熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の開発も地道に継続される筈である。

本稿を書くに当っては、繊維高分子材料研究所の同僚諸兄から貴重な助言を賜ったほか、特に第3部構造物性研究室の下村正樹君には準備および完成に当って多大の援助を受けたことを付記し、厚くお礼申し上げます。なお、読者諸兄におかれてお気付きの内容的誤りや不足につい

ては、是非ともご叱正頂きたいお願い申し上げます。

(昭和 59 年 8 月 2 日受理)

文 献

- 1) 井口正俊, 高分子, **31**, 925 (1982)
- 2) P. D. Coates, I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 2031 (1978)
- 3) E. S. Clark, L. S. Scott, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 682 (1974)
- 4) E. H. Andrews, G. E. Martin, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1507 (1974)
- 5) K. Nakagawa, O. Maeda, S. Yamakawa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 933 (1983)
- 6) M. Iguchi, T. Suehiro, Y. Watanabe, Y. Nishi, M. Uryu, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1632 (1982)
- 7) I. Sakurada, Y. Nukushina, T. Ito, *J. Polym. Sci.*, **57**, 651 (1962)
- 8) J. F. Rabolt, B. Fanconi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 121 (1977)
- 9) B. Fanconi, private commun.
- 10) B. Brew, I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 351 (1979)
- 11) Y. Takeuchi, F. Yamamoto, K. Nakagawa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 163 (1984)
- 12) H. Sugeta, T. Miyazawa, *Polym. J.*, **1**, 226 (1970)
- 13) 伊藤泰輔, 高分子加工, **32**, 540 (1983)
- 14) M. Asahina, S. Enomoto, *J. Polym. Sci.*, **59**, 101 (1962)
- 15) 田所宏行, 田代孝二, 高分子, **27**, 729 (1978)
- 16) 田代孝二, 小林雅通, 私信
- 17) W. F. Hwang, C. L. Benner, D. R. Wiff, T. E. Helminiak, *Proc. IUPAC MACRO 82*, **1982**, 827; W. W. Adams, T. E. Helminiak, A. Viswanathan, W. F. Hwang, D. R. Wiff, *ibid.*, **1982**, 828
- 18) 松生勝, *Polym. Prep. Jpn.*, **32**, 841 (1983)
- 19) T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda, R. S. Porter, *Polym. J.*, **15**, 327 (1983)
- 20) 功刀利夫, 織学誌, **38**, P-257 (1982)
- 21) H. Nakanishi, H. Matsuda, K. Kato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **105**, 77 (1984)
- 22) D. S. Boudreaux, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1285 (1973)
- 23) K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Macromolecules*, **11**, 914 (1978)
- 24) C. Galiotis, R. J. Young, *Polymer*, **24**, 1023 (1983)
- 25) B. Wunderlich, "Macromolecular Physics" Vol. 1-2 (1974, 1976) Academic Press
- 26) 成沢郁夫, 小川敬之, 繊維と工業, **32**, P-107 (1976)
- 27) V. S. Kukusenko, A. I. Slutsker, *J. Macromol. Sci.*, **B 12**, 487 (1976)

- 28) M. G. Dobb, D. J. Johnson, B. P. Saville, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2201 (1977); *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **58**, 237 (1977)
- 29) A. Ciferri, I. M. Ward ed., "Ultra-High Modulus Polymers" (1977) Applied Science
- 30) 金網久明, 中山和郎, 織学誌, **38**, P-271 (1982)
- 31) 三橋重信, 織工試報, **66**, 1 (1963)
- 32) J. Smook, J. C. Torfs, P. F. van Hutten, A. J. Pennings, *Polym. Bull.*, **2**, 293 (1980)
- 33) P. Smith, P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 505 (1980)
- 34) 宮坂啓象, 古畑研一, 横川拓哉, *Polym. Prep., Jpn.*, **32**, 2501 (1983)
- 35) 大野隆夫, 三橋重信, 井口正俊, *ibid.*, **32**, 1613 (1983)
- 36) 高分子推進協議会 "高分子材料の技術革新の動向について" (1982) 日本産業技術振興協会
- 37) 井口正俊, 第16回繊維学界夏期セミナーテキスト, **1983**, 22: "特殊繊維" P-22 (1983) シーエムシー
- 38) 西美緒, 瓜生勝, 宇賀治正名, 井口正俊, 末広哲朗, 高分子論文集, **40**, 235 (1983)
- 39) M. Kobayashi, Y. Ito, H. Tadokoro, M. Shimomura, M. Iguchi, *Polymer Commun.*, **24**, 38 (1983); M. Iguchi, *Polymer*, **24**, 915 (1983)
- 40) M. Hasegawa, "Advances in Polymer Science" Vol. 42 p.1 (1982) Springer
- 41) G. Wegner, *Faraday Discussions*, **68**, 4955 (1979)
- 42) H. Nakanishi, M. Hasegawa, Y. Sasaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 173 (1977)
- 43) M. Hasegawa, M. Nohara, K. Saigo, T. Mori, H. Nakanishi, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 561 (1984)
- 44) 渡辺庄司, 長谷川正木, 織高研報告, **134**, 33 (1982)
- 45) 織高研未発表データ
- 46) J. B. Lando, M. K. Thakur, *Synthetic Metals*, **9**, 31 (1984)
- 47) 白川英樹, 山辺時雄編, "合成金属" (1980) 化学同人
- 48) 高柳素夫, 第1回次世代産業基盤技術シンポジウム—高結晶性高分子材料—予稿集 p. 85 (1983); 工業材料, **32**, 37 (1984); 高分子, **33**, 615 (1984)
- 49) D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor, *1st SPSJ International Conference, Preprint* p. 173

勤務先・住所などの変更についてお願い

住所、勤務先などに移動のあった場合は下記ひな型に従い「はがき」でご連絡下さるようお願い致します。変更通知のない場合は当協会からの諸通知や、会誌などがとどきません。会員諸氏のご協力を願います。

会 員 No.	氏 名
勤務先(所在地) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧
住 所(自宅) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧
◎連絡先は○を付けご指定下さい。	

あて先 有機合成化学協会 会員係 106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル
特にお願ひ!!

会社の寮、公営住宅等の入居者は名称、棟号、室番号まで所在を詳記して下さい。