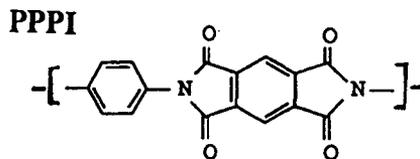
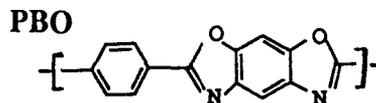
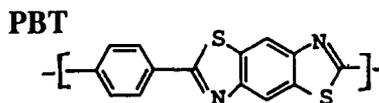


## 3.2 芳香族ポリイミドおよび共重合体の示す極限力学物性の分子論的予測

大阪大学理学部  
田代孝二

### 3.2.1 はじめに

主鎖骨格に複素環を含む直鎖状剛直高分子、例えば、ポリ-p-フェニレンベンゾビスチアゾール(PBT)、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール(PBO)、ポリ-p-フェニレンピロメリトイミド(PPPI)などは、分子鎖軸方向に極めて高いヤング率を示す繊維として現在非常に注目されている。このヤング



率を最高どの程度まで引き上げることができるであろうか? また、これらの繊維は、分子鎖軸方向には強くても、それに垂直な方向には通常のフレキシブルポリマーと同程度の剛さしかない。それをいかに強くすることも重要な課題である。本小論では、これら直鎖状剛直ポリマーの弾性的性質を分子論の立場から理解し、高いヤング率の起源を明らかにするとともに、その極限弾性率を予測する。さらに、3次元方向に強い繊維を開発するための一つの試みとして、これらのポリマーをベースにした新しい材料の設計を行ない、どれほどの力学物性を呈し得るかを理論的に予想してみる。

### 3.2.2 剛直ポリマーの極限弾性率の理論的予測

著者等は、これまでに格子力学に基いた3次元弾性定数計算式を展開し、複雑な構造の高分子結晶についても十分に精度の高い弾性率の予測が可能であることを示してきた。<sup>1</sup> ここではまず孤立分子鎖について、分子鎖軸方向のヤング率の計算を上記のポリマーについておこなった。この格子力学法では、構成原子の直交位置座標と原子間、分子間に働く相互作用の情報が必要となる。座標はX線結晶構造解析によるものを用いるが、PBT,PBO,PPPIに関しては完全なX線構造解析はなされてはいない。そこで、低分子モデル化合物のデータを参考にし、X線回折データから求めた繰り返し周期を満たすように分子鎖コンフォメーションを構築した。一方、分子内相互作用の力の定数については、これらのポリマーの赤外、ラマン振動スペクトルデータをできるだけよく再現するような妥当な値を用いた。こうして

PBT,PBO,PPPIについて求めた結晶ヤング率の計算値を以下に示す。<sup>2,3</sup>

	計算値	実測値
PBT	405 GPa	395 GPa
PBO	460 GPa	477 GPa
PPPI	505 GPa	

なお実測値は試料に張力を与えた状態でのX線反射のシフトから求めたものである。<sup>4</sup> PBT,PBO共に計算値と実測値との一致は良好である。図1はこれらのポリマーを分子鎖軸方向に引っ張ったときに各構成原子がどのように変位するかを示したものである。図中の数字は、いわゆるポテンシャルエネルギー分布を示しており、引っ張りによって外部から加えられた歪みエネルギーが結合長や結合角などの内部変位座標にどのような割合で分布するかを表わしている。いずれのポリマーも、環の並びはほぼ直線状であり、そのために剛いベンゼン環と複素環内部の変形および両環を結ぶ結合の伸びにエネルギーが分布している。それがヤング率の極めて高いことの原因となっている。

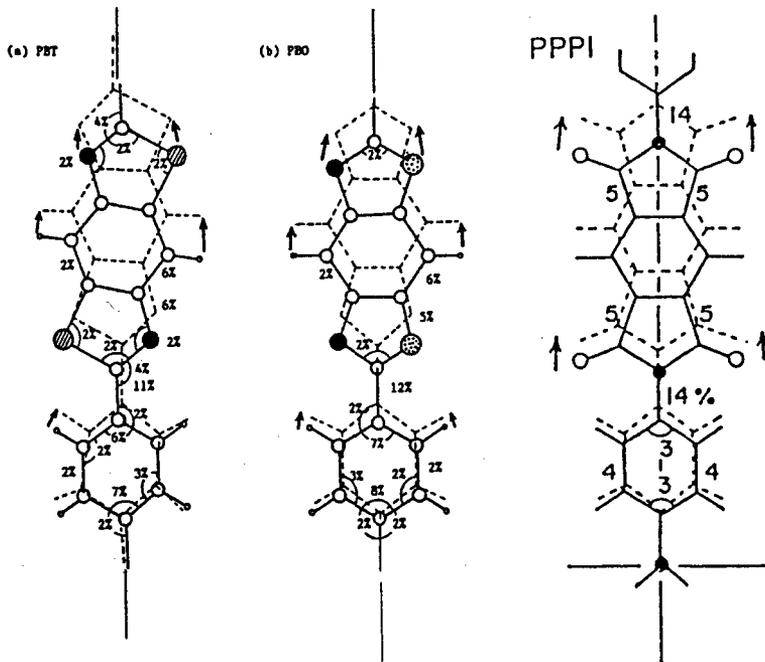


図1. PBT, PBO およびPPPI分子鎖軸方向に引っ張ったときの原子変位と歪エネルギーの分布。

ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド(PPTA)やポリ-p-ベンズアミド(PBA)、あるいはポリエチレンテレフタレート(PET)もベンゼン環とアミド基あるいはエステル基の直列結合から成りたっている、ほぼ伸びきった分子鎖形態をとるが、図2に示すように、ポテンシャルエネルギーは大部分、ベンゼン環とアミドあるいはエステル基とのなす結合角の変形に費やされている。1結合角は、結合長の変化に比べると約1桁小さい力の定数をもっている。PPTA,PBA, PETの結晶弾性率計算値がそれぞれ182GPa(実測値約177GPa),238GPa(TTTT)あるいは163GPa(CTCT)(実測値188GPa),95GPa(実測値110±10GPa)と、剛いベンゼン環やアミド基を有している割にはヤング率が低いのは、この変形機構のためである。

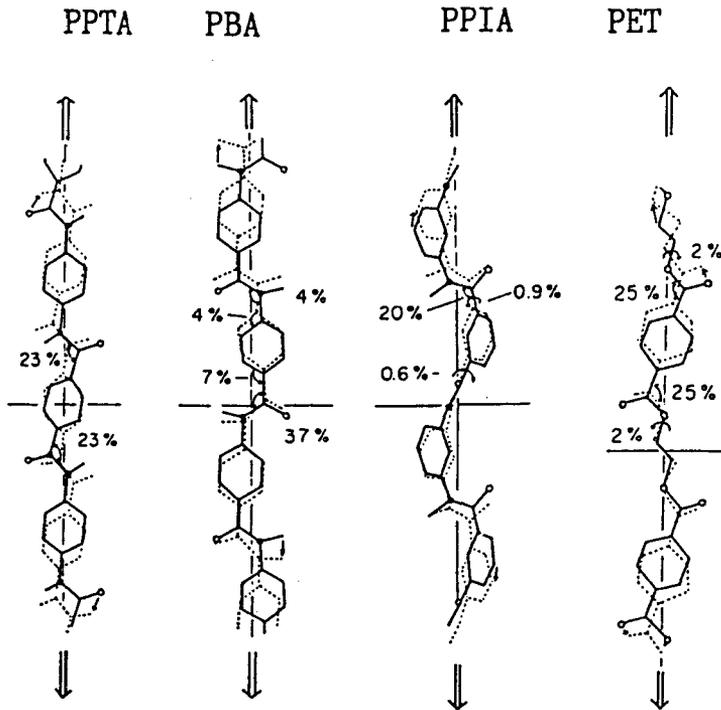


図2. PPTA, PBA, PPIA, PET分子鎖を分子鎖軸方向に引っ張ったときの原子変位と歪みエネルギー。

PPIA: Poly(m-phenylene isophthalamide).

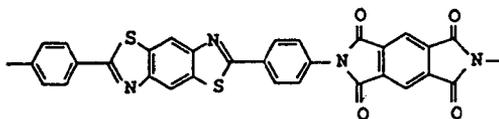
上でPBTやPBOはほぼ直線状の分子鎖形態をとると述べたが、しかしヤング率を両者で比較すると、PBOの方がPBTよりもかなり高い。図1でわかるように、PBTはS原子とN原子の共有結合半径の違いが大きく、ベンゾビスチアゾール環は分子鎖軸方向から若干傾いて存在している。PBOの場合にはOとNの半径が近いためにほぼ左右対称で、分子鎖軸に平行に近い。この微妙な幾何構造の違いは両者のヤング率に敏感に反映している。3ちなみにPBOの力場をPBTに適用する、あるいはPBTのそれをPBOに適用しても、ほとんどヤング率の計算結果には変化は現われてこない。すなわち、力場よりも幾何構造の違いが、両者のヤング率の違いを生みだしているわけである。PPPIはさらに対称性が高く、完全に左右対称の直線状分子鎖である。エネルギー的には隣接環の非結合原子間相互作用のために環同士は若干捻れたほうが安定であるが、しかしこの捻れには歪みエネルギーはほとんど分布せず、ヤング率にこの捻れはほとんど影響しない。これはPBT、PBOでも同様である。PPPIのヤング率(計算値)505GPaはこの種

の複素環型剛直高分子では最高の値である。

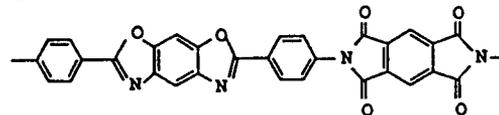
これらの計算結果をヒントにして次のような新しい共重合体が開発された。<sup>5</sup>これはPBTあるいはPBOとPPPIとの交互共重合体(PIBT,PIBO)であり、ヤング率極限值はそれぞれPIBT 430GPa, PIBO 500GPaと予想される。<sup>6</sup>

この共重合体の利点は合成途中に、可溶性で加工成型可能なポリアミド酸を経由していることで、様々の形態にした後に最終的に剛直ポリマーにもたすことができる。現在のところバルクな弾性率としてPIBT220GPa,PIBO340GPaが報告されている。

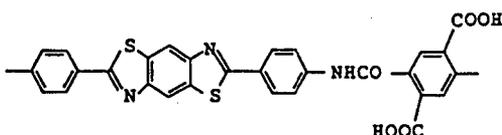
PIBT



PIBO



Polyamic acid



ここで述べた剛直ポリマーはいずれも電子共役型の化学構造をもっており、例えば金属イオンのドーピングなどにより高い電気伝導性の発現が期待される。また高温耐熱性も十分に予想される。すなわちこれらの剛直高分子は構造補強材としてだけでなく、様々の特徴を備えた機能性高分子としても将来が有望視される。

### 3.2.3 さらに剛い高分子を作るには

PBT、PBOおよびPPPIの結晶構造は最終的にはまだ決定されていない。コンピューターによるパッキングエネルギー最小化計算を行ない、エネルギー的に安定な構造を求め、それらについて3次元弾性定数を計算した(Professional Polygraf (Molecular Simulation社製))。結果は、例えば分子鎖軸に垂直な方向について眺めると、いずれの場合も、5-30GPa程度で、一般のフレキシブルポリマーでの値とそれほどは異なっていない。では、いかにして垂直方向にも剛いポリマーを作るか? 数年前にDowellは"super strong liquid-crystalline polymers"の分子設計と銘打った論文を出した。<sup>8</sup> PBT,PBO,PPTAなどの剛直主鎖骨格に、これらの短いセグメントを側鎖として導入する。隣接した側鎖にちょうど櫛の歯がかみ合うような構造をとらせ、その結果、主鎖骨格のみの場合に比べ2倍以上も高いヤング率の高分子ができるとした。しかし、我々が長年にわたって集積してきた経験則によると、このような側鎖の導入は分子鎖軸方向のヤング率にはほとんど効果はなく、むしろ分子鎖の有効断面積を極端に減少させ、したがってヤング率をかえて低下させてしまうであろうと考えられる。そこで具体的にこれらのモデルをこしらえ、格子力学的手法により弾性定数を理論的に見積もってみた。<sup>9</sup> モデルとしては、(1)PBOにPPTAのセグメントを側鎖としてもたせ、側鎖間に分子鎖軸に沿って互いに水素結合を形成させた(図3)。これは完全に平面状の2次元モデルである。(2)(1)のモデルに対しエネルギー最小化計算をし、3次元的に可能な、より現実的な構造にもたらしした。(3)(1)のモデルをmodifyし、ベンゾビスチアゾール環にPPTAのセグメントをつけるとともに主鎖フェニレン環(実際はシクロブタジエン環)の部分にベンズアミド基を付ける。後者を主鎖の軸周りに90°回転させ、側鎖間の水素結合が互いに直交して3次元網目構造をこしらえるようにした。例えば(2)について計算したヤング率は分子鎖軸方向に212GPa,それに垂直な方向に17-23GPa, またモデル(3)については、それぞれ140GPa,3-5GPaとなり、依然として通常のフレキシブルポリマーの示す弾性定数の範囲になっている。つまり側鎖間の入り組みは分子鎖軸方向のヤング率の向上には効果がないことがわかる。

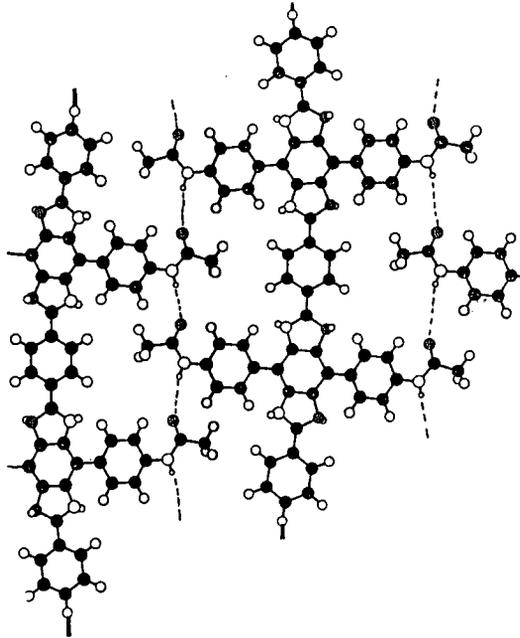


図3. 主鎖および側鎖に剛直セグメントを導入したポリマーモデル。主鎖はPBO、側鎖はPPTAセグメントである。側鎖間には水素結合が形成されるようにしてある。

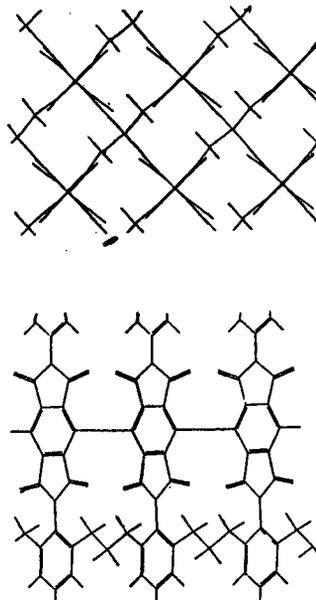


図4. 3次元網目構造をもったPPPI型高分子モデル。ピロメリトイミド環同士はアセチレン基で、またフェニレン環同士はアルキル鎖でつなぎ、網目構造にしてある。

このようにDowellの考えたモデルの範囲内では、けっしてSuper-strong 繊維は期待されない。では、どのようにして、垂直方向の弾性率を高めることができるであろうか？ダイヤモンドの3次元架橋構造にできるだけ近付けることが、単純ではあるが最も堅実な方法であると考えられる。しかし、有機高分子の特徴をできるだけ保持し、かつ現実に合成可能な置換基の導入が必要である。しかもできるだけ他の物性(耐熱性、伝導性など)も兼ね備えたモデルが望ましい。そこで案出したのがPBOあるいはPPPIの側鎖にアセチレン基などを用いて隣接分子鎖同士を共有結合で結び、さらにそれに垂直な方向にも共有結合を導入した3次元共有結合網目鎖構造である(図4)。<sup>10</sup> これらのモデルについてProfessional Polygrafを用いて構

造の最小化を行なった後に弾性定数を計算したところ、PBO型の場合、分子鎖軸方向に430GPa、それに垂直な方向に164-336GPaと、どの方向にも極めて高いヤング率が得られ、バルクモデュラスも107.3GPaとなった。またPPPI型の場合も、分子鎖軸方向に389GPa、垂直方向に200-220GPa、バルクモデュラス123GPaと、これまた3次元的に剛い物質であることが判明した。果たしてこのような構造が実際に作れるかどうかは、著者のような合成の素人には判断できないが、一つの大きな夢として抱いていたと考えている。

## 参考文献

- (1) 田代孝二、高分子論文集、49、711(1992).
- (2) K. Tashiro and M. Kobayashi, *Sen-i Gakkaishi*, 43, T78 (1987).
- (3) K. Tashiro and M. Kobayashi, *Macromolecules*, 24, 3706 (1991).
- (4) P. G. Lenhart and W. W. Adams, *Mater. RES. Soc. Symp. Proc.*, 134, 329 (1989).
- (5) S. Nozawa, T. Tayama, M. Kimura, and S. Mukai, *Proceedings, 22nd International SAMPE technical Conference* (1990), p. 680.
- (6) K. Tashiro, M. Kobayashi, *Polym. Prepr. Jpn.*, 40, 4019 (1991).
- (7) K. Tashiro and M. Kobayashi, to be published.
- (8) F. Dowell, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 134, 33 (1989).
- (9) K. Tashiro, M. Kobayashi, and K. Yabuki, *Polym. Prepr. Jpn.* (1993).
- (10) K. Tashiro and M. Kobayashi, to be published.