

1. はじめに

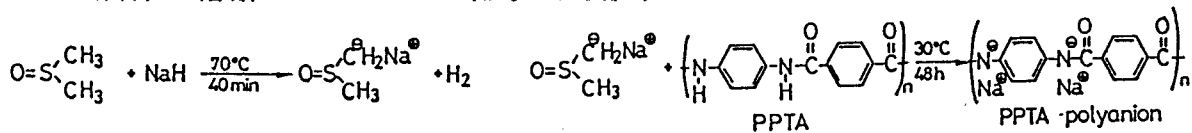
掲げた題目はきわめて広範であるが、内容は以下の三つの局在化した対象に限る。(1)芳香族高分子のうちで、液晶を形成する棒状高分子を扱う。ライオトロピック液晶高分子(LLCP)としては、ポリ(p-フェニレンテレフタラミド)(PPTA)を、また熱可塑性液晶高分子(TLCP)として、市場にあるp-ヒドロキシ安息香酸鎖(HBA)をメソゲンとするポリエステルを対象とする。(2)棒状高分子単独の特性を議論するのではなく、コイル状高分子と共存したブレンド系における特性を扱う。通常、ヘテロな混合系(アロイ)であるが、まれに分子状混合に近い系もあり得る。(3)高機能性を扱っても、芳香族高分子自体がもつ第二、三高調波などの光学的性質ではなく、結果的に機能膜となる複合膜に重点を置く。いずれの内容も、芳香族棒状高分子の優れた力学的特性に由来する点では共通する。

2. LLCPとコイル状高分子の複合化特性

2-1 棒状高分子と屈曲性高分子のブロック共重合体効果

ABS樹脂は無極性ポリブタジエン(BDR)のゴム粒子を、ポリ(スチレン-co-アクリロニトリル)の極性マトリックス樹脂の中にグラフトにより分散させた安定なアロイ構造をもつ。アロイへの添加成分として二つの相成分にそれぞれ親和性を持ち、かつ棒状分子による補強効果のあるブロック共重合体として、両末端に酸クロリドをもつBDRと両末端がアミノ基であるPPTAとの反応によりPPTA-b-BDRを合成する。

これをPPTAに対しても溶解効果のあるNaHとDMSOとの反応により生成したNa-メチルスルフィニルカルバニオンのDMSO溶液に溶解して得た溶液に、ABS樹脂も溶解し、大量の水の中に溶液を投入してアロイを再生する。アラミド成分の溶解のプロセスは化学式で示すと



析出したアロイを溶融して圧縮成形した試験片は、図1(a)に示すように、わずか2.5 wt%のPPTA含量で、室温での降伏応力は30 MPaとABS樹脂と同等であるが、タフネスは15%から45%へと増大した。タフネスでほぼ3倍であり、棒状分子のアロイ強化に示唆的である。耐熱性も向上し、図1(b)に示すように、100℃でABS樹脂がゴム化する温度においても高い降伏値を示す

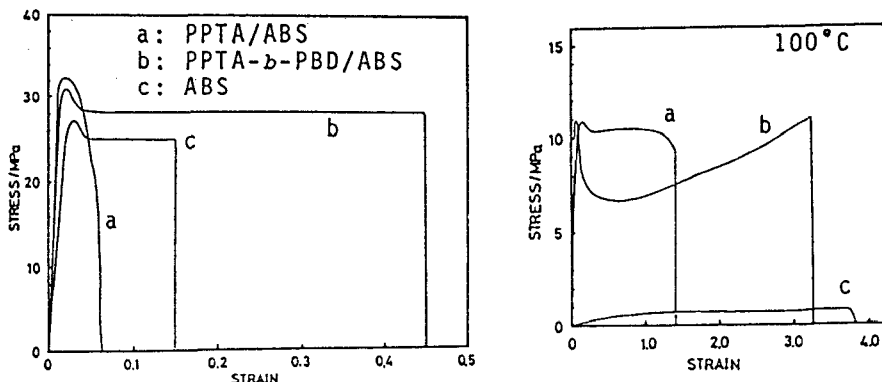


図1 25℃と100℃における応力-歪曲線：(a)未変性PPTA/ABS、(b)PPTA-b-PBD/ABS、(c)ABS樹脂

[1]。破断時の試料側面のSEM観察によると棒状分子がマトリックス中に発生、成長するクレズの破断を局所的に阻止し、試験片表面の全面にわたり、クレズが一様に多数、均一に発生することによって、補強効果が増大したものと推定される。

同様な効果は、脂肪族ナイロンをPPTAにブロック化した系でも見いだされ、PPTA単独をブレンドした系に比べて顕著な補強効果がある[2]。

2-2 棒状高分子の分散効果

分子複合材料(MC)についての最初の報告[2]では、PPTAをナイロン6(Ny6)と硫酸から共沈してMCを得たが、PPTAは直径3nmのマイクロフィブリルであった。その後、マトリックスに26万の巨大分子量Ny6(C試料)を使用することによって、熱圧縮試料は240℃に加熱しても偏光顕微鏡下の視野は暗く、分散したPPTAのマイクロフィブリルの直径の微細化を示した。さらに同じ試料のFTIRスペクトルは、 3300 cm^{-1} に鋭いN-H伸縮の単一吸収バンドを示した。低分子量のNy6を使用した試料A、Bでは、PPTA単独のN-H伸縮の特性吸収である 3329 cm^{-1} と、Ny6単独の 3297 cm^{-1} にわたり吸収がブロード化した。これよりIRからも、C試料ではPPTAの分子分散に近いことが分かった。このような試料ではDSC曲線にも結晶化ピークが消失し、X線回折図形もNy6の非晶化に近くなる。PPTA分子の巨大化により、マトリックス中でのPPTA分子の拡散、凝集が抑制され、PPTAとNy6との水素結合によりNy6自体の非晶化が見られた。こうして分子複合材料の理想とする棒状分子の分子状分散に近づいたと推定される。

Ny6の分子量を1.86万(A)、11万(B)、26万(C試料)としたPPTAブレンド試料につき、Ny6/PPTAの比を9/1から1/9に変えて応力-歪曲線を測定した結果を図2に示す。A、B、Cの順に分散度を向上した結果、弾性率と強度が向上し、伸度は減少する。Ny6/PPTA=1/9では弾性率12GPa、強度170MPaで、旭化成のPPTA硫酸溶液から分散度を調節して二軸延伸した純PPTAの「アラミカ」フィルムの弾性率12~15GPaと匹敵する[3]。分散度の機械的性質に与える効果の数量的考察を次節で行う。

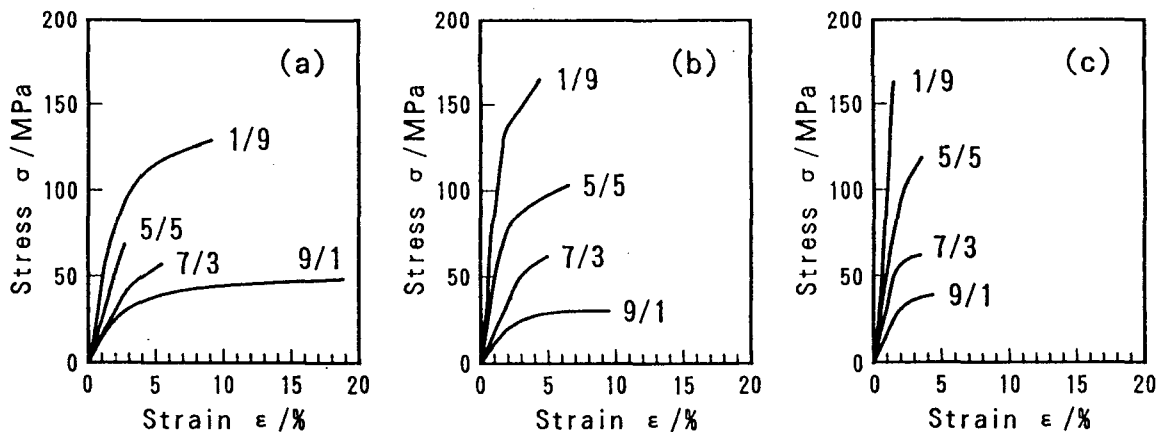


図2 Ny6/PPTA分子複合材料の応力-歪曲線におけるNy6分子量効果
(a) 1.86万、(b) 11万、(c) 26万。比はNy6/PPTA

2-3 機械的性質の浸透(パーコレーション)モデルによる考察

前節で棒状分子の分子量が増すと、弾性率と降伏応力が増したのは、ナイロンマトリックス中のPPTA分子の分散度が増加したためである。その関係をより理論的に説明できれば、分子複合材料の有効性を発現するための材料設計に役に立つであろう。ここではナイロンマトリックス中に分散した球状ゴム粒子による衝撃強度向上に関するMargolina-Wuら[4]のパーコレーションモデルを棒状分散粒子に拡張する試みを述べる。彼らのモデルでは、臨界直径(リガメント長)を持つ応力球を仮定し、応力球の心にあるゴム粒子の外殻に相互に

浸透可能な球殻を仮定して、隣接応力球との接触により応力が伝達されるとする。臨界直径とは応力伝達の可能な最小直径であり、臨界濃度で衝撃値に転移点が現れる。この転移はゴムの含量に関係ない。

そこで応力球の代わりに応力棒を仮定すると、臨界濃度はアスペクト比 (L/D) に逆比例することが理論的に導かれているから、その結論に従えば次の関係が想定できる。すなわち棒状分子のアスペクト比が小さいと、それらはクラスターを形成して応力の伝達 (降伏値と弾性率の発現) の効率を低下させ、臨界濃度を高めねばならない。分子量が大きいと少量で応力が発現する。

棒状分子の分散度の影響も同様なモデルで理解できる。棒状分子が会合してフィブリルの直径が大きくなると、クラスターを形成する確率が増加し、系全体で同じ棒状分子の含有分率であっても応力伝達の確率が低下して弾性率と降伏値が低下する。PPTA/Ny6系のデータ [2, 3] に対して図3の両対数プロットによりパーコレーションモデルの関係式: $E \sim (\Phi - \Phi^*)^g$ におけるパーコレーション次元 g を評価した。図3 (a) は30 nm径のマイクロフィブリル形成の場合で、指数は0.3、(b) は分子分散に近い最高分散度の場合で、指数0.6~1.2と高くなる。ただし臨界濃度は十分に小さいと仮定した。フラクタル次元の大きいほど、棒状分子PPTAの弾性率に対する添加効率が高いことを意味し、前節に紹介した高度分散度の系である (b) の次元が高いことと良く対応する。

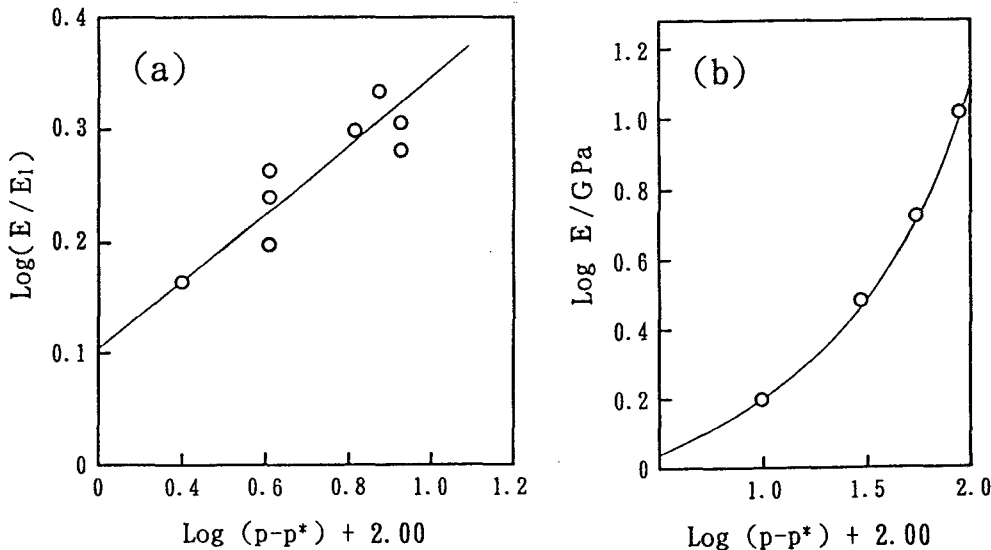


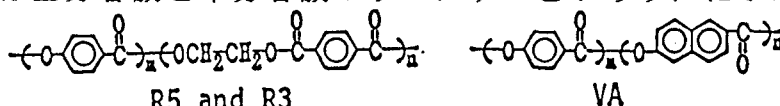
図3 PPTA/Ny6系のPPTA分率と弾性率関係へのフラクタル理論式の適用: (a) ミクロコンポジット; (b) 分子複合材料 (Ny6のC試料)。

3. TLCPとコイル状高分子の複合化特性

3-1 TLCP/エンブラ二成分系への第三成分TLCP添加効果

TLCP (以下LCP) は熱可塑性であり、せん断応力下で低粘度で流動配向し、冷却すると、耐熱性が高く、流動方向に高度の分子配向と強度、弾性率とを示す。低熱膨張係数も特長である。LCPをエンブラとブレンドして、上記の特性を示すと、補強材として繊維と異なる有利な点がある。しかし高性能のLCPがエンブラと相溶性が悪く、二成分系で期待する結果が得られぬ場合がある。最近、このような二成分系に選択した第三成分を添加すると予測以上の有効性を示すことが分かった [4]。

LCPには全芳香族と半芳香族ポリエステルとがあり、化学式を例示すると



R5, R3 (以下略号使用) はユニチカ社のロッドランLC5000とLC3000で半芳香族、VA (略号) は全芳香族ポリエステルでポリプラスチック社

のベクトラの代表的な構造である。半芳香族の主鎖構造には脂肪族の部分が含まれる。エンジニアリング・プラスチック（エンブラ＝EP）としては、ポリカーボネート（PC）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、Uポリマー（U）を用いた。310℃を混練押出、射出成形のシリンダー温度、モールド温度を100℃に設定した。

図4はPCを50wt%に固定して、残部50wt%をVAとR5との各種混合比に振り分けた射出成形板の強度と弾性率である。PC/VAの二成分系に比べてR5添加により圧倒的な性能向上が見られる。同様な実験例をEP=70%に設定した場合、EPをPBT、Uポリマーにした場合にも示すことができる[5、6]。VAは本来、高性能、高耐熱性のLCPであるが、PC、PBTとブレンドしても高性能化に寄与しない。図4の半芳香族添加の例では強度は4倍、弾性率はほぼ2倍に向上し、成分加成性をはるかにうわ廻る。

3-2 アロイ中のLCPフィブリルの弾性率の評価

アロイの組織がエンブラ（EP）とLCPとの二相構造から成ると見なし（LCPの全、半芳香族ブレンドも一相とみなし、EPとの二相構造と見なし）、その相組成と弾性率の関係からEPのLCPによる補強効果を評価できる。容積加成性があれば直線関係になり、LCP、EPともに未混練射出成形板の弾性率とアロイ中の各成分とはそれぞれ同じ弾性率をもつ（二要素の並列結合モデルに対応する）。三成分系で、直線関係より高い弾性率を示す場合は、アロイ中のLCPフィブリルの弾性率が未混練LCPのそれよりも高い値をもつ結果である。この場合、EPの弾性率の異方性は実験的に無視できるから、LCPフィブリルの弾性率を評価できる。

図5はLCP比をもっとも有効なVA/R5=9/1に固定してPCとの混合比を変えた場合の弾性率の二相成分組成依存性である。A点からPCの寄与分である線分CD=ABを減じてB点を得、原点からB点を過ぎてLCP100%軸を切る点のアロイ中のLCPフィブリルの弾性率であり、得られた9GPaはLCP単独の6GPaよりも高い。ベクトラの高延伸物に相当するベクトラン繊維の弾性率は69GPa [7]であるから、アロイ中のLCPにはなお配向の余地がある。溶融成形中に加わるせん断応力がLCPのフィブリル化と配向をもたらすもので、第三成分が寄与したことは明かである。

3-3 アロイ中のLCP配向のX線回折評価とモルホロジーの相関

アロイの射出成形物のX線回折写真には、赤道線上にベクトラン繊維の(110)の0.453nmと同じ強い回折点が現れる。半値幅 θ から評価した配向パラメーター $Q = (180^\circ - \theta) / 180^\circ$ は、LCP単独で71.1%、三成分系で78.9%と弾性率評価の結果と良く一致する。相溶性が貧であるPC/VAでは65%と低い。

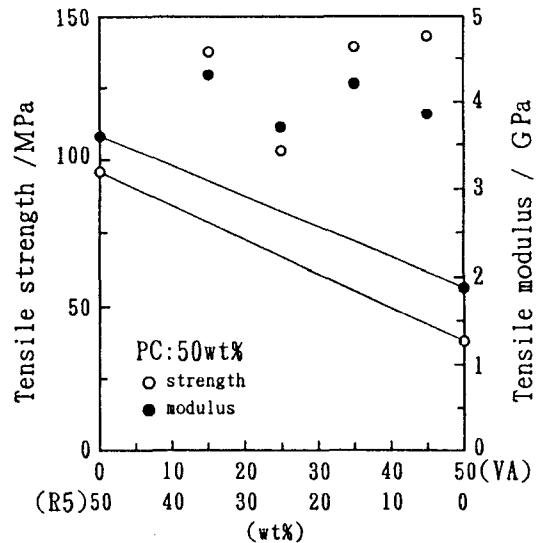


図4 PC=50wt%におけるLCPブレンド系の強度、伸度に対する半芳香族LCPの添加効果

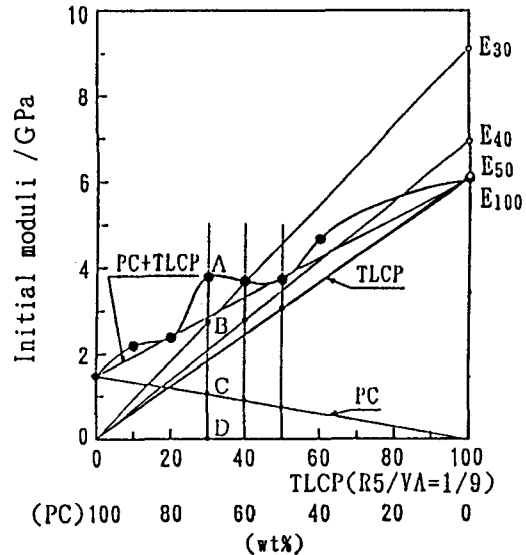


図5 LCP/PCアロイ中のLCPフィブリルの弾性率評価方法

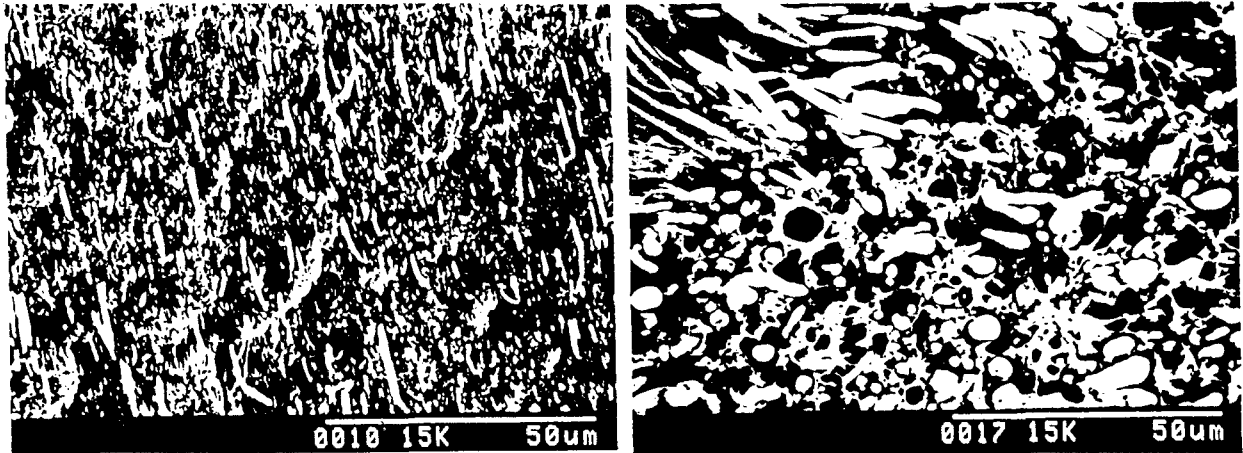


図6 三成分系アロイ射出成形物の破断面のSEM像：PC/VA/R3=7/2.7/0.3 (左)
5/4.5/0.5 (右)

この関係はPBTの場合にも成立する。

アロイの破断面のSEMモルホロジーは、図6に見られるように、性能発現に有効であった三成分系ではLCPフィブリルがより微細化する傾向が認められる。9GPaのVAフィブリルでは平均直径 $2\mu\text{m}$ 、6GPaのフィブリルでは平均直径 $5\mu\text{m}$ などである。微細化するほど界面にある欠陥も微細化し、破壊の頻度が低下して強度的に有利である。その極限として分子複合材料が考えられる。

微細フィブリル化の機構は全く仮説であるが、成形時に熔融LCPとEPとの界面に有効な摩擦力が発生すると、応力誘発結晶化機構により多数発生して、これが成長するとLCP相からより細分化されて微細フィブリルになるものと想定される。

3-4 第三成分添加の意義

動的弾性率-温度曲線から性能評価と耐熱性が比較できる。図7で例示すると、VAはそれ自体では耐熱、高性能のLCPであるが、PCとの組み合わせでは、両成分の親和性が低くフィブリル化しないために有効でない(b曲線)。R3/PCは室温での性能は優秀であるが、R3の耐熱性が低く、 70°C 前後で大きく緩和してしまう(c曲線)。PC/VAにR3を5%添加した三成分系(d曲線)では、耐熱、高性能性ともに満足する。一般的に言うと高性能LCPであるにかかわらず、期待する効果が無い場合にも、第三成分の選択によっては高性能化ができることである。PBT、Uポリマー、エコノールなどの例を参照されたい[5、6]。

4. アラミド膜の高機能化

4-1 棒状分子集合体の特性-膜中のボイドの生成・消失

身近な例を取ると、マッチ棒を箱から出して撒いて集めると隙間の多い塊になる。これと同様な現象が棒状高分子を凝集前のゲル状態から成膜する過程にも見られる。ゲル膜を乾燥し、さらに高温で熱処理すると高密度の結晶状態となるのは、マッチ棒を揃えて箱に収めるのに対比される。NaHとDMSOの反応で生成する試薬はPPTAのアミドのHを Na^+ に置換して、PPTAポリアニオンのDMSO溶液になる。この溶液を電解すると陽極にPPTAアニオンが選択的

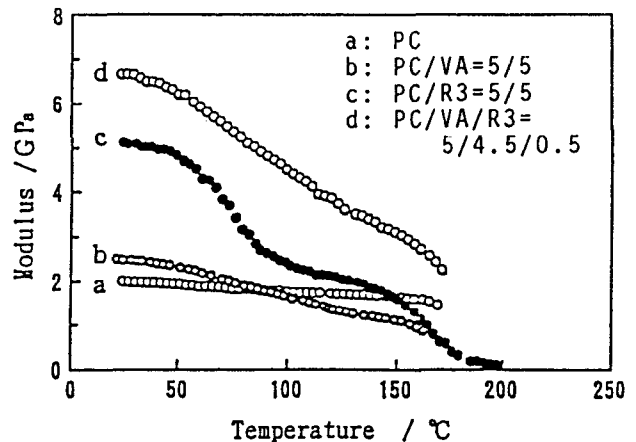


図7 PC/LCP三成分系における動的弾性率の温度依存性

に析出し（イオンの棒状形態が選択性の決定因子である。コイル状、または同種共重合ポリマーアニオンでは電析しない）ゲル膜が生成する。水で洗浄した膜はPPTAを再生すると共に（100）面反射のみがX線で検出されるが、水をさらに除去すると次第に密度が上昇し、図8に示すように230℃で密度が不連続的に増加する。この過程をX線回折で追うと、水素結合面が膜面に垂直から平行に配向する過程が分かる。tan δ ピークで分子が回転して充填度を増すことも分かる。SEM写真では層状構造の膜の厚さが縮小する[10、11]。

棒状分子の集合体の凝集がボイドの多い状態から始まることは、機能化に魅力的な現象である。アラミドの高弾性率の薄膜の中にボイドを残し、そこに有機、無機の各種機能物質を充填できるからである。

4-2 アラミド膜と導電性高分子の複合化[10、11]

PPTA膜をITOガラス上におき、各種温度で熱処理したものを陽極として、ピロールを支持電解質（アンモニウムトシレートなど）の存在下に電解重合すると、PPTA膜のボイド間を拡散してきたPyが電極の表面から膜中で重合成長してPPTA/PPyの複合膜を生成する。図9にはPPyの重合電流の時間変化を各種の熱処理温度したPPTA膜について示した。230℃前後での熱処理を境としてそれ以上の熱処理温度では重合電流が流れなくなる。この温度は図8の密度の上昇温度と一致してPPTA膜中のボイド効果の消失が原因であることは明かである。

複合膜のモルホロジーは、PPTAの溶媒となるNaH/DMSO試薬で選択的にPPTAを溶出したあとSEM観察をすると明かとなる。ドパントの種類により、PPyは球状（トシレート）、フィブリル状（過塩素酸イオン）などの形態をとる。また、膨潤膜の処理が有機溶剤、水などの相違により、膜の構造が異なると、ポリピロールの形態が変わる。ポリアニリンは水系でない電気化学的活性が得られなかった。複合膜はPPTAのため弾性率6GPa、強度140MPaなどと高い値を示すとともに、36wt%のPPyの複合量で80S/cmの高い導電率を示し、PPy自体と変わらない。しかも複合膜の熱処理温度150℃まで導電率（室温）が変化せず、単独PPy膜よりも優れていた[11、112、113]。ポリアニリン膜の脆弱性も補強できた。

4-3 PPy/PPTA複合膜を正極とするLi二次電池[11]

Liを金属メッシュにプレスした負極、過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液を電解液として二次電池を構成した。PPy/PPTA膜とPPy単独膜のサイクリックボルタノグラムを比較した結果も大きい差はなく、PPyの電気化学的活性もPPTAとの複合化により損なわれなかった（図10）。充放電曲線は580回目までクーロン効率が単独膜100%に対して98%であった。

ポリアニリン・PPTA複合膜/ITOガラスを正極、負極を亜鉛、電解液を硫酸亜鉛とした二次電池では、クーロン効率は120回までの繰り返しで単独膜

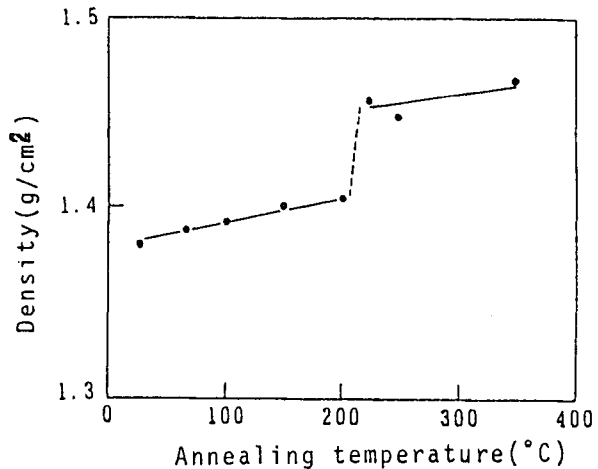


図8 PPTA電析膜の熱処理による密度変化

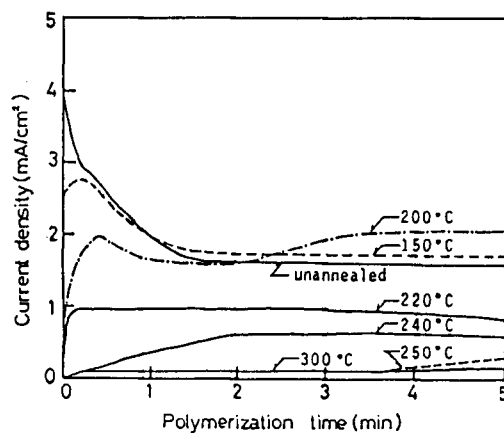


図9 PPTA熱処理（温度記入）膜中のピロールの重合電流密度の経時変化

同様に100%であった。アラミド膜は非常に硬いため薄くでき、さらに機能物質を充填でき、機能性超薄膜に有望である。

4-4 ゾルーゲル法シリカ/PPTA複合膜 [14]

PPTA膜への吸着水分を制御した膜を、テトラエチルオルソシリケートのエタノール溶液に酸触媒を加えた溶液中に浸せきし、60℃に保ち、最後に370℃で熱処理した。複合膜のTGA曲線の450℃以上での残さがシリカであり、シリカ含有量5%で強度、弾性率が極大を示した。複合膜を250℃で熱処理した場合の膜の収縮率は0.17%に留まり、アラミド膜の2.03%を改善して寸法安定性が優れていた。電子材料基板として有用な特性がシリカとの複合により得られた。PPTAをエッチングにより複合膜から除去するとシリカの板状の層がSEM観察され(図11)、この形状が寸法安定性に寄与したことが理解できる。ゾルーゲル法の応用は多様であり、PPTA膜中のボイドの場で反応生成させることは興味がある。

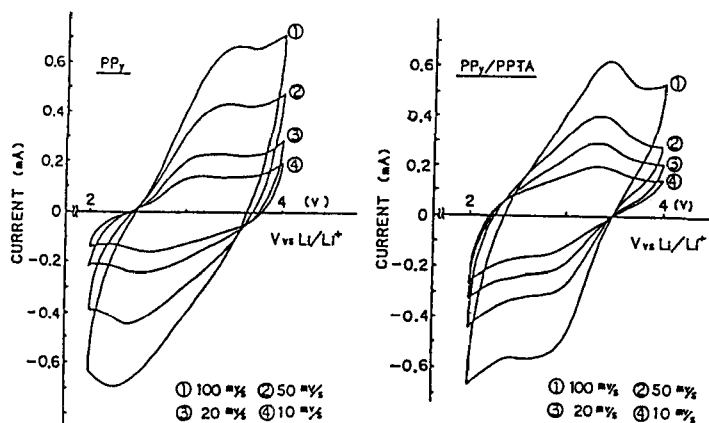


図10 ポリピロール(PPy)とPPy/PPTA複合膜のサイクリックボルタノグラム

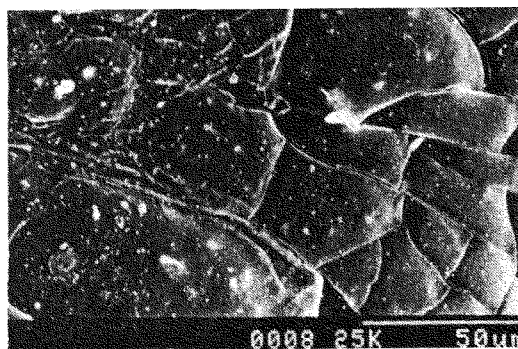


図11 PPTA複合膜のエッチングによるゾルーゲル法シリカのSEM像

5. TLCP膜におけるボイドの生成 [5]

TLCPとエンブラ(EP)の系においても、TLCPとEPの組み合わせと成形条件とを満足すると、アロイ中のLCPのフィブリルが高配向する。そのため機械的性質が向上すると同時に、系全体の密度が低下する。その理由はLCPとEPとの熱膨張係数の差異が大きく(LCPの配向体ではゼロに近い)、高温度の成形時に適合していた界面が、冷却時になお密着しておればEPマトリクス内にボイドが発生せざるを得ない。このボイドの機能化は魅力がある研究課題である。

引用文献:

1. M. Takayanagi, K. Goto, J. Appl. Polym. Sci., 29, 2057, 2547 (1984).
2. M. Takayanagi, T. Ogata, M. Morikawa, T. Kai, J. Macromol. Sci.-Phys. B17, 591 (1980).
3. S. Ueta, T. Takeya, M. Takayanagi, Polym. J., 25, 31 (1993).
4. A. Margolina, S. Wu, Polymer, 29, 2170 (1988).
5. L-M. Sun, T. Sakamoto, S. Ueta, K. Koga, M. Takayanagi, Polym. J., 26, 939, 953, 961 (1994).
6. 高柳素夫、日本接着学会誌、31, No.2 (1995).
7. 肖長発、高橋利禎、繊維学会誌、46, 49 (1990).
8. K. Koga, S. Ueta, M. Takayanagi, Polym. J., 20, 639 (1988).
9. M. Takayanagi, K. Koga, S. Ueta, Rubber and Composites Processing and Applications, 17, 317 (1992).
10. K. Koga, T. Iino, S. Ueta, M. Takayanagi, Polym. J., 21, 499 (1989).
11. 古賀啓子、高柳素夫、表面、30, 288 (1991).

12. M. Takayaangi, "Multiphase Macromolecular Systems", ed. B.M. Culbertson, Plenum, 1989, p.27.
13. IUPAC, "Frontiers of Macromolecular Science", eds. T. Saegusa, T. Higashimura and A. Abe, Blackwell Scientific, 1990, p.369.
14. S. Ueta, R. Hondo, K. Koga, M. Takayanagi, Macromolecular Reports, A30(Suppls. 1 & 2), 17 (1993).
15. S.Ueta, R. Hondo, K. Koga, M. Takayanagi, Macromol.Rep., A30, 17 (1993).