

ポリアミド4の分子鎖軸方向の結晶弾性率

(神戸大院・工) OHe Chenyue, 松本拓也, 西野 孝

((株)ブリヂストン) 藤江将大, 佐藤隆之, 杉本健一(信州大院・繊維) 後藤康夫

【緒言】

地球温暖化の深刻化が問題視される中で、その解決策として、バイオベースポリマーの利用はカーボンニュートラルな取組として、大きな関心を持たれている。

ポリアミド4(PA4)は、土壌や海水中で分解可能なバイオベースポリマーとして知られている。また、PA4は優れた力学物性と熱物性を有し、実用化拡大に向けて、構造と物性の相関についての更なる理解が求められる。

高分子を特徴付ける力学物性の一つに、結晶弾性率が挙げられる。なかでも、分子鎖軸方向の結晶弾性率(E_l)から分子鎖の骨格構造、ひいては変形機構を推定可能である。さらに E_l は、その高分子固体の実現可能な弾性率の上限値であることから、材料開発の際にも有用な指針となる。

本研究では、PA4の子午線方向の(004)と(0010)面の回折ピークを用いて、それぞれの結晶弾性率 $E_{l(004)}$ および $E_{l(0010)}$ を実測し、構造因子とラウエ関数の観点から考察した。

【実験方法】

乾式紡糸により作製された PA4 延伸繊維($\lambda=5$)に対し、一定の引張応力 σ_0 付加前後において X 線回折測定を行い、004 反射と 0010 反射の回折ピークのシフトから結晶ひずみ ε_c を求めた。結晶領域にかかる応力 σ_c は試料全体に加えた応力が均等にかかるとして、 ε_c と σ_c から $E_{l(004)}$ および $E_{l(0010)}$ を算出した。

PA4の構造因子と微結晶サイズ(N)に依存するラウエ関数の積から、計算上の004反射と0010反射の回折プロファイルを算出した。Hosemann法を用いて、実測X線回折プロファイルの積分幅からPA4の微結晶サイズの応力依存性を測定し、微結晶サイズの $E_{l(004)}$, $E_{l(0010)}$ への影響について検討を行った。

【実験結果】

図には、 $2\theta=29^\circ, 78^\circ$ に現れる PA4 の 004, 0010 反射を用いて測定を行った、室温(300 K)における結晶格子の応力-ひずみ曲線を示した。結晶格子のひずみはいずれも可逆的であり、各点は各々原点を通る直線で表すことができた。本来 001 反射を用いて得られる値は互いに一致する。しかしながら、直線の勾配より算出した $E_{l(004)}$, $E_{l(0010)}$ はそれぞれ 67 GPa, 119 GPa と異なる値となった。同様の現象はナイロン6について梶らにより報告された^{1),2)}。

Hosemann法による微結晶サイズ解析の結果より、微結晶サイズは応力により減少した。構造因子とラウエ関数の計算から、004反射は、微結晶サイズの減少に伴い、より小角側へとシフトすることが示された。このことから、004反射の回折ピークシフトには、微結晶サイズ減少の影響が含まれるため、その補正を行うことで、 $E_{l(004)}$ は $E_{l(0010)}$ に近づいた。一方で、0010反射の回折角度は微結晶サイズに依存しないため、それにより算出された $E_{l(0010)}=119\text{GPa}$ が正確な値であることが明らかとなった。

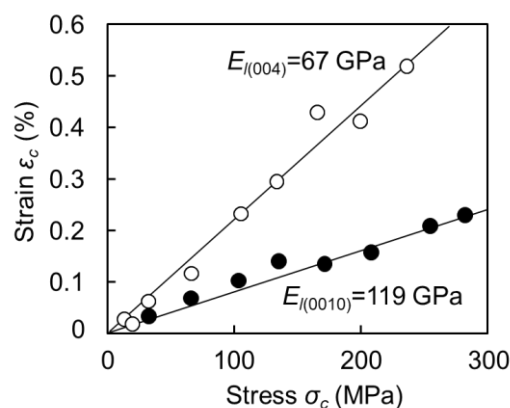


Fig. Stress-strain curves of PA 4 fiber at 300 K, (○) for the (004) plane, (●) for the (0010) plane of PA 4.

1) Kaji, K., Sakurada, I. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed*, 12, 1491–1497 (1974)

2) Kaji, K., Sakurada, I. *Makromol. Chem*, 179, 209–217 (1978)