## ポリアミド4の分子鎖軸方向の結晶弾性率

(神戸大院・エ) 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ルボ 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  $\sigma_0$  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  $\varepsilon_c$  を求めた。結晶領域にかかる応力  $\sigma_c$  は試料全体に加えた応力が均等にかかるとして、 $\varepsilon_c$  と  $\sigma_c$  から  $E_{I(004)}$  および  $E_{I(0010)}$  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  $E_{(0010)}$ 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  $^{1,20}$ 。

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、 $E_{I(004)}$ は  $E_{I(0010)}$ 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  $E_{I(0010)}$ =119GPa が正確な値であることが明らかとなった。

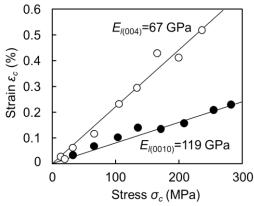


Fig. Stress–strain curves of PA 4 fiber at 300 K, (○) for the (004) plane, (●) for the (0010) plane of PA 4.

- 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)

Crystal Modulus of Polyamide 4 α-Form along the Chain Direction

<u>Chenyue HE</u><sup>1</sup>, Takuya MATSUMOTO<sup>1</sup>, Masahiro FUJIE<sup>2</sup>, Takayuki SATO<sup>2</sup>, Kenichi SUGIMOTO<sup>2</sup>, Yasuo GOTOH<sup>3</sup>, Takashi NISHINO<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kobe University, Rokko, Nada, Kobe 657-8501, Japan, <sup>2</sup>Bridgestone Co., Ltd, Kyobashi, Chuo, Tokyo 104-8340, Japan, <sup>3</sup>Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Tokida, Ueda, Nagano, 386-0018, Japan Tel: +81-78-803-6164, Fax: +81-78-803-6198, E-mail: tnishino@kobe-u.ac.jp