

2004Bトライアルユース課題実施報告書

実験課題番号： 2004B0201-NI-np-TU
実験課題名： 放射光を用いた新規高性能ポリイミド単繊維の高応力下における結晶構造変化の測定
実験課題責任者： 佐藤和彦¹
実施ビームライン： BL46XU
実験期間： 2004/11/28 - 2004/12/1 (9シフト)
共同実験者： 桑原広明¹, DeWeijer, Ton¹, 豊開真之¹, 本多勸¹, 栗本博文¹, 小寺賢², 岡本秦一³, 大坪茂幹³, 阪上由香利³, 田中康平³
¹ 帝人(株)先端技術研究所
² (財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
³ 神戸大学工学部応用化学科

1. 背景および目的

高分子繊維の高性能化、高機能化における重要課題として、高強度・高弾性率繊維の開発があげられる。このような高度の力学特性を発現する高性能繊維として、Kevlar[®], Twaron[®] (PPTA) などのパラ系アラミド繊維や、剛直鎖高分子のZyron[®] (PBO) などがすでに実用化され、精密な高次構造解析により構造物性相関が検討されている。高分子の結晶弾性率は、材料物性を発現する上で極めて重要なパラメータの一つであり、各種高分子繊維についてはこれまでに数多くの研究報告例がある。例えば、小寺らのSPring-8におけるPBOやPPTA繊維の検討により、理論弾性率と実測結晶弾性率の明確な相関が報告されており、高分子単繊維で低応力から繊維破断近傍の高応力までの広い範囲での応力-歪を測定できる高強度放射光によるX線回折実験の優位性が立証されている。

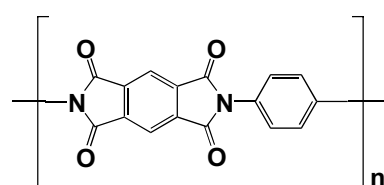
われわれは、これら既存の高性能繊維を上回る材料物性を有すると期待される候補材料の一つとして、ポリパラフェニレンピロメリットイミド (PPPI) に着目し、その繊維化研究をすすめている。PPPIはその剛直鎖分子構造からPPTAやPBOを超える理論弾性率が計算予測されている材料であるが、PPPI繊維で結晶弾性率を実験的に求めた報告例はまだない。今後の実用化研究を進めていくうえで、PPPIの実測結晶弾性率を求めて材料としての極限弾性率を予想することは極めて重要な課題である。

本研究の目的は、高輝度放射光を用いて初めて達成されるPPPI単繊維のX線回折測定により、これまで報告されていなかったPPPIの結晶弾性率を広範囲の外部応力下で測定し、新規高性能繊維としてのPPPI繊維のポテンシャルを見極めることにある。また、応力下における結晶格子の乱れや結晶の大きさの挙動を調べ、構造物性相関について検討する。

本実験から、新規高分子の力学物性に関して学術的に重要な知見を得るのみならず、次世代高性能繊維の実用化研究における有用な指針を与えるものと期待される。

2. 実験方法

〈試料〉 本実験に供したPPPI繊維は、イソイミド前駆体を原料として、モノホール紡糸装置からエアギャップを介してイミド化触媒を含む凝固浴中へ吐出する方法で紡糸した。凝固糸は約2倍延伸した後、乾燥空气中160°Cで加熱して溶媒を取り除き乾燥糸を調製した (試料：PPPI-AS)。さらに、窒素雰囲気中で乾燥糸に400°C、5分 (試料：PPPI-HT) または450°C、5



Poly(*p*-phenylenepyromellitimide)

分（試料：PPPI-HT+）の熱処理を加えた。繊維径は、単位長重量および繊維密度（浮沈法）から求めた。Table1に今回実験に用いた各種PPPI繊維試料の代表的な物性値を示す。

Table1. Aspects of PPPI fibers investigated in this study

	Tex	Density g/cm ²	Diameter μm	Tensile modulus* GPa
PPPI-AS	23.3	1.567	43.5	43
PPPI-HT	21.7	1.567	42.0	75
PPPI-HT+	22.9	1.567	43.1	84

* Determined by tensile deformation using TENSILON tester

測定は、SPring-8のビームラインBL46XUで多軸回折装置を用いて行った。X線のエネルギーは12.0keV（波長 $\lambda=0.103\text{nm}$ ）とし、入射スリット（S1）で縦0.5mm×横0.2mmにビーム整形し試料回折強度／空気散乱強度を最適化した。測定試料は、紙製枠に接着した単繊維を自作試料引張り器にチャック間距離30mmで取り付けられた状態で、回折計ゴニオステージに装着した。回折計回転中心に対する試料位置合わせは、CCDマイクروسコープを用いて試料引張り器のXYステージを調整した。Fig.1に回折測定の状態、Fig.2に試料引張り器を示す。

繊維試料は試料引張り器のマイクロメータにより逐次伸張し、同時にロードセルにより伸張時の荷重応力を測定した。測定は室温下でおこなった。

X線回折は、試料繊維軸と同一面内の繊維子午線方向について、対称透過法による $\theta-2\theta$ 走査を行い、シンチレーションカウンター検出器により測定した。

なお、今回の実験では回折ピークシフトの検出が主目的であるため標準試料測定は行わなかった。今後、格子定数の測定精度を要求する解析が予想される場合、X線エネルギー（波長）の確認とも合わせてX線回折用標準試料（Si粉末、Al₂O₃粉末等）を同条件で測定する必要と思われる。

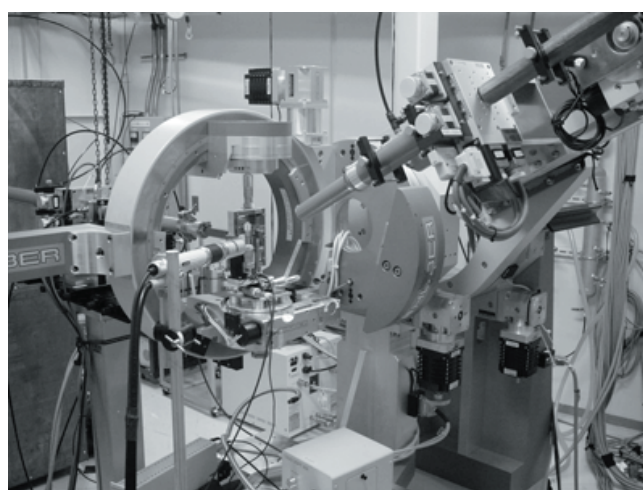


Fig.1 Multiaxial diffractometer on BL46XU

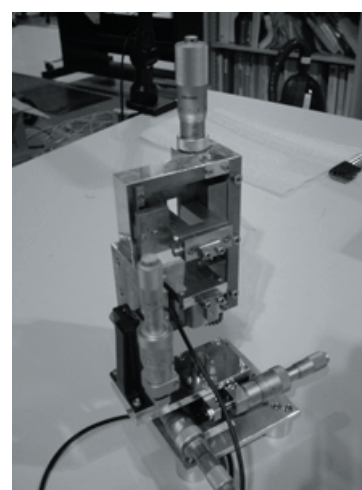


Fig.2 In-situ fiber tensile unit

<解析> 繊維軸（c軸）方向の結晶弾性率（ E_{lattice} ）は、各印加応力における子午線006回折または005回折のピーク位置からBraggの式で得られた面間隔 d_{00h} の変化（引張り応力による格子歪）により算出した。ここで、ピーク位置 2θ は、回折ピークの半値以上の範囲をGauss関数で近似して求めた。

応力下における結晶の乱れについては、Wilsonらのマイクロ歪モデルを適用した解析を行った。このモデルでは、X線回折の線幅の広がり、結晶の大きさと理想結晶からの格子点のゆらぎ（マイクロ格子歪）からなるとする。結晶サイズ L による回折の広がり δs_c は、Scherrerの式により次式で表される。

$$\delta s_c = 1/L$$

また、マイクロ格子歪 $\Delta d/d$ による回折の広がり δs_D は、次式となる。

$$\delta s_D = 2\left(\frac{\Delta d}{d}\right)s$$

ただし s は散乱ベクトルの大きさである。

$$s = 1/d = \lambda/2\sin\theta$$

δs_c および δs_D の分布形状がGauss関数とみなせる場合、観測される回折線の積分幅 δs_0 は

$$\delta s_0^2 = \delta s_c^2 + \delta s_D^2 = \left(\frac{1}{L}\right)^2 + \left(2\left(\frac{\Delta d}{d}\right)s\right)^2$$

ここで、回折角 2θ での積分幅から δs_0 への変換は、

$$\delta s_0 = \frac{2\cos\theta}{\lambda}\delta\theta = \frac{\cos\theta}{\lambda}\delta(2\theta)$$

となる。上式から、 s^2 対 δs_0^2 をプロットすることにより、直線の傾きからマイクロ格子歪 $\Delta d/d$ が、切片から結晶サイズ L が求まる。

3. 結果および考察

<結晶弾性率の評価> PPPI単繊維の子午線回折パターン（ $\theta-2\theta$ 走査）の例を、Fig. 4に示す。回折パターンには、分子鎖内のユニット繰り返し周期を反映した00h回折ピークが観測さ

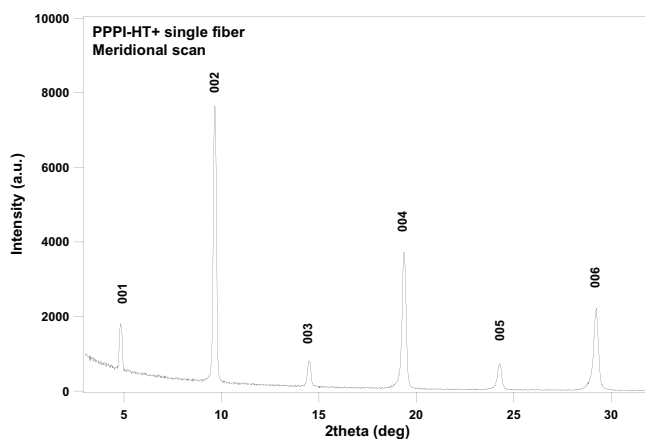


Fig.4 Meridional X-ray diffraction profile from PPPI-HT+ fiber at no-load.

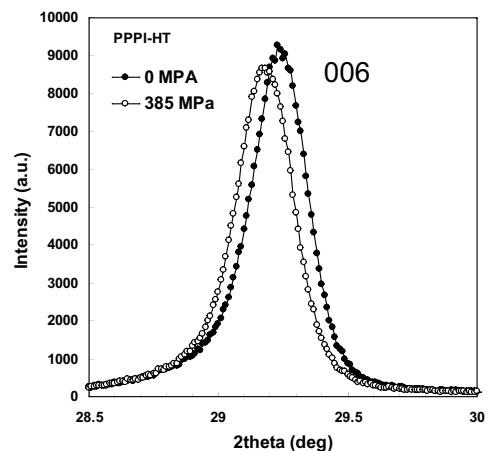


Fig.5 PPPI006 diffraction peak-shift with tensile stress.

れる。結晶弾性率の測定では、格子歪によるピークシフトがより大きくなる高角側の006回折および005回折に注目した。006回折パターンの測定結果の一例をFig. 5に示す。引張り応力印加によって、ピーク位置の低角シフトが認められるが、ピーク幅の広がりなど明確なピーク形状の変化は現れていない。このことから、引張り応力は回折測定している繊維体積内で結晶格子全体にほぼ均等に加わっているものと考えられる。

Fig. 6にPPPI-HT+試料(#1)の面間隔 d_{006} の応力依存を示す。各応力での回折測定は、無負荷で測定後に所定の長さまで伸長し、ロードセルで観測する荷重負荷が定常となるまで静置(5~10分)後、負荷印加での回折測定を行った。さらに、再び無負荷状態に復帰して回折測定を行った後、同じ手順で負荷状態の測定を繰り返した。本実験において、負荷サイクルを加えた時に、同一負荷に対する測定試料の長さ(引張り器のチャック間距離)は再現性が得られ、繊維歪は弾性変形領域にあることが確認された。また、負荷サイクルによる面間隔 d_{006} についても、Fig. 6に見られるように良好な繰り返し再現性が得られ、格子歪が繊維破断に至るまで弾性変形内であることが分かった。面間隔 d_{006} は、応力に対して繊維破断まで直線的な比例関係が得られ、直線の傾きと切片から繊維軸(c軸)の結晶弾性率 E_{lattice} は205Gpaと見積もられる。同データから応力-格子歪曲線に再プロットした結果を、Fig. 7に示す。同図内には、結晶弾性率測定時に同時に測定した試料長変位(試料歪)から求めた繊維ヤング率のデータを併記した。試料の繊維ヤング率 E_{young} は87Gpaとなり、実験室でのテンシロン引張り試験機の測定結果とほぼ一致する値であった。Fig. 8に、今回の実験で測定した各PPPI試料の面間隔 d_{006} および格子歪、試料歪の応力依存曲線を示す。いずれの測定結果とも、格子歪および試料歪はばらつきのない直線関係が得られた。TTTP繊維やPBO繊維の引張り弾性率測定で報告されている様な高応力-高歪下での試料弾性率や結晶弾性率が増大する「ストレスハードニング」現象は、本実験で測定したPPPI繊維では観測されなかった。これは、測定条件が応力500Mpa以下、歪量1%以下と低応力-低歪の範囲にあったためと考えられる。なお、PPPI-AS試料については、加水分解と推定される経時劣化により極めて脆い性状であったため、応力印加による結晶弾性率は測定できなかった。

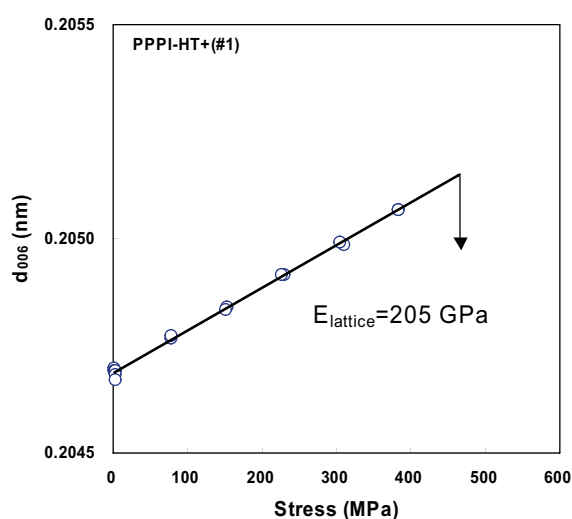


Fig.6 Change of PPPI-HT+ d_{006} spacing on tensile stress.

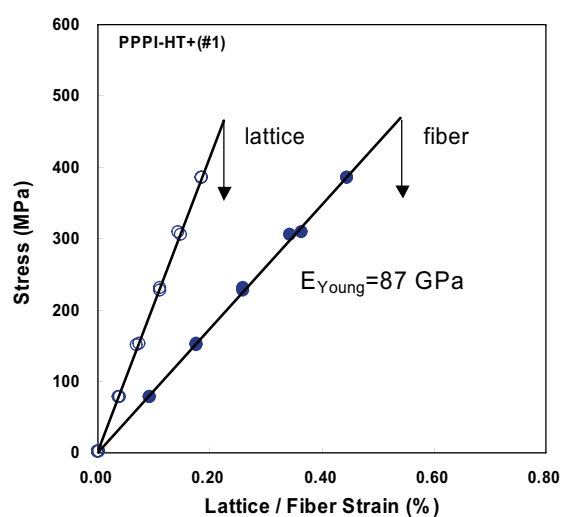
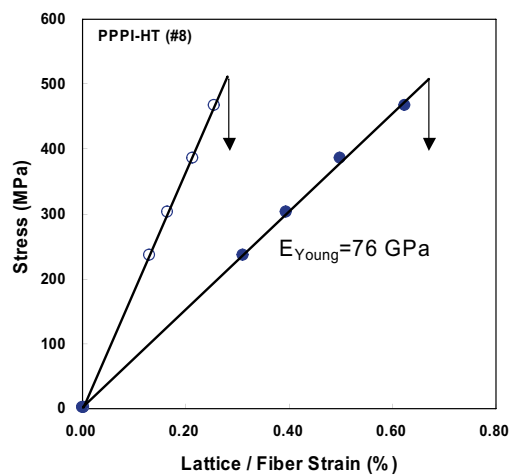
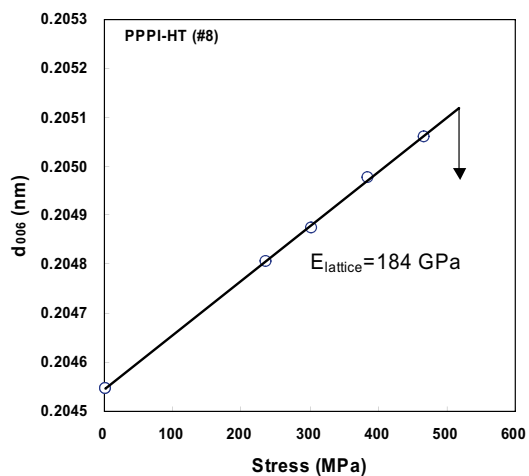
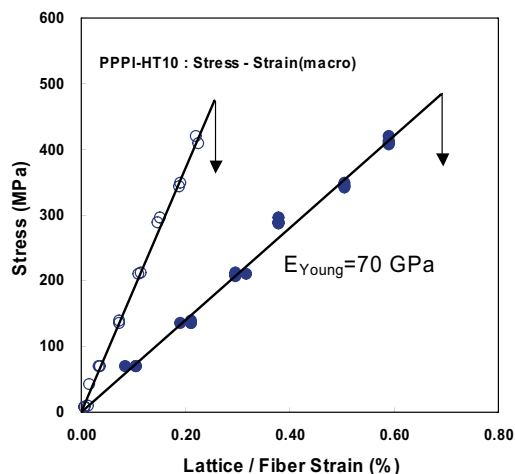
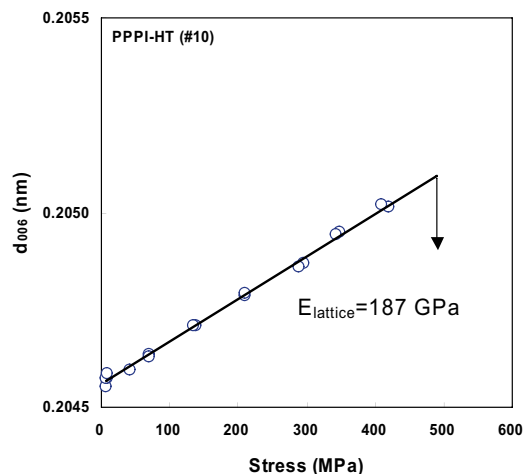


Fig.7 Stress - Strain curve of PPPI-HT+ (lattice and fiber).

a. PPPI-HT (#8)



b. PPPI-HT (#10)



c. PPPI-HT+ (#3)

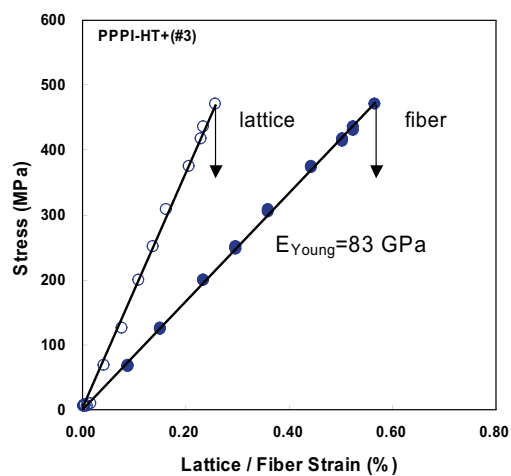
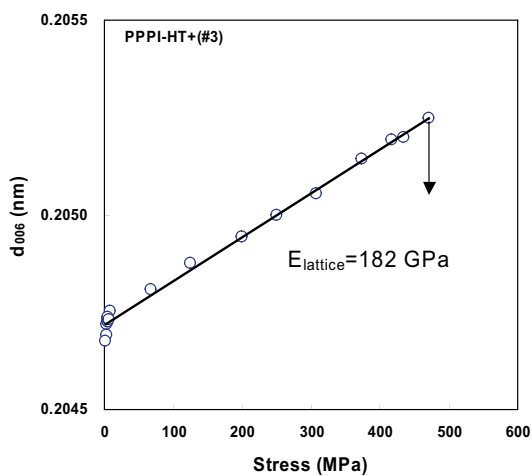


Fig.8 PPPI d006 spacing on stress and stress-strain curve.
a. PPPI-HT (#8), b. PPPI-HT (#10), c. PPPI-HT+ (#3)

Table2 PPPI crystal modulus and in-situ mechanical property

Sample	Crystal		Fiber		
	Tensile Modulus (GPa)		Young's Modulus (GPa)	Tenacity (MPa)	Elongation (%)
	d_{006}	d_{005}			
HT #8	184	-	76	510	0.67
	187	184	70	488	0.69
HT+ #1	205	-	87	469	0.55
	182	178	83	471	0.64

Table 2. に、本実験で測定したPPPI繊維の結晶弾性率 $E_{lattice}$ と、同時に測定した繊維ヤング率 E_{Young} および伸び、強度の測定結果をまとめて示す。(006)面および(005)面の格子歪から得られた $E_{lattice}$ は良く一致し、PPPI繊維の繊維軸(c軸)結晶弾性率 $E_{lattice}$ は180 – 200 GPaの値が得られた。この値はPPTA繊維で報告されている結晶弾性率を超えるものであり、PPPIが分子レベルで高性能繊維としての構造物性を有していることが分かった。同時に測定した繊維ヤング率 E_{Young} は70 – 90 GPaと結晶弾性率の半分以下であり、PPPI繊維の機械物性は分子特性を十分発現できていないものと考えられる。結晶弾性率と繊維ヤング率には明確な相関は認められなかった。

<マイクロ格子歪の評価> 結晶格子のマイクロ歪モデルを用いて、PPPI繊維のマイクロ格子歪および結晶サイズを評価した。回折の広がりについては、Fig. 4に示した子午線回折パターンに現れる00hピークについて、各積分幅 δs を求めた。なお、積分幅の値については、観測される幅に対して入射光の分散は十分小さいと見なして、入射光広がり補正は行わなかった。また、放射光X線源を利用した場合、実験室系での解析で一般に必要となる $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の分離操作は不要であり、本実験のような回折プロファイルの解析において誤差要因となりうるいわゆる装置関数の補正が必要なくなるという大きな利点がある。Fig. 9に、無負荷における各種PPPI繊維の散乱ベクトル s と積分幅 δs を用いたマイクロ歪解析のプロットを示す。

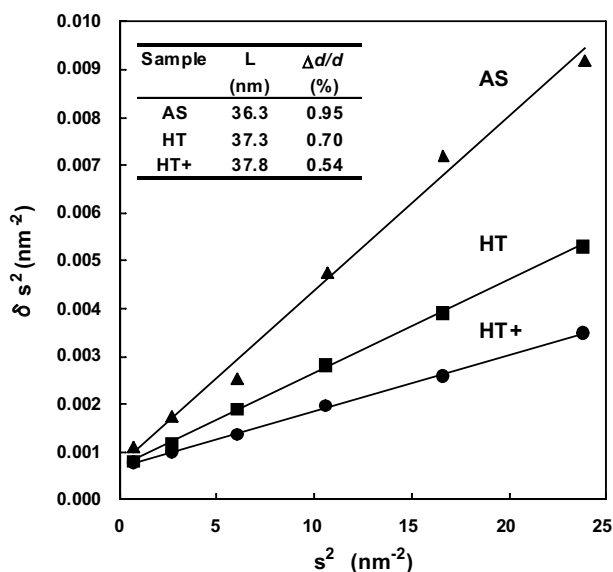


Fig.9 Micro strain analysis of PPPI fiber.

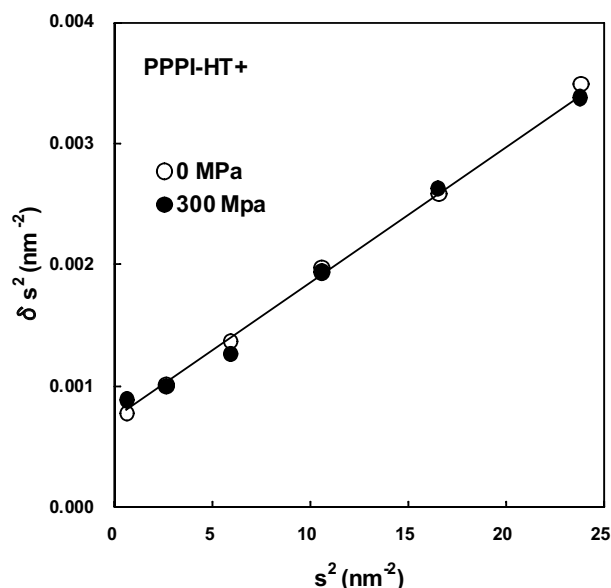


Fig.10 Stress effect in micro strain analysis of PPPI-HT+ fiber.

s^2 対 δs^2 の直線の傾きから求めたマイクロ格子歪 $\Delta d/d$ は試料毎に異なり、AS > HT > HT+ と格子歪が小さくなっていることが分かった。また、グラフ切片から求まる結晶サイズは約40nmとなり、いずれの試料もほぼ変わらなかった。すなわち、PPPI繊維の熱処理条件によって結晶弾性率や結晶サイズは大きく変わらず、格子の乱れ（マイクロ格子歪）が高温処理によって減少することが分かった。従って、熱処理条件の異なるHTとHT+の繊維ヤング率の差異は、格子乱れの減少が原因のひとつとなっていると考えられる。Fig. 10に、PPPI-HT+試料の無負荷および負荷印加した時の積分幅プロットを示す。積分幅は負荷の有無にかかわらず変化が見られず、マイクロ格子歪は外部応力によって変化しない固定された状態であることが分かった。

4. まとめ

放射光を利用したPPPI単繊維の結晶弾性率測定および引張り応力下での結晶の乱れの解析をおこない、以下の結果が得られた。

- (1) PPPI繊維の結晶弾性率を初めて実験的に求め、PPPIが分子構造レベルでの力学特性が高弾性率繊維として高いポテンシャルを有することが確認できた。
- (2) 引張り応力下でのPPPI繊維の結晶の乱れは、マイクロ格子歪、結晶サイズともに無負荷状態と大きく変わらないことが分かった。

今回の実験で得られたPPPI結晶弾性率は180-200 GPaであり、PPPI分子鎖構造から計算的に求められている分子弾性率~500 GPaよりも低い値であった。この解釈についてはPPPIの分子構造解析を実試料およびモデリングの両面から精密化して解釈を進める必要がある。今後、PPPI繊維の製造プロセスについて、原料から紡糸工程までの根本的な見直しを行い、繊維物性の改良を進める。さらに、PPPI繊維の開発を進めていくうえで、結晶歪や分子配向などの応力下でのダイナミックな挙動を解析できるSPring-8放射光を積極的に利用していきたい。

<謝辞>

本課題の実施にあたり、ビームライン実験準備のお世話をいただいたBL46担当の佐藤眞直氏をはじめとするJASRI職員の方々、実験実施にあたってご指導、ご協力をいただいた神戸大学西野先生に感謝します。また、本トライアルユースの課題採択により、材料開発の指針を得る上で極めて有意義な実験を行う機会をいただいたことに感謝します。