

剛直性高分子が形作る微細構造の形態について

—PBO繊維の例—

東洋紡（株）総合研究所、コーポレート研究所
膜構造開発グループ、北河 享

【緒言】PBO（ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール）繊維は剛直性の高分子鎖からなる、高強度・高弾性率・耐熱性を有するスーパー繊維である。高い力学物性を発現させるためには、分子構造の設計と繊維構造中で分子鎖を繊維軸方向に配列させる技術が重要となる。本稿ではスーパー繊維の中でのPBO繊維の位置づけを確認した上で、力学物性と繊維構造および微細構造の多様性について述べる。

【結果と考察】PBO繊維の構造についてはX線構造解析、電子顕微鏡や分光学的方法を使って詳しく調べられている（図1）。¹ 結晶配向については繊維軸方向に高い配向性を示し、高分解能電子顕微鏡解析により伸び切り鎖構造を呈していることは示されている。しかしながら、繊維を構成する微結晶の完全性については、分子鎖相互間にc軸方向のずれによる乱れが存在する。繊維の表面部分と中心部分を比べても結晶配向に差が存在する。次に繊維断面の構造に着目すると、結晶a軸が放射状に並ぶ特異な配向（選択配向性）をしめす。この構造は電子顕微鏡やマイクロX線回折法により明らかにされている。放射状の配向自体はパラアラミドにも見られる現象であり、紡糸の凝固過程に由来すると考えられている（図2）。さらにこの結晶a軸の配向様式については、凝固条件によりランダム配向へと変化する（図3）。このようにして結晶配向が高い一方で、結晶中に存在する不整や高次構造の特徴が明らかになってきた。

次に、力学物性と構造の関係について考察する。^{2,3} スーパー繊維の中でもPBO繊維は高い強度・弾性率を示すが、理論との比較において力学物性の繊維としての実現値は未達である。弾性率についてみると結晶弾性率は実測では460~480GPa^{4,5} 理論では460GPa~730GPa^{6,7} と報告がある。一方実際の繊維としての達成状況については、高弾性率タイプの繊維で270GPa、非水凝固を採用して実験的に作った糸でも360GPaであり、理論値と実際の間には隔たりがある。この隔たりがどのような因子によるのかを調べるために、ラマン散乱を用いて繊維の力学変形機構の観点から調べた。

繊維に応力をかけると分子は受けた応力に従い変形するため、バンド位置や形に変化が生じる。応力が1GPaあたりのバンドの変化量をラマンバンドシフトファクターと定義して、バンドシフトファクターのサンプル依存性を評価した。繊維弾性率の増加と共にラマンシフトファクター量が大きくなっていく（図4）。ラマンバンドシフトファクターについては準調和近似に基づく基準振動計算をすることにより理論的に予言することが出来る。⁸ 測定したラマンバンドシフトファクターを結晶弾性率の位置まで外挿した値と基準振動計算で求めた理論値を比較したところ一致することが判明した。X線回折やラマン解析から得られたパラメーターの弾性率依存性をよく説明する、結

晶相・非晶相から成る複合力学模型を用いてうまく説明できることがわかった(図5)。

【まとめ】これらの解析を通じて、繊維の力学変形には結晶域の配向変化と分子伸長だけではなく、非晶中の分子鎖変形および不均一性が複雑に絡んでいることが明らかになった。

【参考文献】

1. T. Kitagawa, H. Murase, K. Yabuki, Journal of Polymer Science, Part B:Polym Phys, 36, 39-48, 1998
2. T. Kitagawa, K. Tashiro, K. Yabuki, Journal of Polymer Science, Part B:Polym Phys, 40, 1269-1280, 2002
3. T. Kitagawa, K. Tashiro, K. Yabuki, Journal of Polymer Science, Part B:Polym Phys, 40, 1281-1287, 2002
4. T. Nishino, R. Matsui, K. Nakamae, Y. Gotoh, M. Nagura, Sen-i Gakkai Prep, 1995, G-149
5. P. G. Lenhert, W. W. Adams, Mater, Res Soc Symp Proc, 134, 329-340, 1989
6. K. Tashiro, M. Kobayashi, Macromolecules, 24, 3706-3708, 1991
7. A. V. Fratani, P. G. Lenhert, T. J. Resch, W. W. Adams, Mater, Res Soc Symp Proc, 134, 431-445, 1989
8. K. Tashiro, G. Wu, M. Kobayashi, Journal of Polymer Science, Part B:Polym Phys, 30, 1143-1155, 1992

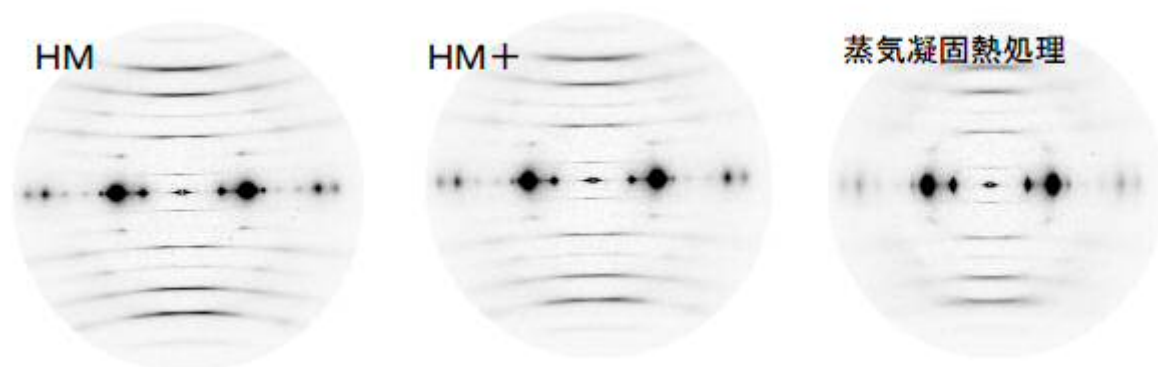


図1. X線回折図形。(HM: 高弾性率タイプのPBO繊維、HM+: 非水凝固の後張力下で熱処理)

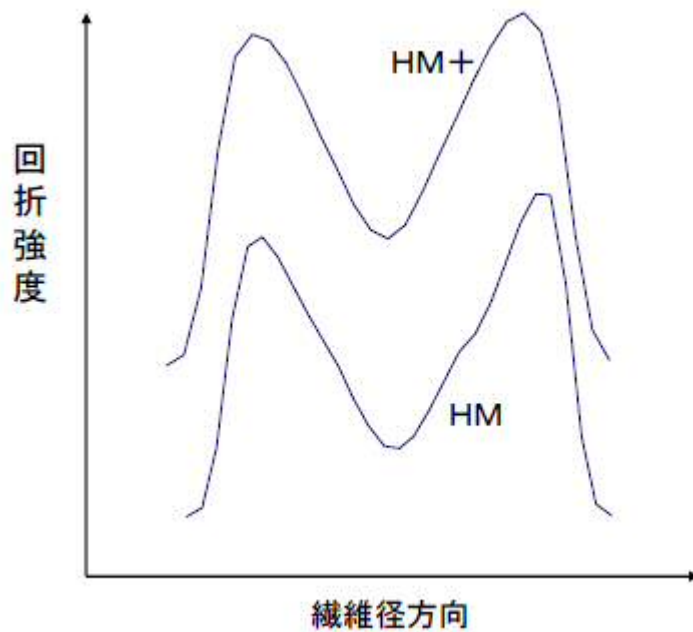


図2. 水系 (HM) と非水凝固 (HM+) の比較。マイクロX線を用いて (200) 面からの回折強度を繊維軸方向に対してプロットした。回折強度の測定はESRFのID 13にて実施した。

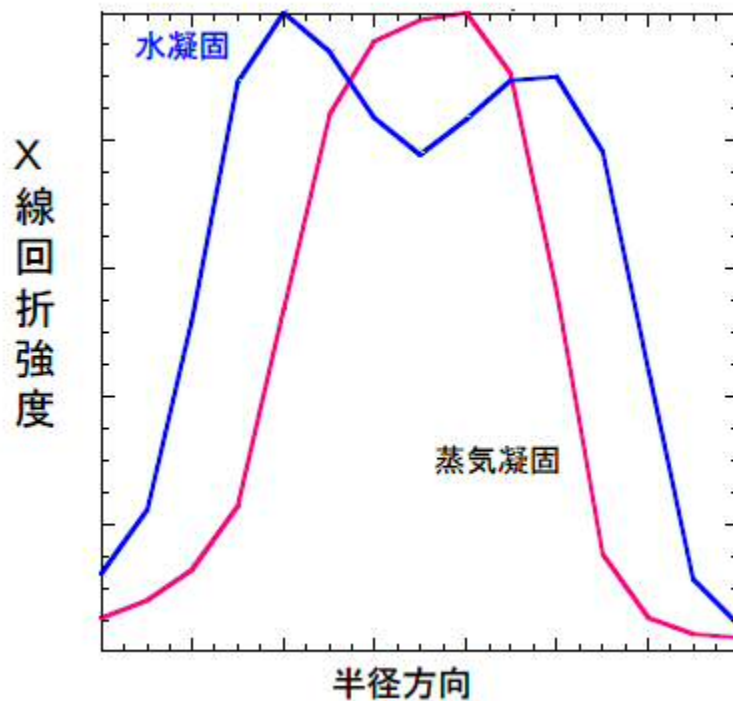


図3. 蒸気凝固と水凝固の比較。マイクロX線を用いて (200) 面からの回折強度を繊維軸方向に対してプロットした。回折強度の測定はESRFのID 13にて実施した。

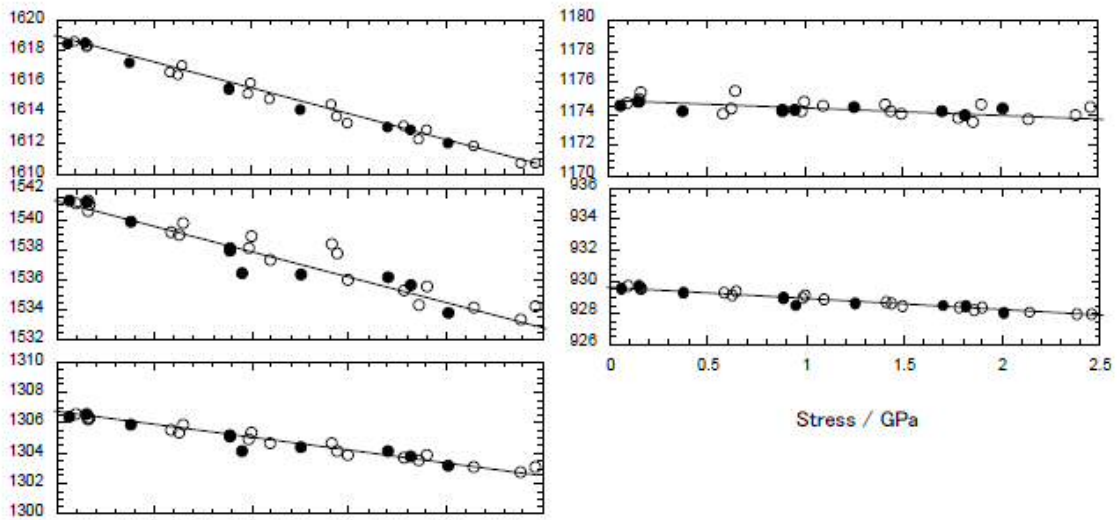


図4. ラマン散乱強度の応力依存性。

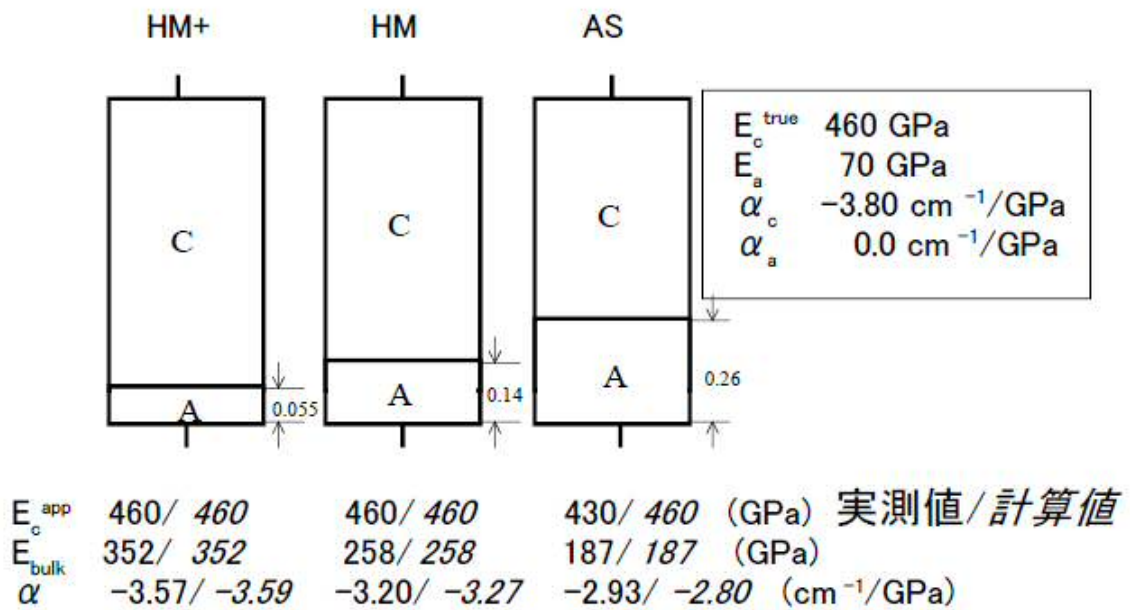


図5. 力学模型

