

# 放射光 X 線を活用した高分子材料の延伸過程その場構造解析

石毛 亮平, 田中 和幸, 藤原 瑛右, 安藤 慎治  
東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

**緒言:** 高分子材料の変形や破壊を分子スケールの構造変化の観点から解明することにより, 分子設計に基づく新たな高弾性・高強度(高靱性)材料の開発が可能となる. 単繊維の延伸過程で起

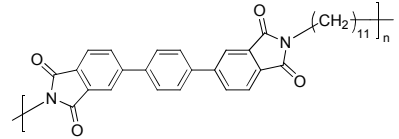


図1 P-11TPEの構造式.

こる構造変化をその場で捉えるためには, 高強度, 高平行性を有する小ビーム径の放射光 X 線源を活用した散乱実験が不可欠である. 本研究では, 液晶状態から紡糸したサーモトロピック液晶性ポリイミドの結晶繊維 P-11TPE(図1)<sup>1,2</sup>の一軸延伸過程において観測される特異的な構造変化, すなわち延伸により誘起される高秩序結晶相からより低秩序なスメクチック液晶(Sm)相への相転移に関して, BL-6A で測定した延伸その場 WAXD, SAXS 測定に基づき調査・解析した結果を報告する.

**実験:** 本実験は BL-6A にて実施した(波長:1.50 Å, カメラ長:147.7 mm および 2501 mm, 検出器: PILATUS3 2M). リンカム社製加熱延伸ステージ TST350 を用い, P-11TPE の単繊維試料(直径 85 ミクロン)を室温下で一軸延伸した. 延伸速度は 2.5 %/min とした. WAXD および SAXS 測定では, 各々 X 線の露光時間を 10 s (歪み 0.5% 毎), 60 s (歪み 2.5% 毎)とした.

**結果と考察:** 図2に歪み  $\varepsilon = 0, 28, 34\%$  で撮影した P-11TPE 繊維試料の SAXS および WAXD 像を示す. SAXS 像には結晶-非結晶の長周期構造に由来する 1 次および 4 次散乱ピークが観測された. これらの散乱は歪みの増大と共に小角側へシフトした. 破断直前の  $\varepsilon = 34\%$  において SAXS 像の散乱ピーク強度は大幅に減少し, また WAXD 領域では結晶格子由来の鋭い回折が消失し, Sm 相様の散乱像が得られた. 図3に応力歪み曲線および各格子定数と長周期の延伸歪み依存性を示す. 長周期と  $c$  軸の歪みは一致しており, 結晶格子と非結晶部が均一に延伸されたことが示唆される.  $c$  軸方位の格子歪みは巨視的歪みに対して直線的に増加するものの傾きは 0.6 程度であり, 結晶格子の破壊による分子鎖の引き抜きが生じていることが示唆される. また, 40 $l$  回折が延伸と共に子午線方向に広がりつつ消失する結果は, 結晶ラメラ厚が減少し, 層間の位置秩序の相関が減衰することを示唆し, 40 $l$  回折の挙動と一致する.

[1] Kaneko *et al. Macromolecules* **1995**, 28, 6368–6370. [2] Kaneko *et al. Macromolecules* **1997**, 30, 4244–4246.

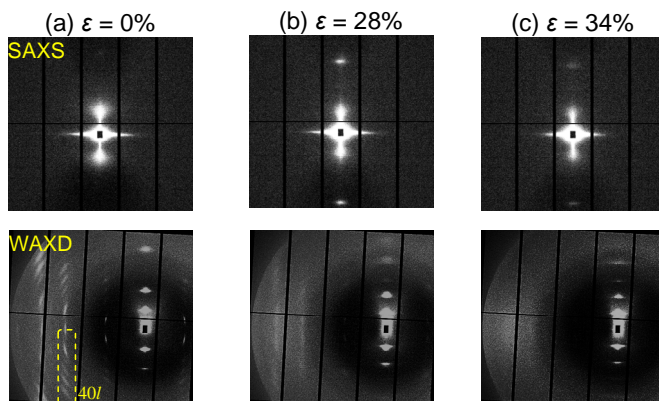


図2 P-11TPEの繊維試料の SAXS(上)および WAXD 像(下). 繊維軸は垂直方向.

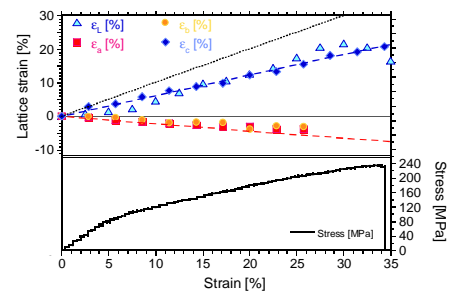


図3, 短繊維試料の応力歪み曲線(下)と格子定数  $a, b, c$ , 歪み  $\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$ , および長周期の歪み  $\varepsilon_L$  の延伸歪み (strain)依存性(上).