

**X線回折法による新規高性能ポリベンズオキサゾール単繊維  
の高応力下における結晶構造変化の測定  
Stress Induced Crystalline Structural Change of New High  
Performance Polybenzoxazole Single Fibers  
by X-ray Diffraction**

豊開真之<sup>a</sup>, 栗本博文<sup>a</sup>, Wilbers Dennis<sup>a</sup>, 斎藤徳顕<sup>a</sup>, 小田顕通<sup>a</sup>, 濱口梓<sup>a</sup>,  
佐藤和彦<sup>b</sup>, 堀内健<sup>b</sup>, 杉本健二<sup>b</sup>, 平野志保<sup>b</sup>, 小寺賢<sup>c</sup>, 高橋健太<sup>c</sup>  
Masayuki Chokai<sup>a</sup>, Hirofumi Kurimoto<sup>a</sup>, Dennis Wilbers<sup>a</sup>, Noriaki Saito<sup>a</sup>,  
Akimichi Oda<sup>a</sup>, Azusa Hamaguchi<sup>a</sup>, Kazuhiko Sato<sup>b</sup>, Ken Horiuchi<sup>b</sup>,  
Kenji Sugimoto<sup>b</sup>, Shiho Hirano<sup>b</sup>, Masaru Kotera<sup>c</sup>, Kenta Takahashi<sup>c</sup>

<sup>a</sup>帝人(株)先端技術研究所, <sup>b</sup>帝人(株)構造解析研究所,

<sup>c</sup>神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻

<sup>a</sup>Innovation Research Institute, Teijin Ltd., <sup>b</sup>Material Analysis Research Laboratory, Teijin Ltd., <sup>c</sup>Department of Chemical Science and Engineering., Graduate School of Engineering, Kobe University

SPring-8にて放射光を用いたPolybenzoxazole (PBO) 単繊維の結晶弾性率測定をおこない、新規PBO繊維の結晶弾性率を初めて実験的に求め、本構造が分子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。

今回の実験で得られたPBO結晶弾性率は250-300 GPaであり、これまでに報告されているパラフェニレンベンズオキサゾールの弾性率478GPaよりも低い値であった。この解釈については、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、PBO繊維の製造プロセスについても、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、PBO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。

キーワード： 新規ポリベンズオキサゾール、結晶弾性率、単繊維、X線回折測定、格子歪

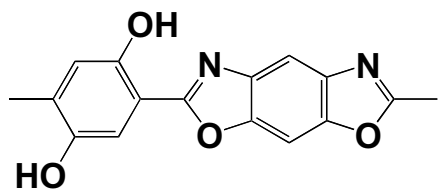
## 1.背景および目的：

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。このように鋼鉄をも凌駕するような高い力学特性を発現する高性能繊維として、ケブラー（PPTA）やテクノーラに代表されるアラミド繊維や、ザイロン（PBO）などアゾール系繊維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の解析

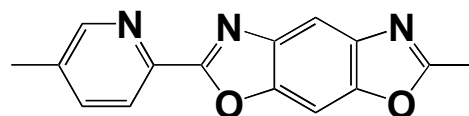
がおこなわれている。高分子の結晶弾性率は、材料物性を発現する上で極めて重要なパラメータの一つであり、各種高分子繊維についてはこれまでに数多くの研究報告例がある。例えば、小寺らのSPring-8におけるPBOやPPTA繊維の検討により、理論弾性率と実測結晶弾性率の明確な相関が報告されており、高分子単繊維で低応力から繊維破断近傍の高応力までの広い範囲での応力一歪を測定できる高強度放射光によるX線回折実験の優位性が立証されている。<sup>1),2)</sup>

ポリ-2,4-ジヒドロキシ-p-フェニレン-2,6-ベンズオキサゾール (OH-PBO) は理論弾性率でPBO (現在、有機高分子繊維中で最高値を示す) を超える値が予想されている材料であるが、本構造の繊維で結晶弾性率を実測し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、OH-PBO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。

われわれは、これら既存の高性能繊維を凌駕す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、OH-PBOおよびポリ-2,5-ピリジン-2,6-ベンズオキサゾール (N-PBO) の共重合体に着目し、その繊維化研究をすすめている。このような耐熱性の高性能繊維の産業界への応用範囲としては、軽量化を要求される航空宇宙用途の先端複合材料をはじめとして、土木用補強材や摩擦材など幅広い用途展開が期待されている。



**Poly-2,4-dihydroxy-p-phenylene-2,6-benzoxazole  
(OH-PBO)**



**Poly-2,5-pyridine-p-phenylene-2,6-benzoxazole  
(N-PBO)**

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OH-PBO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OH-PBO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OH-PBO繊維のポテンシャルを見極めることにある。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>

本実験で使用したPBO繊維は、各モル比の繊維ともに、高濃度のポリリン酸溶液を紡糸溶液として用いた。紡糸溶液は各サンプルともリオトロピック液晶性を示し良好な曳糸性を有していた。紡糸口金からエアギャップを介して凝固浴中へ吐出し凝固、水洗、乾燥す

る方法で乾燥糸を得た。さらに、窒素雰囲気中で乾燥糸に張力下、500℃、10分の熱処理を加えた。繊維径は、電子顕微鏡から求めた。

<測定>

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マイクログラフを用いて試料引張り器のXYステージを調整した。Fig.1に多軸回折装置、Fig.2に試料引張り器を示す。



Fig.1 Multi-axial diffractometer on BL46XU



Fig.2 In-situ fiber tensile unit

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。

<解析>

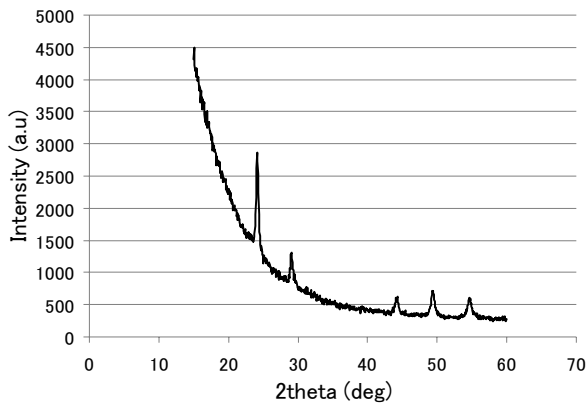
繊維軸（c軸）方向の結晶弾性率（ $E_{\text{lattice}}$ ）は、各印加応力における子午線 $005$ 回折または $0011$ 回折のピーク位置からBraggの式で得られた面間隔 $d_{00h}$ の変化（引張り応力による格子歪）により算出した。ここで、ピーク位置 $2\theta$ は、回折ピークの半値以上の範囲をGauss関数で近似して求めた。

### 3. 結果および考察：

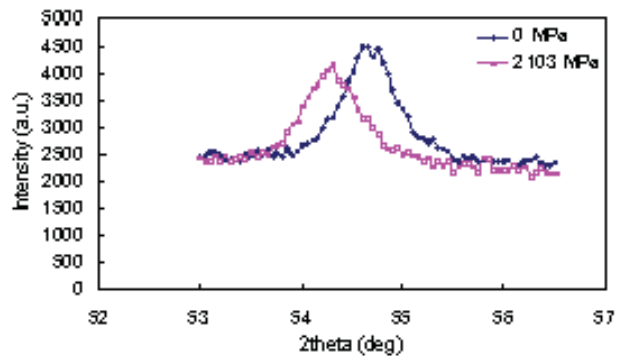
<結晶弾性率の評価>

OH-PBO N-PBOの1:1共重合体の単繊維の子午線回折パターン（ $\theta$ - $2\theta$ 走査）の例を、Fig.3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 $0011$ 回折および $005$ 回折に注目した。 $0011$ 回折パターンの測定結果の一例をFig.4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。

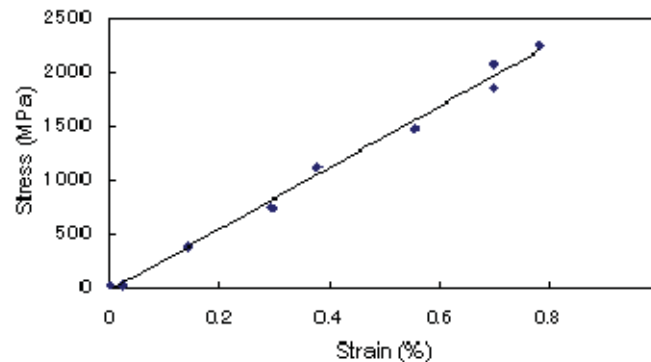


**Fig.3 Meridional scanning of X-ray diffraction profile for OH-PBO/N-PBO (1/1) copolymer**



**Fig.4 (0011) diffraction peak-shift of OH-PBO/N-PBO (1/1) copolymer under tensioning**

Fig.5にOH-PBO/N-PBO (1/1)共重合体の面間隔 $d_{0011}$ の応力依存性を示す。面間隔 $d_{0011}$ 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)の結晶弾性率は283GPaと見積もられる。



**Fig5. Stress-Strain curve for OH-PBO/N-PBO (1/1) copolymer crystal from (0011) diffraction peak**

Table 2.に、本実験で測定したPBO繊維の結晶弾性率 $E_{\text{lattice}}$ の測定結果をまとめて示す。(0011)面および(005)面の格子歪から得られた $E_{\text{lattice}}$ は良く一致し、PBO繊維の繊維軸(c軸)結晶弾性率 $E_{\text{lattice}}$ は250-300GPa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、PBO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。

**Table 2.  $E_{\text{lattice}}$  of PBO in several molar ratios**

Entry	Molar ratio (%)		$E_{\text{lattice}}$ (GPa)	
	OH-PBO	N-PBO	$d_{005}$	$d_{0011}$
1	100	0	321	185
2	67	33	261	253
3	50	50	272	283
4	33	67	282	288
5	0	100	-	-

#### 4. まとめ及び今後の課題：

放射光を利用したPBO単繊維の結晶弾性率測定をおこない、新規PBO繊維の結晶弾性率を初めて実験的に求め、本構造が分子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。

今回の実験で得られたPBO結晶弾性率は250-300 GPaであり、これまでに報告されているパラフェニレンベンゾオキサゾールの弾性率478GPaよりも低い値であった。この解釈については、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、PBO繊維の製造プロセスについても、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、PBO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。

#### 5. 参考文献：

- 1) M.Kotera, A.Nakai, M.Saito, T.Izu and T.Nishino, Polymer Journal, vol.39, pp. 1295-1299 (2007).
- 2) T.Nishino, M.Kotera, K.Okada, H.Sakurai, K.Nakamae, Y.Katsuya, Y.Kagoshima, Y.Tsusaka and J.Matsui, Mater. Sci. Res., Int. Special Technical Publication, vol.1, pp. 1378-1381(2001).