



張力印加下・昇温過程における高分子の結晶相転移現象探求

田代孝二¹, Sreenivas Kummara¹, 山元博子², 神谷和孝²

¹豊田工業大学極限材料専攻, ²あいちシンクロトロン光センター

キーワード：高分子, 結晶相転移, 張力印加, ナイロン

1. 背景と研究目的

高度に配向した結晶性高分子試料に外部から張力を加えつつ昇温させていった場合に、融点近傍で極めて大きな構造変化を伴う結晶相転移現象の生じることがある。我々は、かつてナイロン 1010 など脂肪族系ナイロン試料について同様の実験を行い、古くから知られていた三斜晶型結晶から擬六方晶型結晶への転移に加えて、融点直下で新たな相への結晶相転移が生じることを初めて見出した¹。ナイロン分子鎖間の水素結合が切断され、分子鎖が激しい熱運動を行っており、積層ラメラ構造も大きく変化する。このような著しい構造変化は大きな力学物性の変化を伴うことが期待されるが、その当時、力学物性との対応関係は不明なままであった。最近、我々は、一定歪下において様々の温度で熱処理を加えた一連の高度配向ナイロン6試料について結晶領域固有のヤング率（結晶ヤング率）を測定した。熱処理温度が 200°C 付近までは不思議なことに結晶ヤング率は次第に減少していき、融点に極めて近い温度域で熱処理を施した場合は結晶ヤング率が著しく増大することを見出した。これらの現象を見極めるべく、それぞれの試料について高次構造の詳細を調べたところ、融点近傍の温度付近で非常に大きな構造変化の生じていることが判明した。この高温における現象そのものはナイロン 1010 などに見似てはいるが、我々が見たのは、あくまでも熱処理「後」に室温に戻した試料についての構造変化であり、果たして融点直下の高温状態で如何なる構造変化が生じているのかを直接調べた訳ではなかった。そこで本実験では、高度配向ナイロン6試料について、張力一定あるいは歪み一定の条件下での昇温過程における構造変化を逐次的に追跡することを目指し、二次元広角および小角 X 線散乱の「その場」測定を行った。

2. 実験内容

実験としては二種類である。すなわち、(i) 一定荷重を試料に印加し、その状態で温度を一定速度で上昇させつつ、その間の散乱パターン変化を一定時間間隔で測定すること、(ii) 一定長さに試料を固定し、その状態での昇温過程における構造変化を追跡すること、であった。

最初の試みとして、(i)の張力一定下での昇温過程における X 線測定を、あいちシンクロトロン光センタービームライン BL8S3 にて行なった。高度に配向したナイロン試料に一定荷重を加え、その状態で温度を約 10°C/分の速度で上げていき、その間に、2次元広角および小角散乱パターンを約 5 秒ごとに測定していった。

3. 結果と考察

試料は融解寸前に切断したが、その直前に 4 点散乱パターンの強度が増え、低角側に全体としてシフトすると同時に、子午線に新たな二点散乱パターンが出現してくることが見出された（右図）。広角散乱パターンについては子午線方向の反射の測定にしぼったためか、明瞭な変化を本実験で見出すこ

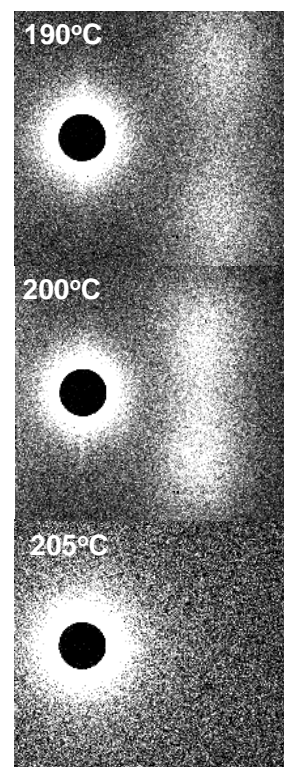


Figure. Temperature-dependence of the 2D SAXS pattern of highly-oriented Nylon 6 sample subjected to a constant weight.

とは出来なかった。実験を数度にわたって行い、少なくとも小角 X 線散乱パターンについては大きな構造変化が融点直下で生じていることを確認した。残念ながら、本ビームラインでの実験はそこまでどまりであった。その後、研究室において、(i) 張力一定および(ii) 歪一定の実験を行った。あいちシンクロトロン光センターでの実験と同程度の速い昇温速度での短時間測定は出来なかったが、逐次的な昇温実験でも同様の結果を得ることが出来た。しかも、広角赤道線パターンに著しい変化が起こっていることも判った。これらの観測は、高温におけるナイロン 6 の新たな結晶相転移を示唆しており、現在、更なる詳細を追跡中である。

参考文献

(1) Kohji Tashiro, "Structural Phase Transition of Aliphatic Nylons Viewed from the WAXD/SAXS and Vibrational Spectral Measurements and Molecular Dynamics Calculation", *Chinese Journal of Polymer Science*, **25**, 73-82 (2007).