



Title	Microscopically-viewed Relationship between Structure and Mechanical Property of High-Strength High-Modulus Poly-p-phenylenebenzobisoxazole Fibers
Author(s)	北河, 享
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/42529">https://doi.org/10.18910/42529</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	きた がわ とおる 北 河 享
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 6 0 0 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 13 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	Microscopically-viewed Relationship between Structure and Mechanical Property of High-Strength High-Modulus Poly- <i>p</i> -phenylenebenzobisoxazole Fibers (高強度高弾性率ポリ- <i>p</i> -フェニレンベンゾビスオキサゾール繊維の構造と力学物性との微視的相関)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 則末 尚志  (副査) 教 授 足立桂一郎 助教授 四方 俊幸

### 論 文 内 容 の 要 旨

ポリ-*p*-フェニレンベンゾビスオキサゾール (PBO) 繊維は剛直な伸びきり鎖から出来ており数多くの繊維の中でも飛び抜けて高い強度と弾性率を示す。しかし、PBO 繊維のバルクな弾性率は、極限值としての結晶弾性率の60%にしか達しておらず、更なる物性向上の余地が残されている。本研究は PBO 繊維の力学物性を支配している様々の構造要因を微視的立場から詳細に検討したものであり、高分子材料の中でも異彩を放っている PBO 繊維の力学性能をより一層改善するための重要な指針を与えることに成功したものである。

この目的達成のためにまず、X線回折法や電子顕微鏡法を用い、弾性率の異なる3グレードのPBO繊維について、その構造的特徴を比較した。今回新たに非水凝固法で作成した対理論弾性率達成率80%の高弾性率繊維は、通常の水系凝固から作成した弾性率の比較的低い熱処理系に比べると、例えば繊維軸方向の小角X線散乱強度が減少するなど様々な特色を示し、分子鎖配向度がより高く、試料全般に亘って構造の均一性が向上していることが明らかになった。次に弾性率発現のメカニズムを明らかにするために、繊維構造の明らかになったこれらの試料について、繊維軸方向に張力を加えた時にどのような構造変化が起るのかを調べることで繊維の弾性率発現機構を探った。繊維に張力を加えた場合に、繊維軸からある程度傾斜している結晶領域はトルクが働いて、その配向度を変えると同時に、同時に分子鎖そのものが引っ張られることになると想像される。そこで、まず、張力下で測定したX線回折データを解析することにより、結晶域の分子鎖配向変化と分子伸長とを見積った。その結果に基づきこれらの変化が歪みに及ぼす寄与を理論計算したところ、繊維全体としての歪みの一部しか説明しきれないことが判明し、結晶域の変形に加えて他の重要な要因の存在が示唆された。そこで、分子鎖そのものの変形の様子を詳しく調べるために振動分光学的検討を行った。繊維に張力を与えながらラマン散乱を測定し、ラマンバンドのピーク位置の移動と線幅の広がりを高い精度で測定することができた。そして、準調和近似に基づく基準振動計算を行い、バンドシフトについて定量的説明に成功した。一方、バンド幅の広がりは結晶相と非晶相の複合力学模型を用いて説明することができ、張力印加に伴う試料中の応力不均一分布の増加が原因であることを明らかにした。また、これらの解析を通じて、バルクな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。

以上のように本研究はPBO繊維の高次構造及び分子鎖の外力印加に伴う変形と力学物性との関わりを様々な手法を用いてミクロスコピックに解明したものであり、この繊維の力学物性のさらなる改良に極めて有効な種々の要因を

提出し得たのみならず、PBO を凌駕する新しい高分子材料の誕生に重要な数多くの知見を与えることが出来たと考えられる。

#### 論文審査の結果の要旨

本研究は、世界最強の繊維であるポリ-*p*-フェニレンベンゾビスオキサゾール (PBO) について、X線回折、電子顕微鏡、ラマン散乱法など数多くの実験手法と非調和性を考慮した格子力学理論とを駆使し、その高次構造と力学的挙動との極めて複雑な関わりを分子レベルから詳しく解明したもので、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。