

(様式第5号)

結晶性高分子材料の静水圧下での広角 X 線回折実験

Study on semicrystalline polymer upon hydraulic pressures using wide-angle X-ray diffraction method

葛西昌弘、大山恵子、西村伸

Masahiro Kasai, Keiko Ohyama, Shin Nishimura

九州大学水素材料先端科学研究センター

Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage, HYDROGENIUS,  
Kyushu University

## 1. 概要

エネルギー輸送媒体としての高圧水素は、昨今ますます大きな注目を集めている。エネルギー密度を確保するため、100 MPa 程度まで圧縮した高圧水素がその役割を担うのであるが、水素の供給や運搬のためにホース、各種パッキング、タンクのライナーなどに種々の高分子材料が用いられている。これらの材料の高圧下での結晶レベルの挙動を調べることは、加圧・減圧のサイクルによる材料劣化の機構を解明することに不可欠である。本研究は結晶性樹脂ポリアミド 11 に圧力で与えた格子歪みが、減圧後に示す緩和挙動を広角 X 線回折法 (WAXD) により調べたものである。100 MPa 静水圧下では面間隔が狭くなった(010)面は、減圧後 15 秒以内に元の面間隔に緩和することが明らかになった。

### (English)

Hydrogen as energy transport media recently attracts much attention. The high-pressure hydrogen pressurized at about 100 MPa plays a role in the transport system, where many kinds of polymer materials are used for packing, a liner of tank and so on. It is very valuable to investigate a behavior of the polymers at the crystalline scale for revealing degradation mechanism caused by iteration of compressed-decompressed cycles. We report a relaxation behavior of the lattice distortion in polyamide 11 (PA11) investigated using Wide angle X-ray diffraction (WAXD) method. The *d*-spacing of (010) plane decreased upon hydraulic pressure at 100 MPa has relaxed to the normal spacing within 15 seconds.

## 2. 背景と目的

結晶性高分子は、分子が規則正しく並ぶ結晶領域と不規則な状態の非晶領域にからなる。引張り応力を加えると、結晶領域中の結晶格子は歪みを生じ格子定数に変化する。静水圧を印加した場合にも同様の歪みが生じることを、最近我々の実験で明らかにしてきたが、圧力を除いたときにどの程度の時間スケールで歪みが緩和するかは X 線出力が弱いため測定できなかった。本実験では強度の強い放射光を用いることで、短い時間の緩和過程を調べることを目的とした。前記の歪みが弾性的にすぐに回復するものであるか、履歴として蓄積されるものであるかは劣化機構を考える上で重要であるためである。

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

X線透過可能なダイヤモンド窓を有する高圧セルとハンドポンプを用いて、最大100 MPaの静水圧を試料に印加した。圧媒はオレフィン系混合Daphne 7373オイルと精製水を用いた。試料の作製は原料ペレット(ARKEMA製)を200 °Cでホットプレス溶融したものを、液体窒素で冷却したCu板で急冷することで約100 μm厚のフィルムとし、170 °C-3 hのアニールを施すことでPA11(α'相)の結晶構造

を得た。10×10 mmの大きさに切り出した後、10枚を重ねて高圧セルにセットした。高圧セルをBL07の可動ステージに固定し、

17.5 keVの単色光X線を用いて測定を行った。高圧セルと入射X線、ステージの概略は図1に示すとおりである。

ハンドポンプで圧力を調整し、

100 MPaで10分間保持した後に減圧し、15秒後から5分おきに50分間測定を行った。露光時間は30秒とした。可動ステージのz方向はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて校正した。

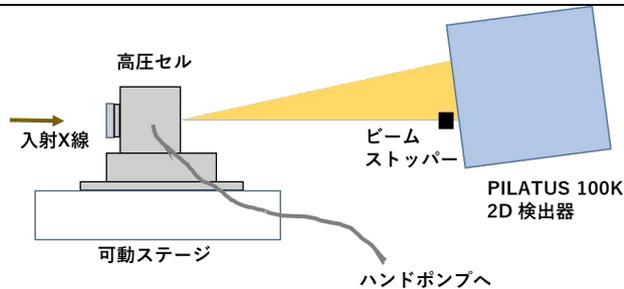


図1 測定系の概略と高圧セルの外観

#### 4. 実験結果と考察

Daphne オイルは  $q = 14$  (nm<sup>-1</sup>)近傍にブロードなピークを持つため、観測される全プロファイルはフィルムと Daphne オイルの回折強度を足し合わせたものとなる。(高圧セルのダイヤモンド窓によるバックグラウンド散乱は、いずれの場合も差し引いてある。) 図2に 100 MPaの静水圧を印加したときの全プロファイル、PA11 フィルムのみ、及び Daphne オイルのみの3つの回折プロファイルを示す。全プロファイルには図中に指数付けして示したように、100 と 010/110 ピークが認められた。100 MPaに加圧すると Daphne オイル、PA11 の 010/110 ピークはいずれも高角(散乱ベクトル  $q$  が大きい)方向に移動し、 $b$ 面の面間隔が減少していることが分かる。圧力を10分間保持した後に常圧に減圧し、5分おきに回折プロファイル調べた結果を図3に示す。減圧後15秒以後の測定結果はすべて加圧前のプロファイルに重なり、加圧により減少した面間隔は15秒以内の早い時間で元の面間隔に戻ることが分かった。これにより、結晶歪みは早い時間内に緩和し、また有意な履歴を示さないことが明らかになった。精製水を圧媒に用いた同様の実験も行ったが、010/110 ピークは試料をセットした段階でピーク位置の変化が見られた。水分子の極性が水素結合に影響を与えたためと考えられる。

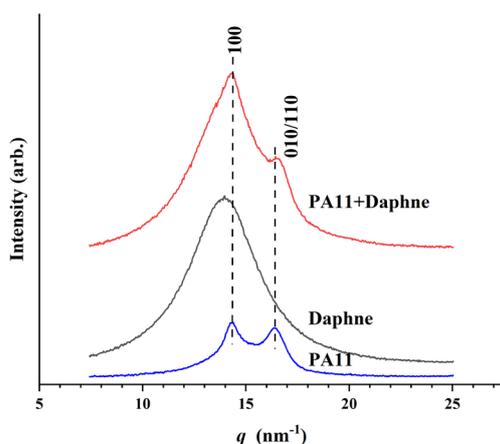


図2 100 MPa 印加時の PA11 の回折プロファイル

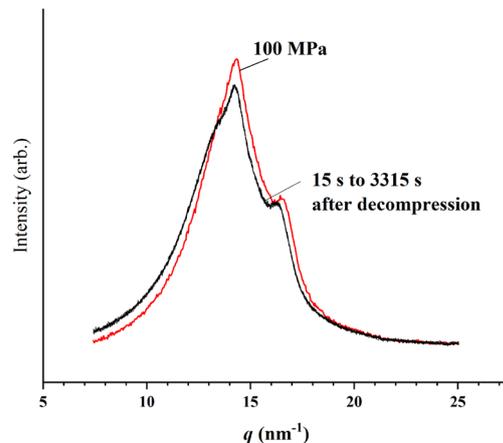


図3 減圧後の回折プロファイルの経時変化

#### 5. 今後の課題

本実験の結果をさらに整理解析し、これまでに当研究室の X 線回折装置で得られた結果と合わせて論文投稿する。また、高分子の2次構造が高圧印加によって受ける影響を小角散乱を用いて検討を進める。

#### 6. 参考文献

- 1) 桜田一郎, 梶慶輔, 中前勝彦, 高分子化学 **26-296**, 833 (1969).
- 2) 桜田一郎, 梶慶輔, 中前勝彦, 和田野晋 高分子化学 **23-253**, 335 (1966).
- 3) Onoue, K.; Murakami, Y.; Sofronis, P., Int. J. Hydrogen Energy 2012, 37 (10), 8123.

#### 7. 論文発表・特許

Ohyama, K.; Fujiwara, H.; Nishimura, S., Int. J. Hydrogen Energy 2018, 43 (2), 1012.

#### 8. キーワード

高圧水素、ポリアミド、静水圧、WAXD

9. 研究成果公開について

- |                |                   |
|----------------|-------------------|
| ① 論文（査読付）発表の報告 | （報告時期： 2022 年 7月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | （提出時期： 年 月）       |