

USAXS 測定による合成繊維の引張変形・引張破断時の 繊維構造破壊観察

Observation of Structural Disorder during Tensile Deformation and Fracture of Synthetic Fibers by USAXS Measurement

布施 遼平^a, 永田 睦也^a, 冨澤 鍊^a, 金 慶孝^a, 大越 豊^a, 岡田 一幸^b
Ryohei Fuse^a, Mutsuya Nagata^a, Ren Tomisawa^a, KyoungHou Kim^a, Yutaka Ohkoshi^a, Kazuyuki Okada^b

^a信州大学繊維学部, ^b東レリサーチセンター

^aFaculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, ^bToray Research Center, Inc.

ポリエステルを初めとする合成繊維の強度を議論する際、しばしばフィブリル状の階層構造が提案される。この研究では、数十から数百 nm のフィブリル構造の形成を観察するため、カメラ長を 40 m にし、各種合成繊維の USAXS プロフィール撮像の基盤確立を目指した。結果として、粘度の異なる助剤の繊維側面からの全反射の低減効果と繊維直径と全反射の関係について整理できた。今後は助剤の塗布方法と繊維直径の最適化を行いより精度の高い撮像を目指す。

キーワード： Tensile strength、fiber、USAXS measurement、fibrillar structure

背景と研究目的：

ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維の引張強度は、分子鎖自体が持つ理論強度の 5%程度にしか到達しない。この強度低下のメカニズムを明らかにすることで、これまで経験とノウハウに頼っていた繊維強度の制御に学問的バックボーンを形成することが主な研究課題である。これまでに、BL03XU(フロンティアソフトマター開発専用ビームライン(FSBL))を利用して、PET 繊維の配向結晶化に伴う繊維構造形成について解析を進めてきた[1]。具体的には連続延伸過程における配向結晶化、長周期構造、およびフィブリル状の smectic 構造の形成・成長等に繊維の熔融紡糸・延伸条件がおよぼす影響に注目し、得られた繊維の強度におよぼす影響を調べた結果、Fig.1 に示すような階層構造モデルを構築できた。このモデルでは、延伸時に加わる外力によって引き揃えられた分子鎖から長さ 40–50 nm のマイクロフィブリル構造が形成されることが想定され、このマイクロフィブリルの弾性率は分子鎖自体の理論弾性率に近いのに対し、繊維の強度は理論値の 5%程度に留まることから、繊維はマイクロフィブリル間を繋ぐ分子鎖の破断によって起きていることが推定できた。したがって、マイクロフィブリルの集合体であるフィブリルの破断時の伸長変形やフィブリル間のボイド成長の調査、すなわちより小角側(USAXS)での構造解析は、繊維強度を担う構造を追求する上で、極めて重要な情報であることが推定できた。これまでに小角 X 線散乱を用いた引張変形中の構造変化の解析により、印加した応力に対する散乱パターンや長周期サイズの変化なども議論されてきている[3–5]。これよりさらに観察サイズの大きい USAXS の引張ながらのその場観察は、この視点からも有益な情報が得られると推測される。これらを受けて、2018 年には連続延伸中の繊維構造形成の USAXS(カメラ長 7.2 m)にて、マイクロフィブリルの凝集や分散を調査することができている[2]。具体的には、延伸直後から延伸後に至るまで、赤道・子午線ストリークおよび X 字状の散乱成分を確認した。特に X 字状の散乱のピークトップの座標をプロットすると、X 字型

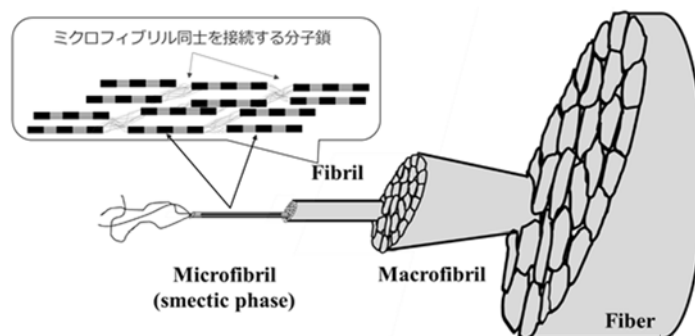


Fig.1 Schematic diagram of hierarchical higher-order structures in fiber.

したがって、マイクロフィブリルの集合体であるフィブリルの破断時の伸長変形やフィブリル間のボイド成長の調査、すなわちより小角側(USAXS)での構造解析は、繊維強度を担う構造を追求する上で、極めて重要な情報であることが推定できた。これまでに小角 X 線散乱を用いた引張変形中の構造変化の解析により、印加した応力に対する散乱パターンや長周期サイズの変化なども議論されてきている[3–5]。これよりさらに観察サイズの大きい USAXS の引張ながらのその場観察は、この視点からも有益な情報が得られると推測される。これらを受けて、2018 年には連続延伸中の繊維構造形成の USAXS(カメラ長 7.2 m)にて、マイクロフィブリルの凝集や分散を調査することができている[2]。具体的には、延伸直後から延伸後に至るまで、赤道・子午線ストリークおよび X 字状の散乱成分を確認した。特に X 字状の散乱のピークトップの座標をプロットすると、X 字型

に分布していたピークトップが延伸倍率の増加に伴って、曖昧になることがわかった。これは延伸点でのせん断力によって、ある程度斜め方向に並んだフィブリル構造に過剰に延伸応力が印加されることで、斜めの秩序性が低下したと考えている。これは、繊維内でのフィブリルの分散性の向上と解釈でき、引張強度へのフィブリルの配列による影響を定性的に評価できたと考えている。しかし、このカメラ長では低角度側の情報量が不足し、フィブリルの繊維軸方向及びそれに垂直な方向への寸法や周期性までは定量化できなかつた。そこで本実験ではカメラ長を 41 m まで伸ばすことで角度分解能の向上させ、より低角度側の観察を行った。

実験：

固有粘度(以下、IV)0.56 dl/g の PET を紡糸速度 300 m/min で紡糸し、延伸倍率 5.8 倍で延伸した繊維(直径約 55 μm)、IV = 0.44 dl/g の延伸糸(直径約 50 μm)およびナイロンモノフィラメント繊維(直径約 400 μm)の測定を行った。助剤はシリコンオイル($30,000 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$)、エタノール($1.37 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$)、リン酸トリクレジル($60 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$)、流動パラフィンを用いた。X 線散乱像の撮像は、X 線エネルギー 18 keV (波長 0.07 nm)、ビームサイズ $300 \times 600 \mu\text{m}^2$ (vertical \times horizontal)、カメラ長 41 m、検出器 PILATUS 2M、露光時間 60 s の条件で行った。カメラ長の較正には鶏の腱のコラーゲンを用いた。得られた像から空気散乱を差し引いた後、赤道方向の強度プロファイルの強度から、助剤による全反射の影響を比較した。

結果および考察：

繊維状サンプルの USAXS 撮像では繊維側面からの全反射により赤道方向に強いストリークが出てしまう。これはフィブリル構造に由来する散乱より極めて大きいため、赤道プロファイルの取得には全反射の低減が必須である。各種助剤を用いた際の赤道方向の強度プロファイルを Fig. 2 に示す。流動パラフィン、シリコンオイルを用いることで赤道上の強度が低減する傾向がある。またリン酸トリクレジル($n=1.56$)も全反射の低減はするものの、高粘度液体よりも低減効果は小さかった。今回の実験では粘度の高い液体ほど低減の効果が大きい。また屈折率が PET に最も近いリン酸トリクレジルで低減効果が見込めなかつたのは、液体を繊維上に維持することが難しかったためである。次に各種繊維に流動パラフィンを塗布して撮像を行った USAXS 像を Fig. 3 に示す。IV 0.56 dl/g の PET 繊維(a)ではぼんやりとした等方性の散乱に加えて全反射による赤道方向の強力なストリークが確認された。IV 0.44 dl/g の PET 繊維(b)では(a)と比べ全体的に散乱強度が高く、子午線方向にストリークが見られた。ナイロンモノフィラメント繊維(c)では(a)に比べ赤道方向の全反射成分が少ないように見える。(b)では繊維内に空隙が来ていて、空気との密度差が大きい為散乱強度が強くなったと考えられる。また(c)の繊維直径が(a)の 10 倍程度あるため全反射に対する試料からの散乱成分が増加し S/N 比が向上したのではないかと考えられる。

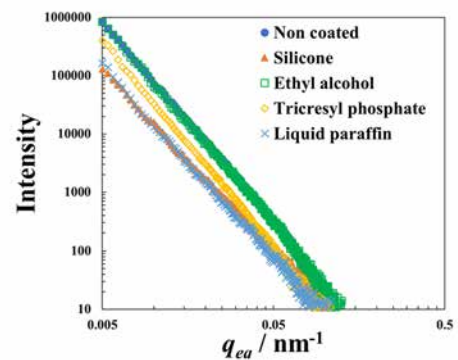


Fig.2 The equatorial intensity profiles at fiber coated each reagent obtained by PILATUS2M.

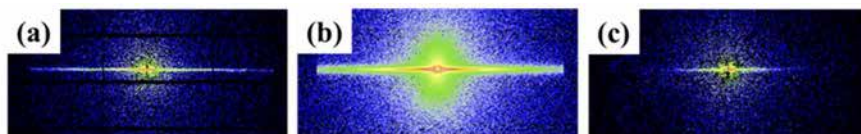


Fig.3 USAXS images taken by PILATUS2M of (a)PET fiber(IV0.56), (b)PET fiber(IV0.44), (c)Nylon coated liquid paraffin respectively.

今後の課題：

粘度の低い助剤は測定時に繊維上に維持することが難しい為、助剤を試料周辺に常時充填するシステムを構築する必要がある。また Fig. 3 から得られた結果より、空隙との密度差からの散乱よりも目的とするフィブリル構造由来の散乱の方が密度差が小さいため、フィブリル構造由来の散乱を高い S/N 比で取得するには、繊維直径(試料量)を増加させる必要がある。今後はこの 2 点の課題を解決し、実験を進める予定である。

参考文献：

- [1] R. Tomisawa, et al., *Polymer*, **164**, 163-173, (2019).
- [2] R. Tomisawa, et al., *Polymer Journal*, **51**, 211–219, (2019).
- [3] M. Shioya, *Seikei-Kakou*, **19**(3), 143 (2007).
- [4] M. Shioya, *SEN'I GAKKAISHI*, **64**(12), 428 (2008).
- [5] Y. Liu et al., *Polymer*, **119**, 185, (2017).