

## USAXS 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 Ultra-SAXS

布施 遼平<sup>a</sup>, 永田 睦也<sup>a</sup>, 富澤 鍊<sup>a</sup>, 金 慶孝<sup>a</sup>, 大越 豊<sup>a</sup>, 岡田 一幸<sup>b</sup>  
Ryohei Fuse<sup>a</sup>, Mutsuya Nagata<sup>a</sup>, Ren Tomisawa<sup>a</sup>, KyoungHou Kim<sup>a</sup>, Yutaka Ohkoshi<sup>a</sup>, Kazuyuki Okada<sup>b</sup>

<sup>a</sup>信州大学繊維学部, <sup>b</sup>東レリサーチセンター

<sup>a</sup>Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, <sup>b</sup>Toray Research Center, Inc.

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 のフィブリル構造を観察するため, 引張試験を行いながらカメラ長 41 m での各種合成繊維の USAXS 撮像の基盤確立を目指した. 結果, 直径 600  $\mu\text{m}$  のポリエステル繊維から子午線方向に広がるバタフライパターンのような散乱と斜め方向に伸びるストリークが得られた. これらの散乱は引張前後で散乱強度, ピーク位置が変化することが分かった.

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本研究の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

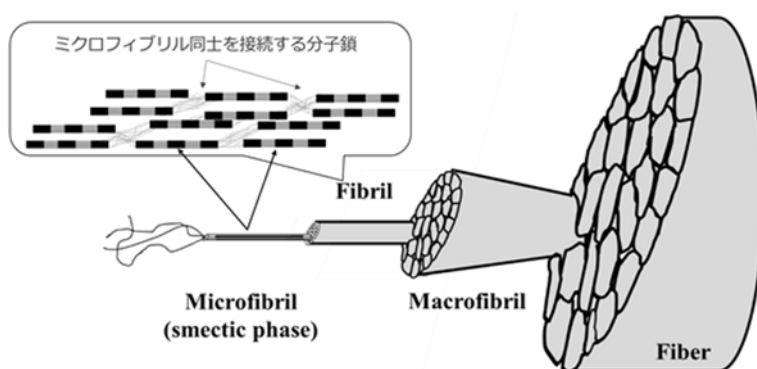


Fig. 1 Schematic diagram of hierarchical structure in fiber.

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およそ 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ポイド成長の調査, 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, 非常に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も解析されており, 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おり[3-5], これよりさらに高次元である 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分散を調査することができている[2]. 具体的には, 延伸前から延伸後までにおいて, 赤道・子午線ストリークおよび X 字状の散乱成分が確認された. 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、延伸倍率の増加に伴って、X字型に分布していたピークトップの位置が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が過剰に延伸応力によって無理に引き延ばされ、ネック変形によって形成した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った。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。前回の実験（課題番号 2021B1746）で課題となった浸漬液の塗布方法を改善するため、今回は新たにキャピラリーを用いることで、繊維が浸漬液に含浸された状態で USAXS 測定を行った。ここでは各種浸漬液の全反射低減の程度を定量化した結果、および PET 繊維について最も全反射が低減された状態での引張ながらの USAXS 像の変化について解析した結果を報告する。

#### 実験：

引張変形時の on-line 測定の概略図を Fig. 2 に示す。測定には直径 600  $\mu\text{m}$  の PET 繊維を用い、繊維を通した内径 1500  $\mu\text{m}$  のキャピラリー内に浸漬液を充填させ、歪速度 5 %/min で引張試験を行った。この際浸漬液の漏洩を防ぐため、キャピラリー下端にリチウムグリースを充填した。浸漬液にはシリコンオイル、リン酸トリクレジルを用いた。X 線散乱パターンの撮像はカメラ長 41 m の USAXS 装置、波長 0.07 nm で繊維軸と平行および垂直方向へのサイズが 300  $\mu\text{m}$   $\times$  600  $\mu\text{m}$  の X 線ビームと PILATUS 2M 検出器を用い、繊維を連続的に引っ張りながら各 15 s 露光した。得られた繊維について空気散乱を減算し、赤道方向を方位角 0°として  $\Phi$ -2theta 変換を行った。

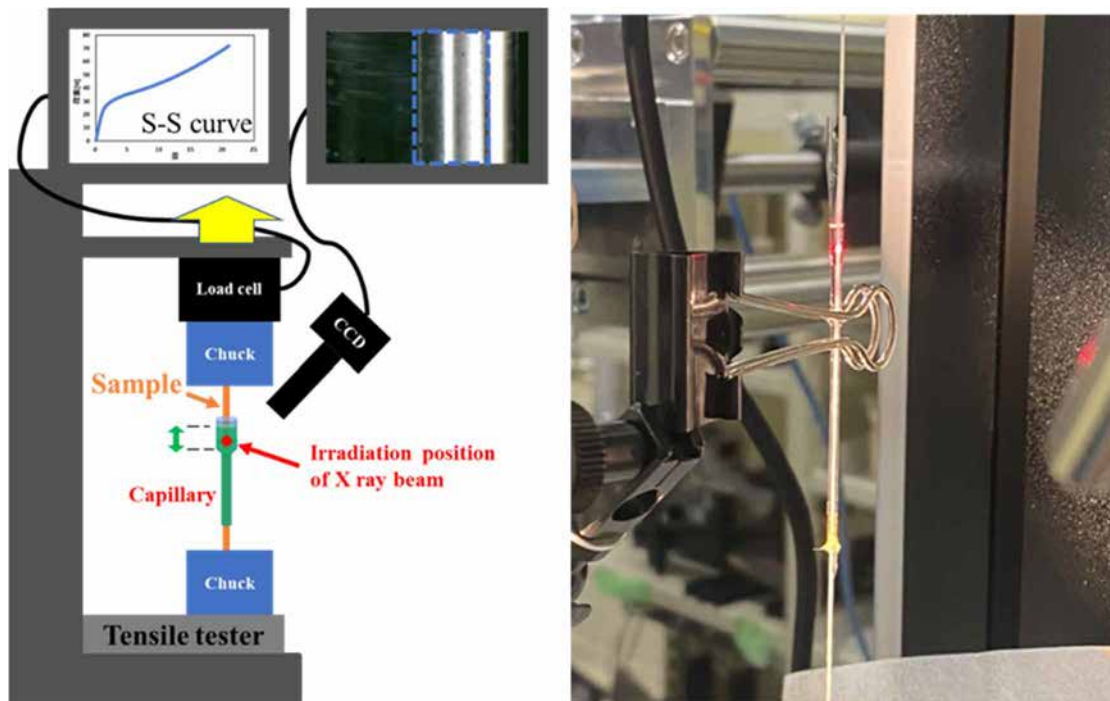


Fig. 2 Schematic diagram of on-line measurement system.

## 結果および考察：

PET 繊維の引張前の USAXS 像を Fig. 3 に示す. 赤道方向の  $q_{eq} = 0.012 \text{ nm}^{-1}$  において子午線方向の強度プロフィールを  $q_{mer} = -0.015 \sim 0.015 \text{ nm}^{-1}$  の範囲で取り,  $q_{mer} = \pm 0.005 \text{ nm}^{-1}$  付近に見られるピークを PET のみに由来する散乱成分と仮定し, このピークの最大強度が 10000 に統一されるよう, 全ての強度プロフィールを規格化した (Fig. 4). この結果, 赤道上の散乱強度が浸漬液によって大きく低下した. また浸漬液の屈折率が大きいほど, この強度低下は大きかった.

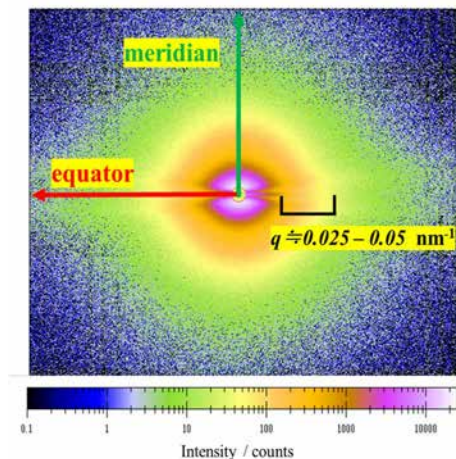


Fig. 3 USAXS images of PET fiber.

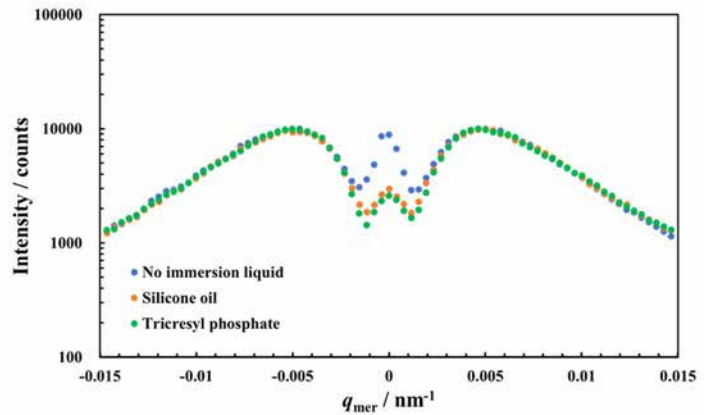


Fig. 4 Intensity profile along to the meridional direction at  $q_{eq} = 0.012 \text{ nm}^{-1}$ , which normalized to a maximum intensity of 10000 counts. Remark means the immersion liquids coated to PET fiber.

$q_{mer} = \pm 0.005 \text{ nm}^{-1}$  付近に見られるピークの強度を統一したにもかかわらず, 浸漬の有無や種類によって, 赤道上の散乱強度が大きく変化することから, この強い散乱は PET 繊維の内部構造からよりも, 全反射の方が支配的であると推定される. またこの推定された全反射の強度低下は, 浸漬液の屈折率と測定対象の屈折率との差で説明できる. すなわち, 測定サンプルである PET の屈折率は 1.63 であるのに対して, シリコンオイル, リン酸トリクレジルは, それぞれ 1.40, 1.56 である. このため, PET の屈折率に浸漬液の屈折率が近いほど, 繊維側面からの反射が起きにくくなり, 低角度側の赤道反射の強度, すなわち, 推定された全反射の散乱強度が低下したと考えられる. これらの結果より, リン酸トリクレジルが, 全反射低減には有効であることがわかった.

次に赤道方向を方位角  $0^\circ$  として  $\Phi$ -2theta 変換した USAXS 像を引張前, 引張後でそれぞれ Fig. 5(a), (b) に示す. Fig. 5 より,  $q$  値  $0.03 \text{ nm}^{-1}$  以下の領域では子午線上の広がりを持った散乱に加えて赤道上のストリークが,  $q$  値  $0.03 \text{ nm}^{-1}$  以上の領域では赤道から  $13^\circ$  傾いた位置にストリークが観察された.  $q = 0.03 \sim 0.05 \text{ nm}^{-1}$  の範囲で方位角  $0 \sim 90^\circ$  の強度プロフィールを取ったものを Fig. 6 に示す. 引張前後ではストリークトップの方位角度は  $13^\circ$  から  $11^\circ$  にシフトした. また赤道方向  $q_{eq} = 0.009 \text{ nm}^{-1}$  の位置で赤道に対して垂直方向に強度プロフィールを取得したものを Fig. 7 に示す. 引張前後でピークトップ ( $q_{mer}$ ) は  $0.005$  から  $0.004 \text{ nm}^{-1}$  にシフトし, これから見積もられる繊維軸方向への周期はそれぞれ  $1200, 1600 \text{ nm}$  であった. 現状ではこの各方向へのピークシフトは  $1200 \text{ nm}$  以下の長さを持つフィブリル構造の伸長および回転に伴う変形によるものだと考えている. 塩谷らが行った PET 繊維の引張破壊過程の SAXS 測定[3]では繊維に歪を与えることで長周期のラメラ構造による 4 点像が子午線に集中し層線散乱に変化することが報告されている. このような変化は上記の仮説の根拠になりうる. すなわち, 引張変形に伴い長周期を含む大きなフィブリル構造が繊維軸方向に回転しながら配向していくことで, フィブリル中の結晶の配列も斜め方向よりも繊維軸方向への秩序性が有意になると考えれば, 上記の SAXS で見られる変化と今回 USAXS で見られる角度変化はフィブリル構造の形態変化によって両方とも合理的に説明されるように思う.

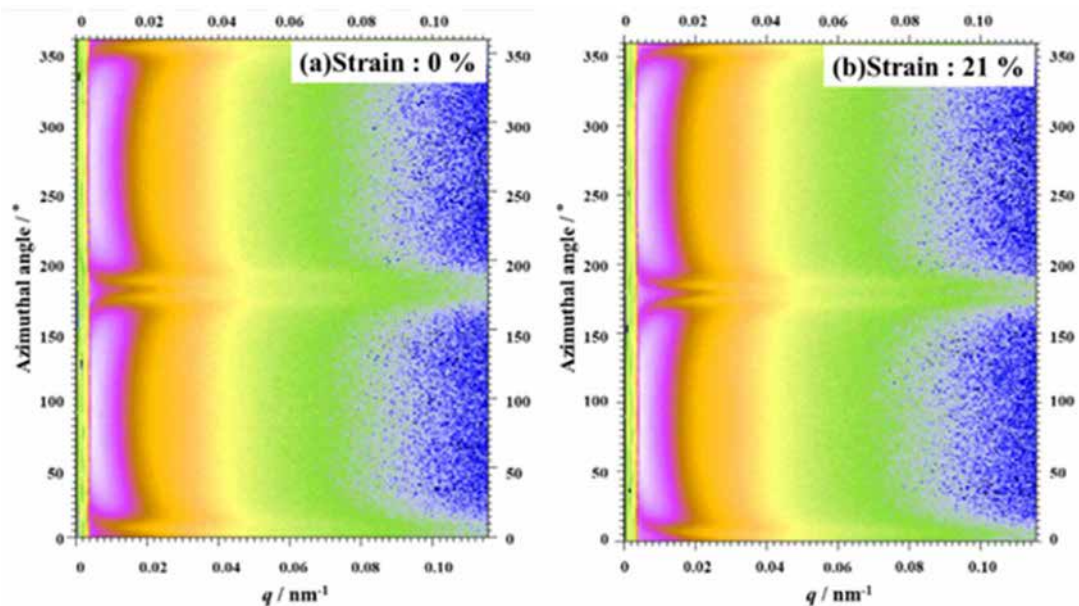


Fig. 5  $\Phi$ -2theta transformed USAXS image of PET fiber. The corresponding strains are shown in the figure.

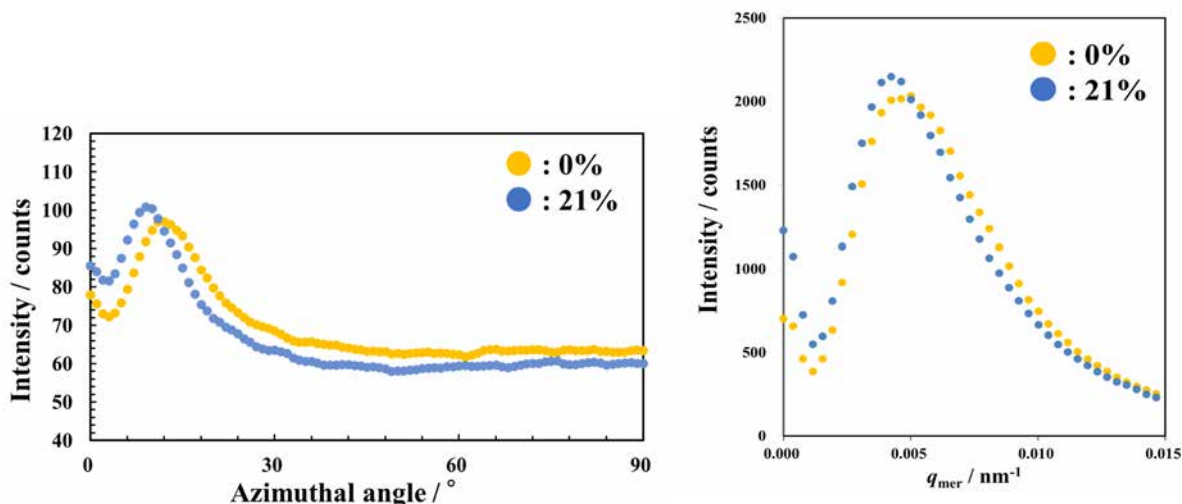


Fig. 6 Intensity profile along the Azimuthal angle of PET fiber. The corresponding strains are shown in the figure.

Fig. 7 Intensity profile along the meridian at  $q_{eq} = 0.009 \text{ nm}^{-1}$  of PET fiber. The corresponding strains are shown in the figure.

### 今後の展望 :

今回の実験に用いた PET 繊維の破断伸度はおよそ 50 %であった。しかしながら小型引張試験機のチャックの耐荷重の制約により実際に測定出来た歪範囲は 0-21 %にしか及ばなかった。この為、チャックをより耐荷重の高いものに代替することで測定可能伸度範囲を 50 % 以上まで拡大し、破断寸前までの構造変化を計測したい。また、先行研究で得られているような小角 X 線散乱との対応づけをするために、カメラ長およそ 3 m で引張試験を行いながら小角 X 線散乱も測定を行う予定である。

### 参考文献 :

- [1] R. Tomisawa, et al., *Polymer*, **164**, 163 (2019).
- [2] R. Tomisawa, et al., *Polymer Journal*, **51**, 211 (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).