

ポリエチレンテレフタレート繊維の延伸・熱処理条件が引張変形時の フィブリル状階層構造変化に及ぼす影響

The Effect of Drawing and Annealing Conditions on the Fibrillar Hierarchical Structure of Poly (Ethylene Terephthalate) Fiber During Tensile Deformation

布施 遼平^a, 谷本 悠紀^a, 大谷 颯生^a, 富澤 鍊^a, 金 慶孝^a, 大越 豊^a, 岡田 一幸^b
Ryohei Fuse^a, Yuki Tanimoto^a, Ohtani Satsukia^a, Ren Tomisawa^a, KyoungHou Kim^a, Yutaka Ohkoshi^a
Kazuyuki Okada^b

^a 信州大学, ^b 東レリサーチセンター

^a Shinshu University, ^b Toray Research Center, Inc.

PET 繊維を引張った際の数百 nm スケールでの構造変化を,USAXS 測定を用いて観察・評価した。得られた像では,引張初期では不明瞭であった層線状散乱が降伏点以降で目立つようになり,それ以上の歪では,層線の幅が広がり,ピーク位置が低角度側に移動した。歪 75%以上では赤道・子午線ストリークが目立つようになった。破断直前にかけては層線状散乱が強度低下する様子が観察された。

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 Fig. 1 に示すような階層構造モデルを想定し, 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・成長におよぼす熔融紡糸・延伸条件の影響に注目し, 得られた繊維の強度におよぼす影響を調べた。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わかった。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。これらを受けて, 2018, 2022 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[2-3]。ここでは子午線方向に約 200 nm 程度の周期を持つ層線状の散乱が観察され, これが延伸後の繊維にまで残存していることがわかった。これは上記のマイクロフィブリルよりも高次な構造があることを意味している。この高次構造と繊維の引張強度との関係を明らかにするため, BL19B2 にて延伸繊維の引張変形中の USAXS 像変化の観察を進めている(2021B1746, 1868, 2022B1580)。過去 3 回の実験により, 測定基盤の構築が完了した。そこで今回の実験(2023A1847)では, 異なる延伸倍率および熱処理条件に

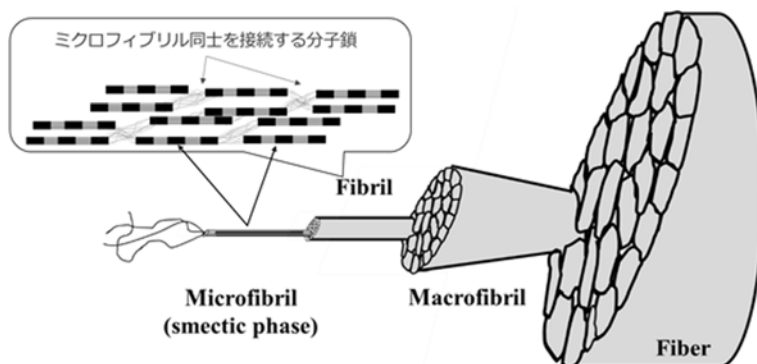


Fig. 1 Schematic diagram of hierarchical higher-order structures in fiber.

よって得られた繊維について引張中の高次構造変化の定量化を試みた。

実験：

Pellet IV : 0.70 dL/g の PET 樹脂を押し出し、93 °Cの温水浴中にて、延伸倍率 3.50 - 5.40 倍で 1 段延伸後、280 °Cで緩和熱処理することで試料を作製した。得られた繊維を歪速度 8 %/min で引張変形させながら X 線を照射することで On-line USAXS 撮像を行った。X 線条件はカメラ距離 41, 3.1 m(USAXS, SAXS), 波長 0.07 nm, X 線ビーム径 600 μ m, 露光時間 10 s, 検出器 PILATUS2M の条件で、USAXS 像を取得した。得られた散乱像から空気散乱を減算した解析には fit2d を用いた。測定時の概略図と実際の写真を Fig. 2 に示す。

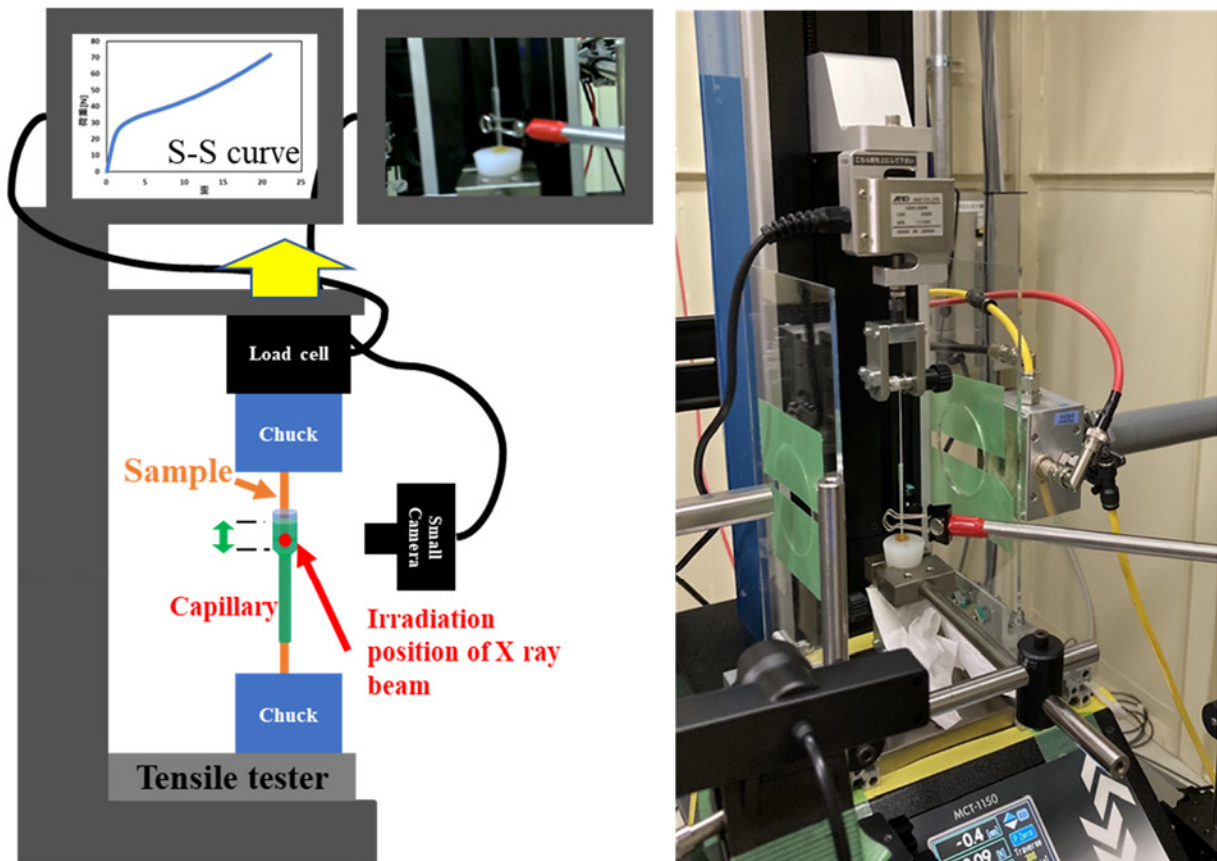


Fig. 2 Schematic diagram and Actual photo of on-line USAXS and SAXS measurement system.

結果および考察：

Fig. 3 に延伸倍率 3.50 倍の繊維について測定した応力-歪曲線と、各歪における USAXS 像を示す。応力-歪曲線には、歪 7 %に降伏点(YP)が観察され、歪 15 %以上から破断までは応力が単調に増加した。一方、散乱像には、YP 以上で層線状散乱が目立つようになり、それ以上の歪では、層線の幅が広がりピーク位置が低角度側に移動した。歪 75 %以上では赤道・子午線ストリークが目立つようになった。両ストリーク散乱の強度が破断まで増加し続ける一方で、歪 105 %の像からは層線状散乱の強度が減少し、破断直前でほぼ消滅した。以上の様に、今回の実験によって、前回の実験では明らかにできなかった破断直前での構造変化、特に層線状散乱の消滅と赤道・子午線ストリークの強度変化を詳細に観察することに成功した。

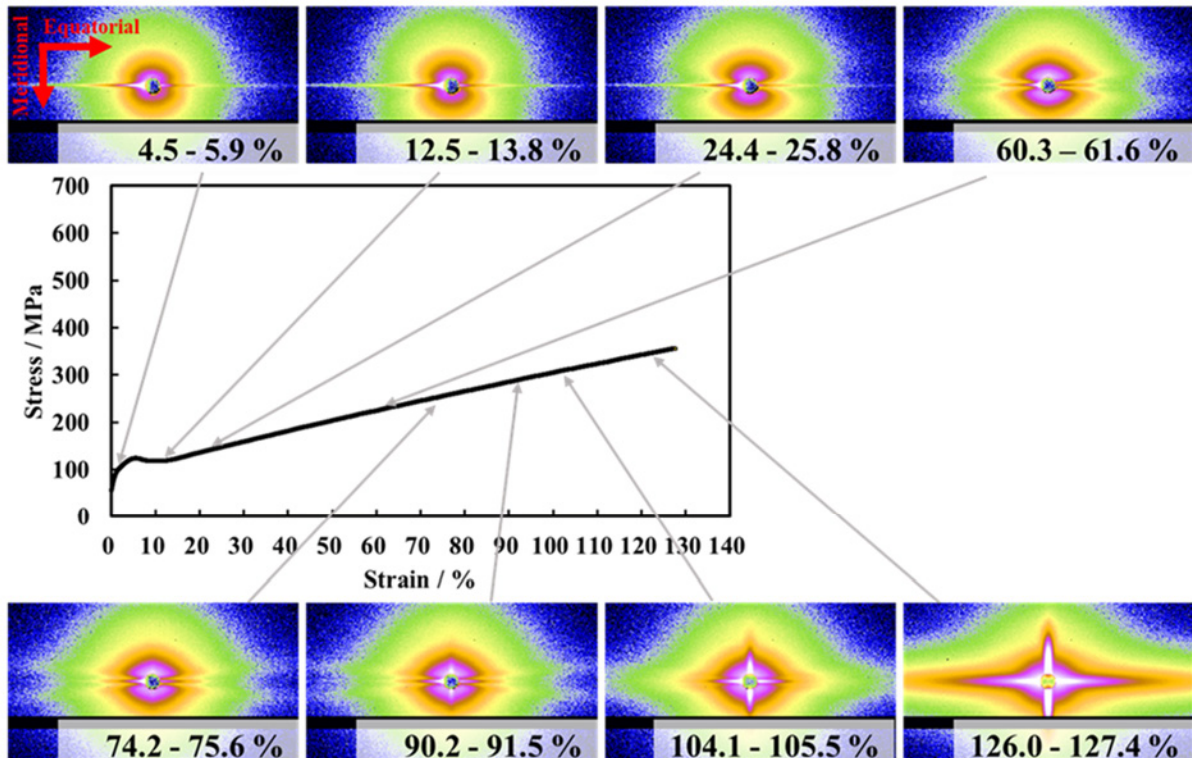


Fig. 3 S-S curve and some USAXS patterns taken on tensile test.
Strain range are shown in the figure.

今後の課題：

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の定量化が試みられている [4-6]。この原理を本研究結果にも応用し、各散乱の変化に対応する構造変化をアサインする。さらに延伸倍率・熱処理がこれらの構造変化におよぼす影響を明らかにすることが、PET 繊維の破断に至る高次構造変化メカニズム解明につながると考えられる。

参考文献：

- [1] R. Tomisawa et al, *Polymer*, **164**, 163 (2019).
- [2] R. Tomisawa et al, *Polymer Journal*, **51**, 211 (2019).
- [3] Tanimoto et al, *Fiber Preprints, Japan 77* (2) (Autumn Meeting), 1P19a.
- [4] Kawakami et al, *Macromolecules*, **39**, 2909 (2006).
- [5] Shioya et al, *Macromolecules*, **41**, 4758 (2008).
- [6] Y. Liu, L. Yin et al, *Polymar*, **119**, 185 (2017).