

ポリエチレンテレフタレート・ポリフェニレンサルファイド繊維の
分子量および延伸倍率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 Molecular Weight and Draw Ratio on the Fibrillar Hierarchical
Structure during Tensile Deformation of Poly(ethylene terephthalate) and
Poly(phenylene sulfide) Fiber.**

大越 豊^a, 金 慶孝^a, 富澤 錬^a, 岡田 一幸^b, 谷本 悠紀^a,
大谷 颯生^a, 川上 玄^a, 佐野 緑^a

Yutaka Okoshi^a, KyoungHou Kim^a, Ren Tomisawa^a, Kazuyuki Okada^b, Yuki Tanimoto^a,
Satsuki Otani^a, Gen Kawakami^a, Midori Sano^a

^a 信州大学, ^b (株)東レリサーチセンター

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

PET と PPS の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。PET について、最大倍率まで延伸した繊維では、引張前から観察されていた赤道と平行な層線状散乱が破断まで観察されるのに対し、延伸倍率が小さい繊維では歪の増加とともに層線状散乱が消失し、代わりに赤道・子午線ストリークが出現した。これらの変化は高延伸倍率試料ほどフィブリル化しにくくなることを意味しており、破断時の真応力の増加を説明できる。一方で今回の PPS 繊維の撮像では、十分な散乱強度を得ることはできなかった。

キーワード : Tensile strength, Fiber, USAXS measurement, Fibrillar structure

背景と研究目的 :

過去のマイクロフィブリル構造解析の結果より、Poly(ethylene terephthalate 以下 PET)繊維の引張強度を説明するために 100 – 1000 nm スケールの構造が重要であることがわかっている[1]。また Poly(phenylene sulfide 以下 PPS)繊維は、擬六方晶の中間相や小角の 4 点散乱が観察される等、PET に似た過程を経て構造が形成される一方で、PET よりもフィブリル化が進みやすいことが知られている[2]。そこで本実験では、PET モノフィラメントと PPS 繊維について、100–1000 nm スケールの構造が引張時に変化していく様子を USAXS により観察し、延伸条件の影響を調査するとともに、PPS 繊維のフィブリル化挙動を PET 繊維と比較した。

実験 :

固有粘度 (以下 IV) = 0.7, 1.0, 1.2 dL/g の PET 樹脂を 290 °C で押し出して温水で冷却固化させたモノフィラメントを延伸倍率 3.3 - 6.6 倍で延伸し、その後熱処理した。一方の PPS 繊維は延伸倍率 4.65 倍まで延伸し、熱処理した。得られた PET と PPS 繊維を室温、歪速度 8 %/min で引張試験しつつ、高輝度 X 線(SPring-8 BL19B2)を照射して連続的に USAXS 像を撮像した。この際、引張前に初期加重をかけることで、撮像時に繊維が動かないようにした。USAXS 像の撮像条件は、ビームサイズ 600×300 μm、波長 0.07 nm、露光時間 12 秒(PET)もしくは 22 秒(PPS)、検出器 PILATUS 2M、鶏の腱(コラーゲン)で較正したカメラ長は 40873 mm であった。またブランク像も撮像し、得られた像から差し引いた。

結果および考察 :

図 1 に、得られた PET 繊維 (IV=0.7 dL/g) を引張試験中に撮像した USAXS 像を示す。また USAXS 撮像時の応力-歪曲線を、歪に各試料の延伸倍率を乗じて総延伸倍率(TDR : Total Drawing Ratio)に、応力には試験時の伸長率を乗じて真応力に、それぞれ換算して示す。各 USAXS 像に付した数値は TDR である。TDR が小さいうちは、試料倍率が違って同じ TDR ではほぼ同等の USAXS 像になるが、TDR が大きくなると延伸倍率の影響がみられるようになる。具体的には、最

大倍率(6.6 倍)まで延伸した繊維では、引張前から観察されていた赤道と平行な層線状散乱が破断まで観察されるのに対し、延伸倍率が小さい繊維では TDR 7.2 付近から層線状散乱が消失し、代わりに赤道・子午線ストリークが出現した。また、延伸倍率が増加するほど、破断時の真応力が増加した。高延伸倍率試料では破断まで層線状散乱が観察され、赤道・子午線ストリークが出現しないことから、高延伸倍率試料ほどフィブリル化しにくく、結果として破断時真応力が増加したと考えられる。

これより IV が大きい (1.0, 1.2 dL/g) 繊維では、いずれの延伸倍率でも破断時の TDR が減少した。また延伸倍率 5.5 倍および最大倍率まで延伸した繊維を、上記 IV0.7 dL/g で赤道ストリークが出現した TDR 7.2 以上まで引っ張っても、赤道ストリークは出現しなかった。ただし、それらより延伸倍率の小さい 3.3 倍および 4.5 倍では、破断する TDR が 7.2 未満になり、赤道ストリークの出現の有無は確認できなかった。したがって 5.5 倍以上の高延伸倍率条件では、高分子量ほど繊維がフィブリル化しにくくなる可能性がある。ただし、伸度も減少するために真応力は向上しなかったと考えられる。

一方 PPS 繊維では、図 2 に示すように SAXS、USAXS 測定において解析に十分な散乱強度が得られなかった。PPS の X 線吸収率が PET より高いことが原因かもしれない。今後、撮像に適した試料直径等の検討が必要と考えている。

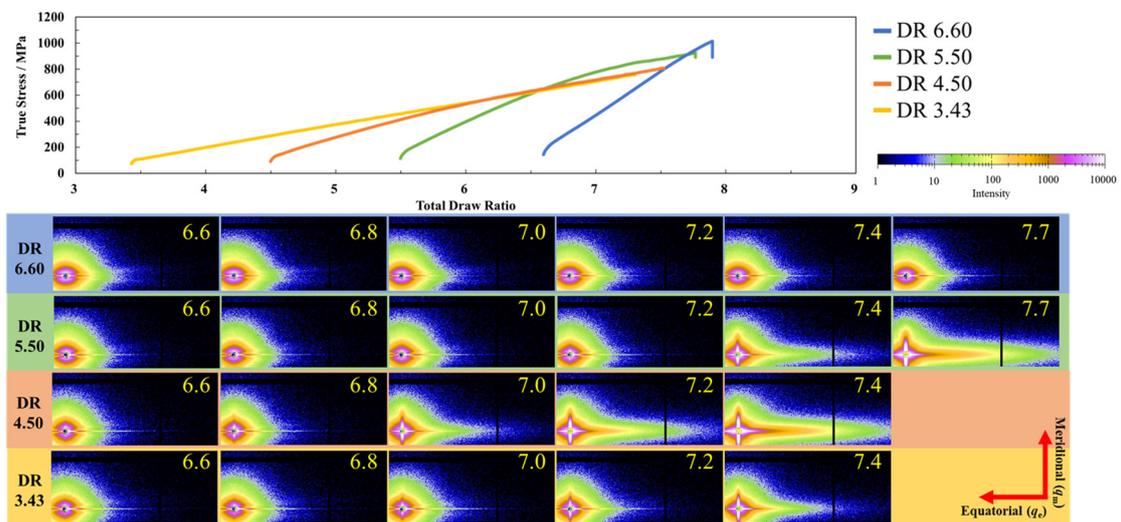


図 1 PET 繊維の引張試験で得られた結果およびその場 USAXS 測定により得られた USAXS パターン。それぞれの USAXS パターンが得られた Total Drawing Ratio を各パターンの右上に示している。

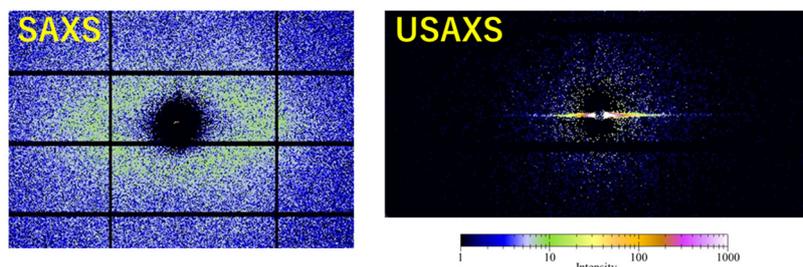


図 2 PPS 繊維の引張試験中に得られた SAXS パターンおよび USAXS パターン。

今後の課題：

図 2 で示した通り、PPS 繊維の散乱強度不足の改善が必要である。これに向け今後は、透過される散乱光強度の試料厚み依存性を確認することで、撮像可能な繊維の直径範囲を推定する予定である。この推定によって求めた適性と思われる範囲に直径が収まるように繊維を試作し、USAXS および SAXS 撮像を行う予定である。

参考文献：

- [1] R.Tomisawa, *et al.*, *SCIENTIFIC REPORTS*, **13** (2023) 11759.
- [2] R.Tomisawa, *et al.*, *POLYMER JOURNAL*, **51** (2019) 211-219.