

極小角 X 線散乱法による高強度・高弾性率繊維の ナノスケール構造に関する研究

Study on the nano-size structure of the high tenacity and high modulus fiber by using ultra small angle X-ray scattering

福島 靖憲^a, 村瀬 浩貴^a, 船城 健一^a, 平尾 公一^a, 森本 泰正^a,
竹中 幹人^b, 西辻 祥太郎^b, 藤井 澄明^b
Yasunori Fukushima^a, Hiroki Murase^a, Kenichi Funaki^a, Kouichi Hirao^a,
Yasumasa Morimoto^a, Mikihito Takenaka^b, Syotaro Nishituji^b, Sumiaki Fujii^b

^a東洋紡績(株), ^b京都大学
^aTOYOBO CO.,LTD., ^bKyoto University

これまで我々は、高強度・高弾性率ポリエチレン繊維の内部構造と強度の関係について研究し、シシカバブ構造と呼ばれる断面サイズが10nm~1 μ m程度の構造が繊維内部に多数存在し、この構造が強度を担う基本単位であることを明らかにした。今回、SPring-8のBL19B2において延伸倍率の異なる超高分子量ポリエチレン繊維の2次元極小角X線散乱実験を行い、その結果、繊維内部構造のシシ構造間の干渉に由来する散乱と製糸工程の一つである延伸工程における延伸倍率との関係を見出した。

キーワード： 高強度・高弾性率繊維、シシカバブ構造、ポリエチレン繊維、極小角 X 線散乱

【背景と研究目的】

高強度・高弾性率ポリエチレン繊維の現在の到達強度は理論値の10%に留まっており、更なる高強度化の可能性があり、また産業分野から望まれている。例えば市販の高強度・高弾性率ポリエチレン繊維の強度は約3~4GPaと有機繊維として最高レベルの強度を有しているが、その理論強度は30GPaである。従って、更なる高強度化を成し得るポテンシャルは十分に有していることがわかる。

これまで我々は、高強度・高弾性率ポリエチレン繊維の内部構造と強度の関係について研究し、両者に密接な関係があることを明らかにしてきた¹⁾。特に、シシカバブ構造と呼ばれる断面サイズが10nm~1 μ m程度の構造が繊維内部に多数存在し、この構造が強度を担う基本単位であることを明らかにした。これまでは、実験室レベルの小角X線散乱や電子顕微鏡を用いてシシカバブ構造を観察してきたが、10nm~1 μ mのサイズを持つメソ領域の構造はこれらの手法では観測することが困難であった。我々は、これまでSPring-8の高輝度放射光を利用した極小角X線散乱によって、高強度・高弾性率ポリエチレン繊維の10nmから数 μ mの構造を観測することが可能であることを明らかにした。今回は、製造条件の異なる繊維の内部構造の変化を極小角X線散乱により明らかにすることを目的とした。

【実験】

BL19B2にて2次元極小角X線散乱実験を行った。第2ハッチにサンプルを設置し、第3ハッチに検出器としてPILATUSを用い、サンプルの2次元散乱像を測定した。サンプル-PILATUS間

の距離は 35m である。使用した X 線の波長は 0.6889Å (18 keV) であり、今回観測することができた波数 q 領域は $0.005\text{nm}^{-1}\sim 0.1\text{nm}^{-1}$ であった (q は散乱ベクトル \mathbf{q} の大きさを、 $q=(2\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$)。用いたサンプルは Smith らの報告²⁾によるゲル紡糸法により作成した高強度・高弾性率ポリエチレン繊維を用いた。

繊維表面からの全反射を回避するために、ポリエチレンと電子密度が等しい液体中に封入し、測定を行った。ステンレス製セルの中に繊維および塩化パラフィン/ヘキサン混合液を封入した(窓材にはカプトンフィルムを用いた)。

【結果及び考察】

図 1 に延伸倍率が異なる高強度・高弾性率ポリエチレン繊維より得られた極小角 X 線散乱像を示す。図 1 a の延伸倍率が 9 倍、図 1 b の延伸倍率が 3 倍である。どちらの散乱像にも繊維軸に垂直方向にストリーク状の強い散乱が見られた。図 1 a、b の比較により、延伸倍率を大きくすることによりストリーク散乱がより広角側に伸びていることがわかった。これまでの電子顕微鏡による観察により、これらの延伸倍率の繊維中には繊維軸方向に伸びたフィブリル状の構造が存在することが明らかとなっている。繊維表面からの全反射は、電子密度の等しい液体に浸漬している効果で著しく減少しているため、このストリーク散乱はフィブリル構造由来の散乱と推定される。延伸倍率の増加に伴って、より広角側にストリーク散乱強度が高くなっており、フィブリル構造の断面直径の減少などの構造変化が示唆される。今後は、散乱強度の q 依存性を詳細に解析して、この延伸過程での構造変化を定量的に明らかにしてゆく。

参考文献

1. Y. Ohta, H. Murase, and T. Hashimoto, *J. Polym. Sci.:Part B:Polym. Phys.*, **43**, 2639-2652 (2005).
2. P. Smith, and P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 505 (1980).

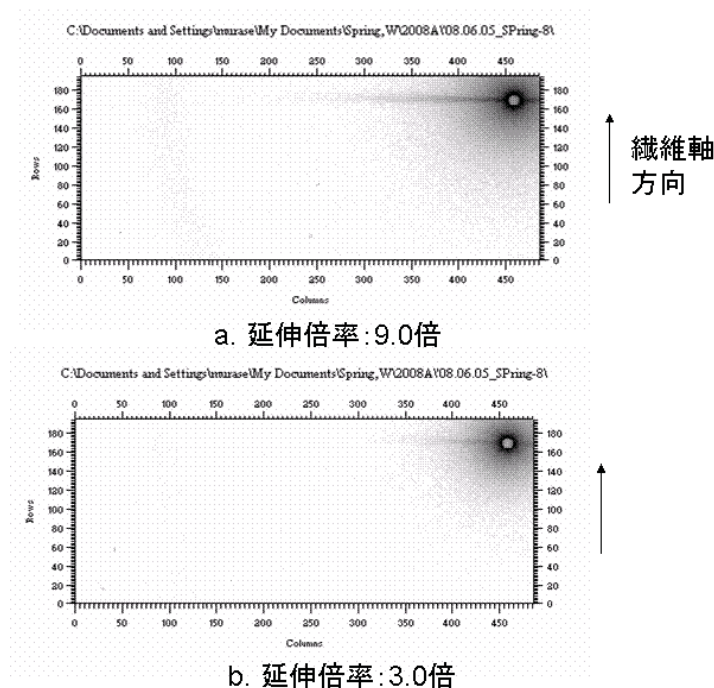


図 1. ポリエチレン繊維の極小角散乱像