

超小角 X 線散乱法(U-SAXS)による  
ポリアクリロニトリル繊維のメゾ構造に関する研究  
Study of the Mezo-structure of Polyacrylonitrile Fiber by using  
Ultra-small Angle X-ray Scattering (U-SAXS)

藤江 正樹, 小林 貴幸, 藤井 泰行, 角谷 和宣  
Masaki Fujie, Takayuki Kobayashi, Yasuyuki Fujii, Kazunori Sumiya

三菱レイヨン株式会社  
Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.

超小角 X 線散乱(U-SAXS)測定により、ポリアクリロニトリル(PAN)繊維のメゾ構造解析を実施した。延伸に伴い、無配向の PAN 繊維の等方的な形状の散乱が、繊維軸に対して垂直方向に伸びた散乱に変化した。この散乱はフィブリル間のボイド形状の変化を捉えていると考えられる。延伸に伴うボイドの体積変化が一定であり、かつ繊維の変形量とボイド繊維軸方向の変形量が同じであると仮定した場合、延伸初期のボイドの形状変化は理論線に一致することがわかった。

キーワード： ポリアクリロニトリル(PAN)、超小角散乱(U-SAXS)、メゾ構造

背景と研究目的：

ポリアクリロニトリル(PAN)繊維は衣料用途以外に、炭素繊維(carbon fiber ; CF)の前駆体繊維(precursor ; P/C)として用いられる。CF は軽量かつ物性に優れる材料として、航空宇宙用途や産業用途で需要が拡大しつつあり、その CF と樹脂のコンポジット材料である炭素繊維複合材料(CFRP)の更なる高性能化が求められている。

CFRP の高性能化には基材である CF の性能向上が必須であり、その CF の性能は P/C である PAN 繊維構造や物性に大きく依存することが分かっている。そこで今後さらなる CF 高性能化を実現するためには、PAN 繊維のより詳細な構造解析が必要である。

PAN 繊維は他のポリマー繊維に比べて結晶化度が低く、構造解析手法として画像観察、配向度解析、フィブリル間のボイド径分布解析などを行っている。フィブリル間のボイド径は数 nm～数百 nm の広範囲に分布しており、ラボの SAXS 測定では低角度側の反射がダイレクトビームと重なるため、解析が困難な場合がある。

そこで本検討では PAN 繊維の延伸過程での U-SAXS 測定を行うことで、高次構造形成メカニズムを解明することを目的に行った。

実験：

PAN 繊維を延伸装置に取り付け、引張過程での構造変化を U-SAXS 測定で追跡した。

サンプル

- ・ 試験片 : 数百本束ねた PAN 繊維束
- ・ 延伸装置 : 顕微鏡用冷却加熱延伸観察ステージ 10073A(ジャパンハイテック社製)
- ・ 延伸速度 : 5% / min

測定条件

- ・ 波長 : 0.69 Å (=18 keV)
- ・ カメラ長 : 39.5 m
- ・ 検出器 : PILATUS-2M
- ・ 露光時間 : 2 min

### 結果および考察：

Fig.1 に延伸過程での U-SAXS 像の変化を示す。伸張率 0% ではほぼ等方的な散乱であるが、延伸に伴い散乱像が繊維軸に対して垂直方向に伸びた異方的な形状に変化した。これは散乱体が繊維軸に伸びた形状になったことを示唆している。

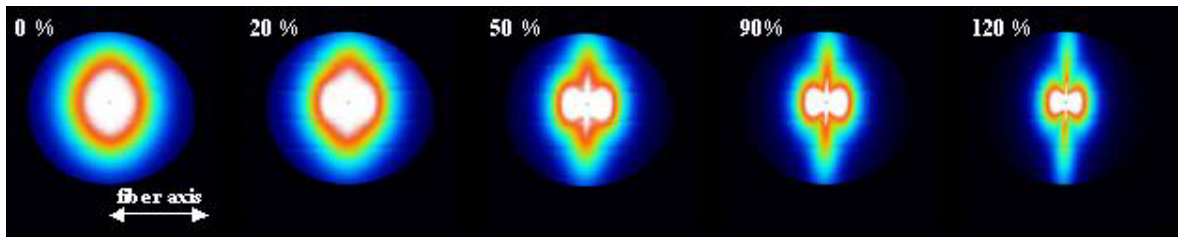


Fig.1. 延伸過程における PAN 繊維の U-SAXS 像の変化

Fig.2 に繊維軸方向および繊維軸に対して垂直方向の 1 次元プロファイル ( $q^2 \times I(q)$  プロット) を示す。繊維軸方向では延伸に伴い散乱強度が減少して、ピーク位置が低角側にシフトした。繊維軸に対して垂直方向では、延伸に伴い散乱強度は同様に減少したが、ピーク位置はわずかに広角側にシフトした。以上のような 1 次元プロファイルの形状・ピーク位置の変化から、本検討で観測した散乱体はフィブリル間のボイドと考えるのが妥当である。

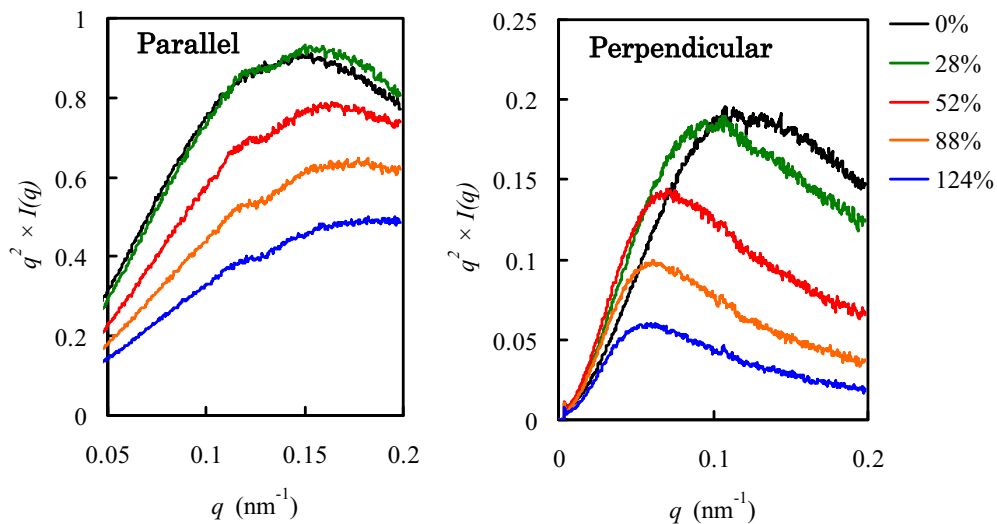


Fig.2. 繊維軸方向、および垂直方向の 1 次元プロファイルの変化

延伸に伴うボイド形状の変化を定量化するため 1 次元プロファイルのピーク位置から長周期を求め、繊維軸方向(L)と繊維軸に対して垂直方向(D)の長周期の比(L/D)を、伸張率に対してプロットした結果を Fig.3 に示す。また延伸に伴うボイドの体積が一定であり、かつ繊維の変形量とボイドの繊維軸方向の変形量が等しいと仮定した場合の、ボイドの L/D の変化を Fig.3 の実線で示した。伸張率が 50~100% までの延伸初期では実験値がほぼ実線(理論線)と一致したが、それ以上延伸していくと理論線から外れた。これはボイドの変形挙動が延伸初期と後期で異なること示唆していると考えられる。

PAN 繊維の高次構造形成過程を明確化するため、今後は WAXD/SAXS を併せた解釈が重要となる。

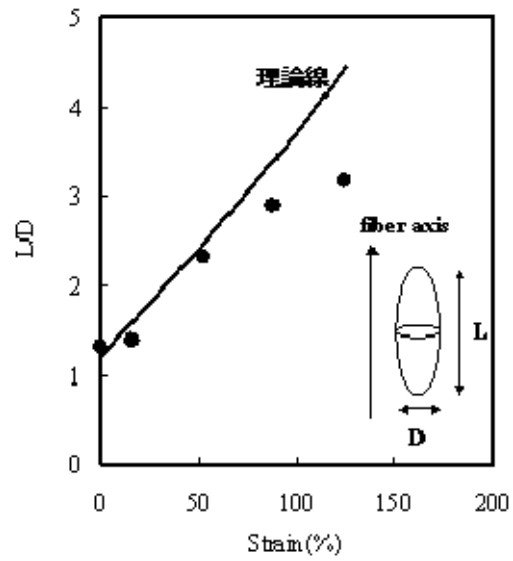


Fig.3. 延伸によるポイド形状(L/D)の変化

今後の課題：

ナノ構造からメゾ構造までのスケールについての測定を行い、PAN 繊維の紡糸条件と繊維構造の関係を明確にすることが課題となる。