

ポリエチレンテレフタレート繊維の引張変形が フィブリル状階層構造に及ぼす影響

The Effect of Tensile Deformation on the Fibrillar Hierarchical Structure of Poly (ethylene terephthalate) Fiber

布施 遼平^a, 谷本 悠紀^a, 富澤 錬^a, 金 慶孝^a, 大越 豊^a, 岡田 一幸^b
Ryohei Fuse^a, Yuki Tanimoto^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.得られた像では子午線方向に 1500–2000 nm の周期を持つ層線状ピークと 200 nm 程度の周期を持つシヨルダー状ピークが観察された.前者は引張に伴い子午線方向低角側にシフトする一方で後者の変化は小さかった.熱処理をすることでこの層線状ピークは不明瞭になり引張によって再度出現し,さらにシヨルダー状ピークは歪増加に伴ってより明瞭になり,ピーク位置が低角度側にシフトした.

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

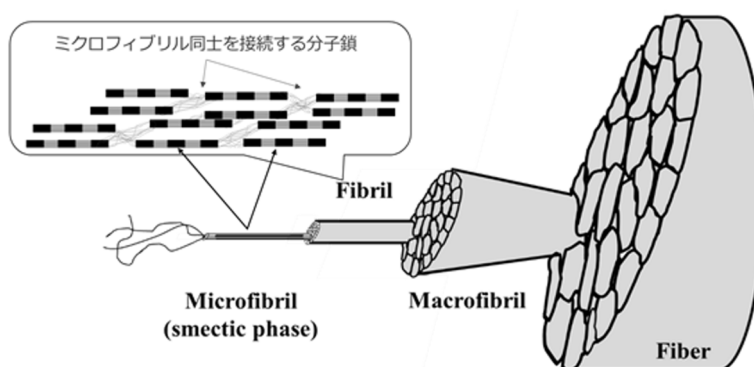


Fig. 1 Schematic diagram of hierarchical higher-order structures in fiber.

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・成長および溶融紡糸・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の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).これ

の目的はカメラ長を 41 m まで伸ばすことでより低角度側の散乱まで取得し、前述の 200 nm 程度の構造を含むより高次の構造を解析するためである。この結果、繊維にわずかな歪を加えただけでも USAXS 像の特に層線状ピークが子午線方向低角度側に移動することを報告した。しかしながら、装置治具の把持力が不足することで繊維の破断までの USAXS 観察はできなかった。そこで今回の実験(2022B1580)では装置改良を行い、歪変化の範囲を繊維破断までに拡大した。これにより繊維破断直前までの USAXS 像変化を観察することで上述した高次構造変化の定量化を試みた。

実験：

測定には東レモノフィラメント(株)提供の繊維径 600 μm の PET 繊維(未処理試料)と、未処理試料を 180 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理し 10 % 延伸した繊維(熱処理延伸試料)を用いた。各試料を室温にて歪速度 6 %/min で繊維が破断するまで引張変形させながら X 線を照射し、散乱像を得た。X 線の波長 0.07 nm, ビーム径 300 \times 600 (Vert. \times Horiz.) μm^2 , カメラ距離 41 m (SPring-8 BL19B2), 検出器には PILATUS2M を用いた。カメラ長の較正には鶏のコラーゲンを用いた。また X 線測定の際は、繊維を直径 1500 μm のキャピラリーに通し浸漬液(リン酸トリクレジル)を充填することで繊維表面からの全反射を低減した。得られた散乱像から空気散乱を差し引いた。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。

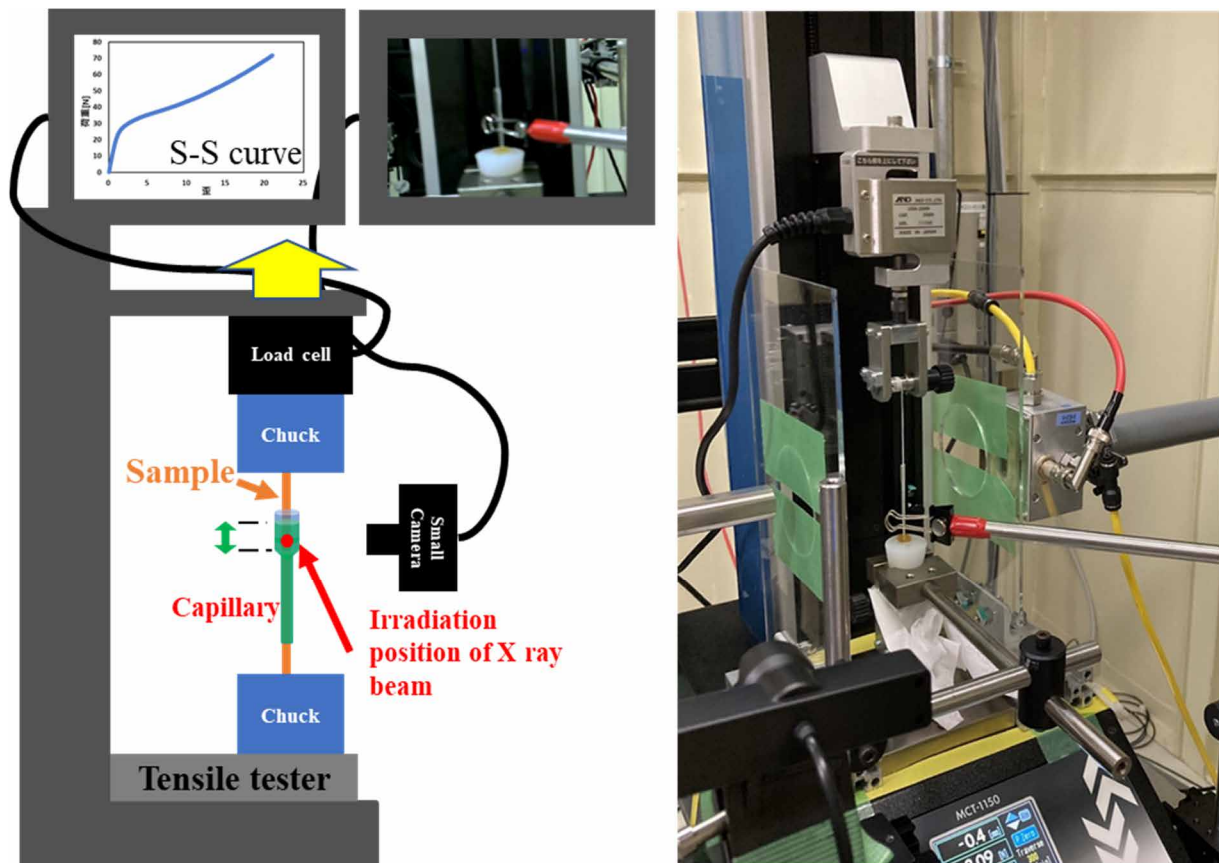


Fig. 2 Schematic diagram and Actual photo of on-line USAXS and SAXS measurement system.

結果および考察：

各試料の引張変形における USAXS 像を Fig. 3 に示す. また $q_e = 0.0065 \text{ nm}^{-1}$ での子午線方向 profile を Fig. 4 に示す ($q_e \cdot q_m$ は赤道・子午線方向への q 値). 未処理試料で $q_m = 0.004 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観察される層線状ピークは, 歪増加に伴って幅を狭めながら低 q_m 側に移動した. また, $q_m = 0.03 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観察されるショルダー状ピークには, 強度・位置ともほぼ変化がなかった. 熱処理延伸することで層線状ピークは不明瞭になるが, 引張によって, 熱処理前よりも大きな q_m 位置に再度出現する. またショルダー状ピークも歪増加に伴って明瞭になり, 2YP 以上ではピーク位置が低 q_m 側に移動した. これらのピークは繊維軸に沿った周期構造の存在を示唆する. 特に層線状ピークの周期は, 子午線上への外挿値が 1500–2000 nm に達し, いわゆる長周期よりもはるかに長い. 引張に伴うこの周期の増加は, ミクロフィブリル間の滑りで説明されている¹. 一方, ショルダー状ピークの周期は約 200 nm. 延伸後の繊維で同等の周期が報告されており², この構造の積層によって層線状ピークが生じたと考えられる. また熱処理に伴う層線状ピークの消失は熱緩和による構造の均質化を反映し, これを引張った場合に見られる両ピークの明確化は外力によるクラック状欠陥の生成を意味すると考えている.

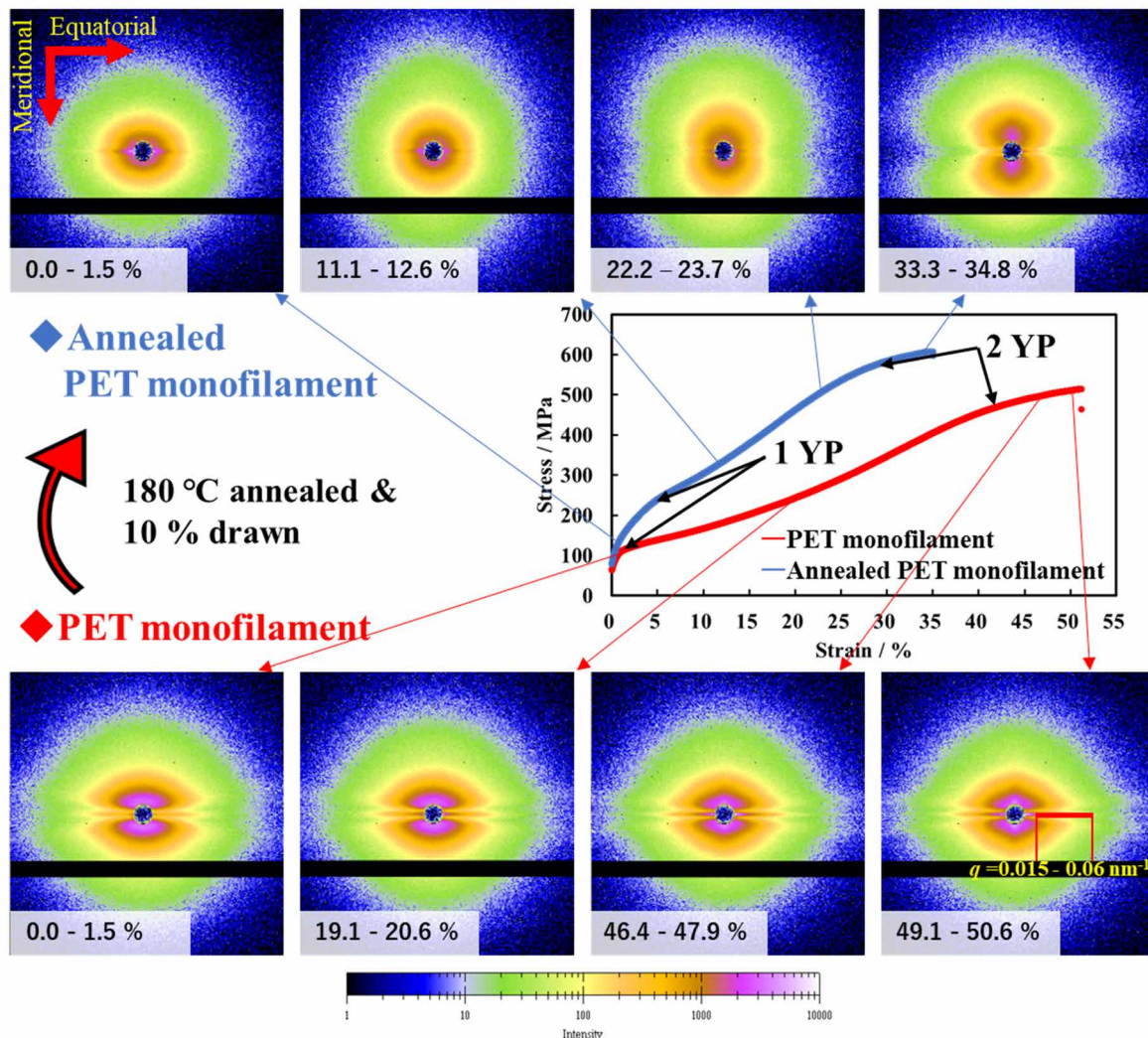


Fig. 3 S-S curve and some USAXS patterns taken on tensile test. Sample name and strain range and each yield points are shown in the figure.

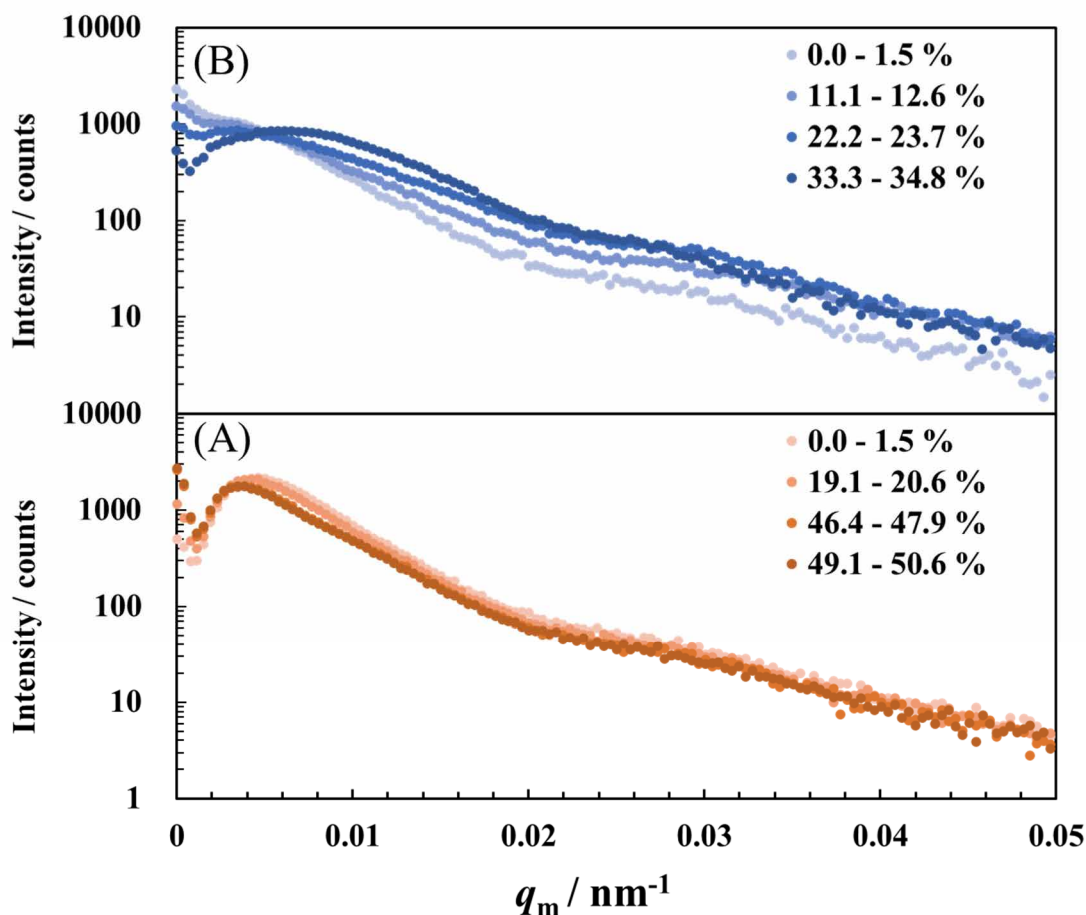


Fig. 4 Intensity profile along the meridional direction at $q_e = 0.0065 \text{ nm}^{-1}$ of (A) PET monofilament and (B) Annealed PET monofilament.

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,より具体的なサイズおよび形態変化を明らかにしていく.

今回は引張破断までの USAXS 像変化の観察・解析を示した.加えて破断直前まで引張後,歪を回復させた際の USAXS 像変化の観察・解析を行うことにより可逆成分と不可逆成分の分離を試みる.また, PET 繊維製造時の延伸倍率・熱処理温度条件を振った試料について測定を行うことで,延伸倍率・熱処理温度条件が USAXS 像と破断までの変化に及ぼすについて整理し,各種物性との対応関係を調査する.

参考文献：

- [1] R. Tomisawa et al, *Polymer*, **164**, 163–173 (2019).
- [2] R. Tomisawa et al, *Polymer Journal*, **51**, 211–219 (2019).
- [3] Tanimoto et al, *Fiber Preprints, Japan*, **77** (2), Autumn Meeting, 1P19a.
- [4] Kawakami et al, *Macromolecules*, **39**, 2909–2920 (2006).
- [5] Shioya et al, *Macromolecules*, **41**, 4758–4765 (2008).
- [6] Y.Liu, L.Yin et al, *Polymar*, **119**, 185–194 (2017).