

SAXS-CT 法を用いた PE 繊維のラメラ構造分布評価

(1 京大院、2 京大化研、3 東洋紡エムシー、4 東洋紡)

○白石治憲¹、小川紘樹²、池田優二³、
福島靖憲³、船城健一⁴、竹中幹人²

[諸言]

超高分子量ポリエチレン(UHPE)繊維は分子鎖の絡み合いの少ないゲル状の糸を延伸して得られる高強度・高弾性を有する繊維である。結晶性高分子であるUHPEを延伸下で結晶化させると伸長鎖結晶に折りたたみ鎖ラメラ晶からなるシシケバブ構造と呼ばれる高次構造が観測される。従来の研究では、高次構造を小角X線散乱(SAXS)において観察することで、X線の照射領域の平均情報としてのケバブ由来のラメラ構造の長周期やシシの構造を解析することが行われている。しかし、製造過程では、押出・冷却・加熱・超延伸などの複数の工程を経るため、シシやケバブ構造が不均一に分布している可能性がある。内部におけるこれらの不均一性が評価できれば、繊維の物性制御の指針にもなり得る。そこで、本研究では、放射光の小角X線散乱法とコンピュータトモグラフィ法を組み合わせたSAXS-CT法により、UHPE繊維内部のケバブ構造の不均一性を評価した。

[実験]

計測用試料として、 $M_n = 3.0 \times 10^6$ の UHPE から製造した直径 92 μm の繊維を使用した。製造方法は、UHPE:デカリン=9:91 (重量比)で混合した液体を溶解し、温度 175°C で吐出量 4.6g/min で吐出した。その後、20°C の水冷バスで冷却しながら速度 30m/min で引き取り、次に 110°C の熱風で乾燥しながら 1.3 倍に延伸し、最後に 140°C の熱風で 1.3 倍に延伸することで、延伸糸を得た。

SAXS-CT 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL03XU で行った。測定は回転を 0 度から 180 度までの 6 度間隔で、各回転角度で X 線に対して垂直方向(x)に 2 μm 間隔で SAXS 測定を行った。SAXS の露光時間は 1.0sec で行った。入射 X 線の波長は 0.12nm、カメラ長約 4m とした。細い繊維を高分解能で解析するために、試料位置で集光し、FWHM で縦 3.39 μm 、横 7.01 μm のビームにより測定を行った。

[結果・考察]

Fig.1(a)には代表的な二次元 SAXS 像を示す。繊維軸方向の波数ベクトル q_z 方向において、散乱ピークが観察された。実空間でのサイズが約 30nm 程度であり、繊維軸方向に強く異方的に発現していることから、配向したラメラ構造の長周期由来と考えられる。次に、二次元 SAXS 像から q_z 方向に対して得た一次元プロファイルを Fig.1(b)に示す。ラメラの長周期に由来する散乱ピークが $q_z=0.184\text{nm}^{-1}$ (A)において観察された。この(A)の強度により再構成した CT 像を Fig.2(a)に示す。Fig.2(a)の CT 像から、繊維の周辺部に強度が増加する領域を観察した。この領域では、対応する長周期サイズ(34nm)を有するラメラ構造の分布量が多いことを示している。次に、散乱ピーク位置よりもより低波数側(位置 B: $q_z=0.142\text{nm}^{-1}$)、すなわち、よりサイズの大きい長周期の位置に対応する散乱強度から CT 像を再構成した結果を Fig.2(b)に示す。Fig.2(b)の CT 像から、対応する 44nm 程度の長周期は繊維の中心部において高い強度分布を示している。これらの結果より、繊維内部においてケバブ由来のラメラ構造は長周期サイズによって分布状態が異なることが示唆された。この要因として、冷却による結晶化の過程において、繊維表面は冷却速度が早い一方で、内部の冷却速度は遅くなる。そのため、結晶化の速度が異なることに起因していると考えられる。

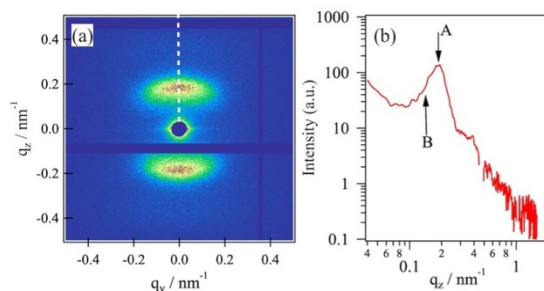
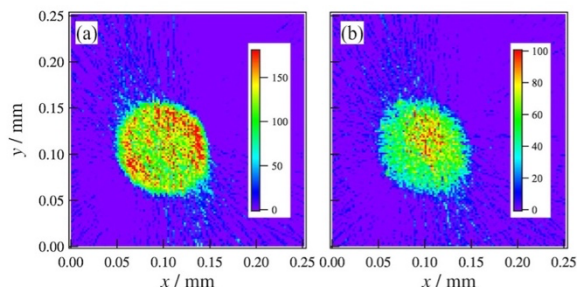


Fig.1 (a)代表的な二次元SAXS像と(b)一次元プロファイル

Fig.2 Fig.1の散乱ピーク位置(a) $q_z=0.184\text{nm}^{-1}$ と (b) $q_z=0.141\text{nm}^{-1}$ の各散乱強度から再構成した CT 像

Evaluation of Lamellar Structure Distribution of PE Fibers Using SAXS-CT Method

○Harunori SHIRAISHI¹, Hiroki OGAWA², Yuji IKEDA³, Yasunori FUKUSHIMA³, Kenichi FUNAKI⁴, Mikihito TAKENAKA²¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto daigaku-katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8130, Japan; ² Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan; ³TOYOBO MC Corporation, 1-31-1 Umeda, Kita Ward, Osaka 530-0001, Japan; ⁴TOYOBO, 1-31-1 Umeda, Kita Ward, Osaka 530-0001, Japan

Tel: 0774-38-3145, Fax: 0774-38-3146, E-mail: shiraishi.harunori.73e@st.kyoto-u.ac.jp