

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)

角谷 和宣^a, 小林 貴幸^a, 藤井 泰行^a, 藤江 正樹^a, 田代 孝二^b
Kazunori Sumiya^a, Takayuki Kobayashi^a, Yasuyuki Fujii^a, Masaki Fujie^a, Kohji Tashiro^b

^a三菱レイヨン(株), ^b豊田工業大学
^aMITSUBISHI RAYON CO.LTD., ^bToyota Technological Institute

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。無配向の PAN 繊維を延伸しながら U-SAXS 測定を行うと、繊維軸方向に散乱が生じ始めた。この散乱は通常の小角 X 線散乱 (SAXS) 領域では観測されず、今回始めて見いだすことができた。繊維構造形成メカニズムを考える上で非常に重要な情報であると思われる。

散乱ピークから見積もられる散乱体の繊維軸方向の平均長は約 200nm であった。これは結晶部と非晶部の分布状態、あるいはフィブリル長やボイド長などに対応している可能性があり、今後 SAXS や WAXD などの構造情報とあわせて、より詳細な構造解析を進めていく予定である。

キーワード： ポリアクリロニトリル、U-SAXS 測定、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、航空宇宙用途などに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 繊維の構造や物性に大きく依存すると考えられる。そこで PAN 繊維のより詳細な構造解析が必要となる。

PAN 繊維は他のポリマー繊維に比べて結晶化度は低く、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う。SEM 観察によると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いる。ラボの XRD 装置による SAXS 測定では、ボイド径が 50nm 以上の場合、ダイレクトビームや入射 X 線の発散による影響で解析が困難となる。そこで本実験では、超小角領域まで測定できる手法を用いることにより、全領域のメゾ構造解析を行うことを目的とする。

さらに PAN 繊維の引張過程における構造変化過程を追跡し、延伸時の繊維構造形成メカニズムを明確にしたいと考えている。

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 : 50% / min

□ 測定条件

- ・ 波長 : 0.69 Å (=18KeV)
- ・ カメラ長 : 39.5 m
- ・ 検出器 : PILATUS-2M
- ・ 露光時間 : 5 min

結果および考察：

Fig.1 に PAN 繊維の引張り過程における U-SAXS の変化を記す。伸長率が 0% の無配向 PAN 繊維では、赤道方向に繊維表面からの寄生散乱によるストリークのみが観測された。そして伸長率を大きくするにつれて、子午線方向に散乱が生じ始めた。この散乱は通常の SAXS 測定領域では観測されず、今回の測定で始めて見いだすことができた。これは繊維構造形成メカニズムを考える上で非常に重要な情報であると思われる。この散乱の一次元プロファイルは Fig.2 のようになり、 $q=0.03 \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ 付近にピークがあることが分かった。ピーク位置から散乱体の繊維軸方向の平均長は約 200nm 程度であり、結晶部と非晶部の分布状態、あるいはフィブリル長やボイド長などに対応している可能性がある。スケールだけを考慮すればボイド長などが妥当であると思われるが、赤道方向の散乱に変化がないことから、現時点での断定はできない。今後は SAXS や WAXD などの構造情報とあわせて、より詳細な構造解析を進めていく予定である。

今後の課題：

PAN 繊維の紡糸条件と繊維構造の関係を明確にできるような、ナノ構造からメゾ構造までのスケールについての評価技術の確立が課題となる。

※赤道線方向のストリークは繊維表面からの寄生散乱

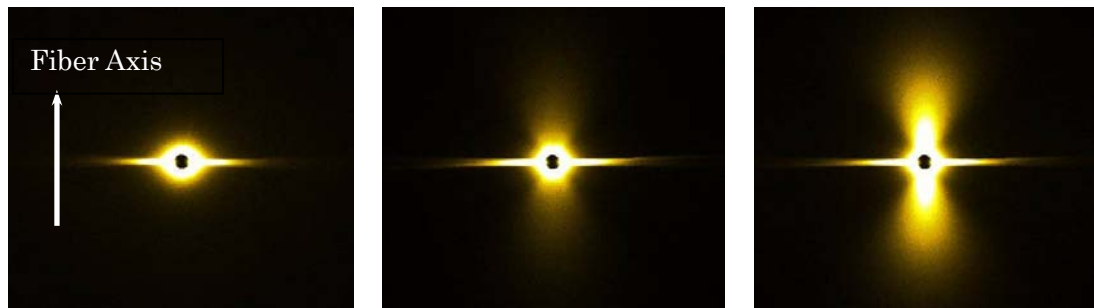


Fig.1. PAN 繊維の U-SAXS (PILATUS-2M : 5min)
左から伸長率 0%、100%、150%

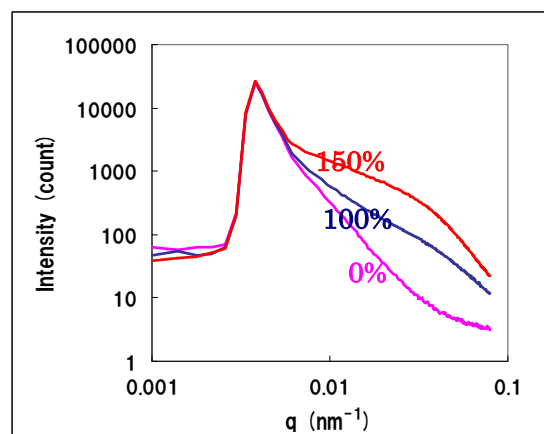


Fig.2. PAN 繊維の子午線方向の一次元プロファイル