(1999年8月9日受付・1999年11月4日受理)

ポリビニールアルコール繊維の高次構造が軸圧縮による 変形挙動に与える影響

福井大学工学部 高橋利禎・青木孝男・桜井謙資
天津紡織工学院 肖長発
(株)クラレ 佐野洋文

The Influence of Supramolecular Structure on the Axial Compressional Behavior of Poly(vinyl alcohol) Fibers

Toshisada Takahashi^{*1}, *Takao Aoki*^{*1}, *Kensuke Sakurai*^{*1},
Changfa Xiao^{*2} and *Hirofumi Sano*^{*3}

^{*1}Faculty of Engineering, Fukui University, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan

^{*2}Tianjin Institute of Textile Science and Technology, 300160, Tianjin, People's Republic of China

^{*3}Technical Research Center, Kuraray Co.Ltd., 1621, Sakazu, Kurashiki, Okayama 710-0801, Japan

Abstract : The influence of supramolecular structures on the axial compressional behavior of PVA fibers was studied. Two kinds of PVA fibers with different supramolecular structures, HOMO-PVA fibers and BAND-PVA fibers, were used in this study. HOMO-PVA fibers with a long-period structure which is made up of stacked folded-chain crystals have a homogeneous appearance, while BAND-PVA fibers with extended-chain crystals have a characteristic banded structure. Axial deformation behavior of the BAND-PVA fibers was quite different from that of HOMO-PVA fibers. When the BAND-PVA fibers are axially compressed, PVA molecules in the banded structure are considerably kinked in zigzag fashion from band to band to form deep "creases". On the other hand, when the HOMO-PVA fibers are axially compressed, kink bands are formed at angles of $\sim 45^\circ$ to the fiber axis here and there along the fiber axis or a series of continuous bands with $1\mu\text{m}$ spacing are formed at angles of $\sim 75^\circ$ over the whole fiber. It is suggested that (101) [010] slip plays an important role in the deformation of the BAND-PVA fibers.

(Received 9 August, 1999 ; Accepted 4 November, 1999)

1. 緒 言

ポリビニールアルコール(PVA)繊維は湿式紡糸法やゲル紡糸法など[1-4]によって製造されている。一般に、延伸倍率の低いPVA繊維は、結晶領域と折りたたみ鎖を含む非晶領域が繊維軸に沿って繰り返される長周期構造を有しており、子午線上に散乱極大の存在する小角X線散乱(SAXS)図を与える。このようなタイプのPVA繊維は光

学顕微鏡的には均一な外観を有しており、透明である。一方、延伸倍率の高いPVA繊維は伸張鎖タイプの構造を持っており、赤道上に単調に減衰する散漫散乱のみを持つSAXS図を与える[5]。このようなタイプのPVA繊維には、分子鎖がジグザグ状に屈曲して配列するバンド構造が発現しており、失透している[5,6]。

高性能繊維の軸圧縮、屈曲、衝撃などによる変形挙動は学術的にも材料工学的にも重要な研究課題であり、我々

の研究グループでは高性能繊維・膜等を軸圧縮した場合の変形挙動について一連の研究を行ってきた[7-9]. この研究では、外観が均一で長周期構造を持つタイプのPVA繊維およびバンド構造が存在していて、伸張鎖構造を持つタイプのPVA繊維を軸圧縮した場合の変形挙動を比較検討した. 両者を軸圧縮した場合の変形挙動はかなり異なっており、バンド構造を持つタイプのPVA繊維では、バンド構造が変形挙動に深く関与していることなどが明らかにされた.

2. 実験法

2.1 材料

この研究では測定のためにより、次の3種類のPVA繊維を用いた.

①PVA繊維(I)

光学顕微鏡による外観の変化(均一な構造からバンド構造への変化)とSAXS図の変化がどのように対応しているのかを明らかにするため、重合度が17,100のPVAをジメチルスルホキシド(DMSO)を溶剤としてゲル紡糸し、延伸倍率を少しずつ変えてPVA繊維を作製した. この中から、13倍および21倍熱延伸したPVA繊維[株式会社提供]を選択した. 前者は光学顕微鏡で観察される外観が均一であるので、HOMO-PVA繊維(I)と称する. また、後者は明確なバンド構造を有しているので、BAND-PVA繊維(I)と称する.

②PVA繊維(II)

軸圧縮による変形挙動の偏光顕微鏡(POM)や走査電子顕微鏡(SEM)観察用には、次の2種類のPVA繊維[株式会社提供]を用いた.

(1) 重合度1,700のPVAを用い、40%の水を含む状態で溶融押出し法により乾式紡糸を行った後、230℃で10倍延伸して作製したPVA繊維(強度: 11.0g/d, 弾性率: 260g/d, 伸度: 8.5%). この繊維は外観が均一であるのでHOMO-PVA繊維(II)と称する.

(2) 重合度4,000のPVAを用い、10%水溶液より湿式紡糸を行った後、240℃で20倍延伸して作製したPVA繊維(強度: 19.5g/d, 弾性率: 520g/d, 伸度: 5.0%). この繊維はバンド構造を有しているので、BAND-PVA繊維(II)と称する.

③PVA繊維(III)

軸圧縮されたPVA繊維のWAXD図の測定用には、文献[6]の方法に基づいて作製したPVA繊維を用いた. まず、10%のDMSO: 水(80: 20)混合溶液より、メタノールを凝固浴としてゲル紡糸後、乾燥してゲル繊維を作製し、これをシリコンオイル中で20倍延伸して作製した太さ約50μmのPVA繊維(III)を用いた.

2.2 軸圧縮法

軸圧縮用に用いたPVA繊維(II)および(III)が包埋用のビニールモノマーにより膨潤するのを防ぐため、ボウ硝(20%)と硫酸(20%)を含むホルムアルデヒド(5%)溶液中において60℃で1時間ホルマル化した. 先に報告した方法に準拠して軸圧縮用試料を作成した[7]. まず、ホルマル化したPVA繊維を光学顕微鏡観察用の切片作成に用いるカプセルの上下に通し、両端をエポキシ樹脂で固定した. これにメタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル(モノマー)と α -アゾビスイソプロピロニトリル(開始剤)を加え、50℃で18時間重合した. 得られた繊維・樹脂複合体を直径7.5mmの円柱状ブロックに加工した. このブロックを万力を用いて室温で軸圧縮した. 繊維・樹脂複合体をDMSOで膨潤させ、繊維を取り出して測定に供した.

2.3 軸衝撃法

衝撃試験機(Paint-Film型: 中国製)を用い、2.2で作成した繊維・樹脂複合体に対して、2kgの重しを50cmの高さより10回落下させて軸衝撃を与えた.

2.4 顕微鏡観察および密度測定

オリンパス光学製の偏光顕微鏡(POM)に同社製のカメラ(OM-2)を取りつけ、偏光子(P)と検光子(A)を平行または直交した状態で写真撮影を行った. SEM写真は日立製作所製のS-510を用いて得た. 密度はトルエン(比重=0.865)と四塩化炭素(比重=1.596)を用い浮沈法で測定した.

2.5 小角X線散乱法および広角X線回折法

PVA繊維のSAXS図は日本電子製の回転対陰極型X線発生装置(JRX-12VA)に同社製のSAXS装置を取り付けて得た. また、PVA繊維のWAXD図は東芝製のX線発生装置(XC-40H)にラウエカメラを取り付けて得た.

結晶領域の配向評価は理学電機製のX線回折装置(D-1A)を用い、次のように行った. a-軸とc-軸の配向係数、 F_a および F_c は(100)面と(001)面の回折強度の方位角走査 $I(\phi)$ より、(1)式により $\langle \cos^2 \phi_{a \text{ or } c} \rangle$ を求め、(2)式により配向係数 $F_{a \text{ or } c}$ を評価した.

$$\langle \cos^2 \phi_{a \text{ or } c} \rangle = \int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi / \int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \, d\phi \quad (1)$$

$$F_{a \text{ or } c} = (3 \cos^2 \phi_{a \text{ or } c} - 1) / 2 \quad (2)$$

PVAのb-軸(分子鎖軸)の配向係数は中前らの提案した方法[10]により以下のように行った. (101)および(10 $\bar{1}$)面からの2個の回折ピークは充分には分離されないで、両者を合わせた強度 $I(\phi)$ より(1)式を用い、 $\langle \cos^2 \phi_{(101), (10\bar{1})} \rangle$ を評価した. a-軸とc-軸がb-軸(繊維軸)まわりにランダムに配向していると仮定すると、b-軸の延伸軸に対する余弦の2乗平均 $\langle \cos^2 \phi_b \rangle$ は近似的に(3)式で与えられる[10].

$$\langle \cos^2 \phi_b \rangle = 1 - 2 \langle \cos^2 \phi_{(101), (10\bar{1})} \rangle \quad (3)$$

$\langle \cos^2 \phi_b \rangle$ より、(2)式と同様の式によりb軸の配向係数 F_b を評価した。

以上のSAXSおよびWAXD測定にはいずれもNiフィルターで単色化したCuK α 線を用いた。

3. 結果と考察

高性能繊維は芳香族ポリアミド、全芳香族共重合ポリエステルなどの剛直高分子の液晶紡糸法や超高分子量ポリエチレン、高重合度PVAなどの柔軟高分子のゲル紡糸・延伸法によって得られている。これらのいわゆる「高性能繊維」が高性能であるのは引張り特性(強度・弾性率)のみであり、軸圧縮、ねじれ、屈曲などの力学的性能は高性能とはいえないことは川端らによっても指摘されている[11]。これらの高性能繊維の軸圧縮や屈曲による変形挙動についてもすでに多くの研究が報告されている[12-16]。

高性能繊維の中で明確な高次構造が存在しているのは、芳香族ポリアミド繊維のプリーツしたジグザグ構造とPVA繊維のバンド構造であろう。軸圧縮したアラミド繊維より(001)暗視野像で約500nmの周期的構造を持つフィブリルが取り出されることがキंकバンドはプリーツしたジグザグ構造とは無関係に形成されることなどはすでに報告した[7]。今回の研究では、外観が均一なHOMO-PVA繊維(低延伸倍率)およびバンド構造が発現しているBAND-PVA繊維(高延伸倍率)の軸圧縮による変形挙動を検討した。両者の高次構造は非常に異なっているので、それがどのように軸圧縮に対応していくのか解明するのに都合が良い。

<PVA繊維におけるバンド構造の発現および軸圧縮に用いた繊維の特性化>

DMSO・水混合液を溶剤とするゲル紡糸PVA繊維を高度に延伸した際に発現するバンド構造についてはすでに報告した[6]。その後、バンド構造の発現機構を検討するため、重合度が1,700~17,100のPVAを用い、延伸倍率を変えて作製したPVA繊維について、光学顕微鏡観察とSAXS図の測定を行った。その結果、PVA繊維の均一な構造からバンド構造への転換は、SAXSの散乱極大が消滅する延伸段階で起こることが確かめられた[5]。

今回の実験では、上記のように作成したPVA繊維の中より、13倍および21倍延伸した重合度が17,100のPVA繊維(I)を選択した。それらの光学顕微鏡写真と対応するSAXS図をFig.1に示す。Fig.1aが示すように、13倍延伸したPVA繊維は外観が均一なHOMO-PVA繊維(I)である。そのSAXS図(Fig.1b)の子午線上には、長周期構造に由来する散乱極大が存在している。一方、Fig.1cが示すように、21倍延伸したPVA繊維は外観が均一なHOMO-PVA繊維(I)である。そのSAXS図(Fig.1d)の子午線上には、長周期構造に由来する散乱極大が存在している。一方、Fig.1cが示すように、21倍延伸したPVA繊維は外観が均一なHOMO-PVA繊維(I)である。そのSAXS図(Fig.1d)の子午線上には、長周期構造に由来する散乱極大が存在している。

Fig. 1 Optical micrographs [(a) & (c)] and corresponding small-angle x-ray scattering patterns [(b) & (d)] of two kinds of gel-drawn PVA fibers (DP = 17,100) with different draw ratios. (a) & (b): 13 times drawn PVA fibers with a homogeneous appearance. 21 times drawn PVA fibers with a banded structure.

すように、21倍延伸したPVA繊維はバンド構造を有するBAND-PVA繊維(II)である。そのSAXS図(Fig.1d)には、伸張鎖タイプの構造に由来する散漫散乱が赤道上に現れている。

この系列のPVA繊維(I)はやや太いため、光学顕微鏡による構造変化の観察が行いにくかった。そこで、変形挙動の観察にはPVA繊維(II)を用いた。これらの繊維の性能は実験法の材料の項に記載したとおりである。強度・弾性率が低いほうのHOMO-PVA繊維(II)の外観はFig.2aが示すように均一であり、Fig.1bに示したHOMO-PVA繊維(I)の外観に類似している。一方、強度・弾性率が高いほうのBAND-PVA繊維(II)にはFig.2bが示すようにバンド構造が発現しており、Fig.1dに示したBAND-PVA繊維(I)の外観に類似している。先述したように、バンド構造が長周期構造が消滅する延伸段階で発現することを考慮すると、HOMO-PVA繊維(I)には長周期構造が

存在し、BAND-PVA繊維(II)には伸張鎖タイプの構造が存在していると考えられるが、SAXS図の測定による確認は行わなかった。

軸圧縮に用いたPVA繊維(II)[HOMO-PVA繊維(II)およびBAND-PVA繊維(II)]の構造を特性化した。HOMO-PVA繊維(II)とBAND-PVA繊維(II)の F_b はそれぞれ0.989と0.988であった。また、HOMO-PVA繊維(II)とBAND-PVA繊維(II)の F_a はそれぞれ-0.482、-0.480、また F_c はそれぞれ-0.476と-0.477であった。これらの結果は、両繊維の結晶軸の配向状態にはほとんど差異がないことを示している。

浮沈法で測定したHOMO-PVA繊維(II)とBAND-PVA繊維(II)の密度はそれぞれ $1.310(\text{g}/\text{cm}^3)$ と $1.323(\text{g}/\text{cm}^3)$ であり、密度はBAND-PVA繊維(II)の方がかなり高い。非晶領域の密度 $\rho_a = 1.269(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、結晶領域の密度 $\rho_c = 1.345(\text{g}/\text{cm}^3)$ とすると、HOMO-PVA繊維(II)とBAND-PVA繊維(II)の結晶化度は55.4%および72.2%と評価されるが、密度をそのまま結晶化度に換算するのは問題がある。しかし、少なくともBAND-PVA繊維(II)では非晶鎖が引き伸ばされており、分子鎖が密に充填されている繊維であるということはある。

Fig.2には軸圧縮する前のHOMO-PVA繊維(II)とBAND-PVA繊維(II)のPOM写真を示す。PおよびAは偏光子と検光子を通過する光の振動方向を示す。HOMO-PVA繊維(II)(Fig.2a)を検光子(A)に平行に置くと消光してしまうので、45°傾斜させた状態で撮影してある。BAND-PVA繊維(II)(Figs.2b,2c)は繊維軸を検光子(A)に平行に置いても完全には暗黒にならず、周期約 $1\mu\text{m}$ の明暗の周期的構造(バンド構造)が観察される。BAND-PVA繊維(II)を検光子(A)より約7°傾斜させると、全体として消光しているバンドと、明るいバンドが1個毎に見られるようになる。消光したバンド内では分子鎖方向が検光子(A)と平行であるため暗くなり、それに隣接するバンド内では、分子鎖と検光子(A)との角度が大になるので明るくなる。

後で示すSEM写真が示すように、軸圧縮により繊維に凹凸が生じるので、分子鎖は繊維表面に平行な面内で繊維軸に対して傾斜することにより変形に対応しているのではない。したがって、PVAの光学軸(optic axis)の繊維軸に対する傾斜に基づいてPOM測定結果を議論したほうがよいのであろう[6]。しかし、光学軸の繊維軸からの傾斜は分子鎖の繊維軸からの傾斜と深く関係しているので、以下の考察では分子鎖の傾斜という表現にした。

以上の結果を総合すると、HOMO-PVA繊維(II)の外観は均一であり、光学顕微鏡で検知できるスケールの不均一性は存在しない。一方、BAND-PVA繊維(II)には

Fig. 2 Polarizing optical micrographs of original PVA fibers used for studying the axial compressional behaviors. (a): PVA fibers with a homogeneous appearance, (b) & (c): PVA fibers with a banded structure. As was shown in (c), rotation of the sample by $\sim 7^\circ$ from an extinction position resulted in an image with regular alternation of dark and bright bands.

周期約 $1\mu\text{m}$ のバンド構造が存在している。

<BAND-PVA繊維(II)の軸圧縮による変形挙動>

構造の異なるHOMO-PVA繊維(II)とBAND-PVA繊維(II)を軸圧縮したとき、どのように変形に対応しているのかについて以下に述べる。繊維・樹脂複合体の軸圧縮率は変形前後の寸法変化で評価した。しかし、直径7mmの繊維・樹脂複合体の中心部にはのみ繊維が存在しているような試料を軸圧縮しているため、変形率が大きになると繊維・樹脂複合体は「樽」のような形に変形してしまい、繊維が軸圧縮方向に対して曲がっている場合もある。その結果、以下でも述べるように、同じ変形率の繊維・樹脂複合体より、場所によって変形の進行程度の異なる繊維が取り出されることになる。

Fig.3は約32%軸圧縮した樹脂・PVA繊維複合体より取り出されたBAND-PVA繊維(II)のPOM写真を示す。Fig.3a

Fig. 3 Polarizing optical micrographs and schematics of axially compressed PVA fibers with a banded structure. P and A represent the transmission axes of the polarizer and the analyzer. These photographs were taken placing the fiber at an extinction position [(a) & (c)] and a position rotated $\sim 11^\circ$ (b) and $\sim 20^\circ$ from the extinction position. BB and DB represent the bright band and dark band, respectively.

はPVA繊維(II)を検光子(A)と平行において撮影したPOM写真である。Fig. 3aのPOM写真に示した繊維には、未変形の繊維の写真(Fig. 2b)に比べてかなり明るくなったバンドが多数見られる。これらのバンド内では分子鎖軸が繊維軸より傾斜してきていることが分かる。Fig. 3bはBAND-PVA繊維(II)を検光子(A)より 11° の角度に置いて撮影したPOM写真である。この角度の設定には若干の任意性があるが、できるだけ多くの全体として消光したバンドが見られるような角度を選択した。Fig. 3bのPOM写真の右に示したイラストより分かるように、分子鎖が繊維軸より 11° 傾斜してジグザグ状に配列しているバンドの中で、分子鎖が検光子(A)と平行なバンドが暗くなる。それと隣接したバンド内の分子鎖と検光子(A)との角度はFig. 3aの状態より大になるので、Fig. 3aより明るくなる。Fig. 3b

における繊維の検光子(A)からの角度(11°)は原試料(Fig. 2b)の場合の 7° より大であり、軸圧縮によりバンド内の分子鎖がそれだけ繊維軸より傾斜してきたことを示している。なお、この状態ではバンド全体の繊維軸に対する角度は原試料のそれとほとんど変わっていない。

Figs. 3c, 3dはやはり32%軸圧縮した樹脂・PVA繊維複合体より取り出されたBAND-PVA繊維(II)のPOM写真である。Fig. 3cは繊維を検光子(A)と平行に置いて撮影したPOM写真である。Fig. 3aよりも繊維全体が明るくなっている。この状態ではバンドの境界付近が暗く見えるが、個々のバンドが全体として消光しているわけではない。一方、Fig. 3dは繊維を検光子(A)より 20° の角度に置いて撮影したPOM写真である。この状態ではバンド全体が消光したバンドが多く見られるようになり、それに隣接したバンドは明るくなっている。この結果は、Fig. 3dのPOM写真の右に示したイラストより分かるように、Figs. 3c, 3dではバンド内の分子鎖の繊維軸に対する角度がFigs. 3a, 3bよりもさらに大きく、 20° になっている。バンド自体の繊維軸に対する角度も、軸圧縮により垂直に近い角度に変化してきている。この結果は、Figs. 3c, 3dに示したPVA繊維はFigs. 3a, 3bのそれよりみ変形が進行していることを示している。

Fig. 2およびFig. 3の結果より、BAND-PVA繊維(II)を軸圧縮すると、バンド内の分子鎖軸の繊維軸からの傾斜やバンド構造自体の繊維軸に対する角度の変化[$\sim 75^\circ$ (Fig. 2b)から $\sim 90^\circ$ (Fig. 3c)への変化]により変形に対応していると結論される。

Fig. 4はFig. 3と同じく、変形率32%の繊維・樹脂複合体より取り出されたBAND-PVA繊維(II)のPOM写真である。Fig. 4aではFig. 3aやFig. 3cより繊維全体がさらに明るくなり、元のバンド構造が破壊されている。したがって、Fig. 4に示したBAND-PVA繊維(II)は、Fig. 3に示したBAND-PVA繊維(II)よりもさらに軸圧縮による変形が進行していると考えてよい。

繊維軸を検光子(A)より 21° 傾斜させて得たPOM写真(Fig. 4b)では、矢印で示したように、繊維軸に対して $\sim 55^\circ$ の角度で多数の暗いバンドが見られる。この結果はBAND-PVA繊維の軸圧縮が進行すると、バンド構造内の分子鎖の傾斜のみで変形に対応できなくなり、バンド構造とは無関係な角度、すなわちせん断応力が効果的に加えられる方向に分子鎖軸が傾斜したキンクバンドが形成されるようになることを示している。このような変形により、バンド構造が破壊されると考えるのは妥当であろう。

Fig. 5にBAND-PVA繊維(II)の原試料(a)および32%軸圧縮した繊維・樹脂複合体より取り出した繊維(b)のSEM写真を示す。Fig. 5aはFig. 2bに対応しており、Fig. 5bは

Fig. 4 Polarizing optical micrographs of axially compressed PVA fibers with a banded structure. P and A represent the transmission axes of the polarizer and the analyzer. These photographs were taken placing the fiber at an extinction position (a) and a position rotated $\sim 21^\circ$ from the extinction position (b). New kink band are formed at an angle of $\sim 45^\circ$ from the fiber axis.

Fig. 5 Scanning electron micrographs of PVA fibers with a banded structure. (a) Original PVA fiber, (b) Axially compressed PVA fibers (axial strain of a PVA fiber/resin composite is about 32%).

Fig.3aまたはFig.3cに対応している。これらのSEM写真より、BAND-PVA繊維(II)の原試料にもバンド構造に由来する凹凸は存在しているが、軸圧縮が進行するにつれて凹凸構造が次第に顕著になっていくことが明確に分かる。分子鎖軸の繊維軸からの傾斜は繊維表面の面内で起こるのではなく、軸圧縮によりバンド構造自体がアコーディオン状につぶれている。これらの結果もバンド構造の存在するBAND-PVA繊維(II)を軸圧縮すると、ある変形段階までは、バンド構造を保持したままバンド内の分子鎖が繊維軸より傾斜することにより変形に対応していくことを示している。

<HOMO-PVA繊維(II)の軸圧縮による変形挙動>

均一な外観を示すHOMO-PVA繊維(II)を軸圧縮した結果について述べる。Fig.6は約16%軸圧縮したHOMO-PVA繊維・樹脂複合体より取り出した繊維のPOM写真を示す。HOMO-PVA繊維(II)は2種類の様式で変形した。

Fig. 6 Polarizing optical micrographs of axially compressed PVA fibers with a homogeneous appearance. These photographs are taken by placing the fiber at an extinction position [(a) & (c)] and a position rotated 45° (b) and $\sim 15^\circ$ (d) from the extinction position.

多くの場合はFigs. 6a, 6bが示すように、繊維軸に対して $\sim 45^\circ$ の角度でキンクバンドが形成された。キンクバンドの境界で分子鎖が繊維軸より鋭く屈曲しているため、繊維軸を偏光子に平行において撮影した写真ではキンクバンドのみが明るく見えている。せん断応力が効果的に加わる方向に分子鎖が屈曲していくため、このようなキンクバンドが形成されたと考えるのは妥当であろう。キンクバンドは隣接する繊維の境界を越えて成長している。繊維が密着している場合、せん断応力が繊維の境界を越えて伝達されていることになる。

Figs. 6c, 6dはHOMO-PVA繊維(II)の別の変形様式を示す。繊維軸に対して約 75° の角度で明暗のコントラストの高いバンド構造が形成されている。これはバンド構造に対応するものである。いったんバンド構造が形成されると、その内部で分子鎖が屈曲して軸圧縮に対応していく点はBAND-PVA繊維と同様である。

同じ条件下で変形したにもかかわらず、Figs. 6a, 6bおよびFigs. 6c, 6dに示すように変形様式が異なる理由は明確でない。今回の実験では繊維・樹脂複合体を軸圧縮する場合の速度は十分に制御されていないし、圧縮応力の加わり方(繊維軸と軸圧縮方向のわずかな偏り等)が影響している可能性も考えられる。いずれにしても、応力集中が起こったときはFigs. 6a, 6bのような変形が起こり、応力が繊維全体に均一に加わったときはFig. 6c, 6dのような変形が起こると考えるのは妥当であろう。

Fig. 7に軸圧縮したHOMO-PVA繊維(II)のSEM写真を示す。このSEM写真は繊維表面の凹凸を強調するため水平線まわりに繊維軸を 30° 向こう側に傾斜させて撮影している。Fig. 7はFigs. 6a, 6bに対応する写真であり、キンクバンドは繊維軸より数十 $^\circ$ 傾いて形成されている。形成初期のものと考えられるキンクバンドもあり、互いに交差して形成されているものもある。キンクバンドのあるものは隣接する繊維の境界を越えて成長しており、Figs. 6a, 6bに示したPOM写真ともよく対応している。

PVA繊維・樹脂複合体に軸衝撃を与える実験を追加的に行った。Fig. 8は軸衝撃を受けた繊維・樹脂複合体より取りだされたHOMO-PVA繊維(II)のPOM写真である。繊維軸より $\sim 80^\circ$ の角度でバンド構造が形成されている。また、繊維を検光子(A)に平行に置いてあるにもかかわらず、各バンドはFig. 6cに示されている程度に明るい。この結果はHOMO-PVA繊維(II)に軸衝撃を与えると、バンド構造が形成され、その内部で分子鎖が繊維軸より傾斜することにより変形に対応したことを示している。Figs. 6c, 6dに示されているような様式の変形が起こっていると考えるのは妥当であろう。このことは変形速度が大であるとき、Figs. 6c, 6dの様式の変形が起こることを

Fig. 7 Scanning electron micrograph of axially compressed PVA fibers with a homogeneous appearance (axial strain of a PVA fiber/resin composite is about 16%).

Fig. 8 Polarizing optical micrographs of axially impacted PVA fibers with a homogeneous appearance.

示唆している。

PVA繊維の軸圧縮による変形機構を明らかにするためには、軸圧縮された繊維のWAXD図を得る必要がある。軸圧縮により変形された細いPVA繊維(I)とPVA繊維(II)を引き揃えてWAXD図の測定に供するのが困難だったので、PVA繊維(III)を用いた。PVAの乾燥ゲルをシリコーンオイル中において 160°C で15倍延伸したPVA繊維ではバンド構造が形成されていることが確認されている[6]。この実験で用いた繊維は、同じ方法で20倍延伸した繊維であり、バンド構造が存在している繊維である。

30%軸圧縮したPVA繊維・樹脂複合体より取り出されたPVA繊維のWAXD図をFig. 9に示す。繊維のWAXD図

Fig. 9 Wide-angle x-ray diffraction pattern of axially compressed geldrawn PVA fibers with a banded structure.

にはアーク状の $[(101) + (10\bar{1})]$ 反射が認められるが、その他の $(h0l)$ 反射は赤道にとどまっている。この結果は (101) 面または $(10\bar{1})$ 面のどちらかの結晶面の分子鎖方向すべりがバンド内の分子鎖の傾斜に関与していることを示している。PVAの単位胞より分かるように、 (101) 面内では2本の分子鎖が水素結合でジッパー状に結合されている[17]。またこの結晶面は平面ジグザグ状の分子鎖を含む電子密度の高い結晶面であり、乾燥過程や圧延により膜面に平行に配向する面でもある。このことは (101) 面の分子鎖方向すべりがバンド内の分子鎖の傾斜に関与していることを強く示唆している。 $(10\bar{1})$ 面がすべるためには分子鎖間の水素結合を破壊する必要があるので、起こり得ない。少なくともPVA繊維の変形初期においては、このような結晶学的機構が重要な役割を果たしていると考えられる。

先に我々は芳香族ポリアミド繊維を軸圧縮したときに形成されるキンクバンドに水素結合シートを含む (200) 面が深く関与しており、電子線回折図やWAXD図に (200) 反射が赤道より外れた方位角に出現することを示した[7]。これと同様の現象がPVA繊維を軸圧縮したときにも起こっていることになる。

4. 結 論

ゲル紡糸・延伸法で得られるPVA繊維の高次構造が軸圧縮による変形挙動に与える影響を検討し次のような結論を得た。

1) 比較的低い延伸倍率(13倍)のゲル紡糸PVA繊維の光学的顕微鏡で観察した外観は均一であるが、長周期構造

が存在している。一方、延伸倍率の比較的高い(21倍)PVA繊維には幅 $1\mu\text{m}$ のバンド構造が発現している。このようなPVA繊維では長周期構造が消滅しており、SAXS図の赤道上に散漫散乱を与えるような構造が存在している。

2) バンド構造が存在するPVA繊維を軸圧縮すると、バンド構造を保持したままバンド内で分子鎖が繊維軸より傾斜することにより変形に対応する。その結果、繊維はアコーディオン状に変形する。変形が進行すると、せん断応力が効果的に加わる方向にキンクバンドが形成されるため、バンド構造自体も破壊される。

3) 外観が均一なPVA繊維を軸圧縮すると、多くの場合せん断応力が効果的に印加されるような繊維軸からの角度(繊維軸に対して $\sim 45^\circ$)にキンクバンドが形成される。一方、繊維軸に対して $\sim 75^\circ$ の角度でバンド構造が形成される場合もある。このような2種類の変形挙動が観察される理由は明確でない。

4) バンド構造が存在しないPVA繊維に軸衝撃を与えると、繊維軸に対して $\sim 80^\circ$ の角度でバンド構造が発現し、その内部で分子鎖が繊維軸より傾斜することにより変形に対応した。

5) バンド内の分子鎖軸の繊維軸に対する傾斜には、分子鎖のジグザグ面を含む (101) 面の分子鎖方向すべりが関与していると考えられる。

文 献

1. P. Cebe and G. Grubb, *J. Mat. Sci.*, **20**, 4465 (1985).
2. S. Matsuzawa, L. Sun and K. Yamaura, *Kobunshi Ronbunshu*, **48**, 691 (1991).
3. Po-Hong and K. Miyasaka, *Polymer*, **35**, 1369 (1994).
4. W-I Cha, S-H. Hyon and Y. Ikada, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **32**, 297 (1994).
5. T. Ueshige, Y. Sakata, S. Ohashi, T. Takahashi, and H. Sano, *Sen'i Gakkai Preprints*, **3B07**, G-240 (1995).
6. T. Takahashi, K. Suzuki, T. Aoki and K. Sakurai, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B30**, 101 (1991).
7. T. Takahashi, M. Miura, and K. Sakurai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 579 (1983).
8. C-F. Xiao and T. Takahashi, *Sen'i Gakkaishi*, **46**, 49 (1990).
9. T. Takahashi, K. Suzuki, and K. Sakurai, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B29**, 101 (1990).
10. K. Nakamae, Y. Inoue, Y. Fujiwara, I. Sasaki, and T. Matsumoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 57 (1983).
11. N. Kawabata, *Polym. Preprints, Japan*, **42**, 101 (1993).
12. M. G. Dobb, D. J. Johnson, and B. P. Saville,

- Polymer*, **22**, 960 (1981).
13. R. J. Morgan, C. O. Pruneda, and W. J. Steele, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1757 (1983).
14. S. J. Deteresa, R. J. Farris, and R. S. Porter, *J. Mat. Sci.*, **23**, 1866 (1988).
15. F. J. McGarry and J. E. Moalli, *Polymer*, **32**, 1811 (1991).
16. R. Hentschke and M. J. Kotelyanskii, *J. Mat. Sci.*, **30**, 1642 (1995).
17. C. W. Bunn, *Nature*, **161**, 929 (1948).