高速紡糸ポリエチレンテレフタレート繊維の シンクロトロンX線散乱法による精密構造解析

京都工芸繊維大学 繊維学部 高分子学科 船井 栄志・櫻井 伸一*
名古屋工業大学大学院 工学研究科 原 滋郎・山本 勝宏・岡本 茂
(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部 小島 潤一
東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻 鞠谷 雄士

Synchrotron X-ray Scattering and Precise Structural Analyses of Poly(ethylene terephthalate) Fibers Prepared by High Speed Melt Spinning

*Eiji Funai^{*1}, Shinichi Sakurai^{*1}, Shigeo Hara^{*2}, Katsuhiro Yamamoto^{*2}, Shigeru Okamoto^{*2},
Junichi Kojima^{*3}, and Takeshi Kikutani^{*4}*

^{*1}Faculty of Textile Science, Department of Polymer Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

^{*2}Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku,
Nagoya 466-8555, Japan

^{*3}Japan Chemical Innovation Institute, 3-29-8 Kitasenzoku, Ohta-ku, Tokyo 145-0062, Japan

^{*4}Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku,
Tokyo 152-8552, Japan

Abstract: Precise structural analyses of high speed melt spinning fibers provide useful information of appropriate nano-structures for imparting ultra-high strength to general fibers. For quantitative and precise analyses by X-ray scattering measurements, strong X-ray source is required. In this paper, we demonstrate significance of the synchrotron X-ray scattering and precise structural analyses of poly(ethylene terephthalate) fibers prepared by high speed melt spinning, with the take-up velocity ranging 1 ~ 9 km/min. Systematic changes in the 2d-SAXS (two-dimensional small-angle X-ray scattering) patterns were clearly observed as a function of the take-up velocity. For 3 km/min, only streaks on the equator were distinct. For 4~6 km/min, characteristic X-shaped cross-streaks appeared with the streaks on the equator. Then, at 7~9 km/min, a pair of broad streaked peaks parallel to the equator appeared instead of the cross-streaks, while the equatorial streaks still coexist. We ascribed the X-shaped cross-streaks to a zig-zag fibril structure, and the equatorial streaks with the broad streaked peaks to a shish-kebab structure. Then, based on the 2d-SAXS results, change in the fiber structures with an increase of the take-up velocity is considered. For 4~6 km/min, the zig-zag fibril is dominant. However, a trivial amount of shish seems to coexist. The shape of fibril changed from zig-zag to straight with an increase of the take-up velocity, while the shish-kebab fraction was considered to increase. It is noted here that the zig-zag fibril consists of somewhat different from an ordinary fibril, but rather thicker-and-looser agglomerates of crystallites. At 9 km/min, fibril is no more the zig-zag, but a straight shish with a well-developed kebab structure.
(Received 29 June, 2004; Accepted 3 Sept., 2004)

1. 緒 言

近年、汎用樹脂を原料として高強度繊維を開発する研究が

活発に行われており[1,2]、種々の手法が提唱され、実用化に向けて展開されつつある。汎用樹脂繊維の高強度化のためには、高強度化に寄与する構造因子を解明する必要があり、繊維構造を精密に調べることが不可欠となる。繊維構造の定量的な解析はX線散乱法によって行うことができる。しかしながら、これまでに克服できなかった高強度化の障害となる繊維構造

* Corresponding author.

上の問題点を明確にするためには、従来用いられてきた汎用のX線発生装置ではX線源の強度が弱すぎて限界がある。特に、繊維中の結晶相、非結晶相、中間相内部での構造やこれらの構造を基本的要素として形成される階層構造の詳細は説明されていない。近年、いわゆる第3世代の大規模シンクログロン放射光研究施設（例えば SPring-8）が整備され、これにともなって、精密な構造解析に有効なさまざまな手法の開発がなされている[3-5]。そこで本研究では、シンクログロン放射光の特徴を利用して、高速紡糸されたポリエチレンテレフタレート（PET）繊維の精密構造解析を行った。高速紡糸PET繊維のX線構造解析は藤本らによって、すでに行われている。特に、小角 X 線散乱測定（SAXS）によって、赤道方向にストリークが出現し、そのストリーク上にピークあるいはショルダーが存在することを示している。彼らはこれらの結果を基にフィブリル間距離を評価しており[6]、その先駆的価値は素晴らしい。しかしながら、

彼らは微弱な散乱を精度よく測定することができておらず、今回、我々はバックグラウンドノイズに埋もれているような微弱な散乱を捉えることができたので、得られた2次元 SAXS パターンを報告するとともに、その結果に基づいた繊維構造解析をさらに詳細に、また、若干ではあるが低速紡糸領域も含めて、紡糸速度依存性を包括的に議論する。

合成繊維の構造は結晶相と非結晶相から成り、結晶相内では高分子鎖が折り畳まって存在し、非結晶相内ではかなり緊張したタイ分子鎖が結晶ラメラを貫通しているモデルが提案されている。柔軟なポリエチレンについては、さらに進んだ構造モデルとして、インターロックシシカバブ（shish-kebab）構造[7]が構築されている。PET は半剛直性高分子であり、折り畳み鎖結晶が形成されにくいので、シシカバブ構造は形成されず、何か別の高次構造が形成される可能性もある。PET 繊維の構造の詳細については未知な部分が多い。PET 繊維の高強度化

Fig. 1 2d-SAXS patterns for the ultra-high speed spinning PET fibers.

のためには、繊維構造を精密に解析し、高強度に寄与する構造上の特徴を明らかにしなければならない。高速紡糸 PET 繊維は高強度繊維とはいえないが、紡糸速度を系統的に変えた場合の繊維構造の変化が顕著である[8,9]ため、シンクロtron放射光の有効性をデモンストレーションするモデル系として取り上げた。

2. 実験

ポリエチレンテレフタレートチップ(帝人, strand, $[\eta]=0.62$ dl/g)を既報[10]の装置を用いて高速紡糸した。吐出温度は、 300°C 、吐出量は 6.0 g/min とした。高輝度シンクロtron放射光を光源に用いた小角X線散乱(SAXS)測定は SPring-8 の BL45XU(理研構造生物学 I の SAXS ビームライン)で行った。光学系の詳細は文献 11 を参照されたい。波長は、 0.09 nm、カメラ長は 1.8 m で、イメージ・インテンシファイアーを具えた CCD カメラ(浜松ホトニクス製; II-CCD)を用いて2次元 SAXS パターンの撮像を行った。このビームラインの光源は挿入光源(アンジュレータ)であるので、元来高輝度であることに加え、II-CCD による高速計測を実現しているため、ほんの 10 秒程度の露光で統計精度の良いデータが得られる。

3. 結果と考察

3.1 2次元小角X線散乱パターンの紡糸速度依存性

図1に室温で測定して得られた2次元 SAXS (2d-SAXS) パターンを示す。直径 $25\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ (実体顕微鏡観察により直径を評価した。紡糸速度に依存して高速紡糸繊維ほど糸径が小さい)の繊維を十数本束ね、これにX線を $10\text{--}20$ 秒程度照射して得られた結果である。

紡糸速度が 3km/min 以下では、繊維表面からのX線の全反射によるストリークが赤道に見られる以外は何の特徴もない。紡糸速度が 4km/min では、不明瞭ではあるが、X字型の2次元 SAXS パターンが現れ、 5km/min 、 6km/min でそれは明確である。この特徴的なX字型の2次元 SAXS パターンはすでに 20 年以上も前に清水らによって報告されている[8]。彼らは、実験室レベルのX線発生装置を用いて、SAXS 測定を行い上記の結果を報告しているが、定量的な解析は露光写真の輝度密度の定量化に留まっている。おそらく、X線源強度の制限ゆえ精度ある2次元 SAXS の散乱強度の解析には至っていないのではないかと推察される。図1に示すように、高輝度シンクロtron放射光を線源に用いることで、比較的微弱な散乱強度も十分な統計精度で計測できていることがわかる。なお、用いた PET 繊維試料が異なっているため、清水らの結果と本研究の結果を一概には比較出来ない。本研究で測定した繊維試料は、彼らによる報告のものに比べ、配向結晶化による繊維構造形成の挙動が $0.5\text{--}1.0$ km/min 程度低速側にシフトしているようである。

Fig. 2 Intensity distribution in the $q\text{--}\mu$ space, converted from the 2d-SAXS patterns shown in Figure 1. The definition of the azimuthal angle, μ , is given in Figure 1.

Fig. 3 Plots of the scattering intensity as a function of the azimuthal angle for the PET fibers.

Fig. 4 Plots of ϕ and σ_s as a function of the take-up velocity.

我々の測定結果でも、紡糸速度 7~9km/min で清水らが報告したものと同様ような2次元 SAXS パターンが得られた。

X 字型のクロスストリークはなく、赤道に強いストリークが見られる。それに加えて、弱いながらも赤道と平行に層雲状の上下一対のぼんやりとした散乱極大が見られる。これらについては、のちほど定量的に詳細に議論する。

図1で、紡糸速度が3km/min 以下では赤道、すなわち、方位角 90° および 270° 以外にストリークは見られないのに対し、紡糸速度が 4km/min 以上では、それらに加え、X 字型のクロスストリークが現れていることがわかる。このクロスストリークの特

徴を定量的に捉えるために、図1に示した2次元 SAXS パターンから、座標変換することによって散乱強度の方位角分布を表す図を作成することは大変有意義である。図2は散乱強度の q - μ 面内分布図である。2d-SAXS パターンからの画像変換は自作のソフトウェアによって行った。ここで q は散乱ベクトルの大きさで、 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ で与えられる。 λ はX線の波長、 θ は散乱角である。また、 μ は方位角であり、図1に示すように、時計方向まわりに増加するように定義した。図3は $q = 0.20 \text{ nm}^{-1}$ と 0.35 nm^{-1} における散乱強度の方位角依存性を抽出したものである。これを見ると、X 字型のクロスストリークは明確な4本のピークとして方位角 90° および 270° を境に対称かつ平行に出現していることがわかる。それらのピーク位置における方位角の差を ϕ とし、ピークの半価半幅を σ_s とした。すなわち、 ϕ はクロスストリークの交差角で、 σ_s はストリークの鮮明度の指標である。それらの紡糸速度依存性を図4に示した。 ϕ と σ_s は両方とも、紡糸速度とともに減少した。つまり、クロスストリークは、紡糸速度の増加とともに、次第に鮮明になりながら閉じて行っていることが定量的に示された。このような特徴を有する2次元散乱パターンに基づき、後述のように構造モデルを考察する。

それに先立ち、X字型のクロスストリークについてさらに詳細にその特徴を明らかにする。高輝度シンクロトロン放射光を線源に用いることの重要な利点として、X字型のクロスストリーク線上で散乱強度プロファイル(散乱強度 $I(q)$ 対 q のプロット)を定量的に示すことができた、ということが挙げられる。すなわち、図2に示した散乱強度の q - μ 面内分布図から目的の散乱強

度プロフィールを抽出することができる。実際、ストリークが出現している方位角 $\pm 5^\circ$ の範囲で散乱強度を平均(従来の扇形平均に対応)することによって、図 5(a) に示すような散乱強度プロフィールが容易に得られる。ここで、縦軸は散乱強度 $I(q)$ の対数で、プロフィールの重なりを避けるため、各プロフィールは適宜縦軸方向にシフトして示してある。これによると、紡糸速度 4 km/min 以上で、クロスストリーク線上の散乱強度プロフィールにブロードなピーク(厳密には全てピークとは言えずショルダーである)が存在していることがわかる。

クロスストリーク線上の散乱強度プロフィールにブロードなピークが存在していることは、繊維構造を考察する上で、極めて重要な知見である。このピークが周期構造(例えば結晶ラメラと非晶相の1次元的繰り返し構造)に起因する干渉性のものであるのかどうか、まず検証する。周期構造に少しでも配向分布がある場合には、板状構造の場合は散乱強度 $I(q)$ に q^2 を乗じて、棒状構造の場合には $I(q)$ に q を乗じて補正しなければならない(Lorentz 補正)。各紡糸速度条件下で得られたクロスストリーク線上の散乱強度 $I(q)$ (図5(a))を平均したものから、熱散

Fig. 5 (a) 1d-SAXS profiles on cross-streaks, converted from the 2d-SAXS patterns shown in Figure 1 by conducting sector average within a range of $\pm 5^\circ$ for an azimuthal angle μ . Profiles are vertically shifted to avoid their overlaps. Panel (b) and (c) show the Lorentz-corrected scattering profiles on cross-streaks for lamellar and cylindrical crystallites, respectively.

漫散乱の寄与を差し引いた後、Lorentz 補正して得られた散乱強度の q 依存性を図 5(b)(c) に示す。板状構造を仮定した場合に得られた結果(図 5(b))を見ると明らかに、Lorentz 補正前の散乱プロフィール(図 5(a))に現れていたピークあるいはショルダーはその体を成さなくなり、むしろ、もっと大きな q レンジ ($1.2 < q < 1.6 \text{ nm}^{-1}$) にかなりブロードなピークが認められる。これに対して、棒状構造を仮定した場合の結果(図 5(c))では、明確にピークが現れている。したがって、クロスストリーク線上の散乱強度プロフィール(図 5(a))に現れているショルダーは、フィブリルのような棒状構造がある程度周期的に配列していることに起因していると考えられる。

3.2 繊維構造モデルの考察

3.2.1 ジグザグ型フィブリルモデル

清水らは、拡張 Tsvankin モデルを用いてX字型の2次元 SAXS パターンを説明している[9]が、ストリーク線上に存在するピークについてはボイド散乱とみなしている。そもそもストリークの出現は、フィブリル状の物体の存在を示唆しており、前述したように、これが周期的に配列していることが考えられる。そこで、我々は図 6(a)に示すようなジグザグ型のフィブリルモデルを考案した。ストリークがX字型に出現していることから、ジグザグ型が示唆される訳であり、ストリークに沿ってフィブリルがある程度規則的に配列していることになる。図 5(c)に示し

た散乱プロフィールに見られる極大位置 q_m から、 $d = 2\pi/q_m$ にしたがって、ストリークに沿ったフィブリルの繰り返し周期 d を算出した。図7に示すように、この周期は紡糸速度の増大とともに減少する傾向を示した。この結果については、のちほど考察する。

図 6(a)に示したジグザグ型フィブリルモデルのうち、ジグザグフィブリル1本だけを取り出して画像フーリエ変換すると、図 6(b)のX字型のパターンが得られた。これは、空間配列の規則性に起因した干渉性の散乱に対応するものではなく、構造そのものの形態に起因する孤立散乱(粒子散乱とも呼ばれる粒子内干渉に基づく散乱)に対応する。ここでも、ストリーク線上に明確にピークが出現しており、このピーク位置 q_m はジグザグ型フィブリルの径(太さ)に逆比例する。したがって、前述の解釈とは全く異なる規範で図 5(a)の散乱プロフィールに現れているピーク(ショルダー)を解釈し、構造解析を進めることができる。図 5(a)のピーク(ショルダー)が棒状粒子の孤立散乱の一次ピークであるとみなし、その半径 R を定量評価してみる。ピーク位置 q_m と半径 R の間には、 $q_m R = 4.98$ なる関係があることが調べられており[12]、これに基づき R を計算した結果を図8に示す。ここで R は便宜上、フィブリルの半径と見なし得ることに注意されたい。結果は、 $R = 14 \sim 18 \text{ nm}$ 程度の値となり、紡糸速度の増大とともに減少する傾向を示した。ここで強調しておきたいことは、構造解析の規範(ピークの出現が何によるものなの

Fig. 6 (a) Zig-zag fibril model and (b) the corresponding 2d-FFT image.

Fig. 8 Dependence of the radius of fibril on the take-up velocity.

Fig. 7 Plot of period along the cross-streak direction as a function of the take-up velocity.

Fig. 9 Schematic illustration of the shish-kebab model.

か)を全く異にしているため、図7と図8に示した結果は、両立するものではないということである。

図6(b)に示したフーリエ変換像のクロスストリークの交差角 ϕ は、図6(a)に示したジグザグ型フィブリルの屈曲角に対応し、ストリークに垂直方向の線幅 σ_s は基本的にジグザグ型フィブリルの持続長に逆比例する。ジグザグ型フィブリルの配向揺らぎや屈曲角の分布も線幅 σ_s に影響を及ぼすため、 σ_s の変化からジグザグ型フィブリルの持続長の変化を一概には議論することはできないが、少なからずその傾向は知ることができると考え、以下、このモデルにしたがって繊維構造の紡糸速度依存性を考察する。

図4と図7あるいは図8に示した結果に基づいて考えると、紡糸速度の増加とともにジグザグフィブリルの屈曲度は減少し、次第に繊維軸に平行になっていく。それとともに、フィブリルの間隔は減少し(図7)あるいはフィブリルは次第に細くなり(図8)、持続長は長くなる。このような変化は、繊維軸方向へのフィブリル状物体の配向特性を考慮すると、妥当性の高いものと言える。しかしながら、あえてジグザグ状に連結したフィブリルを仮定しなくても説明できる可能性はある。それは、短い直線状フィブリルが繊維内で分散しており、その配向が繊維軸に対して角度 $\phi/2$ の一軸円筒対称である、という場合である。このような短い直線状フィブリルが、紡糸速度の増加とともに次第に細長くなりながら繊維軸に平行に配向して行く、という説明も理にかなっている。しかしながら、このように直線状フィブリルが分散していると考えられる場合、配向角がほぼ $\phi/2$ に決まっていれば分布が少ないと解釈せざるを得ず、それにはかなりの無理がある。

次にジグザグ型フィブリルモデルの微視的描像に言及する。清水らの広角X線回折実験の結果によると、微結晶はその c 軸が繊維軸と平行になるように配向することがわかっている。ジグザグ型フィブリルの長軸方向に揃うように分子鎖が平行に入っていると考えると、 c 軸が繊維軸と平行にはならないため、前述の結果と矛盾する。あくまで分子鎖の向きは繊維軸に平行であり、フィブリルの長軸方向には配列していないと考えた場合、この構造をフィブリルと呼んでよいのか、あるいは単に何らかの斜めを向いた棒状構造と言うべきかもしれない。そこで、ジグザグ型フィブリルモデルの微視的描像にせまるために、図8に示したフィブリルの太さに注目する。 $R = 14 \sim 18 \text{ nm}$ 程度の値からわかることは、フィブリルの直径としては微結晶サイズより数倍程度大きいということである。つまり、フィブリルは思いのほか太く、 c 軸配向した微結晶が複数凝集したものと考えざるを得ない。この意味で、真のフィブリルではなく、清水らの提唱している拡張Tsvankinモデルのさらなる拡張版と呼ぶべきかもしれない。

3.2.2 シシカバブモデル

最後に、図1および図2において、紡糸速度7~9km/minで顕著に見られた、強い赤道ストリークと層雲状の一對の散乱極大について考察する。このような2次元SAXSパターンを呈する構造モデルとして、図9に模式的に示すシシカバブ(shish-kebab)モデルが知られている。特にポリエチレンでは、

串(shish)は伸びきり鎖結晶で構成され、カバブ(kebab)は折り畳み鎖結晶で出来ていることが明らかとなっている。本系のPETについて同様の構造を考えるには無理があるので、詳細は検討する必要があるが、ここでは、高次構造組織としてシシカバブ様のモデルが適用できるものと見なす。そうすると、串の間隔が規則正しい場合には、赤道方向に散乱極大を与える。一方、カバブの間隔が規則的であれば、子午線上に散乱極大が現れる。これらの構造が存在していることを確認するために、串(棒)状の構造(シシ)がほぼ一定の間隔で配列していると予想される赤道方向については、前述したように、散乱強度に q を乗じて Lorentz 補正し、板状の構造(カバブ)がほぼ一定の間隔で配列していると予想される子午線方向については、散乱強度に q^2 を乗じて Lorentz 補正した。その結果を図10に示す。これらの結果は、(a)赤道方向($\mu = 90^\circ \pm 5^\circ$ の範囲)あるいは(b)子午線方向($\mu = 0^\circ \pm 5^\circ$ の範囲)の散乱強度を平均した後、熱散漫散乱の寄与を差し引いてから q あるいは q^2 を乗じて(前述の Lorentz 補正)得られたものである。結果として、図10に示すように、(a)赤道方向ならびに(b)子午線方向の両方に散乱極大が明確に見られた。すなわち、赤道方向のストリークは、単なるストリーク状の散乱のみならず、紡糸速度が5 km/min 以上の場合、ストリーク上にピーク(ショルダー)をともなうことが判明し、詳細な構造解析を行うにあたり、貴重な情報である。図10(a)において、ピークが小角側に移動するにつれて不明瞭なショルダー状になっているが、その理由は、データ処理にあたって小角側の強いストリーク散乱の寄与

Fig. 10 Lorentz-corrected scattering profiles for (a) equatorial ($qI(q)$ vs q) and (b) meridional directions ($q^2I(q)$ vs q).

を差し引いていないからである。

図 10 には、紡糸速度 3~6 km/min の試料の結果についても併せて示してあり、これに基づき 3~9km/min の結果について包括的に議論する。X 字型ストリークが出現した紡糸速度 4~6 km/min の試料についても子午線方向に散乱極大が現れている点が興味深い。図 10 の両方向の散乱プロフィールに見られる極大位置 q_m から、 $d = 2\pi/q_m$ にしたがって間隔 d を算出した。それらの値の紡糸速度依存性を図 11 に示す。まず、カバブの繰返し周期(もしくは結晶ラメラの長周期) d_L は紡糸速度とともに単調に増大した。同様に、串の間隔 d_{shish} についても紡糸速度とともに単調に増大した。ただし、紡糸速度 4km/min 以下では赤道面上の散乱極大は不明瞭であったため、串状の組織の形成は不完全であると推測される。串状の組織の間隔とカバブの繰返し周期はほぼ同程度の大きさか、あるいは若干、後者の方が大きいことがわかる。双方ともほぼ正比例的に紡糸速度とともに増大する傾向を示した点が興味深い。また、フィブリル間距離の値を藤本らの結果[6]と比較しても、定量的により一致を示していることを言及しておく。

上述の解析では、赤道方向のストリーク線上に出現するピークが、串(shish)状構造体の規則的空間配列に起因しているとみなした。しかしながら、クロスストリークの解析(図 5)で議論したように、構造そのものの形態による粒子散乱とみなすことも可能で、図 12 に示すように、Lorentz 補正を施していない散乱強度プロフィールにも、ピーク(あるいはショルダー)が明確に存在していることがわかる。そこで、棒状の物体を仮定して、前述の関係式[12]、 $q_m R = 4.98$ からその半径を見積もってみた。その結果を図 13 に示す。紡糸速度の増加に伴って単調に増加しているが、注目すべきことは、6 km/min 以下の紡糸速度では、クロスストリークの解析結果(図 8)と比較すると、半分以下の太さである。つまり、ジグザグ型フィブリルに比べて串(shish)はかなり細いという結果である。図 11 に示した串(shish)の間隔と、図 13 の串の半径の結果は、ひとつの実験結果を異なる視点で眺めて得られたものであるがゆえに、両立するものではないことに注意されたい。

Fig. 11 Dependence of spacing d on the take-up velocity for equatorial (d_{shish}) and meridional directions (d_L).

3.2.3 繊維構造の紡糸速度にともなう変化

最後に、ジグザグ型フィブリルモデルに基づく考察を含めて、包括的に高次構造を議論する。低速ではジグザグ型フィブリルと串(shish)状フィブリルが混在しているが、高速では串状フィブリル構造優勢へと転化する。図 11 の結果から、紡糸速度の増加とともに、カバブの間隔ならびに串の間隔が両方とも広がることがわかるが、前者はカバブ(あるいは結晶ラメラ)が分厚くなることを、後者はカバブの横幅の広がりが増すことを示唆している。すなわち、紡糸速度の増大とともに、分厚く大きな板状の結晶ラメラが串間に層状にしっかりと形成されていく、ということが示唆される。串状フィブリルに比べるとジグザグ型フィブリルの方が太く、このことから、ジグザグ型フィブリルは伸びきり鎖結晶で構成されているとは言い難い。低速では、まだこのように不十分なフィブリルが存在していて、紡糸速度が高速になれば、それが消失して、串状のしっかりとしたフィブリルへと転化する、と推定される。清水らは、紡糸速度とともに PET 分子鎖の配向ならびに微結晶の配向(c 軸配向)が進むことを報告しており[8]、これらの結果を参考にすると、フィブリル中で高分子鎖はほとんど伸びきり状態で微結晶を形成していることが推察される。したがって、このような串状フィブリルの繊維構造がゆえに、ある程度の高強度が実現したものと解釈できる。

4. 結 論

以上の結果を総合すると、6km/min までの紡糸速度では、シシカバブ構造の存在は明確ではなく、むしろ、ジグザグ型フィブリルが主成分であると言える。しかしながら、4~6km/min の

Fig. 12 Scattering profiles along the equatorial direction. Profiles are vertically shifted to avoid their overlaps.

Fig. 13 Dependence of the radius of shish on the take-up velocity.

速度域でその片鱗(ジグザグ型フィブリルと串(shish)状フィブリルが混在)が伺われる。紡糸速度の増加とともに、フィブリルはジグザグ型から次第に細長くまっすぐに伸びたフィブリルへと変化するとともに、シシカバ構造の割合が増加していくと考えられる。ただし、ジグザグ型のフィブリルはかなり太く、ゆるやかに微結晶が凝集した程度のものであると考えられる。9km/min に至る紡糸速度では、もはやX字型のパターンではなく、赤道ストリークのみとなり、子午線方向上下に層雲状の散漫な散乱極大が見られるようになる。図4に示した交差角 ϕ の紡糸速度依存性から判断して、X字型のパターンが消失したのではなく、 $\phi = 0$ に達した、すなわち、X字型のクロスストリークが完全に閉じてしまった、と考えるべきであろう。つまり、フィブリルはもはやジグザグ型ではなく、繊維軸に平行に伸びた形状、すなわち、串(shish)状のフィブリルへと完全に転化したと考えられる。

謝 辞

本研究は、材料ナノテクノロジープログラム、精密高分子技術プロジェクト、高強度繊維開発の研究経費によって行った。また、SPring-8での測定は課題番号2003A0110-NL2-npに基づいて行ったものである。

参考文献

1. For example, T. Kikutani, *Kinou Zairyo*, **23**, 5 (2003).
2. Y. Ohta, *Sen'i To Kogyo*, **55**, P-413 (1999).
3. S. Sakurai, *Kobunshi Kakou*, **51**, 75 (2002).
4. S. Sakurai, *Nippon Gomu Kyoukaishi*, **75**, 373 (2002).
5. J. Kojima, S. Sakurai and T. Kikutani, *Kinou Zairyo*, **23**, 52 (2003).
6. K. Fujimoto, K. Iohara, S. Ohwaki, and Y. Murase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1509 (1991).
7. Z. Bashir, M. J. Hill and A. Keller, *J. Mat. Sci. Lett.*, **5**, 876 (1986).
8. J. Shimizu, N. Okui and T. Kikutani, *Sen'i Gakkaishi*, **37**, T-135 (1981).
9. J. Shimizu, T. Kikutani, A. Takaku and N. Okui, *Sen'i Gakkaishi*, **40**, T-63 (1984).
10. J. Shimizu, K. Torikai and K. Tamai, *Sen'i Gakkaishi*, **33**, T-208 (1977).
11. T. Fujisawa, K. Inoue, T. Oka, H. Iwamoto, T. Uruga, T. Kumasaka, Y. Inoko, N. Yagi, M. Yamamoto, and T. Ueki, *J. Appl. Cryst.*, **33**, 797 (2000).
12. H. Tanaka, H. Hasegawa and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **24**, 240 (1991).