

2004A トライアルユース報告書

ビームライン：BL19B2

課題番号：2004A0140-NI-np-TU

課題名：極小角X線散乱法による高分子繊維構造に関する研究

Study on the fiber structure by using ultra small angle X-ray scattering

○村瀬浩貴^{1*} (5459), 竹中幹人²(4540), 大田康雄¹ (8040), 北河 享¹ (13750), 岩瀬直生² (9236), 西辻祥太郎² (13743), 佐藤真直³(2072), 小寺 賢³ (5836)

1.株式会社 東洋紡総合研究所 高分子研究所

2.京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻

3.財団法人 高輝度光科学研究センター

*連絡先：〒520-0292 滋賀県大津市堅田 2-1-1 TEL：077-571-0034 FAX:077-571-0053 E-MAIL:hiroki_murase@kt.toyobo.co.jp

【緒言】

産業用に利用される高強度・高弾性率繊維は年率10%以上の成長産業であり、日本が欧米に肩を並べる技術力を誇る分野である。しかしながら、その強度は理論値の10%にとどまりさらなる高強度化が望まれている。より一層の高強度化を達成することができれば、これらの繊維を用いた製品のさらなる軽量化や性能向上が期待でき、経済的・社会的波及効果は大きい。

高強度・高弾性率ポリエチレン繊維は、超高分子量ポリエチレンを紡糸・延伸した繊維であり、強度は3GPaと有機繊維では最高レベルの物性を発揮する。一般的に、高強度・高弾性率ポリエチレン繊維の内部構造は、図1に示すような繊維軸方向に配列した繊維状結晶とラメラ状結晶により構成されており（Shish-kebab構造と呼ばれている）、さらに、延伸によってこのラメラ状結晶が繊維状結晶に変換されると言われている。繊維軸方向に加えられた変形に対して応力をなうのは主として繊維状結晶と考え、繊維中のラメラ状結晶と繊維状結晶のサイズや体積分率と物性の間には重要な関係が存在することが想像される。これらの構造の数やサイズと繊維強度との関係を明らかにすることを電子顕微鏡観察により試みたが、局所的な情報は得られたものの全体像を得ることは困難であった。そこで極小角X線散乱法により上記の構造の平均的サイズを明らかにすること、そのサイズを用いて構造の最密充填を仮定して得られる単位断面積あたりの構造数と物性の関係を明らかにすることを着想した。極小角X線散乱を実施する手段として例えば、ボンゼ・ハートカメラがあるが、繊維の場合観測する構造に異方性があるためディスメアリングができない問題点があり、スメアリングが起こらない方法で2次元の散乱を記録・解析できる方が望ましい。強力なX線光源である放射光を用いると通常の実験装置では不可能なほど長いカメラ長でのX線散乱実験が可能となる。今回、3つの実験ハッチを備えるBL19B2に着目し、カメラ長40mでの極小角X線散乱実験の可能性について調査することを本トライアルユースの目的として実施した。

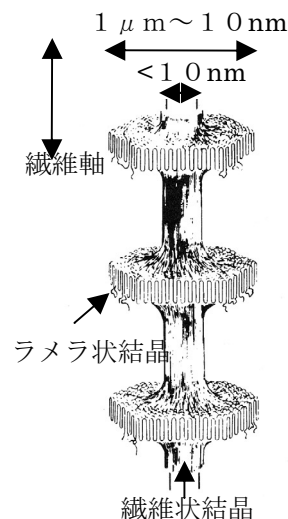


図1. Shish-kebab構造
(繊維の構造要素)

【方法】

BL19B2は3つの実験ハッチを持つ。図2に示すように第2ハッチにサンプルを設置し、第3ハッチに設置したイメージングプレートに散乱像を記録した。光の整形の概略は以下である。ロジウムコートミラーを光学ハッチに設置し、垂直方向に光を集光した（焦点は第3ハッチのディテクタ位置）。第1ハッチの4象限スリットで整形し、第2ハッチのスリット系で寄生散乱をカットした。詳細な実験条件を表1に示す。

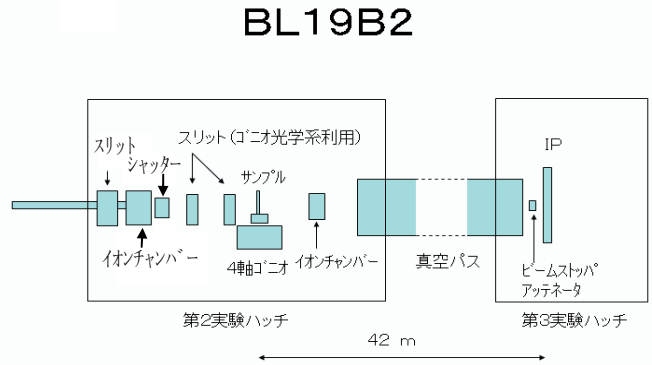


図2. BL19B2での極小角X線散乱実験の模式図

表1：光学系条件

Energy	24 keV	Camera length	42 m
wave length	0.5167 Å	Beam stopper size	3mm
Light source	Bending magnet	Detector	Imaging plate
Monochrometer	Si (111)	IP reader	Fuji BAS2000

【サンプル】

サンプルとして以下のものを用いた。

- ①直径 1.5 μm、0.28 μmの SiO₂ 粒子をエポキシ包埋したもの
- ②ポリスチレンモノリス
- ③超高分子量ポリエチレン繊維

【結果】

図3に SiO₂ 粒子の散乱強度の散乱ベクトル q 依存性を示す。 q の大きさは次式 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ で定義される。 λ は入射光の波長、 θ は散乱角である。例えば、図1中に示した直径 1.5 μmの粒子からの散乱は、1次のピークはビームストップでさえぎられて観察されないものの、2次から21次のピークまで観察された。ピークが観測される範囲より、BL19B2にて、0.005 nm⁻¹から 0.15 nm⁻¹の q 範囲で極小角X線散乱が測定可能であることが明らかとなった。これは実空間で、40nmから 1.2 μmの構造が観測できることを示している。基本的に BL19B2にて極小角X線散乱実験が可能であることが明

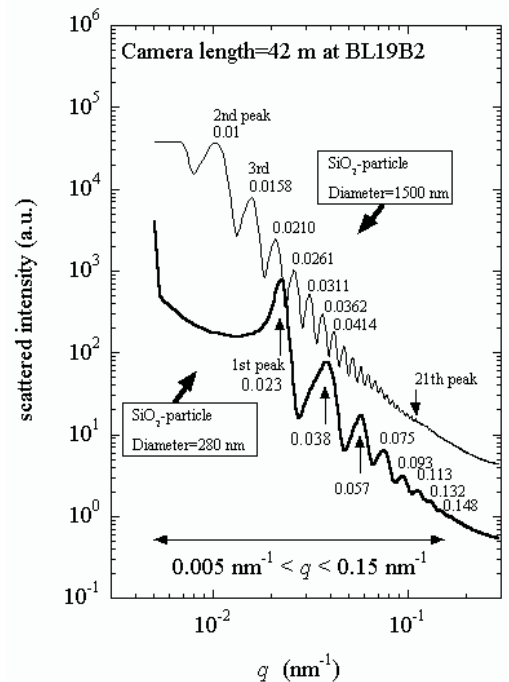


図3. BL19B2における SiO₂ 粒子の極小角 X 線散乱パターン

らかである。ただし、以下のような解決すべき問題も判明した。

【問題点】

上記のようにBL19B2での極小角X線散乱が可能であることが示唆されたが、いくつか問題点があることが判ってきた。

(1) 寄生散乱

図4は、サンプルの無い状態で記録した散乱像である。スリットからの寄生散乱と思われるストリーク状の散乱と、ディテクター直前のカプトン窓由来と思われるリング状の散乱が観測される。これらの寄生散乱は、空セルの散乱を減算することにより原理的には除去できるが、やはり寄生散乱は少ないほど望ましい。これらの寄生散乱に対して以下の対策を考えている。

- ・第1ハッチのスリットで光の整形を行っていたのを以下のように改める。光学ハッチ内のスリットで光を整形し、第1ハッチのスリットおよび第2ハッチのスリットを利用して寄生散乱を除去する。
- ・カプトン窓からの寄生散乱は、カプトン窓からディテクターの距離を長くする（現状は20cm程度）。

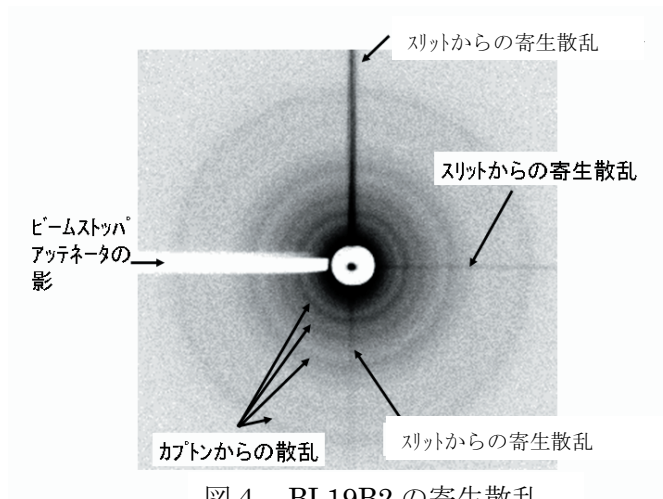


図4. BL19B2の寄生散乱

(2) 強度の線形性の問題

図5にポリスチレンモノリスからの散乱を示す。ポリスチレンモノリスは、直径の分布の極めてシャープな粒子であり、その散乱強度の散乱ベクトル依存性は -4 のべき乗に依存するはずである。しかしながら、図5では広角領域では -4 乗のべきに依存しているものの、小角では乖離が著しい。原因は明らかではないが、イメージングプレートでのデータ読み出しの際の問題と推察している。次の機会には、露光時間や読み出し感度を種々変化させて同じ問題が発生するか確認したいと考えている。

図6は別途、京都大学のボンゼ・ハートカメラを用いて測定した直径 $1.5\mu\text{m}$ の SiO_2 粒子の散乱と理論散乱曲線の比較である。ボンゼ・ハートカメラを用いたUSAXSデータは理論曲線に良く一

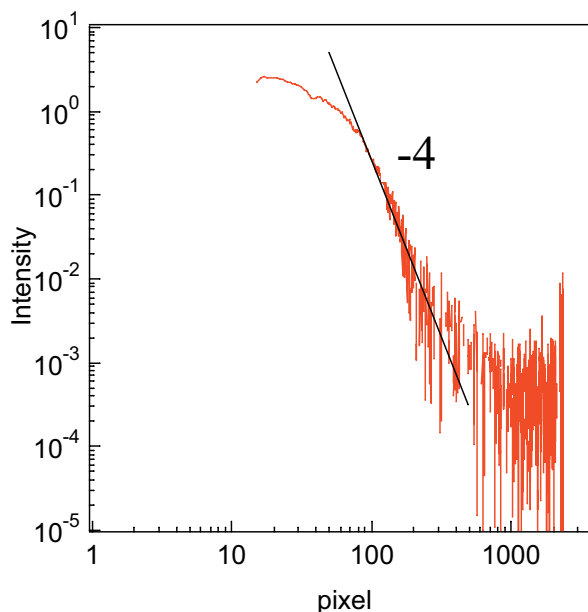


図5. ポリスチレンモノリスの散乱
小角領域で -4 乗則からの乖離が認められる。

致している。さらに、図5のポリスチレンモノリスの散乱強度を、正しく -4 のべき乗になるように補正係数を求め、その補正係数を用いて SiO_2 粒子の散乱強度を補正した曲線も図6に追記した。残念ながら散乱曲線は完全には理論に一致せず、やはり抜本的な問題の解決が必要である。ただし、図6をよく見るとBL19B2で得た散乱曲線はボンゼ・ハートカメラのデータよりもピークの形状が理論散乱曲線に近いことが判った。放射光を用いた極小角X線散乱法の有効性を示すものであり、上記の問題点を解決できれば精度の高いデータを得ることができることを強く示唆する結果である。

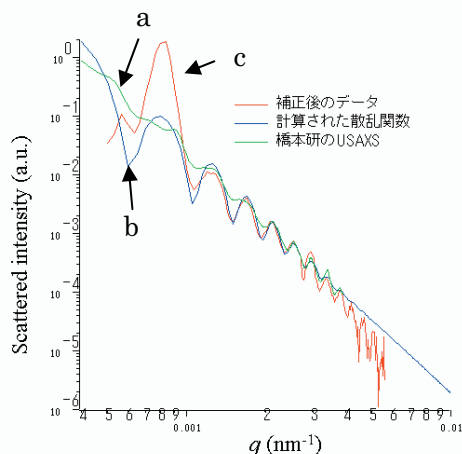


図6. SiO_2 粒子 (直径 $1.5 \mu\text{m}$) の散乱の比較
(a)USAXS (ボンゼ・ハートカメラ) (b)理論散乱曲線(c)補正した BL19B2 の極小角 X 線散乱曲線

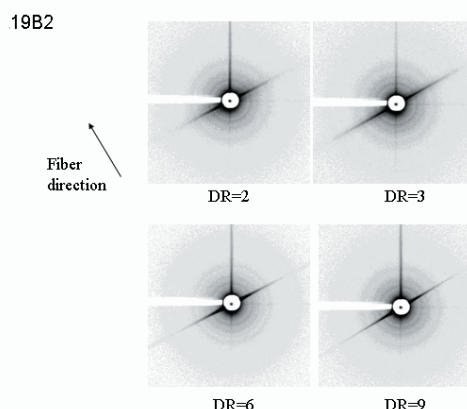


図7. 超高分子量ポリエチレン繊維の極小角 X 線散乱パターン。DR は繊維の作製条件である延伸倍率を示す。

図7に超高分子量ポリエチレン繊維の極小角X線散乱像を示す。緒言で述べた繊維中に存在する繊維状結晶化合物は、繊維軸に垂直方向にストリーク状の散乱を与える。今回実施した極小角X線散乱では水平方向と垂直方向の寄生散乱を除去することができなかつたため、繊維軸を垂直から45度傾けた方位に設置して散乱像を記録した。図7に示すように繊維軸に垂直方向にストリーク状の散乱が現れている。今回は上述した散乱強度の線形性に問題があったため解析を実施するには至らなかつたが、今後はこれらの問題を解決して超高分子量ポリエチレン繊維の内部構造を明らかにしたい。

【まとめ】

BL19B2にてカメラ長40mの極小角X線散乱実験を実施した結果、若干の解決すべき問題はあつたものの高精度の散乱データが得られるポテンシャルを同ビームラインが有することが明らかとなつた。観測可能な散乱ベクトル q の範囲は少なくとも、 $0.005 \text{ nm}^{-1} < q < 0.15 \text{ nm}^{-1}$ である。

以上