シンクロトロン放射光小角散乱を用いた繊維・フィルムの 変形・破壊過程の解析

塩谷 正俊*

1. 緒 言

放射光 (Synchrotron Radiation) とは、ほぼ光速で飛行する電子や陽電子が磁場によって進行方向を変えられた時に接線方向に放射する電磁波のことである。放射光の特徴として、X 線から赤外線まで広範な波長成分を含むこと、偏光していること、パルス光の集合であること、高輝度であること、指向性が高いこと等が挙げられる。このような放射光の特徴を利用した研究が様々な分野で行われている。材料分野では主として散乱・回折現象を用いた構造解析、分光法を用いた化学結合・電子状態の解析、光照射効果を用いた化学反応の制御・解析に放射光が利用されており、多数の報告がなされている。例えば、結晶や相構造の解析¹⁾、成形加工における構造形成過程のオンライン計測²⁾、微小焦点 X 線による構造・応力分布の解析³⁾等がなされている。また、ポリエチレン^{4)~8)}、ポリプロピレン^{9), 10)}、ポリイソブレン¹¹⁾、ポリメチルメタクリレート¹²⁾、ポリエチレンテレフタレート (PET)^{13)~21)}、ナイロン^{22), 23)}、ケブラー²⁴⁾、ポリウレタン²⁵⁾などの各種高分子、共重合体、ブレンド物、複合材料について、変形に伴う構造形成の解析や変形・破壊過程の解析がなされている。極めて高輝度な放射光を用いると、十分な強度の微小焦点 X 線が得られるばかりではなく、通常のビームサイズでの散乱・回折測定においても高精度の解析が可能となる²⁶⁾。また、通常の X 線発生装置によって材料の変形・破壊過程の解析を行おうとすると、極めて低速の変形あるいは階段状の変形プロフィールを用いて十分な測定時間を確保する必要があるために緩和の影響が不可避であるが、放射光を用いると実際の使用状況に近い変形速度下における迅速な時分割測定が可能となる。このように放射光の利用には多くのメリットがある反面、高輝度の X 線照射による試料のダメージを考慮する必要もある。

ところで、高分子の引張破壊挙動は延性破壊と脆性破壊に大別される。同一の高分子であっても、環境温度、試験片形状、外力の付加様式によって異なるモードでの破壊が起こる²⁷⁾。延性破壊ではせん断変形による降伏が生じて破壊に至る。一方、脆性破壊ではクレーズ^{28)~38)}の生成が特徴

的であり、材料は高い伸度を示さずに破壊に至る。クレーズは引張方向に分子鎖が配向したフィブリルとボイドからなっており、クラックと異なり荷重を支える能力を有している。クレーズの生成・成長過程でエネルギーが散逸されるため、クレーズの安定した生成・成長は材料の破壊靱性の増大に寄与する。しかし、クレーズ内のフィブリルが破断すると、クレーズはクラックに転化して材料全体の破壊を引き起こす。従って、変形過程におけるクレーズの生成・成長・破壊は、材料の脆性破壊挙動を支配する因子である。クレーズ内のフィブリル/ボイド構造は小角 X 線散乱 (SAXS) によって捉えることのできるサイズであることから、変形過程での SAXS 測定は変形・破壊挙動の解析に有用である。高分子繊維の引張変形・破壊過程においては、クレーズとは形態が異なるがやはりボイドの生成が関与する SAXS を捉えることができる。

本稿では PET を採り上げ、繊維、フィルム並びにカーボンブラック (CB) やカーボンナノチューブ (CNT) を添加した複合フィルムの室温における引張変形・破壊挙動を放射光小角散乱に基づいて解析した結果^{39)~43)}について述べる。最初に、これらの試料の引張過程における SAXS パターンの変化を紹介する。次に、これらの SAXS パターンに基づいて構造解析を行うための手法や全反射について述べる。

2. PET の引張変形・破壊過程における SAXS パターンの変化

2.1 実験方法

実験に供した PET 繊維は、固有粘度 1.0 dl/g の PET を低速で紡糸し (化学技術戦略推進機構提供)、これを 6.6 倍に延伸して得た直径約 130 μm の繊維である。PET フィルム、CB/PET フィルム及び CNT/PET フィルムは、固有粘度 1.1 dl/g の PET、直径約 25 nm の CB 及び直径 20~50 nm、長さ数 μm のマルチウォール CNT を用いて作製した。これらは、PET ペレットとフィラーの混合物を 280°C の温度で混練し、ホットプレスを用いてフィルム状に成形した後、直ちに急冷して得た。フィラーを添加しない PET についても複合フィルムと同様の条件で混練した後フィルムに成形した。SAXS 測定に用いたフィルムの厚さは 300~380 μm 、幅は 3 mm であり、PET は非晶状態である。

繊維及びフィルムに対して、小型引張試験機 (カトーテッ

* Shioya, Masatoshi
東京工業大学 大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻
東京都目黒区大岡山 2-12-1, S 8-34 (〒152-8552)
2007. 1. 12 受理

図1 PET 繊維のひずみに対する応力(a), 長周期構造のひずみ(b)及び赤道ストリークの積分強度(c)の関係。積分強度は図3(c)の基線Cに沿って走査した強度分布に対して、散乱ベクトルの繊維軸と垂直方向成分の絶対値、 $|s|$ の重みを付けて積分した値

ク株式会社製、ハンディー引張試験機 AK-01) を用いてゲージ長1~10 mm, 引張速度2~20 $\mu\text{m/s}$ として室温で引張試験を行った。フィルムにはゲージ部分中央に引張方向と垂直な向きに表面ノッチを導入しており、この部分で主たる変形及び破壊が生じる。引張試験機の1対のチャックは等速で両側に移動するので、ゲージ部分中央は引張過程において常に一定の位置に維持される。この部分に波長0.09~0.15 nm, ビームサイズ0.2 x 0.2~0.2 x 0.3 mmの放射光を照射して、引張過程における SAXS を行った。SAXS パターンをイメージインテンシファイヤー及び CCD カメラを用いて、試料-検出器間距離を約2 m とし、露光時間を0.05~4 s として測定した。

2.2 PET 繊維の引張変形・破壊過程

実験に用いた PET 単繊維の応力-ひずみ曲線 (SS カーブ) を図1(a)に示す。同一の条件で作製した繊維であっても、0.3 程度のひずみで破断する試料 (Sample-1) と 0.5 程度のひずみで破断する試料 (Sample-2) があった。

引張変形・破壊過程において測定した SAXS パターンの例を図2に、その模式図を図3に示す。なお、図2のパターンはその特徴が分かり易いように6本の繊維束について測定した結果である。1本の繊維を用いて測定した SAXS パターンにおいて、図3(b)の基線Aに沿って走査した強度分布を図4(a)に示す。同図の横軸は散乱ベクトルの絶対値 $|s|$ であり、散乱角 2θ 及び X 線の波長 λ と次式の関係がある。

$$|s| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

図2 6本のPET 繊維束の引張変形・破壊過程で生じた SAXS パターンの変化。(a)~(e)の順に繊維ひずみが増加している。(a)は引張前、(e)はすべての繊維が破壊した直後のパターン

図3 PET 繊維及びフィルムの引張変形・破壊過程で生じる SAXS パターンの模式図。(a)は4点スポット状散乱、(b)は層線状散乱、(c)は赤道ストリーク、(d)はクロス状散乱。A~Fは強度分布を走査する基線や積分領域など

引張前に4点スポット状(図3(a))であった散乱が、0.02 程度の僅かなひずみを与えると層線状散乱(図3(b))に急激に変化している。更にひずみ0.1 程度までの領域ではひずみの増加に伴って層線状散乱が子午線上に徐々に集中していく。このような変化は、直感的には繊維軸方向から

図4 PET 繊維の引張変形過程で生じた4点スポット状及び層線状散乱の強度分布(a)及び構造モデルに基づく計算強度分布(b). ただし、強度分布は図3(b)の基線Aに沿って走査した。繊維ひずみは0, 0.01, 0.02, 0.03及び0.04であり、ひずみの増加に伴って散乱強度の最大値が増加している

図5 PET フィルムの引張変形・破壊過程で生じたSAXSのパターン(a)、図3(d)の基線Eに沿って走査した強度分布(b)及び図3(d)の基線Dに沿って走査した強度分布(c)

傾いた長周期構造が引張変形によってその傾き角を減少させた結果と捉えることができる。しかし、このモデルに基づいてSAXSパターンの変化を説明するためには、かなり厳しい条件を仮定する必要がある。そこで、後述するモデルに基づいて解析を行った結果、繊維内で複数の長周期構造が束となっている場合に、隣接する長周期構造間での結晶領域の位置の乱れが僅かに減少するとこのようなSAXSパターンの著しい変化が生じることがわかった。図4(b)には、このモデルに基づいて計算した強度分布を示す。計算した強度分布が測定した強度分布の変化の特徴をよく再現していることが分かる。

層線状散乱の子午線方向のピーク位置(図3(b)のB)に注目すると、ひずみの増加に伴ってピークが低角度側へとシフトしており、長周期構造に引張変形が生じていることがわかる。引張前の長周期14 nmと種々のひずみにおける長周期から長周期構造のひずみを求めた結果を繊維の巨視的なひずみに対して図1(b)に示す。なお、繊維ひずみ0.3以上の領域では、赤道ストリークの影響があるために長周期構造のひずみを精度良く求めることができなかった。SSカーブが直線的である繊維ひずみ0.1以下の領域では、繊維ひずみにほぼ追従して長周期構造のひずみが増大している。ひずみ0.1以上の領域では、長周期構造のひずみの増加率が減少するが、破断伸びが低いSample-1は2に比べて長周期構造のひずみの増加率がより小さくなっている。この結果から、長周期構造に有効に引張応力が伝達される場合に、より高い伸びと強度が得られることが示唆される。

Sample-2のように破断伸びが比較的高い試料では、繊維ひずみが約0.3に達するとSAXSパターンに強い赤道ストリークを生じた。図1(c)に示すように、赤道ストリークの積分強度はひずみの増加に伴って増大した。これと同時に、ひずみ約0.36の付近で繊維が白化することが肉眼で観察された。白化をもたらす構造要因とSAXSの赤道ス

トリークをもたらす構造要因はサイズレベルが異なるが、いずれも繊維中に生成したボイドが関与していると推察される。赤道ストリークをもたらす実体としては、長周期構造の破断点に生じたボイドである可能性と、長周期構造間がスプリットして生じた、周囲をボイドによって囲まれた数本の長周期構造の束である可能性がある。いずれの場合にも、このような構造変化によって長周期構造への外力の伝達様式に変化が生じると推察されることから、このような構造は破壊の前駆構造と捉えることができる。一方、比較的低伸びで破断した試料については、赤道ストリークは観測されなかった。このことから、長周期構造間の領域などSAXSでは捉えることのできない領域における初期破壊が起点となって繊維破壊が生じた可能性が示唆される。

2.3 PET, CNT/PET 及び CB/PET フィルムの引張変形・破壊過程

非晶PETフィルムの引張変形・破壊過程では、破壊直前にクロス状散乱が生じる(図5(a), 図3(d))。この散乱はフィルム内に生じたクレーズに起因すると考えられる。引張方向と平行なストリークはクレーズ/ポリマー界面におけるX線全反射と考えられ、引張方向と垂直なストリークはクレーズ内のフィブリル/ボイド構造によるX線の干渉によると考えられる。このSAXSパターンについて、図3(d)の基線E及びDに沿って走査した強度分布をそれぞれ図5(b)及び(c)に示す。図5(c)の散乱は後述するようにX線全反射が生じ得る角度範囲内にあり、このストリークがX線全反射であることを裏付けている。また、図5(b)の強度分布はピークを示しており、クレーズ内のフィブリル/ボイドの配列にある程度の規則性があることを示している。クレーズ内のフィブリルが破断するとSAXSパターンが消失すると共に、クレーズがクラックに転化してフィルムの破壊をもたらす。フィルムの引張変形・破壊過程におけるSAXSパターンの変化を追跡することによって、

図6 チャックの変位量に対する荷重(実線)及びフィブリル/ボイド構造に起因するSAXSの積分強度(破線)の関係。試料はPETフィルム(a)、CB/PETフィルム(b)及びCNT/PETフィルム(c)。積分強度は図3(d)の領域F内の強度分布に対して、散乱ベクトルの引張方向に垂直な成分の絶対値、 $|s|$ の重みを付けて積分した値。CB及びCNTの添加量はいずれも2 wt%

クレーズの生成・成長・破壊に関する知見を得ることができる。

次に、CB/PET及びCNT/PETフィルムに対して引張変形・破壊過程におけるSAXSを測定した結果を示す。複合フィルムの場合、CBやCNTによる散乱も生じるので、これらの散乱を除去した後に解析を行った。PET、CB/PET及びCNT/PETフィルムの荷重-変位曲線を図6に実線で示す。これらのフィルムのSAXSパターンに生じた引張方向と垂直なストリーク、すなわちフィブリル/ボイド構造に起因する散乱の積分強度を図6に破線で示す。破壊に要する仕事は、PETフィルム、CB/PETフィルム、CNT/PETフィルムの順に増大している。破壊に要する仕事の増大は、CB添加では破壊ひずみが増加することによってもたらされているが、CNT添加では最大荷重の増大によることが知られる。PETフィルムの積分散乱強度はチャックの変位量0.1 mm程度の付近で急激に増加し、最大値に達した後、急激に減少している。CB/PETフィルムの積分散乱強度はPETフィルムと比べて高い変位量から増加し始め、フィルムの破壊に至るまで増加し続ける。CNT/PETフィルムの積分散乱強度は最大値に達した後に一旦急激に減少するが、その後はPETフィルムの場合と異なりフィルムの破壊に至るまで一定の値を維持している。

引張変形過程においてクレーズ内のフィブリルがある限界値まで伸張されたときに破断すると仮定すると、外部から与えた変形に伴い初期に生じたクレーズが専ら成長するか、あるいは別の場所に新たなクレーズが生成するかの相違によって、PETフィルムと複合フィルムの引張変形・破壊挙動の相違が生じていると推察される。PETフィルムは前者のケースに相当し、初期に生じたクレーズの幅(引張方向)が急激に広がってフィブリルの破断に至る。複合フィルムは後者のケースに相当し、新たに生じたクレーズが変形を分担するために、初期に生じたクレーズに変形が集中せず、フィルムが高い伸度に達するまでフィブリルの破断は起こらない。図6の荷重-変位曲線の特徴から、CB/PETフィルムではCB粒子周囲の応力集中によってクレーズが生成しやすいサイトが多数存在し、一方、CNT/PETフィルムではCNTのブリッジング効果によってクレーズの幅(引張方向)を広げるに要する仕事が増加したと推定される。いずれの場合も初期に生じたクレーズとは別に新たなクレーズが生成したと推定される。このようなCBとは異なるCNTの強化機構は、CNTの高いアスペクト比を反映したものである。

3. SAXSの解析

3.1 X線全反射

前節ではクレーズによってX線全反射が起こることを述べたが、X線全反射が生じる一般的な要因を以下に示す。X線全反射は試料の外表面でも起こり、しばしばフィルムの法線方向のストリークあるいは繊維の赤道方向のストリークとして観察される。

X線に対する物質の屈折率 n は1よりも僅かに小さい値を取る。この差 δ は次式で与えられる^{32), 44)}。

$$\delta = 1 - n = \frac{e^2 \lambda^2 v}{2 \pi m c^2} = \frac{N e^2 \lambda^2 Z \rho}{2 \pi m c^2 M} \quad (2)$$

ここで、 N はアボガドロ数、 m は1電子の質量、 e は1電子の電荷、 c は光速、 v は物質単位体積当たりの電子数、 Z は分子の繰り返し単位当たりの電子数、 M は分子の繰り返し単位のマolar質量、 ρ は物質の密度である。物質の屈折率は、真空あるいは物質周囲の気体の屈折率よりも小さい。従って、外部から物質にX線が入射する際に、X線と物質表面のなす角がある角度 θ_c よりも小さい角度で入射すると、物質によるX線の全反射が起こる。Snellの法則から、この角度は次式で与えられる。

$$\theta_c = \sqrt{2 \delta} \quad (3)$$

入射X線に対して物質表面が θ_c 傾いている場合に、物質表面から更に θ_c 傾いた方向にX線全反射が生じるので、X線全反射は入射X線に対して $2 \theta_c$ 以内の角度範囲に生じることがわかる。

例えばPETに波長0.15 nmのX線を照射した場合には、 $2 \theta_c = 0.34^\circ$ と計算される。これよりも小さい角度範囲における散乱強度を解析する場合には、X線全反射に注意する必要がある。試料表面からのX線全反射の強度分布は、試料の表面形状、試料表面と入射X線の角度、入射X線の平行性及び方向による強度分布などに影響され

る。X線全反射を除去するためには、フィルムの場合には表面と垂直にX線を入射する、フィルムを重ねる、繊維の場合には密度の高い液体に試料を浸漬した状態で測定するなどの工夫が必要となる。

3.2 長周期構造のSAXS

X線散乱パターンは電子密度分布のフーリエ変換の絶対値を反映している。対称中心をもつ単独の散乱体からのX線散乱パターンから電子密度分布を一義的に定めることは可能であるが、方向も考慮して異なる散乱体からの散乱が重複している場合には電子密度分布は一義的には定まらず、等価な散乱パターンを与えるいくつもの構造が存在する。構造モデルに基づいて散乱パターンを解釈する場合には、妥当性のある構造モデルを仮定することが肝要である。前述のPET繊維に見られた層線状散乱パターンを生じる構造モデルとして、Stockflethら⁴⁵⁾のモデルやGerasimovら⁴⁶⁾のモデルがある。ただし、後者のモデルは式の導出の過程に問題がある³⁹⁾。以下では、層線状散乱パターンの前述の解析に用いた構造モデル³⁹⁾について説明する。このモデルはHosemannのパラクリスタルモデル⁴⁷⁾の範疇に入り、構造の乱れなどの構造パラメータとパターンの関係を解析的に表現したものである。

層線状散乱パターンは単独の長周期構造、すなわち長周期構造間のX線干渉が起こらない場合においても、長周期構造の断面サイズが小さければ生じる。しかし、この場合には、層線状散乱に加えて長周期構造の赤道方向にもストリークが生じる。そこで、複数の長周期構造が束になった構造モデルを考えた。ここで、結晶領域の配置には第2種の乱れ⁴⁷⁾があると仮定した。第2種の乱れとは、格子点の位置が隣接する格子点の位置を基準にしてある分布関数に従って分布しているような乱れである。これに対して、格子点の位置が周期的な位置を基準としてある分布関数に従って分布しているような乱れは、第1種の乱れと呼ばれる。第2種の乱れをもった長周期構造の束からの散乱強度は既報³⁹⁾に示した式で与えられる。このモデルに基づく、複数の長周期構造が密にパッキングしていて、かつ、隣接する長周期構造に属する結晶領域間の軸方向の乱れが高い場合に、赤道ストリークが欠如した層線状散乱が再現される(図7(b))。この乱れが著しく大きくなると、層線状散乱が4点スポット状散乱に変化する(図7(c))。逆に、この乱れが小さくなると、層線状散乱が子午線上に集中する。注目すべき点は、繊維軸から傾いた長周期構造や結晶領域と非晶領域の界面が傾いた長周期構造が存在しなくても4点スポット状散乱が生じ得ることである。

構造パラメータに適切な値を仮定すると、このモデルは高分子に見られる種々のSAXSパターンを再現することができる(図7)。この内、図7(d)に示すドロプレット状パターンは、長周期構造に沿った結晶領域の位置の乱れが大きいときに生じるパターンである。これは謂わば0.5次の散乱であって、この散乱ピークに対応する格子間隔は存在しない。すなわち、このピークにブラッグの式を適用すると、真の格子間隔の2倍の値が得られてしまうことに注意を要する。

3.3 ボイドのSAXS

前述のように高分子の引張変形・破壊過程においてはしばしばボイドが生成する。これらのボイドに起因する

図7 構造モデルに基づいて計算したSAXSパターンの例。(a)～(f)は構造パラメータの値を変化させて計算した

SAXSは、一般的には引張方向及びそれと垂直な方向とで異方的である。等方的なSAXSに対しては、GuinierプロットやPorodの法則を適用してボイドの回転半径、比内部表面積、相関長などを求めることができる⁴⁸⁾。以下では異方的なSAXSの解析法として著者らが以前に提案した方法^{49)～51)}を示す。前節では構造のディテールを仮定したモデルに基づくSAXSの解析法を示したが、以下の方法は可能な限り仮定を排除した解析法である。仮定が少なくなる代わりに、求められる構造パラメータの物理的意味が複雑になることは避けられない。以下の解析法は、Babinetの定理に基づき固体中のボイドだけではなく、空間中に分散した粒子に対しても適用することができる。

仮定として、ボイドは連続構造ではなく、ボイド間のX線干渉は無視できるものとする。後者の条件は、ボイド間の距離やボイドのサイズが一定でない場合に成立する。また、試料のある軸(以下では繊維軸とする)の周りに任意に回転しても散乱パターンは変化しないと仮定する。試料から距離 L 離れた散乱強度の測定面において、入射X線の位置を原点として繊維軸及び入射X線と垂直方向に x 軸をとる。任意の位置 x において散乱強度分布を繊維軸方向に積分して得られる1次元散乱強度分布を $I(x)$ とする。ボイドの体積分率を v とする。ボイドのサイズパラメータを以下のように定義する。X線の照射領域内に含まれる任意のボイド内の任意の点を P として、

$S_3 = P$ を通り繊維軸に垂直なボイド断面の面積を、すべての点 P について平均した値。

$R_3^2 = P$ を通り繊維軸に垂直なボイド断面の慣性半径の2乗を、すべての点 P についてその断面の重みを付けて平均した値

$l_2 = P$ を通り繊維軸に垂直な直線が P を含むボイドによって切り取られる部分の長さを、すべての点 P について平均した値

$l_3 =$ 繊維軸に垂直でボイドの輪郭を両端とする線分の平均長さ

パラメータ v は、 $I(x)$ の積分値から次式によって決定される。

$$v = \frac{2 \pi m^2 c^4}{e^4 \lambda^3 (\Delta \rho)^2 L t A I_i} \int x I(x) dx \quad (4)$$

ただし、 I_i は入射 X 線の強度、 A は入射 X 線の断面積、 t は試料内の X 線光路長、 $\Delta \rho$ はボイドと固体の電子密度差である。入射 X 線の強度は、散乱能が既知の標準物質を用いたり、空気散乱強度から⁴⁹⁾ 決定することができる。

パラメータ S_3 及び R_3 は、 x^2 に対する $\ln I(x)$ のプロットにおける低角度領域の傾きと切片から次式によって決定される。

$$\ln I(x) = -\frac{2 \pi^2}{\lambda^2 L^2} R_3^2 x^2 + \ln \left[\frac{2 \pi}{\lambda^2 L^2} S_3 \int x I(x) dx \right] \quad (5)$$

パラメータ l_2 は、 $I(x)$ の積分値から次式によって決定される。

$$l_2 = \frac{\lambda L}{\pi} \frac{\int I(x) dx}{\int x I(x) dx} \quad (6)$$

パラメータ l_3 は、 x^2 に対する $I(x)^{-2/3}$ のプロットにおける高角度領域の傾きから次式によって決定される。

$$I(x)^{-2/3} = \left[\int x I(x) dx \right]^{-2/3} \left[\left(\frac{2 \pi}{\lambda L} \right)^{2/3} l_3^{2/3} x^2 + \left(\frac{\lambda L}{2 \pi} \right)^{4/3} l_3^{-4/3} \right] \quad (7)$$

ただし、このように決定された l_3 の値は、ボイドのサイズだけではなく、ボイド輪郭部や内部の電子密度の揺らぎにも依存する量であって、ボイドが完全な真空であれば定義通りの意味をもつ。

ここで、ボイドの断面サイズ分布や断面形状を 3 個以下の未知パラメータを含んだ関数として仮定すると、 S_3 、 R_3 、及び l_2 のうちの幾つかの測定値から未知パラメータを決定することができる。更にこのように決定した断面サイズ分布や断面形状から計算される l_3 の値とその測定値を比較することによって、ボイド輪郭部や内部の電子密度の揺らぎを評価することができる。詳細は既報^{50), 51)} を参照されたい。

4. 結 言

本稿では、PET 繊維、フィルム及び複合フィルムの引張変形・破壊過程で生じる SAXS パターンの変化を示すと共に、SAXS に基づく構造解析法について述べた。

SAXS によって破壊の解析を行う場合に問題となることは、破壊につながる可能性のある種々の要因の中で最もクリティカルなものによって破壊が支配されること、破壊が材料の平均的な構造を反映して起こるのではなく、局所的な構造の揺らぎや欠陥によって確率的に起こること、高強度・高弾性率材料では破壊の前駆構造が生成してから材料全体の破壊に至るまでの時間が極めて短い傾向にあること等である。SAXS で捉えられた構造変化が材料の破壊と直接関係するものであるか否かを調べるためには、物質構造、変形速度、環境温度等を変えた一連の実験、同一条件での実験を繰り返し行った結果の統計的処理、散乱実験以外の

実験データとの比較検討等が必要である。更なる実験事実の蓄積が望まれる。

謝 辞

本稿で述べた著者らの研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構による精密高分子技術プロジェクトの再委託研究の一環として行った。また、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory における研究（課題番号 2004 G 311 及び 2006 G 091）並びに高輝度光科学研究センターの SPring-8 における研究（課題番号 2004 A 0452-NL 2 b-np）で得られた結果を総合して示した。

参 考 文 献

- 1) Stribeck, N., Buzdugan, E., Ghioca, P., Serban, S. and Gehrke, R. : *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 636 (2002)
- 2) Schultz, J., Hsiao, B. and Samon, J. : *Polymer*, **41**, 8887 (2000)
- 3) Loidl, D., Paris, O., Burghammer, M., Riekel, C. and Peterlik, H. : *Physical Review Letters*, **95**, 225501 (2005)
- 4) Butler, M., Donald, A., Bras, W., Mant, G., Derbyshire, G. and Ryan, A. : *Macromolecules*, **28**, 6383 (1995)
- 5) Butler, M., Donald, A. and Ryan, A. : *Polymer*, **38**, 5521 (1997)
- 6) Hughes, D., Mahendrasingam, A., Oatway, W., Heeley, E., Martin, C. and Fuller, W. : *Polymer*, **38**, 6427 (1997)
- 7) Butler, M. and Donald, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 321 (1998)
- 8) Butler, M., Donald, A. and Ryan, A. : *Polymer*, **39**, 39 (1998)
- 9) Nogales, A., Hsiao, B., Somani, R., Srinivas, S., Tsou, A., Balta-Calleja, F. and Ezquerro, T. : *Polymer*, **42**, 5247 (2001)
- 10) 桜井孝至, 笠原達也, 山口 登 : 高分子加工, **53**, 24 (2004)
- 11) Toki, S., Sics, I., Ran, S., Liu, L. and Hsiao, B. : *Polymer*, **44**, 6003 (2003)
- 12) Lorenz-Haas, C., Müller-Buschbaum, P., Ittner, T., Kraus, J., Mahltig, B., Cunis, S., Krosigk, G., Gehrke, R., Creton, C. and Stamm, M. : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1235 (2003)
- 13) Welsh, G., Blundell, D. and Windle, A. : *Macromolecules*, **31**, 7562 (1998)
- 14) Blundell, D., Mahendrasingam, A., Martin, C. and Fuller, W. : *J. Mater. Sci.*, **35**, 5057 (2000)
- 15) Welsh, G., Blundell, D. and Windle, A. : *J. Mater. Sci.*, **35**, 5225 (2000)
- 16) Mahendrasingam, A., Blundell, D., Martin, C., Fuller, W., MacKerron, D., Harvie, J., Oldman, R. and Riekel, C. : *Polymer*, **41**, 7803 (2000)
- 17) Fakirov, S., Samokovliyski, O., Stribeck, N., Apostolov, A., Denchev, Z., Sapoundjieva, D., Evstatiev, M., Meyer, A. and Stamm, M. : *Macromolecules*, **34**, 3314 (2001)

- 18) Ran, S., Wang, Z., Burger, C., Chu, B. and Hsiao, B. : *Macromolecules*, **35**, 10102 (2002)
- 19) Stribeck, N., Fakirov, S., Apostolov, A., Denchev, Z. and Gehrke, R. : *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1000 (2003)
- 20) Kawakami, D., Hsiao, B., Ran, S., Burger, C., Fu, B., Sics, I., Chu, B. and Kikutani, T. : *Polymer*, **45**, 905 (2004)
- 21) Kawakami, D., Hsiao, B., Burger, C., Ran, S., Avila-Orta, C., Sics, I., Kikutani, T., Jacob, K. and Chu, B. : *Macromolecules*, **38**, 91 (2005)
- 22) Samon, J., Schultz, J. and Hsiao, B. : *Polymer*, **41**, 2169 (2000)
- 23) Medellín-Rodríguez, F., Hsiao, B., Chu, B. and Fu, B. : *J. Macromolecular Sci. Part B*, **B 42**, 201 (2003)
- 24) Ran, S., Fang, D., Zong, X., Hsiao, B., Chu, B. and Cuniff, P. : *Polymer*, **42**, 1601 (2001)
- 25) Lee, H., Yoo, S. and Seo, S. : *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **37**, 3233 (1999)
- 26) 船井栄志, 櫻井伸一, 原 滋郎, 山本勝宏, 岡本 茂, 小島潤一, 鞠谷雄士 : 繊維学会誌, **60**, 322 (2004)
- 27) 成澤郁夫 : プラスチックの破壊靱性, 2 (1993), シグマ出版
- 28) Fields, R. and Ashby, M. : *Phil. Mag.*, **33**, 33 (1976)
- 29) Lauterwasser, B. and Kramer, E. : *Phil. Mag.*, **39**, 469 (1979)
- 30) Brown, H. and Kramer, E. : *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B 19**, 487 (1981)
- 31) Kramer, E. : *Crazing in Polymers* (Edited by Kausch H.), 1 (1983), Springer-Verlag
- 32) Westbrook, P., Fellers, J. and Cakmak, M. : *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1913 (1983)
- 33) Kramer, J. : *Polymer Engineering and Science*, **24**, 761 (1984)
- 34) Young, A. and Kramer, E. : *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1353 (1985)
- 35) Berger, L., Buckley, D. and Kramer, E. : *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **25**, 1679 (1987)
- 36) 浜田文将 : 高分子, **42**, 389 (1993)
- 37) 鶴田 望, 林 久夫 : 高分子加工, **47**, 230 (1998)
- 38) Basu, S., Mahajan, D. and Giessen, E. : *Polymer*, **46**, 7504 (2005)
- 39) Shioya, M., Kawazoe, T., Kojima, J., Sakurai, S., Yamamoto, K. and Kikutani, T. : *Polymer*, **47**, 3616 (2006)
- 40) Shioya, M., Kawazoe, T., Kojima, J. and Sakurai, S. : Polymer Processing Society Asia/Australia Meeting, Abstracts (CD-ROM) (2004)
- 41) Shioya, M., Kawazoe, T., Sakurai, S., Yamamoto, K., Kojima, J. and Kikutani, T., IUPAC International Symposium on Advanced Polymers for Engineering Technology, Abstract Book, 140 (2006)
- 42) Kobayashi, H., Shioya, M., Tanaka, T. and Irisawa, T. : *Composites Science and Technology*, Submitted
- 43) Kobayashi, H., Shioya, M., Tanaka, T., Irisawa, T., Sakurai, S. and Yamamoto, K. : *Journal of Applied Polymer Science*, Submitted
- 44) Clark, G. : *Applied X-ray*, 103 (1955), McGraw-Hill
- 45) Stockfleth, J., Salamon, L. and Hinrichsen, G. : *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 423 (1993)
- 46) Gerasimov, V. and Tsvankin, D. : *Polym. Sci. USSR.*, **11**, 3013 (1969)
- 47) Hosemann, R. : *J. Appl. Phys.*, **34**, 25 (1963)
- 48) Alexander, L. : 高分子の X 線回折 (下), 269 (1976), 化学同人
- 49) Shioya, M. and Takaku, A. : *J. Appl. Phys.*, **58**, 4074 (1985)
- 50) Takaku, A. and Shioya, M. : *J. Matter. Sci.*, **21**, 4443 (1986)
- 51) 塩谷正俊, 高久 明 : 繊維学会誌, **50**, 433 (1994)